T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YAPISINDA AZO GRUBU İÇEREN İYOTLU VE İYOTSUZ BAZI FTALOSİYANİNLERİN MİKRODALGA YARDIMLI SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Tezin Sunum Tarihi: 12/07/2013

Erman BAKİ

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

RİZE 2013

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YAPISINDA AZO GRUBU İÇEREN İYOTLU VE İYOTSUZ BAZI FTALOSİYANİNLERİN MİKRODALGA YARDIMLI SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışma, 12/07/2013 tarihinde yapılan sınav ile Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS tezi** olarak kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı, Soyadı	**İmzası**
Tez Danışmanı	: Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ	
Jüri Üyesi	: Yrd. Doç. Dr. Musa ÖZİL	
Jüri Üyesi	: Yrd. Doç. Dr. Fatih Şaban BERİŞ	

ONAY

24/07/2013

Doç. Dr. Fatih YILMAZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖNSÖZ

Mikrodalga yardımlı sentez metodu kullanılarak iyotlu ve iyotsuz ftalosiyaninlerin sentezi, karakterizasyonu ve agregasyon özelliklerininin incelendiği bu çalışma Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde yapılıp, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalında "Yüksek Lisans Tezi" olarak hazırlanmıştır.

Tez konusunu belirleyen, çalışmalarım sırasında her türlü desteği ve imkânı sağlayarak değerli bilgilerinden yararlandığım, değerli danışman hocam Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ'a şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında değerli bilgilerinden yararlandığım ikinci danışmanım Yrd. Doç. Dr. Sönmez Arslan'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımını esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Cihan KANTAR'a çok teşekkür ederim. Ayrıca laboratuar çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen bütün araştırma görevlisi hocalarıma ve çalışmalarımda bana her türlü desteği, yardımı ve ilgiyi esirgemeyen sevgili kardeşim kimyager Osman BODUR kimyager arkadaşlarım Mesut NAMLI, Hayriye AKAL, Vildan MAVİ, Elif HACIALİOĞLU'na ve yardımlarından dolayı Araş. Gör. Günay KAYA KANTAR'a ayrıca üniversite öğrenimim boyunca bilgi ve desteklerini aldığım tüm hocalarıma çok teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi yüksek lisans çalışmalarım boyunca desteğini, sevgisini ve umudunu esirgemeyen sevgili aileme çok teşekkür ediyorum.

Erman Baki

ÖZET

YAPISINDA AZO GRUBU İÇEREN İYOTLU VE İYOTSUZ BAZI FTALOSİYANİNLERİN MİKRODALGA YARDIMLI SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada iyot atomu içeren bazı yeni ftalosiyanin bileşikleri mikrodalga yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. 6 Adet başlangıç maddesi ve 8 adet ftalosiyanin olmak üzere toplam 14 adet madde sentezlenmiştir.

Çalışmanın birinci kısmında, anilin ve p-iyodoanilin ile 2-metoksifenol bileşiği ile sırayla etkileştirilerek bileşik 1 ve 2 elde edilmiştir. Elde edilen bileşik 1 ve 2 sırayla 4-nitroftalonitril ve 4,5-dikloroftalonitril ile DMF içerisinde K_2CO_3 varlığında etkileştirilerek bileşik (3, 4, 5 ve 6) elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında elde edilen ftalonitril bileşiklerinin çeşitli metal tuzlarıyla mikrodalga ortamında etkileştirilmesi sonucu ftalosiyaninler sentezlenmiş ve ayrıca çinko ve kobalt ftalosiyaninlerin agregasyon çalışmaları yapılmıştır.

Elde edilen bileşiklerin yapısı ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, UV/Vis, MS ve IR spektroskopisi yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Mikrodalga, ftalosiyanin, agregasyon, azoboyalar

SUMMARY

MICROWAVE ASSISTED SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PROPERTIES OF SOME IODINE AND IODINE-FREE PHTHALOCYANINES CONTAINING AZO GROUPS

In this thesis, some novel phthalocyanine derivatives with azo dyes containing iodine were synthesized by microwave assisted method. Total 18 novel compounds were synthesized including 6 starting materials and 8 phthalocyanines.

In the first part of the thesis, aniline and p-iodoaniline were reacted by 2-methoxyphenol respectively and compounds 1 and 2 were obtained. Respectively were reacted by 4-nitrofthalonitrile and 4,5-dichlorofthalonitrile in DMF in the presence of K_2CO_3 to synthesize (3, 4, 5, 6) pthalonitrile compounds.

In the second part of the thesis, these obtained pthalonitrile compounds were reacted with various metal salts in the microwave medium which resulted in novel phthalocyanines as products and zinc and cobalt phthalocyanines from those obtained products were applied to aggregation studies.

Synthesized compounds were characterized by using ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, UV-Vis, MS and IR spectroscopic methods.

Keywords: Microwave, phthalocyanine, agregation, azo dyes

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET……...……II
SUMMARY III
İÇİNDEKİLER IV
1. GENEL BİLGİLER 1
1.1. Giriş 1
1.2. Ftalosiyaninler 2
1.2.1. Ftalosiyaninlerin Genel Özellikleri 4
1.2.1.1.Ftalosiyanin Bileşiklerinin Fiziksel Özellikleri 4
1.2.1.2.Ftalosiyanin Bileşiklerinin Kimyasal Özellikleri 5
1.2.1.3.Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri 6
1.2.2. Ftalosiyanin Bileşiklerinde Agregasyon 7
1.2.3. Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizmaları 7
1.2.4. Ftalosiyaninlerin Reaksiyonları 9
1.2.5. Ftalosiyanin Türleri 12
1.2.5.1.Naftaloftalosiyaninler 12
1.2.5.2.Dimerik Ftalosiyaninler 12
1.2.5.3.Süperftalosiyanin ve Subftalosiyaninler 13
1.2.5.4.Polimerik Ftalosiyaninler 14
1.2.5.5.Eksenel Sübstitüe Ftalosiyaninler 17
1.2.5.6.Makro Halkalı Ftalosiyaninler 17
1.2.5.7.Asimetrik Ftalosiyaninler 18
1.2.6. Uygulama Alanları 19
1.2.6.1.Boyama 19
1.2.6.2.Reaksiyon Katalizleme 19
1.2.6.3.Analiz 20
1.2.6.4.Kromatografik Ayırma 20
1.2.6.5.Nükleer Kimya 20
1.2.6.6.Fotodinamik Terapi 20
1.2.6.7.Elektrokromik Görüntüleme 21
1.2.6.8.Optik Veri Depolama 21

1.2.6.9.Kimyasal Sensör Yapımı 21
1.2.6.10.Diğer Alanlar 22
1.2.7. Ftalosiyaninlerin Mikrodalga ile Sentezi 22
1.3. Mikrodalga Nedir ? 23
1.4. Mikrodalga Madde Etkileşimi 24
1.4.1. Mikrodalga Isıtma Mekanizması 25
1.4.1.1.Dipolar Polarizasyon 27
1.4.1.2.İyonik İletim 28
1.5. Azo Boyar Maddeler 30
1.5.1. Azo Boyar Maddelerin Elde Edilmesi 30
1.5.1.1.Diazolama Reaksiyonu 31
1.5.1.2.Diazonyum Tuzlarının Kenetlenme Reaksiyonları 33
1.5.1.3.Aminlere Nitro Bileşiklerinin Katılması 34
1.5.1.4.Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi 35
1.5.1.5.Amino Bileşiklerinin Oksidasyonu 36
1.5.2. Azo Boyarmaddelerinin Özellikleri 36
1.5.2.1.Çözünürlük 36
1.5.2.2.Renklilik 36
1.5.2.3.Spektroskopik Özellikler 38
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR 39
2.1. Materyal 39
2.2. Metod 40
2.2.1. 2-Metoksi-4-(fenilazo)fenol Bileşiğinin Sentezi (1) 40
2.2.2. 4-[(4-İyodofenil)azo]-2-metoksifenol Bileşiğinin Sentezi (2) 40
2.2.3. 4-[2-Metoksi-4-(fenilazo)fenoksi]ftalonitril Bileşiğinin Sentezi (3) 41
2.2.4. 4- {4-[(4-İyodofenil)azo]-2-metoksifenoksi}ftalonitril Bileşiğinin Sentezi (4) . 41
2.2.5. 4,5 Bis-[2-metoksi-4-(fenilazo)fenoksi]ftalonitril Bileşiğinin Sentezi (5) 42
2.2.6. 4,5 Bis- {4-[(4-iyodofenil)azo]-2-metoksifenoksi}ftalonitril Bileşiğinin Sentezi (6) 42
2.2.7. Bileşik 3 den Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi (3a-b) 43
2.2.8. Bileşik 4'den Metalli Ftalosiyaninlerin (4a-b) Sentezi 44
2.2.9. Bileşik 5 den Metalli Ftalosiyanin Sentezi (5a-b) 45
2.2.10. Bileşik 6 dan Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi (6a-b) 46

2.3. Agregasyon Çalışmaları 48
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 49
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 81
5. KAYNAKLAR 83
ÖZGEÇMİŞ 87

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. 1. Ftalosiyanin kimyasının ilk reaksiyonu 2
Şekil 1. 2. Çeşitli o-Dinitril türevlerinden bakır ftalosiyaninlerin sentezi 2
Şekil 1. 3. (a) Metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) (b) Metalli ftalosiyanin (MPc) 3
Şekil 1. 4. İmid-amin kondenzasyon tepkimesi 8
Şekil 1. 5. İmid-amin kondenzasyon tepkimesi sonucunda oluşabilen bazı ara ürünler .. 8
Şekil 1. 6. ZnPc'nin öne sürülen oluşum mekanizması 9
Şekil 1. 7. Elektrofil Aromatik Sübstitüsyonun makrosiklik halka üzerinde gerçekleşme si 10
Şekil 1. 8. Ftalosiyaninlerin periferal sübstitüsyonu 10
Şekil 1. 9. Ftalosiyanin makrosiklik halkada sübstitüent modifikasyonu 11
Şekil 1. 10. Naftaftalosiyaninler 12
Şekil 1. 11. Diftalosiyanin tiplerinin şematik gösterimi 13
Şekil 1. 12. a- Süperftalosiyanin (SPc) b- Subftalosiyanin (SubPc) 14
Şekil 1. 13. A tipi polimerler 14
Şekil 1. 14. B tipi polimerler 15
Şekil 1. 15. C tipi polimerler 15
Şekil 1. 16. D tipi polimerler 16
Şekil 1. 17. E tipi polimerler 16
Şekil 1. 18. Eksenel ligantlı ftalosiyaninler 17
Şekil 1. 19. Crown eter halkası içeren sübstitüe ftalosiyaninler 18
Şekil 1. 20. Asimetrik ftalosiyanin 19
Şekil 1. 21. Mikrodalga ile yapılan ftalosiyanin sentezi 23
Şekil 1. 22. Elektromanyetik spektrum 24
Şekil 1. 23. Mikrodalga madde etkileşimi 25
Şekil 1. 24. Bir elektromanyetik ışının bileşenleri 26
Şekil 1. 25. Dioksan ve suyun 150 watt mikrodalga cihazındaki sıcaklık değişimi 26
Şekil 1. 26. Dipol momente sahip su ve dipol momente sahip olmayan benzenin 27
Şekil 1. 27. Dipollerin değişen elektriksel alana karşı gösterdikleri davranış 28
Şekil 1. 28. Çözelti ortamında değişen elektrik alanla iyonların etkileşimi 28
Şekil 1. 29. Musluk suyu ve destile suyun 150 watt mikrodalga da sıcaklık artışı 29
Şekil 1. 30. Suda klor iyonlarının mikrodalga elektriksel alanla etkileşimi 29

Şekil 1. 31. Diazonyum reaksiyon mekanizması 33
Şekil 1. 32. Mono-azo ve di-azo boyarmaddelerin sentezlenmesi 35
Şekil 1. 33. Nitro bileşiğinin indirgenmesi 35
Şekil 1. 34. Amino bileşiklerinin oksidasyonu 36
Şekil 2. 1. 2-metoksi-4-(fenilazo)fenol bileşiğinin sentez reaksiyonu 40
Şekil 2. 2. 4-[(4-İyodofenil)azo]-2-metoksifenol bileşiğinin sentez reaksiyonu 41
Şekil 2. 3. 4-[2-Metoksi-4-(fenilazo)fenoksi]ftalonitril bileşiğinin sentez reaksiyonu .. 41
Şekil 2. 4. 4-{4-[(4-İyodofenil)azo]-2-metoksifenoksi}ftalonitril bileşiğinin sentez reaksiyonu 42
Şekil 2. 5. 4,5 Bis-[2-metoksi-4-(fenilazo)fenoksi]ftalonitril bileşiğinin sentezlenme reaksiyonu 42
Şekil 2. 6. 4,5 Bis- {4-[(4-iyodofenil)azo]-2-metoksifenoksi}ftalonitril bileşiğinin sentez reaksiyonu 43
Şekil 2. 7. 4-[2-Metoksi-4-(fenilazo)fenoksi]ftalonitril bileşiğinden MPc sentezlenme reaksiyonları 44
Şekil 2. 8. 4 - {4-[(4-İyodofenil)azo]-2-metoksifenoksi}ftalonitril bileşiğinden MPc sentezlenme reaksiyonları 45
Şekil 2. 9. 4,5 Bis-[2-metoksi-4-(fenilazo)fenoksi]ftalonitril bileşiğinden MPc sentezlenme reaksiyonu..... 46
Şekil 2. 10. 4,5 Bis- {4-[(4-iyodofenil)azo]-2-metoksifenoksi}ftalonitril bileşiğinden MPc sentezlenme reaksiyonu 47
Şekil 3. 1. 1 Bileşiğinin IR spekrumu 49
Şekil 3. 2. 2 Bileşiğin IR spektrumu 49
Şekil 3. 3. 3 Bileşiğinin IR spektrumu 50
Şekil 3. 4. 4 Bileşiğin IR spektrumu 50
Şekil 3. 5. 5 Bileşiğinin IR spektrumu 51
Şekil 3. 6. 6 Bileşiğinin IR spektrumu 51
Şekil 3. 7. 1 Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 53
Şekil 3. 8. 2 Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 53
Şekil 3. 9. 3 Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 54
Şekil 3. 10. 4 Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 54
Şekil 3. 11. 5 Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 55
Şekil 3. 12. 6 Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 55

Şekil 3. 13. 3 Bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu 56
Şekil 3. 14. 4 Bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu 57
Şekil 3. 15. 5 Bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu 57
Şekil 3. 16. 6 Bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu 58
Şekil 3. 17. 1,3 Bileşiklerinin Uv-Vis spektrumları 59
Şekil 3. 18. 2,4 Bileşiklerinin Uv-Vis Spektrumları 59
Şekil 3. 19. 1 Bileşiğinin MS spektrumu 60
Şekil 3. 20. 3 Bileşiğinin MS spektrumu 61
Şekil 3. 21. 5 Bileşiğinin MS spektrumu 61
Şekil 3. 22. 3a Bileşiğinin IR spektrumu 62
Şekil 3. 23. 3b Bileşiğinin IR spektrumu 62
Şekil 3. 24. 4a Bileşiğinin IR spektrumu 63
Şekil 3. 25. 4b Bileşiğinin IR spektrumu 63
Şekil 3. 26. 5a Bileşiğinin IR spektrumu 64
Şekil 3. 27. 5b Bileşiğinin IR spektrumu 64
Şekil 3. 28. 6a Bileşiğinin IR spektrumu 65
Şekil 3. 29. 6b Bileşiğinin IR spektrumu 65
Şekil 3. 30. 3a Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu 67
Şekil 3. 31. 3b Bileşiğinin UV-Vis spektrumu 67
Şekil 3. 32. 4a Bileşiğinin UV-Vis spektrumu 67
Şekil 3. 33. 4b Bileşiğinin UV-Vis spektrumu 68
Şekil 3. 34. 5a Bileşiğinin UV-Vis spektrumu 68
Şekil 3. 35. 5b Bileşiğinin UV-Vis spektrumu 68
Şekil 3. 36. 6a Bileşiğinin UV-Vis spektrumu 69
Şekil 3. 37. 6b Bileşiğinin UV-Vis spektrumu 69
Şekil 3. 38. 3b Bileşiğinin derişim değerlerine göre UV-Vis spektrumu 71
Şekil 3. 39. 4b Bileşiğinin derişim değerlerine göre UV-Vis spektrumu 71
Şekil 3. 40. 5b Bileşiğinin derişim değerlerine göre UV-Vis spektrumu 72
Şekil 3. 41. 6b Bileşiğinin derişim değerlerine göre UV-Vis spektrumu 73
Şekil 3. 42. 3a Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu 74
Şekil 3. 43. 3b Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu 74
Şekil 3. 44. 4a Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu 75
Şekil 3. 45. 4b Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu 76

Şekil 3. 46. 5a Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu 76
Şekil 3. 47. 5b Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu 77
Şekil 3. 48. 6a Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu 78
Şekil 3. 49. 6b Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu 78

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. 1. Çift bağ sayısının artışının molekülün rengine olan etkisi 37
Tablo 3. 1. 1-6 Bileşiklerinin IR spektrum değerleri $\nu_{max/}cm^{-1}$ 52
Tablo 3. 2. 1-6 Bileşiklerinin ^{1}H-NMR spektrum verileri (δ, ppm) 56
Tablo 3. 3. 3-6 Bileşiklerinin ^{13}C-NMR spektrum verileri (δ, ppm) 58
Tablo 3. 4. 1-4 Bileşiklerinin UV-Vis spektrum verileri (nm) 60
Tablo 3. 5. 1, 3 ve 5 Bileşiklerinin MS spektrum verileri 62
Tablo 3. 6. (3a-b, 4a-b, 5a-b ve 6a-b) Bileşiklerinin IR spektrum değerleri 66
Tablo 3. 7. (3a-b, 4a-b, 5a-b ve 6a-b) Bileşiklerinin UV-Vis spektrum değerleri..... 70
Tablo 3. 8. 3b(ZnPc) Bileşiğinin konsantrasyon değişimine karşı UV/Vis değerleri 71
Tablo 3. 9. 4b(ZnPc) Bileşiğinin konsantrasyon değişimine karşı UV/Vis değerleri 72
Tablo 3. 10. 5b(ZnPc) Bileşiğinin konsantrasyon değişimine karşı UV/Vis değerleri .. 72
Tablo 3. 11. 6b(ZnPc) Bileşiğinin konsantrasyon değişimine karşı UV/Vis değerleri .. 73
Tablo 3. 12. 3a(CoPc) Bileşiğinin polarite değişimine göre UV/Vis değerleri 74
Tablo 3. 13. 3b (ZnPc) Bileşiğinin polarite değişimine göre UV/Vis değerleri 75
Tablo 3. 14. 4a (CoPc) Bileşiğinin polarite değişimine göre UV/Vis değerleri 75
Tablo 3. 15. 4b (ZnPc) Bileşiğinin polarite değişimine göre UV/Vis değerleri 76
Tablo 3. 16. 5a (CoPc) Bileşiğinin polarite değişimine göre UV/Vis değerleri 77
Tablo 3. 17. 5b (ZnPc) Bileşiğinin polarite değişimine göre UV/Vis değerleri 77
Tablo 3. 18. 6a (CoPc) Bileşiğinin polarite değişimine göre UV/Vis değerleri 78
Tablo 3. 19. 6b (ZnPc) Bileşiğinin polarite değişimine göre UV/Vis değerleri 79
Tablo 3. 20. 3a, 3b, 4a, 4b, 5a, 5b, 6a, 6b Bileşiklerinin polarite değişimlerine göre agregasyon yüzdeleri 79

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler:

^{o}C	: Santigrat derece
g	: Gram
W	: Watt
A^{o}	: Angstrom
M	: Molar
C	: Konsantrasyon
nm	: Nanometre
ml	: Mililitre
mmol	: Milimol
MHz	: Megaheart

Kısaltmalar:

IR	: Infrared Spektroskopisi
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en
K_2CO_3	: Potasyum Karbonat
MS	: Kütle spektrumu
TMS	: Tetrametilsilan
DMF	: N,N-dimetilformamit
DMSO	: Dimetil sülfoksit
E.N.	: Erime noktası
MPc	: Metalli ftalosiyanin
MD	: Mikrodalga
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
Pc	: Ftalosiyanin
UV-Vis	:Ultraviyole-Görünür
İnd	: İndirgenme
Oks	: Oksidasyon

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Ftalosiyaninler sentezlendiği ilk yıllardan bu güne dek gösterdikleri ilginç ve yüksek teknolojik özelliklerinden dolayı evrensel araştırma konusu olmaktadırlar. 20. yüzyılın başlarında rastlantı sonucu bulunan ftalosiyaninlerin yapıları bulunuşundan yıllar sonra aydınlatılmıştır. Kuvvetli asidik ve bazik ortamlara, ısıya, ışığa karşı gösterdikleri yüksek dirençle dikkat çekmişlerdir (Moser ve Thomas, 1983). Bunun yanı sıra güçlü mavi yeşil renkleriyle boyar madde olarak kullanılmışlardır. Ftalosiyaninlerin bu üstün özelliklerine rağmen çözünürlükleri oldukça düşüktür (Cronshaw, 1942). Geçen zamanla birlikte ihtiyaçlarda artmış ve istenen özelliklerde ürünler elde edebilmek için ftalosiyaninlerin periferal konumlarına çeşitli substituentler takılmaya başlamıştır. Böylece çok farklı özelliklerde teknolojik ürünler elde edilebilmektedir. Ayrıca ftalosiyaninlerin merkezlerine, bugüne dek yetmiş farklı elementin kullanıldığı, farklı metallerin bağlanması yöntemiyle de özellikleri birbirinden farklı türleri elde edilebilmektedir.

Bu şekilde çeşitli hacimli substituentler takılması ya da merkezdeki metal atomunun değiştirilebilirliği ile yüksek teknolojik özellikte birçok uygulama için zemin hazırlamaktadırlar.

Bu çalışmanın amacı; mikrodalga yardımlı sentez metodu kullanılarak iyot içeren ftalosiyaninlerin sentezi, karakterizasyonunu gerçekleştirmek ve agregasyon özelliklerini incelemektir. Literatür çalışması yapıldığında iyot atomu ve azo grubu içeren ftalosiyaninler hakkında yapılan çalışmaların az sayıda olduğu tespit edilmiştir. Bu tez, iyot atomu ve azo grubu içeren ftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonu alanında yapılan öncü çalışmalardan birisidir.

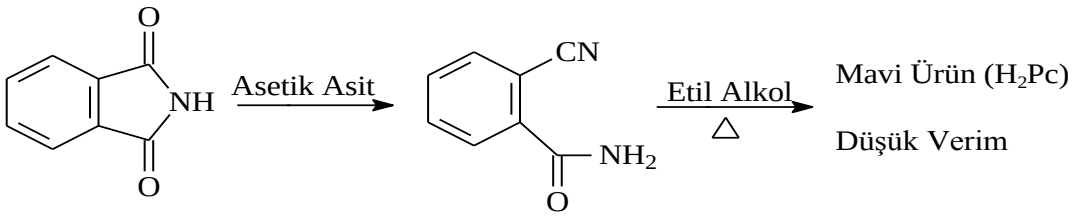
Tez çalışması kapsamında ilk olarak azo gruplu maddeler sentezlendi. Daha sonra bu bileşikler 4-nitroftalonitril ve 4,5-dikloroftalonitril bileşikleri ile etkileştirilerek azo grupları içeren 4 farklı ftalonitril bileşiği elde edildi. Son aşamada ise elde edilen ftalonitril bileşikleri mikrodalga yardımlı sentez metodu kullanılarak iyot atomu ve azo grubu içeren ftalosiyaninlerin sentezi gerçekleştirilip, agregasyon özellikleri incelendi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları kütle, IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve UV/Vis spektroskopisi verileriyle karakterize edildi.

1.2. Ftalosiyaninler

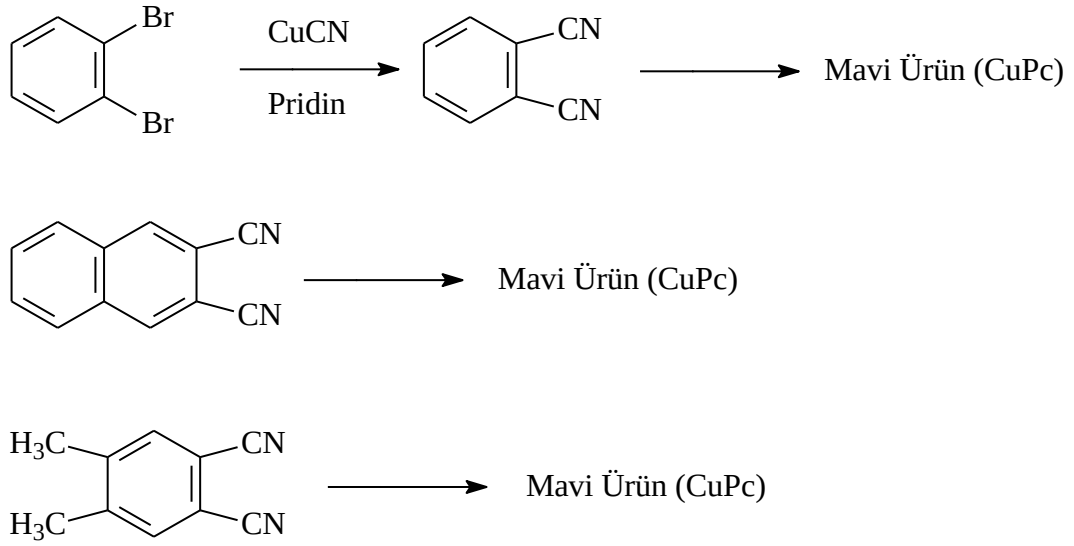
Ftalosiyanin sözcüğü yunanca da “kaya yağı” anlamına gelen “nafta” ve “koyu mavi” anlamına gelen “siyanin” kelimelerinden türetilmiştir. Bilimsel anlamda bir sınıf organik bileşiği ifade etmek için “ftalosiyanin” terimi ilk kez 1933 de Prof. P.Linstead tarafından kullanılmıştır (Moser ve Thomas, 1983).

Ftalosiyanin kimyası, 1907 yılında Braun ve Tcherniac’ın asetik anhidrit ve ftalimidden o-siyanobenzamidin sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmesiyle başlamıştır (Braun ve Tcherniac, 1907).



Şekil 1. 1. Ftalosiyanin kimyasının ilk reaksiyonu

1927 Yılında Diesbach ve von der Weid, Fribourg Üniversitesinde (Almanya) orto-dibromobenzen ve CuCN’nü piridin içerisinde kaynatarak bakırlı ftalosiyaninleri elde ettiler (Şekil 1. 2) (Moser ve Thomas, 1983).

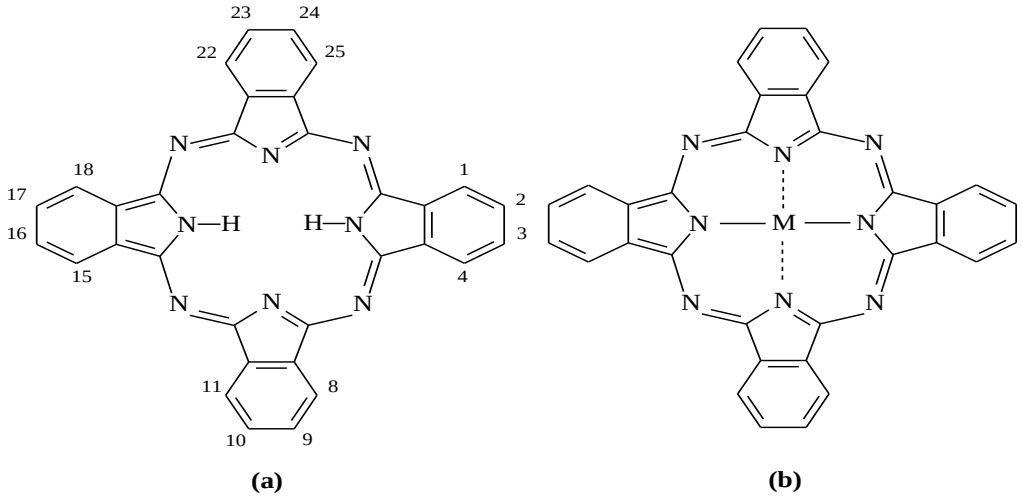


Şekil 1. 2. Çeşitli o-Dinitril türevlerinden bakır ftalosiyaninlerin sentezi

1935 Yılında The New York Times’da ftalosiyaninler hakkında şunlar yazılmaktaydı. “Yüzyılın ilk mavi pigmenti keşfedildi. Londra Kasım 25. Pigmentin

kalitesi ve üretiminin temeli bugün Imperial Chemical Industries Ltd tarafından açıklandı. Monastral Fast Blue diye adlandırılan bu bileşik yüzyılın ilk keşfedilen boyarmaddesidir.” Monastral Fast Blue bakırftalosiyaninin ticari ismidir (Cronshaw, 1942).

Linstead’ın yaptığı çalışmalar ve Profesor J. Monteath Robertson ve arkadaşlarının X-ray difraksiyon tekniklerini kullanarak yaptıkları çalışmalar sonucunda ftalosiyaninlerin dört tane simetrik iminoisoindol ünitesinden oluştuğu ve molekülün merkezinde metalin çapına bağlı olarak çeşitli metallerin bulunabileceğini tespit ettiler (Cronshaw, 1942).



Şekil 1. 3. (a) Metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) (b) Metalli ftalosiyanin (MPc)

Ftalosiyanin molekülünün yapısında merkez atomun koordine kovalent bağlarla bağlı olması, ayrıca molekülün yüksek derecede aromatiklik göstermesi pek fazla rastlanılmayan kararlılığının açıklanabilmesinde önemli yer tutmuştur. Ftalosiyaninler asitlere, alkalilere, neme, ısıya, ışığa ve çözücü türlerinin hepsine karşı oldukça kararlıdır. Genellikle 500^oC üzerinde sıcaklık etkisiyle eriyerek bozunurlar. Günümüzde sentezlenmiş olan sübstitüe gruplu ftalosiyaninlerin bozunma sıcaklıkları 150^oC’ye kadar düşebilmektedir. Özellikle bakır ftalosiyaninler derişik H_2SO_4’te çözünürler ve seyreltik H_2SO_4’de ise tekrar çökerler. İlk sentezlenen ftalosiyaninler organik çözücülerde ve suda çözünmemelerine rağmen günümüzde her türlü çözücüde çözünebilen substitüe gruplu olanları sentezlenebilmiştir (Leznoff ve Lever, 1996).

1.2.1. Ftalosiyaninlerin Genel Özellikleri

Ftalosiyaninler kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400–500 ºC'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 ºC'den önce bozunmaz. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli oksidantların (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makro halka bozunur.

- Bozunmadan süblimleşir ve kolay kristallenirler. Böylece, çok saf ürünler elde edilebilir.
- Makrosiklik halkadaki (4n+2) kuralına uyan 18 π elektron sistemi morötesi (UV) spektrumda 400–700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur.
- Ftalosiyanin molekülünün periferal konumlarına çeşitli sübstitüentlerin ve makrohalkanın koordinasyon boşluğuna değişik metallerin eklenmesiyle farklı özellikler kazandırmak mümkündür.
- 70'den fazla değişik metal ile metalo ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Metal iyonun metalo ftalosiyaninlerin fizikokimyasal özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri, metalin özelliklerine oldukça bağlıdır.

1.2.1.1. Ftalosiyanin Bileşiklerinin Fiziksel Özellikleri

Oldukça kararlı yapılarıyla ftalosiyaninler moleküler fiziğin önemli deneylerinde kullanılmışlardır. Linstead metalsiz ve birçok metalli ftalosiyaninlerin vakumda süblimleştirmeyle büyük tek kristaller oluşturarak saflaştırılabileceğini göstermiştir. Robertson molekül yapıları bilinen organik moleküllerin kristal yapılarını belirleyecek teknikler geliştirmiştir. Metalsiz ftalosiyanin kesin X ışını analizi yapılan ilk organik yapı olmuştur. Sonuç olarak ortaya çıkan yapılar Linstead tarafından önerilenlerle uyuşmakta ve aromatik karakteri yansıtan ftalosiyaninin π elektron sisteminin elektronik yer değiştirmesini göstermektedir.

Ftalosiyaninlerin birçoğunun rengi kimyasal kristal yapısına göre çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyaninin rengi yüzeydeki sübstitüe klor atomlarının sayısının artmasıyla maviden yeşile kayar.

Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Havada 400–500 ºC'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 ºC'den önce bozunmazlar (Lawton, 1958).

1.2.1.2. Ftalosiyanin Bileşiklerinin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyanin molekülü oldukça gergin bir yapıda olup, dört iminoizoindol çekirdeğinden oluşmuştur. Metal içeren ftalosiyaninlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun yönlendirici etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenle metalsiz ftalosiyaninlerin eldesin de ürün verimi metal içeren ftalosiyaninlere kıyasla daha düşüktür. Ftalosiyaninin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonu çapının ftalosiyaninin ortasındaki oyuk çapına uygun olması kararlılığı etkiler. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metal iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından küçük ya da büyük olduğunda ise metal atomları kolaylıkla ayrılır. Örneğin ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı 1.35 Å, buna karşılık kurşunun çapı 1.75 Å, magnezyumun çapı ise 1.18 Å' dur.

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

Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdırlar, 1-Klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Bazı türleri inert ortamda, vakumda 400–500ºC sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi; metal ile ftalosiyanin molekülü arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün pseudo (yalancı) aromatik karakter taşımasıdır. Ancak berilyum, kalay, kursun, mangan ve magnezyum metallerini içeren ftalosiyaninler kararlı değildirler.

Ftalosiyaninlerin bozunması, artan H_2SO_4 konsantrasyonu ile artar. Maksimum %80 H_2SO_4 çözeltisinde ftalosiyaninin yarılanma zamanı 0 ºC'de 1.1 saat ve 50 ºC'de 0.42 saattir. Asit konsantrasyonu daha fazla arttırılıyorsa bozunması hızla azalır. Örneğin; %98 H_2SO_4'de 50 ºC'de yarılanma zamanı 140 saattir. Metalli ftalosiyaninlerin bozunmasın da stabilite şu sıraya göre artar:

$ZnPc < CuPc < CoPc < NiPc < CuPcCl_{15} < Al(HSO_4)Pc$

1.2.1.3. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

Ftalosiyaninler π elektronlarınca zengin olmaları nedeniyle UV/VIS spektrumda farklı absorpsiyon pikleri verirler.

π→π* Geçişleri olan Q bandları ftalosiyaninlerin metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verir. Metalsiz ftalosiyaninler moleküler simetriden dolayı ikiye yarılmış çift band verirken, metalli ftalosiyaninler tek ve daha şiddetli band verirler (Hermann, Shortt, Sturdy, Thornton ve Willams, 1998). Bu yüzden metalsiz ve metalli ftalosiyaninler 670–720 nm aralığındaki karakteristik spektrumlarıyla tanınırlar. 300 nm civarında karakteristik Soret bandları ise n→π* geçişleri yüzünden görülür. Bu geçişler çözücü cinsi, çözücü konsantrasyonu, sübstitüentler, metal iyonunun büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyona göre spektrumda farklılıklar gösterir.

Çözücü konsantrasyonu ve polaritesine bağlı olarak UV/VIS spektrumunda farklar oluşur. Genellikle metalli ftalosiyaninlerin kloroform içinde alınan spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir band, 640 nm'de bir omuz ve 610 nm'de zayıf bir band gözlenir. Bu bandlar monomerik ftalosiyaninden kaynaklanmaktadır. Metanol gibi polar çözücüler kullanıldığında 675 nm'deki Q-bandının şiddeti oldukça azalır, 630 nm'de yeni bir band ortaya çıkar. Bu agregasyonun sonucudur. Bakır ftalosiyanin türevlerinin çeşitli çözücülerde alınan spektrumları agregasyonun diklormetan < piridin < 1-bütanol < etanol < metanol sıralamasıyla arttığını gösterir. Konsantrasyon yeterince düşük tutulduğunda ($C<10^{-5}M$) yalnız monomer yapısı vardır ve iki absorpsiyon bandından 700 nm civarında görülen band şiddetlenir. Konsantrasyonun arttığı durum ise agregasyonu getirdiğinden dimer, trimer gibi oluşumlar sonucunda 600 nm civarındaki bandın şiddeti artarken diğeri azalır.

Ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumlarında gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmemektedir. Önemli bir fark ftalosiyaninin iç kısmındaki –NH titreşimlerinden kaynaklanır.

Uygun çözücülerde çözünen ftalosiyaninlerin sentezi, NMR ölçümlerinin yapılmasını mümkün kılmıştır. ^{1}H-NMR spektrumlarında en ilginç nokta, düzlemsel yapıdaki aromatik 18π elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanin çekirdeğindeki (–NH) protonlarının TMS' den daha kuvvetli alana kaymasıdır.

1.2.2. Ftalosiyanin Bileşiklerinde Agregasyon

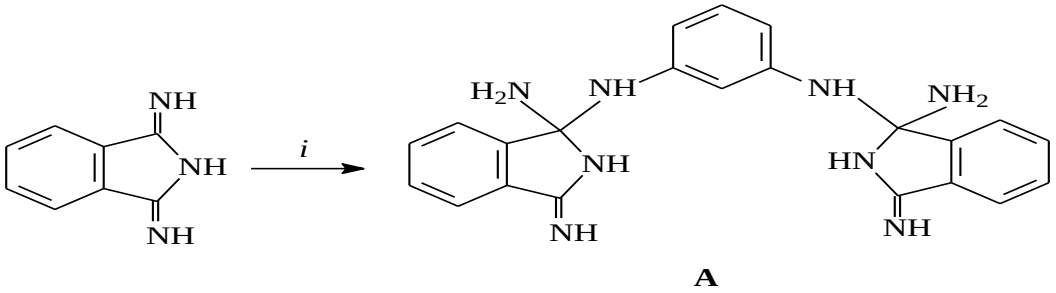
Ftalosiyaninlerin en çarpıcı özelliklerinden biri olan agregasyon, iki veya daha fazla ftalosiyanin halkasının moleküler arası çekim kuvvetlerinden dolayı üst üste veya yan yana istiflenmesi sonucu oluşur. Çözelti içindeki ftalosiyaninlerin absorpsiyon spektrumları iki ana bant içerir. 350 nm civarında B bandı ve 670 nm civarında Q bandı. Serbest baz Pc'lerde Q bandının dejenerasyonu sonucu Q bandı 655 ve 690 nm civarında iki şiddetli banda ayrılır. Bu pozisyondaki bantlara merkez metal atomunun etkisi küçüktür. Bu da geçişlerin kaynağının Pc gibi ($\pi \rightarrow \pi^*$) ligand bazlı olduğunu söyleyen teoriyi kuvvetlendirir (Gouterman, 1959).

Ftalosiyaninler su içerisinde dimer oluşturmaya oldukça meyillidirler ve büyük hidrofobik iskeletin sulu ortamla temas etmekten kaçınma eğiliminin bir sonucu olarak daha yüksek sıralanmış kümeler oluştururlar (Hush ve Woolsey, 1971). Metanol, etanol, piridin ya da dimetilsülfoksit gibi çözücülerin ilave edilmesi (Darwent vd., 1982) ile ya da katyonik misel içine alarak (Darwent, 1980) disagregasyonun kolaylaştığı bilinmektedir. Alüminyum ftalosiyaninlerin metanol içerisindeki maksimum absorpsiyon bandı 670 nm (Qbandı) civarındadır (Reddi ve Jori, 1988). Üzerine su ilave edildiğinde ise, ikinci absorpsiyon bandı 640 nm civarında gözlenmiştir. Bu bant dimer absorpsiyonunu belirler (Henderson ve Dougherty, 1984). Karşılıklı iki düzlemsel makro halkadan oluştuğuna inanılan dimerler ya yığın şeklinde ya da sarmal konformasyonda bulunabilir. Sonuç olarak dimerin Uv-Vis absorpsiyon spektrumu monomer absorpsiyonuna bağlı olarak maviye kayacaktır. Ftalosiyanin dimerlerinin absorpsiyonu kümeleşme gösteren monomerlerden daha yüksek enerjide olur ama yasaklı kırmızıya kayma hali de mevcuttur. Metallerin agregasyon sıralaması aşağıdaki sıralama şeklindedir. Cu>H>Fe>Vo>Zn>Co>Al (Henderson ve Dougherty, 1984).

1.2.3. Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizmaları

Ftalosiyaninlerin birçok sentez yöntemi vardır. Sentez yöntemlerinin bazılarında kararlı ara ürünler oluşabilir. Buna rağmen sentez yollarının hiçbiri için belirgin bir tepkime mekanizması öne sürülememiştir. Şekil 1.4'deki gibi bir imid-amin kondenzasyonunda oluşan ürün bu iki bileşiğin kendi doğal yapısından kaynaklanır. Bu tepkimeye göre yeni oluşan ürün imin-amin (2:1) kondenzasyonuyla oluşturulup karakterize edilmiştir. Bu yüzden imid-imid kondenzasyonununda, belki bu şekilde

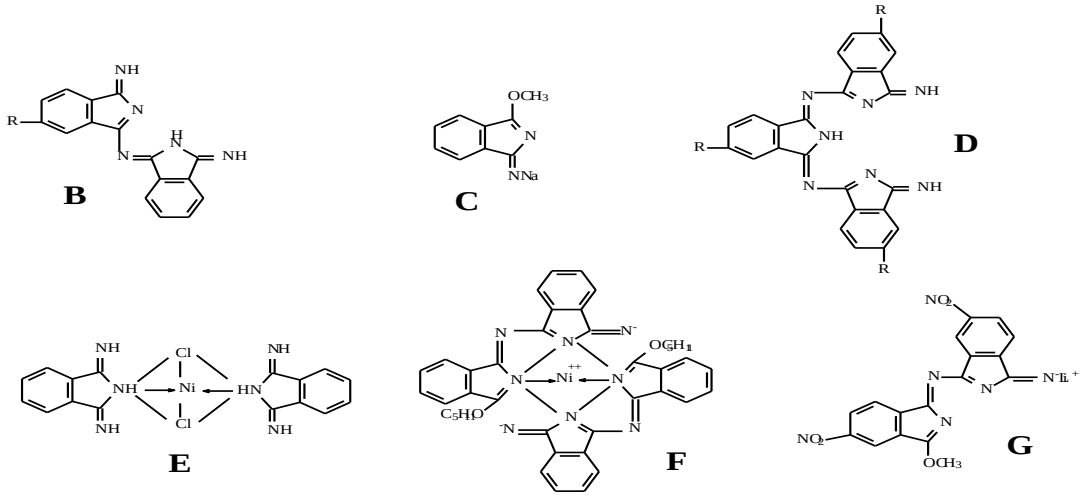
olabileceği ve ftalosyaninlerinde bu yolla oluşumunun gerçekleştiği düşünülebilir (Leznoff ve Lever, 1996).



A

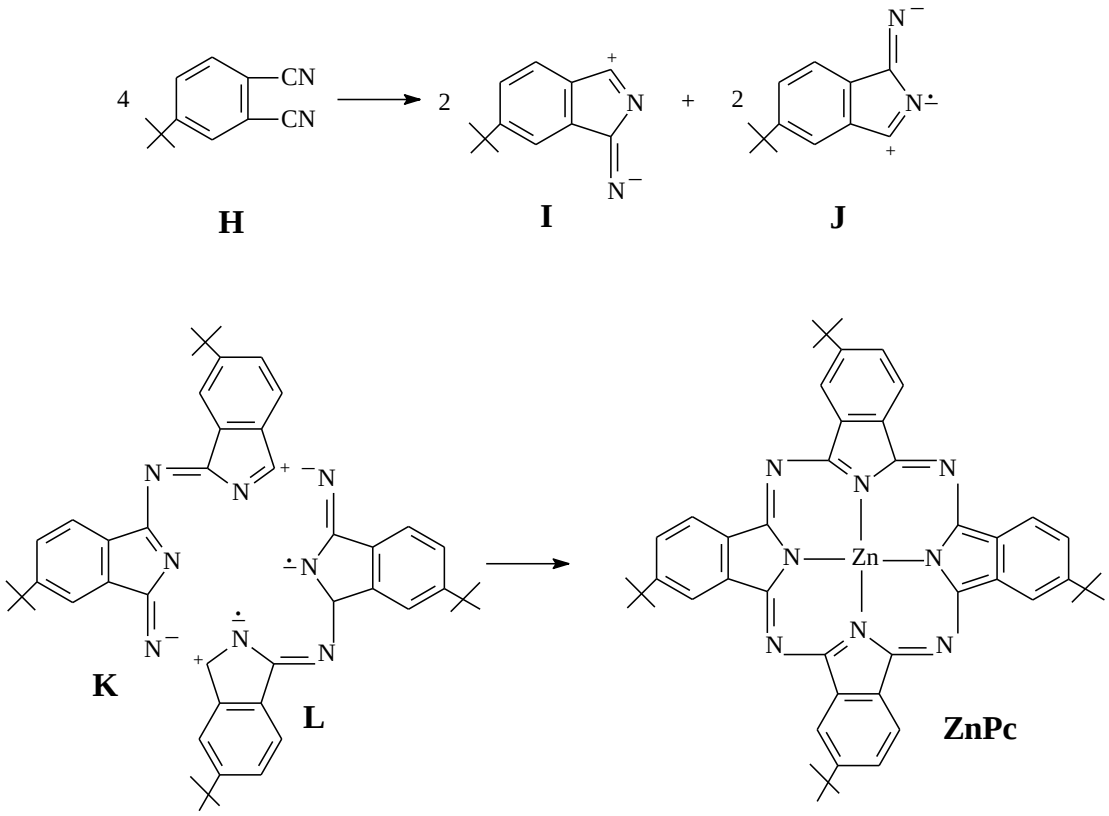
Şekil 1. 4. İmid-amin kondenzasyon tepkimesi

1,3-Diiminoisoindol ve sübstitüe dithioimidin karşılıklı kondenzasyonu yoluyla substitue ftalosyaninlerin sentezinde, dimerik B gibi tipik asiklik ara ürünlerin oluşumu öne sürülebilir (Şekil 1.5). Buna rağmen ara ürün olarak B ve D izole edilememiştir. Diğer bazı ara ürünler ise izole edilebilmiştir (C, E, F, G gibi) (Leznoff ve Lever, 1996).



Şekil 1. 5. İmid-amin kondenzasyon tepkimesi sonucunda oluşabilen bazı ara ürünler

Diğer yandan tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezinde oluşum mekanizması için bazı varsayımlar sunulmuştur. Buna göre, $Zn_{(k)}$ ile 4-butilftalonitrilin tepkimeye girmesi sonucu oluşan 2,9,16,23-tetra-t-butilftalosiyaninçinko(II) tek bir izomerden oluşmaktadır (Khanamıryan vd., 2000).



Şekil 1. 6. ZnPc'nin öne sürülen oluşum mekanizması

Yüklü I, K ve radikal J, L ara ürünleri ZnPc'nin oluşumunun açıklanmasında önemli bir basamaktır. Buna rağmen ftalosiyaninlerin birçok sentez yöntemlerinin olması, oluşum mekanizmalarının açıklanmasındaki zorlukları da beraberinde getirmiştir (Leznoff ve Lever, 1996).

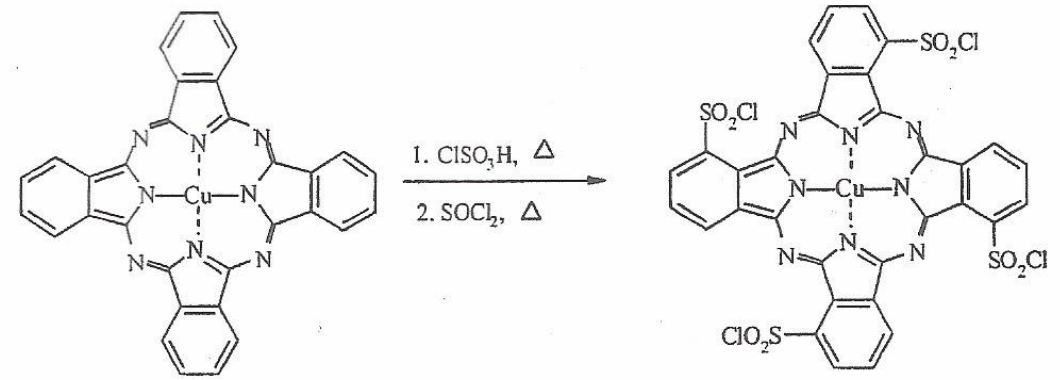
1.2.4. Ftalosiyaninlerin Reaksiyonları

Aromatik karakter taşıyan ftalosiyaninler nükleofilik aromatik sübstitüsyon, elektrofilik aromatik sübstitüsyon gibi Aromatik Kimyanın bilinen reaksiyonlarını verirler. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin halojenleme, sülfolama ve nitrolama gibi Elektrofil Aromatik Sübstitüsyon reaksiyonlarından elde edilen ürünler tek değil, karışım halindedir.

Metalsiz ftalosiyaninler merkezde 2, benzen halkalarında 16 tane olmak üzere toplam 18 hidrojen atomu içerir. Merkezdeki hidrojenlerin sadece metal iyonlarıyla yer değiştirebilme özelliğine karşılık, benzen halkalarında bulunan hidrojen atomları birçok uygun sübstitüentle yer değiştirebilir. Bundan dolayı erimiş NaCl veya ftalikanhidrit

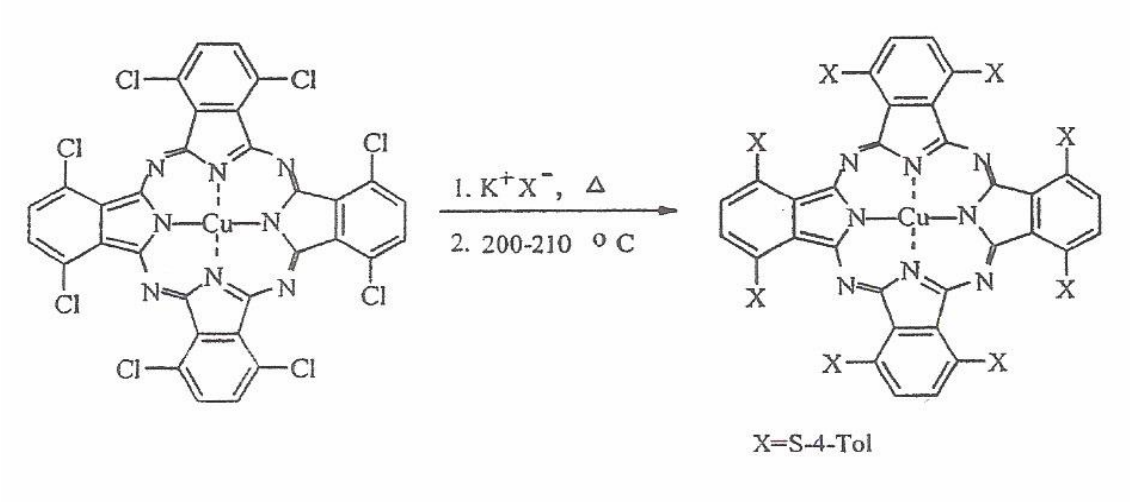
içinde doğrudan klorlama ile benzen halkaları üzerinde mevcut olan 16 uygun yer kısmen veya tamamen klor atomları ile doldurulabilir.

Ftalosiyanin türevleri direkt ve indirekt olmak üzere iki yöntemle elde edilir. Ftalosiyaninin doğrudan doğruya reaksiyona sokulduğu direkt yöntemde ortaya çıkan üründe sübstitüentler gelişigüzel dağılım gösterir. İndirekt yöntemde ise önce başlangıç maddesi sübstitüsyon reaksiyonuna sokulup daha sonra ftalosiyanin sentezlenir. Oluşan üründe sübstitüentler halka üzerinde eşit şekilde dağılır.



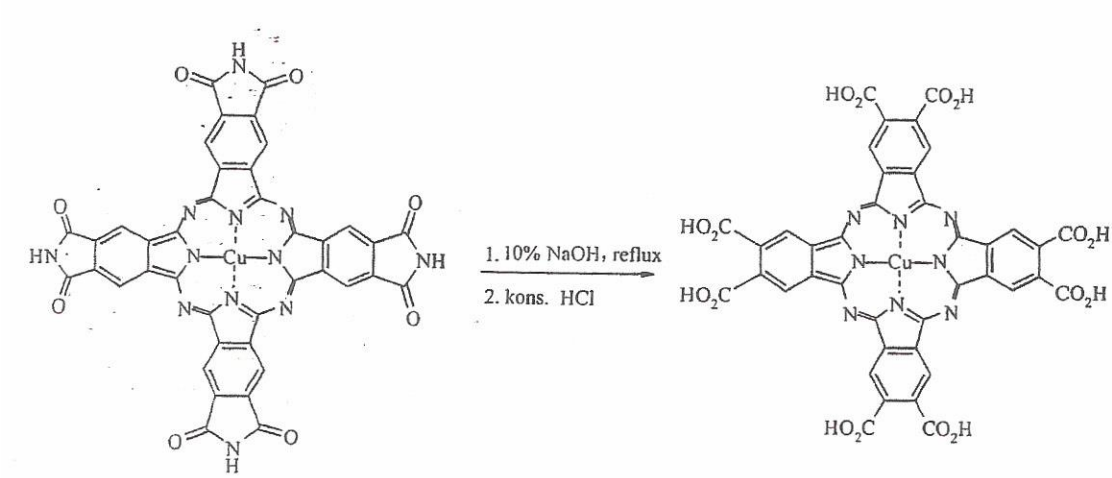
Şekil 1. 7. Elektrofil Aromatik Sübstitüsyonun makrosiklik halka üzerinde gerçekleşmesi

Ftalosiyaninlerin periferal sübstitüsyonuna, halojenli ftalosiyaninlerde alkali bazik alkoksid veya tiolat ile halojen atomlarının dönüşümü örnek teşkil eder.



Şekil 1. 8. Ftalosiyaninlerin periferal sübstitüsyonu

Ftalosiyaninde imid ünitelerinin hidrolitik halka açılması ile hidrolizi sonucunda oktakarboksilikasidi oluşturması ftalosiyanin makrosiklik halkasındaki sübstitüentlerin modifikasyonuna örnek teşkil eder.



Şekil 1. 9. Ftalosiyanin makrosiklik halkada sübstitüent modifikasyonu

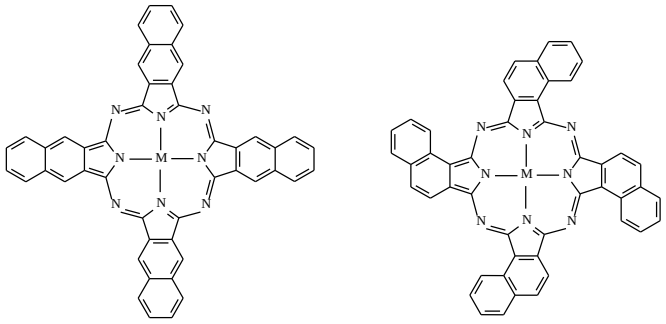
Sübstitüe ftalosiyaninler, sübstitüe olmayanlara göre farklı özellikler gösterirler. Bu farklar içerisinde en önemlisi, dallanmış büyük bir grubun eklenmesinin ftalosiyaninin çözünürlüğünü değiştirmesidir. Bazı durumlarda oksokromik grubun eklenmesi ile daha donuk ve açık yeşil renkli ürün elde edilir. Alkoksi, ariloksi, alkilmerkapto ya da arilmerkapto grupların eklenmesi ise rengi yesile kaydırır.

Aminoftalosiyaninler kuvvetli asitlerle muamele edildiğinde kuaterner tuzu oluşturur ve halkadaki elektron yoğunluğu azaldığından ftalosiyaninin rengi maviye döner. Amino grupları hidroklorik asitli ortamda kolaylıkla diazolanabilir ve bu bileşik kenetlenme ve yer değiştirme reaksiyonları için uygun bir ara ürün olarak kullanılır. Ftalosiyaninler kuvvetli oksitleyici reaktiflerle kolaylıkla yükseltgenip ftalimide dönüştüklerinden direkt olarak nitrolanamazlar. Ftalosiyaninlerin nitro türevlerinin elde edilmesinde en iyi yol, nitroftalonitril ya da nitroftalimidin uygun çözücüde metal tuzu ile ısıtılmasıdır (Şaşmaz vd., 1998).

1.2.5. Ftalosiyanin Türleri

1.2.5.1. Naftaloftalosiyaninler

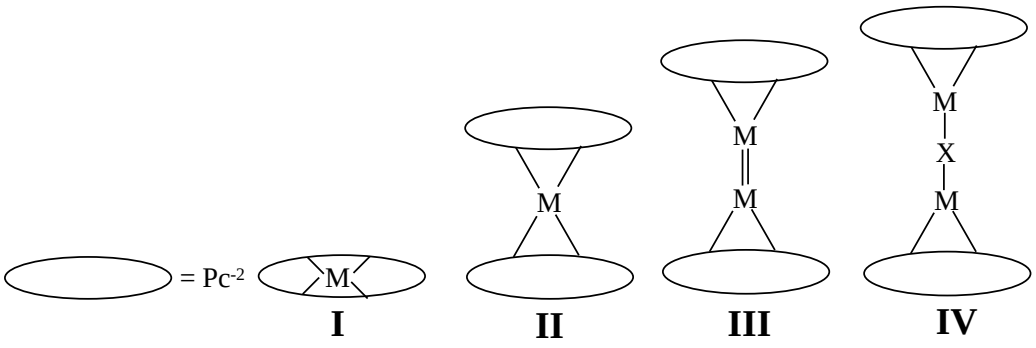
Naftaloftalosiyaninler şekil 1.10'da görüldüğü gibi her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar ve ışık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm'de Q bandına ait şiddetli absorbsiyon piki verirler. Naftaloftalosiyaninler genellikle koyu yeşil renkte kristalin bileşiklerdir. Kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar. Naftaloftalosiyaninler ilave π-elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İlave π-elektronlar sistemi naftaloftalosiyaninlerin redox potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, fotoiletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler (Leznoff ve Lever, 1996)



Şekil 1. 10. Naftaftalosiyaninler

1.2.5.2. Dimerik Ftalosiyaninler

Bazı geniş çaplı lantanidler (nadir toprak metalleri) metal katyonları iki ftalosiyanin halkasıyla ayrıcalıklı ve ilginç kompleksler yaparlar. Sandviç kompleks olarak adlandırılan bu yapılar, özellikle fiziksel bir özellik olan elektrokromizim açısından çok önemli özellikler gösterirler. Sandviç oligomerler on tane ftalosiyanin halkasının HgPc ile tepkimesinden oluşmuştur (George vd., 1992).



Şekil 1. 11. Diftalosiyanin tiplerinin şematik gösterimi

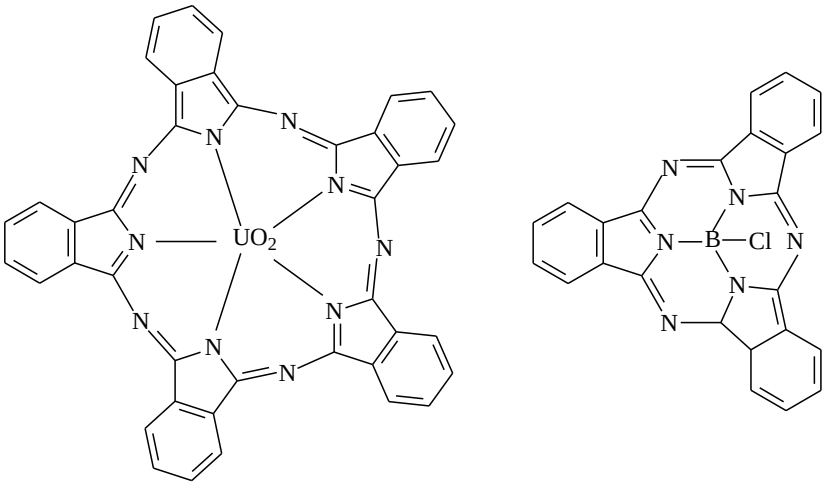
Tip III şeklinde gösterilen ftalosiyaninlerle koordine olabilen metaller Mo, Re, Ru, Os, Rh ve Ir'dur. Ru'un $[(PcRu)_2]_n$ (n=6) şeklinde oligomerik yapıda olduğu tespit edilmiştir. Tip IV şeklinde gösterilen ftalosiyaninler ise oldukça ilginçtir. Koordine olabilen metallerin sayısı sınırlıdır (Cr, Mn, Fe, Ru). Kompleksleşmeyi oluşturan X; O, N ve C olabilir (Ercolani, 2000).

1.2.5.3. Süperftalosiyanin ve Subftalosiyaninler

Uranyum ve Bor'un koordinasyonunda ise daha değişik durum ortaya çıkar. Ftalosiyaninlerin ağabeyleri diye adlandırılan süperftalosiyaninler Uranyumun, küçük kardeşleri diye adlandırılan subftalosiyaninler ise Bor'un koordine olması ile elde edilmişlerdir (Leznoff ve Lever, 1996).

Süper ftalosiyaninler dört tane iminoisoindol yerine beş tane iminoisoindolden oluşur (Şekil 1.12). Bu bileşikler uranyumoksid ve Sn^{4+} gibi geniş yarıçaplı katyonlarla template etkisi sonucu oluşur. Süperftalosiyaninler (SPcs); ftalonitril, susuz uranilklorür veya kalay (IV)klorürün DMF içinde 170^{o}C sıcaklıkta 30-80 dakika ısıtılmasıyla elde edilmiştir (Day vd., 1975).

Subftalosiyaninler ise sadece üç tane iminoisoindol alt ünitesinden oluşur ve bor gibi küçük yarıçaplı katyonların template tepkimesiyle elde edilebilir (Şekil 1.12). Subftalosiyaninler (SubPcs); ftalonitril, BX_3 (X= Cl, F, Br, C_6H_5)'ün 1-klornaftalin içinde 240^{o}C sıcaklıkta ısıtılmasıyla elde edilebilir (Geyer vd., 1996).



(a) (b)

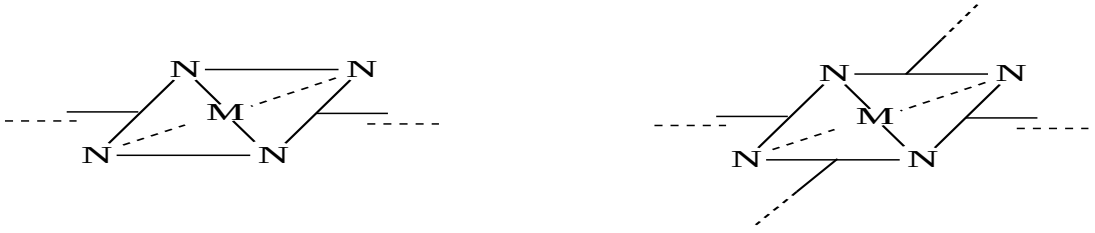
Şekil 1. 12. a- Süperftalosiyanin (SPc) b- Subftalosiyanin (SubPc)

1.2.5.4. Polimerik Ftalosiyaninler

Polimerik ftalosiyaninlerin sentez edilmesi yeni özellikte malzemeler için geniş bir kullanım alanı açmıştır. Metal iyonu, ligant ve polimerik grubun kombinasyonu, oluşan ftalosiyaninin kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirler. Hemoglobin molekülü bu kombinasyonun en güzel örneğidir. Dioksijenin geri dönüşümlü olarak bağlanması Fe(II)/porfirin/polimer kombinasyonunun sonucudur. Çeşitli tipte polimerik Pc lerin sentezi mümkündür, bunlardan bazıları aşağıdaki gibi gruplandırılabilir (Leznoff ve Lever, 1996; Whörle, 2001).

- **A Tipi Polimerler**

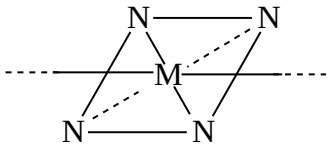
Bu tip polimerlerde ligant bir polimer ağının veya polimer zincirinin bir parçasıdır. Bu tip polimerlerin hemen hemen hiç çözünürlükleri yoktur. Ancak bazıları derişik sülfürik asitte çözünür. Bu tip ftalosiyaninler, yüksek termal stabilite, iyi katalitik özellik ve elektrokimyasal aktivite gösterirler (Leznoff ve Lever, 1996).



Şekil 1. 13. A tipi polimerler

- **B Tipi Polimerler**

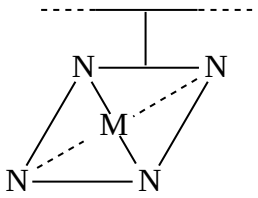
Ftalosiyanin molekülündeki metal atomu, polimer zincirinin bir parçasıdır. Bu tip polimerler, ftalosiyaninlerin dizilme şekillerinden dolayı yüksek iletkenliğe sahiptir (Leznoff ve Lever, 1996).



Şekil 1. 14. B tipi polimerler

- **C Tipi Polimerler**

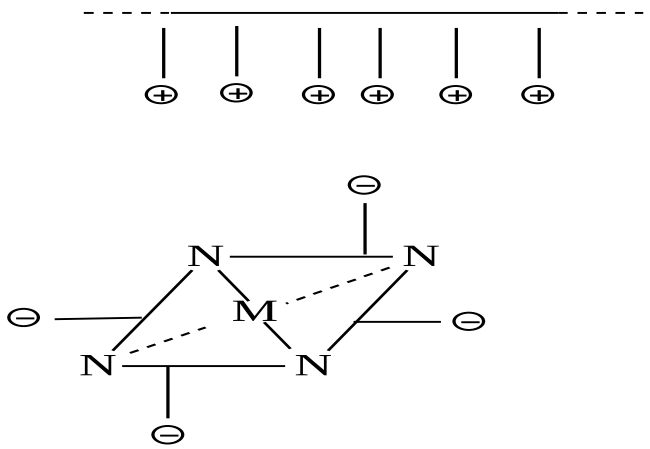
Bu tip polimerlerde ise, ftalosiyaninler polimer zincirine ligant üzerinden kovalent bağla bağlıdırlar. Lineer polimerlerdeki bu bağlanış şekli elektron transferi ve fotoelektron transferi reaksiyonları gibi konularda araştırmaların yapılmasını sağlayacak, çözünür polimerlerin eldesini mümkün kılar (Leznoff ve Lever, 1996).



Şekil 1. 15. C tipi polimerler

- **D Tipi Polimerler**

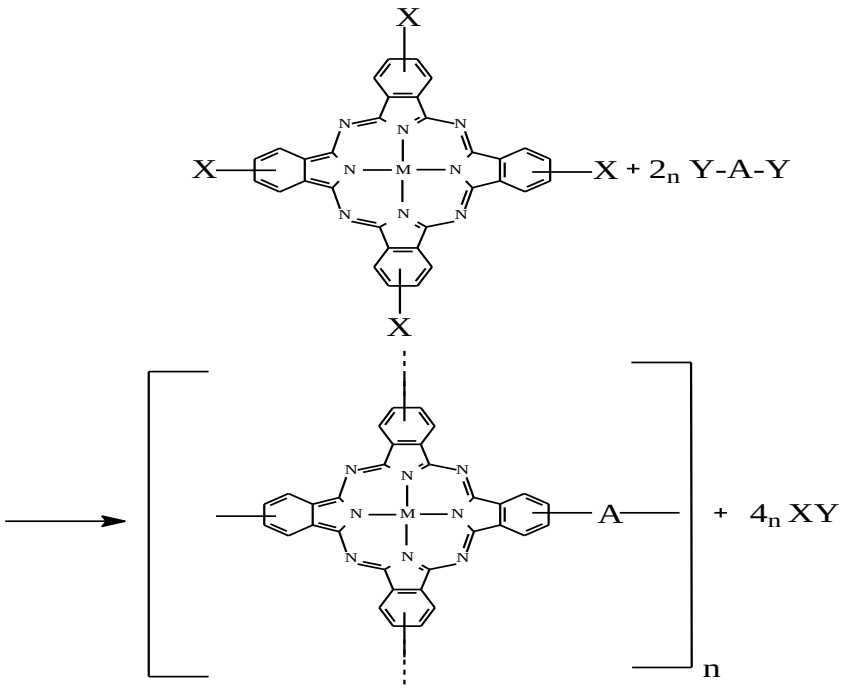
Bu tip polimerik ftalosiyaninlerin oluşumu bir polimerik donör ligantla metal ftalosiyaninin koordinatif olarak girişimi ile ya da yüklü bir polimer zincirinin yüklü bir ftalosiyanine elektrostatik olarak bağlanmasıyla gözlenir (Leznoff ve Lever, 1996).



Şekil 1. 16. D tipi polimerler

- **E Tipi Polimerler**

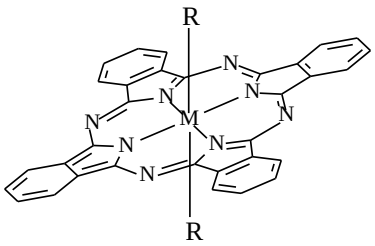
Bu en basit organizasyon, bir organik ya da inorganik polimer matriks'i içine fiziksel olarak Pc molekülün alınmasıyla oluşur. Bu tip materyaller boyar madde, katalizör ve aktif elektrot yüzeyleri olarak ilginç maddelerdir. Bifonksiyonel gruplu aromatik tetrakarboksilik asit türevlerinin polisiklotertamerizasyonu sonucu polimerik ftalosiyaninler sentezlenmiştir (Leznoff ve Lever, 1996).



Şekil 1. 17. E tipi polimerler

1.2.5.5. Eksenel Sübstitüe Ftalosiyaninler

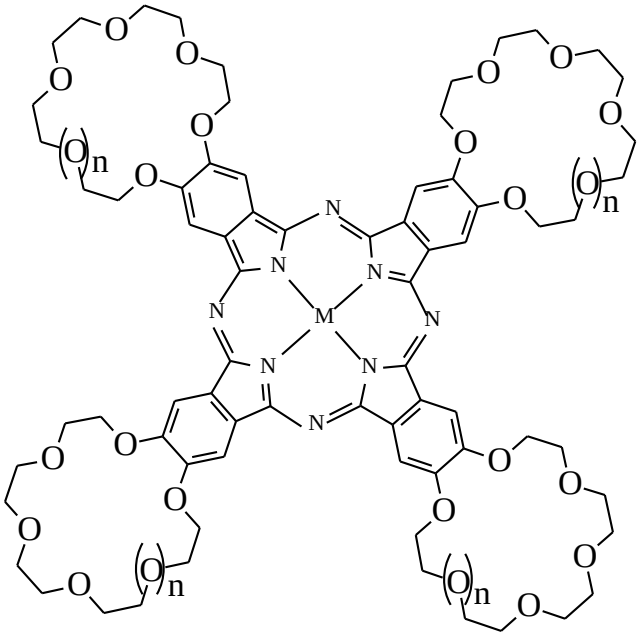
Bir metalli ftalosiyaninin merkez iyonuna eksenel ligantlar bağlanabilir. Bu şekilde yapılan eksenel sübstitüsyon çözünürlüğü artırır ve yüz yüze moleküller arası etkileşimi azaltır. Böylece, ilginç optik ve optoelektronik özellikleri bulunan malzemeler ortaya çıkar. Merkez metal iyonları +3 ya da +4 değerlikli olursa eksenel ligantlar kovalent bağlarla bağlanır. SiPc, GePc ve SnPc türevleri bu bileşiklere örnektir. Bundan başka, uygun ligantlar birçok merkez metal iyonuyla koordinasyon bağları oluşturur (Hanack vd., 1983). Böylece metalli ftalosiyaninlerin piridin ve kinolindeki çözünürlükleri artar.



Şekil 1. 18. Eksenel ligantlı ftalosiyaninler

1.2.5.6. Makro Halkalı Ftalosiyaninler

Sübstitüe grup olarak makrosiklik halka içeren ilk ftalosiyaninler, tetra (15-crown-5) sübstitüe ftalosiyaninlerdir. Bu bileşiklerden ilk olarak Cu ftalosiyanin türevi 1986 yılında Bekaroğlu ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada vardır. Daha sonra Bekaroğlu ve arkadaşları çalışmalarında 4',5'–m dibromobenzo(15-crown-5)'in kuru DMF içerisinde CuCN ile reaksiyonundan 4',5'-disiyanobenzo(15-crown-5) i ve bundan sonra hareketle metalsiz ftalosiyanin ile birlikte çeşitli metal ftalosiyanin türevlerini başarmışlardır (Ahsen vd., 1988).



M 2H n=1
M Cu n=0
M Cu n=1
M Cu n=2

M Fe n=1
M Co n=1
M Ni n=1

Şekil 1. 19. Crown eter halkası içeren sübstitüe ftalosiyaninler

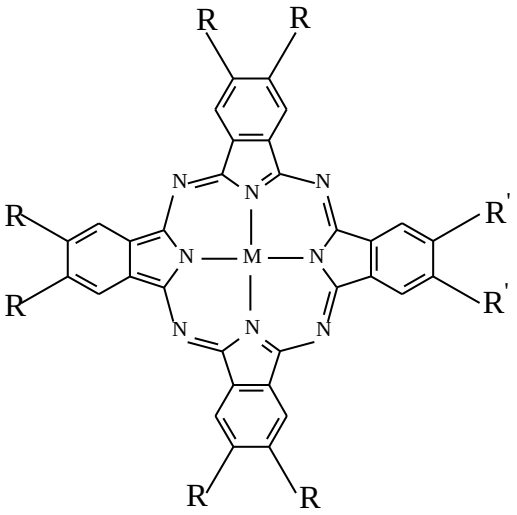
1990'lı yıllardan sonra özellikle Bekaroğlu ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmalarla 14-15 üyeli tetraaza makrosiklik içeren tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi başarılmış ve elde edilen bileşiklerin içerdikleri makro siklik tetradent ligatların metal iyonları ile koordinasyonları ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir (Gürek, 1991; Gürek, 1994). Ağar ve arkadaşları da 11 -12 üyeli diaza, triaza, oksaditiyodiaza, oksatetatiyo makrosiklik gruplar içeren sübstitüe bakır ftalosiyaninlerin sentezi gerçekleştirmişlerdir (Ağar vd., 1995; Ağar vd., 1999).

1.2.5.7. Asimetrik Ftalosiyaninler

Üzerinde farklı sübstitüent gruplar bulunduran ftalosiyaninler, oligomer ve polimer sentezlerinde Langmuir-Blodget film yapımında kullanılırlar (Sastre, 1996). Asimetrik ftalosiyaninlerin pek çoğu sıvı kristal özellik gösterir. Asimetrik ftalosiyaninler iki veya daha fazla farklı ftalonitril türevlerinin kondenzasyonu ile izomer karışımları halinden elde edilmektedir, fakat bu izomerleri birbirinden ayırmak güçtür.

Asimetrik veya düşük simetrili ftalosiyaninler periferal pozisyonlardaki sübstitüentlerin farklı olmasından dolayı bu şekilde adlandırılırlar. Bu tür asimetrik ftalosiyanin ve porfirazinler kendi kendine düzenlenme özelliklerinden dolayı son derece ilgi çekmektedirler.

Asimetrik ftalosiyaninleri sentezlemek için başlıca üç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar istatiksel karışım yöntemi, polimer destekli sentez yöntemi ve subftalosiyanin yöntemidir (Yu vd., 2007).



Şekil 1. 20. Asimetrik ftalosiyanin

1.2.6. Uygulama Alanları

1.2.6.1. Boyama

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyaninler tekstil dısında dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanin üretilmektedir.

1.2.6.2. Reaksiyon Katalizleme

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanin katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyanin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizör geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı yüzünden oldukça ilginçtir.

Metalli ftalosiyaninler suyun yararlı bir yakıt olan hidrojenle indirgenmesinde foto hissediciler olarak da önerilmektedir. Ftalosiyaninler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun metalli ftalosiyaninlerle kompleks yapıldığında oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalama reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal

FePc ya da CoPc'ler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere MPc bağlanır ve silika jelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir çünkü metalli ftalosiyaninin kendi kendine yükseltgenmesi olmaz.

1.2.6.3. Analiz

Birçok poliaromatik hidrokarbonlar kanser yapıcıdır. Endüstride uygulanan reaktif boyama yöntemiyle pamuk üzerine bağlanmış ftalosiyanin boyaların bu cins maddeleri adsorplama özellikleri vardır. Bu özellikleriyle su kirliliği analizlerinde kullanılırlar.

1.2.6.4. Kromatografik Ayırma

Aromatik bileşikler ftalosiyaninler üzerine çok iyi şekilde adsorplanırlar. Bu özellikten yararlanılarak silika jelin ftalosiyaninlerle kaplanmasıyla oluşturulan sabit faz üzerinde aromatik bileşikler kromatografi yöntemiyle ayrılabilirler.

1.2.6.5. Nükleer Kimya

İyonlaştırıcı radyasyona karşı çok iyi derecede kararlı olduklarından ftalosiyaninlerin nükleer kimyada birçok kullanımı vardır. Metalli ftalosiyaninlerin nötronlarla ışınlanması sonucu merkez metal atomundan zenginleşmiş radyonükleoidler (64Cu, 60Co, 99Mo gibi) üretilir.

Oluşan nükleoidler ftalosiyaninle şelatlaşmaz ve karışım sülfürik asitte çözülüp suda çöktürme sonrası filtrelenerek geride kalan MPc den ayrılır.

1.2.6.6. Fotodinamik Terapi

Fotodinamik tedavi, tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırıcı bir yöntemdir. Bu yöntemde periferal sübstitüe ftalosiyanin kompleksleri fotosensör olarak kullanılır. Fotosensör maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ısınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımaktayken uyarıldığında oluşan singlet oksijen farklı yönlerde iki elektron bulundurur ve temel haldekinden daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü olur.

Porfirin ve ftalosiyaninlerin absorpladıkları ısınların görünür dalga boyu aralığında olması bazı sınırlamalar getirmektedir. Fototerapi uygulanan hastanın kendini

uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir. Vücuda verilen fotosensör maddenin vücutta yayılmasını önlemek için izotiyosiyanat gruplar bulunduran yeni fotosensör maddeler sentezlenmiştir. Bu yeni tip maddeler kanser hücresine uygun olarak seçilen antikorun amin gruplarına bağlanmakta ve böylece fotosensör antikorla adreslenmektedir. Fotosensör takılı antikor vücuda verildiğinde bütün vücuda ya da bölgeye yayılmadan tümör hücrelerine toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında oluşan singlet kanserli hücreleri yok eder. Böylece, hasta güneş ışığı almış bile olsa diğer hücrelerde bir hasarlanma olmaz.

1.2.6.7. Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir.

Ftalosiyanin türevlerinin redoks özelikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyaninler nadir toprak metallerinin bisftalosiyaninleridir. Bu komplekslerin direk sentezleriyle genel formülü LnPc2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc2 olan nötral mavi bir ürün elde edilebilir.

1.2.6.8. Optik Veri Depolama

Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır (Emmelius vd., 1989). Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyaninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce bir film haline getirilen ftalosiyanin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir.

1.2.6.9. Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyaninler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azot oksitleri (NOx) gibi gazlar ve organik çözücü buharlarını hissederler (Zykowski ve Kennedy, 2000).

1.2.6.10.Diğer Alanlar

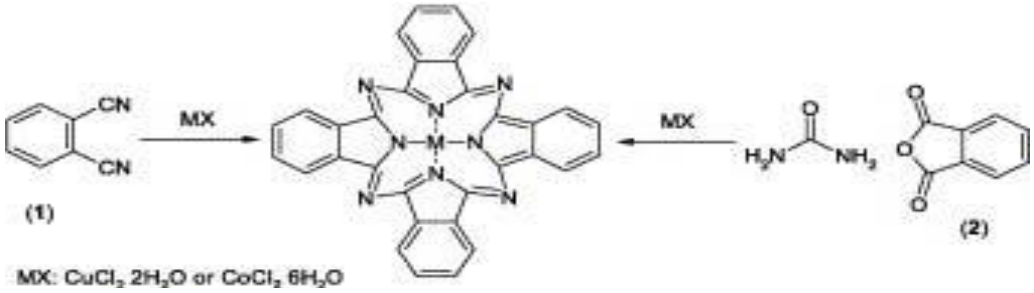
Metalli ftalosiyaninler, moleküllerin birbirlerine paralel dizildikleri kristaller oluşturduklarında iyot gibi bir elemanla uygun doplama yapılırsa "moleküler metaller" oluşur.

Metalli ya da metalsiz ftalosiyaninler kullanılarak görünür ışığı tutup kızılötesi (IR) ısınları geçiren optik filtreler yapılır. Yaşanılan ortamlarda havada bulunan istenmeyen kokuları uzaklaştırıcı filtrelerde, korozyon önleyicilerde, yüksek sıcaklıkta çalışan katı yağlayıcılarda, fotovoltaik hücrelerde yük ayırmada, sıvı kristal göstergelerde, non-lineer optik malzemelerinde, fotoiletken olarak kırmızıya hassas yeni fotokopi uygulamalarında ve lazer boyalarda kullanımları üzerine de araştırmalar sürmektedir.

1.2.7. Ftalosiyaninlerin Mikrodalga ile Sentezi

Son yıllarda ftalosiyanin bileşiklerinin bilinen klasik sentez yöntemlerinin yanı sıra yeni sentez yöntemleri geliştirmek için yapılan çalışmalar giderek hız kazanmaktadır. Geliştirilen bu yeni yöntemlerle daha kolay, daha ekonomik, daha kısa sürede ve daha verimli reaksiyonlar geliştirmek amaçlanmaktadır. Geliştirilen bu yöntemlerin başında mikrodalga (MD) enerjisi kullanılarak yapılan reaksiyonlar gelmektedir. Mikrodalga enerjisi 1980'li yılların ortalarından itibaren kimyasal reaksiyonlarda kullanılmaya başlanmıştır. Mikrodalga enerjisi kullanılarak kimyasal reaksiyonlar daha kısa sürede ve verimli gerçekleşmektedir. Ayrıca bu reaksiyonlar genellikle çözücüsüz ortamda gerçekleştiğinden daha temiz şartlar altında oluşmakta ve oluşan ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir. Bu nedenle bu tip reaksiyonlar temiz kimya sınıfına girerler (Gedye vd., 1986; Varma, 1999).

Aleksandra Burczyk ve çalışma arkadaşları çözücüsüz ortamda aşağıdaki reaksiyon gerçekleştirmiştir. Şekil 1.21'de 1.2-ftalonitrilden ya da ftalik anhidrit ve üreden bakır ve kobalt ftalosiyanin sentezi gösterilmektedir. Düşük reaksiyon süresi, yüksek verim ve kolay prosedür nedeniyle bu yöntem klasik yöntemlere tercih edilmektedir (Hallas ve Towns, 1997).



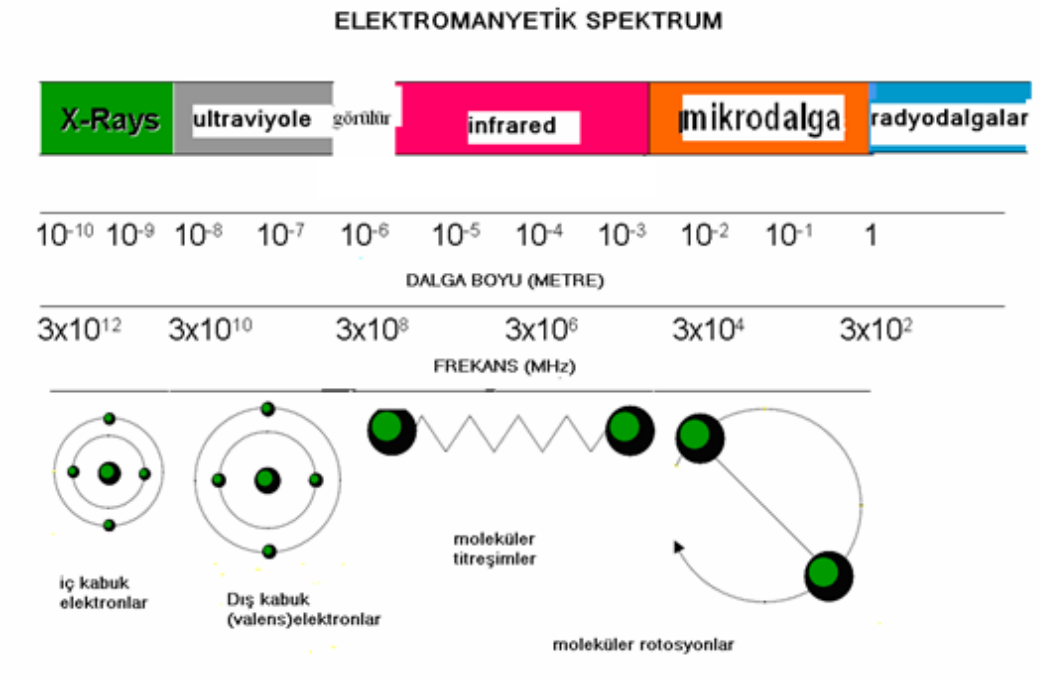
Şekil 1. 21. Mikrodalga ile yapılan ftalosiyanin sentezi

Sübstrat	**Zaman (dakika)**	**Verim (%)**	**Koşullar**
$CuCl_2.2H_2O$	15	88	MD
$CuCl_2.2H_2O$	15	20	Klasik

1.3. Mikrodalga Nedir ?

Mikrodalgalar elektromanyetik spektrumda infrared dalgaları ile radyo dalgaları arasında bulunur. Mikrodalgalar elektrik ve manyetik alandan oluşan, magnetron ile yayılan yüksek frekanslı elektromanyetik dalgalardır. Frekans aralığı 300 MHz ile 30 GHz arasında değişir. Bu frekans 1 m ile 0,01 m arasında bir dalga boyuna eşdeğerdir. Bununla birlikte laboratuar reaksiyonlarında 2,45 GHz (dalga boyu olarak 12,2 cm) frekansı tercih edilir (Taylor vd., 2005).

Mikrodalgalar çok kısa dalgaboylu elektromagnetik dalgalardır. Dalgaboyu olarak radyo dalgaları kilometrelerle, televizyon dalgaları metrelerle, mikrodalgalar santimlerle ve kızılötesi dalgalar mikronlarla ölçülmektedir (Taylor vd., 2005)



Şekil 1. 22. Elektromanyetik spektrum

1.4. Mikrodalga Madde Etkileşimi

Mikrodalga ışımayla maddelerin etkileşimi farklı olduğundan bütün maddeler mikrodalga ısıtma için uygun değildir. Mikrodalgayla etkileşimine göre maddeler aşağıdaki gibi kabaca sınıflandırılabilir (Hayes, 2002).

❖ Mikrodalgaya karşı geçirgen olan maddeler; mesela kükürt, teflon, cam, seramik, plastik, kâğıt. Bunlar mikrodalgaları geçirirler fakat ısınmazlar. Bunlardan teflon inert olduğundan, mikrodalga sistemleri için reaksiyonlarda en yaygın kullanılan geçirgen maddedir.

❖ Mikrodalgayı yansıtan maddeler; metaller mikrodalga enerjiyi yansıtırlar ama ısınmazlar.

❖ Mikrodalgayı soğuran (absorbe eden) maddeler; polar çözücüler ve polar reaktifler

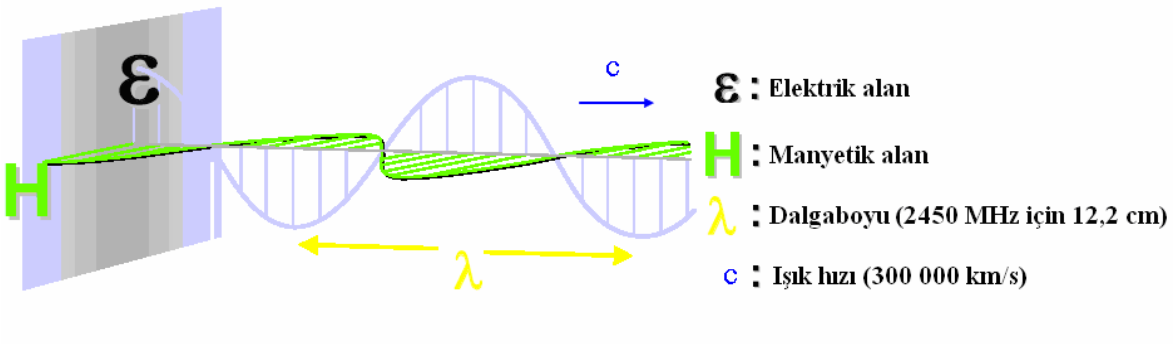
Bir metal gibi kuvvetli iletken bir madde mikrodalga ışımasına uğrarsa mikrodalga büyük ölçüde metal yüzeyinden yansır. Ancak metal, mikrodalga tarafından etkili bir şekilde ısıtılmaz. Mikrodalganın elektrik alandaki etkisi, elektronların serbest bir şekilde metal yüzeyinde hareketi ve bu elektron akışı metali bir direnç mekanizması üzerinden ısıtır. Bunun aksine porselen gibi yalıtkanlar durumunda, mikrodalga porselenden hiçbir absorbsiyona veya ısıtmaya sebep olmaksızın geçer (Hayes, 2002).

Şekil 1. 23. Mikrodalga madde etkileşimi

Bir kimyasal bağa ait enerji ortalama 84–335 kJ/mol'dür. Mikrodalga fotonlarının enerjisi ise 0,123 kJ/mol kadardır. Bu sebeple mikrodalgalar yapıyı direk etkileyemezler, iyonlaştıramazlar ve bağları kıramazlar. Dolayısıyla 2450 MHz'lik frekans ile sadece moleküllerdeki dönme hareketleri etkilenebilir. Ancak bu frekansta dalgalar çalışılan numuneler içerisinde kolayca ilerleyebilir. Mikrodalga enerjiyi soğurarak (absorbe ederek) uyarılan moleküllerin sadece kinetik enerjileri artar. Böylece aktivasyon enerji engelini asmak için gereken enerji sağlanır ve reaksiyon daha hızlı ilerler (Ertürk, 2003)

1.4.1. Mikrodalga Isıtma Mekanizması

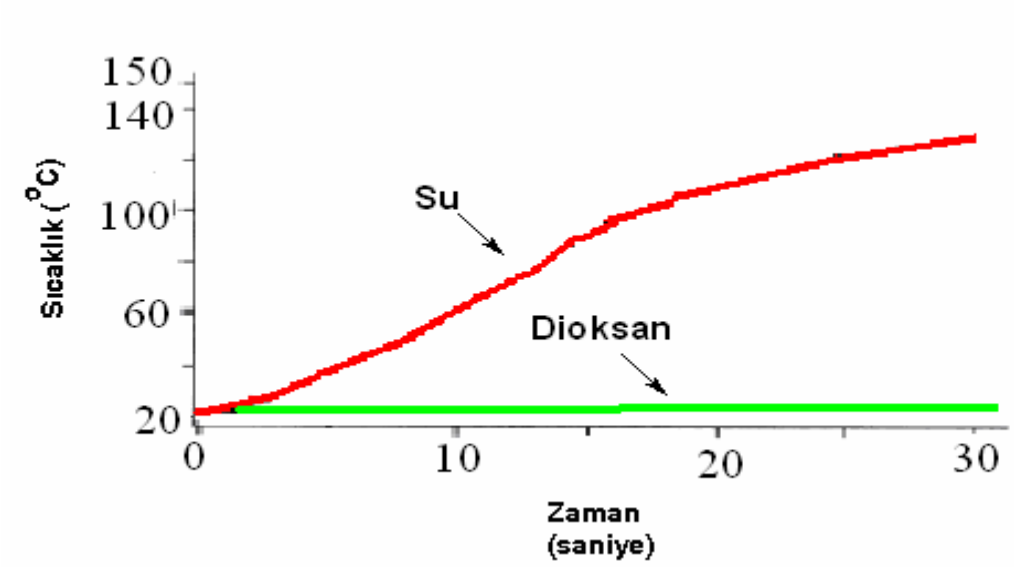
Bütün elektromanyetik ışımalar gibi mikrodalga ışımanın da iki bileşeni vardır. Bunlar manyetik alan ve ona 90° dik olarak yer alan elektrik alan bileşenidir. Mikrodalga ışınlarla ısıtma işlemi için gereken enerji transferini elektrik alan sağlar. Burada manyetik alanla ilgili etkileşimler önemsizdir (Strauss ve Trainor, 1995).



Şekil 1. 24. Bir elektromanyetik ışının bileşenleri

Mikrodalga, fırın içindeki magnetron adı verilen vakum tüpünden üretilir. Magnetron 60 Hz'lik elektrik enerjisini mikrodalgaya dönüştürür. Üretilen mikrodalgalar foton olarak adlandırılan ışın tanecikleri halinde yayılır. Mikrodalga fotonları düşük düzeyde enerjiye sahiptir.

Dioksan ve su içeren iki farklı örnek mikrodalga cihazında, sabit enerji ve sabit bir sürede ısıtılırsa son sıcaklık suda daha yüksektir.



Şekil 1. 25. Dioksan ve suyun 150 watt mikrodalga cihazındaki sıcaklık değişimi

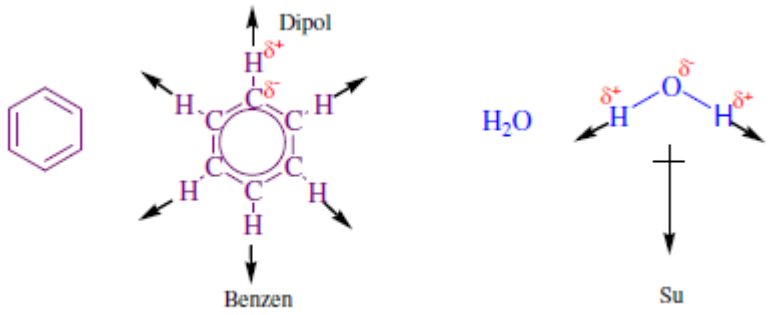
Bu olayın sebebini anlamak için mikrodalga dielektrik ısıtmanın mekanizmasını anlamak gerekir. Elektromagnetik spektrumun tamamında olduğu gibi, mikrodalga spektrum da elektrik alan bileşeni ve magnetik alan bileşeni olmak üzere iki bileşenden oluşmuştur. Elektrik alan dielektrik ısıtma için sorumlu olan bu iki önemli mekanizma tarafından etkilenir.

Mikrodalga ile enerji transferi, klasik ısıtmada olduğu gibi iletim yoluyla gerçekleşmez. Maddenin dielektrik özelliklerine bağlı olarak değişir. Dielektrik sabiti büyük olan maddeler mikrodalgaları daha iyi soğurarak (absorbe ederek) kolayca ısınırlar. Bu maddeler dipolar polarizasyon ve iyonik iletim seklinde iki ısıtma mekanizmasına göre ısınırlar (Strauss ve Trainor, 1995).

1.4.1.1. Dipolar Polarizasyon

Madde ile mikrodalga elektrik alan bileşeninin etkileşmelerinden biri dipolar polarizasyon mekanizması olarak adlandırılır. Dipolar polarizasyon polar moleküllerde üretilen ısı ile ilgili bir işlemdir. Su molekülünde olduğu gibi dipol momente sahip bir madde mikrodalgalar ile ışınlandığında ısınır (Lidström, 2001).

Komşu atomlar arasındaki az bir yük farkı bir dipole sebep olur. Bir molekülün net elektrik dipolü, elektrik dipollerinin vektörel toplamıdır. Benzende her bir dipol vektörü karşıt yöndeki vektör tarafından sıfırlanır. Bunun sonucunda benzen polar bir yapıya sahip değildir ve benzen mikrodalga ısınlara maruz bırakıldığında ısınmaz. Fakat su polardır ve mikrodalga ışımaya maruz kaldığında ısınır (Douthwaide, 2004).

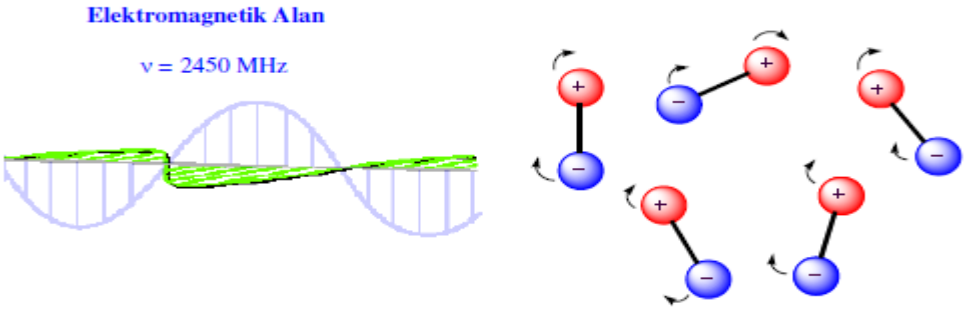


Şekil 1. 26. Dipol momente sahip su ve dipol momente sahip olmayan benzenin yapıları

Dipolar polarizasyon ile ısı oluşumu; moleküllerin polaritesine, alana göre dizilme yeteneklerine ve durulma zamanına bağlıdır.

Düşük frekanslı ışınların madde ile etkileşiminden, çok az ısı açığa çıkar. Çünkü dipol, temel hale dönmek için gereken süreye sahiptir. Yüksek frekanslı ışınlarda, elektrik alan dipollerin temel hallerine dönmesi için gereken süreden daha hızlı değiştiği için dipoller dönmezler ve hareket olmadığı için enerji transferi gerçekleşmez. Buna

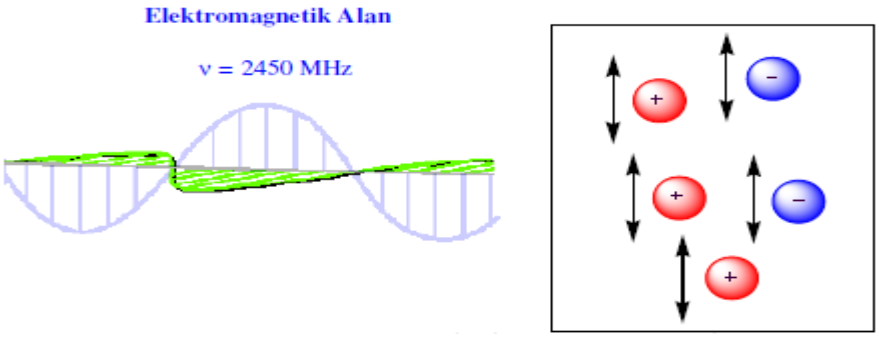
bağlı olarak da ısınma gözlenmez. 2450 MHz Mikrodalgada ise alan değişimi için gereken süreyle dipollerin cevap verme süresi yaklaşık olarak aynıdır. Yani polarizasyon elektrik alan değişiminden daha yavaş ilerler. Bu şekilde meydana gelen hareketler komşu moleküller arasında sürtünme ve çarpışmaya neden olur. Sonuçta da ısı oluşur. Bu şekilde mikrodalga etkisiyle ısıtmaya dielektrik ısıtma denir (Mingos ve Baghurst, 1991).



Şekil 1. 27. Dipollerin değişen elektriksel alana karşı gösterdikleri davranış

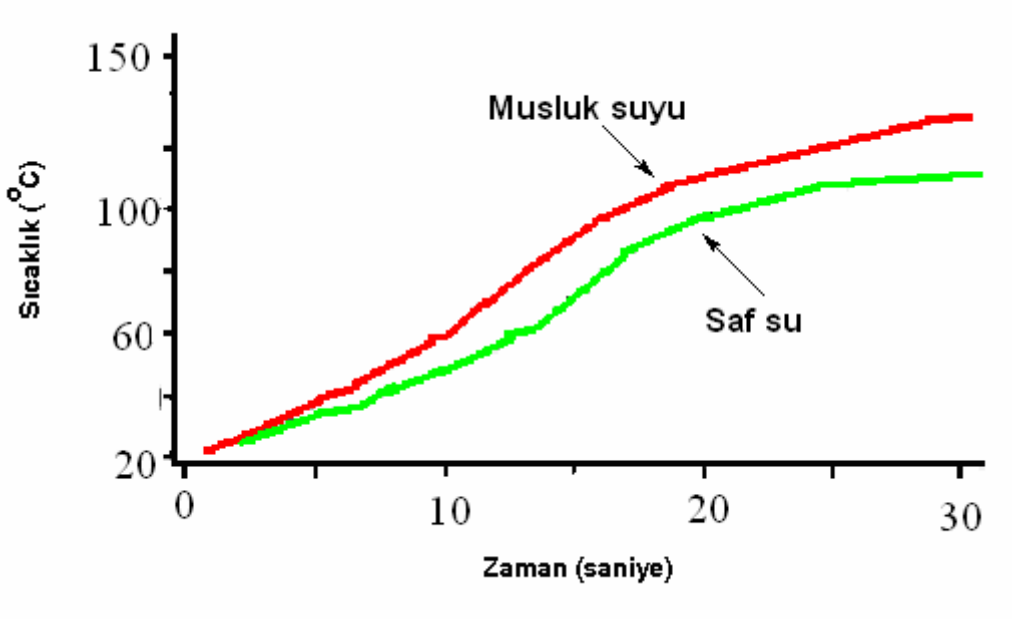
1.4.1.2. İyonik İletim

Madde ile mikrodalga elektrik alan bileşenlerinin ikinci büyük etkileşmesi iyonik iletimdir. İyonlar ya da iyonik türler içeren bir çözelti elektrik alanın etkisi altında iken çözelti boyunca bu iyonlar hareket eder. Bu esnada çarpışmaların sayısındaki artış sebebiyle enerji harcanır. Kinetik enerji ısıya dönüşür.



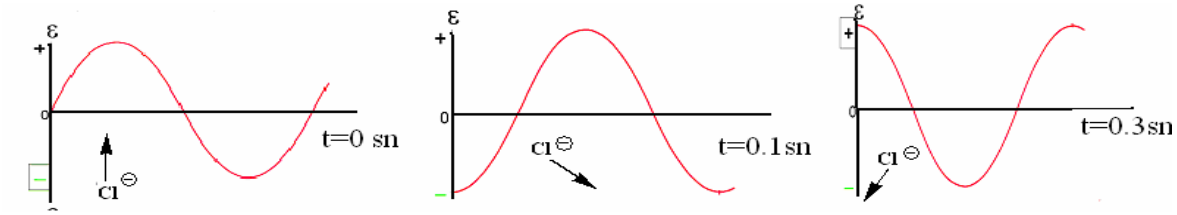
Şekil 1. 28. Çözelti ortamında değişen elektrik alanla iyonların etkileşimi

İyonik iletim ısı oluşturma kapasitesi bakımından dipolar polarizasyon mekanizmasından daha güçlü bir etkileşmedir. Çünkü dipolar polarizasyon mekanizmasıyla oluşan ısı iletim mekanizmasına eklenir. Saf su ve musluk suyu sabit güç ve zaman da mikrodalga ile ısıtılmış ve sonuçta musluk suyunun daha hızlı ısındığı görülmüştür.



Şekil 1. 29. Musluk suyu ve destile suyun 150 watt mikrodalga da sıcaklık artışı

Bu olay şu şekilde açıklanabilir: İyonları içeren veya hidrojen bağlı kümeyle izole edilmiş iyon içeren bir çözelti, bu örnekte iyonlar, elektriksel alanın etkisi altında çözeltiye doğru hareket edecek, artan çarpışma oranından dolayı enerji harcanacak ve kinetik enerji ısı enerjisine dönüştürülecektir.



Şekil 1. 30. Suda klor iyonlarının mikrodalga elektriksel alanla etkileşimi

1.5. Azo Boyar Maddeler

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerin sayısı, diğer boyarmadde türlerinin toplamına eşittir. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubuna rastlanır. Bu bakımdan azo boyarmaddeleri sınıfı en büyük organik boyarmadde sınıfıdır.

Azo bileşikleri, yapılarındaki kromofor grup olan azo (-N=N-) grubu ile karakterize edilirler. Bunlardan boyama özelliğine sahip olanlara azo boyarmaddesi denir. Bu gruptaki azot atomları, sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına o bağı oluşturarak bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik veya heterosiklik halka, diğeri alifatik zincire bağlı grup olabilir. Alifatik azo bileşiklerinin renk şiddetleri düşük olduğundan azo boyarmaddeleri genellikle aromatik azo bileşikleri ile oluşturulur. Azo boyarmaddeler Ar_1-N=N-Ar_2 (aromatik azo bileşikleri), R_1-N=N-R_2 (alifatik azo bileşikleri), R-N=N-Ar (alifatik-aromatik azo bileşikleri) formülleriyle gösterilir.

Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Bu sınıf boyarmaddelerin hepsi sentetik olarak elde edilirler. Sentezlerin sulu çözelti içinde ve basit olarak yapılması yanında, başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azo boyarmaddesinin elde edilebilmesini mümkün kılar. Başta tekstil sanayi olmak üzere, lak boya, poliografi, lastik, deri, plastik materyaller, sentetik liflerin üretimi ve diğer sanayi dallarında yaygın olarak kullanılır. Muhtelif sanayi alanlarında kullanılan boyaların yarısı azo boyalarıdır (Başer ve İnanıcı, 1990).

1.5.1. Azo Boyar Maddelerin Elde Edilmesi

Azo boyarmaddelerinin sentezlerinde başlıca iki ayrı yöntem uygulanabilir. Bunlardan biri azo grubunun oluşturulmasma dayanan, diğeri ise üzerinde azo grubu bulunan bileşiklerle yapılan sentezlerdir. Bu sentezler, farklı yöntemler uygulanarak gerçekleştirilir.

Azo grubunun oluşturulmasına dayanan sentez yöntemleri,

1- Kenetlenme reaksiyonu
2- Aminlere nitro bileşiklerinin katılması
3- Nitro bileşiklerinin indirgenmesi
4- Amino bileşiklerinin oksidasyonu

Azo grubu içeren bileşiklerle yapılan sentez yöntemleri,

1- Korunmuş amino gruplarının açılması

2- Amino azo bileşiklerinin indirgenmesi

3- Fenolik hidroksi gruplarının açillenmesi veya alkillenmesi

4- Metal kompleksi oluşturulması

Bu yöntemlerden en önemlisi kenetlenme reaksiyonudur. Bunun dışındaki yöntemlere ancak azo kenetlenmesinin yapılamadığı durumlarda başvurulur. Azo boyarmadde elde edilmesi iki aşamadan oluşur:

a) Diazolama reaksiyonu

b) Kenetlenme reaksiyonu

1.5.1.1. Diazolama Reaksiyonu

Diazolama başlangıç maddesi, aromatik yapıda bir primer amindir. Diazonyum tuzlan, primer aromatik aminlerin sodyum nitrit ($NaNO_2$) ve mineral asitler (HC1, H_2SO_4**,** vb.) ile soğukta reaksiyona sokulması sonucu elde edilmektedir. Alifatik azo bileşikleri, renk kuvvetleri düşük ve güçlü patlayıcı oldukları için kullanılmaz.

$$Ar\text{-}NH_2 + 3\ HX + NaNO_2 \rightarrow [Ar\text{-}N{\equiv}N]^+X^- + NaX + H_2O$$

Ar: Aril, X: Cl^-, Br^-, NO_3, HSO_4^-

Diazolama reaksiyonlarında asit olarak genellikle hidroklorik asit tercih edilmektedir. Çünkü diğer asitlerle elde edilen diazonyum tuzlarına nazaran daha kolaylıkla çözünen diazonyum tuzları oluşturmaktadır. Fakat, zayıf bazik aminlerin kullanılması durumunda sülfürik asit kullanılır. Zayıf bazik karakterdeki aminlerin diazolandırılmasında stokiyometrik miktardan daha fazla hidrojen iyonu gerekir. Fazla asit ilavesi, amin-amonyum dengesinin reaktif olmayan amonyum iyonları yönüne gitmesini engeller.

Diazolama reaksiyonları sırasında 1 mol aromatik amine karşı 3 mol asit kullanılmaktadır:

• Asidin 1 molü ortamı asitlendirmek için kullanılmaktadır:

Ortamın asidik olması diazonyum tuzunun kararlılığı için gereklidir. Aksi halde nötral ortamda (örnek anilin ise) diazonyum tuzu değişmemiş anilinle reaksiyona girerek diazo amino benzen oluşur.

$$C_6H_5\text{-}N_2^+Cl^- + C_6H_5\text{-}NH_2 \rightarrow C_6H_5N{=}NH\text{-}C_6H_5 + HCl$$

- 1 molü nitröz asit oluşumunda kullanılmaktadır

Nitröz asit zayıf ve kararsız bir asit olduğu için reaksiyon ortamında ve soğukta elde edilir.

$NaNO_2 + HCl \rightarrow HONO + NaCl$

- 1 molü de diazonyum tuzunun oluşumunda kullanılmaktadır.

$Ar\text{-}NH_2 + 2HX + NaNO_2 \rightarrow [\ Ar\text{-}N{\equiv}N]^+X^- + NaX + H_2O$

Diazolama sırasında amine eşdeğer miktardan %10 fazla $NaN0_2$ katılmalıdır. Aminli ve asitli çözeltiye $NaNO_2$ damla damla katılır. Çünkü reaksiyon ekzotermiktir. Daha sonra karışım KI'lü nişasta kağıdı ile test edilir. Mavi bir renk nitröz asidin aşırısını gösterir. Buda reaksiyonun tamamlandığı anlamına gelir.

$2HNO_2 + 2KI + 2HC1 \rightarrow 2KC1 + I_2 + 2NO + 2H_2O$

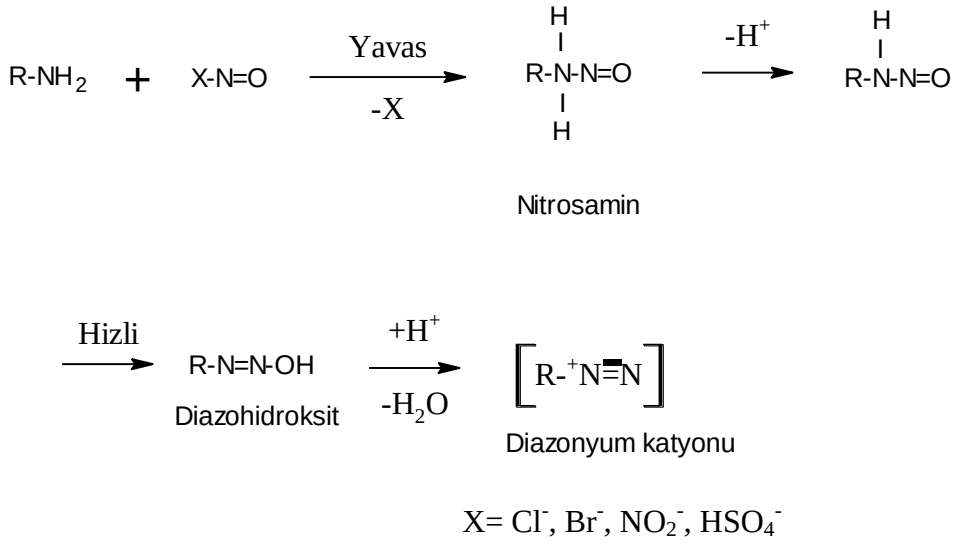
Diazonyum tuzlarını iyi bir verimle oluşturmak için kullanılan aşın nitröz asit reaksiyon sonunda üre veya sülfamik asit ile parçalanabilir.

Diazolama reaksiyonunda kullanılan aminin çözünürlüğü ve bazik gücü dikkate alınarak farklı yöntemler geliştirilmiştir. Zayıf bazik aminlerin diazolandınlmasında derişik H_2SO_4 kullanılır. Sülfonik veya karboksilik asit bulunduran aminlerin anorganik asitlerdeki çözünürlükleri az olduğundan sulu yada zayıf alkali ortamda çözülürler. Stokiyometrik miktardaki $NaNO_2$ ilavesinin ardından soğuk ortamda kanştırılarak asit ilavesi yapılır.

Suda çok zor çözünen veya hiç çözünmeyen aminlerin diazolanması buzlu asetik asit, alkol-su karışımında veya uygun organik çözücü ortamında gerçekleştirilir.

Diazonyum tuzları düşük sıcaklıklarda kararlıdır. Bunun için reaksiyon sırasında sıcaklık 0-5°C arasında olmalıdır. Yüksek sıcaklıklarda N_2 gazı çıkması sonucu diazonyum katyonu fenole dönüşür.

Diazolama reaksiyonunun mekanizması aşağıdaki gibidir:



Şekil 1. 31. Diazonyum reaksiyon mekanizması

Amino grubunun nitrozolandırılması diazolandırma reaksiyonunda temel basamaktır. Nitrozolandırmada elektrofil bileşen olarak rol oynayan nitrozil iyonu NO^+ dur. Çözeltide nitrit asit, nitrozoasidyum katyonu şeklinde bulunur.

