



T.C.

RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AZO GRUBU VE SUDA ÇÖZÜNEBİLEN BAZI  
FTALOSİYANİNLERİN MİKRODALGA YARDIMLI  
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SPEKTROSKOPİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Emrah ATACI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**RİZE 2012**

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

**AZO GRUBU İÇEREN VE SUDA ÇÖZÜNEBİLEN BAZI**  
**FTALOSİYANİNLERİN MİKRODALGA YARDIMLI**  
**SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SPEKTROSKOPİK**  
**ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Emrah ATACI**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**RİZE 2012**

T.C.

RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

AZO GRUBU İÇEREN VE SUDA ÇÖZÜNEBİLEN BAZI FTLOSİYANİNLERİN  
MİKRODALGA YÖNTEMİYLE SENTEZİ VE KAREKTERİZASYONU VE  
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

EMRAH ATACI

YÜKSEK LİSANS

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29/05/2012

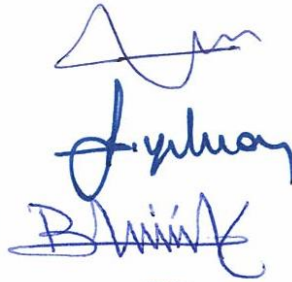
Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 19/06/2012

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Selami ŞAŞMAZ

Jüri Üyesi : Doç.Dr. Fatih YILMAZ

Jüri Üyesi : Doç.Dr. Bahittin KAHVECİ

Enstitü Müdürü: Doç.Dr. Fatih YILMAZ





RİZE 2012

## ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans Tez çalışması Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Organik Kimya Laboratuvarlarında gerçekleştirildi.

Yapmış olduğum çalışma yeni azo grubu ihtiva eden ve suda çözünebilen bazı ftalosiyanınların sentezi, karakterizasyonu ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesini içerir.

Çalışmalarım sırasında benden bilgisini deneyimlerini esirgemeyen tez yöneticim, hocam Sayın Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ'a;

Tüm çalışmalarım boyunca her konuda benden yardımlarını ve bilgilerini esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Cihan KANTAR'a;

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Musa ÖZİL ve arkadaşlarım Kimyager Erman BAKİ, Hayriye AKAL, Mesut NAMLI ve Arş. Gör. Kaan KARAOĞLU'na, ayrıca üniversite öğrenimim boyunca bilgi ve desteklerini aldığım tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Bana karşı gösterdikleri sabır ve anlayışları ile her konuda beni destekleyen sevgili AİLEM'e sonsuz minnetlerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Emrah ATACI

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖN SÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	V
SUMMARY .....	VI
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	VIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş .....	1
1.2. Azo Boyarmaddeler .....	2
1.2.1. Azo Kenetlenmesi .....	3
1.2.2. Diazolama Tepkimesi.....	4
1.2.3. Kenetlenme Tepkimesi.....	4
1.2.4. Azo Boyarmaddelerinde Stereoizomeri .....	5
1.2.5. Azo Boyarmaddelerin Sınıflandırılmaları .....	6
1.2.6. Uygulama Alanına Göre Azo Boyarmaddelerin Sınıflandırılması .....	7
1.2.6.1. Anyonik Azo Boyarmaddeler .....	7
1.2.6.2. Katyonik Azo Boyarmaddeler .....	7
1.2.6.3. Azoik Boyarmaddeler.....	8
1.2.6.4. Dispersiyon Azo Boyarmaddeler .....	8
1.2.6.5. Azo Pigment Boyarmaddeleri.....	8
1.2.6.6. Solvent Boyarmaddeleri .....	8
1.2.7. Azo Boyarmaddelerinde Tautomerizm .....	8
1.3. Ftalosiyanimler.....	9
1.3.1. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması.....	12
1.3.2. Ftalosiyanim Sentezleme Metodları.....	13
1.3.2.1. Metalsiz Ftalosiyanimlerin Sentezlenme Metodları.....	13
1.3.2.2. Metalli Ftalosiyanimlerin Sentezlenme Metodları.....	13
1.3.3. Ftalosiyanimlerin Mikrodalga Yöntemiyle Sentezi .....	15
1.3.4. Azo Grubu İçeren Ftalosiyanimler .....	18
1.3.5. Suda Çözünebilen Ftalosiyanimler.....	20
1.3.6. Ftalosiyanimlerin Saflaştırılması .....	25

1.3.7.	Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları .....	27
1.3.7.1.	Boya.....	27
1.3.7.2.	Katalizör .....	27
1.3.7.3.	Elektrokromik Görüntüleme .....	28
1.3.7.4.	Optik Veri Depolama .....	29
1.3.7.5.	Kimyasal Sensör Yapımı .....	29
1.3.7.6.	PDT ile Tedavi.....	29
1.3.8.	Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri .....	30
1.3.8.1.	Ftalosiyeninlerin Moleküler Floresans ve Fosforesans Spektroskopisi .....	32
1.3.8.2.	Floresans Geçiş Tipleri.....	34
1.3.9.	Ftalosiyeninlerde Agregasyon .....	34
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR VE BULGULAR .....	39
2.1.	Kimyasallar .....	39
2.2.	Cihazlar .....	39
2.3.	4-Nitroftalonitril Bileşiğinin ve 4,5-Dikloroftalonitril Bileşiğinin Sentezi .....	39
2.3.1.	4-Nitroftalimid Bileşiğinin Sentezi .....	39
2.3.2.	4-Nitroftalamid Bileşiğinin Sentezi .....	40
2.3.3.	4-Nitroftalonitril Bileşiğinin Sentezi.....	41
2.3.4.	4,5-Dikloroftalikanhidrit Bileşiğinin Sentezi .....	41
2.3.5.	4,5-Dikloroftalimid Bileşiğinin Sentezi .....	42
2.3.6.	4,5-Dikloroftalamid Bileşiğinin Sentezi.....	42
2.3.7.	4,5-Dikloroftalonitril Bileşiğinin Sentezi .....	43
2.4.	4-[( 4-hidroksifenil)azo]benzensodyumsülfonat (1).....	44
2.5.	4-[( 3,4-disiyanofenil)azo] benzensodyumsülfonat (2).....	48
2.6.	4,5-bis[(4-sodyum sülfonatfenil)azo-4'-fenoksi]-1,2-disiyanobenzen (3) .....	52
2.7.	Metalli Ftalosiyeninlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi (2a-d).....	56
2.8.	Metalli Ftalosiyeninlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi (3a-d).....	57
2.9.	Metalsiz Ftalosiyeninlerin Sentezi (2e ve 3e) .....	58
2.10.	Agregasyon Çalışması ve Bulgular .....	83
2.11.	Floresans Emisyon Çalışması ve Bulgular.....	87
3.	TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	89
3.1.	4-[( 4-hidroksifenil)azo]benzensodyumsülfonat (1).....	89
3.2.	4-[( 3,4-disiyanofenil)azo] benzensodyumsülfonat (2).....	89

3.3.	4,5-bis[(4-sodyum sülfonatfenil)azo-4' fenoksi]-1,2-disiyanobenzen (3).....	90
3.4.	Ftalosiyeninler (2a-e ve 3a-e).....	90
3.5.	Agregasyon Çalışması .....	91
3.6.	Floresans Çalışması .....	93
4.	ÖNERİLER.....	96
5.	KAYNAKLAR.....	97
	ÖZGEÇMİŞ.....	102

## ÖZET

Bu tez çalışması kapsamında, yeni azo grubu ihtiva eden ve suda çözünebilen bazı ftalosiyanınların (Co, Ni, Cu, Zn and H) sentezi gerçekleştirildi. Öncelikle, fenol ve sülfanilik asitin azo kenetlenme tepkimesi sonucu azo boyar maddesi (**1**) elde edildi. Daha sonra bu azo boyarmaddesinden nükleofilik aromatik sübsititüsyon tepkimesi ile ftalonitril bileşikleri (**2** ve **3**) sentezlendi. Son adım olarak, metalli ftalosiyanınların (**2a-d** ve **3a-d**) mikrodalga yardımcı sentezi gerçekleştirilmiştir. Metalsiz ftalosiyanınlar (**2e** ve **3e**) ise geleneksel yöntem kullanılarak sentezlendi. Ftalosiyanınlar kolon kromatografisi yöntemi kullanılarak saflaştırıldı. Mikrodalga yardımcı sentez metodu tepkime süresini azaltmakta ve ürün verimini arttırmaktadır. Sentezlenen bütün ftalosiyanınlar su, methanol ve DMSO 'da çözünmektedirler. Elde edilen tüm bileşiklerin yapıları elemental analiz, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, UV/Vis, MS ve FTIR spektrumları ile açıklanmıştır. Çinko ftalosiyanınlar (**2d**, **3d**) ve metalsiz ftalosiyanınların (**2e**, **3e**) farklı çözücülerde agregasyon davranışları araştırıldı. Yeni metalli ftalosiyanınların (**2d**, **3d**) floresans emisyon spektrumları DMSO içinde incelendi.

**Anahtar Kelimeler:** Ftalosiyanın, Mikrodalga, Sentez, Azo Boyar Madde, Agregasyon, Floresans



## SUMMARY

### **SOME WATER-SOLUBLE PHTHALOCYANINES CONTAINING AZO DYE; MICROWAVE-ASSISTED SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF SPECTROSCOPIC PROPERTIES**

In this study, the new water-soluble phthalocyanines (Co, Ni, Cu, Zn and H) substituted with azo compound are described. Firstly, azo compound (**1**) was synthesized by treating phenol with sulfanilic acid. Then phthalonitrile compounds (**2** and **3**) were synthesized by nucleophilic aromatic substitution. At the last step, water-soluble metallophthalocyanines (**2a-d** and **3a-d**) were synthesized by the microwave irradiation. Metal free phthalocyanines (**2e**, **3e**) were synthesized by conventional method. The purification of phthalocyanine compounds were carried out by column chromatographic separation. The microwave-assisted synthesis method reduces reaction times and enhances the yield of the reactions. All phthalocyanine compounds are soluble in water, methanol and DMSO. The structures were confirmed by elemental analysis,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, UV/Vis, FTIR and Mass spectra. Aggregation behaviour of the zinc phthalocyanines (**2d**, **3d**) and metal-free phthalocyanines (**2e**, **3e**) were investigated in different solvents. Fluorescence emission spectra of metallophthalocyanines (**2d**, **3d**) have been investigated in DMSO.

**Keywords:** Phthalocyanine, Microwave, Synthesis, Azo dyes, Aggregation, Fluorescence

## SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

FTIR	Infrared Spektrometrisi
DBU	1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en
DMF	N,N-dimetilformamit
DMSO	Dimetil sülfoksit
E.N.	Erime noktası
mL	Mililitre
MPc	Metalli ftalosiyenin
H <sub>2</sub> Pc	Metalsiz ftalosiyenin
MD	Mikrodalga
NMR	Nükleer manyetik rezonans spektrometrisi
Pc	Ftalosiyenin
UV/ Vis	Ultraviyole-Görünür
MS	Kütle spektrokopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	Anilinin $\beta$ -naftole kenetlenmesi .....	4
Şekil 2.	Azo kenetlenme tepkime mekanizması .....	5
Şekil 3.	Azo bileşiklerinde hidrojen bağlarının oluşumu .....	6
Şekil 4.	Azo ve hidrazon boyarmaddesi .....	9
Şekil 5.	Ftalosiyanın genel yapısı .....	10
Şekil 6.	Hidrojen ve Metalli ftalosiyanın genel yapısı .....	11
Şekil 7.	Ftalosiyanın halkasında kabul edilmiş numaralandırma sistemi.....	12
Şekil 8.	Metalsiz ftalosiyanın sentez yöntemleri .....	14
Şekil 9.	Metalli ftalosiyanın sentez yöntemleri. ....	15
Şekil 10.	Ahmad Shaabani'nin 1998 yılında yaptığı çalışmadaki reaksiyon .....	16
Şekil 11.	Weber ve Busch nin yaptığı çalışma .....	17
Şekil 12.	Sentezlenen ftalosiyanın reaksiyonlarının şeması.....	17
Şekil 13.	Mikrodalga ile sentezlenen ftalosiyanın reaksiyonlarının şeması.....	18
Şekil 14.	Bis azo grubu içeren ftalosiyanın .....	19
Şekil 15.	Azo grubu içeren ftalosiyanın .....	19
Şekil 16.	Eugonel azo bayası içeren ftalosiyanın .....	20
Şekil 17.	Weber ve Busch nin yaptığı çalışma .....	21
Şekil 18.	Achar ve arkadaşlarının yaptığı çalışma.....	22
Şekil 19.	Hem karboksil hem de sülfonik asit grupları içeren ftalosiyanın .....	22
Şekil 20.	Sülfolanmış ftalosiyanın .....	23
Şekil 21.	Seçici şekilde sülfolanmış ftalosiyanın .....	24
Şekil 22.	Sülfonamid türevleri içeren ftalosiyanın .....	24
Şekil 23.	Sülfonamid türevleri içeren ftalosiyanın genel gösterimi.....	25
Şekil 24.	Tip 1 ve Tip 2 fotokimyasal mekanizma .....	30
Şekil 25.	Tipik MPc (kırmızı) ve HPc (mavi) UV/vis Spektrumu.....	31
Şekil 26.	MPc Elektron Geçişleri (a) HPc Elektron Geçişleri (b).....	32
Şekil 27.	Jablonski enerji diyagramı .....	34
Şekil 28.	H ve J agregatlar.....	36
Şekil 29.	H ve J agregatların karakterizasyonu .....	36
Şekil 30.	Verilen ftalosiyanın bileşiğin monomeri(a), dimeri(b), Trimeri(c), oligomeri(d)'nin UV-Vis spektrumları. ....	37
Şekil 31.	Konsantrasyona bağlı olarak metalsiz ftalosiyanın UV/vis spektrumu.....	38

Şekil 32.	4-Nitroftalimid bileşiğinin sentezi .....	40
Şekil 33.	4-Nitroftalamid bileşiğinin sentezi .....	40
Şekil 34.	4-Nitroftalonitril bileşiğinin sentezi .....	41
Şekil 35.	4,5-Dikloroftalikanhidrit bileşiğinin sentezi .....	41
Şekil 36.	4,5-Dikloroftalimid bileşiğinin sentezi .....	42
Şekil 37.	4,5-Dikloroftalamid bileşiğinin sentezi .....	42
Şekil 38.	4,5-Dikloroftalonitril bileşiğinin sentezi .....	43
Şekil 39.	<b>1</b> Numaralı bileşiğin sentezi .....	44
Şekil 40.	<b>1</b> Numaralı bileşiğin FTIR spektrumu .....	46
Şekil 41.	<b>1</b> Numaralı bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) .....	46
Şekil 42.	<b>1</b> Numaralı bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) .....	47
Şekil 43.	<b>1</b> Numaralı bileşiğin kütle spektrumu (MS) .....	47
Şekil 44.	<b>2</b> Numaralı bileşiğin sentezi .....	48
Şekil 45.	<b>2</b> Numaralı bileşiğin FTIR spektrumu .....	50
Şekil 46.	<b>2</b> Numaralı bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) .....	50
Şekil 47.	<b>2</b> Numaralı bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) .....	51
Şekil 48.	<b>2</b> Numaralı bileşiğin kütle spektrumu (MS) .....	51
Şekil 49.	<b>3</b> Numaralı bileşiğin sentezi .....	52
Şekil 50.	<b>3</b> Numaralı bileşiğin FTIR spektrumu .....	54
Şekil 51.	<b>3</b> Numaralı bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) .....	54
Şekil 52.	<b>3</b> Numaralı bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) .....	55
Şekil 53.	<b>3</b> Numaralı bileşiğin kütle spektrumu (MS) .....	55
Şekil 54.	<b>2a-d</b> Numaralı bileşiklerin sentezi .....	56
Şekil 55.	<b>3a-d</b> Numaralı bileşiklerin sentezi .....	57
Şekil 56.	<b>2e</b> Numaralı bileşiğin sentezi .....	58
Şekil 57.	<b>3e</b> Numaralı bileşiğin sentezi .....	59
Şekil 58.	<b>2a</b> Numaralı bileşik .....	60
Şekil 59.	<b>2a</b> Numaralı bileşiğin FTIR spektrumu .....	61
Şekil 60.	<b>2a</b> Numaralı bileşiğin UV/Vis spektrumu (DMSO) .....	61
Şekil 61.	<b>2b</b> Numaralı bileşik .....	62
Şekil 62.	<b>2b</b> Numaralı bileşiğin FTIR Spektrumu .....	63
Şekil 63.	<b>2b</b> Numaralı bileşiğin UV/Vis spektrumu (DMSO) .....	63
Şekil 64.	<b>2c</b> Numaralı bileşik .....	64

Şekil 65.	<b>2c</b> Numaralı bileşiğin FTIR Spektrumu .....	65
Şekil 66.	<b>2c</b> Numaralı bileşiğin UV/Vis spektrumu (DMSO).....	65
Şekil 67.	<b>2d</b> Numaralı bileşik .....	66
Şekil 68.	<b>2d</b> Numaralı bileşiğin FTIR spektrumu.....	67
Şekil 69.	<b>2d</b> Numaralı bileşiğin UV/Vis spektrumu (DMSO) .....	67
Şekil 70.	<b>2d</b> Numaralı bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) .....	68
Şekil 71.	<b>3a</b> Numaralı bileşik .....	69
Şekil 72.	<b>3a</b> Numaralı bileşiğin FTIR spektrumu .....	70
Şekil 73.	<b>3a</b> Numaralı bileşiğin UV/Vis spektrumu (DMSO).....	70
Şekil 74.	<b>3b</b> Numaralı bileşik .....	71
Şekil 75.	<b>3b</b> Numaralı bileşiğin FTIR spektrumu.....	72
Şekil 76.	<b>3b</b> Numaralı bileşiğin UV/Vis spektrumu (DMSO) .....	72
Şekil 77.	<b>3c</b> Numaralı bileşik .....	73
Şekil 78.	<b>3c</b> Numaralı bileşiğin FTIR spektrumu .....	74
Şekil 79.	<b>3c</b> Numaralı bileşiğin UV/Vis spektrumu (DMSO).....	74
Şekil 80.	<b>3d</b> Numaralı bileşik .....	75
Şekil 81.	<b>3d</b> Numaralı bileşiğin FTIR spektrumu.....	76
Şekil 82.	<b>3d</b> Numaralı bileşiğin UV/Vis spektrumu (DMSO) .....	76
Şekil 83.	<b>3d</b> Numaralı bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO).....	77
Şekil 84.	<b>2e</b> Numaralı bileşik .....	78
Şekil 85.	<b>2e</b> Numaralı bileşiğin FTIR Spektrumu .....	79
Şekil 86.	<b>2e</b> Numaralı bileşiğin UV/Vis spektrumu (DMSO).....	79
Şekil 87.	<b>3e</b> Numaralı bileşik .....	80
Şekil 88.	<b>3e</b> Numaralı bileşiğin FTIR spektrumu .....	81
Şekil 89.	<b>3e</b> Numaralı bileşiğin UV/Vis spektrumu (DMSO).....	81
Şekil 90.	<b>(2a-e)</b> Bileşiklerinin üst üste çakıştırılmış UV/Vis spektrumu (DMSO) .....	82
Şekil 91.	<b>(3a-e)</b> Bileşiklerinin üst üste çakıştırılmış UV/Vis spektrumu (DMSO) .....	82
Şekil 92.	Triton X-100 agregosyon üzerindeki etkisi .....	83
Şekil 93.	Triton X-100 .....	83
Şekil 94.	<b>2d</b> Numaralı bileşiğin DMSO, su ve su + triton X'deki UV/Vis Spektrumu ....	84
Şekil 95.	<b>3d</b> Numaralı bileşiğin DMSO, su ve su + triton X'deki UV/Vis Spektrumu ...	84
Şekil 96.	<b>2e</b> Numaralı bileşiğin DMSO, su ve su + triton X'deki UV/Vis Spektrumu ....	85
Şekil 97.	<b>3e</b> Numaralı bileşiğin DMSO, su ve su + triton X'deki UV/Vis Spektrum .....	85

Şekil 98. <b>2d</b> ve <b>3d</b> Numaralı bileşiklerin UV/vis spektrumu (Su) .....	86
Şekil 99. <b>2d</b> ve <b>3d</b> Numaralı bileşiklerin emisyon spektrumları (DMSO $10^{-5}$ M) .....	86
Şekil 100. Standart olarak kullanılan Ftalosiyantinler .....	87
Şekil 101. <b>2</b> , <b>2d</b> ve Standart ftalosiyantinlerin emisyon spektrumları .....	88
Şekil 102. <b>3</b> , <b>3d</b> ve Standart ftalosiyantinlerin emisyon spektrumları .....	88
Şekil 103. Ftalosiyantin ve azo grup arasındaki enerji diyagramı .....	95

# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1. Giriş

Sentetik olarak elde edilen en önemli boyar madde gruplarından olan ftalosiyanınlar, (kısaca Pc) ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac isimli araştırmacılar tarafından ftalimid ve asetikanhidrit ile o-siyanobenzamid sentezi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak bir rastlantı sonucu bulunmuştur (De Cian, 1985). Daha sonra 1927 yılında Diesbach ve Von der Weid tarafından piridin içinde o-dibromobenzen ve bakır (I) siyanürden, 1, 2-disiyanobenzen sentezi sırasında bakır kompleksi olarak elde edilmiştir.

Ftalosiyanın eldesi ile ilgili başka bir çalışma da 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketi Grangemounth tesislerinde emaye kaplama bir reaktörde, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında gerçekleşmiş ve safsızlık olarak nitelendirilen maddenin reaktörün hasarlı bölümlerinden açığa çıkmış olan demir metali ile oluşan bir kompleks olduğu Dunsworth ve Drescher tarafından kanıtlanmıştır (Yang, 1985).

Ftalosiyanın molekülünün gerçek yapısı 1929 yılında Linstead ve ekibinin çalışmaları sonucunda belirlenmiştir. Linstead tarafından ftalosiyanın yapılarının porfirinlerle olan ilişkileri ve düzlemsel tabiatları araştırılmıştır.

Koordinasyon oyununun boyutları ligand ve metal iyonu arasındaki uyumun derecesini ortaya koyar. Katı halde molekül geometrisinin değerlendirilmesinde X ışını kristalografisi en güvenilir yöntemdir. Makrohalka tetrapirel türevleri pek çok kimyasal mekanizmada yer alan porfirin türevleri ile yakın analogları olan porfirazin, ftalosiyanın ve tetrabenzoporfirinleri kapsarlar. Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırabileceğimiz ftalosiyanınlar dört izoindol biriminin kondenzasyon ürünü olarak görülebilirler. Ftalosiyanınlar yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B gibi doğal olarak bulunmazlar, tamamen sentetik ürünlerdir. Ftalosiyanınların porfirin yapısından farkı; dört benzo birimi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Porfirindeki metil grupları aza köprüleri ile yer değiştirmişlerdir (Koray, 1986).

Bu çalışmanın amacı; Mikrodalga yardımcı ve geleneksel sentez yöntemleri kullanılarak azo grupları içeren suda çözünebilir ftalosiyanınların sentezi, karakterizasyonu ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesidir. Literatür çalışması

yapıldığında azo gruplarını içeren ftalosiyanimler hakkında yapılan çalışmaların az sayıda olduğu tespit edilmiştir (Bozdoğan, 2006 Chen Z, 2008 ve Kantar C, 2011). Suda çözünebilen ftalosiyanimler (Arslan, 2008, Ahsen, 2010 ve Kantekin H, 2011) hakkında yapılan çalışmaların fazla olmasına rağmen hem azo grubu ihtiva eden hemde suda çözünebilen ftalosiyanimler literatürde tesbit edilememiştir. Bu tez, azo grupları içeren ve suda çözünebilen bazı ftalosiyanimlerin sentezi, karakterizasyonu ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi alanında yapılan öncü çalışmalardan birisidir.

Ftalosiyanimlerin sentezinde ilk önce aromatik nükleofilik yer değiştirme tepkimesiyle ftalosiyanim başlangıç maddesi olarak kullanılan ftalonitril bileşikler sentezlenmiştir. Daha sonra bu bileşikler çeşitli çözücü ve metal tuzlarıyla etkileştirilerek ftalosiyanim bileşikler sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, MS ve UV/Vis teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Agregasyon ve floresans emisyon 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. Ayrıca yapılarında buldukları azo grubunun sayısına göre; bis-, tris-, azo boyar maddeleri olarak da adlandırılırlar. Azo boyar maddeleri, boyar maddelerin en önemli sınıflarından birini oluşturmaktadırlar. Küpe ve kükürt tipi boyar maddeler dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyar maddelerin yapısında azo grubuna rastlanılabilir. Azo grubunun iki tarafına çeşitli süstitüe aromatik grupların bağlanmasıyla veya farklı sayıda azo grubunun bulunmasıyla hemen hemen tüm renkler elde edilmiştir. Azo grubundaki, azot atomları arasındaki çift bağ nedeniyle, azo bileşiklerinin geometrik izomeri vardır. Bu izomerlerin *orto*- konumlarında hidroksil veya amin gruplarının bulunması durumunda, azo grubu, *orto* konumlu -OH veya -NH<sub>2</sub> arasında hidrojen bağı yaparak, bileşikler oldukça kararlı *trans* konumuna getirirler. Bu gruplar aynı zamanda, metal katyonları ile kompleks oluştururlar. Azo grubundaki azot atomları, sp<sup>2</sup> hibritleşmesi ile karbon atomuna bağlanır. Azo boyar maddelerinin yapılarında -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH, -Cl, -Br, -NO<sub>2</sub>, -OCH<sub>3</sub> gibi çok değişik grupların bulunmasıyla bileşiklerin renk, haslık, çözünürlük ve erime noktası gibi birçok özellikleri önemli ölçüde değişmektedir. Boyar maddelerde bulunan -SO<sub>3</sub>H, -OH, -O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-H gibi oksokrom gruplar boyar maddeye birçok çözücüde



kolaylıkla çözünebilme özelliği sağlamaktadır (Zollinger 1991). Boyanmış sistemlerin, ışıktan etkilenmeleri kompleks bir olaydır. Bu olayda rol oynayan faktörlerden biri, boyar maddelerin kimyasal yapılarıdır. Materyali boyayan boyar maddede bulunan kromofor grupların yapısı ve pozisyonu, ışığa karşı dayanıklılığı önemli ölçüde etkilemektedir. Boyar madde molekülündeki kromofor gruplar üzerindeki ortaklanmamış elektronlar, güneş ışığının absorplanmasıyla daha yüksek enerji seviyesine çıkar. Böylece boyar madde molekülü aktif hale geçer, yani tepkime vermeye daha yatkın hale gelir. Hava oksijeni ve nem etkisiyle de boyar madde yapısında bozulmalar meydana gelir. Sonuçta, kromofor grup sayısı azalarak iki rengin solmasına neden olur. Fenoller ve fenollerin sülfonat veya karboksi türevleri, boyanmış materyallerin ışık kararlılığını iyileştirmektedir. Fakat anilin, naftol, naftilamin ve belli amino-naftoller ışık kararlılığını bozucu etki göstermektedir. Azo boyar madde moleküllerinde  $-OH$ ,  $-NH_2$ , ve  $-NHR$  gibi grupların varlığı ışık kararlılığını azaltırken, bu grupların asetillenmesi veya benzillenmesi olumlu etki yapmaktadır. Fakat  $-OH$  grubunu metilleme, ışık kararlılığını azaltmaktadır. Bir fenilazonaftol boyar maddesinde elektron çekici grupların bulunması, ışık ile bozulmaları artırmaktadır. Bir molekülde, elektron verici grupların yanı sıra elektron alıcı grupların bulunması, ışık kararlılığını daima iyileştirmektedir. Ama bir azo boyar maddesinde bir elektron verici grubun yanı sıra iki elektron çekici grubun olması, ışık kararlılığını şiddetle düşürebilmektedir. Ayrıca boyar maddede bulunan reaktif uçlar, boyanacak materyaller ile kovalent bağ oluşturarak ışık kararlılığını arttırmaktadır (Csepregi, 1998).

Azo boyar maddelerinin sentezinde iki ayrı yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan biri, iki ana çıkış maddesinden azo grubu oluşturulması esasına, diğeri ise üzerinde azo grubu bulunan bileşiklere yan gruplar bağlama esasına dayanır.

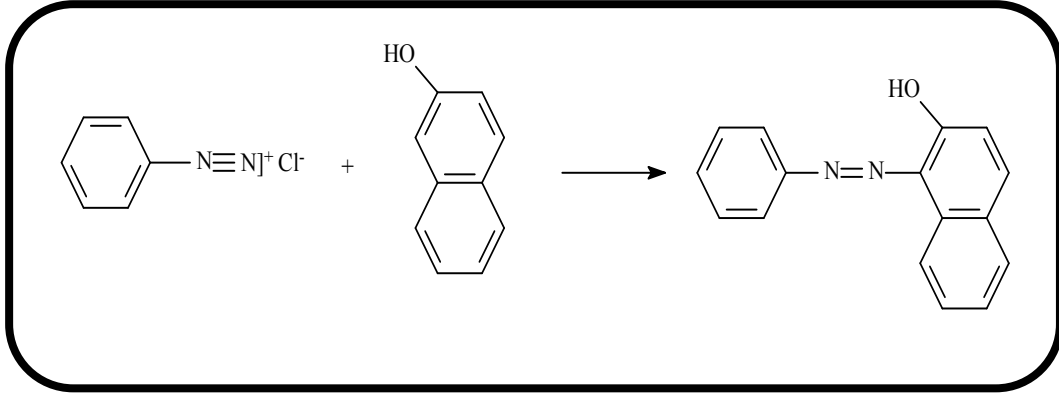
Azo grubunun oluşturulması esasına dayalı sentez yöntemleri:

1. Kenetleme tepkimesi
2. Aminlere nitro bileşiklerinin katılması
3. Nitro bileşiklerinin indirgenmesi
4. Amino bileşiklerinin yükseltgenmesi

### **1.2.1. Azo Kenetlenmesi**

Azo grubunu oluşturmak için yapılan kenetleme tepkimesine, azo kenetlenmesi de denilir. Bu tepkime aromatik primer aminden oluşmuş bir diazonyum tuzu ile  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-NH(R)$  gibi bir sübstitüent taşıyan aromatik yapıdaki kenetleme bileşiğinin, karşılıklı

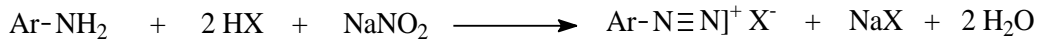
etkilesimi sonucu olur. Bu yöntem, çok çeşitli renkte ve renk tonunda yüzlerce azo boyar maddesi elde etmek için, boyar madde endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Azo-boya kimyası, diazolama ve kenetleme olmak üzere iki temel tepkimeden oluşmaktadır.



Şekil 1. Anilinin β-naftole kenetlenmesi

### 1.2.2. Diazolama Tepkimesi

Diazolamanın başlangıç maddesi, aromatik yapıdaki bir primer amindir. Bu madde NaNO<sub>2</sub> ile 0°C de inorganik asitli sulu çözelti içinde tepkimeye sokularak diazonyum tuzu elde edilir.

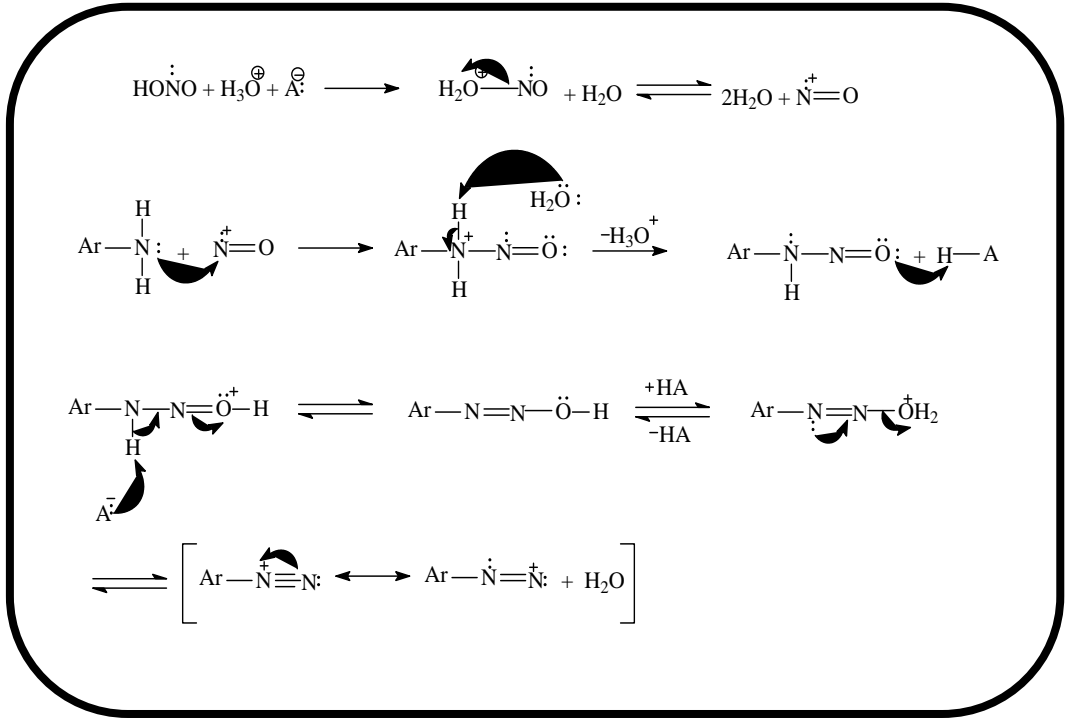


Ar: Aril;

X: Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>

### 1.2.3. Kenetlenme Tepkimesi

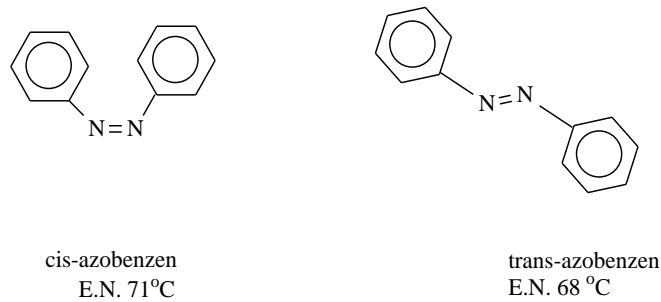
Diazolama sırasında oluşan diazonyum tuzları bir elektrofilik süstitüent olarak hareket eder. Kenetleme bileşeni ise bir nükleofil substrattır. Tepkime S<sub>E</sub><sup>2</sup> mekanizmasına ile yürür.



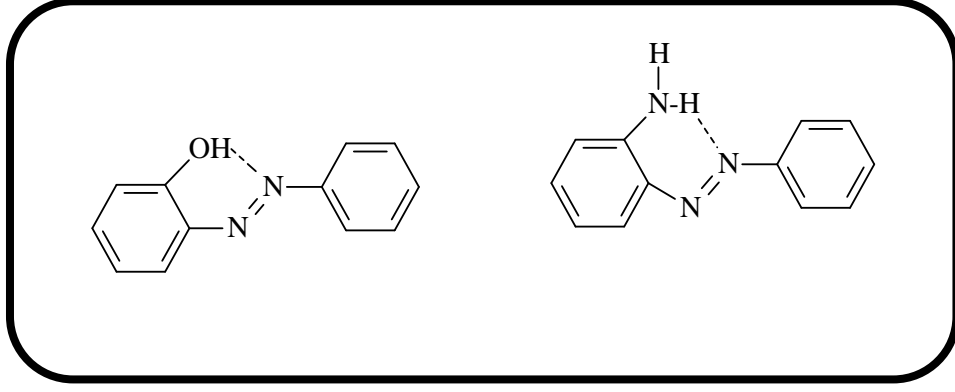
Şekil 2. Azo kenetlenme tepkime mekanizması

#### 1.2.4. Azo Boyarmaddelerinde Stereoizomeri

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



Moleküllerinde -OH grubu içeren hidroksi azo boyarmaddelerde 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 dönüşmez.



Şekil 3. Azo bileşiklerinde hidrojen bağlarının oluşumu

Azo boyarmaddelerindeki stereoizomeri, bu bileşiklerin fototropi olayı göstermesine neden olur. Fototropi özellikler sarı ve turuncu renkli bazı boyarmaddelerin selüloz asetat gibi polar olmayan elyaf üzerine uygulandığında kuvvetli ışık altında renk tonunda değişiklik göstermesidir. Bu değişiklik karanlıkta tutulduğunda rengin eski tonuna dönüşüyle sonuçlanır. Bu olay ışık altında trans şeklinin enerji alarak cis şekline kısmen dönüşmesi şeklinde olur. Işığın enerjisi azaldığında olay tersine döner. Fototropi boyarmaddenin yalnız elyafta çözüldüğü durumlarda geçerlidir. Selüloz ve protein elyafa adsorpsiyon ile tutulduğu durumlarda cis-trans dönüşümü büyük ölçüde engellenir.

### 1.2.5. Azo Boyarmaddelerin Sınıflandırılmaları

Azo boyarmaddeleri, moleküllerinde yer alan azo grubu sayısına ve uygulama alanlarına göre iki şekilde sınıflandırılır.

Moleküllerindeki azo grubu sayısına göre azo boyarmaddelerinin sınıflandırılması

- 1) Monoazo boyarmaddeleri
- 2) Disazo boyarmaddeleri
- 3) Trisazo boyarmaddeleri
- 4) Tetrakisazo boyarmaddeleri

### **1.2.6. Uygulama Alanına Göre Azo Boyarmaddelerin Sınıflandırılması**

Uygulama için taşıdığı etkin grup ve özelliğine bağlı olarak azo boyarmaddeleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler.

- a) Anyonik azo boyarmaddeler
- b) Katyonik azo boyarmaddeler
- c) Azoik (inkisaf) boyarmaddeleri
- d) Dispersiyon azo boyarmaddeleri
- e) Pigment azo boyarmaddeleri
- f) Hidrofob çözücülerde çözünen azo boyarmaddeleri
- g) Yağlarda çözünen azo boyarmaddeleri

#### **1.2.6.1. Anyonik Azo Boyarmaddeler**

Yapısında anyonik bir grup taşıyan tüm boyar maddelere anyonik boyarmaddeler adı verilir. Çok sayıda boyar madde içeren bu sınıfta renklilik veren grup olarak azo-, antrakinon, trifenilmetan ve nitro gruplarına rastlanır.

Çoğunlukla boyarmadde molekülüne anyonik karakter sağlayan hidrofil sübsitüent, sülfonik asit grubudur. Nadiren karboksilik asit grubu da olabilir. Bu gruplar boyama işlemi sırasında kuvvetli elektrolit özelliği nedeni ile disosiyasyon olur ve asidik ortam meydana getirir. Anyonik yapıdaki azo boyarmaddeler boyandığı materyalin türüne ve boyama yöntemine göre değişik sınıflara ayrılabilirler. Örneğin protein ve poliamit elyafını asidik ortamda boyayanlara “asit boyarmaddeler” , selülozik elyafa karşı subsantivitesi yüksek olanlara “direkt boyarmaddeler” adı verilir. Ayrıca asit boyarmaddeler yapısında olupta metal katyonları ile kompleks oluşturabilenleri “krom boyarmaddeleri” ve “metal-kompleks boyarmaddeleri” olarak bilinir. Boyarmadde molekülünde anyonik grup yanında elyafı kimyasal bağ oluşturabilen bir reaktif grup taşıyanları ise “reaktif boyarmaddeler” adını alır.

#### **1.2.6.2. Katyonik Azo Boyarmaddeler**

Moleküllerinde (+) yük taşıyan boyarmaddelere “katyonik boyarmaddeler” veya “bazik boyarmaddeler” adı verilmektedir. Bu boyarmaddelerin kimyasal yapıları di- ve tri aril karbonyum ve bunların aza analogları şeklindedir.

### **1.2.6.3. Azoik Boyarmaddeler**

Elyaf üzerinde sentez edilip son şekline dönüştürülerek kullanılan azoik boyarmaddeler daha sonra pamuklu materyale uygulanırlar.

### **1.2.6.4. Dispersiyon Azo Boyarmaddeler**

Her çeşit sentetik elyaf ile asetat ipliğini boyayabilen dispersiyon boyarmaddeleri suda bilinen anlamda çözünmezler. Elyafın boyanması boyarmaddenin sulu süspansiyonları içinde yapılır. Pigment boyarmaddeler gibi tamamı ile çözünmez olmadıklarından, boyama sırasında banyoda eser miktarda çözünmüş halde bulunurlar. Boyarmadde elyaf tarafından çekildiğinde, aynı miktar boyarmadde yeniden dispersiyondan çözeltiye geçer. Bu işlem boyama işlemi boyunca devam eder. Bu boyarmaddelerin sudaki bu az miktardaki çözünürlükleri, moleküllerinde non-iyonik fakat su ile ilişkiye girebilen –OH veya -NH<sub>2</sub> gibi grupların bulunmasından ileri gelir.

### **1.2.6.5. Azo Pigment Boyarmaddeleri**

Suda çözünmeyen üç boyarmadde sınıfından biri olan pigment boyarmaddelerin organik yapıda olanları birkaç kimyasal sınıfa girer. Örneğin başlıca sarı, turuncu, kırmızı ve kahverengi olanları azo yapısındadır. Mavi, mor ve yeşil tondakiler ise ftalosiyanın ve antrokinon boyarmaddeleridir. Azo pigmentlerinin çoğu bir azo grubu içerir. İkiden fazla azo grubu içeren pigment bilinmemektedir.

### **1.2.6.6. Solvent Boyarmaddeleri**

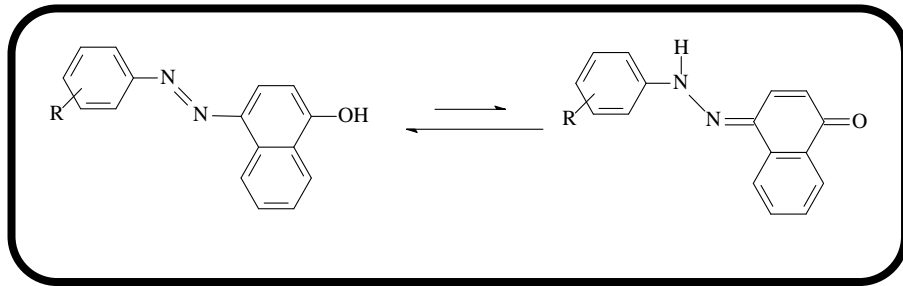
Suda çözünmeyen boyarmaddelerden bir kısmı da solvent boyarmaddeleri adını alır. Bunlar hidrokarbon ve diğer düşük polaritedeki çözücülerde çözünenler ile polar çözücüler de çözünenler olmak üzere iki ana sınıfa ayrılır. Birincilere yağ ve vakslarda, ikincilere alkol ve esterde çözünenler adı verilirse de aralarında yapı bakımından bir fark yoktur. Kimyasal yapı bakımından ise azo, azo metal kompleks, triaril-metan, antrokinon gibi farklı sınıflardadır. Bunların azo yapısında olanları basit bileşenlerden oluşmuştur ve sarı, kırmızı ve turuncu renklindedir.

### **1.2.7. Azo Boyarmaddelerinde Tautomerizm**

Teoride, azoboyarmaddeleri tautomeriye uğrayabilmektedir. Azo/hidrazon (hidroksiazo boyarmaddeleri için), aminoazo boyarmaddeleri için azo/imino ve

protonlanmış azo boyarmaddeleri için azonyum/amonyum izomerleri oluşmaktadır. Azo/hidrazon izomerleri 1884 yılında keşfedilmiştir.

Benzendiazonyumklorürün 1-naftol ile yaptığı kenetlenme tepkimesi ile portakal renkli boyarmadde elde edilmiştir. Aynı boyarmadde fenilhidrazinin, 1,4- naftokinon ile yoğunlaştırılması ile elde edilmiştir. Beklenen azo boyarmaddesi Şekil 4'te gösterilmektedir. Oluşan iki yapı arasında denge, şekilde gösterildiği gibi olduğu varsayılmaktadır.



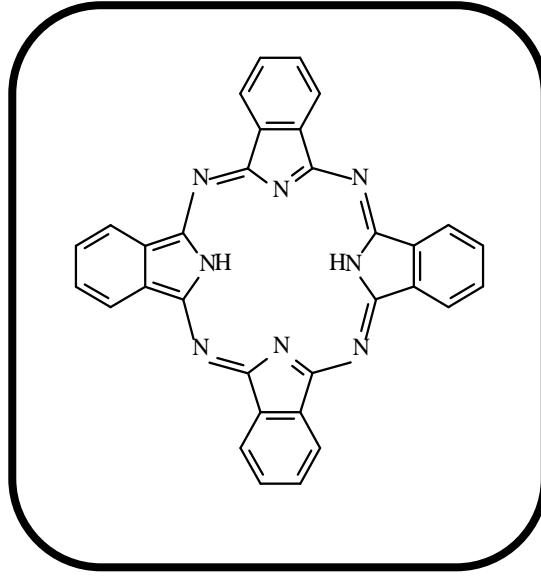
Şekil 4. Azo ve hidrazon boyarmaddesi

### 1.3. Ftalosiyaninler

Ftalosiyanin sözcüğü yunanca da “kaya yağı” anlamına gelen “nafta” ve “koyu mavi” anlamına gelen “siyanin” kelimelerinden türetilmiştir. Bilimsel anlamda bir sınıf organik bileşiği ifade etmek için “ftalosiyanin” terimi ilk kez 1933 de Prof. Reginald P. Linstead tarafından kullanılmıştır (Moser, 1963).

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

Ftalosiyanin kimyası, 1907 yılında Braun ve Tcherniac’ın asetik anhidrit ve ftalimidden o-siyanobenzamidin sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmesiyle başlamıştır (Braun, 1907). Bu metalsiz ve sübstitüentsiz ftalosiyanininin yapısı yaklaşık 25 yıl sonra Robertson’un X-ışını difraksiyonu ve Linstead’in geniş araştırmaları sonucu belirlenebilmiştir (Moser1983).



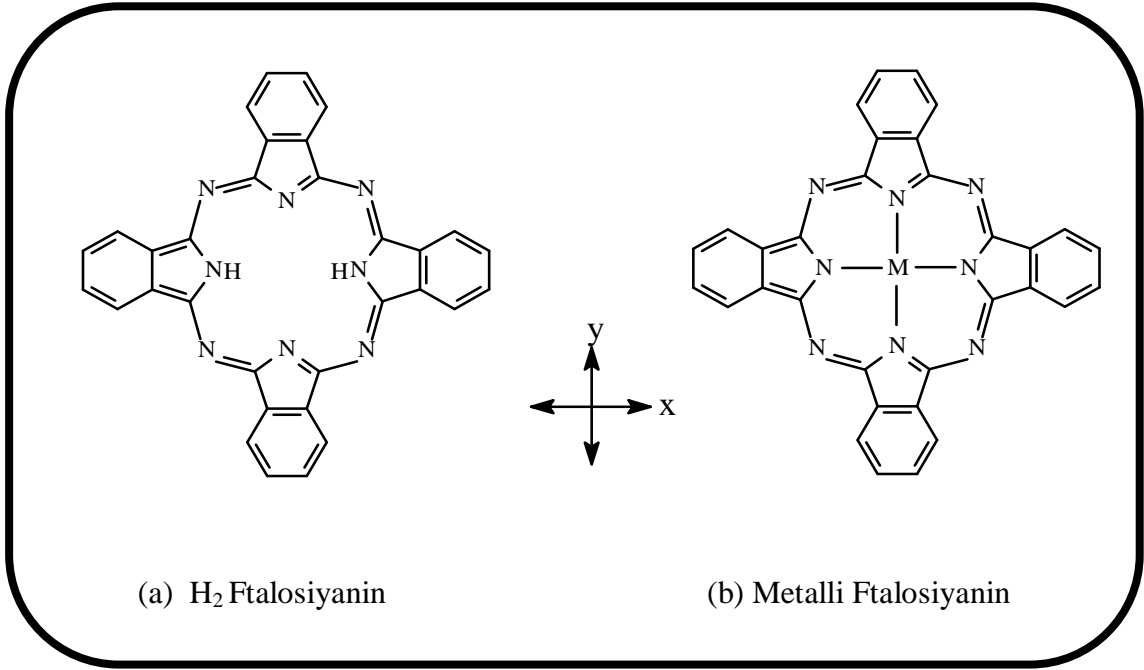
Şekil 5. Ftalosiyininin genel yapısı

Ftalosiyinin üzerine yapılan çalışmalar özellikle metal içeren ftalosiyininler üzerine yoğunlaşmıştır. Molekülün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablodaki çoğu metalle yer değiştirmesiyle metal-ftalosiyinin denilen bileşikler elde edilmiştir. Ayrıca 1 den 16 ya kadar dört benzen halkasında ki kenar hidrojen atomları, halojenlerle, organik veya inorganik gruplarla yer değiştirmesiyle elde edilmiş çok sayıda süstitüe ftalosiyinin bileşiği vardır (Moser, 1983).

