



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**TRİAZOL FONKSİYONEL GRUBU İÇEREN
METALLİ VE METALSİZ FTALOSİYANİN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ ,
KARAKTERİZASYONU VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

BATUHAN YARDIMCI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Mustafa BULUT

EŞ-DANIŞMAN

Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

İSTANBUL, 2014



MARMARA UNIVERSITY
INSTITUTE FOR GRADUATE STUDIES
IN PURE AND APPLIED SCIENCES



**SYNTHESIS , CHARACTERIZATION
AND STUDY ON ELECTROCHEMICAL
PROPERTIES OF TRIAZOLE GROUP
SUBSTITUED METAL-FREE AND
METALLOPHTHALOCYANINES**

BATUHAN YARDIMCI

MASTER THESIS

Department of Chemistry

Thesis Supervisor

Prof. Dr. Mustafa BULUT

Thesis Co-Supervisor

Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

ISTANBUL, 2014

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin tüm aşamalarında yardımcı olan, çalışmam süresince hiçbir fedakârlığı esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocam Prof. Dr. Mustafa BULUT’a,

Elektrokimyasal ölçümlerde bilgi ve tecrübesinden yararlandığım eş danışmanım Prof.Dr. Ali Rıza ÖZKAYA’ya,

Tez yazma sürecinde ve elektrokimyasal ölçümlerde yardımını esirgemeyen değerli hocam Arş.Gör. Efe Baturhan ORMAN’a,

Bu çalışmayı destekleyen Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu’na (FEN-C-YLP150513-0184),

Laboratuvar çalışmalarında hiçbir bilgisini esirgemeyen ve üzerimde çok büyük emeği olan değerli arkadaşım Baybars KÖKSOY’a,

Hiçbir yardımdan çekinmeyen, çalışmalarım boyunca destek olan arkadaşım Esra Nur KAYA’ya,

Birlikte çalışmalar yaptığım, güler yüzlü yardımsever arkadaşım Tolga ERDOĞAN’a,

Yıllardır yanımda olan ve desteğini hiç esirgemeyen dostum Nurullah KARTALOĞLU’na,

Zor zamanlarımda yardım etmekten kaçınmayan sevgili arkadaşım Ayşegül TAŞTEMEL’e ve diğer çalışma arkadaşlarıma,

Öğrenim hayatım boyunca beni destekleyen ve bu günlere gelebilmem için çaba sarfeden sevgili AİLEM’e sonsuz teşekkürler.

BATUHAN YARDIMCI

İÇİNDEKİLER

SAYFA NO

SUMMARY	vi
SEMBOLLER.....	vii
KISALTMALAR	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLO LİSTESİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. CLICK KİMYASI.....	1
1.1.1. Click kimyasının tanımı	1
1.1.2. Triazoller	2
1.1.3. Click reaksiyonlarının sınıflandırılması.....	3
1.1.4. Click kimyasının uygulama alanları	5
1.1.4.1. ‘Click’ kimyasının biyokonjugasyonda uygulanması	5
1.1.4.2. ‘Click’ kimyasının malzeme biliminde uygulanması	7
1.1.4.3. ‘Click’ kimyasının ilaç biliminde uygulanması	8
1.1.5. Bakır katalizli azid-alkin siklokatalizasyonu reaksiyonunun mekanizması	9
1.2. FTALOSİYANİNLER	10
1.2.1. Ftalosiyaninlerin genel özellikleri	10
1.2.2. Ftalosiyanin türleri.....	12
1.2.2.1. Tek çekirdekli fthalosiyaninler	13
1.2.2.2. Çift çekirdekli fthalosiyaninler.....	17
1.2.3. Ftalosiyanin sentez yöntemleri	21
1.2.4. Ftalosiyanin bileşiklerinin uygulama alanı	27
1.2.5. Ftalosiyaninlerin elektrokimyasal özellikleri	27
1.2.6. Dönüşümlü voltametri	28
1.3. KONUSYLA İLGİLİ YAPILAN SON ÇALIŞMALAR VE YAYINLAR.....	30

2. MATERYAL VE YÖNTEM	32
2.1. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	32
2.1.1. 3-Nitroftalik anhidrit sentezi (1).....	33
2.1.2. 3-Nitroftalimid sentezi (2)	33
2.1.3. 3-Nitroftalamid sentezi (3).....	34
2.1.4. 3-Nitroftalonitril sentezi (4)	35
2.1.5. 4-Nitroftalimid sentezi (5)	36
2.1.6. 4-Nitroftalamid sentezi (6).....	37
2.1.7. 4-Nitroftalonitril sentezi (7)	38
2.1.8. Etil 4-azidobütanoat sentezi (8).....	38
2.1.9. 4-propargiloksiftalonitril sentezi (9).....	40
2.1.10. 3-propargiloksiftalonitril sentezi (10)	42
2.1.11. Etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat sentezi (11).....	44
2.1.12. Etil 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat sentezi (12).....	49
2.1.13. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyenin sentezi (13)	55
2.1.14. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyenin sentezi (14).....	60
2.1.15. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyenin sentezi(15)	63
2.1.16. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat] ftalosiyenin sentezi (16)	67
2.1.17. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyenin sentezi (17).....	72
2.1.18. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyenin sentezi (18)	75

3. BULGULAR VE SONUÇ	80
3.1.DENEYSEL SONUÇLAR	81
3.1.1.. Agregasyon ölçümleri	81
3.1.2. Elektrokimyasal ölçümler	84
3.2. TARTIŞMA	88
4. SONUÇLAR.....	91
KAYNAKÇA.....	92
EK.....	101
ÖZGEÇMİŞ	105

ÖZET

TRIAZOL FONKSİYONEL GRUBU İÇEREN METALLİ VE METALSİZ FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ , KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Click reaksiyonu ile ılımlı şartlarda hızlı ve kolay bir şekilde organik moleküller modifiye edilerek ilgili bileşiğe çözünürlük, biyolojik aktivite, metallere afinite vb. özellik kazandırılabilir. Click reaksiyonu ile sentezlenmiş bileşiklerde triazol birimi mevcuttur. 1,2,3-triazoller ve türevleri potansiyel antibakteriyel, antikanser, antiviral, analjezik özellik göstermekle birlikte birçok ilaçta bulunurlar.

Porfirin yapısına benzer olan ftalosiyanın türevleri önemli bileşik olarak birçok alanda kullanılmaktadır. Ftalosiyanın bileşiklerinin elektron transfer özelliklerinin olması nedeniyle yararlı özellikler göstermektedir. Ftalosiyanın bileşiklerinin merkez atomuna yetmiş farklı metal iyonu yerleşebilmektedir. Metalli ftalosiyanın bileşiklerinin elektron transfer özelliklerinden dolayı moleküler elektronik, biyoelektronik, fotodinamik terapi, güneş pilleri, elektronik sensör gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında triazol halkasının ve ftalosiyanınların önemli biyolojik aktivite , fiziksel ve kimyasal özellikleri dikkate alınarak, sınırlı çözünürlüğe sahip ftalosiyanın bileşiklerinin çözünürlüğünü artırmak amacıyla şimdiye kadar literatüre geçmemiş triazol fonksiyonel grubu içeren metalli ve metallsiz ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve elektrokimyasal özellikleri ölçülmüştür.

BATUHAN YARDIMCI

SUMMARY

SYNTHESIS , CHARACTERIZATION AND STUDY ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF TRIAZOLE GROUP SUBSTITUED METAL-FREE AND METALLOPHTHALOCYANINES

Organic molecules are modified to gain some properties such as solubility, biological activity and the affinity to some metals with click reaction which occurs fastly and easily at mild conditions. The molecule which is synthesised by click reaction includes triazole unit. 1,2,3-triazoles and their derivatives found to be potent antibacterial, anticancer, antiviral agents, analgesic and found in lots of medicine.

Phthalocyanine derivatives, which have a similar structure to porphyrin, have been utilized in important functional materials in many fields. Due to their electron transfer capabilities phthalocyanine compounds show many useful properties. The central cavity of phthalocyanines is known to be capable of accommodating 70 different metal ions. As a result of their high electron transfer abilities, metallophthalocyanines have been utilized in many fields such as molecular electronics, opticelectronics, photonics, photodynamic therapy and electronic sensor.

In this study, considering the biological activities, physical and chemical properties of triazole rings, newly triazole substituted metal-free and metallophthalocyanines were synthesized in order to increase phthalocyanine compound's limited solubility. This compounds have been characterized and their electrochemical properties have been studied.

BATUHAN YARDIMCI

SEMBOLLER

ϵ :	ekstinksiyon katsayısı
cm :	Santimetre
$^{\circ}\text{C}$:	Santigrat derece
C :	Karbon
g :	Gram
M :	Metal
mL :	Mililitre
nm :	Nanometre
Pc :	Ftalosiyenin
Co :	Kobalt
Mn :	Mangan
Zn :	Çinko
In :	İndiyum
Π :	Pi sayısı
λ :	Dalga boyu
δ :	Kimyasal kayma

KISALTMALAR

CHCl₃ :	Kloroform
CH₂Cl₂ :	Diklorometan
DBU	1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMAE :	N,N-Dimetilaminoetanol
DMF :	Dimetilformamid
DMSO :	Dimetilsülfoksit
E.N :	Erime Noktası
FT-IR :	Fourier transform infrared spektroskopisi
MHz :	MegaHertz
HOMO :	En yüksek enerjili molekuler orbital
K₂CO₃ :	Potasyum karbonat
LUMO :	En düşük enerjili molekuler orbital
MA:	Molekül ağırlığı
MPc:	Metalli ftalosiyanın
MS :	Kütle spektrometresi
MALDI :	Matrix asisted laser desorption ionization
NMR :	Nükleer Manyetik Rezonans
ppm :	parts per million
TLC :	İnce Tabaka Kromatografisi
THF :	Tetrahidrofuran
UV-vis :	Ultraviole Visible/ Görünür bölge spektroskopisi
Co(OAc)₂.4H₂O :	Kobalt asetat (2 mol kristal sulu)
Mn(OAc)₂.4H₂O :	Mangan asetat (4 mol kristal sulu)

ŞEKİLLER LİSTESİ

	SAYFA NO
Şekil 1.1. Triazollerin yapısı	2
Şekil 1.2. Fokin ve arkadaşlarının click kimyası ile dendrimer sentezlemesi	7
Şekil 1.3. Click reaksiyonu ile karbon nanotüplerin fonksiyonlandırılması.....	8
Şekil 1.4. Click reaksiyonu ile G-quadrupleks ligantı sentezi	9
Şekil 1.5. Bakır katalizli azid-alkin siklokatılması reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi	10
Şekil 1.6. o-dibromobenzenden CuPc sentezinin keşifi	11
Şekil 1.7. a-) Metalsiz b-)metalli ftalosiyaninlerin gösterimi	11
Şekil 1.8. Ftalosiyaninlerde merkez atom olarak kullanılabilen elementler	12
Şekil 1.9. Ftalosiyanin türlerinin şematik gösterimi.....	12
Şekil 1.10. Eksenel pozisyondan kumarin ile süstitüe edilmiş titanyum(IV)..... ftalosiyanin bileşiği	13
Şekil 1.11. Oktasüstitüe ftalosiyanin bileşiği.....	14
Şekil 1.12. Suda çözünebilen tetrasüstitüe ftalosiyanin bileşiği	15
Şekil 1.13. Süper ftalosiyanin bileşiği	15
Şekil 1.14. Subftalosiyanin bileşiği.	16
Şekil 1.15. Masanobu Uchiyama ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen azulensiyanin bileşiği.....	17
Şekil 1.16. Larisa G.Tomilova ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen clamshell ftalosiyanin bileşiği.	18
Şekil 1.17. Tebello Nyokong ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen sepet ftalosiyanin bileşiği.....	18
Şekil 1.18. Yongzhong Bian ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen sandviç ftalosiyanin bileşiği.	19
Şekil 1.19. Planar ftalosiyanin bileşiği	20
Şekil 1.20. Multinükleer ftalosiyanin bileşiği	20
Şekil 1.21. Dönüşümlü voltametrde uygulanan örnek bir potansiyelin uyarı sinyali....	29
Şekil 1.22. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında cihaz tasarımı	29

Şekil 1.23. Tebello Nyokong ve Megan Coates tarafından camsı karbon elektrotun click kimyası vasıtasıyla ftolasiyanin bileşiği ile modifikasyonu.....	30
Şekil 1.24. Atıf Koca ve çalışma arkadaşları tarafından camsı karbon elektrotun click kimyası vasıtasıyla ftolasiyanin bileşiği ile modifikasyonu.....	31
Şekil 1.25. Terminal alkin süstitüeli ftolasiyaninin click reaksiyonu ile modifiye edilmesi	31
Şekil 2.1. 3-Nitroftalikanhidrit (1) sentezi	33
Şekil 2.2. 3-Nitroftalimid (2) sentezi	34
Şekil 2.3. 3-Nitroftalamid (3) sentezi	34
Şekil 2.4. 3-Nitroftalonitril (4) sentezi.....	35
Şekil 2.5. 4-Nitroftalimid (5) sentezi	36
Şekil 2.6. 4-Nitroftalamid (6) sentezi	37
Şekil 2.7. 4-Nitroftalonitril (7) sentezi.....	38
Şekil 2.8. Etil 4-azidobütanoat (8) bileşiğinin sentezi.	39
Şekil 2.9. Etil 4-azidobütanoat (8) bileşiğinin FT-IR spektrumu ve etil 4-bromobütanoat bileşiğinin FT-IR spektrumu ile karşılaştırılması	39
Şekil 2.10. 4-propargiloksiftalonitril (9) bileşiğinin sentezi	40
Şekil 2.11. 4-propargiloksiftalonitril (9) bileşiğinin FT-IR spektrumu	41
Şekil 2.12. 3-propargiloksiftalonitril(10) bileşiğinin sentezi	42
Şekil 2.13. 3-propargiloksiftalonitril (10) bileşiğinin FT-IR spektrumu	43
Şekil 2.14. . Etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat(11) bileşiğinin sentezi	44
Şekil 2.15. Etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (11) bileşiğinin FT-IR spektrumu	45
Şekil 2.16. Etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (11) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu-1	46
Şekil 2.17. Etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (11) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu-2	46
Şekil 2.18. Etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (11) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu-3	47
Şekil 2.19. Etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (11) bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	48

Şekil 2.20. Etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (11) bileşiğinin DMSO içerisindeki UV-vis spektrumu.....	49
Şekil 2.21. Etil 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (12) bileşiğinin sentezi	50
Şekil 2.22. Etil 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (12) bileşiğinin FT-IR spektrumu	51
Şekil 2.23. Etil 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (12) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu-1	51
Şekil 2.24. Etil 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (12) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu-2	52
Şekil 2.25. Etil 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (12) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu-3	52
Şekil 2.26. Etil 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (12) bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	53
Şekil 2.27. Etil 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (12) bileşiğinin DMSO içerisindeki UV-vis spektrumu.....	54
Şekil 2.28. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyenin (13) bileşiğinin sentezi.....	55
Şekil 2.29. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyenin (13) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	56
Şekil 2.30. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyenin (13) bileşiğinin kütle spektrumu.....	57
Şekil 2.31. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyenin(13) bileşiğinin DMSO içerisindeki UV-vis spektrumu	58
Şekil 2.32. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyenin(13) bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-vis spektrumu ...	59
Şekil 2.33. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyenin (14) bileşiğinin sentezi	60
Şekil 2.34. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyenin (14) bileşiğinin FT-IR spektrumu	61
Şekil 2.35. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyenin (14) bileşiğinin kütle spektrumu	62

Şekil 2.36. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyenin(14) bileşiğinin DMSO içerisindeki UV-vis spektrumu	63
Şekil 2.37. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyenin bileşiğinin sentezi (15).....	64
Şekil 2.38. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyenin (15) bileşiğinin FT-IR spektrumu	65
Şekil 2.39. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyenin (15) bileşiğinin kütle spektrumu	66
Şekil 2.40. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyenin(15) bileşiğinin DMSO içindeki UV-vis spektrumu	66
Şekil 2.41. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyenin (16) bileşiğinin sentezi.....	67
Şekil 2.42. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyenin bileşiğinin(16) FT-IR spektrumu.....	68
Şekil 2.43. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyenin (16) bileşiğinin kütle spektrumu.....	69
Şekil 2.44. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyenin(16) bileşiğinin DMSO çözücüsündeki UV-vis spektrumu ..	70
Şekil 2.45. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyenin(16) bileşiğinin kloroform çözücüsündeki UV-vis spektrumu	71
Şekil 2.46. . 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyenin (17) bileşiğinin sentezi	72
Şekil 2.47. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyenin bileşiğinin(17) FT-IR spektrumu	73
Şekil 2.48. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyenin (17) bileşiğinin kütle spektrumu	74
Şekil 2.49. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyenin bileşiğinin (17) DMSO içindeki UV-vis spektrumu	75

Şekil 2.50. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyenin (18) bileşiğinin sentezi.....	76
Şekil 2.51. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyenin bileşiğinin (18) FT-IR spektrumu.....	77
Şekil 2.52. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyenin (18) bileşiğinin kütle spektrumu	78
Şekil 2.53. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyenin (18) bileşiğinin DMSO içindeki UV-vis spektrumu	79
Şekil 3.1. (13) bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları.....	81
Şekil 3.2. (14) bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları.....	82
Şekil 3.3. (15) bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları.....	82
Şekil 3.4. (16) bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları.....	83
Şekil 3.5. (17) bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları.....	83
Şekil 3.6. (18) bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları.....	84
Şekil 3.7. (17) bileşiği ile DMSO/TBAP ortamında ve değişik tarama hızlarıyla kaydedilmiş dönüşümlü (A) ve diferansiyel puls (B) voltammogramlar	86
Şekil 3.8. DMSO/TBAP ortamında (17) bileşiğinin potansiyel kontrollü elektrolizi sırasında kaydedilen UV-vis spektral değişimler.	86
Şekil 3.9. (16) bileşiği ile DMSO/TBAP ortamında ve değişik tarama hızlarıyla kaydedilmiş dönüşümlü voltammogramlar	87
Şekil 3.10. (13) ve (16) bileşiklerine ait DMSO çözücüsündeki UV-vis spektrumları	88
Şekil 3.11. (14) ve (17) bileşiklerine ait DMSO çözücüsündeki UV-vis spektrumları .	89
Şekil 3.12.. (15) ve (18) bileşiklerine ait DMSO çözücüsündeki UV-vis spektrumları.	90

TABLO LİSTESİ

SAYFA NO

Tablo 1.1. Click reaksiyonlarının sınıflandırılması	3
Tablo 1.2. Click kimyasının biyokonjugasyon uygulamalarında kullanımı	6
Tablo 1.3. Ftalosiyanın sentez yöntemleri	21
Tablo 2 .1. 3-Nitroftalikanhidrit(1) bileşiğinin deneysel sonuçları.....	33
Tablo 2.2. 3-Nitroftalamid (2) bileşiğinin deneysel sonuçları.....	34
Tablo 2.3. 3-Nitroftalamid (3) bileşiğinin deneysel sonuçları.....	35
Tablo 2.4. 3-Nitroftalonitril (4) bileşiğinin deneysel sonuçları	36
Tablo 2.5. 4-Nitroftalimid (5) bileşiğinin sonuçları.....	37
Tablo 2.6. 4-Nitroftalamid (6) bileşiğinin deneysel sonuçları.....	37
Tablo 2.7. 4-Nitroftalonitril (7) bileşiğinin deneysel sonuçları	38
Tablo 2.8. Etil 4-azidobütanoat (8) bileşiğinin deneysel sonuçları.....	39
Tablo 2.9. 4-propargiloksiftalonitril (9) bileşiğinin deneysel sonuçları	41
Tablo 2.10. 3-propargiloksiftalonitril (10) bileşiğinin deneysel sonuçları	43
Tablo 2 .11. Etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (11) bileşiğinin deneysel sonuçları	45
Tablo 2 .12. Etil 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (12) bileşiğinin deneysel sonuçları	50
Tablo 2.13. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol -1-il)bütanoat]ftalosiyanın (13) bileşiğinin deneysel sonuçları.....	56
Tablo 2.14. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3- triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyanın (14) bileşiğinin deneysel sonuçları	61
Tablo 2.15. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3- triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyanın (15) bileşiğinin deneysel sonuçları.....	64
Tablo 2.16. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3- triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyanın (16) bileşiğinin deneysel sonuçları	68
Tablo 2.17. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3- triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyanın (17) bileşiğinin deneysel sonuçları	73
Tablo 2.18. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3- triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyanın (18) bileşiğinin deneysel sonuçları.....	77

Tablo 3.1. (13), (14), (16), (17) nolu ftalosiyanin bileşiklerine ait DMSO/TBAP çözelti ortamındaki voltametrik veriler.	85
--	----

1.GİRİŞ

“Click” kimyası basit reaksiyon koşulları, yüksek reaksiyon verimi, yüksek seçicilik, kolay ürün izolasyonu ve geniş bir alanda uygulanabilmesinden dolayı günümüzde yaygın ve etkin olarak kullanılmaktadır[1,2].

Click kimyası biyolojik sistemlerde: bakteri hücresinin yüzey etiketlenmesinde[3], biyolojik polimerlerin konjugasyonunda[4-6], polimerlerin sentezinde[7], siklodekstrin[8] ve siklopeptit[9,10] analoglarının sentezinde; malzeme biliminde ise karbon nanotüplerin[11] ve polimerlerin[12-14] fonksiyonel gruplar ile türevlendirilmesinde, dendrimerlerin sentezinde[15-17], makrosiklik polimer sentezinde [18] vb. uygulama alanlarında rol oynamaktadır.

Bakır(I)-katalizli azid-alkin siklokatılma türü olan click kimyası reaksiyonu ftalosiyanin bileşiklerine fonksiyonel grupların bağlanarak, ilgili bileşiklerin yapısal çeşitliliğini sağlamaktadır[19]. Sınırlı çözünürlüğe sahip olan ftalosiyanin bileşikleri click reaksiyonları sayesinde türevlendirilerek çözünürlüğü artırılabilir.

Ftalosiyanin bileşikleri ilk sentezlendikleri zaman boyar madde ve pigmentlerin en önemli sınıfında olmasına rağmen[20], günümüzde katalizör[21], kimyasal sensör[22], elektrokromizm[23], fotodinamik terapi[24], sıvı kristal[25] gibi birçok uygulama alanı vardır.

1.1. Click Kimyası

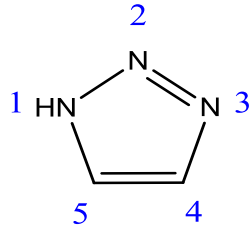
1.1.1.Click kimyasının tanımı

2001 yılında, Kolb, Finn ve Sharpless organik kimya için bir dönüm noktası ve yeni bir yöntem olarak tanımlanan ve aynı zamanda bilim insanları tarafından “organik sentezin yeniden doğuşu” olarak kabul edilen reaksiyon “click kimyası” olarak adlandırılmıştır. Click kimyası; modern kimyanın ve özellikle ilaç kimyası sektörünün talepleri için gerekli temel ilkelere cevap vermektedir[26].

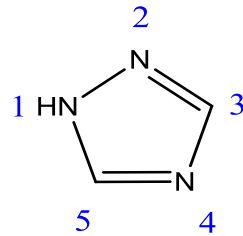
Son zamanlarda click kimyasında yapılan yenilikler ile 1,4-disübstitütüeli-1,2,3-triazollerin sentezi Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonunda azid ve alkin bileşikleriyle gerçekleşmektedir[27].

1.1.2. Triazoller

Üç azot atomu içeren beş üyeli halkalı bileşikler triazol olarak tanımlanır. Bunlar iki tip olabilir: 1,2,3-triazol ve 1,2,4-triazol.



1,2,3-Triazol



1,2,4-Triazol

Şekil 1.1. Triazollerin yapısı

İlk defa 1885 yılında bu karbon-azot halka sistemine Bladin tarafından triazol ismi verildi. Tüm triazoller sentetik kökenlidir ve henüz doğada triazol halka sistemi yoktur. 1,2,4-Triazol çekirdeğinin kararlılığı onun aromatik doğasının bir özelliğidir[28,29].

1,2,3-Triazol grupları birimleri birbirine bağlamayı sağlamakta etkindir. Çünkü triazol grupları metabolik bozunmaya karşı stabildirler ayrıca hedef biyomoleküllerin bağlanmasını ve çözünürlüklerinin artışı sağlayan hidrojen bağına yapabilmektedir[30,31]. 1,2,3-triazol grupları doğada bulunmamasına rağmen, bu grubu içeren sentetik moleküller çeşitli biyolojik aktivite göstermektedir. Triazol bileşiklerinin ilaç kimyasında önemi gözardı edilemez. Diğer azoheterosiklik bileşiklerinin aksine 1,2,3-triazol halkası zayıf bazik özellik göstermesinden dolayı fizyolojik pH değerinde protonlanmaz[32].

1,2,3-triazol bileşikleri anti-HIV[33], anti-tümör[34], anti-bakteriyal[35] ve anti-tüberküloz[36] özellik göstermekte ayrıca glikosidaz[37-38], tirozinaz[39], ve serin hidrolaz[40] enzimlerinin inhibitörü olarak rol oynamaktadır. Ayrıca “click” reaksiyonu esnasında oluşan triazol halkası, bazı metal iyonları için iyi bir reseptör olarak davranabilir ve kimyasal sensör olarak kullanılabilirliğinin rapor edildiği birçok çalışma mevcuttur[41].

1.1.3. Click Reaksiyonlarının Sınıflandırılması

Click reaksiyonlarını dört farklı kategoriye ayırabiliriz:

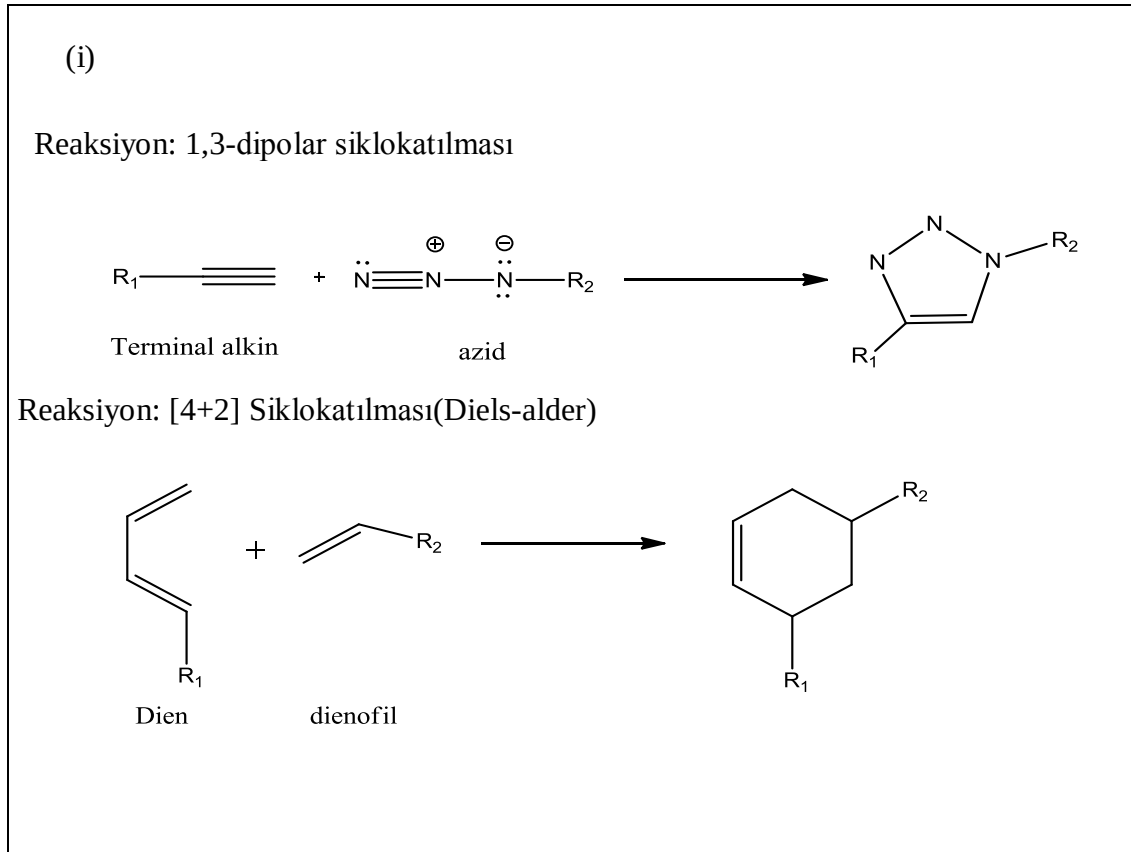
i-) 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonları ve Diels-Alder dönüşümleri gibi doymamış türlerin siklokatılma reaksiyonları

ii-)Episülfonyum ve aziridinyum iyonları, aziridin, epoksitler gibi gergin heterosiklik elektrofillerin halka açılma reaksiyonlarını içeren nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları

iii-) Üre,tiyoüre, oksim-eter, hidrazon gibi bileşiklerin sentezi gibi non-aldol karbonil grubu içeren reaksiyonlar

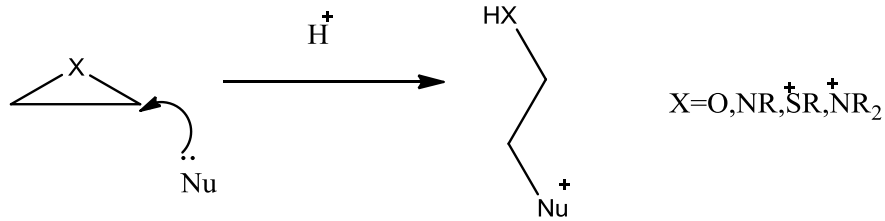
iv-)Polimer bileşikleri sentezinde ılıman şartlarda yararlı olarak kullanılan tiyol-en reaksiyonları gibi, Michael katılması, sülfenil halojenür katılması, aziridin reaksiyonu, dihidroksilasyon, epoksidasyon gibi karbon-karbon çoklu bağlarına katılma reaksiyonları[42-45].

Tablo 1.1. Click reaksiyonlarının sınıflandırılması



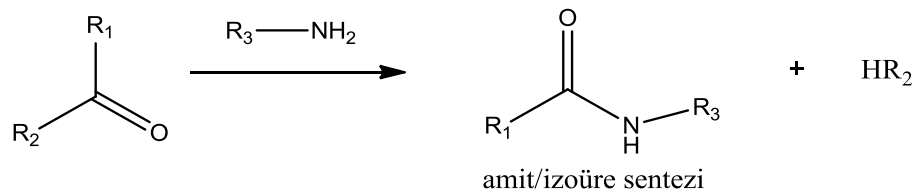
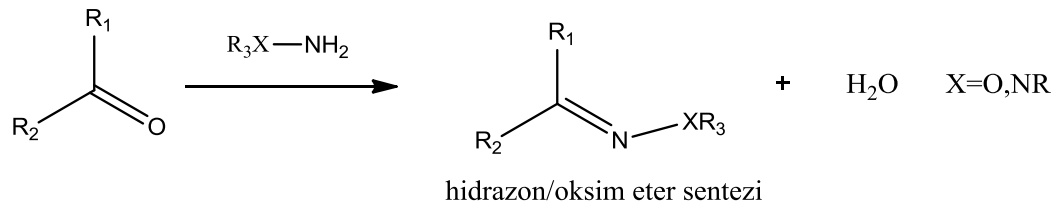
(ii)

Reaksiyon: Halka açılması



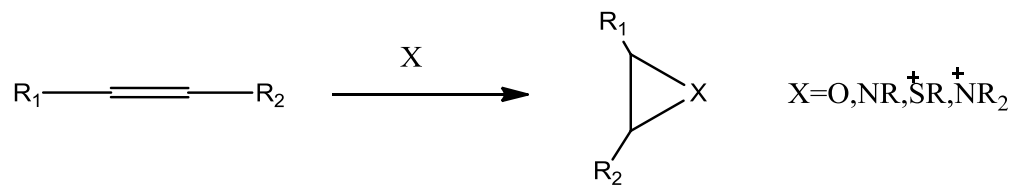
(iii)

Reaksiyon: Non-aldol karbonil kimyası

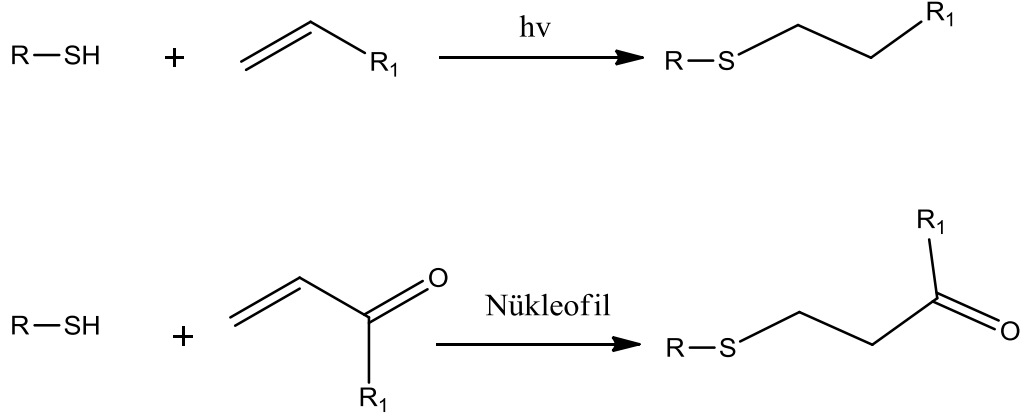


(iv)

Reaksiyon: C=C katılması



Reaksiyon: Tiyol-en



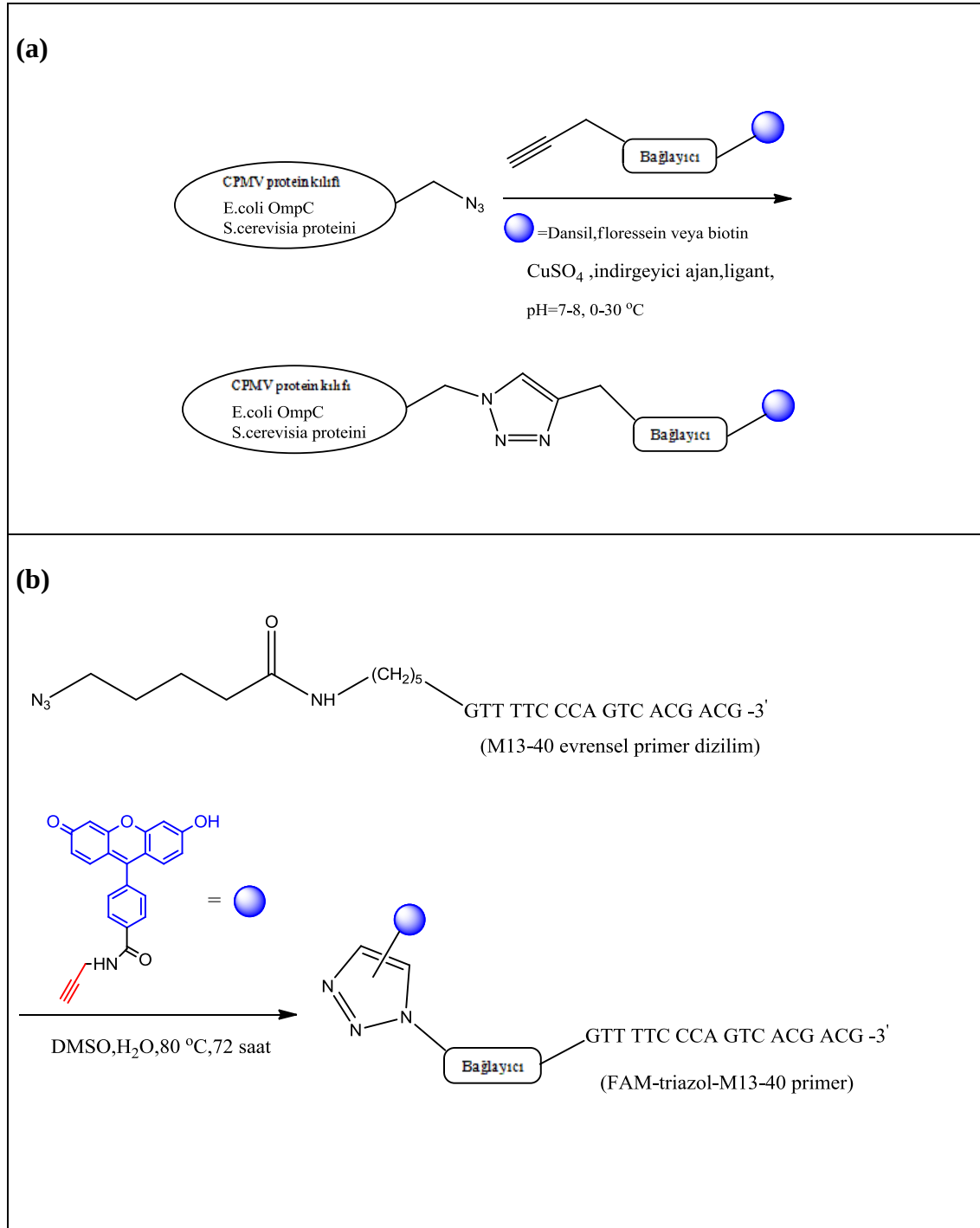
1.1.4. Click Kimyasının Uygulama Alanları

Click kimyasının kullanım alanlarını biyokonjugasyon, malzeme bilimi ve ilaç kimyası olmak üzere üç ana başlık altında kategorize edebiliriz.

1.1.4.1. “Click” Kimyasının Biyokonjugasyonda Uygulanması

Son birkaç yıldır birçok biyokonjugasyon kimyası uygulamalarında kullanılması önemli derecede artan click kimyası, kimyasal konjugasyon uygulamalarında kullanılan avantajlı yöntemlerden biridir[46].

Tablo 1.2. Click kimyasının biyokonjugasyon uygulamalarında kullanımı



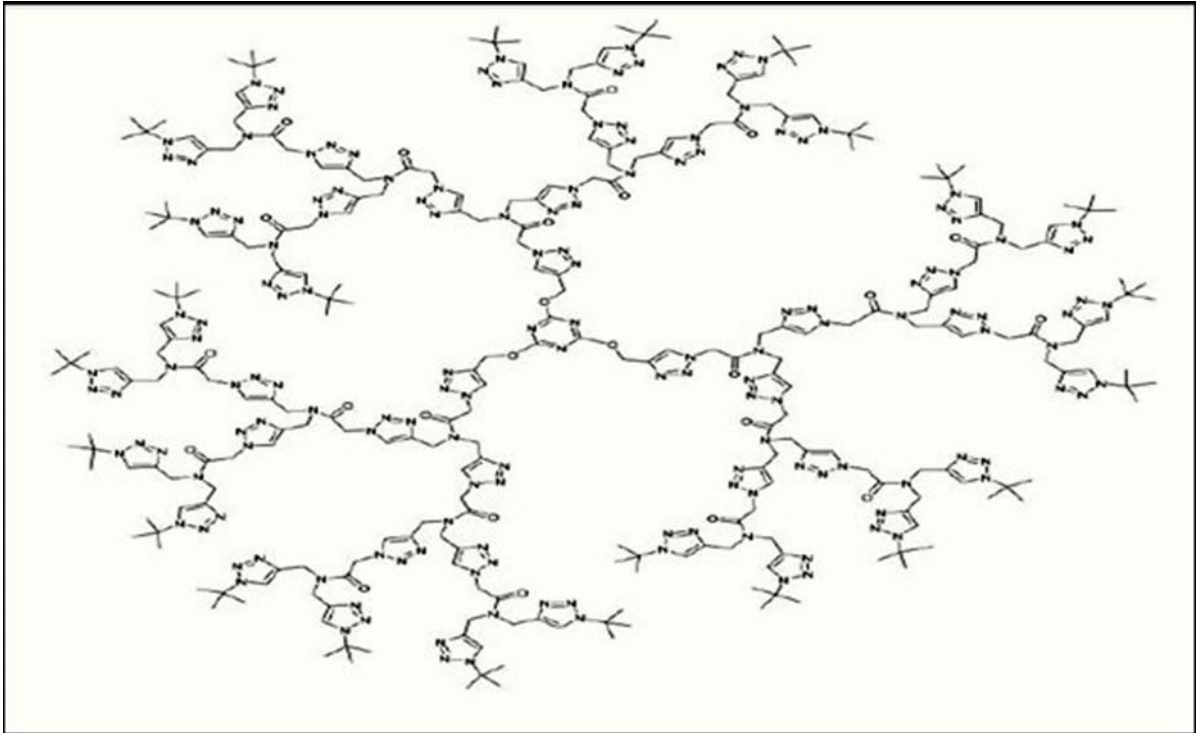
a-) Finn ve çalışma arkadaşları bakır(I)-katalizli 1,2,3-triazol reaksiyonu sayesinde Cowpea mosaic virüs (CPMV) parçacığını floresin bileşiği ile etiketlemeyi başarmıştır. CPMV'nin kılıfı RNA genomu içeren iki asimetrik protein biriminin altmış tane kopyasından meydana gelmiştir. Her bir birim birer tane sistein ve lizin

aminoasitlerini içermektedir. Geleneksel biyokonjugasyon metodu ile virüs parçasının altmış tane azid grubu triazol grubuna modifiye edilmiştir[47].

b-) Lu ve diğerleri 1,3-dipolar siklokatılma prosesini kullanarak DNA zincirini alkinil-6-karboksifloresin(FAM) ile etiketlediler[48].