$HO\text{-}N=O + H^+ \rightarrow H_2O^+\text{-}N=O$

Bu madde su ile nitrozil iyonu oluşturmak üzere parçalanır ve sistemdeki X^- bazı ile X-N=0 katılma bileşiğini meydana getirir.

$H_2O^+\text{-}N=O + X^- \rightarrow X\text{-}N=O + H_2O$

Diazonyum iyonu bir Lewis asididir. Hidroksit iyonu ilavesi ile diazobidroksit yani Bronsted asidine dönüşür. Bu bileşikten bir protonun ayrılması ile de diazotat anyonu meydana gelir. Kuvvetli bazik ortamda diazonyum katyonu diazotat iyonuna dönüşür ve kenetlenme reaksiyonu oluşmaz.

1.5.1.2. Diazonyum Tuzlarının Kenetlenme Reaksiyonları

Aromatik diazonyum tuzlan, güçlü elektron veren gruplar içeren aromatik bileşiklere karşı etkili elektrofillerdir. Bu şekilde diazonyum katyonunun aromatik halkaya bağlanmasıyla azo bileşiklerinin oluşması reaksiyonuna kenetlenme denir.

Diazonyum iyonları oldukça zayıf elektrofilik reaktifler olduklarından ancak X: -OH, NH_2, -NHR vb. gibi elektron verici sübstitüentler taşıyan aromatik bileşikler ile reaksiyon verirler. Bu tür bileşiklere kenetlenme bileşeni denir. Diazonyum tuzu

elektrofil özelliği nedeniyle nükleofil bileşiklerle yani aromatik primer, sekonder ve tersiyer aminler, naftol ve fenol bileşikleri ile reaksiyona girebilirler.

Diazo kenetlenme reaksiyonunun mekanizması elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonuna da (SN2) benzetebiliriz. Burada diazonyum katyonu bir elektrofilik katyondur. Reaksiyon kenetlenme bileşeninin p- pozisyonunda meydana gelir. Çünkü sübstitüentler (X) o- ve p- yönlendirici gruplardır. Elektron verici olarak OH grubu taşıyan fenoller, anilin türevleri ile para pozisyonundan daha yüksek verimli bileşikler verirler, p- pozisyonu dolu ise kenetlenme reaksiyonu o- yerinden olur.

Azo kenetlenmesinde yalnız diazo bileşiğinin değil, kenetlenme bileşeninin de durumu hesaba katılmalıdır. Reaksiyon sırasında diazonyum tuzu diazonyum iyonu halinde, kenetlenme bileşenleri ise fenolat anyonu, enolat anyonu ve serbest amin şeklinde olmalıdır. Yani diazonyum katyonunun pozitif yükünü ve kenetlenme büeşeninin de negatif yükünü artıran herhangi bir etken kenetleme reaksiyonunu kolaylaştırır. Burada bazikliği arttırmakla nükleofil substratlann aktivitesi arttırılır. Örneğin fenollerde fenolat anyonunun reaktifliği, fenolden daha yüksektir. Aminlerde ise serbest amin halinde iken aktiftik, amonyum katyonundan daha büyük olur.

$$Ar\text{-}O^- > Ar\text{-}OH \qquad\qquad Ar\text{-}NH_2 > Ar\text{-}^+NH_3$$

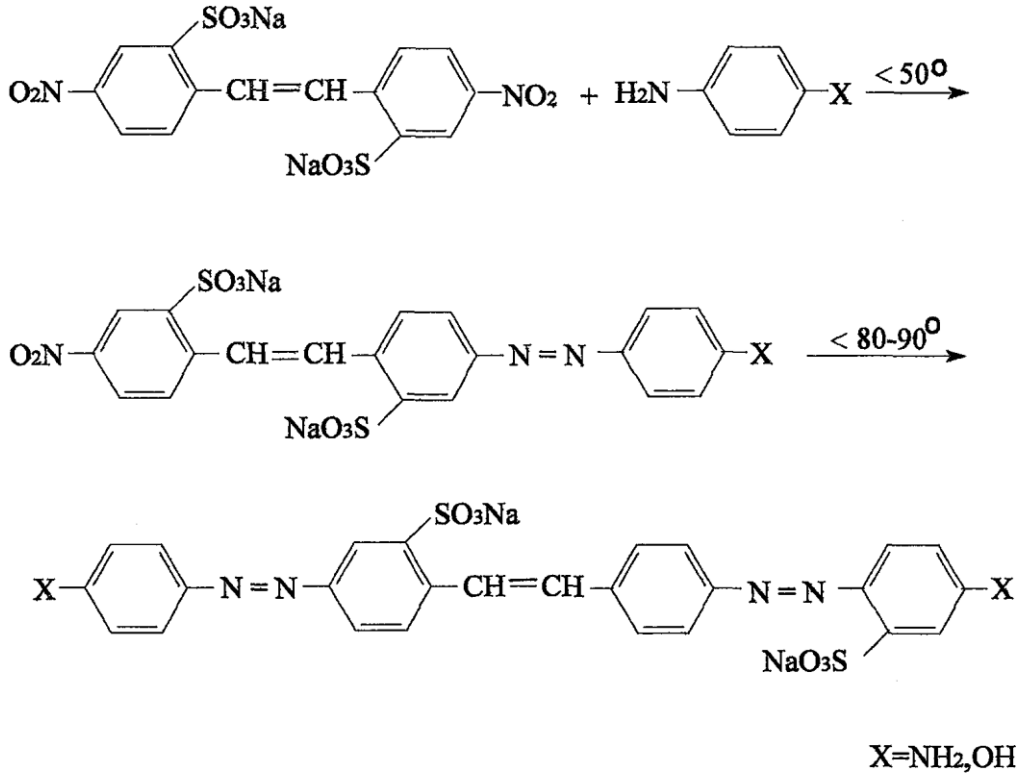
Bu nedenle kenetleme reaksiyonları, hem diazo hem de kenetlenme bileşenleri için bir optimum pH aralığında yapılmalıdır. Bu değerler aromatik aminlerde pH= 4-9, enollerde pH=7-9 ve fenollerde ise pH=9'dur. Kuvvetli bazik ortamlarda ise diazonyumdan diazotat anyonu meydana gelir. Optimal pH değerleri tampon sistemleri ve alkali ile sabit tutulur.

1.5.1.3. Aminlere Nitro Bileşiklerinin Katılması

Azo bileşiklerinin ikinci elde edilme yöntemi olan bu reaksiyon aşağıdaki şekilde formüllendirilir.

$$R\text{-}NO_2 + H_2N\text{-}R_1 \rightarrow R\text{-}N = N\text{-}R_1 + H_2O\ (+O)$$

Reaksiyonda aminlerin fazlası alınır. Çünkü reaksiyon sırasında aminlerin bir kısmı simetrik azo bileşiklerine (R-N = N-Rı) dönüşebilir. Bazı reaksiyonlarda azoksi bileşiğinin de oluştuğu gözlenmiştir. Reaksiyon, amin ve nitro bileşiklerinin sulu NaOH çözeltisi içinde 40-120°C aralığında bir saat süreyle ısıtılmasıyla meydana gelir. Aromatik aminlerle yapılan reaksiyonlarda elektron veren substitüentler kondensasyonu hızlandırırken, elektron alanlar yavaşlatır.

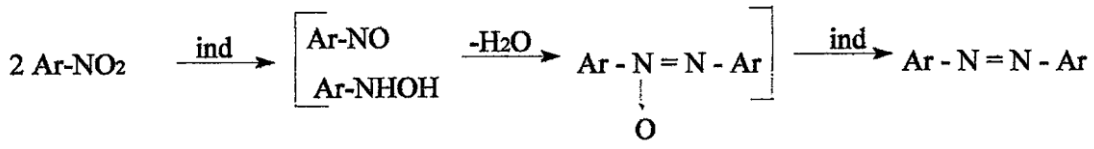


Şekil 1. 32. Mono-azo ve di-azo boyarmaddelerin sentezlenmesi

4-4'-dinitro-stilben-2-2' disülfonik asit ve aromatik aminden oluşan kondensasyon ürünü tekrar bir aromatik aminle reaksiyon verebilir. Böylece mono-azo ve diazo boyarmaddeleri sentez edilebilir. Bu yöntemle, teknik önemi olan ve pamuk boyanmasında kullanılan substantif (direkt) boyarmaddeler elde edilebilir.

1.5.1.4. Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi

Nitro bileşiklerinin indirgenmesinde önce ara ürün olarak nitroso ve hidroksil amin türevleri meydana gelir. Bunların kendi aralarında kondensasyonu sonucu oluşan bileşiğin indirgenmesi ile de azo bileşikleri meydana gelir.

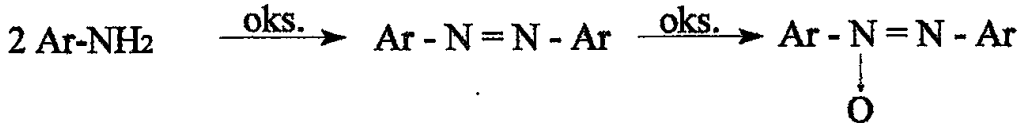


Şekil 1. 33. Nitro bileşiğinin indirgenmesi

Bu yöntem simetrik azo bileşiklerinin sentezi için uygundur. Çünkü iki ayrı nitro bileşiği alınırsa çeşitli kombinasyonlar ortaya çıkar, indirgen maddelerden en önemlisi glikozdur. Ayrıca alkoller, hidrazin, Zn ve Fe de kullanılmaktadır.

1.5.1.5. Amino Bileşiklerinin Oksidasyonu

Primer aromatik aminler uygun oksidasyon maddeleri ile simetrik azo bileşiklerini verirler. Bazı durumlarda azo basamağından sonra oksidasyon devam ettiğinden azoksi bileşikli karışımlar oluşabilir.



Şekil 1. 34. Amino bileşiklerinin oksidasyonu

En uygun oksidasyon maddesi hipoklorittir. Ayrıca peroksit bileşikleri, sodyum perborat, kromik asit de kullamlabilir (Hallas ve Towns, 1997).

1.5.2. Azo Boyarmaddelerinin Özellikleri

Azo boyarmaddelerinin kimyasal yapı farklılığından dolayı ortaya çıkan özellikleri çözünürlük, renklilik, stereoizomerizm ve spektroskopik özellikleri olarak dört başlık altında incelenebilir.

1.5.2.1. Çözünürlük

Azo boyalarının yapılarında hidroksi ya da amino grupları bulunduğundan asidik veya bazik özelliğe sahiptirler. Sülfo grubu içeren azo boyalar Na tuzları şeklinde (çözünen boyalar) ve çözünmeyen Ba ve Ca tuzları şeklinde kullanılırlar. Yapılarında sülfo (sülfonik $-SO_3H$**),** karboksil (karboksilik -COOH) grupları gibi asidik ve amin (NH_2, $-NH_xRy$) gibi bazik karakterli grup varsa bu tür azo boyaların tuzları suda çözünür (Başer ve İnanıcı, 1990; Karakuş, 1996).

1.5.2.2. Renklilik

Azo boyalar sınıfına bütün renkli boyalar (sarı, kırmızı, mor, mavi, yeşil, kahve, siyah) dahildir. Bileşiğin türüne göre değişen ve renkliliği sağlayan yapısal özelliklerin

farklı sayıda olması ve yine bu yapının boya molekülü üzerinde farklı yerlerde bulunmalarına göre farklandırılırlar. Azo boyalarının yapılarından kaynaklanan bir renk ilişkisi vardır. Bu durum moleküldeki azo gruplarından kaynaklanır ve moleküldeki azo grubu sayısı arttıkça renk koyulaşır.

Bileşiğin renkli olmasını sağlayan yapısal faktörleri üç grup altında incelemek mümkündür (Özcan, 1984; Başer ve İnanıcı, 1990).

- Molekülde π elektronlanın varlığı ve yeterli sayıda olması:

Molekülde *σ* elektronlarının yanında π elektronu bulunduran bileşikler (doymamış bileşikler) π→π* geçişlerini sağlamak amacıyla seçimli absorpsiyon yaptıklarından renkli görünürler. Molekül yapılarında sınırlı sayıda çift bağ bulunduran bileşikler yakın UV bölgesinde absorpsiyon yaptıklarından renkli değildirler. Bir bileşikte çok sayıda π elektronu bulunursa absorpsiyon daha büyük dalga boyuna doğru kayar. Bu şekilde görünür bölgede seçimli absorpsiyon meydana gelebilir ve cisim renkli görünür.

- Konjüge çift bağlar:

Konjüge çift bağlar delokalize π elektron sistemi meydana getirirler ve π elektronlanmn sayısının artması ile delokalizasyon artar. Böylece elektronu π bağ orbitalinden π^* anti bağ orbitaline çıkarmak için gerekli enerji de gittikçe azalır. Bu da seçimli ışık absorpsiyonunun görünmeyen UV bölgesinden uzun dalga boylu görünür bölgeye (yeşil-siyah bölgesine) kaymasına neden olur.

Konjüge çift bağlı bir molekülde çift bağ sayısı arttıkça absorpsiyon uzun dalga boyuna kayar ve renkte bir derinleşme olur. Çift bağ sayısı ile absorpsiyon dalga boyu arasında doğrusal bir ilişki vardır, örneğin, C_6H_5-$(CH=CH)_n$-C_6H_5 molekülünde n sayısının artması ile renkteki değişim Tablo 1.1 de görülmektedir (Başer ve İnanıcı, 1990).

Tablo 1. 1. Çift bağ sayısının artışının molekülün rengine olan etkisi

Çift Bağ Sayısı	1	2	3	4	5	6	15
Renk	Renksiz	Renksiz	Renksiz	Yeşil	Sarı	Turuncu	Yeşil-Siyah

- Kromoforlar ve Oksokromlar:

Boyarmaddelerin renkli olmalarında en önemli faktörlerden birisi de molekül yapılarındaki kromofor ve oksokrom grupların varlığıdır. -N=N-, -C=O , $-NO_2$ gibi çift bağ ve ortaklanmamış elektron taşıyan gruplar kromofor, -OH , $-NH_2$, -COOH gibi gruplar da oksokrom grup olarak davranır. Oksokrom gruplar π elektron sisteminin delekolizasyonunu güçlendirir. Molekülün absorbsiyon bantlarının daha büyük dalga boyuna kaymasıyla renklilik kazanılır.

1.5.2.3. Spektroskopik Özellikler

Organik yapı analizleri için UV spektroskopisinden tek başına fazla bir bilgi çıkarmak oldukça güçtür. Fakat UV spektrumlan IR ile birlikte değerlendirilip sonuçlan birleştirilirse; çift bağlar, aromatik sistemler, karbonil grupları, azo grupları ve diğer kromoforlar yapı aydınlatmada destekleyici delil oluştururlar (Bekaroğlu, 1972; Erdik, 1993).

Azo boyarmaddelerde kromofor ve oksokrom grupların varlığı bu grupların görünür bölgede ışık absorblama yeteneklerini sağlar. R-N=N-R kromofor grubu λ_{mak} 252-371 nm ($\sigma \rightarrow \pi^*$) civarında absorbsiyon yapar. Alkil grubu yerine aril grubunun geçmesi, yapıda oksokrom grubun bulunması, bu oksokrom grup türü ve sayısı maksimum absorbsiyon dalga boyunun artmasını sağlar.

Azo boyarmaddelerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan en iyi yöntemlerden biri NMR yöntemidir. Bu yöntemle molekülün yapısmdaki protonların yerleri ve sayılan belirlenerek yapı aydınlatılır. Ancak özellikle paramağnetik metal içeren kompleksler de yapı oldukça karmaşık olduğundan yapı aydınlatılması oldukça zordur (Bekaroğlu, 1972; Gündüz, 1999).

Bu metotlardan başka kütle spektroskopisi, elementel analiz, X-ışını kırınımı teknikleri de yapı aydınlatmada yaygın şekilde kullanılmaktadır (Bekaroğlu, 1972; Erdik, 1993).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal

$Mn(AcO)_2$, $CoCl_2$, $Zn(AcO)_2$, N,N-dimetilformamid, dimetil sülfoksit, kloroform, aseton, sülfirik asit, etanol, metanol, K_2CO_3, Na_2CO_3, ve dimetilsülfoksit-d_6 Merck firmasından, 1,8-diazabisiklo [5.4.0] undec-7-en, asetonitril, hidroklorik asit, ve $MgSO_4$ Sigma Aldrich firmasından, guaiakol Fluka firmasından temin edilmiştir.

Çalışmanın başlangıcında literatürde kayıtlı olan 4-nitroftalonitril (Young, 1990) ve 4,5-dikloroftalonitril (Wöhrle, 1993) bileşikleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin spektroskopik verilerinin literatürle uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

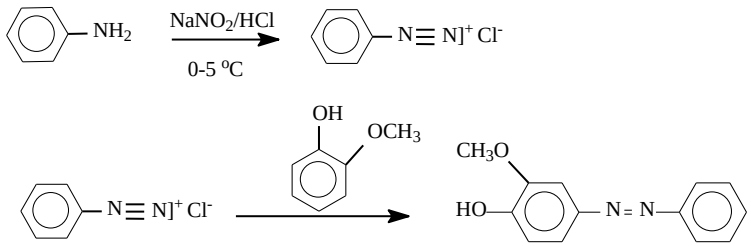
Mikrodalga ile sentez çalışmaları Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvar'ında CEM Discover marka monomod mikrodalga ve ev tipi mikrodalga cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin NMR spektrumları; Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Brucker 400 MHz Avance 3 ve Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Varian Mercury 400 MHz cihazlarında, IR spektrumları; Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Perkin Elmer 100 serisi IR spektrofotometresinde, Kütle Spektrumları; Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuarında Thermo Scientific TSQ Quantum Access Max kütle spektrofotometresinde, UV-Vis spektrumları; Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Perkin Elmer Lambda 35 spektrofotometresinde, Erime noktaları ise Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvar'ında Barnstead/Electrothermal 9100 erime noktası tayin cihazında alınmıştır.

Deneysel çalışmaların tümü Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvar'ında gerçekleştirilmiştir.

2.2. Metod

2.2.1. 2-Metoksi-4-(fenilazo)fenol Bileşiğinin Sentezi (1)

Anilin (2 g, 21,4 mmol) bir beher içerisinde saf su (100 ml) ve %37'lik HCl (7 ml) ilave edilerek çözüldü. Karışımın sıcaklığı buz banyosunda 0-5 ^{o}C'ye düşürülerek elde edilen anilinyum çözeltisi üzerine $NaNO_2$'nin (1,4 g, 21,4 mmol) 10 ml saf suda ki çözeltisi, sıcaklık 0-5 ^{o}C'yi geçmeyecek biçimde damla damla ilave edildi. $NaNO_2$ ilavesi bittikten sonra 2-metoksifenol'ün (2,26 g, 21,4 mmol) %10'luk NaOH (10 ml) içinde ki çözeltisi karışıma damla damla ilave edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ortamın asitliği pH kağıdı ile kontrol edildi ve ortam nötralleşene kadar %10'luk NaOH ilave edildi. Kahverengi maddenin çöktüğü görüldü. Etanol ile kristallendirme işlemi yapılarak saflaştırıldı. (Kamaldin ve Eng, 1998)

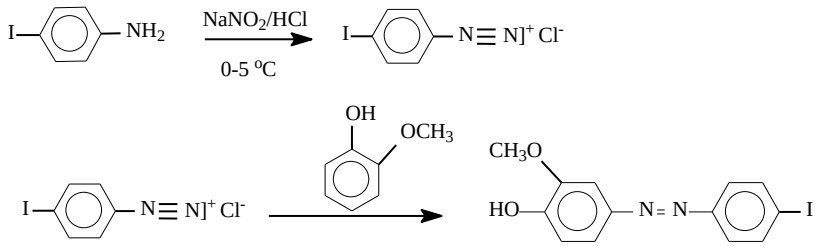


Şekil 2. 1. 2-metoksi-4-(fenilazo)fenol bileşiğinin sentez reaksiyonu

Erime Noktası:	69-71 ^{o}C	Verim:	%80
Kapalı Formül:	$C_{13}H_{12}N_2O_2$	Molekül Ağırlığı:	228,24 g/mol

2.2.2. 4-[(4-İyodofenil)azo]-2-metoksifenol Bileşiğinin Sentezi (2)

p-iyodoanilin (1 g, 4,5 mmol) bir beher içerisinde saf su (100 ml) , %37'lik HCl (7 ml) ve C_2H_5OH (10 ml) ilave ederek çözüldü. Karışımın sıcaklığı buz banyosunda 0-5 ^{o}C'ye düşürülerek elde edilen anilinyum çözeltisi üzerine $NaNO_2$'nin (0,315 g, 4,5 mmol) 7 ml saf suda ki çözeltisi, sıcaklık 0-5 ^{o}C'yi geçmeyecek biçimde damla damla ilave edildi. $NaNO_2$ ilavesi bittikten sonra 2-metoksifenol'ün (0,566 g, 4,5 mmol) %10'luk NaOH (10 ml) içinde ki çözeltisi karışıma damla damla ilave edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ortamın asitliği pH kağıdı ile kontrol edildi ve ortam nötralleşene kadar %10'luk NaOH ilave edildi. Koyu kahverengi maddenin çöktüğü görüldü. Etanol ile kristallendirme işlemi yapılıp saflaştırıldı.

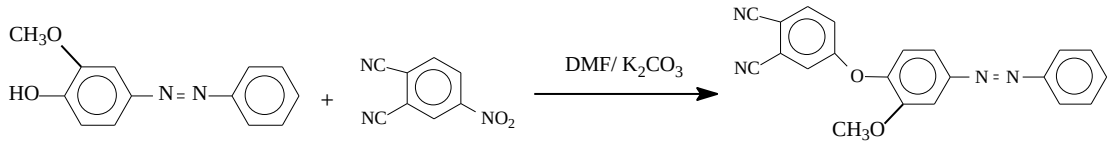


Şekil 2. 2. 4-[(4-İyodofenil)azo]-2-metoksifenol bileşiğinin sentez reaksiyonu

Erime Noktası:	59-61 °C	Verim:	%72
Kapalı Formül:	$C_{13}H_{11}IN_2O_2$	Molekül Ağırlığı:	354,14 g/mol

2.2.3. 4-[2-Metoksi-4-(fenilazo)fenoksi]ftalonitril Bileşiğinin Sentezi (3)

Bileşik 1 (0,652 g, 2,85 mmol) ve 4-nitro-1,2-disiyanobenzen (0,5 g, 2,85 mmol) 100 ml'lik bir balona alınıp 5 ml N,N-Dimetilformamid' de çözüldü. Daha sonra K_2CO_3 (0,48 g, 3,5 mmol) çözeltinin üzerine kısım kısım ilave edildi. Karışım 10 dakika 600 W mikrodalgaya maruz bırakıldı. Ele geçen madde suya döküldü, oluşan çözelti seyreltik asitle nötralleştirildi çökelek süzüldü etanol ile kristallendirme işlemi yapılıp saflaştırıldı. Açık kahve renkli madde elde edildi.

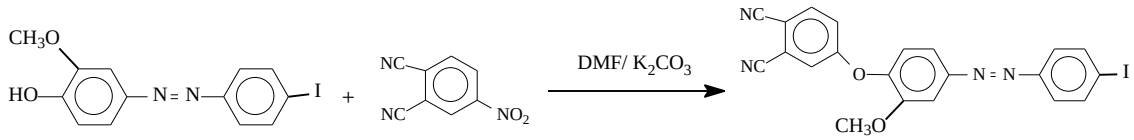


Şekil 2. 3. 4-[2-Metoksi-4-(fenilazo)fenoksi]ftalonitril bileşiğinin sentez reaksiyonu

Erime Noktası:	78-80 °C	Verim:	%92
Kapalı Formül:	$C_{21}H_{14}N_4O_2$	Molekül Ağırlığı:	354,11 g/mol

2.2.4. 4- {4-[(4-İyodofenil)azo]-2-metoksifenoksi}ftalonitril Bileşiğinin Sentezi (4)

Bileşik 2 (0.758 g, 1,5 mmol) ve 4-nitro-1,2-disiyanobenzen (0,26 g, 1,5 mmol) 100 ml'lik bir balona alınıp 5 ml DMF 'de çözüldü. Daha sonra K_2CO_3 (0,276 g, 2 mmol) çözeltinin üzerine kısım kısım ilave edildi. Karışım 10 dakika 600 W mikrodalgaya maruz bırakıldı. Ele geçen madde suya döküldü, oluşan çözelti seyreltik asitle nötralleştirildi, çökelek süzüldü etanol ile kristallendirme işlemi yapılıp saflaştırıldı. Açık kahve renkli madde elde edildi.

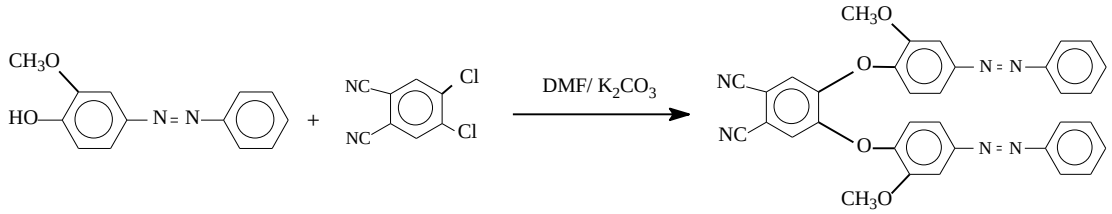


Şekil 2. 4. 4-{4-[(4-İyodofenil)azo]-2-metoksifenoksi}ftalonitril bileşiğinin sentez reaksiyonu

Erime Noktası:	98-101 ^{o}C	Verim:	%87
Kapalı Formül:	$C_{21}H_{13}IN_4O_2$	Molekül Ağırlığı:	480,25 g/mol

2.2.5. 4,5 Bis-[2-metoksi-4-(fenilazo)fenoksi]ftalonitril Bileşiğinin Sentezi (5)

Bileşik 1 (0.3 g, 1,3 mmol) ve 4,5-dikloroftalonitril (0,128 g, 0,65 mmol) 100 ml'lik bir balona alınıp 5 ml DMF 'de çözüldü. Daha sonra K_2CO_3 (0,20 g, 1,5 mmol) çözeltinin üzerine kısım kısım ilave edildi. Karışım 10 dakika maksimum güç de mikrodalgaya maruz bırakıldı. Ele geçen madde suya döküldü, oluşan çözelti seyreltik asitle nötralleştirildi. Çöken madde kolon kromatogafisi kullanılarak (etanol/kloroform 40 : 1 oranda) saflaştırıldı. Kahve renkli madde elde edildi.

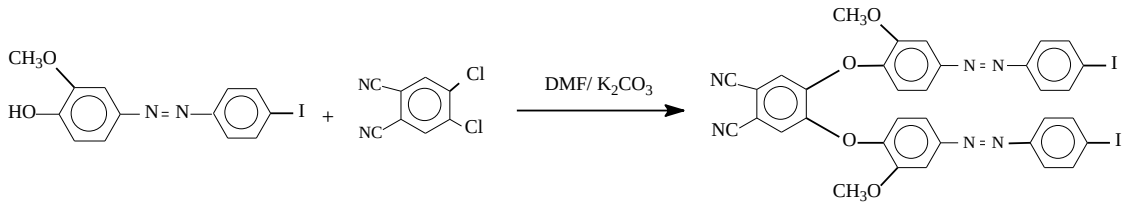


Şekil 2. 5. 4,5 Bis-[2-metoksi-4-(fenilazo)fenoksi]ftalonitril bileşiğinin sentezlenme reaksiyonu

Erime Noktası:	122-124 ^{o}C	Verim:	%87
Kapalı Formül:	$C_{34}H_{24}N_6O_4$	Molekül Ağırlığı:	580,59 g/mol

2.2.6. 4,5 Bis- {4-[(4-iyodofenil)azo]-2-metoksifenoksi}ftalonitril Bileşiğinin Sentezi (6)

Bileşik 2 (0.222 g, 0,60 mmol) ve 4,5-dikloroftalonitril (0,061 g, 0,3 mmol) 100 ml'lik bir balona alınıp 5 ml DMF 'de çözüldü. Daha sonra K_2CO_3 (0,12 g, 0,86 mmol) çözeltinin üzerine kısım kısım ilave edildi. Karışım 10 dakika maksimum güç de mikrodalgaya maruz bırakıldı. Ele geçen madde suya döküldü, oluşan çözelti seyreltik asitle nötralleştirildi. Çöken madde kolon kromatogafisi kullanılarak (etanol/kloroform 40 : 1 oranda) saflaştırıldı. Kahve renkli madde elde edildi.



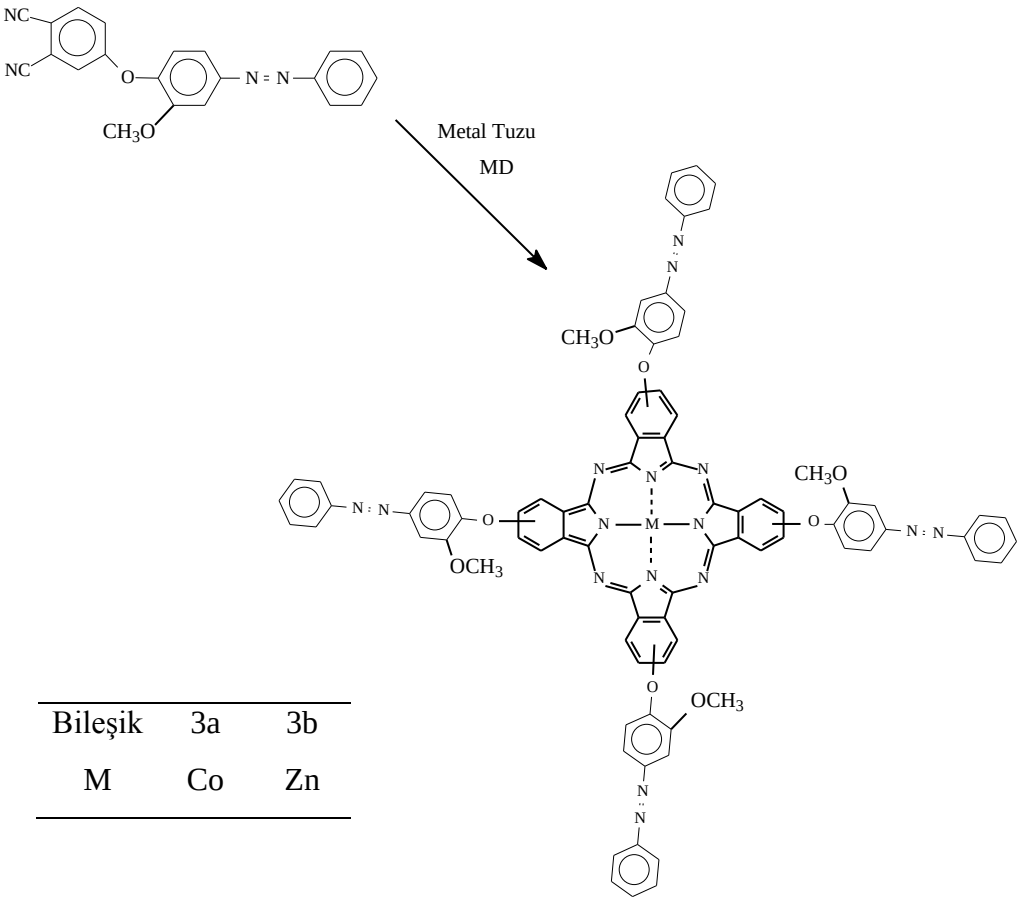
Şekil 2. 6. 4,5 Bis- {4-[(4-iyodofenil)azo]-2-metoksifenoksi}ftalonitril bileşiğinin sentez reaksiyonu

Erime Noktası:	138-140 ^{o}C	Verim:	% 83
Kapalı Formül:	$C_{34}H_{22}I_2N_6O_4$	Molekül Ağırlığı:	832,38 g/mol

2.2.7. Bileşik 3 den Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi (3a-b)

Bileşik 3'den yola çıkarak çeşitli metalleri (Co, Zn,) içeren ftalosiyaninlerin sentezinde genel yöntem aşağıdaki gibi uygulanmıştır.

(0.1 g, 0.25 mmol) bileşik 3 ve metal tuzlarından ayrı ayrı $Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, eşdeğer miktarda (0.06 mmol) alınarak 35 ml lik mikrodalga tüpüne konuldu, 4 ml DMF ilave edilerek çözüldü daha sonra bu karışım birkaç damla 1,8 diazabisiklo [5,4,0]undek–7-en (DBU) ilave edilip 170 ^{o}C de 10 dakika boyunca 300 W mikrodalgaya maruz bırakıldı (Kantar 2011 ve Özil 2013). Karışım suyun içine döküldü, ortamı nötralleştirmek için bir miktar HCl ilave edildi, yeşil renkte (Co, Zn) ftalosiyanin bileşikleri süzüldü bol suyla yıkandı ve kurutuldu. Ftalosiyaninler etil asetat, alkol, dietil eter ve kloroformda yıkandı ve kurutuldu. Sentezlenen tüm ftalosiyaninler DMF ve DMSO da çözünmektedir.



Bileşik	3a	3b
M	Co	Zn

Şekil 2. 7. 4-[2-Metoksi-4-(fenilazo)fenoksi]ftalonitril bileşiğinden MPc sentezlenme reaksiyonları

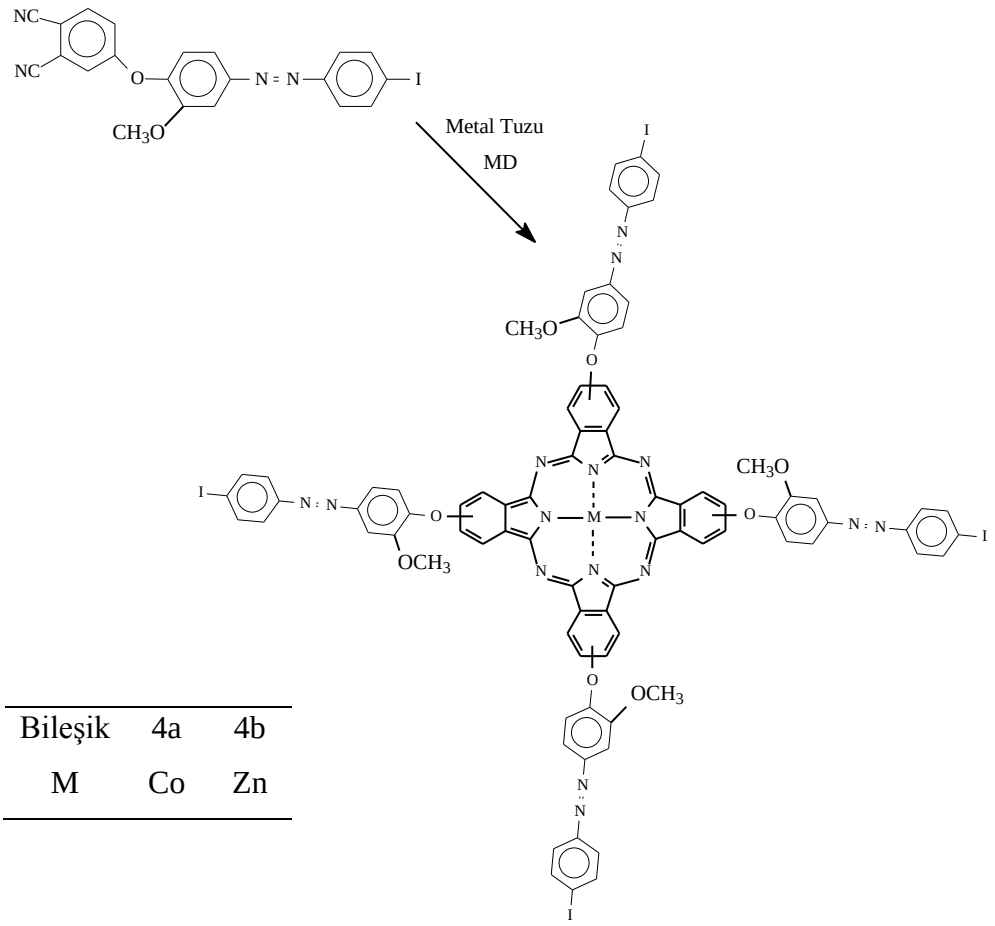
Erime Noktası: >300 ^{o}C Verim: 3a: 82 3b: 87

2.2.8. Bileşik 4'den Metalli Ftalosiyaninlerin (4a-b) Sentezi

Bileşik 4'den yola çıkarak çeşitli metalleri (Co, Zn,) içeren ftalosiyaninlerin sentezinde genel yöntem aşağıdaki gibi uygulanmıştır.

(0.1 g, 0.25 mmol) bileşik 4 ve metal tuzlarından ayrı ayrı $Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, eşdeğer miktarda (0.06 mmol) alınarak 35 ml lik mikrodalga tüpüne konuldu, 4 ml DMF ilave edilerek çözüldü daha sonra bu karışım birkaç damla 1,8 diazabisiklo [5,4,0]undek–7-en (DBU) ilave edilip 170 ^{o}C de 10 dakika boyunca 300 W mikrodalgaya maruz bırakıldı (Kantar 2011 ve Özil 2013). Karışım suyun içine döküldü, ortamı nötralleştirmek için bir miktar HCl ilave edildi, yeşil renkte (Co, Zn) ftalosiyanin bileşikleri süzüldü bol suyla yıkandı ve kurutuldu. Ftalosiyaninler etil

asetat, alkol, dietil eter ve kloroformda yıkandı ve kurutuldu. Sentezlenen tüm ftalosiyaninler DMF ve DMSO da çözünmektedir.



Bileşik	4a	4b
M	Co	Zn

Şekil 2. 8. 4 - {4-[(4-İyodofenil)azo]-2-metoksifenoksi}ftalonitril bileşiğinden MPc sentezlenme reaksiyonları

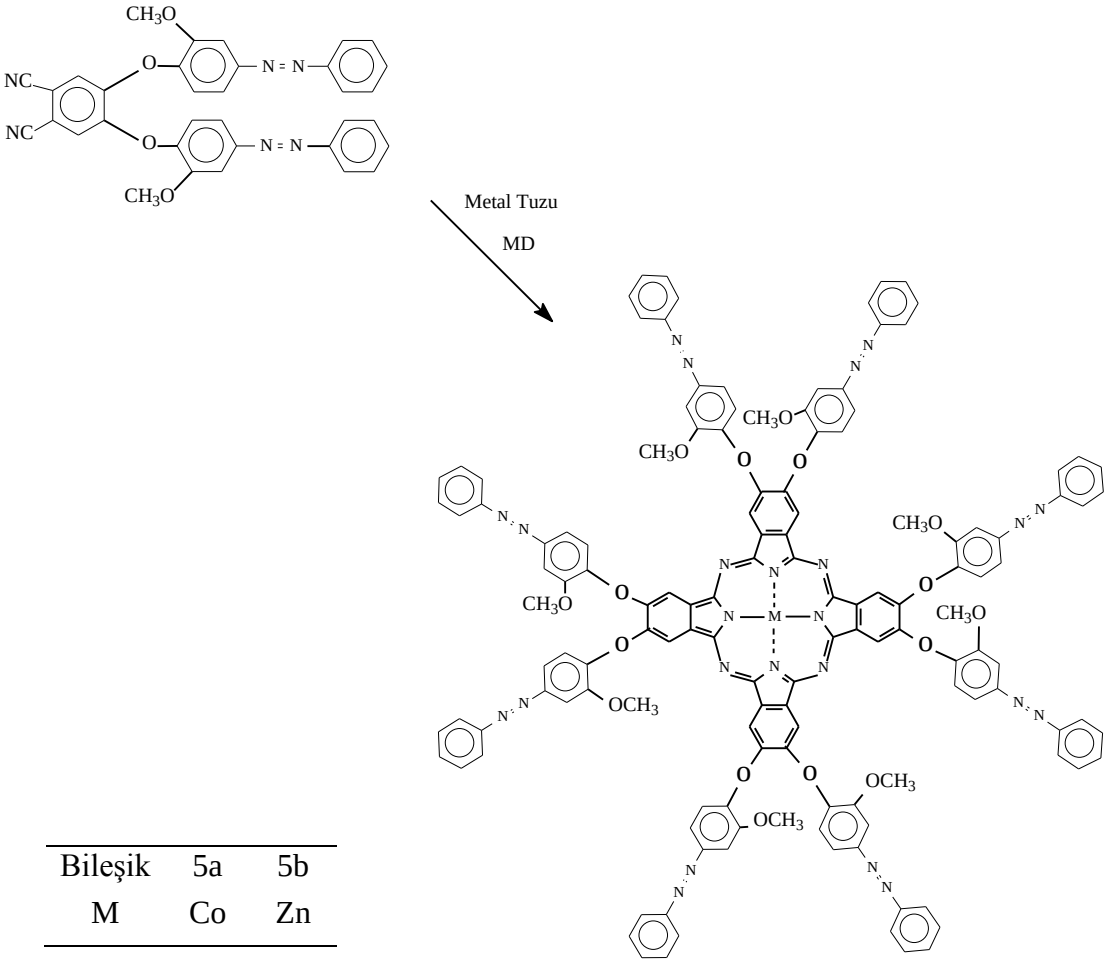
Erime Noktası: >300 ^{o}C Verim: 4a: %83 4b: 90

2.2.9. Bileşik 5 den Metalli Ftalosiyanin Sentezi (5a-b)

Bileşik 5'den yola çıkarak çeşitli metalleri (Co, Zn,) içeren ftalosiyaninlerin sentezinde genel yöntem aşağıdaki gibi uygulanmıştır.

(0.1 g, 0.25 mmol) bileşik 5 ve metal tuzlarından ayr ayrı $Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, eşdeğer miktarda (0.06 mmol) alınarak 35 ml lik mikrodalga tüpüne konuldu, 4 ml DMF ilave edilerek çözüldü daha sonra bu karışım birkaç damla 1,8 diazabisiklo [5,4,0]undek–7-en (DBU) ilave edilip 170 ^{o}C de 10 dakika boyunca 300 W mikrodalgaya maruz bırakıldı (Kantar 2011 ve Özil 2013). Karışım suyun içine

döküldü, ortamı nötralleştirmek için bir miktar HCl ilave edildi, yeşil renkte (Co, Zn) ftalosiyanin bileşikleri süzüldü bol suyla yıkandı ve kurutuldu. Ftalosiyaninler etil asetat, alkol, dietil eter ve kloroformda yıkandı ve kurutuldu. Sentezlenen tüm ftalosiyaninler DMF ve DMSO da çözünmektedir.



Bileşik	5a	5b
M	Co	Zn

Şekil 2. 9. 4,5 Bis-[2-metoksi-4-(fenilazo)fenoksi]ftalonitril bileşiğinden MPc sentezlenme reaksiyonu

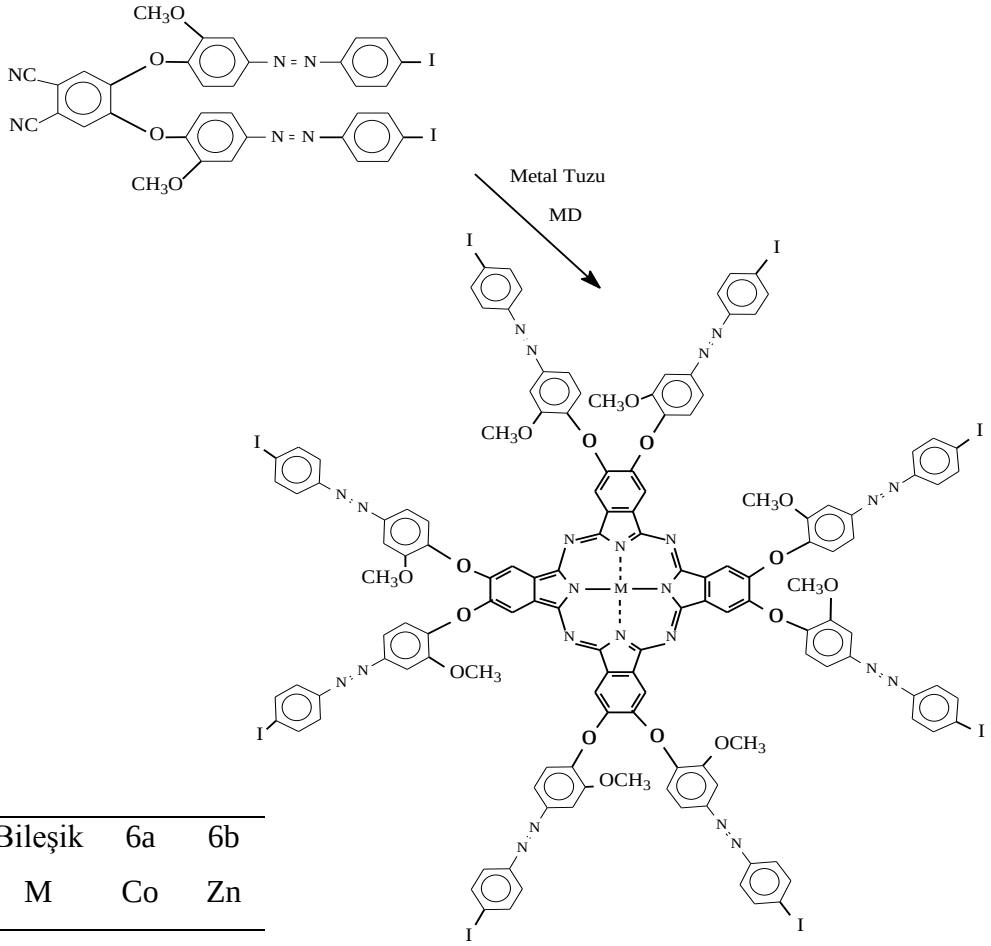
Erime Noktası: >300 ^{o}C Verim: 5a: %71 5b: % 79

2.2.10. Bileşik 6 dan Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi (6a-b)

Bileşik 6'dan yola çıkarak çeşitli metalleri (Co, Zn,) içeren ftalosiyaninlerin sentezinde genel yöntem aşağıdaki gibi uygulanmıştır.

(0.1 g, 0.25 mmol) bileşik 6 ve metal tuzlarından ayrı ayrı $Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, eşdeğer miktarda (0.06 mmol) alınarak 35 ml lik mikrodalga tüpüne konuldu, 4 ml

DMF ilave edilerek çözüldü daha sonra bu karışım birkaç damla 1,8 diazabisiklo [5,4,0]undek–7-en (DBU) ilave edilip 170 ^{o}C de 10 dakika boyunca 300 W mikrodalgaya maruz bırakıldı (Kantar 2011 ve Özil 2013). Karışım suyun içine döküldü, ortamı nötralleştirmek için bir miktar HCl ilave edildi, yeşil renkte (Co, Zn) ftalosiyanin bileşikleri süzüldü bol suyla yıkandı ve kurutuldu. Ftalosiyaninler etil asetat, alkol, dietil eter ve kloroformda yıkandı ve kurutuldu. Sentezlenen tüm ftalosiyaninler DMF ve DMSO da çözünmektedir.



Bileşik	6a	6b
M	Co	Zn

Şekil 2. 10. 4,5 Bis- {4-[(4-iyodofenil)azo]-2-metoksifenoksi}ftalonitril bileşiğinden MPc sentezlenme reaksiyonu

Erime Noktası: >300 ^{o}C Verim: 6a: %78 6b: %85

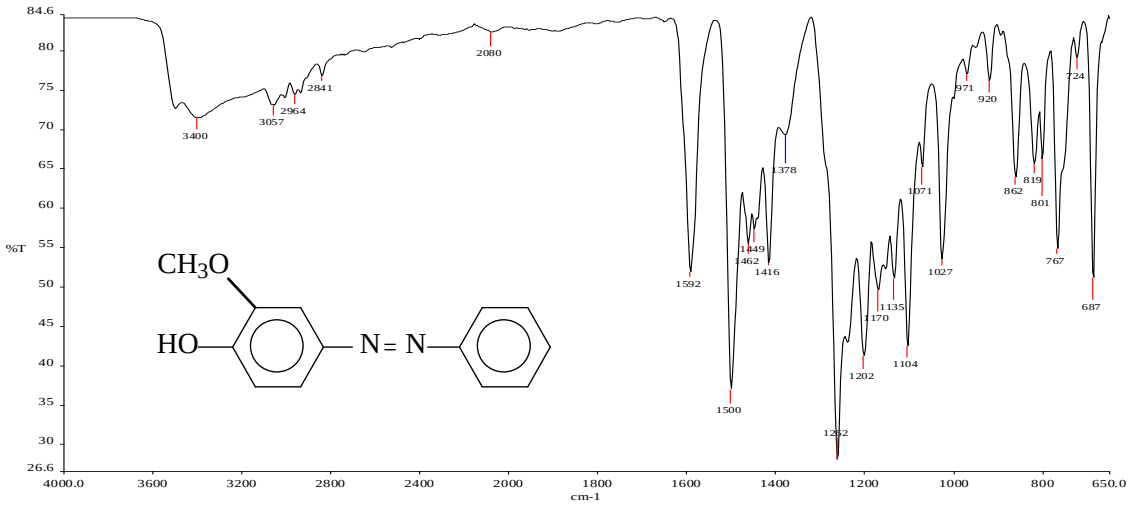
2.3. Agregasyon Çalışmaları

Çinko ve kobalt ftalosiyaninler için agregasyon çalışmaları yapılmıştır. Çinko ftalosiyaninlerin konsantrasyon artışına karşı Q bandındaki değişim incelenmiştir. 10^{-5} M derişimde hazırlanan çinko ftalosiyaninler belirli oranlarda seyreltilerek elde edilen çözeltilerin UV-Vis spektrumları karşılaştırıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.8-11 de verilmiştir.

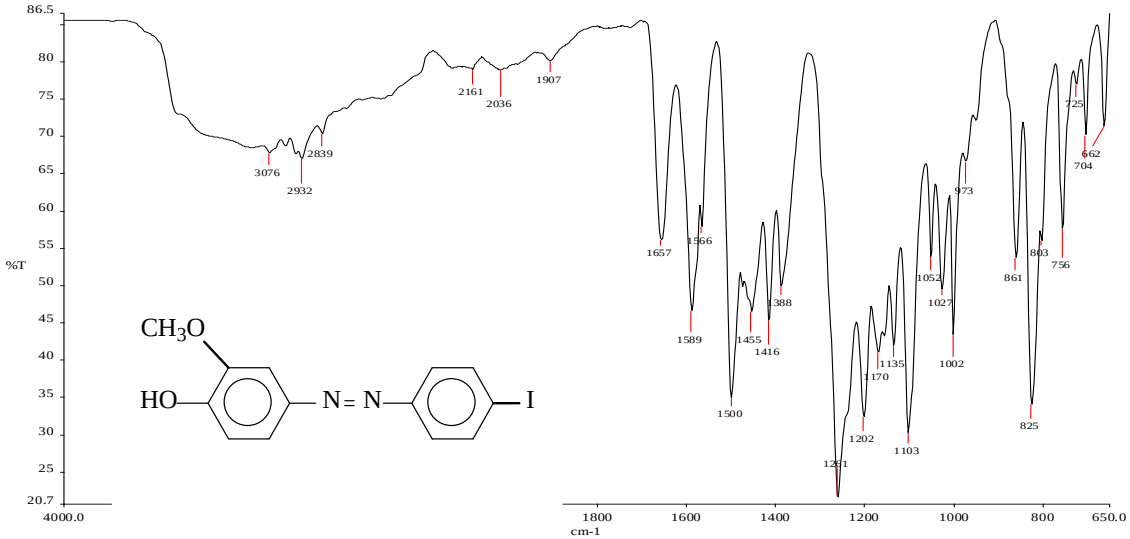
Agregasyon çalışmalarının diğer kısmında kobalt ve çinko ftalosiyaninlerin DMSO içerisinde ki çözeltilerine belirli oranlarda su ilavesiyle polarite artışının agregasyon özellikleri üzerine etkileri karşılaştırılmıştır. Tüm kobalt ve çinko ftalosiyaninlerin DMSO içerisinde 10^{-5} M konsantrasyon da çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilere belli oranlarda su ekleyerek elde edilen çözeltilerin UV-Vis spektrumları incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.12-19 da verilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

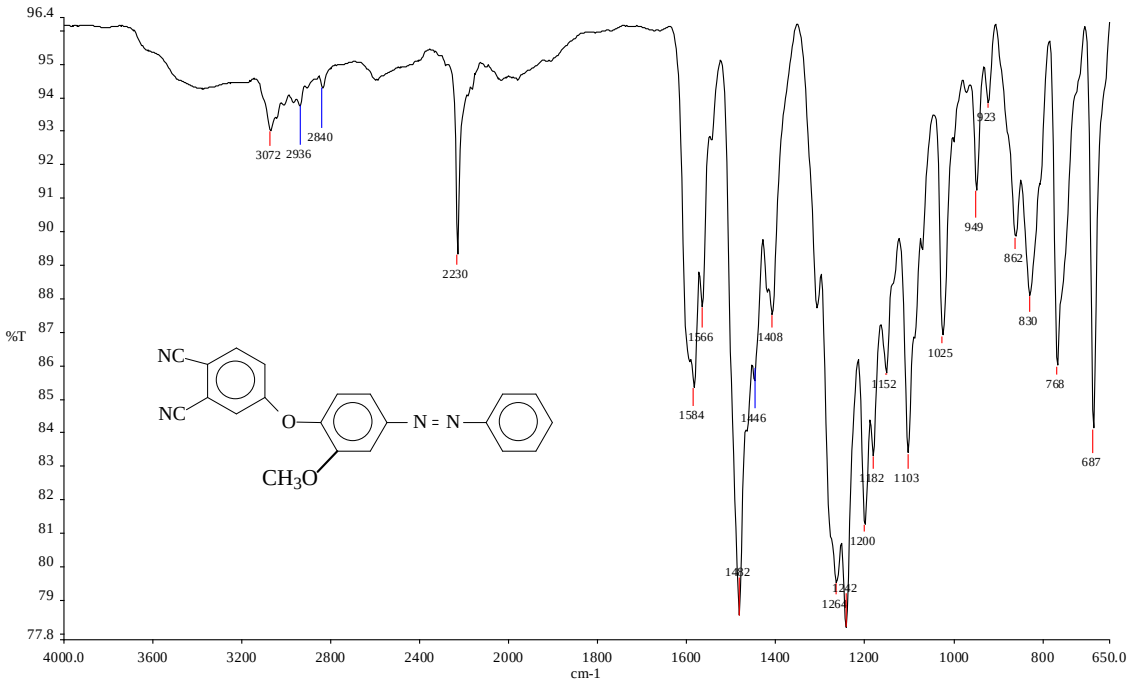
Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, Kütle, UV-Vis spektrumları kullanılarak yapılmıştır. Spektral veriler, tablolar biçiminde toplu olarak aşağıda verilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin NMR spektrumları DMSO-d_6'da alınmıştır. ^{1}H-NMR spektrumlarında DMSO-d_6'dan ileri gelen metil pikleri 2.45-2.63 ppm civarında, su pikleri ise 3.30-3.40 ppm aralığında gözlenmiştir. ^{13}C-NMR spektrumlarında DMSO-d_6'dan ileri gelen metil pikleri 38.08-41.41 ppm civarında. NMR spektrumlarında standart kimyasal kayma noktası olarak dötero çözücülerde kullanılan TMS (tetrametilsilan) esas alınmıştır.



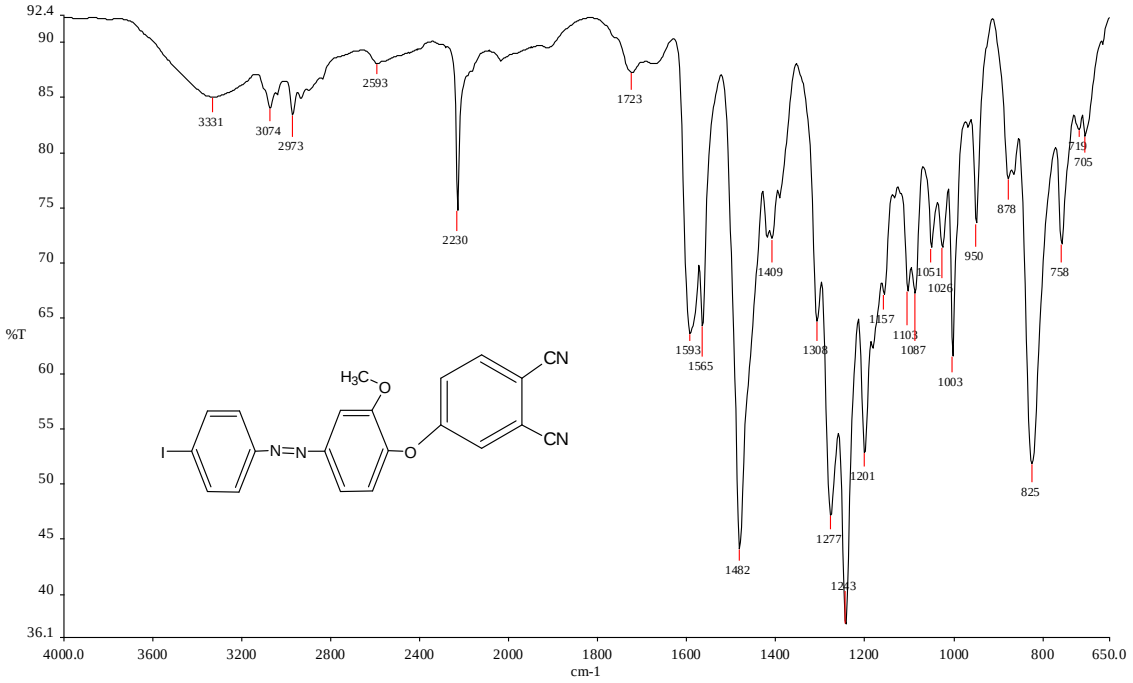
Şekil 3. 1. 1 Bileşiğinin IR spekrumu



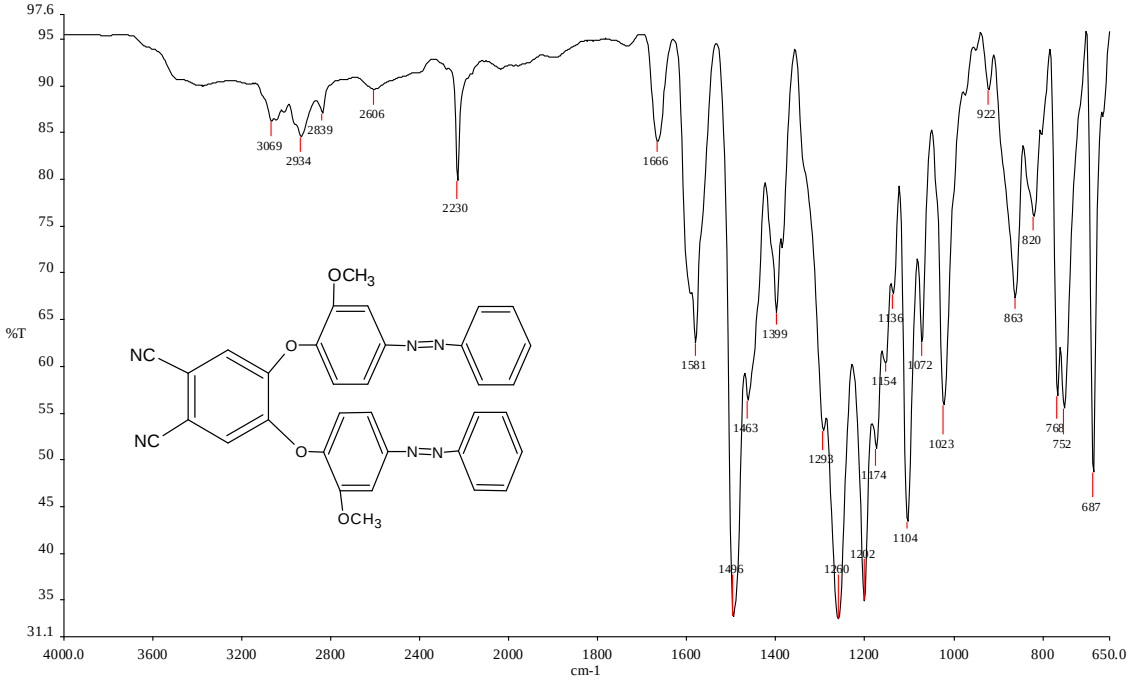
Şekil 3. 2. 2 Bileşiğin IR spektrumu



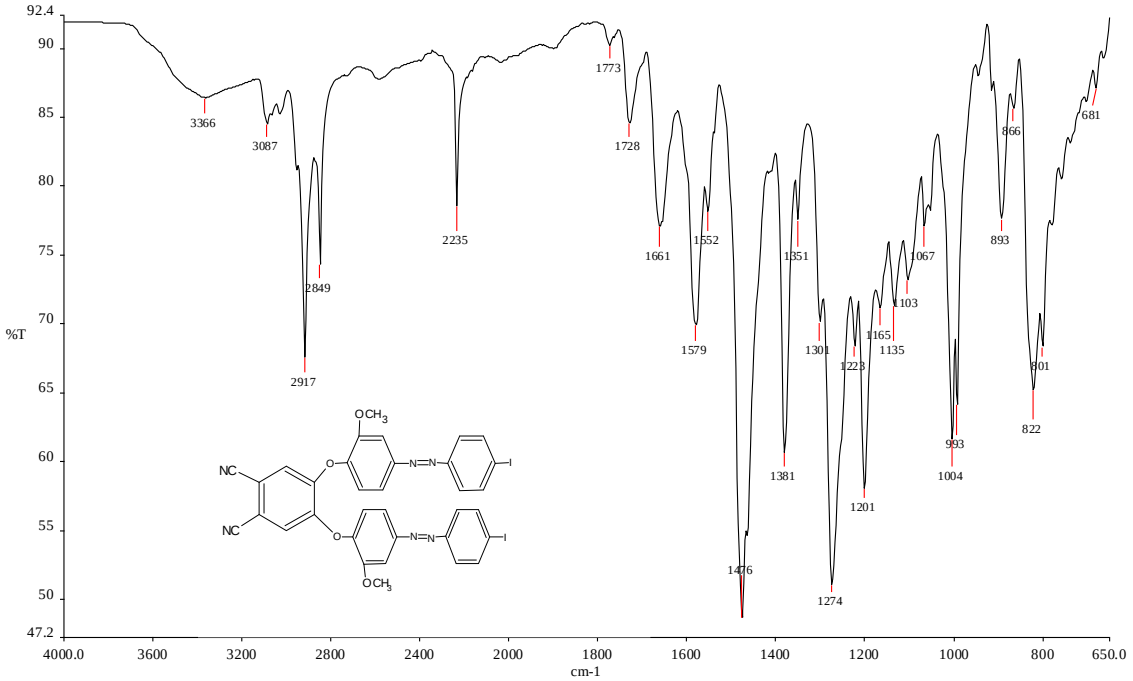
Şekil 3. 3. 3 Bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 3. 4. 4 Bileşiğin IR spektrumu



Şekil 3. 5. 5 Bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 3. 6. 6 Bileşiğinin IR spektrumu

Bileşik 1-6 için IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve UV-Vis spektrum verileri Tablo3.1-5 de verilmiştir.

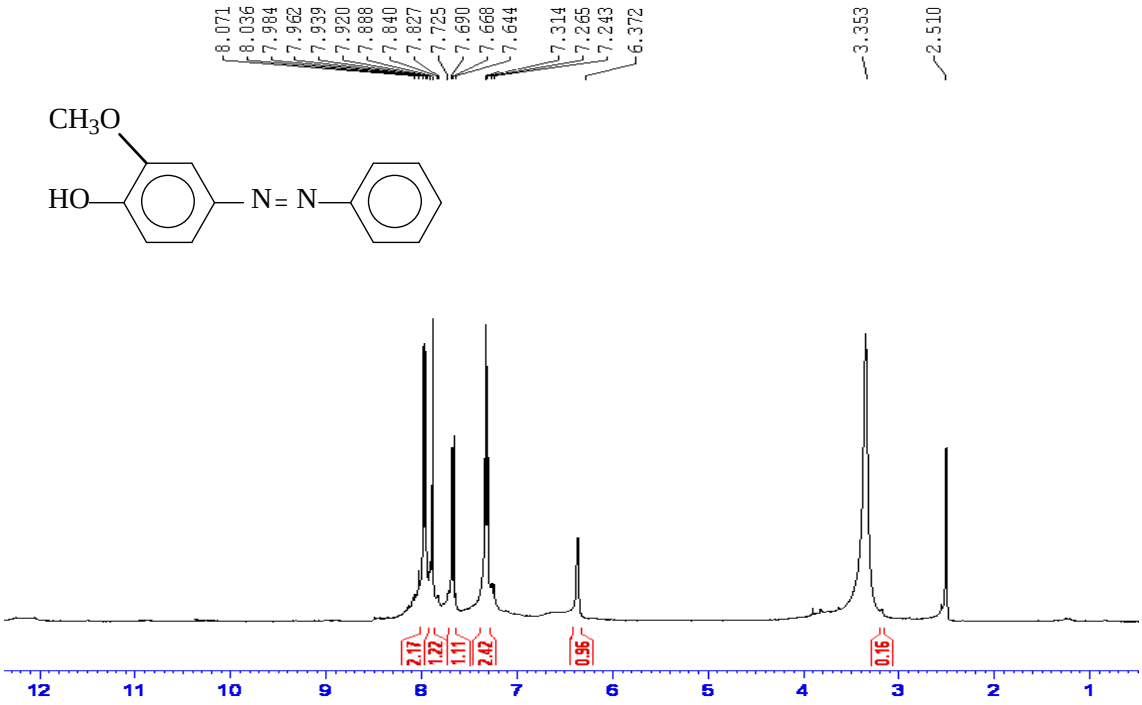
Tablo 3. 1. 1-6 Bileşiklerinin IR spektrum değerleri ν_{max}/cm^{-1}

Bileşik No	Aromatik CH	Alifatik CH	O-H	C-O	N=N	C≡N
1	3057	2964	3400	1222	1500	-
2	3076	2932	3500	1251	1500	-
3	3072	2936	-	1242	1482	2230
4	3074	2978	-	1243	1482	2230
5	3069	2934	-	1260	1495	2203
6	3087	2917	-	1274	1476	2235

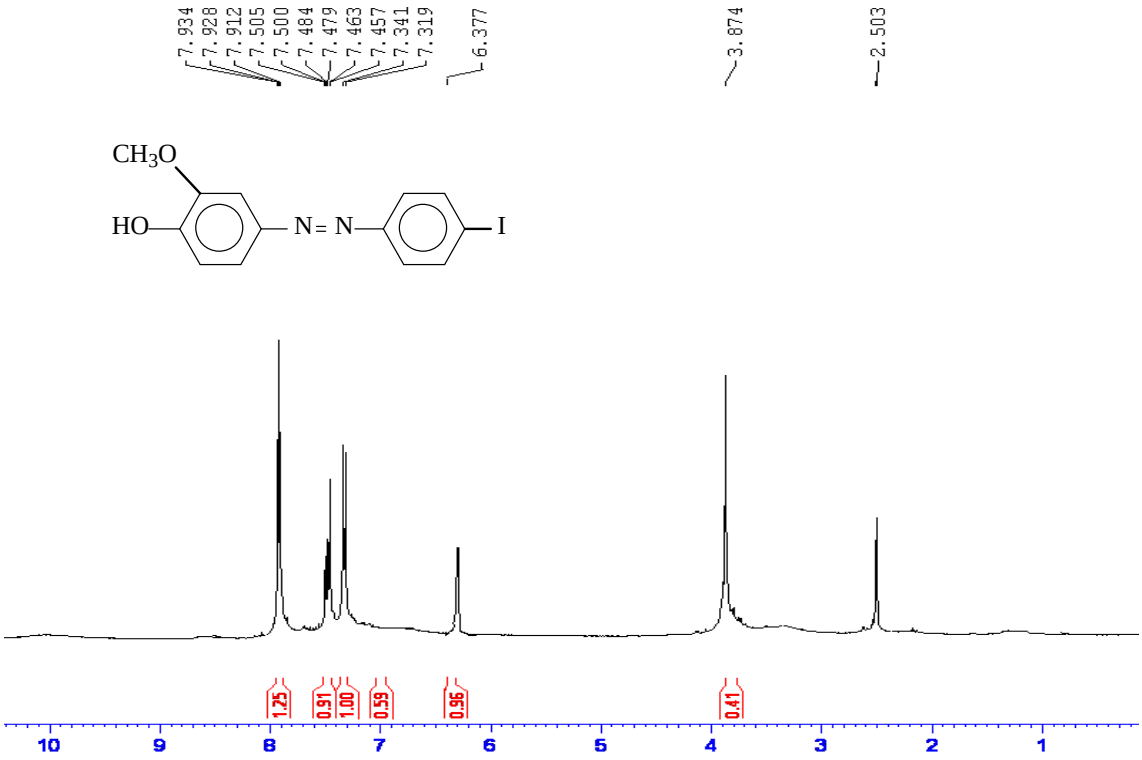
1 ve 2 numaralı bileşiklerin IR spektruma bakıldığında 3400-3500 cm^{-1} aralığında O-H gerilme titreşimlerine ait yayvan pikler görülmektedir. Buna ilave olarak 1222-1251 cm^{-1} bulunan C-O piki de O-H grubunun varlığını desteklemektedir. Azoboyar sınıfı bileşiklerin yapı karakteristiğinde belirgin olarak ortaya çıkan N=N grubu piki 1 ve 2 bileşiklerinde 1476-1500 cm^{-1} aralığında görülmektedir.

3,4,5 ve 6 numaralı bileşiklerin IR spektrumlarına bakıldığında 3400- 3500 cm^{-1} deki OH pikinin kaybolması ve yaklaşık 2203-2235 cm^{-1} görülen C≡N pikleri bileşiklerin oluştuğunun en önemli göstergesidir.

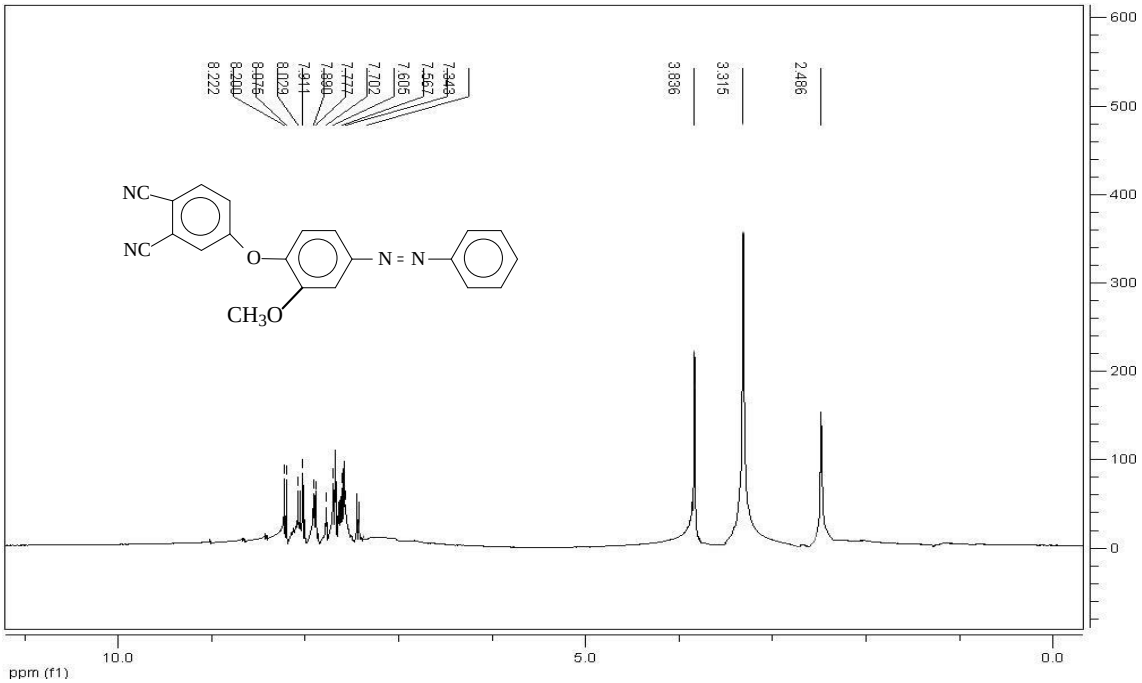
Bileşik 3-6 ya ait olan IR spektrumları incelendiğinde bu bileşiklerde aromatik C-H gerilim titreşimleri 3057-3087 cm^{-1} aralığında ve alifatik C-H gerilim titreşimleri ise 2917-2978 cm^{-1} aralığında görülmektedir.



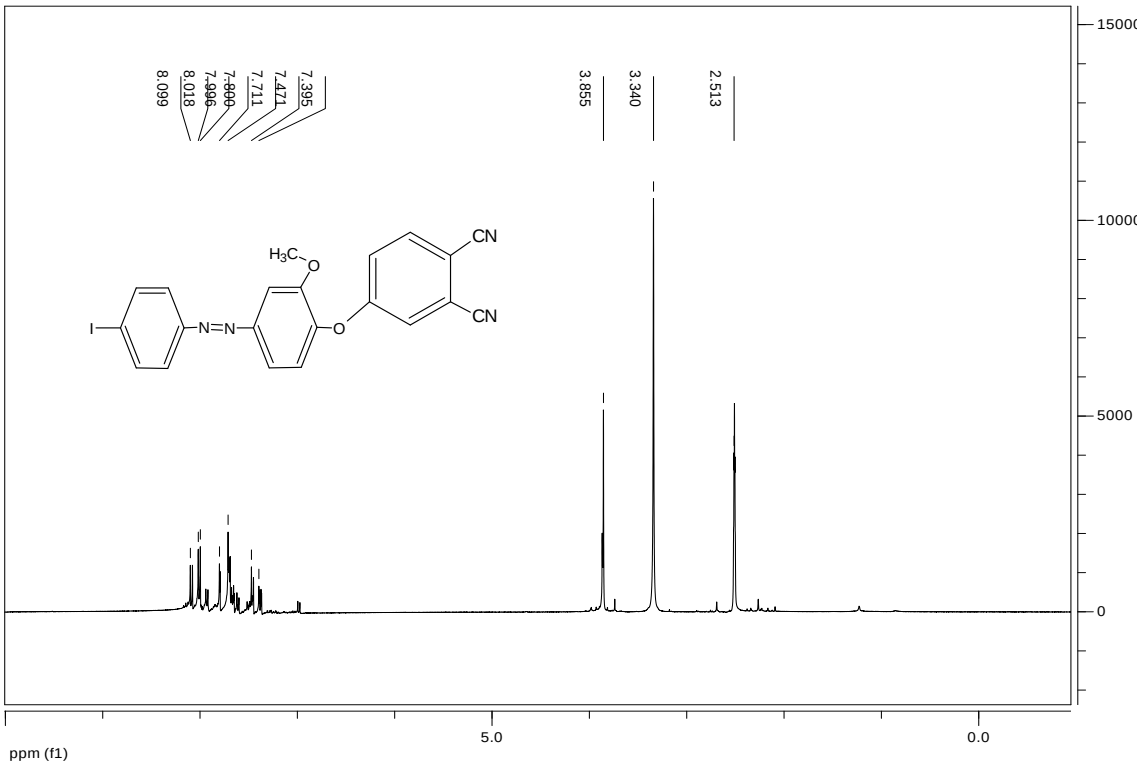
Şekil 3. 7. 1 Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



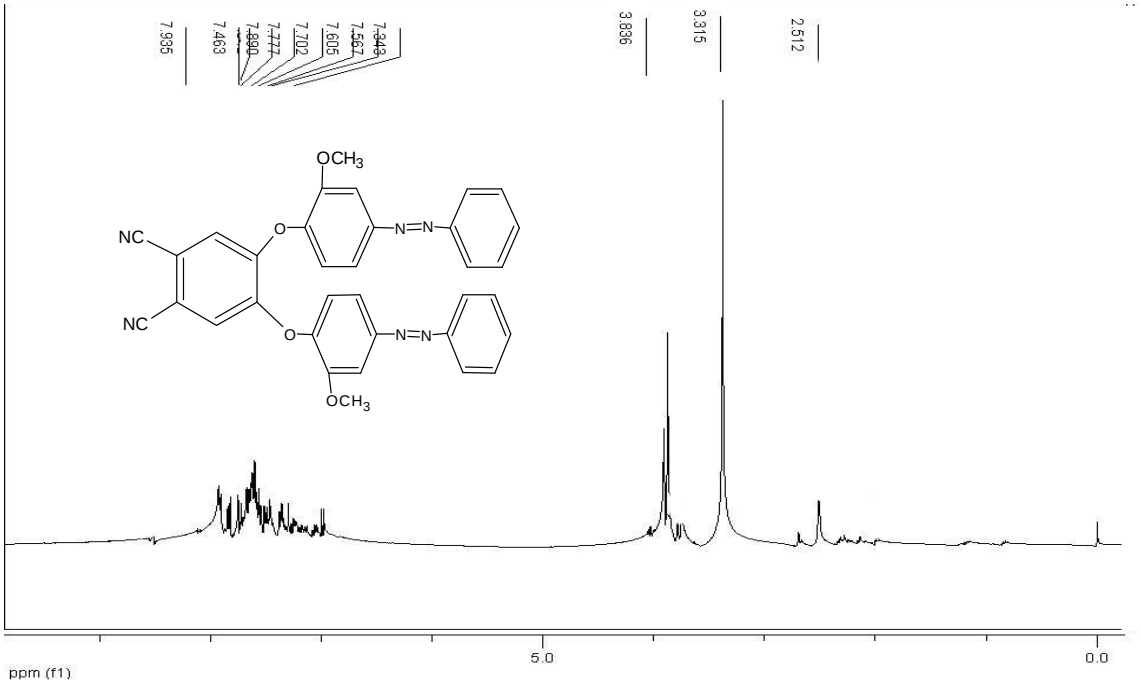
Şekil 3. 8. 2 Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



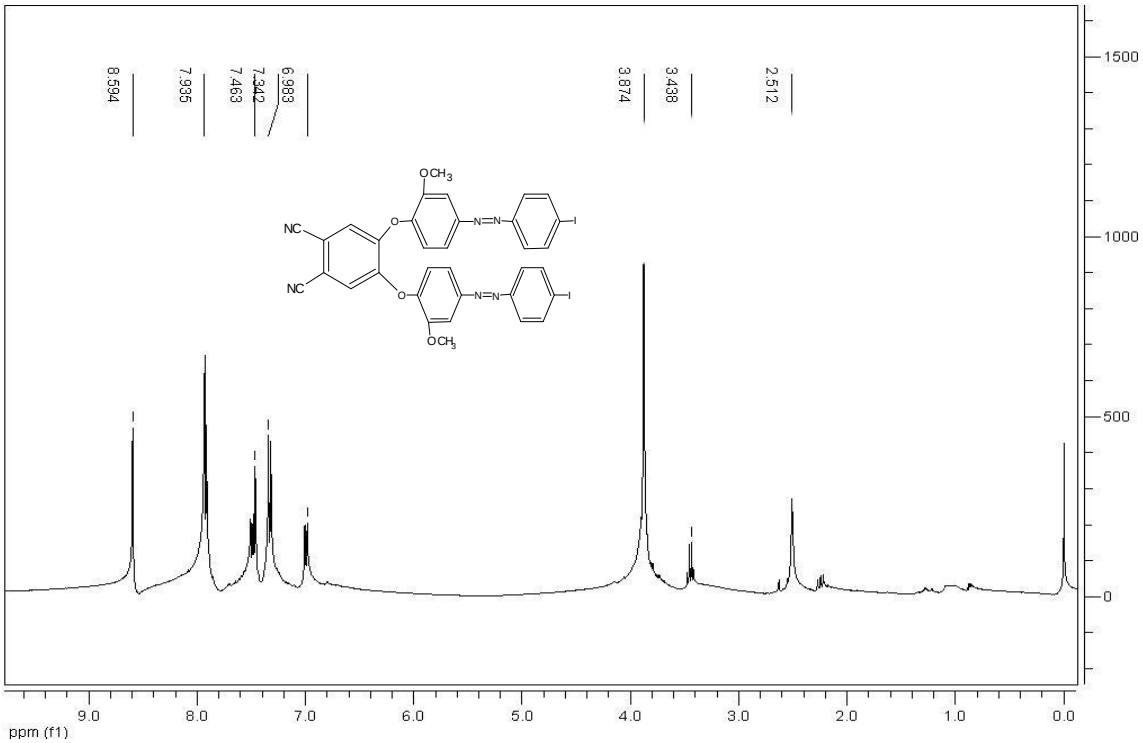
Şekil 3. 9. 3 Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3. 10. 4 Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3. 11. 5 Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3. 12. 6 Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

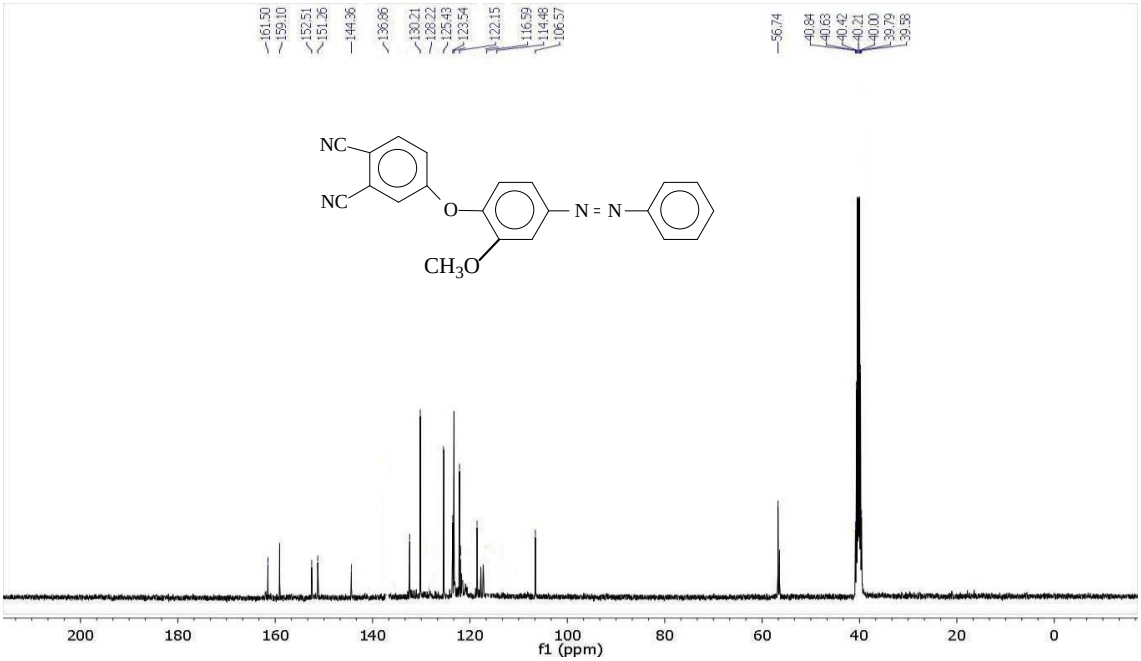
Tablo 3. 2. 1-6 Bileşiklerinin ^{1}H-NMR spektrum verileri (δ, ppm)

Bileşik No	Çözücü	-OCH_3	Ar-H	-OH
1	DMSO-d_6	3.72	7.52 - 6.92	6.372
2	DMSO-d_6	3.38	7.68 - 7.24	6.377
3	DMSO-d_6	3.86	7.72 - 7.01	------
4	DMSO-d_6	3.85	8.09 - 7.39	------
5	DMSO-d_6	3.83	7.93 - 7.03	------
6	DMSO-d_6	3.87	8.59 - 6.98	------

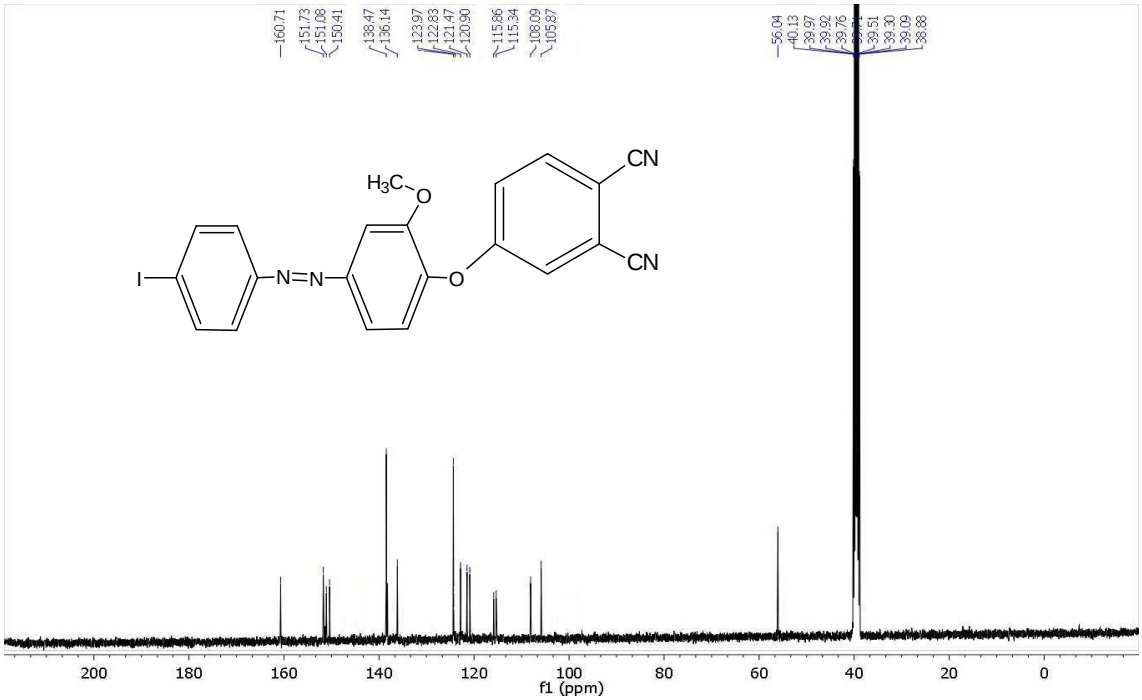
1 ve 2 numaraları bileşiklerin ^{1}H-NMR spektrumunda en karakteristik pikler 5.81 ve 5.72 ppm de ki singlet –OH pikleridir. Aromatik CH pikleri 6,92-7,68 ppm aralığında görülmektedir. Bileşik 1 ve 2 deki OCH_3 gruplarına ait pikler singlet olarak 3,72 ve 3,38 ppm de görülmektedir.

Bileşik (3-6)'nın ^{1}H-NMR spektrumlarına bakıldığında singlet OH piklerinin kaybolması ve 6,98-8,59 ppm aralığında ekstra aromatik CH piklerinin varlığı bileşiklerin oluştuğunu göstermektedir.

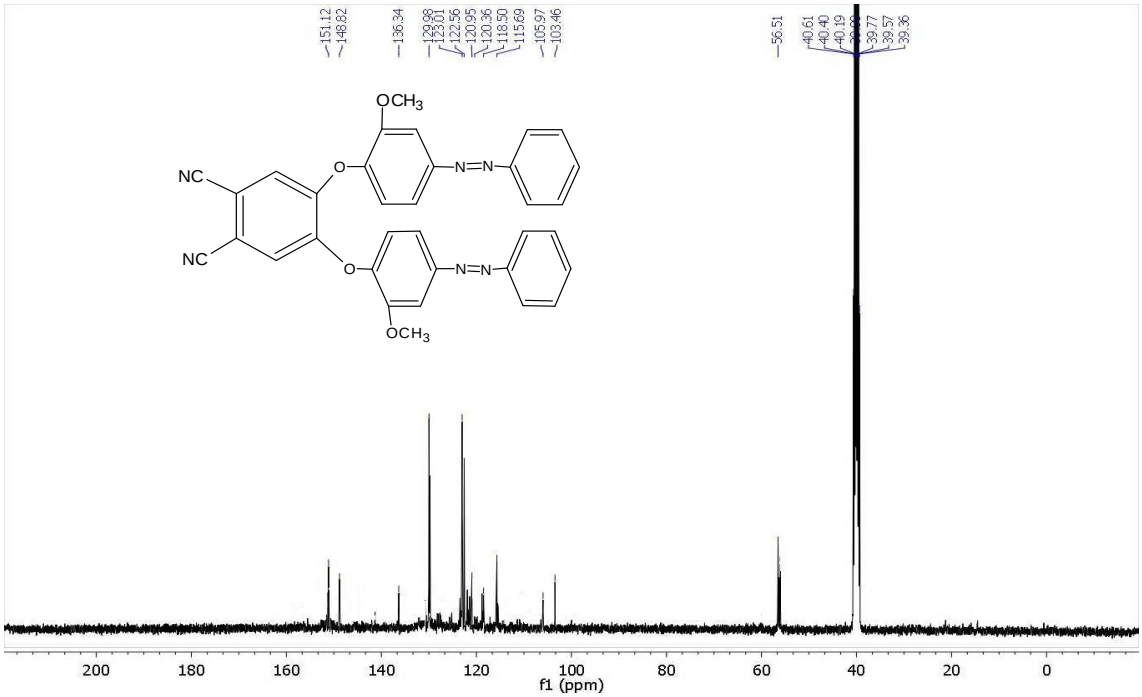
Tablo 3.2 de ki ^{1}H-NMR değerleri bileşik 1-6'nın önerilen yapılarını desteklemektedir.



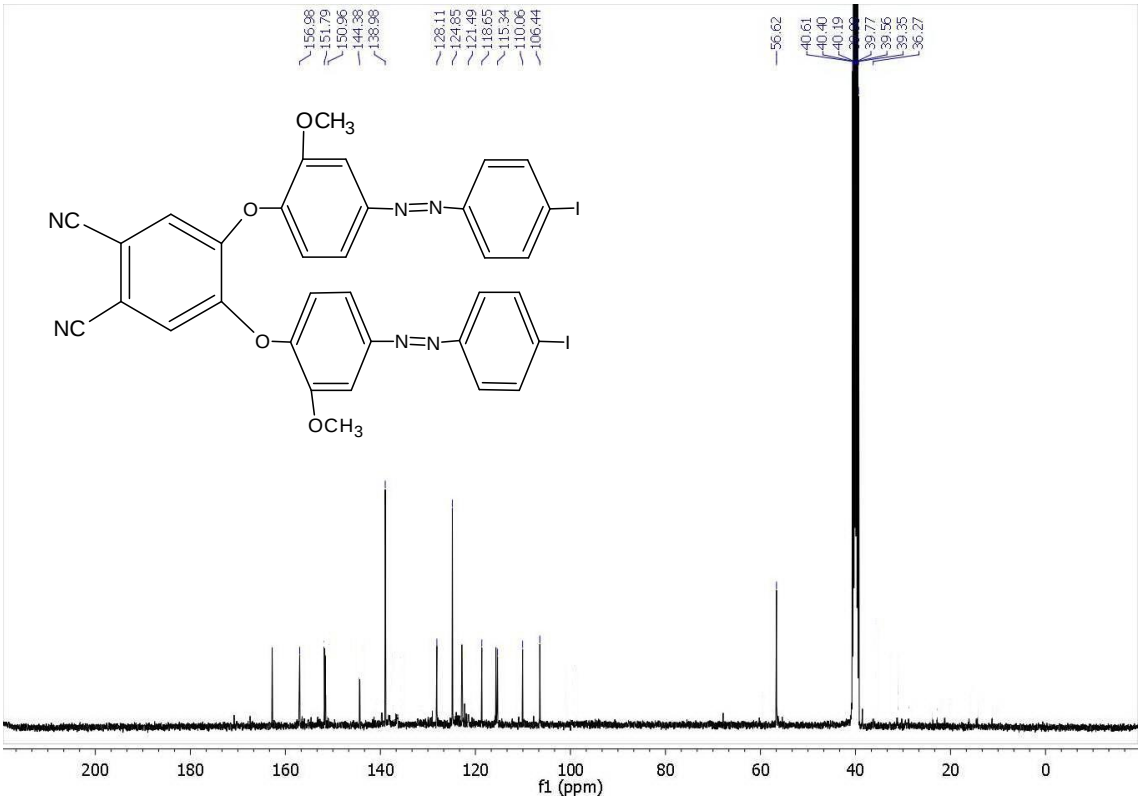
Şekil 3. 13. 3 Bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu



Şekil 3. 14. 4 Bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu



Şekil 3. 15. 5 Bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu



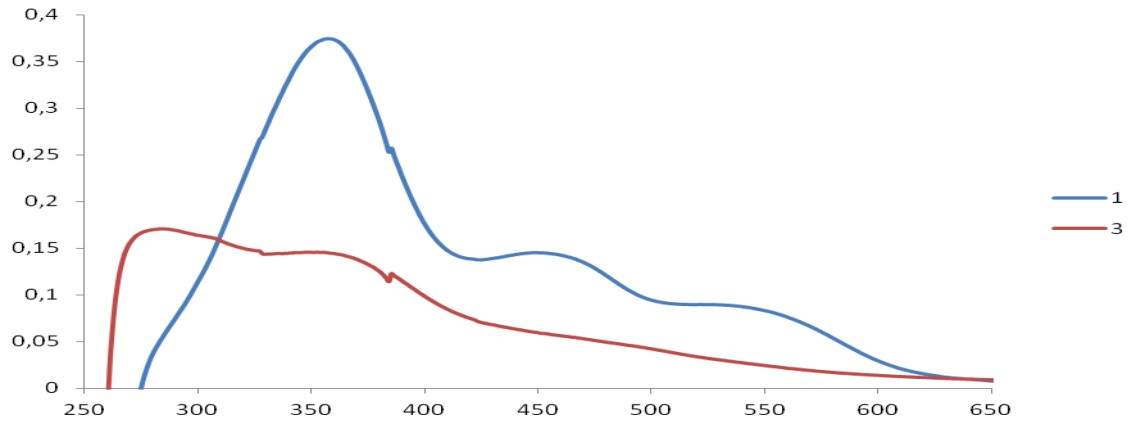
Şekil 3. 16. 6 Bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

Tablo 3. 3. 3-6 Bileşiklerinin ^{13}C-NMR spektrum verileri (δ, ppm)

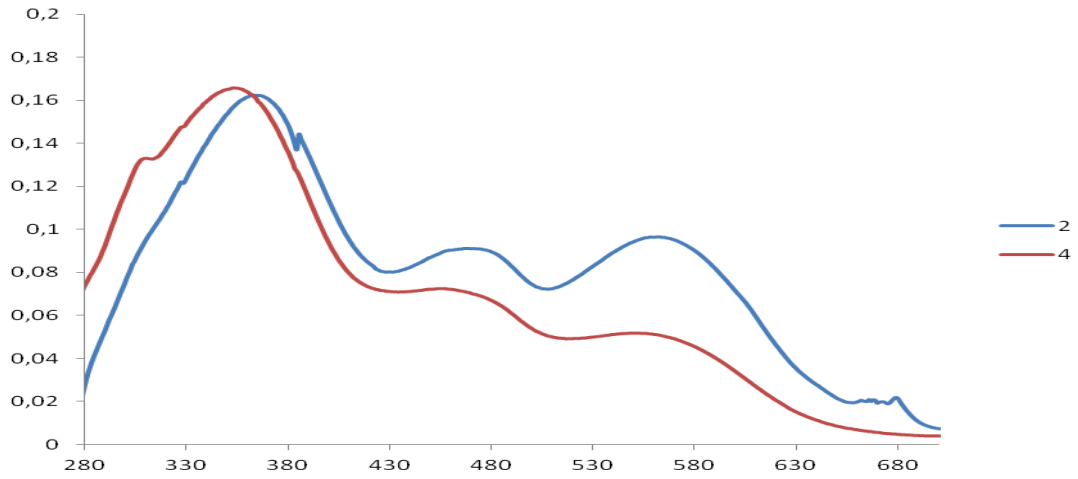
Bileşik No	Çözücü	-OCH_3	Ar-C	C≡N
		56.74	106.57 122.15 123.54 125.43	
3	DMSO-d_6		128.22 130.21 136.86 144.36	114.48
			151.26 152.51 159.10 161.50	116.59
		56.04	105.87 108.09 120.90 121.47	
4	DMSO-d_6		122.83 123.97 136.14 138.47	115.34
			150.41 151.08 151.73 160.71	115.86
		56.51	103.46 105.97 118.50 120.36	
5	DMSO-d_6		120.95 121.92 122.56 123.01	115.69
			129.98 136.34 148.82 151.12	
		56.62	106.44 110.06 118.65 121.49	
6	DMSO-d_6		124.85 128.11 138.98 144.38	115.34
			150.96 151.79 153.41 156.98	

3 ve 4 numaralı bileşiklerde 21 karbon atomu bulunmaktadır. Ancak yapıda ki iki karbonun simetrisinden dolayı ^{13}C-NMR spektrumunda 15 pik görülmektedir. Bu spektrumlar da belirgin pikler 3 nolu bileşikte 56.74 ppm ve 4 nolu bileşikte 56.06 ppm de ki –OCH_3 pikidir. Yapı da yer alan C≡N gruplarına ait pikler 3 nolu bileşik için 114.48 ve 116.59 ppm de 4 nolu bileşik için 115.34 ve 115.86 ppm de görülmektedir.

5 ve 6 numaralı bileşiklede 34 karbon atomu bulunmaktadır. Ancak yapıda ki simetriden dolayı ^{13}C-NMR spektrumunda 14 pik görülmektedir. Bu spektrumlar da belirgin pikler 5 nolu bileşik için 56.62 ve 6 nolu bileşik için 56.06 ppm de ki –OCH_3 pikidir. Yapı da yer alan C≡N gruplarına ait pikler simetriden dolayı tek pik halinde 5 nolu bileşik için 115.69 ppm ve 6 nolu bileşik için 115.34 ppm de görülmektedir. Tablo 3.3 deki ^{13}C-NMR değerleri bileşik 1-6'nın önerilen yapılarını desteklemektedir.



Şekil 3. 17. 1,3 Bileşiklerinin Uv-Vis spektrumları

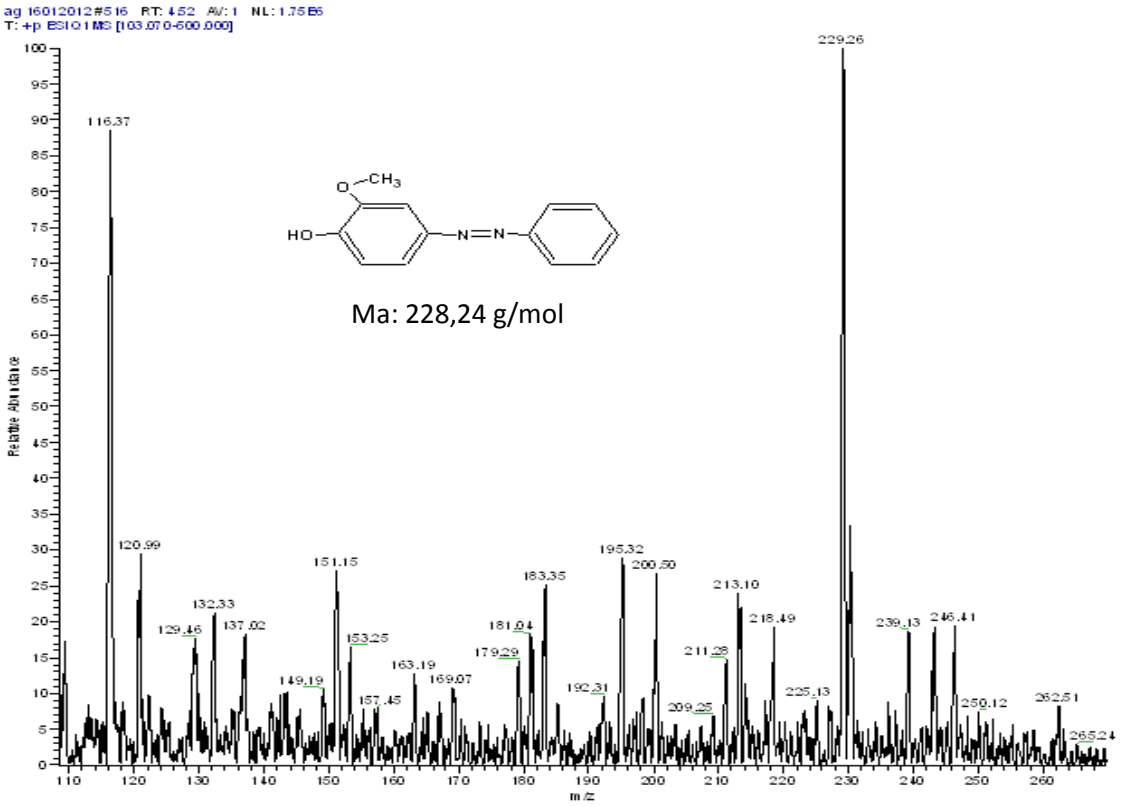


Şekil 3. 18. 2,4 Bileşiklerinin Uv-Vis Spektrumları

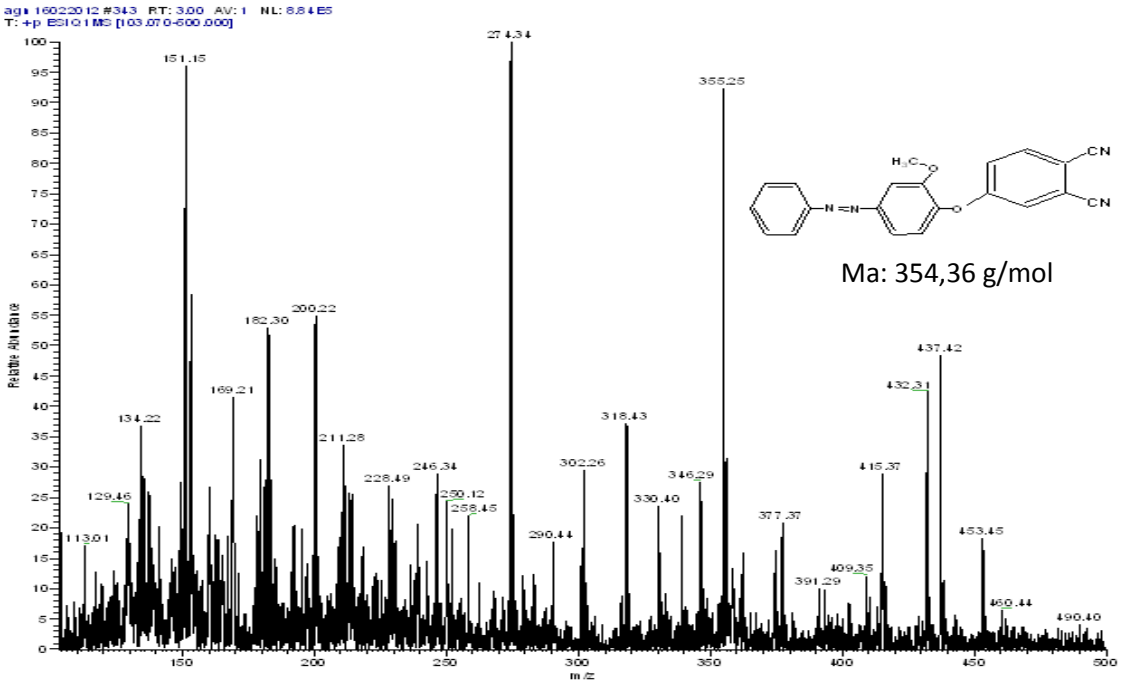
Tablo 3. 4. 1-4 Bileşiklerinin UV-Vis spektrum verileri (nm)

Bileşik No	Çözücü	n→π* (nm)	π→π* (nm)
1	DMSO	484 550	357
2	DMSO	457 568	362
3	DMSO	446	349
4	DMSO	432 556	353

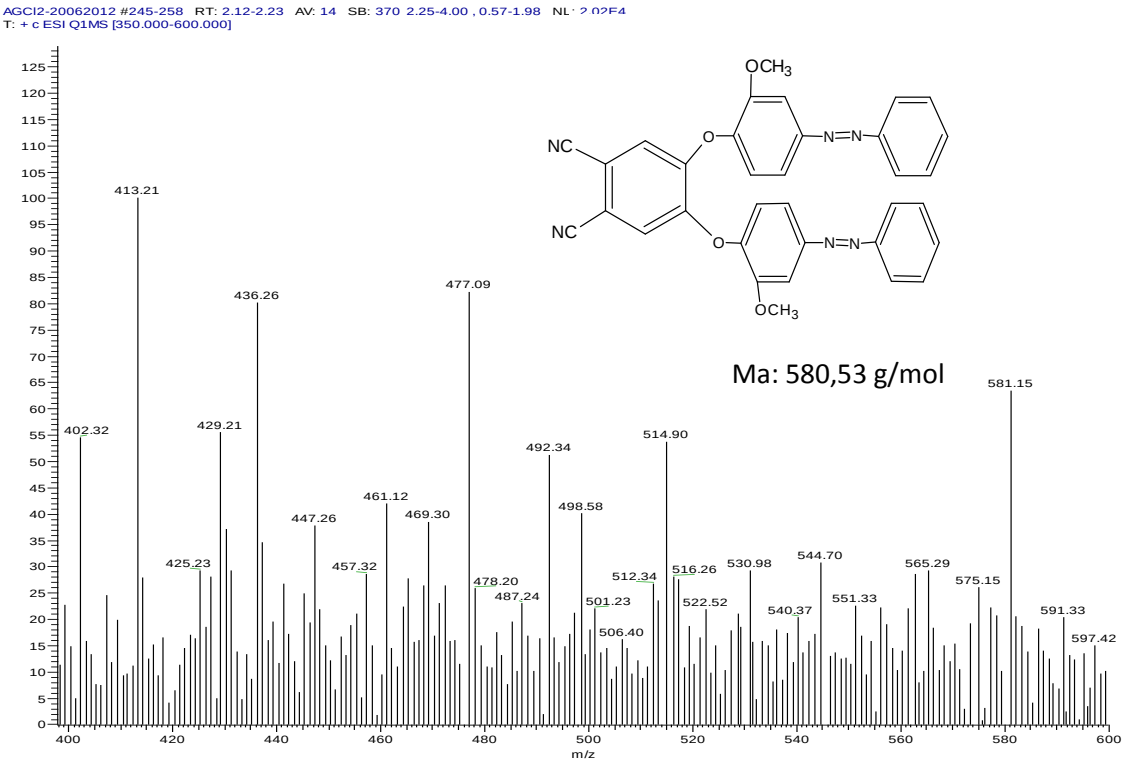
Sentezlenen 1-4 numaralı bileşiklerin UV-Vis spektrumları verileri Tablo 3.4 de verilmiştir. Halkaya bağlı $–OCH_3$ ve –OH grupları azo grubundan kaynaklanan π→π* geçişlerinin dalga boyunu değiştirmektedir.



Şekil 3. 19. 1 Bileşiğinin MS spektrumu



Şekil 3. 20. 3 Bileşiğinin MS spektrumu

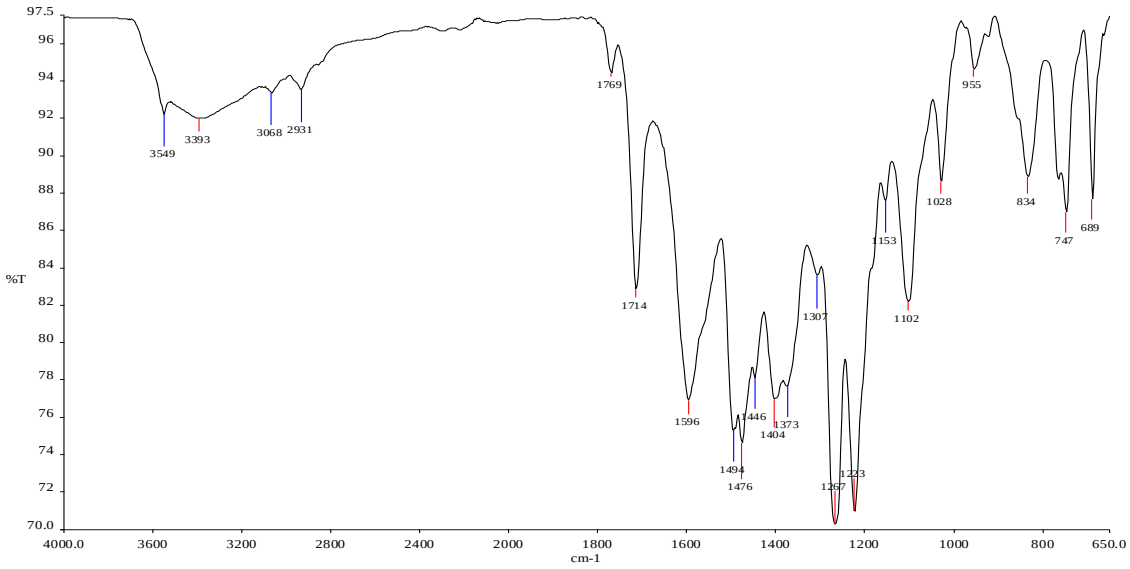


Şekil 3. 21. 5 Bileşiğinin MS spektrumu

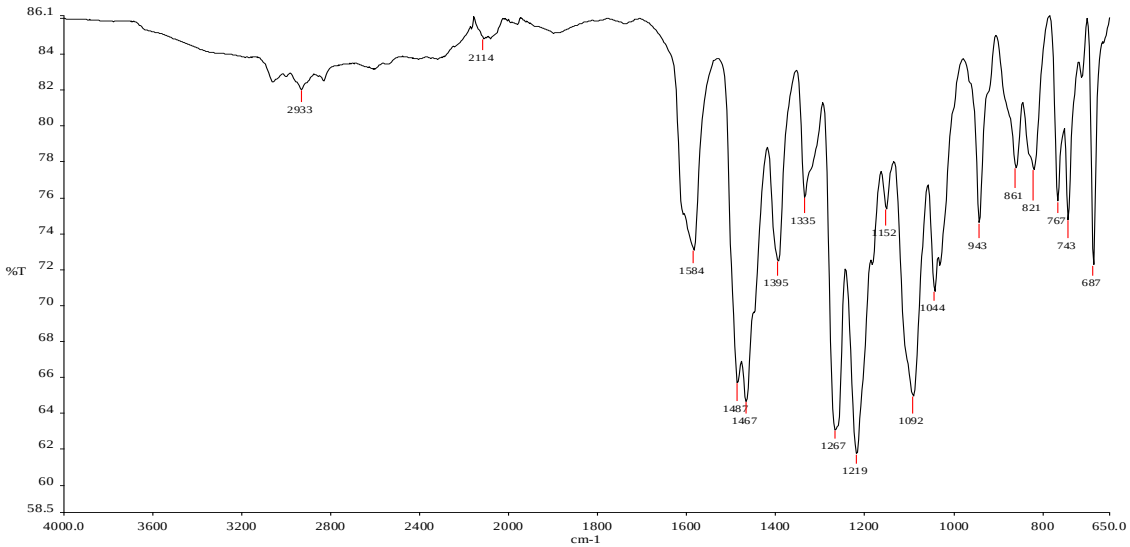
Tablo 3. 5. 1, 3 ve 5 Bileşiklerinin MS spektrum verileri

Bileşik No	Molekül Kütlesi	M+1 piki
1	228,24	229,26
3	354,36	355,25
5	580,59	581,15

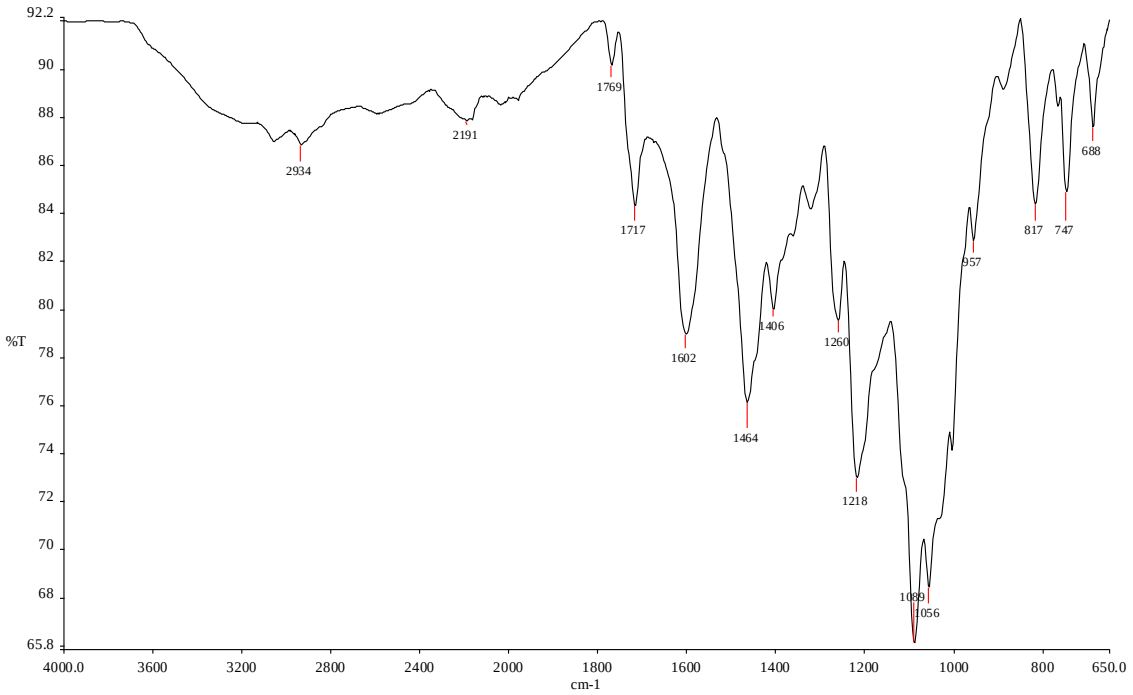
Bileşik 1, 3 ve 5 için alınan kütle spektrumlarında M+1 moleküler iyon pikleri tespit edilmiş ancak 2, 4 ve 6 bileşikleri için moleküler iyon pikleri tespit edilememiştir. Ancak diğer spektral veriler yapıların oluştuğunu göstermektedir.



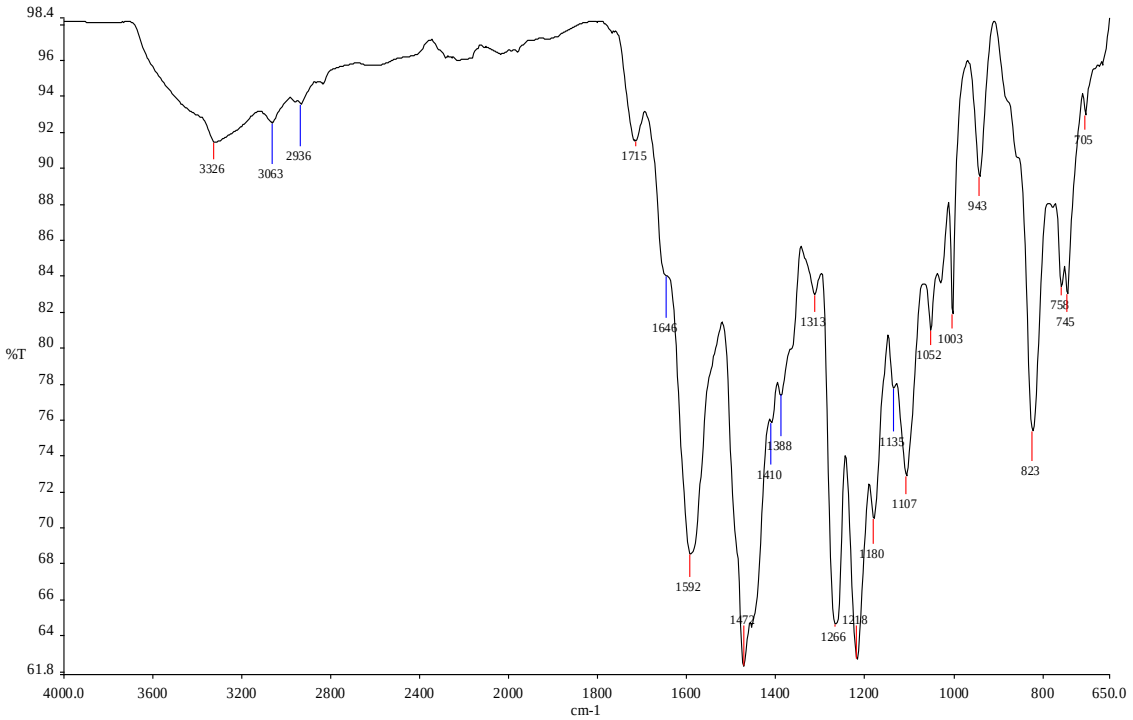
Şekil 3. 22. 3a Bileşiğinin IR spektrumu



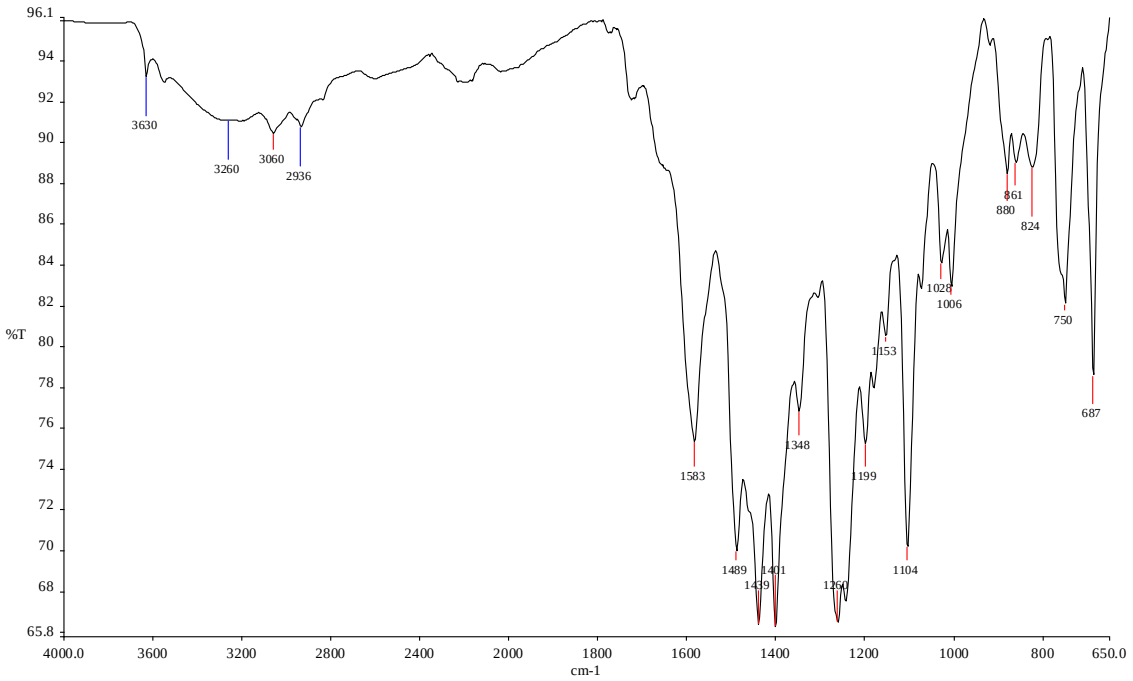
Şekil 3. 23. 3b Bileşiğinin IR spektrumu



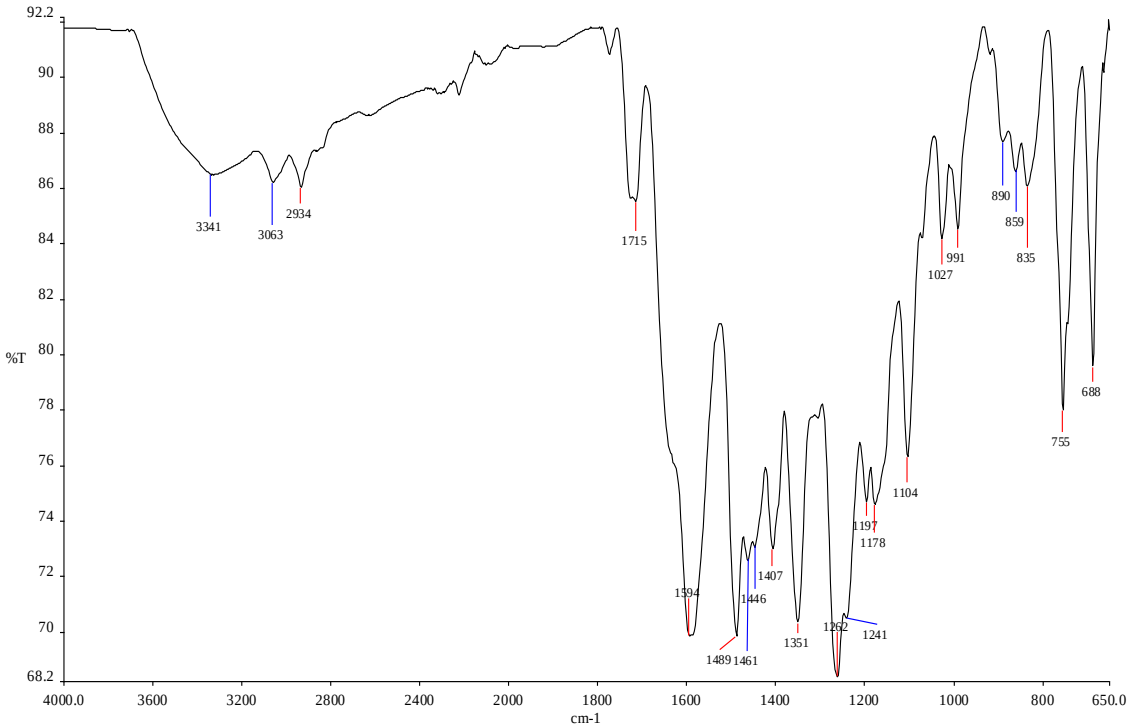
Şekil 3. 24. 4a Bileşiğinin IR spektrumu



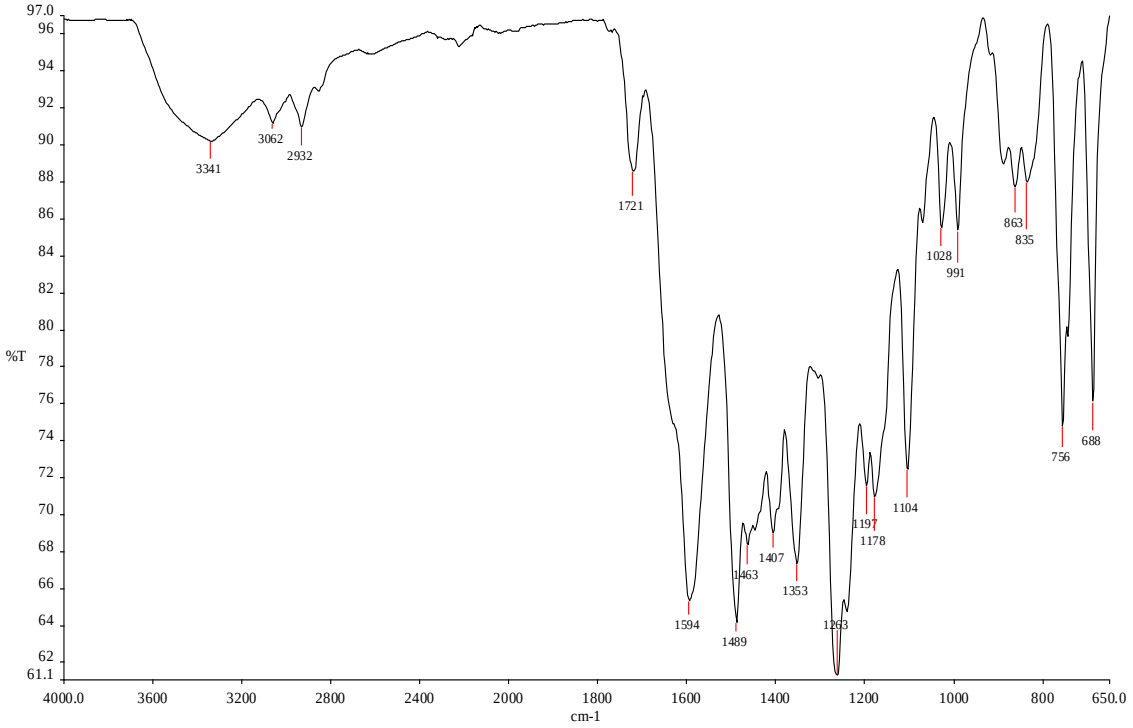
Şekil 3. 25. 4b Bileşiğinin IR spektrumu



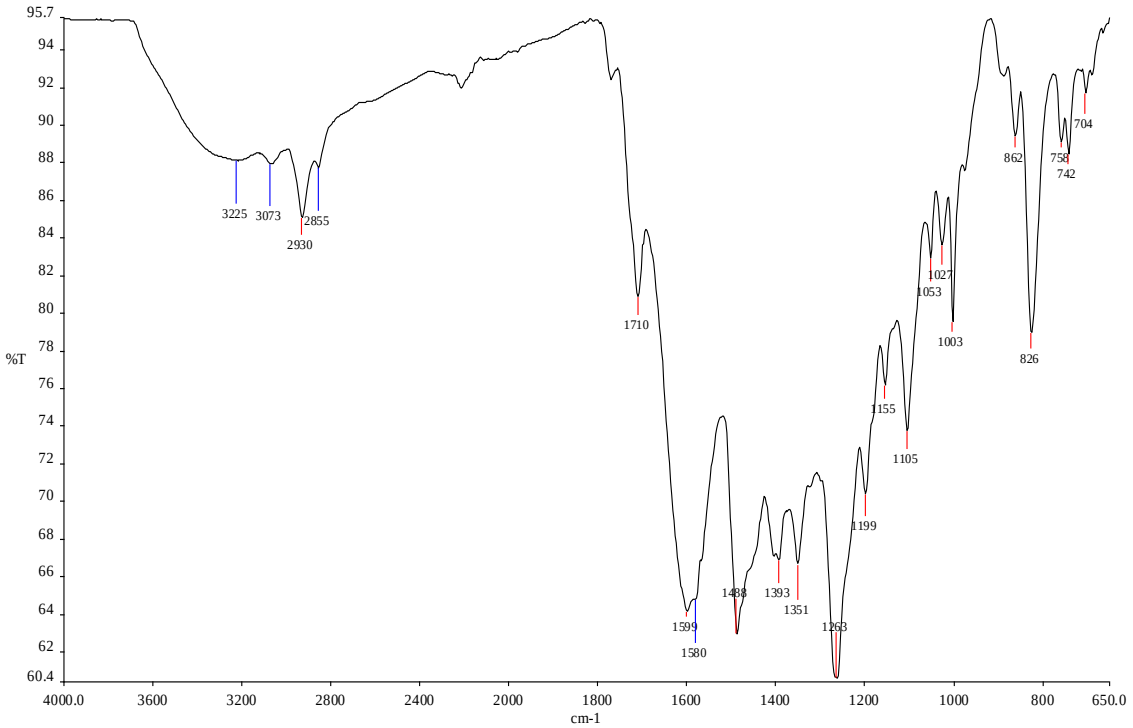
Şekil 3. 26. 5a Bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 3. 27. 5b Bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 3. 28. 6a Bileşiğinin IR spektrumu



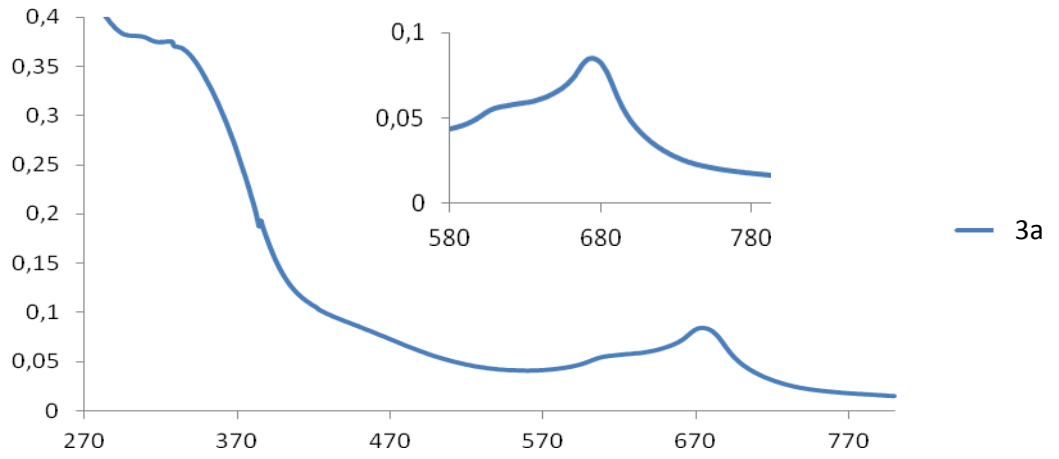
Şekil 3. 29. 6b Bileşiğinin IR spektrumu

Tablo 3. 6. (3a-b, 4a-b, 5a-b ve 6a-b) Bileşiklerinin IR spektrum değerleri ν_{max}/cm^{-1}

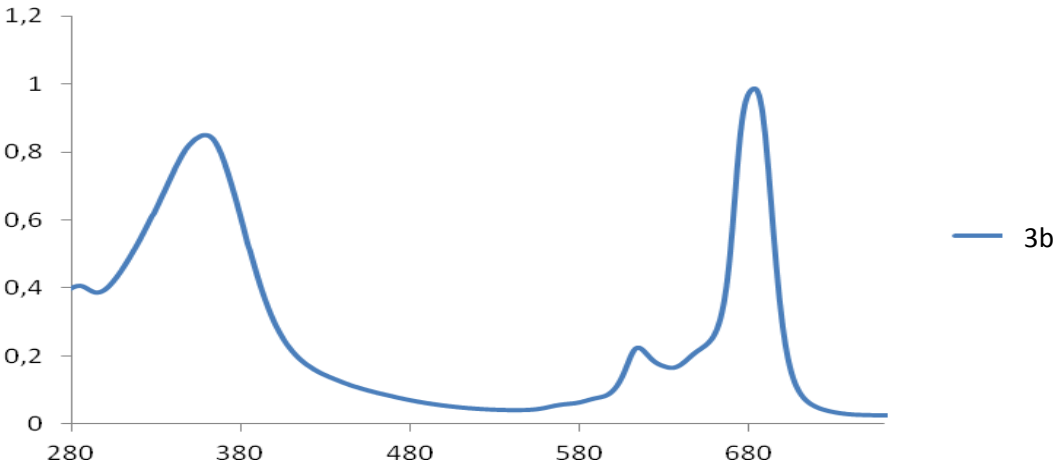
Bileşik No	Aromatik CH	Alifatik CH	C-O	N=N	C≡N
3a	3068	2931	1223	1476	-----
3b	3012	2933	1219	1467	-----
4a	3032	2934	1218	1464	-----
4b	3063	2936	1218	1472	-----
5a	3060	2936	1260	1489	-----
5b	3063	2934	1261	1489	-----
6a	3062	2932	1263	1489	-----
6b	3054	2934	1201	1488	-----

Ftalosiyanin bileşikleri, ftalonitiril bileşiklerinin siklotetramerizasyonu sonucu oluşmaktadırlar. Bu sebepten IR spektrumlarında ftalonitril bileşiklerine ait karakteristik C≡N pikinin kaybolması beklenmektedir. (3a-b, 4a-b, 5a-b ve 6a-b) bileşiklerinin IR spektrum değerleri incelendiğinde 2203 - 2235 cm^{-1} deki C≡N piklerinin beklendiği gibi kaybolduğu gözlenmiştir. Ftalosiyanin bileşiklerinin IR spektrumlar da aromatik -CH bantları 3012-3063 cm^{-1} aralıklarında görünmektedir. Alifatik -CH bantları 2903-2935 cm^{-1} aralığında bulunmaktadır. Azo grupları da spektrumlar da beklenildiği gibi 1464 – 1491 cm^{-1} aralığında mevcuttur. Ftalosiyanin bileşiklerinin IR spektrumları önerilen yapıları desteklemektedir.

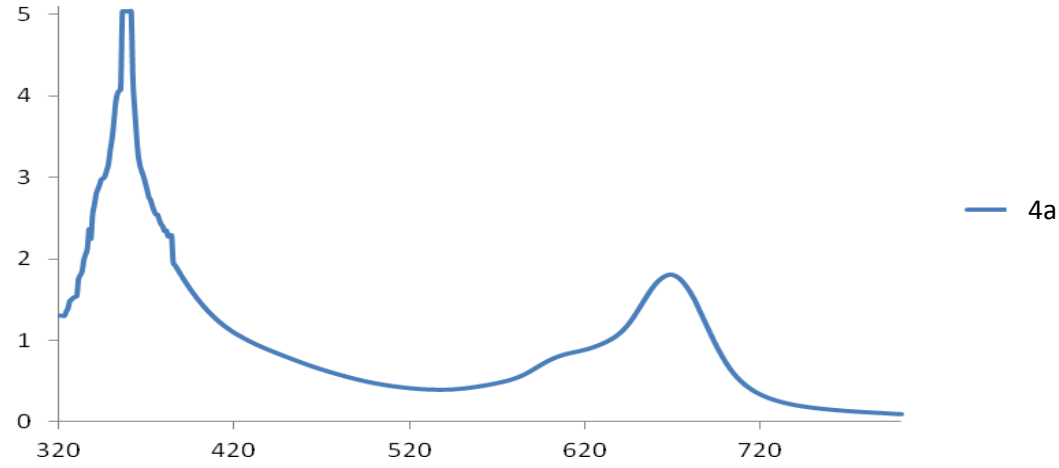
Bakır içeren ftalosiyaninlerin paramanyetik olması ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR verilerinin alınmasına engel olmuştur. Çinko ftalosiyaninlerin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları başlangıç maddesi olan ftalonitril bileşiğinin spektrumlarına göre daha yayvan ve geniş pikler içermektedir. Piklerdeki bu genişleme, agregasyon-disagregasyon dengesinin sebep olduğu fiziksel değişmeden dolayıdır. Seyreltik çözücülerde yüksek ayırma gücüne sahip aletler veya çok taramalı aletler kullanılsa bile elde edilen spektrumlar geniş absorpsiyonlara sahip olabilirler (Atsay, 2009).



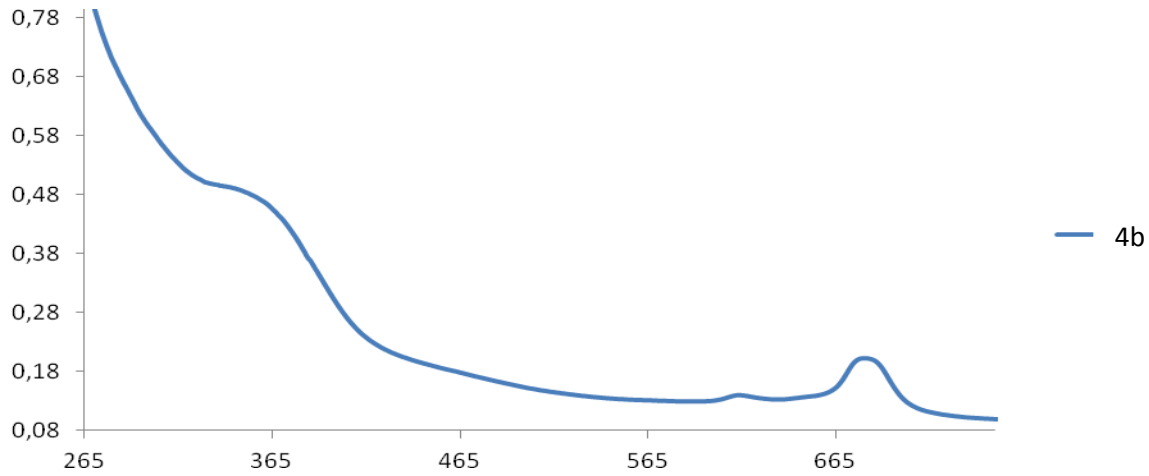
Şekil 3. 30. 3a Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu



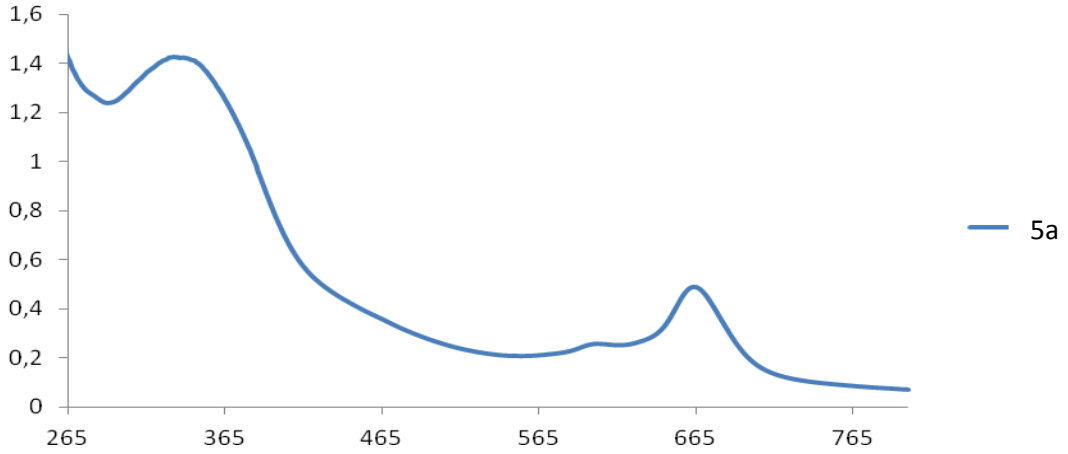
Şekil 3. 31. 3b Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



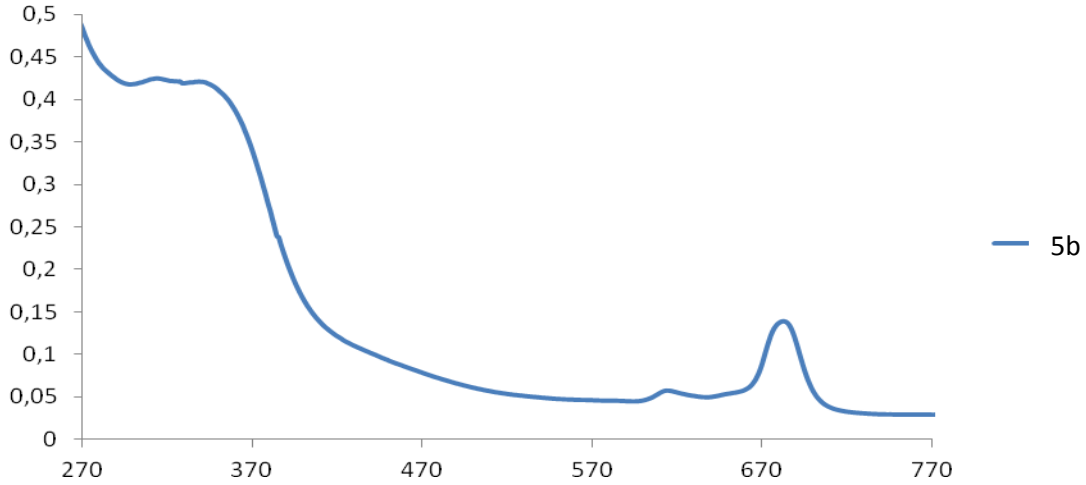
Şekil 3. 32. 4a Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



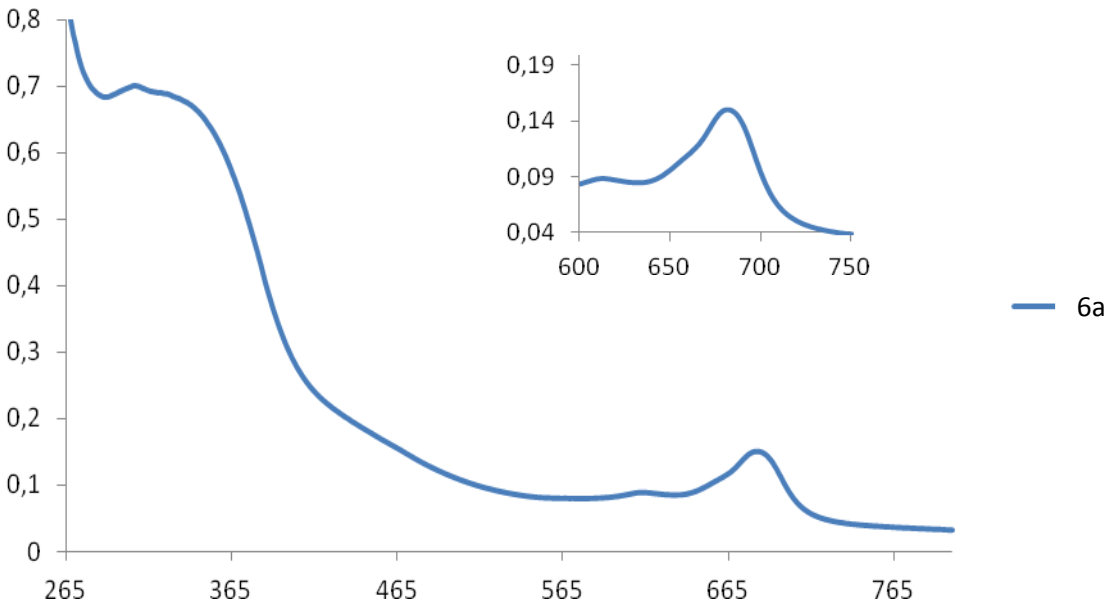
Şekil 3. 33. 4b Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



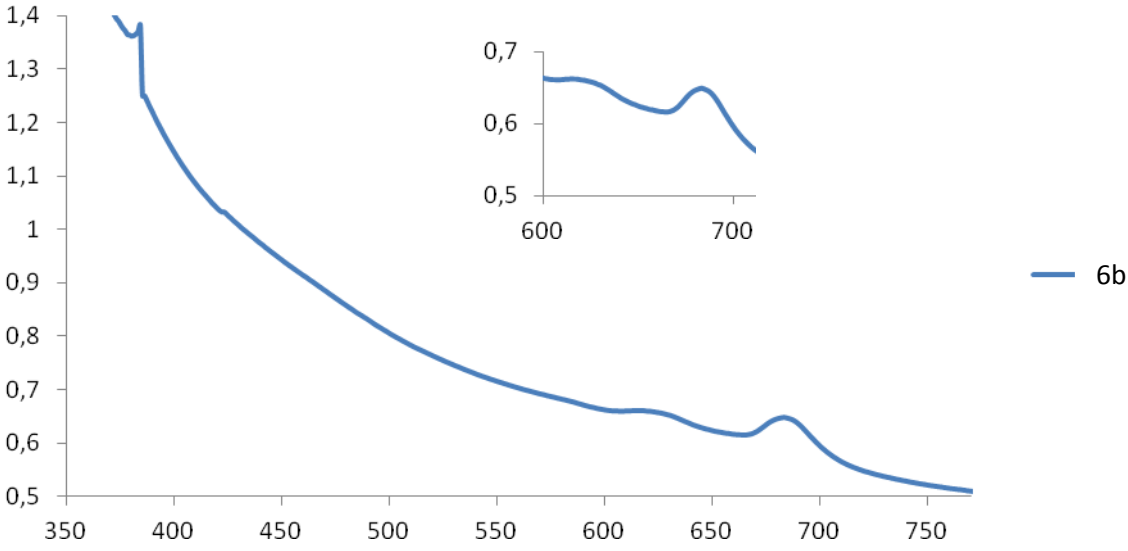
Şekil 3. 34. 5a Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Şekil 3. 35. 5b Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Şekil 3. 36. 6a Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Şekil 3. 37. 6b Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

Tablo 3. 7. (3a-b, 4a-b, 5a-b ve 6a-b) Bileşiklerinin UV-Vis spektrum değerleri (nm)

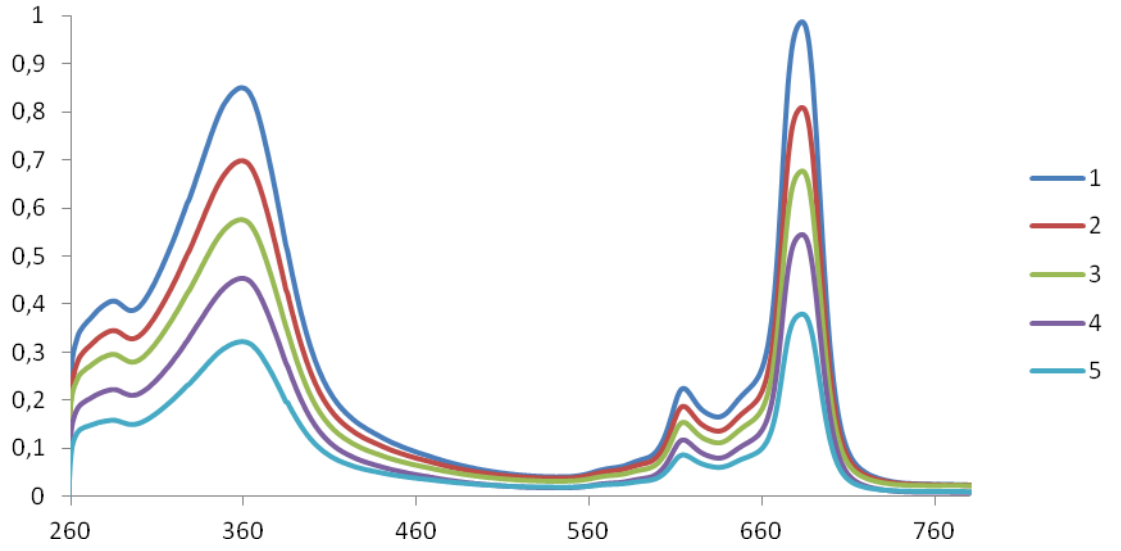
Bileşik No	B Bandı	Omuz Piki	Q Bandı
3a	319	612	671
3b	358	614	683
4a	341	610	668
4b	337	614	680
5a	328	600	663
5b	336	612	681
6a	335	611	681
6b	353	615	683

Ftalosiyaninler 18-π elektronuna sahip aromaik makro halkalı bileşiklerdir. UV/vis spektrumlarında π→π* geçişlerinden kaynaklanan karakteristik olarak iki tür pik verirler. Bunlardan biri 600-700 nm arasında (Q bandı) ve diğeri 320-400 nm arasındadır (B Bandı).

Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin UV-Vis spektrumlarına bakıldığın da 663 – 683 nm aralığın da Q bantları belirgin şekilde görülmektedir.

Elde edilen ftalosiyanin bileşiklerinin UV-Vis spektrumlarına bakıldığın da 319 – 358 nm aralığın da B bantları belirgin şekilde görülmektedir.

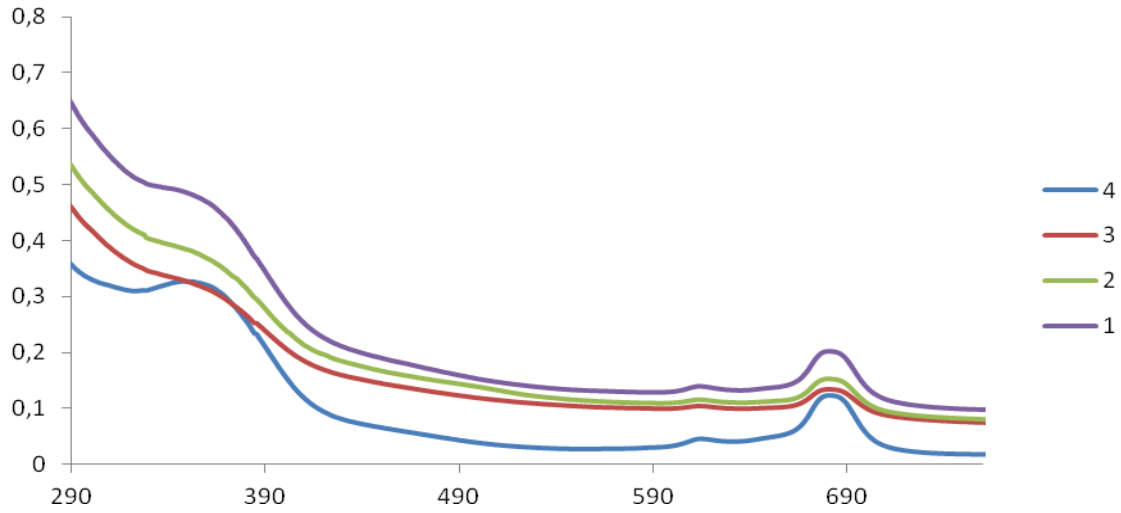
Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin UV-Vis spektrumlarına bakıldığın da 610 - 615 nm aralığın da omuz pikleri belirgin şekilde görülmektedir.



Şekil 3. 38. 3b Bileşiğinin derişim değerlerine göre UV-Vis spektrumu

Tablo 3. 8. 3b(ZnPc) Bileşiğinin konsantrasyon değişimine karşı UV/Vis değerleri (nm)

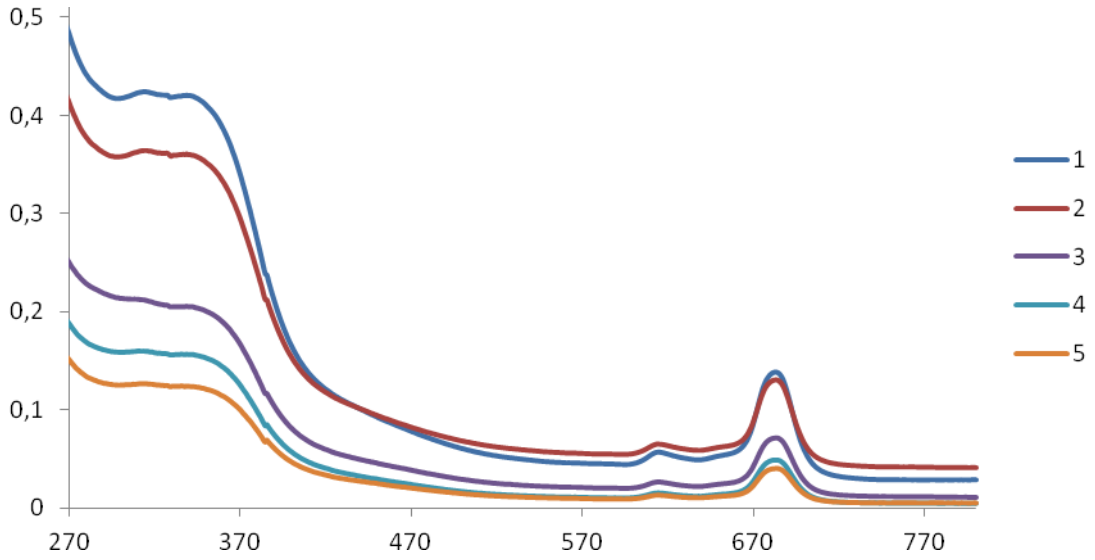
Bileşik No	B Bandı	Omuz Piki	Q Bandı
10^{-5} M (1)	358	614	683
$7{,}5x10^{-6}$ M (2)	357	612	682
$5x10^{-6}$ M (3)	357	612	680
$2{,}5x10^{-6}$ M (4)	356	612	680



Şekil 3. 39. 4b Bileşiğinin derişim değerlerine göre UV-Vis spektrumu

Tablo 3. 9. 4b(ZnPc) Bileşiğinin konsantrasyon değişimine karşı UV/Vis değerleri (nm)

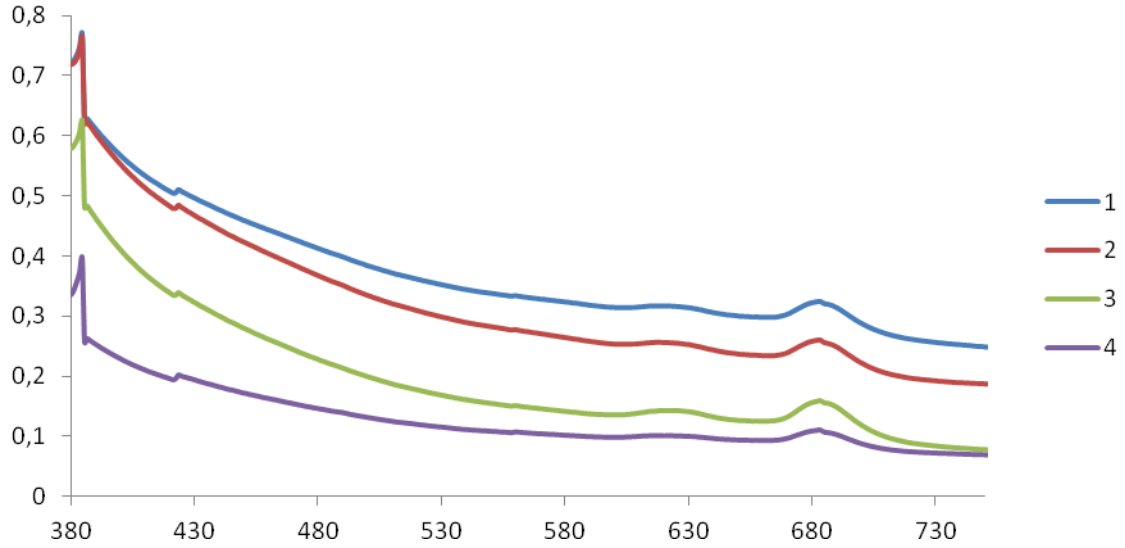
Bileşik No	B Bandı	Omuz Piki	Q Bandı
10^{-5} M (1)	337	614	680
$7,5x10^{-6}$ M (2)	331	613	680
$5x10^{-6}$ M (3)	344	612	680
$2,5x10^{-6}$ M (4)	349	614	680



Şekil 3. 40. 5b Bileşiğinin derişim değerlerine göre UV-Vis spektrumu

Tablo 3. 10. 5b(ZnPc) Bileşiğinin konsantrasyon değişimine karşı UV/Vis değerleri (nm)

Bileşik No	B Bandı	Omuz piki	Q Bandı
10^{-5} M (1)	336	612	681
$7,5x10^{-6}$ M (2)	335	612	680
$5x10^{-6}$ M (3)	335	610	680
$2,5x10^{-6}$ M (4)	335	610	678

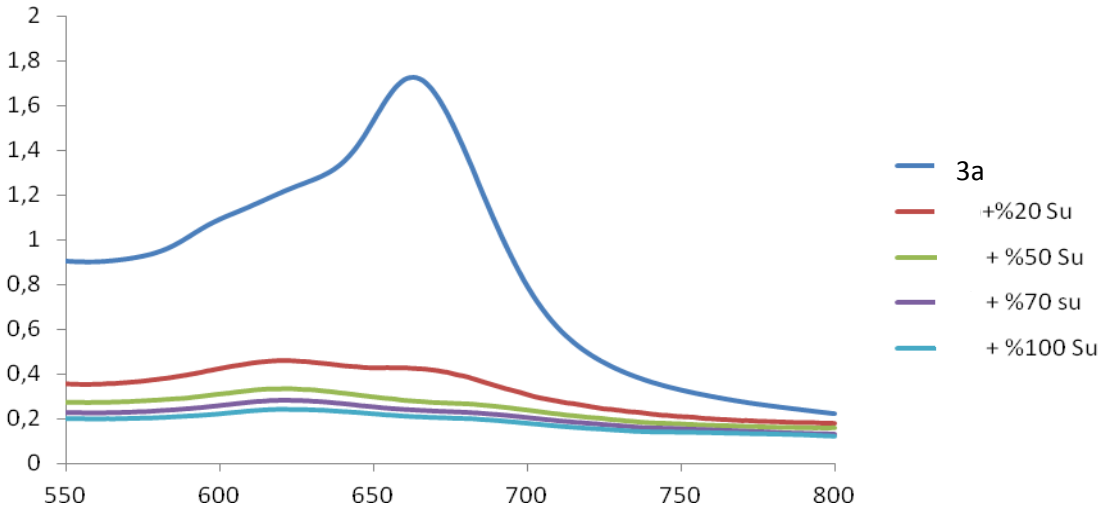


Şekil 3. 41. 6b Bileşiğinin derişim değerlerine göre UV-Vis spektrumu

Tablo 3. 11. 6b(ZnPc) Bileşiğinin konsantrasyon değişimine karşı UV/Vis değerleri (nm)

Bileşik No	B Bandı	Omuz Piki	Q Bandı
10^{-5} M (1)	353	615	683
$7{,}5x10^{-6}$ M (2)	353	615	682
$5x10^{-6}$ M (3)	352	612	682
$2{,}5x10^{-6}$ M (4)	350	610	679

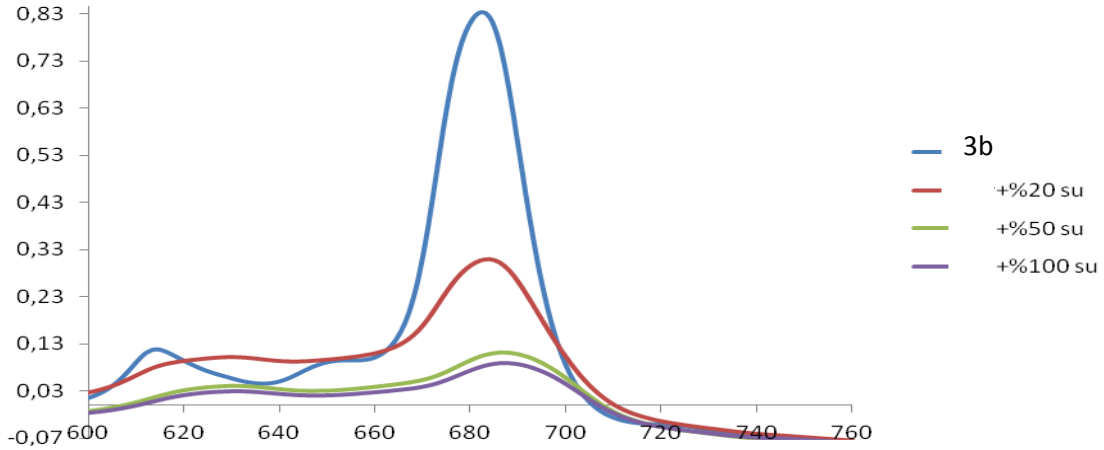
Yapılan çalışmalar, elde ettiğimiz çinko ftalosiyanin bileşiklerinin konsantrasyonun düşük olduğu durumlarda ($C<10^{-5}$) çözeltilerinde monomerik halde bulundukları ve aggregasyona çok az uğradıklarını göstermektedir. Konsantrasyon artışıyla Q bandının dalga boyunda herhangi bir değişiklik olmadığı Tablo 3.8-11 de görülmektedir.



Şekil 3. 42. 3a Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu

Tablo 3. 12. 3a(CoPc) Bileşiğinin polarite değişimine göre UV/Vis değerleri (nm)

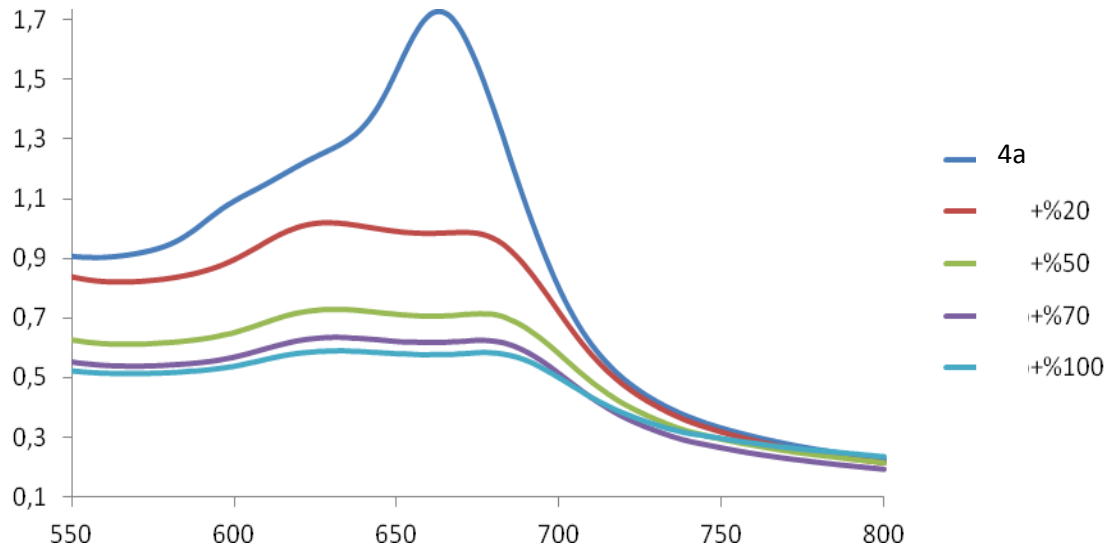
Bileşik No	Omuz Piki	Q Bandı
3a Bileşiği	550	621
+ %20 su (v/v)	555	624
+ %50 su (v/v)	562	628
+ %70 su (v/v)	578	632
+ %100 su (v/v)	582	642



Şekil 3. 43. 3b Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu

Tablo 3. 13. 3b (ZnPc) Bileşiğinin polarite değişimine göre UV/Vis değerleri (nm)

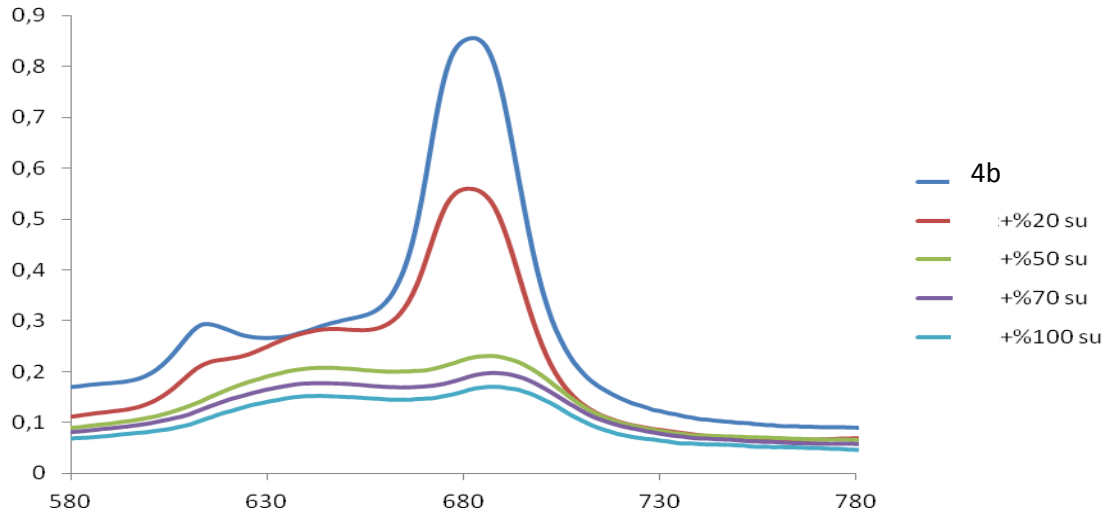
Bileşik No	Omuz Piki	Q Bandı
3b Bileşiği	616	683
+ %20 su (v/v)	628	685
+ %50 su (v/v)	640	689
+ %100 su (v/v)	641	689



Şekil 3. 44. 4a Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu

Tablo 3. 14. 4a (CoPc) Bileşiğinin polarite değişimine göre UV/Vis değerleri (nm)

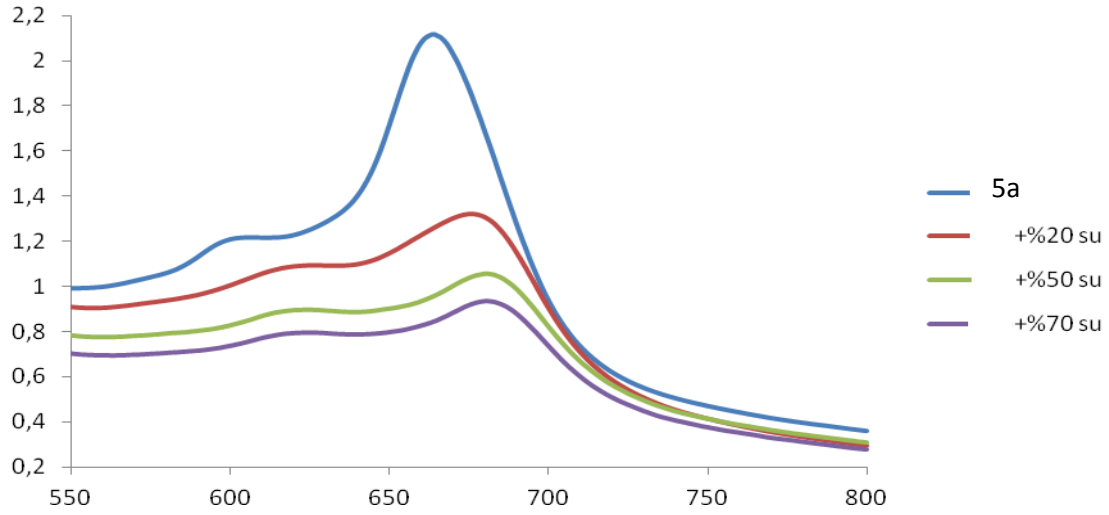
Bileşik No	Omuz Piki	Q Bandı
4a Bileşiği	600	661
+ %20 su (v/v)	627	679
+ %50 su (v/v)	620	678
+ %70 su (v/v)	608	676
+ %100 su (v/v)	605	676



Şekil 3. 45. 4b Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu

Tablo 3. 15. 4b (ZnPc) Bileşiğinin polarite değişimine göre UV/Vis değerleri (nm)

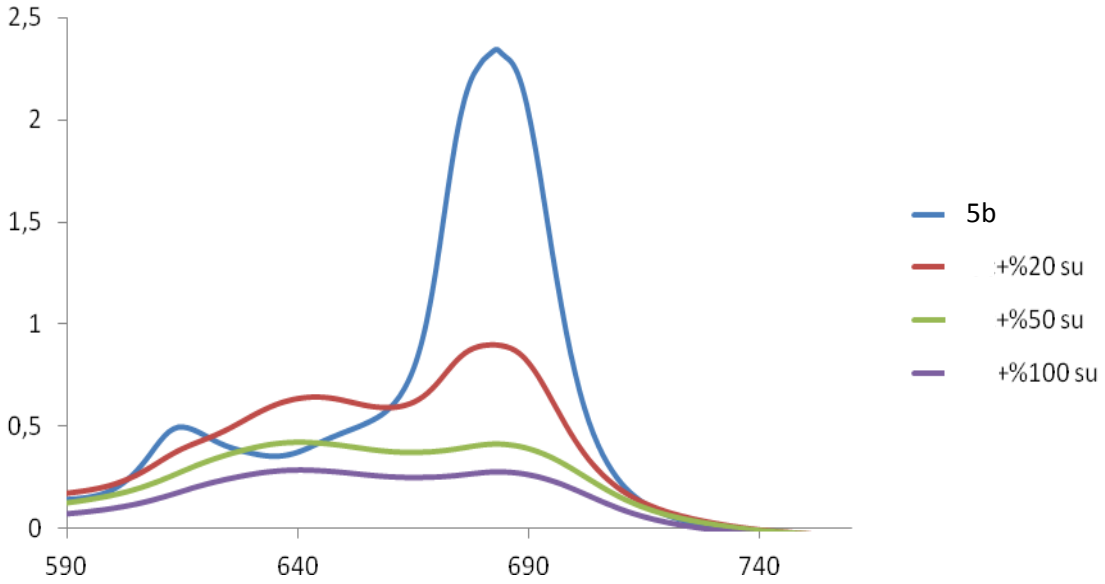
Bileşik No	Omuz Piki	Q Bandı
4b Bileşiği	614	683
+ %20 su (v/v)	623	684
+ %50 su (v/v)	640	688
+ %70 su (v/v)	641	689
+ %100 su (v/v)	641	689



Şekil 3. 46. 5a Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu

Tablo 3. 16. 5a (CoPc) Bileşiğinin polarite değişimine göre UV/Vis değerleri (nm)

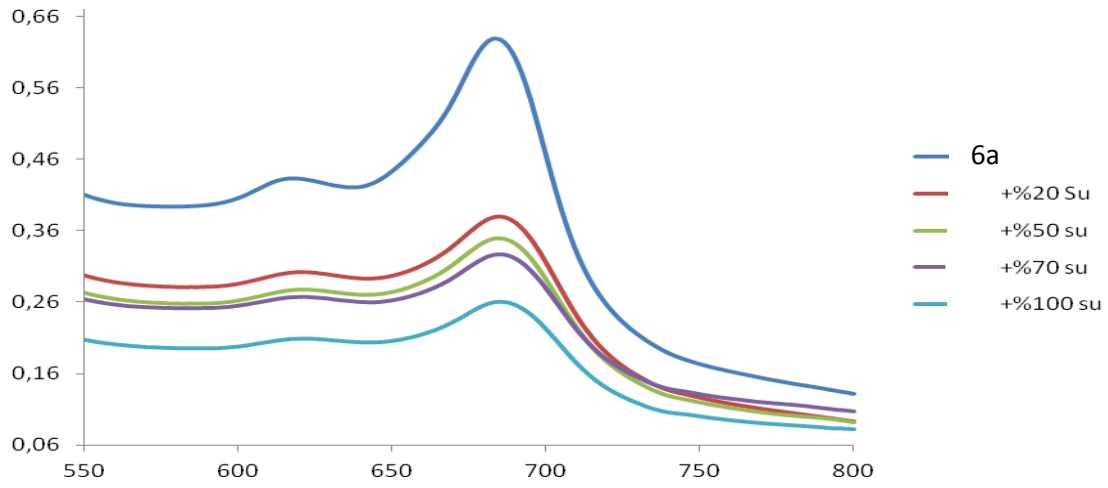
Bileşik No	Omuz Piki	Q Bandı
5a Bileşiği	600	664
+ %20 su (v/v)	612	675
+ %50 su (v/v)	617	683
+ %70 su (v/v)	621	686



Şekil 3. 47. 5b Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu

Tablo 3. 17. 5b (ZnPc) Bileşiğinin polarite değişimine göre UV/Vis değerleri (nm)

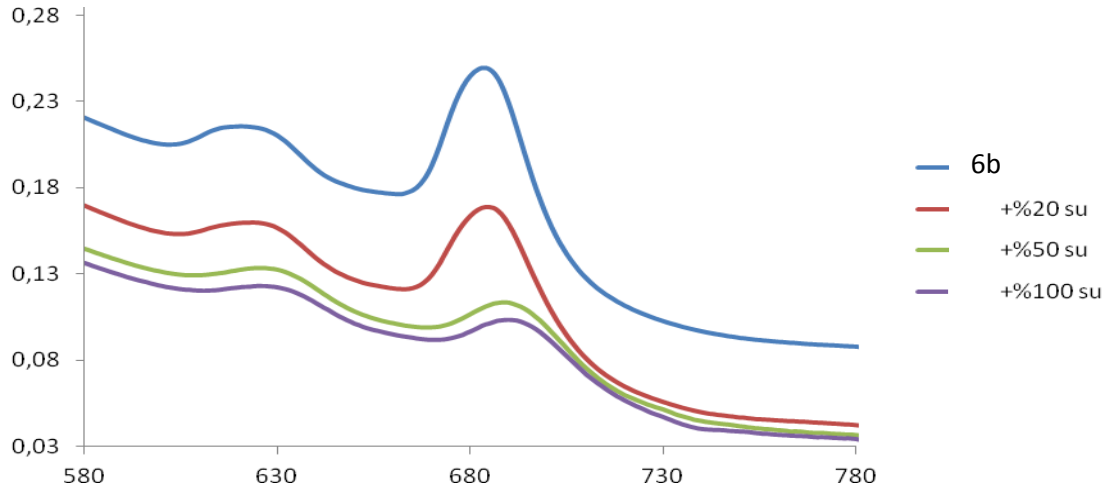
Bileşik No	Omuz Piki	Q Bandı
5b Bileşiği	616	683
+ %20 su (v/v)	622	685
+ %50 su (v/v)	625	690
+ %70 su (v/v)	625	691



Şekil 3. 48. 6a Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu

Tablo 3. 18. 6a (CoPc) Bileşiğinin polarite değişimine göre UV/Vis değerleri (nm)

Bileşik No	Omuz Piki	Q Bandı
6a Bileşiği	614	686
+ %20 su (v/v)	612	684
+ %50 su (v/v)	610	680
+ %70 su (v/v)	610	676
+ %100 su (v/v)	606	670



Şekil 3. 49. 6b Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu

Tablo 3. 19. 6b (ZnPc) Bileşiğinin polarite değişimine göre UV/Vis değerleri (nm)

Bileşik No	Omuz Piki	Q Bandı
6b Bileşiği	623	684
+ %20 su (v/v)	624	685
+ %50 su (v/v)	631	692
+ %100 su (v/v)	636	696

Polarite değişimine göre yapılan agregasyon çalışmalarında 3a, 3b, 4a, 4b, 5a, 5b, 6a ve 6b bileşiklerinin 10^{-5} M çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin polariteleri kısım kısım su ilavesiyle artırıldı. Yapılan çalışmalar, polaritenin artmasıyla agregasyon artışının kobalt içeren ftalosiyaninlerde çinko içeren ftalosiyaninlerden daha çok olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebini kobalt atomunun paramanyetik yapısına bağlayabiliriz. Yapılan çalışmalarda elde edilen veriler polarite artışıyla çinko içeren okta sübstitüe ftalosiyaninlerin ilginç bir şekilde tetra sübstitüe ftalosiyanin bileşiklerinden daha az agregasyona uğradıkları sonucuna varılmıştır. Bunun sebebinin okta sübstiüe ftalosiyaninlerin çözeltilerinde azo gruplarının geometrileri sayesinde tetra sübstitüe ftalosiyaninlerden daha hacimli olmasından kaynaklandığı şeklinde açıklanabilir.

Tablo 3. 20. 3a, 3b, 4a, 4b, 5a, 5b, 6a, 6b Bileşiklerinin polarite değişimlerine göre agregasyon yüzdeleri (%)

Bileşik No	%20 su ilavesi	%100 su ilavesi
3a (CoPc)	75,55	77,6
3b (ZnPc)	63,85	93,97
4a (CoPc)	41,17	67,64
4b (ZnPc)	38,88	87,22
5a (CoPc)	55,45	63,63
5b (ZnPc)	53,10	85,41
6a (CoPc)	44,61	61,53
6b (ZnPc)	11	66,66

Sentezlenen kobalt ve çinko ftalosiyaninlerin polarite değişimlerinde agregasyon yüzdeleri Tablo 3.20 de verilmiştir. Agregasyon yüzdesinin hesabında kullanılan formül

aşağıda verilmektedir (Idowu ve Nyokong 2008).

$$\%Agr = \frac{AbsBileşik - AbsSu}{AbsBileşik} x100\%$$

Agregasyon sonuçları incelendiğinde ortamda polarite arttıkça agregasyon yüzdesinin de arttığı görülmektedir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında elde edilen azo türevli bileşikler 1-6 (1 bileşiği hariç) ve ftalosiyanin bileşikleri daha önceden literatürde var olmayan orjinal bileşiklerdir.

Elde edilen bileşikler çeşitli saflaştırma yöntemleri kullanılarak saflaştırılmış ve açık yapıları IR, UV-Vis, MS, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen spektroskopik veriler önerilen yapılarla uyum içerisindedir.

Suda çözünmeyen, azo grup içeren ftalosiyanin bileşiklerin de tez kapsamında ki maddelerle yapılan agregasyon çalışmasından şu sonuçlara ulaşabiliriz.

Merkez atom Zn gibi diamanyetik bir atom olduğunda ortama eklenen polar bir çözücüye (çalışma da ortama eklenen çözücü su) rağmen ftalosiyanin yapısı agregasyona hemen uğramamıştır. Ancak merkez atom Co gibi paramanyetik bir metal olduğunda ortama eklenen polar çözücüyle daha kolay etkileşime girebileceği için yapı kolaylıkla agregasyona uğramaktadır. % 20 su ilavesinde kobalt ftalosiyaninlerin daha yüksek agregasyon yüzdesine sahip olmasıda bu sonucu desteklemektedir.

Yapılan agregasyon çalışmasına bakılarak ulaşabilinecek bir diğer sonuç ise tetra ve oktaftalosiyanin yapılarının agregasyona olan etkileridir. Agregasyon çalışması incelendiğinde oktaftalosiyanin yapılarının tetra yapılara göre agregasyona daha dirençli olduğu görülmektedir. Bunun sebebi olarak yapıda bulunan azo gruplarının tetraftalosiyanin yapılarını düzlemsel yönlendirebilme özelliği olduğu için tetra yapılar kolaylıkla agregat oluşturabilirler. Oktaftalosiyanin bileşikleri küresel hacimli yapılar oluşturmuş olmaları bu sonucu ortaya çıkmıştır. Agregasyon yüzdeleri de bu sonucu desteklemektedir.

Yapılan agregasyon çalışmasın da çıkarılabilecek başka bir sonuç ise yapıdaki iyot atomunun agregasyona olan etkisidir. Merkez atomun aynı olduğu yapılara dikkat edilecek olursa ftalosiyanin bileşiklerinin aralarında ki tek fark iyot atomudur (3a-4a, 3b-4b, 5a-6a ve 5b-6b bileşikleri). Bu bileşiklerin agregasyon sonuçlarına bakıldığında iyot atomunu içeren ftalosiyanin bileşiklerinin agregasyona daha az uğradığı ve ortam da monomerik yapıların kaldığı görülmektedir. İyot büyük çaplı bir atom olduğundan monomerik ftalosiyaninlerin dimerleşmesini engellemektedir.

Azo ve iyot içeren ftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonu hakkındaki bu tez ilerde yapılacak araştırmalara öncü olacak çalışmalardandır. İyot atomunun yüksek antibakteriyel özelliğinin, ftalosiyanin gibi kanserin fotodinamik terapisi yöntemlerinde

de kullanılan maddelere katabileceği biyolojik anlamda sonuçları daha sonraki çalışmalarda incelenebilir.

5. KAYNAKLAR

Ağar, E., Şaşmaz, S., Batı, B. ve Özdemir, M., 1995. Synthesis and Characterization Copper(II) Phthalocyanines Substituted With Four Aza Macrocyle Groups. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry. 25, 1165–1175.

Ağar, E., Batı, B., Erdem, E. ve Özdemir, M., 1995. Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyaninate Substitued With Tetraazamacrocycles and its Nonanuclear Complexes. Journal of Chemical Research, 16-17.

Ağar, E., Şaşmaz, S., Akdemir, N. ve Keskin, İ., 1999. Synthesis and Characterization of New Phthalocyanines Containing Four 15-membered Tetrathıaoxa Macrocyles. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 3, 473–485.

Ağar, E., Şaşmaz, S., Gümrükçüoğlu, İ.E. ve Özdemir, M., 1996. Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Eight Azamacrocyle Groups. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 7, 1243–1253.

Ahsen, V., Yılmazer, E., Ertaş, M. ve Bekaroğlu, Ö., 1988. Synthesis and Characterization of Metal-Free and Metal Derivates of Novel Soluble Crown Ether Containing Phthalocyanine. Journal of Chemical Society, Dalton Transansactions, 401–406.

Atsay, A., Koca, A. ve Koçak, M. B., 2009. Synthesis electrochemistry and in situ spectrochemistry of water soluble phthalocyanines. Transition Met. Chem., 34, 877-890.

Başer, İ., İnanıcı, Y., 1990. Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayını, 482/2, 207.

Bekaroğlu, Ö., 1972. Koordinasyon Kimyası, İstanbul Üniversitesi, Kimya Fakültesi, Kutulmuş Matbaası, 592.

Braun, A., Tcherniac, T., 1907. Uber die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthlamid. Berichte der Deustchen Chemischen Gesullschaft, 40, 2709–2714.

Cronshaw, C.J.T., 1942. Les Pthalocyanines. Endeavour, 1, 79–83.

Collins, M.J., 2001. Drug Discovery at the Speed of light. R&D Magazine, 43, 57−59.

Darwent, J.R., 1980. Photo-reduction of methyl viologen in micellar solutions sensitized by zinc phthalocyanine. J. Chem. Soc. Chemical Communications, 17, 805-807.

Darwent, J.R., Harriman, A., Porter, G. and Richoux, MC., 1982. Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen. Cordination Chemistry Reviews, 44, 83-126.

Day, W.W., Mark, J.T. and Wachter, W.A., 1975. Large Metal Ion centered Template Reactions. A Uranyl Complex of Cyclopentakis (2-iminoisoindoline). Journal of American Chemical Society, 97, 4519–4527.

Delohoz, A., Diaz-Ortis, A., Moreno, A. and Langa, F., 2000. Cycloadditions under Microwave Irradiation Conditions; Methods and Application. Evr. J. Ora. Chem., 10, 3659−3673.

Douthwaide, R., 2004. Microwaves and their application to chemical synthesis. Chemistry Review, 28-30.

Durmuş, M., Matemadomboa, F., Togo, C., Limson, J. and Nyokong, T., 2009. Characterization of manganese tetraalkylthiosubstituted phthalocyanines self assembled monolayers. Electrochim. Acta, 54, 5557-5565.

Ercolani, C., 2000. Diphthalocyanine Metal Complexes and Their Anlogues. Journal of Porphyrins Phthalocyanines, 4, 340–343.

Erdik, E., 1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Gazi Büro Kitabevi, 531s.

Ertürk, G.A., 2003. Organik Sentezlerde Mikrodalga Kullanımı Konulu Doktora Semineri OMÜ., Samsun.

Gedye R., Smith F., Westaway K., Ali H., Baldisero L., Laberge L. and Rousell J., 1986. Tetrahedron Lett., 27, 279.

George, R.D., Snow, A.W., McMillan, P.F. and Burrows, V.A., 1992. Synthesis and Characterization of an oligomeric mercury-bridged phthlacyanine. Journal of the American Chemical Society, 114, 8286–8287.

Geyer, M., Plenzig, F., Rauschnabel, J., Hanack, M., Rey, B.D., Sastre, A. and Torres, T., 1996. Subphthalocyanines. Preparation Reactivity and Physical Properties, Synthesis, 1139–1151.

Gündüz, T., 1999. İnstrümental Analiz, Beşinci Baskı, Bilge Yayıncılık, 607s.

Gouterman, M., 1959. Study of the effects of substitution on the absorption spectra of porphin. J. Chem. Physics, 30, 1139-1161.

Hallas, G., Towns, A.D., 1997. Dyes and Derived from Aminothiophenes. Part 4, Synthesis of Some Nitro-Substitued Thiophene-Based Azo Disperse, Dyes and Pigments, 33, 319-336.

Hallas, G., Towns, A.D., 1997. Dyes and Derived from Aminothiophenes. Part 5, spectral properties of some nitro substitued Thiophene-Based Azo Disperse Dyes. Dyes and Pigments, 32, 133-146.

Hallas, G., Towns, A.D., 1997. Dyes and Derived from Aminothiophenes. Part 6, spectral Application of Some nitro substitued Thiophene-Based Azo Disperse Dyes to Hydrophobic Fibers. Dyes and Pigments, 35, 45-55.

Hanack, M., Değer, S. and Large, A., 1983. Bisaxialy Coordinated Macrocylic Transition Metal Complexes. Coordination Chemistry Rewiews 83, 115–136.

Hayes, L., B., 2002. Microwave Synthesis Chemistry at the Speed of Light, CEM Publishing, USA, 1-194.

Henderson, B.W., Dougherty ,T.J., 1984. Porphyrin Localisation and Treatment of Tumours. Doiron D.R and Gomer C.J. eds., Liss A.L., New York, 45, 175.

Hush, N.S., Woolsey, I.S., 1971. Electronic absorption spectra of phthalocyanine monomers and dimers Molecular Physics, 21, 465.

Idowu, M.T., Nyokong, J., 2008. J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 197,273.

Jiang, J., 2010. Functional Phthalocyanine Molecular Materials. 59-67 s, Electronic Spectral and Electrochemical Behavior of Near IR Absorbing MPc. Springer Heidelberg Dordrecht London press, ISBN: 978-3-642-04751-0.

Kamaldin, H., Eng, W.Tan., 1998. Facile Synthesis of Catechol Azo Dyes. J. Org. Chem., 63 (13), pp 4503–4505

Kantar, C., Mert, F. ve Şaşmaz, S., 2011. Microwave-assisted synthesis and characterization of phthalocyanines substituted with azo compound containing eugenol moiety. Journal of Organometallic Chemistry, 696, 3006-3010.

Khanamıryan, A.K., Bhardwaj, N. and Lecnoff, C.C., 2000. Towards n-alkyllated phthalocyanines using 2,3,9,10,17,23,24-octaneopentoxypthalocyanine. Journal of Porphrins and Phthalocyanine, 4, 484-490.

Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, A., Şeker, R. and Özcan, E., 1998. Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi. Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, 34, 64-92.

Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., 1996. Phthalocyanines. Properties and Applications, VCH. Publishers, New York, vol.3 1993 ISBN 0471187208, 9780471187202, 448 s.

Lidström, P., Tierney, J., Wathey, B. and Westman, J., 2001. Microwave assisted organic synthesis. Review. Tetrahedron, 57, 9225−9283.

Mingos, D.M.P., Baghurst, D.R., 1991. Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry. Chem. Soc. Rev., 20, 1-47.

Moser, F.H., Thomas, A.L., 1983. The Phthalocyanines vol.1 Properties the Phthalocyanines, vol.2 Manufacturing and Applications. Florida CRC Pres Inc. 6, 677-689.

Oktay, A., Akın, O. ve Oguz, A. 1999. Seramiklerin Mikrodalga Enerjisi ile Kurutulması ve Sinterlenmesi. Elektrik Mühendisligi 6. Ulusal Kongre Kitabı, 11-17 Eylül, 1999.Bursa. 672- 675

Özcan, Y.,1984. Tekstil Elyaf Boyama Tekniği. İstanbul Üniversitesi, Fatih Yayınevi, 3176, 24- 32.

Özil, M., Canpolat M,. 2013. Solvent-free synthesis of novel phthalocyanines containing triazole deriva. under microwave irradiation. Polyhedron, 51, 82-89.

Reddi, E., Jori, G., 1988. Steady-state and time-resolved spectroscopic studies of photodynamic sensitizers-porphyrins and phthalocyanines. Rev. Chemical Intermediates, 10, 241-268.

Strauss, C. R., Trainor, R. W., 1995. Developments in Microwave-assisted Organic Chemistry. Review Aust. J. Chem, 48, 1665−1692.

Şaşmaz, S., Ağar, E., Akdemir, N. ve Keskin, İ., 1998. Synthesis and Characterization of New Phthalocyanines Containing Thio-Oxa-Ether Moities. Dyes and Pigments, 37, 223–230.

Taylor, M., Atri, B., S. and Minhas, S., 2005. Developments in microwave chemistry. Evalueserve, pp. 1-50.

Varma R. S., 1999. Solvent-free Organic Synthesis on mineral Supports Using Microwave Irradiation, Clean Products and Processes. Springer-Verlag, 12, 23-45.

Whörle, D. 2001. Phthalocyanines in Macromolecular Phases-Methods of Syntesis and Properties of the Materials. Macromols. Rapid. Commun. 22: 68-97.

Yu, L.T., Ho, M.T., Chang, C.Y. and Yang, T.K., 2007. Asymmetric zinc-Reformatsky reaction of Evans chiral imide with acetophenones and its application to the stereoselective synthesis of triazole antifungal agents. Tetrahedron: Asim., 18, 949-962.

Zykowski, C.D., Kennedy, V.O., 2000. Compound in the Series From Boron Subphthalocyanine to Boron Subnaphthalocyanines. Journal of Prophyrins Phthalocyanines. 4, 707–712.

ÖZGEÇMİŞ

08.11.1987 yılında Trabzon'da doğan Erman BAKİ ilköğretimini İskender Paşa İlköğretim Okulu'nda başladı, Barbaros Hayrettin Paşa İlköğretim Okulu'nda tamamladı. Trabzon Lisesi'nden 2004 yılında mezun olduktan sonra 2007 yılında Rize Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. 2011 yılında lisansını tamamladıktan sonra aynı yıl Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı.