

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇALKON GRUBU BİLEŞİKLER İLE
TÜREVLENDİRİLMİŞ FTALOSİYANİN SENTEZİ
VE REDOKS DAVRANIŞLARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zehranur KURT

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Hüseyin KARACA

Temmuz 2016

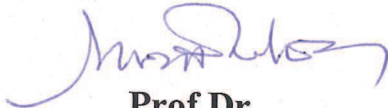
T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇALKON GRUBU BİLEŞİKLER İLE
TÜREVLENDİRİLMİŞ FTALOSİYANİN SENTEZİ
VE REDOKS DAVRANIŞLARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Zehranur KURT

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

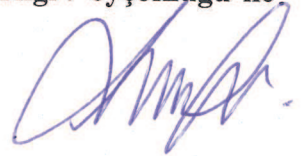
Bu tez 01/07/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof.Dr.
Murat TEKER
Jüri Başkanı



Yrd.Doç.Dr.
Hüseyin KARACA
Üye



Doç.Dr.
Serdar SEZER
Üye

BEYAN

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


Zehranur KURT

10.06.2016

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Hüseyin KARACA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Mustafa Şahin DÜNDAR'a teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında NMR ölçümlerinin alınmasında bana yardımcı olan Arş. Gör. Sedat SEVMEZLER'e teşekkür ederim.

Hem deneysel çalışmada hem de yazım aşamasında desteğini eksik etmeyen çok değerli bölüm arkadaşlarım Açelya ALSANCAK, Emre HİŞİR, Raşit SOYLU ve Selahattin YILDIRIM'a teşekkürü bir borç bilirim.

Beni yetiştiren, bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan, eğitim ve öğretim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen çok değerli AİLEM'e yürekten teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ftalosiyaninler	3
2.1.1. Ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri	4
2.1.2. Ftalosiyaninlerin saflaştırma yöntemleri	6
2.1.2.1. İnce tabaka kromatografisi (TLC)	7
2.1.2.2. Kolon kromatografisi	8
2.1.3. Ftalosiyaninlerin fiziksel özellikleri	11
2.1.4. Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri	12
2.2. Çalkonlar	12
2.3. Ftalosiyaninlerin Redoks Reaksiyonları	14

2.4. Çalışmada Kullanılan Elektrokimyasal ve Spektroeletrokimyasal	
Yöntemler	15
2.4.1. Voltametrik yöntemler	16
2.4.1.1. Dönüşümlü voltametri (CV)	17
2.4.2. Spektroeletrokimyasal yöntem	20
2.4.2.1. Ftalosiyanınların UV/Vis spektroskopisi	21
2.4.2.2. Ftalosiyanınların IR spektroskopisi	23
2.4.2.3. Ftalosiyanınların NMR spektroskopisi	23
2.4.2.4. Ftalosiyanınların kütle (MS) spektroskopisi	24

BÖLÜM 3.

DENEYSEL KISIM	25
3.1. Genel	25
3.2. Spektroskopi	25
3.3. Sentez	26
3.3.1 (E)-1-(furan-2-yl)-3-(4-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-one, 3	26
3.3.2. (E)-4-(4-(3-(furan-2-yl)-3-oxoprop-1-enyl)phenoxy)ftalonitril, 5	27
3.3.3. (E)-4-(4-(3-(furan-2-yl)-3-oxoprop-1-enyl)phenoxy) süstitüe ZnPc sentezi, Pc-6	28
3.3.4. (E)-4-(4-(3-(furan-2-yl)-3-oxoprop-1-enyl)phenoxy) süstitüe CoPc sentezi, Pc-7	28

BÖLÜM 4.

SONUÇ VE ÖNERİLER	30
4.1. Tartışma ve Sonuç	30
4.1.1. Sentez	30

4.1.2. Yapı aydınlatma	32
4.1.3. UV-Vis absorpsiyon spektrumu	34
4.1.4. Siklik voltametrik ölçümler	37
4.1.5. Spektroelektrokimya	38
4.2. Sonuç	39
 KAYNAKLAR	 41
EKLER	46
ÖZGEÇMİŞ	55



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

°C	: Santigrat derece
C	: Çözelti konsantrasyonu
CaH ₂	: Kalsiyum hidrür
CDCl ₃	: Dötero kloroform
DMAE	: 2-dimetilaminoethanol
DMF	: Dimetil formamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DMSO-d ₆	: Dötero dimetil sülfoksit
ESR	: Elektron Spin Rezonans
HRMS	: High-resolution Mass Spectrometry (Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometrisi)
MALDI-TOF	: Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight (Matris destekli lazer desorpsiyon / iyonizasyon- uçuş süresi)
MPc	: Metalli ftalosiyanin
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
OTTLE	: Optik olarak saydam ince tabaka elektrot
Pc	: Ftalosiyanin
TLC	: Thin layer chromatography (ince tabaka kromatografisi)
UV-vis	: Ultraviyole-görünür bölge

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Ftalosiyanin bileşiklerinde benzen halkasının konumları.....	4
Şekil 2.2. Metalsiz ftalosiyanin elde metodu.....	5
Şekil 2.3. Ftalonitril ya da o-siyanobenzamitten metalli ftalosiyaninsentezi.....	5
Şekil 2.4. Ftalik anhidrit ya da ftalimidten metalli ftalosiyanin sentezi.....	5
Şekil 2.5. o-dibrombenzenden CuCN ve piridin varlığında CuPc sentezi.....	6
Şekil 2.6. İnce Tabaka Kromatografisi.....	8
Şekil 2.7. Kolon kromatografi düzeneği.....	11
Şekil 2.8. Claisen-Schmidt kondenzasyonu ile çalkon sentezi.....	13
Şekil 2.9. Aldol kondenzasyonunun bazik mekanizması.....	13
Şekil 2.10. Doğrusal tarama voltamogramı.....	16
Şekil 2.11. CV' de V_1 ve V_2 aralığında uygulanan potansiyelin zamanla değişimi..	18
Şekil 2.12. Tek elektronlu indirgenme-yükseltgenme CV akım-potansiyel voltamogramı.....	19
Şekil 2.13. Reversible, yarı reversible ve irreversible voltamogramlar.....	20
Şekil 2.14. Spektroelektrokimyasal ölçüm düzeneği.....	21
Şekil 2.15. MPc' lerin enerji diyagramı.....	23
Şekil 2.16. Metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin genel UV-Vis Spektrumları.....	23
Şekil 4.1. (E)-4-(4-(3-(furan-2-yl)-3-oxoprop-1-enyl)phenoxy) ftalonitril, 5 sentezi ve hedef ftalosiyaninin yapı iskeleti.....	31
Şekil 4.2. Pc-6 ve Pc-7 ftalosiyaninlerin sentezi.....	32
Şekil 4.3. Pc-6 (üst), 5 (orta) ve 3 (alt) bileşiklerinin genişletilmiş ^1H NMR spektrumu.....	33

Şekil 4.4. (a) DMSO ve (b) DMSO:su (1:4 oranında) Pc-6 için farklı konsantrasyonlarda (10^{-6} M' den 10^{-5} M) 400-750 nm aralığında elektronik absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması.....	35
Şekil 4.5. (a) DMSO ve (b) DMSO:su (1:4 oranında) Pc-7 için farklı konsantrasyonlarda (10^{-6} M' den 10^{-5} M) 400-750 nm aralığında elektronik absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması.....	36
Şekil 4.6. Pc-7 DMF/TBAP ve Pc-6 DMSO/TBAP içinde Pt çalışma elektroduyla 100 mV/s tarama hızında Pc-6 ile Pc-7'nin siklik voltamogramları.....	37
Şekil 4.7. -0.25V potansiyelde kontrol edilen potansiyel uygulama sırasında görülen 0.1M TBAP içeren DMSO'da Pc-6 kompleksinin UV-Vis spektral değişimi.....	38
Şekil 4.8. -0.25V potansiyelde kontrol edilen potansiyel uygulama sırasında görülen 0.1M TBAP içeren DMF'de Pc-7 kompleksinin UV-Vis spektral değişimi.....	39

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Organik Bileşiklerin Adsorblanma Yetenekleri.....	10
Tablo 2.2. Durağan Fazların Adsorblama Yetenekleri.....	10
Tablo 2.3. Hareketli Fazların Yürütme Yetenekleri.....	10



ÖZET

Anahtar kelimeler: Çalkon, ftalosiyanin, metalli ftalosiyanin, UV-Visible elektrokimya, siklik voltamogram

Periferal konumlarda dört tane (E)-1-(furan-2-yl)-3-(4-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-one çalkon grubu taşıyan yeni metalli ftalosiyaninler (M = Zn, Co) sentezlendi. Bu kompleksler FT-IR, ¹H-NMR, HRMS ve UV-Vis spektroskopi teknikleri kombinasyonu ile karakterize edildi. Ayrıca bu ftalosiyaninlerin siklik voltamogramları alındı ve çinko ftalosiyanin için bir, kobalt ftalosiyanin için iki redüksiyon reaksiyonu olduğu bilgisi elde edildi. Spektroelektrokimyasal incelemeler metalli ftalosiyaninlerin halka merkezli indirgenme potansiyelini gösterir.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL CHALCONE SUBSTITUTED METALLOPHTHALOCYANINES

SUMMARY

Keywords: Chalcone, phthalocyanine, Metallophthalocyanine, UV-Visible, electrochemistry, cyclic voltammogram

Novel metallophthalocyanines (M = Zn, Co) carrying on the four of the peripheral positions (E)-1-(furan-2-yl)-3-(4-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-one as chalcone were synthesized. These complexes have been characterized by a combination of FT-IR, ^1H -NMR, HRMS and UV-Vis spectroscopy techniques. Also cyclic voltammograms of these phthalocyanines were taken and obtained knowledge as zinc phthalocyanine have one reduction reaction and cobalt phthalocyanine have two reduction reaction. Spectroelectrochemical investigation shows the ring based reduction of MPC's.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Ftalosiyanın periferel fonksiyonlandirmaları boyalar ve katalizörler, organik fotovoltaiik cihazlar, fotodinamik terapi ve elektrokimyasal uygulamalar gibi yaygın uygulamalarda benzersiz özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Ftalosiyanın yeni özellikleri kendi konjuge makrosiklik birimlerden kaynaklanmaktadır. Bütün bu uygulamalar sonucunda ftalosiyanın organik çözücülerde ya da suda çözündüğü görülmüştür. Ftalosiyanın, büyük grupların süstitüsyonuyla periferel veya non-periferel pozisyonda türetilmekte ve merkezdeki metal iyonu değiştirilerek de çözünürlüğü geliştirilmektedir [Leznoff ve ark., 1989, 1992, 1993, 1996; Bonnett, 1995; Chan ve ark., 1997; Bonnett, 2002; Rusanova ve ark., 2002; Shaheen ve ark., 2005; Xue ve ark., 2005; Brumbach ve ark., 2008; Thompson ve Frechet, 2008; Karaca ve ark., 2011; Nas ve ark., 2013; Karaca ve ark., 2014; Acar ve ark., 2014; Yıldız ve ark., 2014; Kobak ve ark., 2015; Kurt ve ark., 2015; Szostak ve ark., 2015; Zeyadaa ve ark., 2015; Li ve ark., 2016; Ovchenkova ve ark., 2016].

Çalkonlar; antikanser, anti-inflamatuar, antioksidan, sitotoksik, antimikrobiyal, ağrı kesici ve ateş düşürücü gibi önemli özelliklere sahiptir. Son yıllarda çalkonlar sensörler ve biyolojik aktiviteler olarak incelenmiştir. Ftalosiyanın periferel konumundaki süstitüentler fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkiler [Ghouili ve ark., 2014; Ngo ve ark., 2014].

Bu çalışmada furan çalkon grubu ftalonitrile doğrudan bağlıdır ve daha sonra yeni ftalosiyanın elde edilmiştir. Çalkon grubu, elektron bakımından zengin ve yüksek absorpsiyon özelliğine sahiptir. Elektron akışı periferel yapısında bulunan çalkon gruplarından ftalosiyanın halkasına doğru gerçekleştiği tahmin edilmektedir. Duyarlastırıcı olarak boya duyarlı güneş hücreleri kullanıldığında bu moleküller için

verimlilik sağlar [Niu ve ark., 2006; Nicot ve ark., 2007; Wei ve ark., 2011; Sun ve ark., 2012; Ghouili ve ark., 2014; Ngo ve ark., 2014; Shana ve ark., 2014].

Bu çalışmada periferel pozisyonlarda dört çalkon grubuna sahip yeni metalli ftalosiyeninler sentezlenmiş ve ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR, MALDI-TOF, UV/Vis spektrumu ile karakterize edilmiştir.



BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyanınlar

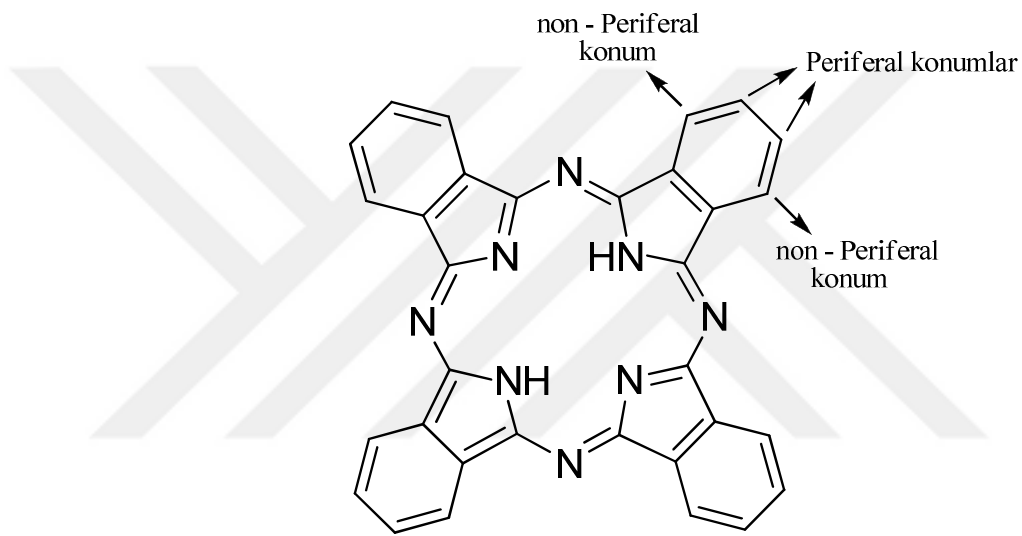
‘Phthalocyanine’ sözcüğü Yunanca’da anlamı kaya yağı olan ‘naphtha’ ile karşılığı mavi olan ‘cyanine’ kelimelerinin bir araya gelmesiyle türetilmiştir. Diğer adı tetrabenzotetraazaporfirin olan ftalosiyanın ilk olarak 1907’de Braun ve Tscherniac tarafından ftalimitle asetik anhidritten o-siyanobenzamid sentezlenirken koyu mavi renkteki yan ürün ve daha sonra 1928’de Scottish Dyes tesislerinde emaye kaplı reaktörde ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalamid oluşumu sırasında çözünür olmayan safsızlık olarak elde edilmiştir. Bu safsızlık analiz edildiğinde reaktörün hasarlı bölümlerinden çıkan demir metali ile meydana gelen, ftalosiyanın demir kompleksi olduğu tespit edilmiştir [Braun ve Tcherniac, 1907; Dolphin, 1978].

Plastik, alüminyum, sentetik elyafın renklendirilmesi, matbaa mürekkepleri, duvar boyacılığı, tekstil ve baskı boyamada yaygın olarak kullanılan mavi yeşil renkli ftalosiyanın bileşikler kükürt ve hidrokarbonların yükseltgenmesinde, yakıt pillerinde, hidrojenasyon olaylarının katalizlenmesinde, tıpta, lazerlerde, yarı iletken olarak, sıvı kristal olarak da kullanılmaktadır [Hamuryudan ve Zorlu, 2013].

Kimyasal ve termik kararlılığa sahip olan ftalosiyanınlar, havada 400-500 °C’ ye kadar bozunmaya uğramazlar. Metalli bileşiklerinin çoğu ise 900 °C ‘nin altında bozunmaz. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklı olup sadece kuvvetli yükseltgeyicilerin (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit ya da ftalimide parçalanarak makro halka bozunur. $(4n+2)$ kuralına uyan makrosiklik halkadaki 18π elektron sistemi 400-700 nm arasında UV spektrumunda şiddetli absorpsiyon

gösterir. Bozunmadan süblimleşip kolaylıkla kristallendiği için oldukça saf ürünler elde edilir [Kandaz ve ark., 2010].

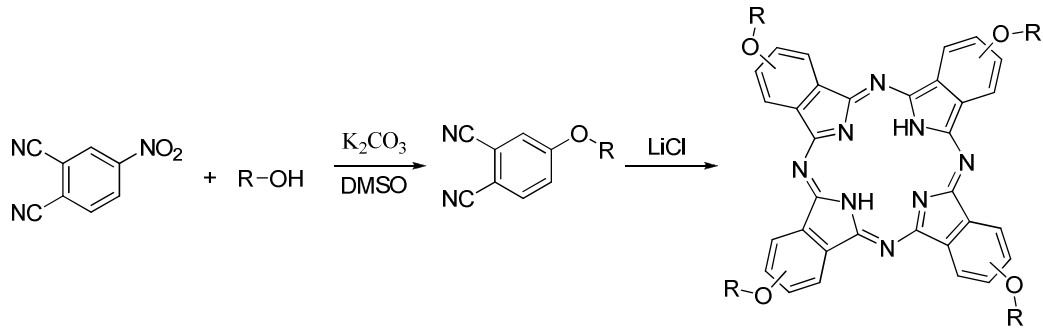
Ftalosiyanimlerdeki benzen halkasının uç kısımlarına iki tür ad verilmektedir. Bunlardan α -konumlarında olan uçlara non-periferel β - konumlarında olan uçlara periferel karbonlar denir. Yapılan çalışmalarda periferel konumlardaki gruplar sorun teşkil etmezken non-periferel konumlardaki grupların birbirlerine sterik engel oluşturduğu görülmüştür [Kılıç ve Egemen, 2007].



Şekil 2.1. Ftalosiyanim bileşiklerinde benzen halkasının konumları

2.1.1. Ftalosiyanimlerin sentez yöntemleri

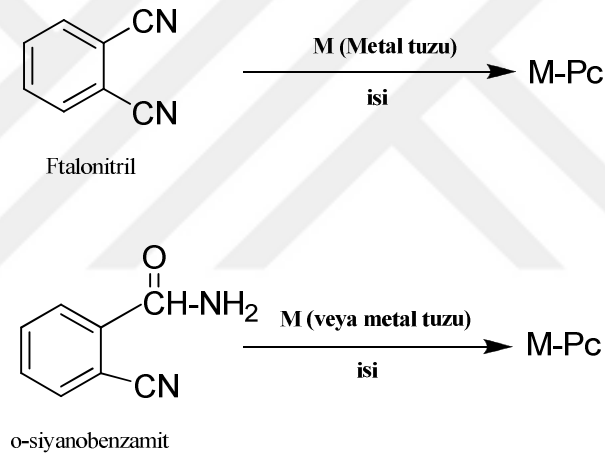
Ftalonitril ve aminlerin, fenoller ya da alkali metal alkolatların reaksiyonlarından metallsiz ftalosiyanim sentezi yapılabildiği gibi elektro kovalent metalli ftalosiyanim komplekslerinden metal çıkarılarak da metallsiz ftalosiyanimler elde edilebilir [Kandaz ve Günsel, 2013].