Bütün ftalosiyininler yeşil ve mavi renktedirler. Ftalosiyininler dört tane pirol birimi içeren ve bu yüzden porfirinlere benzer yapıda olan makrosiklik bileşiklerdir.

Ftalosiyinin molekülünün azot atomlarının 4 isoindol kısımlarından bağlanarak bir halka sistemi oluşturduğu görülmektedir. Böylece porfirin yapısı meydana gelmekte fakat azot atomları metilenin köşesine bağlanmaktadır. Merkezde iki hidrojen atomu olduğu zaman metallsiz ftalosiyinin (kısaca H<sub>2</sub>Pc), merkezdeki hidrojenlerin yerine metal atomu geçince metalli ftalosiyinin (kısaca MPc) denilmektedir.





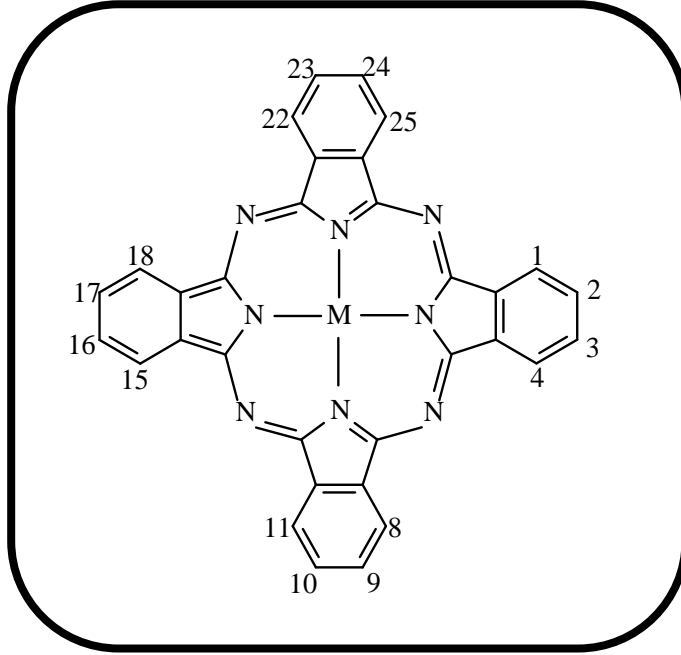
Şekil 6. Hidrojen ve Metalli ftalosiyeninlerin genel yapısı

Metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin yapıları birbirinin aynı ve kurdele şeklindedir. Şekil 6'daki x eksenindeki boşluk 4.72 °A, y eksenindeki boşluk 3.38 °A olduğu belirlenmiştir (Moser 1983).

Ftalosiyenin molekülündeki karbon atomlarının üzerindeki yük yoğunluğunun minimum olduğu kabul edilmesine rağmen azot atomları üzerindeki yük yoğunluğu minimum değildir. Bu durum diğer azot atomlarının da etkisiyle halkanın yük yoğunluğunu artmasına neden olmaktadır (Moser, 1963).

Ftalosiyeninler karakterize edilmeye çalışıldıklarında, ftalosiyenin üretimindeki ana hedef koyu mavi renkle sınırlı kalmaktadır. Bu renk dönüşümü boya pigmenti yapmak için yeterli olmasına rağmen, kimyacılar için yeterli bir karakterizasyon kriteri değildir. Bu sebeple ftalosiyeninlerin karakterizasyonu için spektroskopik verilerin olması gerekir (Young, 1990).

### 1.3.1. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması



Şekil 7. Ftalosiyenin halkasında kabul edilmiş numaralandırma sistemi

Metalsiz ftalosiyeninler “serbest baz ftalosiyeninler”, “dihidrojen ftalosiyenin” ( $H_2Pc$ ) ya da yalnızca “ftalosiyenin” ( $Pc$ ) olarak adlandırılır. Metalli ftalosiyeninlerde ( $MPc$ ) bulunan katyon ftalosiyaninden önce kullanılarak kısaltma yapılır “( $NiPc$ )” gibi.

Ftalosiyenin halkasındaki kabul edilmiş numaralandırma sistemi Şekil 7’de verilmiştir. Dört benzo ünitesi üzerinde makrosiklik süstitüsyon için 16 konum bulunur. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları çevresel “p” (periferal) konumlar ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan “np” (non-periferal) konumlar olarak adlandırılır (Moser, 1983).

“t” Kısaltması dört izomerden oluşan periferal olarak tetra-süstitüe olmuş bir ftalosiyanini belirtir. Örneğin metalsiz tetra-terciyer-butil ftalosiyenin “ $H_2Pc-t-tb$ ” olarak kısaltılır. Makro halkaya bağlanmış süstitüentler kısaltılmış isimde “Pc” den sonra kullanılır. Sıvı kristal özellik gösteren 1,4,8,11,15,18,22,25 oktaheksilftalosiyaninatonikel(II), “ $NiPc-onp-C_6$ ” olarak kısaltılır. Burada  $C_6$  her biri altı karbon taşıyan (hekzil,  $-C_6H_{13}$ ) periferal olmayan sekiz alkil süstitüentini belirtir.

Merkezdeki katyona bağlanmış herhangi bir aksenal ligant “a” kısaltılmış isimde iyondan önce gösterilir. Örneğin, bir ftalosiyenin türevi olan 2,3,9,10,16,17,23,24-

oktadodesiloksiftalosiyanimatosisilikon(IV)dihidroksi “ $\alpha$ -(HO)<sub>2</sub>SiPc-op-OC<sub>12a</sub>” şeklinde kısaltılır (Moser, 1983).

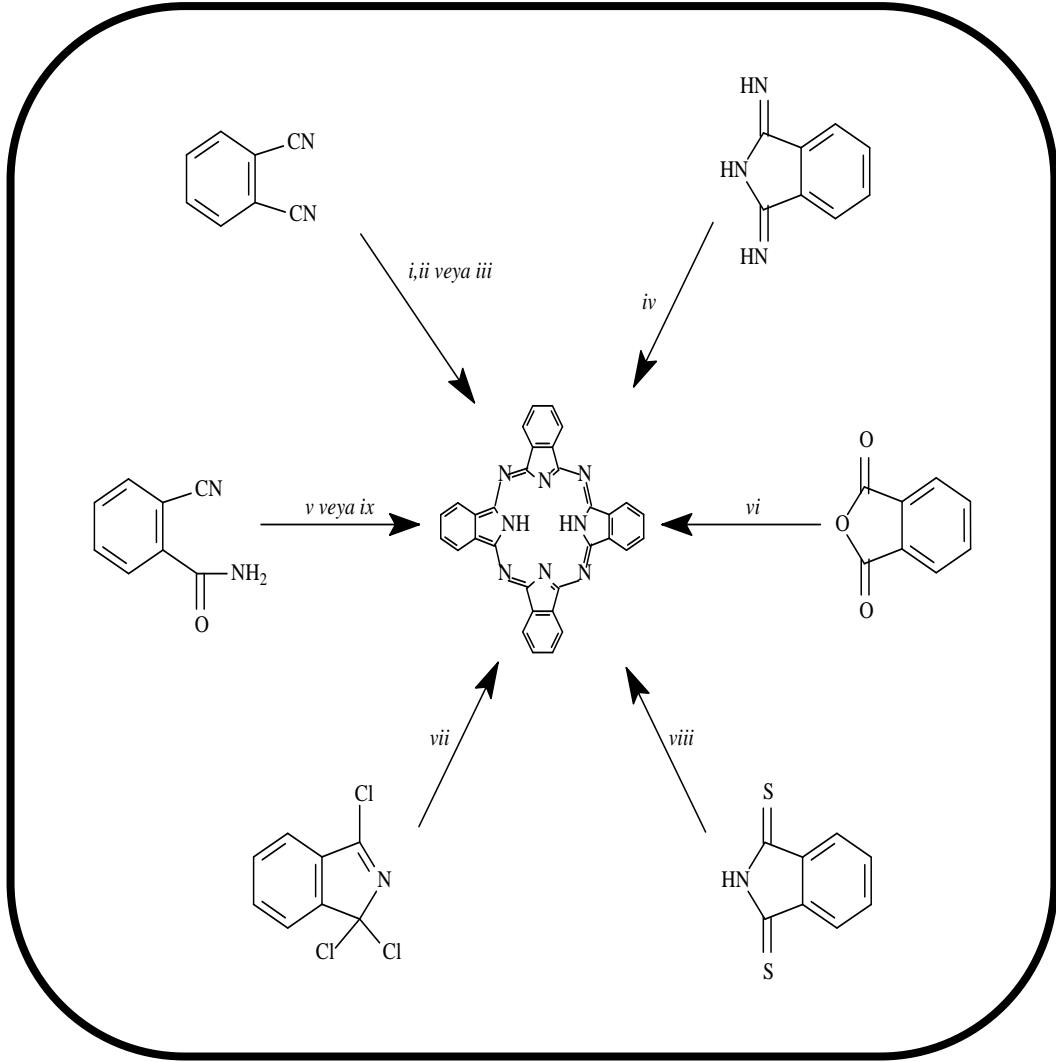
### **1.3.2. Ftalosiyanın Sentezleme Metodları**

#### **1.3.2.1. Metalsiz Ftalosiyanın Sentezlenme Metodları**

Metalli ve metalsiz ftalosiyanınlar temelde benzer şekildeki başlangıç maddeleri ile siklotetramerizasyon ve metalin template etkisi ile kolaylıkla sentezlenebilir. Şekil 8’de metalsiz ftalosiyanınların sentez yöntemleri özetlenmiştir (Leznoff, 1996).

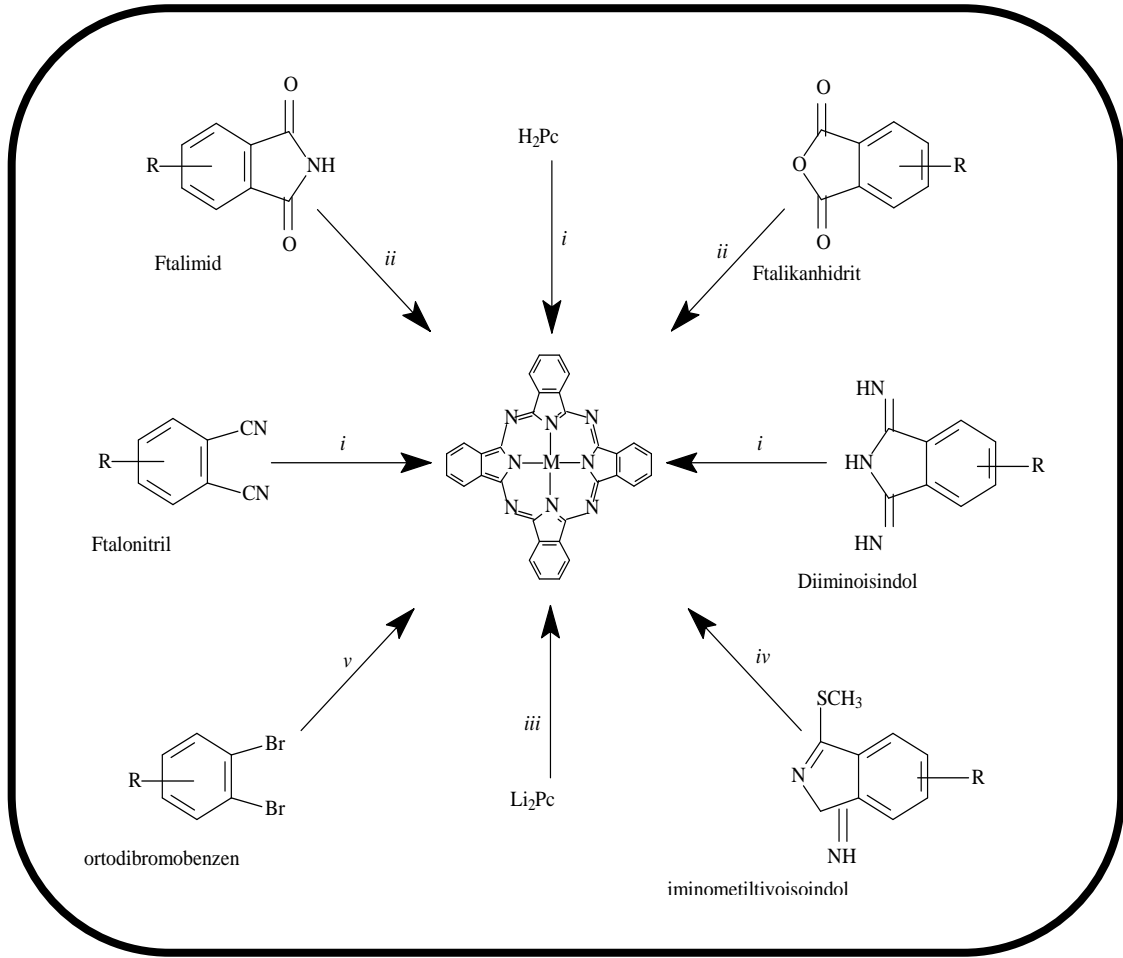
#### **1.3.2.2. Metallik Ftalosiyanınların Sentezlenme Metodları**

Metalli ve metalsiz ftalosiyanınlar temelde benzer şekildeki başlangıç maddeleri ile siklotetramerizasyon ve metalin template etkisi ile kolaylıkla sentezlenebilir. Şekil 9’da metalsiz ftalosiyanınların sentez yöntemleri özetlenmiştir (Leznoff, 1996).



Şekil 8. Metalsiz ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri

*i-* Li<sub>(k)</sub> ve pentanol daha sonra sulu asidik hidroliz, *ii-*Hidrokinon beraberinde ısıtma, *iii-* 1,8- Diazobisiklo(4,3,0)on-5-en (DBN) 'de ısıtma veya pentanolle ısıtma, *iv-* Pentanol veya DMAE içinde kaynatma, *v-* Etil alkol de kaynatma, *vi-* 1-Klornaftalin, üre, Co, 263°C veya Nitrobenzen, üre ZnCl<sub>2</sub> karışımında ısı , *vii-* Aynı miktarda diiminoisindol ile DMF, Hidrokinon ve TEA ısı, *viii-* Aynı miktarda diiminoisindol ile DMAE 80-90°C, *ix-* Mg, Sb, MgO ve ya MgCO<sub>3</sub> beraberinde 240 °C de ısıtma sonra asidik hidroliz.



Şekil 9. Metalli ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri.

*i*-Çözücüler (Kinolin, Etilen glikol, DMAE), Susuz Metal tuzları, *ii*- Üre, metal tuzları, nitrobenzen veya triklorbenzen, *iii*-Metal tuzu, Etanol, *iv*- DMF, (-15,-20°C), Zn(Ac)<sub>2</sub>, *v*- CuCN, pridin veya DMF (Sadece CuPc oluşur).

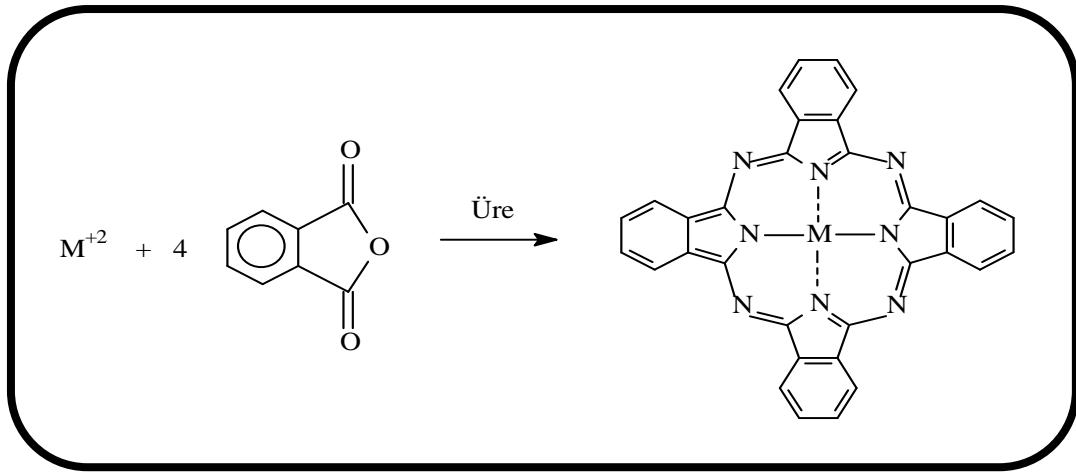
### 1.3.3. Ftalosiyeninlerin Mikrodalga Yöntemiyle Sentezi

Son yıllarda ftalosiyenin bileşiklerinin bilenen 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 tepkimeler geliştirmek amaçlanmaktadır. Geliştirilen bu yöntemlerin başında mikrodalga (MW) enerjisi kullanılarak yapılan tepkimeler gelmektedir. Mikrodalga enerjisi 1980'li yılların ortalarından itibaren kimyasal tepkimelere kullanılmaya başlanmıştır. Mikrodalga enerjisi kullanılarak kimyasal tepkimeler daha kısa sürede ve verimli gerçekleşmektedir. Ayrıca bu tepkimeler genellikle çözücüsüz ortamda

gerçekleştirdiğinden daha temiz şartlar altında oluşmakta ve oluşan ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir. Bu nedenle bu tip tepkimeler temiz kimya (Green Chemistry) sınıfına girerler.

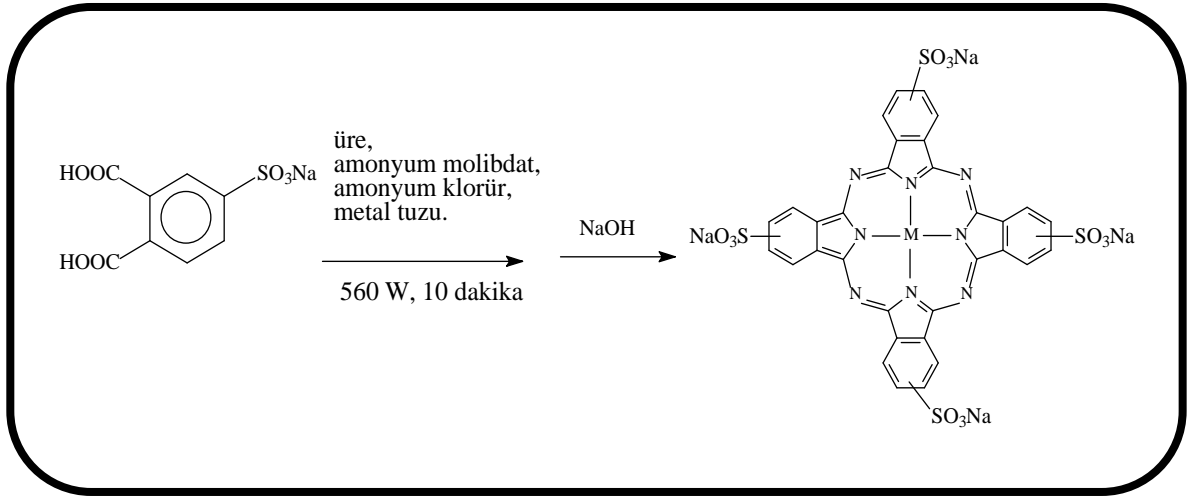
Bu alanda yapılan ilk yayınlardan biri Ahmad Shaabani'nin 1998 yılında yaptığı yayındır (Shaabani, 1998).

Bu çalışmada bakır, kobalt, nikel ve demir içeren substituentsiz ftalosiyanınların çözücü kullanmadan (kuru ortam) mikrodalga radyasyonu yardımıyla sentezi gerçekleştirilmiş ve reaksiyon zamanları büyük ölçüde düşürülmüştür. Şekil 38. de gerçekleşen reaksiyon verilmiştir.



Şekil 10. Ahmad Shaabani'nin 1998 yılında yaptığı çalışmadaki reaksiyon

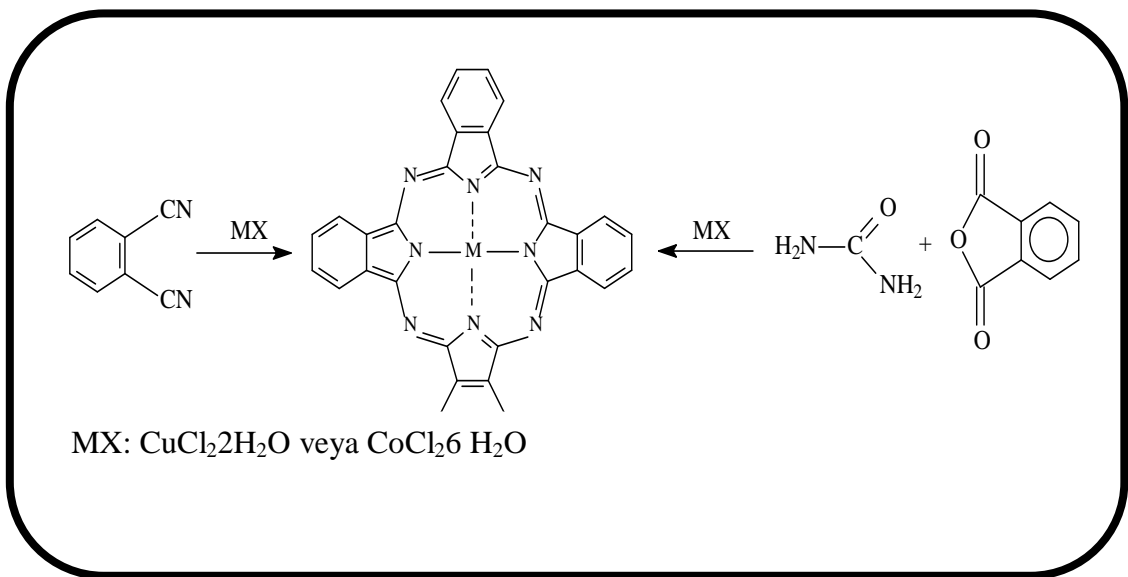
Aleksandra Burczyk ve çalışma arkadaşları çözücüsüz ortamda aşağıdaki tepkimeyi gerçekleştirmişlerdir. Şekil 10'da 1,2-ftalonitrilden'den ya da ftalik anhidrit ve üreden bakır ve kobalt ftalosiyanın sentezi gösterilmektedir. Düşük tepkime süresi, yüksek verim ve kolay prosedür nedeniyle bu yöntem klasik yöntemlere tercih edilmektedir (Linert W, 2001).



Şekil 11. Weber ve Busch nin yaptığı çalışma

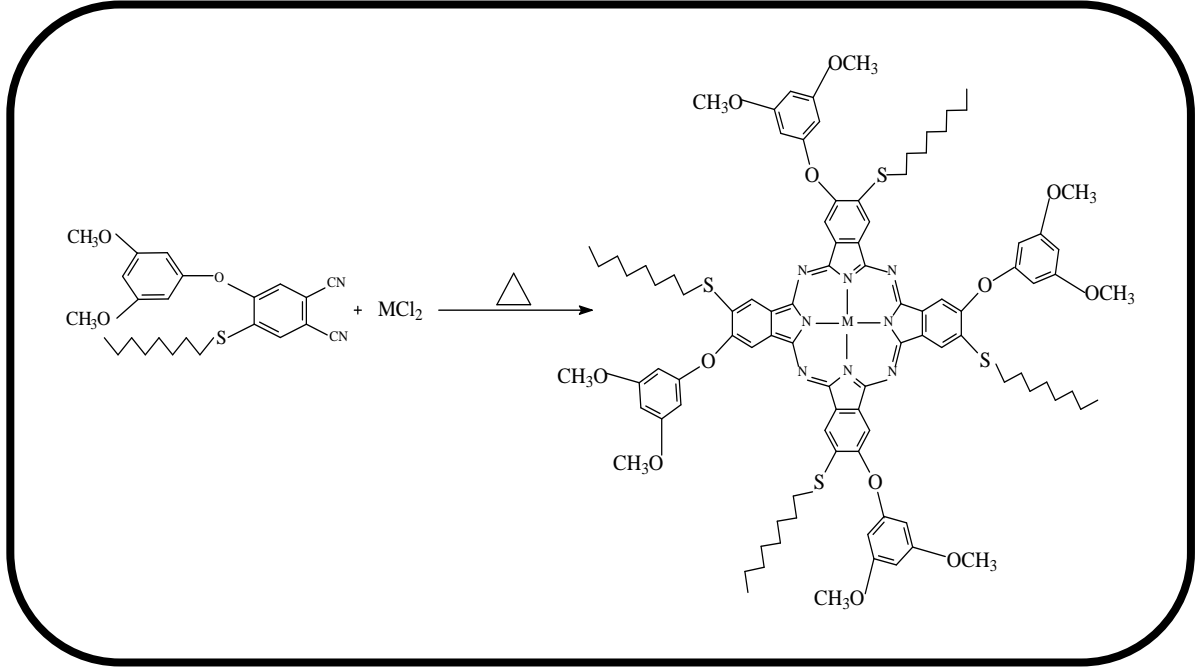
Ftalosiyanın mikrodalga yardımlı sentezleri hakkındaki son yayınlardan birisi Dariusz Bogdal ve arkadaşları tarafından 2005 yılında yapılmıştır (Burezyk, 2005).

Bu çalışmada ftalonitril ve ftalik anhidrit başlangıç maddelerinin bakır ve kobalt tuzları ile gelişmiş bir mikrodalga fırın kullanılarak ftalosiyanın sentezlenmiş ve klasik metotla yapılan sentez sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Yayında gelişmiş bir mikrodalga fırın kullanılmaktadır, ftalosiyanın reaksiyonu gerçekleşirken, reaksiyon şartlarının durumu hakkındaki bazı bilgilerin görüldüğü grafikler de verilmiştir. Şekil 10. de gerçekleştirilen sentezleri görülmektedir.



Şekil 12. Sentezlenen ftalosiyanın reaksiyonlarının şeması

Ftalosiyeninlerin mikrodalga yardımlı sentezi konusunda son zamanlarda yapılan çalışmalara Türkiyeden de yapılan çalışmaları sayabiliriz. Bu çalışmaların ilkinde fenol ve tiyol gruplarını aynı anda içeren ftalonitril bileşikleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerden de farklı sübsititüe ftalosiyenin bileşikleri mikrodalga yardımlı sentezlenmiştir. Yapılan deneylerde reaksiyon süresi 8–10 dakika arasında ve verimler ise yaklaşık %70–80 düzeyinde gerçekleşmiştir. Şekil 13’de yapılan sentezlenen ftalosiyenin görülmektedir.



Şekil 13. Mikrodalga ile sentezlenen ftalosiyenin reaksiyonlarının şeması

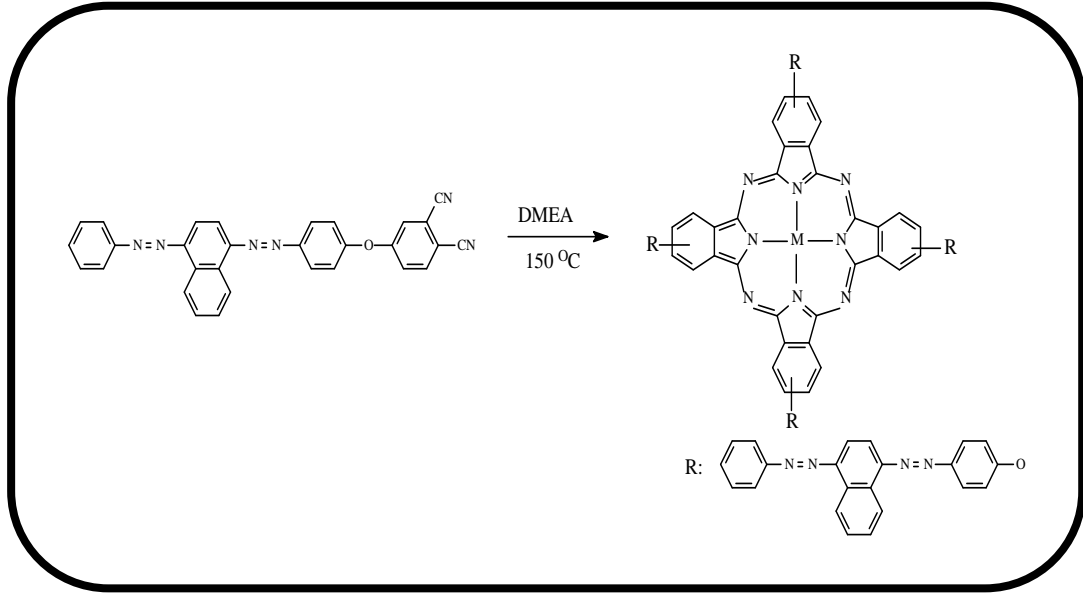
#### 1.3.4. Azo Grubu İçeren Ftalosiyeninler

Literatür çalışması yapıldığında azo gruplarını içeren ftalosiyeninler hakkında yapılan çalışmaların az sayıda olduğu tespit edilmiştir.

Bu alanda yapılan ilk çalışmalardan biri BOZDAĞAN’ın 2006 yılında yaptığı yüksek lisans tez çalışmasıdır.

Bu çalışmada Dispers Orange 13’ten çıkarak ftalonitril bileşiği sentezlenmiş. Sentezlenen ftalonitril bileşiğin uygun çözücü DMEA ortamında metallsiz ve metalli (Zn ve Co) içeren substitue ftalosiyeninlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Şekil 14’te gerçekleşen reaksiyon verilmiştir.

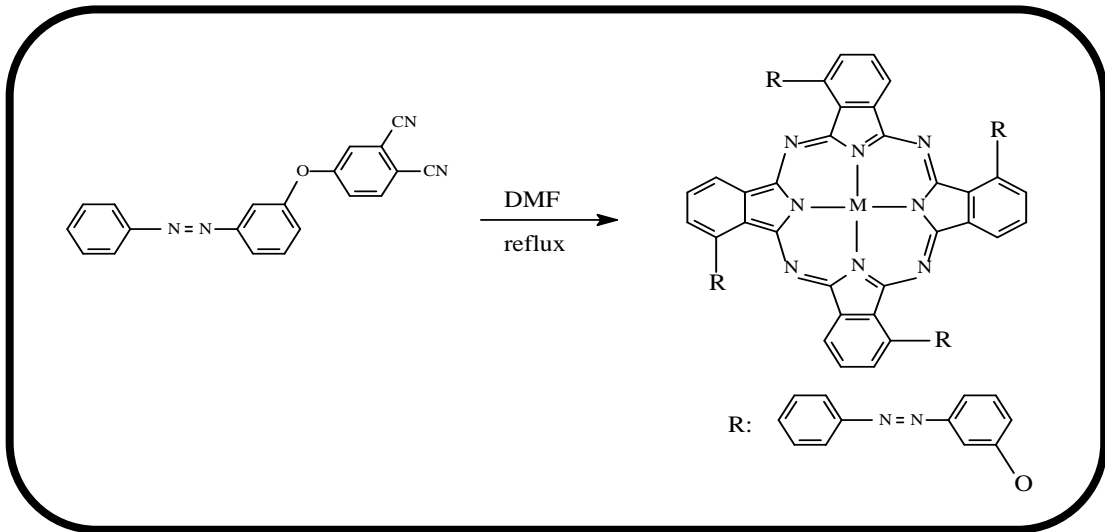




Şekil 14. Bis azo grubu içeren ftalosiyanın

Bu alanda yapılan diğer çalışmalardan biri Zihui CHEN'in 2008 yılında yaptığı çalışmadır.

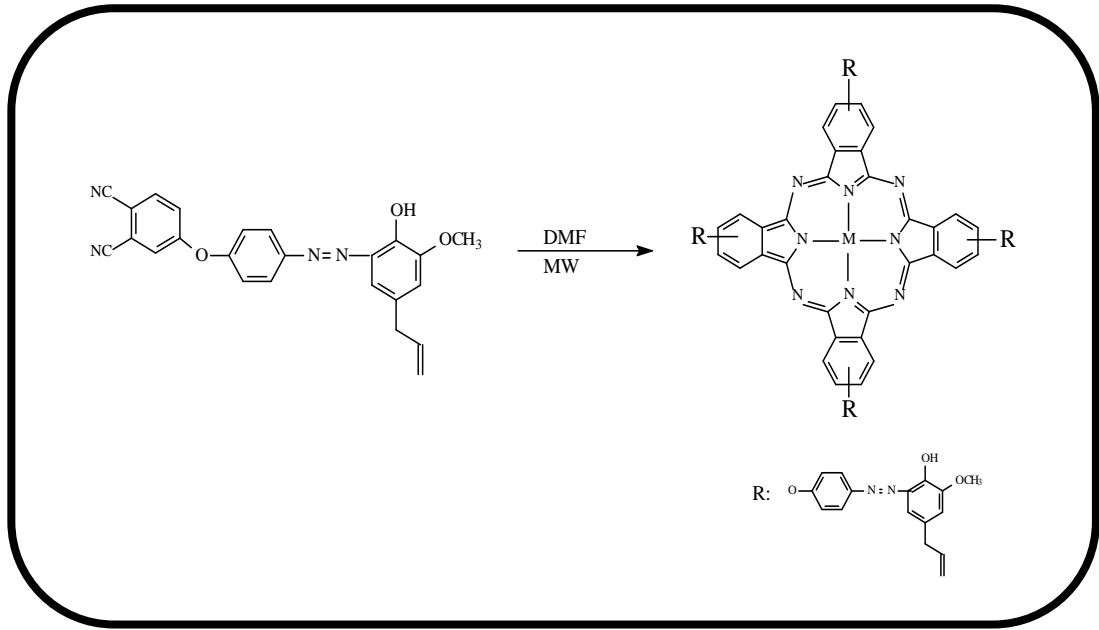
Bu çalışmada 4-fenoksiazobenzen bileşiği 3-nitroftalonitril bileşiği tepkimesi ile 3-(fenilazofenoksi)ftalonitril sentezlenmiş. Sentezlenen ftalonitril bileşiğin uygun çözücü DMF ortamında metali (Zn) içeren substitue ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilmiştir. Şekil 15'te gerçekleşen reaksiyon verilmiştir (Chen Z, 2008).



Şekil 15. Azo grubu içeren ftalosiyanın

Bu alanda yapılan son çalışma ise Selami ŞAŞMAZ ve arkadaşlarının 2011 yılında yaptığı çalışmadır.

Bu çalışmada ilk kez eugenol azo boya bileşiği 4-nitroftalonitril bileşiği tepkimesi ile 5-Allil-2-{{4-(3,4-diisosiyanofenoksi) fenil} diazenil} 6-metoksifenol sentezlenmiş. Sentezlenen ftalonitril bileşiğin uygun çözücü DMF ortamında metali (Co, Ni, Cu ve Zn) içeren sübstitue ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilmiştir. Şekil 16'te gerçekleşen reaksiyon verilmiştir (Şaşmaz S, 2011).



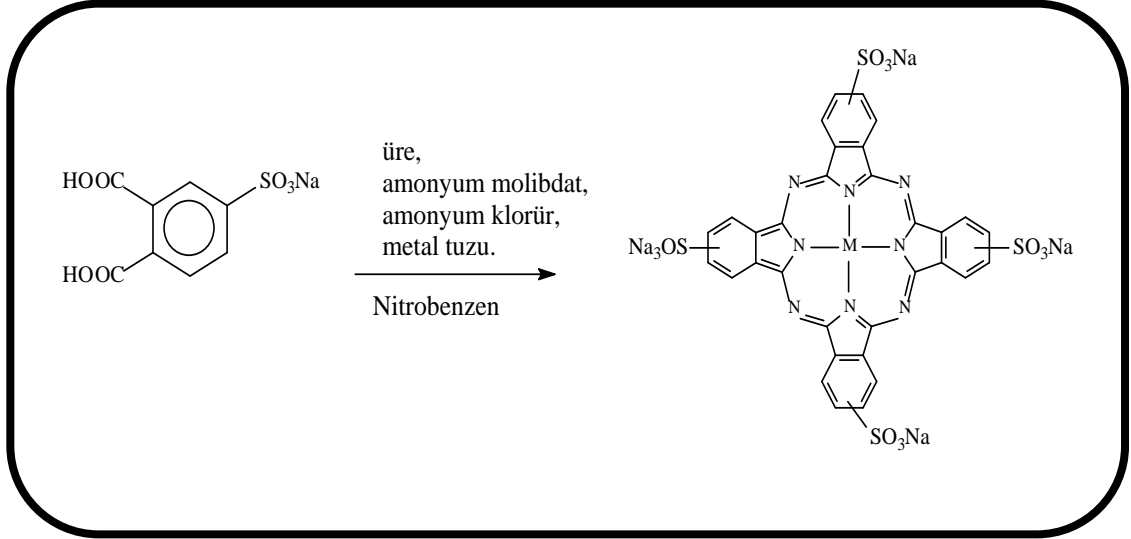
Şekil 16. Eugenol azo bayası içeren ftalosiyanın

### 1.3.5. Suda Çözünebilen Ftalosiyaninler

Bir maddenin suda çözünebilir olması biyolojik ve tıbbi uygulamalarda kullanılabilmesi için sahip olması gereken en önemli özelliklerden birisidir. Biyolojik ve tıbbi uygulamaların çoğu sulu ortamlarda gerçekleştiği için pek çok uygulamada suda çözünebilen maddeler kullanılmaktadır. Suda çözünürlüğün önemli olduğu alanlardan biriside sulu ortamlardaki tepkimelerin katalizidir. Bahsedilen amaçlar için sentezlenen birçok suda çözünür ftalosiyanın mevcuttur (Dumoulin, 2010). Literatür incelendiğinde, suda çözünür ftalosiyaninler, anyonik, katyonik ve nötr yapıda olanlar olarak sınıflandırılmıştır.

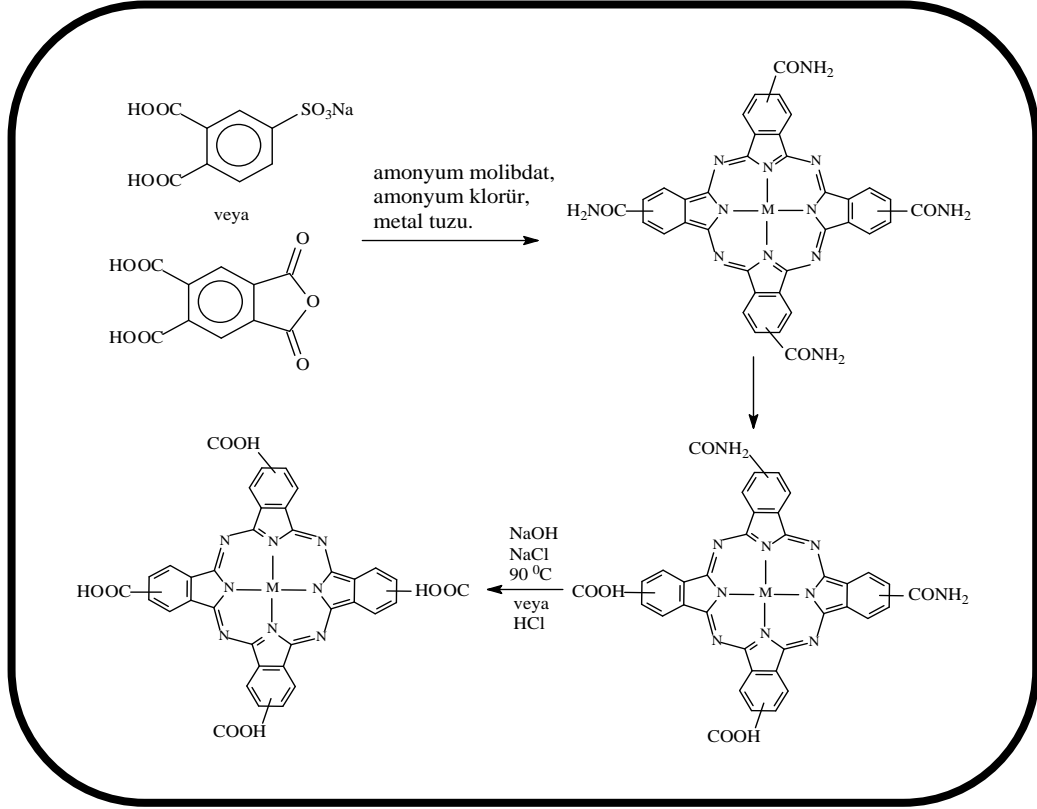
Anyonik ftalosiyaninler genellikle suda çözünürlüğü sağlayan sülfonat, karboksilat ve fosfor tabanlı fonksiyonel gruplar içeren ftalosiyaninlerdir.

Sülfonat içeren ftalosiyanın ilk örnekleri 1950 li yıllarda Busch ve Weber'in 4-sülfo ftalik asidin, üre, amonyum molibdat, amonyum klorür ve metal tuzlarıyla beraber nitrobenzen içerisinde 180 °C de ısıtılmasıyla elde edilmiştir (Weber, 1965).



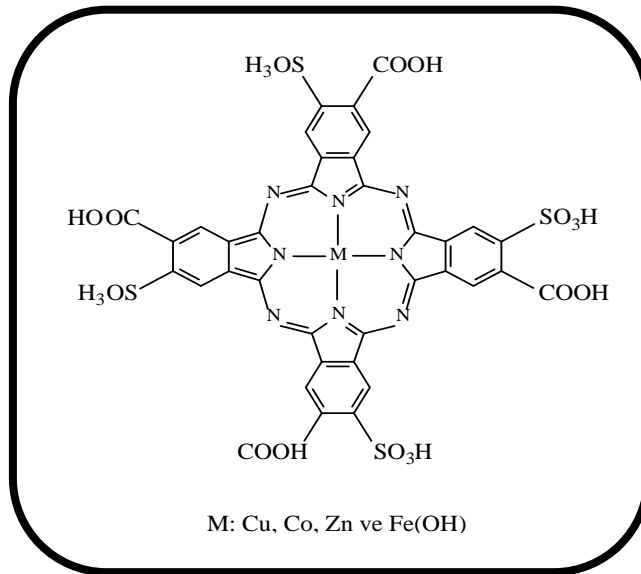
Şekil 17. Weber ve Busch nin yaptığı çalışma

Karboksilik asit grupları içeren ftalosiyaniinlere örnek olarak Achar ve arkadaşları tarafından Weber'in yönteminden esinlenerek yaptıkları çalışma gösterilebilir (Achar, 1983). Metil'lik asit ya da trimetilik anhidritin, metal tuzları, amonyum molibdat, amonyum klorür ile beraber ısıtılması ve akabinde kuvvetli asidik veya bazik ortamda hidrolizi sonucunda elde edilmiştir.



Şekil 18. Achar ve arkadaşlarının yaptığı çalışma

Hem karboksil hemde sülfonat gruplarını aynı anda içeren ftalosiyanilere örnek olarak Lutsenko ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptıkları çalışma verilebilir (Lutsenko, 2004). Bu çalışmada ftalosiyanın bileşiği hem karboksil hemde sülfonik asit gruplarını içermektedir.



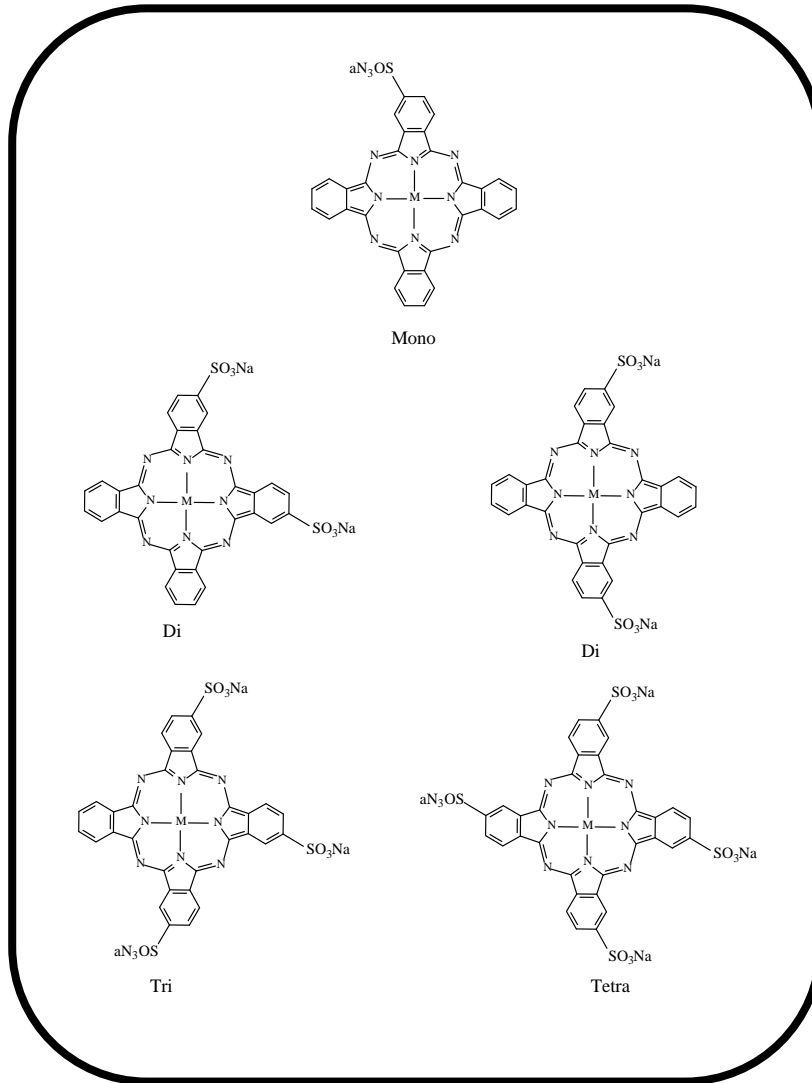
Şekil 19. Hem karboksil hem de sülfonik asit grupları içeren ftalosiyaninler

Suda çözünebilir ftalosiyanınların çoğu sülfonat veya sülfonik asit grupları içerenlerdir. Bu grupların varlığı ftalosiyanınların suda çözünürlüğünü sağlamaktadır. Suda çözünebilir sülfonat ya da sülfonik asit içeren ftalosiyanınların sentezinde kullanılan yöntemler iki kısma ayrılabilir.

Bu yollardan birincisi; ftalosiyanınların doğrudan sülfonik asit ya da sülfonat içeren başlangıç maddelerinden sentezidir. Bu tür çalışmalara daha önceden bahsedilen weber ve arkadaşlarının çalışması örnek verilebilir (Weber, 1965).

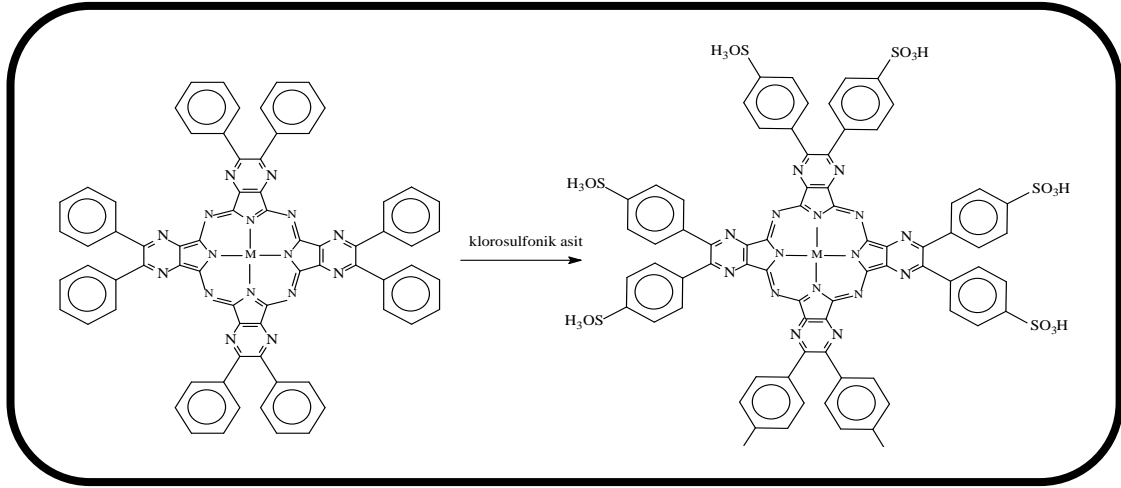
Suda çözünebilir sülfonik asit ya da sülfonat içeren ftalosiyanınların elde edilmesinde kullanılan diğer yol; ftalosiyanınların sülfonizasyonudur. Bu yöntem geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Sübsitituentsiz ftalosiyanınların oleum içerisinde 80-100 °C de ısıtılmasıyla mono, di, tri ve tetra sufo substitue ftalosiyanınların bir karışımı elde edilir (Barrett, 1939).



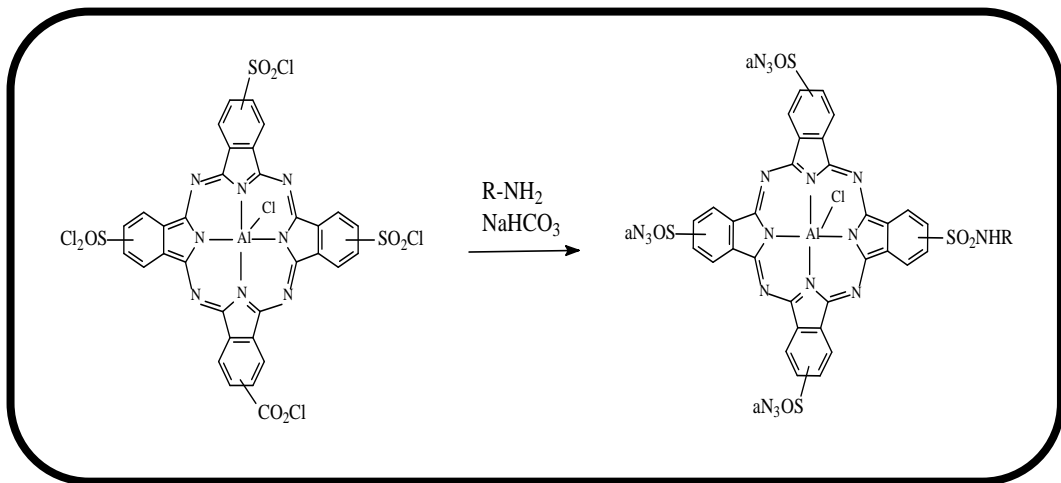
Şekil 20. Sülfolanmış ftalosiyanınlar

Ftalosiyanimlerin oleum içerisinde ısıtılması ile elde edilen ftalosiyanimler bir izomer karışımı halindedir. Ftalosiyanimlerin daha seçici bir şekilde sülfolanmasını sağlamak amacıyla klorosülfonik asit kullanılmaktadır. Bu yöntemle yapılan çalışmalara örnek olarak Shishkin ve arkadaşlarının yaptığı çalışma verilebilir (Shishkin, 2005). Bu çalışmada metalli oktafeniltetrapirazinoporfirazinin klorosülfonik asit ile muamelesi sonucunda para pozisyonunda sülfolanmış suda çözünür ftalosiyanimler elde edilmiştir.



Şekil 21. Seçici şekilde sülfolanmış ftalosiyanimler

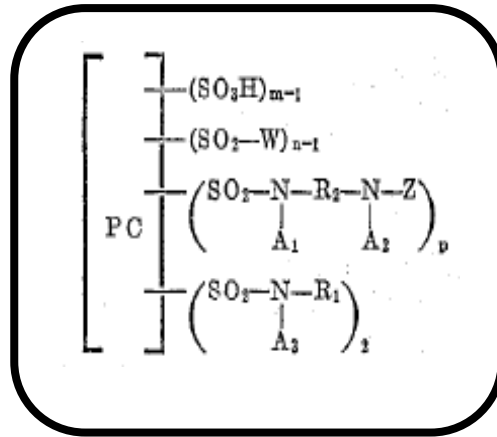
Ftalosiyanimlerin klorosülfonik asit içerisinde muamelesi sonucu elde edilen suda çözünür ftalosiyanimler elde edilmektedir. Elde edilen suda çözünen ftalosiyanimlere çözelti ortamında çeşitli amin türevlerinin eklenmesi sonucu çeşitli sülfonamid türevleri içeren ftalosiyanimlerin sentezi gerçekleştirilmektedir. Bu tür çalışmalara örnek olarak Allen ve arkadaşlarının 2002 yılında yaptıkları çalışma verilebilir (Allen, 2002).



Şekil 22. Sülfonamid türevleri içeren ftalosiyanimler

Ftalosiyeninlerin klorosülfonik asit içerisinde çözünür hale getirilip daha sonra çeşitli amin bileşikleri ilavesiyle sülfonamid türevlerinin sentezi endüstriyel açıdan da önemli bir yöntemdir. Bu konu hakkında yapılan çalışmalar genellikle sonucunda patent alınmış çalışmalardır. Hatta bu patentlerin sayısı yapılan bilimsel yayınlardan daha fazladır. Bu da yöntemin ve elde edilen suda çözünür ftalosiyeninlerin endüstriyel olarak ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Amerikan Patent Enstitüsünün literatüründe yapılan çalışmalar sonunda bu yöntemle yapılmış ve patenti alınmış pek çok suda çözünen ftalosiyenin bileşiği tespit edilmiştir (USA Patent Numbers).

Alınan patentler incelendiğinde yapılan çalışmalardaki yöntemin genel olarak; substituentsiz metalli ftalosiyenin klorosülfonik asit içerisinde çözülüp içerisine tiyonil klorür ilavesiyle tetrasülfoklorür ftalosiyenin haline getirilerek elde edilen maddeye çeşitli aminlerin muamelesi sonucu suda çözünür ftalosiyenin sülfonamid türevleri elde edilmektedir. Yapılan çalışmaların genel gösterimi Şekil 16' da görülmektedir.



Şekil 23. Sülfonamid türevleri içeren ftalosiyeninlerin genel gösterimi

### 1.3.6. Ftalosiyeninlerin Saflaştırılması

Ftalosiyeninler klasik olarak süblimasyon veya derişik sülfürik asitle hazırlanan çözeltilerinin suyla veya buz ilavesi ile yeniden çöktürülmesi ile saflaştırılabilir (Barret, 1936, Berezin 1981). Ancak bu yöntem yüksek sıcaklıklara ve kuvvetli asitlere dayanıklı sübstitüe gruplar içermeyen ftalosiyenlere uygulandığı için fazla kullanılan bir yöntem değildir.

Ayrıca bu tür bileşiklerin çözünme problemi olması nedeniyle temel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile saflaştırılması da mümkün değildir. Fakat bazı metalli ftalosiyeninler az da olsa çözündükleri çözücüler varsa ekstraksiyon ve yeniden kristallendirme metodları ile saflaştırılabilirler (Barret, 1936).

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

Ftalosiyeninler fiziksel özelliklerine bağı olarak değışik yöntemlerle saflaştırılabilirler, bu doğrultuda ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında kullanılan en yaygın metotlar aşağıda verilmiştir (Leznoff, 1996).

- a) Derişik sülfürik asitdeki çözeltilerinin su veya buz ilavesiyle çöktürülmesi yöntemiyle saflaştırma. Ancak bazı ftalosiyeninler bu yöntemle tamamen saflaştırılmazlar,
- b) Amino- süstitüeftalosiyeninler, konsantre HCl içinde çözelti haline getirilerek ve sulu baz çözeltileri yardımıyla yeniden çöktürmek suretiyle,
- c) Alümina üzerinden kolon kromatografisi sonrası çözücünün buharlaştırılması veya kristallendirme ile,
- d) Silikajel üzerinden kolon kromatografisinin normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasından sonra çözücünün buharlaştırılması veya kristallendirme ile,
- e) Jel-permasyon yöntemiyle,
- f) Çözünlük özellikleri az olan süstitüeftalosiyeninler çeşitli çözücülerle yıkanarak safsızlıkların çözünlüp uzaklaştırılmasıyla,
- g) Çözünebilir ftalosiyeninler, çözünmeyen safsızlıklardan çeşitli çözücülerle ile ekstrakte edilmesi ve bunu takiben çözücünün uzaklaştırılması ile,
- h) Süblimasyon yöntemleri ile,
- i) İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) teknikleri içeren diğere yöntemlerle saflaştırılabilirler.

Yukarıda anlatılan yöntemlerin kullanılmasında bazı güçlükler vardır, derişik sülfürik asidin sakıncaları önceden bahsedilmişti. Amino süstitüeftalosiyeninlerin temizlenmesinde ise derişik HCl ile çözünlürleştirme işlemi sırasında diğere amino grubu içeren safsızlıklar da çözünlürleşmekte ve böylece saflaştırma mümkün olmamaktadır. Kromatografik yöntemlerle yapılan saflaştırmalar temel haldeki ftalosiyeninler için iyi sonuç vermektedir. Ancak ftalosiyeninler çoğunlukla agregasyon sonucu istiflenmiş durumdadır. Bu olay kromatografik yöntemlerden özellikle TLC ve kolon kromatografisinde bantların birbirine girmesine ve tatbik edilen maddelerin ilerlemesine



engel olmakta ve bu yöntemleri zorlaştırmaktadır. Jel-permasyonkromatografisinde ise polimerikftalosiyanınların küçük moleköl ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkaması mümkündür. Bu nedenle bu yöntem uygulanmadan önce kolon kromatografisi ile ön temizleme işlemleri yapılmalıdır. İyi çözünen ftalosiyanınlar için en iyi saflaştırma yöntemi “ekstraksiyon” olarak önerilmektedir (Leznoff, 1996).

### **1.3.7. Ftalosiyanınların Uygulama Alanları**

Ftalosiyanınların ticari anlamda kaliteli bir ürün olmaları üç faktöre dayanır. Birincisi, güzel ve parlak mavi, yeşil renklere sahip olmaları, ikincisi; olağanüstü kimyasal kararlılıklarıdır. Bakır ftalosiyanın 580 °C de süblimleşir ve derişik sülfirik asitte bozunmadan çözümlür. Ayrıca bu teknik ile saflaştırma da yapılır. Üçüncü faktör ise; ışığa karşı oldukça dayanıklı olmalarıdır. Ftalosiyanın bileşiklerinin başlıca uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz

#### **1.3.7.1. Boya**

Imperial Chemical Industries çalışanları ilk bulunuş yıllarında ftalosiyanının çok üstün pigment (boyarmadde) özelliğı olduğunun hemen farkına varmışlardır. Monastral Blue (Manastır Mavisini) ticari ismiyle bakır ftalosiyanın ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfirik asitten yeniden çöktürmeyle a-tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanın pigmentinin parlaklığı artırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat b-tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyanınlar kullanılmıştır. Kısa süre sonra sülfolanmış ftalosiyanınlar olarak suda çözümlür boyalar, tekstil kullanımları için kalıcı boyalar bulunmuştur (Thomas, 1990).

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyanınlar tekstil dışında inkjet, dolma kalem mürekkeplerinde, plastiklerde ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanın üretilmektedir.

#### **1.3.7.2. Katalizör**

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyanınlar birçok önemli kimyasal tepkimeyi katalizler. Birçok tepkime, tepkimeyi giren maddeler ve metalli

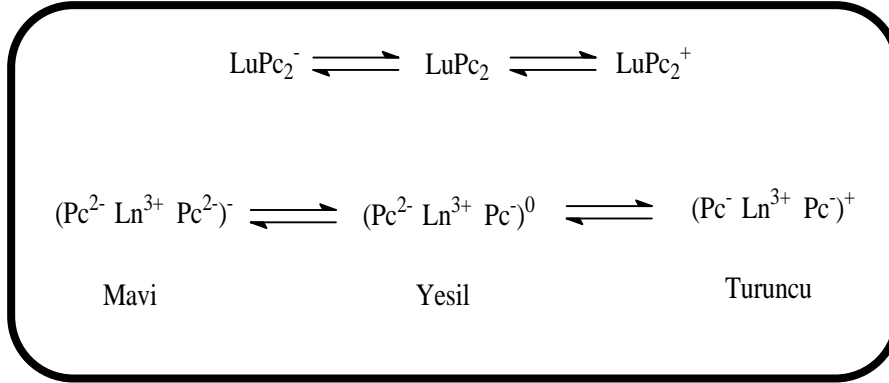
ftalosiyenin katalizörünün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyanın katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizörün geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır. Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri; maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrodları yerine metalli ftalosiyanın ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır (Thomas, 1990). Ftalosiyanın bileşikleri birçok oksidasyon tepkimesini katalizler. Uygun seçilmiş metallerle ftalosiyanın oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma tepkime katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyanınlar heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanın bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyanınlar özellikle yükseltgenme tepkimeleri için çok önemlidir (Thomas, 1990).

Kobalt ftalosiyanınli elektrodlar üzerinde yapılan karbondioksidin önce karbon monoksida daha sonra da metanole elektrokimyasal indirgenmesi, kalay ftalosiyanın ile kükürtdioksidin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür  $\text{FePc-t-SO}_3\text{H}$  kullanılarak yok edilmesi önemli heterojen tepkimeleridir (Thomas, 1990).

### 1.3.7.3. Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Ftalosiyanın türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyanınlar nadir toprak metallerinin (Lantanitler) bisftalosiyanın bileşikleridir. Bu komplekslerin direkt sentezleriyle genel formülü  $\text{LnPc}_2$  olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü  $\text{LnHPc}_2$  olan mavi bir ürün elde edilebilir. Bu nötral ürün  $\text{LnPc}_2$ 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgenme ürünü olan  $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]$  anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanın halkasındaki p-elektron sistemleri arasındaki

düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir LnPc<sub>2</sub> molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde gösterilebilir (Moussavi, 1988)



#### 1.3.7.4. 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 kullanılmak üzere uygun IR absorptayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır (Emmelius, 1989). Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanın bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilen ftalosiyanın malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir (Moussavi, 1988).

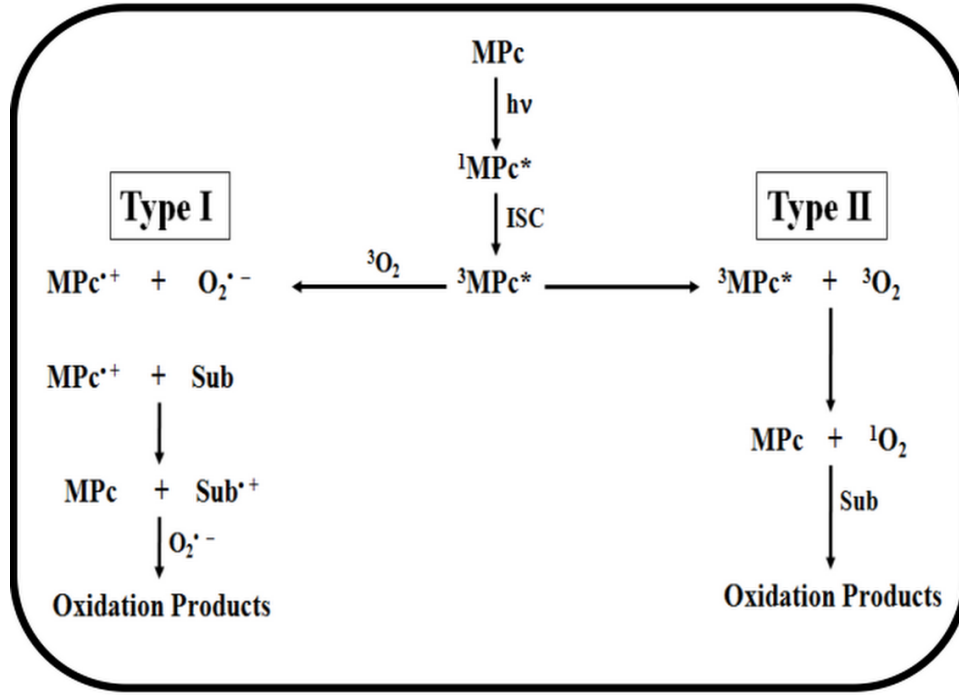
#### 1.3.7.5. Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyanın ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksitler (NO<sub>x</sub>) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar (Zhou, 1996).

#### 1.3.7.6. PDT ile Tedavi

O<sub>2</sub> molekülü UV, görünür bölge ve IR'de bir seri absorpsiyon bantları gösterir. Moleküler oksijenin veya oksijenli organik molekülün direk ışıkla uyarımında eğer olası ise singlet oksijen oluşur fakat düşük verimli olduğundan uygulamaya yönelik kullanımı

zordur. Uyarmanın dolaylı bir yolu da ışığa duyarlı (photosensitized) tepkimesidir. Işığa duyarlı oksijen tepkimeleri söndürmenin doğasına bağlı olarak Tip 1 ve Tip 2 diye ayrılır. Uyarılmış sensitizerin moleküler oksijen ile söndürülmesi (Tip 2 tepkimeleri) ya enerji transferi yoluyla singlet oksijen ( $^1O_2$ ) oluşumu ile ya da elektron transferi yoluyla anyonik süperoksit radikali ( $O_2^-$ ) oluşumu (Tip 1 tepkimeleri) ile ilerler.

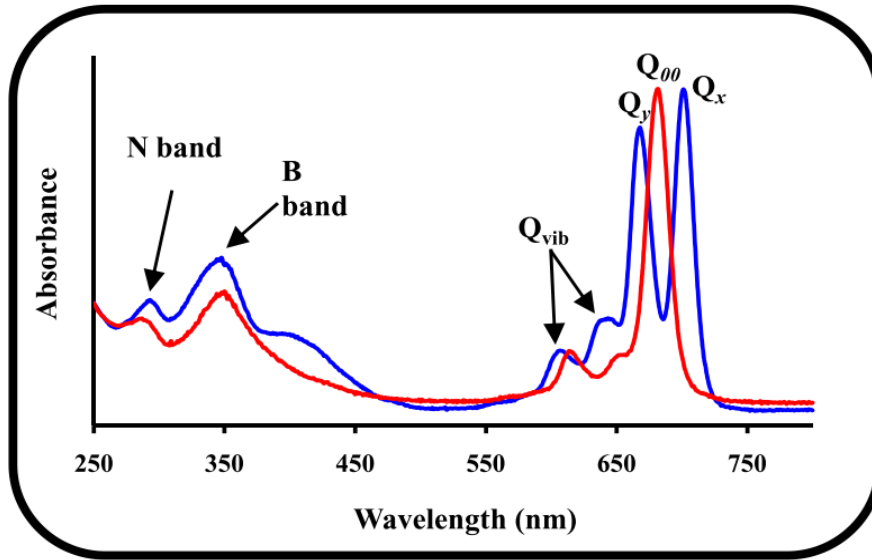


Şekil 24. Tip 1 ve Tip 2 fotokimyasal mekanizma

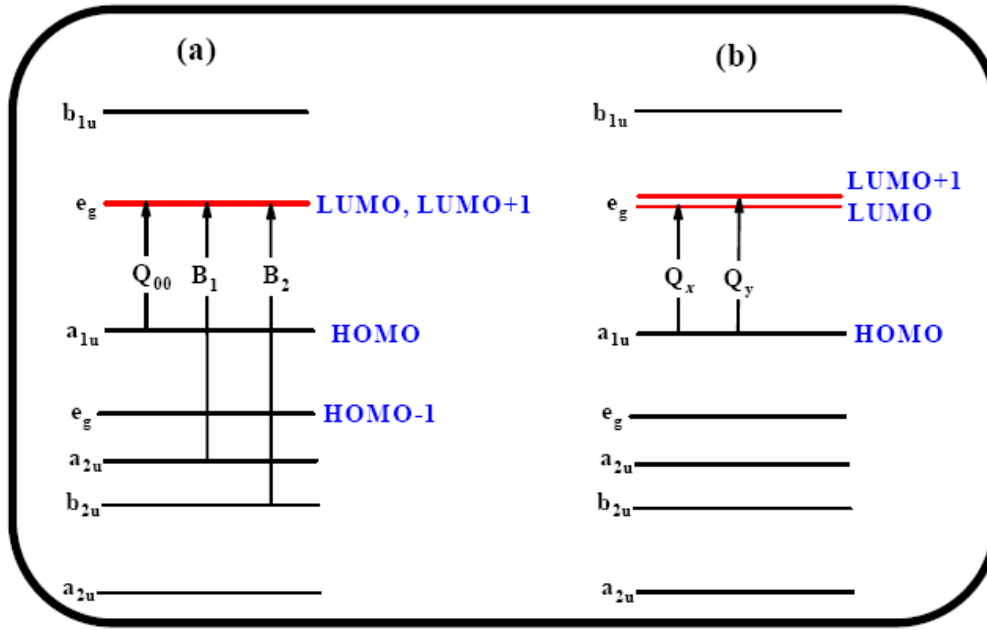
### 1.3.8. Ftalosiyanın Spektrel Özellikleri

Ftalosiyanın renkli maddeler olup görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyanın, bilinen organik çözücülerde  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  M konsantrasyonlarda yapılan UV/vis ölçümlerinde, Q bantları olarak adlandırılan şiddetli  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri 600-700 nm aralığında görülmektedir. Aynı zamanda metali ve metalsiz ftalosiyanın ayırt etmek için de karakteristik bir bölgedir. Metalsiz ftalosiyanın 600-700 nm aralığında iki eşit band verirken, metali ftalosiyanın tek bir band verirler.  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin şiddeti metal iyonuna göre değişir. 600 nm dolaylarındaki absorpsiyon pikleri Q bandının titreşim tonlarının sonucudur. Genellikle metali ftalosiyanın kloroform içinde alınan spektrumlarında 675-710 nm aralığında şiddetli bir bant, 640 nm'de bir omuz ve 610 nm'de zayıf bant gözlenir. Q bandından başka, 320-400 nm arasında da B-bandı (ya da Soret bandı) denilen absorpsiyon bandı  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanır, bileşiğin

karakteristik şiddetli mavi (ya da mavimsi yeşil) renginin sonucudur. UV/vis spektrumları üzerinde çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak da farklılıklar meydana gelmektedir. Konsantrasyon yeterince düşük olduğunda ( $c < 10^{-5}M$ ) sadece monomer yapı olmakta ve 680-710 nm civarında görülen absorpsiyon bandının şiddeti artmaktadır. Konsantrasyon artışı agregasyon meydana getirdiğinden, dimer, trimer, vs. oluşumu sonucunda 600 nm civarındaki bandın şiddeti artmakta, diğeri azalmaktadır. Metanol gibi polar çözücüler kullanıldığında 680 nm civarındaki Q bandının şiddeti oldukça azalmakta 630-640 nm civarındaki omuz seklinde görülen bant, agregasyon sonucu şiddetlenmektedir (Leznoff, 1989).



Şekil 25. Tipik MPc (kırmızı) ve HPc (mavi) UV/vis Spektrumu



Şekil 26. MPc Elektron Geçişleri (a) HPc Elektron Geçişleri (b)

Ftalosiyanın FT-IR spektrumları detaylı olarak incelenmiştir, fakat gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin büyüklüğü tüm bandların karakterize edilmesini güçleştirir. Metalli ve metallsiz ftalosiyanın FT-IR spektrumları çok benzerdir. Önemli bir fark ftalosiyanın iç kısmındaki (–NH) titreşimlerinden kaynaklanır. Metallsiz ftalosiyanın 3280  $\text{cm}^{-1}$ 'de zayıf bir (–NH) bandı görülür.

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

### 1.3.8.1. Ftalosiyanın Moleküler Floresans ve Fosforesans Spektroskopisi

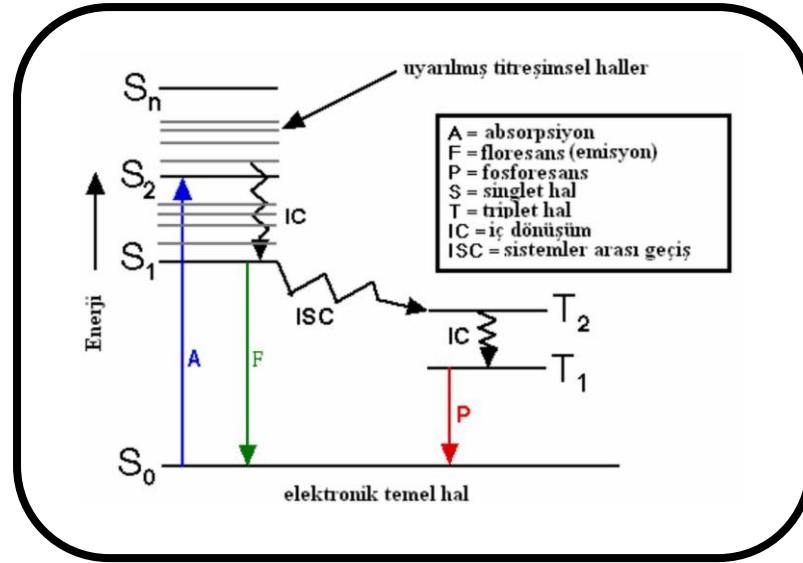
Birbirine benzer nitelikte olan moleküler floresans ve fosforesans spektroskopisinde analit molekülleri, lüminesans yapacak türü verecek şekilde uyarılırlar. Uyarılan bu moleküllerin verdiği yayımların spektrumu ve yayım şiddetinden yararlanılarak nitel ve nicel analiz yapılır. Floresans ve fosforesans spektroskopisinde uyarılma, ışın fotonlarının soğurulmasıyla olur. Bu nedenle de floresans ve fosforesans spektroskopisine Fotolüminesans Spektroskopisi denir. Birçok kimyasal sistem elektromanyetik dalgalarla uyarıldığında, sistem uyarıcı ışınlarla ya aynı dalga boyunda (Rezonans Floresans veya Rezonans Yayım), ya da daha uzun dalga boylarında (Stokes Kayması) ışınlar yayımlarlar.

Yayımlanan ışınlar, ışınlama kesildikten sonra da sürüyorsa, oluşan yayıma Fosforesans, ışınlama kesilir kesilmez bitiyorsa Floresans adını alırlar. Floresanstan sorumlu elektronik geçişlerde, elektronların spinlerinde bir değişiklik olmaz, fosforesansta ise bunun aksine değişiklik olur. Bu nedendir ki, floresans yayımı kısa ömürlü ( $\sim 10^{-9}$ - $10^{-8}$ s) fosforesans yayımı ise daha uzun ömürlüdür. ( $>10^{-1}$ s) olup, genelde birkaç saniye ya da daha uzun sürer. Genelde floresans ve fosforesans yayımı uyarıcı ışınlarına göre daha uzun dalga boylarında olur.

Her iki olayda da yayımlanan ışınların şiddeti ile derişim arasında belli aralıkta doğrusal bir ilişki vardır. Böylelikle fotolüminesans ve kemilüminesans şiddetleri ölçülerek, eser miktardaki birçok inorganik ve organik türlerin nicel tayinleri yapılabilir. Lüminesans yöntemlerinin en önemli özelliklerinden biri duyarlıklarının yüksek olmasıdır. Belirtme alt sınırları, soğurma yöntemlerinininkinden  $10$ - $10^3$  kat daha düşük olup, ppb düzeyindedir. Bir başka önemli özelliği ise, derişim ile lüminesans şiddeti arasındaki ilişkinin, soğurma yöntemlerindeki göre, daha geniş bir aralıkta doğrusal olmasıdır. Seçimliliği de daha iyidir. Fakat lüminesans özellikteki kimyasal sistemlerin sayısı az olduğu için, lüminesans yöntemlerinin uygulama alanı, soğurma yöntemlerine göre çok daha dardır. Şekil 27'de bir molekülün uyarılmaları ve bu uyarılmaların hangi yollarla sonlandığı diyagram şeklinde verilmiştir. Bu diyagrama Jablonski Diyagramı denir. Diyagramdaki yatay kalın çizgiler her bir elektronik enerji düzeyinin en altındaki titreşim enerji düzeylerini, ince çizgiler ise her bir elektronik enerji düzeyinde bulunan titreşim enerji düzeylerini gösterir. Elektronik enerji düzeyleri başlıca temel ( $S_0$ ) ve uyarılmış ( $S_1$ ,  $S_2$ ...) singlet ve uyarılmış triplet ( $T_1$ ) enerji düzeyleridir. Diyagramdan görüldüğü gibi, bir molekülün uyarılması,  $S_0$  dan  $S_1$ 'e  $\lambda_1$ ;  $S_0$  dan  $S_2$  ye  $\lambda_2$  (daha kısa) dalga boylu ışınların soğurulmasıyla sağlanabilir. Moleküllerde elektronik uyarılmalar yanında titreşim uyarılmaları da olur. Doğrudan triplet hale ( $S_0$  dan  $T_1$ 'e) uyarılma gözlenmez (yasaklanmış geçiş). Foton soğurularak uyarılma süreci çok hızlı ( $10^{-14}$ –  $10^{-15}$  s) bir olay olup, çok kısa bir sürede gerçekleşir. Uyarılmış molekül birkaç adım üzerinden geçişler yaparak temel hale döner. Bu geçişler başlıca floresans, fosforesans gibi foton yayımı (yeşil ve kırmızı oklarla gösterilen geçişler), ve titreşim geçişleri, iç dönüşüm, dış dönüşüm, sistemler arası geçiş, ön ayrışma gibi ışımasız (dalgalı oklarla gösterilen geçişler) ısı, kinetik geçişlerdir.

Temel hale dönüş, uyarılmış halin ömrünü en aza indiren geçiştir. Örneğin floresans geçişi, ışımasız süreçlere göre daha hızlı ise, o zaman moleküller büyük oranda

floresans geçişiyle temel hale dönerler. Öte yandan ışımasız geçiş daha hızlı ise, o zaman da floresans ya hiç olmaz ya da çok düşük şiddetle gerçekleşir.



Şekil 27. Jablonski enerji diyagramı

### 1.3.8.2. Floresans Geçiş Tipleri

Floresans oluşumu her molekülde değil, ancak belli niteliklere sahip moleküllerde gözlenir. Floresans oluşturmada uyarıcı olarak çoğu kez 250 nm'den daha uzun dalga boyulu ışınlar kullanılır. Daha kısa dalga boyulu (daha yüksek enerjili) ışınlar kullanılırsa bunlar, uyarılmış türlerin ayrışmalarına ve ön ayrışmalarına (fotobozunmalarına) neden oldukları için floresans verimini düşürürler. Örneğin 200 nm dalga boyulu bir ışın ~600 kJ/mol'lük bir enerjiye eşdeğerdir ve birçok molekülde bu enerjiyle kopabilen bağlar bulunur. Kısacası yüksek enerjili ışınların uyardığı moleküllerin  $\sigma^* - \sigma$  geçişlerinden oluşacak floresansa pek rastlanmaz, onun yerine floresans daha düşük enerjili olan  $\pi^* - \pi$  ve  $\pi^* - n$  geçişlerinden oluşur. Buna göre floresans bileşiklerin birçoğunun yayımı, nispeten daha az enerji isteyen  $n - \pi^*$  ve  $\pi - \pi^*$  uyarılmaları sonucu oluşurlar.

### 1.3.9. Ftalosiyanimlerde Agregasyon

Çözelti içindeki ftalosiyanimlerin absorpsiyon spektrumları iki ana bant içerir 350 nm civarında Soret bandı (B bandı) ve 670 nm civarında Q bandı. Serbest baz Pc'lerde Q bandının dejenerasyonu sonucu Q bandı 655 ve 690 nm civarında iki şiddetli banda ayrılır. Bu pozisyondaki bantlara merkez metal atomunun etkisi küçüktür. Bu da geçişlerin kaynağının Pc gibi ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) ligand bazlı olduğunu söyleyen teoriyi kuvvetlendirir



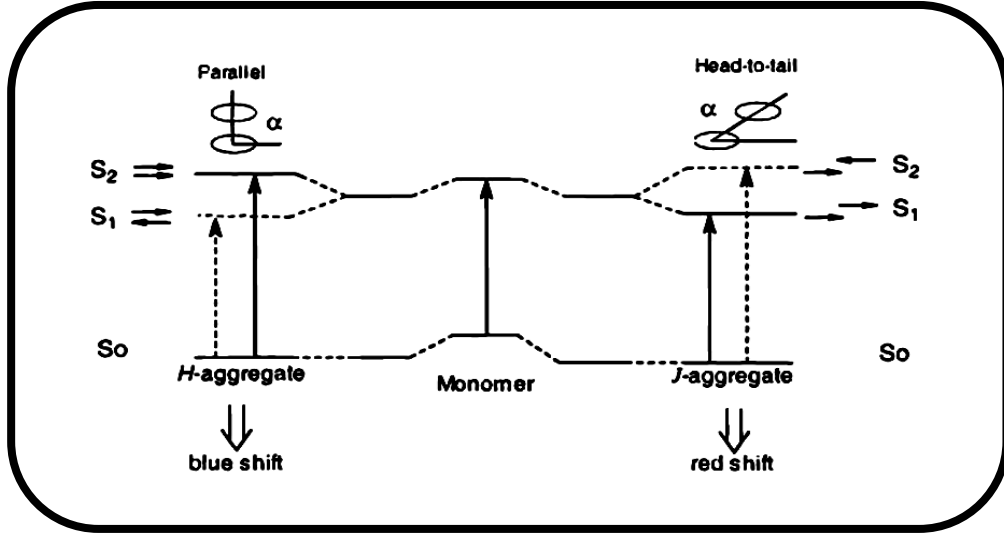
(Gouterman, 1959). Bu moleküllerin maksimum floresans emisyonu çok küçük bir Stokes kayması gösterir (Gouterman, 1961). Ftalosiyanimler su içerisinde dimer oluşturmaya oldukça meyillidirler ve büyük hidrofobik iskeletin sulu ortamla temas etmekten kaçınma eğiliminin bir sonucu olarak daha yüksek sıralanmış kümeler oluştururlar (Hush, 1971). Metanol, etanol, piridin ya da dimetilsülfoksit gibi çözücülerin ilave edilmesi (Darvent, 1982) ile ya da katyonik misel içine alarak (Darvent, 1980) disagregasyonun kolaylaştığı bilinmektedir. Alüminyum ftalosiyanimlerin metanol içerisindeki maksimum absorpsiyon bandı 670 nm (Q bandı) civarındadır (Reddi, 1988). Üzerine su ilave edildiğinde ise, ikinci absorpsiyon bandı 640 nm civarında gözlenmiştir. Bu bant dimer absorpsiyonunu belirler (Henderson, 1984). Dimer absorpsiyonu Q-bandının molar ekstinsiyon katsayısında gözle görülür bir düşüşe neden olur. Karşılıklı iki düzlemsel makro halkadan oluştuğuna inanılan dimerler yığının şeklinde ya da sarmal konformasyonda bulunabilir. Spektral davranış moleküler dimerlere uygulanan exciton teori ile açıklanabilir (Kasha, 1965). Sonuç olarak dimerin singlet-singlet absorpsiyon spektrumu monomer absorpsiyonuna bağlı olarak maviye kayacaktır.

Ftalosiyanim dimerlerinin absorpsiyonu kümeleşme gösteren monomerlerden daha yüksek enerjide olur ama yasaklı kırmızıya kayma hali mevcuttur ve kompleks ortamında gözlenen söndürme fenomeni ile açıklanabilir. Hidrofilik gruplarla süstitüe olmuş ftalosiyanimler düzleme dik bir şekilde istiflenirler. Agregasyon için bu itici kuvvet hidrofobik karakterdedir ve su ile temas etmemeye meyillidir. Agregasyonun varlığı spektrokimyasal olarak absorpsiyon pikinin daha kısa dalga boyuna kayması (hipokromizm) ile gözlenir. İstiflenmiş Pc moleküllerinin disagregasyonu organik çözücülerle (metanol, dimetilsülfoksit, piridin) ya da uygun konsantrasyonlarda deterjanlarla yapılabilir. Bu çözücülerde çözünmeyen lipofilik süstitüentli ftalosiyanimler için benzen gibi çözücüler kullanılabilir. Dimerik agregasyon için tahmin edilen denge sabiti  $10^{-5}$ - $10^{-7}$  M<sup>-1</sup> arasındadır ve kompleksleştirici metale bağlıdır. Metallerin agregasyon sıralaması aşağıdaki sıralama şeklindedir. Cu>H>Fe>Vo>Zn>Co>Al (Leznoff, 1993).

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

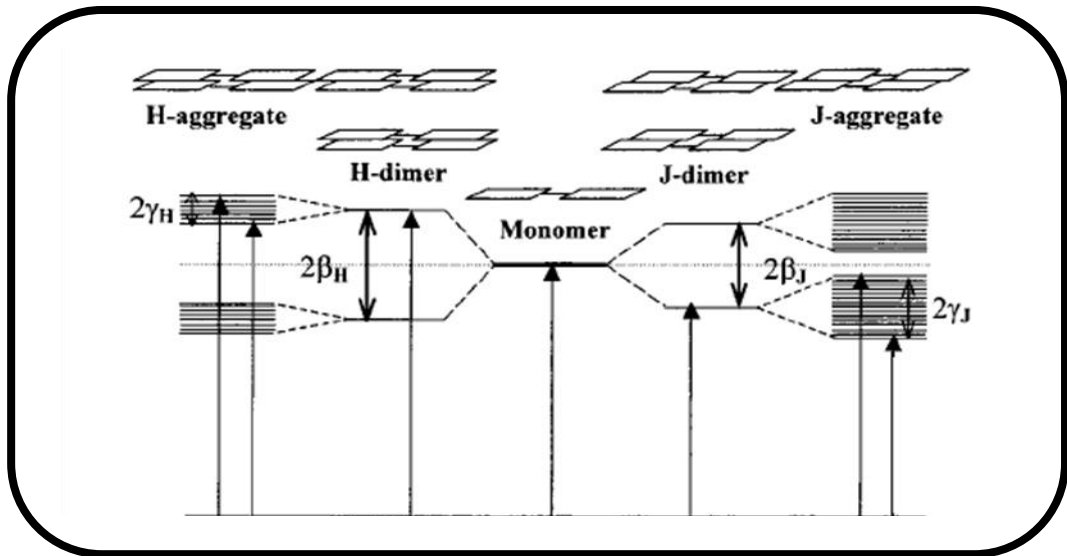
Moleküler agregatlar çözücü içerisinde monomerlere göre farklı absorpsiyon spektrumları verirler. Soğurma bandlarında meydana gelen bu kaymalara bakılarak

agregatların nasıl düzenlendiği tahmin edilebilir. Moleküllerin yan yana dizilmesiyle oluşturduğu agregatlara *J tipi*, yüz yüze (karşılıklı) dizilmesiyle oluşturduğu agregatlara ise *H tipi* agregatlar adı verilir.



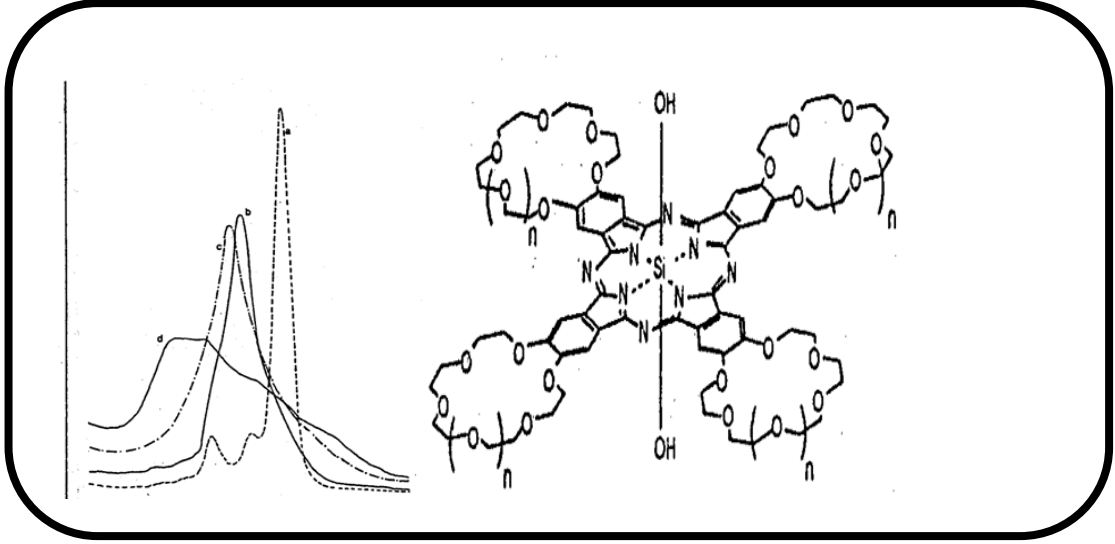
Şekil 28. H ve J agregatlar

Dizilimleri farklı olan H ve J agregatlarının gösterdikleri optik özelliklerde farklıdır. Yapılarındaki bu farklılık agregatların sahip oldukları slip açısıyla ilgilidir. H ve J agregatlarının karakterizasyonu için kullanılan tekniklerin başında UV-Vis Spektrometresi, Floresans ve floresans mikroskop yer alır.

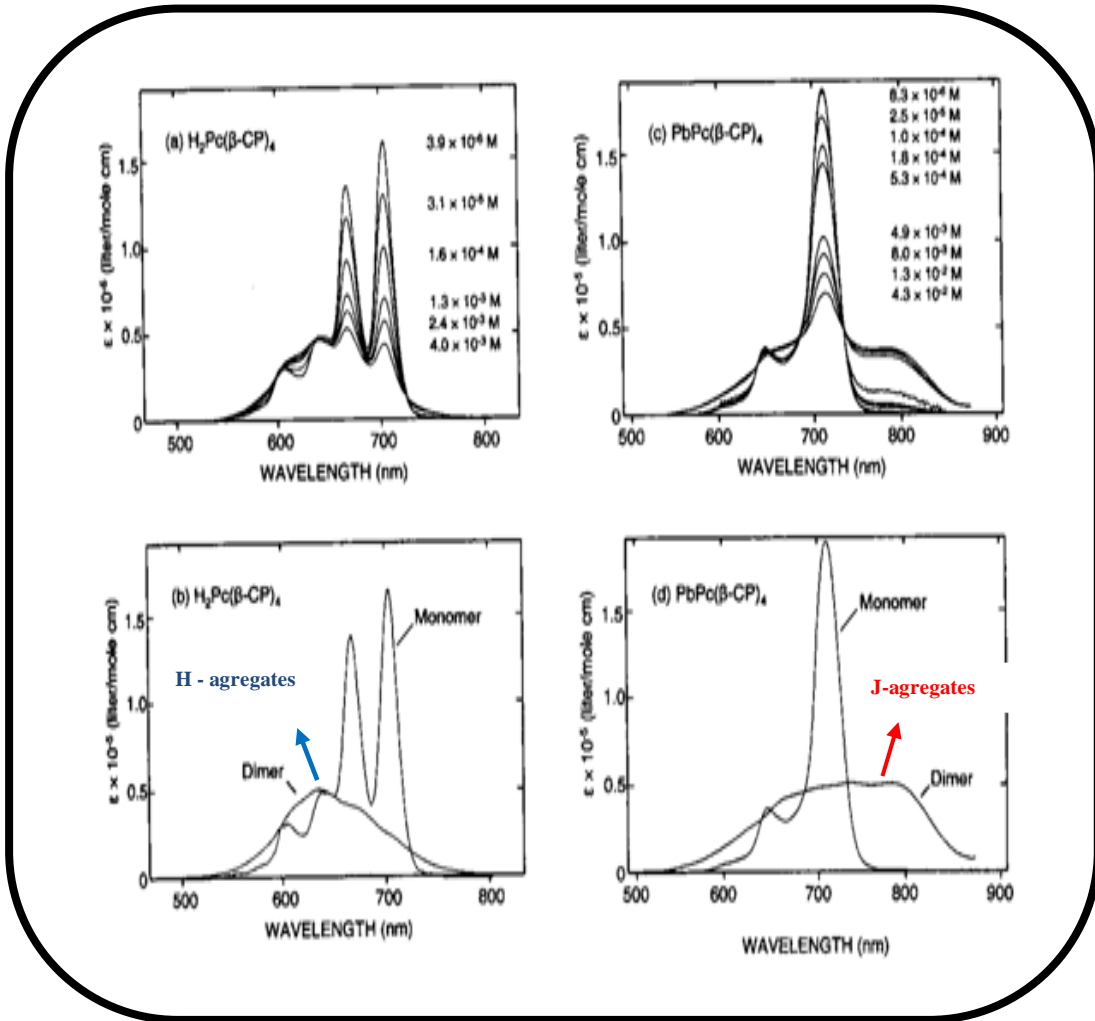


Şekil 29. H ve J agregatların karakterizasyonu

Ftalosiyanimlerin en çarpıcı özelliklerinden biri olan agregasyon; iki veya daha fazla ftalosiyanim halkasının moleküler arası çekim kuvvetlerinden dolayı üst üste veya yan yana istiflenmesi sonucu oluşur.



Şekil 30. Verilen ftalosiyanim bileşiğinin monomeri(a), dimeri(b), Trimeri(c), oligomeri(d)'nin UV-Vis spektrumları.



Şekil 31. Konsantrasyona bağlı olarak metalsiz ftalosiyenin UV/vis spektrumu

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR ve BULGULAR

### 2.1. Kimyasallar

1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en, CuCl.2H<sub>2</sub>O, Zn(AcO)<sub>2</sub> NiCl.6H<sub>2</sub>O, CoCl, N,N-dimetilformamit, Dimetilsülfoksit, metanol, sülfürikasit, sülfanilik asit, hidroklorik asit, sodyum hidroksit, sodyum karbonat ve dimetilsülfoksit-d<sub>6</sub> Merck firmasından, etanol Carlo Erba firmasından temin edilmiştir. 4-nitroftalonitril (Young, 1990) ve 4,5-Dikloroftalonitril bileşikleri literatüre (Whörle, 1993) göre sentezlenmiştir

### 2.2. Cihazlar

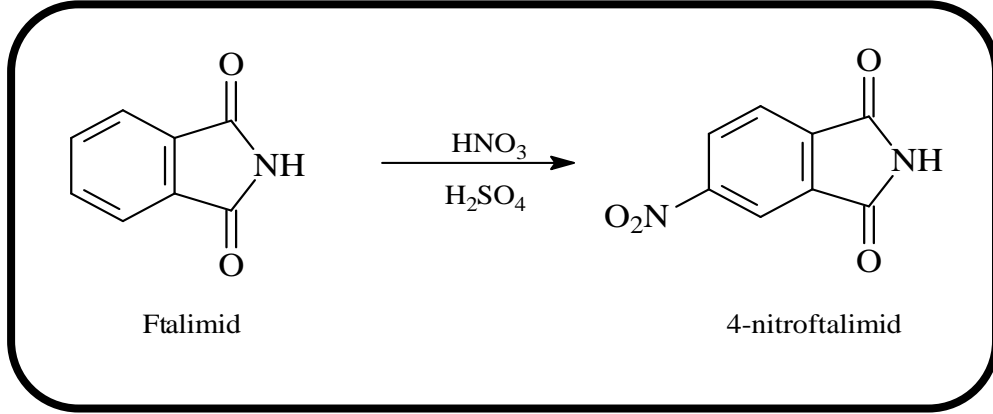
Erime Noktası Tayini	Barnstead/Electrothermal 9100
Infrared Spektrofotometresi	Perkin Elmer Spectrum 100
UV/Vis Spektrofotometresi	Shimadzu 1800-PC
Kütle Spektrofotometresi	Thermo Scientific TSQ Quantum Access Max
NMR Spektrofotometresi	Brucker 400 MHz Avance 3
Elemental Analiz Cihazı	Thermo Finnigan Flash EA 1112
Floresans Spektrofotometresi	SpectraMax 5 Moleküler Device
Ph Metre	Hanna Instruments
TGA Cihazı	SII marka TG/DTA A6 6300

### 2.3. 4-Nitroftalonitril Bileşiğinin ve 4,5-Dikloroftalonitril Bileşiğinin Sentezi

#### 2.3.1. 4-Nitroftalimid Bileşiğinin Sentezi

İki litrelik bir beherde derişik sülfürikasit ve %100'lük nitrik asidin (4:1 V/V) oranında hazırlanmış 250 ml'lik karışımına, 40 g (0,272 mol) ftalimid sıcaklık 15 °C'yi geçmeyecek şekilde yaklaşık 15 dakika aralıklarla ilave edildi. Daha sonra sıcaklık yavaşça 35 °C'ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta 45 dakika karıştırıldı. Karışımın renginin sarıya döndüğü gözlemlendi. Karışımın sıcaklığı 0 °C'ye düşürüldü ve 1 kg buza sıcaklığı 15 °C'yi geçmeyecek şekilde döküldü. Oluşan çökelek vakumda süzülerek soğuk suyla

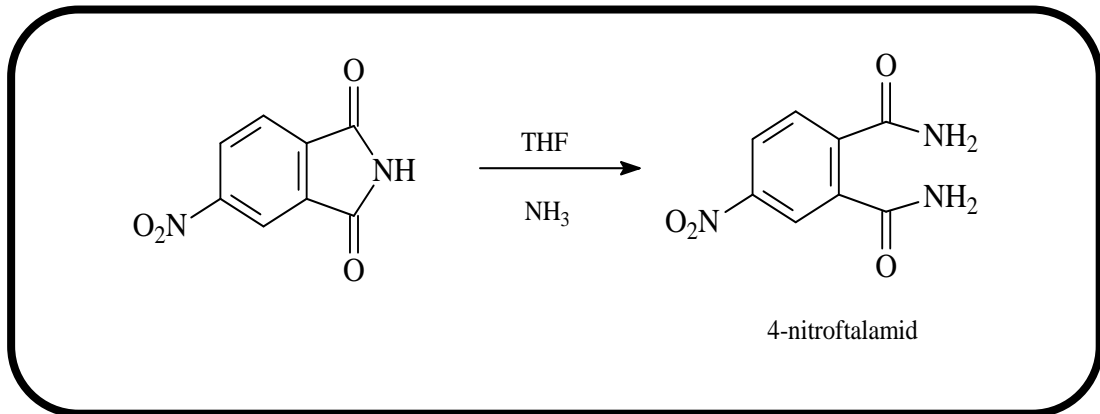
yıkandı kurutuldu. Etil alkolde kristallendirilerek saflaştırıldı. 36,5 g ürün elde edildi. Verim %70. Erime noktası: 194 °C (literatürde 194,5-195 °C) (Young, 1990).



Şekil 32. 4-Nitroftalimid bileşiğinin sentezi

### 2.3.2. 4-Nitroftalamid Bileşiğinin Sentezi

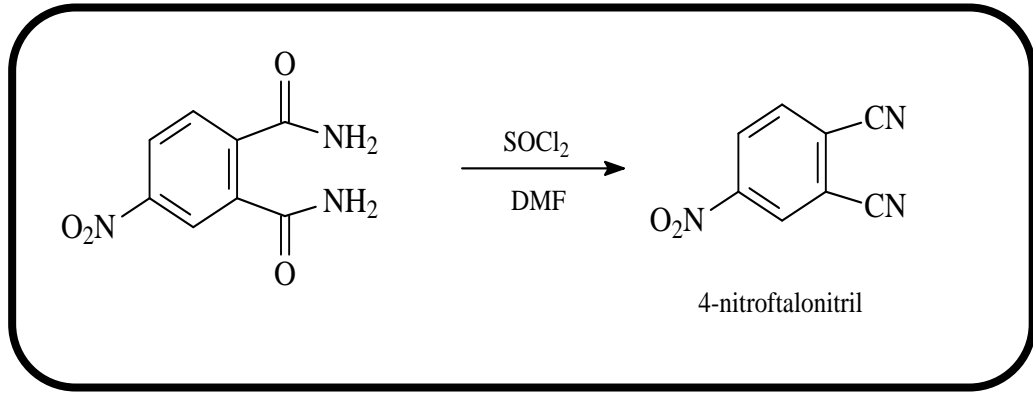
Bir litrelik bir erlende, 50 g (0,26 mol) 4-nitroftalimid 500 ml THF kullanılarak çözüldü. Çözeltinin sıcaklığı 40 °C'ye çıkarıldı. Daha sonra çözeltiye 360 ml derişik NH<sub>3</sub> ilave edildi ve bir çökeltme gözlendi. Karışımdan 2 saat süreyle gaz halinde NH<sub>3</sub> geçirildi. 0 °C'ye soğutulan karışım vakumda süzöldü, soğuk suyla yıkandı kurutuldu. 40 g madde elde edildi. Verim %73. Erime noktası: 196 °C (literatürde 197 °C) (Young, 1990).



Şekil 33. 4-Nitroftalamid bileşiğinin sentezi

### 2.3.3. 4-Nitroftalonitril Bileşiğinin Sentezi

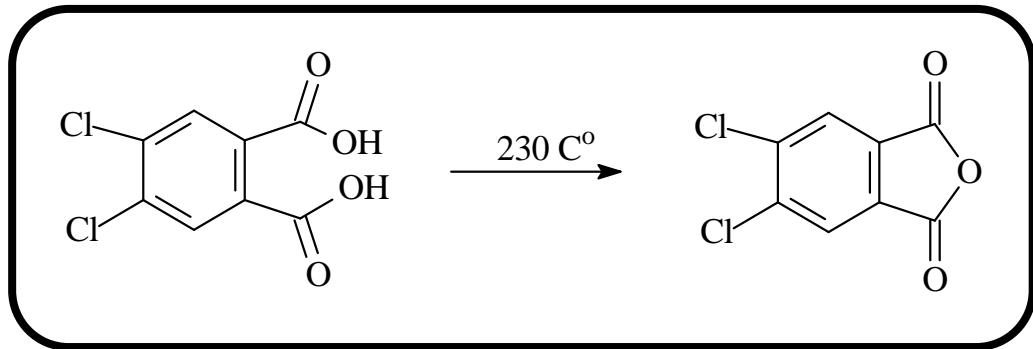
İki boyunlu bir litrelik bir balona, 200 ml DMF konulup sıcaklık 0 °C'ye kadar soğutuldu. Üzerine 80 ml SOCl<sub>2</sub> (tiyoniklorür) sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde kısım kısım ilave edildi. Karışım 10 dakika karıştırıldıktan sonra 43,40g (0,21 mol) 4-nitroftalamid porsiyonlar halinde sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde ilave edildi. Tepkime sıcaklığı 0-5 °C aralığında 2 saat tutuldu. Daha sonra oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Tepkime karışımı 1 kg buz içine dikkatlice döküldü, oluşan çökelek vakumda süzüldü. Çökelek su, %5 lik NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi ve tekrar su ile yıkandı, kurutuldu. 29,50 g madde elde edildi. Verim % 82. Erime noktası:141 °C (literatürde 141 °C) ( Young, 1990).



Şekil 34. 4-Nitroftalonitril bileşiğinin sentezi

### 2.3.4. 4,5-Dikloroftalikanhidrit Bileşiğinin Sentezi

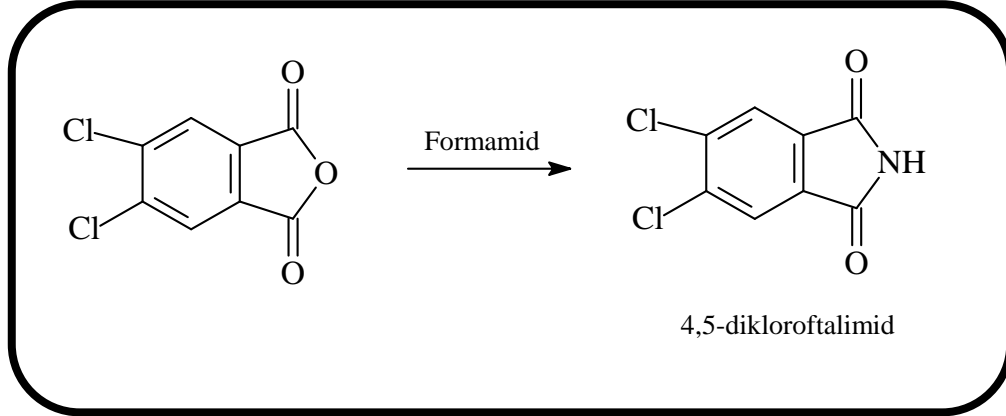
1 litrelik bir beher içerisinde 34 g (0,14 mol) 4,5-dikloroftalikasit alınır ve 230 °C' de 20 dakika ısıtılır. Daha sonra oluşan kristaller kurutuldu ve havanda dövülerek toz haline getirildi. 31,856 g madde elde edildi. Verim %96. Erimenoktası: 184 °C (literatürde 184-186) (Whörle, 1993).



Şekil 35. 4,5-Dikloroftalicanhidrit bileşiğinin sentezi

### 2.3.5. 4,5-Dikloroftalimid Bileşiğinin Sentezi

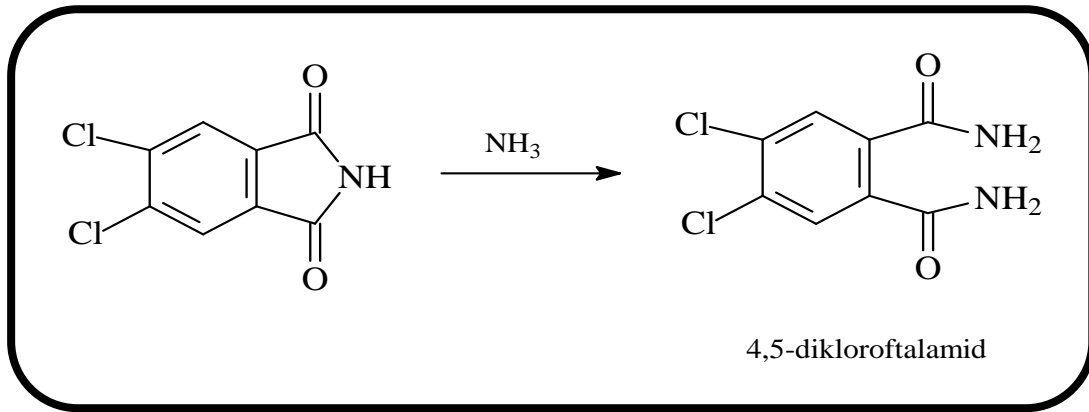
500 ml'lik tek boyunlu balonun içerisine, 31,856 g (0,14mol) 4,5-dikloroftalikanhidrit ve 60 ml Formamid ilave edilip 3 saat kaynatıldı. Karışım soğutulduktan sonra süzöldü. Çökelek su ile iyice yıkandı ve vakumda süzöldü ve kurutuldu. 29,9 g madde elde edildi. Verim % 95. Erimenoktası 192-194 °C (literatürde 193-195) (Whörle, 1993).



Şekil 36. 4,5-Dikloroftalimid bileşiğinin sentezi

### 2.3.6. 4,5-Dikloroftalamid Bileşiğinin Sentezi

1 litrelik bir balon içinde, 29,9 g (0,12 mol) 4,5-dikloroftalimid ve 500 ml %25 NH<sub>3</sub> ilave edilip, oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı, daha sonra üzerine 200 ml %25 NH<sub>3</sub> ilave edildi 24 saat daha karıştırıldı. Süzöldü ve su ile iyice yıkandıktan sonra kurutuldu. 27 g madde elde edildi. Verim %87. Erimenoktası: 244 °C (literatürde 245-247 °C) (Whörle, 1993).

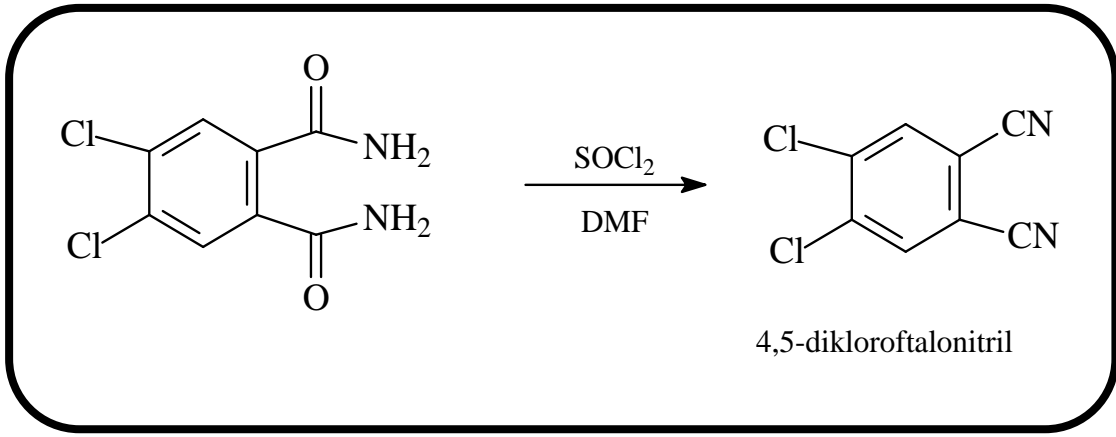


Şekil 37. 4,5-Dikloroftalamid bileşiğinin sentezi



### 2.3.7. 4,5-Dikloroftalonitril Bileşiminin Sentezi

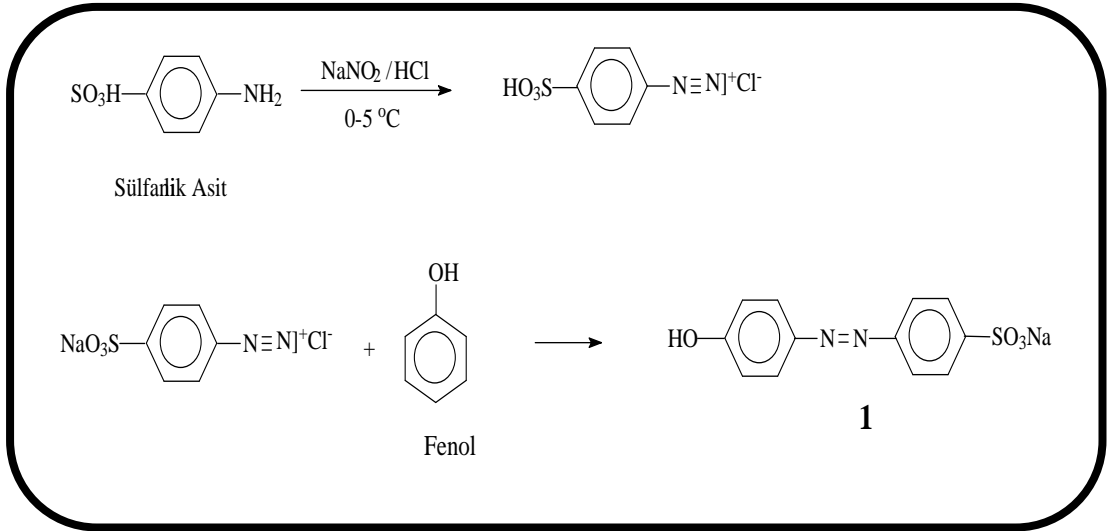
1 litrelik tek boyunlu balonuna 135 ml DMF konulup, buz banyosu üzerinde karıştırıldı. 15-20 dakika sonra 95 ml  $\text{SOCl}_2$  yavaş yavaş ilave edilip, 2 saat karıştırıldı. Bu karışımın üzerine, 27 g (0,12 mol) 4,5-dikloroftalamid sıcaklık  $5\text{ }^\circ\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. Karışım bu sıcaklıkta 5 saat karıştırıldıktan sonra, oda sıcaklığında 24 saat daha karıştırıldı. 1 kg buz üzerine dökülüp, vakumda süzülde. Çökelek su ile iyice yıkandıktan sonra metanolde kristalendirilerek saflaştırıldı. 13,8 g madde elde edildi. Verim %68. Erime noktası:  $184\text{ }^\circ\text{C}$  (literatürde  $182\text{-}184\text{ }^\circ\text{C}$ ) (Whörle, 1993).



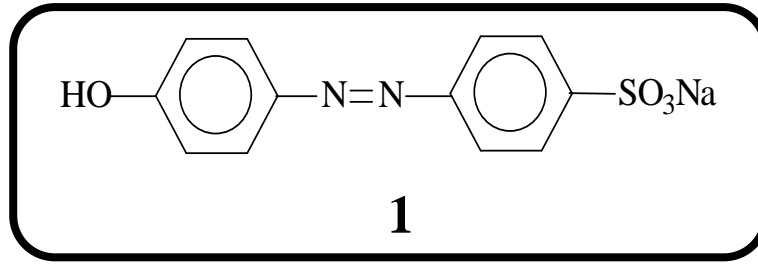
Şekil 38. 4,5-Dikloroftalonitril bileşiminin sentezi

#### 2.4. 4-[(4-hidroksifenil)azo]benzensodyumsülfonat (1)

Sülfanilik asit (1,74 g, 10 mmol) 500 ml'lik bir beher konulup saf su (100 ml) ve hidroklorik asit (1,38 ml, %37'lik) ilave edilerek çözüldü. Başka bir beherde stokiyometrik miktarda sodyum nitrit (0,7 g, 10 mmol) saf suda çözümlenip buz banyosunda soğutulduktan sonra sıcaklık 0-5 °C arasında kalacak şekilde yukarıda elde edilen anilinyum çözeltilisine kısım kısım ilave edildi. Hazırlanan bu diazonyum tuzu çözeltilisine fenolün (0,94 g, 10 mmol) % 10 luk 50 ml NaOH' deki çözeltilisi ilave edilip 30 dakika karıştırıldıktan sonra kahve renkte bir karışım oluştu. Karışımın pH'sı seyreltik HCl ilave edilerek nötrleştirildi ve oluşan katı madde süzülde ve etanol ile yıkandı hiçbir saflaştırma işlemine gerek duyulmadan saf ürün elde edildi.



Şekil 39. 1 Numaralı bileşiğin sentezi



**Ürün:** C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>4</sub>S

**Renk:** Kahverengi

**Verim:** 2180 mg (78 %.)

**E.N:** 130-131°C

**Hesaplanan:** C, 42,97; H, 3,61; N, 10,74

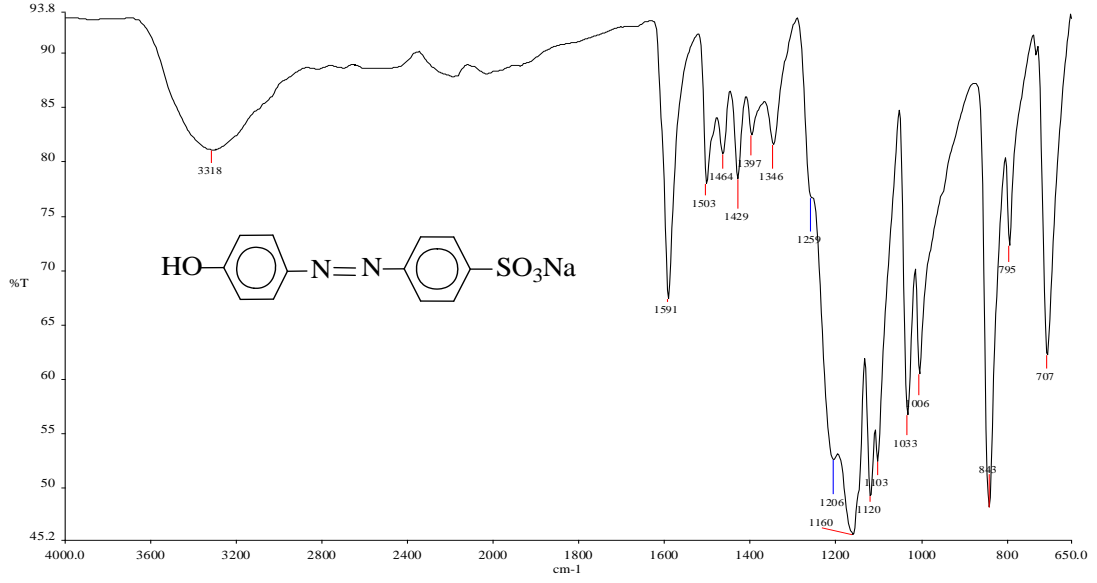
**Bulunan:** C, 42,90; H, 3,58; N, 10,75

**IR (v<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>):** 3318 (OH), 1591, 1503 (C=C), 1465 (N=N), 1207 (Ar-O), 1160 (S-O-S)

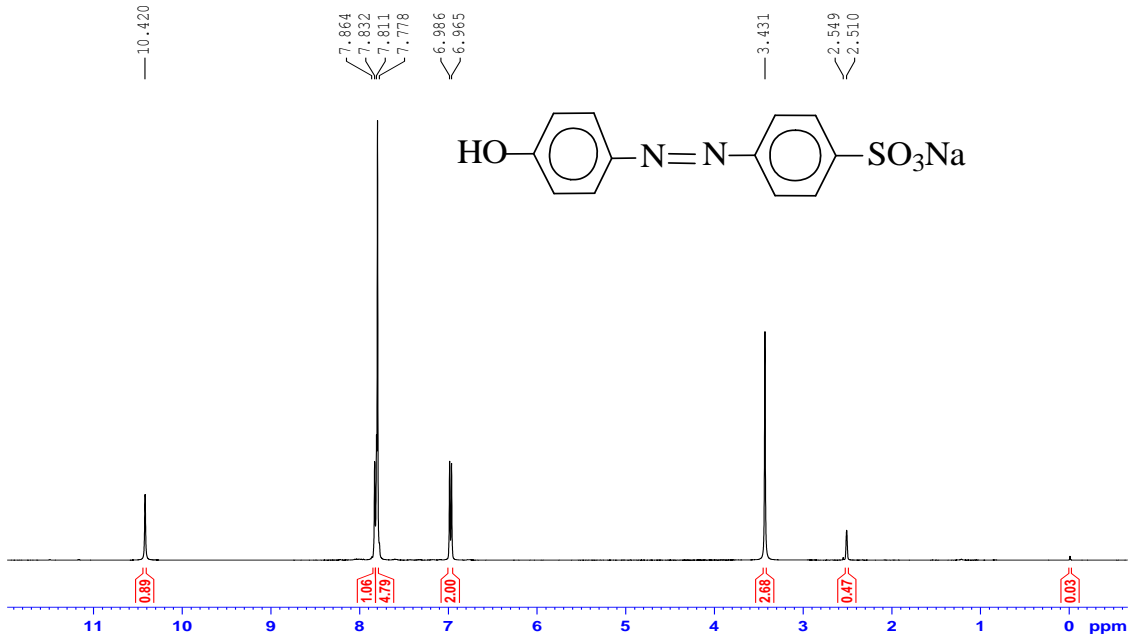
**<sup>1</sup>H-NMR (ppm, 400 MHz, DMSO):** 10,42 (1H, s, OH), 7,86-6,96 (8H, m, Ar-CH)

**<sup>13</sup>C-NMR ( ppm, 400 MHz, DMSO):** 161,63, 152,35, 149,98, 145,68, 127,13, 12540,  
122,10, 116,47

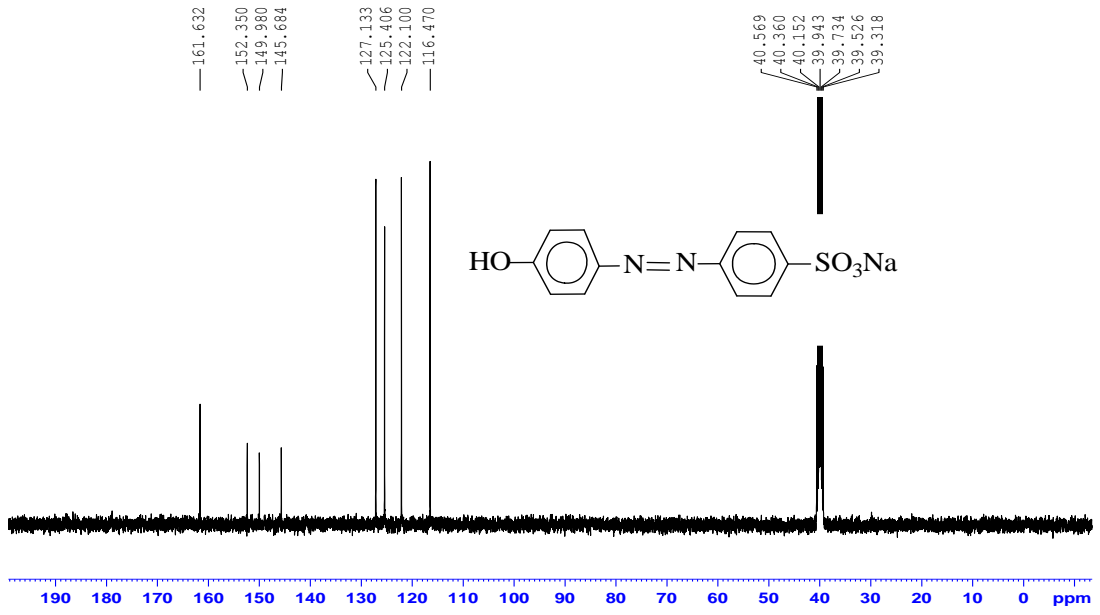
**MS (m/z, METANOL):** 277,04 (M<sup>+</sup>), 300 (M).



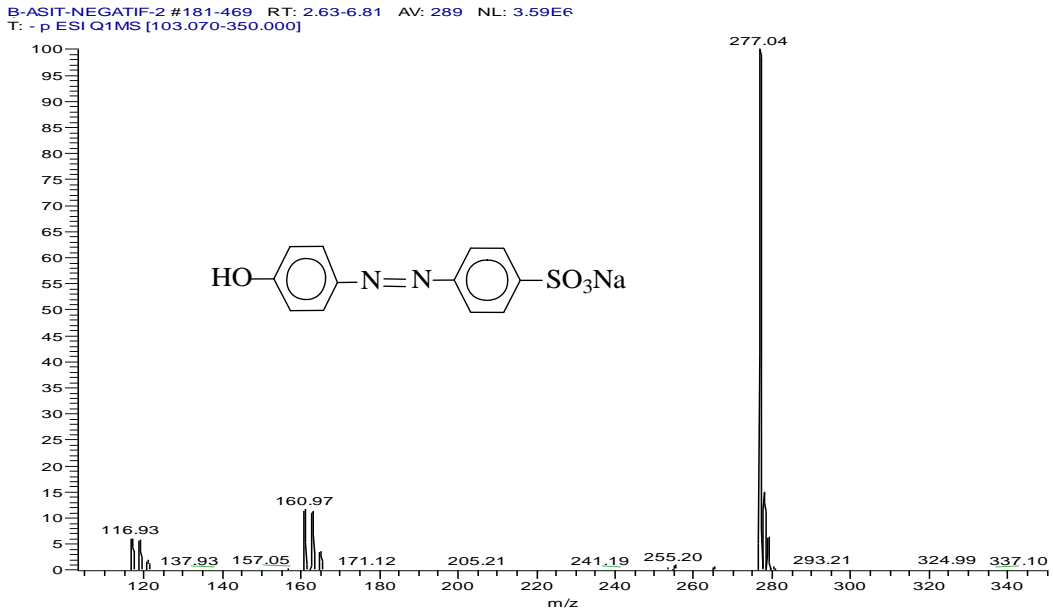
Şekil 40. 1 Numaralı bileşiğin FTIR spektrumu



Şekil 41. 1 Numaralı bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)



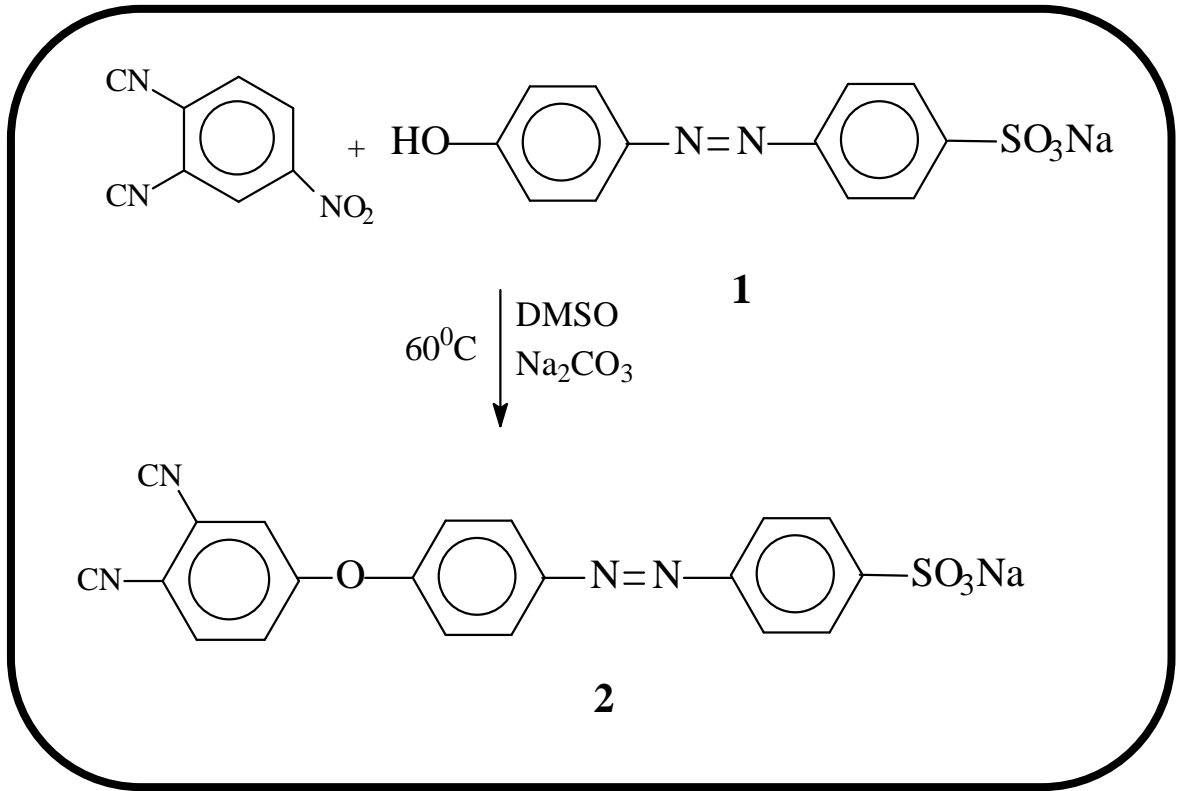
Şekil 42. 1 Numaralı bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ )



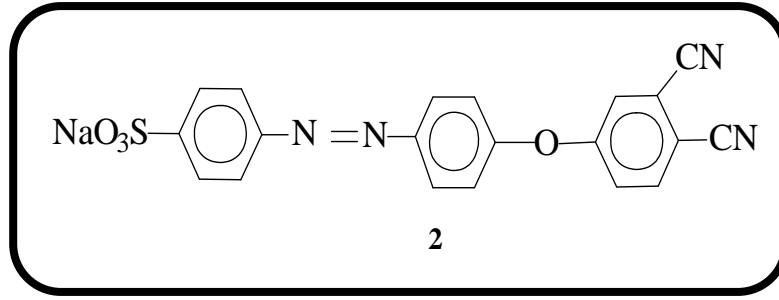
Şekil 43. 1 Numaralı bileşiğin kütle spektrumu (MS)

## 2.5. 4-[(3,4-disiyanofenil)azo] benzensodyumsulfonat (2)

Bileşik 1 (1,55g, 5,58 mmol) ve 4-nitro-ftalonitril (0,96 g, 5,5 mmol) 250 ml'lik bir balona alınıp 50 ml Dimetilsülfoksit' de çözüldü. Daha sonra  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1,4 g, 13,2 mmol) çözeltinin üzerine kısım kısım ilave edildi. Karışım  $60^\circ\text{C}$ ' de 3 gün karıştırıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra çözülmemiş  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  süzüldü ve süzüntüye maddeyi çöktürmek için etil alkol ilave edildi oluşan çökelek süzüldü ve kurutuldu ve saf ürün elde edildi.



Şekil 44. 2 Numaralı bileşiğin sentezi



**Ürün:** C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>NaO<sub>4</sub>S

**Renk:** Turuncu

**Verim:** 1660 mg (74 %)

**E.N:** 170-172°C

**Hesaplanan:** C, 56,34; H, 2,60; N, 13,14

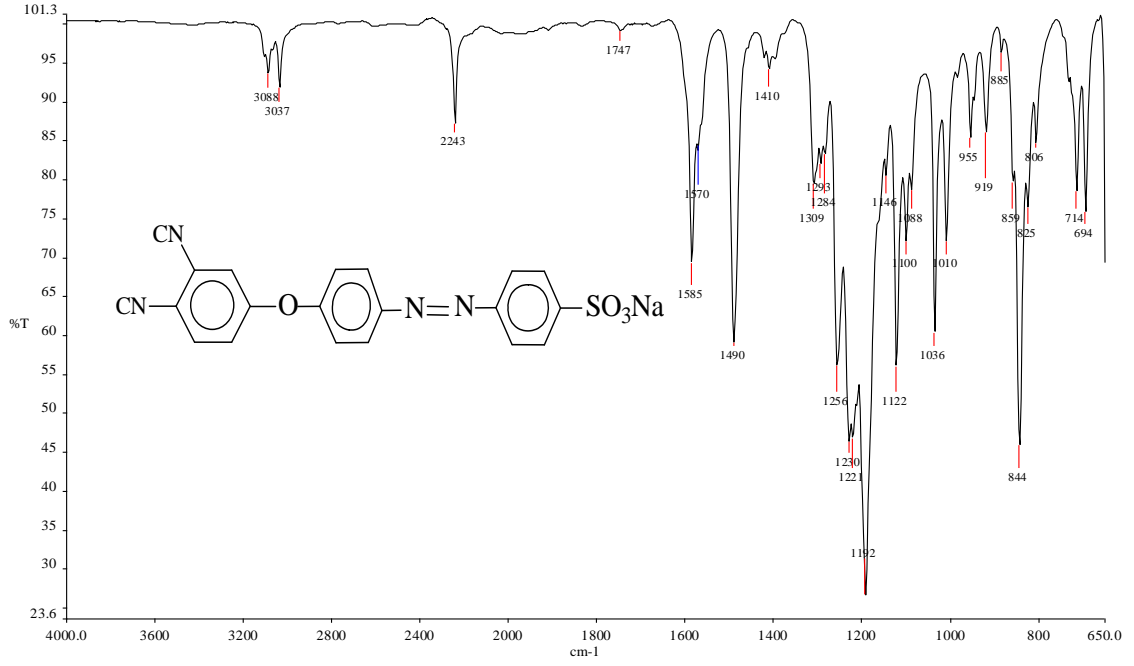
**Bulunan:** C, 56,28; H, 2,58; N, 13,02

**FTIR (v<sub>max</sub>,cm<sup>-1</sup>):** 3088, 3037 (Ar-CH), 2243 (CN), 1585, 1571 (Ar), 1490 (N=N), 1221 (Ar-O-Ar), 1192 (O-S-O).

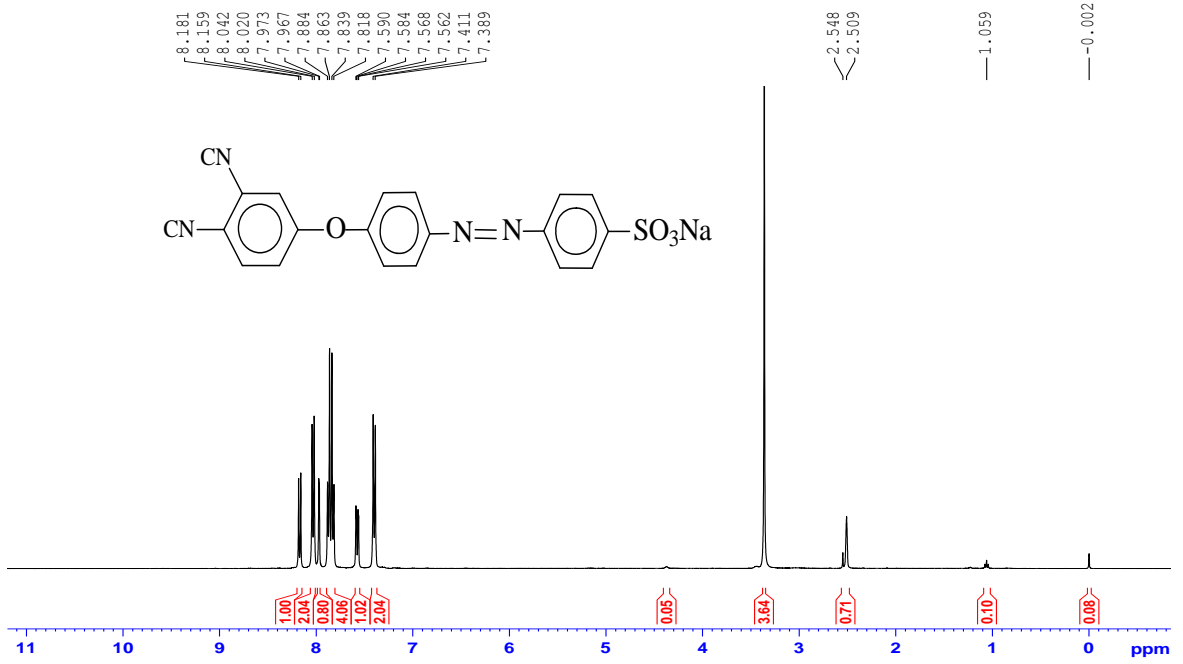
**<sup>1</sup>H-NMR (ppm, 400 MHz, DMSO):** 8,18-7,38 (11H, m, Ar-CH).

**<sup>13</sup>C-NMR (ppm, 400 MHz, DMSO):** 160,60, 157,12, 152,02, 151,35, 149,62, 136,90, 127,24, 125,49, 124,11, 123,64, 122,61, 121,20, 117,33 (CN), 116,32, 115,81, 109,55.

**MS (m/z, METANOL):** 403,02 (M), 426 (M).

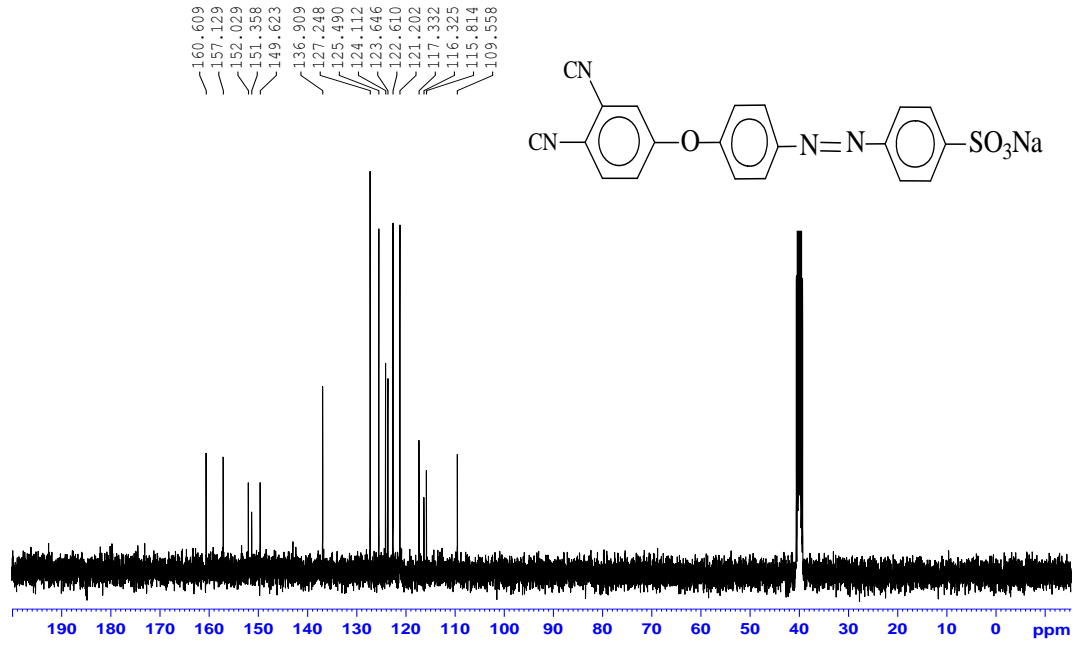


Şekil 45. 2 Numaralı bileşiğin FTIR spektrumu.



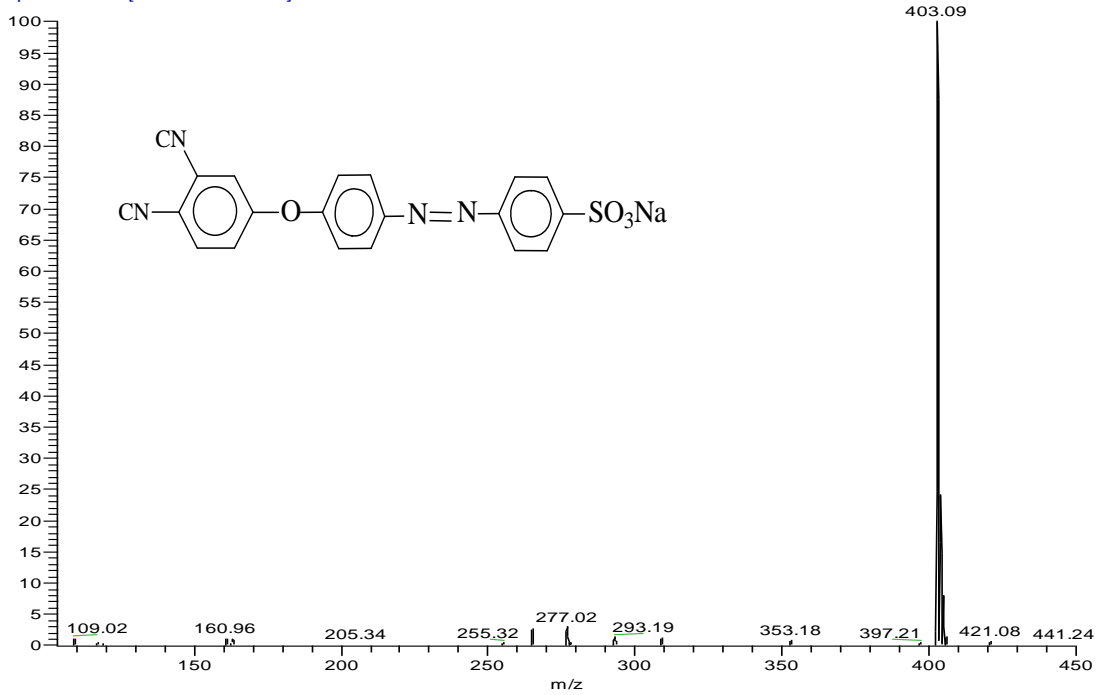
Şekil 46. 2 Numaralı bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)





Şekil 47. 2 Numaralı bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

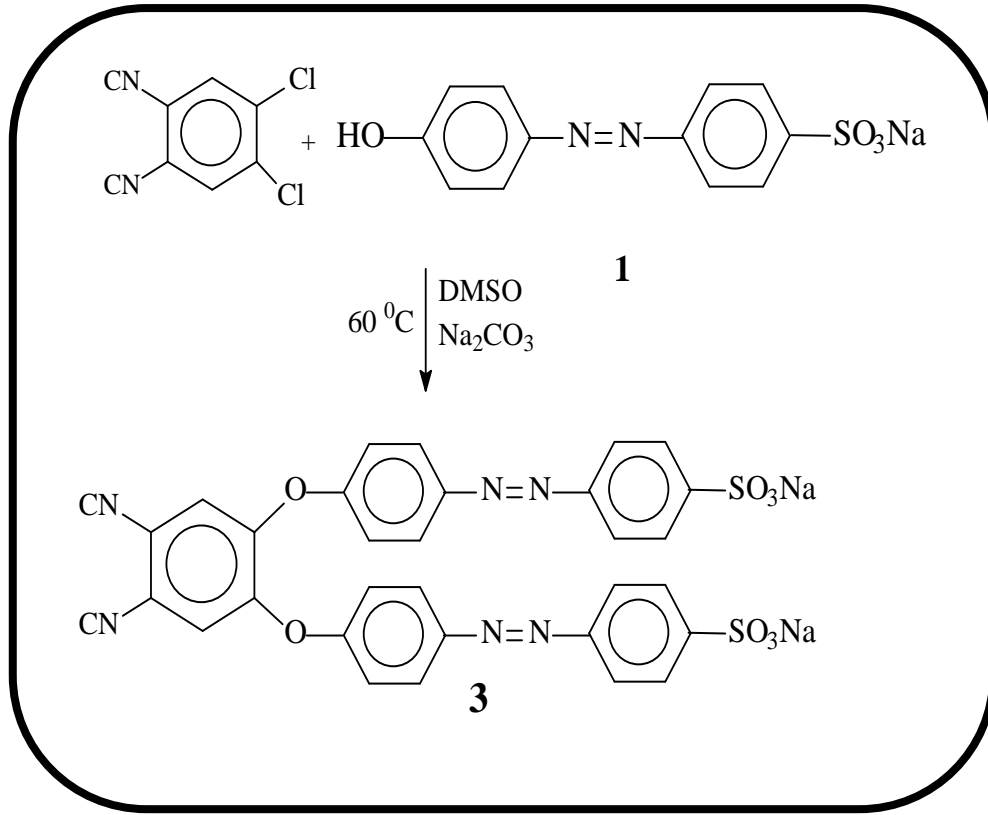
BN-NEGATIF- #264-414 RT: 3.85-6.04 AV: 151 NL: 3.64E6  
T: - p ESI Q1MS [103.070-450.000]



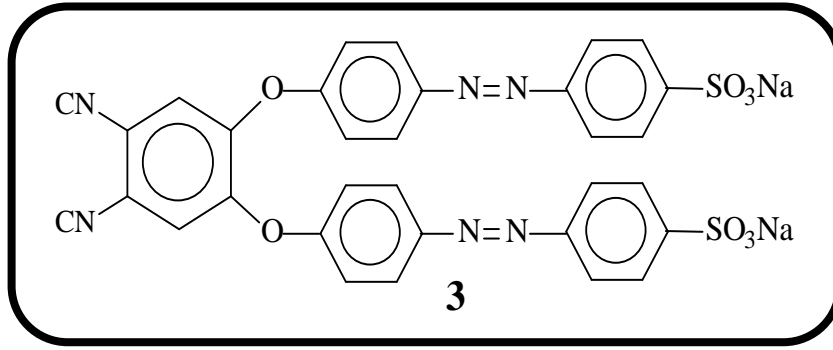
Şekil 48. 2 Numaralı bileşiğin kütle spektrumu (MS)

## 2.6. 4,5-bis[(4-sodyum sülfonatfenil)azo-4'-fenoksi]-1,2-disiyanobenzen (3)

Bileşik 1 (1000 mg 3,59 mmol) 4,5-diklorofталonitril (350 mg, 1,78 mmol) 250 ml'lik bir balona alınıp 50 ml dimetilsülfoksit' de çözüldü. Daha sonra Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1 g, 9,43 mmol ) çözeltinin üzerine kısım kısım ilave edildi. Karışım 60 °C'de 3 gün karıştırıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra çözülmemiş inorganik tuz süzöldü ve süzöntüye maddeyi çöktürmek için etil alkol ilave edildi oluşan çökelek süzöldü ve alkolle yıkandı saf ürün elde edildi.



Şekil 49. 3 Numaralı bileşğin sentezi



**Ürün:**  $C_{32}H_{18}N_6Na_2O_7S_2$

**Renk:** Açık Kahve

**Verim:** 400 mg (32 %)

**E.N:** 240-241°C

**Hesaplanan:** C, 56,34; H, 2,60; N, 13,14

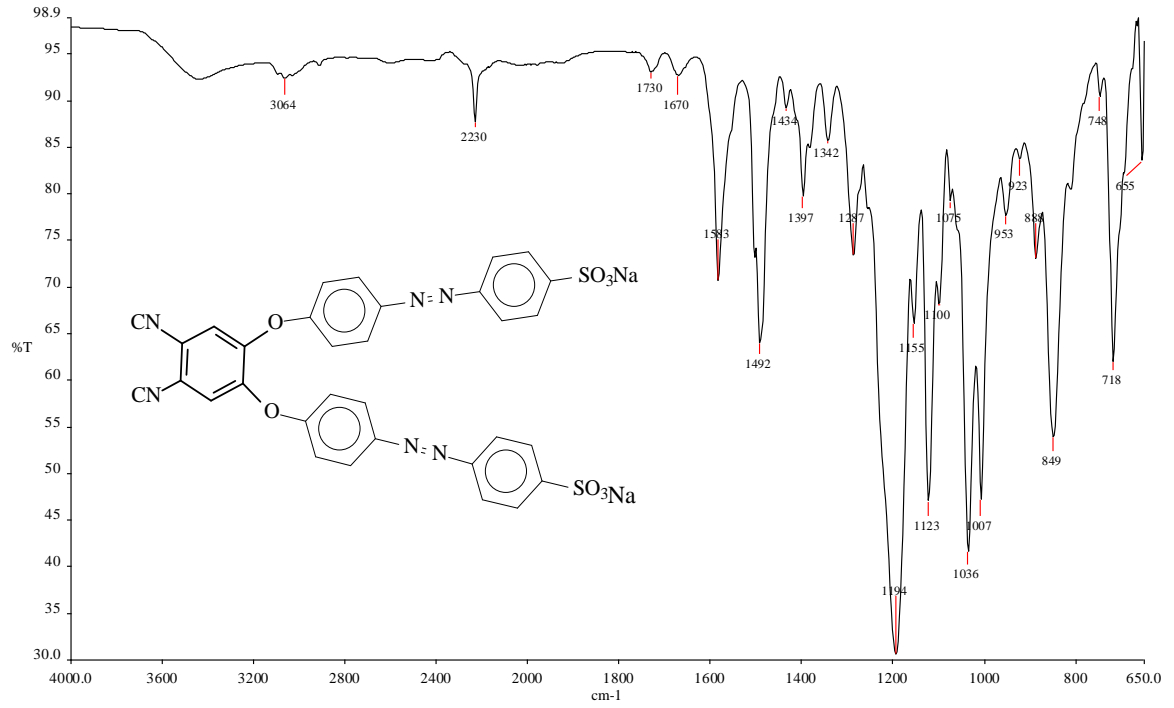
**Bulunan:** C, 55,78; H, 2,52; N, 12,85

**FTIR ( $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ):** 3037 (Ar-CH), 2230 (CN), 1583 (Ar), 1492 (N=N), 1295 (Ar-O-Ar), 1190 (O-S-O).

