

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

**4-KLORO-3-NİTROFENOL SÜBSTİTÜE METALLİ VE
METALSİZ FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ**

ALİ ALBAY
(Kimyager, MSc)
(141102620040018)

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Mustafa BULUT**

İSTANBUL 2006

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

KABUL VE ONAY BELGESİ

**4-KLORO-3-NİTROFENOL SÜBSTİTÜE METALLİ VE METALSİZ
FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ**

Ali ALBAY' ın 4-Kloro-3-nitrofenol Sübstitüe Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi isimli Lisansüstü tez çalışması, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/07/2006 tarih ve 2006/19-50 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından KİMYA Anabilim Dalı ORGANİK KİMYA Programında YÜKSEK LİSANS Tezi olarak Kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Mustafa BULUT, Marmara Üniv. Fen-Edeb. Fak.
Üye : Doç. Dr. Mehmet KANDAZ, Sakarya Üniv. Fen-Edeb. Fak.
Üye : Yrd. Doç. Dr. Ümit SALAN, Marmara Üniv. Fen-Edeb. Fak.
Tezin Savunulduğu Tarih :

ONAY

M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararı ile tarihinde Ali ALBAY' ın KİMYA Anabilim Dalı ORGANİK KİMYA Programında Y.Lisans (MSc.) derecesi alması onanmıştır.

Marmara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Adnan AYDIN

Çok Sevgili Ablam

Binnur ALBAY'ın aziz anısına

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirildi.

Yüksek lisansa başladığım andan itibaren çalışmalarımı adım adım takip ederek her safhasıyla ilgilenen, her türlü imkânı sağlayan, yetişmem için yardımlarını esirgemeyen tez yöneticim, değerli hocam Sayın Mustafa BULUT' a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Özer BEKAROĞLU' na teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuar çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve anlayışı gösteren, tecrübelerinden yararlandığım Yrd. Doç. Dr. Ümit SALAN' a, Yrd. Doç. Dr. Şaziye ABDURRAHMANOĞLU' na, Dr. Metin ÖZER' e, Dr. Zafer ODABAŞ' a, Araş. Gör. Cihan GÜNDÜZ' e ve Araş. Gör. Selçuk ALTUN' a;

Yardımlarını hiç esirgemeyen değerli arkadaşım, A.Aslı ESENPINAR' a, Dilek DOĞAN' a, Şida BOZDOĞAN' a ve laboratuardaki tüm arkadaşlarıma;

Her zaman yanımda olan, manevi desteğini hiç esirgemeyen ablam İlknur ARSEVEN' e, yeğenim Sena ARSEVEN' e ve arkadaşım Fatma DOĞAN' a şükranlarımı sunmayı bir bahtiyarlık sayarım.

Beni yetiştiren ve bugünlere gelmemde çok büyük emeği bulunan, maddi ve manevi her türlü sıkıntılarımla paylaşan, kıymetli ve sevgili AİLEM' e sonsuz minnetlerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz, 2006

Ali ALBAY

İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA NO</u>
ÖZET	V
ABSTRACT	VII
YENİLİK BEYANI	IX
SEMBOL LİSTESİ	XIV
KISALTMALAR LİSTESİ	XV
ŞEKİL LİSTESİ	XVI
TABLO LİSTESİ	XVIII
BÖLÜM I. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER	3
II.1 FTALOSİYANİNLER	3
II.1.1 Ftalosiyaninlerin Tarihsel Gelişimi	3
II.1.2 Ftalosiyaninlerin Yapısı	5
II.1.3 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması	9
II.1.4 Ftalosiyaninlerin Saflaştırılma Yöntemleri	10
II.1.5 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	12
II.1.6 Çözünür Ftalosiyaninler	14
II.1.7 Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri	14
II 1.7.1 UV-Vis Spektroskopisi	14
II 1.7.2 Infrared (IR) Spektroskopisi	15
II 1.7.3 ¹ H-NMR Spektroskopisi	16
II.1.8 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları	16
II.1.9 Ftalosiyanin Boyarmaddelerinin Uygulama Alanları	18
II.2 FTALOSİYANİNLERİN GENEL SENTEZ METOTLARI	18

II.2.1 Sübstitüe Olmamış Ftalosiyanin Sentezi	20
II.2.1.1 Metalsiz Ftalosiyanin (H ₂ Pc) Sentezi	20
a) o-siyanobenzamitten Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi.	21
II.2.1.2 Metalli Ftalosiyanin (MPc) Sentezi.....	22
II.2.2 Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi	23
II.2.2.1 Ftalikasitten Ftalosiyanin Sentezi.....	23
II.2.2.2 Ftalikanhidritten Ftalosiyanin Sentezi.....	24
II.2.2.3 Ftalimitten Ftalosiyanin Sentezi	25
II.2.2.4 1,3-Diiminoizindolinden Ftalosiyanin Sentezi.....	26
II.2.2.5 Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi.....	31
a) 3-Monosübstitüe Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi	31
b) 4-Monosübstitüe Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi	32
c) 3,5-Disübstitüe Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi.....	34
d) 3,6-Disübstitüe Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi.....	35
e) 4,5-Disübstitüe Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi.....	36
f) 3,4,5,6-Tetrasübstitüe Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi.....	36
II.2.2.6 Sandviç Ftalosiyanin (MPc ₂) Sentezi.....	37
BÖLÜM III	39
III.1 DENEYSEL BÖLÜM	39
III.2 SENTEZLENEN BİLEŞİKLER	40
III.2.1 4-Nitroftalimid Sentezi.....	40
III.2.2 4-Nitroftalamid Sentezi.....	41
III.2.3 4-Nitroftalonitril Sentezi	42
III.2.4 4,5-Dikloroftalikanhidrit Sentezi	43
III.2.5 4,5-Dikloroftalimid Sentezi.....	44
III.2.6 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid Sentezi.....	45
III.2.7 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen Sentezi.....	46
III.2.8 4-(4-Kloro-3-nitrofenoksi)ftalonitril Sentezi.....	47
III.2.9 4-[4-(Hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]ftalonitril Sentezi.....	49
III.2.10 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyanin (H ₂ Pc) Sentezi.....	51
III.2.11 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]- ftalosiyaninatoçinko (II) (ZnPc) Sentezi.	53
III.2.12 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]- ftalosiyaninatokobalt (II) (CoPc) Sentezi.	55
III.2.13 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]- ftalosiyaninatonikel (II) (NiPc) Sentezi.	57
III.2.14 Tetrakis(4-kloro-3-nitrofenoksi)- ftalosiyaninatoçinko(II) (ZnPc) Sentezi.	59
BÖLÜM IV. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME	61
IV.1 4-(4-Kloro-3-nitrofenoksi)ftalonitril	62
IV.2 4-[4-(Hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]ftalonitril.....	62
IV.3 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyanin (H ₂ Pc)	63
IV.4 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaninato çinko(II) (ZnPc)	64

IV.5 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]- ftalosiyanimato kobalt(II) (CoPc)	65
IV.6 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]- ftalosiyanimato nikel(II) (NiPc).....	66
IV.7 Tetrakis(4-kloro-3-nitrofenoksi)- ftalosiyanimato nikel(II) Sentezi.....	66
IV.8 Sentezlenen Bileşikler	68
IV.9 Original Bileşikler	69
 KAYNAKLAR	 72
 EKLER	 76
 ÖZGEÇMİŞ	 92

ÖZET

4-KLORO-3-NİTROFENOL SÜBSTİTÜE METALLİ VE METALSİZ FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

Ftalosiyaninler azot atomları ile birbirine bağlı dört izoindolin ünitesinden oluşan 18 π -elektron sistemine sahip aromatik bileşiklerdir. Ftalosiyanin yapısı doğada bulunan porfirin yapısına benzemektedir. Sentetik olarak bulunan ftalosiyanin bileşikleri hemoglobin, klorofil A ve vitamin B₁₂ gibi doğal olarak bulunmamaktadır.

Bu büyük halkalı bileşikler üzerindeki 2-boyutlu π -elektron delokalizasyonu nadir fiziki özelliklerinin büyük miktarlarda artışına sebep olur. Bu yüzden ftalosiyaninler, olağanüstü optiksel ve elektriksel davranışlar gösteren kimyasal ve termal olarak dayanıklı bileşiklerdir ve malzeme bilimi alanında çok geniş bir uygulama alanı bulurlar.

Yıllardan beri ftalosiyanin bileşikleri organik pigmentler ve boyar maddeler alanında genişçe kullanılmaktadır. Geleneksel alandaki uygulamadan başka, ftalosiyanin bileşikleri son zamanlarda elektrokromik görüntüleme cihazları, fotodinamik kanser tedavisi, non-linear optik, kimyasal sensörler, sağlık, optik bilgi depolama aygıtları, Langmuir- Blodgett filmler, fotoiletkenler ve sıvı kristaller gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Şimdiye kadar yetmişten fazla farklı element, ftalosiyaninlerde merkez atomu olarak kullanılmıştır. Ayrıca çok çeşitli sübstituentlerin büyük halkalı yapının periferik konumlarına eklenmesiyle sistemin elektronik yapısı değişebilir.

Ftalosiyaninlerin temel sorunu organik çözücülerdeki çözünürlüğünün oldukça düşük olmasıdır. Ftalosiyaninlerin yaygın organik çözücülerde çözünürlüğü, bu

bileşiklerin periferik bölgelerine uygun hacimli veya uzun zincirli grupların bağlanmasıyla sağlanabilir.

Ftalosiyanimler, metal ftalosiyanimler ve onların tetra-, okta-, ve hekzadeka-süstitüeli türevleri ftalonitril, diiminoizindolin, ftalimid, ftalikasit v.s. ve onların türevleri gibi uygun başlangıç maddelerinden sentezlenir.

Mevcut çalışmamızda sık kullanılan organik çözücülerde çözünen ve yalnız DMF, DMSO gibi organik çözücülerde az çözünen yeni ftalosiyanimlerin sentezi amaçlanmıştır.

Çalışmamızın ilk kısmında 4-(4-Kloro-3-nitrofenoksi)ftalonitril (**8**) bileşiği sentezlendi. Bu ürün, 4-Kloro-3-nitrofenol bileşiğinin 4-Nitroftalonitril ile kuru N,N-dimetilformamid (DMF) içerisinde, susuz K₂CO₃ varlığında 70-80 °C sıcaklıkta aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucu elde edildi.

İkinci disiyanobenzen türevi olan 4-[4-(Hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]ftalonitril (**9**) bileşiği, 1-Hekziltiyol ile 4-(4-Kloro-3-nitrofenoksi)ftalonitril (**8**) bileşiğinin kuru N,N-dimetilformamid (DMF) içerisinde, susuz K₂CO₃ varlığında 40 °C sıcaklıkta aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucu elde edildi.

Çalışmamızın ikinci aşamasında ise elde edilen disiyanobenzen (**9**) türevinden ftalosiyanim türevleri sentezlendi. ZnPc (**11**), CoPc (**12**) ve NiPc (**13**) bileşikleri, uygun metal tuzu ile disiyanobenzen türevinin (**9**) polar protik veya aprotik çözücü içerisinde yüksek sıcaklıkta halka kapanması reaksiyonu sonucu elde edildi. Metalsiz ftalosiyanim (**10**) sadece disiyanobenzen türevinin (**9**) N,N-dimetilaminoetanol içerisinde yüksek sıcaklıkta halka kapanması reaksiyonu sonucu sentezlendi.

Çalışmamızın son aşamasında ise yalnız DMSO ve DMF gibi polar aprotik çözücülerde az çözünen orijinal ftalosiyanim türevinin sentezi anlatıldı. Ftalosiyanim türevi olan Tetrakis(4-kloro3-nitrofenoksi)-ftalosiyanimatoçinko(II) (ZnPc) bileşiği (**14**), Zn(OAc)₂.2H₂O tuzu ile 4-(4-Kloro-3-nitrofenoksi)ftalonitril (**8**) bileşiğinin kuru DMF içerisinde yüksek sıcaklıkta karıştırılmasıyla elde edildi.

Yeni sentezlenen bileşiklerin yapıları UV-Visible, IR ve ¹H-NMR spektrumlarıyla doğrulandı.

ABSRTACT

THE SYNTHESIS OF METAL-FREE AND METALLO PHTHALOCYANIN COMPOUNDS SUBSTITUED WITH 4-CHLORO-3-NITROPHENOL

Phthalocyanines are 18 π -electron macrocyclic aromatic compounds consisting of four isoindolin units linked together by nitrogen atoms. Although phthalocyanines are structurally similar to porphyrins such as hemoglobin, chlorophyll and vitamin B₁₂, they do not occur in nature.

The particular two-dimensional π -electron delocalization over these macrocycles gives rise to a great number of unique physical properties. Thus, phthalocyanines are chemically and thermally stable compounds that exhibiting exceptional optical and electrical behavior. For this reasons, they find a wide application in the area of metarials science.

For many years, phthalocyanines compounds (Pcs) have been widely used in the area of organic pigments and dyestuffs. Besides the application in traditional area, Pcs have recently been used as electrochromic display devices, photodynamic therapy of cancer, non-linear optic, chemical sensors, medicine, optical data storage devices, Langmuir- Blodgett films, photoconductives and liquid crystals.

Up to now, about 70 different elements have been used as central atoms in phthalocyanines. It is also possible to attach a wide variety of substituents at the periphery of the macrocycle, which can alter the electronic structure of the system.

The main problem of phthalocyanines is a rather low solubility in organic solvents. By appropriate substitution with bulky or long-chain groups in the peripheral positions of the macrocycle, these compounds can be made soluble in organic solvents.

Phthalocyanines, metal phthalocyanines and their peripherally tetra-, octa-, and hexadeca-substituted derivatives are normally synthesized from the appropriate starting compounds as phthalonitriles, diiminoisoindolines, phthalimid, phthalicacid, etc. or their derivatives.

In the present study, our aim has been to prepare novel soluble and less soluble phthalocyanines.

In the first part of this study, we synthesized 4-(4-chloro-3-nitrophenoxy) phthalonitrile (**8**). It was obtained by aromatic nucleophilic substitution of 4-chloro-3-nitrophenol with 4-nitrophthalonitrile (**3**) in anhydrous N,N-dimethylformamide (DMF) at 70-80 °C in the present of anhydrous K₂CO₃.

The second dicyanobenzene derivative, 4-[4-(hexylthio)-3-nitrophenoxy] phthalonitrile (**9**) was obtained by nucleophilic substitutions of the 1-hexylthiol with 4-(4-chloro-3-nitrophenoxy)phthalonitrile (**8**) in anhydrous DMF at 40 °C in the present of anhydrous K₂CO₃.

In the second part of this work, we prapered some novel soluble phthalocyanine derivatives by using compound (**9**). ZnPc (**11**), CoPc (**12**) and NiPc (**13**) were obtained from cyclotetramerization reaction of dicyanobenzene derivative (**9**) with corresponding metal salt in polar aprotic or protic solvent at 150-195 °C. Metal-free phthalocyanine (**10**) was only synthesized from cyclotetramerization reaction of dicyanobenzene derivative (**9**) in N,N-dimethylaminoethanol at 150-160 °C.

In the last step of this work, we reported the synthesis of novel less soluble phthalocyanine (**14**). This metallophthalocyanine (**14**) which is soluble in hot DMF was obtained from cyclotetramerization reaction of 4-(4-chloro-3-nitrophenoxy)phthalonitrile (**8**) with Zn(OAc)₂.2H₂O at 160 °C.

Structures of the novel synthesized compounds were determined with UV-Visible, IR and ¹H-NMR spectra.

July, 2006

Ali ALBAY

YENİLİK BEYANI

4-KLORO-3-NİTROFENOL SÜBSTİTÜE METALLİ VE METALSİZ FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

Bu çalışma ile şimdiye kadar literatüre geçmemiş yeni bazı çoklu ftalosiyanınların sentezlenmesi ve yapılarının spektroskopik yöntemlerle aydınlatılması amaçlanmaktadır. Bu çalışma kapsamında yeni ftalosiyanın bileşikleri literatüre kazandırılacaktır. Bu bileşiklerin listesi ve açık formülleri aşağıda belirtilmiştir;

4-(4-Kloro-3-nitrofenoksi)ftalonitril (**8**),

4-[4-(Hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]ftalonitril (**9**),

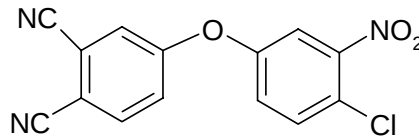
Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyanın (H_2Pc) (**10**),

Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyanınatoçinko(II) ($ZnPc$) (**11**),

Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyanınatokobalt(II) ($CoPc$) (**12**),

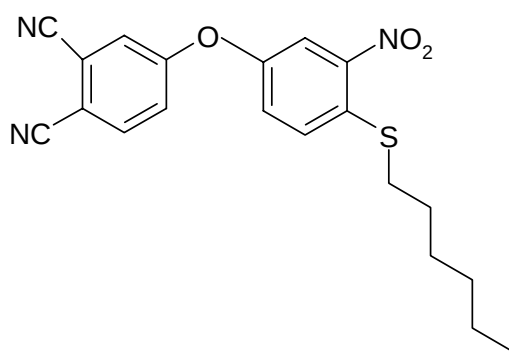
Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyanınatonikel(II) ($NiPc$) (**13**),

Tetrakis(4-kloro-3-nitrofenoksi)-ftalosiyanınatoçinko(II) ($ZnPc$) (**14**).



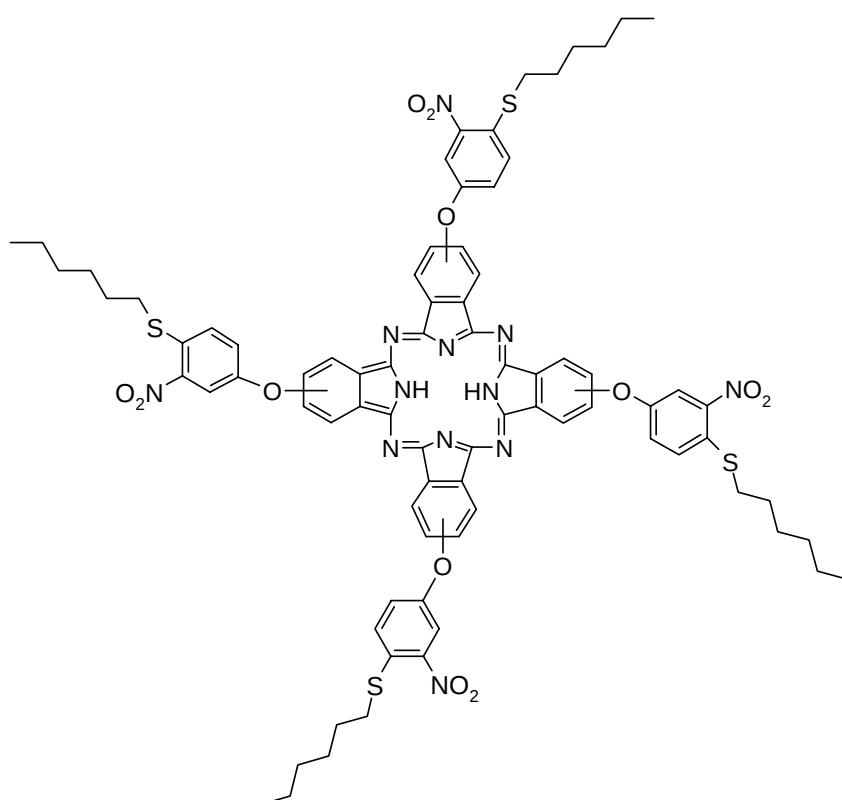
4-(4-Kloro-3-nitrofenoksi)ftalonitril

(**8**)



4-[4-(Hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]ftalonitril

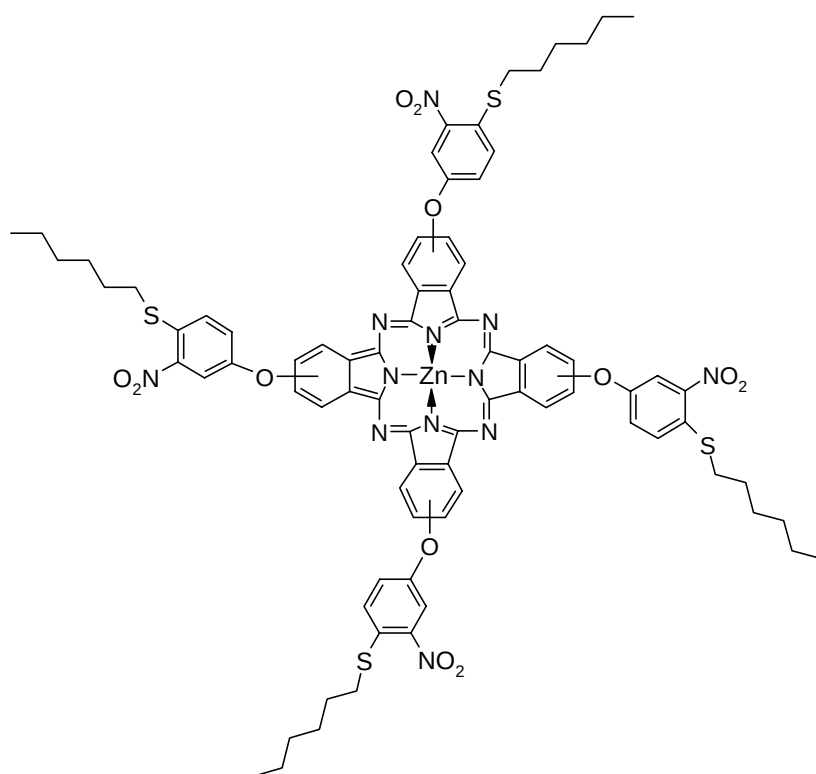
(9)



Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyenin

H₂Pc

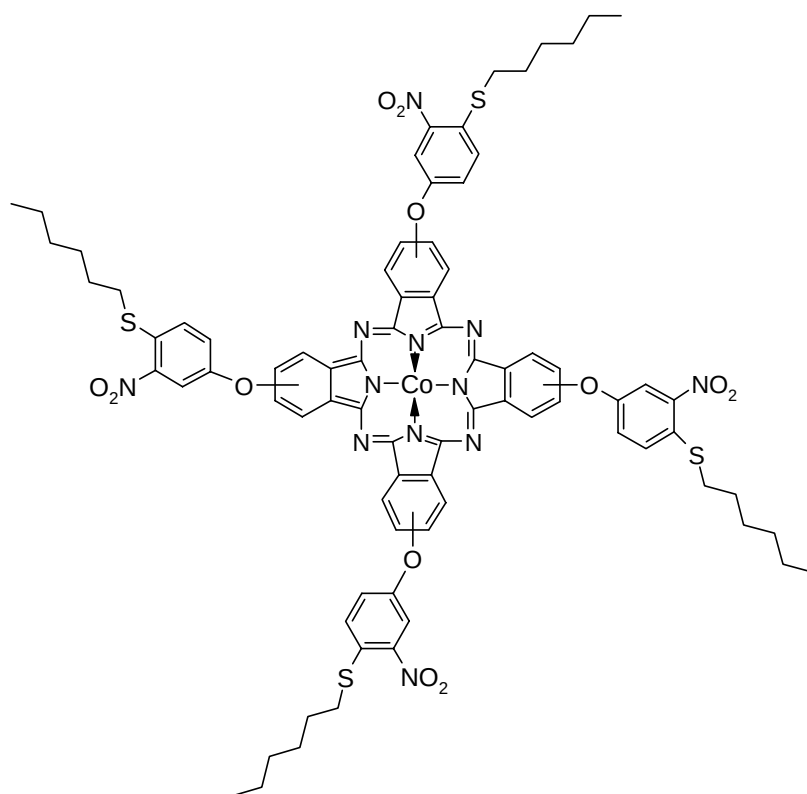
(10)



Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksil]-ftalosiyaninatoçinko(II)

ZnPc

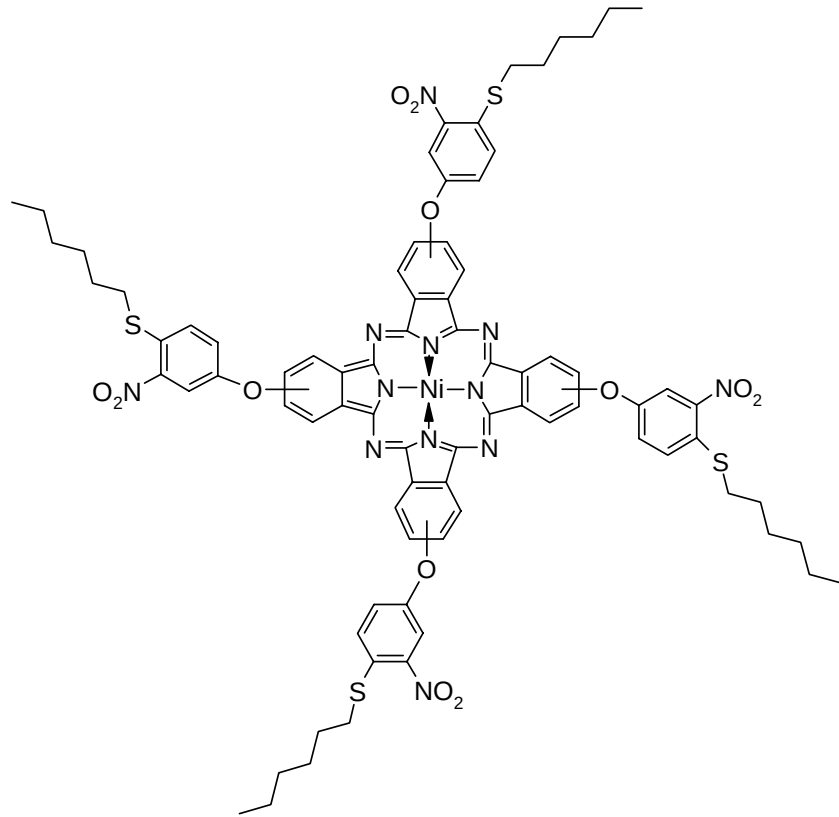
(11)



Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksil]-ftalosiyaninatokobalt(II)

CoPc

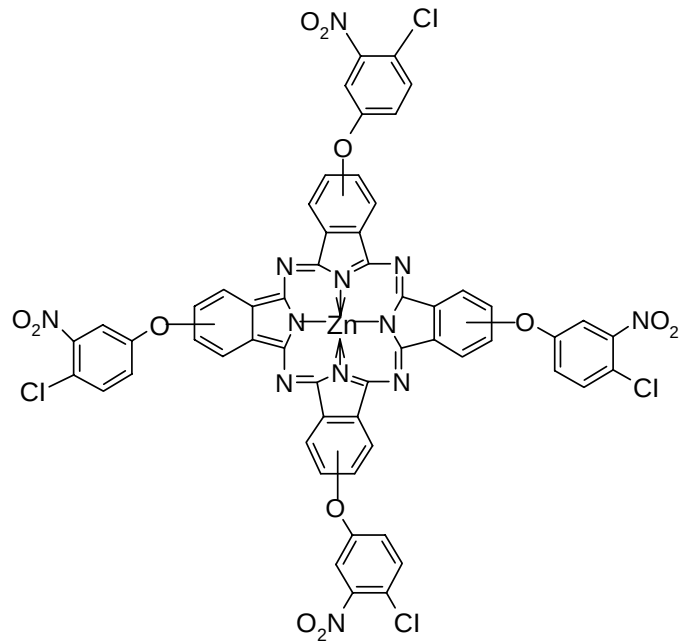
(12)



Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyanimatonikel(II)

NiPc

(13)



Tetrakis(4-kloro-3-nitrofenoksi)-ftalosiyanoçoinko(II)

ZnPc

(14)

Bu orijinal bileşiklerin gösterebileceği istisnai fiziksel ve kimyasal özelliklerden ötürü, tekstil boylarında, fotoğrafçılıkta, fotokopi cihazlarında, gösterge panolarında, fotodinamik tedavide, kimyasal sensörlerde v.s. uygulama alanı bulacağı düşünülebilir.

Temmuz, 2006

Mustafa BULUT

Ali ALBAY

SEMBOL LİSTESİ

$^{\circ}\text{A}$	: Angström, 10^{-10} m.
Abs	: Absorbans
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
C	: Derişim
Co	: Kobalt
Lu	: Lutesyum
M	: Molar
Ni	: Nikel
nm	: Nanometre, 10^{-9} m.
T	: Geçirgenlik (%)
Zn	: Çinko
μl	: Mililitre
δ	: Kimyasal kayma
γ	: Frekans (cm^{-1})
λ	: Nanometre, 10^{-9} m.

KISALTMALAR

DBN	: 1,5-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
E.N	: Erime Noktası
EtOH	: Etil Alkol
FT-IR	: Kızılötesi Spektroskopisi
¹H-NMR	: ¹ H-Nükleer Magnetik Rezonans
H₂Pc	: Metalsiz ftalosiyanin
ICI	: Imperial Chemical Industries
K.N	: Kaynama Noktası
MeOH	: Metil Alkol
MPc	: Metalli Ftalosiyanin
np	: Çevresel Olmayan Süstitüsyon (Nonperiferal Bölge)
p	: Çevresel Süstitüsyon (Periferal Bölge)
Pc	: Ftalosiyanin
PDT	: Fotodinamik Terapi
SubPc	: Subftalosiyanin
SuperPc	: Süperftalosiyanin
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
THF	: Tetrahidrofuran
TMS	: Tetrametilsilan
UV-Vis	: Ultraviyole / Görünür Bölge Spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil II.1	Ftalosiyaninin İlk Sentezi.....	3
Şekil II.2	a) Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc), b) Metalli Ftalosiyanin (MPc).	5
Şekil II.3	Ftalosiyaninlerin Porfirin ile Olan İlişkisi.....	6
Şekil II.4	Subftalosiyanin ve Superftalosiyanin Bileşiklerinin Gösterimi.....	7
Şekil II.5	a) 1,2-Naftaloftalosiyanin (1,2-Nc) b) 2,3-Naftaloftalosiyanin (2,3-Nc) c) 2,3-Antrasenftalosiyanin (2,3-Ac) d) 9,10-Fenantrenftalosiyanin (9,10-Phc).....	8
Şekil II.6	Ftalosiyanin Halkasında Numaralandırılma Sisteminin Gösterilmesi	10
Şekil II.7	Pc Molekülünün Geometrik Yapısı a) Kare Düzlemsel, Dört Koordinasyonlu b) Kare Piramit, Beş Koordinasyonlu c) Oktahedral, Altı Koordinasyonlu.....	13
Şekil II.8	H_2Pc ve MPc ' nin Genel UV Spektrumları.....	15
Şekil II.9	Simetrik Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri.....	19
Şekil II.10	H_2Pc ' nin Sentez Şeması	21
Şekil II.11	o-siyanobenzamitten Ftalosiyanin Sentezi.....	22
Şekil II.12	MPc ' nin Sentez Şeması	23
Şekil II.13	Ftalikasitten Ftalosiyanin Sentezi.....	24
Şekil II.14	Ftalikanhidritten Ftalosiyanin Sentezi.	25
Şekil II.15	Hekzadeka-Sübstitüe Ftalosiyanin Sentezi.....	25
Şekil II.16	Ftalimitten Ftalosiyanin Sentezi.	26
Şekil II.17	1,3-Diiminoizoindolinden Ftalosiyanin Sentezi.....	27
Şekil II.18	Polimere Bağlı Asimetrik Sübstitüe Ftalosiyanin Sentezi.	28
Şekil II.19	Binükleer Ftalosiyanin Sentezi.	29
Şekil II.20	Polimere Bağlı Metalli Asimetrik Tetra-Sübstitüe Ftalosiyanin Sentezi.	29
Şekil II.21	Monomerik, Binükleer ve Trinükleer Ftalosiyanin Sentezi	30
Şekil II.22	3-Monosübstitüe Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi	31
Şekil II.23	1,4-Tetrasübstitüe Ftalosiyaninlerin Dört Yapısal İzomeri.....	32
Şekil II.24	4-Monosübstitüe Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi.	33
Şekil II.25	2,3-Tetrasübstitüe Ftalosiyaninlerin Dört Yapısal İzomeri.....	34
Şekil II.26	3,5-Disübstitüe Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi	35
Şekil II.27	3,6-Disübstitüe Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi	35
Şekil II.28	4,5-Disübstitüe Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi	36

Şekil II.29	3,4,5,6-Tetrasübstitüe Ftalonitrilden Ftalosiyanın Sentezi	37
Şekil II.30	Lantanit Metal Sandviç Kompleksinin Sentezi	38
Şekil III.1	4-Nitroftalimid Sentezi	40
Şekil III.2	4-Nitroftalamid Sentezi	41
Şekil III.3	4-Nitroftalonitril Sentezi	42
Şekil III.4	4,5-Dikloroftalikanhidrit Sentezi	43
Şekil III.5	4,5-Dikloroftalimid Sentezi	44
Şekil III.6	4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid Sentezi	45
Şekil III.7	4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen Sentezi	46
Şekil III.8	4-(4-Kloro-3-nitrofenoksi)ftalonitril Sentezi	47
Şekil III.9	4-[4-(Hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]ftalonitril Sentezi	49
Şekil III.10	Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyanın (H ₂ Pc) Sentezi	51
Şekil III.11	Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]- ftalosiyaninatoçinko(II) Sentezi	53
Şekil III.12	Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]- ftalosiyaninatkobalt(II) Sentezi	55
Şekil III.13	Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]- ftalosiyaninatonikel(II) Sentezi	57
Şekil III.14	Tetrakis(4-kloro-3-nitrofenoksi)- ftalosiyaninatoçinko(II) Sentezi	59

TABLO LİSTESİ

	SAYFA NO
Tablo II.1	Farklı Süstitüe Grupları ve Bunların Reaksiyon Şartları 24
Tablo II.2	Farklı Süstitüe Grupları ve Bunun Sonucu Oluşan Pc' nin Verimi ... 26
Tablo II.3	Farklı Süstitüe Grupları ve Bunun Sonucu Oluşan Pc' nin Verimi ... 31
Tablo II.4	Uygun Metal ve Oluşan Sandviç Kompleksinin Verimi 38
Tablo III.1	4-Nitroftalimid Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları 40
Tablo III.2	4-Nitroftalamid Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları 41
Tablo III.3	4-Nitroftalonitril Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları 42
Tablo III.4	4,5-Dikloroftalikanhidrit Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları 43
Tablo III.5	4,5-Dikloroftalimid Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları 44
Tablo III.6	4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları..... 45
Tablo III.7	4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları..... 46
Tablo III.8	4-(4-Kloro-3-nitrofenoksi)ftalonitril Bileşiği'nin ve Reaksiyona Giren Bileşiklerin Çözünürlüğü..... 47
Tablo III.9	4-(4-Kloro-3-nitrofenoksi)ftalonitril Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları..... 48
Tablo III.10	4-[4-(Hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]ftalonitril Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları..... 50
Tablo III.11	Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyanın (H ₂ Pc) Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları 52
Tablo III.12	Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaninatoçinko(II) (ZnPc) Bileşiği'nin Deneysel Sonuçlar..... 54
Tablo III.13	Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaninatokobalt(II) (CoPc) Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları..... 56
Tablo III.14	Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaninatonikel(II) (NiPc) Bileşiği'nin Deneysel Sonuçlar..... 58
Tablo III.15	Tetrakis(4-kloro-3-nitrofenoksi)-ftalosiyaninatoçinko(II) (ZnPc) Bileşiği'nin Deneysel Sonuçlar..... 60

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

21. asırda özellikle kimyadaki araştırmalar yoğun olarak yüksek teknolojide kullanılabilecek malzemeler üzerinde yapılmaktadır. Bugün nanoteknoloji olarak adlandırılan çalışmalar elektronikten sağlığa kadar bütün teknolojileri kapsayan bir alanı içine almaktadır. Bunun için özel malzemelerin üretilmesi ve bu malzemelerin nanoteknolojide ve/veya biyoteknolojide kullanılabilmesi için gerekli özellikleri taşıması gerekmektedir. Bütün bu özellikleri ftalosiyanin sınıfı bileşikler gösterebilmekte ve bunun için günümüz teknolojisinde kullanılabilmektedirler.

Ftalosiyaninler, 18 π -elektron sistemli bir yapıya sahip olup birçok metal iyonunu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan, dört iminoizoindolin ünitesinden oluşmuş düzlemsel bir makro halkadır [5].

İlk defa 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak tesadüfen bulunmuşlar ve 1934 yılında yapılarının aydınlatılmasından sonra ftalosiyanin bileşikleri mavi ve yeşil renklerinden dolayı uzun yıllar kullanılmışlardır [1].

Ftalosiyanin moleküllerinin dört benzen halkasına farklı grupların ve halka boşluklarına farklı metallerin yerleştirilmesiyle fiziksel ve kimyasal özellikleri inanılmaz derecede değişmekte ve çeşitli uygulamalar için yeni tasarım ve sentez olanağı sağlanmaktadır.

Ftalosiyaninler ve onların metal kompleksleri yıllardır ayrıntılı bir şekilde incelenmektedir [38]. Bu bileşikler fotoiletkenlerde, optik bilgi depolamada,

kimyasal sensörlerde, lazer boyalarda, benzinin oktan oranının arttırılmasında, yakıt pillerinde elektro katalizör olarak, non-linear optikte, çeşitli sağlık uygulamalarında hatta kanser tedavisinde fotodinamik terapi olarak adlandırılan tedavide kullanılabilir. Sandviç ftalosiyanınlar ise üç hatta dört farklı renk elde edildiğinden dolayı gösterge panoları, reklam panoları v.s gibi gösterge teknolojilerinde kullanılabilir.

Ftalosiyanın ve süstitüe olmamış metal türevlerinin organik çözücülerde çözünlüklerinin çok düşük olması yapılacak araştırmaları ve kullanım alanlarını kısıtladığından dolayı halka sistemlerine süstitüentlerin ilavesiyle çözünlük problemleri aşılabilmekte ve ftalosiyaninlere kazandırılan değişik özelliklerin incelenmesi mümkün olabilmektedir.

Bu çalışmamızda, yeni simetrik ftalosiyanın türevinin ve bunun farklı metal komplekslerinin sentezlenmesi amaçlandı. Sentezi gerçekleştirilen Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyanın (H_2Pc) **(10)**, Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaninatoçinko(II) ($ZnPc$) **(11)**, Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaninatokobalt(II) ($CoPc$) **(12)**, Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaninatonikel(II) ($NiPc$) **(13)** Tetrakis(4-kloro-3-nitrofenoksi)-ftalosiyaninatoçinko(II) ($ZnPc$) **(14)** bileşiklerinin tıptan elektroniğe, tekstilden kimyasal sensörlere kadar yüksek teknolojinin geniş bir yelpazesinde uygulama alanı bulacağı düşünülmektedir.

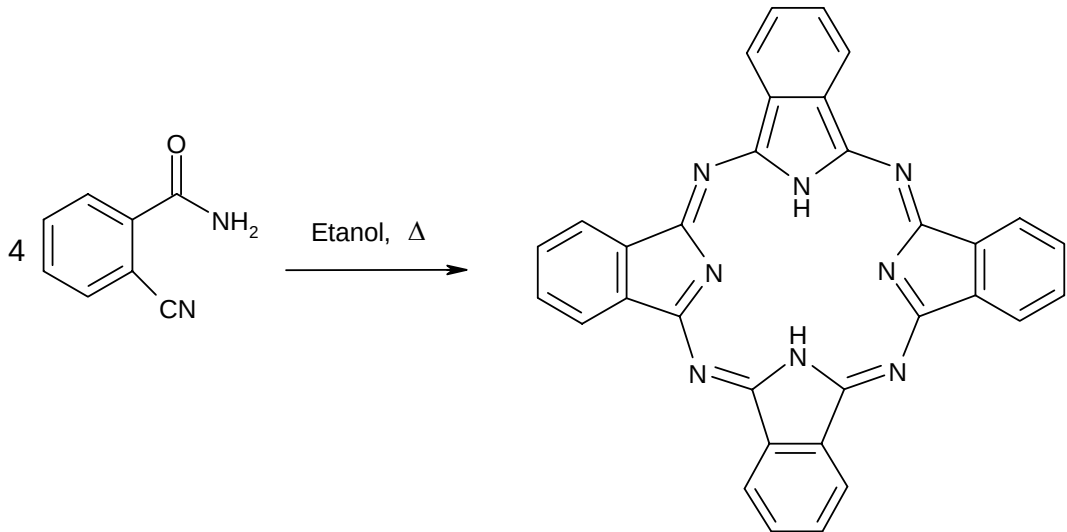
BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1 FTALOSİYANİNLER

II.1.1 Ftalosiyanınların Tarihsel Gelişimi

İlk defa 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak tesadüfen bulunan metallsiz ftalosiyanın o yıllarda pek ilgi çekmemiştir [1,14].



Şekil 11.1 Ftalosiyanın İlk Sentezi.

1927 yılında ise Fribourg Üniversitesinde çalışan De Diesbach ve Von Der Weid, o-dibromobenzen ile bakır siyanürü (CuCN) piridin geri akışı altında reaksiyona sokarak benzenin nitrillerini yapmaya çalışırken %23 verimle mavi renkli bir ürün elde etmişlerdir [2]. Bu maddenin yapısı ilk araştırmalarda aydınlatılamamış asit, baz ve ısıya karşı dayanıklılığı anlaşılamamıştır.

Ftalosiyanın eldesi ile ilgili başka bir çalışma da 1928 yılında İskoçya boya şirketinde üretim esnasında reaktördeki sızıntıdan açığa çıkan demir metali ile oluşmuş kompleksin belirlenmesidir. Bu kararlı ve çözünür olmayan yan ürünün pigment özelliğinin görülmesi ile bu konu üzerindeki çalışmalar yoğunlaşmış, 1929 yılında bu maddenin özelliklerini içeren patent alınmıştır [3].

Ftalosiyanın terimi ilk kez 1933 yılında Linstead tarafından kullanılmıştır. Linstead ve arkadaşları o-siyanobenzamid'i ve magnezyum, antimon metalini veya magnezyumun karbonatları, oksitleri gibi tuzlarını kullanarak etil alkol içinde yüksek sıcaklıkta karıştırarak ısıtmak, sonrasında ise H₂SO₄ ile muamele etmek suretiyle ftalosiyanini % 40 verimle sentezlemişlerdir [1].

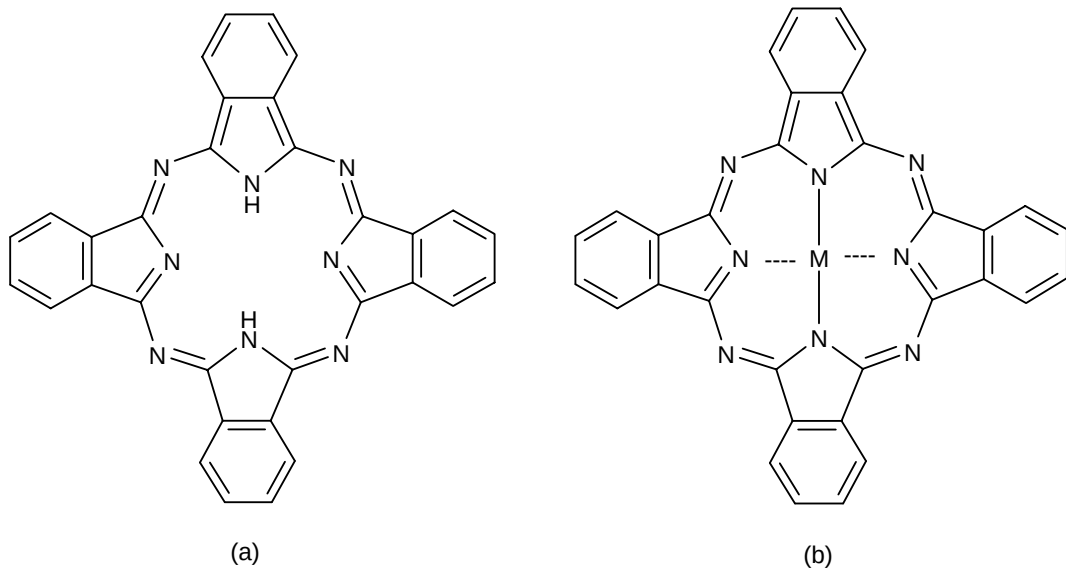
Ftalosiyanın ilk sentezinden yaklaşık çeyrek yüzyıl sonra metalli ve metalsiz ftalosiyanın yapıları Linstead ve arkadaşlarının uzun süreli çalışmaları [8-12] ve Robertson' ın X-ışını Kırınımı analizleri sonucunda [3,15-17] 1933-1940 yılları arasında yayınlanmıştır.

Bakır ftalosiyanın pigmenti ticari olarak 1935 yılında ICI (Imperial Chemical Industries) tarafından üretilmiştir. Üretimi ftalik anhidrit, üre ve metal tuzlarından çıkılarak yapılmıştır. 1936'da Almanya'da I.G. Farbenindustrie' de ve 1937 yılında da ABD'de Du Pont firmasında bakır ftalosiyanın üretimine başlanmıştır. Günümüzde 50.000 tonun üzerinde üretimi yapılan en önemli endüstriyel ürünlerden biri haline gelmiştir. Suda çözünen ilk ftalosiyanın boyası ftalosiyanın polisülfonat türevleridir. Diğer türevleri, piridil ftalosiyanın türevlerinin amonyum tuzları ve sülfonil klorürlü olanlarıdır [13]. CuPc, şuan tüm dünyada üretilmektedir. Işığa, kimyasallara ve ısıya dayanıklılığı gibi uygun özelliklerinden dolayı, mavi pigment olan CuPc, endüstriyel olarak boyama, plastik, tekstil ve daha da önemlisi baskı mürekkebi olarak kullanılmaktadır [5]. Periferik konumlarda, hidrojenin klor veya bromla yer değiştirmesiyle ftalosiyanın bileşiğinde renk değişimi gözlenmektedir [6]. Klorlama mavi-yeşil ftalosiyanın oluşumuyla sonuçlanırken, bromlamada sarımsı-yeşil ftalosiyanın elde edilir.

Son birkaç yıldır metalli ve metallsiz ftalosiyanin bileşikleri boyama, katalizör, v.s. yanında sağlık, non-linear optik, sensörler, elektronik aygıtlar, v.s. gibi alanlarda kullanılmakta, biyolojik ve kimyasal bakımdan yararlı bileşikler olduğundan üzerinde yoğun bir şekilde çalışılmaktadır [6,7]. Günümüzde yaklaşık 70 değişik element, ftalosiyanin atomu olarak kullanılmıştır. Neredeyse her metal ve bor, silisyum, germanyum ve arsenik gibi bazı yarı-metaller ve ametal olan fosfor, bir ftalosiyanin metali ile koordine olabilir [5].

II.1.2 Ftalosiyaninlerin Yapısı

Ftalosiyaninler, 18 π -elektron sistemine sahip olup [18], birçok metal iyonunu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan dört iminoizindolin ünitesinden oluşmuş bir makro halkadır [5, 6].

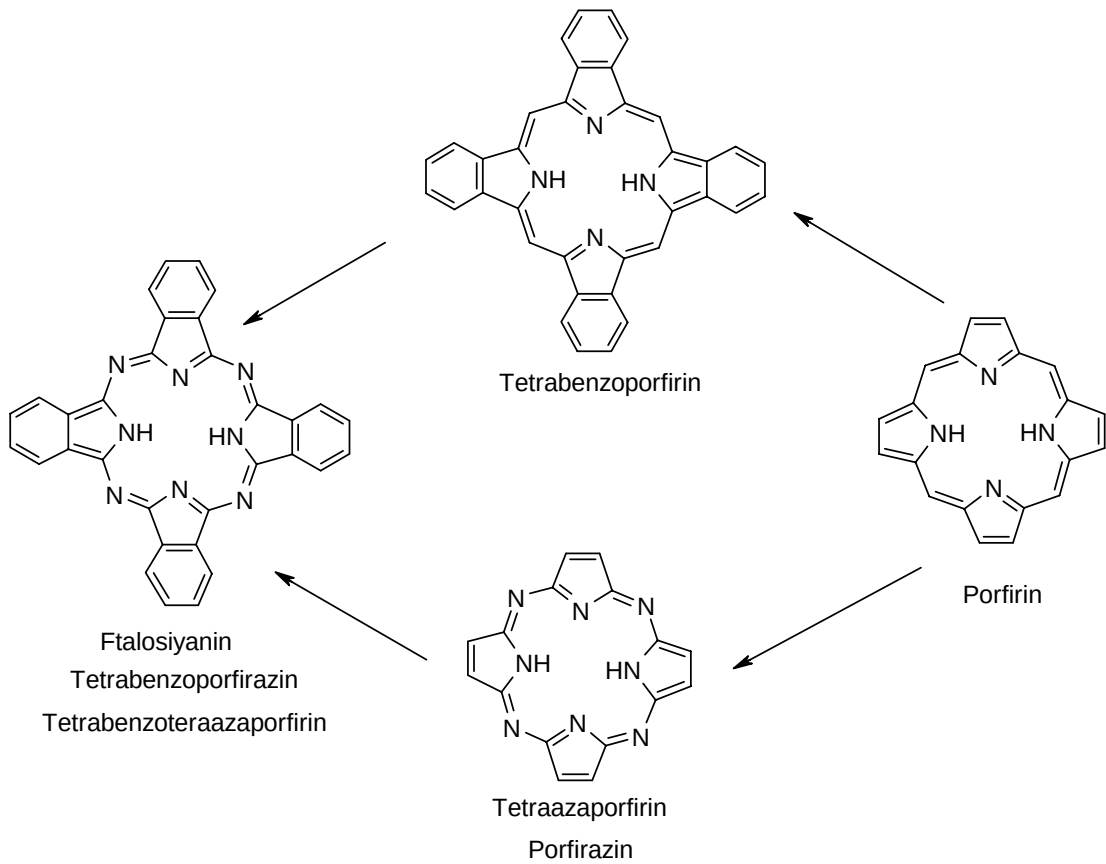


Şekil II.2 a) Metallsiz Ftalosiyanin (H₂Pc), b) Metalli Ftalosiyanin (MPc).

Ftalosiyanin bileşikleri doğada kendiliğinden oluşmayan büyük halkalı bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır [19]. Ftalosiyanin yapısı doğada bulunan porfirin yapısına benzemektedir (Şekil II.3). Sentetik olarak bulunan ftalosiyanin bileşikleri hemoglobin, klorofil A ve vitamin B gibi doğal olarak bulunmamaktadır [30]. Ftalosiyaninler tetrabenzotetraazoporfirin veya tetrabenzo-porfirazin olarakta adlandırılabilir.

Porfirin yapısı, dört pirol biriminin metin karbonlarının π -konjugasyonu ile oluşmuştur. Ftalosiyanin molekülü ise yapısındaki dört izindolin grubunun azo

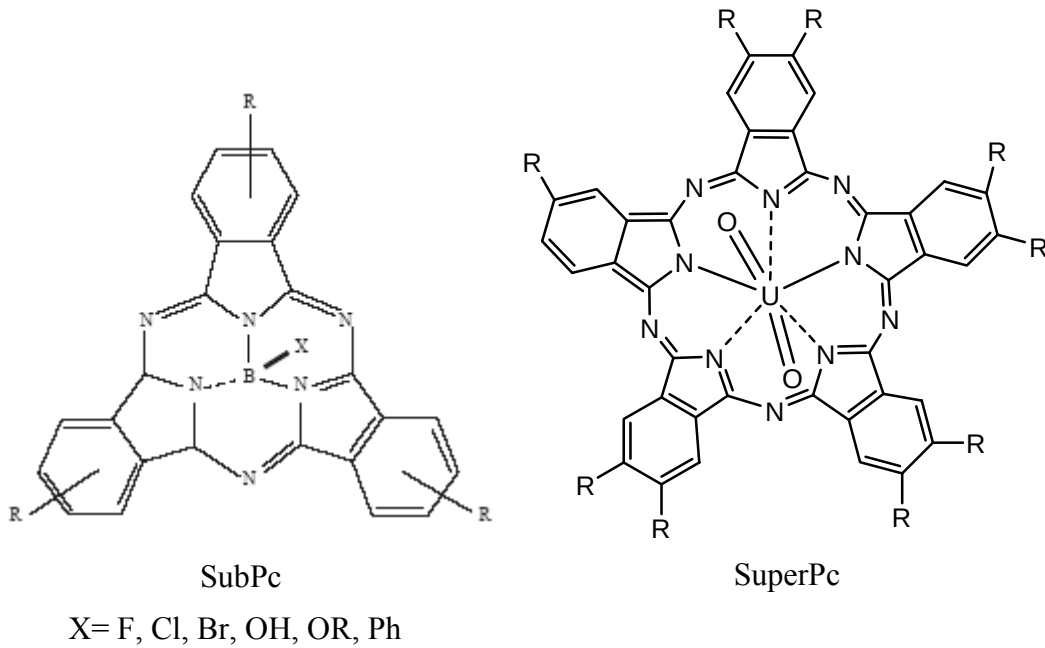
azotları ile bir arada tutunması ile oluşur. Porfirin halkası gibi ftalosiyanin de 18 π -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik özellik gösterir. Ftalosiyaninde halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır, yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ açısındaki ve uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre küçülmesine neden olmaktadır.



Şekil II.3 Ftalosiyaninlerin Porphirin ile Olan İlişkisi.

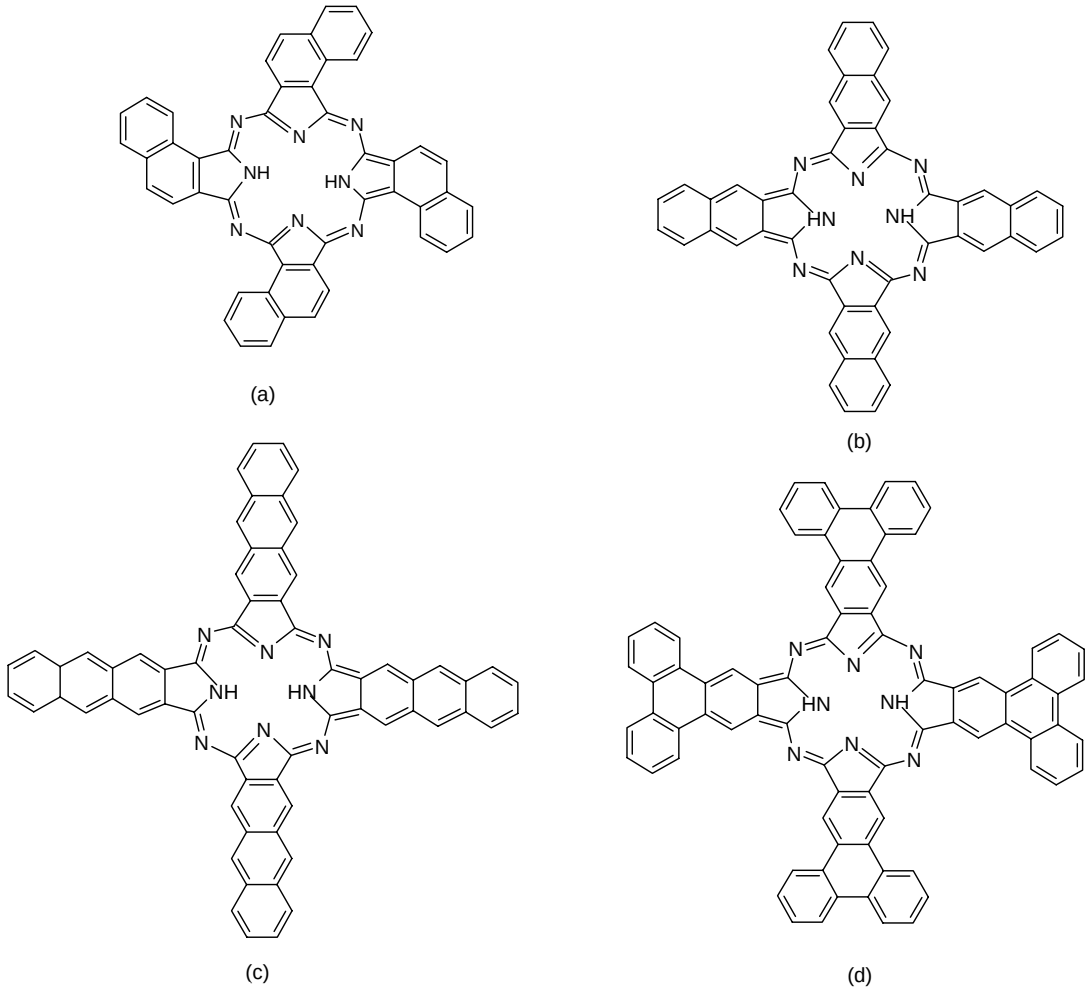
Koordinasyon oyuğunun boyutları ligand ve metal iyonu arasındaki uyumun derecesini ortaya koyar [20]. Bugüne kadar 70' ten fazla farklı element kullanılarak metalli ftalosiyanin sentezlenmiştir. Neredeyse her metal ve bor, silisyum, germanyum ve arsenik gibi bazı yarı metaller ve metal olmayan fosfor, bir ftalosiyanin ligandı ile koordine olabilir [5]. Metalli ftalosiyaninler, örneğin Cu, Ni, Pt, v.s. içeren ftalosiyaninler düzlemsel yapılardır [28]. Kare düzlem ftalosiyaninlerin

koordinasyon sayısı dördtür. Ftalosiyanın yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile kombinasyonu, kare piramit veya oktahedral yapıyla sonuçlanır. Lantanit ve aktanidler ile beraber, sandviç yapılı bir kompleks; iki ftalosiyanın ve bir merkez metale sekiz koordine azot atomu bağlanması ile oluşur [5]. Diğer ender görülen ftalosiyanın halkaları; merkezde bor (B^{+3}) ve buna bağlı üç izoindolin ünitesinden oluşan, 14 π -elektron sistemine sahip aromatik halka olan Subftalosiyanın (SubPc) [5,21] ve UO_2^{+2} gibi büyük iyonlarla elde edilen ve beş izoindolin ünitesinden oluşan Superftalosiyanın (SuperPc) yapılarıdır [5,39].



Şekil II.4 Subftalosiyanın ve Superftalosiyanın Bileşiklerinin Gösterimi.

Benzen çekirdeğinin yerine naftalen, antrasen ve fenantrasen gibi bileşiklerin ilavesi ile π -elektron sisteminin uzaması sağlanabilir. Bunlarda ftalosiyanın ailesine bağlıdır. 1,2-naftalofталosiyanın (1,2-Nc) ve 2,3-naftalofталosiyanın (2,3-Nc) olmak üzere iki çeşit naftalen sistemi mevcuttur [5].



Şekil II.5 a) 1,2-Naftaloftalosiyenin (1,2-Nc) b) 2,3-Naftaloftalosiyenin (2,3-Nc) c) 2,3-Antrasenftalosiyenin (2,3-Ac) d) 9,10-Fenantrenftalosiyenin (9,10-Phc).

Asimetrik ftalosiyeninlerin, Langmuir- Blodgett filmlerde, fotodinamik terapi gibi alanlarda kullanımı, bu tip ftalosiyeninlerin son yıllarda önem kazanmasına ve üzerinde yoğun çalışmalar yapılmasına neden olmuştur. Asimetrik ftalosiyeninlerin periferel pozisyonlarında farklı sübstitüe grupları vardır.

Asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi için farklı sentez metotları vardır; İki farklı sübstitüe grup içeren ftalonitrilin veya 1,3-diiminoizoindolinin farklı oranlarda reaksiyonu, polimer bağlı ftalonitrilin (veya 1,3-diiminoizoindolinin) diğer farklı ftalonitrilin (veya 1,3-diiminoizoindolinin) aşırısı ile reaksiyonu ve sonrasında ftalosiyenin polimerden ayrılması, subftalosiyenin bileşiğinin bir 1,3-diiminoizoindolin bileşiği ile reaksiyonu sonucu asimetrik ftalosiyenin oluşur. Genellikle asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi ve saflaştırılması zordur [35].

Ftalosiyenin sentezinin önemli bir parçası da reaksiyona girmemiş başlangıç maddesi ve yan ürünleri uzaklaştırmak ve dikkatli bir şekilde temizlemektir. Ayrıca sentez süresince istenmeyen metal-iyon safsızlıklarının oluşması ftalosiyenin elektronik davranışını etkiler.

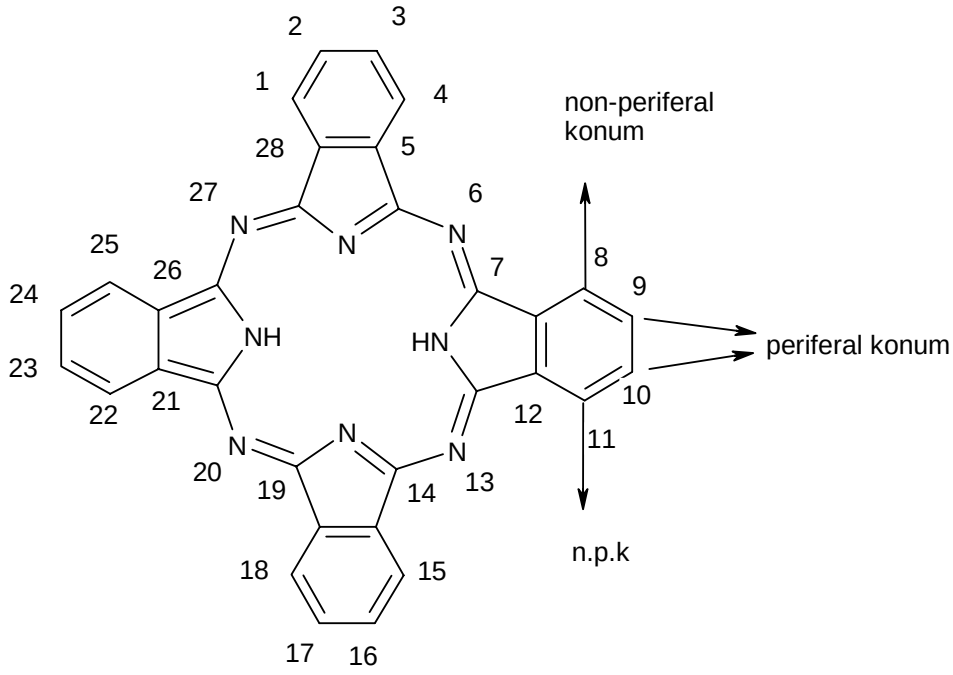
II.1.3 Ftalosiyeninlerin Adlandırması

Metalsiz ftalosiyeninler “serbest baz ftalosiyenin”, “dihidrojen ftalosiyenin” (H_2Pc) ya da yalnız ftalosiyenin (Pc) olarak adlandırılır.

Metalli ftalosiyeninlerde (MPc) katyon ftalosiyeninden önce yazılarak kısaltma yapılır (örneğin $ZnPc$).

Şekil II.6’ da Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılması gösterilmektedir. Makro halka üzerinde süstitüsyonun bulunabileceği 16 uygun konum vardır. Ftalosiyenin bileşiklerinde, benzen halkasının boşta kalan konumlarının çeşitli adları vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları periferel (p) [19] ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları periferel olmayan non-periferel (np) konumlar olarak adlandırılır. Non-periferel konumlarla ilgili çeşitli çalışmalar mevcutsa da en önemli sorun buralardaki grupların birbirlerine sterik engelleme oluşturmalarıdır. Periferel konumların bu açıdan daha rahat oldukları görülmüştür.

t- kısaltması genellikle dört izomerden oluşan periferel olarak tetra-süstitue bir Pc ’yi ifade eder. Örneğin, metalsiz tetra-tersiyer-butil Pc “ $H_2Pc-t-tb$ ” olarak kısaltılmaktadır. Makro halkaya bağlanmış olan süstituentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Periferel ve periferel olmayan süstitüentlerin her ikisini de taşıyan okta (o)-süstitüe ftalosiyeninlerden oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla O_p ve O_{np} kısaltmaları ile gösterilirler. Örneğin 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzilftalosiyenatonikel (II), $NiPc-onp-C_6$ olarak kısaltılabilir ve C_6 her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferel olmayan alkil süstitüentini gösterir (örneğin, $-C_6H_{13}$).



Şekil II.6 Ftalosiyanin Halkasında Numaralandırılma Sisteminin Gösterilmesi.

II.1.4 Ftalosiyaninlerin Saflaştırılma Yöntemleri

Süstitüe olmamış ftalosiyanin ve onların metal türevleri süblimasyon metoduyla veya derişik sülfürik asitte çözüp sonra buzlu suyla çöktürme ile saflaştırılabilmektedir. Bu klasik saflaştırma metotları organik bileşiklerin saflaştırılmasında sıklıkla kullanılmamaktadır. Bu metotlar sadece yüksek sıcaklığa (550 °C ve üstü) ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklı olan bileşiklere uygulanabilir [1].

Süstitüe ftalosiyaninler için süstitüe gruplar arasındaki olası dipol etkileşimlerinden dolayı süblimasyon yöntemi uygun değildir. Bu nedenle okta-süstitüe ftalosiyaninler süblime edilemezken 2,9,16,23-tetra-t-butil-ftalosiyaninler süblimleşebilir. Ayrıca bu maddelerin çoğunun çözünürlüklerinin çok az olması yeniden kristallendirme ve kromatografik metotların kullanılmasını imkansız kılmaktadır. Bu tür bileşikler için süblimasyon ve H₂SO₄' de çözüp sonra çöktürme işlemleri de uygulanamadığından sadece suyla ve organik çözücülerle yıkanarak saflaştırma yapılabilmektedir [1].

Diğer yandan bazı ftalosiyaninler örneğin; tetra-t-bütıl-ftalosiyanin 1,4,8,11,15,18,22,25-oktametoksiftalosiyanin ve 2,3-naftaloftalosiyanin derişik sülfürik asitte bozunmaya uğramaktadır. Hatta 2,3,9,10,16,17,23,24-oktafenil ftalosiyanin derişik H₂SO₄ ile muamele edildiğinde fenil grubu sülfolanarak

substitusyona uğrar. Tetra-2,3-trifenilenoporfirazinatobakır (II) gibi bazı ftalosiyanin bileşikleri ise derişik sülfürik asit içinde çözünmemektedir. Bu sebeplerden dolayı süstitüe ftalosiyanin bileşiklerinin derişik H_2SO_4 ’ de çözölüp sonra tekrar suda çöktürölmeleri işlemleri pek sağılıklı sonuçlar vermemektedir [1].

Süstitüe ftalosiyaninlerin saflaştırılma yöntemlerini şöyle sıralanabilir;

- a) Derişik H_2SO_4 içinde çözöl, buzlu su içinde çöktürme işlemleri,
- b) Amino süstitüe ftalosiyaninler için derişik HCl 'de çözöl sulu bazla çöktürme işlemleri,
- c) Alümina üzerinden kolon kromatografisi ve çözölünün buharlaştırılması veya yeniden kristallendirme işlemleri,
- d) Normal, flaş veya vakum metotları kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi ve çözölünün buharlaştırılması veya yeniden kristallendirme işlemleri,
- e) Jel geçirgenlik kromatografisi işlemleri,
- f) Çözünmeyen ftalosiyanin bileşiklerini çeşitli çözölülerle yıkamak suretiyle içinde bulunan çözölünebilir safsızlıkların uzaklaştırılması işlemleri,
- g) Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için çözölünen süstitüe ftalosiyaninlerin ekstraksiyonu,
- h) Süblimasyon metotları,
- i) İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) işlemleri.

Saflaştırma yöntemleri ile süstitüe ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında bazı problemler göze çarpmaktadır;

Yöntem b için, istenmeyen amino safsızlıklar çözölünebilir ve yeniden çökebilir. Yöntem c ve d’ de belirtilen kromatografik metotlar ile çözölünmüş süstitüe ftalosiyaninler ayrılabilir. Bütün ftalosiyaninler kuvvetli agregasyon etkileri gösterdiğinden çıkan bantlar ya da TLC' deki tek nokta saf ftalosiyanin, süstitüe olmayan ftalosiyanin ve diğeri ftalosiyaninleri birlikte gösterebilir. Kolon kromatografisinde saf bir bant veya TLC' de tek nokta saflık incelemesi için yeterli değildir. Kütle spektroskopisi ve diğeri spektroskopik verilerle saflık desteklenmelidir [1].

Yöntem e için, jel geçirgenlik kromatografisi molekülleri boyutuna göre bölebilir. Bu yöntemle binökleer ftalosiyaninler, mononökleer ftalosiyaninlerden

ayrılabilir. Ancak katlanmış konformasyondaki binükleer ftalosiyaninler ayrılamaz [1].

Yöntem f' de olduğu gibi çözünmeyen süstitüe ftalosiyaninler çözücüyle yıkamak suretiyle çözünebilen safsızlıklardan ayrılabilir. Ancak bu yöntemde çözünmeyen safsızlıklar da kalabilir [1].

Yöntem g' de ise ekstraksiyon yöntemiyle ftalosiyanin karışımları veya safsızlık içeren ftalosiyaninler elde edilebilir. Bu nedenle bu yöntem kromatografik yöntemler ile uygulandığında daha iyi sonuç alınabilir [1].

Yöntem i ise, preparatif TLC küçük miktarlardaki ftalosiyaninleri ayırmak için kullanılır. Ancak bu uygulama ile ftalosiyaninler tam olarak ayrılamaz [1].

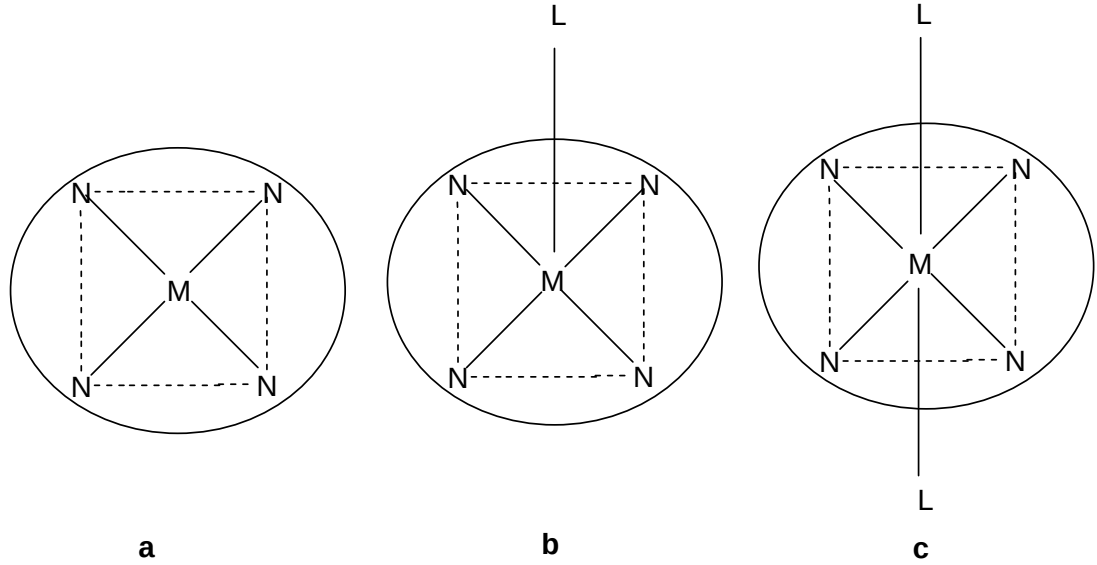
II.1.5 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyanin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen tüm metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli Pc sentezlenebilir. Büyük halkada ki $(4n+2)$ kuralına uyan 18 π -elektron sistemi, morötesi (UV) spektrumda 400–700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur. Pc molekülünün periferik konumlarına çeşitli süstitüentlerin, büyük halkalı bileşiklerin bağlanması ve koordinasyon boşluğuna değişik metallerin eklenmesiyle ftalosiyaninlere farklı özellikler kazandırılabilir. Pc' ler bozunmadan süblimleştiğinden ve kolay kristallendiğinden dolayı çok saf ürünler elde edilebilir [40]. Isısal olarak kararlıdır ve 400–500 °C' ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900°C' den önce dekompoze olmaz. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdır. Bunun nedeni, metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşımasıdır. Sadece kuvvetli yükseltgenlerin (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak bozunurlar [20].

Ftalosiyanin bileşiklerinde çeşitli moleküllerin aksenel olarak metale bağlanmasıyla kare düzlem yapı, beş koordinasyonlu kare piramit yapıya ya da altı koordinasyonlu sistemlere dönüşür [20] (Şekil II.7).

Ftalosiyaninlerin sentezinde aromatik o-dikarboksilli asit ya da bu asitlerin amid, imid, dinitril türevleri başlangıç maddeleri olarak kullanılır. Karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt bağlı olursa, karboksil ve siyano gruplarını taşıyan

karbon atomlarının arasında çift bağ bulunması gerekir. Ftalosiyanin molekülü dört iminoizindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır [20].



Şekil II.7 Pc Molekülünün Geometrik Yapısı a) Kare Düzlemsel, Dört Koordinasyonlu b) Kare Piramit, Beş Koordinasyonlu c) Oktahedral, Altı Koordinasyonlu.

Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül karardır. Metalin iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından büyük ya da küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır.

Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metal ftalosiyaninleri içerirler ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ile reaksiyonu sonucunda metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha karardır. Vakumda 400- 500 °C de bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden HNO₃ (Nitrik asit) dışında anorganik asitlerle reaksiyonunda bir değişiklik olmaz [20].

Ftalosiyaninler termal ve kimyasal karardılığa sahiptir. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Sadece kuvvetli oksitleyici reaktiflerle (nitrik asit, potasyum permanganat, dikromat veya seryum tuzları) muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşerek bozunurlar.

II.1.6 Çözünür Ftalosiyaninler

Sentezi, saflaştırma adımları ve birde çeşitli özelliklerinin incelenmesi esnasında ftalosiyanin bileşiklerinin çözünürlüğü büyük önem kazanmaktadır [22]. Ancak süstitüe olmamış ftalosiyanin bileşiklerinin suda ve organik çözücülerde çözünürlüklerinin düşük olması, yapılacak araştırmalar ve kullanım alanları açısından engel teşkil etmektedir [26, 34]. Bu sorun ftalosiyanin bileşiğinin periferel bölgesine çeşitli grupların eklenmesiyle çözülebilir [23]. Bu gruplar ya büyük halka üzerinden ya da özellikle ftalonitril türevleri gibi uygun başlangıç maddeleri üzerinden çeşitli süstitüsyon reaksiyonlarıyla bağlanabilir [23]. Ftalosiyanin bileşiklerinin periferel bölgesinde bulunan alkil, alkoksi, alkiltiyo gibi uzun zincirli bileşikler [43] veya hacimli gruplar apolar çözücülerdeki çözünürlüğü [24], sülfonyum, karboksi veya kuarterner amonyum grupları ise su veya polar çözücülerdeki çözünürlüğü artırmaktadır [27]. Hacimli grupların çözünürlüğe olan etkisi metil grupları gibi küçük hacimli olanlardan daha fazladır [42].

Çözünürlüğü arttırılmış süstitüe ftalosiyaninlere diğel organik bileşiklere uygulanan daha yaygın saflaştırma yöntemleri uygulanabilir [28]. Periferel bölgesine eklenen grupların ftalosiyaninlerin yalnız çözünürlüklerine değıl aynı zamanda da spektral ve elektrokimyasal davranışları üzerine de güçlü bir şekilde etki ettiğı görölmektedir [36]. Bu sayede çözünürlük sorunu ortadan kalkarken farklı uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlanabilir.

