

## Dört 4,4'-{Propan-1,3-Diilbis[Nitrilo(E)Metiliden-2-Fenilenoksi]}Köprülü Top-Tipi Homo-Dinükleer Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu

Merve EVLİAYOĞLU<sup>1</sup>, \*Ayşegül YAZICI<sup>1</sup>

1: Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü 23119-Elazığ/Türkiye.

\*ayazici@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 01.06.2017; Kabul/Accepted: 15.03.2018)

### Özet

Bu çalışmada, yeni top tipi metali ftalosiyanınlar;  $\text{Co}_2\text{Pc}_2$  **2**,  $\text{Cu}_2\text{Pc}_2$  **3**,  $\text{Ni}_2\text{Pc}_2$  **4** ve  $\text{Zn}_2\text{Pc}_2$  **5** iki basamakta sentezlendi. İlk basamakta 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2-fenilenoksi]} diftalonitril **1** bileşiği N,N-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin bileşiği ile 4-nitroftalonitril bileşiği (1:2) oranında, oda sıcaklığında, çözücü olarak kuru DMF'de, baz olarak  $\text{K}_2\text{CO}_3$  varlığında, nitro grubu yer değiştirme tepkimesi ile hazırlandı. İkinci basamakta yeni top tipi ftalosiyanınlar; ilk basamakta sentezlenen **1** ve uygun metal tuzları ile (2:1) oranında  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  ve  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  çözücüsüz ortamda sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve UV-VIS spektroskopisi teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

**Anahtar Kelimeler:** Top-Tipi Ftalosiyanınlar, Köprü Sübstituentler

## Synthesis and Characterization of Ball-Type Homo-Dinuclear Phthalocyanines with Four 4,4'-{Propane-1,3-Diylbis[Nitrilo(E)Methylydene-2-Phenyleneoxy]}Bridges

### Abstract

In this study,  $\text{Co}_2\text{Pc}_2$  **2**,  $\text{Cu}_2\text{Pc}_2$  **3**,  $\text{Ni}_2\text{Pc}_2$  **4** and  $\text{Zn}_2\text{Pc}_2$  **5** were synthesized in two steps. In the first step 4,4'-{propane-1,3-diylbis[nitrilo(E)methylydene-2-phenyleneoxy]} diphthalonitrile **1** was prepared by the nitro group displacement reaction of N,N-Bis(salicylidene)-1,3propanediamine compound with 4-nitrophthalonitrile compound (1:2) in dry DMF as the solvent, in the presence of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  as the base, at room temperature. In the second step the new ball-type metallo phthalocyanines were synthesized by the reaction of **1** and corresponding metal salts  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  and  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  (2:1) in the medium without solvent. The structure of the synthesized compounds were characterized using FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR and UV-VIS spectroscopy techniques.

**Key words:** Ball-type Phthalocyanines, Bridged Substituents

### 1. Giriş

Ftalosiyanınlar; dört iminozoidolin molekülünün kondenzasyonu sonucu oluşmuş, yüksek kararlılığa sahip makrosiklik bileşiklerdir[1-5]. Periyodik tablodaki metallerin birçoğuyla kompleks yapabilen ftalosiyanınların renkleri, yapısındaki  $18\pi$  elektron delokalizasyonundan dolayı maviden yeşile değişmektedir [6-11].

Ftalosiyanınlar mavi ve yeşil renk özellikleriyle boyar madde olarak uzun yıllar kullanılmıştır. Kullanım alanlarını arttırmak için ftalosiyanınların çözünürlükleri arttırılmaya

çalışılmıştır. Bunun için farklı sübstitüe gruplar bağlama yoluna gidilmiştir ve birçok ftalosiyanın türevi bu şekilde sentezlenmiştir [12-15]. Ftalosiyanınlar bazlara ve asitlere karşı dayanıklıdır. Belirli sübstitüe grupların ftalosiyanın halkasının periferik ve periferik olmayan konumlarına bağlanmasıyla ftalosiyanınların fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirilebilir. Farklı özellikler taşıyan ftalosiyanınlar yeni uygulama alanları için pratik yenilikler getirmiştir.

Ftalosiyanınlar birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Başlıca elektriksel, optik ve fotodinamik terapi özellikleri dikkat çekmektedir. Lazer teknolojisinde, su kirliliği

analizlerinde de yine ftalosiyanınlar kullanılmaktadır. Ftalosiyanınlar, katı halde reaksiyona girdiklerinde katalizör görevi üstlenerek de kullanım alanı bulmuşlardır[16]. Bu alanda hidrokarbonların oksitlenme sorununu ortadan kaldırmak için kullanılırlar. Fotoiletken eleman olarak fotokopi makinelerinde, katalizör olarak benzinin oktan sayısını arttırmada, elektrokromik görüntü cihazlarında, veri depolama sistemlerinde ve daha birçok alanda kullanılmaktadır[17,18].

## 2. Materyal ve Metod

### 2.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kullanılan kimyasal maddeler ticari olarak temin edildi ve kullanıldı.  $K_2CO_3$ , 4-Nitroftalonitril, Argon gazı,  $Co(CH_3COO)_2$ ,  $Cu(CH_3COO)_2$ ,  $Ni(CH_3COO)_2$ ,  $Zn(CH_3COO)_2$ , N,N-Bis(salisiliden)-1,3-propan diamin, DBU, çözücü olarak; metil alkol, etil alkol, etilasetat, metilasetat, DMF, DMSO, hegzan, aseton ve kloroform kullanıldı.

### 2.2. Spektroskopik çalışmalar

Karakterizasyonda IR spektrumları Ati Unicam Mattson 1000 Series FT-IR Infrared Spektrofotometresi ile alındı. Sentezlenen maddeler KBr ile disk haline getirilerek  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  aralığında spektrumları alındı.

UV-VIS spektrumları için PERKIN ELMER LS 55 Spektrofotometresi cihazı kullanıldı.

$^1H$ -NMR spektrumları Bruker Marka 400MHz'lik NMR Spektrofotometresi ile alındı.

### 2.3. Gerçekleştirilen reaksiyonlar ve sentezlenen maddeler

#### 2.3.1. 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2-fenilenoksi]}diftonitril sentezi (1)

(0.5 g, 1.77 mmol) N,N-Bis(salisiliden)-1,3-propandiamin ile (0.6 g, 3.54 mmol) 4-nitroftalonitril bileşiği iyice öğütülerek karıştırıldı. Bu karışım oda sıcaklığında, 10 ml kuru DMF içinde ve argon gazı altında çözüldü. (0.73 g, 5.28 mmol) Potasyum karbonat ( $K_2CO_3$ ) tuzu 3 porsiyon halinde ortama ilave edildi.

Reaksiyon oda sıcaklığında 72 saat sürdürüldü. Reaksiyon sonlandırılıp 100 ml buz-su karışımında çöktürüldü. Oluşan açık sarı renkli ham ürün bol su ile yıkandı ve kloroformda çözümlenip hegzanda çöktürülerek saflaştırıldı. Verim: 0.22 g, % 33, kapalı formül:  $C_{33}H_{22}O_2$ ,  $M_A$ : 534 gr/mol, E.N. :  $260^\circ C$ .

#### 2.3.2. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi]difftalosiyanın dikobalt(II) sentezi (2)

(0.603 g, 1.12 mmol) 1 bileşiği ve (0.1 g, 0.56 mmol)  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  karışımına 3 damla DBU damlatıldı. Argon gazı altında çözücüsüz ortamda ısı tabancası kullanılarak  $240^\circ C$ ' ye kadar ısıtıldı. Reaksiyon 20 dakika sürdürüldü. Reaksiyon sonunda ürün 10ml DMF içinde çözüldü. 100 ml buz-su karışımında çöktürüldü. Oluşan yeşil renkli çökelti süzülüp su ile yıkandı. Sıcak kloroform ve aseton ile yıkanarak saflaştırıldı. Verim: 0.26 g, % 23, kapalı formül:  $C_{136}H_{94}N_{20}O_8Co_2$ ,  $M_A$ : 2254.20 gr/mol, E.N. :  $>300^\circ C$ .

