

39763

OKTAKİS(ALKİLTİYO)-SUBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE Ag(I), Pd(II) İYONLARIYLA ETKİLEŞİMLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Ayşe Gül GÜREK

Tezin Enstitüye verildiği Tarih : 24 Ocak 1994

Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Şubat 1994

Tezin Danışmanı : Prof.Dr.Özer BEKAROĞLU

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Ali İhsan OKUR

Prof.Dr. Ahmet Gül

ŞUBAT 1994

ÖNSÖZ

1986 yılında TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Kimya Bölümün'de çalışma hayatıma başladığım andan itibaren karşılaştığım her güçlükte yardımlarını esirgemeyen, her türlü imkanı sağlayan ve değerli önerileriyle bana yol gösteren tez yöneticim, hocam Sayın Prof.Dr.Özer BEKAROĞLU'na;

Çalışmalarım süresince büyük ölçüde yardımlarını gördüğüm Prof.Dr.Ahmet GÜL, ve Doç.Dr.Vefa AHSEN başta olmak üzere tüm TÜBİTAK Kimya Bölümü İnorganik Kimya Laboratuvarı elemanlarına;

Tezi büyük bir titizlikle yazan Sayın Birsen GÜNAY ve Deniz OTUK'a teşekkürü bir borç bilirim.

İstanbul, 1994

Ayşe Gül GÜREK

İÇİNDEKİLER

ÖZET	v
SUMMARY	vi
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Ftalosiyanimler	4
2.1.1. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Yapıları	4
2.1.2. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Özellikleri ve	
Stabiliteleri	5
2.1.3. Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri	7
2.1.4. Ftalosiyanimlerin Sentezi	8
2.1.5. Ftalosiyanimlerin Substitüsyon Reaksiyonları	
ve Türevleri	12
2.1.6. Ftalosiyanimlerin Redoks Reaksiyonları	14
2.1.7. Ftalosiyanimlerin Spektral Özellikleri	15
2.2. Sıvı Kristaller	19
2.2.1. Sıvı Kristal Hali	19
2.2.2. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması	20
2.3. Taç Eterli ve Sıvı Kristal Özellik	
Gösteren Ftalosiyanimler	28
2.3.1. Taç Eterli Ftalosiyanimler	28
2.3.2. Sıvı Kristal Özellik Gösteren Ftalosiyanimler	37
2.4. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	45
BÖLÜM 3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER	47
3.1. Maddeler	47
3.2. Aletler	47
BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM	48
4.1. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi	48
4.1.1. 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion Sentezi	48

4.1.2.	5,6-Dikloro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion Sentezi	48
4.1.3.	4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid Sentezi	49
4.1.4.	4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen Sentezi	50
4.1.5.	4,5-Diheksil-1,2-disiyanobenzen Sentezi	50
4.1.6.	4,5-Didodesiltiyo-1,2-disiyanobenzen Sentezi	51
4.1.7.	2,3,9,10,16,17,23,24-okta(heksiltiyo)-29H, 31H..... ftalosiyenin Sentezi	52
4.1.8.	2,3,9,10,16,17,23,24-okta(heksiltiyo)-nikel(II)..... ftalosiyenin Sentezi	53
4.1.9.	2,3,9,10,16,17,23,24-okta(dodesiltiyo)-nikel(II)..... ftalosiyenin Sentezi	53
4.1.10.	2,3,9,10,16,17,23,24-okta(heksiltiyo)-bakır(II)..... ftalosiyenin Sentezi	54
4.1.11.	2,3,9,10,16,17,23,24-okta(heksiltiyo)-kobalt(II)..... ftalosiyenin Sentezi	54
4.1.12.	2,3,9,10,16,17,23,24-okta(heksiltiyo)-çinko(II)..... ftalosiyenin Sentezi	55
4.1.13.	3'ün Pd(II) kompleksi	56
4.1.14.	3a'nın Pd(II) kompleksi	56
4.1.15.	4'ün Pd(II) kompleksi	57
4.1.16.	3'ün Ag(I) kompleksi	57
BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE YORUMLAR		59
5.1.	4,5-diheksiltiyo-1,2 disiyanobenzen ve 4,5-didodesiltiyo-1,2 disiyanobenzen.....	59
5.2.	2,3,9,10,16,17,23,24-okta(heksiltiyo)-29H, 31H..... ftalosiyenin	64
5.3.	Oktakis(alkiltiyo)-substitue Metalli..... Ftalosiyaninler (M=Ni,Cu,Co,Zn)	68
5.4.	Metalli Ftalosiyanlerin (3, 3a, 4) Pd(II) kompleksleri	75
5.5.	2,3,9,10,16,17,23,24-okta(heksiltiyo)-nikel(II) ftalosiyaninin Ag(I) kompleksi	77
5.6.	Ftalosiyaninler (2,3,3a,4,5,6) ve komplekslerinin..... UV/VIS spektrumlarının değerlendirilmesi.....	78
KAYNAKLAR		86
ÖZGEÇMİŞ		91

ÖZET

Ftalosiyanimler genellikle ftalonitril, ftalikanhidrit, ftalimid veya bunların substitüsyon ürünleri ile metal tuzları arasındaki reaksiyonlardan elde edilebilirler. Ftalosiyanimler genellikle güç çözünen bileşiklerdir. Ftalosiyanim kimyasındaki önemli bir hedef de çözünen ürünler elde etmektir. Çözünürlük, periferik olarak hacimli substitüentler (örneğin; -t-butil, $-C_{12}H_{25}$, $-OC_{12}H_{15}$) veya polar gruplar (örneğin; $-SO_3Na$, $-NR_3^+$) ilavesiyle başarılabilmektedir. Makrohalkalarda ftalosiyanimlerin çözünürlüğünü arttırmaktadır. Taç eter, monoaza ve tetra makro halkaları içeren ftalosiyanimlerin sentezi ve incelenmesi grubumuz tarafından yapılan çalışmaların büyük bir bölümünü oluşturmaktadır.

Bu çalışmada 4,5-dikloro-1,2 disiyano benzenden yola çıkarak 4,5-bis (heksiltiy)- (1) ve 4,5-bis (dodesiltiy)-1,2 disiyano benzen(1a) türevleri elde edilmiştir. 4,5-bis (alkiltiy) ftalonitrillerden (1, 1a) DBU ile metallsiz ve susuz metal tuzlarıyla $[NiCl_2]$, $CuCl$, $CoCl_2$, $Zn(OAc)_2$] bu tuzlara karşı gelen, periferik pozisyonlarda sekiz alkiltiy- grubu taşıyan metalli ftalosiyanimler sentezlenmiştir. Bu ftalosiyanimlerin ftalosiyanim/metal oranı 1:4 olacak şekilde Ag^I ve Pd^{II} tuzları ile kompleksleri elde edilmiştir.

Kompleksleşme reaksiyonlarının, spektrofotokimyasal incelemeleri, Ag^I ile kompleksleşmenin agregasyona neden olmasına rağmen Pd^{II} tuzunun ilavesiyle agregasyonun yok olduğu ve 720 nm'de yeni bir Q bandının oluştuğunu göstermektedir.

Elde edilen yeni maddelerin yapısı Elementel analiz, IR, UV-VIS, atomik absorpsiyon ve NMR'la aydınlatılmıştır.

SUMMARY

SYNTHESIS OF OCTAKIS (ALKYLTHIA)-SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES AND THEIR INTERACTIONS WITH Ag(I) AND Pd(II) IONS

The special nature of the macrocycle phthalocyanine and its metal complexes have been known for about 60 years. Since then the unique physical and chemical properties of this class of coordination compounds have been exploited from both the practical as well as the theoretical point of view. Thus, metallophthalocyanines have important uses as commercial dyes, optical and electrical materials, and catalysts.

In recent times compelling reason to study the detailed coordination chemistry of metallophthalocyanines has arisen. The great activity in bioinorganic chemistry of metallophthalocyanines has arisen. The great activity in bioinorganic chemistry has led to veritable avalanche of work on metalloporphyrins and other naturally occurring macrocyclic coordination compounds. Thus the metallophthalocyanines are being examined in earnest and their properties compared to those of the porphyrin complexes in hopes of arriving at an understanding of how the naturally occurring macrocyclic porphyrin ligand affects the properties of the metal [3].

Unsubstituted and substituted phthalocyanines are widely used as pigment and dyes. Various other properties for new applications were investigated more recently: photosensitization in solution, photodynamic activity in the photodynamic cancer therapy, electrocatalysts for the dioxygen reduction in fuel cell reactions, photoreductions or photooxidations in photoelectrochemical cells, electrochromic processes as thin films, materials for electrophotography, charge separation in photovoltaic cells, optical information storage systems, catalysts, for mercaptan oxidations and use as sensors. For most of these applications, phthalocyanines bearing substituents had to be prepared in order to improve the above mentioned properties and to enhance the solubility or to perform coupling to

other reagents like polymers [23].

The rich coordination chemistry of phthalocyanine complexes has promoted the researches to "tailor" specific products with certain properties which are required by high technology applications. The two variables are the central metal ion and the peripheral substituents: when the possibility of inserting great number of different metal ions into phthalocyanine core is combined with the opportunity of unlimited number type of substituents, the possibility of obtaining novel products is infinite.

Our primary aim has been the synthesis of new phthalocyanines with various functional groups and/or macrocycles. Among these we may cite the N and O containing functionalities such as crown ethers[6,7,8,12], aza-crown ethers[14,15], diazatrioxa-[24] or tetraaza macrocycles [16,17,18]. Substitution with four or eight long chain alkoxy groups has been also frequently encountered [22]. The consequence of these substituents have been enhanced solubility, alkali or transition metal ion binding, ion channel and discotic mesophase formation [21].

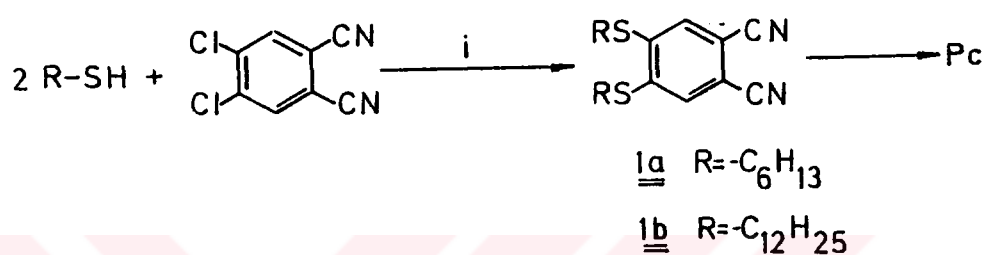
Pure substituted phthalocyanines are prepared by cyclotetramerization of substituted 1,2-dicyanobenzenes or 1,3-diimino-1H-isoindoles[1,2,4]. If monosubstituted 1,2-dicyanobenzenes are employed, tetrasubstituted phthalocyanines with the disadvantage of a mixture of place isomers are obtained. 4,5-disubstituted derivatives as starting materials lead to 2,3,9,10,16,17,23,24-identically substituted phthalocyanines. The two substituents of the 1,2-dicyanobenzenes had to be introduced at a precursor, and a longer preparative route is necessary for 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines. 1,4,8,11,15,18,22,25-octaalkoxy substituted phthalocyanines are obtained by alkylation of 2,3-dicyanobenzenes followed by their conversion to phthalocyanines [38].

Phthalocyanines substituted with thia-donors are rather few [26,27]. Also a small number of recent patents and proceedings describe the use of these types of compounds as IR absorbers [28,29,30]. The shift of the high intensity Q bands to the longer wavelengths is a common feature of these compounds.

We have recently reported the synthesis of metal-free and Ni(II) phthalocyanines with four long chain alkylthioether substituents and their complexation through thia-donor groups with Ag(I) and Pd(II) ions[31]. While the tetrasubstituted phthalocyanines obtained from 4-substituted-phthalonitriles are a mixture of o-bis(thioether)s with metal ions is naturally expected to be

different than the mono-derivatives. In the present work, phthalocyanines with eight peripheral alkylthioether substituents have been accomplished and their complexes with the same metal ions are investigated.

4,5-Dichloro-1,2-dicyanobenzene was used recently to prepare 4,5-disubstituted-phthalonitrile derivatives through base-catalysed nucleophilic aromatic displacement reaction[23,28,29]. The same reaction route was applied to prepare 4,5-bis(hexylthio)- and 4,5-bis(dodecylthio)-1,2-dicyanobenzene (**1a** and **1b**) from the corresponding n-alkylthiols and 4,5-dichloro-1,2-dicyanobenzene (Scheme 1). The reactions were carried out in dimethylsulfoxide at room temperature with a pretty high yield (~ 80%).

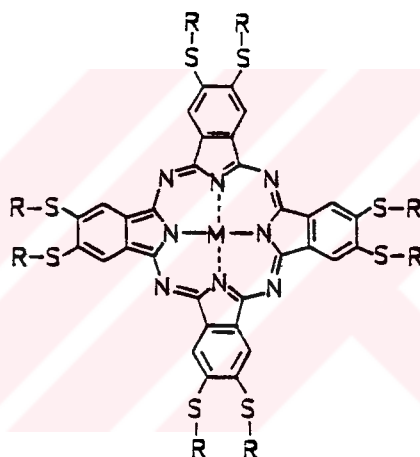


Scheme 1.(i) K_2CO_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$

Cyclotetramerization of the phthalonitrile derivative(**1a**) into metal-free phthalocyanine(**2**) was accomplished in n-pentanol in the presence of a strong base (DBU) at reflux temperature[23,32] (Figure). The metal-phthalocyanines (**3-6**) were obtained by using the anhydrous metal salts (NiCl_2 , CuCl , CoCl_2 and $\text{Zn}(\text{OAc})_2$). Column chromatography with silicagel was the method to obtain the pure product from the reaction mixture. The intensely green colored products are very soluble in a number solvents such as chloroform, dichloromethane, carbon tetrachloride, benzene, THF, petroleum ether, etc. The solubility of **3** in dichloromethane as determined spectrophotometrically was $7.8 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ which was even higher than the other soluble phthalocyanines such as tetrakis (crown ether)- or tetradodecylthio-substituted ones[31].

The interaction of silver(I) and palladium(II) ions with the thioether groups of the phthalocyanines gave products with phthalocyanine: metal ratio of 1:4. They can be easily differentiated from the free phthalocyanines by their bluish tone and lesser solubility in common solvents, especially in the case of Pd^{II} derivatives.

Elemental analyses, IR, ^1H and ^{13}C NMR and UV-VIS spectra confirm the proposed structures of the compounds. In the IR spectra of **1a** and **1b**, the intense absorption bands at 2240 and 2220 cm^{-1} respectively, correspond to the $\text{C}\equiv\text{N}$ groups, which disappear after their conversion to the phthalocyanines. The N-H groups in the inner core of metal-free phthalocyanine **2** cause the absorption at 3300 cm^{-1} ; these protons are also very well characterized by ^1H NMR spectrum which shows their chemical shift at -3.21 ppm as a result of the 18 π -electron system of phthalocyanine ring[6-8]. A distinct difference encountered in the ^1H NMR spectra of the phthalocyanines **2-6** when compared with our previous works with macrocycle-substituted ones is the sharp peaks which show the lesser tendency of aggregation in **2-6** even in the concentration used for NMR measurements[12-15, 24]. The ^{13}C NMR spectral data given in Table 5.2 are also in accordance with the expected structures.



	M	R
2	2H	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$
3	Ni	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$
3a	Ni	$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$
4	Cu	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$
5	Co	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$
6	Zn	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$
3-4 PdCl₂	Ni	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$
3-4 AgNO₃	Ni	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$
3a-4 PdCl₂	Ni	$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$
4-4 PdCl₂	Cu	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$

Figure 1. Octakis(alkylthia)-substituted Phthalocyanines and Their Complexes

Octakis(alkythio)-substituted phthalocyanines **2-6** show intense Q absorption bands above 700 nm (Table 5.3). When compared with octakis(alkyl- or alkoxy)-substituted ones, the shift of this intense band is especially important and will receive further attention for various near IR applications. The characteristic Q-band has been considered as a probe in discussing the self-assembling features of phthalocyanines in solution[4]. While the monomeric species with D_{2h} symmetry (i.e. metal-free derivatives) shows two intense absorptions of comparable intensity around 700 nm, those having D_{4h} symmetry give only a single band in this region. Any increase in the concentration results with the aggregation of phthalocyanine molecules which is clearly observed by a blue shift of Q band with some decrease in the intensity. It has been also concluded that aggregation is enhanced with solvent polarity and with the presence of aliphatic side chains[6-8,20,39,40]. When the electronic spectra of the phthalocyanines **2-6** were investigated, some peculiarities could be easily observed. The two intense Q bands of the metal-free derivative **2** were somewhat distorted leading to a third band of medium intensity around 670 nm. The Ni(II) phthalocyanine showed a completely novel behaviour in the lower energy side of the spectrum: While the Q band was appeared as an intense peak at 702 nm with a shoulder around

675 nm corresponding to the monomeric and aggregated forms in chloroform or THF, its spectra in the solvents of lower dielectric constant such as CCl_4 or benzene were completely different and is contradictory to the expectations. Here we observed an intense Q band splitted into a doublet at 669 and 700 nm in these apolar solvents. These two absorptions cannot be attributed to the monomeric and aggregated species, while the solvents of low polarity are known lead to monomers especially in the concentrations studied (10^{-5} mol/dm³). Also the shape of the Q band region of **3** in CCl_4 is completely different than those encountered for many soluble metallo-phthalocyanines which have a broad absorption for the dimers, trimers, etc. in the higher energy side with a satellite band at higher wavelengths for the monomers[41, 42]. Since similar spectra have been obtained in the cases of both **3a** with C_6 and **3b** with C_{12} substituents, alkyl chain length should not be expected to have any contribution. In order to test the effect of central metal ion on the changes in Q band, the spectra of all phthalocyanines **3-6** in these solvents have been carefully investigated: It has been observed that in addition to Ni(II) phthalocyanine (**3**) similar splitting of the Q band, but to a lesser extent, has been occurring only for the Cu(II) derivative **4**. This result might be interpreted as the formation of some intermolecular interactions between the central metal ion of one molecule with the thiaether groups of another one.

When the interaction of **3** in THF:H₂O (7:0.2) with Pd²⁺ and Ag⁺ ions in the same solvent mixture has been followed spectrophotometrically, two completely different coupling patterns between phthalocyanine units have been observed according to the changes in the Q band region. While addition of small increments of Ag⁺ leads to gradual disappearance of monomeric species which show absorption at 698 nm and simultaneously enhancing the intensity of aggregated species around 665 nm, portionwise addition of Pd²⁺ ions immediately causes the disappearance of the shoulder at 665 nm corresponding to the aggregated species and a new absorption band at 720 nm comes out, which reaches a higher intensity than the original Q band at 700 nm when Pd:Pc ratio of four has been maintained. In order to eliminate the possibility of any contribution of solvent effect, blank tests have been applied and no appreciable changes could be observed. The sequences of titration with silver ion closely follows the results obtained in our previous work with tetra(alkylthia) substituted phthalocyanines[31]; consequently we might propose the interaction of the thia-ether groups of two different phthalocyanine molecules with silver ion to form network type polymer units which then will form the aggregates. The electronic configuration of the d⁸ metal ion, Pd (II), dictates a preference for square planar geometry also with some dithia ether complexes[35]. While two of the coordination sites are saturated by thia groups, the other two are by chloride ions[36]. When the complexes obtained from benzene-1,2- bis (thioether) with PdCl₂ is investigated on a model compound, it can be easily observed that the plane of the complex makes some angle with the plane of the benzene nucleus. Consequently, we should expect four [PdS₂Cl₂] planes directed out of the plane of phthalocyanines **3**, **3a**, or **4** and it will cause the decomposition of aggregation of planar phthalocyanine molecules in the solution in their free states. The changes observed in the Q band of **3** by titration with Na₂PdCl₄ closely follows this assumption. The new band at 720 nm comes out also as a consequence of the lowering in the symmetry of the molecule. The insolubility of **3**. 4PdCl₂ compound in solvents such as chloroform, dichloromethane, benzene, THF prevented the attempts to compare the spectra obtained directly from the reactants in solution with those of the isolated complex. The visible spectrum of **3**.4PdCl₂ in dmf was identical with the spectrum of the free phthalocyanine indicating that the complex had been decomposed in this solvent. In contrast to the Pd^{II} complexes, in the case of silver(I) the Q band region of the spectra were very similar in halogenated solvents in both cases.

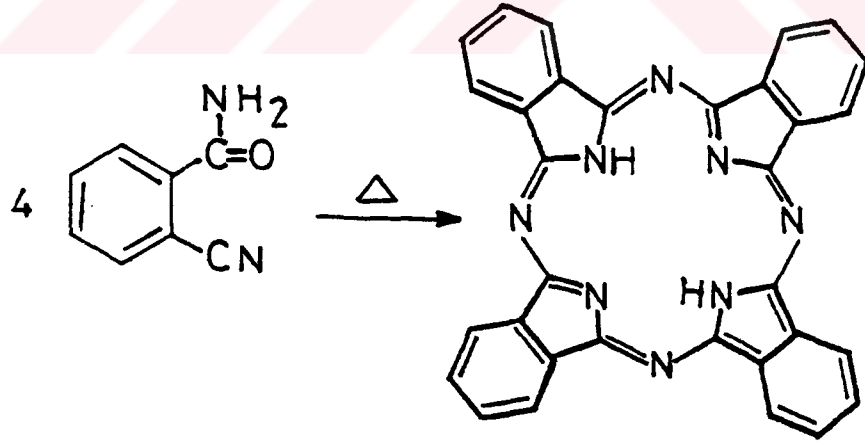
In conclusion, the high solubility and red-shift of the Q-band in the octakis (alkylthio) substituted phthalocyanines should be mentioned along with the donor capabilities of the thia groups. The mesogenic properties as well as their electrical conductivity will be investigated in due course.



BÖLÜM 1. GİRİŞ

Ftalosiyaninler tetrabenzoforpirazin içeren koyu renkli bileşiklerdir. Ticari önemlerinden dolayı 1928 yılından sonra en çok araştırma yapılan sentetik boyar madde sınıfını oluştururlar. Bu bileşikler parlak mavi, yeşil tonlarındadır. En önemli özellikleri, kuvvetli oksitleyici reaktifler dışında ışığa ve kimyasal maddelere karşı dayanıklı olmalarıdır.

Ftalosiyanin (kısaca Pc) ilk kez 1907'de Londra'da Braun ve Tcherniac isimli iki araştırmacı tarafından ftalimid ve asetik anhidritten, o-siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak tesadüfen elde edilmiştir. Bu metalsiz ve substitue olmamış ftalosiyaninin yapısı çeyrek yüzyıl sonra Lintead ve Robertson tarafından X-ışınları difraksiyon yöntemiyle aydınlatılmıştır [1].



Şekil 1.1. Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi

1935 yılında ilk defa büyük ölçüde üretilerek piyasaya verilmiştir. Ancak ftalosiyanın ve türevleri üzerine çalışmalar yaklaşık yılda 1200 yayın ve patent ile günümüze kadar gelmiştir. Periyodik cetveldeki metallerin çoğu ile kompleksleri yapılmış, bunların fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Formül olarak metalli ve metalsiz ftalosiyanınlar porfirinler ile akrabadır. Bu maddenin teknik yönden önem taşıyan dokuz kristal şekli mevcuttur. Solvent, temperatur gibi faktörler bu kristal şekillerini etkiler. Piyasadaki ticari ftalosiyanınlar çok çeşitlidir. Endüstriyel yönden önemli olan ftalosiyanınların kristal şekilleri için değişik metodlar geliştirilmiş ve gittikçe artan çok değişik çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. 1930'dan sonraki dönemde ftalosiyanınların X-ışınları spektrumu, magnetik, katalitik, yükseltgenme, indirgenme, fotoiletkenlik, fotokimyasal, çözünürlük, dielektrik ve yarı iletkenlik özellikleri araştırılmıştır.

İlk defa elde edilen ve patenti alınan ftalosiyanın boyası bir Pc-polisülfonattır. 1930 yıllarından başlayarak günümüze kadar ftalosiyanınların yaygın olarak kullanıldıkları yerler, şu şekilde sıralanabilir:

- a) Tükenmez kalemelerde
- b) Plastik ve metal yüzeylerinin boyanmasında
- c) Blue-jean ve diğer giyim eşyalarının boyanmasında
- d) Fotokopi makinalarında foto iletken olarak
- e) Kimyasal gaz sensörlerde
- f) Elektrokromik display aracı olarak
- g) Optik bilgisayar okuma ve yazma disklerinde
- h) Bilgisayarlarda bilgi depolama sistemlerinde
- ı) Yakıt pili uygulamalarında elektro katalizör olarak

- i) Fotovoltaik hücrelerde
- j) Laser boyası olarak
- k) Sıvı-kristal display uygulamalarında

Son yıllarda elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite elektrokromik özellik v.s. gibi değişik özelliklerinin tesbit edilmesi ftalosiyanimlere yeni uygulama alanları açmıştır. Ftalosiyanın çekirdeğine periferik substituentlerin eklenmesi, değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlayacaktır. Bu açıdan, başka metal iyonlarını bağlayabilecek donör grupları taşıyan makrohetero halkalı gruplar özellikle yararlıdır. Donör grup olarak yalnız oksijen içeren taç eterler, alkali ve toprak alkali metalleri ile katılma bileşiği oluştururken, makroaza halkaları geçiş metalleri ile kompleks oluşturur. Substitüe olmamış ftalosiyanın bileşikleride suda ve organik çözücülerde hiç çözünmediklerinden, ftalosiyanın kimyasındaki araştırmaların önemli bir diğer hedefi de çözünür ürünler elde etmektir.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyaninler

2.1.1. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Yapıları:

Ftalosiyaninler aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden hazırlanabilir. Eğer karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değil ise ftalosiyanin sentezi mümkün değildir. Ayrıca ftalosiyanin sentezi için gerekli diğer bir şartta karboksi veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ bulunmasıdır.

Ftalosiyanin molekülü oldukça gergin bir yapıda olup, dört iminoisindol çekirdeğinden oluşmuştur. Metal içeren ftalosiyaninlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenden dolayı metalsiz ftalosiyaninlerin eldesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyaninlere kıyasla daha düşüktür.

Ftalosiyaninlerin, yapı olarak yeşil yapraklı bitkilerin pigmenti olan klorofil ve kana renk veren hemin ile yakın benzerliği vardır.

2.1.2. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri ve Stabiliteleri:

Ftalosiyanin molekülünün merkezini oluşturan isoindolinin hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar.

Metal içeren ftalosiyaninler genel olarak iki bölümde toplanabilir; elektrovalent ve kovalent. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Lityum ftalosiyanin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin oluşur.

Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha karardır. Bazı türleri inert ortamda 400-500°C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi; metal ile ftalosiyanin molekülü arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo(yalancı) aromatik karakter taşımasıdır. Ancak berilyum, kalay, kurşun, mangan ve magnezyum metallerini içeren ftalosiyaninler kararlı değildirler. Bu komplekslerin kararlılığı, ancak metal iyonu çapının, ftalosiyaninin ortasındaki oyuk çapına uygun olması ile gerçekleşir. Örneğin; ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı 1.35 °A, buna karşılık kurşunun çapı 1.75 °A, magnezyumun çapı ise 1.18 °A' dur.

Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının da Pc komplekslerini elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metal(-2) değerlikli Pc ile iki bağ yapar; geriye kalan bağlar ise ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur. Örneğin; Fe(III) klorür ile ftalonitril reaksiyona sokulduğunda klorademir-Pc elde edilir.

Ftalosiyaninler genel olarak suda çözünmezler. Elektrovalent ftalosiyeninlerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşılık kovalent türde olanlar 1-klornaftelen gibi bazı organik çözücülerde çözünürler. Buna karşılık ftalosiyeninlere çeşitli substitüe grupların eklenmesiyle organik çözücülerdeki çözünürlükleri arttırılabilir. Bütün ftalosiyeninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler. Bakır ftalosiyenin seryum sülfatlı ortamda kolaylıkla yükseltgenir. Bu özellik bakır ftalosiyeninlerin kantitatif analizlerinde kullanılır.

Metal ftalosiyeninlerin özellikle demir ftalosiyenininin ilginç bir özelliği oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yapmasıdır. Böylece ftalosiyenin varlığında benzaldehit hava ile benzoik asite oksitlenebilir.

Ftalosiyaninlerin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın 2 hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu v.s. metallerle doldurulabilir. Metalin dört valansı ko-planar olmalıdır. 4 koordinatlı Be, Mn, Fe ve Co türevleri de kristallerde düzlemsel simetriyi gösterirler. CoCl_2 'deki kobaltın ve çeşitli türevlerdeki berilyumun tetrahedral simetrisi karşısında, kobalt ve berilyum ftalosiyeninlerin düzlemsel konfigürasyonları, ftalosiyenin kafesinin

yapısal kararlılığını gösterir.

