

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Ag⁺ Pd⁺² GİBİ AĞIR METALLERLE DUYARLI
FTALOSİYANİNLERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU ve
SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Melike SEVİM

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet KANDAZ

Temmuz 2013

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ag⁺ Pd⁺² GİBİ AĞIR METALLERLE DUYARLI
FTALOSİYANİNLERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU ve
SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Melike SEVİM

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 16 / 07/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Mehmet KANDAZ

Jüri Başkanı


Prof. Dr. İbrahim OKUR

Üye


Doç. Dr. M. Nilüfer
YARAŞIR

Üye

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında danışmanım olan ve bana her türlü desteği vererek çalışmalarım sırasında yol gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet KANDAZ' a, katkılarından dolayı en içten minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans eğitimim sırasında her türlü imkanı sağlayan Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Mustafa Şahin DÜNDAR'a ve tüm öğretim görevlilerimize en içten dileklerle şükranlarımı sunarım.

Bilgilerinden ve tecrübelerinden istifade ettiğim, değerli hocam Doç. Dr. M. Nilüfer YARAŞIR' a, çalışmamın deneysel kısmında yol gösteren ve yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Dr. Armağan GÜNSEL' e ve Uzman Dr. Ahmet T. BİLGİÇLİ' ye ayrı ayrı teşekkür ederim.

Ayrıca tüm hayatım boyunca benden her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları Komisyon Başkanlığı tarafından 2012.50.01.066 numaralı proje ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY	xi

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM 2.

GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ftalosiyanın Keşfi ve Yapısının Aydınlatılması	3
2.2. Ftalosiyanın Adlandırılması	6
2.3. Ftalosiyanın Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	8
2.3.1. Ftalosiyanın kimyasal özellikleri	8
2.3.2. Ftalosiyanın fiziksel özellikleri	9
2.3.3. Ftalosiyanın spektral özellikleri	13
2.3.4. Ftalosiyanın IR Spektrumları.....	15
2.3.5. ¹ H NMR spektrumları	15
2.4. Ftalosiyanın Sentezi	15
2.4.1. Sübstitüe olmamış ftalosiyanın sentezi	15
2.4.1.1. Metalsiz ftalosiyanın (H ₂ Pc) sentezi	15
2.4.1.2. Metalli ftalosiyanın (MPc) sentezi	17
2.4.2. Sübstitüe edilmiş ftalosiyanın sentezi	19

2.4.2.1. Eksenel olarak süstitüe ftalosiyeninler	19
2.4.2.2. Benzosüstitüe ftalosiyeninlerin sentezi	21
2.4.2.3. Tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin sentezi	22
2.4.2.4. Oktasüstitüe ftalosiyeninlerin sentezi	27
2.5. Ftalosiyeninlerin Oluşum Mekanizması	31
2.6. Ftalosiyeninlerde Agregasyon.....	31
2.7. Ftalosiyenin Saflaştırma Yöntemleri	35
BÖLÜM 3.	
DENEYSEL KISIM.....	38
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	38
3.1.1 Kullanılan malzemeler	38
3.1.2 Kullanılan cihazlar	38
3.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi	38
3.2.1. 4,5-Bis(2,3-dihidroksipropiltiyo)ftalonitril (2a)'nın sentezi.....	38
3.2.2. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{2,3-dihidroksipropiltiyo)-Bakır (II) Ftalosiyenin (3a)'nın Sentezi	40
3.2.3. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{2,3-dihidroksipropiltiyo)-Kobalt(II) Ftalosiyenin (4a)'nın Sentezi	40
3.2.4. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{2,3dihidroksipropiltiyo)Mangan(III) Ftalosiyenin (5a)'nın Sentezi	41
3.2.5. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{2,3-dihidroksipropiltiyo)Kurşun(II) Ftalosiyenin (6a)'nın Sentezi	42
BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	46
4.1. 4,5-Bis(2,3-dihidroksipropiltiyo)ftalonitril (2a).....	49
4.2. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{2,3-dihidroksipropiltiyo)-bakır(II) ftalosiyenin (3a)	50

4.3. 2,3,7,8,12,13,17,18–oktakis{2,3-dihidroksipropiltiyo)–kobalt(II) ftalosiyanin (4a)	50
4.4. 2,3,7,8,12,13,17,18–oktakis{2,3-dihidroksipropiltiyo)- mangan(III) ftalosiyanin (5a)	50
4.5. 2,3,7,8,12,13,17,18–oktakis{2,3-dihidroksipropiltiyo)- kurşun(II) ftalosiyanin (6a)	51
KAYNAKLAR	52
EKLER.....	55
ÖZGEÇMİŞ	59

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Pc	: Ftalosiyenin
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
NPc	: Naftaloftalosiyenin
Nc	: Naftalosiyenin
DMF	: Dimetilformamid
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undeka-7-ene
DBN	: 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
UV /Vis	: Morötesi /Görünür
Å	: Angstrom
TLC	: Thin Layer Chromatography
Op	: Okta periferel
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
THF	: Tetrahidrofuran
kV	: Kilovolt
°C	: Santigrat Derece
°F	: Fahrennait Derece
kg	: Kilogram
mg	: Miligram
cm	: Santimetre
α	: Alfa
β	: Beta

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Ftalosiyanın ilk sentez yöntemi	3
Şekil 2.2. A) porfirin b) porfirazin c) tetrabenzoporfirin d) ftalosiyanın	4
Şekil 2.3. Naftaloftalosiyanın, antrasenftalosiyanın ve fenantroftalosiyanın	5
Şekil 2.4. Ftalosiyanın adlandırılması.....	7
Şekil 2.5. Metallo ftalosiyanın kristal yapılarının şematik olarak gösterimi	10
Şekil 2.6. Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi.	11
Şekil 2.7. $Pc_2nd(III)$ molekülünün yapısı.....	12
Şekil 2.8. MPc'lerin enerji diyagramı.....	13
Şekil 2.9. Metalli ve metallsiz Pc'lerin UV absorpsiyon pikleri.....	14
Şekil 2.10. H_2Pc' nin sentez şeması.....	17
Şekil 2.11. Metalli ftalosiyanın genel sentez yöntemleri.....	18
Şekil 2.12. Eksenel olarak süstitüe edilmiş SiPc'lerin sentezi.....	20
Şekil 2.13. Pc' nin süstitüsyon yapılabilen atomlarının numaralandırılması.....	21
Şekil 2.14. Tetrasüstitüe ftalosiyanın sentezi.....	22
Şekil 2.15. MPc-t-tb'nin sentezi.....	23
Şekil 2.16. 2(3)-Tetrasüstitüe ftalosiyanın C_{2v} ve C_{4h} simetrileri gösteren yapısal izomerler.....	24
Şekil 2.17. 2(3)-Tetrasüstitüe ftalosiyanın D_{2h} ve C_s simetrisi gösteren yapısal izomerler.....	24
Şekil 2.18. Periferal tetrasüstitüe ftalosiyanın sentezi	25
Şekil 2.19. Periferal tetrasüstitüe MPc sentezi için ftalik anhidrit yolu.....	26
Şekil 2.20. 1 (4)-Tetrasüstitüe ftalosiyanın yapısal izomerleri.....	26
Şekil 2.21. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-oktasüstitüe ftalosiyanın sentezi.....	27
Şekil 2.22. $H_2Pc-OP-CN$ ve türevlerinin sentezi.....	28
Şekil 2.23. Non-periferal oktasüstitüe ftalosiyanın ($H_2Pc-ONP-CN$)	29
Şekil 2.24. Non-periferal oktasüstitüe Pc ve NPC'ler	30
Şekil 2.25. Ftalosiyanın reaksiyon mekanizmasında oluşan ara ürün.....	31

Şekil 2.26. Ftalosiyanın reaksiyonunda oluşan dimerik ve trimerik ara ürünler	31
Şekil 2.27. 1,3 diiminoizoindolinin Ni kompleksi yaparak oluşturduğu ara ürünler .	32
Şekil 2.28. Dimerik izoindolin lityum tuzu.....	32
Şekil 2.29. DBU' nun alkollü ortamdaki davranışı.....	33
Şekil 2.30. Ftalosiyanınin oluşum mekanizması.....	33
Şekil 2.31. Tetra ve okta süstitüe metalli ftalosiyanınler'de agregasyon eğilimi	34
Şekil 2.32. Derişik H ₂ SO ₄ içinde saflaştırılmayan bazı süstitüe ftalosiyanınler	35
Şekil 3.1. 4,5-Bis(2,3-dihidroksipropiltiyo)ftalonitril.....	39
Şekil 3.2. Metalli ftalosiyanınlerin sentezi.....	43
Şekil 3.3. 2,3,7,8,12,13,17,18–oktakis{2,3-dihidroksipropiltiyo)– bakır(II) ftalosiyanın (3a)'nın molekülü	44
Şekil 3.4. 2,3,7,8,12,13,17,18–oktakis{2,3-dihidroksipropiltiyo)–kobalt(II) ftalosiyanın (4a)'nın molekülü	44
Şekil 3.5. 2,3,7,8,12,13,17,18–oktakis{2,3-dihidroksipropiltiyo)–mangan(III) ftalosiyanın (5a)'nın molekülü	45
Şekil 3.6. 2,3,7,8,12,13,17,18–oktakis{2,3-dihidroksipropiltiyo)–kurşun(II) ftalosiyanın (6a)'nın molekülü	45
Şekil 4.1. Metalli ftalosiyanınin genel molekülü.	47
Şekil 4.2. (3a),(4a), (5a) ve (6a) maddelerinin DMF içerisinde alınan UV-Vis spektrumları.....	47
Şekil 4.3. (6a) maddesinin 2x10 ⁻⁵ M AgNO ₃ ile olan etkileşimi.	48

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1. (2a)'ya ait elementel analiz sonuçları	39
Tablo 3.2. (3a)'e ait elementel analiz sonuçları	40
Tablo 3.3. (4a)'e ait elementel analiz sonuçları	41
Tablo 3.4. (5a)'ya ait elementel analiz sonuçları	41
Tablo 3.5. (6a)'ya ait elementel analiz sonuçları	42

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyenin, bakır, kobalt, mangan, kurşun, sensör.

Ftalosiyeninler 1,3 pozisyonunda azo köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π -elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik yapılardır. Isıya, ışığa, yükseltgen olmayan asitlere ve bazlara karşı oldukça dayanıklı olan ftalosiyenin bileşikleri sübstitüe grup içermedikleri sürece organik çözücülerde çözünmezler. Fakat ftalosiyenin molekülüne çeşitli sübstitüe gruplar bağlanarak çözünürlük özellikleri artırılabilirdiği gibi, fiziksel ve kimyasal özelliklerinde de bir takım değişiklikler yapılabilir. Ayrıca farklı merkez metal atomları takılarak yine farklı fiziksel ve kimyasal özellikte ftalosiyeninler sentezlemek mümkündür. Bu doğrultuda, teknolojik alanda kullanılmak üzere çeşitli sübstitüe ftalosiyeninler sentezlenebilir. Bu çalışmada, optik veri depolama, optik tanımlama ve foto iletkenlik gibi potansiyel uygulama alanlarında kullanılacak yeni ftalosiyenin bileşikleri sentezlendi.

Bu çalışmada metalli ftalosiyeninler $M\{Pc[\beta-SCH_2CH(OH)CH_2(OH)]_8\}$ ($M = Cu(II), Co(II), Mn(III), Pb(II)$) elde edilmiştir. Bu ftalosiyeninler 4,5-Bis(2,3-dihidroksipropiltiyo)ftalonitril'in uygun metal tuzlarıyla $[MX_2]$ ($X=Cl$ veya $X=Ac$) kinolinli ve 1,8-diazabisiklo[5,4,0] undeka-7-ene (DBU) ortamda reflux sıcaklığında siklotetramerizasyon reaksiyonuyla elde edilmişlerdir.

Ftalosiyeninler uygun metotlarla saflaştırıldıktan sonra IR, UV-Vis, ^1H-NMR , ve MS (Mass) spektrumları yardımıyla aydınlatılmıştır.

HEAVY METALS SUCH AS Ag^+ , Pd^{+2} SENSITIVE PHTHALOCYANINES PREPARATION, CHARACTERIZATION and SENSOR PROPERTIES

SUMMARY

Key Words: Phthalocyanines, Copper, Cobalt, Manganese, Lead, Sensor.

Phthalocyanines (Pcs) are 18 π -electron aromatic macrocycles comprising four isoindole units linked together through their 1,3-positions by aza bridges. Phthalocyanine compounds are extremely durable to heat, light and non-oxidizing acids and bases, as long as do not contain the substituted group phthalocyanine compounds are insoluble in organic solvents. But by connecting the various substituted groups, phthalocyanine's resolution as may increase, it can be made some variation in the physical and chemical properties. Attaching different central metal atoms are also still possible to synthesize phthalocyanines which have different physical and chemical properties. Accordingly, various substituted phthalocyanines may be synthesized for use in the field of technology. In this study, the optical data storage, optical identification and potential fields of application can be used as photoconductivity new phthalocyanine compounds were synthesized.

In the present work metallophthalocyanines $\text{M}\{\text{Pc}[\beta\text{-SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})]_8\}$ ($\text{M} = \text{Cu}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Mn}(\text{III}), \text{Pb}(\text{II})$) were obtain from cyclotetramerization reaction of 4,5-Bis(2,3-dihydroxypropylthio)phthalonitrile with corresponding appropriate $[\text{M}(\text{acac})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in the presence of quinoline and 1,8-diazabicyclo[5,4,0] undec-7-ene (DBU) as a strong at reflux temperature.

All of the phthalocyanines were purified by chromatography. The elemental analysis, IR, UV-Vis, $^1\text{H-NMR}$ and MS (Mass) spectra confirm the proposed structures of the compounds.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen ftalosiyanimler (Pc) dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünleridirler ve 18 π -elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşurlar. Yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen porfirinler gibi doğal olarak bulunmazlar. Tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılan ftalosiyanimlerin orijinal adı Yunanca' daki mineral yağı anlamındaki naphtha ve koyu mavi anlamındaki cyanine kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır.

Ftalosiyanim bileşiklerinin sentezlenmesi için çeşitli yollar mevcuttur. Bunlardan ticari açıdan en önemli olanlarından biri ftalik anhidrit ve üre üzerinden olmaktadır. Bunun dışında Rosenmund-Von Braun sentezi de oldukça pratik sayılabilir. Diğer başlangıç maddeleri olarak 2-siyanobenzamid ve elde edilmesi zor olmakla beraber çok klasik bir başlangıç maddesi olduğundan ftalonitril türevleri sayılabilir [1].

Ftalosiyanimlerin potansiyel kullanımları için yapılan son çalışmalar kimyasal sensörlerde hassas elementler, elektrokromik display cihazlar, kanserin fotodinamik terapisi, diğer tıbbi uygulamalar, optiksel bilgisayarda okuma, yazma disklerindeki ve ilgili bilgi depolama sistemlerindeki uygulamaları, yakıt hücresi uygulamalarında elektrokataliz, enerji üretiminde fotovoltajik hücre elementleri, lazer boya, kırmızıya hassas yeni fotokopi uygulamaları, sıvı-kristal renkli display uygulamaları ve moleküler metallar ve iletken polimerleri içermektedir. Öte yandan gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle ftalosiyanimler teorik kimyacılar ve spektroskopistler için önemli bir ilgi alanı oluşturmaktadır [2].

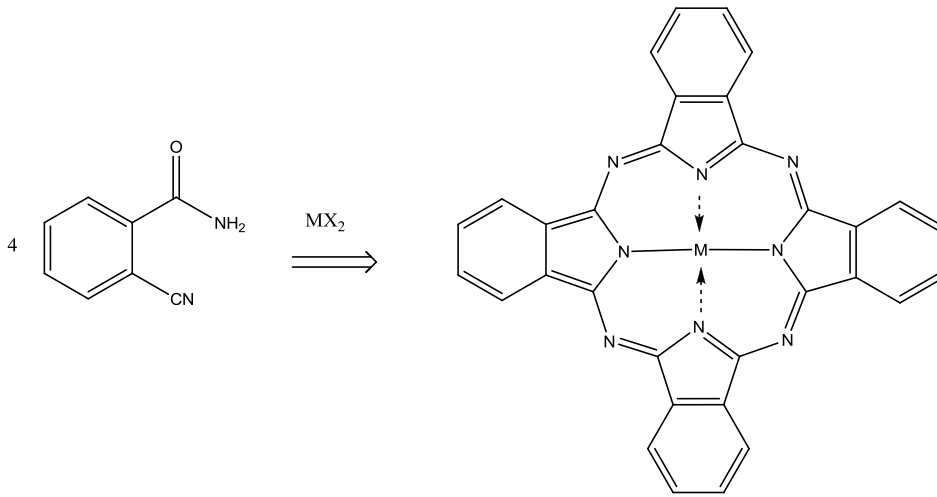
Tetrapirrol türevlerinden olan ftalosiyanimler, porfirinler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler sahip oldukları çok çeşitli özellikleri sayesinde ileri teknoloji malzemesi olarak geniş uygulama alanları bulduklarından yoğun bir şekilde araştırma konusu

olmaktadırlar. Özellikle son yıllarda üzerlerinde yapılan araştırmalara göre; ftalosiyanimler gösterdikleri yüksek fotoiletkenlik, ilginç nonlinear optik özellikler, yakın IR bölgede yapmış oldukları absorpsiyon, diğer metal komplekslerinin göstermedikleri bir çok özelliklerle ve ftalosiyanimlerin düzlemsel olmayan ve eksenel pozisyonlara farklı ligand bağlamaya elverişli yapıları bizleri bu bileşiklerle çalışmaya yönelmiştir [3].

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyaninlerin Keşfi ve Yapısının Aydınlatılması

İlk defa 1907 yılında Braun ve Tscherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten ortosiyanobenzamid' in hazırlanması sırasında koyu, çözünür olmayan bir madde olarak tesadüfen bulunan metallsiz ftalosiyanin pek ilgi çekmemiştir [4].

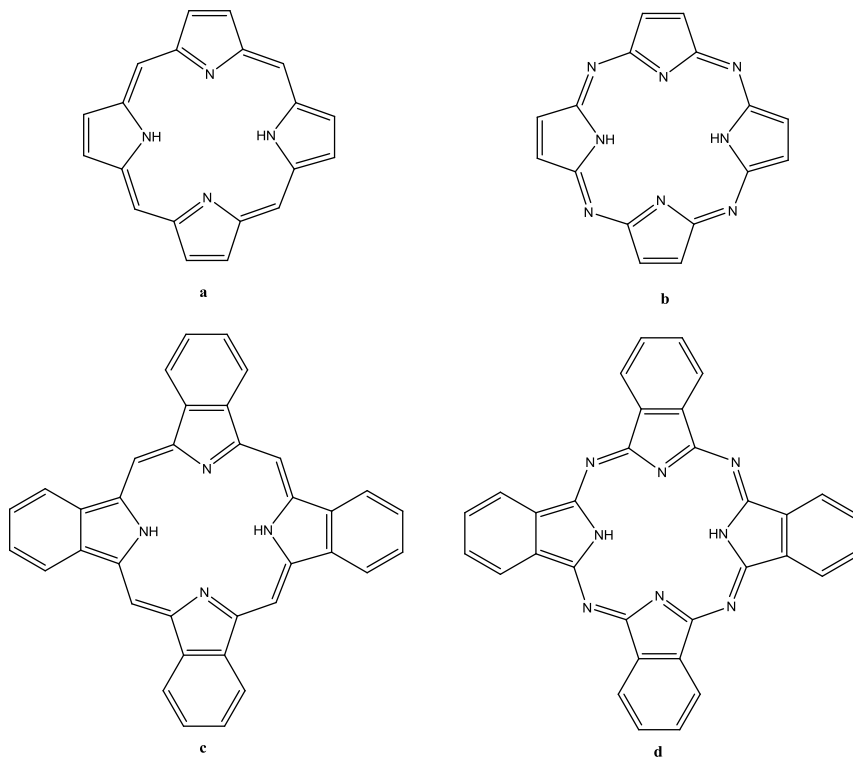


Şekil 2.1. Ftalosiyanin ilk sentez yöntemi

1927' de De Diesbach ve Von Der Weid, o-dibromoksilen ve dibromobenzen'i bakır siyanür ile ısıttıklarında koyu mavi bir bileşik olduğunu görmüşlerdir. Bu maddenin yapısı ilk araştırmalarda aydınlatılamamış, asit, baz ve ısıya karşı dayanıklılığı anlaşılamamıştır [5].

Ftalosiyanin eldesi ile ilgili başka bir çalışma da 1928 yılında İskoçya boya şirketindeki üretim esnasında reaktördeki sızıntıdan açığa çıkan demir metali ile oluşmuş kompleksin belirlenmesidir. Bu kararlı ve çözünür olmayan yan ürünün pigment özelliğinin görülmesi ile bu konu üzerindeki çalışmalar yoğunlaşmış, 1929 yılında bu maddenin özelliklerini içeren patent alınmıştır [6]. 1935 yılından sonra

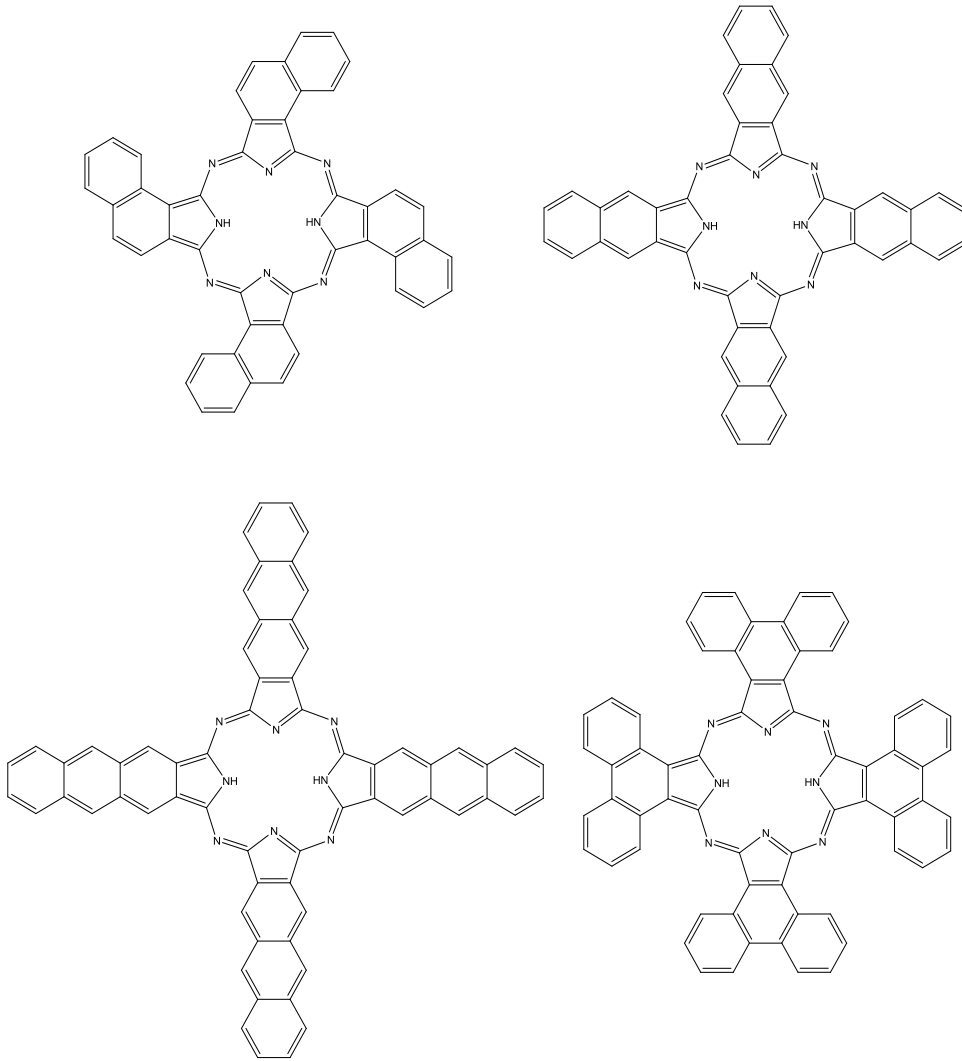
pek çok fabrikada endüstriyel üretime başlanmıştır. 1935 yılında ilk kez büyük ölçüde üretilerek piyasaya verilmiştir. İlk defa elde edilen ve patenti alınan metal iyonu ftalosiyanın halka düzleminden çıkararak makro halkadaki oyuğa uyum sağlarlar. Bu şekilde sağlanan yapı, ftalosiyanın halkaları arasında moleküller arası kuvvetlere sebep olur ve polar organik çözücülerde yapının çözünürlüğünü artırır [7]. Ftalosiyaninler 18 π elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadırlar. Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B₁₂ gibi doğal olarak bulunmazlar. Ftalosiyaninler tetrabenzotetraazaporfirinlerdir ve dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünleridirler [8].