#### 2.3.3. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi]difftalosiyanın dibakır(II) sentezi (3)

(0.486 g, 0.91 mmol) 1 bileşiği ve (0.1 g, 0.455 mmol)  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 'dan çıkılarak yukarıdaki  $Co_2Pc_2$  2'nin sentezinde kullanılan yöntemle elde edildi. Verim: 0.21 gr, % 15, kapalı formül:  $C_{136}H_{94}N_{20}O_8Cu_2$ ,  $M_A$ : 2263.43 gr/mol, E.N. :  $>300^\circ C$ .

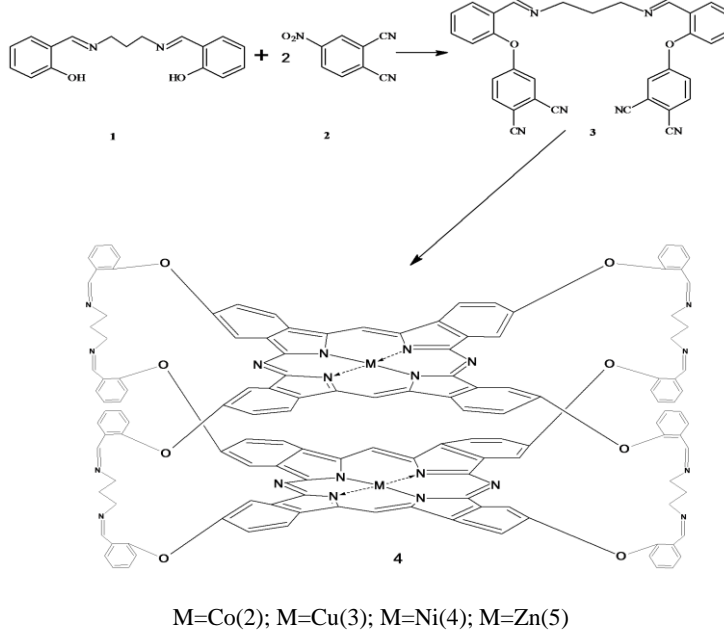
#### 2.3.4. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi]difftalosiyanın dinikel(II) sentezi (4)

(0.536 g, 1 mmol) 1 bileşiği ve (0.1 g, 0.5 mmol)  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 'dan çıkılarak yukarıdaki  $Co_2Pc_2$  2'nin sentezinde kullanılan yöntemle elde edildi. Verim: 0.23g, %43, kapalı formül:  $C_{136}H_{94}N_{20}O_8Ni_2$ ,  $M_A$ : 2253.70 gr/mol, E.N. :  $>300^\circ C$ .

### 2.3.5. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyanın diçinko(II) sentezi (5)

(0.375 g, 0.70 mmol) **1** bileşiği ve (0.1 g, 0.35 mmol)  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 'dan çıkılarak

yukarıdaki  $Co_2Pc_2$  **2**'nin sentezinde kullanılan yöntemle elde edildi. Verim: 0.16 g, %27, kapalı formül:  $C_{136}H_{94}N_{20}O_8Zn_2$ ,  $M_A$ : 2267.14 gr/mol, E.N. :  $>300^\circ C$ .



Şekil 2.1. 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2-fenilenoksi]} diftalonitril Sentezi

## 3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada ilk olarak N,N-Bis(salisiliden)-1,3-propan diamin ile 4-nitroftalonitrilin reaksiyonundan 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2-fenilenoksi]} diftalonitril **1** maddesi sentezlenmiştir. Daha sonra bu dinitril bileşiğinin uygun metal tuzları  $Co(CH_3COO)_2$ ,  $Cu(CH_3COO)_2$ ,  $Ni(CH_3COO)_2$ ,  $Zn(CH_3COO)_2$  ile (2:1) oranında ayrı ayrı reaksiyonlarından top tipi dinükleer kobalt ftalosiyanın,  $Co_2Pc_2$  **2**; bakır ftalosiyanın  $Cu_2Pc_2$  **3**; nikel ftalosiyanın,  $Ni_2Pc_2$  **4** ve çinko ftalosiyanın  $Zn_2Pc_2$  **5** elde edildi.