Bakır ve kobaltı ftalosiyanimlerden uzaklaştırmak için % 25-65 H_2SO_4 ve 25-70°C de yapılan muamele sonucunda çözeltilerde metal konsantrasyonları $0.6-92 \times 10^{-5}$ M olarak (5-100 saatlik bekletilmekten sonra) bulunmuştur. Ftalosiyanimlerin bozulması, artan H_2SO_4 konsantrasyonu ile artar. Maksimum % 80 H_2SO_4 çözeltisinde ftalosiyanim yarılanma zamanı 0°C'da 1.1 saat ve 50°C'da 0.0042 saattir. Asit konsantrasyonu daha fazla arttırılıyorsa bozunma hızı hızla azalır. Örneğin; %98 H_2SO_4 'de 50°C'da yarılanma zamanı 140 saattir. Metalli ftalosiyanimlerin dissosiasyonunda stabilite şu sıraya göre artar: $ZnPc < CuPc < CoPc < NiPc < CuPcCl_{15} < Al(HSO_4)Pc$.

2.1.3. Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri:

Substitüe olmamış ftalosiyanimlerin ticari yönden önemli olan iki tip kristal yapısı vardır; α -yapısı ve β -yapısı. Bu iki yapı arasında çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık farkı vardır. β -yapısı, α -yapısına kıyasla daha karardır. Bu yapılar X-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilir.

Meta stabil α -yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asidi içinde çözünmüş ftalosiyanim hızla seyreltilmesi ile α -yapısının çökmesi bu olaya örnek olarak verilebilir. Daha kararlı olan β -yapısı ise sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. Ayrıca, α -yapısı 200°C ve daha yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β -yapısı elde edilir [2].

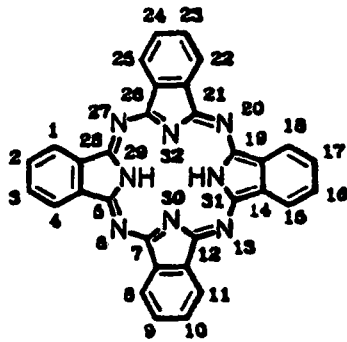
2.1.4 Ftalosiyeninlerin Sentezi:

Metalsiz ftalosiyeninler ftalonitril ile aminlerin, fenollerin veya alkali metal alkolatların arasındaki reaksiyonlardan elde edilir. Diğer bir yol ise elektrokovalent metalli ftalosiyeninlerin komplekslerinden metalin çıkarılmasıdır. Bu yol metalsiz ftalosiyeninlerin eldesinde en uygun yöntemdir[3].

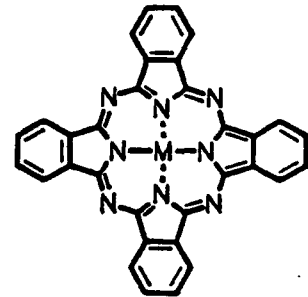
Metal içeren ftalosiyenin sentez yöntemleri ise şöyle sıralanabilir;

1. Ftalonitril veya bunun substitüsyon ürünleri ile metal veya metal tuzlarının reaksiyonundan,
2. Ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların substitüsyon ürünlerinin, inert çözücü içinde amonyum molibdat katalizörü yardımıyla metal veya metal tuzu ve üre ile olan reaksiyonundan,
3. o-dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin reaksiyonlarından,
4. Metalsiz ftalosiyeninlere metal ilavesi veya metalli ftalosiyeninlerin uygun şartlarda metalinin başka bir metalle yer değiştirilmesinden.

Bu sentez yöntemlerinin hepsinde, reaksiyon birden fazla basamakta yürümekte ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.



(1) Metalsiz-Pc

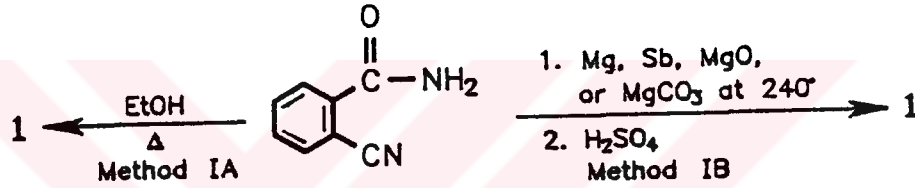


(2) Metalli-Pc

Ftalosiyeninlerin Sentez Yöntemleri:

a) o-siyano benzamidden:

İlk ftalosiyenin sentezi o-siyano benzamidin etanol içinde reflaks edilmesiyle, düşük verimle gerçekleştirilmiştir[Şema I, Metod IA]. Daha sonra Linstead tarafından yapılan çalışmada o-siyano benzamid, magnezyum, antimon metali veya magnezyum oksit ve magnezyum karbonat gibi magnezyum tuzları ile 230°C üzerine ısıtılarak önce metalli ftalosiyenin %40 gibi bir verimle sentezlenmiştir. Daha sonra metalli ftalosiyenin derişik H_2SO_4 ile muamele edilerek metalsiz ftalosiyenin elde edilmiştir[Şema 2.1, Metod IB].



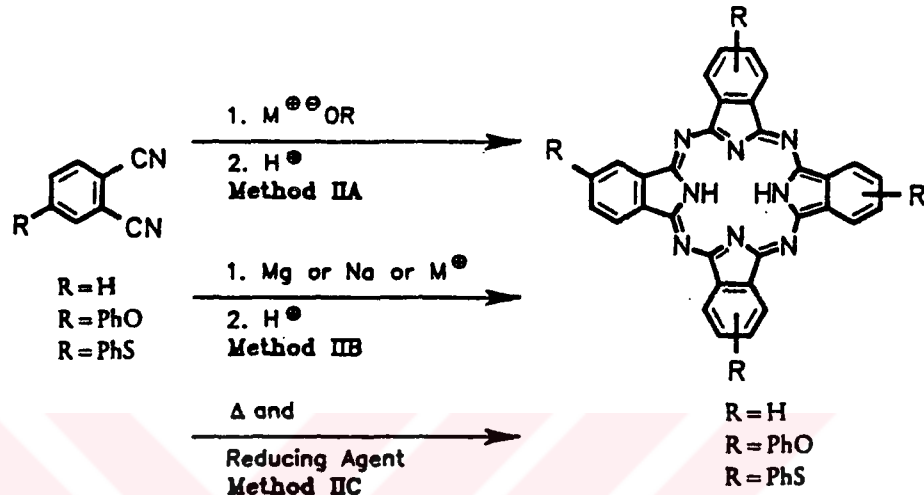
Şema 2.1. o-siyano benzamidden Ftalosiyenin Sentez Metodları

b) Ftalonitrilden:

Ftalonitrilin 135-140°C'de n-pentanol veya diğer alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi disodyum ftalosiyanini verir. Elde edilen metalli ftalosiyaninden derişik H_2SO_4 ile direk olarak metalsiz ftalosiyanine geçilebilir[Şema 2.2, Metod IIA]. Bu metotta ftalonitrilin, 2-N,N-dimetilaminoetanolda amonyak gazı ile muamelesiyle %90 verimle, asitle muameleye gerek kalmadan metalsiz ftalosiyenin elde edilir.

Ftalosiyeninler kuvvetli bazik şartlara karşı stabil olduklarından, bu metodla çok çeşitli substitüe ftalosiyeninler elde etmek mümkündür. Aynı metodla, ftalonitril çözeltisi standart şartlar altında UV ışığı ile bir ön ısıtma

eşliğinde, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene(DBU) yada 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene(DBN) gibi kuvvetli bazlarla reaksiyon vererek oldukça yüksek verimle metalsiz ftalosiyanın elde edilmiştir.



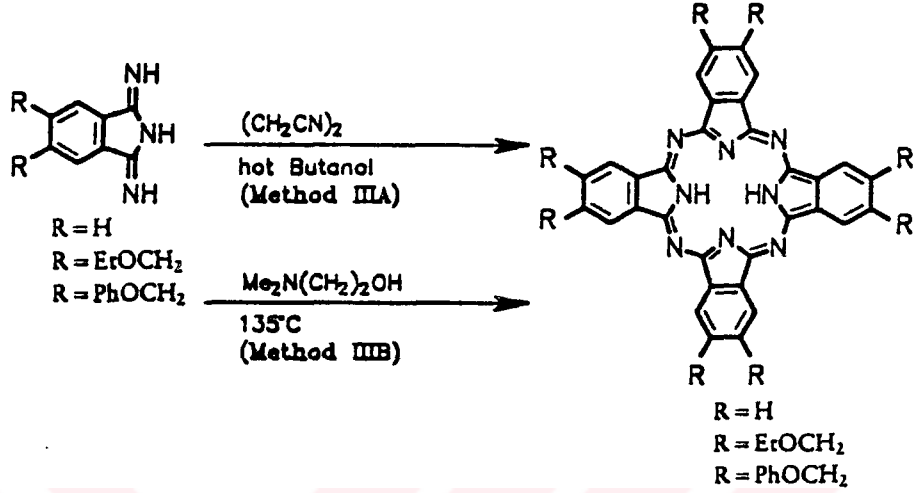
Şema 2.2. Ftalonitrilden Ftalosiyanın Sentez Metodları

Ftalonitril, $200^{\circ}C$ 'nin üzerinde magnezyum veya sodyum metali ile reaksiyona sokularak elde edilen metalli ftalosiyanın derişik H_2SO_4 ile muamele edilerek metalsiz ftalosiyanine geçilmiştir[Şema 2.2, Metod IIB]. Hidrokinon, tetrahidropridin veya 4,4'-dihidrobifenil kullanılarak, substitüe ftalonitrilin kapalı tüp içinde $180^{\circ}C$ 'de reaksiyona sokulmasıyla substitüe metalsiz ftalosiyanın elde edilmiştir[Şema 2.2, Metod IIC]. Bu metodların hepsinde başlangıç maddesi olarak ftalonitriller kullanılmasına rağmen, bunlar çok farklı reaksiyonlardır. Bu nedenle farklı mekanizmalar ve farklı ara ürünler üzerinden yürürler.

c) 1,3-diiminoisoindolinden:

Ftalonitrilin metanoldeki çözeltisinden sodyum metoksit varlığında, sıcakta

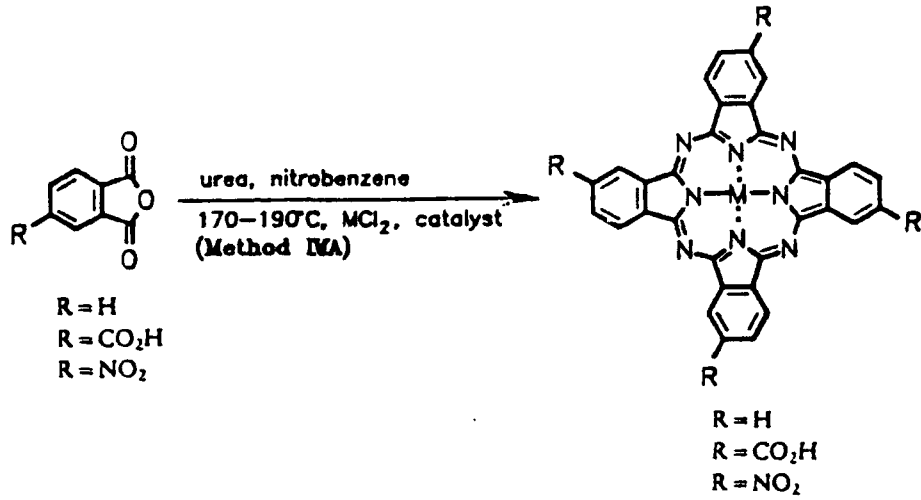
amonyak gazı geçirilerek 1,3-diiminoisoindolin elde edilmektedir.



Şema 2.3. 1,3-diiminoisoindolinden Ftalosiyanin Sentez Metodları

1,3-diiminoisoindolin bileşiği sıcak formamid içinde $NiCl_2$ ile muamele edilerek %96 verimle metalli ftalosiyanin elde edilmiştir. Yine 1,3-diiminoisoindolin süksinonitril veya kaynayan tetralin gibi hidrojen verici bir reaktifte ısıtıldığında %34 veya %45 gibi verimlerle metallsiz ftalosiyanin elde edilmiştir[Şema 2.3, Metod III-A]. Ayrıca isoiminoindolin bileşiği 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde riflaks edilerek %85 verimle metallsiz ftalosiyanin sentezlenmiştir[Şema 2.3, Metod III-B].

Metalli ftalosiyaninler için; ftalikanhidrit veya ftalik asit, ftalimid ve ftalamid gibi bileşikler başlangıç maddesi olarak kullanılabilir. $170-190^\circ C$ 'de nitro benzen içinde çözülmüş olan ftalikanhidrit, katalizör olarak amonyum molibdat kullanılarak, üre ve MCl_2 (metal tuzu) ile reaksiyona sokularak metalli ftalosiyaninler elde edilmektedir[Şema 2.4, Metod IV] [4].



Şema 2.4. Ftalikanhidritten Ftalosiyanın Sentez Metodu

2.1.5. Ftalosiyanın Substitüsyon Reaksiyonları ve Türevleri

Ftalosiyaninler, aromatik sistemler olduğundan, bunlara nükleofilik aromatik substitüsyon, elektrofilik aromatik substitüsyon gibi aromatik kimyasının bilinen reaksiyonları uygulanabilir. Metalli veya metallsiz ftalosiyaninlerin halojenasyon, sülfolama ve nitrolama gibi elektrofilik aromatik substitüsyon reaksiyonlarından elde edilen ürünler tek değil, bir karışım halindedir. Bu karışımların boyar madde olarak kullanılmasına rağmen çok fazla önemi yoktur.

Metallsiz ftalosiyaninler merkezde 2, dış benzen halkalarında 16 tane olmak üzere toplam 18 hidrojen atomu içerirler. Merkezdeki hidrojenlerin sadece metal iyonlarıyla yer değiştirebilme özelliğine karşılık, benzen halkalarında bulunan hidrojen atomları birçok uygun substitüentle yer değiştirebilir. Bundan

dolayı erimiş NaCl veya ftalikanhidrit içinde doğrudan klorlama ile benzen halkaları üzerinde mevcut olan 16 uygun yer kısmen veya tamamen klor atomları ile doldurulabilir.

Ftalosiyanın türevlerini elde etmek için kullanılan başlıca iki yöntem vardır:

1- Direkt yöntem

2-İndirekt yöntem

Direkt yöntemde,ftalosiyanın doğrudan doğruya reaksiyona sokulur ve sonuçta elde edilen üründe substitüentler gelişigüzel bir dağılım gösterirler. İndirekt yöntemde ise, önce ftalosiyanıni oluşturacak ligand, substitüsyon reaksiyonuna sokulur ve daha sonra ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilir. Böylece substitüentler halka üzerinde eşit olarak dağılmış olur.

Substitüe ftalosiyanınler, substitüe olmayanlara göre farklı özellikler gösterirler. Bu farklar içerisinde en önemlisi, ftalosiyanın çekirdeğine dallanmış büyük bir grubun ilavesiyle çözünürlüğün değişmesidir. Bazı durumlarda oksokromik grubun ftalosiyanın çekirdeğine ilavesi ile daha donuk ve açık yeşil renkte ürün elde edilir. Alkoksi, ariloksi, alkilmerkaptto veya arilmerkaptto gruplarının ftalosiyanine ilavesi ile molekülün rengi yeşile kayar. Açıl ftalosiyanınler ile açıl klorür arasındaki Friedel Crafts reaksiyonu ile hazırlanmaktadır.

Ftalosiyanınler direkt olarak nitrolanamazlar. Bunun nedeni ftalosiyanınlerin kuvvetli oksitleyici reaktiflerle kolaylıkla yükseltgenerek ftalimide

dönüşmeleridir. Ftalosiyaninlerin nitro türevlerinin eldesinde en iyi yol, nitroftalonitril veya nitroftalimidin uygun çözücü içinde metal tuzu ile ısıtılmasıdır. Nitroftalosiyaninlerin pigment olarak fazla bir önemleri yoktur, ancak amino ftalosiyanin eldesinde aminoftalimid veya aminoftalonitril kullanılmaz. Bunun yerine nitroftalosiyanin asitli ortamda kalay(II) klorür, sodyum sülfür veya sodyum hidrojen sülfür ile indirgenerek amino ftalosiyanin elde edilir. Amino ftalosiyaninler kuvvetli asitlerle muamele edildiklerinde kuaterner tuzu oluştururlar. Bu olay sonunda halkadaki elektron yoğunluğu azaldığından ftalosiyanin rengi maviye döner. Amino grupları hidroklorik asitli ortamda kolaylıkla diazolanabilir ve bu diazo bileşiği kenetlenme ve yer değiştirme reaksiyonları için uygun bir ara ürün oluşturur.

2.1.6. Ftalosiyaninlerin Redoks Reaksiyonları

Divalent metal iyonlarının ftalosiyanin kompleksleri kimyasal ve elektrokimyasal olarak indirgenebilir. $[M(Pc)]$ 'nin THF'de sodyum veya dilyum benzofenonla olan reaksiyonu sonucunda $[M(Pc)]^{n-1}$ şeklinde bir seri anyon elde edilebilir, $M=Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Mg(II)$ ve $Al(III)Cl$ ($n=1'$ den 4'e kadar). $[Zn(Pc)], [Al(Pc)Cl], [Ni(Pc)]$ ve $[Mg(Pc)]$ komplekslerinde redüksiyon ftalosiyanin ligandında olurken, metalde bir redüksiyon yoktur. $[Cu(Pc)]$ 'de ise ilk redüksiyon ürünü indirgenmiş Pc^- ligandının $Cu(II)$ kompleksi olan $[Cu(Pc)]^-$ iken; ikinci ürün Pc^- ligandının $Cu(I)$ kompleksidir.

$[M(Pc)]$ 'nin geçiş metal komplekslerinin 1-klornaftalen içinde elektrokimyasal oksidasyon değerleri ölçülmüştür. Kolay okside olabilme sırasına göre, $Mn(II) > Fe(II) > Co(II) > Cu(II) > Ni(II)$ şeklindedir. $Zn(II)$,

Cu(II), Ni(II) için ftalosiyanin ligandı okside olurken, Mn(II), Fe(II) ve Co(II) halinde metal $M(II) \rightarrow M(III)$ şeklinde okside olmaktadır. Ftalosiyanin kompleksleri kolaylıkla hem indirgenebilmekte hem de yükseltgenebilmektedir. Bu tahminen ftalosiyanin halkasındaki artan delokalizasyonun bir sonucudur [3].

2.1.7. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri:

Ftalosiyaninler amfoterik maddelerdir. Örneğin; içteki iki imino protonunu kaybederek Pc^{-2} anyonu oluşur. İçteki temel N atomları ve dört köprü azotları muhtemel protonasyon taraflarıdır. Her ne kadar metal ftalosiyaninler dört dişli ligandın tuzları ise de, ftalosiyanin asiditesi hakkında bir bilgi mevcut değildir. İçteki azot atomlarının protonasyonu ilgi çekicidir. Zira bazı porfirinlerde bu atomların protonlanması, muhtemel elektrostatik itmelerden ötürü büyük ölçüde sterokimyasal değişimler meydana getirir. Ftalosiyaninlerin bazı kuvvetli asit ve bazlarla olan reaksiyonları kondüktometrik ve spektrofotometrik tekniklerle incelenmiştir. Ftalosiyanin çözeltisi kuvvetli baz taktirinde, metalli ftalosiyaninlerle aynı spektrumu gösterir. Bu çözeltiye asit ilave edilirse, normal spektrum elde edilir ve bu durum merkezdeki imino gruplarının reversibil olarak deprotonasyonundan ileri gelir. Ftalosiyanin ve CuPc'nin klorosülfirik asit çözeltilerindeki kondüktiviteleri her iki bileşikte de molekül başına 4-kloro sülfat iyonunun meydana geldiğini gösterir. Buna göre bu asidik çözeltide yalnız köprü azotlarının proton aldığı tahmin edilmektedir.

Her ne kadar ftalosiyaninler genellikle bilinen organik solventlerde 10^{-5} - 10^{-4} M mertebesinde çözünürse de, görünür sahada görülen en şiddetli $\pi-\pi^*$ geçişleri 600-700 nm alanında eşit iki band ve MPc ise bu aralıkta tek bir

band verir. Bu sebepten metallsiz ve metalli ftalosiyaninler 600-700 nm alanındaki karakteristik spektrumlarıyla tanınırlar.

Metallsiz ftalosiyaninler için teorik olarak yapılan hesaplamalarda 600 ve 350 nm civarında ikişer absorpsiyon bandı göstermeleri gerektiği tespit edilmiştir. 1-klornaftalende alınan spektrum da bu hesaplamaları doğrulamıştır.

Tetrasulfo-bakır(II) ftalosiyaninin görünür bölge spektrumu konsantrasyona bağı olarak farklılık göstermektedir. Konsantrasyonun yeterince düşük olduğu durumlarda($c < 10^{-5}$ M) sadece monomer yapı söz konusu olmakta ve 600 ile 680 nm civarında görülen iki absorpsiyon bandından ikincisi şiddetlenmektedir. Konsantrasyonun artışı agregasyonu meydana getirdiğinden, dimer, trimer, vs. oluşumu sonucunda 600 nm civarındaki bandın şiddeti artmakta, diğeri azalmaktadır[3,5].

CRPc(benzo-15-crown-5 substitüe metallsiz ftalosiyanin) ve değışik metal türleri, kloroform gibi organik solventlerde çözündüğü için UV/VIS spektrumları alınmıştır. Bu ftalosiyaninlerin 670 nm civarındaki bandı, taç eterler yardımıyla dimerleşmeyi kolaylaştıran alkali metaller ilavesiyle genişlemiş ve daha kısa dalga boyuna kaymıştır[6,7].

Ftalosiyaninlerin IR ve Far-IR spektrumları detaylı olarak incelenmiş, fakat gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin büyüklüğü tüm bandların karakterize edilmesini güçleştirir. Metallsiz ve metalli ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmektedir. Farklı metalli ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark, aynı metalli ftalosiyaninlerin α ve β formları arasındaki farktan daha az olmaktadır. Bundan ötürü bandlar, metal-sensitif olan ve olmayan absorpsiyonlar olarak

ayrılmıştır.

Metalli ftalosiyeninlerde eksenel yönde bağlı ligandlar (L) bulunduğunda PcML, PcML₂, PcM-L-MPc ve (PcML)_n yapılarını belirlemede IR başarılı bir biçimde kullanılmıştır.

Metalli ftalosiyeninlerin kütle spektrumu başlıca $[M(Pc)]^+$ ve $[M(Pc)]^{+2}$ moleküler iyonlarını gösterir. M= Pt(II), Zn(II), Fe(II), La(II), Cu(II) ve Ni(II) olduğu zaman ftalosiyenin halkasının parçalanması ve metalin ayrılması esas işlem değildir. Bununla birlikte Mn (II) için geniş bir parçalanma vardır ve de $[Mn(Pc)]^+$ ve $[Mn(Pc)]^{+2}$ 'nin istisnai olarak stabil olmadığı görülür. $[M(Pc)]^+$ ve $[M(Pc)]^{+2}$ 'ye ilaveten bazı trivalent metal kompleksleri $[M(Pc)Cl]$ 'nin kütle spektrumunda $[M=In(III), Al(III), Mn(III)]$, $[M(Pc)Cl]^+$ ve $[M(Pc)Cl]^{+2}$ stabil moleküler iyonları da görülür. Böylece çeşitli yüksek değerlikli komplekslerin stabilitesinin metale oldukça bağlı olduğu gözlenmektedir.

Kimyasal verilere dayanarak ftalosiyeninler için öngörülmüş olan yapı, X-ışını spektroskopisi ile doğrulanmaktadır. Robertson, ftalosiyeninler üzerindeki çalışmasında organik molekülün ilk direkt X-ışını analizini başarmıştır. Ölçülen bağ uzunlukları, o-kinoid yapıların veya 5 üyeli halkanın birleşimi sonunda benzen halkalarında oluşan keküle yapılarından hiçbirini göstermez. Bir bütün olarak, moleküldeki tetragonal simetriden çok az bir sapma vardır. Çünkü merkezi azot atomları birbirlerine doğru çekilirler. Metalli ftalosiyeninlerde molekül boyutları atom yarıçaplarındaki farklılıklar sebebiyle olağan azot-metal arasındaki uzaklık çok az değişikliklerle birlikte incelenen birkaç bileşikte benzerdir. Bundan dolayı Pt-ftalosiyenindeki azot-

metal bağı 2.01 °Å metallsiz ftalosiyeninlerde 1.92 °Å, Ni-ftalosiyeninde ise 1.83 °Å. Uygun çözücülerde çözünen ftalosiyeninlerin sentezi, NMR ölçümlerinin yapılmasını mümkün kılmıştır. ¹H-NMR spektrumlarında en ilginç nokta, düzlemsel yapıdaki aromatik 18- π elektron sisteminin(4n+2 elektron) etkisiyle ftalosiyenin çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha kuvvetli alana kaymasıdır(CRPcH₂'de δ_{NH} = -4.8 ppm) [6,7]. Eksenel ligand içeren IV-A grubu metalli ftalosiyeninlerde de aynı etki nedeniyle benzer kaymalar gözlenmiştir[8].

2.2. Sıvı Kristaller

2.2.1.Sıvı Kristal Hali:

Sıvı kristal terimi önceleri şaşırtıcı ve karışık, kendi kendine aykırı gibi görünen bir terim olmasına rağmen, bu isim gerçekten maddenin özel durumunun niteliklerini tanımlamaktadır. Sıvı kristaller(mesojenik bileşikler) kendiliğinden anizotropi gösteren kondense olmuş akışkan olarak tanımlanabilir. Sıvı ve katı arasında bir faz olan sıvı kristal hali mesofaz olarak adlandırılır.

Sıvı kristal hali, maddenin katı ve sıvı hal özelliklerinin birleştiği bir haldir ve özelliklerinin çoğu bu iki hal arasındadır. Sıvı kristallerde, akma ve damlacık oluşturma özellikleri ile uzun mesafede, moleküller arası düzen oluşturma özellikleri görülür. Bunlar ayrıca, ne sıvılarda ne de katılarda bulunmayan bazı özellikleri gösterirler. Bazı özel nitelikler içerirler ki bunlar: (1) Normal manyetik veya elektriksel alanın uygulanması ile monokristallerin oluşması, (2) Katı veya sıvı sistemlerin her ikisinde de görülmeyen mertebelerde kolesterik-nematik sıvı kristallerdeki optikçe aktiflik ve (3) Renk değişikliği ile sonuçlanan temperatüre karşı hassasiyet (kolesterik-nematik). Bir katı ısıtma ile sıvı kristal oluştururken, katı çift kırınımlı ve akıcı olan bulanık bir sisteme dönüşür, kıvamı akışkan sıvıdan macun kıvamına kadar değişir. Bulanık sistem ısıtıldığında izotropik sıvıya(optik özellikleri ölçme yönüne bağlı olmaksızın aynı) dönüşecektir. Bu faz değişiklikleri şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir:



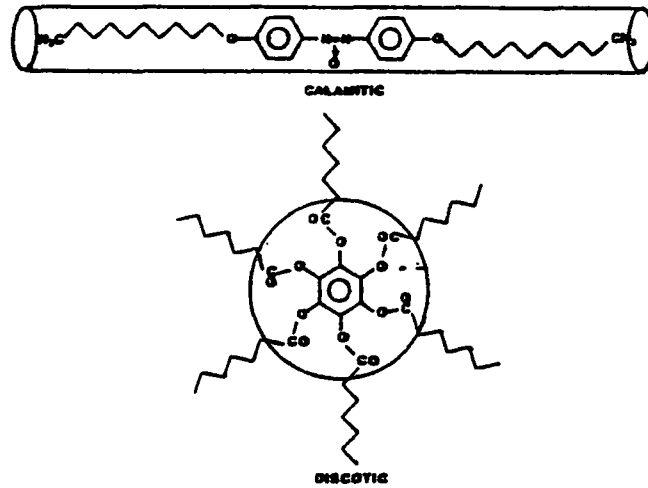
Soğutma durumunda proses tersinir bir davranış gösterir. Bununla beraber bazı sıvı kristaller soğutmada stabil olmayan bir faz(monotropik) oluşturdıklarından aşırı soğutulur. Sıvı kristaller içinde bulunduğu şartlara çok iyi cevap verirler ve dış kuvvetler onların davranışları üzerinde belli bir etkiye sahiptir. Örneğin, 10-25 μm kalınlığındaki bir nematik sıvı kristal sandöviçi içeren bir hücreye yaklaşık 1.5 V'luk bir elektriksel alanın uygulanması, sıvı kristalin optik özelliklerinde belirli bir değişikliğe neden olur[9].

