

**T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEZ ADI

**YAPISINDA HİDROKSİL VE AZO GRUBU İÇEREN
FTALOSİYANİNLERİN MİKRODALGA YARDIMLI SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Tezin Sunum Tarihi: 09/10/2013

Hayriye AKAL

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

RİZE 2013

T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

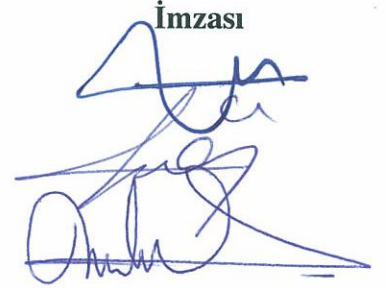
TEZ ADI

YAPISINDA HİDROKSİL VE AZO GRUBU İÇEREN
FTALOSİYANİNLERİN MİKRODALGA YARDIMLI SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışma, 09 / 10/ 2013 tarihinde yapılan sınav ile KİMYA Anabilim Dalı'nda
YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı, Soyadı
Tez Danışmanı	: Prof.Dr. Selami ŞAŞMAZ
Jüri Üyesi	: Yrd.Doç.Dr. Asu USTA
Jüri Üyesi	: Doç.Dr. Cemal SANDALLI

İmzası

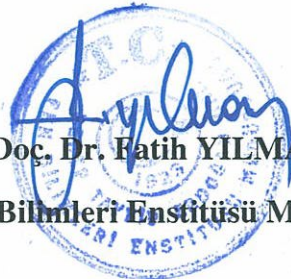


ONAY

07 / 11... / 2013

Doç. Dr. Fatih YILMAZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



ÖNSÖZ

Hidroksi ve azo grubu içeren bazı ftalosiyanınların mikrodalga yardımcı sentezi ve agregasyon özelliklerinin incelenmesini kapsayan bu çalışma Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Programında gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma esnasında bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, destek olan değerli hocam ve danışmanım sayın Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ'a aynı zamanda bilgisini ve deneyimlerini paylaşarak bu çalışmanın oluşmasında büyük bir emek ve zaman harcayan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Cihan KANTAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmaları esnasında her türlü desteği sağlayan çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Günay Kaya KANTAR, kimyagerler Mesut NAMLI, Erman BAKI, Elif HACIALİOĞLU ve Vildan MAVİ'ye teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yüksek lisans programı süresince bilgilerinden faydalandığım, tez çalışmasının tamamlanmasında emeği geçen bütün hocalarıma teşekkürü borç bilirim.

Her alanda olduğu gibi bu tez çalışması esnasında da sevgisini sabrını ve desteğini esirgemeyen sevgili aileme hayatımı anlamlı kıldıkları için teşekkür ediyorum.

Hayriye AKAL

Rize

2013

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET.....	VI
ABSTRACT.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ	XII
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Azo Boyarmaddeler.....	2
1.2.1. Azo Boyarmaddelerin Adlandırılması.....	3
1.2.2. Azo Boyar Maddelerin Sentezi	4
1.2.2.1. Kenetleme Reaksiyonu	4
1.2.3. Azo Boyarmadde Metal Kompleksleri	6
1.2.4. Azo Boyar Maddelerinde Stereoizomeri	7
1.2.5. Azo-Hidrazon Tautomerisi	8
1.2.6. Azo Boyar maddelerin Sınıflandırılması	8
1.3. Ftalosiyanimler.....	9
1.3.1. Ftalosiyanimlerin Yapısı ve Tarihçesi.....	9
1.3.2. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması.....	13
1.3.3. Ftalosiyanim Türleri	14
1.3.3.1. Metalsiz Ftalosiyanimler (H ₂ Pc).....	14
1.3.3.2. Metalli Ftalosiyanimler (MPc).....	15
1.3.3.3. Sandviç Tipi (double-decker) Ftalosiyanimler (MPc ₂)	16
1.3.3.4. Benzo-Süstitüe Ftalosiyanimler	17
1.3.3.5. Polimer Ftalosiyanimler.....	18

1.3.3.6.	Subftalosiyeninler.....	19
1.3.3.7.	Süperftalosiyeninler.....	20
1.3.3.8.	Çözünür Ftalosiyeninler	21
1.3.3.9.	Naftaftalosiyeninler	22
1.3.3.10.	Asimetrik Ftalosiyeninler	22
1.3.4.	Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Metodları	23
1.3.4.1.	Ftalonitril Türevleri Üzerinden Sentez.....	24
1.3.4.2.	1,3-Diiminoizindol Türevleri Üzerinden Sentez.....	24
1.3.4.3.	Ftalimid Türevleri Üzerinden Sentez	25
1.3.4.4.	Ftalik Asit Türevleri Üzerinden Sentez.....	26
1.3.4.5.	Ftalik Anhidrit Üzerinden Sentez.....	27
1.3.4.6.	1,2- Dibromobenzenden Sentez	27
1.3.4.7.	o-Siyanobenzamid Üzerinden Sentez.....	28
1.3.4.8.	Halka Büyümesi ile Subftalosiyeninler Üzerinden Sentez	28
1.3.4.9.	Halka Büzülmesi ile Süperftalosiyeninler Üzerinden Sentez	29
1.3.4.10.	Metal-Metal Değişimiyle Alkali-Metal Ftalosiyeninler Üzerinden Sentez.....	29
1.3.4.11.	Hidrojen/Metal Değişimiyle Metalsiz Ftalosiyeninler Üzerinden Sentez	30
1.3.5.	Yeni Tip Ftalosiyenin Sentezi.....	30
1.3.6.	Ftalosiyeninleri Saflaştırma Yöntemleri.....	32
1.3.7.	Ftalosiyeninlerin Oluşum Mekanizması.....	33
1.3.8.	Ftalosiyeninlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi.....	35
1.3.8.1.	Mikrodalga Nedir?	35
1.3.8.2.	Mikrodalga ile Isıtmanın Avantajları	36
1.3.8.3.	Mikrodalga Yardımlı Ftalosiyenin Sentezi.....	37
1.3.9.	Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları	38
1.3.9.1.	Fotodinamik Terapi	39

1.3.9.2.	Boyama.....	39
1.3.9.3.	Reaksiyon Katalizleme	40
1.3.9.4.	Elektrofotoğrafi	41
1.3.9.5.	Optik Veri Depolama	41
1.3.9.6.	Kimyasal Sensör Yapımı	41
1.3.9.7.	IR Absorblayıcılar	42
1.3.9.8.	Sıvı Kristal	42
1.3.9.9.	Gelecekteki Alanlar	43
1.3.10.	Ftalosiyanınlerin Spektral Özellikleri.....	43
1.3.10.1.	NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) Spektroskopisi.....	43
1.3.10.2.	IR Spektroskopisi	44
1.3.10.3.	Kütle Spektroskopisi	44
1.3.10.4.	UV/Vis (Görünür Bölge) Spektroskopisi	45
1.3.11.	Ftalosiyanınlerde Agregasyon.....	47
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	50
2.1.	Kimyasallar	50
2.2.	Cihazlar.....	50
2.3.	4-[(2,4-dihidroksi)azo-4-fenoksi]-1,2-disiyanobenzen (1)	50
2.4.	4-[(4-hidroksi-2-metoksi)azo-4-fenoksi]-1,2-disiyanobenzen (2).....	51
2.5.	4-,5-bis[[(2,4-dihidroksi)azo-4-fenoksi]-1,2-disiyanobenzen (3).....	51
2.6.	4-,5-bis[[(4-hidroksi-2-metoksi)azo-4-fenoksi]-1,2-disiyanobenzen (4).....	52
2.7.	Ftalosiyanınlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi (1a-c).....	53
2.8.	Ftalosiyanınlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi (2a-c).....	54
2.9.	Ftalosiyanınlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi (3a-c).....	55
2.10.	Ftalosiyanınlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi (4a-c).....	56
2.11.	Agregasyon Çalışmaları	57
3.	BULGULAR.....	59
3.1.	Bileşik 1	59
3.2.	Bileşik 2	62

3.3.	Bileşik 3	65
3.4.	Bileşik 4	68
3.5.	Bileşik 1'den Sentezlenen Ftalosiyantinler (1a-c)	71
3.6.	Bileşik 2'den Sentezlenen Ftalosiyantinler	78
3.7.	Bileşik 3'ten Sentezlenen Ftalosiyantinler (3a-c)	85
3.8.	Bileşik 4'ten Sentezlenen Ftalosiyantinler (4a-c)	92
3.9.	Agregasyon Çalışmaları	99
4.	TARTIŞMA VE SONUÇ	105
4.1.	4-[(2,4-dihidroksi)azo-4-fenoksi]-1,2-disiyanobenzen (1).....	105
4.2.	4-[(4-hidroksi-2-metoksi)azo-4-fenoksi]-1,2-disiyanobenzen (2).....	105
4.3.	4-,5-bis[(2,4-dihidroksi)azo-4-fenoksi]-1,2-disiyanobenzen (3)	106
4.4.	4-,5-bis[(4-hidroksi-2-metoksi)azo-4-fenoksi]-1,2-disiyanobenzen (4)	106
4.5.	Ftalosiyantinler (1a-c, 2a-c, 3a-c ve 4a-c)	107
4.6.	Agregasyon Çalışması	108
5.	ÖNERİLER.....	111
6.	KAYNAKLAR	112
	ÖZGEÇMİŞ	119

ÖZET

YAPISINDA HİDROKSİL VE AZO GRUBU İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN MİKRODALGA YARDIMLI SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada guaiakol, rezorsinol ve azo grubu içeren bazı yeni ftalosiyanın bileşikleri mikrodalga yardımcı sentez yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. 4 azo boyar madde ve 12 ftalosiyanın olmak üzere toplam 16 yeni madde sentezlenmiştir.

Öncelikle 4-[4-aminofenoksi] ftalonitril ve 4,5-bis[4-aminofenoksi] ftalonitril bileşiklerinin sırasıyla rezorsinol ve guaiakol ile azo kenetleme tepkimesi sonucu 1, 2, 3 ve 4 numaralı bileşikler elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında ise elde edilen ftalonitril bileşiklerinin çeşitli metal tuzlarıyla (Mn, Co ve Zn) mikrodalga ortamında etkileştirilmesi sonucu ftalosiyanınlar sentezlenmiştir. Mikrodalga yardımcı sentez metodu tepkime süresini azaltmakta ve ürün verimini arttırmaktadır. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin (Co ve Zn) agregasyon özellikleri araştırılmıştır.

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

Anahtar kelimeler: Ftalosiyanın, Azo Boyar madde, Mikrodalga, Agregasyon

ABSTRACT

MICROWAVE ASSISTED SYNTHESIS AND INVESTIGATIONS OF PROPERTIES PHTHALOCYANINES CONTAINING HYDROXY AND AZO GROUPS

In this study, some phthalocyanine compounds containing resorcinol, guaiacol and azo groups were synthesized by microwave assisted synthesis method. Total 16 novel compounds were synthesized including 4 azo dyes derivative compounds and 12 phthalocyanines.

Firstly, Compound 1-4 were synthesized by azo coupling reaction of 4-[4-aminophenoxy] phthalonitrile and 4,5-bis[4-aminophenoxy] phthalonitrile compounds with resorcinol and guaiacol respectively.

In the second part of the thesis, these obtained phthalonitrile compounds were reacted with various metal salts (Mn, Co and Zn) in the microwave medium which resulted in novel phthalocyanines as products. The microwave-assisted synthesis method reduces reaction times and enhances the yield of the reactions. Phthalocyanine compounds synthesized (Co and Zn) aggregation properties were investigated.

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

Keywords: Phthalocyanine, Azo Dyes, Microwave, Aggregation,

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Azo boyarmaddelere bir örnek.....	3
Şekil 1.2. Azo boyar maddelerinde diazolama mekanizması.....	5
Şekil 1.3. Azo boyar maddelerinde kenetleme tepkimesi	6
Şekil 1.4. Azo boyar maddelerinde metal- kompleks oluşumu	7
Şekil 1.5. Azo boyar maddelerinde cis ve trans izomerizasyon	7
Şekil 1.6. Azo boyar maddelerinde H-bağı oluşumu	7
Şekil 1.7. Azo-hidrazon formları	8
Şekil 1.8. Metalli ve metalsiz ftalosiyanimler	9
Şekil 1.9. Porfirin esaslı moleküller arasındaki yapı ilişkisi	10
Şekil 1.10. İlk sentezlenen ftalosiyanim reaksiyonu.....	10
Şekil 1.11. Berezin'in önerdiği ftalosiyanim yapısı	11
Şekil 1.12. Subftalosiyanimler ve süper ftalosiyanimler.....	12
Şekil 1.13. Naftalen sistemleri.....	13
Şekil 1.14. Ftalosiyanimlerin şematik olarak adlandırılması	14
Şekil 1.15. Metalsiz (H ₂ Pc) ftalosiyanimlerin sentezi	15
Şekil 1.16. Metalli (MPc) ftalosiyanimlerin sentezi	16
Şekil 1.17. Sandviç tipi ftalosiyanimler	17
Şekil 1.18. Benzo-süstitüe ftalosiyanimler	18
Şekil 1.19. Polimerik türdeki ftalosiyanimler.....	18
Şekil 1.20. Subftalosiyanimler.....	20
Şekil 1.21. Süperftalosiyanimlerin eldesi.....	21
Şekil 1.22. Çözünür ftalosiyanimler.....	22
Şekil 1.23. Asimetrik ftalosiyanimler	23
Şekil 1.24. Ftalonitril türevlerinden Pc sentezi.....	24
Şekil 1.25. 1,3-diiminoizoindol türevlerinden Pc sentezi	25
Şekil 1.26. Binükleer ftalosiyanimler.....	25
Şekil 1.27. Ftalimid türevlerinden Pc sentezi	26
Şekil 1.28. Ftalik asit türevlerinden Pc sentezi.....	26
Şekil 1.29. Ftalik anhidrit üzerinden Pc sentezi	27
Şekil 1.30. 1,2-dibromobenzen'den Pc sentezi	28
Şekil 1.31. o-Siyanobenzamid üzerinden Pc sentezi.....	28

Şekil 1.32. Halka büyümesi ile subPc üzerinden Pc sentezi	29
Şekil 1.33. Halka Büzülmesi ile SüperPc Üzerinden Pc Sentezi.....	29
Şekil 1.34. Metal-metal değişimiyle Pc sentezi.....	30
Şekil 1.35. Hidrojen-metal değişimiyle Pc sentezi	30
Şekil 1.36. Taç eterli ftalosiyeninler	31
Şekil 1.37. Kimyasal Sensör Özellik Gösteren Ftalosiyeninler.....	31
Şekil 1.38. Ftalosiyenin eldesinde oluştuğu varsayılan 3 ara ürün.....	34
Şekil 1.39. Ftalosiyenin eldesinde oluşan ara ürünler.....	34
Şekil 1.40. Ftalosiyenin oluşum mekanizması	35
Şekil 1.41. Ahmad Shaabani'nin 1998 yılında yaptığı çalışmadaki reaksiyon	37
Şekil 1.42. Eugenol içeren ftalonitril bileşiğinin mikrodalga yardımcı sentezi	38
Şekil 1.43. Eugenol içeren ftalosiyeninlerin mikrodalga yardımcı sentezi.....	38
Şekil 1.44. Fotodinamik terapi yönteminin kanser tedavisinde kullanılması.....	39
Şekil 1.45. Kimyasal sensör olarak ftalosiyeninler.....	42
Şekil 1.46. Tipik MPc (Kırmızı) ve H ₂ Pc (Mavi) UV/Vis Spektrumu	45
Şekil 1.47. MPc Elektron Geçişleri (a) ve H ₂ Pc Elektron Geçişleri (b).....	46
Şekil 1.48. Q bandlarına ilaveten farklı bandların görüldüğü UV/Vis spektrumu	47
Şekil 1.49. H ve J Tipi agregasyon	47
Şekil 1.50. J Tipi agregasyonda yığılma tipleri	48
Şekil 1.51. Konsantrasyon değişiminin agregasyona etkisi	49
Şekil 2.1. 4-(((2,4-dihidroksi)azo-4-fenoksi))-1,2-disiyanobenzen sentezi (1).....	51
Şekil 2.2. 4-(((4-hidroksi-2-metoksi)azo-fenoksi))-1,2-disiyanobenzen sentezi (2)	51
Şekil 2.3. 4,5-bis(((2,4-dihidroksi)azo-4-fenoksi))-1,2-disiyanobenzen sentezi (3)	52
Şekil 2.4. 4,5-bis(((4-hidroksi-2-metoksi)azo-4-fenoksi))-1,2-disiyanobenzen sentezi (4)	53
Şekil 2.5. 4-(((2,4-dihidroksi)azo-4-fenoksi))-1,2-disiyanobenzen'den MPc Sentezi	54
Şekil 2.6. 4-(((4-hidroksi-2-metoksi)azo-fenoksi))-1,2-disiyanobenzen'de MPc Sentezi	55
Şekil 2.7. 4,5-bis(((2,4-dihidroksi)azo-4-fenoksi))-1,2-disiyanobenzen'den MPc Sentezi	56
Şekil 2.8. 4,5-bis(((4-dihidroksi-2-metoksi)azo-4-fenoksi))-1,2-disiyanobenzen'den MPc Sentezi	57
Şekil 3.1. 1 Numaralı Bileşiğe ait FT-IR Spektrumu.....	60

Şekil 3.2. 1 Numaralı Bileşiğe ait Kütle Spektrumu.....	60
Şekil 3.3. 1 Numaralı Bileşiğe ait ¹ H-NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-d ₆)	61
Şekil 3.4. 1 Numaralı Bileşiğe ait ¹³ C-NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-d ₆)	61
Şekil 3.5. 2 Numaralı Bileşiğe ait FT-IR Spektrumu.....	63
Şekil 3.6. 2 Numaralı Bileşiğe ait Kütle Spektrumu.....	63
Şekil 3.7. 2 Numaralı Bileşiğe ait ¹ H-NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-d ₆)	64
Şekil 3.8. 2 Numaralı Bileşiğe ait ¹³ C-NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-d ₆)	64
Şekil 3.9. 3 Numaralı Bileşiğe ait FT-IR Spektrumu.....	66
Şekil 3.10. 3 Numaralı Bileşiğe ait ¹ H-NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-d ₆)	66
Şekil 3.11. 3 Numaralı Bileşiğe ait ¹³ C-NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-d ₆).....	67
Şekil 3.12. 4 Numaralı Bileşiğe ait FT-IR Spektrumu.....	69
Şekil 3.13. 4 Numaralı Bileşiğe ait Kütle Spektrumu.....	69
Şekil 3.14. 4 Numaralı Bileşiğe ait ¹ H-NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-d ₆)	70
Şekil 3.15. 4 Numaralı Bileşiğe ait ¹³ C-NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-d ₆).....	70
Şekil 3.16. 1a Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu.....	72
Şekil 3.17. 1a Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu	72
Şekil 3.18. 1b Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu	74
Şekil 3.19. 1b Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu	74
Şekil 3.20. 1c Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu.....	76
Şekil 3.21. 1c bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d ₆).....	76
Şekil 3.22. 1c Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu	77
Şekil 3.23. 1a,1b ve 1c Bileşiklerinin Çakıştırılmış UV/Vis Spektrumları.....	77
Şekil 3.24. 2a Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu.....	79
Şekil 3.25. 2a Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu	79
Şekil 3.26. 2b Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	81
Şekil 3.27. 2b Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu	81
Şekil 3.28. 2c Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu	83
Şekil 3.29. 2c bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d ₆).....	83
Şekil 3.30. 2c Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu	84
Şekil 3.31. 2a, 2b ve 2c bileşiklerinin Çakıştırılmış UV/Vis Spektrumları	84
Şekil 3.32. 3a Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu.....	86
Şekil 3.33. 3a Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu	86
Şekil 3.34. 3b Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu	88

Şekil 3.35. 3b Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu	88
Şekil 3.36. 3c Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu.....	90
Şekil 3.37. 3c Bileşiğine ait ¹ H-NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-d ₆)	90
Şekil 3.38. 3c Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu	91
Şekil 3.39. 3a, 3b ve 3c Bileşiklerinin Çakıştırılmış UV/Vis Spektrumları.....	91
Şekil 3.40. 4a Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu.....	93
Şekil 3.41. 4a Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu	93
Şekil 3.42. 4b Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu	95
Şekil 3.43. 4b Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu	95
Şekil 3.44. 4c Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu.....	97
Şekil 3.45. 4c Bileşiğine ait ¹ H-NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-d ₆)	97
Şekil 3.46. 4c Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu	98
Şekil 3.47. 4a, 4b ve 4c Bileşiklerinin Çakıştırılmış UV/Vis Spektrumları.....	98
Şekil 3.48. Bileşik 1c için Konsantrasyona Bağlı UV/Vis Spektrumu	99
Şekil 3.49. Bileşik 2c için Konsantrasyona Bağlı UV/Vis Spektrumu	99
Şekil 3.50. Bileşik 3c için Konsantrasyona Bağlı UV/Vis Spektrumu	100
Şekil 3.51. Bileşik 4c için Konsantrasyona Bağlı UV/Vis Spektrumu	100
Şekil 3.52. 1b Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu.....	101
Şekil 3.53. 1c Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu.....	101
Şekil 3.54. 2b Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu.....	102
Şekil 3.55. 2c Bileşiğinin polarite değişimine bağlı UV-Vis spektrumu	102
Şekil 3.56. 3b Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu.....	103
Şekil 3.57. 3c Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu.....	103
Şekil 3.58. 4b Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu.....	104
Şekil 3.59. 4c Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu.....	104

TABLolar DİZİNİ

Tablo 3.1. 1a-c Numaralı Bileşiklerin UV/Vis Değerleri	77
Tablo 3.2. 2a-c Numaralı Bileşiklerin UV/Vis Değerleri	84
Tablo 3.3. 3a-c Numaralı Bileşiklerin UV/Vis Değerleri	91
Tablo 3.4. 4a-c Numaralı Bileşiklerin UV/Vis Değerleri	98
Tablo 3.5. 1b ve 1c Bileşikleri İçin Polariteye Bağlı UV/Vis Değerleri	101
Tablo 3.6. 2b ve 2c Bileşikleri İçin Polariteye Bağlı UV/Vis Değerleri (Q band)	102
Tablo 3.7. 3b ve 3c Bileşikleri İçin Polariteye Bağlı UV/Vis Değerleri	103
Tablo 3.8. 4b ve 4c Bileşikleri İçin Polariteye Bağlı UV/Vis Değerleri	104

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A°	Angstrom
°C	Santigrat Derece
C	Konsantrasyon
DBU	1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en
DMF	N,N-Dimetilformamit
DMSO	Dimetil sülfoksit
E.N	Erime noktası
g	Gram
IR	Infrared Spektroskopisi
K ₂ CO ₃	Potasyum Karbonat
MD	Mikrodalga
MI	Mililitre
Mm	Milimetre
Mpc	Metalliftalosiyenin
Ms	Kütle Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
Pc	Ftalosiyenin
TMS	Tetrametilsilan
UV/Vis	Ultraviyole-Görünür

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Renklendiriciler, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki (400-700 nm) ışığı kısmen ya da tamamen soğurma yeteneği olan maddelerdir. 1856 da W. H. Perkin tarafından Mauvein'in keşfiyle sentetik boyar madde endüstrisi başlamıştır ve renk veren birkaç milyon madde sentezlenmiştir.

Kimyasal yapılarına göre sınıflandırmada sentetik boya olarak en geniş grup azo boyar maddelerdir. Azo boyar maddeleri boyama güçlerinin çok olması, ucuz çıkış maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri, çok geniş renk aralığını kapsamaları ve iyi haslık özellikleri göstermeleri sebebiyle çok tercih edilir.

Azo gruplarından sonra, mavi ve yeşil renk aralığında, en çok üretilen ve kullanılan boya türü ise ftalosiyanın bileşikleridir. 1907 yılında Braun ve Therniac tarafından ftalimid ve asetikanhidrit ile o-siyanobenzamid sentezi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak rastlantı sonucu elde edilmesinin (Braun ve Tcherniac, 1907) ardından ftalosiyanınler (Pc) sentetik olarak elde edilen en önemli boyar madde gruplarından biri haline gelmiştir (De Cian, 1985).

Hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalarda üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturan ftalosiyanınler sahip oldukları olağanüstü kimyasal ve termal kararlılıklarından dolayı uzun yıllardır kimyagerlerin ilgisini çekmiş ve üzerinde çok sayıda çalışma yapılmıştır (Leznoff ve Lever, 1989).

Yeni uygulama alanları için farklı özellikler taşıyan ftalosiyanınler özellikle son yıllarda araştırılmış ve başarılı pratik uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Fotokopi makinelerinde fotoiletken eleman; kimyasal hissedicilerde hissedici eleman; kanser tedavisi ve tıp alanındaki diğer uygulamalarda fotodinamik eleman; lazer boya; kükürtlü gaz atıkları kontrol edilmesi, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgenmesi ve benzinin oktan sayısının artırılması gibi katalizör olarak uygulamaları vardır. Ayrıca elektrokromik görüntü cihazlarında, bilgisayar optik okunan-yazılan diskler ve ilgili veri depolama sistemlerinde, sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında ve fotovoltaiik hücre elemanları gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır (Bekaroğlu, 1996).

Bu çalışmanın amacı; Mikrodalga yardımcı sentez metodu kullanılarak sübstitüent olarak rezorsinol ve guaiakol içeren azo boyar maddesi taşıyan

ftalosiyeninleri sentezlemek ve spektroskopik özelliklerini incelemektir. Literatür çalışması yapıldığında azo gruplarını içeren ftalosiyeninler hakkında yapılan çalışmaların az sayıda olduğu tespit edilmiştir (Bozdoğan, 2006). Bu tez, rezorsinol, guaiakol ve azo grupları içeren ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu alanında yapılan öncü çalışmalardan birisidir. Ftalosiyeninlerin sentezinde ilk olarak rezorsinol ve guaiakol azo boyar maddeli ftalonitril bileşikleri sentezlenmiş daha sonra çeşitli metalleri içeren ftalosiyeninler elde edilip spektroskopik özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS, UV/Vis teknikleri kullanılarak aydınlatılmış, çinko ve kobalt ftalosiyeninlerin agregasyon özellikleri incelenmiştir.

1.2. Azo Boyarmaddeler

Yapısında iki ya da daha fazla sayıda aromatik halka ile birlikte, bu halkaları birleştiren ve meydana gelen konjuge sistemin bir parçasını oluşturan kromofor azo grubu (-N=N) bulduran bileşiklere azo boyar maddeleri adı verilmiştir. Bu gruptaki azot atomları, sp² hibritleşmesi ile karbon atomlarına σ bağı oluşturarak bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik veya heterosiklik halka, diğeri alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Alifatik azo bileşiklerinin renk şiddetleri düşüktür. Bu nedenle azo boyar maddelerinin çoğunluğunda azota bağlı grupların en az biri aromatiktir. Azo boyar maddeleri; Ar1-N=N-Ar2 (aromatik azo bileşikleri), R2-N=N-R2 (Alifatik azo bileşikleri), Ar-N=N-R (alifatik-aromatik azo bileşikleri) formülleriyle gösterilebilir.

Günümüzde endüstride kullanılan boyar maddelerin %80'inde azo grubu bulunmaktadır. Küpe ve kükürt boyar maddeleri dışında, diğere tüm boyar maddelerin yapısında bulunan azo grubu, sp² melezleşmesi yapmış karbon atomları arasında köprü görevi ile konjuge sistemin bir parçasını oluşturan kromofor grup görevi de görür.

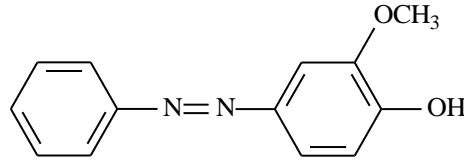
İçerdikleri azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyar maddeleri olarak adlandırılırlar. Azo grubunun yan taraflarına çeşitli aromatik grupların girmesiyle veya farklı sayıda azo grubunun bulunmasıyla hemen hemen tüm renklerin oluşması sağlanabilir. Doğal boyar maddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Bu sınıf boyar maddelerin hepsi sentetik olarak elde edilirler. Sentezlerin sulu çözelti içinde basit olarak yapılması yanında başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilmesi çok sayıda azo boyar maddesinin elde edilmesini mümkün kılar.

Azo grubundaki, azot atomları arasındaki çift bağ nedeniyle, azo bileşiklerinde geometrik izomeri vardır. Bu izomerlerin *orto*- konumlarında hidroksil veya amin gruplarının bulunması durumunda, azo grubu, *orto* konumlu –OH veya –NH₂ arasında hidrojen bağı yaparak, bileşikler oldukça kararlı *trans* konumunu alırlar. Bu gruplar aynı zamanda, metal katyonları ile kompleks oluştururlar. Azo grubundaki azot atomları, sp² hibritleşmesi ile karbon atomuna bağlanır (Zollinger,1991; Csepregi vd., 1998).

1.2.1. Azo Boyarmaddelerin Adlandırılması

Azo boyar maddeleri yapısındaki azo grubu sayısına bağlı olarak mono azo boyalar (1 azo gruplu), bis-azoboyalar (2 azo gruplu), tris-azoboyalar (3 azo gruplu), poli-azo boyalar (3'den fazla azo gruplu) olarak tanımlanırlar. Bir azo boyar maddesi üç şekilde tanımlanır:

- formülü
 - IUPAC Adı
 - pratik tanımlama yöntemidir.
- Boyar madde sadece formülü yazılarak tanımlanabilir:

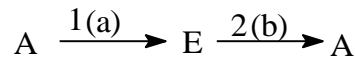


Şekil 1.1. Azo boyarmaddelere bir örnek

- IUPAC adı ile tanımlanabilir:

4-hidroksi-3-metoksi azobenzen

- Pratik tanımlama yönteminde, A; diazo bileşeni, E; kenetlenme bileşiği olmak üzere boyar madde aşağıdaki şekilde formüllendirme ile de tanımlanabilir:



Dis- ve poliazo boyar maddelerde oklar kenetlenme yönünü, ok üstündeki rakamlar reaksiyon sırasını, harfler ise ortamın hangi şartlarda olması gerektiğini (a: asidik, b: bazik gibi) gösterir.

1.2.2. Azo Boyar Maddelerin Sentezi

Azo boyar maddelerin sentezinde iki ayrı yöntem uygulanabilir. Bunlardan biri azo grubunun oluşturulmasına dayanan, diğeri ise üzerinde azo grubu bulunan bileşiklerle yapılan sentezlerdir.

➤ Azo grubunun oluşturulmasına dayanan sentez yöntemleri:

1. Kenetleme reaksiyonu
2. Aminlere nitro bileşiklerinin katılması
3. Nitro bileşiklerinin indirgenmesi
4. Amino bileşiklerinin oksidasyonu

➤ Azo grubu içeren bileşiklerle yapılan sentez yöntemleri:

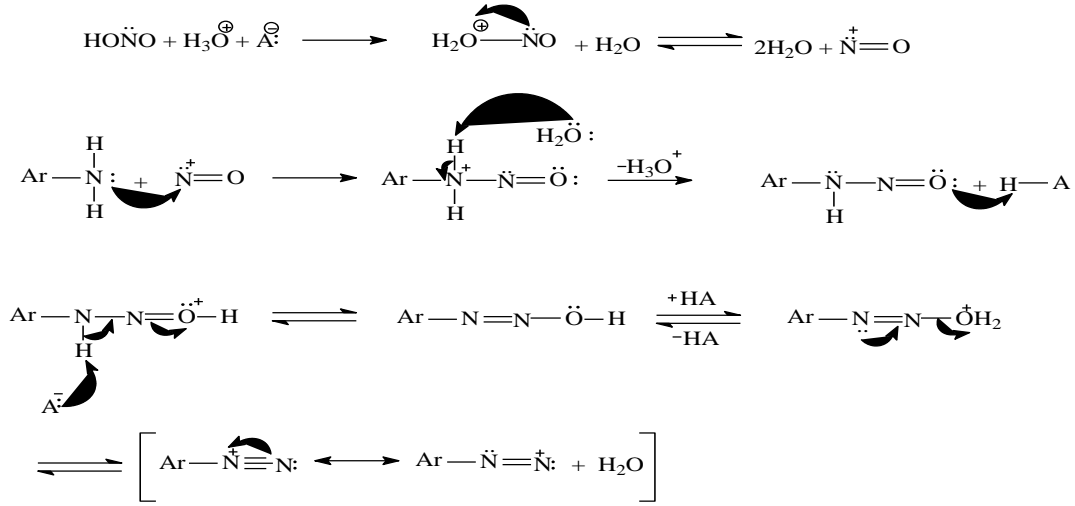
1. Korunmuş amino gruplarının açılması
2. Amino azo bileşiklerinin açılması
3. Fenolik hidroksi gruplarının açılması veya alkillenmesi
4. Metal kompleks oluşturulması (Başer ve İnanıcı 1990).

Bu yöntemlerden en önemlisi kenetlenme reaksiyonudur. Bunun dışındaki yöntemlere ancak azo kenetlenmesinin yapılamadığı durumlarda başvurulur (Başer, 1990; Dolaz, 2005).

1.2.2.1. Kenetlenme Reaksiyonu

Kenetlenme reaksiyonu, diazolama ve kenetlenme reaksiyonları olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilir. Bu reaksiyon, aromatik primer aminden oluşmuş bir diazonyum tuzu ile -OH, -NH₂, -NHR gibi bir süstitüent taşıyan aromatik yapıdaki kenetlenme bileşenin karşılıklı etkileşimi sonucu oluşur.

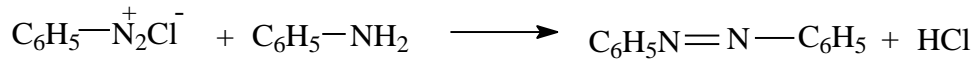
Diazolama Reaksiyonu: Diazolama başlangıç maddesi, aromatik yapıda bir primer amindir. Diazonyum tuzları, primer aromatik aminlerin sodyum nitrit (NaNO₂) ve mineral asitler (HCl, H₂SO₄, vb.) ile soğukta reaksiyona sokulması sonucu elde edilmektedir. Alifatik azo bileşikleri, renk kuvvetleri düşük ve güçlü patlayıcı oldukları için kullanılmaz.



Şekil 1.2. Azo boyar maddelerinde diazolama mekanizması

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 stokiometrik miktardan daha fazla hidrojen iyonu gerekir. Fazla asit ilavesi, amin-amonyum dengesinin reaktif olmayan amonyum iyonları yönüne gitmesini engeller (Kılıçaslan, 1999).

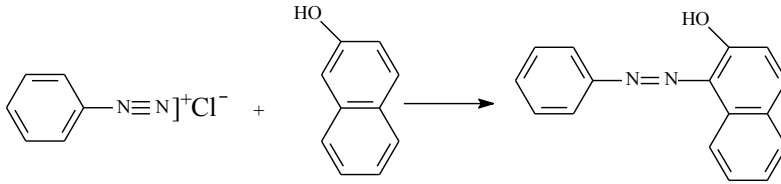
Diazolama reaksiyonları sırasında 1 mol aromatik amine karşı 3 mol asit kullanılmaktadır. Asidin 1 molü ortamı asitlendirmek için kullanılmaktadır. Ortamın asidik olması diazonyum tuzunun kararlılığı için gereklidir. Aksi halde nötral ortamda (örnek anilin ise) diazonyum tuzu değişmemiş anilinle reaksiyona girerek diazo amino benzen oluşur (Kılıçaslan, 1999).



1 molü nitroz asit oluşumunda kullanılmaktadır: Nitroz asit zayıf ve kararsız bir asit olduğu için reaksiyon ortamında ve soğukta elde edilir. 1 molü de diazonyum tuzunun oluşumunda kullanılmaktadır. Diazolama sırasında amine eşdeğer miktardan %10 fazla NaNO_2 katılmalıdır. Aminli ve asitli çözeltiliye NaNO_2 damla damla katılır. Çünkü reaksiyon ekzotermiktir.

Diazyonyum tuzları düşük sıcaklıklarda kararlıdır. Bunun için reaksiyon sırasında sıcaklık $0-5^\circ\text{C}$ arasında olmalıdır. Yüksek sıcaklıklarda N_2 gazı çıkması sonucu diazyonyum katyonu fenole dönüşür.

Diazonyum Tuzlarının Kenetlenme Reaksiyonları: Aromatik diazonyum tuzları, 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, NH₂, -NHR, vb. gibi elektron donör süstitüentler 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. Ayrıca reaksiyona girebilecek metilen grubu içeren, enol-keto tautomerisi gösteren pirrol, indol gibi heterosiklik bileşiklerle de reaksiyon verebilir (Kılıçaslan, 1999).



Şekil 1.3. Azo boyar maddelerinde kenetleme tepkimesi

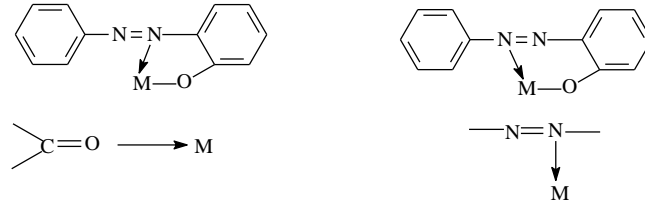
Diazonyum katyonunun pozitif yükünü ve kenetlenme bileşeninin de negatif yükünü artıran herhangi bir etken kenetleme reaksiyonunu kolaylaştırır.

1.2.3. Azo Boyarmadde Metal Kompleksleri

Molekül yapılarında azo grubuna komşu salisilik asit, o,o'-dihidroksi, o,o' hidroksi amino o,o'-diamino veya süstitüe amino grupları içeren azo boyar maddeler geçiş metal katyonları ile kompleks boyar maddeler oluştururlar. Kompleks oluşumunda aktif grup olarak azo grupları rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu, Ni gibi geçiş metallerinin katyonları kullanılır.

Metal kompleks boyar maddelerinde boyar madde molekülü ile metal iyonu arasında koordine kovalent bağ vardır. Bu bağların oluşması için azot, oksijen gibi dış orbitallerinde ortaklanmamış elektron çifti içeren atomlar, bu elektron çiftleri metal atomlarıyla ortaklaşa kullanırlar. Buna göre metal kompleksleri iyon veya molekül halde olan ve üzerinde metalin boş olan orbitalini işgal edebilecek en az bir çift elektron taşıyan ligandların yapmış oldukları bileşikler olarak tanımlanır. Elektron veren atoma donör, bu elektronları paylaşan atoma akseptör denir. Koordinatif bağ donörden

akseptöre uzanan bir okla gösterilir. N ve O önemli donör atomlardır, metal atomları ise akseptördür.

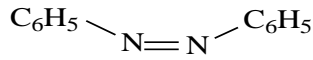


Şekil 1.4. Azo boyar maddelerinde metal- kompleks oluşumu

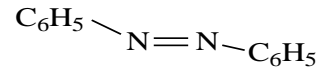
Yukarıda görüldüğü gibi, karbonil grubundaki oksijen veya azo grubundaki azot ile metal koordinasyon yapar. Birçok organometalik komplekslerde bu tip bir bağ söz konusudur. Metal boyar madde kompleksleri de bu bağlara örnek teşkil eder (Kılıçaslan, 1999).

1.2.4. Azo Boyar Maddelerinde Stereoizomeri

Azot atomları arasında çifte bağ nedeniyle azo bileşikleri geometrik izomeri gösterirler. Aşağıda formüllendirildiği üzere azobenzenin farklı fiziksel özelliklere sahip iki şekli cis- ve trans- izomerleri izole edilmiştir.



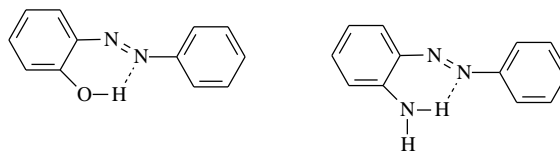
cis-azobenzen



trans-azobenzen

Şekil 1.5. Azo boyar maddelerinde cis ve trans izomerizasyon

Moleküllerinde -OH grubu içeren hidroksi azo boyar maddelerde genellikle cis şekli dayanıksızdır. Bu nedenle izole edilememiştir. o-Hidroksi azo ve o-amino azo bileşiklerinin trans şekilleri de hidroksi ve amino gruplarının azot ile yaptığı hidrojen köprüleri nedeniyle cis şekline dönüşemez.

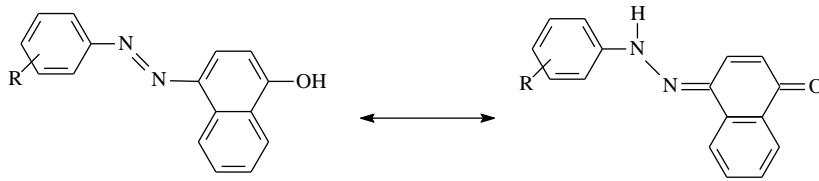


Şekil 1.6. Azo boyar maddelerinde H-bağı oluşumu

1.2.5. Azo-Hidrazon Tautomerisi

o- ve *p*-hidroksiazo bileşiklerinin önemli bir özelliği de azo-hidrazon tautomerisi göstermeleridir. Hangi bileşikte hangi tautomerik yapının daha baskın olduğunu bilmek çok önemlidir. Genellikle hidrazon yapısı, azo yapısından daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapar ve daha iyi boyama gücüne sahiptir (Zollinger, 1991).

Azo bileşiklerinde hangi tautomerin daha baskın olacağı tautomerlerin termodinamik kararlılıklarına bağlıdır. Fenilazofenollerde azo tautomer daha kararlı iken fenilazonaftollerde ise her iki tautomerin de bulunduğu, ancak keto-hidrazon yapısının daha baskın olduğu belirtilmektedir (Antonov ve Stoyanov, 1995).



Şekil 1.7. Azo-hidrazon formları

1.2.6. Azo Boyar maddelerin Sınıflandırılması

Moleküllerindeki azo grubu sayısına göre:

- 1) Monoazo Boyar maddeleri
- 2) Disazo Boyar maddeleri
- 3) Trisazo Boyar maddeleri
- 4) Tetrakisazo Boyar maddeleri

Ve

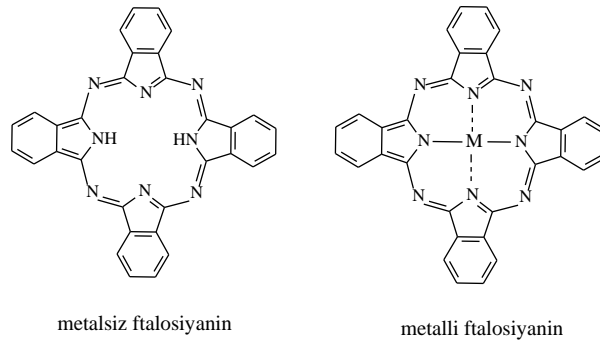
Uygulama alanına göre:

- a) Anyonik azo boyar maddeler
 - b) Katyonik azo boyar maddeler
 - c) Azoik (inkisaf) boyar maddeleri
 - d) Dispersiyon azo boyar maddeleri
 - e) Pigment azo boyar maddeleri
 - f) Solvent azo boyar maddeleri
- şeklinde sınıflandırılırlar.

1.3. Ftalosiyanimler

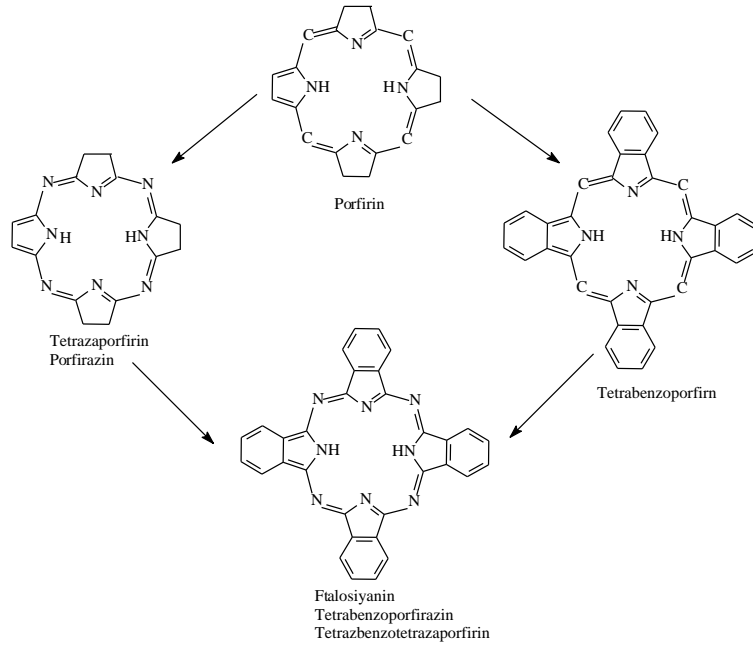
1.3.1. Ftalosiyanimlerin Yapısı ve Tarihçesi

Tetrapirolik makrohalka sistemine sahip tetrabenzotetrazaporfirinler olarak adlandırılan ftalosiyanimler bir çok metal iyonu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan dört iminoizoindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelen, 18 π -elektron sistemine sahip (Kim, 1999) düzlemsel makro halkalardır (Şekil 1.8) (Hermann, 1998). Yunanca kaya yağı anlamına gelen *naphtha* ve koyu mavi anlamına gelen *cyanine* kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır.



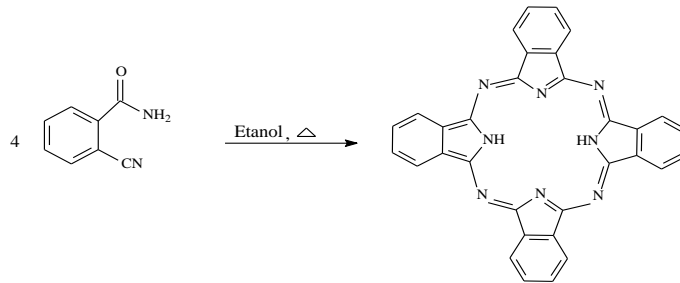
Şekil 1.8. Metalli ve metalsiz ftalosiyanimler

Yapısal olarak porfirinlere benzedikleri halde klorofil A ya da hemoglobin gibi doğal olarak bulunmadıklarından doğada kendiliğinden oluşmayan büyük halkalı bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadırlar (Sleven vd., 2001). Porfirin yapısı, dört pirol biriminin metin karbonlarının π -konjugasyonu ile oluşmuştur. Ftalosiyanim molekülü ise yapısındaki dört izoindolin grubunun azo azotları ile bir arada tutunması ile oluşur. Porfirin halkası gibi ftalosiyanim de 18 π -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik özellik gösterir. Ftalosiyanimlerde halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır, yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ açısındaki ve uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre küçülmesine neden olmaktadır.



Şekil 1.9. Porphirin esaslı moleküller arasındaki yapı ilişkisi

Ftalosiyanimler (Pc) ilk kez 1907’de Braun ve Tcherniac tarafından South Metropolitan Gaz Company’de çalışırken asetik asit ve ftalimitden ortosiyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir (Braun ve Therniac, 1907). Metalsiz olarak elde edilen bu ftalosiyanimler ilk başlarda pek ilgi çekmemişlerdir. Benzer şekilde De Diesbach ve Von Der Weid 1927 yılında, o-dibromoksilen ve dibromobenzen’in bakır siyanür ile piridin içerisinde 200 °C de ısıtılması esnasında % 23 verimle mavi renkli yan ürün elde etmişlerdir. Fakat bu elde edilen maddenin yapısı ilk araştırmalarda aydınlatılamamış, spesifik özellikleri anlayamamıştır.



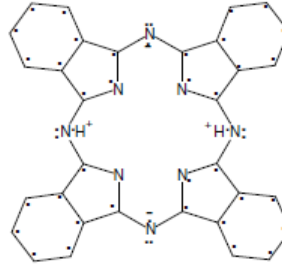
Şekil 1.10. İlk sentezlenen ftalosiyanim reaksiyonu

Ftalosiyanim eldesi ile ilgili başka bir çalışma da 1928 yılında İskoçya boya şirketindeki üretim esnasında reaktördeki sızıntıdan açığa çıkan demir metali ile

oluşmuş kompleksin belirlenmesidir. Bu kararlı ve çözünür olmayan yan ürünün pigment özelliğinin görülmesi ile bu konu üzerindeki çalışmalar yoğunlaşmış, 1929 yılında bu maddenin özelliklerini içeren patent alınmıştır (Dandridge vd., 1929). Ftalosiyanın terimi ilk kez 1933 yılında Linstead tarafından kullanılmıştır. Linstead ve arkadaşları o- siyanobenzamid'i ve magnezyum, antimon metalini veya magnezyumun karbonatları, oksitleri gibi tuzlarını kullanarak etil alkol içinde yüksek sıcaklıkta karıştırarak ısıtmak, sonrasında ise H₂SO₄ ile muamele etmek suretiyle ftalosiyanini % 40 verimle sentezlemişlerdir (Gerasymchuk vd., 2004).

Ftalosiyanın bileşiklerinin ilk sentezlenmesinden yaklaşık 25 yıl sonra Linstead ve arkadaşlarının 1929 yılında başlayan ve 1933 yılına kadar devam eden uzun süreli çalışmaları ve Robertson'un X-ışını kırınım analizleri sonucunda yapıları aydınlatılabilmiş ve çeşitli metal ftalosiyaninlerin sentez metotları geliştirilebilmiştir (Robertson, 1935). İlk olarak Linstead'ın önerdiği ftalosiyaninlerin yapısal formülü; makro halkadaki C-N bağlarının eşit uzaklığını, C-C bağlarının benzen çekirdeği ile bağlanmasını, oksidasyon ürünlerinin homojenliğini ve metal türevlerinin izomerik formlarının varlığını açıklamakta yetersiz kalmıştır.

Ftalosiyaninin daha yeterli yapısı Berezin tarafından önerilmiştir.



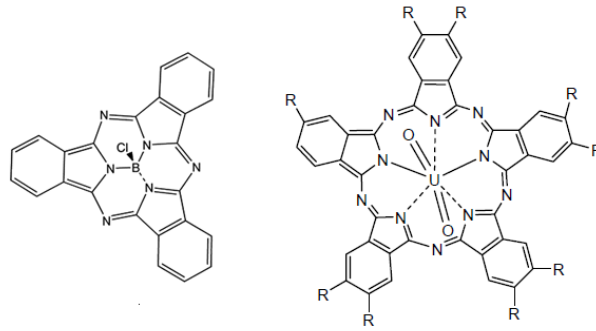
Şekil 1.11. Berezin'in önerdiği ftalosiyanin yapısı

Noktalar makrohalkanın 18- π elektronlarını ve benzen halkasının 24- π elektronlarını göstermektedir

Koordinasyon oyuğunun boyutları ligand ve metal iyonu arasındaki uyumun derecesini ortaya koyar (Çerlek, 2005). Bugüne kadar 70' ten fazla farklı element kullanılarak metalli ftalosiyanin sentezlenmiştir. Neredeyse her metal ve bor, silisyum, germanyum ve arsenik gibi bazı yarı metaller ve metal olmayan fosfor, bir ftalosiyanin ligandı ile koordine olabilir (Hermann vd., 1998). Metalli ftalosiyaninler, örneğin Cu,

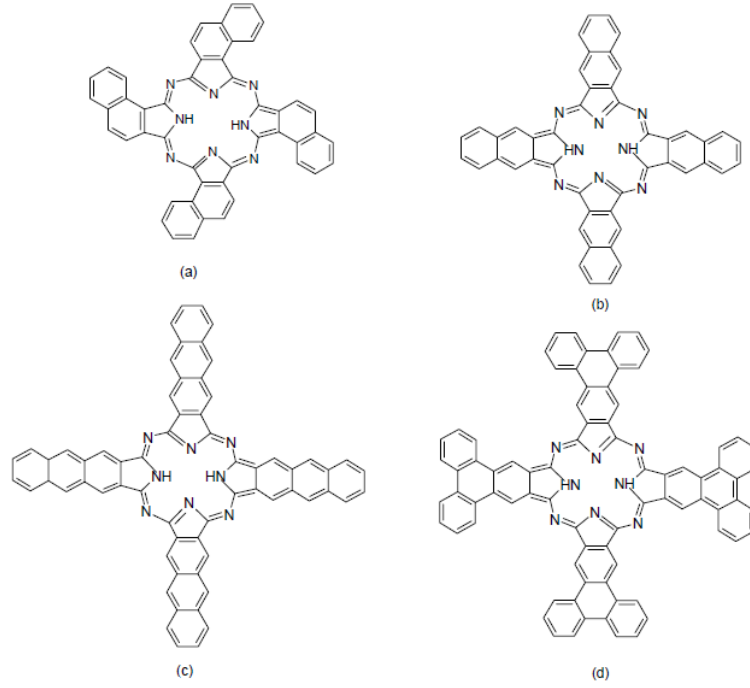
Ni, Pt, v.s. içeren ftalosiyanimler düzlemsel yapılardır (Nakşi, 2004). Kare düzlem ftalosiyanimlerin koordinasyon sayısı dördür.

Ftalosiyanimlerin yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile kombinasyonu, kare piramit veya oktahedral yapıyla sonuçlanır. Lantanit ve aktinitler ile beraber, sandviç yapılı bir kompleks; iki ftalosiyanim ve bir merkez metale sekiz koordine azot atomu bağlanması ile oluşur (Hermann vd., 1998). Diğer ender görülen ftalosiyanim halkaları; merkezde bor (B^{+3}) ve buna bağlı üç izoindolin ünitesinden oluşan, 14- π -elektron sistemine sahip aromatik halka olan Subftalosiyanim (SubPc) (Hermann vd., 1998; Garcia vd., 1998) ve UO_2^{+2} gibi büyük iyonlarla elde edilen ve beş izoindolin ünitesinden oluşan Superftalosiyanim (SuperPc) yapılarıdır (Hermann vd., 1998).



Şekil 1.12. Subftalosiyanimler ve süper ftalosiyanimler

Benzen çekirdeğinin yerine naftalen, antrasen ve fenantrasen gibi bileşiklerin ilavesi ile π -elektron sisteminin uzaması sağlanabilir. Bunlarda ftalosiyanim ailesine bağlıdır. 1,2-naftaloftalosiyanim (1,2-Nc) ve 2,3-naftaloftalosiyanim (2,3-Nc) olmak üzere iki çeşit naftalen sistemi mevcuttur (Hermann vd., 1998).



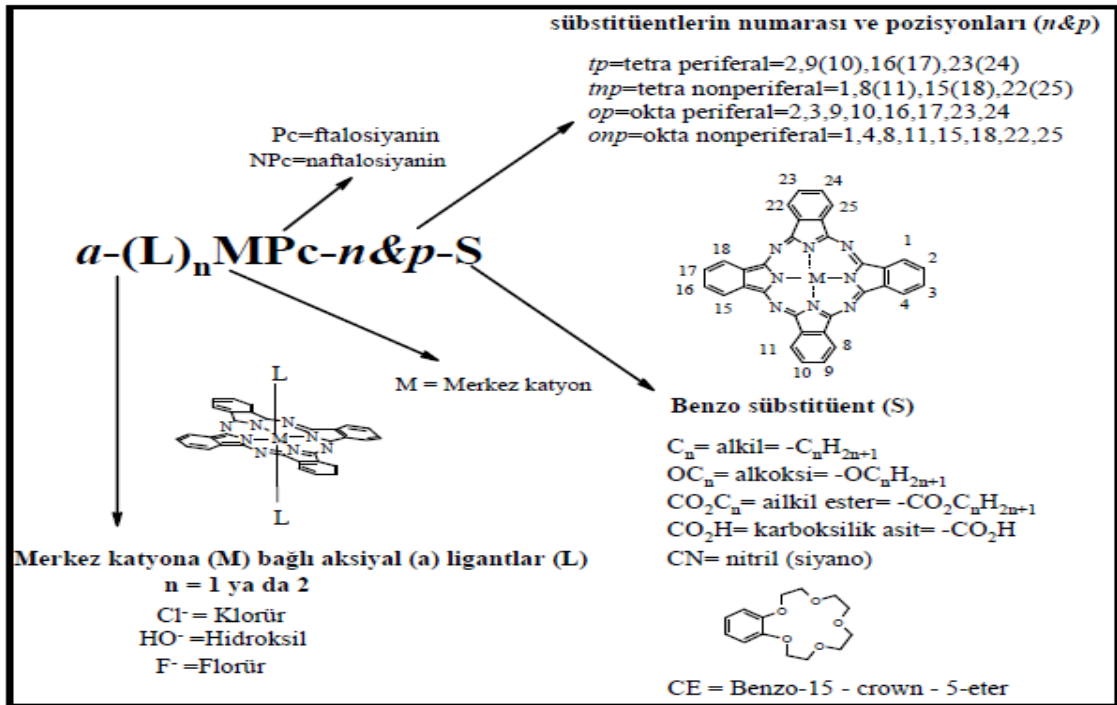
Şekil 1.13. Naftalen sistemleri

Periferal pozisyonlarında farklı süstitüe grupları olan asimetrik ftalosiyanınların sentezi için farklı sentez metotları vardır; İki farklı süstitüe grup içeren ftalonitrilin veya 1,3-diiminoizoindolinin farklı oranlarda reaksiyonu, polimer bağı ftalonitrilin (veya 1,3-diiminoizoindolinin) diğeri farklı ftalonitrilin (veya 1,3-diiminoizoindolinin) aşırısı ile reaksiyonu ve sonrasında ftalosiyanının polimerden ayrılması, subftalosiyanın bileşiğinin bir 1,3- diiminoizoindolin bileşiği ile reaksiyonu sonucu asimetrik ftalosiyanın oluşur. Genellikle asimetrik ftalosiyanınların sentezi ve saflaştırılması zordur (Tian vd., 2002).

1.3.2. Ftalosiyanınların Adlandırılması

Şekil 1.14'te Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılmasını göstermektedir. Makrosiklik süstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferal ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22,25 numaralı karbon atomları periferal olmayan (np) yerlerdedir. t – kısaltması genellikle dört izomerden oluşan periferal olarak tetra-süstitüe bir Pc'ye ifade eder. Örneğin metalsiz tetra-terciyer-butil Pc, H₂Pc-t-tb olarak kısaltılır. Makrohalkaya bağlanmış olan süstitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Bir sentez yöntemi kurulmasına rağmen, periferal olmayan tetra-süstitüe Pc'lerin madde

özellikleriyle ilgili rapor yoktur. Buna karşıt olarak, periferel ve periferel olmayan süstitüentlerin her ikisini de taşıyan okta (o)- süstitüe ftalosiyeninlerden oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla Op ve On kısaltmaları ile gösterilirler. Örneğin 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 -oktahekzilftalosiyanimato Nikel (II), NiPc-onp-C6 olarak kısaltılır ve C6 her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferel olmayan alkil süstitüentini gösterir (örneğin heksil, -C₆H₁₃). Merkez metal atomuna bağlı her eksenel ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yer alır. Örneğin 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 oktadesiloksiftalosiyanimatosilisyum (IV) dihidroksit, a-(HO)₂S : Pc-op-OC₁₂] (Leznoff ve Hall, 1982).



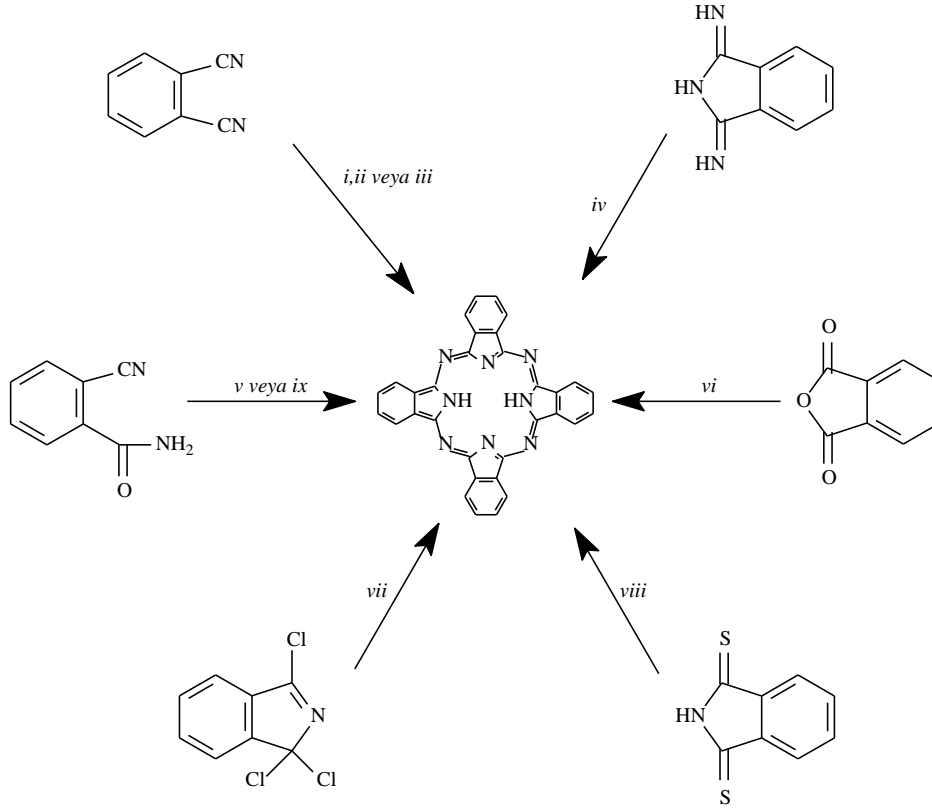
Şekil 1.14. Ftalosiyeninlerin şematik olarak adlandırılması

1.3.3. Ftalosiyenin Türleri

1.3.3.1. Metalsiz Ftalosiyeninler (H₂Pc)

Ftalonitrilden H₂Pc oluşturmak için çeşitli siklotramerizasyon metotları vardır (Moser, 1983). Metalsiz ftalosiyeninler (PcH₂) ftalonitril, diiminoizoindol ya da diğer başlangıç maddelerinden sentezlenebilir. Bu amaçla en çok kullanılan çözücüler pentanol ve 2-(dimetilamino)etanol gibi hidrojen donörli çözücülerdir. Reaksiyonun

verimini artırmak için DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) gibi bazik katalizörler kullanılabilir.



Şekil 1.15. Metalsiz (H₂Pc) ftalosiyeninlerin sentezi

Eğer lityum ya da sodyum alkaloidler gibi bazik reaktifler kullanılırsa ftalosiyenin alkali metal kompleksleri (metalliftalosiyenin) oluşur. Bunu takiben elde edilen ürün asit ve su ile yıkanarak kolayca metalsiz ftalosiyenin (PcH₂) elde edilir (Terekhov, 1996).

1.3.3.2. Metalli Ftalosiyaninler (MPc)

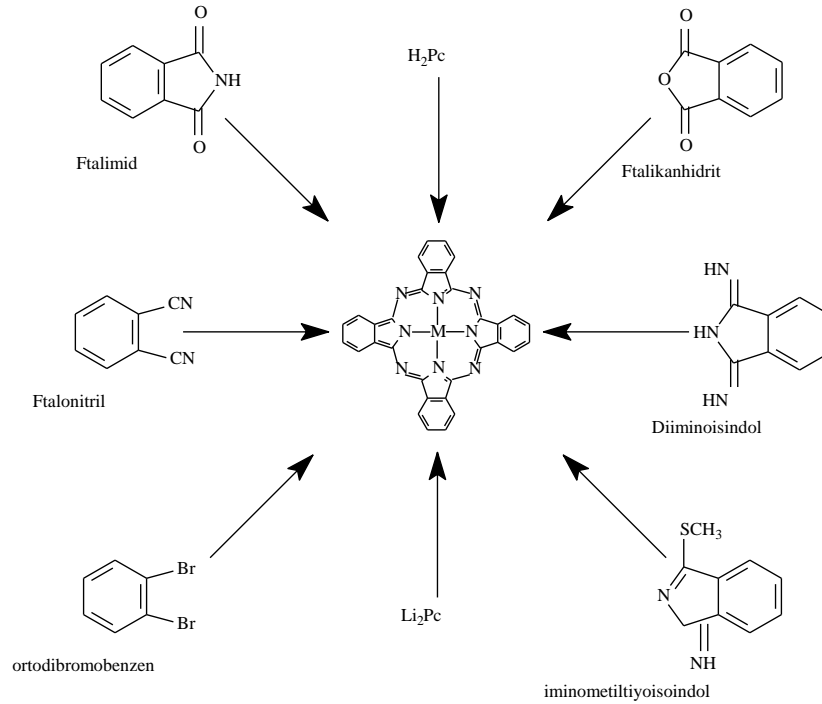
Metalli ftalosiyaninler, non-lineer optik, Langmuir-Blodgett (LB) filmlerinde ve elektrokimyasal cihazların yapımında kullanılırlar. Kolay çözünebilen ftalosiyaninler çözünürlüğü az olanlara göre daha ılımlı şartlar altında reaksiyon verirler. Bu durum süstitüentlerin termal kararlılığıyla alakalıdır.

Son zamanlarda ftalosiyaninlerin sentez reaksiyonlarıyla ilgili olarak daha ılımlı koşullar araştırılmaktadır. Özellikle reaksiyon sıcaklığının düşürülmesiyle ilgili

çalışmalar başarıya ulaşılmıştır. Bu tip reaksiyonlar günümüzde pentan-1-ol ya da uygun bir alkolün kaynatma sıcaklığında kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir.

Metalli ftalosiyanınların reaksiyonlarında katalitik miktarda baz olarak 1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undek-7-en (DBU) kullanılmaktadır (Hanack, 1991). Linstead metodunda kullanılan lityum alkoksitler, uygun bir metal tuzu ilavesiyle diğer metal ftalosiyanın türleri içerisinde kolayca taşınabilen bir lityum ftalosiyanın intermediyat oluşumuna sebebiyet vermektedir. Ayrıca sülfirik asitle muamele edilerek metallsiz ftalosiyanın (PcH_2) oluşmaktadır (Kim vd., 200).

Yukarıda açıklanan metodlar merkez atomu farklı (Cu, Zn, Ni, Pt, Lu v.b.) değişik ftalosiyanın türevlerinin sentezinde kullanılabilir. Ancak bu metodlar bütün metalli ftalosiyanınlara uygulanamaz. Örneğin, silikon ftalosiyanın, rutenyum ftalosiyanın ve bor subftalosiyanın sentezi daha şiddetli şartlar gerektirir (Kobayashi ve Lever, 1987).



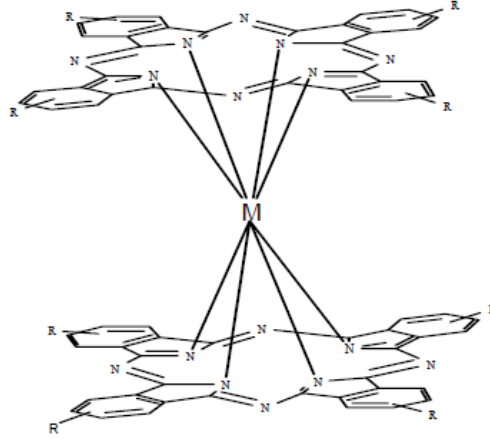
Şekil 1.16. Metalli (MPC) ftalosiyanınların sentezi

1.3.3.3. Sandviç Tipi (double-decker) Ftalosiyanınlar (MPC_2)

Lantanit metal iyonları (lütesyum, Lu^{3+} gibi) iki ftalosiyanın halkalı kompleks oluşturur. Bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılır (Şekil 1.17) ve kararlı nötral

radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler.

Uygun lantanit asetat tuzları ile ftalonitril türevlerinden çözücüsüz ortamda ftalonitril türevlerinin eritilmesi ile sandviç kompleksler hazırlanabilir (Ahsen vd., 2001; Cian vd.,1985). Ham ürün, MPC_2 , H_2Pc ve bir miktar üçlü ftalosiyanın kompleksi (M_2Pc_3) içerir.

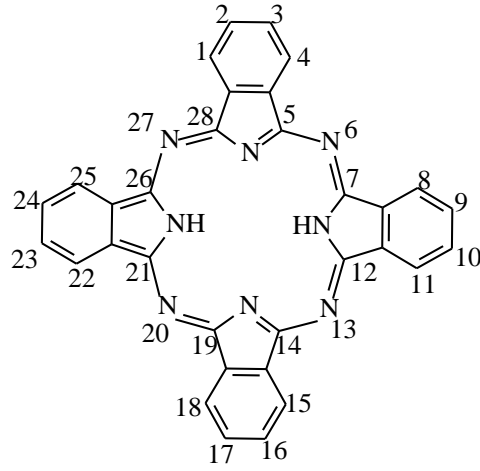


Şekil 1.17. Sandviç tipi ftalosiyanınlar

1.3.3.4. Benzo-Süstitüe Ftalosiyanınlar

Benzen üzerinde süstitüenti olmayan H_2Pc ve MPC (bazı Li_2Pc , $MgPc$ ve aksiyal olarak süstitüe olmuş ftalosiyanınlar dışında) genellikle birçok organik çözücüde çözünmez. Bunlar sadece konsantre sülfürik asit içerisinde protone olmuş halde veya 1-klornaftalen gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücüde ısıtılarak çözünürler. Ftalosiyanınların çözünürlüğü, ftalosiyanın halkasındaki periferal ($p=2,3,9,10,16,17,23,24$) ve periferal olmayan ($np=1,4,8,11,15,18,22,25$) konumdaki benzen kısımlarına (Şekil 1.18) süstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Süstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü artırır.

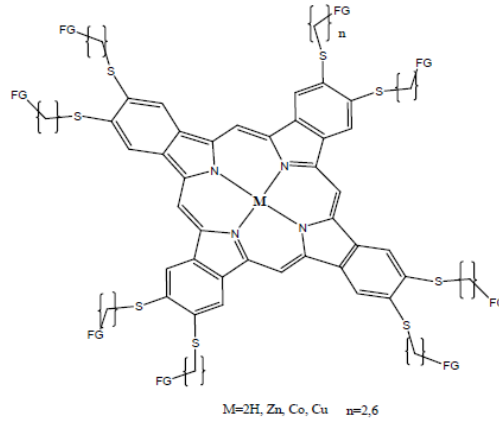
Halkanın uygun süstitüsyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyanının elektronik özellikleri değiştirilebilir. Birçok durumda, süstitüe ftalosiyanınlar istenen süstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilir.



Şekil 1.18. Benzo-süstitüe ftalosiyeninler

1.3.3.5. Polimer Ftalosiyeninler

Polimer tarzındaki ftalosiyeninlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyenin türlerine kıyasla oldukça büyüktür ve polimerik tarzdaki ftalosiyeninlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili yayınların sayısı da diğer ftalosiyenin türlerine oranla oldukça azdır.



Şekil 1.19. Polimerik türdeki ftalosiyeninler

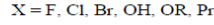
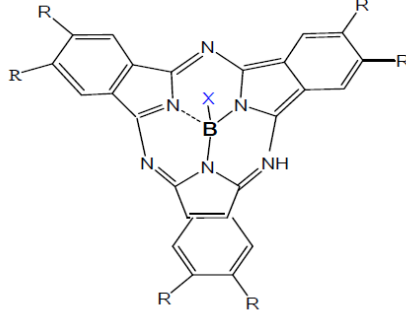
Polisiklopolimerizasyon reaksiyonu için 1,2,4,5-tetrasiyano-benzen gibi bifonksiyonel tetrakarbonil monomerler; değişik türde -oksi, -arilendioksi ve -alkilendioksi grubu bağlı diftalonitril türevleriyle diğer nitril ve tetrakarboksilik asit türevleri, metal tuzları ya da metal varlığında kullanılır. Böylece polimer tarzında ftalosiyeninler elde edilir. Bu polimerler yaklaşık 500 °C'ye kadar oldukça iyi termal kararlılık gösterirler. Bu tarz yarı iletken polimerlerin iletkenliği düşük molekül ağırlıklı ftalosiyeninlerinkinden 10^{-7} - 10^{-2} S.cm⁻¹ daha yüksektir. Ayrıca ince polimer filmler gelişmiş elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal özellikler gösterirler (Wöhrle, 2000).

Polimerik ftalosiyeninler organik çözücülerde çözünmezler. Ancak bazen konsantre sülfürik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarından ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden sokslet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileriyle muamele edilerek saflaştırılırlar. Tetrakarbonitrillerden polisiklopolimerizasyon reaksiyonu esnasında yan ürün olarak poliizoindolin ve politriazin oluşabilir. Oluşan bu yan ürünler kovalent bağlarla ftalosiyenin yapısına alt birimler olarak bağlanır ve bu yapıdan ayrılamazlar. Polimerik ftalosiyeninler, reaktantların belirli oranlarda, uygun reaksiyon şartlarında reaksiyona sokulmasıyla elde edilir. Bu reaksiyon bir redoks reaksiyonudur ve ftalosiyenin biriminin dianyonik formu oluşur (Wöhrle, 2000).

1.3.3.6. Subftalosiyeninler

Subftalosiyeninler ilk kez Meller ve Ossko tarafından 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilmiştir (Meller ve Ossko, 1972). Subftalosiyeninler ftalosiyeninlerin en düşük homologlarıdır ve üç diiminoizoindolinin azot atomları ile bor atomuna bağlanan düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrosikliklerdir (Claessens, 2002).

Subftalosiyeninler (SubPc) delokalize olmuş $14-\pi$ elektronu ihtiva eden sistemlerdir ve bu nedenle UV-Vıs spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır ve Soret ile Q bandına benzer soğurma pikleridir. Subftalosiyeninlerin diğer bir türü de subnaftaftalosiyeninlerdir. Subnaftaftalosiyeninler delokalize olmuş $20-\pi$ elektronu ihtiva eden konjuge sistemlerdir. Subnaftaftalosiyeninler de UV-Vıs spektrumunda 276 ve 651 nm'de Soret ve Q bandı benzeri pikler verirler. Gerek subftalosiyeninler gerekse de subnaftaftalosiyeninler hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli maddelerdir. Subftalosiyeninlerin kristal yapıları aydınlatılmış olup “kâse” biçimindedir. Bu konformasyonda aksiyel konumdaki ligand kâsenin açık tarafından merkezdeki bor atomuna doğru uzanır.



Şekil 1.20. Subftalosiyeninler

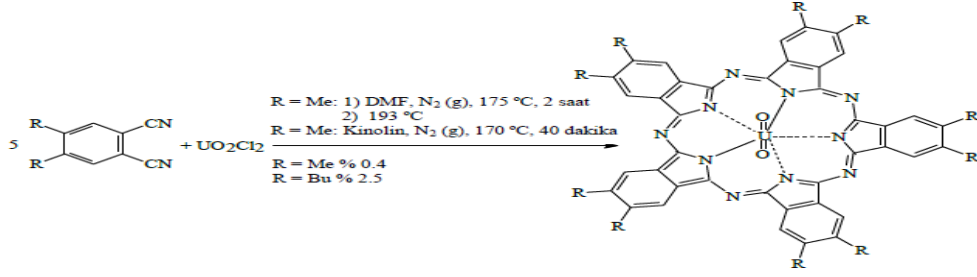
Subftalosiyeninler diğer ftalosiyeninler gibi olağanüstü optik ve elektriksel özellikler gösterirler. Subftalosiyeninler, non-lineer optik (NLO) özellikleri ve çok büyük soğurma katsayısına sahip olmaları nedeniyle diğer ftalosiyeninler gibi ışıkla çalışan cihazların yapımı için oldukça uygundur.

Molekülün halka kısmındaki elektron verici (donör) bir grupta elektron çekici bir grup yer değiştirdiğinde elektronik özellikler çok az değişir. Sonuç olarak subftalosiyeninlerin aksiyel pozisyonundaki ligandın değiştirilmesi elektronik özelliklerinde çok az değişikliklere neden olur (Zyskowski ve Kennedy, 2000). Subftalosiyeninlere benzo gruplarının eklenmesiyle elde edilen subnaftaftalosiyeninlerde λ -max'ın 100 nm daha büyük olduğu görülür.

1.3.3.7. Süperftalosiyeninler

Susuz uranyum klorürün o-disiyanobenzen ile olan reaksiyonu siklik yapıda dört alt birimli normal ftalosiyenin kompleksi oluşumuyla sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis (2-iminoizindol) kompleksi yani süperftalosiyenin (SPc) elde edilir. Süperftalosiyeninler 22 π -elektronuna ($4n+2$) sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu tarz ftalosiyeninler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride ftalosiyenin çekirdeğindeki azot atomlarıyla koordine olmasıyla oluşur. Burada uranyum atomuyla azot atomu arasındaki bağ uzunluğu 2.5-2.6 Å ya da 1.85-2.05 Å'dir. X-ışını kırınım çalışmaları, uranyum atomunun pentagonal bipiramidal geometride ortalama 0.20 Å'luk bir sapma ile ftalosiyenin çekirdeğindeki beş azot atomu ile koordine halde bulunduğunu gösterir. Süperftalosiyeninlerin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm'de yoğun bir band,

810 nm'de bir omuz ve 420 nm'de tekrar yoğun bir band gözlenir. Bu bandlar diğer ftalosiyanın türlerinde gözlenen soret ve Q bantlarının analoglarıdır.



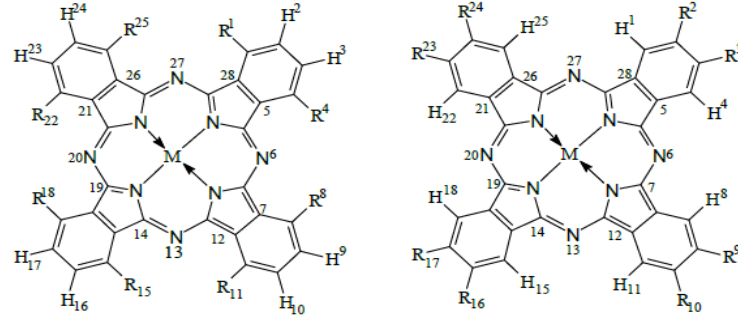
Şekil 1.21. Süperftalosiyanınların eldesi

Süper ftalosiyanınların asitlerle, metallifftalosiyanınların ve porfirin koordinasyon komplekslerinin kolayca demetalasyon (makrosiklik yapıdan metal iyonunun ayrılması) reaksiyonu verdiği şartlarda reaksiyona sokulması beklenmedik bir şekilde ftalosiyanın çekirdeğinin süperftalosiyandan (beş tane iminoizindol ihtiva eden makrosiklik yapı) dört tane iminoizindol birimi ihtiva eden diğer ftalosiyanın türlerine büzülmesine neden olur. Uranyumdioksit süperftalosiyandan uranyum iyonunun Cu^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} ya da Fe^{+3} ile yer değiştirme girişimleri benzer yapılı dört alt birimli metallifftalosiyanın türlerinin elde edilmesine neden olur. Ayrıca daha büyük iyon çapına sahip Sn^{+2} ve Pb^{+2} ile yapılan denemeler de aynı sonucu vermiştir. Süperftalosiyanınların, dört alt birimli Pc türlerine büzülme eğilimi bize uranyum iyonunun süperftalosiyanınların kararlılığını sağlamada ne kadar önemli bir rol oynadığını gösterir. Süperftalosiyanınların ¹H-NMR spektrumları diğer ftalosiyanın türlerine göre düzlemsellikten bir hayli uzaklaştığını gösterir (Kennedy vd., 1986).

1.3.3.8. Çözünür Ftalosiyanınlar

Ftalosiyanınların çözünürlüğü genel olarak ftalosiyanın çekirdeği etrafındaki periferik süstituentlerin uzun zincirli olmasıyla ya da büyük hacimli gruplar ihtiva etmesiyle ve metallifftalosiyanınlarda merkezi metal atomunun aksiyel ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine izin verilmesi durumunda artırılabilir (Kennedy vd., 1986). 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24- ya da 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25- pozisyonlarındaki her bir süstituentin lokalizasyonu nedeniyle tetra ve oktasüstitue ftalosiyanınlar, 2,3- ve 1,4- süstitue yapılar olarak isimlendirilirler. Bu yapılar, 4-, 4, 5- ve 3, 6- süstitue ftalonitrillerden elde edilebilir. Bu genel tetra ve oktasüstitue ftalosiyanınlar yanında 1,

3, 8, 10, 15, 17, 22, 24-oktasübstitue ve 1, 2, 4, 8, 10, 11, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25-hekzasübstitüe ftalosiyeninler sentezlenmiştir.



Şekil 1.22. Çözünür ftalosiyeninler

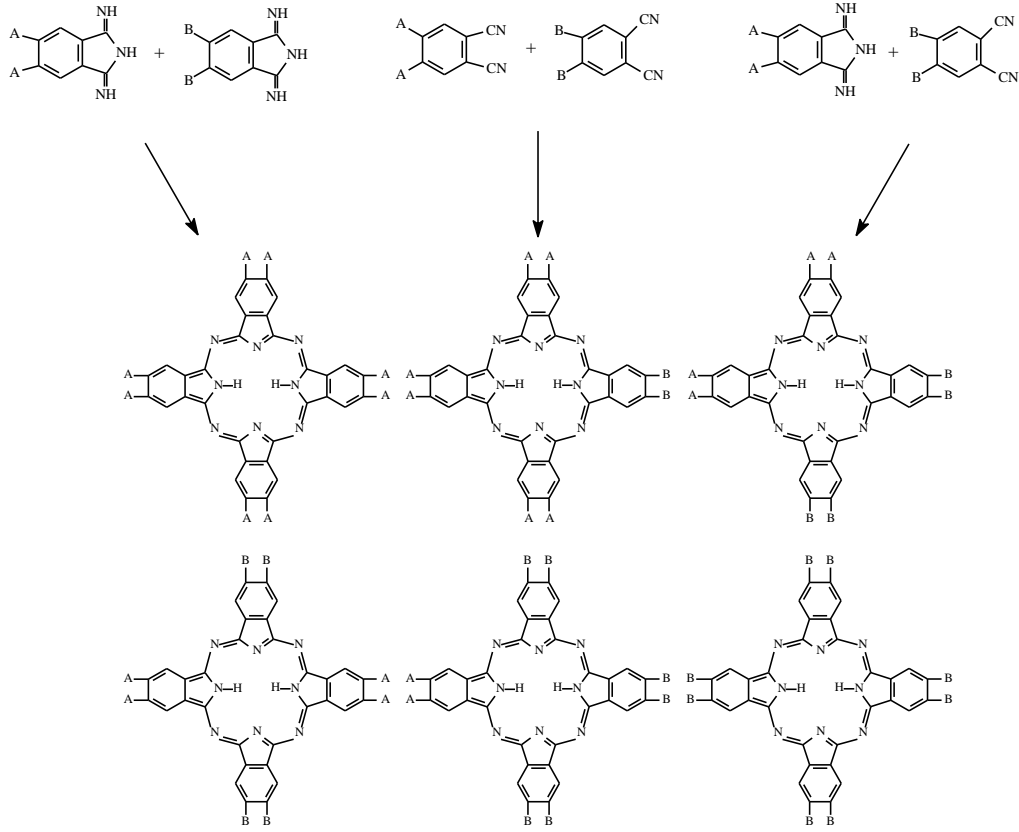
1.3.3.9. Naftaftalosiyeninler

Ftalosiyeninlerin diğ er bir türevi de naftaftalosiyeninlerdir (Nc). Naftaftalosiyeninler herbir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar ve ışık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm’de Q bandına ait şiddetli soğurma piki verirler. Naftaftalosiyeninler genellikle koyu yeşil renkte kristalin bileşiklerdir. Kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar. Naftaftalosiyeninlerin 1,2-Nc ve 2,3-Nc olmak üzere iki ana sınıfının yapısı aydınlatılabilmıştır. Naftaftalosiyeninler (Nc) ilave π -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İlave π -elektron sistemi Nc’lerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, fotoiletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler (Hanack, 1991; Ali, 1999).

1.3.3.10. Asimetrik Ftalosiyeninler

Asimetrik ftalosiyeninler, asimetrik sübstitüe bir ftalonitril ile (3-, 4-, 3,4-, 3,5-, 4,5-, 3,4,6-sübstitüe hali) ya da iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilir. Asimetrik monosübstitüe ftalonitriller, tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin dört yapısal izomerik karışımını oluştururlar. İki farklı izoindolin birimi içeren asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi için dört tane metot mevcuttur. Bunlar; polimer destek yöntemi (Leznoff, 1991) sübftalosiyeninlerin büyümesi (Musluoğ lu vd., 1992), izoindolin-diimin ve 1,3,3-trikloroizoindolin’in reaksiyonu ve ürünlerin ayrılmasını takip eden statik kondenzasyondur (Linben, 1994). İlk iki metotla, periferel gruplardan üçü aynı olup

dördüncüsü farklı olan tek bir ürün elde edilir. Üçüncü metotla, iki tane özdeş izoindolin birimi içeren D_{2h} simetrisinde doğrusal bir ürün elde edilir. Son yöntemde ise iki farklı ftalonitrilin birbiri ile kondenzasyonu ile altı farklı ftalosiyenin oluşur. İki farklı ftalonitril kullanıldığında AAAB türünde tek bir ürün sentezi, Kobayashi ve arkadaşlarınca yapılmıştır. Bu sentez iki ekivalent disiyano-15-taş-5, iki ekivalent 3,6-difenilftalonitril ve 0,5 ekivalent çinko (II) veya bakır (II) asetat 250-260 °C’de 20-30 dakika ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Birkaç kez farklı çözücü sistemleriyle bazik alümina kolondan geçirilmiştir (Şekil 1.23) (Kobayashi vd., 1996).



Şekil 1.23. Asimetrik ftalosiyeninler

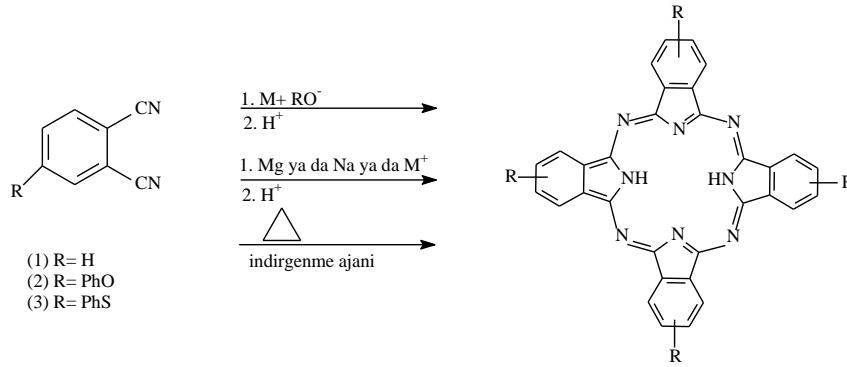
1.3.4. Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Metodları

Ftalosiyeninlerin ilk sentezi o-siyanobenzamidin etanol içinde geri soğutucu altında kaynatılmasıyla düşük verimle gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiğin rengi mavidir. Linstead bu sonucu doğrulamış ve bu ürünün veriminin magnezyum, antimon metalleri veya magnezyum karbonat gibi magnezyum tuzlarıyla 230 °C nin üzerine ısıtıldığında %40'a kadar çıkabileceğini ayrıca bu metal ftalosiyenin soğuk konsantre H_2SO_4 ile metallsiz hale geçirilebileceğini belirtmiştir.

Ftalosiyeninler genelde ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, o-siyanobenzamid, ftalonitril, isoiminoindolin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinin yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içinde veya doğrudan ısıtılmasıyla elde edilirler. Ftalosiyeninlerin periyodik tablodaki hemen her metalle kompleksleri sentezlenebilir (Lever, 1965).

1.3.4.1. Ftalonitril Türevleri Üzerinden Sentez

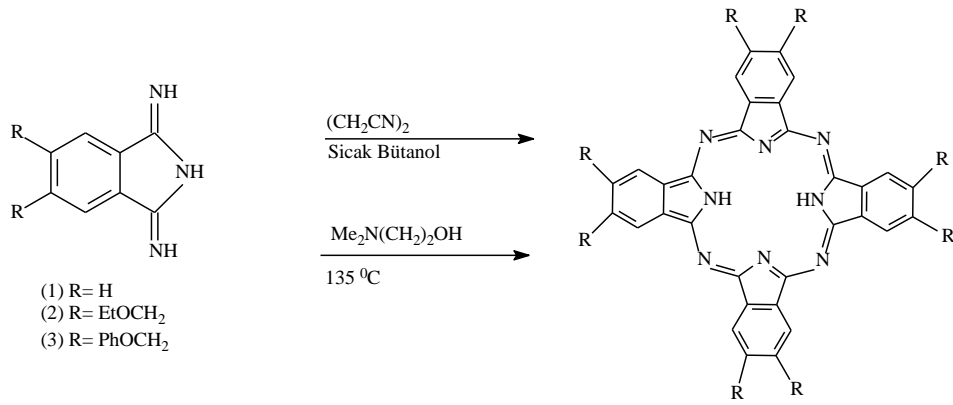
Alkoller ve diğer protik çözücülerle birlikte 1,8- diazabisiklo[5.4.0]-undek-7-en ve 1,5-diazabisiklo[4.3.0]-non-5-en kullanılan reaksiyonlardır. Bu tarz reaksiyonlara, Ahmet Bilgin ve çalışma arkadaşlarının sentezlediği diazadioksa makrosiklik grup ihtiva eden ftalosiyenin türevi örnek verilebilir. Bu sentezde, dinitril türevi, kuru *n*-pentanol, beş damla DBU azot gazı atmosferinde 160 °C'de 24 saat süreyle reaksiyona sokulmuştur. Gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra yeşil renkli ftalosiyenin türevi elde edilmiştir (Bilgin vd., 2005). Bu sentezle ilgi reaksiyon şekil 1.24'te verilmiştir.



Şekil 1.24. Ftalonitril türevlerinden Pc sentezi

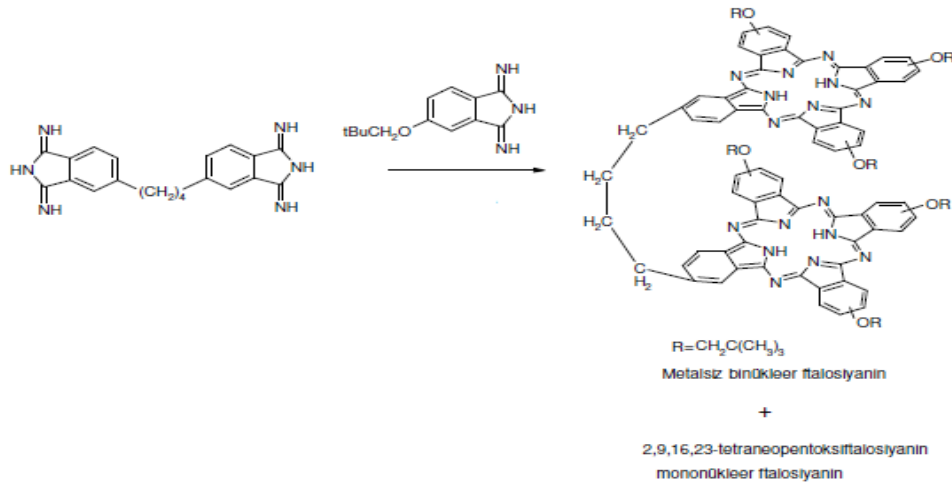
1.3.4.2. 1,3-Diiminoizoindol Türevleri Üzerinden Sentez

Diiminoizoindol, ftalonitril türevlerinden sodyum metoksit ve metanollü ortamda amonyak gazı geçirilerek elde edilebilir. Şayet sıcaklık yüksek olursa ilgili diğer reaktantlar olmadan kendiliğinden ftalosiyanine dönüşebilir (MacCragh, 1965). Yüksek verimle ftalosiyenin elde etmenin en uygun yöntemlerinden birisidir. Diiminoizoindollerden ftalosiyenin elde etmek için, metal tuzları, kinolin, 2-(dimetilamino)etanol (DMAE), 1,2- etoksietanol (DBU'lu ortamda) ve bunların karışımı gereklidir.



Şekil 1.25. 1,3-diiminoizoindol türevlerinden Pc sentezi

Binükleer ve multinükleer ftalosiyanimler sentezlemek üzere, bir bisdiiminoisoindolin başka bir diiminoisoindolinle reaksiyona sokulur. Örneğin, bis-1,3-diiminoisoindolinle fazla miktarda 5-neopentoksi-1,3-diminoisoindolinle muamele edildiğinde %1,4 verimle 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanim ve tetrametilen köprülü 1,4-bis-2'-(9',16',23'-trineopentoksiftalosiyanimil)butan elde edilir (Şekil 1.26). Bu ftalosiyanimler birbirlerinden kromotografik metodlarla ayrılmıştır (Sebastian, 1985).

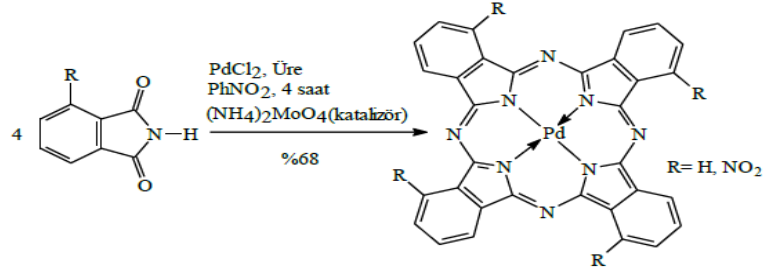


Şekil 1.26. Binükleer ftalosiyanimler

1.3.4.3. Ftalimid Türevleri Üzerinden Sentez

Ftalimidler üzerinden ftalosiyanim sentezi pek yaygın değildir. Bunun nedeni, sentez sırasında yüksek sıcaklıklarda çeşitli metallerle oksijenin metal-oksijen bağı oluşturmasıdır (Leznoff ve Lever, 1996). Reaksiyon denklemi Şekil 1.27'da verilmiştir. Ftalimid, üre ve PdCl₂ (1:4:14 mol oranlarında), (NH₄)₂MoO₄ katalizörlüğünde PhNO₂

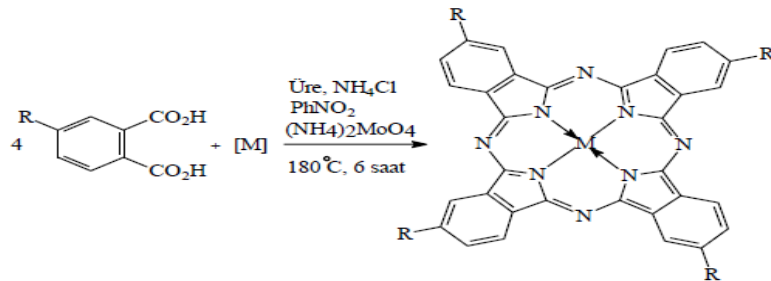
içerisinde 4 saat kaynatılır. Reaksiyon sonunda elde edilen bileşik sırası ile propan-2-ol, % 2-3'lük NaOH çözeltisi ve % 2-3'lük HCl çözeltisi ile yıkanır. Elde edilen palladyum ftalosiyanın türevi konsantre sülfürik asitten 4 kez kristallendirilerek saflaştırılır (Negrimovski, 1991) .



Şekil 1.27. Ftalimid türevlerinden Pc sentezi

1.3.4.4. Ftalik Asit Türevleri Üzerinden Sentez

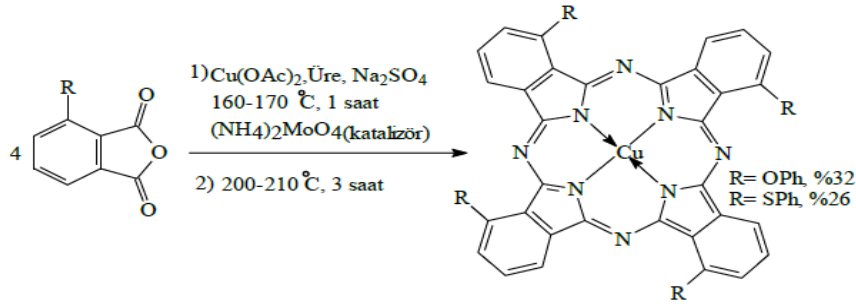
4-Substitue ftalik asit türevi, kobalt(II) sülfat hepta hidrat, üre, amonyum klorür ve amonyum molibdat(VI) nitrobenzen içerisinde 180°C’de 6 saat ısıtılır. Soğutulduktan sonra ham ürün süzülür ve nitrobenzen tamamen uzaklaşmıca kadar metanol ile yıkanır. Geriye kalan katı kısım NaCl ile doyurulmuş 1 M HCl çözeltisine ilave edilir ve kısa süre ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulur ve süzülür. Katı kısım 0.1 M NaOH çözeltisinde 80°C’de çözülür ve süzülür. Çözeltiye NaCl ilave edilerek 80°C’de amonyak gazı çıkışı tamamlanıncaya kadar ısıtılır. Bu işlemler birkaç kez tekrarlanarak saflaştırılır. Bu yöntemle benzer şekilde diğer metaloftalosiyanınlar da sentezlenebilir (Weber ve Busch, 1965; Rollman ve Iwamoto, 1968). Reaksiyon şekil 1.28’de gösterilmiştir.



Şekil 1.28. Ftalik asit türevlerinden Pc sentezi

1.3.4.5. Ftalik Anhidrit Üzerinden Sentez

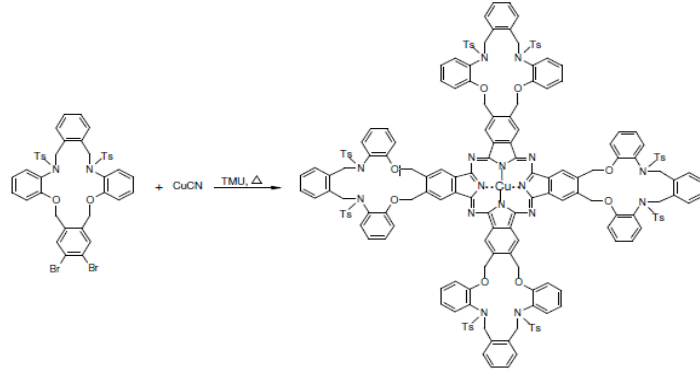
Ftalik anhidrid türevleri, ftalosiyenin sentezi için tipik başlatıcılar değildir. Bu tür maddelerin ftalosiyenin reaksiyonlarında kullanılmasının nedeni, reaksiyon sırasında ftalimid ya da ftalonitril türevlerine dönüşerek reaksiyonun oluşan bu yeni türevler üzerinden yürümesidir. $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ veya NH_4VO_3 mevcudiyetinde 3-substitue ftalik anhidrid, üre, sodyum sülfat ve bakır(II) asetat önce 160-170 °C'de triklorobenzen içerisinde 1 saat ve takiben 200-210 C'de 3 saat ısıtılır. Daha sonra soğutulup süzülür. Metanol ile yıkanır. 80 C'de % 3'lük HNO_3 ile muamele edilerek saflaştırılır. Bunu takiben sırasıyla seyreltik HCl ve NaOH ile ağırlığı değişmeyinceye kadar kaynatılır. Konsantre H_2SO_4 ile muamele edildikten sonra oluşan kompleks su ile çöktürülür. Oluşan ürün yapısal izomerlerinin karışımı halindedir (Derkacheva ve Luk'yanets, 1980). Reaksiyon denklemi şekil 1.29'da verilmiştir.



Şekil 1.29. Ftalik anhidrit üzerinden Pc sentezi

1.3.4.6. 1,2- Dibromobenzenden Sentez

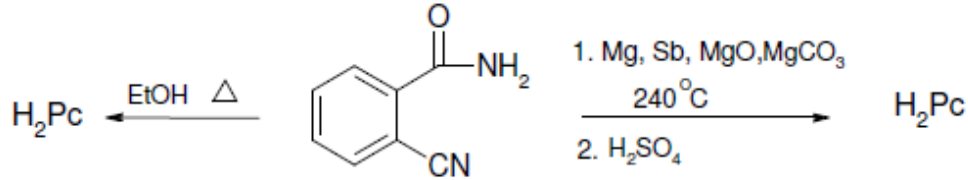
Sayıli ftalosiyenin sentez metodlarından biri de aromatik orto-dibromo bileşikleri ile yapılan sentezlerdir (Hamuryudan ve Bekaroglu, 1993). Sübstitüe veya sübstitüe olmayan 1,2-dibromobenzen türevlerinin Rosenmund Von Braun reaksiyonu ile ftalonitrile dönüşmesiyle ftalosiyeninler oluşur (Şen, 2005). Diazadioxa makrosiklik bileşiğinin tetrametilüre (TMU) içerisinde CuCN ile verdiği siklotetramerizasyon sonucu %22 verimle bakır ftalosiyenin elde edilmiştir (Şekil 1.30) (Hamuryudan ve Bekaroglu, 1993).



Şekil 1.30. 1,2-dibromobenzen'den Pc sentezi

1.3.4.7. o-Syanobenzamid Üzerinden Sentez

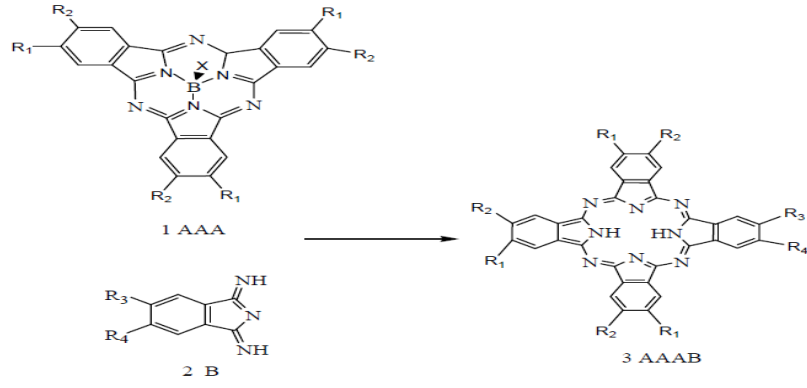
Ftalosiyenin ilk sentez yöntemi. Etanol içinde o-syanobenzamidin kaynatılmasıyla, düşük verimle elde edilmişlerdir (Şekil 1.31). Daha sonra Linstead tarafından yapılan çalışmada o-syanobenzamid, magnezyum, antimon metali veya magnezyum oksit ve magnezyum karbonat gibi magnezyum tuzları ile 230 °C üzerinde ısıtılarak önce metalli ftalosiyenin, derişik H₂SO₄ ile muamele edilerek metalsiz ftalosiyenin elde edilmiştir (Leznoff ve Lever, 1989).



Şekil 1.31. o-Syanobenzamid üzerinden Pc sentezi

1.3.4.8. Halka Büyümesi ile Subftalosiyeninler Üzerinden Sentez

Klor süstitüe bor subftalosiyenin (AAA), izoindolindiimin (B), susuz 1-kloronaftalen ve susuz DMSO'dan oluşan bir karışım, argon atmosferinde 80 °C'de 4 saat ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, karışım etanol ile yıkanır ve yarı katı madde ayrılır. Elde edilen katı madde, etanol ile ısıtılır ve safsızlıkları uzaklaştırmak için santrifüjlenir. Ele geçen gri renkli ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Musluoğlu vd., 1992).



Şekil 1.32. Halka büyümesi ile subPc üzerinden Pc sentezi

1.3.4.9. Halka Büzülmesi ile Süperftalosiyanimler Üzerinden Sentez

Asit ya da diğer metal iyonların varlığında, beş üniteli bir süperftalosiyanimin makrosikliği, metal ftalosiyanimler ya da metalsiz ftalosiyanimleri oluşturmak üzere büzüşür. Bu reaksiyonun sentetik değerine göre sentetik ilgisi daha fazla olabilir. Susuz DMF’de çözünen kuru CuCl_2 ’ye diokzouranyum (VI) süperftalosiyanimin ilave edilir ve karışım N_2 altında $120\text{ }^\circ\text{C}$ ’de üç saat ısıtılır. Bu süre sonunda çözücü vakumda uzaklaştırılır ve ele geçen katı sırasıyla su, aseton ve etanol ile yıkanarak elde edilen kristal halindeki toz madde vakumda kurutulur (Şekil 1.33).

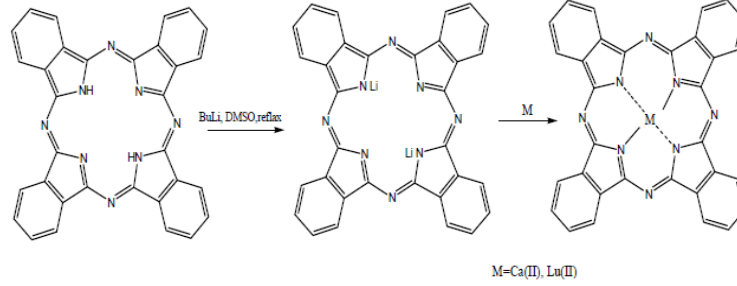


Şekil 1.33. Halka Büzülmesi ile SüperPc Üzerinden Pc Sentezi

1.3.4.10. Metal-Metal Değişimiyle Alkali-Metal Ftalosiyanimler Üzerinden Sentez

Alkali-metal ftalosiyanimler, genelde pentanol gibi bir alkol içerisinde lityum ile uygun bir ftalosiyanimin reaksiyonunu takiben hazırlanmaktadır (Wöhrle, 1985). Eğer sentez boyunca daha yüksek bir sıcaklık gerekirse, daha yüksek kaynama noktasına sahip olan oktanol kullanılır. Daha sonra reaksiyon karışımı, istenen metal atomu ile beraber uygun metal ftalosiyanimin-2’yi vermek üzere reflux edilir. Metalsiz ftalosiyanim PcH_2 , susuz DMSO ve BuLi ’nin çözeltisinden oluşan karışım kaynama sıcaklığına

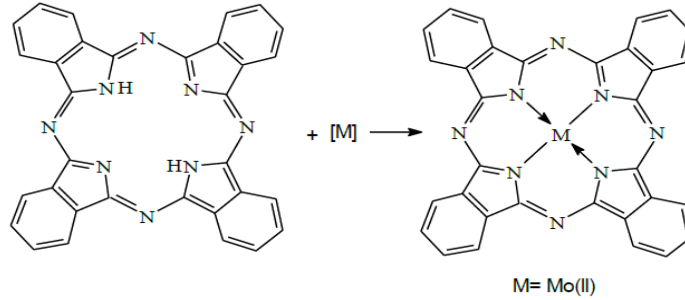
ısıtılır. Bütan bitinceye kadar bu sıcaklıkta tutulur. Elde edilen ftalosiyanın dianyon-1 çözeltisine DMSO içerisindeki $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ ve $\text{Lu}(\text{OAc})_3$ ilave edildi. Karışım bir dakika kaynatılır, soğutulur ve su ile seyreltilir. Çöken madde süzülür, su ile yıkanır ve 150°C 'de kurutulur (Şekil 1.34) (Wöhrle, 1985).



Şekil 1.34. Metal-metal değişimiyle Pc sentezi

1.3.4.11. Hidrojen/Metal Değişimiyle Metalsiz Ftalosiyanınlar Üzerinden Sentez

Metaloftalosiyanın, metalsiz ftalosiyanınin uygun bir metal tuzu ile hidrojen atomlarının yer değiştirmesi sonucu oluşur. Ftalosiyanın ve klorobenzen içerisinde MoO_2 100°C 'de 3 saat ısıtılır. Oluşan mavi çökelek süzülür, birkaç kez sıcak klorobenzen ile yıkanır ve vakumda kurutulur (Leznoff ve Lever, 1993).

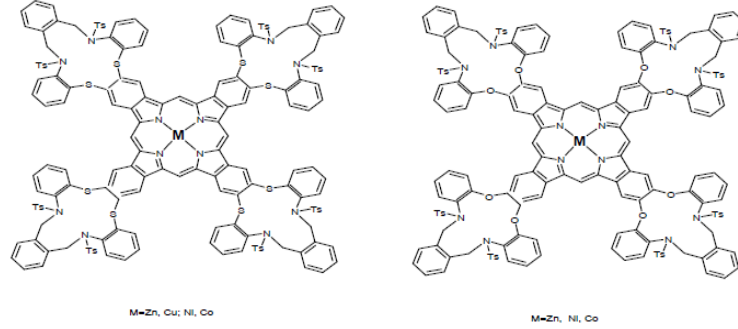


Şekil 1.35. Hidrojen-metal değişimiyle Pc sentezi

1.3.5. Yeni Tip Ftalosiyanın Sentezi

Ftalosiyanınların yüksek kaynayan çözücülerde bile çözünürlüğünün az olması, bu bileşiklerle ilgili araştırmaların sınırlı kalmasına neden olmuştur. Ftalosiyanın çekirdeğine periferik substituentlerin eklenmesi, ftalosiyanınların hem çözünürlüklerini hem de fiziksel ve kimyasal davranışlarını önemli ölçüde etkilemiştir. Bu amaçla, değişik substituentler içeren ftalosiyanınlar sentezlenerek, özellikleri incelenmiştir.

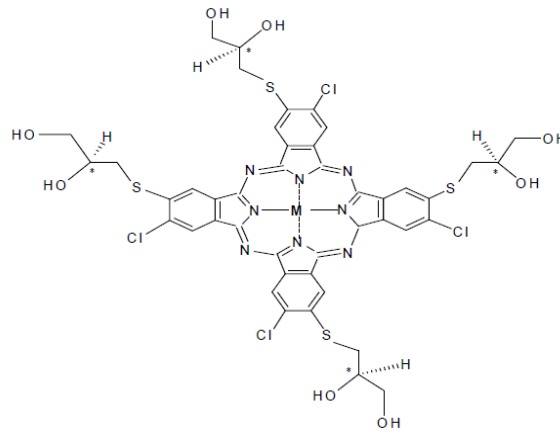
14 üyeli [1,4,8,11] dioksodiaza makrosiklik, [1,4,8,11] dioksotiyu makrosiklik ve tiyo bileşiğine 15 üyeli taç eter bağlı metalli ftalosiyanimler sentezlenerek hem ftalosiyanimlerin apolar çözünürlüğü arttırılmış hem de alkali metal iyonlarıyla kompleks oluşturmuştur (Şekil 1.36) (Kandaz vd., 2000).