Şekil 2.2. Metallsiz ftalosiyenin elde metodu

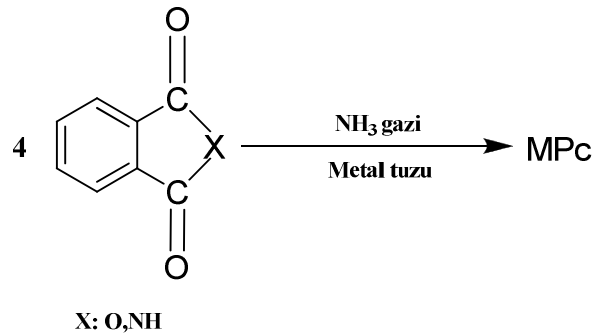
Metalli ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri ise şu şekilde özetlenebilir.

- 1- Ftalonitril ya da ortosiyanobenzamitlerin metaller veya metalik tuzlar ile ısıtılmasından,



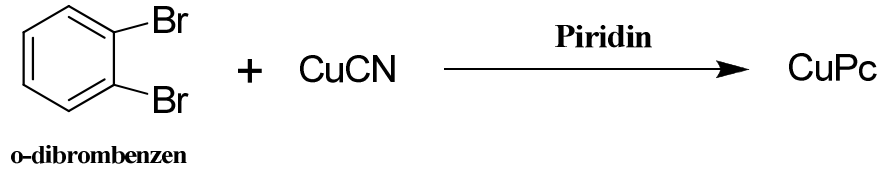
Şekil 2.3. Ftalonitril ya da o-siyano benzamitten metalli ftalosiyenin sentezi

- 2- Metal tuzu varlığında eritilmiş ftalik anhidrit veya ftalimid içinden amonyak gazı geçirilmesiyle,



Şekil 2.4. Ftalik anhidrit ya da ftalimidten metalli ftalosiyenin sentezi

3- o-dihalojen içeren aromatik bileşiklerin ve CuCN'ün piridinle reaksiyonu sonucu,



Şekil 2.5. o-dibrombenzenden CuCN ve piridin varlığında CuPc sentezi

4- Metalsiz ftalosiyanimlere metal eklenerek ya da metalli ftalosiyanimlerin metalinin uygun şartlarda başka bir metalle sübtütüsyonundan yüksek sıcaklıklarda ftalosiyanimler sentezlenir [Gregory, 1991].

2.1.2. Ftalosiyanimlerin saflaştırma yöntemleri

Derişik sülfürik asitte veya sublimasyon ile hazırlanan çözeltilerin su veya buzla yeniden çöktürülmesiyle sübtitüent içermeyen ftalosiyanimler saflaştırılırken, sübtitüe ftalosiyanimler sülfürik asit ve yüksek sıcaklık ortamında bozunduğundan bu yöntem kullanılmaz. Çözünür olmayan ftalosiyanim bileşikleri kristallendirme ve kromatografi ile saflaştırılmaz. Çözünebilen ftalosiyanimlerde ise saflaştırmada ekstraksiyon ve kromatografi kullanılabilir [Baret ve ark., 1936].

Çözünür ftalosiyanimleri saflaştırma yöntemleri şunlardır:

- a) Derişik H_2SO_4 'de çözdükten ve süzdükten sonra, soğuk suda veya buzlu suda yeniden çöktürme,
- b) Amino sübtitüe ftalosiyanimleri konsantre hidroklorik asit ile suda çözünür hale getirip organik kirlilikleri ekstrakte ettikten sonra, seyreltik bazla çöktürme,
- c) Alumina üzerinden kolon kromatografisi ve sonrasında çözücünün uzaklaştırılması,
- d) Normal, flaş ya da vakum metotlarını kullanarak silika jel üzerinden kolon kromatografisi yapıldıktan sonra çözücünün uzaklaştırılması,

e) Safsızlıkları uzaklaştırıp, saflaştırılmış ftalosiyanınleri elde etmek üzere çözünmeyen süstitüe ftalosiyanınleri çeşitli çözücülerle yıkama,

f) İnce tabaka kromatografisi (TLC) [Altunbaş, 2012].

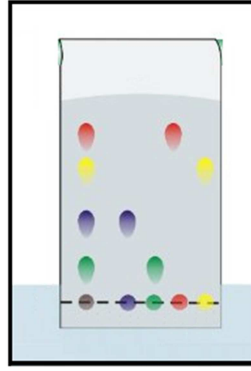
Yapılan çalışmalarda saflaştırma yöntemlerinden İnce Tabaka ve Kolon Kromatografisi kullanılmıştır.

2.1.2.1. İnce tabaka kromatografisi (TLC)

İnce tabaka kromatografisi (TLC), hareketli faz sıvı ve sabit faz düz bir plaka yüzeyi üzerinde ince bir tabaka halinde bulunan sıvı kromatografisinin alt bölümüdür. TLC düz geometrisinden dolayı bazen ‘düzlemsel kromatografi’ terimi altında gruplandırılmaktadır. İnce tabaka kromatografisinin nicel değerlendirilmesi için yöntemler, iki kategoriye ayrılabilir. İlk olarak, çözünenler bir tabakada görsel karşılaştırma, alan ölçümü veya yoğunluğu ile doğrudan analiz edilir. İkinci olarak, çözünenler emici maddeden ölçülmeden önce ayrıştırılır.

Klasik TLC için temel prosedür aşağıdaki adımlardan oluşur;

1. Numune çözeltisi nokta veya bölge gibi plakanın başlangıcına uygulanır.
2. Örnek çözücünün tabakadan buharlaşmasına izin verilir.
3. Plaka altındaki mobil faz sıg bir havuz içeren kapalı bir odaya yerleştirilir.
4. Mobil faz, kılcal etki sayesinde uygulanan nokta üzerinden yükselir.
5. Çözücünün plakanın başlangıcından 10 ile 15 cm ötesine kadar ilerlemesi devam ettirilir.
6. Plaka bölmesinden çıkarılır ve çözücünün aldığı yol işaretlenir.
7. Mobil faz, havada kurutularak veya ısı uygulanarak levhadan kaldırılır.
8. Eğer bu bileşikler doğal olarak renkli ya da floresan değilse, bölgeleri görselleştirmek için bir belirleme maddesi uygulanır.
9. Bölgelerin konumları, bileşiklerin nitel tanımlanması ve ölçümü için bölgelerin boyutu ve / veya yoğunluğu kullanılır [Fried ve Sherma, 1986].



Şekil 2.6. İnce Tabaka Kromatografisi

2.1.2.2. Kolon kromatografisi

Kolon kromatografisinde ayırmalar adsorblayıcı katı (durağan faz) ile doldurulmuş dik kolonla gerçekleştirilir. Alternatif olarak da, ince tabaka kromatografisinde olduğu gibi, adsorblayıcı katı ince bir tabaka halinde hareketsiz yüzeye kaplanabilir. Kromatografi sırasında ayrılma işlemi, ayrılacak maddelerin durağan fazda değişik oranlarda adsorblanması ya da durağan fazla çözücü sıvı (hareketli faz) arasında değişik oranlarda dağılmalarına bağlıdır. Kolon kromatografisinin etkinliği çeşitli faktörlerin düzgün ayarlanmasına bağlıdır. Bu faktörler şöyle sıralanabilir:

1. Adsorban seçimi
2. Çözücünün polaritesi
3. Kullanılacak kolonun boyu ve çapı
4. Çözücünün akış hızı

Kolon dolgu maddesi veya durağan faz olarak bağlama kapasitesi farklı çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. Bağlama kapasitesi, adsorban ve ayrılacak maddenin polaritelerine bağlıdır. Polar bir dolgu maddesinde ayrılacak maddenin polaritesi ne kadar fazlaysa bağlanmada o kadar güçlü olacak, ve bu maddenin kolon ya da ince tabaka boyunca ilerlemesi zor olacaktır. Polaritesi aynı olan maddelerden molekül ağırlığı fazla olan daha yavaş ilerler.

Adsorbanla moleküller arasında Van der Waals etkileşimleri, dipol-dipol etkileşimleri, hidrojen bağları, koordinasyon kompleksi oluşumu, tuz oluşumu gibi

etkileşimler olabilmekte, bu etkileşimlerin varlıkları ve oranları değişik moleküllerin farkı oranlarda adsorblanmasına yol açmaktadır. Bu etkileşimlerden en güçlü olanı tuz oluşumudur. Daha sonra koordinasyon kompleksi oluşumu, hidrojen bağları, dipol-dipol etkileşimleri ve Van der Waals etkileşimleri gelir.

Kolon kromatografisinde çeşitli adsorbanlar kullanılabilmesine rağmen en yaygın olarak kullanılan adsorbanlar silika jel (silisyum oksit . xH_2O) ve aluminadır (alüminyum oksit . xH_2O). Selüloz ve nişastanın absorblama gücü zayıftır. Alumina ve silika ile ayrılamayan çok polar bileşiklerin ayrılmasında kullanılırlar.

Kromatografide yürütücü hareketli faz olarak kullanılacak olan çözücülerin özellikleri şunlardır:

1. Adsorbanı çözmemelidir.
2. Adsorban ve ayrılacak maddelerle reaksiyon vermemelidir.
3. Ayrılacak maddelerin desorpsiyonu için iyi bir seçiciliği olmalıdır.
4. Ayrılacak maddeleri yeteri kadar çezebilmelidir.
5. Ayrımdan sonra kolay uzaklaştırılabilmek için düşük kaynama noktasına sahip olmalıdırlar.
6. Toksik olmamalı ve ucuz olmalıdırlar.

Genellikle, polar çözücüler maddeleri daha kolay yürütürler. Polar maddeler için polar, apolarmaddeleri için apolar çözücüler uygundur. Adsorbanın bağlama kuvveti ile çözücünün polaritesi arasındaki denge maddelerin adsorbandan ve dolayısıyla kolondan ayrılma hızını kontrol eder.

Tablo 2.1. Organik Bileşiklerin Adsorblanma Yetenekleri

Alkanlar	$R-CH_2-CH_2-R'$	HIZLI YÜRÜME
Alkenler	$R-CH=CH-R'$	
Dienler	$R-CH=CH-CH=CH-R'$	
Aromatik Bileşikler		
Halojenürler	$R-CH_2-X$ (X= F, Cl, Br, I)	
Eterler	$R-CH_2-O-CH_2-R'$	
Esterler	$R-(C=O)-O-R'$	
Amidler	$R-(C=O)-NR_2$	
Ketonlar	$R-(C=O)-R'$	
Aldehitler	$R-(C=O)-H$	
Alkoller	$R-CH(OH)-R'$	
Aminler	$R-CH(NR_2')-CH_2-R'$	
Karboksilik Asitler	$R-(C=O)-OH$	
		YAVAŞ YÜRÜME

Artan Adsorblanabilme Yeteneği

Tablo 2.2. Durağan Fazların Adsorblama Yetenekleri

Selüloz		
Niştasta		
Sodyum karbonat		
Kalsiyum karbonat		
Kalsiyum fosfat		
Magnezyum karbonat		
Magnezyum hidroksit		
Silika jel		
Magnezyum silikat		
Aktif karbon		
Alumina		

Artan Bağlama Kapasitesi

Tablo 2.3. Hareketli Fazların Yürütme Yetenekleri

Alkanlar (Petrol eteri, hegzan, siklohegzan vb.)		APOLAR
Karbon tetraklorür	CCl_4	
Toluen		
Diklormetan, dietil eter	$CH_2Cl_2, C_2H_5-O-C_2H_5$	
Kloroform	$CHCl_3$	
Aseton	$CH_3-(C=O)-CH_3$	
Etil asetat	$CH_3-(C=O)-O-CH_2-CH_3$	
Etil alkol	CH_3CH_2-OH	
Metil alkol	CH_3-OH	
		POLAR

Artan Yürütme Kuvveti

Kağıt kromatografisinde, filtre kağıdı katı destek olarak görev yapar. Selüloz kağıt tarafından adsorblanan su durağan fazdır. Ayırıştırılacak karışım küçük noktalar (spot)

halinde kağıda uygulanır. Çözücü sıvı (hareketli faz) kapiler etkisiyle spotların kağıt boyunca ilerlemesini sağlar.



Şekil 2.7. Kolon kromatografi düzeneği

2.1.3. Ftalosiyaninlerin fiziksel özellikleri

Yüksek termal kimyasal kararlılığı ve keskin bir renge sahip olması ftalosiyanin bileşiklerinin önemli özelliklerindendir. Ftalosiyaninlerin rengi kimyasal kristal yapısına göre farklılık gösterir. Yüzeydeki süstitüe klor atomlarının sayısının artmasıyla bakır ftalosiyaninin renginin maviden yeşile kayması buna bir örnektir.

Bozunmaya uğramadan süblümleşip kolaylıkla kristallenmeleri sonucunda çok saf ürünler elde edilebilir. Yeşil yapraklı bitkilerin pigmenti olan klorofil ve kana renk veren hemin grubu ile yapı olarak benzerlik gösterirler. Ftalosiyanin molekülünün periferik konumlarına çeşitli grupların bağlanması ve makro halkanın koordinasyon boşluğuna farklı metallerin eklenmesiyle bileşiğe çeşitli özellikler kazandırılmaktadır [Bağdır, 2006].

2.1.4. Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri

Kimyasal ve termik kararlılığa sahip olan ftalosiyeninler, havada 400-500 °C' ye kadar bozunmaya uğramazlar. Metalli bileşiklerinin çoğu ise 900 °C 'nin altında bozunmaz. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklı olup sadece kuvvetli yükseltgeyicilerin (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit ya da ftalimide parçalanarak makro halka bozunur. $(4n+2)$ kuralına uyan makrosiklik halkadaki 18π elektron sistemi 400-700 nm arasında UV spektrumunda şiddetli absorpsiyon gösterir. Bozunmadan süblimleşip kolaylıkla kristallendiği için oldukça saf ürünler elde edilir [Kandaz ve ark., 2010].

Kararlılığı merkez boşluğunun çapı ile metal atomunun atomik çapının uygunluğuna bağlı olan ftalosiyeninlerin merkez kavitesi 1.35 Å'dur. Metalin ftalosiyaninden kolaylıkla ayrılması metallerin atomik çapların bu değerden son derece büyük veya küçük olmasına bağlıdır [Hamuryudan, 1994].

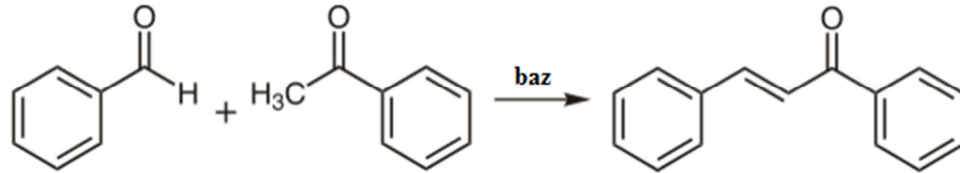
Kolayca yükseltgenip veya indirgenebilen ftalosiyeninlerde yükseltgenme ve indirgenme metal atomunda olabildiği gibi makro halkada da tersinir veya tersinmez olabilir. Ftalosiyeninlerin hemen hepsi kuvvetli oksitleyicilerden HNO_3 ve KMnO_4 ile ftalimide yükseltgenir [Pür, 2011].

2.2. Çalkonlar

Çalkonlar, üç karbonlu α,β -doymamış karbonil köprüsü ile iki aromatik halkanın birbirine bağlandığı bileşiklerdir.

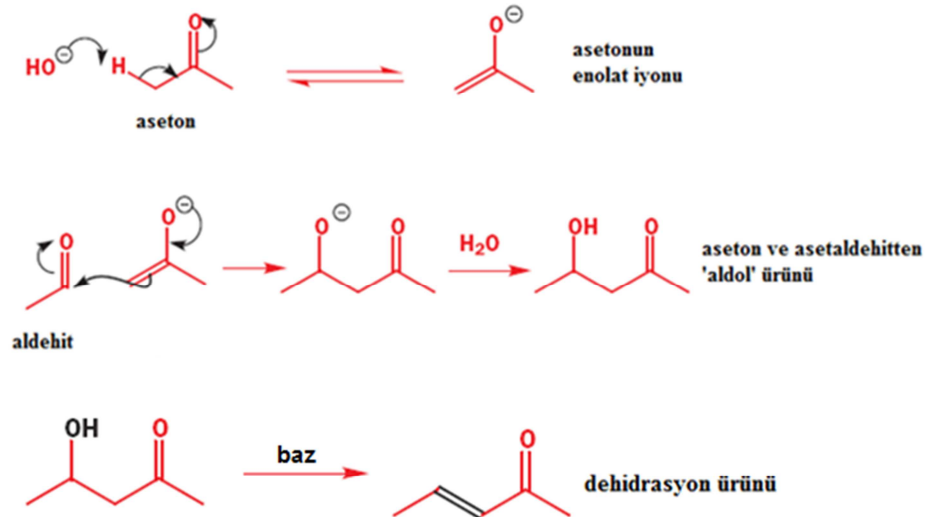
Çalkonlara meyve ve sebzelerde, baharatlarda, çayda, soya içeren yiyeceklerde sıkça rastlanır. Doğada Acanthaceae, Compositae, Leguminosae, Liliaceae gibi birçok familya bitkisinde bulunur. Flavonoidlerin biyosentezinde rol oynar [Nowakowska, 2007].

1880 yılında Alman kimyacı J.G. Schmidt tarafından keşfedilip 1881 ve 1889 yılları arasında Ludwig Claisen tarafından geliştirilen genel adı 2-Propen-1-on olan çalkonlar aromatik aldehytler ve metil aril ketonlarla gerçekleşen bir Claisen-Schmidt kondenzasyon ürünüdür [Solomons, 2002].



Şekil 2.8. Claisen-Schmidt kondenzasyonu ile çalkon sentezi

Genel olarak NaOH, KOH kullanılarak bazik ortamda gerçekleştirilen bu reaksiyon sonucu oluşan ürünün erime noktası 57-58 °C'dir. Eter, kloroform ve benzende çok çözünürken, etanolde az ve petrol eterinde ise çok az çözünmektedir. Klasik sentez yöntemine ek olarak asidik ortamda veya farklı katalizörler kullanılarak da çalkon sentezi yapılmaktadır. Çalkonlar normal koşullarda trans konumda kararlıdır [Nowakowska, 2007].