Şekil 2.2. a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanin

Metalsiz ftalosiyaninlerle yaptığı çalışmalarda Robertson ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır yani mezo-azot atomları üzerinden

gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ açlarındaki ve uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre küçülmesine neden olur [9]. Ayrıca porfirinlere göre yapıya katılan azo nitrojenleri moleküle ısı ve oksidasyona karşı çok daha iyi bir dayanıklılık katar [10]. Ancak artan π -konjugasyonu sebebiyle ftalosiyanın halkaları arasındaki agregasyon artmakta, bu yüzden molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalmaktadır. Benzen çekirdeğinin yerine genişletilmiş π -sistemleri içeren bazı ilave türevleri naftalen Pc, antrasen (2,3 -Ac) ve fenantren(9, 10-Phc)Pc de ftalosiyanın ailesine dahildir. Naftalen sistemi için iki tip makro halka, 1,2-naftolasiyanin (1,2 Nc) ve 2,3-naftalosiyanin (2,3-Nc) bilinmektedir (Şekil 2.3).



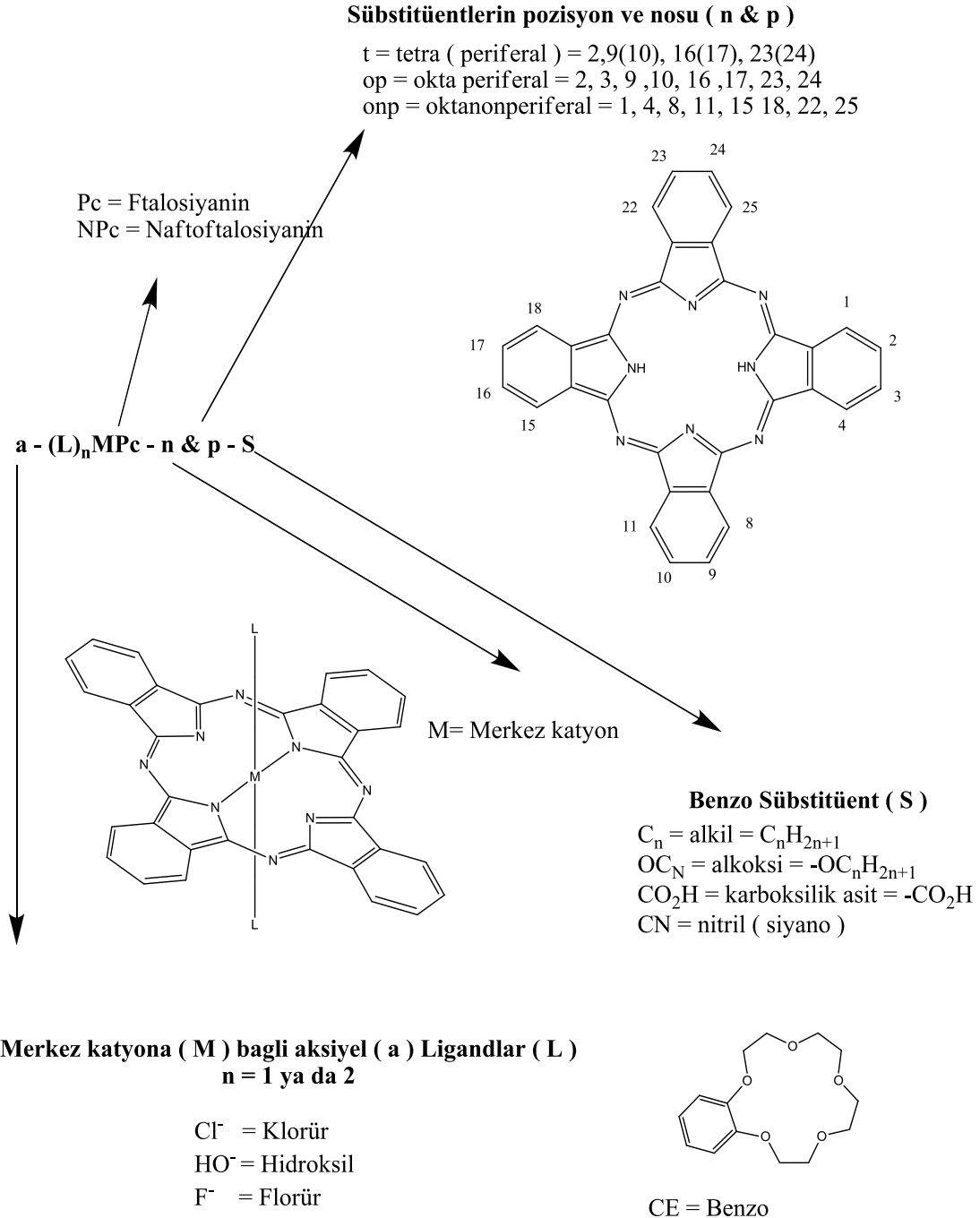
Şekil 2.3. Naftaloftalosiyanın, Antrasenftalosiyanın ve Fenantroftalosiyanın

2.2. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Şekil 2.4. Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılmasını göstermektedir. Makrosiklik süstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferel ve 1,4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları periferel olmayan (np) yerlerdedir. t - kısaltması genellikle dört izomerden oluşan periferel olarak tetra-süstitüte bir Pc'yi ifade eder. Örneğin metalsiz tetra-tersiyer-butil Pc, H₂Pc-t-tb olarak kısaltılır. Makrohalkaya bağlanmış olan süstitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Bir sentez yöntemi kurulmasına rağmen, periferel olmayan tetra-süstitüte Pc'lerin madde özellikleriyle ilgili rapor yoktur [11]. Buna karşıt olarak, periferel ve periferel olmayan süstitüentlerin her ikisini de taşıyan okta (O)- süstitüte ftalosiyeninlerden oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla O_p ve O_n kısaltmaları ile gösterilirler. Örneğin 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 -oktahekzilftalosiyaninato Nikel (II), NiPc-onp-C₆ olarak kısaltılır ve C₆ her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferel olmayan alkil süstitüentini gösterir (örneğin hekzil, -C₆H₁₃).

Merkez metal atomuna bağlı her eksenel ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yer alır. Örneğin 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 oktadesiloksiftalosiyaninosilisyum (IV) dihidroksit, a-(HO)₂SiPc-op-OC₁₂ [11].

Ftalosiyenin bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması aşağıda Şekil 2.4.' de verilmiştir.



Şekil 2.4. Ftalosiyeninler adlandırılması [12]

2.3. Ftalosiyeninlerin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

2.3.1. Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri

Ftalosiyeninler aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid ve nitril türevlerinden hazırlanabilir. Eğer karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değil ise ftalosiyenin sentezi mümkün değildir. Ayrıca ftalosiyenin sentezi için gerekli diğer bir şart da karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunmasıdır.

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

Ftalosiyenin molekülünün merkezini oluşturan, iminoisindolin hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyeninlerin oluşumunu sağlar. Ftalosiyenin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atomuna bağlıdır. Metalli ftalosiyeninlerin genel olarak iki tipi vardır. Birincisi yani elektrovalent ftalosiyeninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olamazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyeninler elde edilir.

İkinci tip kovalent ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır, klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Bazı türleri inert ortamda, vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi; metal ile ftalosiyenin molekülü arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo (yalancı) aromatik karakter taşımasıdır.

Ftalosiyenin kararlılığı, ortadaki oyuk çapı ile metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Ftalosiyenin molekülünün oyuk çapı 1,35 Å'dur. Metallerin iyon çapı bu değerlerden önemli derecede büyük veya küçük olduğunda, metal ftalosiyaninden kolayca ayrılabilir.

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

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

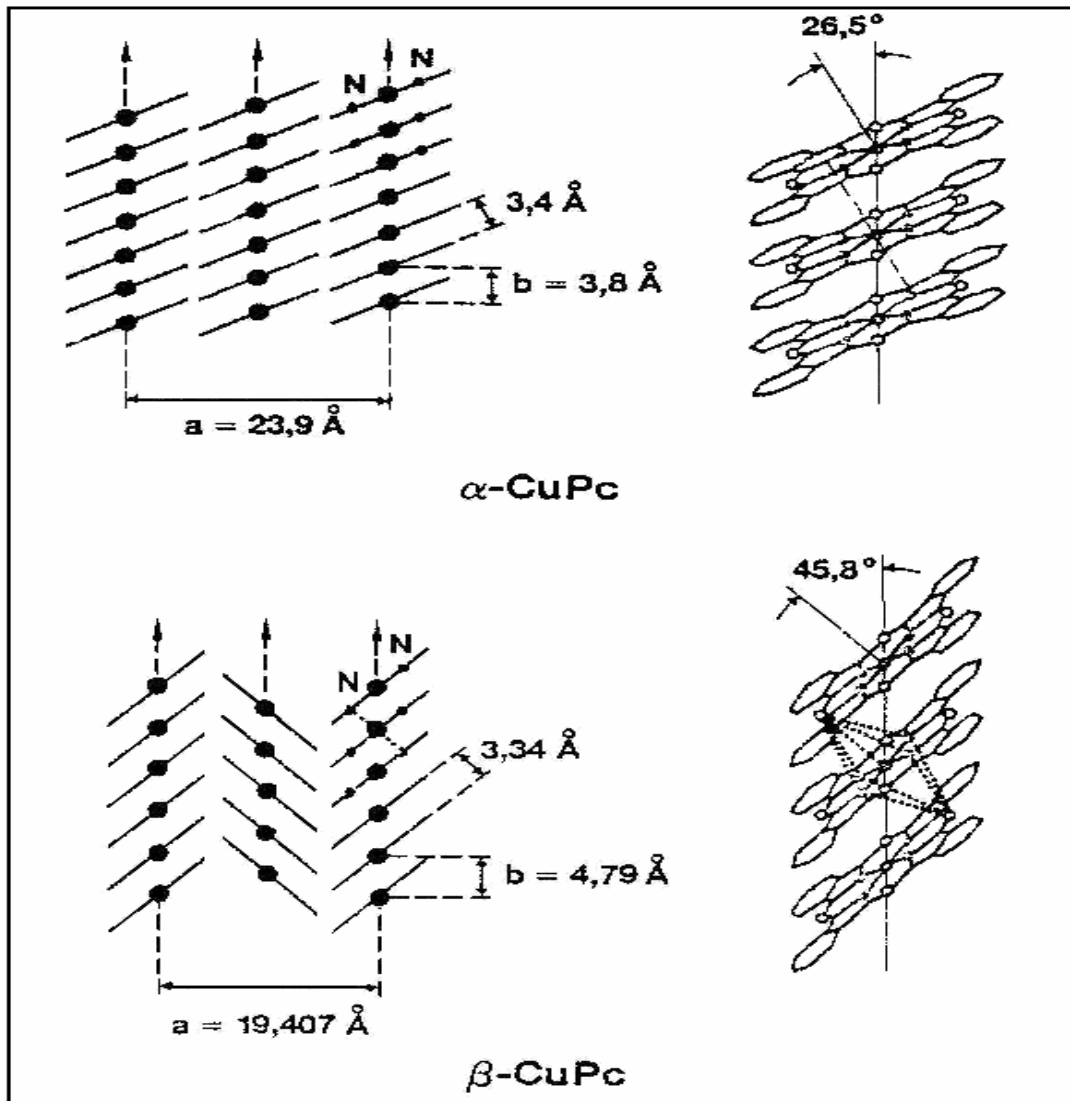
Ftalosiyeninler pek çok reaksiyonda katalizör olarak kullanılır. Örneğin, kobalt ftalosiyenin, sülfid atıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleme aracı olarak kullanılır. Demir, kobalt ve vanadyum ftalosiyeninler benzin içindeki kükürdün giderilmesi işleminde sülfürü oksitleyerek kolayca uzaklaştırabilir. Ftalosiyenin varlığında benzaldehit hava ile oksitlenerek benzoik aside dönüşebilir. Ftalosiyeninler kolayca sülfonlanabilir, fakat nitrik asitle bozduklarından nitrolanamazlar. Ftalosiyenin sisteminin aromatik karakteri benzeninkinden yaklaşık 15 kat daha büyük olan magnetik anizotropi ile gösterilir.

2.3.2. Ftalosiyeninlerin fiziksel özellikleri

Fiziksel olarak renk ve yüksek kararlılık ftalosiyeninlerin iki önemli özelliğidir. Ftalosiyeninlerin birçoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden

yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyaninin tonu sübtitüe klor atomlarının sayısının artması ile maviden yeşile doğru kayar.

Sübtitüe olmamış ftalosiyaninlerin ticari olarak önem taşıyan iki kristal yapısı formu, β -formu yanında üçüncü bir yapı olarak da α -formu vardır. Şekil 2.5' de bu üç kristal şekli görülmektedir [13, 15].

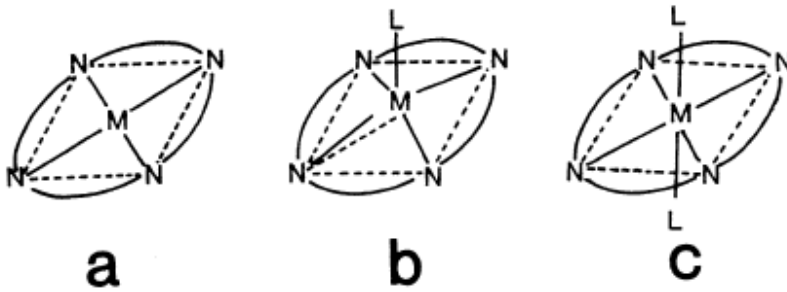


Şekil 2.5. Metallo ftalosiyaninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

Bu yapılar kararlılık, renk ve çözünürlük açısından fark gösterirler. β -formu en çok rastlanan yapıdır ve α -formuna göre daha karardır. Birçok ftalosiyaninin suda ve organik solventlerde çözünürlüğü çok azdır. Bununla beraber α -formu yüksek

sıcaklığa ısıtılır veya polar çözücülerle muamele edilirse kolayca β -formuna dönüşür. α -kristal yapısı ise α -formunun öğütülmesiyle elde edilir.

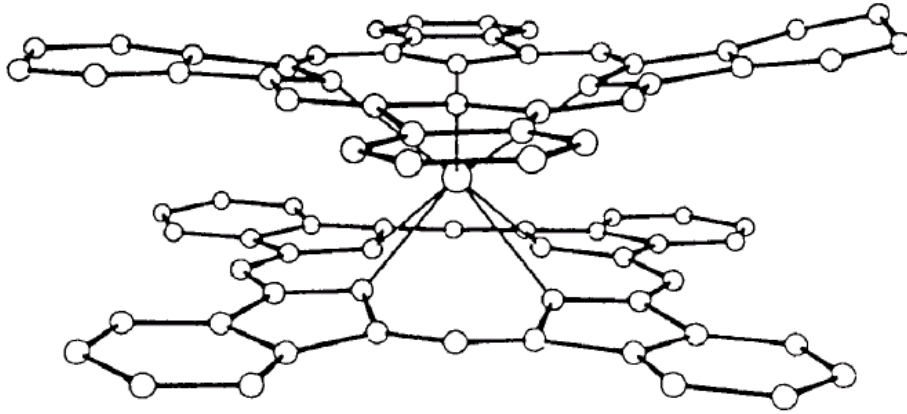
Bileşiklerin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Düzlemsellikten sapma $0,3^\circ A'$ dur. Ftalosiyanın molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak $3,4^\circ A'$ dur. Molekülün simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır. Şekil 2.6' da görüldüğü gibi çeşitli moleküllerin aksiyel olarak metale bağlanmasıyla kare düzlemsel, piramidal yapı, beş koordinasyonlu sistemlerde penta koordine, altılı koordinasyonlu sistemlerde de tetragonal simetri oluşur.



Şekil 2.6. Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısının şematik gösterim a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu c) Tetragonal, altı koordinasyonlu

$0,7$ ve $0,8^\circ A'$ luk iyonik yarıçapa sahip iki değerlikli geçiş metalleri ftalosiyanın molekülünün ortasındaki kaviteye oturabilir. Metalin iyonik yarıçapı büyükse, bu durumda metal makrosiklik düzleminin dışına çıkar. $1,2^\circ A'$ luk iyonik yarıçapa sahip Pb^{+2} iyonu için durum böyledir [16, 17].

Lantanidler ise sandviç şeklinde kompleks oluşturur. Metal iki ftalosiyanın molekülünün arasına girer. Nd-N bağı arasındaki uzunluklar $2,39$ ile $2,49^\circ A'$ arasında değişmektedir (Şekil 2.7). Ftalosiyanın moleküllerinden biri Nd^{3+} doğru hafifçe deforme olmuştur. Diğeri ise düzlemsel olarak durmaktadır. Bu tip yapı, uranyum ve kalay ftalosiyaninlerde de görülmektedir [18].



Şekil 2.7. Pc₂nd(III) molekülünün yapısı

Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakumda ve 5000 °C' nin üzerinde süblimleşirler. Bazı ftalosiyaninler vakum altında 900 °C' de dahi stabildirler.

Ftalosiyaninlerin eldesinde aromatik o-dikarboksilli asitle ya da bu asitlerin amid, imid, dinitril türevleri başlangıç maddeleri olarak kullanılır. Karboksil gruplarının doymamış aromatik gruba direkt bağlı olması, karboksil ve siyano gruplarını taşıyan karbon atomlarının arasında çift bağ bulunması gereklidir. Ftalosiyanın molekülü dört iminoizindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır.

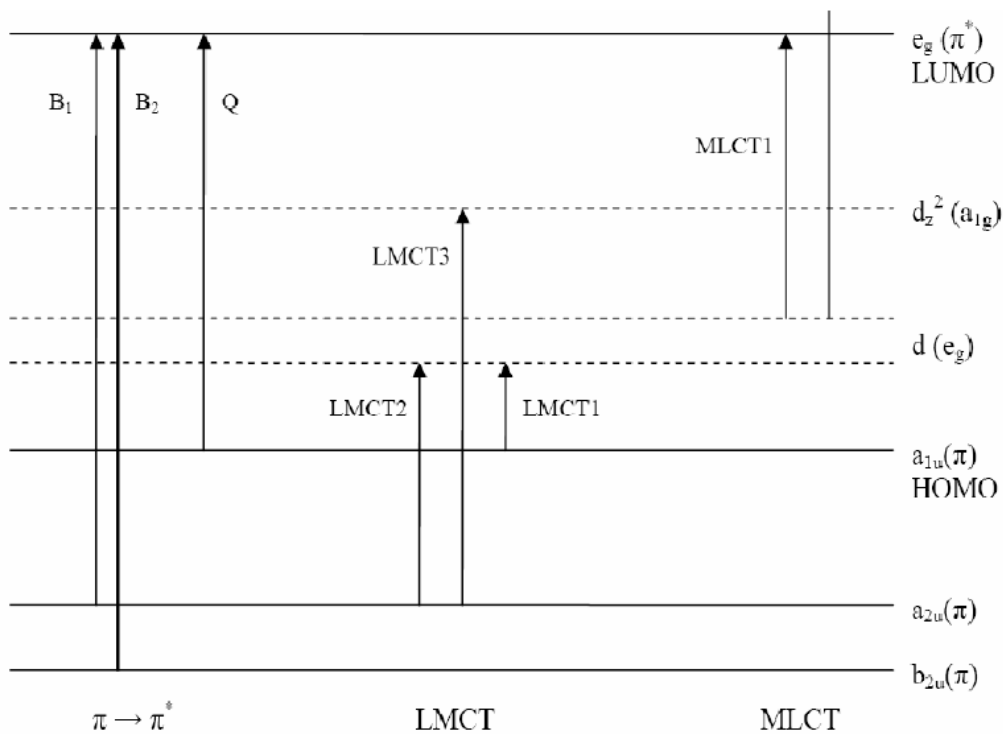
Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı 1,35 Å olan boşluk çapından büyük ya da küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır.

Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundurur ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyonu sonucunda metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Vakumda 400-500 °C' de bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden HNO₃ dışında anorganik asitlerle reaksiyonunda bir değişiklik olmaz.

Bütün ftalosiyanimler HNO_3 ve KMnO_4 gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler. Metalli ftalosiyanimler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yaparlar [19].

2.3.3. Ftalosiyanimlerin spektral özellikleri

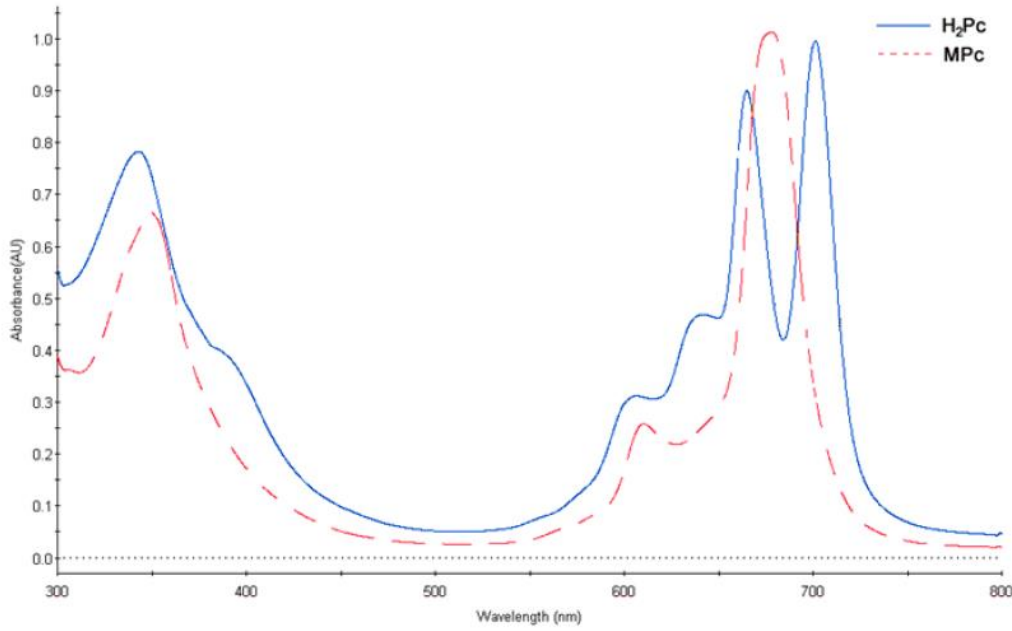
Ftalosiyanimler UV/VIS bölgede karakteristik pikler verirler. 650-720 nm arasında şiddetli Q bandı, 300-400 nm arasında genellikle daha düşük şiddette B (SORET) bandı görülür. Şiddetli Q bandı temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki π - π^* geçişinden kaynaklanır. B (SORET) bandı ise a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile e_g orbitali arasındaki geçişten kaynaklanır (Şekil 2.8). Spektrumda görülen diğer pikler Metal-ligant (MLCT), Ligant-Metal (LMCT) yük transfer geçişlerinden ya da dimerik komplekslerin π sistemleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanabilir[20].



Şekil 2.8. MPc'lerin enerji diyagramı

Q bandının şekli molekülün simetrisiyle yakından ilgilidir. D_{4h} simetrisindeki metalli Pc'lerde tek bir absorpsiyon piki görünürken, indirgenmiş D_{2h} moleküler simetriye

sahip metallsiz Pc' lerde Q bandı x ve y yönünde polarize olduğundan ikiye yarılr [20] (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Metalli ve metallsiz pc'lerin UV absorpsiyon pikleri

Q bandının yeri ve şiddeti kullanılan çözücüye, konsantrasyona, merkezdeki metale ve periferolmayan konumdaki süstitüentlere göre değişebilir. Daha polar çözücüler kullanıldığında ya da konsantrasyon yüksek tutulduğunda agregasyon arttığından Q bandının solunda bir omuz oluşur dolayısıyla şiddetinde belirgin bir azalma görülür. Benzer şekilde halkanın geometrisi de bandın şiddetini değiştirebilir, 4 koordinasyonlu sistemlerde agregasyon sıklıkla görülürken 6 koordinasyonlu komplekslerde sterik engelden dolayı agregasyon görülmez. Süstitüentler ise bandın yerinden çok şiddetini değiştirir. Periferolmayan konumda süstitüentlerin elektron verici grupları Q bandında batokromik kaymaya (kırmızı kayma) neden olur. Periferol konumdaki süstitüentler eğer naftaloftalosiyanimlerde olduğu gibi π konjugasyonunu genişletmiyorsa Q bandının konumunu pek etkilemez, bilindiği gibi ftalosiyanimlerde π konjugasyonunun artması Q bandının kırmızıya kaymasına neden olur [20].

2.3.4. Ftalosiyeninlerin IR Spektrumları

Ftalosiyeninlerin IR spektrumları görünüşte son derece karmaşık fakat birbirlerine benzerdir. Ftalosiyeninlerin ana çekirdeğine ait IR spektrumlarında görülen temel pikler, 3030 cm^{-1} deki aromatik C-H titreşim gerilme pikleri, 1600 ve 1475 cm^{-1} deki aromatik halka iskeletine ait C=C titreşim pikleri, $750-790\text{ cm}^{-1}$ arasındaki düzlem dışı C-H gerilme pikleridir. Bu piklerin hepsi aromatik ftalosiyenin halkasına aittir. Metalsiz ftalosiyeninler, metalli ftalosiyeninlerden 3298 cm^{-1} deki halka içi N-H grubuna ait gerilme titreşim piklerinin varlığı ile ayrabiliriz [21].

2.3.5. ^1H NMR spektrumları

Süstitüe olmamış MPC' in periferel ve non-periferel pozisyondaki H atomlarının sinyalleri eşit şiddettedir. Okta süstitüe ftalosiyeninler düzgün spektrumlar verirken tetra süstitüe ftalosiyeninlerin sinyalleri genellikle yayvandır. Bunun nedeni okta süstitüe ftalosiyeninler tek bir izomerdan oluşurken tetra süstitüe ftalosiyeninlerin izomer karışımı halinde bulunmalarıdır.

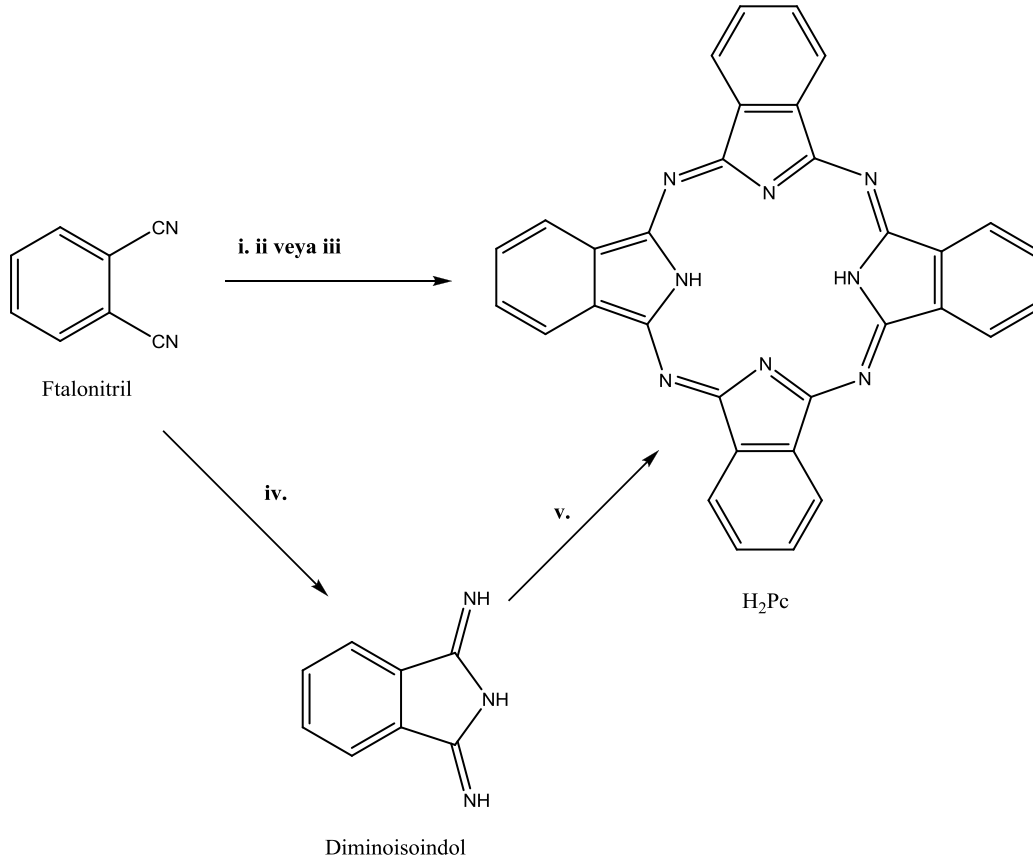
Halkaya eklenen süstitüentler ve aksiyel konumdaki ligantlar metalli ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumunu daha da karmaşık yapar. Süstitüentlerin yapısına ve yerine göre manyetik alan sinyalleri düşük alana ya da yüksek alana kayabilir. Genel olarak elektron sunan gruplar sinyalleri düşük alana kaydırırken, elektron çekici gruplar tersi etki yapar. Bir diğer nokta ise elektron verici nonperiferel süstitüentler içeren metalli ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumlarının aynı grupları içeren periferel süstitüe analoglarına göre genellikle daha düşük alana kaymasıdır [20].

2.4. Ftalosiyenin Sentezi

2.4.1. Süstitüe olmamış ftalosiyenin sentezi

2.4.1.1. Metalsiz ftalosiyenin (H_2Pc) sentezi

Ftalosiyenler çeşitli ftalik asit türevlerinden elde edilebilir, ancak endüstriyel yöntemde ftalik anhidritten elde edilmesi daha ekonomik olsa da ftalonitril kullanılarak bir laboratuarda daha saf ürünler daha kolay elde edilebilir. Bu yüzden, genelde ftalonitril' den (1,2-disiyanobenzen) ftalosiyenin sentezi yöntemi kullanılır. Ftalonitrilden H_2Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır (Şekil 2.10). Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoisindolin oluşumu başlar. Diisoiminoindolün H_2Pc 'yi oluşturur. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin (ağırlıkça 4:1 oranında) siklotetramerizasyonu ile de H_2Pc hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı oluşur, Benzer şekilde 1, 8 – diazabisiklo [4.3.0] non – 5 - ene (DBN) yada 1,8-diazabisiklo [5.4.0] undek-7-ene (DBU) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bazlar da kullanılabilir ve oldukça yüksek verimle metalsiz Pc elde edilir. Bu baz ftalonitrilin pentanol çözücüsü içerisinde veya eriterek siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir. Bir diğer metotta ise ftalonitrilin 135–140 °C'de n-pentanol veya diğer alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi disodyum ftalosiyanini verir. Elde edilen metallo ftalosiyaninin derişik H_2SO_4 ile direkt olarak muamelesiyle metalsiz ftalosiyanine geçilebilir [16].



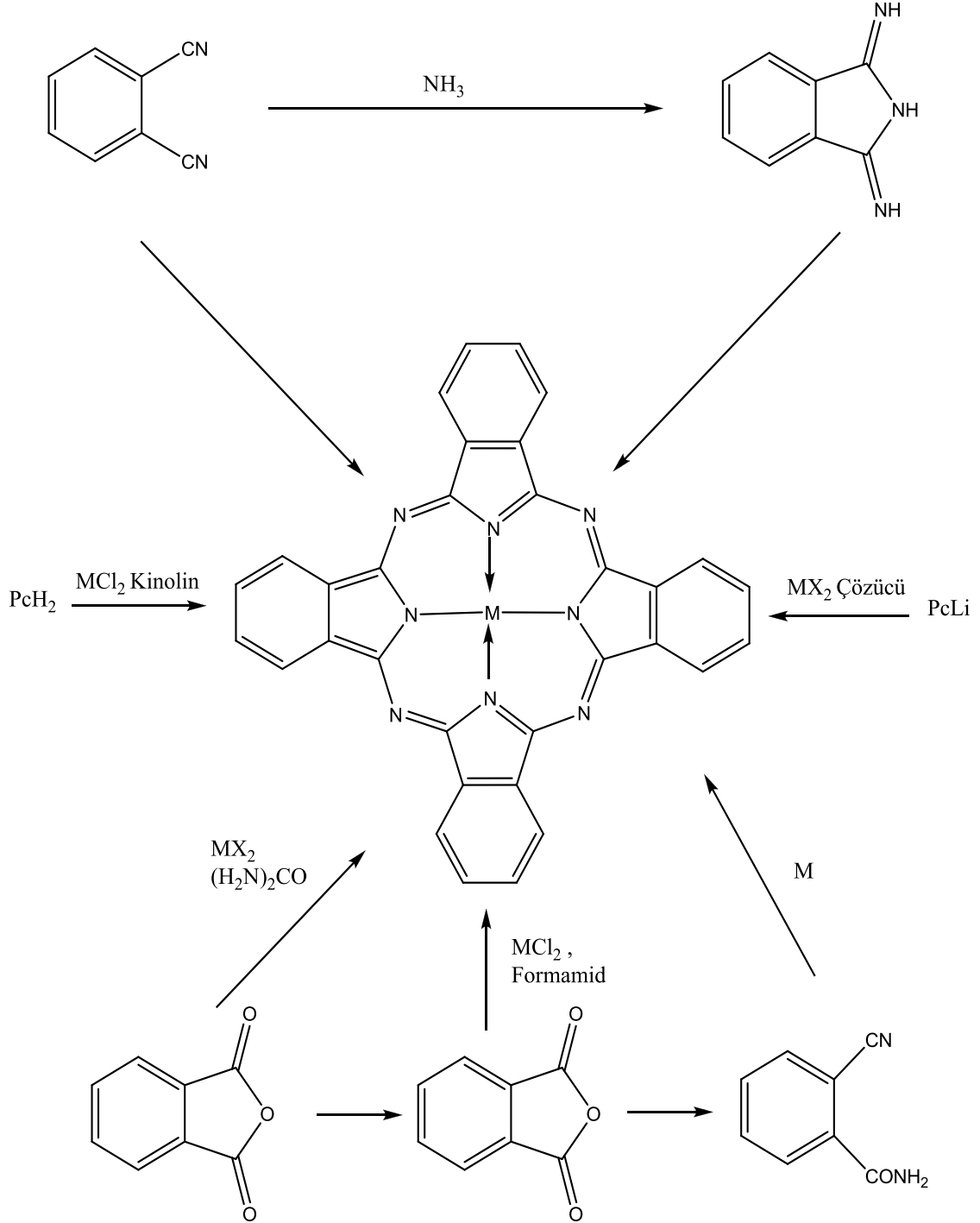
Şekil 2.10. H₂Pc' nin sentez şeması

Başlangıç maddeleri ve şartlar, i. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz, ii. Hidrokinonla eritme, iii. Pentanol çözücüsünde veya eriterek 1,8- diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ile ısıtma, iv. Amonyak (NH₃), sodyum metoksid, metanolde geri soğutucu altında kaynatma, v. Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma [16].

2.4.1.2. Metalli ftalosiyenin (MPc) sentezi

Metalli ftalosiyenin, template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoisoindolinin siklotetramerizasyonu sonucu basit bir şekilde sentezlenebilir (Şekil 2.11). Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır (II) asetat ya da nikel (II) klorür) ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H₂Pc ya da Li₂Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc oluşturulabilir. H₂Pc'nin çoğu organik

çözücülerde çözünmemesi klornaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir [14].



Şekil 2.11. Metalli ftalosiyanınların genel sentez yöntemleri

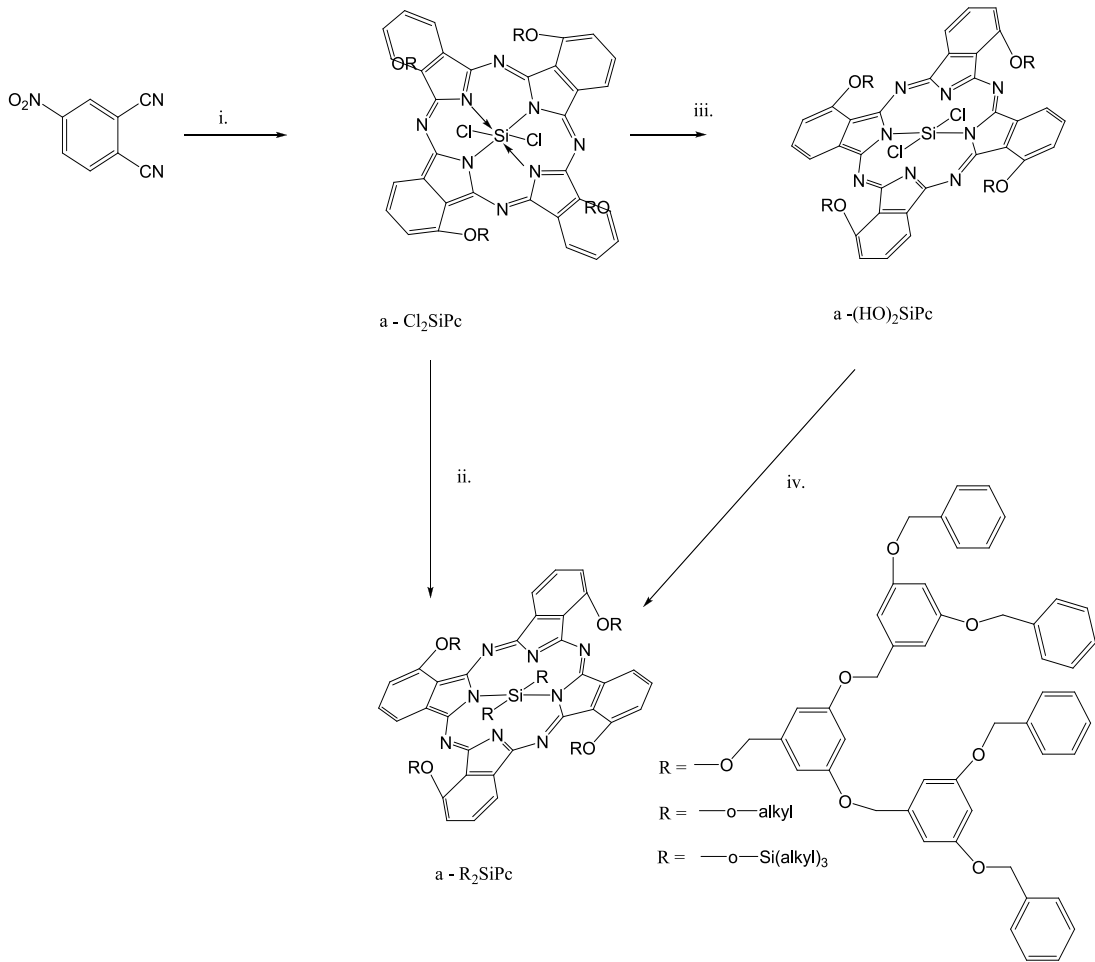
2.4.2. Süstitüe edilmiş ftalosiyaninlerin sentezi

2.4.2.1. Eksenel olarak süstitüe ftalosiyaninler

MPc' nin merkezindeki iyonun eksen konumuna ligandların bağlanması mümkündür. Eksenel substitüsyon, çözünürlüğü artırır ve yüz yüze moleküller arası etkileşimi azaltır. Bu sebeplerden dolayı bu tip bileşiklere optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilgi duyulmaktadır. Genellikle kovalent bağlı eksenel ligandlar merkez iyonunun oksidasyon basamağının +3 veya +4 olmasını ister. SiPc, GePc ve SnPc' nin çok sayıda eksenel süstitüe türevleri mevcuttur. Ayrıca uygun ligandlar (piridin) çok sayıda metal iyonu ile koordinasyon bağı oluştururlar. Bu ligandların sayısı MPc' in piridin ve kinolin içindeki çözünürlüğünü artırır [16].

I) Oksotitanyum (IV) ve Oksovanadyum (IV) Pc' ler ve İlgili Bileşikler: Oksotitanyum Pc, α -OTiPc, foto iletken olarak ticari önemi olan ve üzerine çok sayıda çalışma yapılan bir maddedir. Bu madde, ftalonitril veya diiminoisoindolin ve titanyum üç klorür arasındaki reaksiyonla hazırlanır. Bu reaksiyonu hidroliz ve aynı anda sonuç α -ClTiPc kompleksinin oksidasyonu takip eder. Benzer metod ile ilgili α -OVPC kompleksi üretilir. Üzerine çok sayıda çalışma yapılan α -ClAlPc kompleksi, alüminyum triklorür ve ftalonitril arasındaki benzer reaksiyon ile hazırlanır. Bu bileşiklerin, sulu asit veya baz ile hidrolizi α -HOAlPc' yi verir [16].

II) Eksenel Olarak Süstitüe Edilmiş SiPc, GePc ve SnPc: Silisyum tetraklorür varlığında ftalonitril veya diiminoisoindolin siklotetramerizasyonu ile α -Cl₂SiPc elde edilir [28]. α -Cl₂SiPc'nin sulu sodyum hidroksitle hidrolizi α -(OH)₂SiPc' yi verir. α -(OH)₂SiPc, Pc-polisiloksan [α -OSiPc] oluşumu için başlangıç maddesidir. α -Cl₂SiPc'nin alkol, alkil halojenür ve klorosilanlarla reaksiyonu sonucu ilginç maddeler oluşur (α -R₂SiPc, Şekil 2.12) [29, 30]. Bu kompleksler pek çok organik çözücüde çözünür. Eksenel süstitüentleri farklı SiPc'ler de hazırlanabilir.



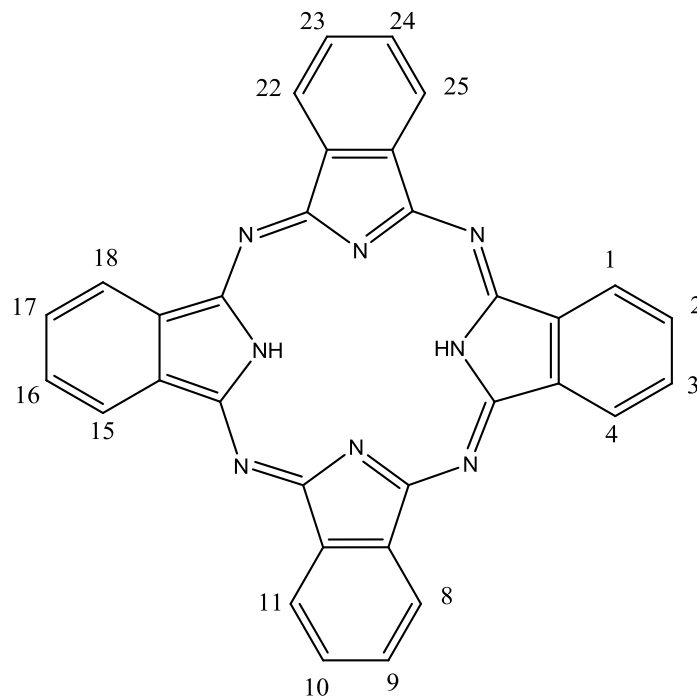
Şekil 2.12.Eksenel olarak süstitüe edilmiş SiPc' lerin sentezi

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Silisyum tetraklorürle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücünde (kinolin gibi) ısıtma. ii. Katalizör olarak uygun bir baz kullanılarak uygun bir alkolle toluen içerisinde 80 °C' de reaksiyon. iii. Asidik ve/veya bazik şartlarda hidroliz. iv. Uygun alkil veya silil klorürle kuru piridin içerisinde kaynatma.

Ayrıca, belirtilen bu sentez teknikleri Naftalosiyaniinlere (NPc) uygulanabilir [28]. GePc ve SnPc'nin sentezleri de benzer şekilde yapılmaktadır [31]. Eksenel olarak süstitüe edilmiş bazı SiPc' ler ve SiNPc'ler ticari olarak da bulunmaktadır.

2.4.2.2. Benzosübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

Benzen üzerinde sübstitüenti olmayan H₂Pc ve MPc genellikle pek çok organik çözücüde çözünmez (aksiyel olarak sübstitüe olmuş ftalosiyeninler ve bazı Li₂Pc, MgPc dışında). Bunlar sadece konsantre sülfürik asit içerisinde protone olmuş halde veya yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücüde ısıtılarak çözünürler. Ftalosiyeninlerin çözünürlüğü, ftalosiyenin halkasındaki periferel ve periferel olmayan (np 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25) konumdaki benzen kısımlarına (Şekil 2.13) sübstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Sübstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü artırırlar. Halkanın uygun sübstitüsyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyenin elektronik özellikleri değıştirilebilir.