Şekil 1.36. Taç eterli ftalosiyanimler

Ağar ve arkadaşları da 11-12 üyeli diaza, triaza, oksaditiodiaza, oksatetratiyo makrosiklik gruplar içeren süstitüe metalli ve metallsiz ftalosiyanimlerin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Ağar, 1995, 1996, 1999; Şaşmaz, 1998).

Yapısında S grubu içeren bazı ağır metallere duyarlı sensör özellik gösteren kiral süstitüentli metalli ftalosiyanimler elde edilmiştir (Şekil 1.37) (Kandaz ve Bekaroğlu, 1999).



Şekil 1.37. Kimyasal Sensör Özellik Gösteren Ftalosiyanimler

1.3.6. Ftalosiyeninleri Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüe olmayan ftalosiyeninler ve bunların metalli türevleri;

- 1) Çözünürlükleri çok az olduğundan ve ~550 °C gibi yüksek bir sıcaklığa son derece dayanıklı olduklarından dolayı süblimasyon yöntemiyle,
- 2) Güçlü asitlere karşı son derece dayanıklı olduklarından dolayı da der. H₂SO₄ içinde çözme ve daha sonra soğuk su ya da buzda çöktürme yapılarak kolayca saflaştırılmaktadır.

Süstitüe ftalosiyeninler’de, süstitüe gruplar arasındaki mümkün olabilecek dipol etkileşimler ve molekül ağırlığındaki artış nedeniyle saflaştırma için süblimasyon yöntemi pek uygulanmaz. Bu türler, çözeltilerde agregasyona güçlü bir eğilim gösterebilirler, su ve organik çözügenlerde daha fazla çözünürler. Böylece, süstitüentlerin bağlanması sonucu artan çözünürlüğe bağlı olarak su veya organik çözügenlerdeki çözünürlük farkından saflaştırma yapılması mümkündür.

Süstitüe ftalosiyeninler’in saflaştırılmasında kullanılan metotlar aşağıdaki gibi sıralanmıştır (Kobayashi ve Lever, 1987).

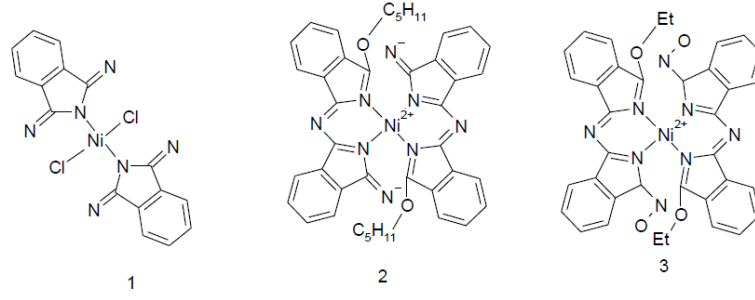
- a. Derişik H₂SO₄’de çözdükten ve süzdükten sonra, soğuk suda veya buzda yeniden çöktürme,
- b. Amino süstitüe ftalosiyeninleri derişik hidroklorik asit ile suda çözünür hale getirip organik kirlilikleri ekstrakte ettikten sonra seyreltik bazla çöktürme,
- c. Alimüna üzerinden kolon kromatografisi ve çözücünün uçurulması veya yeniden kristallendirme,
- d. Normal, flash ya da vakum metodlarını kullanarak silikagel üzerinden kolon kromatografisi yapıldıktan sonra çözücünün uçurulması ya da yeniden kristallendirme,
- e. Jel geçirgen kromatografisi (GPC),
- f. Safsızlıkları uzaklaştırıp, saflaştırılmış ftalosiyeninleri elde etmek üzere çözünmeyen süstitüe ftalosiyeninleri uygun çözücülerde yıkama,
- g. Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için çözünen süstitüe ftalosiyeninlerin çeşitli çözücülerle ekstraksiyonu ve çözücünün uçurulması ya da ekstrakte edilmiş süstitüe ftalosiyenininin yeniden kristallendirilmesi,
- h. Süblimasyon yöntemleri,
- i. ince tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) (Leznoff ve Lever, 1989).

Saflaştırma Yöntemlerindeki Sorunlar :

Metod b için, istenmeyen amino safsızlıklar çözünebilir ve yeniden çökebilir. Metod c ve d için, kromatografik metodlar çözülmüş sübtitüe ftalosiyaninleri mükemmel ayırımı sağlayabilir. Bütün ftalosiyaninler kuvvetli agregasyon etkileri gösterdiğinden çıkan bandlar ya da TLC'deki tek nokta saf ftalosiyanin, sübtitüe olmayan ftalosiyanin ve diğer ftalosiyaninleri birlikte gösterebilir. Kolon kromatografisinde saf bir band veya TLC'de tek nokta saflık incelemesi için yeterli değildir. Kütle spektroskopisi ve diğer spektroskopik verilerle saflık desteklenmelidir. Metod e için, jel geçirgenlik kromatografisi molekülleri boyutuna göre bölebilir. Bu yöntemle binükleer ftalosiyaninler, mononükleer ftalosiyaninlerden ayrılabilir. Ancak katlanmış konformasyondaki binükleer ftalosiyaninler ayrılamaz. Jel geçirgenlik kromatografisi ile bölünmüş moleküller %1 çapraz bağlı divinilbenzenstiren jel kromatografi kolonundan gelen safsızlıkları silika veya alümina kolonda ayrılmalıdır. Metod f için, Çözünmeyen substitue ftalosiyaninler çözünebilir safsızlıklardan solventle yıkama yöntemi ile ayrılabilir. Fakat çözünmeyen safsızlıklarda kalabilir. Metod g için, çözünebilir sübtitüe ftalosiyaninleri izole etmek için uygulanan ekstraksiyon yöntemi ftalosiyaninleri veya ftalosiyanin içeren safsızlıkları verebilir. Bu nedenle bu yöntem kromatografik metodlar ile uygulanmalıdır. Metod i için, preparatif TLC küçük miktarlardaki ftalosiyaninleri ayırmak için kullanılır.

1.3.7. Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizması

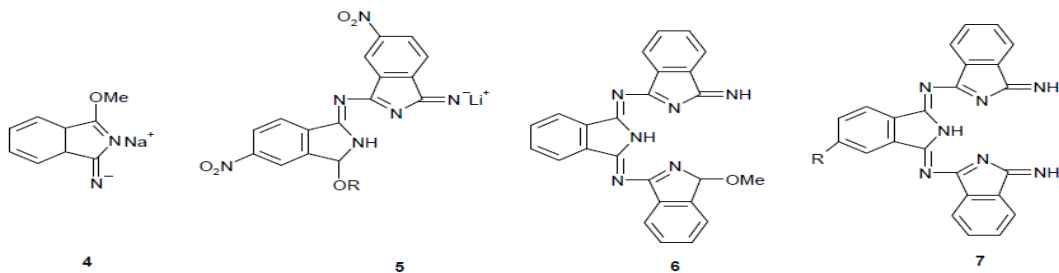
Ftalosiyaninlerin oluşum mekanizmasının detaylı analizini yapmak zordur. Sentezde kullanılan çeşitli yöntemlerin bazılarında reaksiyon bilinen bir ara ürün üzerinden yürüdüğü gibi çoğunda oluşum mekanizması tam olarak belli değildir. Örneğin, izoindolindiimin ile nikel(II) klorürün 1-pentanol içerisindeki reaksiyonunda gözlenen 1 ve 2 ara ürünleri veya elektrokimyasal metotlarla varlığı belirlenen 3 ara ürünü tüm sentezler için geçerli olmayabilir (Şekil 1.38).



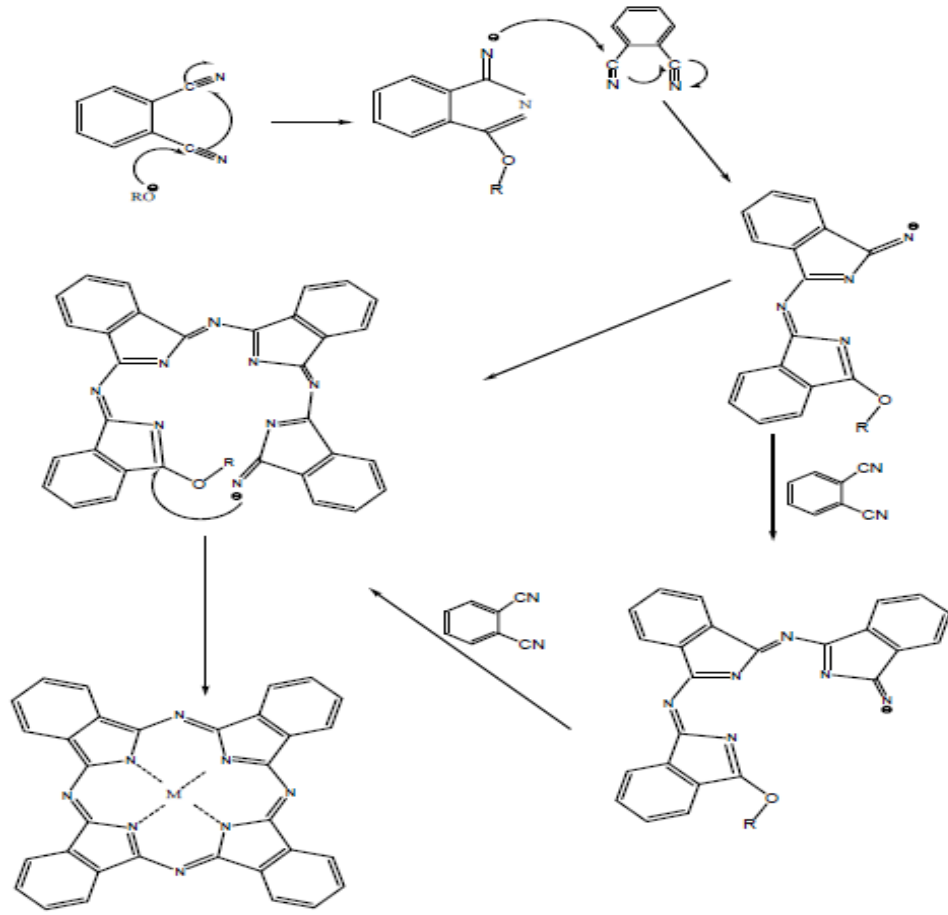
Şekil 1.38. Ftalosiyanın eldesinde oluştuğu varsayılan 3 ara ürün

Metalsiz ftalosiyanınların sentezinde, bu ara ürünlerin varlığından bahsedilemez. Metalsiz ftalosiyanınların sentez reaksiyonlarında herhangi bir template merkez söz konusu olmadığından, reaksiyon bazı ara ürünler üzerinden yürümek zorundadır (Oliver, 1987). Reaksiyonda oluşan ara ürünlerden ancak bazıları izole edilebilmiştir.

Metalsiz ftalosiyanın ve metaloftalosiyanın türevlerinin oluşum mekanizmalarındaki fark, ancak uygulanan reaksiyon şartlarının tamamen aynı olması durumunda tartışılabilir. Ftalonitril üzerinden alkol ve bunun alkoksiti varlığında ftalosiyanın oluşumu oldukça fazla çalışılmıştır (Leznoff, 1994). Son zamanlarda, reaksiyon ortamında metal iyonu olması durumunda, ilk ara ürünün oluşumunda bu metal iyonunun bir template etkisinin olmadığı önerilmiştir (Hanack, 1991). Metal iyonu daha sonra bu şekilde oluşan ilk dimer ara ürünü için koordinasyon merkezi olarak hareket ederek ftalonitril moleküllerine saldırır ve reaksiyonu meydana getiren uzaysal yakınlığı sağlar. Template etki, ayrıca son zamanlarda çok büyük sübstitüentler içeren asimetrik ftalonitrillerden başlayarak yapılan ftalosiyanın senteziyle oluşan farklı ürün karışımlarını açıklamada yardımcı olmaktadır. Örneğin, 3,5-di-tert-butilftalonitril, metal iyonu varlığında beklenen istatistiksel izomer karışımını meydana getirirken, metal yokluğunda yalnızca en küçük sterik engelli izomer meydana gelmektedir.



Şekil 1.39. Ftalosiyanın eldesinde oluşan ara ürünler



Şekil 1.40. Ftalosiyanin oluşum mekanizması

1.3.8. Ftalosiyaninlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi

1.3.8.1. Mikrodalga Nedir?

Mikrodalgalar elektromanyetik enerjidir. Mikrodalga enerjisi iyon göçüyle ya da dipollerin dönmesiyle moleküler geçişlere neden olan iyonize olmayan radyasyondur. Ancak molekülün yapısında bir değişikliğe yol açmaz. Mikrodalgalar elektromanyetik spektrumda IR ve radyo dalgaları arasında kalır. 0.01-1 m dalga boyuna karşılık 30-0.3 GHz arasında değişen frekansa sahiptir.

Mikrodalga ile ısıtma, bazı katı ve sıvıların elektromanyetik enerjiyi ısıya dönüştürme yeteneğini kullanır. Bu ısıtma şekli yiyeceklerin ısıtılmasında 50 yılı aşkın süredir kullanılmaktadır. Ancak organik reaksiyonların gerçekleştirilmesi için kullanımı, 1980 lerin ortalarına rastlar. Bu teknoloji kimya alanında birçok yeni olanaklar yaratmış, geleneksel yollarla yapılamayan reaksiyonlar yapılmıştır. Bu

yöntem reaksiyon süresini azaltır, reaksiyon verimini arttırır hatta çözücü kullanımını dahi ortadan kaldırabilir .

Tipik bir reaksiyonda, proses belirli bir potansiyel enerji seviyesine sahip reaktiflerle başlar. Dönüşümü tamamlamak için bu reaktiflerin daha yüksek bir enerji seviyesinde olan geçiş durumuna (kararsız ara ürün) ulaşması gerekir. Potansiyel enerji ve geçiş enerjisi arasındaki fark aktivasyon enerjisini verir. Aktivasyon enerjisini aşan ve uygun doğrultuda çarpışan moleküller ürünlere dönüşür. Moleküllerin bu enerjiyi aşabilmesi için yeterli hıza sahip olması gerekir. İşte mikrodalga enerjisi, aktivasyon enerjisini aşmak ve reaksiyonu tamamlamak için gerekli olan momentumu sağlar.

1.3.8.2. Mikrodalga ile Isıtmanın Avantajları

1. Bilinen diğer yöntemlerle dıştan içe bir sıcaklık gradienti oluşurken mikrodalga ile madde içinde düzgün bir ısınma sağlanmaktadır.
2. Sadece ısıtılması istenen kütle ısındığından, ısıtma sisteminin duvarına ve etrafına ısı kaybı yoktur. Fırının taşıyıcı bandı ve etrafındaki hava mikrodalga ile ısınmamaktadır. Sistem ısınmadığından, tesis civarında izolasyon veya soğutmaya gerek yoktur.
3. Proses kontrolü, diğer yöntemlere göre daha hızlı yapılabilmektedir. Isıtma derecesine anında müdahale edilebilmekte, mikrodalga gücünü değiştirmekle, ısıtma hemen kontrol altına alınabilmektedir. Kontrol işlemi, hızlı, hassas ve etkilidir. Isıtma işlemi çok hızlı olduğundan, kullanılan ısıtıcıların boyutları küçük ve kapladığı alan çok azdır.
4. Heterojen kütlelerde seçici ısıtma yapma imkanı vardır. Elektromanyetik alan sadece solvent veya nemi etkilediğinden ana kütlelerin veya taşıyıcının ısıtılması kondüksiyonla ve az miktarda olmaktadır.
5. Kütle yüzeyden ısıtılmadığından aşırı ısınmalara ve yüzeyde kabuk oluşmasına ya da yanmalara neden olmamaktadır. Böylece atık azalmakta ve daha kaliteli ürün alınmaktadır.
6. Bazı kimyasal reaksiyonlar ve fiziksel işlemler hızlandırılabilir. Kurutma, ergitme, protein denatürasyonu, jelleşme ve benzeri reaksiyonlar için mikrodalga ile ısıtma idealdir. Isıtma anında iç stresler oluşmamaktadır.
7. Mikrodalga ısıtma uygulamalarında sıcak hava sirkülasyonu, infrared ve vakum sistemleri ile birlikte çalışma imkanı vardır. Böylece işlemin ekonomisi ve

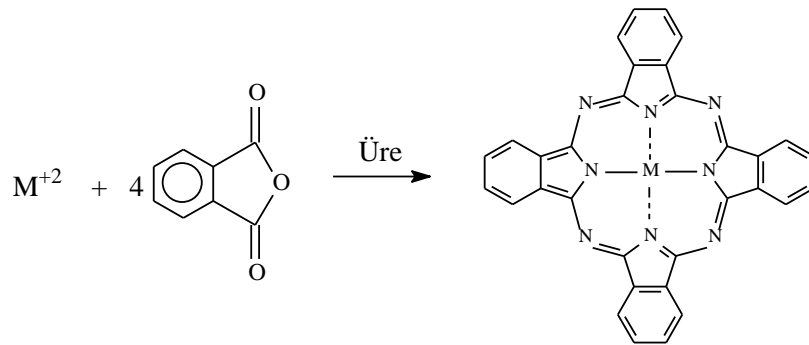
kurutmanın verimi artmaktadır. Sirküle eden sıcak hava yüzeye yakın olan serbest suyun kütleden kolaylıkla uzaklaşmasına yardım etmektedir. Mikrodalga ile kütlenin ortasında serbest hale gelen su buharının dışarıya difüzyonu daha kolay olmaktadır. Böylece kurutmanın maliyeti, işletme ve yatırım masrafları açısından düşmekte ve operasyonun verimi artmaktadır (Loupy, 2002; Varma, 1999).

1.3.8.3. Mikrodalga Yardımlı Ftalosiyanın Sentezi

Son yıllarda ftalosiyanın 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 (MW) 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 (Green Chemistry) sınıfına girerler (Varma, 1999).

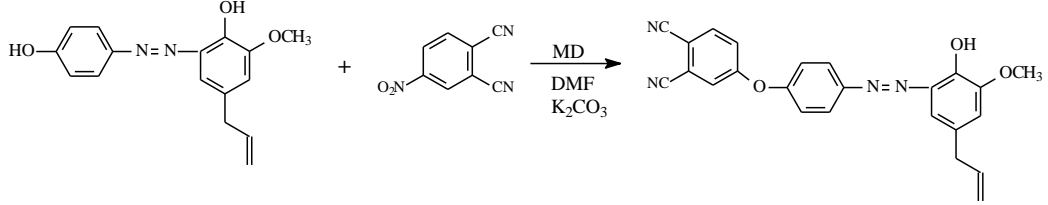
Mikrodalga alanında yapılan ilk yayınlardan biri Ahmad Shaabani'nin 1998 yılında yaptığı yayındır (Shaabani, 1998).

Bu çalışmada bakır, kobalt, nikel ve demir içeren substitüentsiz ftalosiyanınlerin çözücü kullanmadan (kuru ortam) mikrodalga radyasyonu yardımlı sentezi gerçekleştirilmiş ve reaksiyon zamanları büyük ölçüde düşürülmüştür. Gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki gibidir.



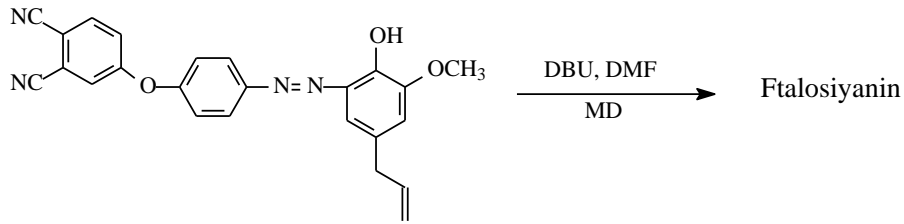
Şekil 1.41. Ahmad Shaabani'nin 1998 yılında yaptığı çalışmadaki reaksiyon

Azo grubu içeren eugenol sübstitüentli ftalosiyeninler sentezlenmiştir (Kantar, 2011). Bu çalışmada eugenol azo boyarmaddesinin 4-nitro ftalonitril bileşiğiyle verdiği kenetleme tepkimesi mikrodalga enerjisiyle gerçekleşmiştir.



Şekil 1.42. Eugenol içeren ftalonitril bileşiğinin mikrodalga yardımcı sentezi

Daha sonra bu bileşik bazik ortamda çeşitli tuzlarla muamele edilerek mikrodalga yardımcı ftalosiyenin elde edilmiştir.



Şekil 1.43. Eugenol içeren ftalosiyeninlerin mikrodalga yardımcı sentezi

1.3.9. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları

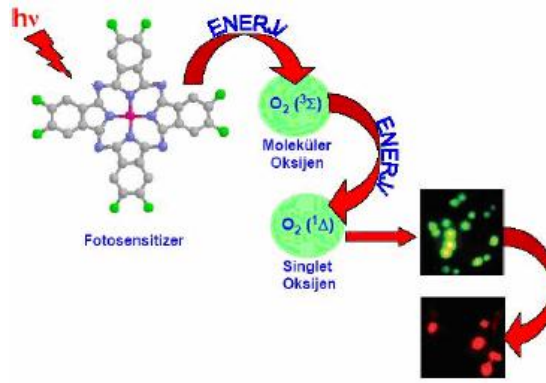
1934 yılında yapılarının aydınlatılmasından sonra ftalosiyenin bileşikleri çok iyi mavi ve yeşil renkleriyle uzun yıllar pigment olarak kullanılmışlardır. Yeni uygulama alanları için farklı özellikler taşıyan Pc'ler, fotokopi makinelerinde foto iletken eleman, kanser iyileştirmesi ve tıp alanındaki diğer uygulamalarda fotodinamik eleman, kükürtlü gaz atıkları kontrol etmede, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgemedede ve benzinin oktan sayısını artırmada katalizör olarak uygulamaları vardır. Ftalosiyeninlerin ticari olarak uygulamada yer almasının üç ana nedeni vardır:

- Güzel ve parlak mavi, yeşil renklere sahip olmaları,
- Oldukça yüksek kimyasal kararlılıkları,
- Işığa karşı dayanıklı olmaları

Bu üstün özelliklerine bağlı olarak ftalosiyenin bileşiklerinin başlıca uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

1.3.9.1. Fotodinamik Terapi

Fotodinamik tedavi, tümörün kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırıcı bir yöntemdir. Bu yöntemde periferal süstitüye ftalosiyanın kompleksleri fotohissedici olarak kullanılır. Fotohissedici maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla 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.



Şekil 1.44. Fotodinamik terapi yönteminin kanser tedavisinde kullanılması

Porfirin ve ftalosiyanınların absorbladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olması bazı sınırlamalar getirmektedir. Fototerapi uygulanan hastanın kendini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir. Vücuda verilen fotohissedici maddenin vücutta yayılmasını önlemek için izotiyosiyanat gruplar bulunduran yeni fotohissedici maddeler sentezlenmiştir. Bu yeni tip maddeler kanser hücrelerine uygun olarak seçilen antikorun amin gruplarına bağlanmakta ve böylece fotohissedici antikorla adreslenmektedir. Fotohissedici takılı antikor vücuda verildiğinde bütün vücuda ya da bölgeye yayılmadan tümör hücrelerine toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında oluşan singlet oksijen kanserli hücreleri yok eder. Böylece, hasta güneş ışığı almış bile olsa diğer hücrelerde bir hasarlanma olmaz.

1.3.9.2. Boyama

Ftalosiyanınların renk tonu aralığı, sınırlı olmasına ve sadece spektrumun mavi yeşil kısmını kaplamasına rağmen, mükemmel dayanıklılık (solmama) özellikleri, temiz oluşu ve rengin yoğunluğu, maddenin pek çok alanda kullanılmasını sağlamıştır.

Tekstil baskı mürekkepleri için iyileştirilmiş reçineleri geliştirilmesiyle birlikte, ftalosiyanın pigmentleri, bu tür tekstil uygulamalarında artan bir kullanım alanı bulmuştur. Sulu dispersiyon halindeki ftalosiyanın pigmentleri, reçine emülsiyonları ile birlikte, kağıt boyamada da kullanılmaktadır.

Ftalosiyanın mavi ve yeşil, tüm boya çeşitlerinde bir kullanıma sahiptir; dış boyalar, çeşitli tiplerde emülsiyon boyları, otomobil cilaları, emayeler. Koyu yada pastel tonlarda dış ortamın etkilerine karşı mükemmel bir dayanıklılık gösterirler. Kristalize ve floküle olmayan tipleri geliştirilmiştir ki, bu boya sistemlerinin dayanıklılığı uygun biçimde formüle edildiklerinde istenen standartlara uysun.

Metal ftalosiyanınlar, metal yüzeyler üzerinde doğrudan metal ftalosiyanın oluşturarak metal yüzeyleri kaplamada kullanılmaktadırlar. Geniş metal yüzeyler, bunları ftalonitrilin asetondaki çözeltisine daldırıp, kurutup daha sonra metali kapalı bir etüvde yaklaşık 350 °C'de ısıtarak metal ftalosiyanınle kaplanabilir. Ayrıca, 310 °C'de ftalonitrilin buharına tutarak da kaplama yapılabilir. Kaplama, oldukça dayanıklıdır; rengin tonu kullanılan metale bağlıdır ancak, çoğunlukla kıvı mavidir.

1.3.9.3. Reaksiyon Katalizleme

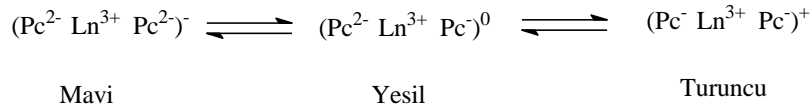
Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyanınlar birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Sitokrom P450 gibi biyolojik olarak gerekli porfirin içeren metalli enzimlerle çok sık karşılaştırılırlar. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanın katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyanının katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizör geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı yüzünden oldukça ilginçtir.

Metalli ftalosiyanınlar suyun yararlı bir yakıt olan hidrojene indirgenmesinde fotohissediciler olarak da önerilmektedir. Ftalosiyanınlar birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizlerler. Uygun metalli ftalosiyanınlarla 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 Mercox işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere MPc bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine

hapsedilmiş ftalosiyeninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir çünkü metalli ftalosiyenin kendi kendine yükseltgenmesi olmaz.

1.3.9.4. Elektrofotografi

Elektrofotografi, ışığı ve elektriği bir kopya üretmek için kullanan önemli bir teknolojidir. Ftalosiyeninler, hem fotokondaktörde kopya oluşturma prosesi, hemde substrat görünen kopya üretiminde görev yapan oldukça önemli kimyasal maddelerdir. Galyum ve alüminyum ftalosiyenin dimerleri gibi fotoiletken ftalosiyeninler bu alanda kullanılmaktadır. Ftalosiyeninlerin elektrofotografik malzemeler olarak kullanımı yarı iletken özellikleri ile ilgilidir (Leznoff ve Lever, 1989).



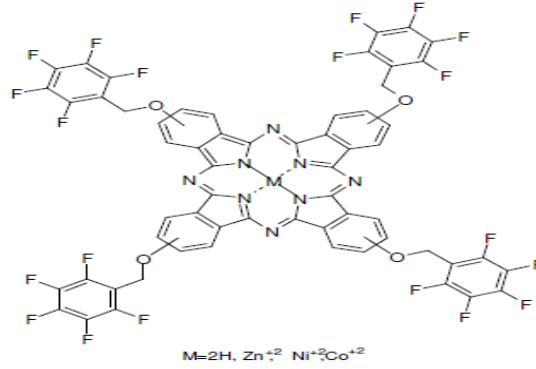
1.3.9.5. Optik Veri Depolama

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 kullanılmaya uygun IR absorptör boyalar geliştirmeye odaklanmıştır (Emmelius vd., 1989). Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyeninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuştur. Şimdi bir film haline getirilen ftalosiyenin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma malzemesini noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okunabilir ya da yazma işi gerçekleştirilir.

1.3.9.6. Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyeninler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksit (NOX) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlar (Zhou, 1996). Genellikle floro-substitüe ftalosiyeninler polar ve aprotik solventlerde yüksek çözünürlükleriyle bilinmektedirler ve kimyasal sensörler olarak kullanılmaya uygun elektron donördürler. Şekil 1.45'de pentaflorobenziloksi

substitüe metallsiz ve metalli ftalosiyanimlere örnekle verilmiştir (Selçukoğlu ve Hamuryudan, 2007).



Şekil 1.45. Kimyasal sensör olarak ftalosiyanimler

1.3.9.7. IR Absorblayıcılar

Ftalosiyanimler renklendirici olarak birçok istenen nitelikle sahiptir. Örneğinin en iyi mavi ve yeşil pigmentler bakır ftalosiyanimlerdir. Ftalosiyanimlerin infrared absorblayıcılara dönüşümü önemli bir gelişmedir ve birçok uygulama alanı vardır. Örneğinin kagıt paralarda yüksek seviyede güvenlik özelliği için, bilgisayarlarda düzlem teknolojisinde yakın infrared radyasyonunu ısıya çevirmede, otomobil ve bina camlarında ısınmaya neden olan radyasyon bileşenlerinin geçmesini engellemek için güneş perdesi olarak kullanılırlar.

1.3.9.8. Sıvı Kristal

Sıvı kristal ftalosiyanimlere olan ilginin nedeni, bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarıdır (Ceyhan, 1997).

Ftalosiyanimler çok çeşitli metal iyonlarıyla kararlı kompleks oluşturabilme özelliğine sahiptirler. Sekiz dodesiloksimetil yan zinciri ile substitüe edilmiş, metal içeren veya metallsiz ftalosiyanim türevleri çok geniş sıcaklık aralıklarında mezofaz özellik gösterirler (Guillon, 1985; Friedel 1970). X-ışını kırınım verileri bu moleküllerde merkez atomundan bağımsız olarak iki boyutlu bir hegzagonal yapıyı gösterir.

Ftalosiyanimler yukarıda bahsedilenlerin dışında nükleer kimyada, kromatografik ayırma işlemlerinde ve birçok kimyasal analizde kullanılır.

1.3.9.9. Gelecekteki Alanlar

Son zamanlarda ftalosiyanın makrohalkasına redoks aktif bölümler bağlanması üzerine çalışmalar başlamıştır. Bunların içinde ferrosen, sterik olarak engellenmiş fenoller, tetratiyafulvalen vardır. Yüksek iletkenlikte molekül içi yük aktarımı sağlamak için hem elektron verici hem de elektron çekici kovalent olarak bağlı bir sistemin sentezi oldukça ilginç bir hedeftir.

Detaylı ve karmaşık molekül modelleme programları arttıkça istenilen yapıda ftalosiyanın türevlerini tasarlamak olanağı da artacaktır. Tek kristal düzenli hatasız ftalosiyanın filmlerin yapılmasında yeni tekniklerin araştırması sürecektir. Bu malzemeler özellikle anizotropik iletkenlik ve fotoiletkenlik çalışmalarında yararlı olacaktır.

Bir ftalosiyanın ile bir anorganik ya da moleküler yarı iletken oluşturmuş kompozit malzemelerin özellikleri ve yapımının anlaşılması başarılı fotovoltaik cihazları tasarımı için çok önemlidir. Değişken çok tabakalı yapılar gelecek için çok ilgi çekicidir. Moleküler yarı iletken olarak C60 gibi son zamanlarda keşfedilen elektron çekici fullerenleri içeren kompozitler üzerine çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Bundan başka, ftalosiyanın malzemelerle nanometre boyutlarında metal ya da yarı iletken parçacıkların birleşimi ilginç optoelektronik etkiler verir. Çok yakın geçmişte elektronik parçalar büyük bir hızla küçülmüştür. Aynı hız sürerse gelecek yüzyılın ortalarında bilgisayar işlem parçaları bir ftalosiyanın molekülünden başka bir malzeme olmayacaktır.

1.3.10. Ftalosiyanınların Spektrel Özellikleri

1.3.10.1. NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) Spektroskopisi

Ftalosiyanınlar, makrosiklik π -elektron sistemi nedeniyle diğer büyük diamanyetik halkalı yapıların $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda gözlenen kaymaları gösterirler (Maskasky, 1972). Ftalosiyanınların aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda ortaya çıkar. ilave aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterir. Bu kayma uzaklığa ve makrosiklik protonlarının pozisyonlarına bağlıdır.

Metalsiz ftalosiyanınların $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18 π -elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanın çekirdeğindeki -NH protonlarının TMS'den daha kuvvetli alan kaymasıdır (Gürek, 1996). Ayrıca çözücü

konsantrasyonuna ve agregasyona bağlı olarak ftalosiyeninlerin ¹HNMR spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusu olmaktadır (Atsay, 2009).

1.3.10.2. IR Spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin FT-IR spektrumlarında gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir (Hamuryudan vd., 2003).

IR spektrumlarında iki bölge önemli derecede yardımcı olur. 4000–1300 cm⁻¹ arasındaki kısa dalga boyu bölgesi “fonksiyonel grup bölgesi” olarak adlandırılır. –OH, –NH ve –C=O gibi önemli grupların karakteristik gerilme bantları bu bölgede ortaya çıkar. 1300–909 cm⁻¹ arasındaki spektrumun ara bölgesi genellikle “parmak izi bölgesi” olarak kabul edilir. Birbiriyle etkileşimde olan titreşimlerin oluşturduğu bantlarla bu bölgedeki absorpsiyon şekli çoğunlukla karışıktır. 909–650 cm⁻¹ arasındaki bölgede absorpsiyon banları aromatik yapıyı gösterir.

Metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin IR spektrumları arasındaki fark, ftalosiyenin iç kısmındaki 3280 cm⁻¹'de görülen –NH titreşiminden kaynaklanmaktadır (Ceyhan, 1997).

Ftalosiyenin sentezinde başlangıç maddesi olarak ftalonitril türevlerinin kullanılmasındaki avantaj IR spektrumlarında nitril (–C≡N)'e ait 2230 cm⁻¹'de görülen pikin ftalosiyenin halkası oluştuktan sonra kaybolmasıdır (Kantar, 2011).

1.3.10.3. Kütle Spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin kütle spektrumlarından, molekül iyonlarının stabilitesi ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde metallo ftalosiyeninlerin spektrumları başlıca [M(Pc)]⁺ ve [M(Pc)]²⁺ molekül iyonlarını gösterirler. Metal; Pt(II), Zn(II), Co(II), Fe(II), La(II), Cu(II) ve Ni(II) olduğunda metallin ayrılması ve Pc molekülünün parçalanması esas işlem değildir. Ancak M= Mn(II) olduğunda parçalanma söz konusudur ve [Mn(Pc)]⁺ ve [Mn(Pc)]²⁺ iyonlarının stabil olmadığı da görülmektedir. Ayrıca bazı trivalent metal [M=Al(III), Mn(III)] komplekslerinin kütle spektrumunda stabil moleküler iyonlar görülmektedir. Bunlar çeşitli değerlerdeki komplekslerin stabilitelerinin metale göre değiştiğini göstermektedir (Kulaç, 2006).

1.3.10.4. UV/Vis (Görünür Bölge) Spektroskopisi

Doğada bulunan porfirin halka yapısının analogu olan ftalosiyaninler, sentetik makrosiklik organik moleküllerdir (Sobbi, 1993). π -elektron bakımından zengin ve çok keskin renkli olan ftalosiyaninler görünür ve ultraviole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler (Leznoff ve Lever, 1989). Ftalosiyanin bileşiklerinin elektronik spektrumunda (UV) iki adet karakteristik pik gözlenir. Birinci pik, 350 nm civarında çıkmakta olup B bandı veya Soret bandı adını alır. İkinci pik ise 650-700 nm arasında çıkar ve Q bandı olarak bilinir.

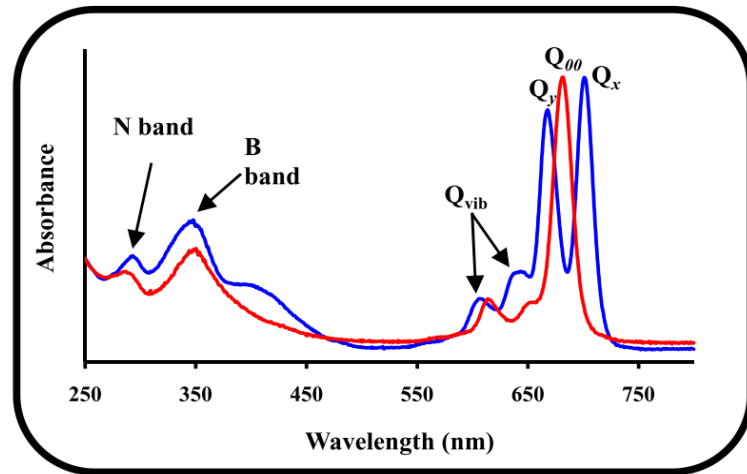
Şiddetli π - π^* geçişlerinden kaynaklanan ve 600-700 nm aralığında görülen Q bantları metalsiz ve metalli ftalosiyaninleri ayırt etmek için de karakteristiktir. Metalsiz ftalosiyaninler 600-700 nm aralığında eşit iki band verirler. Metalli ftalosiyaninler ise; aynı bölgede şiddetli tek bir band verirler. Q bandının özelliği, molekülün simetrisine göre biçimlenmesidir. Örneğin D_{4h} simetrisindeki molekülde tek bir pik gözlenirken, D_{2h} simetrisinde ikili pik gözlenir. B ve Q bantlarının ftalosiyanin bileşiğinin kompleks özelliğinden ziyade kendisine ait olduğunu belirtmekte fayda vardır, çünkü metal-atom etkileşiminde oluşan d-d geçişlerinin soğurma değerleri en fazla 1000 dolaylarında olmaktadır. Gözlenen bu bantların, çok daha yüksek soğurma değerleri vermeleri nedeniyle π - π^* geçişlerinden ileri geldiği bilinmektedir.

-Q bantları 720-500 nm

π - π^* geçişlerinden

-B veya Soret bantları 420-320 nm

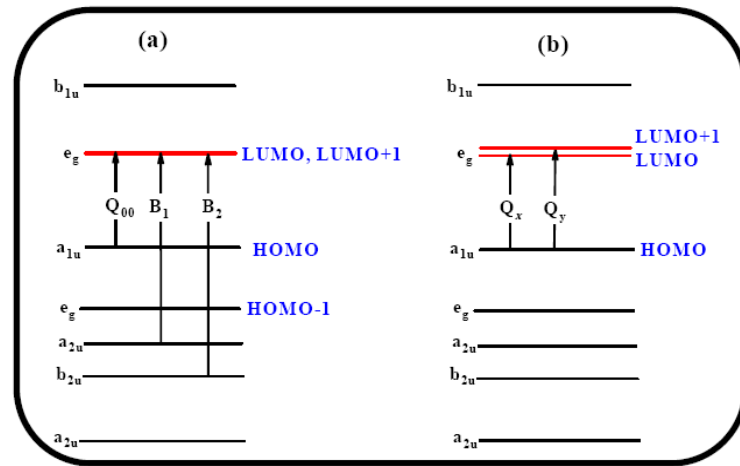
n - π^* geçişlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 1.46. Tipik MPc (Kırmızı) ve H₂Pc (Mavi) UV/Vis Spektrumu

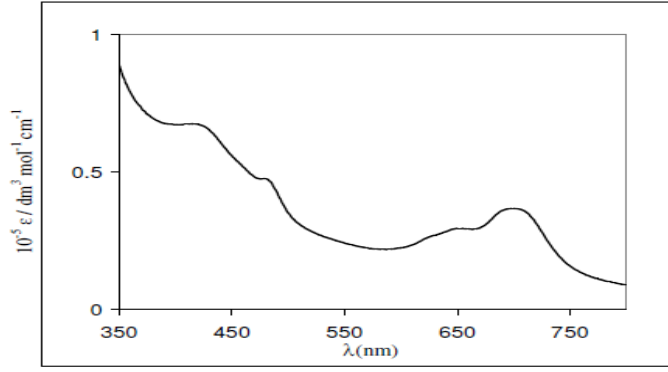
En yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO), en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO) π - π^* geçişiyle Q-bandı absorpsiyonu oluşur. Düzlemsel metalli ftalosiyanın D_{4h} simetrisine göre daha düşük D_{2h} simetrisiyle metallsiz ftalosiyanın LUMO yörüngesi Q_x ve Q_y durumlarını oluşturur ve Q-bandı ikiye yarılr. Metallsiz ftalosiyanın Q-bandının yeri de merkez metal iyonuna bağılı olarak biraz değışebilir.

D_{4h} simetrisindeki metalloftalosiyanın kompleksleri için 230 ve 800 nm bölgesinde yalnızca π - π^* geçişlerinden meydana gelen bandlar gözlenmektedir. Bu çeşit bir UV-Vis spektrumu 670 nm civarında yoğun bir band ile karakterize edilir. Çözelti içerisindeki metalloftalosiyanın spektrumunda yoğun Q bandı, E_u (a_{1u} eg₁) simetrisine sahip ilk uyarılmış tek hal ile A_{1g} (a_{21u}) temel hali arasındaki ikili dejenere geçiştir. π - π^* geçişine imkân sağlayan ikinci bant (B bandı) ise bir a_{2u} ve aynı eg orbitali arasındaki bir geçiştir kaynaklanmaktadır. (Minor, 1985).



Şekil 1.47. MPc Elektron Geçişleri (a) ve H₂Pc Elektron Geçişleri (b)

Ftalosiyanın UV-Vis spektrumunda Q ve B bandına ilaveten bazı moleküllerin spektrumunda ligandan metale ya da metalden liganda olan yük transferinden ya da dimerik komplekslerin π -sistemleri arasında meydana gelen eşleşmelerden dolayı farklı bandlar da gözlenebilir. Periferel süstitüent olarak 1,4- pozisyonunda alkoksi ya da alkil grubunun bulunması kırmızı bölgeye önemli derecede kaymalara neden olur (Kobayashi, 1995).

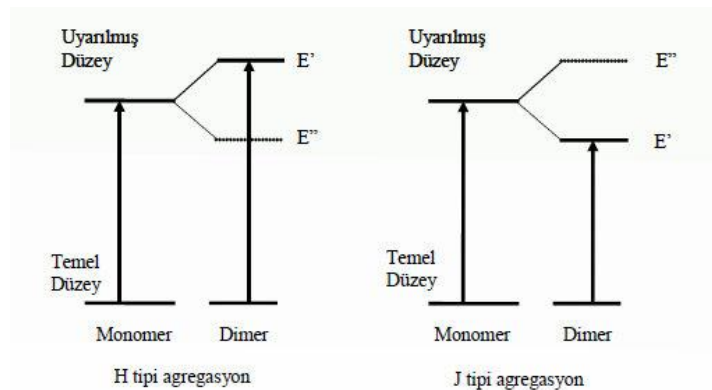


Şekil 1.48. Q bandlarına ilaveten farklı bandların görüldüğü UV/Vis spektrumu

1.3.11. Ftalosiyaninlerde Agregasyon

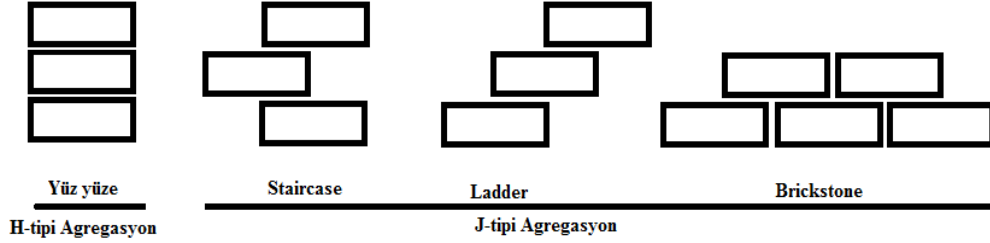
Agregasyon, aynı tip atomların veya moleküllerin bir sıvı içerisinde bir araya gelip moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı kümelenmeleridir. Moleküllerin veya atomların bu etkileşimlerle bir araya gelerek oluşturduğu bu kümelere agregat denir.

Moleküler agregatlar çözücü içerisinde monomerlere göre farklı absorpsiyon spektrumları verirler. Soğurma bandlarında meydana gelen bu kaymalara bakılarak agregatların nasıl düzenlendiği tahmin edilebilir. Agregatların kovalent ve nonkovalent kuvvetlerinin etkisiyle çeşitli formlarda dimerik veya oligomerik istiflenmeleri meydana gelir. Agregasyon, agregatların fotofiziksel özelliklerini belirgin biçimde değiştiren bir olaydır. *H tipi* agregasyon moleküllerin birbirini üzerine yığılması ile meydana gelir. *J tipi* agregasyonda ise moleküller kenar-kenar etkileşimi ile yığılır.



Şekil 1.49. H ve J Tipi agregasyon

H tipi agregasyonda yüz yüze yığılma gerçekleşirken J tipi agregasyonda birkaç yığılma modeli mevcuttur. Bu modellerden üçü “ladder” , “staircase” ve “brickstone” ‘dur (Chidawanyika, W., 2010; Hollingsworth, J., 2009).



Şekil 1.50. J Tipi agregasyonda yığılma tipleri

Ftalosiyeninler kendi yapısal özelliklerine, çözüdüğü çözücünün özelliğine ve diğer faktörlere bağlı olarak dimer ya da oligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler (Ertem, 2007) .

Ftalosiyenin bileşiklerinin elektronik soğurma spektrumu alındığında 300-400 nm arasında B bandına (Soret bandı) ait ve 600-800 nm aralığında da Q bandına ait soğurma pikleri görülür. Bu piklerin şekli ve birbirlerine göre konumları büyük ölçüde agregasyonun derecesine bağlıdır. Şayet konjugasyon yoksa metallsiz ftalosiyeninler D_{2h} simetrisine sahiptirler. Bu da ftalosiyeninlerin monomer halinde olduğunu gösterir. Bu iki soğurma bandı Q_y ve Q_x olarak isimlendirilir ve 670 ve 720 nm civarında gözlenir. Ayrıca bu bantların overton pikleri yaklaşık 610 ve 640 nm civarında daha zayıf olarak gözlenir. Konjugasyon durumunda 610 ve 640 nm civarındaki bantların pik yüksekliği artarken, 670 ve 720 nm’deki bantların pik yüksekliği azalmaktadır (Dodsworth, 1985). Görüldüğü gibi monomer yapıdan dimer yapıya geçildiğinde yaklaşık 30-50 nm’lik kayma söz konusudur. Bunun yanında soğurma şiddetlerinde azalma ve bantların keskinliklerini kaybederek yuvarlaklaşma da agregasyon sonucundadır.

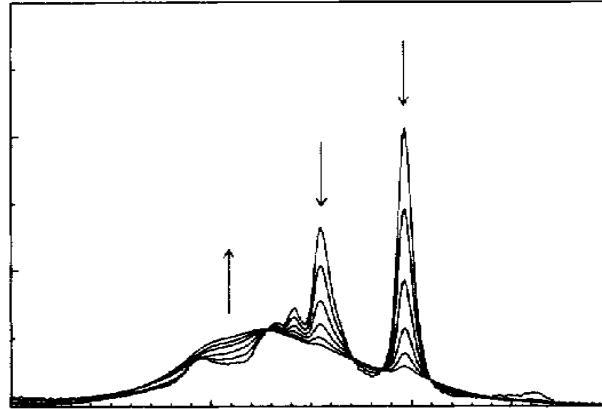
Metalofthalosiyeninler genel olarak D_{4h} simetrisine sahiptirler ve dejenere olmuşlardır. Metalofthalosiyeninlerin elektronik spektrumunda 680 nm’ de şiddetli bant ve 640 nm civarında daha zayıf yayvan bir pik gözlenir. Bu da bize metalofthalosiyeninlerin daha çok agregasyona eğilimli olduğunu göstermektedir (Sielcken, 1987).

Ftalosiyeninlerin agregasyonuna birçok faktör etki eder. Bu faktörler: çözücü etkisi, derişim etkisi, faz hali (katı, sıvı, gaz), merkez iyonunun atom ağırlığının artması,

sıcaklık, merkez iyonunun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması, ftalosiyanınin metalsiz ya da metaloftalosiyanın oluşu ve makrosiklik birim (taç eter halkası gibi) ihtiva neden ftalosiyanınler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali metal tuzlarının etkisidir.

Ftalosiyanınlerin agregasyonuna çözücünün etkisi oldukça fazladır (Sielcken, 1987; Monahan, 1972). Kullanılan çözücünün polar karakteri (solvasyon gücü) ya da dielektrik sabiti büyüdükçe agregasyon artar. Apolar ya da dielektrik sabiti küçük olan çözücüler için durum yukarıdaki açıklamanın tersidir.

Yapılan deneysel çalışmalar derişim artışının agregasyona neden olduğunu ortaya koymuştur. Ftalosiyanın çözeltisinin derişimi artırıldığında 697 ve 655 nm'deki Q bantlarına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 600-625 nm'deki pikin 60 şiddetinde ve yayvanlığında bir artış olur (Schutte, 1993). Bunun nedeni derişim arttığı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin (screening effect) azalmasıdır.



Şekil 1.51. Konsantrasyon değişiminin agregasyona etkisi

Periferal süstitüent grup olarak makrosiklik birim (örneğin taç eter halkası) ihtiva eden bazı ftalosiyanın türevleri için çözelti ortamına ilave edilen alkali, toprak alkali metal tuzları ftalosiyanınlerin agregasyon özelliklerini önemli ölçüde etkiler. İlave edilen tuzdaki metal katyonunun iyon çapının makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonları, iki ftalosiyanın molekülü arasında olacak şekilde makrosiklik kavitelere yerleşir. Bu şekilde dimer ya da oligomer formlar oluşturarak agregasyona sebebiyet verirler (Sielcken, 1987; Kobayashi, 1987; Ahsen, 1998).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kimyasallar

Mn(AcO)₂, CoCl₂, Zn(AcO)₂, N,N-dimetilformamid, dimetil sülfoksit, kloroform, aseton, sülfirik asit, etanol, metanol, K₂CO₃, Merck firmasından, 1,8-diazabisiklo [5.4.0] undec-7-en, asetonitril, Sigma Aldrich firmasından, 4-aminofenol, rezorsinol ve guaiakol Merck firmasından temin edilmiştir. 4-nitroftalonitril (Young, 1990), 4,5-dikloroftalonitril (Wöhrle, 1993), 4-(4-aminofenoksi)ftalonitril (Zou ve Liu, 2009) ve 4,5-bis(4-aminofenoksi)ftalonitril (Maree ve Nyokong, 2001) bileşikleri literatüre göre sentezlenmiştir.

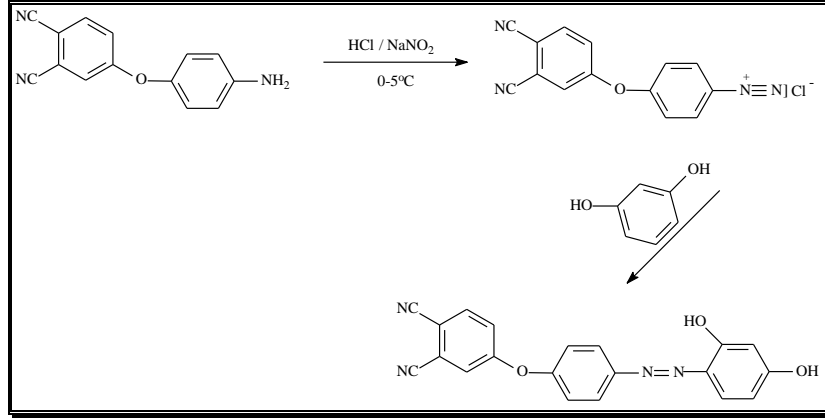
2.2. Cihazlar

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

Erime Noktası Tayini	Barnstead/Electrothermal 9100
Infrared Spektrofotometresi	Perkin Elmer Spectrum 100
UV/Vis Spektrofotometresi	Perkin Elmer Lambda 35
Kütle Spektrofotometresi	Thermo Scientific TSQ Quantum Access Max.
NMR Spektrofotometresi	Brucker 400 MHz Avance 3/ Agilent 400
pH Metre	Hanna Instruments
Mikrodalga	CEM Discover Tek Modlu Mikrodalga Cihazı

2.3. 4-(((2,4-dihidroksi)azo-4-fenoksi)]-1,2-disiyanobenzen (1)

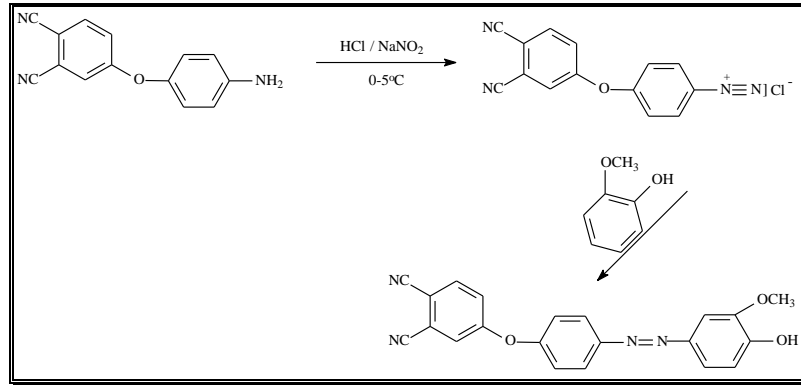
250 ml'lik bir behere 4-(4-aminofenoksi) ftalonitril (1g, 4,25 mmol), 50 ml saf su, 7ml HCl (% 37) ve etil alkol ilave edilerek çözüldü. Karışımın sıcaklığı buz banyosunda 0-5 °C'ye düşürülerek elde edilen çözelti üzerine NaNO₂'nin (0,29 g 4,2 mmol) 10 ml saf sudaki çözeltisi, sıcaklık 0-5 °C'yi geçmeyecek biçimde damla damla ilave edildi. Diazonyum tuzunun tamamen oluşması için çözelti bir süre daha soğukta karıştırıldı. Bu çözeltiliye rezorsinol'ün (0,46g 4,25 mmol) NaOH'taki çözeltisi kısım kısım ilave edildi. Ortamın pH'sını nötralleştirmek için NaOH ilave edildi. Çöken kırmızı madde süzüldü, kurutulup metanolde kristallendirilerek saflaştırıldı



Şekil 2.1. 4-(((2,4-dihidroksi)azo-4-fenoksi))-1,2-disiyanobenzen sentezi (1)

2.4. 4-(((4-hidroksi-2-metoksi)azo-4-fenoksi))-1,2-disiyanobenzen (2)

250 ml'lik bir beherde 4-(4-aminofenoksi) ftalonitril (1 g 4,25 mmol), 50ml saf su, 7ml HCl (% 37) ve ve etil alkol ilave edilerek çözüldü. Karışımın sıcaklığı buz banyosunda 0-5 °C'ye düşürülerek elde edilen çözelti üzerine NaNO₂'nin (0,29 g 4,2 mmol) 10 ml saf suda ki çözeltisi, sıcaklık 0-5 °C'yi geçmeyecek biçimde damla damla ilave edildi. Diazonyum tuzunun tamamen oluşması için çözelti bir süre daha soğukta karıştırıldı. Bu çözeltiliye guaiakol'ün (0,52 g 4,25 mmol) NaOH'taki çözeltisi kısım kısım ilave edildi. Ortamın pH'sını nötralleştirmek için NaOH ilave edildi. Çöken kahverengi madde süzüldü, kurutulup metanolde kristallendirilerek saflaştırıldı.

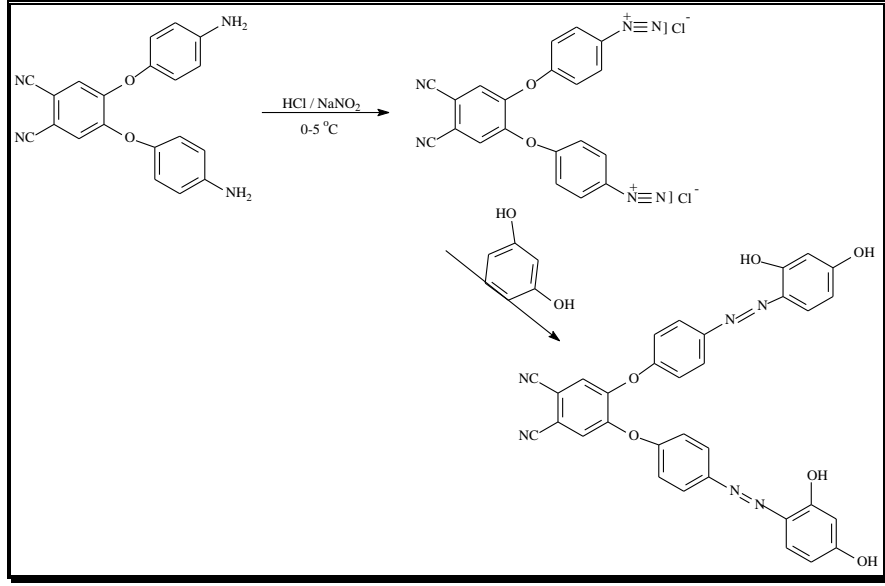


Şekil 2.2. 4-(((4-hidroksi-2-metoksi)azo-4-fenoksi))-1,2-disiyanobenzen sentezi (2)

2.5. 4,5-bis[(((2,4-dihidroksi)azo-4-fenoksi))-1,2-disiyanobenzen (3)

250 ml'lik bir beherde 4,5-bis(4-aminofenoksi) ftalonitril (1 g 2,92 mmol), 50ml saf su, 7ml HCl (% 37) ve ve C₂H₅OH ilave edilerek çözüldü. Karışımın sıcaklığı

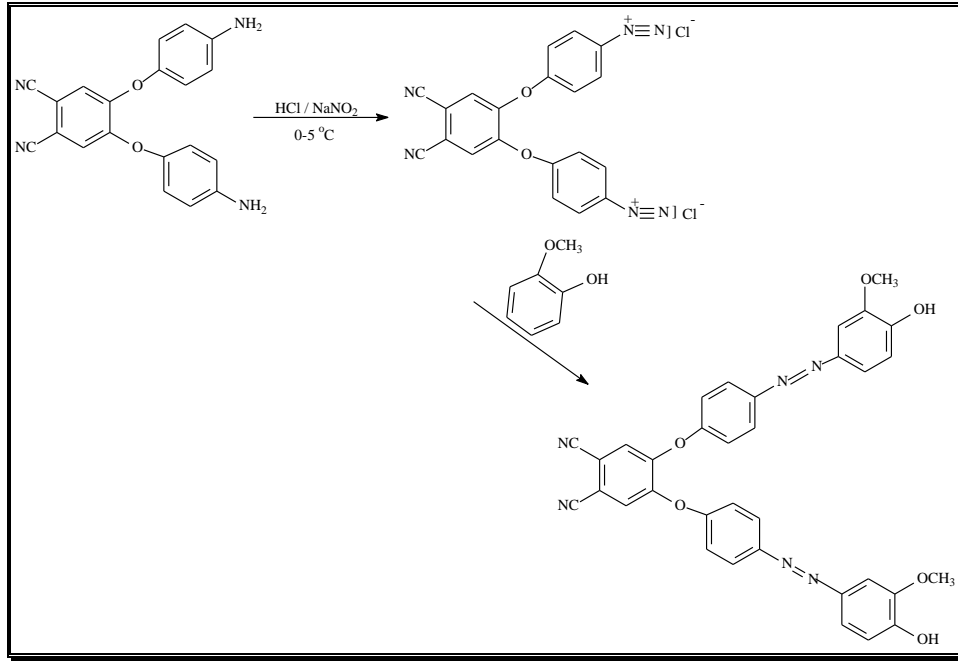
buz banyosunda 0-5 °C'ye düşürülerek elde edilen anilinyum çözeltisi üzerine NaNO₂'nin (0,40 g 5,84 mmol) 10 ml saf suda ki çözeltisi, sıcaklık 0-5 °C'yi geçmeyecek biçimde damla damla ilave edildi. Diazonyum tuzunun tamamen oluşması için çözelti bir süre daha soğukta karıştırıldı. Bu çözeltiliye rezorsinol'ün (0,64 g 5,84 mmol) NaOH'taki çözeltisi kısım kısım ilave edildi. Ortamın pH'sını nötralleştirmek için NaOH ilave edildi. Çöken bordo renkli madde süzüldü, kurutulup metanolde kristallendirilerek saflaştırıldı.



Şekil 2.3. 4,5-bis(((2,4-dihidroksi)azo-4-fenoksi))-1,2-disiyanobenzen sentezi (3)

2.6. 4-,5-bis(((4-hidroksi-2-metoksi)azo-4-fenoksi))-1,2-disiyanobenzen (4)

250 ml'lik bir beherde 4,5-bis(4-aminofenoksi) ftalonitril (1 g 2,92 mmol), 50ml saf su, 7ml HCl (% 37) ve ve C₂H₅OH ilave edilerek çözüldü. Karışımın sıcaklığı buz banyosunda 0-5 °C'ye düşürülerek elde edilen anilinyum çözeltisi üzerine NaNO₂'nin (0,40 g 5,84 mmol) 10 ml saf suda ki çözeltisi, sıcaklık 0-5 °C'yi geçmeyecek biçimde damla damla ilave edildi. Diazonyum tuzunun tamamen oluşması için çözelti bir süre daha soğukta karıştırıldı. Bu çözeltiliye guaiakol'ün (0,72 g 5,84 mmol) NaOH'taki çözeltisi kısım kısım ilave edildi. Ortamın pH'sını nötralleştirmek için NaOH ilave edildi. Çöken kahverengi madde süzüldü, kurutulup metanolde kristallendirilerek saflaştırıldı.

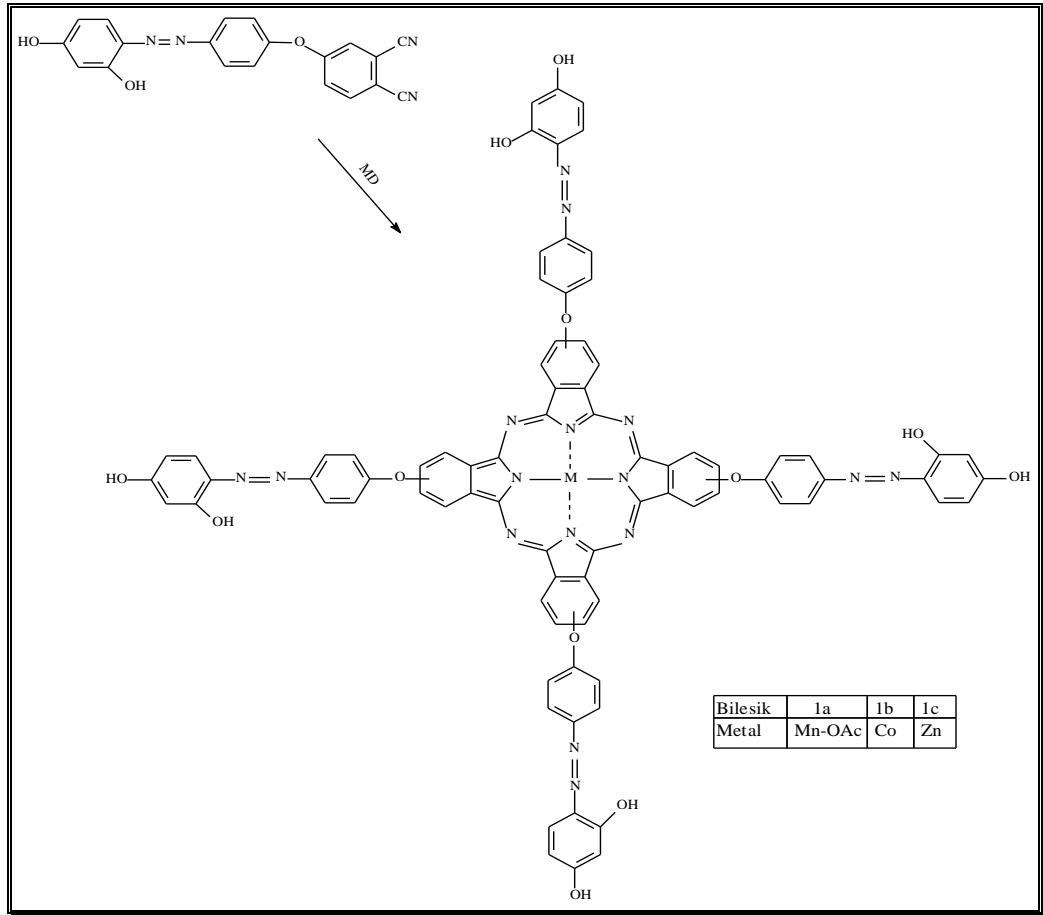


Şekil 2.4. 4,5-bis[[(4-hidroksi-2-metoksi)azo-4-fenoksi]-1,2-disiyanobenzen sentezi (4)

2.7. Ftalosiyanimlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi (1a-c)

Çeşitli metalleri (Mn, Co ve Zn) içeren ftalosiyanimlerin sentezi için genel yöntem aşağıdaki gibi uygulanmıştır.

Bileşik 1 (100 mg, 0,28 mmol) ve metal tuzlarından (Mn(AcO)₂, CoCl₂, Zn(AcO)₂) (0,070 mmol) alınıp 35 ml'lik mikrodalga tüplerine konuldu. Üzerine 5 ml DMF ve 2-3 damla DBU (1,8-diazabisiklo [5.4.0] undec-7-en) eklenip 10 dakika boyunca 600 W mikrodalgaya maruz bırakıldı (Kantar 2011 ve Özil 2013). Co ve Zn için yeşil, Mn için kırmızı renkli oluşan çözelti 250 ml buzlu suya döküldü ve ortamı nötralleştirmek için 2-3 damla HCl ilave edildi. Elde edilen Co ve Zn için yeşil, Mn için kırmızı renkli ürün etil alkol veya metil alkol (4x50 ml) kullanılarak yıkandı. Sentezlenen bütün ftalosiyanimlerin DMF ve DMSO'da çözünmelerine karşın dötero-DMSO'da çözünürlükleri düşüktür.

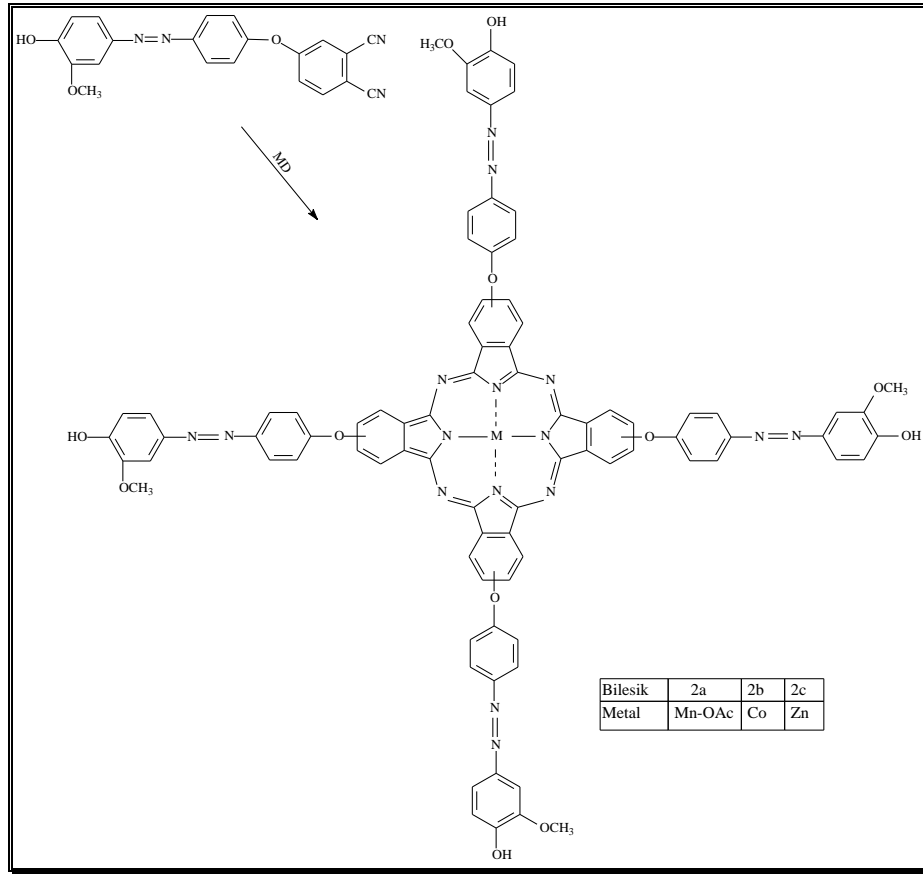


Şekil 2.5. 4-((2,4-dihidroksi)azo-4-fenoxy)-1,2-disiyanobenzen'den MPC Sentezi

2.8. Ftalosiyanın Mikrodalga Yardımlı Sentezi (2a-c)

Çeşitli metalleri (Mn, Co ve Zn) içeren ftalosiyanın sentezi için genel yöntem aşağıdaki gibi uygulanmıştır.

Bileşik **2** (100 mg, 0,27 mmol) ve metal tuzlarından stokiometrik miktarlarda ($Mn(AcO)_2$, $CoCl_2$, $Zn(AcO)_2$) alınıp 35 ml'lik mikrodalga tüplerine konuldu. Üzerine 5 ml DMF ve 2-3 damla DBU (1,8-diazabisiklo [5.4.0] undec-7-en) eklenip 10 dakika boyunca 600 W mikrodalgaya maruz bırakıldı (Kantar 2011 ve Özil 2013). Co ve Zn için oluşan yeşil ve Mn için oluşan kırmızı renkli çözelti 250 ml buzlu suya döküldü ve ortamı nötralleştirmek için 2-3 damla HCl ilave edildi. Elde edilen Co ve Zn için yeşil, Mn için kırmızı renkli ürün etil alkol veya metil alkol (4x50 ml) kullanılarak yıkandı. Sentezlenen bütün ftalosiyanınler DMF ve DMSO'da çözümlerine karşın dötero-DMSO'da çözünürlükleri düşüktür.

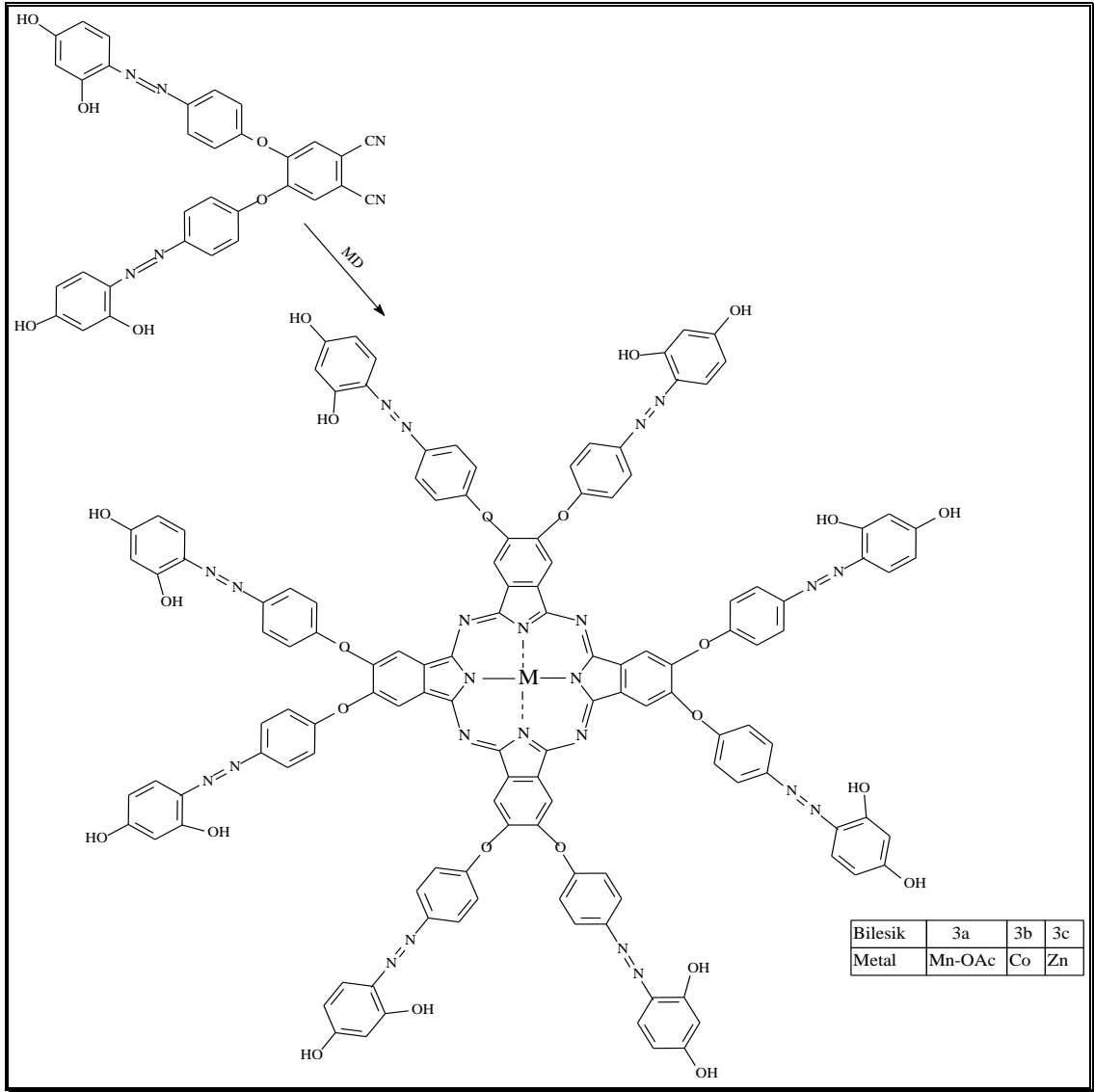


Şekil 2.6. 4-[[[(4-hidroksi-2-metoksi)azo-fenoksi]-1,2-disiyanobenzen]'de MPC Sentezi

2.9. Ftalosiyanın Mikrodalga Yardımlı Sentezi (3a-c)

Çeşitli metalleri (Mn, Co ve Zn) içeren ftalosiyanın sentezi için genel yöntem aşağıdaki gibi uygulanmıştır.

Bileşik 3 (100 mg, 0,17 mmol) ve metal tuzlarından stokiometrik miktarlarda ($Mn(AcO)_2$, $CoCl_2$, $Zn(AcO)_2$) alınıp 35 ml'lik mikrodalga tüplerine konuldu. Üzerine 5 ml DMF ve 2-3 damla DBU (1,8-diazabisiklo [5.4.0] undec-7-en) eklenip 10 dakika boyunca 600 W mikrodalgaya maruz bırakıldı (Kantar 2011 ve Özil 2013). Co ve Zn için oluşan yeşil ve Mn için oluşan kırmızı renkli çözelti 250 ml buzlu suya döküldü ve ortamı nötralleştirmek için 2-3 damla HCl ilave edildi. Elde edilen Co ve Zn için yeşil, Mn için kırmızı renkli ürün etil alkol veya metil alkol (4x50 ml) kullanılarak yıkandı. Sentezlenen bütün ftalosiyanınler DMF ve DMSO'da çözünmelerine karşın dötero-DMSO'da çözünürlükleri düşüktür.



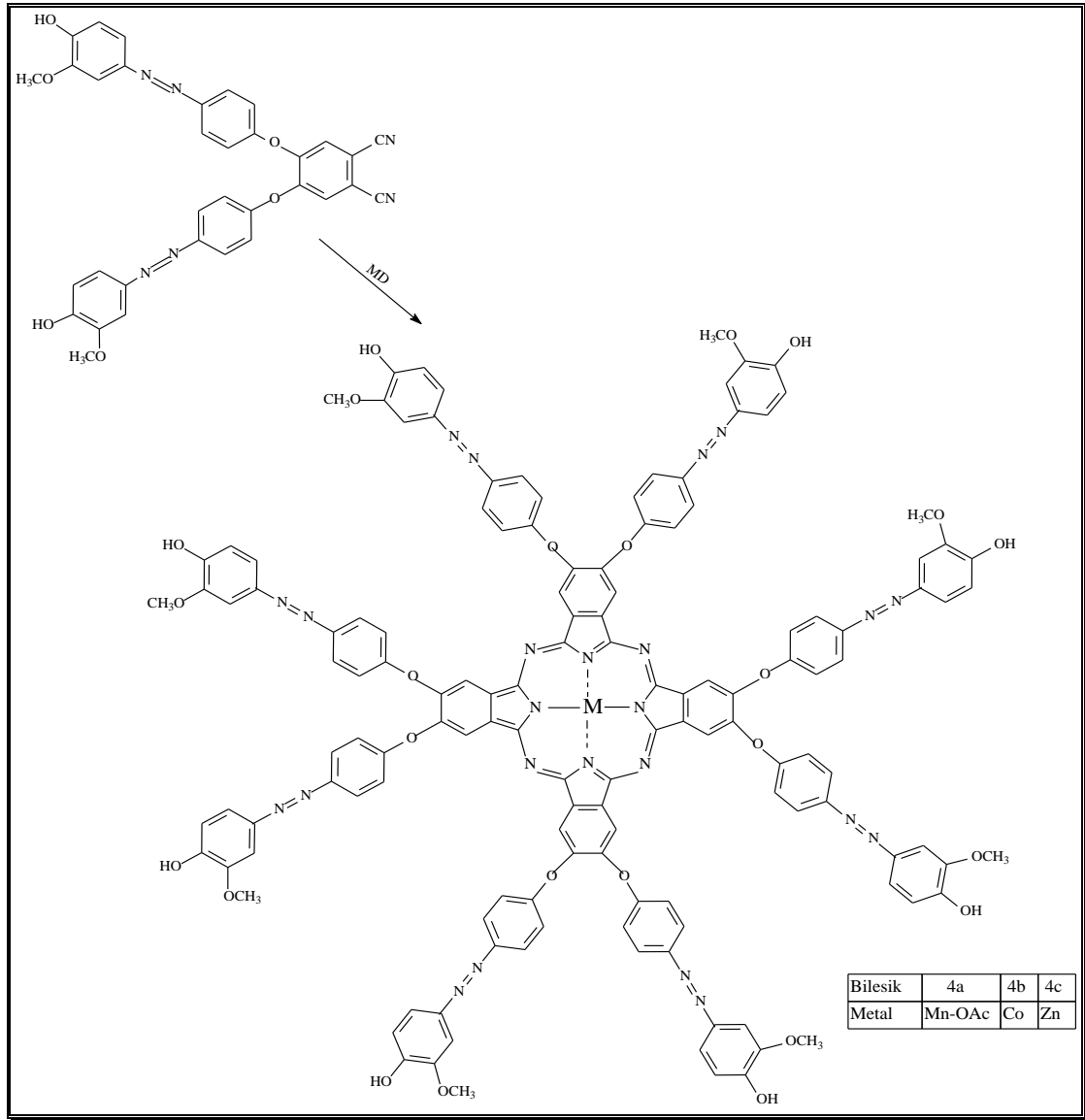
Şekil 2.7. 4,5-bis[[(2,4-dihidroksi)azo-4-fenoxy]-1,2-disiyano]benzen'den MPc Sentezi

2.10. Ftalosiyanın Mikrodalga Yardımlı Sentezi (4a-c)

Çeşitli metalleri (Mn, Co ve Zn) içeren ftalosiyanın sentezi için genel yöntem aşağıdaki gibi uygulanmıştır.

Bileşik **4** (100 mg, 0,16 mmol) ve metal tuzlarından stokiometrik miktarlarda ($Mn(AcO)_2$, $CoCl_2$, $Zn(AcO)_2$) alınıp 35 ml'lik mikrodalga tüplerine konuldu. Üzerine 5 ml DMF ve 2-3 damla DBU (1,8-diazabisiklo [5.4.0] undec-7-en) eklenip 10 dakika boyunca 600 W mikrodalgaya maruz bırakıldı (Kantar 2011 ve Özil 2013). Co ve Zn için oluşan yeşil ve Mn için oluşan kırmızı renkli çözelti 250 ml buzlu suya döküldü ve ortamı nötraleştirmek için 2-3 damla HCl ilave edildi. Elde edilen Co ve Zn için yeşil, Mn için kırmızı renkli ürün etil alkol veya metil alkol (4x50 ml) kullanılarak yıkandı.

Sentezlenen bütün ftalosiyeninler DMF ve DMSO'da çözünmelerine karşın dötero-DMSO' da çözünlükleri düşüktür.



Şekil 2.8. 4,5-bis[[(4-dihidroksi-2-metoksi)azo-4-fenoksi]-1,2-disiyano]benzen'den MPC Sentezi

2.11. Agregasyon Çalışmaları

Ftalosiyeninler, yüksek π - konjugasyonuna ve düzlemsel makrohalkaya sahip olduklarından agregasyon (toplanma, kümelenme) yapan bileşiklerdir.

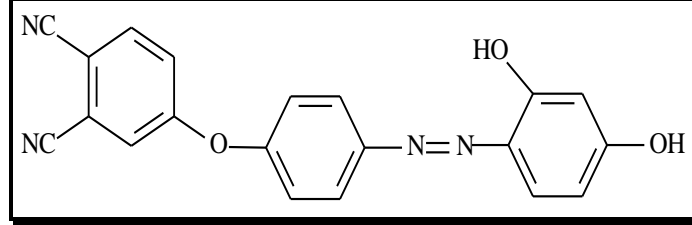
Agregasyon çalışmalarında ilk olarak, çinko ftalosiyeninlerin konsantrasyon değişimine karşı agregasyon davranışları, UV/Vis spektrumları kullanılarak, incelendi. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan ftalosiyenin çözeltileri belirli oranlarda seyreltilerek UV/Vis spektrumları alındı.

Bu amaçla DMF içinde, bileşik **1** için $1,9 \cdot 10^{-4} \text{M}$; bileşik **2** $1,9 \cdot 10^{-4} \text{M}$; bileşik **3** için $4,8 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ve bileşik **4** için $1,6 \cdot 10^{-4} \text{M}$ 'lık çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltiler kademeli olarak seyreltilerek konsantrasyonlarındaki değişimin karakteristik Q bandları üzerine etkileri UV/Vis spektroskopisi kullanılarak incelendi.

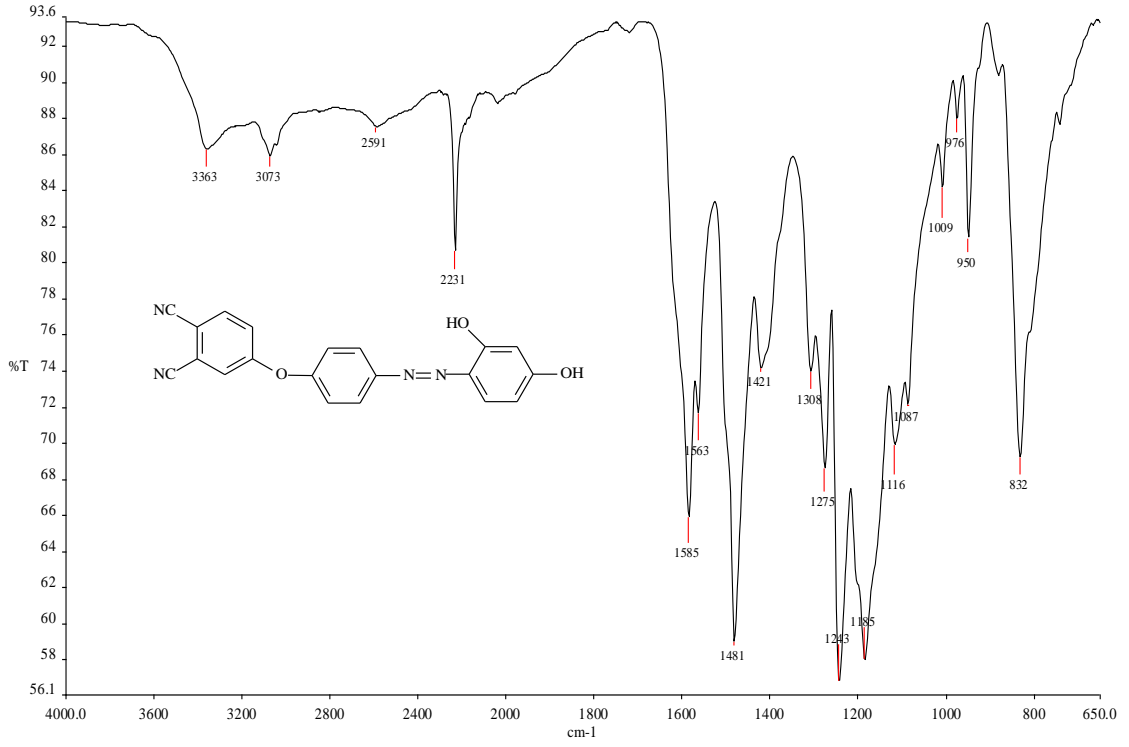
Agregasyon davranışlarını incelemek amacıyla yapılan ikinci çalışmada ise Co ve Zn ftalosiyanınların 10^{-5}M konsantrasyonda hazırlanan çözeltilerine %20, %40, %60, %80 oranında su ilave edilerek polarite artışının agregasyon özellikleri üzerine etkileri UV/Vis spektrumları alınarak karşılaştırılmıştır.

3. BULGULAR

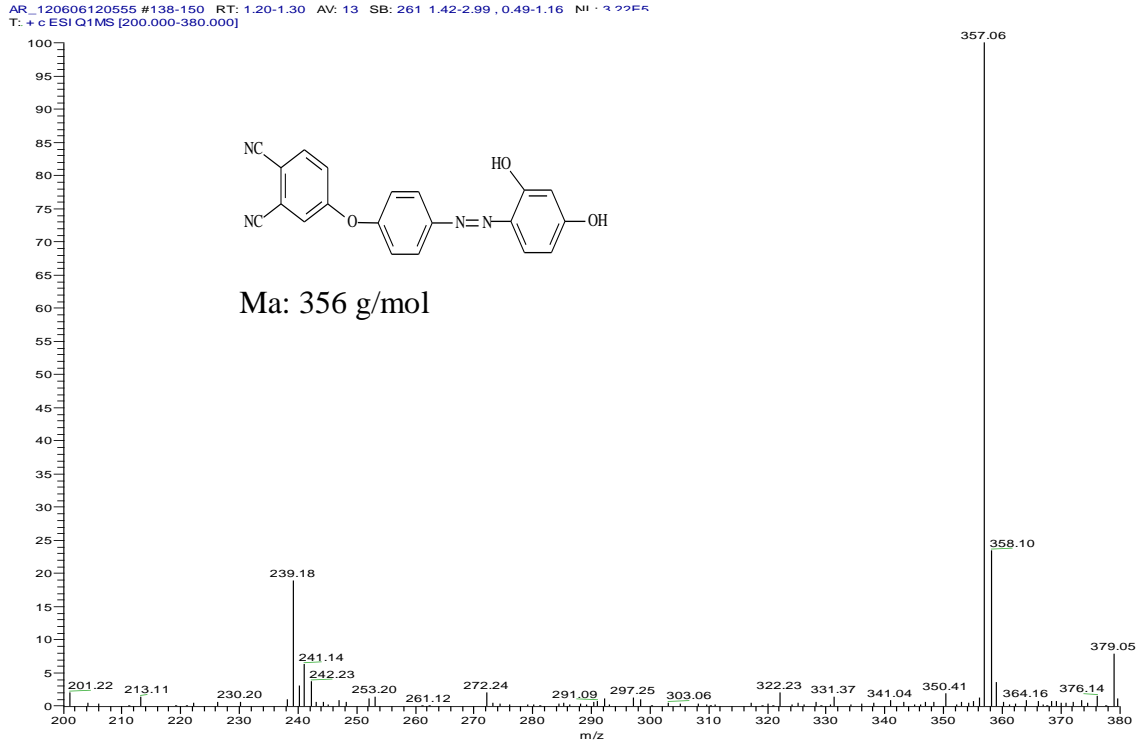
3.1. Bileşik 1



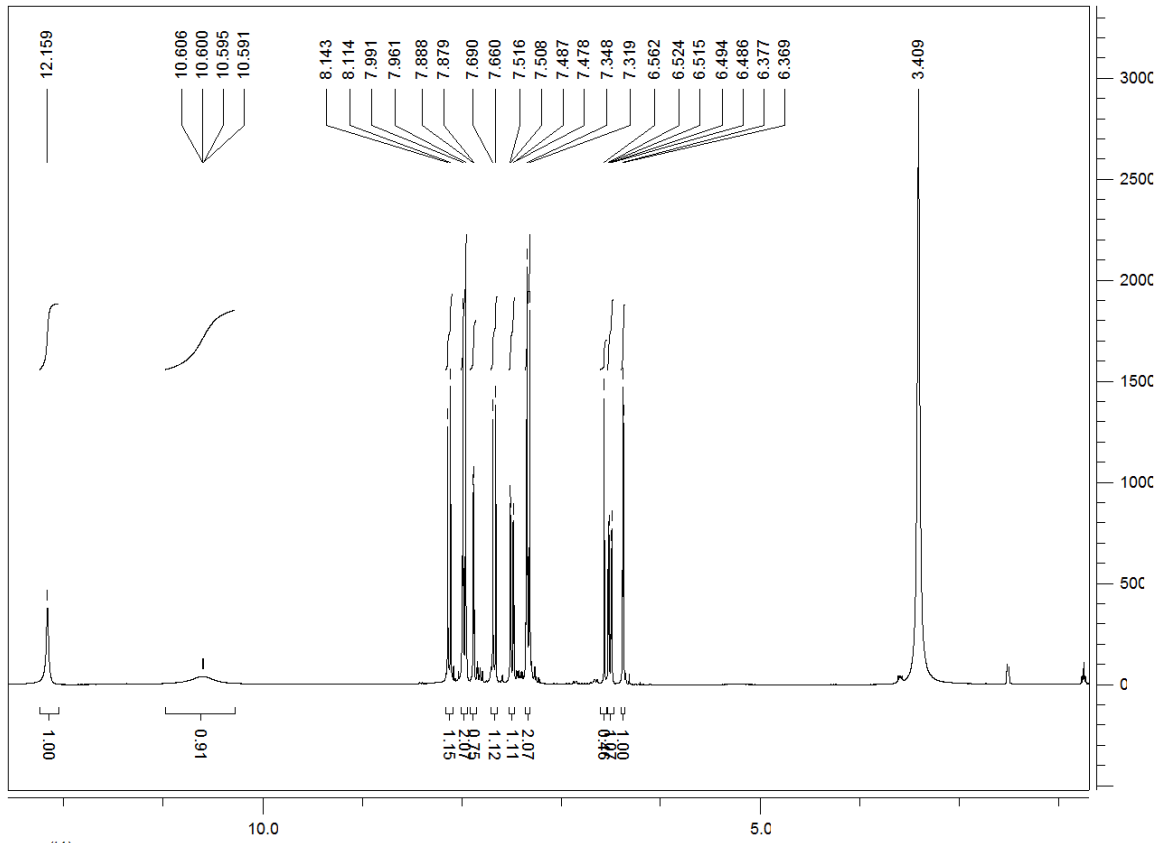
Ürün	: C ₂₀ H ₁₂ N ₄ O ₃
Molekül ağırlığı	: 356 g/mol
Renk	: Kırmızı
E.N	: 211-213 °C
Verim	: % 72
Çözünürlük	: alkol, etil asetat, kloroform, DMF, DMSO
MS (m/z, METANOL)	: 357,07 (M+1)
FTIR (v_{max}/cm⁻¹)	:3363 (Ar-OH yayvan), 3073 (Ar-CH), 2231 (CN), 1585-1563- 1481 (Ar), 1421 (N=N), 1243 (Ar-O-Ar)
¹H-NMR (400 MHz, DMSO)	:12.15 (1H, s, OH), 10.60 (1H, s, OH), 8.64-6.36 (10H, Ar-CH)
¹³C-NMR (400 MHz, DMSO)	:163.53, 160.93, 156.84, 155.62, 150.19, 148.70, 136.82, 132.77, 129.64, 124.43, 123.66, 123.13, 121.36, 117.27, 116.11 (CN), 115.82 (CN), 109.57, 109.22, 103.47



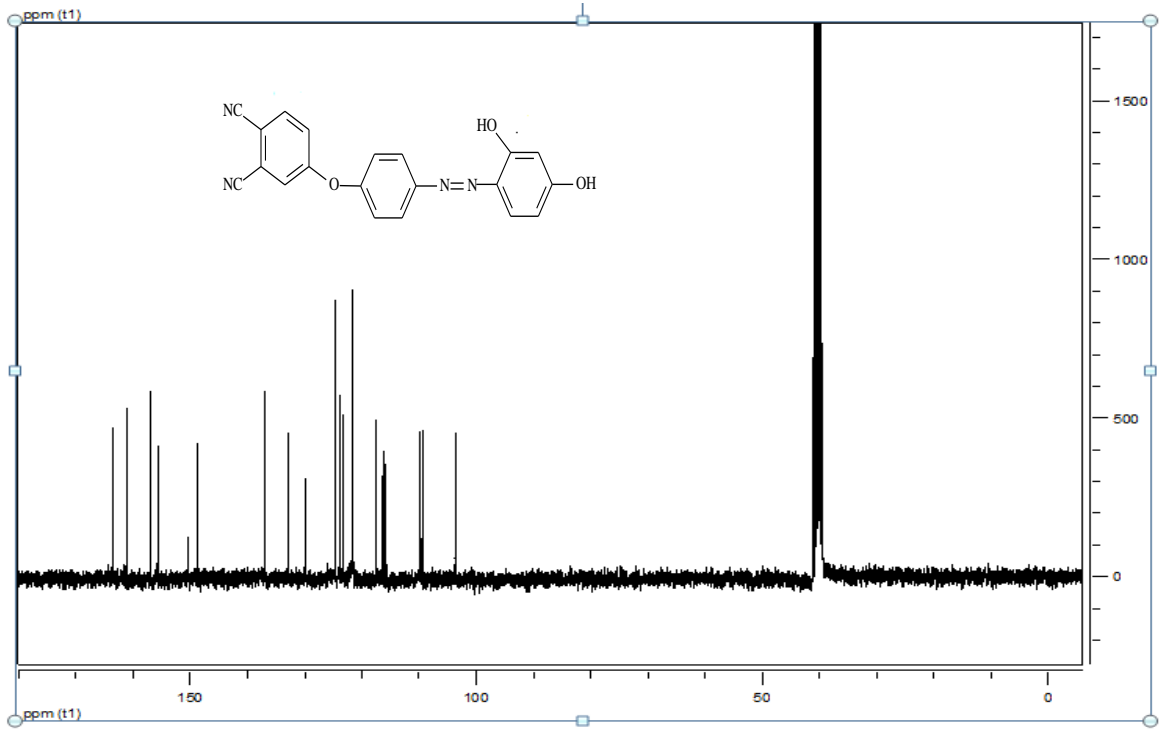
Şekil 3.1. 1 Numaralı Bileşiğe ait FT-IR Spektrumu



Şekil 3.2. 1 Numaralı Bileşiğe ait Kütle Spektrumu

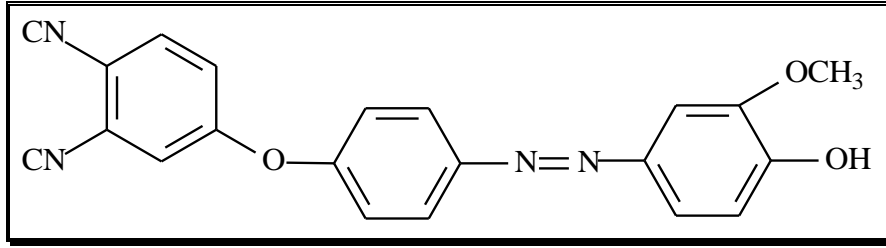


Şekil 3.3. 1 Numaralı Bileşiğe ait ^1H -NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6)

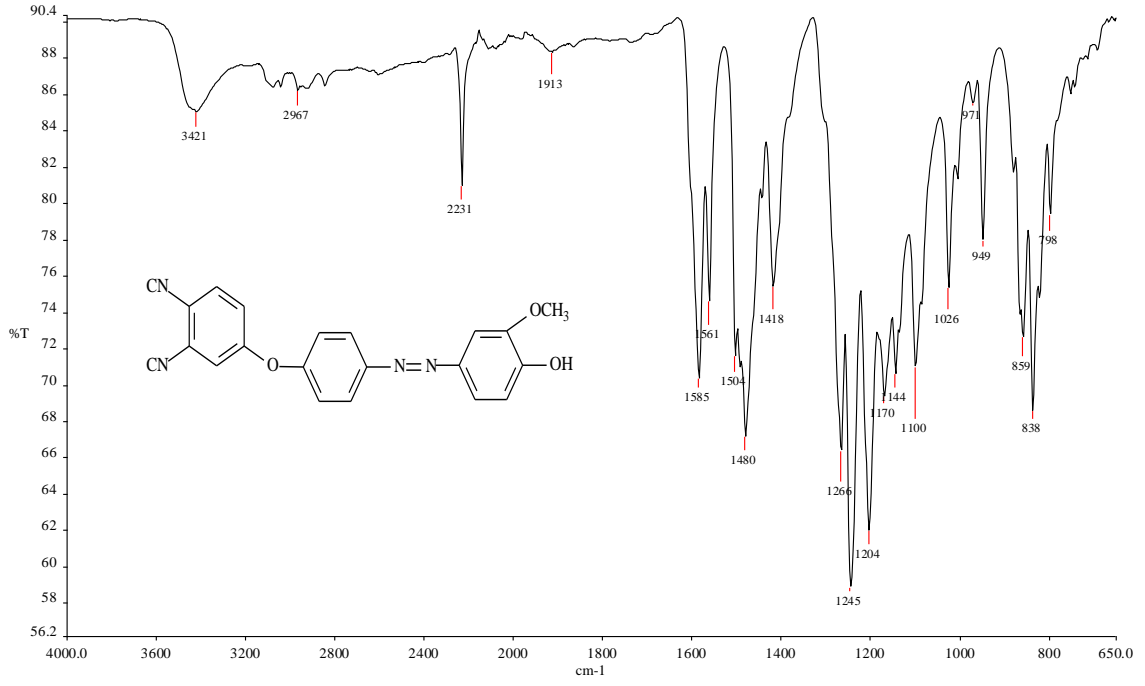


Şekil 3.4. 1 Numaralı Bileşiğe ait ^{13}C -NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6)

3.2. Bileşik 2

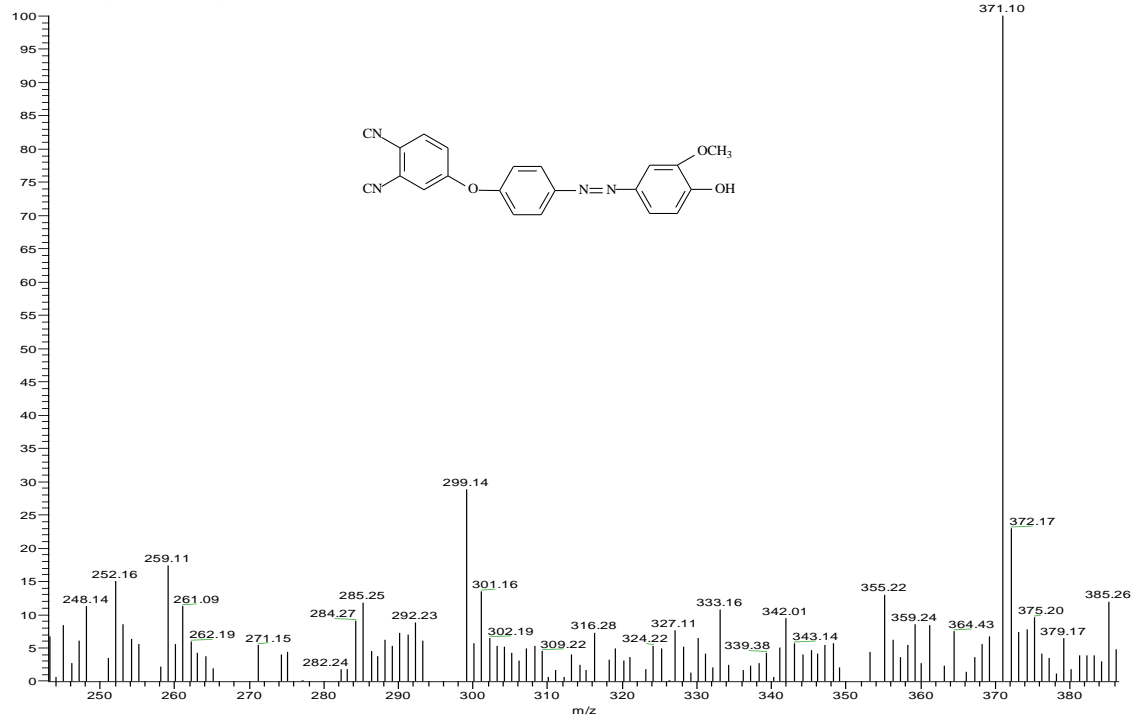


Ürün	: C ₂₁ H ₁₄ N ₄ O ₃
Molekül ağırlığı	: 370 g/mol
Renk	: Kahverengi
E.N	: 185-188 °C
Verim	: % 65
Çözünürlük	: alkol, etil asetat, kloroform, DMF, DMSO
MS (m/z, METANOL)	: 371,10 (M+1)
FTIR (v_{max}/cm⁻¹)	:3421 (Ar-OH), 2967 (Ar-CH), 2231 (CN), 1585-1561-1480 (Ar), 1418 (N=N), 1266 (Ar- O-Ar), 1100 (O-CH ₃).
¹H-NMR (400 MHz, DMSO)	:10.06 (1H, s, OH), 8.16-6.97 (10H, Ar-CH), 3.87 (OCH ₃).
¹³C-NMR (400 MHz, DMSO)	:160.84, 156.03, 151.26, 149.84, 148.86, 145.73, 136.86, 124.83, 123.85, 123.32, 121.21, 117.30, 116.34, 115.83 (CN), 115.75 (CN), 109.33,103.49, 56.05(OCH ₃)

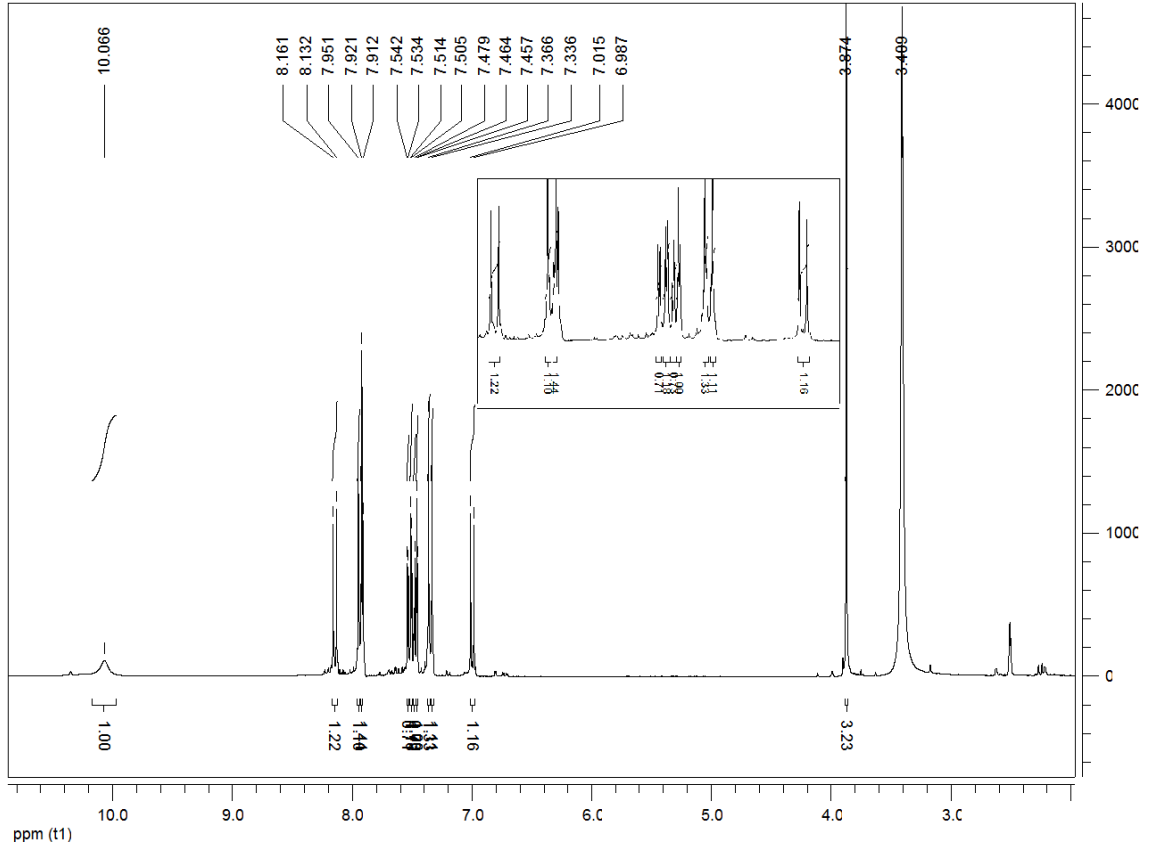


Şekil 3.5. 2 Numaralı Bileşiğe ait FT-IR Spektrumu

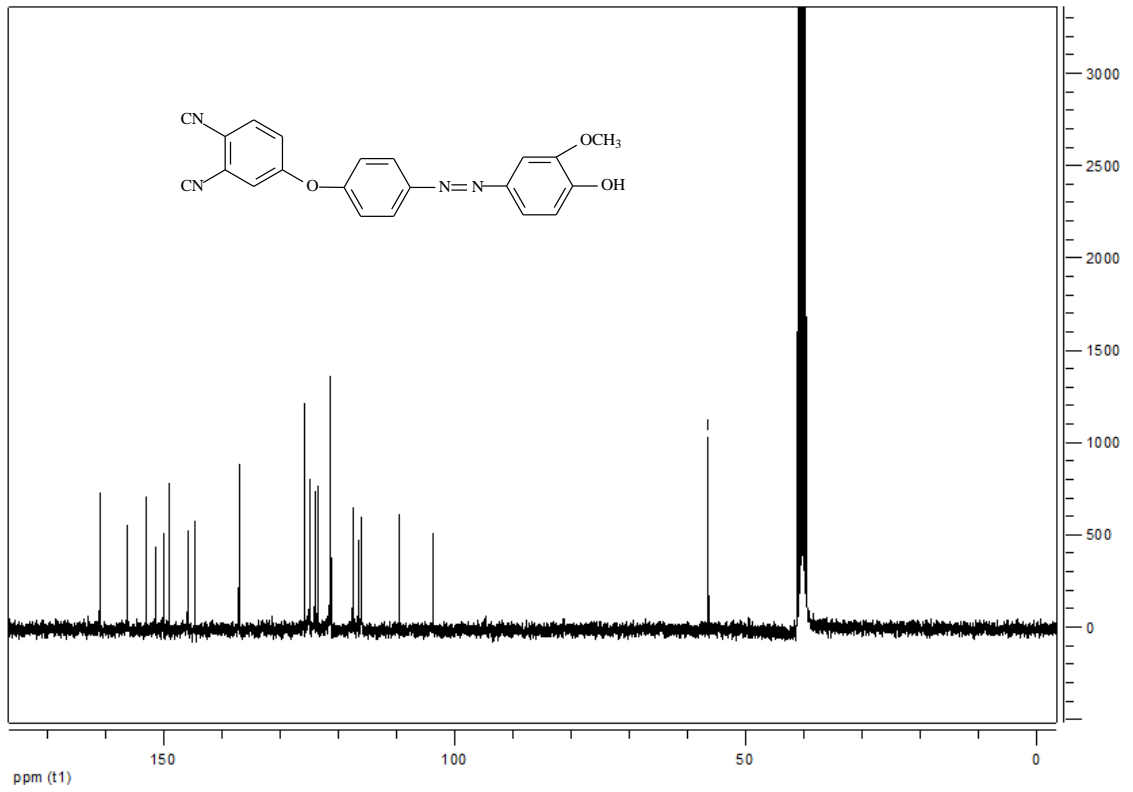
AGU-K-20062012 #177-186 RT: 1.53-1.60 AV: 10 SB: 78 1.35-1.48, 1.65-2.17 NL: 4 06F4
T: + c ESI Q1MS [241.000-400.000]



Şekil 3.6. 2 Numaralı Bileşiğe ait Kütle Spektrumu

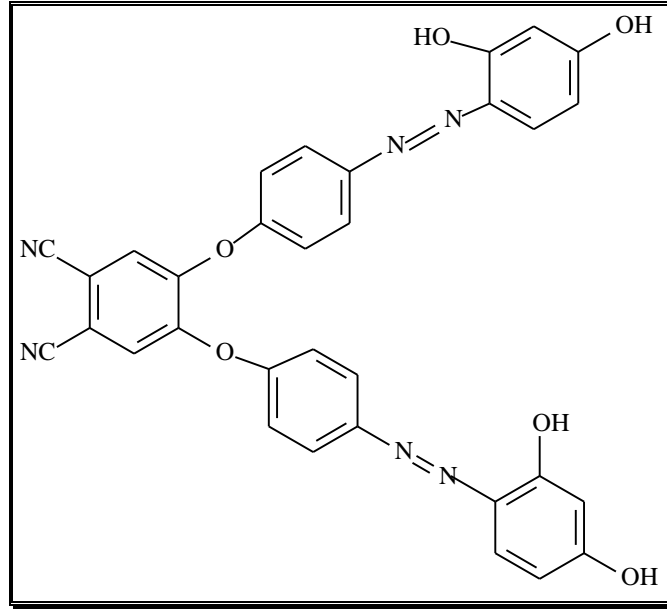


Şekil 3.7. 2 Numaralı Bileşiğe ait ^1H -NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO- d_6)

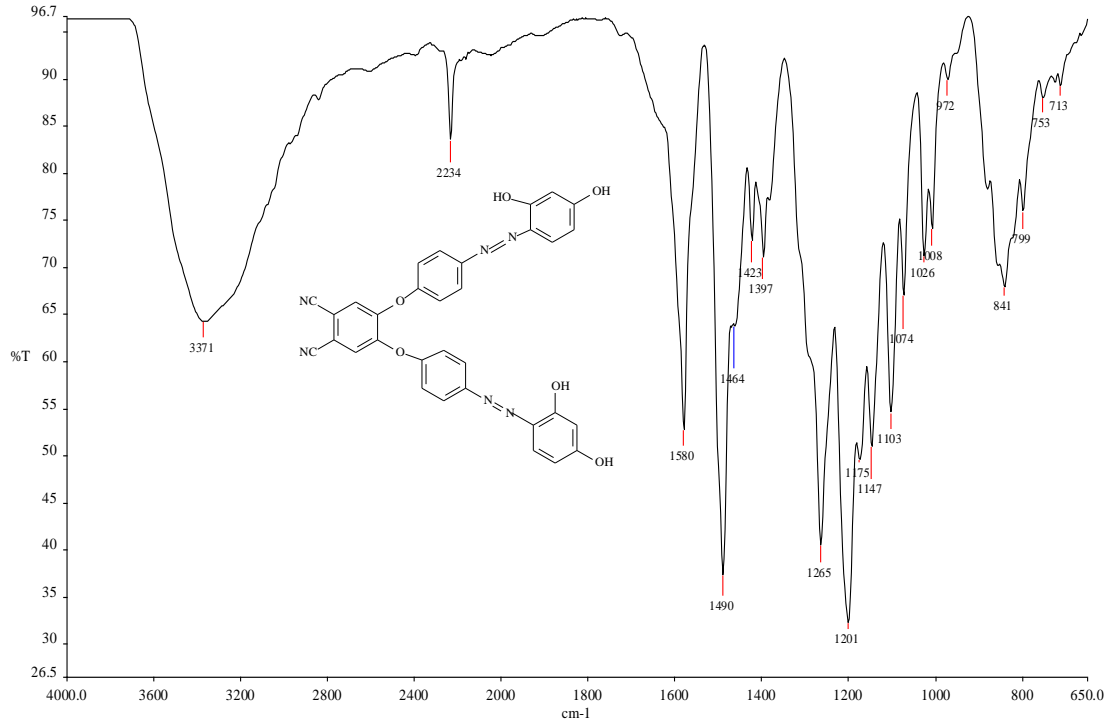


Şekil 3.8. 2 Numaralı Bileşiğe ait ^{13}C -NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO- d_6)

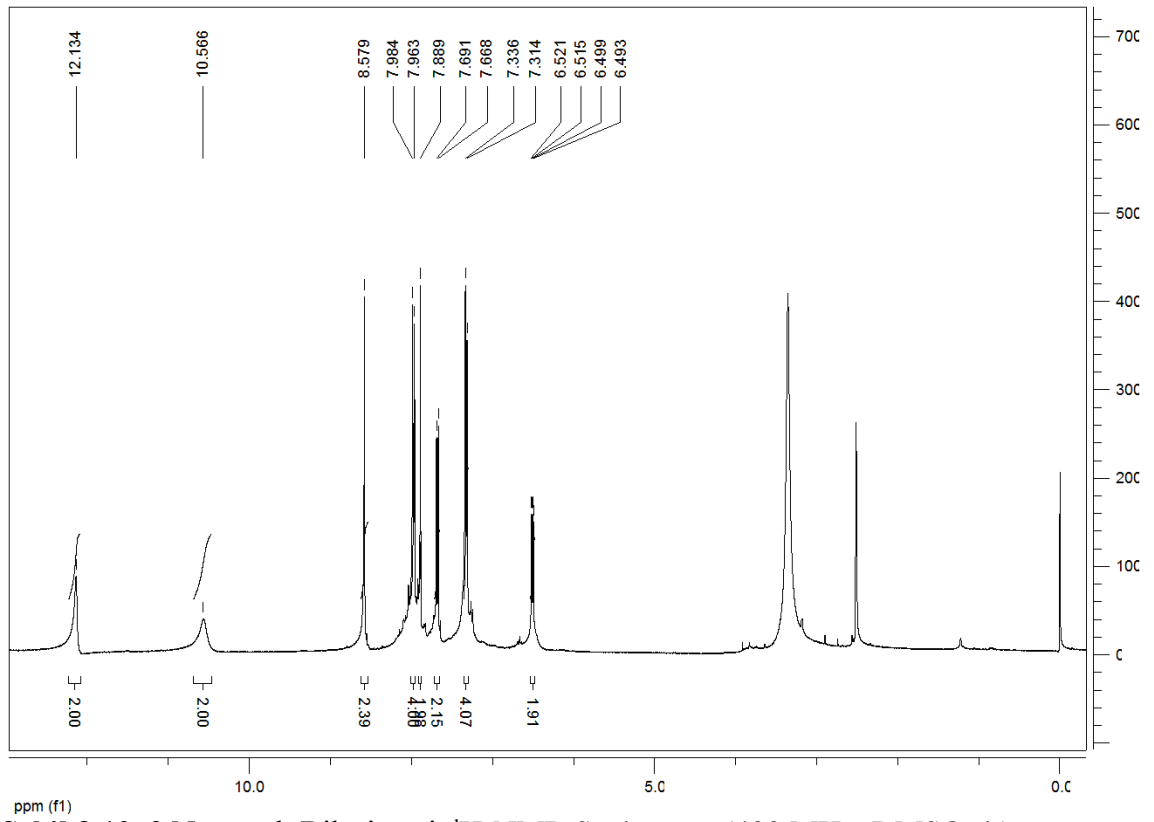
3.3. Bileşik 3



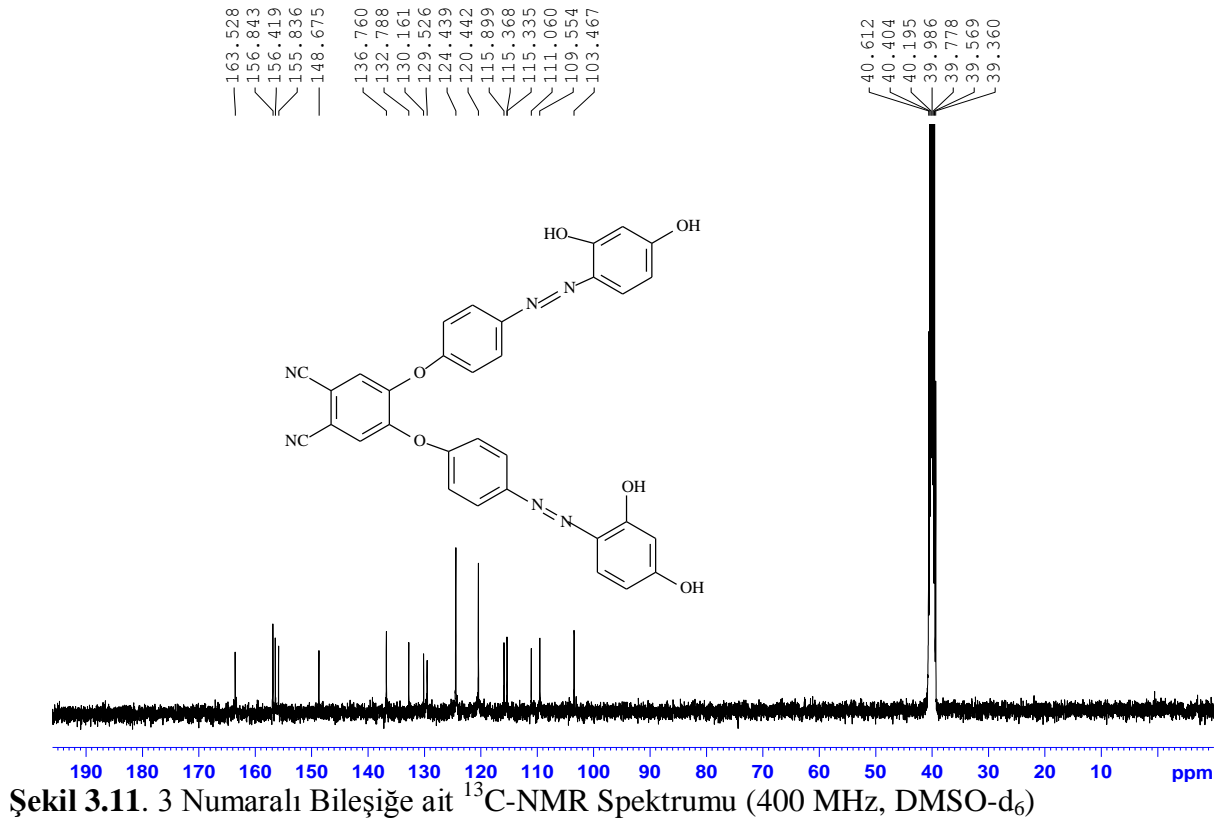
Ürün	: C ₃₂ H ₂₀ N ₆ O ₆
Molekül ağırlığı	: 584 g/mol
Renk	: Kırmızı
E.N	: 229-232 °C
Verim	: % 60
Çözünürlük	: alkol, etil asetat, kloroform, DMF, DMSO
FTIR (v_{max}/cm⁻¹)	:3371 (Ar-OH yayvan), 2234 (CN), 1580-1490 (Ar), 1423 (N=N), 1201 (Ar-O-Ar).
¹H-NMR (400 MHz, DMSO)	:12.13 (2H, OH), 10.55 (2H, s, OH), 8.57-6.37 (16H, Ar-CH).
¹³C-NMR (400 MHz, DMSO)	:163.52, 156.84, 156.41, 155.83, 148.67, 136.76, 132.78, 130.16, 129.52, 124.43, 120.44, 115.89 (CN), 115.36 (CN), 111.06, 109.55, 103.46.



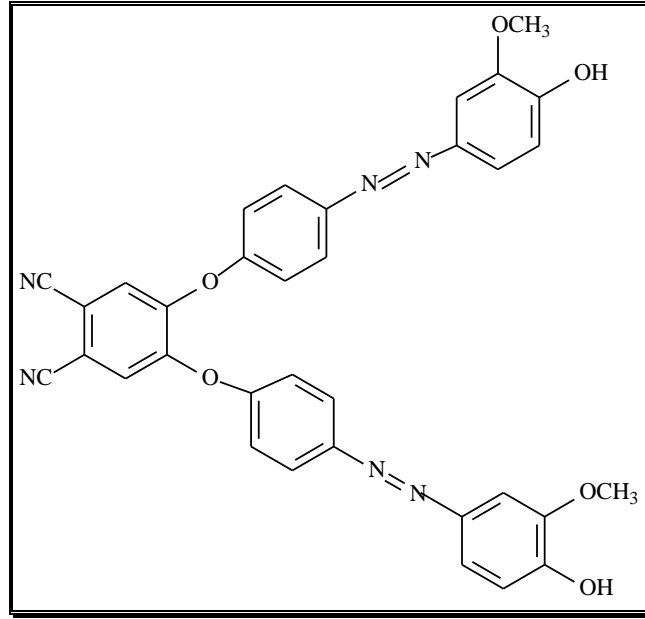
Şekil 3.9. 3 Numaralı Bileşiğe ait FT-IR Spektrumu



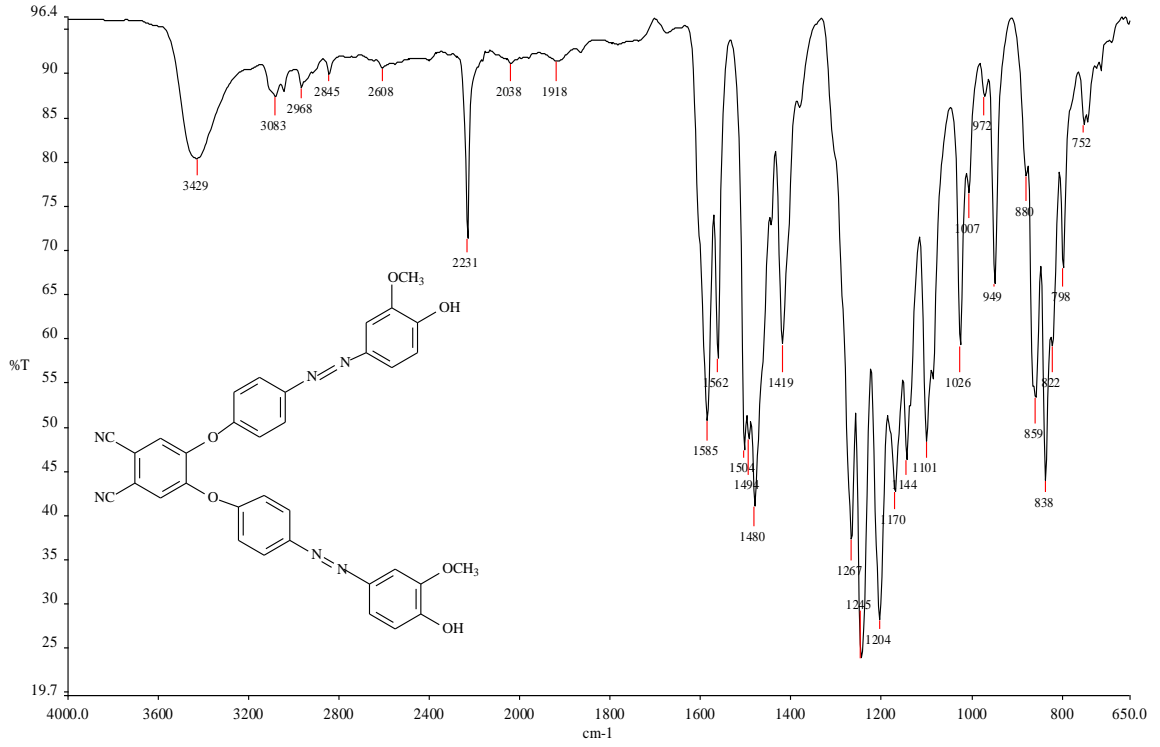
Şekil 3.10. 3 Numaralı Bileşiğe ait ¹H-NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-d₆)



3.4. Bileşik 4

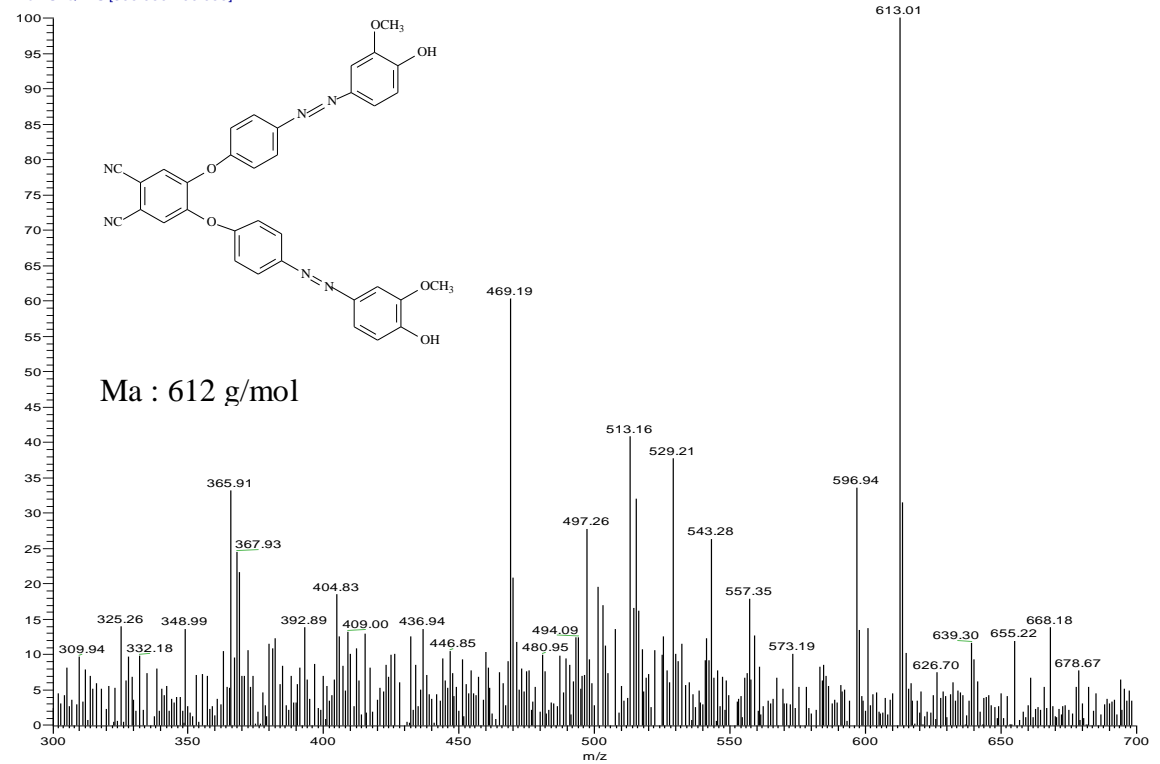


Ürün	: C ₃₂ H ₂₀ N ₆ O ₆
Molekül ağırlığı	: 612 g/mol
Renk	: Kahverengi
E.N	: 214-216 °C
Verim	: % 60
Çözünürlük	: alkol, etil asetat, kloroform, DMF, DMSO
MS (m/z, METANOL)	: 613.01 (M+1)
FTIR (v_{max}/cm⁻¹)	: 3429 (Ar-OH), 3083 (Ar-CH), 2232 (CN), 1586-1562-1480 (Ar), 1419 (N=N), 1245 (Ar- O-Ar), 1101 (O-CH ₃).
¹H-NMR (400 MHz, DMSO)	: 10.07 (1H, s, OH), 8.59-6.98 (16H, Ar-CH), 3.90 (OCH ₃).
¹³C-NMR (400 MHz, DMSO)	: 156.28, 156.21, 151.38, 149.78, 148.89, 145.69, 136.79, 130.33, 124.80, 124.75, 121.04, 120.22, 115.92, 115.76 (CN), 111.20, 103.49, 56.49-56.048 (m-OCH ₃).

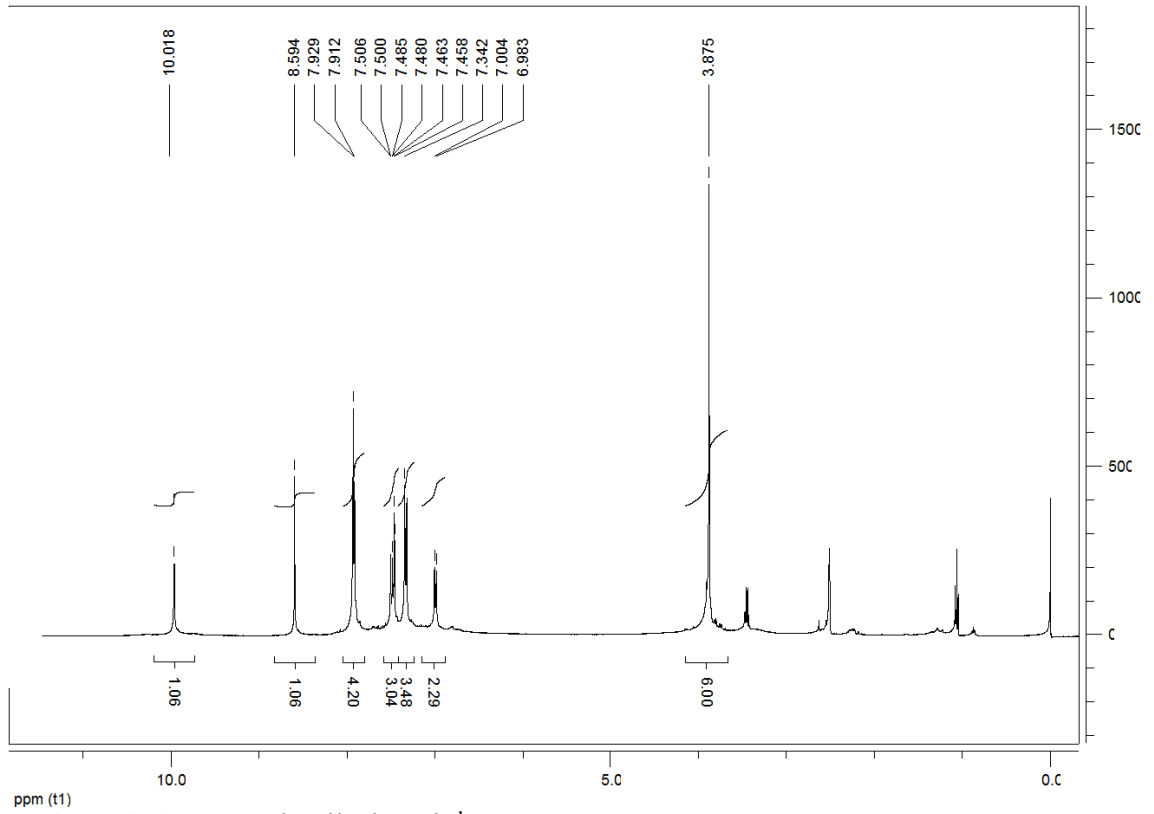


Şekil 3.12. 4 Numaralı Bileşiğe ait FT-IR Spektrumu

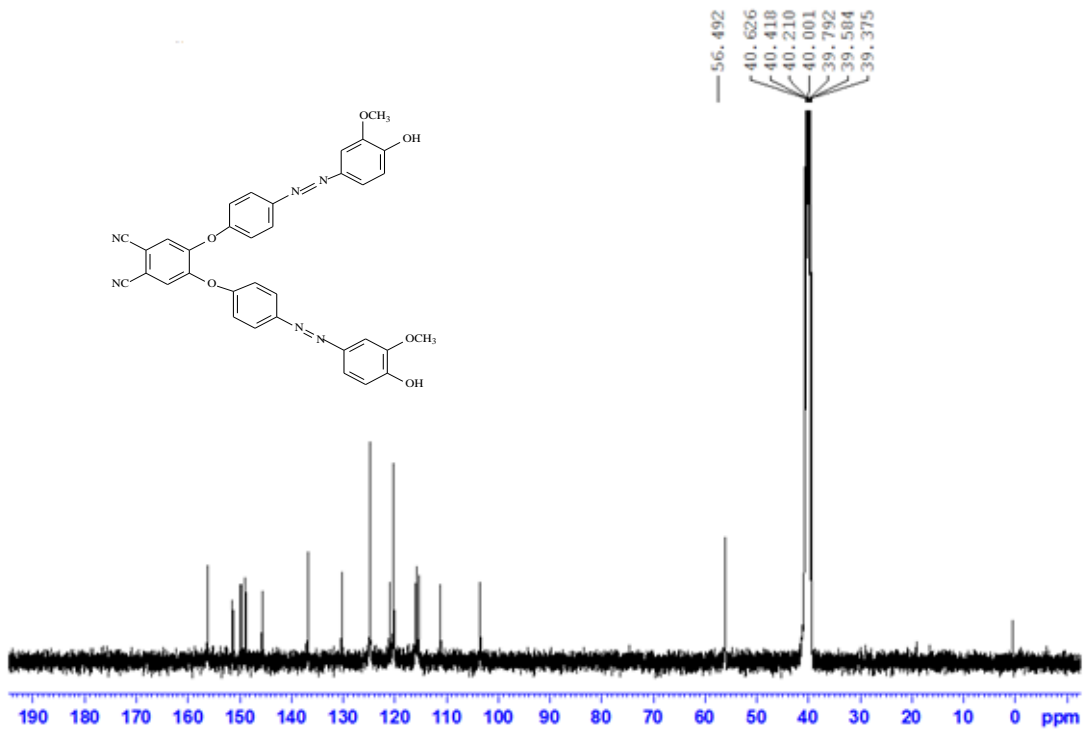
ACIGU-09102012-4 #40-66 RT: 0.34-0.57 AV: 27 SB: 146 0.66-1.63 , 0.02-0.30 NL: 6.25E4
T: + c ESI Q1MS [300.000-700.000]



Şekil 3.13. 4 Numaralı Bileşiğe ait Kütle Spektrumu

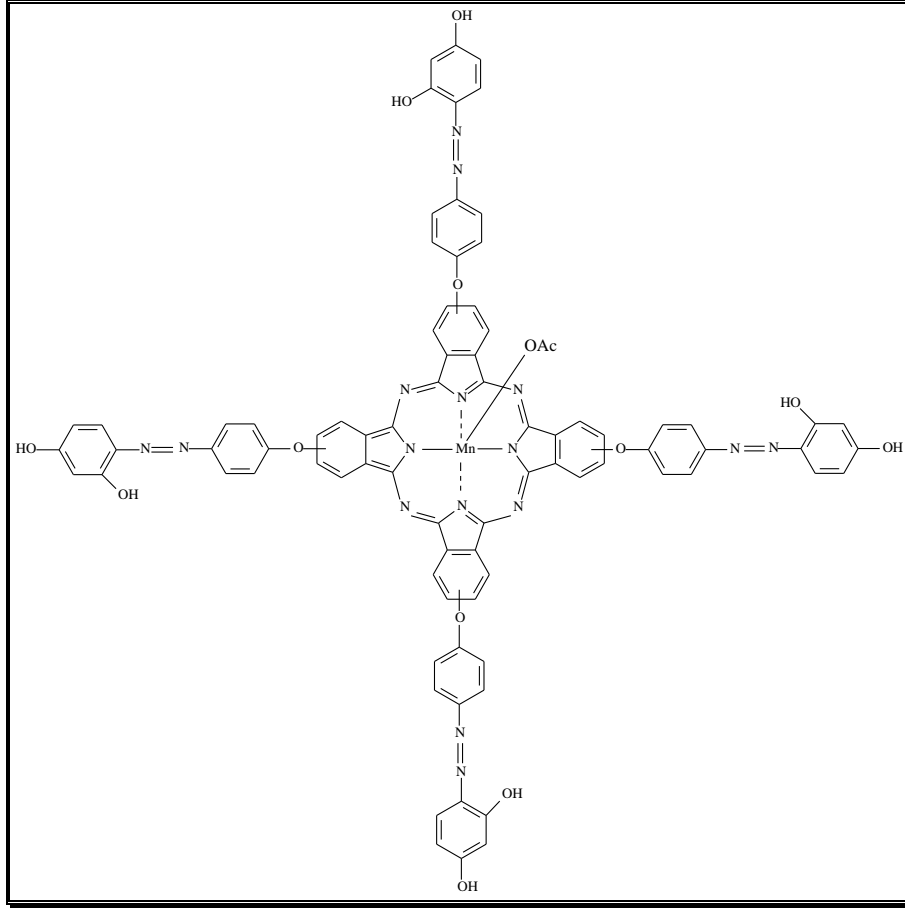


Şekil 3.14. 4 Numaralı Bileşiğe ait ^1H -NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6)



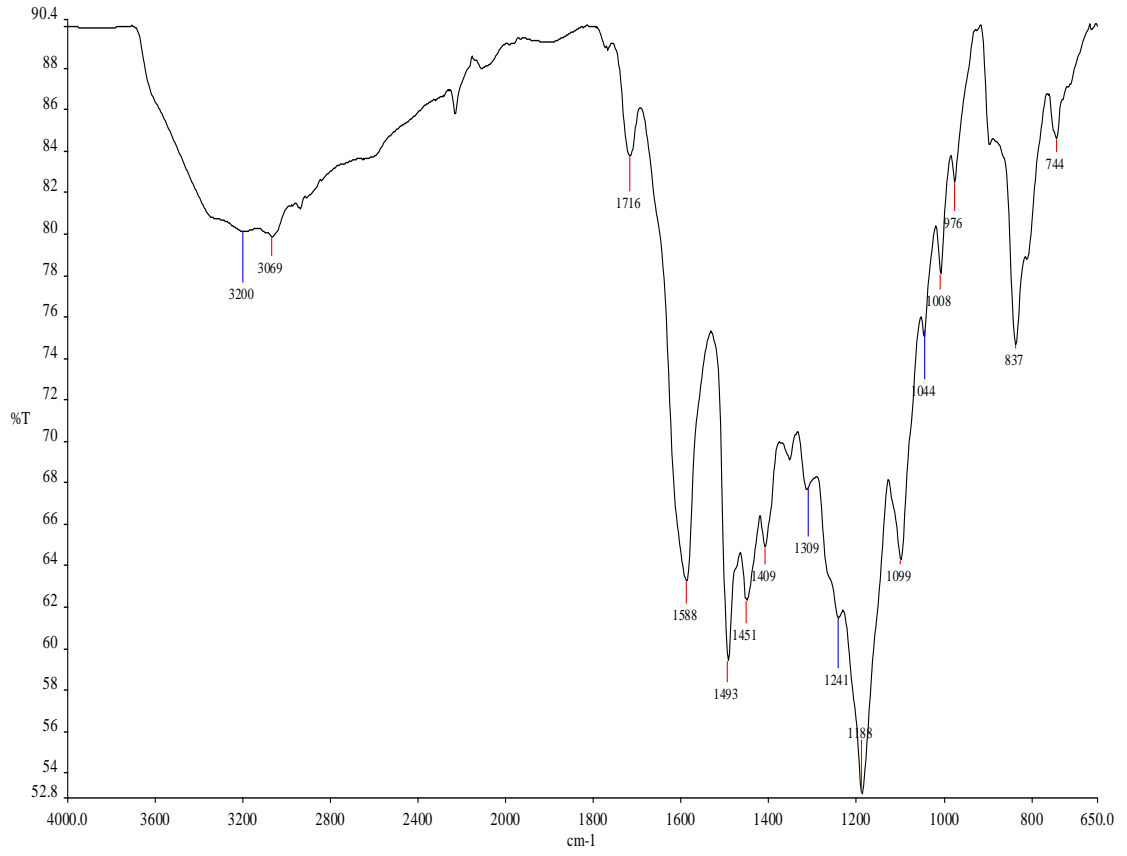
Şekil 3.15. 4 Numaralı Bileşiğe ait ^{13}C -NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6)

3.5. Bileşik 1'den Sentezlenen Ftalosiyaninler (1a-c)

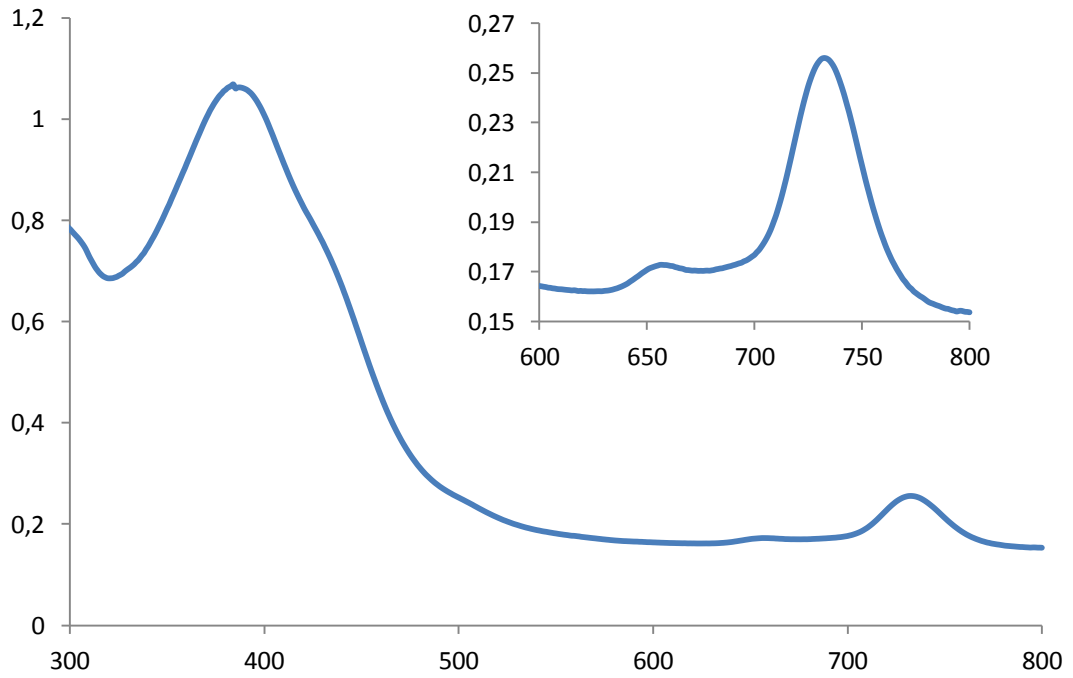


Mangan Ftalosiyanin

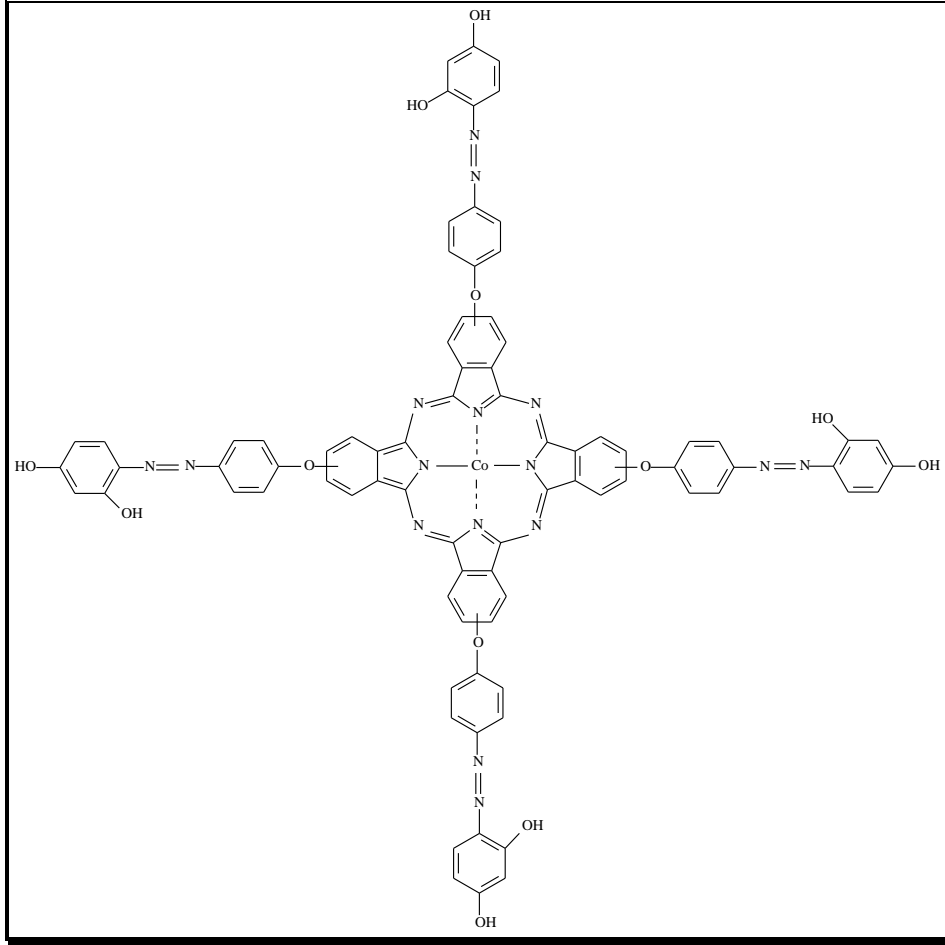
Ürün	: C ₈₂ H ₅₁ O ₁₄ Mn
Molekül ağırlığı	: 1480.25 g/mol
Renk	: Kırmızı-Kahverengi
E.N	: > 200 °C
Verim	: % 65
Çözünürlük	: DMF, DMSO
FTIR (v _{max} /cm ⁻¹)	:3200 (OH), 1716 (O-Ac), 1588 (C=C), 1493, 1451, 1409 (-N=N-), 1188 (Ar-O-Ar), 1099, 837.
UV/Vis (λ _{max} /nm, DMSO)	: 387, 661, 732.



Şekil 3.16. 1a Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu

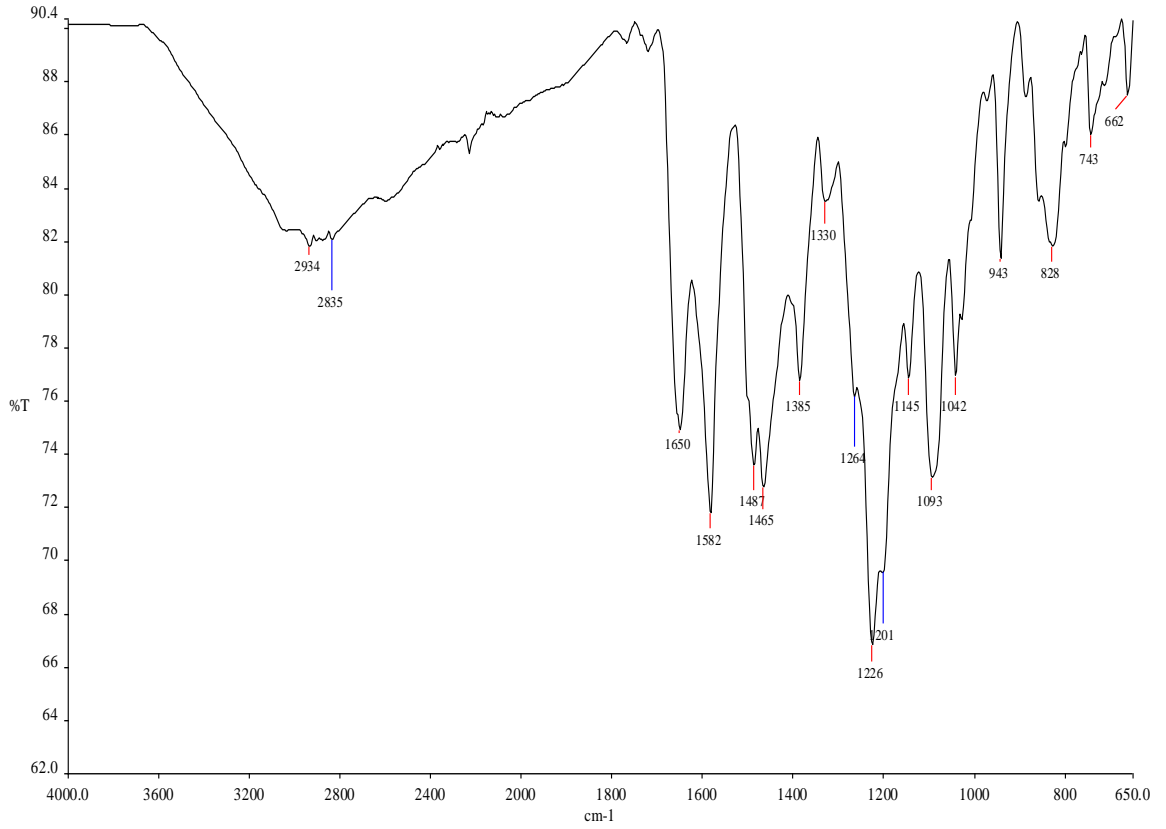


Şekil 3.17. 1a Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu

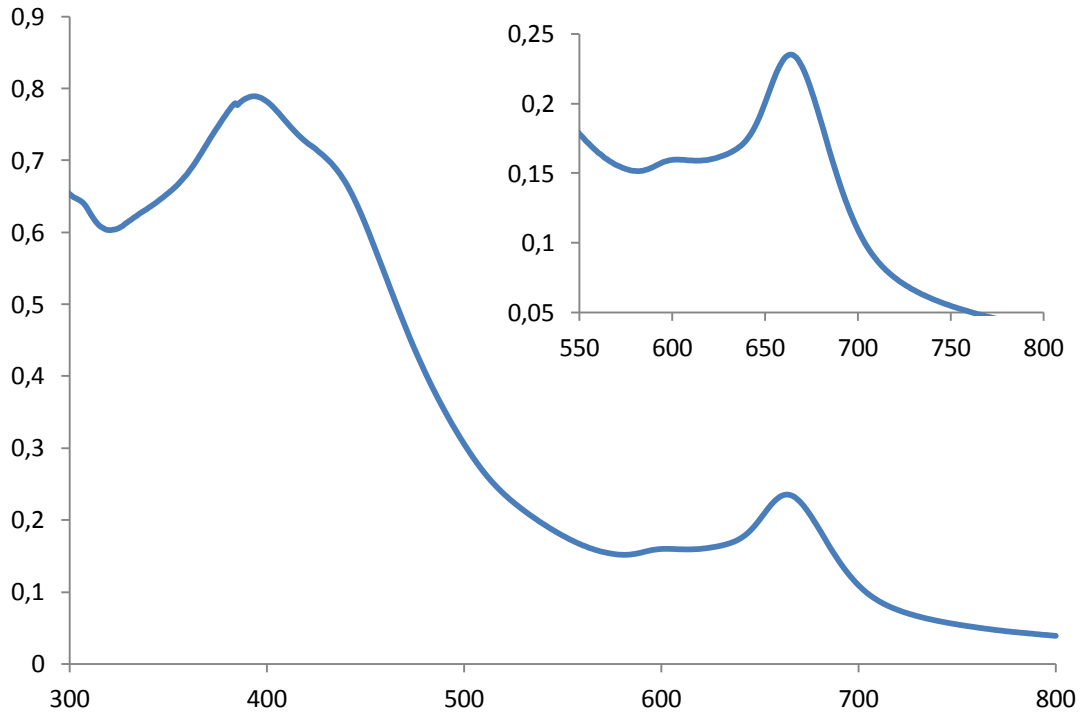


Kobalt Ftalosiyanin

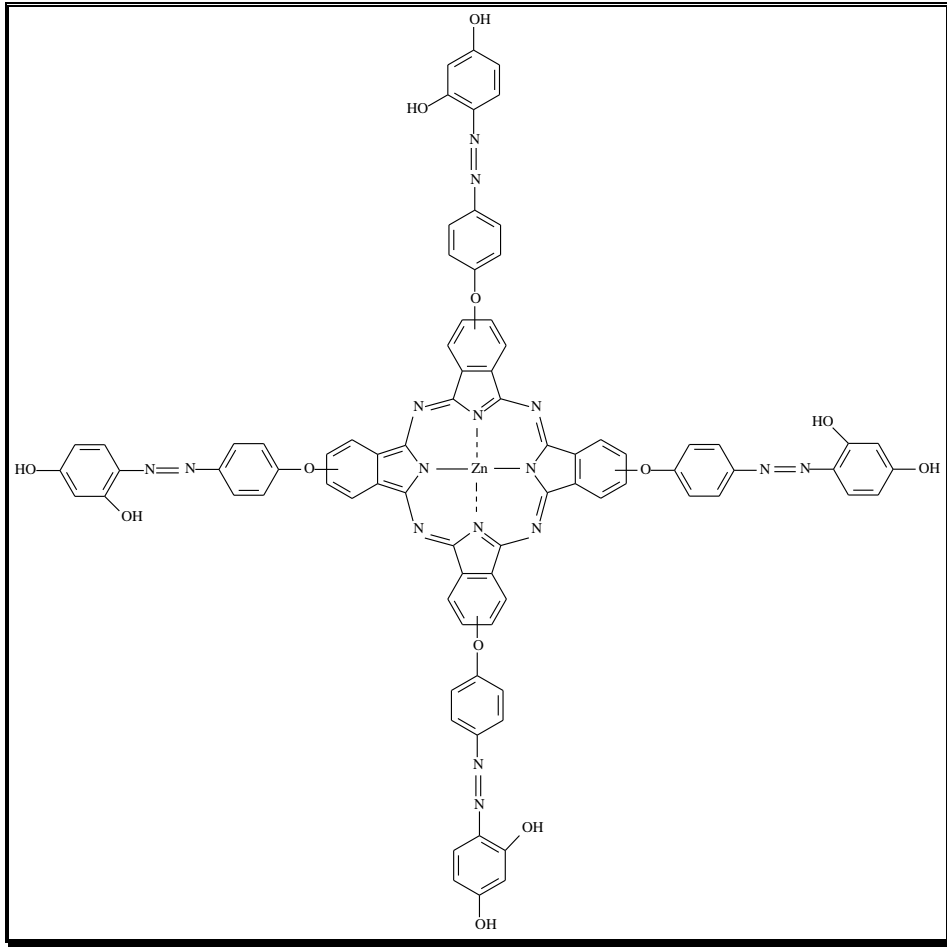
Ürün	: C ₈₀ H ₄₈ O ₁₂ Co
Molekül ağırlığı	: 1484.25 g/mol
Renk	: Yeşil
E.N	: > 200 °C
Verim	: % 74
Çözünürlük	: DMF, DMSO
FTIR (v_{max}/cm⁻¹)	: 2934 (OH), 1582 (C=C), 1487, 1465, 1365 (-N=N-), 1226 (Ar-O-Ar), 1093, 1042, 943, 828.
UV/Vis (λ_{max} /nm, DMSO)	: 358, 619, 690.



Şekil 3.18. 1b Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu

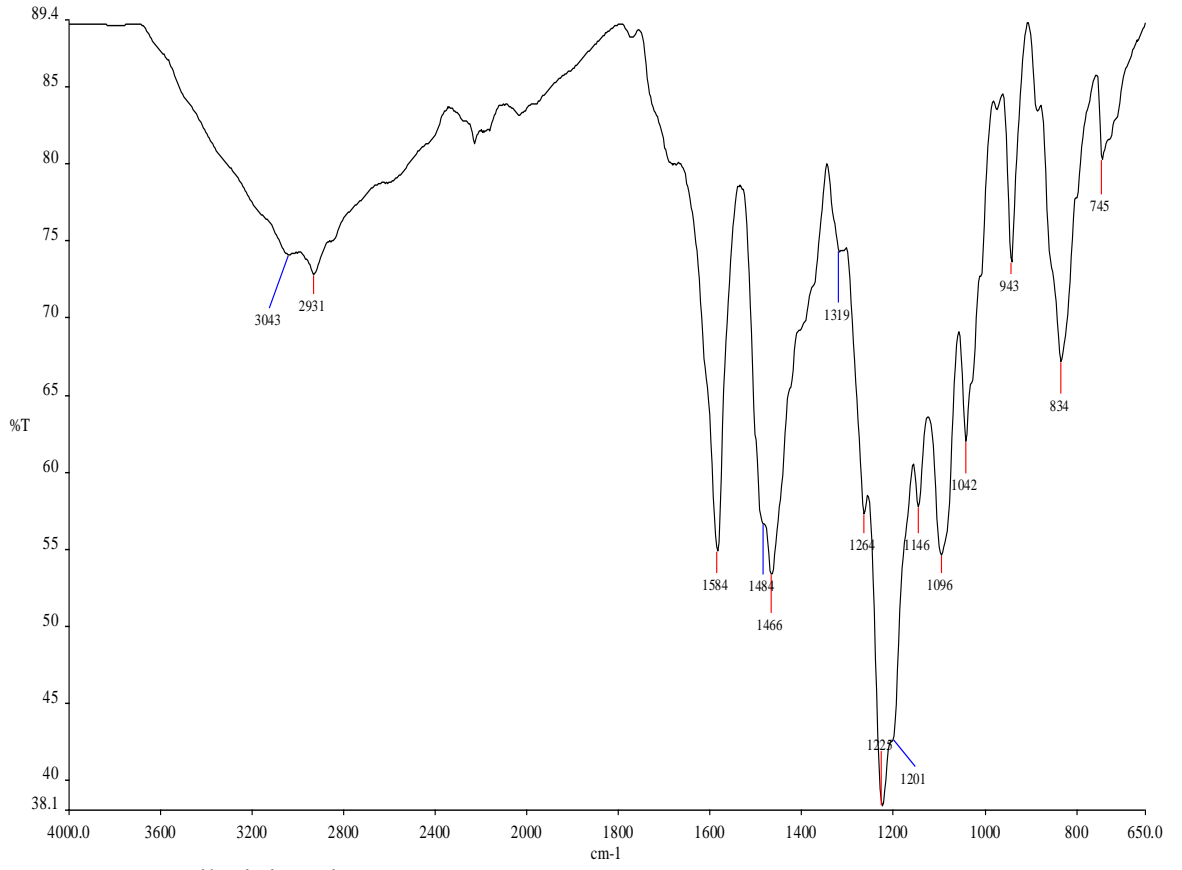


Şekil 3.19. 1b Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu

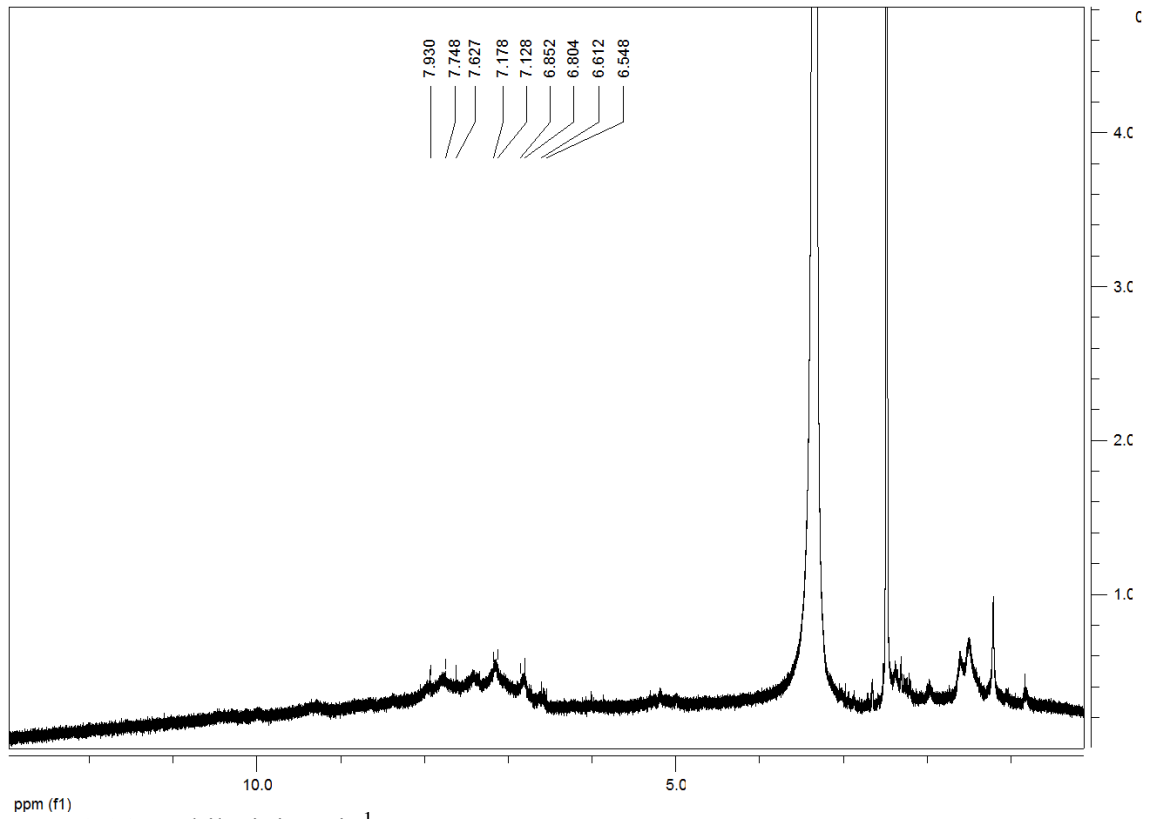


Çinko Ftalosiyanın

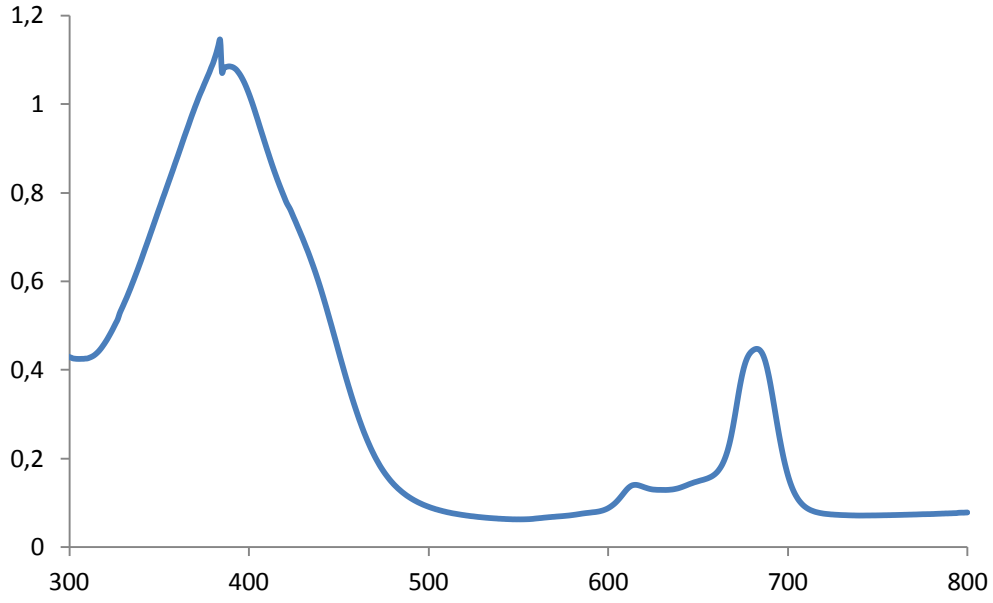
Ürün	: C ₈₀ H ₄₈ O ₁₂ Zn
Molekül ağırlığı	: 1490.720 g/mol
Renk	: Yeşil
E.N	: > 200 °C
Verim	: %77
Çözünürlük	: DMF, DMSO
FTIR (v_{max}/cm⁻¹)	: 2931 (OH), 1584 (C=C), 1484, 1466, 1319 (-N=N-), 1225 (Ar-O-Ar), 1096, 1045, 943, 834.
¹H-NMR (400 MHz, DMSO)	: 6.54-7.93 (m, 40H, ArH).
UV/Vis (λ_{max} /nm, DMSO)	: 384, 614, 683.



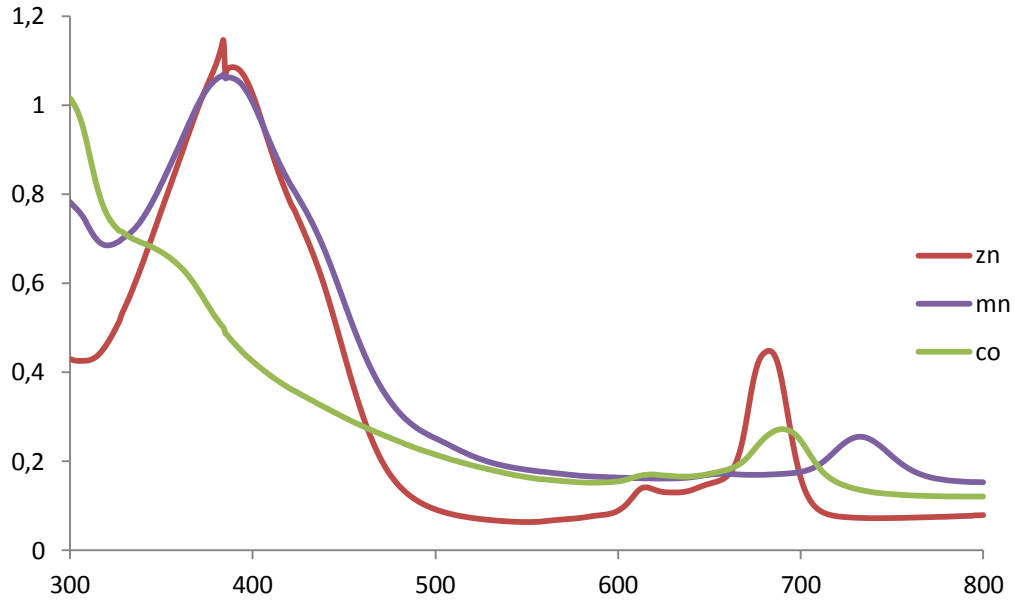
Şekil 3.20. 1c Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu



Şekil 3.21. 1c bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d₆)



Şekil 3.22. 1c Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu

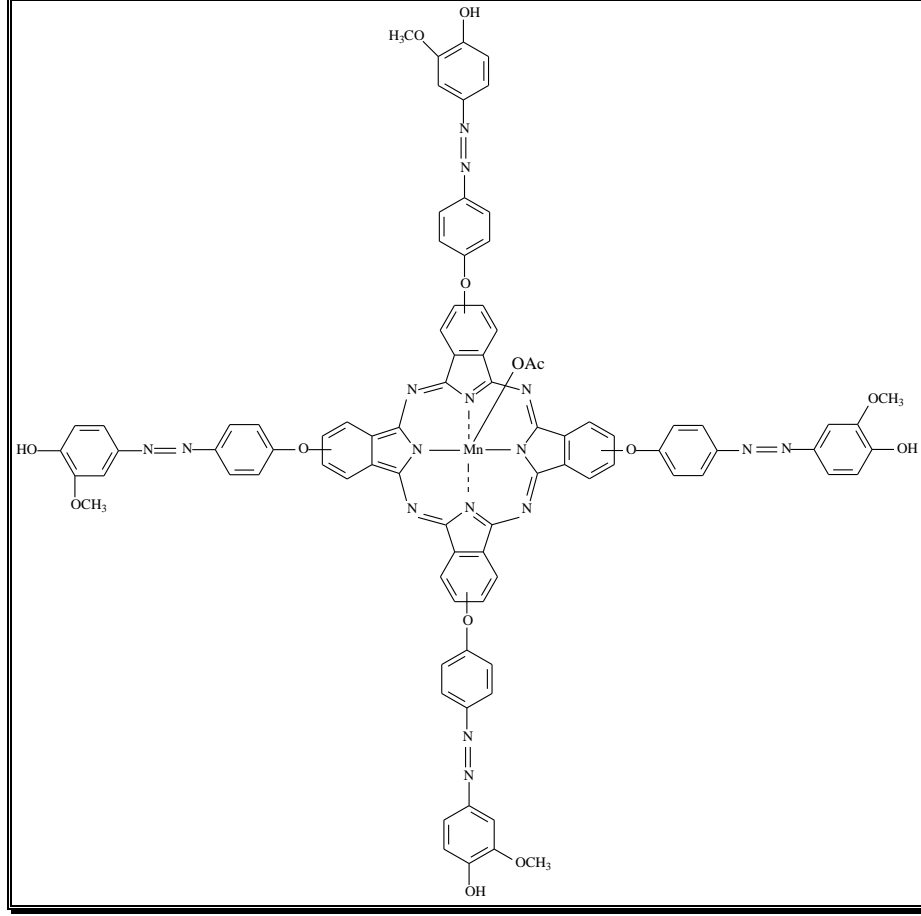


Şekil 3.23. 1a,1b ve 1c Bileşiklerinin Çakıştırılmış UV/Vis Spektrumları

Tablo 3.1. 1a-c Numaralı Bileşiklerin UV/Vis Değerleri

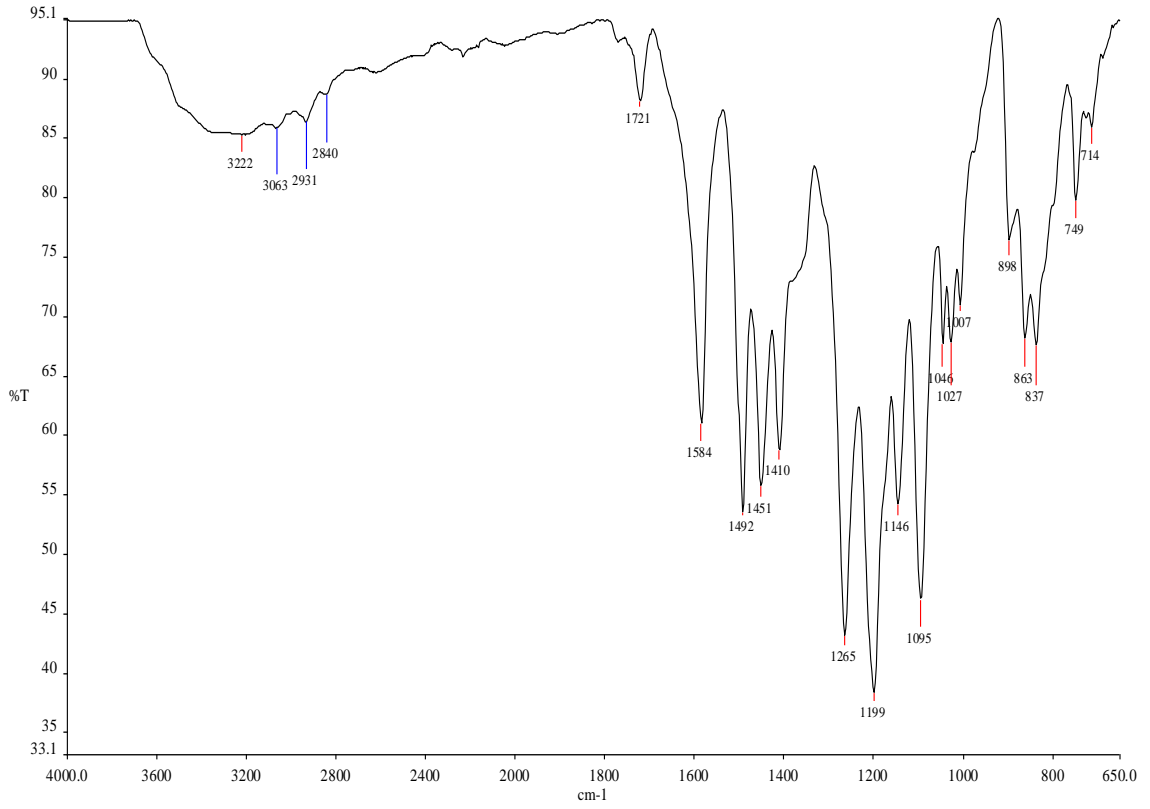
Bileşik 1	B Bandı	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\cdot 10^4$)	Q Bandı	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\cdot 10^4$)
MnPc	387	(1,06)	732	(2,55), 661
CoPc	358	(6,45)	690	(2,24), 619
ZnPc	384	(1,14)	683	(4,48), 614

3.6. Bileşik 2' den Sentezlenen Ftalosiyaninler

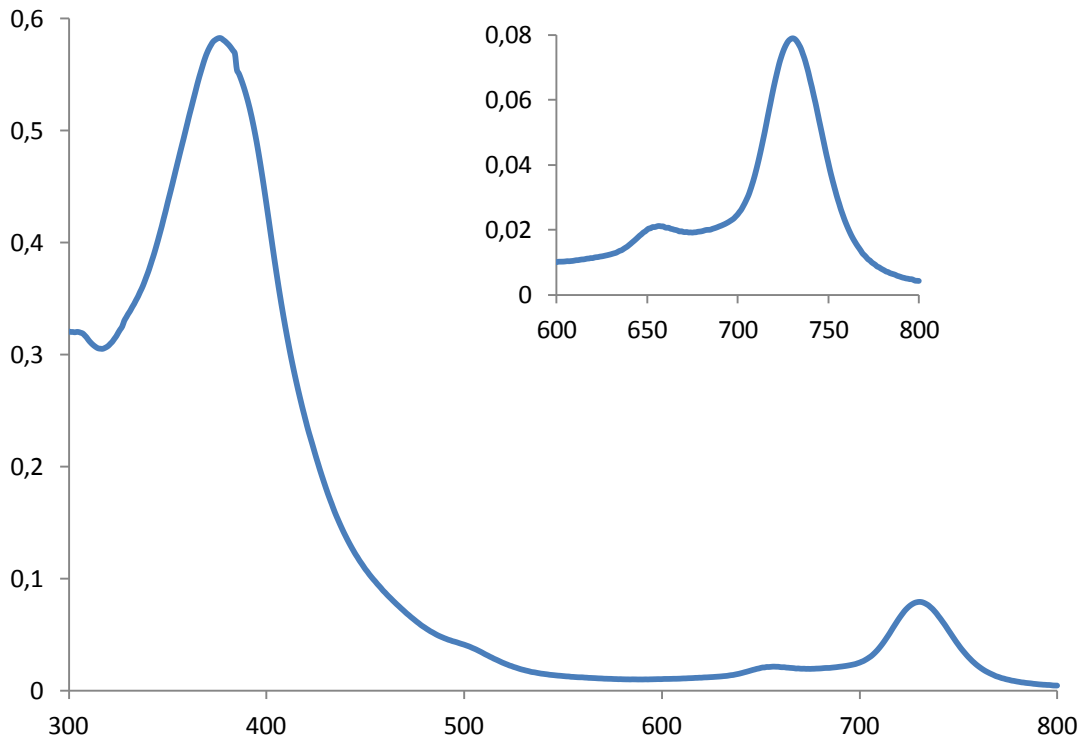


Mangan Ftalosiyanin

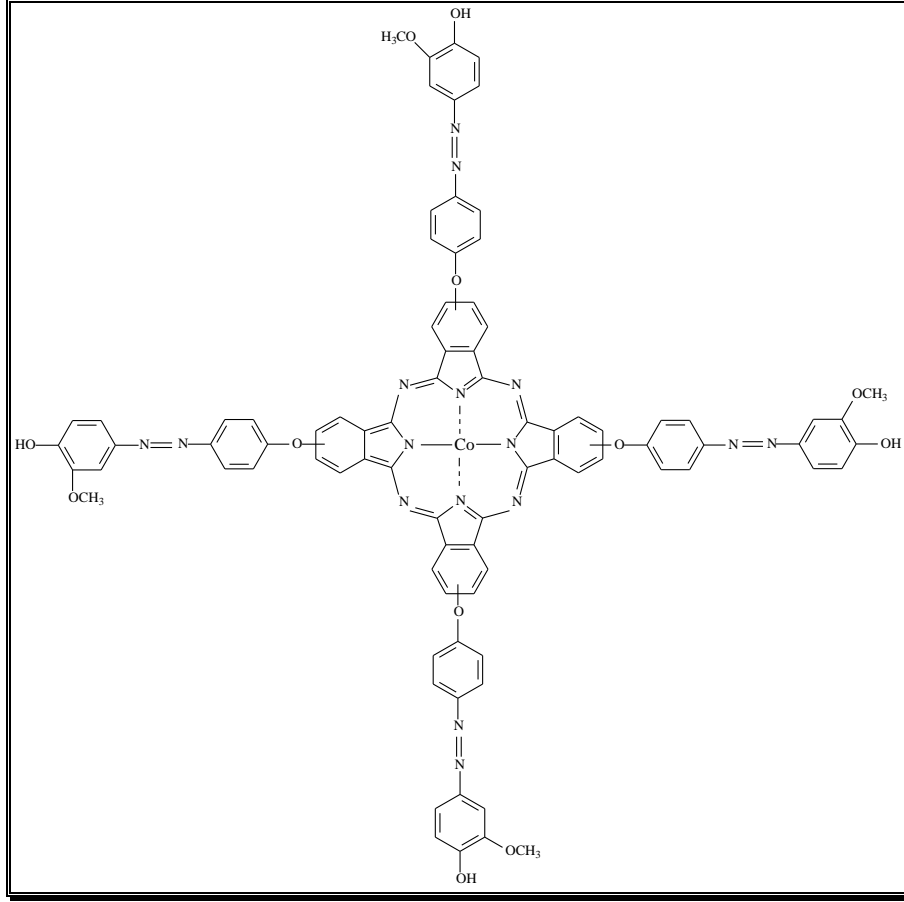
Ürün	: C ₈₆ H ₅₅ O ₁₄ Mn
Molekül ağırlığı	: 1536.38 g/mol
Renk	: Kırmızı-Kahverengi
E.N	: > 200 °C
Verim	: %65
Çözünürlük	: DMF, DMSO
FTIR (v _{max} /cm ⁻¹)	: 3222 (OH yayvan), 1721 (O-Ac), 1584 (C=C), 1492, 1451, 1410 (-N=N-), 1265 (Ar-O-Ar), 1199, 1095, 863.
UV/Vis (λ _{max} /nm, DMSO)	: 385, 663, 730.



Şekil 3.24. 2a Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu

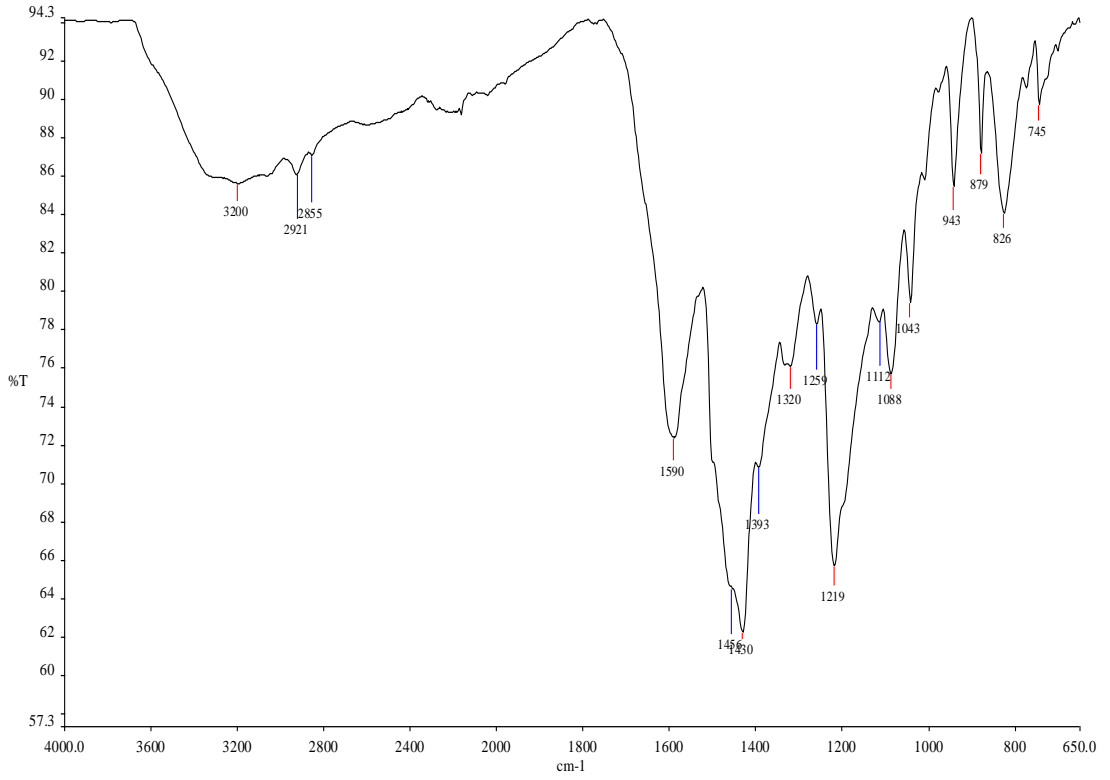


Şekil 3.25. 2a Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu

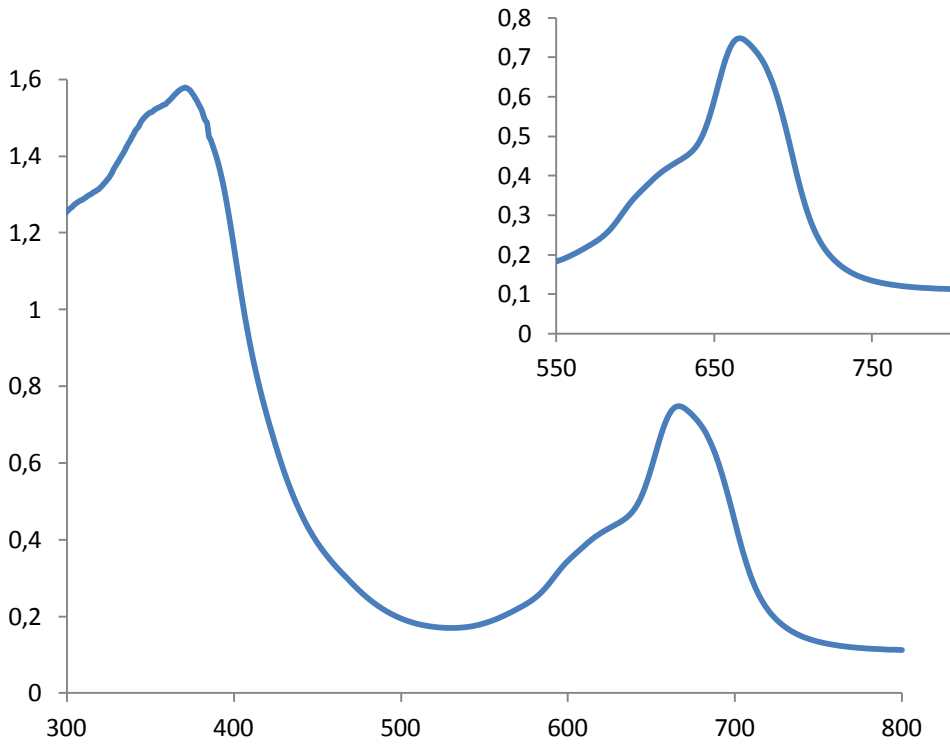


Kobalt Ftalosiyenin

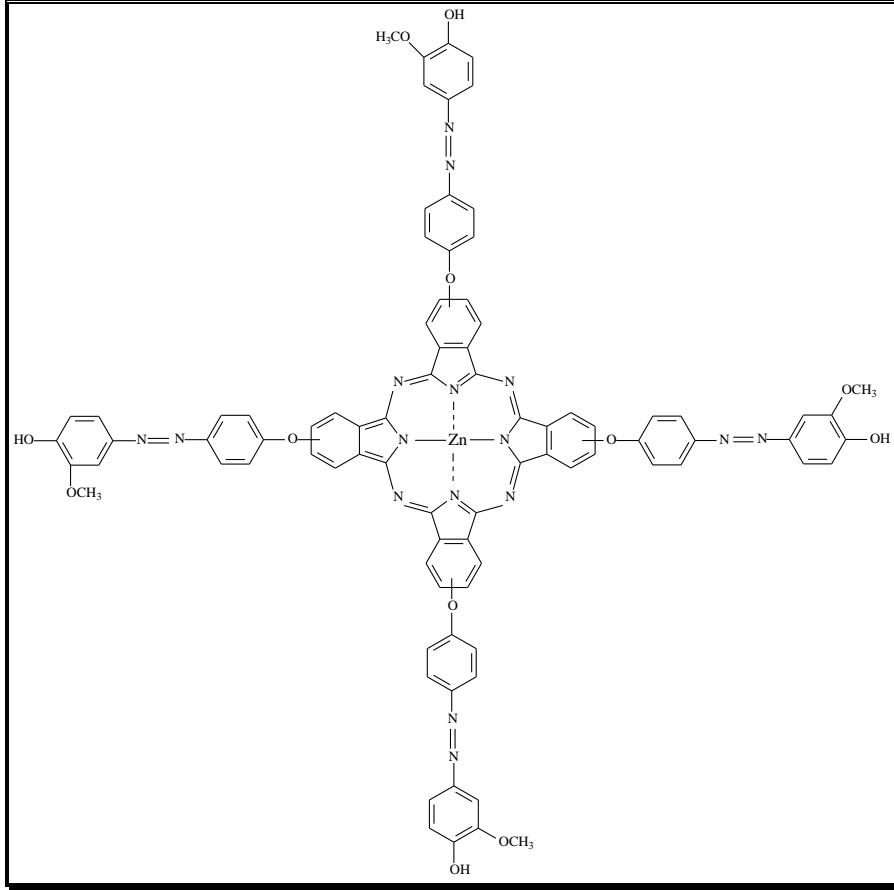
Ürün	: C ₈₄ H ₅₂ O ₁₂ Co
Molekül ağırlığı	: 1540.37 g/mol
Renk	: Yeşil
E.N	: > 200 °C
Verim	: %81
Çözünürlük	: DMF, DMSO
FTIR (v_{max}/cm⁻¹)	: 3200 (OH), 1590 (C=C), 1430 (-N=N-), 1219 (Ar-O-Ar), 1088, 826.
UV/Vis (λ_{max} /nm, DMSO)	: 375, 617, 666.



Şekil 3.26. 2b Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

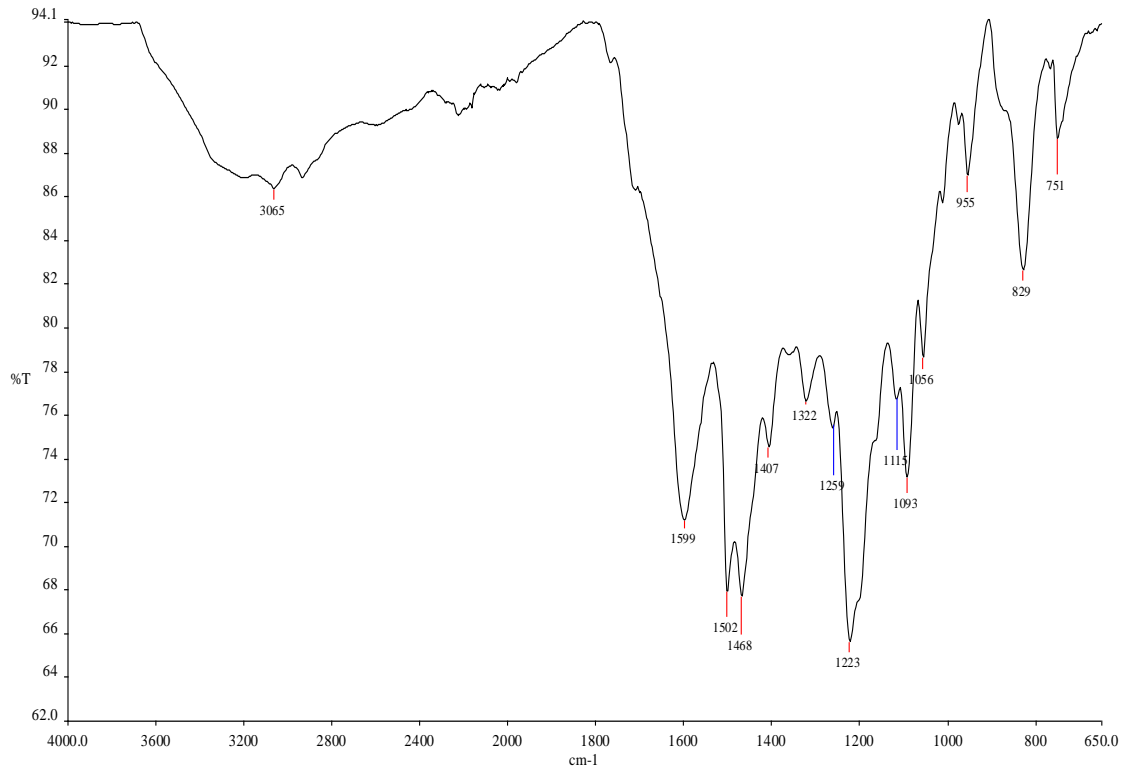


Şekil 3.27. 2b Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu

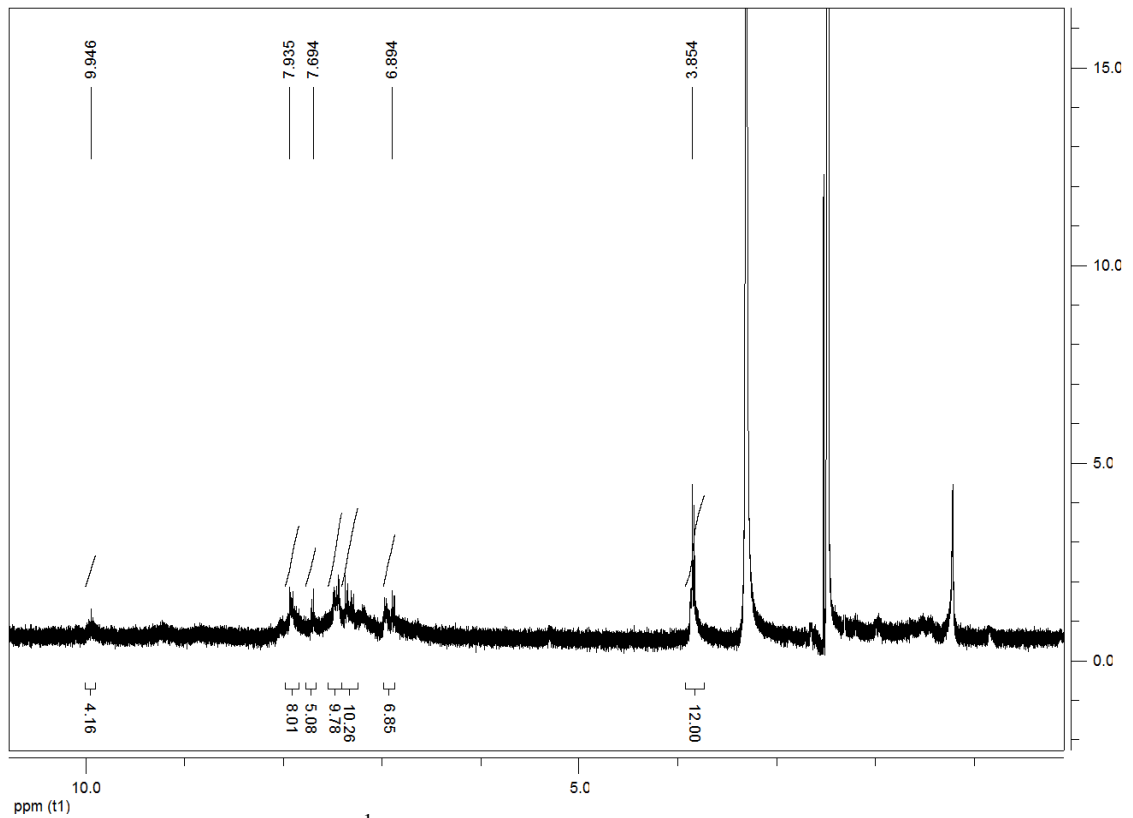


Çinko Ftalosiyanın

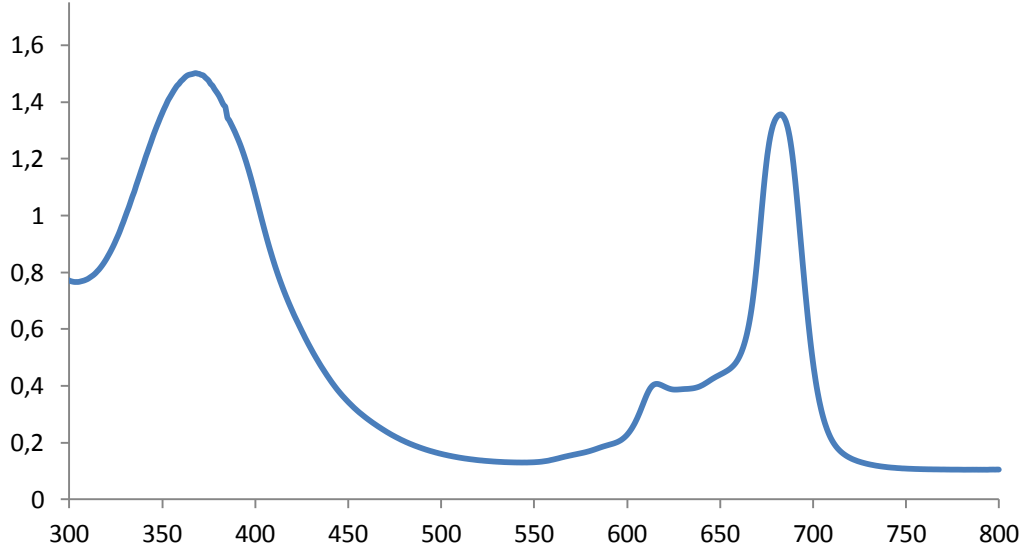
Ürün	: C ₈₄ H ₅₂ O ₁₂ Zn
Molekül ağırlığı	: 1546.87 g/mol
Renk	: Yeşil
E.N	: > 200 °C
Verim	: % 84
Çözünürlük	: DMF, DMSO
FTIR (v_{max}/cm⁻¹)	: 3065 (OH), 1599 (C=C), 1502, 1468, 1407(-N=N-), 1223 (Ar-O-Ar), 1093, 827.
¹H-NMR (400 MHz, DMSO)	: 9,94 (s, 4H, OH), 7.93-6.89 (m, 40H, ArH), 3.85 (s, 12H, OCH ₃).
UV/Vis (λ_{max} /nm, DMSO)	: 374, 626, 683.



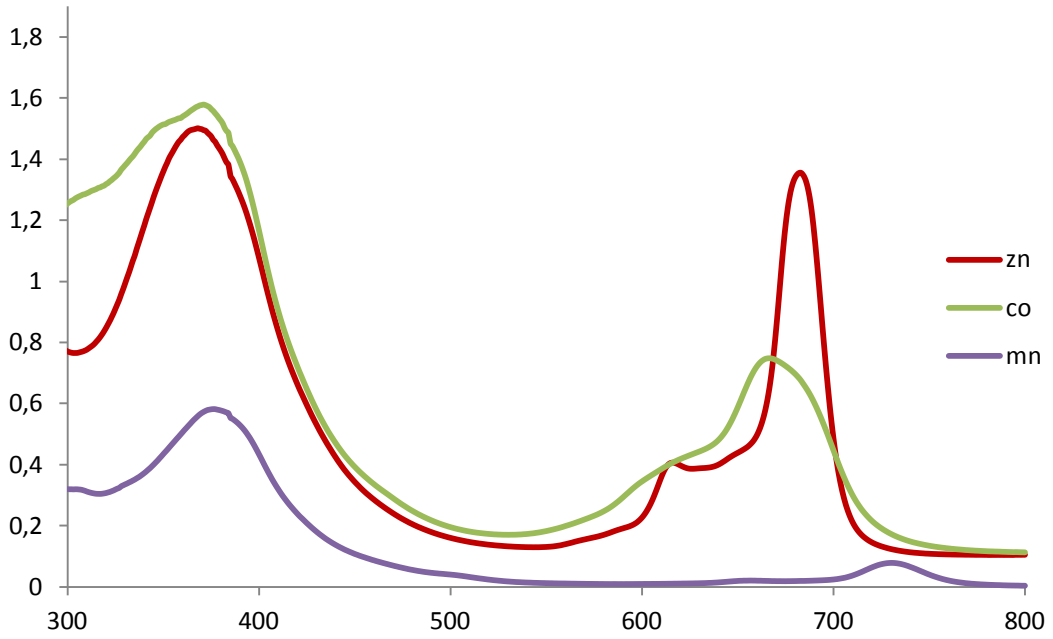
Şekil 3.28. 2c Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu



Şekil 3.29. 2c bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d₆)



Şekil 3.30. 2c Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu

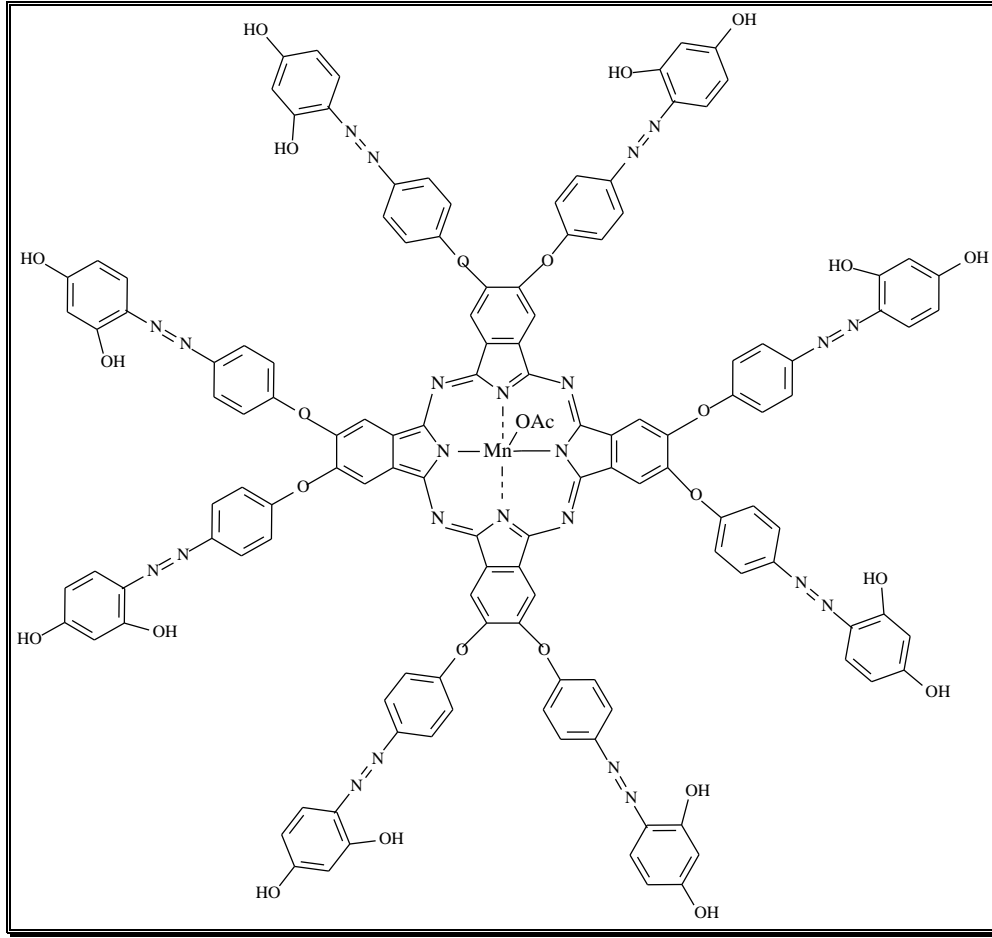


Şekil 3.31. 2a, 2b ve 2c bileşiklerinin Çakıştırılmış UV/Vis Spektrumları

Tablo 3.2. 2a-c Numaralı Bileşiklerin UV/Vis Değerleri

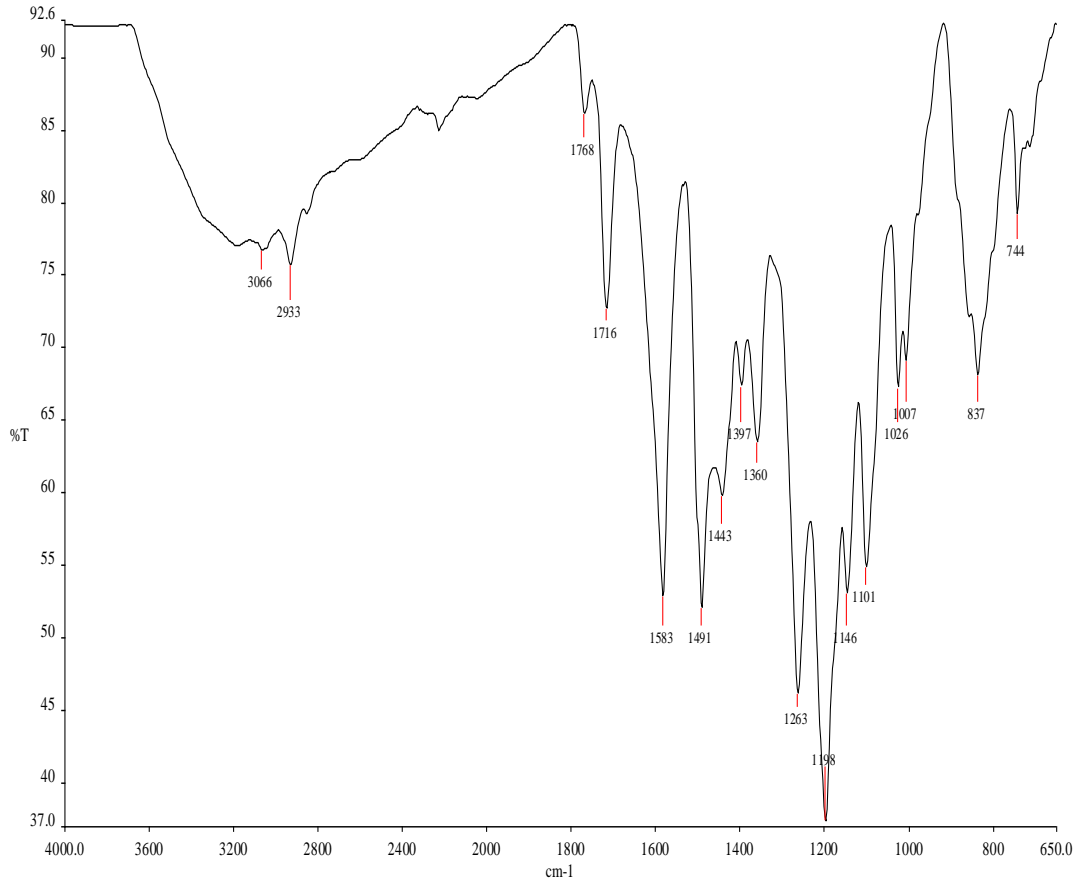
Bileşik 2	B Bandı	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 10^4$)	Q Bandı	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 10^4$)
MnPc	378 (5,80)		730 (0,72), 663	
CoPc	367 (15,70)		666 (7,27), 617	
ZnPc	374 (15,58)		683 (13,55), 626	

3.7. Bileşik 3'ten Sentezlenen Ftalosiyanimler (3a-c)

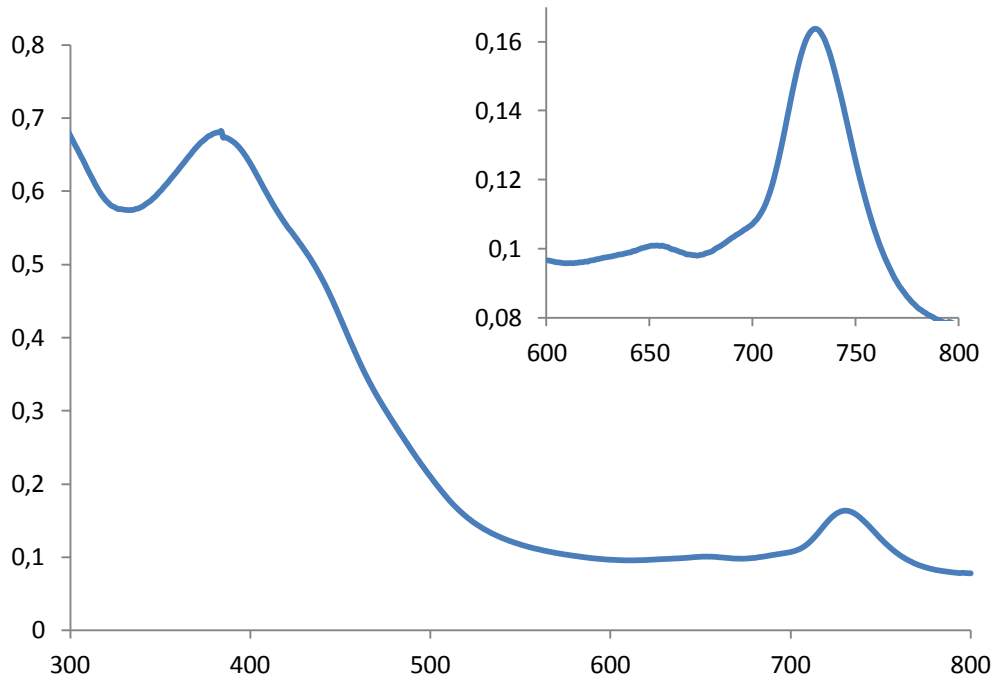


Mangan Ftalosiyanim

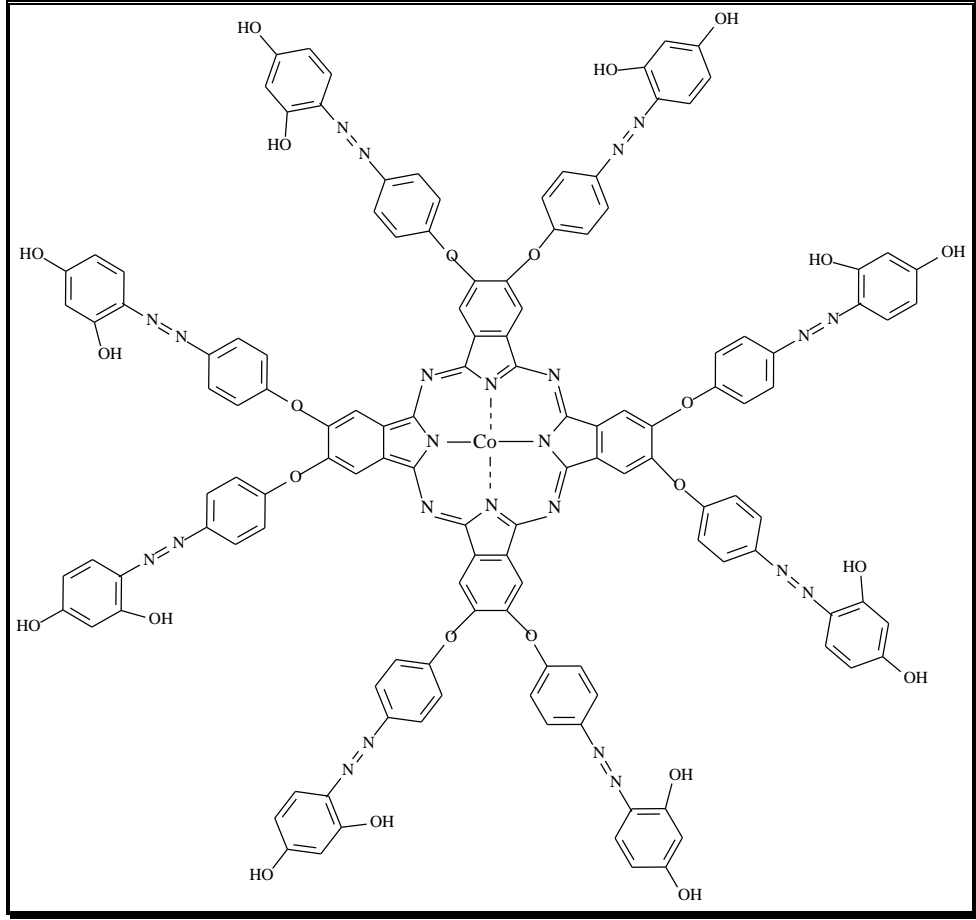
Ürün	: C ₁₃₀ H ₈₃ O ₂₆ Mn
Molekül ağırlığı	: 2393.05 g/mol
Renk	: Kırmızı-Kahverengi
E.N	: > 200 °C
Verim	: %56
Çözünürlük	: DMF, DMSO
FTIR (v _{max} /cm ⁻¹)	:3066 (OH), 2933 (Ar-CH), 1716 (O-Ac), 1583 (C=C), 1491, 1443 (-N=N-), 1360, 1263 (Ar-O-Ar), 1198, 1101, 837.
UV/Vis (λ _{max} /nm, DMSO)	: 383, 694, 739.



Şekil 3.32. 3a Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu

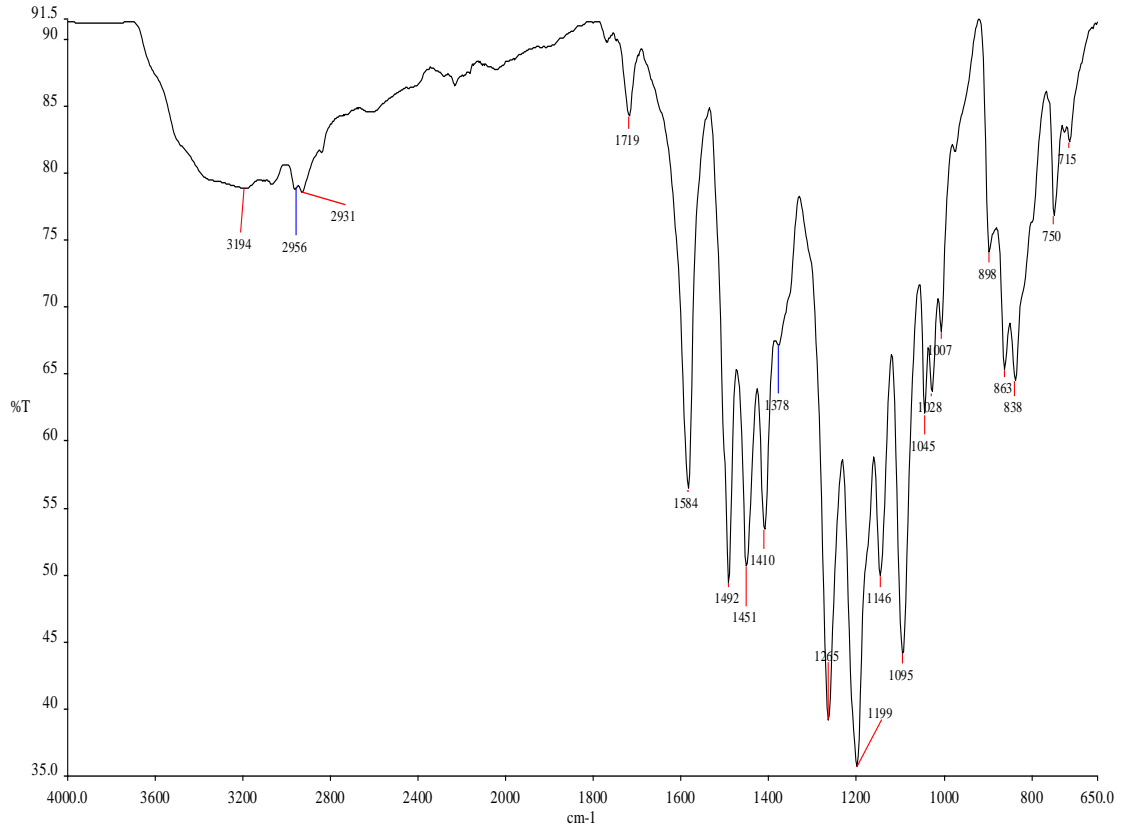


Şekil 3.33. 3a Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu

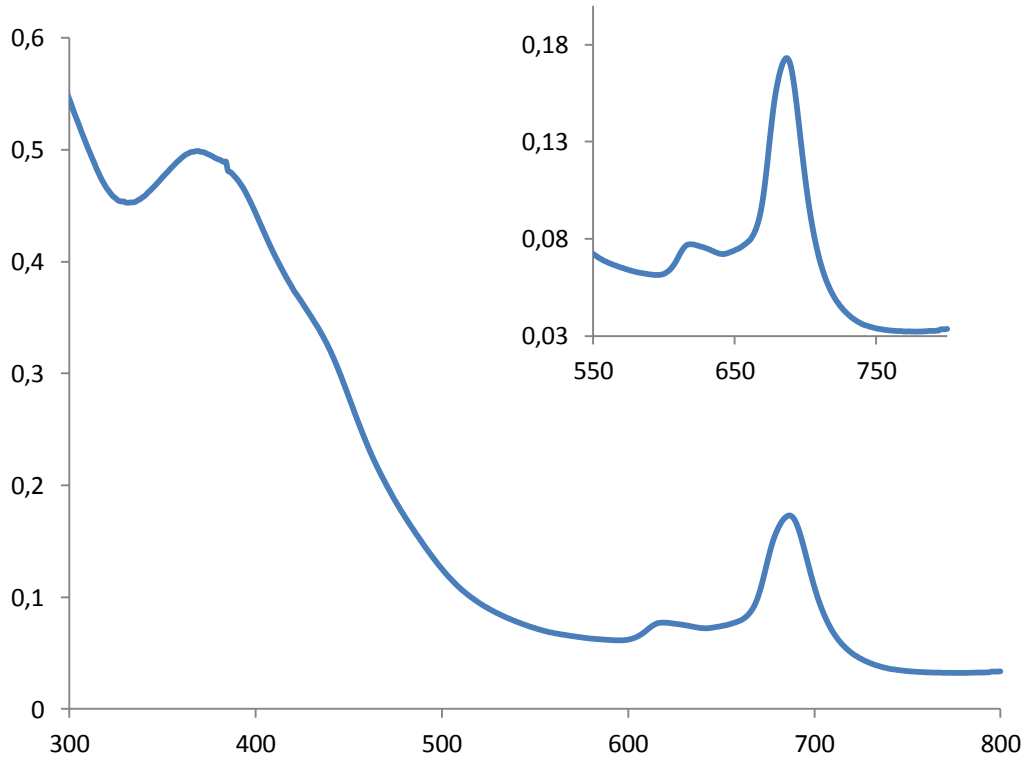


Kobalt Ftalosiyenin

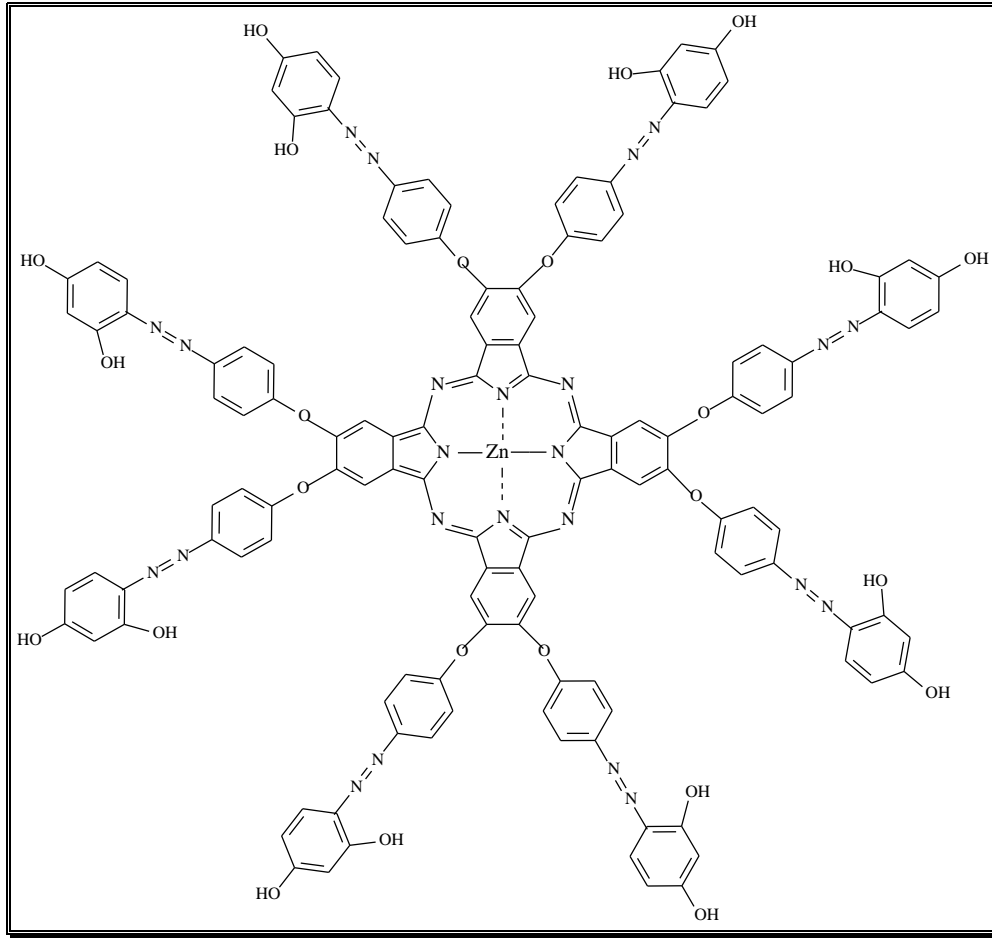
Ürün	: C ₁₂₈ H ₈₀ O ₂₄ Co
Molekül ağırlığı	: 2397.05 g/mol
Renk	: Yeşil
E.N	: > 200 °C
Verim	: %59
Çözünürlük	: DMF, DMSO
FTIR (v_{max}/cm⁻¹)	: 3194 (OH), 2956-2931 (Ar-CH), 1584(C=C), 1492, 1451, 1410(-N=N-), 1265 (Ar-O-Ar), 1199, 1095, 863.
UV/Vis (λ_{max}/nm, DMSO)	: 370, 611, 688.



Şekil 3.34. 3b Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu

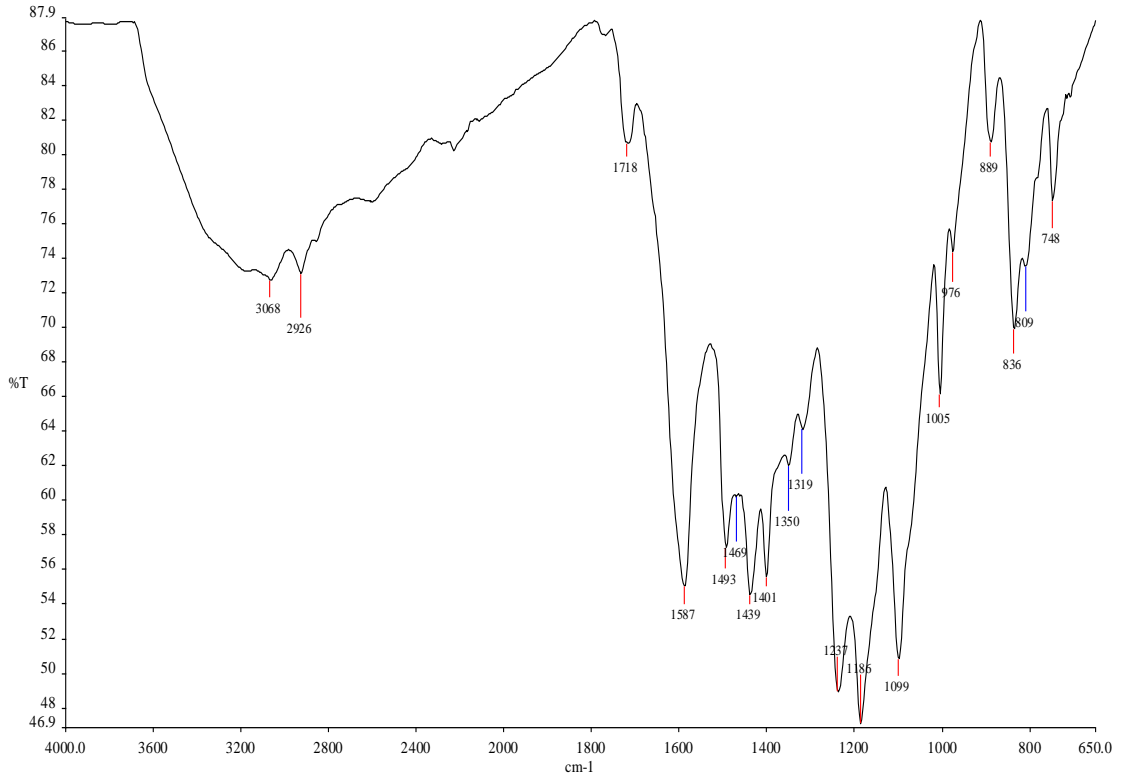


Şekil 3.35. 3b Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu

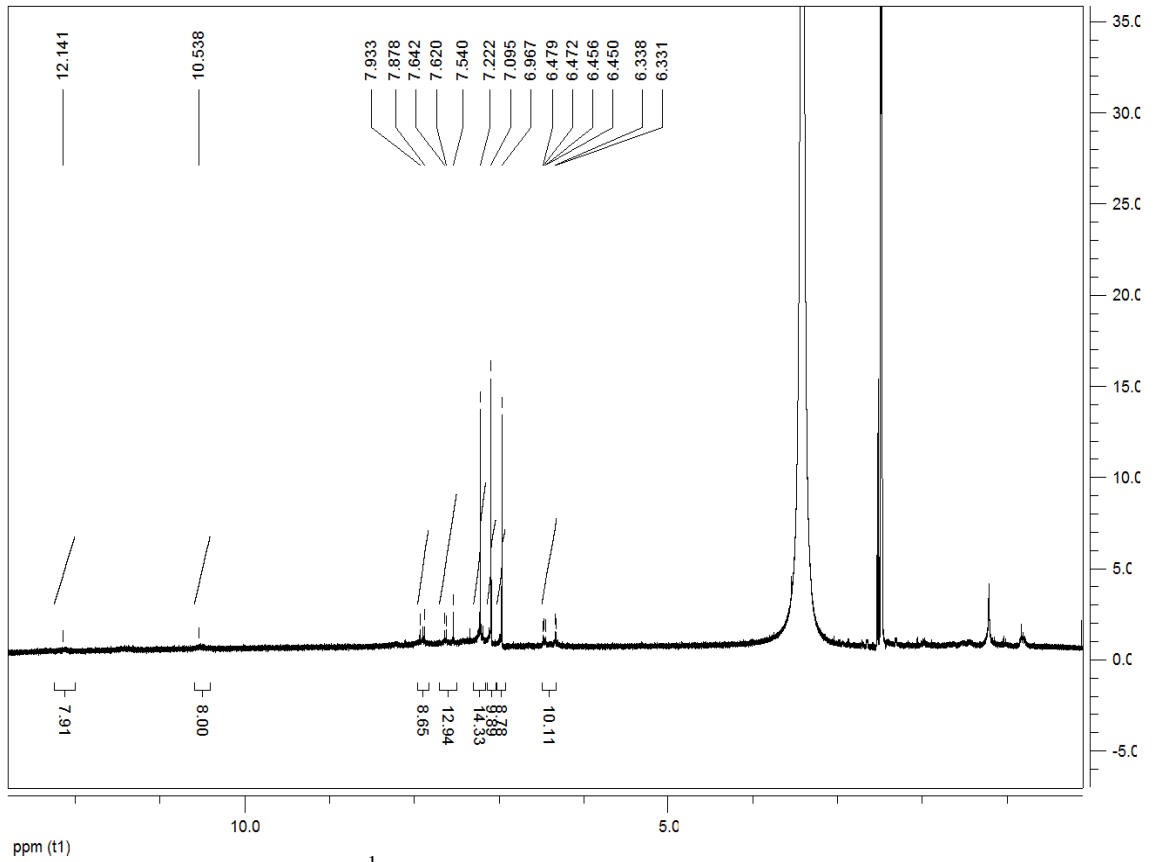


Çinko Ftalosiyanın

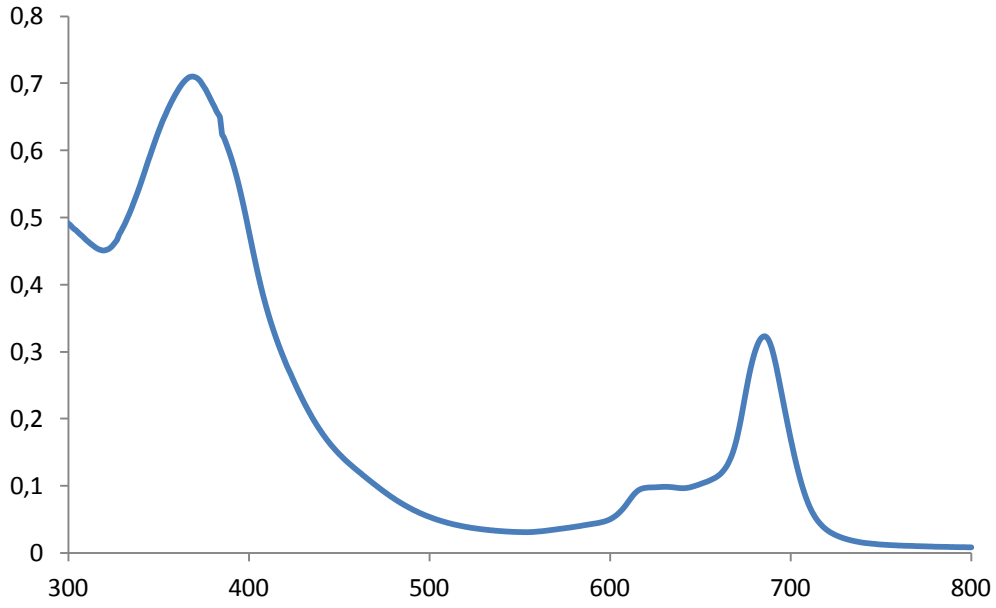
Ürün	: $C_{128}H_{80}O_{24}Zn$
Molekül ağırlığı	: 2403.52 g/mol
Renk	: Yeşil
E.N	: $> 200\text{ }^{\circ}C$
Verim	: %65
Çözünürlük	: DMF, DMSO
FTIR (ν_{max}/cm^{-1})	: 3068 (OH), 2926 (Ar-CH), 1587 (C=C), 1493, 1439 (-N=N-), 1237 (Ar-O-Ar), 1186, 1099, 836.
1H -NMR (400 MHz, DMSO)	: 12.14 (s, 8H, OH), 10.53 (s, 8H, OH), 7.93-6.33(m, 64H, ArH).
UV/Vis (λ_{max}/nm , DMSO)	: 378, 628, 690.



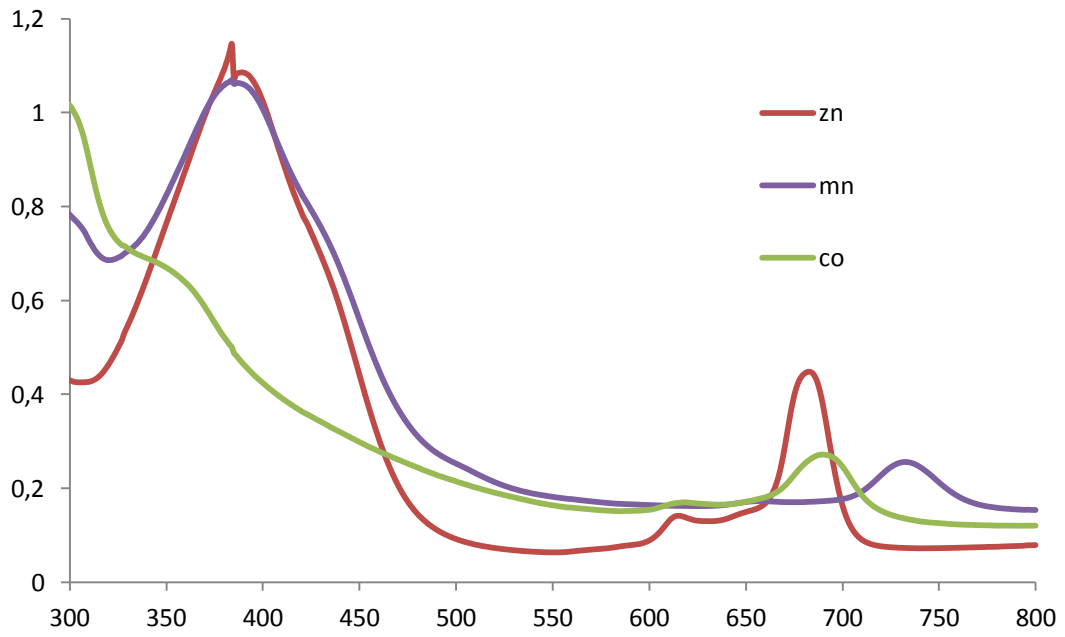
Şekil 3.36. 3c Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu



Şekil 3.37. 3c Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6)



Şekil 3.38. 3c Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu

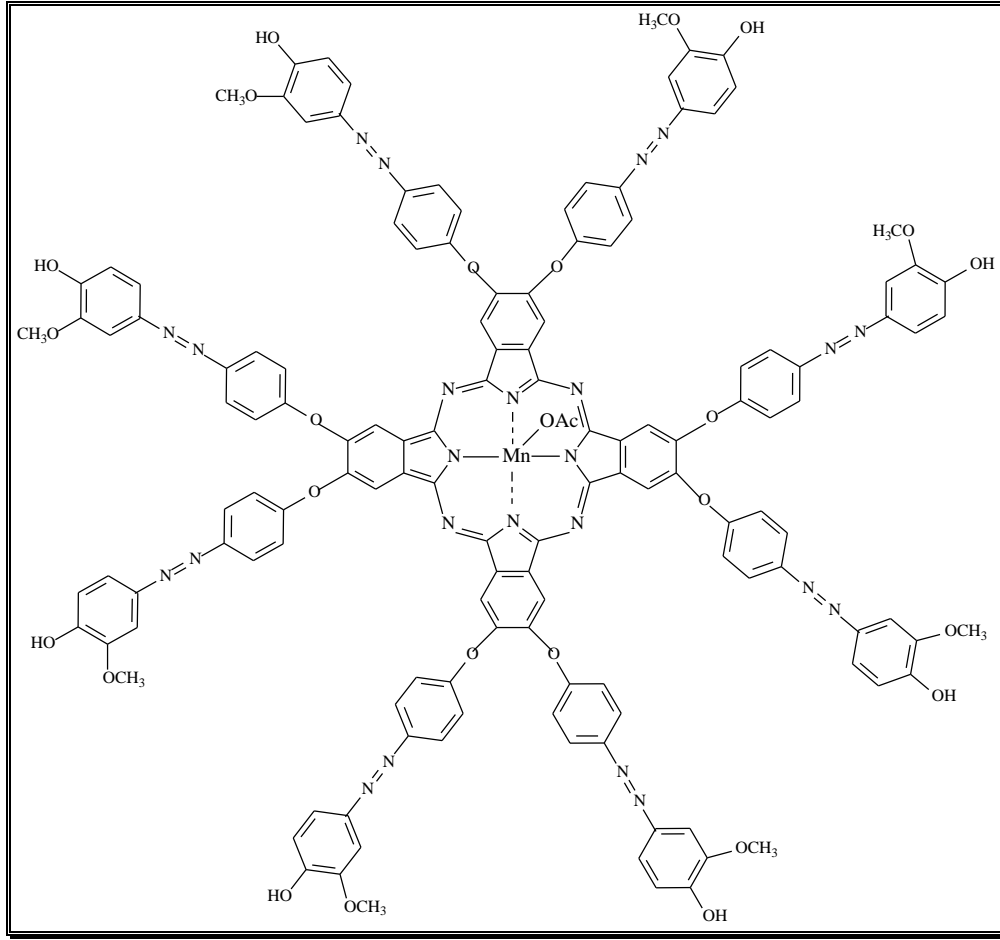


Şekil 3.39. 3a, 3b ve 3c Bileşiklerinin Çakıştırılmış UV/Vis Spektrumları

Tablo 3.3. 3a-c Numaralı Bileşiklerin UV/Vis Değerleri

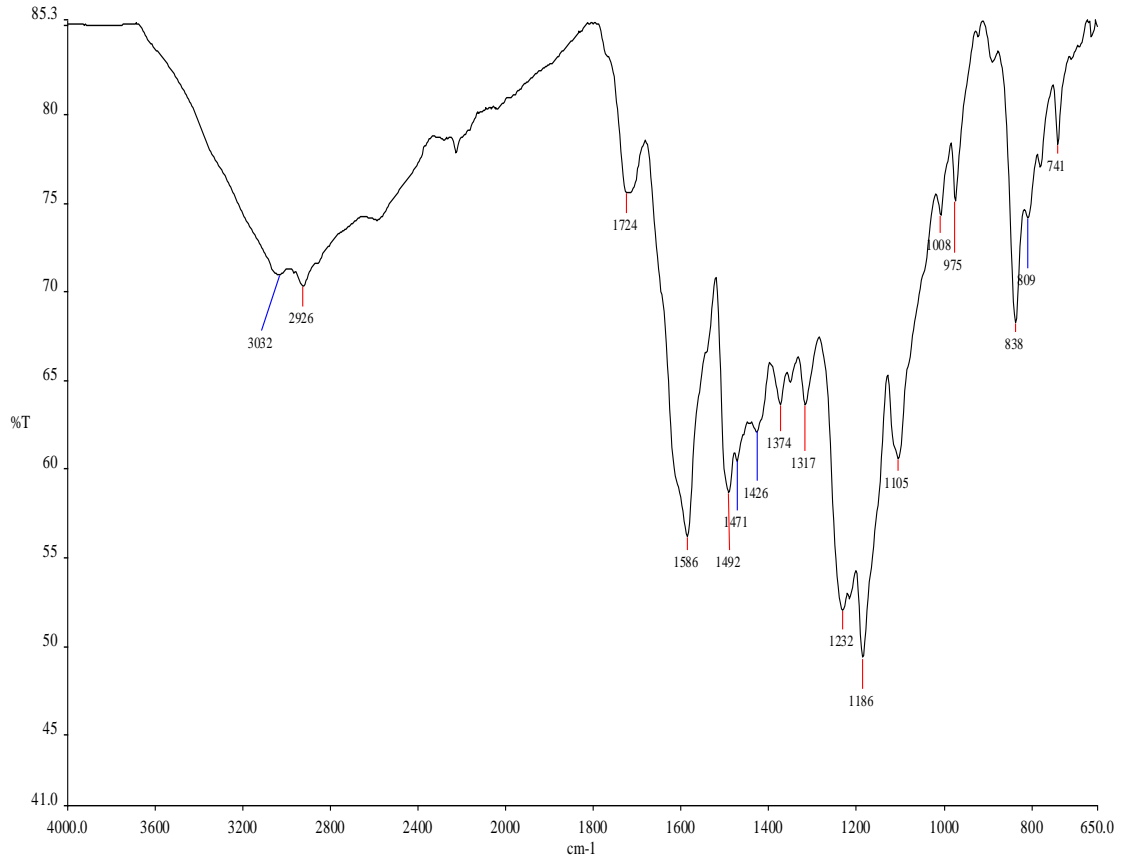
Bileşik 3	B Bandı	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 10^4$)	Q Bandı	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 10^4$)
MnPc	383	(11,32)	739	(1,62), 694
CoPc	352	(6,64)	688	(1,72), 611
ZnPc	378	(11,52)	690	3,15), 628

3.8. Bileşik 4'ten Sentezlenen Ftalosiyanınlar (4a-c)

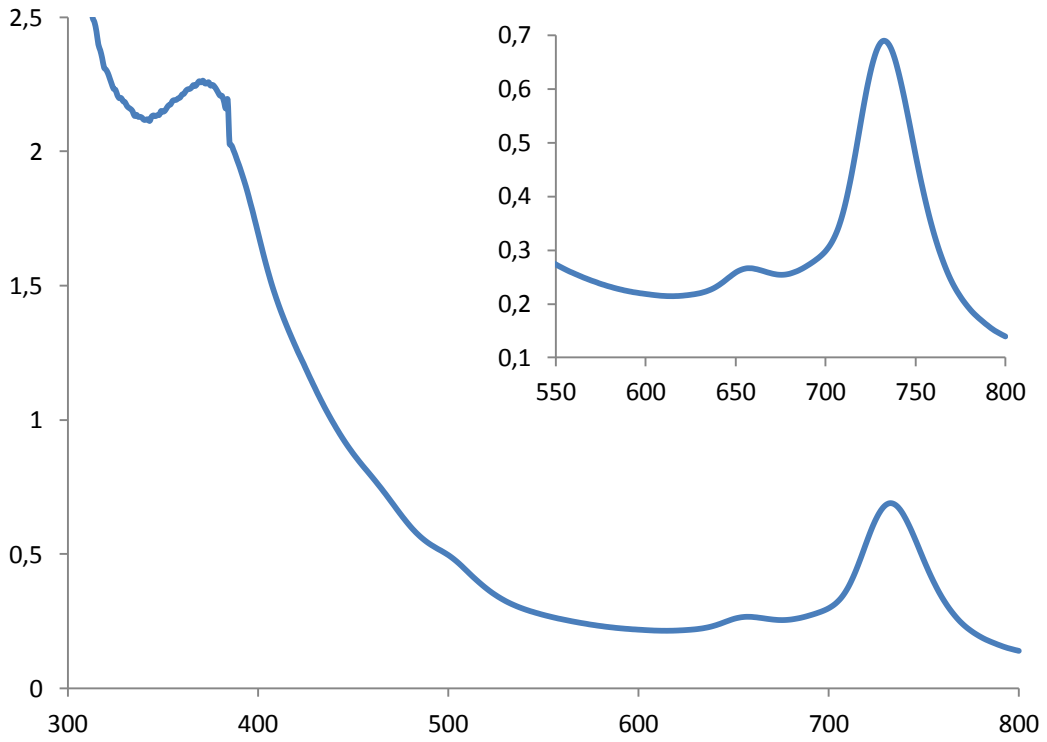


Mangan Ftalosiyanın

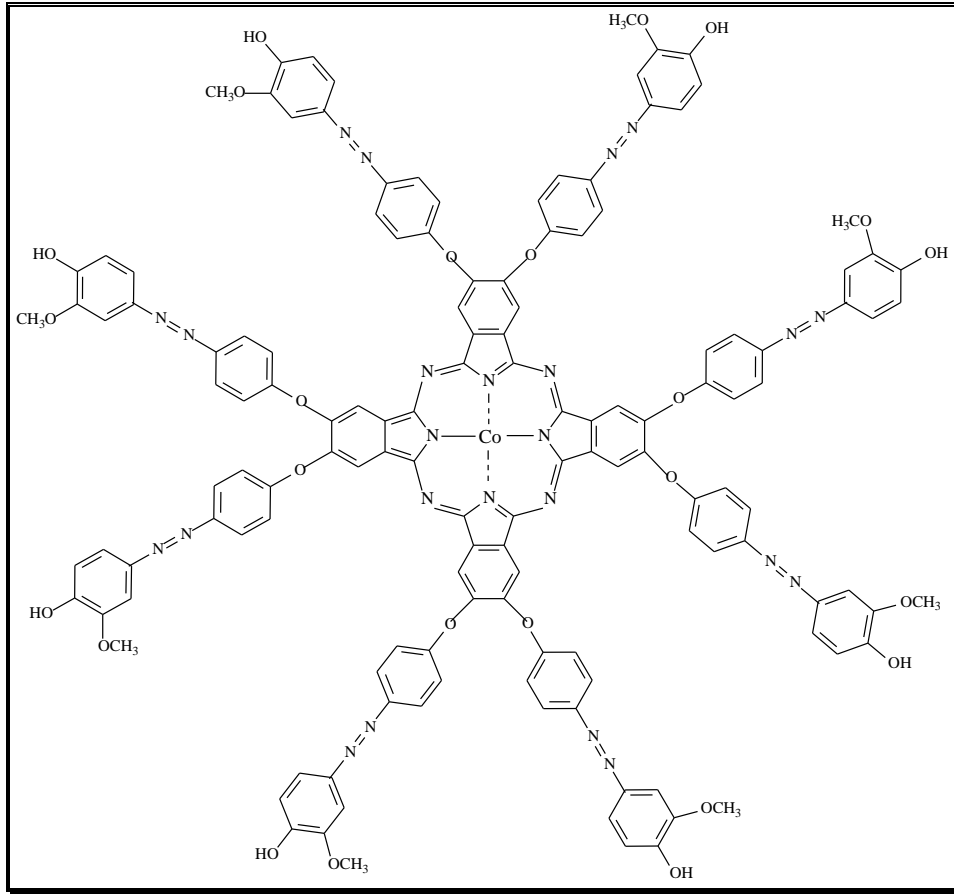
Ürün	: C ₁₃₈ H ₉₉ O ₂₆ Mn
Molekül ağırlığı	: 2505.29 g/mol
Renk	: Kırmızı-Kahverengi
E.N	: > 200 °C
Verim	: %45
Çözünürlük	: DMF, DMSO
FTIR (v _{max} /cm ⁻¹)	:3032 (OH), 2926 (Ar-CH), 1724 (O-Ac), 1586 (C=C), 1492, 1426 (-N=N-), 1232 (Ar- O-Ar), 1186, 1105, 838.
UV/Vis (λ _{max} /nm, DMSO)	: 380, 666, 733.



Şekil 3.40. 4a Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu

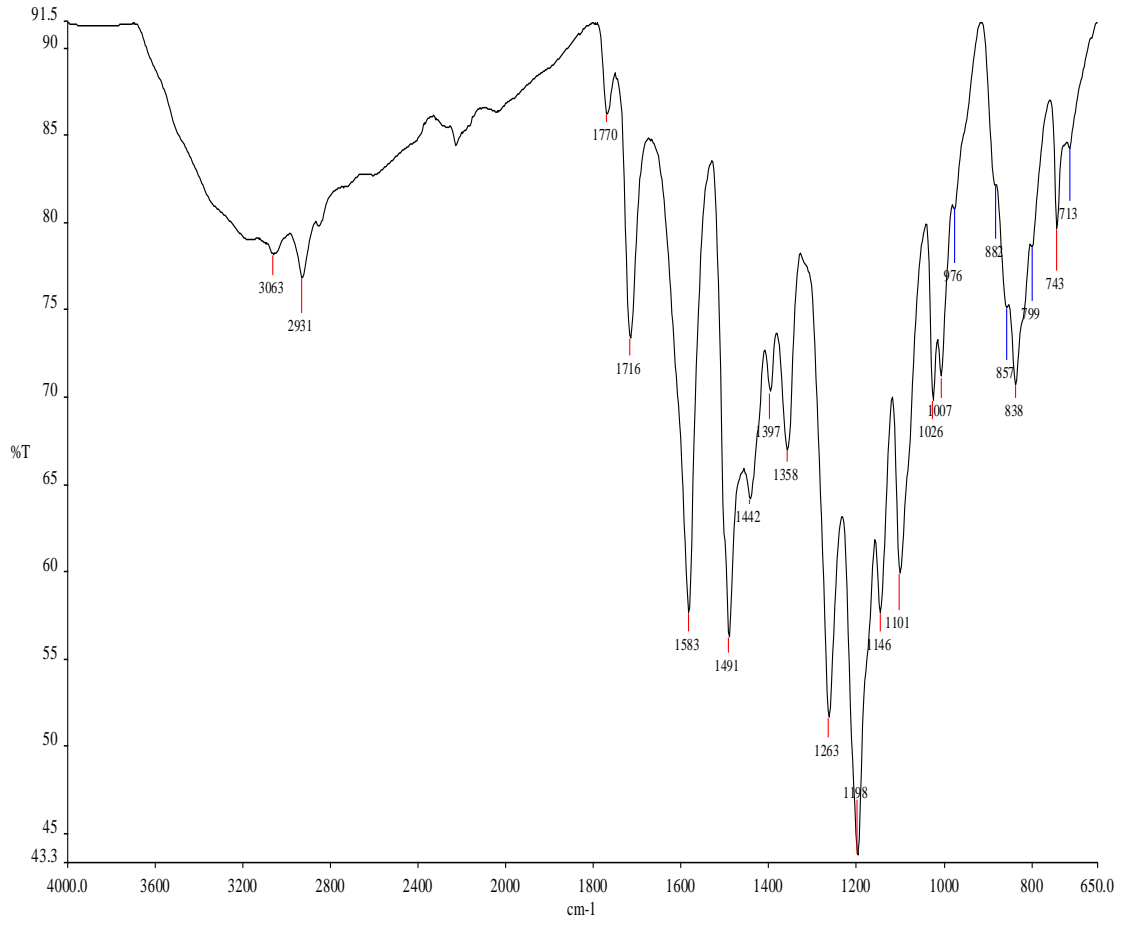


Şekil 3.41. 4a Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu

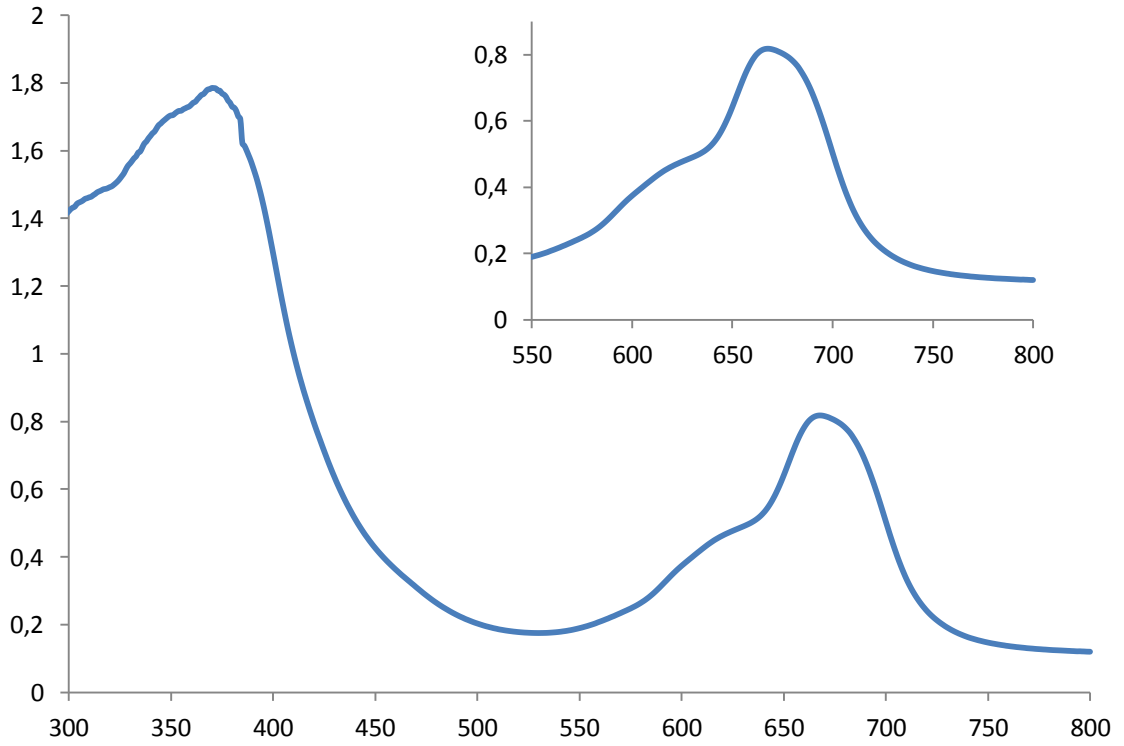


Kobalt Ftalosiyanın

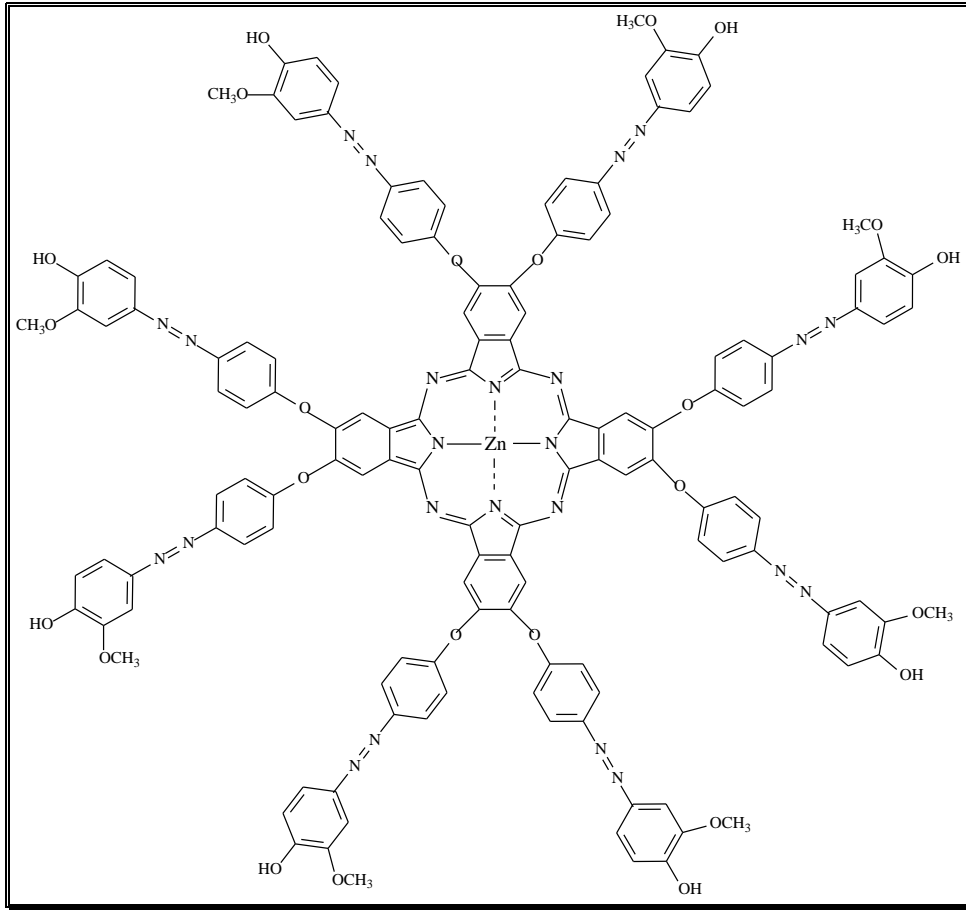
Ürün	: $C_{136}H_{96}O_{24}Co$
Molekül ağırlığı	: 2509.29 g/mol
Renk	: Yeşil
E.N	: > 200 °C
Verim	: %49
Çözünürlük	: DMF, DMSO
FTIR (ν_{max}/cm^{-1})	:3063 (OH), 2931 (Ar-CH), 1583 (C=C), 1491, 1442 (-N=N-), 1263 (Ar-O-Ar), 1198, 1101, 838.
UV/Vis (λ_{max}/nm, DMSO)	: 370, 617, 668.



Şekil 3.42. 4b Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu

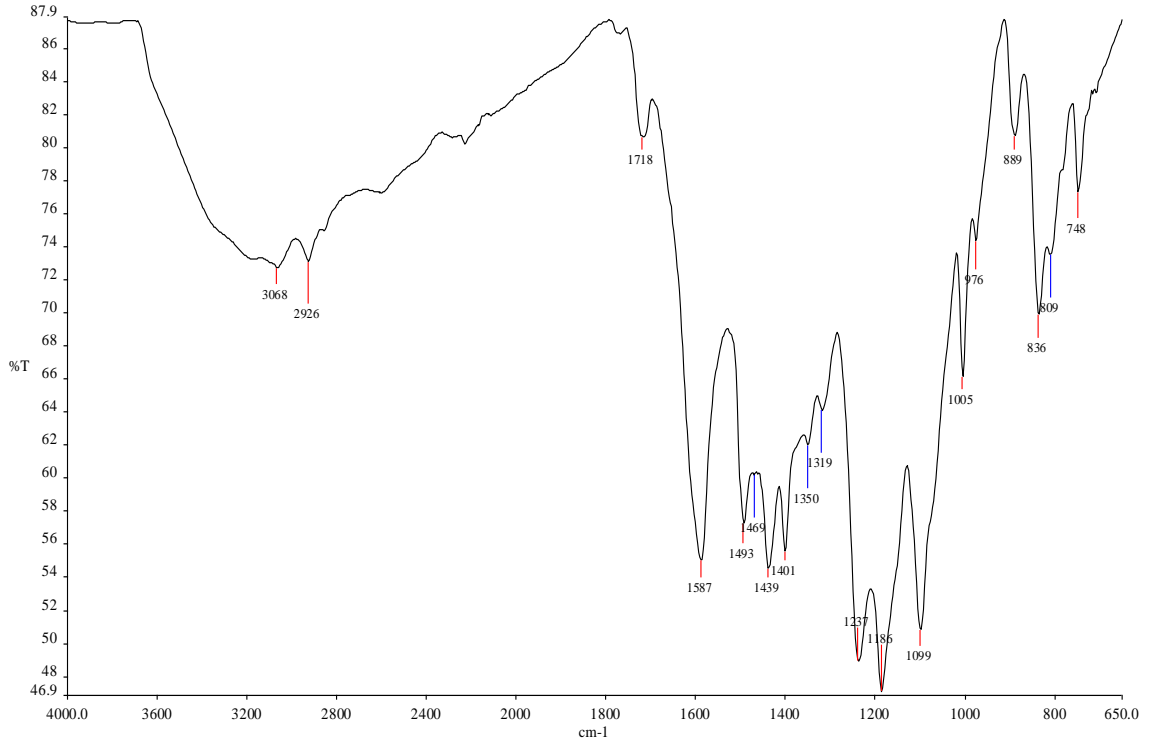


Şekil 3.43. 4b Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu

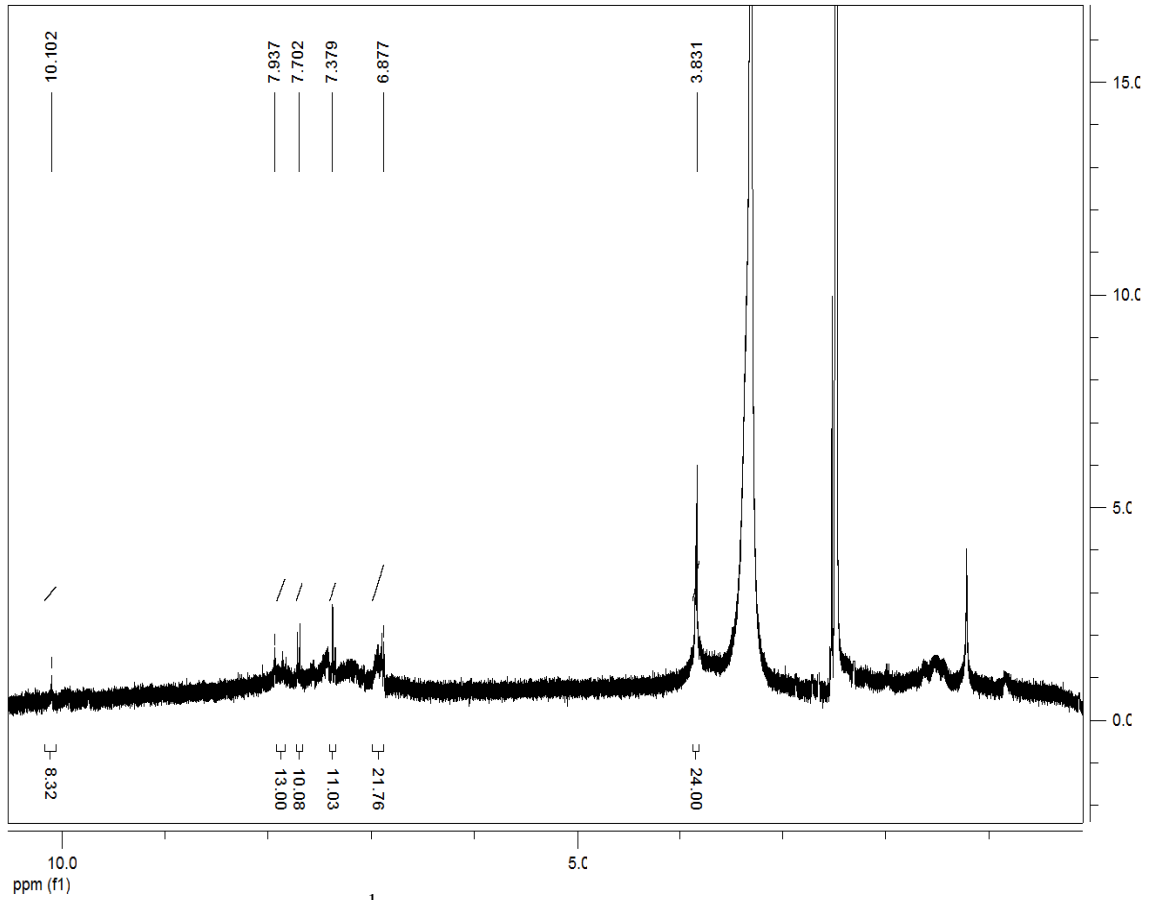


Çinko Ftalosiyenin

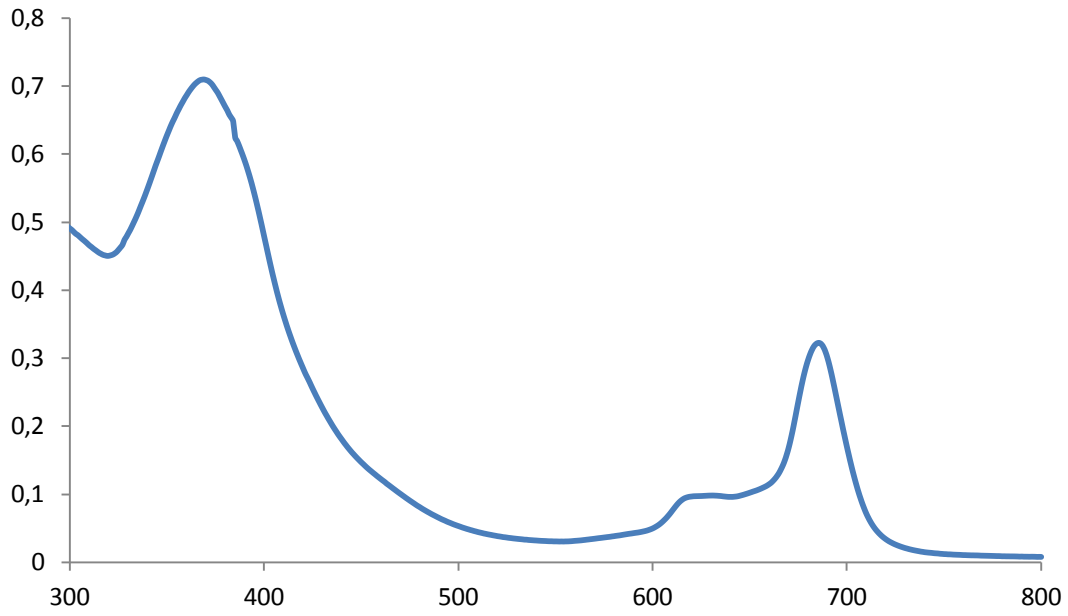
Ürün	: $C_{136}H_{96}O_{24}Zn$
Molekül ağırlığı	: 2515.76 g/mol
Renk	: Yeşil
E.N	: > 200 °C
Verim	: %54
Çözünürlük	: DMF, DMSO
FTIR (ν_{max}/cm^{-1})	: 3068 (OH), 2926 (Ar-CH), 1587 (C=C), 1493, 1439 (-N=N-), 1237 (Ar-O-Ar), 1186, 1099, 836.
1H-NMR (400 MHz, DMSO)	: 10.10 (s, 8H, OH), 7.93-6.87(m, 64H, ArH), 3.83 (s, 24H, OCH ₃).
UV/Vis (λ_{max} /nm, DMSO)	: 372, 625, 685.



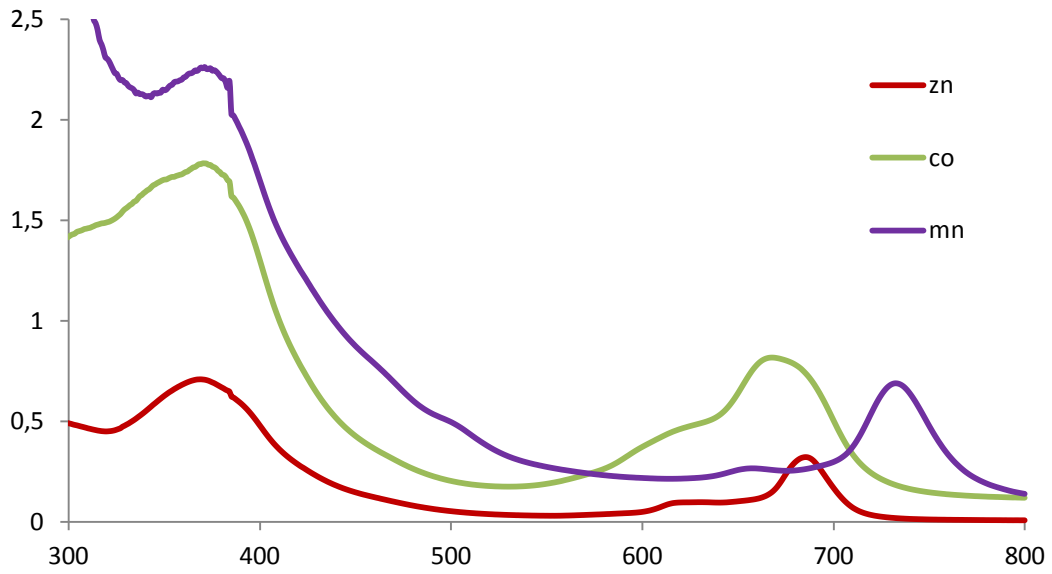
Şekil 3.44. 4c Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu



Şekil 3.45. 4c Bileşiğine ait ¹H-NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-d₆)



Şekil 3.46. 4c Bileşiğine ait UV/Vis Spektrumu

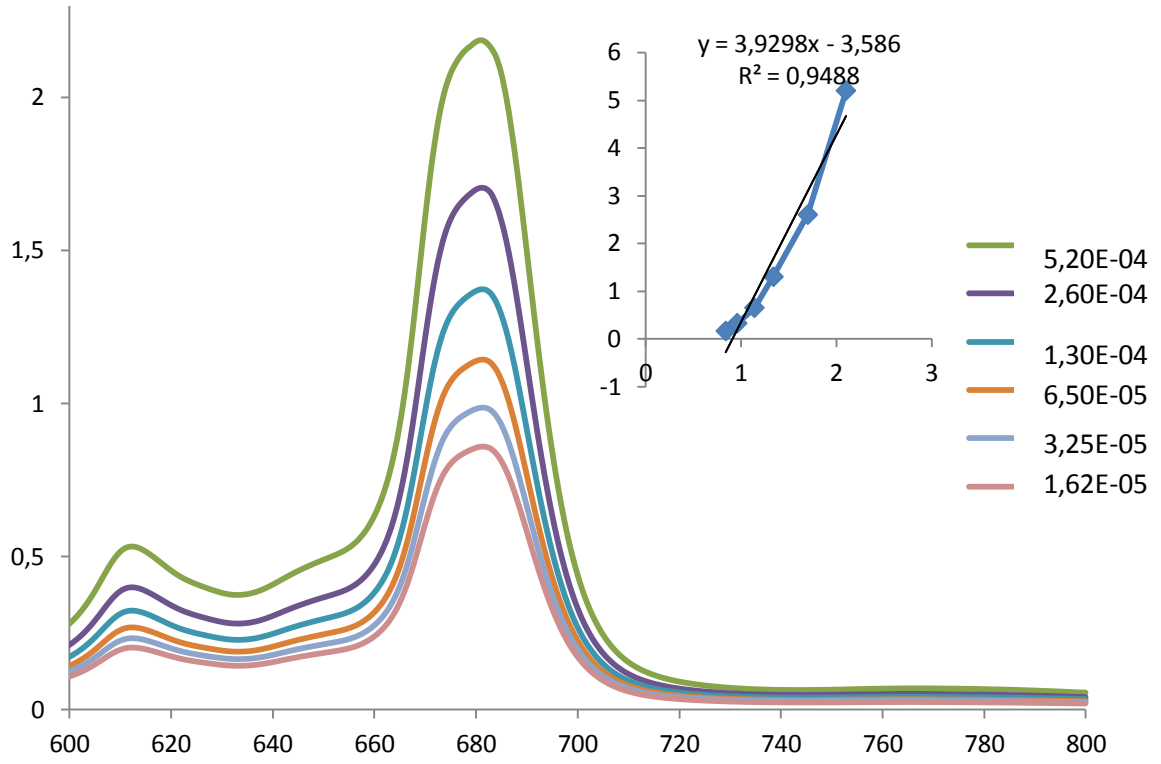


Şekil 3.47. 4a, 4b ve 4c Bileşiklerinin Çakıştırılmış UV/Vis Spektrumları

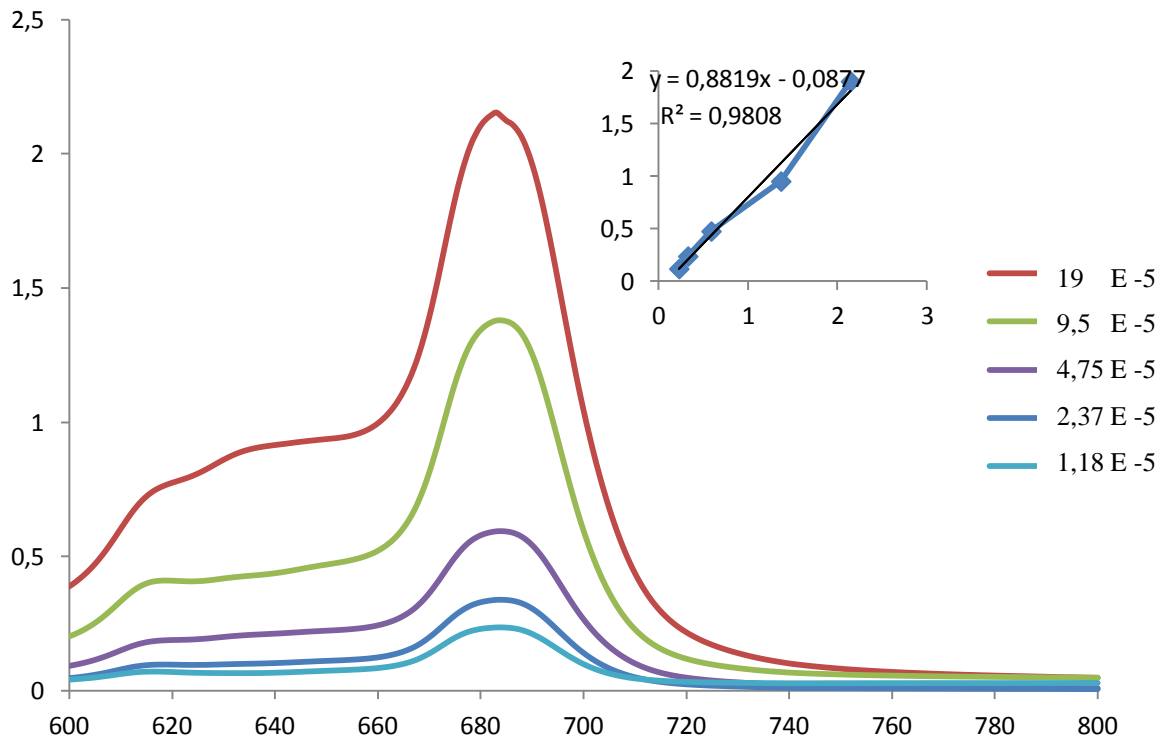
Tablo 3.4. 4a-c Numaralı Bileşiklerin UV/Vis Değerleri

Bileşik 4	B Bandı	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 10^4$)	Q Bandı	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 10^4$)
MnPc	380	(22,20)	733	(6,88), 659
CoPc	376	(17,60)	668	(7,93), 619
ZnPc	379	(6,74)	685	(2,89), 623

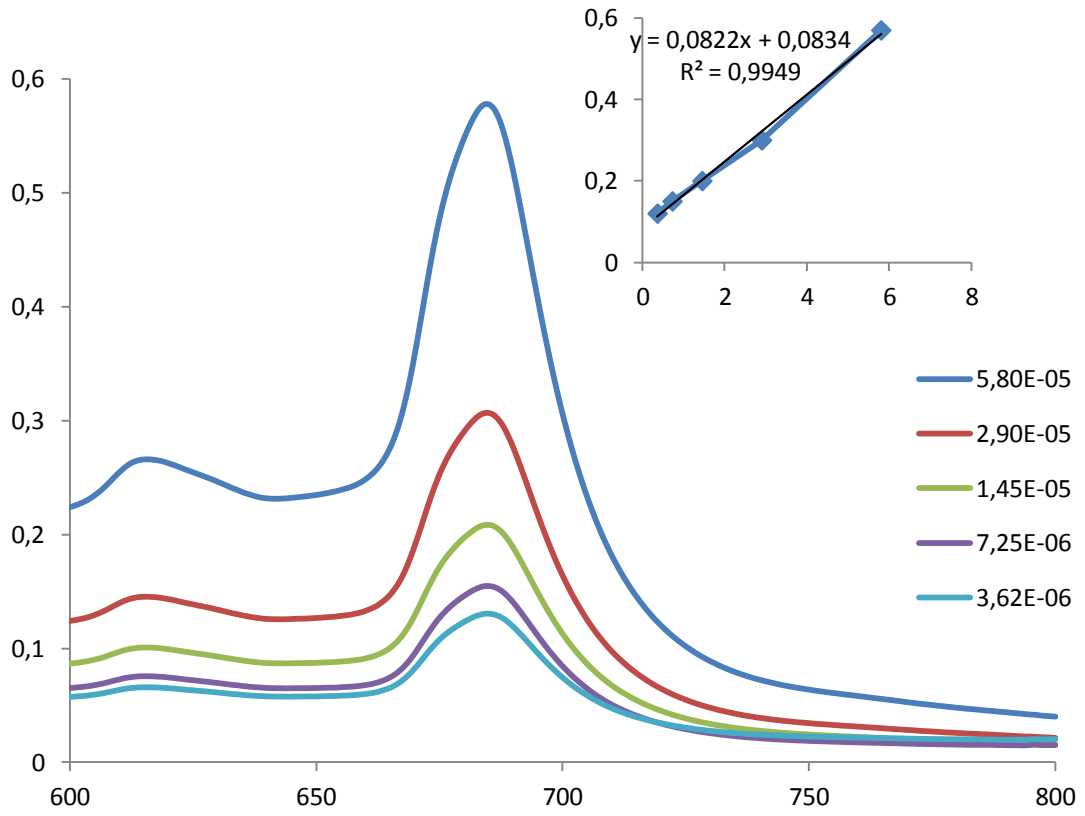
3.9. Agregasyon Çalışmaları



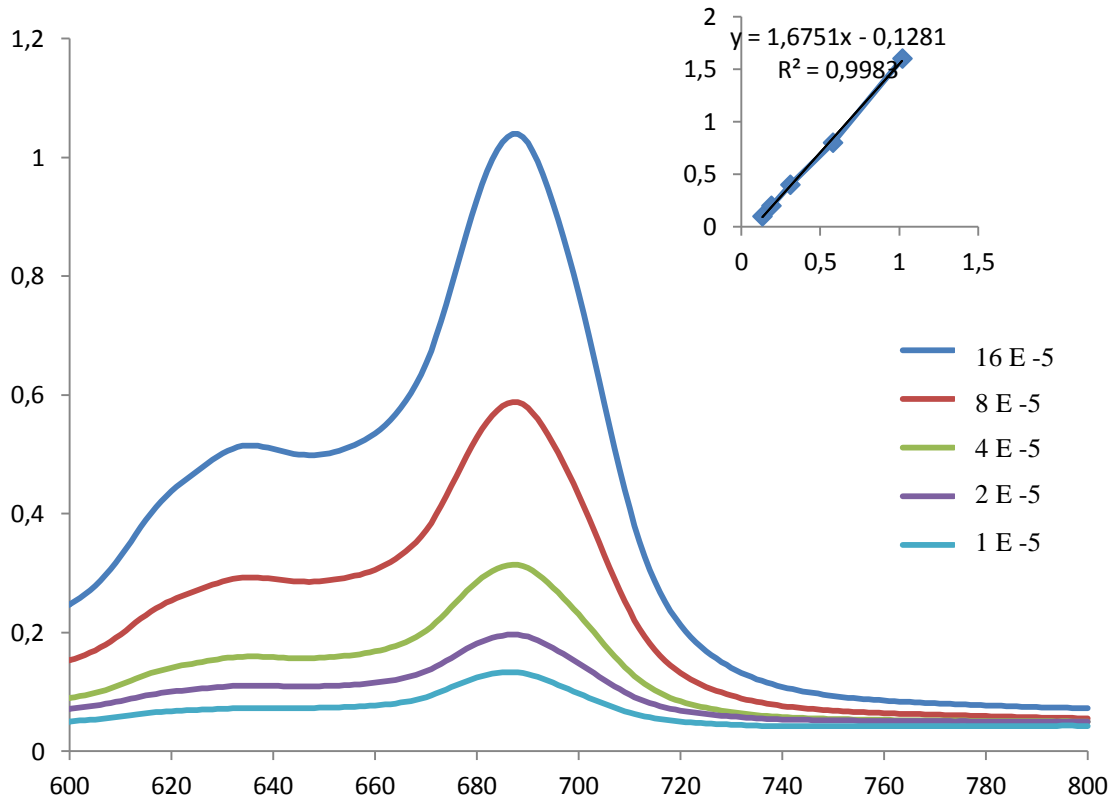
Şekil 3.48. Bileşik 1c için Konsantrasyona Bağlı UV/Vis Spektrumu



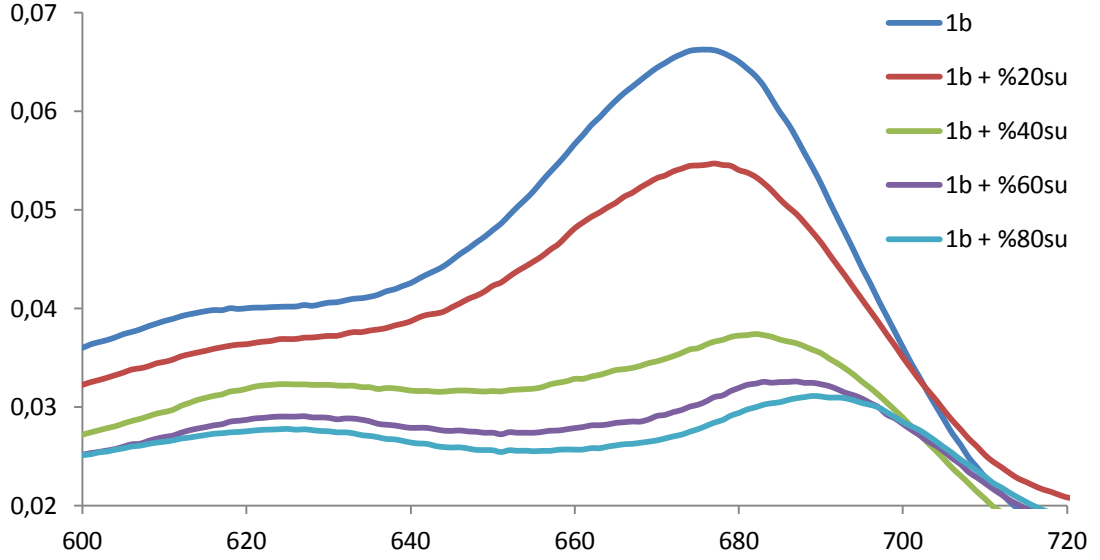
Şekil 3.49. Bileşik 2c için Konsantrasyona Bağlı UV/Vis Spektrumu



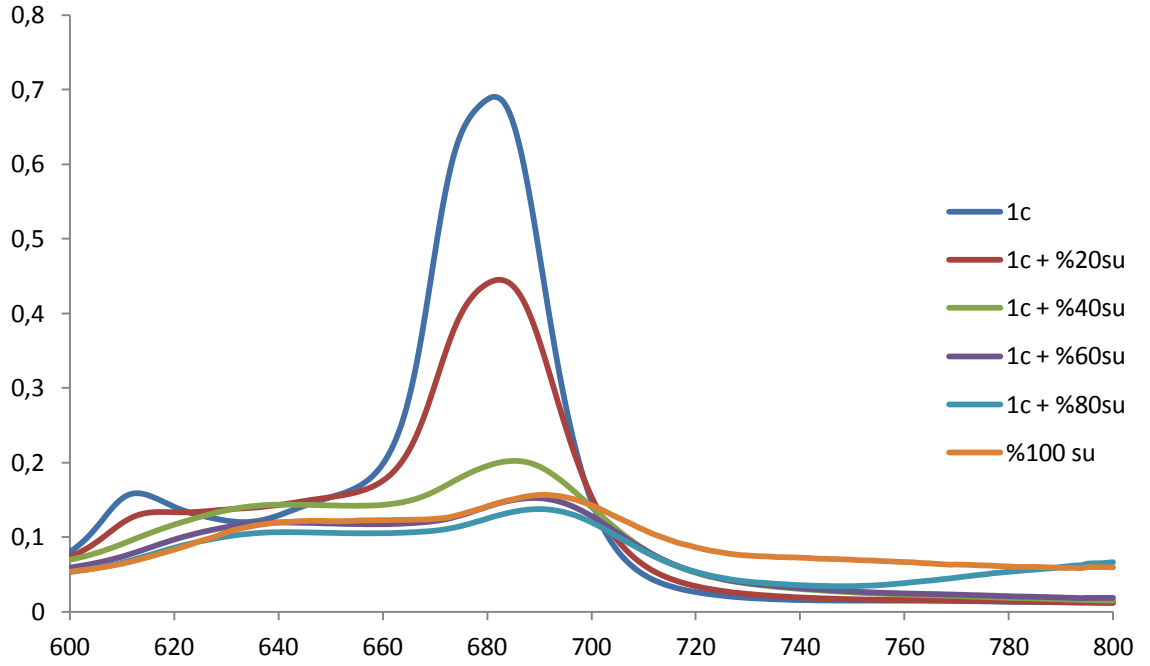
Şekil 3.50. Bileşik 3c için Konsantrasyona Bağlı UV/Vis Spektrumu



Şekil 3.51. Bileşik 4c için Konsantrasyona Bağlı UV/Vis Spektrumu



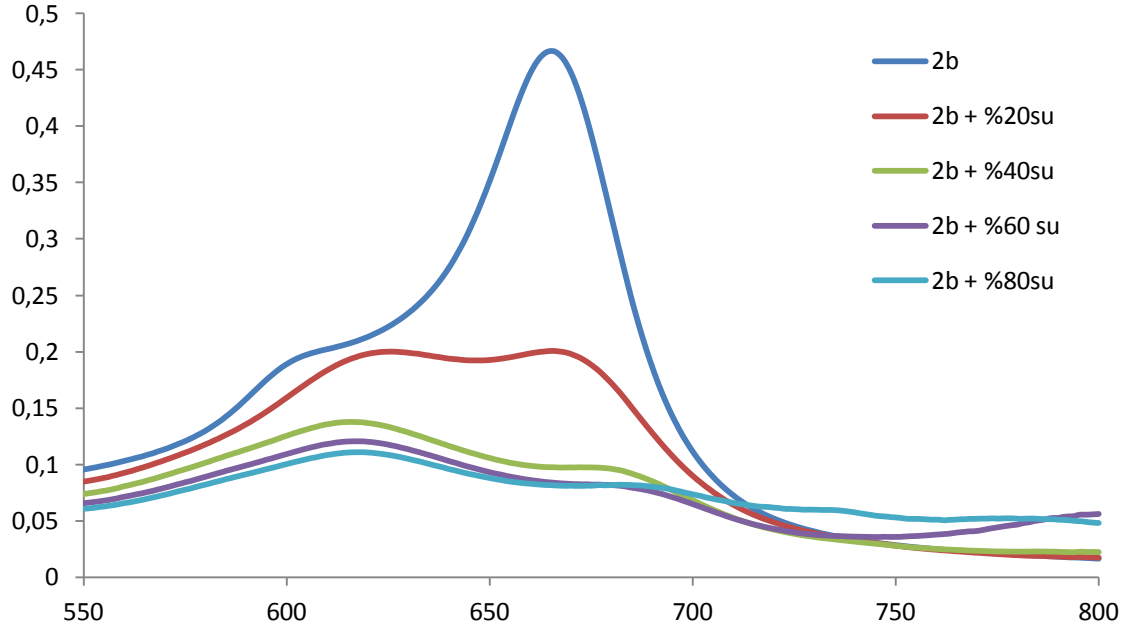
Şekil 3.52. 1b Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu



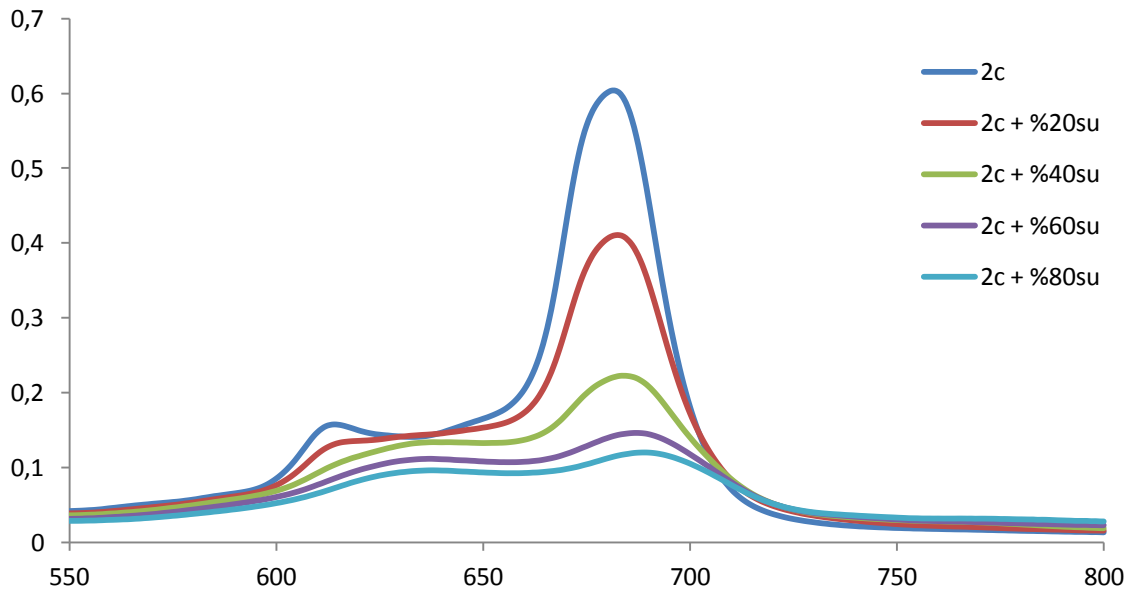
Şekil 3.53. 1c Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu

Tablo 3.5. 1b ve 1c Bileşikleri İçin Polariteye Bağlı UV/Vis Değerleri

Bileşik 1	$10^{-5}M$	% 20 Su	% 40 Su	% 60 Su	% 80 Su
CoPc	676	677	682	687	689
ZnPc	681	682	685	689	690



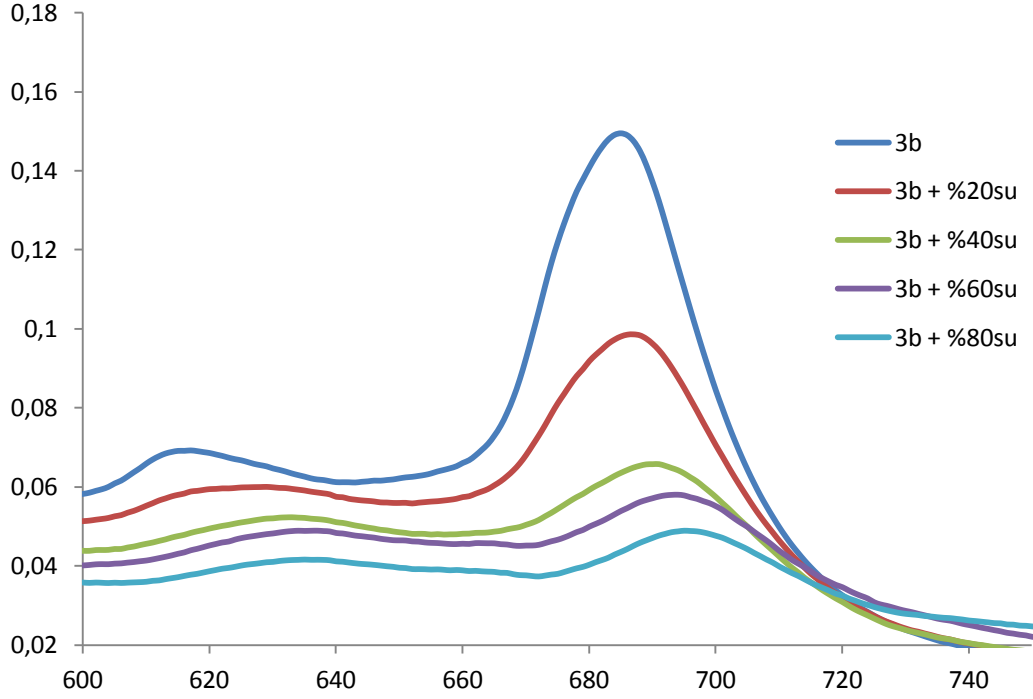
Şekil 3.54. 2b Bileşiminin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu



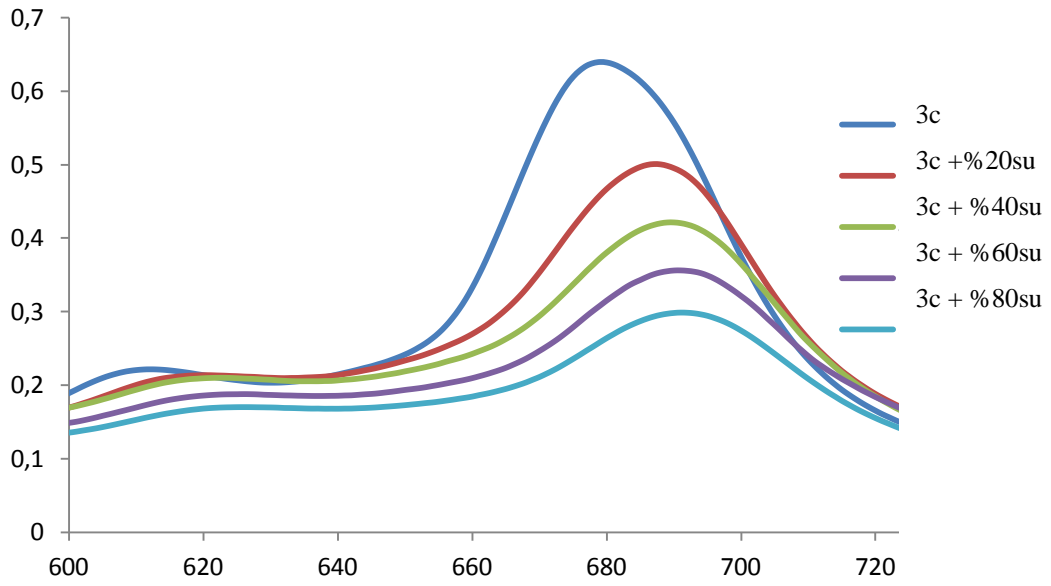
Şekil 3.55. 2c Bileşiminin polarite değişimine bağlı UV-Vis spektrumu

Tablo 3.6. 2b ve 2c Bileşikleri İçin Polariteye Bağlı UV/Vis Değerleri (Q band)

Bileşik 2	$10^{-5}M$	% 20 Su	% 40 Su	% 60 Su	% 80 Su
CoPc	665	665	674	674	682
ZnPc	681	682	684	687	689



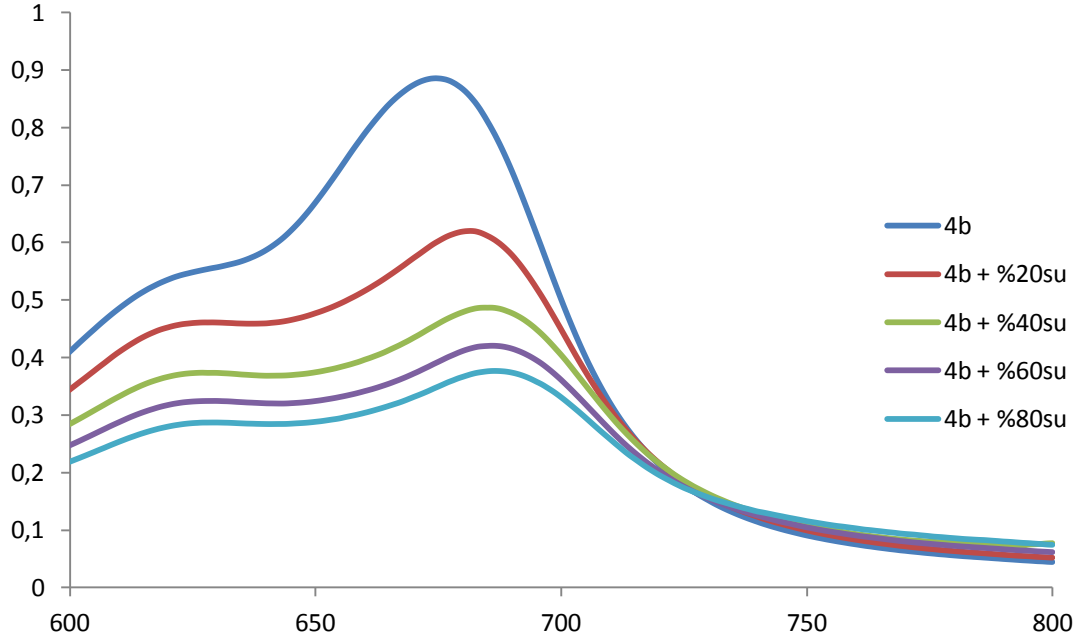
Şekil 3.56. 3b Bileşiminin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu



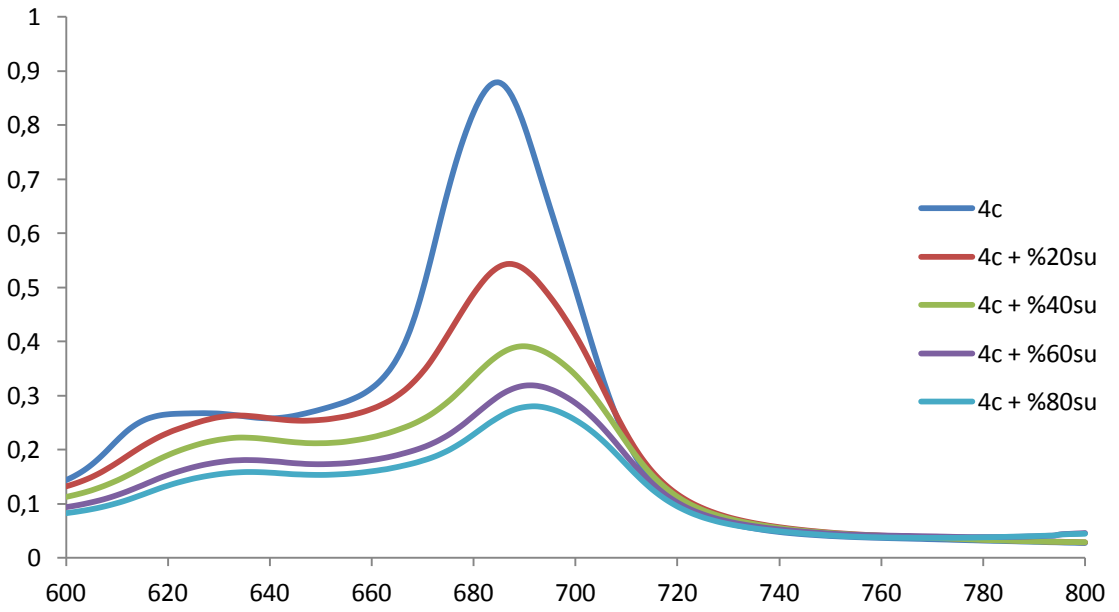
Şekil 3.57. 3c Bileşiminin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu

Tablo 3.7. 3b ve 3c Bileşikleri İçin Polariteye Bağlı UV/Vis Değerleri

Bileşik 3	$10^{-5}M$	% 20 Su	% 40 Su	% 60 Su	% 80 Su
CoPc	679	687	690	691	691
ZnPc	685	687	691	694	695



Şekil 3.58. 4b Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu



Şekil 3.59. 4c Bileşiğinin polarite değişimine göre UV-Vis spektrumu

Tablo 3.8. 4b ve 4c Bileşikleri İçin Polariteye Bağlı UV/Vis Değerleri

Bileşik 4	$10^{-5}M$	% 20 Su	% 40 Su	% 60 Su	% 80 Su
CoPc	674	682	685	686	686
ZnPc	685	687	690	691	692

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışma kapsamında 4 adet, substitüent olarak rezorsinol ve guaiakol içeren azo gruplu ftalonitril ve 12 adet ftalosiyanın bileşiği olmak üzere toplamda 16 adet literatürde olmayan bileşik sentezlenmiş ve bu bileşiklerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları FTIR, UV/Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Kütle spektroskopileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Tez çalışmasının ilk aşamasında, ftalosiyanın sentezinde kullanılmak üzere 4-nitroftalonitril bileşiği (Young,1990), 4,5-dikloroftalonitril bileşiği (Whörle, 1993), 4-(4-aminofenoksi)ftalonitril (Zou ve Liu, 2010) ve 4,5-bis(4-aminofenoksi)ftalonitril (Maree ve Nyokong, 2001) literatüre uygun bir şekilde sentezlenmiştir.

4.1. 4-[(2,4-dihidroksi)azo-4-fenoksi]-1,2-disiyanobenzen (1)

Bileşik 1, 4-(4-aminofenoksi)ftalonitril bileşiğinin rezorsinol ile diazo kenetleme tepkimesi sonucu elde edilmiştir. Bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde 4-(4-aminofenoksi)ftalonitrilin -NH₂ grubuna ait 3453-3373 cm⁻¹'de ki piklerin kaybolması OH grubuna ait 3363 cm⁻¹'de ve azo (-N=N-) grubuna ait 1421 cm⁻¹'deki pikin varlığı bileşiğin oluştuğunu göstermektedir. Bileşiğin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde azo – N=N grubuna göre orto pozisyonudaki OH protonuna ait 12.15 ppm ve hidrojen bağı yapmayan OH grubuna ait 10.60 ppm deki singlet pikler bileşiğin oluştuğunu göstermektedir. Aromatik protonların 8.64-6.36 ppm aralığında sinyal verdiği görülmektedir. Bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu moleküldeki toplam karbon atomu sayısı ile örtüşmektedir. CN karbonlarına ait pikler 116.11 ve 115.82 ppm'de görülmektedir.

Bileşiğin kütle spektrumuna bakıldığında 357,06 (M+1) moleküler iyon piki tespit edilmiştir. Spektroskopik sonuçlar bileşik 1 için önerilen yapının varlığını doğrulamaktadır.

4.2. 4-[(4-hidroksi-2-metoksi)azo-4-fenoksi]-1,2-disiyanobenzen (2)

Bileşik 2, 4-(4-aminofenoksi)ftalonitril bileşiğinin guaiakol ile diazo kenetleme tepkimesi sonucu elde edilmiştir. Bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde 4-(4-aminofenoksi)ftalonitrilin -NH₂ grubuna ait 3453-3373 cm⁻¹'deki piklerin kaybolması

OH grubuna ait 3421 cm^{-1} 'de ve 1418 cm^{-1} 'deki azo ($-\text{N}=\text{N}-$) grubuna ait piklerin varlığı bileşiğin oluştuğunu göstermektedir. Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde OH grubuna ait 10.06 ppm ve OCH_3 'e ait 3.87 ppm 'deki singlet pikler bileşiğin oluştuğunu göstermektedir. Aromatik protonların $8.16-6.98\text{ ppm}$ aralığında sinyal verdiği görülmektedir. Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu moleküldeki toplam karbon atomu sayısı ile örtüşmektedir. OCH_3 karbon atomu 56.05 ppm 'de ve CN karbon atomları 115.83 ve 115.75 ppm 'de pik vermektedir. Bileşiğin kütle spektrumuna bakıldığında 371.10 ($\text{M}+1$) moleküler iyon piki tespit edilmiştir. Spektroskopik sonuçlar bileşik **2** için önerilen yapının varlığını doğrulamaktadır.

4.3. 4-,5-bis[(2,4-dihidroksi)azo-4-fenoksi]-1,2-disiyanobenzen (3)

Bileşik **3**, 4,5-bis(4-aminofenoksi)ftalonitril bileşiğinin rezorsinol ile diazo kenetleme tepkimesi sonucu elde edilmiştir. Bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde 4,5-bis(4-aminofenoksi)ftalonitrilin $-\text{NH}_2$ grubuna ait $3450-3368\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerin kaybolması OH grubuna ait 3371 cm^{-1} 'de ve azo ($-\text{N}=\text{N}-$) grubuna ait 1423 cm^{-1} 'deki piklerin varlığı bileşiğin oluştuğunu göstermektedir. Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde azo $-\text{N}=\text{N}$ grubuna göre orto pozisyonundaki OH protonuna ait 12.13 ppm ve hidrojen bağı yapmayan OH grubuna ait 10.55 ppm deki singlet pikler bileşiğin oluştuğunu göstermektedir. Aromatik protonların $8.57-6.37\text{ ppm}$ aralığında sinyal verdiği görülmektedir. Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu moleküldeki toplam karbon atomu sayısı ile örtüşmektedir. CN'e ait karbon atomlarının 115.36 ppm 'de pik verdiği görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumuna bakıldığında moleküler iyon piki tespit edilememiştir. Kütle spektrumu elektron çarpma tekniğine göre alındığında örneğin gaz fazında olması piroliz olasılığını arttırmakta ve 70 eV 'luk enerji pek çok organik molekülü kolayca parçaladığı için moleküler iyon piki çok zayıf olabilir veya hiç görülmeyebilir. Spektroskopik sonuçlar bileşik **3** için önerilen yapının varlığını doğrulamaktadır.

4.4. 4-,5-bis[(4-hidroksi-2-metoksi)azo-4-fenoksi]-1,2-disiyanobenzen (4)

Bileşik **4**, 4,5-bis(4-aminofenoksi)ftalonitril bileşiğinin guaiakol ile diazo kenetleme tepkimesi sonucu elde edilmiştir. Bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde 4-(4-aminofenoksi)ftalonitrilin $-\text{NH}_2$ grubuna ait $3450-3368\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerin kaybolması OH grubuna ait 3429 cm^{-1} 'de ve azo ($-\text{N}=\text{N}-$) grubuna ait 1419 cm^{-1} 'deki

pikin varlığı bileşiğin oluştuğunu göstermektedir. Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde OH protonuna ait 10.07 ppm'deki ve OCH_3 grubuna ait protonların 3.90 ppm'deki verdiği singlet pikler yapının oluştuğunu göstermektedir. Aromatik protonların 8.59-6.98 ppm aralığında sinyal verdiği görülmektedir. Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu moleküldeki toplam karbon atomu sayısı ile örtüşmektedir. OCH_3 'e ait karbon atomunun 56.49 ppm'de ve CN'e ait karbon atomlarının 115.33 ppm'de pik verdiği görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumuna bakıldığında 613.01 (M+1) moleküler iyon piki tespit edilmiştir. Spektroskopik sonuçlar bileşik **4** için önerilen yapının varlığını doğrulamaktadır.

4.5. Ftalosiyanimler (1a-c, 2a-c, 3a-c ve 4a-c)

Merkezinde farklı metal atomlarıyla koordine olan ftalosiyanimleri sentezlemek için bileşik 1, 2, 3 ve 4 farklı metal tuzlarıyla ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoCl_2 ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) DMF içerisinde DBU ilavesiyle mikrodalgaya maruz bırakılmıştır. Sonuçta yeşil renkli kobalt ve çinko, kahverengi mangan ftalosiyanimler elde edilmiştir. Ftalosiyanim bileşiklerini elde etmek için başlangıç maddesi olarak ftalonitril bileşiklerinin kullanılmasının avantajı, ftalosiyanim bileşiklerinin FT-IR spektrumlarında başlangıç maddelerine ait $2250\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ arasındaki keskin nitril (-CN) piklerinin kaybolmasının kolaylıkla gözlemlenebilmesidir. Sentezlenen ftalosiyanim bileşiklerinin FT-IR Spektrumları incelendiğinde bileşik **1** ve **2** için 2231 cm^{-1} , bileşik **3** için 2234 cm^{-1} ve bileşik **4** için 2232 cm^{-1} 'de görülen CN piklerinin ftalosiyanimler (1a-c, 2a-c, 3a-c ve 4a-c) oluştuktan sonra kaybolduğu görülmektedir. Bu sonuç ftalonitrilli bileşiklerin siklotetramerizasyonunun sonucunda ftalosiyanim bileşiklerinin elde edildiğini doğrulamaktadır.

Kobalt içeren ftalosiyanimlerin paramanyetik olması $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ verilerinin alınmasına engel olmuştur. Çinko ftalosiyanimlerin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ 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 alana sahip aletler veya çok taramalı aletler kullanılsa bile elde edilen spektrumlar geniş absorpsiyonlara sahip olabilirler (Atsay, 2009). Bileşik 1c ve 3c nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında aromatik protonlar 7.93-6.33 ppm arasında multipllet şeklinde görülmektedir. Fenolik protonlar ise 3c bileşiğinde 12.14 ppm

(hidrojen bağı yapan OH) ve 10.53 ppm de görülmektedir. 1c bileşiğindeki fenolik protonlar tespit edilememiştir buna ftalosiyanın bileşiğinin yüksek agregasyon karakterinin neden olduğu düşünülmektedir. Bileşik 2c ve 4c nin ¹H-NMR spektrumlarına bakıldığında aromatik protonlar 7.93-6.89 ppm arasında multipler şeklinde görülmektedir. Fenolik protonlar ise 2c bileşiğinde 9.94 ppm ve 4c bileşiğinde 10.12 ppm de görülmektedir. Metoksi protonları 3.85 ppm de görülmektedir. Ftalosiyanınlar kloroform, metanol gibi çözücülerde çözünmedikleri için ESI-MS spektrumları alınamamıştır.

Ftalosiyanın bileşiklerinin oluşmasının en büyük kanıtı UV/Vis spektrumlarıdır. Ftalosiyanın bileşikleri için yakın infrared bölgede $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan Q bandı 650-800 nm arasında görülürken genel olarak daha zayıf bir band olan B ya da soiret de denilen yoğun absorpsiyon bandı 350 nm civarında görülür. Sentezlenen ftalosiyanınların (1a-c, 2a-c, 3a-c ve 4a-c) UV/Vis spektrumları incelendiğinde ftalosiyanınların karakteristik özelliklerini gösterdikleri görülmektedir. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinden Co ve Zn ftalosiyanınlar 680 nm civarında absorpsiyon verirken Mn ftalosiyanınlar batokromik (kırmızıya) bir kayma yaparak ve 730 nm civarında absorpsiyon gösterirler (Tablo 3.1-3.2-3.3-3.4). Bunun nedeni Mn ftalosiyanınlarda manganın değeriğinin (II)'den (III)'e yükselmesidir. Mn^{II}Pc batokromik kayma göstermezken Mn^{III}Pc kompleksleri tam bir kırmızıya kaymış Q bandı gösterirler. Kırmızıya kayma merkez metal tarafından HOMO-LUMO enerji seviyesinin düşmesinin bir sonucudur. Mn için I'de IV'e kadar artan değeriğlerde ftalosiyanınların Q bandında çarpıcı şekilde bir batokromik (kırmızıya) kayma görülür. Mangan ftalosiyanınların diğeri ftalosiyanın bileşiklerinden farklı olarak hatta ftalosiyanının karakteristik rengi olan yeşilin dışında kırmızı-kahverengi olmasının nedeni (III) değeriğli olup yüksek bir kırmızıya kayma göstermesidir (Nyokong, 2010).

4.6. Agregasyon Çalışması

Ftalosiyanınlar iki veya daha fazla molekülün zincirleri arasındaki geçişlerden dolayı bir araya toplanırlar. Ftalosiyanınları oluşturan monomerlerin polarlığına ve merkez atomunun yapısına bağılı olarak H ve J olarak bilinen iki tip agregasyon oluşturabilirler. H agregasyon, ftalosiyanın monomerlerinin yüz yüze toplanmasıyla meydana gelir ve dipol geçişleri ftalosiyanın molekülüne çizgi halinde bağlanır (Haung, 2007). J agregasyon ise ftalosiyanın monomerlerinin yan yana toplanmasıyla oluşur ve

dipol geçişler ftalosiyanın merkezine paralel çizgi şeklindedir. Birkaç ftalosiyanın hariç hemen hemen bütün ftalosiyanınlar J agregasyon yaparlar. Ftalosiyanınlardaki J agregasyon monomerik ftalosiyanınlar ile karşılaştırıldığında farklı spektroskopik özellikler ortaya çıkmaktadır. Ftalosiyanınların J agregasyonu yaptığını gösteren en önemli verilerden birisi Q bandının kırmızıya kaymasıdır (Gouterman, 1978). Eğer ftalosiyanının Q bandı batokromik bir kayma gösterirse bu yapının J agregasyon, hipsokromik (maviye) kayma gösterirse H agregasyon yaptığını göstermektedir. Çinko ftalosiyanınlardaki J agregasyon Zn-O koordinatı doğrultusunda oluşur. İzomerik oluşumlar ve merkez metal iyonunun doğası agregasyon oluşumunu etkiler (Nyokong, 2007).

Sentezlenen ftalosiyanınların çözünürlüğünün kısıtlı olması (sadece DMF ve DMSO'da çözünmesi) nedeniyle agregasyon çalışmaları konsantrasyondaki değişimlerle ya da polarite değişimiyle gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyon değişimleri ZnPc'ler için incelendi. 1c için: $1,9 \cdot 10^{-4}$ M; 2c için: $1,9 \cdot 10^{-4}$ M; 3c için: $4,8 \cdot 10^{-5}$ M ve 4c için: $1,6 \cdot 10^{-4}$ M konsantrasyonlarında hazırlanan ftalosiyanın çözeltilerinin (5 ml) derişimleri sırasıyla düşürülerek UV/Vis ölçümleri alınmıştır (Şekil 3.48-3.49-3.50-3.51). Her bir ftalosiyanın için konsantrasyona bağlı Q bandının davranışları incelendiğinde şekillerde de görüldüğü üzere herhangi bir batokromik ya da hipsokromik kayma görülmemektedir. Ftalosiyanın konsantrasyonu düştükçe Q bandında çarpıcı bir hipsokromik ya da batokromik kayma olmaması, agregasyona bağlı omuz pikinin artmaması ve Q bandının sadece absorpsiyonun değişmesi agregasyon ftalosiyanın moleküllerinin bu konsantrasyonlarda (10^{-5} - 10^{-6} M) agregasyonun düşük olduğunu göstermektedir.

Ftalosiyanınlar 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, N.S. ve Woolsey, I.S., 1971). Bu nedenle sentezlenen ftalosiyanınlardaki agregasyonun tam anlamıyla anlaşılabilmesi amacıyla Co ve Zn ftalosiyanınların DMF'deki çözeltilerinin polaritesi değiştirilerek Q bandının davranışları incelenmiştir. Standart 10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanmış ftalosiyanın (1b,c, 2b,c, 3b,c ve 4b,c) çözeltilerine sırasıyla % 20, 40, 60, 80 oranında su ilave edilerek Q bandının değişimi incelenmiştir. UV/Vis spektrumları incelendiğinde su ilavesiyle birlikte Q bandının batokromik (kırmızıya) kayma gösterdiği ve Q bandının su ilave edildikçe yavanlaştığı giderek düz bir çizgi şekline dönüşmeye

başladığı görülmektedir. Bu da ftalosiyanın molekülümüzün J agregasyon gösterdiğini doğrulamaktadır. Şekil 3.52-3.53-3.54-3.55-3.56-3.57-3.58 ve 3.59 her bileşik için polarite farkına bağlı Q bandının değişimlerini göstermektedir.

Yapılan çalışmada agregasyon davranışını yorumlamak için ftalosiyaninleri iki farklı şekilde ele almak gerekiyor. Biri merkez metalin doğası, diğeri süstitüsyon sayısıdır. Paramanyetik yapılı CoPc ve diyamanyetik yapılı ZnPc moleküllerinin agregasyon davranışları incelendiğinde paramanyetik yapılı kobalt ftalosiyanınların daha çok agregasyona uğradıkları görülmüştür. Kobalt ftalosiyanınların normal UV/Vis spektrumları çinko ftalosiyanınları ile karşılaştırıldığında ZnPc'ye göre daha yayvan bir Q bandına sahip olduğu görülür. Bu durum su ilavesinde daha net bir şekilde görülmektedir. Ftalosiyanın çözeltisine su ilave edildikçe (% 20, 40, 60 ve 80 oranında) CoPc'lerin hem Q bandı daha çok kırmızıya kaymıştır, hem de ZnPc'ye göre daha yayvan bir pik vermişlerdir. Tablo 3.5-3.6-3.7-3.8'e bakıldığında kobalt ftalosiyanınların agregasyona yatkınlığının çinko ftalosiyanınlara oranla daha fazla olduğu görülmektedir.

Diğer bir agregasyon kıyaslaması tetra ve okta süstitüe ftalosiyanınlar arasında yapılabilir. Tetra ftalosiyanınların okta ftalosiyanınlara oranla daha çok agregasyona uğradığı görülmektedir. Bunun nedeni okta süstitüe ftalosiyanınların yan yana gelmesinin tetra süstitüe ftalosiyanınlara oranla daha güç olmasıdır. Hacimli süstitüentlere sahip olmaları ve süstitüent sayısının artması monomerin yan yana ya da üst üste düzenlenmesini güçleştirir. Bunda orto konumunda hidroksil içeren azo gruplu süstitüentlerin cis izomerlerinin kararsız olmaları ve bu moleküllerin trans şeklinde düzenlenmelerinin etkisi de büyüktür. Sonuç olarak ; tetra kobalt ftalosiyanın> okta kobalt ftalosiyanın> tetra çinko ftalosiyanın> okta çinko ftalosiyanın diyebiliriz.

5. ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında literatürde var olmayan, hidroksi ve metoksi sübstitüentler ve azo grupları içeren orjinal bileşikler sentezlenmiştir.

Sentezlenen tüm bileşikler çeşitli saflaştırma teknikleri kullanılarak saflaştırılmış ve yapıları FTIR, UV/Vis, MS, ¹HNMR ve ¹³CNMR spektroskopileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Sentezlenen ftalosiyanimlerin mikrodalga yöntemiyle daha kısa sürede yüksek verimle sentezlenmeleri, mikrodalga teknolojisinin düşük verimle uzun sürede gerçekleşen reaksiyonlar için kullanılmasında avantaj sağlayabilir.

Sentezlenen ftalosiyanim bileşiklerinin agregasyon özellikleri incelenmiş ve molekülün agregasyonuna hem merkez metalin hem de polaritenin etkisi olduğu ortaya konulmuştur. Hidroksi gruplu azo boyarmaddelerinde cis izomerinin çok kararsız olması ve bu bileşiklerin trans izomer olarak bulunması sübstitüent olarak hidroksi gruplu azo boyar maddelerin bulunduğu ftalosiyanimlerde agregasyonu büyük ölçüde engellemektedir. Özellikle biyolojik aktivitelerde agregasyonun istenmeyen bir durum olduğu göz önüne alındığında, bu tip çalışmaları yapmak amacıyla farklı azo gruplu ftalosiyanimler sentezlenebilir.

Fenolik bileşiklerin antioksidan özelliklerinin bulunduğu bilinmektedir. Yapıda hidroksi (OH) ve metoksi (OCH₃) gruplarının varlığı sentezlenen bileşiklerin antioksidan aktivite gösterebileceği (Ağırtaş, 2013) düşünüldüğünden bu konudaki çalışmalar ilerleyen dönemlerde genişletilebilir.

6. KAYNAKLAR

- Ahsen, V., Gürek, A.G., Luneau, D., Pecaut J., 2001.** Synthesis, structure, spectroscopic properties, and magnetic properties of an octakis(alkylthio)-substituted lutetium(III) bisphthalocyanine. *Inorganic Chemistry*, 40(18), 4793-4797.
- Ahsen, V., Yilmazer E., Ertaş, M. and Bekaroğlu, Ö., 1988.** Synthesis and Characterization of Metal-free and Metal Derivatives of a Novel Soluble Crown Ether Containing Phthalocyanine. *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, 401-406.
- Ali, H. and Van Lier, J.E., 1999.** Metal Complexes as Photo-and Radiosensitizers. *Chemical Reviews*, 99, 2379-2450.
- Antonov, V. L., Stayanov, S., 1995.** Azo- Qunonehydrazone Tautomerism in 2-Phenyl Azo- 1- Naphtol. *Dyes And Pigments*, 28,1, 31-39.
- Atsay, A., Koca, A., Koçak, M. B., 2009.** Synthesis electrochemistry and in situ spectrochemistry of water soluble phthalocyanines. *Transition Met. Chem.*, 34, 877-890 .
- Baser, İ., and İnancı, M., 1990.** Boyar Madde Kimyası. Marmara Üniversitesi Yayınları, 1. Baskı, 217, İstanbul.
- Bekaroğlu, Ö., 1996.** Phthalocyanines Containing Macrocycles. *Applied Organometallic Chemistry*, 10, 605-622.
- Berezin, BD., 1981.** Coordination Compound of Porphyrins and Phthalocyanines, Willey Chichester New York, ISBN: 0471278572, 286 s.
- Bilgin, A., Ertem, B. and Gök, Y., 2005.** Synthesis and Characterization of Novel Metal-free and Metallophthalocyanines Containing 12-Membered Diazadioxamacrocycles. *Supramolecular Chemistry*, 17(4), 277-281.
- Bozdoğan, Ş., 2006.** Dispers Orange 13'ten Çıkararak Süstitüe Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Özelliklerinin Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Mamara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 71 sayfa.
- Braun, A. and Tcherniac, T., 1907.** Ueber die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthlamid. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40, 2709-2714.
- Csepregi, Z., Aranyosi, P., Rusznak, I., Töke, L., Frankl, J. and Vig, A., 1998.** The Light Stability of Azo Dyes and Azo Dyeings I. Light Stability of Dyeings with Reactive and Non-Reactive Derivatives, Respectively, of Two Selected Azochromophores. *Dyes and Pigments*, 37(1), 1-14.

- Ceyhan, T., 1997.** Substitüe Yeni Ni(II) ve Zn(II) Ftalosiyeninlerin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 84 sayfa.
- Chidawanyika, W., J., U., 2010.** Photophysicochemical Studies of d^{10} Metallo phthalocyanines and Their Interaction with Nanoparticles, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown.
- Claessens, C. G., González-Rodríguez, D. and Torres, T., 2002.** Subphthalocyanines: Singular Nonplanar Aromatic Compounds-Synthesis, Reactivity, and Physical Prop- erties. Chemical Reviews, 102, 835-853.
- Çerlek, H., 2005.** Farklı Süstitüentler İçeren Kurşun Ftalosiyeninler. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 150 sayfa.
- De Cian, A., Moussavi, M., Fischer, J., Weiss, R., 1985.** Synthesis, structure, and spectroscopic and magnetic-properties of lutetium(III) phthalocyanine derivatives – LuPc₂.CH₂Cl₂ and [LuPc(OAC)(H₂O)₂].H₂O.2CH₃OH. Inorganic Chemistry, 24(20), 3162-3167.
- Derkacheva, V.M. and Luk'yanets, E.A., 1980.** Phthalocyanines and Related Compounds. XVIII. Phenoxy-and(Phenylthio)-Substituted Phthalocyanines. J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.), 50, 1874-1878.
- Dodsworth, E. S., Lever, A. B. P., Seymour, P. and Leznoff, C. C., 1985.** Intramolecular Coupling in Metal-free Binuclear Phthalocyanines. The Journal Of Physical Chemistry, 89, 5698-5705.
- Emmelius, M., Pawlowski, G. and Vollmann, H. W., 1989.** Materials for Optical Data Storage. Angewandte Chemie, International Edition, 28, 1445-1470.
- Ertem, B., 2007.** Karışık Donörlü Makrosiklik Grup Taşıyan Yeni Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 179 sayfa.
- Friedel, M.K., Hoskins, B.F., Martin R.L., Mason S.A., 1970.** A new metal(II) phthalocyanine structure-X-ray and mossbauer studies of triclinictin(II) phthalocyanine. Journal of Chemical Society D: Chemical Communications,7, 400.
- Garcia, J., Gonzales, A., Gouloumis, A., Maya, E.M., Perez, M.D., Rey B.D., Vazquez, P., Torres, T., 1998.** Phthalocyanines and Related Compounds: Subunits for the Preparation of Molucular Materials. Journal of Materials Chemistry, 22, 23-31.
- Gerasymchuk, Y.S., Volkov, S.V., Chernii, V.Ya., Tomachynski, L.A., Radzki, St., 2004.** Synthesis and Spectral Properties of Axially Substituted Zirconium (IV) and Hafnium (IV) Water Soluble Phthalocyanines in Solution. Journal of Alloys and Compounds, 380, 186-190.

- Gouterman M., 1978.** The Porphyrins (In : Dolphin, D ed). Academic Press NY, Vol. III,1-16.
- Guillon D., Weber, P., Skoulios, A., Piechocki, C., Simon, J., 1985.** Columnar mesophases from metal and metal-free derivatives of phthalocyanine. Mol.Cryst.Liq.Crystal, 130 (3-4), 223-229.
- Gürek, A.G., 1996.** Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyanimler. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 33-37.
- Hamuryudan, E., Meray, S., Bayır, Z.A., 2003.** Synthesis of Phthalocyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkylthio Groups. Dyes and Pigments, 59, 263-268.
- Hamuryudan, E., Bekaroğlu, Ö., 1993.** Synthesis and Characterization of a Novel Copper (II) Phthalocyanine Substituted with four 16-Membered Diazadioxo Macrocycles. J. Chem. Research, 460 – 461.
- Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J. and Schmid, S., 1991.** Synthesis and Characterization of Substituted (1,2- Naphthalocyaninato) iron Compounds and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes. The Journal of Organic Chemistry, 56, 3501-3509.
- Herrmann, G.F., Shortt, F., Sturdy, L.A., Thornton, S.R., Williams, A.L., 1998.** Methods of Organic Chemistry. 9 d New York (1998) 717-833.
- Hollingsworth, J., 2009.** A Study of The Self-Assembly of Water-Soluble Porphyrins in Aqueous Solution, Master of Science, Louisiana State University, Agricultural and Mechanical College, Louisiana.
- Huang X, Zhao F, Li Z, Tang Y, Zhang F, Tung C., 2007.** Self-Assembled Nanowire Networks of Aryloxy Zinc Phthalocyanines Based on Zn-O Coordination. Amer. Chem. Soc., 23, 5167-5172.
- Hush, N.S. ve Woolsey, I.S., 1971.** Electronic Absorption Spectra of Phthalocyanine Monomers and Dimers. Molecular Physics, 21, 465.
- Kabay, N., 2002.** Yeni o,o'- dihidroksi azo boyarmaddelerin metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması. Yüksek Lisans Tezi. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, Türkiye, 130 sayfa.
- Kandaz, M., Yılmaz, I., Bekaroğlu, Ö., 2000.** Synthesis and characterization of novel symmetrical phthalocyanines substituted with mono- or bi-macro cycles. Polyhedron, 19(1), 115-121
- Kandaz, M., Bekaroğlu, Ö., 1999.** Copper(II) phthalocyanines with monoaza-crown ethers as peripheral substituents. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 3(5), 339-345

- Kantar, C., Mert, F., Şaşmaz, S., 2011.** Microwave-assisted synthesis and characterization of phthalocyanines substituted with azo compound containing eugenol moiety. *Journal of Organometallic Chemistry*, 696, 3006-3010.
- Kantar, C., Akdemir, N., Agar, E., Ocak, N., Sasmaz, S., 2008.** Microwave-assisted synthesis and characterization of differently substituted Pc containing 3,5 dimethoxyphenol and actanethiol moieties. *Dyes and Pigments*, 76, 7-12.
- Kasuga, K., Ando, M., Morimoto, H., 1986.** The Radical Formation of Diphthalocyanine Complexes of Lanthanum(III), Neodymium(III) and Yttrium(III) with p-Benzo- Quinone. *Inorganica Chimica Acta*, 112, 99-101.
- Kennedy, B.J., Murray, K.S., Zwack, P.R., Homborg, H., Kalz, W., 1986.** Spin states in iron (III) phthalocyanines studied by mössbauer, magnetic susceptibility, and ESR measurements. *Inorganica Chimica Acta*, 25, 2539-2545.
- Kılıçaslan, R., 1999.** Yeni bazı azo boyarmaddelerin metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması. Yüksek Lisans Tezi. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Denizli, Türkiye, 78 sayfa.
- Kim, S.J., Matsumoto, M., Shigehara, K., 1999.** Synthesis and Electrical Properties of Poly (μ -1,4-diisocyanobenzene) Octacyanophthalocyaninato iron(II). *Synthetic Metals*, 107, 27-33.
- Kim, S.J., Matsumoto, M., Shigehara, K., 2000.** Synthesis and electrical properties of one-dimensional octacyanometallophthalocyanine (M:Fe,Co). *Journal Of Porphyrins Phthalocyanines*, 41, 36-144.
- Kobayashi, N., Lever, A.B.P., 1987.** Cation or solvent induced super molecular phthalocyanine formation: crown ethers substituted phthalocyanines. *Journal Of American Chemical Society*, 109, 7433-7441.
- Kobayashi, N., Sasaki, N., Higashi, Y. ve Osa, T., 1995.** Reiospesific and Nonlinear Substituent Effects on the Electronic and Fluorescence Spectra of Phthalocyanines. *Inorganic Chemistry*, 34, 1636-1637.
- Kobayashi, N., Togashi, M., Osa, T., Ishii, K., Yamauchi, S. and Hino, H., 1996.** Low symmetrical phthalocyanine analogues substituted with three crown ether voids and their cation-induced super molecules, *Journal Of American Chemical Society*, 118, 1073-1085.
- Kulaç, D., 2006.** 4-Nitrokatekol'den Çıkararak Yeni Tip Metalsiz Ftalosiyanın Sentez ve Özelliklerinin Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 124 sayfa.
- Leznoff, C. C. and Lever, A.B.P., 1996.** *Phthalocyanines Properties and Applications*. VCH, 4, New York.
- Leznoff, C. C., Hu, M., McArthur, C. R., Qin, Y. and Van Lier, J. E., 1994.** The Synthesis of 2,9,16,23- and 1,8,15,22- Tetrahydroxyphthalocyanines. *Can. J.*

- Chem., 72, 1990-1997 **Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P., 1993.** Phthalocyanines Properties and Applications. VCH. Publisher, 2, New York.
- Leznoff, C.C., Svirskaya, P.I., Khouw, B., Cerny, R.L., Seymour, P., Lever, A.B.P., 1991.** Synthesis of monometalated and unsymmetrically substituted binuclear phthalocyanines and a pentanuclear phthalocyanine by solution and polymer support methods. *J. Org. Chem.*, 56, 82-90.
- Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., 1989.** Synthesis of Metal-Free Substituted Phthalocyanines. *Phthalocyanines Properties and Applications*, 1, 5-50.
- Linben, T.G., Hanack, M., 1994.** Synthesis, Separation and Characterization of Unsymmetrically Substituted phthalocyanines. *Chemistry View.*, 127, 2051-2057.
- Linstead, R.P., 1934.** A new type of synthetic colouring matter. *J. Chem. Soc.*, 1016.
- Loupy A., 2002.** *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-VCH. 2, 1251.
- MacCragh, A. And Koski, W. S., 1965.** The Phthalocyanine of Gold¹. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 2496-2497.
- Maree, S., and Nyokong, T., 2001.** Syntheses and photochemical properties of octasubstituted phthalocyaninato zinc complexes. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 05, 782.
- Maskasky, J.E., Mooney, J.R. and Kenney, M.E., 1972.** Iron(II) Phthalocyanines as Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents for Amines¹. *The Journal Of American Chemical Society*, 94, 2132-2133.
- Meller, A. and Ossko, A., 1972.** Phthalocyaninaitige Bor Komplexe. *Monatsh. Chem.*, 103, 150-155
- Minor, P. C., Gouterman, M. and Lever, A. B. P., 1985.** Electronic Spectra of Phthalocyanine Radical Anions and Cations, *Inorganic Chemistry*, 24, 1894-1900.
- Monahan, A.R., Brado, J.A. and De Luca, A.F., 1972.** The Dimerization of a Copper(II)- Phthalocyanine Dye in Carbon Tetrachloride and Benzene. *The Journal Of Physical Chemistry*, 76, 446-449.
- Moser ,F.H., Thomas, A.L., 1983.** *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications.* CRC. Vol. II, Boca Raton: Florida, USA
- Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekarolu, Ö., 1992.** Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent. *Chem. Ber.*, 125, 2337-2339.
- Nakşi, M., 2004.** 8-kinolinoksi Sübstitüentli Ftalosiyeninlerin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 53-61.

- Negrimovski, V. M., Derkacheva, V.M., Kaliya, O.L. and Luk'yanets, E.A., 1991.** Phthalocyanines and Related Compounds. XXXII. Synthesis and Some Properties of Tetra- and Octa-Nitro-Substituted Phthalocyanines. *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 61, 419-428.
- Nyokong, T., 2010.** Functional Phthalocyanine Molecular Materials. Springer, 135, 45-88.
- Nyokong, T., 2007.** Effects of substituents on the photochemical and photophysical properties of main group metal phthalocyanines. *Coord Chem Rev*, 251, 1707-1722.
- Oliver, S. W. and Smith, T. D., 1987.** Oligomeric Cyclization of Dinitriles in The Synthesis Of Phthalocyanines and Related Compounds: The Role of The Alkoxide Anion. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 1579-1582.
- Özil, M., Canpolat M., 2013.** Solvent-free synthesis of novel phthalocyanines containing triazole deriva. under microwave irradiation. *Polyhedron*, 51, 82-89.
- Robertson, I.M., 1935.** An X-ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. *J. Chem. Soc.*, 615, 1195.
- Rollman, L.D. and Iwamoto, R.T., 1968.** Electrochemistry, electron paramagnetic resonance and visible spectra of cobalt, nickel, copper, and metal-free phthalocyanines in dimethyl sulfoxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1455-1463.
- Schutte, W.J., Sluyters-Rehbach, M. and Sluyters, J.H., 1993.** Aggregation of an Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution. *J. Phys. Chem.*, 97, 6069-6073.
- Sebastian, M. Marcucio; Polina, I.; Svirskaya; Shafrira, G.; Lever, A. B. P.; Clifford, C.; Leznoff, C.; Kenneth, B. T., 1985.** *Can. J. Chem.*, 63, 3057.
- Selçukoglu, M., Hamuryudan, E., 2007.** Novel phthalocyanines with pentafluorobenzyloxy – substituted. *Dyes and Pigments*, 74(1), 17-24.
- Sen, P., 2005.** Yeni Tip Ftalosiyeninlerin Senyezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 103 sayfa.
- Sielcken, O. E., Van Tilborg, M. M., Roks, M. F. M., Hendriks, R., Drenth, W. and Nolte, R. M. J., 1987.** Synthesis and Aggregation Behavior of Hots Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 4261- 4265.
- Sleven, J., Walrand C., Binnemans K., 2001.** Synthesis , Spectral and Mesomorphic, Properties of Octa-Alkoxy Substitued Phthalocyanine Ligands and Lantanide Complexes. *Materials Science and Engineering C*, 18, 229-238.

- Şaşmaz, S., Açar, E., Akdemir, N. and Keskin, İ., 1998.** Synthesis and Characterization of New Phthalocyanines Containing Thio-Oxa-Ether Moities. *Dyes and Pigments*, 37, 223–230.
- Shaabani, A., 1998.** Synthesis of Metallaphthalocyanines Under Solvent-Free Conditions Using Microwave Irradiation. *Journal of Chemical Research, (S)*, 672–673.
- Sobbi, A.K., Wöhrle, D., Schlettwein, D.J., 1993.** Photochemical stability of various porphyrins in solution and as thin film electrodes. *J. Chem. Soc-Perkin Trans. II*, 3, 481 - 488.
- Terekhov, D.S., Nolan, K.J.M., Mcarthur, C.R., Leznoff, C.C., 1996.** Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octaalkylphthalocyanines and the effects of concentration and temperature on their ¹H-NMR spectra. *J. Org. Chem.*, 61, 3034-3040.
- Tian, M., Wasa, T., Sasabe, H., 2002.** Syntheses of Novel Unsymmetrically Tetrasubstituted Phthalocyaninato Vanadyl and Zinc Complexes with a Nitro or Amino Group. *Dyes and Pigments*, 52, 1-8.
- Varma R. S., 1999.** Solvent-free Organic Synthesis on mineral Supports Using Microwave Irradiation, Clean Products and Processes, Springer-Verlag, 1999.
- Wöhrle, D., Meyer, G. and Wahl, B., 1985.** Macromolekulare chemie. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 181, 2127.
- Wöhrle, D., Benters, R., Suvorava, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N., Rai, T.B., 2000.** Synthesis of structually uniform polymeric phthalocyanine. *J.Phthalocyanines*, 4, 707-712.
- Young, J. and Onyebugu, W., 1990.** Synthesis and Characterization of Disubstituted Phthalocyanines. *Journal of Organometallic Chemistry*, 55, 2155-2159.
- Zhou, Z., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z., Bekaroğlu, Ö., 1996.** Phthalocyanines as sensitive material for chemical sensors. *Applied Organometallic Chemistry*, 10, 557-577.
- Zollinger, H., 1991.** Color Chemistry, Synthesis, Properties and application of organic dyes and pigments. Second, revised edition, VCH publishers, New York (NY), USA.
- Zou, F., Liu, X., 2010.** Synthesis and Curing Behavior of a Novel Benzoxazine-Based Bisphthalonitrile Monomer. *Journal of Applied Polymer Science*, 117(3), 1469-1475.
- Zyskowski, C.D., Kennedy, V.O., 2000.** Compounds in the series from boron subphthalocyanine to boron subphthalocyanine. *J. Pprphyrins Phthalocyanines*, 4, 707-712.

ÖZGEÇMİŞ

15.06.1985 tarihinde Trabzon'un Çaykara ilçesinde doğdu. İlköğrenimini Köknar İlköğretim okulunda, lise öğrenimini Trabzon Affan Kitapçioğlu Lisesi'nde tamamladı. 2002 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi'nde İngilizce hazırlık eğitimi aldıktan sonra 2003 yılında lisans eğitimine başladığı Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2008 yılında mezun oldu. 2011 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı.