

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

**HALOJEN GRUP İÇEREN METALLİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Selma ÜNLÜ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mehmet KANDAZ

Ocak 2007

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HALOJEN GRUP İÇEREN METALLİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Selma Ünlü

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 14 / 02 /2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Mehmet KANDAZ

Jüri Başkanı

Prof. Dr. Ali Osman

AYDIN

Üye

Doç.Dr. İbrahim OKUR

Üye

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmamda ufuk açıcı fikirleriyle bana yol gösteren kıymetli hocam sayın Doç. Dr. Mehmet KANDAZ'a, Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans eğitimim sırasında gerekli olan her türlü imkanı sağlayan Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a, sıcak dostluklarını ve bilgilerini benden esirgemeyen hocam ve arkadaşlarım Araştırma Görevlileri Meryem Nilüfer YARAŞIR ve Volkan EYüPOğLU'na, birlikte alıŐtıėım Armağan GÜNSEL ve Ahmet T. BİLGİLİ'ye Yüksek Lisans süresince bana anlayıŐ gösteren kurumuma, çalıŐmalarım boyunca bana cesaret veren, destekleyen aileme teşekkür ederim.

Selma ÜNLÜ

İÇİNDEKİLER

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

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM 2.

GENEL BİLGİLER	4
2.1. Ftalosiyanın Keşfi ve Yapılarının Aydınlatılması	4
2.2. Ftalosiyanın Adlandırılması.....	6
2.3. Pc Molekülünün Fiziksel Yapısı	7
2.4. Ftalosiyanın Kimyasal Özellikleri ve Kararlılıkları	9
2.5. Ftalosiyanın Genel Özellikleri	11
2.6. Elektronik Yapı ve Spektral Özellikleri.....	13
2.7. Manyetik Özellikler	14
2.8. Molekül Ağırlığı.....	15

BÖLÜM 3.

FTALOSİYANİN SENTEZİ	17
3.1. Sentez Yöntemleri.....	17

3.2. Ftalosiyeninleri Saflaştırma İşlemleri.....	29
3.3 Yeni Tip Ftalosiyeninler	30

BÖLÜM 4.

KULLANIM ALANLARI	39
4.1. Ftalosiyenin Boyar Maddeleri.....	39
4.1.1. Tekstil uygulamaları.....	39
4.1.2. Boya uygulamaları	40
4.2. Baskı Mürekkebi Uygulamaları	42
4.3. Plastik Malzemelerdeki Uygulamaları	45
4.4. Çeşitli Renklendirme Uygulamaları.....	46
4.5. Kaydırıcı Yağlar.....	47
4.6. Heterojen Katalizler	48
4.7. Suyun ve Oksijenin İndirgenmesi	48
4.8. Pc Homojen Katalizlerinden Beklentiler	50
4.9. Diğer Pc Katalitik Prosesler	50
4.10. Adsorpsiyon Özellikleri	51
4.11. Manyetik Özellikleri	51
4.12. Nükleer Kimyada Uygulamaları	52
4.13. Liyotropik Düşük Molekül Ağırlıklı Sıvı Kristaller	52

BÖLÜM 5.

DENEYSEL KISIM.....	55
5.1 Kullanılan Malzemeler ve Kullanılan Cihazlar.....	55
5.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	55
5.1.2. Kullanılan cihazlar	55
5.2 Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi	55
5.2.1. 4-(3,5-bis(triflorodimetil fenoksi), 1,2 disiyonabenzen (2a) sentezi	56
5.2.2. 2,9,16,23-[Tetrakis-3,5 bis (triflorometilfenoksi)] çinko	

ftalosiyenin sentezi.....	57
5.2.3. 2,9,16,23-[Tetrakis-3,5 bis (triflorometilfenoksi)] kobalt(II)	
ftalosiyenin sentezi.....	57
5.2.4. 2,9,16,23-[Tetrakis-3,5 bis (triflorometilfenoksi)]	
nikel(II) ftalosiyenin sentezi	58
5.2.5. 2,9,16,23-[Tetrakis-3,5 bis (triflorometilfenoksi)]	
bakır(II) ftalosiyenin sentezi	59
BÖLÜM: 6	
SONUÇLAR, TARTIŞMALAR VE ÖNERİLER.....	63
KAYNAKLAR	67
EKLER.....	72
ÖZGEÇMİŞ	91

SİMGELER VE KISALTMALAR

Pc: Ftalosiyenin

MPc: Metal Ftalosiyenin

kV: Kilovolt

°C: Santigrat Derece

°F: Fahrenait Derece

°A: Angstrom

kg: Kilogram

mg: Miligram

cm: Santimetre

α : Alfa

β : Beta

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Porfirin ve Türevleri	5
Şekil 2.2. Ftalosiyanın Molekülünün Yapısı.....	6
Şekil 3.1. Metalli Ftalosiyanın ve Metalsiz Ftalosiyanın.....	17
Şekil 3.2. İlk Ftalosiyanın Sentezi.....	18
Şekil 3.3. Farklı Bileşiklerden Ftalosiyanın Eldesi.....	19
Şekil 3.4. Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi.....	20
Şekil 3.5. Polimer Üzerinden Sentezlenen Asimetrik Ftalosiyanın.....	21
Şekil 3.6. Subftalosiyanın Üzerinden Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi.....	21
Şekil 3.7. Dört Süstitüent İçeren Bir Ftalosiyanın Eldesi.....	22
Şekil 3.8. Düşük Sıcaklıklarda Bir Ftalosiyanın Oluşumu.....	23
Şekil 3.9. Bir Ftalosiyanın Başka Bir Ftalosiyana Dönüşümü.....	23
Şekil 3.10. Nüklofilik ve Aromatik Süstitüsyon Reaksiyonları İle Ftalosiyanın Eldesi.....	24
Şekil 3.11. İlk Taç Eterli Ftalosiyanın.....	25
Şekil 3.12. İyon Kanalı Oluşturabilen Ftalosiyanın.....	26
Şekil 3.13. Sekiz Benzo-Crown-5 İçeren Çözünür Bir Ftalosiyanın.....	27
Şekil 3.14. Dört Taç Eter Grubunun Oksimetil Köprüleriyle Bağlanmasından Ftalosiyanın Eldesi.....	28
Şekil 3.15. 12 Üyeli Makrosiklik Süstitüe Polimerik Ftalosiyanınlar.....	31
Şekil 3.16. Monoaza Taç Eter Süstitüe Ftalosiyanınlar.....	32
Şekil 3.17. Diazatrioksa Halkaları ile Süstitüe Ftalosiyanınlar.....	33
Şekil 3.18. 16 Üyeli Diazaditiya Makro Halkaları İçeren Ftalosiyanınlar.....	34
Şekil 3.19. Taç Eter ve Aza-Makrohalkaları İçeren Ftalosiyanınlar.....	35
Şekil 3.20. N-Asetilen Pc_2Lu ve N-Kuarternize Pc_2Lu	35
Şekil 3.21. Benzo-15-Crown-5-Süstitüe Ftalosiyanınin Moleküler Yapısı.....	36
Şekil 3.22. Farklı Süstitüe Gruplar Taşıyan Okta Süstitüe Ftalosiyanınlar.....	37
Şekil 3.23. Diazaditiya veya Diazadioksa Heteroatom Taşıyan Makrosiklik Metalli	

Ftalosiyanimler	38
Şekil 5.1. 4-(3,5-bistrifloraodimetil fenoksi), 1,2 disiyano benzen sentezi	56
Şekil 5.2. Halojen Grup İçeren Metalli Ftalosiyanimin Genel Molekülü	60
Şekil 5.3. 2,9,16,23-[Tetrabis-3,5bis(triklorometilfenoksi)] Çinko Ftalosiyanim (3a)'nın Molekülü	61
Şekil 5.4. 2,9,16,23-[Tetrakis-3,5bis(triklorometilfenoksi)] Kobalt(II) Ftalosiyanim (4a)'nın Molekülü.....	61
Şekil 5.5 2,9,16,23-[Tetrakis-3,5bis(triklorometilfenoksi)] Nikel (II) Ftalosiyanim (5a)'nın Molekülü.....	62
Şekil 5.6. 2,9,16,23-[Tetrakis-3,5bis(triklorometilfenoksi)] Bakır(II) Ftalosiyanim (6a)'nın Molekülü.....	62

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1 Ftalosiyanınin Molekül Ağırlıkları	15
Tablo 5.1. 4-(3,5 bistriflorometil fenoksi) 1-2 disiyonbenzen (2a) maddesine ait elementel analiz sonuçları	56
Tablo 5.2. 2,9,16,23-[Tetrakis-3,5bis(triklorometilfenoksi)] çinko ftalosiyanın (3a) maddesine ait elementel analiz sonuçları	57
Tablo 5.3. 2,9,16,23-[Tetrakis-3,5bis(triklorometilfenoksi)] kobalt(II) ftalosiyanın (4a) maddesine ait elementel analiz sonuçları	58
Tablo 5.4. 2,9,16,23-[Tetrakis-3,5bis(triklorometilfenoksi)] nikel(II) ftalosiyanın (5a) maddesine ait elementel analiz sonuçları	58
Tablo 5.5. 2,9,16,23-[Tetrakis-3,5bis(triklorometilfenoksi)] bakır(II) ftalosiyanın (6a) maddesine ait elementel analiz sonuçları	59

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyenin, , Nikel, Çinko, Kobalt, Bakır

Stokrom, Hem ya da Klorofil gibi makro halkaları taşıyan doğada bulunan önemli bileşiklerle benzerlikleri bulunan, pigment ve boyar madde olarak ticari kullanımları yanında yüksek teknolojik uygulamaları bulunan ftalosiyeninler ileri malzemeler olarak yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bu malzemelerin boya, elektriksel malzeme olarak kullanımları yanında optik, yakıt pilleri, sensörler, fotodinamik kanser terapisi, katalizör olarak, moleküler metalleri ve sıvı kristal renkli alan uygulamaları gibi yüksek teknolojik uygulamaları da her geçen gün artmaktadır.

Bu çalışmada metalli ftalosiyeninler $\{M[Pc(O-Bz(CF_3)_2)_4] (M=Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II) Bz=Benzen)\}$ elde edilmiştir. Bu ftalosiyeninler 4(3,5 Bistriflorometilfenoksi) 1,2 disayano benzenin uygun metal tuzlarıyla $[MX_2]$ (X=Cl veya X=Ac) kinolinli ve 1,8-diazabisiklo[5,4,0] undeka-7-ene (DBU) ortamda reflaks sıcaklığında siklotetramerizasyon reaksiyonuyla elde edilmişlerdir.

Ftalosiyeninler uygun metotlarla saflaştırıldıktan sonra yapıları elementel analizi yanısıra IR, UV-Vis, ^1H-NMR , $^{13}C-NMR$ ve MS(kütle) spektrumları yardımıyla aydınlatılmıştır.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METALLO PHTHALOCYANINES CONTAINING HALOGENE

SUMMARY

Keywords: Phthalocyanines, cobalt, nickel, zinc, copper

The complexes of porphyrins, corrins and phthalocyanines have been investigated because of relation to important naturally occurring species containing macrocycles such as, heme, cytochromes or chlorophyll or because of their potential as dyestuffs and pigments. Since their final discovery and elucidation structure, phthalocyanine compounds have gained a real success as an object of research and of practical application. The phthalocyanines find use also in catalysts for control of sulfide effluents, lasers, photodynamic reagents for cancer therapy, molecular metals, chemical sensors.

In the present work metallophthalocyanines $\{M[Pc(O-Bz(CF_3)_2)_4] (M=Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II) Bz=Benzen)\}$ were obtained from cyclotetramerization reaction of 4-(3',5'-bis (trifluoromethyl)phenoxy) phthalonitrile with corresponding appropriate $[M(acac)_2].nH_2O$ in the presence of quinoline and 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene (DBU) as a strong base at reflux temperature.

All of the phthalocyanines were purified by chromatography. The elemental analysis, IR, UV-Vis, ^1H-NMR , $^{13}C-NMR$ and MS (Mass) spectra confirm the proposed structures of the compounds.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyası, anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dalıdır. Koordinasyon kimyası, koordinasyon bileşikleri veya kompleksler diye tanımlanan bileşiklerle ilgilenir. Bir koordinasyon bileşiği, genel olarak metal olan bir merkez atomunun çevresinin iyon veya moleküllerle sarılıp bağ teşkil edilmesiyle oluşur. Merkez atoma bağlı olan gruplara ligand adı verilir

Ligandlar belli bir geometride metal iyonuna elektron çifti verirler. Ligand bir Lewis bazı, metal iyonuda bir Lewis asididir. Ligand tek bir donör atom içeriyorsa bu tür ligandlara tek dişli, iki donör atom içeriyorsa iki dişli, çok sayıda donör atom içeriyorsa bunlara da çok dişli ligandlar denir. Bir metal iyonuyla çok dişli ligand arasındaki bağlanma sonunda bir veya daha fazla halka oluşuyorsa meydana gelen molekül şelat bileşiğidir. Genel olarak bütün şelatlar beşli veya altılı halkalar meydana getirirler. Diş sayısı ve halka sayısı arttıkça kompleksin sağlamlığı da artar.

Koordinasyon bağı metal veya ligandların tabiatına bağlı olarak iyonik ve kovalent karaktere sahiptir. Dolayısıyla bir kompleksin oluşumu ve çeşitli özellikleri metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına, donör olarak hareket eden ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplarla moleküldeki diğer atomlara bağlı elektron delokalizasyonuna bağlıdır.

Koordinasyon bileşikleri organik ve anorganik bileşiklerin özelliklerini taşırlar. Bu nedenle kimyasal teoriler bağ karakterini açıklamada yetersiz kalır. Pauling tarafından geliştirilen Valans Bağ Teorisi koordinasyon bileşiklerine uygulanabilen ilk bağ teorisidir. Komplekslerin geometrisi ve hibrit türü ile ilgili olan bu teori d orbital elektronlarının elektiriksel alandaki davranışlarını göz önüne almaz. Kristal Alan Teoride farklı sayıda d-orbital elektronlarına sahip metal iyonlarının, ligandlar tarafından çevrildikleri zaman bu ligandların oluşturduğu elektrostatik alandaki davranışları incelenir. Fakat ligand elektronlarının etkisi göz önüne alınmaz.

Moleküler Orbital Teoride kimyasal bağı kuantum mekaniğine göre incelenmesi yapılırken moleküler orbitaller atomik orbitallerin lineer kombinasyonu olarak kabul edilirler. Griffith ve Orgel tarafından geliştirilen ligand alan teorisinde komplekslerin elektronik spektrumları kullanılarak yük transfer reaksiyonları aydınlatılmıştır (Griffith, Orgel, 1952).

İlk defa elde edilen ve patenti alınan ftalosiyanın boyası Ftalosiyanın-polisülfonattır. 1930 yıllarından günümüze kadar ftalosiyanınlar öncelikle mürekkeplerde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde ve giysilerin boyanmasında önemli endüstriyel ürünlerdir. Ticari kullanımları giderek önem kazanmaktadır. Son yıllarda katalizörler, fotoiletkenler, elektriksel iletkenler, fotovoltajik maddeler, elektrokromik gösterim aletleri, fotodinamik kanser terapisi ve diğer uygulamalar, optik bilgisayar okuma-yazma disketleri ve ilgili bilgi depolama sistemleri, lazer boyaı, sıvı kristal renkli gösterim uygulamaları, iletken polimerler ve ısıya dayanıklı polimer uygulamaları açısından yoğun araştırmalar sürdürölmektedir.

Son yıllarda elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite, elektrokromik özellik vs. gibi değişik özelliklerinin tespit edilmesi ftalosiyanınlara yeni uygulama alanları açmıştır.

Ftalosiyanın çekirdeğine çevresel süstituentlerin eklenmesi değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlayacaktır. Bu açıdan başka metal iyonlarını bağlayabilecek donör gurupları taşıyan makrohetero halkalı guruplar özellikle yararlıdır. Donör gurup olarak yalnız oksijen içeren taç eterler alkali ve toprak alkali metalleri ile kompleks oluşturur. Süstitüe olmamış ftalosiyanın bileşikleri suda ve organik çözücülerde hiç çözümediklerinden, ftalosiyanın kimyasındaki araştırmaların önemli bir diğer hedefi de çözüner ürünler elde etmektir.

Çözünmeme dezavantajından dolayı reçinelerde sıcağa dayanıklılık ve kimyasal direnci tam olarak anlaşılamamıştır. Ftalosiyanın ve metal türevleri suda ve bilinen organik çözücülerin çoğunda çözünmezler. Fakat bu özellik Ftalosiyanın yapısının periferik benzen halkalarında uygun fonksiyonel gurupların yer değiştirmesi ile değiştirilebilir. Sıcağa dayanıklı, çözüner ftalosiyanın bileşikleri arasında amin

gurupları ile yer değiştirmiş metal ftalosiyanın amin türevleri genelde mürekkep, boya ve pigmentlerin hazırlanmasında kullanılır (Purcell, Kotz, 1977).

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyanın Keşfi ve Yapılarının Aydınlatılması

Ftalosiyanın olarak adlandırılan bileşik ilk olarak bazı 1,2 disübstitüe benzen türevlerinin kimyasal dönüşümünde oldukça renkli yan ürün olarak gözlenmiştir. Braun ve Tcherniac ftalimid ve asetik asitten orto-siyano benzamidin hazırlanması sırasında koyu, çözünür olmayan bir madde gözlenmiştir. Benzer olarak De Diesbach ve Von der Weid, dibromo benzen ile bakır siyanürün riflaks sıcaklığındaki piridin içerisinde reaksiyonu sırasında %23 verimle oldukça kararlı mavi madde elde etmişlerdir [1,2]. Hintsight bu yan ürünleri sırasıyla metalsiz ve bakır ftalosiyanın olarak yorumlamıştır.

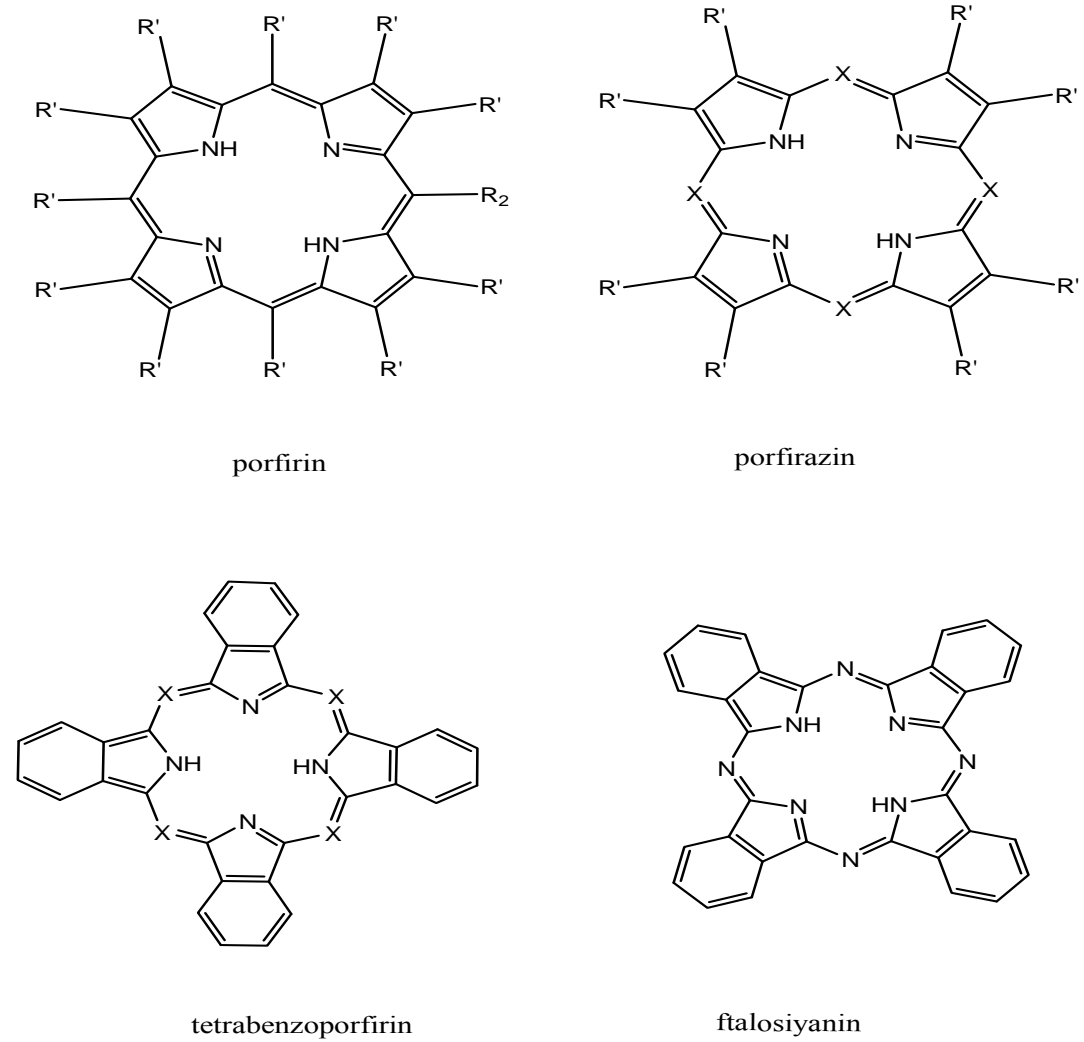
Ftalosiyanın yapısının tam değerlendirilmesine varan olaylar zinciri İskoçya'da 1928 yılında ftalik anhidritten ftalimidin endüstriyel olarak hazırlanmasında başlamıştır. Cam kaplı reaksiyon kabındaki çatlaktan dış çelik kısma sızan reaksiyon karışımı mavi-yeşil bir maddenin oluşumuna neden olmuştur. İskoçya boyalarının iş ilgilerinden dolayı, bu madde Dandridge ve Dunsworth isimli iki çalışan tarafından incelenmiştir. Bu ikilinin ilk çalışmaları demir içeren bu yan ürünü oldukça kararlı ve çözünür olmayan pigment olarak bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir. Bu maddenin hazırlanması ve özelliklerini içeren bir patent 1929 yılında alınmıştır [3].

Imperial Kimya Endüstrisi (ICI) 1928 yılında İskoçya boyalarını satın almıştır. ICI ve Linstead arasındaki ortak çalışma ftalosiyanın yapısı ve metal türevlerinin sentezini tanımlayan altı makalenin Journal of the Chemical Society'de yayınlanmasıyla son noktaya ulaşmıştır[4,5].

Linstead serbest ftalosiyanın doğru yapısına ulaşmak için elementel analiz, ebilyoskobik moleküler kütle belirlenmesi ve yükseltgeyici (ftalimid veren) parçalanmayı içeren bir kombinasyonu kullanmıştır.

Ftalosiyenin, çeşitli metal iyonlarının girmesini sağlayan uygun büyüklükte merkezi boşluğa sahip 4-iminoizoidin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makrosiklidir. Bu yapı daha sonra X-ışını kırınımı teknikleriyle ispatlanmıştır.

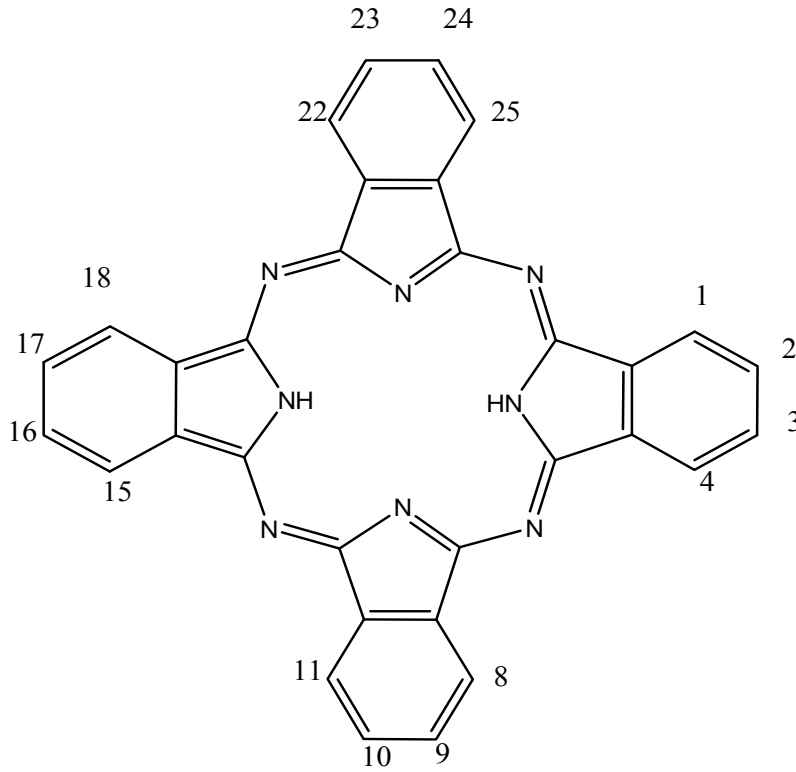
Ftalosiyenin yapısı doğal olarak bulunan porfirin halka sistemine oldukça benzerdir; farklılıklar 4-benzo alt üniteleri ve mezo pozisyonunda bulunan dört azot atomudur. Bu yüzden ftalosiyenin genellikle tetrabenzotetraaza porfirin olarak adlandırılır.



Şekil 2.1. Porfirin ve Türevleri

Yapısal tanımlamaya ilave olarak Linstead'ın ftalonirilden ftalosiyanınların hazırlanması ile ilgili deneysel detayları içeren ilk çalışmaları hala ftalosiyanın sentezi için en iyi başlangıç maddesi olarak göz önünde bulundurulmaktadır.

Imperial Kolej'de ikinci dünya savaşına kadar devam eden ftalosiyanın araştırma programı, naftalosiyanın sentezini, 24 farklı metal iyonuyla kompleks yapabilen ftalosiyanın gerçekleştirilmesi, heterosiklik birimler içeren 1,2-disiyano türevlerinden ftalosiyanın analoglarının sentezini ve ftalosiyanın halka sistemleri ile porfirin arasındaki ilişkinin incelenmesini içermekte idi.



Şekil 2.2. Ftalosiyanın Molekülünün Yapısı

2.2. Ftalosiyanınların Adlandırılması

Şekil 2.1. 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 (çevresel) ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları periferel olmayan (np) yerlerdirler. “t” kısaltması genellikle dört izomerden oluşan periferel olarak tetra süstitüe bir Pc’yi ifade eder. Örneğin metalsiz tetra-terciyer-butil Pc H₂Pc-t-tb olarak kısaltılır. Makrosikliğe bağlanmış olan süstitüentler (Pc) kısaltma formunda yer alırlar. Bir sentez yöntemi kurulmasına rağmen, periferel olmayan tetra süstitüe Pc’lerin madde özellikleriyle ilgili bir sonuç rapor edilmemiştir [6]. Buna karşılık olarak, periferel ve periferel olmayan süstitüentlerin her ikisini de taşıyan okta(o)-süstitüe ftalosiyeninlerden oluşmuş önemli maddeler vardır. Bunlar sırasıyla O_p ve O_{np} kısaltmaları ile gösterirler. Örneğin 1,4,8,11,15,18,22,25-oktaheksilftalosiyanimatonikel(II), NiPc-onp-C₆ olarak kısaltılır ve C₆ her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferel olmayan alkil süstitüentini gösterir (Örneğin heksil, -C₆H₁₃).

Merkez metal atomuna bağlı her aksiyel ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yer alır. Örneğin 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 oktadodesiloksi ftalosiyanimatosilisyum (IV) dihidroksit, (HO)₂SiPc-opOC₁₂ olarak kısaltılır.

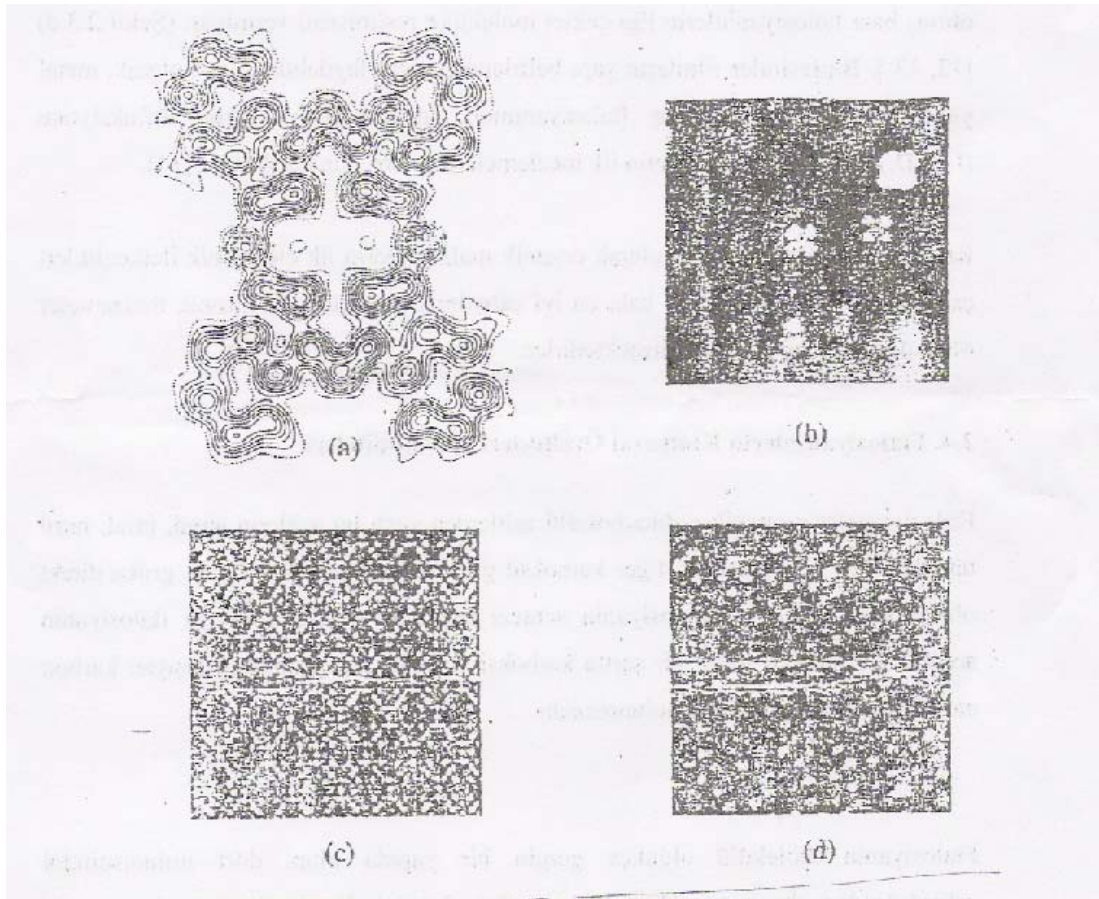
2.3.Ftalosiyenin Molekülünün Fiziksel Yapısı

Ftalosiyeninlerin dikkate değer kararlılığı, molekül fiziğinde birçok dönüm noktası deneylerde kullanılmalarına sebep olmuştur. Ftalosiyeninler çoğu yeni deneysel teknikler için, orjinal teknik geliştirmekte kullanılan kristal inorganik malzemeler (örneğin metaller ve iyonik kristaller) ile bunların moleküler malzemelere uygulanmaları arasındaki boşlukta bir köprü vazifesi görürler.

Linstead H₂Pc ve çoğu MPc’lerin vakumda sublimasyonla büyük tekli kristal oluşturarak saflaştırılabileceklerini göstermiştir. Robertson bilinen organik moleküllerin kristal yapıda düzenlenmelerini belirlemek için teknikler geliştirmiştir. Ftalosiyeninler, planar aromatik hidrokarbon olan naftalin ve antrasenin tekli kristal çalışmalarında elde edilen Robertson teknikleri ile oldukça uygunluk içindedirler [7]. Böylece H₂Pc kesin olarak direk X-ışını analiz sonucu veren ilk organik yapı olmuştur [8]. Elde edilen yapılar Linstead tarafından ileri sürülen yapıyı doğrulamış

ve aromatik karakterden dolayı ftalosiyanın π -elektron sisteminin elektronik delokalizasyonunu göstermiştir (Şekil 2.3. a).