II.1.7 Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

II.1.7.1 UV-Vis Spektroskopisi

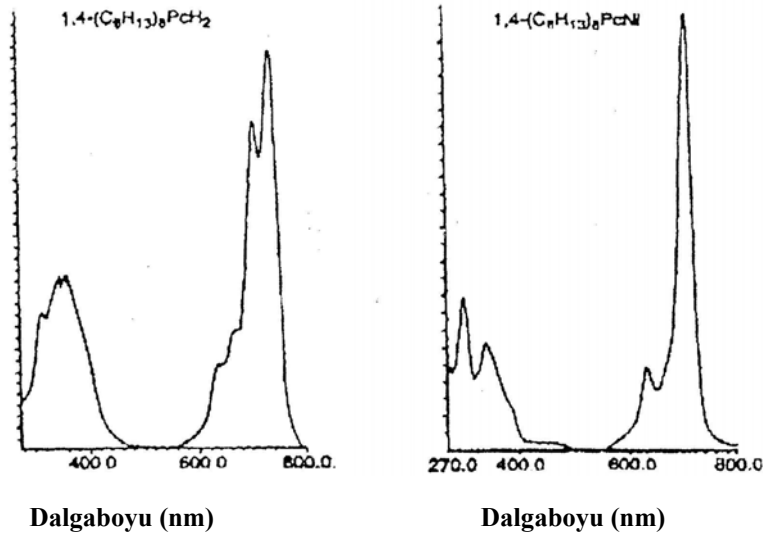
Porfirin makro halkası gibi ftalosiyaninler de 18 π -elektron yapısıyla Hückel kuralına uyarlar. Ftalosiyaninler π -elektronca zengin olmaları nedeniyle UV-Vis spektrumunda farklı absorpsiyon bantları verirler. Bu pikler $\pi \longrightarrow \pi^*$ veya $n \longrightarrow n^*$ geçişleri sonucu oluşmaktadır. Bunlar;

- Q bantları 720–500 nm
- B veya solet bantları 420–285 nm'dir.

B ve Q bantları ftalosiyaninler için karakteristiktir [46]. Ftalosiyaninlerin saflık ve derinliğı, spektrumun kırmızıya kayan bölgesinin sonlarına doğru gözlenen Q bandından (izole bandı) kaynaklanmaktadır [5]. Q bantları ftalosiyaninlerin metalli

veya metalsiz oldukları hakkında önemli bilgiler verirler. Metalli ftalosiyeninler tek bir bant verirken, metalsiz ftalosiyeninlerde bu bant moleküler simetriden dolayı ikiye yarılr. Bu işlem basitçe ftalosiyenin bileşğinin olup oluşmadığını kontrol etmek veya ftalosiyenin bileşğinin metalsiz mi yoksa metalli mi olduğunu anlamak için kullanılabilir. İkinci bir absorpsiyon bandı (B bandı) görünür bölgenin maviye kayan kısmında gözlenmektedir.

Bazı moleküllerin spektrumunda görülen ilave bantlar metal-ligand veya ligand-metal arasındaki yük transferinden dolayı oluşmaktadır [5]. Şekil II.8' de 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzilPcNi ve 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzilPcH₂ bileşiklerinin kloroformda çözünerek elde edilmiş UV spektrumları gösterilmektedir.



Şekil II.8 H₂Pc ve MPc' nin Genel UV Spektrumları.

Ftalosiyenin bileşğinin çevresindeki süstitüentler Q bandında kaymalara neden olabilir. 2,3-naftaloftasiyanin veya 2,3-antrasenftalosiyenin sistemli ftalosiyeninler kırmızıya kaymaya neden olabileceği gibi 1,4 pozisyonunda ya alkoksi veya alkil gruplarının [5] ya da elektron veren grupların (-tiyo, -oksi, vs...) bulunması [23,45] önemli oranda kırmızıya kaymaya neden olabilir.

Bu geçişler metal iyonun büyüklüğüne, çözücü cinsine, çözücü derişimine, süstitüentlere, elektronik konfigürasyonuna v.s. göre farklılık göstermektedir [5].

II.1.7.2 Infrared (IR) Spektroskopisi

Infrared spektroskopisi temelde fonksiyonel grupların saptanmasında, bilinmeyen bir bileşğın ya da sentetik bir örneğın bilinen bir yapı ile tanınmasında

kullanılır. IR spektrumlarında iki bölge önemli derecede yardımcı olur. 4000–1300 cm^{-1} arasındaki kısa dalga boyu bölgesi “fonksiyonel grup bölgesi” olarak adlandırılır. –OH, –NH ve –C=O gibi önemli grupların karakteristik gerilme bantları bu bölgede ortaya çıkar. 1300–909 cm^{-1} arasındaki spektrumun ara bölgesi genellikle “parmak izi bölgesi” olarak kabul edilir. Birbiriyle etkileşimde olan titreşimlerin oluşturduğu bantlarla bu bölgedeki absorpsiyon şekli çoğunlukla karışıktır. 909–650 cm^{-1} arasındaki bölgede absorpsiyon bantları aromatik yapıyı gösterir.

Ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumları detaylı olarak incelenmiştir fakat sistemin büyüklüğü tüm bantların karakterize edilmesini güçleştirmektedir. Metalsiz ftalosiyaninlerin spektrumunda 3280 cm^{-1} civarında zayıf bir (–NH) bandı gözlenirken metalli ftalosiyaninlerde bu bant gözükmemektedir.

II.1.7.3 ^1H -NMR Spektroskopisi

Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi oldukça yeni (1956) bir spektroskopi dalı olmasına rağmen çok geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

Ftalosiyanin bileşiklerinin ^1H -NMR spektrumunda, bu bileşiklerin 18 π -elektron sisteminin etkisiyle geniş diamanyetik halka kayması gösterdiği bilinir. Ftalosiyaninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda gözlenmektedir. Düzlemsel yapıdaki 18 π -elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanin çekirdeğindeki (–NH) protonları daha kuvvetli alana kaymaktadır. Yüksek alana kayma, büyük halka sistemindeki protonların bağıl pozisyonuna ve aralarındaki uzaklığa bağlıdır [5].

II.1.8 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

21. asırda özellikle kimyadaki araştırmalar yoğun olarak yüksek teknolojide kullanılabilecek malzemeler üzerinde yapılmaktadır. Bugün nanoteknoloji olarak adlandırılan çalışmalar elektronikten sağlığa kadar bütün teknolojileri kapsayan bir alanı içine almaktadır. Bunun için özel malzemelerin üretilmesi ve bu malzemelerin nanoteknolojide ve/veya biyoteknolojide kullanılabilir özellikleri taşıması gerekmektedir. Diğer taraftan gösterge panoları, reklam panoları v.s. gibi alanlarda kullanılmak üzere elektronikte etki gösteren özel maddeler yapılmaktadır. Bu suretle bir maddeden üç hatta dört farklı renk elde edilmesi ve bunun reklam panolarında, diğer değişik tip panolarda kullanılması mümkün olmaktadır. Keza kanser

tedavisinde fotodinamik terapi olarak adlandırılan tedavide kullanılmak üzere yeni maddeler sentezlenmektedir.

Ftalosiyanin bileşikleri özel yapıları, kimyasal ve optik özelliklerinden dolayı biyolojik ve kimyasal bakımdan yararlı bileşiklerdir [7,37]. Genel olarak ftalosiyanin bileşikleri;

- Mürekkeplerde (Tükenmez kalem)
- Tekstil Boyalarında
- Langmuir- Blodgett filmlerde [35]
- Fotokopi makinelerinde [29] ve lazer yazıcılarında [30]
- Fotoiletken ajan olarak
- Kimyasal sensörlerde
- Gaz sensörlerinde
- Elektrokromik görüntüleme aletlerinde
- Fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) [37]
- Çeşitli sağlık uygulamalarında [7,4]
- Bilgisayar optik okuma-yazma disklerinde
- Bilgi depolama sistemlerinde
- Sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında [23]
- Yakıt pillerinde elektro katalizör olarak
- Fotovoltatik hücrelerde [22]
- Benzinin oktan oranının artırılmasında
- Petrol ürünlerinde istenmeyen kükürtlü bileşiklerin uzaklaştırılmasında [39]
- Gaz difüzyon elektrotlarında [31]
- Spektrofotometrik analizlerde
- Merkaptanın oksidasyonunda
- Reaksiyon katalizlemede
- CO₂ ' nin formik aside indirgenmesinde [44]
- Kromatografik ayırmada
- Nükleer kimyada
- İletken ve yarı iletken polimerlerde
- Non-lineer optikte
- Elektrofotografide [22]
- Infrared absorplayıcı olarak [7]
- Moleküler metallere [32]

II.1.9 Ftalosiyenin Boyarmaddelerinin Uygulama Alanları

Ftalosiyenlerin hemen hemen % 90' ı pigment boyarmadde olarak kullanılır. Cu-ftalosiyenin ve bunun halojenli türevleri tüm organik pigmentlerin % 25' i kadardır. Parlak mavi tonları, yüksek renk verici özellikleri, asit, baz, indirgen, yükseltgen ve organik çözücülere karşı dayanıklılığı nedeniyle tercih edilirler. Cu-ftalosiyenin 580 °C' de bozunmadan süblimleşebilir [33].

Pigment boyarmaddesi olarak baskı mürekkepleri, plastik, kâğıt ve deri boyamada kullanılır. Ayrıca tekstil baskıcılığında da uygulanır. Organik çözücülerde çözünerek metal yüzeyler için de (oto boyalarında) kullanılmaktadır [33].

Ftalosiyenin halojen türevleri de pigment karakterindedir. Moleküle 1' den 16' ya kadar çok sayıda halojen atomu bağlanarak kloro- veya bromo- süstitüe ftalosiyenler elde edilebilir. Bunlar sarımsı veya mavi renklerde pigment boyaları olarak yağlı boya, matbaa mürekkebi v.b. maddelerde kullanılmaktadır [33].

Ftalosiyenlerin sülfonik asidi klorürleri de aminlerle muamele edildiğinde parlak renkli boyarmaddeler ele geçer. Bunlar sülfonamid yanında amonyum sülfonat grupları da içerirler. Alkol ve glikol-eterde çözündürülerek şeffaf laklar, plastikler, tükenmez kalem mürekkepleri ve tahta boyaları yapılabilir [33].

Ftalosiyenin sülfoklorürlere aminler yerine süstitüe salisilik asit eklenirse kromla kompleksleşebilen maddeler izole edilebilir. Bunlar büro malzemeleri boyamasında kullanılır [33].

II.2 FTALOSİYANİNLERİN GENEL SENTEZ

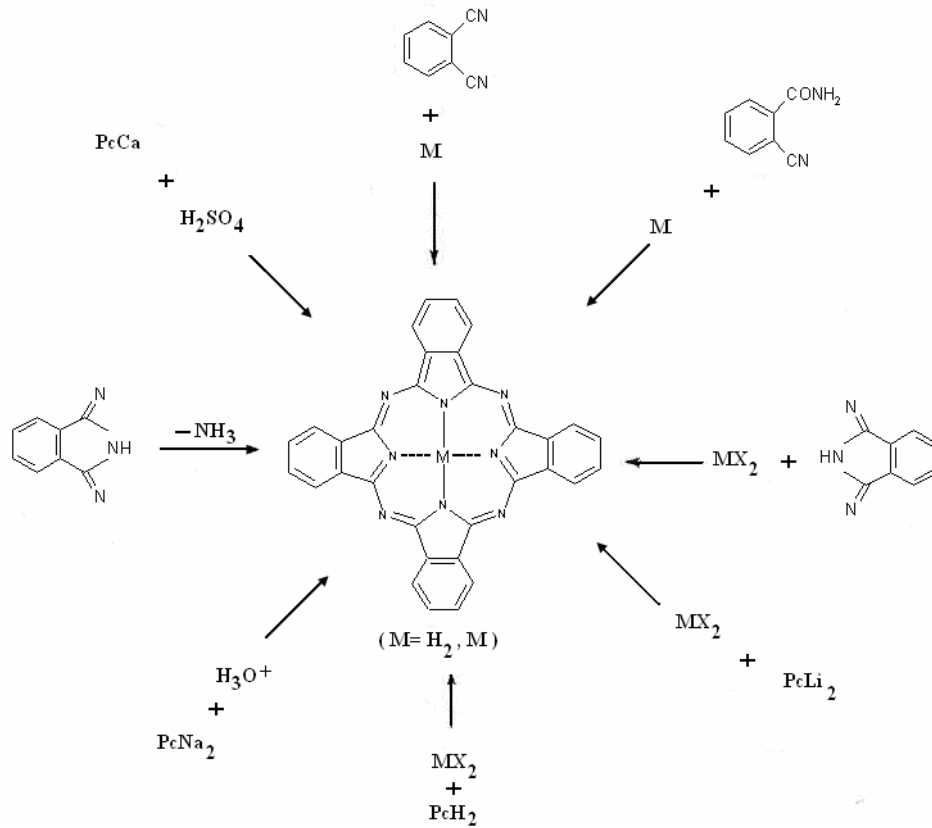
METOTLARI

Metalsiz ftalosiyenler, ftalonitril ile alkali metal alkolatlar veya DBU, DBN gibi kuvvetli bazlar arasındaki reaksiyonlardan elde edilirler. Diğer bir sentez yöntemi olan; elektrovalent metalli ftalosiyenlerin komplekslerinden metalin çıkarılması, metalsiz Pc' lerin eldesinde en uygun yöntemdir [1]. Metal içeren Pc sentez yöntemlerini ise şu şekilde sıralamak mümkündür;

- Ftalonitril veya bunun süstitüsyon ürünleri ile metal veya metal tuzlarının reaksiyonundan,

- Ftalikanhidrit, ftalimid veya bunların süstitüsyon ürünlerinin inert ortamda çözücü içinde amonyum molibdat katalizörü yardımıyla metal veya metal tuzu ve üre ile olan reaksiyonundan,
- o-dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin reaksiyonundan,
- Metalsiz Pc' lere metal ilavesi veya metalli Pc' lerin uygun şartlarda metalinin başka bir metal ile yer değıştirmesinden elde edilebilir.

Bu sentez yöntemlerinin hepsinin ortak özelliğı, reaksiyonun birden fazla basamakta yürümesi ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesidir. Simetrik ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri toplu halde (Şekil II.9)' da görölmektedir.

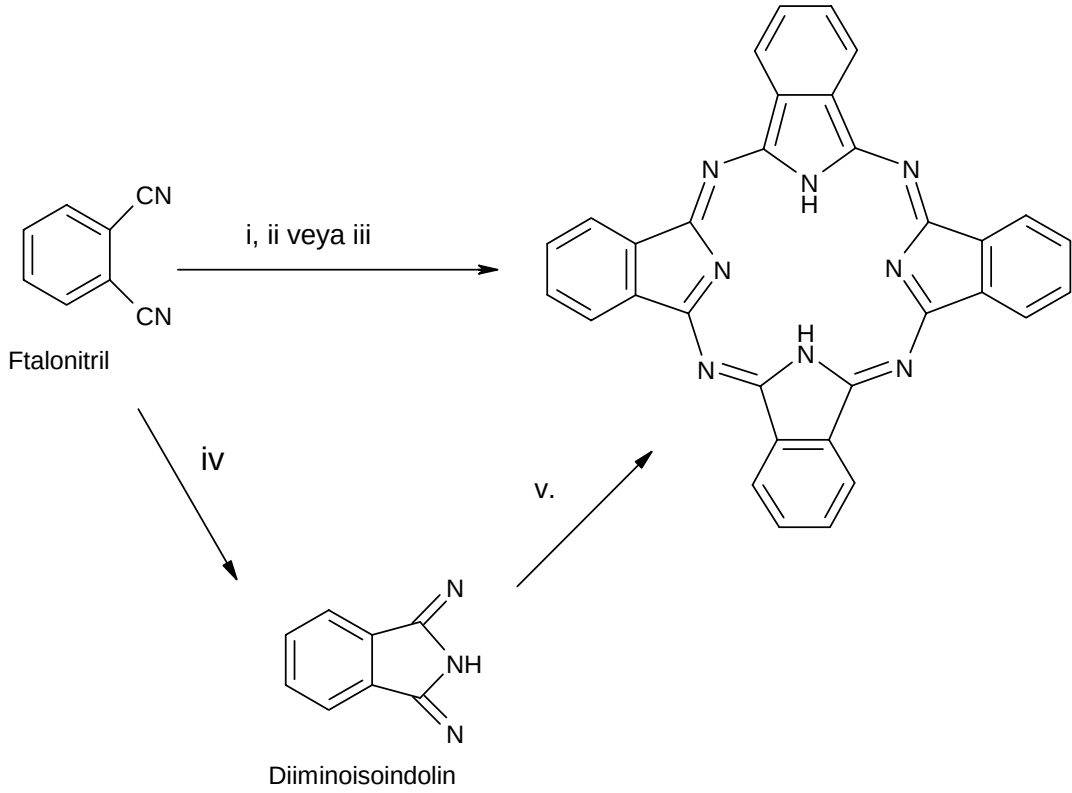


Şekil II.9 Simetrik Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri.

II.2.1 Sübstitüe Olmamış Ftalosiyanin Sentezi

II.2.1.1 Metalsiz Ftalosiyanin (H₂Pc) Sentezi

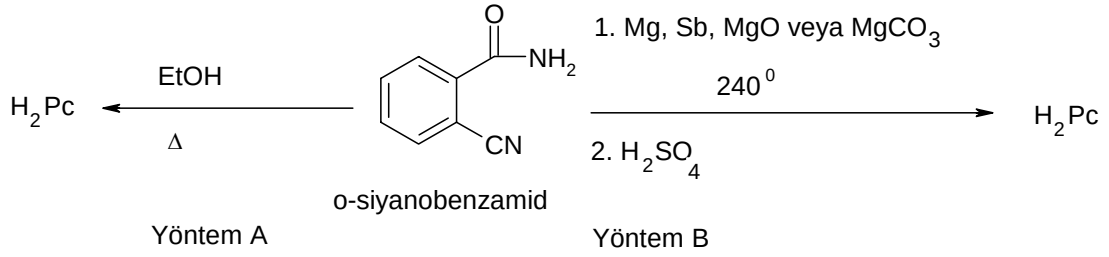
Ftalosiyaninler çeşitli ftalik asit türevlerinden elde edilebilir. Ancak endüstriyel yöntemde ftalik anhidritten elde edilmesi daha ekonomik olsa da ftalonitril kullanılarak bir laboratuarda daha saf ürünler daha kolay elde edilebilir. Bu yüzden, genelde ftalonitrilden (1,2-disiyanobenzen) ftalosiyanin sentezi yöntemi kullanılır. Ftalonitril’ den H₂Pc oluşturmak için çeşitli halka kapanma yöntemleri vardır [5] (Şekil II.10). Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoisoindolin oluşumu başlar. Diisoiminoindolin H₂Pc'yi oluşturur. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin (ağırlıkça 4/1 oranında) halka kapanma reaksiyonuyla da H₂Pc hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı oluşur. Benzer şekilde 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ya da 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) gibi bazlar da kullanılabilir ve oldukça yüksek verimle metalsiz Pc elde edilir. Bu baz ftalonitrilin pentil alkol çözücüsü içerisinde veya eritilerek halka kapanmasını sağlayan etkin bir maddedir. Bir diğer yöntemde ise ftalonitrilin 135-140⁰C’ de n-pentanol veya diğer alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi sonucu disodyum ve dilitiyum ftalosiyanin oluşur. Elde edilen metalli ftalosiyanin bileşiğinin sulu mineral asitleriyle direkt olarak muamelesiyle H₂Pc oluşur [1,5].



Şekil II.10 H₂PC 'nin Sentez Şeması; Başlangıç maddeleri ve şartlar, **i.** Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz, **ii.** Hidrokinonla eritme, **iii.** Pentanol çözücüsünde veya eritilerek 1.8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ile ısıtma, **iv.** Amonyak (NH₃), sodyum metoksit, metil alkolde geri soğutucu altında kaynatma, **v.** Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma.

a) *o*-siyanobenzamitten Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi

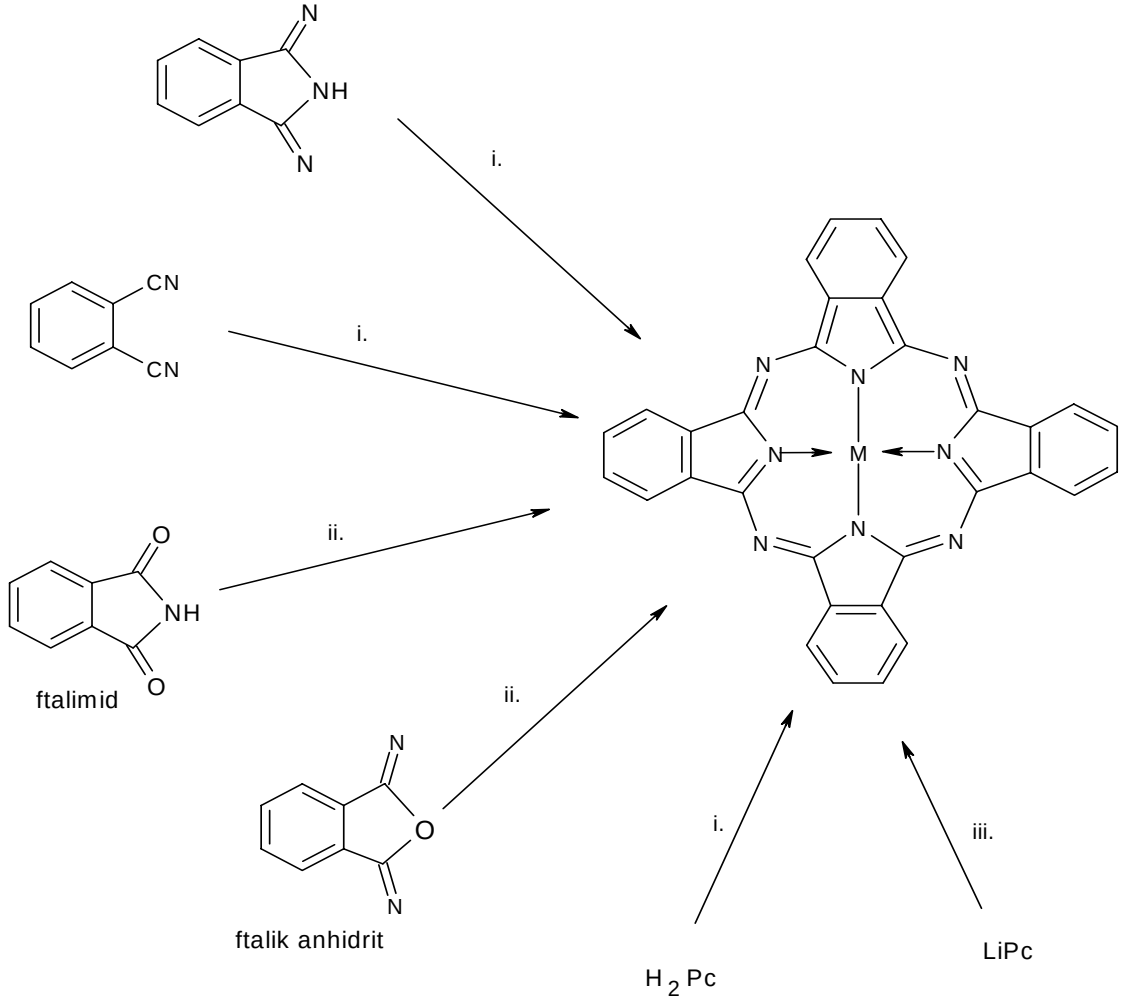
Ftalosiyaninlerin ilk sentezi, *o*-siyanobenzamid' in etanol içinde karıştırılarak kaynatılması sonucu gerçekleştirildi. Mavi renkli ürün düşük verimle elde edildi (Şekil II.11, Yöntem A). Linstead ve grubu aynı ürünü farklı yolla % 40' ın üstünde verimle elde ettiler. Bu reaksiyonda öncelikle magnezyum veya antimon, bunların metalleri, oksitleri veya karbonatları gibi tuzlarının *o*-siyanobenzamid ile 230°C üzerinde ısıtılması sonucu ele geçen metalli ftalosiyaninin sonraki aşamada derişik H₂SO₄ ile muamele edilmesi sonucu metalsiz ftalosiyanin elde edilmiştir [1] (Şekil II.11, Yöntem B).



Şekil II.11 o-siyanobenzamitten Ftalosiyanin Sentezi

II.2.1.2. Metalli Ftalosiyanin (MPc) Sentezi

Çok basit bir şekilde metalli ftalosiyanin, ftalonitril ya da diiminoisoindolin ile template etki gösteren metal iyonu kullanılarak sentezlenebilir (Şekil II.12). Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve bir azot kaynağı (üre) varlığında ftalikanhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H_2Pc ya da LiPc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc oluşur. Maalesef metalsiz ftalosiyaninlerin çoğunun organik çözücülerde çözünmemesi klornaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir [1,5].

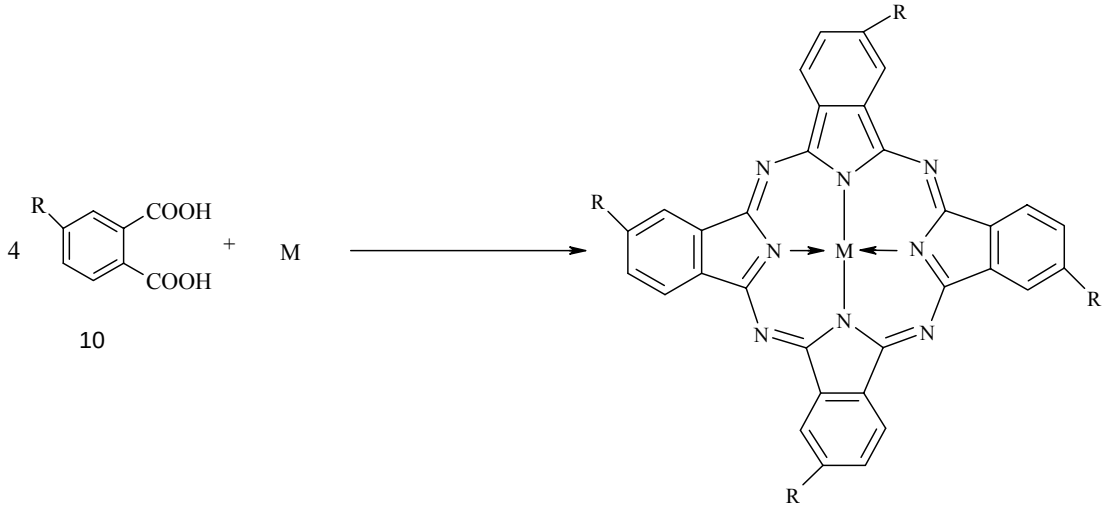


Şekil II.12 MPc' nin Sentez Şeması; Başlangıç maddeleri ve şartlar, **i.** Metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde (kinolin gibi) ısıtma, **ii.** Üre ve metal tuzu yüksek kaynama noktasına sahip çözücü ile ısıtma, **iii.** Metal tuzu ile etanolde ısıtma.

II.2.2 Sübstitüe Ftalosiyanın Sentezi

II.2.2.1 Ftalikasitten Ftalosiyanın Sentezi

Aşağıdaki reaksiyonda ftalikasit türevinden (10) yola çıkılarak ve gerekli reaksiyon şartlarının sağlanmasıyla (Şekil II.13) metalli ftalosiyanın bileşiği elde edilmiştir [5].



Şekil II.13 Ftalikasitten Ftalosiyanin Sentezi.

Farklı süstitüe grupları ve metal tuzları kullanılarak değişik ftalosiyanin türevleri elde edilmiştir [5] (Tablo II.1).

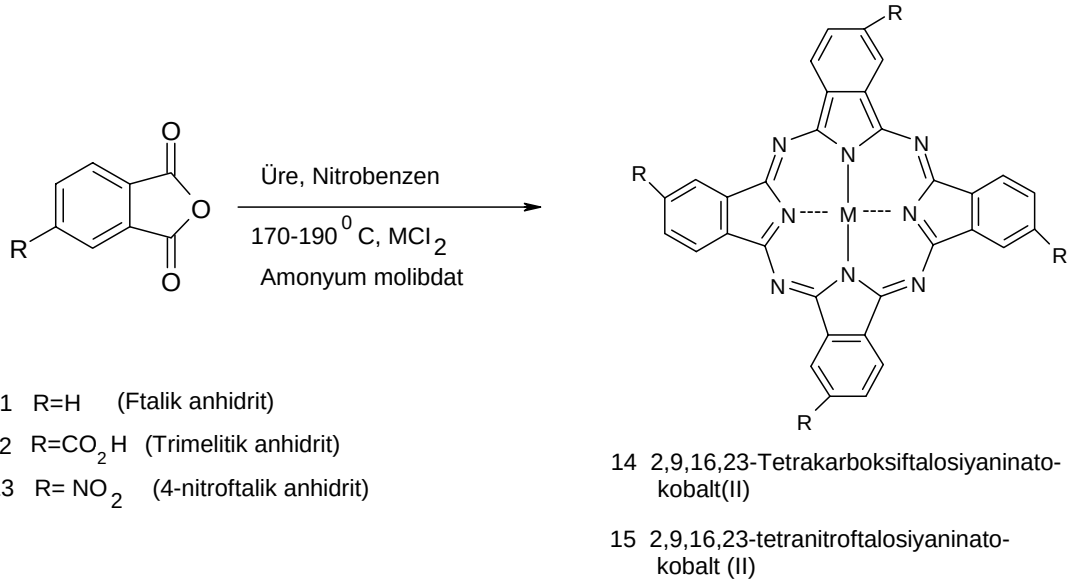
Tablo II.1 Farklı Süstitüe Grupları ve Bunların Reaksiyon Şartları.

R	[M]	Reaksiyon Şartları	M
SO ₃ NH ₄		1.Üre. Sb. 195-200 °C 2.10. 190-210 °C 5h	_b
SO ₃ Na	Mo(CO) ₆	(NH ₄) ₂ MoO ₄ (katalizör) PhNO ₂ , NH ₄ Cl, Üre 180-200 °C, 5h	Mo (V)
Ph	CuCl	Üre. (NH ₄) ₂ MoO ₄ (kat.) 200 °C, 1h	Cu (II)
NO ₂	CuSO ₄ .5H ₂ O	NH ₄ Cl, Üre, (NH ₄) ₂ MoO ₄ (Kat.) PhNO ₂ , 185 °C, 4-5 h	Cu (II)

^b Metalsiz Ftalosiyanin oluştu.

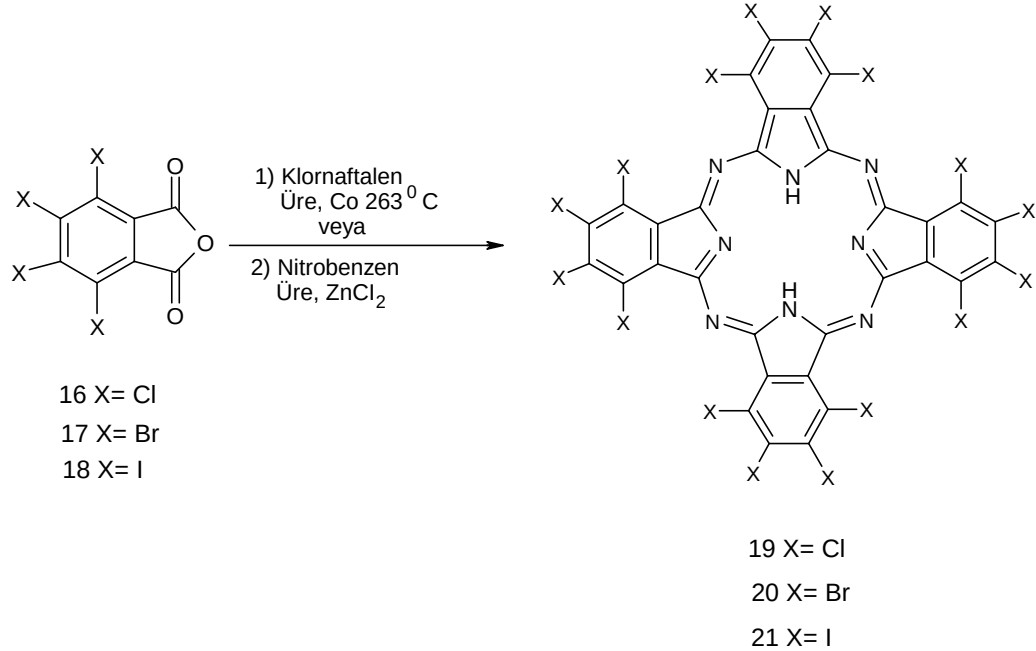
II.2.2.2 Ftalikanhidritten Ftalosiyanin Sentezi

Metalli ftalosiyanin bileşiği için, ftalikanhidrit veya ftalikasit ve ftalimid gibi bileşikler başlangıç maddesi olarak kullanılabilir. Nitrobenzen içinde çözülmüş olan 4-nitroftalikanhidrit (11) CoCl₂, üre ve katalizör olarak amonyum molibdat kullanılarak 170–190 °C de metalli ftalosiyaninler elde edilmektedir [5] (Şekil II.14).



Şekil II.14 Ftalikanhidritten Ftalosiyanın Sentezi.

Perhalosüstitüe ftalikanhidritten (16-18) benzer reaksiyon koşulları sonucu %80 verimle ilgili ftalosiyanimler (19-21) sentezlenmiştir. Bu yöntemde kobalt ya da çinko tuzları da kullanılsa metalsiz ürünler oluşmaktadır. Bu özel yöntem *süstitüent yönlendirmeli metalsiz ftalosiyanın sentezi* olarak sınıflandırılır [5] (Şekil II.15).

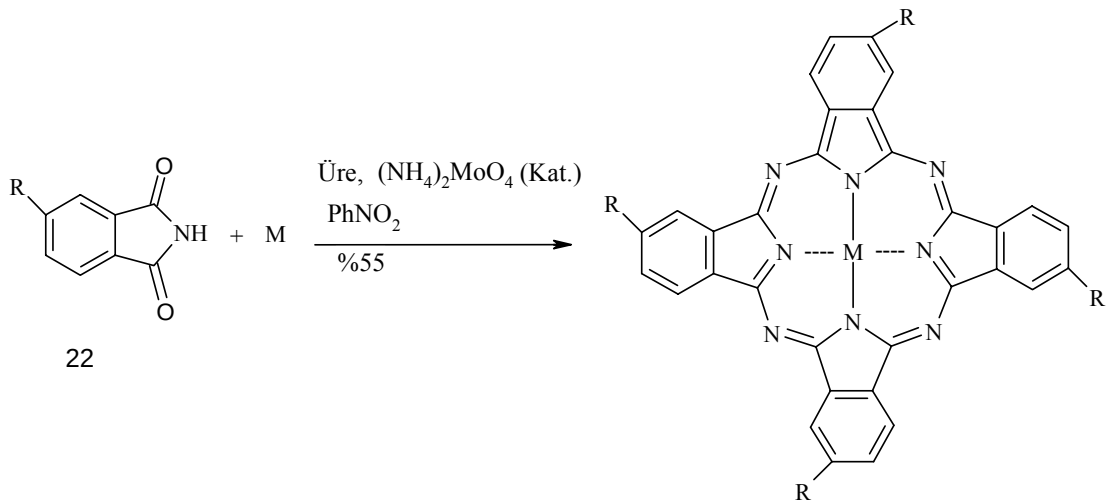


Şekil II.15 Hekzadeka-Süstitüe Ftalosiyanın Sentezi.

II.2.2.3 Ftalimitten Ftalosiyanin Sentezi

Ftalimid bileşiğinden (22) ftalosiyanin eldesi pek kullanılan bir yöntem değildir. Oksijen içerdiğinden dolayı yüksek sıcaklıkta metal-oksijen bağları oluşabilir.

4-süstitüe ftalimid bileşiğinin bakır (II) tuzları, üre ve katalizör olarak amonyum molibdat ile reaksiyonundan ftalosiyanin bileşiği sentezlenebilir (Şekil II.16).



Şekil II.16 Ftalimitten Ftalosiyanin Sentezi.

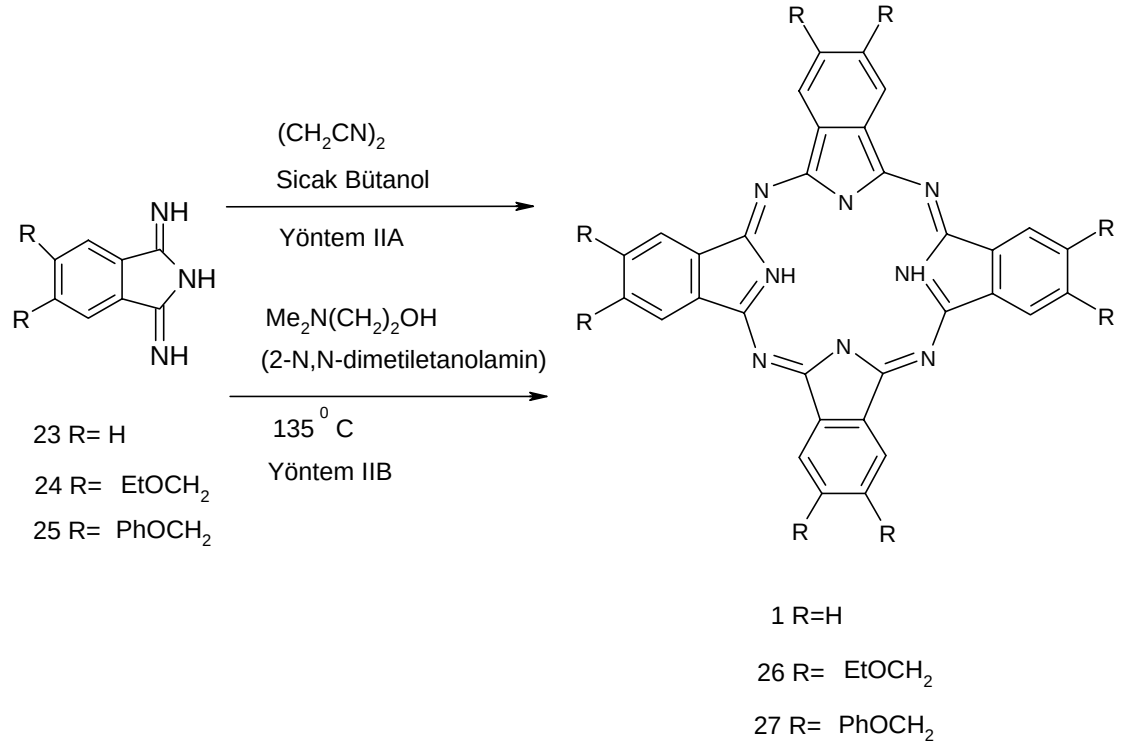
Farklı bakır tuzlarının kullanımı sonucu oluşan ftalosiyaninin verimi (Tablo II.2) aşağıda gösterilmiştir [5].

Tablo II.2 Farklı Süstitüe Grupları ve Bunun Sonucu Oluşan Pc' nin Verimi.

R	CuX_2	Reaksiyon Şartları	Verim %
NO_2	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	180–190 $^\circ\text{C}$, 4sa	55
t-Bu	CuCl_2	210 $^\circ\text{C}$, 1,5sa	---
NH_2	CuCl_2	NaSO_4 , 205–210 $^\circ\text{C}$, 4sa	60

II.2.2.4 1,3-Diiminoizoidindolinden Ftalosiyanin Sentezi

Ftalonitrilin metil alkoldeki çözeltisinden sodyum metoksit varlığında, sıcakta amonyak gazı geçirilerek 1,3-diiminoizoidindolin elde edilmektedir [1].



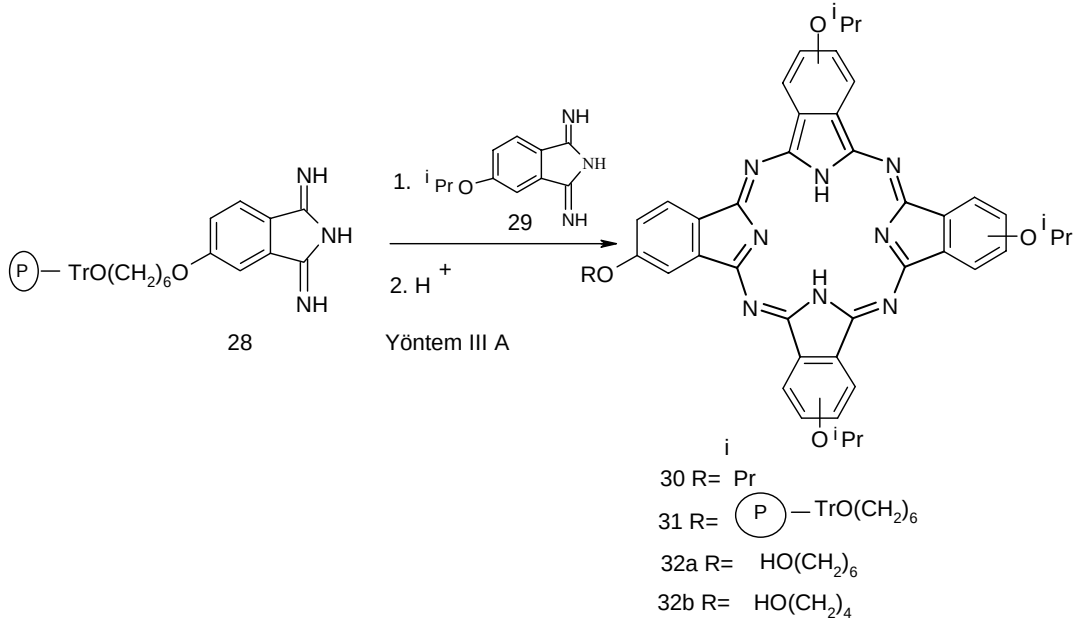
Şekil II. 17 1,3-Diiminoizoidindolinden Ftalosiyanin Sentezi.

1,3-diiminoizoidindolin (23) bileşiği sıcak formamid içinde NiCl_2 ile muamele edilerek %96 verimle metalli ftalosiyanin elde edilmiştir. Yine 1,3-diiminoizoidindolin (23) süksinonitril veya kaynayan tetralin gibi bir hidrojen donör varlığında reaksiyona sokulduğunda % 34- % 45 gibi verimlerle metallsiz ftalosiyanin (1) elde edilmiştir (Yöntem IIA, Şekil II.17). Daha sonra diiminoizoidindolin bileşiği 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde geri akış altında % 85 verimle metallsiz ftalosiyanin sentezlenmiştir [1] (Yöntem IIB, Şekil II.17).

Aynı yöntem kullanılarak 5,6-bis(fenoksimetil)-1,3-diiminoizoidindolinden (25) yola çıkılarak 2,3,9,10,16,17,23,24-okta(fenoksimetil)ftalosiyanin (27) % 80 verimle elde edilmiştir.

Çözünmeyen bir polimere bağlı süstitüe diiminoizoidindolinin çözelti içindeki fazla miktarda diğer bir diiminoizoidindolin ile reaksiyonu sonucu polimere bağlı asimetric süstitüe ftalosiyanin oluşur, eğer yapıdan polimer uzaklaşırsa metallsiz ftalosiyanin elde edilir (Yöntem IIIA, Şekil II.18). Buna örnek olarak polimere bağlı

tritolksialkoksi-1,3-diiminoizindolin (28) ile 5-izopropoksi-1,3-diiminoizindolinin (29) 2-N,N-dimetilaminoetanol varlığında reaksiyona sokulmasıyla polimere bağlı ftalosiyanin (30,31) sentezlenebilir. Sokslet ekstraksiyonu ile 2,9,16,23-tetraizo propoksiftalosiyanin (30) uzaklaştırıldıktan sonra ortam asit ile muamele edilerek asimetrik süstitüe 2-(6'-hidroksi)-9,16,23-triizopropoksiftalosiyanin (32a) % 24 verimle oluşabilir [1].

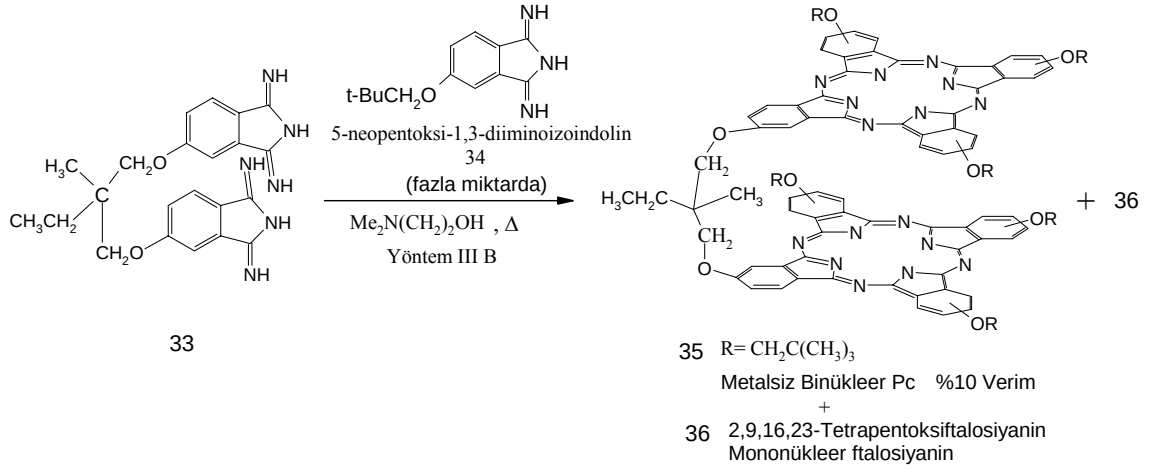


Şekil II.18 Polimere Bağlı Asimetrik Süstitüe Ftalosiyanin Sentezi.

Bu reaksiyonu binükleer ve multinükleer ftalosiyaninler oluşturmak üzere çeşitlendirmek mümkündür. Bis-1,3-diiminoizindol (33) fazla miktardaki 5-neopentoksi-1,3-diiminoizindolin (34) ve N,N-dimetilaminoetanol ile karışık kondensasyon vererek % 10 verimle metalsız binükleer ftalosiyanin (35) ve 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanin (36) (mononükleer ftalosiyanin) oluşmuştur (Yöntem IIIB, Şekil II.19). Bu iki karışık türün molekül ağırlıkları farklı olduklarından dolayı kromatografik yöntemlerle ayrılabilir [1].

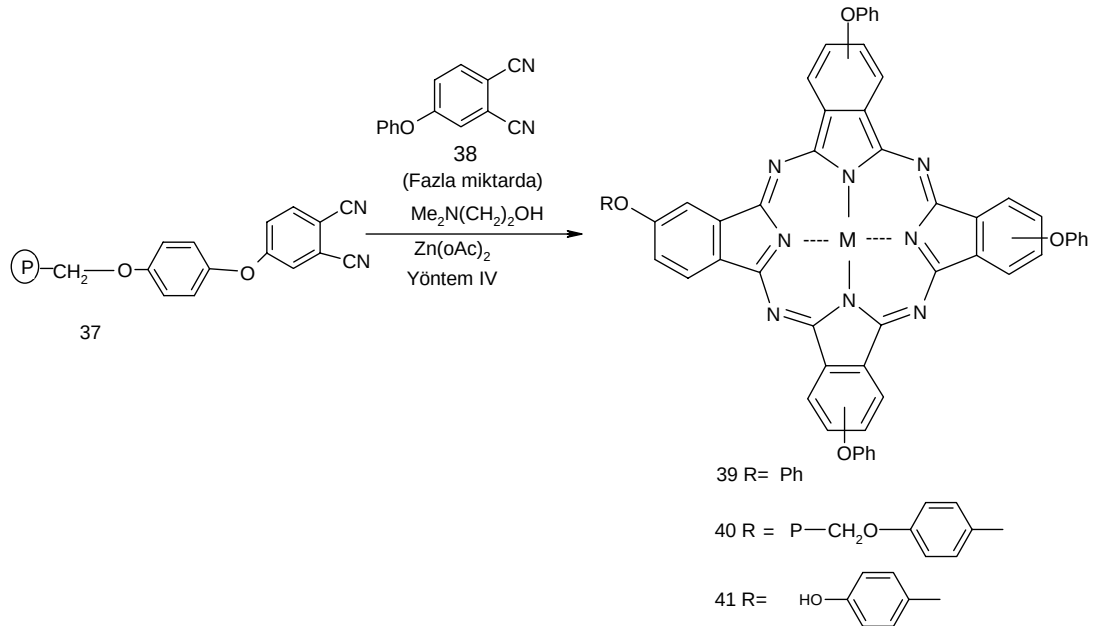
Karışık Kondenzasyon: İki değişik süstitüe başlangıç maddesinde aynı fonksiyonel gruplar vardır.

Çapraz Kondenzasyon: İki değişik süstitüe başlangıç maddesinde farklı fonksiyonel gruplar vardır.



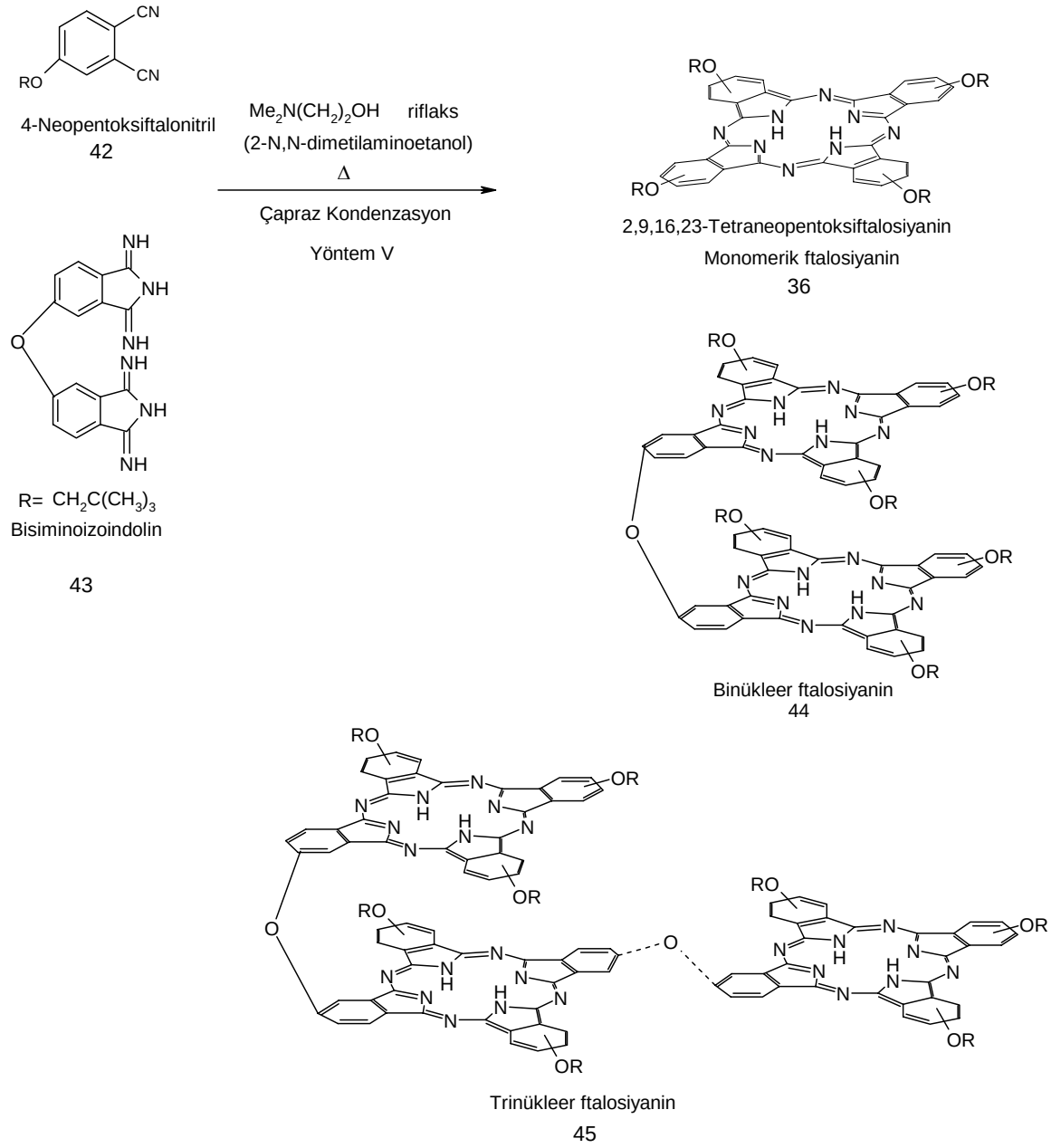
Şekil II.19 Binükleer Ftalosiyenin Sentezi.

4-benziloksifenilftalonitril bulunduran % 20 makro delikli divinilbenzen-stiren kopolimeri (37) fazla oranda 4-fenoksifthalonitril (38) ile N,N-dimetilaminoetanol ve $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (Çinko asetat) varlığında reaksiyona girdiğinde 2,9,16,23-tetrafenoksifthalosiyeninatoçinko(II) (39) ve polimere bağlı metalli asimetrik tetra süstitüe (40) ftalosiyanini verir. Bu iki madde sokslet ekstraksiyonu ile ayrılarak polimere bağlı metalli asimetrik tetrasüstitüe ftalosiyenin (40) elde edilir, bu madde asit ile muamele edilince % 22 verimle 2-(4'-hidroksifenil)-3,16,23-trifenoksifthalosiyeninatoçinko(II) bileşiğini (41) verir [1] (Yöntem IV, Şekil II.20).



Şekil II.20 Polimere Bağlı Metalli Asimetrik Tetra-Süstitüe Ftalosiyenin Sentezi.

Ayrıca 4-neopentoksiftalonitril (42), bisdiiminoizoidolin (43) ile 2-N,N-dimetilaminoetanol varlığında çapraz kondenzasyona uğradığında 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyenin (36) (monomerik ftalosiyenin), binükleer ftalosiyenin (44) ve trinükleer ftalosiyenini verir (45) [1] (Yöntem V, Şekil II.21).



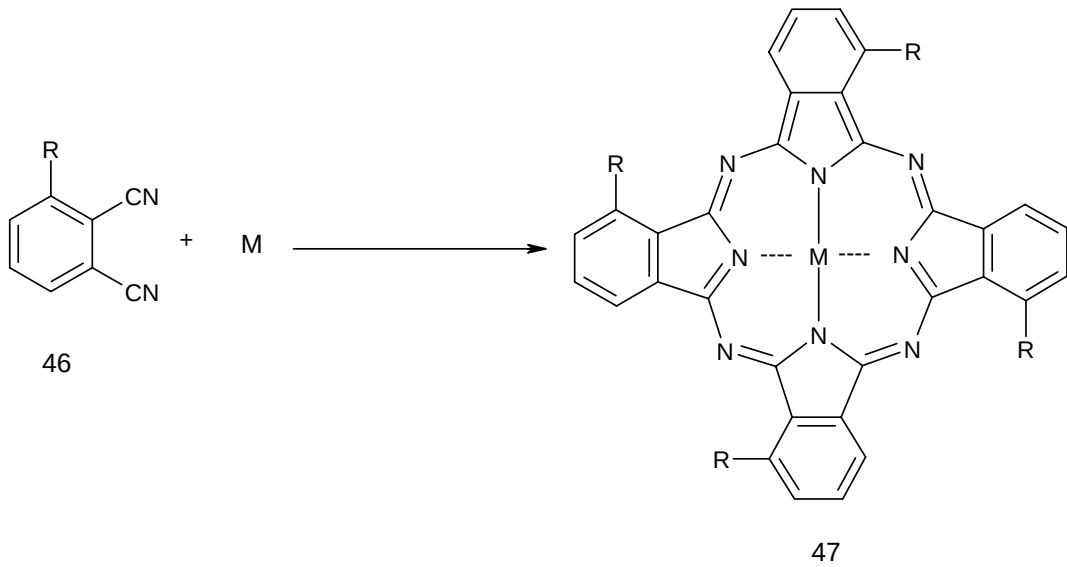
Şekil II.21 Monomerik, Binükleer ve Trinükleer Ftalosiyenin Sentezi.

II.2.2.5 Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi

a) 3-Monosüstitüe Ftalonitrilden Ftalosiyanin sentezi

Monosüstitüe ftalonitril veya türevlerinden başlanarak sentezlenen tetra-süstitüe ftalosiyaninler, oktasüstitüe Pc'lerden farklı olarak dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilir. Bu izomerler kromatografik yöntemlerle ayrılabilir [5].

3-Süstitüe ftalonitrilden (46) başlanılarak 1,4-Süstitüe ftalosiyaninler (47) sentezlenebilir (Şekil II.22).



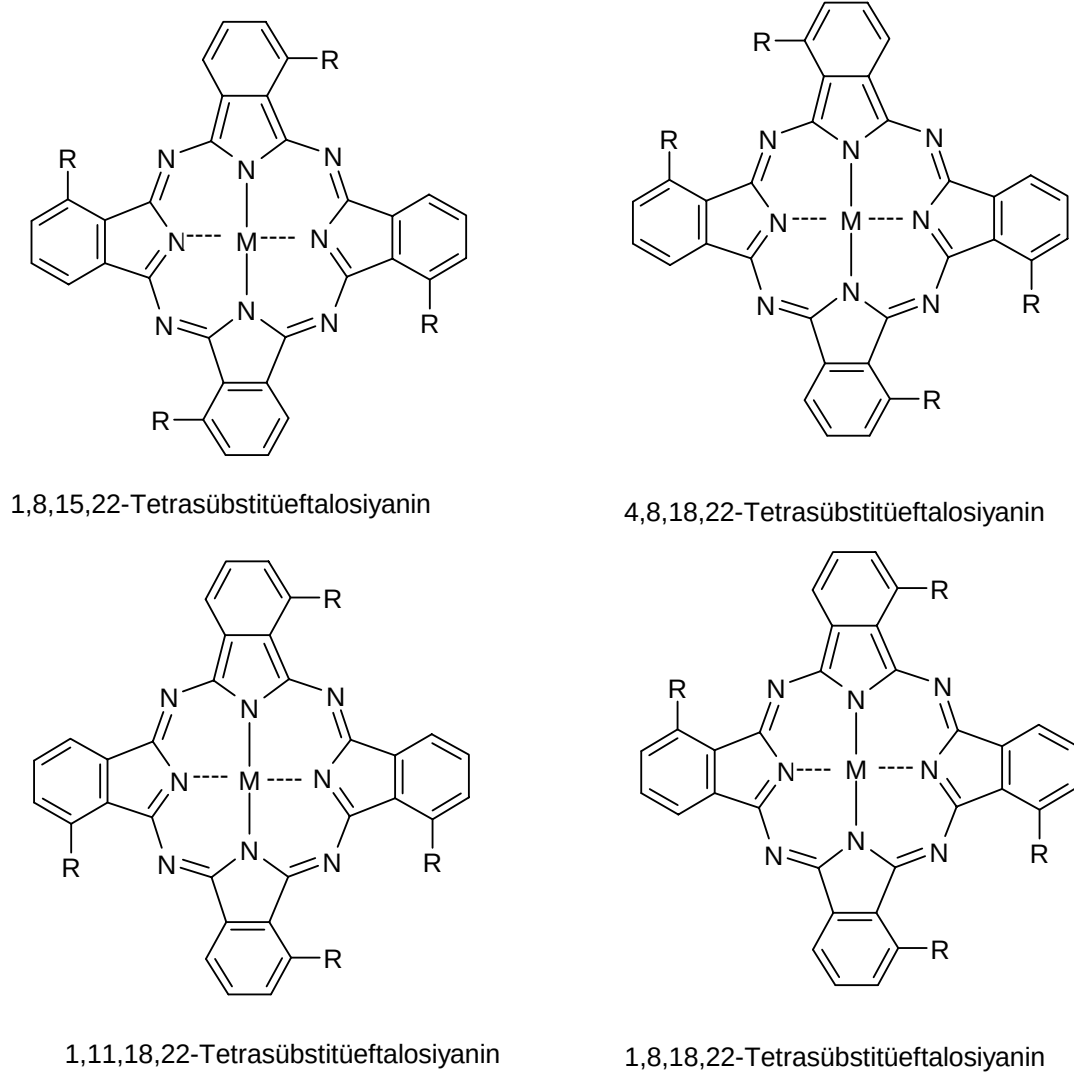
Şekil II.22 3-Monosüstitüe Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi.

Sentezlenen farklı süstitüeli ftalosiyaninlerin reaksiyon şartları ve % verim aşağıda gösterilmiştir [5] (Tablo II.3).

Tablo II.3 Farklı Süstitüe Grupları ve Bunun Sonucu Oluşan Pc' nin verimi.

R	[M]	Reaksiyon Şartları	M	Verim (%)
NMe ₂	VCl ₃	Kinolin, 190-210 °C	OV(IV)	—
NMe ₂	CuCl	Üre, (NH ₄) ₂ MoO ₄ , Kinolin, 200-205 °C, 2sa	Cu(II)	55
SCF ₃	CuCl	(NH ₄) ₂ MoO ₄ , PhNO ₂ , riflaks, 3 sa	Cu(II)	56
OCH ₂ CH(Et)Bu	NiCl ₂	Me ₂ N(CH ₂) ₂ OH, 140 °C, 24 sa	Ni(II)	10

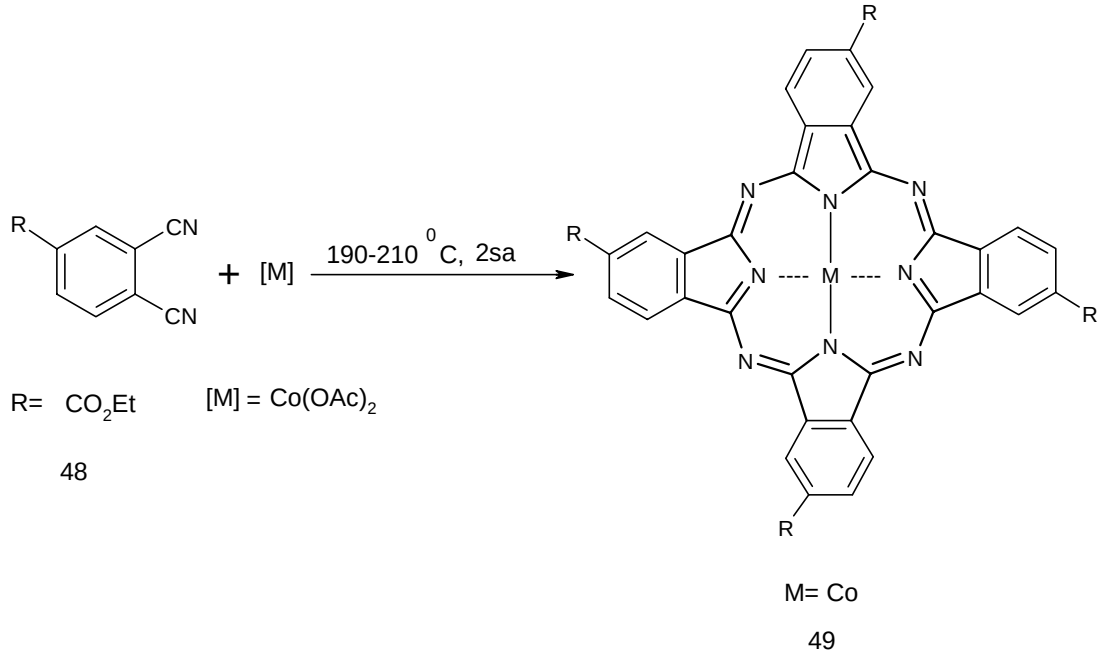
1,4-Tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin muhtemel yapısal izomerleri aşağıda belirtilmiştir (Şekil II.23).



Şekil II.23 1,4-Tetrasübstitüe Ftalosiyaninlerin Dört Yapısal İzomeri.

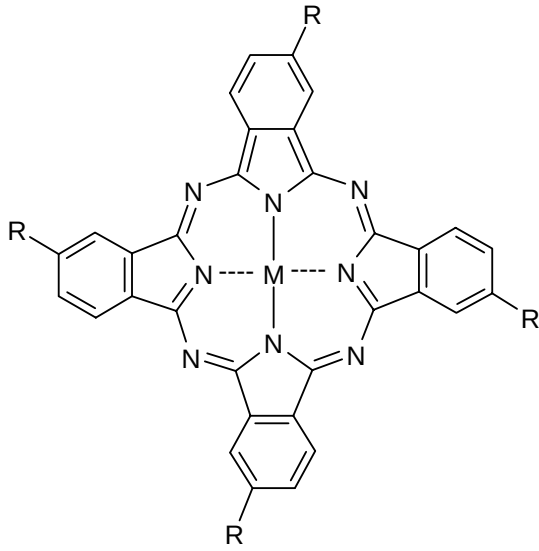
b) 4-Monosübstitüe Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi

4-Monosübstitüe ftalonitrillerin (48) halka kapanması reaksiyonu sonucu oluşan ürün 2,3-tetrasübstitüe veya 2,9,16,23-tetrasübstitüe ftalosiyanin (49) olarak adlandırılır. Bu sayede dört farklı yapısal izomerlerin bir karışımı elde edilir [5] (Şekil II.24).

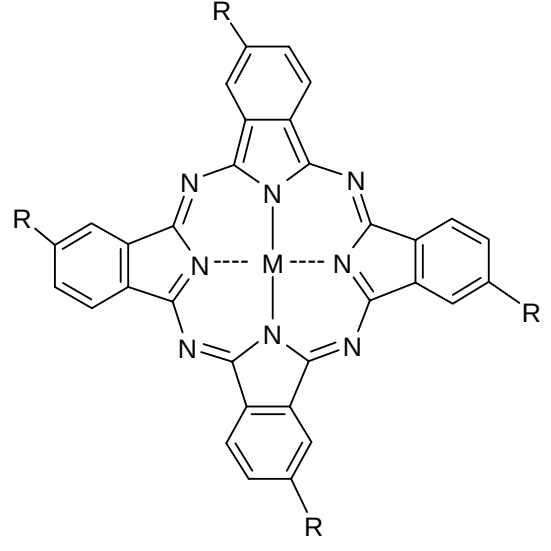


Şekil II.24 4-Monosüstitüe Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi.

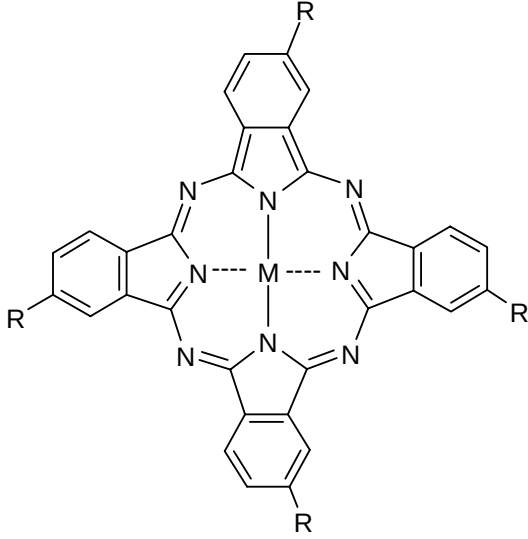
2,3-Tetra süstitüe ftalosiyanin bileşikleri dört yapısal izomerin karışımı şeklinde bulunurlar (Şekil II.25).



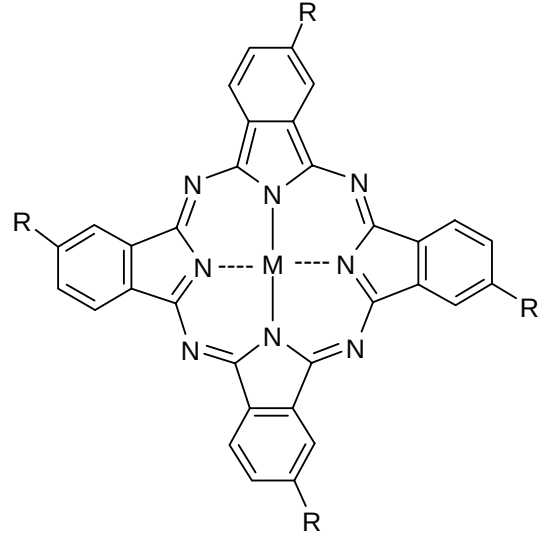
2,9,16,23-Tetrasubstitüeftalosiyenin



3,9,17,23-Tetrasubstitüeftalosiyenin



2,10,17,23-Tetrasubstitüeftalosiyenin

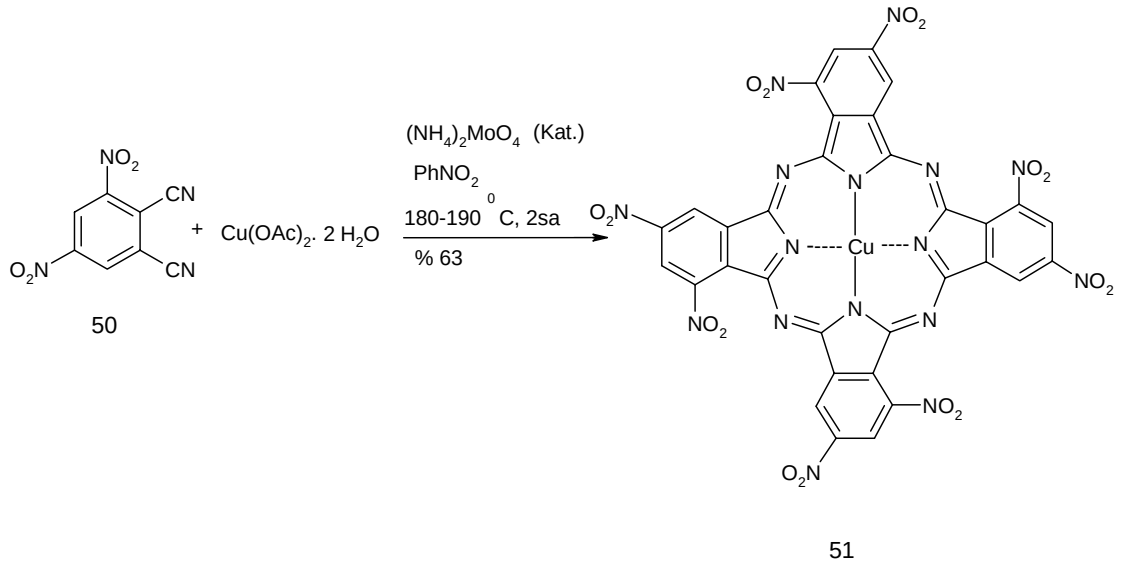


2,9,17,23-Tetrasubstitüeftalosiyenin

Şekil II.25 2,3-Tetrasubstitüeftalosiyeninlerin Dört Yapısal İzomeri.

c) 3,5-Disubstitüeftalonitrilden Ftalosiyenin Sentezi

3,5-Disubstitüeftalonitrilin (50) halka kapanması reaksiyonu sonucu oluşan ürün, 1,3,8,10,15,17,22,24-oktasubstitüeftalosiyen veya 1,3-oktasubstitüeftalosiyen (51) ftalosiyenin olarak adlandırılır [5] (Şekil II.26).

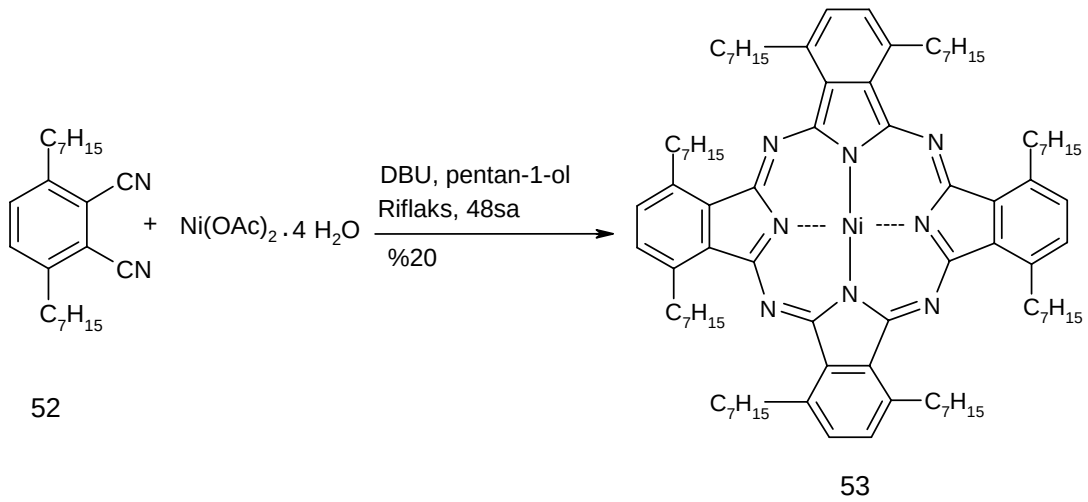


Şekil II. 26 3,5-Disüstitüe Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi.

1,3-Oktasüstitüe ftalosiyaninler Şekil II.23 ve Şekil II.25’ de gösterildiği gibi yapısal izomerlerin karışımı şeklinde oluşur.

d) 3,6-Disüstitüe Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi

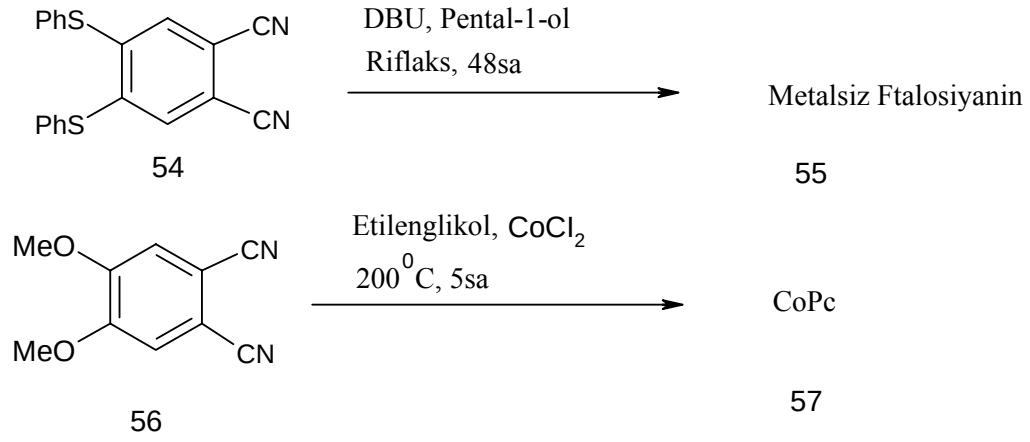
3,6-Dinitroftalonitrilden (52) başlanılarak elde edilen ftalosiyaninler, 1,4,8,11,15,18,22,25-oktasüstitüe veya 1,4-oktasüstitüe (53) ftalosiyaninler olarak adlandırılır (Şekil II.27). Sadece bir yapısal izomeri vardır [5].



Şekil II.27 3,6-Disüstitüe Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi.

e) 4,5-Disübstitüe Ftalonitrilden Pc Sentezi

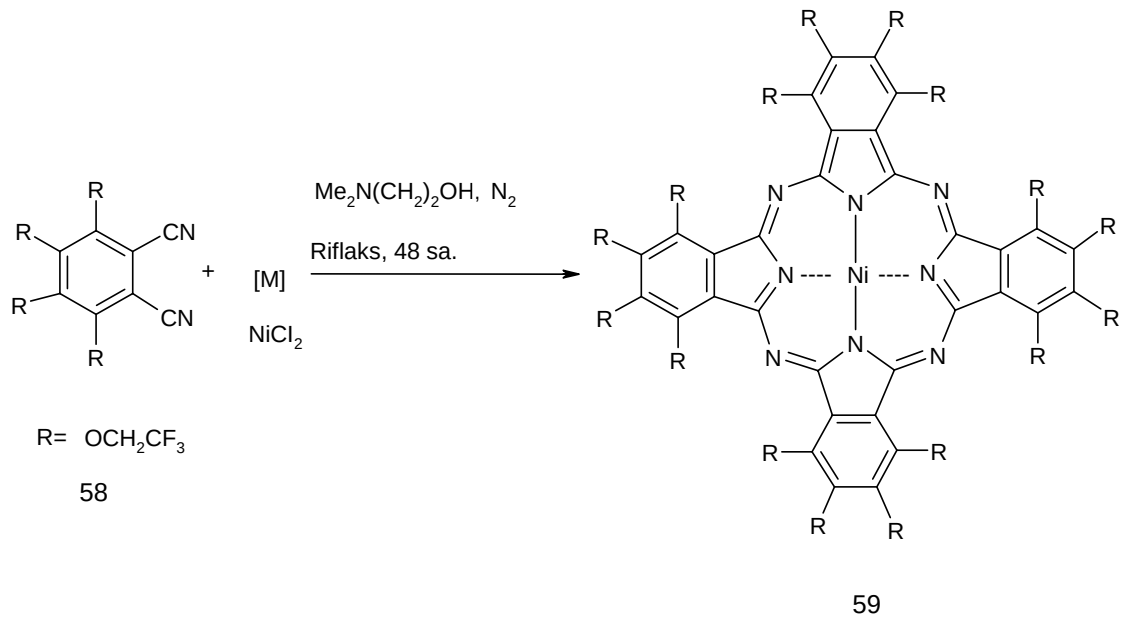
4,5-Disübstitüe ftalonitril bileşiklerinden (54,56) oluşan ftalosiyaninler, 2,3-oktasübstitüe veya 2,3,9,10,16,17,23,24-oktasübstitüe ftalosiyaninler (55,57) olarak adlandırılır. Sadece bir yapısal izomeri vardır. Metalsiz ftalosiyaninler 4,5-disübstitüe ftalonitrilin DBU veya amonyak gibi güçlü bir baz içeren çözücü içinde ısıtılmasıyla elde edilir. Çözünür metalli ftalosiyaninler ise alkoller gibi çözücülere DBU gibi bazik karakterli bileşiklerin ilavesi veya bazik karakterli çözücülerin ilavesiyle elde edilir (Şekil II.28).