Çalışmanın son aşamasında sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-VIS ve  $^1H$ -NMR spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşiklerden elde edilen spektrumlar önerilen yapıları doğrulamaktadır. Yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

### 3.1. 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2-fenilenoksi]} diftalonitril(1) karakterizasyonu

#### 3.1.1. IR spektrum sonuçları

Bu bileşiğin infrared spektrumundaki en karakteristik pikler  $2230\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $C\equiv N$  gerilmesi ve  $1249\text{ cm}^{-1}$ 'deki Ar-O-Ar gerilme pikleridir.

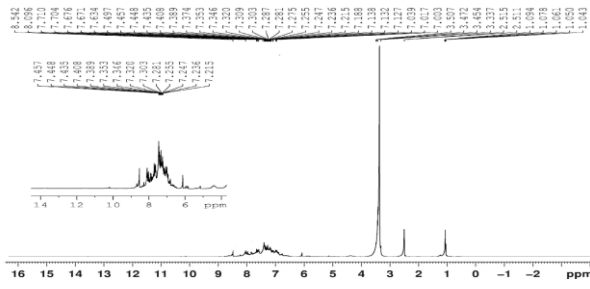
**1** bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir (Tablo 1).

**Tablo 1.** 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2-fenilenoksi]} diftalonitril(1) bileşiğinin IR spektrum sonuçları

Dalga Boyu ( $\text{cm}^{-1}$ )	Titreşim Türü
2970	Alifatik -CH gerilme piki
2230	-C≡N gerilme piki
1593	Aromatik -C=C gerilme piki
1249	Ar-O-Ar gerilme piki
748	Ar-CH eğilme piki

### 3.1.2. NMR spektrumu

Sentezlenen 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2-fenilenoksi]} diftalonitril bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.1) 3.4 ppm'deki sinyal DMSO'deki H<sub>2</sub>O'ya aittir, 2.5 ppm civarındaki pikler çözücü (d<sub>6</sub>- DMSO)'ya ait piklerdir ve 7.8-8.6 ppm aralığındaki multiplet pikler aromatik halkadaki protonlara aittir.



Şekil 3.1. 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2-fenilenoksi]} diftalonitril bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

### 3.2. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftaloziyanin dikobalt(II) (2) karakterizasyonu

#### 3.2.1. IR spektrum sonuçları

2 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir (Tablo 2).

Tablo 2. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftaloziyanin dikobalt(II) (2) bileşiğinin IR spektrum sonuçları

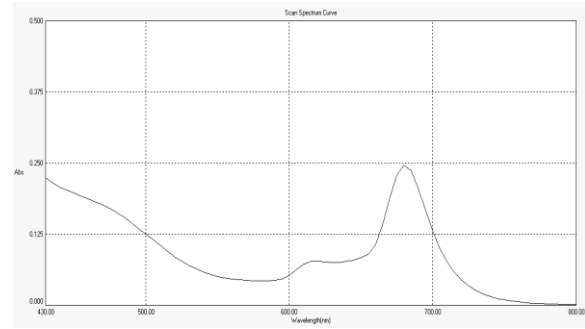
Dalga Boyu (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
2923 cm <sup>-1</sup> 'de	Alifatik -CH gerilme piki
1600 cm <sup>-1</sup> 'de	Aromatik -C=C gerilme piki
1597 cm <sup>-1</sup> 'de	C=N gerilme piki
1231 cm <sup>-1</sup> 'de	Ar-O-Ar asimetrik gerilme piki
1075 cm <sup>-1</sup> 'de	Ar-O-Ar simetrik gerilme piki
746 cm <sup>-1</sup> 'de	Ar-CH eğilme piki

Bu spektrumda beklenen sonuç 2230 cm<sup>-1</sup>'deki -C≡N gerilme pikinin kaybolmasıdır.

### 3.2.2. UV-VIS spektrumu

2 bileşiği için DMF'de alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2); 673 nm'de Q bandı ( $\pi$ - $\pi^*$  geçişleri) ve 326 nm'de B bandı ( $n$ - $\pi^*$  geçişleri) gözlenmektedir.

Ayrıca 611 nm'de görülen omuz agregasyondan kaynaklanmaktadır. Bu geçişlerin için absorbans değerleri sırasıyla 0.188; 1.231 ve 0.113'tür.



Şekil 3.2. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftaloziyanin dikobalt(II) bileşiğinin UV spektrumu

### 3.3. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftaloziyanin dibakır (II) (3) karakterizasyonu

Sentezlenen bu bileşik için başlangıç maddesi olarak 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]} diftalonitril ve bakır asetat kullanılmıştır.

#### 3.3.1. IR spektrum sonuçları

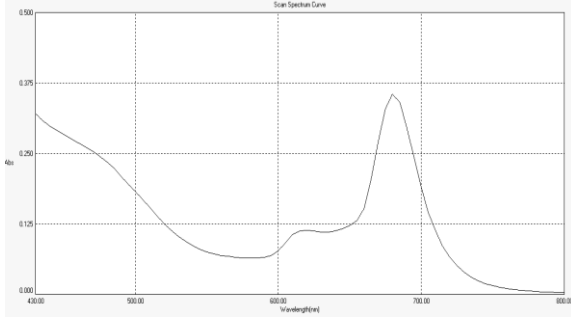
3 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir (Tablo 3).

Tablo 3. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftaloziyanin dibakır (II) (3) bileşiğinin IR spektrum sonuçları

Dalga Boyu(cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
2915	Alifatik -CH gerilme piki
1604	Aromatik -C=C gerilme piki
1597	C=N gerilme piki
1233	Ar-O-Ar asimetrik gerilme piki
1096	Ar-O-Ar simetrik gerilme piki
749	Ar-CH eğilme piki

Bu spektrumda da 2230  $\text{cm}^{-1}$ 'deki  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşiminin kaybolması tetramerleşmenin gerçekleştiğinin kanıtıdır.

### 3.3.2. UV-VIS spektrumu



**Şekil 3.3.** 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyanın dibakır(II) **3** bileşiğinin UV spektrumu

**3** bileşiği için DMF'de alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 686 nm'de Q bandı ( $\pi-\pi^*$  geçişleri) ve 318 nm'de B bandı ( $n-\pi^*$  geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 621 nm'de omuz görülmektedir. Yine bu pikler için absorptans değerleri sırasıyla 0.944; 1.820 ve 0.420'dir.

### 3.4. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyanın dinikel(II) (**4**) karakterizasyonu

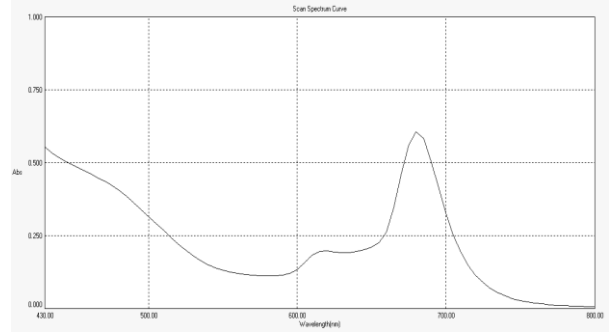
#### 3.4.1. IR spektrum sonuçları

**4** bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir (Tablo 4).

**Tablo 4.** 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyanın dinikel(II) (**4**) bileşiğinin IR spektrum sonuçları

Dalga Boyu ( $\text{cm}^{-1}$ )	Titreşim Türü
1597	$\text{C}=\text{N}$ gerilme piki
1589	Aromatik $-\text{C}=\text{C}$ gerilme piki
1255	Ar-O-Ar asimetric gerilme piki
1090	Ar-O-Ar simetric gerilme piki
748	Ar-CH eğilme piki

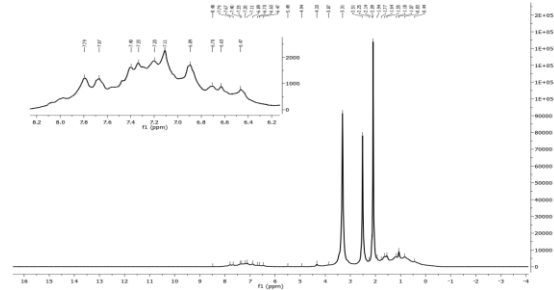
### 3.4.2. UV-VIS spektrumu



**Şekil 3.4.** 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyanın dinikel(II) **4** bileşiğinin UV spektrumu

**4** bileşiği için DMF'de alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 681 nm'de Q bandı ( $\pi-\pi^*$  geçişleri) ve 301 nm'de B bandı ( $n-\pi^*$  geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 611 nm'de omuz görülmektedir. Bu geçişlerin için absorptans değerleri sırasıyla 0.242; 1.650 ve 0.053'tür.

#### 3.4.3. NMR spektrumu



**Şekil 3.5.** 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyanın dinikel(II) **4** bileşiğinin NMR spektrumu

Sentezlenen, 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyanın dinikel(II) **4** bileşiğinin  $\text{DMSO}-d_6$  ile alınan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde; 7.78 ppm ile 6.46 ppm arası aromatik bölgedir.

### 3.5. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyonin diçinko(II) (5) karakterizasyonu

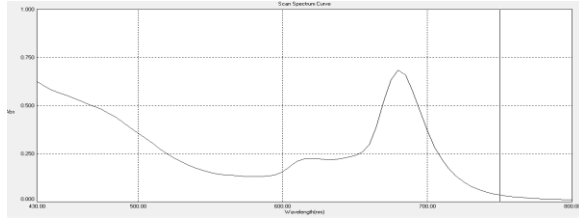
#### 3.5.1. IR spektrum sonuçları

5 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir (Tablo 5.).

**Tablo 5.** 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyonin diçinko(II) (5) bileşiğinin IR spektrumu

Dalga Boyu (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
1608 cm <sup>-1</sup> 'de	Aromatik -C=C gerilme piki
1597 cm <sup>-1</sup> 'de	C=N gerilme piki
1248 cm <sup>-1</sup> 'de	Ar-OAr asimetrik gerilme piki
1045 cm <sup>-1</sup> 'de	Ar-O-Ar simetrik gerilme piki
748 cm <sup>-1</sup> 'de	Ar-CH eğilme piki

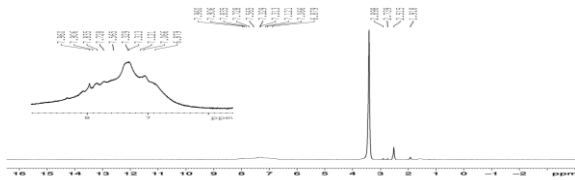
#### 3.5.2. UV-VIS spektrumu



**Şekil 3.6.** 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyonin diçinko(II) 5 bileşiğinin UV spektrumu

5 bileşiği için DMF'de alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 686 nm'de Q bandı ( $\pi-\pi^*$  geçişleri) ve 351 nm'de B bandı ( $n-\pi^*$  geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 616 nm'de omuz gözlemlenmektedir. Bu geçişlerin için absorbans değerleri sırasıyla 0.666; 1.161 ve 0.172'tür.

#### 3.5.3. NMR spektrumu



**Şekil 3.7.** 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyonin diçinko(II) 5 bileşiğinin NMR spektrumu

Sentezlenen, 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyonin diçinko(II) 5 bileşiğinin DMSO-d<sub>6</sub> ile alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde; 8.28-6.91 ppm arasındaki multipler pikler yapıdaki aromatik protonlara aittir. Başlangıç maddesi ile karşılaştırıldığında aromatik proton sinyallerinin yüksek alana doğru kayma gösterdiği görülmüştür.

#### 4. Sonuçlar

N,N Bis(salisiliden)-1,3-propandiamin ve 4-nitroftalonitrilten çıkılarak sentezlenen 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2-fenilenoksi]} diftalonitril 1 bileşiği ayrı ayrı metal tuzları Co(II)asetat, Cu(II)asetat, Ni(II)asetat ve Zn(II)asetat ile katı faz ısıtma yöntemi kullanılarak top tipi homodinükleer Co<sup>II</sup>-Co<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>-Cu<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>-Ni<sup>II</sup> ve Zn<sup>II</sup>-Zn<sup>II</sup> top tipi ftalosiyoninler sentezlendi.

Sentezlenen bileşiklerin (1,2,3,4 ve 5) verimleri sırasıyla; % 33, % 23, % 15, % 43 ve % 27 olarak hesaplandı.

Başlangıç molekülü 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2-fenilenoksi]} diftalonitril 1 bileşiğinin erime noktası 260 °C iken ftalosiyoninlerin erime noktaları 300°C' nin üstüne çıktığı görüldü.