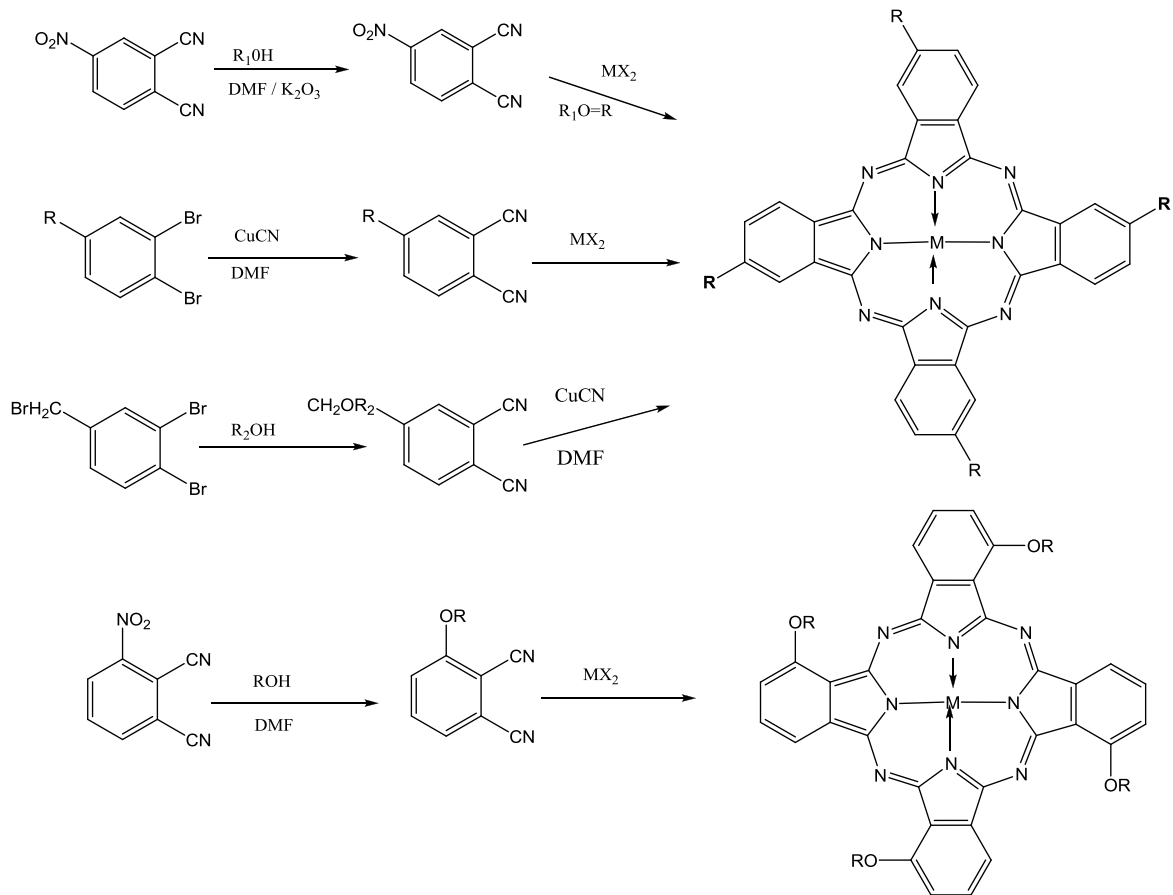


Şekil 2.13. Pc' nin sübstitüsyon yapılabilen atomlarının numaralandırılması

Birçok durumda, sübstitüe ftalosiyeninler istenen sübstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilirler [14].

2.4.2.3. Tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

Tetrasübstitüe ftalosiyeninler sübstütentlerin makrosiklik yapı üzerindeki pozisyonlarına göre periferal ve non-periferal olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Periferal sübstütüe ftalosiyeninler 4-sübstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken non-periferal sübstütüe ftalosiyeninlerde başlangıç maddesi olarak aşağıda belirtildiği gibi 3-sübstitüe ftalonitril türevleri kullanılır (Şekil 2.14).

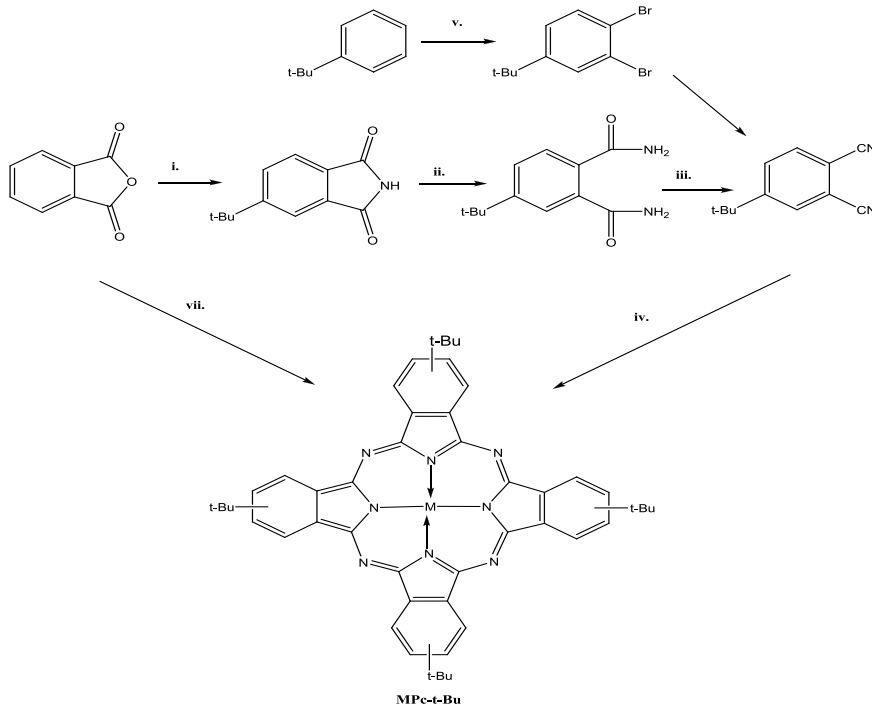


Şekil 2.14 Tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

Tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin sentezleri esnasında dört yapısal izomerden oluşan bir karışım ele geçer. Elde edilen izomer karışımlarını birbirlerinden ayırmak için temel olarak iki metot vardır. Bunlardan birisi karışımın kromatografik olarak ayrılması [32, 33], diğeri ise seçici sentez ile tek izomerin sentezlenmesidir [34].

İzomerlerin varlığı kristal düzeninin dağılımını pozitif yönde etkiler ve dolayısıyla çözünürlüğü artırır; bununla birlikte eğer çok düzenli hacimli malzeme ya da ince film isteniyorsa dezavantajı vardır.

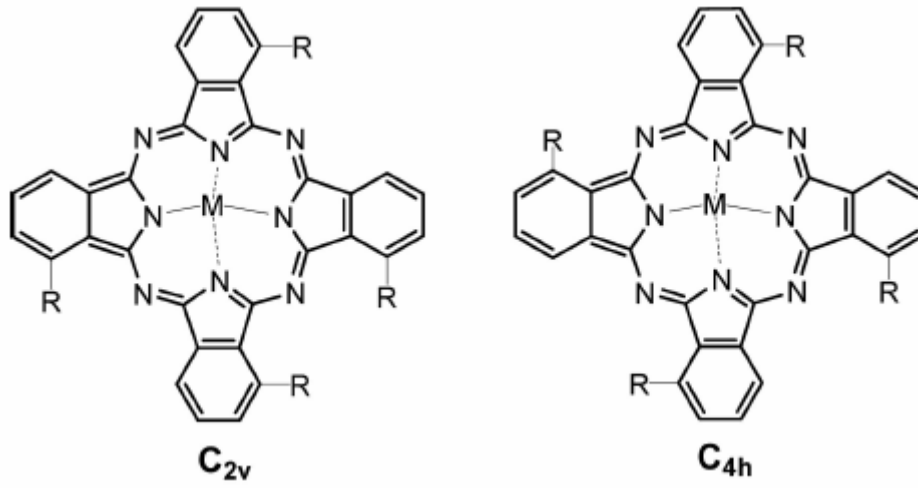
I) Periferel Tetrasüstitüe Ftalosiyaninler: Tetra-tersiyer-butil ftalosiyanin (MPc-t-tb) en yaygın çalışılan ftalosiyanin türevidir. Bunun nedeni ise dört tane hacimli süstitüentlerinden dolayı organik çözücülerin çoğunda yüksek çözünürlüğe sahip olmalarıdır. Ayrıca, tersiyer-butil grupları ftalosiyanin sisteminin moleküler davranışı üzerinde minimal elektronik etkiye sahiptir. MPc-t-tb ilk kez Lukyanets' in grubu tarafından Şekil 2.13' te gösterilen sentez yolu kullanılarak sentezlenmiştir [35] ve bu sentezlere ilaveler 1982'de Hanack ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [28]. Alternatif olarak daha kısa sentez yolu (Şekil 2.13 v ve vi) tersiyer-butil-benzenden ftalonitril ve ftalonitrilden de ftalosiyanin sentezi şeklinde verilmiştir [36]. Ayrıca 4-tersiyer-butilftalik anhidritten de MPc-t-tb'nin sentezi yapılmaktadır (Şekil 2.15 vii) [28].



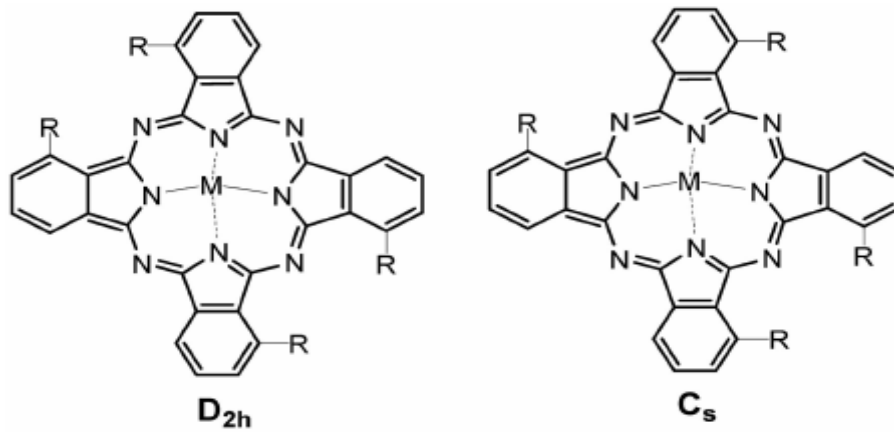
Şekil 2.15. MPc-t-tb' nin sentezi

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Üre, ısı. ii. Amonyak. iii. Fosfor pentaklorür kullanılarak dehidratasyon iv. Ftalonitril tetramerizasyonu. v. Demir katalizör ve brom kullanılarak bromlama. vi. CuCN, DMF, kaynatma. vii. Metal tuzu ve üreyle eritme.

MPC-t-tb'nin yapısı dört yapısal izomer karışımından oluşmaktadır (Şekil 2.16 ve 2.17) isomerik karışımlar 4-tersiyer-butilftalonitril gibi asimetrik başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonu esnasında oluşur, oysa simetrik 3,6- ve 4,5-disüstitüe ftalonitriller tek izomerden oluşan süstitüe ftalosiyanın ürünleri verirler.



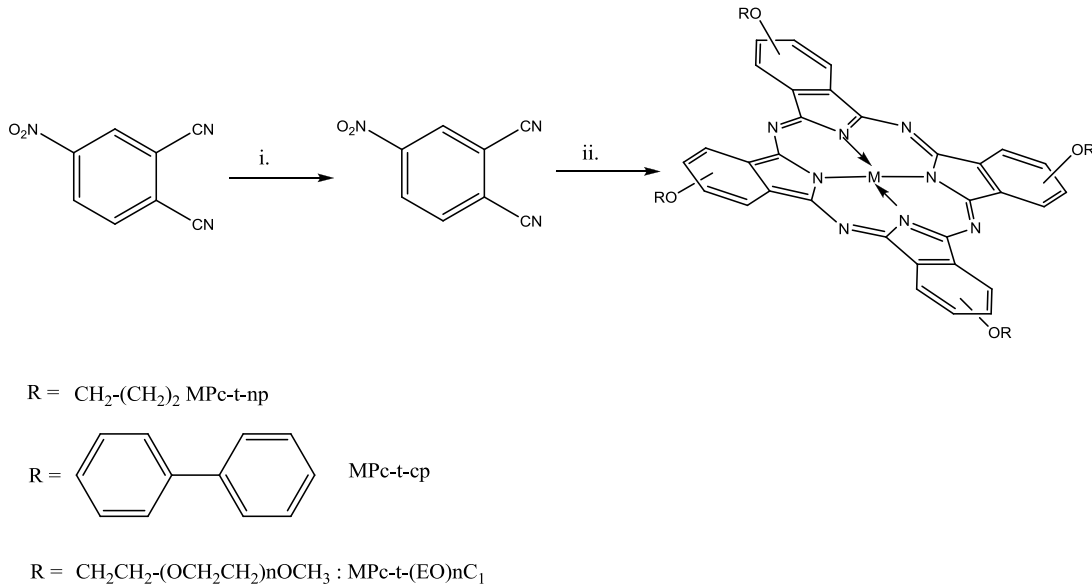
Şekil 2.16. 2(3)-Tetrasüstitüe ftalosiyanınlerde C_{2v} ve C_{4h} simetrisi gösteren yapısal izomerler



Şekil 2.17. 2(3)-Tetrasüstitüe ftalosiyanınlerde D_{2h} ve C_s simetrisi gösteren yapısal izomerler

2(3)-tetrasüstitüe bileşiklerde dört yapısal izomer oranları % 12,5 C_{4h} , % 25 C_{2v} , % 50 C_s ve % 12,5 D_{2h} ' dir.

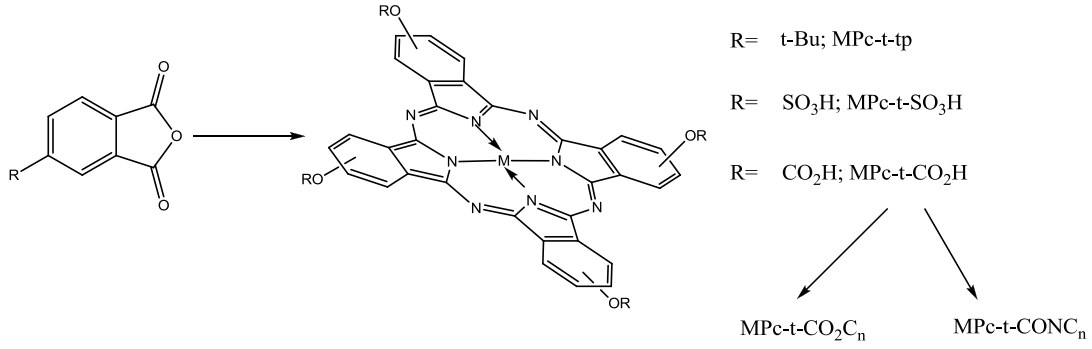
Tetrasüstitüe ftalosiyenin sentezinde kullanılan diğer yaygın bir yol ise, ticari olarak mevcut 4-nitroftalonitrilin bir alkol ile yer değiştirme reaksiyonu (aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu) sonucu bir eter zinciri vasıtasıyla süstitüe edilmiş ftalonitril hazırlanmasıdır (şekil 2.18). İleri teknoloji malzemesi özelliklerine sahip pek çok tetra-süstitüe ftalosiyeninler bu yolla hazırlanırlar [37]. Özellikle, tetra-kümilfenoksi ftalosiyeninler (MPc-t-cp) ve tetra-neopentoksi ftalosiyeninlerin (MPc-t-np) ileri teknoloji malzemeler alanında önemleri büyüktür.



şekil 2.18. Periferel tetrasüstitüe ftalosiyenin sentezi

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Alkol, susuz potasyum karbonat, dimetilformamit, 50 °C. ii. Ftalonitril siklotetramerizasyonu.

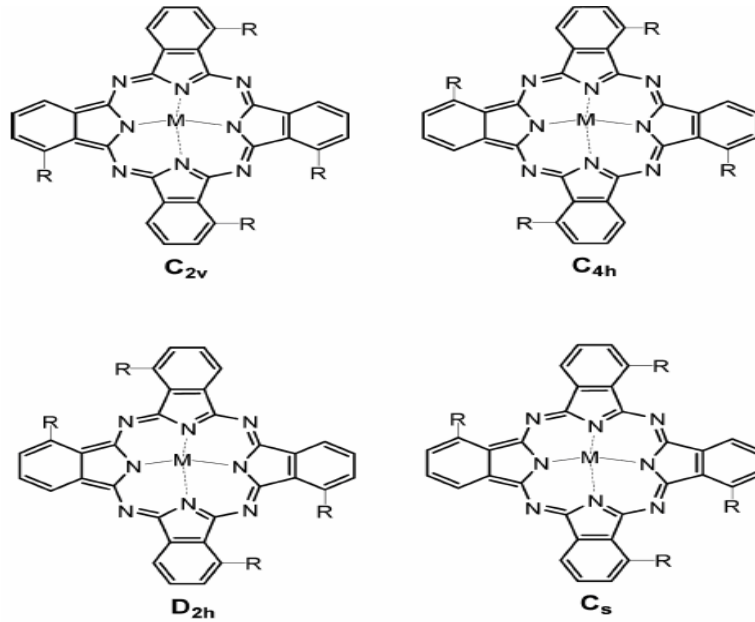
Suda çözünen MPc-t- SO_3H ve MPc-t- CO_2H türevleri gibi tetrasüstitüe metal ftalosiyeninlerin ($M=Cu, Ni, Fe, Zn, vb$) sentezi için uygulanan bir başka yol ise süstitüe edilmiş ftalik anhidritin template siklotetramerizasyonudur (şekil 2.19) [38]. MPc-t- CO_2H uygun alkollerle esterleştirilebilir.



Şekil 2.19. Periferal tetrasüstitüe MPc sentezi için ftalik anhidrit yolu

Başlangıç Maddeleri ve şartlar: i. Üre ve metal tuzu ile eritme ii. Asit klorür oluşturmak için tiyonil klorür bunu takiben uygun alkol ile reaksiyon. iii. Asit klorür yapmak için tiyonil klorür, bunu takiben uygun alkil aminle reaksiyon.

II) Periferal Olmayan Tetrasüstitüe Ftalosiyeninler: Periferal olmayan tetrasüstitüe ftalosiyeninler de dört yapısal izomer olarak elde edilirler (Şekil 2.20). Burada izomer oram merkez metal iyonuna ve periferal süstitüentlerin yapısına bağlıdır.

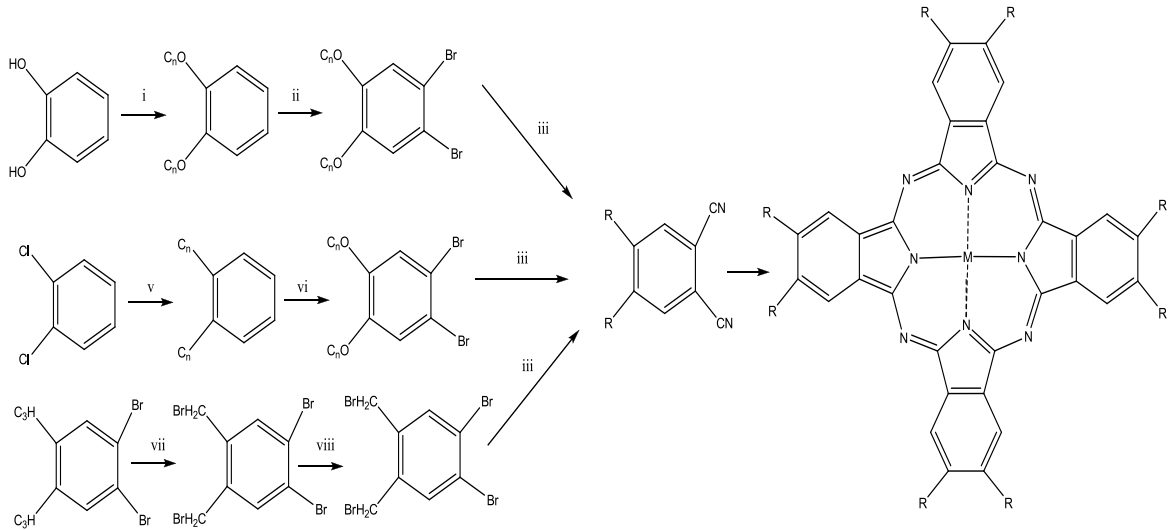


Şekil 2.20. 1 (4)-Tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin yapısal izomerleri

Non-periferal tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin analitik olarak bütün izomerlerine tamamen ayrılması nitrofenil ile modifiye edilmiş silikajel kolon kullanarak HPLC yardımıyla yapılabilmektedir [14].

2.4.2.4. Oktasübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

I- Periferal okta(op)-sübstitüe ftalosiyeninler: Tek-izomerli ftalosiyeninler olan periferal okta(op)-sübstitüe ftalosiyeninler 4,5- disübstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilirler [36]. Uygun uzunlukta (genellikle pentilden daha uzun, $-C_5H_{11}$) alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücünde çözünür ve kolumnar sıvı kristal özellik gösterir. 4,5-dialkilftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok basit bir kovalent bağ (MPc-op-Cn), bir eter bağı (MPc-op-CiOCn) ya da bir oksimetilen kısmı (MPc-op-OCn) olabilir. 1, 2-dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır (I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirmesi ile ftalonitrile dönüştürülür (Şekil 2.21).

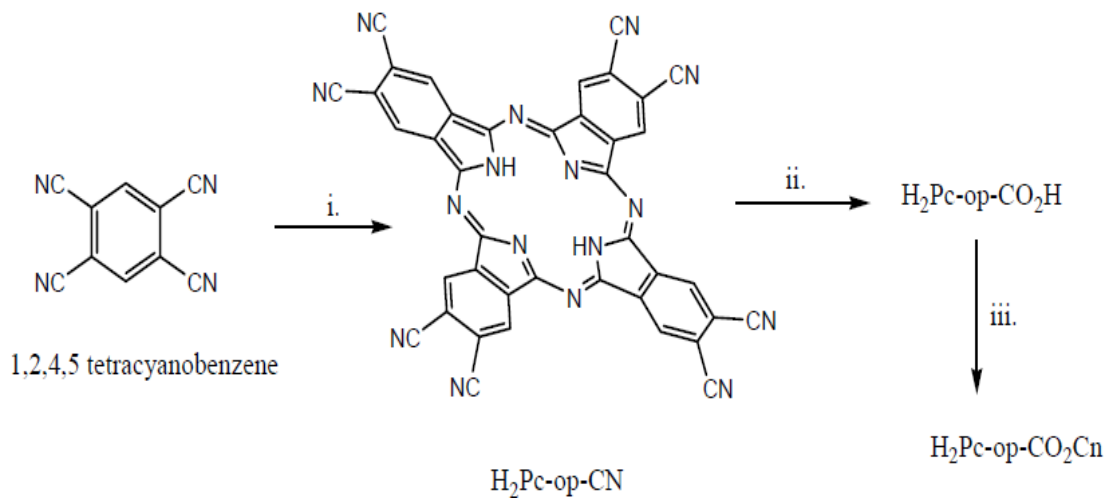


Şekil 2.21. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktasübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Uygun alkil halojenür, potasyum hidroksit ve faz transfer katalizörü, 100 °C. ii. Brom, diklormetan, 0 °C. iii. Bakır (I) siyanür (CuCN), DMF, geri soğutucu altında kaynatma (150 °C). iv. Ftalonitril siklotetramerizasyonu. v. Uygun alkil grignard reaktifi, nikel katalizör, dietileter, geri

soğutucu altında kaynatma, 48 saat. vi. Brom, demir katalizörü, diklormetan, 24 saat. vii. Nbromsüksinimid, ışık, benzoil peroksit, karbontetraklorür. viii. Uygun alkol, baz katalizör.

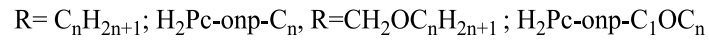
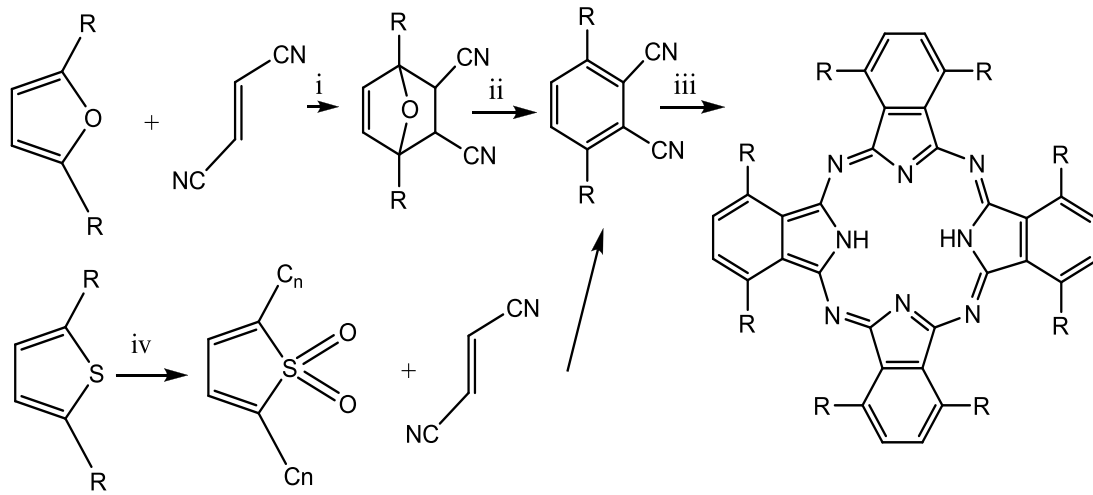
Uygun reaksiyon şartlarında 1, 2, 4, 5-tetrasiyano benzenden oligomerik yan ürünler olmadan okta-siyanoftalosiyanın ($H_2Pc-op-CN$) hazırlanabilir (Şekil 2.22) [8]. $H_2Pc-op-CN$ 'nin tam hidrolizi suda çözünen $H_2Pc-op-CO_2H$ 'ı verir. Bu da basit bir ester-oluşturma reaksiyonunda kullanılabilir.



Şekil 2.22. $H_2Pc-op-CN$ ve türevlerinin sentezi

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Lityum, propanol, kaynatma. ii. Sulu baz kullanılarak hidroliz. iii. Tiyonil klorür, bunu takiben uygun alkolle reaksiyon.

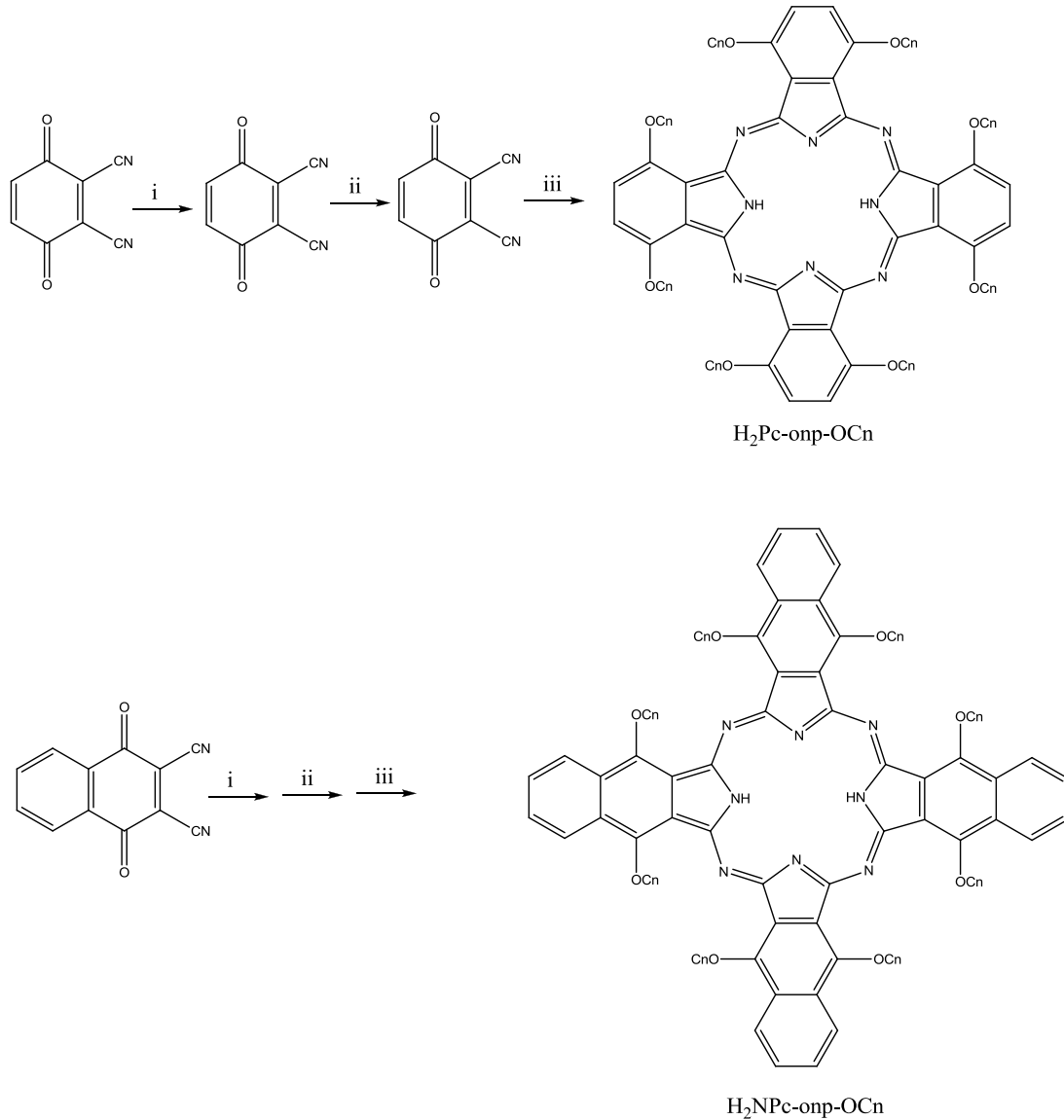
II) Non-periferal Okta(onp)-Süstitüe Ftalosiyanınlar: Sıvı kristal özellik gösteren non-periferal okta-alkil-süstitüe ftalosiyanınları ($MPc_{onp}-C_n$) sentezlemek için Cook ve arkadaşları iki yeni metot geliştirdiler [38]. Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller uygun 2,5-dialkilfuran ya da tiyofen' den sentezlenir (Şekil 2.23). Ana reaksiyon fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleşir. Tiyofen yolu basit $MPc_{onp}-C_n$ ' lerin sentezi için çok daha etkilidir ama furan yolu daha esnektir, fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir.



Şekil 2.23. Non-periferal oktasüstitüe ftalosiyeninler ($H_2Pc-onp-C_n$)

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Aseton, $0^\circ C$ ii. Lityum bis(trimetilsilil) amit, THF, $-78^\circ C$, sulu bitirme iii. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben sulu hidroliz iv. Klorbenzoik asit, diklormetan v. $200^\circ C$.

Aynı araştırma grubu $MPc-onp-C_n$ serisinin sentezinde başlangıç maddesi olarak 2,3-disiyano-1,4-benzokinin'in kullanıldığı etkili bir yol bulmuştur [39] (Şekil 2.24).



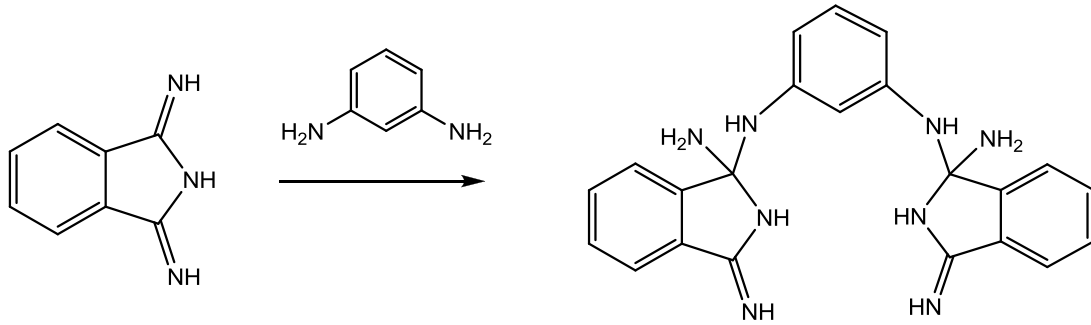
Şekil 2.24. Non-periferel Oktasübstitüe Pc ve NPc'ler

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Sulu çözeltide sodyum metabisülfitle indirgeme ii. Uygun alkil halojenür, asetonla geri soğutucu altında kaynatma, potasyum karbonat iii. Lityum, pentanolle geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben suyla hidroliz [14].

2.5. Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizması

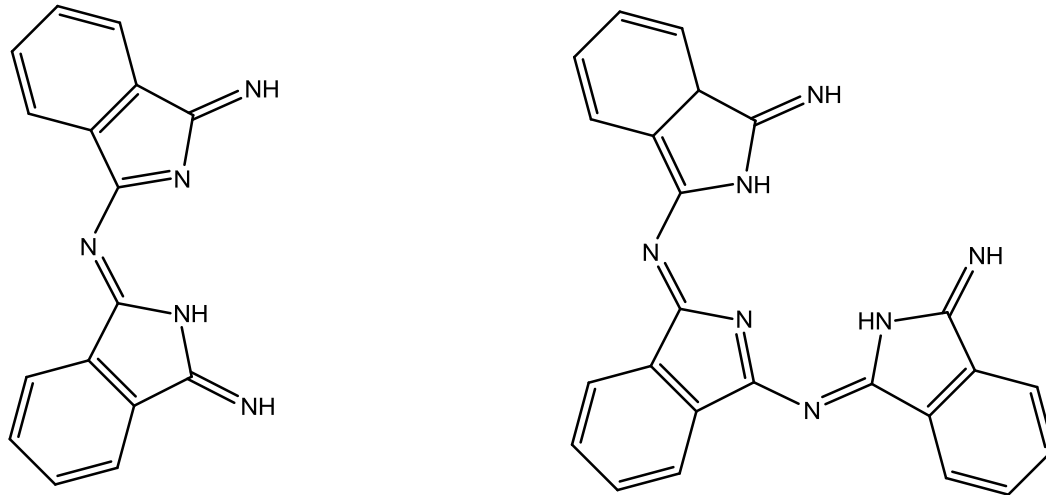
Ftalosiyaninlerin oluşum mekanizmasının detaylı analizini yapmak zordur. Sentezde kullanılan çeşitli yöntemlerin bazılarında reaksiyon bilinen bir ara ürün üzerinden yürüdüğü gibi çoğunda oluşum mekanizması tam olarak belli değildir. Ftalosiyanin

oluşumunda model sayılabilecek bir ara ürün bir diamin bileşiğininin, 1,3-diiminoizindolin ile reaksiyonundan oluşan karalı maddedir. Bu mekanizma üzerinden yürüyen reaksiyonlarda ftalosiyaninlere ulaşmak için metal-asetat eşliğinde imid-imid kondenzasyonu veya metalsiz olarak diğer bir amin bileşiği ile amino-imid kondenzasyonu ikinci basamak olarak meydana gelir [40,41].



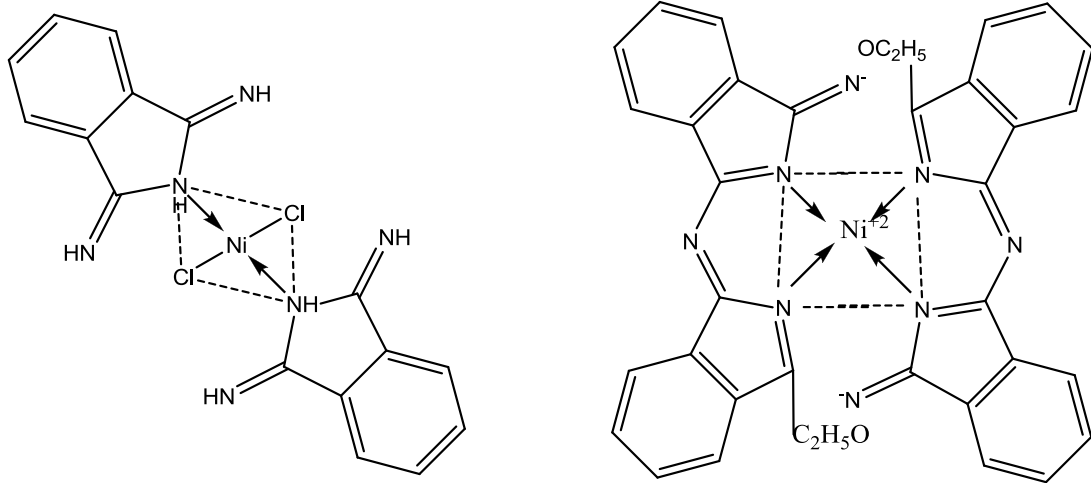
Şekil 2.25. Ftalosiyanin reaksiyon mekanizmasında oluşan ara ürün

1,3 –diiminoizindolinin substitüe ditiyoimid ile verdiği çapraz kondenzasyonda reaksiyon sonucu izoindolin türevi dimerik ve trimerik yapıda ara ürünlerin oluştuğu düşünülmektedir [42].

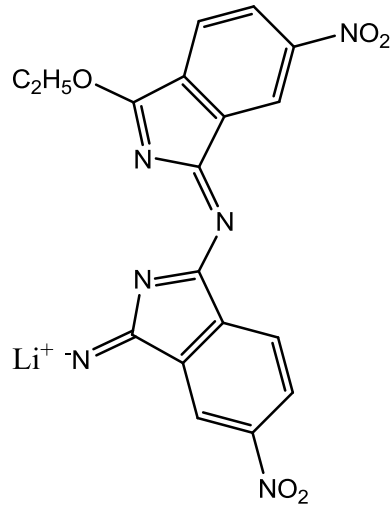


Şekil 2.26. Ftalosiyanin reaksiyonunda oluşan dimerik ve trimerik ara ürünler

Later Hurley ve arkadaşları, nikel ftalosiyanın sentezi sırasında diiminoizindolin nikel kompleksi şeklinde iki ara ürün elde etmeyi başarmışlardır. Tetranitro ftalosiyanın sentezi sırasında dimerik izoindolin türevinin lityum tuzu izole edilmiştir (Şekil 2.26) [43].

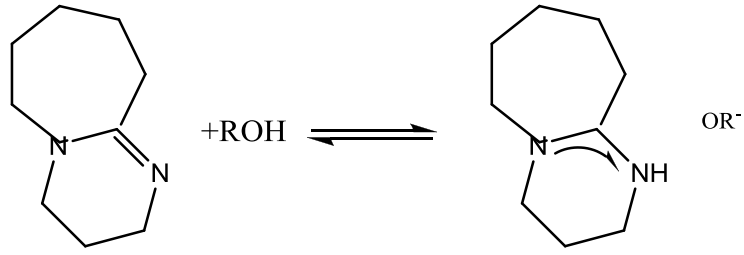


Şekil 2.27. 1,3 di iminoizindolinin nikel kompleksi yaparak oluşturduğu ara ürünler



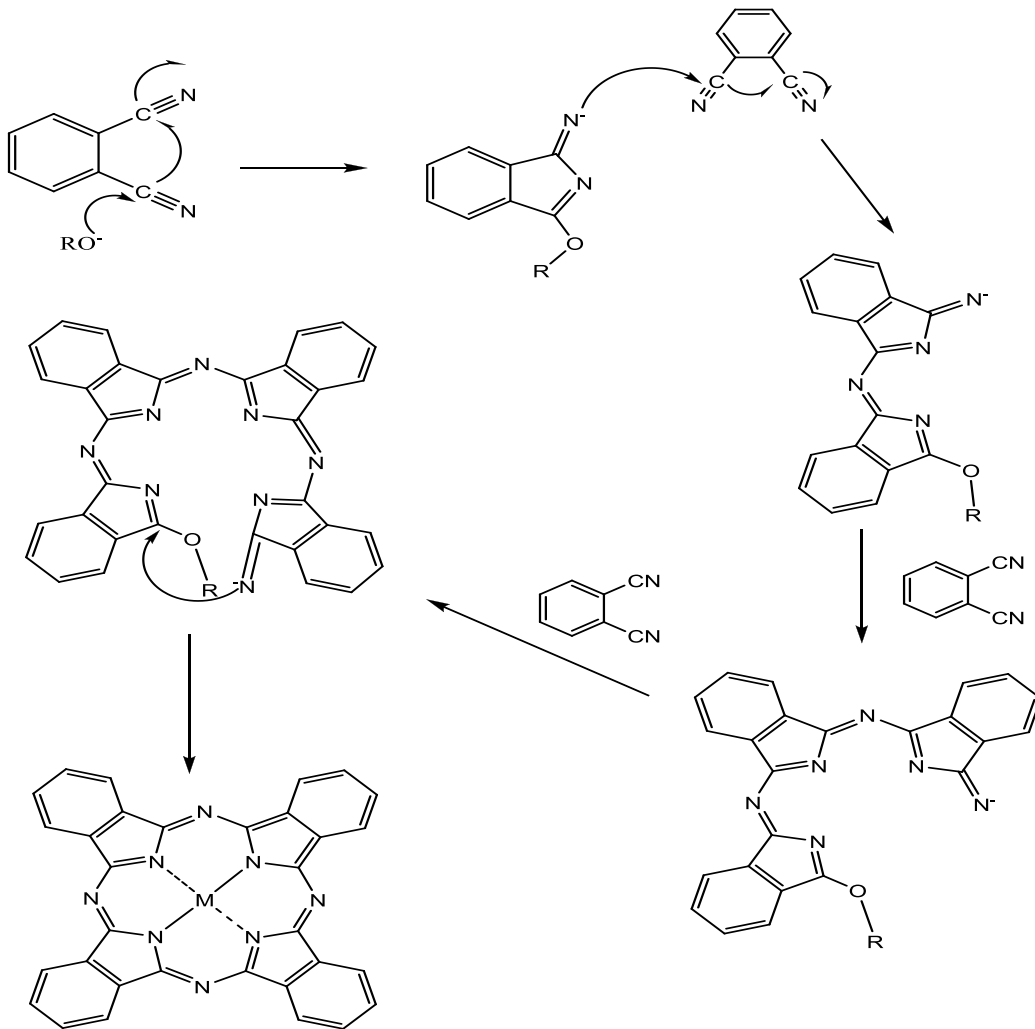
Şekil 2.28. Dimerik izoindolin lityum tuzu

1,8-Diazabisiklo[5,4,0]undek-7-ene (DBU) veya 1,5-diazabisiklo[4,3,0]non-5-ene (DBN) gibi kuvvetli bir bazın, proton alıcı gibi davrandığı tahmin edilmektedir [44]. Şekil 2.25'de görüldüğü gibi bir denge mevcuttur.



Şekil 2.29. DBU' nun alkollü ortamdaki davranışı

Yapılan araştırmalar DBN'nin DBU'dan verim açısından 2 kat etkili olduğu bulunmuştur.

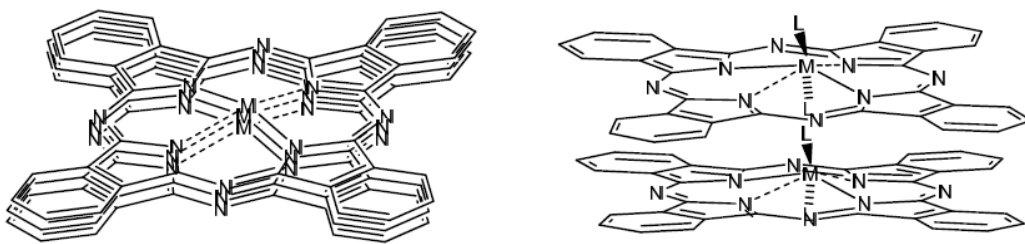


Şekil 2.30. Ftalosiyinin oluşum mekanizması

2.6. Ftalosiyanimlerde Agregasyon

Çözelti içindeki Pc'lerin absorpsiyon spektrumları iki ana bant içerir. 350 nm civarında Soret bandı (B bandı) ve 670 nm civarında Q bandı. Serbest baz Pc'lerde Q bandı 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 [45]. Bu moleküllerin maksimum flüoresans emisyonu çok küçük bir Stokes kayması gösterir [46].

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 [47]. Metanol, etanol ve piridin ya da dimetilsülfoksit gibi çözücülerin ilave edilmesi [48] ile ya da katyonik misel içine alarak [49] disagregasyonun kolaylaştığı bilinmektedir. Alüminyum ftalosiyanimlerin metanol içerisindeki maksimum absorpsiyon bandı 670 nm (Q bandı)civarındadır [50]. Üzerine su ilave edildiğinde ise, ikinci absorpsiyon bandı 640 nm'de gözlenmiştir. Bu bant dimer absorpsiyonunu belirler[51]. Dimer absorpsiyonu Q bandının molar ekstiriksiyon katsayısında gözle görülür bir düşüşe neden olur. Karşılıklı iki düzlemsel makro halkadan oluştuğuna inanılan dimerler ya yığın şeklinde ya da sarmal konformasyonda bulunabilir. Spektral davranış moleküler dimerlere uygulanan uyarılma teorisi ile açıklanabilir [52]. Sonuç olarak dimerin singlet-singlet absorpsiyon spektrumu monomer absorpsiyonuna bağlı olarak maviye kayacaktır. Altı koordinasyonlu MPc komplekslerinde aksiyel ligantlardan dolayı agregasyon gözlenmezken, dört koordinasyonlu komplekslerinde ise agregasyonla sıklıkla karşılaşılır (Şekil 2.28) [20].



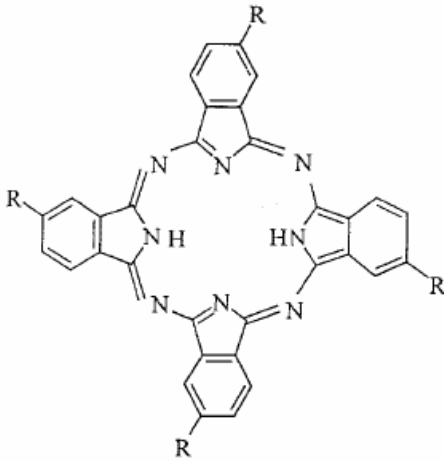
Şekil 2.31 Tetra ve Okta süstitüe Metalli Ftalosiyanimler'de agregasyon eğilimi

2.7. Ftalosiyanin Saflaştırma Yöntemleri

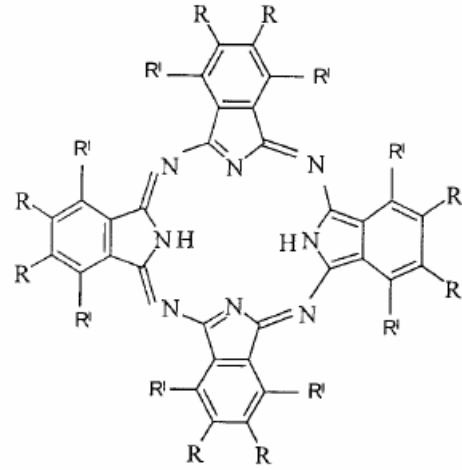
Süstitüye olmayan ftalosiyaninler ve bunların metalli türevleri ;

1) Çözünürlükleri çok az olduğundan ve ~ 550 °C gibi yüksek bir sıcaklığa son derece dayanıklı olduklarından dolayı süblimasyon yöntemiyle,

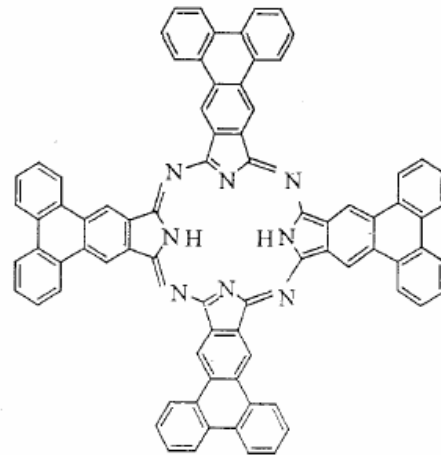
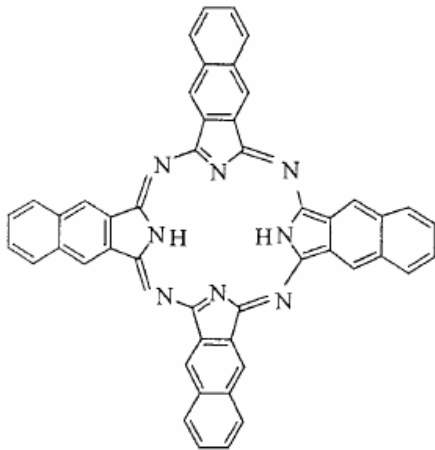
2) Güçlü asitlere karşı son derece dayanıklı olduklarından dolayı da der. H_2SO_4 içinde çözme ve daha sonra soğuk su ya da buzda çöktürme yapılarak kolayca saflaştırılmaktadır.



R= (CH₃) R= OH



R= H, R' = Me R= Ph, R' = H



Şekil 2.32. Derişik H_2SO_4 içinde saflaştırılmayan bazı süstitütie ftalosiyaninler

Süstitüe ftalosiyeninler’de, süstitüe gruplar arasındaki mümkün olabilecek dipol etkileşimler ve molekül ağırlığındaki artış nedeniyle saflaştırma için süblimasyon yöntemi pek uygulanmaz. Bu türler, çözeltilerde agregasyona güçlü bir eğilim gösterebilirler, su ve organik çözümlerde daha fazla çözünürler. Böylece, süstitüentlerin bağlanması sonucu artan çözünürlüklere bağlı olarak su veya organik çözümlerdeki çözünürlük farkından saflaştırma yapılması mümkündür. Süstitüe ftalosiyeninler’in saflaştırılmasında kullanılan metotlar aşağıdaki gibi sıralanmıştır [53].

- 1) Çözünürlüğü az olan ftalosiyeninleri çeşitli çözümlerle yıkayarak çözünen safsızlıkları uzaklaştırmak,
- 2) Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için, çözünen süstitüe ftalosiyeninler’in ekstraksiyonu ve daha sonra çözücünün buharlaştırılması ya da yeniden kristallendirme,
- 3) Amino süstitüe ftalosiyeninler için, der. HCl içinde çözme ve daha sonra sulu bazik ortamda çöktürme,
- 4) Özellikle asimetrik ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında, alumina ve silikajel gibi dolgu maddeleri üzerinde normal, flaş veya vakum yöntemleri kullanılarak kolon kromatografisi uygulamak,
- 5) Jel-yayımlı kromatografisi,
- 6) Derişik H₂SO₄ içinde çözme ve daha sonra soğuk su ya da buzda çöktürme,
- 7) Süblimasyon metotları,
- 8) İnce Tabaka Kromatografisi (TLC), yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) işlemleri uygulanır.

Bu yöntemlerin uygulanmasında bazı zorluklar vardır. Kromatografik yöntemlerle yapılan saflaştırmalarda agregasyon olgusundan dolayı TLC ve kolonlarda bantların birbirine girmesine ve tatbik edilen maddelerin ilerlemesine engel olmaktadır. Böylece bu yöntemleri zorlaştırmaktadır. Vakumlu sıvı kromatografi yöntemi en uygun yöntemlerden biridir, fakat yorucu ve elüsyon zamanı son derece yavaştır. Jelyayılım kromatografisinde ise polimerik ftalosiyanınların küçük molekül ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkaması mümkündür. Bu nedenle, bu yöntem uygulanmadan önce kolon kromatografisine tabii tutularak ön temizleme yapılmalıdır [54].

Özellikle, tetra- ve okta-süstitüe ftalosiyanın oluşumunda; her zaman süstitüe grupların birbirine göre simetrik konumlarda bağlanması beklenemez. Sonuçta, bir izomer karışımı olan süstitüe ftalosiyanınlar oluşur. Oluşan bu izomer karışımı, mevcut bulunan saflaştırma yöntemlerinden hiçbiriyle birbirinden ayrılamaz. Ürün, izomer karışımları şeklinde elde edilir.

BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Malzemeler ve Kullanılan Cihazlar

3.1.1. Kullanılan malzemeler

Petrol eteri, etil alkol, aseton, DMF (Dimetilformamid), THF (Tetrahidrofur), potasyum karbonat, sodyum sülfat, Hekzanol, 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen, 3-Merkapto-1,2-propandiyol, silikajel, kloroform, DBU (1,8-diazabisiklo[5,4,0] undeka-7-ene).

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Infrared spektroskopisi	:	ANTI UNICOM-Mattson 1000
Ultraviyole-visible spektroskopisi:		UNICOM UV-2
MASS	:	Voyager- DETA PRO Maldi-Tof Spektrometer
¹ H-NMR	:	Bruker 300

3.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

3.2.1. 4,5-Bis(2,3-dihidroksi propiltiyo)ftalonitril (2a)'nın sentezi

3-merkapto-1,2-propandiol (2.30 g, 21.30 mmol) ve 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen (2.00 g, 10.15 mmol) azot atmosferinde kuru 50 mL THF'de çözüldü. Üç boyunluya önce THF içindeki 3-merkapto-1,2-propandiyol konuldu. Bu çözeltiye (1.20 g; 2 mmol) potasyum karbonat ilave edildi. 1 saat karıştırıldıktan sonra karışıma 4,5-diklo

ro-1,2-disiyanobenzen (2.00 g, 10.15 mmol) yarım saat sürede dikkatlice damlatıldı. 3 gün 65 °C sıcaklığında reaksiyona devam edildi. Reaksiyonun tamlığı TLC ile kontrol edildi. Daha sonra çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Soğutulan çözelti 200 cm³ buz-su karışımına damla damla döküldü ve elde edilen çözelti süzülükten sonra istenmeyen safsızlıkları gidermek için su ile yıkandı. Ürün susuz sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Ürün kolonda saflaştırıldı.

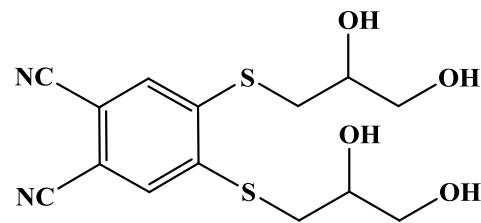
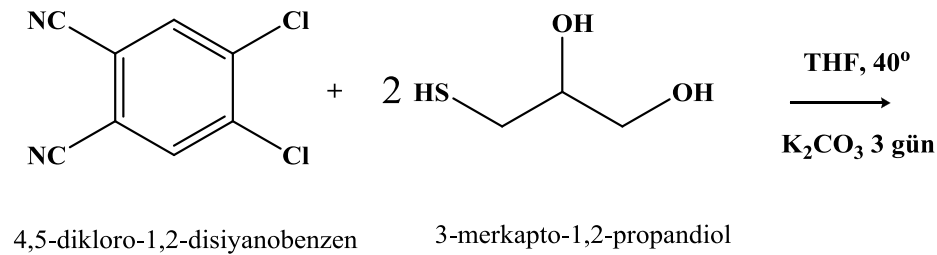
Verim = (82.42 %)1.12 g

E.n > 188 °C

MA:C₁₄H₁₆N₂S₂O₄ (340 g/mol)

Tablo 4.1. (2a)'ya ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	49.41	4.71	8.24
DeneySEL	48.83	4.70	9.91



4,5-Bis(2,3-dihidroksipropiltiyo)ftalonitril

Şekil 3.1. 4,5-Bis(2,3-dihidroksipropiltiyo)ftalonitril

3.2.2. 2,3,7,8,12,13,17,18–oktakis{2,3-dihidroksipropiltiyo)–Bakır (II)

Ftalosiyenin (3a)'nın Sentezi

(0.20 g, 0.58 mmol) 2a ve kurutularak suyu tamamen uzaklaştırılan CuCl_2 (0.03g) tuzu azot atmosferi altında kuru kinolin (7 ml) ve 0.05 cm^3 DBU ortamında şilifli bir tüpte $170 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığında reaksiyona sokuldu. Meydana gelen yeşil-mavi renkteki ürün azot atmosferi altında 8 saat karıştırıldı. Soğutulan karışım organik ve inorganik kirliliklerden kurtulmak için heptan ve alkolle berraklaşana kadar yıkandı. Yeşil ürün 5:1 oranında CHCl_3 -MeOH çözücüsü ile silikajel üzerinden kolonla saflaştırıldı. Ürün DMF,DMSO ve piridin içinde çözünürdür.

Verim = 0.035 g (17.00 %).

E.n > $200 \text{ }^\circ\text{C}$

MA: $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{S}_8\text{Cu}$ (1423.5 g)

Tablo 3.2. (3a)'ya ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	47.21	4.50	7.87
Deneysel	46.94	4.52	9.25

3.2.3. 2,3,7,8,12,13,17,18–oktakis{2,3-dihidroksipropiltiyo)–Kobalt (II)

Ftalosiyenin (4a)'nın Sentezi

(0.20 g, 0.58 mmol) 2a ve kurutularak suyu tamamen uzaklaştırılan CoCl_2 (0.02 g, 0.14 mmol), tuzu azot atmosferi altında kuru kinolin (7 ml) ve 0.05 cm^3 DBU ortamında şilifli bir tüpte $170 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığında reaksiyona sokuldu. Meydana gelen yeşil-mavi renkteki ürün azot atmosferi altında 8 saat karıştırıldı. Soğutulan karışım organik ve inorganik kirliliklerden kurtulmak için heptan ve alkolle berraklaşana kadar yıkandı. Yeşil ürün 5:1 oranında CHCl_3 -MeOH çözücüsü ile silikajel üzerinden kolonla saflaştırıldı. Ürün DMF,DMSO ve piridin içinde çözünürdür.

Verim = 0.034 g (16.20 %).

E.n > 200 °C

MA: C₅₆H₆₄N₈O₁₆S₈Co (1419 g/mol)

Tablo 3.3. (4a)'ya ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	47.35	4.51	7.89
Deneysel	46.90	4.67	7.31

3.2.4. 2,3,7,8,12,13,17,18–oktakis{2,3-dihidroksipropiltiyo)- Mangan (III) Ftalosiyenin (5a)'nın Sentezi

(0.20 g, 0.58 mmol) 2a ve kurutularak suyu tamamen uzaklaştırılan MnCl₂ (0.02 g, 0.14 mmol), tuzu azot atmosferi altında kuru kinolin (7 ml) ve 0.05 cm³ DBU ortamında şilifli bir tüpte 170 °C sıcaklığında reaksiyona sokuldu. Meydana gelen kahverengi renkteki ürün azot atmosferi altında 8 saat karıştırıldı. Soğutulan karışım organik ve inorganik kirliliklerden kurtulmak için heptan ve alkolle berraklaşana kadar yıkandı. Açık kahverengi ürün 5:1 oranında CHCl₃-MeOH çözücüsü ile silikajel üzerinden kolonla saflaştırıldı. Ürün DMF,DMSO ve piridin içinde çözünürdür.

Verim = 0.033 g (16.08 %).

E.n > 200 °C

MA: C₅₆H₆₄N₈O₁₆S₈MnCl (1450.5 g/mol)

Tablo 3.4. (5a)'ya ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	46.33	4.41	7.72
Deneysel	46.09	4.45	7.55

3.2.5. 2,3,7,8,12,13,17,18–oktakis{2,3-dihidroksipropiltiyo)-Kurşun (II)

Ftalosiyenin (6a)'nın Sentezi

(0.20 g, 0.58 mmol) 2a ve kurutularak suyu tamamen uzaklaştırılan $Pb(acac)_2$ (0.05 g, 0.02 mmol), tuzu azot atmosferi altında kuru kinolin (7 ml) ve 0.05 cm^3 DBU ortamında şilifli bir tüpte $170 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığında reaksiyona sokuldu. Meydana gelen yeşil-mavi renkteki ürün azot atmosferi altında 8 saat karıştırıldı. Soğutulan karışım organik ve inorganik kirliliklerden kurtulmak için heptan ve alkolle berraklaşana kadar yıkandı. Açık kahverengi ürün 5:1 oranında $CHCl_3$ -MeOH çözücüsü ile silikajel üzerinden kolonla saflaştırıldı. Ürün DMF,DMSO ve piridin içinde çözünürdür.

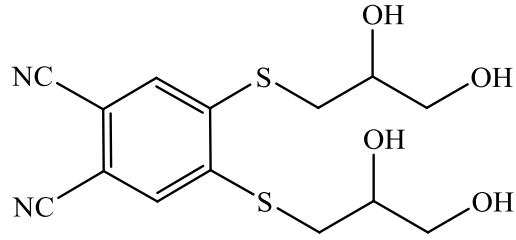
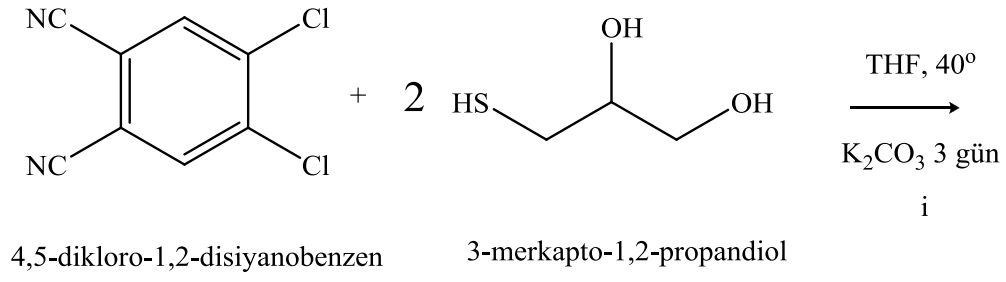
Verim = 0.048 g (21.12 %);

E.n > $200 \text{ }^\circ\text{C}$

MA: $C_{56}H_{64}N_8O_{16}S_8Pb$ (1567 g/mol)

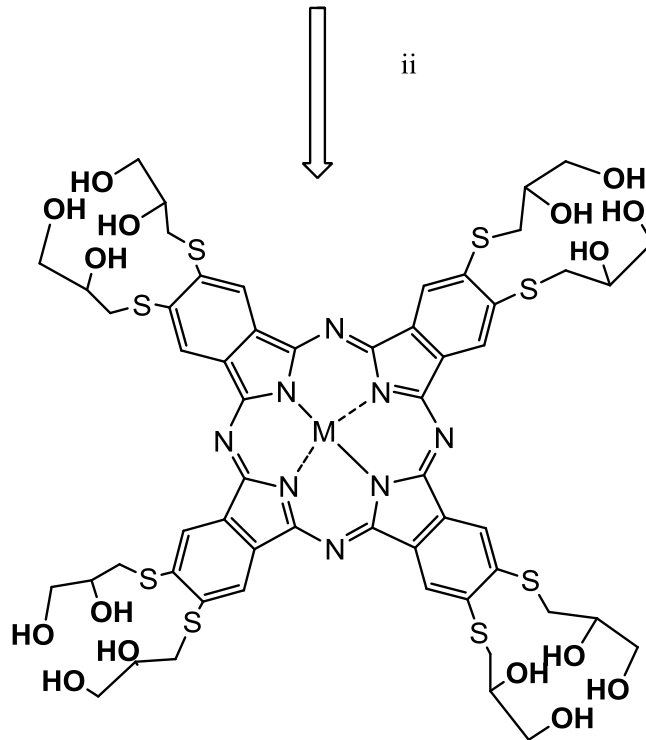
Tablo 3.4. (5a)'ya ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	42.88	4.08	7.15
Deneysel	42.22	3.95	6.98

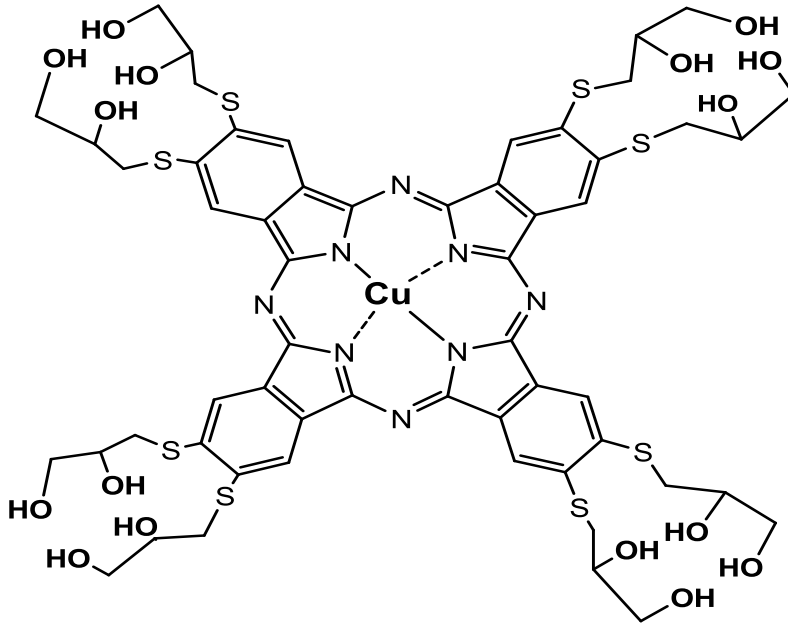


(1)

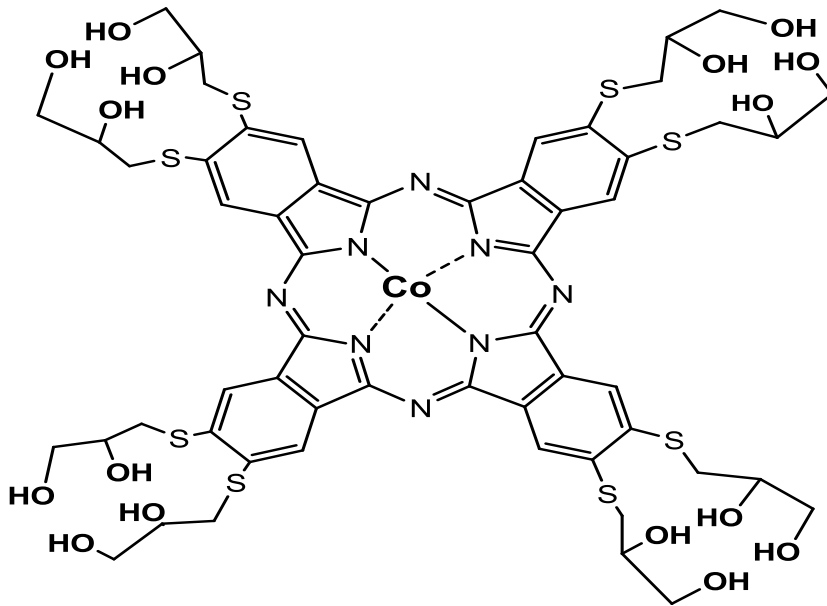
ii



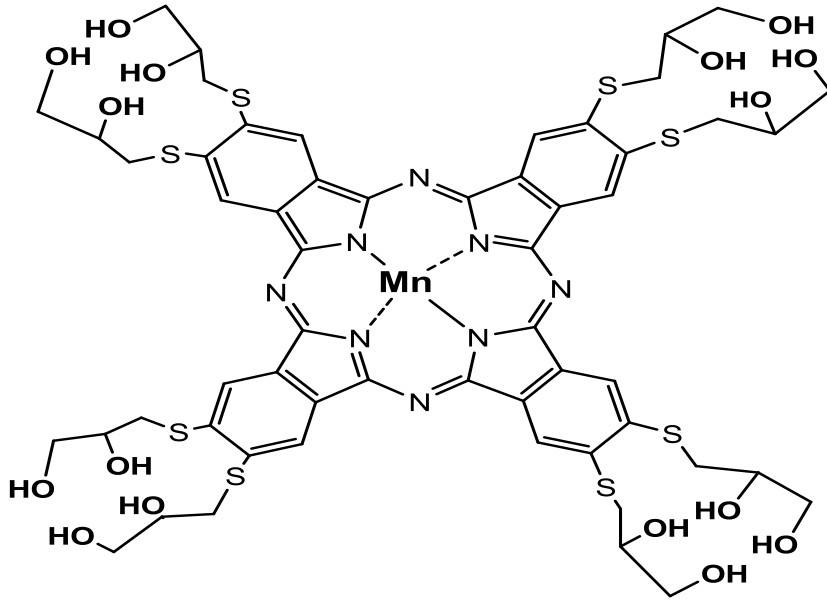
Şekil 3.2. Metalli ftalosiyeninlerin sentezi



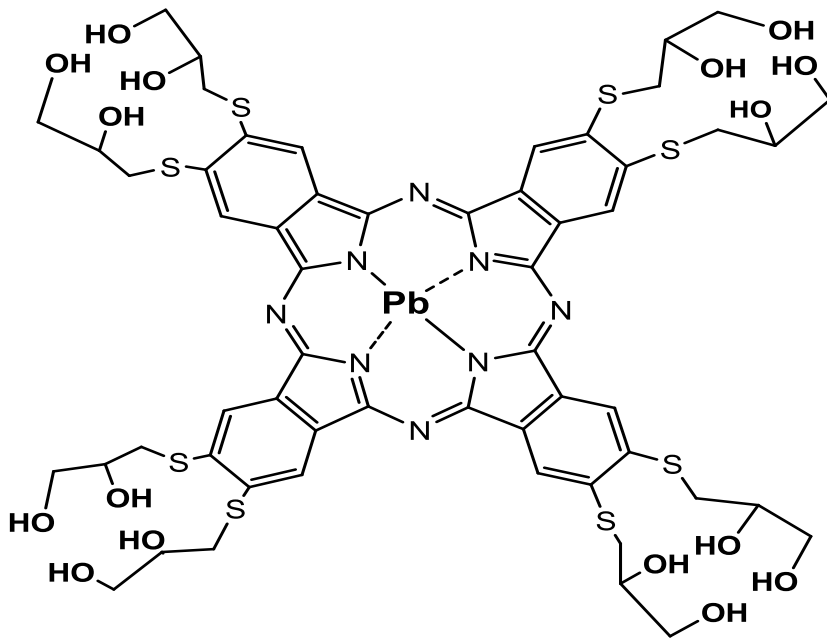
Şekil 3.3. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{2,3-dihidroksi propiltiyo}-bakır(II)ftalosiyanın (3a)'nın molekülü



Şekil 3.4. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{2,3-dihidroksi propiltiyo}-kobalt(II)ftalosiyanın (4a)'nın molekülü



Şekil 3.5. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{2,3-dihidroksipropiltiyo}-mangan(III)ftalosiyenin (5a)'nın molekülü



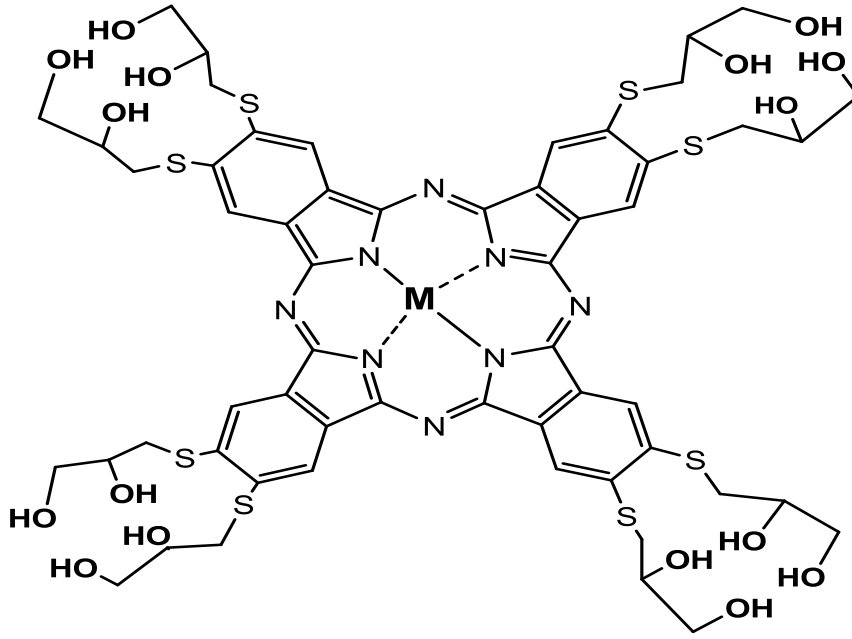
Şekil 3.6. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{2,3-dihidroksipropiltiyo}-kurşun(II)ftalosiyenin (6a)'nın molekülü

BÖLÜM 4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Tetrapireol türevlerinden olan ftalosiyanimler, porfirinler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler sahip oldukları çok çeşitli özelliklerinden dolayı ileri teknolojik malzeme olarak geniş uygulama alanı bulduklarından dolayı yoğun bir araştırma konusu olmuştur.

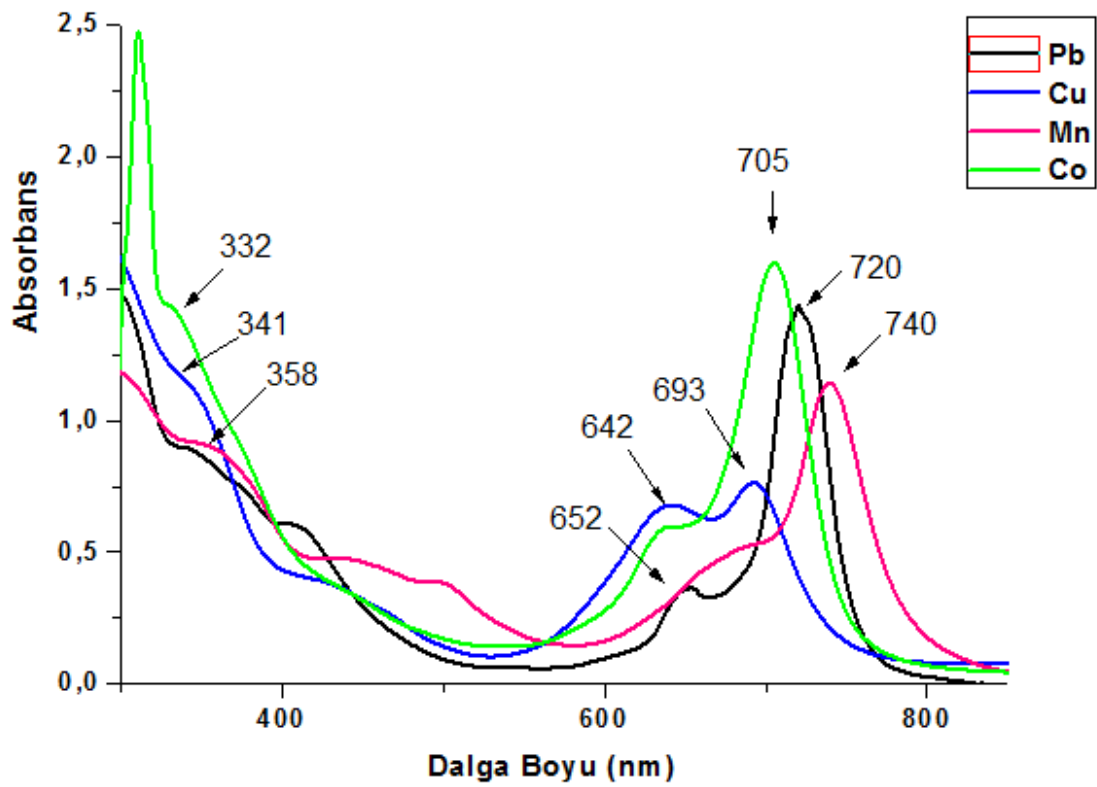
Özellikle son yıllarda üzerlerinde araştırmaların yoğunlaştığı titanyum okso ftalosiyanimler gösterdikleri yüksek fotoiletkenlik, ilginç nonlineer optik özellikler, yakın IR bölgede yapmış oldukları absorpsiyon, diğer ftalosiyanimlerin düzlemsel olmayan ve eksenel pozisyonlara farklı ligand bağlamaya elverişli yapıları bizleri bu bileşiklerle çalışmaya yöneltmiştir.

Bu çalışmada öncelikle 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen ile 3-merkaptio-1,2-propandiyol K_2CO_3 varlığında THF içerisinde reaksiyona sokuldu. 4,5-diklorobenzenin iki klor atomunun; 3-merkaptio-1,2-propandiyolün $-SH$ grubuyla nükleofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonu gerçekleşerek ligand sentezlenmiştir. Bu sentezlenen liganlardan yola çıkarak çeşitli metal tuzlarının ftalosiyanimleri sentezlenmiştir. Çalışmamda sentezlemiş olduğum 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(2,3-dihidroksi-propil)tiyo) (M=Bakır (II), Kobalt (II), Mangan (III), Kurşun (II)) ftalosiyanimin molekülü şekil 4.1 'de görülmektedir.



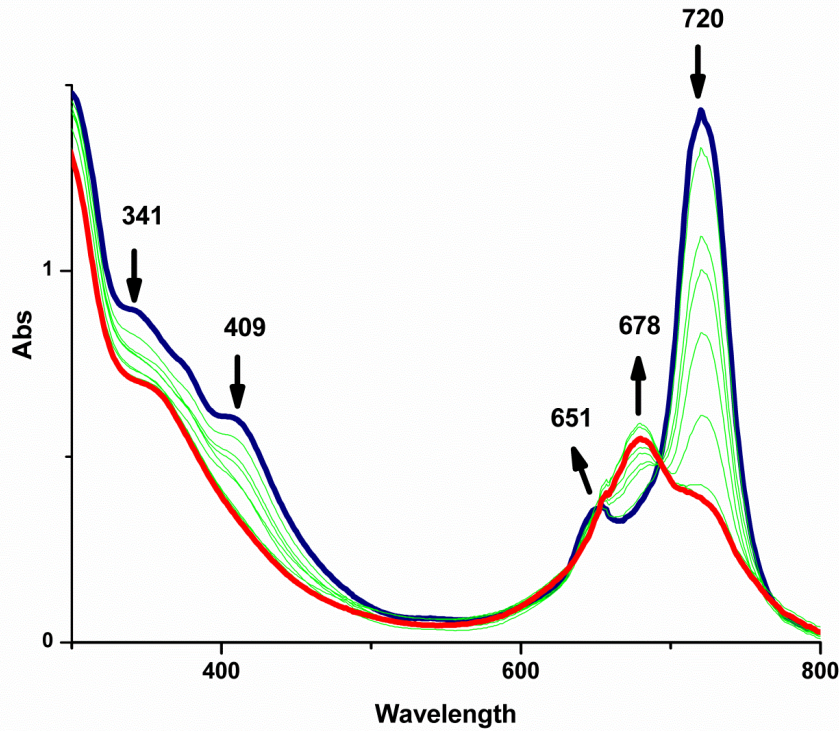
M= Cu⁺² Co⁺² Mn⁺³ Pb⁺²

Şekil 4.1. Metalli ftalosiyenin genel molekülü



Şekil 4.2 (3a),(4a), (5a) ve (6a) maddelerinin DMF içerisinde alınan UV-Vis spektrumları

Çok keskin renkli ve π -elektronlarınca zengin ftalosiyanimler görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyanimlerin, bilinen organik çözücülerde 0,0001- 0,00001 M konsantrasyonlarda yapılan Uv-vis ölçümlerinde, Q bantları olarak adlandırılan şiddetli π - π^* geçişleri 600-700nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metallsiz ve metalli ftalosiyanimleri ayırt etmek için de karakteristik bir bölgedir. Metallsiz ftalosiyanimler 600-700nm aralığında eşit iki bant verirler. Çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak spektrum üzerinde farklılıklar meydana gelmektedir. Örneğin; Bu çalışmamda sentezlediğim maddeler (3a,4a,5a,6a) sırasıyla 693, 705, 740 ve 720 nm' de gözükken yüksek yoğunluklu omuz şeklinde tekli absorpsiyon pikleri vermişlerdir.



Şekil 4.3. (6a) maddesinin 2×10^{-5} M AgNO_3 ile olan etkileşimi

Bu spektrumda 6a maddesinin spektrumunda maviye kaymalar gözlenmiştir. AgCl ile etkileşimi sensör özelliğini açığa çıkarmıştır. 16- π elektronuna sahip ftalosiyanim gövdesi hiperkonjugasyonda dikkate alınarak iki türlü π - π^* geçişleri 600-750 ve 320-400 nm arasında, genelde hetero atomlara bağlı olarak n - π^* omuz şeklinde görülmektedir. Bu bantlar Q ve B bandı olarak adlandırılmaktadır.

4.1. 4,5-Bis(2,3-dihidroksipropiltiyo)ftalonitril (2a)

FT-IR (Thin film, disc) ν_{\max} (cm⁻¹) (KBr): 3360-3450 (br, st, CH-OH and CH₂-OH); 3100 (w, Ar-H), 2975, 2929 and 2872 (Aliph, -CH₂ and -CH), 2231 (-CN), 1725 (w, H-O...H), 1656, 1592 (st), 1571, 1465, 1421, 1352, 1267, 1220, 1053, 1002, 929, 885, 736, 678, 665. ¹H NMR ([D₆]-DMSO) δ (ppm): 7.84 (s, 2H, ortho to SR and Ph-H3, Ph-H6), 4.78 (s, t, br, -CH₂-OH, D₂O exchangeable), 4.63 (t, 2H, -CH-OH, D₂O exchangeable), 3.76 (t, 2H, -CH₂-OH), 3.55 (m, H, -CH-OH), 2.82 (d, 2H, -CH₂-S-Ar). ¹³C NMR (300 MHz, [D₆]-DMSO) δ : (ppm): 142.8 (Ar-C-S), 132.7 (Ar-C, ortho to SR), 115.6 (CN), 112.1 (Ar-C, ortho to CN), 65.0 (CH₂-OH), 69.8 (CHOH), 33.2 (CH₂-S-). MS (MALDI-TOF-MS, α -cyano- 4-hydroxycinnamic acid (CHCA) as matrix): 341.3 [M+H]⁺.

(2a) Maddesine ait IR spektrumu Ek A1 şeklinde gösterilmiştir.

(2a) Maddesinin DMSO-d₆'da alınan ¹H-NMR spektrumunda spektrum değerleri Ek A2 şeklinde gösterilmiştir.

4.2. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{2,3-dihidroksipropiltiyo}-bakır(II) ftalosiyenin (3a)

FT-IR (ATR) ν : 3265 (br, st, CH-OH and CH₂-OH), 3055 (Ar-H), 2968, 2920, 28775 (Aliph, -CH₂ and -CH), 1766, 1705 (H-OH, weak), 1595, 1504, 1411, 1381, 1338, 1292, 1122, 1083, 1043, 952, 877, 782, 742, 704, 657. UV/Vis (DMF), λ_{\max} (nm): 693 (8.93, π - π^*), 642 (agg. 7.42), 427 (sh.), 341, 300 (14.66); MALDI-TOF-MS (α -cyano-4-hydroxycinnamic acid (CHCA) as matrix): 1424.3 Da [M+H]⁺.

(3a) Maddesine ait IR spektrumu Ek A3 şeklinde gösterilmiştir.

4.3. 2,3,7,8,12,13,17,18–oktakis{2,3-dihidroksipropiltiyo)–kobalt(II) ftalosiyanin (4a)

FT-IR (ATR): ν 3294 (br, st, CH-OH and CH₂-OH), 3076(w, Ar-H), 2922, 2873, 1712 (w, H-O•••H), 1595, 1521(w), 1413, 1382, 1340, 1290, 1088, 1022, 962, 783, 759, 647. UV/Vis (DMF) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 705 (π - π^*), 640 (n- π^*) 440 (CT), 332 (deeper, π - π^*); MS (Maldi- TOF, CHCA as matrix): m/z (100%): 1420.4 [M+H]⁺.

(4a) Maddesine ait IR spektrumu Ek A4 şeklinde gösterilmiştir.

(4a) Maddesine ait MS (Maldi TOF) Spektrumu Ek A5 şeklinde gösterilmiştir.

4.4. 2,3,7,8,12,13,17,18–oktakis{2,3-dihidroksipropiltiyo)-mangan (III)ftalosiyanin (5a)

FT-IR (ATR) : ν 3294 (br, H-bonded), 2922, 2872, 1712 (w, H-O•••H), 1658 (w), 1593, 1504, 1413, 1377, 1325, 1066, 1022, 954, 881, 781, 742, 705, 657. UV/Vis (DMF), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 740 (π - π^*), 684 (n- π^*), 502, 438 (CT), 358, 300 (deeper, π - π^*). MS (Maldi-TOF, DHBA as matrix): m/z (100%):1416,5 [M+H-Cl]⁺.

(5a) Maddesine ait IR spektrumu Ek A6 şeklinde gösterilmiştir.

4.5. 2,3,7,8,12,13,17,18–oktakis{2,3-dihidroksipropiltiyo)-kurşun (II)ftalosiyanin (6a)

FT-IR (ATR): ν 3282(br, H-bonded), 3068 (Ar-H), 2970, 2925, 2877, 1712, (w, H-O•••H), 1593, 1531, 1371, 1313, 1078, 1043, 1022, 935, 877, 740, 656; ¹H NMR ([d₆]-DMSO) δ : 7.75–6.95 (m, superimposed 12H, phenyl H4, H5 and H6), 5.15 (d, very broad, 4H, -CH-OH), 4.63 (t, 4H, very broad, -CH₂-OH, D₂O exchangeable), 3.65 (m, 4H, -CH), 3.55 (t, 8H, -CH₂OH), 2.80 (d, 8H, CH₂-CH₂-S-); UV-Vis (DMF) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 720 (π - π^*), 652 (n- π^*), 409 (CT), 346, 302 (deeper, π - π^*).

(6a) Maddesine ait IR spektrumu Ek A7 ve MS (Maldi TOF) Spektrumu Ek A8 şeklinde gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

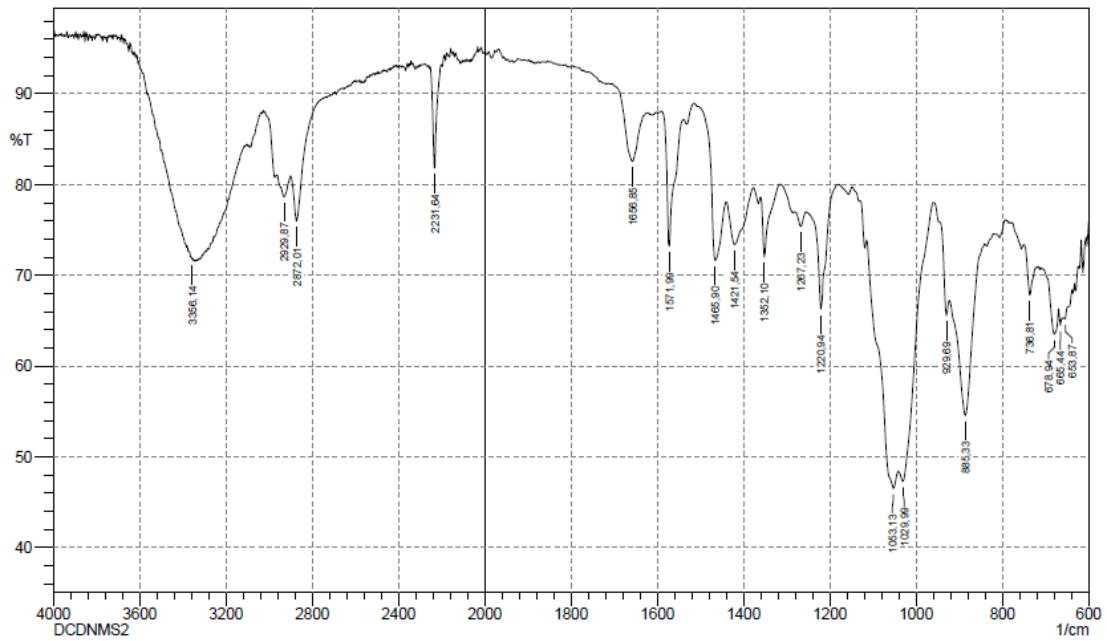
- [1] IDOWU M., NYKONG T., Photophysical Chemical and Fluorescence Quenching Studies of Tetra- and octa-carboxy Substituted Silicon and Germanium Phthalocyanines. *J. Photochem. Photobiol. A; chem.*, 204/ 63-68, 2009.
- [2] THOMPSON J.A., MURATA K., MILLER D.C., STANTON J.L., BRODERICK W.E., HOFFMAN B.M. ve IBERS J.A., *Inorganic Chemistry*, 24:3 162, 1993.
- [3] GÜNSEL. A., Oksijen Köprülü Fonksiyonel Ftalosiyaninlerin Sentez ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [4] BRAUN, A., TCHERNIAC, J., Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*; 40:2709- 2714, 1907.
- [5] DE DIESBACH, H. and VON DER WEID, E., Quelquesselscomplex deso-dinitriles avec le cuivre la pyridine, *Helvetica Chimica Acta*, 10:886-887, 1927.
- [6] DANDRIDGE, A.G., DRESCHER, H.A.E. and THOMAS, J., British Patent, No: 322 dated 16.09.1929. *Dyes.*, 1929.
- [7] ZIOLO, R.F., GÜNTHER, W.H.H., TROUP, J.M., Planar, pleated and saddle-shaped structures of the Phthalocyanines dianion in two novel multidentate oxygen-donor complexes of dipotassium phthalocyanine, *J. Am. Chem. Soc.*, 103(15):4629-4630, 1981.
- [8] ZIOLO, R.F., EXTINE, M., New Alkali Metal Phthalocyanine (Pc) Complexes. Structure of the Quasi-multimacrocyclic K₂Pc(DMF)₄ and the KPcK template, *Inorg. Chem.*, 20(8):2709-2711, 1981.
- [9] BRAUN, A., VE TCHERNIAC J. *Ber. Disch. Chem. Ges.*, 40:2709, 1907.
- [10] STILLMAN, M.J., THOMSON, A., Assignment of Charge-transfer bands in some Metal Phthalocyanines-evidence for S:1 state of Iron(II) Phthalocyanine in Solution, *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.*, 70(5): 790-804, 1974.

- [11] LEZNOFF C.C VE HALL T.W., *Tetrahedron Letters*, 23: 3023, 1982.
- [12] BİLGİÇLİ, A. T., Flor Fonksiyonel Grup İçeren Yeni Tip Ftalosiyanınların Sentezi Ve Karakterizasyonu., Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [13] HURLEY, T.J., ROLOINSON, M.A. VE TROTZ, S., Complexes Derived from. 1,3- Diiminoizindolne-Containing Ligands. II. The Stepwise Formation of Nickel Phthalocyanine, *Inorg. Chem.*, 6: 3 89-392, 1987.
- [14] OLİVER, S.W. VE SMİTH, T.D., Oligomeric Cyclization of Dinitriles in the. Synthesis of Phthalocyanines and Related Compounds: The Role of the Alkoxide Anion, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 11*, 1579-1582, 1987.
- [15] EASPARD, S., Synthesis of 2,4,17,24-Tetra-t-Butil Phthalocyaninato Zn (II) and Identification of Its Reaction Mechanism, *Tetrahedron*, 43: 1083-1089, 1987.
- [16] BARRET, P.A., DENT, C.E. VE LİNSTEAD, R.P., Phthalocyanines Part VII., Phthalocyanine as a Co-ordinating Group. A General Investigation of The Metallic Derivatives, *J. Chem. Soc.*, 1719-1736, 1936.
- [17] GREGORY, P., High Technology Applications of Organic Colorants, Part IV, pp. 215–253, Plenum Press, New York, 1991.
- [18] AHSEN V., BEKAROĞLU Ö., *J Chem. Soc., Chem. Commun.* 932, 1986.
- [19] KOSHEV E.I., PUCHNOVA V.A. VE LUK'YANETS E.A., *Zhurnal Organisch Khimii*, 7: 369, 1971.
- [20] LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P., *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol 3, VCH Publishers, New York, 1993.
- [21] KASHA, M., RAWLS, H.R. AND EL-BAYOUMİ, M.A., The Exciton Model in Molecular Spectroscopy, *Pure Appl. Chem.*, 11, 371-392, 1965.
- [22] GREGORY P., High Technology Applications of Organic Colorants, Part IV, pp.67-87 and pp. 215-253, Plenum Press, New York, 1991.
- [23] BLOCK B. P. VE MELONI E, G. *INORG. CHEM.*, 4(1), 111-112, 1965.
- [24] HENARİ F., DAVEY A., BLAU W., HAYSCH P. VE HANAK M., *Journal of Porphyrins and Phthalocyanin*, 3,331-338., 1999.
- [25] MC KEOWN N.B., *Chemistry of Solid State Materials* 6 , pp.126-139, 1996.

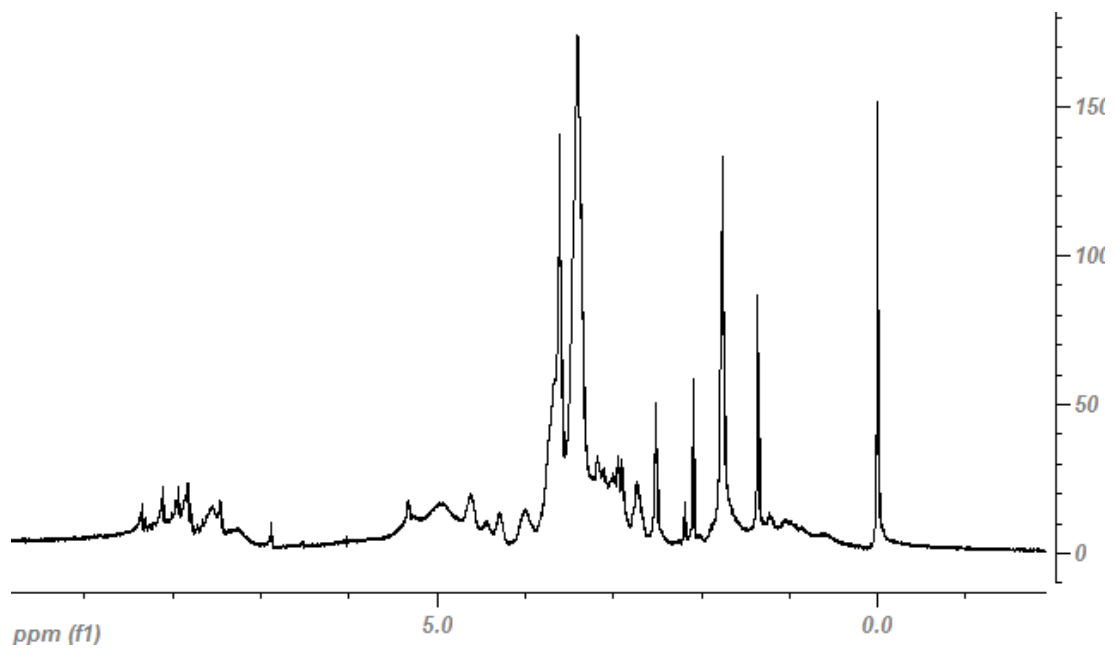
- [26] MOSER, F.H. AND THOMAS, A.L., The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, CRC, Boca Raton, Florida, Vol. 11, 1983.
- [27] LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P., Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 1, Voff, Weinheim, 1989.
- [28] SASTRE, A., DEI REY, B. AND TORRES, T., J. Org. Chem., 61, 8591, 1996.
- [29] CLARKSON, G. J., HASSAN, B. M., MALONEY, D. R. M. MCKEOWN, N.B., Thermotropic and Lyotropic Mesophase Behavior of Some Novel Phthalocyanine-Centered Poly(oxyethylene)s, Macromolecules, 29, 1854-1856, 1996.
- [30] GEORGE, R. D., SNOW, A. W., SHIRK, J. S., BARGER, W. R., J Porphyrins Phthalocyanines, 2, 1. Sastre, A., Dei Rey, B. And Torres, T., 1996. J. Org. Chem., 61, 8591, 1998.
- [31] KOSHEV E.I., PUCHNOVA V.A., LUK'YANETS E.A., Zhurnal Organisch Khimii, 7, 369, 1971.
- [32] SUITO, E., UYEDA, N., J. Phys. Chem., 84, 3223, 1980.
- [33] SHARP, H.J., LARDON, M., J. Phys. Chem., 72, 3230, 1968.
- [34] MOSER, F.H., THOMAS, A.L., The Phthalocyanines, Manufacture and Applications., CRC, Boca Raton, Florida, 11, 1983.
- [35] LEE L.K, SABELLI N.H. VE LE BRETON P.R., Journal of Physic Chemistry, 86, 1982.
- [36] TAUBE R., Pure Applied Chemistry, 38(3);427, 1974.
- [37] LEVER A.B.P., LICOCIA S., MAGNELL K., MINOR C., RAMASWAMY B.S., Adv. Chem. Ser., 201: 237, 1982.
- [38] ELVIDGE, J.A VE BAROT, N.R., The Chemistry of Double Bounded Functional Groups, Part II, Wille, London, 1977.
- [39] ELVIDGE, J.A VE GOLDEN, J.H., Conjugated Macrocycles XXVIII Adducts from Diiminoizindolin and Arylene- m-diamines and a New Type Cross-conjugated Macrocycle with Three-quartersof The Chromophore of Phthalocyanine, J. Chem. Soc,700-709, 1957.

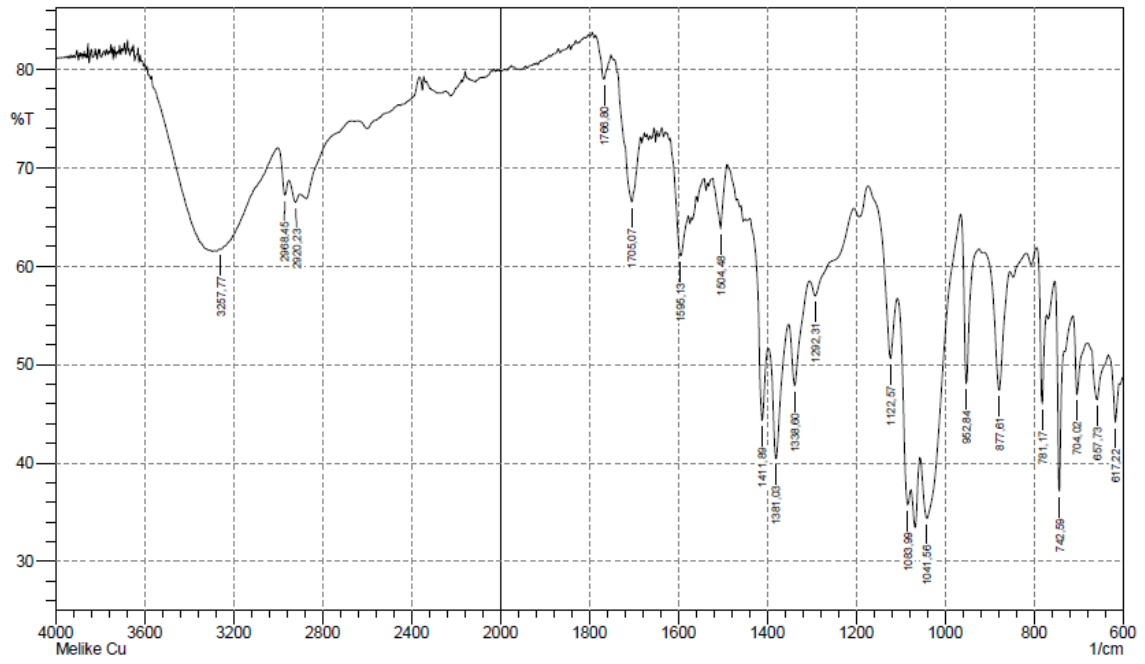
- [40] HANACK, M., HABERROTH, K. and RACK, M., Synthese und charakterisierung von substituierten nickelhemiporphyrinen, Chem. Ber., 126:1021-1024, 2002.
- [41] LEZNOFF, C.C., GREENBERG, S., KHOUW, B. and LEVER, A.B.P., The Synthesis of mono and disubstitued phthalocyanines using a dithioimide, Can. J. Chem., 65:1075-1713, 1987.
- [42] HURLEY, T.J., ROLOINSON, M.A. and TROTZ, S.I., Complexes derived from 1,3-diiminoizoidolne-containing ligands.II. The stepwise formation of nicel phthalocyanines, Inorg.Chem., 6:389-392, 1967.
- [43] OLIVER, S.W and SMITH, T.D., Oligomeric cyclization of dinitrile in the synthesis of phthalocyanines and related compounds : The role of the alkoxied anion, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1987; 6:389-392, 1987.
- [44] KANDAZ, M., YARAŞIR, M.N., KOCA, A. and BEKAROĞLU, Ö., "Synthesis, characterization and electrochemistry of novel differently octasubstituted phtalocyanines"., Polyhedron., 21:255-263, 2002.
- [45] GOUTERMAN M., Journal of Organic Chemistry Physics, 30; 1139, 1959.
- [46] GOUTERMAN M., J.Mol. Spec., 1961: 6; 138, 1961.
- [47] HUSH N.S AND WOOLSEY IS., Molecular Physics, 21;465, 1971.
- [48] DARWENT J.R. DOUGLAS P., HARRİMAN A., Porter G.and Rıchoux MC. Coordination Chemistry Reviews, 44;83, 1982.
- [49] DARWENT J.R., Chemical Communications, vol. 805, 1980.
- [50] REDDİ E.AND JORİ G.REV., Chemical Intermediates, vol.10;241, 1988.
- [51] HENDERSEN B.W AND DOUGHERTY T.J., 'Porphyrin Localisation and Treatment of Tumours', Dorion D.R and Gomer C.J(eds), Liss A.L.(Inc.),New York, 1984
- [52] KASHA M., RAWLS H.R AND EL-BAYOUMİ M.A., Pure Appl. Chem., 11;371, 1965.
- [53] NEWTON, M.I., STARKE, T.K.H., WILLIS, M.R., MCHALE, G., "NO₂ detection at room temperature with copper phthalocyanine thin film devices", Sensors and Actuators, B, 67:307-311, 2000.
- [54] UYEDA, N., IWATSU, F., and KOBAYASHI, T., Solvent effects on crystal growth and transformation of zinc phthalocyanine, J. Phys. Chem., 1980; 84:3223-3230, 1980.

EKLER

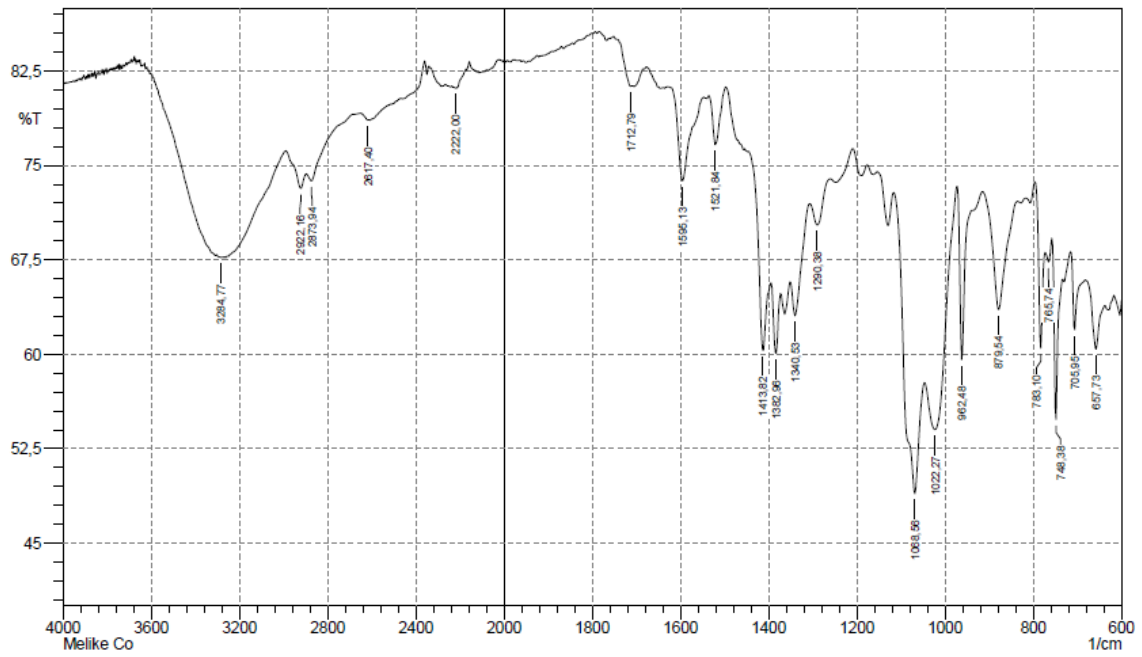


Şekil A.1. (2a) Maddesinin IR spektrumu

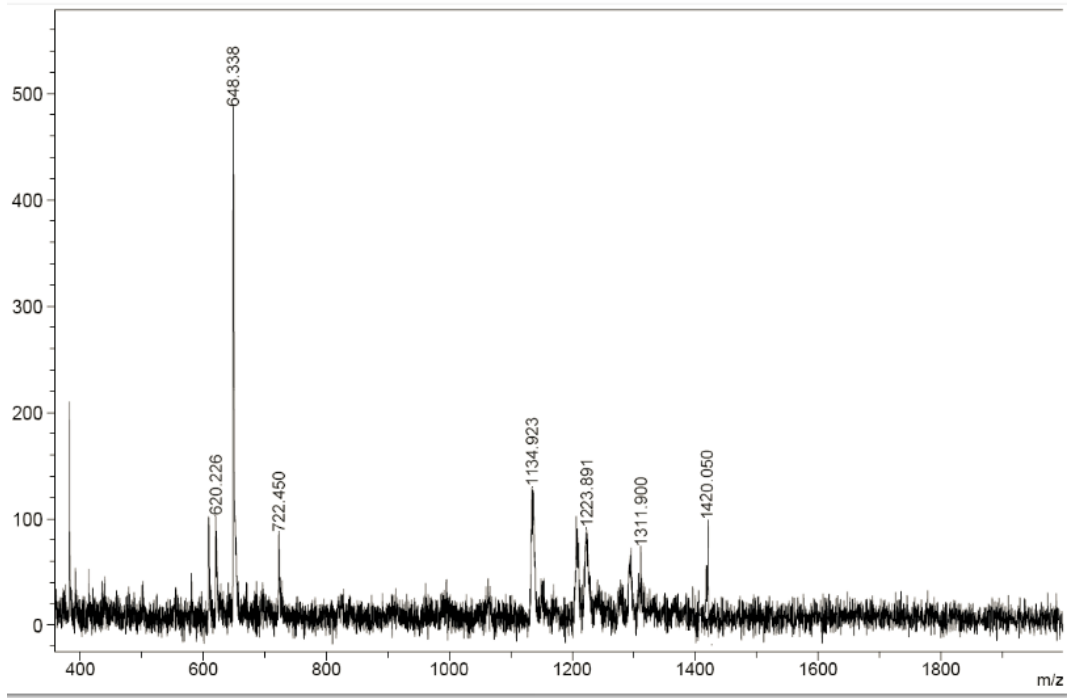
Şekil A.2. (2a) Maddesinin ^1H NMR spektrumu



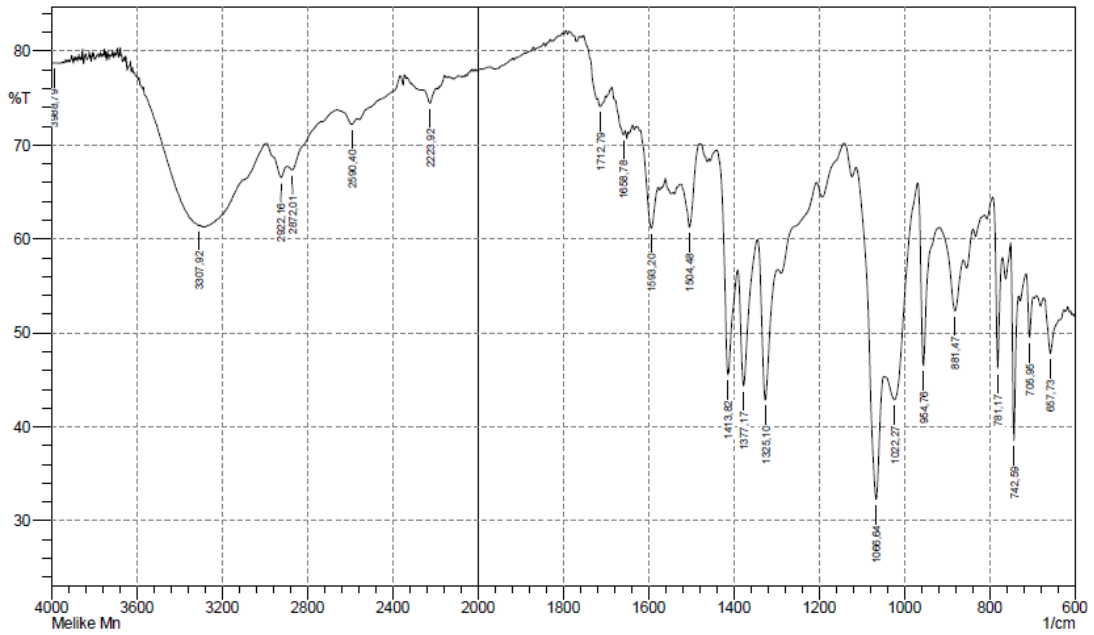
Şekil A.3. (3a) Maddesinin IR spektrumu



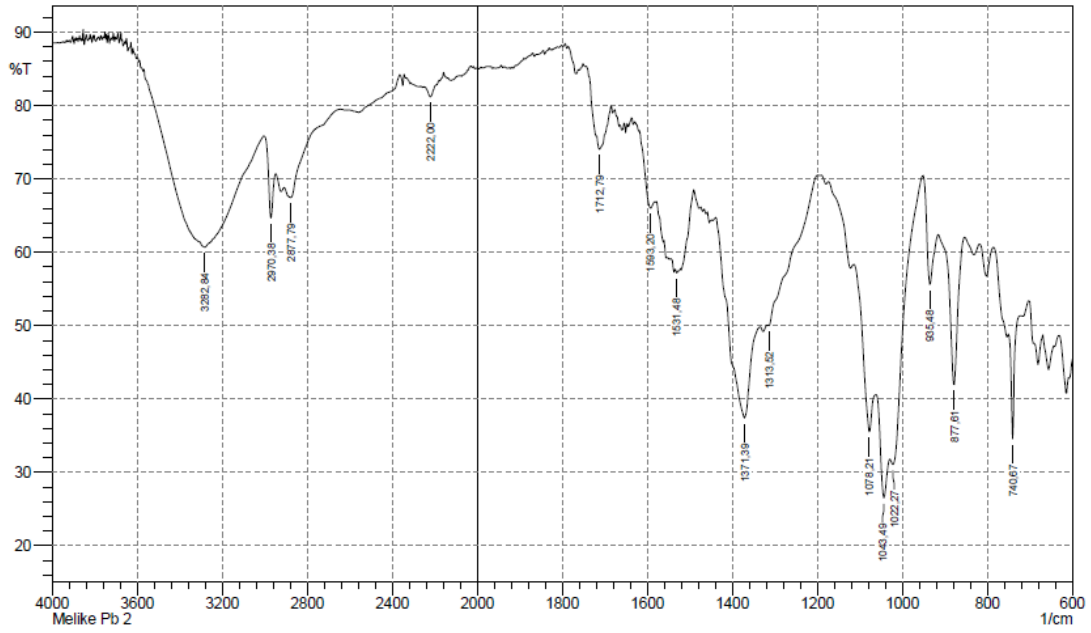
Şekil A.4. (4a) Maddesinin IR spektrumu



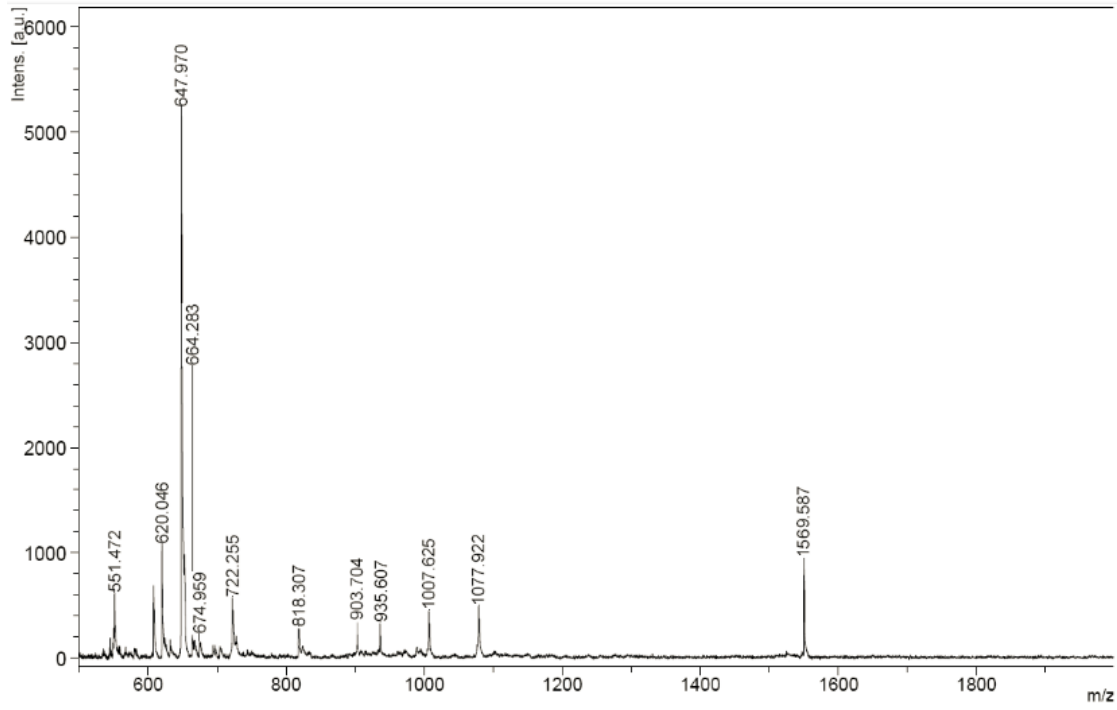
Şekil A.5. (4a) Maddesinin MASS spektrumu



Şekil A.6. (5a) Maddesinin IR spektrumu



Şekil A.7. (6a) Maddesinin IR spektrumu



Şekil A.8. (6a) Maddesinin MASS spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında İstanbul ilinin Kadıköy ilçesinde doğdu. İlköğrenimini Kılıçarslan İlköğretim Okulu'nda, liseyi, Behiye Dr. Nevhiz Işıl Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2007 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. 2011 yılında bu bölümü bölüm ikincisi olarak tamamladı. 2011'de aynı Üniversitenin Kimya Bölümünde Yüksek Lisansa başladı.