Şekil II.28 4,5-Disübstitüe Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi.

f) 3,4,5,6-Tetrasübstitüe Ftalonitrilden Pc sentezi

3,4,5,6-Tetrasübstitüe ftalonitrillerden (58) elde edilen ftalosiyaninler, 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hekzadekasübstitüe ftalosiyaninler (59) olarak adlandırılır [5] (Şekil II.29).



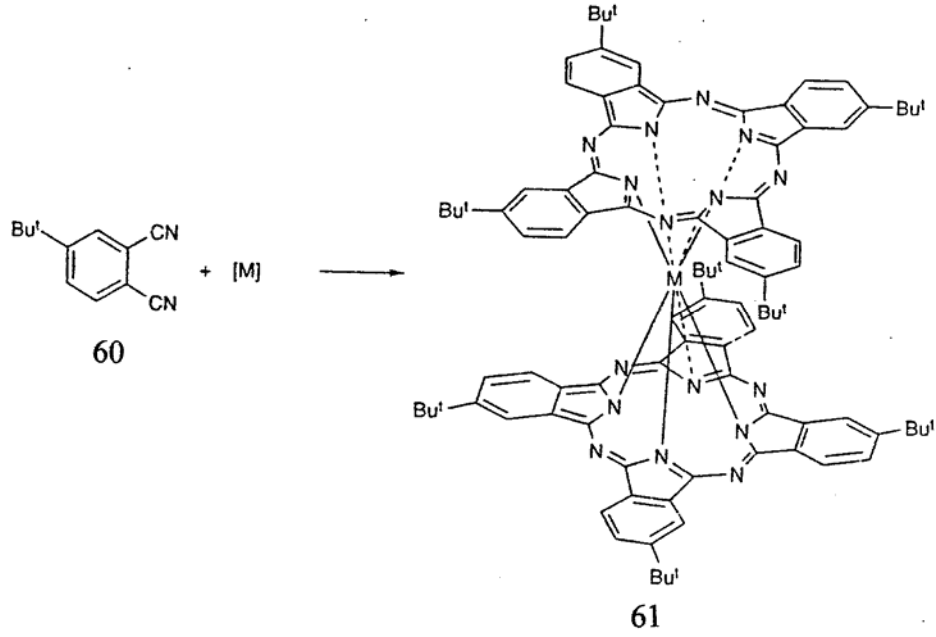
Şekil II.29 3,4,5,6-Tetrasüstitüe Ftalonitrilden Ftalosiyanın Sentezi.

II.2.2.6 Sandviç Ftalosiyanınların (MPc₂) Sentezi

Lantanit metal iyonları iki ftalosiyanın halkalı kompleks oluşturur. Bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılır (61) (Şekil II.30). Kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler.

Lantanit sandviç ftalosiyanınin bir üyesi olan Lutesyum sandviç ftalosiyanın bileşiği (Pc₂Lu) şiddetli rengi, redoks aktivitesi, yüksek kendine özgü iletkenliği ve ısıya karşı olan kararlılığı gibi karakteristik özelliklerinden dolayı ilgi çekmektedir [25]. Lutesyum sandviç ftalosiyanın kompleksinin redoks halleri Moskalev ve Kirin tarafından 20 yıl önce keşfedilmiştir[41]. Çok ilginçtir ki; nötral yeşil renkli Pc₂Lu' den, bir elektron uzaklaştırılmasıyla oluşan katyon (Pc₂Lu⁺) turuncu renk görünürken, bir elektron indirgenmesiyle oluşan anyon (Pc₂Lu⁻) mavi renk görünmektedir [41].

Sandviç kompleksler (61), lantanit asetat tuzları ile ftalonitril türevlerinden (60) hazırlanabilir. Ham ürün MPc₂, H₂Pc ve bazı tri-ftalosiyanın komplekslerini (M₂Pc₃) içerir [5].



Şekil II.30 Lantanit Metal Sandviç Kompleksinin Sentezi.

Sentezlenen farklı metal içeren ftalosiyanınların reaksiyon şartları ve % verim değerleri aşağıda gösterilmiştir (Tablo II.4).

Tablo II.4 Uygun Metal ve Oluşan Sandviç Kompleksin Verimi.

[M]	Reaksiyon Şartları	M	Verim (%)
Ce(OBz) ₃	280 °C, 1.5saat	Ce(IV)	52
Nd(OAc) ₃	290 °C, 2 saat	Nd(III)	60
Lu(OCHO) ₃	280 °C, 1.5 saat	Lu(III)	70

BÖLÜM III

III.1 DENEYSEL BÖLÜM

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

FT-IR spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan SHIMADZU FOURIER TRANSFORM FTIR-8300 INFRARED Spektrofotometre cihazında KBr tablet kullanılarak alınmıştır. UV-Visible Spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan SHIMADZU UV-1601 UV-VISIBLE Spektrofotometre cihazında değişik çözücüler alınmıştır.

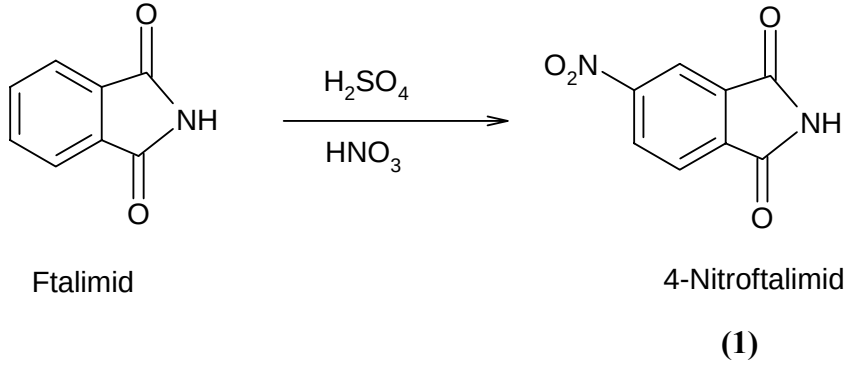
¹H-NMR spektrumları; Boğaziçi Üniversitesi İleri Tetkikler Ar-Ge Merkez Laboratuvarında bulunan 400 MHz işletim frekanslı sıvı MERCURY-VX 400 BB model çok çekirdekli NMR spektrometresi'nde CDCl₃ çözücüsü kullanılarak alınmıştır. İnternal çözücü olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır.

Ftalosiyanın sentezi için gerekli olan 4-Nitroftalonitril, 4-(4-Kloro-3-nitrofenoksi)ftalonitril ve 4-[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]ftalonitril bileşikleri Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında sentezlendi ve saflaştırıldı. 4-Kloro-3-nitrofenol, 1-hekzil tiyol bileşikleri ise satın alındı. Bu bileşikler üzerinden sentezlenen tüm ftalosiyaninler çeşitli çözücülerle yıkanarak ve silikajel kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Bileşiklerin saflıkları ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi ve yapıları UV-Visible, FT-IR ve ¹H-NMR spektrumları ile aydınlatıldı.

III.2 SENTEZLENEN BİLEŞİKLER

III.2.1 4-Nitroftalimid Sentezi (1)

200 ml Sülfürik asit (H_2SO_4) ve 50 ml dumanlı nitrik asit (HNO_3) karışımı buz banyosunda soğutuldu. 40g (0,272 mol) ftalimid azar azar iç sıcaklık $10-15^\circ\text{C}$ ' yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içinde porsiyonlar halinde ilave edildi ve karıştırıldı. Yarım saat buz banyosunda karıştırma sonrası iç sıcaklık 35°C ' ye yükseltildi. Bu arada sarı renkli tanecikler çözündü ve sonra 1 saat süreyle bu sıcaklıkta karıştırma sürdürüldü. Karışım 0°C ' ye soğutuldu ve buzlu suya dökülerek çökmeye bırakıldı. Çöken ürün vakum altında süzüldü ve asitliği gidene kadar saf suyla yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu (Şekil III.1).



Şekil III.1 4-Nitroftalimid Sentezi.

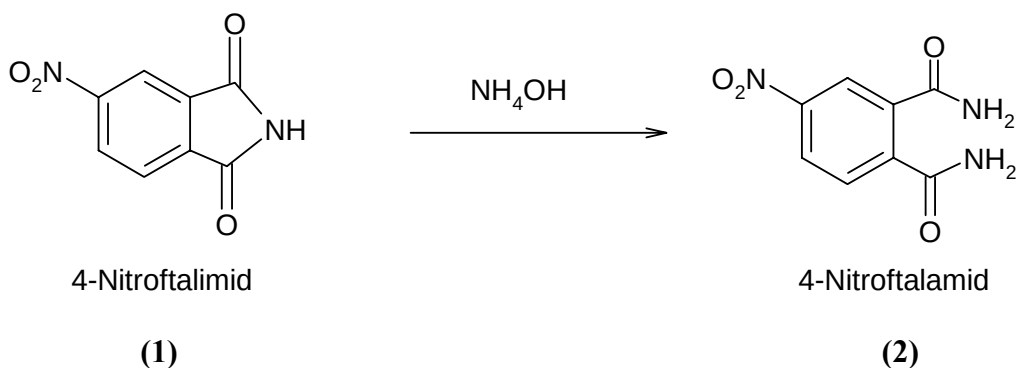
Tablo III.1 4-Nitroftalimid Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları.

Ürün	:	$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$
Verim	:	35,00g (%67,27)
Erime Noktası	:	195°C
IR ($\gamma_{\text{max/cm}^{-1}}$ KBr Tablet)	:	3230 (-NH), 3040-3080 (Ar-CH), 1700-1800 (-C=O), 1534 (-NO ₂)

Bu değerler Literatür ile uyum sağlamaktadır.

III.2.2 4-Nitroftalamid Sentezi (2)

35g (0,182 mol) 4-Nitroftalimid (1), 300 ml %25' lik amonyum hidroksit (NH₄OH) içinde 24 saat karıştırıldı. 176,5 ml %33' lük amonyum hidroksit (NH₄OH) ilave edilerek 24 saat daha karıştırılması sağlandı. Oluşan çökelti (2) vakum altında süzüldü. Saf suyla nötral oluncaya kadar yıkandı. Elde edilen ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Vakum etüvünde sıcakta kurutuldu (Şekil III.2).



Şekil III.2 4-Nitroftalamid Sentezi.

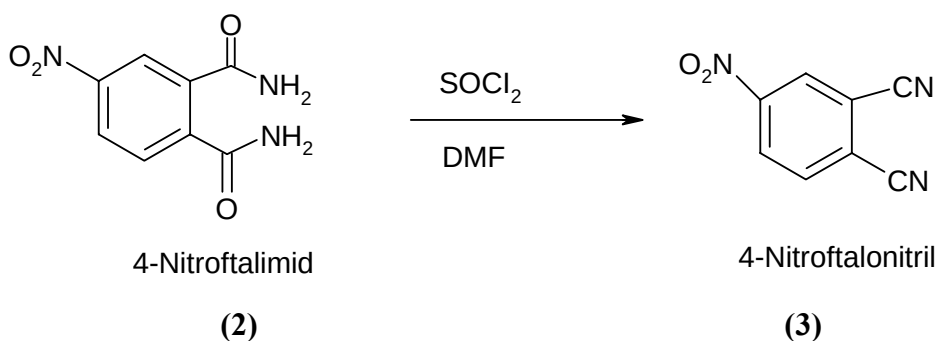
Tablo III.2 4-Nitroftalamid Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları.

Ürün	:	C ₈ H ₇ O ₄ N ₃
Verim	:	24,40g (%58,27)
Erime Noktası	:	197 °C
IR (γ _{max} /cm ⁻¹ KBr Tablet)	:	3200–3300 (-NH ₂), 3050–3090 (Ar-CH), 1750 (-C=O), 1531 (-NO ₂)

Bu değerler Literatür ile uyum sağlamaktadır.

III.2.3 4-Nitroftalonitril Sentezi (3)

140 ml kuru N,N-dimetilformamid (DMF) üç boyunlu bir balonda argon gazı altında buz banyosunda 0 °C' ye soğutuldu ve 14,5 ml tıyonil klorür (SOCl₂) iç sıcaklık 5 °C' yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş eklendi. Balonun tepesine kalsiyum klorür (CaCl₂) tüpü takıldıktan sonra argon gazı kesildi. Bu arada renk sarardı. 24,4g (0,116 mol) 4-Nitroftalamid (**2**) 0–5 °C arasındaki sıcaklık değerinde argon gazı geçişi devam ederken porsiyonlar halinde ilave edilerek yaklaşık iki saat süreyle karışıma eklendi. Tuz-buz banyosundaki karıştırma 1 saat daha sürdürüldü. Karışım 2 saat de oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500 ml buzlu suya dökülerek çöktürmeye bırakıldı. Çöken beyaz ürün (**3**) vakum altında süzüldü, önce saf suyla, sonra 250 ml %5' lik sodyum bikarbonat çözeltisiyle, son olarak yine saf suyla yıkandı ve vakum etüvünde 70–80 °C' de kurutuldu (Şekil III.3).



Şekil III.3 4-Nitroftalonitril Sentezi.

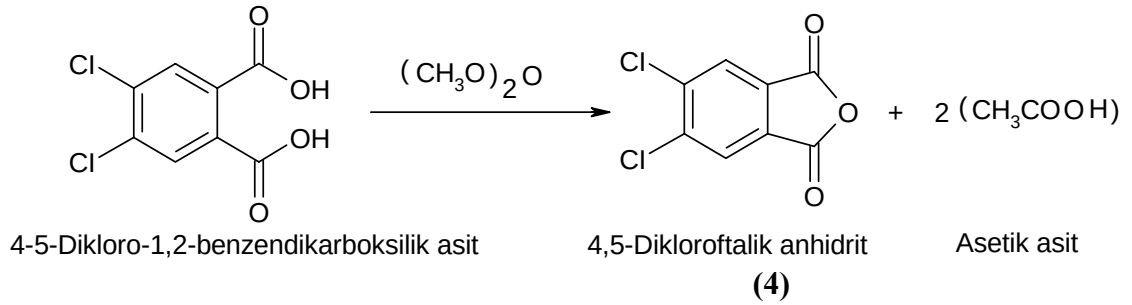
Tablo III.3 4-Nitroftalonitril Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları.

Ürün	:	C ₈ H ₃ O ₂ N ₃
Verim	:	17,70g (%80,11)
Erime Noktası	:	141 °C
IR (γ_{max}/cm⁻¹ KBr Tablet)	:	3040–3090 (Ar-CH), 2230 (-CN), 1540–1610 (-C=C), 1535 (-NO ₂)

Bu değerler Literatür ile uyum sağlamaktadır

III.2.4 4,5-Dikloroftalikanhidrit Sentezi (4)

30g (0.127 mol) 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit, 70 ml asetik anhidrit ile 150°C’ de 12 saat sıcak kum banyosunda soğutucu altında karıştırıldı. Bu arada oluşan asetik asit yavaş olarak kuruluğa yakın olacak şekilde damıtıldı. Geriye kalan açık bej rengi çökelti soğutuldu. İnce tabaka kromatografisi ile saflığı kontrol edildi. Önce n-hekzan ile daha sonra dietileterle yıkandı. Beyaz renkli ürün **(4)** vakum etüvünde 100 °C’ de kurutuldu (Şekil III.4).



Şekil III.4 4,5-Dikloroftalik anhidrit Sentezi.

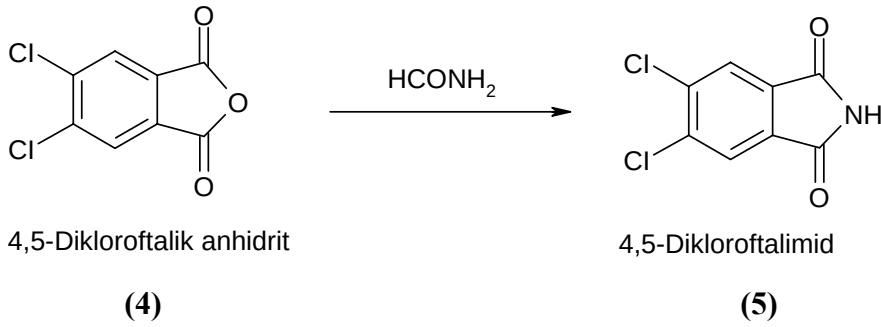
Tablo III.4 4,5-Dikloroftalik anhidrit Bileşiği’nin DeneySEL Sonuçları.

Ürün	:	C ₈ H ₂ O ₃ Cl ₂
Verim	:	25,80g (%93,38)
Erime Noktası	:	184–186 °C
IR (γ _{max} /cm ⁻¹ KBr Tablet)	:	3010–3090 (Ar-CH), 1760–1820 (-C=O), 1590 (-C=C)

Bu değerler Literatür ile uyum sağlamaktadır

III.2.5 4,5-Dikloroftalimid Sentezi (5)

25,8g (0.118 mol) 4,5-Dikloroftalik anhidrit (**4**) 35 ml formamid içinde geri soğutucu altında yaklaşık 160 °C’ de 3 saat tutuldu. Elde edilen açık gri renkli çökelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Vakum altında süzüldü ve saf su ile birkaç kere yıkandı. İnce tabaka kromatografisi ile saflığı kontrol edildi. Ürün vakum etüvünde 100 °C’ de kurutuldu (Şekil III.5).



Şekil III.5 4,5-Dikloroftalimid Sentezi.

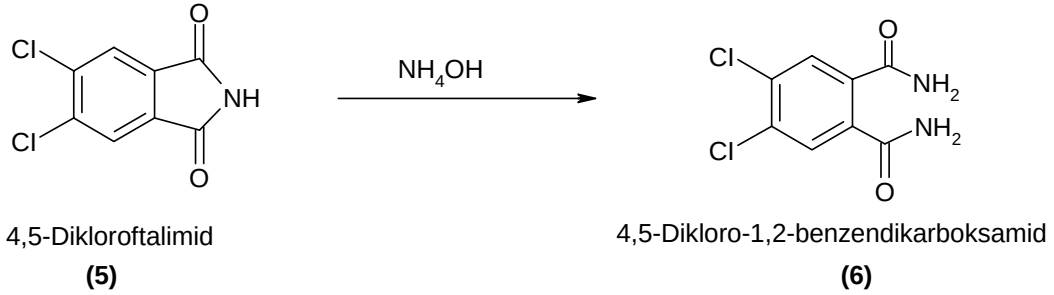
Tablo III.5 4,5-Dikloroftalimid Bileşiği’nin Deneysel Sonuçları.

Ürün	:	C ₈ H ₃ O ₂ NCI ₂
Verim	:	25g (%94,00)
Erime Noktası	:	193–195 °C
IR (γ _{max} /cm ⁻¹ KBr Tablet)	:	3250 (-NH), 3030–3085 (Ar-CH), 1650 (-C=O),1525–1600 (-C=C)

Bu değerler Literatür ile uyum sağlamaktadır.

III.2.6 4,5 -Dikloro-1,2-benzendikarboksamid Sentezi (6)

25g (0.116mol) 4,5-Dikloroftalimid bileşiği (5) 345 ml %25'lik amonyum hidroksit (NH₄OH) içinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. 100 ml %33'lük amonyum hidroksit (NH₄OH) eklendi ve karıştırma 24 saat daha devam edildi. Oluşan çökelti vakum altında süzüldü. Saf suyla nötral oluncaya kadar yıkandı. Ürün (6) vakum etüvünde 100 °C' de kurutuldu (Şekil III.6).



Şekil III.6 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid Sentezi.

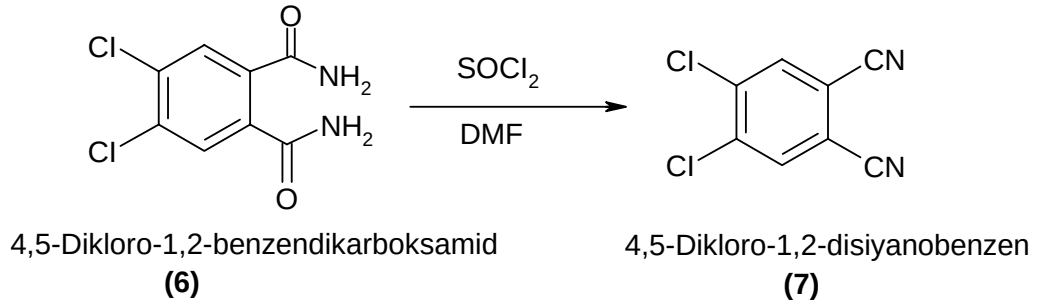
Tablo III.6 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları

Ürün	:	C ₈ H ₆ O ₂ N ₂ Cl ₂
Verim	:	21,68g (%80,29)
Erime Noktası	:	245–247 °C
IR ($\gamma_{\text{max/cm}^{-1}}$ KBr Tablet)	:	3200–3320 (-NH ₂), 3019–3087 (Ar-CH), 1690 (-C=O), 1490–1610 (-C=C)

Bu değerler Literatür ile uyum sağlamaktadır.

III.2.7 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen Sentezi (7)

108,2 ml kuru N,N-dimetilformamid (DMF) tuz-buz banyosunda 0 °C' ye soğutuldu. 75,8 ml tiyonil klorür (SOCl₂) argon (Ar) gazı altında damla damla N,N-dimetilformamidin içine ilave edildi. 21,68g (0,095 mol) 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid (**6**) 2 saat süreyle porsiyonlar halinde eklendi. Karışım 0–5 °C arasında 5 saat, daha sonrada oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. 700 ml buzlu su üzerine dökülerek çökmeye bırakıldı. Oluşan çökelti vakum altında süzüldü ve saf suyla nötral oluncaya kadar yıkandı. Vakum etüvünde 100 °C' de kurutuldu. Ürün (**7**) metil alkolle kristallendirildi, süzüldü ve vakum etüvünde 70 °C' de kurutuldu (Şekil III.7).



Şekil III.7 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen Sentezi.

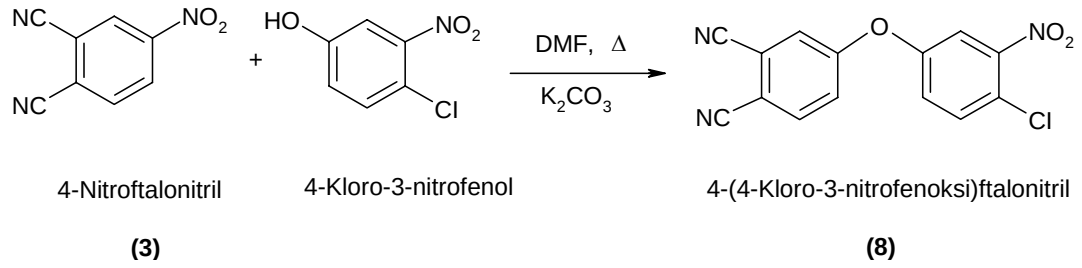
Tablo III.7 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları.

Ürün	:	C ₈ H ₂ N ₂ Cl ₂
Verim	:	17,04g (%92,00)
Erime Noktası	:	175–179 °C
IR (γ _{max} /cm ⁻¹ KBr Tablet)	:	3019–3087 (Ar-H), 2230 (-CN)

Bu değerler Literatür ile uyum sağlamaktadır.

III.2.8 4-(4-Kloro-3-nitrofenoksi)ftalonitril Sentezi (8)

0,99g (5,76 mmol) 4-Nitroftalonitril bileşiği (3) ve 1g (5,76mmol) 4-kloro-3-nitrofenol bileşiği 25 ml kuru N,N-dimetilformamid (DMF) çözücüsüne argon gazı altında ilave edildi. Bu karışımın içerisine 1,99g (14,4 mmol) susuz potasyum karbonat (K_2CO_3) tuzu porsiyonlar halinde oda sıcaklığında 2 saat süreyle ilave edildi. Sisteme argon gazı doldurulmuş balon takıldı ve reaksiyon 80 °C’ de 50 saat karıştırıldı. Sistem oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve reaksiyon ortamından alınan örnek, TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen karışım 500g buz-su karışımına dökülerek çökmeye bırakıldı. Oluşan çökelti vakum altında süzülde ve saf suyla birkaç defa yıkandı, kurutuldu. Ürün (8) silikajel üzerinden kolon kromatografisi (kloroform çözücüsü kullanılarak) yöntemi uygulanarak izole edildi ve vakum etüvünde kurutuldu (Şekil III.8).



Şekil III.8 4-(4-Kloro-3-nitrofenoksi)ftalonitril Bileşiği’nin Sentezi.

Tablo III.8 4-(4-Kloro-3-nitrofenoksi)ftalonitril Bileşiği’nin ve Reaksiyona Giren Bileşiklerin Çözünürlüğü.

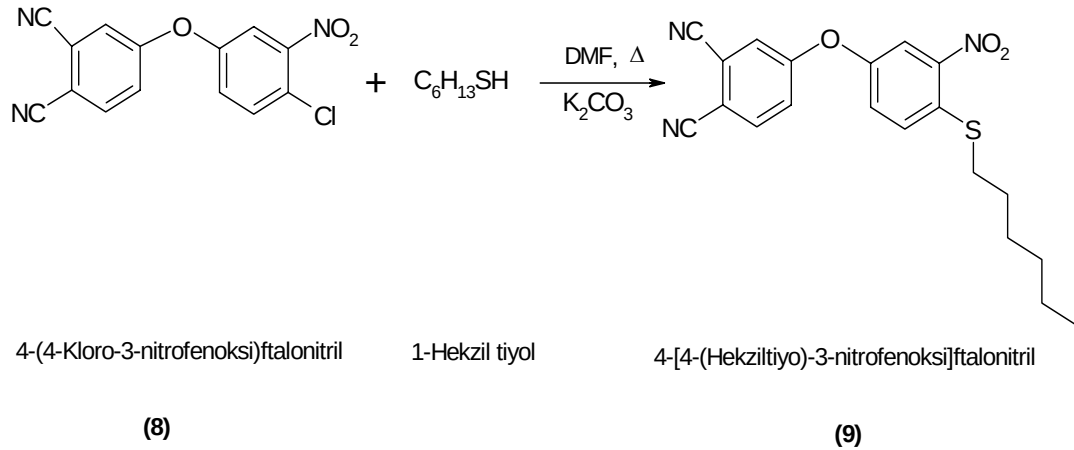
	4-Nitroftalonitril		4-Kloro-3-nitrofenol		Ürün (9)	
	Oda Sıcaklığında	Sıcakta	Oda Sıcaklığında	Sıcakta	Oda Sıcaklığında	Sıcakta
Çözücüler						
Aseton	Çözünmedi	Çözündü	Çözündü	Çözündü	Çözündü	Çözündü
Asetonitril	Çözündü	Çözündü	Çözündü	Çözündü	Çözündü	Çözündü
Kloroform	Çözündü	Çözündü	Çözündü	Çözündü	Çözündü	Çözündü
Diklorometan	Çözündü	Çözündü	Kısmen	Kısmen	Çözündü	Çözündü
Etanol	Çözünmedi	Çözündü	Çözündü	Çözündü	Çözündü	Çözündü
Etilasetat	Çözünmedi	Çözündü	Kısmen	Çözündü	Kısmen	Kısmen
Eter	Çözünmedi	Çözünmedi	Kısmen	Kısmen	Çözünmedi	Çözünmedi
Hekzan	Çözünmedi	Çözünmedi	Çözünmedi	Çözünmedi	Çözünmedi	Çözünmedi
Metanol	Çözündü	Çözündü	Çözündü	Çözündü	Çözünmedi	Çözünmedi

Tablo III.9 4-(4-Kloro-3-nitrofenoksi)ftalonitril Bileşiğı'nin Deneysel Sonuçları.

Kapalı Formülü	: $C_{14}H_6ClN_3O_3$
Molekül Ağırlığı	: 299,67g/mol
Verim	: 1,200g (%70,00)
Erime Noktası	: 161–163 °C
IR ($\gamma_{\max}/\text{cm}^{-1}$ KBr Tablet)	: 3082–3037 (Ar-CH), 2239 (-CN), 1594 ($-\underline{C}=\underline{C}-\text{NO}_2$), 1584 ($-\underline{C}=\underline{C}-\text{Cl}$), 1532, 1343 (-NO ₂), 1257 (Ar-O-Ar)
Ek-A Şekil IV.1	
$^1\text{H-NMR}$ (δ_{H}, 400 MHz, d-Aseton)	: 7,61ppm (H _b , dd, J=9 Hz ve J=2,5 Hz, 1H) 7,68ppm (H _d , dd, J=9 Hz ve J=2,5 Hz, 1H) 7,85ppm (H _a , d, J=9 Hz, 1H) 7,88ppm (H _c , s, J=2,5 Hz, 1H) 7,94ppm (H _f , s, J=2,5 Hz, 1H) 8,12ppm (H _e , d, J=9 Hz, 1H)
Ek-A Şekil IV.2	

III.2.9 4-[4-(Hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]ftalonitril Sentezi (9)

0,8g (2,67 mmol) 4-(4-Kloro-3-nitrofenoksi)ftalonitril (**8**), 0,95 ml (6,65mmol) 1-hekzil tiyol bileşiği ve 2,29g (2,5×6,65 mmol) susuz potasyum karbonat tuzu (K_2CO_3) 20 ml kuru N,N-dimetilformamid (DMF) çözücüsüne ilave edildi. Sistemin vakum altında havası alındı ve reaksiyon karışımı 40 °C’ de 58 saat karıştırıldı. Reaksiyonun bittiği TLC ile anlaşıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutulan reaksiyon karışımı 500g buzlu suya dökülerek çökmeye bırakıldı. Oluşan çökelti vakum altında süzüldü ve saf suyla birkaç defa yıkandı, kurutuldu. Reaksiyon karışımı, kolon kromatografisinde (adsorban özellik gösteren silikajel üzerinden yürütücü faz olarak kloroformun geçirilmesiyle) fraksiyonlarına ayrıldı. Ürün (**9**) vakum etüvünde kurutuldu (Şekil III.9).



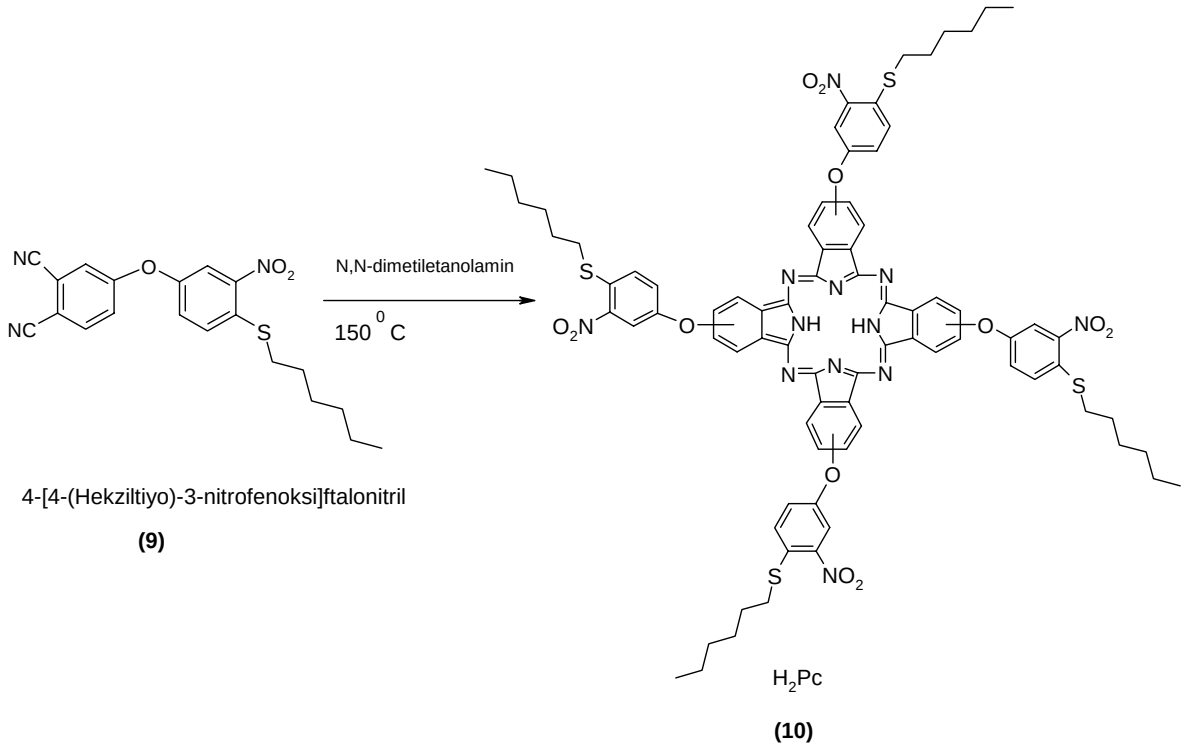
Şekil III.9 4-[4-(Hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]ftalonitril Bileşiği'nin Sentezi.

Tablo III.10 4-[4-(Hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]ftalonitril Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları.

Kapalı Formülü	:	C ₂₀ H ₁₉ N ₃ O ₃ S
Molekül Ağırlığı	:	381,45 g/mol
Verim	:	0,600g (%59,00)
Erime Noktası	:	61–63 °C
IR ($\gamma_{\text{max/cm}^{-1}}$ KBr Tablet)	:	3082–3037 (Ar-CH), 2925–2850 (Alkil-CH), 2231 (-CN), 1650 (-C=C), 1580, 1398 (-NO ₂), 1283 (Ar-O-Ar)
Ek-A Şekil IV.3		
¹H-NMR (δ_{H}, 400 MHz, CDCl₃)	:	0,9ppm (H _m , t, J=7 Hz, 3H) 1,36–1,28ppm (H _k , m, 2H) 1,46 ppm (H _j =H _i , q, J=7 Hz, 4H) 1,72 ppm (H _h , q, J=7 Hz, 2H) 3,00 ppm (H _g , t, J=7 Hz, 2H) 7,65–7,45 ppm (Ar-H)
Ek-A Şekil IV.4		
Çözünürlük	:	Kloroform, Tetraklorometan(CCl ₄)

III.2.10 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyenin (H₂Pc) Sentezi (10)

1 ml N,N-dimetiletanolamin içine 65mg (0,1703 mmol) 4-[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]ftalonitril bileşiği (9) ilave edildi. Sistemin vakum altında havası alındıktan sonra kum banyosunda 150 °C' de 23 saat karıştırıldı. Koyu yeşil renkli reaksiyon karışımı oda sıcaklığına karar soğutulduktan sonra 30 ml etanol ilave edilerek santrifüj ile çöktürüldü. Elde edilen koyu yeşil renkli ürün karışımı sırasıyla etanol, su, metanol, asetonitril, aseton çözücülerini ayrı ayrı birkaç kere yıkandı ve santrifüj ile çöktürüldü. Ürün (10) kolon kromatografisi yöntemiyle (adsorban olarak silikajel ve hareketli bir çözücü olarak kloroform kullanılarak) saf olarak elde edildi ve vakum etüvünde kurutuldu (Şekil III.10).



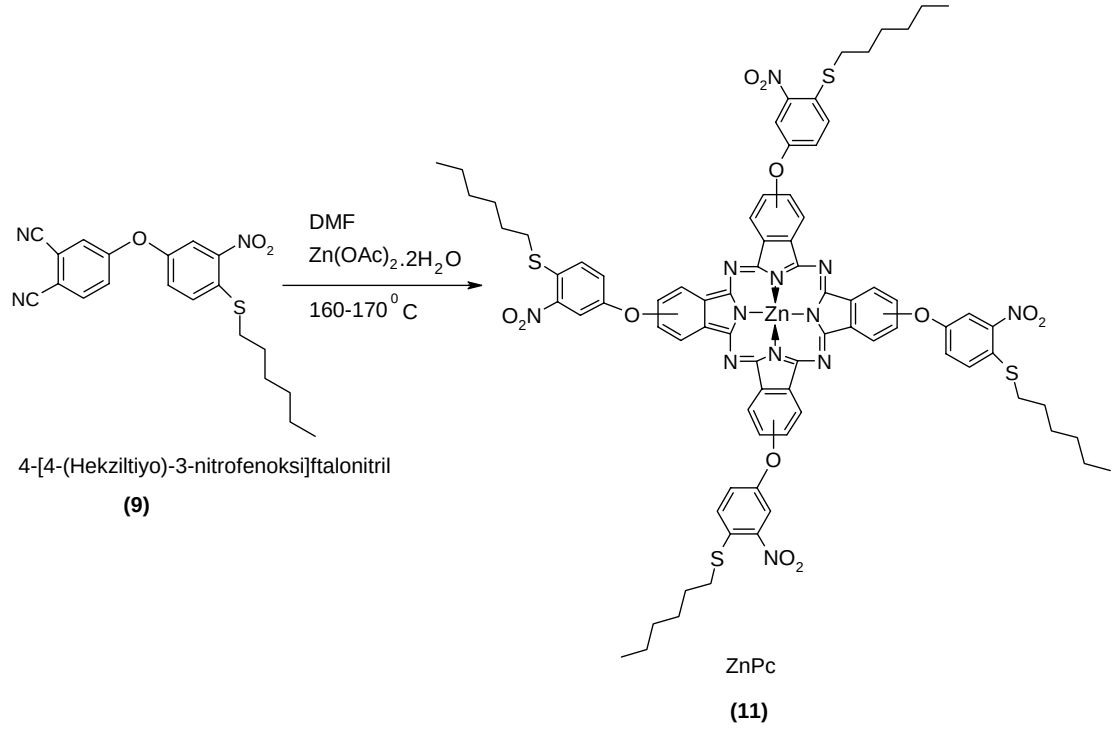
Şekil III.10 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyenin (H₂Pc) Sentezi.

