

155037

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FENOL VE TÜREVLERİNİ İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

CİHAN KANTAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Yrd.Doç.Dr. ERBİL AĞAR


SAMSUN 2004

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 06/09/2004 tarihinde yapılan sınav ile Kimya Anabilim Dalında **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı : **Prof. Dr. Ahmet ERDÖNMEZ**



Jüri Üyesi : **Yrd. Doç. Dr. Zerrin HEREN**

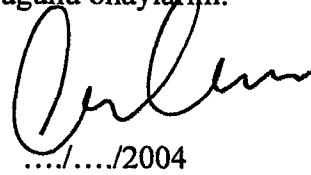


Jüri Üyesi: **Yrd. Doç. Dr. Erbil AĞAR**



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım.



..../..../2004

Prof. Dr. A. Nur ONAR
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

FENOL VE TÜREVLERİNİ İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada fenol ve türevlerini içeren ftalosiyaninleri elde etmek amacıyla, başlangıç maddesi olarak 4-kloro-5-(3,5-dimetoksifenoksi)ftalonitril (5) ve 4-(oktatiyo) 5-(3,5-dimetoksifenoksi)ftalonitril (9) bileşikleri aromatik nükleofilik yer değiştirme tepkimesiyle sentezlendi.

4-kloro-5-(3,5-dimetoksifenoksi)ftalonitril (5), 3,5-dimetoksifenol ve 4,5-dikloroftalonitrilin (4) dimetil sülfoksit içerisinde (DMSO) sodyum karbonat (Na_2CO_3) varlığında sentezlendi.

4-(oktatiyo)-5-(3,5-dimetoksifenoksi)ftalonitril (9), 4-kloro-5-(3,5-dimetoksifenoksi) ftalonitril (5) ve oktatiyolün N,N-dimetilformamid (DMF) içerisinde potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında sentezlendi.

Dinitril türevleri ile susuz CuCl ve $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ tuzları etkileştirilerek sırasıyla Bakır(II) ve Çinko(II) ftalosiyanin bileşikleri elde edildi. Metalsiz ftalosiyaninler dinitril türevlerinin N,N-dimetilaminoetanol içinde kaynatılmasıyla elde edildi.

Elde edilen ürünlerin yapısı elementel analiz, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, UV/Vis ve X-Işını tek kristal kırınım spektroskopisi teknikleri kullanılarak incelendi.

Anahtar kelimeler: Ftalosiyaninler, Fenol içeren ftalosiyaninler, Aromatik nükleofilik sübsitüsyon, Ftalonitril türevleri.

**THE SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF
PHTHALOCYANINES CONTAINING PHENOL AND DERIVATIVES**

ABSTRACT

In this work, starting materials, 4-chloro-5-(3,5-dimethoxyphenoxy) phthalonitrile (5) and 4-(octathio)-5-(3,5-dimethoxyphenoxy) phthalonitrile (9) as starting materials were synthesized via aromatic nucleophilic substitution reactions in order to obtain phthalocyanines containing phenol and derivatives units as peripheral substituent groups.

4-chloro-5-(3,5-dimethoxyphenoxy) phthalonitrile (5) was synthesized by the reaction of 3,5-dimethoxyphenol with 4,5-dichlorophthalonitrile (4) in the presence of sodium carbonate in dimethyl sulfoxide (DMSO).

4-(octathio)-5-(3,5-dimethoxyphenoxy) phthalonitrile was synthesized by the reaction of 4-chloro-5-(3,5-dimethoxyphenoxy) phthalonitrile (5) with octathiol in the presence of potassium carbonate in N,N dimethylformamide (DMF).

Copper(II) and Zinc (II) phthalocyanine compounds were obtained by the treatment of dinitrile derivatives with anhydrous CuCl and Zn (Ac)₂ salts respectively. Metal-free phthalocyanines were obtained by the reflux in N,N-dimethylaminoethanol and dinitrile derivatives.

All synthesized products have been characterized by elemental analysis, IR, UV/Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and X-Ray single crystal diffraction spectroscopy.

Keywords: Phthalocyanines, Phthalocyanines containing phenol, Aromatic nucleophilic substitution, Phthalonitrile derivatives.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimde ftalosiyanimler gibi çok geniş bir alanda bilimsel çalışma ve uygulamaya sahip olan bir konuda çalışma imkanı sağlayan ve çalışmalarım boyunca ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Erbil AĞAR Bey'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiğim Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Prof.Dr. İsmail Erdem GÜMRÜKÇÜOĞLU Bey'e, Yrd.Doç.Dr. Ayşen AĞAR Hanım'a, ve K.T.Ü Rize Fen Edebiyat Fakültesi Dekan Yardımcısı Doç.Dr. Selami ŞAŞMAZ Bey'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her türlü bilgi becerisini esirgemeyerek yardımlarını aldığım Dr. Nesuhi AKDEMİR Bey'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım içindeki $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarının çekilmesinde yardımlarını aldığım Araş.Gör. Aliye Gediz ERTÜRK Hanım'a teşekkür ederim.

Sentezlenen maddelerin IR spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Gazi Osman Paşa Üniversitesi Öğretim Üyesi Dr. Ömer İŞILDAK Bey'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm değerli arkadaşlarım Musa ÖZİL Bey'e ve Firdevs OĞUZ Hanım'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarımın her safhasında yardımlarını ve çabalarını esirgemeyen Kimya bölümü Öğretim üyeleri, araştırma görevlileri ve teknisyenlerine teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi yüksek lisans eğitimimde de bana sevgisini, desteğini ve umudunu esirgemeyen sevgili annem Şaduman KANTAR'a ve aileme en büyük teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ftalosiyanimler.....	3
2.1.1. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması.....	5
2.2. Ftalosiyanimlerin Sentezi.....	6
2.2.1. Metallsiz Ftalosiyanimlerin Sentezi.....	7
2.2.2. Metalli Ftalosiyanimlerin Sentezi.....	11
2.3. Ftalosiyanimlerin Oluşum Mekanizması.....	13
2.4. Ftalosiyanimlerin Saflaştırılması.....	16
2.5. Ftalosiyanimlerin Özellikleri.....	17
2.5.1. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Özellikleri.....	17
2.5.2. Ftalosiyanimlerin Spektroskopik Özellikleri.....	19
2.6. Ftalosiyanim Türleri.....	21
2.6.1. Naftaftalosiyanimler.....	21
2.6.2. Dimerik Ftalosiyanimler.....	22
2.6.3. Süperftalosiyanimler ve Subftalosiyanimler.....	23
2.6.4. Polimerik Ftalosiyanimler.....	24
2.6.4.1. A tipi Polimerler.....	24
2.6.4.2. B tipi Polimerler.....	24
2.6.4.3. C tipi Polimerler.....	25
2.6.4.4. D tipi Polimerler.....	25
2.6.4.5. E tipi Polimerler.....	26
2.6.5. Eksenel Sübstitüentli Ftalosiyanimler.....	27
2.6.4. Makro Halkalı Ftalosiyanimler.....	27
2.6.7. Asimetrik Ftalosiyanimler.....	29
2.7. Ftalosiyanimlerin Tepkimeleri.....	30
2.7.1. Ftalosiyanimlerin Asit-Baz Tepkimeleri.....	30
2.7.2. Sülfürik Asit İçinde Ftalosiyanimlerin Davranışı.....	32
2.8. Ftalosiyanimlerin Kullanım Alanları.....	33

3. MATERYAL, METOD VE DENEYSEL SONUÇLAR.....	35
3.1. Materyal.....	35
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	35
3.1.2. Kullanılan Aletler.....	35
3.2. Deneysel Çalışmalar.....	36
3.2.1. 4,5-dikloroftalicanhidrit (1) Bileşiminin Sentezi ve Deneysel Sonuçları.....	36
3.2.2. 4,5-dikloroftalimid (2) Bileşiminin Sentezi ve Deneysel Sonuçları.....	36
3.2.3. 4,5-dikloroftalamid (3) Bileşiminin Sentezi ve Deneysel Sonuçları.....	37
3.2.4. 4,5-dikloroftalonitril (4) Bileşiminin Sentezi ve Deneysel Sonuçları.....	37
3.2.5. 4-kloro 5-(3,5-dimetoksifenoksi) ftalonitril (5) Bileşiminin Sentezi ve Deneysel Sonuçları.....	38
3.2.5.1. 2,9,16,23, tetra(3,5-dimetoksifenoksi) 3,10,17,24 tetra kloro ZnPc(6)Bileşiminin Sentezi ve Deneysel Sonuçlar.....	41
3.2.5.2. 2,9,16,23, tetra(3,5-dimetoksifenoksi) 3,10,17,24 tetra kloro CuPc(7) Bileşiminin Sentezi ve Deneysel Sonuçları.....	44
3.2.5.3. 2,9,16,23, tetra(3,5-dimetoksifenoksi) 3,10,17,24 tetra kloro H ₂ Pc(8) Bileşiminin Sentezi ve Deneysel Sonuçları.....	46
3.2.6. 4-oktatiyol 5-(3,5 dimetoksi fenoksi)ftalonitril (9) Bileşiminin Sentezi ve Deneysel Sonuçları.....	50
3.2.6.1 2,9,16,23 tetra (oktatiyo) 3,10,17,24 tetra (3,5 dimetoksi fenoksi) ZnPc(10) Bileşiminin Sentezi ve Deneysel Sonuçları.....	53
3.2.6.2 2,9,16,23 tetra (oktatiyo) 3,10,17,24 tetra (3,5 dimetoksi fenoksi) CuPc(11) Bileşiminin Sentezi ve Deneysel Sonuçları.....	56
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	59
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	63
6. KAYNAKLAR.....	64
ÖZGEÇMİŞ.....	70

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.1	Ftalosiyanın Genel Yapısı	3
Şekil 2.1.2	Metal Porfirin ve Metal Ftalosiyanın	4
Şekil 2.1.3	Metalsiz Ftalosiyanın ve Metalli Ftalosiyanın	4
Şekil 2.1.1.1	Ftalosiyanın Halkasındaki Numaralandırma Sistemi	5
Şekil 2.2.1	o-Siyano benzamidden H ₂ Pc Eldesi	6
Şekil 2.2.2	o-Dibromo benzenden H ₂ Pc Eldesi	7
Şekil 2.2.1.1	o-Siyano benzamidden H ₂ Pc'nin Sentezi	8
Şekil 2.2.1.2	o-Dibromobenzenden CuPc'nin Sentezi	8
Şekil 2.2.1.3	1,3 diiminoisindolden H ₂ Pc'nin Sentezi.....	9
Şekil 2.2.1.4	Ftalonitril ve 1,3 diiminoisindolden H ₂ Pc Sentezi	9
Şekil 2.2.1.5	1,3 diiminoisindol ve 1,3,3' -trikloro isindolden H ₂ Pc Sentezi.....	10
Şekil 2.2.1.6	1,3 diiminoisindol ve 1H -isindol-1,3 (2H)dithion dan H ₂ Pc Sentezi..	10
Şekil 2.2.1.7	Ftalik Anhidritden H ₂ Pc Sentezi	11
Şekil 2.2.2.1	o-Siyano benzamidden Metalli Ftalosiyanın Sentezi.....	11
Şekil 2.2.2.2	Ftalonitrilden Metalli Ftalosiyanın Sentezi	12
Şekil 2.2.2.3	1,3 diiminoisindolden Metalli Ftalosiyanın Sentezi.....	12
Şekil 2.2.2.4	Ftalik Anhidritden Metalli Ftalosiyanın Sentezi.....	13
Şekil 2.3.1	İmid -amin Kondenzasyon Tepkimesi	13
Şekil 2.3.2	Oluşabilen Bazı Ara Ürünler	14
Şekil 2.3.3	ZnPc nin Öne Sürülen Oluşum Mekanizması	15
Şekil 2.5.2.1	Ftalosiyanın Bileşiğinin Elektronik Geçişleri	19
Şekil 2.5.2.2	Ftalosiyanın UV/Vis Spektrumları	20
Şekil 2.5.2.3	Ftalosiyanın Monomer ve Dimerik Haldeki UV/Vis Spektrumundaki değişim.....	20
Şekil 2.6.1.1	Naftaftalosiyanın.....	22
Şekil 2.6.2.1	Diftalosiyanın Şematik Gösterimi.....	22
Şekil 2.6.3.1	Süperftalosiyanın ve Subftalosiyanın.....	23
Şekil 2.6.4.1.1.	A tipi Polimerler.....	24
Şekil 2.6.4.2.1	B tipi Polimerler	24
Şekil 2.6.4.3.1	C tipi Polimerler	25

Şekil 2.6.4.4.1 D tipi Polimerler	25
Şekil 2.6.4.5.1 E tipi Polimerler.	26
Şekil 2.6.5.1 Eksenal Süstitüe Ftalosiyeninler	27
Şekil 2.6.6.1 Crown–eter İçeren Süstitüentli Ftalosiyenin	28
Şekil 2.6.7.1 Asimetrik Ftalosiyenin	29
Şekil 3.2.5.1 Bileşik 5'in IR Spektrumu..	39
Şekil 3.2.5.2 Bileşik 5'in ¹ H-NMR Spektrumu	39
Şekil 3.2.5.3 Bileşik 5'in ¹³ C-NMR Spektrumu	40
Şekil 3.2.5.4 Bileşik 5'in ORTEP diyagramı	40
Şekil 3.2.5.1.1 Bileşik 6'nın IR Spektrumu	42
Şekil 3.2.5.1.2 Bileşik 6'nın UV/Vis Spektrumu	42
Şekil 3.2.5.1.3. Bileşik 6'nın ¹ H-NMR spektrumu.....	43
Şekil 3.2.5.2.1 Bileşik 7'nin IR Spektrumu.....	45
Şekil 3.2.5.2.2 Bileşik 7'nin UV/Vis Spektrumu.....	45
Şekil 3.2.5.3.1 Bileşik 8'in IR Spektrumu	47
Şekil 3.2.5.3.2 Bileşik 8'in UV/Vis Spektrumu	47
Şekil 3.2.5.3.3. Bileşik 8'in ¹ H-NMR spektrumu	48
Şekil 3.2.5.3.3 Bileşik 6,7 ve 8'in Açık yapısı	49
Şekil 3.2.6.1 Bileşik 9'un IR Spektrumu	51
Şekil 3.2.6.2 Bileşik 9'un ¹ H-NMR Spektrumu	52
Şekil 3.2.6.3 Bileşik 9'un ¹³ C-NMR Spektrumu	52
Şekil 3.2.6.1.1 Bileşik 10'un IR Spektrumu	54
Şekil 3.2.6.1.2 Bileşik 10'un UV/Vis Spektrumu	54
Şekil 3.2.6.1.3 Bileşik 10'un ¹ H-NMR Spektrumu	55
Şekil 3.2.6.2.1 Bileşik 11'in IR Spektrumu	57
Şekil 3.2.6.2.2 Bileşik 11'in UV/Vis spektrumu	57
Şekil 3.2.6.2.3 Bileşik 10 ve 11'in Açık Yapısı	58

1. GİRİŞ

Yirminci yüzyılın başlarında rastlantı sonucu bulunan ve 1934 yılında açık yapısı aydınlatılan ftalosiyanimler, mavi ve yeşil renklerinden dolayı, yıllar boyu boyar madde olarak kullanılmıştır [1].

Yeni kullanım alanları için farklı özellikler taşıyan ftalosiyanimler özellikle son yıllarda araştırılmaktadır ve başarılı pratik uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Fotokopi makinalarındaki fotoiletken eleman, kimyasal sensörler, lazer boyaları, kanser ve tıptaki diğer uygulamalarında fotodinamik eleman, kükürtlü gaz atıkları kontrol etmek, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgemedede ve benzinin oktan sayısını artırmada katalizör olarak uygulamaları vardır. Ayrıca elektrokromik görüntü cihazlarında, bilgisayarların optik okunan, yazılan diskleri ve ilgili veri toplama sistemlerinde, sıvı kristal, renkli ekran uygulamalarında ve fotovoltaiik hücre elemanları gibi bir çok kullanım alanı vardır [2].

Son yıllarda ftalosiyanimin kimyasının temel özelliklerini araştıran laboratuvarların sayısında büyük bir artış vardır. Yeni tip çözünür ve asimetric ftalosiyanim sentezleri, polinükleer, köprülenmiş ve polimerik maddelerin sentezlerinde yeni yaklaşımlar getirilmesi, elektronik yapılar ve redoks özellikleri, elektro ve fotokatalitik reaktiflikleri ilgi odağı olmayı sürdürmektedir [3].

Ftalosiyanimlerin zengin koordinasyon kimyası araştırmacılara uygulamalar için istenen bazı özellikleri verecek şekilde özel ürünler bulma olanağı vermiştir. Merkezdeki metal iyonu ve periferel süstitüentler iki büyük değişkendir. Çok sayıda değişik metal iyonunu merkeze yerleştirme olanağı, limitsiz sayıda ve tipte süstitüentler ile birleştirilince elde edilebilecek yeni ve ilgi çekici ürünlerin çeşidi sonsuzdur [2].

Bu çalışmanın amacı fenol ve türevlerini içeren oktasüstitüe simetric ftalosiyanimleri sentezlemek ve spektroskopik özelliklerini incelemektir. Literatürde fenol türevleri içeren ftalosiyanimlerin sayısı oldukça fazla olmasına rağmen fenol ve tiyol gruplarını birlikte içeren ftalosiyanimlere rastlanılmamıştır. Tiyol türevleri içeren ftalosiyanimler sıvı kristal ve yarı iletken lazer uygulamalarında kullanılmaktadır [4, 5, 6, 7].

Ftalosiyeninlerin sentezinde ilk önce aromatik nükleofilik yer değiştirme tepkimesiyle ftalosiyenin başlangıç maddesi olarak kullanılan ftalonitril bileşikleri sentezlenmiştir. Daha sonra bu bileşikler çeşitli çözücü ve metal tuzlarıyla etkileştirilerek ftalosiyenin bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, UV/Vis ve X-Işını tek kristal kırınım teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.



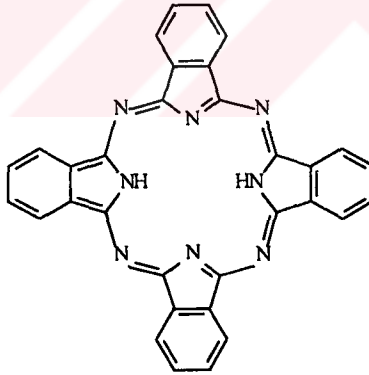
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyaninler

Ftalosiyanin sözcüğü yunanca da “kaya yağı” anlamına gelen “nafta” ve “koyu mavi” anlamına gelen “siyanin” kelimelerinden türetilmiştir. Bilimsel anlamda bir sınıf organik bileşiği ifade etmek için “ftalosiyanin” terimi ilk kez 1933 de Prof. Reginald P. Linstead tarafından kullanılmıştır [1].

Makrosiklik bileşikler olan ftalosiyaninler (Pc) kendilerine ait sentez metotları, özellikleri ve uygulama alanları ile pek çok araştırmacının dikkatlerini üzerine çekmiştir. Bunun sonucunda “ftalosiyanin kimyası” denilen bir bilim oluşmuştur.

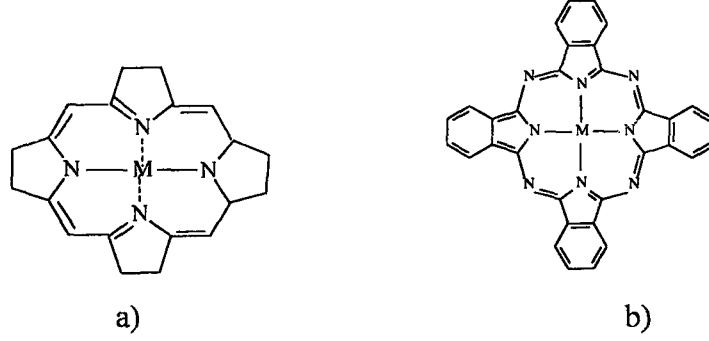
Ftalosiyanin kimyası, 1907 yılında Braun ve Tcherniac’ın asetik anhidrit ve ftalimidden o-siyanobenzamidin sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmesiyle başlamıştır [8]. Bu metalsiz ve sübtitüentsiz ftalosiyaninin yapısı yaklaşık 25 yıl sonra Robertson’un X-ışını difraksiyonu ve Linstead’ın geniş araştırmaları sonucu belirlenebilmiştir (Şekil 2.1.1) [9].



Şekil 2.1.1. Ftalosiyaninin Genel Yapısı

Ftalosiyanin üzerine yapılan çalışmalar özellikle metal içeren ftalosiyaninler üzerine yoğunlaşmıştır. Molekülün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablodaki çoğu metalle yer değiştirmesiyle metal-ftalosiyanin denilen bileşikler elde edilmiştir. Ayrıca 1 den 16 ya kadar dört benzen halkasındaki kenar hidrojen atomları, halojenlerle, organik veya inorganik gruplarla yer değiştirmesiyle elde edilmiş çok sayıda sübtitüe ftalosiyanin bileşiği vardır [2].

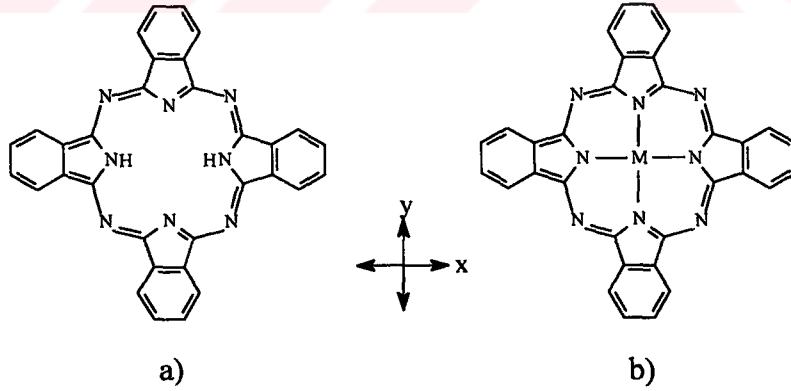
Bütün ftalosiyaninler yeşil ve mavi renktedirler. Ftalosiyaninler dört tane pirrol birimi içeren ve bu yüzden porfirinle benzer yapıda olan makrosiklik bileşiklerdir (Şekil 2.1.2).



Şekil 2.1.2. a) Metal Porfirin

b) Metal Ftalosiyanin

Ftalosiyanin molekülünün azot atomlarının 4 isoindol kısımlarından bağlanarak bir halka sistemi oluşturduğu görülmektedir. Böylece porfirin yapısı meydana gelmekte fakat azot atomları metilenin köşesine bağlanmaktadır. Merkezde iki hidrojen atomu olduğu zaman metallsiz ftalosiyanin (kısaca H_2Pc) merkezdeki hidrojenlerin yerine metal atomu geçince metalli ftalosiyanin (kısaca MPc) denilmektedir (Şekil 2.1.3).



Şekil 2.1.3. a) Metallsiz Ftalosiyanin

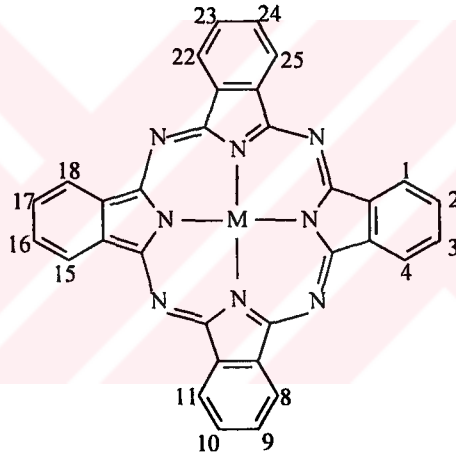
b) Metalli Ftalosiyanin

Metalli ve metallsiz ftalosiyaninlerin yapıları birbirinin aynı ve kurdele şeklindedir. Şekil 2.1.3' deki x eksenindeki boşluk 4.72 \AA , y eksenindeki boşluk 3.38 \AA olduğu belirlenmiştir [2].

Ftalosiyenin molekülündeki karbon atomlarının üzerindeki yük yoğunluğunun minimum olduğu kabul edilmesine rağmen azot atomları üzerindeki yük yoğunluğu minimum değildir. Bu durum diğer azot atomlarının da etkisiyle halkanın yük yoğunluğunu artmasına neden olmaktadır [9].

Ftalosiyeninler karakterize edilmeye çalışıldıklarında, ftalosiyenin üretimindeki ana hedef koyu mavi renkle sınırlı kalmaktadır. Bu renk dönüşümü boya pigmenti yapmak için yeterli olmasına rağmen, kimyacılar için yeterli bir karakterizasyon kriteri değildir. Bu sebeple ftalosiyeninlerin karakterizasyonu için spektroskopik verilerin olması gerekir [10].

2.1.1. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması



Şekil 2.1.1.1. Ftalosiyenin Halkasında Kabul Edilmiş Numaralandırma Sistemi

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

Metalli ftalosiyeninlerde (MPc) bulunan katyon ftalosiyeninden önce kullanılarak kısaltma yapılır “(NiPc)” gibi.

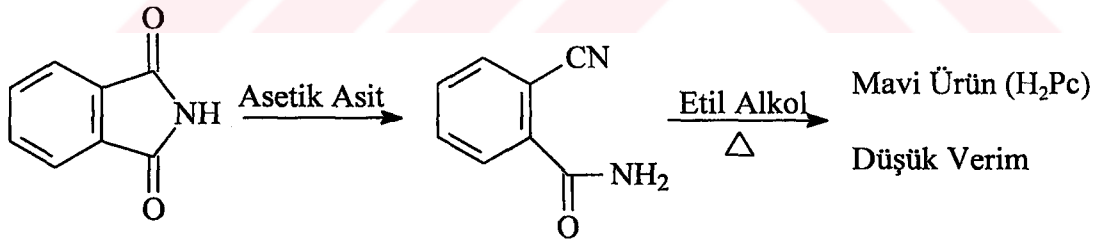
Ftalosiyenin halkasındaki kabul edilmiş numaralandırma sistemi Şekil 2.1.1.1'de verilmiştir. Dört benzo ünitesi üzerinde makrosiklik sübsitütüsyon için 16 konum bulunur. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları çevresel “p” (periferal) konumlar ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan “np” (non-periferal) konumlar olarak adlandırılır [2].

“t” kısaltması dört izomerden oluşan periferal olarak tetra-süstitüe olmuş bir ftalosiyaniyi belirtir. Örneğin metallsiz tetra-terciyer-butil ftalosiyaniyi “H₂Pc-t-tb” olarak kısaltılır. Makro halkaya bağlanmış süstitüentler kısaltılmış isimde “Pc” den sonra kullanılır. Sıvı kristal özellik gösteren 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzilftalosiyaniyatonekel(II), “NiPc-onp-C₆” olarak kısaltılır. Burada C₆ her biri altı karbon taşıyan (hekzil, -C₆H₁₃) periferal olmayan sekiz alkil süstitüentini belirtir.

Merkezdeki katyona bağlanmış herhangi bir eksenel ligant “a” kısaltılmış isimde iyondan önce gösterilir. Örneğin, bir ftalosiyaniyi türevi olan 2,3,9,10,16,17,23,24-oktadodesiloksiftalosiyaniyatonekel(IV)dihidroksi “a-(HO)₂SiPc-op-OC_{12a}” şeklinde kısaltılır [2].

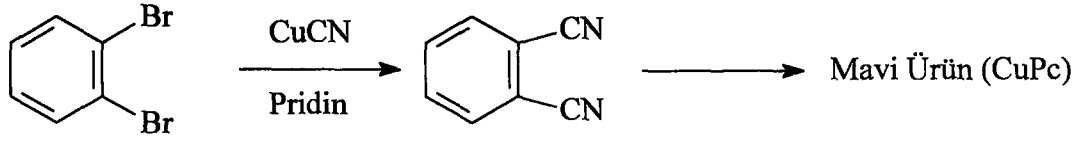
2.2. Ftalosiyaniyi Sentezi

Ftalosiyaniyi molekülü ilk kez Brown ve Tcherniac (1907) tarafından asetik anhidrit ve ftalimidden o-siyanobenzamidin sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir (Şekil 2.2.1) [9].



Şekil 2.2.1. o-Siyanobenzamitten H₂Pc Eldesi

İlk ftalosiyaniyi sentezi 1927 yılında Van Der Weid ve Diesbach tarafından yapılmış olup piridin içinde CuCN ve o-dibromobenzenin tepkimesi sırasında bakır ftalosiyaniyi sentezlemişlerdir (Şekil 2.2.2). Araştırmalar sonucu ürünün (CuPc) sülfürik asit ve ısıya karşı çok kararlı olduğu bulunmuştur [9].



Şekil 2.2.2. o-Dibromo benzenden CuPc Sentezi

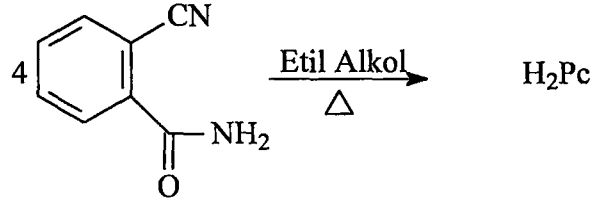
Linstead ve arkadaşları ise 1933-1934 yıllarında yaptıkları sentezler ve kimyasal çalışmalar sonucunda ftalosiyanınları sınıflandırmışlardır. Bu moleküllerin çok kararlı bir yapıya sahip olduklarını ve yaklaşık 500 °C civarında süblimleşerek ayrıştıklarını bulmuşlardır [2,9].

Süstitüentsiz metalli ve metallsiz ftalosiyanınların sentezi yaklaşık bir asır öncesine dayanmasına rağmen süstitüent içeren metalli ve metallsiz ftalosiyanın bileşikleri, crown (taç) eterlerin 1967 yılında sentezinden sonra ağırlık kazanmıştır. Crown eterli ilk ftalosiyanın 1986 da sentezlenmiştir. Daha sonraki yıllarda ise sandöviç tipi süstitüentli ftalosiyanınlar ve süstitüentli polimerik ftalosiyanınların sentezleri de yapılmıştır [2, 9, 10]. Bütün bu gelişmelerin yanı sıra 1990 da bir adım daha ileri gidilerek simetrik olmayan ftalosiyanınlar [11, 12] ve çok çekirdekli (en fazla dokuz metal iyonu içeren) ftalosiyanınların sentezleri de gerçekleştirilmiştir [13, 14, 15, 16].

2.2.1. Metallsiz Ftalosiyanınların Sentezi

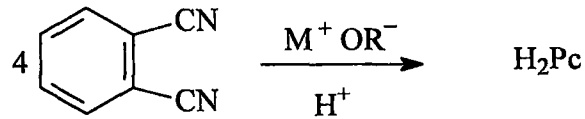
Metallsiz ftalosiyanınların sentezinde kullanılan çok fazla metod vardır. Bu metotlar süstitüent grup içeren ftalosiyanın bileşiklerinin sentezlerinde de kullanılabilir. Zira süstitüentli ftalosiyanın bileşiklerinin sentezlenmesinde süstitüent çoğunlukla ftalonitril basamağında eklendiği için, siklotetramerizasyon sonunda her dört benzen üzerinde de aynı süstitüentleri bulunduran simetrik yapılar ortaya çıkmaktadır [2].

Metod 1.

Şekil 2.2.1.1. o-Siyanobenzamitten H₂Pc nin Sentezi

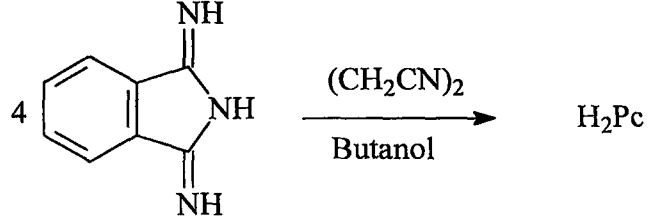
o-siyanobenzamidi etanol içerisinde kaynatmak suretiyle H₂Pc'yi elde etmek mümkündür. Bunun yanında o-siyanobenzamidin metalik magnezyum veya antimon yada onların oksitleri veya karbonatları karşımı ile 240 °C' ye ısıtılmasıyla, daha sonraki basamakta ise derişik sülfürik asit ilavesiyle H₂Pc' nin sentezi mümkündür. Fakat bu sentez pek yaygın olarak kullanılmamaktadır (Şekil 2.2.1.1) [2].

Metod 2.

Şekil 2.2.1.2. o-Disiyano benzenden H₂Pc nin Sentezi

Ftalonitril (o-disiyanobenzen) ile metal veya metal oksitlerinin n-pentanol veya diğer alkoller içinde 135-140 °C' de kaynatıldıktan sonra konsantre sülfürik asit ile muamelesi sonucu H₂Pc'nin sentezi mümkün olmaktadır. Ayrıca ftalonitrilin süksinonitril veya tetralin içerisinde ısıtılmasıyla da H₂Pc sentezlenebilmektedir (Şekil 2.2.1.2) [2].

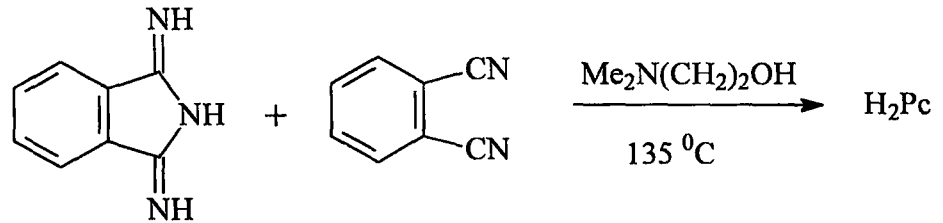
Metod 3.



Şekil 2.2.1.3. 1,3-Diiminoisoindolden H₂Pc Sentezi

1,3-diiminoizoindolinin ve süksinonitrilin bütanol içinde ısıtılmasıyla H₂Pc nin sentezi yapılmaktadır. Ayrıca, yine bu metot kullanılarak 1,3-diiminoizoindolinin 2-N,N-dimetilaminoetanol içerisinde 135 °C' ye ısıtılmasıyla da H₂Pc'nin sentezi mümkündür (Şekil 2.2.1.3) [2].

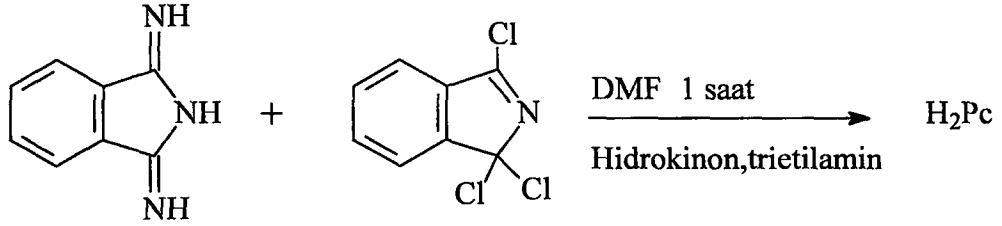
Metod 4.



Şekil 2.2.1.4. Ftalonitril ve 1,3 diiminoisoindolden H₂Pc sentezi

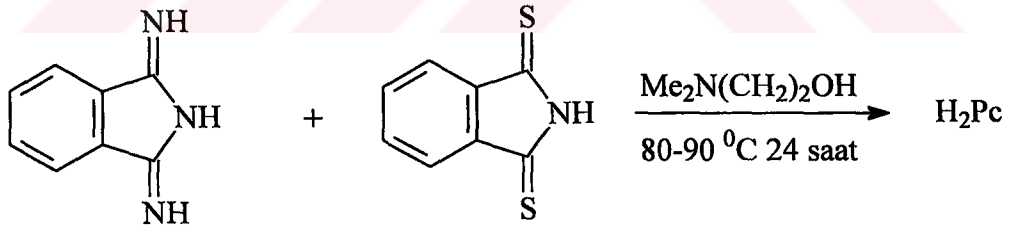
Ftalonitrilin ve 1,3-diiminoizoindolinin 2-N,N-dimetilaminoetanol içerisinde kaynatılmasıyla H₂Pc' nin sentezi yapılabilmektedir (Şekil 2.2.1.4) [2].

Metod 5.

Şekil 2.2.1.5. 1,3-Diiminoisoindol ve 1,3,3' –trikloroisoindolden H₂Pc Sentezi

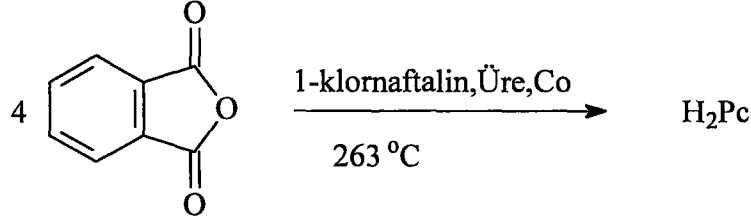
1,3-diiminoisoindolin ile 1,3,3'-trikloroisoindolinin DMF içerisinde bir saat karıştırıldıktan sonra ortama trietilamin ve hidrokinon ilavesi ile H₂Pc elde edilebilir (Şekil 2.2.1.5) [2].

Metod 6.

Şekil 2.2.1.6. 1,3-Diiminoisoindol ve 1H-isoindol-1,3(2H)dithion dan H₂Pc Sentezi

1,3-diiminoisoindolin ve 1H-isoindol-1,3-(2H)dithion bileşiklerinin 1:1 veya 15:1 oranlarında 2-N,N-dimetilaminoetanol içerisinde 80-90 °C' de yirmidört saat ısıtılmasıyla H₂Pc' nin sentezi mümkündür (Şekil 2.2.1.6) [2].

Metod 7.

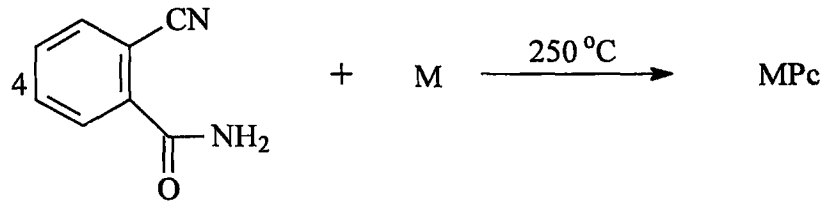
Şekil 2.2.1.7. Ftalik Anhidritten H₂Pc Sentezi

Ftalik anhidritin 1-klornaftalin içerisinde çözünmesi daha sonra da üre ve kobalt ilavesi edildikten sonra 263 °C' ye kadar ısıtılmasıyla H₂Pc nin sentezi mümkündür. Ayrıca ftalik anhidritin nitrobenzen içerisinde çözünmesi daha sonra üre ZnCl₂ ve katalizör olarak amonyum molibdat ilave edilerek çözeltinin kaynatılması sonucunda H₂Pc' nin sentezi mümkündür (Şekil 2.2.1.7) [2].

2.2.2. Metalli Ftalosiyanın Sentezi

Metalli ftalosiyanın bileşiklerinin sentezinde kullanılmakta olan metotlar aşağıda verilmiştir. Bu metotlar sübstitüe grup içeren veya içermeyen metalli ftalosiyanın bileşiklerinin sentezinde de kullanılabilir. Zira sübstitüentli ftalosiyanın bileşiklerinin sentezlenmesinde sübstitüent çoğunlukla ftalonitril basamağında eklendiği için, siklotetramerizasyon sonunda her dört benzen üzerinde de aynı sübstitüentleri bulunduran simetrik yapılar ortaya çıkmaktadır [2].

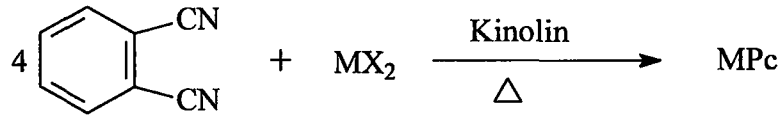
Metod 1.



Şekil 2.2.2.1. o-Siyanobenzamidden Metalli Ftalosiyanın Sentezi

o-siyanobenzamid ile metal tozlarını 250 °C' ye ısıtmakla metal içeren ftalosiyanın (MPc) sentezi mümkündür (Şekil 2.2.2.1) [2].

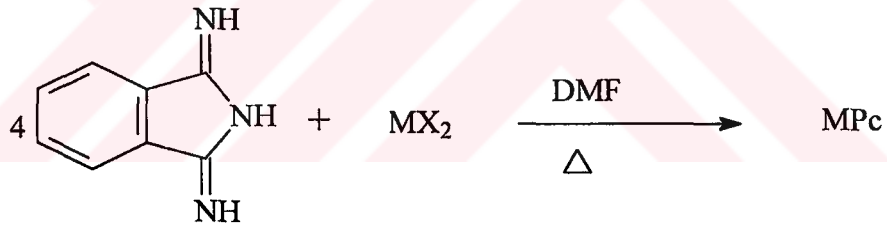
Metod 2.



Şekil 2.2.2.2. Ftalonitrilden Metalli Ftalosiyanın Sentezi

Ftalonitril (o-Disiyanobenzen) metal tuzları ile kinolin gibi yüksek kaynama noktalı sıvılar içerisinde kaynatılması veya ftalonitrilin metal tozları ile 250 °C' ye kadar ısıtılmasıyla da metal içeren ftalosiyanın (MPc) sentezi yapılabilmektedir (Şekil 2.2.2.2) [2].

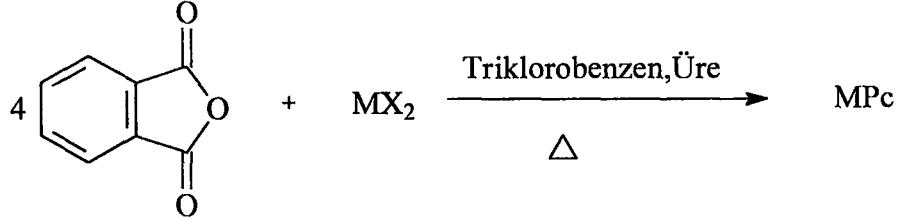
Metod 3.



Şekil 2.2.2.3. 1,3-Diiminoisindolden Metalli Ftalosiyanın Sentezi

1,3-diiminoisindolinin, N,N-dimetilformamid (DMF) içerisinde metal tuzlarının ilavesiyle çözeltinin kaynatılması sonucu metal içeren ftalosiyanın (MPc) sentezi mümkündür (Şekil 2.2.2.3) [2].

Metod 4.



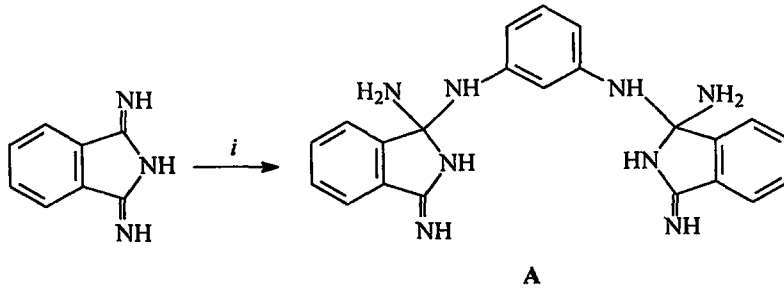
Şekil 2.2.2.4. Ftalik Anhidritten Metalli Ftalosiyanın Sentezi

Ftalik anhidritin, triklorobenzen içerisinde metal tuzları ve üre ilave edilip, kaynatılarak metal içeren ftalosiyanınların (MPc) sentezi mümkündür (Şekil 2.2.2.4) [2].

Tüm bu sentez metodlarının kullanılması sonucunda periyodik cetveldeki metallerin hemen hemen tamamının ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi yapılmıştır [3].

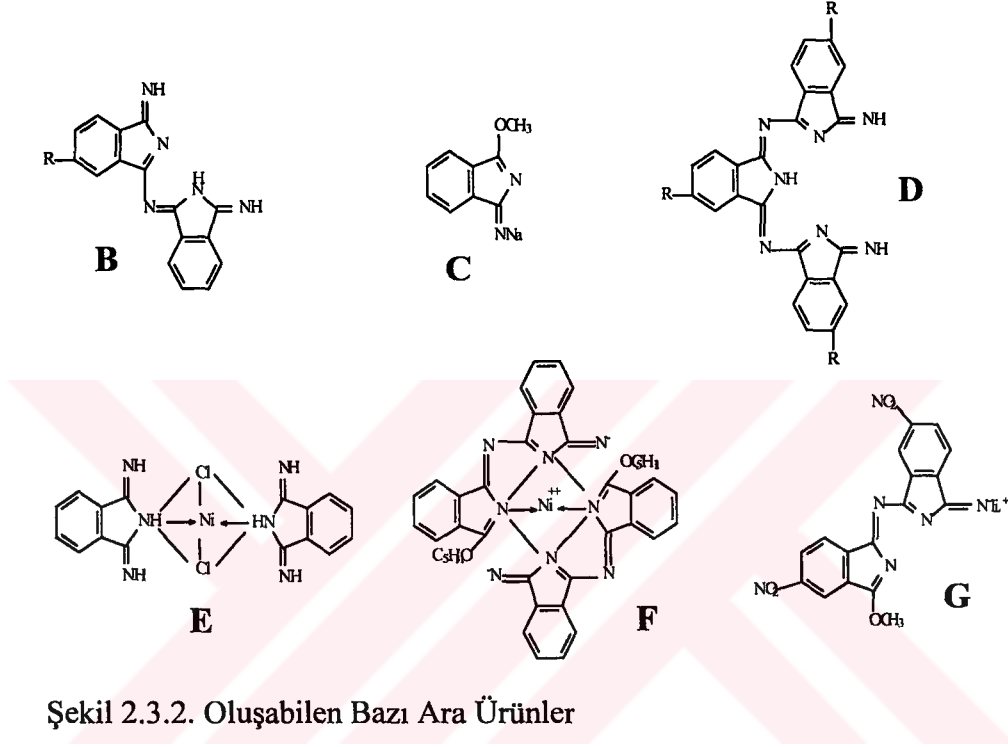
2.3. Ftalosiyanınların Oluşum Mekanizmaları

Ftalosiyanınların bir çok sentez yöntemi vardır. Sentez yöntemlerinin bazılarında kararlı ara ürünler oluşabilir. Buna rağmen sentez yollarının hiçbiri için belirgin bir tepkime mekanizması öne sürülememiştir. Şekil 2.3.1' deki gibi bir imid-amin kondenzasyonunda oluşan ürün bu iki bileşiğin kendi doğal yapısından kaynaklanır. Bu tepkimeye göre yeni oluşan ürün imin-amin (2:1) kondenzasyonuyla oluşturulup karakterize edilmiştir. Bu yüzden imid-imid kondenzasyonunda, belki bu şekilde olabileceği ve ftalosiyanınlarında bu yolla oluşumunun gerçekleştiği düşünülebilir [2].

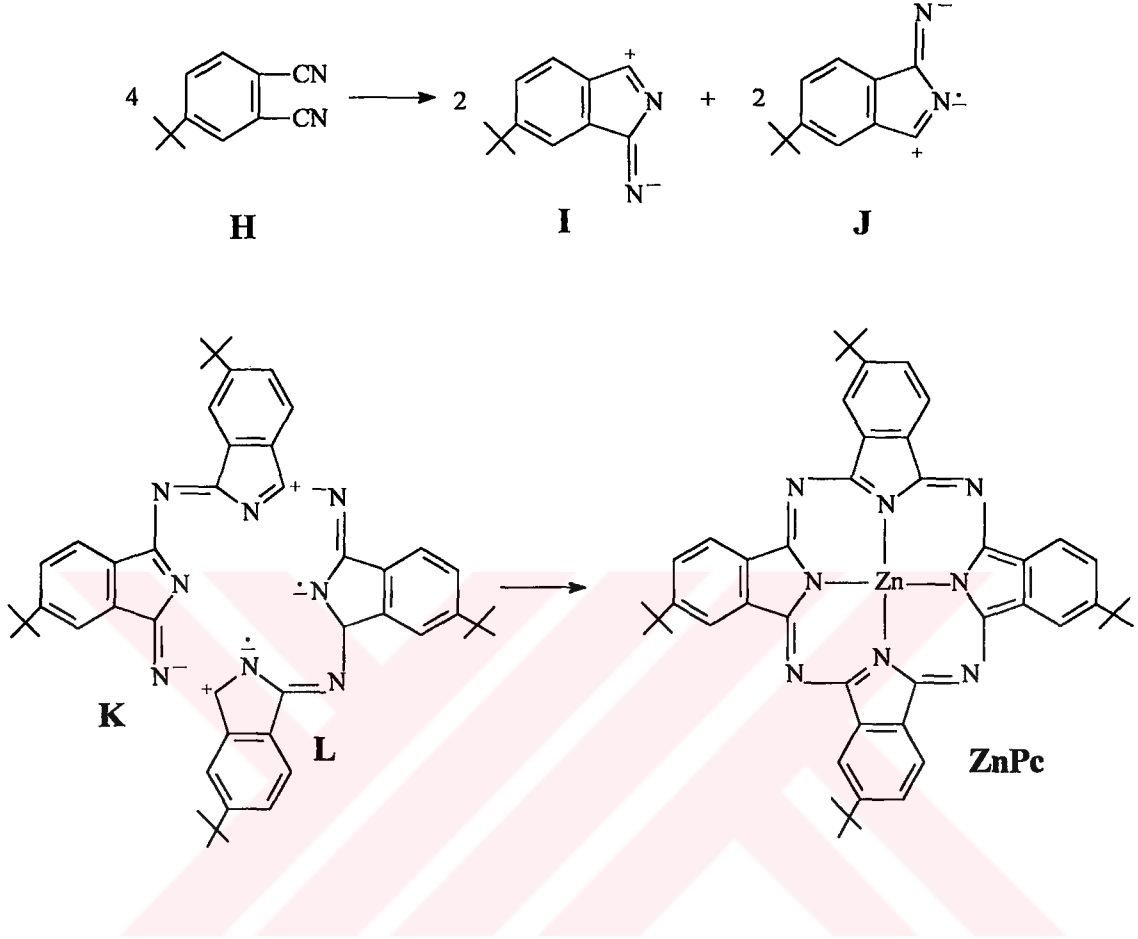


Şekil 2.3.1. İmid-amin Kondenzasyon Tepkimesi

1,3-Diiminoisoindol ve sübstütie dithioimidin karşılıklı kondenzasyonu yoluyla sübstütie ftalosyaninlerin sentezinde, dimerik B gibi tipik asiklik ara ürünlerin oluşumu öne sürülebilir (Şekil 2.3.2). Buna rağmen ara ürün olarak B ve D izole edilememiştir. Diğer bazı ara ürünler ise izole edilebilmiştir (C, E, F, G gibi) [2].



Diğer yandan tetra sübstütie ftalosiyenin sentezinde oluşum mekanizması için bazı varsayımlar sunulmuştur. Buna göre, Zn_(k) ile 4-Butilftalonitrilin tepkimeye girmesi sonucu oluşan 2,9,16,23-tetra-t-butilftalosiyaniçinko(II) tek bir izomerden oluşmaktadır (Şekil 2.3.3) [17].



Şekil 2.3.3. ZnPc'nin Öne Sürülen Oluşum Mekanizması

Yüklü I, K ve radikal J, L ara ürünleri ZnPc'nin oluşumunun açıklanmasında önemli bir basamaktır. Buna rağmen ftalosiyaninlerin bir çok sentez yönteminin olması, oluşum mekanizmalarının açıklanmasındaki zorlukları da beraberinde getirmiştir [2].

2.4. Ftalosiyeninlerin Saflaştırılması

Ftalosiyeninler klasik olarak süblimasyon veya derişik sülfürik asitle hazırlanan çözeltilerinin suyla veya buz ilavesi ile yeniden çöktürülmesi ile saflaştırılabilir [18,19]. Ancak bu yöntem yüksek sıcaklıklara ve kuvvetli asitlere dayanıklı sübstitüe gruplar içermeyen ftalosiyeninlere uygulandığı için fazla kullanılan bir yöntem değildir.

Ayrıca bu tür bileşiklerin çözünme problemi olması nedeniyle temel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile saflaştırılması da mümkün değildir. Fakat bazı metalli ftalosiyeninler az da olsa çözündükleri çözücüler varsa ekstraksiyon ve yeniden kristallendirme metodları ile saflaştırılabilirler [19].

Sübstitüe ftalosiyeninler daha çok organik molekül özelliği gösterdiklerinden bu maddelerin derişik sülfürik asit içinde çözünmeleri molekülün parçalanmasına neden olacağından bu yöntem pek kullanılmaz. Moleküldeki sübstitüe grubun yapısına bağlı olarak moleküldeki dipol momentin ve de maddenin çözünürlüğünün artması mümkündür. Polar çözücülerde çözünebilir ftalosiyeninleri saflaştırmanın en iyi yolu maddeyi alümina kolonundan kromatografik yolla saflaştırmaktır.

Ftalosiyeninler fiziksel özelliklerine bağlı olarak değişik yöntemlerle saflaştırılabilirler, bu doğrultuda ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında kullanılan en yaygın metotlar aşağıda verilmiştir [2, 19].

- a) Derişik sülfürik asitdeki çözeltilerinin su veya buz ilavesiyle çöktürülmesi yöntemiyle saflaştırma. Ancak bazı ftalosiyeninler bu yöntemle tamamen saflaştırılamazlar,
- b) Amino- sübstitüe ftalosiyeninler, konsantre HCl içinde çözelti haline getirilerek ve sulu baz çözeltileri yardımıyla yeniden çöktürmek suretiyle,
- c) Alümina üzerinden kolon kromatografisi sonrası çözücünün buharlaştırılması veya kristallendirme ile,
- d) Silikajel üzerinden kolon kromatografisinin normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasından sonra çözücünün buharlaştırılması veya kristallendirme ile,
- e) Jel-permasyon yöntemiyle,
- f) Çözünürlük özellikleri az olan sübstitüe ftalosiyeninler çeşitli çözücülerle yıkanarak safsızlıkların çözünüp uzaklaştırılmasıyla,

- g) Çözünebilir ftalosiyanimler, çözünmeyen safsızlıklardan çeşitli çözücülerle ile ekstrakte edilmesi ve bunu takiben çözücünün uzaklaştırılması ile,
- h) Süblimasyon yöntemleri ile,
- i) İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) teknikleri içeren diğer yöntemlerle saflaştırılabilirler.

Yukarıda anlatılan yöntemlerin kullanılmasında bazı güçlükler vardır, derişik sülfürik asidin sakıncaları önceden bahsedilmiştir. Amino süstitüe ftalosiyanimlerin temizlenmesinde ise derişik HCl ile çözünürleştirme işleminin sırasında diğer amino grubu içeren safsızlıklar da çözünürleşmekte ve böylece saflaştırma mümkün olmamaktadır. Kromatografik yöntemlerle yapılan saflaştırmalar temel haldeki ftalosiyanimler için iyi sonuç vermektedir. Ancak ftalosiyanimler çoğunlukla agregasyon sonucu istiflenmiş durumdadır. Bu olay kromatografik yöntemlerden özellikle TLC ve kolon kromatografisinde bantların birbirine girmesine ve tatbik edilen maddelerin ilerlemesine engel olmakta ve bu yöntemleri zorlaştırmaktadır. Jel-permasyon kromatografisinde ise polimerik ftalosiyanimlerin küçük molekül ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkaması mümkündür. Bu nedenle bu yöntem uygulanmadan önce kolon kromatografisi ile ön temizleme işlemi yapılmalıdır. İyi çözünen ftalosiyanimler için en iyi saflaştırma yöntemi "ekstraksiyon" olarak önerilmektedir [2].

2.5. Ftalosiyanimlerin Özellikleri

2.5.1. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyanimlerin eldesinde aromatik o-dikarboksilli asitler yada bu asitlerin amid, imid, nitril türevleri başlangıç maddeleri olarak kullanılır. Karboksil gruplarının doymamış aromatik gruba direk bağlı olması, karboksil ve siyano gruplarını taşıyan karbon atomlarının arasında çift bağ bulunması gereklidir [2].

Ftalosiyanimin molekülü dört izoindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır [2].

Sentezleri sırasında ortamda bulunan metal iyonu, yönlendirici (template) etkisi yaptığından metalli ftalosiyanim elde etmek için yürütülen tepkimelerde ürün verimi metallsiz ftalosiyanimlere göre daha yüksektir [2].

Ftalosiyeninlerin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı 1.35 \AA olan boşluk çapından küçük yada büyük olduğunda ise metal atomları ftalosiyenlerden kolaylıkla ayrılır [2].

Metalli ftalosiyenler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrovalent (Na, K metalleri gibi) ftalosiyenler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundurur ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile işleme sokma sonucu metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyenin elde edilebilir. Diğerlerinden farklı olarak lityum ftalosiyenin oda sıcaklığında alkolde çözünür ve diğer metal tuzları kullanıldığında tuzun katyonu ile Li yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyenin oluşur [2].

Kovalent (Cu, Zn metalleri gibi) ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Bazıları asal ortamda ve vakumda $400-500 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyenin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden nitrik asit dışındaki anorganik asitlerle işleme sokulmalarıyla yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz.

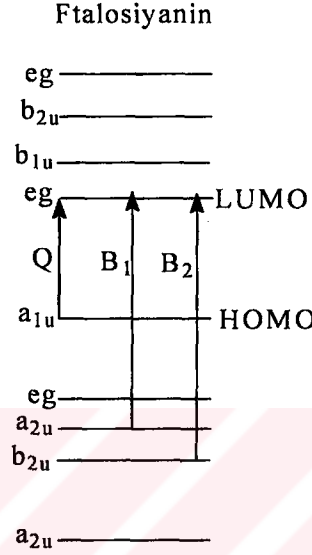
Üç yada daha yüksek değerlikli metal iyonlarıyla ftalosiyenin kompleksleri yapıldığında metalin (-2) değerliği ftalosiyenin ile karşılanırken geriye kalan bağlar ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur [2].

Ftalosiyenler genel olarak suda çözünmezler. Elektrovalent ftalosiyenlerin organik çözücülerde çözünürlükleri olmamasına rağmen kovalent ftalosiyenler 1-kloronaftalen, kinolin gibi bazı organik çözücülerde çözünürler [2].

Bütün ftalosiyenler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler. Bakır ftalosiyenin seryum sülfatlı ortamda kolaylıkla yükseltgenir ve özellikle bakır ftalosiyenlerin miktar analizlerinde kullanılır. Metallik ftalosiyenler oksidasyon tepkimelerinde katalizör görevi yapar. Ftalosiyenin varlığında sülfid artıklarının sülfatlara oksidasyonu tepkimeyi katalizler. Ftalosiyenler kolaylıkla sülfolanırlar ama nitrik asitte bozunduklarından nitrolanamazlar [2].

2.5.2. Ftalosiyenin Spektroskopik Özellikleri

Ftalosiyenin tarihi eşsiz spektroskopik özellikleriyle beraber başlar [9]. Ftalosiyeninler konjüge π -elektron sistemi içeren ve kuvvetli aromatik özellik veren makrosiklik yapılardır.

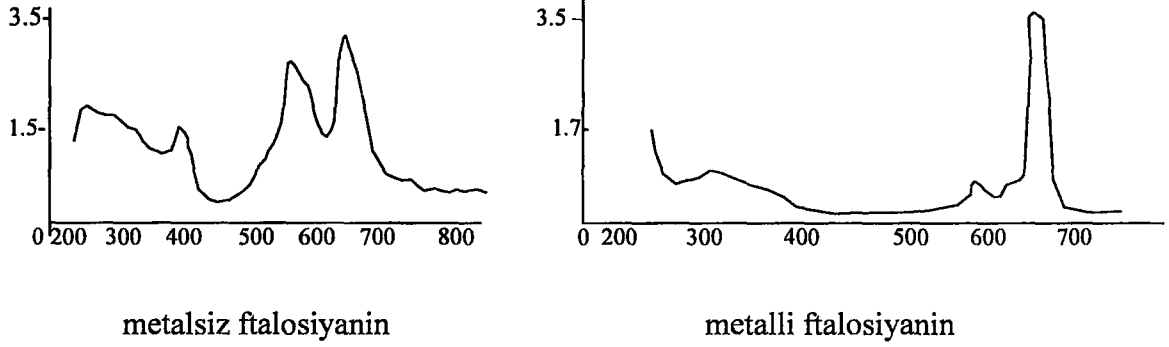


Şekil 2.5.2.1. Ftalosiyenin Bileşiğinin Elektronik Geçişleri

Ftalosiyeninler π -elektronlarınca zengin olduklarından UV/Vis bölgede farklı absorpsiyon pikleri verir. Bunlar $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişleridir ve şu şekilde sıralanır (Şekil 2.5.2.1).

Q bantları 720-500 nm , N bantları 320-285 nm
B veya soret bantları 420-320 nm , L bantları 270-230 nm

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bantları ftalosiyeninlerin metalli veya metallsiz oldukları hakkında bilgi verirler. Metallsiz ftalosiyeninler eşit çift bant verirler, metalli ftalosiyeninler tek ve daha şiddetli bant verirler (Şekil 2.5.2.2). Bunun nedeni metalli ftalosiyeninlerden metallsiz ftalosiyeninlere geçerken simetrinin azalmasıyla (D_{4h} dan D_{2h} geçişi) LUMO da dejenerasyona neden olması bu nedenle de metallsiz ftalosiyeninlerde Q bandında yarıлма gözlenmesidir. Metalli ftalosiyeninler de 650-750 nm de Q bandı verirler ve bu da HOMO \rightarrow LUMO geçişine karşılık gelir. Q bandındaki pikler metal iyonu ve çözücülere göre farklılıklar gösterebilir.

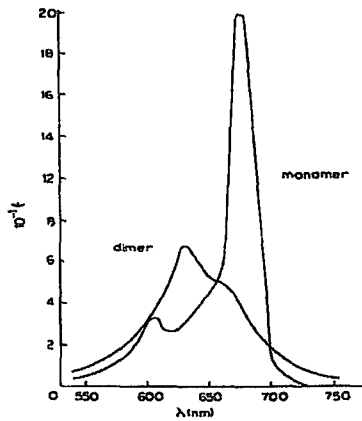


Şekil 2.5.2.2. Ftalosiyanın UV/Vis Spektrumları

Ftalosiyanın en ilginç özelliklerinden olan agregasyon absorpsiyon spektrumunda belirgin değişikliklere yol açar. İki veya daha fazla ftalosiyanın halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri ile istiflenmesine agregasyon denilir.

Agregasyona neden olan faktörler ; çözücü etkisi [2, 20, 21, 22, 23], konsantrasyon etkisi, faz hali, merkez iyonun atom ağırlığının artması, sıcaklık, merkez iyonun aksial konumlarına ambidentat ligantların bağlı olması, ftalosiyanın metali ya da metalsiz olması ve makrosiklik birim ftalosiyanın için çözelti ortamına ilave edilen alkali yada toprak alkali metal tuzlarıdır [20].

Kullanılan çözücünün polaritesi yada dielektrik sabiti büyüdükçe agregasyon artar, 720 nm deki şiddetli piklerin yoğunluğu azalırken 630 nm daki piklerin şiddeti ve yoğunluğu artar. Apolar çözücülerde bunun tam tersidir (Şekil 2.5.2.3).



Şekil 2.5.2.3. Ftalosiyanın Monomer ve Dimer Halindeki UV /Vis spektrum Değişikliği

Yapılan deneysel çalışmalarda konsantrasyon artışının agregasyonu artırdığı tespit edilmiştir [22].

Sıcaklık ve agregasyon ters orantılıdır sıcaklık arttığı zaman agregasyon azalır [23].

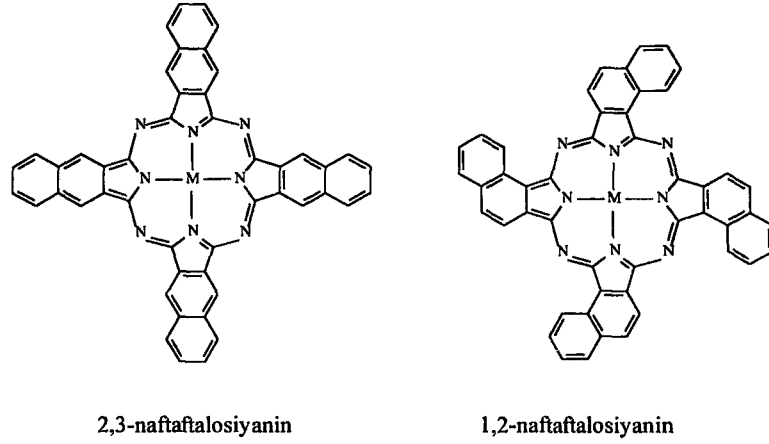
Metaloftalosiyeninler daha çok agregasyona yatkındır. Ortamda var olan alkali veya toprak alkali metaller özellikle makrosiklik grup içeren ftalosiyeninlerin makrosiklik boşluklarına yerleşerek dimerleşir ve agregasyonu artırır [9, 18, 22].

Agregasyon sonucu absorpsiyon spektrumunda monomer olarak beliren 660-700 nm arasındaki Q bantlarının maviye kayması ve böylece 30-60 nm lik kaymayla dimer pikleri olarak belirlenen yeni pikler 620-630 nm de çıkar. Bu değişmelerin yanında absorpsiyon şiddetlerinde azalmalar ve piklerin yuvarlaklaşmaları da yine agregasyon sonucudur [24].

2.6. Ftalosiyenin Türleri

2.6.1. Naftaftalosiyeninler

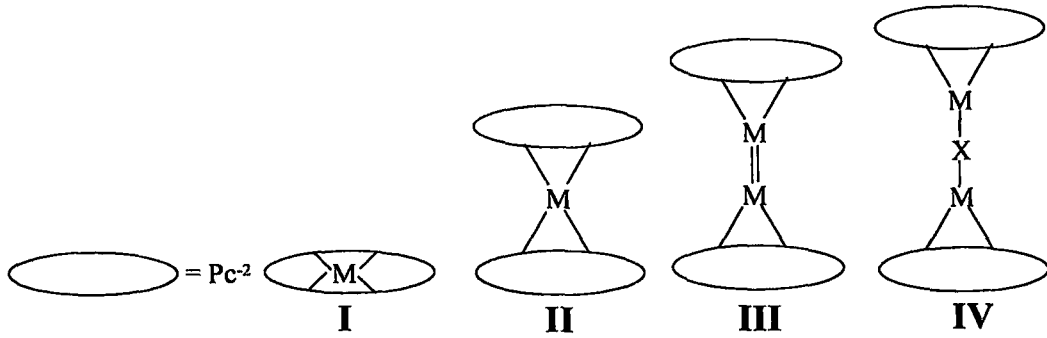
Naftaloftalosiyeninler Şekil 2.6.1.1' de görüldüğü gibi her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar ve ışık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. Naftaloftalosiyeninler genellikle koyu yeşil renkte kristalin bileşiklerdir. Kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar. Naftaloftalosiyeninler ilave π -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İlave π -elektronlar sistemi naftaftalosiyeninlerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, fotoiletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler [2].



Şekil 2.6.1.1. Naftaftalosiyeninler

2.6.2. Dimerik ftalosiyeninler

Bazı geniş çaplı lantanitler (nadir toprak metalleri) metal katyonları iki ftalosiyenin halkasıyla ayrıcalıklı ve ilginç kompleksler yaparlar. Sandöviç kompleks olarak adlandırılan bu yapılar (Tip II), özellikle fiziksel bir özellik olan elektrokromizim açısından çok önemli özellikler gösterirler (Şekil 2.6.2.1). Sandöviç oligomerler on tane ftalosiyenin halkasının HgPc ile tepkimesinden oluşmuştur [25].



Şekil 2.6.2.1. Diftalosiyenin Tiplerinin Şematik Gösterimi

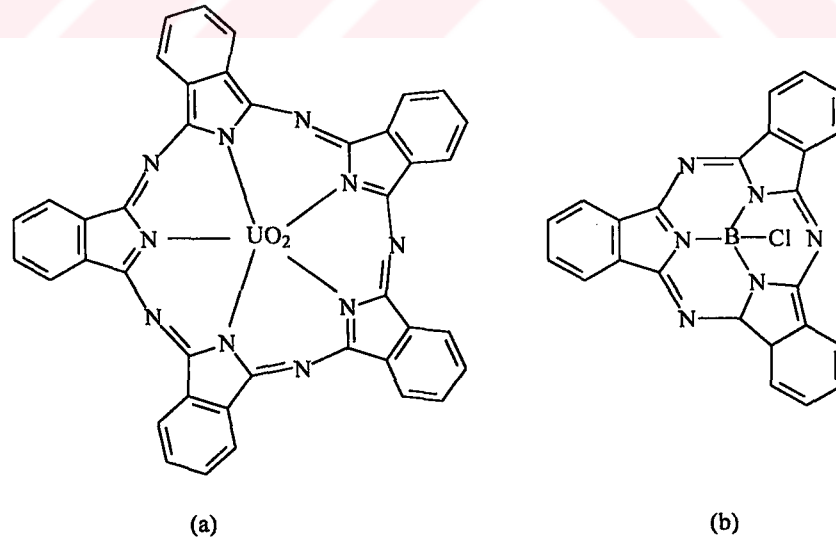
Tip III şeklinde gösterilen ftalosiyeninlerle koordine olabilen metaller Mo, Re, Ru, Os, Rh ve Ir'dur. Ru'un $[(PcRu)_2]_n$ ($n=6$) şeklinde oligomerik yapıda olduğu tespit edilmiştir. Tip IV şeklinde gösterilen ftalosiyeninler ise oldukça ilginçtir. Koordine olabilen metallerin sayısı sınırlıdır (Cr, Mn, Fe, Ru). Kompleksleşmeyi oluşturan X= O, N ve C olabilir [26].

2.6.3. Süperftalosiyenin ve Subftalosiyeninler

Ftalosiyeninlerde uranyum ve bor'un koordinasyonunda ise daha değişik durum ortaya çıkar. Ftalosiyeninlerin ağabeyleri diye adlandırılan süperftalosiyeninler uranyumun, küçük kardeşleri diye adlandırılan subftalosiyeninler ise bor'un koordine olması ile elde edilmişlerdir [2].

Süper ftalosiyeninler dört tane iminoisindol yerine beş tane iminoisindolden oluşur (Şekil 2.6.3.1). Bu bileşikler uranyumoksit ve Sn^{4+} gibi geniş yarıçaplı kationlarla template etkisi sonucu oluşur. Süperftalosiyeninler (SPcs); ftalonitril, susuz uraniklorür veya kalay (IV)klorürün DMF içinde $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 30-80 dakika ısıtılmasıyla elde edilmiştir [27, 28].

Subftalosiyeninler ise sadece üç tane iminoisindol alt ünitesinden oluşur ve bor gibi küçük yarıçaplı kationların template tepkimesiyle elde edilebilir (Şekil 2.6.3.1). Subftalosiyeninler (SubPcs); ftalonitril, BX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{C}_6\text{H}_5$)'ün 1-klornaftalin içinde $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta ısıtılmasıyla elde edilebilir [29, 30].



Şekil 2.6.3.1. a- Süperftalosiyenin (SPc)

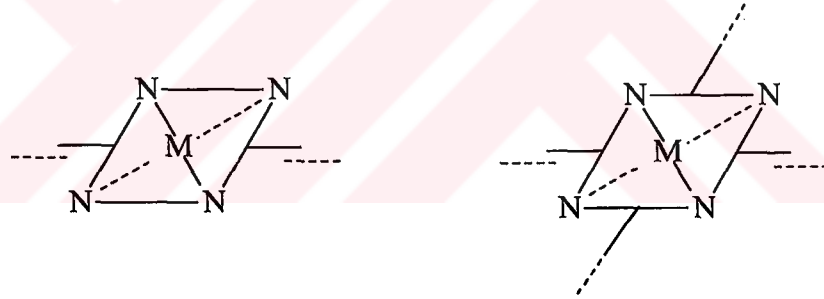
b- Subftalosiyenin (SubPc)

2.6.4. Polimerik Ftalosiyanimler

Polimerik ftalosiyanimlerin sentez edilmesi yeni özellikte malzemeler için geniş bir kullanım alanı açmıştır. Metal iyonu, ligant ve polimerik grubun kombinasyonu, oluşan ftalosiyanimin kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirler. Hemoglobin molekülü bu kombinasyonun en güzel örneğidir. Dioksijenin geri dönüşümlü olarak bağlanması Fe(II)/porfirin/polimer kombinasyonunun sonucudur. Çeşitli tipte polimerik ftalosiyanimlerin sentezi mümkündür, bunlardan bazıları aşağıdaki gibi gruplandırılabilir [2].

2.6.4.1. A tipi polimerler

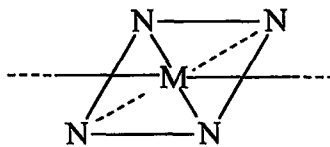
Bu tip polimerlerde ligant bir polimer ağının veya polimer zincirinin bir parçasıdır. Bu tip polimerlerin hemen hemen hiç çözünürlükleri yoktur. Ancak bazıları derişik sülfürik asitte çözünür. Bu tip ftalosiyanimler, yüksek termal stabilite, iyi katalitik özellik ve elektrokimyasal aktivite gösterirler (Şekil 2.6.4.1.1) [2].



Şekil 2.6.4.1.1. A tipi Polimerler

2.6.4.2. B tipi polimerler

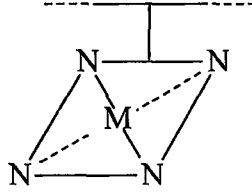
Ftalosiyanimin molekülündeki metal atomu, polimer zincirinin bir parçasıdır. Bu tip polimerler, ftalosiyanimlerin dizilme şekillerinden dolayı yüksek iletkenliğe sahiptir (Şekil 2.6.4.2.1) [2].



Şekil 2.6.4.2.1. B tipi Polimerler

2.6.4.3. C tipi polimerler

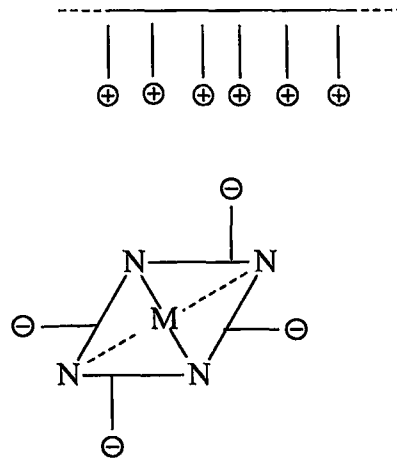
Bu tip polimerlerde ise, ftalosiyaninler polimer zincirine ligant üzerinden kovalent bağla bağlıdır. Lineer polimerlerdeki bu bağlantı şekli elektron transferi ve fotoelektron transferi tepkimeleri gibi konularda araştırmaların yapılmasını sağlayacak, çözünür polimerlerin eldesini mümkün kılar (Şekil 2.6.4.3.1) [2].



Şekil 2.6.4.3.1. C tipi Polimerler

2.6.4.4. D tipi polimerler

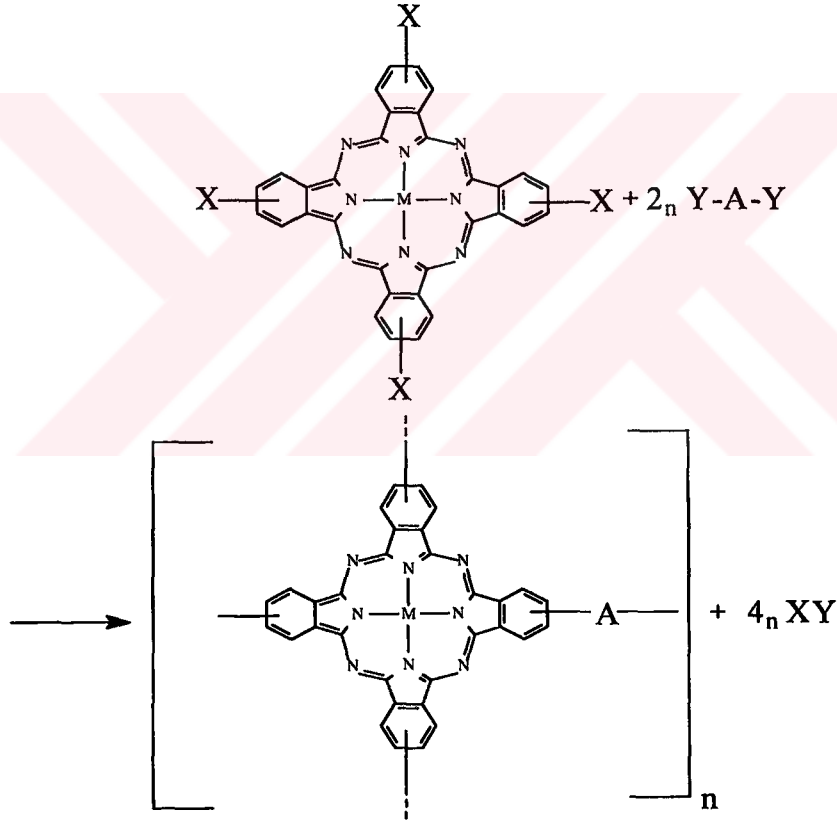
Bu tip polimerik ftalosiyaninlerin oluşumu bir polimerik donör ligantla metal ftalosiyaninin koordinatif olarak girişimi ile yada yüklü bir polimer zincirinin yüklü bir ftalosiyanine elektrostatik olarak bağlanmasıyla gözlenir (Şekil 2.6.4.4.1) [2].



Şekil 2.6.4.4.1. D tipi Polimerler

2.6.4.5. E tipi polimerler

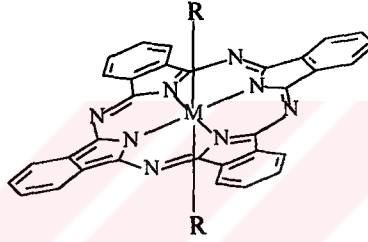
Bu en basit organizasyon, bir organik yada inorganik polimer matriks'i içine fiziksel olarak ftalosiyanın molekülünün alınmasıyla oluşur. Bu tip materyaller boyar madde, katalizör ve aktif elektrot yüzeyleri olarak ilginç maddelerdir. Bifonksiyonel gruplu aromatik tetrakarboksilik asit türevlerinin polisiklotertamerizasyonu sonucu polimerik ftalosiyanimler sentezlenmiştir (Şekil 2.6.4.5.1) [2].



Şekil 2.6.4.5.1. E tipi Polimerler

2.6.5. Eksenel Süstitüe Ftalosiyeninler

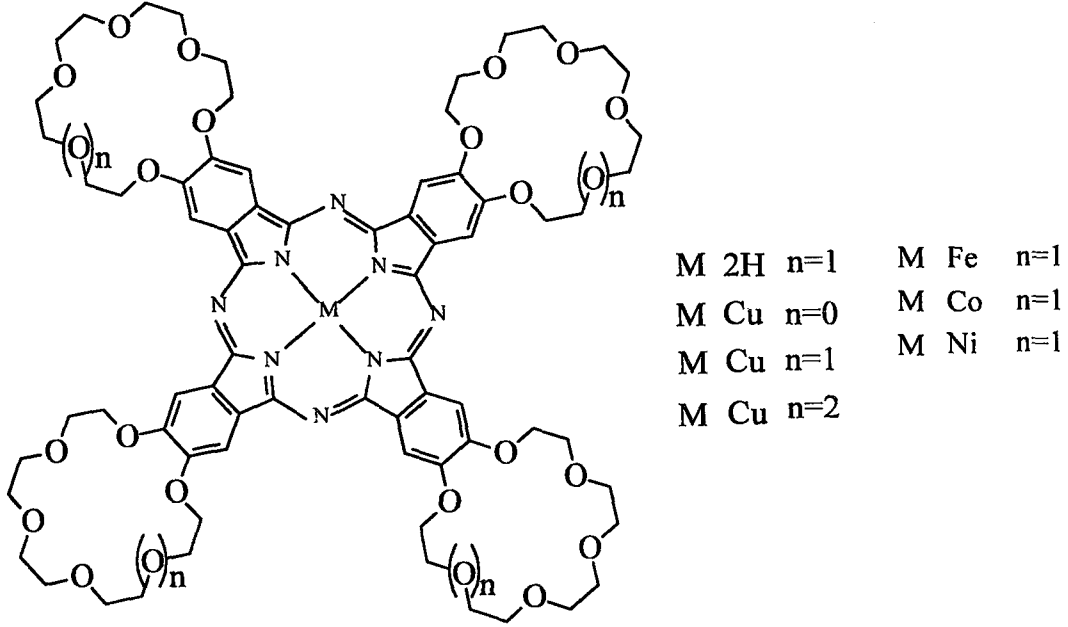
Bir metalli ftalosiyenin merkez iyonuna eksenel ligantlar bağlanabilir (Şekil 2.6.4.1). Bu şekilde yapılan eksenel süstitüsyon çözünürlüğü artırır ve yüz yüze moleküller arası etkileşimi azaltır. Böylece, ilginç optik ve optoelektronik özellikleri bulunan malzemeler ortaya çıkar. Merkez metal iyonları +3 yada +4 değerlikli olursa eksenel ligantlar kovalent bağlarla bağlanır. SiPc, GePc ve SnPc türevleri bu bileşiklere örnektir. Bundan başka, uygun ligantlar birçok merkez metal iyonu ile koordinasyon bağları oluşturur [31]. Böylece metalli ftalosiyeninlerin piridin ve kinolindeki çözünürlükleri artar.



Şekil 2.6.5.1. Eksenel Ligantlı Ftalosiyenin

2.6.6. Makro Halkalı Ftalosiyeninler

Süstitüe grup olarak makrosiklik halka içeren ilk ftalosiyeninler, tetra (15-crown-5) süstitüe ftalosiyeninlerdir. Bu bileşiklerden ilk olarak Cu ftalosiyenin türevi 1986 yılında Bekaroğlu ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışma ile bunlardan habersiz olarak Nolte ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada vardır [32, 33]. Daha sonra Bekaroğlu ve arkadaşları çalışmalarında 4',5'-dibromobenzo(15-crown-5)'in kuru DMF içerisinde CuCN ile reaksiyonundan 4',5'-disiyanobenzo(15-crown-5)'i ve bundan sonra hareketle metallsiz ftalosiyenin ile birlikte çeşitli metal ftalosiyenin türevlerini elde etmeyi başarmışlardır (Şekil 2.6.6.1) [34].



Şekil 2.6.6.1. Crown Eter Halkası İçeren Sübstitüe Ftalosiyanimler

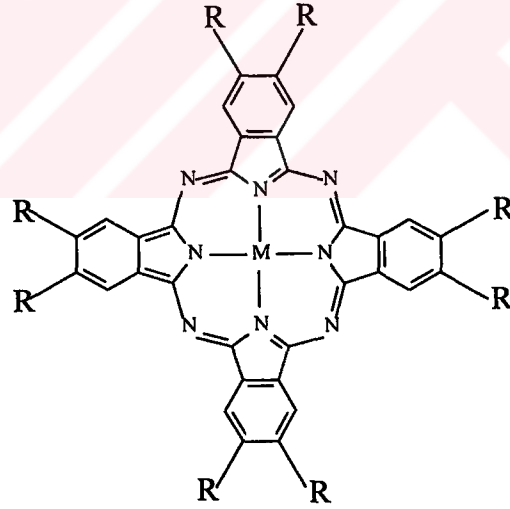
1990 lı yıllardan sonra özellikle Bekaroğlu ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmalarla 14-15 üyeli tetraaza makrosiklik içeren tetrasübstitüe ftalosiyanimlerin sentezi başarılımış ve elde edilen bileşiklerin içerdikleri makrosiklik tetradent ligatların metal iyonları ile koordinasyonları ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir [35, 36]. Ağar ve arkadaşları da 11-12 üyeli diaza, triaza, oksaditiodiaza, oksatetratiyo makrosiklik gruplar içeren sübstitüe metalli ve metalsiz ftalosiyanimlerin sentezini gerçekleştirmişlerdir [16, 37, 38, 39, 40].

2.6.7. Asimetrik Ftalosiyanimler

Üzerinde farklı süstitüent gruplar bulunduran ftalosiyanimler, oligomer ve polimer sentezlerinde Langmuir-Blodgett film yapımında kullanılırlar (Şekil 2.6.7.1) [41]. Asimetrik ftalosiyanimlerin pek çoğu sıvı kristal özellik gösterir. Asimetrik ftalosiyanimler iki veya daha fazla farklı ftalonitril türevlerinin kondenzasyonu ile izomer karışımları halinden elde edilmektedir, fakat bu izomerleri birbirinden ayırmak güçtür.

Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyanimler periferik pozisyonlardaki süstitüentlerin farklı olmasından dolayı bu şekilde adlandırılırlar. Bu tür asimetrik ftalosiyanim ve porfirazinler kendi kendine düzenlenme özelliklerinden dolayı son derece ilgi çekmektedirler.

Asimetrik ftalosiyanimleri sentezlemek için başlıca üç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar istatistiksel karışım yöntemi, polimer destekli sentez yöntemi ve subftalosiyanim yöntemidir.



Şekil 2.6.7.1. Asimetrik Ftalosiyanim

Bu yöntemlerden en çok kullanılanı, istatistiksel karışım yöntemidir [41]. İki farklı süstitüe ftalonitrilin veya diiminoisindolinin istatistiksel tepkimesine dayanmaktadır. Tabii bu şekilde elde edilen ftalosiyanimler bir izomerler karışımıdır [41]. İki başlangıç maddesinin birbirlerine göre oranları iyi kontrol edilerek istenilen asimetrik ftalosiyanim

iyi verimle elde edilebilir. İstenilen asimetrik ftalosiyanin standart kromatografi teknikleriyle tepkime karışımından ayrılabilir.

2.7. Ftalosiyaninlerin Tepkimeleri

Ftalosiyaninlerin tepkime kimyaları, sulu veya susuz ortamlardaki çözünmeleri ile ilgilidir. Metalik veya yarı metalik elementlerden hazırlanmış olan ftalosiyaninlerin oldukça düşük çözünürlüklerinin olması, kimyasal yönlerinin geliştirilmesi ve açıklanmasını güçleştirmektedir [9].

2.7.1. Ftalosiyaninlerin Asit-Baz Tepkimeleri

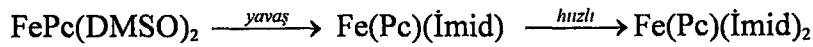
Ftalosiyaninler amfoterik özelliğe sahiptir. Örneğin, metalsiz ftalosiyanin içindeki iki tane imino protonlarını kaybederek anyon şeklini pc^{-2} alır. Mümkün olabilen protonlama siteleri içindeki bazik azot atomları ve onları destekleyen 4 tane köprü azot atomundan oluşur [9]. Buna rağmen metal içeren ftalosiyaninler, metalsiz ftalosiyaninlerin asitliği hakkında hiçbir etkisinin olup olmadığı bilinmeyen hacimli tetradentat ligantın basit tuzları şeklinde tanımlanabilir. İçteki azot atomlarının mümkün olan protonlanması, tahminen elektrostatik itme veya sterik toplanmanın etkisiyle, tahmin edilen stereokimyasal değişmelere sahip olduğu, bilinen bazı porfirin türevlerinin protonlanmasıyla da kısmen ilgilidir. Kondüktometrik ve spektrometrik teknikler kullanılarak, metalsiz ftalosiyaninlerin bazı kuvvetli asit ve bazlarla tepkimeleri incelenmiştir. Kuvvetli bazların varlığında, metalsiz ftalosiyaninlerin çözeltileri metalli ftalosiyaninlerin spektrumuna benzer spektrumlar verdiği görülmüştür. Asit ilave edildiğinde ise ftalosiyanin çözeltilerinin spektrumlarının normal hale döndüğü görülmüştür. Bu durum merkezdeki imino gruplarının geri dönüşümlü olarak protonlanması ile ilgilidir. Klorosülfürik asit içinde metalsiz ftalosiyanin ve bakır ftalosiyanin çözeltilerinin elektriksel kondüktivite sonucu göstermiştir ki, her Pc molekülü dört klorosülfat iyonu ile tamamlanmıştır. İncelemelerde, bu asidik çözeltide sadece ftalosiyanindeki 4 tane köprü azot atomu protonlanmıştır [9].

Yaygın organik çözücülerde 10^{-5} - 10^{-4} M civarında çözünen ftalosiyaninler, UV-VIS spektrumunda görünür bölgede yüksek molar absorbtivite katsayısı gösterirler ve bu konsantrasyonlarda ftalosiyaninlerin tepkimesi gözlemlenebilir. Genellikle şiddetli ($\pi \rightarrow \pi^*$) bandı metal ftalosiyaninin UV-VIS spektrumunda 600-700nm arasında

gözlenirken, metallsiz ftalosiyaninde yine bu bölgede yaklaşık olarak birbirine eşit olan iki bant gözlenir. Metal içeren ve metal içermeyen ftalosiyanın bileşikleri bu özelliklerinden dolayı 600-700 nm bölgesinde spektrumlarına bakılarak kolaylıkla ayırt edilebilir. Fakat 10^{-4} - 10^{-6} M konsantrasyonu civarında çözelti halinde ftalosiyaninler dimerize olmaktadır [9].

Metallsiz ftalosiyaninler ve süstitüe olmamış metal ftalosiyaninler genellikle yaygın organik çözücülerde çözünmezler. Bununla birlikte, konsantre sülfürik asit gibi oldukça asidik ortamda çözünürler. Tahminen, piridinin bazik azot atomlarına benzer şekilde halkadaki 4 tane köprü azot atomlarının protonlanması şeklinde çözünmektedir. Bunun kanıtlarından biri; film haline getirilmiş ftalosiyanın konsantre HCl veya HBr içinde, gaz HCl veya HBr ile tepkimesinden Fe-ftalosiyaninin köprü 4 azot atomunda sadece birisine, bir tane protonu bağladığı görülmüştür (FePc.HCl). Ftalosiyaninler çözelti içerisinde bu şekilde olabilmeleri için yüksek asidik çözücülere ihtiyaç duyulmaktadır. Yüksek asidik ortamda, çeşitli Pc'lerin protonlanma derecesi için, 25 °C' de N₂ altında HSO₃Cl çözeltisi içinde kondüktometrik ölçümleri yapılmış ve güvenilir değerler elde edilmiştir [8]. SO₃Cl⁻ iyonları, çözelti ortamlarında oldukça hareketlidir. Sonuçta, her bir metallsiz ftalosiyanin ve bakır ftalosiyanin molekülü için 4 tane SO₃Cl⁻ iyonunun oluştuğu kondüktometrik ölçümlerle ispatlanmıştır. Bu durumda halkadaki 4 tane azot atomu protonlanmıştır. HSO₃Cl'in H₂SO₄'ten daha asidik olduğu unutulmamalıdır [9].

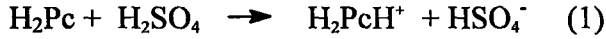
FePc aksial pozisyondaki DMSO moleküllerinin imidazol ve N-süstitüe imidazol ile yer değiştirdiği görülmüştür. Kare düzlemsel FePc'nin, DMSO içinde muhtemelen FePc(DMSO)₂ şeklinde çözüldüğü düşünülmektedir. İki tane çözücü molekülünün merkez atomuna bağlandığı ve aşağıdaki şekilde imid ile yer değiştirdiği düşünülmektedir [20].



2.7.2. Sülfürük Asit İçinde Ftalosiyanın Davranışı

Cu^{2+} (CuPcCl_{15}), Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} ve V^{4+} içeren metalik ftalosiyanın, sülfürük asitin çeşitli konsantrasyonlarıyla nasıl etkileştiği incelenmiştir. Merkez atomuyla bağların kararlılığı ve HSO_4^- , çözücünün çözme kapasitesinden bağımsızdır. Seyreltilmiş sülfürük asitteki serbest su molekülleri, metal atomlarıyla olan bağları zayıflattığı bilinmektedir [9].

H_2Pc 'nin 17 M H_2SO_4 içindeki çözünürlüğü, 25 °C' de tayin edilmiş ve aşağıdaki reaksiyon için denge sabiti tespit edilebilmiştir [9].

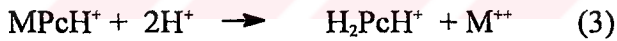


Kantitatif çalışmalar ise, 14-17 M H_2SO_4 içerisinde metal ftalosiyanın hidroliziyle yapılmıştır.

15-17 M H_2SO_4 içinde metal ftalosiyanın çözünürlüğünün denge sabiti aşağıdaki eşitliğe göre tespit edilmiştir.



H_2SO_4 içinde metalik ftalosiyanın çözünmesi aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşir.



MgPc ve PbPc 'nin sülfürük asit içindeki çözünürlük tayinleri, 17M H_2SO_4 çözeltisi içinde yapılmıştır [9].

15-17 M H_2SO_4 içinde CuPc , CuPcCl_{15} , ZnPc , ZnPcCl , CoPcCl ve $\text{AlPcCl}(\text{HSO}_4)$ ün çözünürlükleri ve denge sabitleri eşitlik (3)'e göre tayin edilmiştir.

Rh(III) , Os(IV) , Ga , Al , Ni , Co gibi VO, Zn, Pt, Pd ve Cu içeren ftalosiyanın de çözünme kinetikleri çalışılarak, metal porfirinlere benzer olduğu tespit edilmiştir [9].

Ftalosiyanın, oleum ve klorosülfonik asit içinde, sülfürük asitten daha iyi çözünmüşlerdir. Oleum ve klorosülfonik asitte çözünürlüklerinin denge sabitleri de hesaplanmıştır [9].

Sülfürük asit içinde polimerik H_2Pc , CuPc ve CoPc 'nin kararlılığı ve çözünmesinin çalışması sonucunda polimerik metal ftalosiyanın, monomerik

ftalosiyeninlerden 2 ile 4 kat daha fazla zaman süresince H_2SO_4 içinde daha kararlı olduğu görülmüştür [9].

Oc, V, Sn, Al, Ir, Rh, Ru, Ga içeren ftalosiyeninlerin hidrojen sülfatları ve Zn, Cu, Co, Pt, Pd ve Ni içeren ftalosiyeninler için protonlanma dengesi, spektroskopik yöntemlerle sadece mono protonlanmış türleri olduğu şeklinde tayin edilmiştir.

% 43-96 lık H_2SO_4 içinde 4,4',4'',4'''-tetrakarboksilik CuPc ve CuPc çözeltilerinin UV-VIS spektrumlarında her iki bileşik içinde birkaç tane protonlanma dengesi görülmektedir [9].

2.8. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları

Ftalosiyeninler ilk eldelerinden beri bilim ve teknolojinin içerisinde olmuştur. Özellikle başlangıç maddelerinin bol ve ucuz olması ftalosiyenin bileşiklerinin hazırlanması için büyük bir kolaylık sağlamıştır. Ayrıca bu bileşikler bir çok teorik çalışma için idealdir. Kimya bilim ve teknolojisinde yaygın olarak kullanılması, ticari kuruluşlar tarafından oldukça fazla ilgi görmesine sebep olmaktadır.

İlk ftalosiyeninler ticari olarak, 1935'de I.G.Farbenindustrie, Ludwigshaferi'de bakırftalosiyenin üretimiyle başladı. Du Pont Company'de 1935'li yıllarda bu boyar maddenin üretimine başladı [9]. Ftalosiyeninlerin endüstriyel özelliği ilk başlarda ICI çalışanları tarafından hemen fark edilmişti. Hatta 1935'te ticari ismi Monastral Fast Blue olan Bakır ftalosiyenininin üretimine başlamaları da bunu göstermektedir.

ICI yetkilileri ve İngiliz bilim adamları bu buluşu İngiliz Kimyasının bir zaferi olarak görmüşlerdir. Bu önemli durumu açıklayan ve anlatan " *The Discovery of a Pigment: The Story of Monastral Blue (1940)*" adlı eğlenceli bir bilimsel film bile yapmışlardır [3].

Bakır ftalosiyenin parlaklığının çok iyi olması, α -tipi küçük partiküllü ftalosiyeninlerin, sülfürik asitte sülfolandırılmaları üretiminin geliştirilmesine sebep olmuştur. Suda çözünen ftalosiyeninler, temel olarak sülfolandırılmış ftalosiyeninleri ele almıştır. Daha sonraki yıllarda ise hızlı bir şekilde tekstil boyası olarak kullanılan reaktif boyaların gelişmesine neden olmuştur [3].

1985 yılındaki ABD'deki veriler ftalosiyenin pigment ve boyalarının üretiminin yıllık 6.400 ton ve on iki farklı ürün çeşidinin olduğunu göstermektedir. 1987 yılında ise yıllık üretim 47.000 ton'dur. Bugün endüstride sadece mavi ve yeşil renklendirici

talebini karşılamak için dünya çapında binlerce ton ftalosiyanın üretilmektedir (80.000 ton/yıl) [42]. Aşağıda ftalosiyanın yaygın olarak kullanıldıkları yerler görülmektedir.

- 1- Tersinir gaz sensör özelliklerinden dolayı (kimyasal sensör) aygıt yapımında,
- 2- Elektronik cihazların imalatında,
- 3- Ftalosiyanın zengin π elektron sistemlerinden dolayı, kanser terapisi ve diğer uygulamalarda fotodinamik belirteç olarak (ZnPc, AlOHPc, R= -SO₃H),
- 4- Optiksel olarak okuyucu/yazıcı diskler gibi uygulamalarda ve bilgileri depolama sistemlerinde (Bilgisayar CD'lerinin yapımında),
- 5- Sülfür ayrılmasında katalizör olarak (Petrol Rafinerisinde)(CoPc R= -SO₃H),
- 6- Elektrik akımı veren cihazlar için elektrokatalizör olarak,
- 7- Enerji jeneratörleri ve pil hücrelerinin yapımında,
- 8- Lazer boya ve yarı iletken malzeme olarak,
- 9- Fotokopi makinelerinde (TiOPc),
- 10- Renkli sıvı kristal yapımında,
- 11- Polimerik davranışları ile petrokimya endüstrisinde ve pek çok endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır.

Yukarıdaki açıklanan özellikler ve kullanım alanlarından dolayı ftalosiyanın oldukça hızlı bir gelişim gösterdiği görülmektedir [2] .

3. MATERYAL, METOD VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Asetik anhidrit (Merck 822278 %98)	4,5 dikloro ftalik asit (Fluka 36248 % 97)
Formamid (J.T. Baker % 99,5)	3,5 dimetoksi fenol (Fluka 38773 % 97)
DMF (Lab-Scan 2265 % 99)	1-oktatiyol (Meck 821861 % 97)
DMSO (Lab-Scan 1993 % 98)	HCl (Riedel-Haen 07102 % 98)
DMAE (Merck 803237 % 99)	NH ₃ (Merck 105422 % 25)
Kinolin (Merck 53664 % 99)	NaOH (Merck 9500747982 % 98)
Etil alkol (Yerli üretim % 99)	SOCl ₂ (Merck 808154 % 99)
Kloroform (Merck 24312500 % 99)	CuCl (Merck 107330 % 99)
Diklorometan (Lab-Scan 1593 % 99)	Zn(CH ₃ COO) ₂ (Merck 108800 % 99)
TMS (Aldrich T2,400-7,>% 99.9)	Na ₂ CO ₃ (Fluka 71352 %98)
CDCl ₃ (Merck 103420 >%99,8)	K ₂ CO ₃ (Carlo-Erba 359809 % 99,5)
KBr (Riedel de Haen 02110 % 99,9-100,5)	P ₂ O ₅ (J.T Baker 00154910010 % 99)

3.1.2. Kullanılan Aletler

Mattson UNICAM UV-Vis Spectrophotometer

Bruker AC-200 FT-NMR Spectrophotometer

JASCO FT-IF/430 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (Gazi Osman Paşa Üniversitesi , Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü)

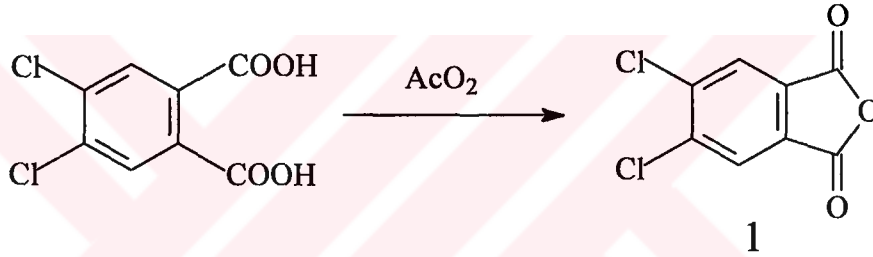
Elementel analizler ise TÜBİTAK Gebze Araştırma Merkezinde yaptırıldı.

STOE IPDS-II Diffractometer (Fizik Bölümü)

3.2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

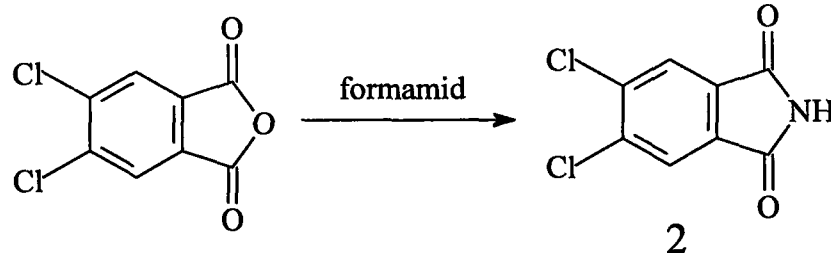
3.2.1. 4,5-dikloroftalikanhidrit (1) Bileşiminin Sentezi ve Deneysel Sonuçları

1 L' lik tek boyunlu balon içine, 150 g (0,64 mol) 4,5-dikloroftalik asit, 320 ml Asetik anhidrit (Ac)₂O konuldu 5 saat kaynatıldı. Daha sonra basit damıtma yöntemiyle 80 ml kadar asetik asit (AcOH) destilat toplandı. Kalan karışım buzdolabında bekletildi. Oluşan kristaller süzülüp kurutuldu. 132,60 g ürün elde edildi. Verim % 95,7. E.N:184 °C (lit 184-186 °C) [6].



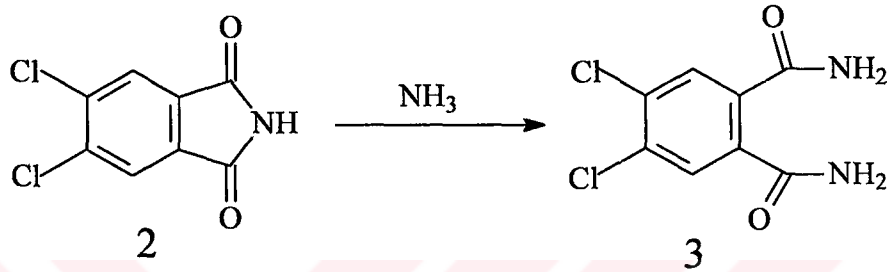
3.2.2. 4,5-dikloroftalimid (2) Bileşiminin Sentezi ve Deneysel Sonuçları

500 ml' lik tek boyunlu balon içine, 132,6 (0.61 mol) (bileşik 1) ve 190 ml formamid ilave edilip 3 saat kaynatıldı. Karışım soğutulduktan sonra süzülür çökelek su ile iyice yıkandı ve vakumda kurutuldu. 130 g ürün elde edildi. Verim % 98 . E.N:193-195 °C (lit .193-195 °C) [6].



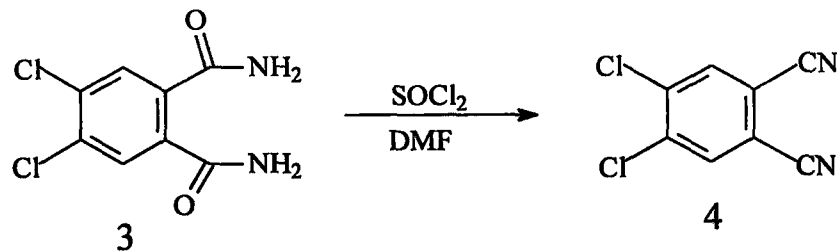
3.2.3. 4,5-dikloroftalamid (3) Bileşiğinin Sentezi ve Deneysel Sonuçları

3 L' lik balon içine, 130 g (0,60 mol) bileşik 2 ve 2400 ml % 24' lük NH_3 ilave edilip, oda sıcaklığında 4 gün karıştırıldı. Süzüldü ve su ile iyice yıkanıp P_2O_5 üzerinde vakumda kurutuldu. 98 g madde elde edildi. Verim % 70 . E.N: 244 °C (lit 245-247 °C) [6].



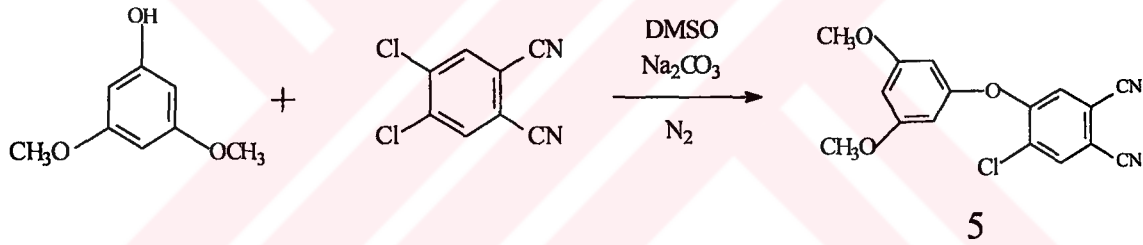
3.2.4. 4,5-dikloroftalonitril (4) Bileşiğinin Sentezi ve Deneysel Sonuçları

1 L' lik üç boyunlu balonun bir boynuna azot gazı girişi bir boynuna termometre bir boynuna da madde ilavesi ve azot gazı çıkışı için iki çıkışlı adaptör takıldı. Azot atmosferi altında balona , 300 ml DMF konulup buz banyosu altında sıcaklığı -8, -10 dereceye gelene kadar karıştırıldı daha sonra 300 ml SOCl_2 (tiyonil klorür) sıcaklık 5 °C' yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi daha sonra karışım yine sıcaklığın düşmesi için bir saat daha buz banyosunda karıştırıldı. Bu karışımın üzerine 60 g(0,25 mol) bileşik 3 sıcaklık 5 °C' yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. Karışım bu sıcaklıkta 5 saat karıştıktan sonra oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı . Daha sonra karışım 1 kg buz içerisine yavaş yavaş döküldü ve çöken madde vakumda süzüldü, su ile iyice yıkandıktan sonra kurutulup metanolde iki defa kristallendirildi. 34,70 g madde elde edildi. Verim % 68,41. E.N: 184 °C (lit 182-184 °C) [6].



3.2.5. 4-kloro- 5-(3,5-dimetoksifenoksi) ftalonitril (5) Bileşiğinin Sentezi ve Deneysel Sonuçları

250 ml'lik iki boyunlu balonun yan boynuna azot gazı girişi, diğerine ise madde ilavesi ve azot gazı çıkışı için adaptör takıldı. Balonun içine 6 g (38,9 mmol) 3,5-dimetoksi fenol, 7,67 g (38,9 mmol) 4,5-dikloroftalonitril(bileşik 4) konuldu, 100 ml DMSO ilave edildi, maddelerin tamamen çözünmesi için yarım saat oda sıcaklığında, N₂ gazı atmosferinde karıştırıldı maddeler tamamen çözününce çözeltiye 6.16 g (58,3 mmol) Na₂CO₃ kısım kısım iki saat içerisinde ilave edildi. Oluşan karışım N₂ gazı atmosferinde, oda sıcaklığında, 48 saat karıştırıldı. Daha sonra karışım 500 ml buzun içine döküldü oluşan çökelek %10' luk NaOH çözeltisiyle yıkandı, nötr olana kadar saf su ile yıkandı. Süzüldü, kurutuldu. 7,5 g madde elde edildi. Verim % 61, E.N:148 °C. Maddenin Etil alkolde yavaş buharlaştırma yöntemiyle tek kristali elde edildi (Şekil 3.2.5.4). Maddenin, etil alkol, kloroform, etil asetat' da çözündüğü gözlemlendi.

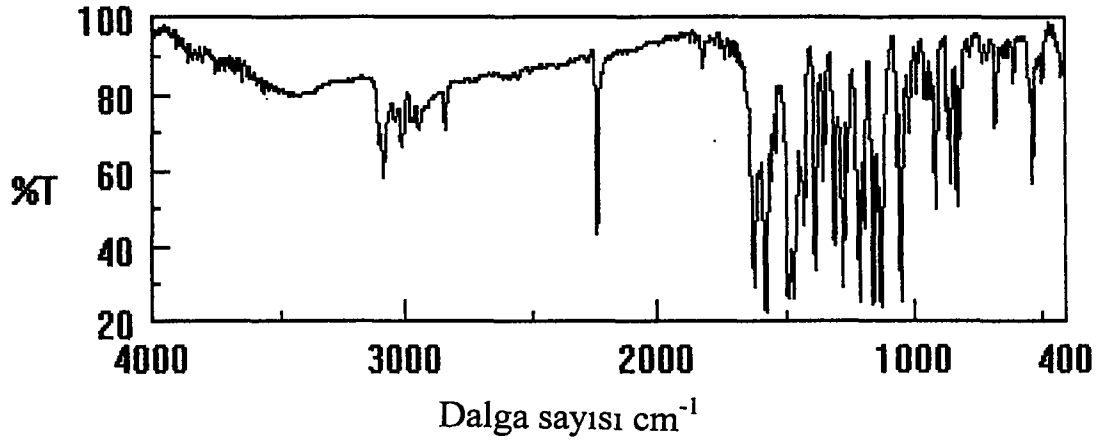


IR (KBr disk) ν max cm⁻¹ : 3085 (Ar-CH), 2944 (CH₃), 2235 (CN), 1621, 1575, 1427, 1384, 1309, 1276, 1128, 739(Cl).

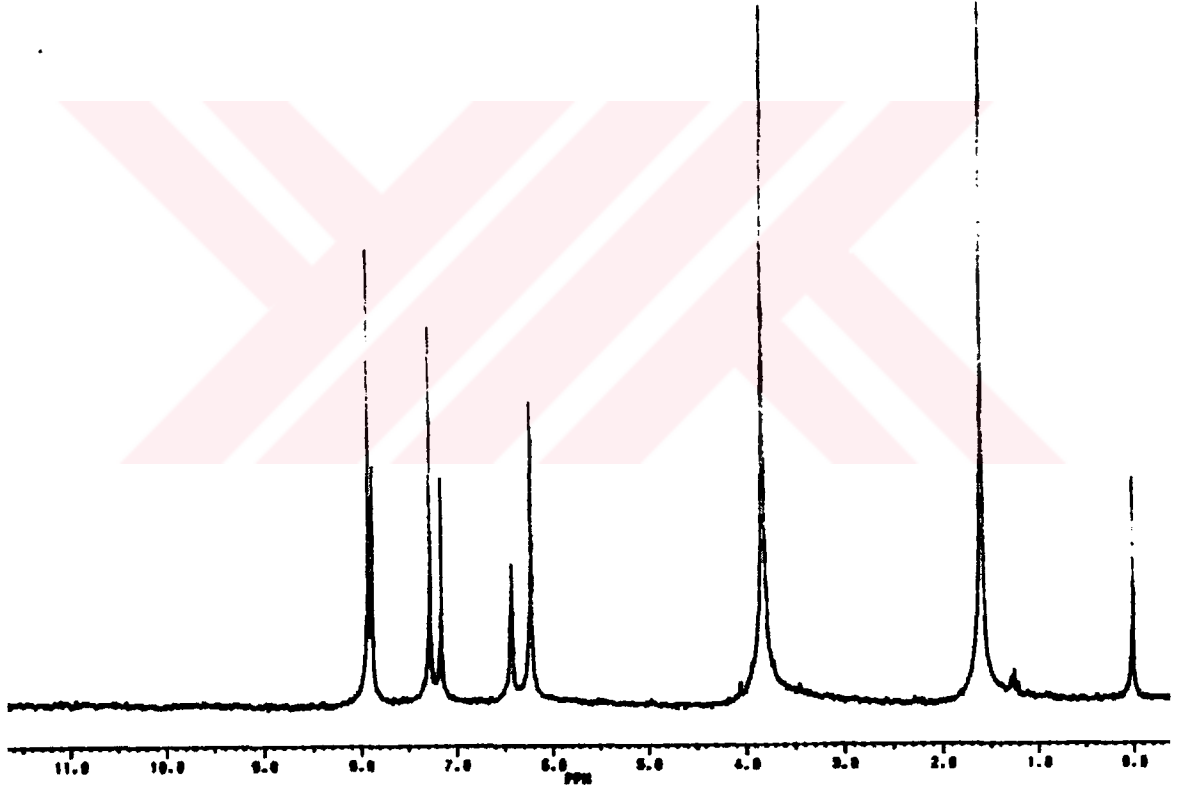
¹H-NMR (CDCl₃) : δ : ppm : 7,91 (tekli Ar-CH 1H), 7,86 (Ar-CH 1H), 7,15 (tekli Ar-CH 1H), 6,42 (Ar-CH 1H), 6,22 (tekli Ar-CH 1H), 3,81(tekli OCH₃ 6H).

¹³C NMR (CDCl₃) : δ : ppm : 55.65 (O-CH₃), 96.0, 98.4, 98.8, 109.6, 111.0, 113.5, 114.2, 114.4 (CN), 129.4, 134.9 (C-Cl), 154.8, 157.8, 162.3.

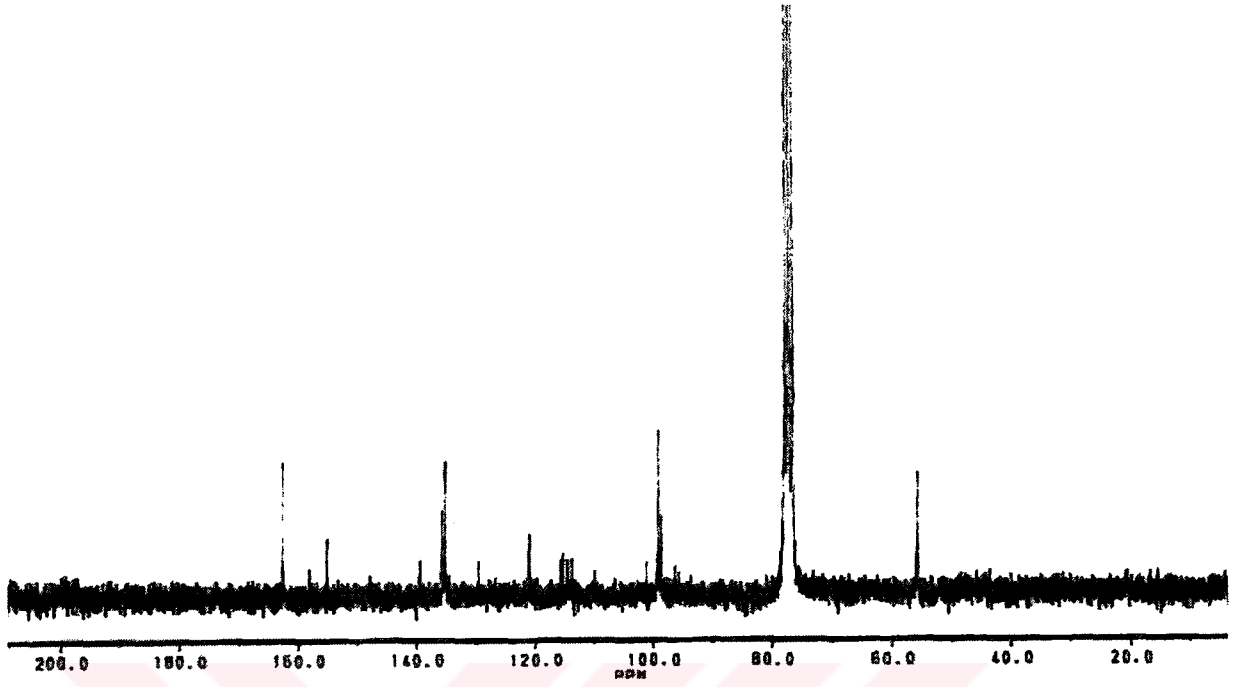
314,73 g mol ⁻¹		C (%)	H(%)	N(%)
Elementel analiz sonuçları	Hesaplanan	61,06	3,52	8,90
C ₁₆ H ₁₁ O ₃ N ₂ Cl	Bulunan	60,98	3,55	8,86



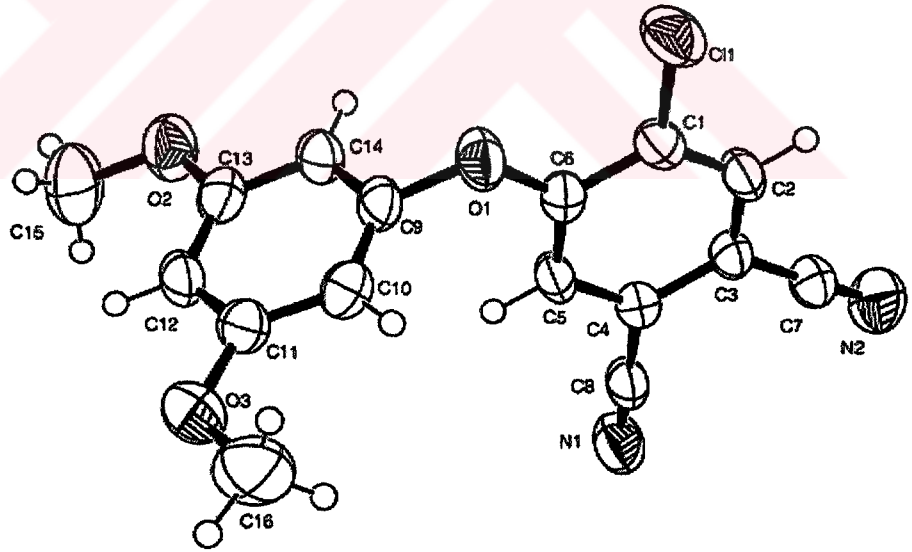
Şekil 3.2.5.1. Bileşik 5'in IR Spektrumu



Şekil 3.2.5.2. Bileşik 5'in ¹H-NMR Spektrumu



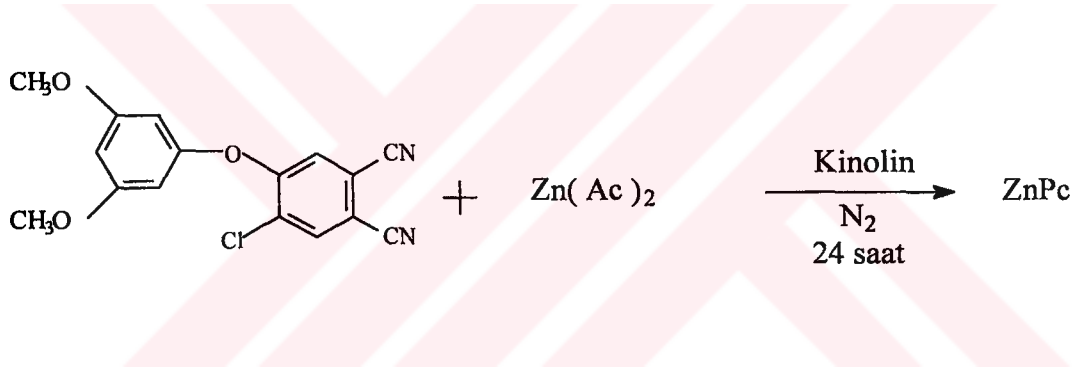
Şekil 3.2.5.3. Bileşik 5'in ^{13}C -NMR Spektrumu



Şekil 3.2.5.4. Bileşik 5'in ORTEP diyagramı

3.2.5.1. 2,9,16,23, tetra(3,5-dimetoksifenoksi) 3,10,17,24 tetra kloro ZnPc(6) Bileşiminin Sentezi ve Deneysel Sonuçları

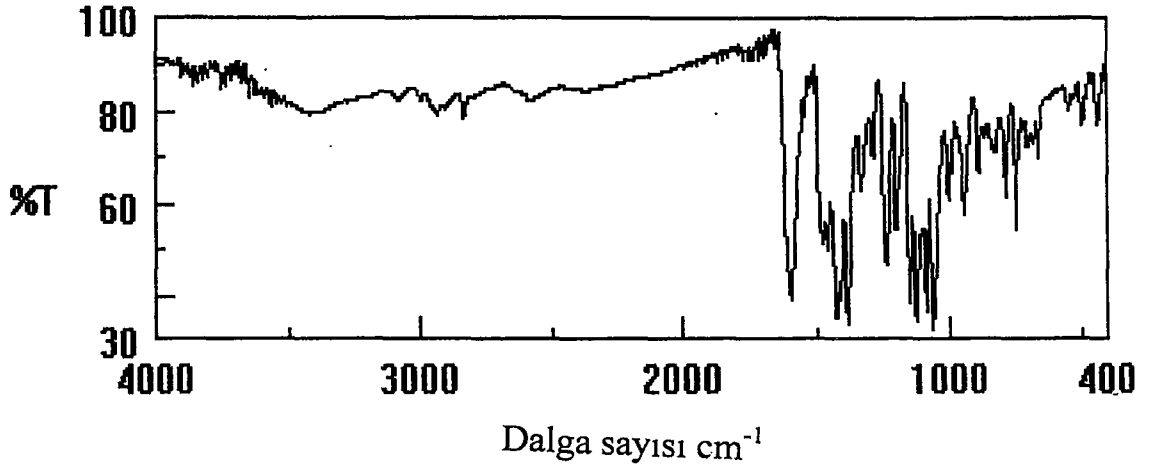
50 ml'lik iki boyunlu balona 1g (3,1 mmol) 4-kloro-5-(3,5-dimetoksifenoksi)ftalonitril, 0,2 g (1.09 mmol) $Zn(CH_3COO)_2$ ve 15 ml kinolin ilave edildi geri soğutucu takıldı ve N_2 atmosferinde kaynatılmaya başlandı. Yaklaşık bir saat sonra ftalosiyanın oluşumun bir göstergesi olan karışımın renginin yeşile döndüğü gözlemlendi Karışım 24 saat bu şekilde kaynatıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutuldu içine 50 ml etil alkol ilave edilip çöken yeşil-mavi madde süzülüp kurutuldu. Madde beş defa 50 ml etil alkol içerisinde kaynatılarak yıkandı ve süzülüp, kurutulup tartıldı, 0.31 g madde elde edildi. Verim %29 . E.N: > 200 °C (Bozunma).



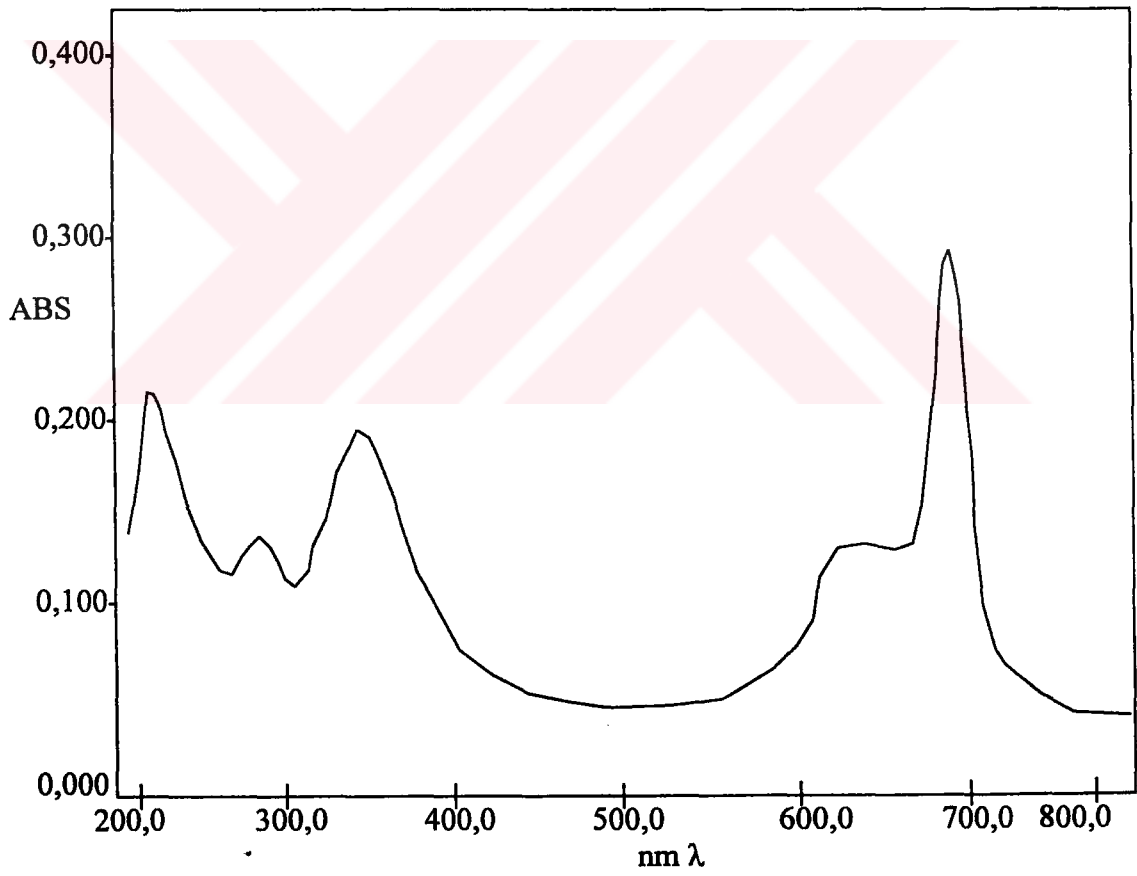
IR (KBr disk) ν_{max} cm^{-1} : 3094 (Ar-CH), 2834 (CH_2), 1592, 1457, 1423, 1290, 1240, 1106, 126, 742 (Cl).

1H -NMR ($CDCl_3$) δ : ppm : 3.7 (tekli OCH_3 6H), 6.0-6.3 (Ar-CH)

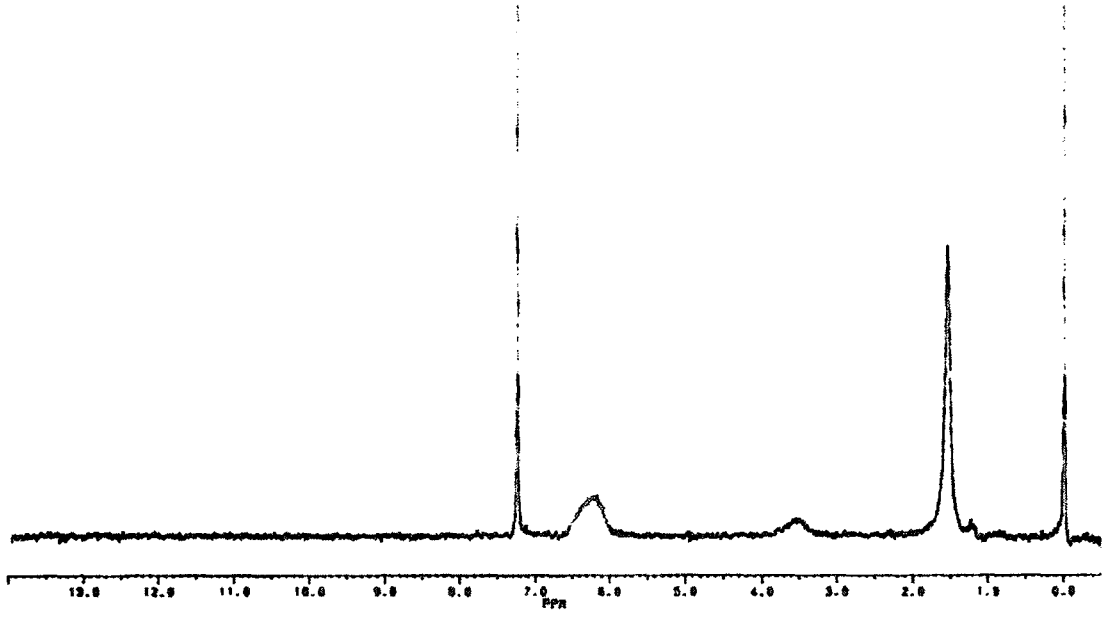
1324,3 $g\ mol^{-1}$		C (%)	H(%)	N(%)
Elementel analiz sonuçları	Hesaplanan	58,04	3,34	8,46
$C_{64}H_{44}O_{12}N_8Cl_4Zn$	Bulunan	57,95	3,39	8,51



Şekil 3.2.5.1.1. Bileşik 6'nın IR Spektrumu



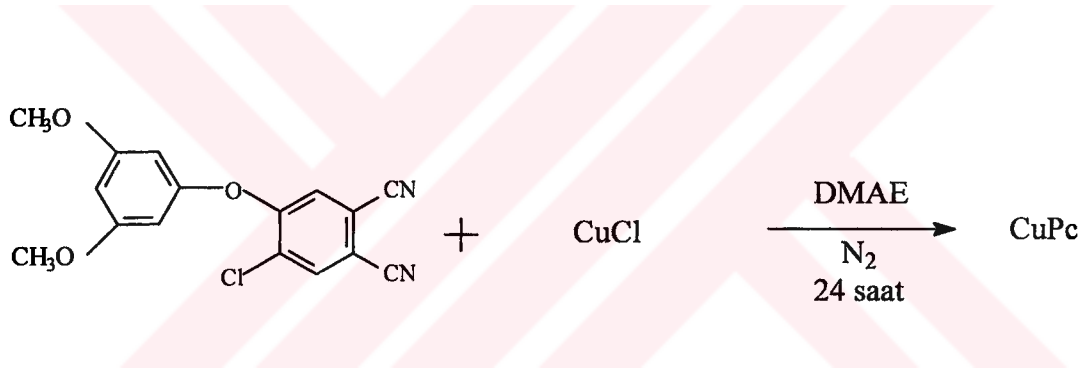
Şekil 3.2.5.1.2. Bileşik 6'nın UV/Vis Spektrumu



Şekil 3.2.5.1.3. Bileşik 6'nın ¹H-NMR spektrumu

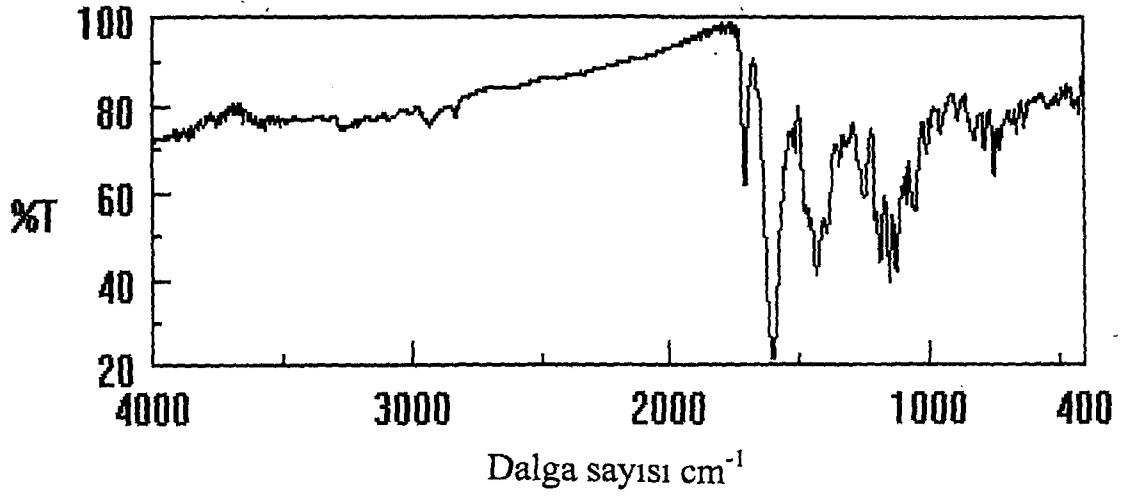
3.2.5.2. 2,9,16,23, tetra(3,5-dimetoksifenoksi) 3,10,17,24 tetra kloro CuPc(7) Bileşiminin Sentezi ve Deneysel Sonuçları

50 ml'lik iki boyunlu balona 0,8g (2,5 mmol) 4-kloro-5-(3,5-dimetoksifenoksi)ftalonitril, 0,5 g CuCl (5,05 mmol) ve 15 ml DMAE (N,N-dimetilaminoetanol) ilave edildi geri soğutucu takıldı ve N₂ atmosferinde kaynatılmaya başlandı. Yaklaşık bir saat sonra ftalosiyanın oluşumun bir göstergesi olan karışımın renginin yeşile döndüğü gözlemlendi. Karışım 24 saat bu şekilde kaynatıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutuldu içine 50 ml etil alkol ilave edilip çöken yeşil-mavi madde süzülür kurutuldu. Madde beş defa 50 ml etil alkol içerisinde kaynatılarak yıkandı ve süzülür, madde kurutulup tartıldı. 0,73g madde elde edildi. Verim %73. E.N:> 200 °C (Bozunma).

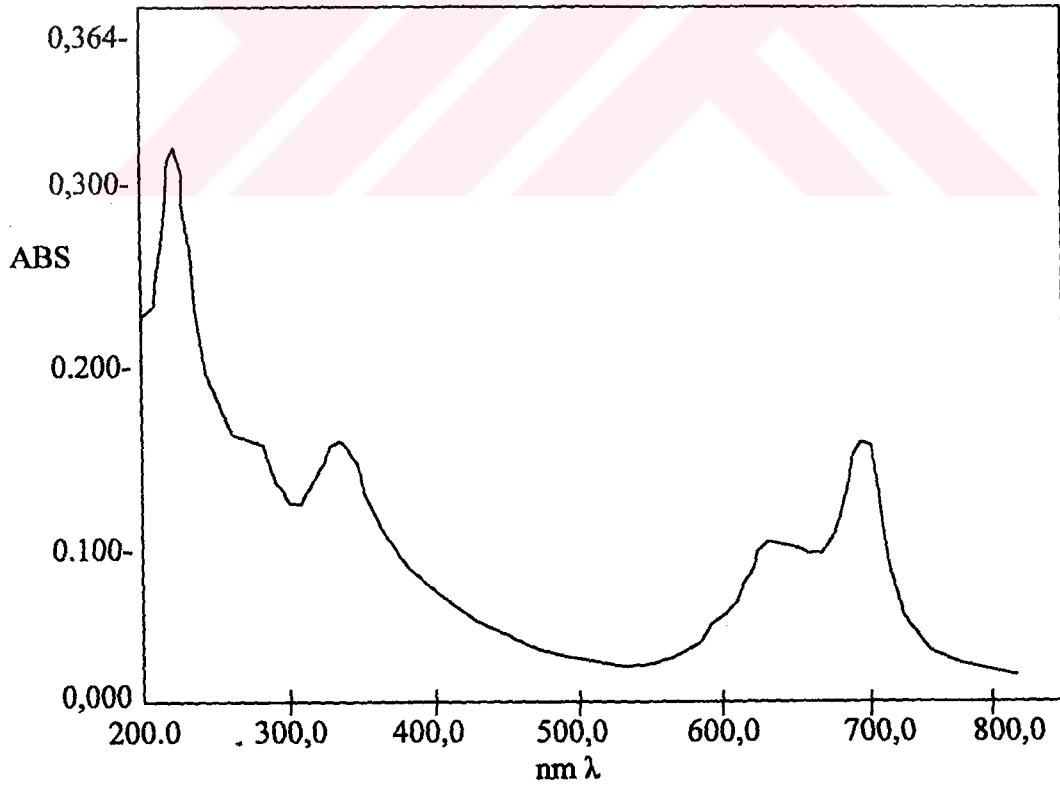


IR (KBr disk) ν_{\max} cm⁻¹ : 3091 (Ar-CH), 2834 (CH₂), 1698, 1594, 1455, 1428, 1247, 1186, 1153, 1128, 746 (Cl) .

1322,46 g mol ⁻¹		C (%)	H(%)	N(%)
Elementel analiz sonuçları	Hesaplanan	58,12	3,35	8,47
C ₆₄ H ₄₄ O ₁₂ N ₈ Cl ₄ Cu	Bulunan	58,20	3,40	8,36



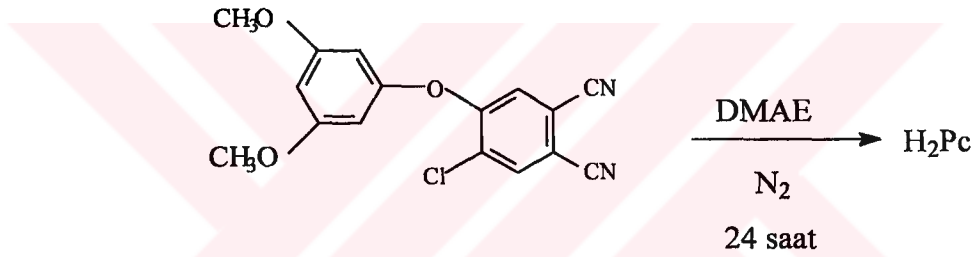
Şekil 3.2.5.2.1. Bileşik 7'nin IR Spektrumu



Şekil 3.2.5.2.2. Bileşik 7'nin UV/Vis Spektrumu

3.2.5.3. 2,9,16,23, tetra(3,5-dimetoksifenoksi) 3,10,17,24 tetra kloro H₂Pc (8) Bileşiğinin Sentezi ve Deneysel Sonuçları

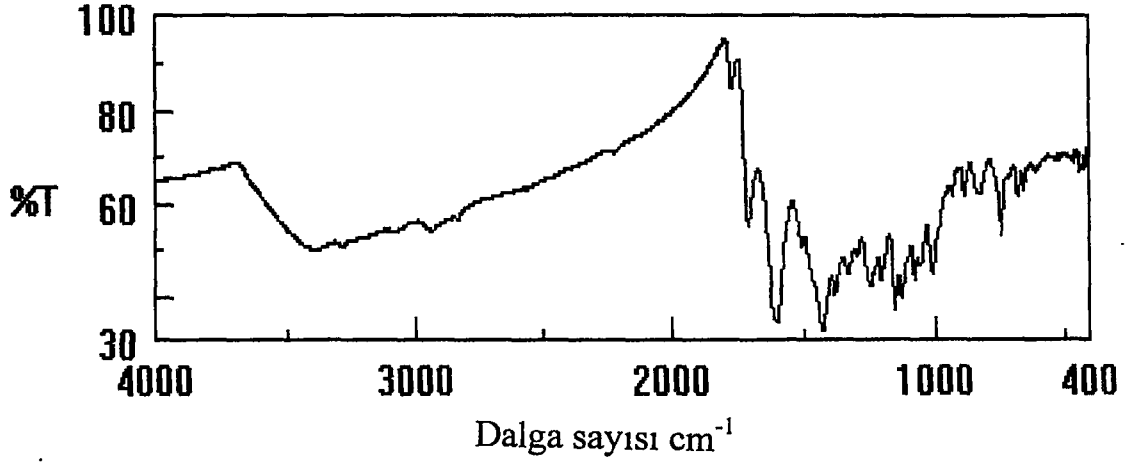
50 ml'lik iki boyunlu balona 1g (3,1 mmol) 4-kloro5-(3,5-dimetoksifenoksi)ftalonitril ve 15 ml DMAE (N,N-dimetilaminoetanol) ilave edildi geri soğutucu takıldı ve N₂ atmosferinde kaynatılmaya başlandı. Yaklaşık bir saat sonra ftalosiyanın oluşumun bir göstergesi olan karışımın renginin yeşile dönmesi gözlemlendi. Karışım bu şekilde 24 saat kaynatıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutuldu içine 50 ml etil alkol ilave edilip çöken yeşil-mavi madde süzülde kurutuldu. Madde beş defa 50 ml etil alkol içerisinde kaynatılarak yıkandı ve süzülde, madde kurutulup tartıldı, 0,75 g madde elde edildi. Verim %73 . E.N: > 200 °C (Bozunma)



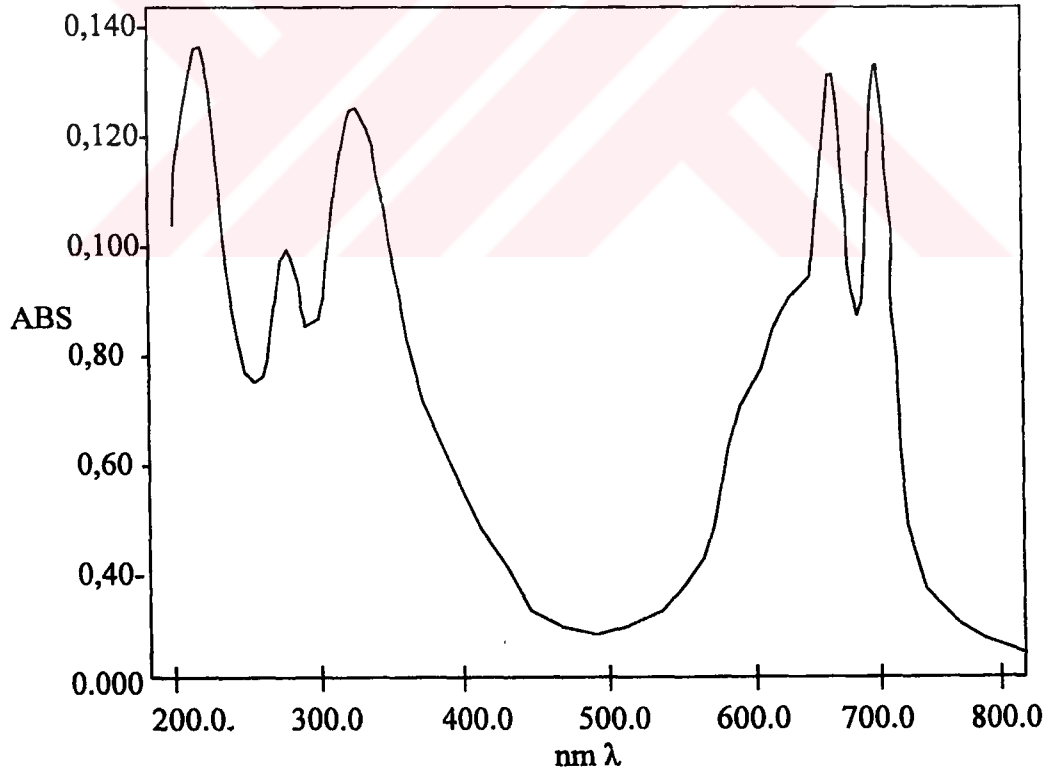
IR (KBr disk) $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$: 3390 (NH), 3081 (Ar-CH), 2836 (CH₂), 1766, 1704, 1594, 1425, 1378, 1328, 1153, 1126, 742 (Cl) .

¹H-NMR (CDCl₃) δ : ppm : 3.8 (tekli OCH₃ 6H), 6.2-6.5 (Ar-CH) .

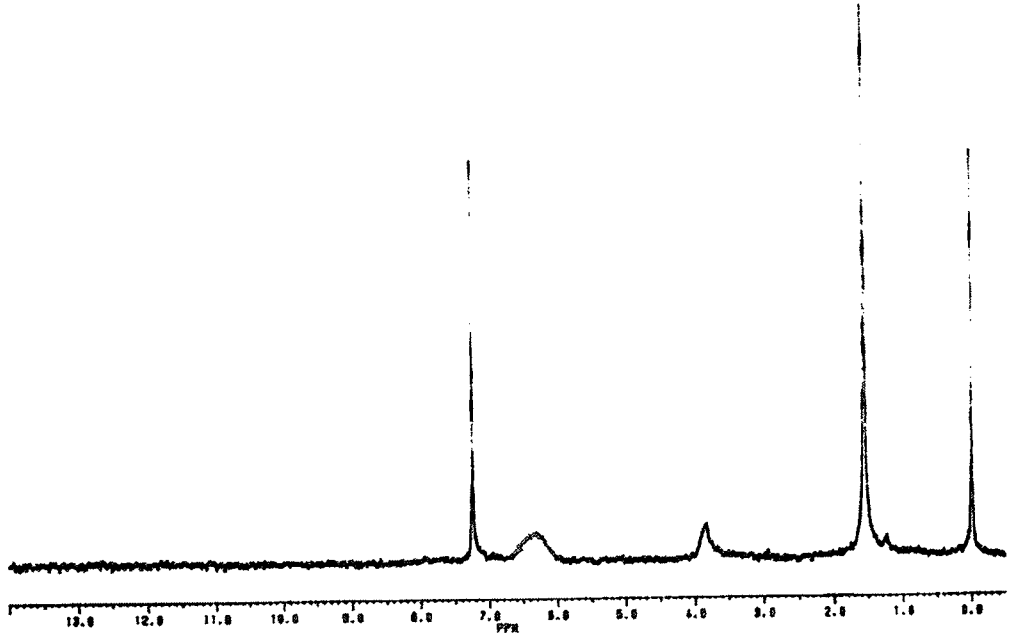
1260,93 g mol ⁻¹		C (%)	H(%)	N(%)
Elementel analiz sonuçları	Hesaplanan	60,96	3,67	8,88
C ₆₄ H ₄₆ O ₁₂ N ₈ Cl ₄	Bulunan	60,86	3,59	8,82



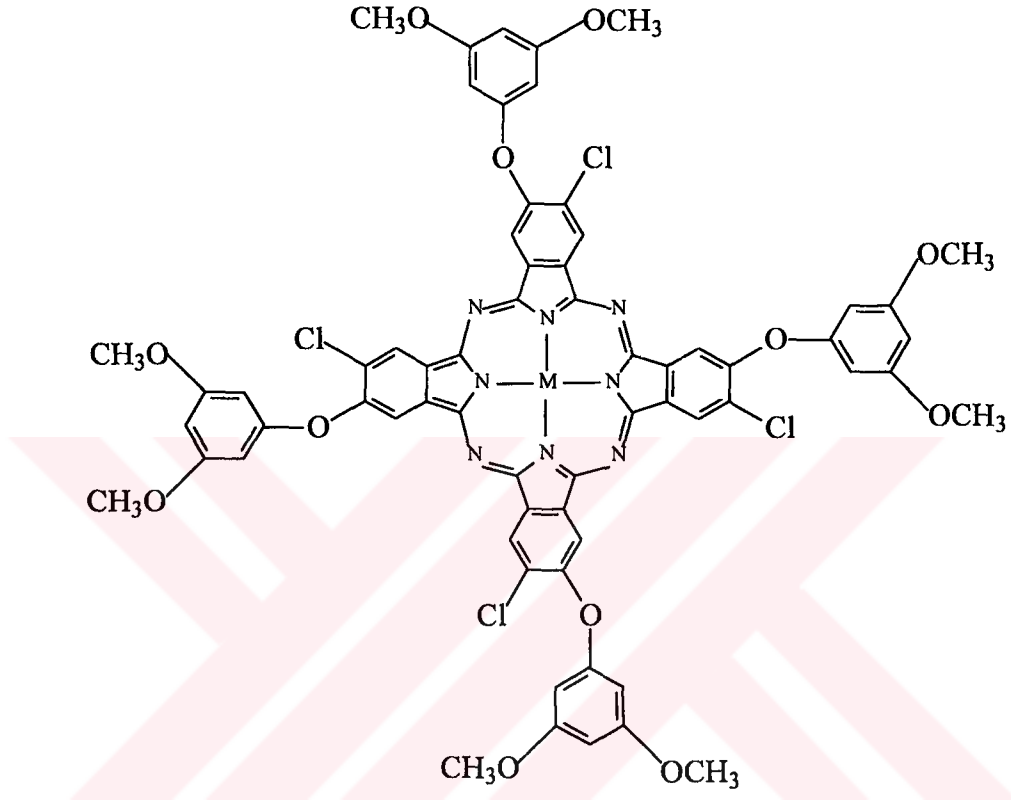
Şekil 3.2.5.3.1. Bileşik 8'in IR Spektrumu



Şekil 3.2.5.3.2. Bileşik 8'in UV/Vis Spektrumu



Şekil 3.2.5.3.3. Bileşik 8'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

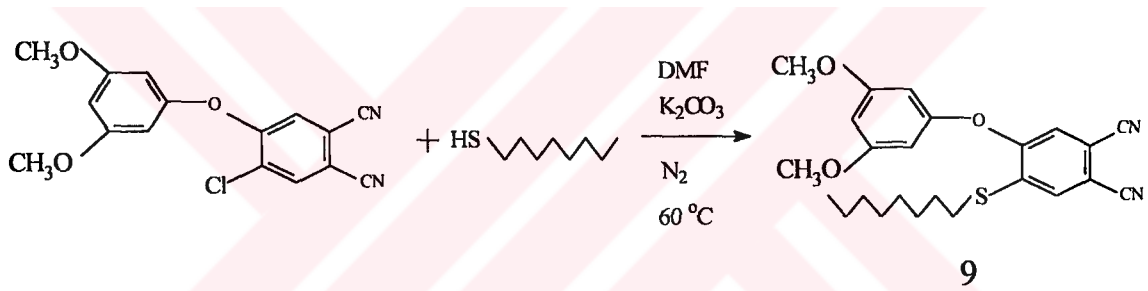


	M
6	Zn
7	Cu
8	2H

Şekil 3.2.5.3.3. Bileşik 6,7 ve 8'in Açık Yapısı

3.2.6. 4-oktatiyol 5-(3,5 dimetoksi fenoksi)ftalonitril (9) Bileşiminin Sentezi ve Deneysel Sonuçları

100 ml'lik 3 boyunlu balonun bir boynuna azot gazı girişi, bir boynuna termometre ve diğer boynuna da madde ilavesi ve azot gazı çıkışı için adaptör takıldı. Balonun içine 2,09 g (14,33 mmol) oktatiyol, 2,63 g (19,05 mmol) K_2CO_3 ve 50 ml DMF ilave edildi, bu karışım N_2 gazı atmosferinde $60\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 1 saat karıştırıldı. Daha sonra karışımın içine 3 g (9,55 mmol) bileşik 5'in 20 ml DMF deki çözeltisi damla damla 2 saat içerisinde ilave edildi. Karışım $60\text{ }^\circ\text{C}$ ' de, N_2 gazı atmosferinde 48 saat karıştırıldı. Daha sonra karışım 200 ml buz içerisinde döküldü oluşan çökelek süzülüp kurutuldu. Madde etil alkolde kristallendirildi. Vakumda kurutuldu. 2,6 g madde elde edildi. Verim % 64. E.N: $51\text{ }^\circ\text{C}$.

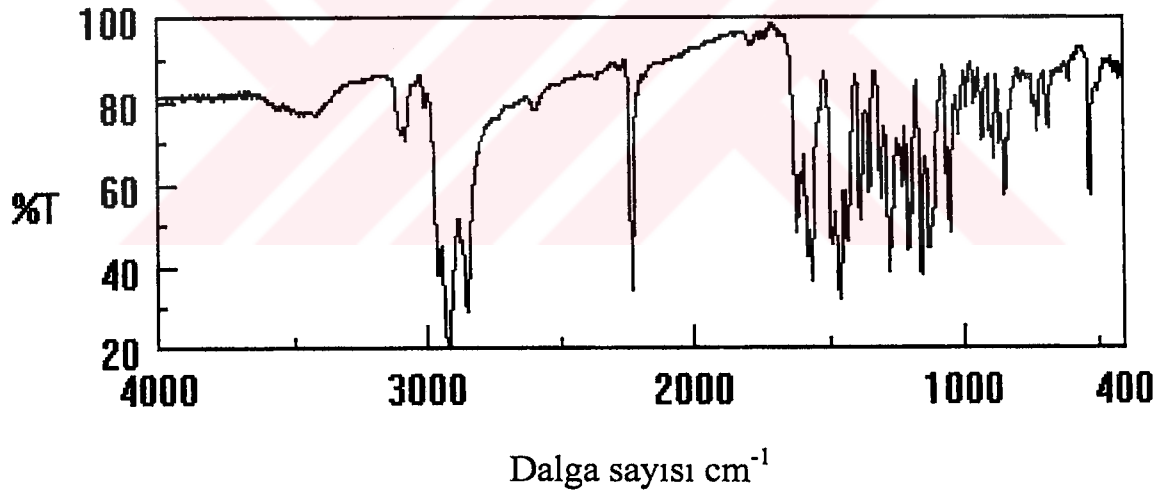


IR (KBr disk) ν_{\max} cm^{-1} : 3077 (Ar-CH), 2956, 2921 (CH_2), 2229 (CN), 1617, 1600, 1560, 1459, 1384, 1276, 1130, 1051, 885, 584 (Ar-S-)

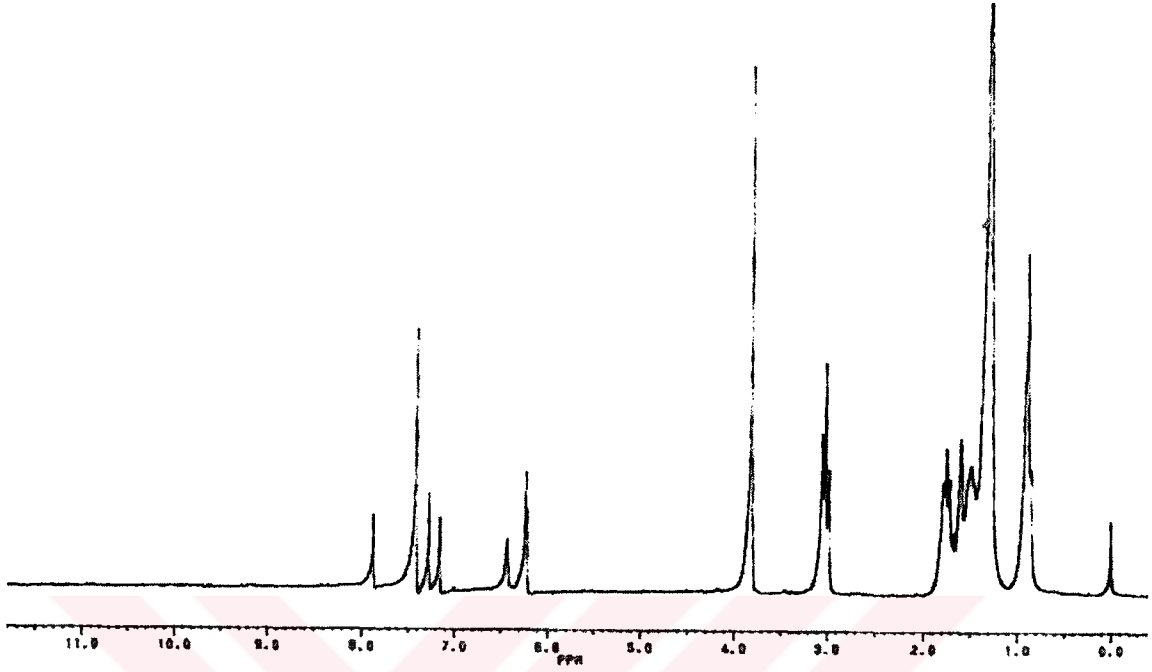
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : ppm : 0.9 (üçlü CH_3 3H), 1.7-1.6 (yayvan CH_2 8H), 3.01 (üçlü S- CH_2), 3.80 (tekli OCH_3 6H), 6.22 (tekli Ar-CH 1H), 6.42 (tekli Ar-CH 1H), 7.15 (tekli Ar-CH 1H), 7.40 (tekli Ar-CH 1H), 7.86 (tekli Ar-CH 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ : ppm : 14.06 (CH_3), 22.6, 28.0, 28.8, 29.05, 31.7, 32.7 (S- CH_2), 55.6 (O- CH_3), 96.0, 98.4, 98.4, 109.6, 111.0, 114.2, 114.4 (CN), 126.0, 129.4, 135.4, 154.8, 157.8, 162.3 .

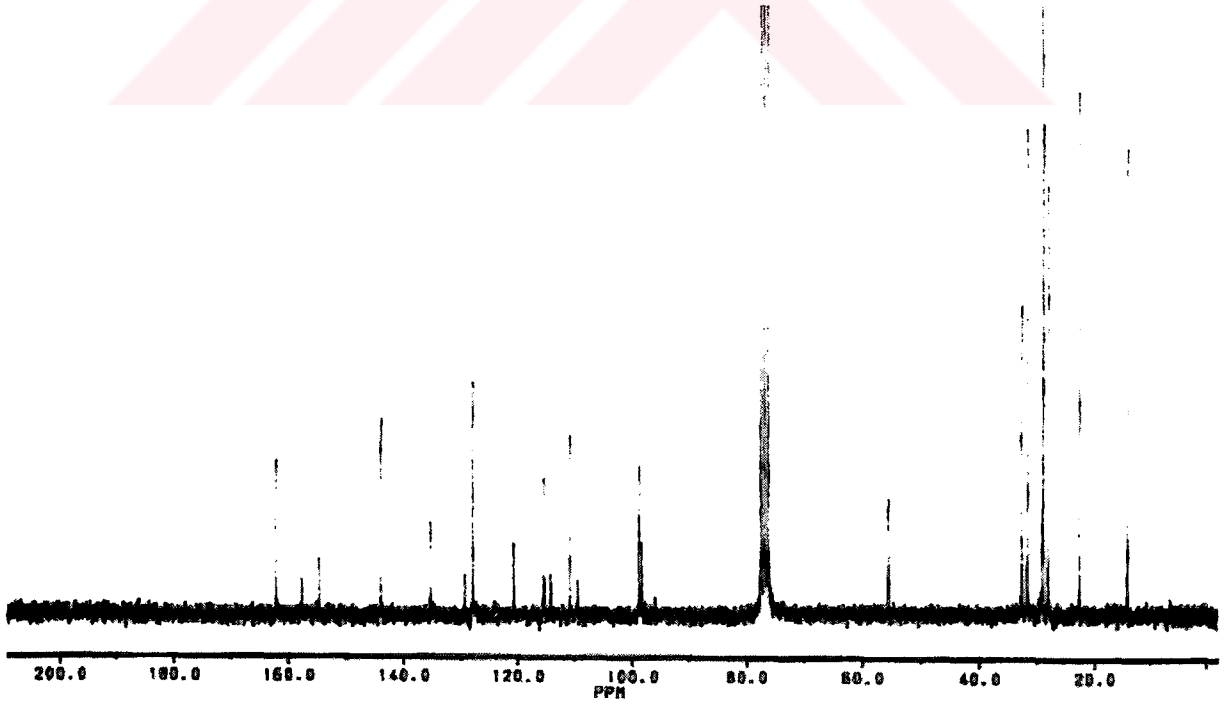
424,57 g mol^{-1}		C (%)	H(%)	N(%)
Elementel analiz sonuçları	Hesaplanan	67,89	6,64	6,59
$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$	Bulunan	67,82	6,60	6,55



Şekil 3.2.6.1. Bileşik 9'un IR Spektrumu



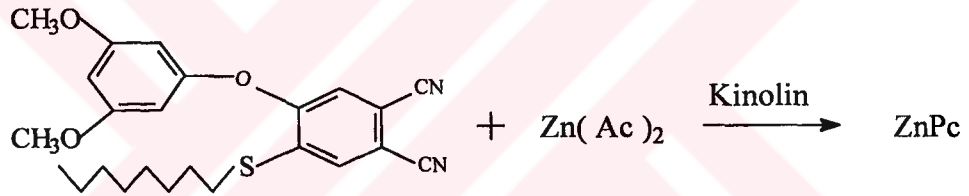
Şekil 3.2.6.2. Bileşik 9'un $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil 3.2.6.3. Bileşik 9'un $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu

3.2.6.1. 2,9,16,23 tetra (oktatiyo) 3,10,17,24 tetra (3,5 dimetoksi fenoksi) ZnPc(10) Bileşiminin Sentezi ve Deneysel Sonuçları

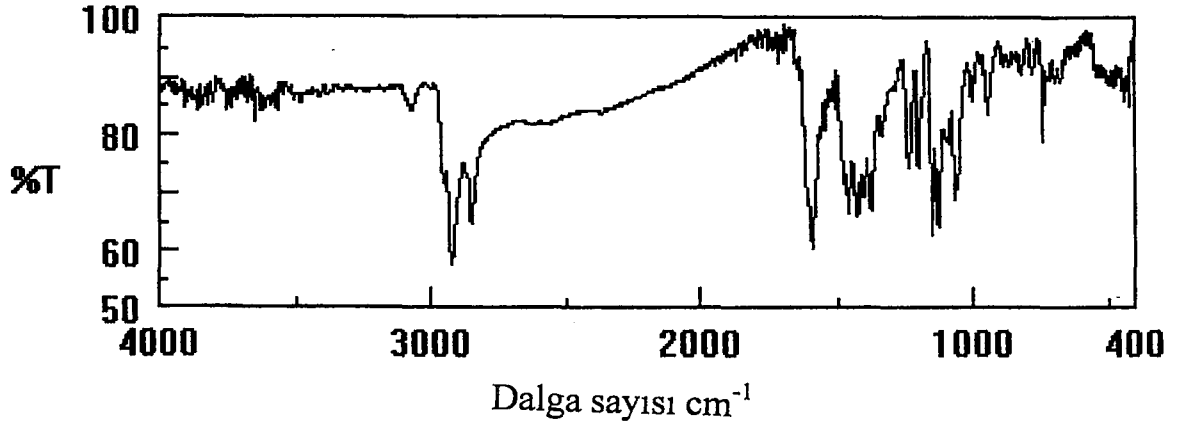
50 ml'lik iki boyunlu balonun yan boynuna azot gazı girişi, diğer boynuna da geri soğutucu ve azot gazı çıkışı takıldı. Balonu içine 0,8 g (1,5 mmol) bileşik 9, 0,5 g (2,73 mmol) $Zn(CH_3COO)_2$ ve 15 ml kinolin ilave edildi. Daha sonra N_2 atmosferinde kaynatılmaya başlandı. 1,5-2 saat sonra karışımın renginin yeşile döndüğü gözlemlendi. Karışım bu şekilde 24 saat kaynatıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutuldu içine 30 ml etil alkol ilave edildi, herhangi bir çökme gözlenmemesi üzerine %5' lik HCl çözeltisiyle asitlendirildi ve madde çöktürüldü süzülde %10' luk NaOH çözeltisiyle yıkandı ve nötr olana kadar saf su ile yıkandı ve kurutuldu. Madde sıcak alkolde yıkandı ve saflaştırıldı. 0,15 g madde elde edildi .Verim %18. E.N: > 200 °C (Bozunma).



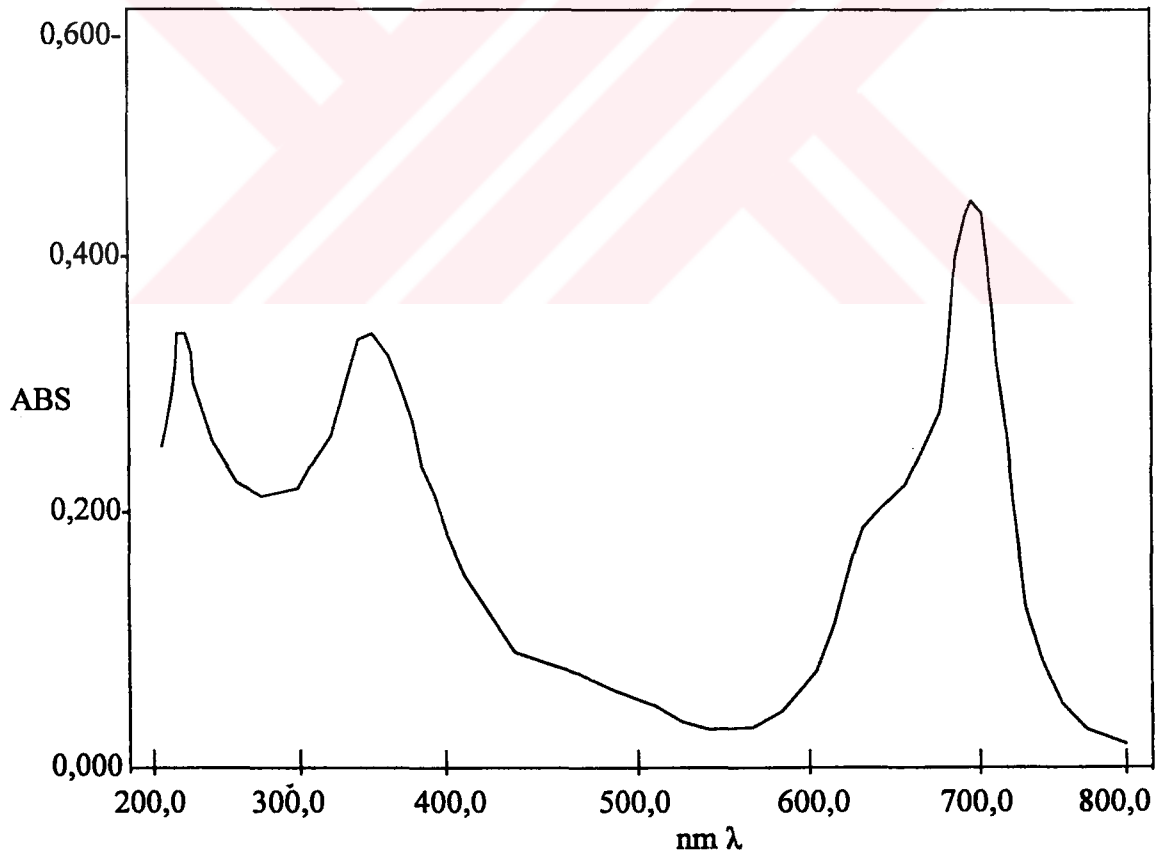
IR (KBr disk) $\nu_{max} \text{ cm}^{-1}$: 3131 (Ar-CH), 2923, 2853 (CH_2), 1592, 1521, 1473, 1423, 1375, 1240, 1153, 1128, 590 (Ar-S-)

1763,65 g mol ⁻¹		C (%)	H(%)	N(%)
Elementel analiz sonuçları	Hesaplanan	65,37	6,40	6,35
$C_{96}H_{112}O_{12}N_8S_4Zn$	Bulunan	65,43	6,32	6,40

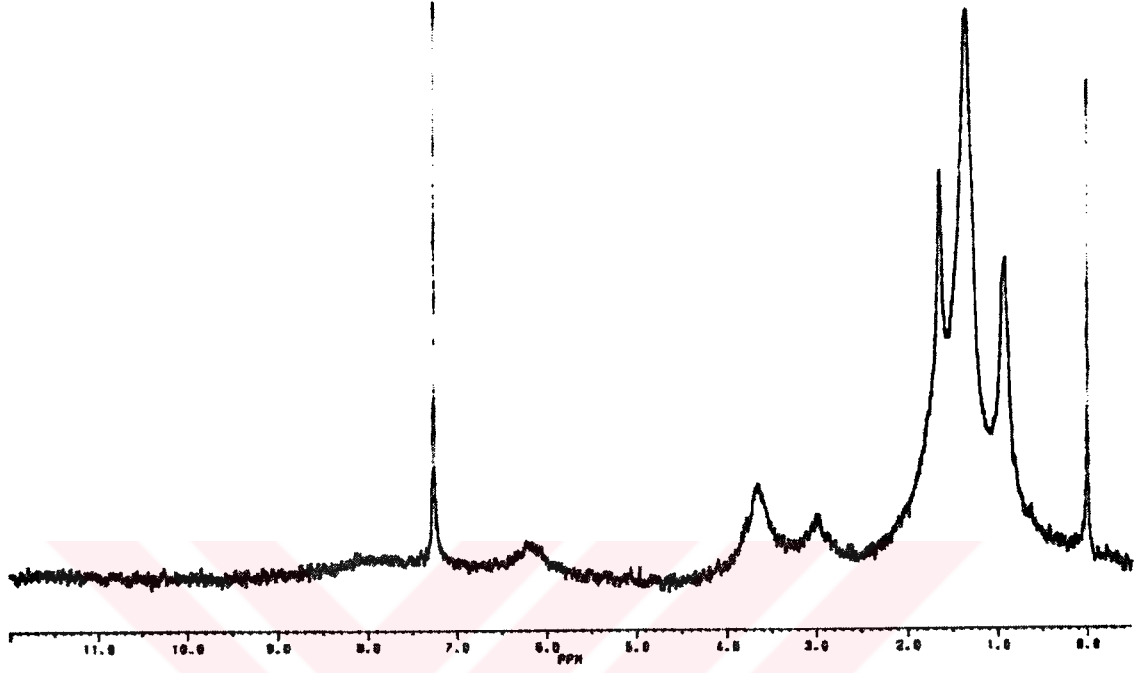
¹H-NMR ($CDCl_3$) δ : ppm : 0.9 (tekli CH_3 3H), 1.6 (tekli CH_2 8H), 2.9 (üçlü S- CH_2 2H), 3.7 (tekli S- CH_2 2H), 6.0-6.4 (Ar-CH).



Şekil 3.2.6.1.1. Bileşik 10'un IR Spektrumu



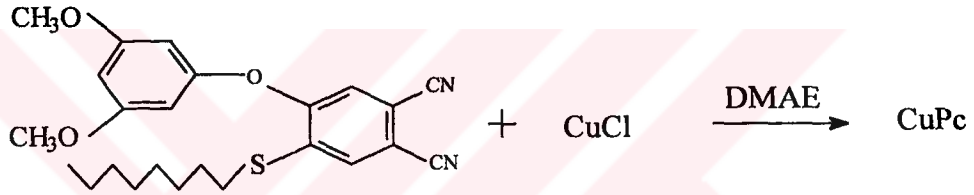
Şekil 3.2.6.1.2. Bileşik 10'un UV/Vis Spektrumu



Şekil 3.2.6.1.3. Bileşik 10'un $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

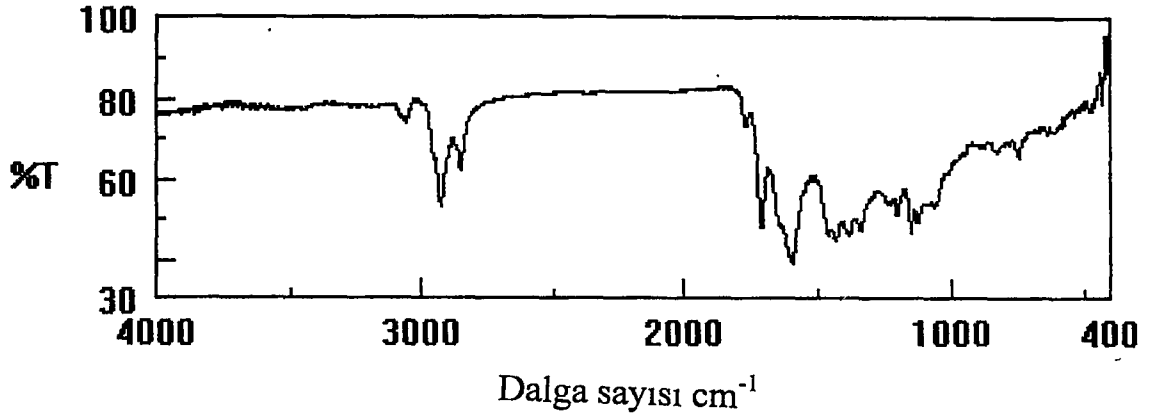
3.2.6.2. 2,9,16,23 tetra (oktatiyo) 3,10,17,24 tetra (3,5 dimetoksi fenoksi) CuPc(11) Bileşiğinin Sentezi ve Deneysel Sonuçları

50 ml'lik iki boyunlu balonun yan boynuna azot gazı girişi, diğer boynuna da geri soğutucu ve azot gazı çıkışı takıldı. Balonu içine 0,7 g (1,6 mmol) bileşik 9, 0,2 g (2,02 mmol) CuCl ve 15 ml DMAE ilave edildi. Daha sonra N₂ atmosferinde kaynatılmaya başlandı. 1,5-2 saat sonra karışımın renginin yeşile dödüğü gözlemlendi. Karışım bu şekilde 24 saat kaynatıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutuldu içine 30 ml etil alkol ilave edildi. Madde çöktürüldü. Madde sıcak alkolde yıkandı ve saflaştırıldı. 0,30 g madde elde edildi. Verim % 41. E.N: >200 °C (Bozunma)

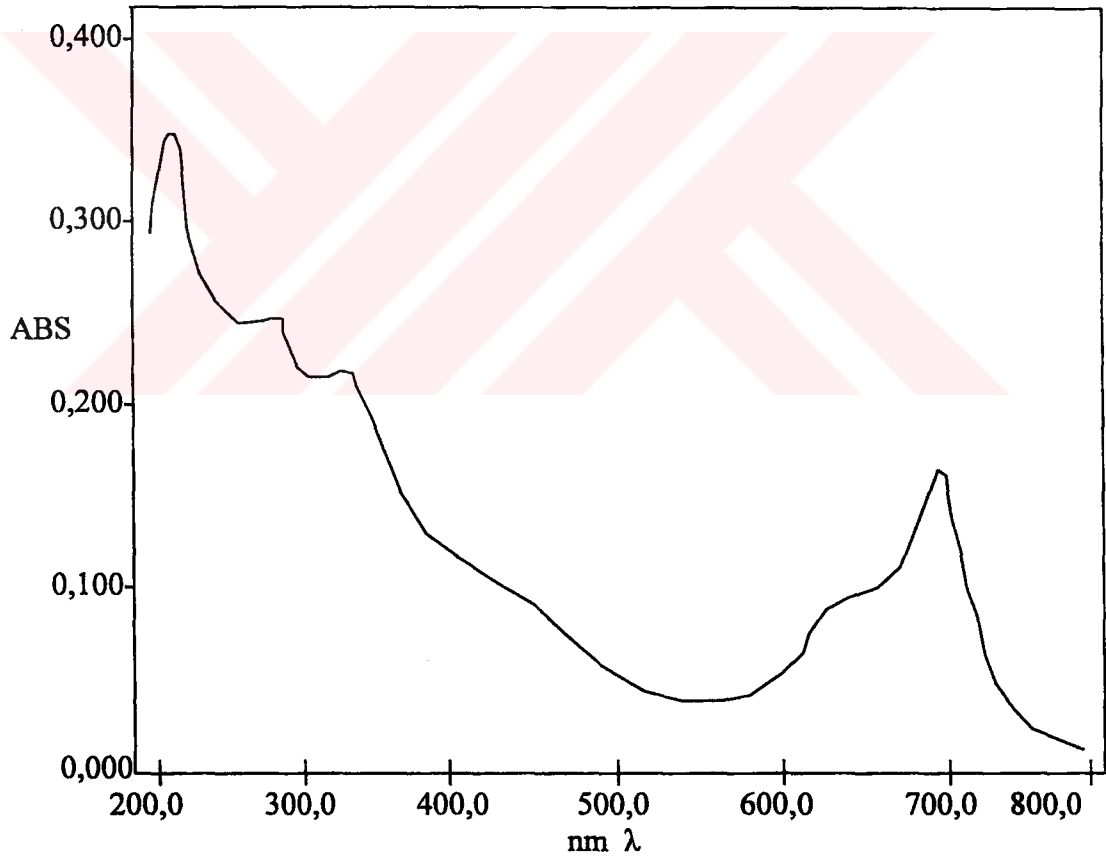


IR (KBr disk) ν_{\max} cm⁻¹ : 3096 (Ar-CH), 2923, 2852, (CH₂), 1710, 1594, 1430, 1236, 1205, 1128, 586 .

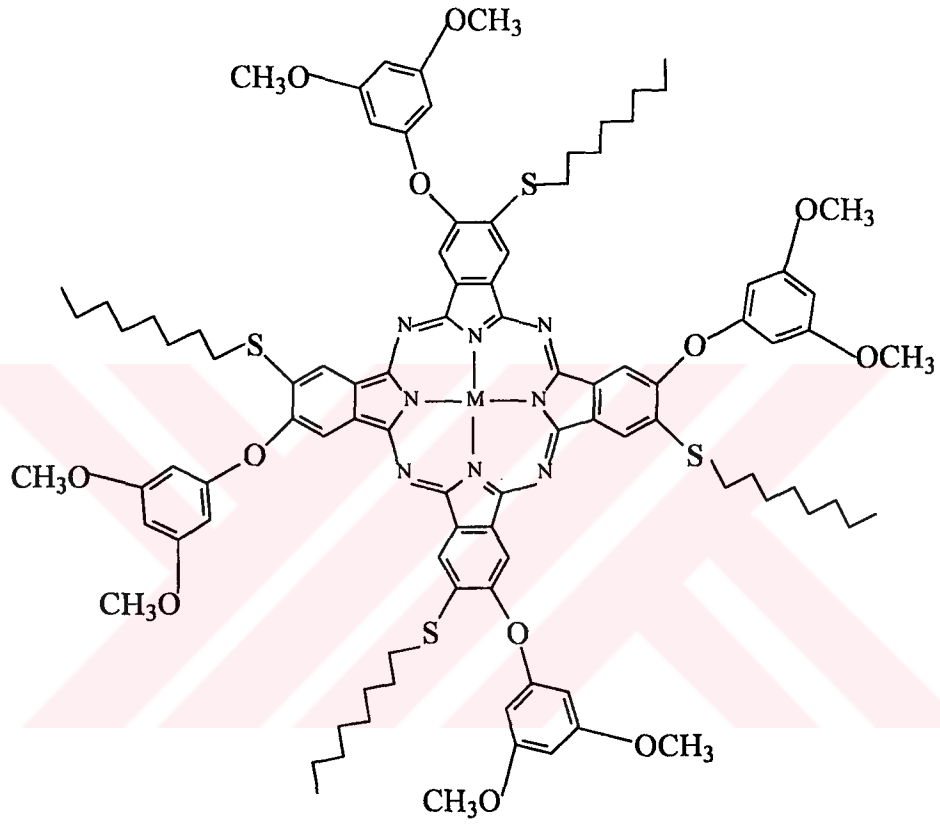
1761,81 g mol ⁻¹		C (%)	H(%)	N(%)
Elementel analiz sonuçları	Hesaplanan	65,44	6,40	6,36
	Bulunan	65,40	6,33	6,42



Şekil 3.2.6.2.1. Bileşik 11'in IR Spektrumu



Şekil 3.2.6.2.2. Bileşik 11'in UV/Vis Spektrumu



M	
10	Zn
11	Cu

Şekil 3.2.6.2.3. Bileşik 10 ve 11'in Açık Yapısı

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında 2 tane ftalonitril ve 5 tanesi de ftalosiyanın olmak üzere toplam 7 adet yeni bileşik sentezlenmiştir.

Bileşiklerin sentezlenmesi aşamasındaki her basamakta, elementel analiz, IR, UV/Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopisi ve X-Işını kırınım teknikleri kullanılarak yapıları aydınlatılmıştır.

Çalışma içerisinde ilk olarak sübstitüe ftalosiyanınleri sentezlemek için 4,5-dikloroftalonitril bileşiği literatüre uygun olarak sentezlendi [6].

Literatürde fenol grupları içeren ftalosiyanınlere rastlanılmasına rağmen fenol grubu ile birlikte tiyol grubunda içeren ftalosiyanınlere rastlanılmamıştır. Tiyol grupları içeren ftalosiyanınlerin UV spektrumlarının yakın IR bölgesine daha yakın ve şiddetli absorpsiyon piki verdiği gözlenmiştir. Bu özelliğinden dolayı tiyol grupları içeren ftalosiyanınlerin yarı iletken lazer uygulamalarında kullanımı için bir avantaj sağlamaktadır [7]. Ayrıca tiyol içeren ftalosiyanınlerin sıvı kristal özellik gösterdikleri bilinmektedir [4,5].

Çalışmada 4,5-dikloroftalonitril bileşiği 3,5-dimetoksifenol bileşiği ile N,N-dimetilforamid (DMSO) içerisinde Sodyum Karbonat (Na₂CO₃) ın kısım kısım ilavesi ile etkileştirilerek nükleofilik aromatik yer değiştirme tepkimesi sonucu %61 verimle 4-kloro-5-(3,5-dimetoksifenoksi)ftalonitril (bileşik 5) elde edildi. Bileşik 5'in IR spektrumuna bakıldığında 3085 (Ar-CH), 2944 (CH₃), 2235 (CN), 1621, 1575, 1427, 1384, 1309, 1276, 1128, 739(Cl) pikleri gözlemlendi (Şekil 3.2.5.1). ¹H-NMR CDCl₃ içerisinde alındığında 7,91 ppm (tekli Ar-CH 1H), 7,86 ppm (Ar-CH 1H), 7,15 ppm (tekli Ar-CH 1H) 6,42 ppm (Ar-CH 1H), 6,22 ppm (tekli Ar-CH 1H), 3,81 ppm (tekli OCH₃ 6H) pikleri gözlemlendi (Şekil 3.2.5.2). ¹³C-NMR spektrumunda ise 55.65 (O-CH₃), 96.0, 98.4, 98.8, 109.6, 111.0, 113.5, 114.2, 114.4 (CN), 129.4, 134.9(C-Cl), 154.8, 157.8, 162.3 pikleri gözlenmektedir (Şekil 3.2.5.3). Bileşiğin tek kristali elde edildi ve ortaya çıkan yapı bileşik 5'in oluştuğunu göstermektedir (Şekil 3.2.5.4) [2].

Diğer başlangıç maddesi olan 4-(oktatiyo)-5-(3,5-dimetoksifenoksi)ftalonitril bileşiği, bileşik 5'in DMF içerisinde oktatiyol ve Potasyum karbonat (K_2CO_3) ile etkileştirerek % 64 verimle elde edilmiştir (Bileşik 9). Bileşik 9'un IR spektrumuna bakıldığında ; 3077 (Ar-CH), 2956, 2921 (CH_2), 2229 (CN), 1617, 1600, 1560, 1459, 1384, 1276, 1130, 1051, 885, 584 (Ar-S-) pikleri gözlenmektedir (Şekil 3.2.6.1). 1H -NMR spektrumuna bakıldığında ; 0.9 ppm (üçlü CH_3 3H), 1.7-1.6 ppm (yayvan CH_2 8H), 3.01 ppm (üçlü S- CH_2), 3.80 ppm (tekli OCH_3 6H), 6.22 ppm (tekli Ar-CH 1H), 6.42 ppm (tekli Ar-CH 1H), 7.15 ppm (tekli Ar-CH 1H), 7.40 ppm (tekli Ar-CH 1H), 7.86 ppm (tekli Ar-CH 1H) pikleri gözlenmektedir (Şekil 3.2.6.2). ^{13}C -NMR spektrumunda ise ; 14.06 (CH_3), 22.6, 28.0, 28.8, 29.05, 31.7, 32.7 (S- CH_2), 55.6 (O- CH_3), 96.0, 98.4, 98.4, 109.6, 111.0, 114.2, 114.4 (CN), 126.0, 129.4, 135.4, 154.8, 157.8, 162.3 pikleri gözlenmektedir (Şekil 3.2.6.3). Elde edilen spektroskopik bulgular, literatür değerleriyle uyum içinde olması bileşik 9'un oluştuğunu göstermektedir [2]. Ayrıca Bileşik 9'un etil asetat ve benzenden yavaş buharlaştırma yöntemiyle tek kristali elde edilmeye çalışıldı ancak elde edilen kristallerin X-Ray difraktometrisinde kullanılabilecek kalitede olmadığı belirlenmiştir.

Bileşik 5'in ftalosiyaninlerinin elde edilmesinde çözücü olarak ; Çinkolu ftalosiyaninde (Bileşik 6) Kinolin, Bakırlı (Bileşik 7) ve Hidrojenli ftalosiyaninde (Bileşik 8) ise N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) kullanıldı ve sırasıyla % 29, % 86, %75, verimlerle ftalosiyaninler elde edildi.

Bileşik 6'nın IR spektrumuna bakıldığında : 3094 (Ar-CH), 2834 (CH_2), 1592, 1457, 1423, 1290, 1240, 1106, 126, 742 (Cl) pikleri gözlenmektedir (Şekil 3.2.5.1.1). Bileşiği 1H -NMR spektrumuna bakıldığında : 3.7 ppm (tekli OCH_3 6H), 6.0-6.3 ppm (Ar-CH) pikleri gözlenmektedir (Şekil 3.2.5.1.3). Bileşiğin UV/Vis spektrumuna bakıldığında B bandı 340 nm ve Q bandı 679 nm de iki tane absorpsiyon piki gözlenmekte. UV/Vis spektrumunda uzak kırmızı bölgedeki pikin tek pik olması ve diğer bulguların literatür değerleriyle uyum içinde olması bileşik 6'nın oluştuğunu göstermektedir [2].

Bileşik 7'nin IR spektrumuna bakıldığında ; 3091 (Ar-CH), 2834 (CH_2), 1698, 1594, 1455, 1428, 1247, 1186, 1153, 1128,746 (Cl) pikleri gözlenmekte (Şekil 3.2.5.2.1). Bileşiğin UV/Vis spektrumuna bakıldığında B bandı 338 nm ve Q bandı 679 nm de iki pik oluşmakta. UV/Vis spektrumunda uzak kırmızı bölgede tek pik görülmesi

ve elde edilen bulguların literatürle uyum içinde olması bileşik 7'nin oluştuğunu göstermektedir [2].

Bileşik 8'in IR spektrumuna bakıldığında ; 3390 (NH), 3081 (Ar-CH), 2836 (CH₂), 1766, 1704, 1594 , 1425, 1378, 1328, 1153, 1126, 742 (Cl) pikleri gözlenmekte (Şekil 3.2.5.3.1) Bileşiğin ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında ; 3.8 (tekli OCH₃ 6H), 6.2-6.5 (Ar-CH) pikleri gözlenmekte (Şekil 3.2.5.3.3). Bileşiğin UV/Vis spektrumuna bakıldığında B bandı 340 nm de tekli ve Q bandı 666-699 nm de iki pik gözlenmiştir. UV/Vis spektrumunda uzak kırmızı bölgedeki görülen ikili pik hidrojenli ftalosiyanimler için en belirgin kanıtlardan biridir. Elde edilen bulguların literatürle uyum içinde olması bileşik 8'in oluştuğunu göstermektedir [2].

Ftalosiyanimler, konjuge π -elektron sistemi içeren ve kuvvetli aromatik özellik gösteren makrosiklik bir yapıya sahip olmalarından dolayı, diğer spektroskopik özellikleri yanında, UV/Vis spektroskopisinde belirgin sıra dışı özellikler gösterirler. Boyar madde olan bu bileşiklerin renk derinlikleri, bu eşsiz özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Molar absorptivite katsayıları çoğu kez 10^5 lt/mol.cm'yi geçen bu maddeler görünür bölgenin sonu olan uzak kırmızı bölgede 670 nm civarında absorpsiyon yaparlar. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan bu absorpsiyona Q bandı denir ve ftalosiyanimler için karakteristiktir. Moleküldeki diğer geçişlere ait pikler çok daha zayıf ve görünür bölgede mavinin başlangıcı olan 340 nm civarında gözlenir. B bantları olarak isimlendirilen bu pikler de ftalosiyanimler için karakteristiktir [2].

Metalsiz ftalosiyanimler konjugasyon yoksa D_{2h} simetrisine sahiptir ve bütün haller dejenere olmamıştır. Bu yüzden metalsiz ftalosiyanimler Q bandı kendi içinde ikiye ayrılmıştır. Bu da ftalosiyanimlerin monomer halinde olduğunu göstermektedir. Bu iki absorpsiyon bandı Q_x ve Q_y olarak isimlendirilir ve 670 ve 720 nm arasında çıkar.

Metalftalosiyanimler genel olarak D_{2h} simetrisine sahiptirler ve dejenere olmuşlardır. Metalftalosiyanimlerin elektronik spektrumunda 680 nm de şiddetli band ve 640 nm civarında daha zayıf yayvan (omuz) pik gözlenir. Bu da bize metal ftalosiyanimin daha çok toplanmaya meyilli olduğunu göstermektedir [20].

Bileşik 9'un ftalosiyanimlerini elde ederken yine çinkolu ftalosiyanim (bileşik 10) için Kinolin ve Bakırlı ftalosiyanim (Bileşik 11) için DMAE kullanıldı ve sırasıyla % 18 ve % 41 verimle elde edildi.

Bileşik 10'un IR spektrumuna bakıldığında ; 3131 (Ar-CH), 2923, 2853 (CH₂), 1592, 1521, 1473, 1423, 1375, 1240, 1153, 1128, 590 (Ar-S-) pikleri gözlenmekte (Şekil 3.2.6.1.1). Bileşiğin ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında 0.9 ppm(tekli CH₃ 3H), 1.6 ppm (tekli CH₂ 8H), 2.9 ppm (üçlü S-CH₂ 2H), 3.7 ppm (tekli S-CH₂ 2H), 6.0-6.4 ppm (Ar-CH) (Şekil 3.2.6.1.3). Bileşiğin UV/Vis spektrumunda B bandı 290 nm de Q bandı 696 nm de gözlenmiştir (Şekil 3.2.6.1.2). Elde edilen bulguların literatür değerleriyle uyumlu olması bileşik 10'un oluştuğunu göstermektedir [2].

Bileşik 11'in IR spektrumuna bakıldığında 3096 (Ar-CH), 2923, 2852, (CH₂), 1710, 1594, 1430, 1236, 1205, 1128, 586 pikleri gözlenmekte (Şekil 3.2.6.2.1). Bileşiğin UV/Vis spektrumuna bakıldığında B bandı 340 nm de Q bandı 698 nm de gözlenmiştir. Elde edilen bulgular literatür değerleriyle uyumlu olması bileşik 11'in olduğunu göstermektedir [2].

Elde edilen başlangıç maddeleri kristallendirme, ftalosiyanimler ise çeşitli çözücülerde yıkama ve ekstraksiyon teknikleriyle saflaştırılmıştır. Elde edilen tüm bileşiklerin elementel analiz sonuçları hesaplanan değerlerle uyum içindedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma içerisinde sentezlenen tüm başlangıç maddeleri ve ftalosiyanınların, UV/Vis, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, elementel analiz ve X-Işını kırınım” yöntemleri kullanılarak yapıları aydınlatılmıştır.

Başlangıç maddelerinden (Bileşik 5) aromatik nükleofilik yer değiştirme tepkimesiyle elde edilmiş, bileşik 5 sentezlenirken Na₂CO₃ ve DMSO kullanılmıştır. Kullanılan miktarlar göz önüne alınırsa fenol bileşiği ftalonitril bileşiğindeki iki klor atomuyla yer değiştirmesi beklenirken, gerek fenolün hacimli bir grup olmasının yaptığı sterik etki gerekse kullanılan Na₂CO₃ 'ın kation çapının etkisiyle tekli olarak bağlandığı tespit edilmiştir. Literatürde böyle çalışmaların varlığı tespit edilmiştir [43, 44]. Bu tür bileşiklerden klor atomunun tekrar yer değiştirme tepkimesi vererek değişik ftalosiyanınler elde edilmesi mümkündür [45].

Diğer başlangıç maddesi olan Bileşik 9 da bu şekilde elde edilmiştir. Klor atomuyla oktatiyol yer değiştirmiş ve bileşik 9 oluşmuştur. Bu şekilde yeni özelliklere sahip ftalosiyanınler elde edilmesi mümkündür. Özellikle tiyol grupları içeren ftalosiyanınlerin yarı iletken lazer uygulamalarında ve sıvı kristal uygulamalarında kullanılmasından dolayı daha değişik tiyol grupları bağlanarak değişik özellikte ftalosiyanınler elde edilebilir.

Hazırlanan bakırlı ve hidrojenli ftalosiyanınler DMAE içinde, çinko ftalosiyanınler ise kinolin içinde, ftalonitril ve metal tuzlarıyla (CuCl, Zn(Ac)₂) birlikte azot atmosferinde kaynatılmasıyla elde edildi.

Sonuç olarak sentezi yapılan ve yapısal aydınlatılması gerçekleştirilen tüm bileşikler için elde edilen bulguların literatür değerleriyle uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

6. KAYNAKLAR

- [1] **Moser, F.H. and Thomas, A.L., 1963.** Phthalocyanines Compounds, Chapman and Reinhold Publishing Cor, New York.
- [2] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Eds., 1996.** Phthalocyanines, Properties and Applications, VCH. Publishers, New York, vol.1 1989, vol.2 1993, vol.3 1993, vol.4
- [3] **McKeown, N.B., 1998.** Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Pres, Cambridge, 193p.
- [4] **Dabak, S., Ahsen, V., Heinman, F., Zugenmaier, P., 2000.** Synthesis and Characterization of Novel Tetra and Octa Triethyleneoxysulfanyl Substituted Phthalocyanines Forming lyotropik Mesophases. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 348, 111.
- [5] **Gürek, A.G., Ahsen, V., Heinman, F., Zugenmaier, P., 2000.** Synthesis and Liquid Crystalline Behaviour of Tetrakis and Octakis (13,17-dioxa nonacosane-15-sulfany) Phthalocyanines. Molecular Crystals and Liquid Crystals. 338, 75-79.
- [6] **Whörle, D., Eskes, M., Shigera, K. and Yamada, A., 1993.** A Simple Synthesis of 4,5 disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octa substituted Phthalocyanines, 194-196.
- [7] **Gürek, A.G., Bekaroğlu, Ö., 1997.** Dioxa-dithia Macrocyces-Bridged Dimeric With Hexakis(alkylthio) Substituents and Network Polymer Phthalocyanines. J. Porphyrins Phthalocyanines.,1, 67-76.
- [8] **Braun, A. and Tcherniac, T., 1907.** Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthlamid. Berichte der Deustchen Chemischen Gesullschaft, 40, 2709-2714.

- [9] Moser, F.H., Thomas, A.L., 1983. The Phthalocyanines vol.1 " Properties the Phthalocyanines", vol.2 "Manufacturing and Applications" Florida CRC Pres Inc.
- [10] Young, J., Onyebuagu, W., 1990. Synthesis and Characterization of Disubstituted Phthalocyanines. J. Org. Chem, 55, 2155-2159.
- [11] Kobayshi, N., Kondo, R., Nakajima, S., Osa, T., 1990. New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Anlogues By the Use of Structurally Distorted Subphthalocyanines. J. Am. Chem. Soc, 112, 9640-9641 .
- [12] Subbotin, N.B., Nemykin, V.N., Volashin, Y.Z., 1993. A Synthesis of Novel Nonsymmetrical Phthalocyanines. Mendeleev Commun. 121-122 .
- [13] Koçak, M., Okur, A.İ., Bekaroğlu, Ö., 1990. Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines Substituted With Four Tetraaza Macrocyces. J. Chem. Soc. Commun. 577-578.
- [14] Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroğlu, V., 1991. Synthesis and Characterization of New Copper(II) Phthalocyaninate Substituted With Four 15-Membered Tetraza Macrocyces and its Water Soluble Pentanuclear Complexes. J. Chem. Soc. Dalton Trans, 3367-3371.
- [15] Koçak, M., Okur, A.İ., Bekaroğlu, Ö., 1994. Novel two-fold-macrocyces Substituted Phthalocyanines. J.Chem.Soc. Dalton Trans. 323-326.
- [16] Açar, E., Batı, B., Erdem, E. and Özdemir, M., 1995. Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyaninate Substitued With Tetraazamacrocyces and its Nonanuclear Complexes. J. Chem. Reserach, 16-17.
- [17] Gaspard, S., Maillard, E., 1987. Structure des Phthalocyanines Tetra tertio-Btylees:Mecanisme De La Synthèse. Tetrahedron. 43, 6, 1083-1090

- [18] **Berezin, B.D., 1981.** Coordination Compound of Porphyrins and Phthalocyanines. Willey Chichester .
- [19] **Barret, P., Dent, C.E. and Linstead, R.R., 1936.** Phthalocyanines Part:VII, Phthalocyanines as a Co-Ordinating Group. A General Investigation of the Metallic Derivatives. J. Chem. Soc 1719-1736.
- [20] **Sielcken, O.E., Van Tilborg, M.M., Roks, M.F.M., Hendriks, R., Drenth, W., Nolte, R.J.M., 1987.** Synthesis and Aggregation Behaviour of Hosts Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits. J. Am. Chem. Soc. 109, 4261-4262.
- [21] **Monahan, A.R., Brado, J.A., Deluca, A.F., 1972.** The Dimerization of a Copper(II) Phthalocyanine Dye in Carbon Tetrachloride and Benzene. J.Phys.Chem.76, 446-449.
- [22] **Schutle, W.J., Sluyters-Renbach, M., Sluyters, J.H., 1993.** Aggregation of an Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution . J. Physy. Chem. 97, 6096-6073.
- [23] **Dodsworth, E.S., Lever, A.B.P., Seymour, P., C.C, Leznoff., 1985.** Intramolecular Coupling in Metal-Free Binuclear phthalocyanines. J. Physy. Chem. 89. 5698-5705.
- [24] **Kobayashi, N. and Lever, A.B.P., 1987.** Cation or Solvent Induced Supermolecular Phthalocyanine Formation : Crown Ether Substituted Phthalocyanines. J. Am. Chem.Soc. 109, 7433-7441.
- [25] **George, R.D., Snow, A.W., McMillian, P.F. and Burrows, V., 1992.** Synthesis and Characterization of an Oligomeric Mercury-Bridged Phthalocyanine . Journal of the American Chemical Society ,114, 8286-8287.

- [26] **Ercolani, C., 2000.** Diphtalocyanine Metal Complexes and Their Analogues. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4, 340-343.
- [27] **Day, W.W., Mark, J.T. and Wachter, W.A., 1975.** Large Metal Ion centered Template Reactions. A Uranyl Complex of Cyclopentakis (2-iminoisindoline). *J. Am. Chem. Soc.* 97. 4519-4527.
- [28] **Marks, T.J., Stojakovic, D.R., 1978.** Large Ion-Centered Template Reaction, Chemical And Spectral Studies of the "Superphthalocyanine" Dioxycyclopentakis (1-iminoisindolinato)uranium(VI). *J. Am. Chem. Soc.* 100. 1695-1705.
- [29] **Geyer, M., Plenzig, F., Rauschnabel, J., Hanack, M., Rey, B.D., Sastre, A., Torres, T., 1996.** Subphthalocyanines: Preparation Reactivity and Physical Properties Synthesis. 1139-1151.
- [31] **Hanack, M., Değer, S. and Large, A., 1983.** Bisaxially Coordinated Macrocyclic Transition Metal Complexes. *Coord.Chem.Rev.* 83. 115-136.
- [30] **Zykowski, C.D., Kennedy, V.O., 2000.** Compound in the Series From Boron Subphthalocyanine to Boron Subnaphthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 4, 707-712.
- [32] **Koray, A.R., Ahsen, V. And Bekaroğlu, V., 1986.** Preparation of a Novel Soluble Copper Phthalocyanine With Crown Ether Moities. *J. Chem. Soc. Commun.* 932-933.
- [33] **Hendriks, R., Sielcken, E.O., Drenth, W. and Nolte, R.J.M., 1986.** Polytopic Ligand System; Synthesis and Complexation Properties of a Crowned Phthalocyanines. *J. Chem. Soc. Commun.* 1464

- [34] **Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertaş, M. and Bekaroğlu, Ö., 1988.** Synthesis and Characterization of Metal-Free and Metal Derivates of Novel Soluble Crown Ether Containing Phthalocyanine. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 401-406.
- [35] **Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1991.** Synthesis and Characterization of a new Copper(II) Phthalocyaninato Substituted With Four 15 Membered Tetraaza Macrocycles its Water- Soluble Pentanuclear Complexes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3367-3371
- [36] **Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1994.** Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Four 14-membered Tetraza Macrocycles. *Chem. Ber.*127,355-358.
- [37] **Ağar, E., Şazmaz, S., Batu, B. and Özdemir, M., 1995.** Synthesis and Characterization Copper(II) Phthalocyanines Substituted With Four Aza Macrocycle Groups. *Synth and React. Inorg. Met-Org Chem.* 25, 1165-1175.
- [38] **Ağar, E., Şazmaz, S., Gümrükçüoğlu, İ.E., Özdemir, M., 1996.** Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Eight Azamacrocycle Groups. *Synt. React. Inorg. Met-Org. Chem.* 26(7) 1243-1253.
- [39] **Şazmaz, S., Ağar, E., Akdemir, N. and Keskin, İ., 1998.** Synthesis and Characterization of New Phthalocyanines Containing Thio-Oxa-Ether Moities. *Dyes and Pigments* vol. 37, 223-230.
- [40] **Ağar, E., Şaşmaz, S., Akdemir, N. and Keskin, İ., 1999.** Synthesis and Characterization of New Phthalocyanines Containing Four 15-membered Tetrathiaoxa Macrocycles. *Synth. Reacth. Inorg. Met-Org.Chem.* 29 (3) 473-485.
- [41] **Sastre, A., del Rey, B. and Torres, T., 1996.** Synthesis of Novel Unsymmetrically Substituted Push-Pull Phthalocyanines. *J. Org.Chem.* 61, 8591-8597

- [42] **Whörle, D. 2001.** Phthalocyanines in Macromolecular Phases-Methods of Synthesis and Properties of the Materials. *Macromol. Rapid Commun.* 22, 2, 68-97.
- [43] **Meray, Ş., Bekaroğlu, Ö., 1999.** Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines With Four Tridentate NNS Substituted and Four Chloro Groups. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*4503-4510.
- [44] **Kandaz, M., Yaraşır, M.N.U., Koca, A., Bekaroğlu, Ö., 2002.** Synthesis, Characterization and electrochemsitry of Novel Differently Octasubstituted Phthalocyanines. *Polyhedron*, 21, 255-263.
- [45] **Hamuryudan, E., Meray, Ş., Bayır, Z.A., 2003.** Phthalocyanines With Tridentate Branched Bulky and Alkythio Groups. *Dyes and Pigments*, 59, 263-268.

ÖZGEÇMİŞ

14.10.1981 tarihinde Çorumda doğdum. İlkokulu Yozgat Sorgun Yeşilyurt ilkokulu, Ortaokulu Amasya Suluova Lisesi Orta kısmı, Liseyi Samsun Ladik Çok Programlı Lisesinde okudum. 1998 yılında kazandığım Karadeniz Teknik Üniversitesi Rize Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2002 yılında Bölüm birincisi olarak mezun oldum. 2002 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünde Yüksek Lisans Eğitimime başladım.

