

166139

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NAFTALİN-AMİD TÜREVİ İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

MUSA ÖZİL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Yrd. Doç.Dr. ERBİL AĞAR

SAMSUN 2005



**NAFTALİN-AMİD TÜREVİ İÇEREN
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

MUSA ÖZİL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 27/01/2005 tarihinde yapılan sınav ile Kimya Anabilim Dalında **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı : **Prof. Dr. İsmail Erdem GÜMRÜKÇÜOĞLU**



Jüri Üyesi : **Yrd. Doç. Dr. Şamil IŞIK**



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



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.



27.01/2005

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

NAFTALİN-AMİD TÜREVİ İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada amid içeren ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılacak azot ve oksijen heteroatomlarını içeren, amid türevli ftalosiyaninleri elde etmek amacıyla, başlangıç maddesi olarak 12,13-Dihidro-12-oxo-13-fenilbenzo[*b*]nafta[*f*][1,4]oksazepin-2,3-dikarbonitril (**5**) bileşiği aromatik nükleofilik yer değiştirme tepkimesiyle sentezlendi.

12,13-Dihidro-12-oxo-13-fenilbenzo[*b*]nafta[*f*][1,4]oksazepin-2,3-dikarbonitril (**5**), 3-hidroksi-2-naftoik asit anilid ve 4,5- dikloroftalonitrilin (**4**) kuru N,N-dimetilformamid (DMF) içinde potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında sentezlendi.

Dinitril türevi ile susuz $CuCl$, $CoCl_2$, $Zn(CH_3COO)_2$ ve $NiCl_2$ tuzları etkileştirilerek sırasıyla Bakır(II), Kobalt(II), Çinko(II) ve Nikel(II) ftalosiyanin bileşikleri elde edildi. Metalsiz ftalosiyanin dinitril türevi, Amil alkol içinde 1,8 Diazabisiklo [5.4.0] undec-7en (DBU) varlığında kaynatılmasıyla elde edildi.

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

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyaninler, Amid içeren ftalosiyaninler, Aromatik nükleofilik süstitüsyon, Ftalonitril türevi, 3-hidroksi-2-naftoik asid anilid.

**THE SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF
PHTHALOCYANINES CONTAINING NAPHTHALENE-AMID GRUP**

ABSTRACT

In this work, starting material, 12,13-Dihydro-12-oxo-13-phenylbenzo[*b*]naphth [f] [1,4] oxazepine-2,3-dicarbonitrile (**5**) was synthesized via aromatic nucleophilic substitution reactions in order to obtain phthalocyanines containing amide derivatives which is including nitrogen and oxygen heteroatoms able to use for preparation of amide containing phthalocyanines.

12,13-Dihydro-12-oxo-13-phenylbenzo[*b*]naphth [f] [1,4] oxazepine-2,3-dicarbonitrile (**5**) was synthesized by the reaction of 3-hidroxy-2-naphthoic acid anilide with 4,5-dichlorophthalonitrile (**4**) in the presence of potassium carbonate in dry N,N dimethylformamide (DMF).

Copper(II), Cobalt(II), Zinc(II) and Nickel(II) phthalocyanines compounds were obtain by the treatment of dinitrile derivatives with anhydrous CuCl, CoCl₂, Zn(CH₃COO)₂ and NiCl₂ salts respectively. Metal-free phthalocyanine was obtained by the reflux in amyl alcohol with 1,8 Diazabicyclo [5.4.0] undec-7ene (DBU) and dinitrile derivatives.

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

Keywords: Phthalocyanines, Phthalocyanines containing amide, Aromatic nucleophilic substitution, Phthalonitrile derivative, 3-hidroxy-2-naphthoic acid anilide

TEŞEKKÜR

Lisans eğitimimin bir üst basamağını bilimsel açıdan en verimli, sosyal olarak en dolu ve kültürel olarak en faydalı bir şekilde geçirmemi sağlayan, çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Erbil AĞAR Bey'e teşekkürlerimi sunarım.

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

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

Sentezlenen maddelerin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarının çekilmesinde yardımlarını aldığım Arş. Gör. Aliye Gediz ERTÜRK Hanım'a ve IR Spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Gazi Osman Paşa Üniversitesi Öğretim Üyesi Dr. Ömer İŞILDAK Bey'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm değerli arkadaşlarım Özgür TURNA Bey'e, Serkan DEMİR Bey'e, Arş. Gör. Cihan KANTAR Bey'e ve Çiğdem ALBAYRAK Hanım'a teşekkür ederim. Ayrıca yüksek lisans eğitimim boyunca yardımlarını ve çabalarını esirgemeyen Kimya Bölümü Öğretim üyeleri, araştırma görevlileri ve teknisyenlerine teşekkürlerimi sunarım.

Uzarlarda olmama rağmen varlığını her an yanımda hissettiğim, tüm hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemedi; güvenle, ümitle ve sevgiyle beni bu yaşama getiren aileme en büyük teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ftalosiyanimler.....	3
2.2. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması.....	5
2.3. Sübstitüe Ftalosiyanimler.....	7
2.3.1. Sübstitüe Ftalosiyanimlerin Sentezleri.....	7
2.3.2. Periferel Tetra (tp) Sübstitüe Ftalosiyanimler.....	8
2.3.3. Periferel Okta (op) Sübstitüe Ftalosiyanimler.....	9
2.3.4. Periferel Olmayan Okta (onp) Sübstitüe Ftalosiyanimler.....	10
2.3.5. Karbonil Grubu İçeren Sübstitüe Ftalosiyanimler.....	12
2.3.6. Sübstitüe Ftalosiyanimlerin Tepkimeleri.....	13
2.4. Çözünebilir Ftalosiyanimler.....	13
2.5. Eksenel Sübstitüe Ftalosiyanimler.....	14
2.6. Asimetrik Ftalosiyanimler.....	15
2.7. Ftalosiyanim Analogları.....	17
2.7.1. Naftalosiyanimler.....	17
2.7.2. Antrasiyanimler.....	17
2.7.3. Subftalosiyanimler.....	18
2.7.4. Süperftalosiyanimler.....	19
2.8. Ftalosiyanimlerin Özellikleri.....	20
2.8.1. Kimyasal Özellikleri.....	21
2.8.2. Fiziksel Özellikleri.....	22
2.9. Ftalosiyanimlerin Kullanım Alanları.....	24
2.9.1. Ftalosiyanimler Kullanılarak HIV Virüsünün İnaktivasyonu.....	25
2.9.2. Ftalosiyanimlerin Kansere Tedavisinde Kullanımı.....	26
2.9.3. Ftalosiyanimlerin Katalizör Olarak Kullanımları.....	27
3. MATERYAL, METOD VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR	29
3.1. Materyal.....	29
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	29
3.1.2. Kullanılan Aletler.....	29
3.2. Deneysel Çalışmalar.....	30
3.2.1. 4,5-dikloroftalokanhidrit (1) Bileşiminin Sentezi ve Deneysel Sonuçları.....	30

3.2.2. 4,5-dikloroftalimid (2) Bileşiminin Sentezi ve Deneysel Sonuçları.....	30
3.2.3. 4,5-dikloroftalamid (3) Bileşiminin Sentezi ve Deneysel Sonuçları.....	31
3.2.4. 4,5-dikloroftalonitril (4) Bileşiminin Sentezi ve Deneysel Sonuçları.....	31
3.2.5. 12,13-Dihidro-12-oxo-13-fenilbenzo[<i>b</i>]nafta[<i>f</i>][1,4]oksazepin-2,3-dikarbonitril (5) Bileşiminin Sentezi ve Deneysel Sonuçları.....	32
3.2.5.1. Bileşik 5' in Kristal Yapı Çözümü ve Arıtımı.....	35
3.2.6. Metalsiz Ftalosiyanın (H ₂ Pc) Bileşiminin(6) Sentezi ve Deneysel Sonuçları.....	40
3.2.7. Bakır Ftalosiyanın (CuPc) Bileşiminin (7) Sentezi ve Deneysel Sonuçları.....	42
3.2.8. Kobalt Ftalosiyanın (CoPc) Bileşiminin (8) Sentezi ve Deneysel Sonuçları.....	44
3.2.9. Çinko Ftalosiyanın (ZnPc) Bileşiminin (9) Sentezi ve Deneysel Sonuçları.....	46
3.2.10. Nikel Ftalosiyanın (NiPc) Bileşiminin (10) Sentezi ve Deneysel Sonuçları.....	49
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	52
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	57
6.KAYNAKLAR.....	58
ÖZGEÇMİŞ.....	66

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.1. Metallsiz Ftalosiyanın ve Metalli Ftalosiyanın.....	3
Şekil 2.1.2. Kurşun(II)ftalosiyanınin Üç Boyutlu Yapısı.....	5
Şekil 2.2.1. Metallsiz Ftalosiyanın.....	5
Şekil 2.2.2. Ftalosiyanınlerin Adlandırılmasının Özet Görünümü.....	6
Şekil 2.3.1.1. Ftalosyanin Sentezinde Kullanılan Bazı Sübstitüe Benzen Türevleri.....	7
Şekil 2.3.1.2. Sübstitüe Ftalonitril Sentezi (M=2H,Ni,Cu,Co,Zn...)	8
Şekil 2.3.2.1. Tetrasübstitüsyonlu Ftalosiyanınlerin Dört İzomerinin Yapısı.....	9
Şekil 2.3.3.1. 2,3,9,10,16,17,23,24-okta sübstitüe ftalosiyanınlerin sentez yöntemleri.....	10
Şekil 2.3.3.2. H ₂ Pc-op-CN ve Türevlerinin Sentez Yöntemleri.....	10
Şekil 2.3.4.1. Non-Periferel Okta Sübstitüe Ftalosiyanınlerin Sentez Yöntemleri.....	11
Şekil 2.3.4.2. Non-Periferel Okta Alkoksü Sübstitüe Ftalosiyanınler ve Naftalosiyanınler.....	11
Şekil 2.3.5.1. Sentezlenmiş Amid Türevleri İçeren Bazı Ftalosiyanınler.....	12
Şekil 2.3.6.1. Ftalosiyanınlerin Sübstitüentlerle Olan Tepkimeleri.....	13
Şekil 2.4.1. 1,4-sübstitüe ftalosiyanın ve 2,3-sübstitüe ftalosiyanın.....	14
Şekil 2.5.1. Eksenel sübstitüe SiPc Sentezi.....	15
Şekil 2.6.1. Asimetrik Ftalosiyanınlerin Sentezi ve Oluşan Ürünler.....	16
Şekil 2.6.2. Subftalosiyanınler Kullanılarak Asimetrik Ftalosiyanınlerin Sentezi.....	16
Şekil 2.7.1.1. Naftalosiyanın.....	17
Şekil 2.7.2.1. 1,2-Antrasiyanin ve 2,3-Antarasiyanin türevleri.....	18
Şekil 2.7.3.1. Subftalosiyanın (SubPc)	19
Şekil 2.7.4.1. Sübstitüe Süperftalosiyanın Sentezi.....	19
Şekil 2.7.4.2. Süperftalosiyanınler üzerinden ftalosiyanın eldesi.....	20
Şekil 2.8.2.1. Metalli Ftalosiyanınlerin Kristal Yapılarının Şematik Olarak Gösterimi.....	23
Şekil 2.8.2.2. Ftalosiyanın Molekülünün Geometrik Yapısı.....	23
Şekil 2.9.1.1. HIV-1 Virüsünün Yayılmasını Engelleleyen Ftalosiyanın Bileşikleri.....	25
Şekil 2.9.2.1. PDT'de Kullanılan Bazı Ftalosiyanınler.....	27
Şekil 2.9.3.1. Etilen Eldesi.....	28
Şekil 3.2.5.1. Bileşik 5'in IR Spektrumu.....	33
Şekil 3.2.5.2. Bileşik 5'in ¹ H-NMR Spektrumu.....	34
Şekil 3.2.5.3. Bileşik 5'in ¹³ C-NMR Spektrumu.....	34
Şekil 3.2.5.1.1. Bileşik 5'in ORTEP-III çizimi.....	36
Şekil 3.2.5.1.2. Bileşik 5'in birim hücre içindeki çizimi.....	37

Şekil 3.2.6.1. Bileşik 6'nın IR Spektrumu.....	41
Şekil 3.2.6.2. Bileşik 6'nın UV/Vis. Spektrumu.....	41
Şekil 3.2.7.1. Bileşik 7'nin IR Spektrumu.....	43
Şekil 3.2.7.2. Bileşik 7'nin UV/Vis. Spektrumu.....	43
Şekil 3.2.8.1. Bileşik 8'in IR Spektrumu.....	45
Şekil 3.2.8.2. Bileşik 8'in UV/Vis. Spektrumu.....	45
Şekil 3.2.9.1. Bileşik 9'un IR Spektrumu.....	47
Şekil 3.2.9.2. Bileşik 9'un UV/Vis. Spektrumu.....	47
Şekil 3.2.9.3. Bileşik 9'un ¹ H-NMR Spektrumu.....	48
Şekil 3.2.10.1. Bileşik 10'un IR Spektrumu.....	50
Şekil 3.2.10.2. Bileşik 10'un UV/Vis. Spektrumu.....	50
Şekil 3.2.11. Sentezlenen Bileşiklerin Açık Yapısı.....	51



1.GİRİŞ

20. yüzyılın başlarında rastlantı sonucu bulunan ftalosiyanimler 1934 yılında yapılarının aydınlatılmasından sonra çok iyi mavi ve yeşil renklerinden dolayı uzun yıllar boyar madde olarak kullanılmıştır.

Ftalosiyanimlerin zengin koordinasyon kimyası, araştırmacıların yüksek teknoloji malzemesi olarak uygulamaları için istenilen özellikleri verecek özel ürünler tasarlayıp sentezlemelerine olanak sağlamaktadır. Bu sebeplerden dolayı malzeme biliminde geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Fotokopi makinelerinde fotoiletken eleman, kimyasal hissedicilerde hissedici eleman, bazı kanser türlerinin tedavisinde ve tıp alanındaki diğer uygulamalarda fotodinamik eleman, lazer boyaı, kükürlü gaz atıkları kontrol etme, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgeme, elektrokromik gösterge cihazları ve optik bilgi depolama sistemleri gibi birçok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

Bu uygulama alanlarını arttıran özellikleri çok yönlülükleri ve özelliklerin amaca göre değiştirilebilirliğidir. Birçok kimyasal modifikasyon ftalosiyanim halkasına uygulanabilmekte ve böylece özelliklerinde istenen değişiklikler yapılabilmektedir. Bu değişiklikler merkeze 70'ten fazla metal ve ametal katyonlarının birleştirilmesiyle, halka sistemine binlerce farklı gruplarının ilavesiyle mümkün olmaktadır (1).

Süstitüe grup içermeyen metalli ve metalsiz ftalosiyanimlerin organik çözücülerde çözünlüklerinin çok düşük olması yapılacak araştırmaları ve kullanım alanlarını kısıtladığından halka sistemlerine süstitüentlerin ilavesiyle çözünlük problemleri aşılabilmekte ve ftalosiyanimlere kazandırılan değişik özelliklerin incelenebilmesi mümkün olabilmektedir.

Son yıllarda ftalosiyanim kimyasının temel özelliklerini araştıran laboratuvarların sayısında büyük bir artış görülmektedir. Yeni tip çözünlür ve asimetrik ftalosiyanimlerin sentezleri, elektronik yapıları ve redoks özellikleri, elektro ve fotokatalitik reaktifleri ilgi odağı olmayı sürdürmektedir (2).

Süstitüe grup olarak taç eterler ya da farklı makrosiklik grup içeren ftalosiyanimler yeni tip ftalosiyanim sınıfını oluşturur. Makrosiklik yapıda bulunan azot, oksijen ya da kükürt hetero atomları ftalosiyanimlerin elektronik veya geometrik özelliklerini değil aynı zamanda kimyasal ve fiziksel özelliklerini de etkiler (3). Bu tür heteroatomları bulunduran ftalosiyanimlerin çözünlüğünün arttığı görülmüştür (4).

Bu çalışmanın amacı ftalosiyanın halkasına periferel pozisyonda azot ve oksijen atomlarıyla süstitüe olmuş, amid içeren yeni bir tür ftalosiyanın elde etmektir. Literatürde periferel pozisyonda azot ve oksijen atomlarının bağı olduğı ftalosiyainler bulunurken her iki konuma aynı anda azot ve oksijen atomlarıyla bağı süstitüentlere rastlanılmamıştır.

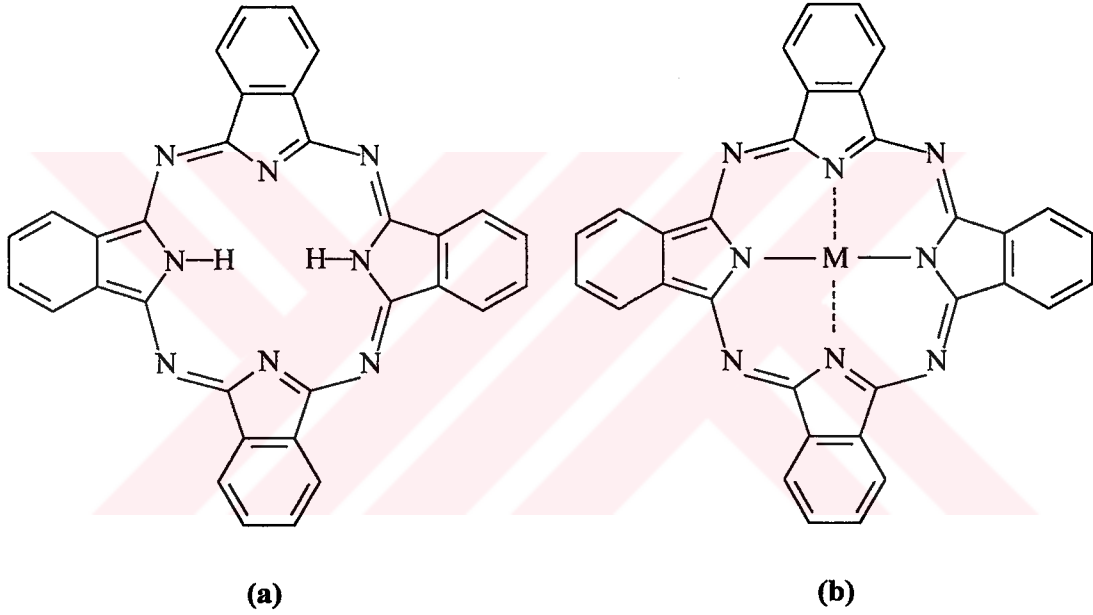
Elde edilen ftalosiyainin türevlerini sentezlemek için ilk önce aromatik nükleofilik yerdeğıştirme tepkimesiyle ftalonitril türevi sentezlendi. Daha sonra ftalonitril türevi çeşitli çözücü ve susuz metal tuzlarıyla etkileştirilerek ftalosiyainler sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV/Vis ve X-Işını tek kristal kırınım teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.



2.GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyanimler

Ftalosiyanim kelimesi Yunanca terimler olan nafta (kaya yağı) ve siyanin (koyu mavi) terimlerinden türetilmiştir. Ftalosiyanimler, yüksek konjügasyonlu 18- π elektronuna sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) makrosiklik bileşiklerdir. Genel olarak ftalosiyanimler tetrabenzotetraazaporfirinler veya 4 izoindolin birimlerinin kondenzasyon ürünleri olarak bilinmektedir. Metallsiz ftalosiyanimler kısaca H₂Pc, metalli ftalosiyanimler ise MPc şeklinde gösterilir (Şekil 2.1.1.) (5).



Şekil 2.1.1. (a) Metallsiz Ftalosiyanim (H₂Pc) (b) Metalli Ftalosiyanim (MPc)

Ftalosiyanimler, hemoglobin, klorofil a ve B₁₂ vitamini gibi porfirinlere yapısal olarak benzemelerine rağmen, doğada mevcut değildirler. İlk olarak Braun ve Tcherniac tarafından 1907 yılında asetik anhidrit ve ftalimid'den *o*-siyanobenzamidin sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir (2).

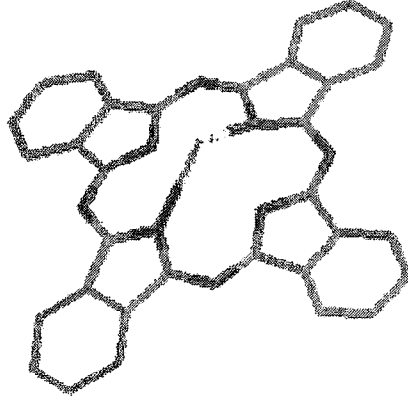
1927 yılında ise, Diesbach ve von der Weid tarafından *o*-dibromobenzenin piridinli ortamda CuCN ile olan tepkimesinden elde edilen bakır ftalosiyanınin alkalilere, sülfirik aside ve ışığa karşı son derece dayanıklı olduğu gözlemlenmiştir (6).

Metalli ve metalsiz ftalosiyanınlerin yapıları ise, Linstead ve arkadaşlarının 1929 yılında başlayan uzun süreli çalışmaları ile Robertson'ın X-Işını Kırınım analizleri sonucunda 1933-1940 yılları arasında aydınlatılmıştır (6).

Ftalosiyanınin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomu; metaller, yarı metaller (metaloidler) ve hatta fosfor gibi ametaller ile yer değiştirerek metallo-ftalosiyanınleri oluştururlar. Bunun yanı sıra metalloftalosiyanınlerin aksiyal pozisyonlarına çeşitli Lewis bazları da yerleşebilmektedir. Ayrıca benzen halkalarındaki hidrojen atomları, çeşitli gruplarla değiştirilerek periferel ve non periferel süstitüent ihtiva eden pek çok ftalosiyanınin sentezlenmektedir (1).

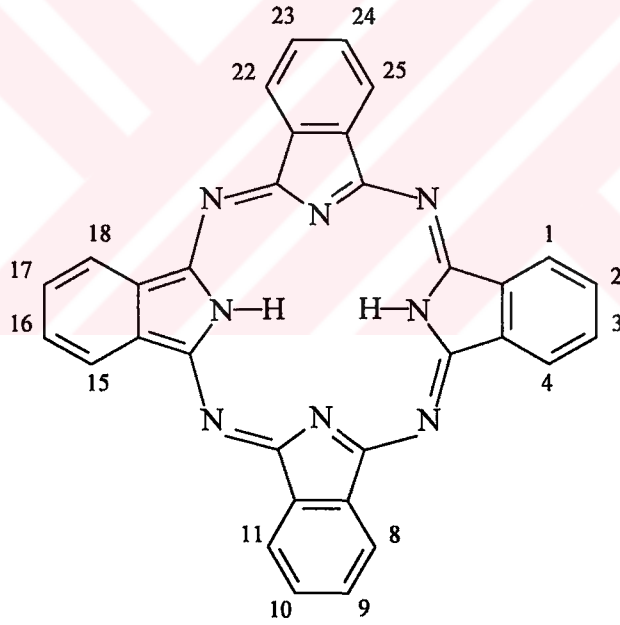
Ftalosiyanıninler asitlere, alkalilere, neme, ısı, ışık ve çözücü türlerinin hepsine karşı oldukça kararlıdır. Genellikle 500°C üzerinde sıcaklık etkisiyle eriyerek bozunurlar. Molekülün yapısındaki merkez atomun koordine kovalent bağlarla bağlı olması ve molekülün yüksek derecede aromatiklik göstermesi pek fazla rastlanılmayan bu kararlılığının açıklanabilmesinde önemli yer tutmuştur (7). İlk sentezlenen ftalosiyanıninler organik çözücülerde ve suda çözünmemelerine rağmen günümüzde her türlü çözücüde çözünebilen türevleri sentezlenebilmiştir (7)

Bir çok metal iyonu (Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} ... gibi) ftalosiyanınin merkezine sıkıca tutunduklarından, uzaklaştırılmaları oldukça zordur ve uzaklaştırılmaları ftalosiyanınin bileşiğinin bozunarak parçalanmasına sebep olabilir. Siklotetramerizasyonun oluşmasında metal iyonları kullanmak template etkiye sebep olacağından metal varlığı verimin yüksek olmasına ve kararlı ürünlerin oluşmasına neden olur. Merkezdeki metallerin bir çoğu ftalosiyanıninlerin şeklinin bozulmasına sebep olmaz. Bazı metal iyonları ise merkeze bağlanamayacak kadar geniş bir çapa sahiptir (Pb^{2+} ...gibi). Bu durumda metal, ftalosiyanınin halka düzleminin altında veya üstünde bulunmaktadır (Şekil 2.1.2.)(8).