Tablo III.11 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyenin (H₂Pc) Bileşiği'nin Deneysel Sonuçları.

Kapalı Formülü	: C ₈₀ H ₇₈ N ₁₂ O ₁₂ S ₄
Molekül Ağırlığı	: 1527,81 g/mol
Verim	: 0,027g (%41,00)
Erime Noktası	: >300 °C
IR ($\gamma_{\max}/\text{cm}^{-1}$ KBr Tablet)	: 3282 (-NH), 3040 (Ar-CH), 2925– 2827 (Alkil-CH), 1594 (Ar, -C=C), 1598, 1375 (-NO ₂), 1298 (Ar-O-Ar)
Ek-A Şekil IV.5	
UV/Vis [$\lambda_{\max}/\text{nm}$ (Abs), ϵ, 1.10⁻⁵M CHCl₃]	$\lambda_{\max}=716\text{nm}$ (1,576), $\epsilon_{\max}=157600$ $\lambda_{\max}=682\text{nm}$ (1,500), $\epsilon_{\max}=150000$ $\lambda_{\max}=621\text{nm}$ (0,516), $\epsilon_{\max}=51600$ $\lambda_{\max}=425\text{nm}$ (0,451), $\epsilon_{\max}=45100$ $\lambda_{\max}=345\text{nm}$ (0,978), $\epsilon_{\max}=97800$
Ek-A Şekil IV.6	
Çözünürlük	: Kloroform, Diklorometan, Hekzan

III.2.11 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaniatoçinko(II) (ZnPc) Sentezi (11)

1 ml kuru N,N-dimetilformamid (DMF) çözücüsüne 100mg (0,262 mmol) 4-[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]ftalonitril bileşiği (9) ve 14,36mg (0,0656mmol) çinko(II)asetatdihidrat ($\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tuzu ilave edilerek vakum altında havası alındı. Sistem sıcak kum banyosuna konularak 160–170 °C’ de 22 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına getirilen reaksiyon karışımı üzerine 25 ml etanol ilave edildi ve santrifüj ile çöktürüldü. Reaksiyon karışımından organik ve inorganik safsızlıkları uzaklaştırmak için sıcak etanol, su, asetonitril, aseton çözücülerini ile üçer kez ayrı ayrı yıkandı. Ürün (11) vakum etüvünde kurutuldu (Şekil III.11).



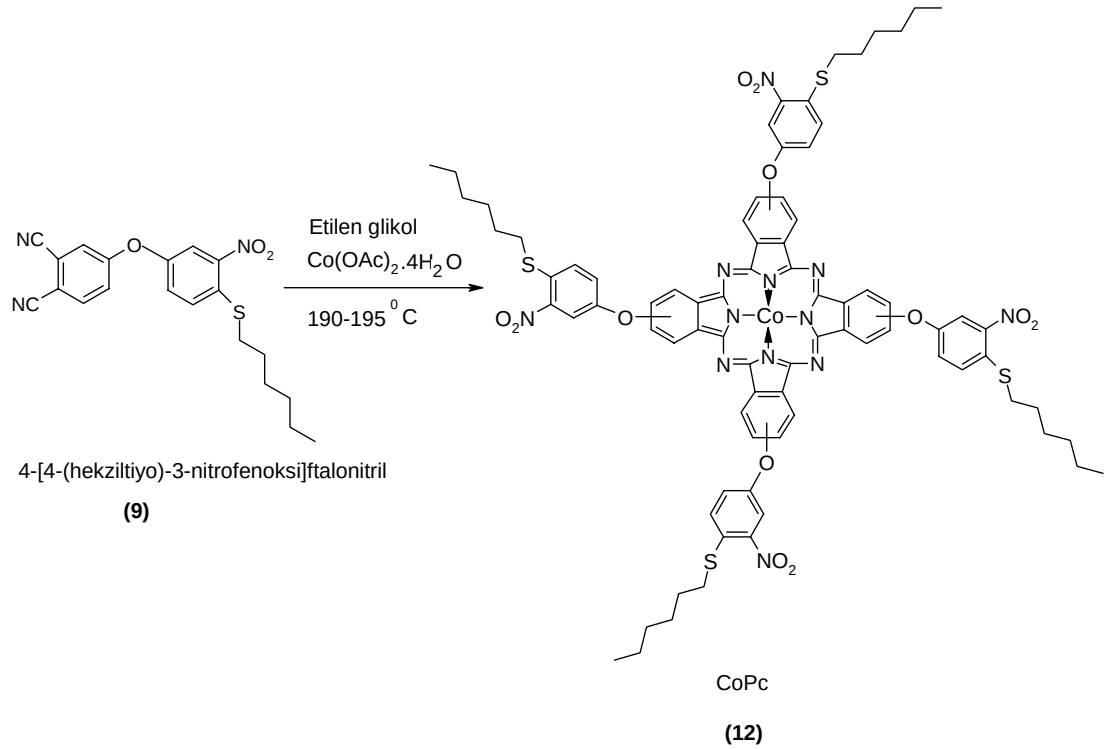
Şekil III.11 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaniatoçinko(II) (ZnPc) Sentezi.

Tablo III.12 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyanimatoçinko(II) (ZnPc) Bileşiğı'nin Deneysel Sonuçları.

Kapalı Formülü	: $C_{80}H_{76}N_{12}O_{12}S_4Zn$
Molekül Ağırlığı	: 1591,19 g/mol
Verim	: 0,025g (%24,00)
Erime Noktası	: >300 °C
IR (γ_{max}/cm^{-1} KBr Tablet)	: 3040 (Ar-CH), 2918–2850 (Alif-CH), 1635 (Ar, -C=C), 1595, 1382 (-NO ₂), 1298 (Ar-O-Ar) Ek-A Şekil IV.7
UV/Vis [λ_{max}/nm (Abs), ϵ, $1.10^{-5}M$ CHCl₃]	: $\lambda_{max}=691nm$ (1,491), $\epsilon_{max}=149100$ $\lambda_{max}=625nm$ (0,273), $\epsilon_{max}=27300$ $\lambda_{max}=358nm$ (0,564), $\epsilon_{max}=56400$ Ek-A Şekil IV.8
Çözünürlük	: Kloroform, Diklorometan.

III.2.12 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaniatokobalt(II) (CoPc) Sentezi (12)

65mg (0,1703 mmol) 4-[4-(Hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]ftalonitril bileşiği (**9**) ve 11mg (0,0427 mmol) susuz $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzu 1 ml kuru etilen glikol çözücüsüne ilave edildi. Vakum uygulanan reaksiyon karışımı sıcak kum banyosuna konularak 190–195 °C’ de 26 saat karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve reaksiyon ortamından alınan örnek TLC ile kontrol edildi. Oda sıcaklığına getirilen reaksiyon karışımı üzerine 20 ml etanol ilave edildi ve santrifüj ile çöktürüldü. Elde edilen çökelti sıcak etanol, su, aseton, asetonitril, metanol ile üçer kez ayrı ayrı yıkanarak saflaştırıldı. Ürün (**12**) vakum etüvünde kurutuldu (Şekil III.12).



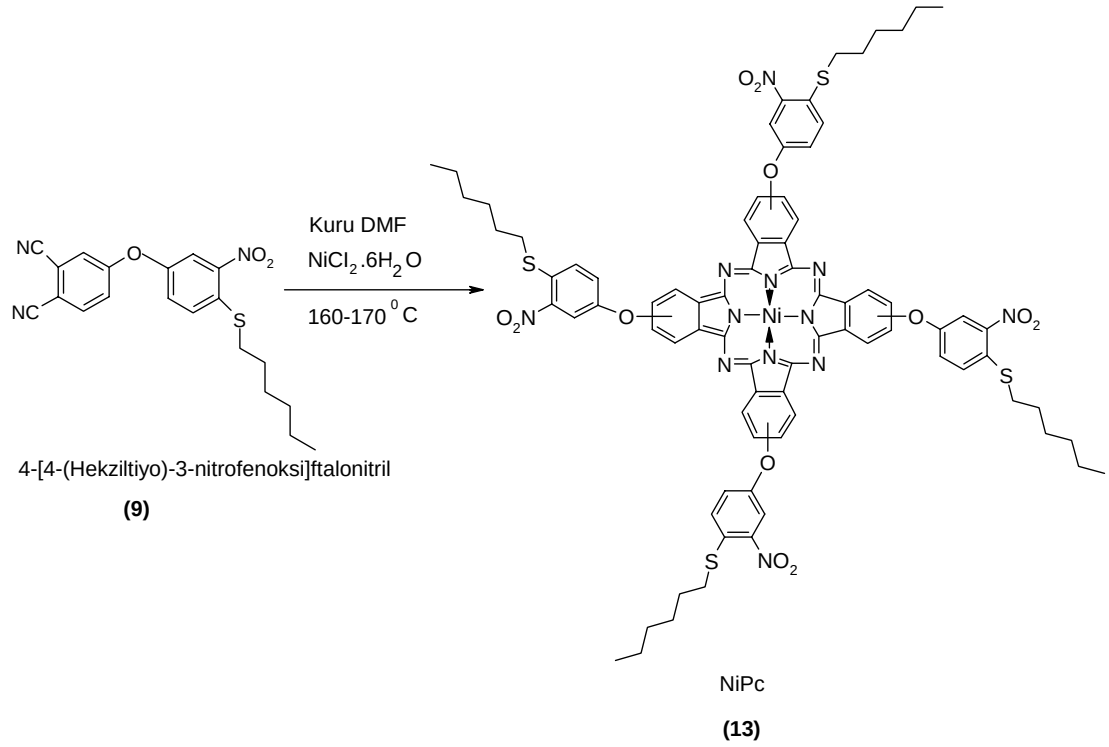
Şekil III.12 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaniatokobalt(II) (CoPc) Sentezi.

Tablo III.13 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaniatokobalt(II) (CoPc) Bileşigi'nin Deneysel Sonuçları.

Kapalı Formülü	: $C_{80}H_{76}N_{12}O_{12}S_4Co$
Molekül Ağırlığı	: 1584,74g/mol
Verim	: 0,030g (%44,50)
Erime Noktası	: >300 °C
IR ($\gamma_{max/cm}^{-1}$ KBr Tablet)	: 3040 (Ar-CH), 2925–2858 (Alkil-CH), 1647 (Ar, -C=C), 1595, 1398 (-NO ₂), 1253 (Ar-O-Ar)
	Ek-A Şekil IV.9
UV/Vis [λ_{max}/nm (Abs), ϵ, $1.10^{-5}M$ CHCl₃]	: $\lambda_{max}=690nm$ (1,491), $\epsilon_{max}=142100$ $\lambda_{max}=629nm$ (0,847), $\epsilon_{max}=84700$ $\lambda_{max}=305nm$ (1,640), $\epsilon_{max}=164000$
	Ek-A Şekil IV.10
Çözünürlük	: Kloroform, Diklorometan(Kısmen).

III.2.13 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyanimatonikel(II) (NiPc) Sentezi (13)

70mg (0,183 mmol) 4-[4-(Hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]ftalonitril bileşiği (**9**), 10mg (0,0457 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu 1ml kuru N,N-dimetilformamid (DMF) çözücüsüne ilave edildi ve sistemin vakum altında havası alındı. Reaksiyon karışımı sıcak kum banyosuna konularak 160–170 °C’ de 24 saat karıştırıldı. Tamamlandığı düşünülen koyu yeşil renkli karışım oda sıcaklığına getirildi, 20 ml etanol ile seyreltildi ve santrifüj ile çöktürüldü. Karşımdaki istenmeyen ara ürünler, organik, inorganik safsızlıklar ve giriş maddeleri etanol, su, metanol, asetonitril, aseton, asetik asit ile defalarca yıkanarak uzaklaştırıldı. Ürün (**13**) vakum etüvünde kurutuldu (Şekil III.13).



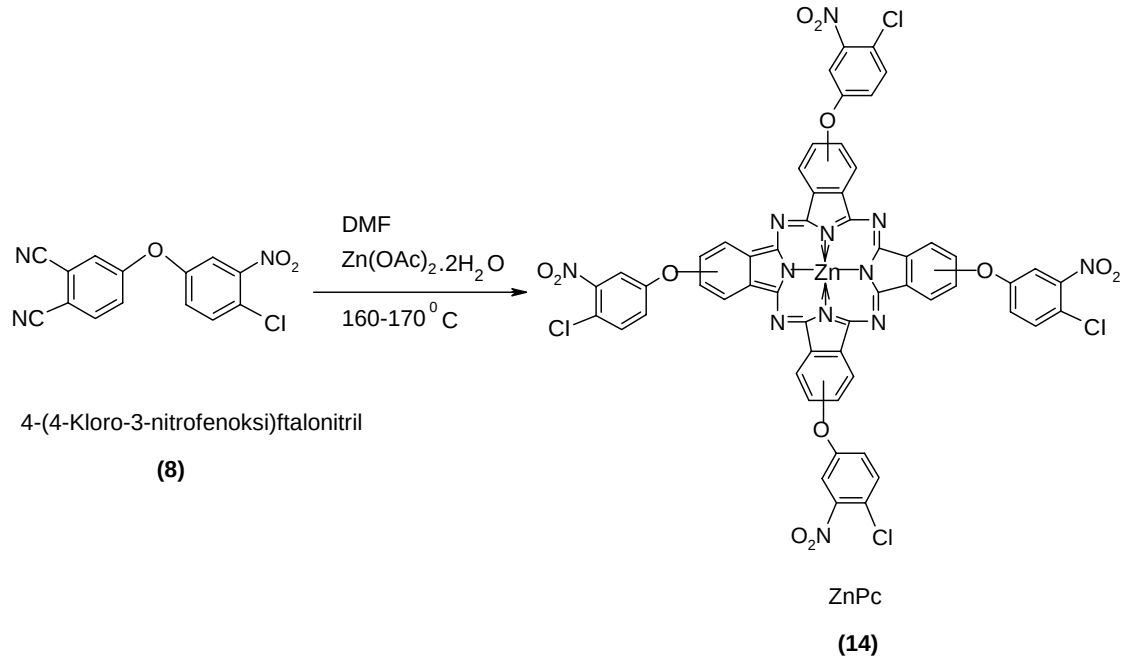
Şekil III.13 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyanimatonikel(II) (NiPc) Sentezi.

Tablo III.14 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyanimatonikel(II) (NiPc) Bileşigi'nin Deneysel Sonuçları.

Kapalı Formülü	: $C_{80}H_{76}N_{12}O_{12}S_4Ni$
Molekül Ağırlığı	: 1584,52g/mol
Verim	: 0,028g (%40,00)
Erime Noktası	: >300 °C
IR ($\gamma_{max/cm}^{-1}$ KBr Tablet)	: 3040 (Ar-CH), 2925–2850 (Alif-CH), 1654 (Ar,-C=C), 1598, 1313 (-NO ₂), 1253 (Ar-O-Ar)
	Ek-A Şekil IV.11
UV/Vis [λ_{max}/nm (Abs), ϵ, $1.10^{-5}M$ CHCl₃]	: $\lambda_{max}=658nm$ (1,173), $\epsilon_{max}=117300$ $\lambda_{max}=650nm$ (0,692), $\epsilon_{max}=69200$ $\lambda_{max}=302nm$ (1,128), $\epsilon_{max}=112800$
	Ek-A Şekil IV.12
Çözünürlük	: Kloroform, Diklorometan.

III.2.14 Tetrakis(4-kloro-3-nitrofenoksi)-ftalosiyaninatoçinko(II) (ZnPc) Sentezi (14)

100mg (0,33 mmol) 4-(4-Kloro-3-nitrofenoksi)ftalonitril (**8**) bileşiği ve 18,3mg (0,082mmol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu 1ml kuru DMF çözücüsüne ilave edildi. Sistemin vakum altında havası alındı ve karışım kum banyosunda 160°C ' de 7 saat karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 20 ml etanol ile seyreltildi ve santrifüj ile çöktürüldü. Elde edilen çökelti etanol, su, aseton, asetonitril, metanol ve kloroform ile üçer kez ayrı ayrı yıkanmak suretiyle saflaştırıldı. Ürün (**14**) vakum etüvünde kurutuldu (Şekil III.14).



Şekil III.14 Tetrakis(4-Kloro-3-nitrofenoksi)-ftalosiyaninatoçinko(II) (ZnPc) Sentezi.

Tablo III.15 Tetrakis[4-Kloro-3-nitrofenoksi]-ftalosiyanimatoçinko(II) (ZnPc) Bileşiğı'nin Deneysel Sonuçları.

Kapalı Formülü	: $C_{56}H_{24}Cl_4N_{12}O_{12}Zn$
Molekül Ağırlığı	: 1264,06 g/mol
Verim	: 0,050g (%47,98)
Erime Noktası	: >300 °C
IR ($\gamma_{max/cm}^{-1}$ KBr Tablet)	: 3059 (Ar-CH), 1592 ($\underline{-C=C-NO_2}$), 1528 ($\underline{-C=C-Cl}$), 1468, 1339 ($-NO_2$) 1261 (Ar-O-Ar) Ek-A Şekil IV.14
UV/Vis [λ_{max}/nm (Abs), ϵ, $1.10^{-5}M$ DMF]	: $\lambda_{max}=678nm$ (1,344), $\epsilon_{max}=134400$ $\lambda_{max}=610nm$ (0,250), $\epsilon_{max}=25000$ $\lambda_{max}=352nm$ (0,467), $\epsilon_{max}=467000$ Ek-A Şekil IV.15
Çözünürlük	: Sıcak DMF, Sıcak DMSO.

BÖLÜM IV

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada yeni tip ftalosiyenin sentezi ve yapılarının spektroskopik yöntemlerle aydınlatılması hedeflendi. Bunun için; önce ticari olarak bulunabilen ftalimid bileşiğinden başlanarak toplam üç reaksiyon basamağıyla yeni maddelerin sentezinde kullanılan 4-Nitroftalonitril (**3**) bileşiği sentezlendi.

Birinci aşamada, 4-(4-Kloro-3-nitrofenoksi)ftalonitril (**8**) bileşiği, 4-Nitroftalonitril ve satın alınan 4-Kloro-3-nitrofenol başlangıç maddelerinden yola çıkılarak sentezlendi.

İkinci aşamada, 4-[4-(Hekziltiy)-3-nitrofenoksi]ftalonitril (**9**) bileşiği, nükleofilik özellik gösteren 1-Hekzil tiyol ile 4-(4-Kloro-3-nitrofenoksi)ftalonitril (**8**) bileşiğinin aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucu elde edildi.

Üçüncü aşamada, 4-[4-(Hekziltiy)-3-nitrofenoksi]ftalonitril (**9**) bileşiği kullanılarak metalli ve metalsiz ftalosiyenin türevleri sentezlendi. ZnPc (**11**), CoPc (**12**) ve NiPc (**13**) bileşikler, uygun metal tuzu ile disiyanobenzen türevinin (**9**) DMF, etilenglikol, N,N-dimetilaminoetanol v.s gibi polar protik veya aprotik çözücü içinde yüksek sıcaklıkta halka kapanması reaksiyonu sonucu elde edildi. Metalsiz ftalosiyenin (**10**) ise sadece N,N-dimetilaminoetanol içindeki disiyanobenzen türevinin (**9**) yüksek sıcaklıktaki reaksiyonu sonucu sentezlendi.

Çalışmamızın son aşamasında ise DMSO ve DMF gibi polar aprotik çözücülerde az çözünen Tetrakis(4-kloro-3-nitrofenoksi)-ftalosiyaninatoçinko(II) (ZnPc) bileşiğinin sentezi gerçekleştirildi. Kısmen çözünen bu metalli ftalosiyenin bileşiği (**14**), Zn(OAc)₂.2H₂O tuzu ile 4-(4-Kloro-3-nitrofenoksi)ftalonitril (**8**)

bileşiğinin kuru DMF içerisinde yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edildi. Bu yöntemlere kısaca değinelim;

IV.1 4-(4-Kloro-3-nitrofenoksi)ftalonitril (8)

4-(4-Kloro-3-nitrofenoksi)ftalonitril (8) bileşiği, aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Reaksiyon 80 °C’ de gerçekleşmiştir. Bunun sebebi ise, 4-Nitroftalonitril (3) üzerinden ayrılan –NO₂ grubunun halkada bulunan elektron çekici iki nitril süstitüentleri ile etkinleştirilmiş olmasıdır. Böylece, ayrılan grubun bağlandığı karbon üzerindeki δ(+) yük yoğunluğu artmakta ve nükleofil karbona kolayca bağlanmaktadır.

C₁₄H₆ClN₃O₃ (8) bileşiğinin KBr tabletiyle alınan FT-IR spektrumunda (Ek-A, Şekil IV.1) 3400–3600 cm⁻¹ aralığında geniş (Ar-OH) bandının olmaması 4-Kloro-3-nitrofenol bileşiğinin 4-Nitroftalonitril ile reaksiyona girdiğini doğrulamaktadır. 2239 cm⁻¹, de (-CN) bandı C₁₄H₆ClN₃O₃ (8) bileşiğindeki –CN gruplarının açık bir kanıtıdır. Bunun yanında 3082–3037 cm⁻¹ aralığında aromatik (-CH) bandı, 1594 ve 1584 cm⁻¹, de sırasıyla aromatik (-C=C-NO₂), (-C=C-Cl) bantları, 1532, 1343 cm⁻¹, de (-NO₂) bantları, 1257 cm⁻¹, de (Ar-O) bandı yapı ile uyum içindedir.

Bu yapının ¹H-NMR spektrumu dötero aseton ile alınmıştır. (Ek-A, Şekil IV.2). Yapı üzerindeki süstitüentler protonların kimyasal kaymalarını etkilemektedir. Proton etrafında elektron yoğunluğu ne kadar fazla ise, perdelemeye o oranda artacaktır. Rezonans için daha kuvvetli bir alana ihtiyaç duyulacağından, protonların kimyasal kayma değerleri yüksek alanda gerçekleşecektir. Eğer proton etrafında elektron çekici gruplar varsa, protonların kimyasal kayma değerleri düşük alana kayacaktır. 6 adet aromatik proton 8,15–7,59 ppm aralığında gözlenmiştir. H_b protonu için 7,61 ppm’ de J=9 Hz ve J=2,5 Hz’ lik double doublet (dd) pikleri gözlenmiştir. H_d protonu için 7,68 ppm’ de J=9 Hz ve J=2,5 Hz değerlerine sahip dd pikleri, H_a protonu için 7,85 ppm’ de J=9 Hz’ lik doublet (d) pikleri, H_c protonu için 7,88 ppm’ de singlet (s) piki, H_f protonu için 7,94 ppm’ de singlet (s) ve H_e protonu için 8,12 ppm’ de J=9 Hz’ lik doublet (d) piki gözlenmiştir.

IV.2 4-[4-(Hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]ftalonitril (9)

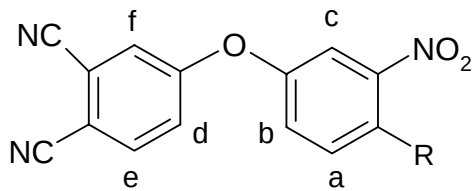
Aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile 4-[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]ftalonitril bileşiği (9) sentezlenmiştir. Reaksiyon 40 °C’ de gerçekleşmiştir. Bunun sebebi ise, etkinleştirici grubun (-NO₂) ayrılan gruba (-Cl)

göre orto pozisyonunda olmasıdır. Böylece, ayrılan grubun bağlandığı karbon üzerindeki $\delta(+)$ yük yoğunluğu artmakta ve nükleofil karbona kolayca bağlanmaktadır. Ayrıca 1-Hekziltiyol güçlü bir nükleofil olduğundan dolayı klor (-Cl) atomuyla kolayca yer değiştirebilmektedir.

$C_{20}H_{19}N_3O_3S$ (**9**) bileşiğinin KBr tabletiyle alınan FT-IR spektrumunda (**Ek-A, Şekil IV.3**) $2925\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ de alkil bantlarının varlığı 1-Hekziltiyol ile 4-(4-Kloro-3-nitrofenoksi)ftalonitril (**8**) bileşiğinin reaksiyona girdiğini doğrulamaktadır. 2239 cm^{-1} de (-CN) bandı $C_{20}H_{19}N_3O_3S$ (**9**) bileşiğindeki -CN gruplarının bozulmadığının iyi bir kanıtıdır. Bunun yanında $3082\text{--}3037\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik (-CH) bandı, 1650 cm^{-1} de aromatik (-C=C) bandı, $1580, 1398\text{ cm}^{-1}$ de (-NO₂) bantları, 1283 cm^{-1} de (Ar-O) bandı yapı ile uyum içindedir.

Bu yapının ¹H-NMR spektrumu dötero kloroform (CDCl₃) ile alınmıştır. (**Ek-A, Şekil IV.4**). 3,0–0,9 ppm arasındaki piklerin varlığı yapıya alkil gruplarının girdiğinin bir göstergesidir. Birbiriyle etkileşen protonların kimyasal kayma değerleri farklı olmalıdır. Ancak kimyasal kayma değerleri aynı olan H_j ve H_i protonları, 1,43 ppm’ de quintet (q) piki olarak gözlenmiştir. H_m protonu için 0,9 ppm’ de triplet (t) piki (J=7 Hz), H_k protonu için 1,34–1,29 ppm’ de multipler (m) piki, H_h protonu için 1,71 ppm’ de (q) piki ve H_g protonu indüktif olarak elektron çeken bir atomdan (-SCH₂-) etkilendiği için 3,00 ppm’ de triplet (t) piki (J=7 Hz) şeklinde gözlenmiştir. 7,65–7,45 ppm aralığında aromatik protonlara ait pikler gözlenmiştir.

Elde edilen bu sonuçlar $C_{20}H_{19}N_3O_3S$ (**9**) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



(**8**) için, R = -Cl

(**9**) için, R = -S-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃

IV.3 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi] -ftalosiyenin (H₂Pc) (**10**)

Metalsiz ftalosiyenin bileşiği, dinitril türevi olan $C_{20}H_{19}N_3O_3S$ (**9**) bileşiğinin tetramerleşmesi yöntemiyle hazırlanmıştır. 4-[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]ftalonitril

bileşiği (9) kuru DMF içinde, inert ortamda 150 °C’ de 23 saat kaynatılmıştır. Elde edilen koyu yeşil renkli ürün karışımı sırasıyla etanol, su, metanol, asetonitril, aseton çözücüleri ile ayrı ayrı birkaç kere yıkanmıştır. Daha sonra kolon kromatografisiyle saf olarak elde edilmiştir.

$C_{80}H_{78}N_{12}O_{12}S_4$ (10) bileşiğinin KBr tabletiyle alınan FT-IR spektrumunda (Ek-A, Şekil IV.5) 2240–2220 cm^{-1} aralığında (-CN) bandının olmaması başlangıç bileşiğinin tükendiğini ve 3282 cm^{-1} ’ de gözlenen molekül içi zayıf bir (-NH) bandı yapının metalsiz olduğunu göstermektedir. Ayrıca 3040 cm^{-1} ’ de aromatik -CH bandı, 2925–2827 cm^{-1} ’ de makrohalka üzerinde yer alan alifatik -CH gerilmesi, 1594 cm^{-1} de aromatik -C=C gerilmesi, 1598, 1375 cm^{-1} ’ de -NO₂ bantları ve 1298 cm^{-1} ’ de (Ar-O-Ar) bandı gözlenmiştir.

Ftalosiyaninler π -elektronca zengin olmaları nedeniyle UV-Vis spektrumunda farklı absorpsiyon bantları verirler. B ve Q bantları ftalosiyaninler için karakteristiktir. Q bantları ftalosiyaninlerin metalli veya metalsiz oldukları hakkında önemli bilgiler verirler. Metalli ftalosiyaninler tek bir bant verirken, metalsiz ftalosiyaninlerde bu bant moleküler simetriden dolayı ikiye yarılr. $C_{80}H_{78}N_{12}O_{12}S_4$ (10) bileşiğinin kloroformda alınan UV-Vis spektrumunda (Ek-A, Şekil IV.6), Q-bandı bölgesinde metalsiz ftalosiyaninlerin karakterine uygun olarak 716 nm’ de ikiye yarılmış bir bant görülmüştür. Soret(B)-bandı ise 345 nm’ de ortaya çıkmıştır. 682 nm ve 621 nm’ de gözlenen omuzların, molekül yapısındaki agregasyon etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Elde edilen sonuçlar yapının bu bileşiğe (10) ait olduğunu doğrulamaktadır.

IV.4 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaninatoçinko(II) (ZnPc) (11)

Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaninatoçinko(II) (ZnPc) bileşiğinin sentezi, inert ortamda ve susuz ortamda dinitril türevi olan $C_{20}H_{19}N_3O_3S$ (9) bileşiğinin $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ tuzu ile kuru DMF içerisinde 160–170 °C ‘ de kaynatılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Ürün (11) değişik çözücülerle yıkanmak suretiyle temizlenmiştir.

$C_{80}H_{76}N_{12}O_{12}S_4Zn$ (11) bileşiğinin KBr tabletiyle alınan FT-IR spektrumunda (Ek-A, Şekil IV.7) 2240–2220 cm^{-1} ’ de (-CN) bandının olmaması giriş maddelerinin reaksiyona girdiğini ve ftalosiyanin bileşiğinin oluştuğunu kanıtlamaktadır.

$\sim 3282\text{ cm}^{-1}$ ' de metallsiz ftalosiyani karakterize etmek için gözlenen molekül içi zayıf bir (-NH) bandının olmayışı yapıya çinko (II) metalinin bağlandığını göstermektedir. Ayrıca 3040 cm^{-1} ' de aromatik -CH bandı, $2918\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ ' de makrohalka üzerinde yer alan alifatik -CH bandı, 1635 cm^{-1} de aromatik -C=C bandı, $1595, 1382\text{ cm}^{-1}$ ' de -NO₂ bantları ve 1298 cm^{-1} ' de (Ar-O-Ar) bandı gözlenmiştir.

(11)' in kloroformda alınan UV-Vis spektrumunda (Ek-A, Şekil IV.8), Q-bandı bölgesinde metalli ftalosiyani karakterine uygun olarak 691 nm ' de tek bir band görülmüştür. Soret (B)-bandı ise 358 nm ' de yer almıştır. 625 nm ' de küçük bir omuz oluşumunun molekül yapısındaki agregasyon etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Elde edilen bu sonuçlar istenilen ftalosiyani bileşiğinin (11) oluştuğunu kanıtlamaktadır.

IV.5 Tetrakis[4-(hekziltiy)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaninato kobalt(II) (CoPc) (12)

Kobalt metali içeren C₈₀H₇₆N₁₂O₁₂S₄Co (12) bileşiği, 4-[4-(hekziltiy)-3-nitrofenoksi]ftalonitril bileşiği (9) ve Co(OAc)₂.4H₂O tuzunun kuru etilen glikol çözücüsü içerisinde, inert ortamda $190\text{--}195\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Ürün (12) sıcak etanol, su, aseton, asetonitril, metanol gibi çözücülerle yıkanarak saflaştırılmıştır.

KBr tabletiyle alınan FT-IR spektrumunda, 3040 cm^{-1} ' de aromatik -CH bandı, $2925\text{--}2858\text{ cm}^{-1}$ ' de makrohalka üzerinde yer alan alifatik -CH bandı, 1647 cm^{-1} ' de aromatik -C=C bandı, $1595\text{--}1398\text{ cm}^{-1}$ ' de -NO₂ bantları ve 1253 cm^{-1} ' de (Ar-O-Ar) bandı gözlenmiştir. Ayrıca $\sim 3282\text{ cm}^{-1}$ ' de gözlenen internal (-NH) bandının bu spektrumda kaybolması yapıya kobalt (II) metalinin bağlandığını kanıtlamaktadır (Ek-A, Şekil IV.9).

C₈₀H₇₆N₁₂O₁₂S₄Co (12) bileşiğinin kloroformda (10^{-5}M) alınan UV-Vis spektrumunda (Ek-A, Şekil IV.10), Q-bandı bölgesinde 690 nm ' de tek bir bant görülmüştür. Ayrıca Q bandında 629 nm ' de agregasyon etkisinden dolayı oluşan küçük bir omuz görülmüştür. Soret(B)-bandı ise 305 nm ' de bulunmaktadır. Bu veriler ışığında merkezine metalin bağlandığı düşünülmektedir.

Elde edilen bu sonuçlar istenilen ftalosiyanın bileşiğinin **(12)** olduğunu kanıtlamaktadır.

IV.6 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaninato nikel(II) (NiPc) (13)

Nikel metali içeren ftalosiyanın bileşiği **(13)** dinitril türevi olan $C_{20}H_{19}N_3O_3S$ **(9)** bileşiğinin tetramerleşmesi yöntemiyle hazırlanmıştır. Ftalosiyanın merkezine metal atomu bağlamak için $NiCl_2 \times 6H_2O$ tuzu kullanılmıştır.

$C_{80}H_{76}N_{12}O_{12}S_4Ni$ **(13)** bileşiğinin KBr tabletiyle alınan FT-IR spektrumunda **(Ek-A, Şekil IV.11)**, 3040 cm^{-1} ' de aromatik $-CH$ bandı, $2925-2850\text{ cm}^{-1}$ ' de alifatik $-CH$ bandı, 1654 cm^{-1} ' de aromatik $-C=C$ bandı, $1598, 1313\text{ cm}^{-1}$ ' de $-NO_2$ bantları ve 1253 cm^{-1} ' de $(Ar-O)$ bandı gözlenmiştir. Ayrıca tetramerizasyon işleminin gerçekleştiği, $2240-2220\text{ cm}^{-1}$ ' de $(-CN)$ bandının olmaması ile anlaşılmaktadır. Bunun yanında $\sim 3282\text{ cm}^{-1}$ ' de gözlenen internal $(-NH)$ bandının bu spektrumda kaybolması yapıya nikel (II) metalinin bağlandığını kanıtlamaktadır.

10^{-5} M derişimde kloroform içinde hazırlanan çözeltinin UV-Vis spektrumunda **(Ek-A, Şekil IV.12)**, ftalosiyanın bileşikler için karakteristik olan Q ve Soret (B) bantları sırasıyla 658 nm , 302 nm dalgalıboyalarında gözlenmişlerdir. Agregasyon etkisi sonucu 650 nm ' de ufak bir omuz göze çarpmaktadır. Bu spektrumda Q-bandının ikiye yarılmaması Ni (II) metalinin halkanın merkezine bağlandığını kanıtlamaktadır.

Elde edilen bu sonuçlar istenilen ftalosiyanın bileşiğinin **(13)** olduğunu kanıtlamaktadır.

IV.7 Tetrakis(4-kloro-3-nitrofenoksi)-ftalosiyaninato çinko(II) (ZnPc) (14)

Tetrakis(4-kloro-3-nitrofenoksi)-ftalosiyaninatoçinko(II) bileşiği **(14)** kuru DMF içinde $160^{\circ}C$ ' de, inert ortamda $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ tuzu ile 4-kloro-3-nitrofenol **(8)** bileşiğinin reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Ürün **(14)** DMF, DMSO gibi polar aprotik çözücülerde çözüldüğü için etanol, su, aseton, asetonitril, metanol ve kloroform gibi çözücülerle yıkanarak saflaştırılmıştır.

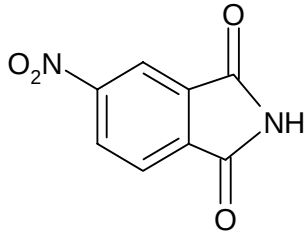
(14)' in KBr tabletiyle alınan FT-IR spektrumunda **(Ek-A, Şekil IV.14)**, 2239 cm^{-1} ' de $(-CN)$ bandının görülmemesi yapının oluştuğunun açık bir kanıtıdır.

Bunun yanında $3082\text{--}3037\text{ cm}^{-1}$ de aromatik (-CH) bandı, 1592 ve 1528 cm^{-1} de sırasıyla aromatik ($\text{--}\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}\text{--NO}_2$), ($\text{--}\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}\text{--Cl}$) pikleri, 1465 , 1339 cm^{-1} de (--NO_2) bantları, 1261 cm^{-1} de (Ar-O) bandı yapı ile uyum içindedir. Ayrıca $\sim 3282\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen molekül içi (--NH) bandının bu spektrumda kaybolması yapıya çinko(II) metalinin bağlandığını kanıtlamaktadır.

10^{-5} M derişimde DMF içinde hazırlanan çözeltinin UV-Vis spektrumunda (**Ek-A, Şekil IV.15**), 678 nm dalga boyunda şiddetli bir bant ve 610 nm de ufak bir omuz Q bandı bölgesinde gözlenmiştir. Soret (B) bandı ise 352 nm dalga boyunda oluşmuştur.

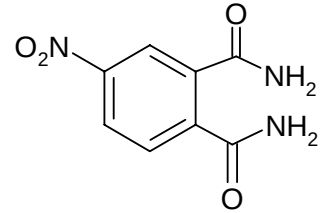
Elde edilen bu sonuçlar istenilen ftalosiyanın bileşğinin (**14**) oluştuğunu kanıtlamaktadır.