Şekil 2.9. Aldol kondenzasyonunun bazik mekanizması [Clayden ve ark., 2012]

Geniş bir biyolojik aktivite spektrumuna sahip, hem doğal hem de sentetik olarak elde edilebilen çalkonlar flavonoid ailesine üye bileşikler olup bunların biyosentezinde rol oynamaktadırlar. Biyolojik aktivite üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmalar çalkonların, antibakteriyel, anti-sıtma, antihelminitik, amoebicidal, antiülser, antiviral, böcek öldürücü, antiprotozoal, antikanser, antiinflamatuvar, sitotoksik, anti-HIV aktivitesi gösterdikleri ve immunosuppressive bakımından geniş bir biyolojik aktivite spektrumuna sahip olduklarını göstermektedir. Örneğin, (E)-1-(4'-hidroksifenil)but-1-en-3-on'un antitümör aktivite gösterdiği, 2'-oksijenlenmiş çalkon türevlerinin, MCF-7 insan meme kanseri hücrelerine ve tüberküloza karşı inhibe edici etkisinin olduğu belirlenmiştir [Lunardi ve ark., 2003].

Çalkonlar, tıbbi terapide kullanıldığı gibi polimerlerde UV-absorpsiyon filtresi olarak, farklı türdeki optik materyallerde ve holografik kayıt teknolojisinde de kullanılmaktadırlar [Fayed ve Awad, 2004].

2.3. Ftalosiyanın Redoks Reaksiyonları

Makrosiklik halkadaki artan delokalizasyon sonucu kimyasal ve elektrokimyasal olarak kolayca indirgenip yükseltgenebilen ftalosiyanın molekülleri redoks potansiyeli enerji durumunun belirlenmesi ve aktif komponent olarak fotoredoks proseslerde kullanılması bakımından önemlidir. Manyetik duyarlılık, elektron spin rezonans (ESR) ve elektronik spektrumlar ile redoks ürünleri karakterize edilmektedir. Buda elektron ilavesinin ligandın en düşük seviyedeki boş anti-bağ π orbitallerine olduğunu göstermektedir [Melson, 1979; Woehrle ve Meyer, 1986].

İki değerlikli metal iyonlarının ftalosiyanın komplekslerinin kimyasal ve elektrokimyasal olarak indirgenmesinde genellikle alkali metaller gibi kuvvetli indirgeyici maddeler kullanılır. Metalli ftalosiyanınin [M(Pc)], sodyum ve

dilityumbenzofenonla tetrahidrofuran içerisindeki reaksiyonu sonucu $[M(Pc)]^-$ halinde anyonlar elde edilebilir.



M=Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Mg(II) ve Al(III)Cl

Al(III) Cl^- (n=1'den 4'e kadar). $[Zn(Pc)]$, $[Al(Pc)Cl]$, $[Ni(Pc)]$ ve $[Mg(Pc)]$ komplekslerinden indirgenme ftalosiyanın ligandında iken, metalde bir değişim yoktur. $[Cu(Pc)]$ 'de ise ilk redüksiyon ürünü indirgenmiş Pc^- ligandının $3d^{10}$ kompleksi olan Cu(I)'dir.

Yüksüz $[M(Pc)]$ 'nin aksine $[M(Pc)]^{n-1}$ 'ler polar organik çözücülerde çok iyi çözünürler. Çeşitli redoks basamaklarında bulunan maddeler keskin ve birbirinden farklı çözünme renkleri verirler. $[M(Pc)]$ 'de metal Ni, Cu, Zn, Li olduğunda redoks sadece ligandlarda gerçekleşirken, metallerin değiştiği $[M=Cr, Mn, Fe, Co]$ durumda hem metalde hem de ligandda olabilir. 1-klornaftalen içinde metalli ftalosiyanın geçiş komplekslerinin elektrokimyasal yükseltgenme değerleri ölçülerek kolay okside olma sırası $Mn(II) > Fe(II) > Co(II) > Cu(II) > Ni(II)$ şeklinde yazılmıştır [Bekaroğlu ve Merey, 1998].

Zn(II), Cu(II), Ni(II) için ftalosiyanın ligandı okside olurken, Mn(II) , Fe(II) ve Co(II) olduğunda metal M(II)-M(III) şeklinde yükseltgenmektedir [Moser ve Thomas, 1983; Bekaroğlu ve Ceyhan, 1999].

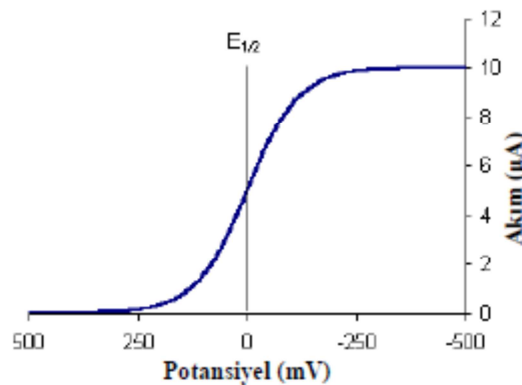
Farklı redoks basamaklarında bulunan maddeler keskin ve birbirinden farklı çözünme renkleri vermektedir. Elektrokimyasal ölçümler, redoks potansiyelinin kalitatif olarak tespit edilmesi amacıyla genelde ftalosiyanın çözünürlüğüne göre organik çözücülerde ve suda yapılmaktadır. Metod olarak siklik voltametri kullanılmaktadır [Bekaroğlu ve Merey, 1998].

2.4. Çalışmada Kullanılan Elektrokimyasal ve Spektroelektrokimyasal Yöntemler

Elektrokimyasal yöntemlerde, elektrot-çözelti sistemine elektriksel bir etki yapılarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Çoğu elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur ve bu parametreler tekniğin adında yer alır. Voltametri, kronoamperometri, kronokulometri gibi adlandırmalarda sırasıyla potansiyel-akım, zaman-akım ve zaman-yük parametrelerinden teknik hakkında bilgi edinilebilir [Kandaz ve Bilgiçli, 2011].

2.4.1. Voltametrik yöntemler

Volt-a(mpero)-metri kelimelerinden türetilen voltametri, elektrokimyasal bir hücrede gerçekleşen akım-potansiyel ilişkisini inceler. Elektrot yardımıyla kontrollü potansiyellerde akımın zamanla değişiminin incelendiği ölçümlerdir. Potansiyel, çözelti ve elektrot arasındaki faradik olayların gerçekleştiği değere ayarlanıp kontrollü biçimde akım geçirildiğinde çözelti türlerinin konsantrasyonları bulunabilir. Voltametri ölçüm sonucu elde edilen akım-potansiyel eğrilerine voltamogram denir. Doğrusal tarama voltametri voltamogramı en basit voltametri çeşidi olup şekilde gösterilmiştir [Osteryoung, 1985].



Şekil 2.10. Doğrusal tarama voltamogramı

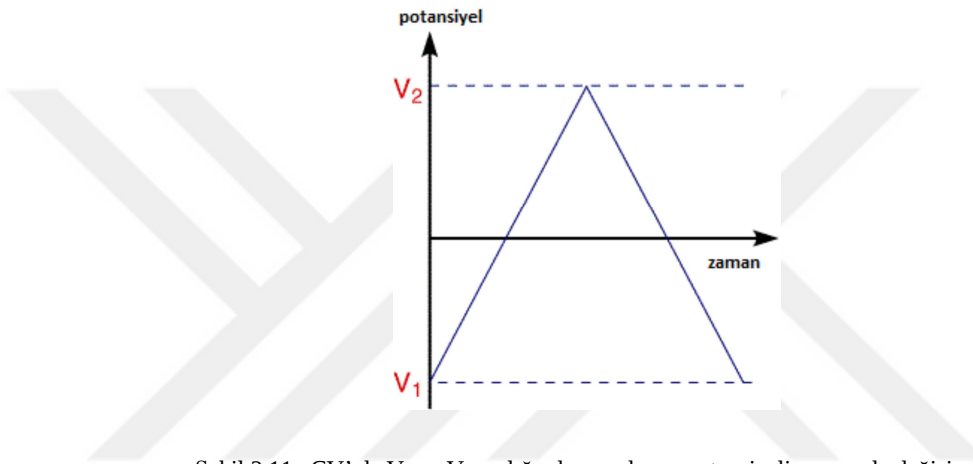
Üç elektrotlu düzenek kullanılan voltametrik işlemlerde ilk elektrot elektrokimyasal olayların gerçekleştiği çalışma elektrotudur. Çözelti içerisindeki iyonlar bu elektrot üzerinde redoks reaksiyonları sonucu indirgenip yükseltgenirler. Burada iyonlar indirgendiğinde meydana gelen akıma katodik pozitif (+) yüklü akım, yükseltgendiğinde oluşan akıma ise anodik negatif (-) yüklü akım denir. Ölçüm boyunca potansiyeli sabit kalan (polarizasyona uğramayan) referans elektrotlar ise ikinci elektrottur. En çok kullanılan referans elektrotları Ag/AgCl elektrotu, standart hidrojen elektrotu (SHE) ve doymuş kalomel elektrottur (SCE). Genellikle soy metallerden seçilen ve akımın üzerinden geçirildiği yardımcı elektrotlar da üçüncü elektrot türüdür [Bond, 1980; Yıldız ve Genç, 1993].

Voltametrik ölçümlerde çözeltideki iyonların reaksiyona gireceği elektrota ulaşma işlemi önemlidir. İyonların elektrota ulaşımına etki eden faktörler; elektrotlar arası potansiyel farktan kaynaklanan elektrik alanının etkisiyle oluşan göç (migrasyon) akımı, konsantrasyon farkından kaynaklanan difüzyon akımı ve fiziksel bir dış etkiden kaynaklanan konvansiyonel akımlardır. Bu etkilerden bazılarının kontrollü bir şekilde azaltılması ölçüm sonuçlarının doğru yorumlanmasını sağlar. Durağan bir ortamda çalışıldığında konvansiyonel akımlar engellenebilmektedir. Çözeltiye çalışılacak potansiyel aralığında elektrokimyasal kararlılığını koruyan destek elektroliti adı verilen anyon ve katyonları kararlı iyonik bileşiklerden eklemek migrasyon akımının etkisini önler. Voltamogramlar difüzyon akımı göz önüne alınarak yorumlanmaktadır [Berkem, 1984].

Günümüz teknolojisiyle geliştirilen voltametri yöntemlerinden bazıları şunlardır: Lineer Tarama Voltametri, Merdiven Voltametri, Kare Dalga Voltametri, Dönüşümlü (Cyclic) Voltametri, Anodik-Katodik Sıyırma Voltametri, Adsorbtif Sıyırma Voltametri, Alternatif Akım Voltametri, Polarografi, Dönen Elektrot Voltametri, Normal Puls Voltametri, Diferansiyel Puls Voltametri ve Kronoamperometri. Çalışmada kullanılan voltametri çeşidi dönüşümlü voltametridir [Yıldız ve Genç, 1993].

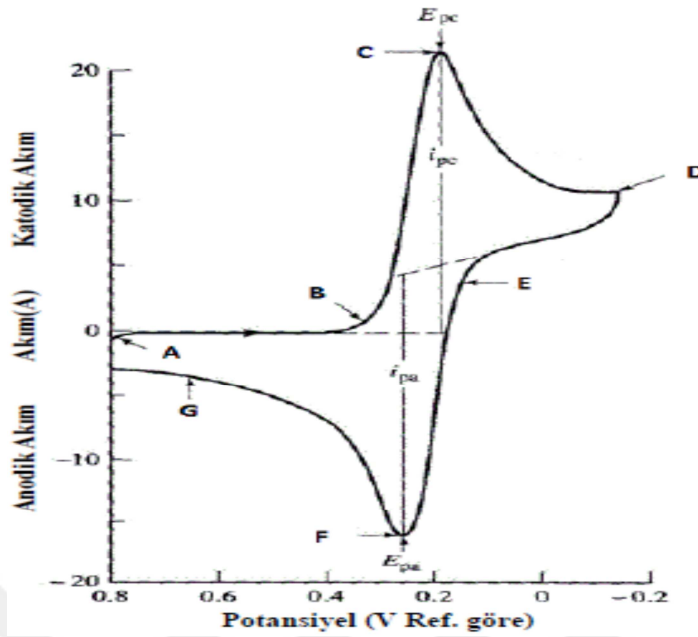
2.4.1.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Ayarlanmış sabit bir tarama hızında belirlenen V_1 ve V_2 potansiyel aralıklarında pozitif veya negatif yönde önce ileri sonra geri yönde potansiyel uygulanarak yapılan voltametrik ölçümlere 'dönüşümlü voltametri' denir ve CV ile gösterilir. V_1 ve V_2 aralığında uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği şekil 2.10.'da gösterilmiştir.



Şekil 2.11. CV' de V_1 ve V_2 aralığında uygulanan potansiyelin zamanla değişimi

Dönüşümlü voltametri ile analizi yapılan maddeye ait anodik pik potansiyeli (E_{pa}), katodik pik potansiyeli (E_{pc}), anodik pik akımı (I_{pa}) ve katodik pik akımı (I_{pc}) değerleri ölçülebilmektedir. CV sistemin hangi potansiyellerde olduğu, kaç basamakta redoks tepkimeleri verdiği ve elektrokimyasal reversibilitesi ile tepkime sonucu oluşan ürünlerin kararlılığı hakkında bilgi vermektedir [Erik, 2007].

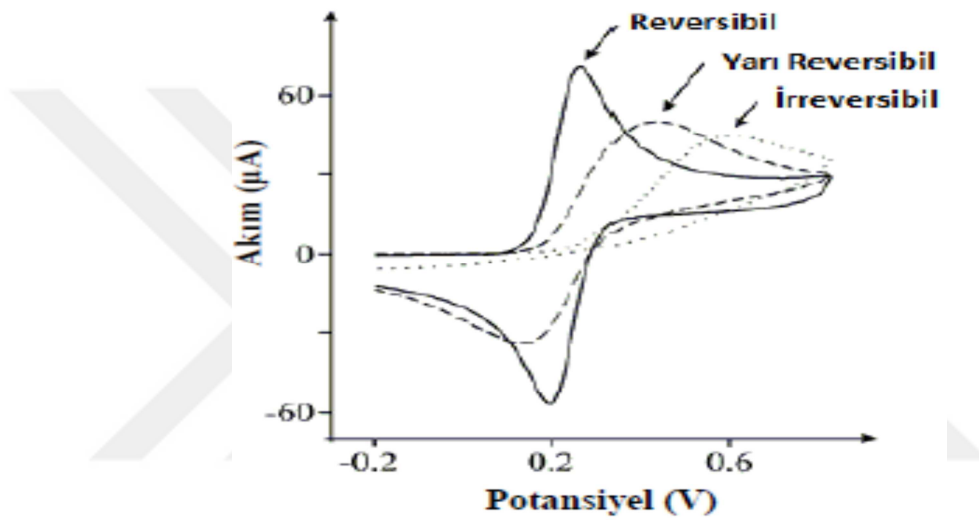


Şekil 2.12. Tek elektronlu indirgenme-yükseltgenme CV akım-potansiyel voltamogramı

Şekil 2.12.'de A başlangıç potansiyelinden itibaren uygulanan negatif yöndeki potansiyel sonucu B noktasında indirgenme başlamakta ve indirgenme D geri dönüş potansiyeline kadar devam etmektedir. Burada potansiyel tarama negatif yönde yapıldığı için indirgenme gerçekleşmektedir. Negatif yönde tarama sonucu oluşan akıma katodik pik akımı (I_{pc}) ve C noktasındaki bu akıma karşılık gelen potansiyele de katodik pik potansiyeli (E_{pc}) denilmektedir. Elektrot yüzeyindeki elektro aktif türün tamamı tükendiğinde katodik pik potansiyeline ulaşılmaktadır. D noktasında geri dönüş potansiyel değerine ulaşılmaktadır ve bu noktadan G noktasına kadar pozitif yönde potansiyel tarama yapılmaktadır. Pozitif tarama sonucu anodik akım (I_{pa}) oluşmakta ve yükseltgenme gerçekleşmektedir. Elektrot yüzeyindeki tüm substrat tükendiğinde anodik pik potansiyeline (E_{pa}) ulaşılmaktadır [Özkaya ve Dede, 2015].

Elektrokimyasal bir reaksiyonun reversible (tersinir) olması uygulama alanları açısından çok önemlidir. Tersinir sistemlerde anodik/katodik yönlerde bir potansiyel tarama yapıldığında meydana gelen yükseltgenme/indirgenme olayları, aksi yönde yapılan potansiyel taramada da ters redoks tepkimesi şeklinde gerçekleşmektedir. Anodik ve katodik pik akımları reversible sistemlerde birbirine eşittir.

Pratik hesaplama yapılırken anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark transfer edilen elektron başına 59.2 mV ise o sistemin elektrokimyasal olarak tersinir olduğu varsayılmaktadır. Elektrot tepkimesinin tam olarak tersinir olmaması durumunda bu farkın 59.2 mV’ dan biraz daha büyük olduğu sistemlere yarı tersinir sistemler denir. Piklerin simetrisini tamamen kaybederek birbirinden çok uzak olduğu veya geri piklerin gözlenmediği sistemler de reversible olmayan (irreversible) sistemlerdir [Erik, 2007; Tunçel, 2008].

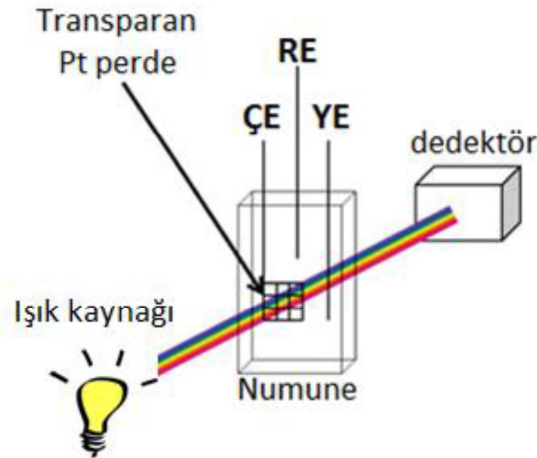


Şekil 2.13. Reversible, yarı reversibil ve irreversible voltamogramlar

I_p pik akımı (A), **n** transfer edilen elektron sayısı, **α** hız belirleyen basamakta transfer edilen elektron sayısı, **A** elektrot yüzey alanı (cm^2), **D** difüzyon katsayısı (cm^2/s), **α** elektron katsayısı, **v** tarama hızı (V/s) ve **C** çözelti konsantrasyonu (M) olmak üzere Randles –Sevcik eşitliği ile reversible sistemlerin 25 °C sıcaklıktaki pik akımı $I_p = 2.69 \times 10^5 \cdot n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$ eşitliğiyle tanımlanmaktadır. İrreversible sistemlerde ise bu eşitlik $I_p = 2.99 \times 10^5 n(\alpha n)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$ şeklinde tanımlanmaktadır [Uçar, 2007].

2.4.2. Spektroelektrokimyasal yöntem

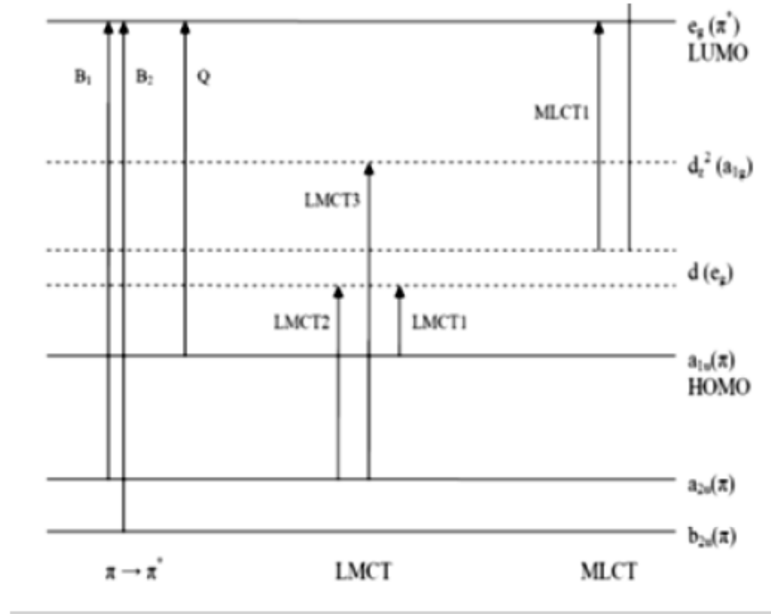
Maddenin elektromanyetik dalgalarla etkileşimini inceleyen yöneme spektroskopi denir. Elektron transferleriyle maddelerin spektroskopik özellikleri değiştiğinden elektrokimyasal olaylar spektroskopik olarak da incelenmektedir. Spektroelektrokimyasal yöntemler, elektrokimyasal veya spektroskopik yöntemlerin yetersiz kaldığı durumlarda kullanılan tekniklerdir. Bu teknik ile elektrokimyasal değişimin gerçekleştiği sırada meydana gelen spektroskopik değişimler kaydedilebilmekte, ayrıca numuneye potansiyel uygulandığında başlayan ve devam eden elektroliz süresince eşlik eden kimyasal olaylar ile oluşan ara ürünler hakkında bilgi sahibi olunmaktadır. Ölçümler genellikle çalışma elektrotu olarak transparan platin perde elektrotun kullanıldığı sistemlerde kuvars küvet içerisinde yapılır. Işık kaynağından gönderilen polarize ışıklar, perde elektrot üzerinden geçirilirken elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olaylar gerçekleşerek kırılma ve yansımaya uğrarlar. Daha sonra bir detektör üzerine düşürülüp değerlendirildiği düzeneklerle de ölçümler yapılır (Şekil 2.14) [Özkaya ve Dede, 2015].



Şekil 2.14. Spektroelektrokimyasal ölçüm düzeneği

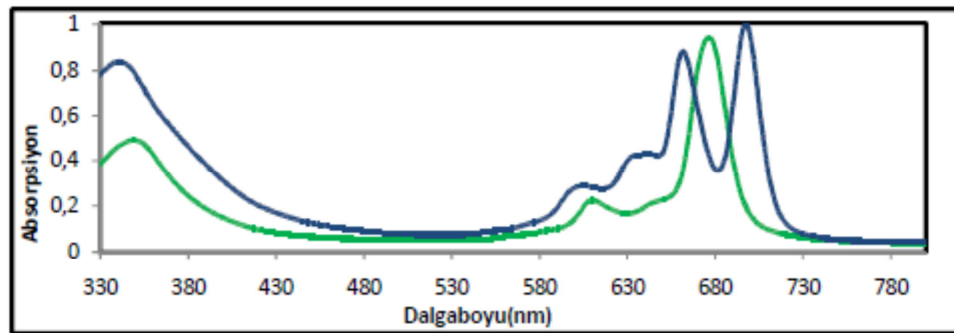
2.4.2.1. Ftalosiyaninlerin UV/Vis spektroskopisi

UV/Vis spektrumunda gözlenen iki adet karakteristik pik ftalosiyanin bileşiğinin oluşup oluşmadığını gösterir. Ftalosiyaninlerin metalsiz olanları ikiye yarılmış çift band halinde gözlenirken metalli ftalosiyaninler tek ve daha şiddetli band verir. Böylece metalli ve metalsiz ftalosiyaninler 670-720 nm arasında karakteristik spektrumlarıyla tanınırlar. Bu karakteristik piklerden ilki 300-400 nm civarında gözlenmekte olup B bandı veya Soret bandı olarak adlandırılır. 650-700 nm arasında çıkan ve Q bandı olarak bilinen pik ise ikinci karakteristik piktir. Metalli ftalosiyaninin elektronik molekül yörünge yapısı Schaffer tarafından geliştirilmiş Hückel hesapları kullanılarak çizilmiştir. a_{1u} simetrisindeki en yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO) eg simetrisindeki en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO) $\pi-\pi^*$ geçişiyle Q-bandı absorpsiyonu oluşur. Kuvvetli Q bandı temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki $\pi-\pi^*$ geçişinden kaynaklanır. B (Soret) bandı ise a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile eg orbitali arasındaki geçişten kaynaklanır (Şekil 2.15). Düzlemsel metalli ftalosiyaninlerin D_{4h} simetrisine göre daha düşük D_{2h} simetrisiyle metalsiz ftalosiyaninin LUMO yörüngesi Q_x ve Q_y durumlarını oluşturur ve Q-bandı ikiye ayrılır. Kuvvetli bir baz olan tetrabütilamonyum hidroksit kullanılarak metalsiz ftalosiyanin protonları uzaklaştırılıp D_{4h} simetrisinde Pc^{2-} anyonu oluştuğunda Q-bandının ikiye ayrılması yok olur. Metal içeren ftalosiyaninlerde Q bandının yeri merkez metal iyonuna bağlı olarak değişebilir [Stillman ve Nyokong, 1989; Herrman ve ark., 1998].



Şekil 2.15. MPc'lerin enerji diyagramı

Q bandının şeklini belirlemede genel olarak molekülün simetrisi etkilidir ve non-periferal konumdaki süstitüsyonun Q bandı üzerinde etkisi periferal konuma göre daha büyüktür. D_{4h} simetrisine sahip metal içeren ftalosiyanimlerde tek bir absorpsiyon piki görünürken, indirgenmiş D_{2h} moleküler simetrisindeki metallsiz Pc'lerde Q bandı x ve y yönünde polarize olduğu için ikiye yarılr [Orti ve ark., 1990].



Şekil 2.16. Metallsiz ve metalli ftalosiyanimlerin genel UV-Vis spektrumları

2.4.2.2. Ftalosiyeninlerin IR spektroskopisi

Karakteristik bantlardan aromatik halka kaynaklı C-H gerilme bandı 3030 cm^{-1} 'de, C-C gerilme titreşim bandı 1600 cm^{-1} 'de ve 1475 cm^{-1} civarında, düzlem dışı eğilme bantları $750\text{-}790\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenir. Metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin IR spektrumları benzerlik gösterir. Metalsiz ftalosiyeninler, 3280 cm^{-1} 'de görülen zayıf bir N-H gerilme titreşim bandı ile metalli ftalosiyeninlerden ayrılır. Metalli bileşiklerin kükürtlü türevlerinden $715\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen baskın olan bant, aril C-S gerilme titreşim bandıdır [Dabak ve ark., 2001].

2.4.2.3. Ftalosiyeninlerin NMR spektroskopisi

Ftalosiyeninler makrosiklik halkada π -elektron sistemine sahip oldukları için diyamanyetik halkalı yapıların ^1H -NMR spektrumunda gözlenen kaymaları gösterirler. Sübstitüe olmamış ftalosiyeninlerin metalli olanlarının periferel ve non-periferel konumlarındaki hidrojen atomlarının sinyalleri eşit şiddette gözlenir. Okta-sübstitüe ftalosiyeninler bir tek yapısal izomerden oluştuğu için genellikle düzgün bantlar verirken, tetra-sübstitüe ftalosiyeninler dört tane yapısal izomerin karışımı halinde bulunduğundan sinyalleri yayvan olur. Halkaya bağlanan sübstitüenlerin yapısına ve yerine göre metalli ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumunda manyetik alan sinyalleri düşük ya da yüksek alana kayabilir. Sinyalleri genellikle düşük alana doğru kaydıran gruplar elektron sağlayıcılar iken, elektron çekici gruplar sinyalleri yüksek alana doğru kaydırmaktadır [Kantekin ve Sarkı, 2014].

2.4.2.4. Ftalosiyeninlerin kütle (MS) spektroskopisi

Ftalosiyenin bileşiklerinin kütle spektrumu moleküler parçalanma ve molekül iyonların stabilitesi hakkında bilgi vermektedir. $[\text{M}(\text{Pc})]^+$ ve $[\text{M}(\text{Pc})]^{2+}$ metal ftalosiyenin spektrumları ve başlıca moleküler iyonları göstermektedir.

Metal olarak Pt(II), Zn(II), Co(II), Cu(II) ve Ni(II) kullanıldığında metalin ayrılması ve ftalosiyanın molekülünün parçalanması mümkün değildir. Buna karşılık metal, Mn(II) olduğunda parçalanma söz konusudur. Ayrıca $[\text{Mn}(\text{Pc})]^+$ ve $[\text{Mn}(\text{Pc})]^{2+}$ olmadığı da görülmektedir. Ek olarak bazı trivalent metal komplekslerinin kütle spektrumlarında metal Al(III), Mn(III) olduğunda stabil moleküler iyonlar görülür. Bu da çeşitli değerlikteki komplekslerin stabilitesinin metale bağlı olarak değiştiğini göstermektedir [Kandaz ve Bilgiçli, 2011].



BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM

3.1. Genel

Bütün bu deneysel çalışmalar 1 saat 150 ° C'de ısıtılan ve daha sonra inert azot atmosferi altında soğutulan önceden kurutulmuş bir camda gerçekleştirildi. Ardından belirtilen kurutucu maddelerden reaksiyon solventleri destillendi: DMAE (CaH₂), DMF (CaH₂). Bütün kimyasallar ticari satıcılardan alındı ve daha fazla arıtılmadan kullanıldı. Erime noktaları Barnstead Electrothermal 9200 model erime noktası cihazında elde edildi.

Kolon kromatografisi için kalın duvarlı cam kolonlar ile dereceli silika kullanıldı (Merck Silica Gel 60). Reaksiyonlar önceden kaplanmış silika plakaları (Merck Silica Gel PF-254) kullanılarak ince tabaka kromatografisiyle (TLC) takip edildi, etanol içindeki polimolibden fosforik asit ve UV ışığı ile görüntülendi. Bütün ekstraktlar susuz magnezyum sülfatla kurutuldu ve solventler rotary evaporator kullanılarak vakum altında uçuruldu.

3.2. Spektroskopi

Sakarya Üniversitesi NMR Laboratuvarında VARIAN Infinity Plus 300 MHz NMR spektrometre cihazında CDCl₃ ve DMSO-d₆ içinde ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumu kaydedildi. Kimyasal kaymalar iç standartlarına uygun olarak CDCl₃ ve DMSO-d₆'ya göre ppm olarak ifade edildi (¹H ve ¹³C NMR için sırasıyla δ 7.26 ve 77.0). Sakarya Üniversitesi Enstrümental Analiz Laboratuvarında Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR spektrometre cihazı ile infrared spektrumu kaydedildi. Tubitak Marmara Araştırma Laboratuvarında HRMS ve MALDI-TOF spektrumu alındı.

Sakarya Üniversitesi Enstrümental Analiz Laboratuvarında Shimadzu UV 2600 model spektrofotometre cihazında UV- visible spektroskopisi ölçüldü.

3.3. Sentez

3.3.1. (E)-1-(furan-2-yl)-3-(4-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-one, 3

16 mL %10 luk KOH çözeltisi ve 32 mL etanol balon içinde karıştırıldı. Hazırlanan çözeltiye 4-hidroksi benzaldehit (16.4mmol 2 g) eklendi ve 15 dk karıştırılmaya devam edildi. 1-(furan-2-yl)ethanone 2 (17.2 mmol, 1.9 g) karıştırılan çözeltiye eklendi. Karıştırma oda sıcaklığında 24 saat azot atmosferi altında gerçekleştirildi. Reaksiyon karışımı bir behere döküldü, nötralize etmek için seyreltik sulu HCl çözeltisi eklendi. Katı sinterlenmiş hunide süzüldü, etanol içinde rekristalize edildi ve etil asetat:hekzan ile kolon yapıldı. Yeşilimsi sarı katı elde edildi, (2.99 g, 21.9% kimyasal verim). Etil asetat, asetonyitril ve tetrahidrofuran içinde çözünebilir.

FT-IR (ATR Sistem, cm^{-1}): 3193, 3174, 3132, 3025, 2971, 2821, 1739, 1643, 1609, 1574, 1508, 1549, 1461, 1379, 1343, 1275, 1225, 1171, 1156, 1086, 1049, 1014, 988, 926, 881, 824, 766, 737

^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 8.04 (dd, $J=1.76$, $J=0.59$, 1H), 7.75 (dd, $J=3.51$, $J=0.59$, 2H), 7.73-7.68 (m, 2H), 7.65 (s, 1H), 7.50 (d, $J=15.82$, 1H), 6.86-6.82 (m, 2H), 6.79-6.76 (m, 1H),

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ 177.4, 160.8, 158.1, 153.8, 148.7, 143.9, 131.6, 126.2, 119.5, 119.0 (çakışık iki C sinyalleri), 116.5, 113.3

Kütle: 214.06. HRMS: m/z [M] $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$ için hesaplanan: 214.06; bulunan $[\text{M}+\text{H}]^+$ 215.7 ve $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 237.6

3.3.2. (E)-4-(4-(3-(furan-2-yl)-3-oxoprop-1-enyl)phenoxy) ftalonitril, 5

670 mg **3** (3.1 mmol) ve 540 mg 4-nitroftalonitril (3.1 mmol) 12 mL DMSO'da bir balon içinde çözündürüldü ve azot atmosferi altında karıştırıldı. Potasyum karbonat (861 mg, 6.2 mmol) eklendikten sonra 24 saat karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon TLC ile izlendi. Karışım, 50 ml soğuk su içine döküldü. Elde edilen gri katı madde, sinterli huni yardımıyla süzüldü, metanol ile yıkandı ve vakum altında kurutulduktan sonra etilasetat : hekzan ile kolon yapıldı (421 mg, 39.7% kimyasal verim).

FT-IR (ATR Sistem, cm^{-1}): 3146, 3132, 3108, 3073, 3043, 2227, 1661, 1605, 1588, 1561, 1507, 1483, 1465, 1411, 1397, 1341, 1294, 1281, 1248, 1219, 1201, 1181, 1168, 1158, 1117, 1085, 1053, 1016, 983, 954, 930, 894, 884, 870, 854, 831, 826, 816, 764.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.13 (d, $J=8.49$, 1H), 8.07 (s, 1H), 7.98 (d, $J=7.91$, 2H), 7.87 (d, $J=12.59$, 2H), 7.80-7.67 (m, 2H), 7.48 (d, $J=9.08$, 1H), 7.27 (d, $J=8.20$, 2H), 6.80 (s, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 177.9, 161.2, 155.6, 153.8, 147.0, 142.4, 140.0, 135.8, 133.0, 131.1 (çakışık 2C sinyalleri), 122.3, 122.1 (çakışık 2C sinyalleri), 122.0, 121.1, 118.1 (çakışık 2C sinyalleri), 115.5, 113.0, 109.8

Kütle: 340,08. HRMS: m/z [M] $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ için hesaplanan: 340,33; bulunan $[\text{M}+\text{H}]^+$ 341,4 ve $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 363,5.

3.3.3. (E)-4-(4-(3-(furan-2-yl)-3-oxoprop-1-enyl)phenoxy) sübstitüe ZnPc sentezi, Pc-6

5 (200 mg, 0.59 mmol) 6 ml DMEA/DMF (1:2) karışımında çözündürüldü. Çinko asetat dihidrat (32.6 mg, 0.15 mmol) karıştırılmakta olan bu karışıma eklendi, 24 saat azot atmosferi altında reflux edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çökelti elde etmek için metanol su (1:1) kullanıldı . Elde edilen koyu yeşil katı santrifüj edildi. Katı vakum etüvünde kurutuldu ve etil asetat:hekzan ile kolon yapıldı. Koyu yeşil katı, erime noktası $>300^{\circ}\text{C}$ (162.7 g, 76.3% kimyasal verim).

FT-IR (ATR Sistem, cm^{-1}): 3125, 3063, 2924, 2853, 1768, 1713, 1657, 1652, 1591, 1504, 1464, 1387, 1358, 1333, 1310, 1292, 1259, 1228, 1165, 1086, 1044, 1013, 986, 943, 923, 883, 830, 759, 746

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 8.11-8.08 (m, 5H), 8.02-7.95 (m, 13H), 7.88-7.83 (m, 8H), 7.78-7.71 (m, 8H), 7.46-7.41 (m, 5H), 7.36-7.33 (m, 3H), 7.28-7.23 (m, 6H), 6.84-6.79 (m 4H).

Kütle: HRMS: m/z [M] $\text{C}_{88}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Zn}$ için hesaplanan: 1422,78; bulunan $[\text{M}+4\text{H}]^+$ 1426,8.

3.3.4. (E)-4-(4-(3-(furan-2-yl)-3-oxoprop-1-enyl)phenoxy) sübstitüe CoPc sentezi, Pc-7

5 (220 mg, 0.65 mmol) 6 ml DMEA/DMF (1:2) karışımında çözündürüldü. Kobalt (II) asetat tetrahidrat (41.4 mg, 0.16 mmol) karıştırılmakta olan bu karışıma eklendi. 24 saat azot atmosferi altında reflux edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çökelti elde etmek için metanol su (1:1) kullanıldı. Elde edilen koyu yeşil katı santrifüj edildi. Katı vakum etüvünde kurutuldu ve etil asetat:hekzanla kolon yapıldı. Koyu yeşil katı , erime noktası $>300^{\circ}\text{C}$ (163 mg, 71.2% kimyasal verim).

FT-IR (ATR Sistem, cm^{-1}): 3124, 2922, 1657, 1591, 1503, 1463, 1393, 1328, 1290, 1229, 1163, 1117, 1087, 1043, 1011, 955, 922, 882, 824, 751

Kütle: HRMS: m/z [M] $\text{C}_{88}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Co}$ için hesaplanan: 1416,31; bulunan $[\text{M}+4\text{H}]^+$ 1419,2



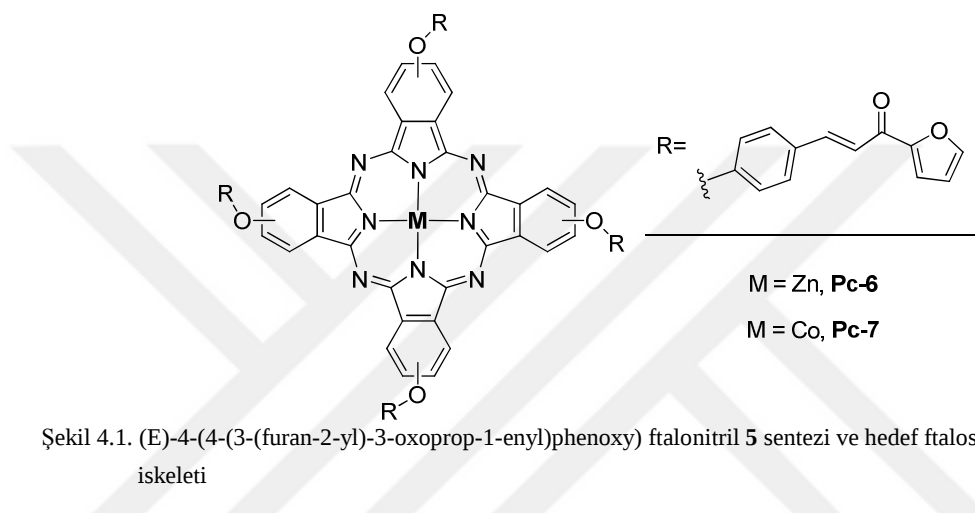
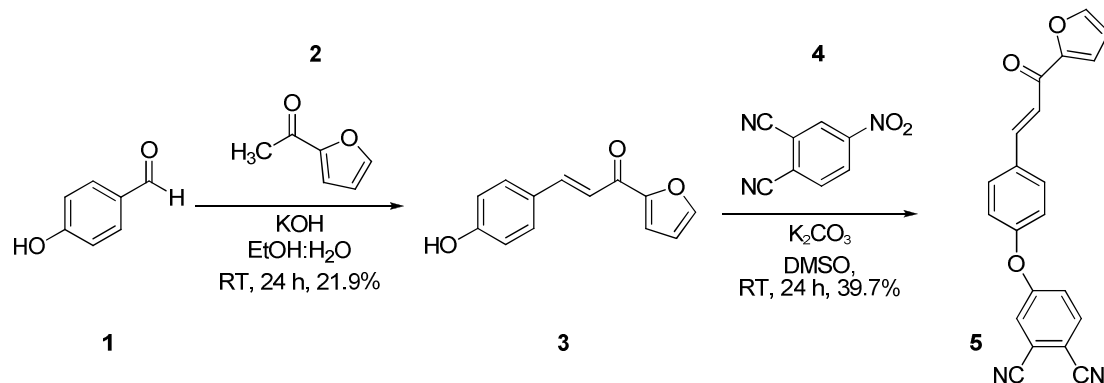
BÖLÜM 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Tartışma ve Sonuç

4.1.1. Sentez

Organik ortamda ya da suda çözünürlüğün artırılması ve toplanmasını önlemek için ftalosiyaninlerin periferik ya da non-periferik konumlarında büyük süstitüentler kullanılabileceğini ftalosiyanin hakkındaki literatürler bize gösterir. Ayrıca ftalosiyaninin merkezindeki metalin değişmesi ftalosiyaninin çözünürlüğünü etkiler [Leznoff ve Lever, 1989, 1992, 1993, 1996; Niu ve ark., 2006].

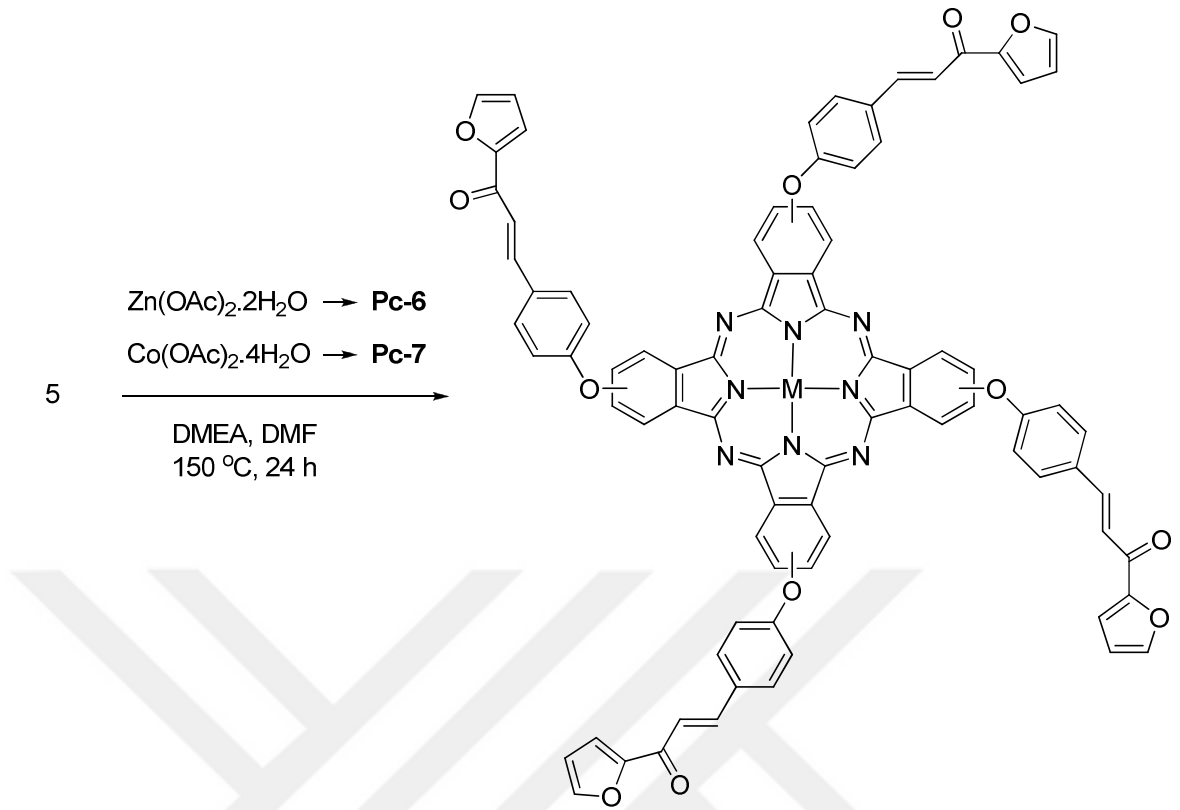
Bu araştırmada 4-hidroksibenzaldehit ve 2-asetilfuranın etanol ile ağır alkali ortam olarak KOH'in sudaki karışımından büyük süstitüent çalkon **3** sentezlendi. Reaksiyon %21.9 verimle gerçekleşti. Daha sonra çalkon **3** ve 4-nitroftalonitril **4** arasındaki S_NAr tipi süstitüsyon reaksiyonundan yeni ftalonitril türevli çalkon, **5**, elde edildi. Kolon kromatografisiyle ayrıldıktan sonra kimyasal verimi %39.7 olarak hesaplandı (Şekil 4.1.). Üstelik çalkon türevli ftalosiyaninler yeni sentez ve uygulamalar için keşfedildi. Çalkonlar biyolojik aktivite ile birlikte metal algılama potansiyeline sahiptir. Bu yüzden çalkonlar ile türevlendirilmiş metalleri ftalosiyaninlerin çözünürlüğü verilecek ve yeni araştırmalarda ftalosiyaninlerin biyolojik aktivite ve sensör özellikleri hakkında bu ftalosiyaninlerden söz edilecektir [Niu ve ark., 2006; Nicot ve ark., 2007; Wei ve ark., 2011; Sun ve ark., 2012; Ghouili ve ark., 2014; Shana ve ark., 2014].



Şekil 4.1. (E)-4-(4-(3-(furan-2-yl)-3-oxoprop-1-en-1-yl)phenoxy) ftalonitril 5 sentezi ve hedef ftalosiyenin yapı iskeleti

3 ve 5'in moleküler yapıları ^1H ile ^{13}C NMR spektrumuna dayanarak tanımlandı ve FT-IR spektrumlarıyla onaylandı. Elde edilen ftalonitril 5, **Pc-6** ve **Pc-7** metalli ftalosiyeninlerin sentezinde kullanıldı. Ftalosiyeninlerin sentetik yolunda 5'in siklomerizasyon reaksiyonunda Zn^{+2} ve Co^{+2} merkez iyonlu ftalosiyeninlerde sırasıyla $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzları ile yüksek sıcaklıkta katalizör olarak DMEA kullanıldı. İstenen metalli ftalosiyeninlerin izomerik karışımı **Pc-6** ve **Pc-7** beklenildiği gibi sentezlendi (Şekil 4.2).

Pc-6 DMSO'da çözündüğü için ^1H NMR spektrumu DMSO- d_6 'da alındı. **Pc-7** hem DMSO ve hem de DMF'de iyi çözünür. Her iki ftalosiyenin DMSO-su karışımında çözünmektedir. Yeni ftalosiyenin bileşikleri **Pc-6** ve **Pc-7**'nin yapıları IR, UV, ^1H ve ^{13}C NMR, MALDI-TOF teknikleriyle karakterize edildi.



Şekil 4.2. Pc-6 ve Pc-7 ftalosiyanınların sentezi

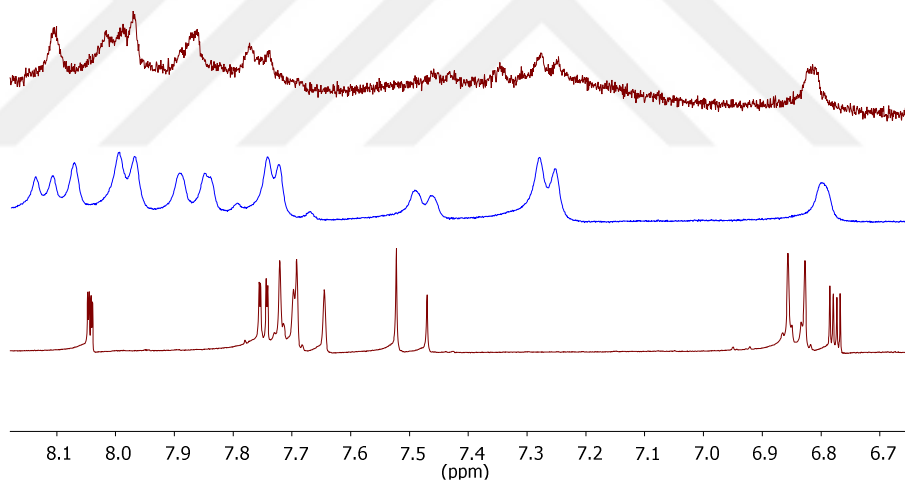
4.1.2. Yapı aydınlatma

Sentezlenen türlerin tümünün FT-IR spektrumları istenilen ürünlerin bütün adımlarda amaçlandığı gibi elde edildiğini açıkça göstermektedir.

3 ve 5'in FT-IR spektrumu çalkon türevli ftalonitril sentezi hakkında bilgi vermektedir. 3'te bulunan 3193 cm^{-1} 'deki yayvan karakteristik OH^{-1} piki 5 bileşiğinde kaybolmaktadır. Bu da OH^{-1} grubu taşıyan 3 bileşiğinin 4-nitroftalonitril'e başarıyla bağlanarak 5 bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir. Ek olarak 5 molekülünde 2227 cm^{-1} 'de CN titreşim bandına atfedilen kuvvetli karakteristik tek (single) band açıkça görünmektedir.

Her iki ftalosiyanınin, **Pc-6** ve **Pc-7**, FT-IR spektrumunda 2227 cm^{-1} de bu karakteristik sinyalin kaybolması monomer, **5**, siklotetramerizasyonun bir kanıtı olarak kabul edilmiştir. 2000 cm^{-1} 'in altındaki diğer bantlardaki değişiklikler rahatsız edici değildir. **Pc-6** için absorpsiyon bantları $3125, 3063, 2924, 2853, 1768, 1713, 1657, 1652, 1591, 1504, 1464, 1387, 1358, 1333, 1310, 1292, 1259, 1228, 1165, 1086, 1044, 1013, 986, 943, 923, 883, 830, 759, 746\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir; bunlar ftalosiyanine iskelet titreşimleriyle atfedilirler [Gladkov ve ark., 2001].

Ayrıca **Pc-7** $751\text{-}3124\text{ cm}^{-1}$ arasında benzer pikler gösterir. **3** ve **5**'in aromatik yapısından dolayı, **3** ve **5** in NMR spektrumları $6\text{-}8\text{ ppm}$ arasında ftalonitrillerin başlangıcına benzer piklere sahiptir. Ftalosiyanın ^1H -NMR spektrumu küçük kimyasal kayma farkları ile **3** ve **5**'in aromatik bölgedeki pikleri ile benzerlik gösterir (Şekil 4.3).



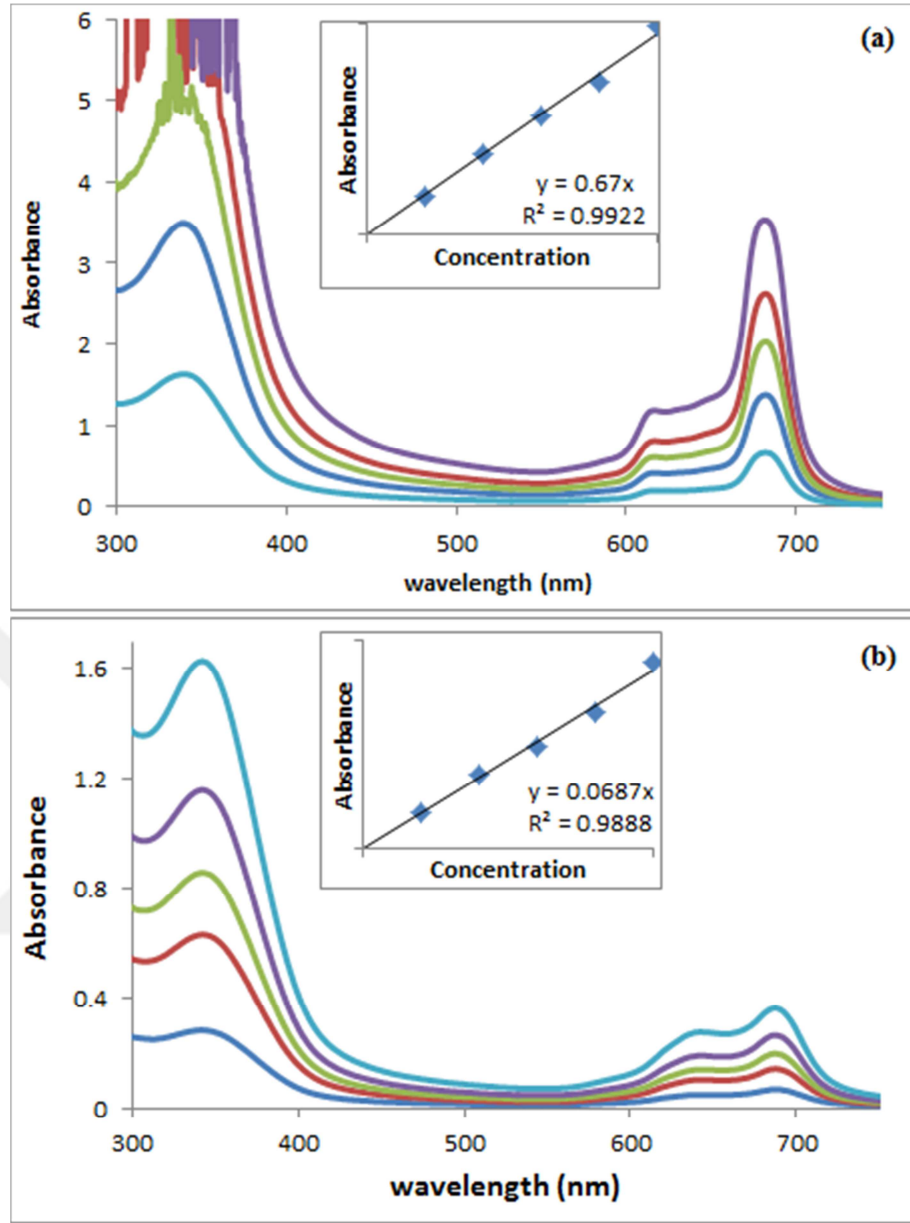
Şekil 4.3. Pc-6 (üst), 5 (orta) ve 3 (alt) bileşiklerinin genişletilmiş ^1H NMR spektrumu

Ayrıca **Pc-6** ve **Pc-7** ftalosiyanınlerin kütle spektrumları alındı. Moleküler iyon pikleri **Pc-6** için $[\text{M}+4\text{H}]^+$ 1426.8 ve **Pc-7** için $[\text{M}+4\text{H}]^+$ 1419.2 olarak tanımlanır.

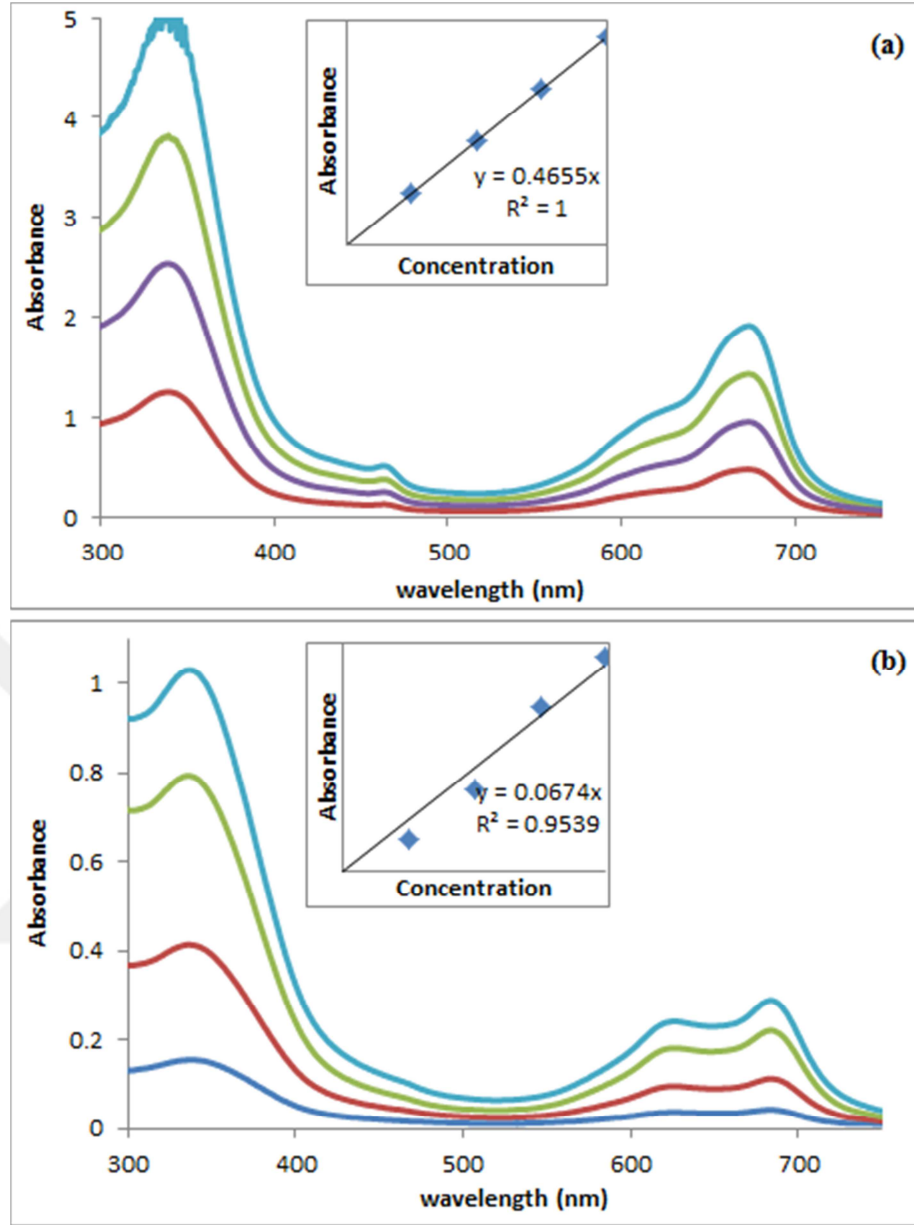
4.1.3. UV-Vis absorpsiyon spektrumu

Pc-6 ve **Pc-7**'nin DMSO ve DMSO:su (1:4) karışımında 10^{-6} ve 10^{-5} arasında geniş bir aralıkta UV-Vis spektrumu kaydedildi. Her iki çözücü sisteminde ftalosiyanınların 300-750 nm aralığında elektronik absorpsiyon spektrumu sırasıyla şekil 2 ve şekil 3'te görülebilir. Hem **Pc-6** ve hem de **Pc-7** için absorpsiyon spektrumlarının tümü 330 nm civarında karakteristik Soret bandı gösterir.

Şekil 4.4. ve şekil 4.5. karakteristik kümelenmeyen ftalosiyanınları gösterir. Şekil 4.4.(a) **Pc-6**'nın DMSO içinde 678 nm'de kuvvetli bir Q bandı, 641 nm'de bir omuz ile 611 nm'de bir titreşim bandı ve ayrıca 334 nm'de Soret band pikini gösterir. Bunun dışında şekil 4.4.(b) **Pc-6**'nın DMSO:su (1:4) karışımında 684 nm'de kuvvetli bir Q bandı ile 637 nm'de titreşim bandını ve aynı zamanda 335 nm'de Soret band pikini gösterir. Diğer taraftan şekil 4.5.(a), **Pc-7**'nin 668 nm'de zayıf ama net Q bandını, 617 nm'de bir omuz ve ayrıca 332 nm'de Soret band pikini gösterir. Bunun dışında şekil 4.5.(b) DMSO:su (1:4) karışımındaki **Pc-7**'nin 679 nm'de kuvvetli bir Q band, 622 nm'de omuz ve ayrıca 329 nm'de Soret band piklerini gösterir. Hem **Pc-6** ve hem de **Pc-7**'nin kümelenmeyen davranışları şekil 4.4. ve şekil 4.5.'te açıkça görülebilir. Bu yüzden her iki ftalosiyanın suda çözünen uygulamalarda kullanılabilir.

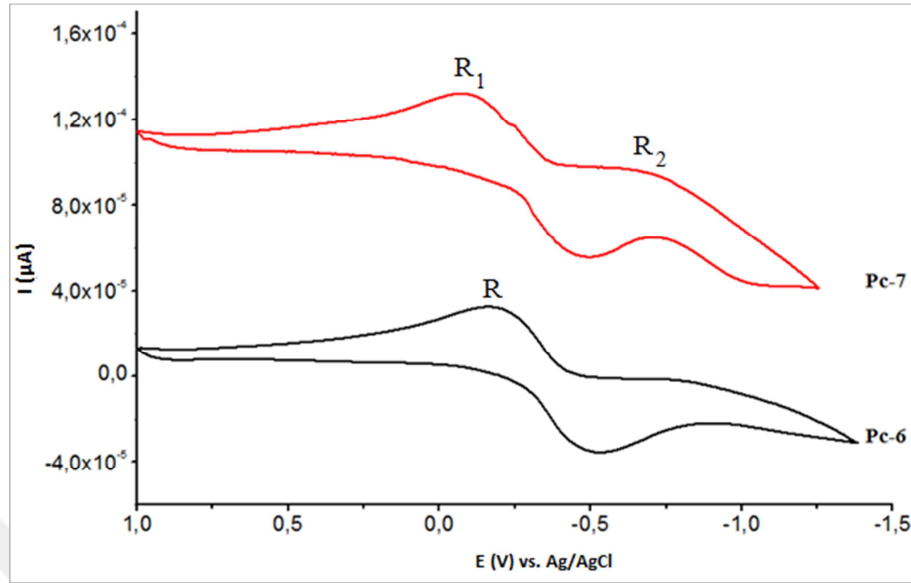


Şekil 4.4. (a) DMSO ve (b) DMSO:su (1:4 oranında) **Pc-6** için farklı konsantrasyonlarda (10^{-6} M' den 10^{-5} M) 400-750 nm aralığında elektronik absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması



Şekil 4.5. (a) DMSO ve (b) DMSO:su (1:4 oranında) **Pc-7** için farklı konsantrasyonlarda (10^{-6} M' den 10^{-5} M) 400-750 nm aralığında elektronik absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması

4.1.4. Siklik voltametrik ölçümler



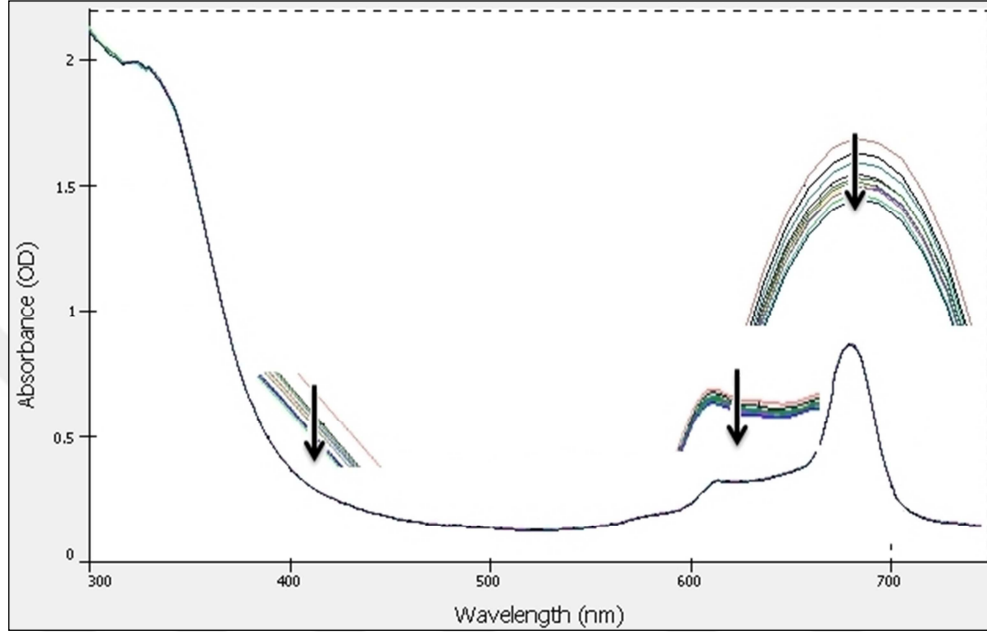
Şekil 4.6. **Pc-7** DMF/TBAP ve **Pc-6** DMSO/TBAP içinde Pt çalışma elektroduyla 100 mV/s tarama hızında **Pc-6** ile **Pc-7**'nin siklik voltamogramları

Siklik voltamogramları (CV) Parstat 2273 potantiyostat/galvanostat ile alındı. Pt çalışma elektrodu, Pt karşıt elektrot ve Ag/AgCl referans elektrot olan üç elektrot sistemi kullanıldı. Ayrıca ftalosiyaninleri çözmek için saf dimetilsülfoksit ile N,N-Dimetil formamid ve elektrolit olarak da 0,1 mol/L tetrabütülamonyum perklorat (TBAP) kullanıldı.

Şekil 4.6. **Pc-6**'nın DMSO/TBAP ve **Pc-7**'nin DMF/TBAP'daki CV tepkilerini gösterir. **Pc-6** çinko ftalosiyaninin, R -0.22 V'da bir tersinir indirgenme reaksiyonu, **Pc-7** kobalt ftalosiyaninin, R₁ -0.11 V ve R₂ -0.72 V'de iki tersinir indirgenme reaksiyonu olduğu şekil 4.6.'da açıkça görülebilmektedir. Bir ve iki indirgenme reaksiyonundaki bu fark ftalosiyaninin boşluğundaki metal iyonlarından gelir.

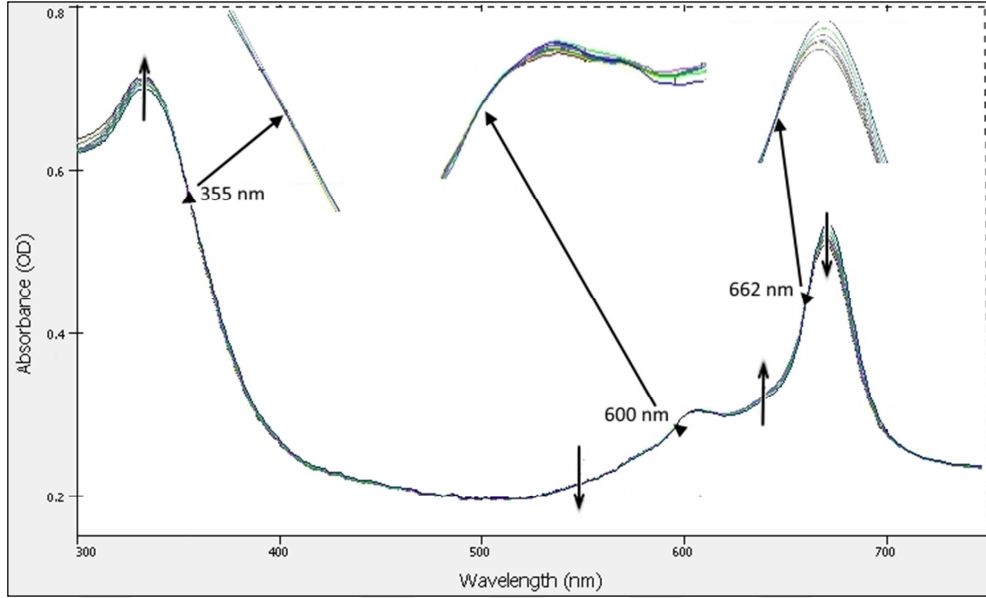
4.1.5. Spektroelektrokimya

Spektroelektrokimyasal çalışmalarda redoks durumunu tespit etmek amacıyla optik olarak saydam ince tabaka elektrot (OTTLE) hücre kiti kullanıldı.



Şekil 4.7. -0.25V potansiyelde kontrol edilen potansiyel uygulama sırasında görülen 0.1M TBAP içeren DMSO'da **Pc-6** kompleksinin UV-Vis spektral değişimi

Şekil 4.7. **Pc-6**'ya -0,25 V potansiyel uygulandığında meydana gelen spektral değişimleri göstermektedir. Tüm spektrumda küçük bir düşme meydana gelmiş ve izospektik nokta oluşmamış ve Q bandında kayma meydana gelmemiştir. İzospektik noktalar molekülde bir durumdan başka bir duruma geçiş olduğundan görülürler. Dolayısıyla bu molekülde moleküller değişim oluşmamıştır. İzospektik noktanın yokluğu iki şekilde yorumlanır; molekülün bozunması ya da molekülün yapısında değişme olmamasıdır. Burada indirgenmeyi takiben moleküler dekompozisyon meydana gelmektedir.



Şekil 4.8. -0.25V potansiyelde kontrol edilen potansiyel uygulama sırasında görülen 0.1M TBAP içeren DMF’de **Pc-7** kompleksinin UV-Vis spektral değişimi

Pc-7 için indirgenme potansiyeli -0.25V iken UV-Vis spektral değişimi şekil 4.8’de gösterilmiştir. Burada Q bandında kayma yoktur. Bu spektroeletrokimyasal incelemeler **Pc-7** için R_1 işlemi yapıldı (Şekil 4.6). Bu indirgenme işlemi CoIIPc’den CoIPc’ye indirgenmeyi göstermektedir. Çünkü Q bandında herhangi bir kayma yoktur. Bu da ftalosiyanın molekülünün yapısal bir değişime uğramadığını göstermektedir. Buna karşın 355 nm, 600 nm ve 662 nm demeydana gelen izospektik noktalar merkez metal atomu Co^{+2} ’nin indirgenmesine atfedilmektedir. Ayrıca R_1 prosesinin indirgenme potansiyeli halka bazlı prosesin tipik spektral değişimlerini gösterdi. Yukarıda belirtilen izospektik noktalar ile Q bandının absorbansında bir azalma söz konusudur. Q bandındaki kayma olmaması MPc kompleksindeki HOMO molekül orbitalinin LUMO molekül orbitaline göre kararlı olmasından kaynaklanmaktadır [Nombona ve Nyokong, 2009].

4.2. Sonuç

Sonuç olarak, furil taşıyan çalkon ile süstitüe yeni Zn(II) ve Co(II) ftalosiyanınlar sentezlendi ve karakterize edildi. İlk olarak etanol ve su karışımında KOH

katalizörlüğünde hidroksil taşıyan çalkon grubu sentezlendi. Daha sonra çalkon grubuna dinitril içeren 4-nitroftalonitril çalkonu S_NAr türü süstitüsyon reaksiyonu ile bağlanmıştır. Genel ftalosiyanın sentez yoluyla hem **Pc-6** ve hem de **Pc-7** ftalosiyanınların sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bütün bileşiklerin yapıları FT-IR, 1H NMR, ^{13}C NMR, MALDI-TOF MS, and UV-vis spektroskopi yöntemleriyle karakterize edildi. Elektronik absorpsiyon spektrumları, DMSO ve (1:4 oranında) DMSO:su karışımında iyi çözünen her iki ftalosiyanın bir araya toplanmayan moleküller olduğunu gösterdi. Ayrıca **Pc-7** DMF’de iyi çözünür. Siklik voltamogramları **Pc-6** için bir ve **Pc-7** için iki redüksiyon (indirgenme) reaksiyonu verir. Spektroelektrokimyasal incelemeler MPC’nin halka merkezli redüksiyon potansiyelini gösterir.

KAYNAKLAR

- Acar, İ., Arslan, T., Topçu, S., Aktaş, A., Şen, S., Serencam, H. 2014. J. Organomet. Chem., 752, 25.
- Altunbaş, A. K. 2012. Periferal Konumda Oksa-Aza Grubu Taşıyan Metalli Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Braun, A., Tcherniac, J. 1907. Über die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phtalamid, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 40:2709-2714.
- Bağdır, B. 2006. Yeni Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Baret, P.A., Dent, C.E., Linstead, R.P. 1936. Phthalocyanines Part VII, Phthalocyanine as a Co-ordinating Group A General Investigation of the Metallic Derivatives, J. Chem. Soc. , 1719-1736.
- Bekaroğlu, Ö., Ceyhan, T. 1999. 12-Üyeli Diazadioksa Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyaninler. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi.
- Bekaroğlu, Ö., Merey, Ş. 1998. Yeni Süstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi.
- Berkem, A.R. 1984. Elektrokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Bond, A.M. 1980. Modern polarographic methods in analytical chemistry, Marcel Dekker Inc., New York.
- Bonnett, R. 1995. Chem. Soc. Rev., 24, 19.
- Bonnett, R. 2002. J. Heterocyclic Chem., 39, 455.
- Brumbach, M., Placencia, D., Armstrong, N.R. 2008. J. Phys. Chem.C, 112, 3142.
- Chan, W.S., Brasseur, N., La Madeleine, G., Quellet, R., van Lier, J.E. 1997. Eur. J. Cancer, 33, 1855.

- Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., Wothers, P. 2012. Organic Chemistry. 2nd Edition, Oxford University Press.
- Dabak, S. Gürek, A.G., Ahsen, V. 2001. Synthesis and Characterization of New Soluble Phthalocyanines Substituted with four Tetrathiamacrocycles Throug Oxy Bridges and Their Complexes with Silver (I) and Palladium (II) Ions. New. J. Chem., 25, 1583-1587.
- Dolphin, D. 1978. The Porphyrins Study and Structure, Part A 1; 85-7.
- Erik, E.Z. 2007. Tifensülfüron-Metil Herbisitinin Diferansiyel Puls Polarografisiyle Tayini, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Fried, B., Sherma J. 1986. Thin layer chromatography, techniques and applications (2th ed.). New York: Marcel Dekker, INC.
- Fayed, T. A. ve Awad, M. K. 2004. "Dual Emission of Chalcone Analogue Dyes Emitting in the Red Region", Chemical Physics, USA, 303, 317-326.
- Ghouili, A., Dusek, M., Petricek, V., Ayed, T.B., Hassen, R.B. 2014. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 75, 188.
- Gladkov, L.L., Shkirman, S.F., Sushko, N.I., Konstantinova, V.K., Sokolov, N.A., Solovyov. K.N. 2001. Spectroscopy Letters, 34, 709.
- Gregory, P. 1991. High-Technology Applications of Organic colorants, plenum press, New York.
- Hamuryudan, E., Zorlu, M. B. 2013. Farklı Sübstitüe Ftalonitril ve Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Hamuryudan, E. 1994. Diaza-Dioksa Sübstitüe Ftalosiyanın, Oksim ve Kompleksleri. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi.
- Helvacı, C., Çavdar, İ. 2009. The Utilization of Porphyrins in Quantitative Determiation of some Transition Metals by Thin Layer Chromatography. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Herrman, G. F., Shortt, F., Sturdy, L. A., Thornton, S.R. and Willams, A. L. 1998. Methods of Organic Chemistry, New York, E9 d, 717-833.
- Kandaz, M., Günsel, A. 2013. Fonksiyonel Ftalosiyanınların Sentezi, Metal Sensör, Optik ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi.

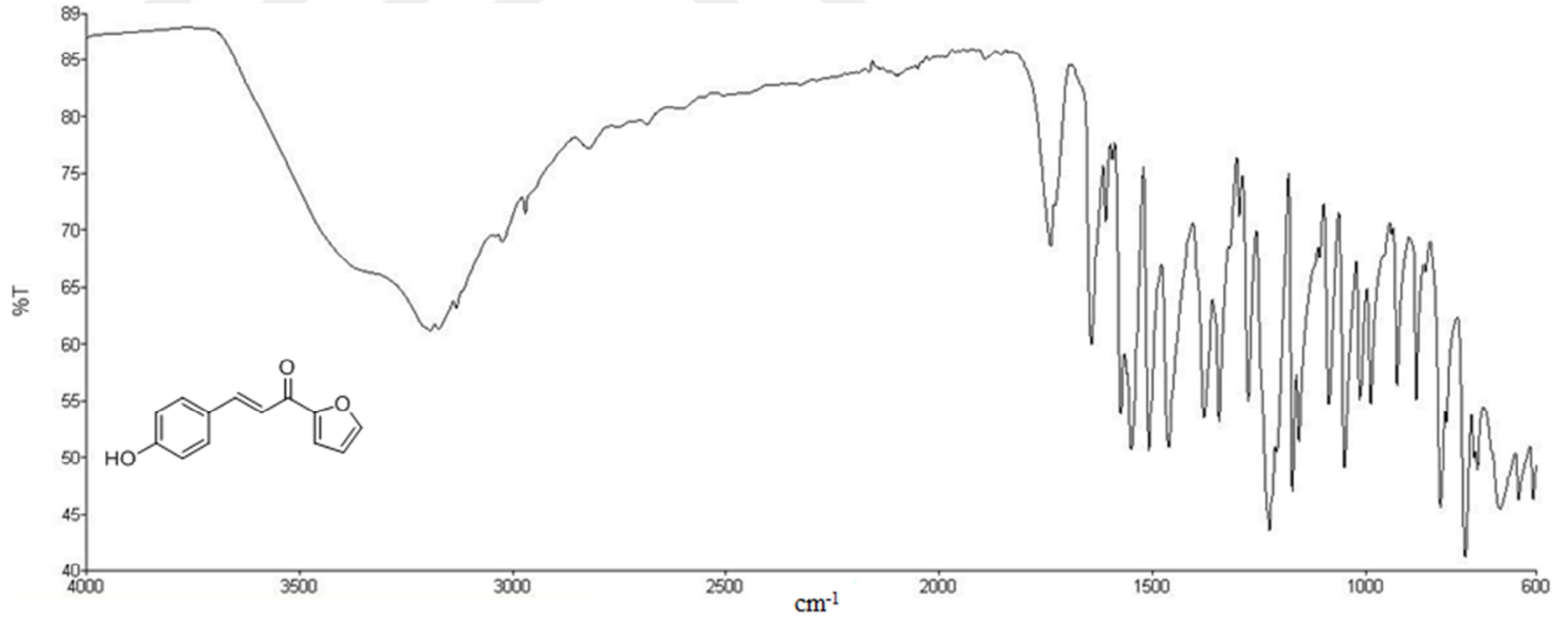
- Kandaz, M., Bilgiçli, A. T. 2011. Seçici Metal Duyarlı Ftalosiyeninlerin Hazırlanması Ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi.
- Kandaz, M., Yaraşır, M. N., Önal, S. U. 2010. Floresans Özellik Gösteren Ftalosiyeninlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Metal Sensör Özelliklerinin İncelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Kantekin, H., Sarkı, G. 2014. Metalsiz Ve Metalli Ftalosiyeninlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Kobalt (II) Ftalosiyenin Benzil Alkol Oksidasyonu Üzerine Katalitik Etkilerinin İncelenmesi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Karaca, H., Sezer, S., Tanyeli, C. 2011. Dyes Pigm., 90, 100.
- Karaca, H., Sezer, S., Yaman, S.Ö., Tanyeli, C. 2014. Polyhedron. 72, 147.
- Kılıç, Z., Egemen, G. 2007. Fosfaza-Porfirin Ligant ve Komplekslerinin Sentezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Kobak, R.Z.U., Arı, M.U., Tekin, A., Gül, A. 2015. Chem. Phys. 448, 91.
- Kurt, Ö., Koca, A., Gül, A., Koçak, M.B. 2015. Synth.Met. 206, 72.
- Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. 1989, 1992, 1993, 1996. Phthalocyanines, properties and applications, vols. 1-4. New York: VCH
- Li, F., Liu, Q., Liang, Z., Wang, J., Pang, M., Huang, W., Wu, W., Hong, Z. 2016. Org. Biomol. Chem., 14, 3409.
- Lunardi, F., Guzela, M., Rodrigues, A. T., Correa, R., Egermangrich, I., Steindel, M., Grisard, E. C., Assreuy, J., Calixto, J. B. and Santos, A. R. S. 2003. "Tripanocidal and Leishmanicidal Properties of Substitution-Containing Chalcones", Antimic. Age. Chem., London, 47, 1449-1451.
- Moser, F.H., Thomas, A.L. 1983. The phthalocyanines, manufacture and applications, CRC, Boca Raton, Florida, Vol. II.
- Melson, G. A. 1979. Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Plenum Press, New York, ch. 7, pp. 461-512.
- Nas, A., Kahriman, N. , Kantekin, H. , Yaylı, N. , Durmuş, M. 2013. Dyes Pigm., 99, 90.
- Ngo, D., Kalala, M., Hogan, V., Manchanayakage, R. 2014. Tetrahedron Letters, 55, 4496.

- Nicot, B.D., Maynadie, J., Lavabre, D., Forgues, S.F. 2007. *Journal of Organometallic Chem.*, 692, 874.
- Niu, C.G., Guan, A.L., Zeng, G.M., Liu, Y.G., Li, Z.W. 2006. *Analytica Chimica Acta*, 577, 264.
- Nombona, N., Nyokong, T. 2009. *Dyes and Pigments*, 80, 130–135.
- Nowakowska Z. 2007. A review of anti-infective and anti-inflammatory chalcones. *Eur J Med Chem.*, 42: 125-137.
- Orti, E., Bredas, J. L. ve Clarisse C. 1990. Electronic Structure of Phthalocyanines: Theoretical Investigation of the Optical Properties of Phthalocyanine Monomers, Dimers and Crystals, *J. Chem. Phys.*, 92(2), 1228-1235.
- Osteryoung, J. G., Osteryoung, R. A. 1985. Square wave voltammetry. *Analytical Chem.*, 57(1), 101A-110A.
- Ovchenkova, E. N., Bichan, N. G., Lomova, T. N. 2016. *Dyes Pigm.*, 128, 263.
- Özkaya, A. R., Dede, G. 2015. Ftalosiyenin Redoks Davranışlarının Eş Zamanlı Spektroelektrokimya Destekli Olarak Voltametrik İncelenmesi. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Pür, B. 2011. Yeni Asimetrik Ftalosiyaninler. Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Rusanova, J., Pilkington. M., Decurtins, S. 2002. *Chem. Commun.* , 2236.
- Shaheen, S.E., Ginley, D.S., Jabbour, G.E. 2005. *Mat. Res. Soc. Bull.*, 30, 10.
- Shana, Y., Liub,Z., Caoa, D., Suna, Y., Wang, K., Chen, H. 2014. *Sensors and Actuators B*, 198, 15.
- Solomons TWG, Fryhle CB. 2002. *Organik Kimya*. 7. Baskıdan Çeviri. Literatür Yayınları, İstanbul, 783-785.
- Stillman, M.J. ve Nyokong, T., *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., eds. 1989. VCH Publishers, New York.
- Sun, Y., Chen, H., Cao, D., Liu, Z. , Chen, H., Deng, Y., Fang, Q. 2012. *J. Photoch. Photobio.A*, 244, 65.
- Szostak, J., Jarosz, G., Signersk, R. 2015. *Chem. Phys.* ,456, 57.
- Thompson, B.C., Frechet, J.M.J. 2008. *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 58.

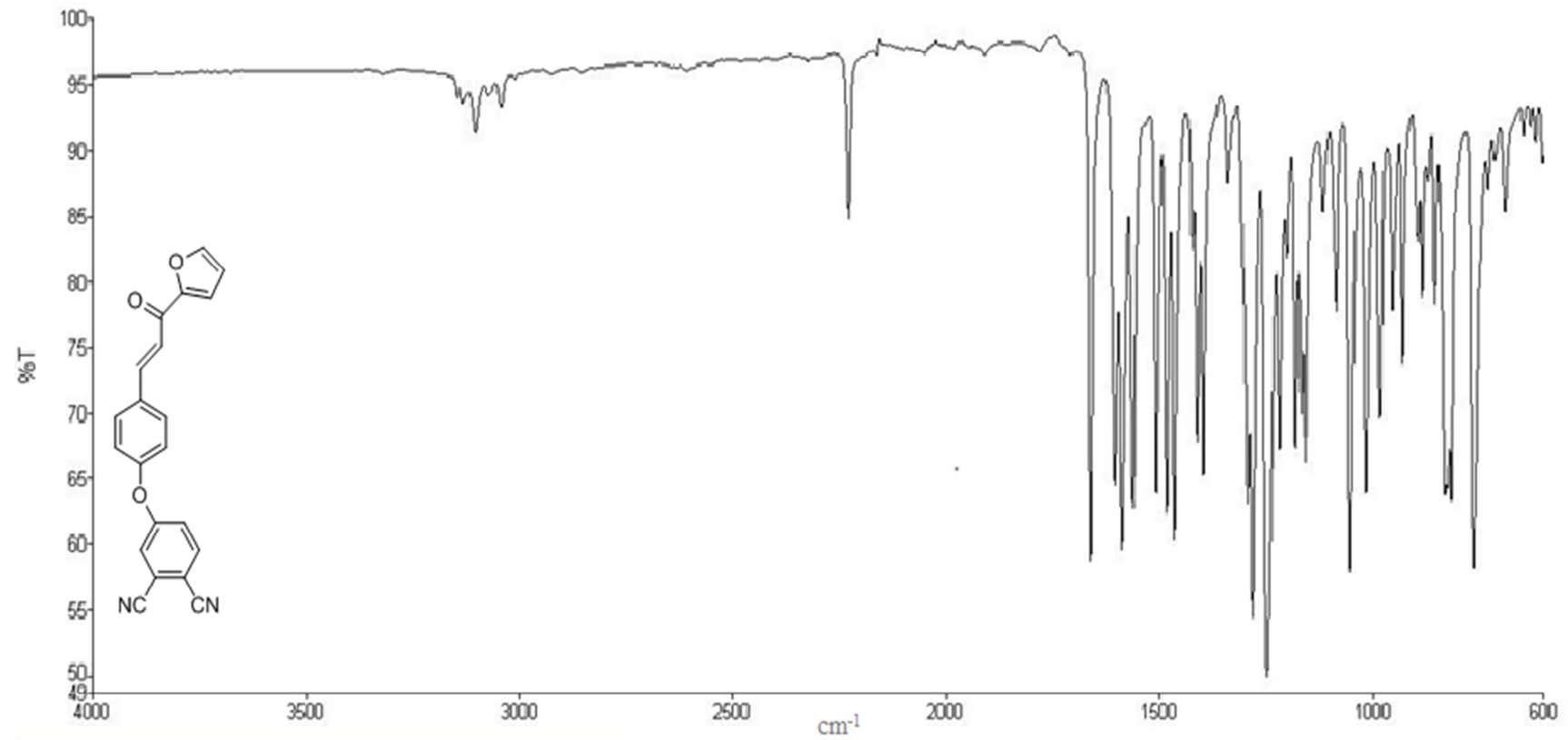
- Tunçel, S. 2008. Rosiglitazon Maleat' ın Elektroanalitik İncelenmesi ve Tayini, Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Uçar, İ. 2007. Bazı Skuarat Komplekslerinin Sentezlenmesi, Yapılarının Analizi, Spektroskopik ve Voltametrik Özelliklerinin İncelenmesi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Wei, Y., Qin, G., Wang, W., Bian, W., Shuang, S., Dong, C. 2011. J. Lumin., 131, 1672.
- Woehrle, D., Meyer, G. 1986. Phthalocyanine system ungewöhnlicher Struktur und Eigenschaft, Merck Kontakte., Teil 1.
- Xue, J., Ran, B.P., Uchida, S., Forrest, S.R. 2005. Adv. Mater. , 17, 66.
- Yıldız, A., Genç, Ö. 1993. Enstrümental Analiz, 1.Baskı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Yildiz, S.Z., Colak, S. , Tuna, M. 2014. J. Mol. Liq., 195, 22.
- Zeyadaa, H.M., El-Nahassb, M.M., El-Menawy, E.M., El-Sawah, A.S. 2015 Synth. Met., 207: 46.

EKLER

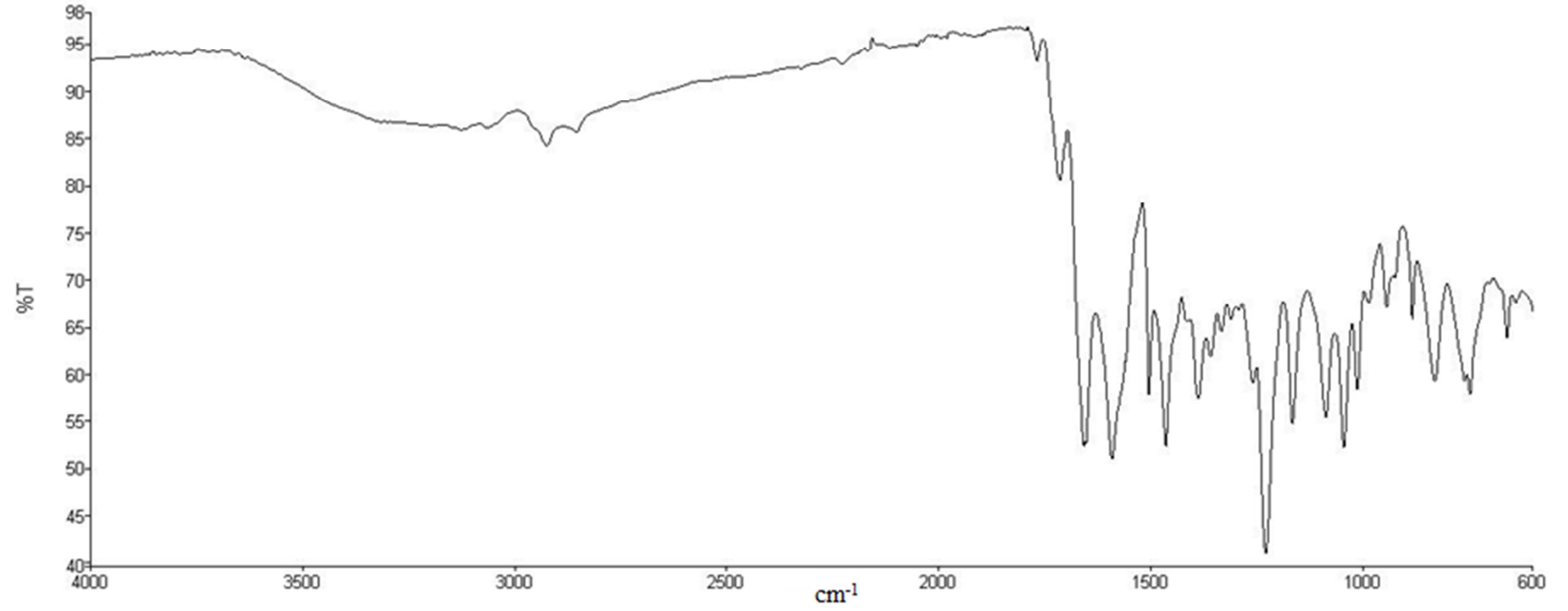
EK 1: Bileşik (3)' ün IR Spektrumu



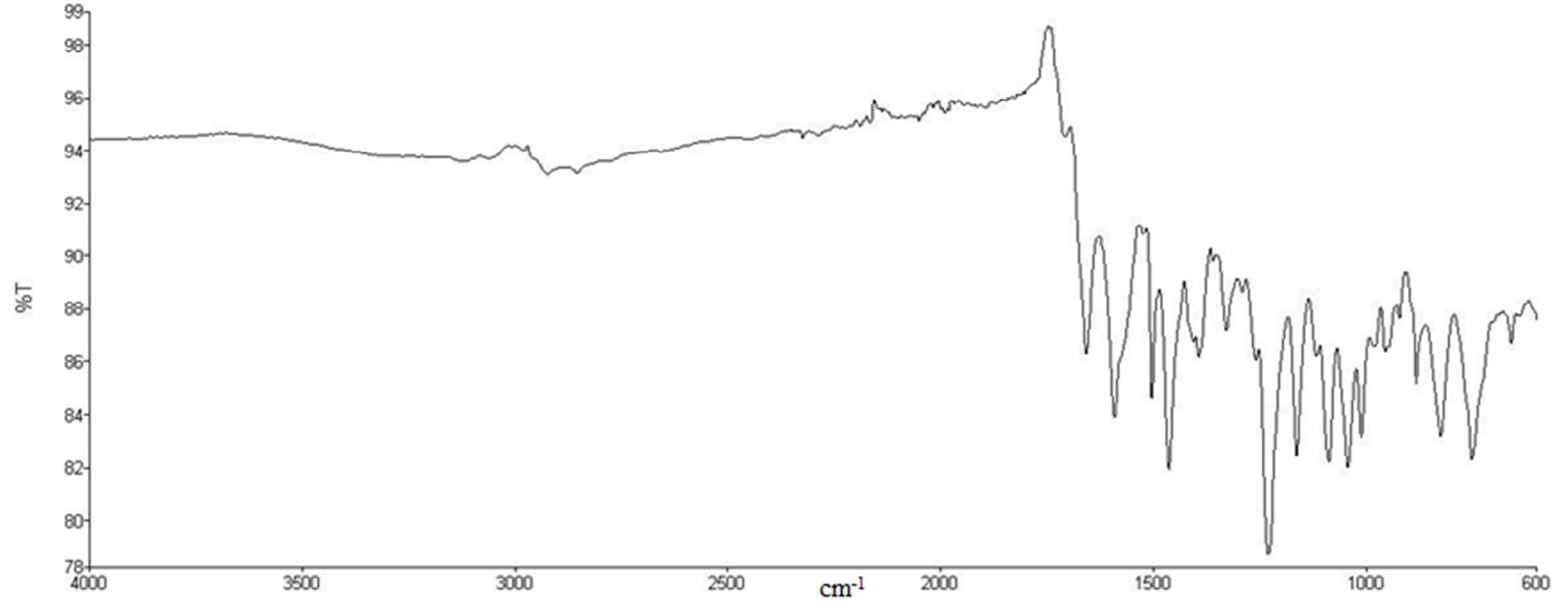
EK 2: Bileşik (5)' in IR Spektrumu



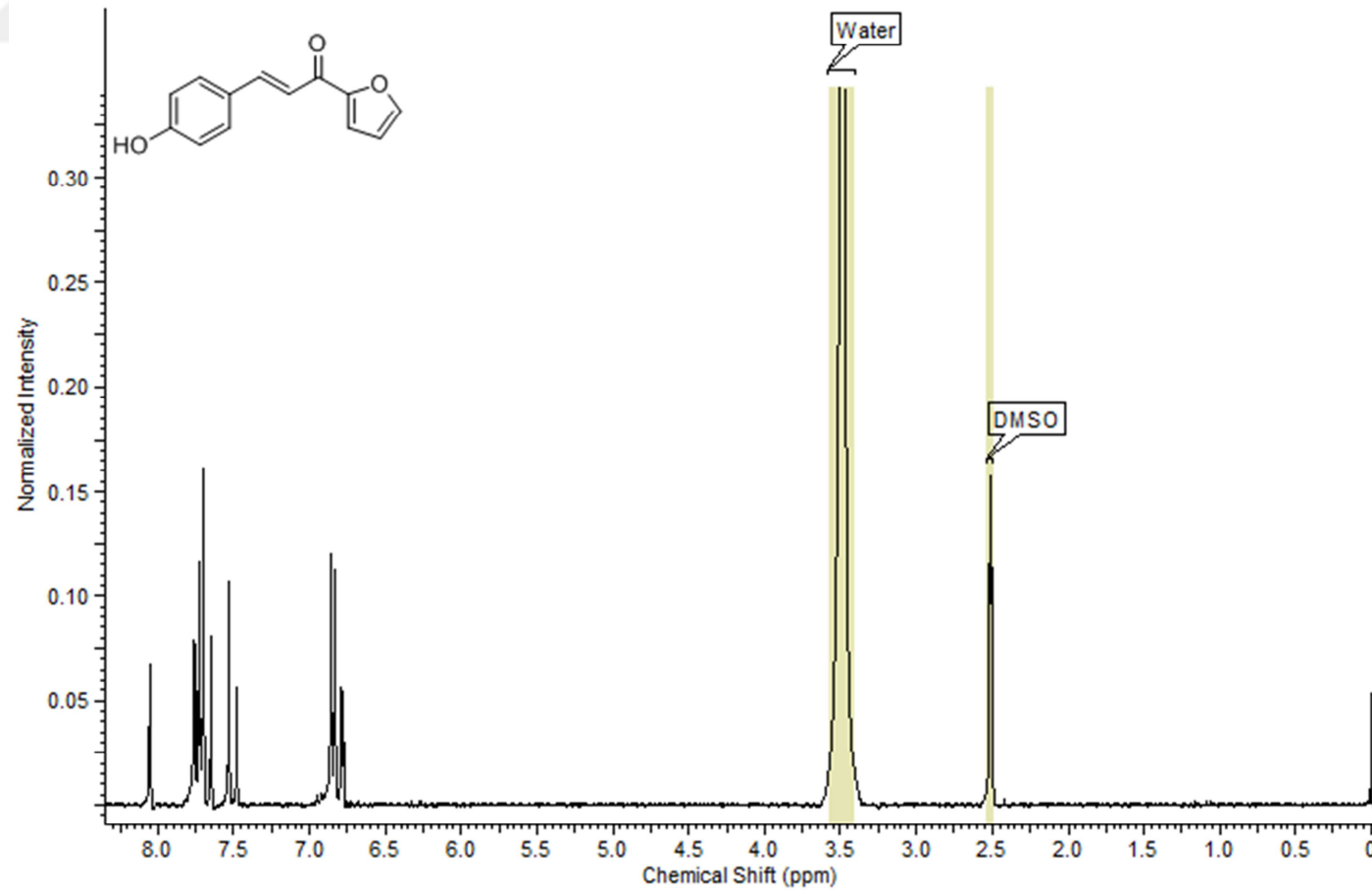
EK 3: Bileşik (Pc-6)'nın IR Spektrumu



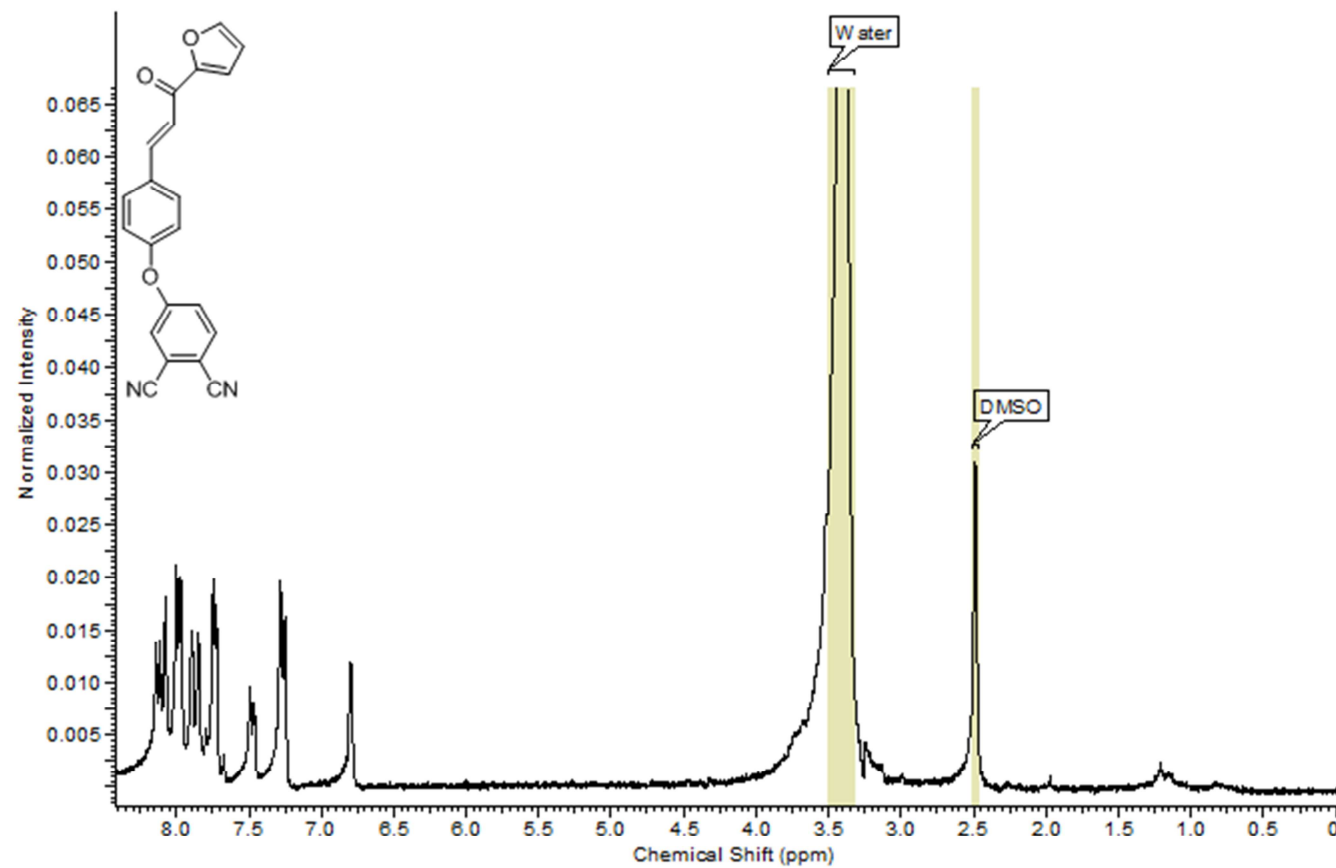
EK 4: Bileşik (Pc-7)' nin IR Spektrumu



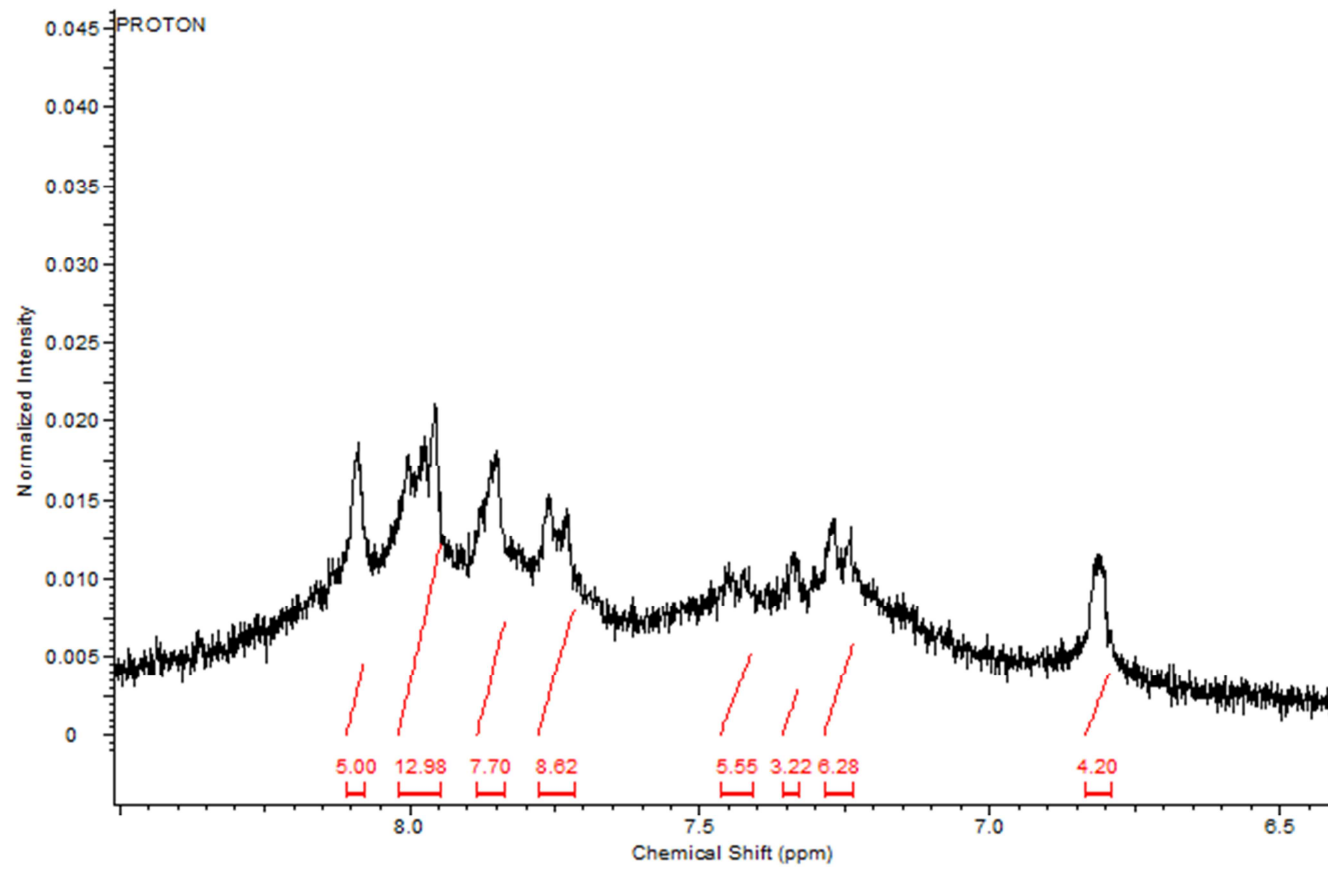
EK 5: Bileşik (3)'ün ^1H NMR Spektrumu



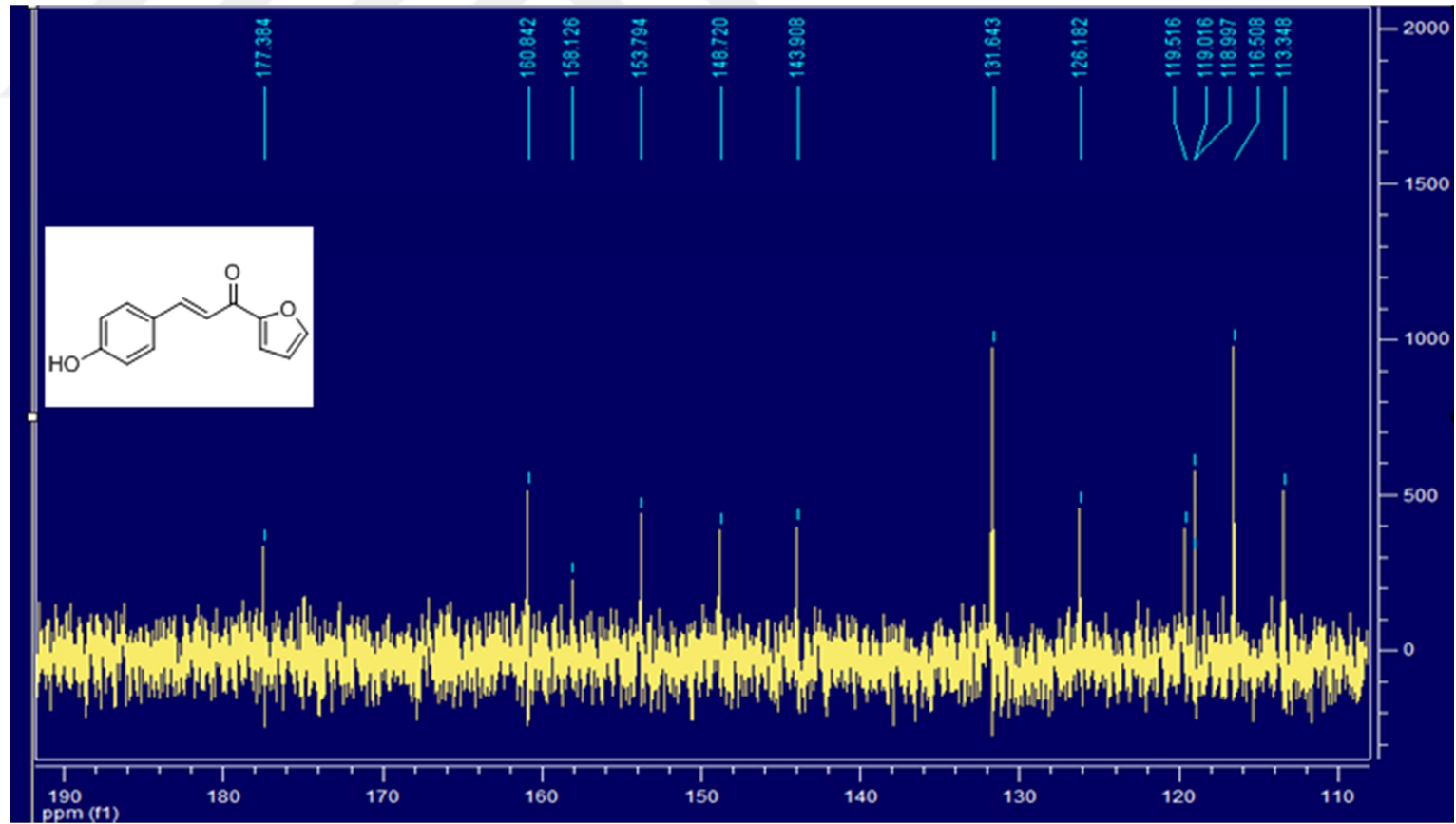
EK 6: Bileşik (5)' in ^1H NMR Spektrumu



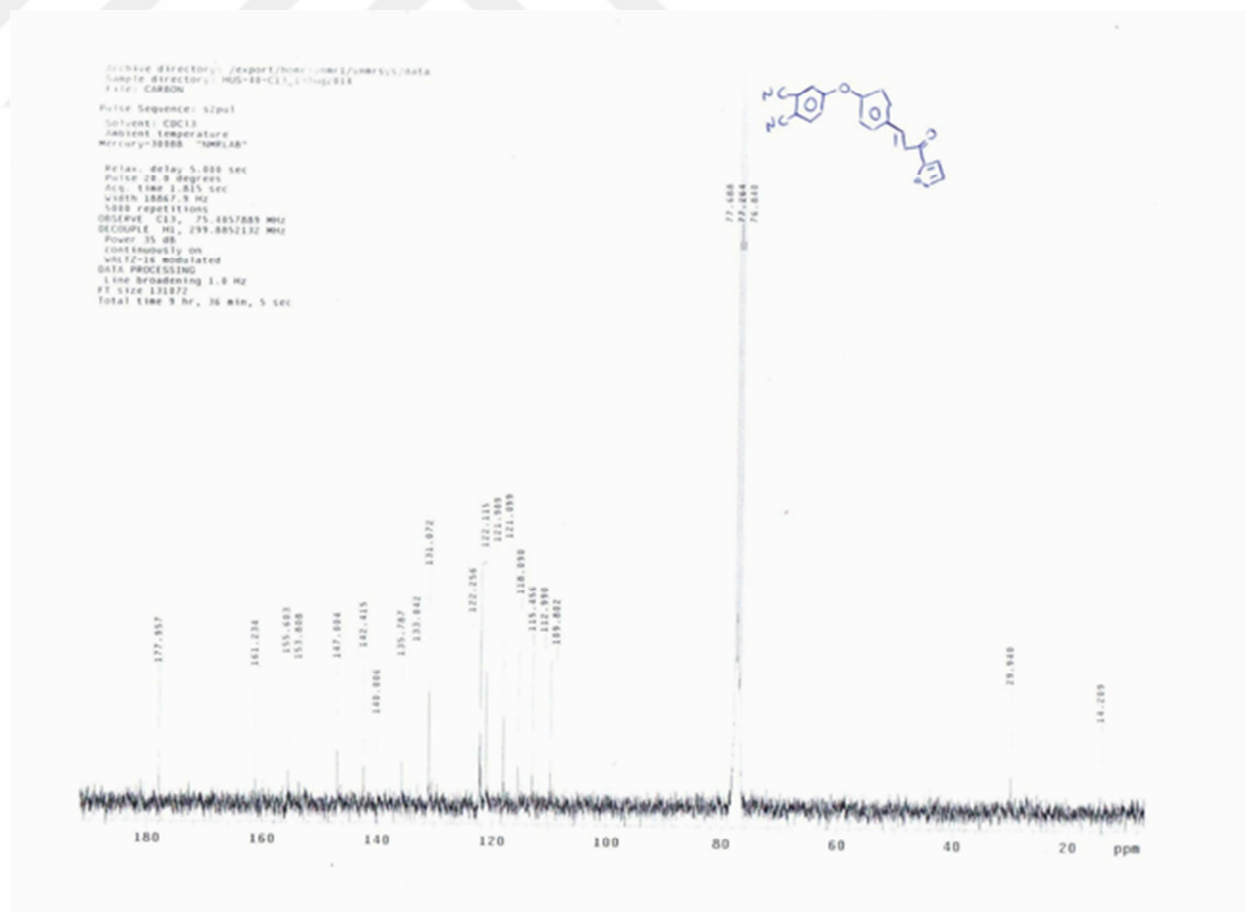
EK 7: Bileşik (Pc-6)' nin ^1H NMR Spektrumu



EK 8: Bileşik (3)'ün ^{13}C NMR Spektrumu



EK 9: Bileşik (5)' in ^{13}C NMR Spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

Zehranur KURT, 29.01.1991 tarihinde İstanbul'un Fatih ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2007 yılında Orhan Cemal Fersoy Lisesi'nden mezun oldu. 2009 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'nü 2013 yılında bitirdi. 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı. Hâlâ bu bölümde öğrenimine devam etmektedir.