

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

**4-NİTROKATEKOL'DEN ÇIKARAK YENİ TİP METALLİ VE
METALSİZ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZ VE
ÖZELLİKLERİNİN TAYİNİ**

**Duygu KULAÇ
(Kimyager)**

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

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Mustafa BULUT**

İSTANBUL 2006

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

**4-NİTROKATEKOL'DEN ÇIKARAK YENİ TİP METALLİ VE
METALSİZ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZ VE
ÖZELLİKLERİNİN TAYİNİ**

Duygu KULAÇ
(Kimyager)
(141102620040022)

**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-NİTROKATEKOL'DEN ÇIKARAK YENİ TİP METALLİ VE
METALSİZ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZ VE ÖZELLİKLERİNİN
TAYİNİ

Duygu KULAÇ'ın 4-Nitrokatekol'den Çıkararak Yeni Tip Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanınların Sentez ve Özelliklerinin Tayini isimli Lisansüstü tez çalışması, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 25 Temmuz 2006 tarih ve B.30.2.MAR.0.Cl.00.00.sek./2341 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından KİMYA Anabilim Dalı ORGANİK KİMYA Programında YÜKSEK LİSANS/DOKTORA 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 Duygu KULAÇ'ın KİMYA Anabilim Dalı ORGANİK KİMYA Programında Y.Lisans (MSc.) / Doktora (Dr, PhD.) derecesi alması onanmıştır.

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

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans Tez çalışması Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya laboratuvarlarında gerçekleştirildi.

Yapmış olduğum çalışma bazı yeni ftalosiyaninlerin sentezleri ve yapılarının spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmasını içermektedir.

Yüksek Lisans çalışmalarına başladığım andan itibaren karşılaştığım her güçlükte yardımını, sabırını esirgemeyen, her türlü imkanı sağlayan, engin bilgilerinden ve tecrübelerinden yararlandığım, değerli önerileriyle bana yol gösteren çok değerli hocam, tez yöneticim, Sayın Prof. Dr. Mustafa BULUT'a;

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince değerli önerileriyle bana yol gösteren, yardımını, zamanını esirgemeyen, engin bilgisinden, tecrübesinden yararlandığım, çok değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Özer BEKAROĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm çalışmalarım boyunca hiçbir konuda benden yardımlarını, bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen başta hocalarım; Yrd. Doç. Dr. Şaziye ABDURRAHMAN-OĞLU'na, Yrd. Doç. Dr. Ümit SALAN'a;

Çalışmalarım boyunca yardımlarını, bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen hocalarım; Dr. Metin ÖZER'e, Öğr. Gör. Dr. Zafer ODABAŞ'a, Arş. Göv. Cihan GÜNDÜZ'e ve Arş. Göv. Selçuk ALTUN'a ve laboratuardaki tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Beni yetiştiren ve her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek bu güne gelmemde çok büyük emek sarf eden, tez çalışmam süresince büyük özveri gösteren annem ve babam; Tülay-Ekrem KULAÇ ve kardeşlerim Burcu-Gökhan ATASOY'a sonsuz teşekkür ederim.

Temmuz,2006

Duygu KULAÇ

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vii
YENİLİK BEYANI.....	ix
SEMBOL LİSTESİ.....	xiii
KISALTMALAR.....	xiv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
BÖLÜM I GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM II GENEL BİLGİLER.....	3
II.1 FTALOSİYANİNLER.....	3
II.1.1 Ftalosiyanınların Tarihsel Keşfi.....	3
II.1.2 Ftalosiyanınların Yapısı.....	4
II.1.3 Ftalosiyanınların Adlandırılması.....	6
II.1.4 Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri.....	7
II.1.5 Ftalosiyanınların Fiziksel Özellikleri.....	9
II.2 FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ.....	11
II.2.1 Substitüe Olmamış Metalsiz Ftalosiyanınların Sentezi.....	11
II.2.2 Substitüe Olmamış Metal İyonu İçeren Ftalosiyanınların Sentezi.....	12
II.2.3 Ftalosiyanınların Sentez Yöntemleri.....	13
II.2.3.1 Ftalonitrilden fталosiyanın eldesi.....	13
II.2.3.2 1,3-diiminoinoidolinden fталosiyanın eldesi.....	15
II.2.3.3 o-Siyanobenzamidinden fталosiyanın eldesi.....	18
II.2.3.4 Ftalikanhidrit, fталimid ve fталikasitten fталosiyanın eldesi.....	18
II.2.3.5 1,2-Dibromobenzenden Fталosiyanın Sentezi.....	19
II.2.3.6 Düşük Sıcaklıkta Fталosiyanın Sentezi.....	20
II.2.4 Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi.....	22
II.2.5 Naftalofталosiyanınların.....	27
II.2.6 Polimerik Fталosiyanınların.....	28

	SAYFA
II.2.7 Sandviç Tipi Ftalosiyanın Bileşikleri.....	32
II.3 FTALOSİYANİNLERİN SPEKTRAL ÖZELLİKLERİ.....	35
II.3.1 NMR Spektroskopisi.....	35
II.3.2 IR Spektroskopisi.....	36
II.3.3 Kütle Spektroskopisi.....	37
II.3.4 UV Spektroskopisi.....	37
II.4 FTALOSİYANİNLERİN ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ VE İZOMERLERİ.....	40
II.5 FARKLI POZİSYONLARDAN SUBSTİTÜE FTALOSİYANİNLER.....	42
II.6 YENİ TİP FTALOSİYANİNLER.....	46
II.7 FTALOSİYANİNLERİN SAFLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ.....	54
II.8 FTALOSİYANİNLERİN KULLANIM ALANLARI.....	55
BÖLÜM III DENEYSEL KISIM.....	58
III.1 KULLANILAN MADDE VE MALZEMELER.....	58
III.2 SENTEZLENEN BİLEŞİKLER VE SONUÇLARI.....	60
III.2.1 4-Nitroftalimid Sentezi.....	60
III.2.2 4-Nitroftalamid Sentezi.....	61
III.2.3 4-Nitroftalonitril Sentezi.....	62
III.2.4 5,6-Dikloroftalihanhidrit Sentezi.....	63
III.2.5 5,6-Dikloroftalimid Sentezi.....	64
III.2.6 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid Sentezi.....	65
III.2.7 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen Sentezi.....	66
III.2.8 4,5-Bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen Sentezi.....	67
III.2.9 3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)nitrobenzen (9) ve 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (10) Sentezi.....	68
III.2.10 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen (11) Sentezi	71
III.2.11 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi) ftalosiyaninatoçinko(II) (12) Sentezi.....	73
III.2.12 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi) ftalosiyaninatokobalt(II) (13) Sentezi.....	76
III.2.13 2(3)-[2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi]-tri- [9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)]ftalosiyaninato- kobalt(II) (14) Sentezi	78
III.2.14 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi) ftalosiyaninato (H ₂ Pc) (15) Sentezi.....	80
BÖLÜM IV TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME	82
IV.1 3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)nitrobenzen (9).....	83
IV.2 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (10).....	83

	SAYFA
IV.3 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen (11).....	84
IV.4 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi) ftalosiyanimatoçinko(II) (12).....	86
IV.5 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi) ftalosiyanimatokobalt (II) (13).....	87
IV.6 2(3)-[2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi]-tri- [9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyu)]ftalosiyanimato kobalt(II) (14).....	88
IV.7 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi) ftalosiyanimato (H ₂ Pc) (15).....	89
IV.8 SENTEZLENEN BİLEŞİKLER.....	90
IV.9 SENTEZLENEN ORJİNAL BİLEŞİKLER.....	92
KAYNAKLAR.....	96
EKLER.....	102
EK A-Sentezlenen bileşiklere ait FT-IR spektrumları.....	102
EK B-Sentezlenen bileşiklere ait UV/vis spektrumları.....	110
EK C-Sentezlenen bileşiklere ait ¹ H-NMR spektrumları	115
EK D-Sentezlenen bileşiklere ait KÜTLE spektrumları.....	121
ÖZGEÇMİŞ.....	124

ÖZET

4-NİTROKATEKOL'DEN ÇIKARAK YENİ TİP METALLİ VE METALSİZ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZ VE ÖZELLİKLERİNİN TAYİNİ

Ftalosiyaninler ve onların metal kompleksleri en iyi bilinen tetraazaporfirin türevleridir. Ftalosiyaninler 65 yıldır oldukça geniş alanlarda araştırılan bileşiklerdir. Bu renkli makrosiklik bileşiklere heteroaromatik sistemler olarak sadece teoriksel ilgi yoktur, bununla birlikte termal kararlılıkları, kimyasal öz dirençleri, ve elektriksel, optiksel veya sıvı-kristalin özellikleri sebebiyle geniş pratiksel önemi vardır.

Metal ftalosiyaninler sıvı kristaller, fotoduyarlaştırıcılar, katalizörler, moleküler termometreler, magnetler, elektrokromik gösterge'ler, fotovoltajik hücreler, ve gaz sensörler olarak son birkaç yıldır iyi çalışılmışlardır. Asimetrik ftalosiyaninler non-lineer optiksel özellikler gösterirler ve fotodinamik terapi için çok önemlidirler (PDT).

Tipik bir simetrik ftalosiyanin sentezi 5-substitüe veya 4,5-disubstitüe-1,3-diiminoisindolin'lerin kendi kendine kondenzasyonunu kapsamaktadır. Asimetrik ftalosiyaninlerin oluşumuna kullanışlı, basit bir yol, iki farklı 1,3-diiminoisindolin'in karışımının kondenzasyonu ile istenilen mono-, di-, trisubstitüe ftalosiyaninler elde edilir.

Ftalosiyaninlerin ve metalli türevleri süblimasyon, sülfirik asitte çözme ve ardından buzda çöktürme tarafından saflaştırılır. Birçok çözünmeyen ftalosiyaninde genellikle yeniden kristallendirme, ekstraksiyon veya kromatografik metodlar uygulanamaz.

Bu çalışmada, 4-nitrokatekol'den başlayarak, birkaç yeni ftalosiyanın sentezlendi ve spektroskopik metodlar ile yapıları karakterize edildi.

Çalışmanın ilk bölümünde literatüre bağlı olarak 4,5-bis(hekziltiyo)ftalonitril (**8**) ve 4-nitroftalonitril (**3**) sentezlendi.

Çalışmanın ikinci bölümünde, 4-nitrokatekol ve 4-nitroftalonitril'den 3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)nitrobenzen (**9**), 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (**10**) sentezlendi. Saflaştırılan 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (**10**) bileşiğinden 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen (**11**) elde edildi. Daha sonra disiyan türevi **11** ve metal tuzlarından [Zn(OAc)₂, CoCl₂] metalloftalosiyanimler tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyanimatoçinko(II) (**12**), tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyanimatokobalt(II) (**13**) sentezlendi. Asimetrik bir ftalosiyanim olan 2(3)-[2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi]-tri-[9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)]ftalosiyanimatokobalt(II) (**14**), **11** ve **8**'in kuru DMF içerisinde CoCl₂ varlığında 3:1 molar oranda istatistiksel kondenzasyonu ile sentezlendi. Son olarak 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen (**11**) ve lityum (Li) metalinin reaksiyonundan tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)-ftalosiyanimato (**15**) (H₂Pc) sentezlendi. Bu bileşiklerin saflaştırılması silika-jel kullanılarak kolon kromatografisi ile yapılmıştır.

Sentezlenen maddelerin yapıları UV/vis, FT-IR, ¹H-NMR, Mass spektrumları ile aydınlatılmıştır.

Temmuz,2006

Duygu KULAÇ

ABSTRACT

STARTING FROM 4-NITROCATÉCHOL, SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME NOVEL METALLO AND METAL-FREE PHTHALOCYANINES

Phthalocyanines and their metal complexes are the best-known derivatives of tetraazaporphyrins. Phthalocyanine has been the subject of great deal of wide-ranging research for over 65 years. These coloured macrocyclic compounds are not only of theoretical interest as heteroaromatic systems, but are also of wide practical importance because of their thermal stability, chemical resistivity and their electrical, optical or liquid-crystalline properties.

Metal phthalocyanines have been well studied as liquid crystals, photosensitizers, catalysts, molecular thermometers, magnets, electrochromic displays, photovoltaic cells and gas sensors over the last few years. Unsymmetrical phthalocyanines show non-linear optical properties and they are very important for photodynamic therapy (PDT).

A typical symmetrical phthalocyanine synthesis involves the self-condensation of 5-substituted or 4,5-disubstituted-1,3-diiminoisoindolines. A simple strategy available to form unsymmetrical phthalocyanines is the mixed condensation of two different 1,3-diiminoisoindolines to obtain the desired mono-, di-, or trisubstituted phthalocyanines.

Phthalocyanines and its metallated derivatives have been purified by sublimation or by dissolution in concentrated sulphuric acid followed by precipitation on ice. The extreme insolubility of most phthalocyanines makes the usual recrystallization, extraction or chromatographic methods inapplicable.

In this study, starting from 4-nitrocatechol, we have synthesized some novel phthalocyanines and characterized their structures by spectroscopic methods.

In the first part of this study, according to the literature 4,5-bis(hexylthio)phthalonitrile (**8**) and 4-nitrophthalonitrile (**3**) were synthesized.

In the second part of this study, by reacting 4-nitrocatechol with 4-nitrophthalonitrile; 3,4-bis(3,4-dicyanophenoxy)nitrobenzene (**9**), 4-(3,4-dicyanophenoxy)-3-hydroxynitrobenzene (**10**) were obtained. 4-(3,4-dicyanophenoxy)-3-octyloxy nitrobenzene (**11**) were obtained from purified 4-(3,4-dicyanophenoxy)-3-hydroxynitrobenzene (**10**). And then, the metallophthalocyanines tetrakis(2'-octyloxy-4'-nitrophenyloxy)ftalosiyanimatozinc(II) (**12**), tetrakis(2'-octyloxy-4'-nitrophenyloxy)ftalosiyanimatocobalt(II) (**13**) were synthesized from the dicyano derivative, **11** and the corresponding metal salts [Zn(OAc)₂, CoCl₂] in suitable anhydrous solvents. And unsymmetrical phthalocyanine, 2(3)-[2'-octyloxy-4'-nitrophenyloxy]-tri-[9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)]ftalosiyanimatocobalt(II) (**14**) was synthesized by the CoCl₂-mediated statistical condensation of a 3:1 molar ratio of **11** and **8** in anhydrous DMF. Finally, tetrakis(2'-octyloxy-4'-nitrophenyloxy)ftalosiyanimato (**15**) (H₂Pc) was synthesized from the dicyano derivative, **11** and the corresponding metallic lithium. The purification of these compounds were made by using silica-gel coloumn chromatography.

UV/vis, FT-IR, ¹H-NMR, Mass spectra confirm the proposed structure of the synthesized compounds.

July,2006

Duygu KULAÇ

YENİLİK BEYANI

4-NİTROKATEKOL'DEN ÇIKARAK YENİ TİP METALLİ VE METALSİZ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZ VE ÖZELLİKLERİNİN TAYİNİ

Bu çalışma ile şimdiye kadar literatüre geçmemiş yeni 4-nitrokatekol türevi;

3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)nitrobenzen (**9**),

4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (**10**),

4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen (**11**)

4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen (**11**) türevi metallsiz ve metal katyon (Zn^{2+} , Co^{2+}) içeren ftalosiyanimler;

Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyanimatoçinko(II) (**12**),

Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyanimatokobalt(II) (**13**),

2(3)-[2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi]-tri-[9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)]

ftalosiyanimatokobalt(II) (**14**),

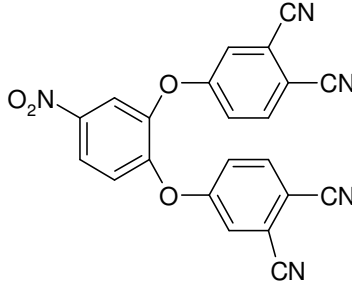
Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyanimato (H_2Pc) (**15**)

sentelendi ve spektroskopik özellikleri incelendi.

Ftalosiyanimler, tetrabenzoporfirazin içeren koyu renkli bileşiklerdir. Ticari öneminden dolayı 1928'den sonra en çok araştırma yapılan sentetik boyar madde ve pigment sınıfını oluştururlar. Bu bileşikler gösterdikleri istisnai fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı ve periferik pozisyonundaki substitüe gruplar sayesinde bir çok alanda geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Bugün kullanıldığı alanlar kısaca; pigment boya, non-lineer optik, koku çekici, fotokopi cihazlarında, tükenmez kalemlerde, fotoğrafçılıkta, gösterge panolarında (elektronik efekt), fotodinamik kanser tedavisinde, kimyasal sensör olarak çeşitli alanlarda, optik yazılım ve donanımda, bilgisayarda bilgi depolamada, elektronik sanayinde, sıvı kristal malzeme olarak vb. gibi yüksek teknolojilerde kullanılmaktadırlar. Bu maddelerin

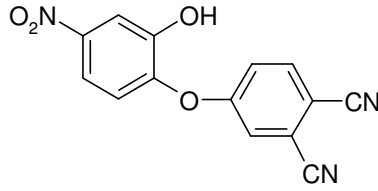
bazı başlangıç bileşikleri Amerika Ulusal Kanser Enstitüsü (NCI) tarafından anti-tümör özellikleri için çalışılmış ve halen çalışılmaktadır.

Sentezlenen ve saflaştırılan ara ürünler ve ftalosiyanın bileşikleri orjinal olduklarından literatüre yeni potansiyel bileşikler kazandırılacaktır.



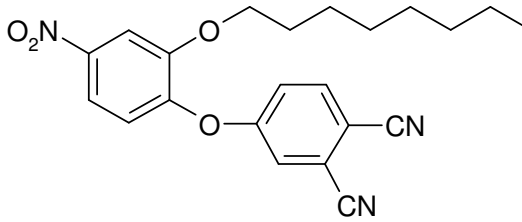
(9)

3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)nitrobenzen



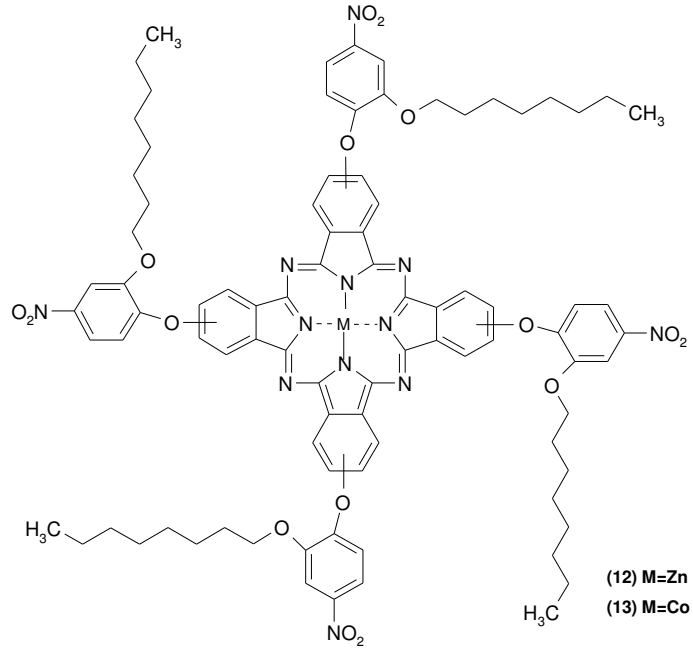
(10)

4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen



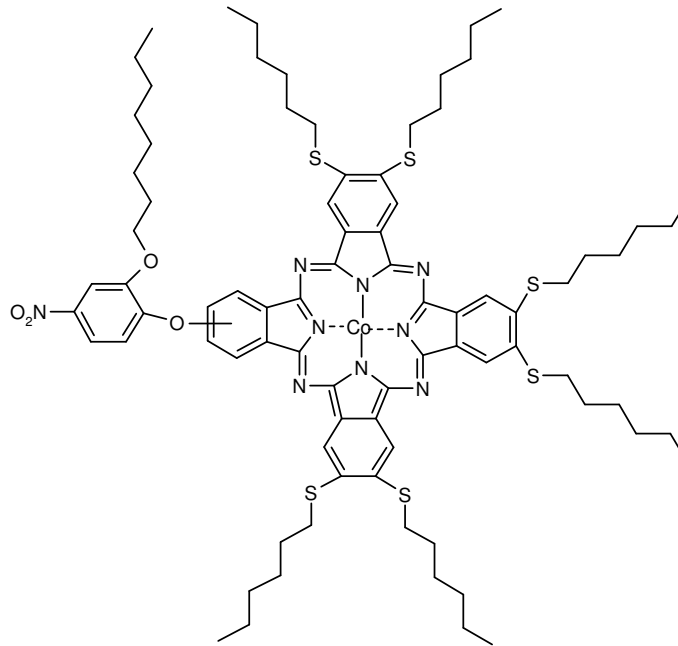
(11)

4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen

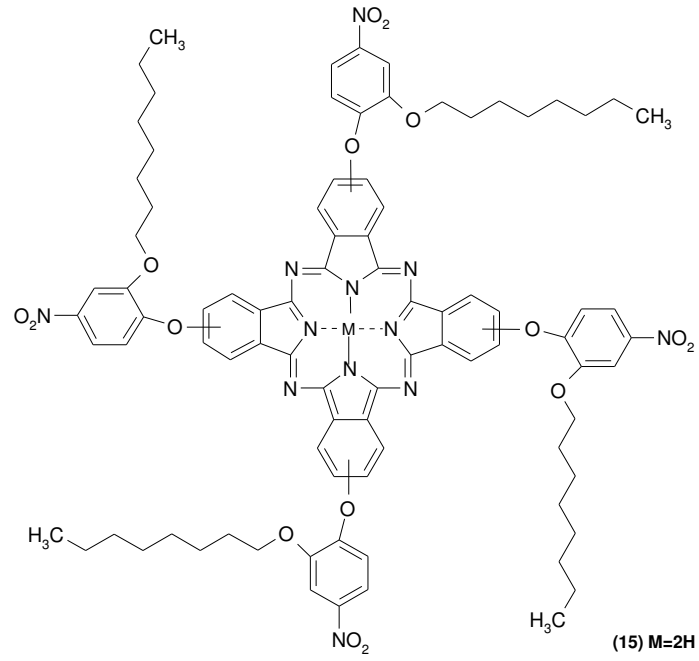


Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaninatoçinko(II) (**12**)

Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaninatokobalt(II) (**13**)



2(3)-[2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi]-tri-[9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)]
ftalosiyaninatokobalt(II) (**14**)



Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaninato (H₂Pc) (**15**)

Bu bileşikler saflaştırıldıktan sonra, yapıları ¹H-NMR, IR, UV/vis, kütle spektrumlarından faydalanılarak aydınlatılmıştır.

Temmuz, 2006

Prof. Dr. Mustafa BULUT

Duygu KULAÇ

SEMBOL LİSTESİ

Å	:Angström
Ar	:Ariil Grubu
Bu	:Bütüil Grubu
°C	:Santigrat Derece
Co	:Kobalt
Zn	:Çinko
Lu	:Lutesyum
Li	:Lityum
X	:Halojenür
W	:Watt
δ	:Kimyasal Kayma (ppm)
M	:Molar
Δ	:Isı
ε	:Molar absorptivite(epsilon)
ν	:Frekans (cm ⁻¹)
λ	:Dalga boyu(μm)
Abs	:Absorbans
T	:Geçirgenlik(%)
e⁻	:Elektron
g	:Gram

KISALTMALAR

Pc	: Ftalosiyenin
MPc	: Metalloftalosiyenin
Et	: Etil Grubu
M	: Metal
Me	: Metil Grubu
nm	: nanometre
OR	: Alkoksi Grubu
Ph	: Fenil Grubu
Py	: Piridin
R	: Alkil Grubu
H₂Pc	: Metalsiz ftalosiyenin
t	: Tersiyer
p	: Çevresel süstitüsyon(Peripheral substitüsyon)
np	: Çevresel olmayan substitüsyon (Nonperipheral substitüsyon)
L-B	: Langmuir-Blodgett
PDT	: Fotodinamik Terapi
UV/vis	: Morötesi/Görünür bölge spektroskopisi
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
THF	: Tetrahidrofuran
MeOH	: Methanol
E.N.	: Erime Noktası
FT-IR	: Kızıl Ötesi Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
SubPc	: Subftalosiyenin
TMS	: Tetrametilsilan
DBN	: 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (Pyrrolidino[1,2:a]1,4,5,6-terahidropyrimidine)
DBU	: 1,8- diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (Octahidropyrimido [1,2:a]azepine)
L	: Ligand
MS	: Kütle spektroskopisi
LuPc₂	: Lutesyum bis(ftalosiyenin)
C	: Konsantrasyon
DMAE	: 2-N,N-dimetilaminoetanol
LUMO	:En düşük dolu olmayan molekül orbital
HOMO	:En yüksek dolu molekül orbital
LCAO-MO	:Lineer kombinasyon molekül orbital
HPLC	:Yüksek basınç likid kromatografi

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
Şekil II.1 Metalli ve metallsiz ftalosiyanimler.....	3
Şekil II.2 A) Porfirin B) Porfirazin C) Tetrabenzoporfirin D) Ftalosiyanim.....	5
Şekil II.3 Ftalosiyanimin molekülünün numaralandırılması.....	6
Şekil II.4 Ftalosiyanimlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı.....	9
Şekil II.5 Metallo ftalosiyanimlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi.....	10
Şekil II.6 Ftalosiyanimin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi.....	10
Şekil II.7 Substitüe olmamış H ₂ Pc'nin sentez şeması.....	12
Şekil II.8 Metalli ftalosiyanimlerin genel sentez yöntemleri.....	13
Şekil II.9 Ftalonitrilden ftalosiyanimin sentezi.....	14
Şekil II.10 TTBPpCz'nin molekül yapısı.....	15
Şekil II.11 1,3-Diiminoisoidolinden ftalosiyanimin eldesi.....	15
Şekil II.12 Diiminoisoidolinden binükleer ftalosiyanimin sentezi.....	16
Şekil II.13 Disubstitüe ftalosiyanimin sentezi.....	17
Şekil II.14 2/3,16/17-Di-(n-dodecylsulfanyl)-9/10,23/24-dinitroftalosiyanimin sentezi.....	18
Şekil II.15 o-Siyanobenzamidden ftalosiyanimin eldesi.....	18
Şekil II.16 Ftalikanhidritten ftalosiyanimin eldesi.....	19
Şekil II.17 Ftalikasitten ftalosiyanimin sentezi.....	19
Şekil II.18 1,2-Dibromobenzenden ftalosiyanimin sentezi.....	20
Şekil II.19 Oda sıcaklığında ftalosiyanimin sentezi.....	21
Şekil II.20 Düşük sıcaklıkta ftalosiyanimin sentezi.....	22
Şekil II.21 Asimetrik ftalosiyanimin sentezi.....	23
Şekil II.22 Asimetrik ftalosiyanimin sentezinin genel şeması.....	24
Şekil II.23 Polimer üzerinden sentezlenen asimetrik ftalosiyanim.....	24
Şekil II.24 Substitüe subftalosiyanimin sentezi.....	25
Şekil II.25 Subftalosiyaniminden asimetrik ftalosiyanimin sentezi.....	25
Şekil II.26 Ftalikanhidritten asimetrik ftalosiyanimin sentezi.....	26
Şekil II.27 Naftalosiyanim'in yapısı.....	27
Şekil II.28 A Tipi polimerler.....	28
Şekil II.29 İki dimensiyonlu(boyutlu) polimerik ftalosiyanimlerin yapısı.....	29
Şekil II.30 B Tipi polimerler.....	29
Şekil II.31 Kofasiyal polimerik ftalosiyanim tipleri.....	30
Şekil II.32 C Tipi polimerler.....	30
Şekil II.33 Periferal substitüe ftalosiyanimlerin polimer ile reaksiyonu sonucu elde edilen polimerik ftalosiyanim.....	31
Şekil II.34 D Tipi polimerler.....	31
Şekil II.35 Lutesyum(III) bis(ftalosiyanim)'in molekül yapısı.....	33
Şekil II.36 Lutesyum (III) bis(ftalosiyanim) kompleksi.....	34
Şekil II.37 2-karboksilftalosiyaniminçinko (II)'nin proton NMR spektrumu.....	36

Şekil II.38 2-Karboksilftalosiyanın çinko (II)'nin kütle spektrumu.....	37
Şekil II.39 Metalloftalosiyanınların basitleştirilmiş enerji diagramı.....	38
Şekil II.40 Tetranükleer metallo ftalosiyanınin UV/vis spektrumu.....	39
Şekil II.41 Tetrasubstitüe ftalosiyanınlerin yapısal izomerleri.....	41
Şekil II.42 1,4- ve 2,3-Oktasubstitüe ftalosiyanınler.....	42
Şekil II.43 Substitüe ftalosiyanınler.....	44
Şekil II.44 Substitüe ftalosiyanınler (devam).....	45
Şekil II.45 [Benzo 15-crown-5] substitüe ftalosiyanınin moleküler yapısı.....	47
Şekil II.46 Trans-2,2'-azoquinoxaline köprülü bisftalosiyanın sentezi.....	48
Şekil II.47 Ftalonitrilden binükleer ve multinükleer ftalosiyanın sentezi.....	49
Şekil II.48 Trimerik-s-triazin köprülü trinükleer çinko(II) ftalosiyanın sentezi	50
Şekil II.49 5H,12H,19H-tris[2-(3,4-diaminofenoksi)-9,10,16,17,23,24- hekza (hekziltiyo)ftalosiyanınatoçinko(II) diazaborolo] borazin sentezi.....	51
Şekil II.50 Bis (double-decker lutesyum(III)ftalosiyanın)'in (Lu ₂ Pc ₄) moleküler yapısı	53
Şekil II.51 Pentaflorobenziloksi substitüe metalsız ve metalli ftalosiyanınler.....	57
Şekil III.1 4-Nitroftalimid sentezi.....	60
Şekil III.2 4-Nitroftalamid sentezi.....	61
Şekil III.3 4-Nitroftalonitril sentezi.....	62
Şekil III.4 5,6-Dikloro-ftalikanhidrit sentezi.....	63
Şekil III.5 5,6-Dikloro-ftalimid sentezi.....	64
Şekil III.6 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid sentezi.....	65
Şekil III.7 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen sentezi.....	66
Şekil III.8 4,5-Bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen sentezi.....	67
Şekil III.9 3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)nitrobenzen (9) 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (10) sentezi.....	68
Şekil III.10 3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)nitrobenzen (9).....	69
Şekil III.11 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (10).....	70
Şekil III.12 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen sentezi (11).....	71
Şekil III.13 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen (11)	72
Şekil III.14 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyanınatoçinko(II) sentezi (12)	73
Şekil III.15 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyanınatoçinko(II) (12).....	75
Şekil III.16 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyanınatokobalt (II) sentezi (13)	76
Şekil III.17 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi) ftalosiyanınatokobalt (II) (13)..	77
Şekil III.18 2(3)-[2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi]-tri-[9,10,16,17,23,24- hekza(hekziltiyo)]ftalosiyanınatokobalt(II) sentezi (14)	78
Şekil III.19 2(3)-[2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi]-tri-[9,10,16,17,23,24- hekza(hekziltiyo)]ftalosiyanınatokobalt(II) (14)	79
Şekil III.20 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi) ftalosiyanınato (H ₂ Pc) sentezi (15).....	80
Şekil III.21 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi) ftalosiyanınato (H ₂ Pc) (15).....	81
Ek A-Şekil IV.1 3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)nitrobenzen (9) FT-IR spektrumu...	103
Ek A-Şekil IV.2 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (10) FT-IR spektrumu	104
Ek A-Şekil IV.3 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen (11) FT-IR spektrumu	105

Ek A-Şekil IV.4	Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaninatoçinko(II) (12) FT-IR spektrumu.....	106
Ek A-Şekil IV.5	Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaninatokobalt (II) (13) FT-IR spektrumu.....	107
Ek A-Şekil IV.6	2(3)-[2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi]-tri-[9,10,16,17,23,24- hekza(hekziltiyo)]ftalosiyaninatokobalt(II) (14) FT-IR spektrumu.....	108
Ek A-Şekil IV.7	Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi) ftalosiyaninato (H ₂ Pc) (15) FT-IR spektrumu.....	109
Ek B-Şekil IV.1	Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaninatoçinko(II) (12) UV/vis spektrumu.....	111
Ek B-Şekil IV.2	Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaninatokobalt(II) (13) UV/vis spektrumu.....	112
Ek B-Şekil IV.3	2(3)-[2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi]-tri-[9,10,16,17,23,24- hekza(hekziltiyo)]ftalosiyaninatokobalt(II) (14) UV/vis spektrumu.....	113
Ek B-Şekil IV.4	Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaninato (H ₂ Pc) (15) UV/vis spektrumu.....	114
Ek C-Şekil IV.1	3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)nitrobenzen (9) ¹ H-NMR spektrumu.....	116
Ek C-Şekil IV.2	4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (10) ¹ H-NMR spektrumu.....	117
Ek C-Şekil IV.3	4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (10) D ₂ OExc –NMR spektrumu.....	118
Ek C-Şekil IV.4	4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen (11) ¹ H-NMR spektrumu.....	119
Ek C-Şekil IV.5	Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaninatoçinko(II) (12) ¹ H-NMR spektrumu.....	120
Ek D-Şekil IV.1	Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaninatoçinko(II) (12) kütle spektrumu Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaninatokobalt(II) (13) kütle spektrumu.....	122
Ek D-Şekil IV.2	2(3)-[2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi]-tri-[9,10,16,17,23,24- hekza(hekziltiyo)]ftalosiyaninatokobalt(II) (14) kütle spektrumu.....	123

BÖLÜM I

GİRİŞ ve AMAÇ

Hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalarda üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturan ftalosiyanimler [1], sahip oldukları olağanüstü kimyasal ve termal kararlılıklarından dolayı uzun yıllardır kimyagerlerin ilgisini çekmiş ve üzerinde çok sayıda çalışmalar yapılmıştır [2].

Önemli endüstriyel ürün olan ftalosiyanimler, yirminci yüzyılın başlarında rastlantı olarak bulunan ve 1934 yılında yapıları aydınlatılan mavi ve yeşil boyar maddeler olarak bilinmektedir. Öncelikle mürekkep (tükenmez kalemlerde), plastik ve metal yüzeylerin, giysilerin renklendirilmesinde kullanılmışlardır [3]. Günümüzde etraflı şekilde çalışılan ftalosiyanimler yarı-iletkenler, katalizörler, kimyasal sensörler, sıvı kristaller, non-lineer optik, fotodinamik terapi, Langmuir-Blodgett (LB) film oluşturma gibi bir çok farklı alanda pratik uygulamalar bulmuşlardır [4].

Ftalosiyanimin kimyası üzerine yapılan çalışmaların en önemli amaçlarından biri çeşitli solventlerde çözünürlüklerini arttırmaktır [3]. Ftalosiyanimlerin periferik pozisyonlarına hacimli grupların substitüsyonu organik solventlerde çözünürlüklerini arttırmıştır. Bundan dolayı tetra ve oktasubstitüe ftalosiyanimler çok geniş bir şekilde çalışılmışlardır. Özellikle tetrasubstitüe ftalosiyanimler oktasubstitüelere göre daha yüksek çözünürlük gösterirler [5]. Yeni tip çözünür ve asimetric ftalosiyanimlerin sentezi, polinükleer, köprülenmiş ve polimerik yapıların sentezine yeni yaklaşımların geliştirilmesi, bunların yapıları ve redoks özellikleri, elektro ve fotokatalitik reaktiviteleri üzerine araştırmalar yapılmaktadır [2].

Bu nedenle bu çalışmada yeni tip çözünür simetric, asimetric ftalosiyanim bileşikleri sentezlenerek, saflaştırılıp yapılarının aydınlatılması amaçlanmıştır.

Ticari olarak alınacak 4-nitrokatekol bileşigi ve sentezlenecek 4-nitroftalonitril'den yeni ftalonitril türevleri 3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)nitrobenzen (**9**), 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (**10**), 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksnitrobenzen (**11**) sentezlenecektir. Daha sonra 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksnitrobenzen (**11**)'den metalli ve metallsiz simetrik, asimetrik ftalosiyanimler tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyanimato çinko(II) (**12**), tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyanimatokobalt(II) (**13**), 2(3)-[2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi]-tri-[9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)]ftalosiya-ninatokobalt(II) (**14**) ve tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyanimato (**15**) (H₂Pc) elde edilecek ve yapıları aydınlatılacaktır.

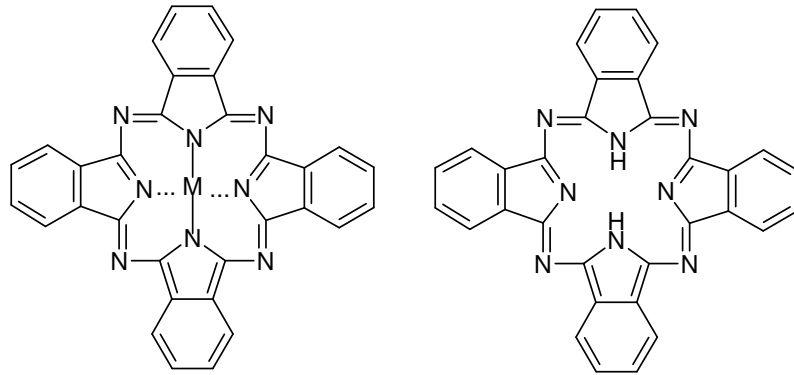
BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1 FTALOSİYANİNLER

II.1.1 Ftalosiyanınların Tarihsel Keşfi

Son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalarda üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturan ve bir tetraisindol türevidir olan ftalosiyanınlar sentetik olarak elde edilen en önemli boyar madde gruplarıdır. Zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamalarıyla ilgili çeken ftalosiyanınlar ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac isimli araştırmacılar tarafından ftalimid ve asetik anhidrit ile o-siyanobenzamid sentezi sırasında mavi-yeşil renkli bir yan ürün olarak rastlantı sonucu bulunmuştur (Şekil II.1) [1].



Şekil II.1 Metalli ve metallsiz ftalosiyanınlar

1927'de De Diesbach ve Von Der Weid, o-dibromoksilen ve dibromobenzen'i bakır siyanür ile ısıttıklarında koyu mavi bir bileşik olduğunu görmüşlerdir [2]. Ftalosiyanın eldesi ile ilgili başka bir çalışma da 1928 yılında Scottish Dyes Ltd.

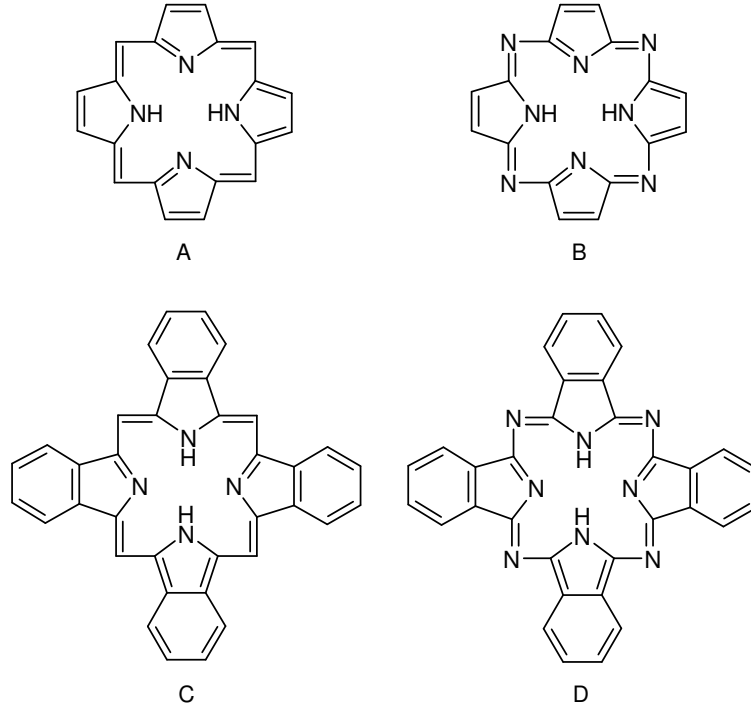
şirketi Grangemounth tesislerinde emaye kaplama bir reaktörde, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında reaktördeki sızıntıdan açığa çıkan demir metali ile oluşmuş mavi-yeşil renkli bir kompleks olduğu Dunsworth ve Drescher tarafından kanıtlanmıştır [6]. Çalışmalar sonucunda ftalosiyanın bileşiklerine ilk patent Dandridge, Drescher ve Thomas tarafından alınmıştır ve 1929 yılında yayınlanmıştır.

Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanınların yapıları Linstead ve arkadaşları tarafından 1929'da başlayan uzun bir çalışma sonrası 1934'te yayınlanmıştır [7]. Ftalosiyanın ismi de ilk kez bu grup tarafından kullanıldı [8]. Ftalosiyanın yapısının asıl aydınlatılması için X-ışını difraksiyon (kırınım) analizleri Robertson tarafından gerçekleştirildi [1]. 1935 yılında ilk kez büyük ölçüde üretilerek ve patenti alınarak piyasaya sürülen ftalosiyanın boyası bir ftalosiyanın polisülfonattır [9,10].

II.1.2 Ftalosiyanınların Yapısı

Makrohalka tetrapirrol türevleri pek çok kimyasal mekanizmada yer alan porfirin türevleri ile yakın analogları olan porfirazin, ftalosiyanın ve tetrabenzoporfirinleri kapsarlar. Ftalosiyanınlar doğada bulunan porfirin halka yapısının analogu olan, sentetik makrosiklik organik bir moleküldür [11].

Ftalosiyanınlar yapısal olarak porfirinlere benzemektedirler [12]. Porfirin yapısı dört pirol biriminin metil karbonlarının π -konjugasyonu ile oluşmuştur. Ftalosiyanın molekülü ise yapısındaki dört isoindolin grubunun aza azotları ile bir arada tutulması ile oluşur ve 18- π elektronlu iç çekirdekdeki delokalizasyon periferel benzo grupları ile daha iyi olmaktadır [11]. Ftalosiyanın ve porfirin yapıları arasındaki farklılık; dört benzo ünitesi ve mezo pozisyonundaki dört azot atomudur [12]. Bir tetraisoindol ligandının reaksiyon merkezi, kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkalarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomundan oluşur [13]. Porfirindeki metin grupları aza köprüleri ile yer değiştirmişlerdir. Ftalosiyanınlar dört isoindol biriminin kondenzasyon ürünü tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılabilir (Şekil II.2) [14].



Şekil II.2 A)Porfirin B) Porfirazin C) Tetrabenzoporfirin D) Ftalosiyenin

Ftalosiyeninlerin yapısına katılan azo nitrojenleri porfirinlere göre moleküle ısı ve oksidasyona karşı çok daha iyi bir dayanıklılık katmasına karşılık π -konjugasyonu nedeniyle ftalosiyenin halkaları arasındaki agregasyon artar, bu yüzden molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalır [11,15].

Robertson'un metallsiz ftalosiyeninler üzerine yaptığı çalışmalar H_2Pc molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir [16]. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma pirol halkalarındaki eşitsizlikten değil, komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır [12]. Metallsiz Ftalosiyeninde 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinlerden daha kısadır. Mezo-azot atomları üzerinde gerçekleştirilen köprü bağlarının bağ açıları ve bağ uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirinlere göre daha küçük olmasına neden olmuştur [12].

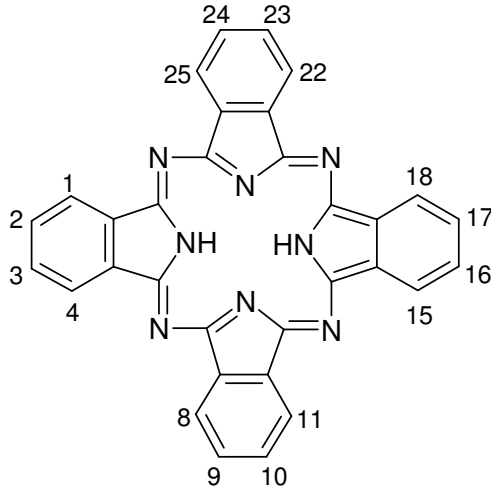
Ftalosiyeninlerin, yapı olarak yeşil yapraklı bitkilerin pigmenti olan klorofil ve kana renk veren hemin ile yakın benzerliği vardır [17].

Ftalosiyenin çekirdeği üzerine çeşitli substitüentlerin ve çeşitli metal iyonlarının bağlanmasıyla, fotodinamik tümör terapi için, katalizör, elektro-katalizör,

gaz sensör ve bilgi depolama sistemlerinde kullanılmak üzere özel amaçlı maddelerin elde edilmesi mümkündür [20].

II.1.3 Ftalosiyanın Adlandırılması:

Şekil.1’de ftalosiyanın halka sisteminin kabul edilen numaralandırılması gösterilmektedir. Makrosiklik substitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları periferel (p) ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları periferel olmayan (np) yerlerdir. t- kısıltması genellikle dört isomerden oluşan periferel olarak tetra-substitüe bir ftalosiyanını ifade eder. Örneğin metalsiz tetra-terciyer-butil Pc, H₂Pc-t-tb olarak kısaltılır (Şekil II.3).



Şekil II.3 Ftalosiyanın molekülünün numaralandırılması

Makrosikliğe bağlanmış olan substitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Periferel ve periferel olmayan substitüentlerin her ikisinde taşıyan okta(o)-substitüe ftalosiyanınlerden oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla O_p ve O_{np} kısaltmaları ile gösterirler. Örneğin 1,4,8,11,15,18,22,25-oktaheksilftalosiyanınato Nikel(II), NiPc-o_{np}-C₆ olarak kısaltılırlar ve C₆ herbiri altı karbon atomu içeren sekiz periferel olmayan alkil substitüentlerini gösterir (örneğin heksil, -C₆H₁₃).

Merkez metal atomuna bağlı her aksiyel ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yer alır. Örneğin 2,3,9,10,16,17,23,24 oktadodesiloksiftalosiyanınatosilisyum (IV) dihidroksit, a-(HO)₂Si: Pc-o_p-OC₁₂ olarak kısaltılır [5].

II.1.4 Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri:

Aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilen, oldukça gergin bir yapıda olup dört isoindol çekirdeğinden oluşan ftalosiyeninler, karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değilse sentezlenememektedirler. Ayrıca karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunması ftalosiyenin sentezi için gerekli diğer bir şarttır.

Ftalosiyenin molekülünün merkezini oluşturan, isoindolin hidrojen atomları metal iyonları ile kolaylıkla yer değiştirerek metalli ftalosiyeninlerin oluşumunu sağlar ve ortamdaki metal iyonunun template etkisi ile metalli ftalosiyenin eldesinde ürün verimi metallsiz ftalosiyeninlere kıyasla yüksek olmaktadır.

Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atoma bağlıdır. Metal içeren ftalosiyeninlerin kararlılığı ise, ancak metal iyon çapının, ftalosiyenin ortasındaki oyuk çapına uygun olması ile gerçekleşir. Metallerin iyon çapı, ftalosiyenin molekülünün oyuk çapı olan 1.35 Å'dan önemli derecede büyük veya küçük olduğunda metal atomları ftalosiyeninlerden kolayca ayrılabilir. Metallo ftalosiyeninlerin genel olarak iki tipi vardır:

1. Elektrovalent Metalloftalosiyeninler: Genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metallsiz ftalosiyenin elde edilir [19-21]. Alkali-Metal ftalosiyeninlere (Grup IA), Linstead metoduyla hazırlanabilen dilityum ftalosiyenin ($PcLi_2$), neme ve alkole karşı dilityum bileşinden daha hassas olan disodyum ftalosiyenin ($PcNa_2$) ve dipotasyum ftalosiyenin (PcK_2) [22], Toprak Alkali-Metal ftalosiyeninlere (Grup IIA), baryum ftalosiyenin ($PcBa$), kalsiyum ftalosiyenin ($PcCa$) [23] örnek verilebilir. Lityum ftalosiyenin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyenin oluşur. Bunlar vakumda yüksek sıcaklıkta sublime olmazlar.

2. Kovalent Metalloftalosiyeninler: Elektrovalent ftalosiyeninlere kıyasla kararlıdırlar. Bazı türleri inert ortamda vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblimleşirler. Nitrik asit dışında organik asitlerle muamele

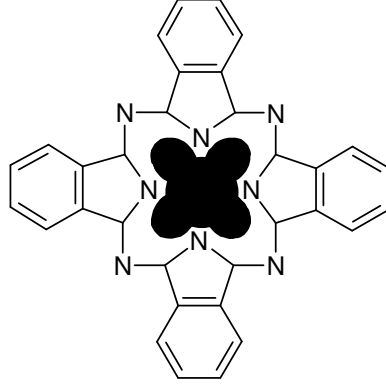
edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun nedeni, metal ile ftalosiyanın molekülü arasında bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo(yalancı) aromatik karakter taşımasıdır.

Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının ftalosiyanın komplekslerini elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metalin (+2) değerliği ftalosiyanın ile karşılanırken geriye kalan bağlar ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur.

Ftalosiyaninler genel olarak suda çözümezler. Elektrovalent ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünlüklerinin olmamasına karşılık, kovalent türde olanlar 1-kloroftalen, kinolin gibi bazı organik çözücülerde çözünlürler. Buna karşılık ftalosiyaninlere çeşitli substitüe grupların eklenmesiyle organik çözücülerdeki çözünlükleri artırılabilir.

Bütün ftalosiyaninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler. Metal ftalosiyaninlerin ilginç bir özelliği, oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yapmasıdır. Ftalosiyanın varlığında, C_6H_5-CHO hava ile oksitlenerek C_6H_5COOH 'e dönüşebilir. Kobalt ftalosiyanın (CoPc), sülfid artıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleyici olarak kullanılır. Ftalosiyaninler kolayca sülfolanabilir, ancak nitrik asitte bozunduklarından nitrolanamazlar [19-21]. Ancak nitro grupları ftalosiyanınin başlangıç maddesi olan ftalonitril veya ftalimid'e substitüsyonları ile, indirek olarak ftalosiyaninlere bağlanabilirler [24]. Nitro grupları $SnCl_2/HCl$ muamelesi ile amino ftalosiyanine indirgenebilirler [25].

Ftalosiyaninlerin önemli özelliklerinden biri yapısındaki dört benzen halkası üzerinde elektrofilik substitüsyon reaksiyonları oluşturabilmeleridir. Molekül etrafındaki 16 pozisyonun hepsi aynı derecede substitüsyona müsaittir. π -elektronlarınca zengin olan ftalosiyanın ligandının rezonans halleri röntgen yapı analizleri ile tespit edilmiştir. Ftalosiyanın makrosiklik halkası 16 atomu ve 18 π -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromattir. Makrosiklik halkaya iki proton veya bir metal iyonu bağlanmasıyla nötralite sağlanır (Şekil II.4).



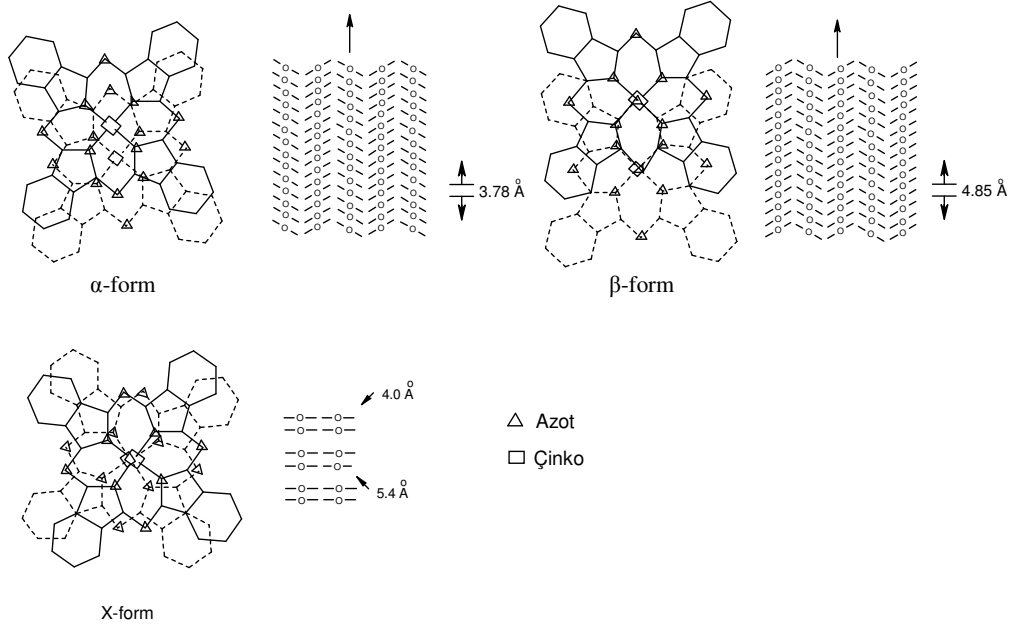
Şekil II.4 Ftalosiyanın en düşük enerjideki rezonans yapısı

Ftalosiyaninler, bağlı olan substitüsyon gruplarının elektron çekici veya elektron verici özelliklerine göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler [26].

II.1.5 Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri:

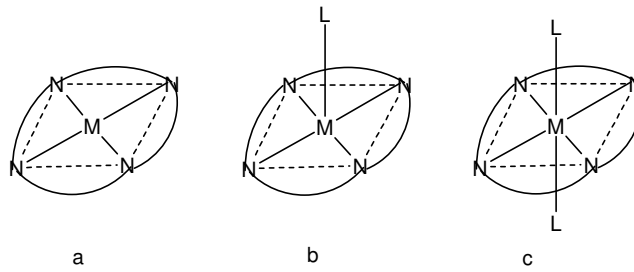
Ftalosiyaninler genellikle isomorfik kristal yapıdadırlar. Substitüe olmamış ftalosiyaninlerin α -yapısı ve β -yapısı olmak üzere 2 tip kristal yapısı vardır. Bu iki tip yapı arasında çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık açısından farklar vardır. β -formu, α -formuna göre daha karardır ve en çok rastlanan yapıdır. Bu yapılar X-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilirler. β -formu yanında üçüncü bir yapı olarak da X-formu vardır [27].

α –Yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asidi içinde çözülmüş ftalosiyaninin hızla seyreltilmesi ile α -formunun çökmesi bu olaya örnek verilebilir. Daha kararlı olan β -formu ise, sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. α –Formu yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β -formu elde edilir (Şekil II.5) [16]. X-kristal yapısı ise α -formunun öğütülmesi ile elde edilir. Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka 0.3 Å sapma ile düzlemseldir. Ftalosiyanın molekülünün kalınlığı yaklaşık 3.4 Å'dır ve molekül simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır [28,29].



Şekil II.5 Metallo ftalosiyanın kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakum ve 500 °C'nin üzerinde süblimleşir. Ftalosiyaninler yarı iletken ve metalik iletken özellik göstermektedirler. İletkenlikleri 10^{-15} ile 10^{-4} Scm^{-1} arasında değişmektedir [24]. Ftalosiyaninlerin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın iki hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu, Zn vb. metallerle doldurulur. Çeşitli moleküllerin eksensel olarak metale bağlanmasıyla, kare düzlemselden beş koordinasyonlu piramidal yapıya veya altı koordinasyonlu sistemlere dönüşür (Şekil II.6) [26].



Şekil II.6 Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi

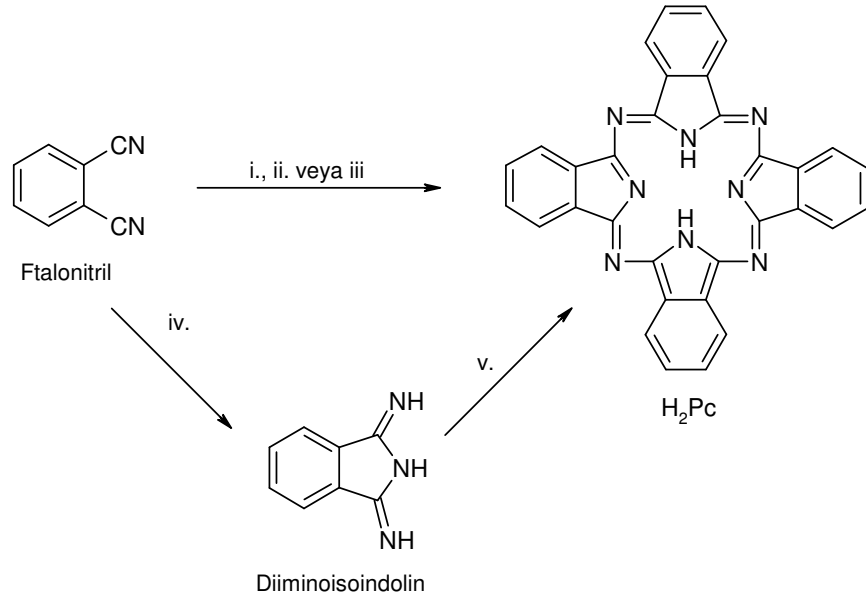
- a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu,
- b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu,
- c) Tetragonal, altı koordinasyonlu.

II.2 FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

II.2.1 Substitüe Olmamış Metalsiz Ftalosiyanınların Sentezi

Çok sayıda orto-disüstitüe benzen türevleri Pc başlangıç maddesi olarak tercih edilebilirler. Fakat çok sayıda laboratuvar sentez çalışmasında, ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılmaktadır. Ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile H₂Pc hazırlanmasıyla ilgili birçok metod vardır. Metalsiz ftalosiyanın yöntemleri şöyle sıralanabilir:

- Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoisindolin oluşumu ve diiminoisindolinin H₂Pc'yi oluşturması (Şekil II.7).
- Ftalonitrilin hidrokinonun erime noktasındaki siklotetramerizasyonu ile H₂Pc eldesi [5].
- Ftalonitrilin pentanol içerisinde çözülmüş lityum metali çözeltisi ile geri akış altında oluşan elektrovalent metaloftalosiyanınların komplekslerinin reaksiyon karışımına proton verici hidroklorik asit, su veya metanol gibi maddeler ilave edilerek metal çıkarılması ile H₂Pc eldesi.
- Ftalonitril ile alkali metal alkolatlar veya ftalonitrilin erime noktasında veya pentanol çözeltisinde siklotetramerizasyon için etkili maddeler olan DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene), DBN (1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene) gibi nükleofilik engelleyici olmayan kuvvetli bazlar arasındaki reaksiyondan H₂Pc eldesi [1].



Şekil II.7 Substitüe olmamış H₂Pc'nin sentez şeması ; i.) Lityum, pentanol ve hidroliz, ii.) Hidrokinon ile eritme, iii.) DBU ile pentanol'de kaynatma, iv.) NH₃, NaOCH₃, metanol, v.) Yüksek kaynamalı alkolde geri akış.

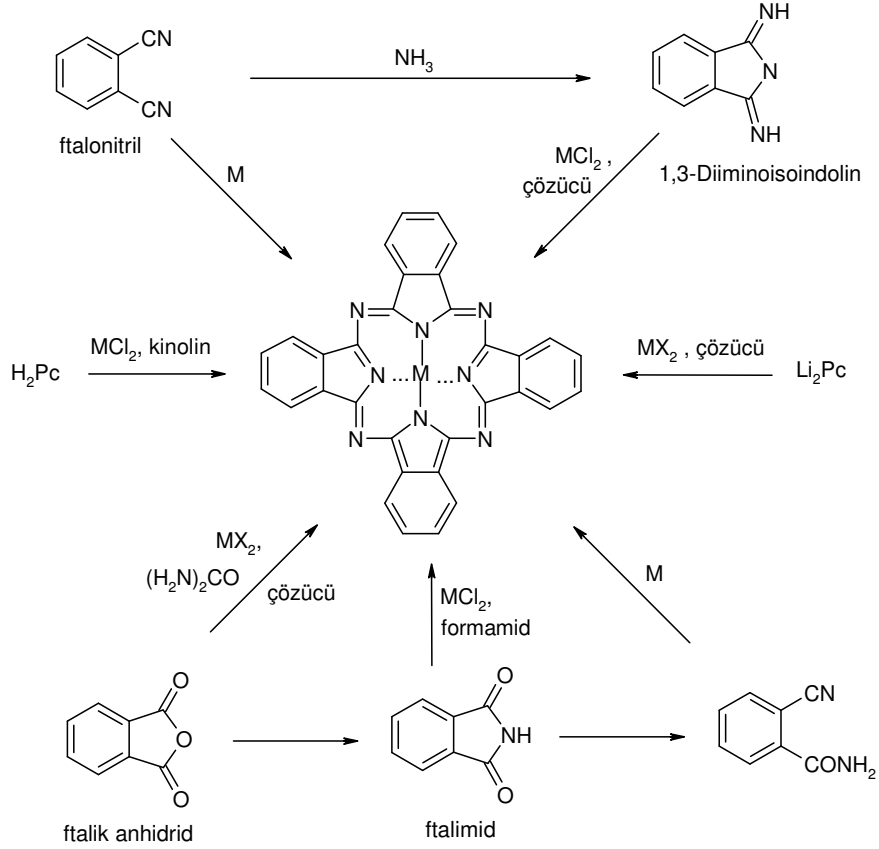
II.2.2 Substitüe Olmamış Metal İyonu İçeren Ftalosiyanın Sentezi (MPc)

Metalli ftalosiyanın,

- Ftalonitril ya da diiminoisoindolin ile metal yönlendirme etkisi(template etki) gösteren metal iyonunun siklotramerizasyon reaksiyonundan,
- H₂Pc ya da LiPc ve metal tuzu(örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) arasındaki reaksiyonla metal ilavesi veya uygun şartlarda metalin başka bir metalle yer değiştirilmesiyle,
- o-dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin reaksiyonlarından,
- Metal tuzu ve bir azot kaynağı (üre) varlığında inert çözücü içinde ftalik-anhidrit, ftalimid veya bunların substitüsyon ürünlerinin reaksiyonundan, sentezlenebilir [30-31].

Bu sentez yöntemlerinin hepsinde, reaksiyon birden fazla basamakta yürümekte ve metallsiz ftalosiyanın çoğunun organik çözücülerde çözünmemesi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirmektedir.

Li₂Pc kompleksinin aseton ve etanolde çözünmesinden dolayı metalli ftalosiyanın sentezi için kullanılması daha yararlıdır (Şekil II.8) [5].



Şekil II.8 Metalli ftalosiyanın genel sentez yöntemleri

II.2.3 Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri

II.2.3.1 Ftalonitrilden ftalosiyanın eldesi:

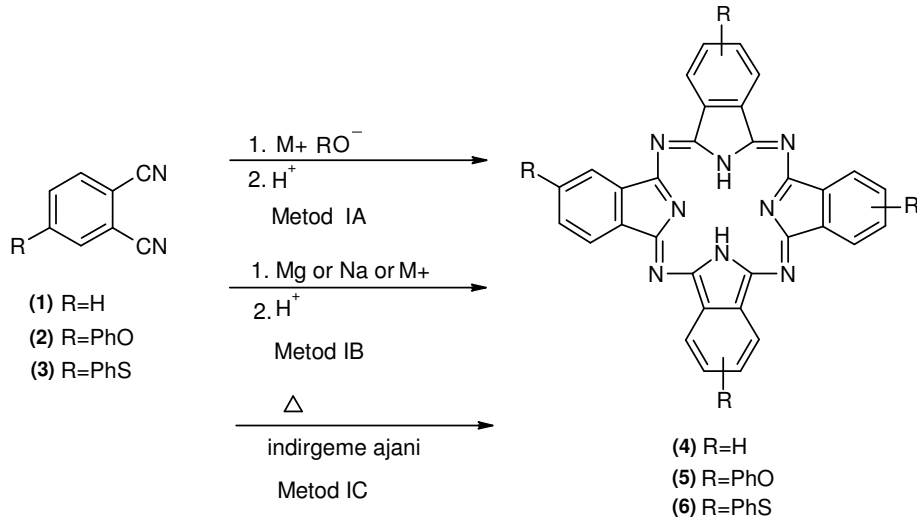
Metalalkolatların $M(OR)_2$, metal halojenürlerin (MX_2) ve elemental metalin kullanıldığı, kaynama noktası yüksek bir çözücünde ya da reaktantların karıştırılarak $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılmasıyla yapılan bu metod ile yüksek verimle ftalosiyanın elde etmek mümkündür. Bu metotta $135\text{-}140\text{ }^\circ\text{C}$ ' de n-pentanol veya diğer alkollerde ftalonitrile (1) sodyum muamelesi sonucu disodyum ftalosiyanın meydana gelir. Elde edilen disodyum ftalosiyanınin derişik H_2SO_4 ile direkt muamalesi ile metalsiz ftalosiyanın (4) oluşturulur (Şekil II.9, Metod IA). Bununla beraber ftalonitrilin 2-N,N-dimetilaminoetanolda amonyak gazı ile muamelesi ile, asitle muameleye gerek kalmadan %90 verimle metalsiz ftalosiyanın elde edilebilir.

Ftalosiyanınler kuvvetli bazlara karşı dayanıklı olduklarından, bu metod ile ftalonitril çözeltisi standart şartlar altında UV ışığı ile bir ön ısıtma eşliğinde, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) ya da 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene

(DBN) gibi kuvvetli bazlarla substitüsyon reaksiyonuna girerek yüksek verimle metallsiz ftalosiyanın meydana getirirler.

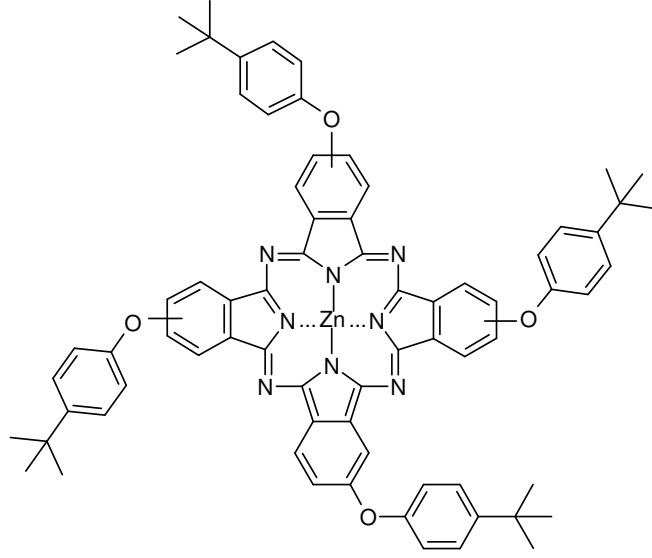
Ftalonitril'in (1) 200 °C' nin üzerinde magnezyum ve sodyum metali ile reaksiyonu sonucu oluşan metallo ftalosiyanın derişik H₂SO₄ ile muamele edilir ise metallsiz ftalosiyanın (4) meydana gelir (Şekil II.9, Metod IB).

Hidrokinon, tetrahidropiridin veya 4,4'-dihidrobifenil kullanılarak, 4-fenoksiftalonitril (2) ve 4-tiyofenoksiftalonitrilin (3) kapalı tüp içinde 180 °C' de reaksiyona sokulmasıyla substitüe metallsiz ftalosiyanınler 2,9,16,23-tetrafenoksiftalosiyanın (5) ve 2,9,16,23-tetratiyofenoksiftalosiyanın (6) sırasıyla %81 ve %43 verimle elde edilmiştir (Şekil II.9, Metod IC).



Şekil II.9 Ftalonitrilden ftalosiyanın sentezi

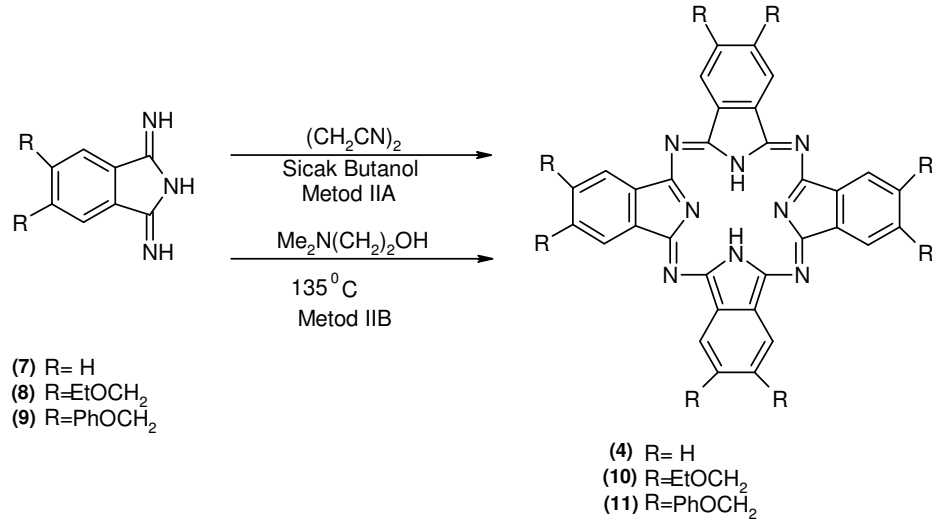
Ftalonitrilin substitüe türevlerinden metalli ftalosiyanınler de elde etmek mümkündür [1]. Örneğin; 4-(p-tert-Butilfenoksi)ftalonitril'den 135 °C' de dimetilaminoetanol içinde argon gazı altında %44 verimle 2,9(10),16(17),23(24)-tetra(p-tert-butilfenoksi)-ftalosiyanınato çinko(II) (TTBPPcZn) sentezlenmiştir (Şekil II.10) [33].



Şekil II.10 TTBPPcZn'in moleküler yapısı

II.2.3.2 1,3-Diiminoisindolinden ftalosiyanın eldesi:

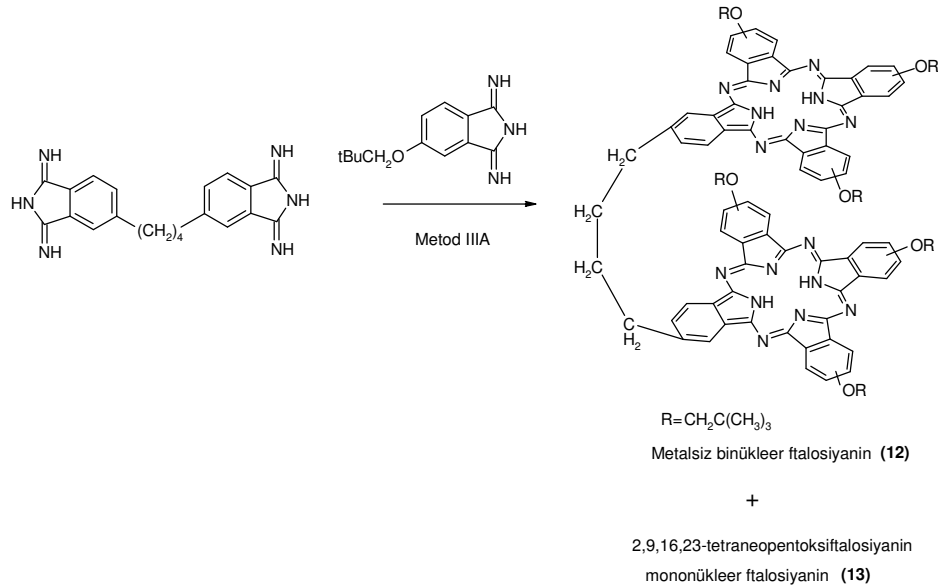
Ftalonitrilin metanoldeki çözeltisinden sodyum metoksit eşliğinde sıcakta amonyak gazı geçirilmesiyle elde edilen 1,3-diiminoisindolin bileşiğinden de çeşitli ftalosiyanimler elde edilebilmektedir (Şekil II.11) [1]. Ayrıca silisyum metali içeren ftalosiyanimlerin sentezinde ftalonitriller yeterince reaktif değildir. Bu nedenle yüksek reaktivite gösteren bir diiminoisindolin kullanılması avantaj sağlayabilir [34].



Şekil II.11 1,3-Diiminoisindolinden ftalosiyanın eldesi

1,3-Diiminoisindolin bileşiği sıcak formamid içinde NiCl_2 ile muamele edilerek %96 verimle metalli ftalosiyanın ve suksinonitril ya da kaynayan tetralin gibi hidrojen verici bir reaktifle ısıtıldığında %34 veya %45 verimle metallsiz ftalosiyanın (**4**) elde edilmiştir. (Şekil II.11, Metod IIA) Daha sonra iminoisindolin'den %85 verimle 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde geri soğutucu altında kaynatılması ile metallsiz ftalosiyanın sentezlenmiştir. Bu metod ile oktasubstitüe ftalosiyanınler 2,3,9,10,16,17,23,24-okta(etoksimetil)-ftalosiyanın (**10**) ve 2,3,9,10,16,17,23,24-okta(fenoksimetil)-ftalosiyanın (**11**) %80 verimle 5,6-Bis(etoksimetil)-1,3-diiminoisindolin (**8**) ve 5,6-Bis(fenoksimetil)-1,3-diiminoisindolinden (**9**) elde edilmiştir (Şekil II.11 Metod IIB) [1].

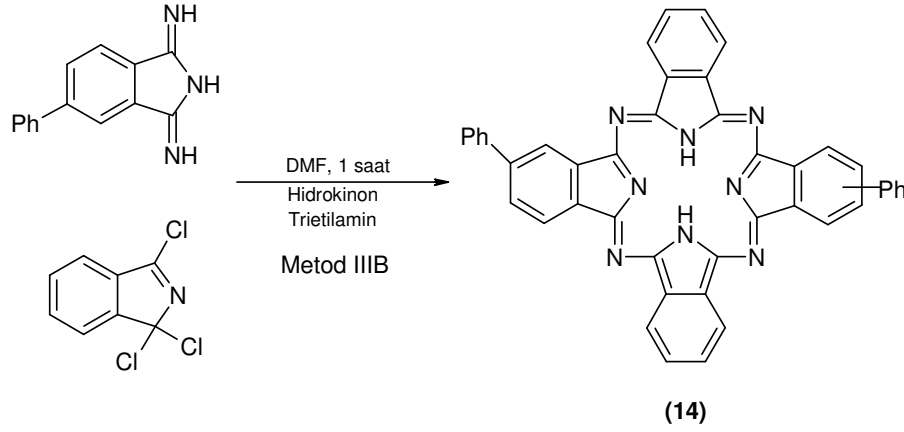
Binükleer ve multinükleer ftalosiyanınler sentezlemek üzere, bir bis-diiminoisindolin başka bir diiminoisindolinle reaksiyona sokulur. Örneğin, bis-1,3-diiminoisindolinle fazla miktarda 5-neopentoksi-1,3-diminoisindolinle muamele edildiğinde %1.4 verimle 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanın (**13**) ve tetrametilen köprülü 1,4-bis-2'-(9',16',23'-trineopentoksiftalosiyanınil)bütan (**12**) elde edilir (Şekil II.12, Metod IIIA). Bu ftalosiyanınler birbirlerinden kromatografik metodlarla ayrılmıştır [35].



Şekil II.12 Diiminoisindolinden binükleer ftalosiyanın sentezi

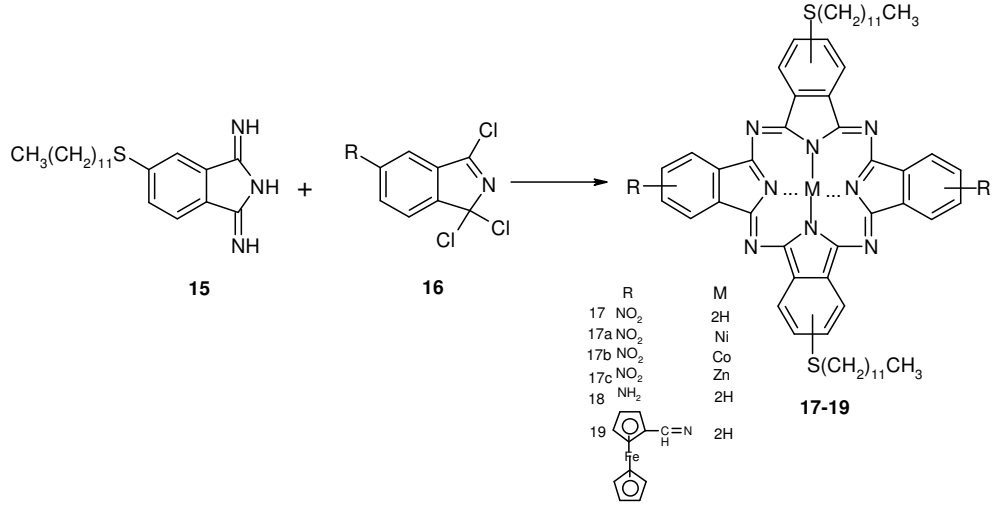
Bir diğer ilginç sentez tipi de disubstitüe ftalosiyanın sentezidir. 5-fenil-1,3-diiminoisindolin oda sıcaklığında trietilamin gibi bir asit akseptörü ile indirgeme

aracı olarak hidrokinon varlığında reaksiyona sokulduğunda %7 verim ile 2,16- ve 2,17-difenilftalosiyanın (**14**) elde edilir (Şekil II.13, Metod IIIB) [1].



Şekil II.13 Disubstitüe ftalosiyanın sentezi

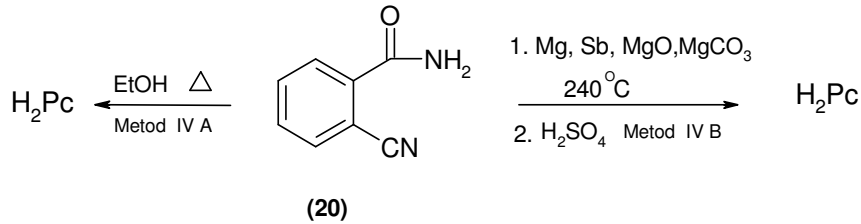
Örneğin 1,3-dihidro-1,3-diimino-6-(n-dodecilsulfanil)-isoiminoindolin (**15**) ile 6-nitro-1,3,3-trikloroisoindolin'in (**16**) argon gazı altında 0 °C'de ve oda sıcaklığında trietilamin, hidrokinon ve sodyum metoksid varlığında sürdürülen reaksiyonu sonucunda 2/3,16/17-di-(n-dodecylsulfanyl)-9/10,23/24-dinitroftalosiyanın (**17**) % 26 verimle elde edilmiştir. **17**'ün kinolin içerisinde NiCl₂ varlığında argon gazı altında sürdürülen reaksiyonu ile **17a**, **17**'ün aynı prosedürle CoCl₂ varlığında sürdürülen reaksiyonuyla **17b** ve Zn(OAc)₂ varlığında sürdürülen reaksiyonuyla **17c** sentezlenmiştir. **17**'ün THF ve DMF karışımındaki çözeltisinde Na₂S.9H₂O varlığındaki reaksiyonu sonucu di(n-dodecilsulfanil)-diaminoftalosiyanın (**18**) ve (**18**)'ün kuru toluen içerisinde ferrosenilaldehit, p-toluen sulfonik asid varlığındaki reaksiyonundan bis(n-dodecilsulfanil)-bis(ferrosenilimino)-ftalosiyanın (**19**) elde edilmiştir (Şekil II.14) [36].



Şekil II.14 2/3,16/17-Di-(n-dodecylsulfanyl)-9/10,23/24-dinitroftalosiyenin sentezi

II.2.3.3 o-Siyanobenzamiddan ftalosiyenin eldesi:

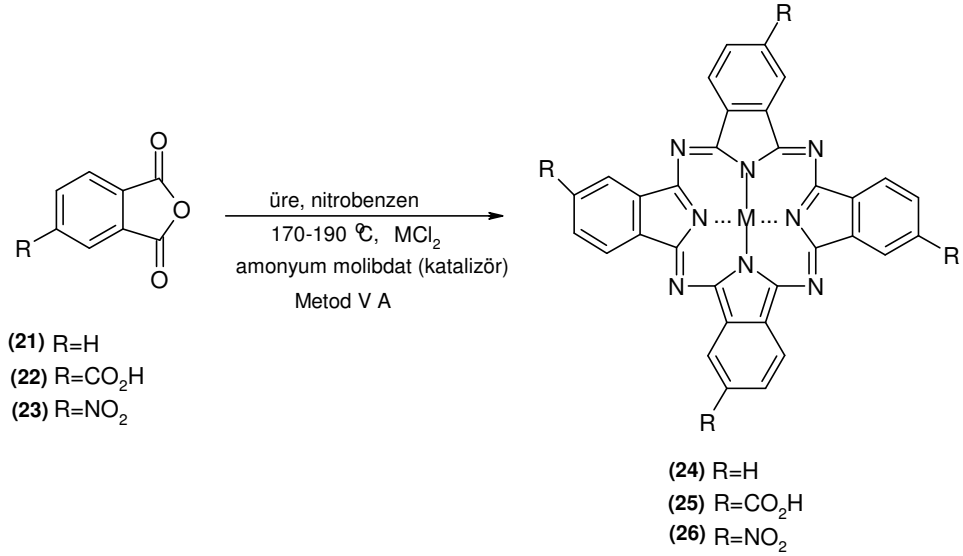
İlk ftalosiyenin sentezi o-siyanobenzamidin etanol içinde geri soğutucu altında kaynatılması ile düşük verimle gerçekleştirilmiştir (Şekil II.15, Metod IVA). Daha sonraki yıllarda Linstead ve grubu yaptığı çalışmalarda o-siyanobenzamidi, magnezyum, antimon ya da magnezyum oksit ve magnezyum karbonat gibi magnezyum tuzları ile 230 °C üzerine ısıtılarak önce %40 verimle metaloftalosiyenin, derişik H₂SO₄ ile muamele edilerek metalsiz ftalosiyenin elde etmişlerdir (Şekil II.15, Metod IVB) [1].



Şekil II.15 o-Siyanobenzamiddan ftalosiyenin eldesi

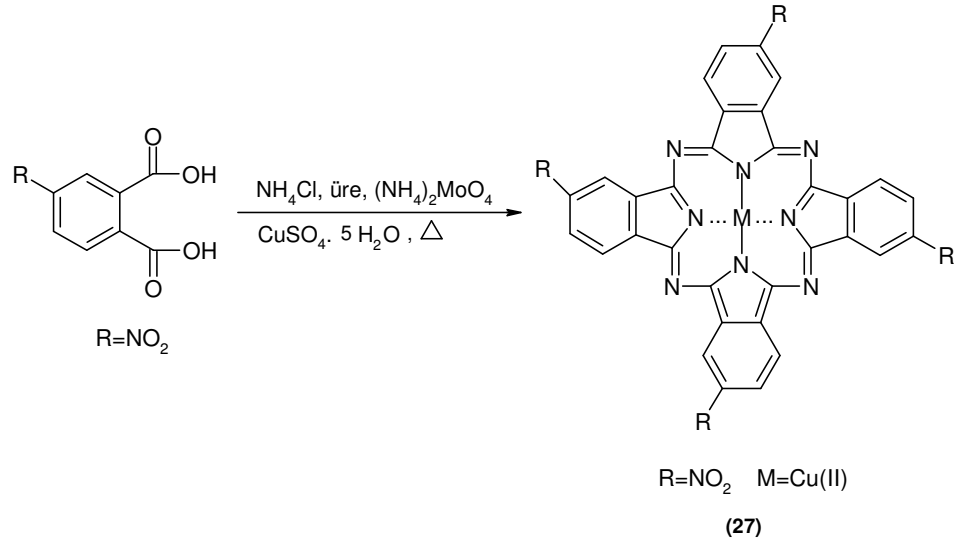
II.2.3.4 Ftalikanhidrit, ftalimid ve ftalikasitten ftalosiyenin eldesi:

Ftalimiddan ftalosiyenin sentezi yüksek sıcaklıkta metal-oksijen bağları oluşabileceğinden tercih edilen bir yöntem değildir [37]. 170-190 °C'de nitrobenzen içinde çözülmüş ftalik anhidrit (21), trimelitik anhidrit (22) veya 4-nitroftalik anhidrit (23), amonyum molibdat, üre, metal tuzu (MCl₂) ile reaksiyona sokularak metaloftalosiyeninler (24,25,26) elde edilmektedir (Şekil II.16, Metod VA) [1].



Şekil II.16 Ftalikanhidritten ftalosiyanın eldesi

4-Nitroftalikasidin, 185 °C'de CuSO₄.5H₂O, üre, katalizör amonyum molibdat ile nitrobenzende çözülmesi ile 2,9,16,23-tetranitroftalosiyanatobakır(II) (**27**) elde edilmiştir (Şekil II.17) [37].

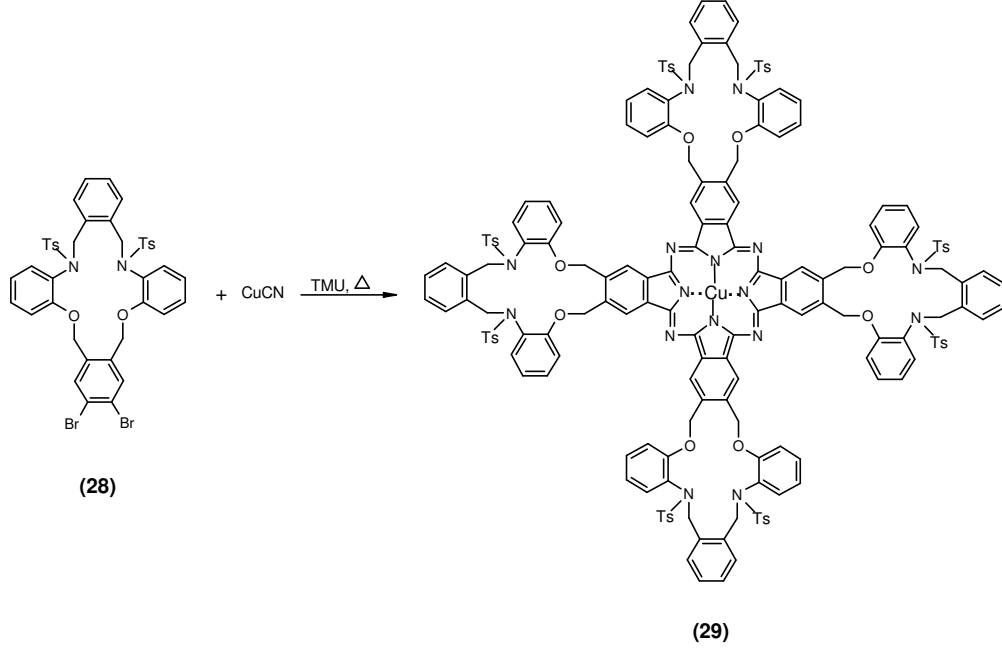


Şekil II.17 Ftalikasitten ftalosiyanın sentezi

II.2.3.5 1,2-Dibromobenzenden Ftalosiyanın Sentezi :

Sayılı ftalosiyanın sentez metodlarından biri de aromatik orto-dibromo bileşikleri ile yapılan sentezlerdir [38]. Substitue veya substitue olmayan 1,2-dibromobenzen türevlerinin Rosenmund Von Braun reaksiyonu ile ftalonitrile

dönüşmesiyle ftalosiyanimler oluşur [37]. Diazadioxa makrosiklik bileşiğinin (28) tetrametilüre (TMU) içerisinde CuCN ile verdiği siklotetramerizasyon sonucu %22 verimle bakır ftalosiyanimin (29) elde edilmiştir (Şekil II.18) [38].



Şekil II.18 1,2-Dibromobenzenden ftalosiyanimin sentezi

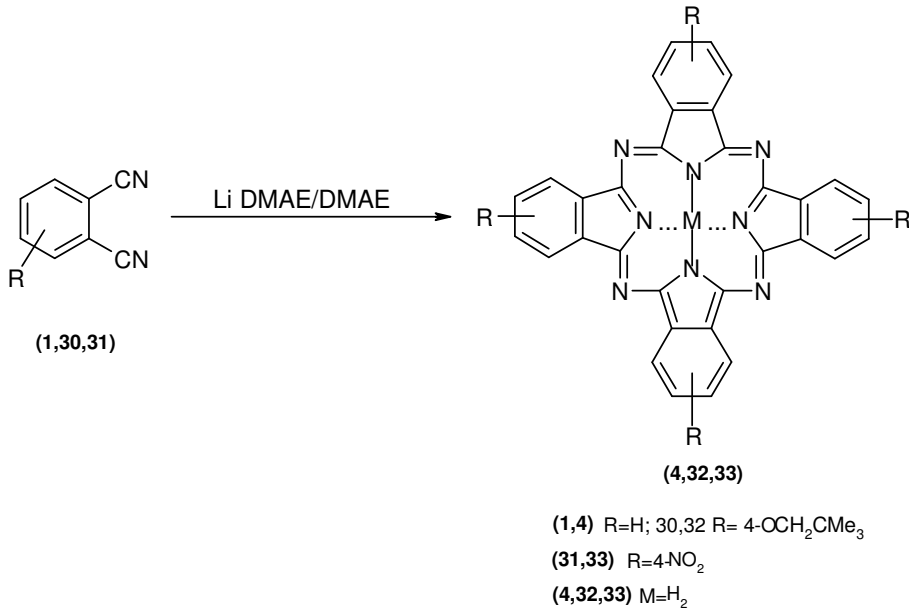
II.2.3.6 Düşük Sıcaklıkta Ftalosiyanimin Sentezi :

Genellikle ftalosiyanimler ftalanhidrit ve türevlerinden veya ftalonitrillerin lityum pentan-1-olate ile pentan-1-ol (135 °C) içinde geri soğutucu altında kaynatılması ile hazırlanırlar. Ftalonitrillerden hazırlanan 1,3-Diiminoisindolinler 2-N,N-dimetilaminoetanol (DMAE, 135 °C) içerisinde geri soğutucu altında kaynatılarak ftalosiyanimler oluşturulur. Ayrıca ftalosiyanimler düşük sıcaklıkta butan-1-ol (80 °C) içerisinde yaygın kullanılan baz olan DBU kullanılarak da sentezlenirler. Diğer düşük sıcaklıkta ftalosiyanim sentezleri 1,3,3-trikloroisindolinler, 1-imino-3-metiltiyo-6-neopentoksiisindolin veya UV-metodlarının kullanımını kapsar, fakat bunların hepsi düşük verimde ftalosiyanim verirler. 4- ve 3- substitue ftalonitrillerin kondenzasyonu 4 farklı regioizomerin bir karışımını verir.

Oda sıcaklığında ve düşük sıcaklıklarda ftalosiyanim sentezlerinin gelişimi, ftalonitrillerin sıcaklığa duyarlı olan substituentleri bakımından önem taşımaktadır.

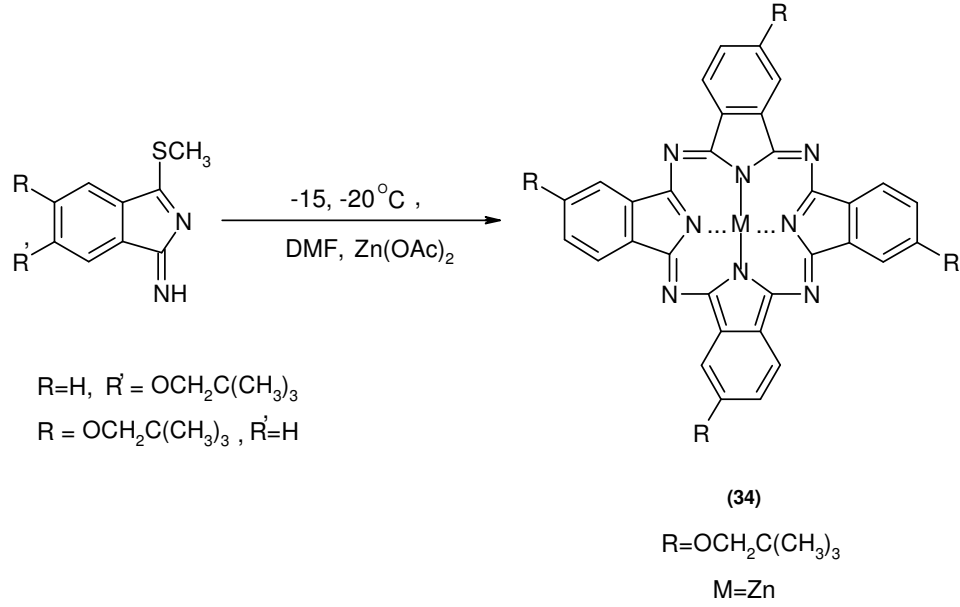
Böylece yüksek sıcaklıkta oluşan uzaklaştırılması zor safsızlıkların miktarı azaltılabilir ve tek izomer ftalosiyenin oluşumu artırılabilir.

Ftalonitrilin (**1**), 4-neopentoksifalonnitril (**30**) veya 4-nitroftalonitril (**31**) lityum DMAE içinde 50, 20 veya 3 °C de kondenzasyonu ile ftalosiyenin (**4**), 2,9,16,23-tetraneopentoksifalosiyanin (**32**) ve 2,9,16,23-tetranitroftalosiyenin (**33**) elde edilmiştir (Şekil II.19). Ayrıca lityum oktan-1-olat varlığında oktan-1-ol'de 20 °C sıcaklıkta çinko(II) asetat ile metalloftalosiyeninler de elde edilmiştir [39].