IV.8 SENTEZLENEN BİLEŞİKLER



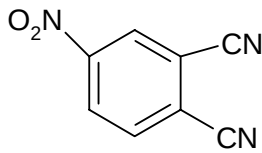
4-Nitroftalimid

(1)



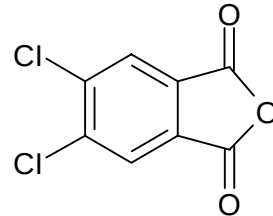
4-Nitroftalamid

(2)



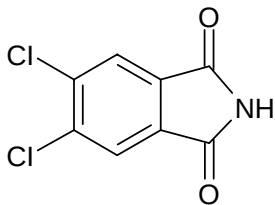
4-Nitroftalonitril

(3)



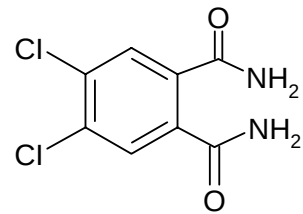
4,5-Dikloroftalik anhidrit

(4)



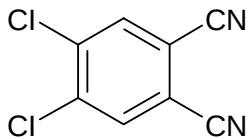
4,5-Dikloroftalimid

(5)



4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid

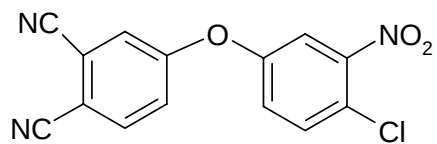
(6)



4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen

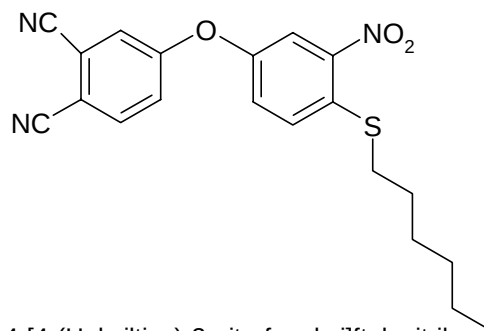
(7)

IV.9 ORİJİNAL BİLEŞİKLER



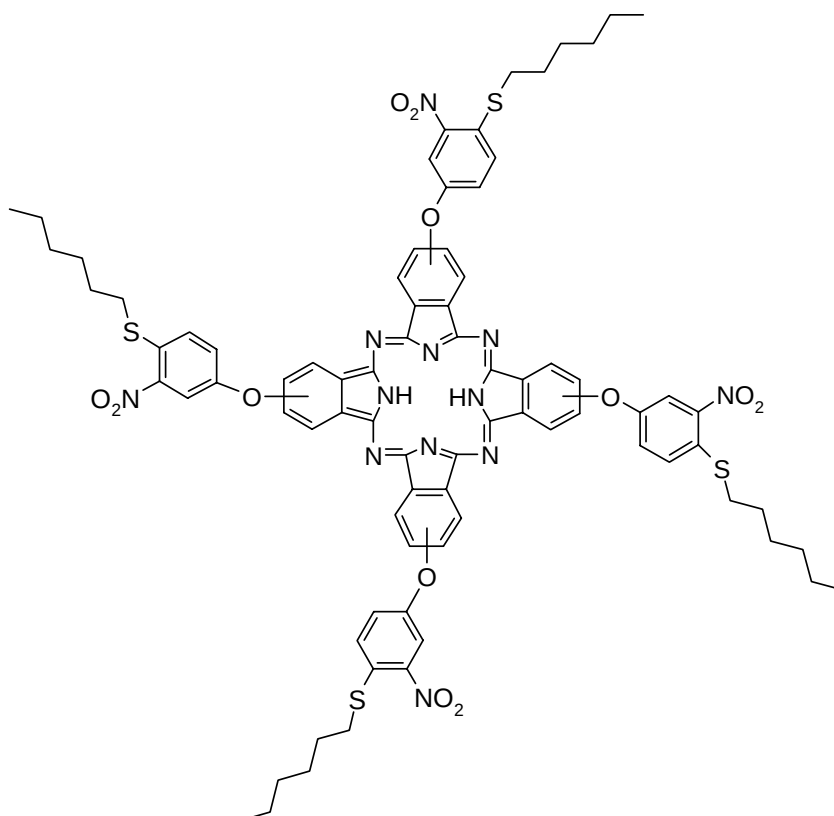
4-(4-Kloro-3-nitrofenoksi)ftalonitril

(8)



4-[4-(Hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]ftalonitril

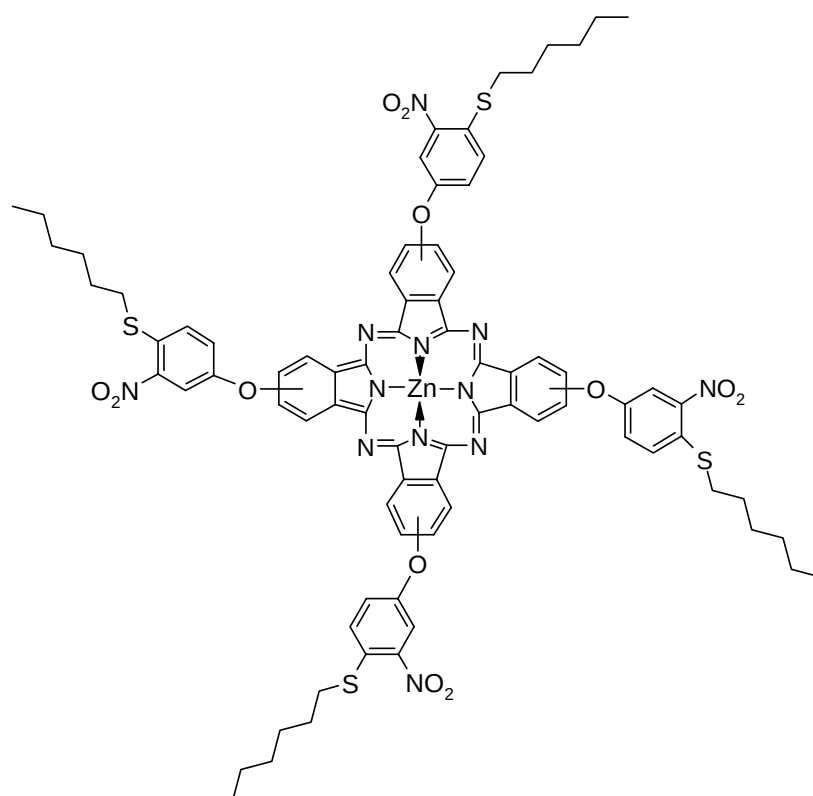
(9)



Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyenin

H₂Pc

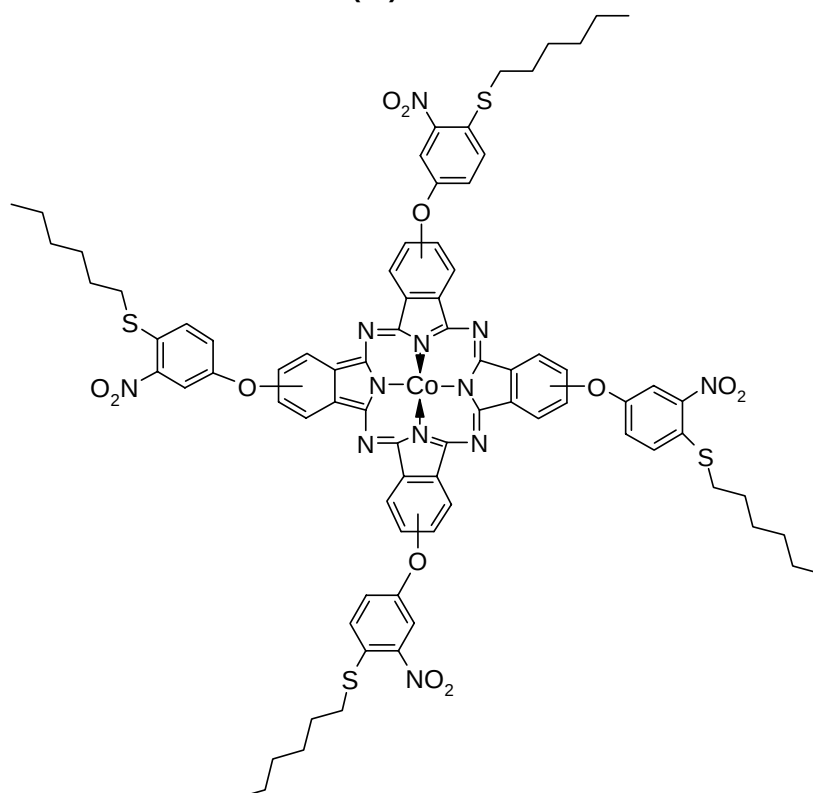
(10)



Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaninatoçinko(II)

ZnPc

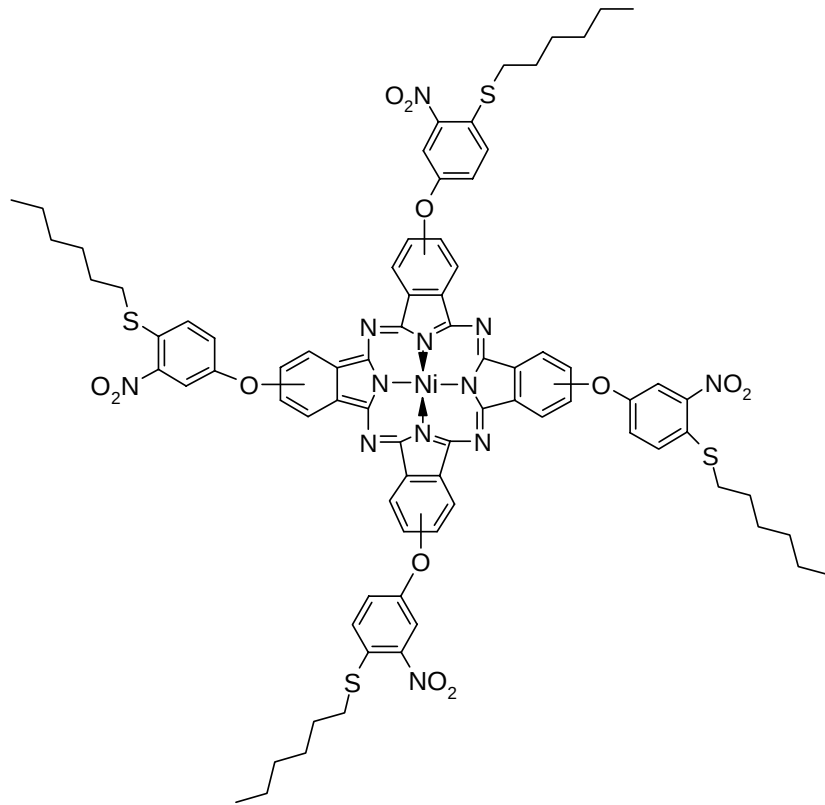
(11)



Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaninatocobalt(II)

CoPc

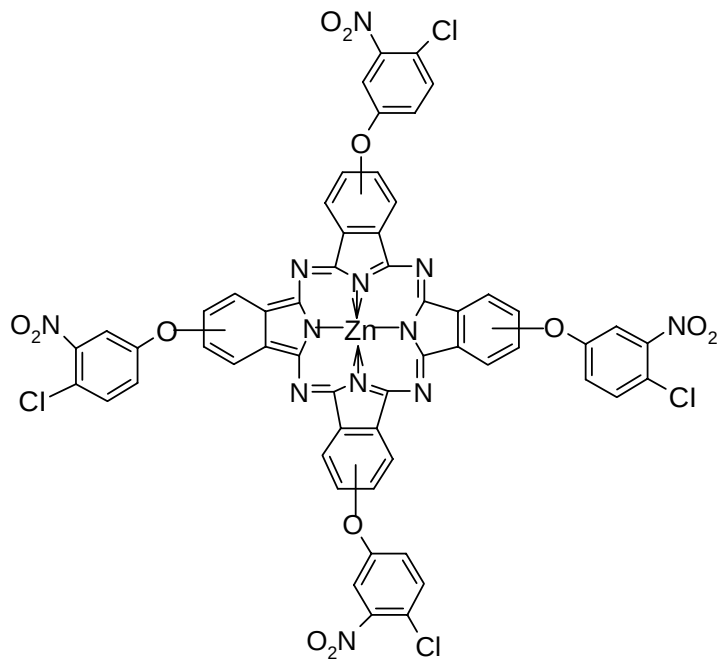
(12)



Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyanimatonikel(II)

NiPc

(13)



Tetrakis(4-kloro-3-nitrofenoksi)-ftalosiyanimatoçinko(II)

ZnPc

(14)

KAYNAKLAR

- [1] Leznoff, C.C.: "Syntheses of Metal-Free Substituted Phthalocyanines", *Phthalocyanines Properties and Application*, 1 March (1989) 5-50.
- [2] Bekaroğlu, Ö.: "Phthalocyanines Containing Macrocycles", *Applied Organometallic Chemistry*, 10 (1996) 605-622.
- [3] <http://www.gyte.edu.tr/ebulten/sayi8/fito.htm> (Erişim Tarihi: Ocak 2006).
- [4] Boscornea, C.; Tomas, St.; Hinescu, L.G.; Mihaila –Tarabasuna, C.: "Semiconducting Polymers Based on Tetraizindole", *Journal of Materials Processing Technology*, 119 (2001) 344-347.
- [5] Herrmann, G.F.; Shortt, F.; Sturdy, L.A.; Thornton, S.R.; Williams, A.L.: "Methods of Organic Chemistry", Vol. E 9 d New York (1998) 717-833.
- [6] Somashekarappa, M.P.; Venugopala Reddy, K.R.; Harish M.N.K.; Keshavayya, J.: "Synthesis, Spectral and Magnetic Susceptibility Studies on Tetrachloro Metal (II) Phthalocyanines", *Journal of Molecular Structure*, xx (2005) 1-5.
- [7] Gerasymchuk, Y.S.; Volkov, S.V.; Chernii, V.Ya.; Tomachynski, L.A.; Radzki, St.: "Synthesis and Spectral Properties of Axially Substituted Zirconium (IV) and Hafnium (IV) Water Soluble Phthalocyanines in Solution", *Journal of Alloys and Compounds*, 380 (2004) 186-190.
- [8] Byrne, G.T.; Linstead, R.P.; Lowe, A.R.: *J. Chem. Soc.*, (1934) 1017.
- [9] Linstead, R.P.; Lowe, A.R.: *J. Chem. Soc.*, (1934) 1022.
- [10] Dent, C.E.; Linstead, R.P.; Lowe, A.R.: *J. Chem. Soc.*, (1934) 1033.
- [11] Elvidge, J.A.; Linstead, R.P.: *J. Chem. Soc.*, (1955) 3536.
- [12] Dent, C.E.; Linstead, R.P.: *J. Chem. Soc.*, (1934) 1027.
- [13] "Phthalocyanines", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol.A 20 (1992) 213.

- [14] Gok, Y.; Yıldız, S.Z.: “The Synthesis and Characterization of Novel Copper (II) Phthalocyanines Substituted with Four 17-Membered Macrocyclic Ionophores”, *Polyhedron* 16(14) (1997) 2335- 2339.
- [15] Robertson, J.M.: *J. Chem. Soc.*, (1935) 615.
- [16] Robertson, J.M.: *J. Chem. Soc.*, (1936) 1195.
- [17] Robertson, J.M.; Woodward, I.: *J. Chem. Soc.*, (1937) 219.
- [18] Kim, S.J.; Matsumoto, M.; Shigehara, K.: “Synthesis and Electrical Properties of Poly (μ -1,4-diisocyanobenzene) Octacyanophthalocyaninato iron(II)”, *Synthetic Metals*, 107 (1999) 27-33.
- [19] Sleven, J.; Walrand C.; Binnemans K.: “Synthesis , Spectral and Mesomorphic, Properties of Octa-Alkoxy Substitued Phthalocyanine Ligands and Lantanide Complexes”, *Materials Science and Engineering C*, 18 (2001) 229-238.
- [20] Çerlek, H.: “ Farklı Süstitüentler İçeren kurşun ftalosiyaninler”, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2005) 107-113.
- [21] Garcia, J.; Gonzales, A.; Gouloumis, A.; Maya, E.M.; Perez, M.D.; Rey B.D.; Vazquez, P.; Torres, T.: “Phthalocyanines and Related Compounds: Subunits for the Preparation of Molucular Materials”, *Tr. J. of Chemistry*, 22 (1998) 23-31.
- [22] Kalkan, A.; Koca, A.; Bayır, A.Z.: “Unsymmetrical Phthalocyanines with Alkynyl Süstitüents”, *Polyhedron*, 23 (2004) 3155-3162.
- [23] Bayır, A.Z.: “Synthesis and characterization of Novel Soluble Octa-Cationic Phthalocyanines”, *Dyes and Pigments*, 65 (2005) 235-242.
- [24] Kalkan, A.; Bayır, A.Z.: “Phthalocyanines with Rigid Carboxylic Acid Containing Pendant Arms”, *Polyhedron*, xxx (2005) xxx-xxx.
- [25] Altındal, A.; Abdurrahmanoğlu, Ş.; Bulut, M.; Bekaroğlu, Ö.: “Charge Transport Mechanism in bis(double-decker lutetium(III) Phthalocyanine) (Lu_2Pc_4) Thin Film”, *Synthetic Metals*, 150 (2005) 181-187.
- [26] Şaşmaz, S.; Ağar, E.; Ağar, A.: “Synthesis and Characterization Phthalocyanines Containing 4-allyl-2-methoxyphenyl Moieties”, *Dyes and Pigments*, 42 (1999) 117-122.
- [27] Polat, M.; Gül, A.: “Synthesis of New Porphyrazines with Tertiary or Quaternized Aminoethyl Süstitüents”, *Dyes and Pigments*, 45 (2000) 195-199.
- [28] Nakşi, M.: “8-kinolinoksi Süstitüentli Ftalosiyaninlerin Sentezi”, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2004) 53-61.

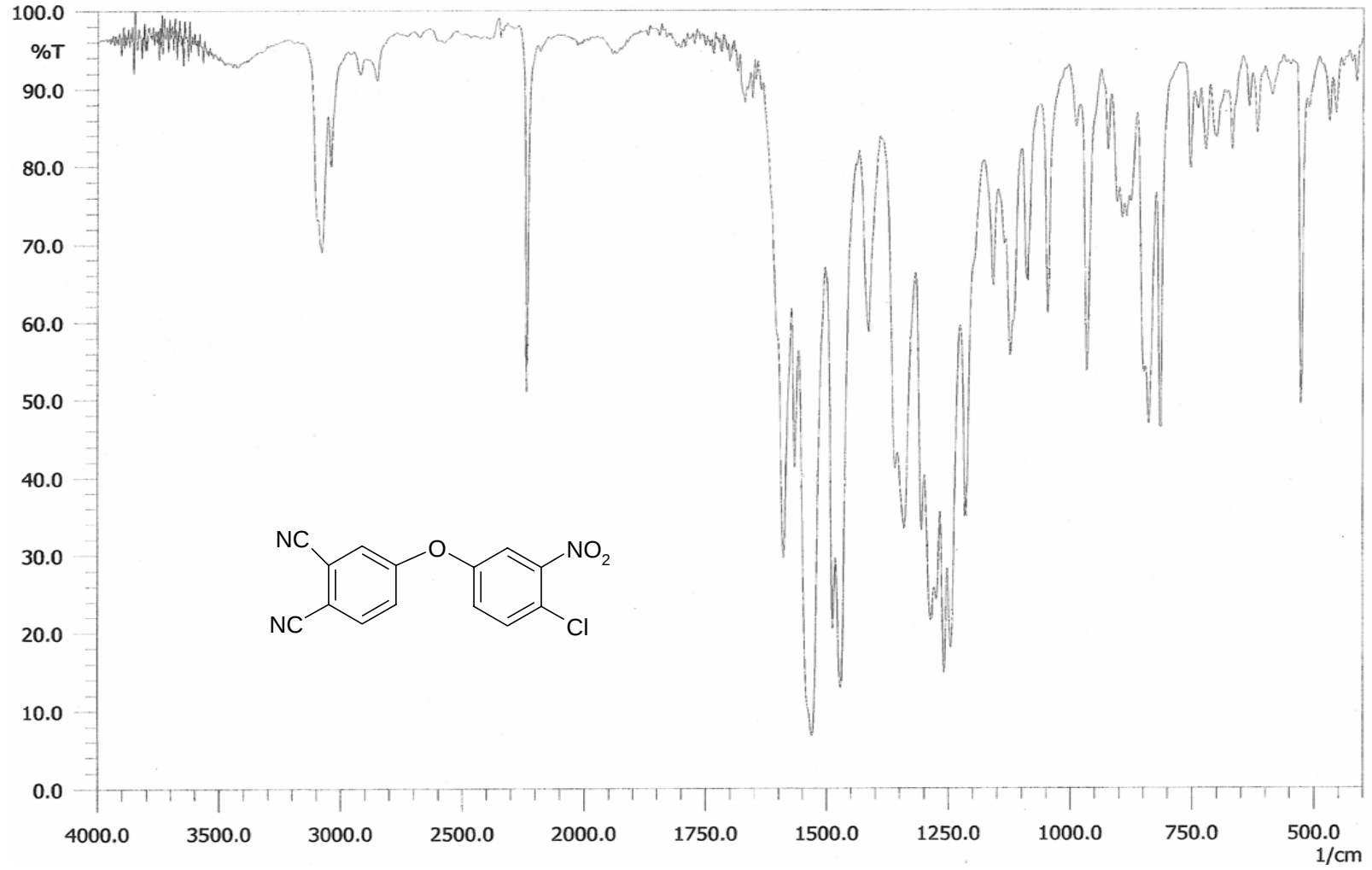
- [29] Wei, S.; Huang, D.; Li, L.; Meng, Q.: "Synthesis and Properties of Some Novel Soluble Metallophthalocyanines Containig the 3-trifluoromethylphenoxy Moiety", *Dyes and Pigment*, 56 (2003) 1-6.
- [30] Reddy, R.K.; Keshavayya, J.: "Synthesis of Symmetrically Substitued Octabromophthalocyanine Pigment and Their Characterisation", *Dyes and Pigments*, 53 (2002) 187-194.
- [31] Somashekarappa, P.M.; Keshavayya, J.; Sherigara, S.B.: "Synthesis and Spectroscopic Investigations of Iron (III) Complexes with Chlorides and Dianionic, Symmetrically Halogen Substitued Phthalocyanines as Ligands", *Spectrochimica Acta Part A*, 59 (2003) 883-893.
- [32] Gao, L.; Qian, X.: "Synthesis and Photosensitizing Properties of Fluoroalkoxyl Phthalocyanine Metal Complexes", *Journal of Fluorine Chemistry* 113 (2002) 161-165.
- [33] Başer, İ.; İnanıcı Y.: "Boyarmadde Kimyası", Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, İstanbul, Türkiye, (1989) 175-177.
- [34] Janczak, J.; Kubiak, R.: "Synthesis and Characterization of Dipyridinated Magnesium Phthalocyaninato(2-) Complex", *Polyhedron*, 21 (2002) 265-274.
- [35] Tian, M.; Wasa, T.; Sasabe, H.: "Syntheses of Novel Unsymmetrically Tetrasubstituted Phthalocyaninato Vanadyl and Zinc Complexes with a Nitro or Amino Group", *Dyes and Pigments*, 52 (2002) 1-8.
- [36] Kandaz, M.; Yılmaz, İ.; Bekaroğlu, Ö.: "Synthesis and Characterization of Novel Symmetrical Phthalocyanines Substitued with Mono- or Bi-Macrocycles", *Polyhedron*, 19 (2000) 115-121.
- [37] Liu, H.; Liu, Y.; Liu, M.; Chen, C.; Xi, F.: "Synthesis and Properties of Optically Active 6,6'-Didodecyl-1,1'-binaphthyl-phthalocyanine Linked Through Crown Ether Units", *Tetrahedron Letters*, 42 (2001) 7083-7086.
- [38] Hanack, M.: "Intrinsic Semiconducting Materials on Phthalocyanine Basis", *Tr. J. of Chemistry*, 22 (1998) 13-22.
- [39] <http://www.kimyaevi.com/dokgoster.asp?dosya=530000520> (Erişim Tarihi: Haziran 2006).
- [40] <http://www.dekker.com/sdek/abstract~content=a713539266~db=enc> (Erişim Tarihi: Haziran 2006).
- [41] Ahsen, V.; Bekaroğlu, Ö.: "Electrochemistry of Lutetium Crowned Ether Diphtalocyanine Films", *J. Electroanal. Chem.*, 271 (1989) 173-180.

- [42] Sarıgül, S.; Bekaroğlu, Ö.: “Synthesis and Properties of a (phthalocyaninato)copper(II) Complex Symmetrically Substituted with Eight Crown Ether”, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 291-292.
- [43] Öztürk, Z.Z.; Musluoğlu, E.; Ahsen, V.; Gül, A.; Bekaroğlu, Ö.: “Electrical Properties of Monoazacrown Ether-Substituted Phthalocyanines”, *Journal of Materials Science*, 27, (1992) 6183-6186.
- [44] Tan, N.; Bekaroğlu, Ö.; Kadirgan, F.: “The Cyclic Voltammetry of Some Metallophthalocyanines with Sulphonated 17-Membered Diazatrioxa macrocycles in Dimethylsulphoxide and in water”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 364 (1994) 251-256.
- [45] Cook, M.J.; Dunn, A.J.; Home, S.D.; Thomson, A.J.; Harrison, K.J.: “Novel Two-Fold-Macrocycle-Substituted Phthalocyanines”, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1 (1988) 2453.
- [46] Ağar, E.; Şaşmaz, S.; Ağar, A.: “Synthesis and Properties of the Phthalocyanines Containing Eugenol (4-Allyl-2-Methoxyphenol)”, *Turk J. Chem.*, 23 (1999) 131-137.

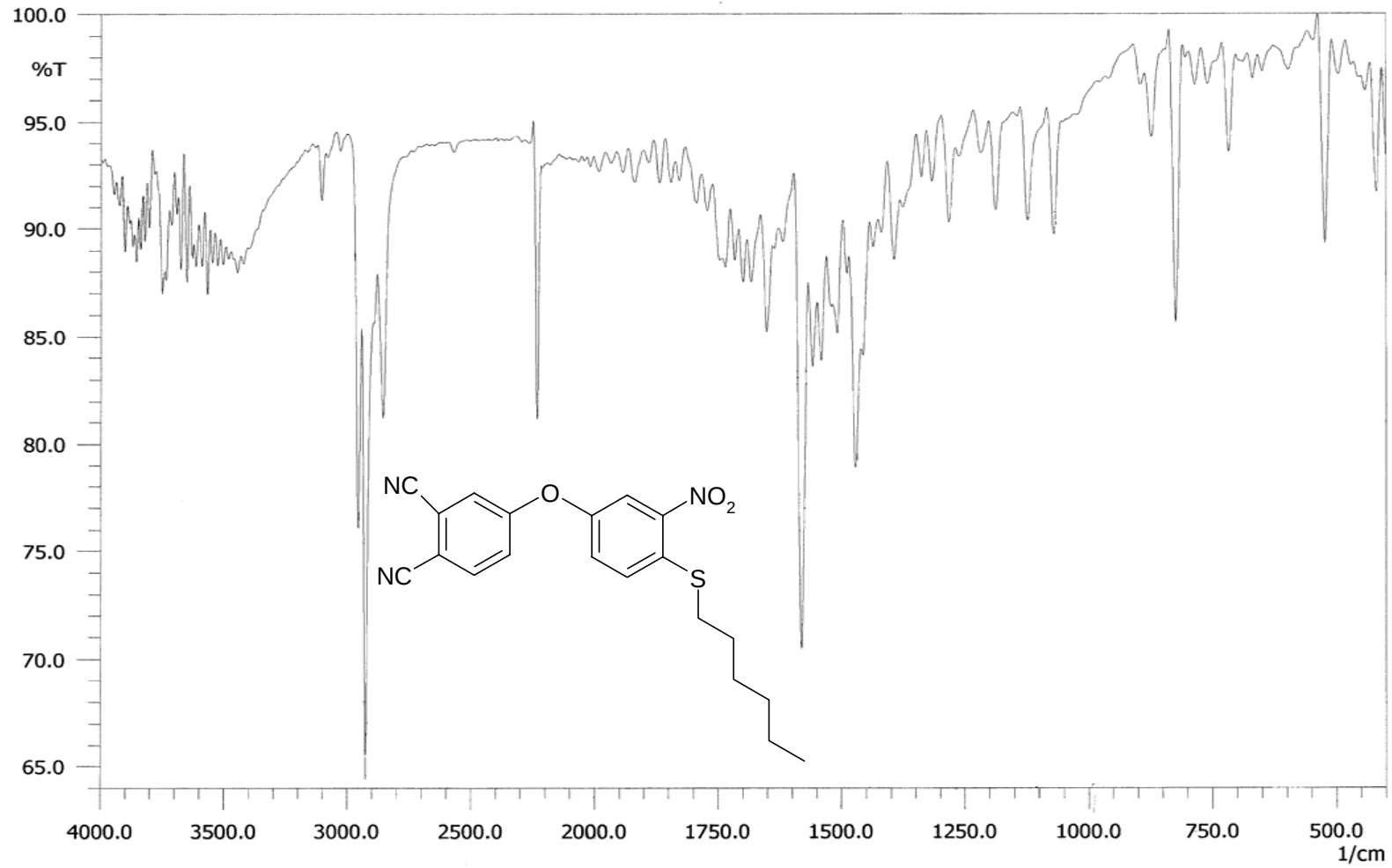
EKLER

EK-A

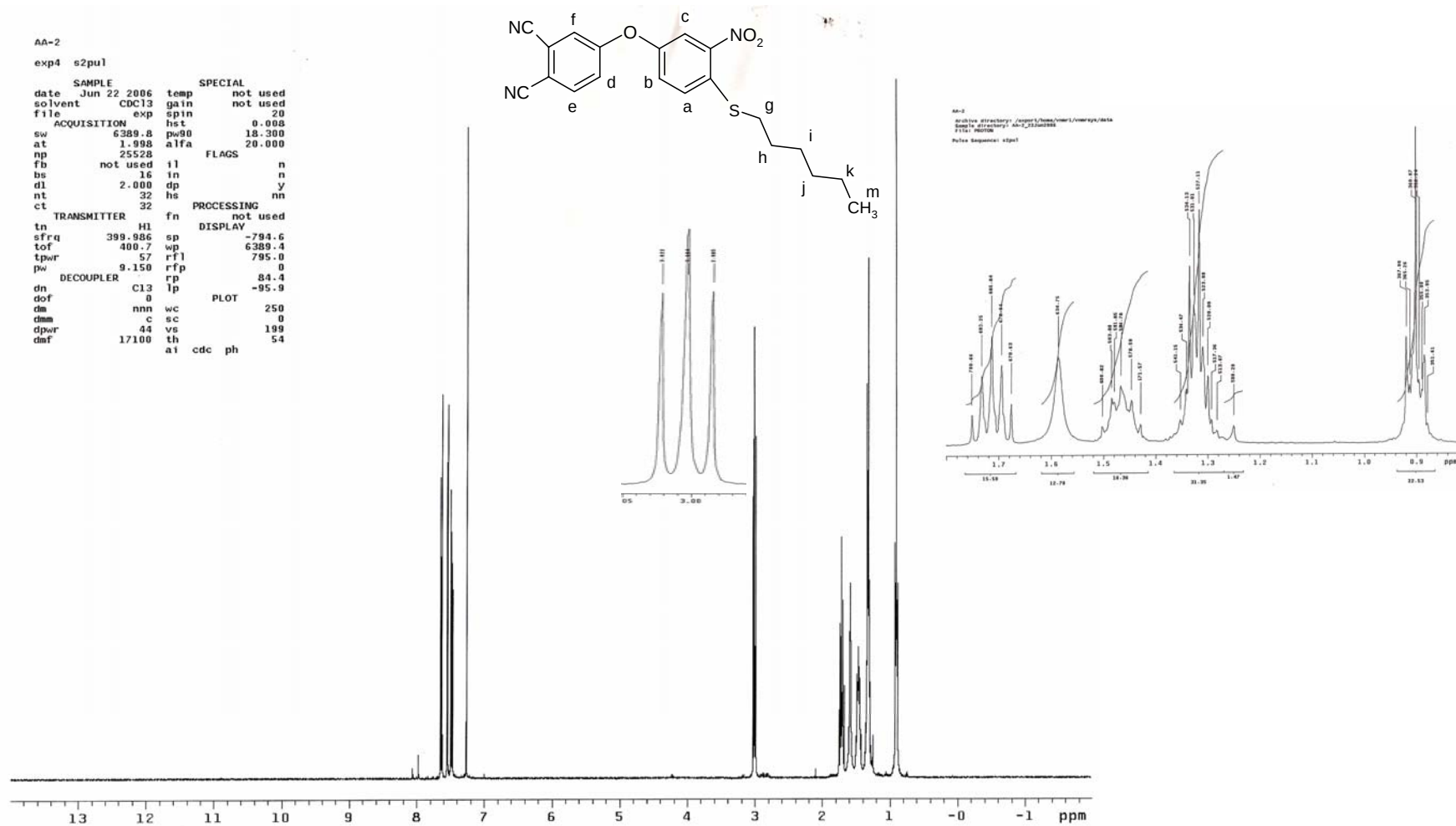
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERE AİT FT-IR, ¹H-NMR, UV-VIS SPEKTRUMLARI



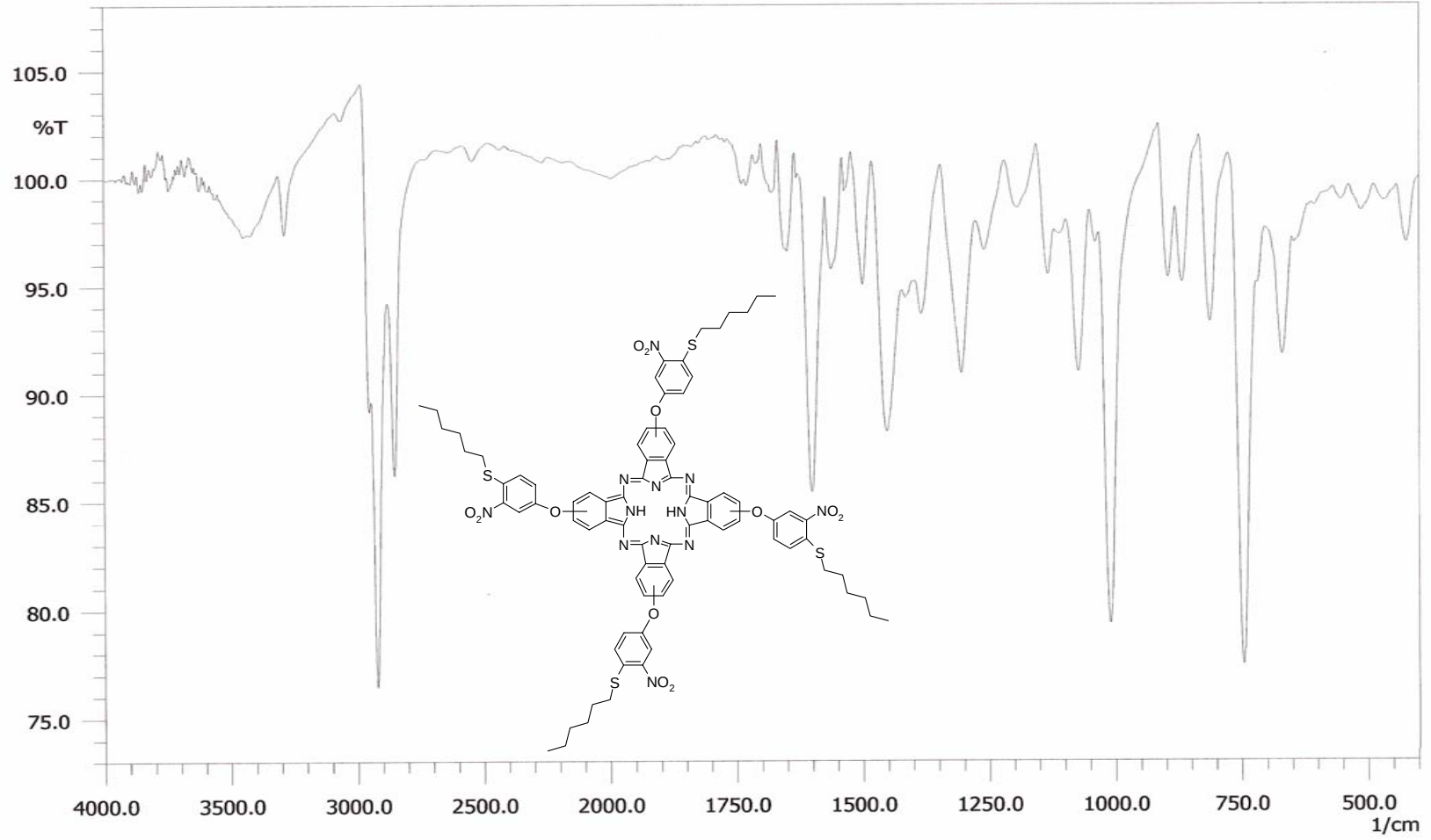
Ek-A, Şekil IV.1 4-(4-Kloro-3-nitrofenoksi)ftalonitril (8) FT-IR Spektrumu