1.1.4.2. “Click” Kimyasının Malzeme Biliminde Uygulanması

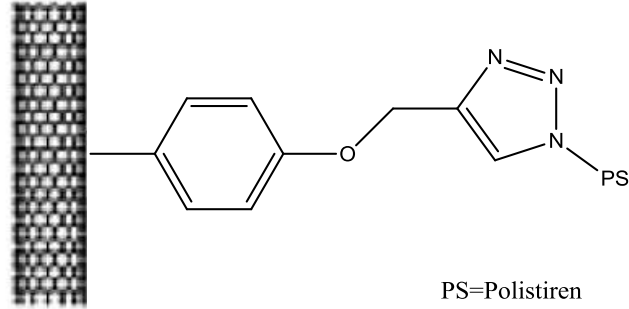
Dendrimerler malzeme ve ilaç kimyasında uygulamaları ve benzersiz özellikleri ile büyük ilgi görmeye devam eden sentetik moleküllerdir. Dendrimer sentezinde saflaştırmadaki zorlukları ve saf olmayan ürünlerin kromatografik ayrımının uzun olması gibi problemler ortaya çıkmasından dolayı Cu(I) katalizli “click” kimyasının dendrimer sentezine uygunluğu ile bu sorun giderilebilir. “Click” kimyası ile dendrimer sentezinin ilk örneği Fokin ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak Şekil 1.2’de görülen dentritik molekül elde edilmiştir[49].



Şekil 1.2. Fokin ve arkadaşlarının click kimyası ile dendrimer sentezlemesi

Click kimyası nanoteknoloji alanında çok sık başvurulanan bir yöntemdir. Tek duvarlı karbon nano tüplerin(SWNT) moleküler elektronikte, sensörlerde, alan emisyon

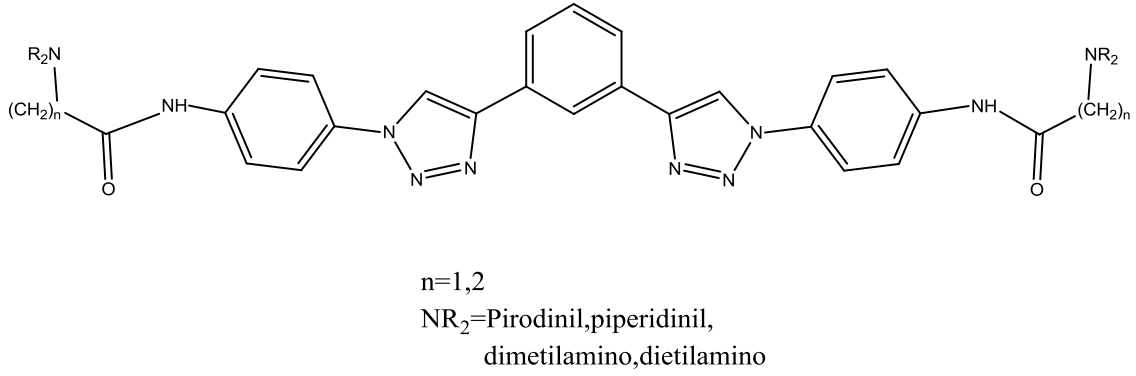
cihazlarında ve yüksek performanslı kompozitlerde uygulanım alanı vardır. Bu yapıların çözelti fazında çözünme problemleri ortaya çıkmaktadır. Polimerik yapılar ile modifikasyonla çözünürlük sağlanabilmektedir. Polimer yapıları ile fonksiyonlandırma nanotüp-polimer konjugasyon yapısının özelliklerini belirler. Adronov ve diğerleri click reaksiyonu ile başarılı bir şekilde tek duvarlı karbon nanotüpünü polistiren bileşiği ile modifiye etmişlerdir[50].



Şekil 1.3. Click reaksiyonu ile karbon nanotüplerin fonksiyonlandırılması

1.1.4.3. “Click” Kimyasının İlaç Biliminde Uygulanması

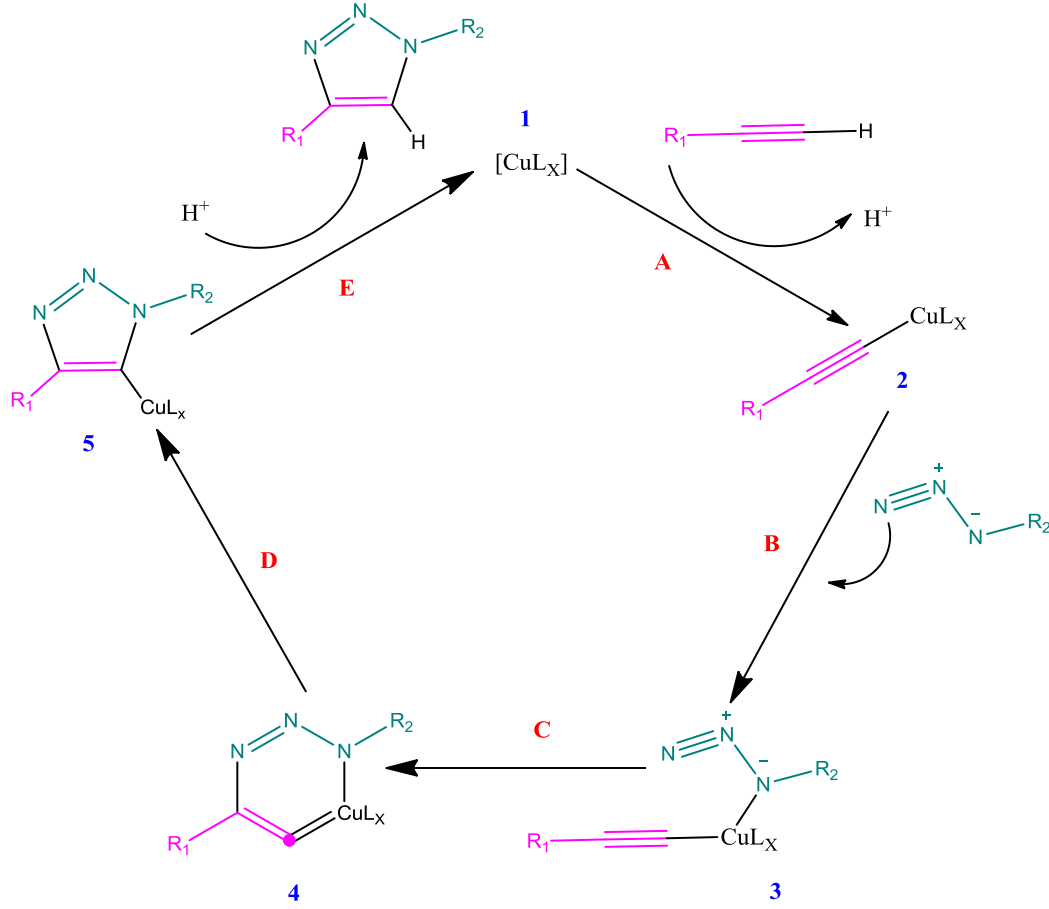
G-quadruplex DNA’nın tersiyer yapısı olup kanser tedavi alanında çokça kullanılan hedef moleküldür. G-quadruplex bileşiğinin küçük molekül ligandlarıyla stabilize edilmesi kanser hücrelerinin çoğalmasından sorumlu telomeraz enziminin inhibisyonunu sağlamaktadır. G-quadruplex ile birçok molekül güçlü bağ oluşturabilmesine rağmen, birkaç molekül sadece G-quadruplex bileşiğine spesifik bağlanmaktadır. Bugüne kadar telomeraz enzimi hedeflemesi yararlı olmamıştır. Fakat John E. Moses and Adam D. Moorhouse bu probleme çözüm getirmeyi hedeflemiş ve yeni hedef ligand yapıları sentezlemek için click kimyasına başvurmuşlardır. Birkaç ligand sentezlenmiş ve bu ligandlar G-quadruplex bileşiğini stabilize etmiş ayrıca telomeraz enzimini inhibe etmiştir. Bunun yanı sıra sentezlenen ligandlar G-quadruplex’e karşı yüksek seçici özellik göstermiştir[51].



Şekil 1.4. Click reaksiyonu ile G-quadrupleks ligantı sentezi

1.1.5. Bakır Katalizli Azid-Alkin Siklokatılması Reaksiyonunun Mekanizması

Önerilen bu mekanizmada, iç alkinlerin CuAAC tepkimesini vermemesinden yola çıkarak, ilk aşamada asetilenik uç alkin grubu ile bakır tuzu arasında bir kompleksleşme olduğu öne sürülmektedir. Bakır asetilenür bileşiğinin meydana geldiği bu aşama oldukça ekzotermik bir basamaktır ($\Delta H = -11.7$ kkal/mol). Cu(I) ile alkin arasında π kompleksi oluşur ve asetilenin π -elektronlarını bakıra sunması ile meydana gelir. Bu durumda asetilen türevinin pH değeri ortalama 10 kademe düşerek asetilenik hidrojen kolaylıkla yapıdan uzaklaşır (2 numaralı arayapı). Daha sonra alkin grubuna bağlı olan bakır, azid grubu ile kompleks yapar (3 numaralı arayapı). Bu da azit grubunun sonraki aşamada, asetilenik gruba 1,3 dipolar katılma yapmasını kolaylaştırır. C basamağında altı üyeli halkalı bir arayapı oluşur (4 numaralı arayapı). Bu aşama endotermik olup ($\Delta H = 12.6$ kkal/mol) ileri yöndeki aktivasyon enerjisi 18.7 kkal/mol'dür. Bu yavaş basamak, Cu(I) katalizörü olmadığı durumda 26 kkal/mol lük bir ileri aktivasyon enerjisine sahiptir. CuAAC tepkimesi gerçek anlamda bir perisiklik tepkime olmamasına rağmen ,tepkimenin regioselektif özellik göstermesinin sebebi bakır atomunun hem asetilen fonksiyonuna hem de (-) formal yük taşıyan azot atomu üzerinden azit grubuna koordine olmasından kaynaklanır. Bir sonraki aşamada altı üyeli halka küçülerek daha kararlı beş üyeli halkaya dönüşür ve 5 numaralı arayapıyı verir. İlk aşamada dışarı atılan protonun bakırı dışarı atmasıyla da son ürün oluşur. Tepkimenin genel mekanizması aşağıda gösterilmiştir[52-54]:



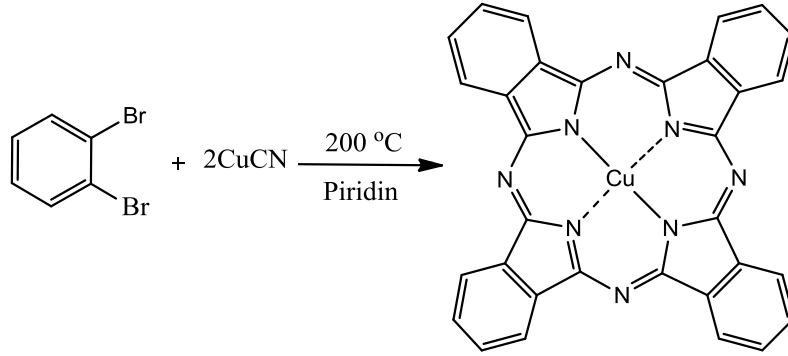
Şekil 1.5. Bakır katalizli azid-alkin siklokatılması reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi

1.2. Ftalosiyaninler

1.2.1. Ftalosiyaninlerin genel özellikleri

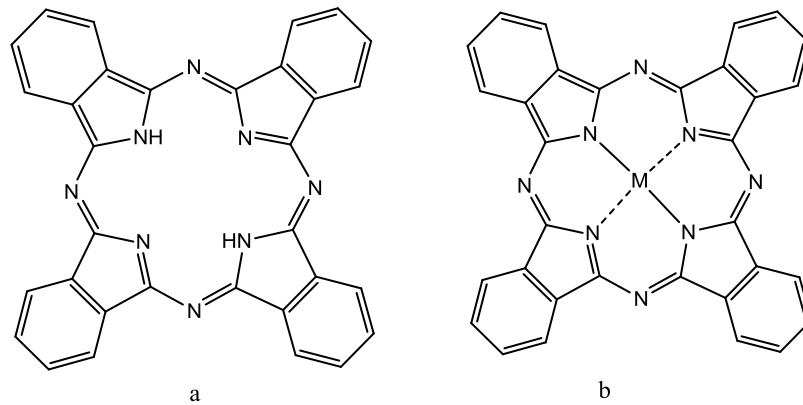
Ftalosiyanin ilk kez 1907 yılında Londra'daki South Metropolitan Gas Company şirketinde çalışan Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetikanhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak ortaya çıkması sonucu tesadüfen bulunmuştur[55]. 1927 yılında Fribourg Üniversitesinden Van der Weid ve Diesbach, bakır siyanür ile orto-brom benzeni piridin içerisinde ısıtırlarken %23 verimle mavi renkli bir madde olarak elde etmişlerdir. Bu yan ürünlerden 1907 yılında elde edilenin metalsiz, 1927 yılında elde edilenin ise bakır (II) ftalosiyanin olduğu daha sonraları anlaşılmıştır. 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketinde Grangemouth tesislerinde içi cam kaplamalı bir reaktörde, ftalik anhidrit ve

amonyaktan ftalimid sentezi yapılırken mavi renkli bir çökelti oluştuğu görülmüştür. Bunun sebebini araştıran Dunsworth ve Drescher reaktördeki bir çatlaktan sızan reaktiflerin reaktör çeperindeki demir metali ile renkli bir kompleks oluşturduğunu bulmuşlardır. Çalışmalar sonucunda ftalosiyanın bileşiklerine ilk patent Dandridge, Drescher ve Thomas tarafından alınmıştır ve yapılan çalışmalar 1929 yılında yayınlanmış ve yine bu kişiler tarafından patenti alınmıştır[56].



Şekil 1.6. o-Dibromobenzenden CuPc sentezinin keşifi

Ftalosiyanınlar uzun zamandan beri bilinen, yüksek konjugasyonlu 18- π elektronuna sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) sentetik makrosiklik bileşiklerdir. Biçimsel olarak dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünü oldukları için ftalosiyanınlere, tetrabenzotetraazaporfirinler de denilebilir. Metallsiz ftalosiyanınler H_2Pc , metalli ftalosiyanınler ise MPc formülleri ile gösterilir. Ftalosiyanınler, hemoglobin, klorofil A ve B12 vitamini gibi porfirinlere yapısal olarak benzemelerine rağmen, doğada mevcut değildirler[57].



Şekil 1.7. a-) Metallsiz b-) metalli ftalosiyanınlerin gösterimi

H																	He				
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg											

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

1.2.2. Ftalosiyanin türleri



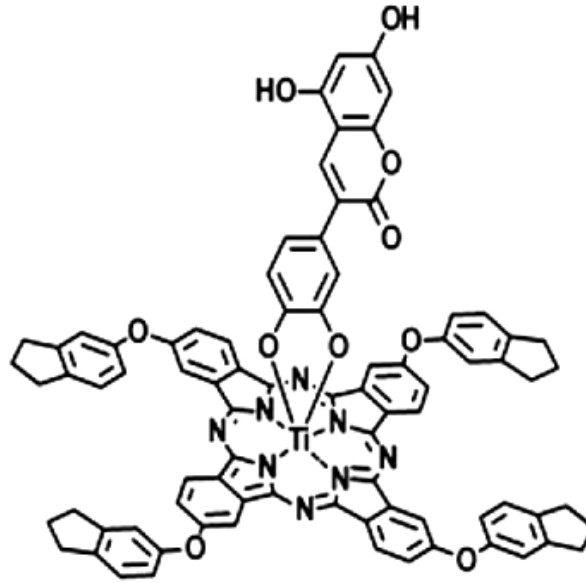
1.2.2.1. Tek Çekirdekli Ftalosiyaninler

Eksenel pozisyonda süstitüe edilmiş ftalosiyaninler

Eksenel pozisyonundaki ftalosiyaninlere nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu uygulanarak bu bileşiklerin türevlendirilmesiyle farklı kimyasal ve fiziksel özellikler kazandırılmaktadır.

Örneğin D.A.Swigart ve Marca M.Doeff, rutenyum(II) bileşiğinin N-metilimidazol, piridin, tri-n-bütilfosfin ve tri-n-bütilfosfit gibi donör ligantları kullanarak nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile ftalosiyanin bileşiğinin termodinamik ve kinetik özelliklerindeki değişiklikleri incelemişlerdir[59].

Bir başka çalışmada ise Mustafa Bulut ve çalışma arkadaşları tarafından titanyum(IV) ftalosiyanin bileşiğinin aksiyal pozisyonundan kumarin bileşiği bağlanarak ftalosiyanin bileşiği modifiye edilmiş ve elektronik aygıt uygulamalarında Ag/Pc/Si hetero bağlantı için iyi bir aday bileşik sentezlenmiştir[60].

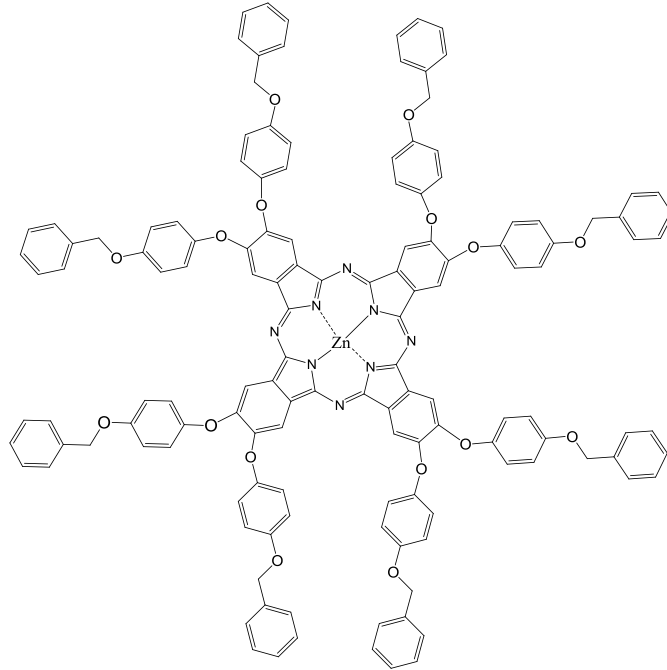


Şekil 1.10. Eksenel pozisyondan kumarin ile süstitüe edilmiş titanyum (IV) ftalosiyanin bileşiği

Oktasübstitüe ftalosiyaninler

Oktasübstitüe ftalosiyaninler periferel ve non-periferel olarak sentezlenebilmektedir. 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden başlanarak 2,3-oktasübstitüe ftalosiyaninler sentezlenirken, 3,6-disübstitüe ftalonitrillerden başlanarak 1,4-oktasübstitüe ftalosiyaninler sentezlenmektedir.

Tebello Nyokong, Mahmut Durmuş ve çalışma arkadaşları oktasübstitüe metalli ftalosiyanin bileşikleri sentezlemiş ve bu bileşiklerin lineer olmayan optik özelliklerini incelemişlerdir[61].

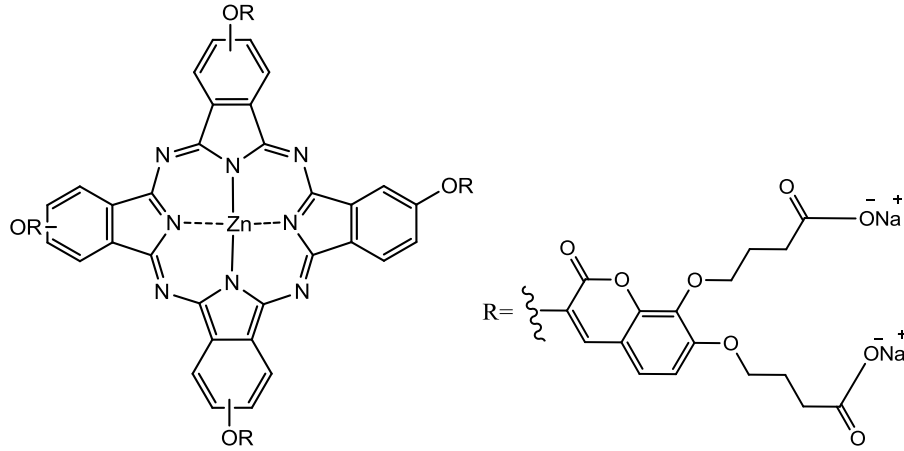


Şekil 1.11. Oktasübstitüe ftalosiyanin bileşiğı

Tetrasübstitüe ftalosiyaninler

Tetrasübstitüe ftalosiyaninlerde makrohalkaya sübstitüentlerin farklı pozisyonlarda bağlanması ile ftalosiyaninlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişim gözlenir. Örneğın fizyolojik pH' ta çözünür ftalosiyanin bileşikleri sentezlemek için sülfonyum tuzları, kuarterner amonyum tuzları ve asit tuzlarını ihtiva eden periferel ve non periferel tetrasübstitüe ftalosiyanin bileşikleri sentezlenebilir.

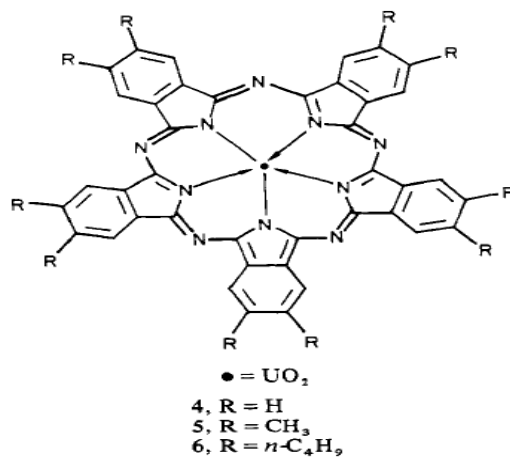
Mustafa Bulut ve çalışma arkadaşları ftalosiyanın bileşiğini asit tuzu süstitüeli kumarin bileşiği ile türevlendirerek suda çözünürlük sağlamışlardır.[62]



Şekil 1.12. Suda çözünebilen tetrasüstitüe ftalosiyanın bileşiği

Süperftalosiyanınlar

Uranyum metali ile beş ftalonitril bileşiğinin seçimli kondenzasyonu ile süperftalosiyanın bileşiklerii sentezlenmektedir. Örneğin; Tobin j.Marks ve arkadaşları aynı süstitüe grupları içeren metalli ve metalsiz ftalosiyanın bileşiklerii ile süperftalosiyanın bileşiklerinin çözünürlüklerini 1,2,4-trikolorobenzen ve 1-kloronaftalen çözücülerinde karşılaştırmış ve süperftalosiyanın bileşiklerinin daha iyi çözüdüğü gözlemlemiştir[63].

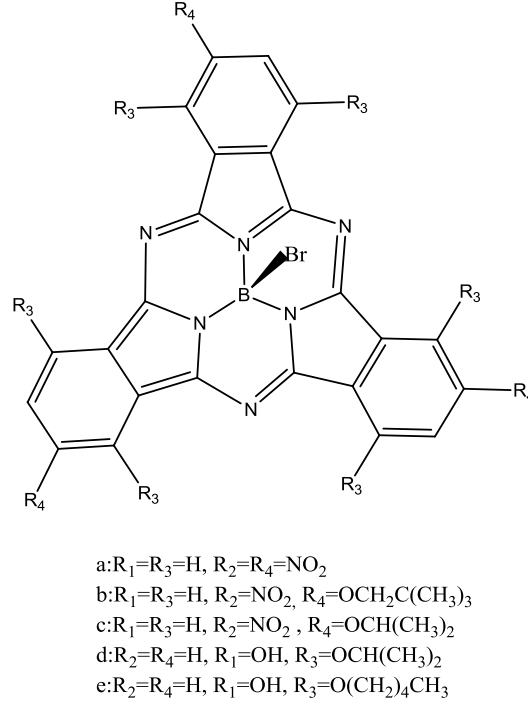


Şekil 1.13. Süper ftalosiyanın bileşiği

Subftalosiyaninler

Subftalosiyaninler merkez boşluğunda bor atomu bulunan ve ftalosiyanin ailesinin en küçük üyesidir[64].

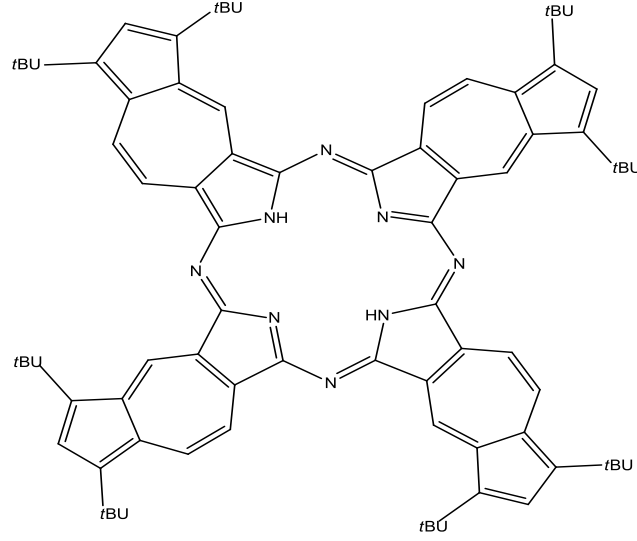
He Tian ve çalışma arkadaşları aksiyalden brom bağlı subftalosiyanin bileşiğini çeşitli süstitüentler ile modifiye ederek optik özelliklerini incelemişlerdir[65].



Şekil 1.14. Subftalosiyanin bileşiği

Azulensiyaninler

Masanobu Uchiyama ve çalışma arkadaşları ftalosiyanin bileşiklerinin yeni üyesi olan makrosiklik bileşiği sentezleyip ‘‘azulenosiyanin’’ olarak adlandırdılar. Azulen bileşiklerinin naftalen bileşiklerine göre daha fazla π konjugasyonuna sahip olması önemli ölçüde farklı özellikler göstermesini sağlamaktadır ve optik özellikler açısından göze çarpmaktadır[66].



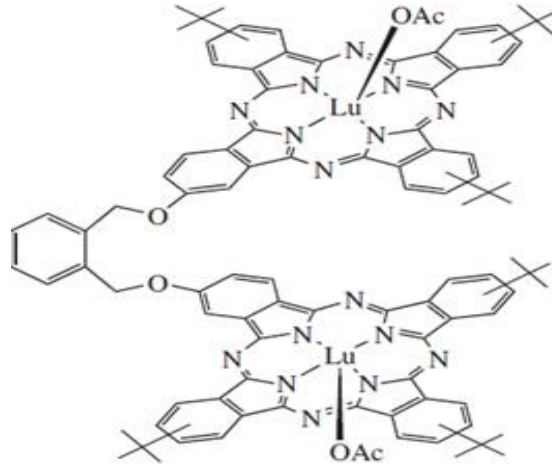
Şekil 1.15. Masanobu Uchiyama ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen azulensiyanin bileşiği

1.2.2.2. Çift Çekirdekli ftalosiyaninler

Binükleer ftalosiyaninler

Clamshell ftalosiyaninler

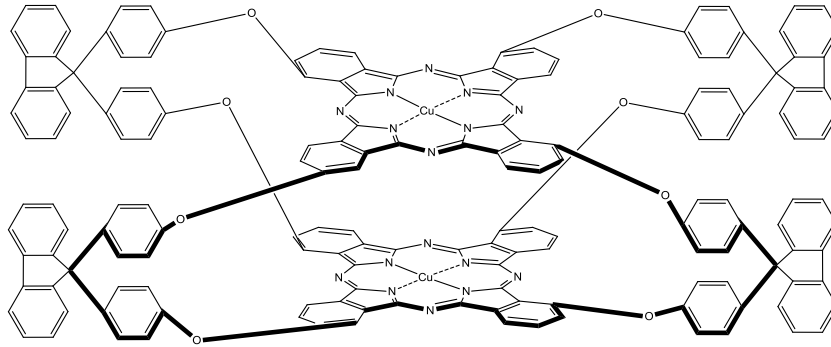
Son zamanlarda araştırmacıların birçoğu birbiri ile yalnızca bir köprü ile bağlı olan ve Clamshell olarak adlandırılan ftalosiyanin bileşikleri üzerine odaklanmışlardır[67,68]. Clamshell tipi metalli ftalosiyanin bileşikleri biyokimyasal proseslerde eşsiz katalizörlerdir[69,70] ve bifonksiyonel organik moleküllerinin karakterizasyonunda kullanılan yöntemlerden biri olan iyon seçici elektrotların bileşiminde bulunurlar[71].



Şekil 1.16. Larisa G.Tomilova ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen clamshell ftalosiyanın bileşiği

Sepet ftalosiyanınlar

Sepet ftalosiyanın bileşikler ilk olarak 2002 yılında literatüre kazandırılmıştır[72,73]. Özdeş iki ftalosiyanın birimindeki benzen halkalarının periferik pozisyonundaki süstituentlerin dört adet köprü oluşturacak şekilde birbirine bağlandığı yapıdır. İki ftalosiyanın bileşiği arasındaki uzaklık benzen halkaları arasındaki etkileşimi etkileyen parametredir[74].

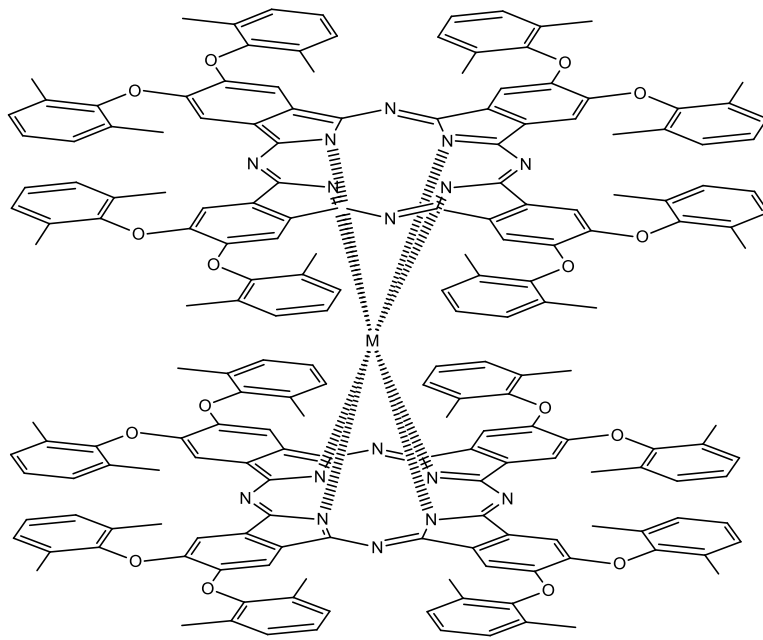


Şekil 1.17. Tebello Nyokong ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen sepet ftalosiyanın bileşiği[75]

Sandviç ftalosiyaninler

Sandviç ftalosiyanin bileşikler 1960'lı yılların ortasından beri bilinmektedir[76]. Bu bileşikler genellikle moleküller arası güçlü - etkileşimi, karakteristik optik özellikler ve elektronik özellikler göstermektedir[77-79].

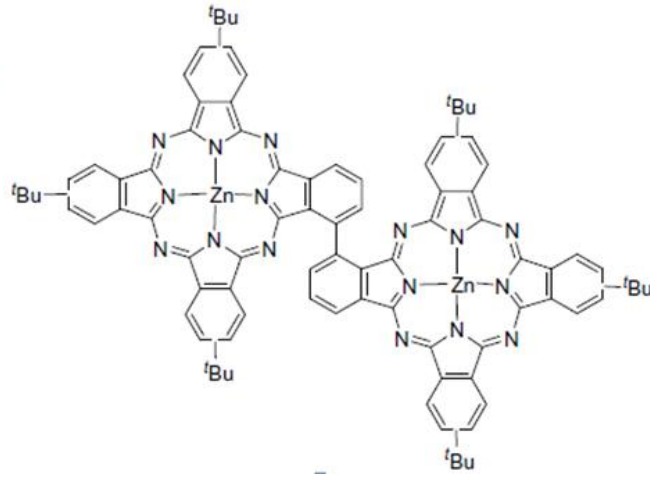
Örneğin; Yongzhong Bian ve çalışma arkadaşları sandviç ftalosiyanin bileşiklerini sentezleyerek karakterize etmiş, spektroskopik ve elektrokimyasal özelliklerini incelemiştir[80].



Şekil 1.18. Yongzhong Bian ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen sandviç ftalosiyanin bileşiği

Planar Ftalosiyaninler

Kanadalı bilimadamları tarafından ilk kez benzen halkasını paylaşan ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Bu bileşikler benzen ve sikloheksan için sensör olarak kullanılabilmektedirler[81].

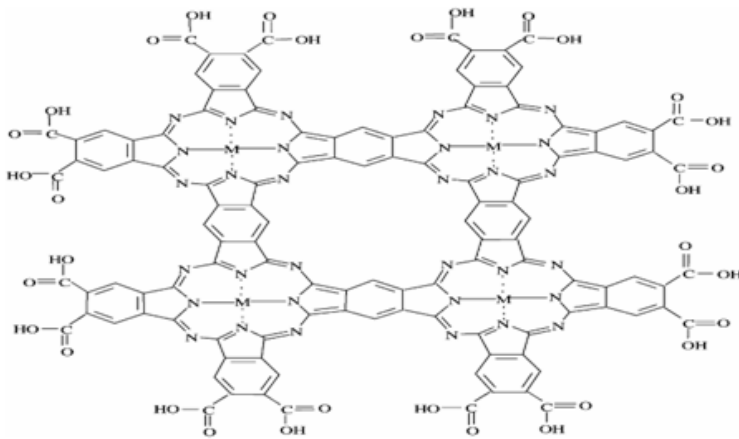


Şekil 1.19. Planar ftalosiyanin bileşiği

Multinükleer ftalosiyaninler

Son zamanlarda multinükleer ftalosiyanin bileşikleri mononükleer ftalosiyanin bileşiklerine göre katalitik özellik bakımından daha çok dikkat çekmeye başlamıştır[82,83].

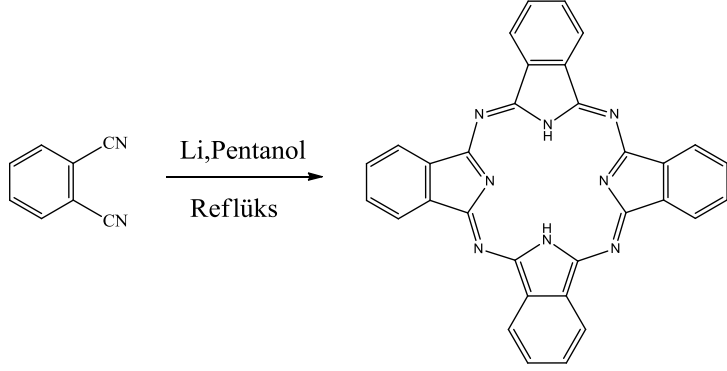
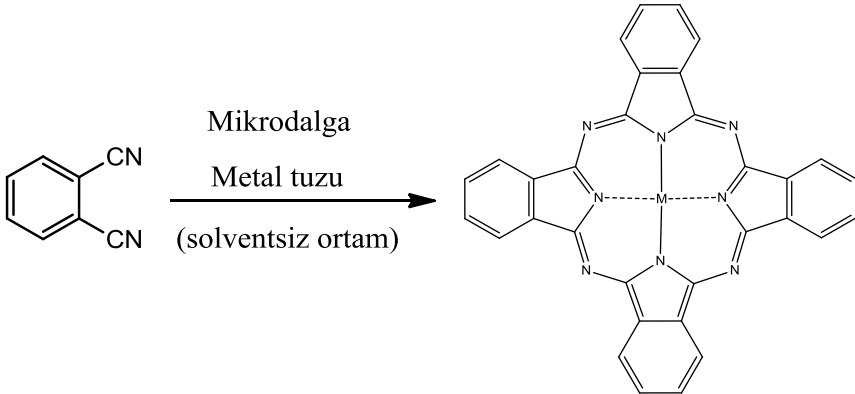
V.Liev ve çalışma arkadaşları metalli mononükleer ve multiliükleer ftalosiyanin bileşiklerinin sulu çözeltideki fenol bileşiklerinin fotooksidasyonunu katalizleme özelliklerini incelemişler ve kataliz özelliklerini karşılaştırmışlardır[84].