Şekil II.19 Oda sıcaklığında ftalosiyenin sentezi

Yapılan çalışmalarda -20 °C gibi oldukça düşük sıcaklıklarda da ftalosiyenin oluşumu gözlenmiştir. 1-imino-3-metil-5-neopentoksiisoindolinin oda sıcaklığında 2-N,N-dimetilaminoetanoldeki reaksiyonundan %5-18 verimle 2,9,16,23-tetraneopentoksifalosiyanin izomer karışımı olarak elde edilmiştir. Aynı reaksiyon çinko asetat varlığında -15 °C, -20 °C'de yapıldığında 2,9,16,23-tetraneopentoksifalosiyaninato çinko(II) (**34**) %5-11 verimle tek isomer olarak elde edilmiştir (Şekil II.20) [1].



Şekil II.20 Düşük sıcaklıkta ftalosiyanın sentezi

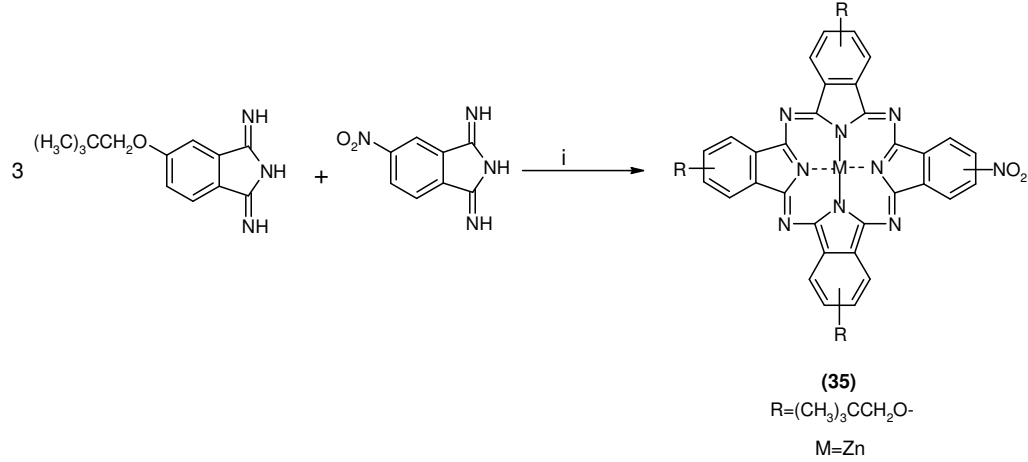
II.2.4 Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi:

Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyaninler, periferel pozisyonlardaki substitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadırlar [1]. Asimetrik ftalosiyaninler non-lineer optik özellikleri ve Langmuir-Blodgett filmleri için önemli olmalarından dolayı ilgi görmektedirler. Bununla beraber bunların çinko ve alüminyum türevleri kansere fotodinamik terapi uygulamaları açısından önemlidir [40].

Asimetrik ftalosiyanin ve porfirazinler kendi kendine düzenlenme özelliklerinden dolayı son derece ilgi çekmektedirler. Asimetrik ftalosiyaninler iki veya daha fazla farklı ftalonitril türevlerinin kondenzasyonu ile izomer karışımları halinde elde edilirler, fakat bu izomerlerin ayrılması güçtür. Asimetrik ftalosiyanin sentezinde ortamda farklı ftalosiyanin karışımlarının oluşması istenen ürünün izolasyonunu ve dolayısıyla saflaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Asimetrik ftalosiyanin sentezinde başlıca 3 yöntem kullanılmaktadır:

1. İstatiksel Karışım Yöntemi
2. Leznoff ve grubu tarafından geliştirilen Polimer Destekli Sentez Yöntemi
3. Kobayashi tarafından gerçekleştirilen Subftalosiyanin Yöntemi [41,42]

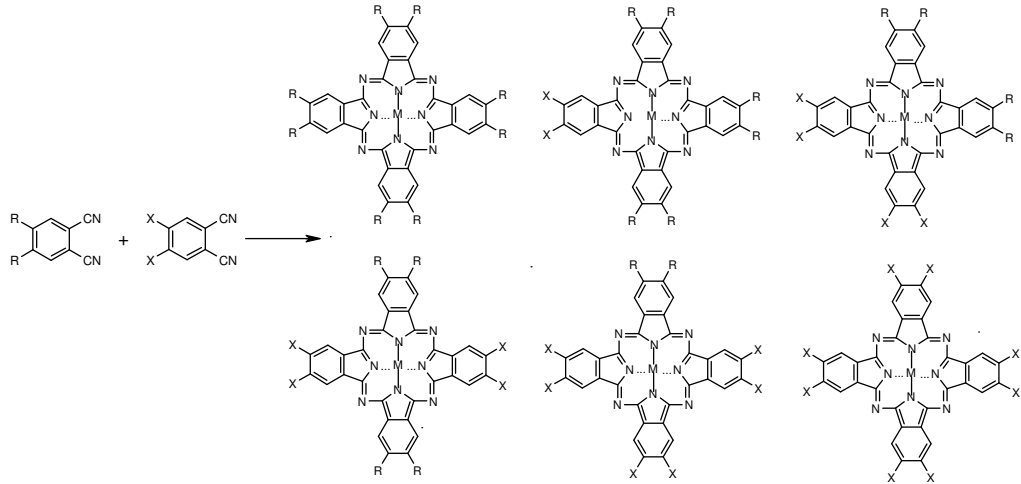
En çok kullanılan yöntem İstatiksel Karışım Yöntemidir. İki farklı Substitüe ftalonitril veya diiminoisoindolin karışımı siklotetramerizasyon sonucu asimetrik ftalosiyeninleri oluştururlar. Bu yöntemde stokiyometri önemlidir. Genellikle 3:1 molar oranlarda bir reaktantın aşırısı kullanılarak yani başlangıç maddelerinin birbirlerine oranları kontrol edilerek istenilen A₃B formulasyonundaki asimetrik ftalosiyenin iyi verimle elde edilebilir [42].



Şekil II.21 Asimetrik ftalosiyenin sentezi, (i) Zn(CH₃COO)₂. 2H₂O, 2-(N,N-dimetilamino)etanol, geri soğutucu altında kaynatma.

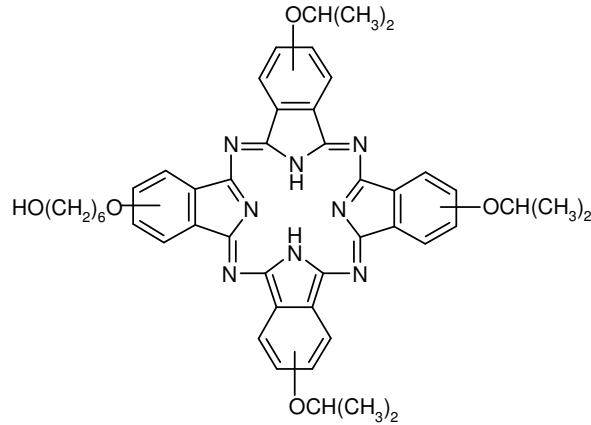
Örneğin 5-neopentoksi-1,3-diiminoisoindolin ile 5-nitro-1,3-diiminoisoindolin'nin Zn(CH₃COO)₂.2H₂O varlığında kuru 2-(N,N-dimetilamino)etanol içerisinde geri soğutucu altında kaynatılması ile 16 saat reaksiyonu sonucunda istatikselsel kondenzasyon ile %27.4 verimle asimetrik substitüe metalloftalosiyenin; 2-nitro-9,16,23-tri(neopentoksi)çinko(II) ftalosiyenin (**35**) elde edilmiştir (Şekil II.21). Özellikle sülfü, karboksil, amino veya hidroksil grupları gibi sadece bir reaktif fonksiyonel grubu olan monofonksiyonel ftalosiyeninler bir çok yeni mononükleer, binükleer ve polinükleer ftalosiyeninlerin sentezi için önemli ara ürünlerdir [4].

Bu yöntemde iki farklı ftalonitril kullanıldığından teorik olarak 6 farklı ürün oluşması mümkündür (Şekil II.22). Elektronik karakter veya substituentlerin pozisyonu istenilen ürünün oranını belirler.



Şekil II.22 Asimetrik ftalosiyanın sentezinin genel şeması

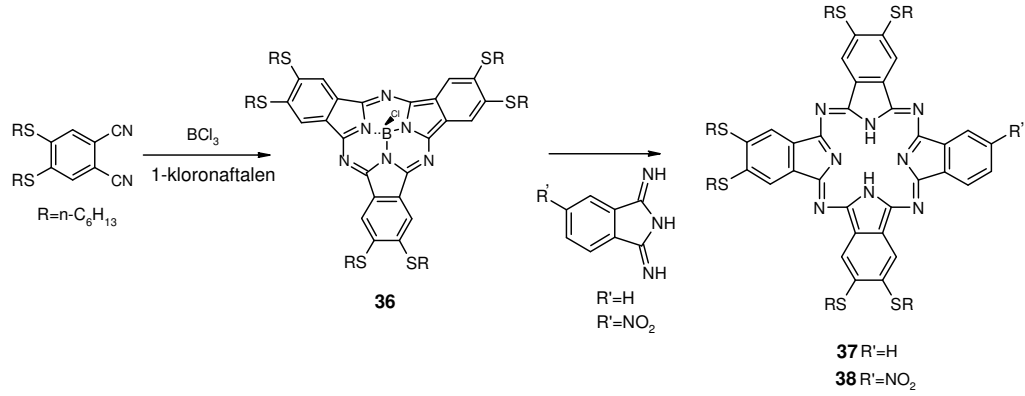
İkinci yöntem olan polimer destekli sentez 1,3-diiminoisoindolin veya ftalonitrilin, çözünmeyen bir polimere bağlanmasını ve ardından başka bir çözünür diiminoisoindolinin aşırısı ile reaksiyona girmesini içerir. Simetrik ftalosiyanın kopması ile istenilen A_3B formülasyonundaki asimetrik ftalosiyanın polimerden sentezlenmiş olur (Şekil II.23) [42,43].



Şekil II.23 Polimer üzerinden sentezlenen asimetrik ftalosiyanın

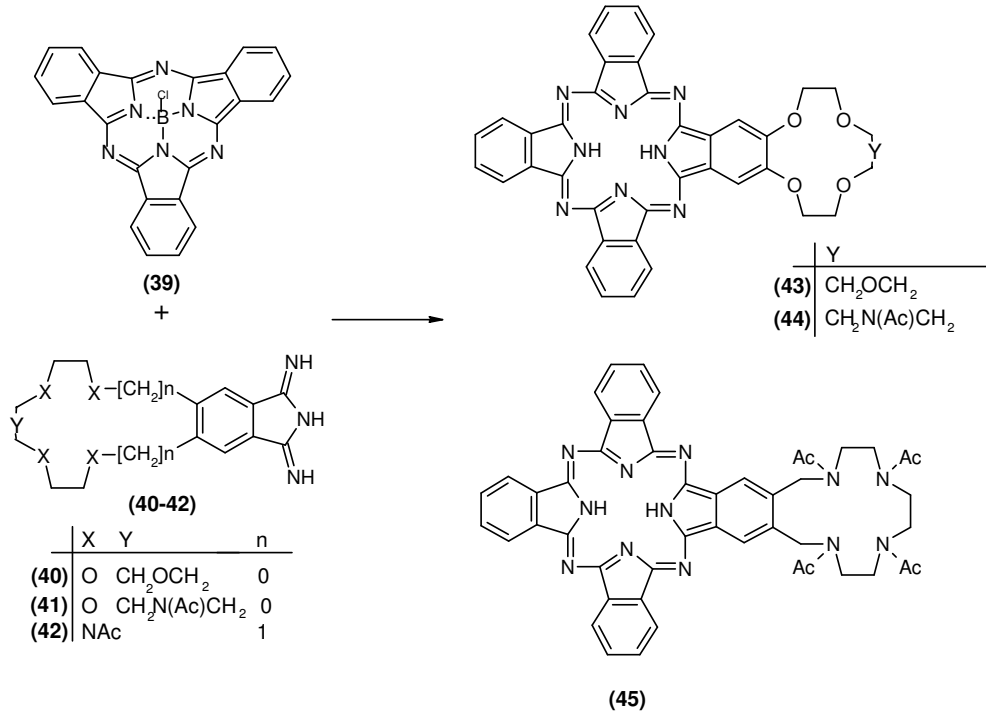
Üçüncü yöntem olan subftalosiyanın yöntemi; üç birimli bir makrohalkanın [44] (SubPc) (**36**) substitüentli bir diiminoisoindolin ile halka genişlemesi yoluyla asimetrik ftalosiyanın (**37,38**) oluşturmasına dayanmaktadır. Ftalosiyanın bilinen en düşük homoloğu olan subftalosiyanınler, iki boyutlu 14 π -elektronlu sistemlerdir. Farklı elektriksel ve optik özelliklere sahiptirler. Subftalosiyanınler, N-atomlarının

bor çekirdeğinin etrafında yer aldığı üç diiminoisindolin halkasından meydana gelmiştir. Bu tür bileşikler bor türevleri olarak bilinirler (Şekil II.24) [45,46].



Şekil II.24 Substitüe subftalosiyanın sentezi

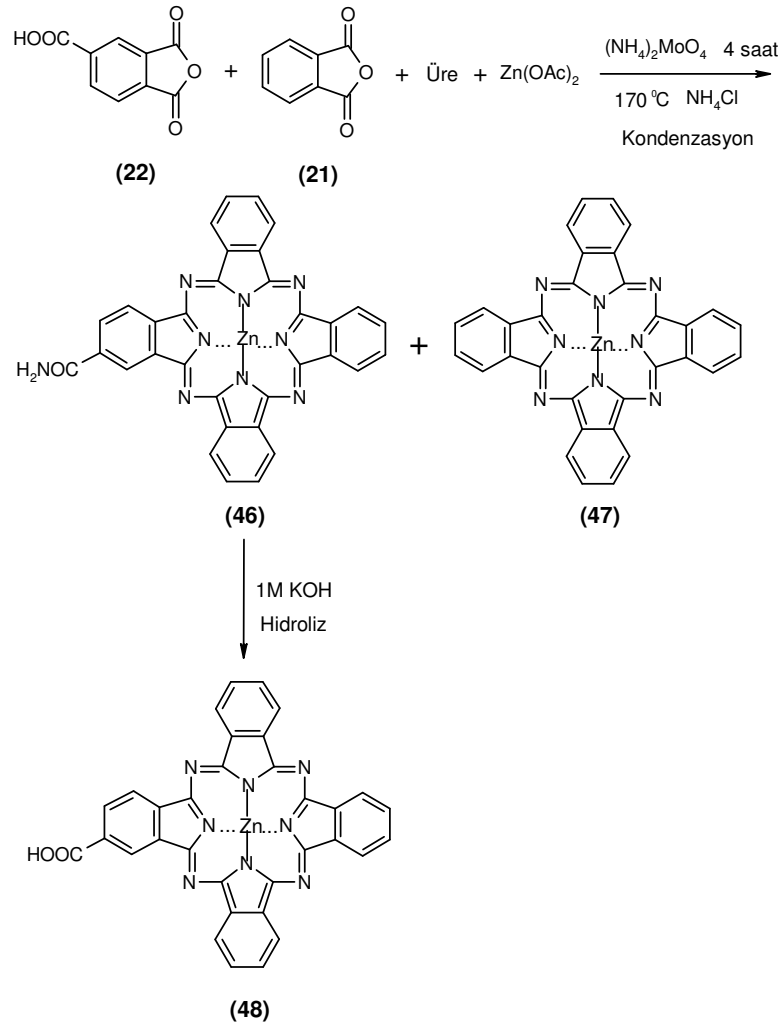
Subftalosiyanınlar, ftalonitrilin bor türevlerinin (bor halojenürler BX₃) varlığında siklotetramerizasyonu ile sentezlenirler (Şekil II.25) [47]. Sıvı kristal özellik gösterirler ve mor renklerinden dolayı boya olarakta da ilgi çekmektedirler. Elektrografi baskı ve fotodinamik terapide de kullanılmaktadırlar [45,48].



Şekil II.25 Subftalosiyaninden asimetrik ftalosiyanın sentezi

Subftalosiyenin yapısı, uygun diiminoisoindolin ile reaksiyona girdiği zaman, onları asimetrik ftalosiyenin sentezinde iyi bir sentetik belirleyici yapar. Ayrıca bu yöntemde verim yüksektir, saflaştırma daha kolaydır [42,46].

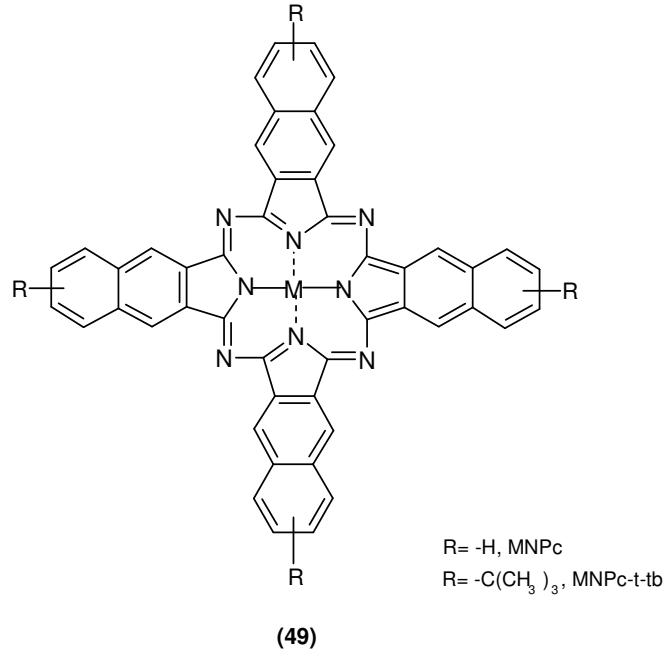
Ftalikanhidritden asimetrik ftalosiyenin sentezlenebilir. Trimellitic anhidrit veya ftalik anhidrit'in üre ve katalizör varlığında kondenzasyonu sırasıyla tetraformamidoftalosiyenin veya ftalosiyenin oluşumuna sebep olur. Trimellitik anhidrit (22) ve ftalicanhidrit'in (21) (1:7) oranında karışımı kullanılarak 170 °C'de üre, çinko asetat ve amonyum molybdate varlığında kondenzasyonu ile 2-formamidoftalosiyenin çinko(II) (46) ve ftalosiyenin çinko(II) (47) elde edilmiştir. Bu karışımın bazik ortamda hidrolizi ile 2-karboksilftalosiyenin çinko(II) (48) elde edilmiştir (Şekil II.26) [49].



Şekil II.26 Ftalicanhidritden asimetrik ftalosiyenin sentezi

II.2.5 Naftaloftalosiyaninler: (NPc'ler)

Fotoelektronik malzeme olarak ilginç özellikler gösteren naftalosiyaninler yaygın konjüge bir yapı gösterirler. Çözeltileri yakın IR bölgesinde bile (yaklaşık 800 nm) absorpsiyon yapar. İlk olarak naftalosiyanin sentezinde kullanılan yol Luk'yanets ve çalışma arkadaşları tarafından belirtilmiştir. Bu yöntemle çözünürlüğü fazla olan ve periferal olarak substitüe naftalosiyaninler (49) sentezlenmiştir (Şekil II.27) [5].



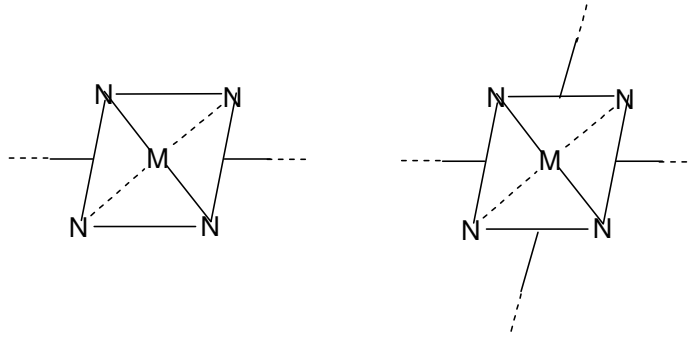
Şekil II.27 Naftalosiyanin'in yapısı

Neoplastik hastalıklar için ümit verici tedavi olan fotodinamik terapide en gerekli bileşen ışığa duyarlı ajanlardır. Bu ajanlar çeşitli kriterleri karşılayan optiksel absorbans spektrumuna sahip olmalıdırlar. Bunlar hemoglobinin ve diğer doku absorplayıcıları tarafından absorplandığı koyu-kırmızı spektral bölgede olmalıdırlar. Bundan başka fotofiziksel karakteristiğe, kimyasal kararlığa sahip olmalı, toksit olmaması gerekmektedir. Naftalosiyaninleri fotodinamik terapi aracı olarak geliştirilmek üzere araştırmalar yapılmaktadır [50].

II.2.6 Polimerik Ftalosiyanimler:

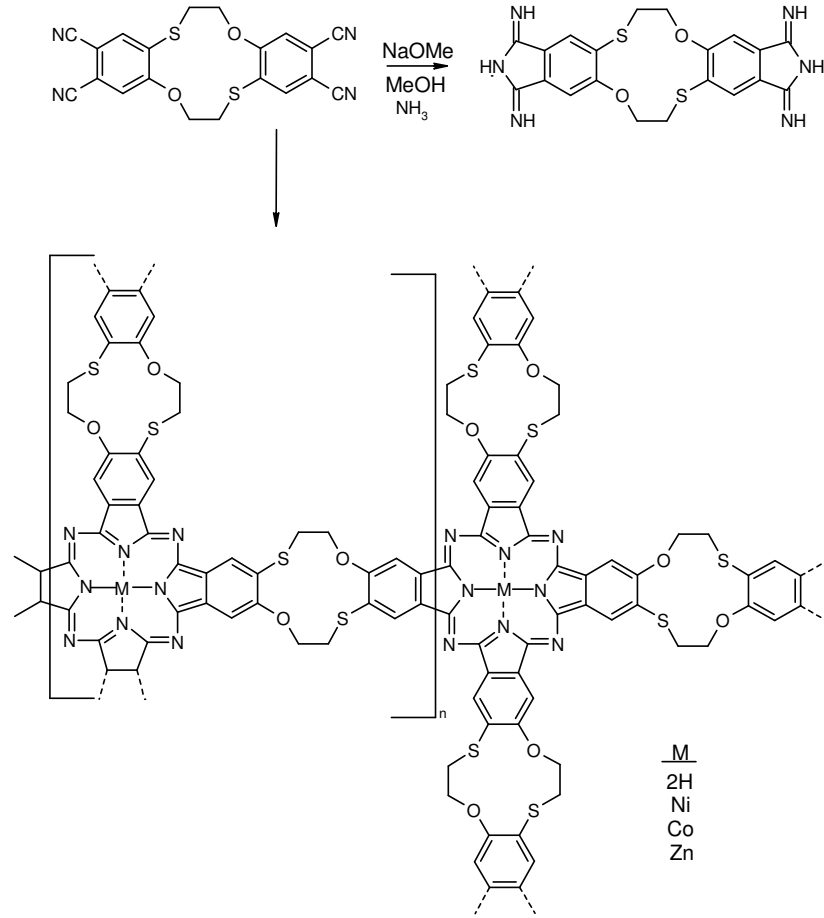
Polimerik ftalosiyanimlerin sentezi yeni özellikte materyaller için geniş bir kullanım sahası açmıştır. İlk ftalosiyanim-polimer kombinasyonu ile ilgili bazı sonuçlar 1983 yılında yayınlamıştır. Bu tarihten itibaren yeni sentez yöntemleri ve maddelerin özellikleri konusunda her geçen gün yayın sayısı artmaktadır. Metal iyonu, ligand ve polimerik grubun kombinasyonu, oluşan ftalosiyanimin kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirler. Hemoglobin molekülü bu kombinasyona iyi bir örnektir. Dioksijenin reversibl olarak bağlanması Fe(II)/porfirin/polimer kombinasyonunun sonucudur. Çeşitli tipte polimerik ftalosiyanimlerin sentezi mümkündür. Bunlar şu şekilde sıralanabilir:

A Tipi Polimerler: Bu tip polimerlerde, ligand bir polimer ağının veya polimer zincirinin parçasıdır (Şekil II.28) [18].



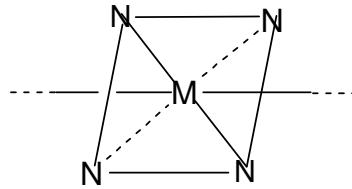
Şekil II.28 A Tipi polimerler

Bu metodla elde edilen polimerler tetranitril türevlerinin polisiklotetramerizasyonu sonucu sentezlenen iki boyutlu (network) polimerik ftalosiyanimlerdir (Şekil II.29). Bu tip polimerlerin hemen hemen çözünürlükleri yoktur. Ancak bazıları derişik sülfirik asitte çözünür [51]. Bu tip ftalosiyanimler yüksek termal stabilite, iyi katalitik özellik ve elektrokimyasal aktivite gösterirler [18].



Şekil II.29 İki dimensiyonlu(boyutlu) polimerik ftalosiyaninlerin yapısı

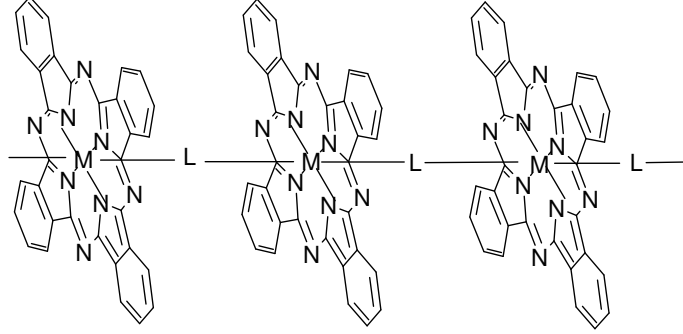
B Tipi Polimerler: Ftalosiyanin molekülündeki metal atomu, polimer zincirinin bir parçasıdır (Şekil II.30). Bu tip polimerler, ftalosiyaninlerin dizilme şeklerinden dolayı yüksek iletkenliğe sahiptirler [18].



Şekil II.30 B Tipi polimerler

Oluşan bu tür ftalosiyaninler tek dimensiyonludurlar ve uzun dalga boylarında (700-800 nm) absorbans vermeleri ftalosiyanin molekülleri arasında elektron transferi olduğunu göstermektedir [52].

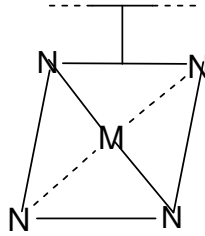
Yığılanmış ve köprülenmiş ftalosiyaninato metal kompleksleri bifonksiyonel inorganik veya organik ligandların metal ftalosiyaninler ile reaksiyonlarından elde edilir (Şekil II.31) [41].



- I. M= Si, Ge, Sn L= -O- , -S- , -OR-O- , -C≡C- , -N=C=N-
 II. Al, Ga, L= -F M=Fe(II), Co(III), Rb(III)
 III. Fe(II) , Co(II), Ru(II), L= pirazin, tetrazin, bipiridin

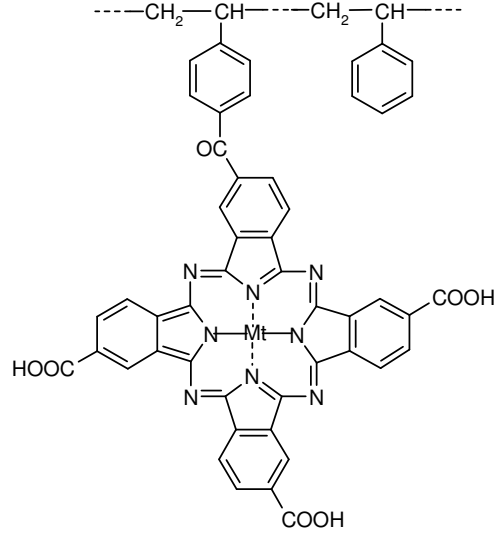
Şekil II.31 Kofasiyal polimerik ftalosiyanin tipleri (I. Kovalent-kovalent bağlı kofasiyal polimerik ftalosiyaninler, II. Kovalent-koordinatif bağlı kofasiyal polimerik ftalosiyaninler, III. Koordinatif koordinatif bağlı kofasiyal polimerik ftalosiyaninler) [53,54].

C Tipi Polimerler: Bu tip polimerlerde, ftalosiyaninler polimer zincirine ligand üzerinden kovalent bağla bağlıdırlar (Şekil II.32). Lineer polimerlerdeki bu bağlantı şekli, elektron transferi ve fotoelektron transferi reaksiyonları gibi konularda araştırmaların yapılmasını sağlayacak, çözünür polimerlerin elde edilmesini mümkün kılar [18].



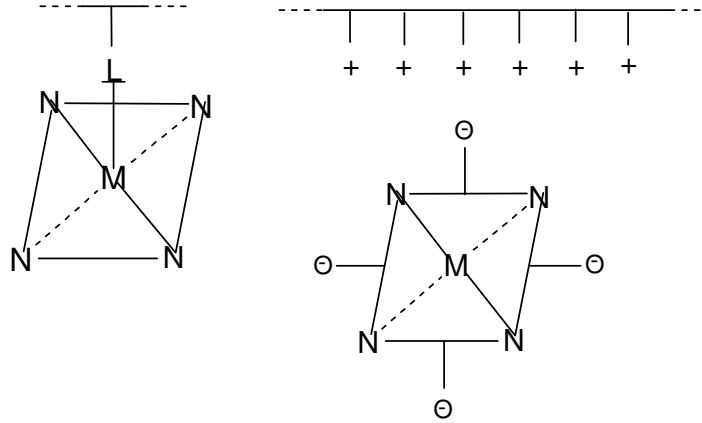
Şekil II.32 C Tipi polimerler

Bu tip polimerik ftalosiyenin sentezi, periferal substitüe ftalosiyeninlerin polimerle reaksiyona tabi tutulmasıyla oluşmaktadır. Buna örnek olarak $Mt(II)Pc(COCl_4)$ molekülünün Friedel-Crafts açılme ürününün, lineer polistiren veya polivinilpiridin-co-stiren ile oluşturduğu polimerik ftalosiyenin verilebilir (Şekil II.33) [52].



Şekil II.33 Periferal substitüe ftalosiyeninlerin polimer ile reaksiyonu sonucu elde edilen polimerik ftalosiyenin

D Tipi Polimerler: Bu tip polimerik ftalosiyeninlerin oluşumu, bir polimerik donör ligandla, metal ftalosiyenin koordinatif olarak girişimi ile, ya da yüklü bir polimer zincirinin yüklü bir ftalosiyanine elektrostatik olarak bağlanmasıyla gözlenir. (Şekil II.34)



Şekil II.34 D Tipi polimerler

E Tipi Polimerler: Bu en basit organizasyon, bir organik ya da inorganik polimer matriksi içine fiziksel olarak ftalosiyenin molekülünün alınmasıyla oluşur. Bu tip materyaller boyar madde, katalizör ve aktif elektrod yüzeyleri olarak ilginç maddelerdir [18].

II.2.7 Sandviç Tipi Ftalosiyenin Bileşikleri (MPC_2)

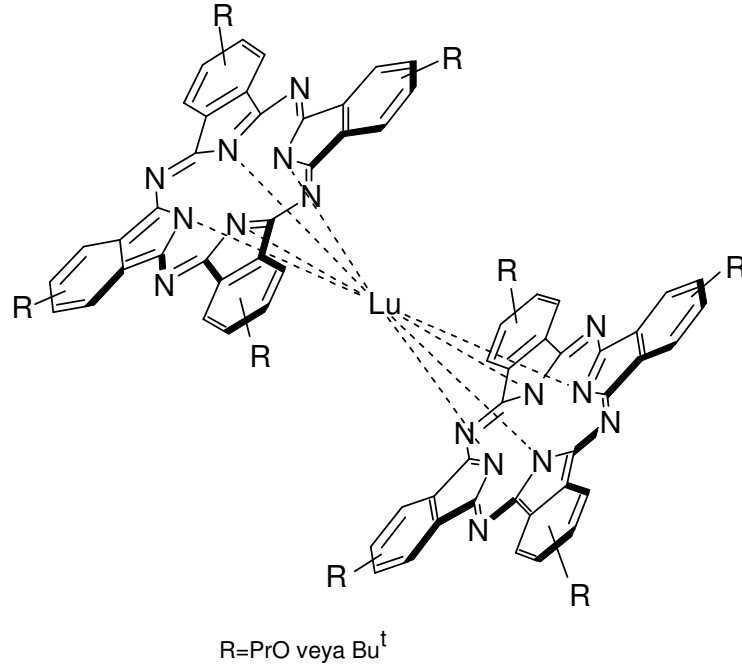
Sandviç tipi ftalosiyeninler, materyal bilimi ve moleküler elektronik ve manyetizmadaki potansiyel uygulamaları sebebiyle büyük ilgi çekmişlerdir. Büyük metal iyonları ftalosiyeninler ile sandviç tipi kompleksleri oluştururlar [55].

Bazı ftalosiyeninler elektrokromik özellik gösterirler. En iyi bilinen elektrokromik Pc'ler nadir toprak metallerinin (lantanidler) (RE) bisftalosiyeninleridir. Çift katlı (sandviç türü=bisPc) ftalosiyenin bileşiklerinin kolaylıkla yükseltgenip, indirgenebilmeleri ile elektrokromik ftalosiyeninlerin oluşumu yakından ilişkilidir [56,57].

Bis(ftalosiyenin) lantanit (III) komplekslerinin ($LuPc_2$) iki ftalosiyenin halkası üstündeki π orbital delokalizasyonunda bir eşleşmemiş elektrona sahip kararlı radikaller olarak buldukları bilinmektedir. Katı halde bu kompleksler eşleşmemiş elektron sebebiyle eşsiz bir içsel özgül (spesifik) iletkenlik (kondüktivite) gösterirler. $M(Pc)_2$ 'nin tek kristalinde π boşluğunun manyetik spin gibi statik davranışı, kristal morfolojisine bağlı olarak gözlemlenen ferromanyetik ya da antiferromanyetik etkileşimleri açıklamaktadır. Böylece bis(ftalosiyenin)lantanit komplekslerinin bu ilginç özellikleri, iletken teller veya molekül-temelli mıknatıslar gibi olan supramoleküler yapılarının fonksiyonelliği için fonksiyonel yapı blokları olarak düşünülmektedir [58].

Sandviç kompleksler olarak adlandırılan bu bileşikler kararlı nötral radikal durumları ve iki ftalosiyenin halkası arasındaki elektronik etkileşim nedeniyle ilginç elektronik özellikler gösterirler [5]. Bu kompleksler de makrohalkalar metal iyonları tarafından birbirlerine bağlandıklarından π sistemler birbirlerini kuvvetlice etkiler (Şekil II.35) [59].

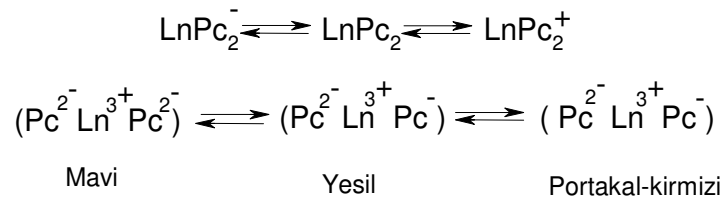
Bisftalosiyenin komplekslerinin genel formülü $LnPc_2$ ' dir (Ln =lantanit grubu trivalent metal atomu, Ln^{+3}). Reaksiyon sonucunda ($Pc^{2-}Ln^{3+}Pc^{2-}$) indirgeme ürünü anyonda oluşabilir. (Pc^{2-}) anyonundan dolayı spektral özellikleri monoftalosiyeninlere benzemektedir [57,60].



Şekil II.35 Lutesyum(III) bis(ftalosiyanın)'in moleküler yapısı

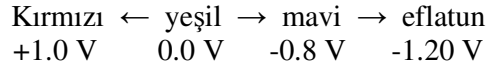
Lantanit bisftalosiyanınların hazırlanış metodlarına bağlı olarak α , β , γ , LnPc_2 gibi kristal yapıları mevcuttur. Bu kristal yapılar arasında oldukça küçük farklılıklar vardır. α -Formda paralel iki ftalosiyanın halkası birbirlerine göre 45° 'lik açı yapmaktadır. α -Kristal formu için bu açı 41° 'dir. Molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanın halkasındaki π -elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelen spektral, elektrokromik, magnetik ve yapısal özelliklere sahiptirler [61,62].

Lantanit bisftalosiyanınların (LnPc_2) birkaç redoks halinin olduğu bulunmuştur. LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri:



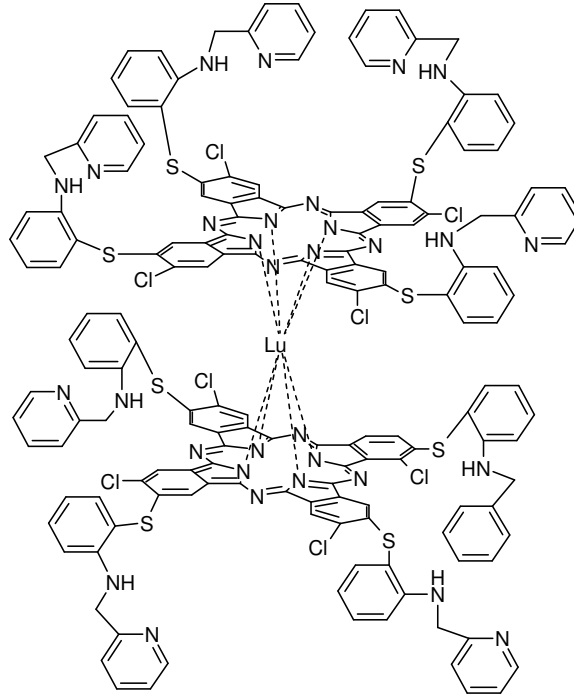
şeklinde [63]. LnPc_2 'ler bozunmaksızın sublime olabildiklerinden ince filmler halinde elektrot yüzeylerine kaplanabilmekte ve elektrokromik displaylerde kullanılabilmektedirler [64].

Örneğin; bisftalosiyanın lutesyum(III) ince filmlerde $5/10^{-5}\Omega^{-1}\text{cm}$ iletkenlik ile moleküler yarı iletkenlerdir. Böyle delokalize olan sistemlerde gösterim $\text{Pc}^{1.5-}$ ve $\text{Pc}^{1.5-}$ şeklindedir [62]. Elektrolite uygulanan $\pm 1.5\text{ V}$ voltaja göre filmleri menekşe, mavi, yeşil, turuncu, kırmızı olmak üzere 5 ayrı renk göstermektedirler [56].



Sandviç kompleksler ftalonitril ile uygun lantanit asetat tuzunun erime reaksiyonuyla hazırlanabilirler [5]. Ayrıca dilyum ftalosiyanın ve metalsiz ftalosiyanın lantanid(III) asetat ile uygun organik çözücüde reaksiyonundan da LnPc_2 sentezlenebilir [65]. Ham ürün. MPC_2 , H_2Pc ve bir miktar üç katlı ftalosiyanın kompleksi (M_2Pc_3) içerir.

Lantanit grubuna ait en iyi örnek lutesyum'dur. Merkezdeki trivalent lutesyum metal iyonu iki ftalosiyanın halkasındaki 8 isoindol grubu atomlarıyla 8'li koordinasyon yaparak çift katlı LuPc_2 kompleksini verir [66].



Şekil II.36 Lutesyum (III) bis(ftalosiyanın) kompleksi

Örneğin; 1-kloro-3,4-disiyano-6-[2-(2-pyridylmetilamino)fenil-sulfanil]benzen susuz lutesyum asetat ve 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) ile 1-hekzanol içindeki reaksiyonu lutesyum (III) bis(ftalosiyanın) kompleksi %40 verimle elde edilir (Şekil II.36). Bu ftalosiyanın UV spektrumunda 698 nm’de Q bandı, 329 nm’de Soret bandı ve 400-500 nm aralığında tipik radikal ftalosiyanın anyon bandı görülmektedir. Elektron çekici substitüentler örneğin klor ve brom grupları halkanın redoks potansiyellerini önemli ölçüde değiştirmektedir [67].

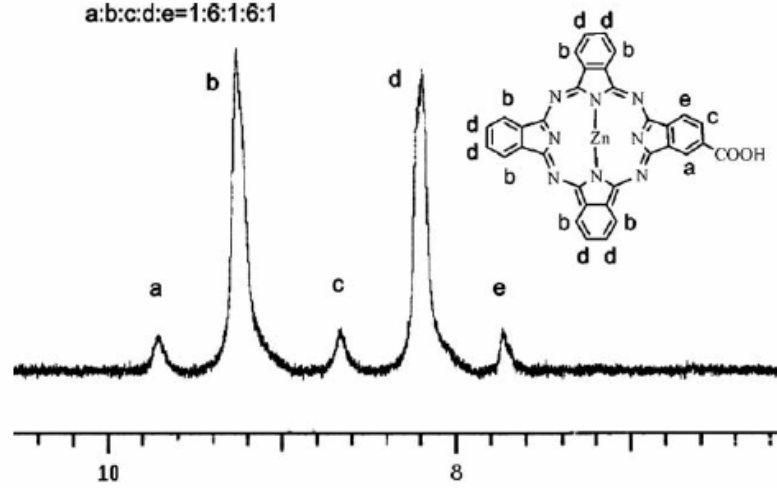
II.3 FTALOSİYANINLERİN SPEKTRAL

ÖZELLİKLERİ:

II.3.1 NMR Spektroskopisi:

Ftalosiyanınların ¹H-NMR spektrumunda, makrosiklik π sisteminden dolayı geniş diamanyetik halka kayması gösterdiği bilinir. Ftalosiyanınların aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda ortaya çıkar. İlave aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterir. Bu kayma uzaklığa ve makrosiklik protonlarının pozisyonlarına bağlıdır [68].

Metalsiz ftalosiyanınların ¹H-NMR spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18 π elektron sistemlerinin (4n+2 elektron) etkisiyle, ftalosiyanın çekirdeğindeki NH protonlarının TMS’den daha yüksek alana kaymasıdır [17]. Ayrıca çözücü konsantrasyonuna ve agregasyona bağlı olarak ftalosiyanınların ¹H-NMR spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusu olmaktadır [68]. Şekil II.37’de 2-karboksilftalosiyanınçinko(II)’nin (48) DMSO’daki proton NMR’ı gösterilmektedir (9.710 ppm [a], 9.264ppm [b], 8.656 ppm [c], 8.204 ppm [d], 7.728 ppm [e]) [49].



Şekil II.37 2-karboksilftalosiyaniçinko (II)' nin proton NMR spektrumu

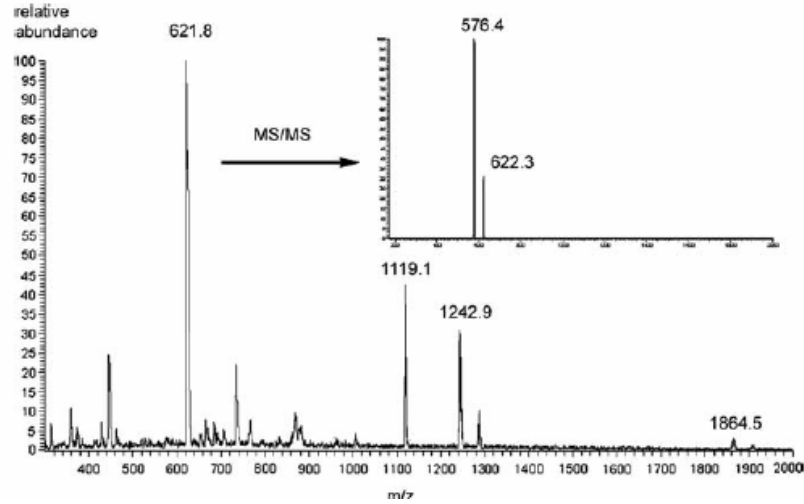
Dianyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyaninlere spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır [1]. Lutesyum ftalosiyanın türevlerinin bütün nötral yeşil formları radikalik yapılarından dolayı paramagnetiktir ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında aromatik çekirdek üzerindeki protonlar gözlenemez. Ayrıca aromatik çekirdek merkezine yakın yan zincirlerdeki protonlar da, paramagnetik merkezden etkilendiği için görülmemektedir. Nötral mavi bisftalosiyanın ve monoftalosiyanın türevleri diamagnetik özelliğe sahip olduklarından aromatik çekirdek üzerindeki protonlar görülebilmektedir [69].

II.3.2 IR Spektroskopisi:

Ftalosiyaninlerin IR ve Far-IR spektrumlarında gözlenen band sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasındaki fark, ftalosiyaninin iç kısmındaki 3280 cm^{-1} 'de görülen NH titreşiminden kaynaklanmaktadır. Farklı metallo ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı metallo ftalosiyaninlerin α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır [17]. Ftalosiyaninler sülfonil substitüentlerinin yönelmesiyle, substitüe olmayan ve o-substitüe olanlara göre yakın-IR'de absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaydığı görülmektedir [67].

II.3.3 Kütle Spektroskopisi:

Ftalosiyanın kütle spektrumlarından, molekül iyonlarının stabilitesi ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde metallo ftalosiyanın spektrumları başlıca $[M(Pc)]^+$ ve $[M(Pc)]^{2+}$ molekül iyonlarını gösterirler. Metal; Pt(II), Zn(II), Co(II), Fe(II), La(II), Cu(II) ve Ni(II) olduğunda metallerin ayrılması ve Pc molekülünün parçalanması esas işlem değildir. Ancak $M=Mn(II)$ olduğunda parçalanma söz konusudur ve $[Mn(Pc)]^+$ ve $[Mn(Pc)]^{2+}$ iyonlarının stabil olmadığı da görülmektedir. Ayrıca bazı trivalent metal $[M=Al(III), Mn(III)]$ komplekslerinin kütle spektrumunda stabil moleküler iyonlar görülmektedir. Bunlar çeşitli değerlerdeki komplekslerin stabilitelerinin metale göre değiştiğini göstermektedir [17]. Şekil II.38'de 2-karboksilftalosiyanınçinko(II)'nin (**48**) kütle spektrumu gösterilmiştir. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki 621,8 olarak gözlenmiştir (beklenen=621,92). İkinci iyonizasyonda COOH kaybı nedeniyle 576,4 de pik gözlenmiştir (beklenen=576,9) [49].

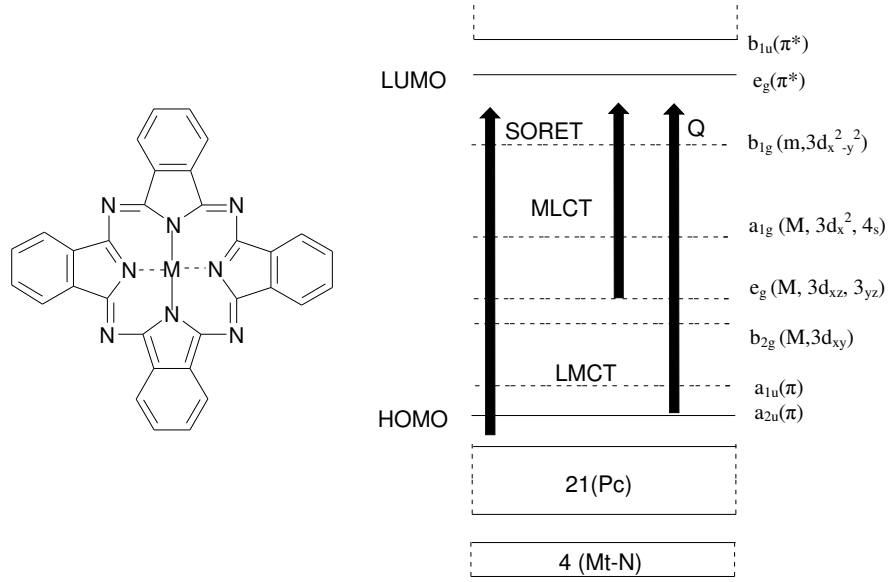


Şekil II.38 2-Karboksilftalosiyanın çinko (II)' nin kütle spektrumu

II.3.4 UV Spektroskopisi:

Doğada bulunan porfirin halka yapısının analogu olan ftalosiyanınlar, sentetik makrosiklik organik moleküllerdir [11]. π -Elektronlarınca zengin ve çok keskin renkli olan ftalosiyanınlar görünür ve ultraviole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler [1].

Metallo ftalosiyeninlerin basitleştirilmiş enerji diagramı Şekil II.39'de gösterilmektedir. Şekilde metal iyonunun 1s, üç adet p ve beş adet d (toplam 9 adet) orbitalleri, merkezdeki azot atomlarının 4σ-hibrit orbitali ve makrohalkanın 40 π-orbitali kullanılarak basit bir LCAO-MO modeli oluşturmak suretiyle enerji şeması hakkında şunlar söylenebilir. Metal atomu ile azot atomları arasında 4 kuvvetli bağ yapan σ-orbitali ve 21 adet bağ yapan ve bağ yapmayan π-orbitali mevcuttur. HOMO-LUMO orbitalleri arasında 1,6 eV'luk bir enerji farkı vardır. Dikkate alınması gereken, metal iyonunun 3d-, 4s- kombinasyonundan oluşan ve enerji seviyesi HOMO seviyesi altında olan 5 orbital daha mevcuttur. Ftalosiyeninlerin Q ve soiret bandlarındaki π→π* geçişleri çevre şartlarına (çözücü, aksiyal koordinasyon v.s), substitüsyonlara, metal iyonlarının büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyonuna bağlıdır [70].

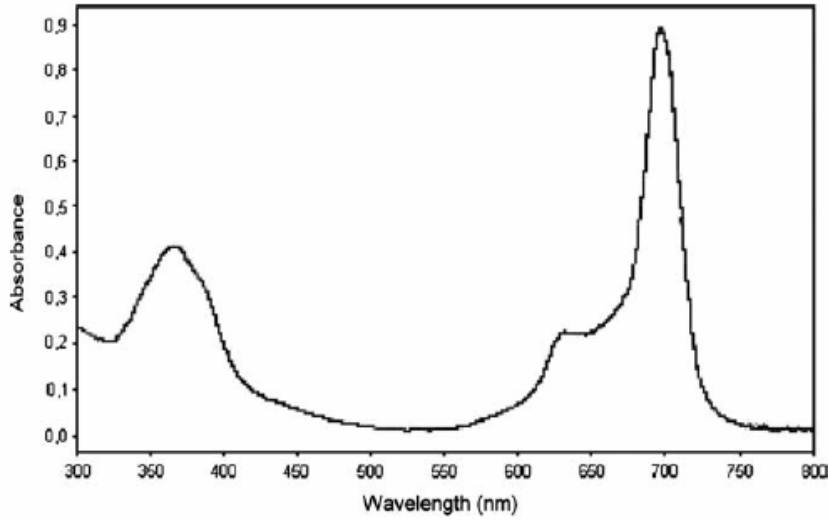


Şekil II.39 Metalloftalosiyeninlerin basitleştirilmiş enerji diagramı

Ftalosiyeninlerin UV-görünür bölge spektrumlarında, yaklaşık 650-720 nm aralığında kuvvetli absorpsiyon veren şiddetli π→π* geçişlerinin sebep olduğu Q bandları bulunmaktadır [71]. Bu aralık aynı zamanda metalsiz ve metallo ftalosiyeninleri ayırt etmek için karakteristik bölgedir. Metalsiz ftalosiyeninler 650-720 nm aralığında çözücü konsantrasyonuna ve polariteye bağlı olarak değişebilen eşit iki band vermektedirler. Metallo ftalosiyeninler ise şiddetli tek bir band verirler [1].

Ftalosiyeninlerin UV/vis spektrumlarında 300 nm civarında görülen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşı gelen ikinci band ise karakteristik Soret bandları (B bandı) denilen bir absorpsiyon bandı olup, Q bandından daha az keskindir [71]. Şekil II.40'de $[(H_{13}C_6S)_6 ZnPc]_4N_2$ (**57**) multinükleer metalofthalosiyenin UV/vis spektrumu gösterilmiştir. Tetranükleer çinko ftalosiyenin Q-bandı 697 nm'de B bandı da 367 nm'de görülmektedir [72].

Metallo ftalosiyeninlerin spektrumdaki şiddetli Q bandı, A_{1g} (a_{1u}^2) temel hal ile E_u ($a_{1u}^1 e_{1g}^1$) simetrisindeki ilk uyarılmış singlet (tek) hal arasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin çifte dejenerasyonundan doğmaktadır [71]. Yani en yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO), en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişiyle Q bandı absorpsiyonu oluşur [37]. İkinci $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini gösteren B bandının oluşumuna a_{2u} yahut b_{2u} orbitali ile eg (LUMO) orbitali arasındaki geçiş sebep olmaktadır [71].



Şekil II.40 Tetranükleer metallo ftalosiyenin UV/vis spektrumu

Metalsiz ftalosiyenin durumunda tüm haller indirgenmiş D_{2h} molekül simetrisinden dolayı eş enerjili değildir. Bu yüzden Q bandı iki banda yarılr. Spektrumdaki belirli moleküllerde ortaya çıkan ek bandlar, metalden liganda veya liganddan metale yük transferinden ortaya çıkmaktadır [73].

Metallo ftalosiyeninlerde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri; çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine ilaveten metal iyonuna bağlı olarakta değişmektedir. Genelde metallo ftalosiyeninlerin $CHCl_3$ içinde alınan UV/vis spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir

band, 640 nm'de bir omuz, 610 nm'de ise zayıf bir band gözlenir. Bu bandlar monomerik ftalosiyandan kaynaklanır. Metanol gibi polar çözücülerde spektrum alındığında 675 nm'deki Q bandının azaldığı 630 nm'de yeni band oluştuğu görülür. Bu bize agregat oluşumunu gösterir [1].

Birçok substitüsyonun Q-bandının konumuna çok az etkisi vardır. Ancak substitüentlerin benzen halkalarıyla π -yörünge sisteminin uzamasına neden olmaları etkileyebilir. Naftalosiyanın (NPC) Q-bandları 90 nm, antrosiyankiler ise 170 nm kadar kırmızıya kaydırır. Periferol olmayan substitüsyonda elektron verici gruplar (amino, alkoksi, fenoksi, feniltiyo) elektronik spektrumda absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaymasına neden olmuştur [37]. Buna karşılık birçok periferol substitüsyon Q bandının pozisyonu üzerinde çok az etkiye sahiptir [67].

Tüm lutesyum komplekslerinin elektronik spektrumu, tipik Q ve Soret bandları gösterirken, LuPc₂ bu bandlara ilaveten 450-470 nm civarında ilave bir band (serbest radikal bandı) ile karakterize edilir [74]. Lutesyum monoftalosiyaninler (LuPcX, X=anyon) 450 nm civarında serbest radikal bandı göstermemektedirler [75].

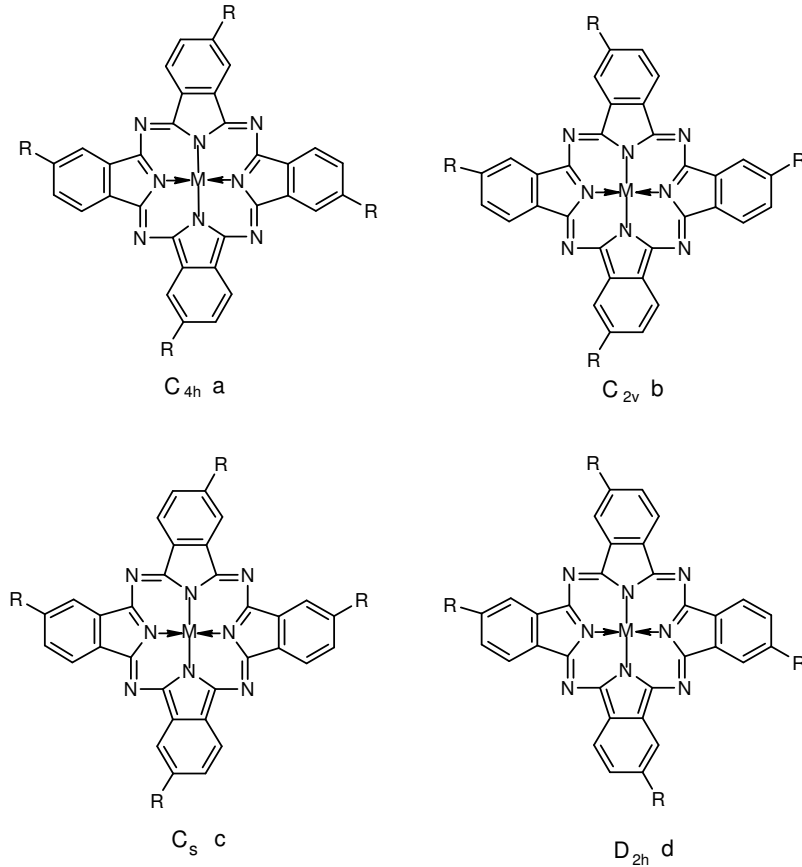
II.4 FTALOSİYANİNLERİN ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ VE İZOMERLERİ

Ftalosiyaninlerde porfirinlere göre yapıya katılan azot atomları ısı ve oksidasyona karşı çok daha iyi dayanıklılık kazandırır [11]. Fakat π koordinasyonu nedeniyle ftalosiyanın halkaları arasındaki agregasyon artar, bu yüzden molekülün su ve çeşitli organik çözücülerde çözünürlüğü azalır [15].

Yüksek termal kararlılıkları ve kolay erişilebilirlikleri nedeniyle metalloftalosiyaninler ve metallonaftalosiyaninler, organik iletkenler ve yarı-iletkenlerin hazırlanmasında büyük ilgi çekmişlerdir. Fakat temel grupların veya makrohalkanın merkezindeki farklı geçiş metallerinin, oksijen köprülerinin (örneğin; [Pc(SiO)_n]) ve organik ligandlar (örneğin; pyrazine, diisosiyanobenzen ve tetrazin) ile diğer köprü sistemlerinin kullanımıyla iyi ve artan yarı iletken özellikler elde edilebilmektedir. Bu köprü sistemlerindeki temel problem onların organik solventlerdeki yetersiz çözünürlükleridir. Ftalosiyaninler sadece yarı iletken olarak ilgi çekmemişlerdir. Fakat non-lineer optiksel özellikleri ve Langmuir-Blodgett filmi oluşturabilmelerinde çözünürlük önemli problem oluşturmaktadır [76].

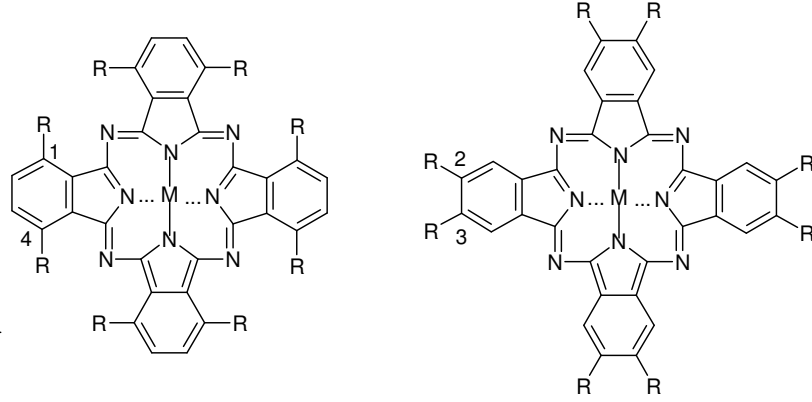
Ftalosiyeninlerin çeşitli organik solventlerde çözünürlüğü, hacimli veya uzun zincirli substituentlerin makrohalkaların çevresine substitüe olmaları (periferal substitüsyon) veya olabildiği takdirde merkez metalin eklenen axial ligandlar ile koordinasyonu tarafından arttırılabilir.

Ftalosiyenlerde substitueentlerin yapıya bağlı olduğu pozisyonlar gösteriyor ki, ftalosiyenin hazırlanması esnasında farklı yapısal izomerler oluşmaktadır [71]. Asimetrik başlatıcılar siklotetramerizasyon esnasında isomerik karışımları oluştururlar [5]. Örneğin; 2,(3)-tetrasubstitue ftalosiyenin dört yapısal izomeri Şekil II.41'de gösterilmiştir. Tek izomerler; (C_{4h}) 2,9,16,23-, (D_{2h}) 2,10,16,24-, (C_{2v}) 2,9,17,24- ve (C_s) 2,9,16,24-tetra substitue komplekslerdir [76].



Şekil II.41 Tetrasubstitue ftalosiyeninlerin yapısal izomerleri

Simetrik disubstitue başlatıcılar, lokalizasyon ile tek izomer olarak ya 2,3,9,10,16,17,23,24- yahut 1,4,8,11,15,18,22,25-oktasubstitue ftalosiyeninleri oluştururlar (Şekil II.42).



Şekil II.42 1,4- ve 2,3-Oktasubstitue ftalosiyeninler

İzomerlerin varlığı kristal yapı sırasının bozulmasına sebep olur ve böylece çözünürlük artar; ancak kristal sıranın bozulması ince film oluşumu için bir dezavantajdır [5].

Substituentler ftalosiyeninlerin çözülmesini kolaylaştırır. Çünkü molekül yığınları arasındaki uzaklığı arttırırlar. Periferal substitue ftalosiyeninlerden tetra ve okta substitue olanlar daha detaylı çalışılmıştır [71].

Genellikle tetra substitue ftalosiyeninlerin çözünürlüğü simetrik okta-substitue analoglarından daha yüksektir [67]. Ayrıca, makrohalka çevresindeki substituentlerin daha çok asimetrik düzenlenmesi sebebiyle az olan simetrik izomerler yüksek dipol momente sahiptirler. Bunu ilk kez dört yapısal izomerin ayrılmasının tamamlanmasından sonra Hanack ispatlamıştır. Yapılan çalışmada ilk defa tetra-tert-butilftalosiyenin nikel(II)'nin dört izomerinden ikisi medyum basınç likid kromotografi (MPLC) ve ¹H-NMR spektroskopisiyle onların yapısını belirleyerek ve yüksek basınç likid kromotografi (HPLC) kullanılarak başarıyla ayrılmıştır [76].

II.5 FARKLI POZİSYONLARDAN SUBSTITÜE FTALOSİYANİNLER:

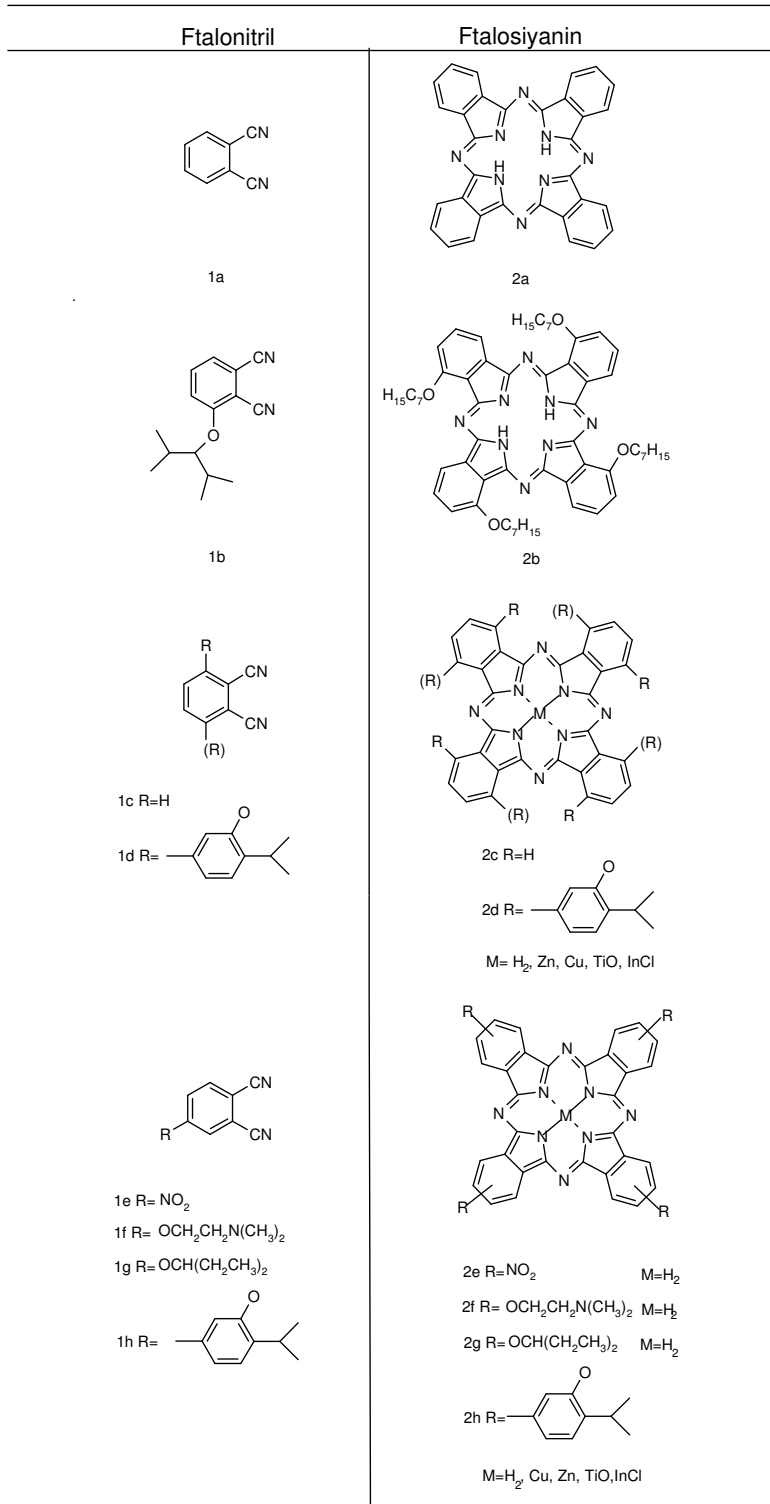
Metalli ve metalsiz ftalosiyeninler değişik pozisyonlarından substitüe edilebilirler [77]. Tetrasubstitüe ftalosiyeninler substitüentlerin makrosiklik yapı üzerindeki pozisyonlarına göre periferal ve non-periferal olmak üzere iki gruba ayrılırlar. 4-substitüe ftalonitrillerden başlayarak periferal substitüe, 3-substitüe ftalonitril türevlerinden başlayarak da non-periferal substitüe ftalosiyeninler sentezlenir [78-81].

1,8,15,22-tetrasubstitüe ftalosiyeninlerin hazırlanması için 3-substitüe ftalonitril kullanılmalıdır (Şekil II.43, [2b], [2d]). 2,9,16,23-Tetrasubstitüe ftalosiyeninlerin hazırlanması için 4-substitüe ftalonitril kullanılır (Şekil II.43, [2e], [2f], [2g], [2h]) [78,79].

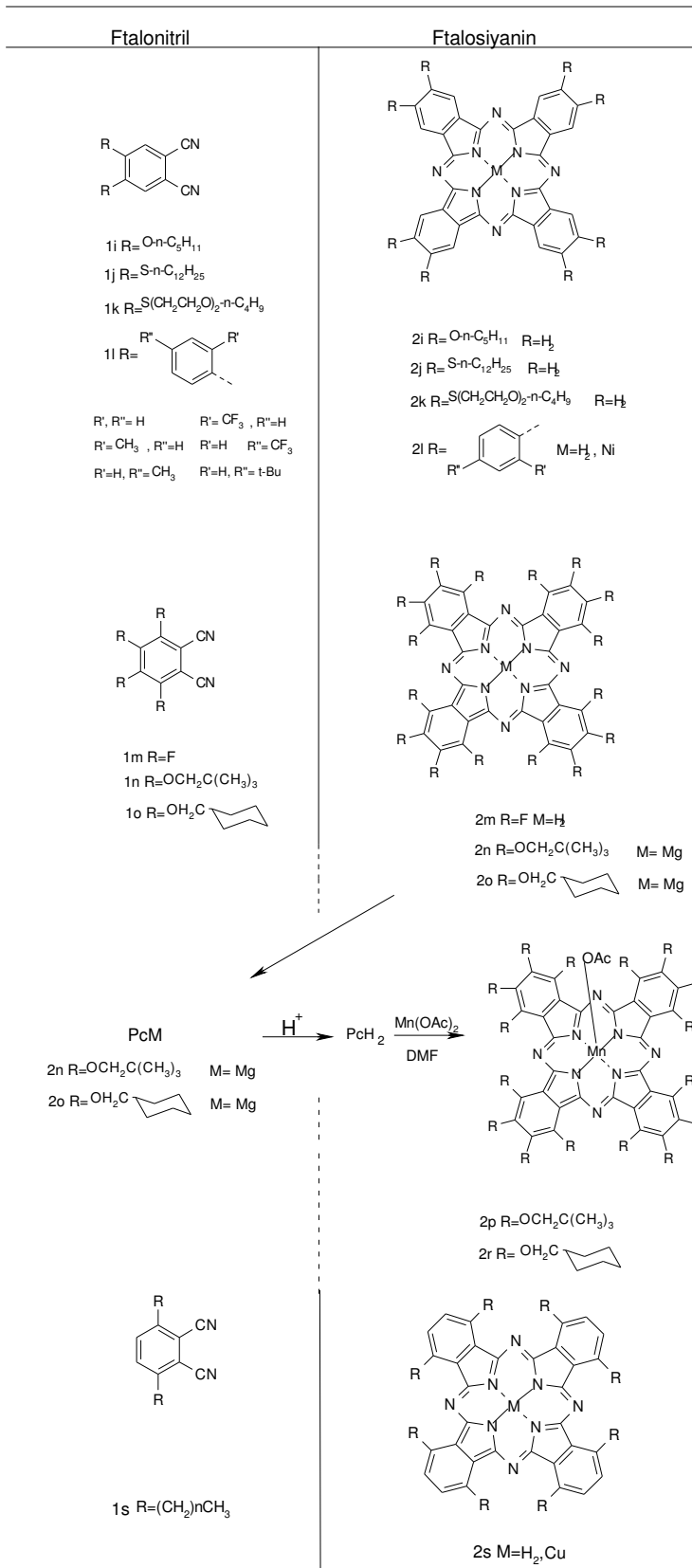
Tetrasubstitüe ftalosiyenler elektrokimyasal, fiziksel kimya ve biyoloji alanlarında çok kullanılan maddelerdir [77]. Tetrasubstitüe ftalosiyenler birkaç durum dışında izomer karışımları olarak elde edilirler. Eğer kullanılan başlangıç maddesi olan ftalonitril türevi 3 pozisyonunda hacimli bir substitüente sahip olacak ftalosiyenin tek bir isomer olarak elde edilebilir. Substitüentler arasındaki sterik etkileşimlerin güçlü olması, ftalosiyenin C_{4h} simetrik isomerinin oluşmasına yol açar [82]. Genelde tetrasubstitüe ftalosiyenler C_s , C_{2v} , C_{4h} , D_{2h} simetrilerinde statiksel olarak 4:2:1:1 oranlarında regioisomerik karışım şeklinde hazırlanabilir [83].

Disubstitüe ftalonitrillerin dört muhtemel isomeri vardır, bunlar; 3,4-, 3,5-, 4,5- ve 3,6- substitüsyonlarıdır. 3,4- ve 3,5- yapıları simetrik değildir ve ftalosiyenin isomerlerinin karışımı oluşabilir [84]. Tek isomerli ftalosiyenler olan periferik okta-substitüe ftalosiyenler 4,5-disubstitüe ftalonitrillerden hazırlanırlar [85]. Sıvı kristal özellik gösteren tek isomerli non-periferik okta-substitüe ftalosiyenler 3,6-diftalonitrillerden hazırlanırlar [86,87].

4,5- disubstitüe ftalonitriller kullanılarak 2,3,9,10,16,17,23,24-oktasubstitüe ftalosiyenlerin hazırlanması mümkündür [84] (Şekil II.44, [2i], [2j], [2k], [2l]) [79-80]. 3,6-Disubstitüe ftalonitriller kullanarak 1,4,8,11,15,18,22,25-oktasubstitüe ftalosiyenler elde edilebilir (Şekil II.44, [2s]) [88]. 3,5-Disubstitüe ftalonitriller kullanılarak 1,3,8,10,15,17,22,24-oktasubstitüe ftalosiyenler sentezlenir. 3,4-disubstitüe ftalonitriller kullanarak 1,2,8,9,15,16,22,23-oktasubstitüe ftalosiyenlerin sentezlenmesine dair literatürlerde yeterli bilgi yoktur [89,90].



Şekil II.43 Substitüe ftalosiyeninler



Şekil II.44(devam) Substitüe ftalosiyeninler

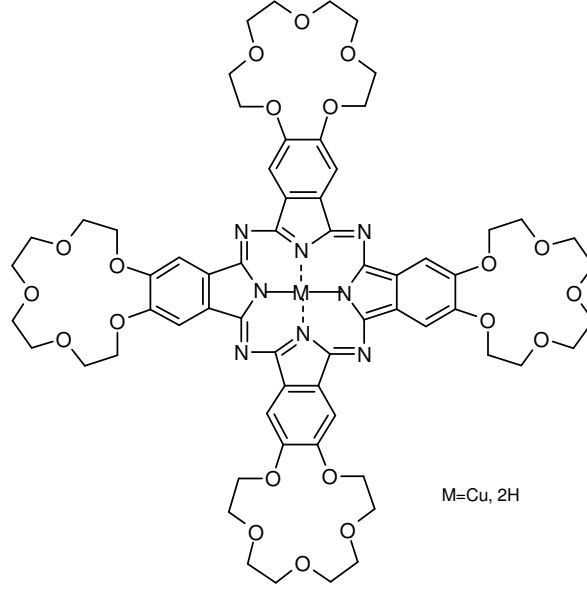
3,4,5,6 tetra-substitüe ftalonitriller kullanılarak 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18, 22,23,24,25-hekzadeka-substitüe ftalosiyeninler sentezlenir (Şekil II.44, [2n], [2o], [2m]) [79,81].

670 ve 730 nm arasında kuvvetli absorpsiyon veren (Q bandı) ftalosiyeninlerin yüksek derecede kırmızıya kayan analoglarının hazırlanması çözünmemeleri ve dekompozisyon (ayırışma) nedeniyle zordur. Ftalosiyeninlerin 1,4,8,11,15,18,22,25- pozisyonlarına bağlı elektron-donor substitüentlerin (non-periferal) bazı ftalosiyenin kromoforlarını kırmızıya kayma gösterdiği bilinmektedir. Fakat 2,3,9,10,16,17,23,24- pozisyonlarında konumlu substitüentler (periferal) nedeniyle sadece minör kaymalar olur. Diğer taraftan bazı hekzadeka-alkoksi substitüe nikel ftalosiyenin bileşikleri Q bandında uzun dalga boyuna (örneğin 745 nm), kırmızıya kaymada artış göstermişlerdir. Cook ve Kobayashi grupları bazı kırmızı ftalosiyeninleri yakın zamanda açıklamışlardır. Leznoff ve arkadaşları kırmızı hekzadeka-substitüe manganez ftalosiyenin sentezlemişlerdir (Şekil II.44, [2p], [2r]) [81].

II.6 YENİ TİP FTALOSİYANINLER:

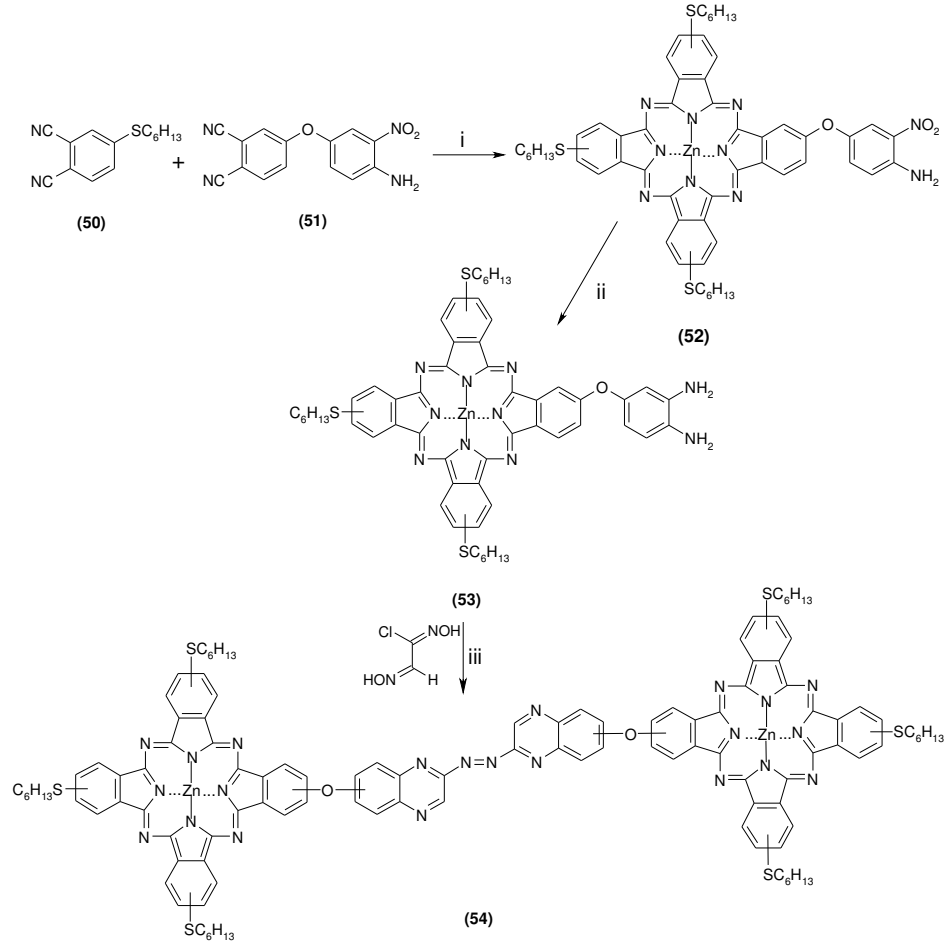
Ftalosiyeninlerin yüksek kaynayan çözücülerde bile çözünürlüğünün az olması; bu bileşiklerle ilgili çalışmaların sınırlı kalmasına neden olmuştur. Ftalosiyenin çekirdeğine periferal substitüentlerin eklenmesi, ftalosiyeninlerin hem çözünürlüklerini hem de fiziksel ve kimyasal davranışlarını önemli ölçüde etkilemiştir. Bu amaçla değişik substitüentler içeren ftalosiyeninler sentezlenerek, özellikleri incelenmiştir [69].

Dünyada ilk kez Bekaroğlu grubu tarafından dört taç eter makro halkası ile substitüe olmuş bakır ftalosiyenin sentezlenmiştir. Benzo-[15-crown-5]'ın bromlandıktan sonra CuCN ile kinolin veya piridin içerisinde siklotetramerizasyonu ile elde edilmiştir (Şekil II.45). Oluşan CuPc, diklorometan, kloroform ve DMF vb. organik çözücülerde çok iyi çözünmekte ve taç eterin alkali metalleri tutma özelliklerinden yararlanarak sulu fazdan organik faza metal iyonlarının geçişine imkan sağlamıştır [53,54,91].



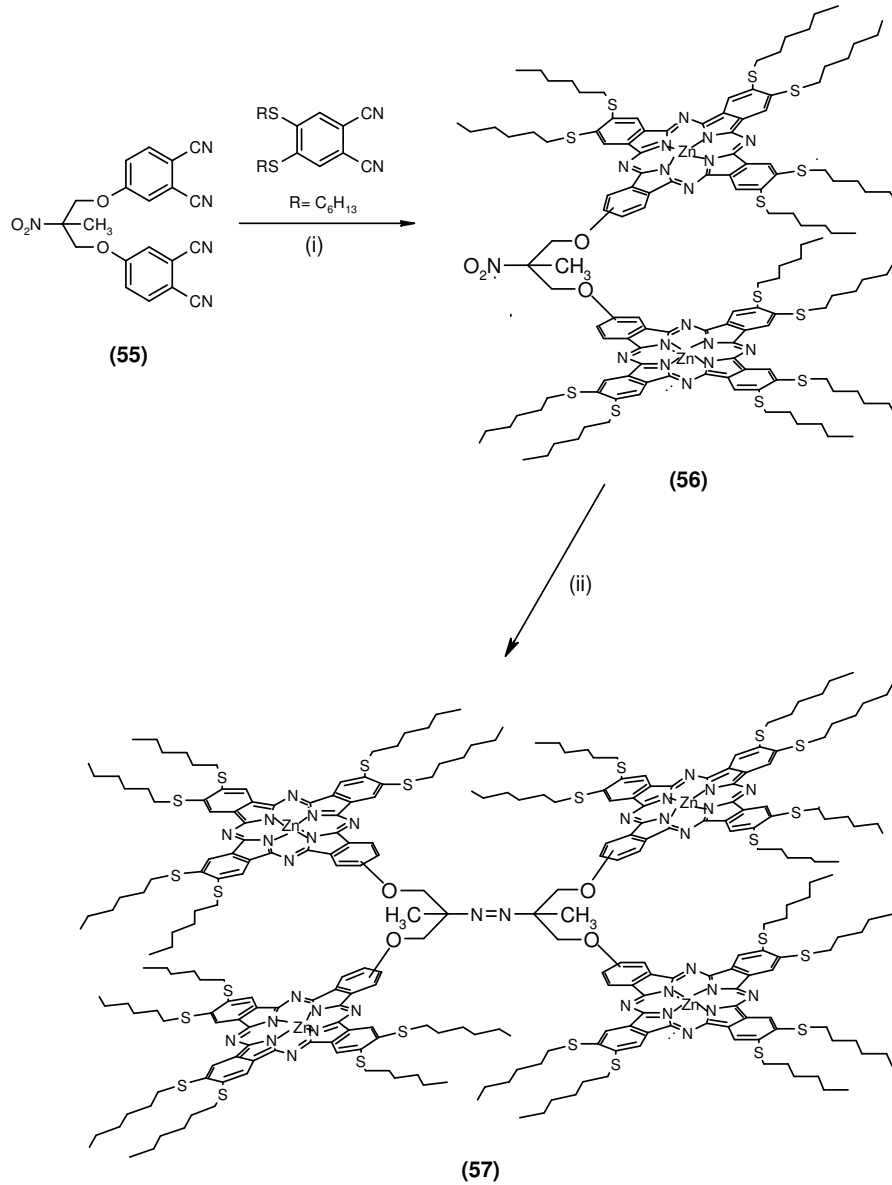
Şekil II.45 [Benzo 15-crown-5] substitüe ftalosiyanınin moleküler yapısı

Son yıllarda, substitüe ve substitüe olmayan ftalosiyanınler non-lineer optik, fotoelektrokimya ve gaz sensörler alanlarındaki potansiyel uygulamaları nedeniyle ilgi çekmektedirler ve ftalosiyanın türevlerinin geniş bir sınıfının sentez, elektriksel ve gaz duyarlılık özellikleri araştırılmaktadır. Örnek olarak 4-(4-amino-3-nitrofenoksi)ftalonitrilden (**51**) elde edilen 2-(4-amino-3-nitrofenoksi)-9,16,23-tri(hekziltiyo)ftalosiyaninatoçinko(II)'in (**52**) redüksiyonu ile 2-(3,4-diaminofenoksi)-9,16,23-tri(hekziltiyo)ftalosiyaninatoçinko(II) (**53**) elde edilmiştir. 2-(3,4-diaminofenoksi)-9,16,23-tri(hekziltiyo)ftalosiyaninatoçinko(II) ile s-trans-kloroethandial dioksim'in reaksiyonu tarafından trans-2,2'-azoquinoxaline köprülü bisftalosiyanın (**54**) sentezlenmiştir (Şekil II.46). Bu bisftalosiyanınin mükemmel intrinsic iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür. Bu bileşiklerin (**52-54**) neme duyarlılık özelliklerini araştırmak için impedance spektroskopisi kullanılmıştır [25].



Şekil II.46 Trans-2,2'-azoquinoxaline köprülü bisftalosiyanın sentezi (i) Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, DMF; (ii) Na₂S·9H₂O, DMF, THF; (iii) s-trans-kloroethandial dioksım, EtOH, CoCl₂·6H₂O, DMF.

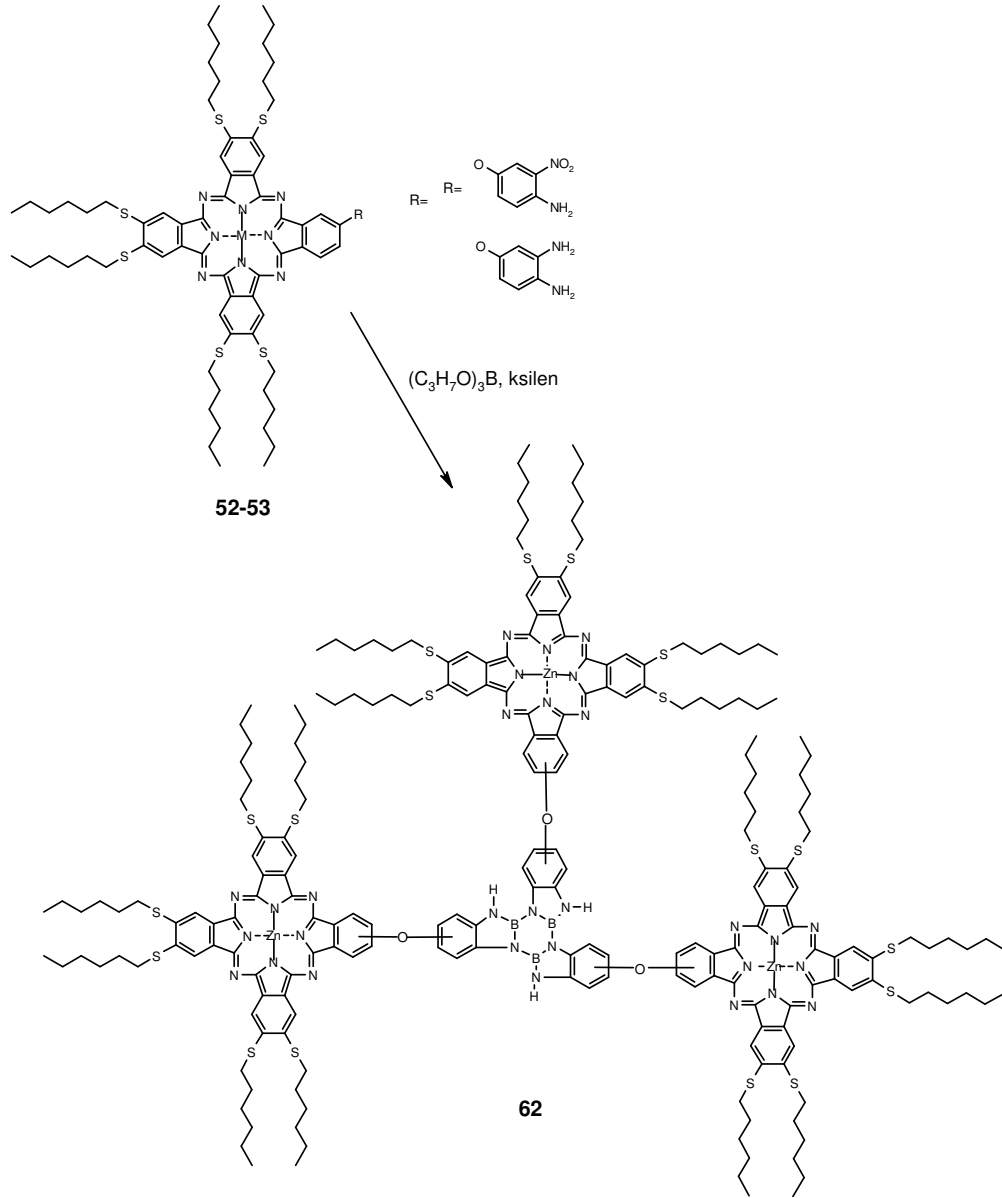
İki farklı ftalonitril'in reaksiyonu ile binükleer ve multinükleer ftalosiyanınlar elde edilebilir. Örneğin; 2-Nitro-2-metil-1,3-bis(3,4-disiyanofenoksimetil)propan (55) ve 4,5-bis(hekziltiyo)ftalonitril'in Zn(OAc)₂·2H₂O varlığında kuru kinolin içerisinde argon gazı altında 180-190 °C'de etkin karıştırma ile 24 saat sürdürülen reaksiyon sonucunda [(H₁₃C₆S)₆ZnPc]₂NO₂ (56) binükleer metalofталosiyanın elde edilmiştir.



Şekil II.47 Ftalonitrilden binükleer ve multinükleer ftalosiyanın sentezi

Daha sonra $[(H_{13}C_6S)_6 ZnPc]_2NO_2$ bileşiği (56), NaOH çözeltisi, MeOH ve THF karışımında 15 dakika oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra aktive edilmiş çinko tozu ilavesi ile 8 saat geri soğutucu altında kaynatılarak $[(H_{13}C_6S)_6ZnPc]_4N_2$ (57) multinükleer metaloftalosiyanın elde edilmiştir (Şekil II.47) [72].

Asimetrik substitüe ftalosiyanınların çok basamaklı reaksiyonları izlenerek yeni trimerik-s-triazin ile bağlı olan 3 amino çinko(II) ftalosiyanın (61) (trinükleer Pc) sentezlenmiştir (Şekil II.48).



Şekil II.49 5H,12H,19H-tris[2-(3,4-diaminofenoksi)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaniatoçinko(II) diazaborolo] borazin sentezi

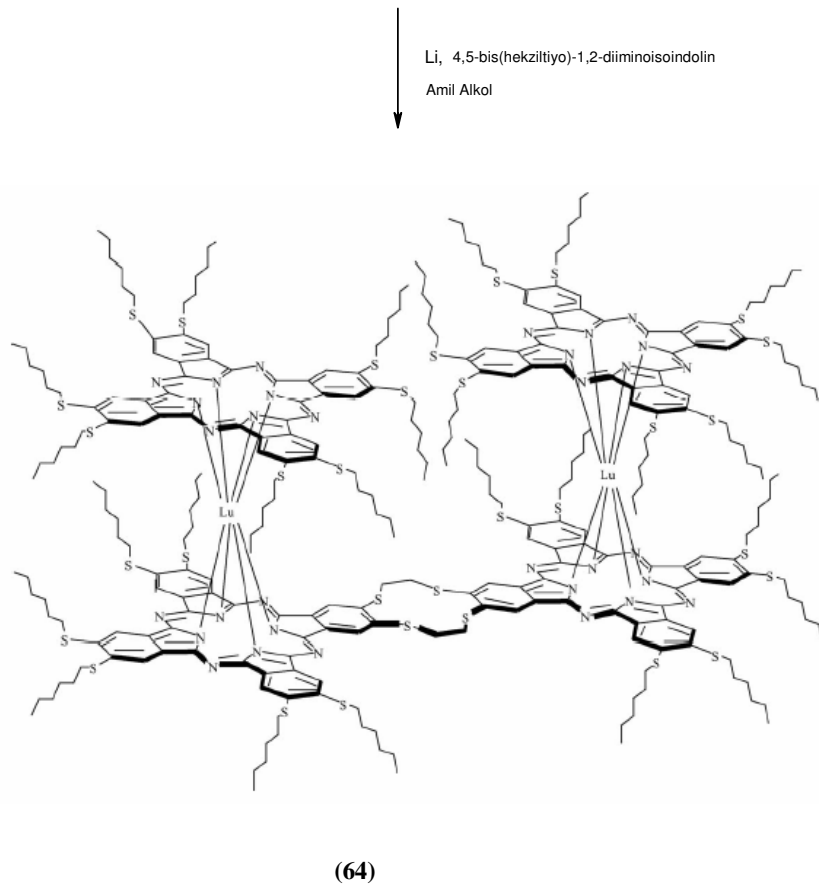
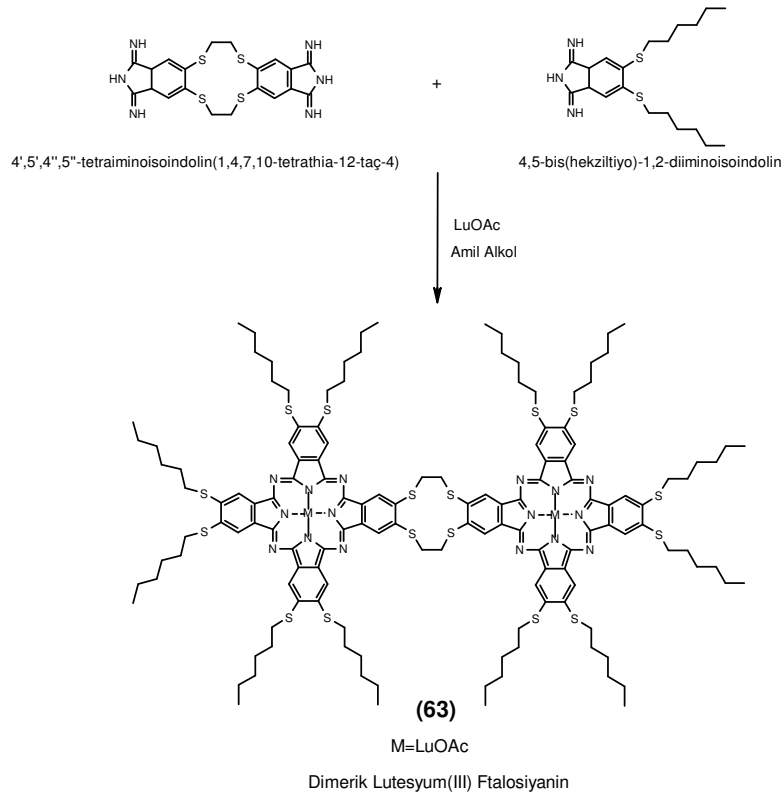
5H,12H,19H-tris[2-(3,4-diaminofenoksi)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaniatoçinko(II) diazaborolo] borazin (**62**) eldesinin reaksiyon basamakları Şekil II.49' de gösterilmiştir. 4-nitroftalonitril ve 4-amino-3-nitrofenol'ün K_2CO_3 ile DMF içerisindeki reaksiyonu sonucu elde edilen 4-(4-Amino-3-nitrofenoksi)ftalonitril'in 4,5-bis(hekziltiyo)ftalonitril ile çinkoasetat varlığında istatistiksel kondenzasyonuyla siklotetramerizasyonu sonucu 2-(4-amino-3-

nitrofenoksi)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo) çinko(II) ftalosiyenin (52) kompleksi oluşur.

Bu asimetrik substitüe kompleksin Pd/C katalizörü varlığında hidrazin hidrat kullanılarak amin formuna indirgenmesi ile 2-(3,4-diaminofenoksi)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyanimato çinko(II) kompleksi (53) elde edilmiştir. Bu asimetrik substitüe diamino türevi ftalosiyaninin ksilen içinde (C₃H₇O)₃B (triisopropoksiboran) ile geri soğutucu altında kaynatılması sonucunda da 5H,12H,19H-tris[2-(3,4-diaminofenoksi)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo) ftalosiyanimato çinko (II) diazaborolo] borazin (62) sentezlenmiştir. Bu bileşiğin gaz duyarlılık özellikleri, filmlerinin dc iletkenliği, filmlerindeki şarj transfer mekanizması hakkında daha detaylı bilgi ve voltametik davranışları araştırılmıştır.

Ftalosiyenin ve porfirin türevlerinin tümör hücreleri tarafından emildiği bilinmektedir. Diğer taraftan boron ile zenginleştirilmiş bileşiklerin fotodinamik kanser terapisinde önemli rolü vardır. Ayrıca 5H,12H,19H-tris(benzo-1,3,2-diazaborolo)borazin ve substitüe türevlerinin yakıtlara ve roket yakıtlarına ilavesinde fayda görülmüştür [92].

Lantanit bisftalosiyaninlerin üyesi olan Lutesyum bisftalosiyaninlerin karakteristik özellikleri örneğin; şiddetli renkleri, redoks aktiviteleri, yüksek spesifik iletkenlikleri ve yüksek termal kararlılıkları nedeniyle büyük dikkat çekmişlerdir. Optiksel göstergeler, fotogalvanik hücreler, organik ışık yayan diodlar ve çevresel ve endüstriyel temel sensör cihazlarındaki uygulamalarda onları kullanışlı yapan özellikleri bulunmaktadır [93]. Örneğin; 4',5',4'',5''-tetraiminoisindolin(1,4,7,10-tetrathia-12-taç-4) ve 4,5-bis(hekziltiyo)-1,2-diiminoisindolin'in lutesyum asetat varlığında amil alkol'deki reaksiyonundan dimerik lutesyum(III) ftalosiyenin (63) sentezlenmiştir. Bu dimerik lutesyum(III) ftalosiyaninin dilityum oktakishekziltiyoftalosiyenin ile amil alkoldaki reaksiyonu sonucunda yeni sandviç tipi dilutesyum tetraftalosiyenin (64) (Lu₂Pc₄) sentezlenmiştir (Şekil II.50) [94].



Şekil II.50 Bis (double-decker lutesyum(III)ftalosiyenin)'in (Lu_2Pc_4) moleküler yapısı

II.7 FTALOSİYANİNLERİN SAFLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ

Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunun çözünürlüğünün az olması kristallendirme ve kromatografik yöntemlerin kullanılmasına engeller. Ftalosiyanın bileşiklerinde klasik saflaştırma yöntemlerinin kullanılabilirliği ise ftalosiyanın bileşiğinin kuvvetli asitlere ve yüksek sıcaklıklara dayanıklılığına bağlıdır.

Substitüe ftalosiyanınler için öngörülen saflaştırma yöntemleri aşağıda sıralanmıştır:

a. Derişik H_2SO_4 'de çözdükten ve süzdükten sonra, soğuk suda veya buzda yeniden çöktürme,

b. Amino substitüe ftalosiyanınleri derişik hidroklorik asit ile suda çözünür hale getirip organik kirlilikleri ekstrakte ettikten sonra, seyreltik bazla çöktürme,

c. Alimüna üzerinden kolon kromatografisi ve çözücünün uçurulması veya yeniden kristallendirme,

d. Normal, flaş ya da vakum metodlarını kullanarak silikagel üzerinden kolon kromatografisi yapıldıktan sonra çözücünün uçurulması ya da yeniden kristallendirme,

e. Jel geçirgen kromatografisi (GPC),

f. Safsızlıkları uzaklaştırıp, saflaştırılmış ftalosiyanınleri elde etmek üzere çözünmeyen substitüe ftalosiyanınleri uygun çözücülerde yıkama,

g. Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için çözünen substitüe ftalosiyanınlerin çeşitli çözücülerle ekstraksiyonu ve çözücünün uçurulması ya da ekstrakte edilmiş substitüe ftalosiyanınin yeniden kristallendirilmesi,

h. Süblimasyon yöntemleri,

i. İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) [1].

II.8 FTALOSİYANİNLERİN KULLANIM ALANLARI:

• **Tekstil ve İlgili Uygulamalar:** Bakır ftalosiyanimler önemli boya ve pigmentler olarak bilinirler. Yazıcı mürekkebi olarak, kağıt için direkt boya ve pamuk için reaktif boya olarak, tekstilde mürekkep püskürtmeli baskılarda kullanılırlar [95]. Mükemmel mavi-yeşil boyar maddeler olan ftalosiyanimler tekstil dışında plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılırlar [37].

• **Nonlinear Optik Cihazlar:** Ftalosiyanimler yüksek oranda konjuge makrohalkaların içindeki iki boyutlu delokalize π elektronlarından kaynaklanan yüksek nonlinearite gösterirler. Nonlinear optiklerin gelişimi elektronik bilgisayarların teorik limitlerinin aşılmasına olanak sağlamıştır [96].

• **Sıvı kristal:** Sıvı kristal ftalosiyanimlere olan ilginin nedeni, bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarıdır [17].

• **Moleküler Yarı İletken:** Moleküler yarı iletkenler, elektronik aletlerin imalatında gittikçe önem kazanmaktadır.

• **Elektrofotografi:** Elektrofotografi, ışığı ve elektriği bir kopya üretmek için kullanan önemli bir teknolojidir. Ftalosiyanimler, hem fotokondaktörde kopya oluşum prosesi, hemde substrat görünen kopya üretiminde görev yapan oldukça önemli kimyasal maddelerdir. Galyum ve alüminyum ftalosiyanim dimerleri gibi fotoiletken ftalosiyanimler bu alanda kullanılmaktadır. Ftalosiyanimlerin elektrofotografik malzemeler olarak kullanımı yarı iletken özellikleri ile ilgilidir [1].

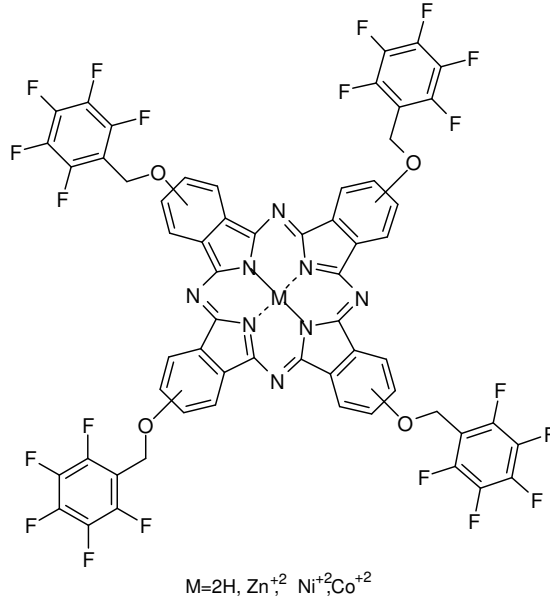
• **Optik Veri Depolama:** Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağırılmasıdır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde, hemde bantlarda depolanmaktadır. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanimler, Worm (birkez yazılıp çok kez okunan disk) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında ilgi çekici malzemeler olmuşlardır [97].

• **Fotodinamik Terapi:** Fototerapi, ışığa duyarlı ajanların önceden tatbik edildiği doku/tümör üzerine spesifik dalga boyundaki infread ışığın gönderilmesidir [49]. Kanser tedavisi için bir seçenek sunmaktadır. Vücuda verilen fotosensitif maddenin bütün bedene veya belirli bölgeye yayılmasını önlemek için, izotiyosiyanat grupları içeren yeni tip fotosensitif maddeler sentezlenmiştir [98]. Ftalosiyanim bileşikleri bu uygulamalar için ümit verici malzemelerdir. Kloroamonyum ftalosiyanimin sülfonik asit türevleri ve çinko ftalosiyanimler detaylı şekilde

incelenmektedirler [4,99]. Çinko ftalosiyanimler (ZnPc) ve diğler birçok metalloftalosiyanimler, ışığa duyarlı ajanlar olarak hücresele ve hayvansal düzeyde fotodinamik terapide başarıyla kullanılmaktadırlar. Çoklu ve simetrik fonksiyonel gruplara sahip ftalosiyanim halkaları kolaylıkla hazırlanabilirler. Fakat çoğunlukla hedeflenen ajanlara bağlanması açısından elverişsizdirler. Örneğın antikör'un tetrakarboksilftalosiyanimatoçinko(II) (48) konjugasyonu ile çözünmeyen polimer oluşur. Bu nedenle ZnPc'nin hedeflenen ajanlarla konjugasyonunda ftalosiyanim halkasında tek fonksiyonellik tercih edilir [49].

• **İnfrared Absorplayıcı:** Ftalosiyanimler renklendirici olarak birçok istenen niteliğe sahiptir. Örneğın en iyi mavi ve yeşil pigmentler bakır ftalosiyanimlerdir. Ftalosiyanimlerin infrared absorplayıcılara dönüşümü önemli bir gelişmedir ve birçok uygulama alanı vardır. Örneğın kağıt paralarda yüksek seviyede güvenlik özelliğı için, bilgisayarlarda düzlem teknolojisinde yakın infrared radyasyonunu ısıya çevirmede, otomobil ve bina camlarında ısınmaya neden olan radyasyon bileşenlerinin geçmesini engellemek için güneş perdesi olarak kullanılırlar.

• **Kimyasal Sensörler:** Ftalosiyanimler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksit (NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar [99]. Genellikle floro-substitüe ftalosiyanimler polar ve aprotik solventlerde yüksek çözünürlükleriyle bilinmektedirler ve kimyasal sensörler olarak kullanımı için iyi elektron donördürler. Şekil II.51'de pentaflorobenziloksi substitüe metalsiz ve metalli ftalosiyanimlere örnek verilmiştir [100].



Şekil II.51 Pentaflorobenziloksi substitüe metallsız ve metalli ftalosiyanimler

• **Katalizör:** Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyanimlerin birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizledikleri bilinmektedir. Örneğin birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Kristal demir veya kobalt ftalosiyanimler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılırlar. Kobalt ftalosiyaniminin karbondioksidi önce karbonmonokside sonrada karbonmonoksidi metanole elektrokimyasal indirgemesi, kalay ftalosiyanimin kükürtdioksidi yükseltgemesi ve çevreye zararlı klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-*t*-SO₃H kullanılarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır [101].

BÖLÜM III

DENEYSEL KISIM:

III.1 KULLANILAN MADDE VE MALZEMELER:

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin erime noktası 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 FT-IR-8300 INFRARED SPECTROPHOTOMER cihazında kuru KBr tablet kullanılarak alınmıştır.

UV/vis spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan SHIMADZU UV-1601 UV-VİSİBLE SPECTROPHOTOMETER cihazında CHCl_3 kullanılarak alınmıştır.

$^1\text{H-NMR}$ spektrumları; Boğaziçi Üniversitesi İleri Tetkikler Laboratuarında bulunan VARIAN MERCURY-Vx marka 400 MHz'lik NMR Spektrofotometresi'nde ve İstanbul Üniversitesi İleri Tetkikler Laboratuarında bulunan VARIAN UNITY INOVA marka 500 MHz'lik NMR Spektrofotometresi'nde alınmıştır, çözücüler deneysel kısımda verilmiştir. Referans (İnternal) bileşik olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır.

Kütle spektrumları; Hacettepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan VOYAGER-DETM PRO MALDI-TOF Kütle Spektrometre (nitrojen UV-Laser, 337 nm) ile alınmıştır.

Sentezler için başlangıç maddeleri olan ftalimid, 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit, asetik anhidrit $((\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O})$, 4-nitrokatekol ve

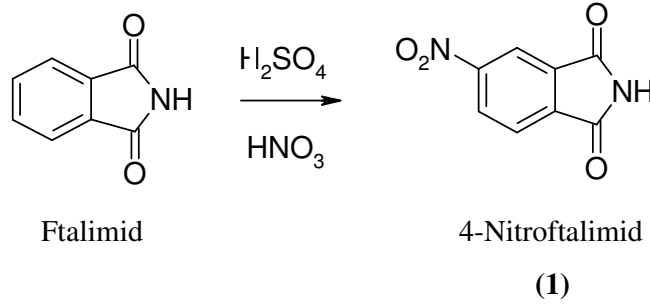
reaksiyonlarda kullanılan gerekli tüm kimyasal maddeler ve çözücüler satın alındı. Kullanılan çözücüler temizlendi ve kurutuldu.

Sentezlenen tüm başlangıç maddeleri ve 3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)nitrobenzen (**9**), 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (**10**), 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen (**11**), tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyanimato çinko(II) (**12**), tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyanimatokobalt(II) (**13**), 2(3)-[2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi]-tri-[9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)]ftalosiyanimatokobalt(II) (**14**) ve tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyanimato (H_2Pc) (**15**) bileşikleri Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında sentezlendi ve saflaştırıldı. Sentezlenen bileşikler çeşitli çözücülerle yıkanarak ve silikajel kullanarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Bileşiklerin saflıkları ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi.

III.2 SENTEZLENEN BİLEŞİKLER VE SONUÇLARI

III.2.1 4-Nitroftalimid Sentezi (1)

200 ml sülfürik asit (H₂SO₄) ve 50 ml dumanlı nitrik asit (HNO₃) karışımı buz banyosunda soğutuldu. 40 g (272 mmol) ftalimid azar azar iç sıcaklık 10-15 °C'yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içinde katıldı ve karıştırıldı. Yarım saat buz banyosunda karıştırma sonrası iç sıcaklık 35 °C ' ye yükseltildi. Bu arada sarı renkli tanecikler çözüldü ve 1-1,5 saat de bu sıcaklıkta karıştırma sürdürüldü. Karışım 0 °C' ye soğutuldu ve buzlu suya dökülerek çökmeye bırakıldı. Çöken ürün (1) süzüldü ve çözelti asitliği gidip nötral oluncaya dek saf suyla yıkandı. Etil alkolden (C₂H₅OH) kristallendirildi, kurutuldu. Erime noktası tespit edildi, FT-IR spektrumu alındı (Şekil III.1) [42].



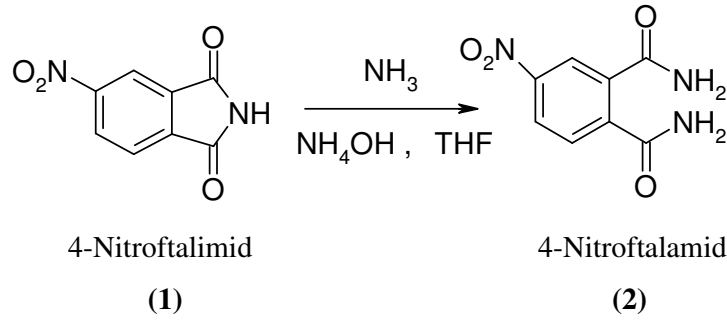
Şekil III.1 4-Nitroftalimid sentezi

Ürün	: C ₈ H ₄ N ₂ O ₄
Verim	: 35,9 g (% 68,7)
Renk	: Açık Sarı Kristal
Erime Noktası	: 194 °C
IR ($\gamma_{\max/\text{cm}^{-1}}$ KBr Tablet)	: 3230 (-NH), 3040-3080 (Ar-H), 1700-1800 (-C=O), 1534 (-NO ₂)

Bu değerler Literatür ile uyum sağlamaktadır.

III.2.2 4-Nitroftalamid Sentezi (2)

35,9 g (187 mmol) 4-nitroftalimid (1) , 350 ml tetrahidrofuran (THF)' da çözüldü ve karıştırılarak 40 °C' ye ısıtıldı. 257 ml %25'lik amonyak çözeltisi (NH₄OH) katıldı. Bu arada çökme oldu. Karışımın içinden kuru amonyak (NH₃) gazı geçirildi. (Amonyak gazı potasyum hidroksit (KOH) üzerinden geçirilerek kurutuldu.) Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC) ile (silika jel tabakada 1:100 etanol:diklormetan çözücüyle) izlenerek hiç 4-nitroftalimid kalmayınca kadar (toplam 2-2,5 saat) sürdürüldü. Reaksiyon sonunda karışım çökmeye bırakıldı. Çöken ürün (2) süzüldü, saf su ve soğuk etilalkolle (C₂H₅OH) yıkandı, kurutuldu. Erime noktası tespit edildi, FT-IR spektrumu alındı (Şekil III.2) [42].



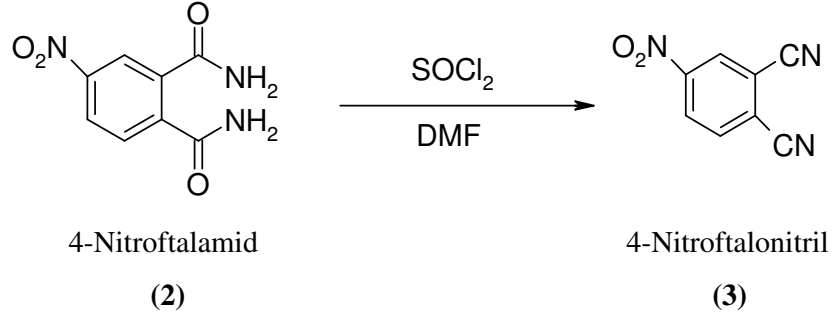
Şekil III.2 4-Nitroftalamid sentezi

Ürün	: C ₈ H ₇ N ₃ O ₄
Verim	: 25 g (%64)
Renk	: Uçuk sarı toz
Erime noktası	: 196-197 °C
IR ($\gamma_{\text{max/cm}^{-1}}$ KBr Tablet)	: 3200-3300 (-NH ₂), 3050-3090 (Ar-H), 1750 (-C=O), 1531 (-NO ₂)

Bu değerler Literatür ile uyum sağlamaktadır.

III.2.3 4-Nitroftalonitril Sentezi (3)

160 ml kuru dimetilformamid (DMF) üç boyunlu bir balomda argon (Ar) gazı altında tuz-buz banyosunda 0 °C' ye soğutuldu. 16,7 ml tiyoniklorür (SOCl₂) iç sıcaklık 5 °C' yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş eklendi. Argon gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür (CaCl₂) borusu takıldı. Bu arada renk sarardı. 25 g (110 mmol) 4-nitroftalamid (2) azar azar 0-5 °C arasında bu karışıma katıldı. Tuz-buz banyosundaki karıştırma 1 saat daha sürdürüldü. Karışım 2 saat de oda sıcaklığında karıştırıldı ve buzlu suya dökülerek çökmeye bırakıldı. Çöken beyaz ürün (3) süzüldü. Önce saf suyla, sonra 250 ml %5'lik sodyumbikarbonat (NaHCO₃) çözeltisiyle, son olarak yine saf suyla yıkandı, kurutuldu. Erime noktası tespit edildi, FT-IR spektrumu alındı (Şekil III.3) [42].



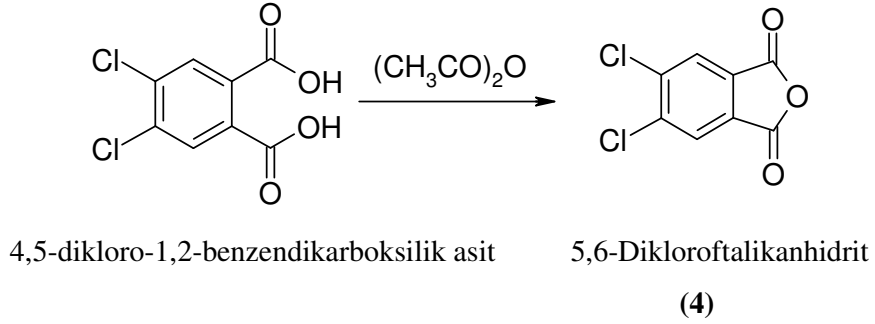
Şekil III.3 4-Nitroftalonitril sentezi

Ürün	: C ₈ H ₃ N ₃ O ₂
Verim	: 17 g (%89,3)
Renk	: Uçuk sarı toz
Erime noktası	: 140-141 °C
IR ($\gamma_{\text{max/cm}^{-1}}$ KBr Tablet)	: 3040-3090 (Ar-H), 2230 (-CN), 1535 (-NO ₂), 1540-1610 (-C=C)

Bu değerler Literatür ile uyum sağlamaktadır.

III.2.4 5,6-Dikloroftalikanhidrit Sentezi (4)

30 g (127 mmol) 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit 70 ml asetik anhidrit ((CH₃CO)₂O) ile 12 saat boyunca yağ banyosunda ve geri akış altında kaynatıldı. Bu arada oluşan asetik asit (CH₃COOH) yavaş olarak kuruluğa yakın olacak şekilde damıtıldı. Geriye kalan açık bej rengi çökelti (4) soğutuldu. Önce petrol eteri ile daha sonra dietileter ile (C₂H₅OC₂H₅) yıkandı, kurutuldu. Erime noktası tespit edildi, FT-IR spektrumu alındı (Şekil III.4) [89].



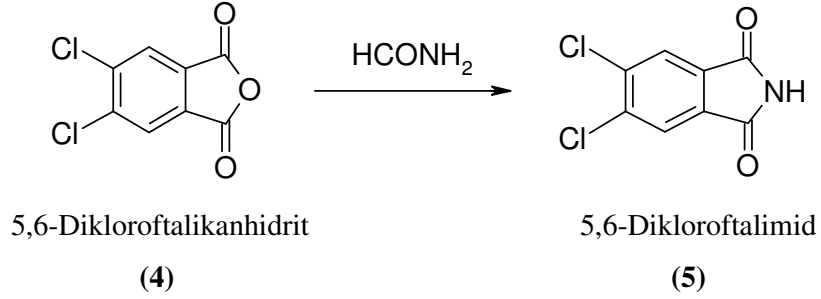
Şekil III.4 5,6-Dikloroftalikanhidrit sentezi

Ürün	: C ₈ H ₂ Cl ₂ O ₃
Verim	: 26,05 g (%94)
Renk	: Mavimsi gri parlak payet kristal
Erime noktası	: 184-186 °C
IR ($\gamma_{\max/\text{cm}^{-1}}$ KBr Tablet)	: 3010-3090 (Ar-H), 1760-1820 (-C=O), 1590 (-C=C)

Bu değerler Literatür ile uyum sağlamaktadır.

III.2.5 5,6-Dikloroftalimid Sentezi (5)

26 g (119 mmol) 5,6-Dikloroftalikanhidrit (4) 36 ml formamid (HCONH₂) içinde 3 saat geri akışta tutuldu. Reaksiyon tamamlandığında oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan çökelti (5) süzüldü, saf suyla yıkandı, kurutuldu. Erime noktası tespit edildi, FT-IR spektrumu alındı (Şekil III.5) [89].



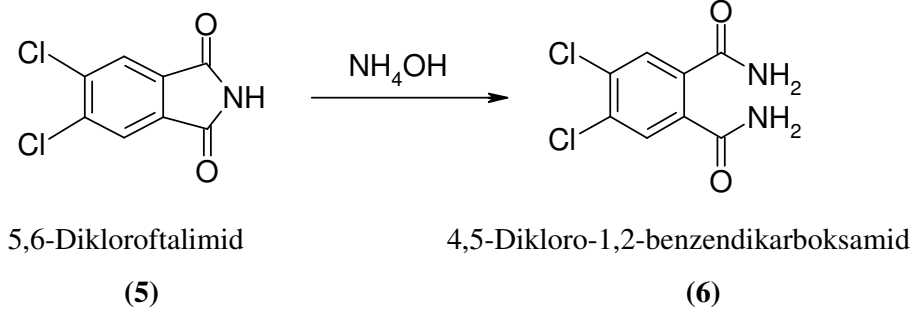
Şekil III.5 5,6-Dikloroftalimid sentezi

Ürün	: C ₈ H ₃ NC ₂ O ₂
Verim	: 25 g (%96)
Renk	: Açık yeşilimsi sarı toz
Erime noktası	: 193-195 °C
IR ($\gamma_{\max/\text{cm}^{-1}}$ KBr Tablet)	: 3250 (-NH), 3030-3085 (Ar-H), 1650 (-C=O), 1525-1600 (-C=C)

Bu değerler Literatür ile uyum sağlamaktadır.

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

25 g (116 mmol) 5,6-Dikloroftalimid (5), 341 ml %25'lik amonyumhidroksit (NH₄OH) içinde 24 saat karıştırıldı. 114 ml %33'lük amonyumhidroksit (NH₄OH) eklendi ve karıştırma 24 saat daha sürdürüldü. Reaksiyon sonunda oluşan çökelti (6) süzüldü. Saf suyla nötral oluncaya dek yıkandı, kurutuldu. Erime noktası tespit edildi, FT-IR spektrumu alındı (Şekil III.6) [89].



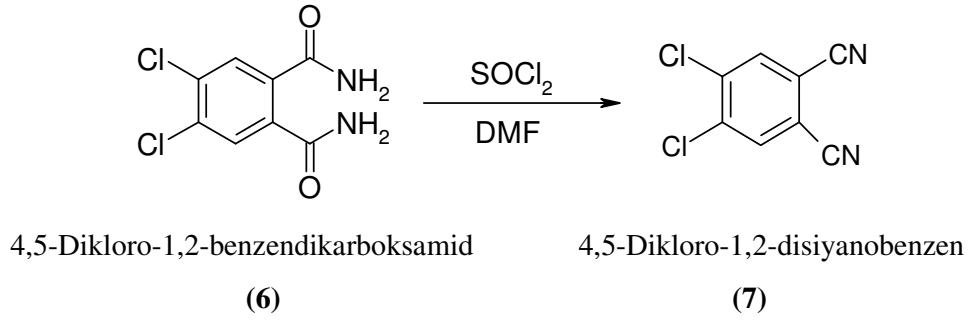
Şekil III.6 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid sentezi

Ürün	: C ₈ H ₆ N ₂ Cl ₂ O ₂
Verim	: 24,88 g (%92)
Renk	: Beyaz toz
Erime noktası	: 245-248 °C
IR ($\gamma_{\text{max/cm}^{-1}}$ KBr Tablet)	: 3200-3320 (-NH ₂), 3019-3087 (Ar-H), 1690 (-C=O), 1490-1610 (-C=C)

Bu değerler Literatür ile uyum sağlamaktadır.

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

124 ml kuru dimetilformamid (DMF) tuz-buz banyosunda 0 °C'ye soğutuldu. 87 ml tiyonil klorür (SOCl₂) argon (Ar) gazı örtüsü altında damla damla dimetilformamidin içine eklendi. 24,88 g (107,2 mmol) 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid (6) 2 saat içinde azar azar katıldı. Karışım 0-5°C arasında 5 saat, daha sonra oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda 700 ml buzlu su üzerine dökülerek çökmeye bırakıldı. Oluşan çökelti (7) süzüldü ve çok miktarda saf suyla nötral oluncaya kadar yıkandı, kurutuldu. Metil alkolden kristallendirildi, kurutuldu. Erime noktası tespit edildi, FT-IR spektrumu alındı (Şekil III.7) [89].



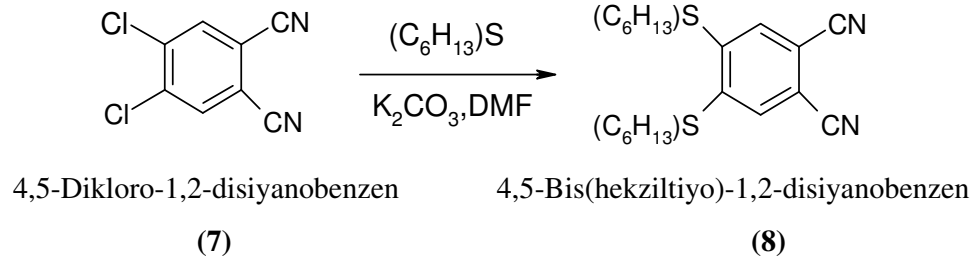
Şekil III.7 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen sentezi

Ürün	: C ₈ H ₂ N ₂ Cl ₂
Verim	: 19,8 g (%93,7)
Renk	: Kirli beyaz toz
Erime noktası	: 178-180 °C
IR ($\gamma_{\text{max/cm}^{-1}}$ KBr Tablet)	: 3010-3080 (Ar-H), 2230 (-CN)

Bu değerler Literatür ile uyum sağlamaktadır.

III.2.8 4,5-Bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen Sentezi (8)

7,165 ml 1-hekzan tiyol ((C₆H₁₃)SH) 35 ml kuru dimetilformamid (DMF) içinde argon (Ar) gazı örtüsü altında çözüldü. 5,91 g 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen (7) eklenerek 15 dakika karıştırıldı. 15 gr (109 mmol) ince öğütülmüş kuru potasyum karbonat (K₂CO₃) etkin karıştırma altında 2 saat süresince azar azar katıldı. Argon örtüsü altında ve oda sıcaklığında 12 saat karıştırma sürdürüldü. Reaksiyon sonunda 300 ml buzlu su üzerine dökülerek çökmeye bırakıldı. Oluşan çökelti (8) süzüldü. Saf suyla nötral oluncaya dek yıkandı.500 ml Etil alkolden (C₂H₅OH) kristallendirildi, kurutuldu. Erime noktası tespit edildi, FT-IR spektrumu alındı (Şekil III.8) [102].



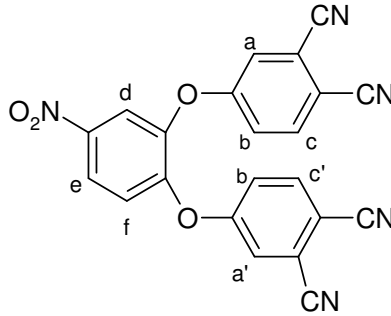
Şekil III.8 4,5-Bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen sentezi

Ürün	: C ₂₀ H ₂₈ N ₂ S ₂
Verim	: 8,35 g (%77)
Renk	: Uçuk sarı kristal toz
Erime noktası	: 68-70 °C
IR (γ_{max/cm⁻¹} KBr Tablet)	: 3085 (Ar-H), 2820-2870 (-CH ₂ -, -CH ₃), 2220 (-CN), 1450-1560 (-C=C)

Bu değerler Literatür ile uyum sağlamaktadır.

IR ($\gamma_{\max/\text{cm}^{-1}}$ KBr Tablet) : 3083 (Ar-H), 2235 (-CN),
1588-1485 (-C=C-),
1246-1279 (Ar-O-C), 1569-1350 (-NO₂)
(Ek A-Şekil IV.1).

¹H-NMR (δ_{H} , 400 MHz, DMSO) : 8.31 ppm (H_d, d, J=2.73 Hz Ar-H)
8.26 ppm (H_e, dd, J=2.73 Hz ve
J=8.97 Hz Ar-H)
8.20 ppm (H_f, d, J=8.58 Hz Ar-H)
8.10 ppm (H_{c'}, d, J=8.58 Hz Ar-H)
8.06 ppm (H_c, d, J=8.97 Hz Ar-H)
7.90 ppm (H_{a'}, d, J=2.34 Hz Ar-H)
7.86 ppm (H_a, d, J=2.73 Hz Ar-H)
7.68 ppm (2H_b, dd, J=2.34 Hz
ve J=8.58 Hz 2Ar-H)
(Ek C-Şekil IV.1)



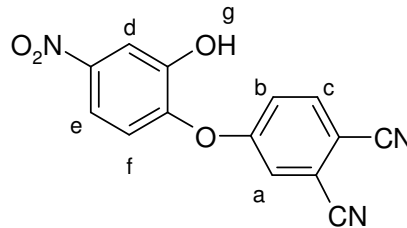
Şekil III.10 3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)nitrobenzen (9)

Ürün (10) : C₁₄H₇N₃O₄
Verim : 3,2 g (%88)
Renk : Uçuk sarı toz
Erime noktası : 213-215 °C
Çözünürlük : CHCl₃, DMSO, DMF, THF

IR ($\gamma_{\max/\text{cm}^{-1}}$ KBr Tablet) : 3037-3082 (Ar-H), 2223 (-CN),
 1490-1598 (-C=C-),
 1265-1136 (Ar-O-C), 1332-1525 (-NO₂),
 3276 (Ar-OH) **(Ek A-Şekil IV.2)**

¹H-NMR (δ_{H} , 500 MHz, DMSO) : 8.14 ppm (H_e, dd, J=2.44-2.93 Hz
 ve J=9.03 Hz Ar-H)
 8.09 ppm (H_d, d, J=2.44 Hz Ar-H)
 8.07 ppm (H_f, d, J=8.97 Hz Ar-H)
 7.79 ppm (H_a, d, J=2.93 Hz Ar-H)
 7.40 ppm (H_b, dd, J=2.45 Hz
 ve J=8.78 Hz Ar-H)
 7.20 ppm (H_c, d, J=8.79 Hz Ar-H)
 11.6 ppm (H_g, s (brot) Ar-O-H)
(Ek C-Şekil IV.2)

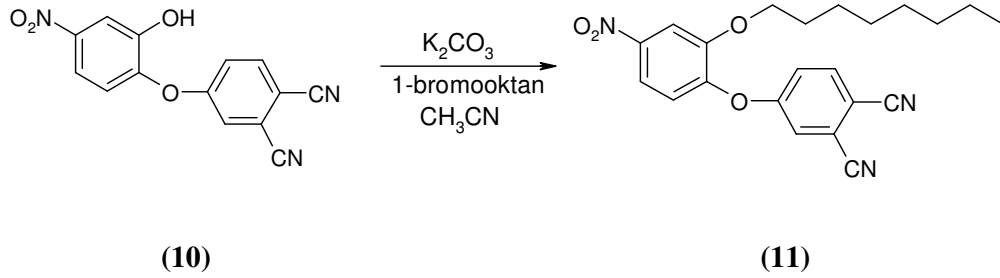
D₂OExc-NMR(δ_{H} , 500 MHz,DMSO):8.12 ppm (H_e, dd, J=2.44-2.93 Hz
 ve J=9 Hz Ar-H)
 8.09 ppm (H_d, d, J=2.93 Hz Ar-H)
 8.04 ppm (H_f, d, J=8.79 Hz Ar-H)
 7.72 ppm (H_a, d, J=2.44 Hz Ar-H)
 7.38 ppm (H_b, dd, J=2.93 Hz
 ve J=8.78 Hz Ar-H)
 7.18 ppm (H_c, d, J=9.28 Hz Ar-H)
(Ek C-Şekil IV.3)



Şekil III.11 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (**10**)

III.2.10 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen Sentezi (11)

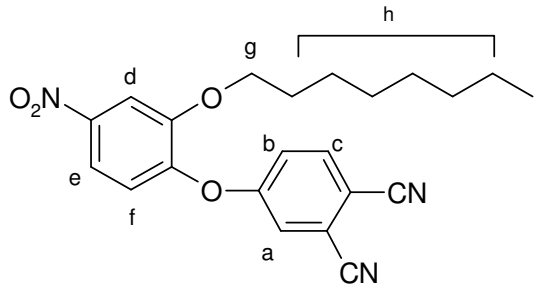
0,282 g (1 mmol) 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (**10**), 0,193 g (1 mmol ; d=1,11 g/ml) 1-bromooktan, (2 mmol) 0,278 g K_2CO_3 ve bir spatül ucu $NR_4^+Br^-$, 40 ml asetonitrilde çözüldü. Etkin karıştırma altında vakum uygulandı. Reaksiyon argon (Ar) gazı altında 80-85 °C de 48 saat sürdürüldü. Reaksiyon bitiminde asetonitril uçuruldu. Oluşan çökelti (**11**) buzlu asetik asitle muamele edildi, ardından asitlik gidene kadar saf su ile yıkandı ve CH_2Cl_2 ile ekstraksiyon yapıldı. Elde edilen ürün, kurutuldu ve kolon kromatografisi ile (silikajel, $CHCl_3$) saflaştırıldı. Erime noktası tespit edildi. FT-IR, 1H -NMR spektrumları alındı (Şekil III.12).



Şekil III.12 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen sentezi (11)

Ürün	: $C_{22}H_{23}N_3O_4$
Verim	: 0,300 g (% 75)
Renk	: Uçuk sarı toz
Erime noktası	: 88-92 °C
Çözünürlük	: CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, DMF, DMSO, THF
IR ($\gamma_{max/cm}^{-1}$ KBr Tablet)	: 3082 (Ar-H), 2234 (-CN), 1484-1606 (-C=C-), 1292-1246 (Ar-O-C), 1347-1512 (-NO ₂), 2847-2932 (-CH ₂ -, -CH ₃) (Ek A-Şekil IV.3).

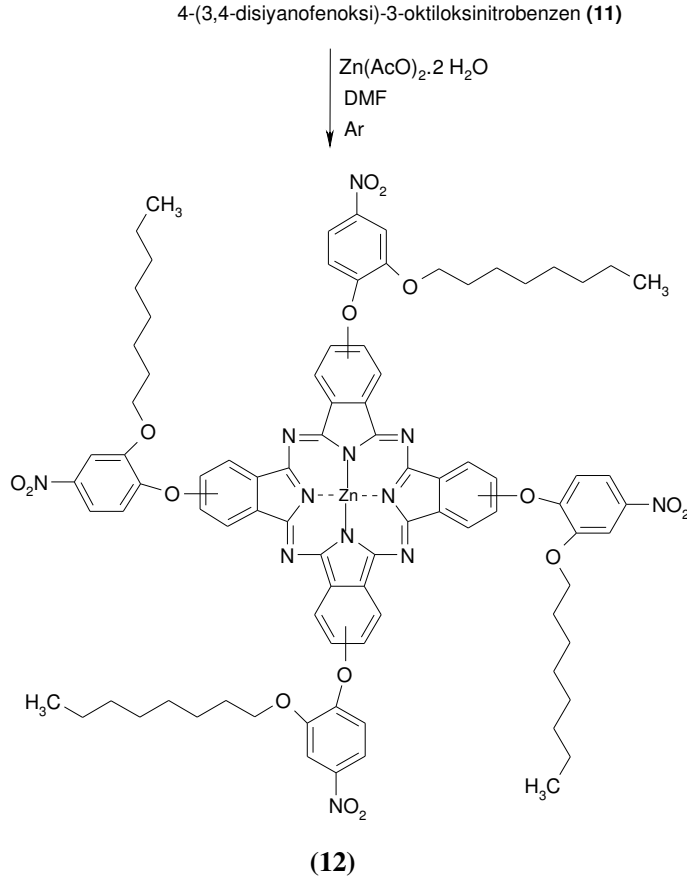
$^1\text{H-NMR}$ (δ_{H} , 400 MHz, CDCl_3) : 8.23 ppm (H_e , dd, $J=2.73$ Hz
ve $J=8.97$ Hz Ar-H)
8.08 ppm (H_d , d, $J=2.73$ Hz Ar-H)
7.73 ppm (H_f , d, $J=8.68$ Hz Ar-H)
7.21 ppm (H_b , dd, $J=2.73$ - 2.34 Hz
ve $J=7$ Hz Ar-H)
7.18 ppm (H_a , d, $J=2.34$ Hz Ar-H)
7.10 ppm (H_c , d, $J=9.36$ Hz Ar-H)
4.05 ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-$, t, $J=6.24$ Hz,
2 Alifatik- H_g)
1.40 ppm (6 ($-\text{CH}_2-$), m,
12 Alifatik- H_h)
0.90 ppm ($-\text{CH}_3$, t, $J=7.02$ Hz,
3 Alifatik- H_i)
(Ek C-Şekil IV.4).



Şekil III.13 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen (11)

III.2.11 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyanoçinko(II) (12) Sentezi

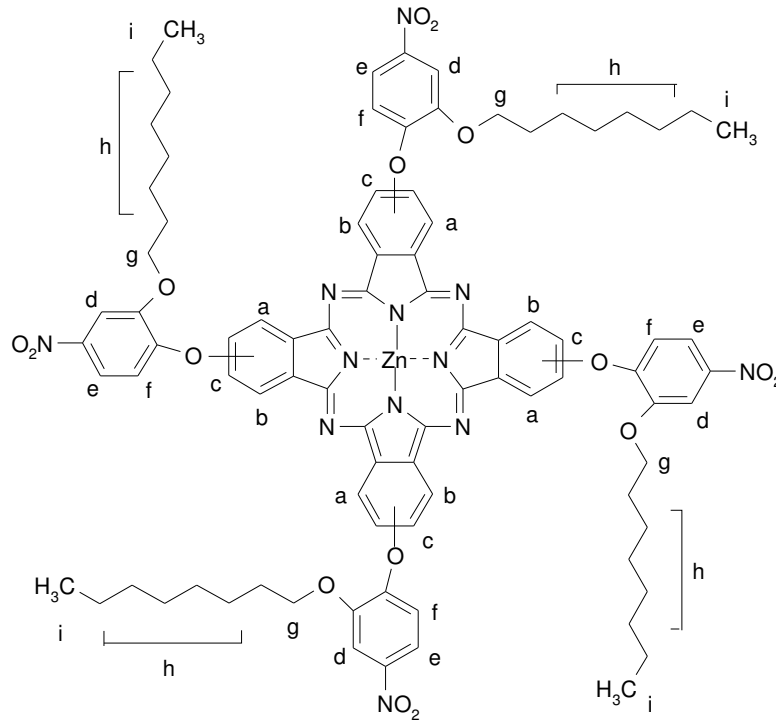
0,168 g (0,4274 mmol) 4-(3,4-disiyanojenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen (11), 0,0936 g (0,4274 mmol) $Zn(AcO)_2 \cdot 2H_2O$, 3-4 ml DMF içerisinde etkin karıştırma ve argon (Ar) atmosferi altında reaksiyon tüpünde (kapalı sistem) reaksiyona sokuldu. Reaksiyon 180 °C 6 saat sürdürüldü. Reaksiyon sonunda oda sıcaklığına soğutuldu ve metanolla döküldü. Oluşan mavi renkli çökelti (12) metanol birkaç kez yıkandı. Daha sonra aseton, asetonitiril, su ile yıkadı. Kolon Kromatografisi ile (slikajel- $CHCl_3$) temizlendi (Şekil III.14). Erime noktası tespit edildi. FT-IR, UV/vis, 1H -NMR, kütle spektrumları alındı.



Şekil III.14 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyanoçinko(II) sentezi (12)

Ürün	: $C_{88}H_{92}N_{12}O_{16}Zn$ ($M_a=1636,6045$)
Verim	: 0,020 g (%12)
Renk	: mavi-yeşil
Erime noktası	: >300 °C
Çözünürlük	: $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , DMF, DMSO, THF.
IR ($\gamma_{max/cm^{-1}}$ KBr Tablet)	: 3230 (Ar-H), 1514-1650 (-C=C-), 1222-1282 (Ar-O-C), 1340-1558 (-NO ₂), 2854-2921 (-CH ₂ -, -CH ₃), (Ek A-Şekil IV.4).
UV/vis [$\lambda_{max/nm}$ (Abs), ϵ, $2,8.10^{-5}$ M $CHCl_3$]	: 679 (0.409), (log $\epsilon= 4.1645$) $\epsilon = 14607.14 \text{ } \epsilon/ \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 611 (0.082) (log $\epsilon= 3.4665$) $\epsilon = 2928.57 \text{ } \epsilon/ \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 342 (0,268) (log $\epsilon= 3.9809$) $\epsilon = 9571.42 \text{ } \epsilon/ \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Ek B-Şekil IV.1)
Mass Analiz	Teorik : 1636,6045 g/mol Deneysel : 1638.0019 (M+H) ⁺ (Ek D-Şekil IV.1)

¹H-NMR (δ_H, 400 MHz, CDCl₃) : 8.10 ppm (4H_e, dd, J=2.73-2.34 Hz
ve J=9.16 Hz, 4Ar-H)
7.98 ppm (4H_d, d, J=2.73 Hz 4Ar-H)
7.72 ppm (4H_f, d, J=8.19 Hz 4Ar-H)
7.60 ppm (4H_c, dd, J=3.12-3.51 Hz
ve J=8.97 Hz, 4Ar-H)
7.12 ppm (4H_a, d, J=2 Hz, 4Ar-H)
6.98 ppm (4H_b, d, J=8.97 Hz, 4Ar-H)
4.12 ppm (4(-O-CH₂-), t, J=5,86 Hz,
8 Alifatik-H)
3.95 ppm (4(-CH₃), t, J=6.44 Hz,
12 Alifatik-H)
1.25 ppm (4 (-CH₂)₆, m, 48 Alifatik-H)
(Ek C-Şekil IV.5)

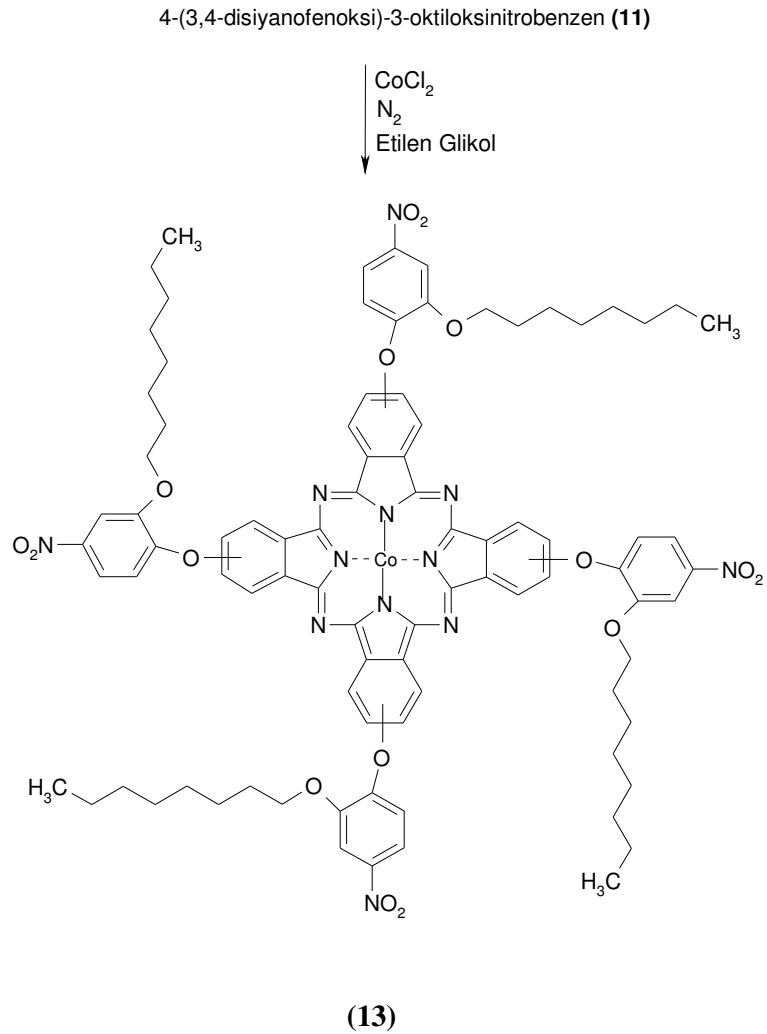


(12)

Şekil III.15 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaniatoçinko(II)

III.2.12 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi) ftalosiyaniatokobalt(II) (13) Sentezi

0,150 g (0,3816 mmol) (11) ve susuz CoCl_2 bileşiklerinin mutlak etilen glikol (4-5 ml) içerisindeki karışımı $160\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 22 saat azot atmosferi altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra etanol ile muamele edilerek seyreltildi ve çöken koyu mavi ürün (13) süzüldü ve ard arda sıcak asetik asit, su ve asetonla yıkandı, kurutuldu. Erime noktası tespit edildi. FT-IR, UV/vis, kütle spektrumları alındı (Şekil III.16).



Şekil III.16 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaniatokobalt (II) sentezi (13)

Ürün	: C ₈₈ H ₉₂ N ₁₂ O ₁₆ Co (M _a =1631,6085)
Verim	: 0,0195 g (%13)
Renk	: koyu mavi
Erime noktası	: >300 °C
Çözünürlük	: CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ , DMF, THF.
IR ($\gamma_{\max/\text{cm}^{-1}}$ KBr Tablet)	: 3082 (Ar-H), 1467-1600 (-C=C-), 1222-1282 (Ar-O-C), 1340-1508 (-NO ₂), 2854-2921 (-CH ₂ -, -CH ₃)

(Ek A-Şekil IV.5)

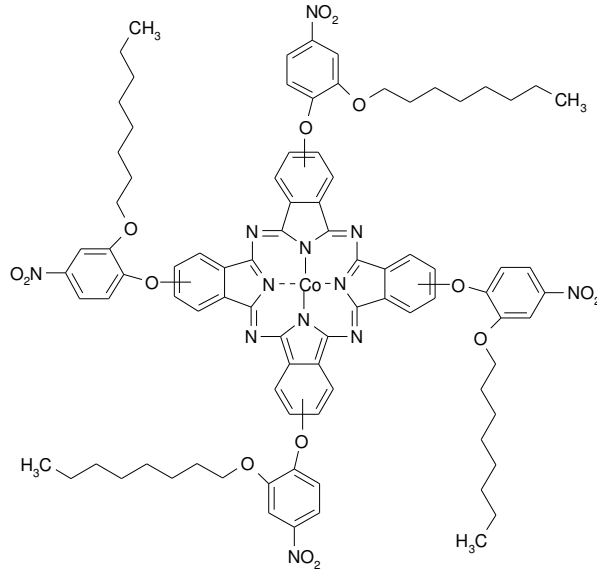
UV/vis [$\lambda_{\max/\text{nm}}$ (Abs), ϵ, 4.10⁻⁵ M CHCl₃]:	671 (0.700), (log ϵ = 4.2430) $\epsilon = 17500 \text{ } \epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
	605 (0.169), (log ϵ = 3.6258) $\epsilon = 4225 \text{ } \epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
	327 (0.501), (log ϵ = 4.0977) $\epsilon = 12525 \text{ } \epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$

(Ek B-Şekil IV.2)

Mass Analiz

Teorik : 1631,6085 g/mol

Deneyisel : 1633.0136 (M+H)⁺ (Ek D-Şekil IV.1)

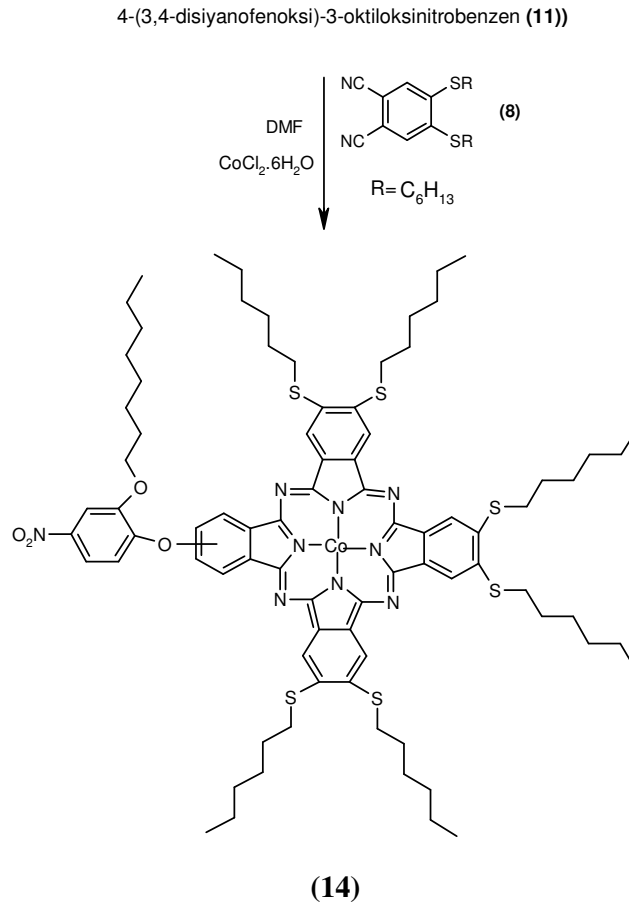


(13)

Şekil III.17 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaniatokobalt (II)

III.2.13 2(3)-[2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi]-tri-[9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)]ftalosiyanimato-kobalt(II) Sentezi (14)

0,150 g (0,3816 mmol) 4-(3,4-Disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen (**11**), 0,4121 g (1,144 mol) 4,5-bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen (**8**) ve 0,10417 g (0,381 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kuru DMF içerisinde 160-170 °C'de 24 saat azot atmosferi altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra ethanol (50 ml) ile muamele edildi. Çöken koyu yeşil ürün (**14**) santrüfuj ile ayrıldı. Ayrılan ham ürün sırayla etanol, metanol, asetik asit ve su ile yıkandı, vakumda kurutuldu. Kolon kromatografisi ile (silikajel, CHCl_3 :hekzan, 10/1'den 10/2'e (v/v) oranı kademeli olarak artırılarak) saflaştırma işlemi tamamlandı (Şekil III.18). Erime noktası tespit edildi. FT-IR, UV/vis, kütle spektrumları alındı.



Şekil III.18 2(3)-[2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi]-tri-[9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)]ftalosiyanimatokobalt(II) sentezi (**14**)

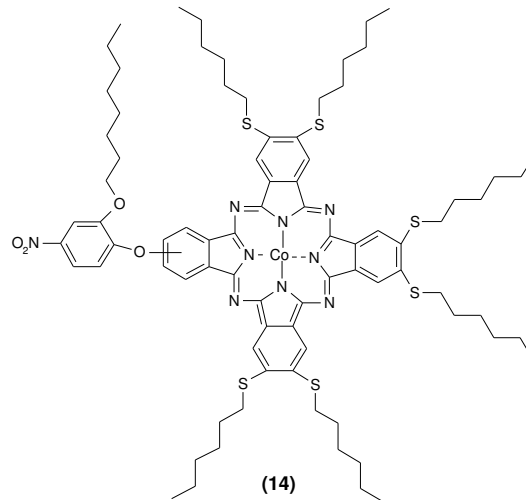
Ürün : $C_{82}H_{107}N_9O_4S_6Co$ ($M_a=1532,610165$)
Verim : 0.120 g (% 20.5)
Renk : koyu yeşil
Erime noktası : >300 °C
Çözünürlük : $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , DMSO, DMF, THF, etil asetat, hekzan.
IR ($\gamma_{max/cm^{-1}}$ KBr Tablet) : 2952 (Ar-H), 1411-1595 (-C=C-), 1222-1274 (Ar-O-C), 1377-1517 (-NO₂), 1072-1124 (C-S) 2860-2929 (-CH₂-, -CH₃)
(Ek A-Şekil IV.6).

UV/vis [$\lambda_{max/nm}$ (Abs), ϵ , $3,6 \cdot 10^{-6}$ M $CHCl_3$]: 697 (1.072) (log $\epsilon= 5.4739$)
 $\epsilon = 297777.7 \text{ } \epsilon/ \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
 629 (0.361) (log $\epsilon= 5.0012$)
 $\epsilon = 100277.7 \text{ } \epsilon/ \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
 424 (0,212) (log $\epsilon= 4.7700$)
 $\epsilon = 58888.8 \text{ } \epsilon/ \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
 327 (1.058) (log $\epsilon= 5.4681$)
 $\epsilon = 293888.8 \text{ } \epsilon/ \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
(Ek B-Şekil IV.3)

Mass Analiz

Teorik : 1532.6101 g/mol

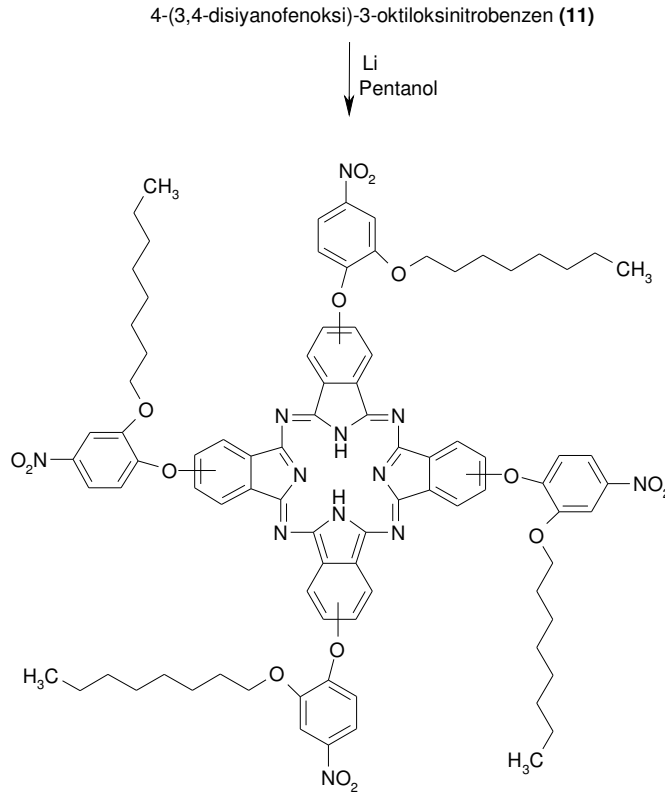
Deneysel : (M+H)⁺ 1533 ve (M-32)⁺ (Ek D-Şekil IV.2)



Şekil III.19 2(3)-[2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi]-tri-[9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)] ftalosiyanatokobalt(II)

III.2.14 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyanimato (H₂Pc) Sentezi (15)

0,100 g (0,254 mmol) 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen'in (**11**), pentanol (2.5 ml) içerisindeki çözeltisi 90-100 °C'de azot atmosferi altında karıştırıldı. Karıştırma esnasında yavaş yavaş lityum (Li) metali ilave edildi. Li metali çözünüp, gaz çıkışı bittikten sonra kapalı ortamda 175-180 °C'de reaksiyon 5 saat sürdürüldü. Koyu yeşil karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra seyreltik hidroklorik asit (HCl) ile muamele edildi. Çöken ürün (**15**) su, metanol, etanol ve eter ile yıkandı. Vakumda kurutuldu. Kolon kromatografisi ile (silikajel, CHCl₃) saflaştırma işlemi tamamlandı. Erime noktası tespit edildi. FT-IR, UV/vis spektrumları alındı (Şekil III.20).



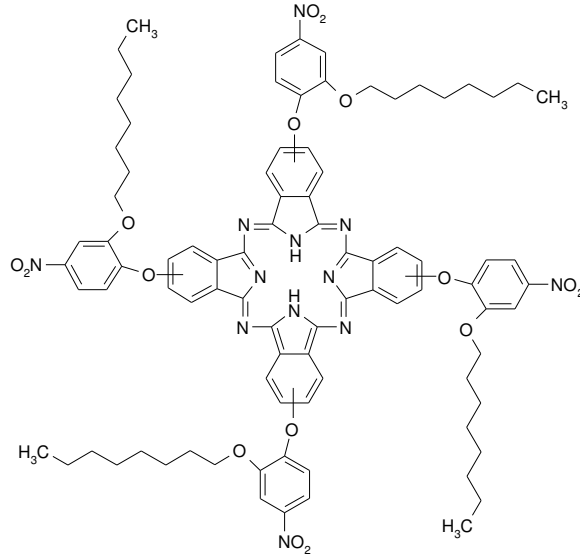
Şekil III.20 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyanimato (H₂Pc) sentezi (**15**)

Ürün	: C ₈₈ H ₉₄ N ₁₂ O ₁₆ (M _a =1574.6785)
Verim	: 0.015 g (%15)
Renk	: mavi-yeşil
Erime noktası	: >300 °C
Çözünürlük	: CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ , DMF, THF.
IR ($\gamma_{\max/\text{cm}^{-1}}$ KBr Tablet)	: 3010-2927 (Ar-H), 1614-1658 (-C=C-), 1093-1217 (Ar-O-C), 1380-1508 (-NO ₂), 2858 (-CH ₂ -, -CH ₃) 3435 (-NH)

(Ek A-Şekil IV.8)

UV/vis [$\lambda_{\max/\text{nm}}$ (Abs), ϵ, 1,56.10⁻⁴ M CHCl₃]:	702 (0.854), (log ϵ = 3.7383) $\epsilon = 5474.358 \text{ } \epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
	664 (0.770), (log ϵ = 3.6933) $\epsilon = 4935.897 \text{ } \epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
	336 (0.830) (log ϵ = 3.7259) $\epsilon = 5320.512 \text{ } \epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

(Ek B-Şekil IV.5)



Şekil III.21 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyanimato (H₂Pc) (15)

BÖLÜM IV

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, önce ticari olarak bulunabilen ftalimidden ve 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asitten başlanarak sırasıyla üç reaksiyon basamağıyla 4-nitroftalonitril (**3**), beş reaksiyon basamağıyla 4,5-Bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen (**8**), yeni maddelerin sentezinde kullanılan başlangıç maddeleri olarak literatür kaynaklarına göre elde edilmiştir.

Çalışmanın birinci aşamasında, satın alınan 4-nitrokatekol ve 4-nitroftalonitril'in (**3**) reaksiyonu ile 3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)nitrobenzen (**9**) ve 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (**10**) sentezlenmiştir. İkinci aşamada 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (**10**) ile 1-bromooktan'ın K_2CO_3 varlığındaki reaksiyonu ile 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen (**11**) elde edildi. Üçüncü aşamada 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen (**11**) bileşiği ve metal tuzları ($Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$) kullanılarak, bu metallere karşılık gelen, simetrik metalli ftalosiyanimler (**12-13**) sentezlendi. Dördüncü aşamada 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen (**11**), 4,5-Bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen (**8**) ve metal tuzu ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) kullanılarak istatistiksel yöntemle (1:3) Co metalli asimetrik ftalosiyanim (**14**) sentezi gerçekleştirilmiştir. Beşinci aşamada 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen (**11**) bileşiği ile Li metali kullanılarak simetrik metalsiz ftalosiyanim (**15**) sentezlenmiştir.

Reaksiyonlarda ve kolon kromatografisi ile yapılan saflaştırma işlemlerinde kullanılan bütün çözücüler, saflaştırılıp kurutulmuştur. Sentezlenen maddelerin yapıları FT-IR, UV/vis, 1H -NMR ve Mass spektrum sonuçları ile doğrulandı.

IV.1 3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)nitrobenzen (9)

3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)nitrobenzen (9) bileşiği 4-nitrokatekol ve 4-nitroftalonitril (3) başlangıç maddelerinden yola çıkarak bis(dinitril) türevi olarak sentezlendi. Reaksiyon, susuz K_2CO_3 varlığında, argon örtüsü altında 78-80 °C'de kuru DMSO içerisinde 24 saat sürdürüldü. Elde edilen uçuk sarı ürün (9) $CHCl_3$, DMSO, DMF, THF gibi solventlerde çözünmektedir.

3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)nitrobenzen (9) bileşiğinin KBr tabletiyle alınan FT-IR spektrumunda (Ek A-Şekil IV.1), 3083.63 cm^{-1} de aromatik (-CH) bandı, 2235.73 cm^{-1} de keskin (-CN) bandı, 1588.11 ve 1485.85 cm^{-1} de aromatik (C=C) bandları, 1529.07 ve 1350.81 cm^{-1} de (-NO₂) bandları ve 1246.51 ve 1279.10 cm^{-1} de (Ar-O-C) bandları yapı ile uyum içerisindedir. 3400-3600 cm^{-1} de geniş, şiddetli (Ar-O-H) bandının olmaması ve 2235.73 cm^{-1} deki keskin (-CN) bandının varlığı, 4-nitrokatekol'un 2(-OH) grubunun 4-nitroftalonitril ile reaksiyona girdiğini doğrulamaktadır.

Bu yapının DMSO ile alınan ¹H-NMR spektrumunda (Ek C-Şekil IV.1) 9 adet aromatik proton 7.66-8.32 ppm aralığında gözlenmiştir. H_d protonu için 8.31 ppm'de J_{de}=2.73 Hz'lik (d) bandı, H_e protonu için 8.26 ppm'de J_{ed}=2.73 Hz ve J_{ef}=8.97 Hz'lik (dd) bandları, H_f protonu için 8.20 ppm'de J_{fe}=8.58 Hz'lik (d) bandı, H_c protonu için 8.10 ppm'de J_{cb}=8.58 Hz'lik (d) bandı, H_c protonu için 8.06 ppm'de J_{cb}=8.97 Hz'lik (d) bandı, H_{a'} protonu için 7.90 ppm'de J_{ab}=2.34 Hz'lik (d) bandı, H_a protonu için 7.86 ppm'de J_{ab}=2.73 Hz'lik (d) bandı, 2H_b protonu için 7.68 ppm'de J_{b(a-a')}=2.34 Hz ve J_{b(c-c')}=8.58 Hz'lik (dd) bandları gözlenmiştir. Spektrumda gözlemlenen, 2.50 ppm'deki band spektrumun alındığı solvent'den (DMSO), 3.30 ppm'deki pik ise DMSO'nun içinde bulunan sudan kaynaklanmaktadır. Bütün bu bilgiler 3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)nitrobenzen (9) bileşiğinin yapısını desteklemektedir.

IV.2 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (10)

4-nitrokatekol ve 4-nitroftalonitril (3) başlangıç maddelerinden yola çıkarak K_2CO_3 varlığında DMSO'da sentezlenen, 3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)nitrobenzen (9) ile aynı reaksiyonun ürünü olan 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (10) bileşiği $CHCl_3$, DMSO, DMF, THF gibi solventlerde çözünmektedir.

4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (**10**) bileşiği'nin KBr tabletiyle alınan FT-IR spektrumunda (**Ek A-Şekil IV.2**) 3037.7 ve 3082.0 cm^{-1} de aromatik (-CH) bandı, 1490.9 ve 1598.9 cm^{-1} de aromatik (-C=C-) bandları, 2223.8 cm^{-1} de keskin (-CN) bandı, 1265 ve 1136 cm^{-1} de (Ar-O-C) bandları, 1332.7 ve 1525.6 cm^{-1} de keskin (-NO₂) bandları, 3276.8 cm^{-1} de keskin fenolik (-OH) bandı yapı ile uyum içindedir. Gözlemlenen (-OH) ve (-CN) bandları 4-nitrokatekol'ün iki (-OH) grubundan birinin 4-nitroftalonitril ile reaksiyona girdiğini doğrulamaktadır. 4-nitrokatekol'ün (-NO₂) grubunun meta yönlendirme etkisiyle aromatik halkada (-NO₂)'ya göre orto pozisyonları ($\delta+$) ve para pozisyonu ($\delta+$) olmaktadır. Para pozisyonundaki ($\delta+$) C atomu bağ yaptığı (-OH) grubunun O atomunun e⁻ larını çekerek K₂CO₃ varlığında protonun, meta pozisyonundaki (-OH) grubuna göre daha kolay ayrılmasını sağlamaktadır ve 4-nitroftalonitril ile para pozisyonundaki (-OH) üzerinden reaksiyona girmektedir.

DMSO ile alınan ¹H-NMR spektrumunda (**Ek C-Şekil IV.2**) 6 adet aromatik proton ve 1 adet fenolik proton 7.18-11.6 ppm aralığında gözlenmiştir. H_e protonu için 8.14 ppm'de J_{ed}=2.44-2.93 Hz ve J_{ef}=9.03 Hz'lik (dd) bandları, H_f protonu için 8.07 ppm'de J_{fe}=8.97 Hz'lik (d) bandı, H_d protonu için 8.09 ppm'de J_{de}=2.44 Hz'lik (d) bandı, H_a protonu için 7.79 ppm'de J_{ab}=2.93 Hz'lik (d) bandı, H_b protonu için 7.40 ppm'de J_{ba}=2.45 Hz ve J_{bc}=8.78 Hz'lik (dd) bandları, H_c protonu için 7.20 ppm'de J_{cb}=8.79 Hz'lik (d) bandı, H_g protonu için 11.6 ppm'de brot (s) bandı gözlenmektedir. Alınan proton exchange (değiştirme) (D₂OExc) NMR spektrumunda (**Ek C-Şekil IV.3**), ¹H-NMR spektrumunda 11.6 ppm'de gözlemlenen fenolik (-OH) protonu H_g görülmemektedir ve bu bize fenolik (-OH) grubunun varlığını kanıtlamaktadır. Spektrumda gözlemlenen, 2.50 ppm'deki pik spektrumun alındığı solvent'den (DMSO), 3.30 ppm'deki pik ise DMSO'nun içinde bulunan sudan kaynaklanmaktadır. Bütün bu bilgiler, 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (**10**) bileşiği'nin yapısını desteklemektedir.

IV.3 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksnitrobenzen (11)

4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (**10**) bileşiği'nin K₂CO₃ varlığında asetonitril (CH₃CN) içerisinde 1-bromooktan ile argon örtüsü altında 80-85 °C'de 48 saat sürdürülen reaksiyonu sonucu 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-

oktiloksinitrobenzen (**11**) sentezlenmiştir. Uçuk sarı ürün CH_2Cl_2 , CHCl_3 , DMF, DMSO, THF gibi solventlerde çözünmektedir.

4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen (**11**)'in KBr tabletinde alınan FT-IR spektrumunda (**Ek A-Şekil IV.3**) 3082.38 cm^{-1} 'de aromatik (-CH) bandı, 1512.59 ve 1347.40 cm^{-1} 'de keskin (-NO₂) bandları, 1292.51 ve 1246.52 cm^{-1} 'de keskin (Ar-O-C) bandları, 2234.01 cm^{-1} 'de keskin (-CN) bandı, 1606.87 ve 1484.82 cm^{-1} 'de aromatik (-C=C-) bandları ve 2932.86 - 2847.09 cm^{-1} 'de keskin alifatik (C-H) bandları yapı ile uyum göstermektedir. 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (**10**) bileşiği'nin FT-IR spektrumunda gözlemlenen 3276.8 cm^{-1} 'deki keskin fenolik(-OH) bandının olmaması ve 2932.86 ve 2847.09 cm^{-1} 'de keskin alifatik (C-H) bandlarının olması, (**10**) bileşiğinin (Ar-OH) grubunun 1-bromooktan ile alkilleme reaksiyonuna girdiğini doğrulamaktadır.

4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen (**11**)'in dötero kloroform (CDCl_3) ile alınan ¹H-NMR spektrumunda (**Ek C-Şekil IV.4**) 6 adet aromatik proton 7.08 - 8.25 ppm aralığında 17 adet alifatik proton 0.86 - 4.07 ppm aralığında band vermişlerdir. H_e protonu için 8.23 ppm'de $J_{ed}=2.73$ Hz ve $J_{ef}=8.97$ Hz'lik (dd) bandları, H_d protonu için 8.08 ppm'de $J_{de}=2.73$ Hz'lik (d) bandı, H_f protonu için 7.73 ppm'de $J_{fe}=8.68$ Hz'lik (d) bandı, H_b protonu için 7.21 ppm'de $J_{ba}=2.34$ - 2.73 Hz ve $J_{bc}=7$ Hz'lik (dd) bandları, H_a protonu için 7.18 ppm'de $J_{ab}=2.34$ Hz'lik (d) bandı, H_c protonu için 7.10 ppm'de $J_{cb}=9.36$ Hz'lik (d) bandı, 2H_g protonu için 4.05 ppm'de $J=6.24$ Hz'lik (t) bandı, 3H_i protonu için 0.90 ppm'de $J=7.02$ Hz'lik (t) bandı, 12H_h protonu için 1.40 ppm'de (m) bandı gözlenmektedir. 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (**10**) bileşiği'nin ¹H-NMR spektrumunda 11.6 ppm'de görülen 1 adet fenolik proton (s) bandı, 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen (**11**)'in ¹H-NMR spektrumunda görülmemektedir. 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (**10**) bileşiği'nin ¹H-NMR spektrumunda 7.18 - 8.16 ppm aralığında gözlemlenen 6 adet aromatik proton bandlarına benzer olarak aromatik bölgede gözlemlenen 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen (**11**)'in 7.08 - 8.25 ppm aralığındaki 6 adet aromatik proton bandlarına ek olarak 0.86 - 4.07 ppm aralığında oktil grubunun 17 alifatik protonuna ait bandlar görülmektedir. Spektrumda gözlemlenen, 7.25 ppm'deki band spektrumun alındığı solvent'den (CHCl_3), 1.2 ppm'deki band ise saflaştırmada kolon kromatografisinde kullanılmış silikajel'e kontamine olmuş safsızlıklardan kaynaklanmaktadır.

Bütün bu bilgiler 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen (11) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

IV.4 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)

ftalosiyaninatoçinko(II) (12)

4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen (11)'in $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ ile argon (Ar) atmosferi altında, çözücü olarak DMF içerisinde 180 °C'deki 6 saat süren reaksiyonu sonucunda tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaninatoçinko(II) (12) sentezlenmiştir. Elde edilen ürün (12), saflaştırmak için su, aseton, asetonitril ile yıkandı. Daha sonra kolon kromatografisi (silikajel- $CHCl_3$) ile saflaştırıldı. Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaninatoçinko(II) (12) bileşiği $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , DMF, DMSO, THF gibi solventlerde çözünmektedir.

(12) bileşiğinin KBr tabletiyle alınan FT-IR spektrumunda (Ek A-Şekil IV.4) 3230.5 cm^{-1} 'de aromatik (-CH) bandı, 2854.4 ve 2921.9 cm^{-1} 'de istenilen yapıda yer alan alifatik ($-CH_2-$, $-CH_3$) gruplarına ait bandlar, 1282.6 ve 1222.8 cm^{-1} 'de (Ar-O-C) bandları, 1558.4 ve 1340.4 cm^{-1} 'de ($-NO_2$) bandları, 1650.9 ve 1514.0 cm^{-1} 'de aromatik ($-C=C-$) bandları yapıyı doğrular niteliktedir. Metalloftalosiyanin (12) oluşumuyla, yaklaşık $2220-2230\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen ve (11) bileşiği için 2234.01 cm^{-1} 'de görülmüş olan (-CN) bandının olmaması, başlangıç maddesi (11)'in kalmadığını göstermektedir. Metalsiz yapıyı yansıtan yaklaşık $3200-3400\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan molekül içi (-NH) bandının olmaması yapının (12) metalli olduğunu doğrulamaktadır.

D_{4h} simetrisine sahip düzlemsel metalli ftalosiyaninlerde, 700 nm civarında metallo ftalosiyaninler için karakteristik olan tek Q bandı gözlenir. $C_{88}H_{92}N_{12}O_{16}Zn$ (12) bileşiğinin kloroformda ($CHCl_3$) alınan UV/vis spektrumunda (Ek B-Şekil IV.1) 679 nm ($\log \epsilon = 4.1645$)'de metalli ftalosiyaninlerin karakterine uygun olarak tek Q bandı gözlemlendi. 342 nm ($\log \epsilon = 3.9809$)'de ise B bandı yer almaktadır. 611 nm'de $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan band ortaya çıkmıştır.

$C_{88}H_{92}N_{12}O_{16}Zn$ (12) bileşiğinin dötero kloroform ($CDCl_3$) ile alınan 1H -NMR spektrumunda (Ek C-Şekil IV.5) birbirine eşdeğer 4'er tane 6 adet aromatik proton 6.96-8.12 ppm aralığında birbirine eşdeğer 4'er tane 17 adet alifatik proton 0.70-4.14 ppm aralığında band vermişlerdir. $4H_e$ protonu için 8.10 ppm'de $J_{ed} = 2.73-2.34\text{ Hz}$ ve $J_{ef} = 9.16\text{ Hz}$ 'lik (dd) bandları, $4H_d$ protonu için 7.98 ppm'de $J_{de} = 2.73\text{ Hz}$ 'lik brot(d)

bandı, 4H_f protonu için 7.72 ppm'de J_{fe} =8.19 Hz'lik (d) bandı, 4H_c protonu için 7.60 ppm'de J_{ca} =3.12-3.51 Hz ve J_{cb} =8.97 Hz 'lik (dd) bandları, 4H_a protonu için 7.12 ppm'de J_{ac} =2 Hz'lik brot(d) bandı, 4H_b protonu için 6.98 ppm'de J_{bc} =8.97 Hz'lik (d) bandı, 8H_g protonu için 4.12 ppm'de J=5.86 Hz'lik (t) bandı, 12H_i protonu için 3.95 ppm'de J=6.44 Hz'lik (t) bandı, 48H_h protonu için 1.25 ppm'de (m) bandı gözlenmektedir. Bu bilgiler C₈₈H₉₂N₁₂O₁₆Zn (**12**) bileşiği ile uyum içindedir. Spektrumda gözlemlenen, 7.2 ppm'deki band spektrumun alındığı solvent'den (CHCl₃), 1.2 ppm'deki band ise saflaştırmada kolon kromatografisinde kullanılmış silikajel'e kontamine olmuş safsızlıklardan kaynaklanmaktadır.

Molekül ağırlığı(m/z) 1636.6045 g/mol olan C₈₈H₉₂N₁₂O₁₆Zn (**12**)'nin kütle spektrumunda (**Ek D-Şekil IV.1**) moleküler (M+H)⁺ piki, 1 Da kütle farkıyla 1638.0019 temel pik olarak (intensity %100) görüldü. MALDI matrix olarak α-siyano-4-hidroksisinamik asit kullanılmıştır.

Bütün bu bilgiler tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaninatoçinko(II) (**12**) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

IV.5 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi) ftalosiyaninatokobalt (II) (**13**)

4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen, (**11**) bileşiğinin susuz CoCl₂ varlığında mutlak etilen glikol içerisinde azot atmosferi altında 160 °C'de 22 saat sürdürülen reaksiyonu sonucunda C₈₈H₉₂N₁₂O₁₆Co (**13**) bileşiği sentezlendi ve su, etanol, sıcak asetik asit, aseton ile yıkanarak saflaştırıldı. Elde edilen (**13**) bileşiği CHCl₃, CH₂Cl₂, DMF, THF gibi solventlerde çözünmektedir.

C₈₈H₉₂N₁₂O₁₆Co (**13**) bileşiği'nin KBr tabletiyle alınan FT-IR spektrumunda (**Ek A-Şekil IV.5**) 3082 cm⁻¹'de aromatik (-CH) bandı, 1340.4 ve 1508.2 cm⁻¹'de (-NO₂) bandları, 1467.7 ve 1600.8 cm⁻¹'de aromatik (-C=C-) bandları, 1282.6 ve 1222.8 cm⁻¹'de (Ar-O-C) bandları ve 2921.9 ve 2854.4 cm⁻¹'de istenilen yapıda yer alan alifatik (-CH₂-, -CH₃) gruplarına ait bandlar gözlenmektedir. (-CN) badının yok oluşu ve (-NH) badının olmayışı metalli ftalosiyanin oluşumunu doğrulamaktadır. (**13**) bileşiği'nin FT-IR spektrumu ile (**12**) bişesiğinin FT-IR spektrumu yakın benzerlikler göstermektedir.

(**13**) bileşiği'nin kloroformda alınan UV/vis spektrumunda (**Ek B-Şekil IV.2**) 671 nm (log ε= 4.2430) 'de metalli ftalosiyaninlerin karakterine uygun olarak

görülen tek Q bandı ve 327 nm ($\log \epsilon = 4.0977$)’de yer alan B bandı metalli ftalosiyanınin yapısını doğrular niteliktedir. **(13)** bileşiğinde de **(12)** bileşiğine benzer şekilde 605 nm’de $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan band ortaya çıkmıştır. Kobalt (II) paramanyetik olduğundan **(13)** bileşiği’nin NMR spektrumu alınmamıştır.

Molekül ağırlığı(m/z) 1631.6085 g/mol olan $C_{88}H_{92}N_{12}O_{16}Co$ **(13)**’nin kütle (Mass) spektrumunda **(Ek D-Şekil IV.1)** moleküler $(M+H)^+$ piki, 1 Da kütle farkıyla 1633.0136 temel pik olarak (intensity %100) görüldü. MALDI matrix olarak α -siyano-4-hidroksisinamik asit kullanılmıştır.

Bütün bu bilgiler tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyanatokobalt(II) **(13)** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

IV.6 2(3)-[2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi]-tri-

[9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)]ftalosiyaninato

kobalt(II) (14)

4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen **(11)**, 4,5-Bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen **(8)** ve $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ bileşiklerinin kuru DMF içerisinde 160-170 °C’de 24 saat azot atmosferi altındaki reaksiyonu sonucunda 2(3)-[2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi]-tri-[9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)]ftalosiyanatokobalt(II) **(14)** sentezlenmiştir. Koyu yeşil ürün **(14)** santrüfuj ile çöktürüldü. Ayrılan ham ürün sırayla su, etanol, metanol ve asetik asit ile yıkandı ve kolon kromatografisi ile (silikajel, $CHCl_3$:hekzan, 10/1’den 10/2’e (v/v) oranı kademeli olarak arttırılarak) saflaştırıldı. Reaksiyon sonunda iki farklı substitüe ftalonitril karışımının siklotetramerizasyonu ile asimetrik ftalosiyanınler oluşmaktadır. Genellikle 3:1 molar oranlarda bir reaktantın aşırısı kullanılarak yani başlangıç maddelerinin birbirlerine oranları kontrol edilerek istenilen A_3B formulasyonundaki asimetrik ftalosiyanın sentezlenir. Ancak reaksiyon sonunda birden fazla ürün oluşması söz konusudur. Bu istatistiksel karışım yönteminde iki farklı ftalonitril kullanıldığından teorik olarak 6 farklı ürün oluşması mümkündür. Elektronik karakter veya substituentlerin pozisyonu istenilen ürünün oranını belirler. Bu nedenden dolayı reaksiyon verimi oldukça düşüktür.

Elde edilen $C_{82}H_{107}N_9O_4S_6Co$ **(14)** bileşiği $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , DMSO, DMF, THF, etil asetat, hekzan gibi solventlerde çözünmektedir.

$C_{82}H_{107}N_9O_4S_6Co$ (**14**) bileşiği'nin KBr tabletiyle alınan FT-IR spektrumunda (**Ek A-Şekil IV.6**) 2952.8 cm^{-1} 'de aromatik (-CH) bandı, 1517.9 ve 1377.1 cm^{-1} 'de (-NO₂) bandları, 1595.0 ve 1411.8 cm^{-1} 'de aromatik (-C=C-) bandları, 1274.9 ve 1222.8 cm^{-1} 'de (Ar-O-C) bandları ve 2929.7 ve 2860.2 cm^{-1} 'de istenilen yapıda yer alan alifatik (-CH₂-, -CH₃) gruplarına ait bandlar ve 1072.3 ve 1124.4 cm^{-1} 'de (C-S) bandları gözlenmektedir. (-CN) bandının yok oluşu ve (-NH) bandının olmayışı A₃B formülasyonundaki asimetrik metalli ftalosiyanın oluşumunu destekler niteliktedir.

Metalli asimetrik $C_{82}H_{107}N_9O_4S_6Co$ (**14**) bileşiği'nin kloroformda alınan UV/vis spektrumunda (**Ek B-Şekil IV.3**) 697 nm 'de ($\log \epsilon = 5.4739$) metalli ftalosiyanınlerin karakterine uygun olarak görülen tek Q bandı ve 327 nm ($\log \epsilon = 5.4681$)'de yer alan B bandı metalli ftalosiyanınin yapısını doğrular niteliktedir. Periferel pozisyonlarında alkiltiyo grupları taşıyan ftalosiyanınler yaklaşık 700 nm 'de ve üzerinde şiddetli Q-bandı absorpsiyonu verirler. (**12**) ve (**13**) bileşikleriyle karşılaştırıldığında, (**14**) bileşiğinin Q bandının daha yüksek dalga boyunda olduğu görülmektedir. Kobalt (II) paramanyetik olduğundan (**14**) bileşiği'nin NMR spektrumu alınamamıştır.

Molekül ağırlığı(m/z) 1532.6101 g/mol olan $C_{82}H_{107}N_9O_4S_6Co$ (**14**)'nin kütle spektrumunda (**Ek D-Şekil IV.2**) moleküler (M+H)⁺ piki 1533 olarak görüldü. Ayrıca NO₂ fonksiyonel grubundan O₂ (32 Da kütle) ayrılmasıyla (M-32)⁺ piki gözlenmektedir. MALDI matrix olarak 3-indol akrilik asit kullanılmıştır.

Elde edilen bütün sonuçlar 2(3)-[2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi]-tri-[9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)]ftalosiyanatokobalt(II) (**14**) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

IV.7 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaninato (H₂Pc) (**15**)

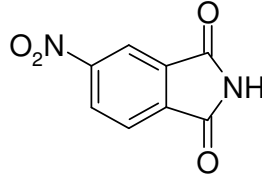
4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen, (**11**) bileşiğinin metalik lityum (Li) ile pentanol içerisinde azot atmosferi altındaki reaksiyonu sonucunda metalsiz ftalosiyanın, $C_{88}H_{94}N_{12}O_{16}$ (**15**) bileşiği sentezlendi. Oda sıcaklığına soğutulan koyu yeşil karışımın seyreltik hidroklorik asit ile muamelesi sonucunda çöken ürün (**15**), su, metanol, etanol ve eter ile yıkandı ve kurutuldu. Daha sonra kolon kromatografisi (silikajel-CHCl₃) ile saflaştırıldı. Elde edilen (**15**) bileşiği CHCl₃, CH₂Cl₂, DMF, THF gibi solventlerde çözünmektedir.

$C_{88}H_{94}N_{12}O_{16}$ (**15**) bileşiği'nin KBr tabletiyle alınan FT-IR spektrumunda (**Ek A-Şekil IV.8**) 3010 ve 2927.78 cm^{-1} 'de aromatik (-CH) bandları, 1380 ve 1508.15 cm^{-1} 'de (-NO₂) bandları, 1614.66 ve 1658.7 cm^{-1} 'de aromatik (-C=C-) bandları, 1093.19 ve 1217 cm^{-1} 'de (Ar-O-C) bandları ve 2858.3 cm^{-1} 'de istenilen yapıda yer alan alifatik (-CH₂-, -CH₃) gruplarına ait band gözlenmektedir. Metalsiz ftalosiyanimin karakteristik bandı olan, molekül içi (N-H) titreşim bandı 3435.69 cm^{-1} 'de görülmektedir.

UV/vis ölçümlerinde metallo ftalosiyaniminler 600-700 nm aralığında şiddetli tek bir band verirken metalsiz ftalosiyaniminler, aynı bölgede eşit iki band verirler. $C_{88}H_{94}N_{12}O_{16}$ (**15**) bileşiği'nin kloroformda alınan UV/vis spektrumunda (**Ek B-Şekil IV.5**) 702 (Log $\epsilon= 3.7383$) nm ve 664 (Log $\epsilon= 3.6933$) nm'de metalsiz ftalosiyaniminlerin tipik çift bandı (Q bandları) ve 336 (Log $\epsilon= 3.7259$) nm'de B bandı gözlenmiştir.

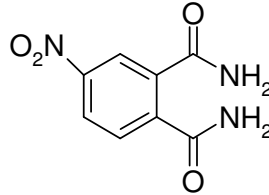
Bütün bu bilgiler tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaniminato (H₂Pc) (**15**) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

IV.9 SENTEZLENEN BİLEŞİKLER



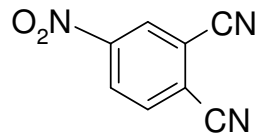
(1)

4-Nitroftalimid



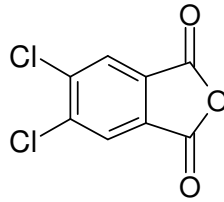
(2)

4-Nitroftalamid



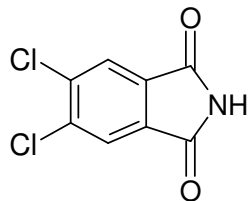
(3)

4-Nitroftalonitril



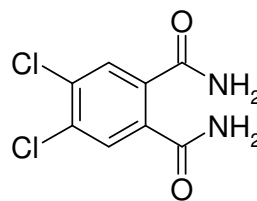
(4)

5,6-Dikloro-ftalihanhidrit



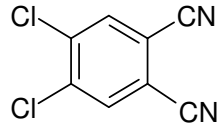
(5)

5,6-Dikloro-ftalimid



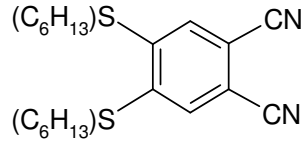
(6)

4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid



(7)

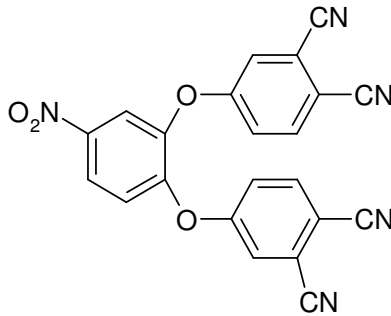
4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen



(8)

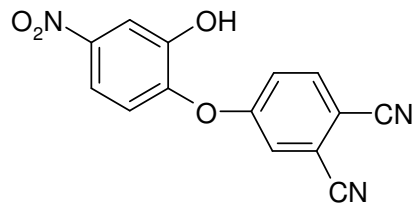
4,5-Bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen

IV.10 SENTEZLENEN ORJİNAL BİLEŞİKLER



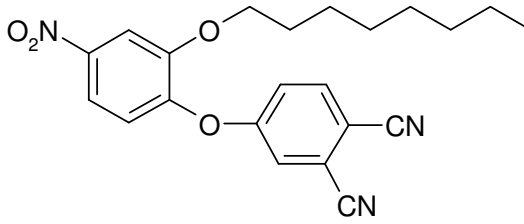
(9)

3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)nitrobenzen



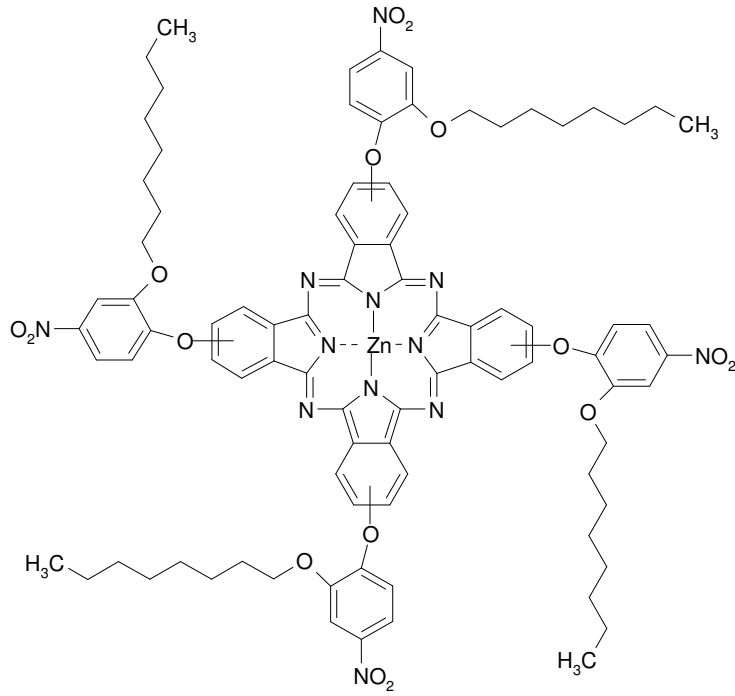
(10)

4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen



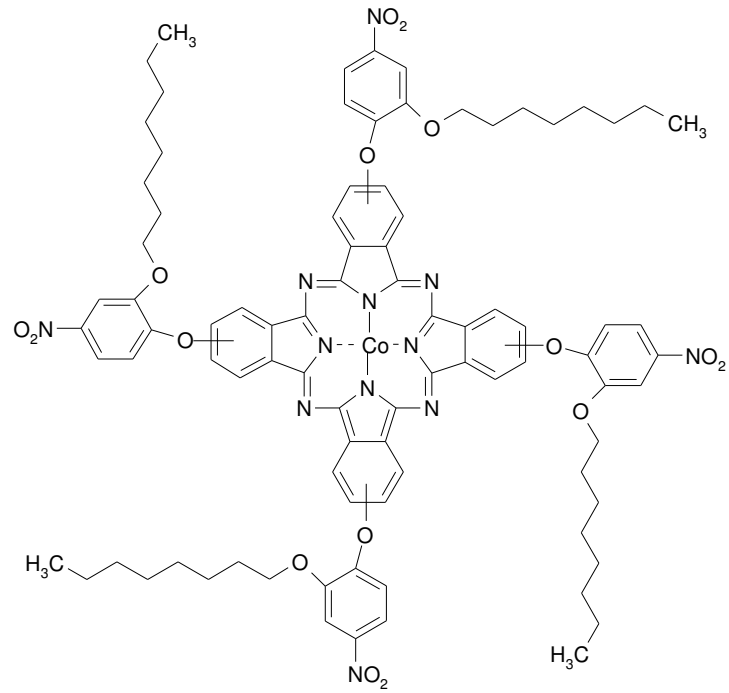
(11)

4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen



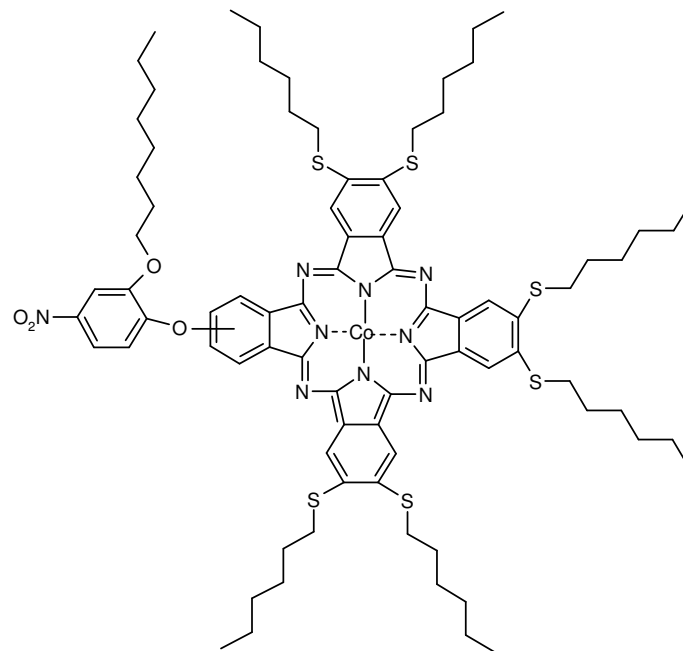
(12)

Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaninatoçinko(II)



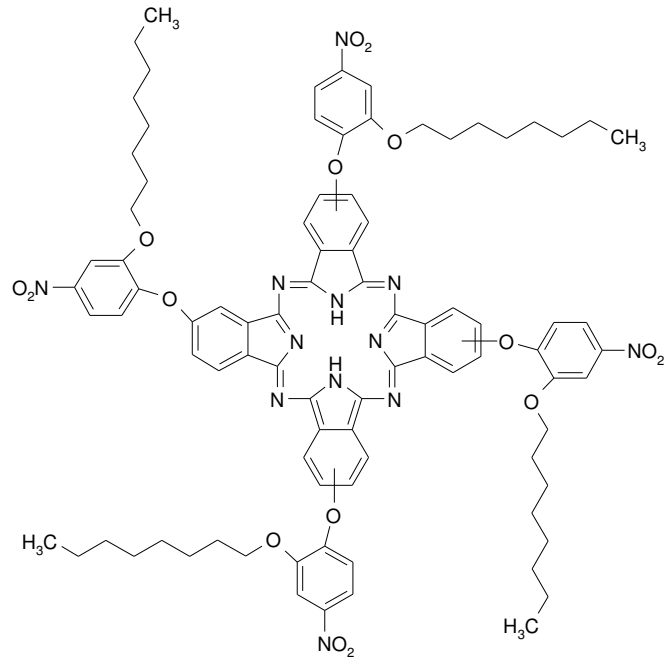
(13)

Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaninatokobalt(II)



(14)

2(3)-[2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi]-tri-[9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)]ftalosiyaninatokobalt(I



(15)

Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaninato (H₂Pc)

KAYNAKLAR

- [1] Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P.: *Phthalocyanines Properties and Application*, VCH, Weinheim, Vol.1 (1989).
- [2] Braun, A. Tcherniac, J., *Über die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid*, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 40 (1907), 2709-2714.
- [3] Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P.: *Phthalocyanines Properties and Application*, VCH, Weinheim, Vol.4 (1989).
- [4] Minquan Tian; Wada, T.; Sasabe, H.: "Synthesis of novel unsymmetrically tetrasubstituted phthalocyninato vanadyl and zinc complexes with nitro or amino group.", *Dyes and Pigment*, 52 (2002) 1 – 8.
- [5] Gürsoy, S.: "Yeni Substitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi", *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1999), 3-48.
- [6] Soppok, R.: *Ullmans Enzyklöpedia der technischen Chemie*, Urban & Schwarzenberg, München, 18 (1979) 501.
- [7] Linstead, R.P. *Phthalocyanines*, *J. Chem. Soc.*, (1934) 1016 - 1031
- [8] Dandridge, A.G.; Drescher, H.A.; Thomas, J.: "Dyes", *British Patent*, No: 322, 169 (1927).
- [9] Linstead, R.P. *Br. Assoc. Adv. Sci. Rep.*, (1933) 465 - 466.
- [10] Lever, A.B.D. *Adv. Inorg. Chem – Rodio Chem.*, 11 (1972) 1578.
- [11] Sobbi, A.K.; Wöhrle, D.; Schlettwein, D.J.: "Photochemical stability of various porphyrins in solution and as thin – film electrodes", *J. Chem. Soc-Perkin Trans. II*, 3 (1993) 481 - 488.
- [12] Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P.: *Phthalocyanines Properties and Application*, VCH, 3 (1989) 139 - 289.
- [13] Stuzhin, P.A.; Khelevina, O.G.: "Azaporphirins; structure of reaction centre and reactions of complex formation", *Coord. Chem. Rev.* 147 (1996) 41-86.
- [14] Diebach, H.; Von der Weid, E.: "Derivatives of cumidinic and pyromellitic asids", *Helv. Chim. Acta.*, 10 (1927) 886.
- [15] Stillman, M.J.; Nyokong, T., In *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P. Eds. VCH Publishers Inc., New York (1989).
- [16] Moser, F.H.; Thomas, A.L., *The Phthalocyanine, Manufacture and Applications*, CRC, Boca Raton, Florida, 11 (1983).
- [17] Ceyhan, T., "Substitüe Yeni Ni(II) ve Zn(II) Ftalosiyeninlerin Sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*. İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1997), 1-63.
- [18] Wöhrle, D., "Polymer square planar Metal chelats for science and industry. Synthesis, properties and applications", *Adv. Polym. Sci.*, 50 (1983) 45 - 134

- [19] Iwatsu, F.; Kobayashi, T.; Uyeda, N.: "Solvent Effect on Crystal Growth and Transformation of zinc Phthalocyanine.", *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) 3223 – 3230.
- [20] Suito, E.; Uyeda, N.: "Anomalous diffraction contrast on face of lamellar single microcrystal of colloidal Au", *Kolloid Z. U. Z. Polym.*, 193 (1963) 7.
- [21] Sharp, H. J.; Lardon, M.: "Methods of interpretation of tetravalent niobium electroresonans spectra in solution and glasses.", *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 3230.
- [22] Ueda, Y.; Yanagi, H.; Hayashi, S.; Ashida, M., *J. Am. Chem – Soc.* 38 (1989) 101
- [23] Mikhalenko, S. A.; Luk'yanets, E. A., *Zn. Obshch. Khim.* 39 (1969) 2554.
- [24] Barrett, P. A.; Dent, C. E.; Linstead, R. P.: "A general investigation of Metallic Derivatives.", *J. Chem. Soc.* (1936) 1719-1736.
- [25] Salan, Ü.; Altındal, A.; Bulut, M.; Bekaroğlu, Ö.: "Synthesis and characterization of a new trans – 2,2' – azoquinoxaline bridged bisphthalocyanine." *Tetrahedron Letters*, 46 (2005) 6057 -6061.
- [26] Marks, T. J.; Stojakovic, D. R.: "Large Metal of Centered Template Reactions – Chemical and Spectral Studies of the 'Superphthalocyanine' Dioxocyclopentakis (1-iminoisondolinato) uranium (VI) and Its Derivatives.", *J. Am. Chem – Soc.*, 100 (6) (1978) 4695 – 1705.
- [27] Erbil, H. Y.: "Türkiye'de Tekstil Boyarmaddeleri ve Organik Pigment Üretimi İmkanları" TUBITAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Kimya Araştırma Bölümü, Eylül (1985).
- [28] Ukei, K.: "Lead Phthalocyanine" *Acta. Cryst.* 29 (1973) 2290-2292.
- [29] Yecnika, Y.; Yakushi, K.; Ikemoto, L.; Kuroda, H.: "Structure of Lead Phthalocyanine (triclinic form)", *Acta Cryst.* 38 (1982) 776 – 770.
- [30] Leznoff, C. C.; Drew, D. M.: "The use of bisphthalonitriles in the synthesis of side – strapped 1, 11, 15, 25 – tetrasubstituted phthalocyanines.", *Can. J. Chem.*, 74 (3) (1996) 307 – 318.
- [31] Clifford, C.; Leznoff, C. C.; Greenberg, S.: "The syntheses of a monosubstituted and an unsymmetrical tetrasubstituted phthalocyanine using binuclear phthalocyanines." *Tetrahedron Letter*, 30 (1989) 5555 – 5558.
- [32] Julia. A. Thomson, *Inorganic Chem.*, 32 (1993) 3546 - 3553
- [33] Chunyu, M.; Du, G.; Cao, Y.; Yu, S.; Cheng, C.: "Synthesis and electrochemistry of substituted phthalocyaninato zinc." *Dyes and Pigments*, 1 – 4 (2005).
- [34] Tomoda, A.; Saito, S.; Shiraishi, S., *Chem. Lett.*, 3 (1983).
- [35] Sebastian, M.; Marcucio; Polina, I.; Svirskaya; Shafrira, G.; Lever, A. B. P.; Clifford, C.; Leznoff, C.; Kenneth, B. T., *Can. J. Chem.*, 63 (1985) 3057.
- [36] Dabak, S.; Bekaroğlu, Ö.: "Synthesis of phthalocyanines crosswise – substituted with two alkylsulfony and two amino groups.", *New Journal of Chemistry*, 21 (1997) 267 – 271.
- [37] Şen, P., "Yeni Tip Ftalosiyeninlerin Senyezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.
- [38] Hamuryudan, E.; Bekaroğlu, Ö.: "Synthesis and Characterization of a Novel Copper (II) Phthalocyanine Substituted with four 16 – Membered Diazadioxo Macrocycles.", *J. Chem. Research*, (1993) 460 – 461.
- [39] Leznoff, C. C.; Hu, M.; Nolan, K. J. M.: "The synthesis of phthalocyanines at room temperatures.", *Chem. Commun.*, (1996) 1245 – 1246.

- [40] Ozan, N.; Bekaroğlu, Ö.: “Synthesis and Characterization of triazine containing three phthalocyanines.”, *Polyhedron*, 22 (2003) 819 – 823.
- [41] Bekaroğlu, Ö.: “Phthalocyanines Containing Macrocycles Rewiew.”, *Applied Organometallic Chemistry*, 10 (1996) 605 – 622.
- [42] Young, J. G.; Onyebuagu, W.: “Synthesis and characterization of di – disubstituted phthalocyanine.”, *J. Org. Chem.*, 55 (7) (1990) 2155 – 2159.
- [43] Leznoff, C. C.; Hall, T. W.: “The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support.”, *Tetrahedron Letter*, 23 (30) (1982) 3023 – 3026.
- [44] Meller, A.; Ossko, A.: “Phthalocyanartige Bor – Komplexe.”, *Monatsh. Chem.*, 103 (1972) 150 – 155.
- [45] Yiru, P.; Fenghua, H.; Zhipeng, L.; Jinling, H.: “Synthesis and characterization of an diimide – disulfonato phthalocyaninatozinc dipotassium salt.” *Inorganic. Chem. Comm.* 7 (2004) 967 – 970.
- [46] Dabak, S.; Gül, A.; Bekaroğlu, Ö.: “Hexakis (alkythio) Subtituted Unsymmetrical Phthalocyanines.” *Chem. Ber.*, 127 (1994) 2009 – 2012.
- [47] Musluoğlu, E.; Gürek, A.; Ahsen, V.; Gül, A.; Bekaroğlu, Ö.: “Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent.” *Chem. Ber.*, 125 (1992) 2337 – 2339.
- [48] Meller, A.; Ossko, A.: “Reactions of aminoboranes and hydrazinoboranes with carbonyl and this carbonyl compounds.”, *Monatsh. Für. Chem.*, 103 (2) (1972) 557
- [49] Chen, J.; Chen, N.; Huang, J.; Wang, J.; Hunag, N.: “Derivatives phthalocyanine with single carboxyl group: Synthesis and purification.” *Inorganic. Chem. Comm.* 9 (2006) 313 – 315.
- [50] Ford, W. E.; Rogers, M. A. J.; Schechtman, L. A.; Sounik, J.R.: “ Synthesis and photochemical properties of Aluminum, Gallium, Silicon and Tin Naphthalocyanines.”, *Inorganic Chem. Comm.* 31 (16) (1992) 3371 – 3377.
- [51] Gürek, A.G.; Bekaroğlu, Ö.: “Dioxa – dithia Macrocycle – bridged dimeric with Hexakis (alkylthio) substituents and Network polymer phthalocyanines.”, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1 (1997) 67 – 76.
- [52] Obou-Ouf, A. A.; Taha, A. M.; Saisham, H. B.: “Spectrophotometric analysis of primary aliphatic amines with dichlone.”, *J. Pharm. Sci.*, 62, 10 (1973) 1700.
- [53] Koray, A. R.; Ahsen, V. A.; Bekaroğlu, Ö.: “Preparation of novel, Solube Coppor Phthalocyanine with Crown Ether Moieties.”, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1986) 932 – 933.
- [54] Ahsen, V.; Yilmazer, E.; Ertaş, M.; Bekaroğlu, Ö.: “Synthesis and characterization of crown – Ether containing, Metal – Free and metallo novel soluble phthalocyanines.”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 401 – 406.
- [55] Jianzhuang, J.; Bao, M.; Rintoul, L.; Arnold, D. P.: “Vibrational spectroscopy of phthalocyanine and naphthalocyanine in sandwich-type (na)phthalocyaninato and porphyrinato rare earth complexes.”, *Coordination Chemistry Rewiews*, 250 (2006) 424 – 448.
- [56] Silver, J.; Likes, P. J.; Hey, P. K.; O’connor, J. M.: “The electrochromic behavior of zirconium di phthalocyanine and molybdenum phthalocyanine oxide.”, *Polyhedron*, 8, (13 – 14) (1989) 1631 – 1635.
- [57] Moussavi, M.; De Cian, A.; Fisher, J.; Weiss, R.: “Synthesis, Vol structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced forms of Lutetium Diphthalocyanine.”, *Inorganic. Chem.*, 27 (1988) 1287

- [58] Ishikawa, N.; Kaizu, Y.: "Synthesis, spectroscopic and theoretical study of novel supramolecular structures composed of lanthanide phthalocyanine double-decker complex.", *Coordination Chemistry Reviews*, 226 (2002) 93 – 101.
- [59] Dennis, K. P. Ng.; Jianzhuang, J.: "Sandwich – type heteroleptic phthalocyaninato and porphyrinato metal complexes." *Chemical Society Reviews*, 26 (1997) 433 – 442.
- [60] Subbotin, N. B.; Tomilova, L. G.; Kostromina, N. A.; Luk'yanets, E. A.: "Synthesis and spectral – electrochemical investigation of monophthalocyanines of rare – earth element.", *Zhurnal Obshchei Khimii*, 56 (2) (1986) 397 – 400.
- [61] Bardin, M.; Bertounesque, E.; Plihon, Simon, J. V.; Ahsen, V.; Bekaroğlu, Ö., *J. Electroanal. Chem.* 271 (1989) 173.
- [62] Toupance, T., Ahsen, N., Simon, J. 'Iono-electronic cation-induced nonlinear complexation crown-ether and poly(ethyleneoxide)-substituted lutetium bisphthalocyanines.', *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 5352.
- [63] Battisti, D.; Tomolova, L.; Aroco, R.: "Spectroscopic characterization of rare – earth octa – tert – butylbis phthalocyanine complexes.", *Chem. Mater*, 4 (6) (1992) 1323 – 1328.
- [64] Komatsu, T.; Ohta, K.; Fujimoto, T.; Yamamoto, I.: "Chromic materials, Part 1 – Liquid crystalline behaviour and electrochromism in bis (octakis-n-alkylphthalocyaninato) lutetium (III) complexes.", *J. Mater. Chem.*, 4 (4) (1994) 533 – 536.
- [65] Takahashi, K.; Tomita, Y.; Hada, Y.; Tsubota, K.; Handa, M.; Kasuga, K.; Sogabe, K.; Tokii, T., *Chem Letter*, (1992) 759.
- [66] Gasyňa, Z.; Schatz, P. N.; Boyle, M. E.: "Analysis of intervalence band in Lu(bis(phthalocyanine)); The system is delocalized.", *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 10159 – 10165.
- [67] Merey, Ş.; Bekaroğlu, Ö.: "Synthesis and Characterization of novel phthalocyanines with for tridentate NNS substituents and four chloro groups." *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1999) 1 – 8.
- [68] Lever, A. B. P., *Adv. Inorg. Radiochem*, (1965) 7 – 27.
- [69] Koray, A. G.; Ahsen, V.; Bekaroğlu, Ö.: "Preparation of Novel Soluble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moieties.", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1986) 932 – 933.
- [70] Dabak, S.: "Yarı Simetrik Ftalosiyanın ve Komplekslerinin Sentezi" *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1996), 1-39.
- [71] Mário Calvete, zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften, 'Dissertation, Binukleare Phthalocyanine: Synthese, Charakterisierung und Optical Limiting Eigenschaften' der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls-Universität.
- [72] Ceyhan, T.; Altındal, A.; Erbil, M. K.; Bekaroğlu, Ö.: "Synthesis, characterization, conduction and gas sensing properties of novel multinuclear metallo phthalocyanines (Zn, Co) with alkylthio substituents.", *Polyhedron*, (2005) 1 – 10.
- [73] Kobayashi, N.; Nakajima, S.; Osa, T.: "Spectroscopic comparison of tert-butylated tetraazon porphyrin phthalocyanine, naphthalocyanine and anthrocyanine Cobalt complexes.", *Inorg. Chim. Acta.*, 210 (1993) 131

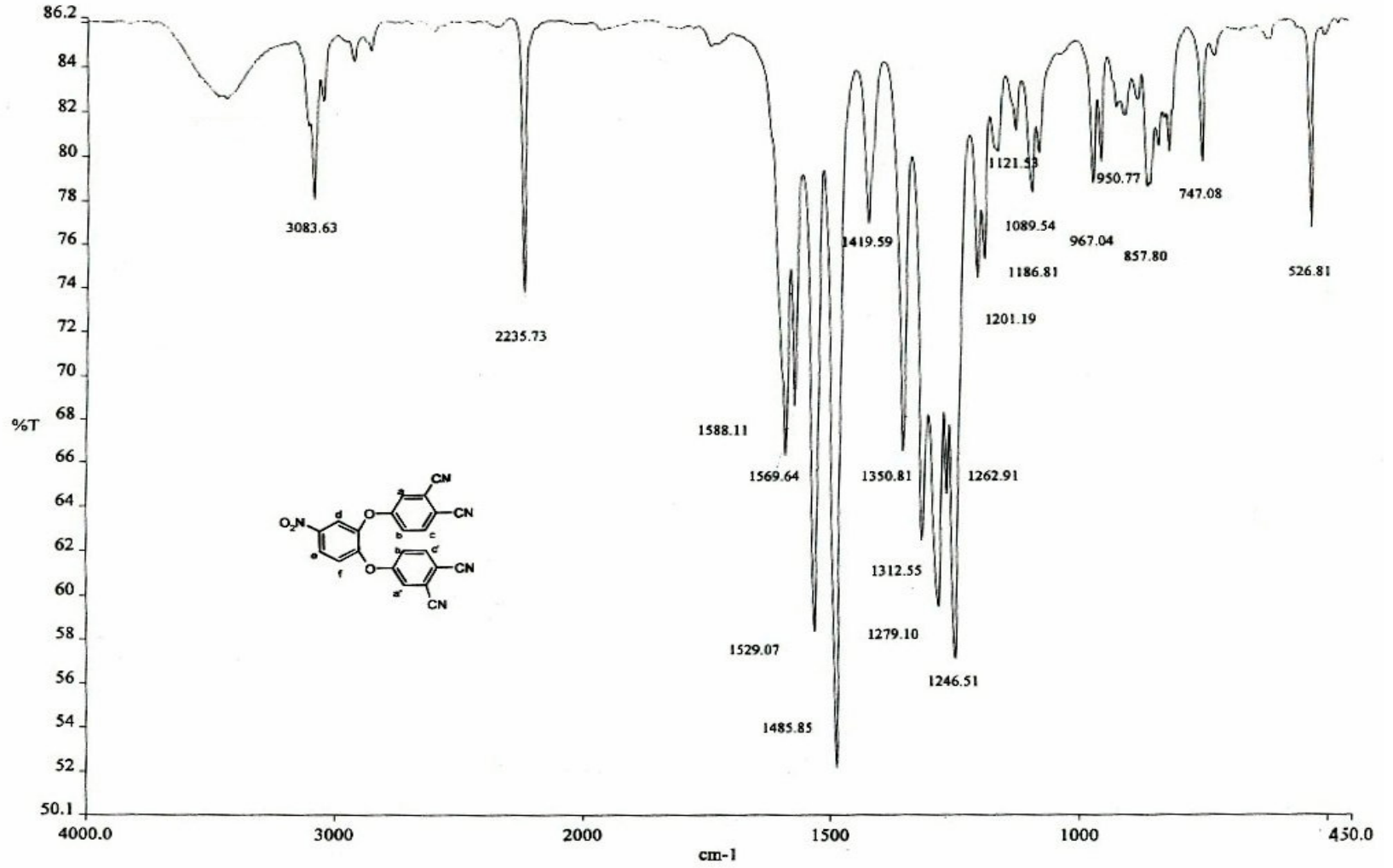
- [74] Toupance, T.; Bassoul, P.; Mineau, L.; Simon, J.: Poly (oxyethylene) – Substituted Copper and Lutetium phthalocyanine.”, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 11704 – 11710.
- [75] De Cian, A.; Moussau, M.; Fischer, J.; Weiss, R.: “Synthesis, Structure and Spectroscopic and Magnetic properties of Lutetium (III) Phthalocyanine Derivatives.”, *Inorganic Chem.*, 24 (1985) 3162 – 3167.
- [76] Hanack, M.; Meng, D.; Beck, A.; Sommeraver, M.; Subramanian, L. R.: “Seperation of structural Isomers of tetra – tert – butylphthalocyaninato nickel (II).” *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 58 – 60.
- [77] Greenberg, S.; Lever, A. B. P.; Leznoff, C. C.: “Approaches towards the synthesis of a 2, 9, 16, 23 – tetrasubstituted phthalocyanine as a pure isomer.”, *Can. J. Chem.*, 66 (5) (1998) 1059 – 1064.
- [78] Ma, C.; Ye, K.; Yu, S.; Du, G.; Zhao, Y.; Cong, F.: “Synthesis and hypochromic effect of phthalocyanines and metal phthalocyanines.”, *Dyes and Pigments*, (2006) 1 – 7.
- [79] Lee, C.; Dennis, K. P.: “Cerium-promoted formation of metal – free phthalocyanines.”, *Tetrahedron Letters*, 43 (2002) 4211 – 4214.
- [80] Sugimori, T.; Torikata, M.; Nojima, J.; Tominaka, S.; Tobikawa, K.; Handa, M.; Kasuga, K.: “Preparation and properties of octa – substutued phthalocyanines peripherally substituted with phenyl derivatiues.” *Inorganic Chemistry Communication*, 5 (2002) 1031 – 1033
- [81] Leznoff, C. C.; Black, L. S.; Hiebert, A.; Causey, P. W.; Christendat, D.; Lever, A. B. P.: “Red manganese phthalocyanines from highly hindered hexadecaalkoxy phthalocyanines.”, *Inorganic Chimica. Akta.*, (2005) 1 – 5.
- [82] Leznoff, C. C.; Hu, M.; Mac Arthur, C. R.; Qin, Y.; van Lier, J. E.: “The synthesis of 2, 9, 16, 23 – tetrahydroxyphthalocyanines and 1, 8, 15, 22 – tetrahydroxy-phthalocyanines.”, *Can. J. Chem.*, 72 (9) (1994) 1990 – 1998.
- [83] Leznoff, C. C.; Vigh, S.; Svirskaya, P. I.; Greenberg, S.; Ben-Hur, D. M. D. E.; Rosenthal, I.: “Synthesis and photocytotoxicity of some new substituted phthalocyanines.”, *Photo. Chem. Photobiol.* 49 (3) (1989) 279 – 284.
- [84] Heilbron, I. M.; Irving, F.; Linstead, R. F.; Thorpe, J. F., *I. C. I. Brit* (1934) 410 – 814.
- [85] Yang; Y. C.; Ward, J. R.; Seiders, R. P.: “Dimerization of cobalt (II) tetrasulfonated phthalocyanine in water and aqueous alcoholic solutions.”, *Inorganic. Chem.*, 24 (12) (1985) 1765 – 1769.
- [86] Cammidge, A. N.; Cook, M. J.; Harrison, K. J.; McKeown, N. B.: “Synthesis and characterisation of some octa (alkoxymethyl) – phthalocyanines; a new series of discotic liquid crystals.”, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, (1991) 3053 – 3058.
- [87] Wynne, K. J.: “Crystak and molecular stucture of chloro (phthalocyaninato) gallium (III), Ga (Pc) Cl and chloro (phthalocyaninato) aluminum (III), Al (Pc) Cl.” *Inorganic. Chem.*, 23 (26) (1984) 4658 – 4663.
- [88] Cook, M.; Daniel, M. F.; Harrison, K. J.; McKeown, N. B.; Thomson, A. J.: “1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 – octa – alkyl phthalocyanines – New discotic liquid – crystal materials.”, *J. Chem. Soc. – Chem. Commun.*, 14 (1987) 1086 – 1088.
- [89] Wöhrle, D.; Eskes, M.; Shigehara, K.; Yamada, A.: “A simple synthesis of 4,5-disubstitue 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstitued Phthalocyanines”, *Synthesis*, (2003), 194-196.

- [90] Collman, J. P.; Denisevich, P.; Konai, Y.; Marrocco, M.; Koval, C.; Ancon, F. C.: "Electrode catalysis of the four – electron reductor of oxygen to water by dicobalt face – to – face porphyrins.", *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (19) (1980) 6027 – 6036
- [91] Sirlin, C.; Bosio, L.; Simon, J.; Ahsen, V.; Yilmazer, E.; Bekaroğlu, Ö.: "Ion channel containing mesophases structural characteristics of condensed phases of crown ether – substituted phthalocyanines.", *Chem. Phys. Lett.*, 139 (1987) 362 – 364.
- [92] Özer, M.; Altındal, A.; Özkaya, A. R.; Bulut, M.; Bekaroğlu, Ö.: "Synthesis, characterization and electrical, electrochemical and gas sensing properties of a novel cyclic borazine derivate containing three phthalocyaninato zinc (II) macrocycles.", *Synthesis Metals*, 155 (2005) 222 – 231.
- [93] Altındal, A.; Abdurrahmanoğlu, Ş.; Bulut, M.; Bekaroğlu, Ö.: "Charge transport mechanism in bis (double – decker lutetium (III) phthalocyanine (Lu₂Pc₄) thin film." *Synthesis Metals*, 150 (2005) 181 – 187.
- [94] Abdurrahmanoğlu, Ş.; Özkaya, A. R.; Bulut, M.; Bekaroğlu, Ö.: "Synthesis, characterization and electrochemical and electrochromic properties of sandwich dilutetium tetraphthalocyanine." *Dalton Trans.*, (2004) 4022 – 4029.
- [95] Gordon, P. F.; Gregory, P., *Organic Chemistry in Color, Springe – Verlag, Berlini*, 5 (1983) 219 – 226.
- [96] Piechocki, C.; Simon, J.; Skoulios, D.; Guillon, D.; Weber, P.: "Annelides. 7. Discotic mesophases obtained from sunstituted metallophthalocyanines. Towar liquid crystalline one – dimensional conductors.", *J. Am. Chem. Soc.* 104 (19) (1982) 5245 – 5247.
- [97] Moussavi, M.; De Cian, A.; Fischer, J.; Weiss, R.: "Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated form of lutetium diphtalocyanine.", *Inorganic Chem.* 27 (7) (1988) 1287 – 1291.
- [98] Brechbiel, M.W.; Gansow, O. A.; Atcher, R. W.; Schlom Estaban, J.; Simpson, D. E.; Colcher, D.: "Synthesis of 1 – (p-isothiocyanatobenzyl) Derivatives of DDPA and EDTA – Antibody Lebellng and Tumor – Imaging Studies.", *Inorganic Chem.*, 25 (1986) 2772 – 2781.
- [99] Zhou, Z.; Jasse, F.; Göpel, W.; Öztürk, Z. Z.; Bekaroğlu, Ö.: "Phthalocyanines as Sensitive Meterials for Chemical Sensors.", *Appl. Organoment. Chem.*, 10 (1996) 557.
- [100] Selçukoğlu, M.; Hamuryudan, E.: "Novel phthalocyanines with pentafluorobenzoyloxy – subtituted.", *Dyes and Pigments*, (2006) 1 – 4.
- [101] Thomas, A. L.: "*Phthalocyanine Research and Applications*", CRC, Boca Raton, Florida (1990)
- [102] Gürek, A. G.; Bekaroğlu, Ö.: "Octakis (alkylthio) – Subtituted Phthalocyanines and Their Interocctions with Silver (I) and Palladium (II) Ions.", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1994) 1419 – 1423.

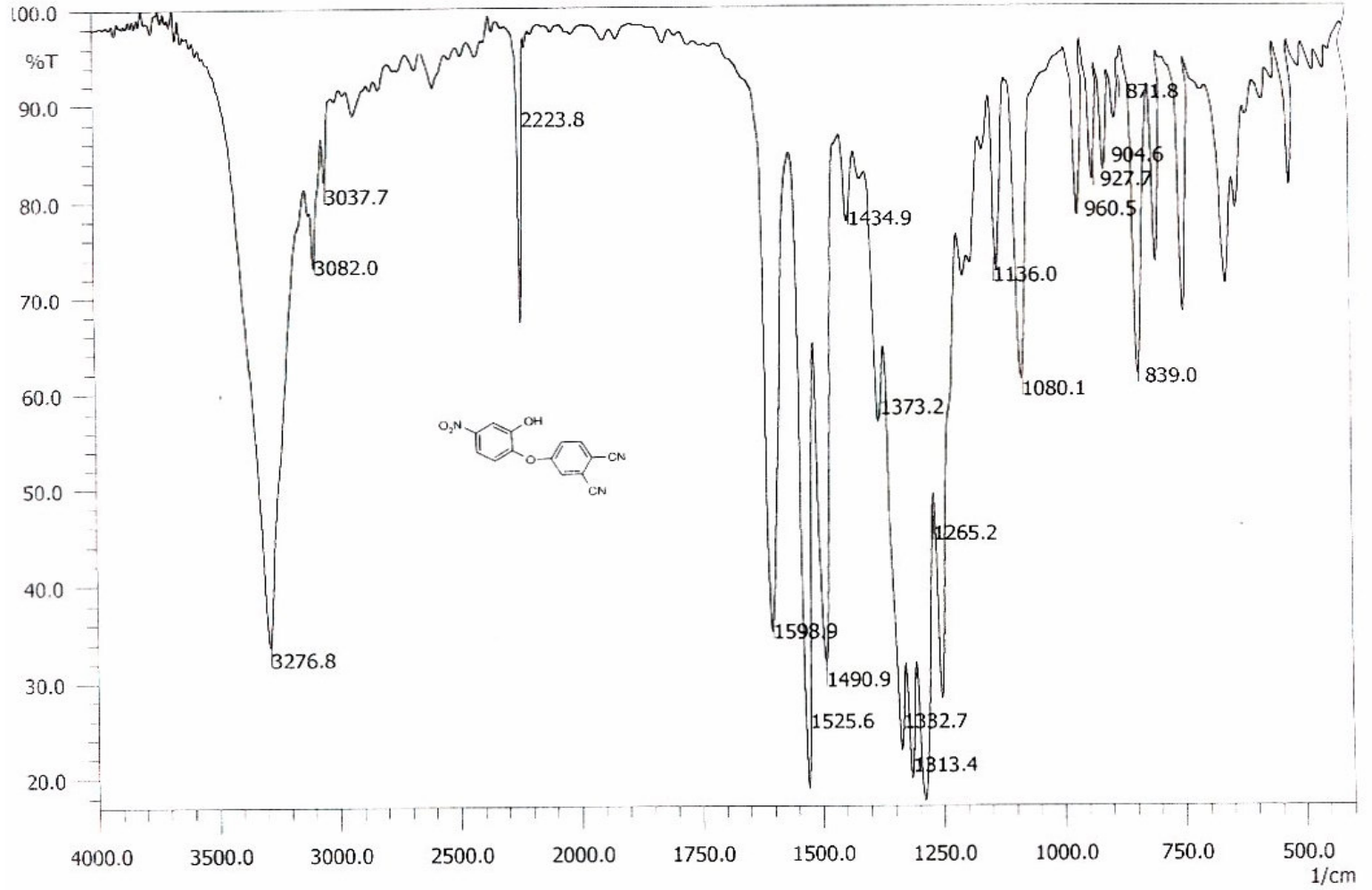
EKLER

EK A:

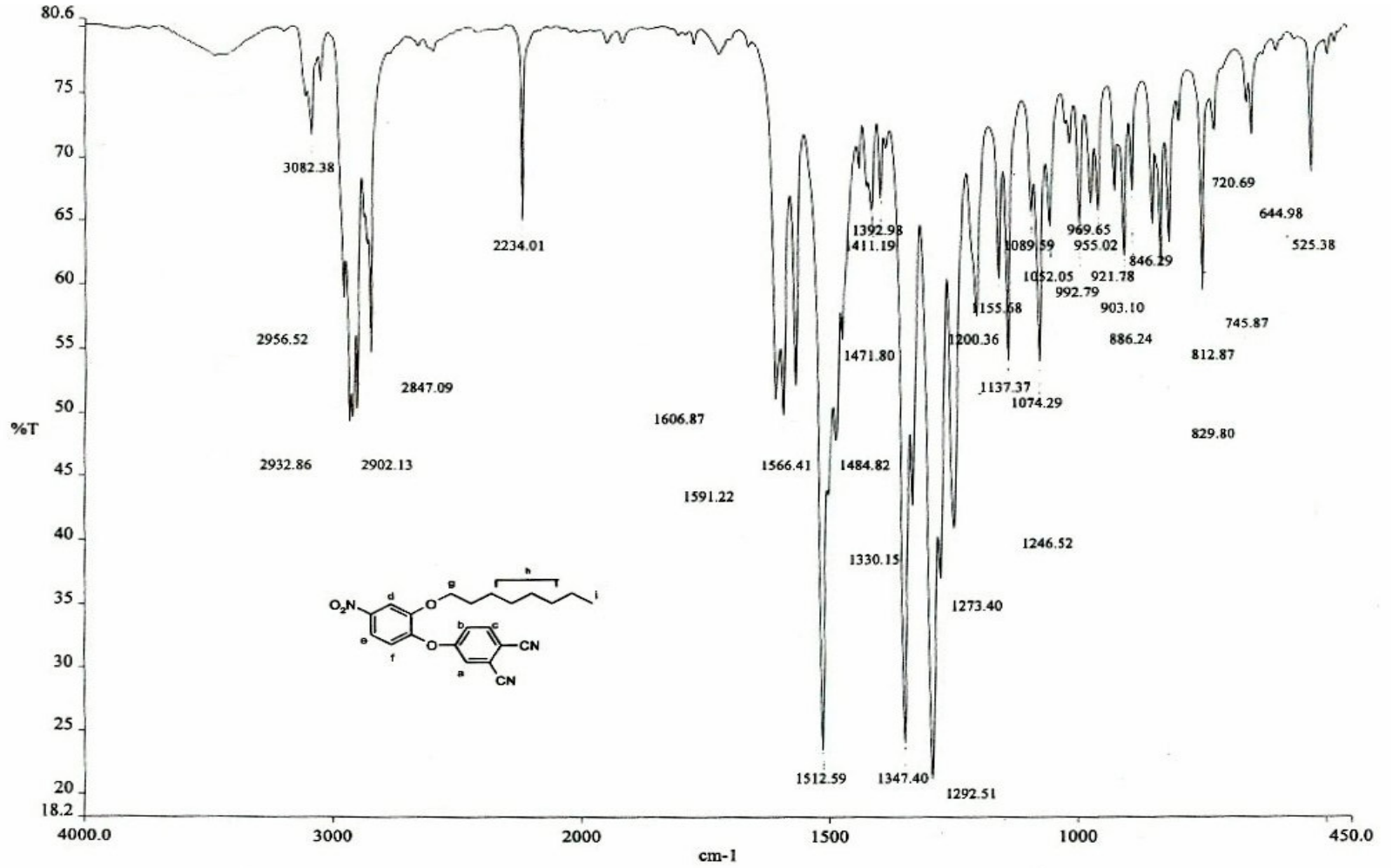
**SENTEZLENEN BİLEŞİKLERE AİT FT-IR
SPEKTRUMLARI**



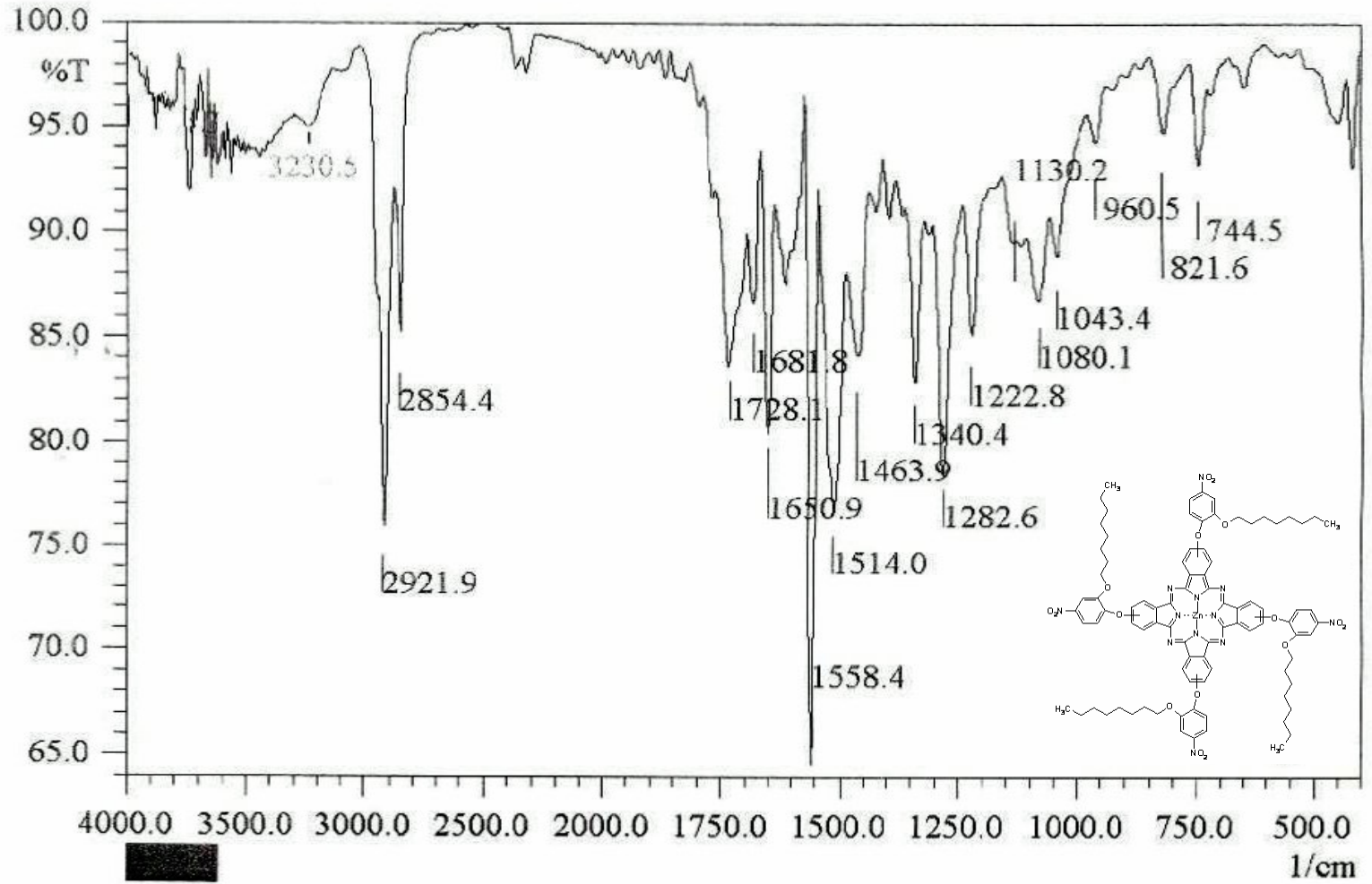
Ek A-Şekil IV.1 3,4-bis(3,4-disiyanofenoksi)nitrobenzen (9) FT-IR spektrumu



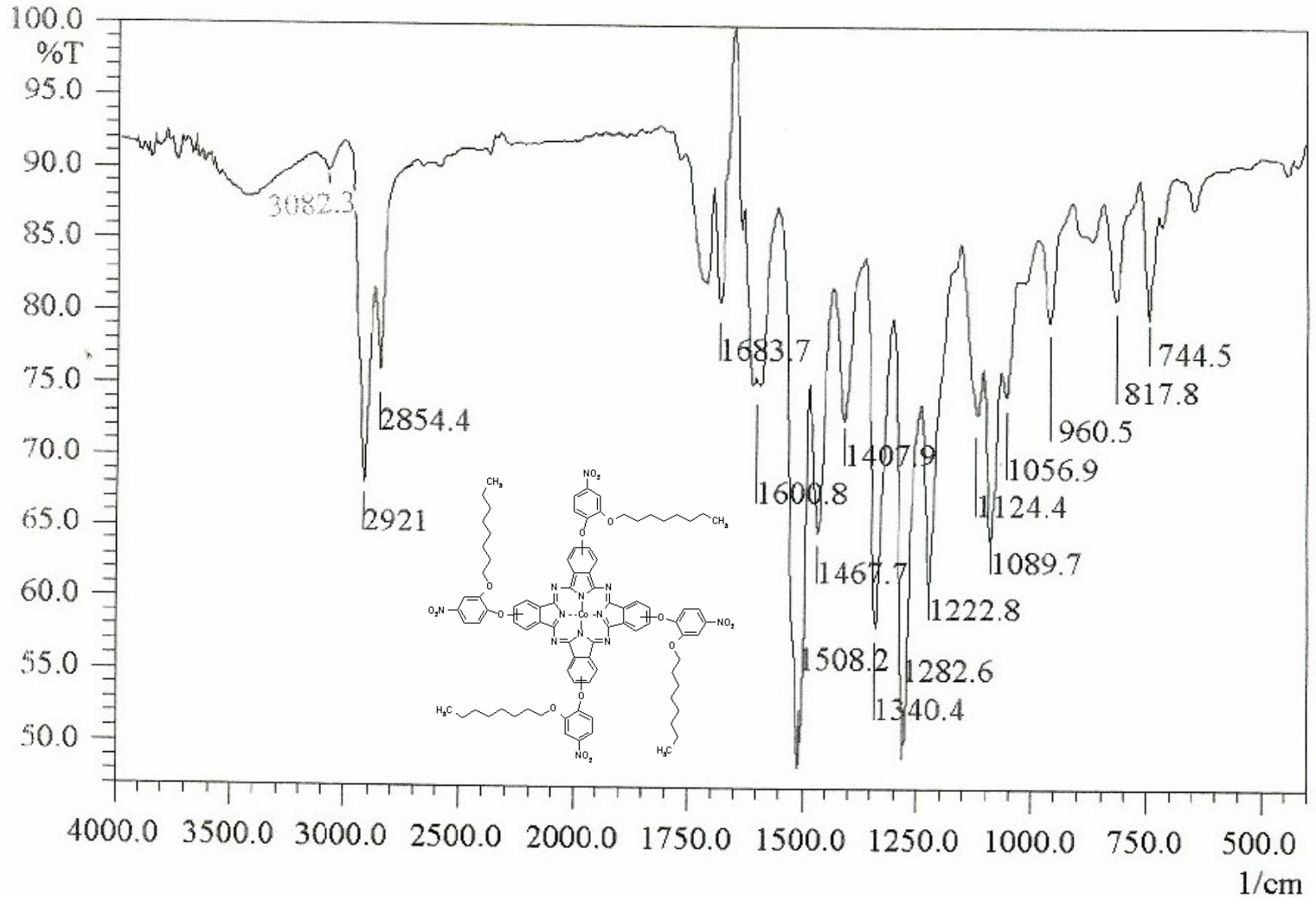
Ek A-Şekil IV.2 4-(3,4-disiyano-fenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (10) FT-IR spektrumu