Şekil 2.1.2. Kurşun(II)ftalosiyenin Üç Boyutlu Yapısı

2.2. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

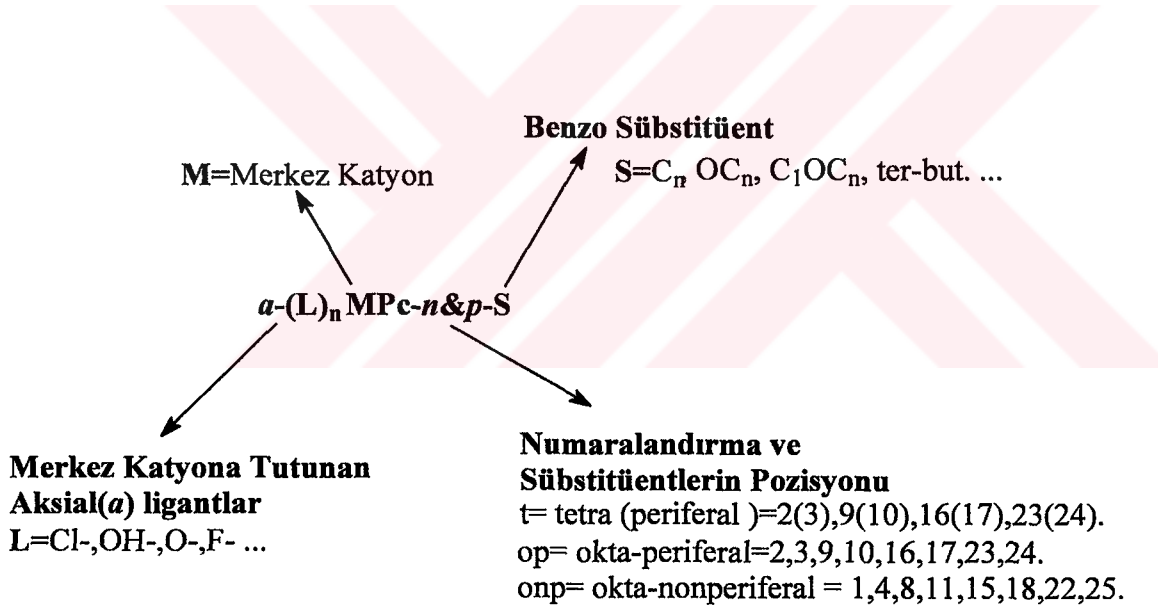


Şekil 2.2.1. Metalsiz Ftalosiyanin

Metalsiz ftalosiyaninler “serbest baz ftalosiyaninler”, “dihidrojen ftalosiyaninler” (H_2Pc) yada yalnız “ftalosiyanin”(Pc) olarak adlandırılırlar. Metalli ftalosiyaninlerde (MPc) ise merkezde bulunan katyon ftalosiyaninden önce kullanılarak kısaltma yapılır (NiPc gibi).

Ftalosiyenin halkası Şekil 2.2.1.'deki gibi numaralandırma sistemi ile numaralandırılır. Dört benzo ünitesi üzerinde makrosiklik sübstitüsyon için 16 konum bulunur. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları periferal (p) yerler diye adlandırılırken 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları ise non-periferal (np) yerler diye adlandırılır (9).

Makro halkaya bağlanmış sübstitüentler kısaltılmış isimde "Pc"den sonra kullanılır. Sıvı kristal bir bileşik olan 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekziltalosiyanimatonikel(II) "Nipc-onp-C₆" olarak kısaltılır. C₆ ile ifade edilen kısım altı karbon atomunu bulunduran (hekzil, -C₆H₁₃) periferal olmayan sekiz alkil sübstitüenti gösterir. Merkezdeki katyona bağlanmış herhangi bir aksenel ligant "a" kısaltmasıyla iyondan önce gösterilir. Örneğin bir ftalosiyenin türeviden olan 2,3,9,10,16,17,23,24-oktadodesiloksiftalosiyanimatosilikon(IV) dihidroksit "a-(HO)₂-SiPc-op-OC₁₂" şeklinde kısaltılır (9).

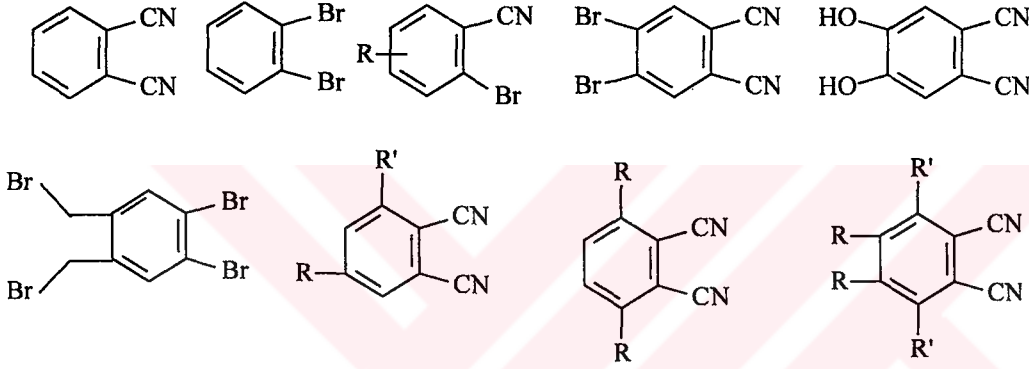


Şekil 2.2.2. Ftalosiyenlerin Adlandırılmasının Özet Görünümü

2.3.Sübstitüe Ftalosiyanimler

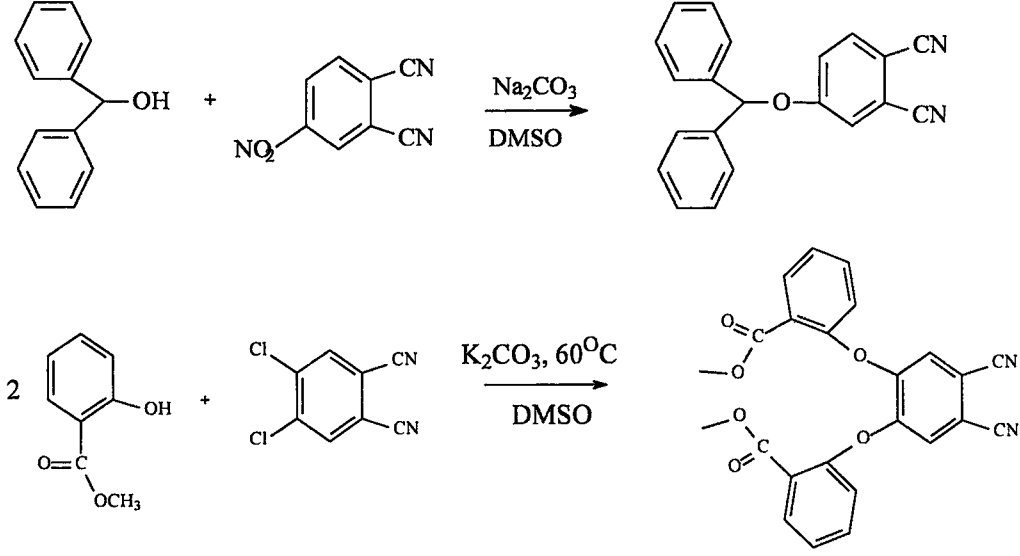
2.3.1. Sübstitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi

Sübstitüentsiz ftalosiyanimlerin çözünlüğü oldukça az olup birçok çözücüde çözümler. Bu nedenden dolayı ftalosiyanimlerin çözünlüğünü artırmak dolayısıyla da fiziksel, kimyasal ve diğeri özelliklerini inceleyebilmek için değışik sübstitüentli ftalosiyanimler sentezlemek gerekir. Bunun için en iyi yöntem başlangıç maddesi olan o-disübstitüebenzen türevlerinin 3,4,5,6 pozisyonlarına mono, di, tri, tetra sübstitüe gruplar eklenerek yeni tür ftalosiyanimlerin sentezlenmesidir (Şekil 2.3.1.1.)(10).



Şekil 2.3.1.1. Ftalosiyanim Sentezinde Kullanılan Bazı Sübstitüe Benzen Türevleri

Özellikle 4,5-Dikloroftalonitril ve 4-nitroftalonitril, nükleofilik süstitüsyon tepkimesi ile çeşitli gruplara sahip olup, ftalosiyanim sentezinde en fazla kullanılan iki başlangıç bileşimidir (Şekil 2.3.1.2)(11,12).

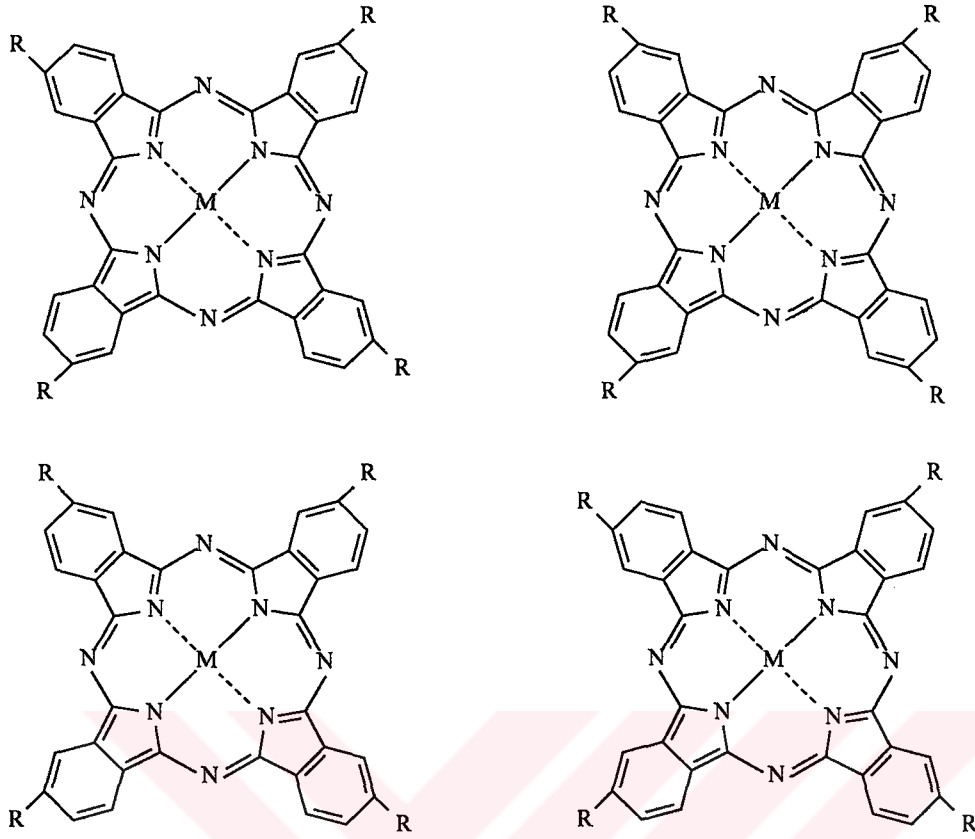


Şekil 2.3.1.2. Sübstitüe Ftalonitril Sentezi

4-Nitroftalonitril; fenoller, tiyofenoller ve tiyoller ile K_2CO_3 , Na_2CO_3 varlığında DMF, DMSO gibi çözücüler içerisinde yerdeğiştirme tepkimesiyle monosüstitüe ftalonitril türevlerine dönüşebilir ve böylece periferal tetra sübstitüe ftalosiyenin başlangıç maddesi elde edilirken, aynı şekilde 4,5-dikloroftalonitril; fenoller, tiyofenoller ve tiyollerle K_2CO_3 , Na_2CO_3 varlığında DMF, DMSO gibi çözücüler içerisinde yerdeğiştirme tepkimesiyle disüstitüe ftalonitril türevlerine dönüşebilir ve böylece periferal okta sübstitüe ftalosiyenin başlangıç maddesi elde edilebilir (10,13).

2.3.2. Periferal Tetra (tp) Sübstitüe Ftalosiyeninler

Periferal pozisyonda bağlanmış olan tetra sübstitüsyonlu ftalosiyeninler hakkında son yıllarda birçok çalışma yapılmıştır. Hacimli ve uzun zincirli sübstitüe gruplar ftalosiyeninlerin çözünürlüğünü artırmıştır. Elde edilen tetra sübstitüe ftalosiyeninlerde en önemli sorun saflaştırılmalarıdır. Bu tür ftalosiyenin bileşiklerinde genellikle dört farklı izomer meydana gelmektedir (Şekil 2.3.2.1.). Bu izomerleri birbirinden ayırıp izole etmek oldukça zordur (14).

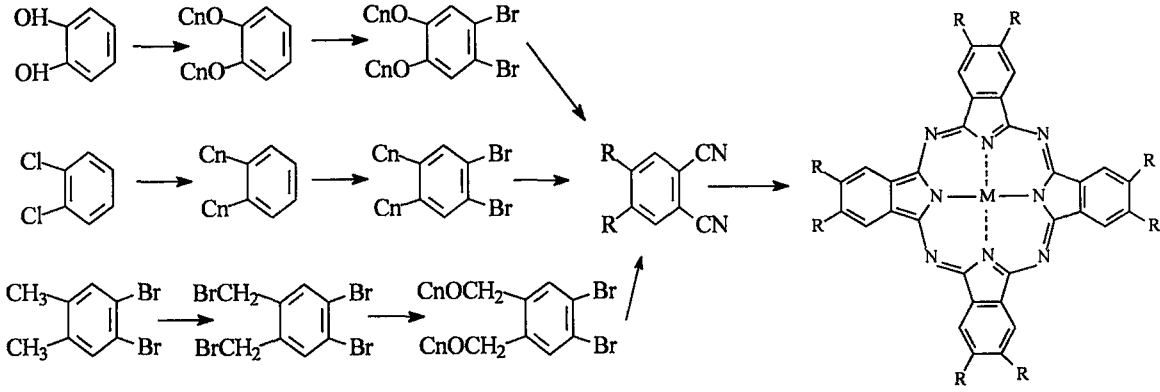


Şekil 2.3.2.1. Tetrasubstitüsyonlu Ftalosiyanimlerin Dört İzomerinin Yapısı

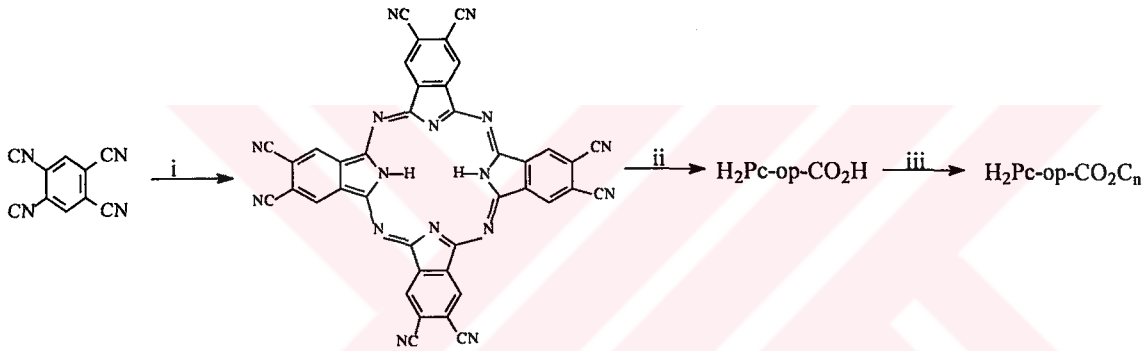
2.3.3. Periferel Okta (op) Sübstitüe Ftalosiyanimler

Bu tür ftalosiyanimler uygun 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden hazırlanır (12). Genellikle pentilden ($-C_5H_{11}$) daha uzun uygun alkil yan zincirleri bulunan türevler yaygın olarak kullanılan uygun organik çözücülerde çözünür. 4,5-dialkilftalonitril başlangıç maddelerinin kullanıldığı sentez yönteminde aromatik halka ile esnek alkil zincir arasında bağ yapan grup önemlidir (Şekil 2.3.3.1.). Bu bir kovalent bağ (MPc-op- C_n), bir eter bağı (MPc-op- OC_n) ya da bir oksimetilen kısım (MPc-op- C_1OC_n) olabilir (15).

Oldukça uygun tepkime şartlarında 1,2,4,5-tetrasiyanobenzenden oligomerik yan ürünler olmadan oktasiyanoftalosiyanim ($H_2Pc-op-CN$) hazırlanabilir (Şekil 2.3.3.2.) (16).



Şekil 2.3.3.1. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta Süstitüe Ftalosiyanınların Sentez Yöntemleri



Şekil 2.3.3.2. H₂Pc-op-CN ve Türevlerinin Sentez Yöntemleri

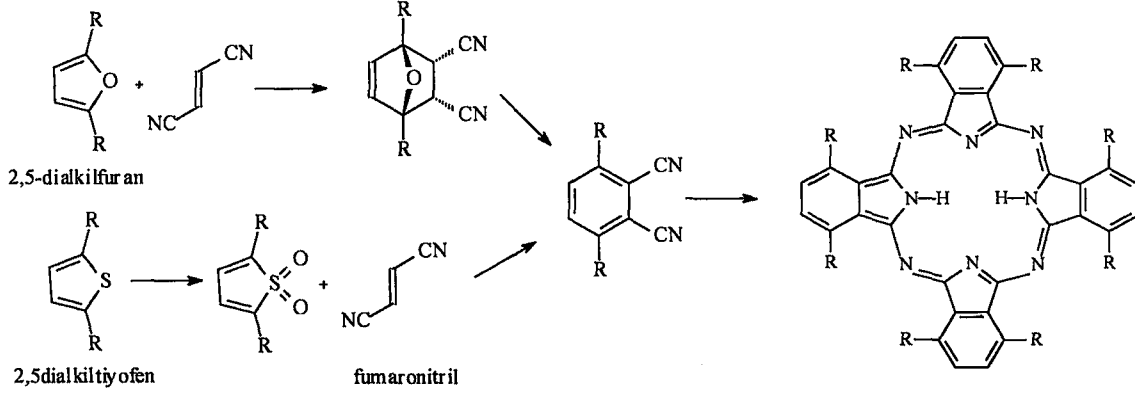
i: Li, proponal, kaynatma ii: Sulu bazla hidroliz

iii: Tiyonil klorür, alkol

2.3.4. Periferol Olmayan Okta (onp) Süstitüe Ftalosiyanınların

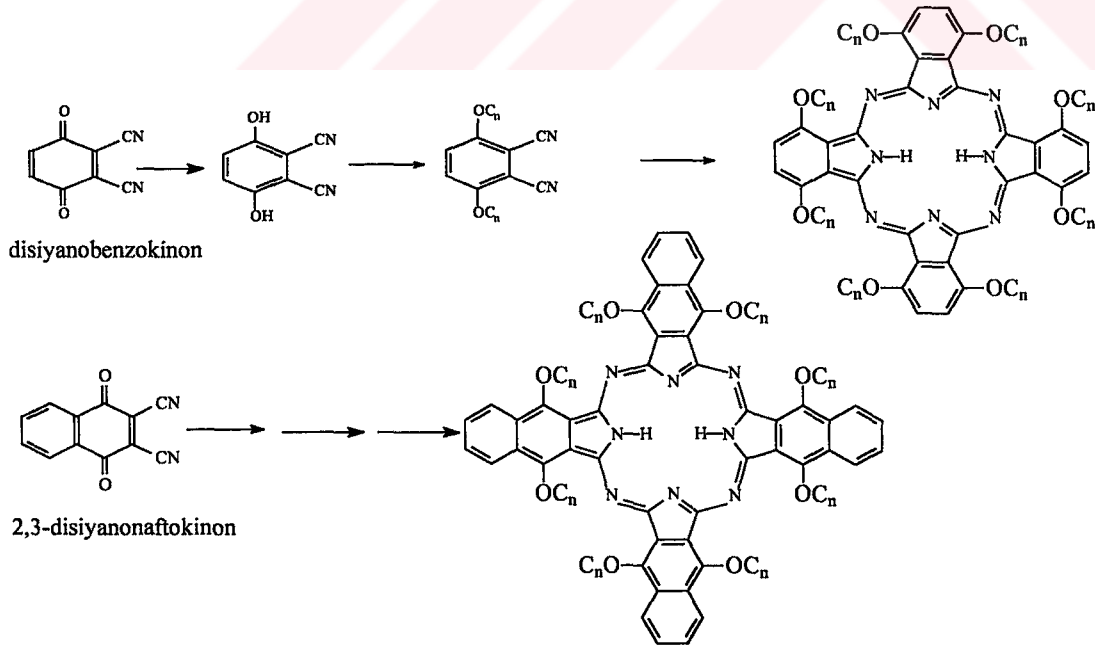
1990'lı yıllarda Cook ve çalışma arkadaşları sıvı kristal özellik gösteren periferol olmayan okta alkil süstitüe ftalosiyanınların (MPc-onp-C_n) için iki yöntem geliştirmiştir (17). Periferol olmayan okta süstitüe ftalosiyanınların 3,6-dialkilftalonitriller uygun 2,5-dialkil furanlardan (ya da furanlardan) sentezlenir (Şekil 2.3.4.1.). Meydana gelen tepkime beş üyeli heterosiklik ile fumaronitril arasındaki bir Diels-Alder tepkimesidir.

Tiyofenle elde edilen MPC-onp-C_n türevleri daha etkindir ama furanla elde edilen daha esnektir ve asimetrik ftalosiyanınların sentezinde kullanılan uygun şekilde korunmuş karboksilik asit ve alkol grupları bulunduran ftalonitrillerin hazırlanmasına olanak verir. Furan yöntemi sıvı kristal MPC-onp-C₁OC_n serilerinin eldesinde de kullanılır (18).



Şekil 2.3.4.1. Non-Periferal Okta Sübstitüe Ftalosiyanınların Sentez Yöntemleri

MPC-onp-OC_n serilerini üretmek için 2,3-disiyano-1,4-benzokininun başlangıç maddesi olarak kullanılır (Şekil 2.3.4.2.)(19). Benzer yöntem okta sübstitüe naftalosiyanınların eldesinde de etkindir.

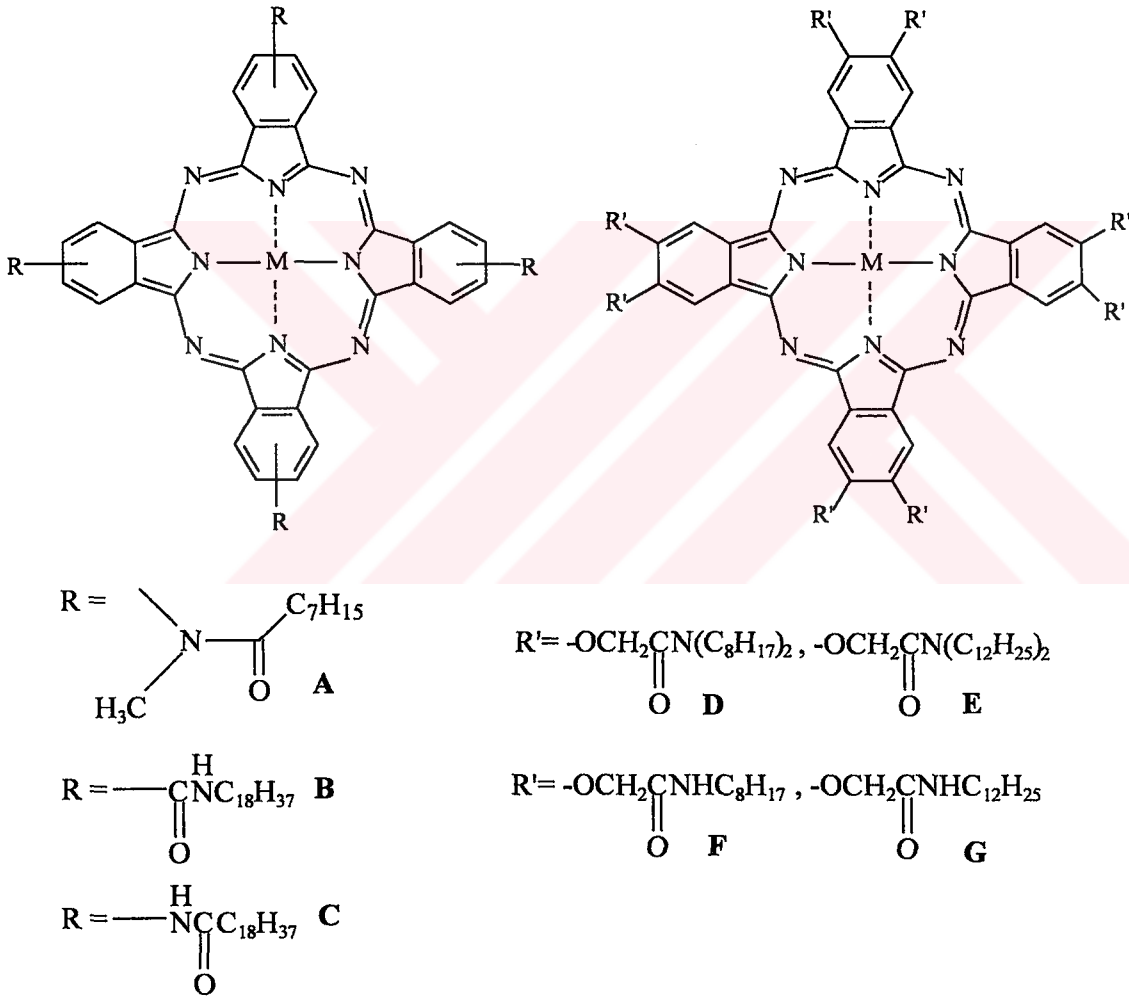


Şekil 2.3.4.2. Non-Periferal Okta Alkoksi Sübstitüe Ftalosiyanınlar ve Naftalosiyanınlar

2.3.5. Karbonil Grubu İçeren Sübstitüe Ftalosiyanimler

Karbonil grupları içeren bileşikler, hem biyolojik hem de ticari bakımdan önemlidir. Aspirin karbonil grubu içeren bir karboksilli asit olduğu gibi amidlerin bazı türevleri antibiyotik olarak kullanılırlar (20). Penisilin ve türevleri çok yaygın olarak kullanılan ve amid türevleri içeren bileşiklerdir.

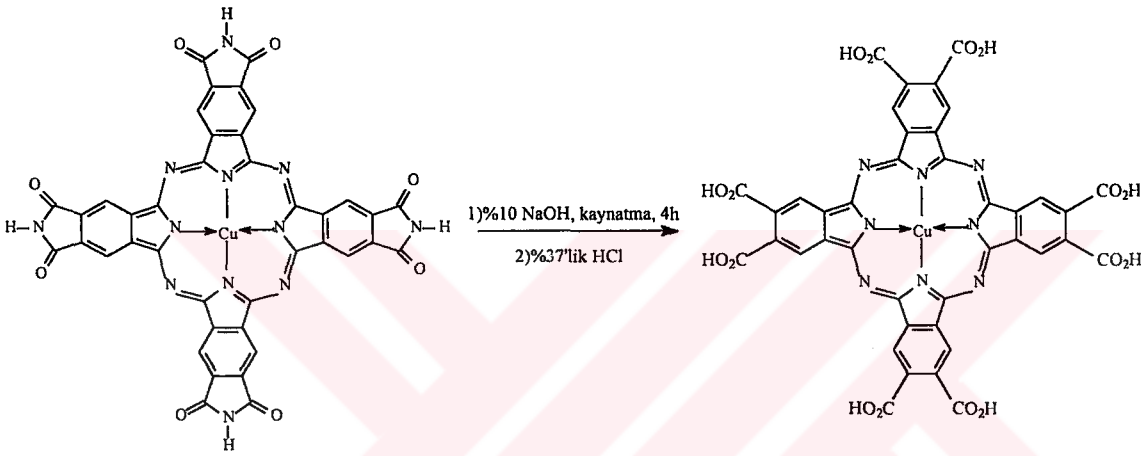
Amidlerin ve ftalosiyanimlerin ticari, biyolojik ve bilimsel açıdan çok fazla rağbet görmesi, bu iki tür bileşiği bünyesinde bulunduran bileşiklerin çok daha önemli olacağını düşündürmektedir. Şekil 2.3.5.1. 'de bazı amid türevleri içeren ftalosiyanimlerin yapıları görülmektedir (21-25).



Şekil 2.3.5.1. Sentezlenmiş Amid Türevleri İçeren Bazı Ftalosiyanimler

2.3.6. Sübstitüe Ftalosiyanın Tepkimeleri

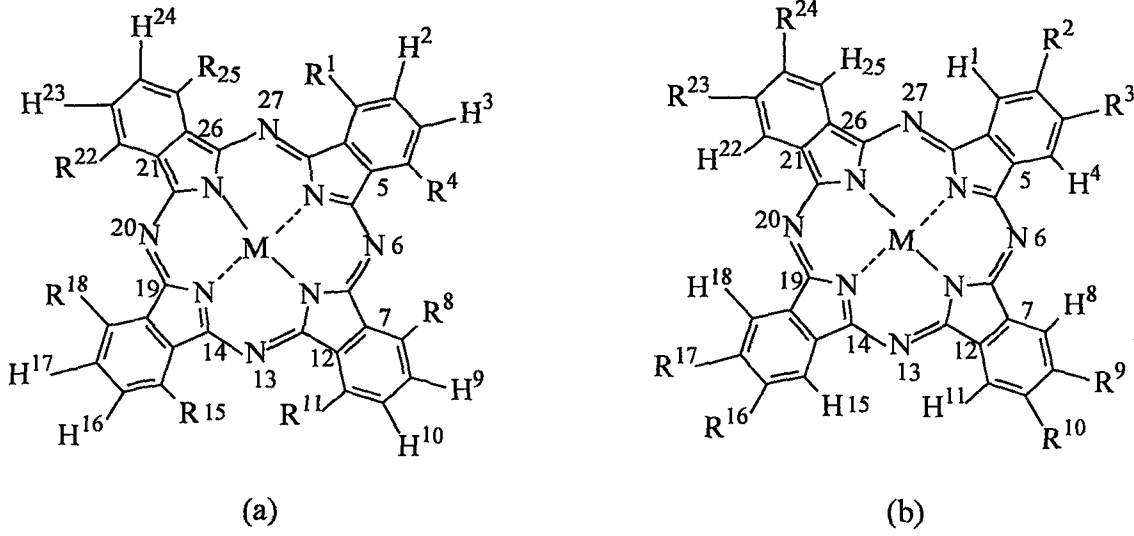
Ftalosiyanınlar sahip oldukları farklı fonksiyonel gruplu periferel sübstitüentlerden dolayı birçok kimyasal tepkimeye maruz kalabilirler. Yan gruplar ile olan tepkimeler eğer arzu edilen ürünler direkt olarak ftalik asit türevinden elde edilemiyor ya da tepkime ftalosiyanıni ikinci bir moleküle katmak için kullanıyorsa başarılı olmuştur. Örneğin, imid birimleri içeren ftalosiyanın önce NaOH daha sonra HCl ile hidrolitik parçalanmasıyla okta karboksilik asit ftalosiyanın elde edilir (Şekil 2.3.6.1.)(26).



Şekil 2.3.6.1. Ftalosiyanınlar Sübstitüentlerle Olan Tepkimeleri

2.4. Çözünabilir Ftalosiyanınlar

Genel olarak ftalosiyanınlar çözünürlüğü, uzun zincirli sübstitüe grupların yada büyük hacimli grupların olmasıyla veya merkezdeki metal atomuna aksiyel ligantların uygun bir biçimde etkileşmesiyle artırılabilir (27). 2,3,9,10,16,17,23,24- veya 1,4,8,11,15,18,22,25- pozisyonlarındaki her bir sübstitüent bulduğu tetra ve okta sübstitüe ftalosiyanınlar, 1,4- ve 2,3- sübstitüe yapılar olarak isimlendirilirler (Şekil 2.4.1.)(15).



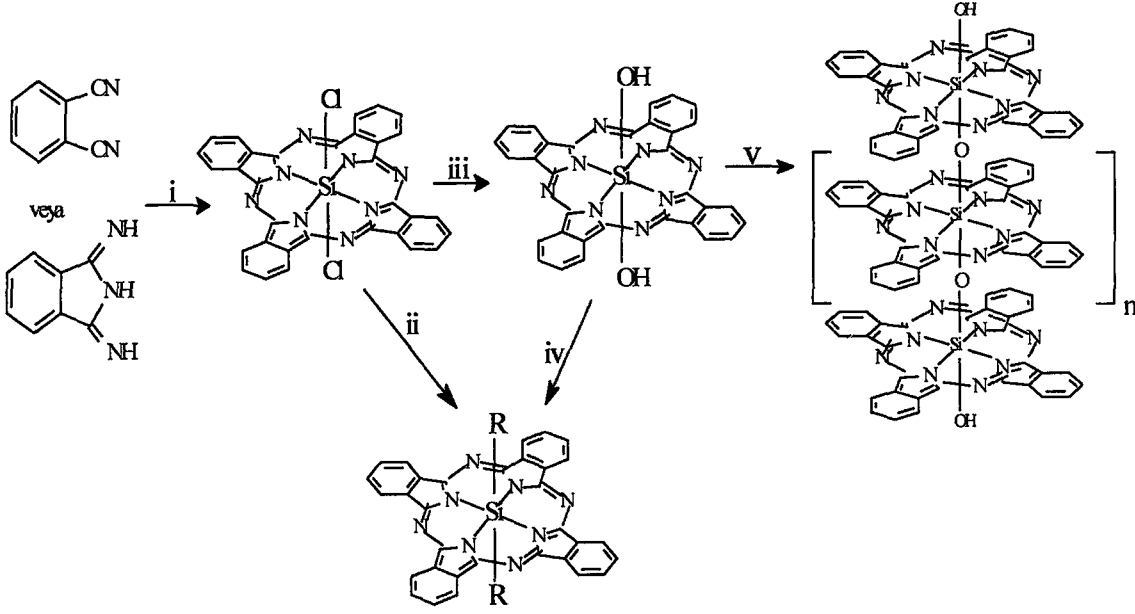
Şekil 2.4.1. (a) 1,4-sübstitüe ftalosiyenin (b) 2,3-sübstitüe ftalosiyenin

Bu yapılar, 4-, 4,5- ve 3,6- sübstitüe ftalonitrillerden elde edilebilir. Tetra ve okta sübstitüe ftalosiyeninler yanında 1,3,8,10,15,17,22,24-oktasübstitüe ve 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25- hekzadekasübstitüe ftalosiyeninlerde sentezlenmiştir (28).

Periferal olarak üzerinde en fazla araştırılmış çözümler ftalosiyeninler, tetra ve okta sübstitüe ftalosiyeninlerdir. Genelde tetra sübstitüe ftalosiyeninlerin çözümlüğü, okta sübstitüe analoglarına göre daha fazladır. Bu davranışın ana sebebi, tetra sübstitüe ftalosiyeninlerin dört yapısal izomerin karışımı şeklinde elde edilmesidir (29). Ayrıca daha az simetrik izomerler daha yüksek bir dipol momente sahiptir ki buda makrohalkanın periferal kısmına bağlı sübstitüentlerin daha çok simetrik olmayan düzeninden türemektedir (14).

2.5. Eksenel Sübstitüe Ftalosiyeninler

Metalli ftalosiyeninlerin merkezindeki iyonun eksen konumuna ligantların bağlanması mümkündür. Eksenel sübstitüsyon, çözümlüğü artırır ve yüz yüze moleküller arası etkileşimi azaltır. Bundan dolayı bu tip bileşiklere optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilgi duyulmaktadır. Genellikle kovalent bağlı eksenel ligantlar merkez iyonunun oksidasyon basamağının +3 veya +4 olmasını ister. SiPc, GePc ve SnPc'nin çok sayıda eksenel sübstitüe türevleri vardır. Ayrıca uygun ligantlar (piridin) çok sayıda metal iyonu ile koordinasyon bağı oluştururlar (30).



Şekil 2.5.1. Eksenel süstitüe SiPc Sentezi

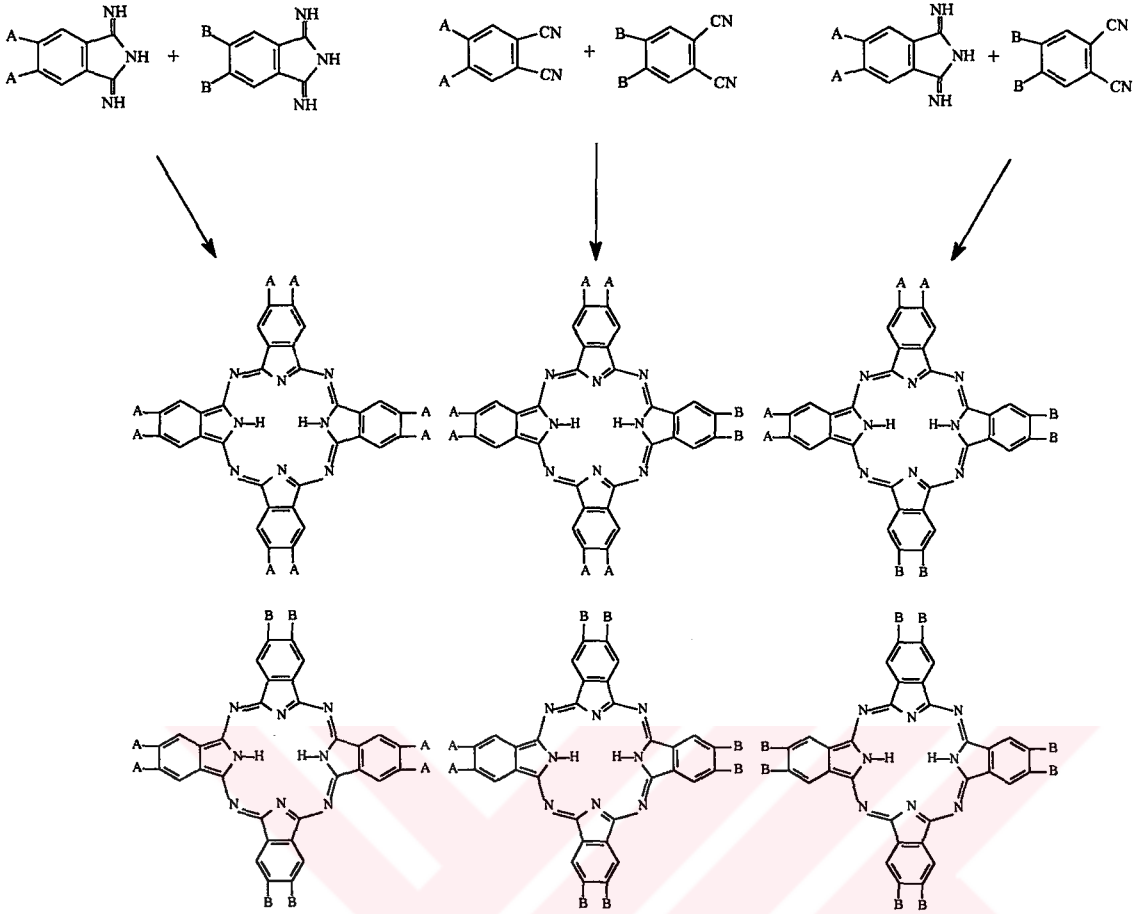
i: SiCl₄, ısıtma ii: alkol, 80°C iii: hidroliz

iv: -OR, kaynatma v: 400°C’de dehidrasyon, vakum

Uygun ligantlarla çok sayıda metal iyonu ile koordinasyon bağı oluşturulabilir. Ftalonitril veya diiminoisoindolin, silisyumtetraklorür varlığında siklotetramerizasyona uğrayarak a-Cl₂SiPc ürünü elde edilir. Bu ürünün sulu sodyum hidroksit ile hidrolizi a-(HO)₂SiPc’ ni verir (31). Bu ürün ise polimer polisilokan’ın ([a-OSiPc]_n) elde edilmesinde ara üründür (Şekil 2.5.1.). Bu maddede, metal iyonu silisyum(IV) ve köprüleme ligandı oksijen atomudur. Köprüleme ligandının küçük oluşuyla ftalosiyanın halkaları sıkı bir şekilde birarada tutulur. Bunun sonucunda ilginç optoelektronik özelliklerde çok sert bir polimer ortaya çıkar.

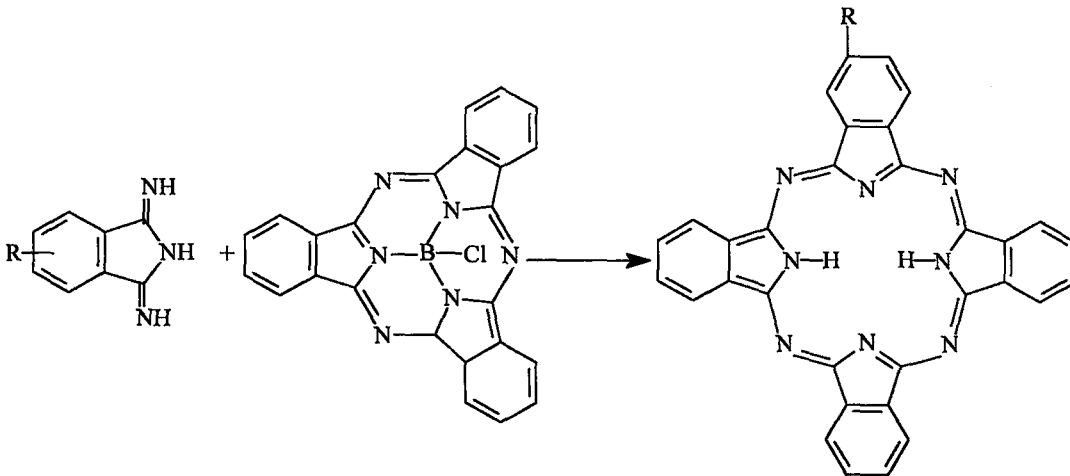
2.6. Asimetrik Ftlosiyeninler

Özellikle son yıllarda, geniş uygulama alanlarından dolayı sıvı kristaller üzerinde pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışma alanlarından biride sıvı kristal özelliği gösteren asimetrik ftalosiyeninlerdir. Asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi için iki farklı yöntem vardır. Birinci yöntem iki veya daha fazla farklı ftalonitril türevlerinin kondenzasyonu ile izomer karışımları halinden elde edilir, fakat bu izomerleri birbirinden ayırmak güçtür (Şekil 2.6.1) (9).



Şekil 2.6.1. Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi ve Oluşan Ürünler

Diğer yöntem ise daha kolay olup farklı diiminoisoindol türevinin subftalosiyaninlerle halka genişletme tepkimesi vererek yeni asimetrik ftalosiyanınların sentezlenmesidir (Şekil 2.6.2.) (32, 33).

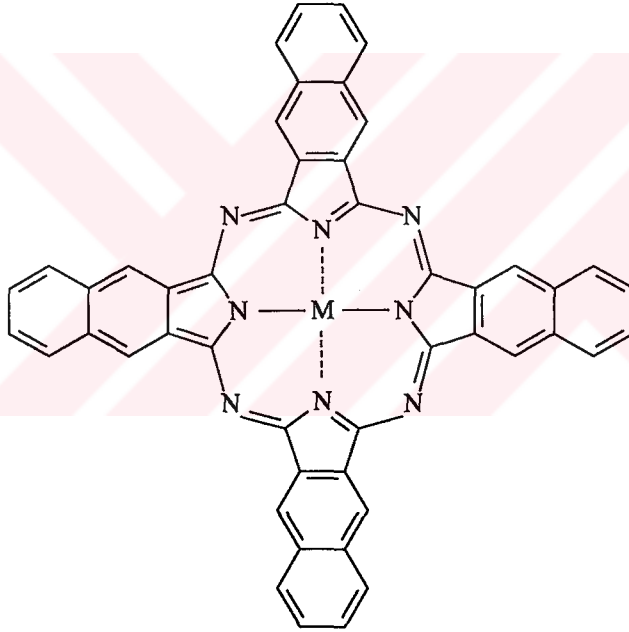


Şekil 2.6.2. Subftalosiyaninler Kullanılarak Asimetrik Ftalosiyanınların Sentezi

2.7. Ftalosiyenin Analogları

2.7.1. Naftalosiyeninler

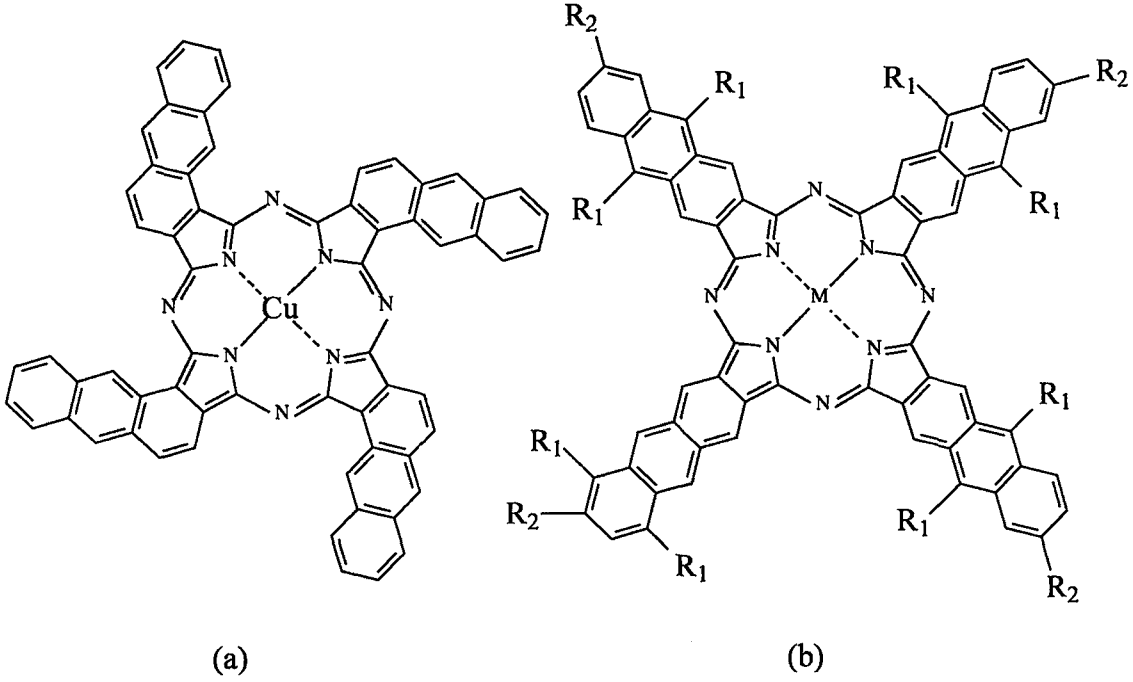
Naftalosiyeninler (NPc) her bir izoindol alt birimine bir benzen halkasının eklenmesiyle oluşurlar ve ışık spektrumunda yaklaşık 740–780 nm’de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. Naftalosiyeninler genellikle koyu yeşil renkte kristalin bileşiklerdir. Kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar. Naftalosiyeninler ilave π -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İlave π elektron sistemi NPc’lerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, fotoiletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler (Şekil 2.7.1.1) (34, 35).



Şekil.2.7.1.1. Naftalosiyenin

2.7.2 Antrasiyaninler

Süstitü grup içermeyen 1,2-antrasiyanin (1,2-Ac) Şekil 2.7.2.1. a’daki maddedir (36). Bunun yanı sıra birçok metalli ve metalsiz 2,3-antrasiyaninler bulunmuştur (Şekil 2.7.2.1). Bu bileşikler antrasen 2,3-dikarboksilik asit veya anhitritinin, metal tuzları, amonyum molibdat, aşırı üre varlığında genellikle 1-kloronaftelen içinde 230-260 °C’de birkaç saat ısıtılmayla yüksek verimle (% 40-84) elde edilmiştir (37).



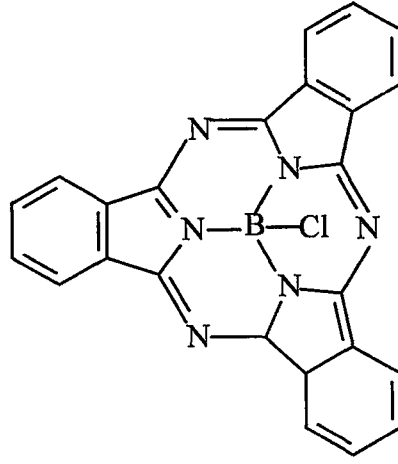
Şekil 2.7.2.1. (a) 1,2-Antrasiyanin , (b) 2,3-Antarasiyanin türevleri

2.7.3 Subftalosiyeninler

İlk defa Meller ve Ossko tarafından 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenlerin tepkimesinden elde edilmiştir (38). Subftalosiyeninler ftalosiyeninlerin en düşük homologlarıdır ve üç diiminoizindolinin azot atomları ile bor atomuna bağlanan düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrosikliklerdir (Şekil 2.7.3.1.) (39).

Subftalosiyeninler delokalize olmuş $14-\pi$ elektronu ihtiva eden sistemlerdir ve bu nedenle UV-Vis. Spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır ve ftalosiyeninlerdeki gibi Soret ile Q bandında benzer absorpsiyon pikleridir. Gerek subftalosiyeninler gerekse de subnaftalosiyeninler hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli maddelerdir. Subftalosiyeninlerin kristal yapıları aydınlatılmış olup “kâse” biçiminde olduğu belirlenmiştir (39).

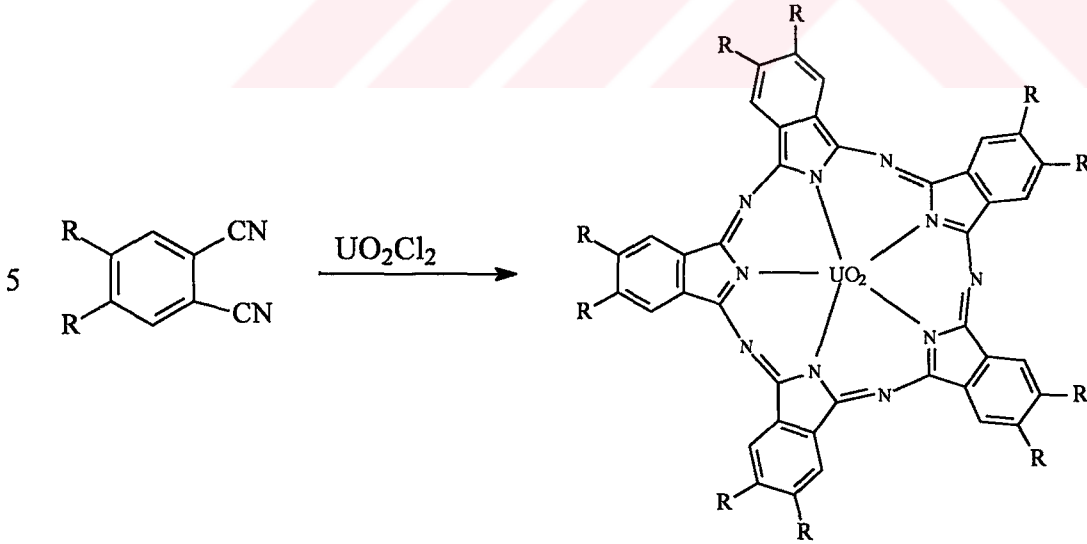
Diğer ftalosiyeninler gibi subftalosiyeninler de olağanüstü optik ve elektriksel özellikler gösterirler. Subftalosiyeninler, non-lineer optik özellikleri ve çok büyük absorpsiyon katsayısına sahip olmaları nedeniyle diğer ftalosiyeninler gibi ışıkla çalışan cihazların yapımı için oldukça uygundur (39).



Şekil 2.7.3.1. Subftalosiyanin (SubPc)

2.7.4. Süperftalosiyaninler

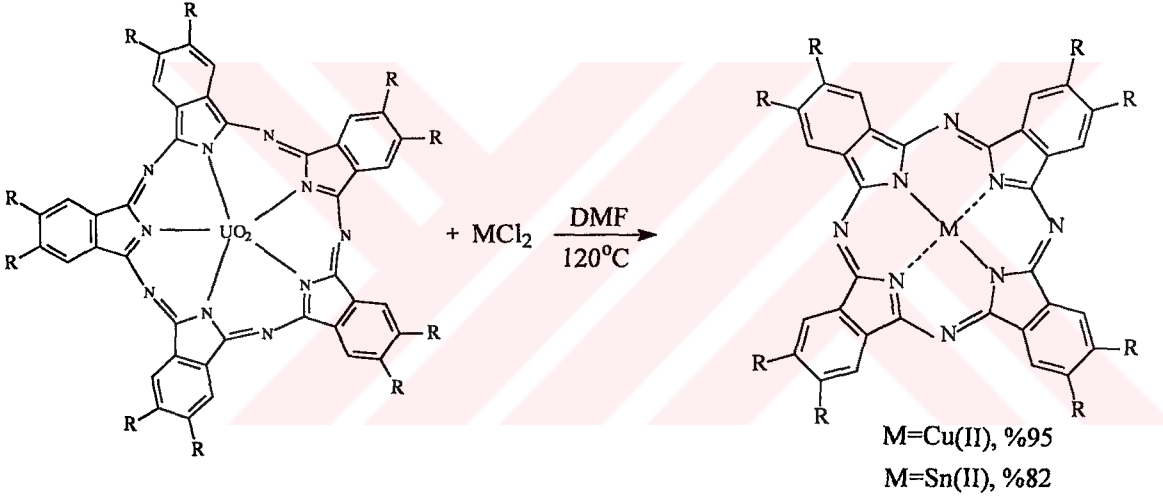
Süperftalosiyaninler 22 π -elektronuna ($2n+2$) sahip konjuge makrosikliklerdir. Susuz uranyum klorürün o-disiyanobenzen ile olan tepkimesi siklik yapıda dört alt birimli normal ftalosiyanin kompleksi oluşumu yerine beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis (2-iminoizindol) kompleksi yani süperftalosiyanin (SPc) elde edilir (Şekil 2.7.4.1.).



Şekil 2.7.4.1. Süstitüe Süperftalosiyanin Sentezi

Bu tarz ftalosiyanimler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride ftalosiyanim çekirdeğindeki azot atomlarıyla koordine olmasıyla oluşur. Süperftalosiyanimlerin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm'de yoğun bir band, 810 nm'de bir omuz ve 420 nm'de tekrar yoğun bir band gözlenir. Bu bandlar diğer ftalosiyanim türlerinde gözlenen Soret ve Q bantlarının analoglarıdır.

Asit ya da diğer metal iyonlarının varlığında, süperftalosiyanim makrosikliği, metal ftalosiyanimler ya da metalsiz ftalosiyanimleri oluşturmak üzere büzülür (Şekil 2.7.4.2.) (40). Uranyumdioksit süperftalosiyaniminden uranyum iyonunun Cu^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} ya da Fe^{+3} ile yer değiştirme girişimleri benzer yapılı dört alt birimli metalofталosiyanim türevlerinin elde edilmesine neden olur.



Şekil 2.7.4.2. Süperftalosiyanimler üzerinden ftalosiyanim eldesi

2.8. Ftalosiyanimlerin Özellikleri

Substitüe grup içermeyen ftalosiyanimlerin genel organik çözücülerdeki çözünürlükleri azdır. Metal ftalosiyanimler bazı özellikleri bakımından genel olarak ikiye ayrılırlar (41). İlk gruptakiler Na, Li, K, Ca, Ba, Cd ftalosiyanimlerdir. Bunlar organik çözücülerde çözünmeyip vakumda ve yüksek sıcaklıkta buharlaştırılmazlar. Asitlerle muamele edildiklerinde metalsiz ftalosiyanimlere bozunurlar. Diğer grup metalofталosiyanimler ise kloronaftalen ve kinolin gibi çözücülerde orta derecede sıcaklıkta çözünürler ve vakumda 600°C'nin altında bozunmaksızın süblime olurlar.

Asitlere karşı en dayanıklı metal ftalosiyaninler Cu, Zn, Fe, Co ve Pt türevli olanlardır. Bu moleküllerde metal iyonunun çapı, büyüklük olarak ftalosiyanin molekülünün merkezine tam uygundur (42).

Ftalosiyaninler, görünen ışığı absorplarlar. Bu nedenle, çoğunlukla mavi ve yeşil renklidirler. Moleküler spetrokopi açısından çok ilginç özellikler gösterirler. Bu bileşiklerin önemli diğer ilginç özellikleri ise; optik özellikleri, fotokimyasal ve fotobiyolojik özellikleri ve sıvı kristal özellikleridir.

2.8.1. Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninler aromatik o-dikarboksilli asitler yada bu asitlerin amid, imid, nitril türevleri kullanılarak sentezlenirler. Ancak karboksil gruplarının doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı olması ve karboksil ile siyano gruplarını taşıyan karbon atomlarının arasında çift bağ bulunması gerekir (7).

Ftalosiyanin molekülü dört izoindol yapısından oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır. Metal içeren ftalosiyaninlerin eldesinde ortamda bulunan metal iyonunun yönlendirici etkisi ürün veriminin yükselmesini sağladığından, metal içeren ftalosiyaninlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyaninlere kıyasla daha yüksek olmaktadır (7).

Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atoma bağlıdır. Metal içeren ftalosiyaninlerin kararlılığı ise, ancak metal iyonunun çapının, ftalosiyaninin ortasındaki oyuk çapına uygun olmasıyla gerçekleşir. Metallerin iyon çapı, ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı olan 1.3 Å'dan önemli dercede büyük veya küçük olduğunda metal atomları ftalosiyaninlerden kolayca ayrılabilir.

Metalli ftalosiyaninlerin genel olarak elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tipi vardır. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundurur ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol hatta su ile muamele edildiklerinde metal iyonu molekülden ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilebilir. Diğerlerinden farklı olarak lityum ftalosiyanin oda sıcaklığında alkolde çözünür ve diğer metal tuzları kullanıldığında tuzun katyonu ile Li yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin oluşur (7).

Kovalent ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha karardır. Bazı türleri inert ortamda ve vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblimleşirler. Nitrik asit dışındaki anorganik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun nedeni, metal ile ftalosiyenin arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve molekülün aromatik karakter taşımasıdır.

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

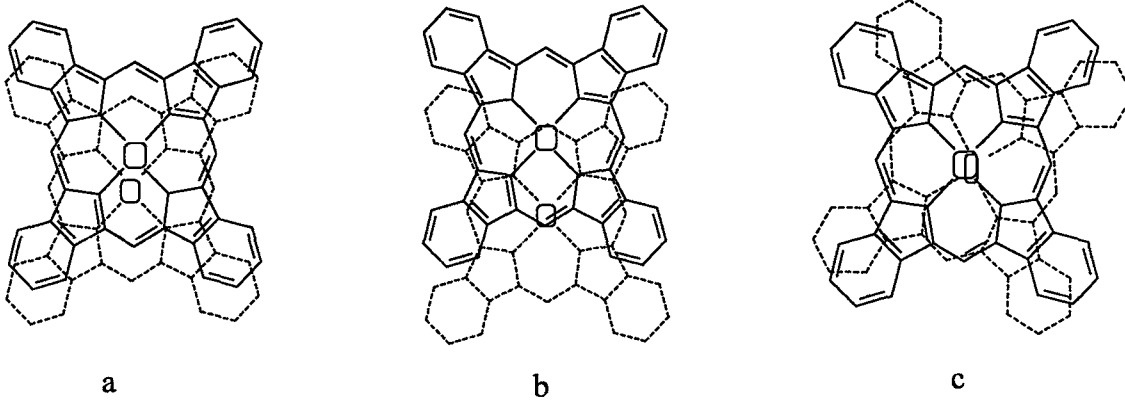
Bütün ftalosiyenler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler. Bakır ftalosiyenin seryum sülfatlı ortamda kolaylıkla yükseltgenir ve özellikle bakır ftalosiyenlerin miktar analizlerinde kullanılır. Metalli ftalosiyenler oksidasyon tepkimelerinde katalizör görevi yapar. Ftalosiyenin varlığında sülfid artıklarının sülfatlara oksidasyonu tepkimesini katalizler. Ftalosiyenler kolaylıkla sülfolanır ama nitrik asitte bozduklarında nitrolanamazlar (7).

2.8.2. Fiziksel Özellikleri

Oldukça kararlı yapılarıyla ftalosiyenler moleküler fiziğin önemli deneylerinde kullanılmıştır. Linstead metalsiz ve bir çok metalli ftalosiyenlerin vakumda süblimleştirmeye büyük tek kristaller oluşturarak saflaştırılabileceğini göstermiştir. Robertson molekül yapıları bilinen ftalosiyenlerin kristal yapılarını belirleyecek teknikler geliştirmiştir. Metalsiz ftalosiyenin kesin X-ışını analizi yapılan ilk organik yapı olmuştur (43). Sonuç olarak ortaya çıkan yapılar Linstead tarafından önerilenlerle uyumakta ve aromatik karakteri yansıtan ftalosiyenin π elektron sisteminin elektronik yer değiştirmesini göstermektedir.

Süstitüe grup içermeyen ftalosiyenlerin α -formu ve β -formu olmak üzere iki tip kristal yapısı yanında, α formunun öğütülmesiyle elde edilen üçüncü bir yapı olarak X-formu oluşmaktadır (Şekil 2.8.2.1.) (44, 45).

Kararlılık, renk ve çözünürlük açısından fark gösteren bu kristal yapılarında β -formu, α -formuna göre daha karardır. En çok rastlanan yapı α -yapısıdır ve sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik H_2SO_4 içinde çözülmüş ftalosiyenin hızla seyreltilmesi ile α -formunun çökmesi bu olaya örnek verilebilir.

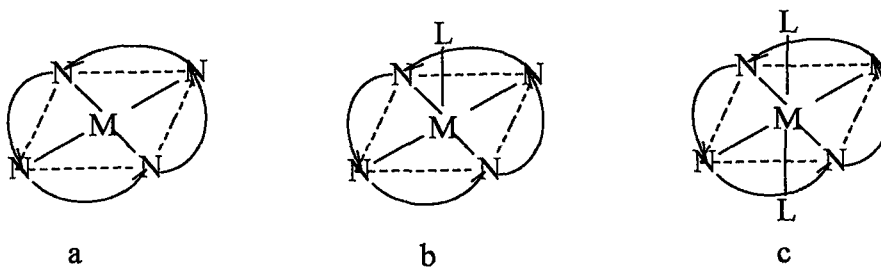


Şekil 2.8.2.1. Metalli Ftalosiyanın Kristal Yapılarının Şematik Olarak Gösterimi

(a)= α -formu, (b)= β -formu, (c)= X-formu

Daha kararlı olan β -formu ise, sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. α -formu yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β -formu elde edilir.(46)

Bakır, Nikel, Platin gibi metalli ftalosiyaninler karedüzlemsel yapıdadır ve bu şelatların koordinasyon sayısı 4'tür. Düzlemsellikten sapma 0,3 Å'dur. Çeşitli moleküllerin aksinel olarak metale bağlanmasıyla kare düzlemsel yapı beş koordinasyonlu piramit yapıya ya da 6 koordinasyonlu sistemlere dönüşür (Şekil 2.8.2.2.).



Şekil 2.8.2.2. Ftalosiyanın Molekülünün Geometrik Yapısı

(a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu; (b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu; (c) Oktahedral, altı koordinasyonlu

İki değerlikli geçiş metalleri ftalosiyanın molekülünün kavitesine uygun gelirken; Sn^{2+} , Pb^{2+} gibi iyonik yarıçapı büyük olan iyonlar makrosiklik düzlemin dışına çıkar.

Ftalosiyeninlerin birçoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına göre çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyenin rengi yüzeydeki süstitüe klor atomlarının sayısının artmasıyla maviden yeşile kayar. Ftalosiyenin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakumda 500°C'nin üzerinde süblimleşirler. Bazı ftalosiyeninler vakumda 900°C'de bile kararlıdır.

2.9. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları

Başlangıçta sadece boyarmadde olarak bilinen ftalosiyeninler, son yıllarda sanayinin bir çok dalında ve özellikle tıpta çok değişik kullanım alanları bulmuştur.

1985 yılında ABD'deki veriler ftalosiyenin pigment ve boyalarının üretiminin yıllık 6.400 ton ve oniki farklı ürün çeşidinin olduğunu göstermektedir. 1987 yılında ise yıllık üretim 47.000 ton'dur. Bugün endüstride sadece mavi ve yeşil renklendirici talebini karşılamak için dünya çapında binlerce ton ftalosiyenin üretilmektedir (80.000 ton/yıl) (47). Aşağıda ftalosiyeninlerin yaygın olarak kullanıldıkları yerler görülmektedir

1- Metal ftalosiyeninlerin sülfonatları, petrol içindeki merkaptan ve diğer kükürt bileşiklerin hava ile yükseltgenme reaksiyonlarında ve atık sulardaki kükürdün artılmasında katalizör olarak kullanılmaktadır.

2-Metalsiz ve Na, Fe, Co, Ni, Pt metalleri içeren ftalosiyeninler, hidrojenleme katalizörü olarak Cu ftalosiyenin ve diklorotitanyum ftalosiyenin, polimerizasyon katalizörü olarak kullanılırlar.

3-Metal ftalosiyeninlerin tümü havadaki , virtüs ve hidrokarbon gibi kirleticilerin temizlenmesinde katalizör rolü oynarlar.

4-Ftalosiyeninler, renk verici özellikleri nedeniyle alüminyumun renklendirilmesinde, pigment olarak ise PVC, epoksi reçinesi, PET, plastik ve yanmaz plastik malzemenin renklendirilmesinde, matbaa mürekkebi yapımında, tekstil boyalarında, kağıt, sabun, deterjan ve çimentonun renklendirilmesinde ve indikatör yapımında kullanılır.

5-Ftalosiyeninler, 300-650 °C arasındaki sıcaklıklarda son derece kaydırıcı özelliklere sahiptirler. Bu nedenle otomobil jeneratörleri ile mıknatıslar arasında yağlayıcı olarak kullanılırlar. Pentaeritrol esteri ve Cu ftalosiyenin karışımı ile yapılan gres yağlarının yüksek sıcaklık ve neme karşı dirençli oldukları kanıtlanmıştır.

6-Ftalosiyeninlerin tıp alanındaki uygulamaları da önemlidir. Ftalosiyeninlerin sodyum sülfonatları, kanserli hücreleri boyayarak işaretlemeye kullanılır. Cu ftalosiyenin mavisiyle, askorbik asit bir arada kullanılarak, sterizasyonun tamamlandığını gösteren bir indikatör hazırlanır (42).

7-Renkli sıvı kristal yapımında

8-Elektrik akımı veren cihazlar için elektro katalizör olarak

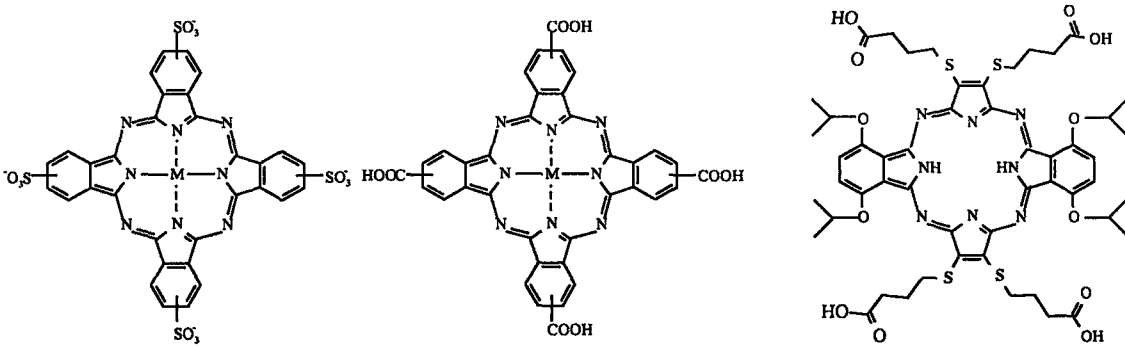
9-Pil hücrelerinin yapımında

2.9.1. Ftalosiyeninler Kullanılarak HIV Virüsünün İnaktivasyonu

Metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin potansiyel mikrop öldürücü özellikleri ve bazı biyolojik özellikleri bilinmektedir (7, 48). Yapılan çalışmalar ftalosiyeninlerin HIV virüsüne karşı antiviral aktivitesinin olduğunu göstermektedir (49-51). Çalışmalarda ftalosiyeninlerin HIV virüsünü fotoinaktivasyonla yani ışın ve ftalosiyenin birlikte kullanılması ile inaktive ettiğini göstermektedir (52). HIV virüsü üzerine bu çalışmalara ilaveten, ftalosiyeninlerin diğer virüslere karşıda fotoinaktivasyonu üzerine çalışmalarda oldukça fazladır (53).

Çalışmaların hepsi ftalosiyeninlerin fotoinaktivasyon özelliği üzerinde ve ortamdaki virüslerin öldürülmesi, ortamda oluşturulan singlet oksijen ve ya serbest radikaller ile sağlanmaktadır. Son yıllarda ışın kullanılmaksızın, hücre kültürlerine direkt ftalosiyeninler ilave edilerek, ftalosiyeninlerin HIV virüsünü inaktivite ettiği gözlenmiştir (54).

HIV virüsünün inaktivasyonunda kullanılan ftalosiyeninler sübstitüe gruplara sahiptir. Bu sübstitüentler karboksilat, porfarazinler ve sülfolanmış ftalosiyeninlerdir (Şekil 2.9.1.1.).



Şekil 2.9.1.1. HIV-1 Virüsünün Yayılmasını Engelleyen Ftalosiyenin Bileşikleri

Genellikle sülfö grupları taşıyan ftalosiyanimler virüslere karşı en etkili ftalosiyanimlerdir. Işın kullanılmaksızın ve metal içermeyen ftalosiyanimlerin virüslere karşı yüksek aktivasyon gösterdiği görülmüştür. Cu içeren ftalosiyanimler yüksek aktivite gösterirken Al, Co, Cr, Fe, Mn, Si ve Zn gibi aksial ligand taşıyan ftalosiyanimlerin düşük aktivite gösterdiği belirlenmiştir (54).

2.9.2. Ftalosiyanimlerin Kanser Tedavisinde Kullanımı

Ftalosiyanimler Fotodinamik Terapi (Photodynamic Therapy, PDT) denilen yöntemle kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Fotodinamik terapi, klinik tedavide görünür bölge ya da görünür bölgeye yakın dalga boylu ışınların veya bu ışınlara duyarlı maddelerin tedavi aracı olarak kullanılmasıdır (55). PDT, ışın seçici ilaç, ışın ve moleküler oksijenin birleştirilmesi ile kullanılır. Böylece tedavi edici etkiye sahip olunur. Bu üç birleşimden biri yoksa biyolojik etki yok demektir.

Fotodinamik terapinin temel fikri:

1-Tümörlü doku tarafından seçimli olarak alınabilecek ışığa duyarlı bir materyal bulmak.

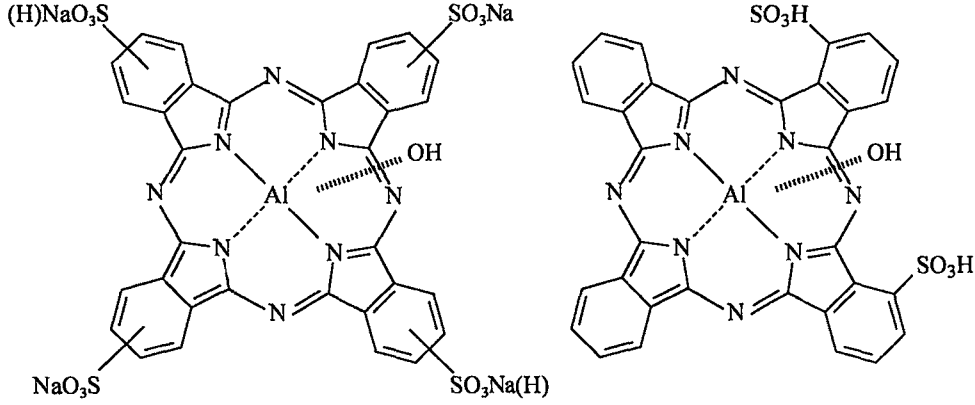
2-Bu materyali dokuya enjekte ederek, tümörlü hücreye difüzyonu için gerekli süreyi tespit etmek,

3-Hedeflenen tümörlü dokuyu görünür ışık kullanarak yok etmek.

Ftalosiyanimlerin fotodinamik kanser tedavisinde ışığa duyarlı materyal özelliği göstermeleri çoğunlukla merkezdeki metal atomuna bağlıdır. Al ve Zn gibi diamagnetik metalleri içeren ftalosiyanimler fotobiyolojik olarak aktif iken, Fe, Co veya Cu gibi paramagnetik metalleri içerenler için aktivite gözlenmemiştir (56).

Suda çözünebilen sülfö süstitüe gruplu ftalosiyanimlerin çinko ve kloro alüminyum kompleksleri, PDT için fotosensitizer olarak çalışılmakta olan örneklerinden sadece birkaç tanesidir (Şekil 2.9.2.1.).

Sonuç olarak fotodinamik terapi, habis tümörlerin kontrolünde geleneksel protokolü tamamlamak için alternatif bir tedavi modelini amaçlamaktadır. Şimdiye kadar dünya çapında birkaç bin hasta fotodinamik terapi ile tedavi edilmiştir. Büyük bir çoğunluğunun bu tedaviye olumlu cevap vermesi, tedavide bu yöntemin gerçekten elverişli olduğunu ortaya koymuştur (57).



Şekil 2.9.2.1. PDT’de Kullanılan Bazı Ftalosiyanimler

2.9.3. Ftalosiyanimlerin Katalizör Olarak Kullanımları

Ftalosiyanimler, çeşitli metal türevlerini içerdiklerinden sahip olduğu çeşitli metal atomlarının elektronik yüzeyiyle birlikte uygunluk gösteren kataliz çalışmaları için en iyi tanımlanan sistemlerden biri olarak kabul edilir. Katalizör olarak ftalosiyanimler kullanılmasının bazı avantajları vardır (7) .

1- Bu bileşiklerin kompleksleri, birçok farklı metal iyonu ile oluşabileceklerinden katalizde oldukça etkili olabilmektedirler.

2-Kompleksleri ısı ve ışığa karşı oldukça kararlıdır.

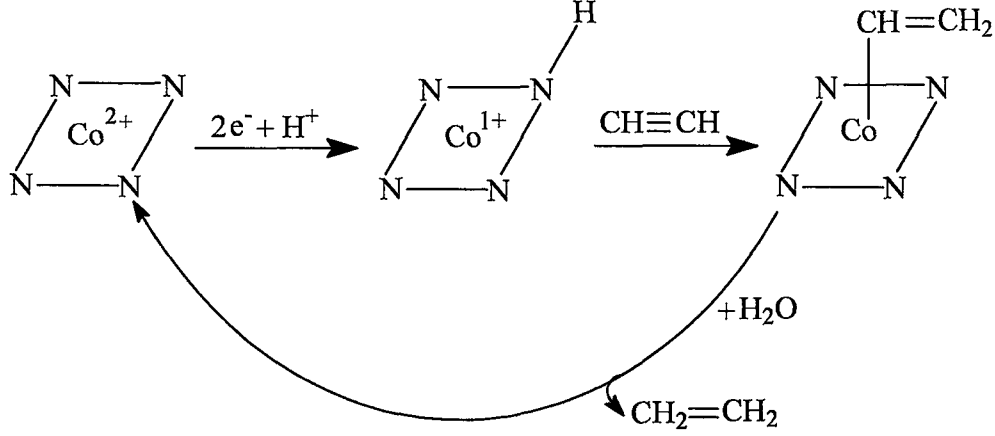
3- Bileşiklerin kendi doğal yapısındaki yüksek konjugasyona sahip olmaları ve ayrılabilen ligandlar içeren iki oktahedral sitesinin olması.

4- Bulundurdıkları fenil grupları, π elektron sistemlerinin dışındaki yerlere kimyasal grupların girmesine uygundur.

5- Eğer kompleks organik çözücülerde çözünebilirse; çözelti içindeki fiziksel özellikleri ve yüzeyde gerçekleşen reaksiyonlar çalışılabilir (58).

Metal ftalosiyanimde metal iyonunun olması ve π elektronlarının konjuge olmasından dolayı bir çok katalitik fonksiyonları yerine getirebilir. Aromatik π elektronları halkanın etrafında rezonans halledir ve merkezde çeşitli metal iyonları ile koordine olmaktadır. Düzlemsel olan yapısı yüksek derecede konjügasyona uğramıştır ve katalitik reaksiyonlar için iki aksiyal koordinasyon sitesine sahiptir.

Aromatik halka akseptör ve donör olarak hareket eder ve ısıya karşı oldukça kararlıdır. Organik reaksiyonlar için MPc'nin katalizör olarak kullanımları Tablo 2.9.3.1'de özetlenmiştir (7).



Şekil 2.9.3.1. Etilen Eldesi

Co(II)Pc sodyumtetrasülfonat, NaBH₄ ile birlikte asetilenin indirgenmesinden etilen oluşumu için katalizör olarak kullanılmaktadır. Önerilen mekanizma, alkali çözeltide NaBH₄ ile birlikte CoPc sodyumtetrasülfata proton transferi olduğu şeklindedir (Şekil 2.9.3.1)(6).

Petrolün destilasyonunda, merkaptanların oksidasyon ile ayrışması için ftalosiyenin kullanımı birçok çalışma ve patent konusu olmuştur (6). Günümüzde ftalosiyenin katalitik uygulamaları için tıp ve su arıtımı gibi birçok alanda araştırmalar yapılmaktadır (59).

3. MATERYAL, METOD VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Asetik anhidrit (Merck 822278 %98)	4,5 dikloro ftalik asit (Fluka 36248 % 97)
Formamid (J.T. Baker % 99,5)	P ₂ O ₅ (J.T Baker 00154910010 % 99)
DMF (Lab-Scan 2265 % 99)	Naphthol AS (Acros Organics 21218 %99)
HCl (Riedel-Haen 07102 % 98)	KBr (Riedel de Haen 02110 % 99,9-100,5)
DMAE (Merck 803237 % 99)	NH ₃ (Merck 105422 % 25)
Kinolin (Merck 53664 % 99)	DBU (Fluka 017234 %99)
Etil alkol (Yerli üretim % 99)	SOCl ₂ (Merck 808154 % 99)
Asetik asit (Merck 30188956 %100)	CuCl (Merck 107330 % 99)
Amonyum Molibdat (Analar 10028 %99)	Zn(CH ₃ COO) ₂ (Merck 108800 % 99)
Etilen glikol (Merck 949 %99)	Amil alkol (Merck 807500 %99)
CDCl ₃ (Merck 103420 >%99,8)	K ₂ CO ₃ (Carlo-Erba 359809 % 99,5)

3.1.2. Kullanılan Aletler

Mattson UNICAM UV-Vis Spectrophotometer

Bruker AC-200 FT-NMR Spectrophotometer

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

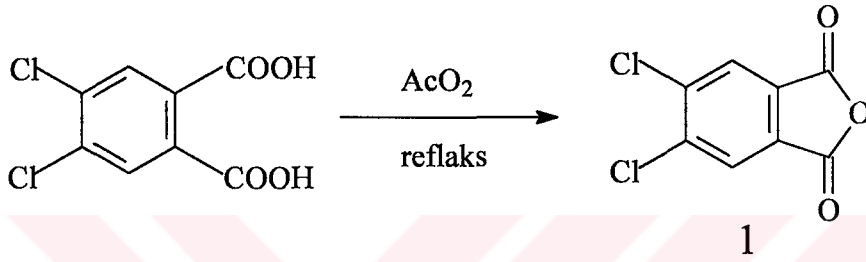
Elementel analizler ise TÜBİTAK Gebze Araştırma Merkezinde yaptırıldı.

STOE IPDS-II Diffractometer (Fizik Bölümü)

3.2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

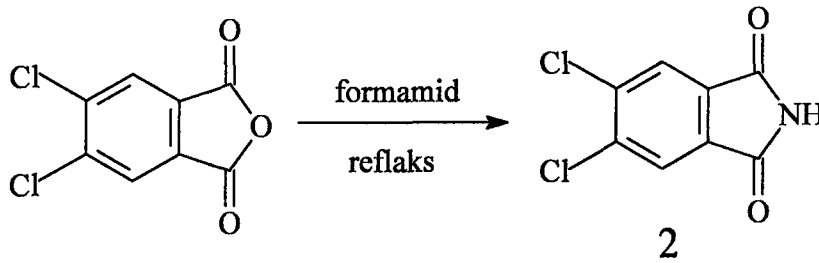
3.2.1. 4,5-dikloroftalikanhidrit (1) Bileşiğinin Sentezi ve Deneysel Sonuçları

1 L lik tek boyunlu balon içine, 150 g (0,64 mol) 4,5-dikloroftalik asit, 320 ml Asetik anhidrit (Ac_2O) konuldu 5 saat refluks edildi. Daha sonra basit damıtma yöntemiyle 80 ml kadar asetik asit (AcOH) destilat toplandı. Kalan karışım buzdolabında bekletildi. Oluşan kristaller süzülüp kurutuldu. 132.60 g ürün elde edildi. Verim % 95.7. E.N:184 °C (lit 184-186 °C) (60)



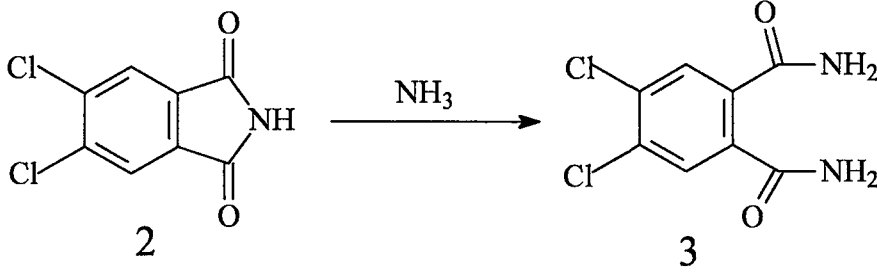
3.2.2. 4,5-dikloroftalimid (2) Bileşiğinin Sentezi ve Deneysel Sonuçları

500 ml' lik tek boyunlu balon içine , 132,6 (0.61 mol) bileşik 1 ve 190 ml formamid ilave edilip 3 saat kaynatıldı. Karışım soğutulduktan sonra süzülde çökelek su ile iyice yıkandı. Vakumda kurutuldu. 130 g ürün elde edildi. Verim % 98 .E.N:193-195 °C (lit .193-195 °C) (60)



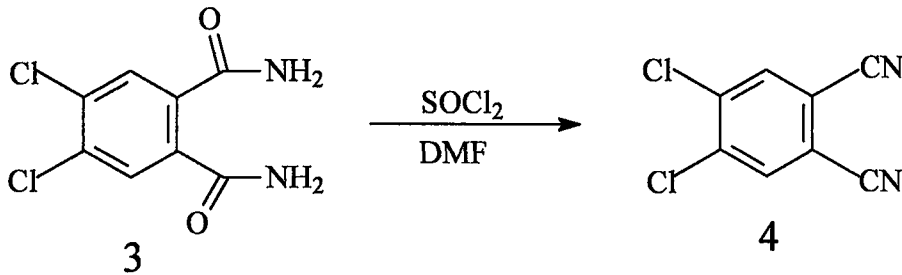
3.2.3. 4,5-dikloroftalamid (3) Bileşiğinin Sentezi ve Deneysel Sonuçları

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



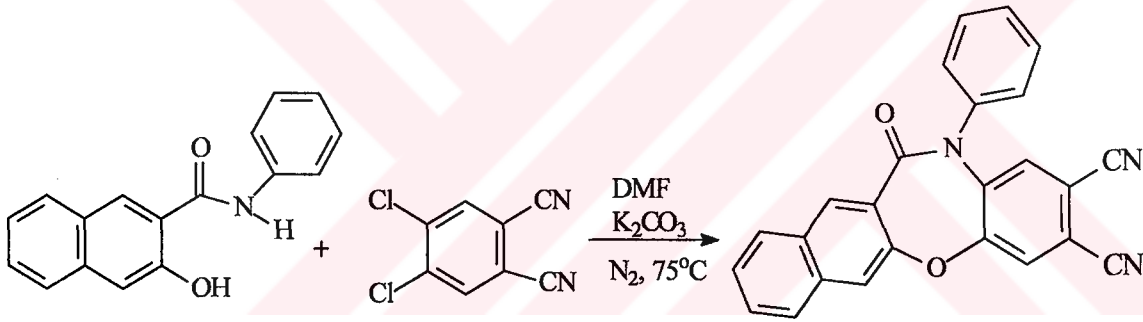
3.2.4. 4,5-dikloroftalonitril (4) Bileşiğinin Sentezi ve Deneysel Sonuçları

1 L'lik üç boyunlu balonun bir boynuna azot gazı girişi bir boynuna termometre bir diğer boynuna da madde ilavesi ve azot gazı çıkışı için adaptör takıldı. Azot atmosferi altında balona , 300 ml DMF konulup buz banyosu altında sıcaklığı -8,-10 dereceye gelene kadar karıştırıldı daha sonra 300 ml SOCl_2 (tiyonil klorür) sıcaklık 5 °C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi daha sonra karışım yine sıcaklığın düşmesi için bir saat daha buz banyosunda karıştırıldı. Bu karışımın üzerine 60 g bileşik 3 sıcaklık 5 °C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. Karışım bu sıcaklıkta 5 saat karıştıktan sonra oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı . Daha sonra karışım 1 kg buz içerisine yavaş yavaş döküldü ve çöken madde vakumda süzüldü , su ile iyice yıkandıktan sonra kurutulup metanolde iki defa kristallendirildi. 34.70 g madde elde edildi. Verim % 68,41. E.N: 184 °C (60).



3.2.5. 12,13-Dihidro-12-oxo-13-fenilbenzo[*b*]nafta[*f*][1,4]oksazepin-2,3-dikarbonitril (5) Bileşimin Sentezi ve Deneysel Sonuçları

250 ml'lik iki boyunlu balonun yan boynuna azot gazı girişi, diğerine ise madde ilavesi ve azot gazı çıkışı için adaptör takıldı. Balonun içine 8 g (40,6 mmol) 4,5-dikloroftalonitril (4), 12,4 g (47,1 mmol) 3-hidroksi-2-naftoik asit anilid ve 175 ml DMF ilave edildi. Kapilerli ısıtıcı kontrolünde çözeltinin sıcaklığı 75°C olana dek azot atmosferinde karıştırılarak ısıtıldı. Bu esnadan sonra 13 g (94,2 mmol) kuru K₂CO₃ kısım kısım (her 10 dakikada 2 g) ilave edildi. Oluşan karışım 75 °C sıcaklıkta azot atmosferinde 48 saat karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve 500 g buz-su karışımına döküldü. Oluşan çökelek süzüldü ve NaOH (%10 a/a) ile yıkandı nötr olana kadar saf suyla yıkandı. Süzüldü, kurutuldu. Etanol de kristallendirildi. Vakumda kurutuldu. 7,2 g madde elde edildi. Verim %46, E. N.:253 °C. Maddenin DMF, DMSO, etil alkol, etil asetat ve kloroform da çözündüğü gözlemlendi.

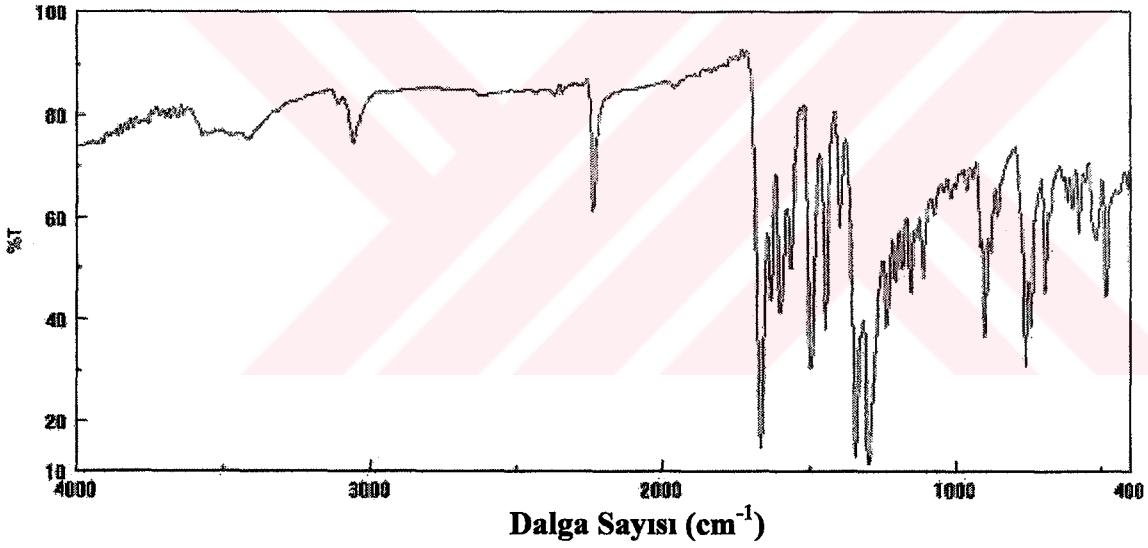


IR (KBr) ν_{\max} cm⁻¹ : 3053-3110 (Ar-CH), 2237 (CN), 1664 (C=O Amit), 1496, 1340, 1295(C-O-C), 896, 757.

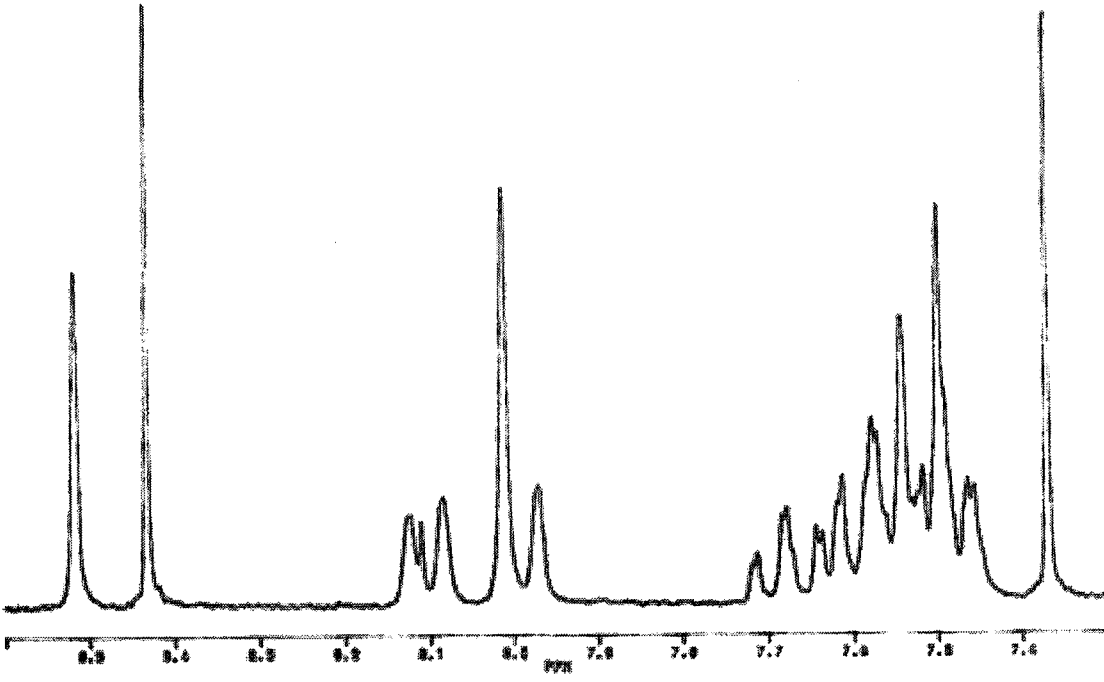
¹H-NMR (d₆-DMSO) : δ (ppm) : 7.37 (tekli, C-CH-C, 1H), 7.48 (yayvan CH-CH-CH, 2H), 7.49 (tekli, C-CH-C, 1H), 7.61 (ikili, C-CH-CH, 2H), 7.68 (üçlü, CH-CH-CH, 2H), 7.97 (ikili, CH-CH, 2H), 8.13 (ikili, C-CH-CH, 2H), 8.43 (tekli, C-CH-C, 1H), 8.52 (tekli, C-CH-C, 1H)

^{13}C -NMR (d_6 -DMSO) : δ (ppm) : 112.24, 112.56, 115.11(CN), 117.05 (CN), 125.01, 127.12, 129.25, 135.65 (CO-C), 140.49 (N-C), 140,66 (N-C), 155.01 (O-C), 165.01 (C=O).

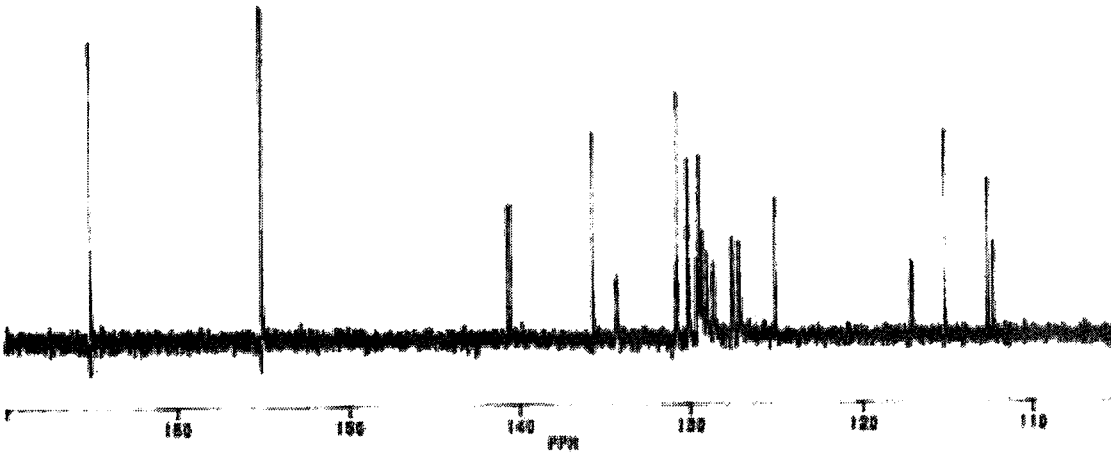
382,4 g mol ⁻¹		C (%)	H(%)	N(%)
Elementel analiz sonuçları	Hesaplanan	78,53	2,11	10,99
$\text{C}_{25}\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2$	Bulunan	78,52	2,12	10,97



Şekil 3.2.5.1 Bileşik 5'in IR Spektrumu



Şekil 3.2.5.2. Bileşik 5'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



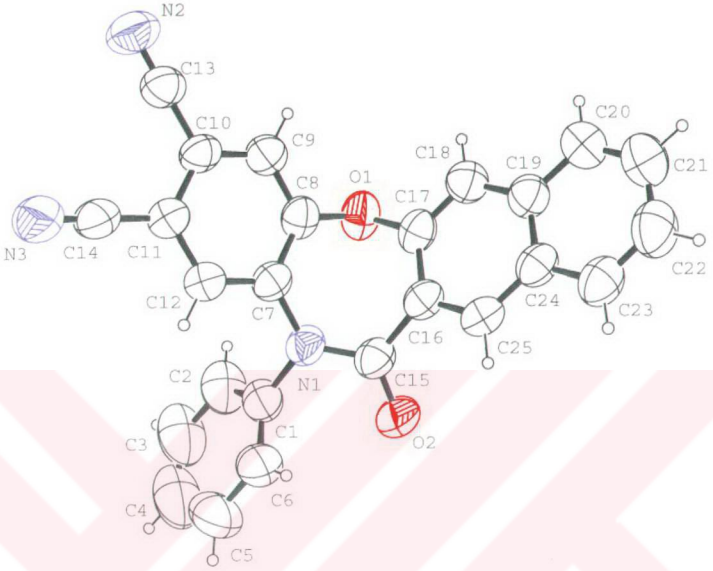
Şekil 3.2.5.3. Bileşik 5'in $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu

3.2.5.1. Bileşik 5' in Kristal Yapı Çözümü ve Arıtımı

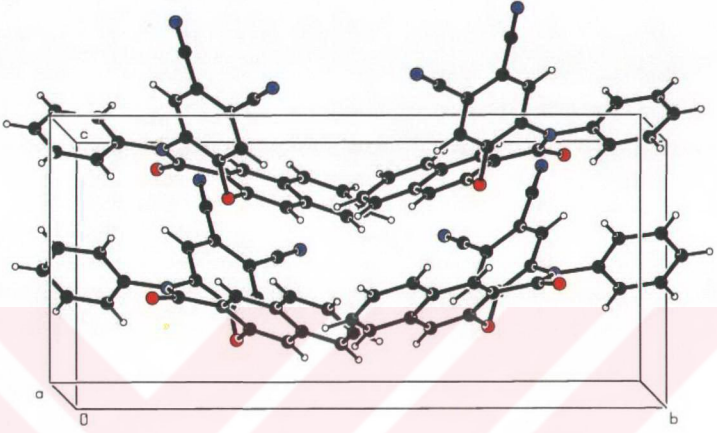
12,13-Dihidro-12-oxo-13-fenilbenzo[*b*]nafta [*f*] [1,4] oksazepin-2,3-dikarbonitril kristali için Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan Stoe IPDS-II difraktometresiyle MoK α ışınları kullanılarak şiddet verileri ölçülen kristalin, ortorombik Pca21 uzay grubuna ait olduğu saptandı. Kristalin yapı faktörlerine Lorentz ve Polarizasyon düzeltmeleri yapılmıştır. 1917 bağımsız yansıma olduğu görülmüş, 1373 yansıma gözlenen yansıma olarak dikkate alınmış ve direkt yöntemler kullanılarak, kristal yapı SHELXS-97 programıyla çözülmüştür (61).

Çözüm aşamasında hidrojen atomları dışındaki atomların konumları öncelikle belirlenmiştir. Daha sonra SHELXL-97 programı yardımıyla arıtım işlemine geçilmiştir (62). Arıtımın ilk safhasında sıcaklık parametreleri izotropik alınmış ve daha sonra ise anizotropik arıtılmıştır. Daha sonra ise yapıda bulunması gereken hidrojen atomlarının konumları geometrik olarak belirlenmiştir (63).

Bileşik 5'e ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 3.2.5.1.1'de verilirken seçilmiş bazı atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 3.2.5.1.2'de verilmiştir. Yapının ORTEP-III (Farrugia, 1997) ve birim hücre içindeki çizimleri Şekil 3.2.5.1.1 ve Şekil 3.2.5.1.2'de verilmiştir (64).



Şekil 3.2.5.1.1. Bileşik 5'in ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoidlerle gösterilmiştir.



Şekil 3.2.5.1.2. Bileşik 5'in birim hücre içindeki çizimi

Tablo 3.2.5.1.1. Bileşik 5'e ait kristalografik verileri

Basit Formül	$C_{25}H_{13}N_3O_2$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	387,38
Sıcaklık (K)	293(2)
Difraktometre	Stoe IPDS-II
Radyasyon/Dalga Boyu	MoK α (grafit monokromatörlü) / 0,71073 Å
Kullanılan Programlar	SHELXS-97, SHELXL-97
Kristal Sistemi	Ortorombik
Kristal Boyutları (mm ³)	0,55 x 0,30 x 0,20
Uzay Grubu	Pca21
Birim Hücre Boyutları	
a (Å)	12,2243 (6)
b (Å)	19,1241 (10)
c (Å)	8,5207 (19)
α (Å)	90,00
β (Å)	90,00
γ (Å)	90,00
Birim Hücre Hacmi, V (Å ³)	1992,0 (5)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı, Z	4
Yoğunluk, D _{hesap.} (g/cm ³)	1,292
T _{min.} , T _{maks}	0,970 , 0,983
μ (mm ⁻¹)	0,084
θ aralığı (°)	2,13-25,50
İndis Aralıkları	h= -8→14, k= -23→23, l= -9→10
Toplanan Yansımalar	1917
Bağımsız Yansımalar	1373
Parametre sayısı	272
Uyum Derecesi (GOOF)	0,910
Arıtım Yöntemi	F ² ye dayalı tam matris en küçük kareler

Tablo 3.2.5.1.2. Bileşik 5'e ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları**Bağ Uzunlukları (Å)**

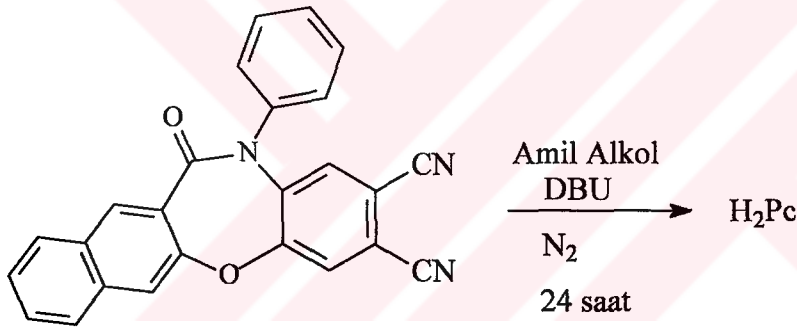
C(8)–O(1)	1,382 (3)
C(17)–O(1)	1,395 (3)
C(7)–N(1)	1,417 (3)
C(15)–N(1)	1,380 (3)
C(15)–O(2)	1,219 (3)
C(1)–N(1)	1,443 (3)
C(14)–N(3)	1,141 (4)
C(13)–N(2)	1,149 (3)

Bağ Açıları (°)

N(2)–C(13)–C(10)	179,0 (3)
N(3)–C(14)–C(11)	179,3 (5)
C(8)–O(1)–C(17)	111,68 (19)
C(7)–N(1)–C(15)	124,27 (19)
C(7)–N(1)–C(1)	116,3 (2)
C(1)–N(1)–C(15)	119,3 (2)
N(1)–C(15)–O(2)	120,5 (2)
O(2)–C(15)–C(16)	118,9 (3)
N(1)–C(15)–C(16)	120,6 (2)
N(1)–C(7)–C(12)	119,4 (2)
N(1)–C(1)–C(2)	118,2 (3)
O(1)–C(17)–C(18)	118,8 (2)
O(1)–C(8)–C(9)	117,7 (2)

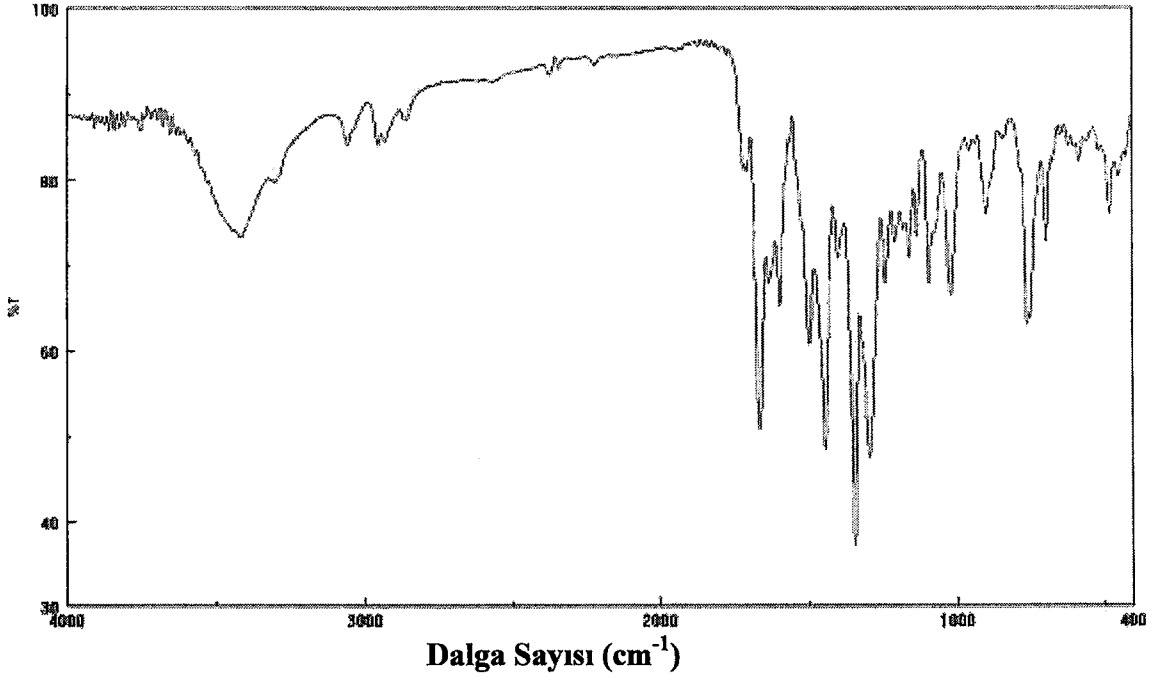
3.2.6. Metallsiz Ftalosiyanın (H₂Pc) Bileşiğinin (6) Sentezi ve Deneysel Sonuçları

50 ml'lik iki boyunlu balonun, yan boynuna azot girişi, diğer boynuna ise geri soğutucu takılıp, içerisine 1 g (2,61 mmol) bileşik 5 ve 25 ml amil alkol ilave edildi ve 10 damla DBU (1,8-diazabisiklo [5.4.0] undec-7-en) konuldu. Oluşan karışım azot atmosferinde manyetik karıştırıcıda karıştırılarak kaynatıldı. İlk anda açık kahverengi olan çözeltinin rengi zamanla açık yeşile ve yaklaşık bir saat sonra koyu yeşile döndüğü gözlemlendi. Karışım 24 saat bu şekilde kaynatıldı. Daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. İçerisine 50 ml etil alkol ilave edilip çöken madde süzülde, kurutuldu. Ele geçen madde üç defa 50 ml etil alkol içerisinde kaynatılarak yıkandı ve süzülde. Kurutulan madde 100 ml kaynar suyla yıkandı ve kurutuldu. 0,02 g madde elde edildi. Verim: %1,97. E.N.:>200°C (Bozunma)

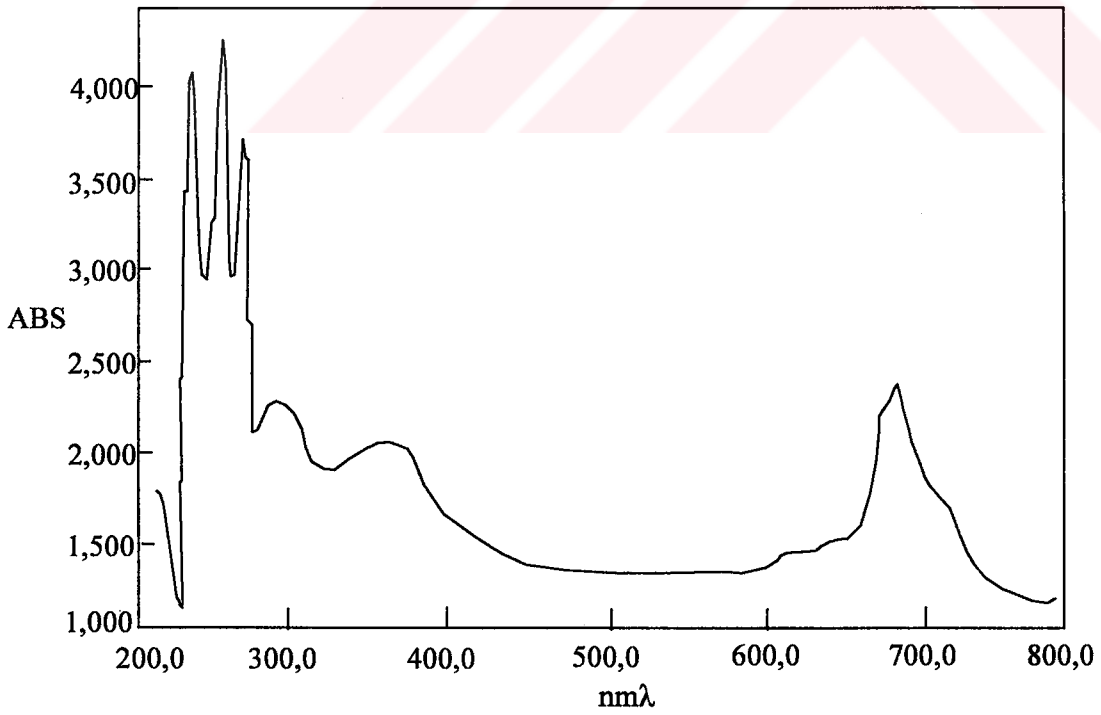


IR (KBr) ν_{\max} cm⁻¹ : 3410 (NH), 3058 (Ar-CH), 1664 (C=O Amit), 1438, 1344, 1292 (C-O-C), 761.

1551,6 g mol ⁻¹		C (%)	H(%)	N(%)
Elementel analiz sonuçları	Hesaplanan	77,41	3,51	10,83
	Bulunan	77,38	3,56	10,78
	C ₁₀₀ H ₅₄ N ₁₂ O ₈			



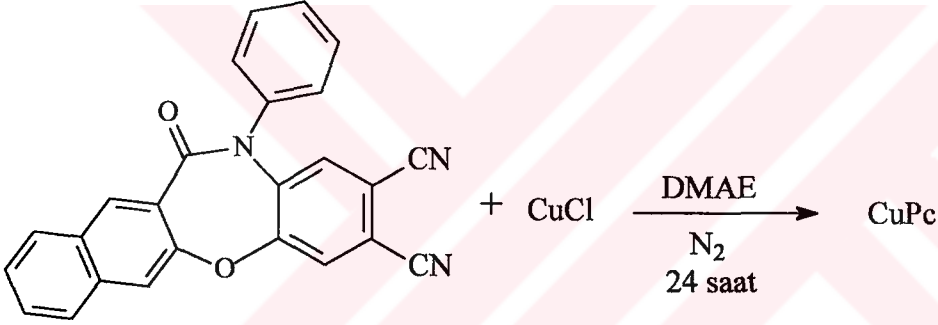
Şekil 3.2.6.1. Bileşik 6'nın IR Spektrumu



Şekil 3.2.6.2. Bileşik 6'nın UV-Vis Spektrumu

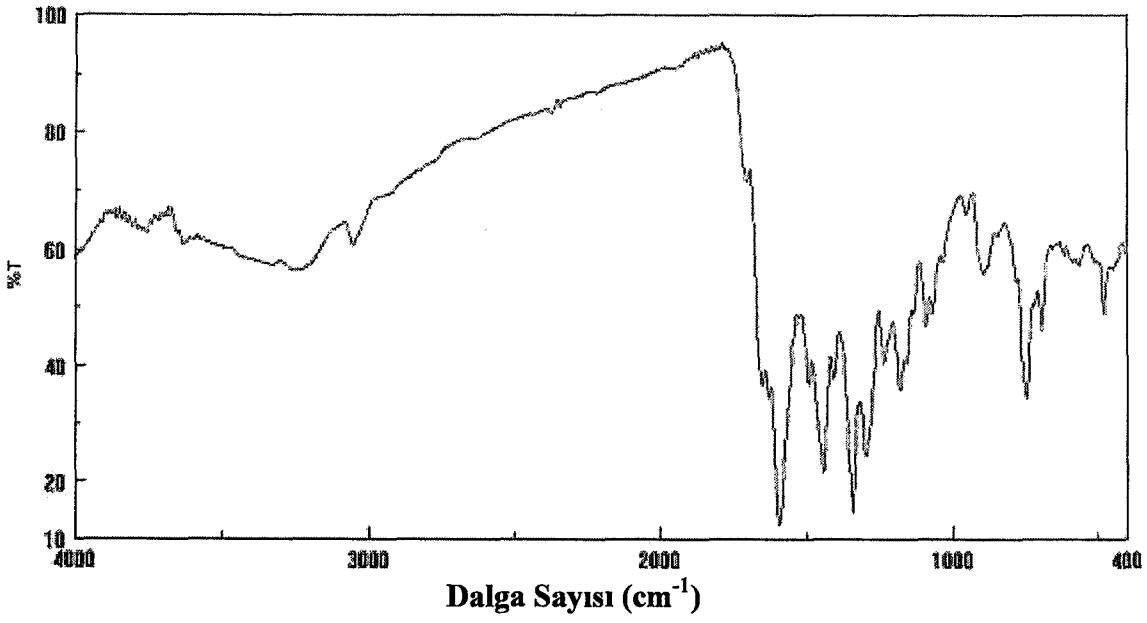
3.2.7. Bakır Ftalosiyanın (CuPc) Bileşiminin (7) Sentezi ve Deneysel Sonuçları

50 ml'lik iki boyunlu balonun, yan boynuna azot girişi, diğer boynuna ise geri soğutucu takılıp, içerisine 0,75 g (1,96 mmol) bileşik 5, 0,25 g (2,52 mmol) CuCl ve 25 ml DMAE (N,N-Dimetil amino etanol) konuldu. Oluşan karışım azot atmosferinde manyetik karıştırıcıda karıştırılarak kaynatıldı. İlk anda kahverengi olan çözeltinin rengi zamanla açık yeşile ve yaklaşık bir saat sonra koyu yeşile döndüğü gözlemlendi. Karışım 24 saat kaynatıldı. Sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Süzüldü, kurutuldu. Ele geçen madde üç defa 50 ml etil alkol içerisinde kaynatılarak yıkandı ve süzüldü. Kurutulan madde 100 ml kaynar suyla yıkandı ve kurutuldu. 0,48 g madde elde edildi. Verim: %60,8. E.N.:>200°C (Bozunma)

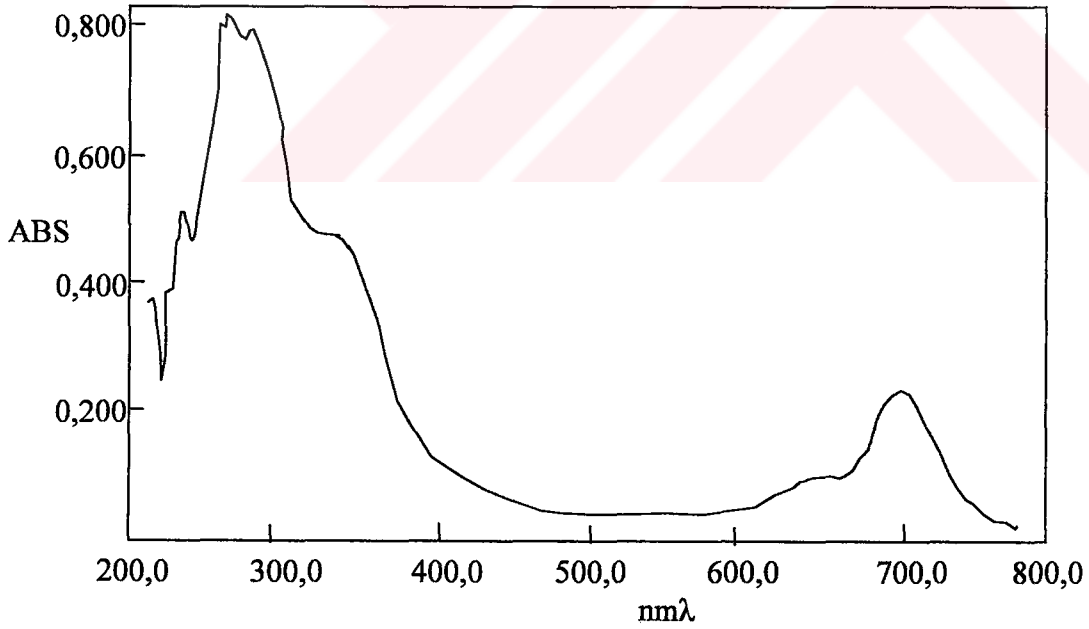


IR (KBr) ν_{\max} cm⁻¹ : 3052 (Ar-CH), 1592 (C=O Amit), 1444, 1340, 1295 (C-O-C), 744.

1613,1 g mol ⁻¹		C (%)	H(%)	N(%)
Elementel analiz sonuçları	Hesaplanan	74,46	3,25	10,42
	Bulunan	74,48	3,28	10,36



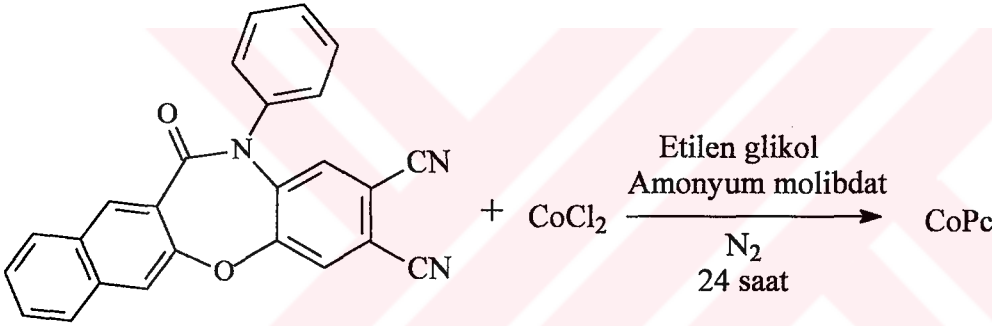
Şekil 3.2.7.1. Bileşik 7'nin IR Spektrumu



Şekil 3.2.7.2. Bileşik 7'nin UV-Vis Spektrumu

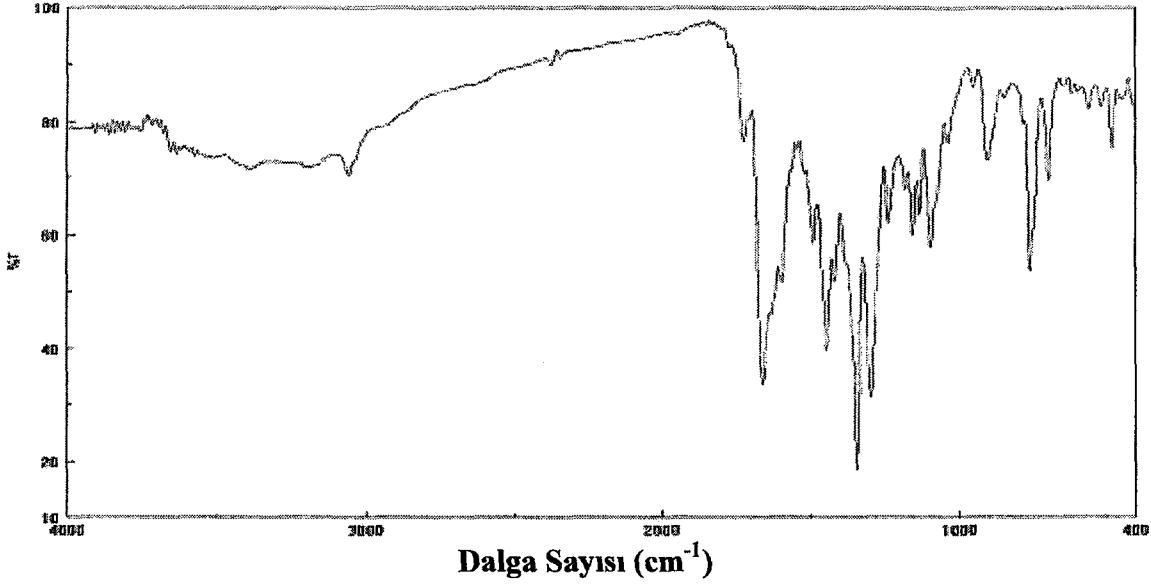
3.2.8. Kobalt Ftalosiyenin (CoPc) Bileşiminin (8) Sentezi ve Deneysel Sonuçları

50 ml'lik iki boyunlu balonun, yan boynuna azot girişi, diğer boynuna ise geri soğutucu takılıp, içerisine 0,80 g (2,09 mmol) bileşik 5, 0,30 g CoCl₂ (2,31 mmol) ve spatül ucuyla amonyum molibdat eklendikten sonra 25 ml etilen glikol konuldu. Oluşan karışım azot atmosferinde manyetik karıştırıcıda karıştırılarak kaynatıldı. İlk anda pembe olan renk giderek koyulaştı ve yaklaşık bir saat sonra koyu yeşile döndüğü gözlemlendi. Karışım 24 saat kaynatıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Süzüldü, kurutuldu. Ele geçen madde üç defa 50 ml etil alkol içerisinde kaynatılarak yıkandı ve süzüldü. Kurutulan madde 100 ml kaynar suyla yıkandı ve kurutuldu. 0,05 g madde elde edildi. Verim: %5,60. E.N.:>200°C (Bozunma)

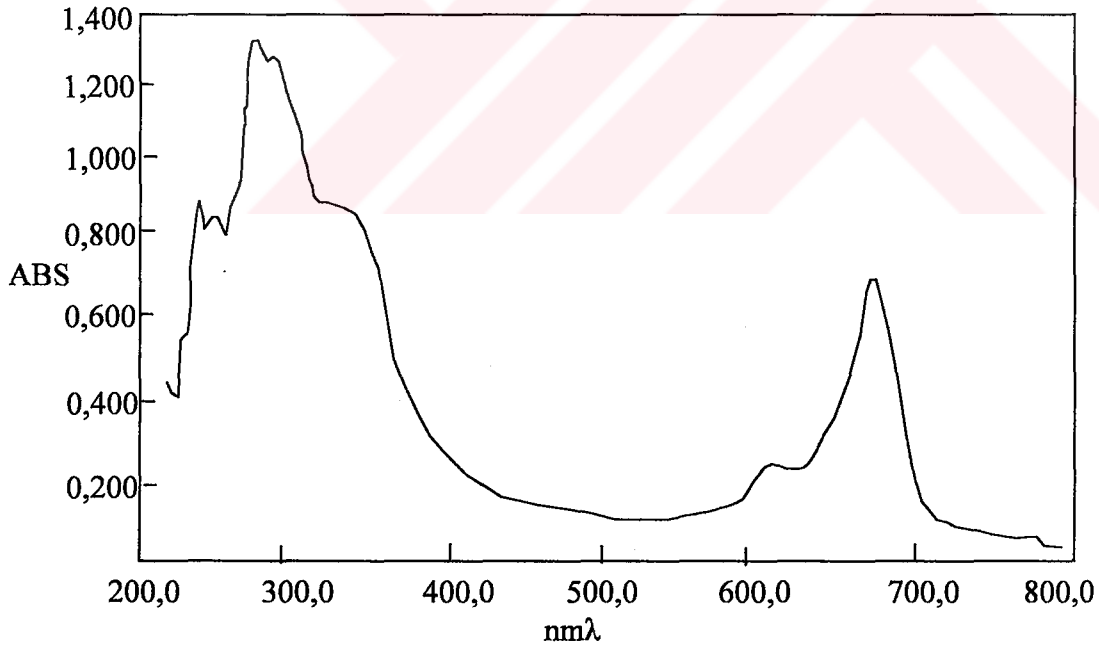


IR (KBr) $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$: 3058 (Ar-CH), 1658 (C=O Amit), 1448, 1340, 1295 (C-O-C), 757.

1608,5 g mol ⁻¹		C (%)	H(%)	N(%)
Elementel analiz sonuçları	Hesaplanan	74,67	3,26	10,45
	Bulunan	74,64	3,28	10,41



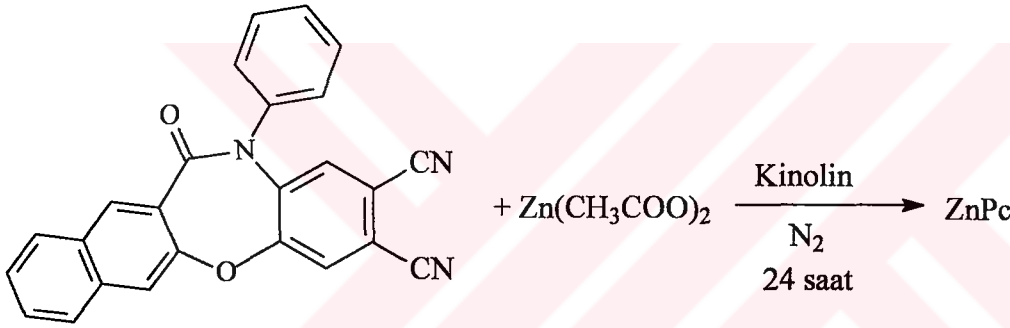
Şekil 3.2.8.1. Bileşik 8'in IR Spektrumu



Şekil 3.2.8.2. Bileşik 8'in UV-Vis Spektrumu

3.2.9. Çinko Ftalosiyanın (ZnPc) Bileşiğinin (9) Sentezi ve Deneysel Sonuçları

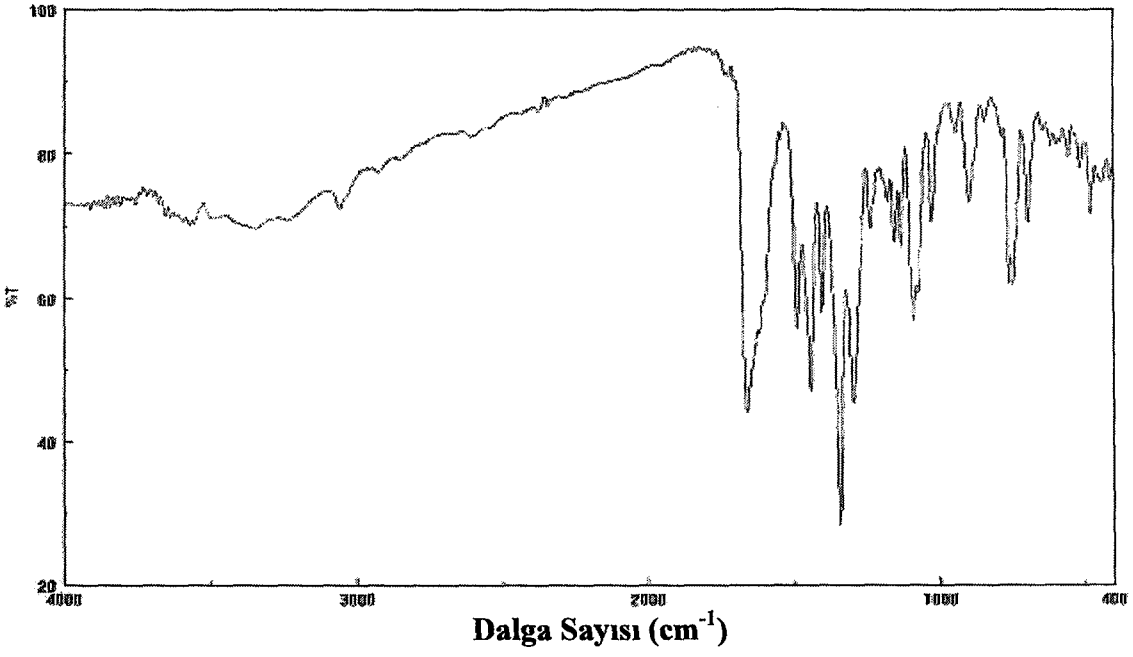
50 ml'lik iki boyunlu balonun, yan boynuna azot girişi, diğer boynuna ise geri soğutucu takılıp, içerisine 1 g (2,61 mmol) bileşik 5, 0,20 g (1,09 mmol) $Zn(CH_3COO)_2$ ve 25 ml kinolin koyuldu. Oluşan karışım azot atmosferinde manyetik karıştırıcıda karıştırılarak kaynatıldı. İlk anda açık kahverengi olan renk giderek koyulaştı ve yaklaşık bir saat sonra koyu yeşile döndüğü gözlemlendi. Karışım 24 saat kaynatıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutuldu. İçerisine 50 ml etil alkol ilave edilip çöken madde süzülürdü, kurutuldu. Ele geçen madde üç defa 50 ml etil alkol içerisinde kaynatılarak yıkandı ve süzülürdü. Kurutulan madde 100 ml kaynar suyla yıkandı ve kurutuldu. 0,21 g madde elde edildi. Verim: %19,87. E.N.:>200°C (Bozunma)



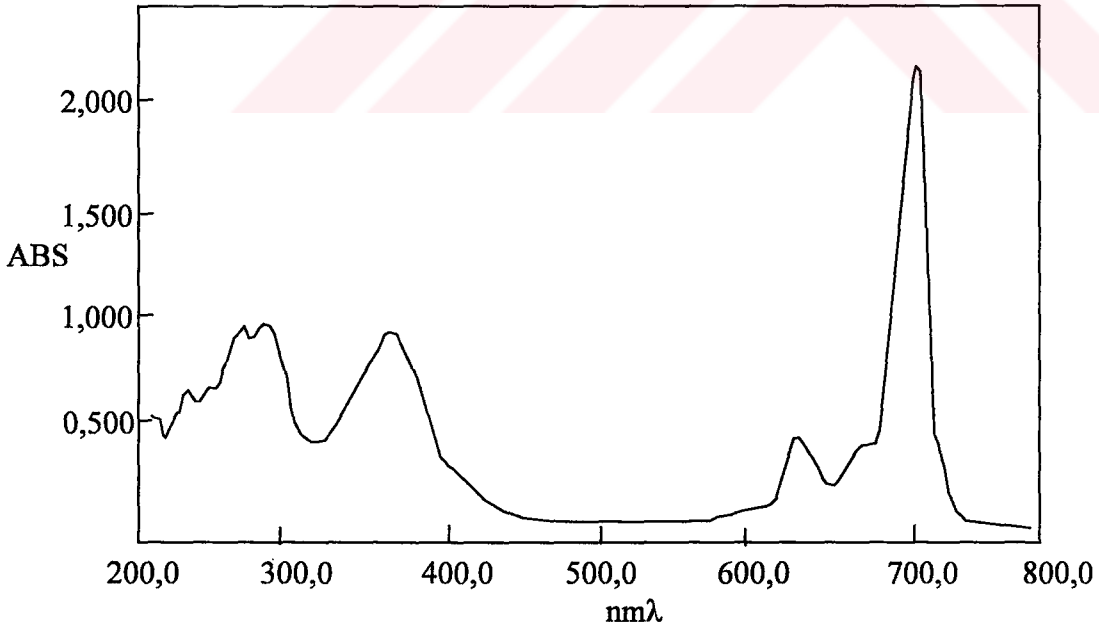
IR (KBr) $\nu_{\max} \text{ cm}^{-1}$: 3056 (Ar-CH), 1657 (C=O Amit), 1438, 1340, 1296 (C-O-C), 754.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ (ppm) : 7.10-8.12 (yayvan pik)

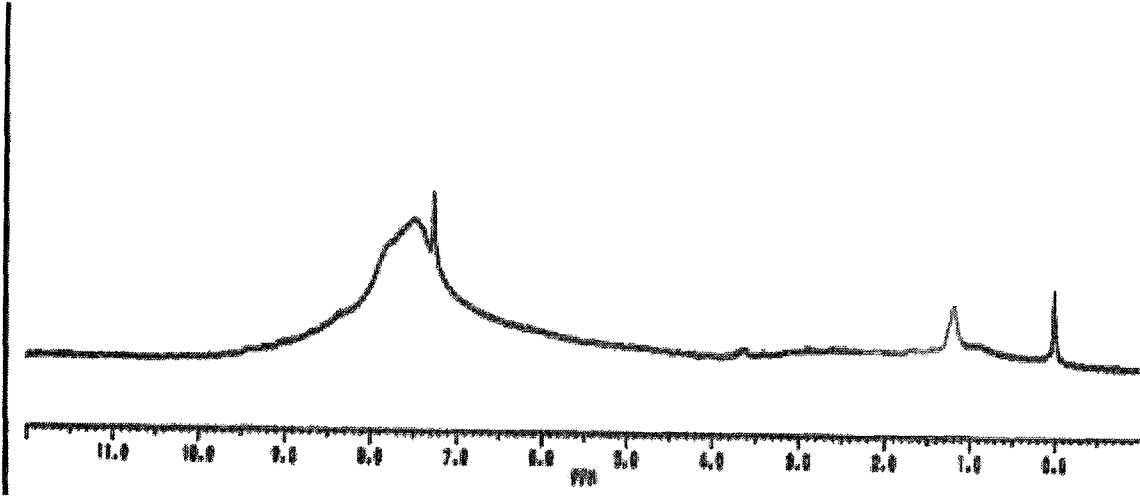
1614,9 g mol ⁻¹		C (%)	H(%)	N(%)
Elementel analiz sonuçları	Hesaplanan	74,37	3,25	10,41
$\text{C}_{100}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Zn}$	Bulunan	74,35	3,26	10,43



Şekil 3.2.9.1. Bileşik 9'un IR Spektrumu



Şekil 3.2.9.2. Bileşik 9'un UV-Vis. Spektrumu

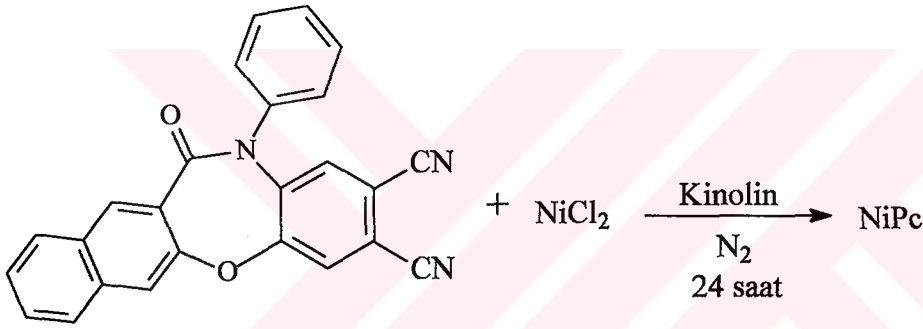


Şekil 3.2.9.3. Bileşik 9'un $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



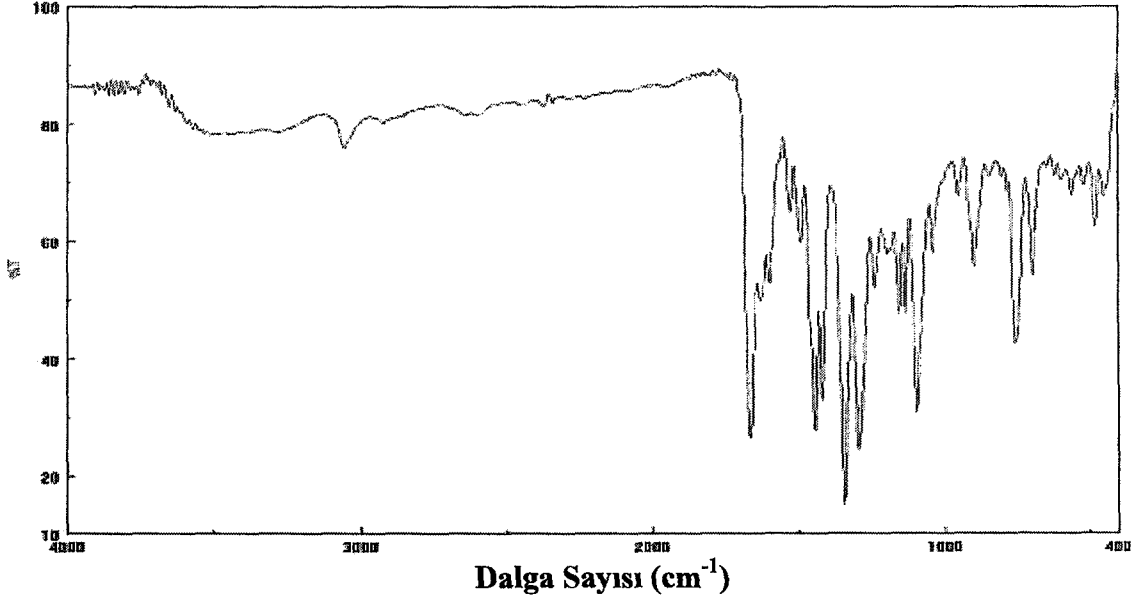
3.2.10. Nikel Ftalosiyenin (NiPc) Bileşiminin (10) Sentezi ve Deneysel Sonuçları

50 ml'lik iki boyunlu balonun, yan boynuna azot girişi, diğer boynuna ise geri soğutucu takılıp, içerisine 1 g (2,61 mmol) bileşik **5**, 0,30 g (2,31 mmol) NiCl₂ ve 25 ml kinolin koyuldu. Oluşan karışım azot atmosferinde manyetik karıştırıcıda karıştırılarak kaynatıldı. İlk anda kahverengi olan çözeltinin rengi zamanla mordan laciverde ve yaklaşık bir saat sonra da koyu yeşile döndüğü gözlemlendi. Karışım 24 saat kaynatıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutuldu. İçerisine 50 ml etil alkol ilave edilip çöken madde süzüldü, kurutuldu. Ele geçen madde üç defa 50 ml etil alkol içerisinde kaynatılarak yıkandı ve süzüldü. Kurutulan madde 100 ml kaynar suyla yıkandı ve kurutuldu. 0,12 g madde elde edildi. Verim: %11,43. E.N.:>200°C (Bozunma)

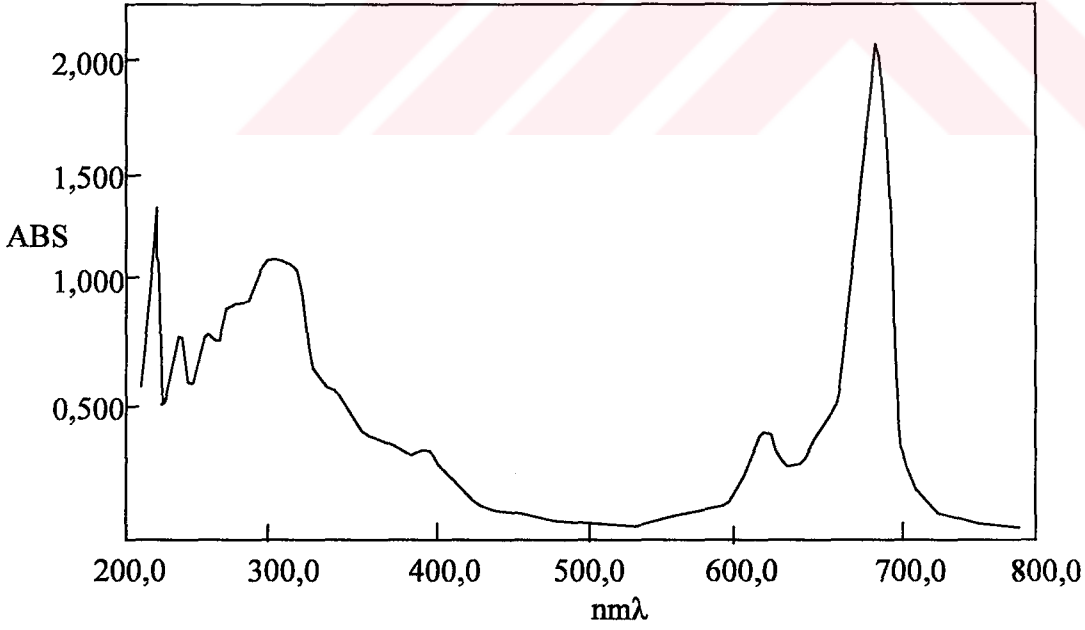


IR (KBr) $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$: 3056 (Ar-CH), 1662 (C=O Amit), 1444, 1344, 1089, 1292 (C-O-C), 761.

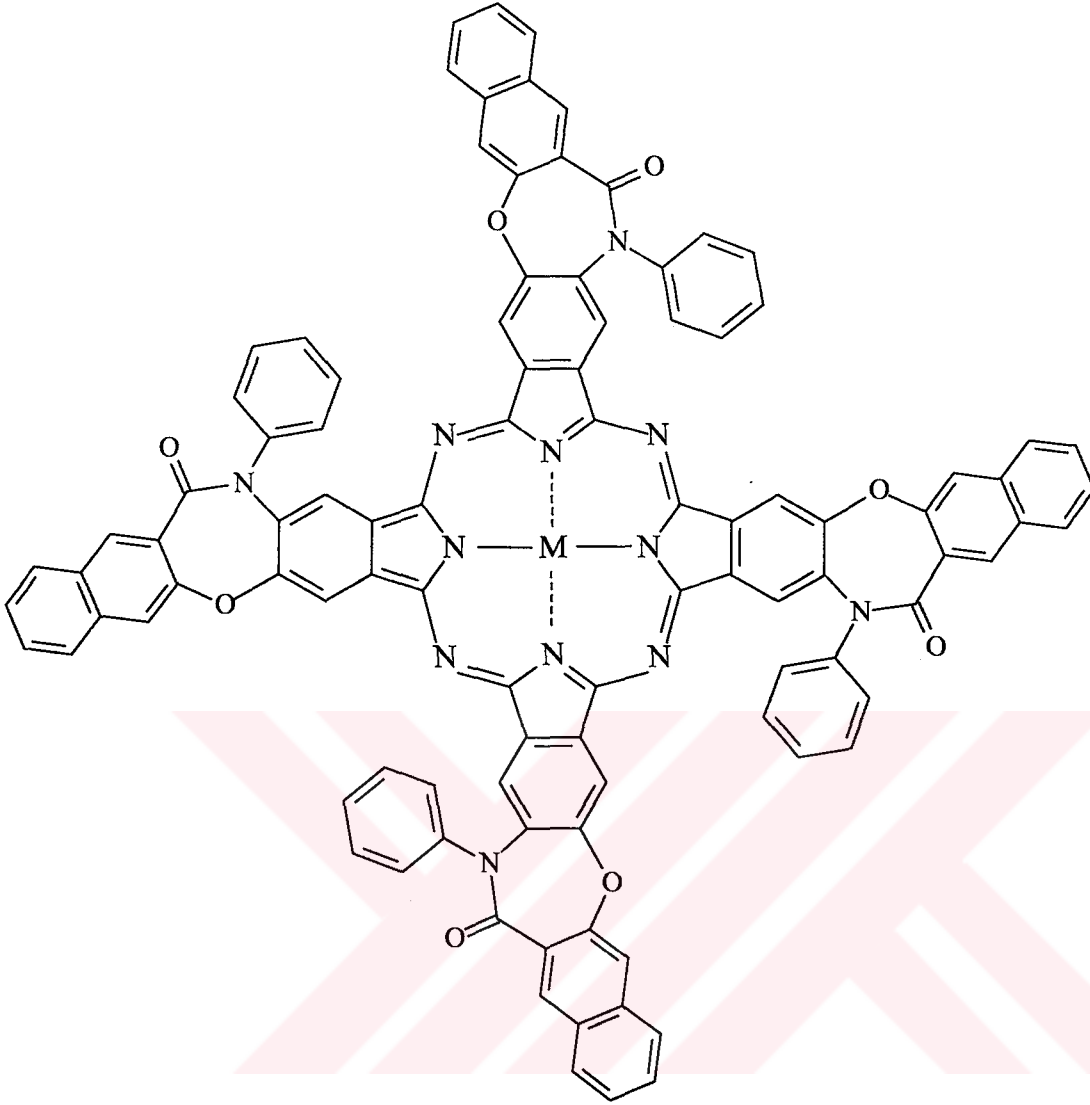
1608,3 g mol ⁻¹		C (%)	H(%)	N(%)
Elementel analiz sonuçları	Hesaplanan	74,46	3,25	10,42
	Bulunan	74,46	3,28	10,43



Şekil 3.2.10.1. Bileşik 10'un IR Spektrumu



Şekil 3.2.10.2. Bileşik 10'un UV-Vis. Spektrumu



	M
6	2H
7	Cu
8	Co
9	Zn
10	Ni

Şekil 3.2.11. Sentezlenen Bileşiklerin Açık Yapısı

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada fonksiyonel gruplarla süstitüe olmuş çözünür yeni ftalosiyanınlerin sentezi amaçlanmıştır. Bu kapsamda 1 tane ftalonitril ve 5 tanesi de ftalosiyanın olmak üzere toplam 6 adet yeni bileşik sentezlenmiştir.

Sentezlenen yeni bileşiklerin IR, UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopisi, X-Ray difraktometresi ve elementel analiz teknikleri kullanılarak yapıları aydınlatılmıştır.

Çalışma kapsamında ilk aşamada, süstitüe ftalonitrillerin sentezinde kullanılmak için 4,5-dikloroftalonitril bileşiği literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (10).

Literatürde periferel pozisyonda azot ve oksijen atomlarının bağlı olduğu ftalosiyanınler bulunurken her iki konuma aynı anda azot ve oksijen atomlarıyla bağlı süstitüentlere rastlanılmamıştır. Bu tür hetero atomları ftalosiyanınlerin elektronik veya geometrik özelliklerini değil aynı zamanda kimyasal ve fiziksel özelliklerini de etkileyeceği düşünülmektedir.

Tıbbi alanda geniş bir kullanım alanına sahip amidlerle (özellikle bazı antibiyotiklerin yapısında) (20), zengin π elektron sistemlerine sahip ftalosiyanınlerin tıbbi (özellikle kanser tedavisinde) ve endüstriyel alanlarda birçok kullanım alanları vardır (7). Bu nedenlerden dolayı ftalosiyanınleri ve amidleri bünyesinde bulunduran bileşiklerin ticari, biyolojik ve bilimsel açıdan çok daha önemli olacağı düşünülmektedir.

Çalışmada 4,5-dikloroftalonitril bileşiği 3-hidroksi-2-naftoik asit anilid ile DMF içerisinde Potasyum Karbonatın (K₂CO₃) kısım kısım ilavesi ile etkileştirilerek nükleofilik aromatik yer değiştirme tepkimesi sonucu % 46 verimle 12,13-Dihidro-12-oxo-13-fenilbenzo[b]nafta[f][1,4]oksazepin-2,3-dikarbonitril (bileşik 5) elde edildi. Bileşik 5'in IR spektrumunda 3053-3110 cm⁻¹ (Ar-CH), 2237 cm⁻¹ (CN), 1664 cm⁻¹ (C=O, Amit) ve 1295 cm⁻¹ (C-O-C) pikleri gözlemlendi (Şekil 3.2.5.1). ¹H-NMR spektrumu d₆-DMSO içinde TMS referans alınarak spektrumu alındığında; : 7.37 (tekli, C-CH-C, 1H), 7.48 (yayvan CH-CH-CH, 2H), 7.49 (tekli, C-CH-C, 1H), 7.61 (ikili, C-CH-CH, 2H), 7.68 (üçlü, CH-CH-CH, 2H), 7.97 (ikili, CH-CH, 2H), 8.13 (ikili, C-CH-CH, 2H), 8.43 (tekli, C-CH-C, 1H), 8.52(tekli,C-CH-C,1H) pikleri gözlenmektedir Şekil(3.2.5.2).

^{13}C -NMR spektrumunda ise; 112.24, 112.56, 115.11(CN), 117.05 (CN), 125.01, 127.12, 129.25, 135.65 (CO-C), 140.49 (N-C), 140,66 (N-C), 155.01 (O-C), 165.01 (C=O) pikleri gözlemlendi (Şekil 3.2.5.3.). Ayrıca bileşiğin etanol içinde yavaş buharlaştırma yöntemiyle tek kristali elde edildi. X-Ray difraktometresiyle alınan sonuçlara göre bileşiğin ortorombik kristal sisteminde olup birim hücresinde 4 molekülün bulunduğu belirlenmiştir (Bileşik 5) (Şekil 3.2.5.1.2.). Elde edilen tüm spektroskopik bulguların literatür değerleri ile uyum içinde olması bileşik 5'in oluştuğunu göstermektedir (65).

Bileşik 5 kullanılarak ftalosiyanın elde edilmesinde çözücü olarak; Metalsiz ftalosiyaninde (Bileşik 6) amil alkol, Bakır içeren ftalosiyaninde (Bileşik 7) N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) , Kobalt içeren ftalosiyaninde (Bileşik 8) etilen glikol, Çinko içeren (Bileşik 9) ve Nikel içeren ftalosiyaninde (Bileşik 10) ise kinolin kullanıldı ve sırasıyla %1,97, %60,8, %5,60, %19,87 ve %11,43 verimle ftalosiyaninler elde edildi. Sentezlenen ftalosiyanın elde edilmesinde farklı çözücülerin kullanılmasının nedeni; en yüksek verimle elde edilen ürün için uygun çözücünün seçilmesi ve daha kısa sürede tetramerizasyonun sağlanması için uygun çözücünün seçilmesidir.

Metal içeren ftalosiyanın elde edilmesinde ortamda bulunan metal iyonunun yönlendirici etkisi ürün veriminin yükselmesini sağladığından, metal içeren ftalosiyanın elde edilmesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyaninlere kıyasla daha yüksek olmaktadır (7).

Bileşik 6'nın IR spektrumuna bakıldığında; 3410 cm^{-1} (NH), 3058 cm^{-1} (Ar-CH), 1664 cm^{-1} (C=O amit) ve 1292 cm^{-1} (C-O-C) pikleri gözlemlendi (Şekil 3.2.6.1.). 3282 cm^{-1} deki N-H pikinin oluşması ve başlangıç maddesindeki (bileşik 5) 2237 cm^{-1} de görülen $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolması metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin (bileşik 6) oluştuğunu gösterir. Bileşiğin d_6 -DMSO ve CDCl_3 çözücülerinde agregasyondan dolayı çözünürlüğünün çok az olması ve izomer karışımı halinde olduğundan ^1H -NMR spektrumu ve ^{13}C -NMR spektrumu çekilememiştir. Bileşiğin UV/Vis. Spektrumuna bakıldığında ise B bandının 356 nm de ve Q bandının ise 689 nm de absorpsiyon piki verdiği gözlemlenmiştir.

Doymamış bileşiklerde gözlenen $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişi $200\text{-}250\text{ nm}$ 'de gözlenirken ftalosiyanın ,konjuge π -elektron sistemi içeren ve kuvvetli aromatik özellik gösteren makrosiklik bir yapıya sahip olmasından dolayı, diğer spektroskopik özellikleri yanında, UV-Vis spektroskopisinde belirgin sıra dışı özellikler gösterirler. Boyar madde

olan bu bileşiklerin renk derinlikleri, bu eşsiz özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Ftalosiyanimler görünür bölgenin sonu olan uzak kırmızı bölgede 670-720 nm civarlarında absorpsiyon yaparlar. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan bu absorpsiyona Q bantları denir ve ftalosiyanimler için karakteristiktir. Moleküldeki diğer geçişlere ait pikler çok daha zayıf ve görünür bölgede mavinin başlangıcı olan B bandı geçişi olup 340 nm civarında gözlenir (7).

Metalsiz ftalosiyanimler konjugasyon yoksa D_{2h} simetrisine sahip olup dejenere olmamıştır. Bu nedenle metalsiz ftalosiyanimlerde Q bandı kendi içerisinde ikiye ayrılmıştır. Bu da ftalosiyanimlerin monomer halinde olduğunu gösterir. Bu iki absorpsiyon bandı Q_x ve Q_y olarak isimlendirilir ve 670 ile 720 nm civarında gözlenir (66).

Metalftalosiyanimler genel olarak D_{4h} simetrisine sahiptirler ve dejenere olmuşlardır. Metalftalosiyanimlerin elektronik spektrumunda 680 nm'de şiddetli band ve 640 nm civarında daha zayıf yayvan (omuz) pik gözlenir. Buda bize metal ftalosiyanimlerin daha çok toplanmaya eğimli olduğunu göstermektedir (67). Toplanma (agregasyon), iki veya daha fazla ftalosiyanim halkasının moleküler arası çekim kuvvetleri ile istiflenmesidir.

Agregasyon absorpsiyon spektrumunda belirgin değişikliklere yol açar. Ftalosiyanimler kendi yapısal özelliklerine, çözündükleri çözücünün özelliğine ve diğer faktörlere bağlı olarak dimer ya da oligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler. Agregasyona neden olan faktörler; çözücü etkisi, konsantrasyon etkisi, faz hali, merkez iyonun atom ağırlığının artması, sıcaklık, merkez iyonun aksial konumlarına ambidentat ligantların bağlı olması, ftalosiyanimlerin metalli yada metalsiz olması ve makrosiklik birim ftalosiyanimler için çözelti ortamına ilave edilen alkali yada toprak alkali metal tuzlarıdır (7).

Kullanılan çözücünün polaritesi yada dielektrik sabiti büyüdükçe agregasyon artar, 720 nm deki şiddetli piklerin yoğunluğu azalırken 630 nm deki piklerin şiddeti ve yoğunluğu artar. Apolar çözücülerde bunun tam tersidir. Yapılan deneysel çalışmalarda konsantrasyon artışının agregasyonu artırdığı tespit edilmiştir (68). Sıcaklık ve agregasyon ters orantılıdır sıcaklık arttığı zaman agregasyon azalır (66).

Agregasyondan dolayı bileşik 6'nın UV/Vis spektrumunda Q bandında beklenen iki absorpsiyon bandı, çözücü etkisi ve alkali ortam nedeniyle tek bir absorpsiyon piki

şeklinde görülmüştür. Elde edilen bulguların literatür değerleriyle uyum içinde olması bileşik 6'nın oluştuğunu göstermektedir (7).

Bileşik 7'nin IR spektrumuna bakıldığında; 3052 cm^{-1} (Ar-CH), 1596 cm^{-1} (C=O Amit) ve 1295 cm^{-1} (C-O-C) pikleri gözlemlendi (Şekil 3.2.7.1.). Başlangıç maddesinde (bileşik 5) 2237 cm^{-1} de görülen $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolması IR spektrumunda bileşik 7'nin oluştuğunun en belirgin özelliğidir. Bileşiğin d_6 -DMSO ve CDCl_3 çözücüleri içinde agregasyondan dolayı çözünürlüğünün çok az olması ve izomer karışımı halinde olduğundan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu çekilememiştir. Bileşiğin UV/Vis spektrumuna bakıldığında B bandı 284 nm ve Q bandı 707 nm olmak üzere iki pik oluşmaktadır. UV/Vis spektrumunda uzak kırmızı bölgede tek pik görülmesi ve elde edilen bulguların literatürle uyum içinde olması bileşik 7'nin oluştuğunu göstermektedir (7).

Bileşik 8'in IR spektrumuna bakıldığında; 3058 cm^{-1} (Ar-CH), 1658 cm^{-1} (C=O Amit) ve 1295 cm^{-1} (C-O-C) pikleri gözlemlendi (Şekil 3.2.8.1.). Başlangıç maddesinde (bileşik 5) 2237 cm^{-1} de görülen $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolması IR spektrumunda bileşik 8'in oluştuğunun en belirgin özelliğidir. Bileşiğin d_6 -DMSO ve CDCl_3 çözücüleri içinde agregasyondan dolayı çözünürlüğünün çok az olması ve izomer karışımı halinde olduğundan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu çekilememiştir. Bileşiğin UV/Vis spektrumuna bakıldığında B bandı 270 nm ve Q bandı 675 nm olmak üzere iki pik oluşmaktadır. UV/Vis spektrumunda uzak kırmızı bölgede tek pik görülmesi ve elde edilen bulguların literatürle uyum içinde olması bileşik 8'in oluştuğunu göstermektedir (7).

Bileşik 9'in IR spektrumuna bakıldığında; 3056 cm^{-1} (Ar-CH), 1657 cm^{-1} (C=O Amit) ve 1296 cm^{-1} (C-O-C) pikleri gözlemlendi (Şekil 3.2.9.1.). Başlangıç maddesinde (bileşik 5) 2237 cm^{-1} de görülen $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolması IR spektrumunda bileşik 9'un oluştuğunun en belirgin özelliğidir. Bileşiğin CDCl_3 içinde $^1\text{H-NMR}$ spektrumu bakıldığında 7.10-8.12 ppm'de yayvan bir pikin olduğu görülmektedir. Bu bölgede meydana gelen yayvan pikin nedeni bileşiğin agregasyona uğraması ve izomer karışımı halinde olmasındandır. Bileşiğin UV/Vis spektrumuna bakıldığında B bandı 367 nm ve Q bandı 688 nm olmak üzere iki pik oluşmaktadır. UV/Vis spektrumunda uzak kırmızı bölgede tek pik görülmesi ve elde edilen bulguların literatürle uyum içinde olması bileşik 9'un oluştuğunu göstermektedir (7).

Bileşik 10'un IR spektrumuna bakıldığında; 3056 cm^{-1} (Ar-CH), 1662 cm^{-1} (C=O Amit) ve 1292 cm^{-1} (C-O-C) pikleri gözlemlendi (Şekil 3.2.10.1.). Başlangıç maddesinde (bileşik 5) 2237 cm^{-1} de görülen $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolması IR spektrumunda bileşik 10'un oluştuğunun en belirgin özelliğidir. Bileşiğin d_6 -DMSO ve CDCl_3 çözücüleri içinde agregasyondan dolayı çözünürlüğünün çok az olması ve izomer karışımı halinde olduğundan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu çekilememiştir. Bileşiğin UV/Vis spektrumuna bakıldığında B bandı 301 nm ve Q bandı 683 nm olmak üzere iki pik oluşmaktadır. UV/Vis spektrumunda uzak kırmızı bölgede tek pik görülmesi ve elde edilen bulguların literatürle uyum içinde olması bileşik 10'un oluştuğunu göstermektedir (7).

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

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen başlangıç maddesinin ve tüm ftalosiyanınların, UV/Vis, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, elementel analiz ve X-Işını kırınım yöntemleri kullanılarak yapıları aydınlatılmıştır.

Başlangıç maddesi (bileşik 5) aromatik nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesiyle DMF içerisinde 75°C de K₂CO₃ varlığında sentezlenmiştir. Sentez esnasında 3-hidroksi-2-naftoik asit anilid bileşiğinden iki mol alınarak hidroksil grubundan 4,5-dikloroftalonitril bileşiğiyle aromatik nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesiyle oksijen atomu üzerinden disüstitüe ftalonitril bileşiği elde edilmesi düşünülürken, reaksiyonun yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesi ve kullanılan K₂CO₃'ün miktarının fazla alınmasından dolayı 3-hidroksi-2-naftoik asit anilid bileşiğinin oksijen ve azot atomlarının her ikisi 4,5-dikloroftalonitril bileşiği ile nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesiyle birleşerek bileşik 5 elde edilmiştir.

Makrosiklik yapıda bulunan azot, oksijen ya da kükürt hetero atomları ftalosiyanınların elektronik veya geometrik özelliklerini değil aynı zamanda kimyasal ve fiziksel özelliklerini de etkiler (3). Bunun yanında tıbbi alanda geniş bir kullanım alanına sahip amidlerle (20), zengin π elektron sistemlerine sahip ftalosiyanınların tıbbi ve endüstriyel alanlarda birçok kullanım alanları vardır (7). Bu nedenlerden dolayı ftalosiyanınları ve amidleri bünyesinde bulunduran bileşiklerin ticari, biyolojik ve bilimsel açıdan çok daha önemli olacağı düşünülmektedir.

Dinitril türevi ile susuz CuCl, CoCl₂, Zn(CH₃COO)₂ ve NiCl₂ tuzları etkileştirilerek sırasıyla Bakır(II)[dimetilaminoetanol içinde], Kobalt(II)[etilen glikol içinde], Çinko(II)[kinolin içinde] ve Nikel(II)[kinolin içinde] ftalosiyanın bileşikleri elde edildi. Metalsiz ftalosiyanın dinitril türevinin Amil alkol içinde 1,8-diazabisiklo [5.4.0] undec-7-en (DBU) varlığında kaynatılmasıyla elde edildi.

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

6. KAYNAKLAR

1-Schulz, H., Lehman, H., Rein, M. And Hanack, M., 1991. Phthalocyaninatometal and Related Complexes with Special Electrical and Optical Properties, Struct. Bonding, 74, 41-46

2-Braun, A. And Tcherniac, J., 1907 Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 40 2709-2714

3- Bekaroğlu, Ö., 1996. Review: Phthalocyanines Containing Macrocycles, Appl. Organometallic Chem., 10, 605-622.

4- Ağar E., Şaşmaz S., Batı B., Özdemir M., 1995. "Synthesis and Characterization of Copper(II) Phthalocyaninate Substituted With Four Aza Mscrocycle Groups" Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. 25, 7, 1165-1175

5-Barton, D.H.R., Rydon, H.N. and Elvidge, J.A., 1968. Reginald Patrick Linstead. Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society, 14, 309-347

6-Moser F.H, Thomas A.L, 1983 The Phthalocyanines Vol:1 " Properties The Phthalocyanines" Vol 2 : "Manufacture and Applications" Florida CRC Pres Inc.

7-Leznoff,C.C., Lever, A.B.P., Eds.,1996. "Phthalocyanines, Properties and Applications", VCH. Publishers, Newyork, vol.2 1993, vol. 3 1993, vol. 4

8-Ziolo, R.F., Günther, W.H.H. and Troup, J.M., 1981. Planar, pleated, and saddleshaped structures of the phthalocyanine dianion in two novel multidentate oxygendonor complexes of dipotassium phthalocyanine. Journal of the American Chemical Society, 103, 4629-4630.

9-McKeown, N.B.,1998. Phthalocyanine Metarials: Synthesis, Structure and Function. Cambridge University Pres, Cambridge, 193p

10-**Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. And Yamada, A., 1993.** A simple synthesis of 4,5,-disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24- octasubstitued phthalocyanines, *Synthesis*,194-196.

11-**Hande Petek, Nesuhi Akdemir, Erbil Ağar, Musa Özil and İsmet Şenel** “4-Diphenylmethoxyphthalonitrile” *Acta Cryst E*, 60, 1105-1106 (2004)

12- **Nazan Ocak, Orhan Büyükgüngör, Nesuhi Akdemir, Erbil Ağar, Musa Özil and Ahmet Erdönmez** “Dimethyl 2,2’-(4,5- dicyano-o-phenylenedioxy) dibenzoate” *Acta Cryst E*, 60, 505–507 (2004)

13-**Takekoski, T., 1987.** Synthesis of High Performance Aromatic Polymers Via Nucleophilic Nitro Displacement Reaction. *Polymer Journal*, 19,1,191-202.

14-**Sommerauer, M., Rager, C., Hanack, M., 1996.** Separation of 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrasubstitued Phthalocyanines with newly developed HPLC Phases. *Journal of the American Chemical Society*, 118, 10085-10093.

15-**Pawlowski, G. and Hanack, M., 1980.** A Convenient Synthesis of Octasubstitued Phthalocyanines, *Synthesis*, 287-289.

16- **Clarkson, G. J., Hassan, B. M., Maloney, D. R. M. and Mckeown, N. B., 1996.** Thermotropic and Lyotropic Mesophase Behavior of Some Novel Phthalocyanine-Centered Poly(oxyethylene)s, *Macromolecules*, 29, 1854-1856

17-**McKeown, N. B., Chambrier, I. and Cook, M. J., 1990.** Synthesis and Charcterization of Some 1,4,8,11,15,18,22,25-octaalkylphthalocyanines and 1,4,8,11,15,18-hexaalkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1169-1177

18- **Cambridge, A. N., Cook, M. J. and McKeown, N. B., 1991.** Synthesis and Characterization of Some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa(alkoxymethyl)phthalocyanines: A New Series of Discotic Liquid Crystals, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3053-3058

19-**Cook, M. J., Dunn, A. J., Howe, S.D., Thompson, A. J. and Harrison, K. J., 1988.** Octa-alkoxyphthalocyanine and Naphthalocyanine Derivatives: Dyes with Q-Band Absorption in the Far Red or Near-Infrared, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2453-2458

20-**Kumar, S., Hundal, M. S., Kaur, N., Singh, R. Singh, H., Sood, G. H., Ripoll, M. M., Aparico, J. S., 1996.** Synthetic Ionophores. 13. Pyridine-Diamide-Diester Receptors: Remarkable Effect of Amide Substituents on Molecular Organization and Ag^+ Selectivity. *Journal of Organic Chemistry*, 61,22, 7819-7825.

21-**Armand, F., Perez, H., Fouriaux, S., Araspin, O., Pradeau, J. P., Claessens, C. G., Maya, E. M., 1999.** Tetraamidometallo-phthalocyanines Langmuir-Blodgett Films: Morphology versus Central Metal Effects on NO_2 Detection. *Synthetic Metals*, 102, 1476-1477.

22-**Fujiki, M., Tabie, H., Kurihara, T., 1988.** Self-Assembling Features of Soluble Nickel Phthalocyanines. *J. Phys. Chem.*, 92, 5, 1281-1285.

23-**Antonio, J., Torres, T., 1993.** Synthesis and Aggregation Properties in Solution of a New Octasubstituted Copper Phthalocyanine: {2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis-[(dioctylaminocarbonyl)methoxy]phthalocyaninato}copper(II). *Chem. Ber.*, 126, 269-271.

24-**Duro, J. A., Torre, G., Torres, T., 1995.** Synthesis and Different Aggregation Properties in Solution of Alkyl- and Dialkyl Amide Surrounded Phthalocyanines. *Tetrahedron Letters*, 36, 44, 8079- 8082.

25- **Duro, J. A., Torre, G., Barbera, J., Serrano, J. L., Torres, T., 1996.** Synthesis and Liquid-Crystal Behaviour of Metal-free and Metal-Containing Phthalocyanines Substituted with Long- Chain Amide Groups. *Chem. Mater.*, 8, 5, 1061-1066.

26-**Solov'ea, L. I.,Luk'yanets, E. A., 1980.** Phthalocyanines and Related Compounds XVII. Phthalocyanine-Tetra-4,5-Carboxylic Acids and Their Functional Derivatives, *J. Gen Chem. USSR(Engl. Transl.)*, 50, 907-915

27-**Kennedy, B. J., Murray, K. S.,Zwack, P. R., Homborg, H., Kalz, W.,1986** Spin States in Iron (III) Phthalocyanines Studied by Mössbauer, Magnetic Susceptibility and ESR Measurements, *Inorg. Chem.*, 25, 2539-2545

28-**Eberhardt, W., Hanack, M.,1997** Synthesis of Hexadecaalkoxy-Substituted Nickel and Iron Phthalocyanines, *Synthesis*, 95-100

29-**Scmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M., Hanack, M., 1996.** in *Phthalocyanines: Properties and Applications: Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.,Eds.,VCH:New York*, 4, 1-18

30-**Cariati, F., Galizzioli,F. And Busetto, C., 1975.** New Adducts of Phthalocyanine Cobalt(II) with Pyridine and 4-methylpyridine and Their Vibrational, Magnetic and Electronic Properties I. Reactivity Towards Oxygen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 556-561

31- **Lowery, M. K., Staarshak, A. J., Esposite, J.N., Krueger, P. C., and Kenney, M. E., 1965.** Dichloro(phthalocyanato)silicon, *Inorganic Chemistry*, 4, 128-130

32-**Dabak, S., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., 1994.** Hexakis(alkylthio)-substituted Unsymmetrical Phthalocyanines. *Chem. Ber.*, 127, 2009-2012

33-**Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., 1992.** Unsymmetrical Phthalocyanines with a single macrocyclic substituent. *Chem. Ber.*, 125, 2337-2339.

34-**Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J., Schmid, S., 1991.** Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-Naphthalocyaninato)iron Compounds and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, *J. Org. Chem.*, 56, 3501-3509.

35-**Ali, H., Van Lier, J. E., 1999.** Metal Complexes as Photo and Radiosensitizers, *Chem Rev.*, 99, 2379-2450

36- **G. A., Yurlova, 1971.** *J. Gen. Chem. USSR.* 41, 1333

37-**W. Freyer and L. G., Minh, 1986.** *Monatsh. Chem.*, 117, 475-489

38-**Meller, A., Ossko, A., 1972.** Phthalocyaninatige Bor Komplexe, *Monatsh. Chem.*, 103,150-155.

39-**Claessens, C. G., Gonzalez-Rodriguez, D., and Torres, T., 2002.** Subphthalocyanines: Singular Nonplanar Aromatic Compounds-Synthesis, Reactivity, and Physical Properties, *Chem. Rev.*, 102, 835-853

40-**Marks, T. J., Stojakovic, D. R., 1978.** Large metal ion-centered template reactions. Chemical and Spectral Studies of the "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis (1-iminoisoindolinate) uranium(VI) and Its Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1695-1705

41- **Venkataraman, K., 1952** *The Chemistry of Synthetic Dyes*, University of Bombay, Vol II, Bombay

42-**Sarıgül, S., 1990.** Yeni Ftalosiyanın Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü., İstanbul

43-**Robertson, J. M., 1935.** An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. Part I. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes, *J. Chem. Soc.*, 615-621

44- **Fumio Iwatsu, Takashi Kobayashi, and Natsu Uyeda 1980.** Solvent effects on crystal growth and transformation of zinc phthalocyanine *The Journal of Physical Chemistry*, 84, 3223-3230

45- **Sharp, H. J., Lardon, M., 1968.** Spectroscopic characterisation of a new polymorph of metal-free phthalocyanine. *The Journal of Physical Chemistry*, 72, 3230-5.

46- **Moser, F. H., Thomas, A. L., 1983.** *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications.*, CRC, Boca Raton, Florida, 11

47- **Wöhrle, D., 2001.** Phthalocyanines in macromoleküler Phases-Methods of Synthesis and Properties of the Materials. *Macromol. Rapid Commun.*, 22, 2, 68-97

48- **Ichinohe, T., Miyajima, M., Noguchi, Y., Ito, M., Kimura, M., Koyama, T., Hanabusa, K., Hachimori, A., Shirai, H., 1998.** Bactericidal Activities of Radical Species Generated by Catalytic Reaction of Iron (III) Octacarboxyphthalocyanine. *J. Porphyrins Phthalocyanines.*, 2, 101- 106.

49- **Neurath, A. R., Strick, N., Haberfield, P., Jiang, S., 1992.** Rapid prescreening for antiviral agents against HIV-1 based on their inhibitory activity in site-directed immunoassays. II. Porphyrins reacting with the V3 loop of gp120. *Antivir. Chem. Chemother.*, 3, 55-63.

50- **Neurath, A. R., Strick, N., Jiang, S., 1994.** Rapid prescreening for antiviral agents against HIV-1 based on their inhibitory activity in site-directed immunoassays. Approaches applicable to epidemic HIV-1 strains. *Antivir. Chem. Chemother.*, 4, 207-214

51- **Neurath, A. R., Strick, N., Debnath, A.K., 1995.** Structural requirements for and consequences of an antiviral porphyrin binding to the V3 loop of the human-Immunodeficiency-virus (HIV-1) envelope glycoprotein gp120. *J. Mol. Recognit.*, 8, 345-357.

52-Ben-Hur, E., Chan, W. S., Yim, Z., Zuk, M. M., Dayal, V., Roth, N., Heldman, E., Lazo, A., Valeri, C. R., Horowitz, B., 2000. Photochemical decontamination of red blood cell concentrates with the silicon phthalocyanine PC 4 and red light. *Dev. Biol. Stand.*, 102, 149-155.

53-Rywkin, S., Ben-Hur, E., Malik, Z., Prince, A. M., Li, Y. S., Kenney, M. E., Oleinick, N. L., Horowitz, B., 1994. New Phthalocyanines for photodynamic virus inactivation in red blood cell concentrates. *Photochem. Photobiol.*, 60, 2, 165-170

54-Vzorov, A. N., Marzilli, L. G., Compans, R. W., Dixon, D. W., 2003. Prevention of HIV-Infection by Phthalocyanines. *Antiviral Research*, 59, 99-109.

55-Hu, M., 1996. The Synthesis of Polyhydroxyphthalocyanines, Doctor of Philosophy, Graduate Program in Chemistry, York University, Toronto, Ontario, Canada.

56-Rosenthal, I., Krishna, C. M., Riesz, P. And Ben-Hur, 1989. The Rule of Molecular Oxygen In the Phodynamic Effect of Phthalocyanines, *Radiat. Res.*, 107, 136-142.

57-Lukyanets, E. A., 1999. Phthalocyanines as Photosensitizers in the Phodynamic Therapy of Cancer. *J. Porphyrins Phthalocyanines.*, 3, 424-432.

58-Manassen, J., 1974. Metal Complexes of Porphyrinlike Compounds as Heterogeneous Catalysts. *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 9,2, 223-243.

59-Oleg, L.Kaliya, Evgery A.Luyanets and Georgy N. V., 1999. Catalysis and Photocatalysis by Phthalocyanines for Tecnology, Ecology and Medicine. *J. Porphyrins Phthalocaynines.*, 3, 529-610.

60-Whörle, D., Eskes, M., Shigera, K. and Yamada, A., 1993. A Simple Synthesis of 4,5 Disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octa substituted Phthalsyanines, 194-196.

61- **Sheldrick, G.M., 1997.** SHELXS-97, A Program for The Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany

62- **Sheldrick, G.M., 1997.** SHELXL-97, A Program for The Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany

63- **Farrugia, L. J., 1998.** WinGX - A Windows Program for Crystal Structure Analysis. University of Glasgow, Scotland.

64- **Farrugia, L. J., 1997.** ORTEP3 for Windows, J. Appl. Cryst. 30, 565.

65-**Erdik, E., 1998.** Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Kitabevi, Ankara. 531s.

66-**Dodsworth, E.S., Lever, A.B.P., Seymour, P., Leznoff, C.C., 1985.** Intramolecular Coupling in Metal-free Binuclear Phthalocyanines. J. Phys. Chem., 89, 5698-5705.

67-**Sielcken, O.E., van Tilborg, M.M., Roks, M.F.M., Hendriks, R., Drenth, W., Nottle, R.J.M., 1987.** Synthesis and Aggregation Behaviour of Hosts Containing Phthalocyanine and Crown ether Subunits. Journal of the American Chemical Society, 109, 4261-4265.

68-**Schutle, W.J., Sluyters-Renbach, M., Sluyters, J.H., 1993.** Aggregation of an Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution . J.Phys.Chem 97, 6069-6073

ÖZGEÇMİŞ

01.09.1980 yılı Erzurum- Aşkale doğumluyum, 1992 yılında ilkokulu ve 1999 yılında orta eğitimimi tamamladım. Aynı yıl Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandım. 2003 yılında bölüm ikincisi olarak mezun oldum. Aynı yıl Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya bölümünde Yüksek Lisans eğitimime başladım.