Müller alan-emisyon mikroskobunu kullanarak ftalosiyanın ilk defa direk resmini rapor etmiştir [9]. Vakumda ve sıvı azot sıcaklığında bulunan iyi bir platin elektrot üzerine süblime edilen CuPc molekülleri, yüksek gerilimde floresanslı ekran üzerinde bir model vermişlerdir. Molekülün klasik “dört yaprak yonca” biçimi resimden kolaylıkla ayırt edilebilir (Şekil 2.3b). Detaylı kristallografik yapı tespiti için uygun olan ve genellikle daha uygulanabilir direk resim tekniği, yüksek ayırmalı elektron mikroskobudur (HREM).



Şekil 2.3. Ftalosiyanın alt- moleküler-ayırma resimleri ; a) Robertson’un H₂Pc için elde ettiği elektron yoğunluk haritası, b) CuPc’nin alan-emisyon mikroskobu resmi c) Kloro-Pc’nin yüksek ayırmalı elektron mikro grafiği d) Süblime CuPc’nin elektron mikroskobu ile alınan resmi

Uyeda ve çalışma grubu klorlanmış Pc'nin ilk HREM moleküler resmini elde etmiştir [10]. Bu bileşiğin beklenmedik kararlılığı, benzer yüksek ayırmalar için gerekli olan kuvvetli elektron ışığı ile maddenin yapısının parçalanmasından önce resminin alınmasını sağlamıştır. Son olarak, minimum-poz teknikleri ftalosiyanın filmlerinden moleküllerin düzenlemelerinin süper resimlerini sağlamıştır (Şekil2.3.c) [11].

Son zamanlarda geliştirilen elektron mikroskobu tekniği de metal yüzeylere absorbe olmuş bazı ftalosiyanınların ilgi çekici moleküler resimlerini vermiştir (Şekil 2.3.d) [12, 13]. Bu resimler filmlerin yapı belirlenmesi için faydalıdır. İlave olarak, metal yüzeylerine süblime olmuş ftalosiyanınlar, düşük-enerji elektron kırınım (LEED) ile organik maddelerin ilk incelemelerinin biri için seçilmiştir [14].

Kristal ftalosiyanınlar kullanılarak organik malzemelerin ilk elektronik iletkenlikleri çalışılmıştır. Ftalosiyanınlar hala en iyi çalışılmış moleküler elektronik malzemeler olma özelliklerini devam ettirmektedirler.

2.4. Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri ve Kararlılıkları

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

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

Ftalosiyanınların, yapı olarak yeşil yapraklı bitkilerin pigmenti olan klorofil ve kana renk veren hemin ile yakın benzerliği vardır.

Ftalosiyenin molekülünün merkezini oluşturan isoindolinin hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyeninlerin oluşumunu sağlar.

Metal içeren ftalosiyeninler genel olarak elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki bölümde toplanabilir. Elektrovalent ftalosiyeninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyenin elde edilir. Lityum ftalosiyenin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyenin oluşur.

Kovalent ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha karardır. Bazı türleri inert ortamda 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 (yapay) aromatik karakter taşımasıdır. Ancak berilyum, kalay, kurşun, mangan ve magnezyum metallerini içeren ftalosiyeninler kararlı değildirler. Bu komplekslerin kararlılığı, ancak metal iyonu çapının, ftalosiyenin ortasındaki oyuk çapına uygun olması ile gerçekleşir. Örneğin; ftalosiyenin molekülünün oyuk çapı 1.35 Å°, buna karşılık kurşunun çapı 1.75 Å°, magnezyumun çapı ise 1.18 Å°' dur.

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

Ftalosiyeninler genel olarak suda çözünmezler. Elektrovalent ftalosiyeninlerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşılık kovalent türde olanlar 1-kloronaftelen gibi bazı organik çözücülerde çözünürler. Buna karşılık ftalosiyeninlere

çeşitli substitüe grupların eklenmesiyle organik çözücülerdeki çözünürlükleri arttırılabilir. Bütün ftalosiyeninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli

oksitleyici reaktiflerle muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler. Bakır ftalosiyanin seryum sülfatlı ortamda kolaylıkla yükseltgenir. Bu özellik bakır ftalosiyaninlerin kantitatif analizlerinde kullanılır.

Metal ftalosiyaninlerin özellikle demir ftalosiyaninin ilginç bir özelliği oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yapmasıdır. Böylece ftalosiyanin varlığında benzaldehit hava ile benzoik asite oksitlenebilir.

Ftalosiyaninlerin 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 vs. metallerle doldurulabilir. Metalin dört valansı koplanar olmalıdır. 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 ftalosiyaninlerin düzlemsel konfigürasyonları, ftalosiyanin kafesinin yapısal kararlılığını gösterir.

Bakır ve kobalt ftalosiyaninlerinden uzaklaştırmak için % 25-65 H_2SO_4 ve 25-75 °C de yapılan muamele sonucunda çözeltilerde metal konsantrasyonları $0.6-92 \times 10^{-5}$ M olarak (5-100 saatlik beklemeden sonra) bulunmuştur. Ftalosiyaninlerin bozulması, artan H_2SO_4 konsantrasyonu ile artar. Maksimum % 80 H_2SO_4 çözeltisinde ftalosiyanin yarılanma zamanı 0°C'de 1.1 saat ve 50 °C'de 0.0042 saattir. Asit konsantrasyonu daha fazla arttırılıyorsa bozunma hızı hızla azalır. Örneğin; %98 H_2SO_4 'de 50 °C'de yarılanma zamanı 140 saattir. Metalli ftalosiyaninlerin dissosiasyonunda kararlite şu sıraya göre artar; $\text{ZnPc} < \text{CuPc} < \text{CoPc} < \text{NiPc} < \text{CuPcCl}_5 < \text{Al}(\text{HSO}_4)_4 \text{Pc}$.

2.5.Ftalosiyaninlerin Genel Özellikleri

Ftalosiyaninler, doğada ve canlı yapılarında bulunan porfirinlerin sentetik türevleridir.

Metaloproteinler, canlı yapılarında bulunan makrosiklik sistemlerdir. Özellikle N-donör atomların oluşturduğu kompleksler biyoloji ve biyokimya alanlarında önemli

yer tutarlar. Ftalosiyeninler, yapı olarak klorofil ve hemin grubu ile yakın benzerliği vardır. Keskin renk ve yüksek kararlılık doğal porfirinlerin türevleri ile sentetik ftalosiyeninlerin iki ana özelliğidir. İlk defa Linstead'ın tanımladığı ftalosiyenin kompleksi merkezinde azot atomlarına bağlı iki hidrojen veya bir metal atomu ve etrafını çevreleyen 1,3 diiminoisindolin gruplarının oluşturduğu planar dört dişli bir ligand yapısına sahiptir.

Ftalosiyeninler yüksek kristal yapıda, kırmızımsı maviden, mavimsi yeşile değişen renklerdedir ve son derece dayanıklıdır. Örneğin; bakır ftalosiyenin 550-580 °C'de bozunmadan süblime olur. Derişik sülfirik asitle muamele edildiğinde seyreltmeyle tekrar geri kazanılabilir. Bu işlem saflandırmada kullanılır (moser, Thomas 1983).

Ftalosiyeninler amfoteriktirler, molekülün ortasındaki H atomlarını kaybederek, anyonik hale dönüşebilirler. Ancak ftalosiyenin merkezindeki azot atomlarının protosyonu molekül üzerinde stereokimyasal dengesizlikler oluşturmaktadır.

Ftalosiyeninler kolayca sülfolanabilirler. Nitrik asit ile bozunmaya uğradıklarından nitrolama doğrudan yapılmaz, ancak nitro grupları ftalosiyeninlerin başlangıç maddesine süstitüsyonları ile dolaylı yoldan bağlanabilir. Nitro grupları daha sonra amino ftalosiyenlere indirgenebilir (Linstead, 1934).

Ftalosiyeninlerin önemli özelliklerinden biride yapısındaki dört benzen halkası üzerinde elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları oluşturabilmeleridir. Molekülün etrafında 16 konumun hepsi aynı derecede süstitüsyona müsaittir.

Ftalosiyeninler, bağlı olan süstitüsyon gruplarının elektron çekici veya verici özelliklerine göre farklı fiziksel ve kimyasal nitelikler gösterirler. Örneğin nitroftalosiyenin koyu mavi renktedir (elektron çekici); amine indirgenince koyu yeşil renk alır (elektron verici).

Ftalosiyeninler genel olarak suda çözünmezler. Elektrovalent ftalosiyeninlerin organik çözücülerde çözünmeme özelliğine karşılık, kovalent türde olanlar bazı

organik çözücülerde çözünürler. Ftalosiyaninlere çeşitli süstitüe grupların eklenmesi ile organik çözücülerdeki çözünürlükleri artırılabilir.

2.6 Elektronik Yapı ve Spektral Özellikleri

Çok keskin renkli ve π -elektronlarınca zengin ftalosiyaninler görünür ve ultraviole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyaninlerin, bilinen organik çözücülerde 0,0001- 0,00001 M konsantrasyonlarda yapılan UV-vis ölçümlerinde, Q bantları olarak adlandırılan şiddetli π - π^* geçişleri 600-700 nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metallsiz ve metalli ftalosiyaninleri ayırt etmek için de karakteristik bir bölgedir. Metallsiz ftalosiyaninler 600-700nm aralığında eşit iki bant verirler. Çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağılı olarak spektrum üzerinde farklılıklar meydana gelmektedir.

Metalli ftalosiyaninler ise; aynı bölgede şiddetli tek bir bant verirler. Metalli ftalosiyaninlerde π - π^* geçişleri; çözücü konsantrasyonu ve polaritesine ilaveten metal iyonuna bağılı olarak da değişmektedir. Genelde metalli ftalosiyaninlerin kloroform içinde alınan UV-vis spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir bant, 640 nm'de bir omuz ve 610 nm'de zayıf bir bant gözlenir. Bu bantlar monomerik ftalosiyaninden kaynaklanmaktadır. Metanol gibi polar çözücülerde spektrum alındığında 675 nm'deki Q bandının şiddetinin oldukça azaldığı, 630 nm'de ise yeni bir bant meydana geldiği görülür.

Ftalosiyaninlerin kütle spektrumlarından, moleküler iyonların kararlılığı ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde metal ftalosiyaninlerin spektrumları başlıca $[M(Pc)]^+$ ve $[M(Pc)]^{++}$ moleküler iyonlarını gösterirler. $M = Pt^{+2}, Zn^{+2}, Co^{+2}, Cu^{+2}$ ve Ni^{+2} olduğunda metalin ayrılması ve ftalosiyanin molekülünün parçalanması temel işlem değildir. Buna karşılık $M = Mn^{+2}$ olduğunda parçalanma söz konusudur ve $[Mn(Pc)]^+$ ve $[Mn(Pc)]^{++}$ iyonlarının kararlı olmadığı da görülmektedir. Ayrıca bazı üç değerli metal komplekslerinin kütle spektrumunda $[M = Al^{+3}, Mn^{+3}]$ kararlı moleküler iyonlar görülür. Bunlar çeşitli değerlerdeki komplekslerin kararlılıklarının metale göre değiştiğini göstermektedir.

Oldukça ilginç özelliklere sahip nadir toprak metal ftalosiyanın komplekslerinin spektroskopik teknikler kullanarak moleküler ve elektronik yapıları hakkında daha sınırlı bilgi sahibi olunmasına karşılık, Lutesyum ftalosiyanınlarla ilgili çok geniş ve detaylı çalışmalar yapılmış ve yayınlanmıştır [15-16].

2.7. Manyetik Özellikler

Moleküler malzemeler kullanılarak ftalosiyanınların ferromanyetlere geliştirilmesi oldukça ilgi çekmektedir [17]. Birbirine komşu radikal konumları olan polimer ve birçok organometalik komplekslerin de içinde bulunduğu birçok sistem incelenmiştir.

Bazı paramanyetik metalli ftalosiyanınların katı fazlarında ferromanyetik molekül içi etkileşimler görüldüğü rapor edilmiştir. MnPc'nin β -kristal şekli kritik sıcaklığın üstünde yalnız paramanyetik özelliği gösteren bir ferromanyetik yük aktarım kompleksi oluşturur [18].

β -CuPc'nin kristal yığınlarında tek boyutlu manyetik etkileşimler Lee ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [19]. Diklorometan kristallendirme çözücüsü olarak kullanıldığında elde edilmiş kristal şeklindeki ftalosiyanın sandviç komplekslerinde de tek boyutlu ferromanyetik zincirler belirlenmiştir. Sodyum metali ile indirgenmiş ftalosiyanınlar manyetik özellik gösterirler. Kısmen polarize edilmiş MnPc, FePc ve CoPc de aynı özellikleri gösterir ve kritik sıcaklıkları diğer organik sistemlerinkinden daha yüksektir.

Optik saydamlık, çözünürlük ve işlenebilirlik gibi sıradan metalik sistemlerde görülenlerden farklı özelliklere sahip malzemelerle manyetikliği birleştiren moleküler mıknatıslar elde etmek amacıyla araştırmalar sürmektedir.

2.8. Ftalosiyenlerin Molekül Ağırlığı

Robertson, Linstead ve Dent, maksimum molekül ağırlığının tayininde, ftalosiyenin kristalinin hücre boyutlarını kullanmışlardır [20]:

Molekül Ağırlığı= Hücre hacmi x Yoğunluk/ Hücre başına düşen molekül sayısı

Bileşikteki metal yüzdesinin elementel analizle belirlenmesiyle elde edilen bilgi, kristale ait değerle kombine edilerek gerçek molekül ağırlığı kesin bir şekilde saptanabilir. Sonuçların, bu yapıların belirlenmesinde ne kadar önemli olduğu kanıtlanmıştır. Çünkü çözünürlüğün az olması, molekül tayininde kullanılan diğer yöntemlerin kullanılabilirliğini zorlaştırmakta, yada imkansız kılmaktadır.

Elementel analizle belirlenen, bileşikteki metal yüzdesi, olabilecek minimum molekül ağırlığını verir. Her iki yöntemle belirlenen molekül ağırlıkları uyum içinde olduğundan, Tablo 2.1’de verilen rakamlar gerçek molekül ağırlıklarını göstermektedir.

Tablo 2.1 Süstitüe Olmayan Ftalosiyenin Molekül Ağırlıkları

	Nikel Ftalosiyenin	Bakır Ftalosiyenin	Platin Ftalosiyenin
Minimum Molekül Ağırlığı	559	573	712
Maksimum Molekül Ağırlığı	586	583	720
Hesaplanmış Molekül Ağırlığı	571	576	707

Daha önceki bir çalışmada Linstead ve Lowe, magnezyum ftalosiyenin molekül ağırlığının tayininde, hassas platin rezistanslı termometre ile ebülyoskopik yöntemi kullanmışlardır.

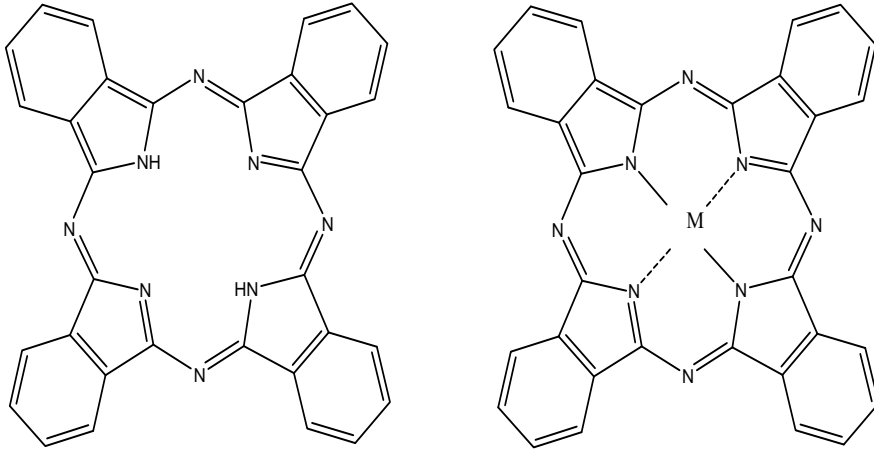
Aside dayanıklı ftalosiyenlerin molekül ağırlıkları, çözücü olarak sülfirik asidin kullanıldığı kriyoskopik yöntemle tayin edilmiştir [21].

Günümüzde sentezlenen çok farklı ftalosiyanınların moleköl ağırlıklarının belirlenmesinde en etkili yöntem kütle spektroskopisidir.

BÖLÜM 3. FTALOSİYANİN SENTEZİ

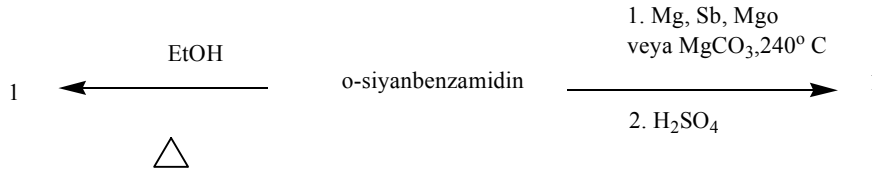
4.1. Sentez Yöntemleri

Ftalosiyanın ilk sentezinden bugüne kadar değişik yöntemlerle çeşitli ftalosiyanın türevleri elde edilmiştir.



Şekil 3.1 Metalli Ftalosiyanın ve Metalsiz Ftalosiyanın

Ftalosiyanın ilk sentezi düşük verimde elde edilen mavi renkli ve o-siyanobenzamitin etanoldeki reaksiyonunu içeriyordu. Linstead'ın grubu bu sonucu desteklemiş ve Mg veya Sb metal oksidi ve karbonatı gibi Mg tuzları o-siyanobenzamid ile karıştırılır ve 230° C'nin üzerinde ısıtılıp sonuçta elde edilen metal ftalosiyanın soğuk kons. H₂SO₄ ile metal çıkarılırsa metalsiz ftalosiyanın % 40'dan fazla verimle oluşmaktadır (Şekil 3.2). O-siyanobenzamidin sübtitüe analoglarının kullanımı sübtitüe ftalosiyanın eldesi için yaygın uygulama alanı bulmamıştır.



Şekil 3.2. İlk Ftalosiyanın Sentezi

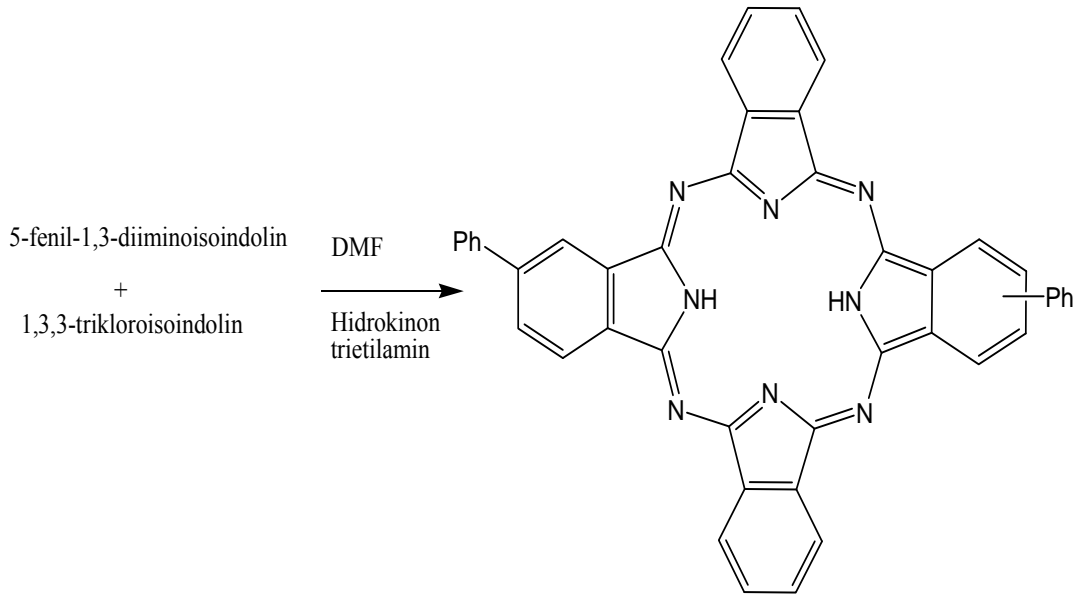
İlk çalışmalarda ftalonitril kolayca hazırlanamamakla beraber, ftalonitrilin 135-140 °C *n*-pentanol veya diğer alkollerde sodyum veya lityum *n*-pentoksit ile muamele edilmesiyle kons. H₂SO₄ ile doğrudan metali koparılabilen ftalosiyanini verebilen disodyum ftalosiyanın elde edilmiştir. Asit muamelesi gerektirmeden ftalonitrilin 2-N, N-dimetil aminoetanolda NH₃ gazı ile muamelesinden % 90 verimde ftalosiyanın elde edilmiştir. Sübstitüe ftalonitriller şimdi kolayca hazırlanabilmekte ve bunlardan da çeşitli sübstitüe ftalosiyaninlere geçmek mümkün olmaktadır. Örneğin; 4-fenoksiftalonitril ve 4-tiyofenoksiftalonitril sırasıyla % 39 ve % 25 verimde 2,9,16,23-tetrafenoksi ftalosiyanın 2,9,16,23-tetratiyofenoksi ftalosiyanın izomer karışımlarını verir. Aromatik halka üzerinde bir üçüncü sübstitüentin bulunduğu ftalonitril türevlerinden çıkılarak elde edilen ftalosiyaninler daima üç izomerin bir karışımı halindedir. Elvidge ve Linstead sıcak formamitde NiCl₂, L3-diiminoisindolinin muamelesinde % 96 verimde NiPc verdiğini göstermişlerdir.

1,3-diiminoisindolin, süksinonitril veya kaynar tetralin gibi hidrojen donörler varlığında ısıtılarak metalsiz ftalosiyanın yaklaşık % 40 verimde elde edilmiştir. 2-N,N-dimetilaminoetanolda kaynatmak suretiyle % 85 verimle 1,3-diiminoisindolinin metalsiz ftalosiyanın verdiği gözlenilmiştir. Oktasübstitüe ftalosiyaninler (Örneğin: 5,6-bis(fenoksimetil)-1,3-diiminoisindolin veya 5,6-bis(fenoksietil)-1,3diiminoisindolinden 2,3,9,10,16,17,23,24-okta(fenoksimetil) ftalosiyanın veya 2,3,9,10,16,17,23,24-okta(etoksimetil) ftalosiyanın % 80 verimle elde edilmiştir.

Yukarıdaki örneklerde ftalosiyanın halkasındaki sübstitüentler aynıdır. Farklı sübstitüentler içeren ftalosiyaninler hazırlanmak istenirse iki farklı sübstitüe 1,3-diiminoisindolinin karışımının kondenzasyonu kullanılabilir. Bir bisdiiminoisindolinden türemiş farklı sübstitüentler binükleer ve

multinükleer ftalosiyanimler elde edilmiştir.

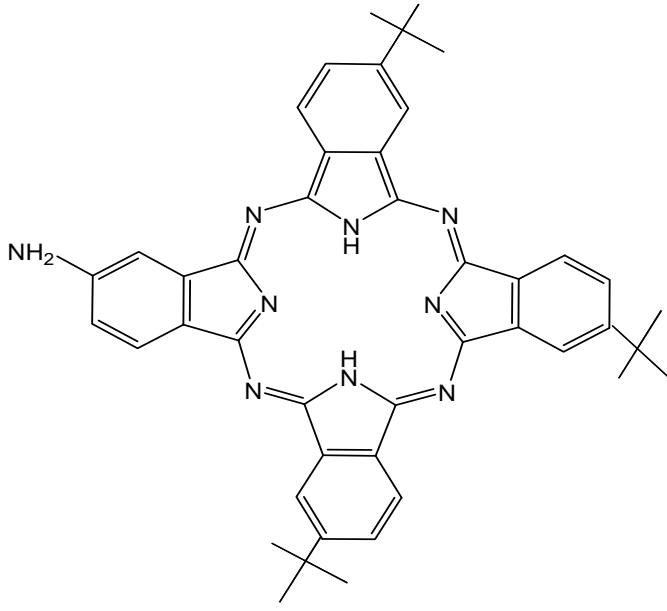
Farklı fonksiyonel gruplara ve farklı sübstitüentlere sahip iki bileşik kullanılarak ftalosiyanimler elde edilebilir. 5-fenil-1,3-diiminoisoindolin, trietilamin gibi asit akseptör ve hidrokinon gibi indirgeyici varlığında oda temperaturünde 1,3,3-trikloroisoindolinin ile muamelesinde hemen hemen saf ve % 7 verimde 2,16 ve 2,17-difenilftalosiyanim elde edilmiştir.



Şekil 3.3. Farklı Bileşiklerden Ftalosiyanim Eldesi

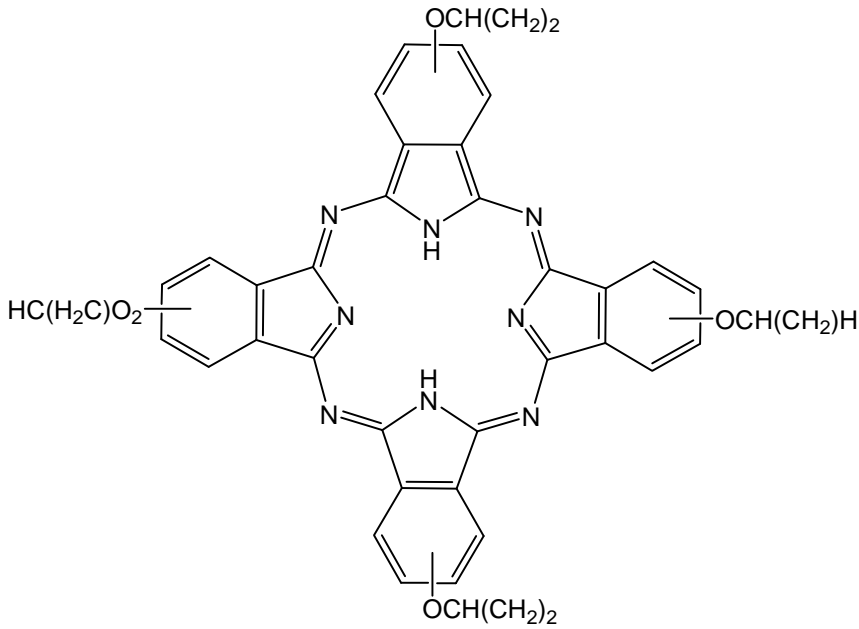
İki farklı sübstitüe grup içeren ftalonitrilin veya iminoisoindolinin farklı oranlarda (1:3) karıştırılmasıyla reaksiyon gerçekleştirilir ve asimetric ftalosiyanim elde edilir.

Bu yöntemle sentezlenen asimetric ftalosiyanimlere örnek olarak, mononitro-t-bütül ftalosiyanim sentezi verilebilir. Şekil (3.4.). Ancak bu tür reaksiyonlarda, en az dört adet farklı ftalosiyanim oluşmakta ve bunların kromotografik yöntemle ayrılması oldukça zor olmaktadır.



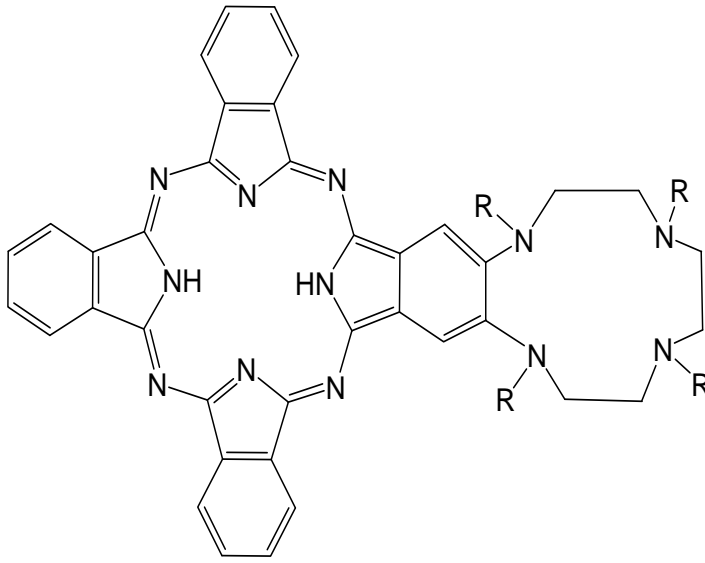
Şekil 3.4. Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi

Fonksiyonel grup içeren herhangi bir polimer zincirine bağlanan bir ftalonitril grubu ile farklı fonksiyonel grup içeren diğer bir ftalonitrilin kondenzasyonu ile de asimetrik ftalosiyanın elde edilir. Oluşan ftalosiyanınlar polimer zinciri üzerinde kalabildiği gibi, serbest hale getirmekte mümkün olabilmektedir. Şekil (3.5.)



Şekil 3.5. Polimer Üzerinden Sentezlenen Asimetrik Ftalosiyanın

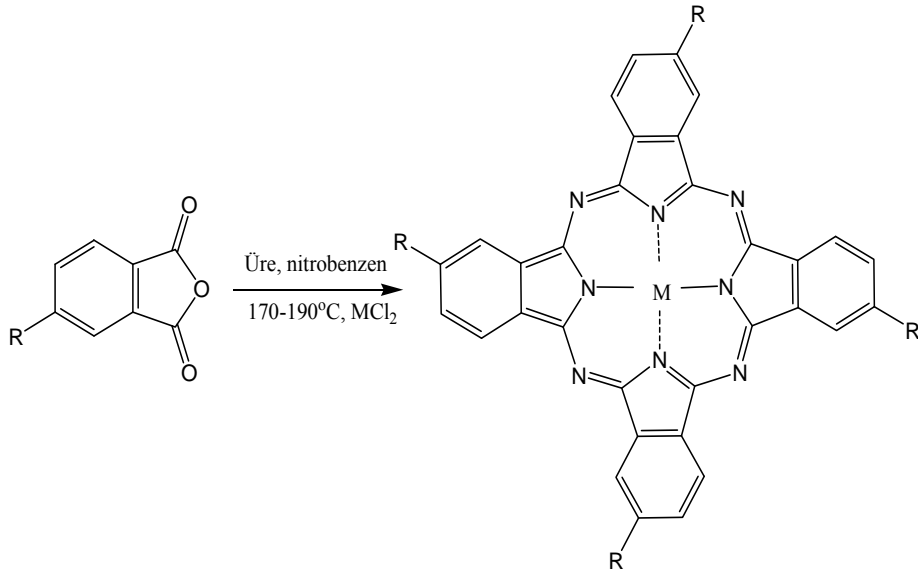
Ftalonitrilin bor halojenürler ile kondenzasyonu sonucu, bor atomunun üç ftalonitril ile halka oluşturmasıyla elde edilen ve subftalosiyanın adı verilen bir makrosiklik molekül kullanılır. Subftalosiyanınin, farklı süstitüe grup içeren bir iminoisindoinin fazlasıyla (yaklaşık yedi katı), dimetilsülfoksit: α -klornaftalen (2:1) karışımında, 80-90 °C' de karıştırılması sonucu asimetrik ftalosiyanın oluşur. Bu yöntemlere örnek olarak ise, subftalosiyanınlerin tetraaza halka veya monoaza taç eter grubu içeren iminoisindolinin reaksiyonu verilebilir.(Şekil 3.6)



Şekil 3.6. Subftalosiyanınin Üzerinden Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi

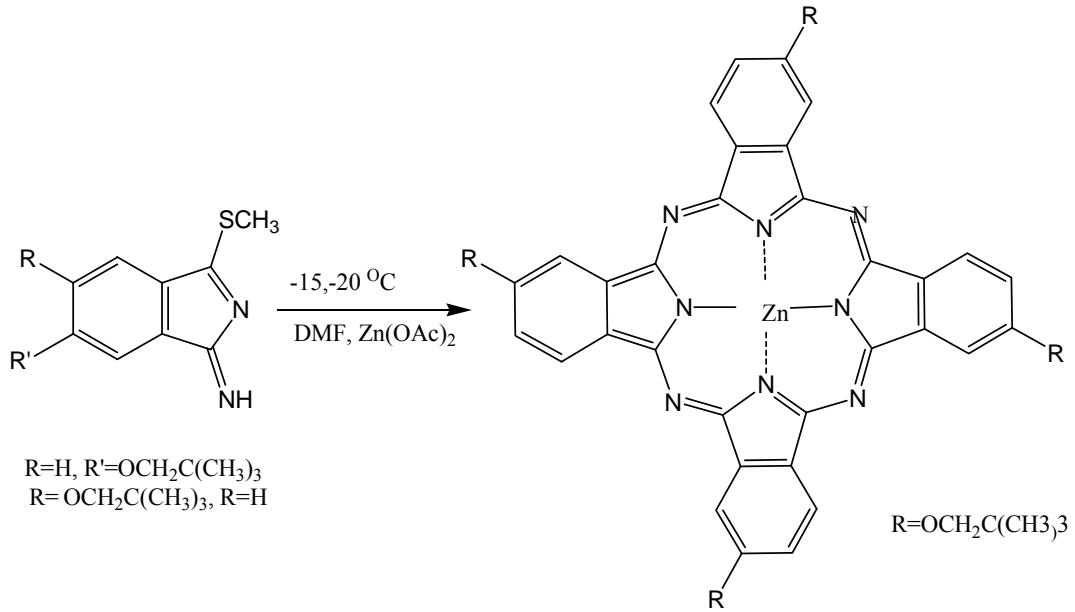
Trimellitik anhidrit veya 4-nitroftalik anhidrit 170-190°C'de nitrobenzende çözülür, CoCl_2 , üre ve amonyum molibdat gibi katalizör ile yüksek verimde 2,9,16,23-tetrakarboksi Co(II) ftalosiyanın veya 2,9,16,23-tetranitro Co(II) ftalosiyanın verir. Kuvvetli asitlerle demetalizasyonu izleyen bu sentezde metal bağlı olarak metalsiz süstitüe ftalosiyanınler hazırlamak mümkündür. Fakat bu metal yaygın kullanılmaz. Weber ve Bush 2,9,16,23-tetrasülfo Co(II) ftalosiyanın eldesi için Şekil 3.4' deki metotta anhidrit yerine 4-sülfoftalikasit sodyum tuzunu kullanmışlardır.

Perhalosüstitüe ftalik anhidritler Şekil 3.7.'de verilen şartlarda muamele edilirse hegzadekalkloro ftalosiyanın, hegzadekabromo ve hegzadekaiyodo ftalosiyanın eldesi% 80 verimle gözlenmiştir.



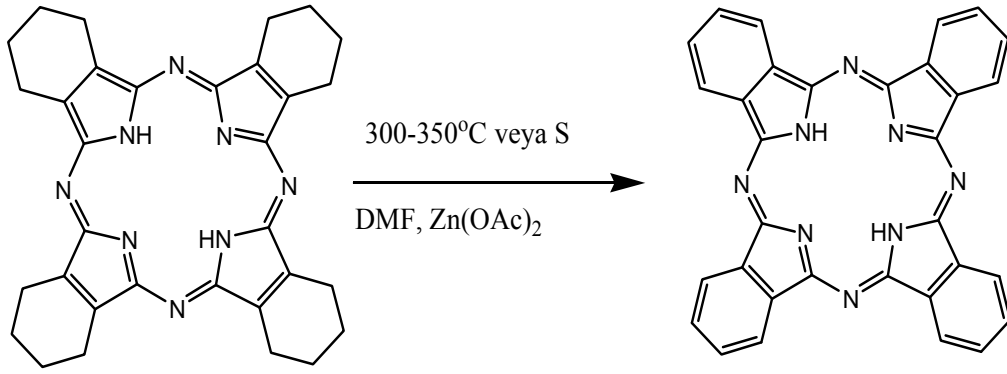
Şekil 3.7. Dört Süstitüent İören Bir Ftalosiyanın Eldesi

Son çalışmalar ftalosiyanın oluşununun -20°C gibi düşük sıcaklıklarda oluşabileceğini göstermiştir (Şekil 3.8).



Şekil3.8. Düşük Sıcaklıklarda Bir Ftalosiyanın Oluşumu

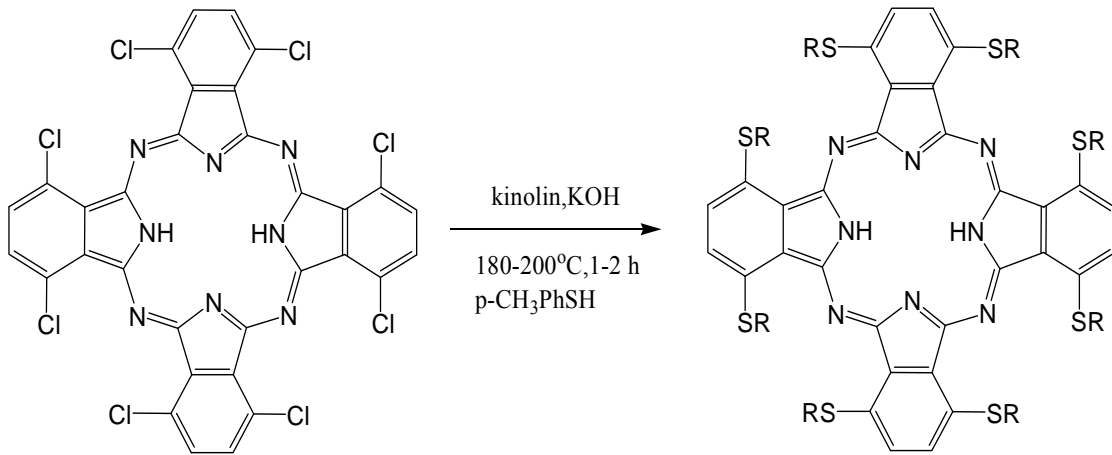
Süstitüe ftalosiyanınler süstitüe veya ansüstitüe bir ftalosiyanın değişimi ile de hazırlanabilir (Şekil 3.9)



Şekil 3.9. Bir Ftalosiyanın Başka Bir Ftalosiyanine Dönüşümü

Aynı şekilde farklı yeni süstitüentler içeren ftalosiyaninler hazırlanabilir. Örneğin; 2,3,9,10,16,17,23,24-oktasiyano ftalosiyanin baz ile muamele yoluyla % 64 verimde metalsiz 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakarboksi ftalosiyanine dönüşebilir.

Fonksiyonel grup transformasyonu ile yeni süstitüe ftalosiyaninler de elde edilmektedir. Ftalosiyaninler aromatik sistemler olduğundan nükleofilik ve elektrofilik aromatik süstitüsyonlar gibi aromatik kimyadaki genel reaksiyonlar ftalosiyaninlere de uygulanabilir. Örnek: 1,4,8,11,15,22,25-oktakloroftalosiyanin kinolinde 4-metilfeniltiyol ve KOH ile 180-210 °C de 1-3 saat muamele edilirse düşük verimde 1,4,8,11,15,18,22,25-okta-(4-metilfeniltiyo) ftalosiyanin elde edilmiştir(Şekil 3.10.).

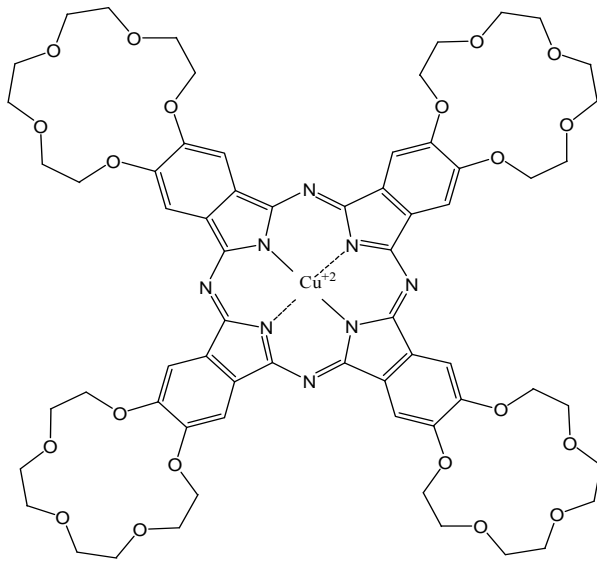


Şekil 3.10. Nükleofilik ve Aromatik Süstitüsyon Reaksiyonları İle Ftalosiyanin Eldesi

Süstitüe ftalosiyeninler özellikle elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonları ile sentez edilmekte ve saf bileşikler elde edilmektedir [Leznoff, Lever/1989].

Ftalosiyenin çekirdeğine periferel süstitüenlerin eklenmesi, değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimini sağlamaktır. Bu açıdan başka metal iyonlarını da bağlayabilecek donör grupları taşıyan makroheteto halkalı gruplar özellikle yararlıdır.

Donör grup olarak yalnız oksijen içeren taç eterler alkali ve toprak alkali metalleri ile katılma bileşikleri oluştururken, makroaza halkaları geçiş metalleri ile kompleks oluştururlar. Esas ftalosiyenin bileşikleri suda ve organik çözücülerde hiç çözümediklerinden, ftalosiyenin kimyasındaki araştırmaların önemli bir diğer hedefi çözümler elde etmek olmuştur. Bu amaçlarla TÜBİTAK Kimya Bölümü ve İTÜ Bölümünde Prof. Dr. Ö. BEKAROĞLU grubu tarafından son yıllarda ilginç bileşikler sentezlenmiştir. İlk defa bu grubun sentezlediği taç eter süstitüe ftalosiyenin , Benzo-15-crow-5'in bromlandırılması ve CuCN ile kinolin veya piridin içerisinde siklotetramerizasyonu ile elde edilmiştir. Elde edilen bakır ftalosiyenin organik çözücülerde çok iyi çözümlüğe sahip olduğu belirtilmiştir [Koray, Ahsen, Bekaroğlu, 1986].



Şekil 3.11. İlk Taç Eterli Ftalosiyenin

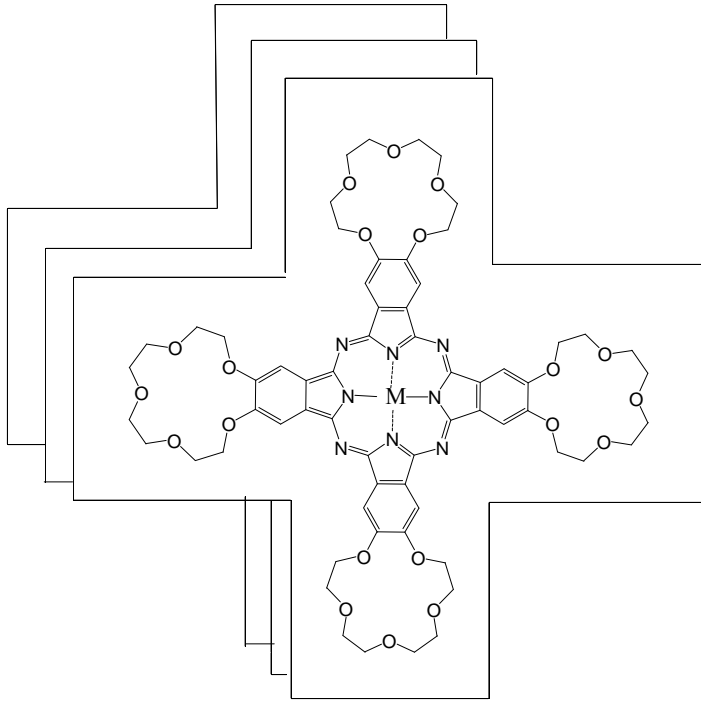
Dibromobenza-15-crown-5'den Rosendmund von Braun reaksiyonu ile disiyano türevleri elde edilmiş ve NiCl_2 , Co_2Cl_2 , $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gibi metal tuzları ile reaksiyondan metal kompleksleri hazırlanmıştır. Metalsiz ftalosiyanın, dinitriline hidrokinon ile reaksiyonundan elde edilmiştir.

Dört taç eter süstitüentli IVA grubu ftalosiyanınları 4,5-disiyanobenzo (15-Crown-5), diiminoisindolino-(15-Crown-5) veya metalsiz ftalosiyandan tekabül eden metal tuzları (SiCl_4 , GeCl_4 , PbO) kullanılarak hazırlanmıştır. [Bardin, Bertounesque, Plichon, Simon, Ahsen, Bekaroğlu, 1989].

Dört taç eter birimi taşıyan ftalosiyanınların alkali metal bağlama özellikleri, alkali metal pikratların sudan kloroforma ekstraksiyonu deneyleriyle belirlenmiştir. Sonuçlar, kanyonlar arasında en fazla ilginin potasyuma olduğunu göstermiş ve ftalosiyanın çekirdeğindeki metal iyonuna bağlı olarak da önemli değişmelerin olduğunu göstermiştir. İncelemeler ftalosiyanınların termal kararlılığı için $2\text{H} < \text{Cu} < \text{Co} < \text{Fe} < \text{Ni}$ sırasını vermiştir.

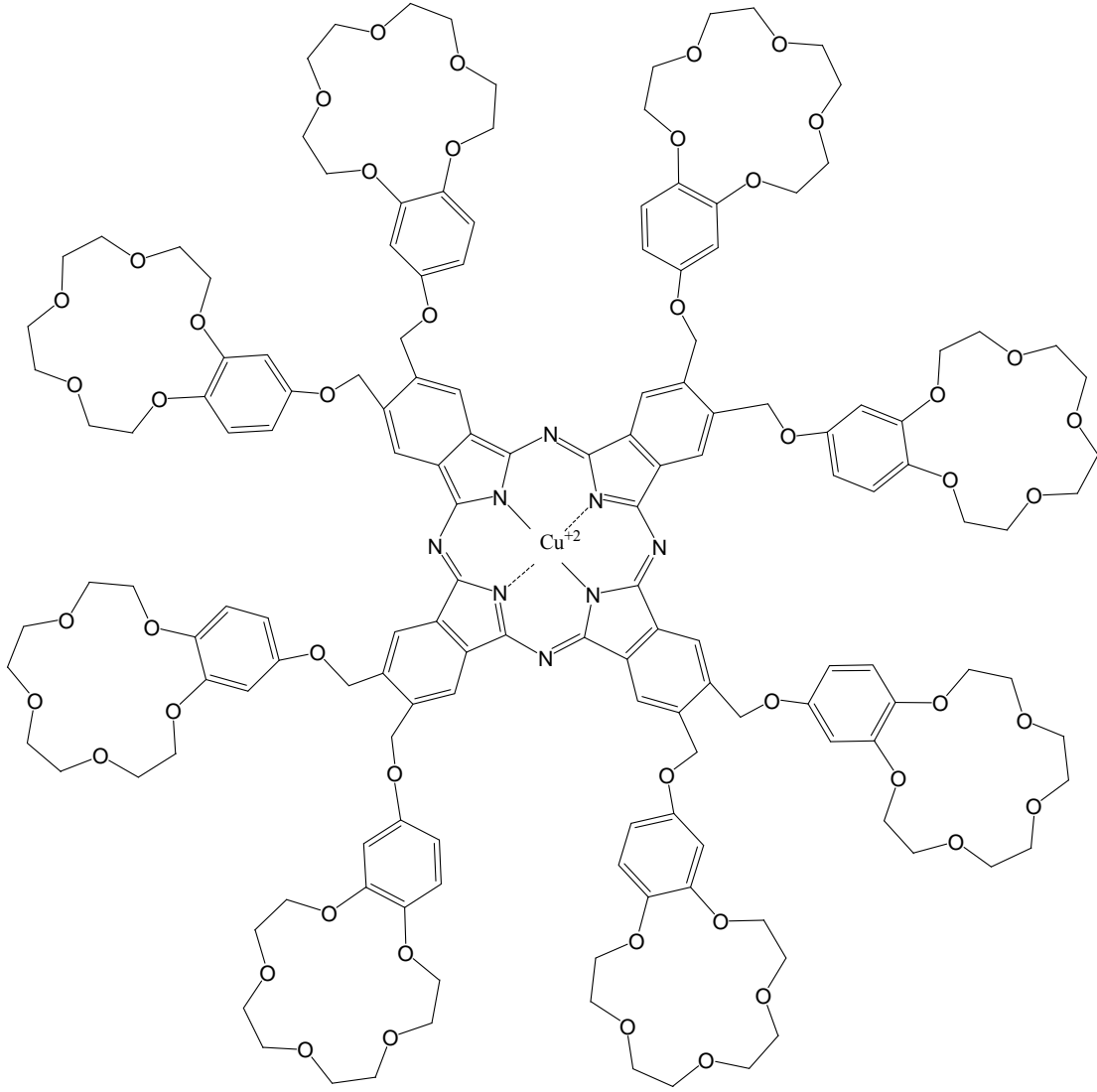
Dihidroksisilisyum ftalosiyanının tek eksenli polimer haline polikondensasyonunda kinolin içinde susuz kalsiyum klorürün katalitik etkisinden yararlanılmıştır. Diklorotetra (15-crown-5) [Ftalosiyanınato] silisyum veya kalayda eksenel ligandlar sulu trietilamin içerisinde hidrolizlenerek dihidroksit türevlerine dönüştürülmüştür.

Dört adet 15-crown-5 süstitüe, bakır ve metalsiz bileşikleri X-ışını yöntemleri ile incelendiğinde ortorombik yapılu katı fazlar bulunmuştur. Bu şekilde süstitüe ftalosiyanınların iki boyutlu dikdörtgensel dizilişleri oluklu düzlemsel oluşturmaktadır. X-ışını difraksiyonu yöntemiyle de belirlenmiş yarı kararlı ara fazlar hafifçe dönmüş durumda çalışan iki boyutlu kare kafeslerden oluşmuştur. Böylece ftalosiyanın birimleri tam birbiri üzerinde çakışmakta ve taç eter grupları alkali metal iyonlarının iletilebileceği iyon kanalları oluşturmaktadır (Şekil 3.12.). Bu özellik ise doğal membranlarda rastlanan ve sentetik olarak elde edilmesi çok güç olan bir durumdur [Ahsen, Yılmaz, Gürek, Gül, Bekaeoğlu, 1988].



Şekil 3.12. İyon Kanalı Oluşturabilen Ftalosiyanın

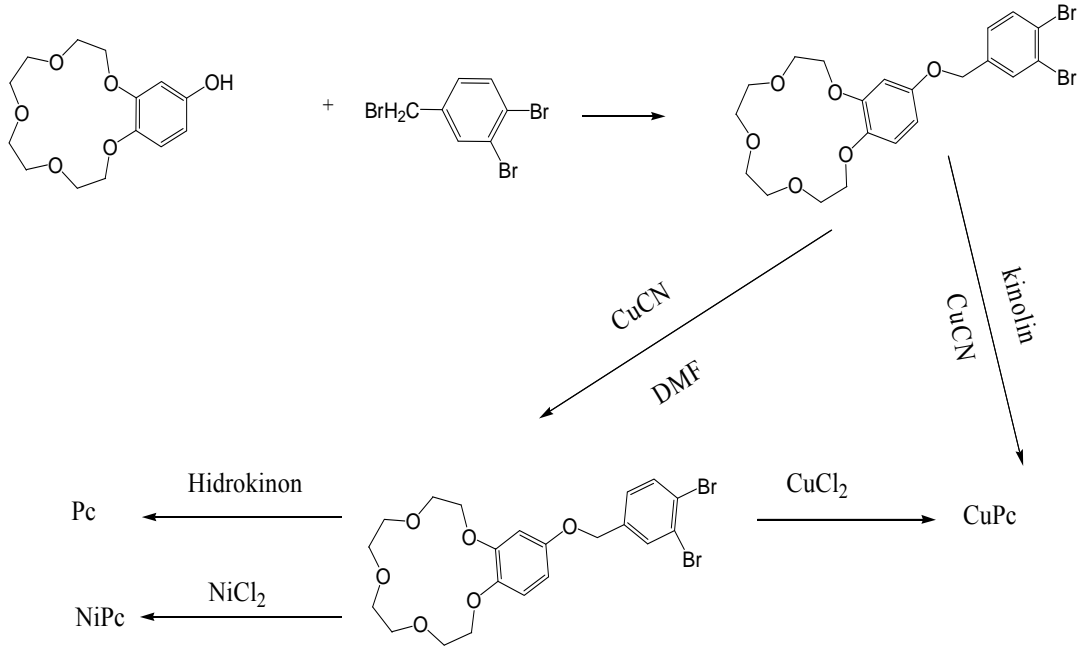
Tetrasiyonodibenzo-18-crown-6'dan çıkılarak esnek taç eter köprülerinin ftalosiyanın ünitelerini birbirine bağladığı düzlemsel ağ (net work) şeklindeki polimer ve bunu düşük molekül ağırlıklı tek ftalosiyanlı model bileşiği hazırlanmış. Bir başka sentezde başlangıç maddeleri olarak 1,2-bis[(benzo-15-crown-5)-4'-il-oksümetil] 4,5-dibromo benzen ve CuCN kullanılmıştır. Daha esnek taç eter ftalosiyanın kombinasyonları eldesi amacıyla, çekirdeğe esnek oksümetil grupları ile bağlanmış sekiz benzo-15-crown-5 sübstitüenti içeren çözünür bir bakır ftalosiyanın sentez edilmiştir (Şekil 3.13). Alkali metal iyonları varlığında UV-VIS spektrumların değerlendirilmesi ile bu ftalosiyandeki taç eter gruplarının alkali metaller ile molekül içi kompleksasyon yaptığı ve ftalosiyanın çekirdeklerinin agregasyonuna yol açacak moleküller arası etkileşimin meydana gelmediği belirtilmiştir [Sarıgül, Bekaroğlu, 1989].



Şekil 3.13. Sekiz Benzo-Crown-5 İçeren Çözünür Bir Ftalosiyanın

Oksimetil-15-crown-5 grupları ile süstitüe olmuş ftalosiyanınların etkileşimi konusundaki araştırmaları tamamlamak için dört taç eter grubu taşıyan yeni bir ftalosiyanın tasarlanmıştır.

Ftalosiyanine dört adet taç eter grubunun esnek oksimetil köprüleriyle bağlanması sonucunda oluşan bileşiklerin agregasyon ve alkali metal bağlama özelliklerini incelemek amacıyla yeni bileşikler aşağıdaki şemaya göre sentez edilmiştir.



Şekil 3.14. Döt Taç Eter Grubunun Oksimetil Köprüleriyle Bağlanmasıyla Ftalosiyanın Eldesi

4'-hidroksibenzo-15-crown-5 p-toluidinden çıkılarak merkez iyonu olarak Cu, Ni ve 2H içeren çözünür ftalosiyanimler elde edilmiştir. UV-vis spektrumları alkali metal iyonları bulunmasının agregasyona yol açtığını göstermiştir. Böylece, bu ürünlerin iyon-kanalı oluşumu yönünden ümit verici olduğu belirtilmektedir [Okur, Gül Cihan, Tan, Bekaroğlu, 1990].

Bilinen çözünür süstitüe ftalosiyanimleri artırmak amacıyla monoaza taç eter süstitüe türevleri sentez edilmiştir. N-asetilmonoaza taç eter türevleri daha önceki taç eterli ftalosiyanimlere benzer çözünürlük gösterirken, aza grubunun dimetilsülfat ile kuaternerleştirilmesi geniş bir pH aralığında (1-13) suda çözünen ürünlerin elde edilmesini sağlamış, bu özelliğin ftalosiyanimlerin fotodinamik terapide kullanılabilmesi açısından son derece önemli olduğu belirtilmiştir.

Ftalosiyanimlerde tetraazamakro halkalarını birleştirme ile ftalosiyanim kimyasında ileri bir adım atılmış, 14 veya 15 üyeli tetraaza halkaları ftalosiyanimine eklendiğinde N-tosil halinde oldukça iyi çözünen ürünler elde edilmiştir. Tosillerin koparılması ve başka geniş metallerin tetraaza halkası ile kompleks oluşturması sonucunda suda çözünen pentanükleer kompleksler elde edilmiştir. Ayrıca aza fonksiyonlarının

kuaternerleştirilmesi ile suda pH'a bağlı olmaksızın daha iyi çözünen bir ürün elde edilmiştir [Ahsen, Gürek, Musluoglu, Bekaroğlu, 1989].

Özer Bekaroğlu grubunun bu çalışmasında elde edilen makrohetero halkalarla süstitüe olmuş ftalosiyeninler organik çözücülerde ve suda (kuaternerize olanlar) çözümlü ürünler, seçimli olarak alkali metal bağlayabilme özelliği gösterdikleri ve sıvı membranlarda alkali metal transferi için uygun oldukları bilinmektedir. Taç eter süstitüe ftalosiyeninlerin sıvı kristal hali (mesofaz) oluşturdukları ve moleküllerin düzenlenmesi bir iyon kanalı oluşturduğu bulunmuştur. Yan iletken sınıfına giren elektriksel iletkenliği gaz sensörü olarak kullanılabilceği belirtilmiştir. Geniş bir pH aralığında suda çözümlü olan türevlerin, tümörlerin teşhisi ve tedavisinde büyük avantajlara sahip olduğu belirtilmiştir.

3.2. Ftalosiyeninleri Saflaştırma İşlemleri

Süstitüe olmamış ftalosiyenin ve onun metalli türevlerinde, süblimasyonla ve derişik asitte çözümlü buzda çöktürme ile saflaştırma yapılmaktadır. Bu klasik saflaştırma yöntemlerinin uygulanabilirliği ftalosiyenin bileşiklerinin kuvvetli asitlere karşı olan dayanıklılığına ve yüksek sıcaklıkla kadar ısıtıldıklarında (500°C 'nin üstü) gösterdikleri kararlılığa bağlıdır. Bunlara ilave olarak bu maddelerin çoğunun çözümlülüklerinin çok az olması yeniden kristallendirme ve kromatografik yöntemlerin kullanılmasını imkansız kılmaktadır. Bu tür bileşikler için süblimasyon ve sülfirik asitte çözümlü çöktürme işlemleri de uygulanamadığından sadece suyla ve organik solventlerle yıkanarak saflaştırma yapılabilmektedir.

Süstitüe ftalosiyeninler için öngörülen saflaştırma yöntemleri aşağıda sıralanmıştır;

a: Derişik sülfirik asit tekniği

b: Amino süstitüe ftalosiyeninler için asitlendirme tekniği,

c: Alimüna üzerinden kolon kromatografisi,

d: Normal, flaş yada vakum metotları kullanarak silikajel kolon kromatografisi,

e: Jel geçiren kromatografisi (GPC)

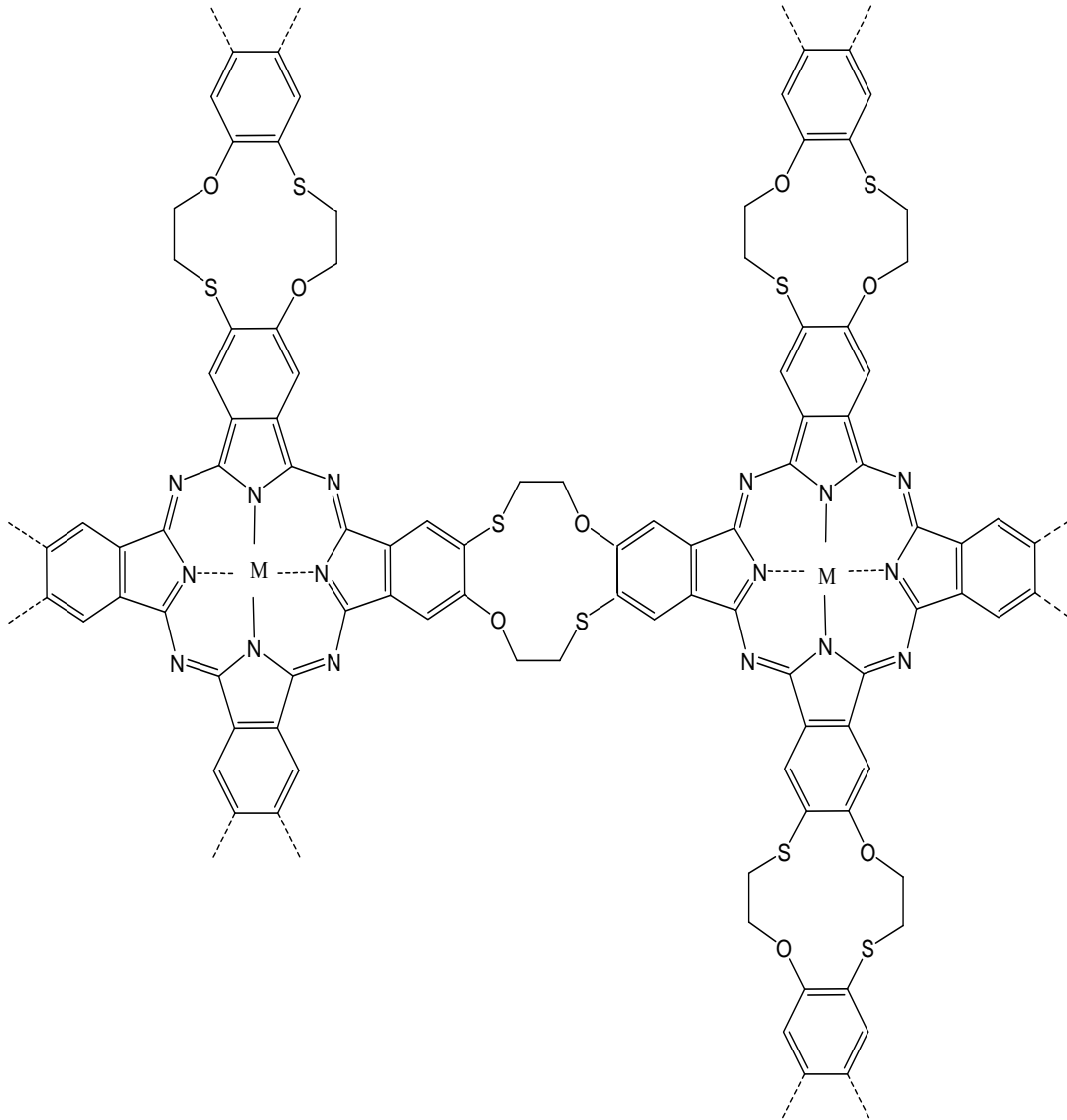
f: Safsızlıkları uzaklaştırma metodu,

g: Süblimasyon yöntemleri,
i: HPLC metodu

3.3. Yeni Tip Ftalosiyanimler

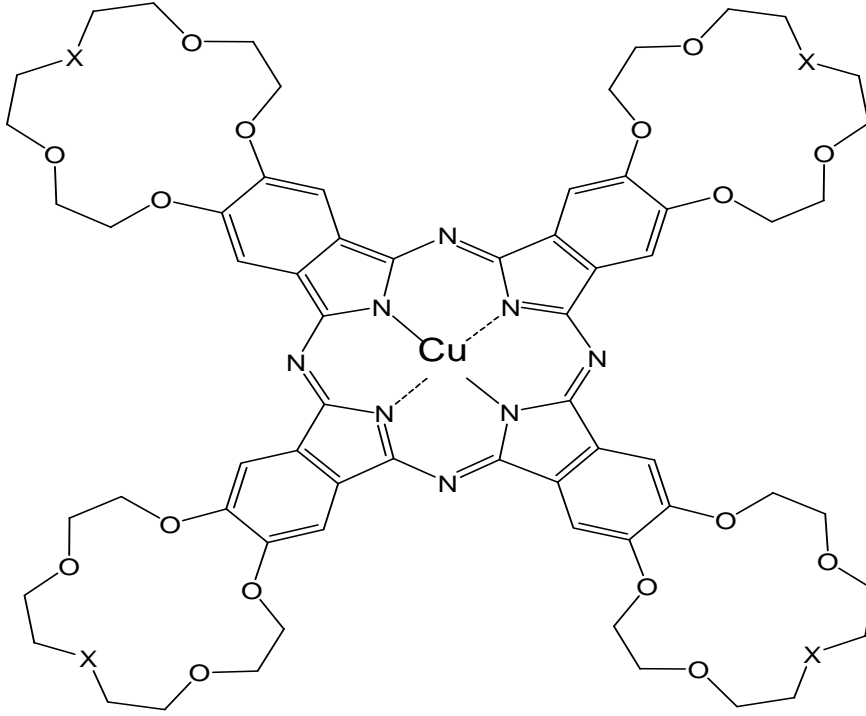
Ftalosiyanimin yüksek kaynayan çözücülerde bile çözünürlüğünün az olması, bu bileşiklerle ilgili araştırmaların sınırlı kalmasına neden olmuştur. Ftalosiyanimin çekirdeğine periferel süstitüentlerin eklenmesi, ftalosiyanimlerin hem çözünürlüklerini hem de fiziksel ve kimyasal davranışlarını önemli ölçüde etkilemiştir. Bu amaçla, değişik süstitüentler içeren ftalosiyanimler sentezlenerek, özellikleri incelenmiştir.

Polimerik ftalosiyanimler üzerinde yapılan çalışmalardan biri köşegenel pozisyonda iki oksijen ve iki kükürt ihtiva eden 12 üyeli makrosiklinin network polimeridir. Bu çalışmada, tetrasiyanodibenzo-[1,7-ditiyo(12-crown-4)]'ün uygun metal tuzlarıyla siklomerizasyonu yoluyla network polimerler hazırlanmıştır. Düzlemsel yapıda bir polimer için, tetrasiyano türevi ve metal tuzlarının (2:1) mol oranı, en ideal olanıdır (Şekil 3.15) [22]. Daha esnek taç eter-ftalosiyanim kombinasyonlarını oluşturmak amacı ile çekirdeğe esnek oksimetil grupları ile bağlanmış sekiz adet benzo-[15-crown-5] süstitüenti içeren çözümlü bir ftalosiyanim sentezlenmiştir



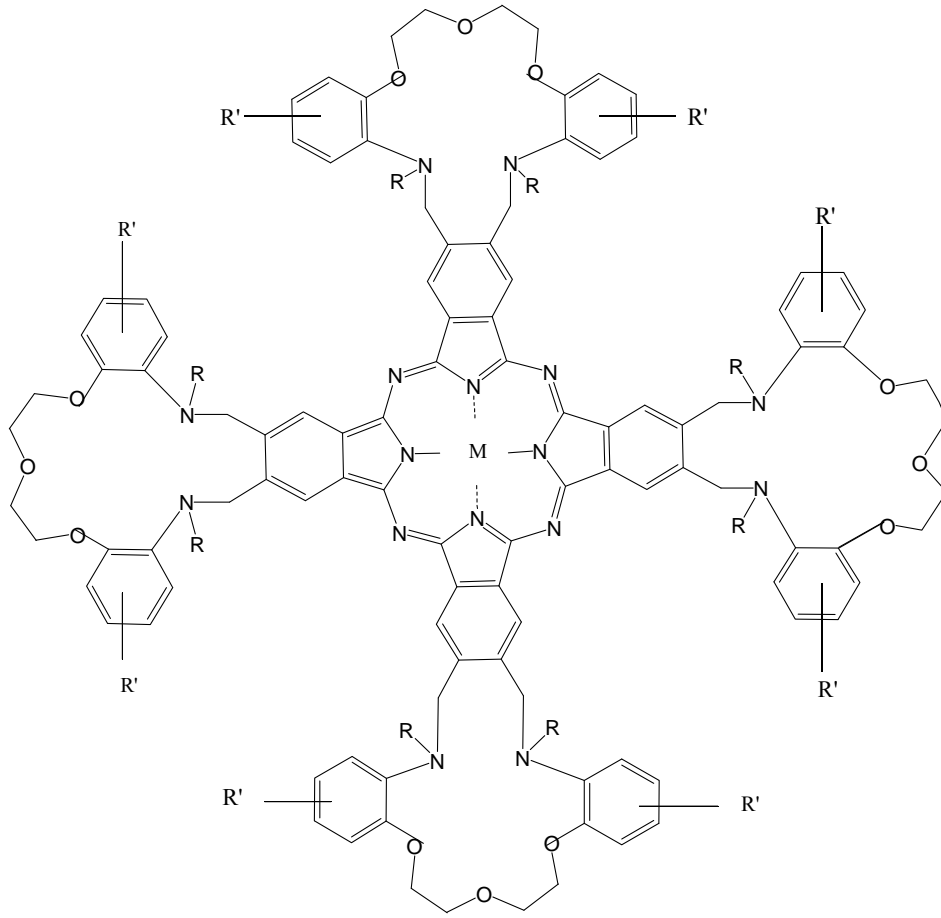
Şekil 315. 12 Üyeli Makrosiklik Sübtitüe Polimerik Ftalosiyeninler

Bir diğler ftalosiyenin türevi de suda çözünen bir bileşik olan kuarternler ftalosiyeninlerdir. N-asetilmonoaza taç eter türevleri daha önceki taç eterli ftalosiyeninlere benzer çözücülük gösterirken, aza grubunun dimetilsülfat ile kuarternleştirilmesi sonucu geniş bir pH aralığında (1-13) suda çözünen ürünler elde edilmiştir. Bu özellik ftalosiyeninlerin fotodinamik terapide kullanılması açısından son derece önemlidir (Şekil 3.16) [23].



Şekil 3.16. Monoaza Taç Eter Süstitüe Ftalosiyeninler

İki farklı donör grubu içeren 17 üyeli trioksadiaza makrohalkalarının ftalosiyenin oluşumu üzerindeki etkisini incelemek üzere yeni bir ftalosiyenin sentezlenmiştir [24]. Bu tip ftalosiyeninlerde çözünürlüğün belli bir değere kadar arttığı, fakat alkali veya geçiş metali iyonlarıyla kompleks oluşturmadığı görülmüştür (Şekil 3.17).

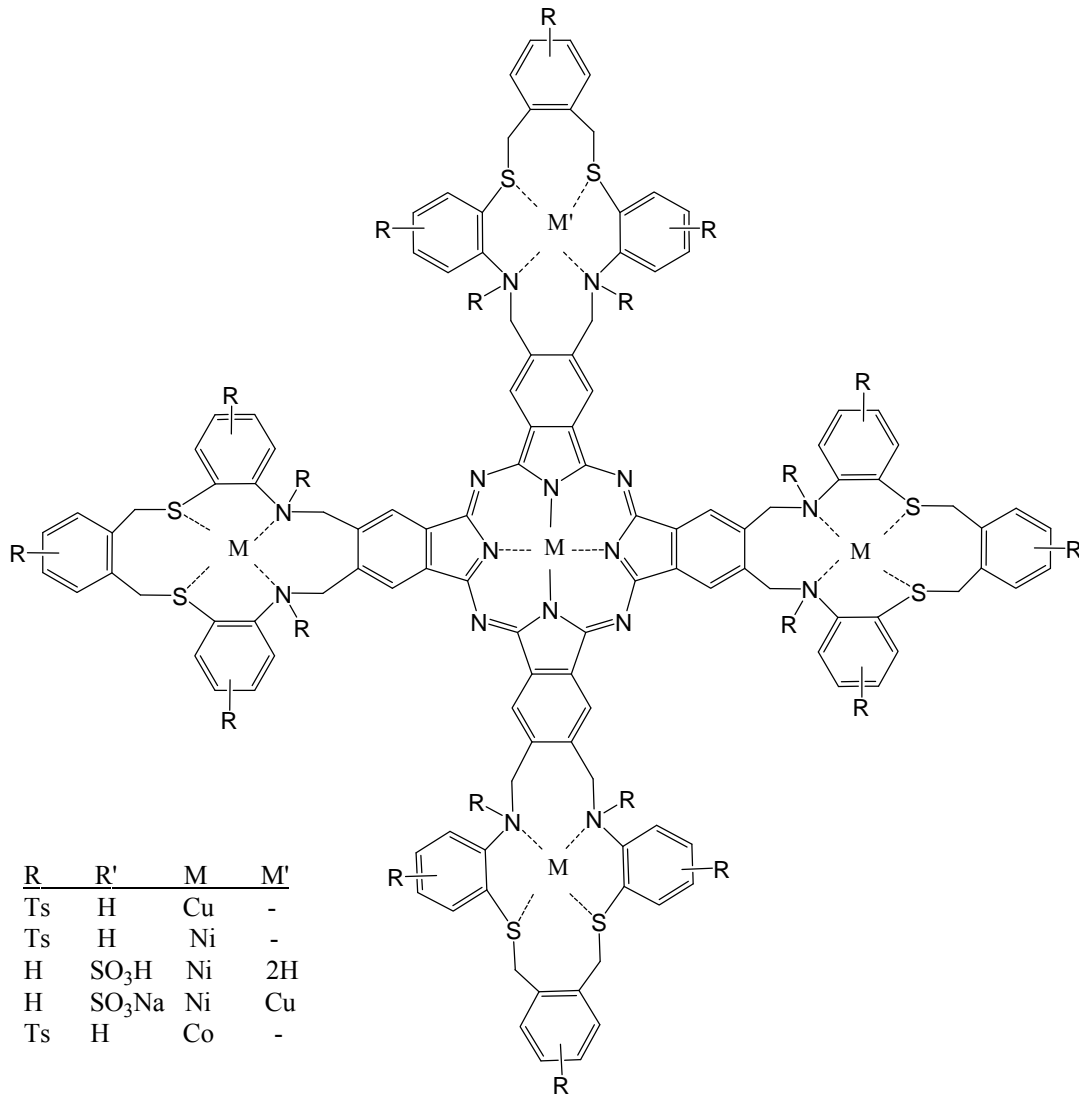


M	R	R'
Cu	Ts	H
Cu	H	SO ₃ H
Cu	H	SO ₃ Na
Ni	Ts	H
Zn	Ts	H
Co	Ts	H
Co	H	SO ₃ H
Co	H	SO ₃ Na
2H	Ts	H

Şekil 3.17. Diazatrioksa Halkaları ile Süstitüe Ftalosiyanimler

Ayrıca, dört adet periferal olarak 16 üyeli diazaditiya makro halkaları içeren tek çekirdekli ve altı çekirdekli merkezli metal ftalosiyanimler sentezlenmiştir. Makrosiklik halka üzerindeki azot gruplarına bağlı tosil gruplarının konsantre sülfürik asitle kesilmesiyle, hem makrosiklik halkadaki benzen gruplarına 12 adet sülfü gruplarının bağlanması hem de altı çekirdekli kompleks sentezi sağlanmıştır. Bu şekilde elde edilen tek çekirdek merkezli bakır ve kobalt ftalosiyanimler diklormetan kloroform gibi polar olmayan çözücülerde iyi çözünürken, altı

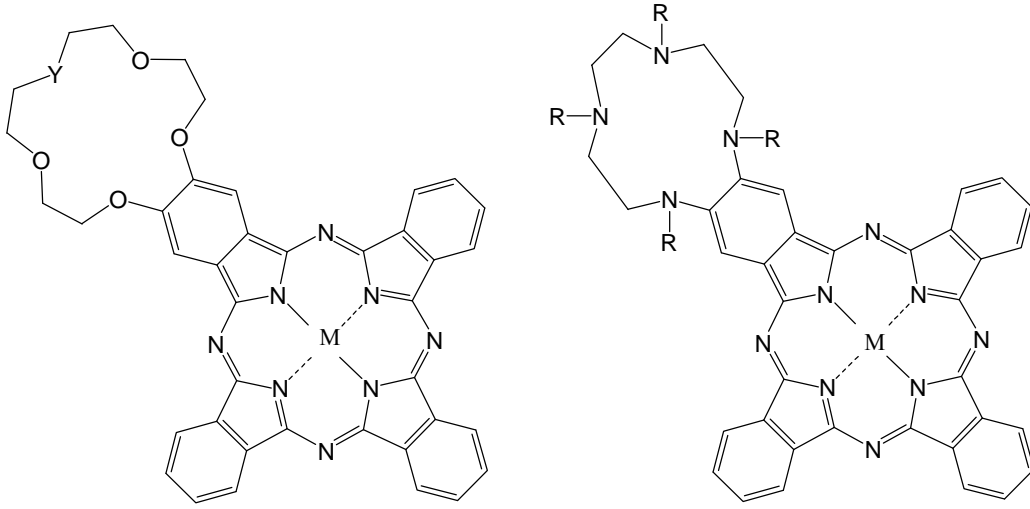
çekirdekli kompleksler de su gibi polar çözücülerde iyi çözünmektedir (Şekil 3.18) [25].



Şekil 3.18. 16 Üyeli Diazaditiya Makro Halkaları İçeren Ftalosiyanimler

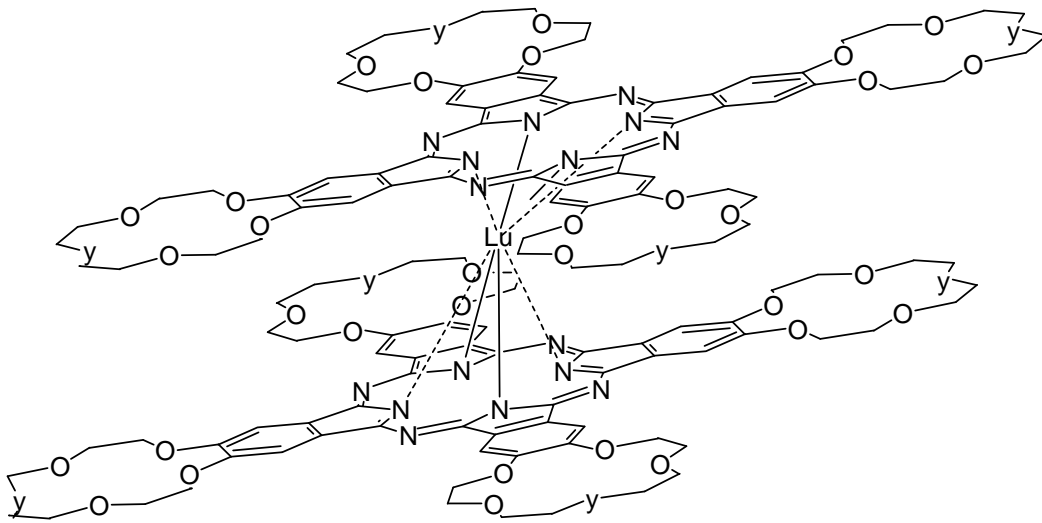
Asimetrik ftalosiyanimlerin non-lineer optik, fotodinamik terapi gibi alanlarda kullanımı, bu tip ftalosiyanimlerin son yıllarda önem kazanmasına ve üzerinde yoğun araştırmalar yapılmasına neden olmuştur. Asimetrik ftalosiyanimler iki veya daha fazla, farklı ftalonitril türevlerinin kondenzasyonu ile izomer karışımları halinde elde edilir. Ancak bu izomerleri birbirinden ayırmak güçtür. En çok tercih edilen metod, üç ftalonitril molekülünün BCl₃ ile oluşturduğu bor kompleksinin (subftalosiyanim), farklı süstitüe iminoizoindolinler ile kondenzasyonundan asimetrik ftalosiyanim eldesidir. Taç eter ve aza-eter grupları içeren diiminoizoindolin bileşiğiyle bor

kompleksinin 1-klornaftalen ve dimetilsülfoksit (DMSO) karışımındaki reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir (Şekil 3.19) [26].

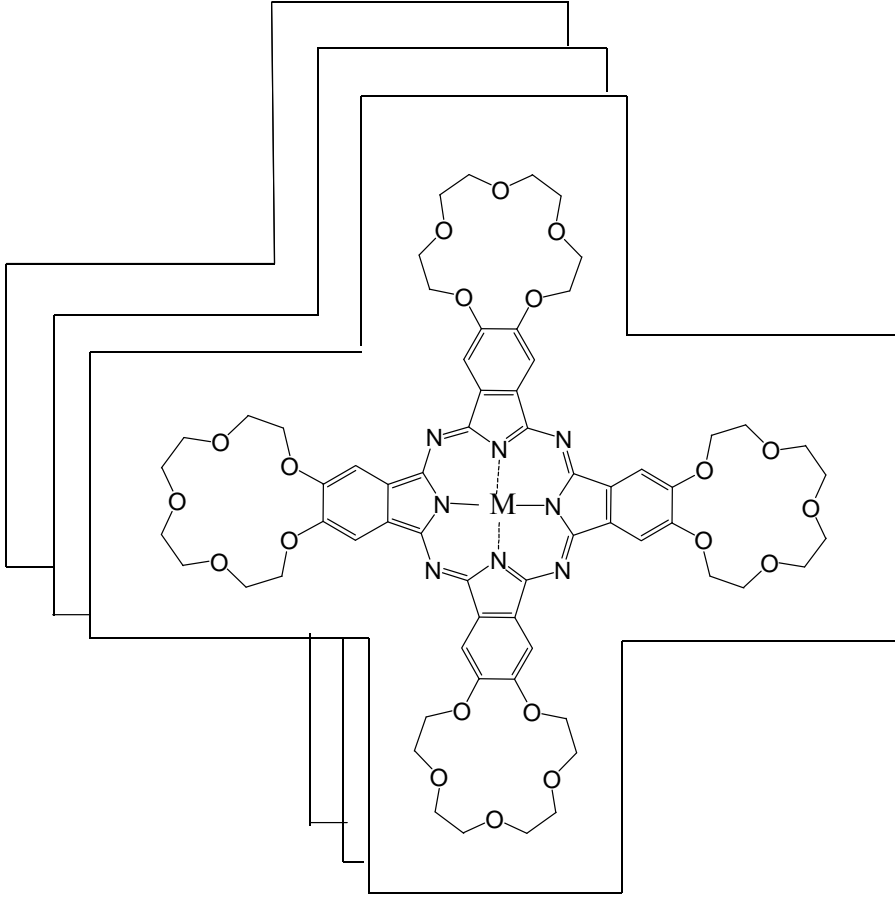


Şekil 3.19. Taç Eter ve Aza-Makrohalkaarı İçeren Ftalosiyanimler

Sandviç yapısındaki lutesyum bisftalosiyanimlerin, doğal elektriksel iletkenliği çok iyi kanıtlanmış bir özelliktir. Lutesyum bisftalosiyanimlerle ilgili bu çalışmada elde edilen N-asetilen Pc_2Lu 'nun organik çözücülerde, N-kuarternize Pc_2Lu 'nun sudaki çözünürlüğü çözelti halinde elektro kimyasal incelemelerin yapılmasına olanak vermiş ve elektrokimyasal özellikleri cyclic voltametri ölçümleriyle incelenmiştir (Şekil 3.20) [27].

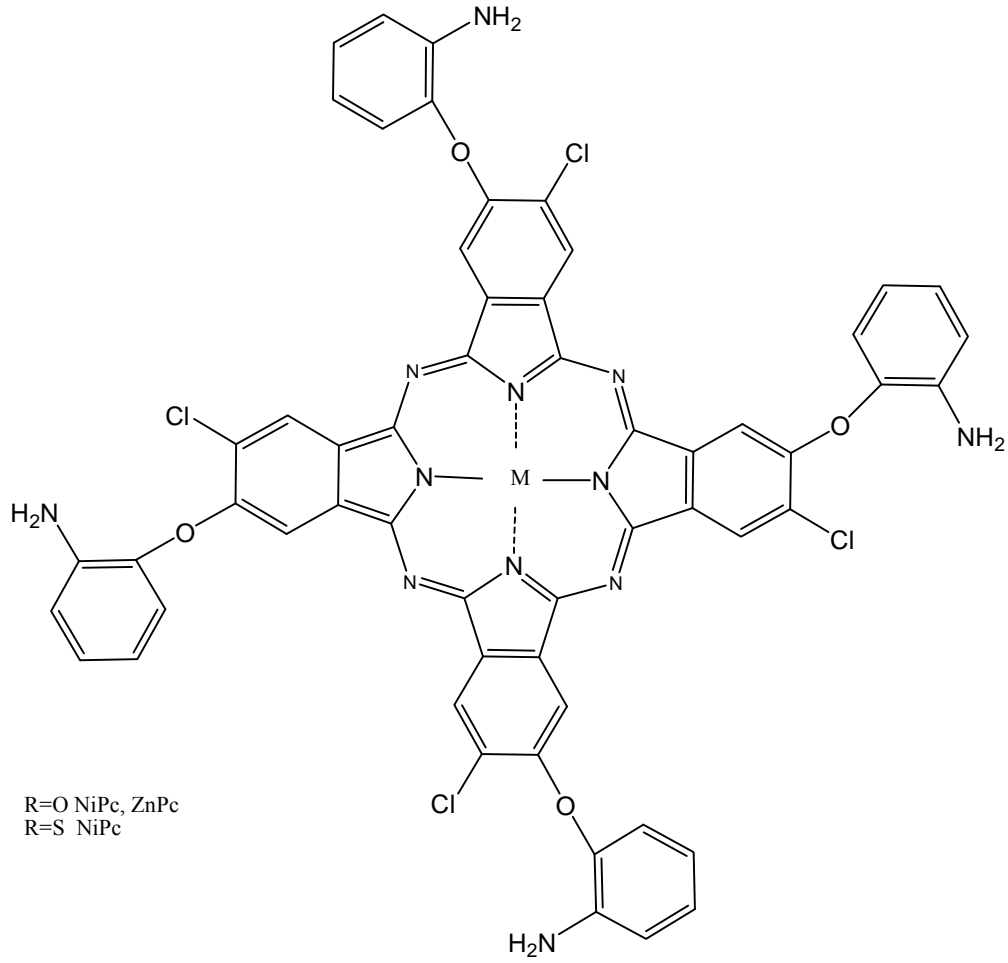


Şekil 3.20.N-Asetilen Pc_2Lu ve N-Kuarternize Pc_2Lu



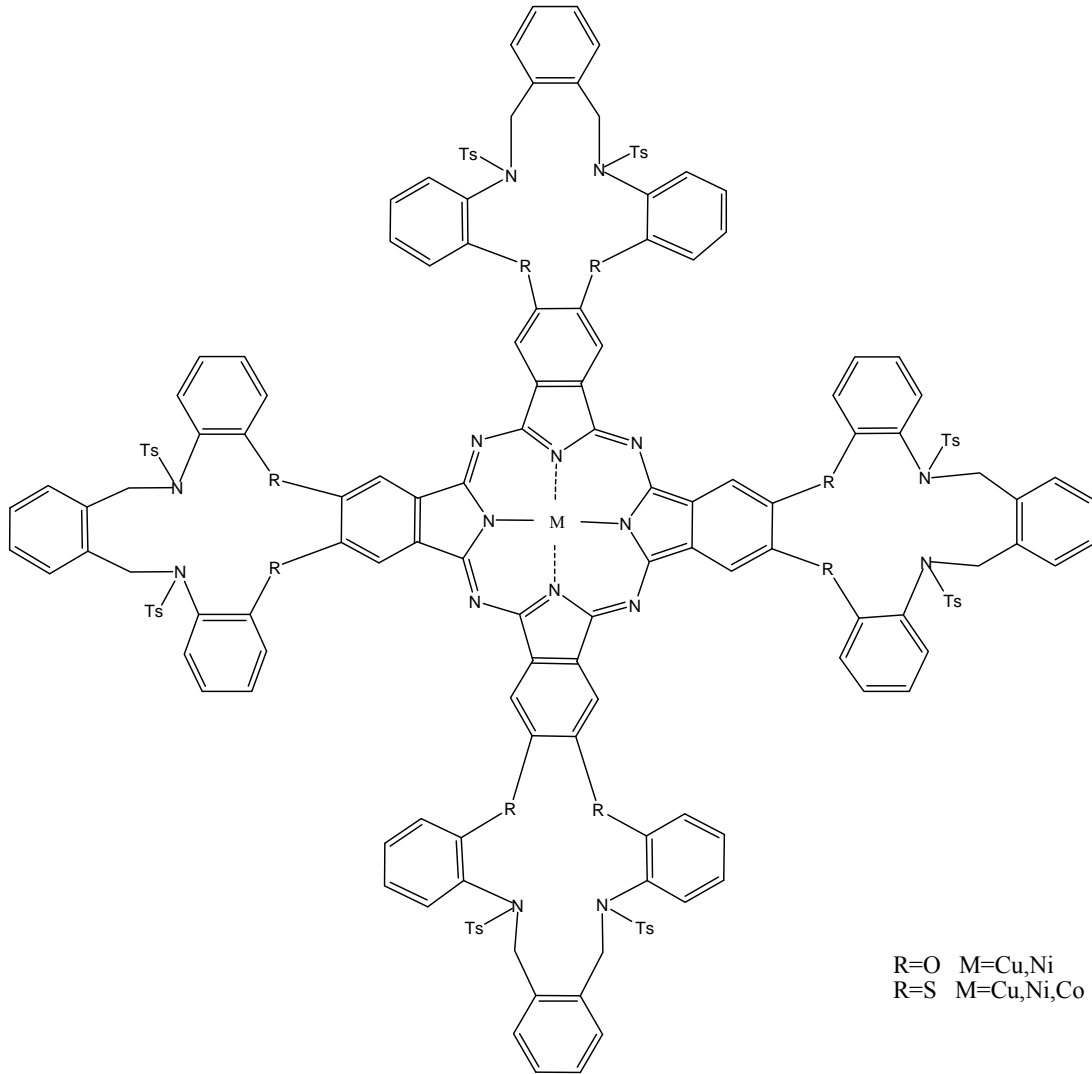
Şekil3.21. Benzo-15-Crown-5-Süstitüe Ftalosiyenin Moleküler Yapısı (M=Cu)

Sentezi ilk kez gerçekleştirilen yeni bir ftalosiyenin türevi de periferel konumda farklı fonksiyonel reaktif gruplar taşıyan oktasüstitüe ftalosiyenilerdir. Çözünürlüğü orta seviyede olan bu bileşikler malzeme sanayinde önemli bir yer taşır (Şekil 3.22) [28].



3.22. Farklı Süstitüe Gruplar Taşıyan Okta Süstitüe Ftaosiyaninler

Makrosiklik bir malzeme sınıfını oluşturan çözüner ftalosiyanimler ilk kez grubumuz tarafından sentezlenmiş olup, bu tip yapılar geçiş metalleri ile altı çekirdekli kompleks oluşturma kabiliyetine sahiptirler (Şekil 3.23) [29].



Şekil 3.23. Diazaditiya veya Diazadioxa Heteroatom Taşıyan Makrosiklik Metalli Ftalosiyaninler

BÖLÜM 4. KULLANIM ALANLARI

4.1. Ftalosiyenin Boyar Maddeleri

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

4.1.1. Tekstil uygulamaları

Tekstil baskı mürekkepleri için iyileştirilmiş reçineleri geliştirilmesiyle birlikte, ftalosiyenin pigmentleri, bu tür tekstil uygulamalarında artan bir kullanım alanı bulmuştur. Gessler ve Gans [30], tekstil mürekkeplerini kristalize edici çözücülerini bertaraf edecek şekilde formüle etmişlerdir ki, bakır ftalosiyenin kristalize tipi rengini yitirmeksizin kullanılabilir. Demir ftalosiyenin ya da onun sülfonatu, buharlaşmada bunların gelişmesine yardımcı olmak amacıyla tekne boyları için baskı yardımcısı olarak kullanılmaktadırlar; bu amaçla % 1'i aşmayan (a/a) miktarda tekne boyasında kullanılmıştır. Tekstil baskı mürekkeplerinin pek çok formülasyonu, ftalosiyenin pigmentlerini genellikle, % 10, % 20 ya da daha fazla pigment içeren, "pat" ya da "hamur" olarak adlandırılan, sulu dispersiyonlar halinde kullanılmaktadır. Sulu dispersiyon halindeki ftalosiyenin pigmentleri, reçine emülsiyonları ile birlikte, kağıt boyamada da kullanılmaktadır.

Tekstil yüzeyinden suda çözünen reçine bağlayıcılar içeren ftalosiyenin pigmentinin uzaklaştırılmasıyla ilgili işlem, kuaterner amonyum bileşiği, kostik soda ve bir alkali metal hidrosülfiti içeren sulu bir dispersiyona kumaşın bastırılmasından ibarettir.

Ftalosiyenin pigmentlerine ait diğerk bir tekstil uygulması ise, iplik eğirmede boyamadır. Asit, alkali ve çözücülere karşı mükemmel dayanıklılıklarından ötürü, ftalosiyeninler çok faydalıdır. Polivinilklorür iplikler, viskoz, bakır amonyum selüloz, naylon “Perlon L” ve “Rilsan”ın boyanmasında kullanılmaktadırlar. Sulu dispersiyonları halinde viskoz için ve çok ince toz edilmiş oldukça kuvvetli boyalar halinde de naylon, “Perlon” ve “Rilsan” için kullanılabilirler.

4.1.2 Boya uygulamaları

Hem ftalosiyenin mavi (bakır ftalosiyenin) hem de ftalosiyenin yeşil (klorun 14-16 atomlarını içeren bakır polikloro ftalosiyenin), boya pigmentleri olarak geniş kullanım alanı bulmuştur. Federal Spesifikaston TT-P-355,bakır ftalosiyeninle ilgilidir ve çok kuvvetli pigmenti, reçineli ve benzoat laklı tipleri kapsar.

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

Ftalosiyeninlerin diğerk pigmentlerle karışımı, boya alanında bazı özel kullanımlar bulmuştur. Buna örnek olarak, bakır ftalosiyenininin % 5-75 halojene edilmiş izodibenzatronlarla daha kırmızı bir pigment oluşturmak için karıştırılmasını verebiliriz. Yine, bakır ftalosiyenininin % 33-90 oranında sarı α -aromatik açilamino antrakinin ile yeşil renk vermek üzere karıştırılmasını; metalik alüminyum ile yada krom hidroksit – demir hidroksit kombinasyonu ile olağan dışı boya etkileri oluşturmak için karıştırılması örnek verilebilir. Boya ve laklama için uygun olan ftalosiyeninlerin taşıyıcılarda hazırlanan dispersiyonları yıllardır mevcuttur.

Boya sistemlerinde ftalosiyenin mavisinin dispersiyonuna ait mükemmel bir çalışma, New York Boya ve Vernik Üretim Klubü yönetim kurulunun başkanı J.J Ontes tarafından rapor edilmiştir:

Kurulun amacı, “Ftalosiyanın mavi toneri için,

- a. Ekonomik bir uygulama
- b. Kullanımının mekanik açıdan kolay oluşu
- c. Boyanın dayanıklılığı
- d. Titanyum dioksit yapısında hafif renk verici bir bazla, karıştırıldığında dayanıklılığı açısından üstün olmasını sağlayacak dispersiyon işleminin ilkelerini saptamak” şeklindeydi.

Boya sistemlerinde ftalosiyanın mavisinin dispersiyonu ile ilgili olarak yapılan çalışma neticesinde kurulun vardığı sonuçlar aşağıdaki gibidir:

1. Boyama amacıyla ftalosiyanın kullanımından ekonomik bir kazanç sağlayan dispersiyon işi ya da yatırımının pratik açıdan minimum bir miktarı mevcuttur.
2. Bu minimum uygulama işinin, boyayı toz etme işlemiyle elde edilen tozların çapmalarının ölçülmesiyle ifade edilmesi şart değildir; fakat bu, en iyi, uygun renk vericiliğin gücünün değerlendirilmesiyle ölçülür.
3. Renk vericilik gücünün değerlendirilmesi, sadece, pigment-taşıyıcı, katı-buhar uygunluğu açısından konulan prensiplere uyulduğu ve uygulandığı taktirde güvenilirdir.
4. İyi sonuç pratiğine ek olarak, renkli astar ve beyaz boyanın karıştırılması için iyi mekanik işlemin dispersiyonun tam boyama etkinliği sağlanıp korunduğu taktirde zorunlu olduğu ifade edilmiştir.
5. Renk pigmentini disperse etmek (dağıtmak) için gerekli ekipman seçime bırakılıyorsa da elde edilen bulgular, yüksek yükleme kapasitesinde çelik bilyeli değirmende kısa süreli uygulamanın en ekonomik işlem olduğunu ve kullanımının kolaylığı açısından da dikkate değer serbestlik sağladığını göstermektedir.
6. Hem renkli baz pat hem de beyaz renklendirici bazın uyumu ile ilgili özelliklerin bilinmesi çok şey kazandırabilir. Böyle bir bilgi, en iyi katım işleminin dizayn edilmesine yardımcı olur. Çok fazla incelenmediyse de, bu, kesinlikle primer bir faktördür ve gelecekteki çalışmaların konusunu teşkil edebilir.
7. Pigmentli sistemler, pigmentlerin ve ayrıca, sıvı bileşiklerin sayısı biri aştığı zaman kompleks bir hal alır. Dolayısıyla, iki pigment içeren renk

verici bir madde, basit olduğu düşünölen bir taşıyıcı içinde dahi komplekstir. Basit taşıyıcı, kendisi, sıradan bir bezir yağı ya da % 100 katı alkid reçine bile olsa, artık esterlerin karışımından ibaret bir kompleks olarak tanınmaktadır ve yaygın olarak kullanılan uçucu metaryaller bile kompleks karışımlar olarak görölmektedir.

“Organofiliklere karşın hidrofilik, çözünenlere karşın çözünmeyen vs. olarak farklılık gösteren pigmentlerle bağlantısında bu kompleks taşıyıcı sistemler, uygun deney ve yoruma ait temel prensiplerin boya bilimini önemli ölçüde ilerletebilecek yepyeni, geniş bir teknolojik alanını içermektedir.” Amerikan Standartlar Enstitüsü, Ftalosiyanınleri dayanıklılık ve boya sistemlerindeki diğere özellikleri açısından değerlendirmek için bir metot geliştirmiştir.

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

4.2. Baskı Mürekkebi Uygulamaları

Bugün kullanılan ftalosiyanınler, toz edilmesi oldukça güç olan eski ürünlerle kıyaslanırsa büyük bir gelişim olarak kabul edilir. 3 silindirli değirmende 2 geçişle tüm etkinliğinin % 98’ine sahip olacak şekilde geliştirilen tonerler mevcuttur. Reçineli ftalosiyanınler, daha yumuşak mürekkep, daha iyi akış ve gelişmiş bir doku sağlayan ilk ürünlerdi. Hala da bazı mürekkep türleri için kullanılmaktadırlar.

Bakır ftalosiyanınin hem metastabil α -tipi, daha kırmızı tondadır ve kristalizasyonu arttıran çözücüler içermeyen taşıyıcılarda kullanılabilir. Sabun kaplayıcı baskı (sabunların üstüne yapılan), poster boyaları, karton mürekkepleri ve etiket baskısında kullanılır. Hem kristalize ve floküle olmayan hafif klorlanmış α -tipi, hem de daha yeşil olan, ancak, kristalize ve floküle olmayan β -tipi, kristalizasyona

yol açan çözücülerle pigmentin temas halde olabileceği çözücü tipi mürekkeplerde kullanılır. β -bakır ftalosiyanınin bazı türleri floküle olabilir, dolayısıyla, kullanılan sistemdeki flokülasyonun derecesinin tespit edilmesi gerekir. β -bakır ftalosiyanınin, “tavus kuşu tonu” olarak da bilinen bu ftalosiyanınin, 3 ya da 4 renk işleminde mürekkeplerinde kullanılır. Flokülasyon, pigmentle alüminyum p-terziyer bütill benzoat ya da alüminyum benzoatın çökertilmesi sonucu bertaraf edilir.

Ftalosiyanınin yeşili de, tüm baskı mürekkeplerinde kullanılır. Boya, kristalize olmayan bir boyadır ancak, bazı sistemlerde floküle olabilir. Floküle olamayan tipler de geliştirilmiştir. Yeşilin ton aralığı, son zamanlarda, sarıya doğru genişletilmiştir.

Ftalosiyanıninler, sabuna, aside, deterjana, alkaliye mükemmel bir direnç gösterirler; parafin ve çözücülerde çözünemezler, ışığa dayanıklıdırlar. Milori mavisinden iki kat daha güçlüdürler. Tavus kuşu mavisinin Eriyoglisin tipinden 4-7 kez, Ultramarin mavisinden 20 kez daha güçlü boyalardır.

Ftalosiyanıninler, uzun yağ alkidleri, ısı-ayarlı vernikler (buhara dayanıklı), hintyağı, madeni yağ, fleksografik mürekkep taşıyıcıları, parlak cilalar ve taş basma verniklerde mevcuttur. Ftalosiyanıninler, maleik anhidrit ve akrilik asit içeren asit reçinelerine katılabilirler.

Permut [31] ftalosiyanıninlere baskı mürekkebi formülasyonu yapanlar için çekici kılacak özellikleri listelemiştir:

1. Baskı mürekkebi (yayıncılık için): 4 renk baskı için kalıcı mavi.
2. Metal litografi (taş basma): Kimyasal maddeler, yağlar ya da gıda asitleriyle reaksiyona girmez. Çözücüler ve yağlarda sızmaz.
3. Flesografik ve gravür mürekkepleri: Alkoller, esterler ya da ketonlarda sızmaz. Yüksek asit reçineleri ile reaksiyona girmez. Geçirgen filmlerde kalıcıdır.
4. Buhar-ayarlı mürekkepler: Glikollerle sızmaz, fumarik reçinelerle reaksiyona girmez.

5. Litografi: Kalıcı işlem boyasıdır, döküm çözeltileri ile reaksiyona girmez.
6. Gıda sarıcılar: Tereyağı ya da diğer gıda yağlarında sızmaz, laktik ve sitrik asitlerle reaksiyona girmez. Balmumu kaplamalarda sızmaz, toksit değildir.
7. Sabun sarıcılar: Sabunda akmaz. Sabun ya da alkalilerle etkilenmez.

Brouillard, ftalosiyanimler ve onların özellikle baskı mürekkeplerindeki uygulamalarına ait teknolojiyi derlemiştir. Ftalosiyanim yeşilinin sarı tonunun baskı mürekkebi olarak özellikleri anlatılmıştır. Baskı mürekkepleri için hammadde olarak ftalosiyanimlerin kullanımın da tanımlanmıştır. Mavi bileşik olarak bakır ftalosiyanim içeren dört renkli ofset baskı mürekkebi sistemi ofset baskı mürekkebinde taşıyıcı olarak beziryağı kullanılır. Plastik filmler, oksit ve türevlerini içeren toluen tipi ftalosiyanimlerin-renkli gravür mürekkepleriyle basılmıştır. Nem ayarlı baskı mürekkepleri içeren ftalosiyanimlerin ovma ve alkaliye direncinde artış, epoksi grupları ve bir sıvı yağ-yağ asidi içeren polihidrik alkollerden yapılmış katı reçinelere katılarak elde edilir. Pennsylvania, Bethlehem’de Lehigh Üniversitesi’nde Ulusal Baskı Mürekkebi Araştırma Enstitüsü, “Ftalosiyanim Mavi Dispersiyonu ile Transfer ve Renk Çalışmaları” başlıklı bir makale yayınladı.

“Ftalosiyanim mavi dispersiyonun transfer ve renk özellikleri”, pigment partikül büyüklüğü, taşıyıcının refraktif endeksi, pigment yükleme kapasitesi, kağıt meteryali ve film kalınlığının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir.

“Katıların harf baskısında kullanılarak yapılan basım işlemi esnasında dispersiyonların transfer davranışı”, kağıt ve mürekkep özelliklerinin etkisiyle ilgili eski hipotezle uyumludur. Konuşlandırma zamanı süresince kağıtta hareketsizlendirilen mürekkep, kağıdın porpzesinin artması ve dispersiyonların viskozitelerinin azalması ile artış göstermektedir. Serbest kalan filmin kağıtta ayrılması da dispersiyonların viskozitesi arttıkça azalmıştır.

“Basılmış olan filmdeki pigment konsantrasyonu azaldıkça (film kalınlığı ya da pigment yüklenmesinden ötürü), baskıların rengi kırmızıdan yeşile doğru kaymış, doygunluk azalmış ve parlaklık artmıştır. Kaplanmamış materyal üzerindeki

baskılar, 2 adet kaplı stok üzerindeki daha az doymuştur. Pigment partikül büyüklüğünden ötürü ortaya çıkan farklılıklar sadece litografik cilada işaretlenmiştir ve polibülen ya da hidrokarbon kuruyan yağda işaretlenmiştir.”

4.3. Plastik Malzemelerdeki Uygulamaları

Plastik metaryalin renklendirilmesi, renkli plastiklerin hacminin artmasıyla daha fazla ilgi çekmektedir. Plastikleri değerlendirmede en büyük problem, rengin dağılması ile ilgilidir. Diğer problemler ise, pigmentin plasiğe katılım mekaniği ile ilgilidir; çünkü, tozlanmaya da sebep olan oldukça ufak partikül büyüklüğüne sahip pigment tozlarının iyi bir dispersiyon yapmaları gerekmektedir. Pigment-plastik konsantrilerinin üretimi, özel ekipman ve gözlem gerektirir. Bu da pahalı olabilir. Kötü renk dağılımı, renkle ilgili ufak lekeler, izler ya da çizgiler cilalanmış plastik materyal üzerinde görünür halde olduğunda kesin olarak belirgin hale gelir. Ftalosiyanimler gibi pigmentlerin dağılımını iyileştirme metotlarından biri, yardımcı maddeler ilavesidir. Stearik asit, kauçukta ftalosiyanimlerin dağılımını iyileştirmek için kullanılmaktadır. Yer döşemesi kaplama endüstrisi tarafından genellikle kullanılan ve daha iyi bir dispersiyon hazırlamak için uygulanabilecek diğer bir yaklaşımda ise, indirgenmiş tonerler ya da diğer adıyla morumsu kırmızı boya tozu kullanılmaktadır. Üçüncü metot ise, püskürtme işlemiyle dikotil ftalat gibi bir plastifyanda pigment dağıtmak ve daha sonra, genel metotlarla plastik içine dispersiyonu ilave etmektir. Benzer biçimde, pigmentler, plastiğin bir parçası ya da diğer bazı katkı maddeleri veya plastik bileşenlerine katılabilir ve bunu takiben, renk konsantresi plastiğin ana yapısına eklenir.

İyonik bakır, kauçuğun eskimesi üzerine zararlı etkiye sahip olmasına rağmen, büyük miktarda bakır ftalosiyanimin ya da onun türevleri eskime özellikleri üzerine hiçbir etkisi olmaksızın eklenebilir. bakır ftalosiyanimdeki moleküler açıdan bağlı bakır, kauçuk üzerine zararlı bir etkiye sahip değildir.

Japon endüstriyel standardı, kauçuğun renklendirmesinde bakır ftalosiyanimdeki iyonik bakırın %0.1'in altında olması gerektiğini belirtmektedir.

Bakır, magnezyum ve bakır klorofthalosiyanimler, siloksan kauçuğunda gerilim direnci ve yüzde uzamayı iyileştiren stabilizatörler olarak hareket ederler. Kobalt, kalay ya da bakır ftalosiyanimlerin katalitik miktarları, bütadienlerin emülsiyon polimerizasyonunda kullanılabilir. Demir ftalosiyanim ve onun kloro ya da nitro türevleri doğal kauçuk ya da bütadien stiren polimerler için tek başına ya da diğer peptizanlarla etkilidir.

Ftalosiyanimler, kauçuk, stiren polimer köpükleri, selüloz asetat tabakları, poliesterleri, vinil aromatik polimerler ve daha pek çok plastik ya da polimerik materyali renklendirmede kullanılmaktadırlar.

4.4 Çeşitli Renklendirme Uygulamaları

Bakır ftalosiyanimin polisülfonamid türevleri gelişmiş yazma mürekkeplerini formüle etmek için kullanılmaktadır. Mayhew, parlak mavi renkte çabuk kuruyan yazı mürekkepleri yapmak için bakır sülfonmidopridinil ftalosiyanimleri kullanılmıştır. Mayhew, ayrıca, birkaç sülfonamido alkil grubu (tercihen alkil serilerinin daha düşük üyeleri), süstitüe olmamış sülfonamido grupları içeren bakır ftalosiyanimler mavi renkte, çabuk kuruyan yazı mürekkepleri yapmak için kullanmıştır. Disalisilal etilendiaminin, bakır ftalosiyanim türevleri içeren yazı mürekkeplerinin formülasyonlarına ilavesinin iyonik bakırın eser miktarıyla etkilenebilen dolma kalemlerin kauçuk parçalarının ömrünü arttırdığı söylenmektedir.

Bakır ftalosiyanim di-, tri- ya da tetrasülfonik asidin bazik bir boya ile tozları, ismen: Victoria Mavisi BO (Renk indeksi no:42595), bilyalı uçlu kalmelerin mürekkepleri için renklendirici olarak kullanım alanı bulmuştur. Sülfolanmış ftalosiyanimlerden bunlara benzer ürünler ile malaşit yeşili, kristal viyole, rodamin 6G ve Auramin gibi diğer boyalar bilyalı uçlu dolma kalem mürekkeplerinde test edilmiştir.

Floranmış plastik materyal için kullanılan gelişmiş işaretleme mürekkebi, bakır polikloro ftalosiyanın ve triflorokloroetilen polimerleri kullanılarak formüle edilmiştir.

Ftalosiyanın mavisi ve yeşili, çatı kaplama granüllerini boyama için kullanılmıştır. Ancak, ftalosiyanın yeşili, dış ortam koşullarında ışığa daha dayanıklı olduğundan çok daha fazla kullanılmaktadır. Renklendiricilerden biri olarak, ftalosiyanın yeşili ya da mavisi kullanılarak yapılan tavan döşeme granüllerinin kaplanmasında kullanılan birkaç metot patent almıştır.

4.5. Kaydırıcı Yağlar

Yüksek ısılarda çalışabilen ve hedeflendirilen füzeler ve uçaklarının geliştirilmesinde kullanılan silikon kaplı motorların geliştirilmesi, yüksek ısı kaydırıcıları ve yağları için araştırmaların yapılmasını teşvik etmiştir. Sabunla kalınlaştırılmış yağlar 100 °C' nin çok üsteki ısılarda hızla okside olurlar. Metal ftalosiyanınlar, iyi oksidasyon ve ısı dayanıklılıklarından ötürü, yüksek ısıda kullanılan yağlar için kalınlaştırıcı olarak başarı ile kullanılmaktadır. Bu yağlar, silikonlar, politrifloromonokloroetilen, ya da dioktil sebakat ve kristal dayanıklı kısmen klorlanmış ya da tamamen klorlanmış ftalosiyanınlar gibi sıvılardan ibarettir [32].

Fitsimmons, Merker ve Singleterry'nin raporu şu sonuçlara varmıştır:

1. Ftalosiyanın pigmentleri, kaydırıcı gresler için jel yapıcı ajanlar olarak başarıyla kullanılmaktadır. Sonuçta elde edilen gresler ya da yağlar, görünüm açısından sabunla jelleştirilmiş olanlara benzemektedir; tek fark, bunların renginin mavi veya yeşil olmasıdır. Pürüzsüz, homojen, yapışkan gresler, petrol hidrokarbonları, diesterler, "Uconsn", silikonlar ve halokarbon sıvılar gibi kaydırıcılar, uygun biçimde hazırlanmış ftalosiyanın pigmentleri kullanılarak, jelleşme ile üretilirler.
2. Ftalosiyanın gresleri, ısıya ve oksidasyona klasik sabunlarla yapılan greslerden daha fazla dayanıklıdır. Bu greslerin yüksek ısılarda kullanılmasında

sınırlayıcı faktör, jelleştirme ajanından ziyade, kimyasal dayanıksızlık ve kaydırıcının uçuculuğudur.

3. Ftalosiyanin gresler, ısı arttıkça kalınlaşır. Oda ısısında kırılma, esas kıvamı onardığından kaydırıcılarla ilgili uygulamalarda önemli bir özelliktir.
4. Ftalosiyanin gresleri, düşük sızma ve buharlaşma oranları gösterir ve 350 °C'nin altındaki ısılarla düşmez.
- 5 Ftalosiyanin gresleri uygun bilyalı yataklarda, 225 °C'ye kadar olan tüm ısılarda ve 1800-10000 rpm hızlarda kaydırıcı olarak işlev görür.

Kristalize olmayan bakır ftalosiyaninin % 25'inin içeren bir gresin kullanım ömrünün iki katına sahip bir gresin, % 7.5 kristalize olmayan bakır ftalosiyanin % 7.5 sodyum miristad, % 1 difenil-p-penilendiamin, % 3 trikresilfosfat, % 76.9 sentetik ester (sıvı) ve % 4.1 mineral yağ içerdiği öne sürülmüştür. Sıvı sentetik ester, sebasik asit, 2-etilheksan-1,3-diol ve 2-etil heksanolün 2:1:2 oranlarında reaksiyona girmesiyle elde edilmiştir. Sabun olmayan greslerde jel oluşumundan sorumlu faktörlerin incelendiği çalışma, sentetik diesterler, silikonlar, disiloklasanlar ve üç tip petrol tabanlı sıvı yağ ile hazırlanmış bakır ftalosiyanini tartışarak ele almaktadır [33].

4.6. Heterojen Katalizler

Özellikle redoks-aktif merkezi metal iyonlar içeren ftalosiyaninler, çoğu önemli kimyasal reaksiyonları katalizledikleri bilinmektedir ve sık sık strom p450 gibi biyolojik olarak çok önemli metalo-enzim içeren porfirinlerle karşılaştırılır [34]. Buna rağmen katalitik proseslerin çoğu homojendir (Örneğin, hem reaktanlar hemde MPc kataliz çözeltilidir); katı halde bulunan metal ftalosiyaninlerdeki heterojen metodlarla, katalizin iyileştirilmesi ve yeniden devrinin çok kolay olmasından dolayı büyük ilgi duyulmaktadır.

4.7 Suyun ve Oksijenin İndirgenmesi

Maliyet-etkil yakıt hücrelerinin geliştirilmesiyle ilgili heterojen katalitik sistemlerin en iyi çalışılmışı oksijenin elektro indirgenmesidir. Bu proses elektrik enerjisini

direk olarak kataliz edilmiş reaksiyondan serbest bırakır. Pahalı platin metal elektrodun metal ftalosiyanın kataliz ile kaplanmış ucuz, oldukça yönelmiş pirolitik grafit (HOPC) ile değiştirilmesi incelenmiştir. Ne yazık ki, çoğu ftalosiyanın su oluşumunu sağlayan daha yararlı dört elektron indirgenmesini katalizlemeden ziyade sadece oksijenin peroksit üreten iki-elektronlu indirgenmesini kataliz eder. Oksijenin dört-elektron indirgenmesini yapan eş yüzeyle porfinin dimerlerinden oluşmuş makrosiklik kataliz örnekleri vardır. Bu çalışma, metal ftalosiyanın moleküler yapı ve kendiliğinden-birleşme özellikleri kontrol edildiğinde artan stabilite ile ftalosiyanın bazı katalizlerin elde edilebileceğini ileri sürmektedir. Son yapılan çalışmalar, bazı periferel süstitüe CoPc FePc türevlerinin dört-elektron indirgenme prosesini kataliz edebileceklerini göstermiştir. Örneğin, crown-eter süstitüeli CoPc ve FePc'nin HOPG elektrotlar üzerinde artan absorplanma eğilimlerinden dolayı özellikle iyi davranış sistemleri üretirler [35]. Karşılaşan sonuçlar süstitüe olmamış a-CIPhPc için dahi elde edilmiştir [36].

Oldukça polar polimer poli (vinilinden flolür) içinde dağılmış ve geçirgen indiyumkalay oksit elektrot üzerinde depolanmış çinko ftalosiyanın oksijenin indirmesi için etkili bir katalizdir.

Bir yüzey aktif madde kullanarak sulu ortamda küçük partiküller halinde dağılmış fotoaktif X-polimorf serbest ftalosiyanın (H_2Pc), EDTA gibi indirgeyici madde fotokatalizlerler. Ancak, bu prosesin rapor edilen kuantum verimi (Gelen her fotonun indirgediği oksijen molekülü sayısı) sadece %0.05 dir [37].

Metal ftalosiyanınler (MPc) yararlı bir yakıt hidrojenin suyun indirgenmesiyle elde edilmesinde fotohassaslaştırıcılar olarak tavsiye edilmişlerdir. Bu reaksiyonu başarmak için gerekli kompleks sulu sistem, suda-çözülen bir metal ftalosiyanın (örneğin,MPc-t-SO₃H), bir elektron donörü olan metil violojen ve platin metalinden oluşur [38]. Metal ftalosiyanın, elektron donörü olarak etkili sistein EDTA varlığında elektrokimyasal olarak metil violojen dikasyonunu monokatyona indirger. Metil violojen katyonu,platin yüzey üzerinde suyun hidrojene indirgenmesini katalizler. Ancak bu çözelti-bazlı sistemler güneş enerjisinden yakıt elde edilmesinde çok yetersiz bir metoddur.

Gelişmeler, polimer-bağlı ftalosiyanimler ve sadece EDTA varlığında hidrojen oluşumunu fotokatalizlediği rapor edilmiş olan platin-kaplı bakır ftalosiyanim (CuPc) partikülleri kullanarak araştırılmıştır. Elektrot yüzeyinde depolanmış a-CIGaPc ince filmi dahi sulu çözeltiye daldırdığı zaman hidrojenin oluşumunu fotokatalizler. Ne yazık ki, bu sistemlerin enerji-dönüşüm verimleri düşüktür. Buna rağmen, güneş enerjisinden faydalanarak sudan hidrojen elde etmek için ftalosiyanim malzemelerinin kullanımının kabulü, son yıllarda ftalosiyanimlerin fotoaktivitesinden anlaşılmasında yapılan dikkate değer ilerlemelerden dolayı tekrar değerlendirilmesi gerekir.

4.8. Ftalosiyanim Homojen Katalizlerinden Beklentiler.

Homojen Mpc katalizleri yerine yeni homojen Mpc katalitik sistemleri geliştirmek için büyük potansiyel vardır. Buna PhPc ile Hidrokarbonun aktivasyonu, SnPc'ler ile kükürt dioksitin yükseltgenmesi ve çevresel öneme sahip klorlanmış aromatiklerin suda çözünen FePc-t-SO₃H kullanarak yükseltgenip parçalanması örnek gösterilebilir. İlave olarak sodyum bor hidrür kullanarak aromatik nitro bileşiklerinin aminlere dönüşümü gibi çok sayıda indirgenme reaksiyonu CoPc kullanarak başarılmıştır [39]. Ftalosiyanim homojen katalizindeki diğer potansiyel iyileştirmeler zeolit içine hapsedilmiş malzemelerin geliştirilmesi içerir.

4.9. Diğer Ftalosiyanim Katalitik Prosesler

Oksijenin reaktivitesi uygun bir metal ftalosiyanim ile kompleks oluşturması ile artırılır. Bu yüzden ftalosiyanim malzemeleri çok sayıda yüksekgenme reaksiyonu katalizler. Saf olmayan yağda bulunan pis kokulu tiollerin uzaklaştırılması heterojen yükseltgeyici katalizler olan kristal CoPc ve FePc'lerin kullanılması ile başarılıdır. Bu "Merox" prosesi olarak adlandırılır [40]. Merox prosesindeki değişiklikler Mpc'nin çözünür olmayan polimerlere bağlanmasını ve silikajel'le birleşmiş koloidal partiküllerin kullanımını içerir. Hidrojen sülfid'in eliminasyonunda benzer davranışlar gösteren FePc ve CoPc'ler deodorant malzemeleri olarak kullanılırlar [41].

Zeolit-içine hapsedilmiş ftalosiyanimler heterojen katalizde önemli bir gelişmedir. Bu malzemeler MPC'lerin kendiliğinden yükseltgenmesini engellediğinden dolayı özellikle yükseltgeyici reaksiyonlar için önemlidirler. Zeolit- içine hapsedilmiş FePc'ler alkanların yükseltgenmesinde kullanılırlar ve homojen sistemlerle karşılaştırıldığında artan bir spesifiklik gösterirler [42].

Faydalı heterojen reaksiyonlara diğer örnekler karbondioksitin elektrokimyasal olarak karbonmonoksit'e indirgenmesini içerirler ve daha ileri bir adımda karbonmonoksit metanol'e indirgenir. Her iki indirgeme de CoPc kullanımı ile başarılmıştır.

4.10. Adsorpsiyon Özellikleri

Çoğu poliaromatik hidrokarbonlar kalsinojeniktir. Sıradan reaktif boya metodolojisi kullanarak Pc boyarının kovalent olarak pamuğa bağlanması bu sınıf bileşenlere adsorplama özelliği kazandırır ve su kirliliğinin analizinde kullanılırlar [43].

Aromatik bileşkenlerin tercihen Pc adsorplama kabiliyetleri ftalosiyanimler ile kaplı silika-jel substratlarının kromatografide kullanılması ile keşfedilmiştir. Fiziksel olarak adsorbe edilmiş ve kovalent olarak bağlı ftalosiyanimlerin her ikisi de kompleks ftalosiyanim karışımlarının dahil olduğu aromatik bileşiklerin kromatografik ayrılımlarında sabit faz olarak kullanılmışlardır [44]. Sabit Pc fazları son zamanlarda C₆₀ ve C₇₀ fullerenlerin reaksiyon sırasından oluşan karışımda kromatografik ayrılmasında başarılı bir şekilde kullanılmışlardır.

4.11. Manyetik Özellikleri

Moleküller malzemeler üzerinde kurulmuş ferro manyetlerin geliştirilmesine dikkate değer bir ilgi vardır [45]. Komşu radikal kısımlar içeren polimerler ve çok sayıda organometalik kompleksler dahil birçok sistem incelenmiştir. Bazı paramanyetik MPC'lerin katı halde ferromanyetik moleküller arası etkileşimler

gösterdikleri rapor edilmiştir. MnPc ve tetrasiyanoeten ferromanyetik yük-transfer kompleksi oluştururlar.

β -CuPc kristal istiflerinde tek-boyutlu manyetik etkileşimler incelenmiştir [46]. Benzer olarak, tek boyutlu ferromanyetik zincirler sandviç YPc₂ komplekslerinde incelenmiştir; fakat sadece kristal formda kristalizasyon solventi olarak diklormetan içerir. Kısmi olarak proliz olmuş MnPc, FePc ve CoPc gibi sodyum metali ile indirgenmiş Pc'ler büyük ölçüde manyetik özellikler gösterirler [47]. MnPc, FePc ve CoPc malzemeler diğer benzer organik-bazlı sistemlerle karşılaştırıldığında yüksek kritik sıcaklıklar gösterirler fakat yapıları tam olarak anlaşılammıştır. Elde edilen moleküller manyetiklerin ve devam eden araştırmalar amacı, çözünürlük, optiksel geçirgenlik gibi sıradan metalik sistemlerin sahip olduğu özelliklerden farklı malzemeler ile kombine olmuş manyetizm oluşturmaktadır.

4.12.Nükleer Kimyada Uygulamaları

Pc malzemelerinin iyonlaşma radyasyonuna karşı mükemmel kararlılığından dolayı nükleer kimyada çok sayıda kullanıma sahiptirler, MPc'lerin nötronlarla yayılması zenginleşmiş radyonükleotidlerini üretirler. (örneğin ⁶⁴Cu, ⁶⁰Co ve ⁹⁰Mo). Elde edilen radyonükleotidler artık Pc ile şelat oluşturmaz.ve filtrasyonla reaksiyona girmemiş MPc ayrılır. Zenginleştirilmiş radyonükleotidler sulu ortamdadır. Bu “ Szilard Chalmers Prosesi” olarak bilinir[48].

Bu tekniği kullanarak çok sayıda farklı nükleotidler üretmek mümkündür, fakat bu tekniğin daha başarılı olması için MPc'nin sülfürik asit içinde metal iyonunu kaybetmemesi gerekir.Çeşitli asidik ortamlar, ZnPc gibi asit etiketli MPc'lerden radyoizotopların hazırlanması için incelenmişlerdir [49].

4.13. Liyotropik Düşük Molekül Ağırlıklı Sıvı Kristaller

Nadir-toprak metallerinin diftalosiyaninleri katı film yüzeylerinde elektrokimyasal olarak ortaya çıkan çok renkli bu değişimlerin ilk tanımı 1970 yılında Moskalev ve Kirin tarafından yapılmıştır [50]. Bu kişiler 0.1 M'lık KCl çözeltisi içerisinde, potansiyel gerilimin doymuş kalomel elektroda göre -0.9 - +0.9 V arasında

değiştirerek saydam ve yarı iletken kalay oksit üzerindeki lutesyum diftalosiyanınin maviden yeşile ve tarçın rengine dönüşümünü gözlemişlerdir. Bu davranış operasyonel bakış açısı ile elektrokromizm olarak tanımlanmıştır. Bir çok absorpsiyon spektrumları Neodyum, europium ve itriyum diftalosiyanınleri için incelendiğinde de benzer sonuçlar kaydedilmiştir. 1972 yılında aynı araştırmacılar lutesyum bileşiği için ilave bir data hazırlamışlar ve bu renk değişimlerini açıklamak için bazı kimyasal reaksiyonlar öne sürmüşlerdir. [51].

Birkaç yıl sonra Moskalev ve Kirin'in gözlemlerinden başlayarak Nicholson ve Galiardi adlı iki araştırmacı lantanid diftalosiyanınlerin elektriksel bilgi displayerlerinde kullanımı için çalışmalara başlamışlardır. [52].

Günümüzde elektrokromik diftalosiyanınler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Sovyet araştırmacılar, daha çok sentez, karakterizasyon, fizikokimyası, ve elektrokimyası üzerinde çalışırken; Amerikalılar, İngilizler, Fransız ve Japonlar; prensip olarak elektrokromik display uygulamalarında yoğun olarak çalışmaktadırlar. Katı hal elektrokromizmi otuzdan fazla metalle oluşturulan ftalosiyanın bileşiklerinde gözlenmiştir. Özellikle lantanid, aktanid ve lantanyum, itriyum ve skandium gibi grup [III] elementlerinin sandviç tipi diftalosiyanınleri arasında baskın bir biçimde gözlenmiştir. Bu durum kalay, zirkonyum ve hafnium gibi grup (VI) elementleri ile oluşturulan diftalosiyanınlerde de görülmektedir. Tek-halka elektrokromik ftalosiyanınler metalsiz ve magnezyum elementleri içerdikleri gibi geçiş elementleri de (demir, kobalt, nikel, bakır, çinko ve molibden) içerirler. İletkenliği düşük olan maddelerde bu renk değişimlerinin gözlenmesi daha zordur. Elektrokromizme dayalı pekçok kimyasal çalışmalar çözünürlüğü arttırmak için değişik süstitüe gruplar içeren ftalosiyanınlerin çözeltilerinde de yapılmıştır. Çözünürlüğü arttırıcı gruplar, sülfonik asit, tersiyer butil, dodesil gibi gruplardır. Süstitüe ftalosiyanınler (çok büyük gruplar içerseler bile) çözücüsüz ortamda bile elektrokromizm özelliği gösterirler. Bu tip ftalosiyanınler arasında tersiyer butil, propoksi grupları, siyano grupları, oktametil grupları ve dodesiloktametil grupları içeren lantanid ftalosiyanınleri önemli bir yer tutmaktadır. Crown-eter süstitüe grup içeren lutesyum diftalosiyanınleri üzerinde yapılan son çalışmalar bunların elektromik davranış sergilediklerini göstermiştir [53].

Bütün ftalosiyaninlerin aslında potansiyel olarak elektrokromik özellik gösterirler. Çünkü ftalosiyaninlerin farklı görünür spektrumlarına karşılık gelen birçok yükseltgenme sayıları vardır.

BÖLÜM 5. DENEYSEL KISIM

5.1 Kullanılan Malzemeler Ve Kullanılan Cihazlar

5.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Petrol eteri, etil alkol, aseton, DMF (Dimetilformamid), tetrahidrofur, potasyum karbonat, sodyum sülfat, kinolin, çinko asetat, nikel (II) klorür, kobalt(II) klorür, bakır (II) klorür, 4-nitroftalonitril, silikajel, 3,5-bis(trifluoroimetyl)fenol, kloroform, DBU (1,8-diazabisiklo[5,4,0] undeka-7-ene).

5.1.2. 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
¹³ C-NMR	: Bruker 3500

5.2 Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

5.2.1. 4-(3,5-bistriflorodimetil fenoksi), 1,2 disiyonabenzen sentezi(2a)

Yaklaşık 1.62 gr (1,36 mmol), 3,5 bis(triklorometil)fenol azot atmosferinde kuru 5 cm³ DMF (dimetilformamid)'de çözülür. Bu çözeltiliye yaklaşık 1.24 gr (17,3 mmol) potasyum karbonat ilave edilir. 1 saat karıştırıldıktan sonra karışıma 1 gr (5,78 mmol) 4-nitroftalonitril yarım saat sürede dikkatlice damlatılır. Beyaz renkte olan karışım koyu kırmızıya döner. 3 gün 40 °C sıcaklığında karıştırıldıktan sonra çözeltili oda sıcaklığında soğutulur. Soğutulan çözeltili 200 cm³ buz-su karışımına dökülür. Renkli çözeltili filtre edildikten sonra su ile istenmeyen safsızlıklar gidene kadar yıkanır. Karışım susuz sodyum sülfat üzerinden kurutulur. Beyaz renkli madde kolonda saflaştırılır.

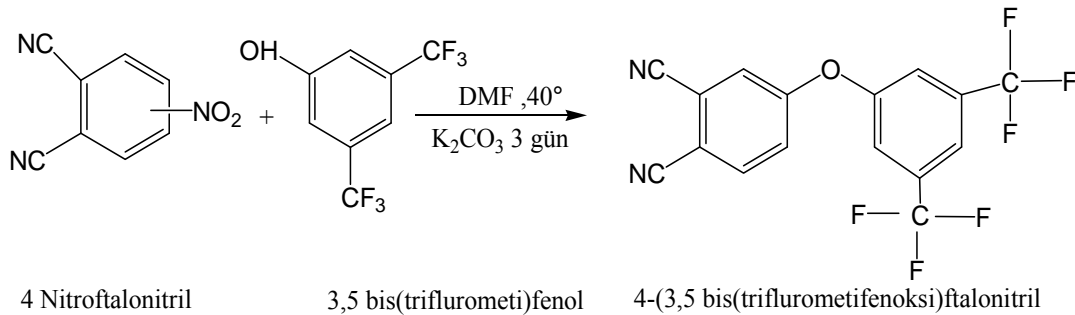
Verim = % 87,8 (1,81g)

E.n. = 95 °C

MA(C₁₆H₆F₆N₂O) = 356,04 g/mol.

Tablo 5.1. (2a)'ya ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	53,95	1,70	7,86
Pratik	53,37	1,80	7,51



Şekil 5.1. 4-(3,5-bistrifluorometilfenoksi) 1,2 disiyonabenzen sentezi

5.2.2. 2,9,16,23-[Tetrakis-3,5bis(triklorometilfenoksi)] çinko ftalosiyanin(3a)'nın Sentezi

0.1 gr (0,281mmol) 2a ve dikkatlice kurutulmuş $Zn(O_2CMe)_2$ tuzu (0,0178g \approx 0.1 mmol) azot atmosferi altında kinolin ve 0.05 cm³ DBU ortamında şilifli bir tüpde reaksiyona sokulur. Karışım azot atmosferi altında 180-185 °C'de 8 saat karıştırılır. Soğutulan karışım organik ve inorganik kirliliklerden heptan ve alkolle berraklaşana kadar yıkanır. Mavi-yeşil ürün 10:1 klorform-hekzan oranında çözücü ile silika jel üzerinden kolonla saflaştırılır.

Verim: % 28,65 (0,032g)

$E_n = >200^\circ C$

MA ($C_{64}H_{24}N_8O_4Zn$): 1490,5

Tablo 5.2. (3a)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	51,57	1,61	7,52
Pratik	51,45	1,19	7,13

5.2.3. 2,9,16,23-[Tetrakis-3,5bis(triklorometilfenoksi)] kobalt(II) ftalosiyanin (4a)'nın Sentezi

0.1 gr (0,281mmol) 2a ve dikkatlice kurutulmuş $CoCl_2$ tuzu (\approx 0.1 mmol) azot atmosferi altında kinolin ve 0.05 cm³ DBU ortamında şilifli bir tüpde reaksiyona sokulur. Karışım azot atmosferi altında 180-185 °C'de 8 saat karıştırılır. Soğutulan karışım organik ve inorganik kirliliklerden heptan ve alkolle berraklaşana kadar yıkanır. Mavi-yeşil ürün 10:1 klorform-hekzan oranında çözücü ile silika jel üzerinden kolonla saflaştırılır.

Verim: % 15,26 (0,016g)

$E_n = >200^\circ C$

MA (C₆₄H₂₄N₈O₄Co): 1483,87

Tablo 5.3. (4a)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	5,80	1,62	7,55
Pratik	51,64	1,59	7,30

5.2.4. 2,9,16,23-[Tetrakis-3,5bis(triklorometilfenoksi)] nikel(II) ftalosiyenin (5a)'nın Sentezi

0.1 gr (0,281mmol) 2a ve dikkatlice kurutulmuş NiCl₂ tuzu (\approx 0.1 mmol) azot atmosferi altında kinolin ve 0.05 cm³ DBU ortamında şilifli bir tüpde reaksiyona sokulur. Karışım azot atmosferi altında 180-185 °C'de 8 saat karıştırılır. Soğutulmuş karışım organik ve inorganik kirliliklerden heptan ve alkolle berraklaşana kadar yıkanır. Mavi-yeşil ürün 10:1 klorform-hekzan oranında çözücü ile silika jel üzerinden kolonla saflaştırılır.

Verim: % 14,30 (0,015g)

E.n. = >200°C

MA (C₆₄H₂₄N₈O₄Ni): 1483,87

Tablo 5.4. (5a)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	51,89	1,62	7,57
Pratik	51,56	1,50	7,28

5.2.5. 2,9,16,23-[Tetrakis-3,5bis(triklorometilfenoksi)] bakır(II) ftalosiyanın (6a)'nın Sentezi

0.1 gr (0,281mmol) 2a ve dikkatlice kurutulmuş CuCl_2 tuzu (≈ 0.1 mmol) azot atmosferi altında kinolin ve 0.05 cm^3 DBU ortamında şilifli bir tüpde reaksiyona sokulur. Karışım azot atmosferi altında $180\text{-}185 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 8 saat karıştırılır. Soğutulan karışım organik ve inorganik kirliliklerden heptan ve alkolle berraklaşana kadar yıkanır. Mavi-yeşil ürün 10:1 klorform-hekzan oranında çözücü ile silika jel üzerinden kolonla saflaştırılır.

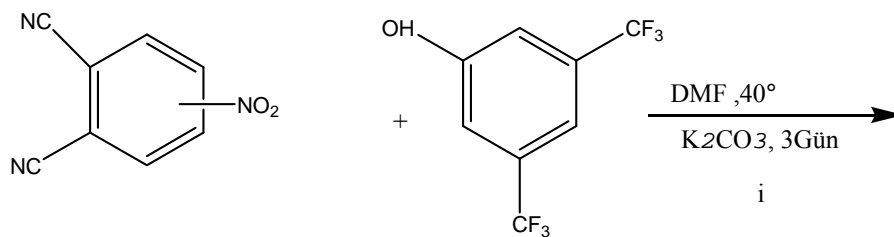
Verim: % 12,31 (0,013g)

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

MA ($\text{C}_{64}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cu}$): 1488,7

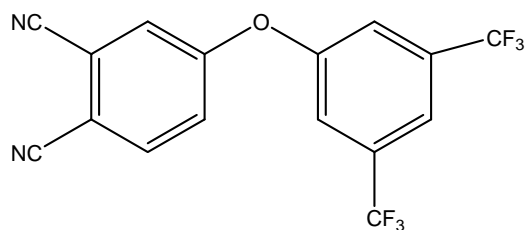
Tablo 5.5. (6a)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	51,63	1,62	7,53
Pratik	51,40	1,58	7,27



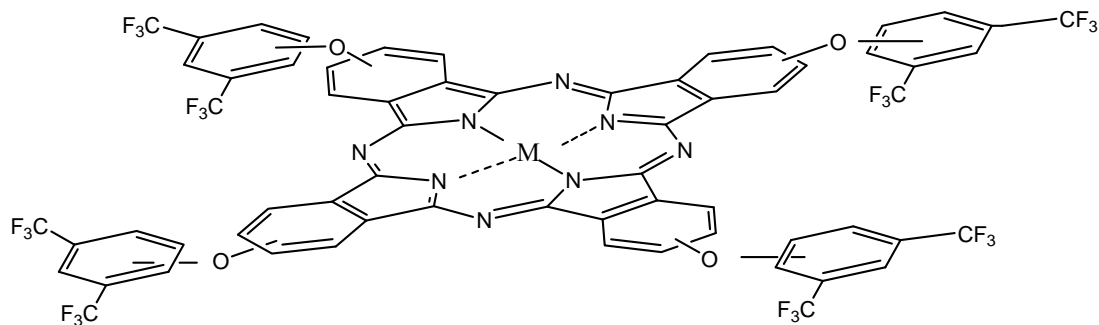
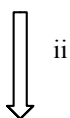
4 Nitroftalonitril

3,5 bis triflorodimetil fenol



4-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy)phthalonitrile

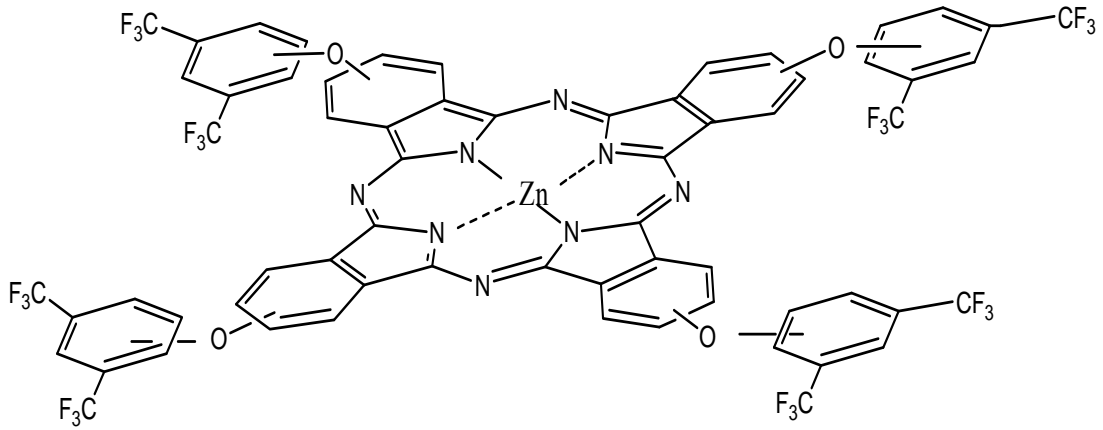
4(3'-5' Bistriflorodimetil fenoksi) 1,2 disiyono benzen



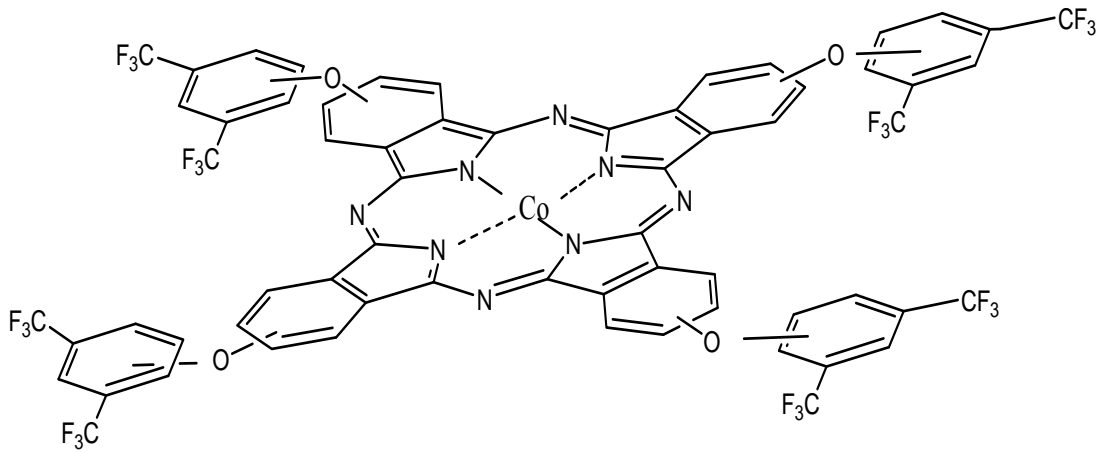
M=Zn (II), Co(II), Ni(II), Cu(II)

(ii) susuz Zn(O₂CMe)₂, CuCl₂, CoCl₂, NiCl₂, DBU

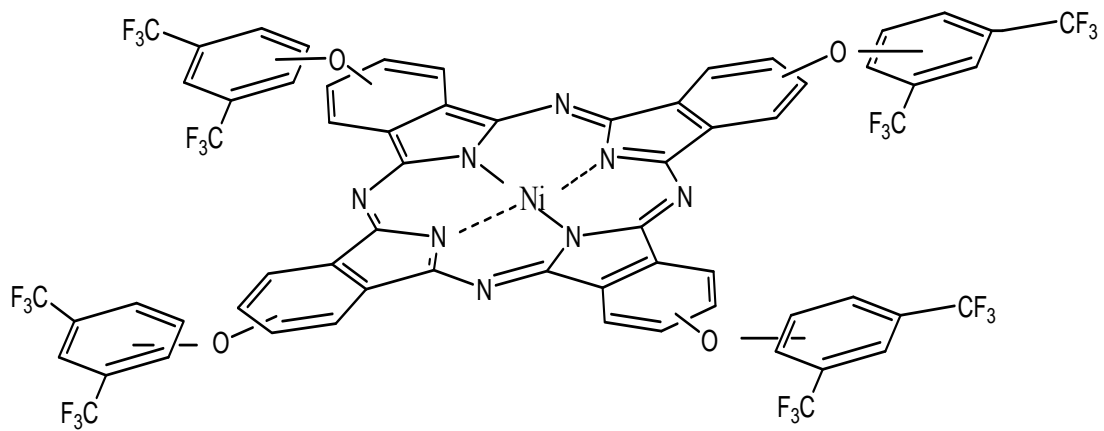
Şekil 5.2. Halojen Grup İçeren Metalli Ftalosiyanınin Genel Molekülü



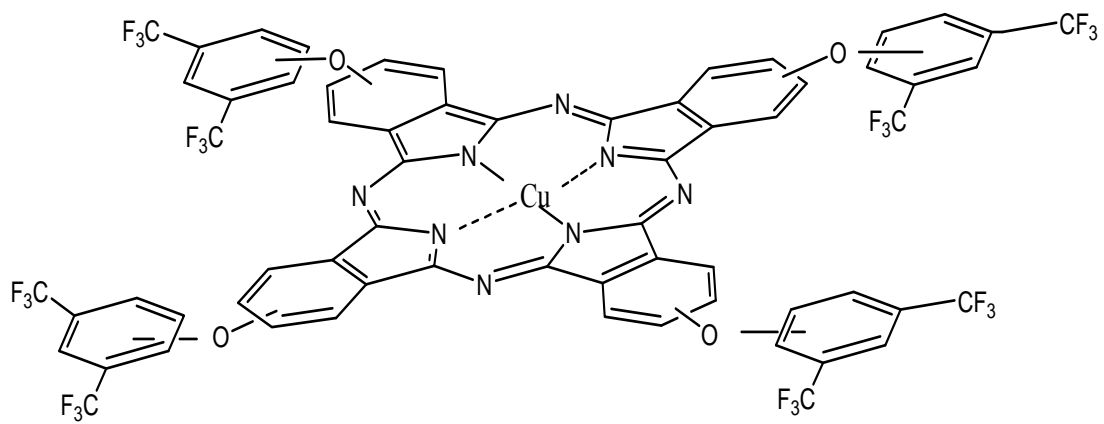
Şekil 5.3. 2,9,16,23-[Tetrabis-3,5kis(triklorometilfenoksi)] çinko ftalosiyanın(3a)'nın Molekülü



Şekil 5.4. 2,9,16,23-[Tetrakis-3,5bis(triklorometilfenoksi)] Kobalt(II) Ftalosiyanın (4a)'nın Molekülü



Şekil 5.5 2,9,16,23-[Tetrakis-3,5bis(triklorometilfenoksi)] Nikel (II) Ftalosiyenin (5a)'nın Molekülü



Şekil 5.6. 2,9,16,23-[Tetrakis-3,5bis(triklorometilfenoksi)] Bakır(II) Ftalosiyenin (6a)'nın Molekülü

BÖLÜM: 6 SONUÇLAR, TARTIŞMALAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, 4-nitroftalonitril bileşiği bazik ortamda (K_2CO_3) 3,5 bis triflorometil fenol ile reaksiyonunda 4-(3,5 Bistriflorometilfenoksi) 1,2 disayano benzen bileşiği elde edildi.

Silikajel üzerinden kolonda saflaştırılan 4-(3,5–bistriflorodimetil fenoksi), 1,2 disiyonabenzen maddesi metal tuzlarıyla (susuz) $CaCl_2$, $NiCl_2$, $Zn(O_2CMe)_2$ tuzları ile uygun solvent ortamda ve uygun reaksiyon şartlarında metalli ftalosiyanimlere geçilmiştir. 4-(3,5–bistriflorodimetilfenoksi), 1,2 disiyonabenzen maddesinin eldesi DMF ve susuz baz K_2CO_3 ortamda nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu metodu ile gerçekleştirilmiştir. (2a) ligandının IR Spekturumunda Ar-H bandları $3077-3047\text{ cm}^{-1}$ 'de çıkmıştır. Ligandaki -CN gruplarına ait keskin bandı 2236 cm^{-1} de çıkmıştır. Ar-O bandı 1275 cm^{-1} de çıkmıştır. Ar -C = C- bandı 1592 cm^{-1} 'de çıkmıştır. C-F esneme titreşimi 1366 cm^{-1} de çıkmıştır.

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

(2a) Maddesinin DMSO- d_6 'da alınan 1H -NMR spektrumunda spektrum değerleri Ek A2 şeklinde gösterilmiştir

(2a) Maddesinin DMSO- d_6 'da alınan ^{13}C -NMR Spektrumunda spektrum değerleri önerilen yapıyla uyum içindedir.

1H - NMR yorumu

Ligandda trifloro metil gruplarının bağlı olduğu benzene 2 ve 6 konumunda bağlanan H atomlarına ait $\delta 7,50$ (d, 1H) civarında görülen dublet pik kendilerine visinal konumda komşu olan 4 pozisyonundaki 1H atomundan dolayı dubletin dubletine

yarılmıştır. Trifloro metil gruplarının bağlı olduğu benzende 4 konumunda ve nitril gruplarının bağlı olduğu benzende 2 konumunda bulunan $\delta 7,80$ (d, 2H) atomu kimyasal çevre itibariyle birbirlerine yakın bölgede rezonansa gelmektedirler. Bağ arasındaki 1H ve köprü konumundaki oksijene göre 2 konumunda olan 1H atomu kimyasal çevrelerinin trifloro metil ve nitril gruplarının elektron çekici özelliklerinden dolayı 2-6 konumundaki 2H atomuna göre daha düşük alanda rezonansa geldiği gözlenmiştir. Nitrilli benzende 5 konumunda bulunan $\delta 7,85$ (d, 1H), kendisine geminal konumdaki 1H tarafından dublete yarılmış ve O ve CN gruplarına göre pozisyonundan dolayı daha düşük alanda rezonansa gelmiştir. CN gruplarının bağlı olduğu benzende 5 konumunda bulunan $\delta 8.00$ (d, 1H) O ve CN gruplarına meta pozisyonunda olmasından ötürü aromatik bölgenin en sonunda ve 6 konumundaki 1H tarafından dublete yarılmış olarak gözlenmektedir.

¹³C-NMR yorumu

Molekülde simetrik pik olmadığından tüm C atomlarına ait pikler aromatik bölgede, farklı kimyasal kayma değeri göstermektedir.

(2a) maddesinin ms(mass) spektrumuna bakıldığında M^+ piki 356 da görülmüştür. Buda molekülün kütlesi ile örtüşmektedir. Bu spektrum değeri Eklerde şekil A.4.' te görülmektedir.

Cinko ftalosiyanın (3a)

Çinko(II) ftalosiyanın kompleksi susuz çinko asetat , DBU ve kuru azot atmosferinde $180\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtılmasıyla 8 saat sürede elde edilmiştir.(3a) maddesinin (ZnPc) çekilen IR Spekturumunda Ar-H bandları $3077\text{-}3125\text{ cm}^{-1}$ de çıkmıştır.. Ar-O bandı 1274 cm^{-1} de çıkmıştır. Ar -C = C- bantı 1596 cm^{-1} de çıkmıştır. C-F esneme titreşimi 1368 cm^{-1} de çıkmıştır. Liganddaki 2236 cm^{-1} keskin -CN bandı siklotetramerizasyon sonrası kayboldu.

(3a) maddesine ait UV-Vis spektrumunda. Ftalosiyenin gövdesindeki konjugasyondan dolayı iki tip absorpsiyon (UV) verirler. Bunlar $\pi-\pi^*$ geçişlerine aittir. Bu $\pi-\pi^*$ lere ilaveten $n-\pi^*$ geçişlerinde Q bandına bitişik çıkmıştır. Maddeye ait Q-Bandı 675,5 nm'de omuz bandı 608,03 nm'de , B-Bandı 350,5 nm'de beklenildiği şekilde çıkmıştır. (3a) maddesine ait UV şekil A.6.'da gösterilmiştir.

(3a) maddesinin matriks olarak 3-indol akrilik asit ve azot lazer kullanılarak alınan MS(Moldi TOF) spektrumuna bakıldığında m/z (100%) $[M+H]^+$ 1490 oldukça net çıkmıştır. Bu spektrum şekil A.7. de gösterilmiştir.

Kobalt(II), bakır(II) ve nikel(II) ftalosiyeninler(4a, 5a, 6a)

Kobalt,bakır ve nikel ftalosiyeninler (4a, 5a, 6a) başlangıç maddesi (2a) ve susuz metal tuzlarının 180 °C'de azot atmosferinde DBU ve kinolinli ortamda 8 saat ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Bunlar çözünürlüklerinin düşük olması nedeniyle yüksek agregasyondan dolayı yayvan spektrum vermektedir. Paramanyetik özellik taşıyan Cu, Co ve Ni ftalosiyeninlerin NMR'ı alınamamıştır.

4a, 5a, 6a. maddelerine ait IR spektrumları sırasıyla alınmıştır. Ancak ligand'ta 2236 cm^{-1} , çok şiddetli ve keskin çıkan $-\text{CN}$ piki ftalosiyenin oluşumuyla beklendiği gibi kaybolmuştur .4a maddesinin KBr hücresinden çekilen IR Spekturumunda Ar-H bandları 3112-3045 cm^{-1} 'de çıkmıştır.. Ar-O bandı 1274 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Ar $-\text{C} = \text{C}-$ bandı 1606 cm^{-1} 'de çıkmıştır. C-F esneme titreşimi beklendiği gibi 364 cm^{-1} 'de çıkmıştır.

(5a) maddesinin IR Spektrumunda Ar-H bandları 3102-3037 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Ar-O bandı 1275 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Ar $-\text{C} = \text{C}-$ bantı 1607 cm^{-1} 'de çıkmıştır. C-F esneme titreşimi 1366 cm^{-1} de çıkmıştır.

(6a) maddesinin KBr hücresinden çekilen IR Spekturumunda Ar-H bandları 3087-3026 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Ar-O bandı 1274 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Ar $-\text{C} = \text{C}-$ bandı 1606 cm^{-1} 'de çıkmıştır. C-F esneme titreşimi 1363 cm^{-1} 'de çıkmıştır.

Bu spektrumlar sırasıyla şekil A8, şekil A11, şekilA14'te gösterilmişlerdir.

18- π elektronuna sahip ftalosiyenin gövdesi hiperkonjugasyonda dikkate alınarak iki türlü π - π^* geçişleri 600-700 ve 320-400 nm arasında genelde hetero atomlara bağlı olarak n- π^* omuz şeklinde görülmektedir. Bu bantları Q ve B bantları olarak adlandırmaktayız.

4a, 5a, 6a'nın THF'de alınan UV-Vis spektrumlarında (ultraviyole, görünür alan) sırasıyla Q bantları 664,3nm, 675,5 nm ve 666,1 nm ve 602,2 nm'de gözlenmiştir.

4a, 5a, 6a'ya ait B bantları sırasıyla 329,1 nm, 340,9 nm ve 332,7 nm'de gözlenmiştir.

4a,5a,6a maddelerine ait UV-vis spektrumları sırasıyla şekil A 9, şekil A 12, şekil A 15'te gösterilmiştir.

(4a) maddesinin matriks olarak α -cyano-4 hydroxynamic acid (ACCA) ve azot lazer kullanılarak alınan MS(Moldi TOF) spektrumuna bakıldığında m/z (100%) $[M+H]^+$ 1484 'de çok net çıkmıştır

(5a) maddesinde matrix olarak 3-indole acrylic acid ve azot lazer kullanılarak alınan MS(Moldi TOF) spektrumuna bakıldığında m/z (100%) $[M+H]^+$ 1483 bklendiği gibi çıkmıştır.

6a maddesinde matriks olarak 3-indol akrilik asit ve azot lazer kullanılarak alınan MS(Moldi TOF) spektrumuna bakıldığında m/z (100%) $[M+H]^+$ 1488 çıkmıştır. Elde edilen spektrumlar şekil A.10, A. 13, A. 16 da gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] BRAUN, A. AND TCHERNIAC, J., 1907. Über die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40, 2709-2714.
- [2] DE DIESBACH, H. AND VON DER WEID, E., 1927. Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre la pyridine, *Helvetica Chimica Acta*, 10, 886-887
- [3] DANDRIDGE, A.G., DRESCHER, H.A.E AND THOMAS, J., 1929. Dyes. *British Patent*, No:322 dated 16.09 1929.
- [4] LINSTEAD, R.P., 1934. Phthalocyanines. Part I.A new type of synthetic colouring matter, *Journal of the Chemical Society*, 1016-1017.
- [5] LINSTEAD, R.P. AND LOWE, A.R., 1934. Phthalocyanines. Part III. Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile, *Journal of the Chemical Society*, 1022-1027.
- [6] GEORGE, R. AND SNOW, A.W., 1995. Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra- α -substituted phthalocyanines, *Journal of the Heterocyclic Chemistry*, 32,495-498.
- [7] ARNOTT, S. AND ROBERTSON. J.M., 1994. Synhtesis of a New Phthalosiyanine, *Biographical Memoirs of Fellows of the Roycil Society*, 39, 351-352.
- [8] ROBERTSON, J.M., 1935. A x-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper and piatinum complexes, *Journal of the Chemical Society*, 615-621.
- [9] MÜLLER, M., FRAUENHEIM, T. AND HAMANN, C, 1985. Peierls transition and fluctuation conductivity in thin lead phthalocyanine films, *Physica Status Solidi A*, Applied Research, 89, K 89-94.
- [10] UYEDA, N., KOBAYASHI, T., ISHIZUKA, K. AND FUJIYOSHI, Y., 1972. Molecular image resolution in electron microscopy, *J.Ame. Chem. Soc.* 43, 5181-5189.

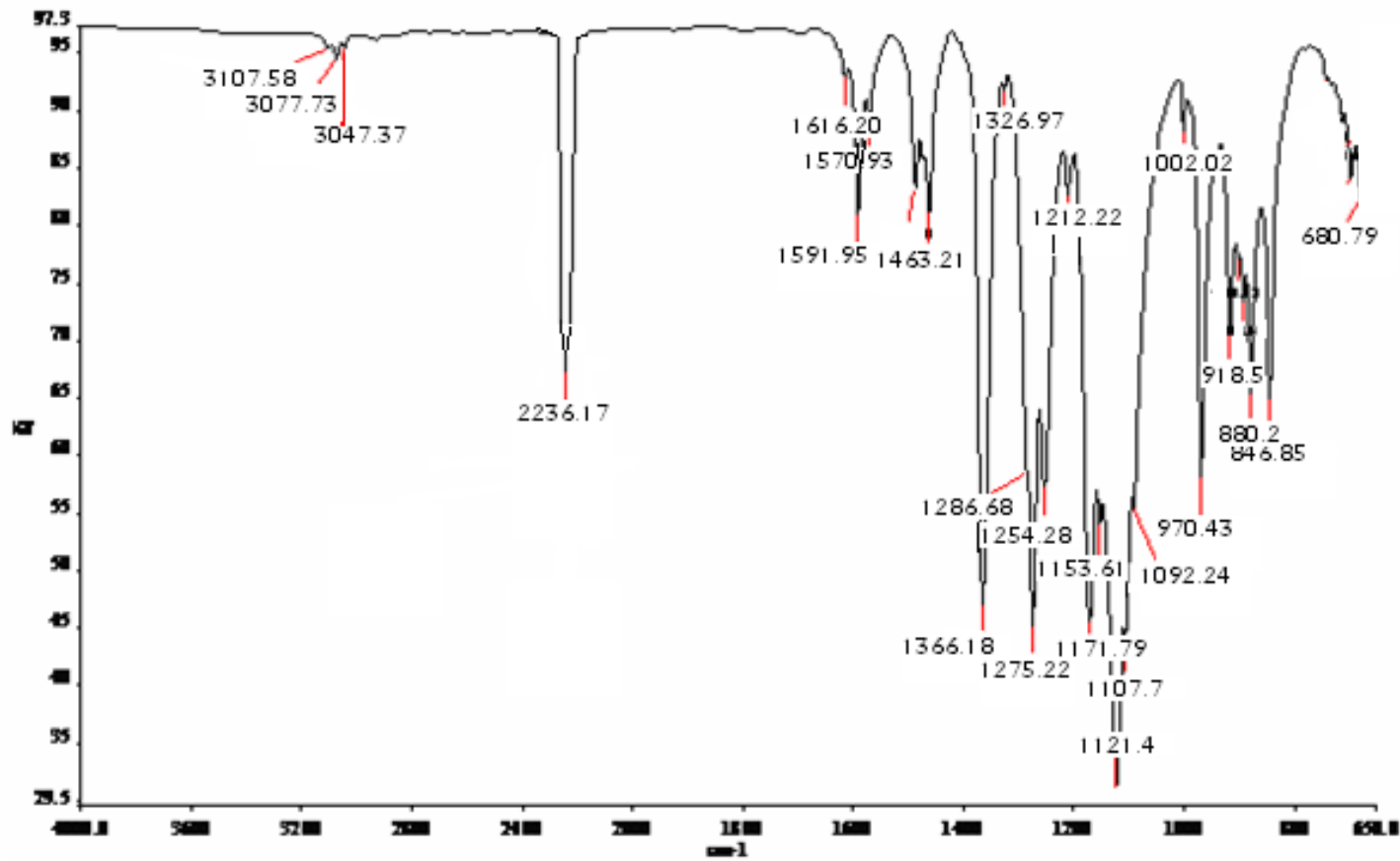
- [11] KOBAYASHI, T. AND ISODA, S., 1993. Lattice images and molecular images of organic materials, *Journal of Materials Chemistry*, 3, 1-14.
- [12] GIMZEWSKI, J.K., STOLL, E. AND SCHLITTER, R.R., 1987. Scanning tunneling microscopy of individual molecules of copper phthalocyanine adsorbed on polycrystalline silver surfaces, *Surface Science*, 181, 267-277.
- [13] LU, X., HIPPS, K.W, WANG, X.D. AND MAZUR, U., 1996. Scanning tunneling microscopy of metal phthalocyanines: d₇ and d₉ cases, *Journal of the American Chemical Society*, 118, 7197-7202.
- [14] BUCHHOLZ, J.C AND SOMORJAI, G.A., 1977. The surface structures of phthalocyanines monolayers and vapour grown films: a low-energy electron diffraction study, *The Journal of Chemical Physics*, 66, 573-580.
- [15] MOSER, F.H. AND THOMAS, A.L., The Phthalocyanines, , Manufacture and Applications, *CRC, Boca Raton, Florida, Vol. 11*,(1983).
- [16] LENZOFF, C.C., LEVER, A.B.P., Phthalocyanines Properties and Applications, *Vol 1, Voff, Weinheim*, (1989).
- [17] MILLER, J.S. AND EPSTEIN, A.J., 1996. Molecular and Polmeric Magnets Chem. Ind., 49-53.
- [18] MILLER, J.S., VAZQUEZ C, J.C., MCLEAN, R.S. AND EPSTEIN, A.J., 1994. Cooperative Magnetic Behavior of α -Manganese (III) and β -Magnetic (III) Phthalocyaninefetracyanoethenide (1/1), *Adv. Mat.*, 6, 217-221.
- [19] LEE, S., YUDKOWSKY, M., HALPERIN, W.P., OGAWA, M.Y. AND HOFFMAN, B. M., 1987. One-Dimensional Magnetismin Copper Phthalocyanine, *Phys. Rev. B, Cond. Mat.*, 35, 5003-5007.
- [20] ROBERTSON, J.M., LINSTEAD, R.P., AND DENT, C.E., *Nature*, 135, 506-7 (1935).
- [21] SIRUR, M.V., MUTHANNO, M.S., BHATTACHARYYA, S. K., and Ghosh, J.C., *Proc. Natl. Inst. Sci-India*, 13, 141-50 (1947)
- [22] YILMAZ, L, BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines with Four 16-Membered Diazadithia Macrocydes, *Chem.Ber.*,129.
- [23] AHSEN, V., GÜREK, A., MUSLUOĞLU, E., BEKAROĞLU, Ö., Novel Phthalocyanines with Aza-Crown Ether Moieties, *Chem. Ber.*, 122, pp. 1073-1074, (1989).

- [24] GÜMÜŞ, G., ÖZTÜRK, Z.Z., AHSEN, V., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis, Characterization and Electrical Properties Of Phthalocyanines Substituted With 17, Memberd Trioxadiazan Macrocycles, J. Chem. Soc, Dalton Trans., pp. 2485-2489, (1992).
- [25] MUSLUOĞLU, E., AHSEN. V., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Water Soluble Phthalocyanines Containing Aza-Crown Ether Substituents, Chem. Ber., 124, pp.
- [26] KORAY, A.R., AHSEN. V., BEKAROĞLU, Ö., Preparation of a Novel Soluble Copper Phthalocyanine With Crown Ether Moieties., J.Chem. Commun.. pp. 932-933,(1986).
- [27] AHSEN, V., YILMAZER, E., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Properties of (18-Crown-6) Bridged Phthalocyanine Network Polymers, Makromoll. Chem., 189, pp. 2533. (1988)
- [28] KANDAZ, M., YARAŞIR, M.N., KOCA, A., VE BEKAROĞLU, Ö., "Polyhedron", 255-263, 21, 2002
- [29] KANDAZ, M., YILMAZ, I., VE BEKAROĞLU, Ö., 115-121, 19, 1, 2000.
- [30] GESSLER, A. E., AND GANS. D. M. (to Interchemical Corp.), U. S. Patent 2, 317, (Apr. 27, 1943).
- [31] PERMUT. A.. Am. Ink Maker. 31 (9), 40, 69 (1953).
- [32] YOUNG, G. J.. AND CHESSICK. J. J.. J. Colloid Sci.. 13, 358 (1958)
- [33] RAO. G G . AND SASTRI, T. P., Z Anal. Chem. 167. 1 (1959).
- [34] PARTON, R.F., VANKELECOM, I.F.J., CASSELMAN, M.J.A., BEZOUKHANOVA, C.P., UYTTERHOEVEN, J.B.R. AND JACOBS, P., 1994. An efficient mimic of cytochrome-p450 from a zeolite iron complex in a polymer membrane, Nature, 370, 541-544
- [35] KOBAYASHI, N., JANDA, P. AND LEVER, A.B.P., 1992. Cathodic reduction of oxygen and hydrogen peroxide at cobalt and iron crowned phthalocyanines adsorbed on highly oriented pyrolytic graphite electrodes, *Inorganic Chemistry*, 31,5172-5177.
- [36] TSE, Y.H., SEYMOUR, P., KOBAYASHI, N., LAM, H., LEZNOFF, C.C. AND LEVER, A.B.P., 1991. Surface electrochemistry of chloro(phthalocyaninato) rhodium(III) species and oxygen reduction electrocatalysis: formation of a dimeric species, *Inorganic Chemistry*, 30, 4453-4459.

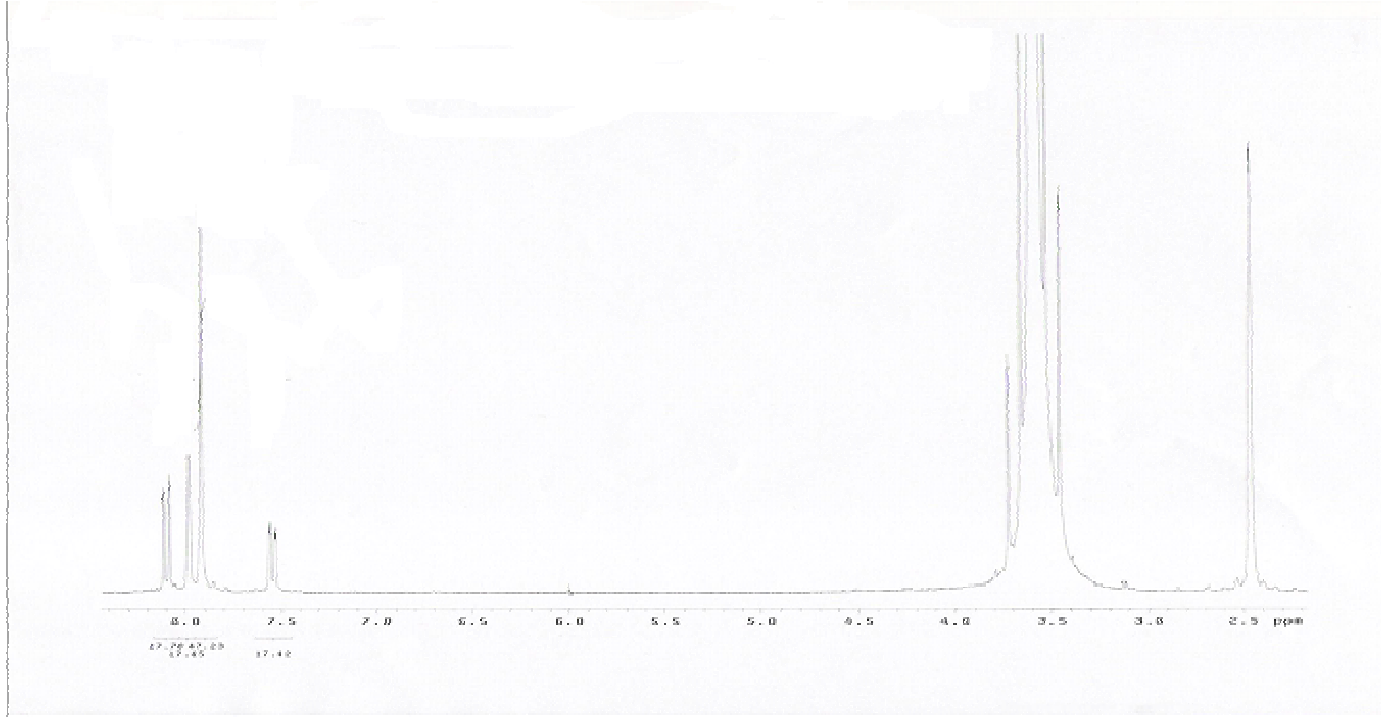
- [37] HARBOUR, J.R., TRUMPS, J. AND HAIR, M.L., 1980. Photochemistry in organic pigment dispersions: phthalocyanine mediated photoproduction of hydrogen peroxide, *Journal of the American Chemical Society*, 102, 1874-1876.
- [38] DARWENT, J.R., DOUGLAS, P., HARRIMAN, A., PORTER, G. AND RICHOUX, M.C., 1982. Metal phthalocyanines and porphyrins as photo sensitizers for reduction of water to hydrogen, *Coordination Chemistry Reviews*, 44, 83-126.
- [39] ECKERT, H. AND KIESEL, Y., 1981. Stable metal phthalocyanines as poison resistant catalysts in homogeneous catalysis : reduction of organic compounds with NaBH₄, *Angewandte Chemie International Edition*, 20, 473-475.
- [40] BORISENKOVA, S.A., 1991. New aspects of the heterogeneous catalysis of thiol oxidation by phthalocyanines, *Petroleum Chemistry*, 31, 379-398.
- [41] ENMANJ, K., NISHIYAMA, L, TAKAHASHI, K. AND SANOH, M., 1991. Addition effect of NaF on the deodorant efficiency of an iron phthalocyanine derivative, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 64, 3213-3214.
- [42] HERRON, N., STUCKY, G.D. AND TOLMAN, C.A., 1986. Shape selectivity in hydrocarbon oxidations using zeolite encapsulated iron phthalocyanine catalysts, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1521-1522.
- [43] SAYATO, Y., NAKAMURO, K., UENO, H. AND GOTO, R., 1990. Mutagenicity of adsorbates to a copper phthalocyanine derivative recovered from municipal river water. *Mutation Research*, 242, 313-317.
- [44] LEZNOFF, C.C. AND LEVER, A.B.P., 1993. Phthalocyanines: Properties and Applications. Volume 2, VCH, New York..
- [45] MILLER, J.S. AND EPSTEIN, A.J., 1996. Molecular and polymeric magnets. *Chemistry and Industry*, 49-53.
- [46] LEE, S., YUDKOVVSKY, M., HALPERIN, W.P. OGAWA, M.Y., AND HOFFMAN, B.M., 1987. One-dimensional magnetism in copper phthalocyanine. *Physical Review B. Condensed Matter*. 35. 5003-5007.

- [47] NATH, A., KOPALEV, N., TYAGI, S.D., CHECHERSKY, V. AND WEI, Y., 1993. A Novel class of ferro-magnetic materials, *Materials Letters*, 16, 39-44.
- [48] CONTE, P., VEMAIRE, J. AND PLISSONNIER, M., 1979. New preparation of ^{64}Cu with high specific activity by treatment of irradiated copper phthalocyanine, *Radiochemical and Radioanalytical Letters*, 39, 61-70.
- [49] JARDIM, I.C.S.F., COLLINS. K.E. AND COLLINS, C.H., 1986. Liquid-solid solidextraction of high specific activity radionucleotides from reactor irradiated metal phthalocyanines, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Letters*, 106, 327-332
- [49] MOSKALEV, P.N AND KIRIN, I.S., 1970. Spectroscopic Properties of Phthalocyanines , *Opt.Spektrosk.*, 29, 414.
- [50] MOSKALEV, P.N. AND KIRIN, I.S.,1972. Bis Phthalocyanines, *Russ.J.Phys.Chem.*,46,1019.
- [51] NICHOLSON, M.M. AND GALIARDI, R.V., 1978. Phthalocyanines and Related Macrocycles, *IX. SID Symp. Dig.*, 1978 , 24 (USA).
- [52] BARDIN, M., PILCHON, V., SIMON, J.,AHSEN, V. AND BEKAROĞLU, Ö., 1989. Electrochemistry of lutetium Crowned Ether Diphthalocyanine Film, *J.Electroanal Chem.*, 271, 171-173.

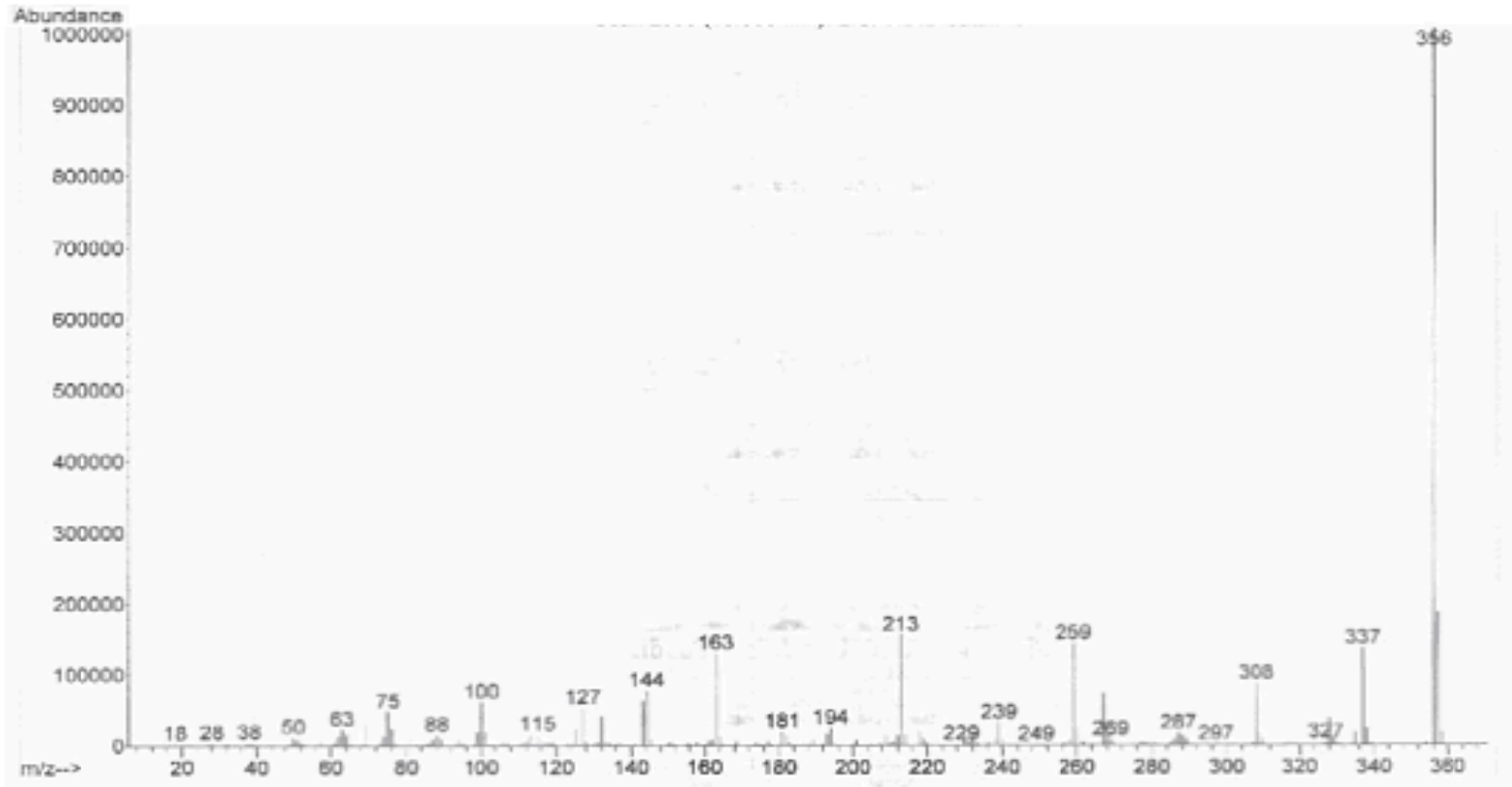
EKLER
EKA



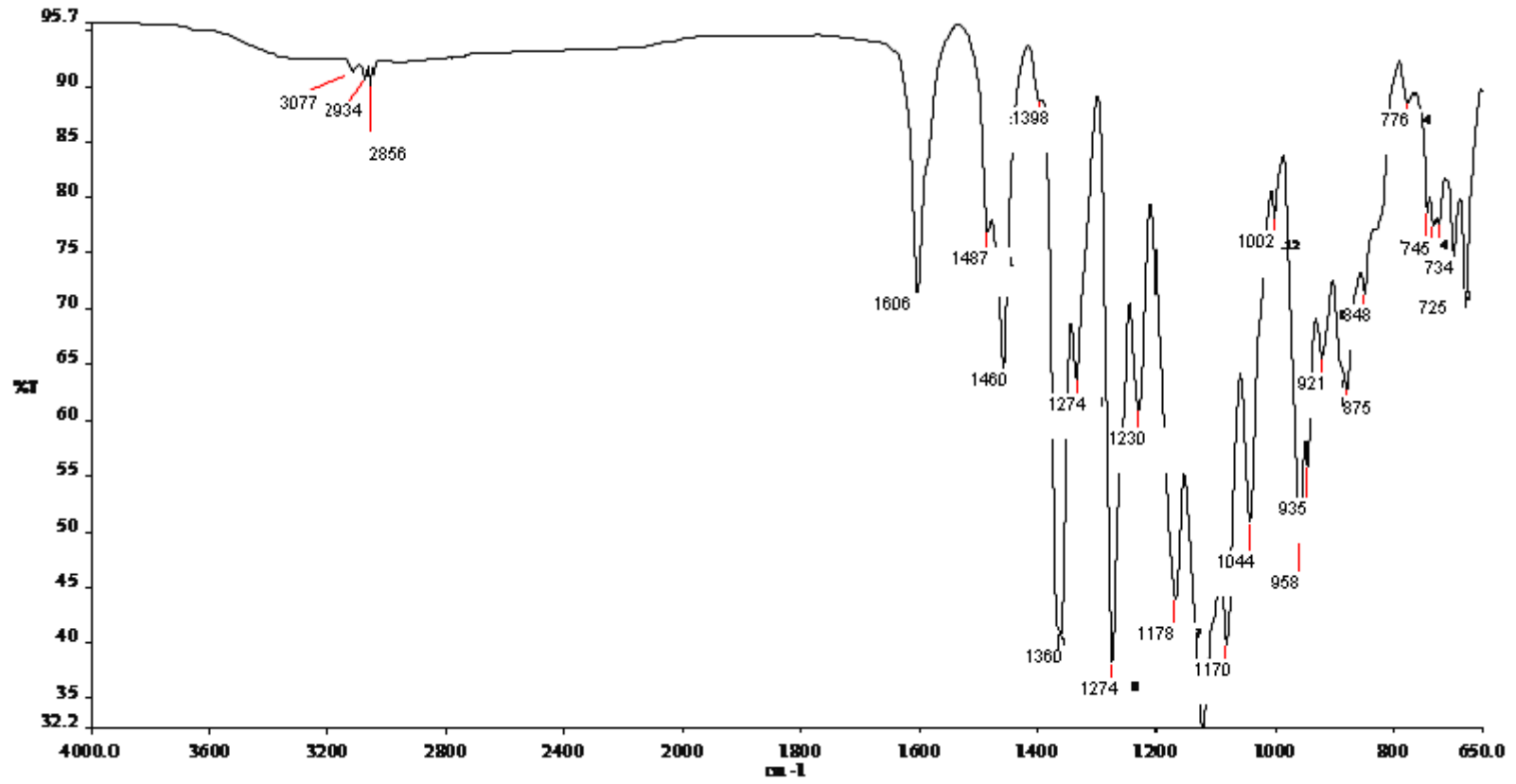
Sekil A. 1. (2a) Maddesinin IR Spektrumu



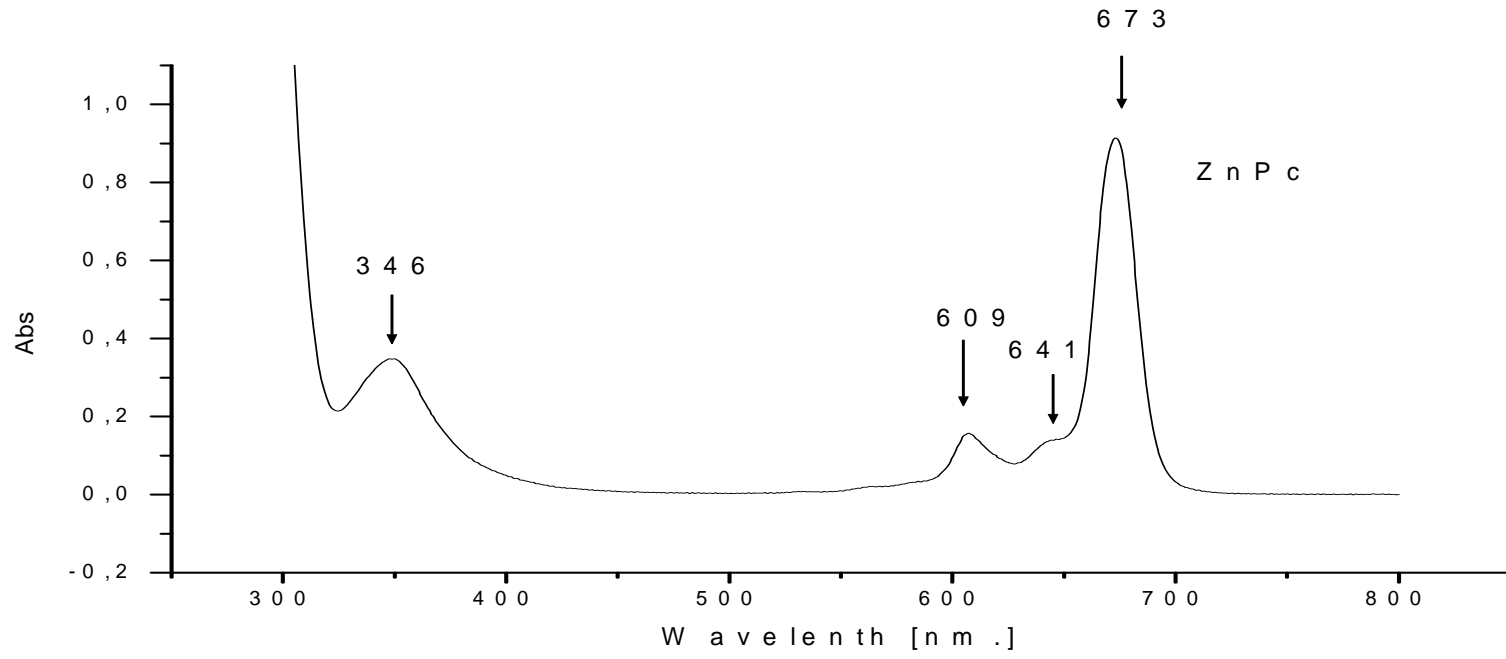
Şekil A. 2.(2a) Maddesinin DMSO-d₆'da alınan ¹H-NMR Spektrumu



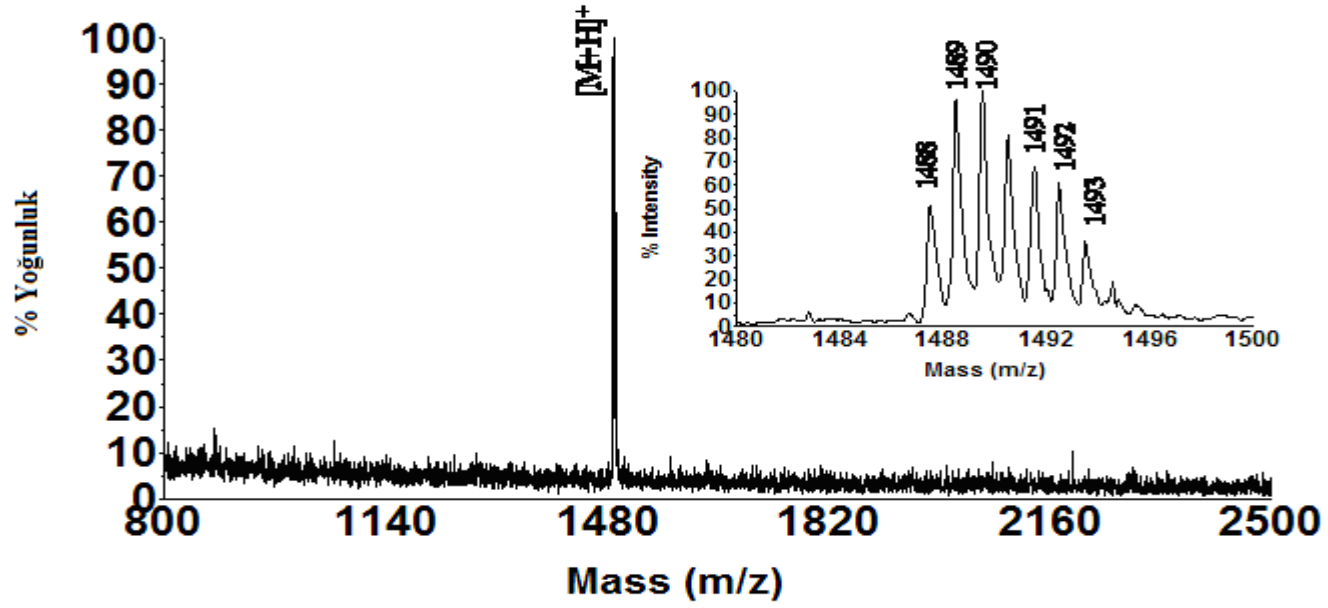
Şekil A. 4. (2a) Maddesinin MS (Mass) Spektrumu



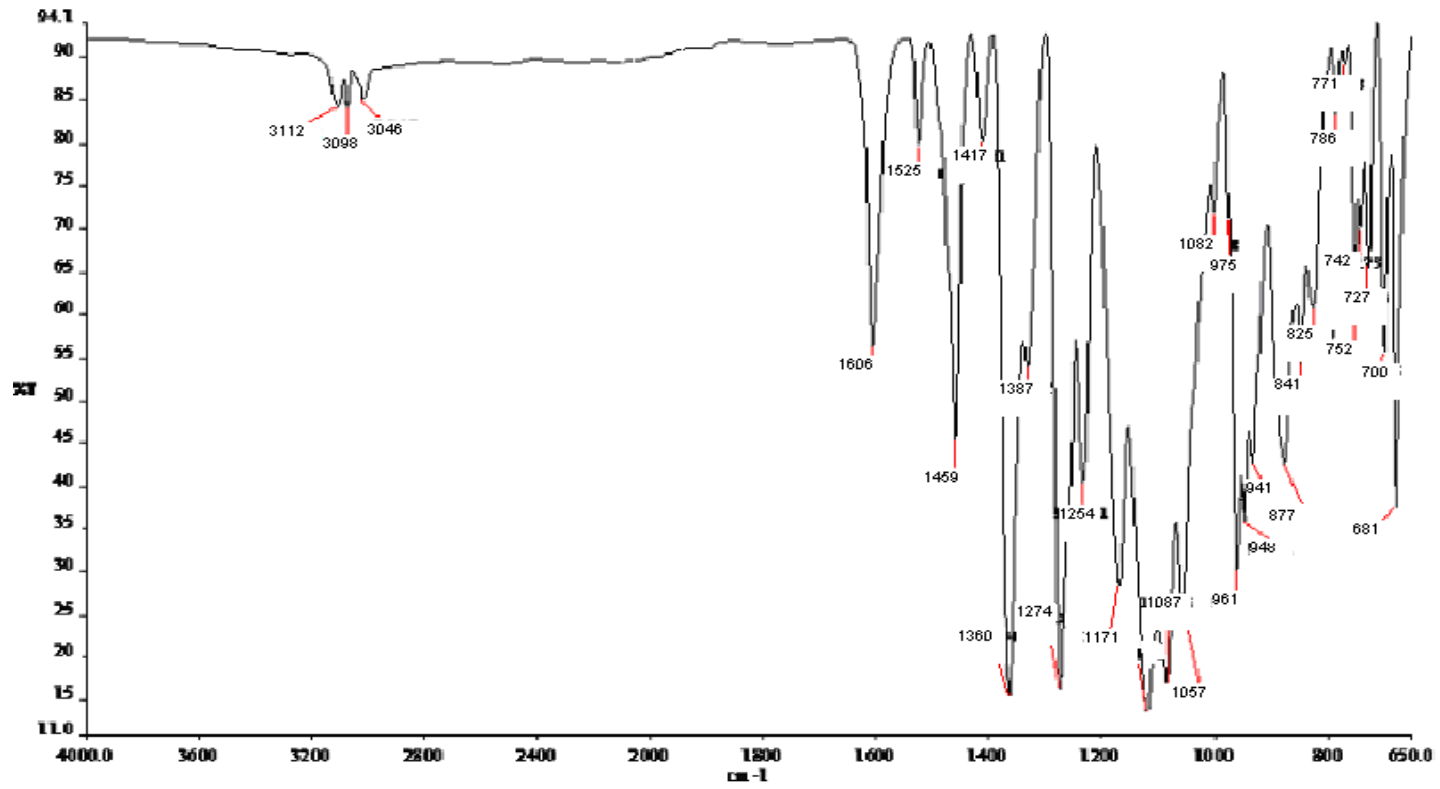
Şekil A. 5. (3a) Maddesinin IR Spektrumu



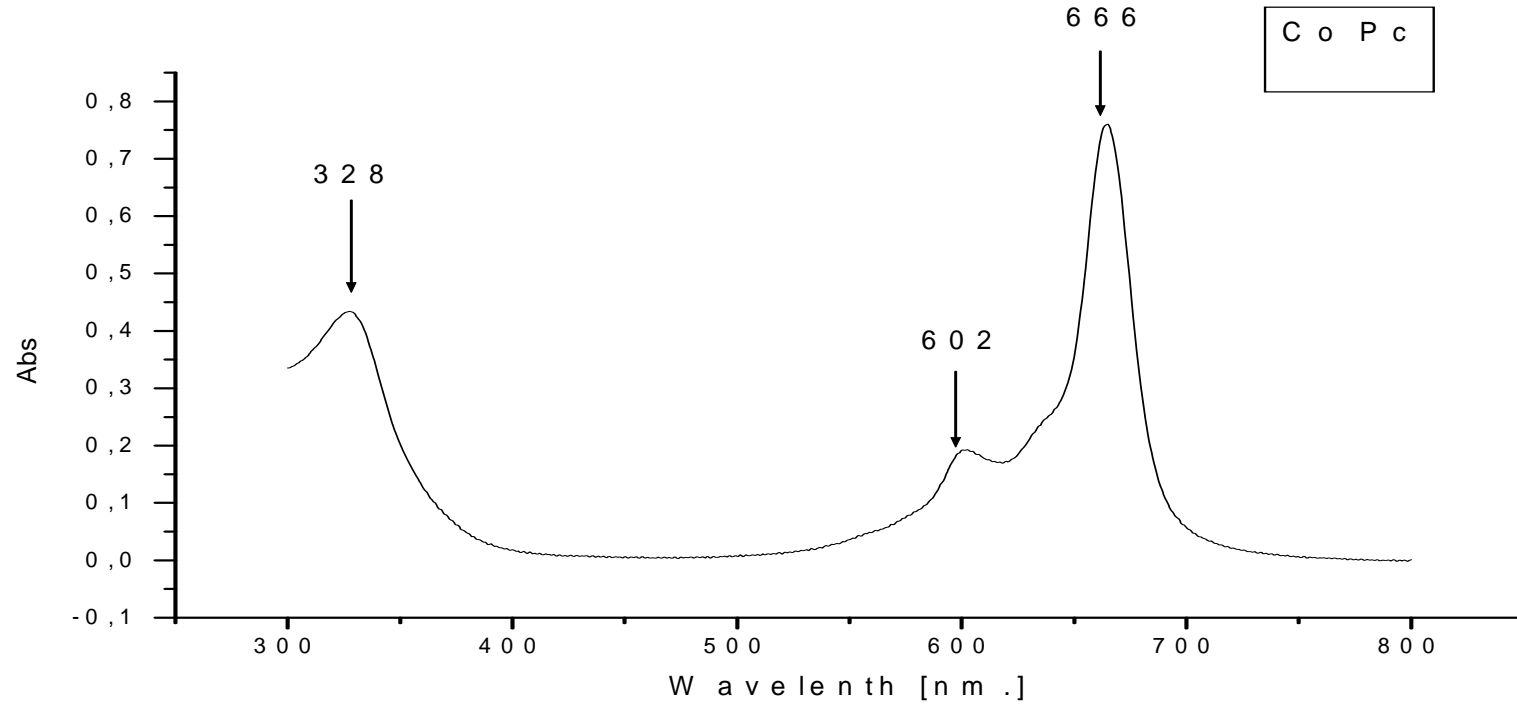
Şekil A. 6. (3a) Maddesinin UV-Vis Spektrumu



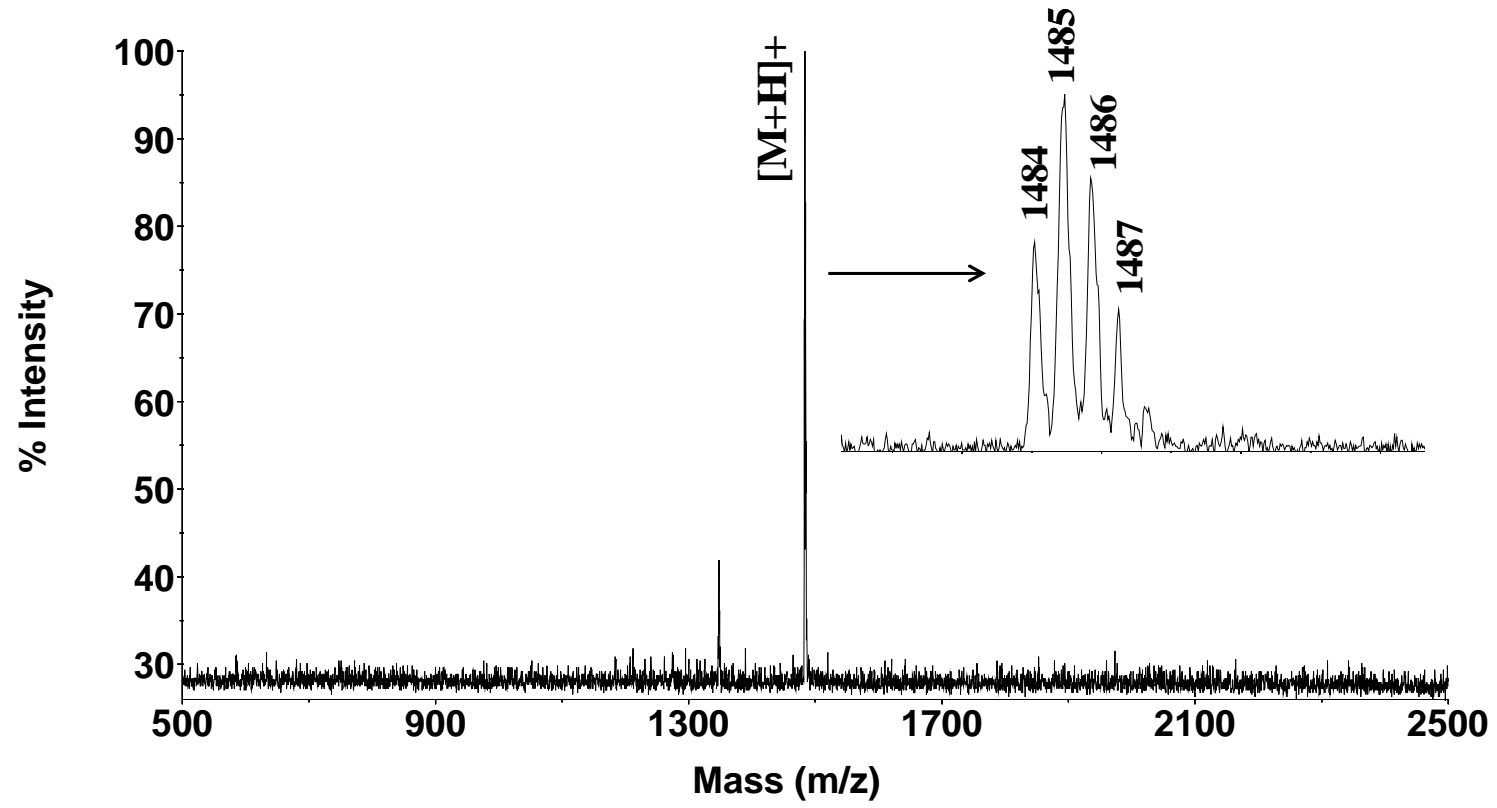
Şekil A. 7. (3a) Maddesinin MS (Moldi TOF) Spektrumu



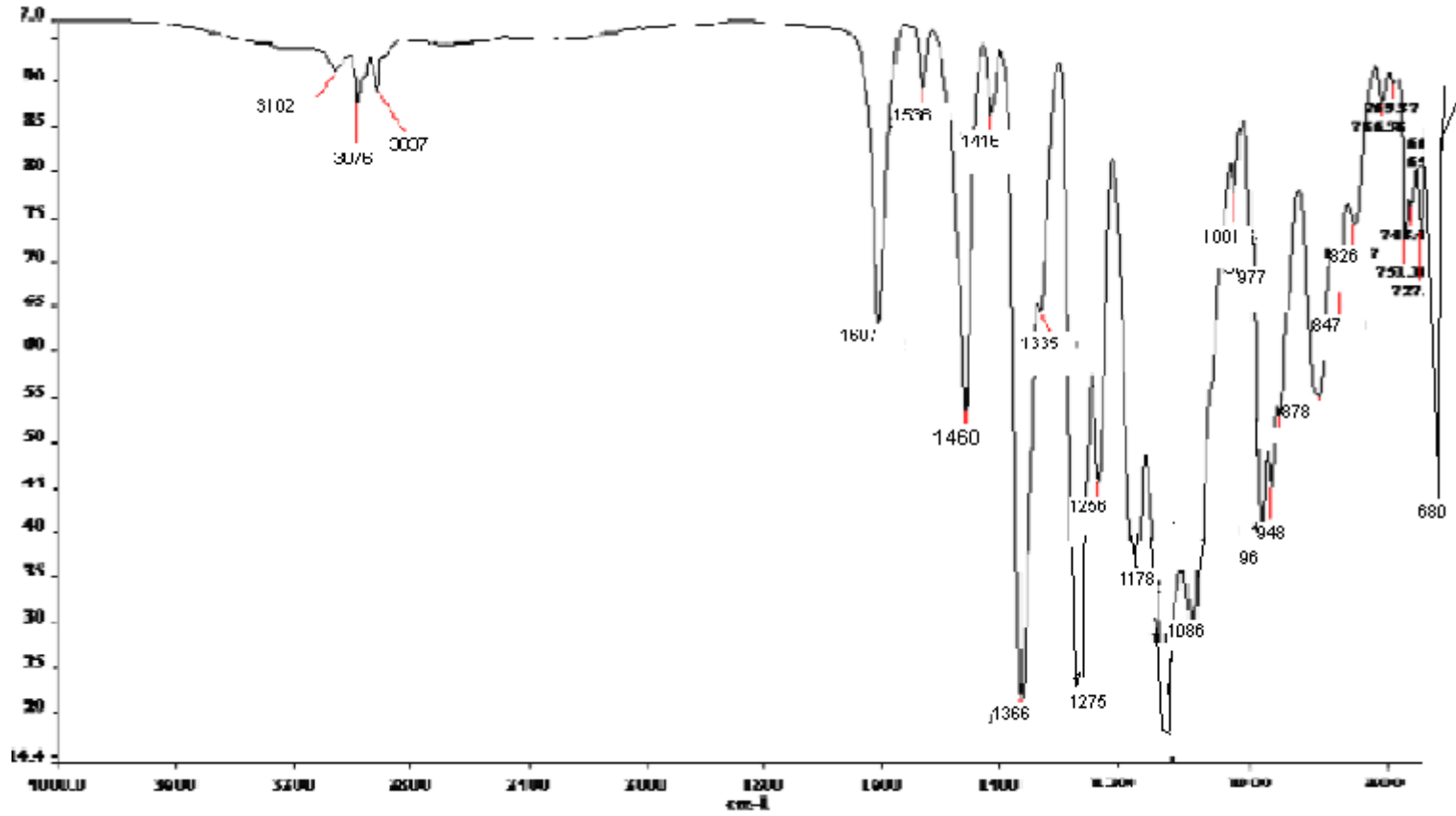
Şekil A. 8. (4a) Maddesinin IR Spektrumu



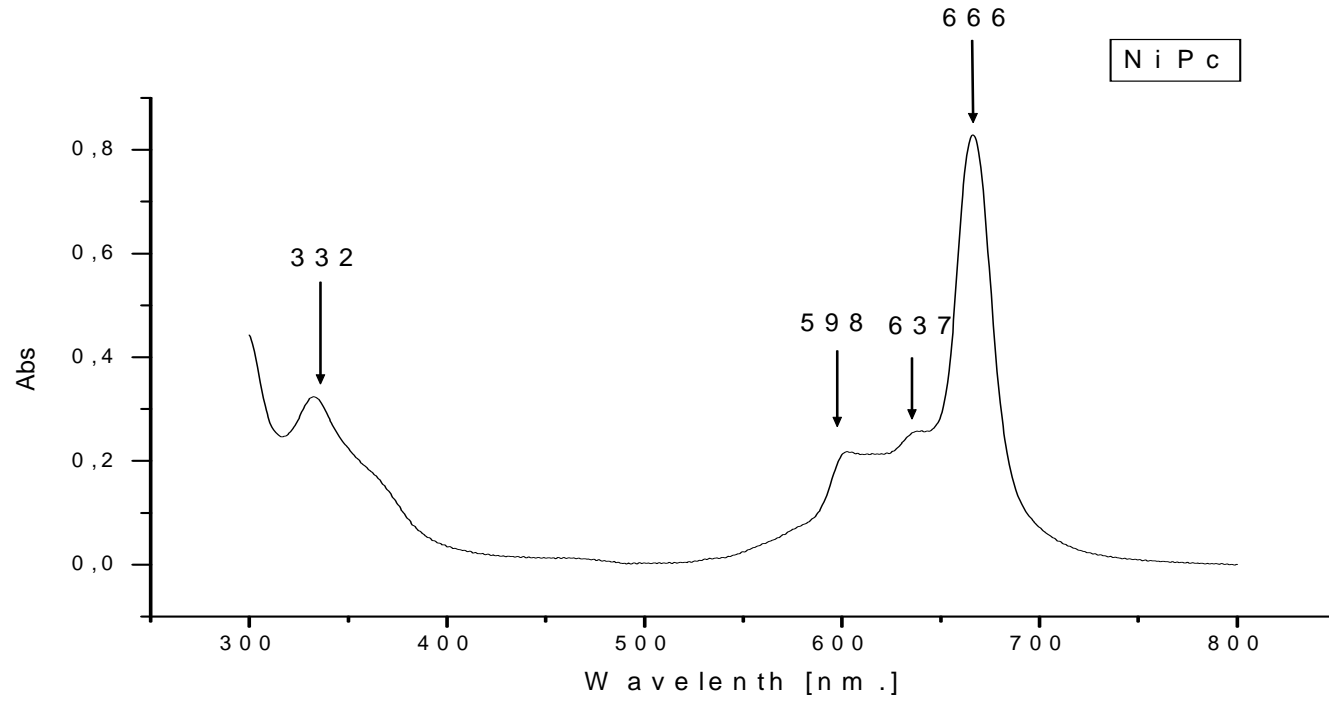
Şekil A. 9. (4a) Maddesinin UV-Vis Spektrumu



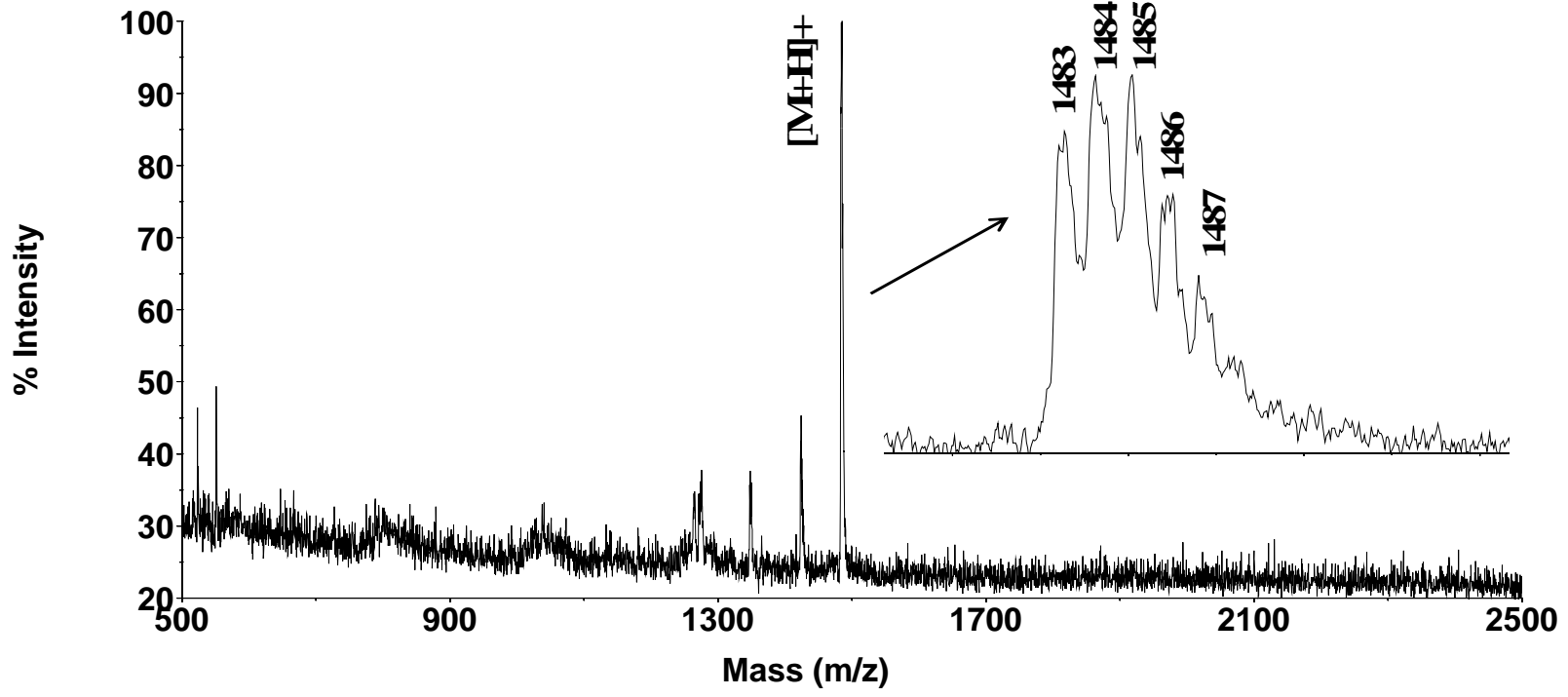
Şekil A.10. (4a) Maddesinin MS (Moldi TOF) Spektrumu



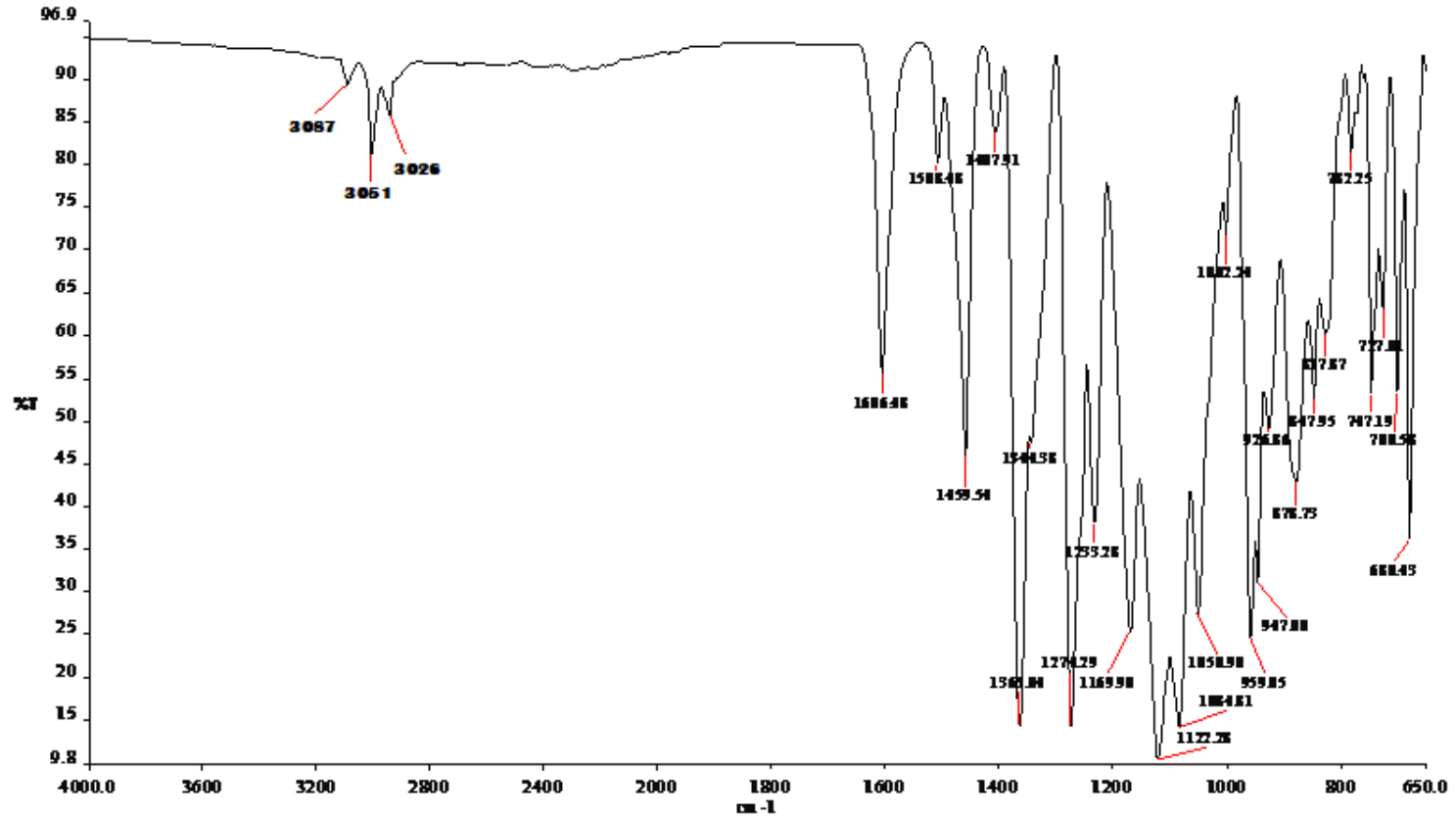
Şekil A. 11. (5a) Maddesinin IR Spektrumu



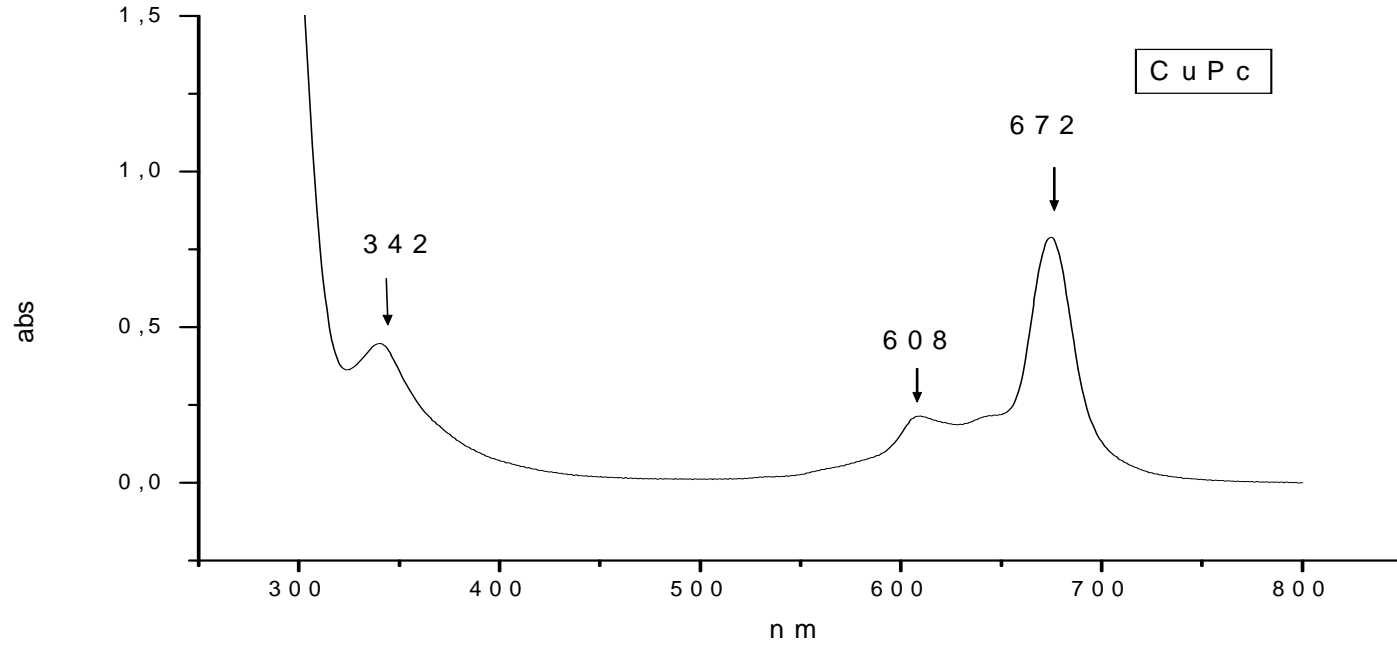
Şekil A. 12. (5a) Maddesinin UV-Vis Spektrumu



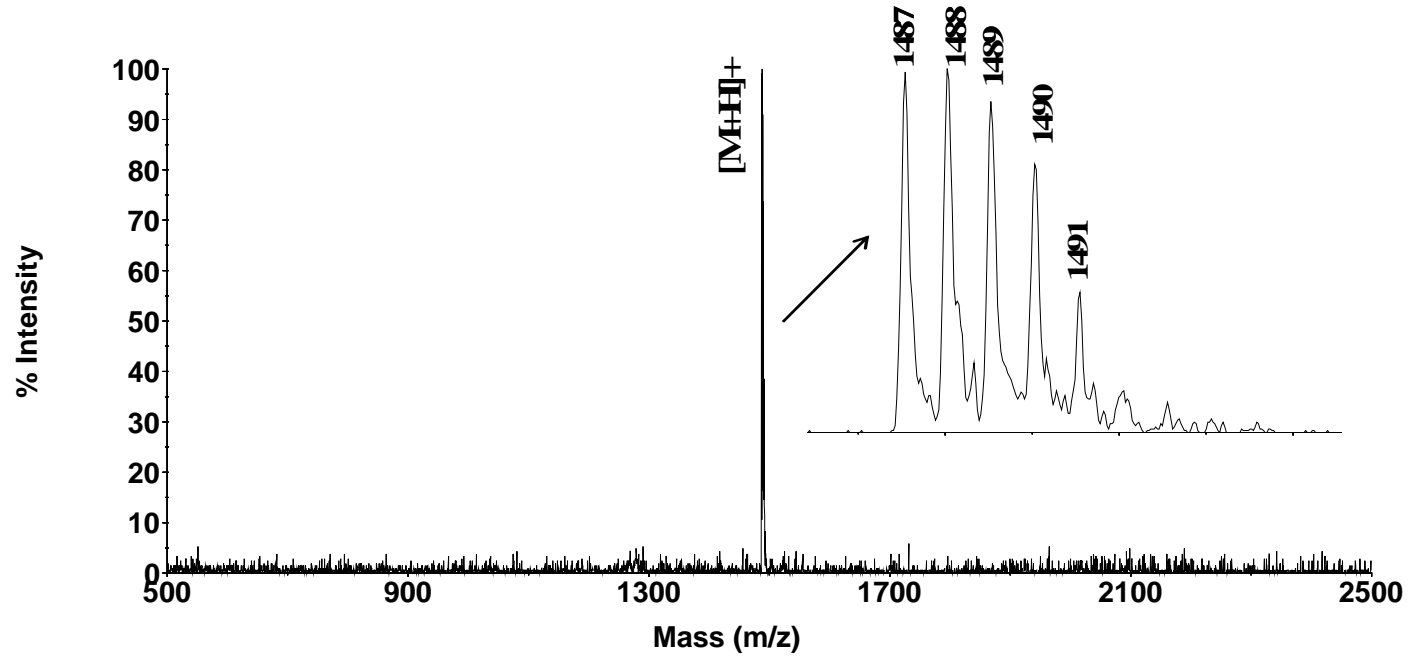
Şekil A.13. (5a) Maddesinin MS (Moldi TOF) Spektrumu



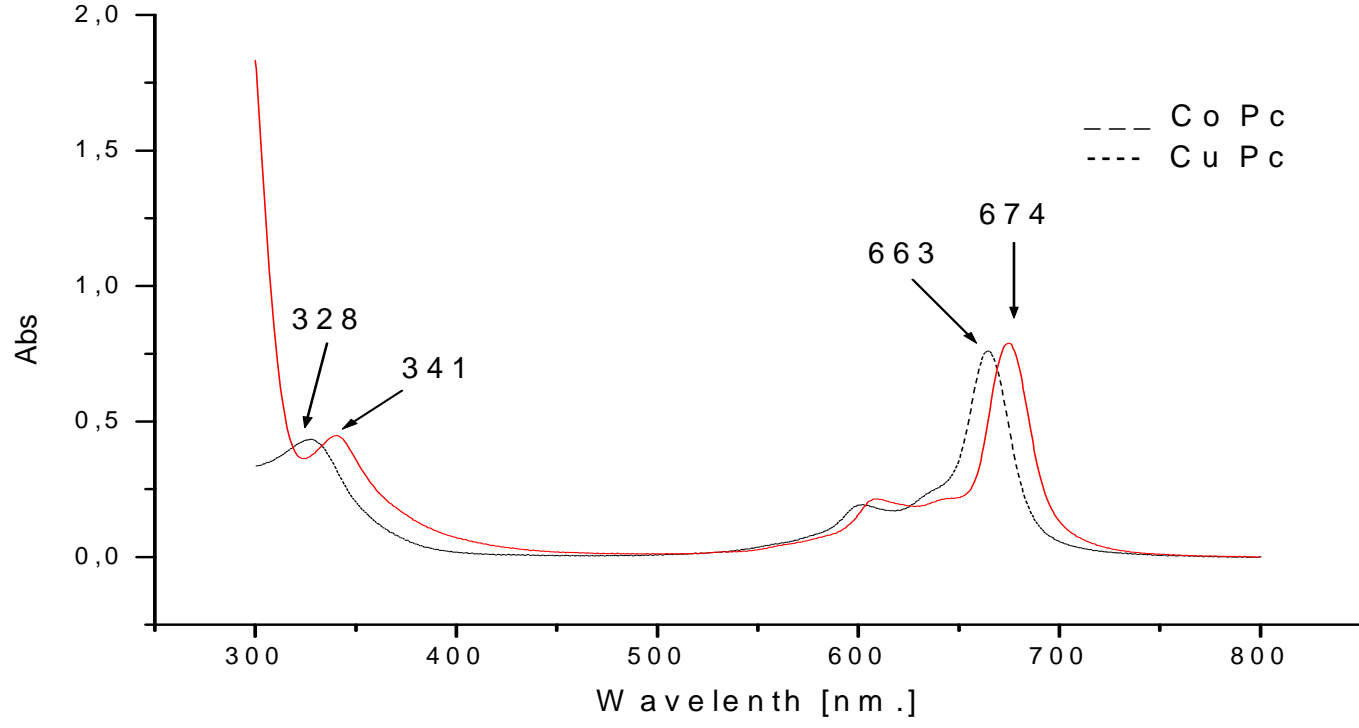
Şekil A.14. (6a) Maddesinin IR Spektrumu



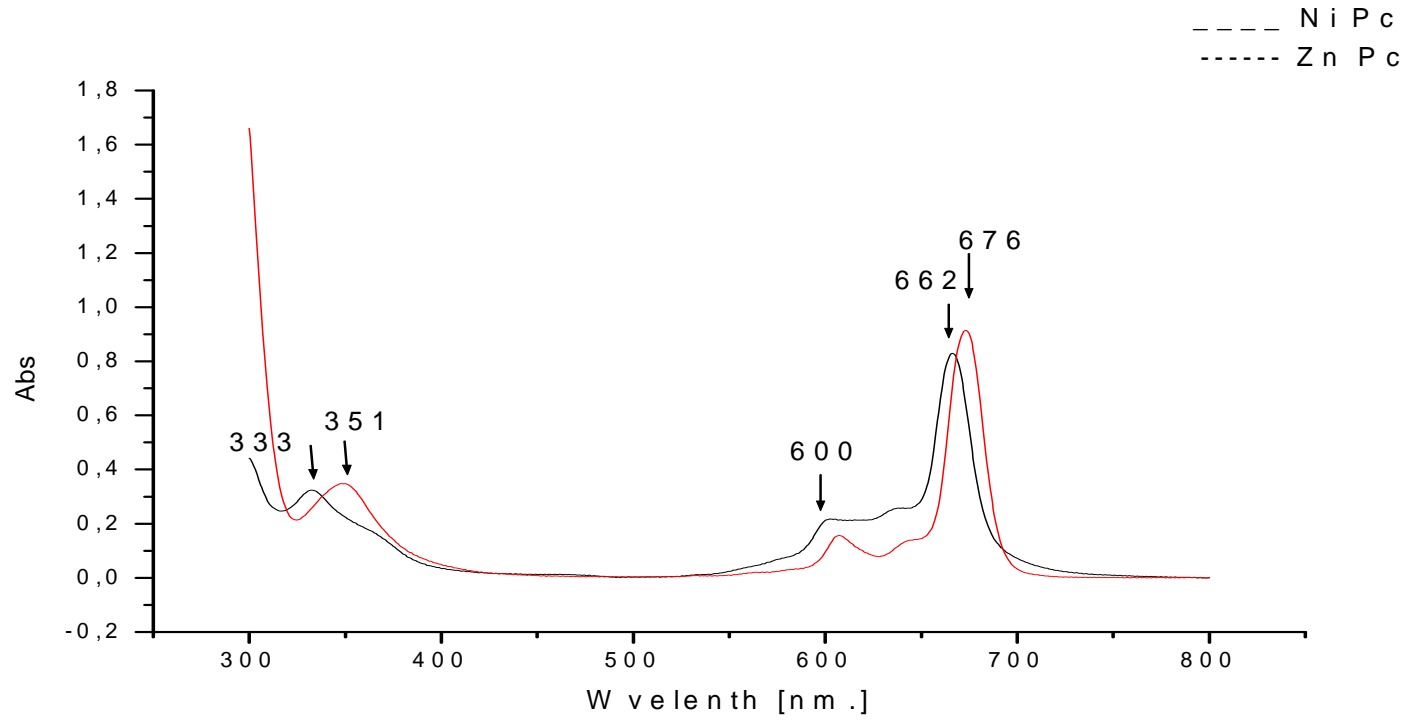
,Şekil A. 15. (6a) Maddesinin UV-Vis Spektrumu



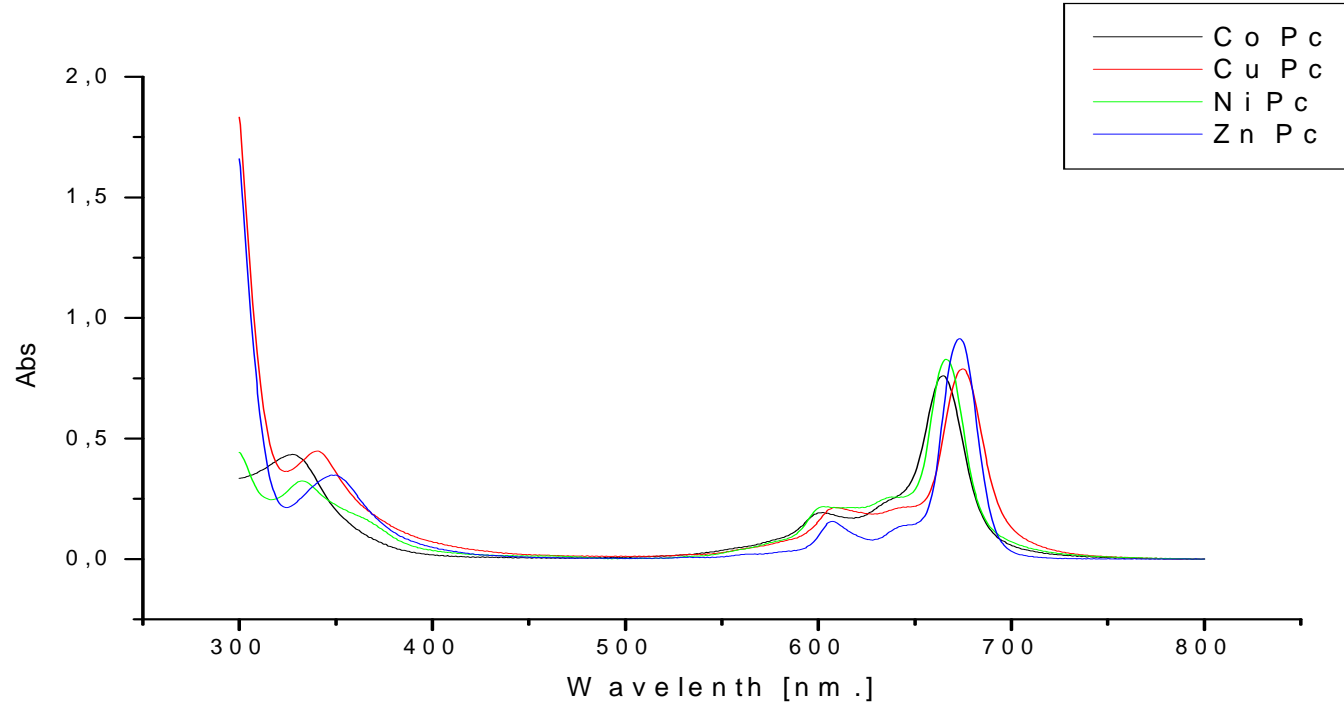
Şekil A.16. (6a) Maddesinin MS (Moldi TOF) Spektrumu



Şekil A 17. (4a) ve (6a) Maddelerinin UV-Vis Spektrumları



Şekil A 18. (3a) ve (5a) Maddelerinin UV-Vis Spektrumları



Şekil A 19. (3a) , (4a), (5a) ve (6a) Maddelerinin UV-Vis Spektrumları

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Ordu'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Ordu'da tamamladı. Yüksek öğrenimini 1999 yılında Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünde tamamladı. Çeşitli özel öğretim kurumlarında kimya öğretmeni olarak görev yaptı ve halen Şehit Üsteğmen Selçuk Esedoğlu Anadolu Lisesinde görev yapmaktadır.