2.2.2. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması:

Sıvı kristaller temel olarak iki ayrı grupta incelenebilir:

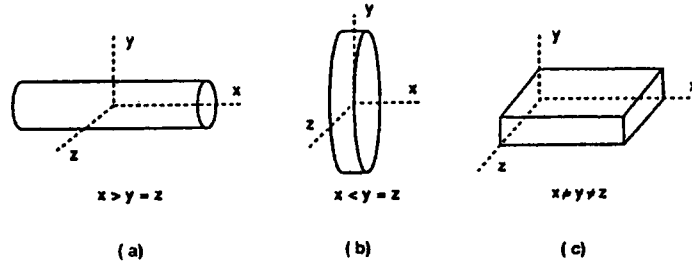
1. Termotropik sıvı kristaller
2. Liyotropik sıvı kristaller

Termotropik sıvı kristaller: kalamitik(çubuk şeklinde) ve diskotik(disk şeklinde) olmak üzere iki ana gruba ayrılır(Şekil 2.1). Her iki durumda da moleküller geniş



Şekil 2.1. Kalamitik ve Diskotik moleküllerin görünüşü

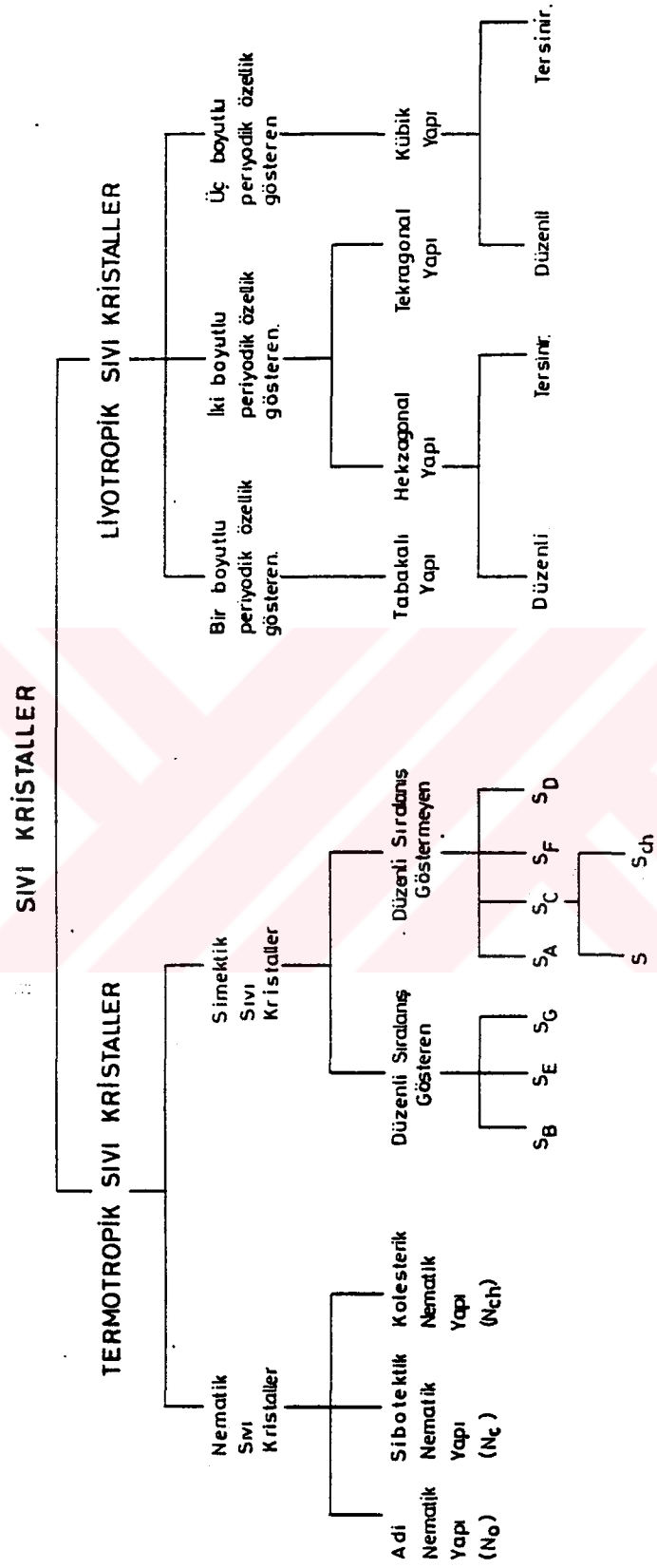
bir anisotropiyle silindirler olarak görülmektedir. Kalamitik bileşikler, radyal kolonlardan daha geniş eksenel bileşiklerin olduğu bir yapı gösterirler(Şekil 2.2a).



Şekil 2.2. Mesojenik bileşiklerin geometrik modelleri

Diğer yandan diskotik moleküllerde radyal bileşikler daha büyüktür(Şekil 2.2b). Bu bileşiklerin mesojenik özelliklerini açıklamak için yeni teorik maddeler teklif edilmiştir(Şekil 2.2c).

Termotropik sıvı kristaller hem nematik hem de simektiktir(Şekil 2.3). Nematik(Yunanca'da) iplik anlamındadır ve mikroskop altında incelenen ipliksi yapıları tanımlar. Nematik moleküllerin herbiri birbirine paralel yada paralele yakın düzenlenmiş şekildedir. Üç yönde hareketlidirler ve bir eksen etrafında dönebilirler. Simektik(Yunanca'dan türetilmiş) yağ yada yapışkan bir madde anlamına gelir. Simektik yapıda(S_D hariç) moleküller tabakalar halinde sıralanmıştır. Herbir tabakada moleküller uzun eksen boyunca birbirlerine paralel olarak yönelir, aynı zamanda tabaka düzlemine de dik olarak dizilirler. Moleküller düzlemde iki yönde hareket edebilirler ve bir eksen etrafında dönebilirler. Tabakalar içerisinde moleküller hem düzenli diziler halinde hem de gelişigüzel dağılmış olarak bulunabilirler.

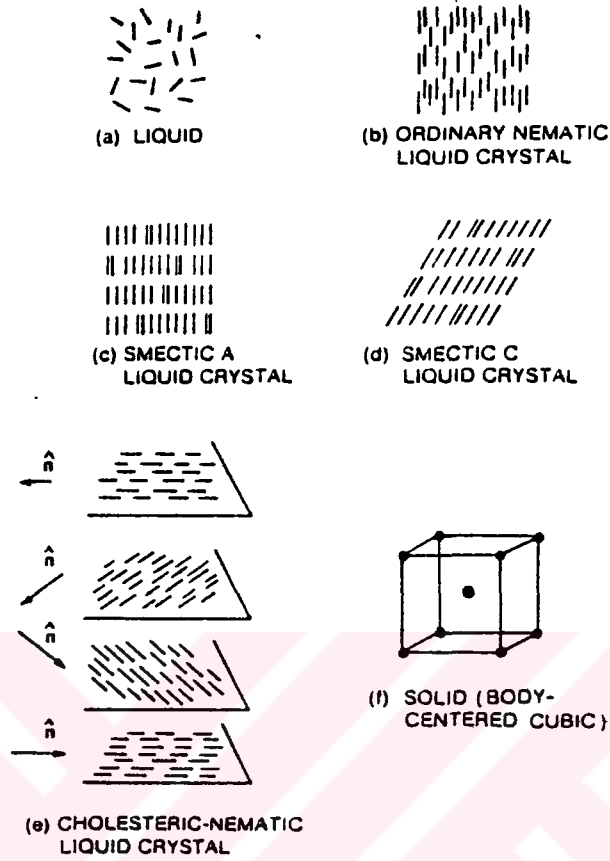


Şekil 2.3. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Kolesterik-nematik sıvı kristaller, nematik sıvı kristaller kapsamındaki bir alt sınıftır. Bu bileşiklerin çoğu kolestrol türevleridir. Kolesterik-nematik sıvı kristallerde moleküller yaklaşık 2000 Å kalınlığında tabakalar halinde dizilirler. Bu durumdaki moleküllerin çoğu temel olarak düzdür, yani zincirler aşağıya doğru uzanan bazı hidrojen atomları ile herbir molekülün seviyesinden yukarı doğru çıkıntı oluşturur. Böylece seçilen bir tabakada molekülün uzun ekseninin yönü komşu tabakanın ekseninin yönünü alır ve helis yapı ortaya çıkar.

Bu çeşitli sıvı kristal yapıları Şekil 2.4. de şematik olarak görülmektedir. Sıvılarda moleküller rastgele düzenlenmiştir. Nematik halde, moleküllerin uzun eksenleri temelde paralel olarak bulunur. Simektik A yapısında moleküller iki boyutlu düzen gösterirler. Tabakalar arasında molekül düzenlenmesi eşit olarak dağılırken, tabaka içinde moleküller gelişigüzel değildir. Simektik C sıvı kristal molekülleri, simektik A kristallerinde olduğu gibi eşit uzunluktaki tabakalarda paketlenirler. Bununla beraber, belirli bir tabakadaki moleküller, tabakanın

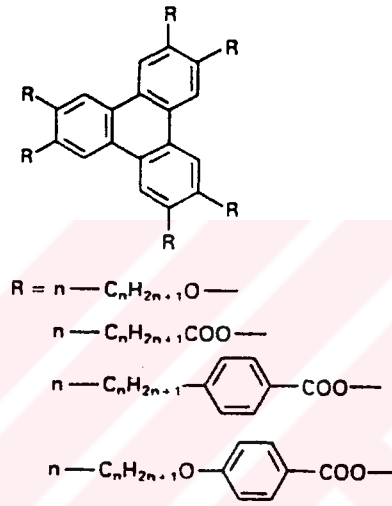
düzlemine doğru hafifçe eğiktir. Eğilim açısı, molekül geometrisine ve temperatüre bağlıdır. Kolesterik-nematik durumda moleküller, nematik yapıda olduğu gibi tabakalar halinde düzenlenir, fakat zorunlu burulma, helisel bir yapının ortaya çıkmasıyla tabakalar oluşur. Katı kristalin hali üç boyutludur. Sıvı kristaller ise, bir boyutlu (nematik yapı) yada iki boyutlu (çoğu simektik yapılar için) fakat gerçek kristalde olduğu gibi üç boyutlu olmayan moleküller düzenine sahiptirler. Bundan dolayı, sıvı kristal hali sıvı halden daha fazla, fakat katı halden daha az düzenlidir.



Şekil 2.4. Sıvı kristaller ve katılardaki moleküler düzenin şematik gösterimi, (a) isotropik sıvılarda ; (b) adi nematik sıvı kristallerde ; (c) smektik A sıvı kristallerde ; (d) smektik C sıvı kristallerde ; (e) kolesterik-nematik sıvı kristallerde; (f) katı halde moleküler düzen

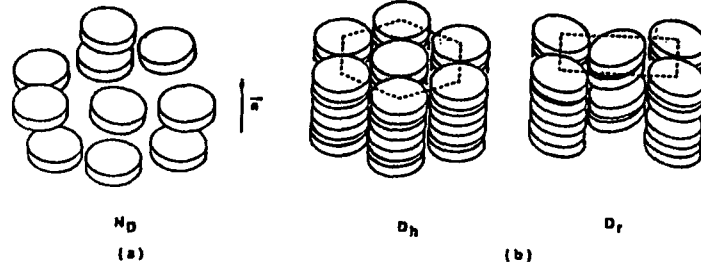
Sıvı kristaller optik olarak anizotropiktirler. Öyle ki, farklı yönlerden farklı hızlardaki ışık dalgalarını geçirebilirler. Bir polarize mikroskobun Nicol prizmaları arasından bakıldığında, yoğun renk bantları görülür. Kolesterik-nematik yapıda renk değişimi temperatur değişimine bağlıdır.

Diskotik sıvı kristaller; ilk olarak 1977'nin sonlarında sentezlenmiş ve yapısı tayin edilmiştir.Şimdi yapıları oldukça iyi bir şekilde bilinen çeşitli fazlar vardır.Bu fazlar, en azından 5 karbon atomlu normal olarak alkiloksil yada ester grupları içeren genellikle 6, fakat bazı durumlarda 4 adet aromatik halka içeren moleküllerden oluşur(Şekil 2.5)[10].



Şekil 2.5. Tipik diskotik moleküller

Diskotik sıvı kristaller kolonlar halinde ve nematik sıvı kristaller olmak üzere ikiye ayrılır. Diske benzer moleküllerin sıralanışı, çubuk şeklindeki basit nematik faz durumundaki sıralanış düzenine benzer (Şekil 2.6). Moleküller, iki boyutlu bir düzen oluşturmak üzere paralel kolonlar halinde yığılırlar. Bir kaç çeşit sıralanış bu tip bileşikler için mümkündür[11].

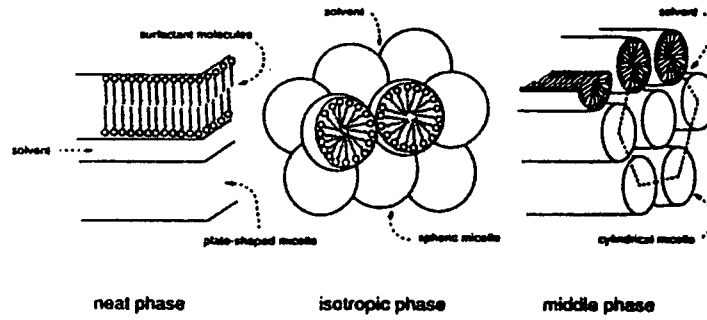


Şekil 2.6. Tipik üç diskotik fazın şematik gösterimi. N_D diskotik nematik; D_h hekzagonal kolonlar halinde; D_r dikdörtgen şeklinde kolonlar halinde

Liyotropik sıvı kristaller, bir komponentin su gibi çözücülerden biri içerisinde dağıtılmasıyla ele geçirildikleri için termotropik sıvı kristallerden ayrılırlar. Kuvvetli olarak çift kırınımlıdır. Çoğu deterjanlar, sabunlar ve suda dağılan ve yüzeyce aktif maddeler liyotropik sıvı kristal şeklini alırlar. Bu bileşikler, moleküler yapılarında suda çözünebilir bir iyonik grup ve suda çözünmez bir organik kısım içerdiklerinden amfifildirler. Liyotropik sıvı kristaller yapılarının tamamlayıcı bir kısmı olan suda, iki yada daha fazla komponent (örneğin lipid-su, lipid-su-protein sistemleri) içerdikleri için biyolojik olarak önemlidirler.

Liyotropik sıvı kristallerin oluşumunda etkin olan solventin yanında, sadece sıcaklık değil aynı zamanda solvent içinde bulunan bileşiklerin sayısı ve bunların konsantrasyonları da bu fazın oluşumunda etkili olan faktörlerdir. Konsantrasyona bağlı olarak, mesofazdaki düzen misellerin(miceller) tipinde etkili olacağından farklı tiplerde miselle oluşabilecektir. Liyotropik mesofazların şematik gösteriminde (Şekil 2.7), (a) neat faz, S_A fazı ile aynı yapıda olan amfifil/su ikili sistemidir ve düz tabak şeklinde miselleleri içerir; (b) kübik isotropik faz, kübik kafes merkezinde paketlenmiş küresel miselleleri

içerir; (c) orta faz, S_B termotropik fazlarında görülen heksagonal şekle benzer silindirik miseller içerir.



Şekil 2.7 Tipik Bazı Liyotropik fazların şematik görünümü

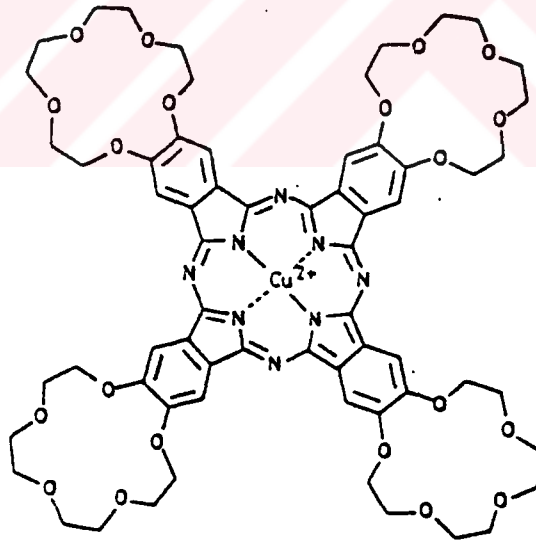
Sıvı kristal madde tarafından oluşturulan mesofaz yapısının karakterizasyonu çeşitli aletler yardımıyla yada daha çok onların kombinasyonundan oluşan cihazlar yardımıyla yapılabilmektedir. Isıtmalı bir polarize mikroskopta mesofaz tarafından oluşturulan yapının incelenmesi en çok kullanılan klasik bir yöntemdir. Her mesofaz bir yada bir kaç karakteristik yapı gösterir. Bir kaç defa ısıtma ve soğutma işlemleri tekrarlanarak, en uygun halde karakteristik faz belirlenir. Ancak bu en basit metoddur, fakat bazı durumlarda yetersizdir ve X-ray difraksiyon yöntemi gibi diğer tekniklerin desteğine ihtiyaç vardır. Kalorimetrik metodla faz geçişlerinin termik ve termodinamik değişkenlerle olan ilişkisini tespit etmek için uygulanır. Fakat bu metodlar mesofazın tespit edilmesinde çok az kullanılır. Genellikle mesofazın güvenli bir şekilde tespit edilmesinde birkaç metoddan oluşan kombine bir metodun kullanılması istenir.

2.3. Taç Eterli ve Sıvı Kristal Özellik Gösteren Ftalosiyaninler

2.3.1. Taç Eterli Ftalosiyaninler:

Daha öncede belirtildiği gibi, ftalosiyaninler genellikle güç çözünen bileşiklerdir. Değişik substitüent içeren ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Bu substitüentlerin, ftalosiyaninlerin yalnız çözünürlüklerine değil aynı zamanda fiziksel ve kimyasal davranışları üzerine de etki ettiği görülmüştür.

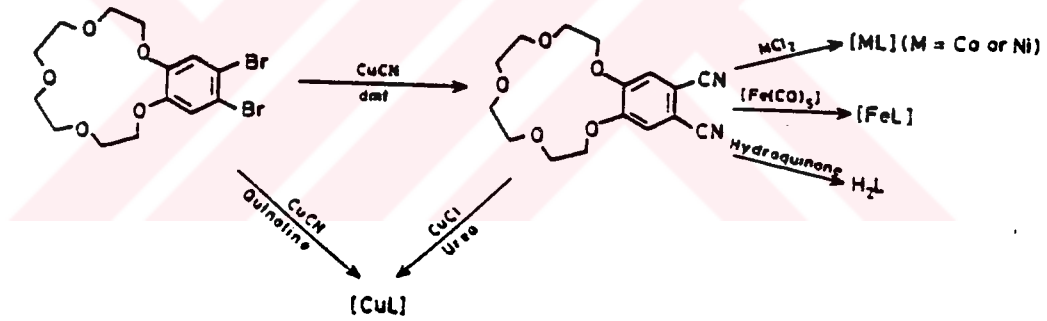
Kaşifine 1987 Nobel Ödülünü kazandıran, makrosiklik bir madde sınıfı olan taç eterler(crown ether) grubumuz tarafından ilk defa kullanılarak yeni tip ftalosiyanin sentezi yapılmıştır[6,7] (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Benzo-15-crown-5 içeren ftalosiyanin

İlk defa grubumuzca sentezlenen taç eter substitüe ftalosiyanin, benzo-15-crown-5'in bromlandırılması ve bunun CuCN ile kinolin veya piridin içerisinde

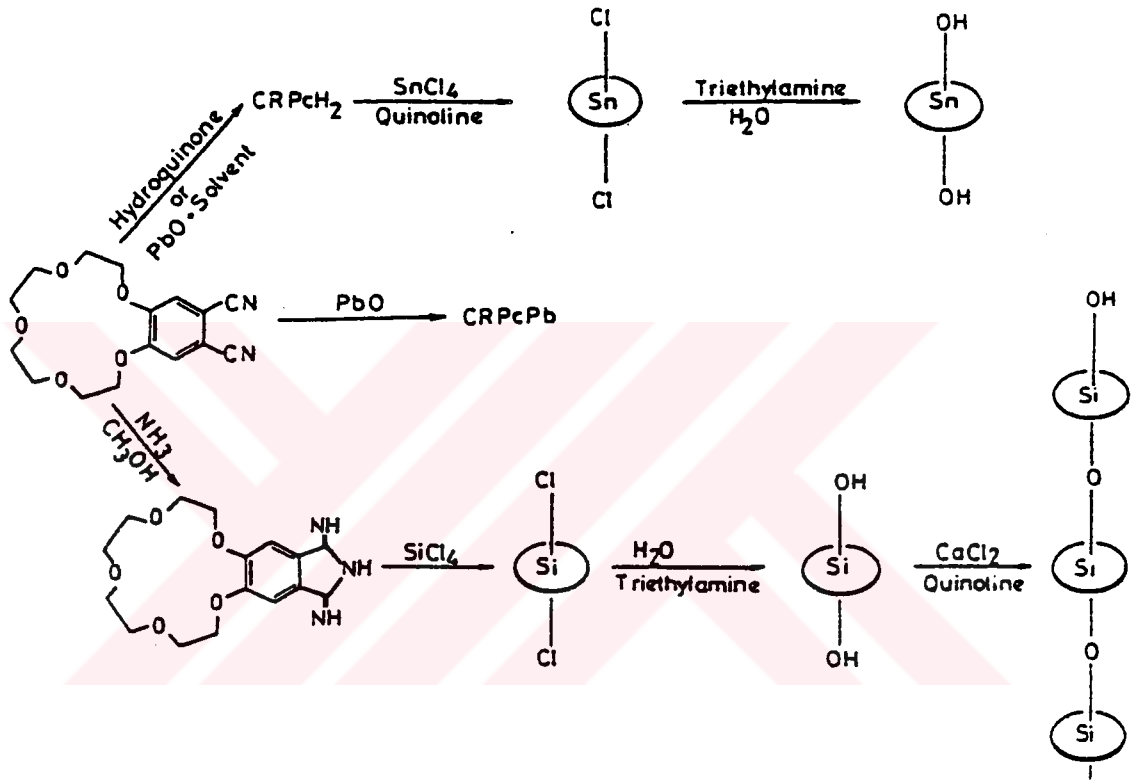
siklotetramerizasyonu ile elde edilmiştir. Dört adet benzo-15-crown-5 grubu, gerek metallsiz gerekse metalli ftalosiyanimlerin çözünlüklerini önemli derecede arttırarak bunların, kloroform, diklorometan ve DMF gibi organik solventlerde çözünmesini mümkün kılmıştır. Diğer metallo ftalosiyanimleri elde etmek amacıyla dibromobenzo-15-crown-5 Rosenmund Von Braun reaksiyonu ile disiyano türevine dönüştürülmüş ve bunun NiCl_2 , CoCl_2 ve $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gibi metal tuzlarıyla reaksiyonundan, tekabül eden metal kompleksleri hazırlanmıştır. Metallsiz ftalosiyanim, dinitrilin hidrokinonla reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 2.9). Diğer taraftan taç eterlerin karakteristik özelliği olan alkali metal bağlamaları ftalosiyanimler takdirinde de kendisini gösterir ve sulu çözeltiden kloroform fazına ekstraksiyonu mümkün kılar. Sonuçlar katyonlar arasında en fazla ilginin potasyuma olduğunu göstermiş ve ftalosiyanim çekirdeğindeki



Şekil 2.9. Benzo [15-crown-5] substitüe ftalosiyanimlerin sentez şeması

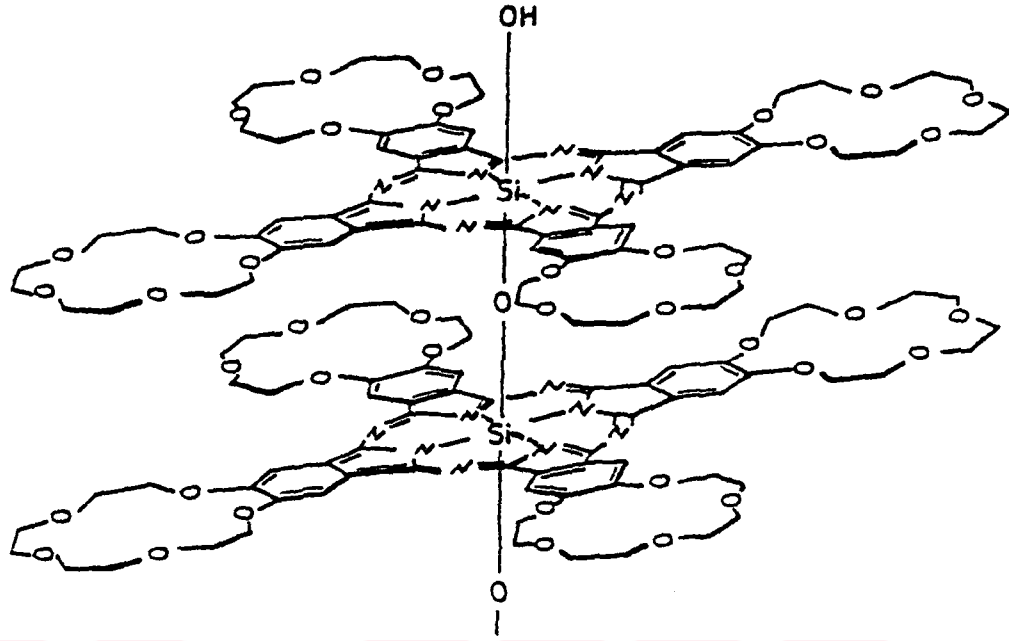
metal iyonuna bağlı olarak da önemli değişmelerin olduğu gözlenmiştir. TGA ve DTA yöntemleriyle belirlenen ftalosiyanimlerin termal kararlılığı, $2\text{H} < \text{Cu} < \text{Co} < \text{Fe} < \text{Ni}$ sırasını vermiştir.

Dört taç eter substitüentli Grup IV-A ftalosiyeninleri, 4',5'-disiyano benzo (15-crown-5), diiminoisoindolin-(15-crown-5) veya metallsiz ftalosiyaninden, tekabül eden metal tuzları (SiCl_4 , GeCl_4 , PbO) kullanılarak hazırlanmıştır (Şekil 2.10) [8].



Şekil 2.10 Taç Eter Substitüe IV-A Grubu Ftalosiyeninlerin Sentez Şeması

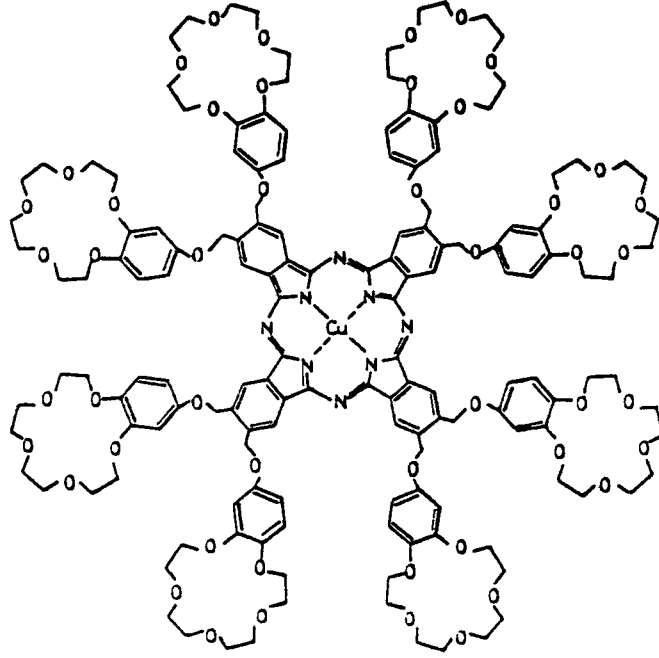
Dikloro tetra (15-crown-5)[ftalosiyaninato]silisyum veya kalayda eksenel ligandlar sulu trietilamin içerisinde hidrolizlenerek dihidroksi türevlerine dönüştürülmüştür. Dihidroksisilisyum-ftalosiyanın tek eksenli polimer haline polikondensasyonunda, kinolin içerisinde susuz CaCl_2 'ün katalitik etkisinden yararlanılmıştır(Şekil. 2.11).