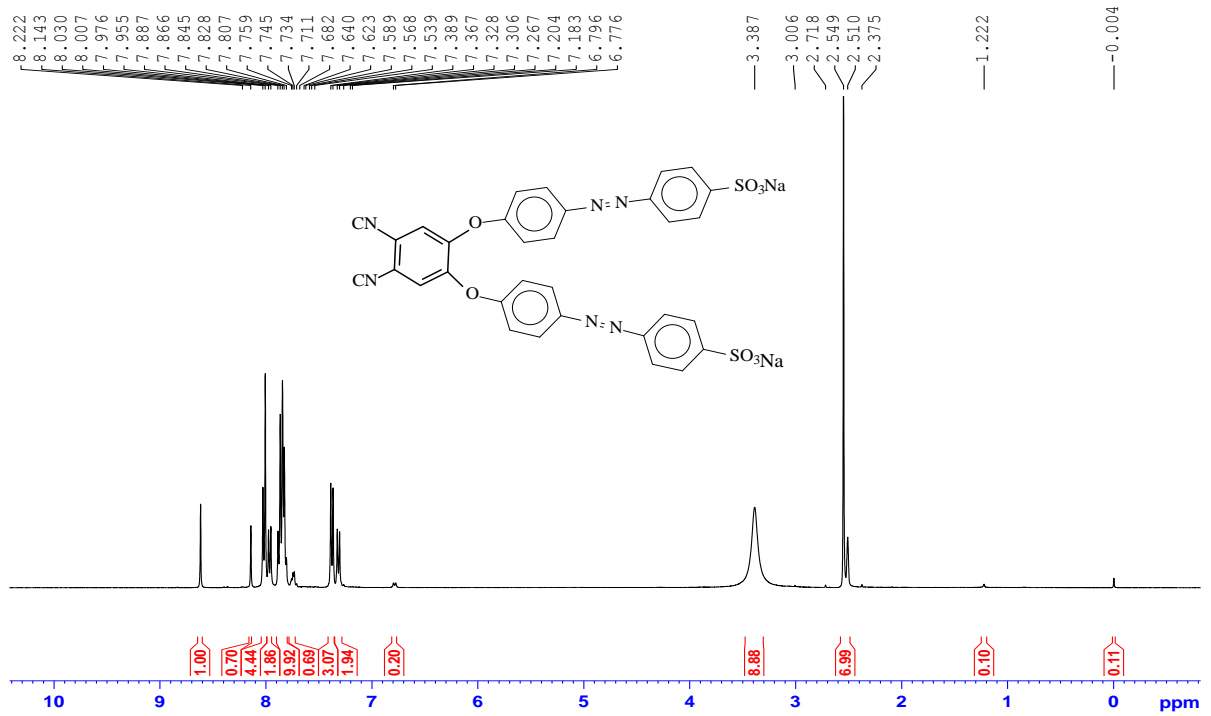
**$^1H$ -NMR (ppm, 400 MHz, DMSO):** 8,61–7,26 (18H, m, Ar-CH).

**$^{13}C$ -NMR (ppm, 400 MHz, DMSO):** 158,01, 157,30, 156,04, 151,29, 150,81, 149,54, 136,85, 130,54, 127,25, 127,23, 125,48, 125,30, 125,20, 122,60, 122,54, 120,19, 119,33, 115,98 (CN), 115,70, 115,36, 112,44, 111,47.

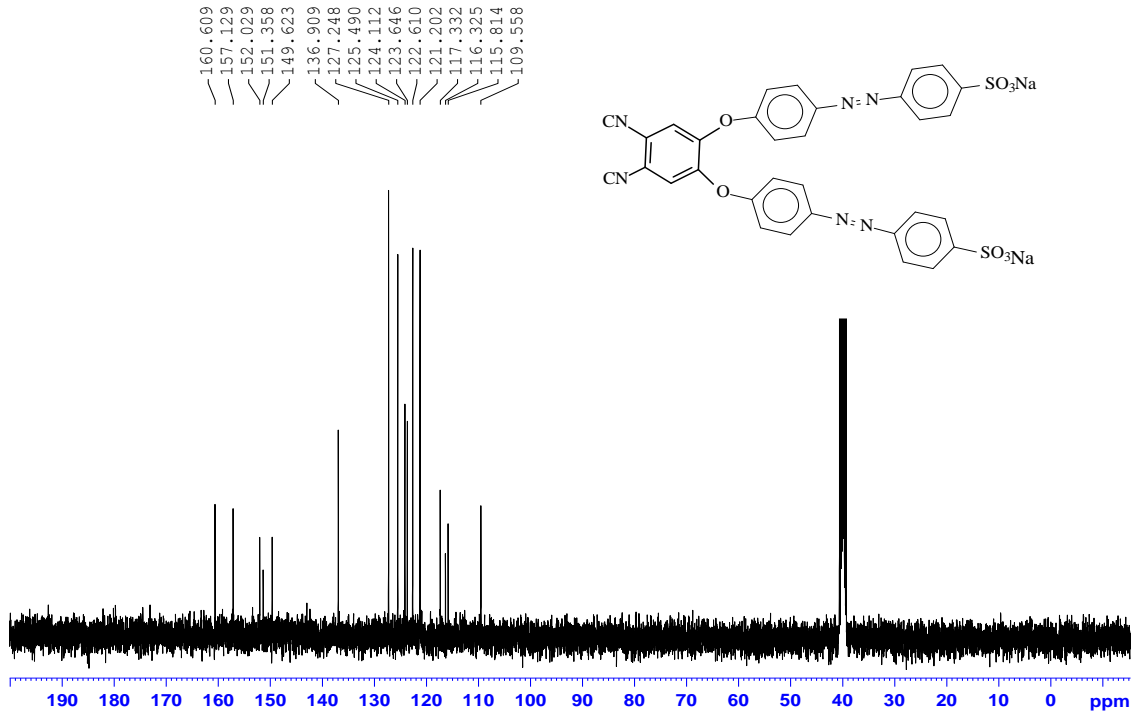
**MS (m/z, METANOL):** 339,07 ( $M^{-2}$ ), 724 (M).



Şekil 50. 3 Numaralı bileşiğin FTIR spektrumu

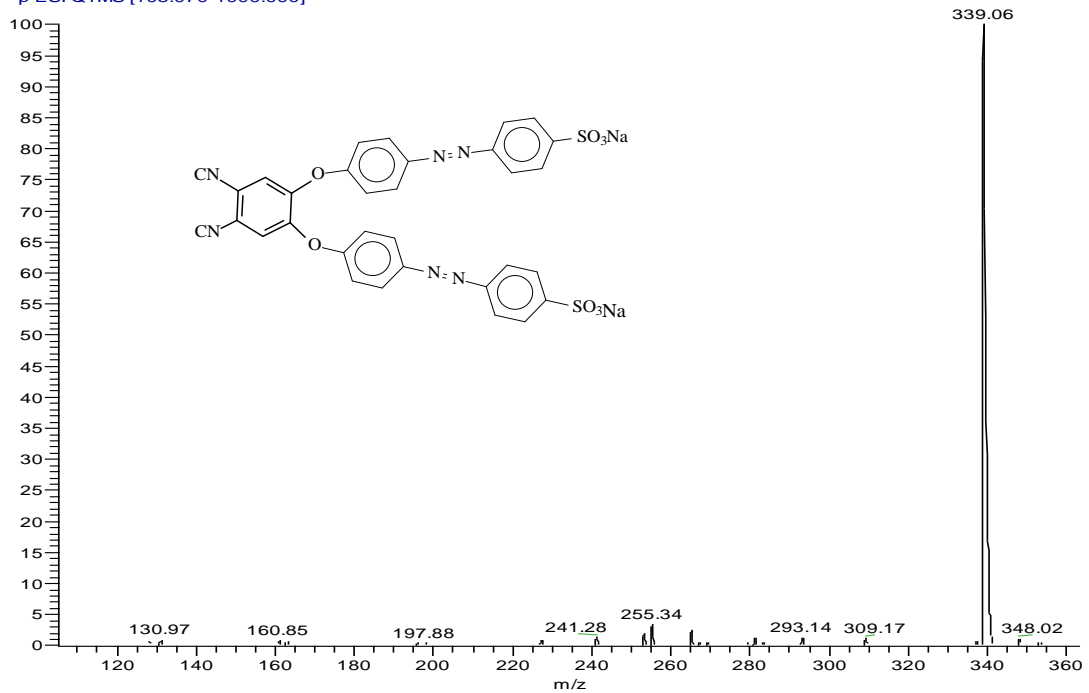


Şekil 51. 3 Numaralı bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )



Şekil 52. 3 Numaralı bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )

BCI2-TEKRARNEGATIF #382-420 RT: 5.56-6.12 AV: 39 NL: 2.21F6  
T: - p ESI Q1MS [105.070-1000.000]

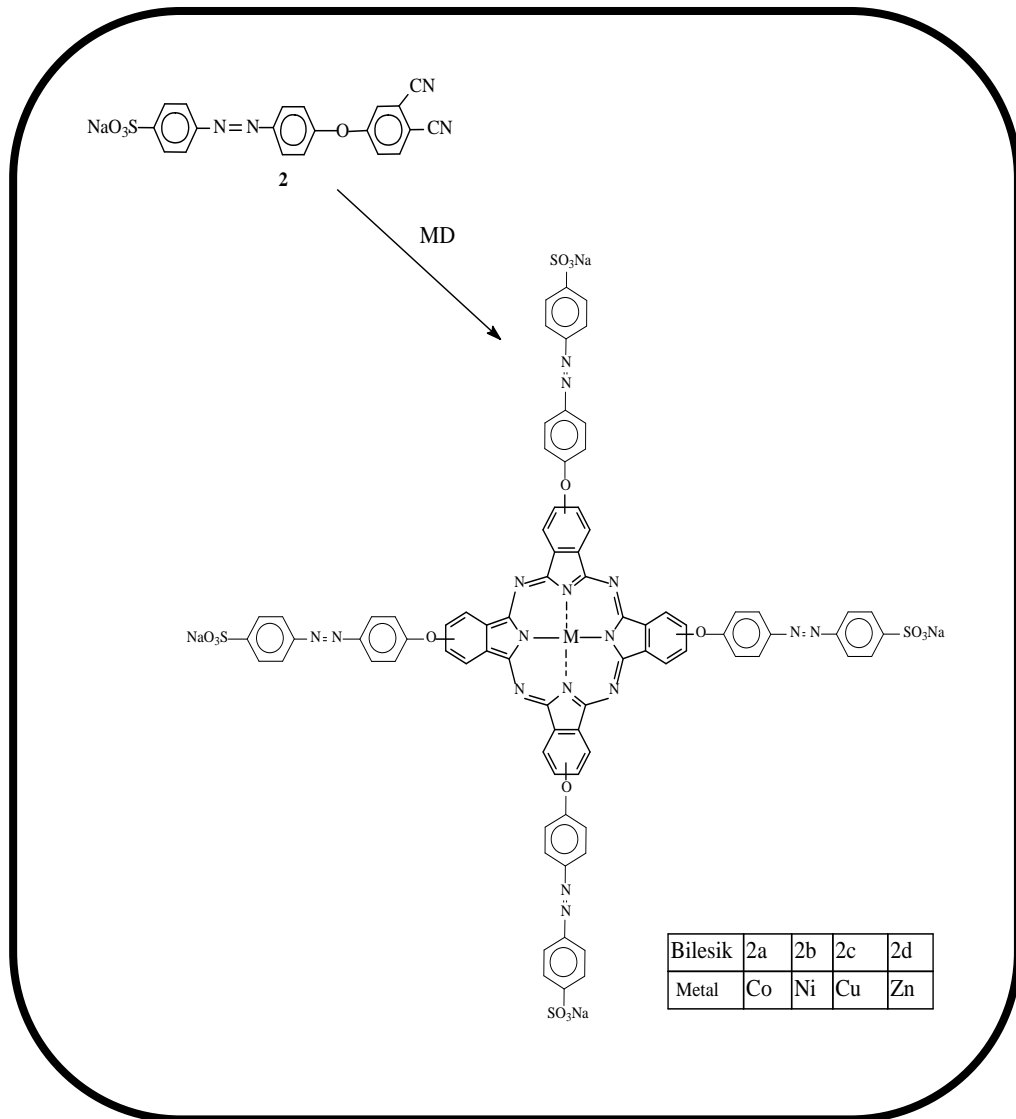


Şekil 53. 3 Numaralı bileşiğin kütle spektrumu (MS)

## 2.7. Metalli Ftalosiyanın Mikrodalga Yardımlı Sentezi (2a-d)

Çeşitli metalli ftalosiyanın( Co, Ni, Cu ve Zn ) sentezi için genel yöntem aşağıdaki gibi uygulanmıştır.

Bileşik 2 (100 mg, 0,24 mmol), metal tuzlarından eşdeğer miktarda  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (0,06 mmol), amil alkol (15 mL), DMF (5 mL) and 2-3 damla DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) armut tipli 100 ml'lik balona konuldu ve 20 dakika 800 W mikro dalgaya maruz bırakıldı (Kantar, 2008 ve Özil, 2007). Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, oluşan katı ürün süzüldü ve etanol ile yıkandı. Yeşil renkli ürün kolon kromatografisi (silikajel,  $\text{MeOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , (10:1)) ile saflaştırıldı. Sentezlenen bütün ftalosiyanınler su, metanol ve DMSO da çözünmektedir.

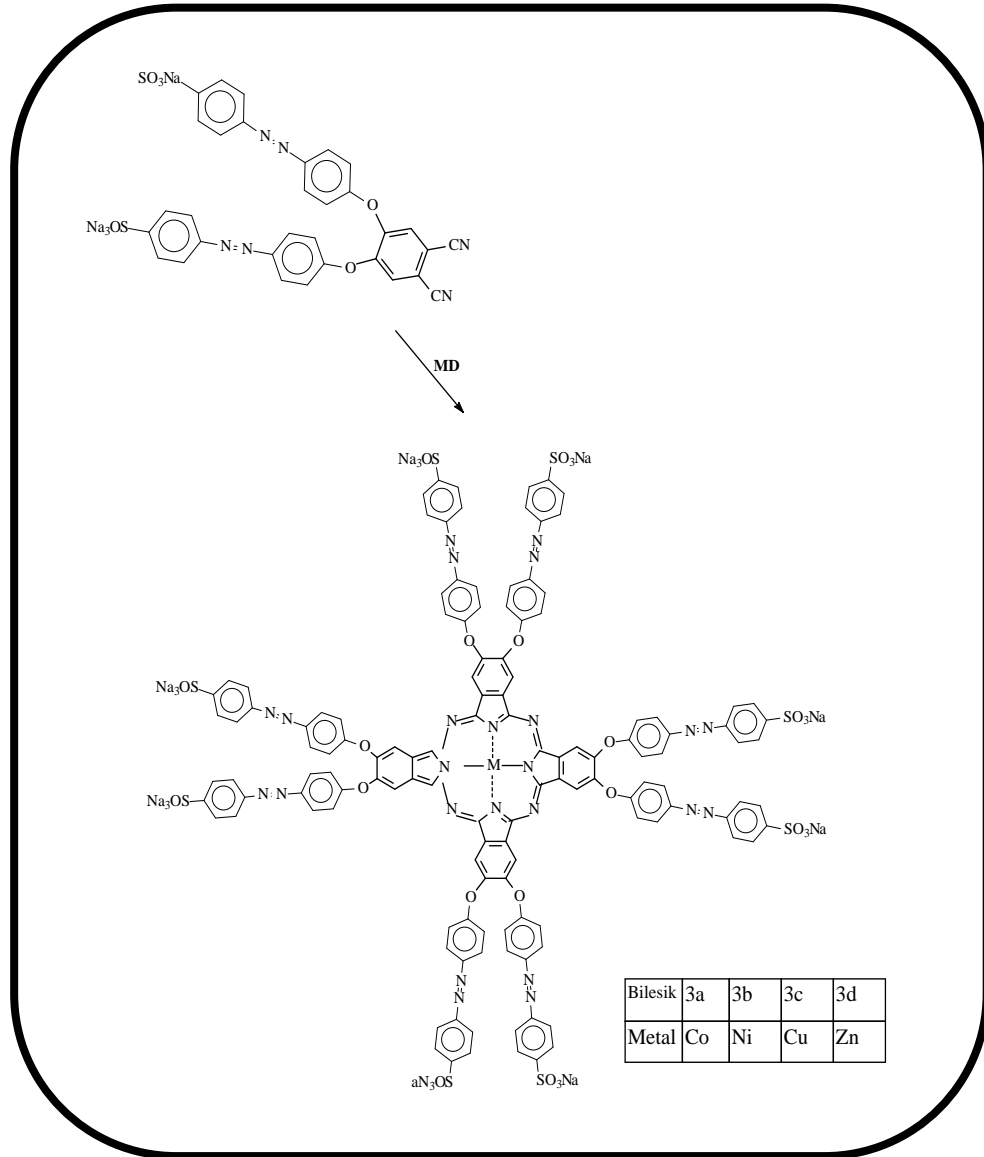


Şekil 54. 2a-d Numaralı bileşiklerin sentezi

## 2.8. Metalli Ftalosiyanın Mikrodalga Yardımlı Sentezi (3a-d)

Çeşitli metalli ftalosiyanın( Co, Ni, Cu ve Zn ) sentezi için genel yöntem aşağıdaki gibi uygulanmıştır.

Bileşik 3 (100 mg, 0,14 mmol), metal tuzlarından eşdeğer miktarda  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (0,06 mmol), amil alkol (15 mL), DMF (5 mL) and 2-3 damla DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) armut tipli 100 ml'lik balona konuldu ve 20 dakika 800 W mikrodalgaya maruz bırakıldı (Kantar, 2008; Özil, 2007). Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, oluşan katı ürün süzüldü ve etanol ile yıkandı. Yeşil renkli ürün kolon kromatografisi (silikajel,  $\text{MeOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , (10:1)) ile saflaştırıldı. Sentezlenen bütün ftalosiyanınler su, metanol ve DMSO da çözünmektedir.

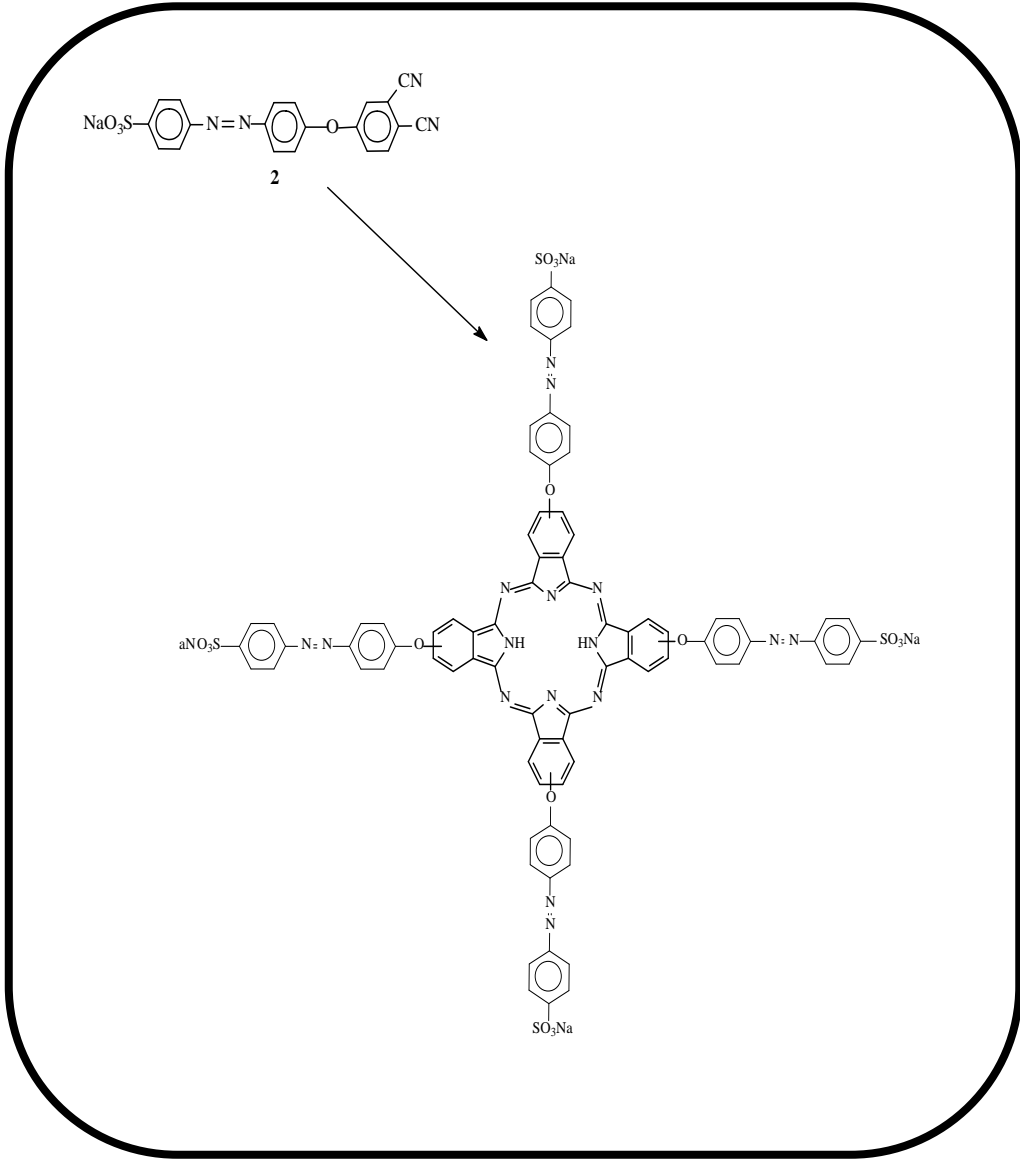


Şekil 55. 3a-d Numaralı bileşiklerin sentezi

## 2.9. Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi (2e ve 3e)

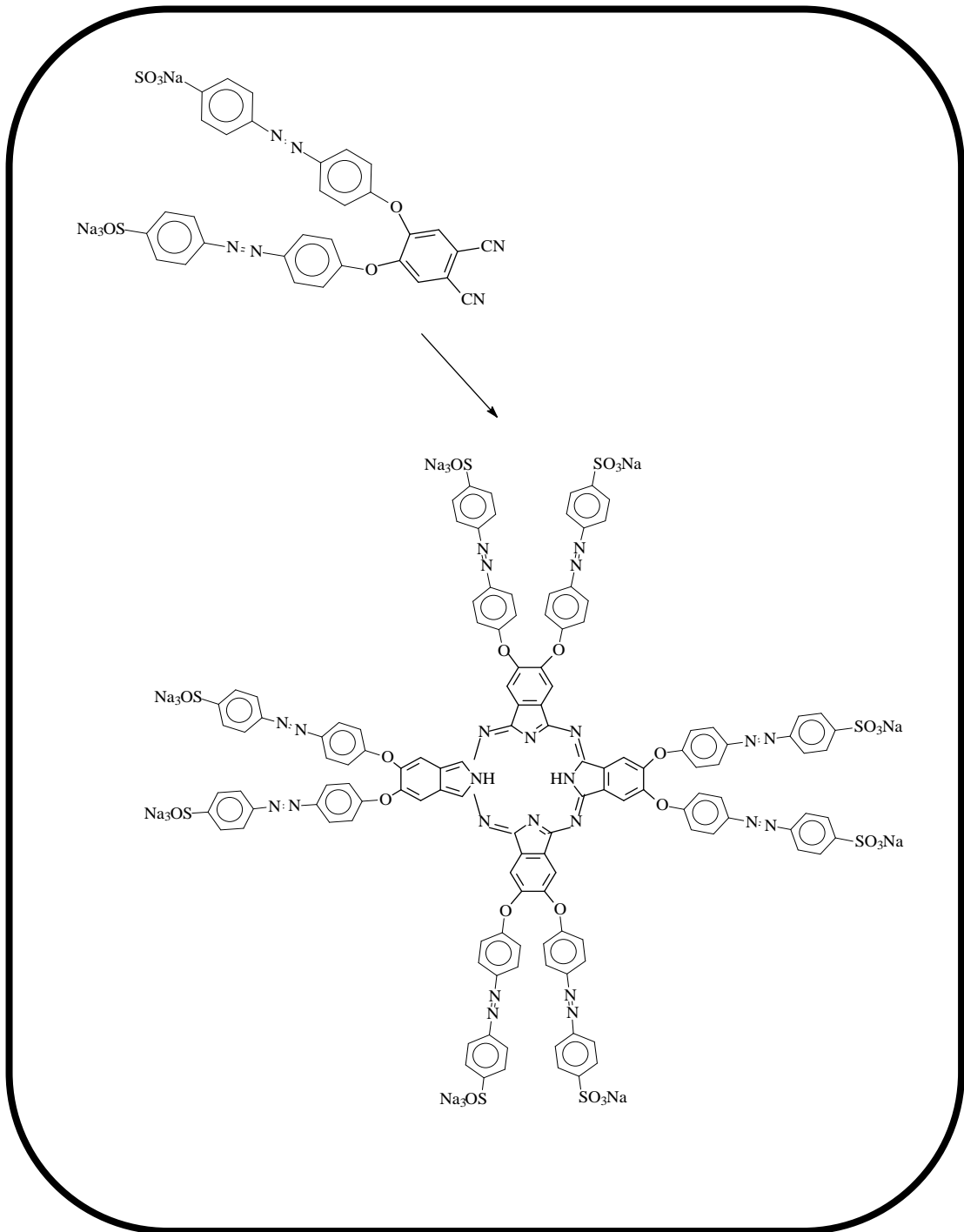
Çeşitli metalsiz ftalosiyenin sentezi için genel yöntem aşağıdaki gibi uygulanmıştır.

Bileşik **2** (**2e** için) (200 mg, 0,48 mmol), bileşik **3** (**3e** için) (200 mg, 0,29 mmol) amilalkol (15 mL), DMF (5 mL) ve 2-3 damla DBU, susuz CaCl<sub>2</sub> tüp takılmış geri soğutucu altında 200 °C de 48 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, oluşan katı ürün süzüldü ve etanol ile yıkandı. Yeşil renkli ürün kolon kromatografisi (silikajel, MeOH-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 10:1) ile saflaştırıldı. Sentezlenen tüm ftalosiyeninler su, metanol ve DMSO da çözünmektedir.

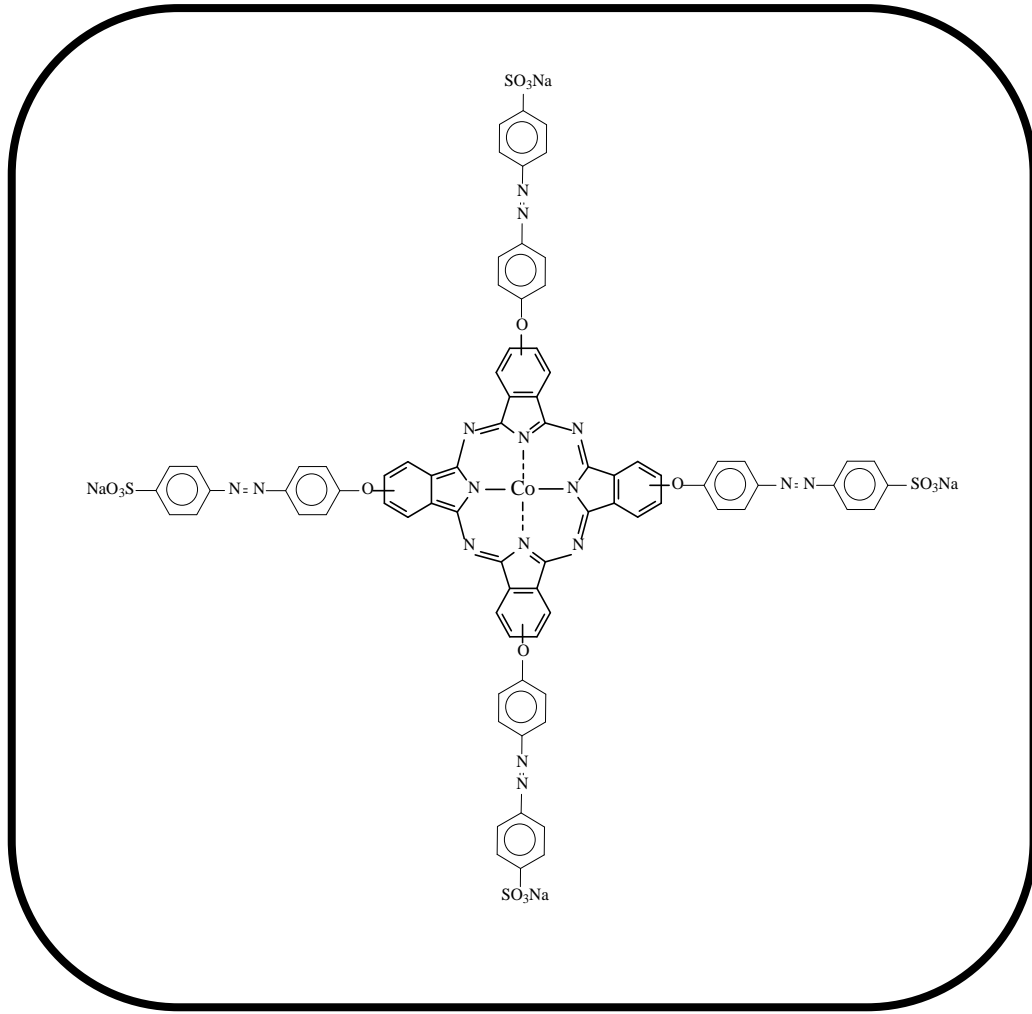


Şekil 56. **2e** Numaralı bileşiğin sentezi



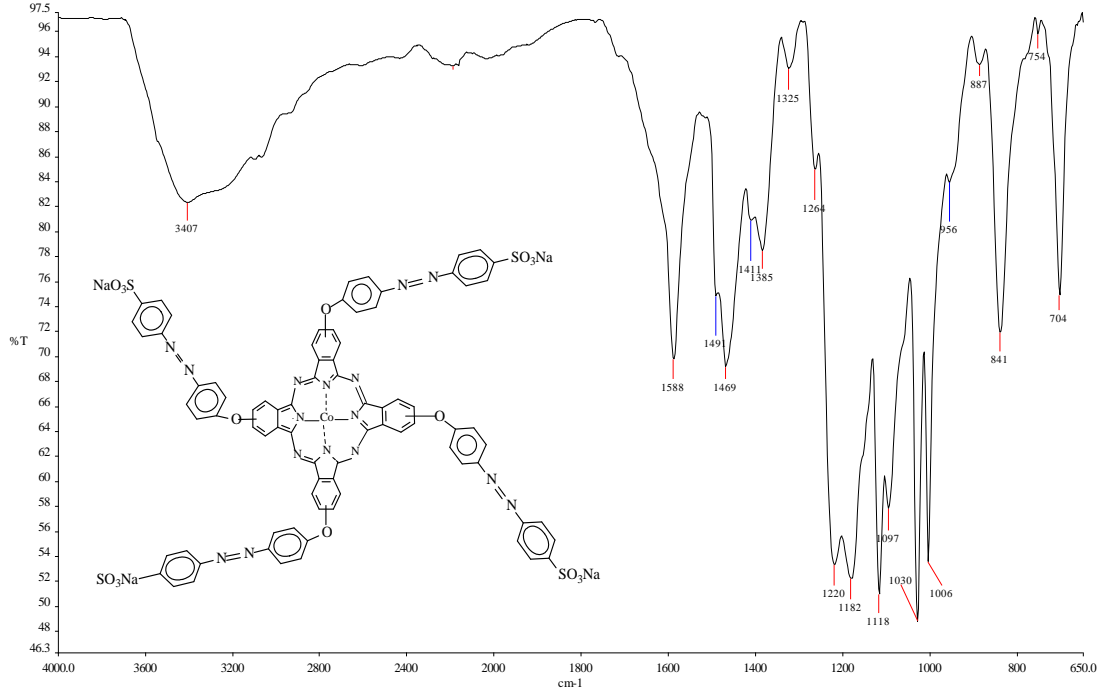


Şekil 57. **3e** Numaralı bileşiğin sentezi

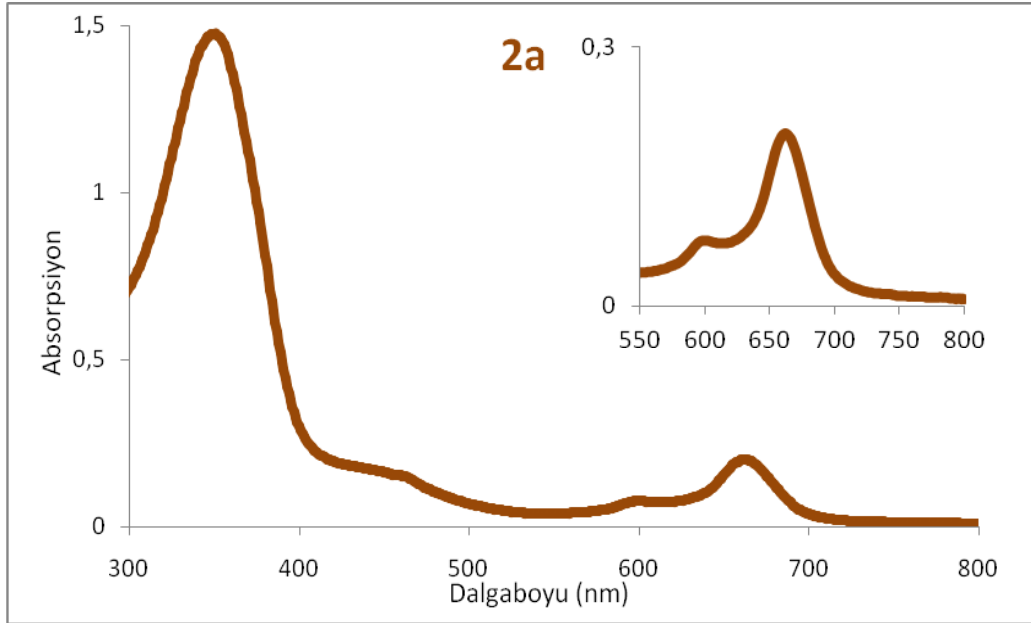


Şekil 58. **2a** Numaralı bileşik

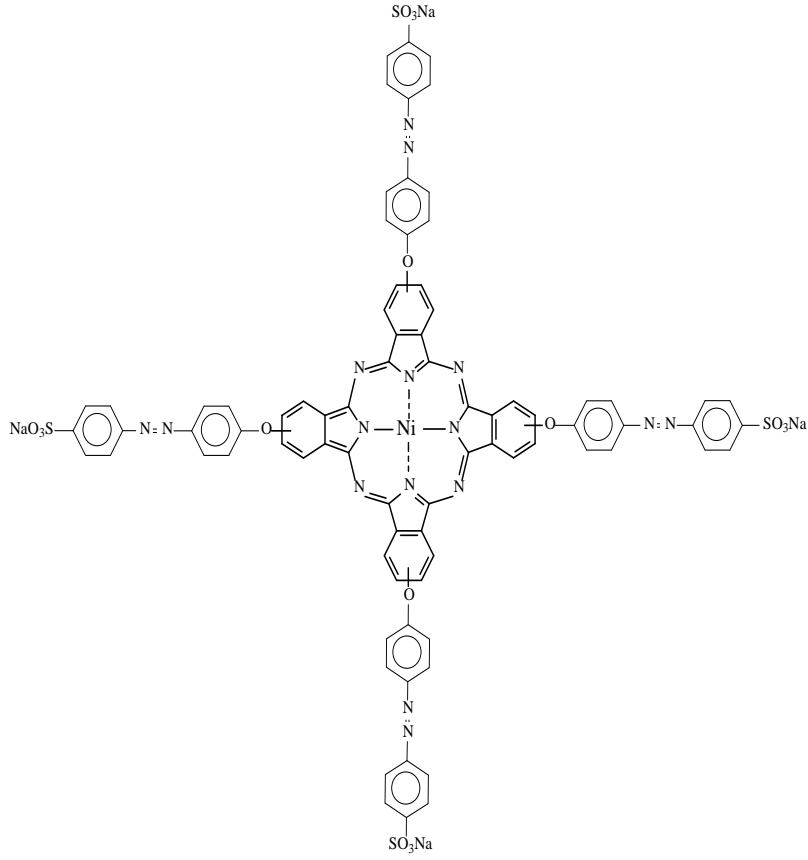
<b>Ürün:</b>	$C_{80}H_{44}N_{16}Na_4O_{16}S_4Co \cdot 8H_2O$	<b>Renk:</b>	Yeşil
<b>Verim:</b>	80 mg (53.4 %)		
<b>E.N:</b>	>200°C		
<b>Hesaplanan:</b>	C, 50,39; H, 3,15; N, 11,75		
<b>Bulunan:</b>	C, 49,68; H, 2,84; N, 11,05.		
<b>FTIR</b> ( $\nu_{max}/cm^{-1}$ ):	1588, (C=C), 1469 (N=N), 1220 (Ar-O-Ar), 1182 (O-S-O).		
<b>UV/vis</b> ( $\lambda_{max}/nm$ , DMSO):	248, 349, 599, 662.		



Şekil 59. **2a** Numaralı bileşiğin FTIR spektrumu

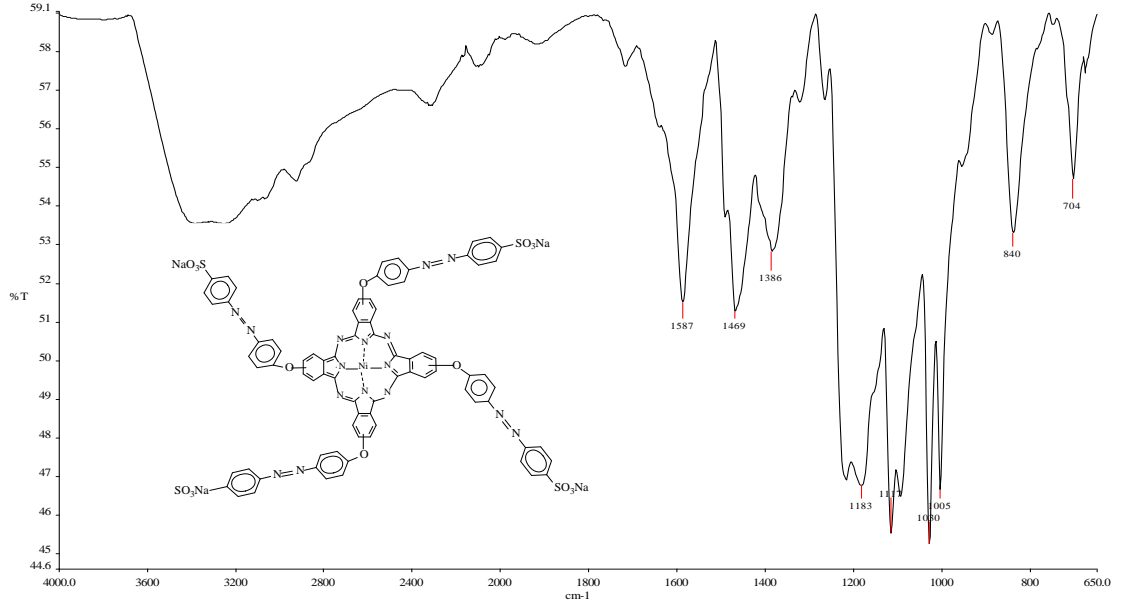


Şekil 60. **2a** Numaralı bileşiğin UV/Vis spektrumu (DMSO)

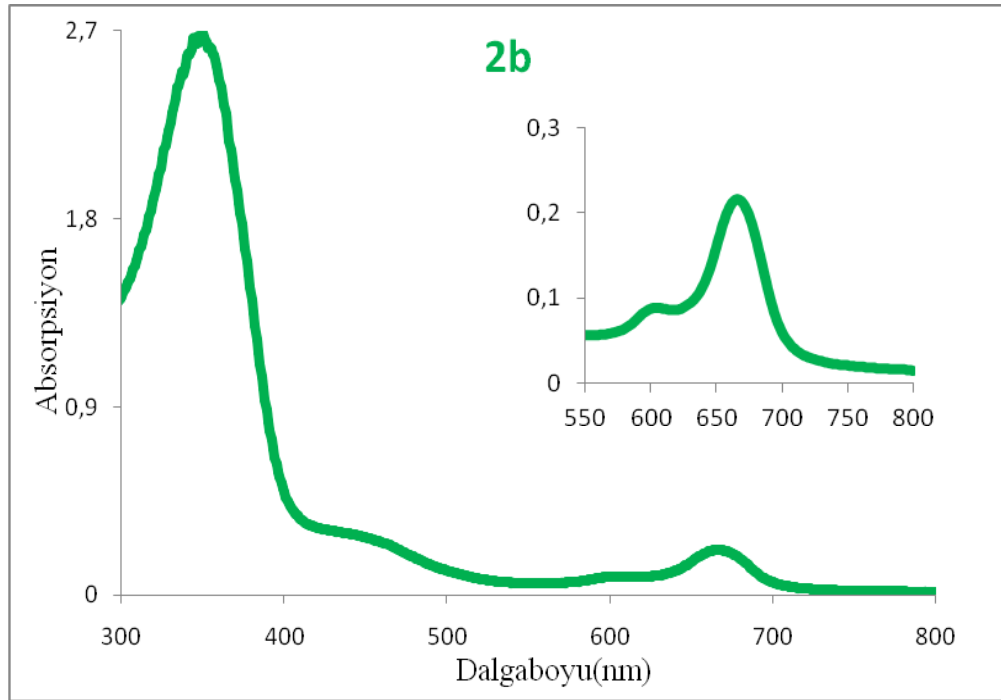


Şekil 61. **2b** Numaralı bileşik

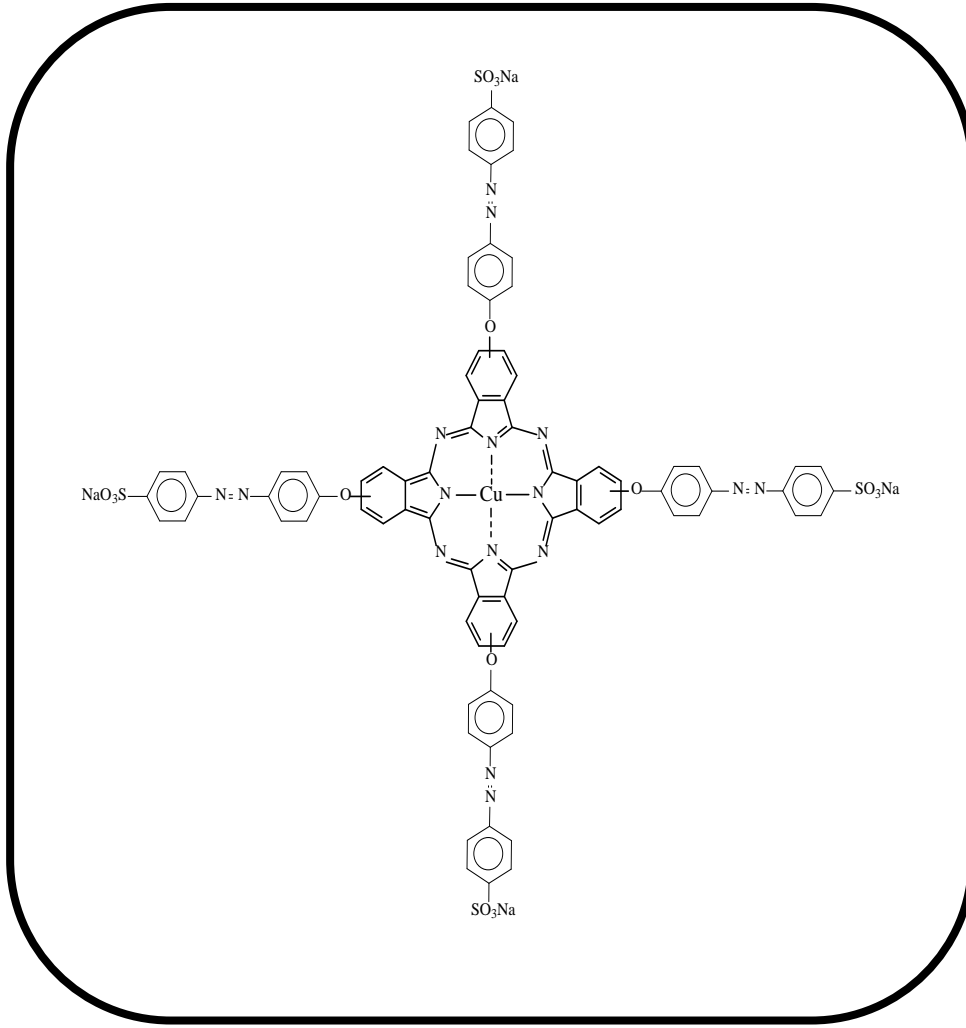
<b>Ürün:</b>	$C_{80}H_{44}N_{16}Na_4O_{16}S_4Ni \cdot 8H_2O$	<b>Renk:</b>	Yeşil
<b>Verim:</b>	82.8 mg (51 %)		
<b>E.N:</b>	>200°C		
<b>Hesaplanan:</b>	C, 50,33; H, 3,13; N, 11,73.		
<b>Bulunan:</b>	C, 49,56; H, 2,88; N, 10,96.		
<b>FTIR (<math>\nu_{max}/cm^{-1}</math>):</b>	1587,(C=C), 1469 (N=N), 1221 (Ar-O-Ar), 1183 (O-S-O).		
<b>UV/vis(<math>\lambda_{max}</math> /nm, DMSO):</b>	280, 355, 612, 676.		



Şekil 62. **2b** Numaralı bileşiğin FTIR Spektrumu

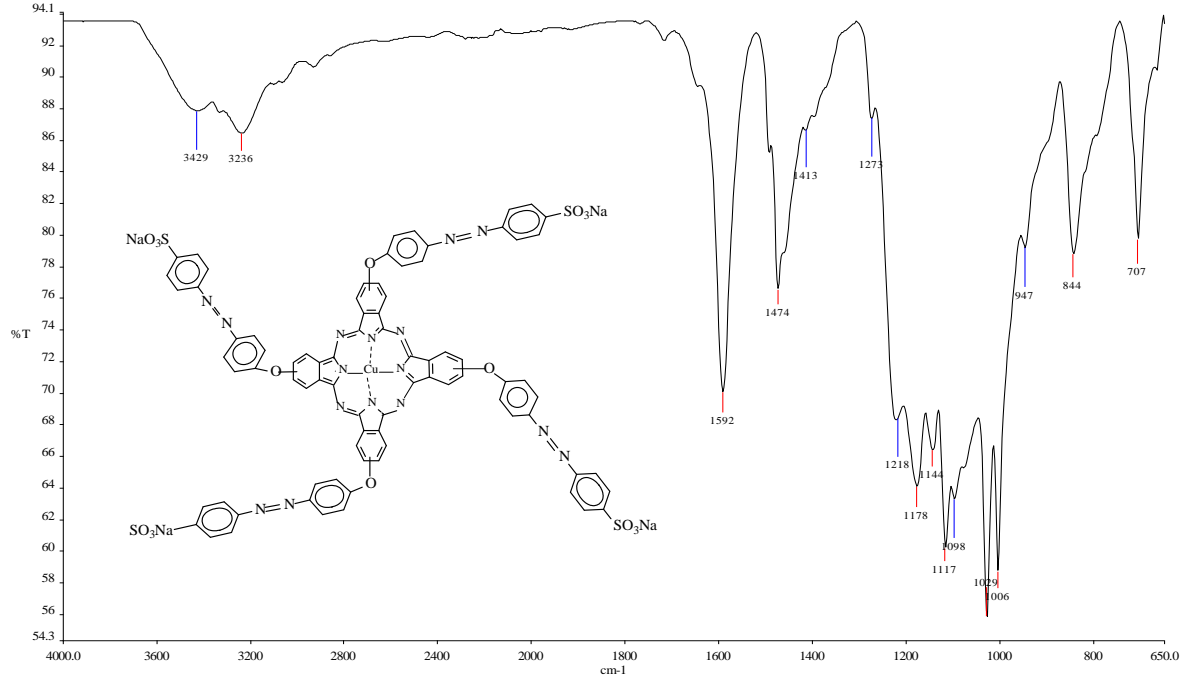


Şekil 63. **2b** Numaralı bileşiğin UV/Vis spektrumu (DMSO)

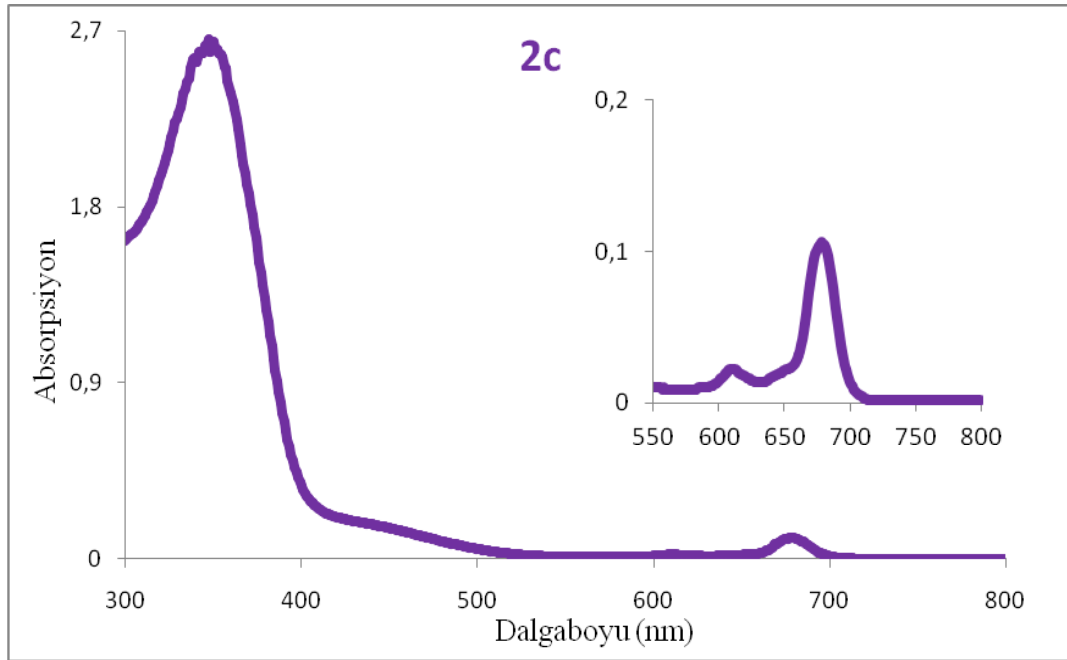


Şekil 64. **2c** Numaralı bileşik

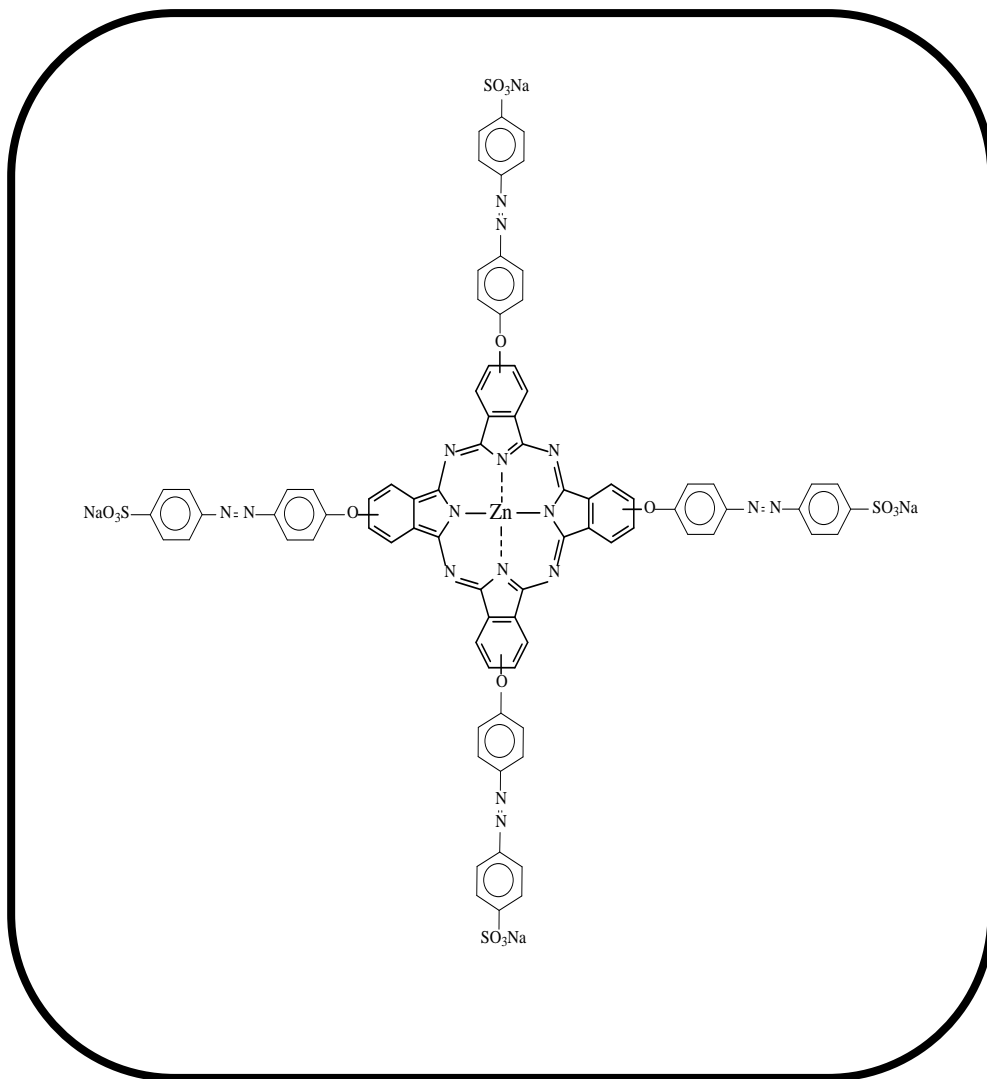
<b>Ürün:</b>	$C_{80}H_{44}N_{16}Na_4O_{16}S_4Cu \cdot 8H_2O$	<b>Renk:</b>	Yeşil
<b>Verim:</b>	61.6 mg (39. %)		
<b>E.N:</b>	>200°C		
<b>Hesaplanan:</b>	C, 50,22; H, 3,13; N, 11,72.		
<b>Bulunan:</b>	C, 49,56; H, 2,75; N, 10,94.		
<b>FTIR</b> ( $\nu_{max}/cm^{-1}$ ):	1591 (C=C), 1474 (N=N), 1220 (Ar-O-Ar), 1179 (O-S-O).		
<b>UV/vis</b> ( $\lambda_{max}/nm$ , DMSO):	247, 347, 610, 678.		



Şekil 65. 2c Numaralı bileşiğin FTIR Spektrumu



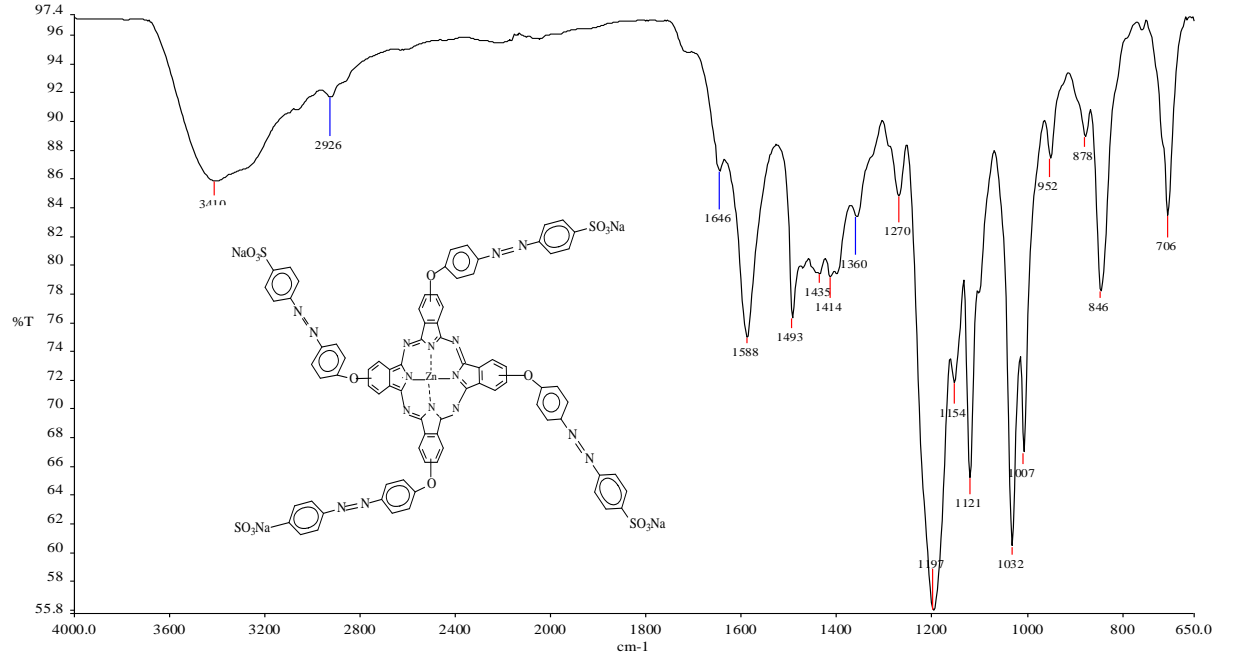
Şekil 66. 2c Numaralı bileşiğin UV/Vis spektrumu (DMSO)



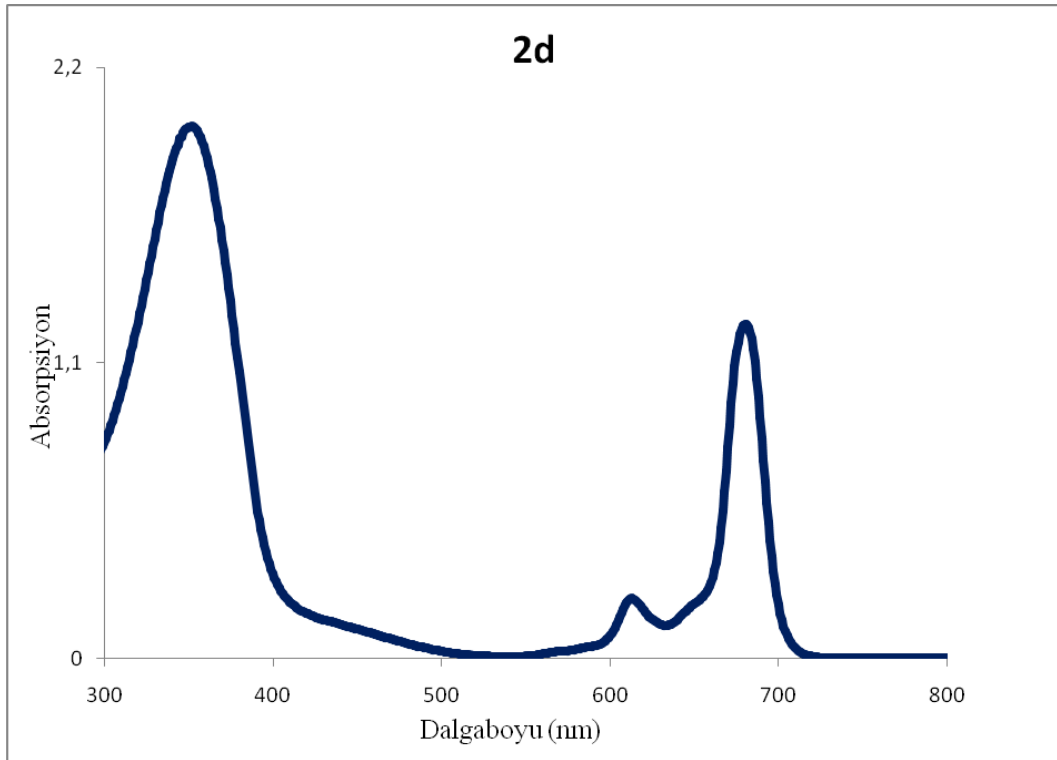
Şekil 67. **2d** Numaralı bileşik

- Ürün:**  $C_{80}H_{44}N_{16}Na_4O_{16}S_4Zn \cdot 8H_2O$  **Renk:** Yeşil
- Verim:** 56 mg (35.9 %)
- E.N:**  $>200^\circ C$
- Hesaplanan:** C, 50,18; H, 3,14; N, 10,24.
- Bulunan:** C, 49,69; H, 2,98; N, 9,85.
- FTIR ( $\nu_{max}/cm^{-1}$ ):** 1646-1588 (C=C), 1471 (N=N), 1228 (Ar-O-Ar), 1197 (O-S-O).
- $^1H$ -NMR (400 MHz, DMSO):** 8,16–7,28 (44H, m, Ar-CH).
- UV/vis ( $\lambda_{max}/nm$ , DMSO):** 260, 352, 613, 680.

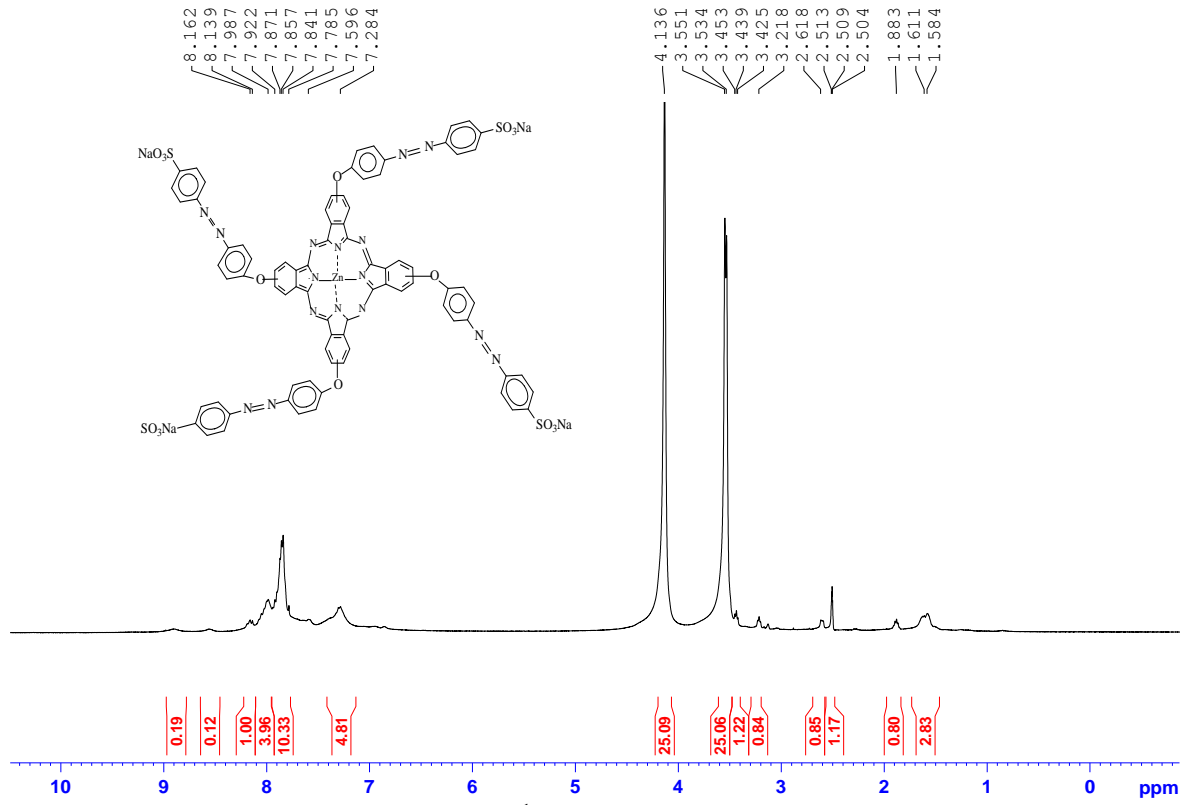




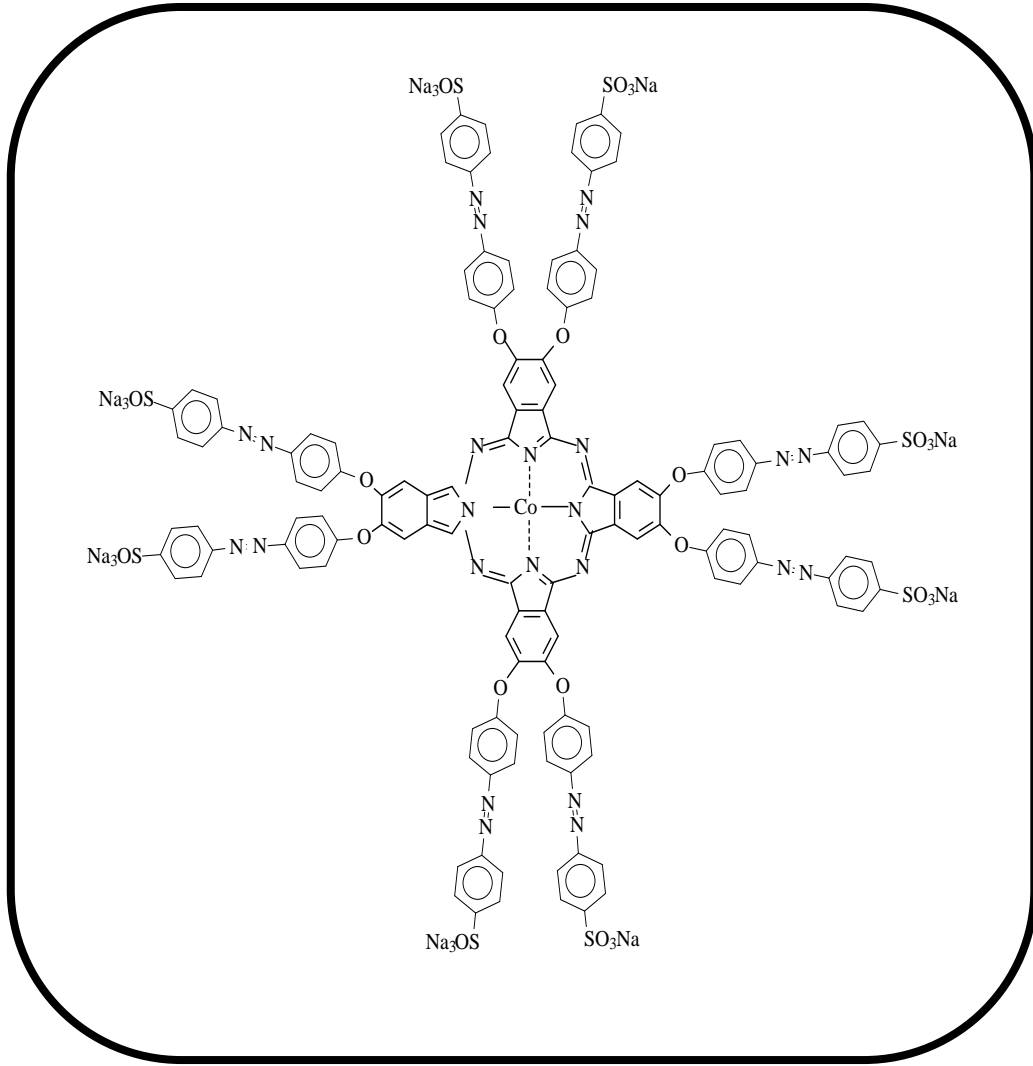
Şekil 68. **2d** Numaralı bileşiğin FTIR spektrumu



Şekil 69. **2d** Numaralı bileşiğin UV/Vis spektrumu (DMSO)



Şekil 70. **2d** Numaralı bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )



Şekil 71. **3a** Numaralı bileşik

**Ürün:**  $C_{128}H_{72}N_{24}Na_8O_{28}S_8Co \cdot 10H_2O$  **Renk:** Yeşil

**Verim:** 80 mg (53.4 %)

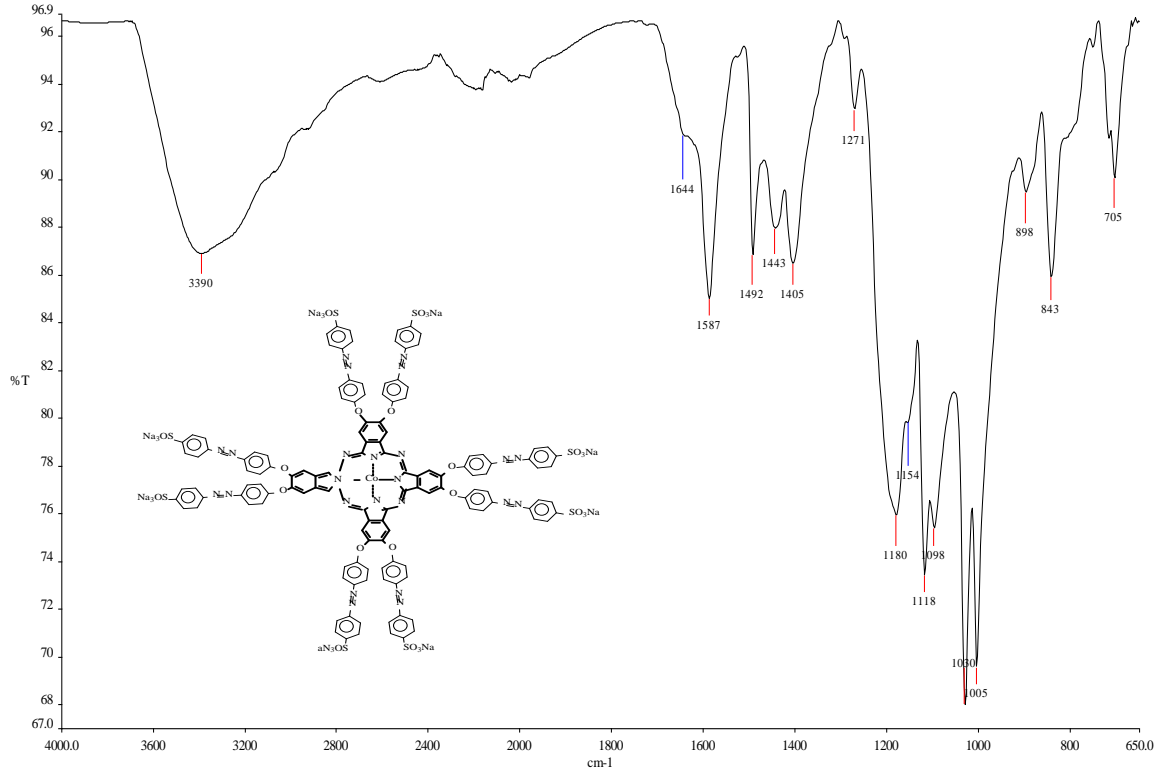
**E.N:**  $>200^{\circ}C$

**Hesaplanan:** C, 54,56; H, 3,25; N, 11,92.

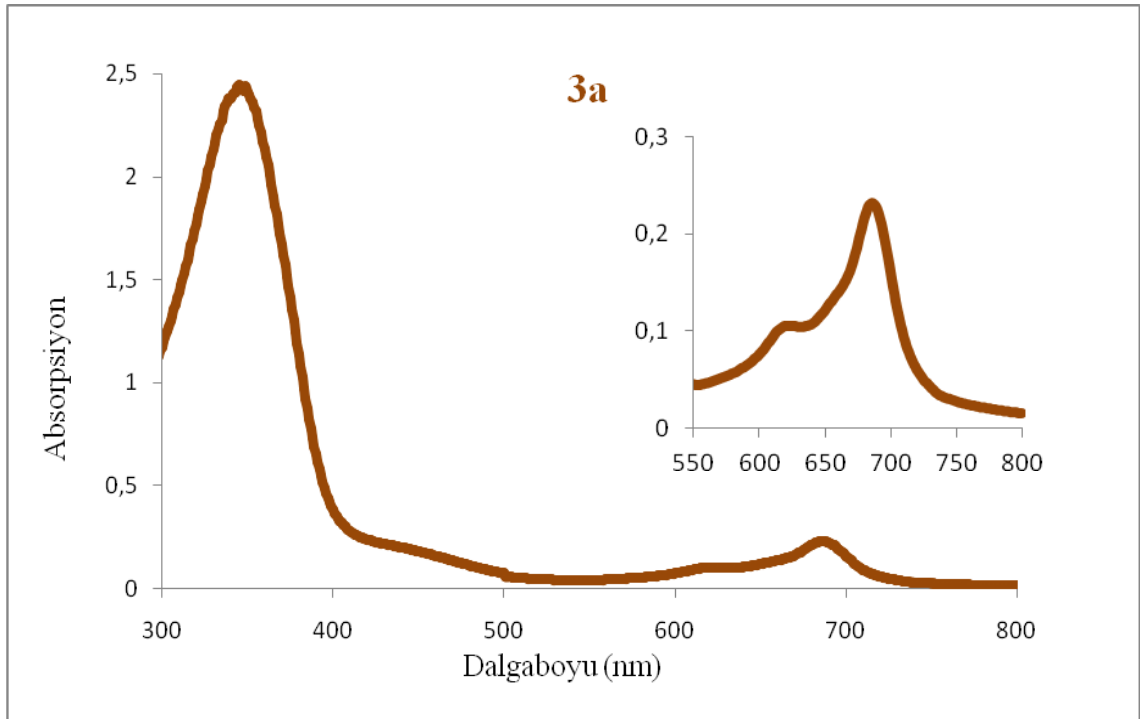
**Bulunan:** C, 53,77; H, 2,80; N, 11,09.

**FTIR** ( $\nu_{max}/cm^{-1}$ ): 1587, (C=C), 1492 (N=N), 1271 (Ar-O-Ar), 1180 (O-S-O).

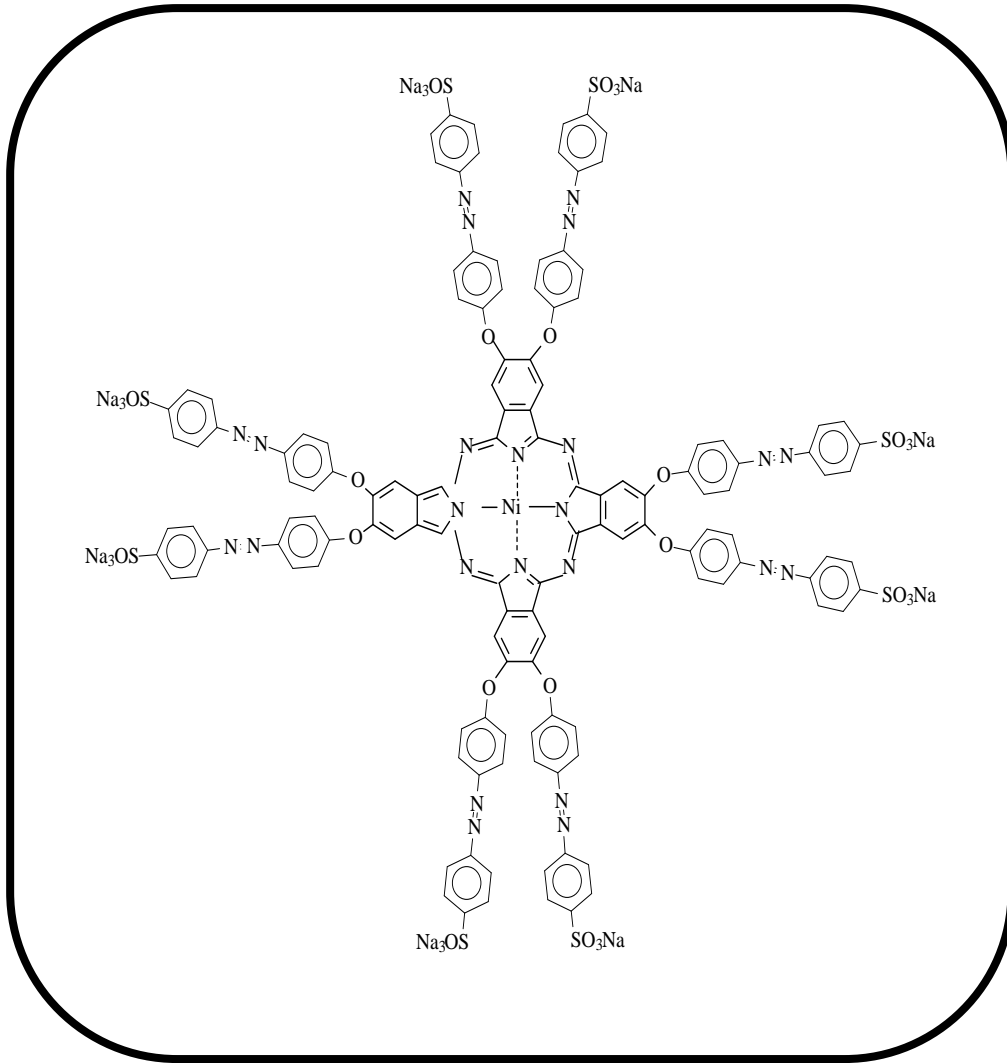
**UV/vis**( $\lambda_{max}/nm$ , DMSO): 248, 345, 620, 663.



Şekil 72. **3a** Numaralı bileşiğin FTIR spektrumu

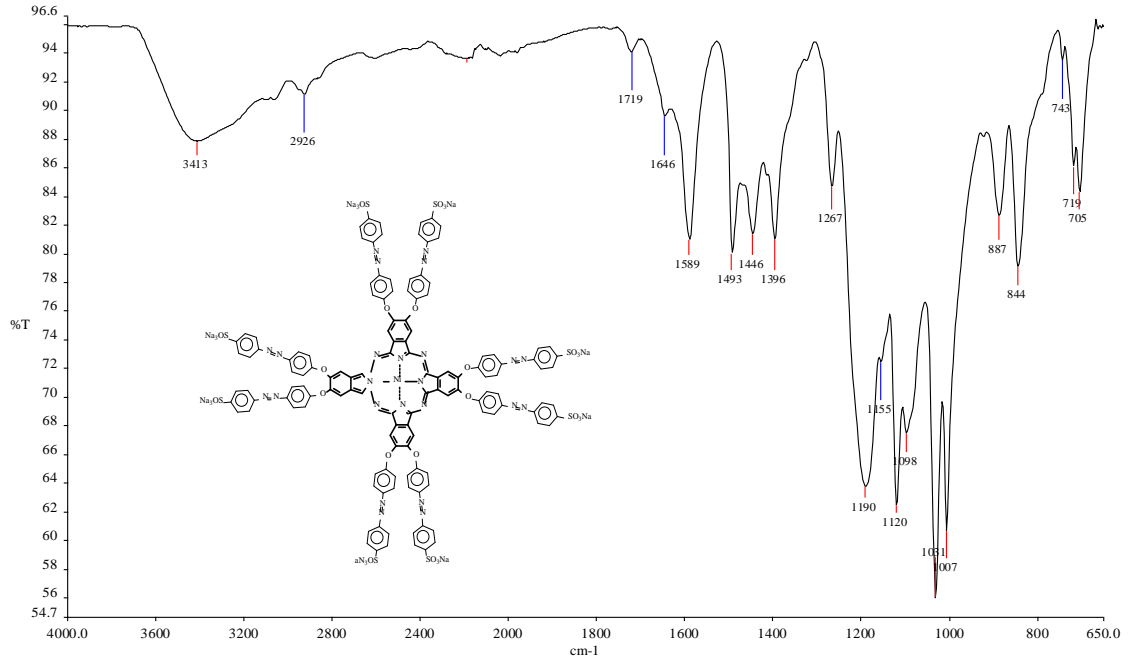


Şekil 73. **3a** Numaralı bileşiğin UV/Vis spektrumu (DMSO)

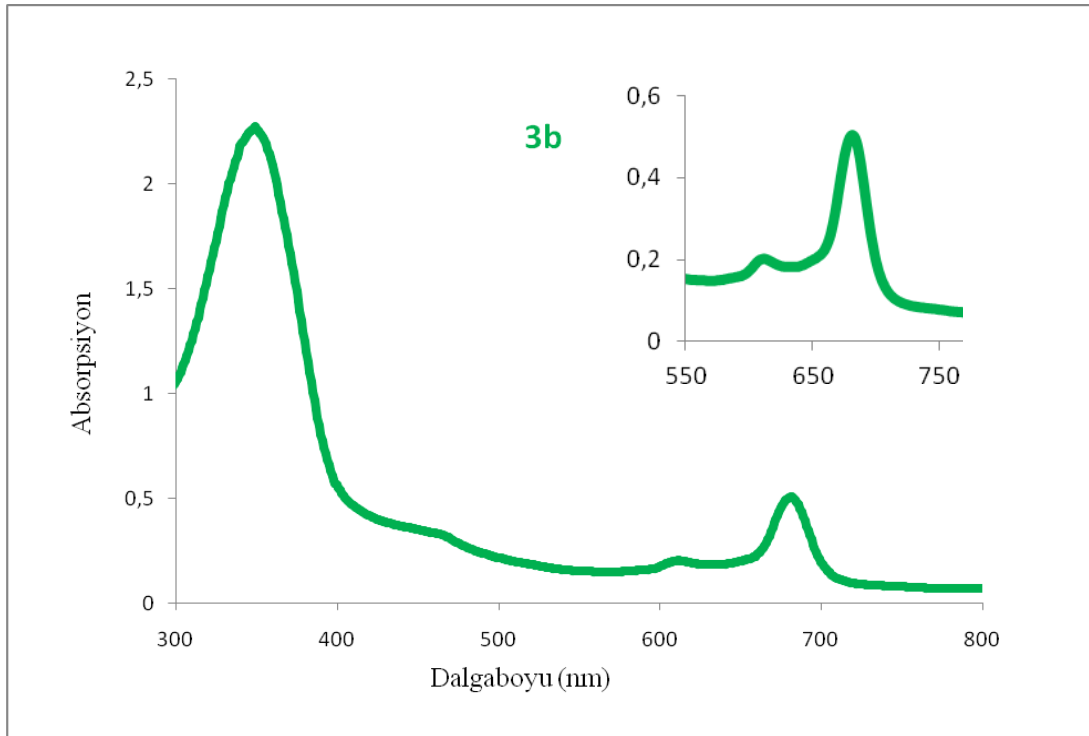


Şekil 74. **3b** Numaralı bileşik

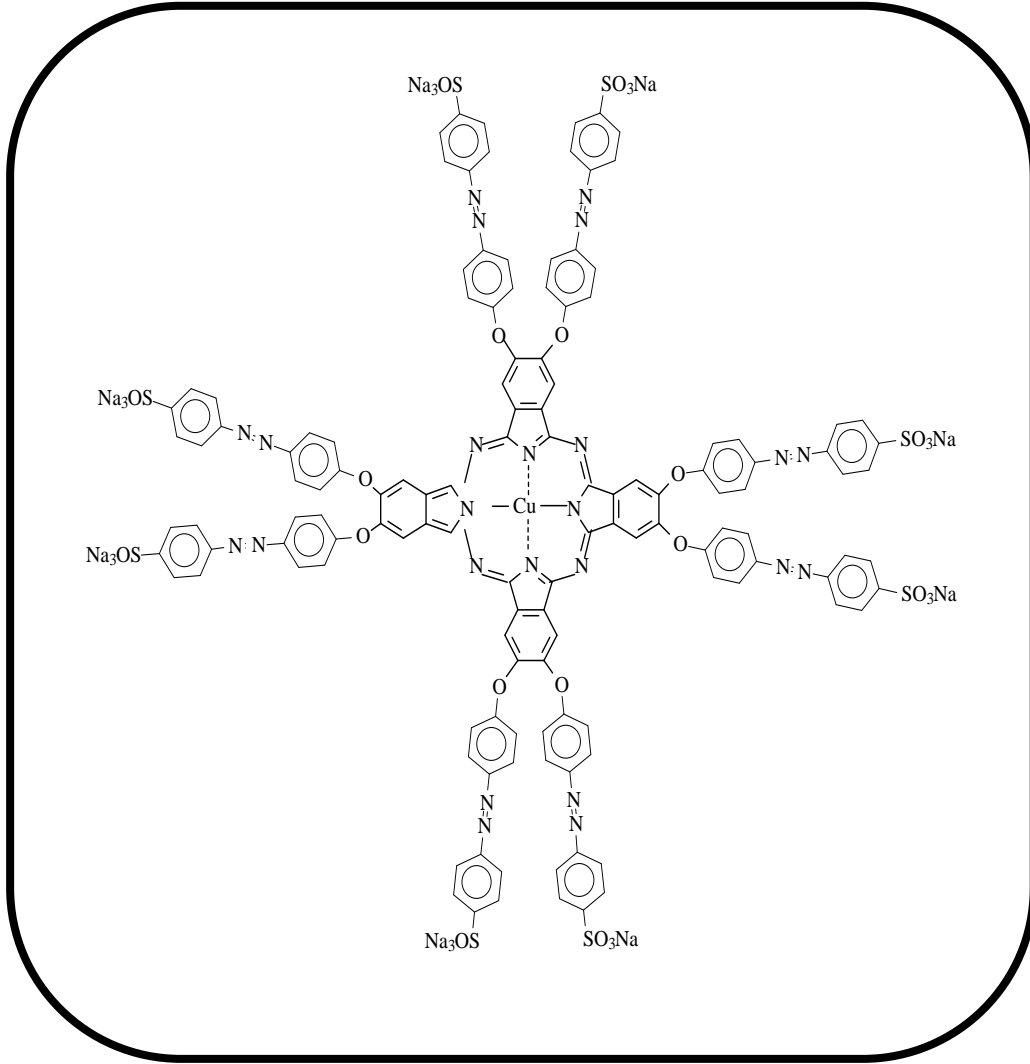
<b>Ürün:</b>	$C_{128}H_{72}N_{24}Na_8O_{28}S_8Ni \cdot 10H_2O$	<b>Renk:</b>	Yeşil
<b>Verim:</b>	82.8 mg (51 %)		
<b>E.N:</b>	>200°C		
<b>Hesaplanan:</b>	C, 54,57; H, 3,27; N, 11,94.		
<b>Bulunan:</b>	C, 53,79; H, 2,82; N, 11,12.		
<b>FTIR</b> ( $\nu_{max}/cm^{-1}$ ):	1646, (C=C), 1497 (N=N), 1270 (Ar-O-Ar), 1206 (O-S-O).		
<b>UV/vis</b> ( $\lambda_{max}/nm$ , DMSO):	225, 342, 615, 685.		



Şekil 75. **3b** Numaralı bileşiğin FTIR spektrumu

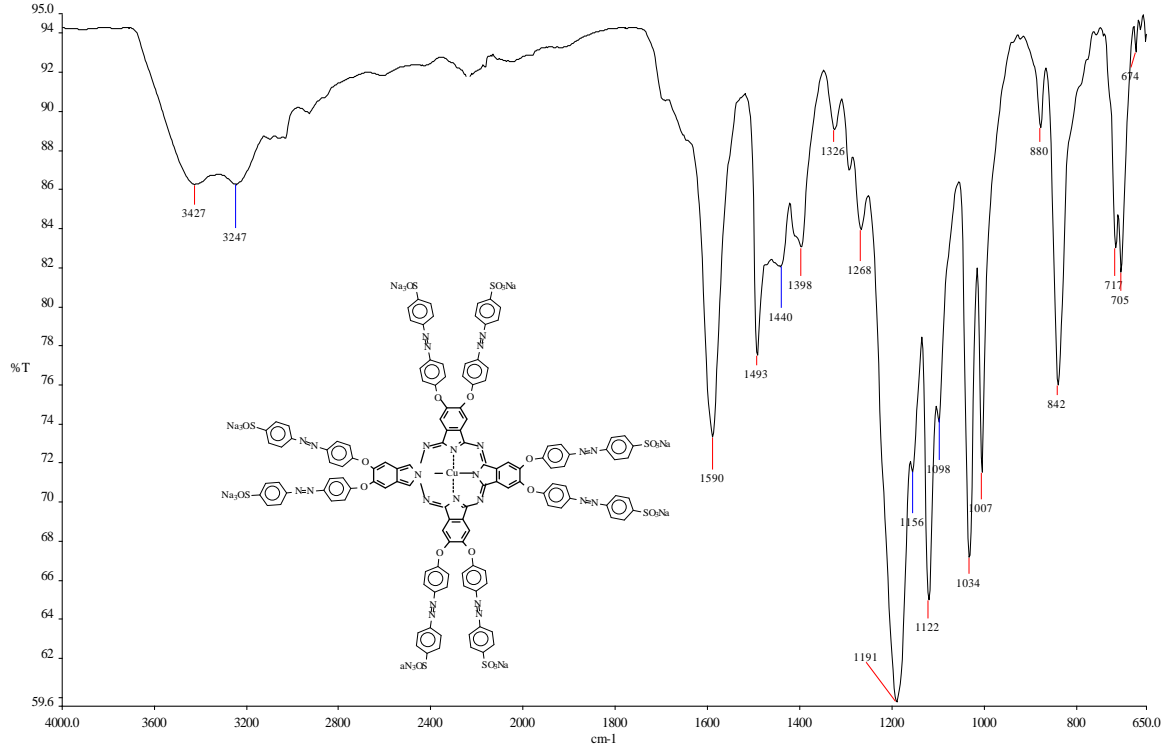


Şekil 76. **3b** Numaralı bileşiğin UV/Vis spektrumu (DMSO)

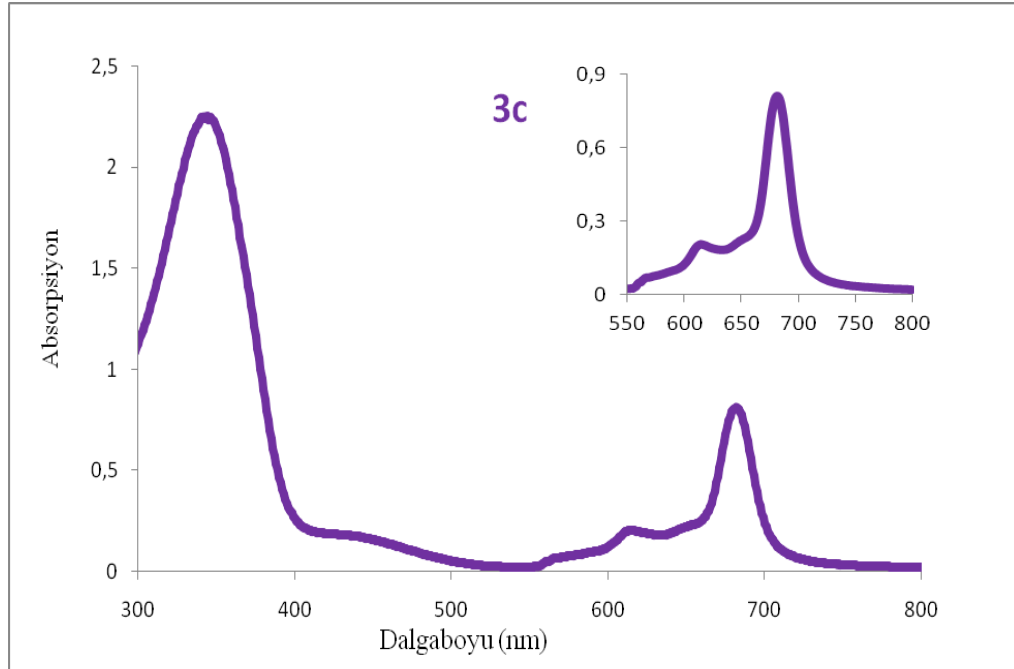


Şekil 77. **3c** Numaralı bileşik

- Ürün:**  $C_{128}H_{72}N_{24}Na_8O_{28}S_8Cu \cdot 10H_2O$       **Renk:** Yeşil
- Verim:** 61.6 mg (39. %)
- E.N:**  $>200^\circ C$
- Hesaplanan:** C, 54,47; H, 3,26; N, 11,91.
- Bulunan:** C, 53,75; H, 2,88; N, 11,06.
- FTIR** ( $\nu_{max}/cm^{-1}$ ): 1646, (C=C), 1493 (N=N), 1267 (Ar-O-Ar), 1191 (O-S-O).
- UV/vis** ( $\lambda_{max}/nm$ , DMSO): 247, 342, 630, 686.

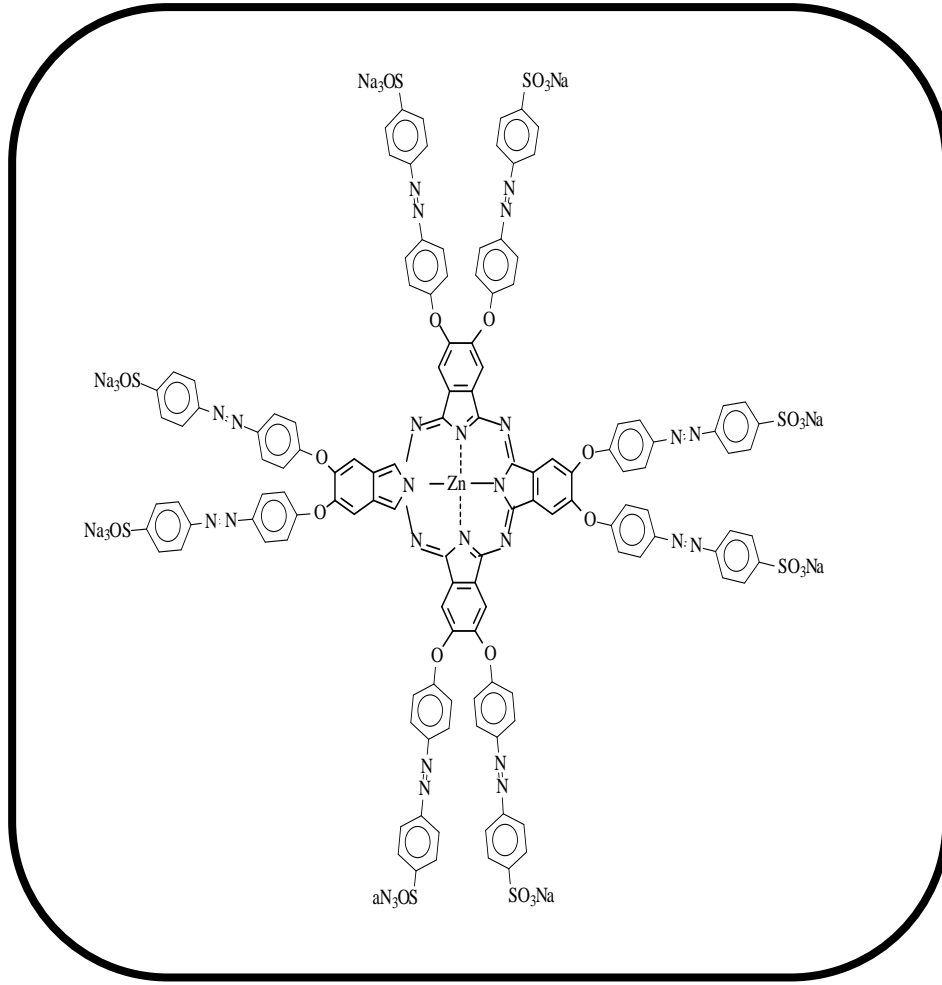


Şekil 78. **3c** Numaralı bileşiğin FTIR spektrumu



Şekil 79. **3c** Numaralı bileşiğin UV/Vis spektrumu (DMSO)





Şekil 80. **3d** Numaralı bileşik

**Ürün:**  $C_{128}H_{72}N_{24}Na_8O_{28}S_8Zn \cdot 10H_2O$  **Renk:** Yeşil

**Verim:** 56 mg (53.9 %)

**E.N:**  $>200^{\circ}C$

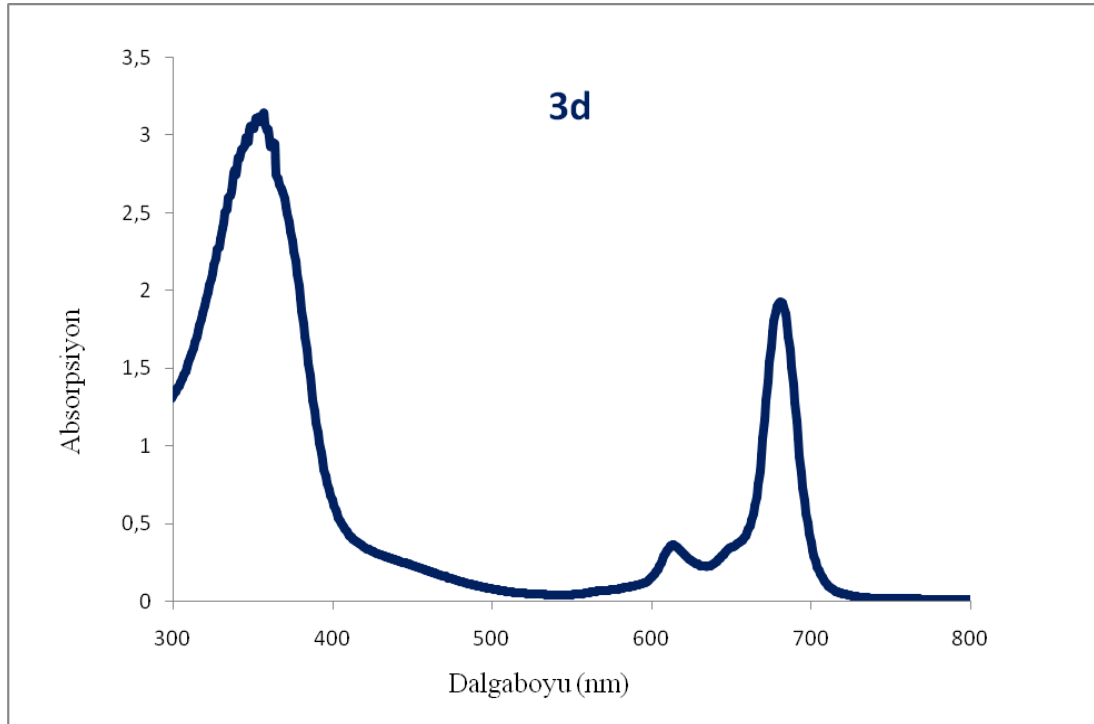
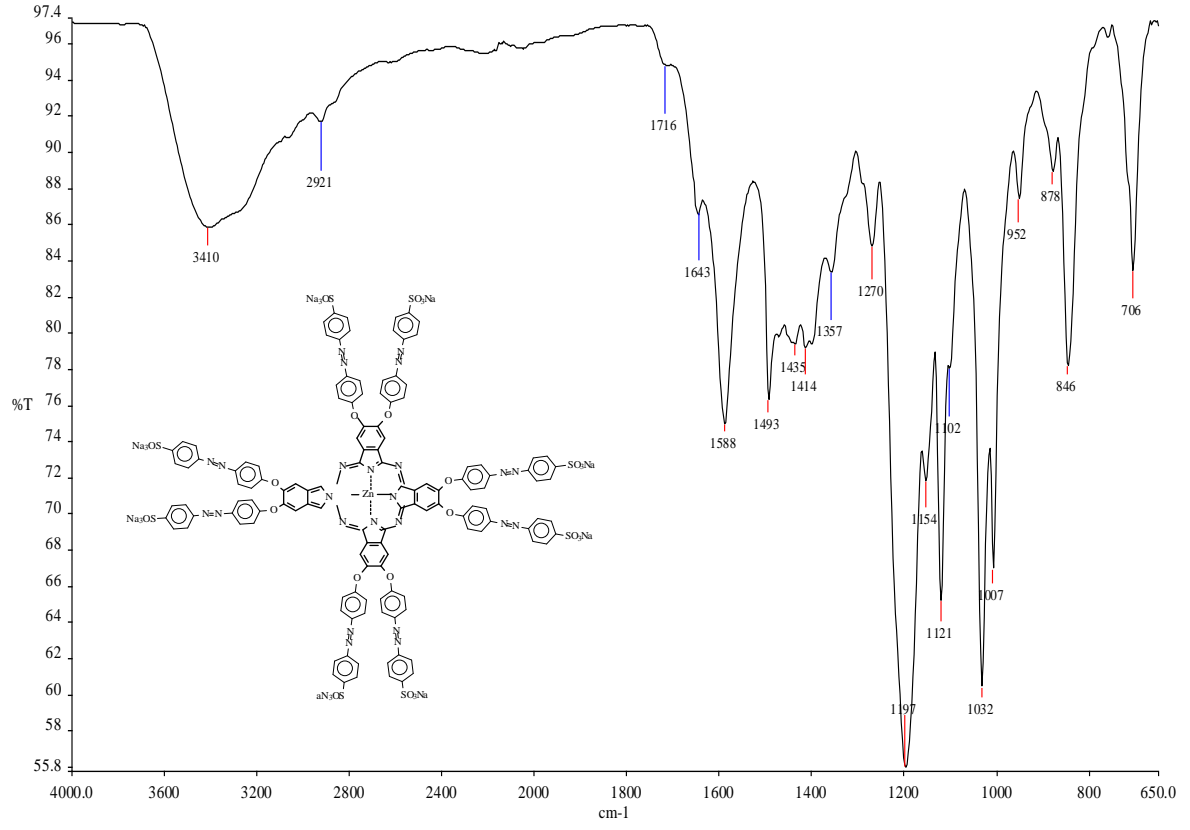
**Hesaplanan:** C, 54,45; H, 3,26; N, 11,91.

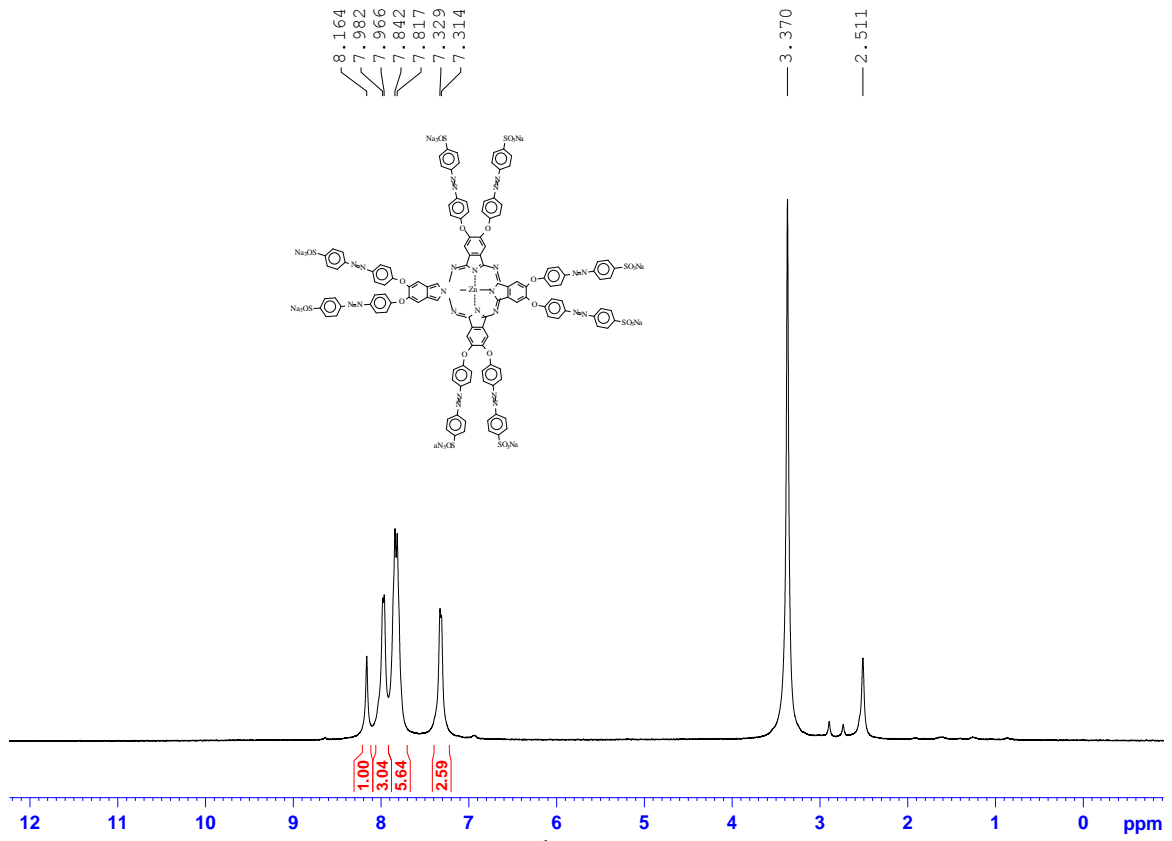
**Bulunan:** C, 53,88; H, 2,96; N, 11,15.

**FTIR** ( $\nu_{max}/cm^{-1}$ ): 1590 (C=C), 1490 (N=N), 1296 (Ar-O-Ar), 1195 (O-S-O).

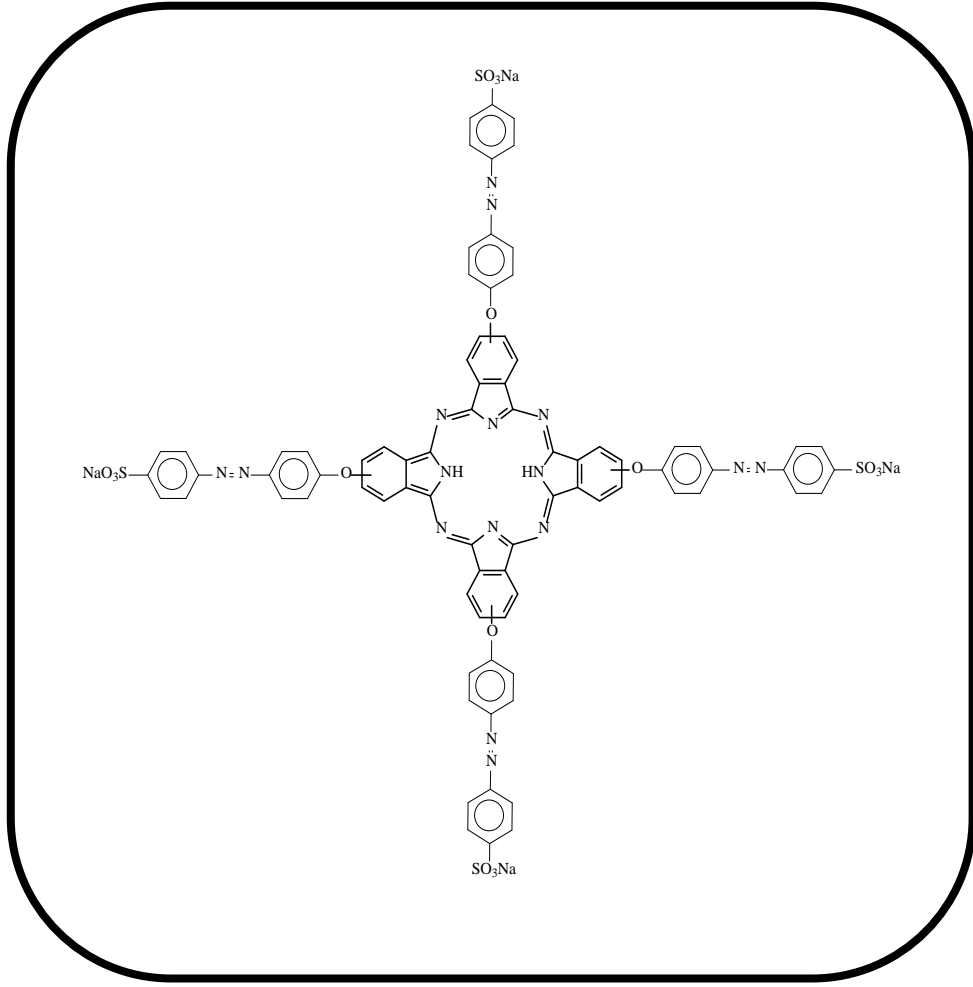
**$^1H$ -NMR** (400 MHz, DMSO): 8,16–7,21 (72H, m, Ar-CH).

**UV/vis** ( $\lambda_{max}/nm$ , DMSO): 263, 352, 613, 681.





Şekil 83. **3d** Numaralı bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO)



Şekil 84. 2e Numaralı bileşik

**Ürün:** C<sub>80</sub>H<sub>46</sub>N<sub>16</sub>Na<sub>4</sub>O<sub>16</sub>S<sub>4</sub>.8H<sub>2</sub>O

**Renk:** Yeşil

**Verim:** 56 mg (35.9 %)

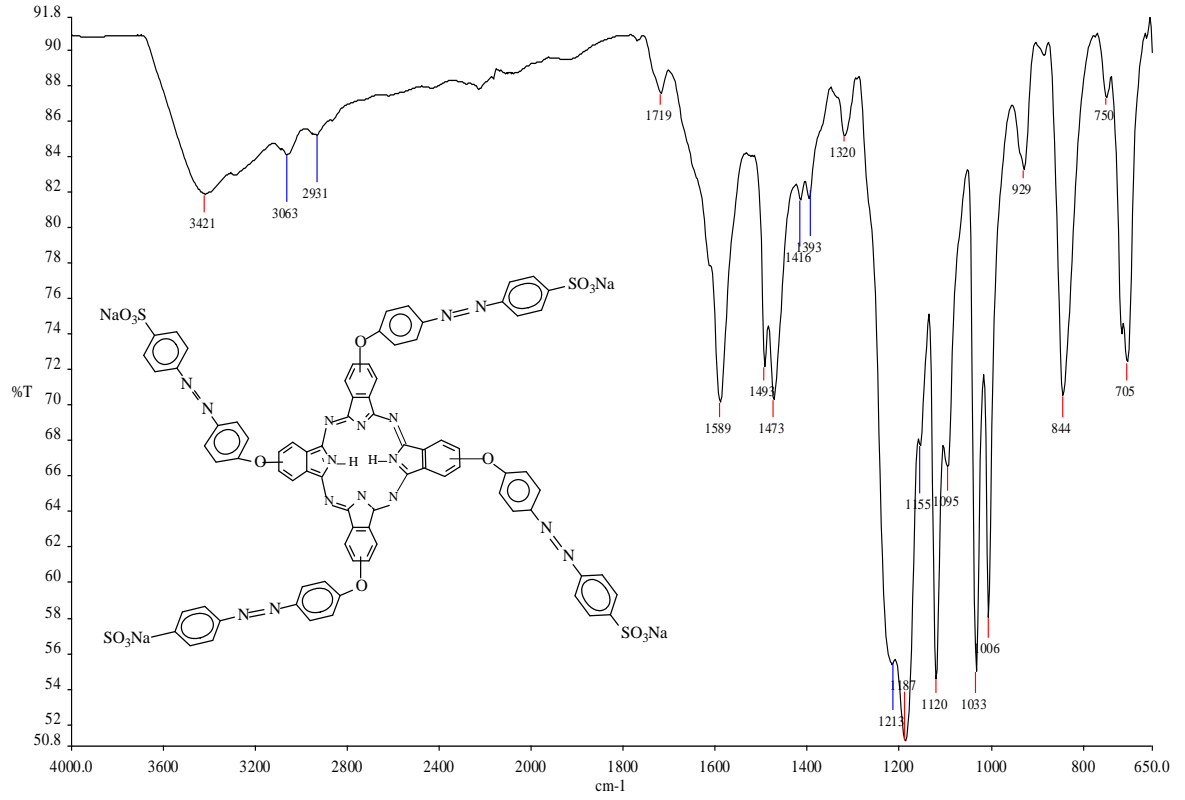
**E.N:** >200°C

**Hesaplanan:** C, 51,95; H, 3,35; N, 12,12.

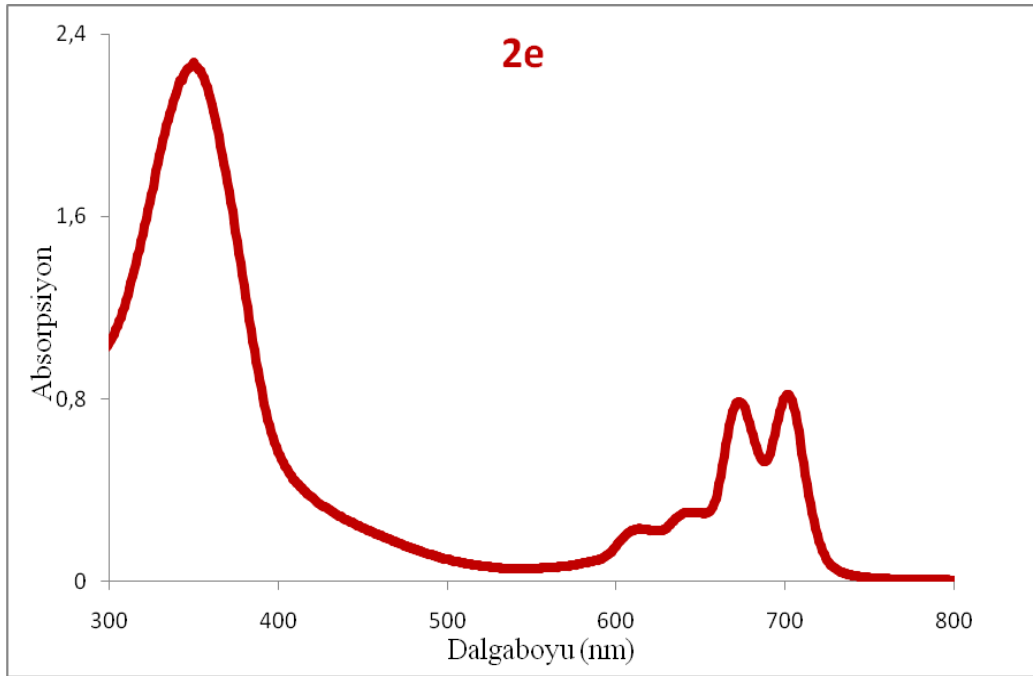
**Bulunan:** C, 51,03; H, 2,85; N, 11,84.

**FTIR (ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>):** 3425 (OH), 3060 (Ar-CH), 1645, 1591, (C=C), 1471 (N=N), 1228 (Ar-O-Ar), 1182 (O-S-O).

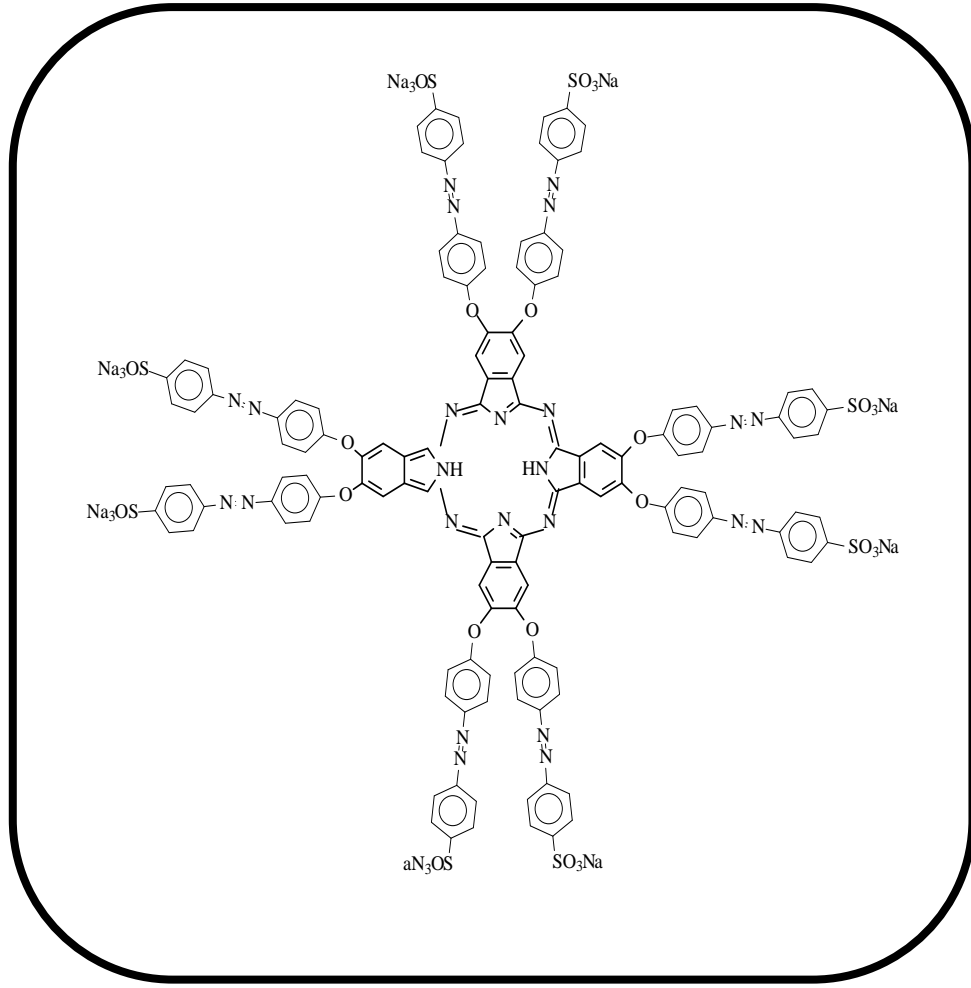
**UV/vis(λ<sub>max</sub> /nm, DMSO):** 261, 349, 613, 675, 700.



Şekil 85. 2e Numaralı bileşiğin FTIR Spektrumu



Şekil 86. 2e Numaralı bileşiğin UV/Vis spektrumu (DMSO)



Şekil 87. **3e** Numaralı bileşik

**Ürün:**  $C_{128}H_{74}N_{24}Na_8O_{28}S_8 \cdot 10H_2O$

**Renk:** Yeşil

**Verim:** 42 mg (21.8 %)

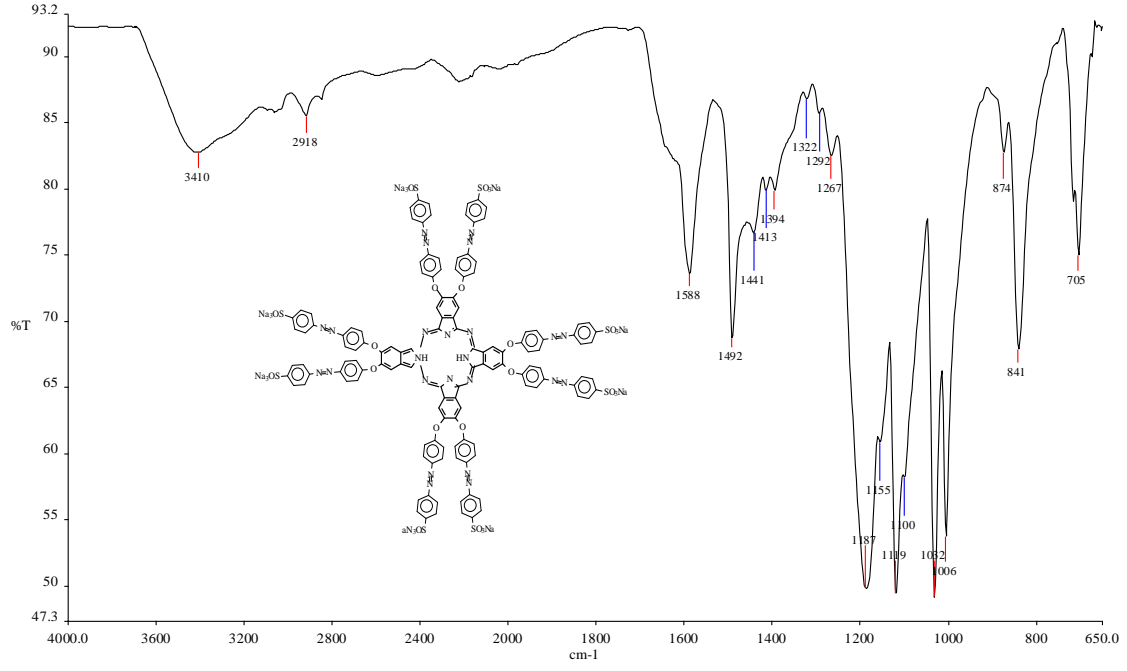
**E.N:**  $>200^{\circ}C$

**Hesaplanan:** C, 57,40; H, 3,51; N, 12,55.

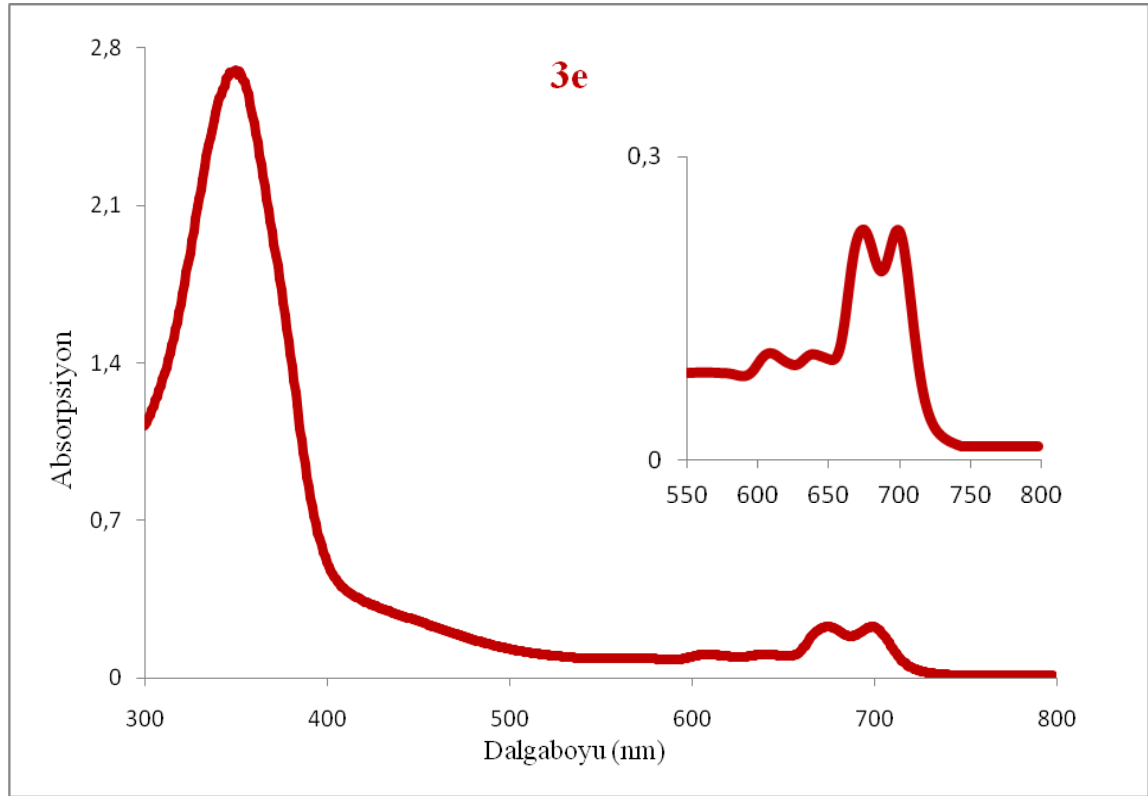
**Bulunan:** C, 56,89; H, 2,98; N, 11,84.

**FTIR** ( $\nu_{max}/cm^{-1}$ ): 3410 (OH), 3060 (Ar-CH), 1629, 1590 (C=C), 1498 (N=N), 1295 (Ar-O-Ar), 1188 (O-S-O).

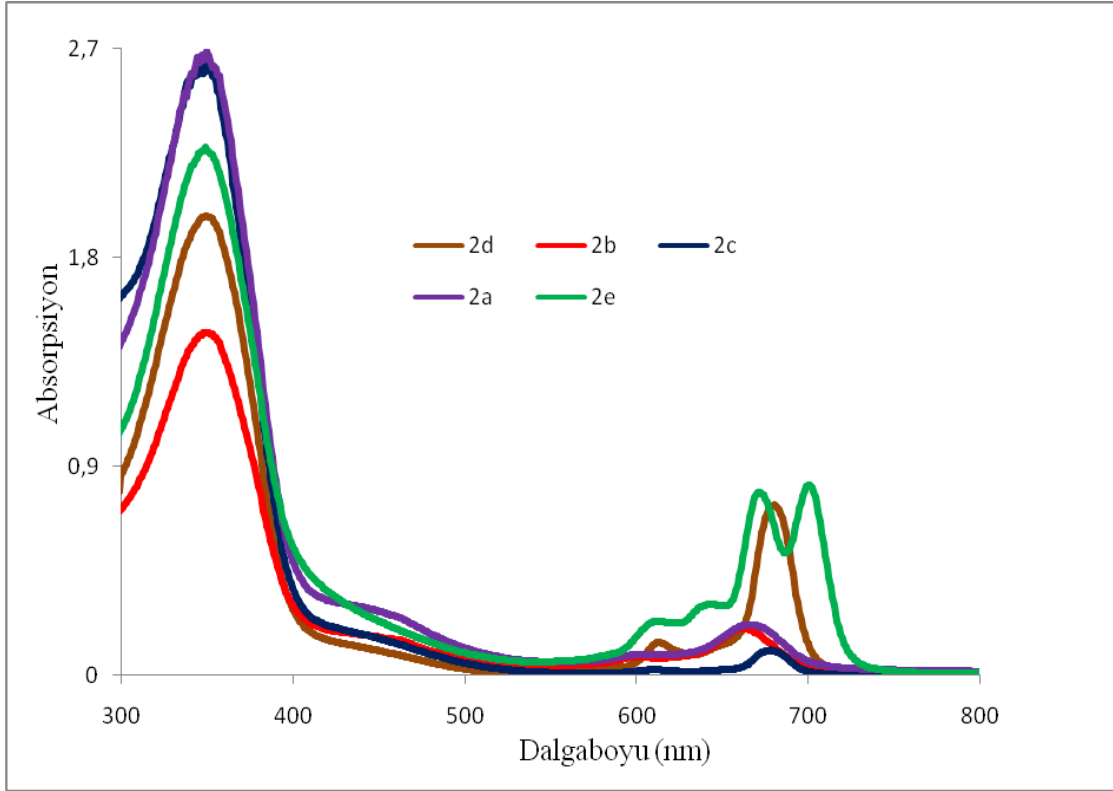
**UV/vis** ( $\lambda_{max}/nm$ , DMSO): 225, 342, 613, 675, 700.



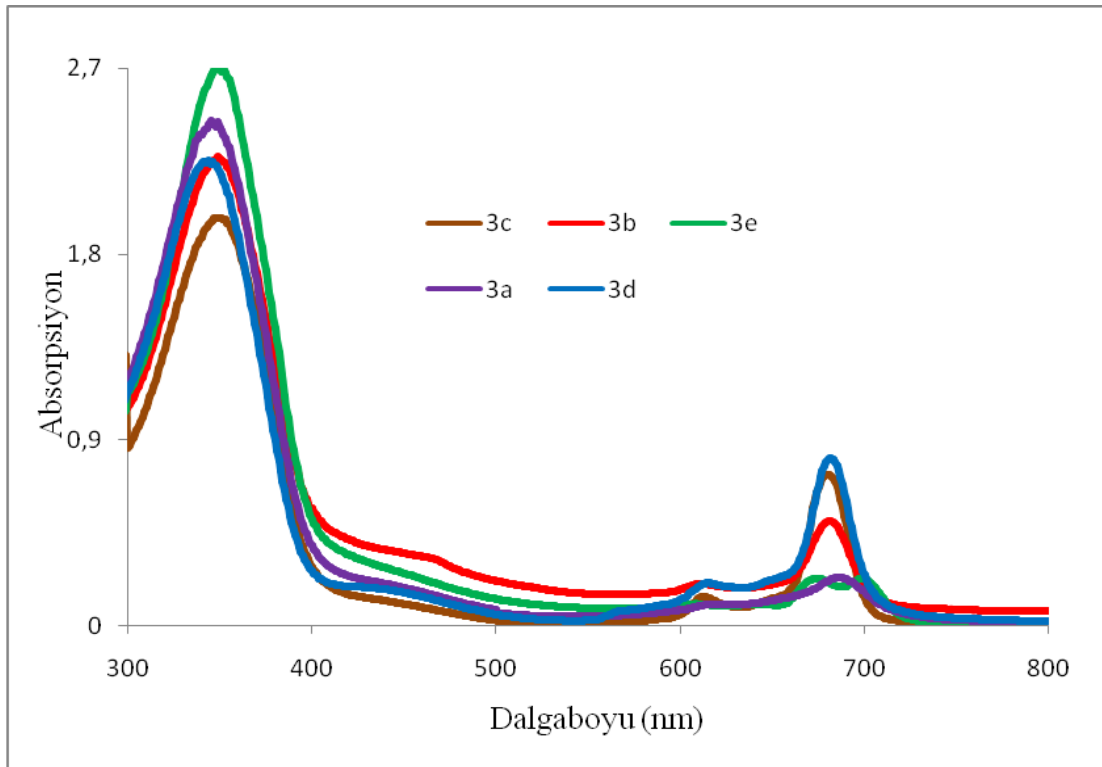
Şekil 88. 3e Numaralı bileşimin FTIR spektrumu



Şekil 89. 3e Numaralı bileşimin UV/Vis spektrumu (DMSO)



Şekil 90. (2a-e) Bileşiklerinin üst üste çakıştırılmış UV/Vis spektrumu (DMSO)

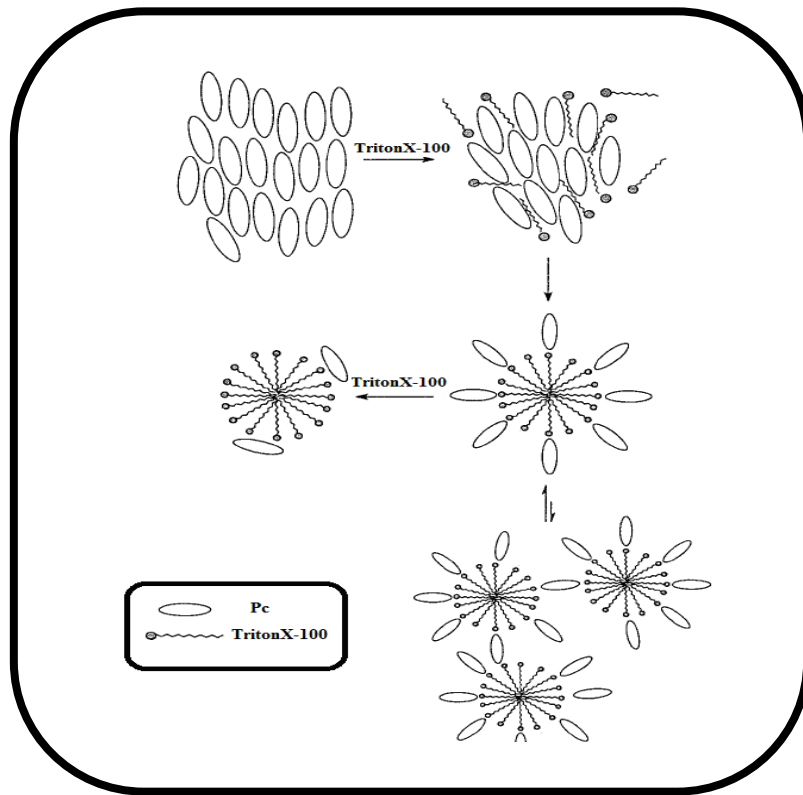


Şekil 91. (3a-e) Bileşiklerinin üst üste çakıştırılmış UV/Vis spektrumu (DMSO)

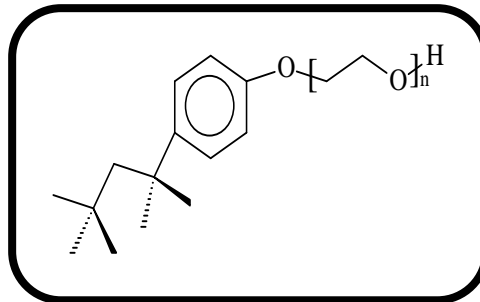


## 2.10. Agregasyon Çalışması ve Bulgular

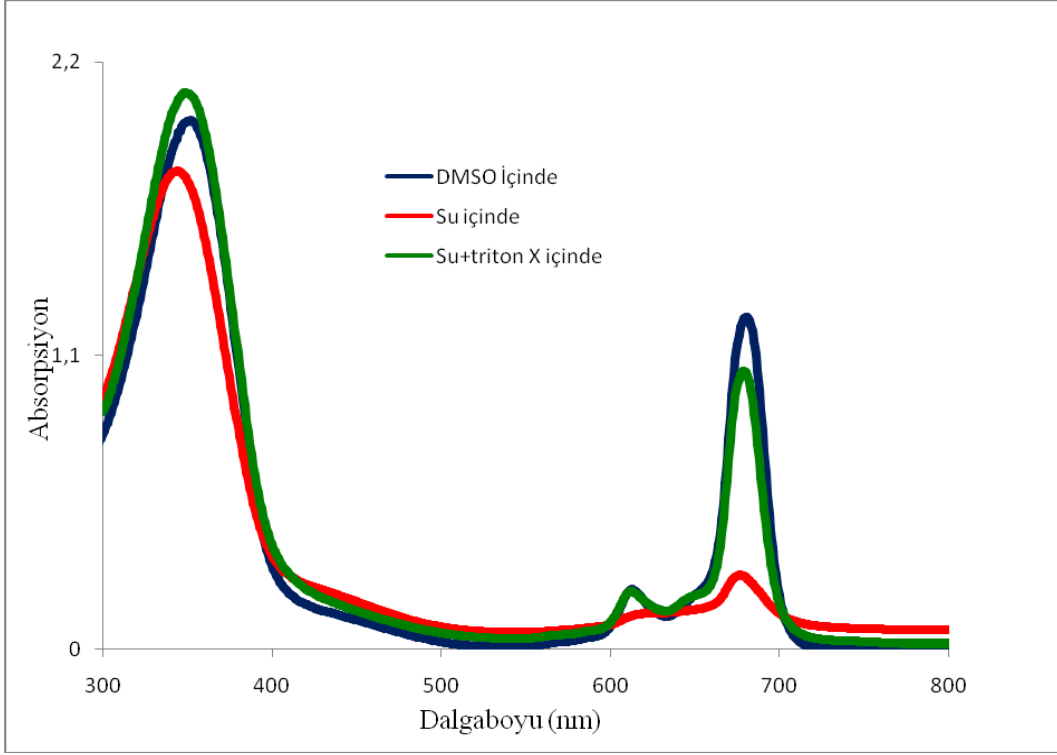
Metalli ve metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinin agregasyon çalışmasında, ftalosiyanın, çözücü polaritesine bağlı olarak agregasyon derecesini anlayabilmek için farklı çözücülerde UV/vis spektrumları alındı. Farklı çözücü olarak su ve DMSO kullanıldı. Triton X-100 sulu çözeltilerde agregasyon kırıcı bir ajan olduğundan sulu çözeltilere, Triton X-100 ilave edildi. Ftalosiyanın bileşiklerinin (**2d-3d**) ve (**2e-3e**) bu üç çözelti içinde UV/vis spektrumları alındı. Ftalosiyanın bileşiklerini agregasyona uğradığının diğer bir kanıtı onların floresans spektroskopisidir. **2d** ve **3d** ftalosiyanın DMSO'daki  $10^{-5}$  M'lık çözeltileri 470 nm'de uyarıldığı zaman iki pik gözlemlendi.



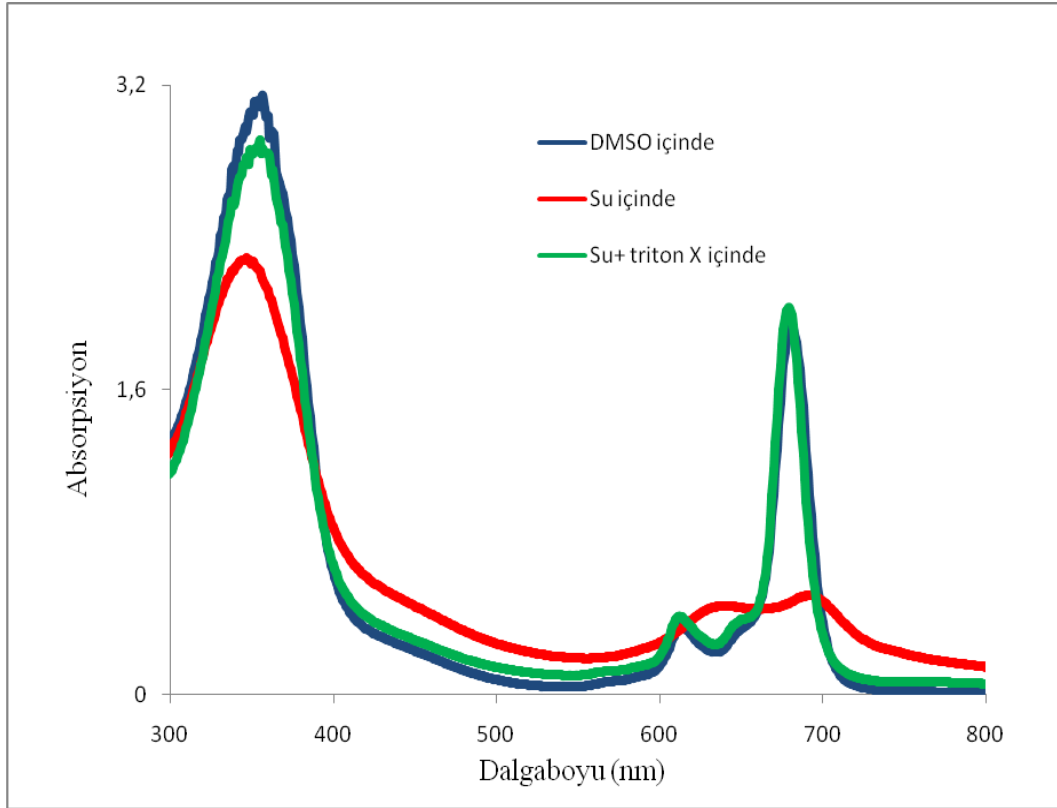
Şekil 92. Triton X-100 agregasyon üzerindeki etkisi



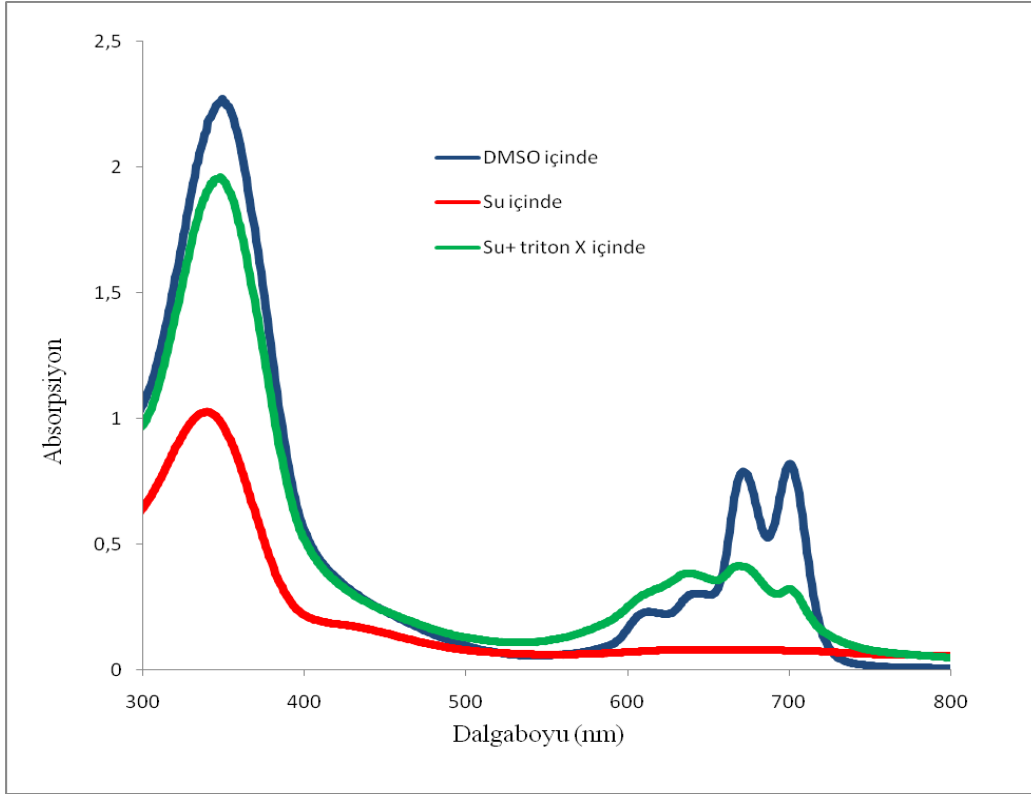
Şekil 93. Triton X-100



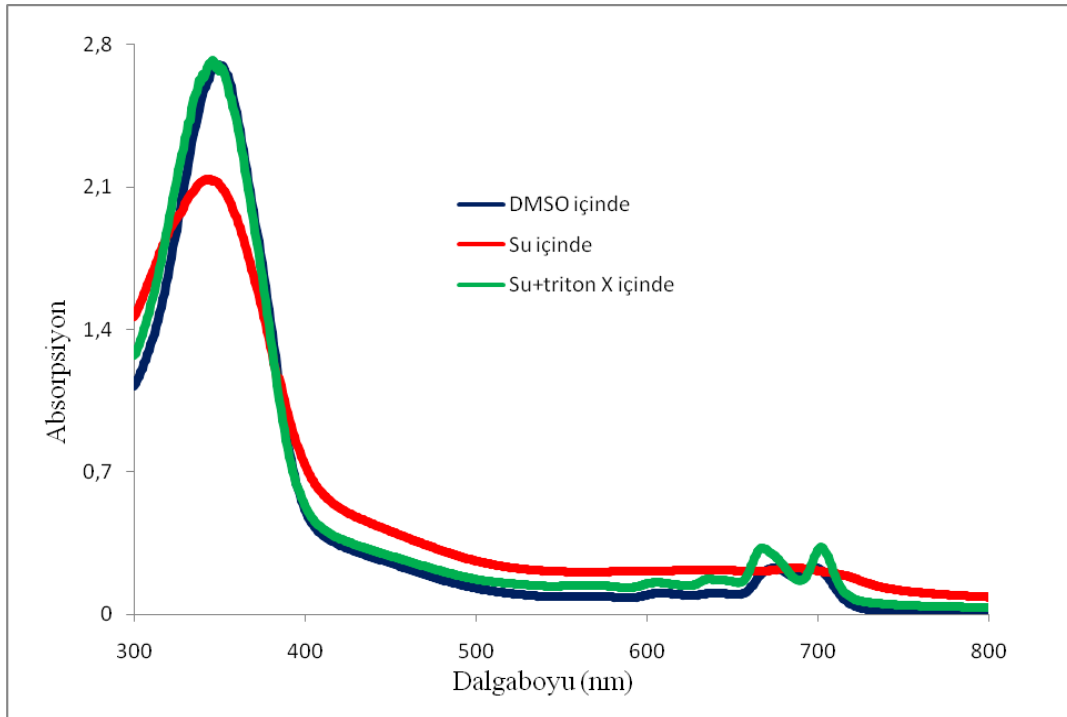
Şekil 94. **2d** Numaralı bileşiğin DMSO, su ve su + triton X'deki UV/Vis Spektrumu



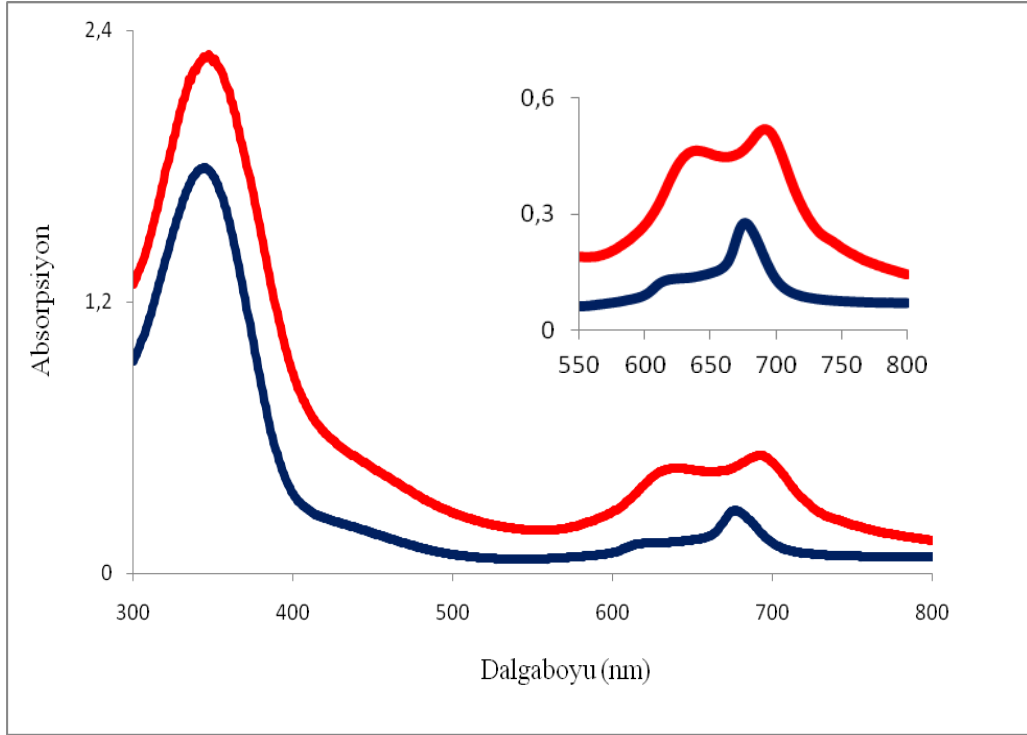
Şekil 95. **3d** Numaralı bileşiğin DMSO, su ve su + triton X'deki UV/Vis Spektrumu



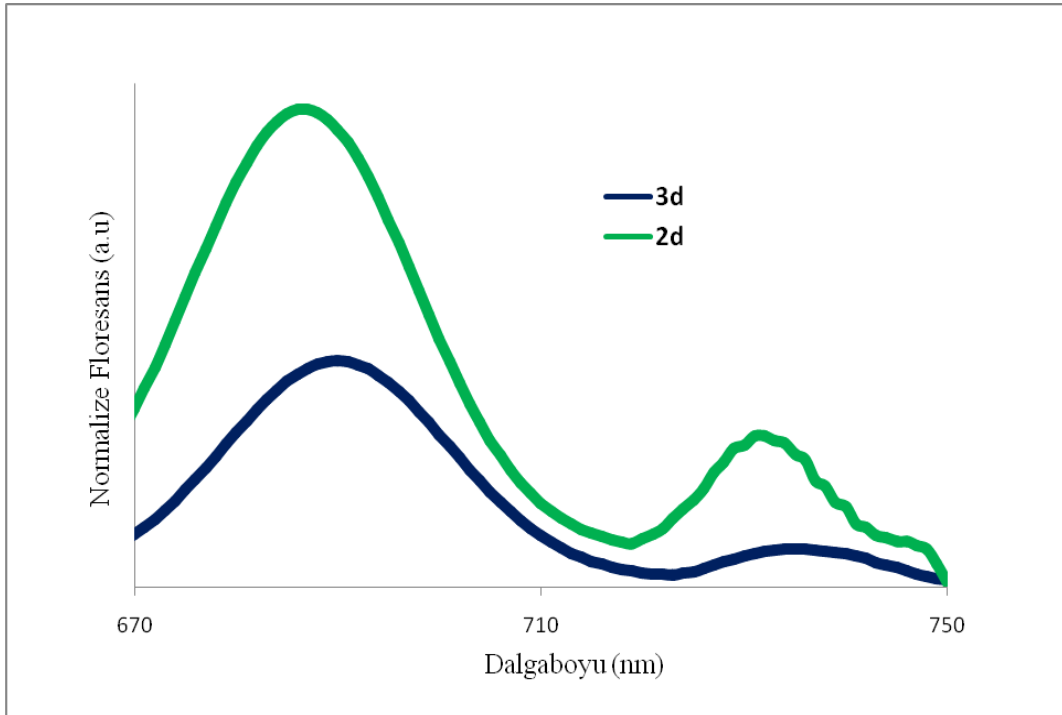
Şekil 96. 2e Numaralı bileşiğin DMSO, su ve su + triton X'deki UV/Vis Spektrumu



Şekil 97. 3e Numaralı bileşiğin DMSO, su ve su + triton X'deki UV/Vis Spektrum



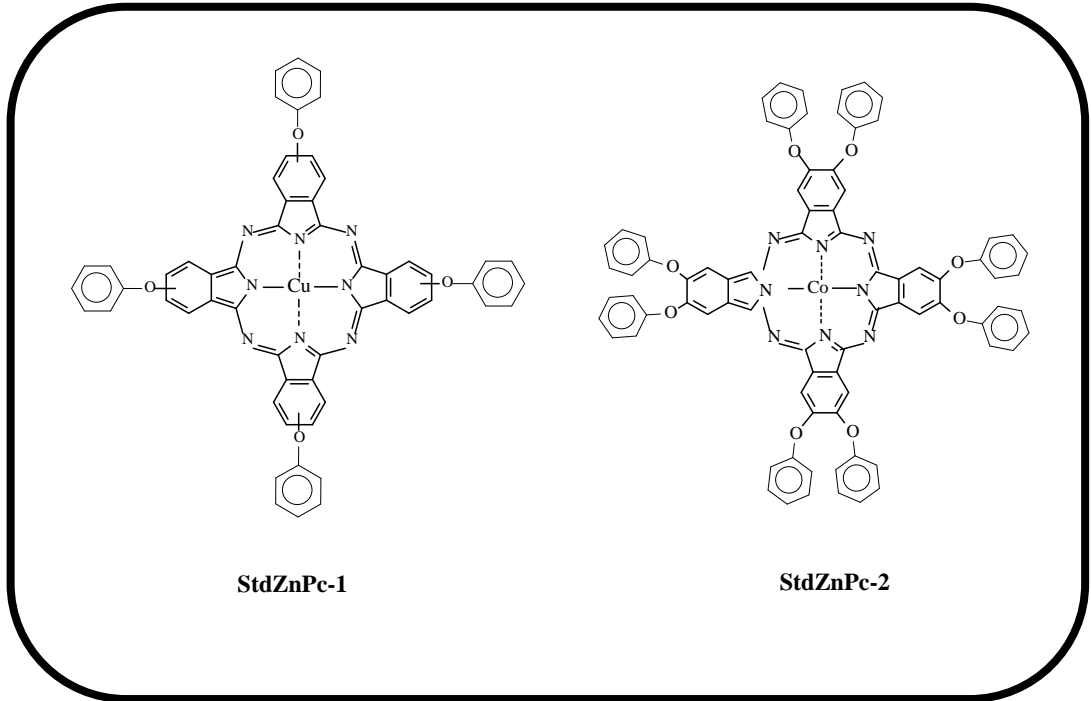
Şekil 98. **2d** ve **3d** Numaralı bileşiklerin UV/vis spektrumu (Su)



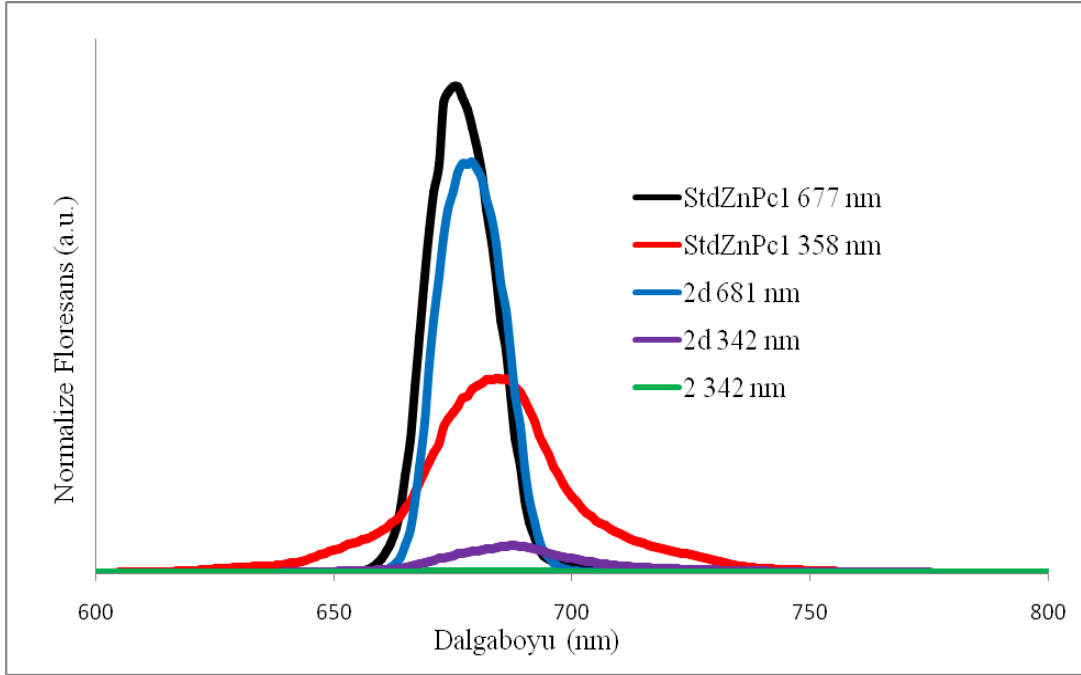
Şekil 99. **2d** ve **3d** Numaralı bileşiklerin emisyon spektrumları (DMSO  $10^{-5}$  M)

## 2.11. Floresans Emisyon Çalışması ve Bulgular

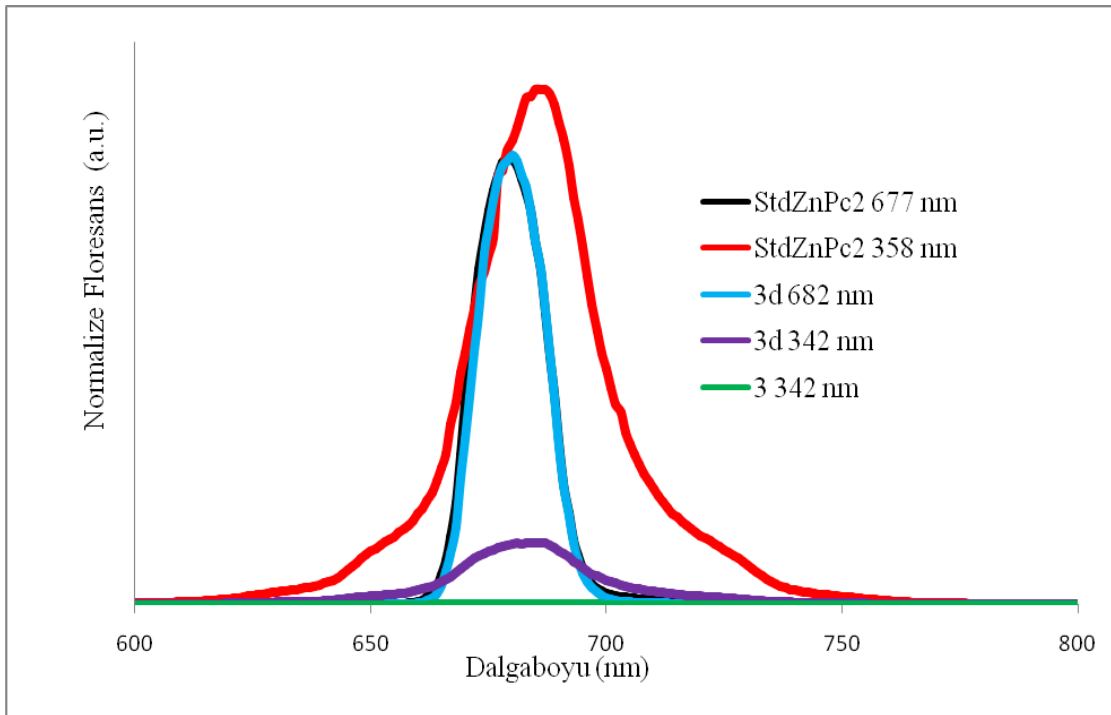
Metalli ftalosiyeninler (**2d** ve **3d**)'nin floresans emisyon spektrumları DMSO çözeltisi içinde araştırıldı. Ftalosiyeninler (**2d** ve **3d**) DMSO hazırlanan  $10^{-6}$  M'lık çözelti içinde floresans çalışması yapıldı. Floresans emisyon spektrumları ftalosiyenin bileşikleri **2d** ve **3d**'nin her ikisi için de maksimum absorpsiyon yaptığı 342 nm'deki B ve 680 nm'deki Q uyarılarak emisyon spektrumları alındı. Azo grubu içeren ftalosiyeninlerde ki azo grubunun emisyon spektrumlarını nasıl etkilediğini araştırmak için standart olarak sentezlenen ftalosiyenin bileşikleri **StdZnPc-1** (Nyokong, 2006) ve **StdZnPc-2** (Nyokong, 2010) onların her ikisi için de maksimum absorpsiyon yaptığı 358 nm'deki Soret-band ve 677 nm'deki Q-band'ında uyarılarak emisyon spektrumları alındı. Ftalosiyeninler (**2d** ve **3d**) DMSO çözelti içinde benzer davranış gösterdi.



Şekil 100. Standart olarak kullanılan Ftalosiyeninler



Şekil 101. **2, 2d** ve Standart ftalosiyanınların emisyon spektrumları



Şekil 102. **3, 3d** ve Standart ftalosiyanınların emisyon spektrumları

### 3. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez çalışması kapsamında 2 tane ftalonitril ve 10 tane de ftalosiyanın bileşiği olmak üzere toplam 12 adet yeni bileşiğin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları FTIR, UV/Vis, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, MS ve elementel analiz verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Tez çalışmasının ilk aşamasında, ftalosiyanınların sentezinde kullanılmak üzere 4-nitroftalonitril bileşiği (Young, 1990) ve 4,5-dikloroftalonitril (Whörle,1993) literatüre uygun şekilde sentezlenmiştir Sübstitüent olarak kullanılan azo boyar madde (**1**) literatürde verildiği şekilde sülfanilik asitin fenol ile etkileştirilmesiyle elde edilmiştir. Sentezlenen azo boyar maddesinin (**1**) spektroskopik verileri literatürle uyum içindedir (Ojala, 1996).

#### 3.1. 4-[(4-hidroksifenil)azo]benzensodyumsülfonat (**1**)

Bileşik **1**, fenol ve sülfanilik asitin azo bileşiklerinin kenetlenme tepkimesi sonucu sentezlenmiştir. Bileşiğin FTIR spektrumu incelendiğinde (**Şekil 41**) 3318 cm<sup>-1</sup>'de geniş (Ar-O-H), 1465 (N=N) ve 1160 (S-O-S) olması sülfanilik asitin fenol ile tepkimeye girdiğini doğrulamaktadır. Bu yapının <sup>1</sup>H-NMR spektrumuna (**Şekil 42**) bakıldığında fenolik OH protonu 10,42 ppm'de ve aromatik protonlar 7.86-6.96 ppm aralığında görülmektedir. Bileşik **1**'in <sup>13</sup>C-NMR spektrumuna (**Şekil 43**) bakıldığında 161,63, 152,35, 149,98, 145,68, 127,13, 125,40, 122,10, 116,47 ppm'de pikler görülmektedir. Bileşik **1** için kütle spektrumunda (**Şekil 44**) 277,04 (M<sup>+</sup>) moleküler iyon piki tespit edilmiştir. Gözlemlenen bu pikin hesaplanan molekül ağırlığı ile uyum içerisinde olduğu tesbit edilmiştir. Tüm spektroskopik verilerin uyum içinde olması Bileşik **1**'in oluştuğunu doğrulamaktadır.

#### 3.2. 4-[(3,4-disiyanofenil)azo] benzensodyumsülfonat (**2**)

Başlangıç maddesi olarak kullanılan ftalonitril bileşiği **2**, azo boyar madde **1** ile 4-nitroftalonitril bileşiğinin Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında DMSO içinde, geri soğutucu atında 60 °C'de 3 gün karıştırıldıktan sonra çözünmemiş inorganik tuzlar süzüldü ve süzüntüye maddeyi çöktürmek için etil alkol ilave edildi. Bileşiğin FTIR spektrumuna bakıldığında (**Şekil 47**) 3318 cm<sup>-1</sup>'de geniş (Ar-O-H) pikinin olmaması ve 2243 cm<sup>-1</sup>'de şiddetli CN bandının ortaya çıkması bileşik **1**'in 4-nitroftalonitril ile tepkimeye girdiğini göstermektedir. Ayrıca 1490 cm<sup>-1</sup>'de azo grubu ve 1192 cm<sup>-1</sup>'de (S-O-S) piklerinin varlığı yapı ile uyum içindedir.

Bu yapının  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (**Şekil 48**) incelendiği zaman 10,42 ppm'de OH protonun kaybolması ve 8,18-7,38 ppm aralığında aromatik protonlar gözlenmiştir. Bileşik **2**'in  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumuna (**Şekil 49**) bakıldığında nitril karbonları 116,32 ve 115,81 ppm de görülmektedir. Bileşik **2** için kütle spektrumunda (**Şekil 50**) 403.09 ( $M^+$ ) moleküler iyon piki tespit edilmiştir. Bulununan pik değerinin hesaplanan molekül ağırlığı ile uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen spektroskopik verilerin uyum içinde olması Bileşik **2**'in oluştuğunu göstermektedir.

### 3.3. 4,5-bis[(4-sodyum sülfonatfenil)azo-4'fenoksi]-1,2-disiyanobenzen (**3**)

Başlangıç maddesi olarak kullanılan ftalonitril bileşiği **3**, azo boyar madde **1** ile 4,5-dikloraftalonitril bileşiğinin  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  varlığında DMSO içinde, geri soğutucu atında 60 °C'de 3 gün karıştırıldıktan sonra çözünmemiş inorganik tuzlar süzüldü ve süzüntüye maddeyi çöktürmek için etil alkol ilave edildi. Bileşiğin FTIR spektrumunda (**Şekil 53**)  $3318\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş (Ar-O-H) pikinin olmaması ve  $2230\text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli CN bandının ortaya çıkması bileşik **1**'in 4,5-dikloraftalonitril ile tepkimeye girdiğini göstermektedir. Ayrıca  $1492\text{ cm}^{-1}$ 'de azo grubu ve  $1192\text{ cm}^{-1}$ 'de (S-O-S) piklerinin varlığı yapı ile uyum içindedir. Bu yapının  $^1\text{H-NMR}$  sonuçlarına (**Şekil 54**) bakıldığı zaman 10,42 ppm'de OH protonu kaybolması ve 8,22-6,77 ppm aralığında aromatik protonlar gözlenmiştir. Bileşik **2**'in  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumuna (**Şekil 55**) bakıldığında nitril karbonları 115,81 ppm de görülmektedir. Bileşik **3** için kütle spektrumunda (**Şekil 56**) 339.06 ( $M^2$ ) moleküler iyon piki tespit edilmiştir. Gözlemlenen bu pikin hesaplanan molekül ağırlığı ile uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen spektroskopik veriler, önerilen yapı ile uyum içerisindedir.

### 3.4. Ftalosiyaninler (**2a-e** ve **3a-e**)

Çeşitli metalleri (Co, Ni, Cu, Zn) içeren metaloftalosiyaninlerin sentezi, bileşik **2**'in ve bileşik **3**'ün gerekli metal tuzlarıyla ( $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) ve birkaç damla DBU ile beraber Amil alkol/ DMF içinde mikrodalgaya maruz bırakılarak gerçekleştirilmiştir. Bileşik **2**'den ve bileşik **3**'den metalsiz ftalosiyanin elde edilmeye çalışıldı. Bunun için hem mikrodalga yardımcı hemde klasik ftalosiyanin sentez yöntemleri kullanıldı ancak mikrodalga yardımcı metalsiz ftalosiyanin elde edilemezken klasik yöntem ile metalsiz ftalosiyanin sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm ftalosiyaninler kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı.



Ftalosiyanın bileşikleri, ftalonitril türevlerinin siklotetramerizasyonu sonucu sentezlenirler. Bunun sonucunda FTIR spektrumlarında var olan şiddetli CN titreşim bandının kaybolması gerekmektedir. Sentezlenen ftalosiyanınların (**2a-e** ve **3a-e**) FTIR spektrumunda  $2243\text{ cm}^{-1}$  deki ve  $2230\text{ cm}^{-1}$  şiddetli CN bandının olmaması ftalonitril bileşiğinin siklotetramerizasyona uğradığını ve ftalosiyanınlarının oluştuğunu göstermektedir.

Bakır ve kobalt içeren ftalosiyanınların paramanyetik olması  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  verilerinin alınmasına engel olmuştur. **2d** ftalosiyanının  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (**Şekil 73**) 8.16-7.28 ppm aralığında, başlangıç maddesi olan **2** numaralı  $^1\text{H-NMR}$  bileşiğinin spektrumuna göre daha yayvan ve geniş pikler içermektedir. Piklerdeki bu genişleme, agregasyon-disagregasyon dengesinin sebep olduğu fiziksel değişmeden dolayıdır ve gerçekten bu tepkimeden elde edilen ürün birbirinden küçük farklılıklar gösteren kimyasal kaymalara sahip olan 4 farklı pozisyonel izomerin bir karışımıdır. **3d** ftalosiyanının  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (**Şekil 86**) 8.16-7.31 ppm aralığında, başlangıç maddesi olan **3** numaralı bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuna göre daha geniş pikler içermektedir fakat aromatik bölgede **2d** ftalosiyanın bileşiğinden daha keskin pikler elde edildi. Bu da okta-sübstitüe ftalosiyanınlerde izomer karışımı oluşmadığının bir göstergesidir. Tetra-sübstitüe ftalosiyanın bileşikleri (**2a-e**)'nin 8 mol ve okta-sübstitüe ftalosiyanın bileşikleri (**3a-e**)'nin 10 mol kristal su bulundurduğu TGA analizi ile tesbit edildi.

Ftalosiyanın bileşiklerinin oluştuğunun en iyi göstergesi onların UV/Vis spektrumlarıdır. Yeni sentezlenen ftalosiyanınların (**2a-e** ve **3a-e**), UV/Vis spektrumları DMSO içinde alınmıştır. Ftalosiyanınların UV/Vis spektrumuna bakıldığında Q ve B bandında iki ayrı pik verdikleri görülmektedir. Bunlar ftalosiyanınların karakteristik pikleridir ve ftalosiyanınların oluştuğunun göstergesidir. Bunlardan biri UV bölgede yaklaşık 350 nm de B bandı, diğeri ise yaklaşık 680 nm Q bandıdır. Metalsiz ftalosiyanınlar  $D_{2h}$  simetrisine sahiptir, bu yüzden metalsiz ftalosiyanınların Q bandı kendi içinde ikiye yarılr. Metalsizftalosiyanınların UV/Vis spektrumu incelendiği zaman yaklaşık olarak 675 ve 700 nm'de iki absorpsiyon piki görülmektedir.

### 3.5. Agregasyon Çalışması

Sülfo grubu içeren ftalosiyanın bileşikleri genellikle çözeltilerinde dimer, trimer veya tetramer gibi yüksek agregasyona uğramış şekilde bulunurlar (Nyokong, 2007). Ftalosiyanınlerdeki agregasyon UV/Vis spektroskopisi kullanılarak kolayca karakterize

edilebilir. Ftalosiyeninler iki veya daha fazla molekülün zincirleri arasındaki elektronik geçişlerden dolayı bir araya toplanırlar. Ftalosiyeninleri oluşturan monomerlerin polarlığına ve merkez atomun yapısına bağlı olarak H ve J adıyla bilinen iki tip agregasyon oluşturmurlar. H agregasyon, ftalosiyenin monomerlerinin yüz yüze toplanmasıyla meydana gelir ve dipol geçişleri ftalosiyenin molekülüne çizgi halinde bağlanır (Haug, 2007). Aksine J agregasyon, ftalosiyenin monomerlerinin yan yana toplanmasıyla oluşur ve dipol geçişler ftalosiyenin merkezine paralel çizgi şeklindedir. Birkaç ftalosiyenin hariç (Pereiro, 2005), hemen hemen bütün ftalosiyeninler J agregasyonu yaparlar. Ftalosiyeninlerdeki J agregasyon monomerik ftalosiyeninler ile karşılaştırıldığında farklı spektroskopik sonuçları ortaya çıkarmaktadır. Ftalosiyeninlerin J agregasyonu yaptığını gösteren verilerden en önemlisi Q bandınının kırmızıya kaymasıdır (Gouterman, 1978). Çinko ftalosiyeninlerdeki J-agregasyon Zn-O koordinatı doğrultusunda oluşur.

Sülfolanma derecesi, izomerik oluşumlar ve merkez metal iyonunun doğası agregasyon oluşumunu etkiler (Nyokong, 2007). Bu yüzden tez çalışmasında çinko ftalosiyeninler (**2d**, **3d**) ve metalsiz ftalosiyeninlerin (**2e**, **3e**) farklı çözücülerde agregasyon davranışları incelendi.

Sudaki agregasyon lipofilitenin artmasıyla artar (Edrei, 1998), bu nedenle çözelti içinde daha az sülfolanmış fraksiyonların yaygınlığı agregasyonu arttırması beklenmektedir. Metalli ftalosiyeninlerin (**2d ve 3d**) sudaki çözeltilerinde Q absorpsiyon bantları ( **Şekil 41**) sırasıyla 614, 676 nm ve 636, 692 nm'dir. Bu Q bant absorpsiyon değerlerinden (**3d**) bileşiğinin bileşik (**2d**)'den daha fazla agregasyona uğradığı gözlenmiştir. Sülfolanma derecesi artmasına karşılık agregasyonda düşme olması beklenmesine rağmen agregasyonda artış olmasının sebebi bileşik 3d'nin süstitüsyon sayısının fazla olması ve çevresinin daha kalabalık olması olarak yorumlanmaktadır (Tuncel, 2011).

Metalliftalosiyeninler (**2d ve 3d**)'nin sudaki absorpsiyon spektrumları (**Şekil 101**) ftalosiyeninlerin J-agregasyona uğradığını göstermektedir. Triton X-100 moleküllerin arasına girme özelliğine sahip olduğundan agregasyonu önleyici bir bileşik olarak bilinmektedir. Metalliftalosiyeninler (**2d ve 3d**)'nin sudaki çözeltilerine Triton X-100 (0,1 ml) eklendiğinde alınan UV/vis spektrumlarında keskin Q bandı absorpsiyon piklerinin varlığı Triton X-100'ün su içindeki agregasyonu kırdığı gözlenmiştir.

DMSO agregasyon önleyici olarak bilinen bir çözücüdür (Wrobel, 1998), yüksek verici sayısına sahip olmasından dolayı merkez metal atomuna koordine olarak ftalosiyenin bileşiklerinin agregasyona uğramasını önler (Tran-Thi, 1989). Bileşik (**2d**, **3d**)'nin DMSO

içindeki UV/Vis spektrumları alındığında görülen keskin Q absorpsiyon bantları ftalosiyanın moleküllerinin daha az agregasyona uğradıklarını göstermektedir (**Şekil 97-98**).

Ftalosiyanın bileşiği **3d**'nin bileşik **2d** den daha fazla agregasyona uğradığının diğer bir göstergesi onların floresans spektrumlarıdır. Metaliftalosiyanınlar (**2d** ve **3d**)'nin DMSO'daki  $10^{-5}$  M'lık çözeltileri 470 nm'de uyarıldığında iki emisyon piki gözlemlendi. Gözlenen bu emisyon pikleri; **2d** için 687 ve 732 nm **3d** için 690 ve 735 nm'dir. (**Şekil 102**) Metaliftalosiyanınlar (**2d** ve **3d**)'nin emisyon spektrumuna bakıldığında  $S_1 \rightarrow S_0$  elektron geçişinden meydana gelen 692 nm 'deki pik baskındır. Bu pik  $\pi$ -konjugasyonundan dolayı yayvanlaşmış ve önemli derecede kırmızıya kaymıştır. Yaklaşık olarak 735 nm'deki ikinci emisyon piki ftalosiyanın bileşikleri **2d** ve **3d**'de J-agregasyon olduğunun göstermektedir (Chen, 2008). Ftalosiyanın bileşiği **3d**'nin floresans emisyon pik şiddetinde, ftalosiyanın bileşiği **2d**'ye göre %30 bir azalma gözlenmektedir. Ayrıca ftalosiyanın bileşiği **3d**'nin 735 nm'deki emisyon pikinde fark edilebilir derece bir azalma göstermiştir.

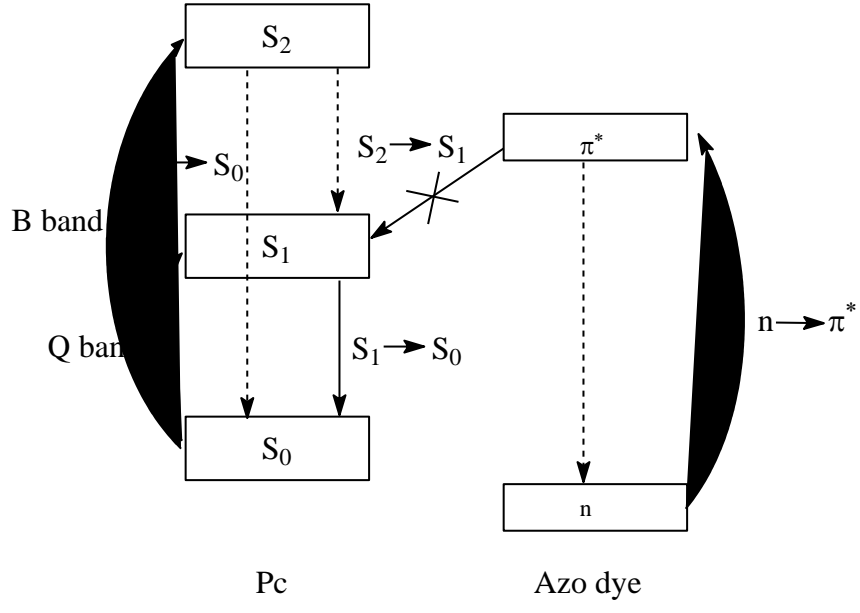
Metalsiz ftalosiyanınların (**2e** ve **3e**) sudaki çözeltilerinde Q absorpsiyon bant değerleri ( **Şekil 99-100**) sırasıyla 673, 700 nm ve 675, 700 nm'dir. Bu Q bant absorpsiyon değerlerinden (**3e**) bileşiğinin bileşik (**2e**)'den daha fazla agregasyona uğradığı gözlenmiştir. Metalsizftalosiyanınlar (**2d** ve **3d**)'nin sudaki çözeltilerine Triton X-100 (0,1 ml) eklendiğinde alınan UV/vis spektrumlarında keskin Q bantı absorpsiyon piklerinin varlığı Triton X-100'ün su içindeki agregasyonu kırdığı gözlenmiştir.

Metalsizftalosiyanınların (**2e**, **3e**)'nin DMSO içindeki UV/Vis spektrumları alındığında görülen keskin Q absorpsiyon bantları ftalosiyanın moleküllerinin daha az agregasyona uğradıklarını göstermektedir (**Şekil 99-100**).

### 3.6. Floresans Çalışması

Fotodinamik Terapi ve güneş pilleri üretimi gibi yüksek teknolojik uygulamalar için metalliftalosiyanın bileşiklerinin floresans emisyon değerleri önemlidir. Azo grubu içeren ftalosiyanınlarda azo grubu ve ftalosiyanın halkası arasındaki molekül içi elektron transferi floresans spektroskopisi kullanılarak açıklanmıştır (Liu, 2010).  $\pi^* \rightarrow n$  elektronik geçişi orbital örtüşme yasaklı geçişi olduğundan (Lakowicz, 2006)  $\pi^*$  orbitalindeki elektronlar deaktivasyon yolu olarak en yakın enerji seviyesi olan ftalosiyanın halkasının  $S_1$  enerji seviyesini kullanır. Sonuç olarak azo grubu içeren ftalosiyanınları azo grubunun absorpsiyon yaptığı dalga boyunda uyardığımızda elektronların deaktivasyon yolu sadece  $\pi^* \rightarrow S_1$  elektron geçişiyle gerçekleşir ve floresans emisyon spektrumunda baskın olan

$S_1 \rightarrow S_0$  floresans emisyon şiddetinin artmasına sebep olur (Liu, 2010). Metalliftalosiyenin bileşikleri (**2d ve 3d**)'nin floresans emisyon spektrumları DMSO çözeltilisi içinde incelendi. Ftalonitril bileşikleri (**2 ve 3**), **StdZnPc-1** ve **StdZnPc-2** referans madde olarak kullanıldı. Ftalosiyenin bileşikleri (**2d ve 3d**) maksimum absorpsiyon yaptıkları  $S_0 \rightarrow S_1$  (Q-band) and ftalonitril bileşikleri **2** ve **3** ise maksimum absorpsiyon yaptıkları  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelen dalga boylarında uyarıldılar. Şekil **104** ve **105**'de floresans emisyon spektrumları görülmektedir. 600 ve 700 nm arasındaki floresans emisyon pikleri  $S_1 \rightarrow S_0$  elektronik geçişlerden kaynaklanmaktadır. **StdZnPc-1 ve StdZnPc-2**'nin maksimum absorpsiyon yaptıkları Q-bandı dalga boyu (677 nm) uyarıldıkları zaman, spektrumda yaklaşık 670 nm ve 680 nm de şiddetli  $S_1 \rightarrow S_0$  geçişleri gözlemlendi. Ftalosiyenin bileşikleri **2d** ve **3d** maksimum absorpsiyon yaptıkları Q-bandı dalga boyu (680 and 681 nm) sırası ile uyarıldıklarında, ftalosiyenin bileşiği **3d**'nin floresans spektrumuna bakıldığında emisyon şiddetinin **StdZnPc-2**'ye göre hemen hemen eşit olduğu gözlemlenirken, ftalosiyenin bileşiği **2d**'nin floresans emisyon şiddetinin **StdZnPc-1**'ye göre daha düşük olduğu tesbit edilmiştir. Bu sonuç ftalosiyeninlerin Q bandı dalga boyunda uyarıldıklarında, ftalosiyeninden substitue gruplara neredeyse hiç veya çok az miktarda elektronun transfer olduğunu göstermektedir. **StdZnPc-1 ve StdZnPc-2**'nin maksimum absorpsiyon yaptıkları Soret-band dalga boyu (358 nm) uyarıldıkları zaman, floresans spektrumlarında 684 nm ve 685 nm civarında şiddetli  $S_1 \rightarrow S_0$  geçişleri gözlemlendi. Gözlemlenen bu pikin sebebi  $S_2$  uyarılmış safhasındaki elektronların bir kısmının  $S_1$  safhasına geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir. StdZnPc-2 deki  $S_1 \rightarrow S_0$  emisyon şiddetinin StdZnPc-1 e göre daha büyük olmasının sebebi substitüsyon sayının fazla olması olarak yorumlanabilir. Ftalosiyenin bileşikleri **2d** ve **3d** maksimum absorpsiyon yaptığı Soret-bandı dalga boyu (342 nm) sırası ile uyarıldıklarında floresans emisyon şiddetlerinin **StdZnPc-2** ve **StdZnPc-1**'ye ye çok düşük olduğu tesbit edilmiştir. Bu sonuçlar, substitüent olarak bulunan azo gruplarının ftalosiyeninlerin floresans emisyon şiddetlerini düşürdüğünü göstermektedir (Ünal 2008), çünkü böyle bir sistemde daha düşük olan  $n \rightarrow \pi^*$  geçişi vardır. Bu geçişin floresans özelliğiye  $n \rightarrow \pi^*$  geçişinkine göre çok daha zayıftır. Bağ yapmamış elektron çiftleri düşük enerjili ışık fotonlarıyla molekül yapısını bozmadan bir üst enerji seviyesine uyarılabilir.



Şekil 103. Ftalosiyenin ve azo grup arasındaki enerji diyagramı

#### 4. ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında literatürde ilk kez azo boyası içeren ve suda çözünebilen ftalosiyanın mikrodalga yardımcı sentezi, karakterizasyonu ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen azo ftalonitril (2), (3) ve ftalosiyanın bileşikleri (2a-e ve 3a-e) daha önceden literatürde var olmayan orjinal bileşiklerdir.

Elde edilen tüm bileşikler çeşitli saflaştırma yöntemleri kullanılarak saflaştırılmış ve açık yapıları FTIR, UV/Vis, MS, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopileri ve elemental analiz verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen spektroskopik veriler önerilen yapılarla uyum içerisindedir.

Metalli ftalosiyanın sentezi mikrodalga yardımcı sentez metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemin kimyasal sentezlerde kullanılması klasik yöntemlere nazaran yöntemin sağlamış olduğu kısa sürede reaksiyon oluşumu ve yüksek verim alma avantajları sayesinde kullanımı hızla artmaktadır. Metalsiz ftalosiyanın geleneksel yöntem kullanılarak sentezlenmiştir.

Ftalosiyanın bileşiklerinin agregasyon ve floresans özellikleri incelendi. Yapılan agregasyon çalışmalarında elde edilen veriler okta süstitüe ftalosiyanın bileşiklerinin tetra süstitüe ftalosiyanın bileşiklerinden daha fazla agregasyona uğradığını göstermektedir. Elde edilen floresans spektrum verileri azo grubu içeren süstitüentlerin ftalosiyanın bileşiklerinin floresans emisyon şiddetini düşürdüğünü göstermektedir.

Azo grubu ihtiva eden ve suda çözünebilen ftalosiyanın hakkındaki bu tez ilerde yapılacak araştırmalara öncü olacak çalışmalardandır. Farklı azo boyar maddelerin substituent olarak kullanılması ile yaygın çözücülerde ve suda daha iyi çözünen ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilip bu bileşiklerin çeşitli fiziksel, biyolojik ve tıbbi özellikleri incelenebilir. Monomerik yapıda olan ftalosiyanın bileşiklerinin yanında polimerik yapıda olan azo grupları içeren ftalosiyanın bileşikleri de sentezlenip çeşitli özellikleri incelenebilir.

## 5. KAYNAKLAR

- Achar BN, Fohlen GM and Parker JA. 1983. A new solid-phase polymerization-metal phthalocyanine sheet polymers. Journal of Polymer Science, 21: 589-597
- Ahsen V, Tuncel S, Dumoulin F, Gailer j, Sooriyaarachchi M, Devrim Atilla, D. Durmus M, Bouchu D, Savoie H and Boyled RW. 2011. Set of highly water-soluble tetraethyleneglycol-substituted Zn(II) phthalocyanines: synthesis, photochemical and photophysical properties, interaction with plasma proteins and invitro phototoxicity, Dalton Transactions, 40: 4067.
- Allen CM, Langlois R, Sharman WM, La Madeleine C and van Lier JE. 2002. Photodynamic properties of amphiphilic derivatives of aluminum tetrasulfophthalocyanine, Photochemistry and Photobiology, 76: 208-216.
- Arslan S. 2008. New Water-Sluble Phthalocyanines: Synthesis, Electrochemistry, and In-Situ Spectroelectrochemistry. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.
- Barret P, Dent CE and Linstead RR. 1936. Phthalocyanines Part: VII, Phthalocyanines as a Co-Ordinating Group. A General Investigation of the Metallic Derivatives. Journal of Chemistry Society, 1719-1736.
- Barrett PA, Bradbrook EF, Dent CE and Linstead RPJ. 1939. Phthalocyanines and related compounds. Part XVI. The halogenation of phthalocyanines. Journal of Chemistry Society 1820-1828.
- Berezin BD. 1981. Coordination Compound of Porphyrins and Phthalocyanines. Willey Chichester.
- Bozdoğan Ş. 2006. Dispers Orange 13'ten Çıkararak Sübstütüe Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Özelliklerinin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Marmara üniversitesi, İstanbul.
- Braun A and Tcherniac T. 1907. Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthlamid. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 40: 2709-2714.
- Chen Z, Zhong C, Zhang Z, Li Z, Niu L, Bin Y and Zhang F. 2008. Photoresponsive J-Aggregation behavior of a novel azobenzene-phthalocyanine dyad and its third-order optical nonlinearity. Journal of Physics Chemistry, 112: 7387-7394.
- 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: 1-14.

- Darwent JR, Harriman A, Porter G and Richoux MC. 1982. Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen., Coordination Chemistry Reviews, 44:83-126.
- Darwent JR. 1980. Photo-reduction of methylviologen in micellar solutions sensitized by zinc phthalocyanine, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 17: 805-807.
- De Cian A, Moussavi M, Fischer J and Weiss R. 1985. Synthesis, structure, and spectroscopic and magnetic properties of lutetium(III) phthalocyanine derivatives:  $\text{LuPc}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and  $[\text{LuPc}(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ . Inorganic Chemistry 24: 3162-3167.
- Dumoulin F, Durmuş M, Ahsen V and Nyokong T. 2010. Synthetic pathways to water-soluble phthalocyanines and close analogs Coordination Chemistry Reviews, 254: 2792-2847.
- Edrei R, Gottfried V, Van Lier JE and Kimel S. 1998. Sulfonated phthalocyanines: Photophysical properties, in vitro cell uptake and structure-activity relationships. J Porphyrin Phthalocyanines, 3: 191-199
- Gouterman M. 1961. Spectra of porphyrins, Journal of Molecular Spectroscopy, 6: 138.
- Gouterman M. The Porphyrins (In : Dolphin, D ed), Vol. III Academic Press NY 1978: 1-16.
- Gouterman, M., 1959. Study of the effects of substitution on the absorption spectra of porphyrin. Journal of Chemical Physics, 30: 1139-1161.
- Henderson W and Dougherty TJ. 1984. Porphyrin Localisation and Treatment of Tumours, Doiron DR and Gomer CJ. Eds. Liss A.L. (Inc.), New York.
- Huang X, Zhao F, Li Z, Tang Y, Zhang F and Tung C. 2007. Self-Assembled Nanowire Networks of Aryloxy Zinc Phthalocyanines Based on Zn-O, Coordination American Chemical Society, 23: 5167-5172
- Hush NS and Woolsey IS. 1971. Electronic absorption spectra of phthalocyanine monomers and dimers. Molecular Physics, 21: 465.
- Kahveci B, Şaşmaz S, Özil M, Kantar C, Koşar B ve Büyükgüngör O. 2006. Synthesis and Properties of Triazol-5-one Substituted Phthalocyanines by Microwave Irradiation, Turkish Journal of Chemistry, 30: 681-689.
- Kantar C, Akdemir N, Açar E, Ocak N ve Şaşmaz S. 2008. Microwave-assisted synthesis and characterization of differently substituted phthalocyanines containing 3,5 dimethoxyphenol and octanethiol moieties, Dyes and Pigments, 76: 7-12.
- Kantar C, Mert F ve Şaşmaz S. 2011. Microwave-assisted synthesis and characterization of phthalocyanines substituted with azo compound containing eugenol moiety, Journal of Organometallic Chemistry, 696: 3006-3010



- Kantekin H ve Büyüklüoğlu Z. 2011. Synthesis and spectroscopic properties of a series of octacationic water-soluble phthalocyanines, Synthetic Metals, 161:943-948.
- Kasha M, Rawls HR and El-Bayoumi MA. 1965. The exciton modal in molecular spectroscopy. Pure Appl Chem, 11: 371-392.
- Komatsu T, Ohta K, Fujimoto T and Yamamoto I. 1994. Chromic materials. Part 1.- Liquid-crystalline behaviour and electrochromism in bis(octakis-n-alkylphthalocyaninato)lutetium(III) complexes. Journal of Materials Chemistry, 4: 533-537.
- Koray AR, Ahsen V and Bekaroğlu Ö. 1986. Preparation of a novel, soluble copper phthalocyanine with crown-ether moieties. Journal Of The American Chemical Society, Chemical Communications 127: 932-933.
- Lakowicz JR. Principles of Fluorescence Spectroscopy, third ed, Springer, Singapore, 2006.
- Leznoff CC and Lever ABP, Eds. 1996. Phthalocyanines, Properties and Applications, VCH. Publishers, New York, vol.1 1989, vol.2 1993, vol.3 1993, vol.4
- Leznoff CC and Lever ABP. 1989. Phthalocyanines Properties and Applications. VCH, Weinheim, Germany, 21-67.
- Leznoff CC and Lever ABP. Eds. 1993. Phthalocyanines: Properties and Applications Vol.3, New York, USA.
- Liu Y, Lin H, Li X, Li J and Nan H. 2010. Photoinduced electron transfer in panchromatic zinc-azobenzene dyad, Inorganic Chemistry Communications, 13: 187-190.
- Lutsenko OG, Kulinich VP, Shaposhnikov GP, Lyubomtsev AV and Russ. 2004. Synthesis and study of carboxysulfo derivatives of phthalic acid and octasubstituted metal phthalocyanines based thereon. Journal of General Chemistry, 74: 286.
- Moser FH and Thomas AL. 1963. Phthalocyanines Compounds, Chapman and Reinhold Publishing Cor, New York.
- Moser FH and Thomas AL. 1983. The Phthalocyanines vol.1 Properties the Phthalocyanine, vol.2, Manufacturing and Applications Florida CRC Pres Inc.
- Moser FH and Thomas AL. 1983. The Phthalocyanines, Manufacture and Applications Vol II. CRC, Florida.
- Moussavi M, De Cian A, Fischer J and Weiss R. 1988. Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine, Inorganic Chemistry, 27: 1287-1291.

- Nyokong T and Ogunbayo T.B. 2010. Photophysical and photochemical properties of Ni(II), Pd(II) and Pt(II) aryloxo and alkythio derivatised phthalocyanine, *Molecular Structure*, 973: 96-103.
- Nyokong T and Tau P. 2006. Synthesis and electrochemical characterisation tetra-substituted oxo(phthalocyaninato) titanium(IV) complexe, *Polyhedron*, 25: 1802-1810.
- Nyokong T. 2007. Effects of substituents on the photochemical and photophysical properties of main group metal phthalocyanines. *Coordination Chemistry Reviews* 251: 1707-1722.
- Ojala WH, Sudbeck EA, Lu LK, Richardson TI, Lovrien RE ve Gleason WB. 1996. Complexes of lysine, histidine, and arginine with sulfonated azo dyes: glycosaminoglycans by proteins, *Journal of the American Chemical Society*, 118: 2131.
- Özil M, Açar E, Şaşmaz S, Kahveci B, Akdemir N ve Gümrükçüoğlu IE. 2007. Microwave-assisted synthesis and characterization of the monomeric phthalocyanines containing naphthalene-amide group moieties and the polymeric phthalocyanines containing oxa-aza bridge. *Dyes and Pigment*, 75: 732-740.
- Pereira MR, Ferreira JA and Hungerford G. 2005. Preferential formation of mixed dimers in aluminium containing porphyrin-phthalocyanine systems: A photophysical study, *Chemical Physics Letters*, 406: 360-365.
- Reddi E and Jori G. 1988. Steady-state and time-resolved spectroscopic studies of photodynamic sensitizers-porphyrins and phthalocyanines. *Rev Chemical Intermediates*, 10: 241-268.
- Shishkin VN, Kudrik EV and Shaposhnikov GP and Russ J. 2005. Synthesis and some properties of transition metal complexes with octa(sulfophenyl)tetrapyrazinoporphyrazine, *Coordination Chemistry* 31: 516-520.
- Thomas AL. 1990. Phthalocyanine Research and Applications. *CRC Pres*, Boca Raton, Florida.
- Tran-Thi TH, Palacin H, Clergeot B. 1989. Photogeneration of transient charge carriers in an alternate porphyrin-phthalocyanine Langmuir-Bladget film. *Chemical Physics Letters* 157: 92-96.
- USA Patent Numbers, 3489741, 3133050, 3637646, 5302708.
- Ünal M. 2008. Bazı Benzimidazol Türevlerinin florimetrik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Konya.
- Weber JH and Busch DH. 1995. Complexes Derived from Strong Field Ligands. XIX. Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4,4',4'',4'''-Tetrasulfophthalocyanine. *Inorganic Chemistry*, 4: 469.

- Whörle D, Eskes M, Shigera K and Yamada A. 1993. A Simple Synthesis of 4,5 disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octa substituted Phthalocyanines, 194-196.
- Wrobel D, Hanyz I, Bartowiak R, and Ion RM. 1998. Fluorescence and Time-Resolved Delayed Luminescence of Porphyrins in Organic Solvents and Polymer Matrices, Journal of Fluorescence, 8: 191-198.
- Yang YC, Ward JR and Seiders R P. 1985. Dimerization of cobalt(II) tetrasulfonated phthalocyanine in water and aqueous alcoholic solutions. Inorganic Chemistry 24: 1765-1766.
- Young J and Onyebuagu W. 1990. Synthesis and Characterization of Disubstituted Phthalocyanines. Journal of Organometallic Chemistry, 55: 2155-2159.
- Zhou Z, Josse F, Göpel W, Öztürk ZZ and 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).

## ÖZGEÇMİŞ

- 1987 yılında Samsun'da doğdum.
- 2003 yılında Terme Lisesi'nden mezun oldum.
- 2009 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldum.
- 2009 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya Programı'nda Yüksek Lisans'a başladım.