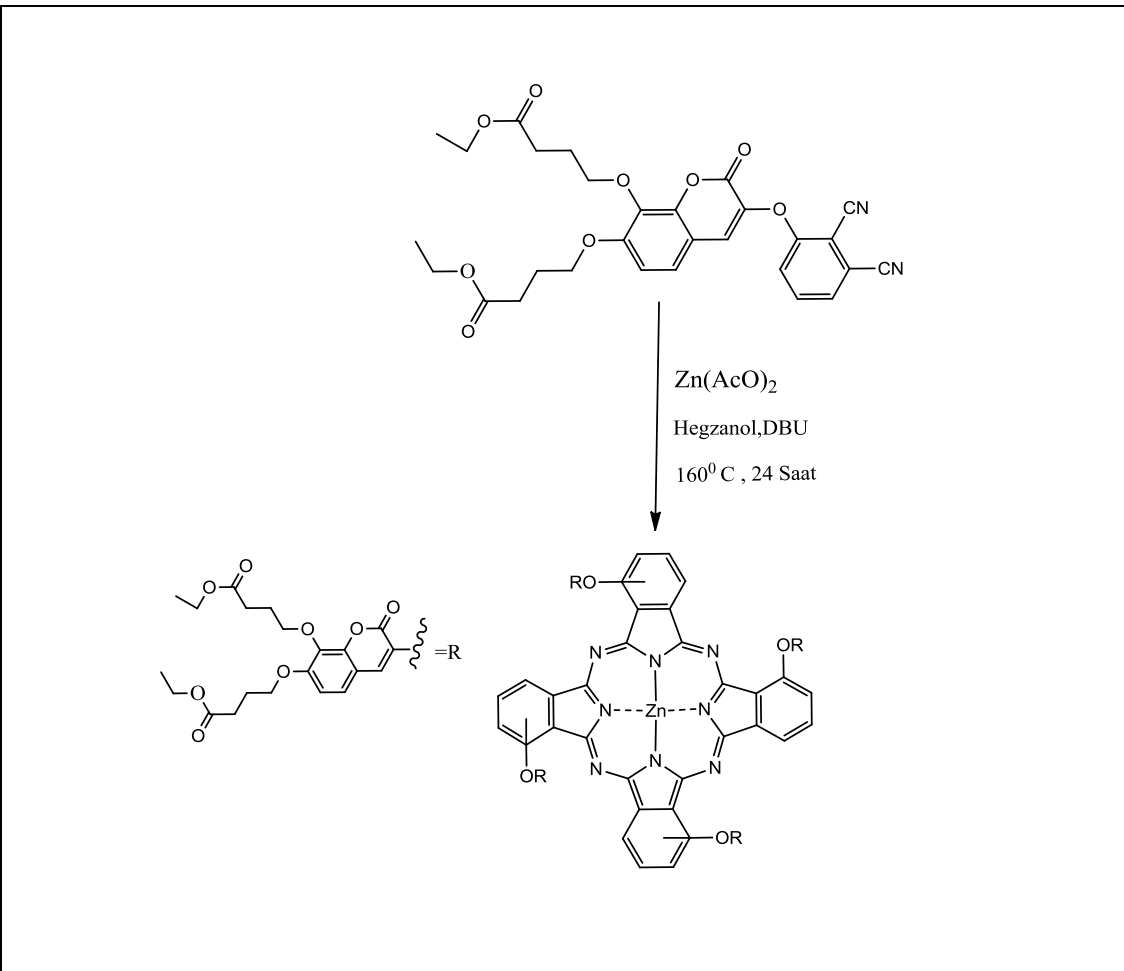
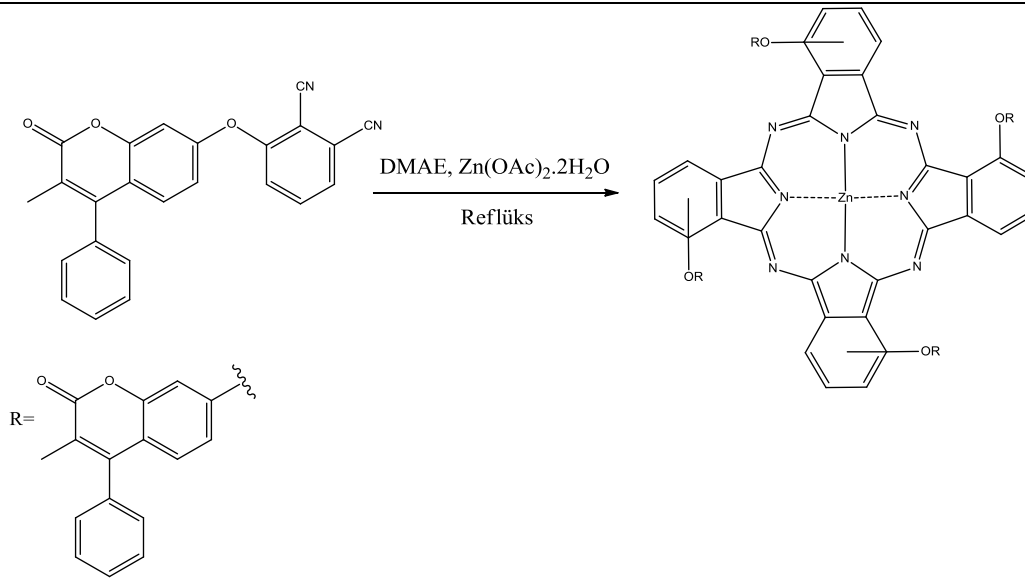
Şekil 1.20. Multinükleer ftalosiyanin bileşiği

1.2.3. Ftalosiyanin sentez yöntemleri

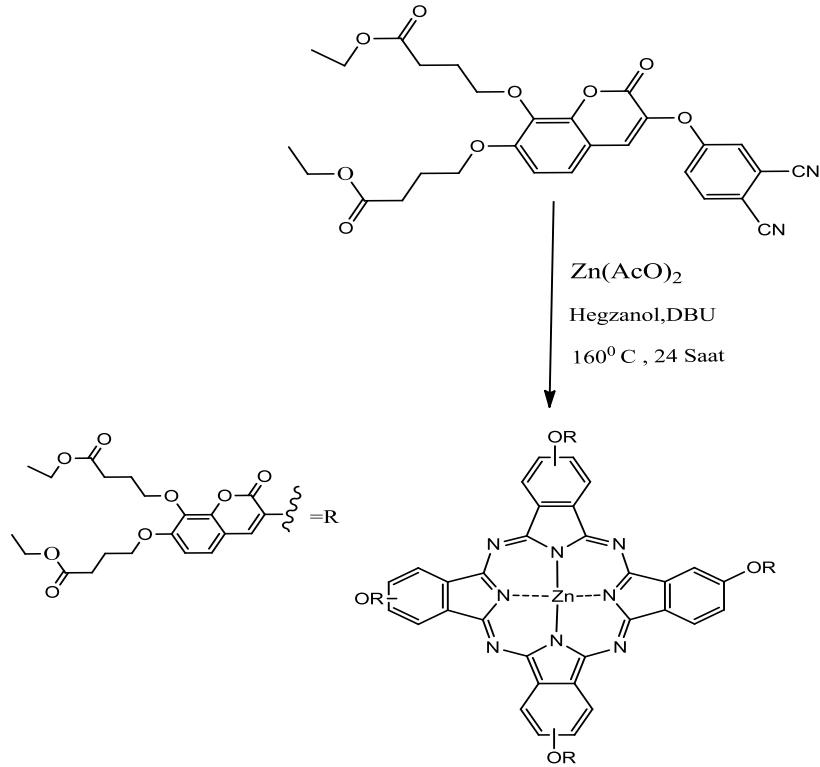
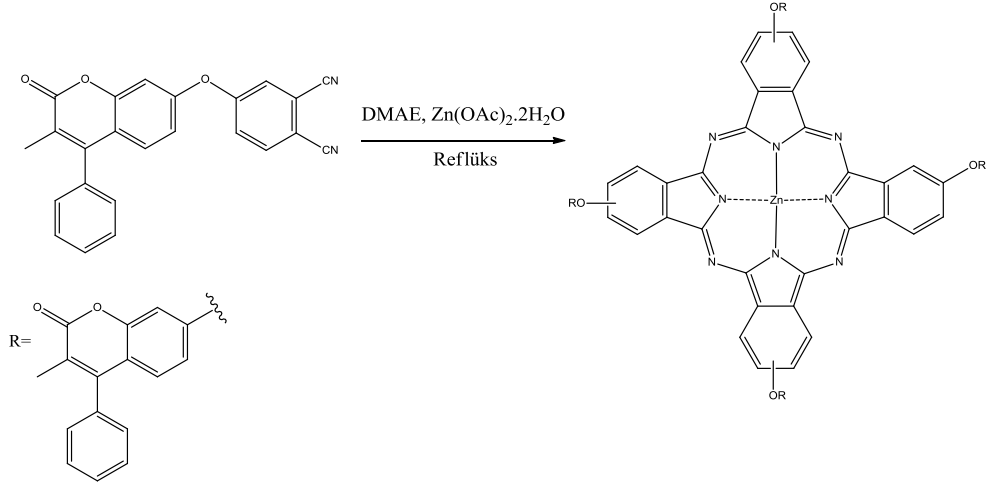
Tablo 1.3. Ftalosiyanin sentez yöntemleri[62,85-91]

1-) Ftalonitril Bileşiğinden Ftalosiyanin Sentezi	
a-) Süstitüe Olmamış Ftalonitril Bileşiklerinden Ftalosiyanin Sentezi	
	
	

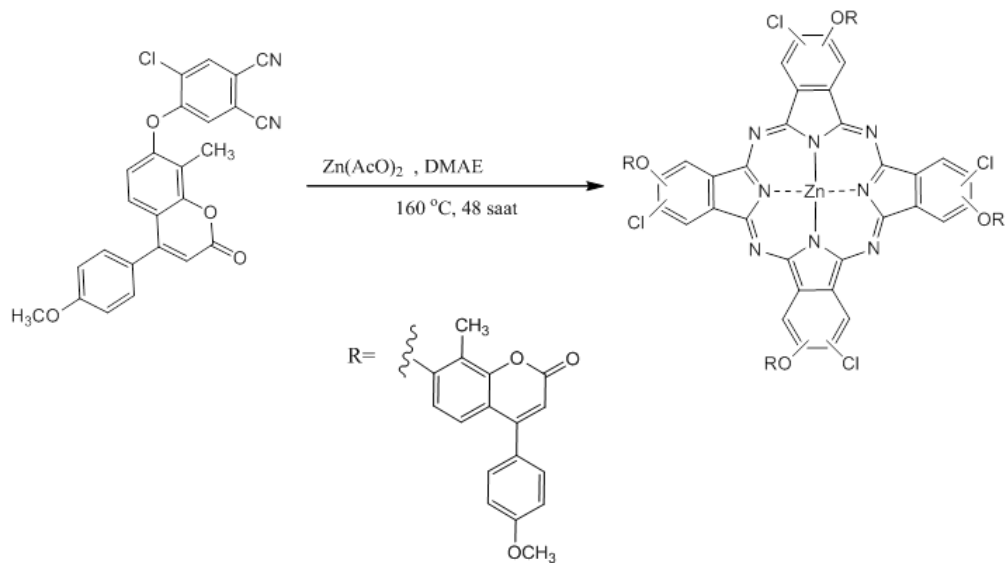
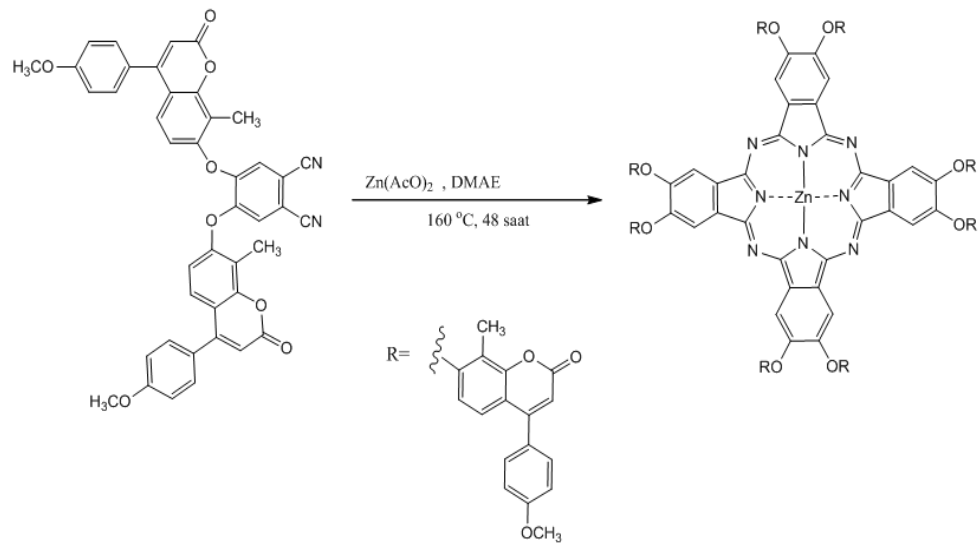
b-) Alfa süstitüeli ftalonitril bileşiklerinden ftalosiyanın sentezi



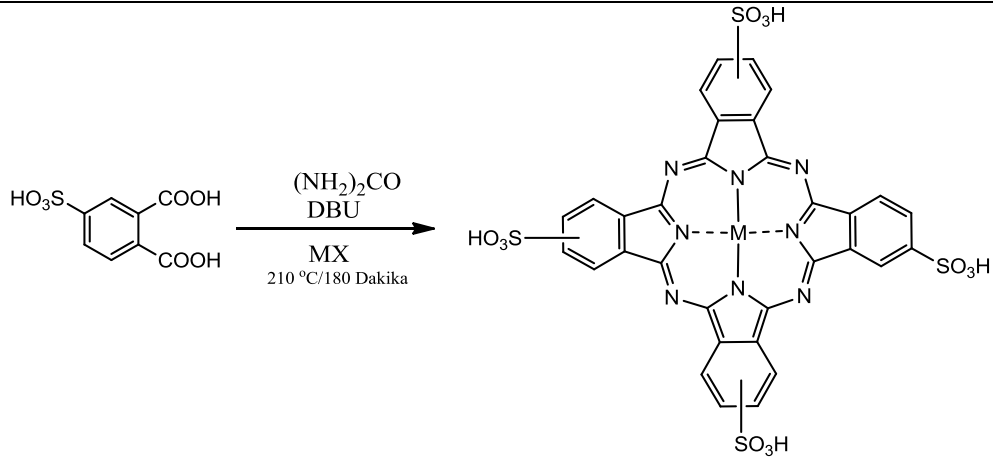
c-) Beta süstitüeli Ftalonitril bileşiklerinden ftalosiyanın sentezi



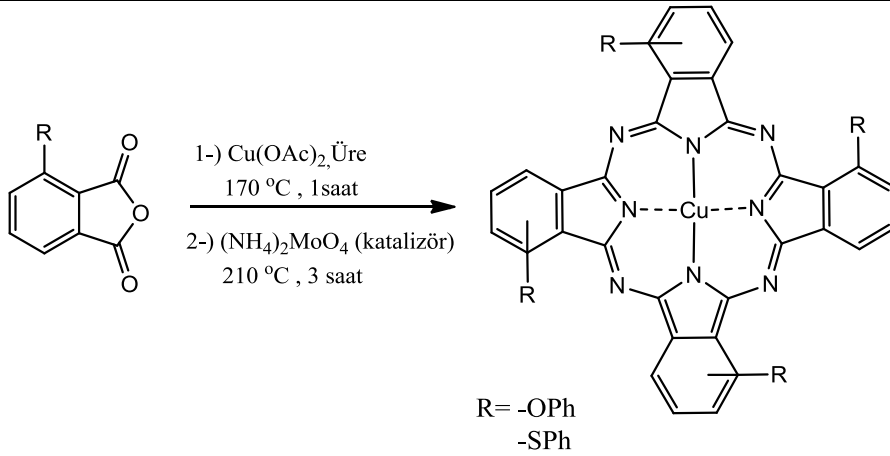
d-) 4,5-dikloroftalonitril bileşiğinin türevlendirilmesiyle ftalosiyanın sentezi



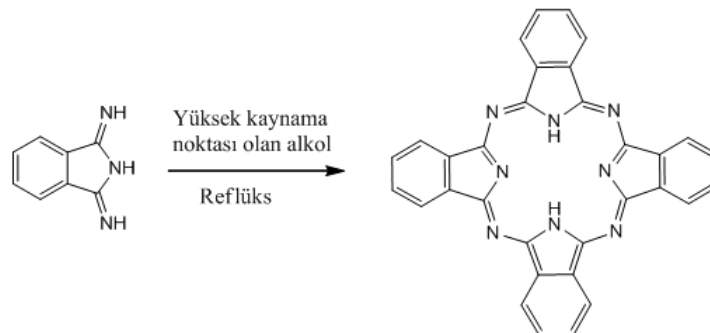
2-) Ftalikasit bileşiminin türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi



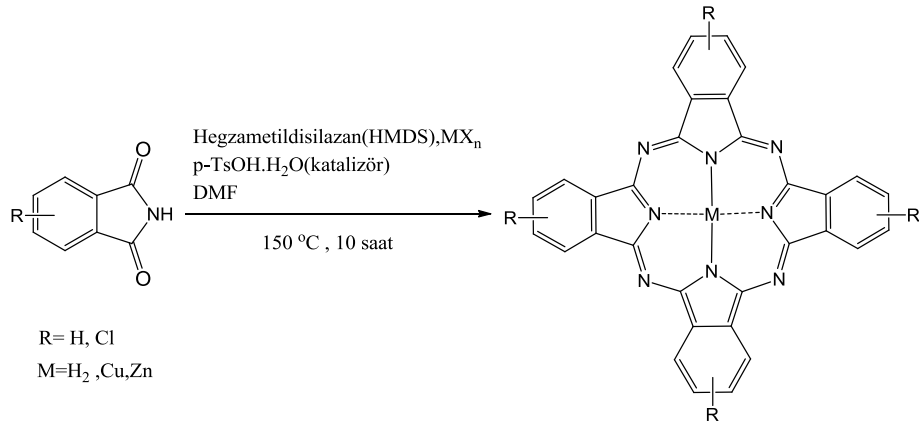
3-) Ftalikanhidrit bileşiminin türevleri üzerinden ftalosiyanın Sentezi



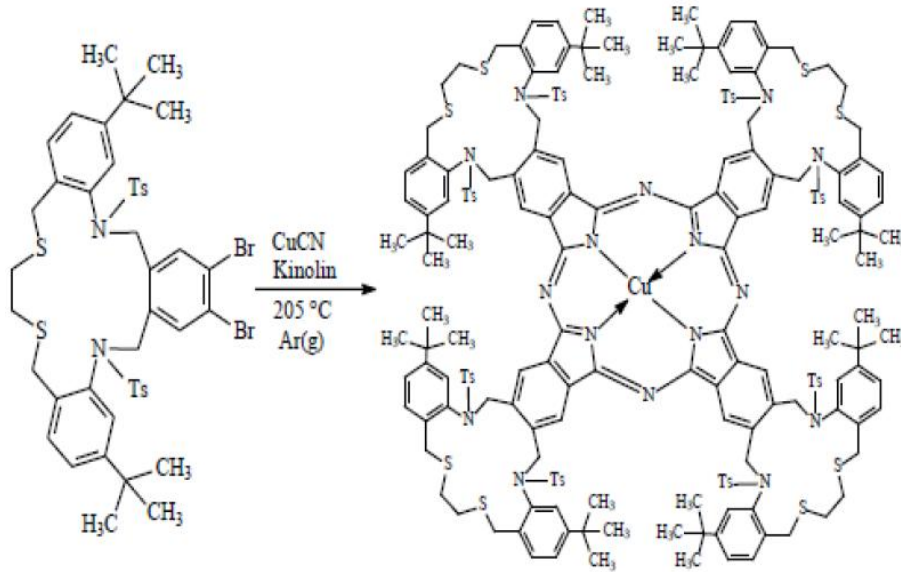
4-) 1,3-Diiminoizoidol bileşiminden ftalosiyanın sentezi



5-) Ftalimit bileşiminin türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi



6-) 1,2-Dibromobenzen türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi



1.2.4. Ftalosiyanin bileşiklerinin uygulama alanları

Son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalar üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturan ftalosiyaninler yapısal ve zengin koordinasyon özelliklerinden dolayı[92] elektrik, optik, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile ilgi çekmektedir [93]. Ftalosiyaninler çok yakın zamanda nanoteknoloji alanında yapılan çalışmalarla da daha çok önem kazanacaktır[94]. Günümüzde endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanin üretilmektedir[95]. Kimyasal olarak kararlı olmakla birlikte fotodinamik aktiviteleri de yüksektir. Ayrıca ftalosiyaninler E.coli, Aureobacterium gibi mikroorganizmaları öldürmek için foto uyarıcı olarak görev yaparlar [96]. Katı halde, bazı ftalosiyaninler zayıf p yada n karakteri ile moleküler organik yarı iletken özellik gösterirler [97,98,99].

Ayrıca ftalosiyaninler:

- Kimyasal katalizör olarak [100]
- Sıvı kristal çalışmalarında [101]
- Kimyasal sensör olarak [102]
- Non-lineer optik cihazlarda [103]
- Güneş pili uygulamalarında [104]
- Elektrokromik görüntülemelerde [105]
- Langmuir-Blodgett Fimlerinde [106]
- Fotodinamik terapi uygulamalarında da[107] kullanılmaktadır.

1.2.5. Ftalosiyaninlerin elektrokimyasal özellikleri

Pc merkezindeki iki hidrojen atomu periyodik cetveldeki hemen hemen tüm metallerle yer değiştirebilir. Pc halkasına bağlı sübstitüentlerin ve/veya merkezde yer alan metalin değiştirilmesi çoğu zaman bu bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerinin ve diğer birçok fizikokimyasal özelliğinin önemli derecede değişmesine neden olmaktadır [108]. Bu nedenle, değişik metaller ve sübstitüentler ile modifiye etmek suretiyle Pc bileşiklerinin uygulama alanlarının genişletilebilmesi mümkün olmaktadır. Bu maddelerin, değişik uygulama alanlarındaki kullanılabilirliklerinin ortaya konulabilmesi

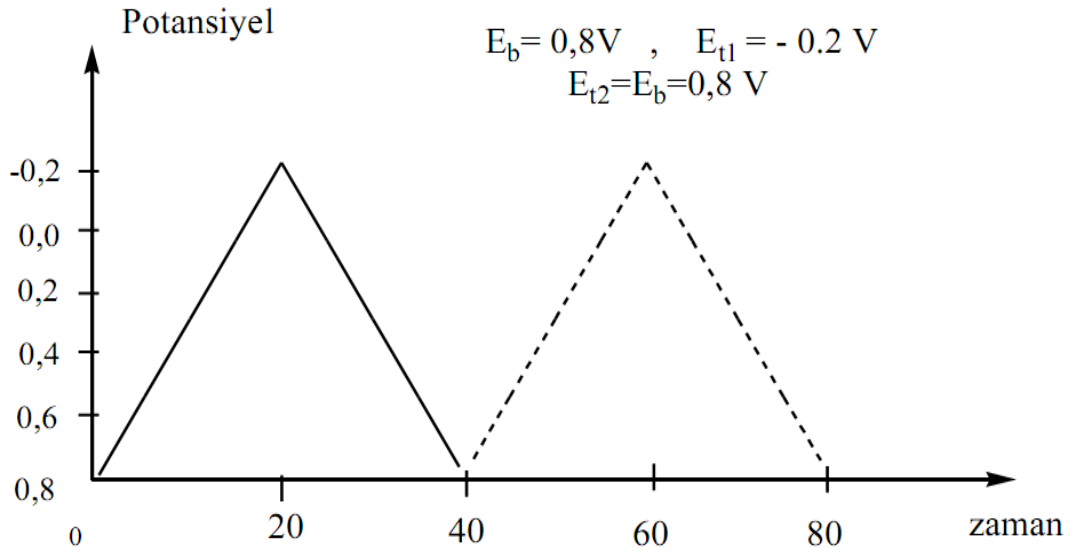
için yapılması gereken çalışmalar arasında elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi önemli bir yer tutmaktadır. Elektrokimyasal olarak değerli gösterilen bir Pc bileşiği, 18 π -elektron sistemi ile merkez metali arasındaki etkileşimlere ve farklı süstitüentlerin bu etkileşimlere katkılarından ileri gelmektedir [109].

ftalosiyanin bileşikleri genellikle tek elektronlu, bir seri indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu oluştururlar. Bu bileşiklerin bazılarında tüm redoks prosesleri halka merkezli gerçekleşirken, bazılarında ise söz konusu prosesler ftalosiyanin ligandı yanında merkezdeki metal iyonundan da kaynaklanabilmektedir [110-112]. Dönüşümlü voltametri tekniği ile bu tepkimelerin ftalosiyanin ligandı ve/veya merkez metal üzerinde gerçekleşmeleri hakkında önemli ipuçları vermekle birlikte birçok durumda kesin olarak metal veya ligand kaynaklı olup olmadığını belirlemek için spektroeletrokimyasal tekniklerden yararlanmak gerekmektedir.

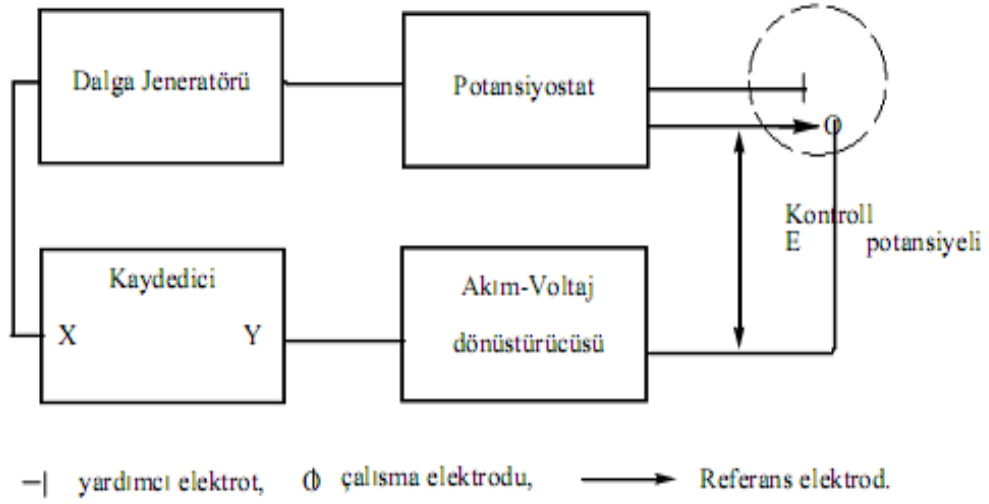
1.2.6. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü Voltametri tekniği; organik ve inorganik maddelerin redoks davranışlarının belirlenmesi için yaygın olarak kullanılan ve diğer voltametrik yöntemlere göre üstün ve avantajlı yönleri olan bir tekniktir. Bu tekniğin kullanılması ile elde edilen akım-voltaj eğrileri dönüşümlü voltamogram olarak isimlendirilmekte olup incelenen bileşik için karakteristik özellikler taşımaktadır [113].

Bu teknik genel olarak; belli bir çevrimsel potansiyel aralığında, karıştırılmayan bir çözelti içerisine batırılmış olan bir çalışma elektrotundan geçen akımın ölçülmesine dayanır. Dönüşümlü voltametrinde uygulanan örnek bir potansiyel uyarı sinyali Şekil 1.21’de örnek olarak gösterilmiştir. Ayrıca tekniğin uygulanmasında kullanılan cihazların tasarımı şekil 1.22’de verilmiştir.



Şekil 1.21. Dönüşümlü voltametriye uygulanan örnek bir potansiyelin uyarı sinyali

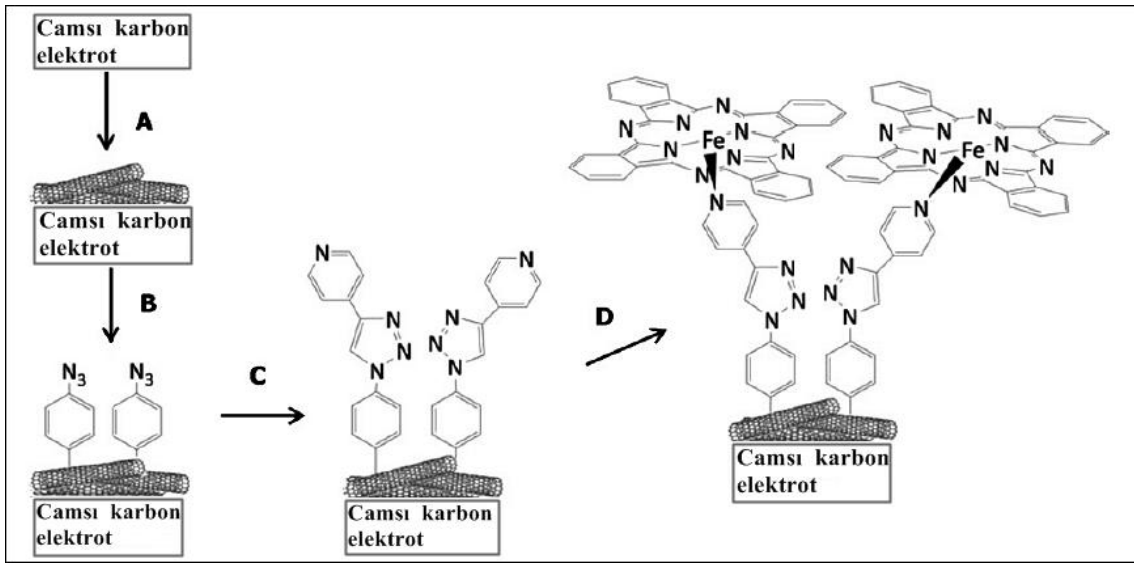


Şekil 1.22. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında cihaz tasarımı

1.3. Konuyla İlgili Yapılan Son Çalışmalar ve Yayınlar

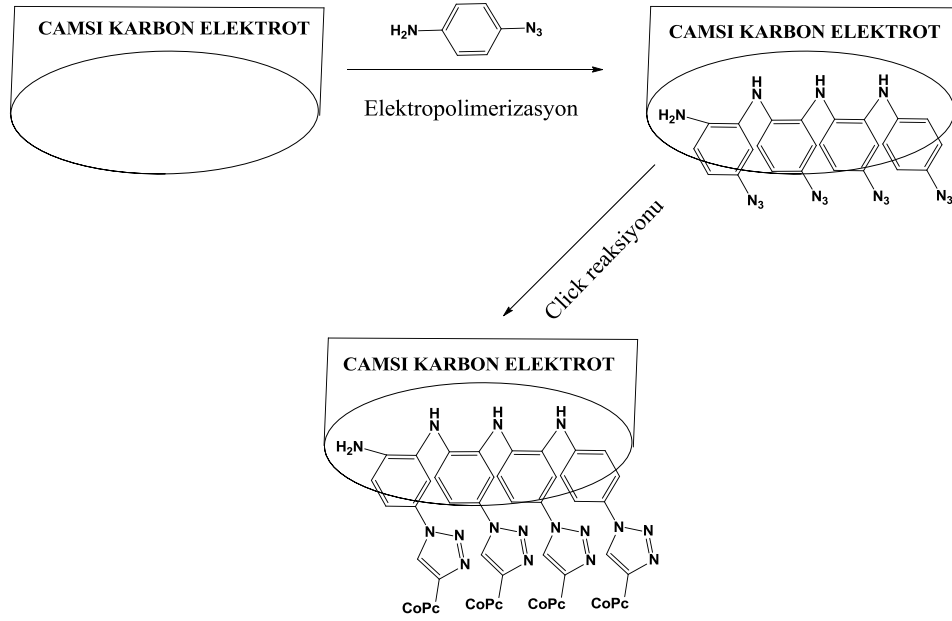
Genellikle nanomalzemeler ve karbon nanotüpler sensör çeşitlerinin kapasitesini ve sensör özelliklerini artırmaktadır. Bu sebepten dolayı karbon nanotüp ile elektrotların yüzey alanı artırılarak hızlı elektron transfer özellikleri sağlanmış olur.

Tebello Nyokong ve Megan Coates karbon nanotüp ve demir ftalosiyanın bileşiklerini camsı karbon elektroda click reaksiyonu ile modifiye etmişler ve bu bileşiğin elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir[114].



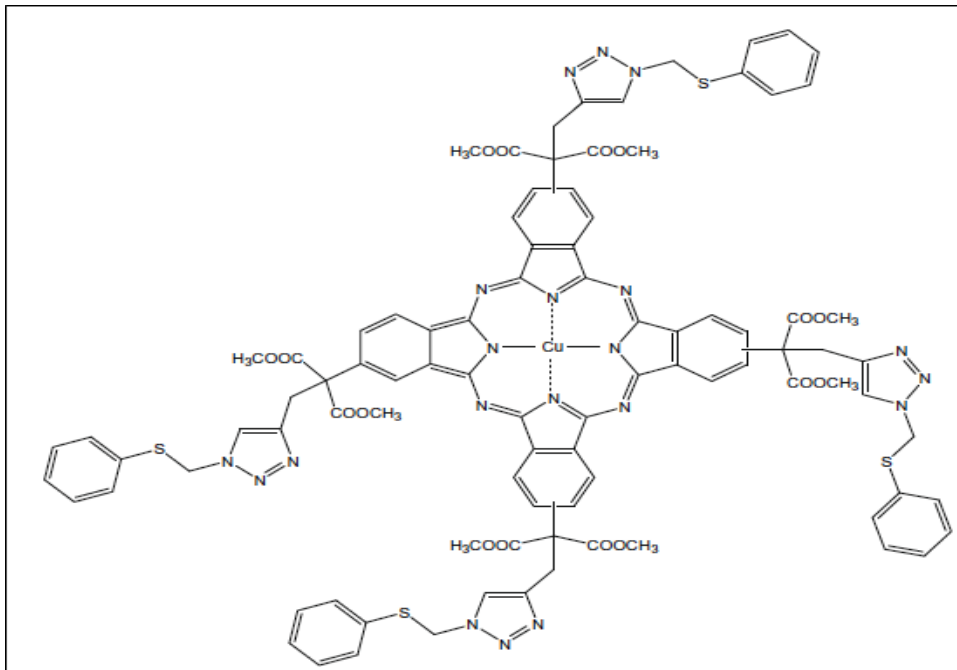
Şekil 1.23. Tebello Nyokong ve Megan Coates tarafından camsı karbon elektrotun click kimyası vasıtasıyla ftalosiyanın bileşiği ile modifikasyonu

Yine Atıf Koca ve çalışma arkadaşları camsı karbon elektrodu poli 4-azido anilin ile süstitüe ettiği bileşiği terminal uçlu kobalt ftalosiyanın ile click reaksiyonu vasıtasıyla modifiye ederek elektrodun sensör özelliğini artırmayı amaçlamış ve bu bileşiğin elektrokimyasal özelliklerini incelemiştir[115].



Şekil 1.24. Atıf Koca ve çalışma arkadaşları tarafından camısı karbon elektrotun click kimyası vasıtasıyla ftolasiyanin bileşiği ile modifikasyonu

M. Kasım Şener ve çalışma arkadaşları terminal alkin süstitüeli metalsiz ve bakır ftalosiyenin bileşiği üzerinden click reaksiyonu gerçekleştirmiştir[116].



Şekil 1.25. Terminal alkin süstitüeli ftalosiyenin click reaksiyonu ile modifiye edilmesi

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin erime noktalarının tayini; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan GALLenkAMP erime noktası tayin cihazı ile tespit edilmiştir.

FT-IR Spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan PERKIN ELMER SPECTRUM 100 FT-IR SPECTROMETER cihazında alınmıştır.

UV-visible spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan SHIMADZU UV-2450 UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETER cihazında değişik çözücüler kullanılarak alınmıştır.

¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları; Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler Ar-ge Merkezi NMR Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan 400 MHz işletim frekanslı sıvı MERCURY –VX çok çekirdekli NMR spektrometresi ile alınmıştır.

Mass spektrumları; Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan BRUKER MICROFLEX LT MALDI-TOF cihazında alınmıştır.

Elektrokimyasal ölçümler, Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Gamry Reference 600 model potansiyostat ve Spektroelektrokimyasal ölçümler ise söz konusu potansiyostatın Ocean Optics HR2000 Model UV-Visible spektrometre ile kombine edilerek kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

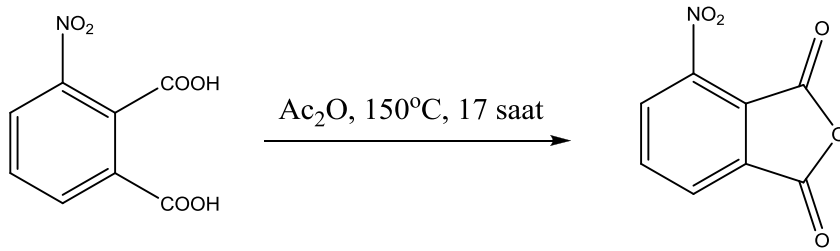
2.1. DeneySEL Çalışmalar

Bu çalışmada ftalosiyanın sentezi için gerekli olan 4-nitroftalonitril, 3-nitroftalonitril, etil 4-azidobütanoat, 4-propargiloksiftalonitril, 3-propargiloksiftalonitril bileşikleri Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında sentezlenip saflaştırılmıştır. 4-propargiloksiftalonitril ve 3-propargiloksiftalonitril bileşiklerinin ayrı ayrı etil 4-azidobütanoat bileşiği ile click reaksiyonu sonucu sırasıyla etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat ve etil 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat bileşikleri sentezlenip kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Bu bileşiklerden metalli

(Co(OAc)₂.4H₂O, Mn(OAc)₂.4H₂O, tuzları) ve metalsiz ftalosiyeninler sentezlenmiş, çeşitli çözücülerde yıkanarak ve kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. UV-visible, FT-IR, Maldi-Tof (**13**, **14**, **15**, **16**, **17**, **18** nolu bileşikler için) , ¹H-NMR (**11** ve **12** nolu bileşikler için) ve ¹³C-NMR (**11** ve **12** nolu bileşikler için) spektrumları ile yapıları aydınlatılmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin elektrokimyasal ölçümleri yapılmıştır.

2.1.1. 3-Nitroftalik anhidrit sentezi (1)

30 g (0.154 mol) 3-nitroftalik asit, 70 mL asetik anhidrit ile 150⁰C’de 17 saat geri soğutucu altında karıştırılır. Reaksiyon sonunda oluşan asetik asit kuruluğa yakın olacak şekilde damıtılır. Oluşan çökelti önce petrol eteri daha sonra dietil eterle yıkanarak kurumaya bırakılır. Ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ve erime noktası tayini ile kontrol edilir.



Şekil 2.1. 3-Nitroftalicanhidrit (1) sentezi

Tablo 2 .1. 3-Nitroftalicanhidrit (1) bileşiğinin deneysel sonuçları

Molekül Formülü: C₈H₃NO₅

Mol Ağırlığı: 193.113 g

Ürün Miktarı: 22.1 g

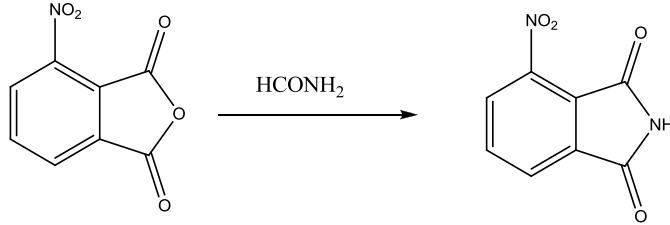
Verim : %74

Erime Noktası: 165⁰C

2.1.2. 3-Nitroftalimid sentezi (2)

22.1 g (0.114 mol) 3-nitroftalik anhidrit 27 mL formamid içerisinde geri soğutucu altında 160-170⁰C’de dört saat karıştırılır. Karıştırma işlemi bittikten sonra

karışım oda sıcaklığına soğutulur, oluşan çökelti süzülür ve su ile yıkanarak kurumaya bırakılır. Ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ve erime noktası tayini ile kontrol edilir.



Şekil 2.2. 3-Nitroftalimid(2) sentezi

Tablo 2.2. 3-Nitroftalamid (2) bileşiğinin deneysel sonuçları

Molekül Formülü: C₈H₄N₂O₄

Mol Ağırlığı: 192.130 g

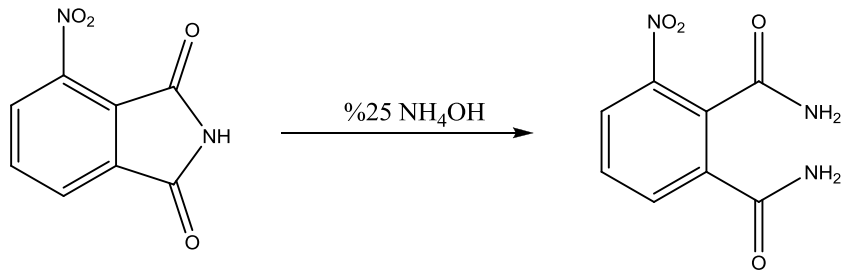
Ürün Miktarı: 20.07 g

Verim : % 94

Erime Noktası: 213⁰C

2.1.3. 3-Nitroftalamid sentezi (3)

20.07 g (0.107 mol) 3-nitroftalimid 80.6 mL %25'lik NH₄OH çözeltisine ilave edilir. Reaksiyon karışımı yavaşça 50⁰C'ye ısıtılır ve 6 saat bu sıcaklıkta karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulur. Oluşan çökelek süzülür ve suyla yıkanarak kurumaya bırakılır. Ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ve erime noktası tayini ile kontrol edilir.



Şekil 2.3. 3-Nitroftalamid (3) sentezi

Tablo 2.3. 3-Nitroftalamid (3) bileşığının deneysel sonuçları

Molekül Formülü : C₈H₇N₃O₄

Mol Ağırlığı : 209.160 g

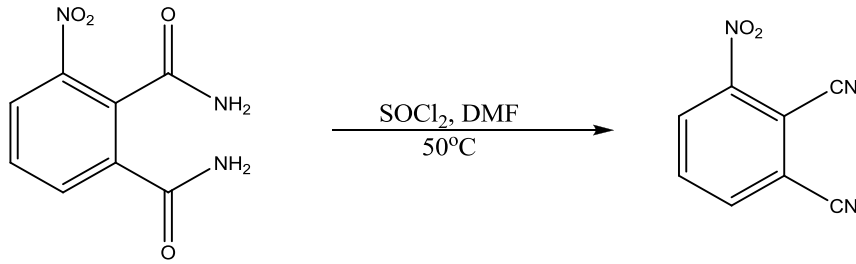
Ürün Miktarı : 15.5 g

Verim : %70

Erime Noktası : 223⁰C

2.1.4. 3-Nitroftalonitril sentezi (4)

150 mL kuru N,N-dimetilformamid (DMF) tuz-buz banyosunda 0⁰C'ye soğutulur. Üzerine iç sıcaklık 5⁰C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş 95 mL tiyonil klorür (SOCl₂) eklenir. İç sıcaklık 0-5⁰C arasındayken karışıma 15.5 g (0,076 mol) 3-nitroftalamid yavaş yavaş eklenir. Karışım oda sıcaklığında üç saat karıştırılır. Üç saatin sonunda karışım buzlu suya dökülerek çöktürülür. Çöken ürün vakum altında bol suyla yıkanarak süzülür. Daha sonra 250 mL %5'lik sodyum bikarbonat (NaHCO₃) çözeltisiyle yıkanır, açık havada kurumaya bırakılır. Ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ve erime noktası tayini ile kontrol edilir.



Şekil 2.4. 3-Nitroftalonitril (4) sentezi

Tablo 2.4. 3-Nitroftalonitril (4) bileşiğinin deneysel sonuçları

Molekül Formülü : C₈H₃N₃O₂

Mol Ağırlığı : 173.130 g

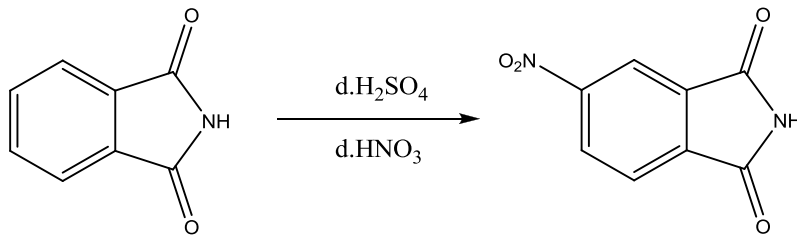
Ürün Miktarı : 12.06 g

Verim : %92

Erime Noktası : 165⁰C

2.1.5. 4-Nitroftalimid sentezi (5)

200 mL % 97'lik sülfürik asit (H₂SO₄) ve 50 mL dumanlı nitrik asit (HNO₃) karışımı buz banyosunda soğutulur. İç sıcaklık 10-15⁰C'yi geçmeyecek şekilde 40 g (0.271 mol) ftalimid yavaş yavaş karışıma eklenir. Bir gece karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra sıcaklık kontrol edilerek 35⁰C'ye çıkarılır. Karışım bu sıcaklıkta bir saat karıştırıldıktan sonra buzlu suya dökülerek çöktürülür. Elde edilen çökelek vakum altında süzülüp asitliği giderilene kadar su ile yıkanır. Oluşan ürün açık havada kurumaya bırakılır. Ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ve erime noktası tayini ile kontrol edilir.



Şekil 2.5. 4-Nitroftalimid (5) sentezi

Tablo 2.5. 4-Nitroftalimid (5) bileşiğinin sonuçları

Molekül Formülü : C₈H₄N₂O₄

Mol Ağırlığı : 192.130 g

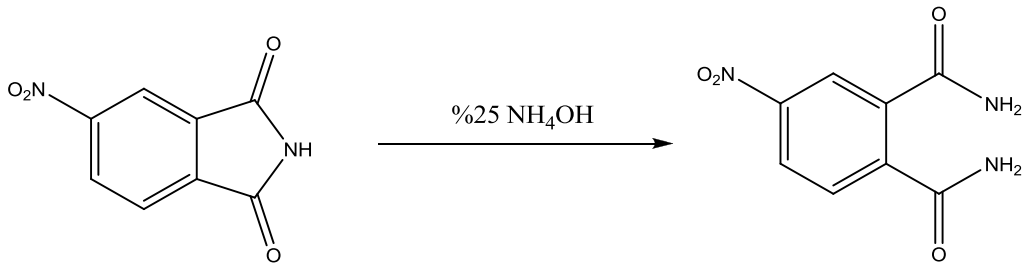
Ürün Miktarı : 38.36 g

Verim : %72

Erime Noktası : 195⁰C

2.1.6. 4-Nitroftalamid sentezi (6)

38 g (0,257 mol) 4-nitroftalimidin üzerine 550 mL % 25'lik amonyum hidroksit (NH₄OH) eklenir ve karışım iki gün karıştırılır. İki gün sonunda oluşan çökelek vakum altında süzülür ve nötral oluncaya kadar suyla yıkanır. Ürün açık havada kurumaya bırakılır. Ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ve erime noktası tayini ile kontrol edilir.



Şekil 2.6. 4-Nitroftalamid (6) sentezi

Tablo 2.6. 4-Nitroftalamid (6) bileşiğinin deneysel sonuçları

Molekül Formülü : C₈H₇N₃O₄

Mol Ağırlığı : 209.160 g

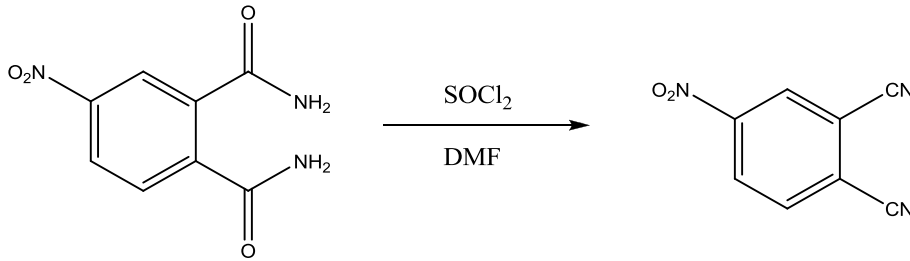
Ürün Miktarı : 7.58 g

Verim : % 18

Erime Noktası : 197⁰C

2.1.7. 4-Nitroftalonitril sentezi (7)

55 mL kuru N,N-dimetilformamid (DMF) tuz-buz banyosunda 0⁰C'ye soğutulur. Üzerine iç sıcaklık 5⁰C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş 5.6 mL tiyonil klorür (SOCl₂) eklenir. İç sıcaklık 0-5⁰C arasındayken karışıma 7.5 g (0.032 mol) 4-nitroftalamid yavaş yavaş eklenir. Karışım oda sıcaklığında üç saat karıştırılır. Üç saatin sonunda karışım buzlu suya dökülerek çöktürülür. Çöken ürün vakum altında bol suyla yıkanarak süzülür. Daha sonra 250 mL %5'lik sodyum bikarbonat (NaHCO₃) çözeltisiyle yıkanır, açık havada kurumaya bırakılır. Ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ve erime noktası tayini ile kontrol edilir.



Şekil 2.7. 4-Nitroftalonitril (7) sentezi

Tablo 2.7. 4-Nitroftalonitril (7) bileşiğinin deneysel sonuçları

Molekül Formülü : C₈H₇N₃O₂

Mol Ağırlığı : 173.130 g

Ürün Miktarı : 5.2 g

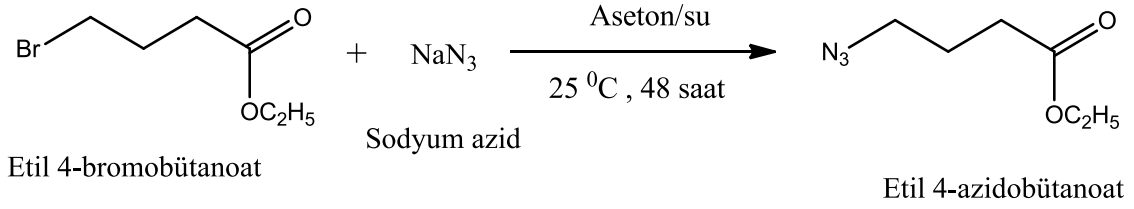
Verim : %80

Erime Noktası : 141⁰C

2.1.8. Etil 4-azidobütanoat sentezi (8)

50 mL'lik reaksiyon balonuna 2 g (0.010 mol) etil 4-bromobütanoat, 0.66 g (0.010mol) sodyum azid, 15 mL su ile 25 mL aseton karışımı ilave edilerek oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 48 saat karıştırılır. İnce tabaka kromatografisiyle reaksiyonun sonlandırılmasına karar verildikten sonra oluşan sıvı ürün, eter çözücüsü ile

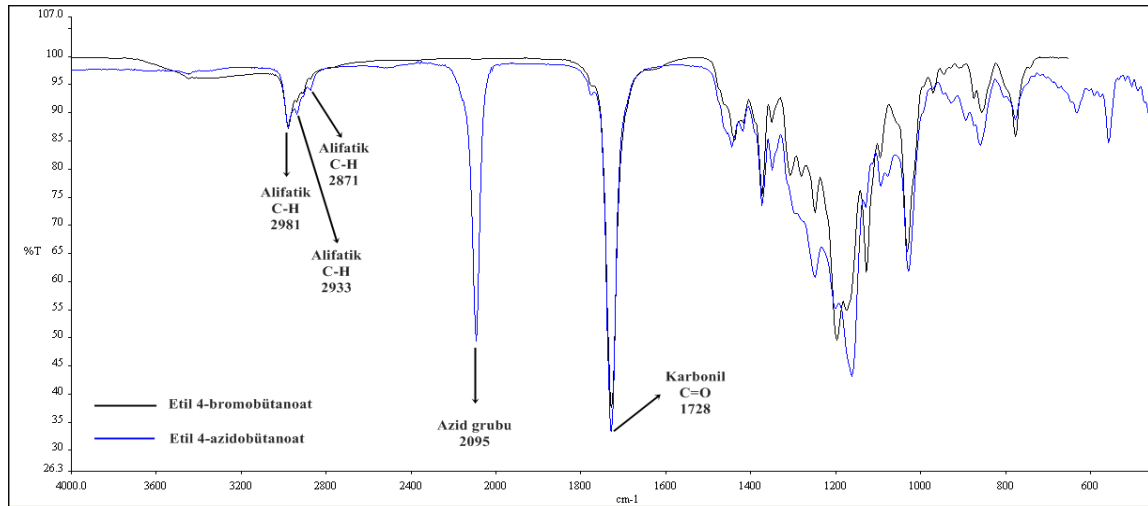
ekstraksiyon yöntemiyle organik faza alınır ve daha sonra evaporatör yardımıyla eter geri kazanılarak ürün saf olarak izole edilir.



Şekil 2.8. Etil 4-azidobütanoat (8) bileşiğinin sentezi

Tablo 2.8. Etil 4-azidobütanoat (8) bileşiğinin deneysel sonuçları

Molekül Formülü: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$
Verim: % 52
Renk: Şeffaf sıvı
MA: 157.7 g/ mol
IR γ max (cm^{-1}): 2981-2871 (Alifatik CH) , 2095 ($-\text{N}_3$) , 1728 ($\text{C}=\text{O}$)

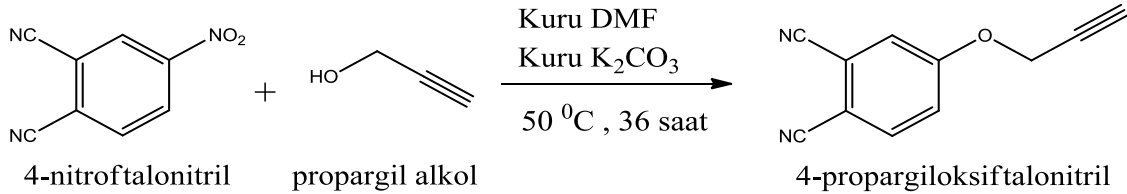


Şekil 2.9. Etil 4-azidobütanoat (8) bileşiğinin FT-IR spektrumu ve etil 4-bromobütanoat bileşiğinin FT-IR spektrumu ile karşılaştırılması

FT-IR spektrumunda 2981-2871 cm^{-1} de alifatik -CH bandı, 2095 cm^{-1} de ($-\text{N}_3$) bandı, 1728 cm^{-1} de karbonil ($\text{C}=\text{O}$) bandı gözlenmiştir. Etil 4-bromobütanoat bileşiğinin FT-IR spektrumunda gözlenmeyen fakat etil 4-azidobütanoat bileşiği FT-IR spektrumunda gözlenen 2095 cm^{-1} de ($-\text{N}_3$) bandı istediğimiz ürünün sentezlendiğinin kanıtıdır.

2.1.9. 4-propargiloksiftalonitril sentezi (9)

50 mL'lik balon içerisine, 1 g (0.0057 mol) 4-nitroftalonitril , 0.324 g (0.0057 mol) propargil alkol ve 1.2 g (0.0087mol) kuru K_2CO_3 ilave edildikten sonra üzerine 20 mL kuru DMF eklenerek vakum altında 50 $^{\circ}\text{C}$ 'da 36 saat reaksiyona devam edilir. Reaksiyonun sonlandırılmasına TLC kontrolü ile karar verildikten sonra oluşan ürün buzda çöktürülür ve vakum altında süzülür. Süzülen ürün önce açık havada, daha sonrada vakum etüvünde 45 $^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulur. Ürünün saflığına TLC ve erime noktası ile bakıldıktan sonra silikajel ile doldurulmuş kolondan yürütücü olarak diklorometan kullanılarak saflaştırılır.



Şekil 2.10. 4-propargiloksiftalonitril (9) bileşiğinin sentezi

Tablo 2.9. 4-propargiloksiftalonitril (**9**) bileşiğinin deneysel sonuçları

Molekül Formülü: C₁₁H₆N₂O

Erime noktası: 114⁰C

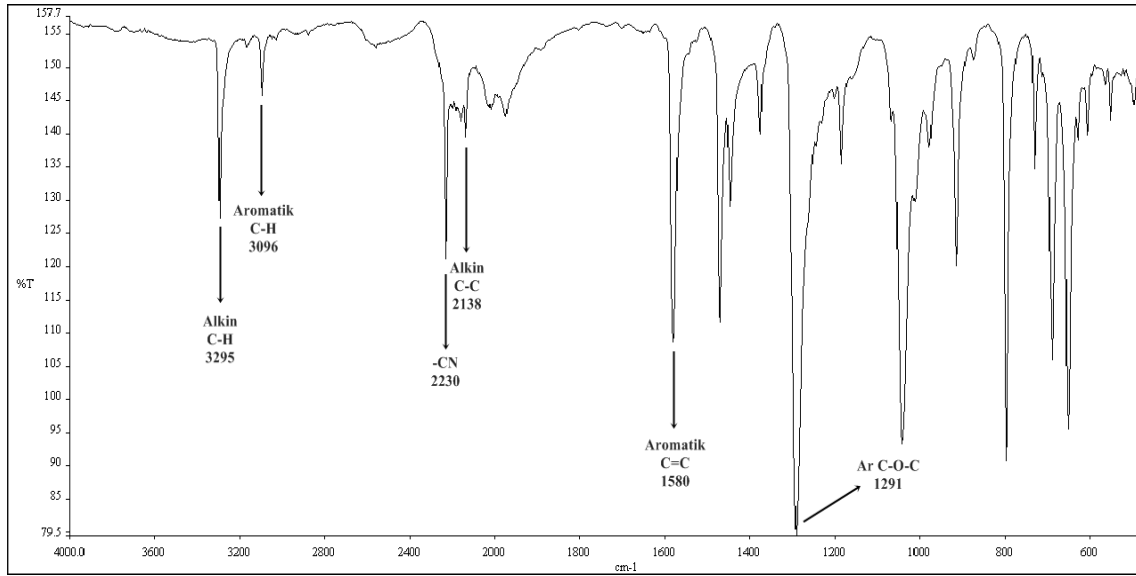
Verim: %76

Renk: Açık kahverengi

Çözünürlük: DCM, Kloroform, DMF, DMSO

MA: 182.18 g/mol

IR γ max (cm⁻¹): 3295 ($\equiv$ CH), 3096 (aromatik CH), 2937-2878 (alifatik CH), 2138 (C $\equiv$ C), 2230(-CN), 1579 (C=C), 1291 (Ar-O-C)



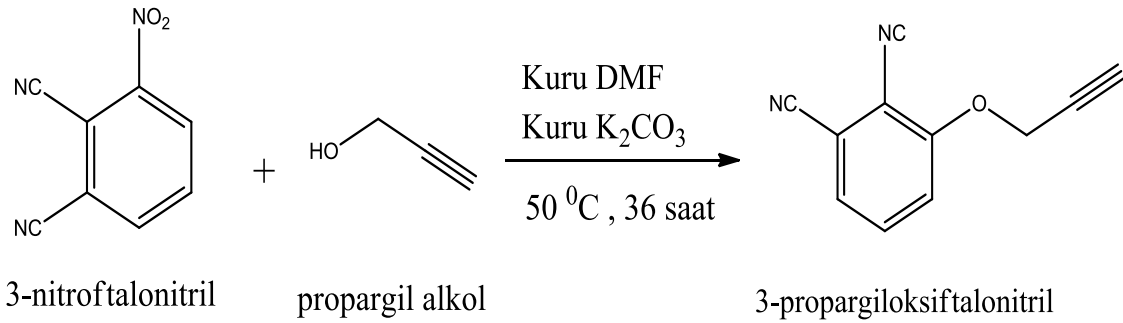
Şekil 2.11. 4-propargiloksiftalonitril (**9**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda 3096 cm⁻¹ de aromatik –CH bandı, 2230 cm⁻¹ de keskin –CN bandı, 1580 cm⁻¹ de aromatik C=C bandı ve 1291cm⁻¹ de eter (Ar-O-Ar) bandı gözlenmiştir. 2138 cm⁻¹ de (C $\equiv$ C) bandının görülmesi ve 3295 cm⁻¹ de keskin ($\equiv$ CH)

bandının görülmesi 4-propargiloksiftalonitril (9) bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.

2.1.10. 3-propargiloksiftalonitril sentezi(10)

50 mL'lik balon içerisine, 1 g (0.0057 mol) 3-nitroftalonitril , 0.324 g (0.0057 mol) propargil alkol ve 1.2 g (0.0087mol) kuru K_2CO_3 ilave edildikten sonra üzerine 20 mL kuru DMF eklenerek vakum altında $50^{\circ}C$ 'da 34 saat reaksiyona devam edilir. Reaksiyonun sonlandırılmasına TLC kontrolü ile karar verildikten sonra oluşan ürün buzda çöktürülür ve vakum altında süzülür. Süzülen ürün önce açık havada, daha sonrada vakum etüvünde $45^{\circ}C$ 'de kurutulur. Ürünün saflığına TLC ve erime noktası ile bakıldıktan sonra silikajel ile doldurulmuş kolondan yürütücü olarak diklorometan kullanılarak saflaştırılır.



Şekil 2.12. 3-propargiloksiftalonitril (10) bileşiğinin sentezi

Tablo 2.10. 3-propargiloksiftalonitril (**10**) bileşiğinin deneysel sonuçları

Molekül Formülü: C₁₁H₆N₂O

Erime noktası: 155⁰C

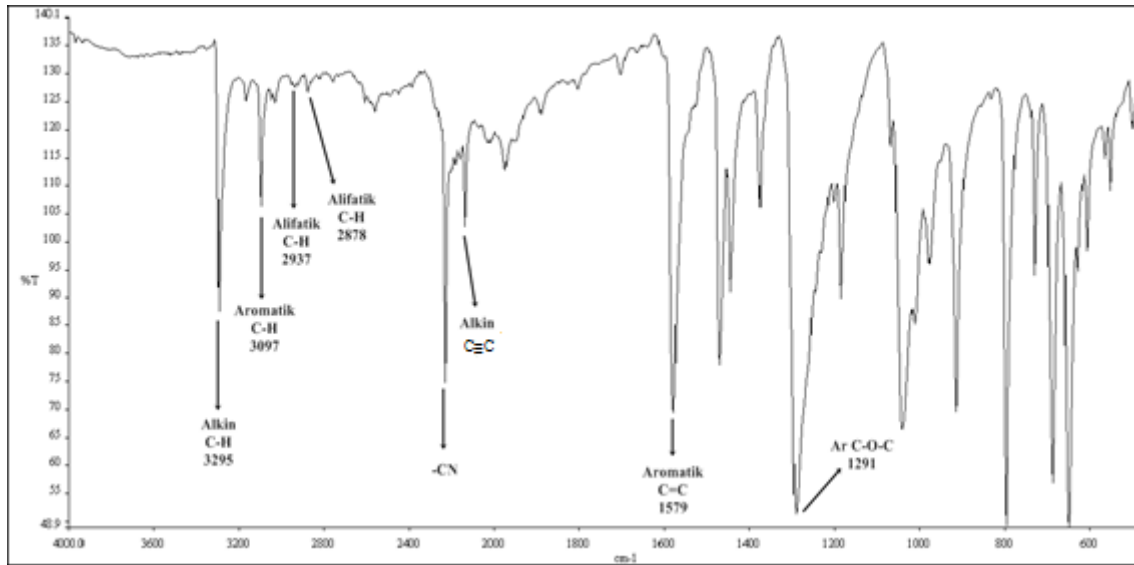
Verim: %72

Renk: Açık kahverengi

Çözünürlük: DCM, Kloroform, DMF, DMSO

MA: 182.18 g/mol

IR γ max (cm⁻¹): 3295 ($\equiv$ CH), 3097 (aromatik CH), 2937-2878 (alifatik CH), 2137(C $\equiv$ C) ,2230 (-CN), 1579 (C=C), 1291 (Ar-O-C)



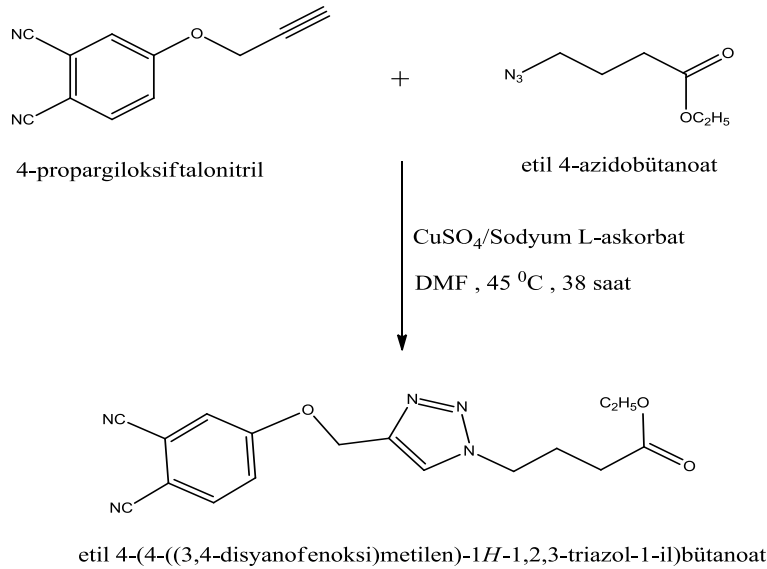
Şekil 2.13. 3-propargiloksiftalonitril (**10**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda 3097 cm⁻¹ de aromatik –CH bandı, 2937-2878 cm⁻¹ de alifatik –CH bandı, 2230 cm⁻¹ de keskin –CN bandı, 1579 cm⁻¹ de aromatik C=C bandı ve 1291cm⁻¹ de eter (Ar-O-Ar) bandı gözlenmiştir. 2137 cm⁻¹ de (C $\equiv$ C) bandının

görülmesi ve 3295 cm^{-1} de keskin ($\equiv\text{CH}$) bandının görülmesi 4-propargiloksiftalonitril (10) bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.

2.1.11. Etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat(11) sentezi

50 mL'lik balon içerisine, 0.6 g (0.0033 mol) 4-propargiloksiftalonitril, 0.52 g (0.0033 mol) etil 4-azidobütanoat ve 20 mL kuru DMF eklendikten sonra ayrı bir deney tüpü içerisinde hazırlanmış 0.82 g (0.0033 mol) bakırsülfatpentahidrat ile 0.32 g (0.0016 mol) sodyum L-askorbat 2-3 damla su ile çözüldükten sonra balon içerisine aktarılır ve vakum altında 45°C 'da 38 saat reaksiyona devam edilir. Reaksiyonun sonlandırılmasına TLC kontrolü ile karar verildikten sonra oluşan ürün buzda çöktürülüp vakum altında süzülür. Süzülen ürün önce açık havada, daha sonrada vakum etüvünde 45°C 'de kurutulur. Ürünün saflığına TLC ve erime noktası ile bakıldıktan sonra silikajel ile doldurulmuş kolondan yürütücü olarak diklorometan kullanılarak saflaştırılır.



Şekil 2.14. Etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metil)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (11) bileşiğinin sentezi

Tablo 2.11. Etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat(**11**) bileşiğinin deneysel sonuçları

Molekül Formülü: C₁₇H₁₇N₅O₃

Erime noktası: 115⁰C

Verim: %70

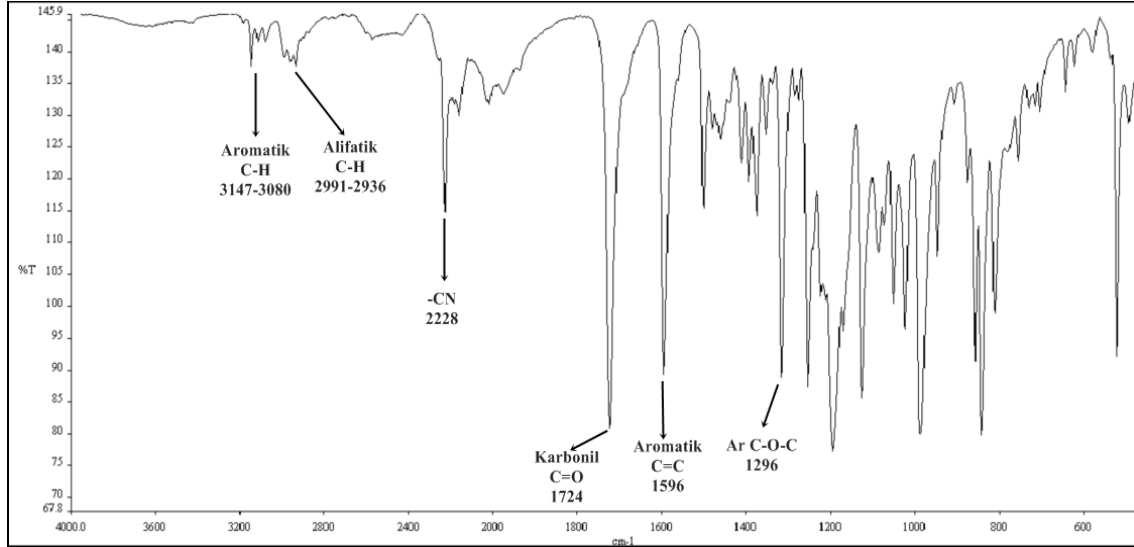
Renk: beyaz

Çözünürlük: DCM, Kloroform, DMF, DMSO

MA: 339.35 g/mol

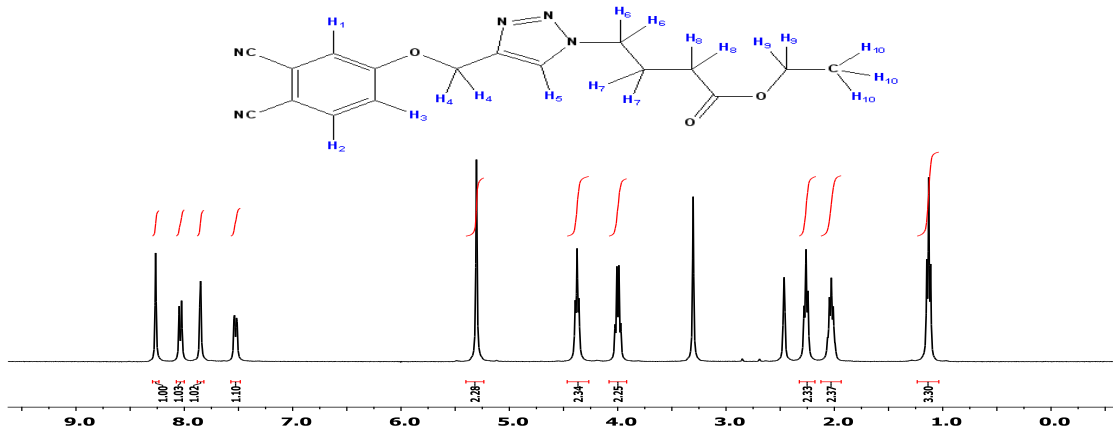
IR γ max (cm⁻¹): 3080 (aromatik CH), 2991-2936 (alifatik CH), 2228 (-CN), 1724 (C=O), 1579 (C=C), 1296 (Ar-O-C)

¹H NMR (DMSO, 400 MHz): 8.26(s, 1H), 8.03(d, *J*=8.84 Hz, 1H), 7.85(s, 1H), 7.53(d, *J*=8.84 Hz, 1H), 5.30(s, 2H), 4.37(t, *J*=7.03 Hz, 2H), 3.99(q, *J*=7.0 Hz, 2H), 2.26(t, *J*=7.2 Hz, 2H), 2.03(m, 2H), 1.13(t, *J*=7.0 Hz, 3H)

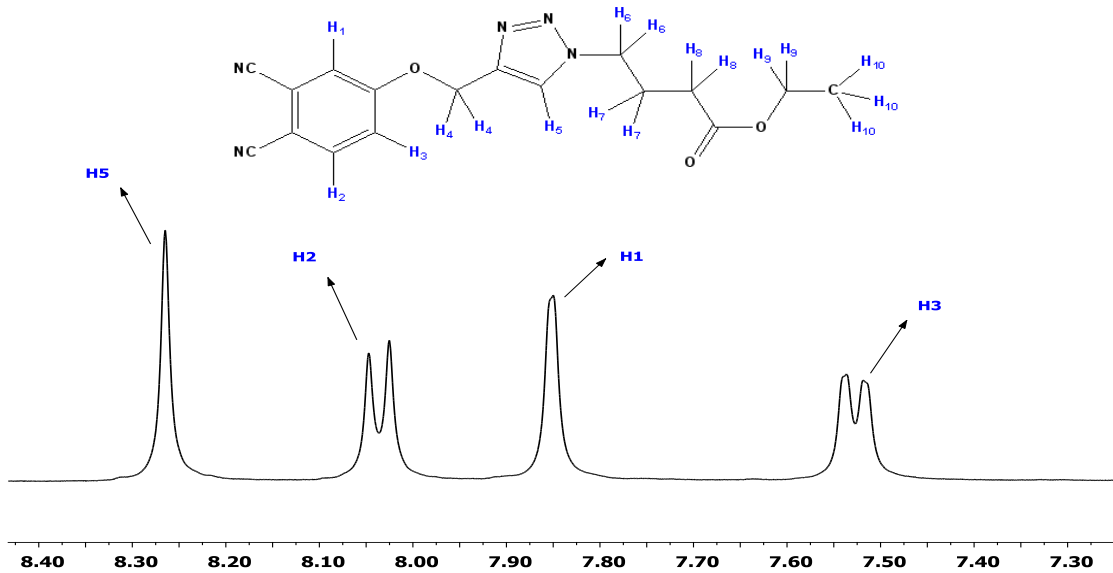


Şekil 2.15. Etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (**11**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

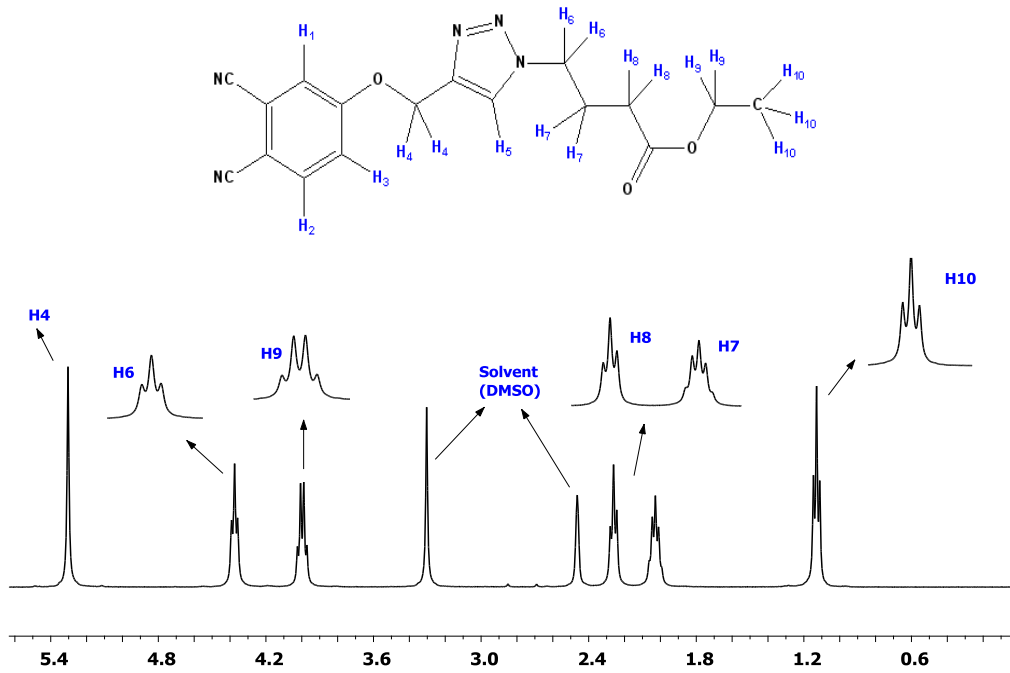
FT-IR spektrumunda 3080 cm^{-1} de aromatik $-\text{CH}$ bandı, $2991\text{-}2936\text{ cm}^{-1}$ de alifatik $-\text{CH}$ bandı, 2228 cm^{-1} de keskin $-\text{CN}$ bandı, 1596 cm^{-1} de aromatik $\text{C}=\text{C}$ bandı ve 1296 cm^{-1} de eter (Ar-O-Ar) bandı gözlenmiştir. 2138 cm^{-1} de ($\text{C}\equiv\text{C}$) bandının ve 3295 cm^{-1} de keskin ($\equiv\text{CH}$) bandının görülmemesi ve 1724 cm^{-1} de ($\text{C}=\text{O}$) bandının gözlenmesi etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metil)-1H-1,2,3-1-il) (11) bileşiğinin sentezlendiğini kanıtlar.



Şekil 2.16. Etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (11) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu-1

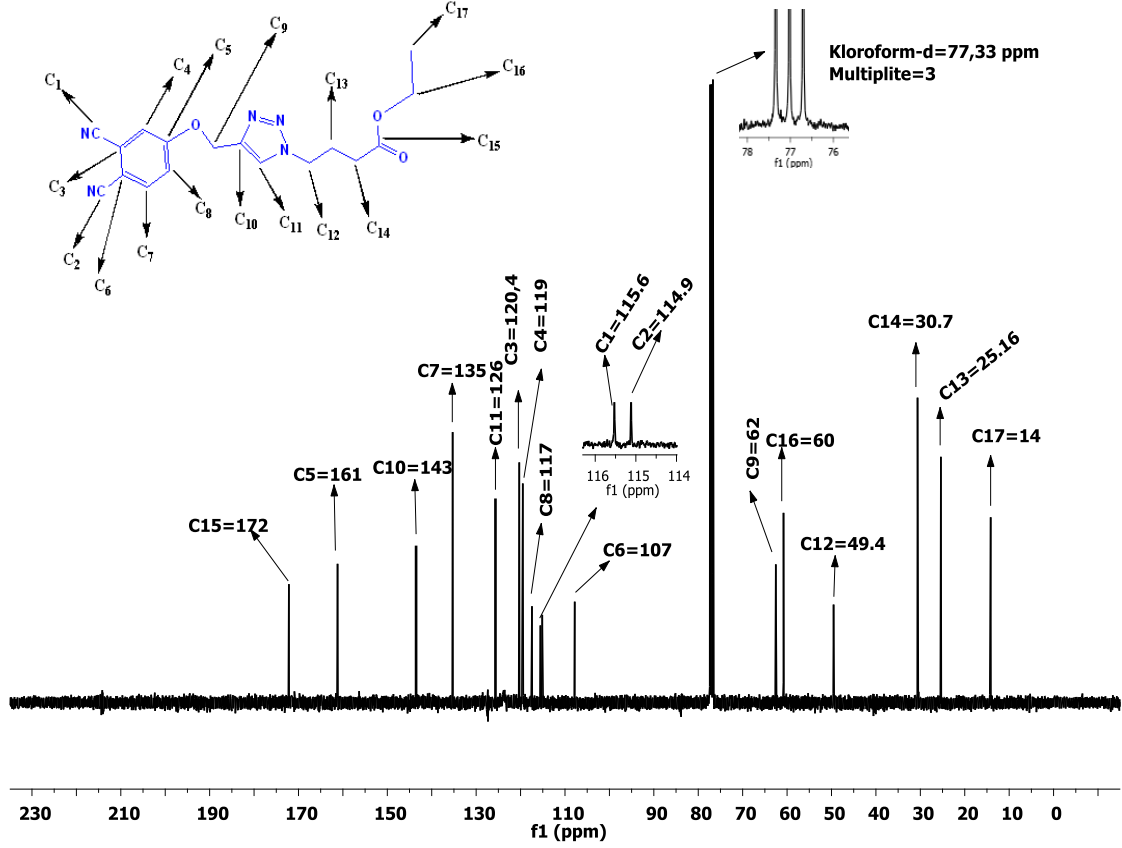


Şekil 2.17. Etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (11) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu-2



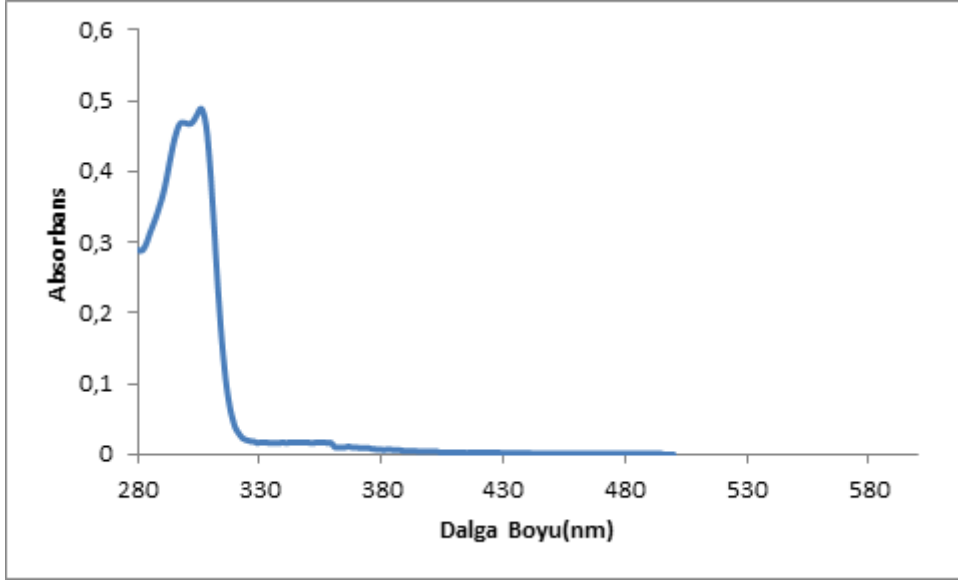
Şekil 2.18. Etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (**11**) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu-3

11 numaralı bileşiğin DMSO içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda aromatik protonlar 7.53-8.26 ppm aralığında gözlenmiştir. **H**₁ protonu 7.85 ppm’de broad singlet olarak gözlenmiştir. **H**₂ protonu 8.03 ppm’de doublet ($J=8.80$ Hz) olarak gözlenmiştir. **H**₃ protonu 7.53 ppm’de doublet ($J=8.84$ Hz) olarak gözlenmiştir. **H**₄ protonu 5.30 ppm’de singlet olarak gözlenmiştir. Triazol bileşiğinin **H**₅ protonu 8.26 ppm’de singlet olarak gözlenmiştir. **H**₆ protonu 4.37 ppm’de triplet ($J=7.03$ Hz) olarak gözlenmiştir. **H**₇ protonu 2.03 ppm’de multiplet olarak gözlenmiştir. **H**₈ protonu 2.26 ppm’de triplet ($J=7.2$ Hz) olarak gözlenmiştir. **H**₉ protonu 3.99 ppm’de quartet ($J=7.0$ Hz) olarak gözlenmiştir. **H**₁₀ protonu 1.13 ppm’de triplet ($J=7.0$ Hz) olarak gözlenmiştir. Bu bileşik için gözlenen tüm kimyasal kayma değerleri (δ), eşleşme sabitleri (J) ve integrasyon değerleri yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 2.19. Etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (**11**) bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

11 numaralı bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C -NMR spektrumunda aromatik karbonlar 114-161 ppm aralığında gözlenmiştir. **C**₁ karbonu 115.6 ppm’de , **C**₂ karbonu 114.9 ppm ‘de, **C**₃ karbonu 120.4 ppm’de, **C**₄ karbonu 119 ppm’de, **C**₅ karbonu 161 ppm’de, **C**₆ karbonu 107 ppm’de, **C**₇ karbonu 135 ppm’de , **C**₈ karbonu 117 ppm’de, **C**₉ karbonu 62 ppm’de, **C**₁₀ karbonu 143 ppm’de, **C**₁₁ karbonu 126 ppm’de, **C**₁₂ karbonu 49.4 ppm’de , **C**₁₃ karbonu 25.16 ppm’de, **C**₁₄ karbonu 30.7 ppm’de, **C**₁₅ karbonu 172 ppm’de ,**C**₁₆ karbonu 60 ppm’de, **C**₁₇ karbonu 14 ppm’de gözlenmiştir. Bu bileşik için gözlenen tüm kimyasal kayma değerleri (δ), spektrumdaki karbon atomu sayısı (17 tane karbon atomu) yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

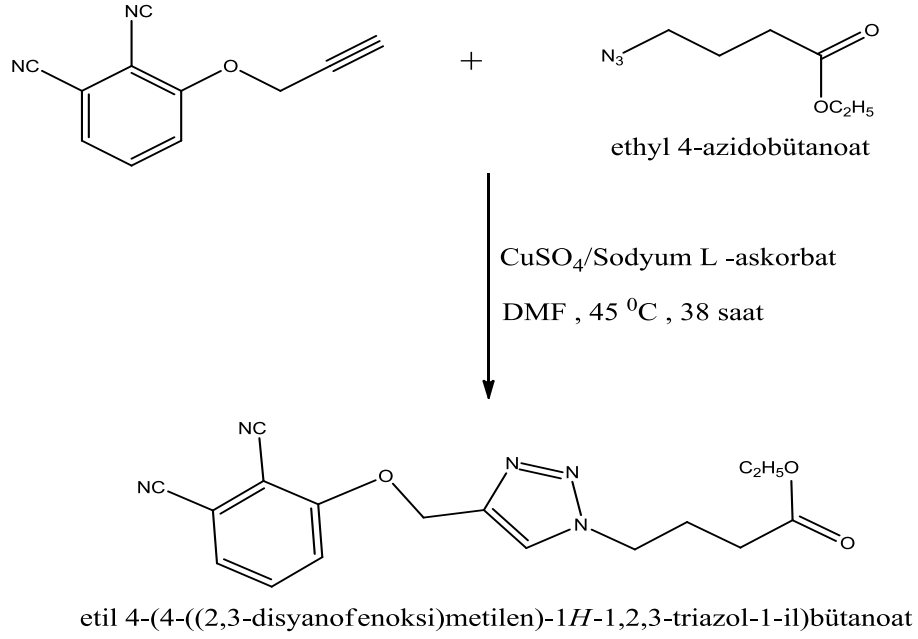


Şekil 2.20. Etıl 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (**11**) bileşiğinin DMSO içerisindeki UV-vis spektrumu

Etıl 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metil)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (**11**) bileşiğinin DMSO çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-vis spektrumunda 305 nm’de ($\log \epsilon=4.48$) maksimum absorbsiyon bandı gözlemlenmiştir.

2.1.12. Etıl 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat sentezi (**12**)

50 mL’lik balon içerisinde, 0.6 g (0.0033 mol) 3-propargiloksiftalonitril, 0.52 g (0.0033 mol) etıl 4-azidobütanoat ve 20 mL kuru DMF eklendikten sonra ayrı bir deney tüpü içerisinde hazırlanmış 0.82 g (0.0033 mol) bakırsülfatpentahidrat ile 0.32 g (0.0016 mol) sodyum L-askorbat 2-3 damla su ile çözüldükten sonra balon içerisinde aktarılır ve vakum altında 45°C’da 38 saat reaksiyona devam edilir. Reaksiyonun sonlandırılmasına TLC kontrolü ile karar verildikten sonra oluşan ürün buzda çöktürölüp vakum altında süzölür. Süzölün ürün önce açık havada, daha sonrada vakum etölünde 45°C’de kurutulur. Ürünün saflığına TLC ve erime noktası ile bakıldıktan sonra silikajel ile doldurulmuş kolondan yürütölü olarak diklorometan kullanılarak saflaştırılır.



Şekil 2.21. Etil 4-(4-((2,3-disyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (**12**) bileşiğinin sentezi

Tablo 2.12. Etil 4-(4-((2,3-disyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (**12**) bileşiğinin deneysel sonuçları

Molekül Formülü: C₁₇H₁₇N₅O₃

Erime noktası: 73⁰C

Verim: %72

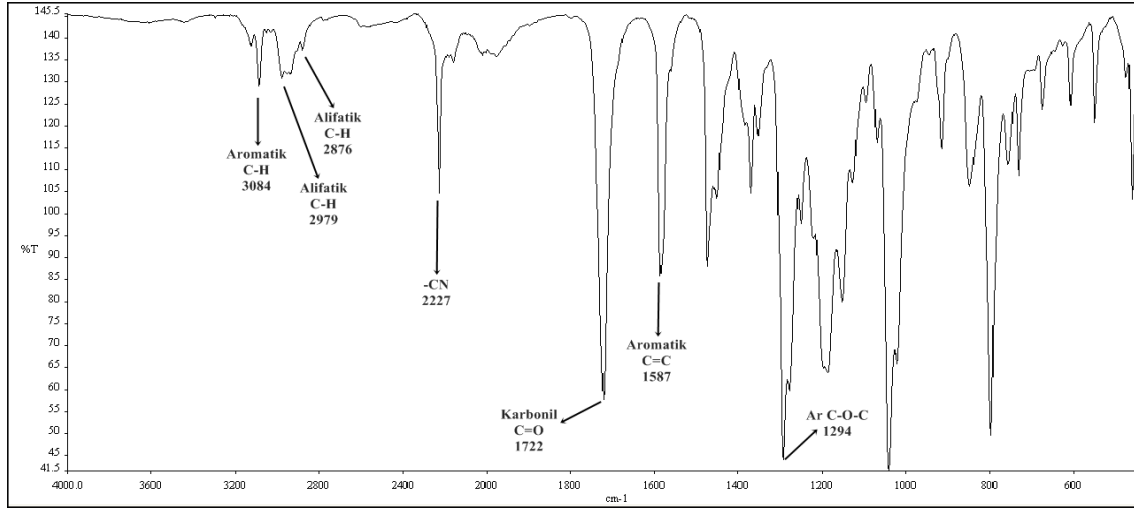
Renk: beyaz

Çözünürlük: DCM, Kloroform, DMF, DMSO

MA: 339.35 g/mol

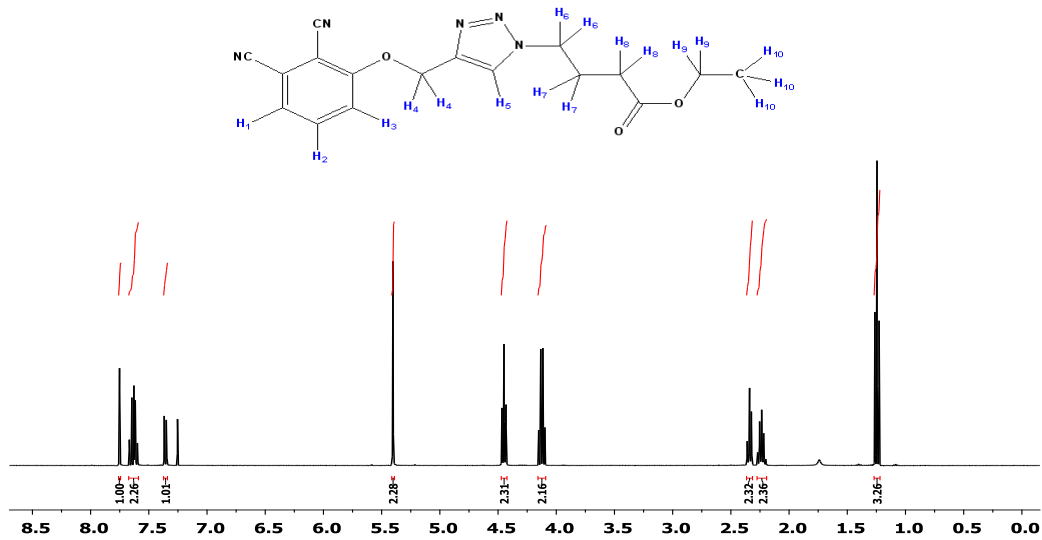
IR γ max (cm⁻¹): 3084(aromatik CH), 2979-2876 (alifatik CH), 2227 (-CN), 1722 (C=O), 1587 (C=C), 1294 (Ar-O-C)

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 7.75(s, 1H), 7.65(m, 2H), 7.36(dd, *J*=7.38 Hz ve *J*=7.29 Hz, 1H), 5.40(s, 2H), 4.45(t, *J*=6.91 Hz, 2H), 4.12(q, *J*=7.12 Hz, 2H), 2.34(t, *J*=6.57 Hz, 2H), 2.29(m, 2H), 1.24(t, *J*=7.08 Hz, 3H)

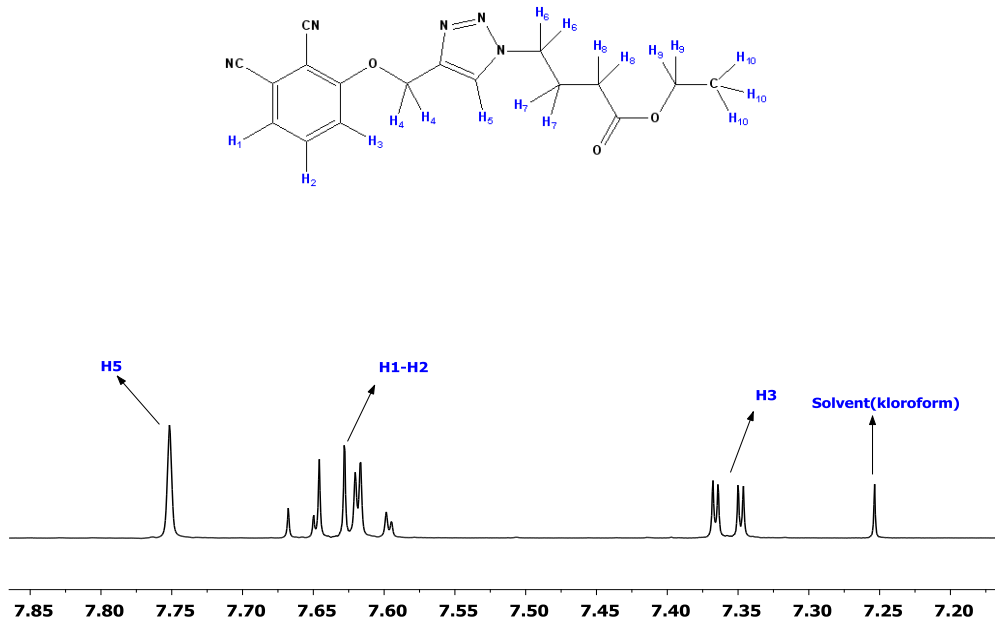


Şekil 2.22. Etil 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat(12) bileşiğinin FT-IR spektrumu

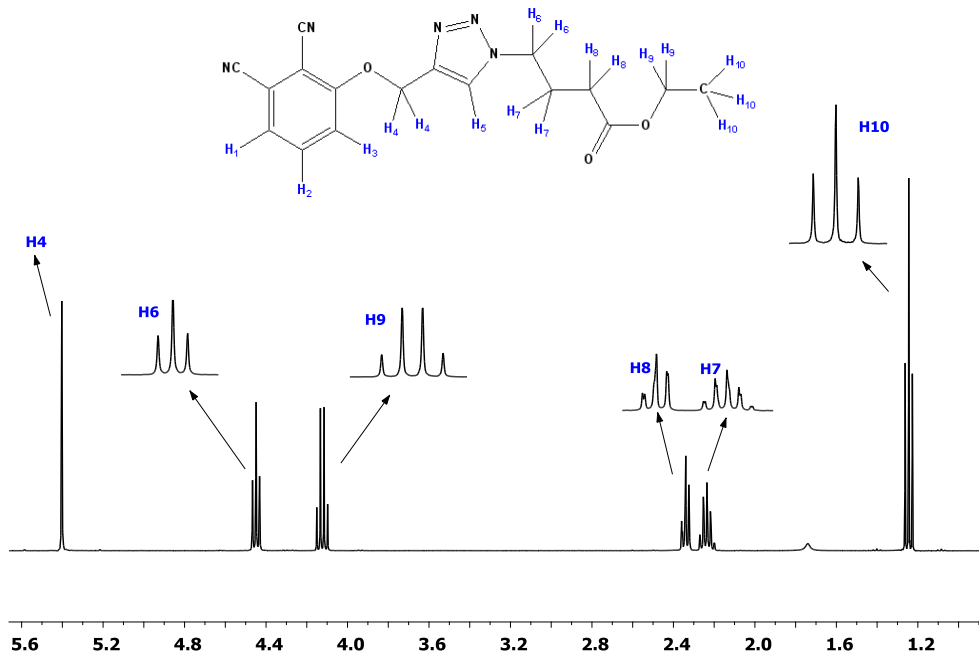
FT-IR spektrumunda 3084 cm^{-1} de aromatik –CH bandı, $2979\text{--}2876\text{ cm}^{-1}$ de alifatik –CH bandı, 2227 cm^{-1} de keskin –CN bandı, 1587 cm^{-1} de aromatik C=C bandı ve 1294 cm^{-1} de eter (Ar-O-Ar) bandı gözlenmiştir. 2137 cm^{-1} de (C≡C) bandının ve 3295 cm^{-1} de keskin (≡CH) bandının görülmemesi ve 1722 cm^{-1} de (C=O) bandının gözlenmesi etil 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metil)-1*H*-1,2,3-1-il)(12) bileşiğinin sentezlendiğini kanıtlar.



Şekil 2.23. Etil 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (12) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu-1

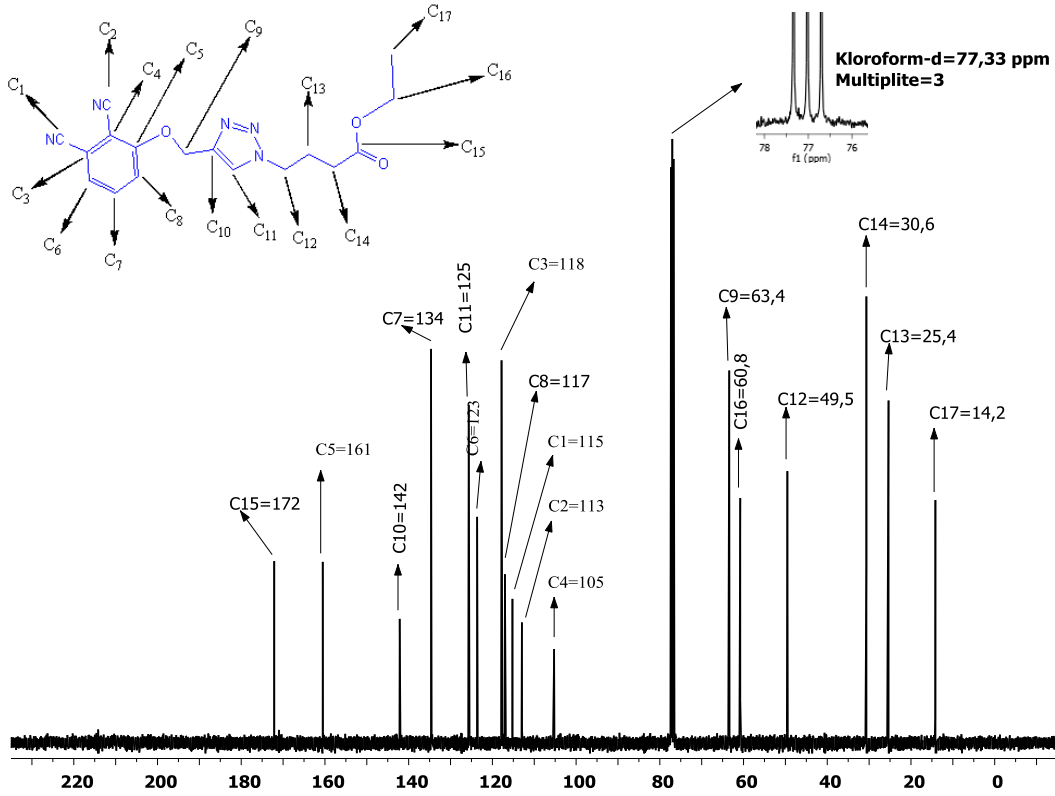


Şekil 2.24. Etıl 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (12) bileşiğinin ¹H NMR spektrumu-2



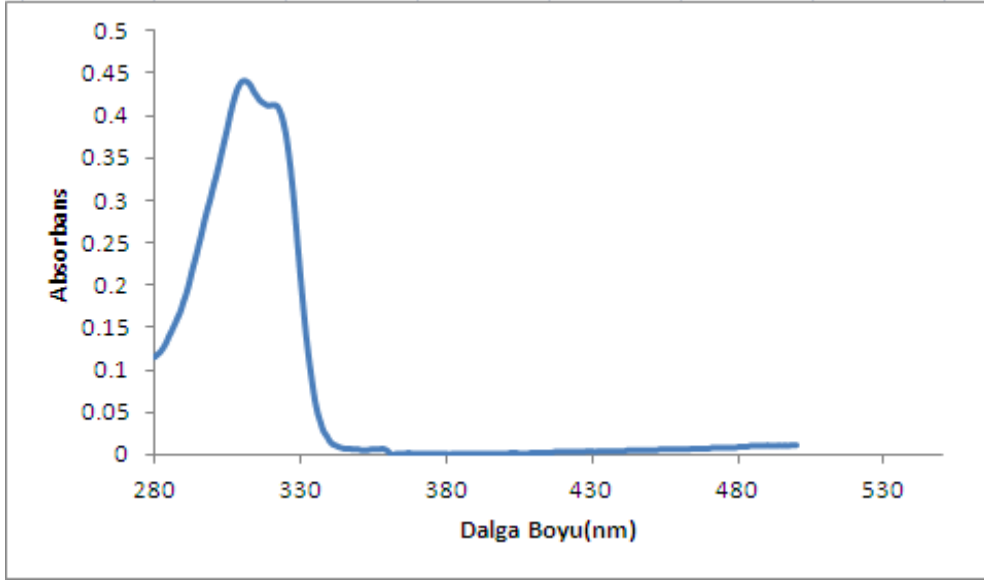
Şekil 2.25. Etıl 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (12) bileşiğinin ¹H NMR spektrumu-3

12 numaralı bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda aromatik protonlar 7.36-7.75 ppm aralığında gözlenmiştir. **H**₁ ve **H**₂ protonu birbiriyle girişim yaparak 7.65 ppm değeri arasında aromatik bölgede multipler pik vermektedir. **H**₃ protonu 7.36 ppm’de doubletin doublet ($J=7.38$ Hz ve 7.29 Hz) olarak gözlenmiştir. **H**₄ protonu 5.40 ppm’de singlet olarak gözlenmiştir. Triazol bileşiğinin **H**₅ protonu 7.75 ppm’de singlet olarak gözlenmiştir. **H**₆ protonu 4.45 ppm’de triplet ($J=6.91$ Hz) olarak gözlenmiştir. **H**₇ protonu 2.29 ppm’de multipler olarak gözlenmiştir. **H**₈ protonu 2.34 ppm’de triplet ($J=6.57$ Hz) olarak gözlenmiştir. **H**₉ protonu 4.12 ppm’de quartet ($J=7.12$ Hz) olarak gözlenmiştir. **H**₁₀ protonu 1.24 ppm’de triplet ($J=7.08$ Hz) olarak gözlenmiştir. Bu bileşik için gözlenen tüm kimyasal kayma değerleri (δ), eşleşme sabitleri (J) ve integrasyon değerleri yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 2.26. Etil 4-(4-((2,3-disiyano fenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (**12**) bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

12 numaralı bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C -NMR spektrumunda aromatik karbonlar 115-161 ppm aralığında gözlenmiştir. C_1 karbonu 115 ppm'de, C_2 karbonu 113 ppm 'de, C_3 karbonu 118 ppm'de, C_4 karbonu 105 ppm'de, C_5 karbonu 161 ppm'de, C_6 karbonu 123 ppm'de, C_7 karbonu 134 ppm'de, C_8 karbonu 117 ppm'de, C_9 karbonu 63.4 ppm'de, C_{10} karbonu 142 ppm'de, C_{11} karbonu 125 ppm'de, C_{12} karbonu 49.5 ppm'de, C_{13} karbonu 25.4 ppm'de, C_{14} karbonu 30.6 ppm'de, C_{15} karbonu 172 ppm'de, C_{16} karbonu 60.8 ppm'de, C_{17} karbonu 14.2 ppm'de gözlenmiştir. Bu bileşik için gözlenen tüm kimyasal kayma değerleri (δ), spektrumdaki karbon atomu sayısı (17 tane karbon atomu) yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

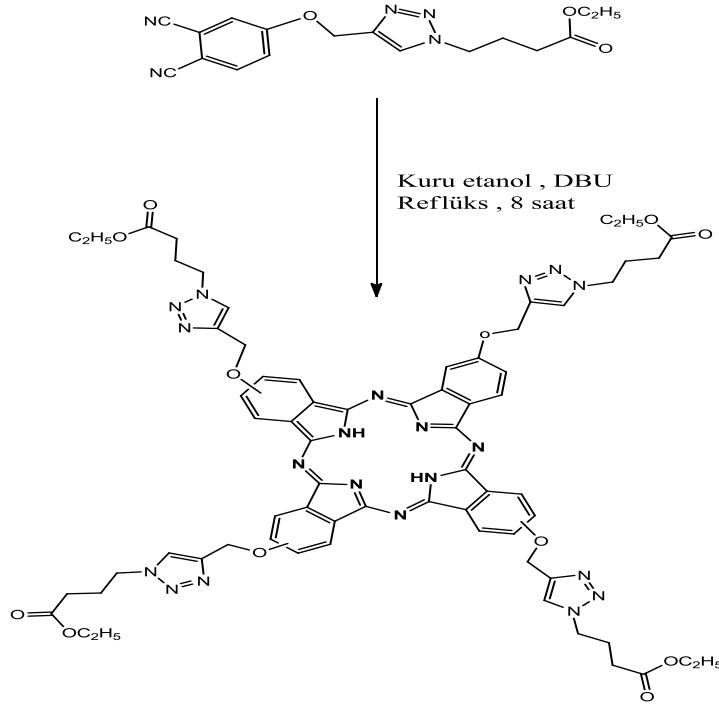


Şekil 2.27. Etil 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (**12**) bileşiğinin DMSO içerisindeki UV-vis spektrumu

Etil 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat (**12**) bileşiğinin DMSO çözücüsü kullanılarak 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-vis spektrumunda 305 nm'de ($\log \epsilon = 4.49$) maksimum absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir.

2.1.13. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyenin bileşiği sentezi (13)

0,1 g (0.29 mmol) etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat schlenk tüpüne alınır, üzerine 2 mL etanol ve 1-2 damla 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) ilave edilip vakum altında kum banyosunda reflüks sistemi kurulup 8 saat reaksiyon karıştırılır. 8 saatin sonunda oluşan yeşil renkli ürün oda sıcaklığına soğutulup suda çöktürülür. Oluşan çökelek santrifüj yardımıyla ayrılır ve kurumaya bırakılır. Ürün metanol ve etanol ile yıkandıktan sonra silikajel ile doldurulmuş kolondan yürütücü olarak kloroform kullanılarak saflaştırılır.



Şekil 2.28. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyenin (13) bileşiğinin sentezi

Tablo 2.13. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyenin (**13**) bileşiğinin deneysel sonuçları

Molekül Formülü: $C_{68}H_{70}N_{20}O_{12}$

Erime Noktası: $>300^{\circ}C$

Verim: % 25

Renk: Yeşil

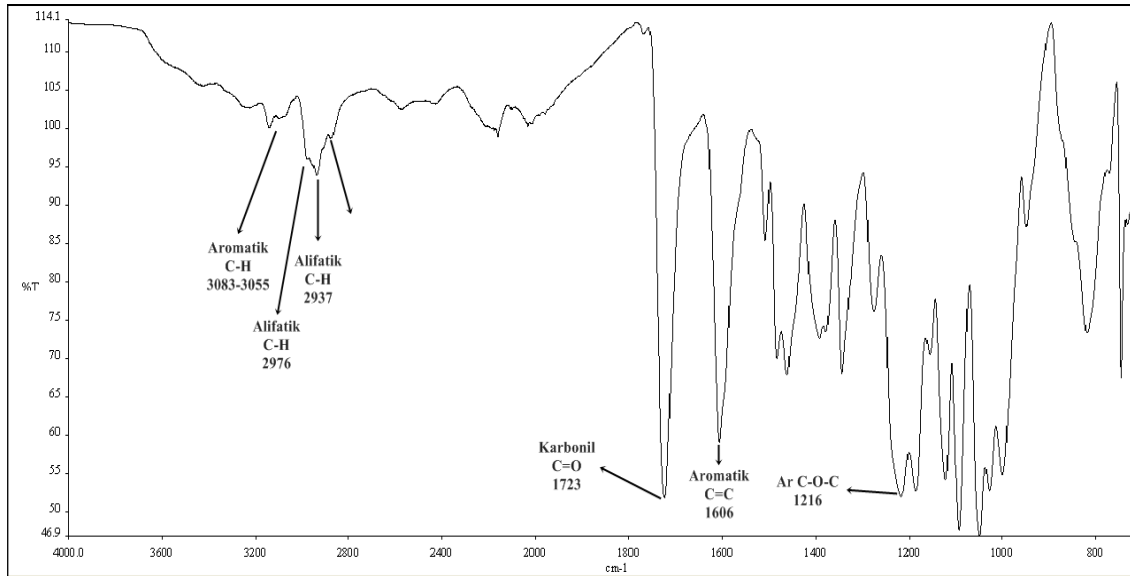
Çözünürlük: Kloroform, DCM, THF, DMF, DMSO

MA: 1359.4 g/mol

IR γ max (cm^{-1}): 3083-3055 (aromatik CH), 2976-2937 (alifatik CH), 1723 (C=O), 1606 (C=C)

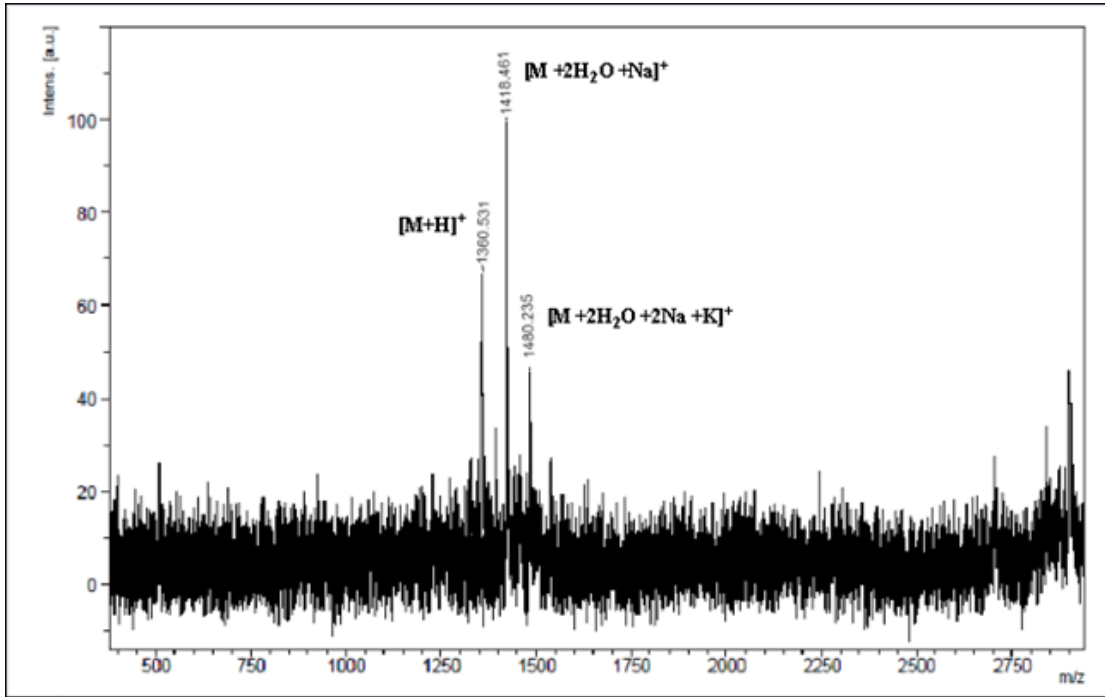
UV-vis (DMSO, 1.2×10^{-5} M) λ max (log ϵ) (nm): 337(log ϵ = 4.91), 609(log ϵ = 4.70), 676(log ϵ =5.18)

MS (MALDI-TOF) m/z: 1360,531 $[M+H]^+$



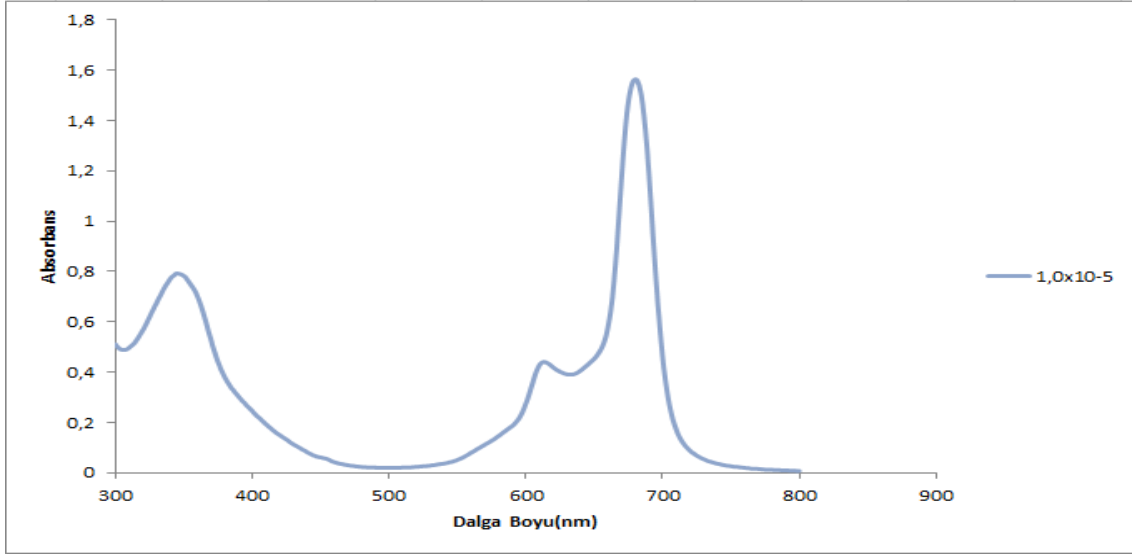
Şekil 2.29. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyenin (**13**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

Başlangıç bileşiği olan etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat(**11**) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyanın bileşiğinin(**13**) FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (**11**) bileşiğinin spektrumunda 2228 cm⁻¹'de görülen keskin nitril (CN) bandı (**13**) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (**13**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3083-3055 cm⁻¹'de aromatik -CH bandı, 2976 ve 2937 cm⁻¹'de alifatik -CH bandı, 1723 cm⁻¹'de karbonil (C=O) bandı, 1606 cm⁻¹'de aromatik C=C bandı gözlemlenmiştir.



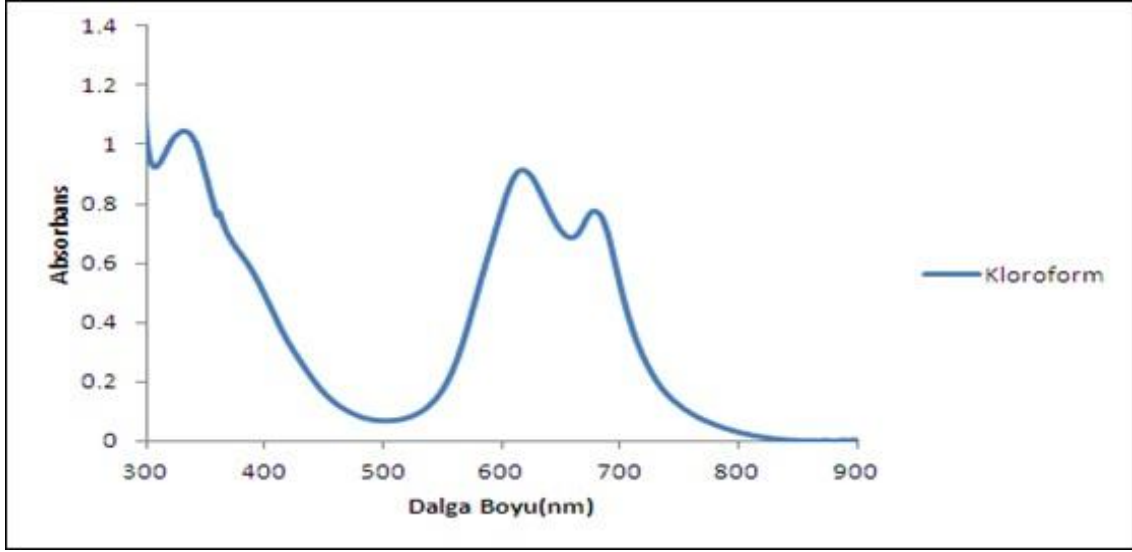
Şekil 2.30. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyanın (**13**) bileşiğinin kütle spektrumu

Kütle spektrumunda 1360.531 [M+H]⁺ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 2.31. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyenin **(13)** bileşiğinin DMSO içerisindeki UV-vis spektrumu

(13) bileşiğinin DMSO içinde alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde Q bandları 608-676 nm arasında, Soret bandı ise 337 nm’de gözlenmiştir. Bulunan dalgaboyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) B bandı bölgesinde 337 nm’de ($\log \epsilon=4.91$), Q bandı bölgesinde omuz 609nm’de($\log \epsilon=4.70$) ve 673 nm’de ($\log \epsilon=5.18$)gözlenmiştir. π elektronlarınca zengin olan ftalosiyaninler UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm’de) ve B (300-400 nm’de) bandı olmak üzere iki karakteristik bant vermektedirler. **(13)** bileşiğinin UV-vis spektrum verileri ftalosiyaninlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır.



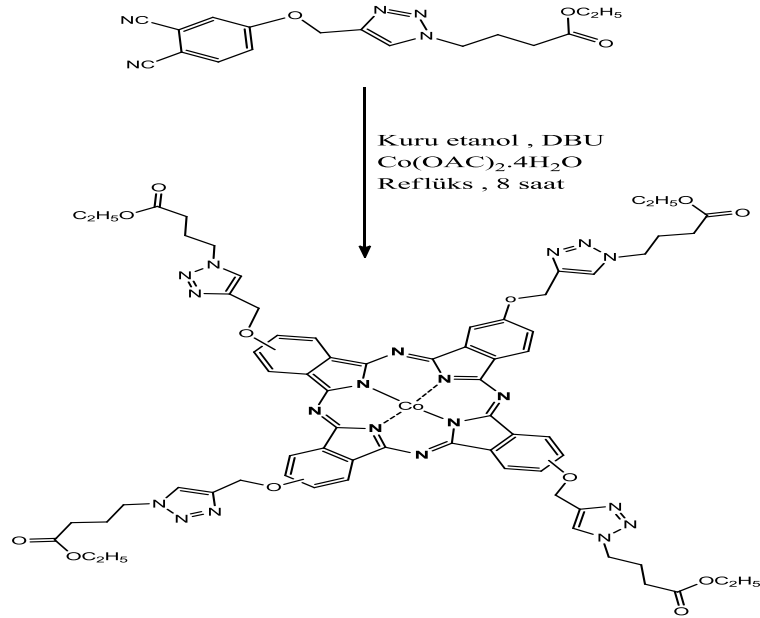
Şekil 2.32. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyenin **(13)** bileşiğinin kloroform içerisindeki UV-vis spektrumu

(13) bileşiğinin Kloroform içinde alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde Q bandları 614-673 nm arasında, Soret bandı ise 327 nm’de gözlenmiştir. Bulunan dalgaboyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) B bandı bölgesinde 327 nm’de ($\log \epsilon=4.51$) ve Q bandı bölgesinde 614-673 nm’de ($\log \epsilon=4.78$, $\log \epsilon=4.82$) gözlenmiştir. π elektronlarınca zengin olan ftalosiyeninler UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm’de) ve B (300-400 nm’de) bandı olmak üzere iki karakteristik bant vermektedirler. **(13)** bileşiğinin UV-vis spektrum verileri ftalosiyeninlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır.

Metalsiz ftalosiyeninlerde ftalosiyenin halkası içerisinde bulunan azot atomlarından iki tanesi -NH azot atomu oldukları için molekülün simetrisinde bir değişme meydana gelerek molekülün LUMO orbitalinde bir bozunma olur ve iki adet Q bandı absorpsiyon piki gözlenir. Ancak **(13)** numaralı bileşiğin DMSO ve kloroform çözücüleri içerisindeki UV-vis spektrumları karşılaştırıldığında DMSO içerisinde tek Q bandı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni kullanılan DMSO çözücüsünün -NH bağındaki hidrojenleri kopararak molekülde tıpkı metalli ftalosiyenin gibi tek Q bandı absorpsiyon piki gözlenmesine neden olması olabilir.

2.1.14. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metil)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyanin bileşiğinin sentezi (14)

0,1 g (0.29 mmol) etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat ile 0.016 (0.073 mmol) Co(OAc)₂.4H₂O tuzu schlenk tüpüne alınır, üzerine 2 mL etanol ve 1-2 damla DBU ilave edilip vakum altında kum banyosunda reflüks sistemi kurulup 8 saat reaksiyon karıştırılır. 8 saatin sonunda oluşan yeşil renkli ürün oda sıcaklığına soğutulup suda çöktürülür. Oluşan çökelek santrifüj yardımıyla ayrılır ve kurumaya bırakılır. Ürün metanol, etanol, dietileter gibi organik solventler ile yıkanarak saflaştırılır.



Şekil 2.33. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyanin (**14**) bileşiğinin sentezi

Tablo 2.14. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyenin (**14**) bileşiğinin deneysel sonuçları

Molekül Formülü: C₆₈H₆₈N₂₀O₁₂ Co

Erime Noktası: >300°C

Verim: % 25

Renk: Yeşil

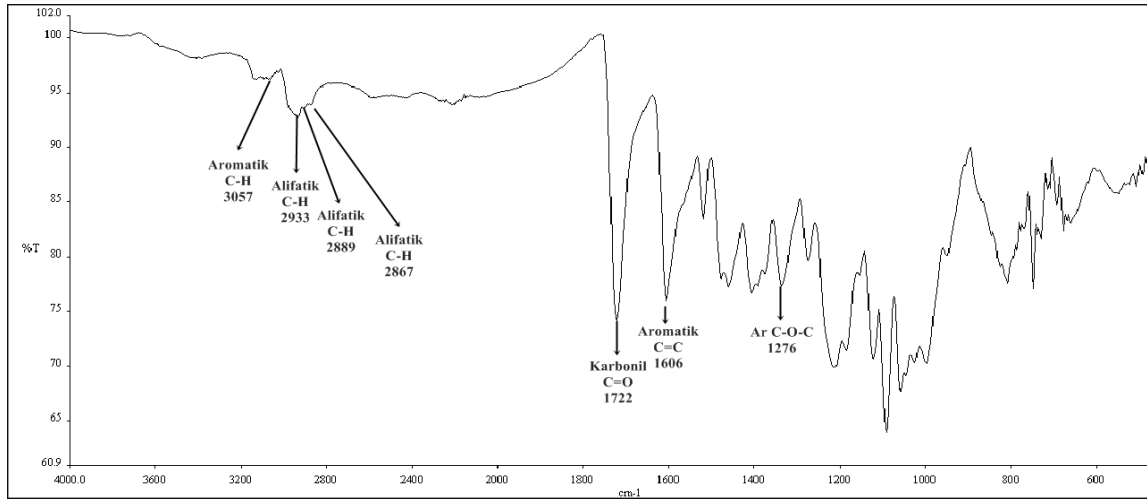
Çözünürlük: DMF, DMSO

MA: 1416.3 g/mol

IR γ max (cm⁻¹): 3057 (aromatik CH), 2933-2867 (alifatik CH), 1722 (C=O), 1606 (C=C)

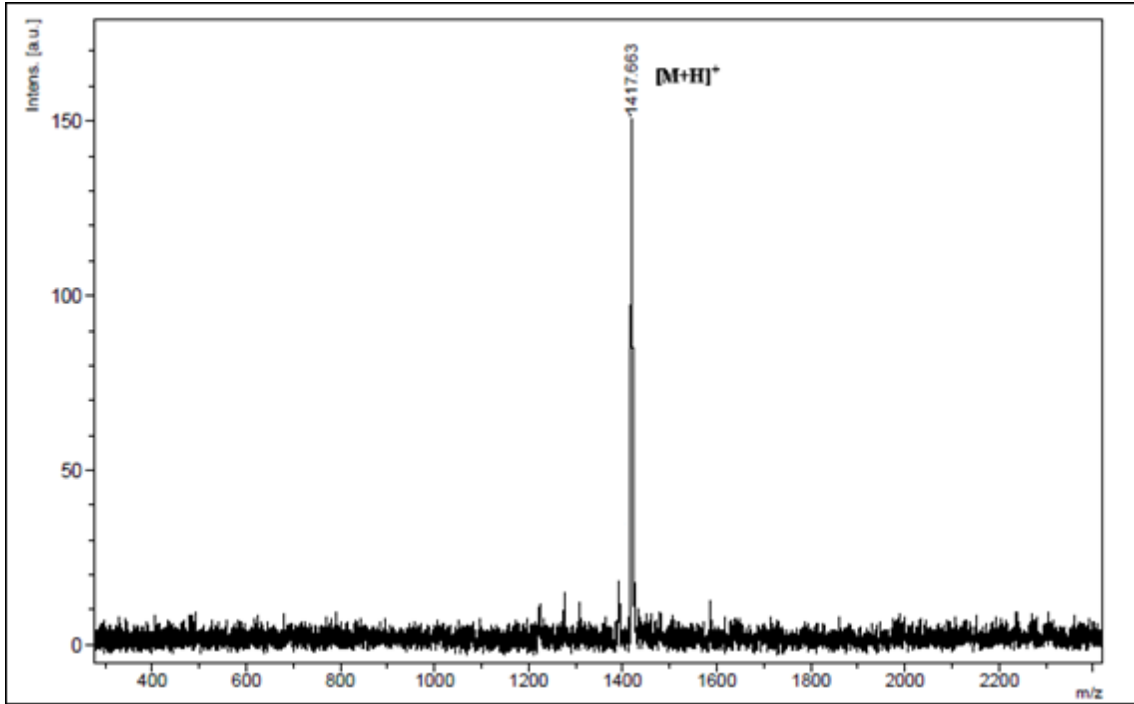
UV-vis (DMSO, 1.2x10⁻⁵ M) λ max (log ϵ) (nm):330(log ϵ = 5.14), 596(log ϵ = 4.69), 660(log ϵ =5.01)

MS (MALDI-TOF) m/z: 1417.663 [M+H]⁺



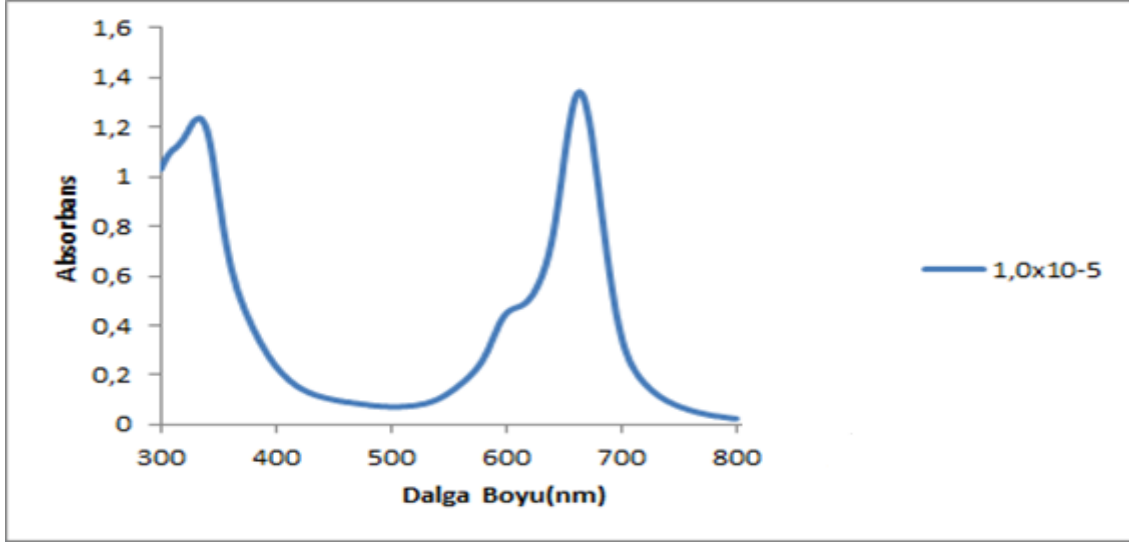
Şekil 2.34. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyenin (**14**) bileşiğinin FT-IR spektrumu

Başlangıç bileşiği olan etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat(**11**) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyanın bileşiğinin(**14**) bileşiğinin FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (**11**) bileşiğinin spektrumunda 2228 cm⁻¹'de görülen keskin nitril (CN) bandı (**14**) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (**14**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3057 cm⁻¹'de aromatik -CH bandı, 2933 ve 2867 cm⁻¹'de alifatik -CH bandı, 1722 cm⁻¹'de karbonil (C=O) bandı, 1606 cm⁻¹'de aromatik C=C bandı gözlemlenmiştir.



Şekil 2.35. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyanın (**14**) bileşiğinin kütle spektrumu

Kütle spektrumunda 1417.663 [M+H]⁺ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

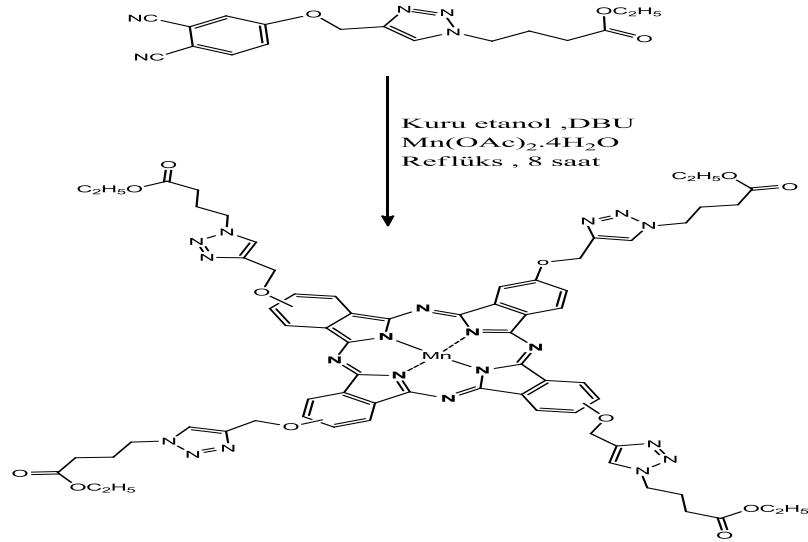


Şekil 2.36. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyenin **(14)** bileşiğinin DMSO içerisindeki UV-vis spektrumu

(14) bileşiğinin DMSO içinde alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde Q bandları 596-660 nm arasında, Soret bandı ise 330 nm’de gözlenmiştir. Bulunan dalgaboyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) B bandı bölgesinde 330 nm’de ($\log \epsilon=5.14$) ve Q bandı bölgesinde 596 nm’de ($\log \epsilon=4.69$) ve 660 nm’de ($\log \epsilon=5.01$) gözlenmiştir. π elektronlarınca zengin olan ftalosiyeninler UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm’de) ve B (300-400 nm’de) bandı olmak üzere iki karakteristik bant vermektedirler. **(14)** bileşiğinin UV-vis spektrum verileri ftalosiyeninlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır.

2.1.15. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyenin bileşiğinin sentezi **(15)**

0,1 g (0.29 mmol) etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat ile 0.017 g (0.072 mmol) $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzu schlenk tüpüne alınır, üzerine 2 mL etanol ve DBU ilave edilip vakum altında kum banyosunda reflüks sistemi kurulup 8 saat reaksiyon karıştırılır. 8 saatin sonunda oluşan yeşil renkli ürün oda sıcaklığına soğutulup suda çöktürülür. Oluşan çökelek santrifüj yardımıyla ayrılır ve kurumaya bırakılır. Ürün metanol, etanol, dietil eter gibi organik solventler ile yıkanarak saflaştırılır.



Şekil 2.37. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyanın (**15**) bileşiğinin sentezi

Tablo 2.15. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metil)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyanın (**15**) bileşiğinin deneysel sonuçları

Molekül Formülü: $C_{68}H_{68}N_{20}O_{12}Mn$

Erime Noktası: $>300^{\circ}C$

Verim: % 23

Renk: Yeşil

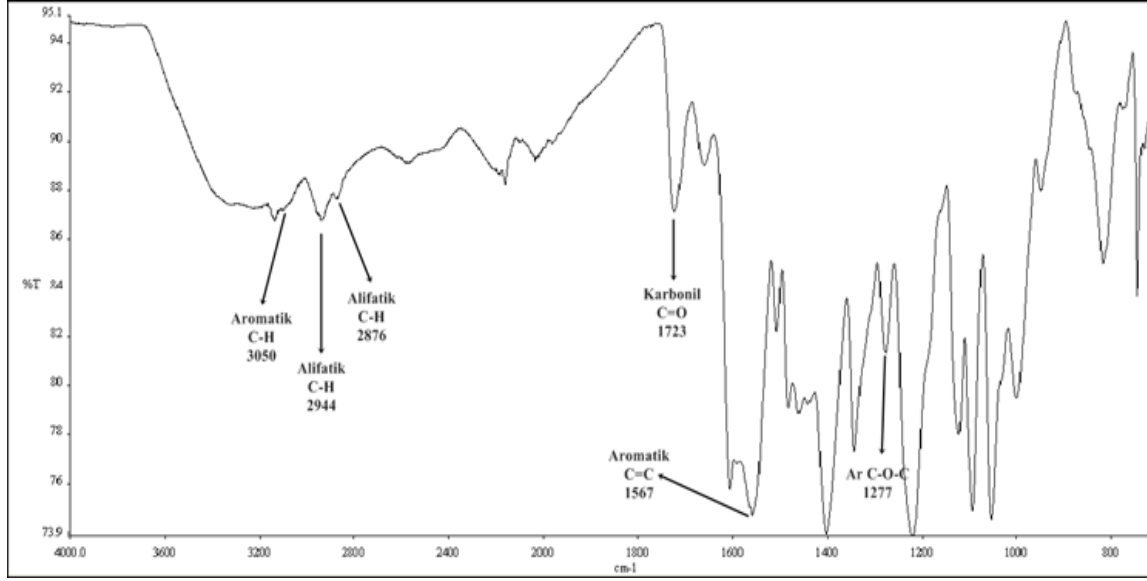
Çözünürlük: DMSO

MA: 1412.33g/mol

IR γ max (cm^{-1}): 3050 (aromatik CH), 2944-2878 (alifatik CH), 1723 (C=O), 1567 (C=C)

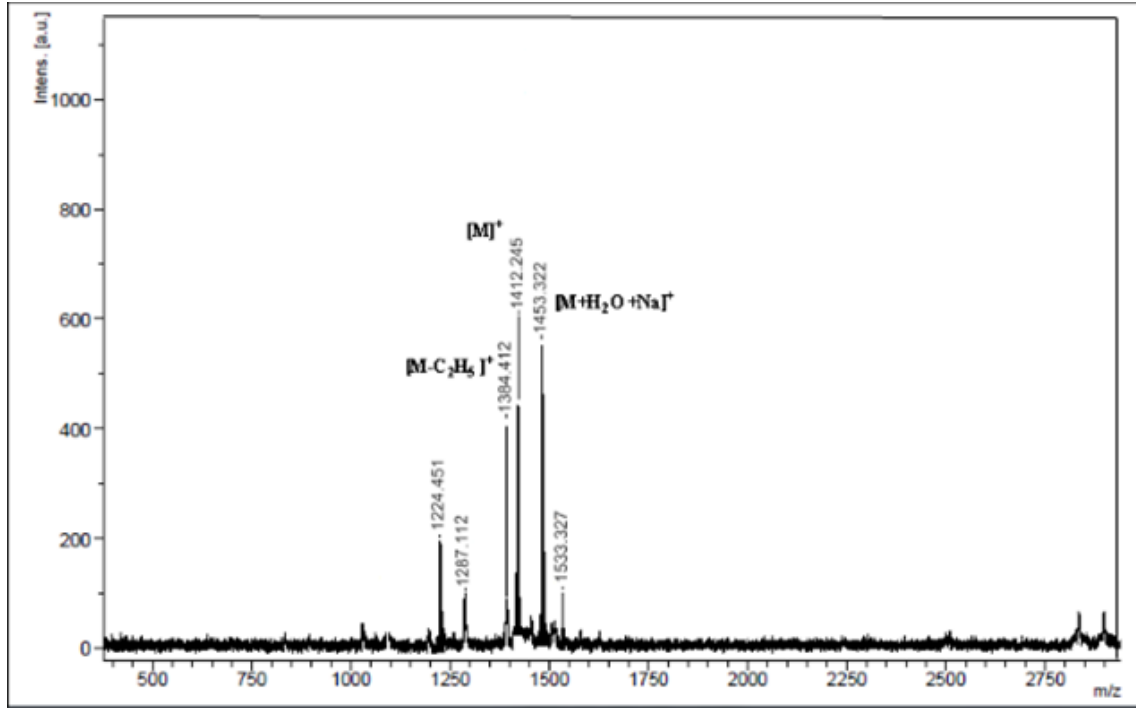
UV-vis (DMSO, 1.2×10^{-5} M) λ max (log ϵ) (nm): 341(log ϵ = 5.05), 610(log ϵ = 4.71), 677(log ϵ = 5.24)

MS (MALDI-TOF) m/z: 1412.245 $[M]^+$



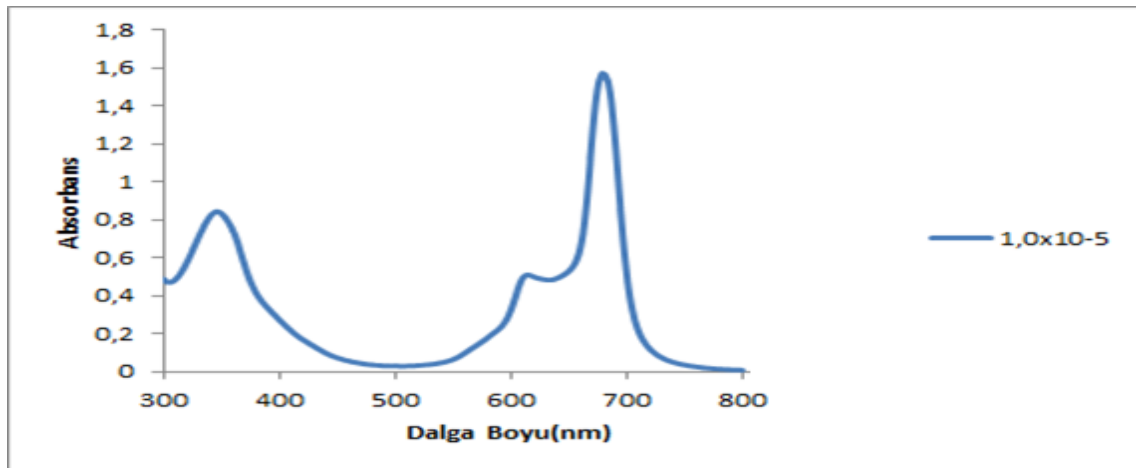
Şekil 2.38. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyenin (15) bileşiğinin FT-IR spektrumu

Başlangıç bileşiği olan etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat(11) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyenin (15) bileşiğinin FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (11) bileşiğinin spektrumunda 2228 cm^{-1} 'de görülen keskin nitril (CN) bandı (15) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (15) bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3050 cm^{-1} 'de aromatik -CH bandı, 2944 ve 2876 cm^{-1} 'de alifatik -CH bandı, 1723 cm^{-1} 'de karbonil (C=O) bandı, 1567 cm^{-1} 'de aromatik C=C bandı gözlemlenmiştir.



Şekil 2.39. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyenin (**15**) bileşiğinin kütle spektrumu

Kütle spektrumunda 1412.245 $[M]^+$ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

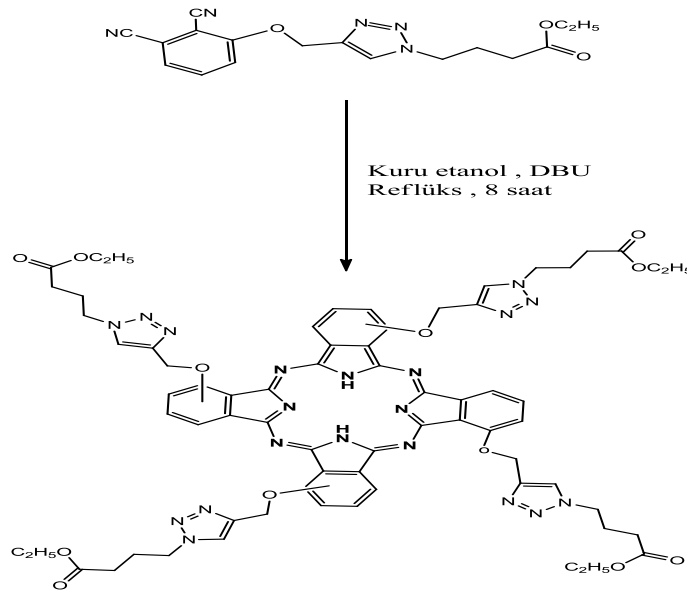


Şekil 2.40. 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyenin (**15**) bileşiğinin DMSO içerisindeki UV-vis spektrumu

(15) bileşiğinin DMSO içinde alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde Q bandları 610-677 nm arasında, Soret bandı ise 341 nm’de gözlenmiştir. Bulunan dalgaboyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) B bandı bölgesinde 341 nm’de ($\log \epsilon=5.05$) ve Q bandı bölgesinde omuz 610nm’de ($\log \epsilon=4.71$), 677 nm’de ($\log \epsilon=5.24$) gözlenmiştir. π elektronlarınca zengin olan ftalosiyeninler UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm’de) ve B (300-400 nm’de) bandı olmak üzere iki karakteristik bant vermektedirler. (15) bileşiğinin UV-vis spektrum verileri ftalosiyeninlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır.

2.1.16. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyenin bileşiği sentezi (16)

0,1 g (0.29 mmol) etil 4-(4-((2,3-disiyanojenoksi)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat schlenk tüpüne alınır, üzerine 2 mL etanol ve 1-2 damla DBU ilave edilip vakum altında kum banyosunda reflüks sistemi kurulup 8 saat reaksiyon karıştırılır. 8 saatin sonunda oluşan yeşil renkli ürün oda sıcaklığına soğutulup suda çöktürülür. Oluşan çökelek santrifüj yardımıyla ayrılır ve kurumaya bırakılır. Ürün metanol ve etanol ile yıkandıktan sonra silikajel doldurulmuş kolondan yürütücü olarak kloroform kullanılarak saflaştırılır.



Şekil 2.41. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyenin (16) bileşiğinin sentezi

Tablo 2.16. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyenin (**16**) bileşiğinin deneysel sonuçları

Molekül Formülü: C₆₈H₇₀N₂₀O₁₂

Erime Noktası: >300°C

Verim: % 25

Renk: Yeşil

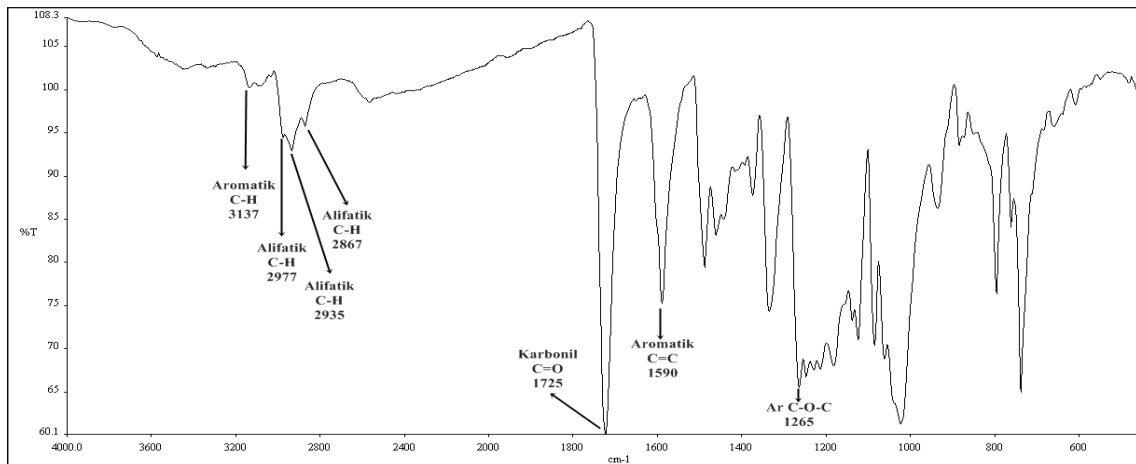
Çözünürlük: DMSO

MA: 1359.4 g/mol

IR γ max (cm⁻¹): 3137 (aromatik CH), 2977-2867 (alifatik CH), 1725 (C=O), 1590 (C=C)

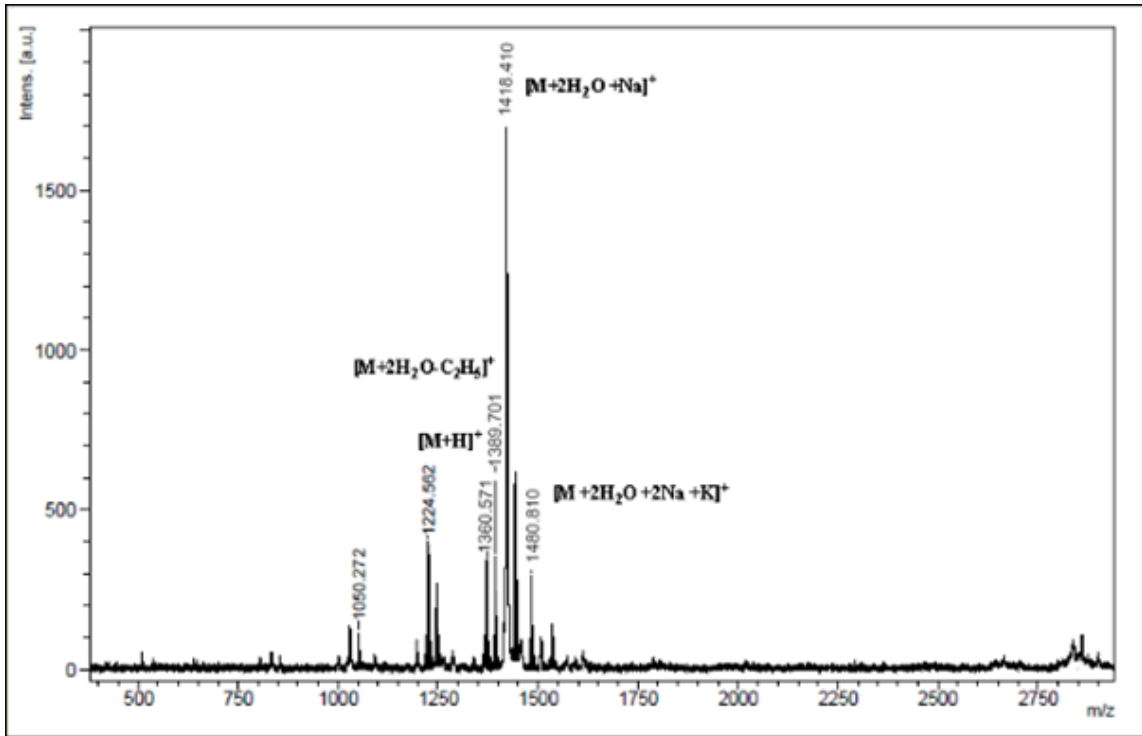
UV-vis (DMSO, 1.2x10⁻⁵ M) λ max (log ϵ) (nm): 314(log ϵ = 4.64), 626(log ϵ = 4.72), 690(log ϵ =5.24)

MS (MALDI-TOF) m/z: 1360.571 [M+H]⁺



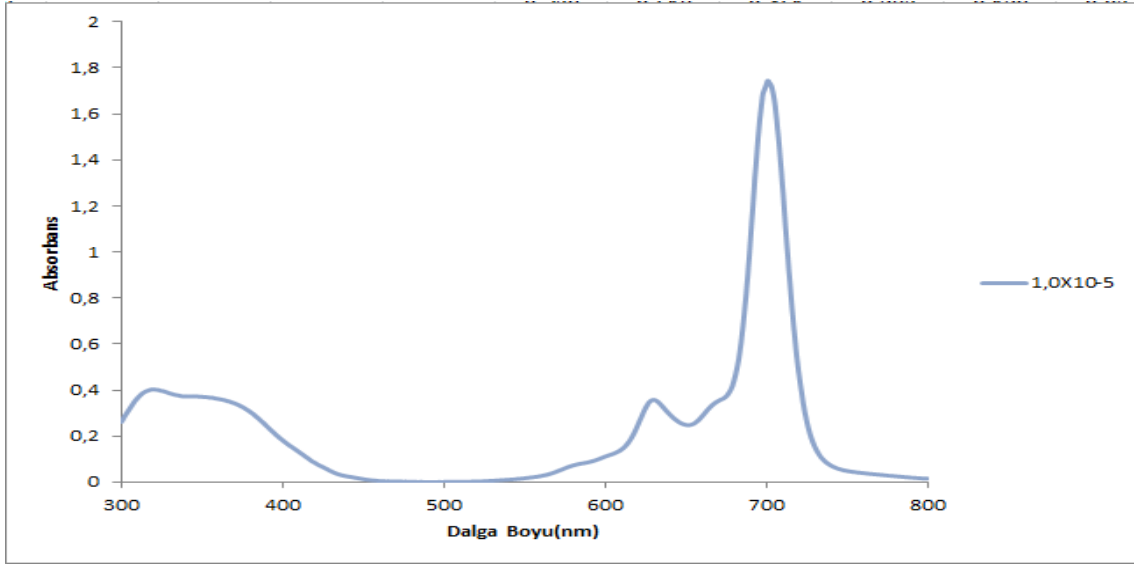
Şekil 2.42. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyenin bileşiğinin (**16**) FT-IR spektrumu

Başlangıç bileşiği olan etil 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat(**12**) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyanın bileşiğinin(**16**) bileşiğinin FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (**12**) bileşiğinin spektrumunda 2228 cm^{-1} 'de görülen keskin nitril (CN) bandı (**16**) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (**16**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3137 cm^{-1} 'de aromatik-CH bandı, 2977-2867 cm^{-1} 'de alifatik -CH bandı, 1725 cm^{-1} 'de karbonil (C=O) bandı, 1590 cm^{-1} 'de aromatik C=C bandı gözlemlenmiştir.



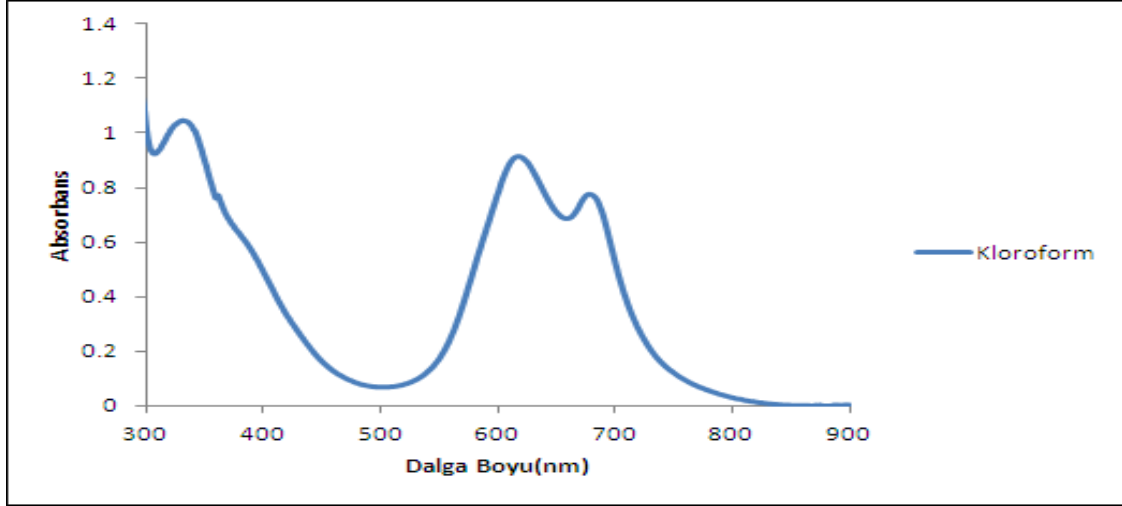
Şekil 2.43. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25) Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyanın (**16**) bileşiğinin kütle spektrumu

Kütle spektrumunda 1360.571 $[M+H]^+$ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 2.44. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyenin (**16**) bileşiğinin DMSO çözücüsündeki UV-vis spektrumu

(16) bileşiğinin DMSO içinde alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde Q bandları 626-690 nm arasında, Soret bandı ise 314 nm’de gözlenmiştir. Bulunan dalgaboyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) B bandı bölgesinde 314 nm’de ($\log \epsilon=4.64$) ve Q bandı bölgesinde 626nm’de ($\log \epsilon=4.72$) ve 690 nm’de ($\log \epsilon=5.24$) gözlenmiştir. π elektronlarınca zengin olan ftalosiyaninler UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm’de) ve B (300-400 nm’de) bandı olmak üzere iki karakteristik bant vermektedirler. (16) bileşiğinin UV-vis spektrum verileri ftalosiyaninlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır.



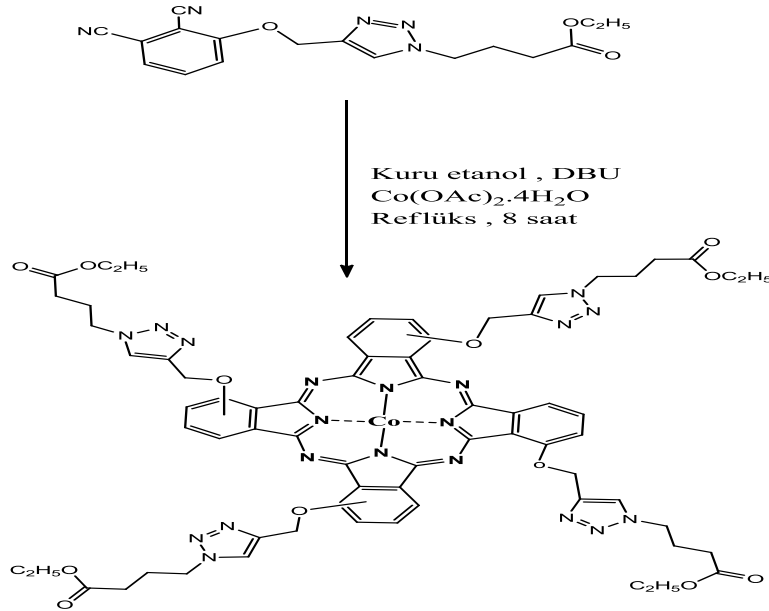
Şekil 2.45. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyenin (**16**) bileşiğinin kloroform çözücüsündeki UV-vis spektrumu

(16) bileşiğinin kloroform içinde alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde Q bandları 657-689 nm arasında, Soret bandı ise 312 nm’de gözlenmiştir. Bulunan dalgaboyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) B bandı bölgesinde 312 nm’de ($\log \epsilon=4.50$) ve Q bandı bölgesinde 657-689 nm’de ($\log \epsilon=4.81$ $\log \epsilon=4.83$) gelmektedir. π elektronlarınca zengin olan ftalosiyeninler UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm’de) ve B (300-400 nm’de) bandı olmak üzere iki karakteristik bant vermektedirler. (16) bileşiğinin UV-vis spektrum verileri ftalosiyeninlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır.

Metalsiz ftalosiyeninlerde ftalosiyenin halkası içerisinde bulunan azot atomlarından iki tanesi -NH azot atomu oldukları için molekülün simetrisinde bir değişme meydana gelerek molekülün LUMO orbitalinde bir bozunma olur ve iki adet Q bandı absorpsiyon piki gözlenir. Ancak (**16**) numaralı bileşiğin DMSO ve kloroform çözücüleri içerisindeki UV-vis spektrumları karşılaştırıldığında DMSO içerisinde tek Q bandı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni kullanılan DMSO çözücüsünün -NH bağındaki hidrojenleri kopararak molekülde tıpkı metalli ftalosiyenin gibi tek Q bandı absorpsiyon piki gözlenmesine neden olması olabilir.

2.1.17. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyenin bileşigi sentezi (17)

0,1 g (0.29 mmol) etil 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat ile 0.016 (0.073 mmol) Co(OAc)₂.4H₂O tuzu schlenk tüpüne alınır, üzerine 2 mL etanol ve 1-2 damla DBU ilave edilip vakum altında kum banyosunda reflüks sistemi kurulup 8 saat reaksiyon karıştırılır. 8 saatin sonunda oluşan yeşil renkli ürün oda sıcaklığına soğutulup suda çöktürülür. Oluşan çökelek santrifüj yardımıyla ayrılır ve kurumaya bırakılır. Ürün metanol, etanol, dietileter gibi organik solventler ile yıkanarak saflaştırılır.



Şekil 2.46. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyenin (17) bileşiginin sentezi

Tablo 2.17. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyenin (**17**) bileşğinin deneysel sonuçları

Molekül Formülü: C₆₈H₆₈N₂₀O₁₂ Co

Erime Noktası: >300⁰C

Verim: % 25

Renk: Yeşil

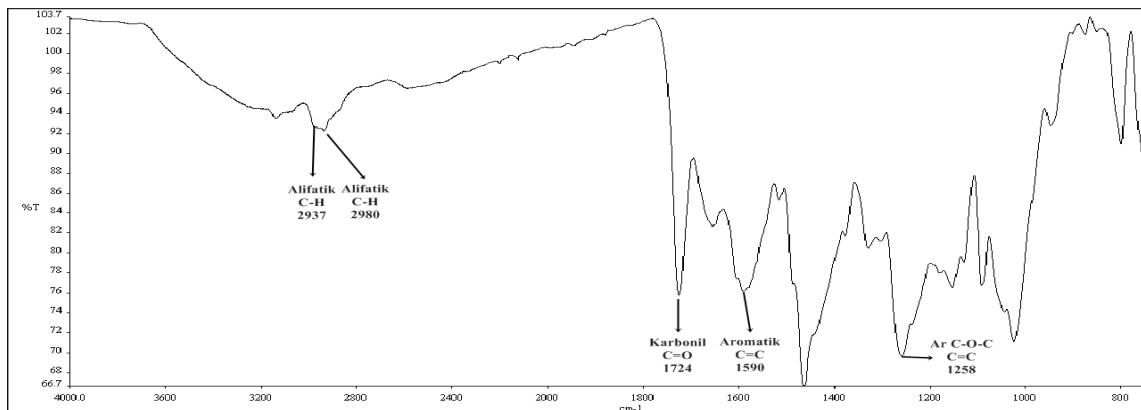
Çözünürlük: DMSO

MA: 1416.33 g/mol

IR γ max (cm⁻¹): 3056 (aromatik CH), 2980-2937 (alifatik CH), 1724 (C=O), 1590 (C=C)

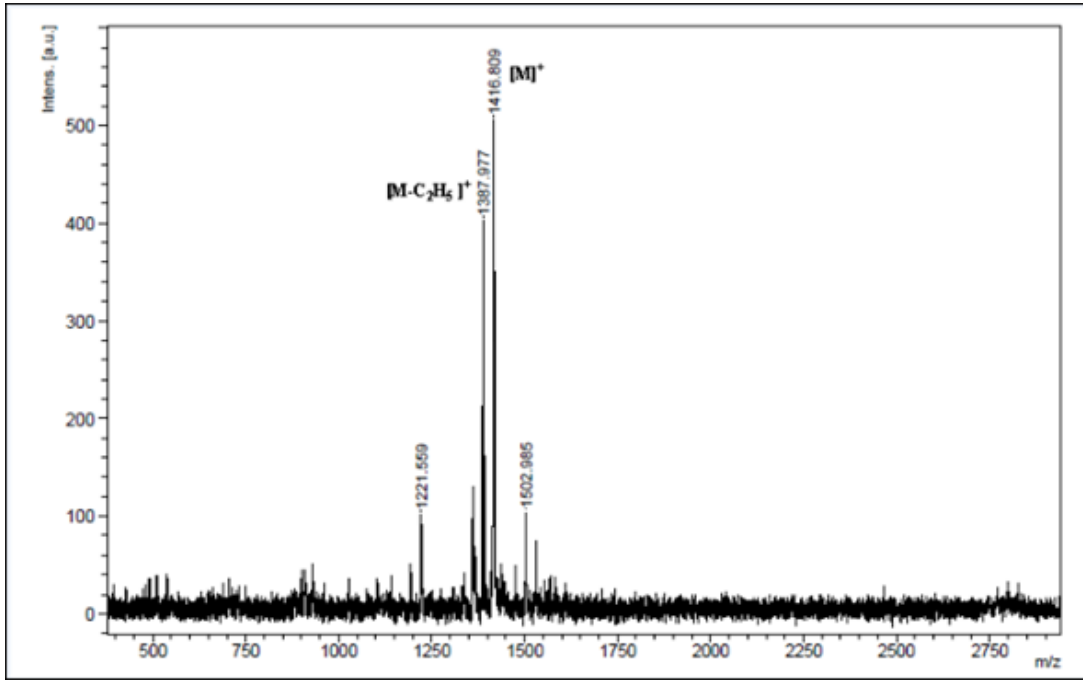
UV-vis (DMF, 1.2x10⁻⁵ M) λ max (log ϵ) (nm):312(log ϵ = 4.41), 616(log ϵ = 4.71), 682(log ϵ =5.25)

MS (MALDI-TOF) m/z: 1416.809[M]⁺



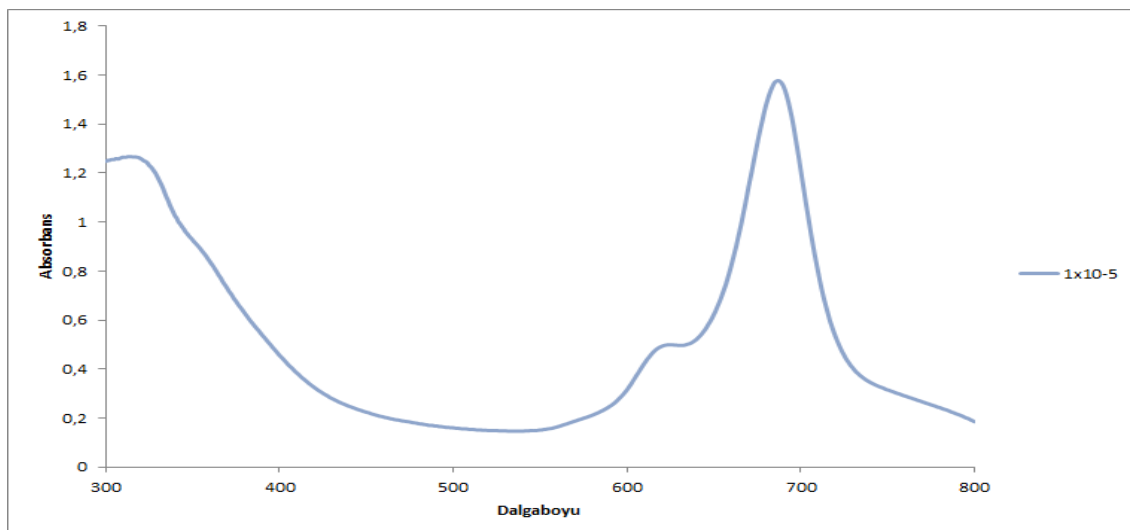
Şekil 2.47. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyenin bileşğinin (**17**) FT-IR spektrumu

Başlangıç bileşiği olan etil 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat(**12**) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyanın bileşiğinin(**17**) bileşiğinin FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (**12**) bileşiğinin spektrumunda 2227 cm⁻¹'de görülen keskin nitril (CN) bandı (**17**) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (**17**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3056 cm⁻¹'de aromatik -CH bandı, 2980 ve 2937 cm⁻¹'de alifatik -CH bandı, 1724 cm⁻¹'de karbonil (C=O) bandı, 1590 cm⁻¹'de aromatik C=C bandı gözlemlenmiştir.



Şekil 2.48. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyanın (**17**) bileşiğinin kütle spektrumu

Kütle spektrumunda 1416.609 [M]⁺ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

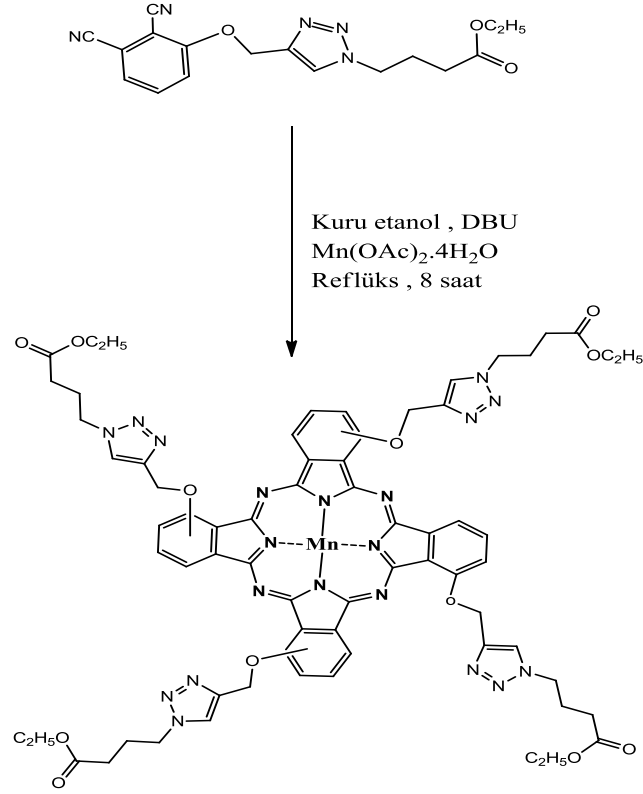


Şekil 2.49. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyenin **(17)** bileşiğinin DMSO içindeki UV-vis spektrumu

(17) bileşiğinin DMSO içinde alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde Q bandları 616-682 nm arasında, Soret bandı ise 312 nm’de gözlenmiştir. Bulunan dalgaboyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) B bandı bölgesinde 312 nm’de ($\log \epsilon=4.41$) ve Q bandı bölgesinde omuz 616nm’de ($\log \epsilon=4.71$) ve 682 nm’de ($\log \epsilon=5.25$) gelmektedir. π elektronlarınca zengin olan ftalosiyeninler UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm’de) ve B (300-400 nm’de) bandı olmak üzere iki karakteristik bant vermektedirler. **(17)** bileşiğinin UV-vis spektrum verileri ftalosiyeninlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır.

2.1.18. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyenin bileşiğinin sentezi (18)

0,1 g (0.29 mmol) etil 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat ile 0.017 g (0.072 mmol) $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzu schlenk tüpüne alınır, üzerine 2 mL etanol ve 1-2 damla DBU ilave edilip vakum altında kum banyosunda reflüks sistemi kurulup 8 saat reaksiyon karıştırılır. 8 saatin sonunda oluşan yeşil renkli ürün oda sıcaklığına soğutulup suda çöktürülür. Oluşan çökelek santrifüj yardımıyla ayrılır ve kurumaya bırakılır. Ürün metanol, etanol, dietil eter gibi organik solventler ile yıkanarak saflaştırılır.



Şekil 2.50. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyanın (**18**) bileşiğinin sentezi

Tablo 2.18. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyenin (**18**) bileşiğinin deneysel sonuçları

Molekül Formülü: C₆₈H₆₈N₂₀O₁₂Mn

Erime Noktası: >300⁰C

Verim: % 25

Renk: Yeşil

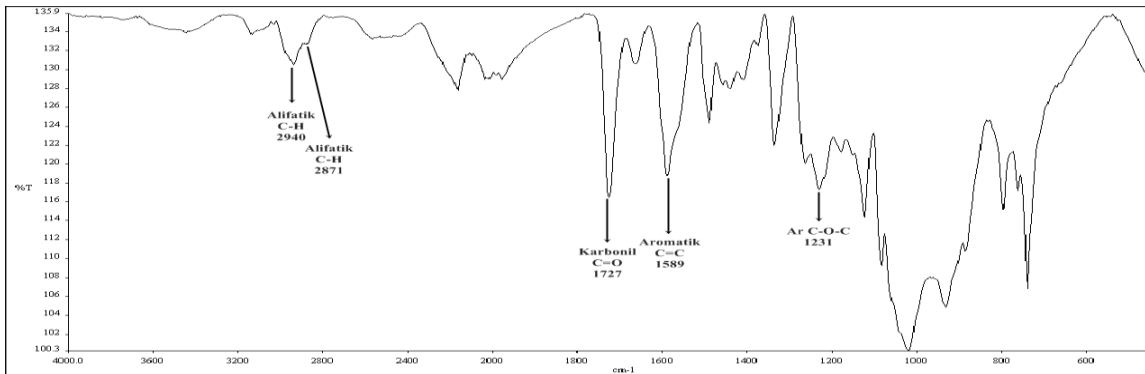
Çözünürlük: DMSO

MA: 1412.338 g/mol

IR γ max (cm⁻¹): 3056 (aromatik CH), 2940-2876(alifatik CH), 1727 (C=O), 1589 (C=C)

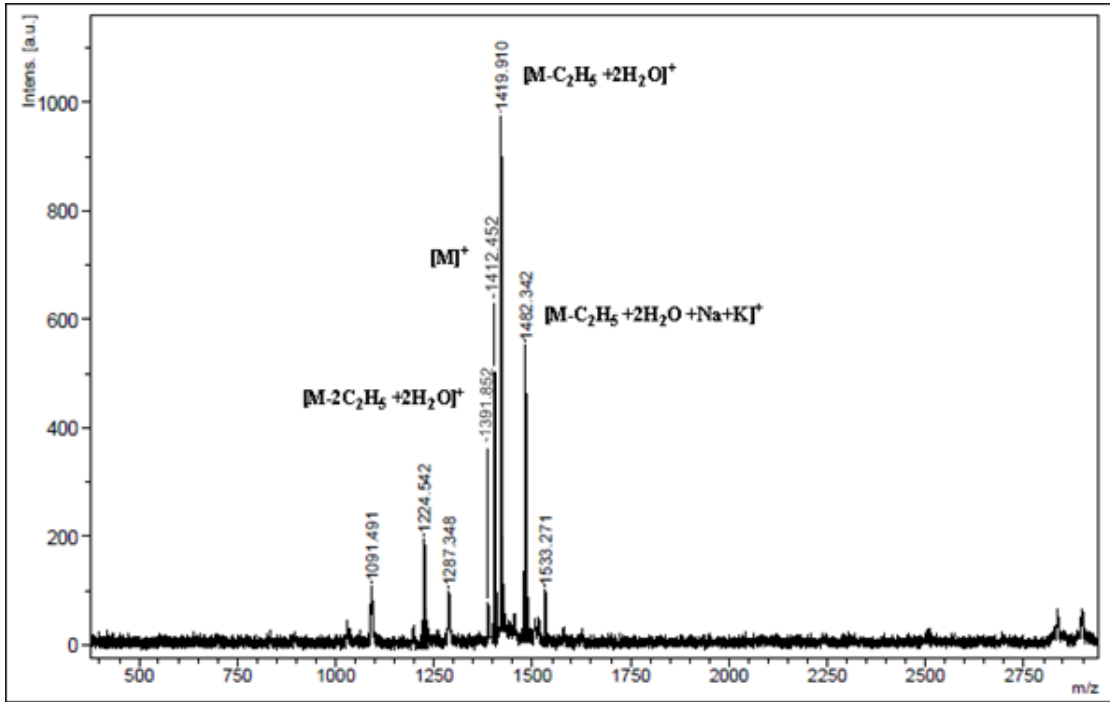
UV-vis (DMF, 1.2x10⁻⁵ M) λ max (log ϵ) (nm):315(log ϵ = 4.56), 625(log ϵ = 4.72), 698(log ϵ =5.14)

MS (MALDI-TOF) m/z:1412.452 [M]⁺



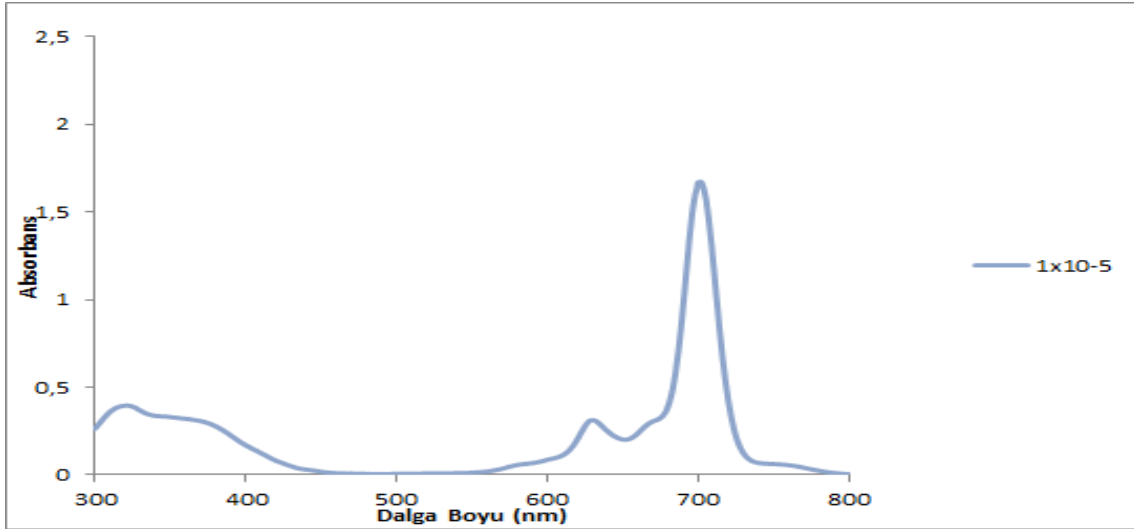
Şekil 2.51. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyenin bileşiğinin (**18**) FT-IR spektrumu

Başlangıç bileşiği olan etil 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat(**12**) bileşiğinin FT-IR spektrumu ile 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyanın bileşiğinin(**18**) bileşiğinin FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında (**12**) bileşiğinin spektrumunda 2227 cm⁻¹'de görülen keskin nitril (CN) bandı (**18**) bileşiğinin spektrumunda gözükmemektedir. Nitril bandının kaybolması başlangıç bileşiğinin tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca (**18**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3056 cm⁻¹'de aromatik -CH bandı, 2940 ve 2871 cm⁻¹'de alifatik -CH bandı, 1727 cm⁻¹'de karbonil (C=O) bandı, 1589 cm⁻¹'de aromatik C=C bandı gözlemlenmiştir.



Şekil 2.52. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyanın (**18**) bileşiğinin kütle spektrumu

Kütle spektrumunda 1412.452 [M]⁺ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 2.53. 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyenin bileşiğinin **(18)** DMSO içindeki UV-vis spektrumu

(18) bileşiğinin DMSO içinde alınan UV-vis spektrumu incelendiğinde Q bandları 625-698 nm arasında, Soret bandı ise 315 nm’de gözlenmiştir. Bulunan dalgaboyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) B bandı bölgesinde 315 nm’de ($\log \epsilon=4.56$) ve Q bandı bölgesinde omuz 625 nm’de ($\log \epsilon=4.72$) ve 698 nm’de ($\log \epsilon=5.14$) gelmektedir. π elektronlarınca zengin olan ftalosiyeninler UV-vis spektrumunda Q (600-750 nm’de) ve B (300-400 nm’de) bandı olmak üzere iki karakteristik bant vermektedirler. **(18)** bileşiğinin UV-vis spektrum verileri ftalosiyeninlerin bu karakteristik özelliklerine uymaktadır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada 3-nitroftalik anhidrit(**1**), 3-nitroftalimid(**2**), 3-nitroftalamid(**3**), 3-nitroftalonitril(**4**), 4-nitroftalimid(**5**), 4-nitroftalamid(**6**), 4-nitroftalonitril(**7**) Etil 4-azidobütanoat(**8**) başlangıç maddeleri sentezlenmiştir. Propargil alkol ile sırasıyla 4-nitroftalonitril(**7**) bileşiği ile reaksiyonundan 4-propargiloksiftalonitril(**9**) ve 3-nitroftalonitril(**4**) bileşiği ile reaksiyonundan 3-propargiloksiftalonitril(**10**) sentezlenmiştir. 4-propargiloksiftalonitril(**9**) ve 3-propargiloksiftalonitril(**10**) bileşiklerinin ayrı ayrı etil 4-azidobütanoat(**8**) ile reaksiyonundan sırası ile etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat(**11**) ve etil 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat(**12**) bileşikleri sentezlenmiştir.

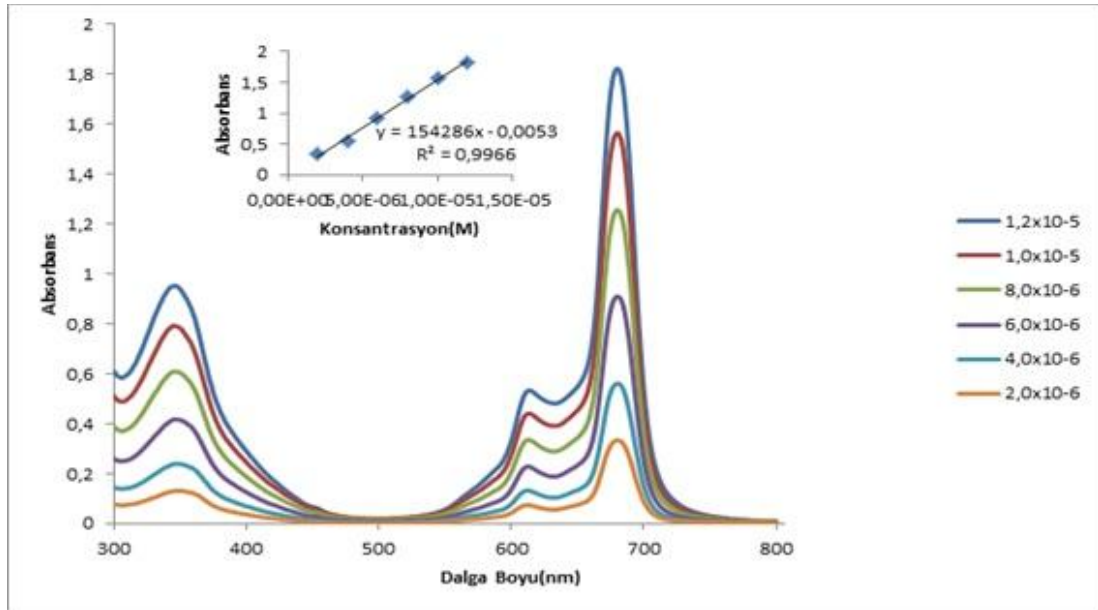
Etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat(**11**) bileşiğinden; 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyanın(**13**), 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyanın(**14**), 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyanın(**15**) bileşikleri sentezlenmiştir. Etil 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat(**12**) bileşiğinden; 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyanın(**16**), 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyanın(**17**), 1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyanın(**18**) bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşikler çözücü ile yıkama, kolon kromatografisi, ekstraksiyon gibi çeşitli yöntemlerle saflaştırılmıştır.

Bu bileşiklerin yapıları kütle spektrometresi, FT-IR spektrofotometresi UV-vis, ¹H NMR (**11** ve **12** nolu bileşikler için), ¹³C NMR (**11** ve **12** nolu bileşikler için), kütle spektrometresi (**13**, **14**, **15**, **16**, **17**, **18** nolu bileşikler için) ölçümlerinden faydalanılarak aydınlatılmıştır ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

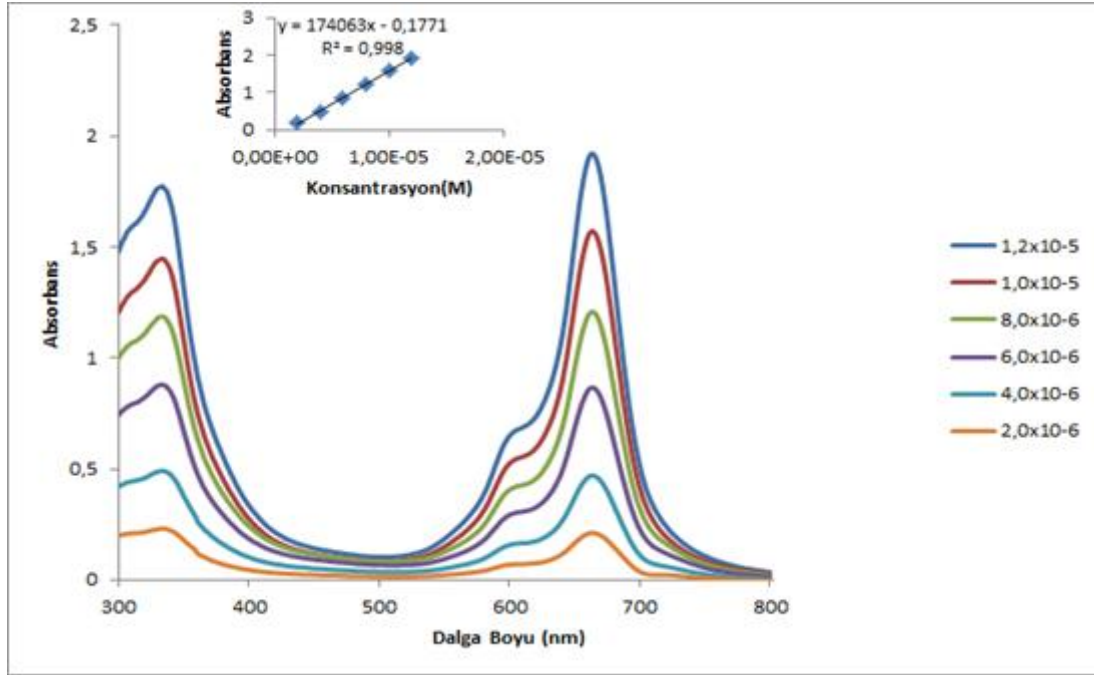
3.1. Deneysel Sonuçlar

3.1.1. Agregasyon ölçümleri

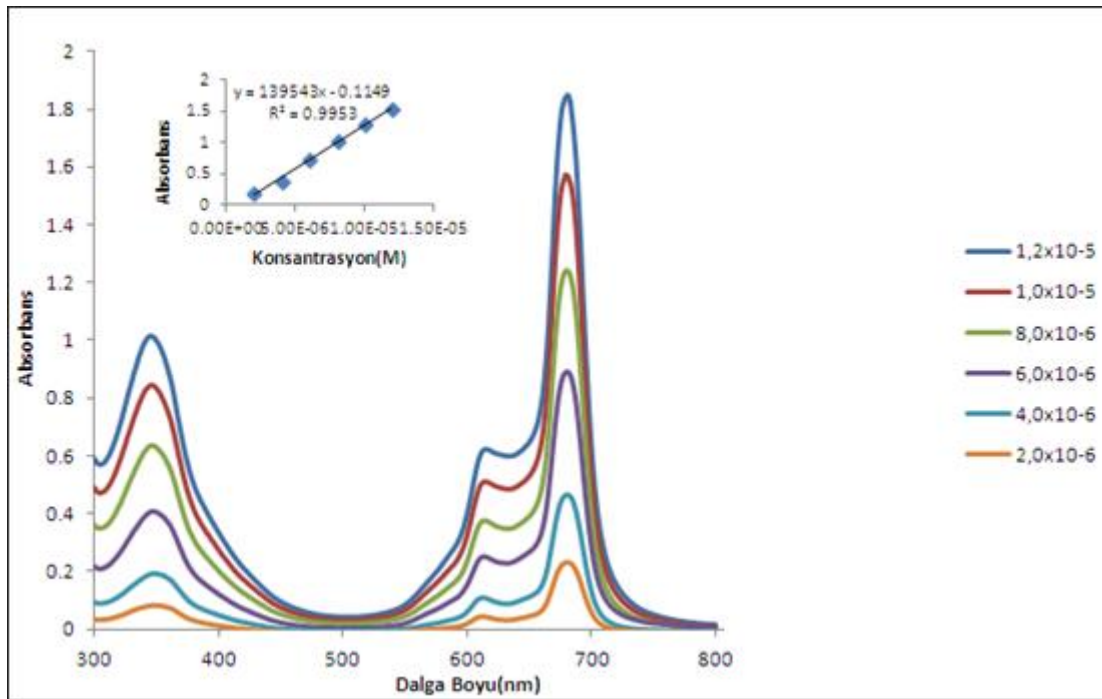
Bu çalışmada sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin UV-vis spektrumları DMSO 'da (10^{-5} - 10^{-6} M) konsantrasyon aralığında incelendiğinde; bileşiklerin dalga boylarında daha kısa dalga boyuna kayma (maviye kayma) ya da konsantrasyon arttıkça absorpsiyonda bir azalma gibi problemler ile karşılaşılmamıştır. Ayrıca maksimum dalga boyundaki absorpsiyonla ile konsantrasyon arasında grafik çizildiğinde konsantrasyonla absorpsiyon arasındaki oranın Lambert-Beer yasasına uygun (doğrusal) olarak değiştiği görülmüştür. Bu ölçümler sonucunda elde edilen bileşiklerin 10^{-5} - 10^{-6} M konsantrasyon aralığında agregasyon yapmadıkları belirlenmiştir.



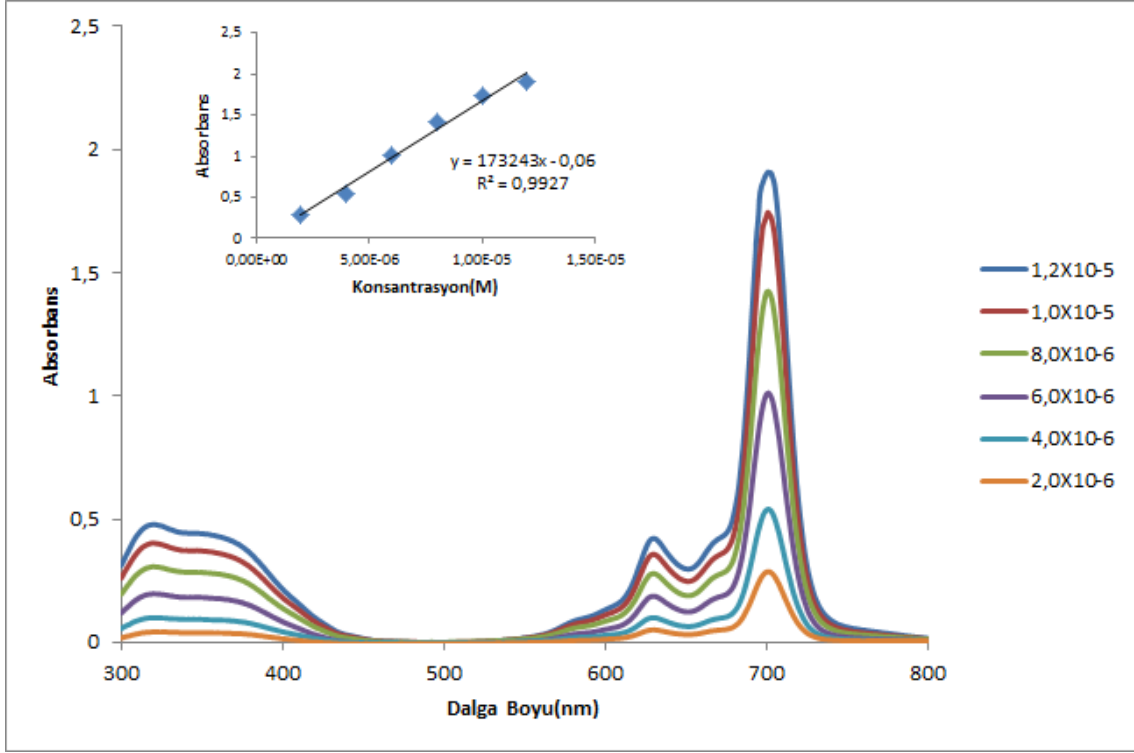
Şekil 3.1. (13) bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları



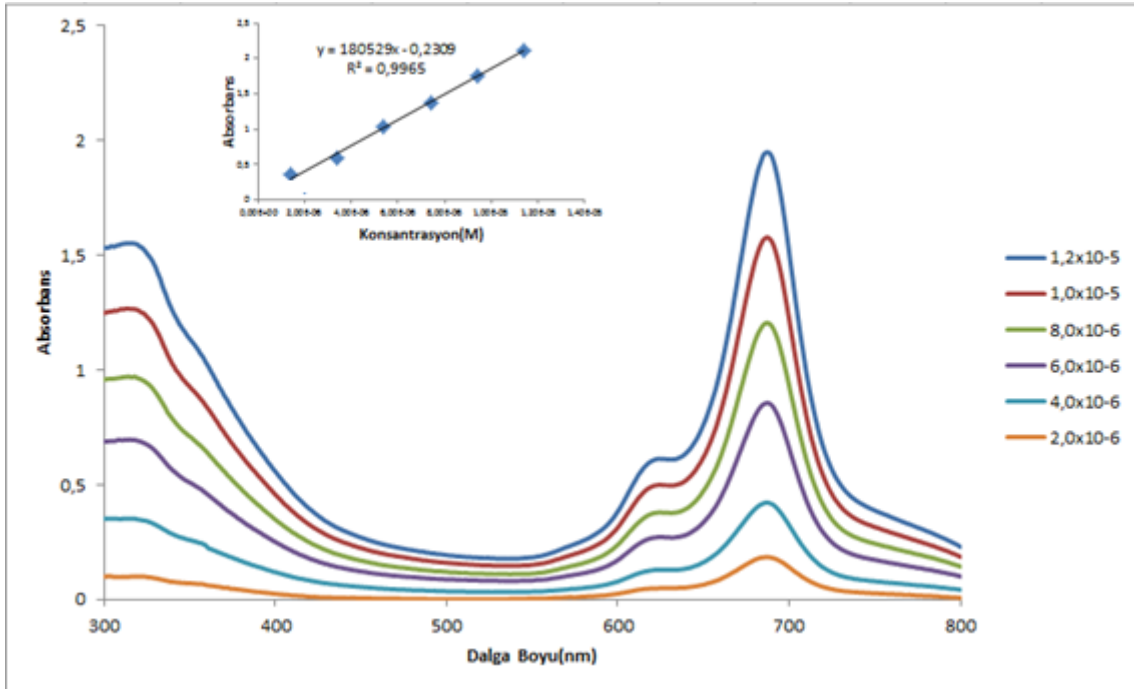
Şekil 3.1. (14) bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları



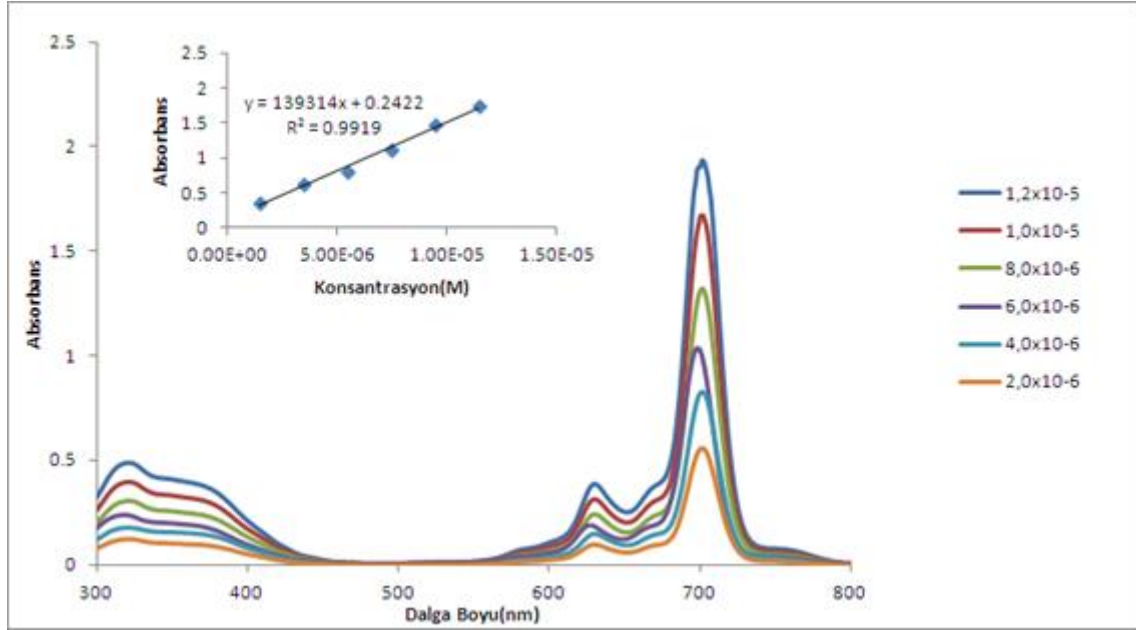
Şekil 3.3. (15) bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları



Şekil 3.4. (16) bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları



Şekil 3.5. (17) bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları



Şekil 3.6. (18) bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-vis spektrumları

3.1.2. Elektrokimyasal ölçümler

Ftalosiyanin bileşiklerinin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal ölçümleri taşıyıcı elektrolit olarak tetrabutylamonyum perklorat (TBAP) tuzu kullanmak suretiyle DMSO çözücü ortamında gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerden önce çözelti içinden inert N₂ gazı geçirilmek suretiyle, çözünmüş oksijen ortamdan uzaklaştırılmıştır. (13), (14), (16), (17) nolu ftalosiyanin bileşiklerine ait elektrokimyasal veriler Tablo 3.1’de toplanmıştır. Anodik ve katodik pik potansiyel ayrımları 44-85 mV arasında değişim gösteren redoks sistemlerinde genellikle ardı ardına bir elektron transferiyle gerçekleşen reversibil veya yarı reversibil elektron transfer davranışları gözlenmiştir.

Kompleks		Halka Yükseltgenmeleri	M ^{II} /M ^{III}	M ^{II} /M ^I	Halka İndirgenmeleri	^d ΔE _{1/2}
(17)	^a E _{1/2} (V)	0.86 ^e	0.36	-0.40	-1.39	0.76
	^b ΔE _p (V)	-	0.070	0.044	0.080	
	^c I _{pa} /I _{pc}	-	1	0.98	0.95	
(14)	^a E _{1/2} (V)	0.92 ^e	0.37	-0.42	-1.43	0.79
	^b ΔE _p (V)	-	0.1	0.085	0.040	
	^c I _{pa} /I _{pc}	-	-	0.96	0.94	
(16)	^a E _{1/2} (V)	0.86 ^e	-	-	-0.75 -1.12	1.61
	^b ΔE _p (V)	-	-	-	0.060 0.080	
	^c I _{pa} /I _{pc}	-	-	-	0.96 1.06	
(13)	^a E _{1/2} (V)	0.89 ^e	-	-	-0.81 -1.13	1.7
	^b ΔE _p (V)	-	-	-	0.080 0.070	
	^c I _{pa} /I _{pc}	-	-	-	0.98 1.04	

Tablo 3.1. (13), (14), (16), (17) nolu ftalosiyanin bileşiklerine ait DMSO/TBAP çözelti ortamındaki voltametrik veriler.

^a E_{1/2}=(E_{pa}+E_{pc})/2 , potansiyel tarama hızı : 0.010 Vs⁻¹.

^b ΔE_p= E_{pa}+E_{pc}, potansiyel tarama hızı : 0.010 Vs⁻¹.

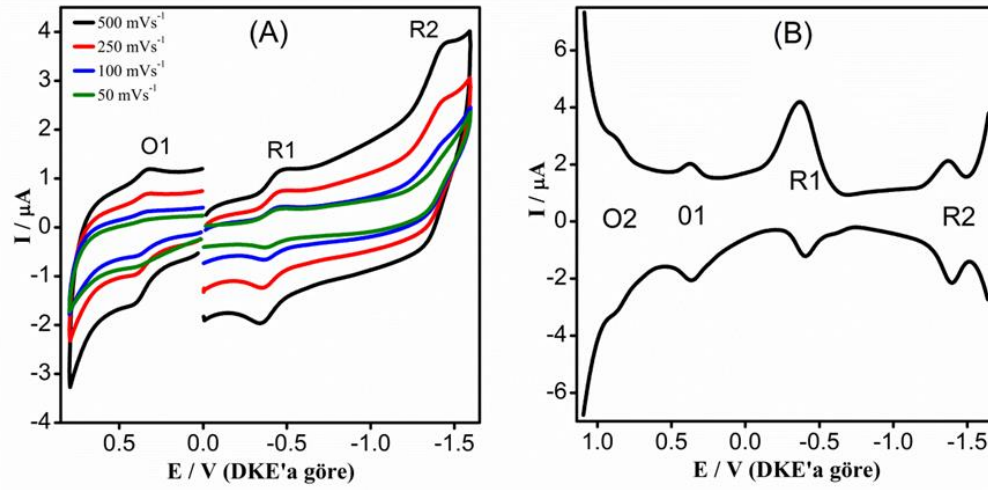
^c İndirgenme için I_{pa}/I_{pc}, yükseltgenme için I_{pc}/I_{pa}, potansiyel tarama hızı : 0.010 Vs⁻¹. Tam tanımlanamayan redoks dalgalarından dolayı veya elektron transferine agregasyon-disagregasyon dengesinin eşlik etmesi nedeniyle bazı redoks olayları için pik akımları oranı belirlenememiştir.

^d ΔE_{1/2} = E_{1/2} (ilk yükseltgenme) - E_{1/2} (ilk indirgenme). Bu değer, metalsiz ve redoks-inaktif metal merkez içeren metal ftalosiyaninler için HOMO–LUMO farkına, redoks-aktif metal merkez içeren metal ftalosiyaninler için ise metalden liganda (MLCT) veya liganttan metale (LMCT) yük aktarım geçiş aralığına karşılık gelmektedir.

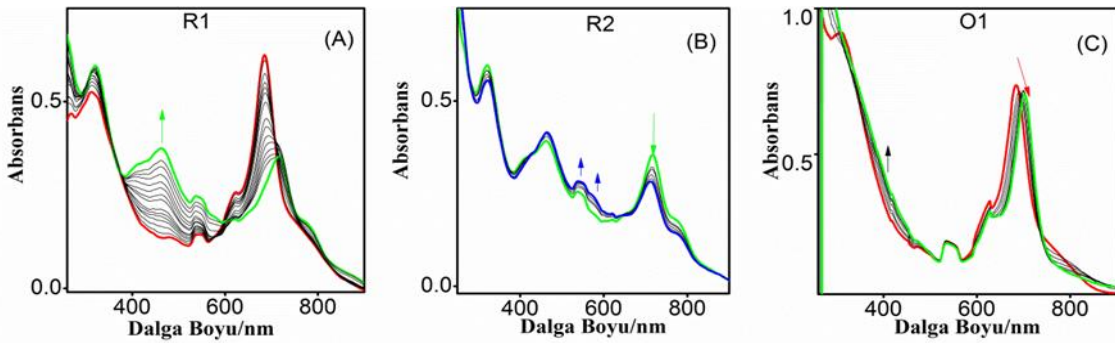
^e Olay DPV tekniği ile belirlendi.

(17) nolu bileşiğine ait dönüşümlü voltamogramları Şekil 3.7’de gösterilmektedir. DMSO/TBAP ortamında gerçekleştirilen voltametrik ölçümlerde, ilk yükseltgenme

olayları (O1) ve ilk indirgenme olayları (R1) metal merkezliyen ve sırası ile $\text{Co(II)Pc(-2)/[Co(III)Pc(-2)]^+}$ ve $\text{Co(II)Pc(-2)/[Co(I)Pc(-2)]^-}$ çiftlerine karşılık gelmekteyken, ikinci indirgenme (R2) olayı ise halka merkezli gerçekleşiyor olmalıdır. Söz konusu bileşiğin elektrokimyasal davranışlarını net olarak aydınlatılmak amacıyla spektroelettrokimyasal ölçümlerle gerçekleştirilmiştir.



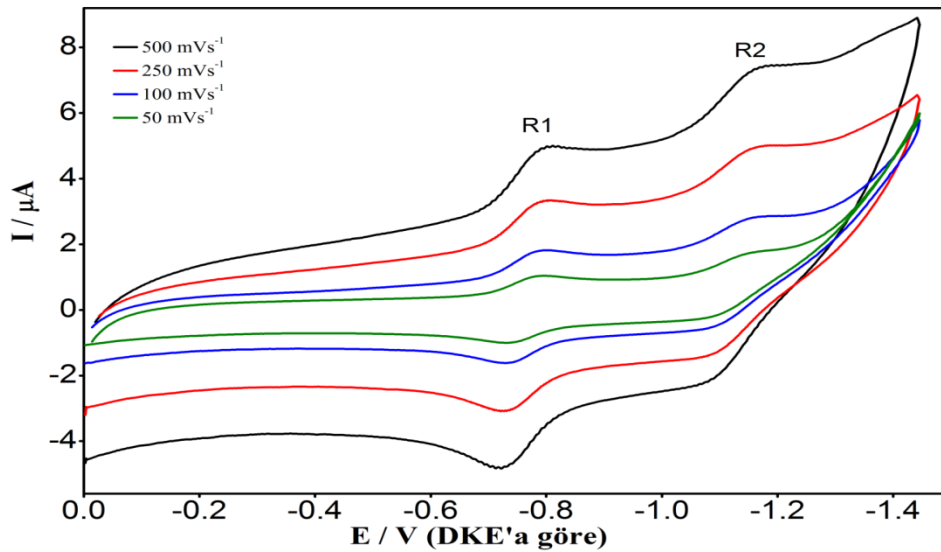
Şekil 3.7. (17) bileşiği ile DMSO/TBAP ortamında ve değişik tarama hızlarıyla kaydedilmiş dönüşümlü (A) ve diferansiyel puls (B) voltammogramlar



Şekil 3.8. DMSO/TBAP ortamında (17) bileşiğinin potansiyel kontrollü elektrolizi sırasında kaydedilen UV-vis spektral değişimler.

(17) nolu bileşiğin (A) birinci indirgenmesi -0.50 V potansiyelin değerinde, (B) ikinci indirgenmesi -1.40 V potansiyel değerinde ve birinci yükseltgenmesi (C) 0.45 V potansiyelin değerinde gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.8-A'da, **(17)** bileşiğine ait doymuş kalomel elektroda (DKE) göre -0.50 V'ta kaydedilen UV-vis spektral değişimler gösterilmektedir. 682 nm de gözlenen Q bandının absorbansı azalarak bu band neredeyse tamamen kaybolurken 463 nm'de yeni bir band ortaya çıkmakta yani sonuç olarak Q bandı kırmızıya kaymaktadır[117,118]]. Bu değişimler Co(II)/Co(I) indirgenmesi için karakteristik olup birinci indirgenme reaksiyonunun (R1) metal merkezinde gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 3.8-B'de -1.40 V potansiyel değerinde gerçekleştirilen ikinci indirgenme reaksiyonu (R2 nolu redoks çifti) sırasında gözlenen spektral değişimler ise ftalosiyanin ligandına ait birinci indirgenme için karakteristiktir. 718 nm'ye kaymış olan Q bandı bu kez herhangi bir kayma olmaksızın azalırken 560 nm'de yeni bir pik oluşmuştur. Bu sırada, 643 nm'de yeni izobestik nokta meydana gelmiştir. Şekil 3.8-C'de, 0.45 V sabit potansiyelde gözlenen değişimler ise kobalt metalinin yükseltgenmesini gösteren karakteristik değişimlerdir. Q bandının absorbansında önce bir azalma daha sonra ise bir artış meydana gelirken pikin 683 nm'den 703 nm'ye kayması (kırmızıya kayma) karakteristik bir metal yükseltgenme davranışıdır.



Şekil 3.9. **(16)** bileşiği ile DMSO/TBAP ortamında ve değişik tarama hızlarıyla kaydedilmiş dönüşümlü voltamogramlar.

(16) bileşiğinin ($5 \times 10^{-4} \text{M}$) DMSO/TBAP ortamında değişik tarama hızlarıyla kaydedilmiş dönüşümlü voltamogramları Şekil 3.9'da gösterilmektedir. Bu ölçümlerde iki indirgenme olayı (R1-R2) tespit edilmiştir. İlk yükseltgenme olayı da sadece

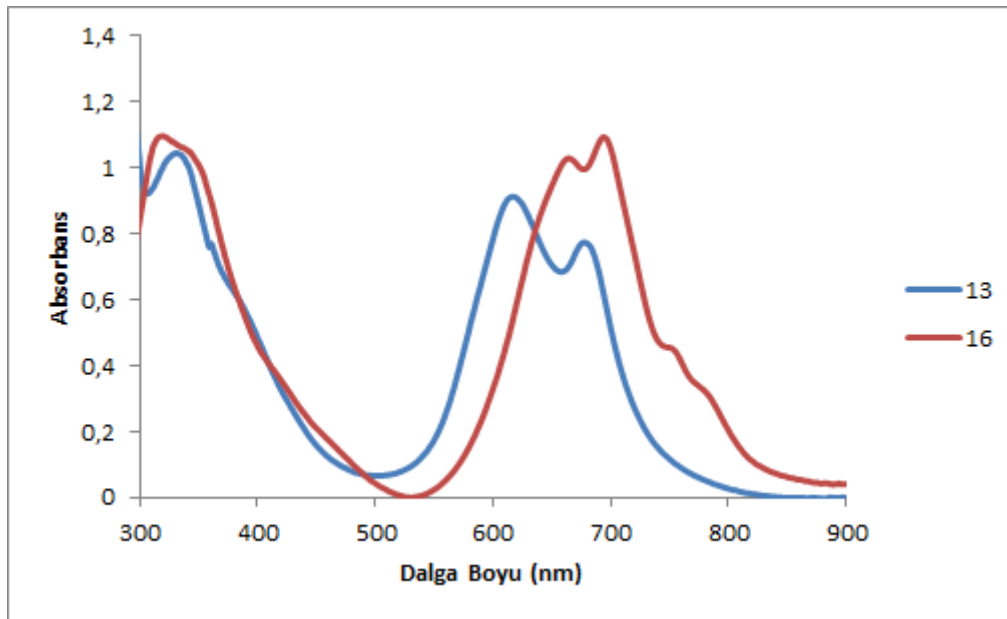
diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği ile gözlenebilmiştir. Söz konusu elektrokimyasal olaylar metalsiz ftalosiyanın komplekslerinde ligand temellidir; yani ftalosiyanın halkasında gerçekleşmektedir.

3.2. Tartışma

Bu Yüksek Lisans tez çalışmasında sentezlenen bileşiklerinin FT-IR, UV-vis, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, kütle spektrumlarından elde edilen sonuçlar yapıların doğruluğunu kanıtlamaktadır.

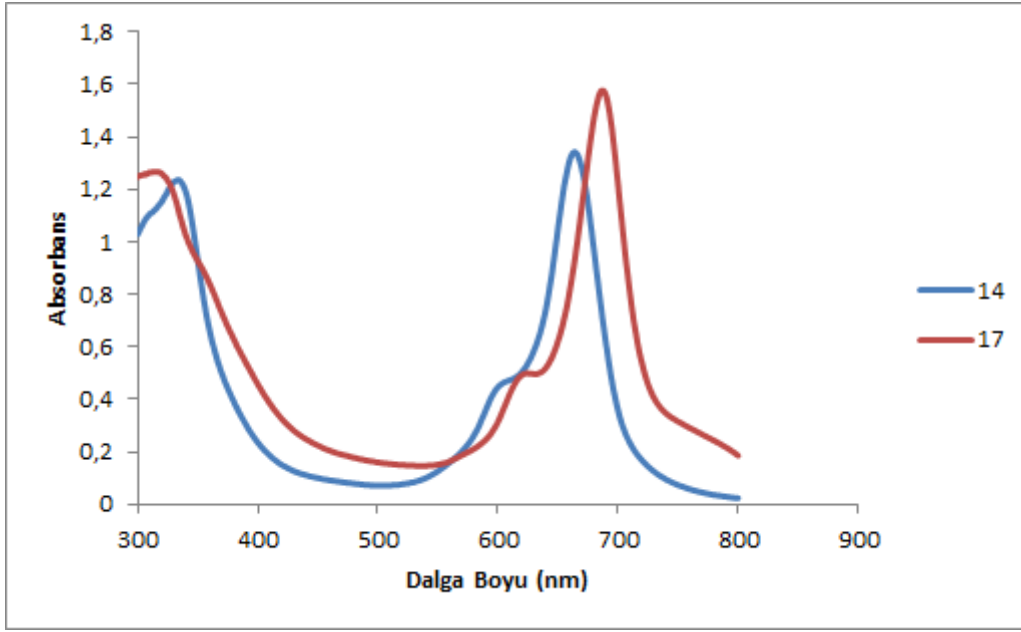
FT-IR spektrumlarından **13, 14, 15, 16, 17 ve 18** numaralı bileşiklerin sentezlendiğini **11** ve **12** numaralı ftalonitril bileşiklerinin karakteristik keskin $-\text{CN}$ pikinin kaybolmasıyla kanıtlayabilmekteyiz.

UV-vis spektrofotometresi metalsiz ve metalli ftalosiyanınların UV-vis bölgede kendilerine özgü Q (600-750 nm'de) ve B (300-400 nm'de) bandı olmak üzere iki karakteristik bant verme özelliklerinden yararlanarak, sentezlenen ftalosiyanınların nitel analizini yapmamıza olanak sağlamıştır.



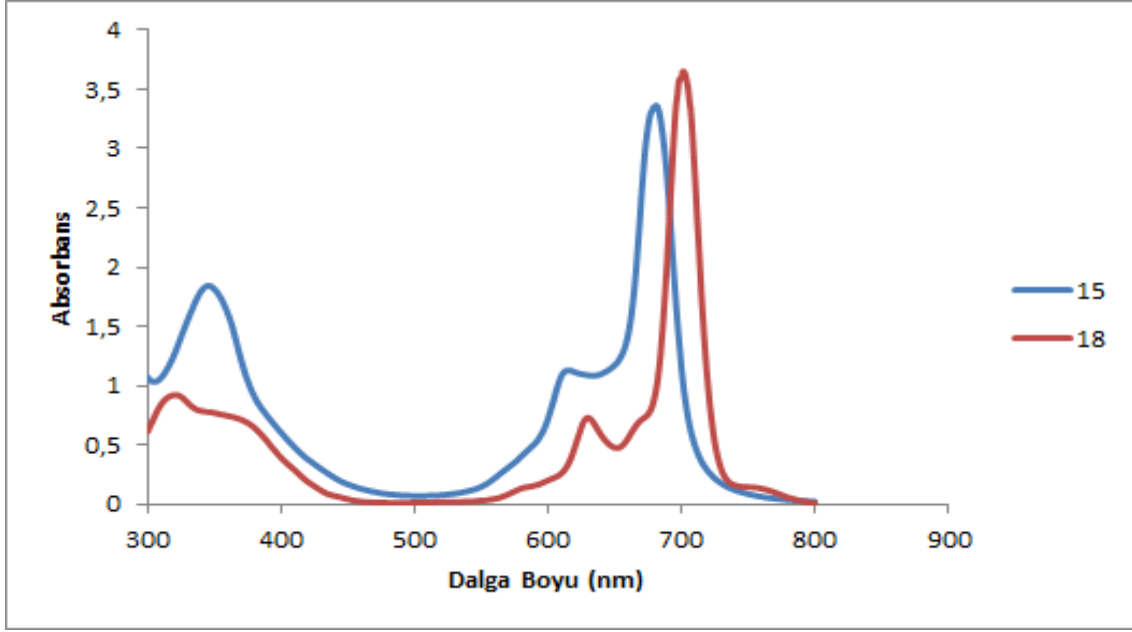
Şekil 3.10. (13) ve (16) bileşiklerine ait DMSO çözücüsündeki UV-vis spektrumları

UV-vis ölçümleri bakımından farklı pozisyonlarda süstitüe olmuş ftalosiyanin bileşikleri (**13** ve **16**) kıyaslandığında non-periferal (**16**) ftalosiyanin bileşiğinin periferal (**13**) ftalosiyanin bileşiğine göre 17 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı görülmüştür.



Şekil 3.11. (**14**) ve (**17**) bileşiklerine ait DMSO çözücüsündeki UV-vis spektrumları

UV-vis ölçümleri bakımından farklı pozisyonlarda süstitüe olmuş ftalosiyanin bileşikleri (**14** ve **17**) kıyaslandığında non-periferal (**17**) ftalosiyanin bileşiğinin periferal (**14**) ftalosiyanin bileşiğine göre 23 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı görülmüştür.



Şekil 3.12. (15) ve (18) bileşiklerine ait DMSO çözücüsündeki UV-vis spektrumları

UV-vis ölçümleri bakımından farklı pozisyonlarda süstitüe olmuş ftalosiyanin bileşikleri (15 ve 18) kıyaslandığında non-periferel (18) ftalosiyanin bileşiğinin periferel (15) ftalosiyanin bileşiğine göre 21 nm daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma) absorpsiyon yaptığı görülmüştür.

Sonuç olarak non-periferel ftalosiyanin bileşiklerinin (16, 17 ve 18) HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki elektronik geçişlerin enerji farkının (ΔE), periferel ftalosiyanin bileşiklerine (13, 14, 15) göre daha düşük olmasından dolayı batrokromik etkiyi gözlemlemekteyiz.

4. SONUÇLAR

Sonuç olarak bu yüksek lisans tezinde 3-nitroftalonitril(**4**) ve 4-nitroftalonitril (**7**) gibi başlangıç bileşikleriyle organik bileşiklerinin, istenilen özelliğe sahip olması için fonksiyonel gruplar ile kolaylıkla modifiye edilmesini sağlayan, click reaksiyonu ile **11** ve **12** numaralı bileşikler sentezlenmiş ve bu bileşiklerden doğada bulunmayan, sentetik olarak elde edilen fakat biyoaktivite gösteren triazol halkası içeren orjinal ftalosiyanın bileşikleri (**13**, **14**, **15**, **16**, **17**, **18**) sentezlenmiş olup, UV-vis, FT-IR, ¹H NMR (**11** ve **12** nolu bileşikler için), ¹³C-NMR (**11** ve **12** nolu bileşikler için) ve MALDI-TOF kütle spektrometre (**13**, **14**, **15**, **16**, **17**, **18** nolu bileşikler için) cihazları ile karakterize edilmiştir. Ftalosiyanın merkezindeki iki hidrojen atomu periyodik cetveldeki hemen hemen tüm metallerle yer değiştirmesi ve merkezdeki metal türüne göre çeşitli redoks proseslerinin gerçekleşmesi özelliğinden yola çıkarak sentezlenen CoPc ve metalsiz Pc bileşiklerinin dönüşümlü voltametrik tekniklerin kullanılmasıyla birlikte spektroeletrokimyasal tekniklerden de yararlanılarak redoks prosesleri aydınlatılmıştır. Bu bileşiklerin dönüşümlü voltametri tekniğinin kullanılmasıyla aydınlatılmaya çalışılan redoks proseslerine ek olarak, gerçekleşen olayların metal ve/veya ligand temelli olup olmadığı spektroeletrokimyasal ölçümlerle desteklenmiştir.

KAYNAKÇA

- [1]. Tornøe, C.W., Christensen, C., Meldal, M. (2002) *J. Org. Chem.*, 67, 3057-3064.
- [2]. Rostovtsev, V.V., Green, L. G., Fokin, V.V., Sharpless, K.B. (2002) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 2596-2599.
- [3]. Link, A. J., Tirrell, D. A. (2003) *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 11164-11165
- [4]. Wang, Q., Chan, T. R., Hilgraf, R.; Fokin, V.V., Sharpless, K. B., Finn, M. G. J. (2003) *Am. Chem. Soc.* 125, 3192-3193.
- [5]. Gupta, S.S., Kuzelka, J., Singh, P., Lewis, W. G., Manchester, M.; Finn, M. G. (2005) *Bioconjugate Chem.*, 16, 1572-1579.
- [6]. Gupta, S.S., Raja, K.S., Kaltgrad, E., Strable, E., Finn, M.G. (2005) *Chem. Commun.*, 4315-4317.
- [7]. Dirks, A. J., Van Berkel, S.S., Hatzakis, N.S., Opsteen, J.A., Van Delft, F.L.; Cornelissen, J.J.L.M., Rowan, A.E., Van Hest, J.C.M., Rutjes, F.P. J.T., Nolte, R. (2005) *J. M. Chem. Commun.*, 4172-4174.
- [8]. Bodine, K.D., Gin, D.Y., Gin, M. S. (2004) *J. Am. Chem. Soc.*, 126,1638-1639.
- [9]. Bock, V.D., Perciaccante, R., Jansen, T.P., Hiemstra, H., Van Maarseveen, J.H. (2006) *Org. Lett.*, 8, 919-922.
- [10]. Punna, S., Kuzelka, J., Wang, Q., Finn, M. G. (2005) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 2215-2220.
- [11]. Li, H., Cheng, F., Duft, A.M., Adronov, A. (2005) *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 14518-14524.
- [12]. Sumerlin, B.S., Tsarevsky, N.V., Louche, G., Lee, R.Y., Matyjaszewski, K. (2005) *Macromolecules*, 38, 7540-7545.
- [13]. Sumerlin, B.S., Tsarevsky, N.V., Gao, H., Golas, P., Louche, G., Lee, R. Y., Matyjaszewski, K. (2006) *ACS Symp. Ser.*, 944, 140-152.

- [14]. Gao, H., Louche, G., Sumerlin, B.S., Jahed, N., Golas, P., Matyjaszewski, K. (2005) *Macromolecules*, 38, 8979-8982.
- [15]. Wu, P., Feldman, A.K., Nugent, A.K., Hawker, C.J.; Scheel, A., Voit, B., Pyun, J., Frechet, J.M. J., Sharpless, K.B., Fokin, V.V. (2004) *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43, 3928-3932.
- [16]. Joralemon, M. J., O'Reilly, R.K., Matson, J.B., Nugent, A.K., Hawker, C. J., Wooley, K.L. (2005) *Macromolecules*, 38, 5436-5443.
- [17]. Fernandez-Megia, E., Correa, J., Rodriguez-Meizoso, I., Riguera, R. (2006) *Macromolecules*, 39, 2113-2120.
- [18]. Laurent, B.A., Grayson, S.M. (2006) *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 4238- 4239.
- [19]. Chen, X., Thomas, J., Gangopadhyay, P., Norwood, R.A., Peyghambarian, N., McGrath, D.V. (2009) *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 13840-13843.
- [20]. McKeown, N.B. (1998) *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Press, Cambridge, England.
- [21]. Bedioui, F., (1995) *Coord. Chem. Rev.*, 144, 39.
- [22]. Valli, R. *Adv. (2005) Colloid Interface Sci.* 116, 13.
- [23]. Lukas, B., Silver, J., Lovett, D.R., Cook, M.C. (1995) *Chem. Phys. Lett.*, 241, 351.
- [24]. Van Lier, J.E., Kessel, D., (1990) In (Ed.), *CRC Press*, Boca Raton, FL.
- [25]. Durmus, M., Yesilot, S., Ahsen, V. (2006) *New J. Chem.*, 30, 675.
- [26]. Kolb, H.C., Finn, M.G., Sharpless, K.B. (2001) *Angew. Chem., Int. Ed.*, 40, 2004.
- [27]. Huisgen, R. (1963) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2, 633-645.
- [28]. Bladin, J. A. (1885) *Ber.*, 18, 1544.
- [29]. Bladin, J. A. (1886) *Ber.*, 19, 2598.
- [30]. Dalvie, D.K., Kalgulkar, A.S., Khojasteh-Bakht, S.C., Obach, R.S., O'Donnell, J.P. (2002) *Chem Res Toxicol*, 15, 269-99.

- [31]. Horne, W.S., Yadav, M.K., Stout, C.D., Ghadiri, M.R. (2004) *J.Am.Chem.Soc.*, 126, 15366–15373.
- [32]. Ouali, M.İ., Hamze, K. (2014) *Steroids*, 80, 102–110.
- [33]. Silva, F.C., Souza, M.C.B.V., Frugulhetti, I.I.P., Castro, H.C., Souza, S.L.O., Souza, T.M.L., Rodrigues, D.Q., Souza, A.M.T., Abreu, P.A., Passamani, F., Rodrigues, C.R., Ferreira, V.F. (2009) *Eur. J. Med. Chem.*, 44, 373–83.
- [34]. Kallander, L.S., Lu Q, Chen, W, Tomaszek, T, Yang, G., Tew, D., Meek, T.D., Hofmann, G.A., Schulz-Pritchard, C.K., Smith W.W., Janson C.A., Ryan M.D., Zhang G.F., Johanson, K.O., Kirkpatrick, R.B., Ho, T.F., Fisher, P.W., Mattern, M.R., Johnson, R.K., Hansbury, M.J., Winkler, J.D., Ward, K.W., Veber, D.F., Thompson, S.K. (2005) *J. Med. Chem.*, 48, 5644–5651.
- [35]. Wang, X.L., Wan, K., Zhou, C.H. (2010) *Eur. J. Med. Chem.*, 45, 4631–4634.
- [36]. Costa, M.S., Boechat, N., Rangel, E.A., Silva, F.C., Souza, A.M.T., Rodrigues, C.R., Castro, H.C., Junior, I.N., Lourenço, M.C.S., Wardell, S.M.S.V., Ferreira, V.F. (2006) *Bioorg. Med. Chem.*, 14, 8644–8697.
- [37]. Heightman, T.D., Vasella, A., Tsitsanou, K.E., Zographos, S.E., Skamnaki, V.T., Oikonomakos, N.G. (1998) *Helv. Chim. Acta.*, 81, 853–64.
- [38]. Krulle, T.M., Fuente, C.D., Pickering, L., Aplin, R.T., Tsitsanou, K.E., Zographos, S.E., Oikonomakos, N.G., Nash, R.J., Griffiths, R.C., Fleet, G.W. (1997) *Tetrahedron Asymmetry*, 8, 3807–20.
- [39]. Bock, V.D., Speijer, D., Hiemstra, H., Van Maarseveen, J.H. (2007) *Org. Biomol. Chem.*, 5, 971–976.
- [40]. Adibekian, A., Martin, B.R., Wang, C., Hsu, K.L., Bachovchin, D.A., Niessen, S., Hoover, H., Cravatt, B.F. (2011) *Nat. Chem. Biol.*, 7, 469–78.
- [41]. (a) Camponovo, J., Ruiz, J., Cloutet, E., Astruc, D. (2009) *Chem. Eur. J.*, 15, 2990–3002.

(b) Schweinfurth, D., Hardcastle, K. I., Bunz, U. H. F. (2008) Chem. Commun., 2203-2205.

[42]. Kolb, H. C., Sharpless, K. B. (2003) Drug Discovery Today , 8, 1128.

[43]. Lundberg, P., Hawker, C.J., Hult, A., Malkoch, M. (2008) Macromol. Rapid Commun., 29, 998.

[44]. Hein, C.D., Liu, X.M., Wang, D. (2008) Pharm. Res., 25, 2216.

[45]. Sumerlin, B.S., Vogt, A.P. (2010) Macromolecules, 43, 1.

[46]. Sletten, E.M., Bertozzi, C.R. (2009) Angew. Chem. Int. Ed., 48, 6974.

[47]. Wang, Q., Chan, T.R., Hilgraf, R., Fokin, V.V., Sharpless, K.B., Finn, M.G. (2003) J. Am. Chem. Soc., 125, 3192–3193.

[48]. Seo, T.S. et al. (2003) J. Org. Chem., 68, 609–612.

[49]. Wu., Feldman, A.K., Nugent, A.K., Hawker, C.J., Scheel, A., Voit, B., Pyun, J., Fre'chet, J.M.J., Sharpless, K.B. and Fokin, V.V. (2004) Angew. Chem. Int. Ed., 43, 3928.

[50]. Li, H., Cheng, F., Duft, A.M., Adronov, A. (2005) J. Am. Chem. Soc., 127, 14518.

[51]. Moses, John.E., Moorhouse, Adam D., (2007) Chem. Soc. Rev., 36, 1249–1262.

[52]. Wu, Peng., Fokin, V.V. (2007) Aldrichimica Acta, 40, 7-17.

[53]. Ulman, A. (1996) Chem. Rev., 96, 1533.

[54]. Smith, R.K., Reed, S.M., Lewis, P.A., Monnell, J.D., Clegg, R.S., Kelly, K.F., Bumm, L.A., Hutchison, J.E., Weiss, P.S.J. (2001) Phys.Chem. B, 105, 1119.

[55]. Braun, A.V.T., J., (1907) Über die producte der einwurgung von acetanhydrid auf phthalamid, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

[56]. McKeown, N.B. (1998) Phthalocyanine materials synthesis, structure, and function., Cambridge University Press.

- [57]. Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. (1996) *Phthalocyanines Properties and Applications*, 4, VCH, New York.
- [58]. Dini, D., Hanack, M. (2003) *The Porphyrin Handbook; Phthalocyanines: Properties and Materials; Physical Properties of Phthalocyanine-based Materials*, 17(107), 1-36.
- [59]. Swigart, D.A, Doeff, Marcam. (1981) *Inorg. Chem.*, 20, 1683-1687.
- [60]. Altun, S., Altındal, A., Bulut, M. (2013) *Polyhedron*, 49, 41–49.
- [61]. Britton, J., Durmuş, M., Chauke, V., Nyokong, T. (2013) *J.Molstruc.*, 1054–1055, 209–214.
- [62]. Çamur, M., Durmuş, M., Bulut, M. (2012) *Polyhedron*, 41, 92–103.
- [63]. Cuellar, E.A., Marks, J.T. (1981) *Inorg. Chem.*, 20 , 3766-3770.
- [64]. Claessens, C.G., González-Rodríguez, D., Torres, T. (2002.) *Chem. Rev.*, 102, 835-53.
- [65]. Cao, WF., Tu, H.Y., Wang, J., Tian, H., Wang, Y., Gu, D., Gan, F. (2002) *Dyes and Pigments.*, 54, 213–219.
- [66]. Muranaka, A., Yonehara, M., Uchiyama, M. (2010) *J. Am. Chem. Soc.*, 132(23), 7845.
- [67]. Kobayashi, N., Miwa, H., Nemykin, V.N. (2002) *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 8007.
- [68]. Tolbin, A.Y., Pushkarev, V.E., Tomilova, L.G., Zefirov, N.S. (2009) *Mendeleev Commun.*, 19, 78-80.
- [69]. Nevin, W.A., Liu, W., Lever, A.B.P.Can. (1987) *J. Chem.*, 65, 855–858.
- [70]. Liu, W., Hempstead, M.R., Nevin, W.A., Melnik, M., Lever, A. B. P., Leznoff, C.C. (1987) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2511–2518.
- [71]. Blikova, Yu.N., Ivanov, A.V., Tomilova, L.G., Shvedene, N.V. (2003) *Russ. Chem. Bull.*, 52, 150–153.

- [72]. Tolbin, A.Y., Ivanov, A.V., Tomilova, L.G., Zefirov, N.S. (2002) *Mendeleev Commun.* 12, 96.
- [73]. Tolbin, A.Y., Ivanov, A.V., Tomilova, L.G., Zefirov, N.S. (2003) *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 7, 162.
- [74]. Ceyhan, T., Altındal, A., Özkaya, A.R., Erbil, M.K., Salih, B., Bekaroğlu, Ö. (2006) *Chem.Comm.*, 320.
- [75]. Canlıca, M., Boysen, I.N., Nyokong, T. (2011) *Polyhedron*, 30, 522-528.
- [76]. Kirin, IS., Moskalev, P.N., Makashev, Y.A. (1965) *Russ.J.Inorg Chem.*, 10, 1065-1071.
- [77]. Buchler, J.W., Ng, D.K.P., In: Kadish, K.M., Smith, K.M., Guillard ,R., editors. (2000) *The porphyrin handbook*, vol. 3. San Diego: Academic Press; p. 245-94.
- [78]. Weiss, R., Fischer, J., In: Kadish ,K.M., Smith ,K.M., Guillard ,R., editors.(2003) *The porphyrin handbook*, vol. 6. San Diego: Academic Press; p. 171-246.
- [79]. Bian, Y., Zhang, Y., Ou, Z., Jiang, J. In: Kadish ,K.M., Smith, K.M., Guillard, R., editors. (2011) *Handbook of porphyrin science*, vol. 14. , Singapore: World Scientific; p. 249-460.
- [80]. Bian, Y., Li, X., Qi, D., Chen, C., Yang, L., Sun, J., Wang, H., Li, X., Bian, Y. (2004) *Dye and Pigments*, 109, 179-185
- [81]. Hasrat, A., Pierre, B., Lier, V. (2008) *Tetrahedron Letters*, 49, 7253-7255
- [82]. Ramirez, G., Trollund, M., Isaas, M., Amijo, F., Zagal, J., Costamagna, J., Aguirre, M.J. (2002) *Electroanalysis*, 14, 540-546.
- [83]. Mckcown, N.B. (2000) *J.Mater. Chem.*, 10, 1979-1995.
- [84]. Lliev,V., Mihaylova, A., Bilyarska, L. (2002) *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 184, 121-130.
- [85]. Pascu, A., Pascu, M.L., Raditoiu,V., Sorescu, A., Staicu, A. (2013) *Romanian Reports in Physics*, 65, 1032-1051.

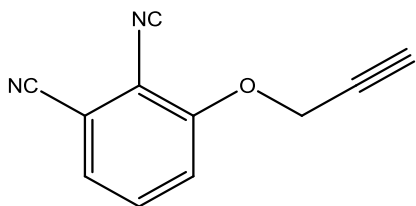
- [86]. Pişkin, M., Durmuş, M., Bulut, M. (2012) *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97, 502-11.
- [87]. Altun, S., Altındal, A., Bulut, M. (2012) *Polyhedron*, 48, 31-42.
- [88]. Reddy, P.Y., Nakamura, S., Takeski, T. (2003) *J. Org. Chem.*, 68(22), 8738.
- [89]. Weber, J.H. (1965) *Inorg. Chem.*, 4, 469-471.
- [90]. Derkacheva, V.M., Lukyanets, E.A. (1980) *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 50, 1874-1878.
- [91]. Sarıgül, S., Bekaroğlu, Ö (1989) *Chem. Ber.*, 122, 291-292.
- [92]. Bilgin, A., Ertem, B., Gök, Y. (2003) *Tetrahedron Letters*, 44, 3829-3833.
- [93]. Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. (1989) *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol. 1, 5-50.
- [94]. De la Torre, G., Claessens, C.G., Torres, T. (2007) *Chem. Commun.*, 2000.
- [95]. Şen, P. (2005) *Yeni Tip Ftalosiyanın Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [96]. Liu M.O., Tai, C.H., Sain, M.Z., Hu, A.T., Chou, F.I. (2004) *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1-6.
- [97]. Schlettwein, D., Wöhrle, D., Karmann, F., Melville, U. (1994) *Chem Mater.*, 6.
- [98]. (a) Tang, C.W. (1986) *Appl Phys Lett*, 48, 183;
(b) Wöhrle, D., Meissner, D. (1991) *Adv. Mater.*, 3, 129.
- [99]. Schlettwein, D., Kaneko, M., Yamada, A., Wöhrle, D., Jaeger, N.I. (1991) *J. Phys. Chem.*, 95, 1748.
- [100]. Joseph, J.K., Jain, S.L., Sain, B. (2010) *Ind. Eng. Chem.*, 49, 6674-6677.

- [101]. Gursel, Y.H., Senkal, B.F., Kandaz, M., Yakuphanoglu, F. (2009) *Polyhedron*, 1490-1496.
- [102]. Kaya, E.N., Tuncel, S., Basova, T.V., Banimuslem, H., Hassan, A., Gürek, A.G., Ahsen, V., Durmuş, M. (2014) *Sensors and Actuators B: Chemical*, 277-283.
- [103]. Britton, J., Durmuş, M., Chauke, V., Nyokong, T. (2013) *J. Mol. Struc.*, 209-214.
- [104]. Williams, G., Suttty, S., Klenkler, R., Aziz, H. (2014) *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 124, 217-226.
- [105]. Lin, C.L., Lee, C.C., Ho, K.C. (2002) *J. Electroanal. Chem.*, 524-525, 81-89.
- [106]. Bursa, B., Wrobel, D., Biadasz, A., Kedzierski, K., Lewandowska, K., Graja, A., Szybowicz, M., Durmuş, M. (2014) *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 128, 489-496.
- [107]. Cheng, Y., Meyers, J.D., Broome, A.M., Kenney, M.E., Basilion, J.P., Burda, C. (2011) *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 2583-2591.
- [108]. Esenpınar, A., Durmuş, M., Bulut, M. (2010) *Journal Photochemistry and Photobiology A*, 213, 171-179.
- [109]. Lever, A.B.P., Milaeva, E.R., Speier, G. (1993) *Phthalocyanines: Properties and applications*, Vol. 3 by C.C. Leznoff (Editor), A.B.P. Lever (Editor), VCH Publishers Inc., New York, USA , 5-57.
- [110]. Lever, A.B.P., Licoccia, S., Magnell, K., Minor, P.C., Ramaswamy, B.S. (1982) "In:(4th edn. ed.)", *Adv. Chem. Ser.*, 201, 237.
- [111]. Lever, A.B.P., Pickens, S.R., Minor, P.C., Licoccia, S., Ramaswamy, B.S., Magnell, K. (1981) *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 6800-6806.
- [112]. Nyokong, T., Gasyna, Z., Stillman, M.J. (1987) *Inorg. Chem.*, 26, 1087-1095.
- [113]. Bard, A.J., Faulkner, L.R. *Electrochemical Methods*, 2nd ed., 239-246. New York.

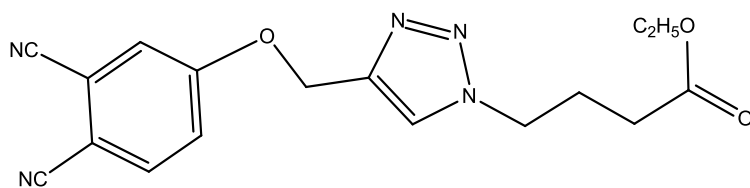
- [114]. Nyokong, T., Coates, M. (2013) *Electrochimica Acta*, 91, 158-165
- [115]. İpek, Y., Dinçer, H., Koca, A. (2014) *Sensors and Actuators B:Chemical*, 193, 830-837.
- [116]. Yılmaz, Y., Şener, M.K., Erden, İ., Avcıata, U. (2009) *Polyhedron*, 28,3419-3424
- [117]. Agboola, B., Ozoemena, K.I., Nyokong, T. (2006) *Electrochimica Acta*, 51, 6470-6478.
- [118]. Koca, A., Özkaya, A.R., Selçukoğlu, M., Hamuryudan, E. (2007) *Electrochimica Acta*, 52, 2683-2690.

EK

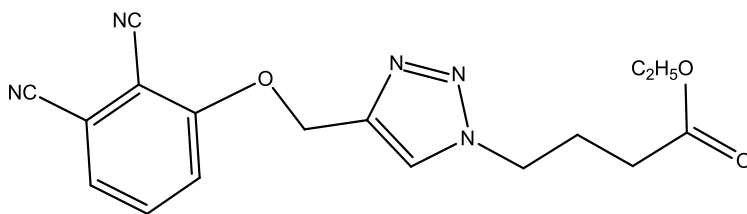
SENTEZLENEN YENİ BİLEŞİKLERİN KİMYASAL YAPILARI



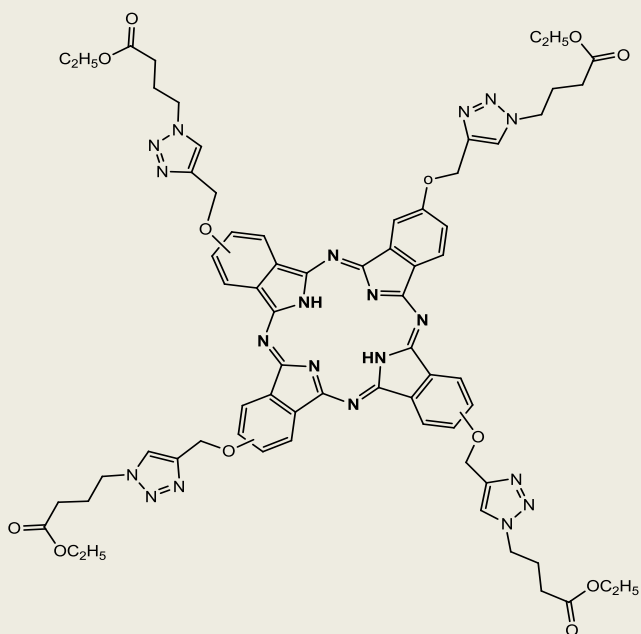
3-propargiloksiftalonitril(10)



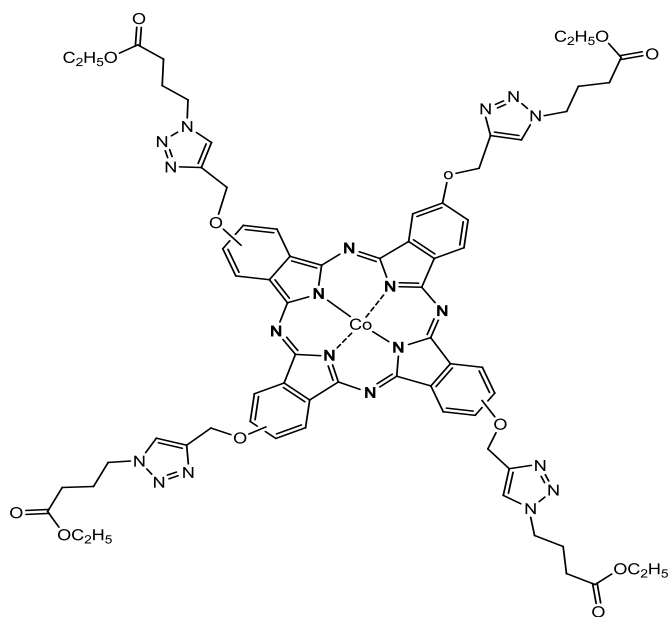
Etil 4-(4-((3,4-disiyanofenoksi)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat(11)



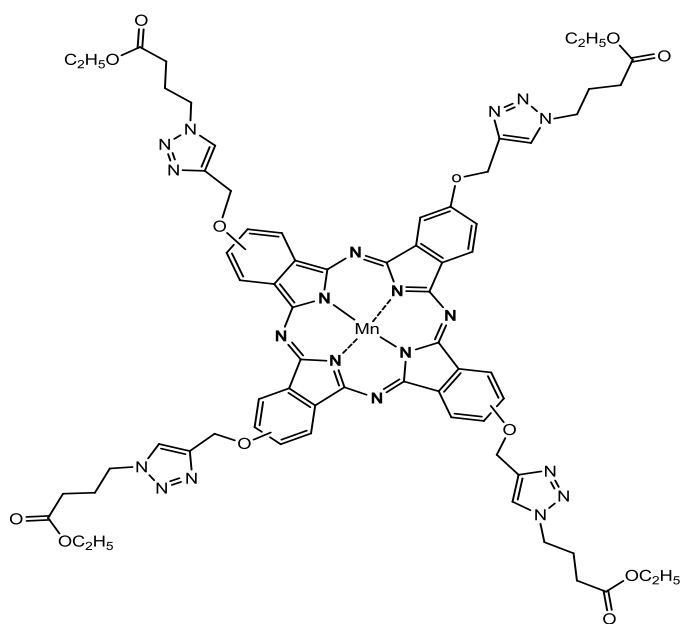
Etil 4-(4-((2,3-disiyanofenoksi)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat(12)



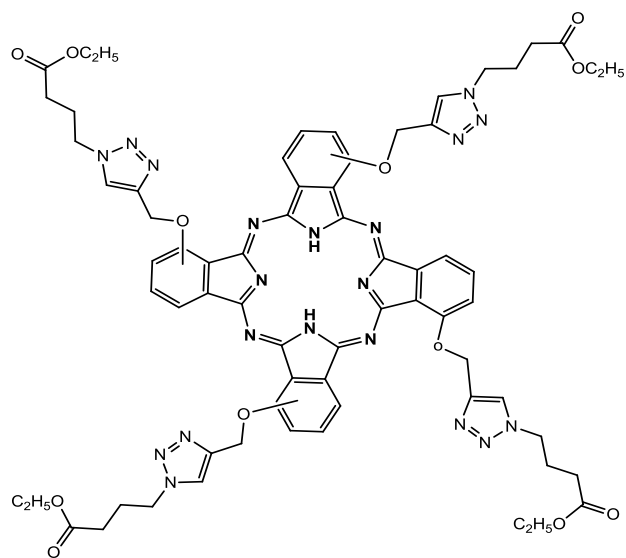
2,3,9,10,16,17,23,24-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyenin(**13**)



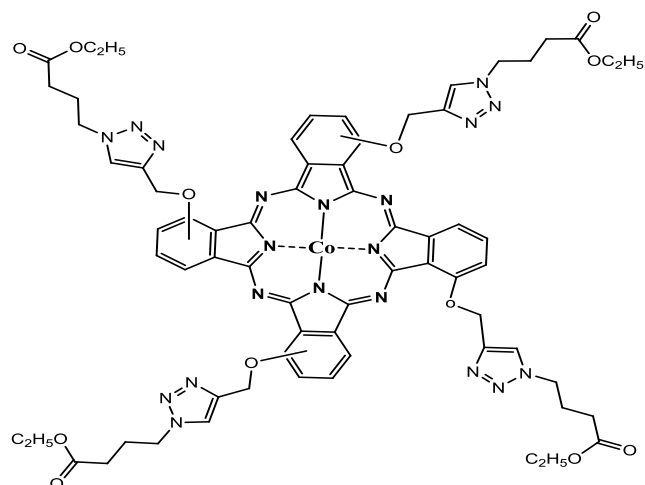
2,3,9,10,16,17,23,24-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyenin (**14**)



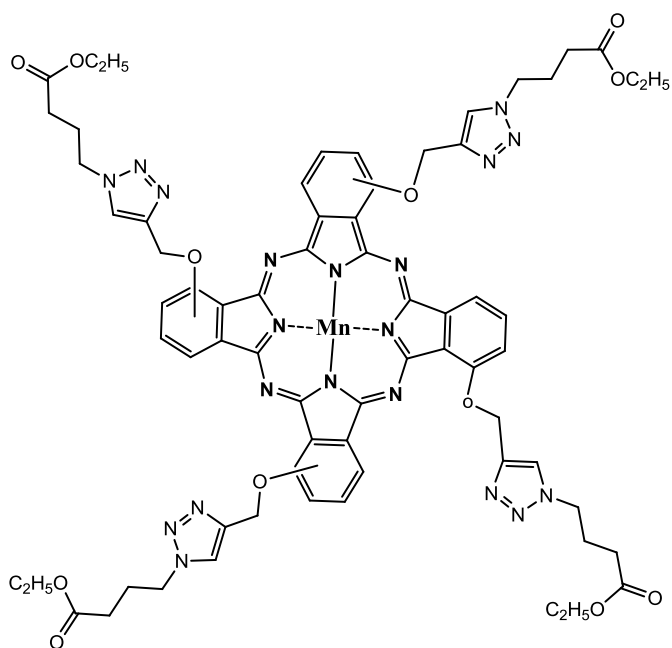
2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyenin(**15**)



1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]ftalosiyenin(**16**)



1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]kobalt(II) ftalosiyenin(**17**)



1,(4),8,(11),15,(18),22,(25)-Tetra[etil 4-(4-((okso)metilen)-1H-1,2,3-triazol-1-il)bütanoat]mangan(II) ftalosiyenin(**18**)

ÖZGEÇMİŞ

ADI VE SOYADI : Batuhan YARDIMCI

DOĞUM YERİ VE TARİHİ : Dığor/ 29.07.1987

YABANCI DİLİ : İngilizce

EĞİTİM BİLGİLERİ

2002-2006 YDA Kadıköy İntaş Lisesi

2007-2011 Balıkesir Ünı. Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü

2011-2012 Marmara Ünı. Pedagojik Formasyon Eğitimi

2011-2014 Marmara Ünı. Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Anabilim Dalı