Şekil 2.11. $\text{HO}(\text{CRPcSi-O})_n\text{-H}$ polimeri (n 25)

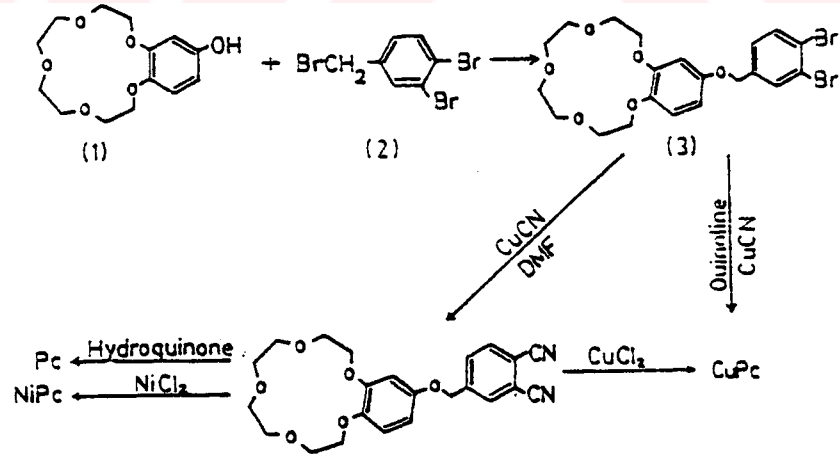
Daha esnek taç eterli ftalosiyanın kombinasyonlarını temin etmek amacıyla, çekirdeğe esnek oksimetil grupları ile bağlanmış sekiz benzo-15-crown-5 substitüenti ihtiva eden çözünür bir bakır ftalosiyanın sentez edilmiştir[12]. Burada başlangıç maddeleri 1,2-bis[(benzo-15-crown-5)-4'-il-oksimetil]-4,5-dibromobenzen ve CuCN 'dir (Şekil 2.12).

Alkali metal iyonları mevcudiyetinde UV-VIS spektrumlarının değerlendirilmesi, bu ftalosiyandeki taç eter gruplarının alkali metaller ile molekül içi kompleksasyon yaptığı ve ftalosiyanın çekirdeklerinin agregasyonuna yol açacak moleküller arası etkileşimin meydana gelmediğini ortaya koymuştur.



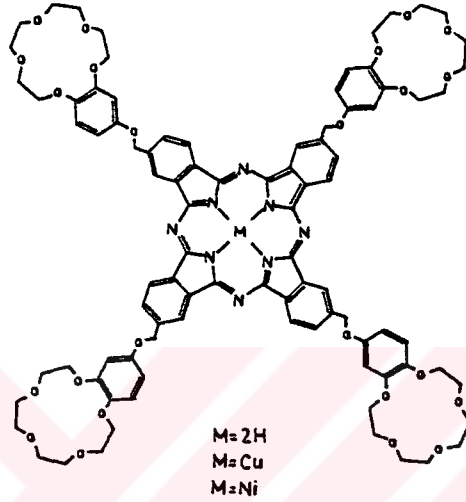
Şekil 2.12. {2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[[(benzo-15-crown-5)-4'il]oksimetil]ftalosiyanimato} bakır(II)

Oksimetil-benzo-15-crown-5 grupları ile substitüe olmuş ftalosiyanimlerin etkileşimi konusundaki araştırmaları tamamlamak için dört taç eter grubu içeren yeni bir ftalosiyanim tasarlanmıştır(Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Tetrakis(benzo-15-crown-5) ftalosiyanimler ve başlangıç maddelerinin sentezi

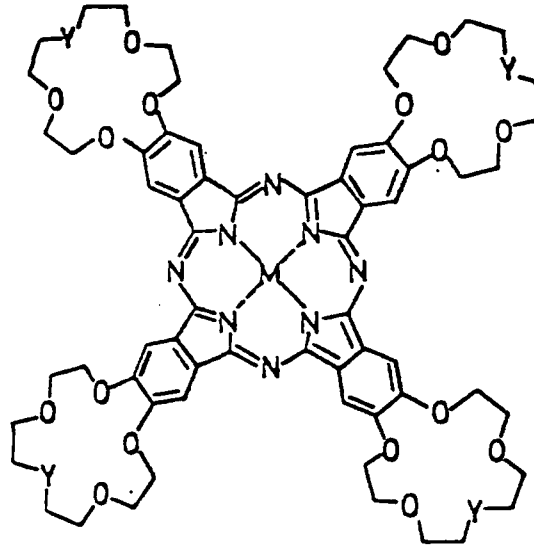
4'-hidroksibenzo-15-crown-5 ve p-toluidinden çıkılarak çok basamaklı bir reaksiyon silsilesi ile merkez iyon olarak Cu, Ni ve 2H içeren çözünür ftalosiyeninler elde edilmiştir. UV-VIS spektrumlarının incelenmesi alkali metal iyonları bulunmasının agregasyona yol açtığını göstermiştir. Böylece, bu ürünler iyon kanalları oluşumu yönünden ümit vericidir [13],(Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Tetrakis(benzo-15-crown-5) ftalosiyeninler

Bilinen çözünür substitüe ftalosiyeninleri arttırmak amacıyla monoaza taç eter substitüe türevler sentezlenmiştir(Şekil 2.15).

N-asetilmonoaza taç eter türevleri daha önceki taç eterli ftalosiyeninlere benzer çözünürlük gösterirken, aza grubunun dimetil sülfat ile kuaternerleştirilmesi geniş bir pH aralığında (1-13) suda çözünen ürünlerin elde edilmesini sağlamıştır. Bu özellik ftalosiyeninlerin fotodinamik terapide kullanılabilmesi açısından son derece önemlidir[14,15].

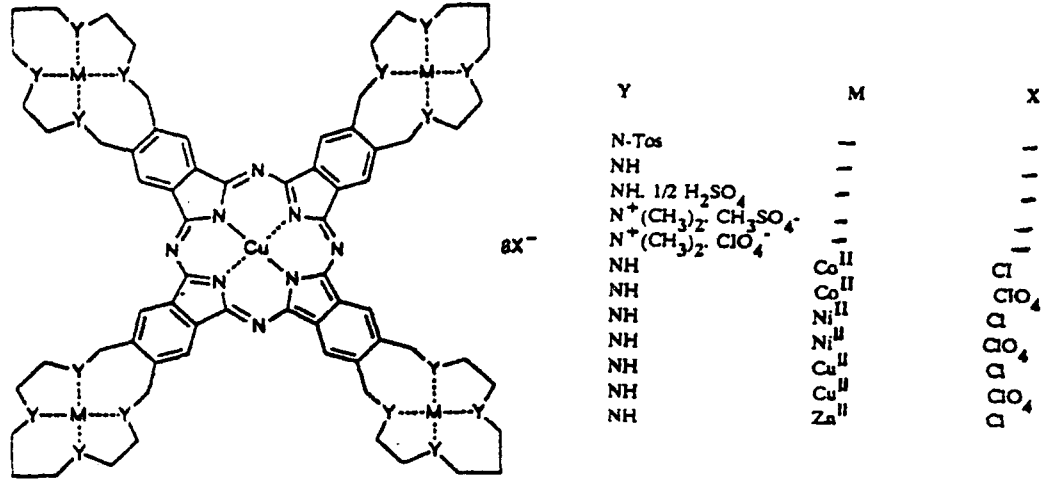


M=2H	Y=NC ₃ H ₇
M=Ni	Y=NC ₃ H ₇
M=Pb	Y=NC ₃ H ₇
M=2H	Y=NH
M=Ni	Y=NH
M=2H	Y=N ⁺ (CH ₃) ₂ ·CH ₃ SO ₄ ⁻
M=Ni	Y=N ⁺ (CH ₃) ₂ ·CH ₃ SO ₄ ⁻
M=Pb	Y=N ⁺ (CH ₃) ₂ ·CH ₃ SO ₄ ⁻

Şekil 2.15. Tetra substitüe Monoaza taç eterli ftalosiyanimler

Ftalosiyanim kimyasında daha ileri bir adım, ftalosiyanimlerle tetraaza-makro halkalarını birleştirmek suretiyle atılmıştır. 14 veya 15 üyeli tetraaza halkaları ftalosiyanine eklendiğinde N-tosil halinde oldukça iyi çözünen ürünler ele geçmiştir [16,17,18]. Tosillerin koparılması ve başka geçiş metallerin tetraaza halkası ile kompleks oluşturması sonucunda suda çözünen pentanükleer komplekslere ulaşılmıştır. Suda pH'ya bağlı olmaksızın daha iyi çözünen bir ürün, aza fonksiyonlarının kuaternerleşmesi ile elde edilmiştir

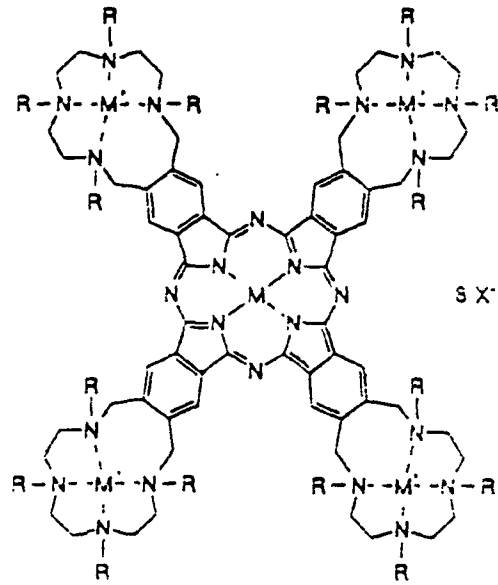
(Şekil 2.16).



Şekil 2.16. 15 üyeli, dört adet tetraaza makro halkaları ile substitüe Cu(II) ftalosiyenin ve kompleksleri

Pentanükleer ftalosiyeninlerin elektronik spektrumları çözeltide monomerik birimler halinde bulunduğunu göstermiştir. Polikristalin tetraaza makro halkaları ile substitüe bakır ftalosiyenin ve bunun penta nükleer komplekslerinin doğru akım iletkenliği Au-MPc-Au- sandöviçleri halinde ölçüldüğünde 10^{-8} - 10^{-12} Sm⁻¹ civarında değerler bulunmuştur [19].

Halka büyüklüğünün kompleks oluşumuna olan etkisini incelemek amacıyla 14 üyeli tetraaza makro halkaları içeren Cu(II), Co(II), Ni(II), Sn(IV) ftalosiyeninlerde sentezlenmiştir. Bunlardan Cu(II) ftalosiyenin tosil grupları kesilerek Ni(II) tuzuyla suda çözünür pentanükleer komplekse geçilmiştir (Şekil 2.17).



<u>R</u>	<u>M</u>	<u>M'</u>	<u>X</u>
Ts	Cu	-	-
H	Cu	-	-
H	Cu	Ni	Cl
Ts	Ni	-	-
Ts	Co	-	-
Ts	SnCl ₂	-	-

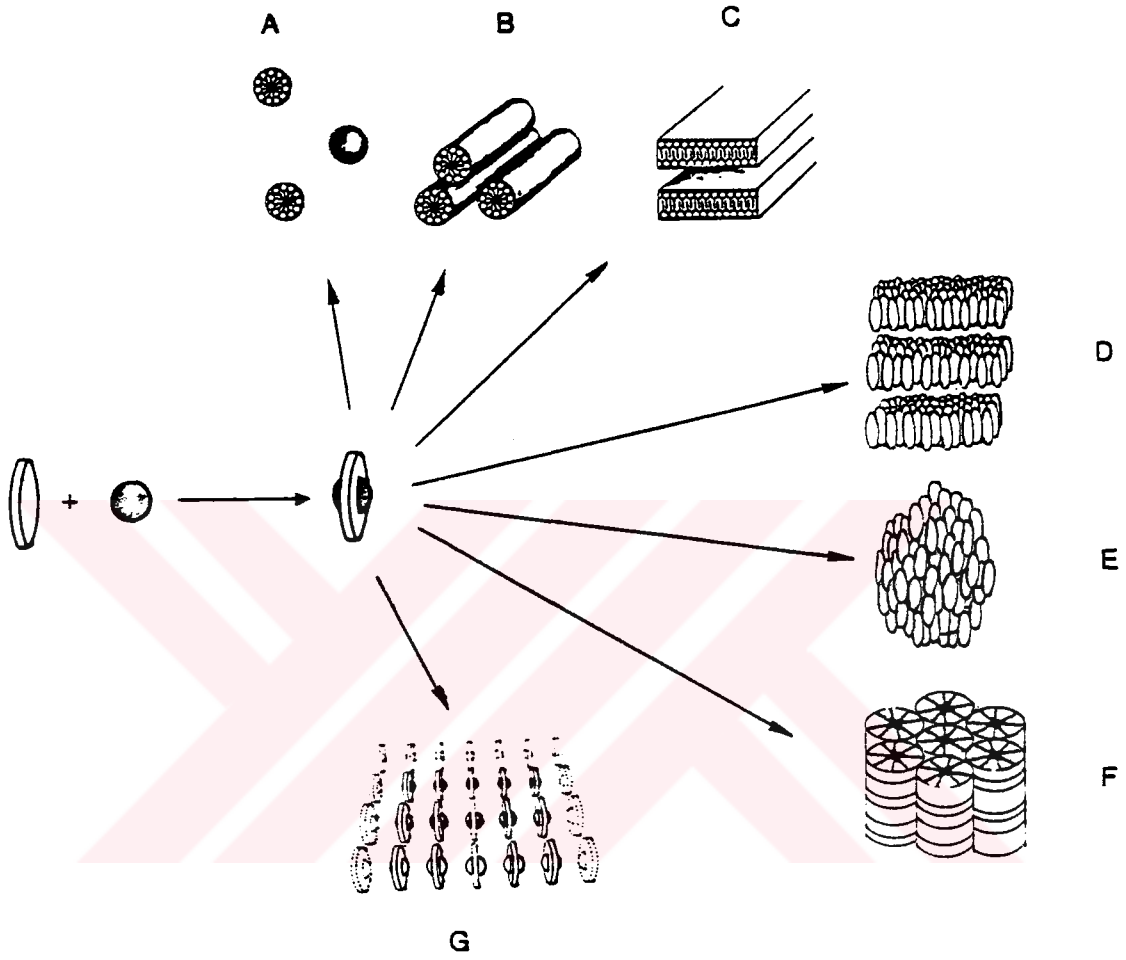
Şekil 2.17. 14 üyeli dört adet tetraaza makro halkaları içeren ftalosiyanınlar

2.3.2 Sıvı Kristal Özellik Gösteren Ftalosiyanınlar:

Moleküler maddeler organik veya metallo-organik alt ünitelerin teşkil ettiği kondense olmuş fazlar olarak tanımlanabilirler. Herbir moleküler alt ünite ayrı ayrı sentezlenebilir ve tanımlanabilir. Madde moleküler alt ünitelerin düzenlenmesi ve kondenzasyonu ile oluşturulur. Bu yüzden moleküler maddelerin tabiatı ve özellikleri, herbir alt ünitenin tabiatına bağlı olacağı gibi, keza çalışılan kondense faz tiplerine (sıvı, sıvı kristalin ve katı kristalin fazları) de bağlı olacaktır.

Annelit tipi türevler son zamanlarda tanımlanmıştır. Annelitler iki bölümden oluşurlar. Birincisi bir liganttır, genellikle çok dişli bir liganttır ve metalik bir iyonla kompleks yapabilir. Metal şelatlar, moleküler alt ünitelerin çekirdeğini oluşturur. Annelitlerin ikinci kısmı, moleküler alt birimlerinin belli bir şekilde sıralanmasını temin edebilecek hidrofilik veya hidrofobik bir gruptur. Annelit tipi molekülde oluşan değişik düzenlenmiş fazlar şunlardır: liyotropik mesofazlar halinde miseller, silindirler ve tabaklar. Son zamanlarda ftalosiyanın türevlerine dayanan termotropik sıvı kristaller hazırlanmıştır. Sonuç olarak annelitler kondense faz tipinin ve alt ünite niteliğinin kolaylıkla değiştirilebildiği moleküler maddelerdir (Şekil 2.18).

Tablo 2.1 de metal içeren sıvı kristaller görülmektedir. Metallo-organik mesofazların ilk tanımlanması yetmişli yılların başlarında yapılmıştır. İlk olarak 1977'de uzun parafinik zincirli substitüe metal şelatlar bulunmuş ve mesofazları belirlemek için yalnız optik mikroskop gözlemleri uygulanmış ve bunların simektik sınıfa ait olduğu düşünülmüştür.

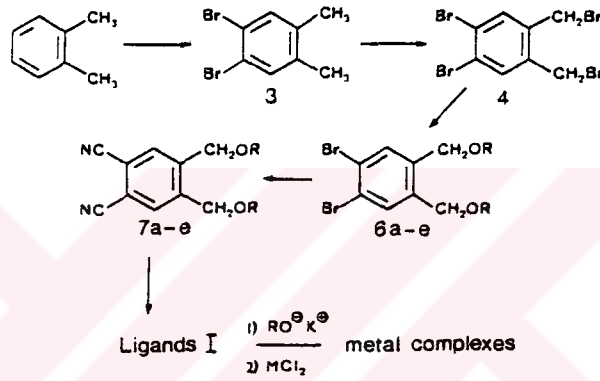


Şekil 2.18. Annelit tipi türevleri kullanan moleküler maddelerin yapısı
Liyotropik mezofazlar A: Misel; B: Silindir; C: Tabakalı yapı
termotropik mezofazlar; D: Simektik; E: Nematik; F: Diskotik;
G: Katı Hal

Tablo 2.1 Liyotropik yada termotropik sıvı kristalleri oluşturan ana metallo-organik türevler. X ışını karakterizasyonu açıklanmamış, ispatsız olarak kabul edilmiş mezofaz yapısı (?) işareti ile gösterilmektedir.

	M=Na, K, Rb, Tl	SMECTIC		NEMATIC
	M=Si, Ge, Sn			
		SMECTIC		
		NEMATIC ?		
		SMECTIC		
		NEMATIC ?		M=Cu, Co LYOTROPIC DISCOTIC ?
		DISCOTIC OR LAMELLAR		
	M=Pd			DISCOTIC ?
	M=Cu			
	M=Cu, Ni	LAMELLAR		
				M=Pt, Pd LYOTROPIC NEMATIC ?
		DISCOTIC?		

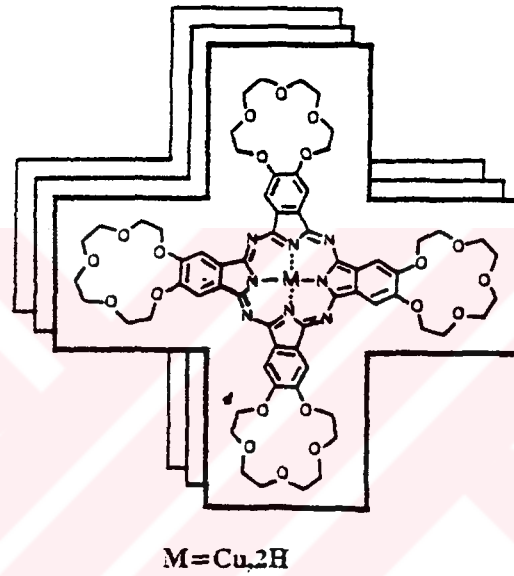
Farklı uzunlukta alkil zincirleri içeren alkiloksi ftalosiyeninler o-xylen'den yola çıkılarak, birçok reaksiyon kademesinden sonra elde edilmiştir. Parafinik zincirler tetrabrom türevine uygun alkolat etkisiyle bağlanmış ve bunun CuCN ve DMF ile muamelesiyle dinitril türevi elde edilerek buradan iminoisoindoline geçilmiştir. Metalli ftalosiyeninler(Cu, Zn), metallsiz ftalosiyeninlerin veya iminoisoindolin türevlerinin metal tuzlarıyla reaksiyonlarından elde edilmiştir(Şekil 2.20).



Şekil 2.20 Oktasubstitüe ftalosiyenin türevlerinin sentez yöntemi

Diskotik özellik gösteren bu ftalosiyeninler rijit merkez çekirdeği ya hidrofobik-parafinik zincir ya hidrofilik polietilen oksit oligomeri ya da esnek polimer zincirleri tarafından kuşatılmıştır. Bilinen metalik komplekslerin çoğu alkali ortamda uygun metal tuzu ile metallsiz ftalosiyenin türevi ile muamele edilerek elde edilmiştir. Oktasubstitüe ftalosiyeninlerin UV-VIS spektrumlarının değerlendirilmesi, hidrofobik ftalosiyeninler için [(C₁₂)₈PcCu] heksan, benzen ve diklormetan gibi apolar solventlerde dimerizasyon sabiti 10³-10⁵ l.mol⁻¹ iken, hidrofilik ftalosiyeninlerin su içindeki dimerizasyon sabiti ~10¹¹ gibi oldukça yüksek bir değerde olup, agregasyona yol açacak moleküller arası etkileşimin meydana geldiğini ortaya koymaktadır.

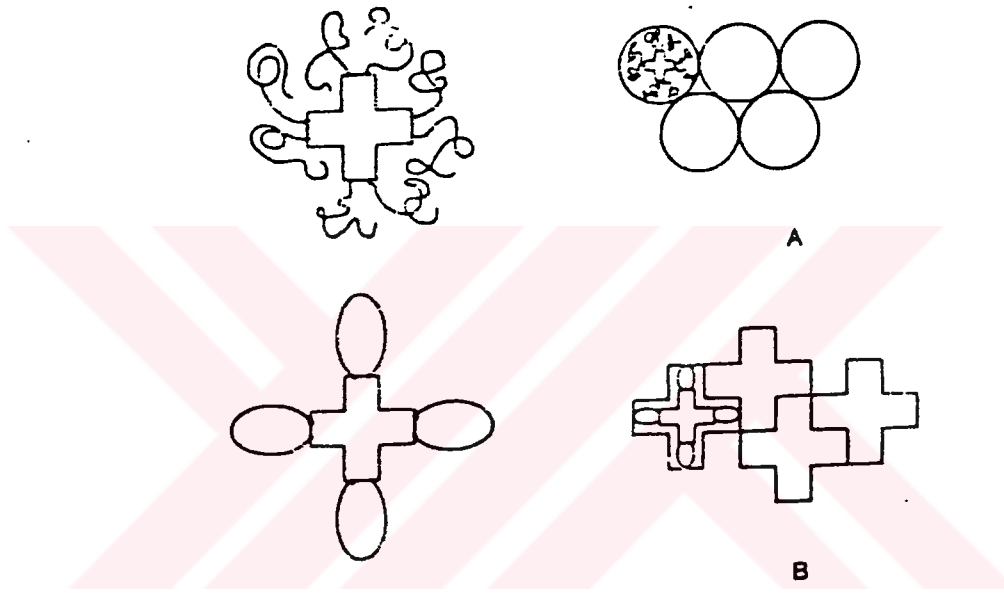
Taç eterli metalsiz ve metalli ftalosiyeninler de sıvı kristallik açısından ilgi çekici özellikler göstermiştir. Bu da iyon kanalı içeren mesofazlardır[21]. Dört adet 15-crown-5 substitüe, bakır ve metalsiz ftalosiyeninlerin küçük açılarda X-ışını ile incelenmesi iki tür kondense fazın bulunduğunu göstermiştir(Şekil 2.21). Her iki ftalosiyeninde de ortorombik yapılı katı fazlar bulunmuştur.



Şekil 2.21. Benzo-15-crown-5 substitüe ftalosiyenin molekül yapısı

Bu şekillerde, substitüe ftalosiyeninlerin iki boyutlu dikdörtgensel dizilişleri oluklu düzlemler meydana getirmektedir. Ftalosiyenin grupları ekliptik bir konformasyonda olup, taç eter halkaları kanallar oluşturur. Metastabil mesofazlar X-ışınları difraksiyonuyla karakterize edilmiştir. Mesofazlar zik zak gibi bir konformasyonda üst üste gelmiş iki boyutlu kare kafeslerden ibarettir.

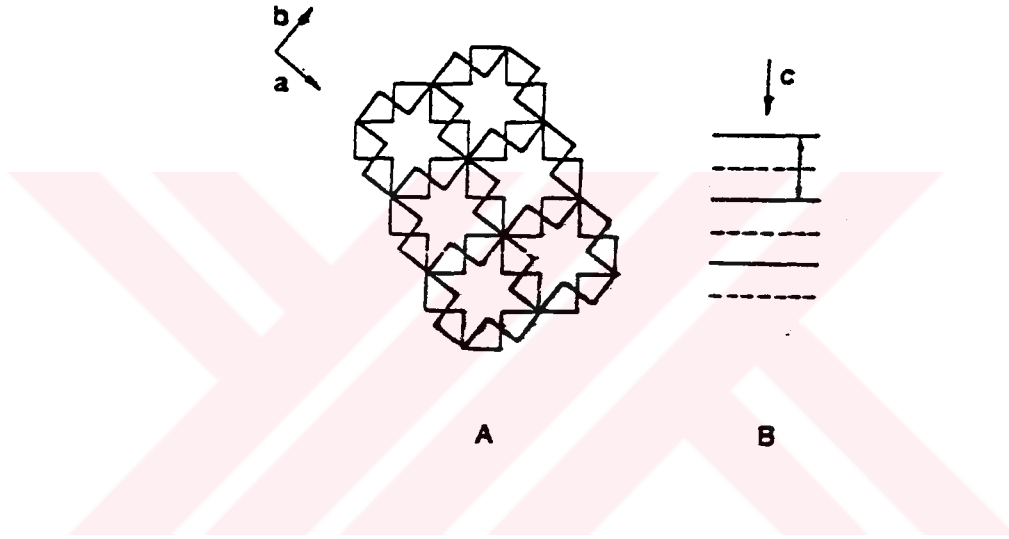
İyon kanalları bir çok tabii membranlarda ortaya çıkar. Ancak sentetik model sistemlerde çok zor elde edilirler ve yalnız miselle veya polimer iyon taşımının mümkün olabileceği delikler yapılabilir. Polietilenoksit zincirleri içeren ftalosiyanınların daha öncede belirtildiği gibi sıvı kristal özellikleri bilinmektedir. Bu bileşiklerdeki rijit çekirdekler iki boyutlu hekzagonal bir sıra boyunca kolonlar oluşturmaktadır(Şekil 2.22).



Şekil 2.22. Makrohalkalı substitüe ftalosiyanınların paketlenmesinin şematik gösterimi, (A) Sıvımsı halde uzun alkil zincirleri içeren
(B) Rijid taç eter grupları içeren

Açık eter grupları içeren ftalosiyanınlar ile taç eter içeren ftalosiyanınların sıvı kristal özellikleri arasındaki en önemli fark; polietilenoksit zincirleri içeren ftalosiyanınlarda, bu zincirlerin ftalosiyanın alt üniteleri etrafında sıvımsı (quasi-likid) bir ortam meydana getirmesidir. Taç eterlerde ise halkaların süperpozisyonları vasıtasıyla meydana gelen kolonlar, hemen hemen

mükemmel silindirik olup, heksagonal bir paket düzeni meydana getirirler. Taç eterler boşlukları aynı şekilde dolduramaz ve başka bir kolon paketi şeklinde ortaya çıkar. Ftalosiyanın birimleri tam birbiri üzerine çakışmakta ve taç eter grupları alkali metal iyonlarının iletilebileceği iyon kanallarını oluşturmaktadır. Metastabil mesofazlar X-ışını difraksiyonu yöntemiyle de belirlenmiştir (Şekil 2.23). Mesofazlar hafifçe dönmüş durumda birbirleriyle çakışan iki boyutlu kare kafeslerden meydana gelmiştir.



Şekil 2.23. Mesofazda Moleküler Yapı

2.4 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı:

Ftalosiyanimler ve onların metal kompleksleri yaklaşık 60 yıldır biliniyorsa da, bunların boyalar, katalizörler, optik ve elektriksel malzemeler olarak ticari kullanımları her yıl aşırı derecede artmaktadır. Substitüe olmayan ftalosiyanim bileşikleri suda ve organik çözücülerde hiç çözünmediklerinden, ftalosiyanim kimyasındaki araştırmaların önemli bir hedefide çözünür ürünler elde etmektir. Bu amaçla grubumuz tarafından yapılan ilk çalışmalarda çeşitli fonksiyonel gruplar yada makro halkalar içeren yeni ftalosiyanimler sentezlenmiştir. Bunlar arasında, taç eterler [6,7], aza-taçeterler [14,15], diazatrioksa- ve tetraaza makro halkaları [16, 17, 18, 19] gibi N, O donör grupları içeren ftalosiyanimler sayılabilir[20-25]. S donör grupları içeren substitüe ftalosiyanimler oldukça azdır[26,27]. Aynı zamanda yeni çıkmış az sayıdaki patent ve prosidinglerde bu tip bileşiklerin IR absorplayıcısı olarak kullanıldıkları belirtilmektedir [28,29,30].

Grubumuz tarafından yapılan son çalışmalarda ilk olarak dört adet alkiltiyoeter zinciri içeren metalsiz ve Ni(II) ftalosiyanimler ve bunların tiyo-donör grupları üzerinden Ag(I) ve Pd(II) iyonları ile olan kompleksleri sentezlenmiştir [31]. 4-pozisyonu üzerinden substitüe olmuş ftalonitrillerden elde edilen tetrasubstitüe ftalosiyanimler üç izomerin karışımı olduğu halde, 4,5-disubstitüe başlangıç maddeleri tek bir ürün verir. o-bis (tiyoeter)lerin metal iyonları ile etkileşiminin mono-türevlerinkinden doğal olarak farklı olması beklenir. Bu çalışmada sekiz adet periferel alkiltiyoeter substitüentleri içeren ftalosiyanimler sentezlenmiş ve bunların Ag(I), Pd(II) iyonları ile olan komplekslerinin yapısı incelenmiştir.

Bu amaçla baz-katalizi üzerinden yürüyen nükleofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonuyla 4-5-bis(heksiltiyo)- ve 4,5-bis (dodesiltiyo)-1,2-disiyanobenzen (1a,1b) hazırlamak üzere başlangıç maddesi olarak 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen kullanılmıştır. Reaksiyonlar dimetilsülfoksit içinde oda temperaturünde %80 gibi oldukça yüksek bir verimle yapılmıştır. 4,5-bis(heksiltiyo)-1,2-disiyanobenzenin n-pentanol içinde, kuvvetli bir baz olan DBU varlığında siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanin(2) türevi sentezlenmiştir[32,33]. Metalli ftalosiyaninler (3-6) susuz metal tuzları (NiCl_2 , CuCl , CoCl_2 ve $\text{Zn}(\text{OAc})_2$) kullanılarak elde edilmiştir. Ftalosiyaninler kolon kromatografisiyle (silikajel üzerinden) saflaştırılmıştır. Yeşil renkli ürünler kloroform, diklormetan, karbon tetraklorür, benzen, tetrahidrofuran, petrol eteri gibi çeşitli solventlerde çok iyi çözünmektedir. 3'ün diklormetan içindeki çözünürlüğü spektrofotometrik olarak tayin edilmiş ve $7.8 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ olarak bulunmuştur. Tiyoeter grupları içeren bu ftalosiyaninlerin Ag(I) ve Pd(II) iyonlarıyla etkileşiminden ftalosiyanin/metal oranı 1:4 olacak şekilde kompleksler sentezlenmiştir. Kompleksler, ftalosiyaninlerden maviye kayan renk tonlarıyla ve özellikle Pd(II) türevlerinde olduğu gibi çeşitli solventlerdeki çözünürlüklerinin azalmasından kolaylıkla ayrılabilmiştir. Ftalosiyaninlerin ve bunların komplekslerinin önerilen yapıları elementel analiz, IR, ^1H ve ^{13}C -NMR, UV-VIS spekturumları yardımıyla tespit edilmiştir.

BÖLÜM 3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

3.1 Maddeler:

4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit, asetik anhidrit, 40-60 petrol eteri, dietil eter, formamid, amonyum hidroksit(%25), etil alkol, metil alkol, tiyonil klorür, dimetil formamid, heksantiyol, dodekantiyol, dimetil sülfoksit, potasyum karbonat, diklormetan, kloroform, n-pentanol, sodyum bikarbonat, sodyum sülfat, 1,8-diazabisiklo [5.4.0]-undec-7-ene(DBU), kinolin, nikel(II) klorür, bakır(I) klorür, üre, kobalt(II) klorür, etilen glikol, çinko(II) asetat, palladyum(II) klorür, sodyum klorür, gümüş(I) nitrat, tetrahidrofuran(THF) Merck, Fluka ve Aldrich firmalarının kimyaca saf çözücü ve kimyasal maddeleridir.

3.2 Aletler:

Infrared Spektrofotometresi: Perkin Elmer 983 (TÜBİTAK-Gebze)

Elementel Analiz Cihazı: Carlo- Erba 1106 (TÜBİTAK-Gebze)

NMR Spektrometresi: Bruker AC-200 MHz (TÜBİTAK-Gebze)

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi: Hitachi 180/80 (TÜBİTAK-Gebze)

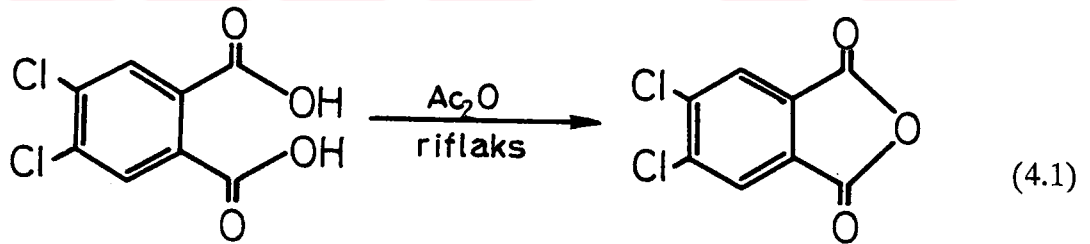
UV/VIS Spektrofotometresi: Varian DMS-90 (TÜBİTAK-Gebze)

BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM

4.1. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi:

4.1.1. 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion [23]:

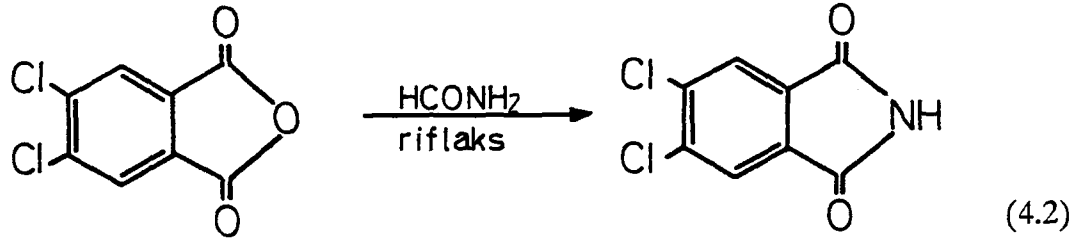
30 g (0.127 mol) 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit 70 ml asetik anhidrit ile 12 saat süreyle yağ banyosu üzerinde riflaks edilir ve oluşan asetik asit yavaş olarak kuruluğa yakın olacak şekilde distillenir. Geriye kalan açık bej renkli çökelti soğutulur ve önce petrol eteri ile daha sonra dietil eterle yıkanır. Beyaz renkli ürün 100°C' de vakumda kurutulur, $C_8H_2Cl_2O_3$. Verim: 25.7 g (%93), E.N. 184-186°C.



4.1.2. 5,6-Dikloro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion [23]:

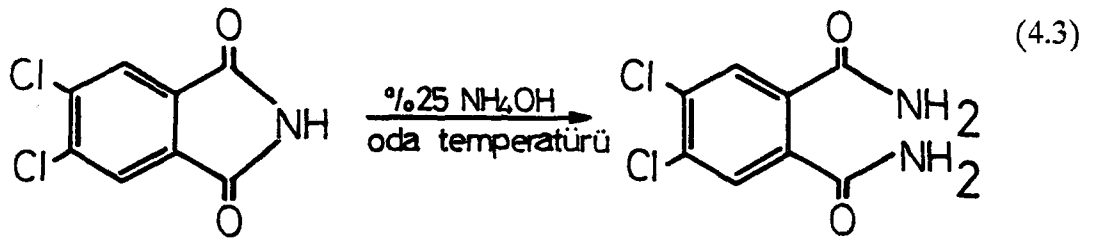
22 g (0,1 mol) 5,6-Dikloro-1,3-isobenzofurandion 30 ml formamid içerisinde 6 saat süreyle riflaks edilir. Karışım soğutulunca oluşan çökelti bol bol suyla

yıkanır. Elde edilen beyaz renkli ürün 100°C'de P_2O_5 üzerinden kurutulur, $C_8H_3NO_2$. Verim: 21.2 g (%98), E.N. 193-195°C,



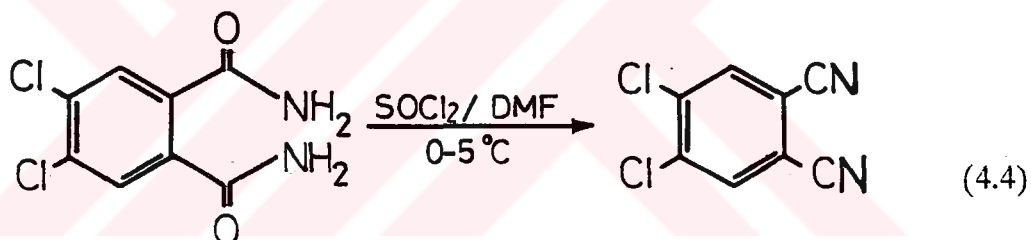
4.1.3. 4,5- Dikloro-1,2-benzendikarboksamid [23]:

22 g (0.1 mol) 5,6-Dikloro-1H-isobenzodioxin-1,3(2H)-dion, 350 ml %25'lik amonyum hidroksit içinde oda temperaturünde 48 saat süreyle karıştırılır. Oluşan çok açık sarı renkli çökelti süzülür ve nötralleşene kadar saf suyla yıkanır. Çökelti etanolde çözülüp kristallendirilir. Beyaz renkli kristalize madde 100 °C'de vakumda kurutulur, $C_8H_6Cl_2N_2O_2$. Verim: 18g (%77), E.N. 245-247 °C.



4.1.4. 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen [23]:

70 ml tiyonil klorür (SOCl_2), 0°C 'ye soğutulmuş susuz dimetilformamid içine ilave edilir ve sistem tümüyle argon atmosferinde tutulur. Daha sonra bu karışıma 20 g (0.086 mol) 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksamid 2 saat sürede ilave edilir. Karışım 5 saat $0-5^\circ\text{C}$ arasında, daha sonra 12 saat süreyle oda temperaturünde karıştırılır. İçinde sarı renkli çökeltiler bulunan reaksiyon karışımı 700 ml buzlu-su karışımına yavaş yavaş ilave edilir. Çökeltiler süzülür, bol bol suyla yıkanır ve metil alkolden madde kristallendirilir. Beyaz kristalize ürün 100°C 'de vakumda kurutulur, $\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$. Verim: 13 g (%76), E.N. $182-184^\circ\text{C}$.



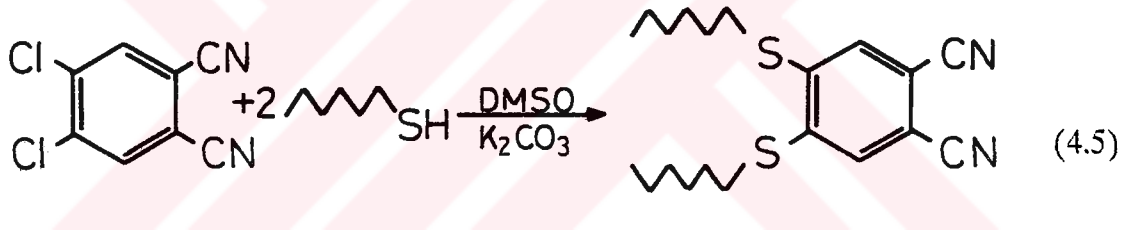
4.1.5. 4,5-Dihexsil-1,2-disiyanobenzen (1a):

7.165 g (60.6 mmol) heksantiyol 35 ml kuru dimetilsülfoksit içinde argon atmosferinde çözülür ve 5.91 g (30 mmol) 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen ilave edilir. Karışım 15 dakika karıştırıldıktan sonra 15 g (109 mmol) susuz potasyum karbonat 2 saat sürede porsiyonlar halinde karıştırılan reaksiyon karışımına ilave edilir. Karışım argon atmosferinde, oda temperaturünde 12 saat süreyle karıştırılır ve açık sarı renkli bir çökeltinin oluştuğu gözlenir.

Karışıma 100 ml su ilave edilir, sulu faz kloroform ile (3 x 50 ml) ile ekstrakte edilir. Birleştirilen organik fazlar önce %5'lik sodyum karbonat çözeltisiyle daha sonra saf suyla muamele edilip ayrılır ve sodyum sülfat üzerinden kurutulur. Solvent kuruluğa kadar evapore edildikten sonra geriye kalan yağsı madde etil alkolden kristallendirilir ve P_2O_5 üzerinden vakumda kurutulur, $C_{20}H_{28}N_2S_2$. Verim: 8.55 g (%79), E.N. 70 °C.

Madde kloroform, diklormetan, dietileter, karbontetraklorürde çözünür.

Teorik	C 66.62	H 7.83	N 7.77	S 17.78
Analiz	C 66.78	H 7.93	N 7.77	S 17.54



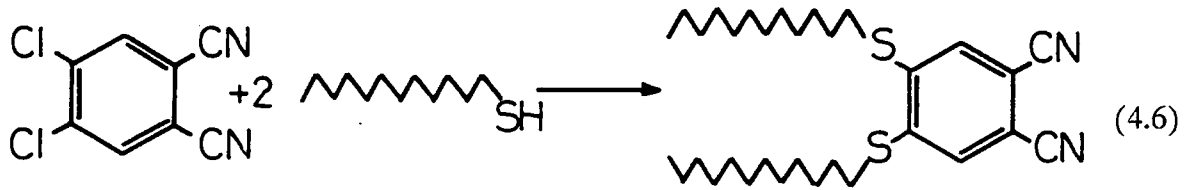
4.1.6. 4,5-Didodesiltiyo-1,2-disiyanobenzen (**1b**):

12.27 g (60.6 mmol) dodekantiyol, 35 ml kuru dimetil sülfoksit, 5.91 g (30 mmol) 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen, 15g (109 mmol) potasyum karbonat alınarak **1a**'dakine benzer metodla **1b** sentezlenir, $C_{32}H_{52}N_2S_2$.

Verim: 12.61 g (%80), E.N. 58 °C.

Madde kloroform, diklormetan, karbontetraklorür, dietileter, tetrahidrofuran, n-heksan ve petrol eterinde çözünür, etilalkol ve dimetilsülfoksitte çözünmez.

Teorik	C 72.67	H 9.91	N 5.30	S 12.12
Analiz	C 72.57	H 9.92	N 5.27	S 12.10



4.1.7. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Okta(heksiltiyo)-29 H, 31 H-ftalosiyenin (2):

0.361 g (1 mmol) 4,5-diheksiltiyo-1,2-disiyanobenzen (1a) ve 0,15 ml 1,8-diazabisiklo [5.4.0] undec-7-ene(DBU) 50 ml kuru 1-pentanol içinde 60 saat süreyle argon atmosferinde karıştırılarak riflaks edilir. Karışım soğutulduktan sonra oluşan koyu yeşil renkli çökelti süzülür ve sıcak etil alkolle (3x20 ml) yıkanır, vakumda 100° C'de kurutulur, C₈₀H₁₁₄N₈S₈ (Şekil4.1).

Verim: 0,140 g (% 39)

Madde kloroform, diklormetan, karbontetraklorür, tetrahidrofuran, n-heksan ve petrol eterinde çözünür, etil alkol ve dimetilsülfoksitte çözünmez.

Teorik	C 66.53	H 7.96	N 7.76	S 17.76
Analiz	C 66.56	H 7.94	N 7.59	S 17.25

4.1.8. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Okta(heksiltiyo)-nikel(II) ftalosiyenin (3):

1 g (2.77 mmol) 4,5-diheksiltiyo-1,2-disiyanobenzen (1a), 0.104 g (0.80 mmol) susuz nikel(II) klorür ve 1.5 ml kinolin argon atmosferinde 200° C'de 5 saat süreyle ısıtılarak karıştırılır. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım etanol ile (5x30 ml) kaynatılıp süzülür. Yeşil renkli Ni(II) ftalosiyenin (3) silikajel bir kolondan geçirilerek (eluent:CHCl₃) izole edilir, C₈₀H₁₁₂N₈NiS₈ (Şekil 4.1). Verim: 0.390 g (%38).

Madde kloroform, diklormetan, karbontetraklorür, tetrahidrofuran, n-heksan, dietileter benzen ve petrol eterinde çözünür.

Teorik	C 64.01	H 7.52	N 7.47	S 17.09	Ni 3.91
Analiz	C 63.98	H 7.16	N 7.38	S 17.00	Ni 3.42

4.1.9. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Okta(dodesiltiyo)-nikel(II) ftalosiyenin (3a):

1.46 g (2.77 mmol) 4,5-didodesiltiyo-1,2-disiyanobenzen (1b), 0.104 g (0.80 mmol) susuz nikel(II) klorür ve 1.5 ml kinolin alınarak 3' dekinde benzer şekilde ve aynı şartlarda 3a sentezlenir. Saf madde, silikajel kolonda CHCl₃ ile kolon kromatografisi yapılarak elde edilir, C₁₂₈H₂₀₈N₈NiS₈ (Şekil 4.1). Verim: 0.292 g (% 19).

Madde kloroform, diklormetan, karbontetraklorür, tetrahidrofuran, benzen ve dietil eterde çözünür.

Teorik	C 70.71	H 9.64	N 5.15	S 11.80	Ni 2.70
Analiz	C 70.42	H 9.85	N 5.17	S 11.50	Ni 2.10

4.1.10. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Okta(heksiltiyo)-bakır(II) ftalosiyenin (4):

1 g (2.77 mmol) 4,5-diheksiltiyo-1,2-disiyanobenzen (**1a**), 0.068 g (0.69 mmol) bakır(I) klorür ve 0.071 g (1.182 mmol) üre, argon atmosferinde 2 saat süreyle 100°C de tutulur. Daha sonra soğutulan karışım etanol (4x25 ml) ile riflaks edilerek süzülür. Ürün silikajel kolonda eluent olarak kloroform kullanılarak saflaştırılır, $C_{80}H_{112}CuN_8S_8$ (Şekil 4.1). Verim: 0.650 g (% 62).

Yeşil renkli madde kloroform, diklormetan, dietileter, karbonbenzen, tetraklorür, tetrahidrofuran ve n-heksan çözünür.

Teorik	C 63.81	H 7.50	N 7.44	S 17.03	Cu 4.22
Analiz	C 63.45	H 7.43	N 7.87	S 16.90	Cu 4.29

4.1.11. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Okta(heksiltiyo)-kobalt(II) ftalosiyenin (5):

1 g (2.77 mmol) 4,5-diheksiltiyo-1,2-disiyanobenzen (**1a**), 0.091 g (0.70 mmol) susuz kobalt (II) klorür ve 5.5 ml etilen glikol argon atmosferinde 4 saat süreyle 200°C'de ısıtılarak karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, reaksiyon karışımı etanol ile çöktürülür, süzülür. Çöken yeşil renkli ürün etanol ile (3x25 ml) kaynatılıp süzülür. Temiz Co(II) ftalosiyenin silikajel

üzerinden kolon kromatografisi yapılarak (eluent: CHCl_3) ayrılır, $\text{C}_{80}\text{H}_{112}\text{CoN}_8\text{S}_8$ (Şekil 4.1). Verim: 0.270 g (%26).

Co(II) ftalosiyanin de diğer ftalosiyaninler gibi kloroform, diklormetan, dietileter, n-heksan, benzen, tetrahidrofuran, karbontetraklorürde çözünür.

Teorik	C 64.00	H 7.52	N 7.46	S 17.09	Co	392
Analiz	C 63.96	H 7.50	N 7.37	S 17.01	Co	400

4.1.12. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Okta(heksiltiyo)-çinko(II) ftalosiyanin (6):

1 g (2.77 mmol) 4,5-diheksiltiyo-1,2-disiyanobenzen (1a), 0.128 g (0.70 mmol) susuz çinko(II) asetat ve 2.2 ml kinolin argon atmosferinde 6 saat süreyle 200 °C'de ısıtılarak karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı etanol ile (5 ml) çöktürülür ve bir kaç kez etanol ile kaynatılarak süzülür. Zn(II) ftalosiyanin eluent olarak kloroform kullanılarak silikajel kolondan geçirilip saflaştırılır, $\text{C}_{80}\text{H}_{112}\text{ZnN}_8\text{S}_8$ (Şekil 4.1). Verim: 0.500 g (%48).

Madde diklormetan, kloroform, benzen, karbontetraklorür, n-heksan, dietil eter, tetrahidrofuranda çözünür.

Teorik	C 63.73	H 7.49	N 7.43	S 17.01	Zn	434
Analiz	C 63.52	H 7.43	N 7.09	S 16.85	Zn	436

4.1.13. 3'ün Pd(II) kompleksi:

0.098 g (0.065 mmol) 3 tetrahidrofuran-su karışımında (7+0.2 ml) çözülür ve bu karışıma 0.181 g (0.52 mmol) $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aynı solvent karışımında (7.2 ml) çözülerek ilave edilir. Karışım 1 saat reflaks edilir ve mavimsi yeşil renkli çökeltilerin oluştuğu görülür. Bu ürün santrifüjlenerek ayrılır ve bir kaç kez sıcak su, sıcak etanol ve en son dietileter ile yıkanarak süzülür vakumda kurutulur, $\text{C}_{80}\text{H}_{112}\text{Cl}_8\text{NiPd}_4\text{N}_8\text{S}_8$ (Şekil 4.1). Verim: 0.120 g (%84).

Teorik	C 43.57	H 5.11	N 5.07	S 11.61	Ni 2.66	Pd 19.26
Analiz	C 43.20	H 4.98	N 5.12	S 11.35	Ni 2.13	Pd 19.36

4.1.14. 3a'nın Pd(II) kompleksi:

0.141 g (0.065 mmol) 3a, 0.181 g (0.52 mmol) $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ alınarak 3'ün Pd (II) kompleksinin sentezine benzer şartlarda 3a'nın Pd(II) kompleksi sentezlenir, $\text{C}_{128}\text{H}_{208}\text{Cl}_8\text{NiPd}_4\text{N}_8\text{S}_8$ (Şekil 4.1). Verim: 0.158 g (%85).

Teorik	C 53.31	H 7.27	N 3.89	S 8.90	Ni 2.04	Pd 14.76
Analiz	C 53.20	H 6.98	N 3.84	S 8.80	Ni 2.12	Pd 14.56

4.1.15. 4'ün Pd(II) kompleksi:

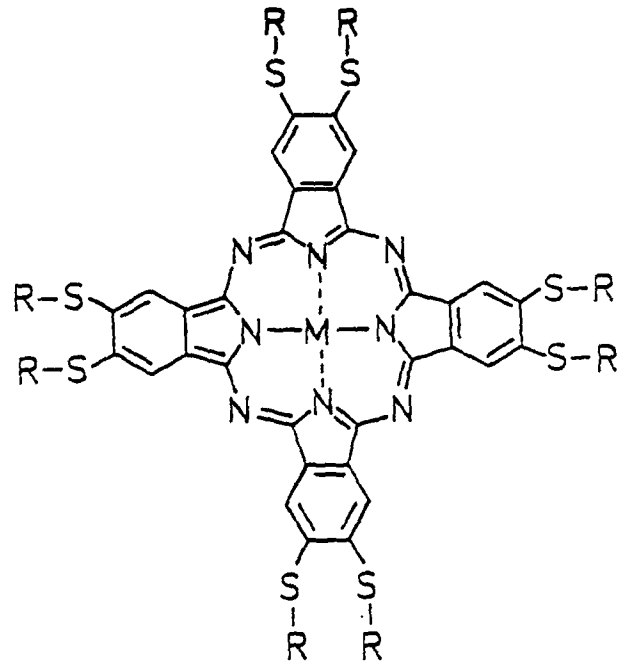
0.098 g (0.065 mmol) 4, 0.181 g (0.52 mmol) $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ alınıp 3'ün Pd(II) kompleksinin sentezine benzer şartlarda 4'ün Pd(II) kompleksi sentezlenir, $\text{C}_{80}\text{H}_{112}\text{Cl}_8\text{CuPd}_4\text{N}_8\text{S}_8$ (Şekil 4.1). Verim: 0.125 g (%87).

Teorik	C 43.38	H 5.10	N 5.06	S 11.58	Cu 2.87	Pd 19.22
Analiz	C 43.25	H 5.12	N 4.99	S 11.40	Cu 2.57	Pd 18.93

4.1.16. 3'ün Ag(I) kompleksi:

0.1 g (0.067 mmol) 3, tetrahidrofuran-su karışımında (7+0.2 ml) çözülür, bu karışıma 0.091 g (0.533 mmol) gümüş nitrat aynı solvent karışımında (7+0.2 ml) çözülüp ilave edilir. Karışım 4 saat boyunca reflaks edilir ve bu zaman boyunca reaksiyon ince tabaka kromatografisiyle kontrol edilir. Reaksiyon karışımı oluşan gümüş oksitleri uzaklaştırmak için süzülür. Solvent rotada distillenir ve kloroformda çözülüp süzülür. Solvent rotada distillenir ve madde kloroformda çözülüp süzülür, etanol ilave edilerek çöktürülür, $\text{C}_{80}\text{H}_{112}\text{Ag}_4\text{Cl}_8\text{NiN}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_8$ (Şekil 4.1). Verim: 0.05 g (%34)

Teorik	C 44.07	H 5.18	N 7.71	S 11.76	Ni 2.69	Ag 19.79
Analiz	C 44.98	H 5.01	N 7.61	S 11.50	Ni 2.65	Ag 19.65



	M	R
<u>2</u>	2H	-C ₆ H ₁₃
<u>3</u>	Ni	-C ₆ H ₁₃
<u>3a</u>	Ni	-C ₁₂ H ₂₅
<u>4</u>	Cu	-C ₆ H ₁₃
<u>5</u>	Co	-C ₆ H ₁₃
<u>6</u>	Zn	-C ₆ H ₁₃
<u>3.4 PdCl₂</u>	Ni	-C ₆ H ₁₃
<u>3.4 AgNO₃</u>	Ni	-C ₆ H ₁₃
<u>3a.4 PdCl₂</u>	Ni	-C ₁₂ H ₂₅
<u>4.4 PdCl₂</u>	Cu	-C ₆ H ₁₃

Şekil 4.1. Okta(alkiltiyo)-substitüe ftalosiyeninler ve Pd(II), Ag(I) kompleksleri

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

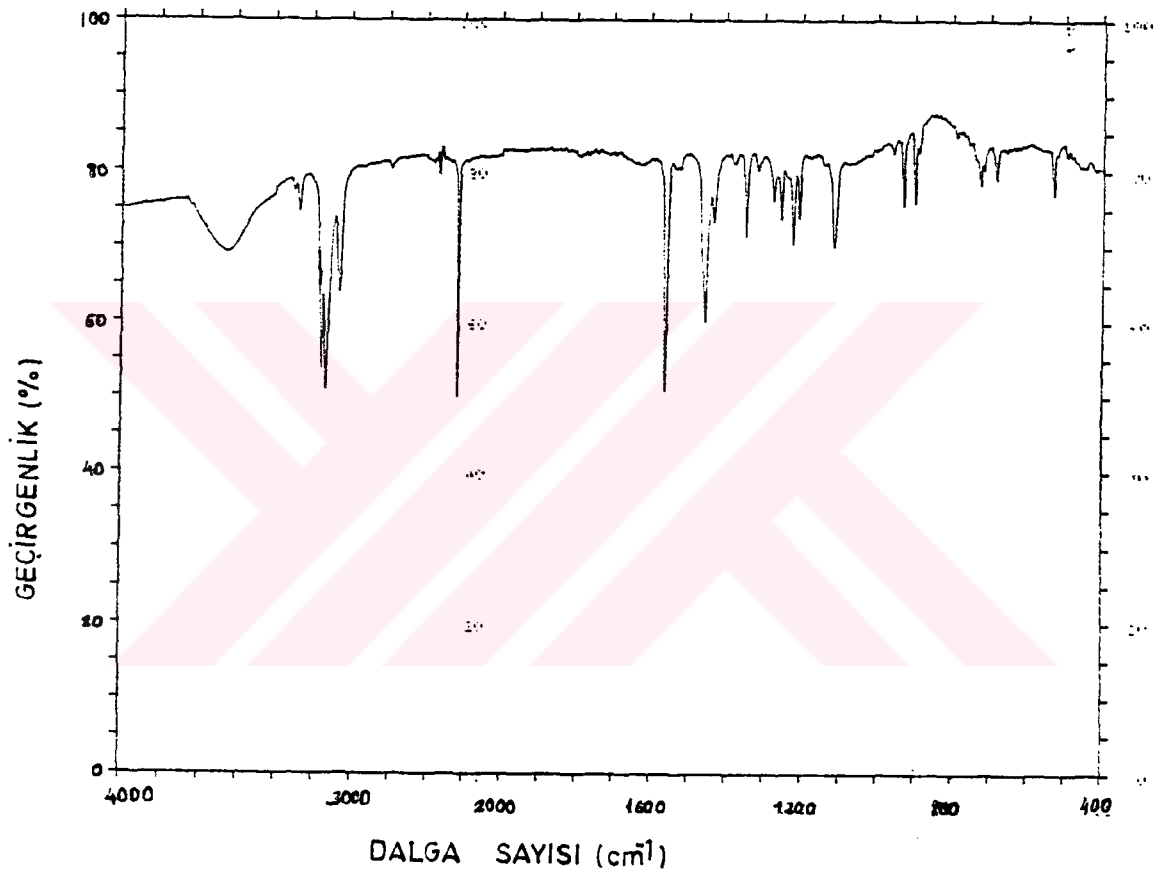
Bu çalışmada öncelikle 4,5-dikloro-1,2-disiyano benzenle heksiltiyol veya dodesiltiyolün reaksiyonundan 4,5-bis(alkiltiyol) ftalonitril türevleri (1a, 1b) elde edilmiştir. Bu dinitril türevlerinden periferik pozisyonlarda sekiz adet alkiltiyol grupları taşıyan metalleri ftalosiyanimler ($M = Ni, Cu, Co, Zn$), bu metallerle karşı gelen susuz metal tuzlarıyla ($NiCl_2, CuCl, CoCl_2, Zn(OAc)_2$) ve metalleri ftalosiyanim ise DBU gibi kuvvetli bir baz varlığında yapılan reaksiyondan sentezlenmiştir. Ftalosiyanimlerin $Ag(I)$ ve $Pd(II)$ tuzlarıyla olan reaksiyonlarından ftalosiyanim/metal oranı 1:4 olacak şekilde kompleksler elde edilmiştir.

Bu çalışma J.Chem.Soc., Dalton Trans.'da yayınlanmak üzere kabul edilmiştir [34].

5.1. 4,5-diheksiltiyol-1,2-disiyanobenzen ve 4,5-didodesiltiyol-1,2-disiyanobenzen (1a ve 1b):

Her iki dinitril türeviden 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen ile heksantiyol veya dodesiltiyolün dimetilsülfoksit içerisinde K_2CO_3 ile olan reaksiyonu sonucu literatür [23]'e benzer şekilde yapılmıştır. Oluşan maddeler dietiler, karbontetraklorür, n-heksan gibi apolar solventlerde çok iyi çözünmektedir.

1a ve 1b'nin IR spektrumları birbirine benzemekte olup $C\equiv N$ gruplarına karşı gelen keskin absorpsiyon bandları sırasıyla 2240 ve 2220 cm^{-1} 'de, uzun alkil zincirlerine ait (CH_2) titreşimleri de yine sırasıyla 2970 , 2950 , 2860 ve 3000 , 2980 , 2900 cm^{-1} 'de görülmektedir (Şekil 5.1).



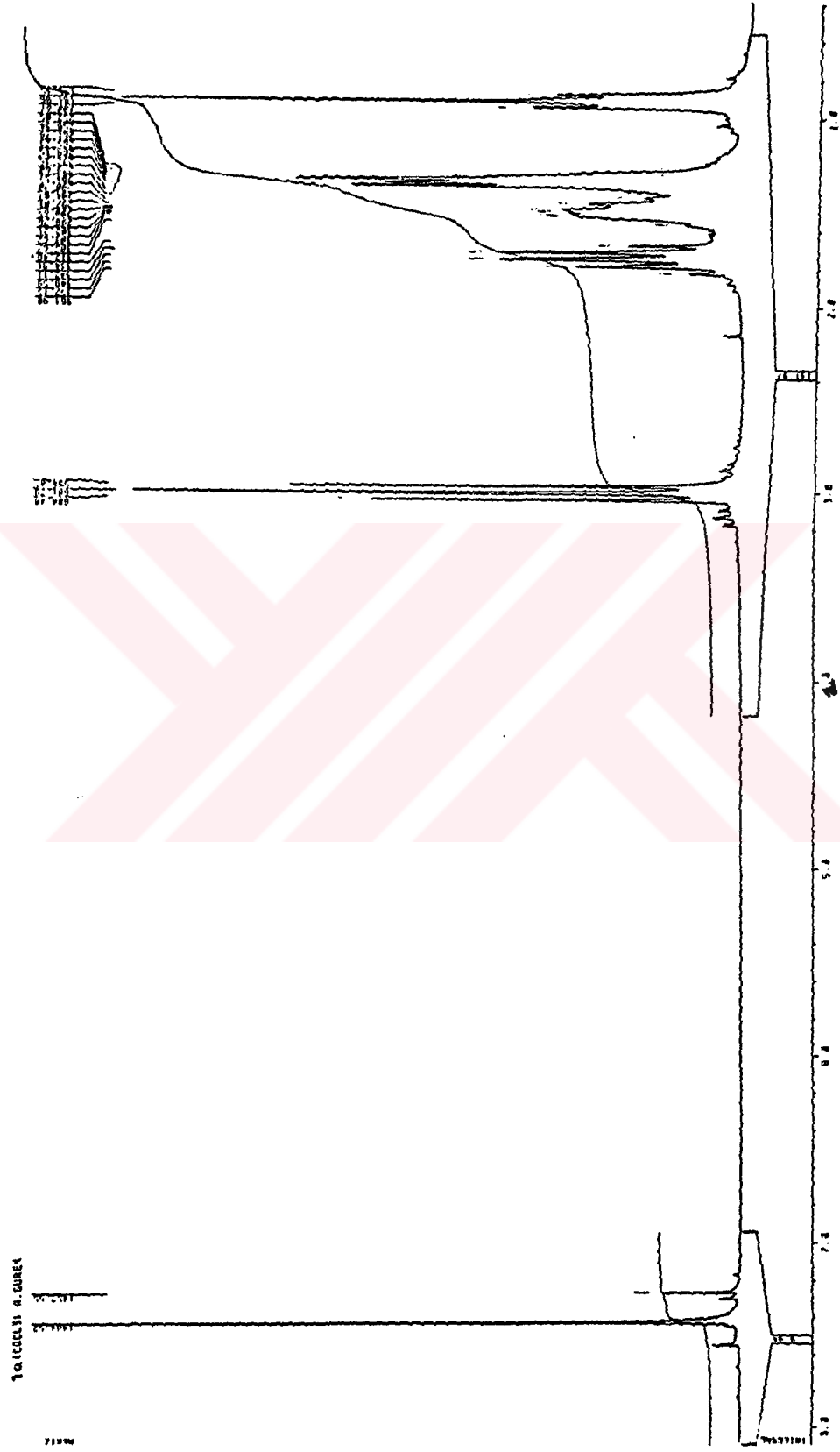
Şekil 5.1. 4,5-diheksiltiyo-1,2-disiyanobenzenin IR spektrumu

Bu maddelerin 1H ve ^{13}C -NMR spektrum değerleri beklenen yapıya uygun olarak sırasıyla Tablo 5.1 ve Tablo 5.2'de verilmiştir. 1a'nın 1H -NMR spektrumunda (Şekil 5.2) aromatik protonlar 7.16 ppm 'de singlet, metil protonları 0.91 ppm 'de singlet, $(S-CH_2)$ protonları 3.00 ppm 'de triplet, $(S-C-$

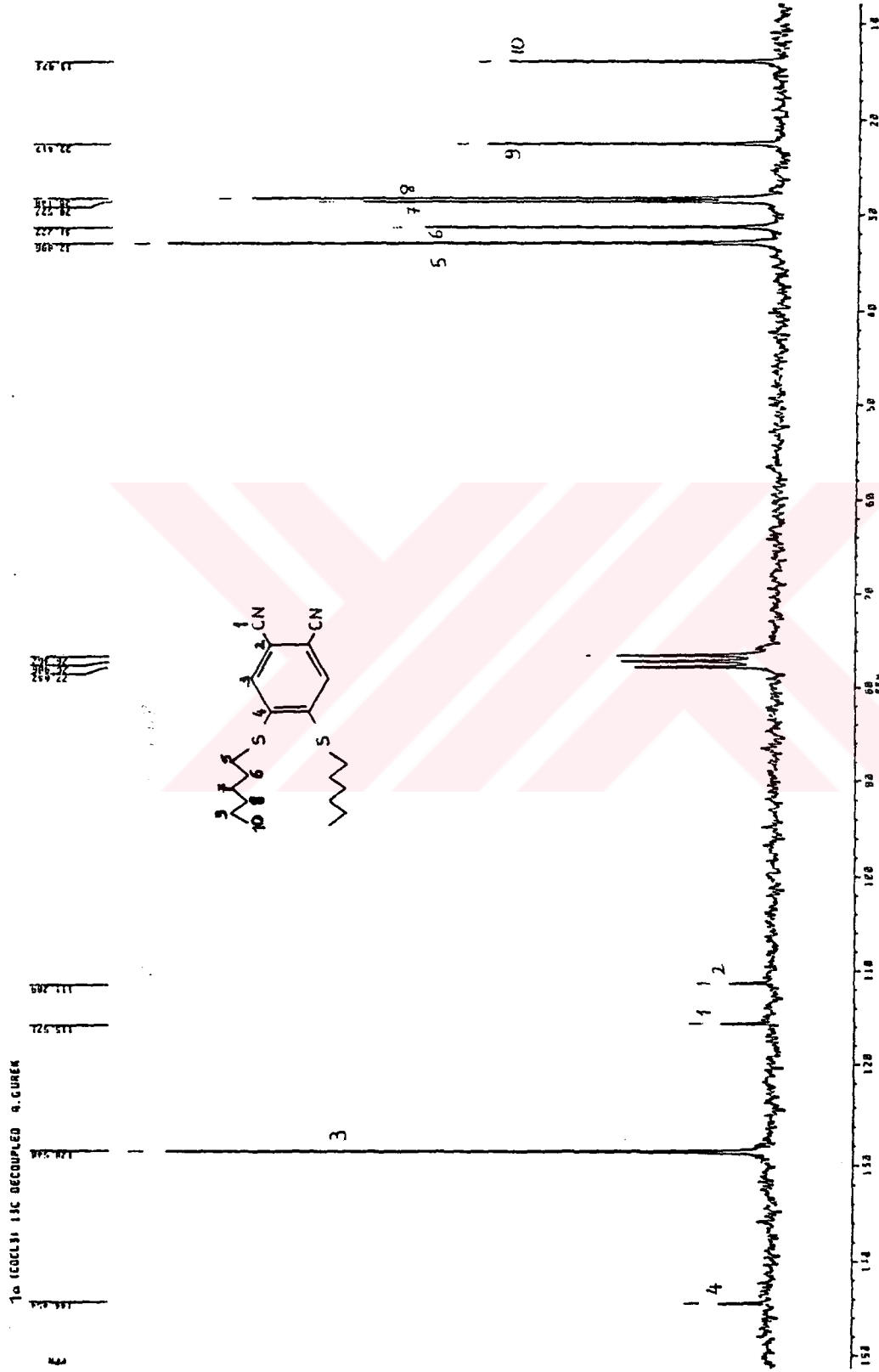
CH₂) protonları 1.71 ppm'de peptet halinde, (C-CH₂-C) protonları da 1.26-1.45 ppm arasında multiplet olarak görülmektedir. 1b'nin ¹H-NMR spektrumunda buna benzerdir.

1a'nın ¹³C-NMR spektrumunda(Şekil 5.3) ise C≡N gruplarına ait karbonlar 115.57 ppm'de aromatik karbonlar 144.45, 128.57, 111.27 ppm'de, (-CH₂S) grubuna ait karbonlar 32.89 ppm de, diğer -CH₂- karbonları ise 31.22, 28.53, 28.15, 22.42 ppm'de ortaya çıkmaktadır.

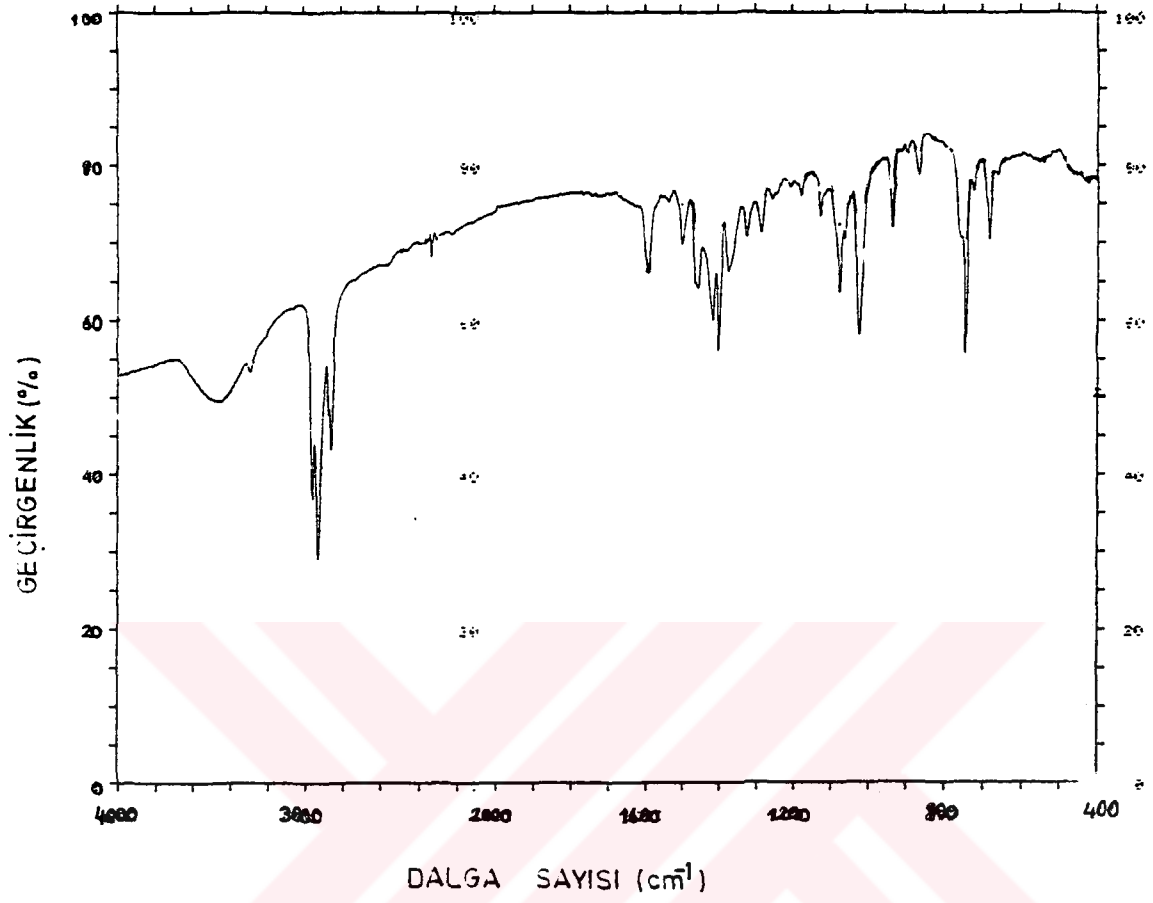




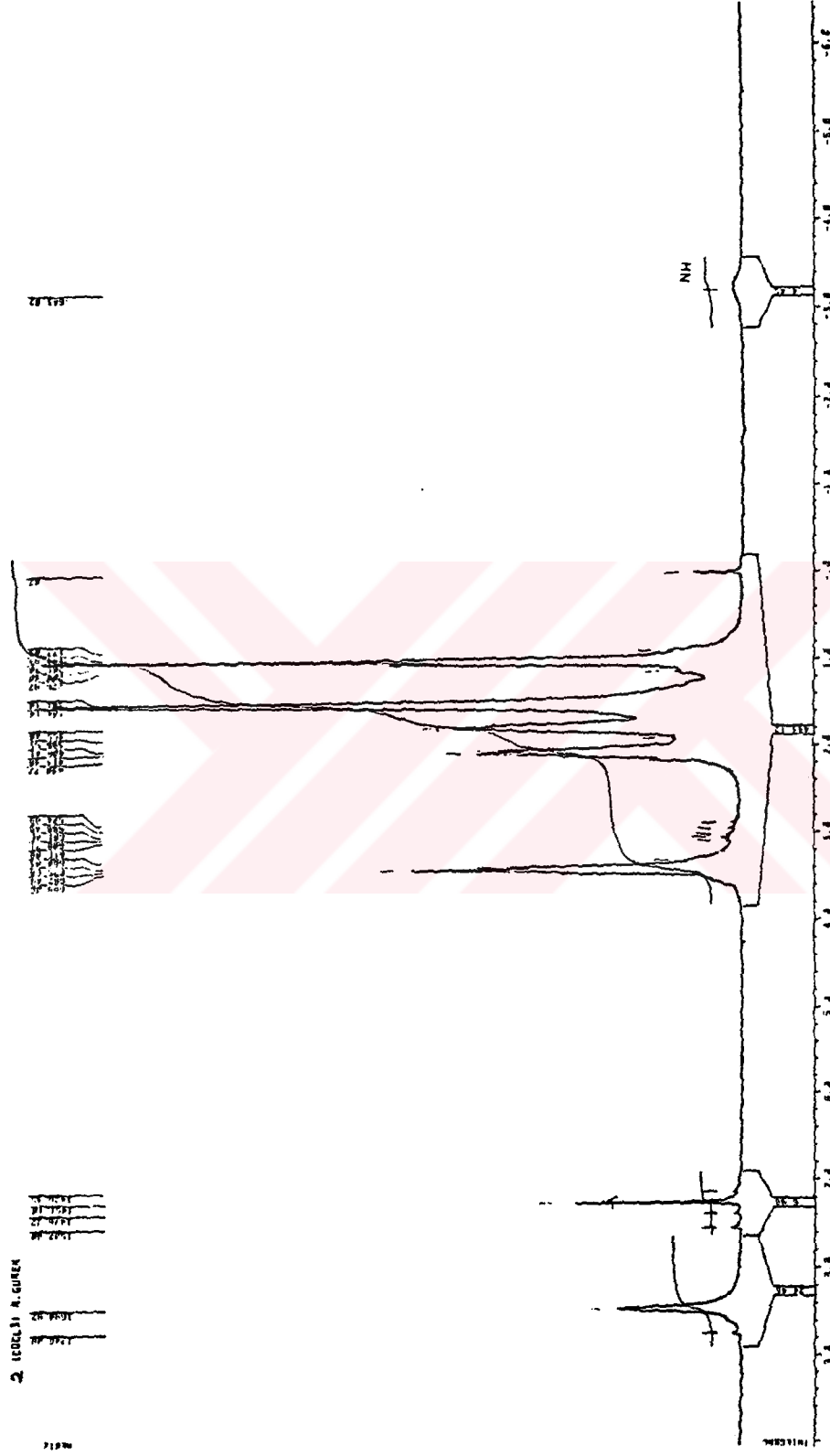
Şekil 5.2. 4,5-diheksiltiyo-1,2-disiyanobenzenin ^1H NMR spektrumu



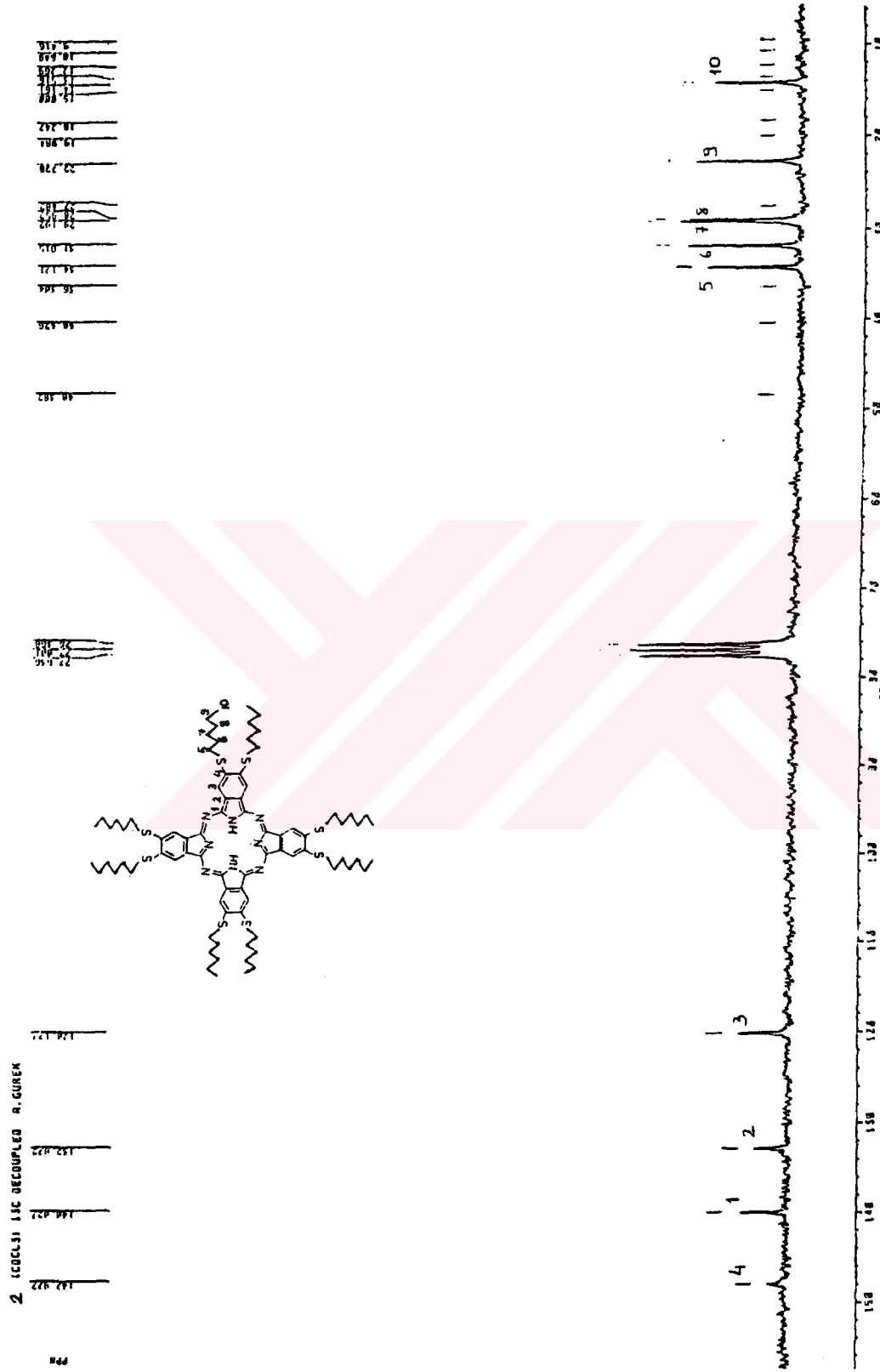
Şekil 5.3. 4,5-diheksiltiyo-1,2-disiyano-1,2-difenilbenzenin ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 5.4. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(heksiltiyo)-29H,31H-ftalosiyenin IR Spektrumu



Şekil 5.5. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-okta(heksiltilyo)-29H, 31H ftalosiyane Ait ^1H -NMR Spektrumu.



Şekil 5.6. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-okta(heksiltiyo)-29H, 31H ftalosiyanine Ait ¹³C-NMR Spektrumu.

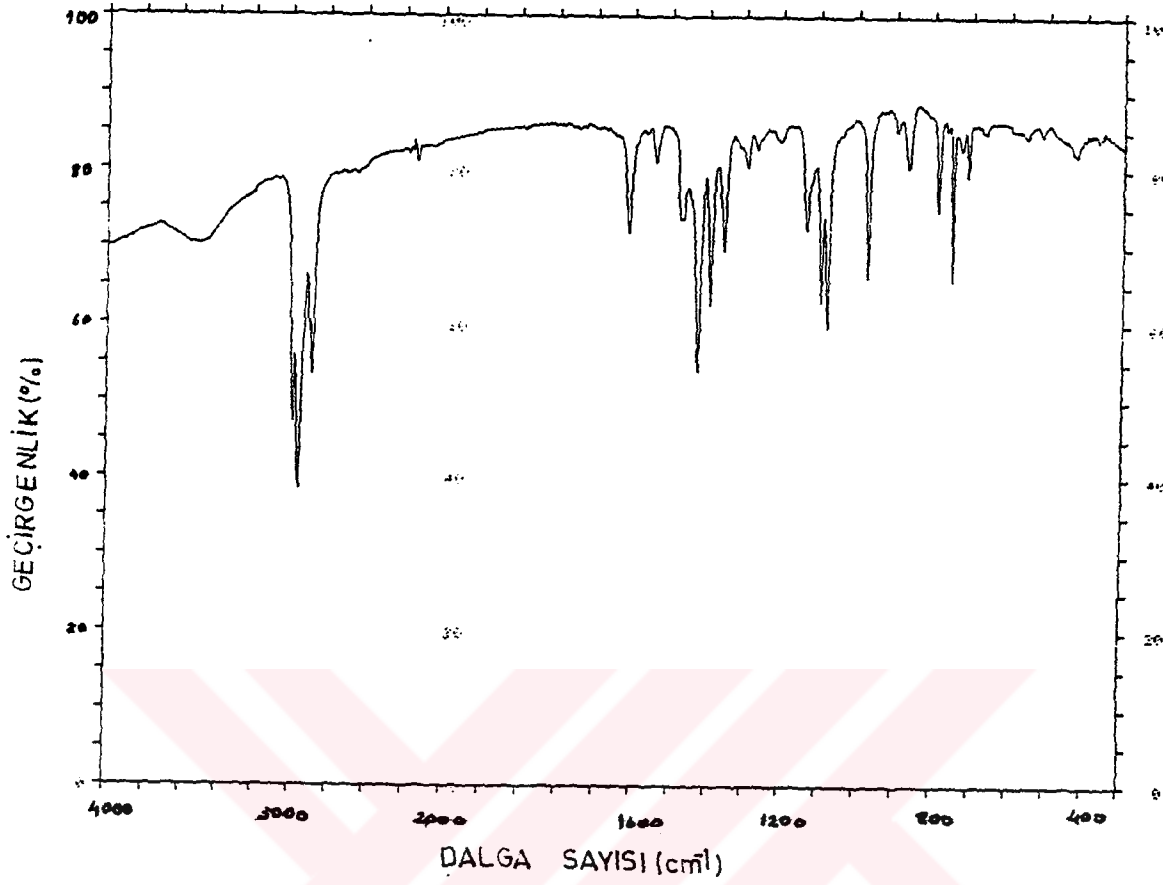
5.3. Oktakis(alkiltiyo)-substitüe Metalli Ftalosiyeninler (M= Ni, Cu, Co, Zn)

(**3**, **3a**, **4**, **5**, **6**):

Heksiltiyol veya dodesiltiyol ile substitüe olmuş dinitril türevlerinden, metalli ftalosiyeninler, metallere karşı gelen susuz metal tuzlarıyla (NiCl_2 , CuCl_2 , CoCl_2 , Zn(OAc)_2) literatür [7,15]'ye benzer şekilde sentezlenmiştir.

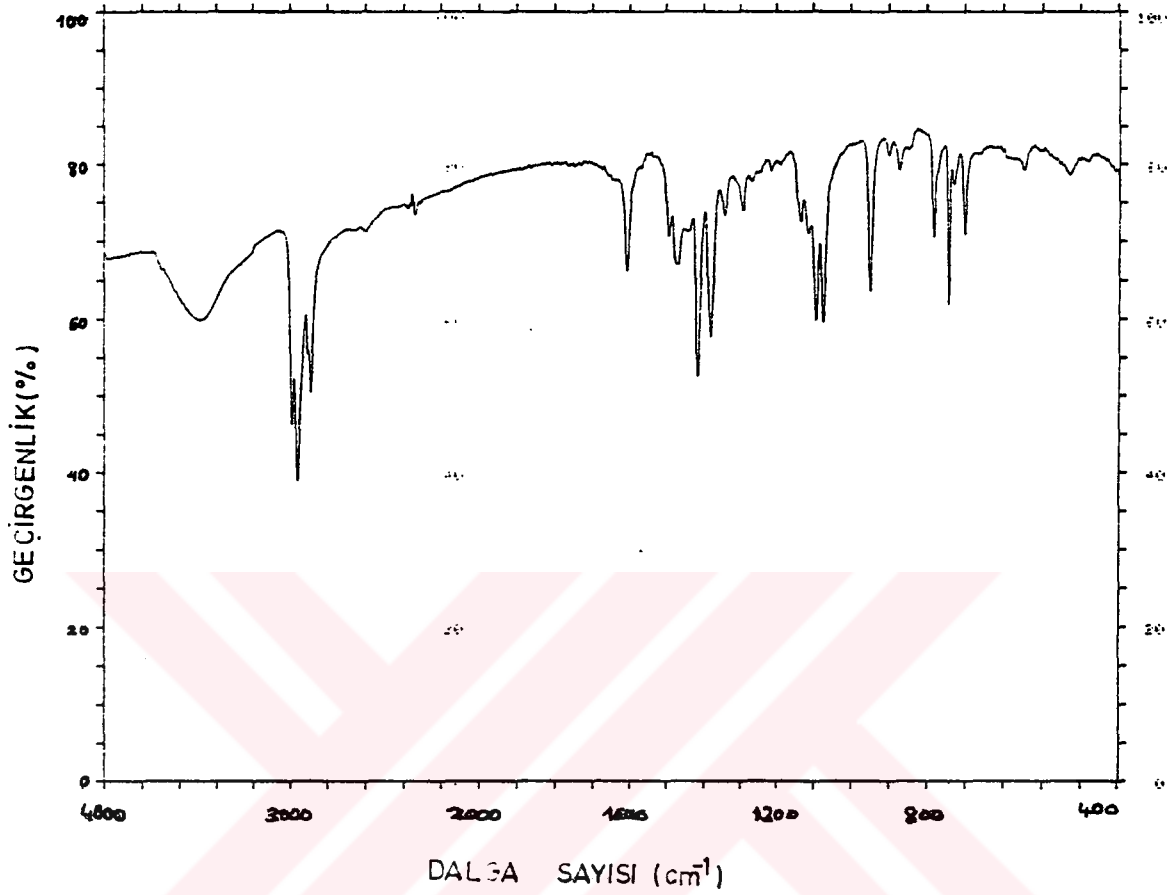
Elde edilen metalli ftalosiyeninler uzun alkil zincirlerinden oldukça yağsı bir görünümde olup, benzen, petrol eteri, dietileter, n-heksan, karbontetraklorür, kloroform gibi apolar solventlerde çok iyi çözünmektedir. **3**'ün diklormetan içindeki çözünürlüğü spektrofotometrik olarak tayin edilmiş ve $7.8 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ olarak bulunmuştur. Bu çözünürlük değerinin terakis(crown-eter)[7,8] veya tetradodesiltiyo grupları içeren[31] ftalosiyeninlerin çözünürlüklerinden daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

Bu ftalosiyeninlerin IR spektrumları birbirine benzemekte olup, **3**(M=Ni) ve **6**(M=Zn) ait spektrumlar sırasıyla Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de görülmektedir. Ftalosiyenin oluşumuyla $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarına ait bandın her bir ftalosiyenin için yok olduğu, alkil gruplarına ait $-\text{CH}_2$ 'lerin $3000\text{-}2850 \text{ cm}^{-1}$ arasında ortaya çıktığı tespit edilmiştir.



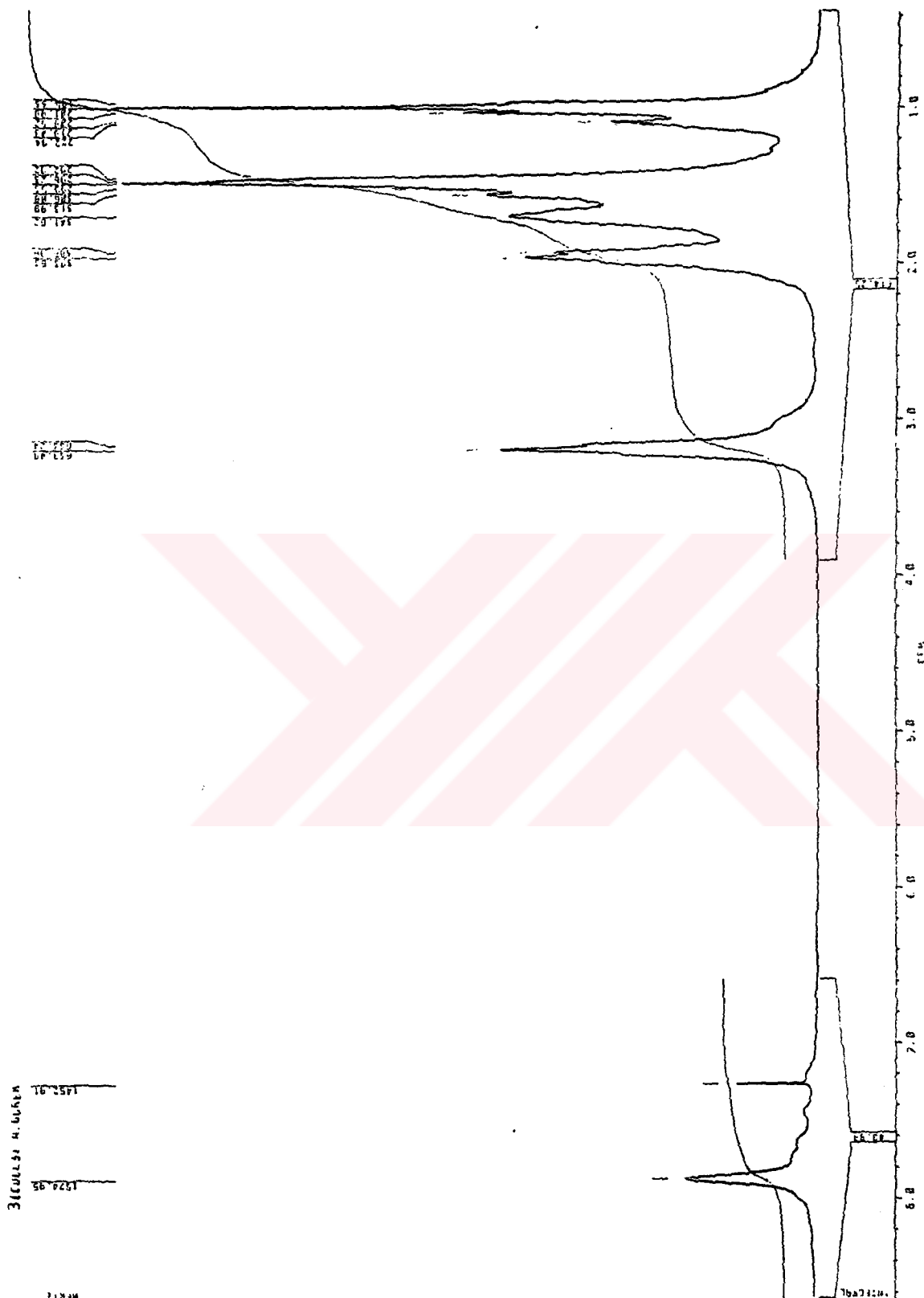
Şekil 5.7. 2,3,9,10,16,17,23,24-okta(heksiltiyo)-nikel(II) Ftalosiyanine Ait IR Spektrumu

^1H -NMR spektrumları alınabilen 3, 3a ve 6'nın spektrumlarının birbirine çok benzediği görülmektedir(Şekil 5.9 ve Şekil 5.10). ^1H -NMR spektrum değerleri Tablo 5.1'de ftalosiyaninler için verilmiştir. Ftalosiyanin halkasının oluşumuyla aromatik protonlar daha aşağı alana kaymakta ve bunlar 8.45 - 7.87 ppm arasında singlet olarak görülmektedir. Diğer protonlarda da bir miktar kayma olduğu gözlenmektedir.

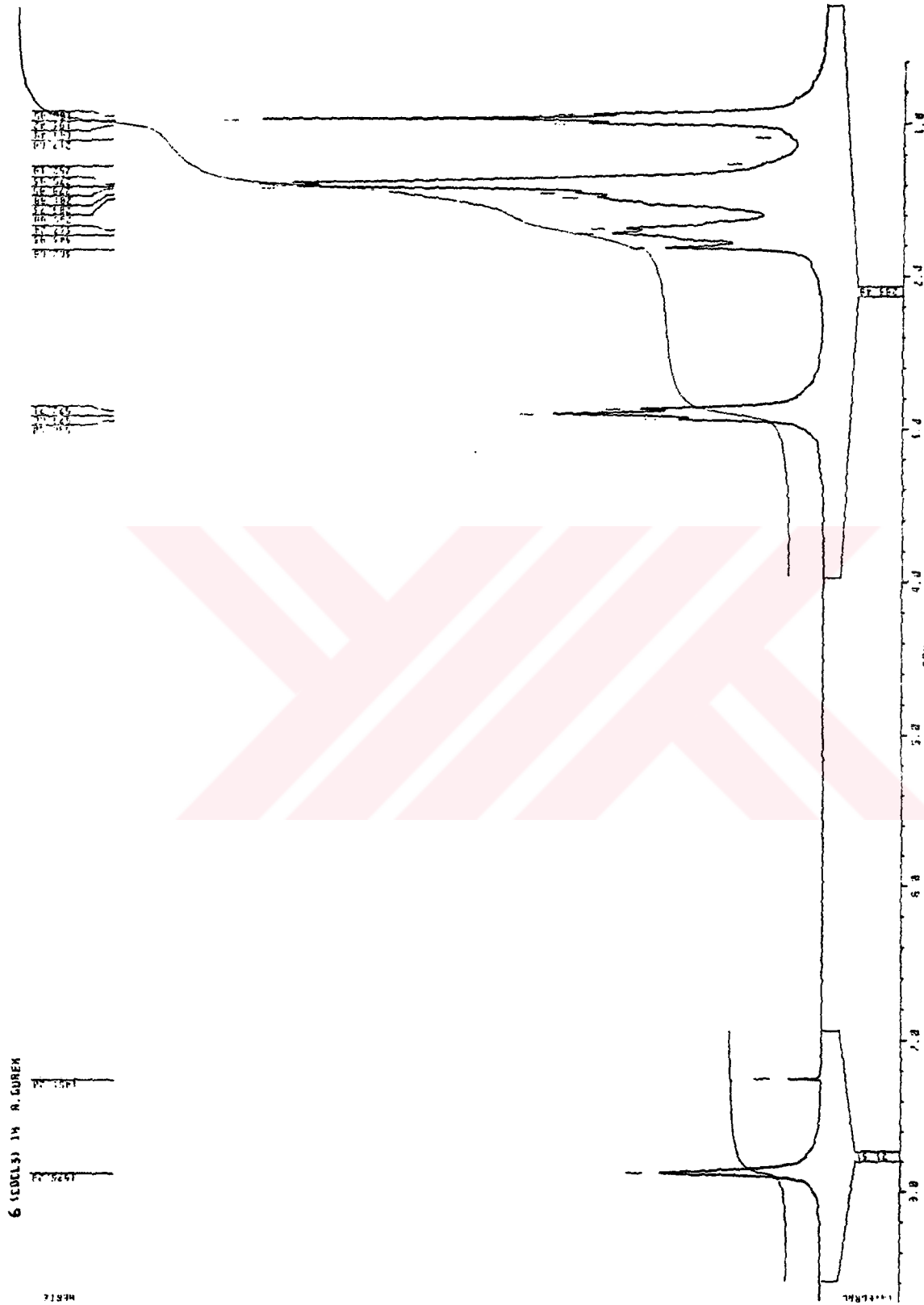


Şekil 5.8. 2,3,9,10,16,17,23,24-okta(heksiltiyo)-çinko(II) Ftalosiyanine Ait IR Spektrumu

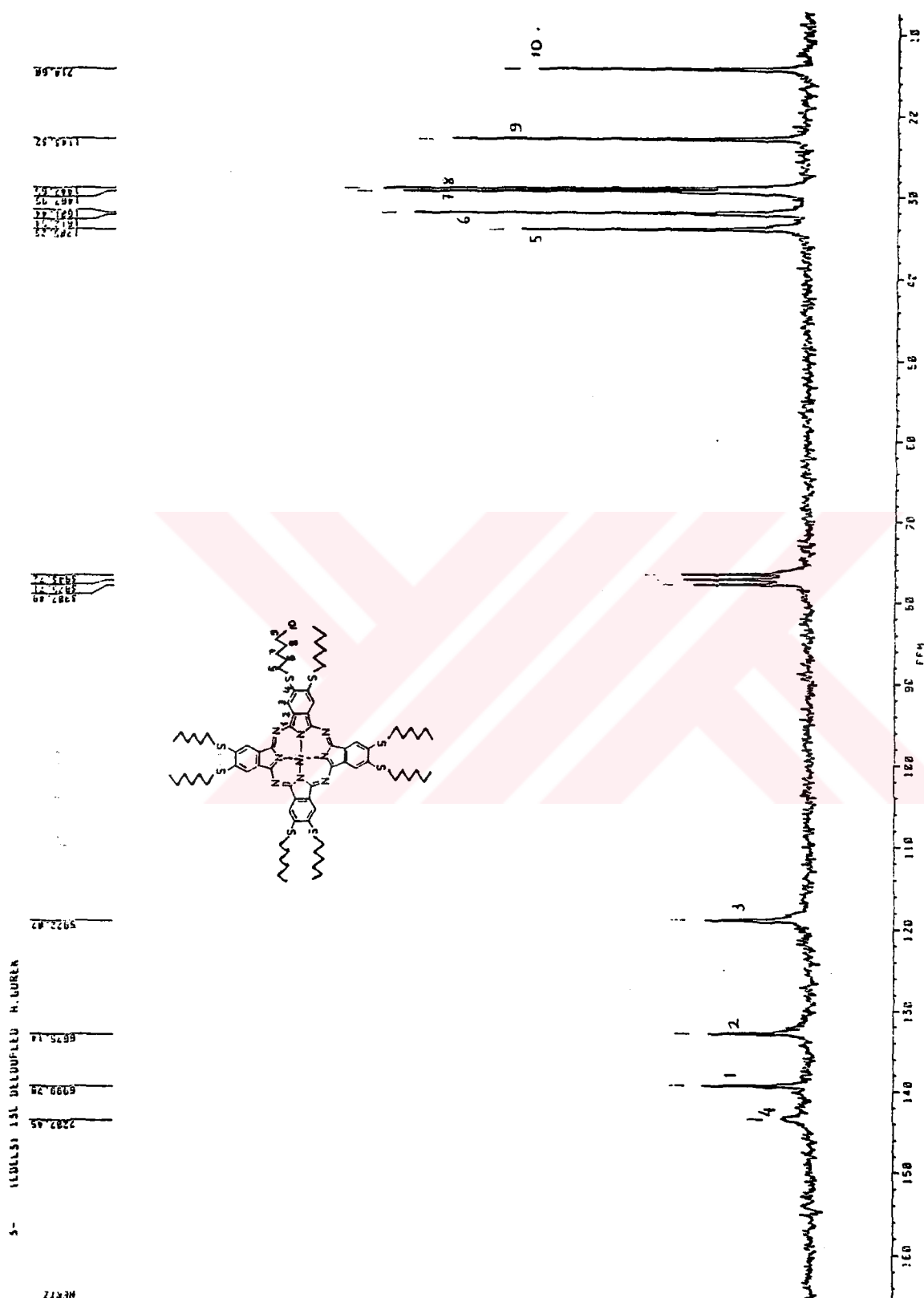
Ni(II) ftalosiyanın(3) ^{13}C -NMR spektrumu(Şekil 5.11) ile Zn(II) ftalosiyanınin(6) APT spektrumunun(Şekil 5.12) beklenen yapılar uyduğu görülmektedir. Spektral değerler Tablo 5.2’de toplu olarak yer almaktadır. Ftalosiyanın oluşumuyla $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait karbon piki yok olmakta ve ftalosiyanın çekirdeğine bağlı karbonlar 139 ppm civarında ortaya çıkmaktadır. Aromatik halkada proton taşıyan karbonlar ise 119 ppm civarında görülmektedir.



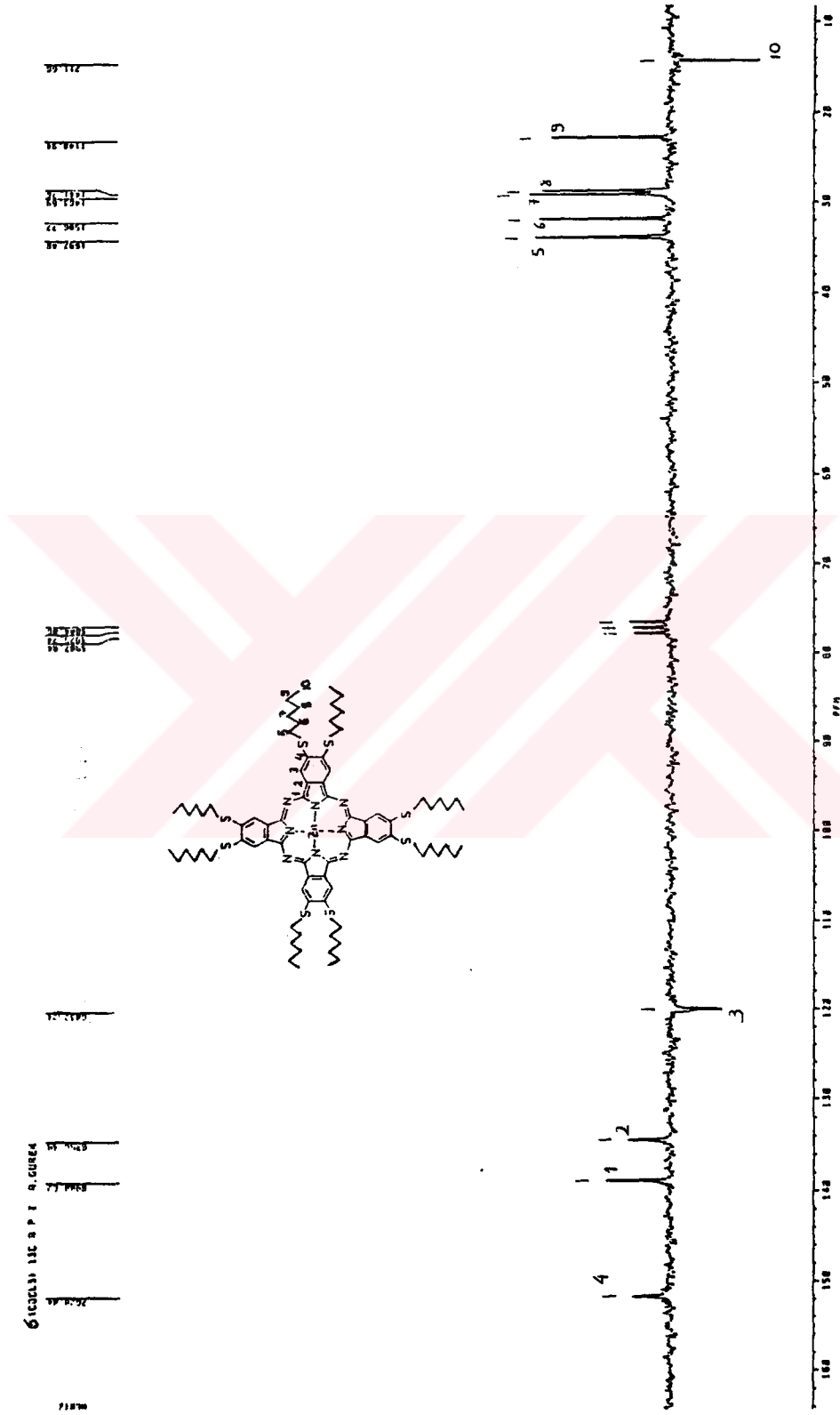
Şekil 5.9. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-okta(heksitiyo)-nikel(II) ftalosiyane Ait ¹H-NMR Spektrumu.



Şekil 5.10. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-okta(heksiltiyo)-çinko(II) ftalosiyane Ait ¹H-NMR Spektrumu.



Şekil 5.11. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-okta(heksiltiyo)-nikel(II) ftalosiyanine Ait ^{13}C NMR Spektrumu.



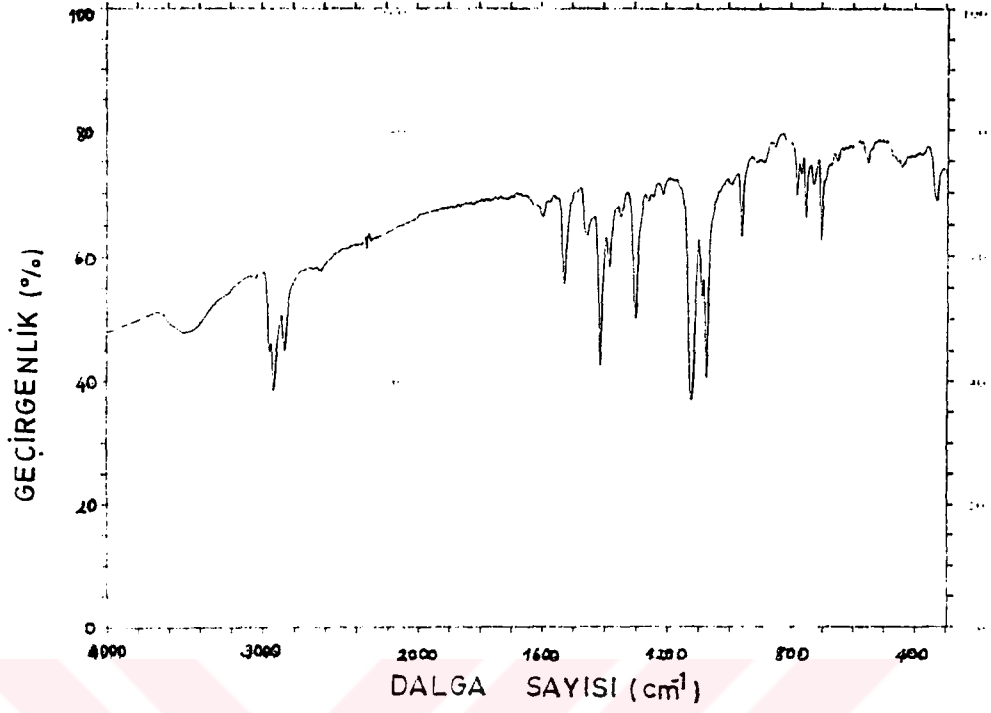
Şekil 5.12. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-okta(heksiltiyo)-ginko(II) ftalosiyanine ait APT Spektrumu

5.4. Metalli Ftalosiyeninlerin (3, 3a, 4) Pd(II) Kompleksleri:

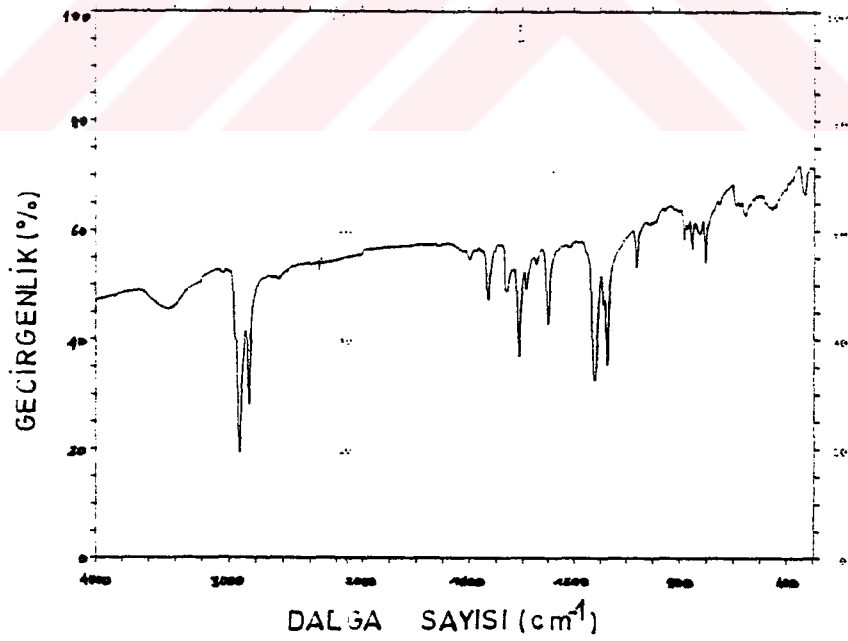
Heksiltiyo grupları içeren Ni(II), Cu(II) (3, 4) ftalosiyeninlerle, dodesiltiyo grubu içeren Ni(II) (3a) ftalosiyenin THF/H₂O karışımında Na₂PdCl₄.3H₂O ile Pd(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Kompleksleşmeyle, ftalosiyenin kompleksleri kloroform, diklormetan, benzen, THF içinde çözünmez olmuşlardır.

Ftalosiyeninlerin Pd(II) tuzlarıyla olan reaksiyonlarından ftalosiyenin/metal oranı 1:4 olacak şekilde kompleksler elde edildiği elementel analiz ve atomik absorpsiyon sonuçlarıyla tespit edilmiştir. Elektronik konfigürasyonu d⁸ olan Pd(II) metali bazı, ditiya eter komplekslerinde kare düzlemsel bir yapıyı tercih eder[35]. Pd(II)'nin iki koordinasyonu tiya grupları tarafından doldurulurken, diğer iki koordinasyon da klor iyonlarıyla tamamlanır[36]. Benzen-1,2-bis(tiyooeter) ile PdCl₂'den oluşan bir model bileşik incelendiği zaman kompleks düzleminin benzen düzlemi ile belirli bir açı oluşturduğu gözlenmektedir. 4 adet [PdS₂Cl₂] düzleminin, metalli ftalosiyeninlerin düzlemi(3, 3a ve 4) dışında bulunduğu tahmin edilmektedir. Bunun sonucu olarak düzlemsel ftalosiyenin moleküllerinin çözelti içindeki durumları agregasyonun bozulmasına neden olmaktadır. Bu değişimler 3'ün Na₂PdCl₄ çözeltisiyle titrasyonu sırasında UV/VIS ölçümlerinden gözlenmiştir.

Pd(II) komplekslerinin IR spektrumları birbirine benzemekte olup(Şekil 5.13, 14) S-M bağına ait absorpsiyon bandları 320 cm⁻¹'de görülmektedir[37].



Şekil 5.13. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(heksiltiyo)-nikel(II) Ftalosiyenin Pd(II) Kompleksine Ait IR Spektrumu



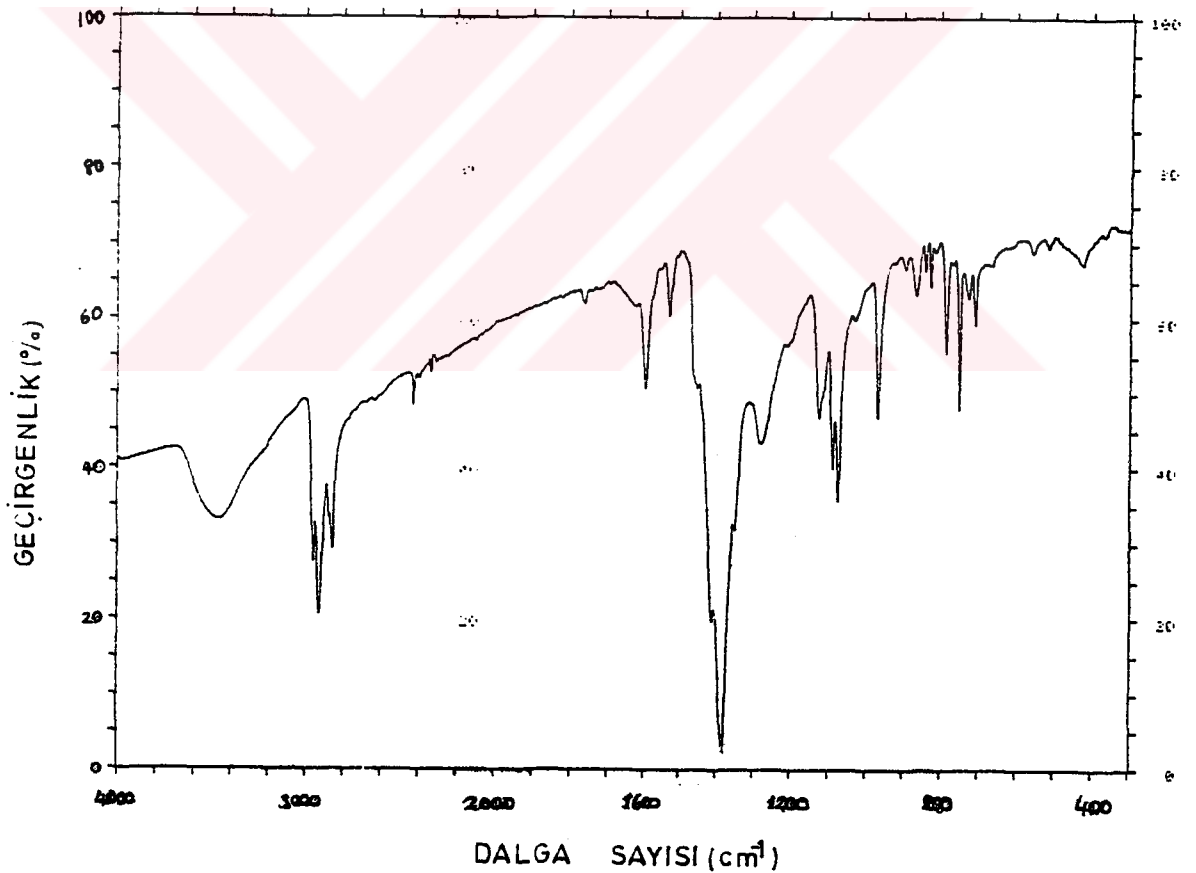
Şekil 5.14. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(dodesiltiyo)-nikel(II) Ftalosiyenin Pd(II) Kompleksine Ait IR Spektrumu

5.5. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Okta(heksiltiy)-nikel(II) Ftalosiyenin

Ag(I) Kompleksi:

3'ün THF/H₂O karışımında AgNO₃ ile reaksiyonundan Ni(II) ftalosiyenin Ag(I) kompleksi sentezlenmiştir. Bu kompleks Pd(II) kompleksine göre diklormetan, kloroform ve THF'de çözünmektedir.

Ag(I) kompleksinin IR spektrumunda(Şekil 5.15) -NO₃ grubuna ait absorpsiyon bandı 1385 cm⁻¹'de görülmektedir. Alkil gruplarına ait -CH₂'lerde 2980 - 2960 cm⁻¹'de olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.15. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta(heksiltiy)-nikel(II) Ftalosiyenin Ag(I) Kompleksinin IR Spektrumu

5.6. Ftalosiyaninlerin(2, 3, 3a, 4, 5, 6) ve Komplekslerinin UV/VIS

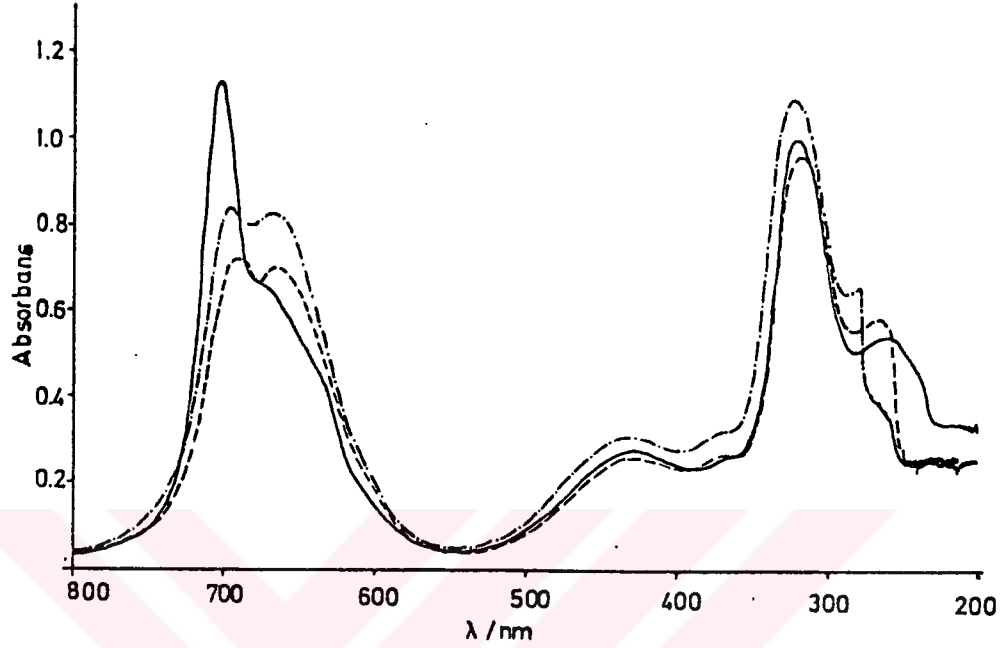
Spektrumlarının Değerlendirmesi :

Oktakis(alkiltiyo)-substitüe ftalosiyaninler 2-6 700 nm'nin üzerinde şiddetli Q absorpsiyon bandları verirler(Tablo 5.3). Oktakis(alkil- yada alkiloksi)-substitüentlerinden birini taşıyan ftalosiyaninler karşılaştırıldığında, bu keskin bandın değişimi özellikle önemlidir ve çeşitli yakın IR uygulamaları için ileride ilgi uyandıracaktır. Karakteristik Q bandı çözelti içinde ftalosiyaninlerin özelliklerinin tartışılmasında bir tanımlayıcı olarak düşünülür. D_{2h} simetrisiyle monomerik şekiller(metalsiz ftalosiyaninler) 700 nm civarında şiddetli iki absorpsiyon bandı göstermesine rağmen, D_{4h} simetrisine sahip şekiller(metalli ftalosiyaninler) bu bölgede sadece tek bir band verir.

Solvent polaritesi ile alifatik yan zincirlerdeki karbon sayısının artışı, ftalosiyanin moleküllerinin agregasyonuna neden olur[6-8,20,22,38-40]. Bu da şiddette bir miktar azalmanın meydana gelmesi ve Q bandının maviye doğru kaymasıyla açıkça görülmektedir. Ftalosiyaninlerin(2-6) elektronik spektrumlarına bakıldığında, bu özellikler kolayca anlaşılmaktadır. Metalsiz ftalosiyaninde(2) iki adet keskin Q bandlarının yanında 670 nm civarında orta şiddette üçüncü bir band görülmektedir. Ni(II) ftalosiyaninin UV/VIS spektrumunun düşük enerji tarafı tamamen alışılmışın dışında bir davranış göstermektedir. Q bandları, kloroform ve tetrahidrofuran içinde monomerik ve agregasyon şekillerine bağlı olarak 702 nm'de şiddetli bir pik ve 675 nm civarında bir omuz olarak görülmektedir. Ancak Ni(II) ftalosiyanin CCl_4 ve benzen gibi düşük dielektrik sabitine sahip solventlerdeki spektrumları birbirinden tamamen farklıdır ve beklenilene aykırıdır. Biz, bu apolar solventlerde 669 ve 700 nm'de ikiye ayrılmış şiddetli bir Q bandı gözledik

(Şekil 5.16). Bu iki absorpsiyon, düşük polaritedeki solvetlerin özellikle 10^{-5} mol/dm³ gibi konsantrasyonlardaki çalışmalarda monomerlerin oluşumunu sağladığı bilindiği halde, monomerik ve agrega olmuş durumlar için yorumlanmamıştır. Aynı zamanda 3'ün CCl₄ içindeki Q bandı bölgesinin şekli, birçok çözünür metali ftalosiyanınların monomer halleri için daha yüksek dalga boylarında görülen bir band ile dimer, trimer, v.s. hallerine karşı gelen bandlardan tamamen farklıdır[41,42]. C₆ ve C₁₂ substitüentleri içeren Ni(II) ftalosiyanınların (3, 3a) her ikisinde de aynı spektrumlar elde edildiğinden, alkil zinciri uzunluğunun bu duruma bir etkisinin olabileceği beklenmez. Merkez metal iyonunun Q bandının değişimine olan etkisini test etmek için bu solventlerde tüm ftalosiyanınların(3-6) spektrumları alınarak incelenmiş ve Ni(II) ftalosiyanine ilaveten Q bandındaki yarılmaya benzer bir durumun, daha küçük çapta sadece Cu(II) ftalosiyaninde olduğu görülmüştür. Bu durum, bir ftalosiyanın molekülünün merkez iyonu ile diğer bir molekülün tiyoeter grupları arasındaki bazı molekülleriçi etkileşimin oluşumu olarak yorumlanmıştır.

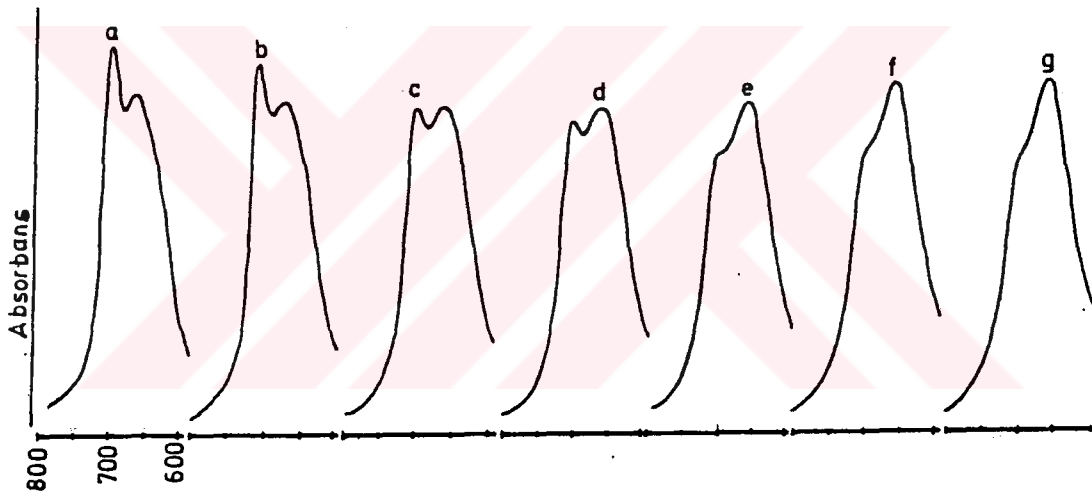
Ni(II) ftalosiyanın(3) THF:H₂O (7:0.2) solvent karışımında, yine aynı solvent karışımında hazırlanmış Pd⁺² ve Ag⁺ tuzlarıyla etkileşimi spektrofotometrik olarak izlenmiş ve Q band bölgesindeki değişimlere göre ftalosiyanın molekülleri arasında tamamen farklı iki bağlanma düzeninin olduğu gözlenmiştir. Azar azar Ag⁺ tuzunun ilavesiyle 698 nm'deki monomerik şekli gösteren absorpsiyonun kademeli olarak kaybolduğu ve aynı zamanda 665 nm (Şekil 5.17) civarında agrega olmuş şeklin şiddetinde bir artma olduğu görülmesine rağmen, Pd⁺² tuzunun porsiyonlar halinde ilavesi agrega şekle karşı gelen 665 nm'deki omuzun hemen yok olmasına neden olur. 720 nm'de yeni bir absorpsiyon bandı ortaya çıkar. Bu band, Pd:Pc oranı 4 olduğunda 700 nm'deki orjinal Q bandından daha yüksek bir şiddete ulaşır(Şekil 5.18).



Şekil 5.16. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Okta(heksiltiyo)-nikel(II) ftalosiyanınin, kloroform (-----), benzen (-.-.-.-), karbontetraklorür (- - - -) içindeki UV/VIS spektrumları

Solventten gelebilecek olan muhtemel etkileri yok edebilmek için, blank testleri uygulanmış ve sezilebilir bir değişim görülmemiştir. Gümüş iyonu ile yapılan birbirini izleyen titrasyon denemeleri grubumuz tarafından daha önce yapılan tetra(alkiltiyo)-substitüentli ftalosiyaninlerle ilgili çalışmada elde edilen sonuçlara uyar. Bundan dolayı, farklı iki ftalosiyanin molekülündeki tiyo-eter grupları ile gümüş iyonlarının etkileşiminin, agregatlar meydana getirecek ağ tipi polimer ünitelerinden oluştuğunu teklif etmekteyiz. Elektronik konfigürasyonu d^8 olan Pd(II) metali, bazı diya-eter komplekslerinde kare düzlemsel yapıyı tercih eder. Pd(II)'nin iki koordinasyonu tiya grupları

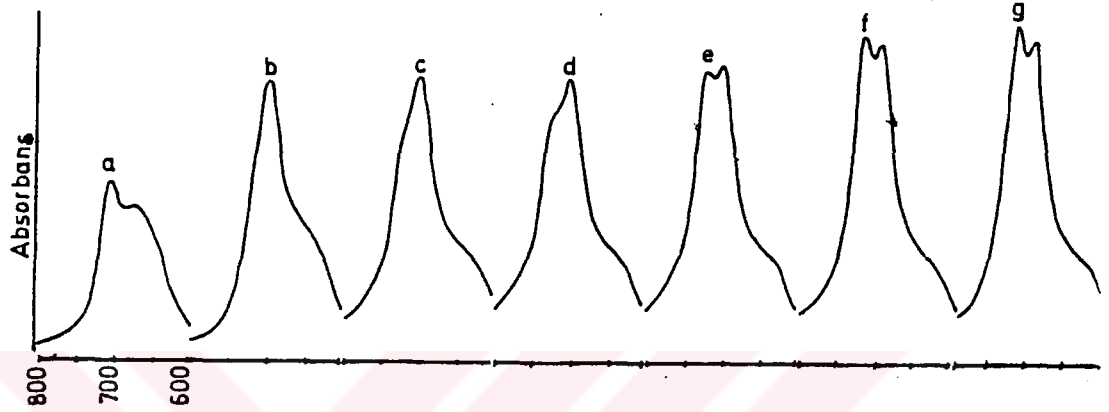
tarafından doldurulurken, diğ er iki koordinasyonda klor iyonlarıyla tamamlanır. Benzen-1,2-bis(tiy eter) ile PdCl_2 'den oluşan bir model bileşik incelendiğı zaman, kompleks düzleminin benzen düzlemi ile belirli bir a ı oluşturduğı kolaylıkla gözlenmektedir. Sonuç olarak, dört adet $[\text{PdS}_2\text{Cl}_2]$ düzleminin 3, 3a ve 4 metalli ftalosiyanın düzleminin dışında bulunduğunu tahmin etmekteyiz ve bu düzlemsel ftalosiyanın molekülleri çözeltide agregasyonun bozulmasına neden olacaktır. Na_2PdCl_4 ile yapılan titrasyonla 3' n Q bandında gözlenen değişim bu tahmine açıkça uymaktadır. Molekül simetrisindeki azalmanın bir sonucu olarak 720 nm'de yeni bir band ortaya çıkar.



şekil 5.17. Artan miktarlarda AgNO_3   zeltisi (10^{-3} mol/l) ilavesiyle 3' n (3 ml, 10^{-5} mol/l) Q bandlarında görülen spektral değişimler
a)0 b)20  l c)40  l d)60  l e)80  l f)100  l g)120  l

3.4PdCl2 bileşiğinin kloroform, diklormetan, benzen, THF gibi solventlerdeki çözünürlüğünün olmaması, çözelti içinde reaktanlardan direkt olarak elde edilen spektrumlar ile izole edilmiş komplekslerin spektrumlarının karşılaştırılmasını   nlemiřtir. 3.4PdCl2'nin dmf içindeki UV spektrumu, bu

solventte kompleks bozunduğundan metalli ftalosiyanınin spektrumu ile aynıdır. Ag(I) kompleksi ise yukarıda belirtilen solventlerde çözündüğünden UV/VIS spekturumu alınabilmiş ve titrasyonla elde edilen spektruma benzer spektrum elde edilmiştir.



Şekil 5.18. Artan miktarlarda Pd(II) çözeltisi(10^{-3} mol/l) ilavesiyle 3'ün (3 ml, 10^{-5} mol/l) Q bandlarında görülen spektral değişimler
a)0 b)20 μ l c)40 μ l d)60 μ l e)80 μ l f)100 μ l g)120 μ l

Tablo 5.1. Başlangıç maddeleri ve ftalosiyanınların CDCl_3 içindeki ^1H NMR spektrum değerleri (TMS=0)

Bileşik	$-\text{CH}_3$	C-CH ₂ -C	S-C-CH ₂	S-CH ₂	Aromatic
1a	0.91(t,6H)	1.26-1.45(m,8H) 1.47-1.56(m,4H)	1.71(p,4H)	3.00(t,4H)	7.16(s,2H)
1b	0.88(t,6H)	1.27(s,32H) 1.41-1.55(m,4H)	1.71(p,4H)	3.00(t,4H)	7.41(s,2H)
2^a	1.01(t,24H)	1.50-1.52(m,32H) 1.78-1.90(m,16H)	2.07(p,16H)	3.41(t,16H)	8.45(s,8H)
3	1.04(t,24H)	1.51-1.53(m,32H) 1.78-1.91(m,16H)	1.97(p,16H)	3.20(t,16H)	7.87(s,8H)
3a	0.86(t,24H)	1.26(s,128H) 1.72-1.90(m,16H)	2.03(p,16H)	3.32(t,16H)	8.07(s,8H)
6	0.96(t,24H)	1.26-1.47(m,48H)	1.71(p,16H)	2.90(t,16H)	7.87(s,8H)

^a Halka içindeki NH protonlarının kimyasal kaymaları -3.21 ppm'dir.

Tablo 5.2. Başlangıç maddeleri ve ftalosiyanınların CDCl₃ içindeki ¹³C NMR spektrum değerleri (TMS=0)

Bileşik	C _{aromatik}	CN	-CH ₂ -S	C-CH ₂ -C	-CH ₃
1a	144.45, 128.54, 111.27	115.57	32.89	31.22, 28.53, 28.15, 22.42	13.87
1b	147.37, 129.92, 111.04	115.58	32.78	31.87, 29.65, 29.50, 29.25 28.93, 22.67	12.85
2	147.98, 140.02, 132.87 120.18	-	34.12	31.82, 29.19, 28.95, 22.73	14.16
3	143.22, 139.10, 132.65 118.67	-	33.89	31.82, 29.17, 28.77, 22.72	14.20
3a	143.48, 139.22, 132.94 118.87	-	33.99	31.97, 29.83, 29.64 29.46, 28.93, 22.69	14.15
6	151.58, 138.72, 134.26 119.87	-	33.73	31.73, 29.09, 28.64 22.67	14.14

Tablo 5.3. Ftalosiyenin ve komplekslerin kloroformdaki UV/VIS spektrum değerleri

Bileşik	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($10^{-4} \text{ } \epsilon / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
2	740(13.44), 700(12.75), 670(5.20), 636(3.39), 448(3.44), 360(6.70), 330(7.36)
3	702(11.10), 675(6.46), 634(4.09), 432(2.70), 364 sh(2.20), 325(9.77)
3a	702(13.95), 670(7.09), 636(3.86), 434(3.27), 360 sh(2.96), 326(11.05)
4	711(12.93), 675(5.58), 643(4.35), 440(2.73), 327(8.10)
5	704(12.24), 630(4.00), 423(2.62), 327(11.76)
6	710(18.75), 675 sh(2.86), 638(3.40), 364(6.55), 325(5.10)
3. 4AgNO ₃	698(9.48), 661(10.30), 430 sh(3.75), 370(4.10), 318(13.35)

C= A/ ϵ l ve l= 1 cm, sh=omuz.

KAYNAKLAR

- [1] MOSER, F.H., THOHAS, A.L., The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, CRC, Boca Raton, Florida, Vol.II, (1983).
- [2] MOSER, F.H., The Phthalocyanines, Vol.I, Properties, CRC, Boca Raton, Florida, pp.1-20, (1983).
- [3] MELSON, G.A., Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Plenum Press, New York, ch.7, pp. 461-512, (1979).
- [4] LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P.,Phthalocyanines Properties and Application, VCH, Weinheim, ch. 1, pp. 1-54 and 133-289, (1989).
- [5] LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P., Phthalocyanines Properties and Application, Vol.II, VCH Weinheim, ch. 3, pp. 97-161, (1993).
- [6] KORAY, A.R., AHSEN, V.A., BEKAROĞLU, Ö., Preparation of a Novel, Soluble Copper Phthalocyanine With Crown Ether Moieties, J.Chem.Soc.,Chem.Comm., pp. 932-933, (1986).
- [7] AHSEN, V., YILMAZER, E., ERTAŞ, M., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Characterization of the Crown-Ether Containing Metal-Free and Metallo Novel Soluble Phthalocyanines, J.Chem.Soc.,Dalton Trans, pp.401-406, (1988).
- [8] AHSEN, V., YILMAZER, E., GÜREK, A., GÜL, A., BEKAROĞLU,Ö., Synthesis and Characterization of Crown Ether Containing Phthalocyanines With Group-IV-A Elements, Helv.Chim. Acta, **71**, pp. 1616-1621, (1988).
- [9] BROWN, H.G., WOLKEN, J.J. Liquid Crystals and Biological Structures, Academic Press, New York, ch. 1-4, pp. 1-55, (1979).

- [10] GRAY, G.W., Termotropic Liquid Crystals, Critical Reports on Applied Chemistry, Vol. 22, Greatbritain, John Wiley & Sons, (1987).
- [11] ESPINET, P., ESTERUELAS, M.A., ORO, L.A., SERRANO, J.L., SOLA, E., Transition metal liquid crystals: advanced materials within the reach of the coordination chemist, Coordination Chemistry Reviews, Vol. 117, pp. 215-274, (1992).
- [12] SARIGÜL, S., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Properties of a (Phthalocyaninato) Copper (II) Complex Symmetrically Substituted with Eight Crown Ethers, Chem. Ber., Vol. 122, pp. 291-292, (1989).
- [13] OKUR, A.İ., GÜL, A., CİHAN, A., TAN, N., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Properties of Phthalocyanines Substituted With Four Crown Ethers, Synth.React.Inorg.Met.-Org. Chem., Vol. 10, pp. 1399-1412, (1990).
- [14] AHSEN, V., GÜREK, A., MUSLUOĞLU, E. BEKAROĞLU, Ö., Novel Phthalocyanines With Aza Crown Ether Moieties, Chem.Ber., Vol. 122, pp. 1073-1074, (1989).
- [15] MUSLUOĞLU, E., AHSEN, V., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Water-Soluble Phthalocyanines Containing Aza-Crown Ether Substituents, Chem.Ber., Vol. 124, pp. 2531-2536, (1991).
- [16] KOÇAK, M., CİHAN, A., OKUR, A.İ., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines Substituted with Four Tetraaza Macrocycles, J.Chem.Soc.Chem.Comm., pp. 577-578, (1991).
- [17] GÜREK, A., AHSEN, V., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Characterization of a New Copper (II) Phthalocyaninate Substituted with Four 15-Membered Tetraazamacrocycles and Its Water-soluble Pentanuclear Complexes, J.Chem.Soc., Dalton Trans., pp. 3367-3371, (1991).

- [18] KOÇAK, M., GÜREK, A., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Four 14-Membered Tetraaza Macrocycles Chem.Ber., (baskıda)
- [19] ÖZTÜRK, Z.Z., ALTINDAL, A., GÜREK, A., BEKAROĞLU, Ö., Electrochemical properties of tetraazamacrocycle-substituted phthalocyanines, Synthetic Metals, Vol. 52, pp. 291-297, (1992).
- [20] PIECHOCKI, C., SIMON, J. Elaboration of Molecular Materials Synthesis of Octasubstituted Phthalocyanine Derivatives Forming Discotic Mesophases, Nouv. J. Chem., Vol.9, pp. 159-166, (1985).
- [21] SIRLIN, C., BOSIO, L., SIMON, J., AHSEN, V., YILMAZER, E., BEKAROĞLU, Ö., Ion Channel Containing Mesophases Structural Characteristics of Condensed Phases of Crown-Ether- Substituted Phthalocyanines. Chem. Phys.Lett. Vol. 139, pp. 362-364, (1987).
- [22] HANACK, M., GÜL, A., HIRSCH, A., MANDAL, B.K., SUBRAMANIAN, L.R., WITKE, E., Synthesis and Characterization of Soluble Phthalocyanins: Structure-Property Relationship, Mol.Cryst.Liq.Cryst., Vol. 187, pp. 365-382, (1990).
- [23] WÖHRLE, D., ESKES, M., SHİGEHARA, K., YAMADA, A., A Simple Synthesis of 4,5-Disubstituted-1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24- Octasubstituted Phthalocyanines, Synthesis, pp. 194-196, (1993).
- [24] GÜMÜŞ, G., ÖZTÜRK, Z.Z., AHSEN, V., GÜL, BEKAROĞLU, Ö., Synthesis, Characterization and Electrical Properties of Phthalocyanines Substituted With 17-membered Trioxadiazamacrocycles, J.Chem.Soc.,Dalton Trans, pp.2485-2489, (1992).
- [25] KOÇAK, M., CİHAN, A., OKUR, A.İ., BEKAROĞLU, Ö., Two Fold Macrocycle-Substituted Phthalocyanines, J.Chem. Soc., Dalton Trans., (baskıda)

- [26] SNOW, A.W., GRIFFITH, J.R., Synthesis and Characterization of Heteroatom-Bridged Metal-Free Phthalocyanine Network Polymers and Model Compounds, Macromolecules, Vol.17, pp.1614-1624, (1984).
- [27] WHÖRLE, D., SCHNURPFEIL, G., KNOTHE, G., Efficient Synthesis of Phthalocyanines and Related Macrocyclic Compound in The Presence of Organic Bases, Dyes and Pigments, Vol. 18, pp.91-96, (1992).
- [28] MATSUDA, H., OKADA, S., MASAKI, A., NAKANISHI, H., SUDA, Y., SHIGEHARA, K., YAMADA, A., Molecular Structural View on The Large Third Order Nonlinearity of Phthalocyanine Derivatives, Proc.SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., Vol.1337, pp.105-113, (1990).
- [29] SUDA, S., SHIGEHARA, K., YAMADA, A., MATSUDA, H., OKADA, S., MASAKI, A., NAKANISHI, H., Reversible Phase Transition Third Order Nonlinearity of Phthalocyanine Derivatives, Proc., SPIE-Int.Soc.Opt. Eng., Vol. 1560, pp.75-83, (1991).
- [30] EUR. PAT.. 55, 780, 1985, Jpn. Kokoi Tokkyo Koha JP, 3,249, 742, (1990).
- [31] GÜROL. I., AHSEN, V., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis of Tetraalkylthia-substituted Phthalocyanines and Their Complexation with Ag^{I} and Pd^{II} , J.Chem.Soc.,Dalton Trans., (baskıda)
- [32] TOMODA, H., SATIO, S., OGAWA, S., SHIRAISHI, S.,Synthesis of Phthalocyanines From Phthalocyanitrile With Organic Strong Bases, Chem.Lett., pp. 1277-1280, (1980).
- [33] TOMODA, H., SAITO, S., SHIRAISHI, S., Synthesis of Metallophthalocyanines From Phthalonitrile With Strong Bases, Chem.Lett., Vol.3, pp. 313-316, (1983).
- [34] GÜREK, A., BEKAROĞLU, Ö., Oktakis(alkylthia)-substituted Phthalocyanines and Their Interaction with Silver(I) and Palladium(II) Ions(baskıda).

- [35] LOEB, S.J., SMITH, K.D.L., Coordination Chemistry of the Tetrathiacyclophane Ligand 2,5,14,17-Tetrathia [6.6]-o-cyclophane, TT[6.6] OC. Synthesis and structures of TT[6.6]OC and [Pt(TT[6.6]OC)] [BF₄]₂, Inorg.Chem., Vol. 32, pp. 1297-1300, (1993).
- [36] GROOT, B., HANAN, G.S., LOEB, S.J., Dependence of Complex Structure on Ligand Conformation in Palladium(II) Complexes of the Crown Thioether Ligands 2,5,8-Trithia[9]-o-benzenophane(TT[9]OB) and 2,5,8-Trithia[9]-m-benzenophane (TT[9]MB). Structures of PdCl₂ (TT[9]OB). DMSO and PdCl₂ (TT[9] MB), Inorg. Chem., Vol.30, pp.4644-4647, (1991).
- [37] NAKAMOTO, K., Infrared and Ramen Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, New York, Third Edition, Part III, pp. 385-338, (1978).
- [38] COOK, M.J., DUNN, A.J., HOWE, S.D., THOMSON, A.J., Octa-alkoxy Phthalocyanine and Naphthalocyanine Derivatives: Dyes with Q-Band Absorption in the Far Red or Near Infrared J.Chem.Soc.Perkin Trans.1, pp.2453- 2458, (1988).
- [39] SIELCKEN, O.E., Van TILBORG, M.M., ROKS, M.F.M., HENDRIKS,R., DRENTH, W., NOLTE, R.J.M., Synthesis and Aggregation Behavior of Hosts Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, J.Am.Chem.Soc., Vol.109, pp.4261-4265, (1987).
- [40] KOBAYASHI, N., LEVER,A.B.P., Cation- or Solvent- Induced Supramolecular Phthalocyanine Formation: Crown Ether Substituted Phthalocyanines, J.Am.Chem.Soc., Vol.109, pp.7433-7441, (1987).
- [41] SCHULTE, W.J., SLUYTERS-REHBACH, M., SLUYTERS, J.H., Aggregation of an Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution, J.Phys.Chem., vol.97, pp.6069-6073, (1993).
- [42] FUJIKI, M., TABEL, H., KURIHARA, T., Self-Assembling Features of Soluble Nickel Phthalocyanines, J.Phys.Chem., Vol.92, pp.1281-1285, (1988).

ÖZGEÇMİŞ

1964 yılında İstanbul'da doğdu. 1981 yılında Erenköy Kız Lisesi'nden mezun oldu. Aynı yıl Yıldız Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne girip, 1983 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesine yatay geçiş yaptı ve 1986 Şubat döneminde aynı fakülteden Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 1992 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kimyagerlik Programında Yüksek Lisans'a başladı. Kasım 1986 tarihinden itibaren TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Kimya Bölümünde Araştırmacı olarak görevini sürdürmektedir. Evli, 1 çocuklu.