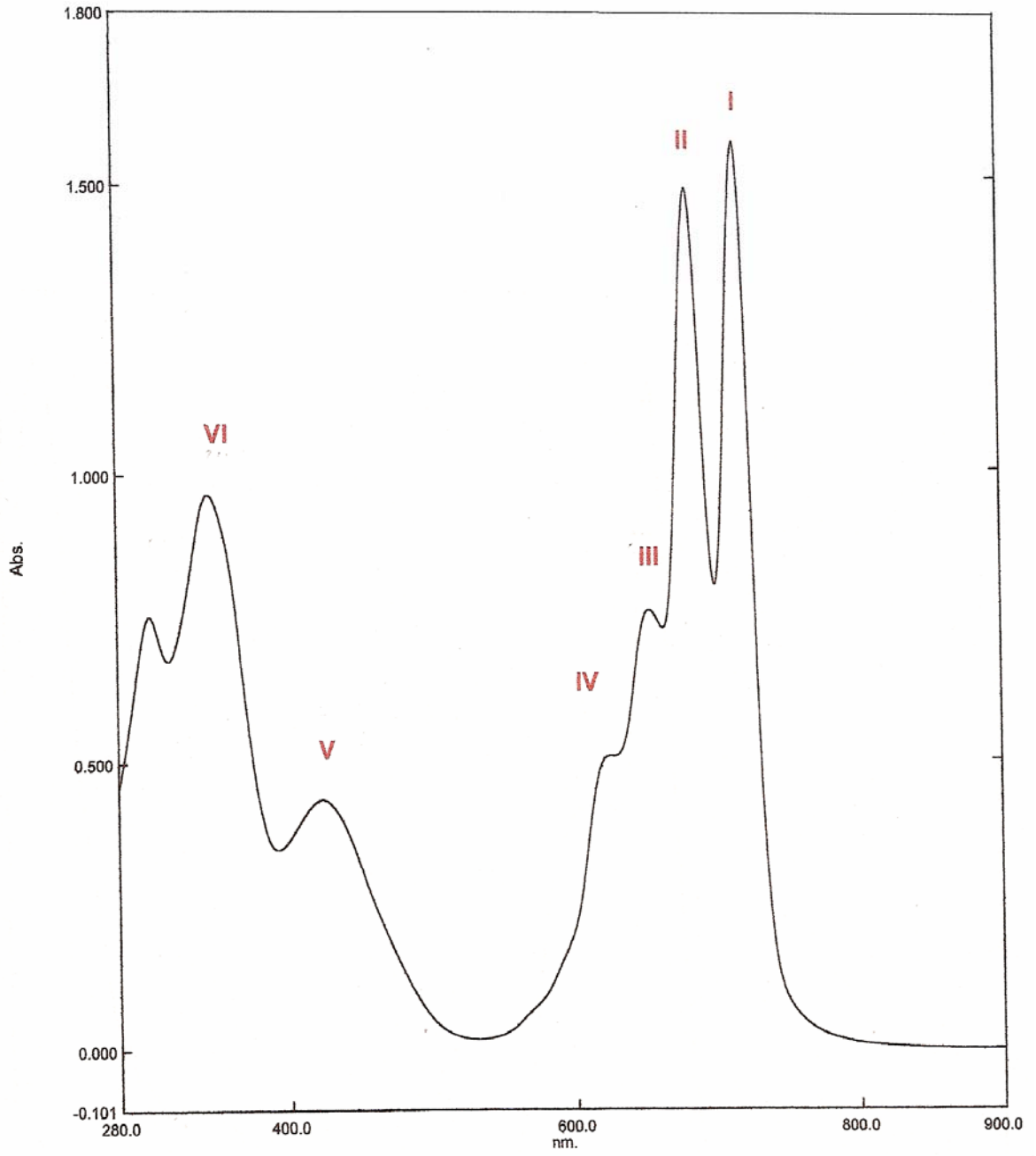
Ek-A, Şekil IV.3 4-[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]ftalonitril (9) FT-IR Spektrumu



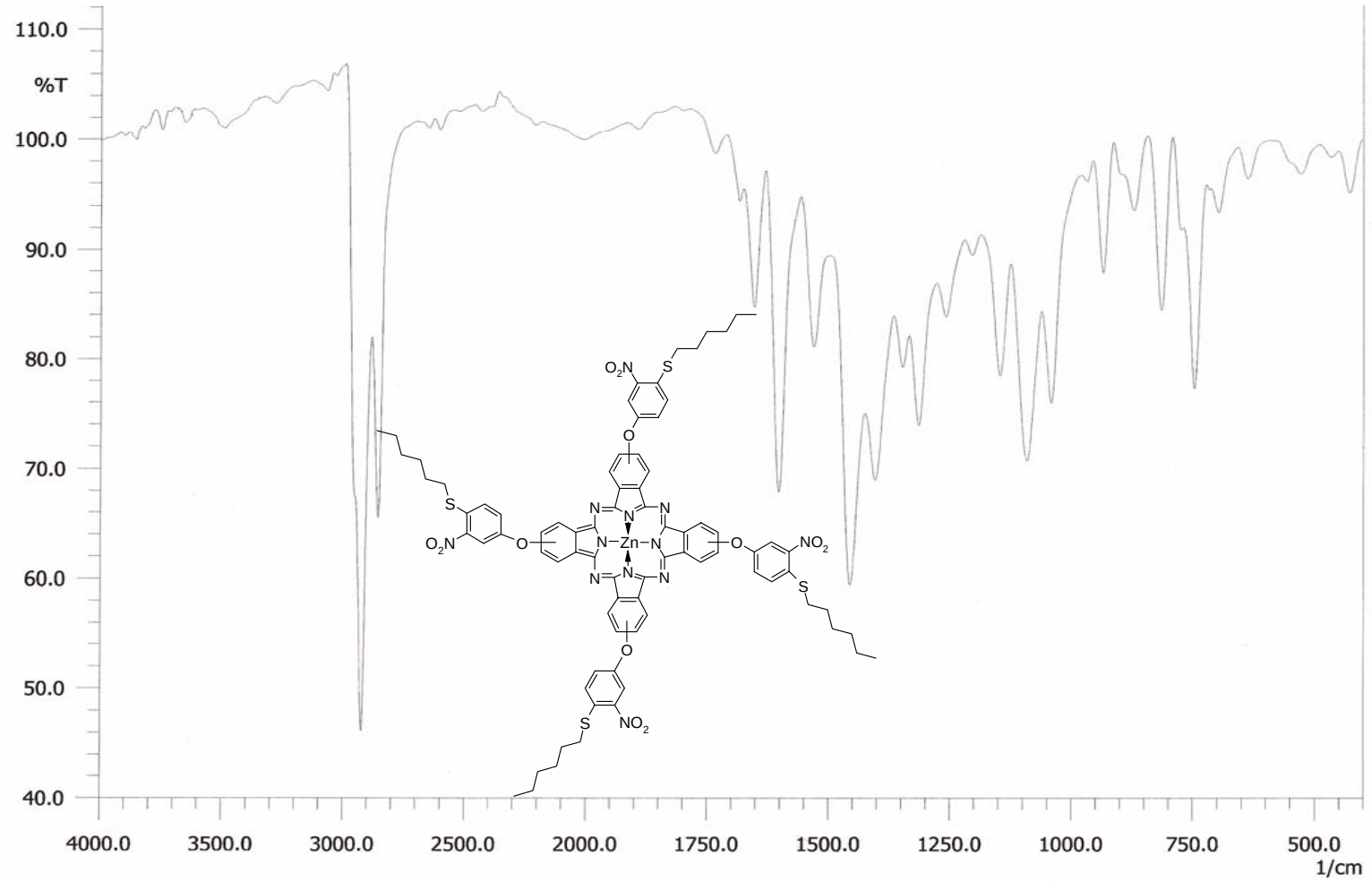
Ek-A, Şekil IV.4 4-[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]ftalonitril (9) ^1H -NMR Spektrumu



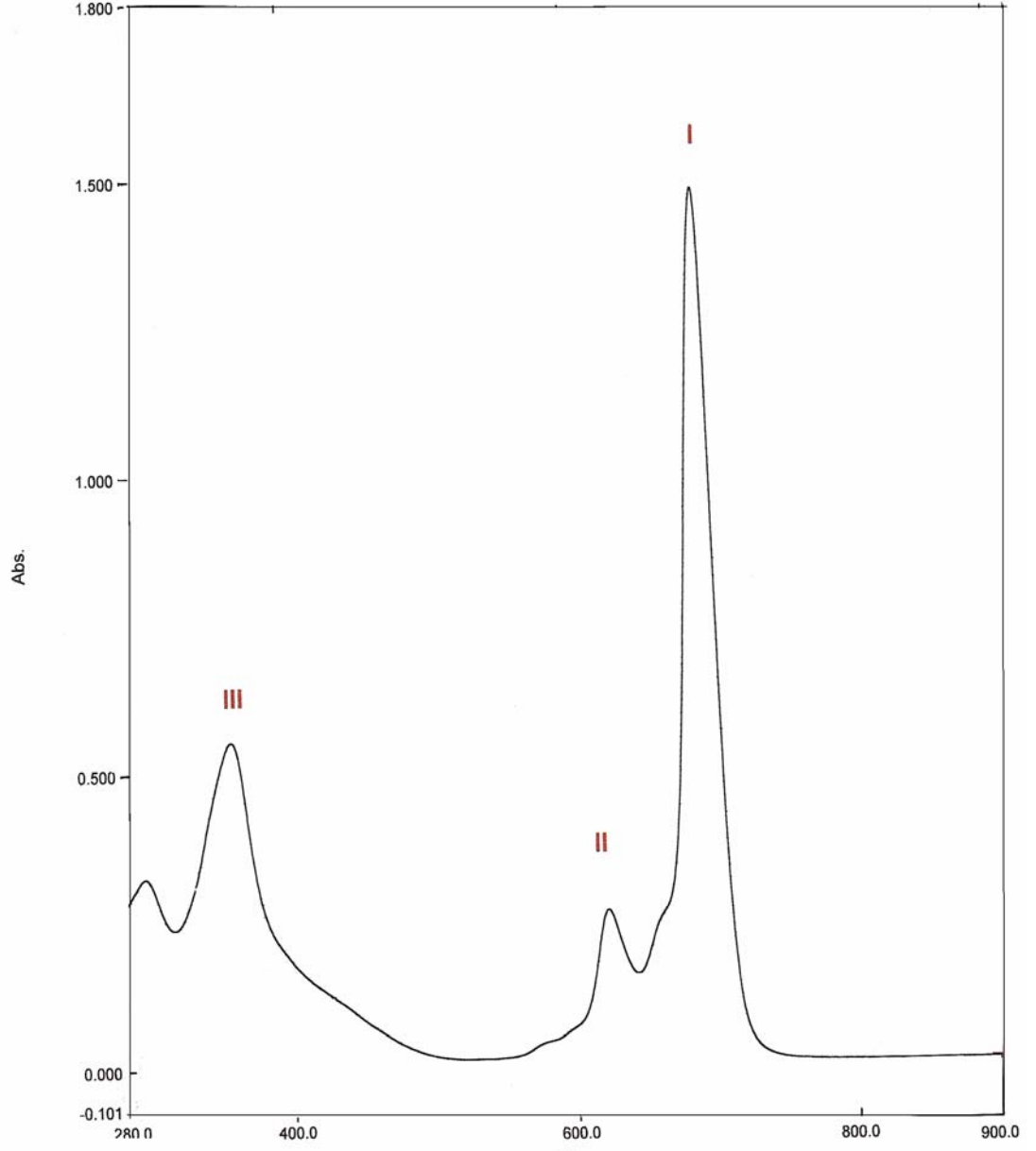
Ek-A, Şekil IV.5 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyanin (H₂Pc) (10) FT-IR Spektrumu



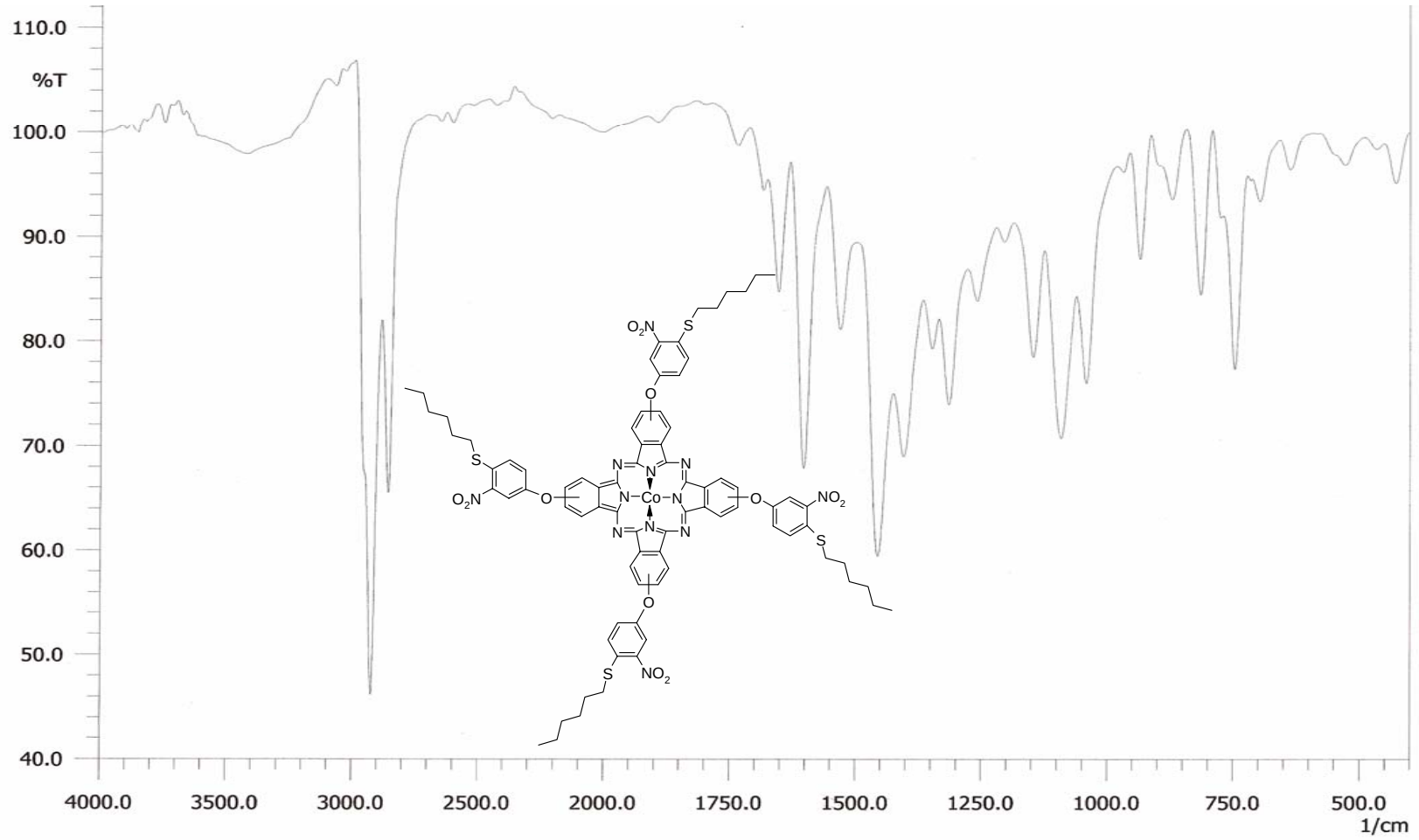
Ek-A, Şekil IV.6 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyenin (H_2Pc) (**10**) UV-Vis Spektrumu



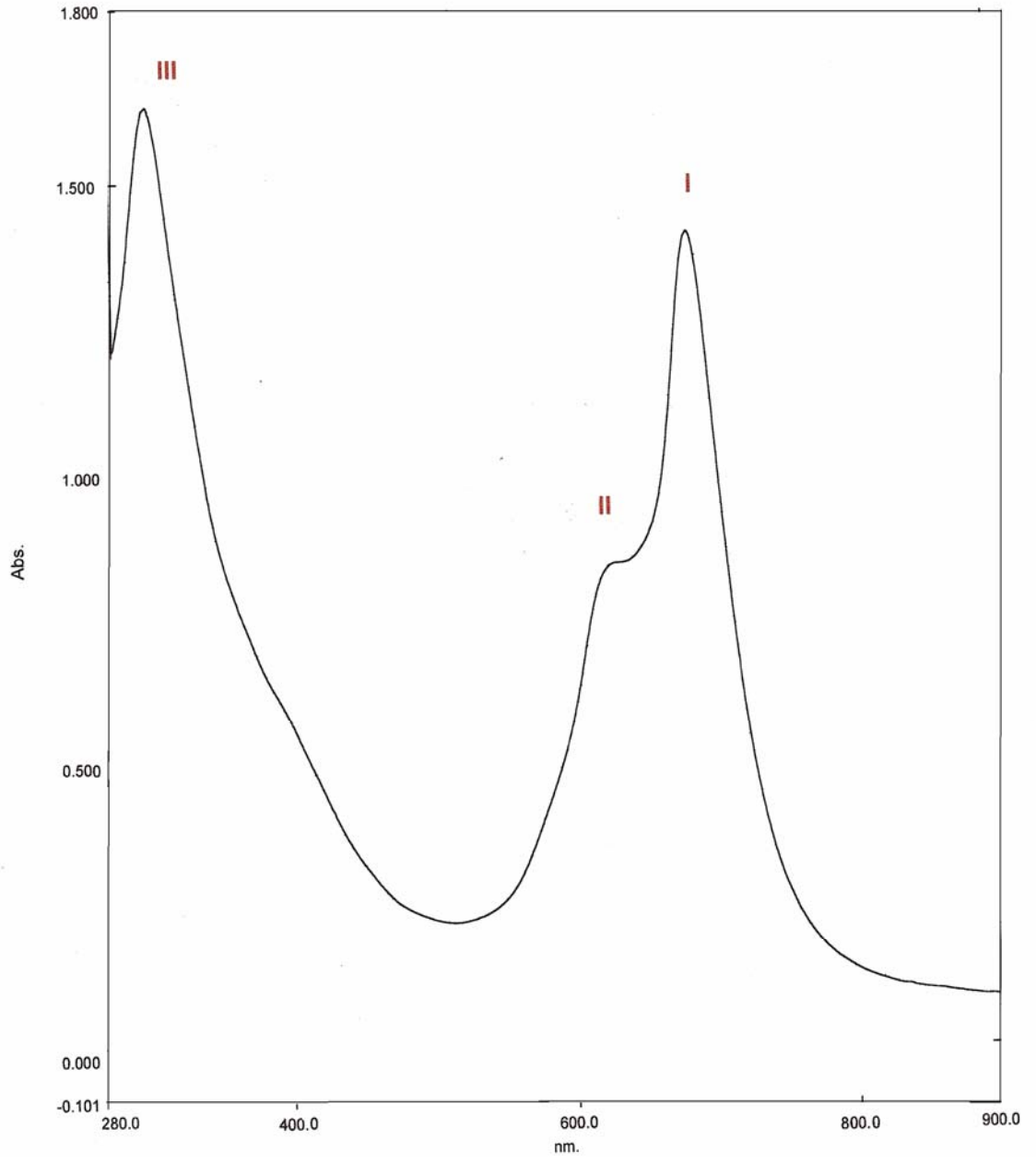
Ek-A, Şekil IV.7 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaninatoçinko (ZnPc) (**11**) FT-IR Spektrumu



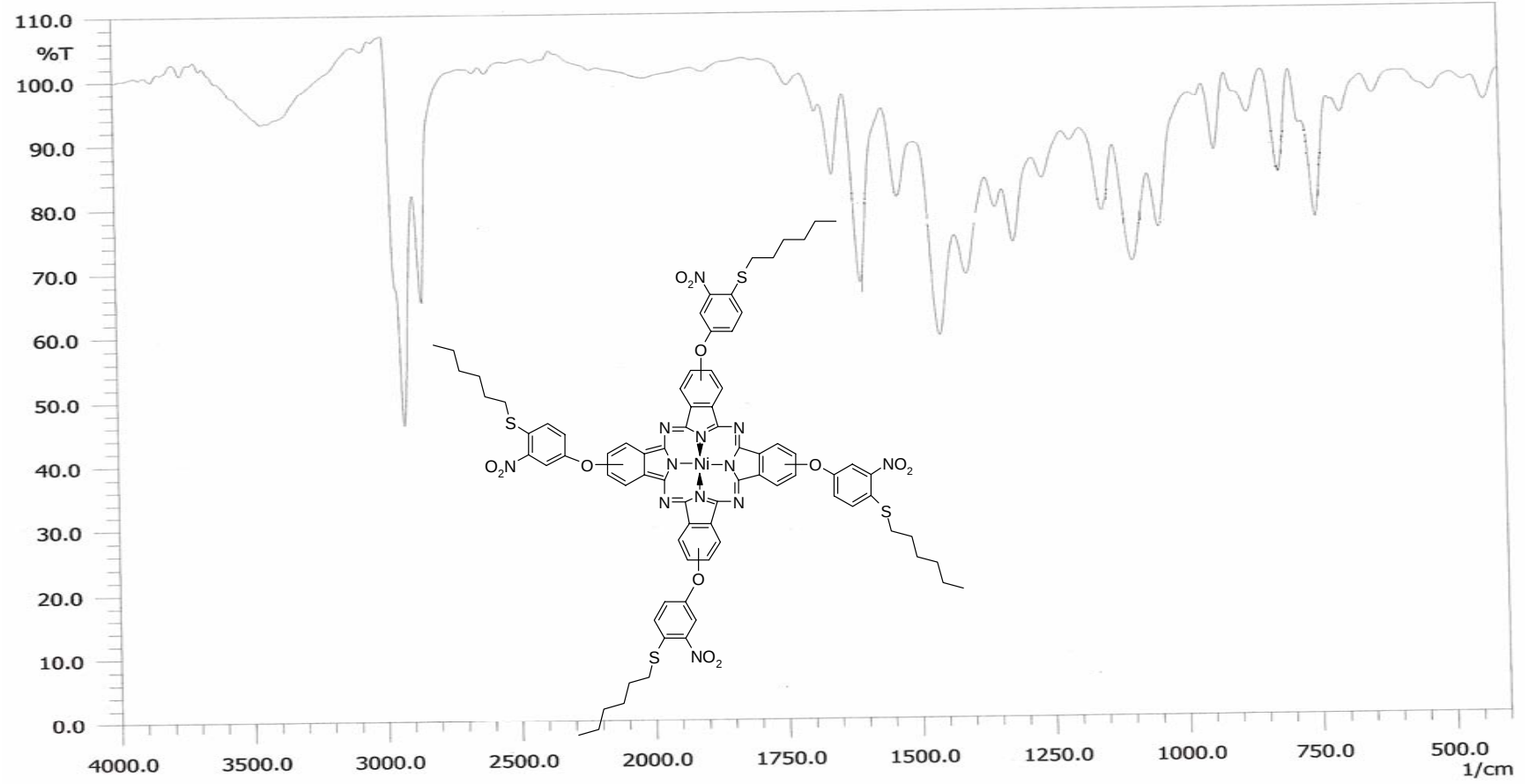
Ek-A, Şekil IV.8 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaninatoçinko (ZnPc) (**11**) UV-Vis Spektrumu



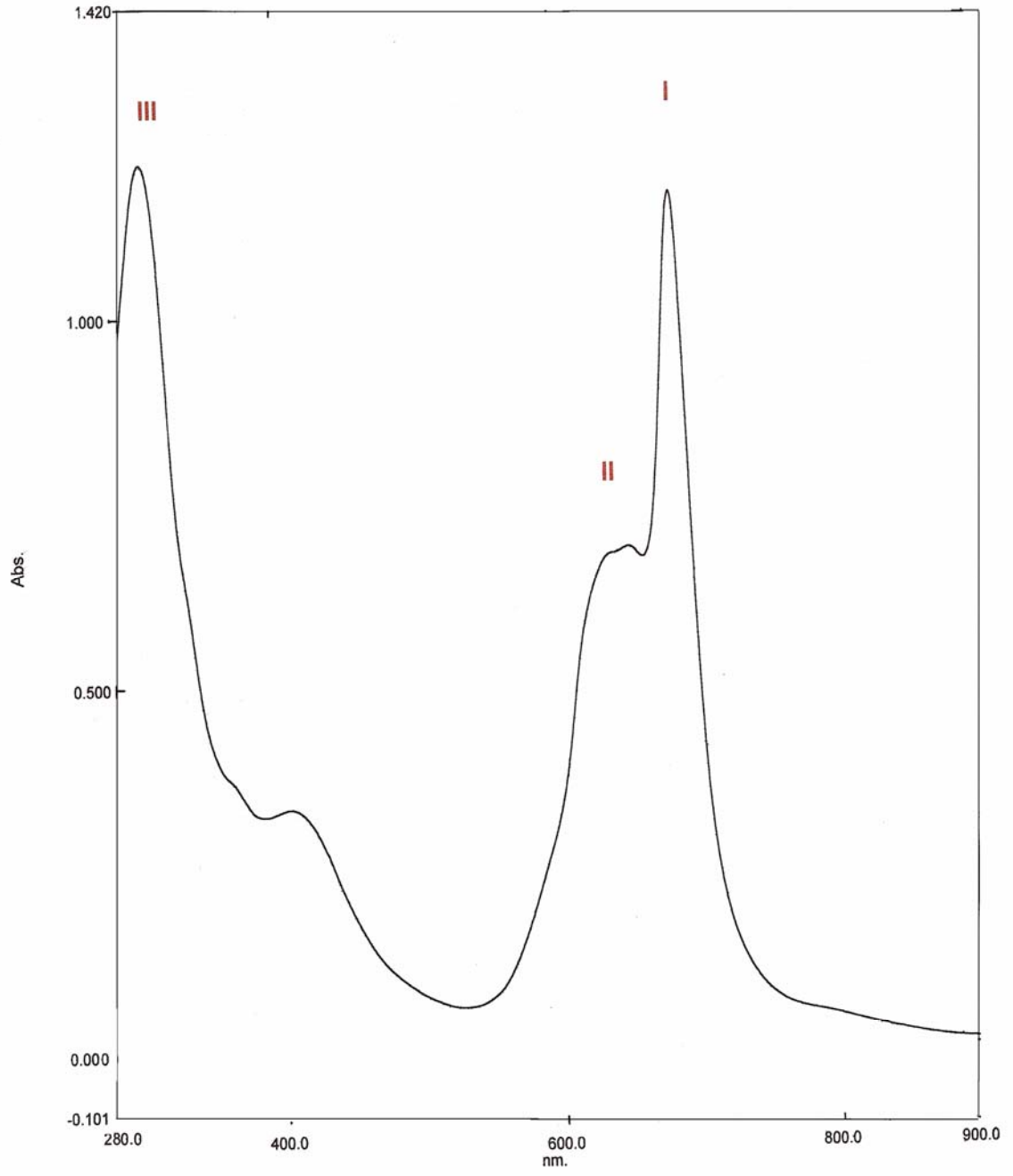
Ek-A, Şekil IV.9 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyanatokobalt (CoPc) (**12**) FT-IR Spektrumu



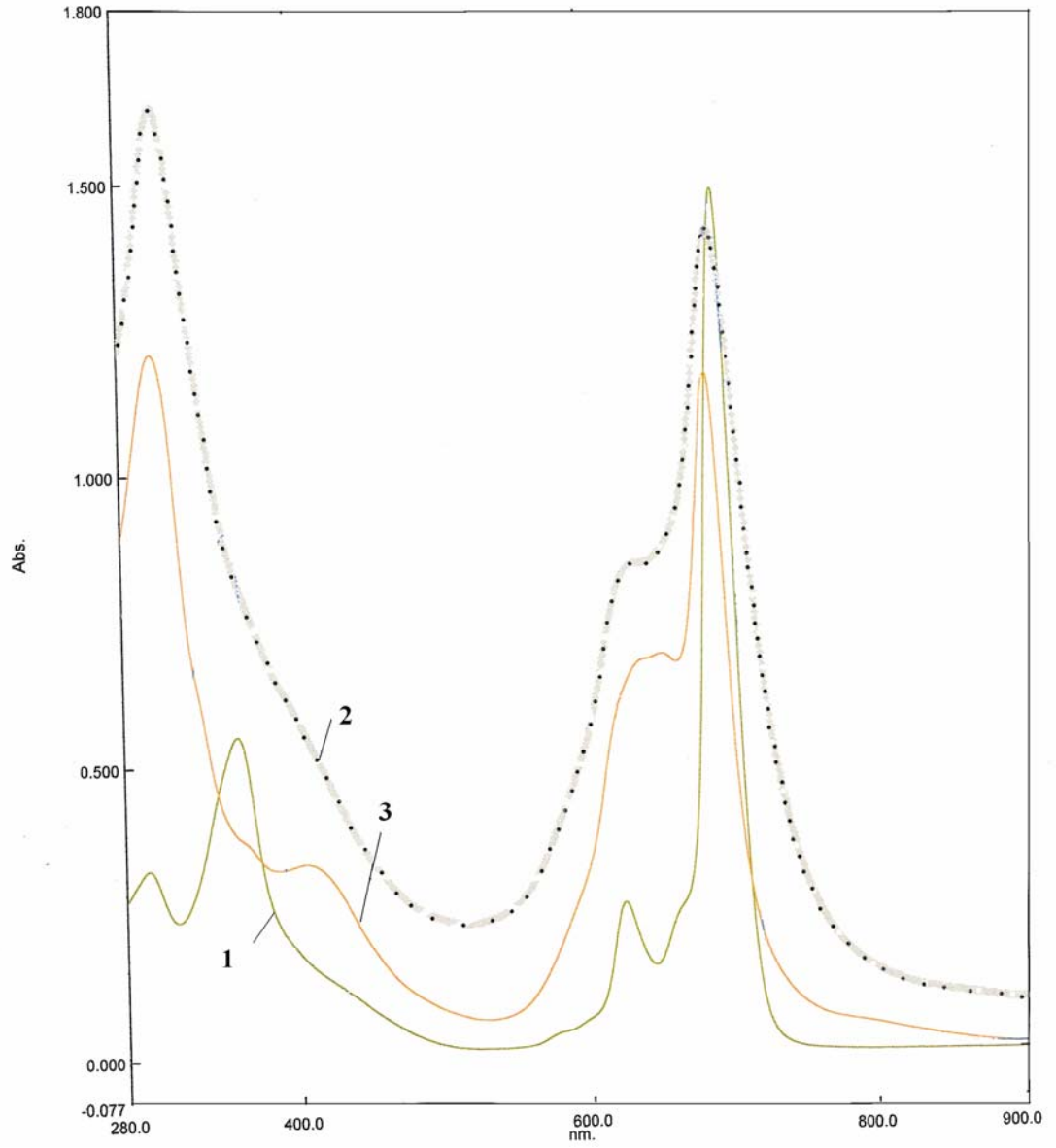
Ek-A, Şekil IV.10 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaniatokobalt (CoPc) (**12**) UV-Vis Spektrumu



Ek-A, Şekil IV.11 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaninatonikel (NiPc) (**13**) FT-IR Spektrumu

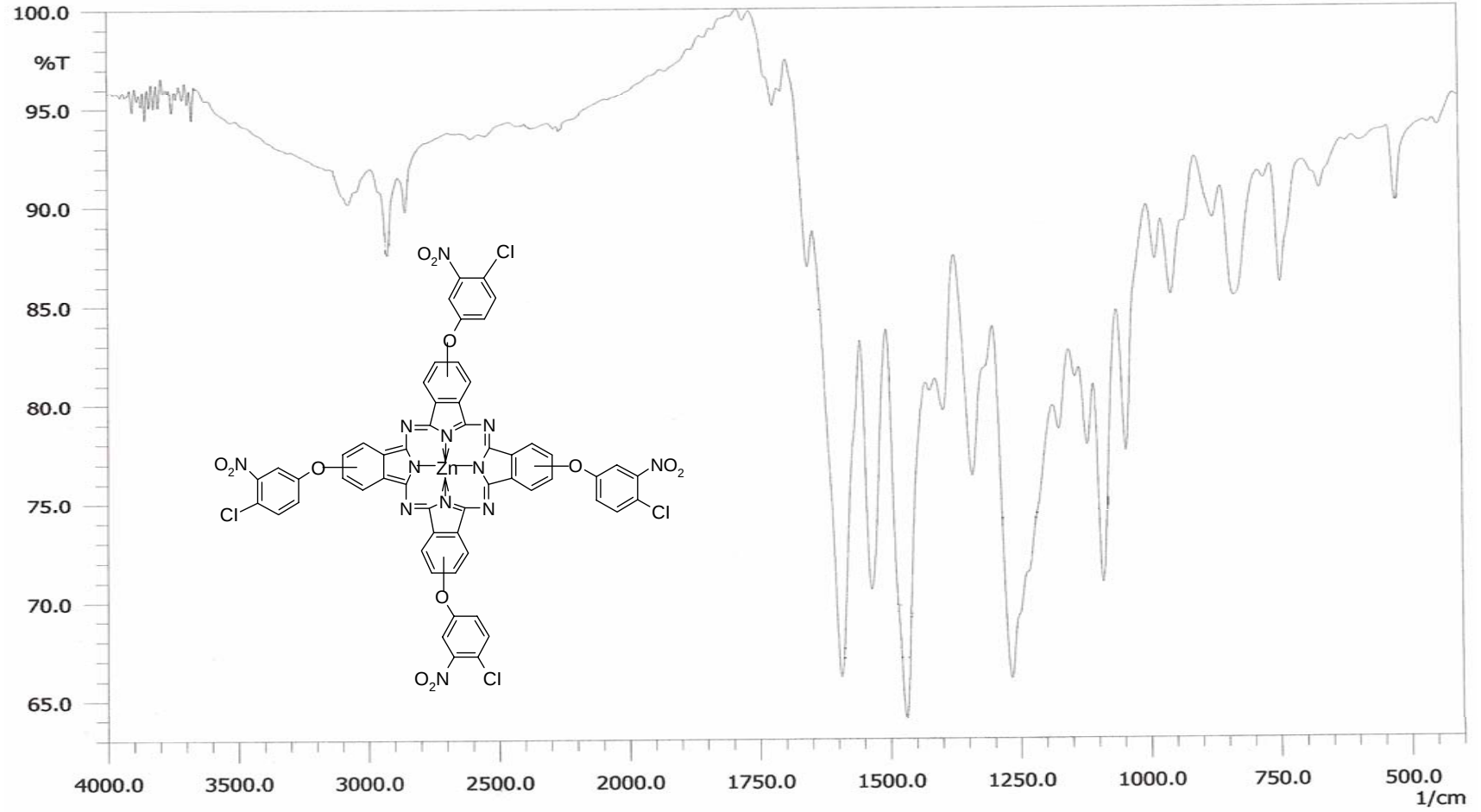


Ek-A, Şekil IV.12 Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaniatonikel (NiPc) (**13**) UV-Vis Spektrumu

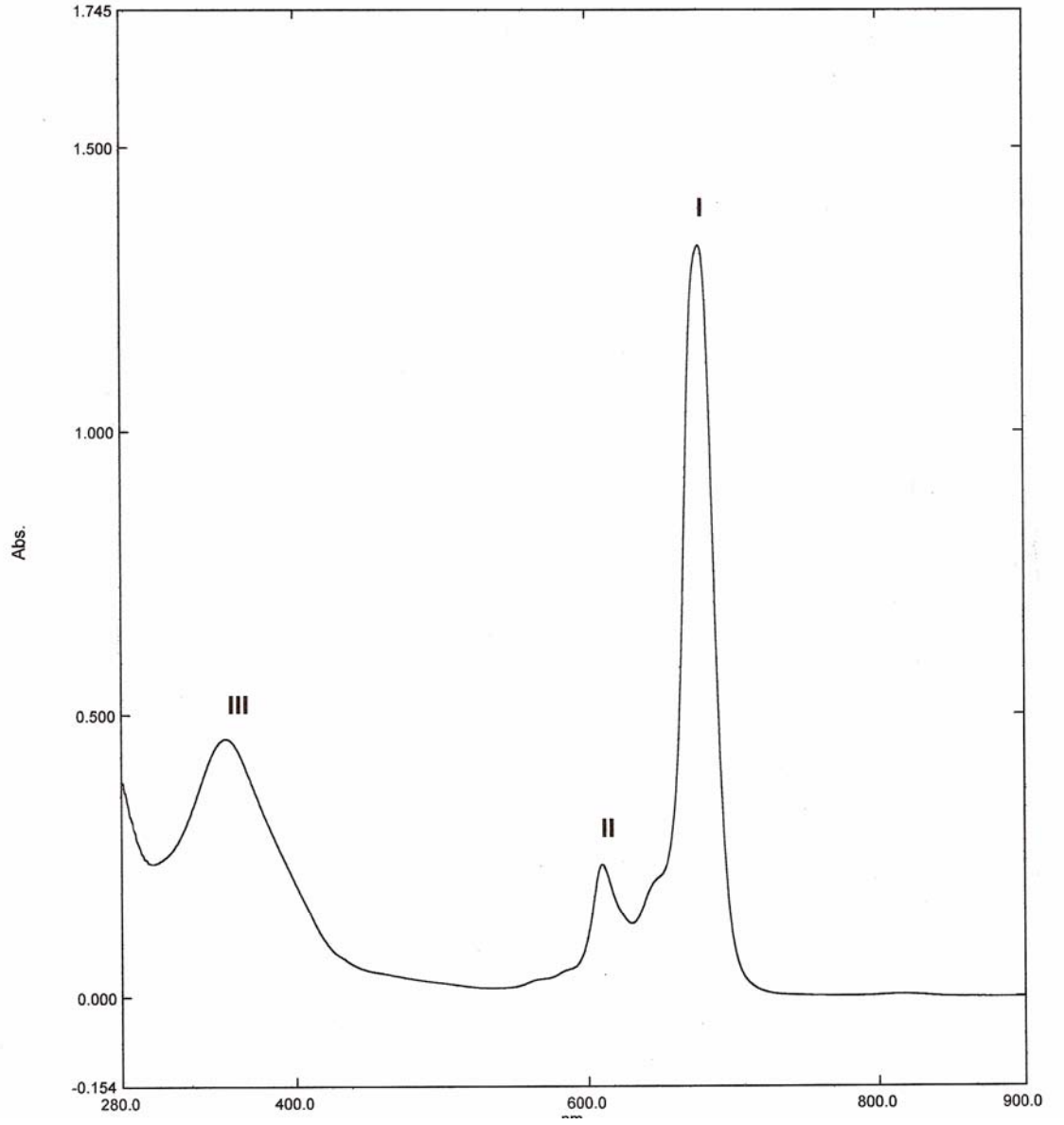


Ek-A, Şekil IV.13 Çakıştırılmış UV-Vis Spektrumları;

- 1) Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaninatoçinko (ZnPc) **(11)**
- 2) Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaninatokobalt (CoPc) **(12)**
- 3) Tetrakis[4-(hekziltiyo)-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaninatonikel (NiPc) **(13)**



Ek-A, Şekil IV.14 Tetrakis[4-kloro-3-nitrofenoksi]-ftalosiyanimatoçinko (ZnPc) (14) FT-IR Spektrumu



Ek-A, Şekil IV.15 Tetrakis[4-kloro-3-nitrofenoksi]-ftalosiyaninatoçinko (ZnPc)
(14) UV-Vis Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Ali ALBAY

Doğum Yeri: İstanbul

Doğum Tarihi: 09-01-1982

EĞİTİM DURUMU:

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Organik Kimya (87/100)

2004–2006

19 Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi

Kimya Bölümü (2,84/4,00)

2000–2004

Süleyman Demirel Süper Lisesi (3,84/5.00)

1996–2000

KURS VE SEMİNERLER:

Ankara Üniversitesi Tömer İngilizce Kursu

2004 (6 Ay)

İSMEK Bilgisayar Ofis Programları Kursu

2005 (120 saat)

E-POSTA:

alialbay1@yahoo.com