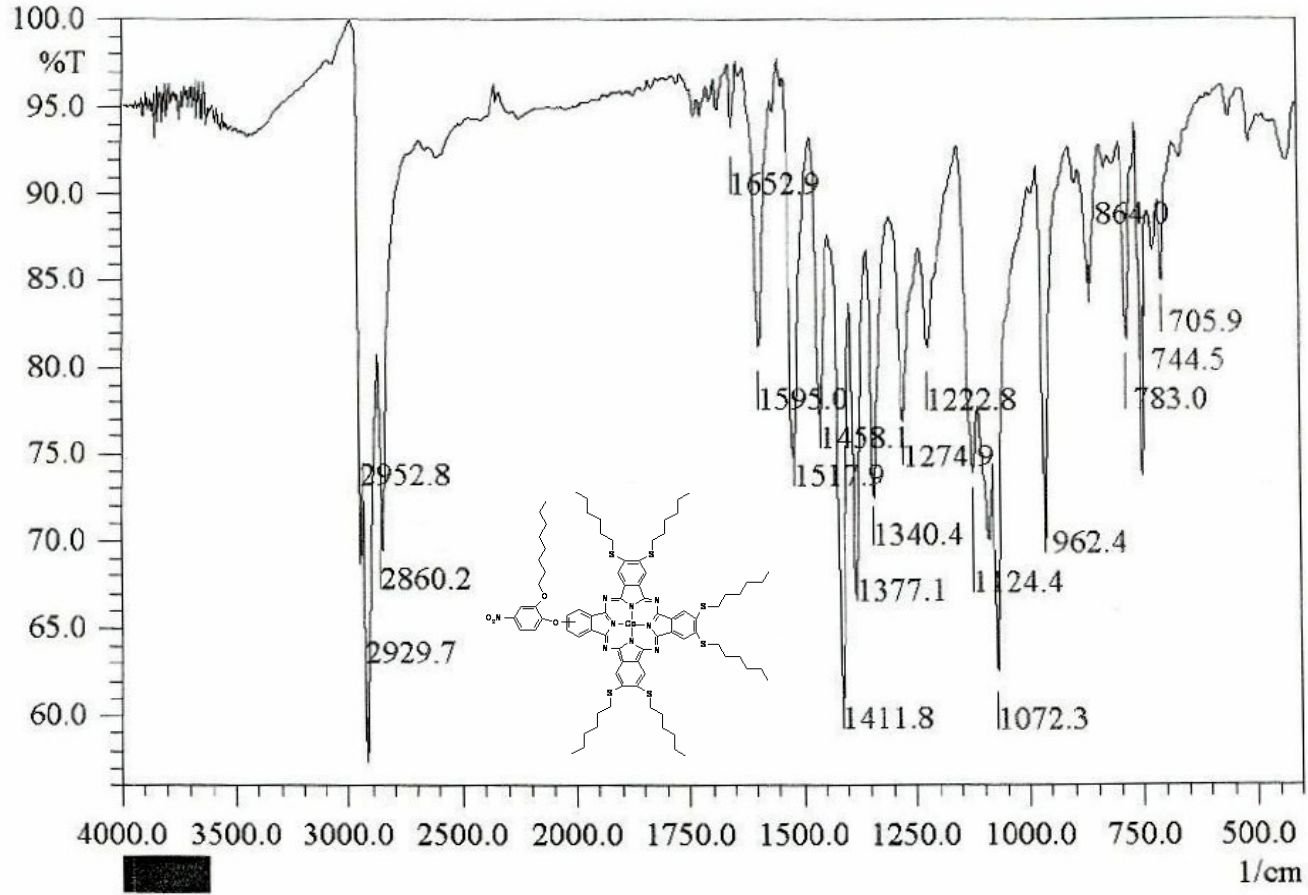
Ek A-Şekil IV.3 4-(3,4-disiyanojenoksi)-3-oktiloksinitrobenzen (11) FT-IR spektrumu



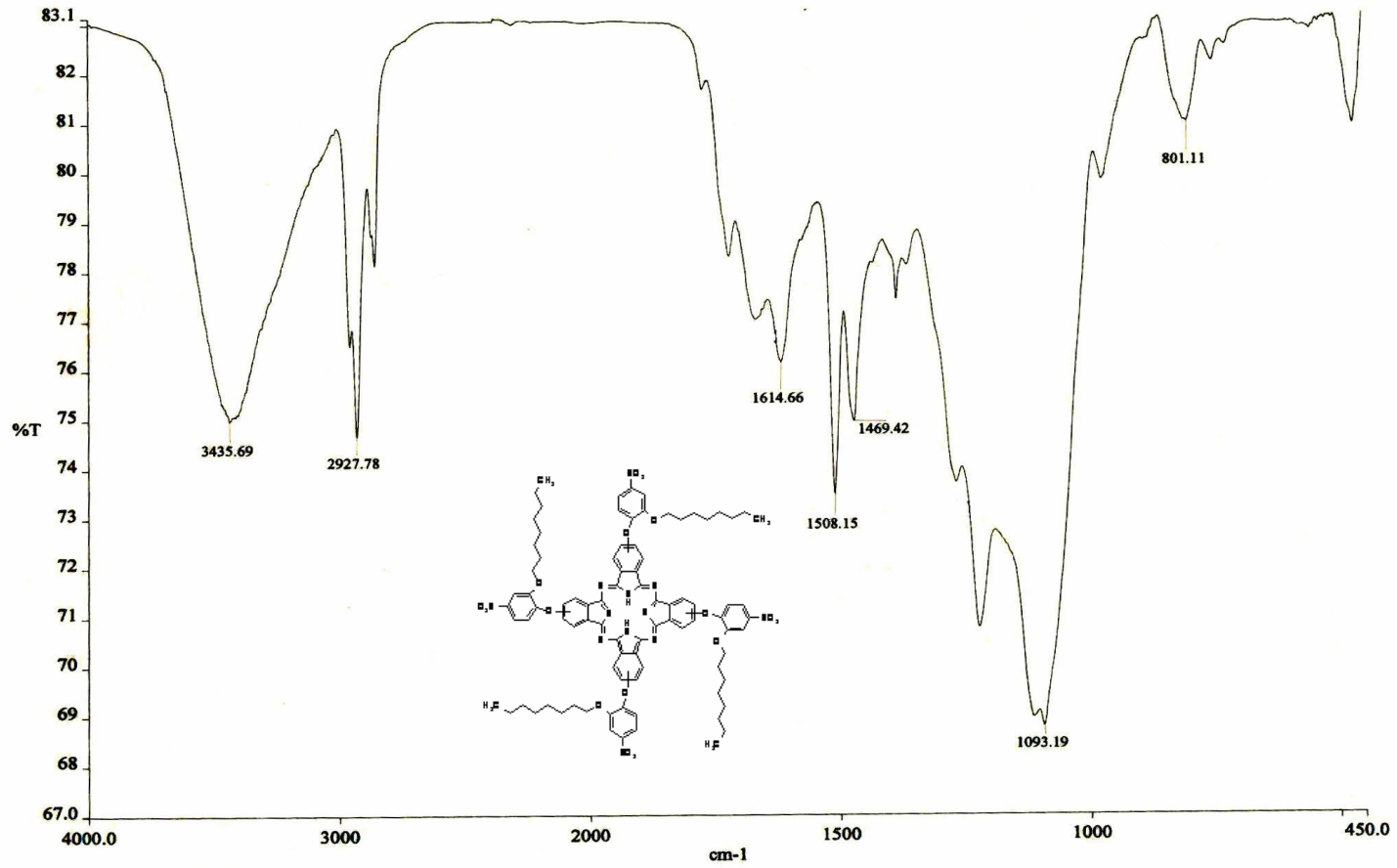
Ek A-Şekil IV.4 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyanoçinko(II) (12) FT-IR spektrumu



Ek A-Şekil IV.5 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaniatokobalt (II) (13) FT-IR spektrumu



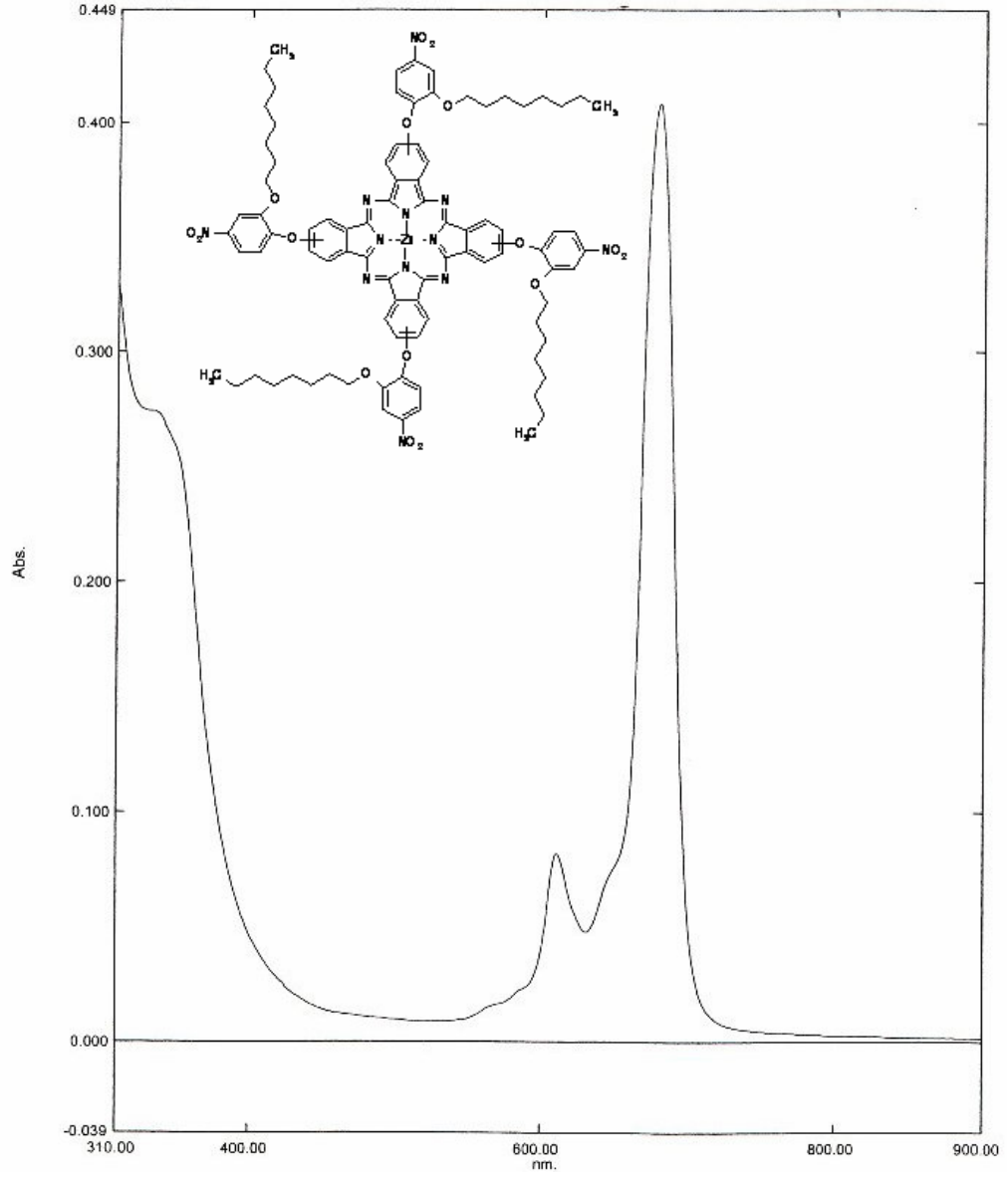
Ek A-Şekil IV.6 2(3)-[2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi]-tri-[9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)] ftalosiyaninatokobalt(II) (**14**) FT-IR spektrumu



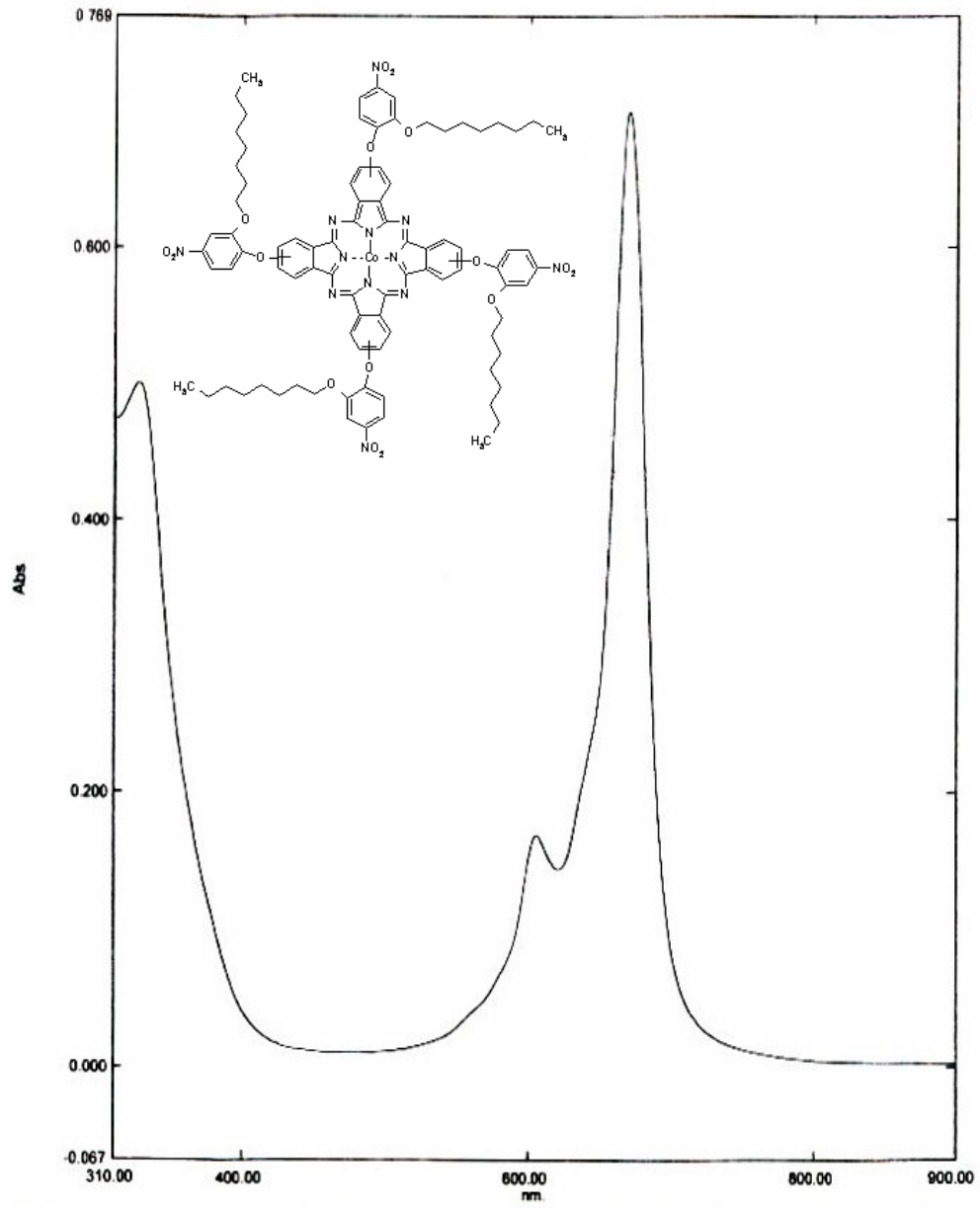
Ek A-Şekil IV.7 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaninato (15) FT-IR spektrumu

EK B:

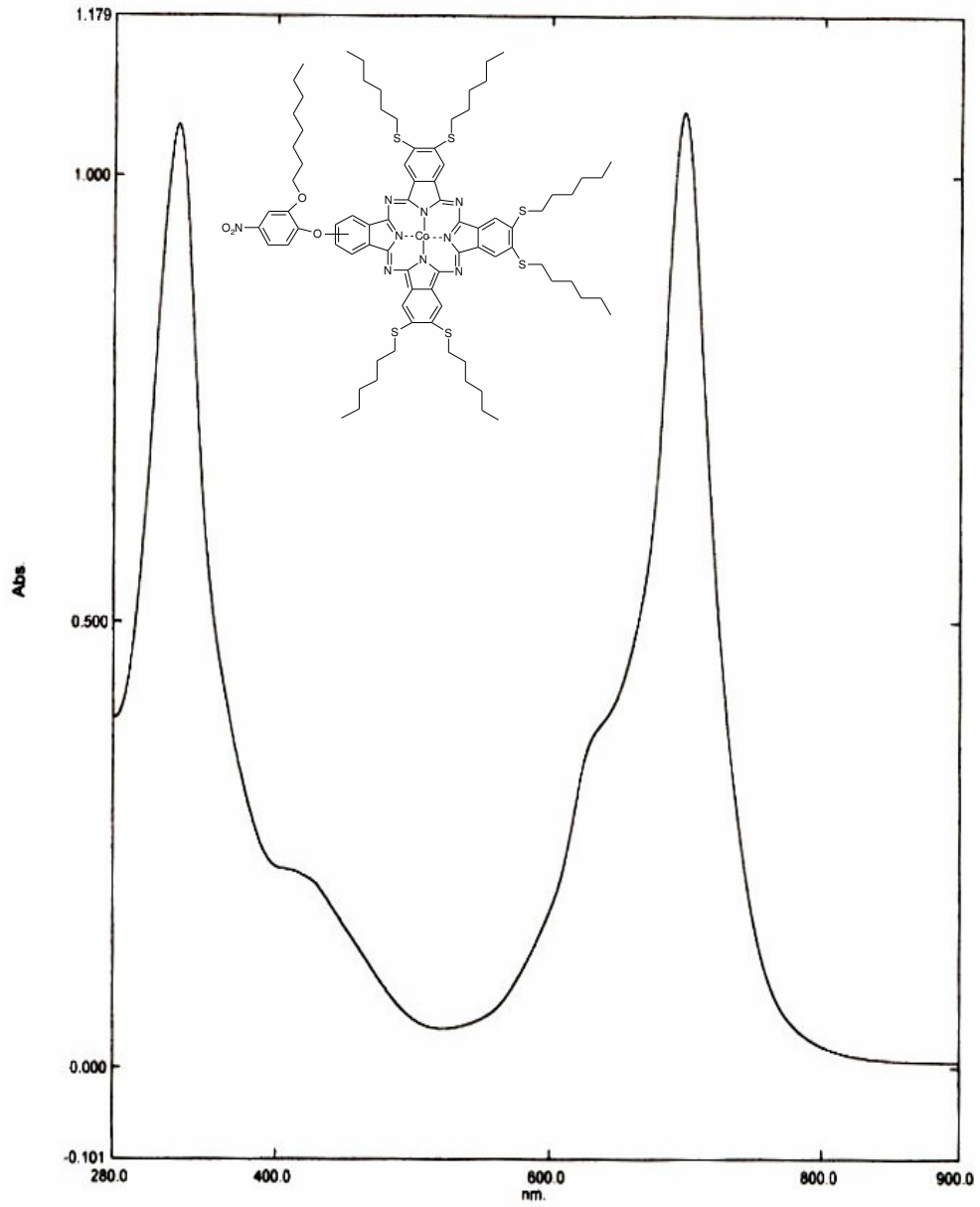
**SENTEZLENEN BİLEŞİKLERE AİT UV/vis
SPEKTRUMLARI**



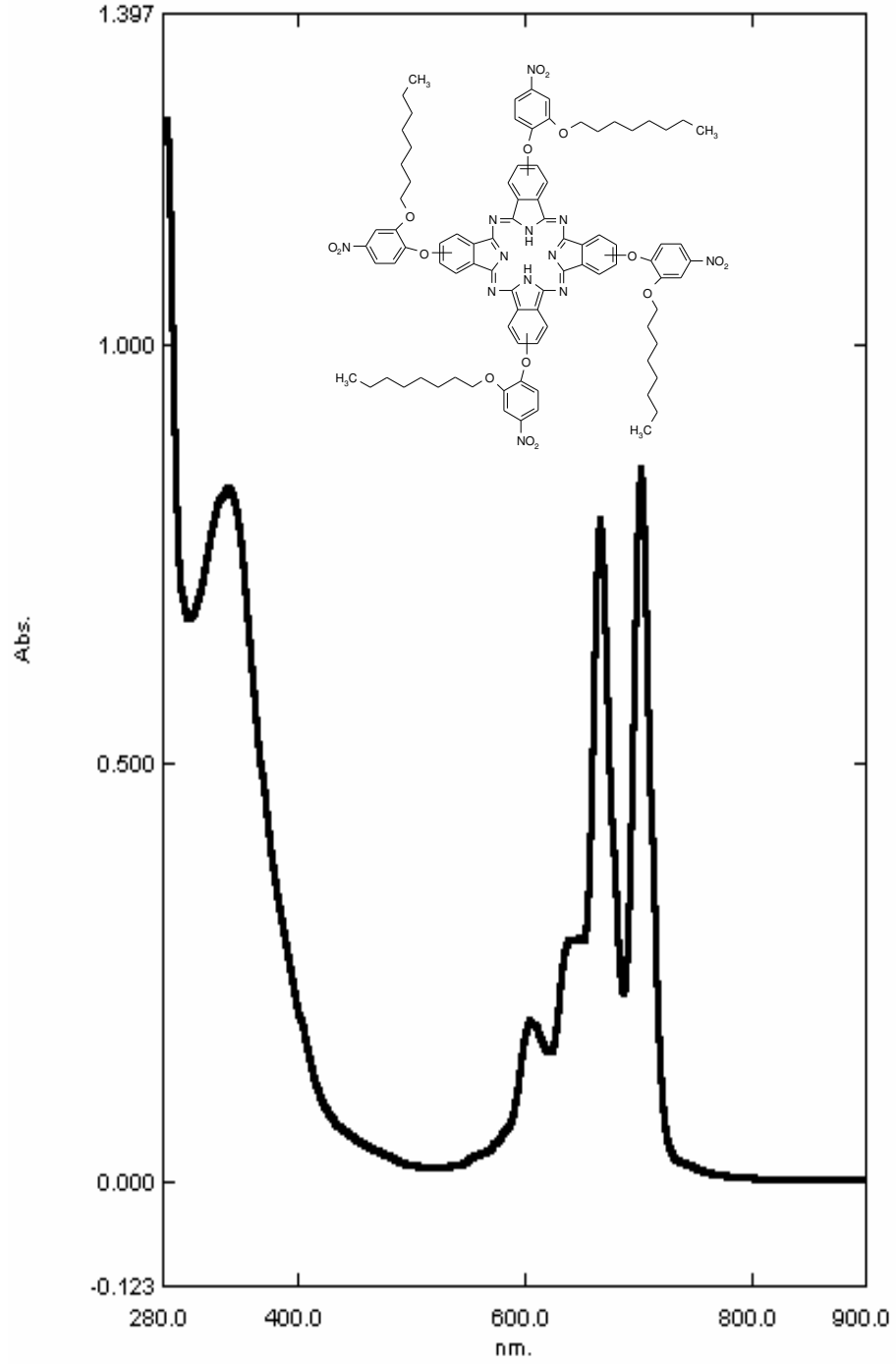
Ek B-Şekil IV.1 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaninatoçinko(II)
(12) UV/vis spektrumu



Ek B-Şekil IV.2 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaninatokobalt(II)
(13) UV/vis spektrumu



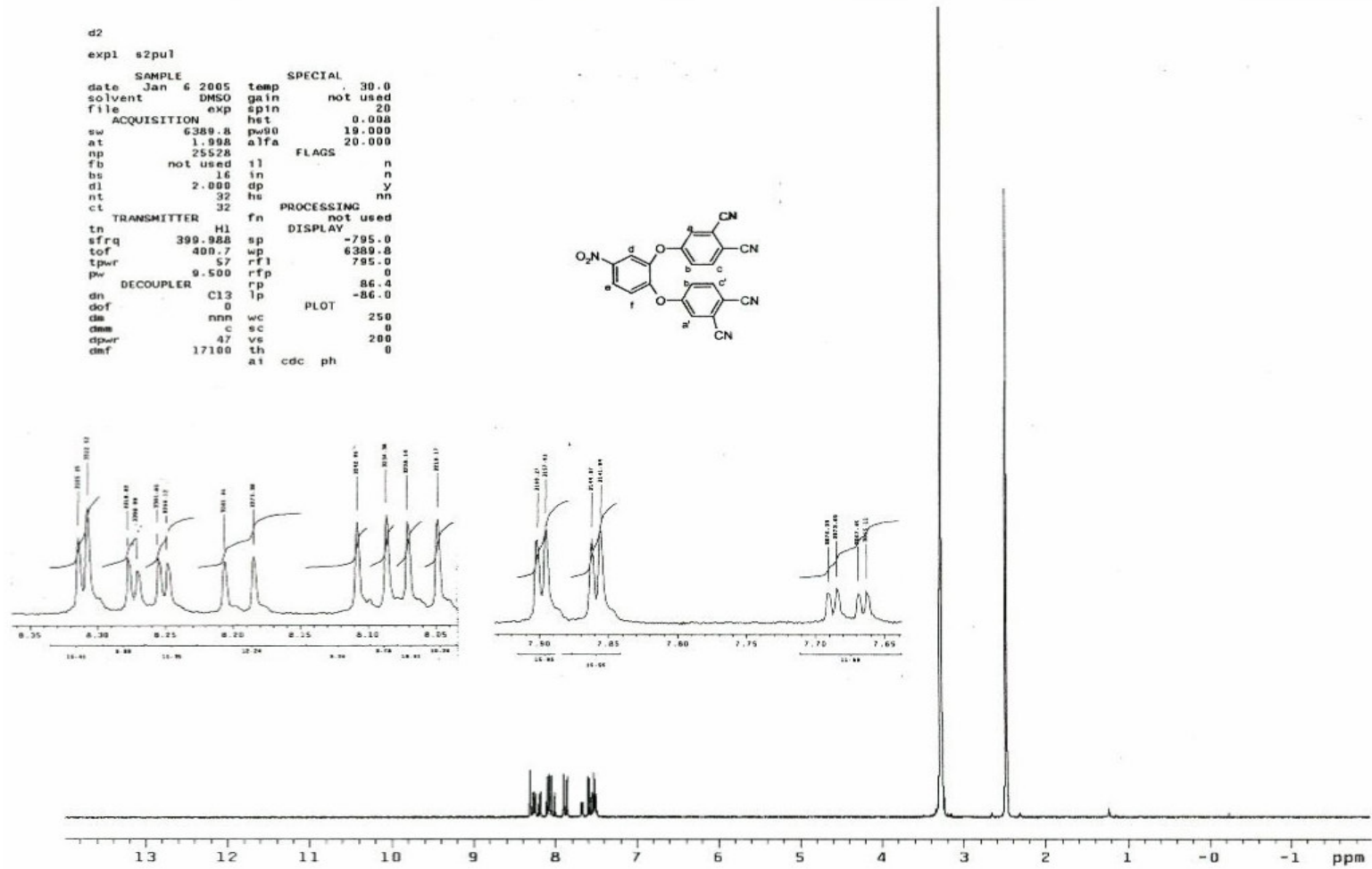
Ek B-Şekil IV.3 2(3)-[2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi]-tri-[9,10,16,17,23,24-
hekza(hekziltiyo)]ftalosiyaniatokobalt(II) (**14**) UV/vis spektrumu



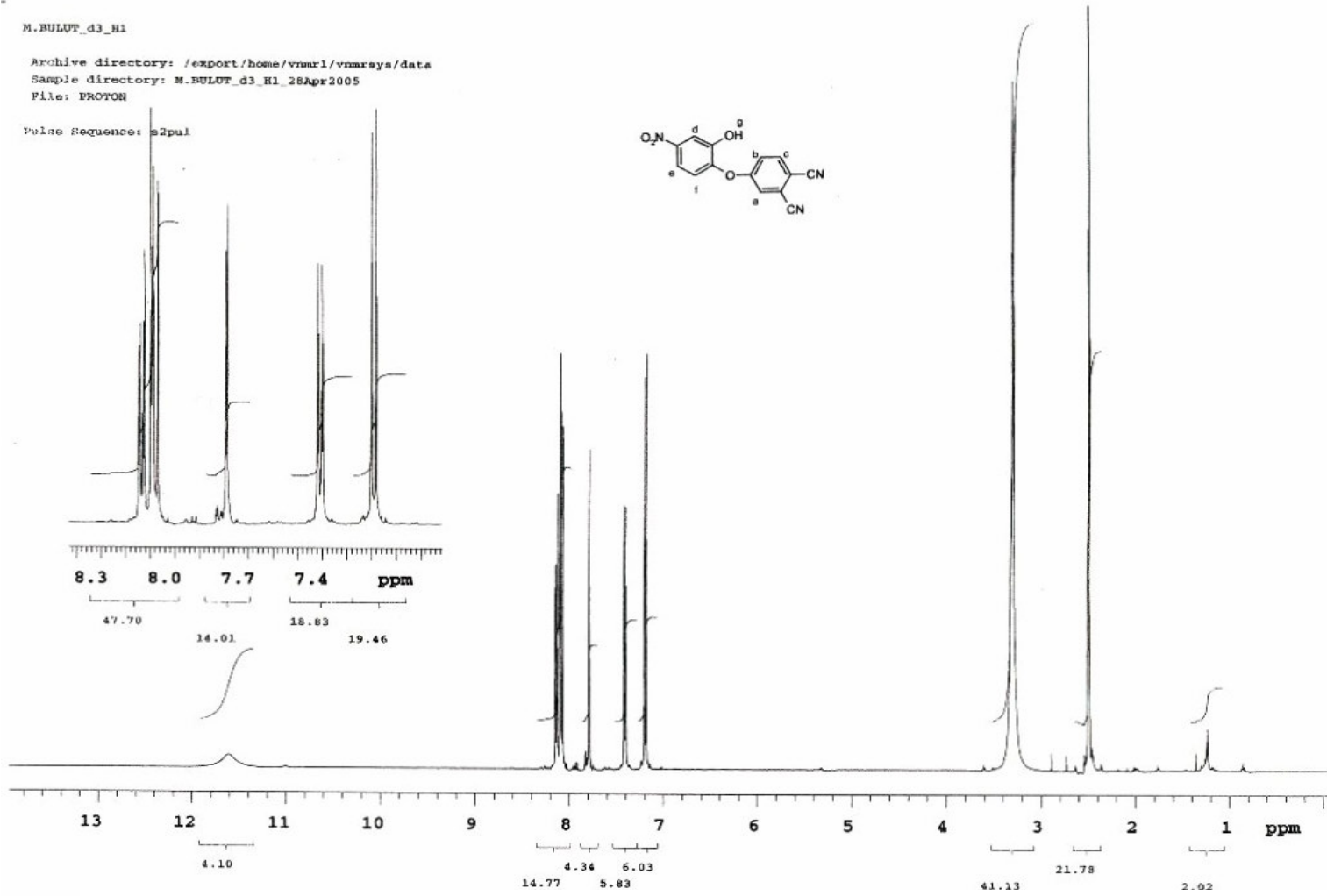
Ek B-Şekil IV.4 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaninato (H₂Pc)
(15) UV/vis spektrumu

EK C:

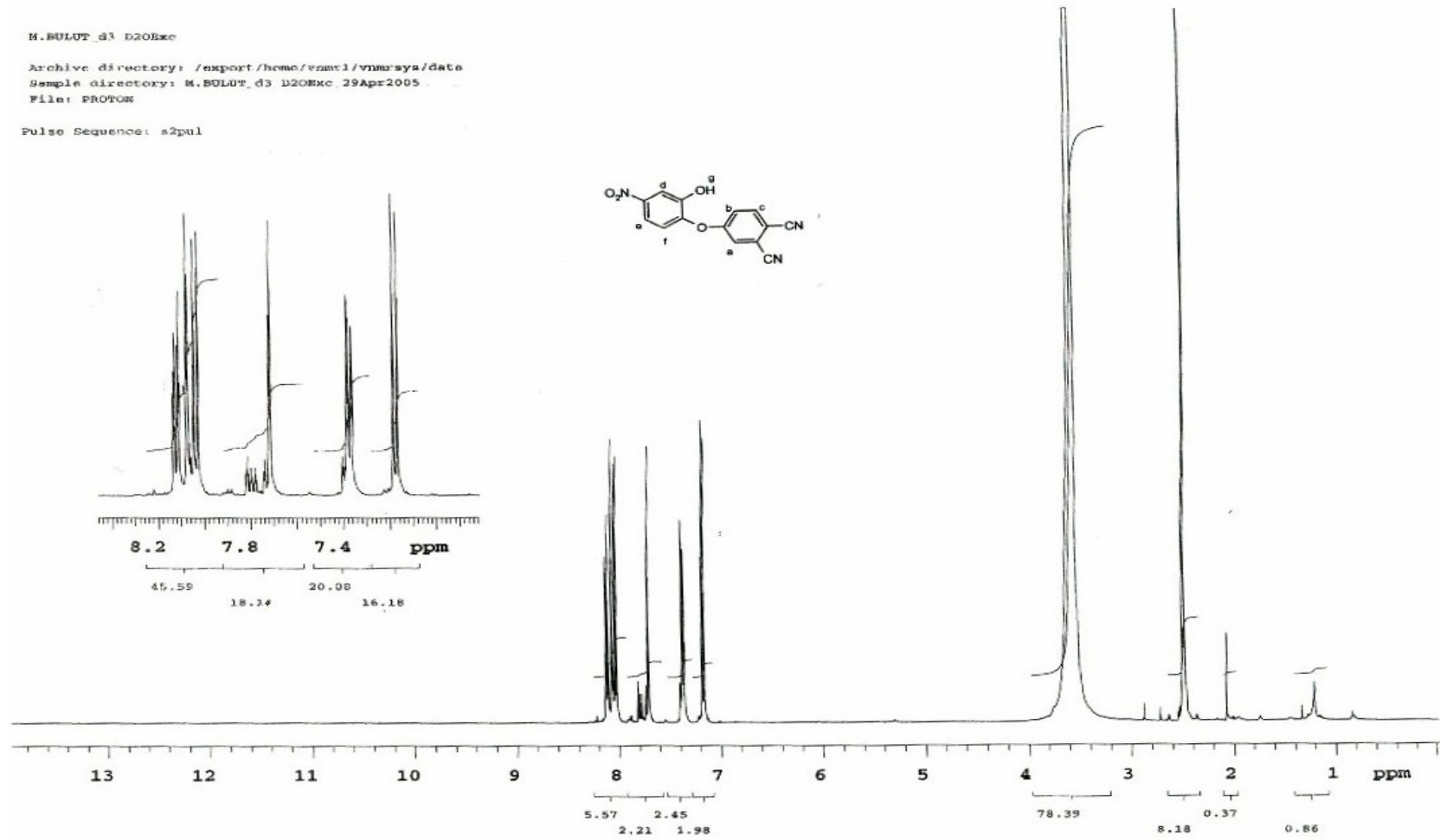
**SENTEZLENEN BİLEŞİKLERE AİT ¹H-NMR
SPEKTRUMLARI**



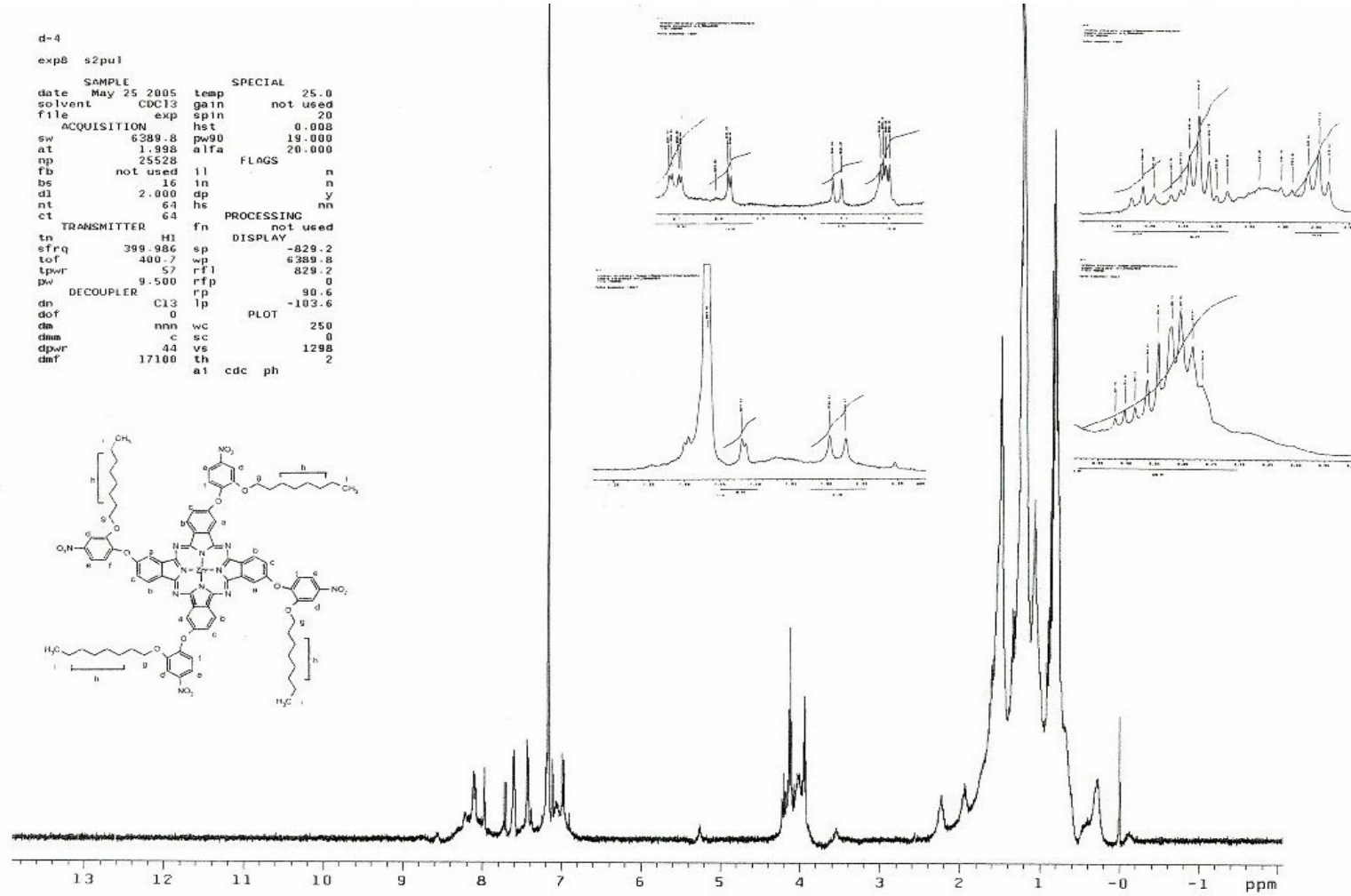
Ek C-Şekil IV.1 3,4-bis(3,4-disiyanojenoksi)nitrobenzen (9) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Ek C-Şekil IV.2 4-(3,4-disiyanofenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (10) ¹H-NMR spektrumu



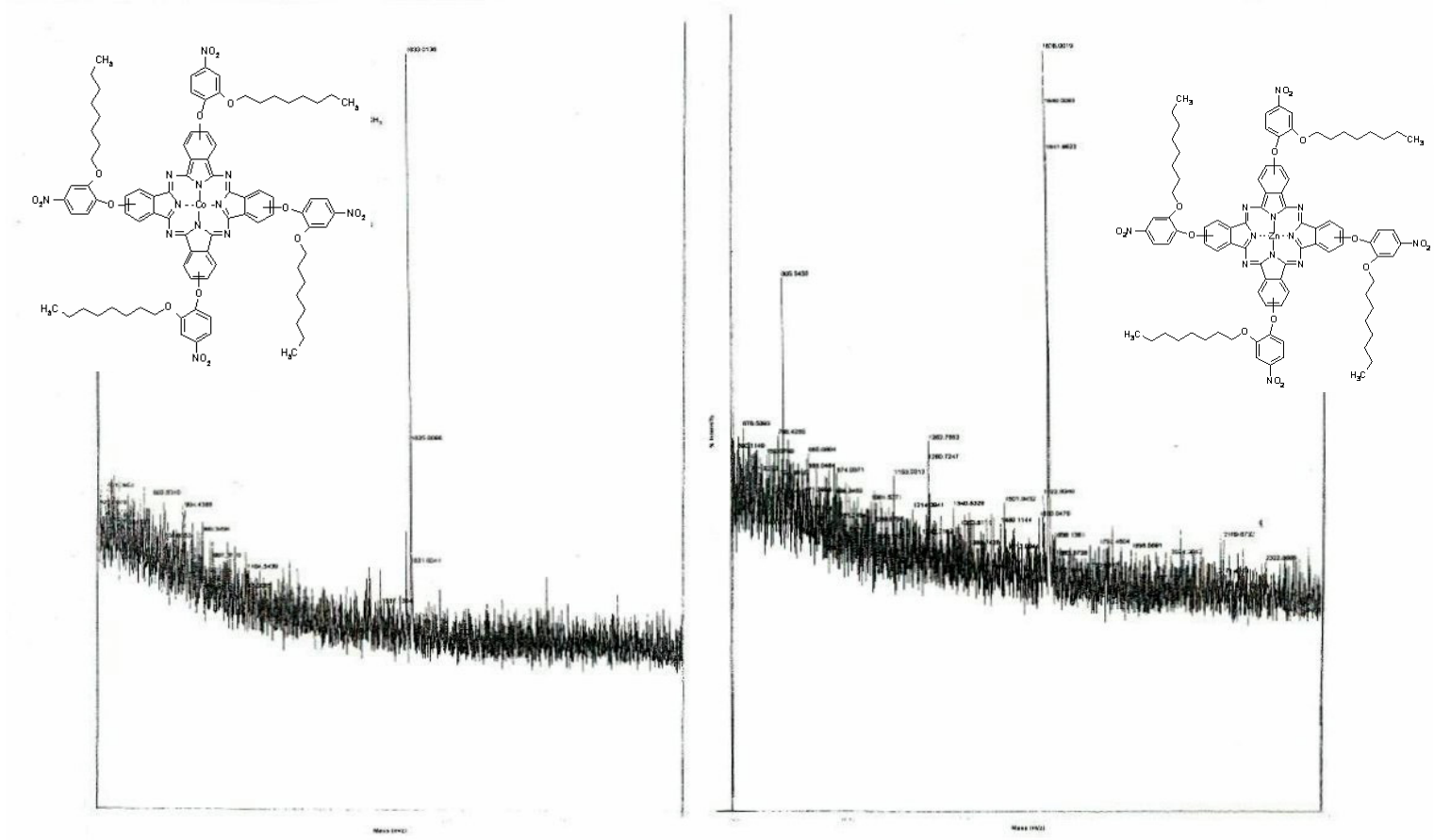
Ek C-Şekil IV.3 4-(3,4-disiyano fenoksi)-3-hidroksinitrobenzen (10) D₂OExc -NMR spektrumu



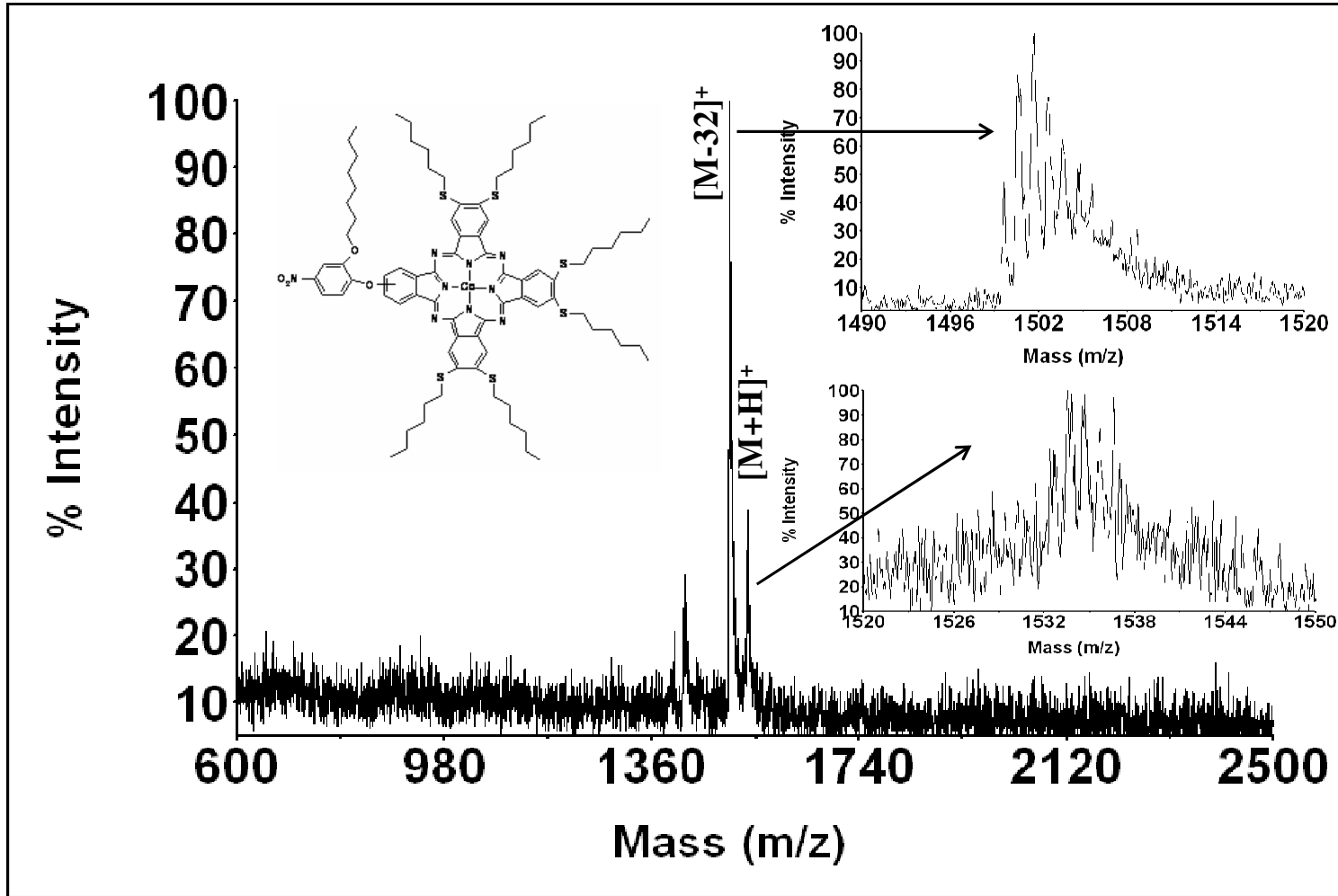
Ek C-Şekil IV.5 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyanoçinko(II) (12) ^1H -NMR spektrumu

EK D:

**SENTEZLENEN BİLEŞİKLERE AİT KÜTLE
SPEKTRUMLARI**



Ek D-Şekil IV.1 Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaniatoçinko(II) (**12**) kütle spektrumu
Tetrakis(2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi)ftalosiyaniatokobalt(II) (**13**) kütle spektrumu



Ek D-Şekil IV.2 2(3)-[2'-oktiloksi-4'-nitrofeniloksi]-tri-[9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)]ftalosiyaniatokobalt(II) (**14**)
kütlesi spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Duygu Kulaç

Kişisel Bilgiler

Doğum yeri : İstanbul
Doğum tarihi : 02.10.1981
Yabancı dil : İngilizce

Eğitim Bilgileri

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı (2004 -)

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi Anabilim Dalı

Tezsiz Yüksek Lisans Kimya Öğretmenliği Programı (2003 - 2004)

Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi

Kimya Bölümü (1999 - 2003)

Fenerbahçe Süper Lisesi

(1995 - 1999)