Yapılan çözünürlük testinde dinitril 1 bileşiği kloroformda çözünmezken ftalosiyoninlerin (2,3,4 ve 5) kloroformda çözündüğü gözlemlendi. Ayrıca DMF ve DMSO gibi güçlü çözücülerde ise sentezlenen bütün maddelerin (1,2,3,4 ve 5) çözündüğü gözlemlendi.

İnfrared spektroskopisiyle moleküllerdeki karakteristik titreşim bandları tespit edildi. KBr tabletle alınan IR spektrumlarında beklenen değişiklik diftalonitril 1 bileşiğinde 2230 cm<sup>-1</sup>'deki karakteristik C≡N pikinin ftalosiyoninlerde (2,3,4 ve 5)'de kaybolmasıdır.

Sentezlenen top tipi metallo ftalosiyoninlerin DMF'de alınan UV/VIS spektrumlarında  $\pi-\pi^*$  geçişine karşılık gelen Q bandları (2,3,4 ve 5) için dalga boyları sırasıyla 673, 686, 681 ve 686 nm'de gözlenirken hesaplanan log $\epsilon$  değerleri 3.84, 5.27, 3.88 ve 5.21 Yine bu spektrumlarda  $n-\pi^*$  geçişine karşılık gelen B bandları ise (2,3,4 ve 5) bileşikleri için sırasıyla 326, 318, 301 ve 351 nm

de görüldü ve bu bandlar için hesaplanan loge değerleri 4.65, 5.56, 4.71 ve 5.45 bulundu. Ayrıca spektrumlarda 600 nm civarında agregasyona ait omuzlar da görülmektedir.

Sentezlenen bileşiklerin DMSO-d<sub>6</sub> ile alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumları incelendiğinde; yapılarıdaki aromatik proton sinyalleri düşük alanda ve geniş multipler şeklinde görülmektedir. Co<sub>2</sub>Pc<sub>2</sub> **2** ve Cu<sub>2</sub>Pc<sub>2</sub> **3**'ün paramanyetik yapısı nedeniyle <sup>1</sup>H-NMR spektrumu alınmadı.

## 5. Teşekkür

Bu çalışma Fırat Üniversitesi FÜBAP 13.12 numaralı proje ile desteklenmiştir.

## 6. Kaynaklar

1. Gregory, P., (2000). *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**: 432.
2. Linstead, R.P., Lowe, A.R., (1934). *J. Chem. Soc.*, 1031.
3. Linstead, R.P., (1934). *J. Chem. Soc.*, **1016**.
4. Lever, A.B.P., (1965). *Adv. Inorg. Radiochem*, **7**.
5. Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P., (1996). *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol. 4, New York.
6. Robertson, J.M., 1935. *J. Chem. Soc.*, **615**.
7. Kalz, W., Homborg, H., Küppers, H., Kennedy, B. J. ve Murray, M.S., (1984). *Naturforsch., Teil B*, **39**: 1478.
8. Cook, M.J., (1993). *Spectroscopy of New Materials*, vol. 22, Ed: Clark R. J. M., Hester R. E., John Wiley & Sons., England.
9. Kuder, J.E., (1998). *Journal of Imaging Science*, **32**: 51.
10. Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P., (1993). *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol. 2, New York.
11. Lever, A. B. P., (1965). *Adv. Inorg. Radiochem*, **7-27**.
12. Kantar, C., (2009). “Resorsinaren Grupları İçeren Polimerik Ftalosiyanın Mikrodalga Yardımlı Sentezi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun.
13. Sarıççek, B., (2013). Fenoksi Sübstitüe Yeni Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
14. Dalbul, N., (2012). Yeni Tip Metalli Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
15. Avcı, A., (2015). 5,6-Diaminourasil Sübstitüe Metalli Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
16. Seven, Ö., (2007). Fotokatalizör Olarak Kullanılabilecek Bir grup Ftalosiyanın Türevinin Sentezlenmesi ve Fotokatalitik İşlemlerde Kullanılmaları, Doktora Tezi, *E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir.
17. Kulaç, D., (2006). ‘4-Nitrokatekol’den Çıkararak Yeni Tip Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanın Sentez ve Özelliklerinin Tayini’, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
18. Yılmaz, N., (2011). “İki Katlı Ftalosiyanın Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya.