

T.C
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SCHIFF BAZ FONKSİYONEL GRUP İÇEREN
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet AYTEKİN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Meryem Nilüfer YARAŞIR

Ocak 2016

T.C
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SCHİFF BAZ FONKSİYONEL GRUP İÇEREN
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet AYTEKİN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Meryem Nilüfer YARAŞIR

Bu tez 14.01.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. M. Nilüfer YARAŞIR
Jüri Başkanı

Doç. Dr. Sıtkı DUMAN
Jüri Üyesi

Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU
Jüri Üyesi

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Ahmet AYTEKİN

30.12.2015

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmamda maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bilgisiyle ve tecrübesiyle bana yol gösteren çok değerli hocam sayın Doç. Dr. Meryem Nilüfer YARAŞIR'a en kalbi duygularıyla teőekkürlerimi sunarım.

Çalıőmam sırasında bana her türlü desteği veren ve yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Mehmet KANDAZ'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Çalıőmamda floresans ölçümleri ve yorumlanması konusunda yardımcı olan Doç. Dr. Orhan GÜNEY hocama teşekkür ederim.

Çalıőmam esnasında her türlü bilgi ve desteğini eksik etmeyen Uz. Dr. Ahmet Turgut BİLGİLİ, Arő. Gör. Dr. Armağan GÜNSEL ve Arő. Gör. Emre GÜZEL hocalarıma ayrı ayrı samimi duygularıyla teşekkür ederim.

Maddi ve manevi destek veren aileme en içten duygularıyla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

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

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 2.

GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Ftalosiyenin Keşfi.....	2
2.2. Ftalosiyenin Türü.....	6
2.2.1. Metaloftalosiyenler.....	6
2.2.2. Metalsiz ftalosiyenler.....	7
2.2.3. Polimer ftalosiyenler.....	8
2.2.4. Naftaftalosiyenler.....	9
2.2.5. Subftalosiyenler.....	10
2.2.6. Süperftalosiyenler.....	11
2.2.7. Çözünabilir ftalosiyenler.....	12
2.2.8. Dendiritik ftalosiyenler.....	14
2.3. Ftalosiyenin Adlandırılması.....	14
2.4. Ftalosiyenler Özellikleri.....	16
2.4.1. Ftalosiyenlerin kimyasal özellikleri.....	16

2.4.2. Ftalosiyeninlerin fiziksel özellikleri.....	18
2.5. Ftalosiyeninlerin Sentezi.....	20
2.5.1. Metalsiz ftalosiyenin (H_2Pc) sentezi.....	22
2.5.2. Metalli ftalosiyenin (MPc) sentezi.....	22
2.5.3. Tetrasübstitüe ftalosiyenin sentezi.....	24
2.5.4. Oktasübstitüe ftalosiyenin sentezi.....	26
2.5.5. Sandviç ftalosiyenin sentezi (MPc_2).....	28
2.6. Ftalosiyeninlerin Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri.....	30
2.7. Ftalosiyeninlerin manyetik Özellikleri.....	31
2.8. Ftalosiyeninlerin Molekül Ağırlığı.....	32
2.9. Ftalosiyeninlerin Floresans Özellikleri.....	33
2.10. Ftalosiyeninleri Saflaştırma Yöntemleri.....	34
2.11. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları.....	35
2.11.1. Boyama.....	35
2.11.2. Reaksiyon katalizleme.....	36
2.11.3. Analiz.....	37
2.11.4. Kromatografik ayırma.....	37
2.11.5. Nükleer kimya.....	37
2.11.6. Fotodinamik.....	37
2.11.7. Elektrokromik görüntüleme.....	38
2.11.8. Optik veri depolama.....	39
2.11.9. Kimyasal sensör yapımı.....	40
2.11.10. Diğer alanlar.....	40
2.11.11. Gelecekteki alanlar.....	40
2.12. Schiff Bazı.....	41
2.12.1. Schiff bazlarının özellikleri.....	42
2.13. Tez Çalışmasının Literatürdeki Yeri.....	44

BÖLÜM 3.

DENEYSEL KISIM.....	48
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar.....	48
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	48

3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	48
3.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi.....	48
3.2.1. 4,5-bis(2-aminofenilsulfanil)-1,2-disiyanobenzen (1a)'nın sentezi.....	48
3.2.2. 4,5-bis(2-((Z)-(3-hidroksinaftalen-2yl)metileneamino feniltiyo) ftalonitril (2a)'nın sentezi.....	49
3.2.3. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-4,5-bis(2-aminofeniltiyo) çinko(II) ftalosiyenin (3a)'nın sentezi.....	50
3.2.4. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-4,5-bis(2-aminofeniltiyo) kobalt (II) ftalosiyenin (4a)'nın sentezi.....	51
3.2.5. 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis-4,5-bis(2-aminofeniltiyo) kurşun(II) ftalosiyenin (5a)'nın sentez.....	52
3.3. Schiff Bazlı Ftalosiyenin sentezi.....	54
3.3.1. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-2-((Z)-(3-hidroksinaftalen 2yl)metilenamino)feniltiyo) çinko (II)ftalosiyenin (6a)'nın sentezi.....	54
3.3.2. 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis{2-((Z)-(3-hidroksinaftalen 2yl)metilenamino)feniltiyo) kobalt(II)ftalosiyenin (7a)'nın sentezi.....	54
3.3.3. 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis{2-((Z)-(3-hidroksinaftalen- 2yl) metilenamino)feniltiyo kurşun (II)ftalosiyenin (8a)'nın sentezi.....	55

BÖLÜM 4.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	57
4.1. 4,5-bis(2-((Z)-(3-hidroksinaftalen-2yl) metileneamino)fenitiyo ftalonitril (2a).....	63
4.2. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-2-((Z)-(3-hidroksi naftalen-2yl) metilenamino)feniltiyo) çinko(II) ftalosiyenin (6a).....	64

4.3. 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis{2-((Z)-(3-hidroksi naftalen-2yl) metilenamino)feniltiyo) kobalt(II) ftalosiyanin(7a).....	64
4.4. 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis{2-((Z)-(3-hidroksi naftalen-2yl) metilenamino)feniltiyo kurşun(II) ftalosiyanin (8a).....	65
KAYNAKLAR.....	66
EKLER.....	72
ÖZGEÇMİŞ.....	77

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Angstrom
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5,4,0] undeka-7-ene
DMAE	: 2-(dimetilamino) etanol
DMF	: Dimetil formamid
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
IR	: kızıl ötesi
LUMO	: Lowest Occupied Molecular Orbital
M	: Molarite
mg	: Miligram
MPc	: Metalli ftalosiyenin
NLO	: Non-Lineer Optik
Nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer manyetik rezosans
°C	: Santigrat derece
Pc	: Ftalosiyenin
PcH ₂	: Metalsiz ftalosiyenin
TBAP	: Tetrabutilamonyumperklorat
THF	: Tetra hidrofuran
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
UV-vis	: Ultraviloye görünür bölge
α	: Alfa
β	: Beta

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Ftalosiyanın ilk sentez reaksiyonu	2
Şekil 2.2. a. Porfirin b. Porfirizin c. Tetrabenzoporfirin d. Ftalosiyanın	4
Şekil 2.3. a. Metil grubu b. Aza grubu	4
Şekil 2.4. Naftaloftalosiyanın, Antrasenftalosiyanın ve Fenantroftalosiyanınlar	5
Şekil 2.5. Metalli ftalosiyanın (MPc)	6
Şekil 2.6. Metalsiz ftalosiyanın	8
Şekil 2.7. Polimer ftalosiyanın	8
Şekil 2.8. 1,2-Nc ve 2,3-Nc naftaftalosiyanın	10
Şekil 2.9. Subftalosiyanın	10
Şekil 2.10. Süperftalosiyanın (SüperPc) sentez reaksiyonu	11
Şekil 2.11. SüperPcUO ₂ elektronik absorpsiyon spektrumu	12
Şekil 2.12. Çözünebilir ftalosiyanınlar	13
Şekil 2.13. İlk dendritik ve suda çözünebilir ftalosiyanın	14
Şekil 2.14. Ftalosiyanınlar adlandırılması	16
Şekil 2.15. Metalli ftalosiyanınlar kristal yapılarının şematik olarak gösterimi	18
Şekil 2.16. Ftalosiyanınlar genel elde edilme yolları	20
Şekil 2.17. H ₂ Pc hazırlanması yöntemi	20
Şekil 2.18. Metalli ftalosiyanın (MPc) sentez yöntemleri	23
Şekil 2.19. Metalli ftalosiyanın oluşma mekanizması	24
Şekil 2.20. Tetrasüstitüe ftalosiyanınlar sentezi	25
Şekil 2.21. Oktasüstitüe ftalosiyanın sentezi	26
Şekil 2.22. Nonperiferal okta-substitue ftalosiyanınlar sentezi	27
Şekil 2.23. Sandviç ftalosiyanın örneği	28
Şekil 2.24. Sandviç ftalosiyanın sentezi	29
Şekil 2.25. a. Metalli ftalosiyanın UV-vis b. metalsiz ftalosiyanın UV-vis	30
Şekil 2.26. İmin bağı oluşumu	42

Şekil 2.27. Schiff bazlı metallsiz ve metalli ftalosiyanın.....	44
Şekil 2.28. Schiff bazlı metalli ve metallsiz ftalosiyanın.....	45
Şekil 2.29. Schiff bazlı metalli ve metallsiz ftalosiyanın.....	46
Şekil 3.1. (1a) sentezi.....	49
Şekil 3.2. (2a) sentezi.....	50
Şekil 3.3. (3a), (4a) ve (5a) ftalosiyanın molekülleri ve sentezleri.....	53
Şekil 3.4. (6a), (7a) ve (8a) Schiff bazlı Pc molekülleri ve sentezi.....	56
Şekil 4.1. (2a) ligantının molekül yapısı.....	58
Şekil 4.2. Sentezlenen schiff bazlı ftalosiyanın molekülleri.....	59
Şekil 4.3. (6a), (7a) ve (8a) THF içinde schiff bazlı Pc Uv-vis. spektrumu	60
Şekil 4.4. THF içinde 10 ⁻⁵ M SBZnPc dalga boyu λ_{ex} = 630 nm absorpsiyon (mavi), emisyon (siyah) uyarılma (kırmızı) spektrumları.	61
Şekil 4.5. 10 ⁻⁵ M HNA (a), SB (b), A-ZnPc (c) ve SB-ZnPc (d) THF içinde λ_{ex} = 350 nm. floresans emisyon spektrumları.	62
Şekil 4.6. SB-ZnPc (6a) THF'te derişimine bağlı olarak floresans emisyon spektrumları.....	62
Şekil 4.7. 10 ⁻⁵ M SB-ZnPc (6a) farklı çözücüdeki floresans spektrumları. λ_{ex} = 630 nm.....	63

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Sübtitüte olmayan ftalosiyeninlerin molekül ağırlıkları	33
Tablo 3.1. (1a)'ya ait elemental analiz sonuçları	49
Tablo 3.2. (2a)'ya ait elementel analiz sonuçları	50
Tablo 3.3. (3a)'ya ait elementel analiz sonuçları	51
Tablo 3.4. (4a)'ya ait elementel analiz sonuçları	51
Tablo 3.5. (5a)'ya ait elementel analiz sonuçları	52
Tablo 3.6. (6a)'ya ait elementel aanaliz sonuçları	54
Tablo 3.7. (7a)'ya ait elementel analiz sonuçları	55
Tablo 3.8. (8a)'ya ait elmentel analiz sonuçları	55

ÖZET

Anahtar kelimeler: ftalosiyenin, çinko, kobalt, kurşun, schiff bazı

Ftalosiyeninler 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π -elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik yapılardır. Bu makrosiklikler üzerindeki 2-boyutlu elektron delokalizasyonu nadir fiziki özelliklerinin büyük miktarlarda artışına sebep olur. Bu yüzden, ftalosiyeninlerolağanüstü optiksel ve elektriksel davranışlar gösteren kimyasal ve termal olarak dayanıklı bileşiklerdir ve malzeme bilimi alanında çok geniş bir uygulama alanı bulurlar.

Bu çalışmada 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-(2-aminofeniltiy) metal (II) ftalosiyeninler (M= Zn(II), Co(II), Pb(II) ve 1-hidroksi-2-naftaldehit bileşiklerin kondenze olmasıyla substitute olmuş yeni metalli okta ftalosiyenin [M: Zn(II)(6), Co (II)(7), Pb(II)(8)] ile periferal konumdaki ((Z)-(3-hidroksinaftalen-2-yl)metilenamino)feniltiy) elde edilmiştir. Bu bileşikler saflaştırıldı ve elementel analiz, FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV-VIS, Floresans ve MS (Maldi-TOF) spektrumlarıyla aydınlatılmıştır.

THE SYNTHESIS OF PHTHALOCYANINES BEARING SCHIFF BASE FUNCTIONAL GROUP AND CHARACTERISATION

SUMMARY

Keywords : phthalocyanines, lead, zinc, cobalt, schiff base

Phthalocyanines (Pcs) are 18 π -electron aromatic macrocycles comprising fourisindole units linked together through their 1,3-positions by aza bridges. The particular two-dimensional electron delocalization over these macrocycles gives rise to a great number of unique physical properties. Thus, Phthalocyanines are chemically and thermally stable compounds that exhibit exceptional optical andelectrical behavior. For these reasons, they find wide application in the area ofmaterials science.

In the present work, novel metalloctaphthalocyanines [M: Zn(II)(6), Co(II)(7), Pb(II)(8)] substituted with ((Z)-(3-hydroxy naphthalen-2-yl) methyleneamino) phenylthio) at peripheral positions was obtained by the condensation of 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis-(2-aminophenylthio) metal(II) phthlocyanines (M= Zn(II), Co(II), Pb(II) and1-hydroxy-2-naphthaldehyde. These compounds were purified and they were characterized by elemental analysis, FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV-VIS and Floresans MS (Maldi-TOF) spectral data.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Ftalosiyanimler tetrabenzoporfirazin içeren koyu renkli bileşiklerdir. Ticari öneme sahip olmasından dolayı 1928 yılından sonra en çok üzerine araştırma yapılan yapay boyar maddeler sınıfını oluştururlar. En önemli özellikleri, kuvvetli oksitleyici reaktifler olması dışında ışığa ve kimyasal maddelere karşı dayanıklı olmalarıdır [1].

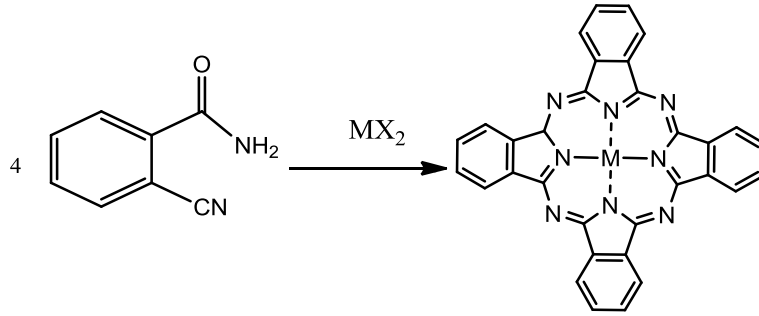
20. yüzyılın başlarında bir rastlantı sonucu buluşlarından ve 1934 yılında yapılarının aydınlatılıp yayınlanmasından sonra ftalosiyanim bileşikleri çok iyi mavi ve yeşil renkleriyle uzun yıllar boyunca boyar madde olarak kullanılmıştır [2]. Son yıllarda elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite, elektronik özellik, vs. gibi değişik özelliklerinin tespit edilmesi ftalosiyanimlere yeni uygulama alanları açmıştır. Periferik pozisyonlarına çeşitli süstituentlerin takılması değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimini sağlayacaktır. Bu açıdan başka metal iyonların da bağlayabilecek donör guruplarını taşıyan makrosiklik guruplar özellikle faydalıdır. Donör gurubu olarak yalnız oksijen içeren taç eterler alkali metalleriyle katılma bileşikleri oluştururken, makroaza halkaları geçiş metalleriyle kompleks oluştururlar [3].

Ftalosiyanimlerin potansiyel kullanımları için yapılan son çalışmalar kimyasal sensörlerde hassas elementler, elektronik display cihazları, kanserin fotodinamik terapisi ve diğer tıbbi uygulamalar, optiksel bilgisayarlarda okuma, yazma disklerindeki ve ile ilgili bilgi depolama sistemlerindeki uygulamaları, yakıt hücresi uygulamalarında, elektrokataliz, enerji üretiminde fotovoltajik hücre elementleri ve lazer boyları gibi geniş kullanım alanları vardır. Bunun yanı sıra ftalosiyanimler yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonuna sahip olması nedeniyle hem kuramcı kimyacılar hem de spektroskopik cihazlarıyla çalışan kişiler için önemli bir ilgi alanı oluşturmaktadır [4].

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyanın Keşfi

Phthalocyanine (Pc) sözcüğü ‘naphtha (kaya yağı)’ ve ‘cyanine (koyu mavi)’ sözcüklerin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir. İlk defa 1907 yılında Braun ve Tscherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten ortosiyanobenzamid’in hazırlanması sırasında koyu, çözünür olmayan bir madde olarak tesadüfen bulunan metallsiz ftalosiyanın çok ilgi çekmemiştir [5].



Şekil 2.1. Ftalosiyanın ilk sentez reaksiyonu

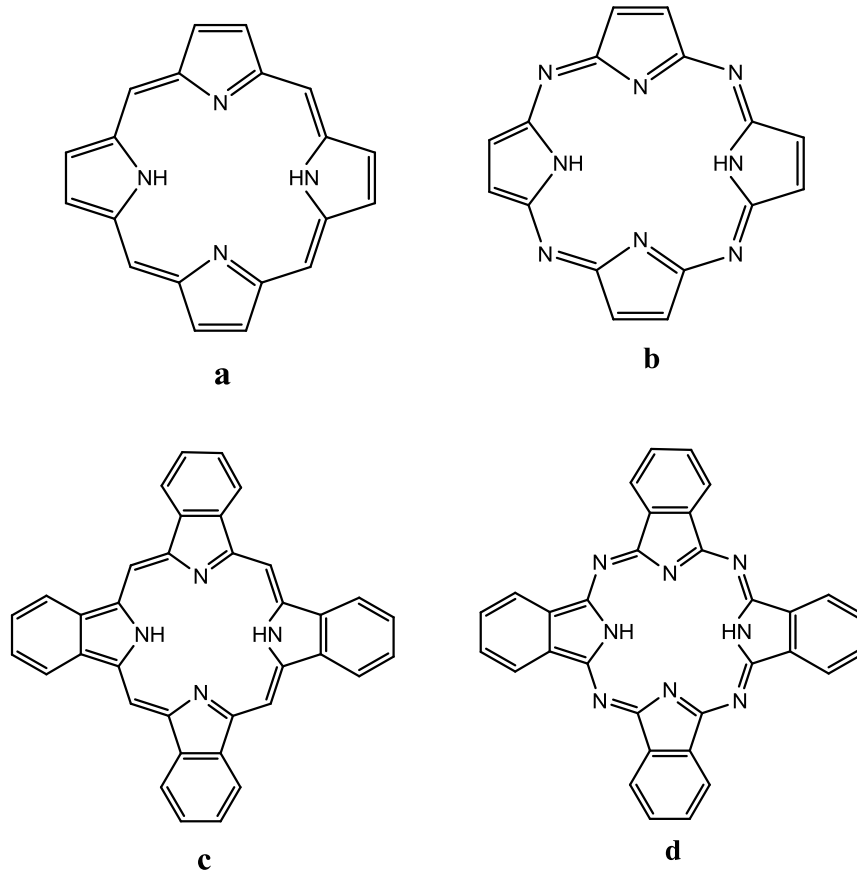
1927’de Von Der Weid ve De Diesbach, o-dibromoksilen ve dibromobenzeni bakır siyanürle ısıtıldıklarında koyu mavi bir bileşik görmüşlerdir. Bu maddenin yapısı başlangıçta araştırmalarda aydınlatılmamış, asit, baz ve ısıya karşı dirençliliği anlaşılmamıştır [6].

Sentetik bir makrohalka olarak, en önemli boyar madde gruplarından olan ftalosiyanın yapısının tam değerlendirilmesi 1928 yılında İskoçya’da Ftalik anhidritten ftalimidin endüstriyel olarak hazırlanması sırasında cam reaksiyon kabındaki çatlaktan dış çelik kısma sızan reaksiyon karışımı mavi-yeşil bir maddenin oluşumuna neden olmuştur.

Bu yapı 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 göstermişlerdir [7,8]. Bu kararlı ve çözünür olmayan pigmentler üzerindeki çalışmalar yoğunlaşmış ve 1929 yılında bu maddenin özellikleri içeren patent alınmıştır [9].

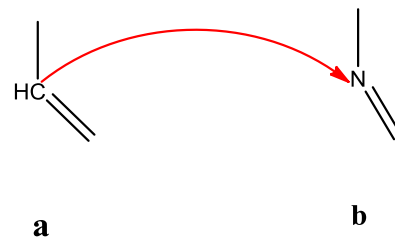
1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. 1935 yılında ilk defa büyük ölçüde üretilerek piyasaya srlmştir. İlk defa elde edilen ve patenti alınan metal iyonu ftalosiyanın halka düzleminden çıkararak makro halkadaki oyuğa uyum sağlarlar. Bu şekilde sağlanan yapı, ftalosiyanın halkaları arasında moleküller arası kuvvetlere sebep olur ve polar organik çözücülerde yapının çözünürlüğünü artırır [10].

Ftalosiyaninler 18 π elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadır. Ftalosiyaniler yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına karşın hemoglobin, klorofil A ve vitamin B12 gibi doğal olarak bulunmazlar. Ftalosiyaninler tetrabenzotetraazoporfirinlerdir ve dört izoindolin biriminin kondenzasyon rnleridirler [11].



Şekil 2.2. a. Porfirin b. Porfirizin c. Tetrabenzoporfirin d. Ftalosiyenin

Ftalosiyeninlerin porfirin yapısından farkı; dört benzo birimi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Porfirindeki metil grupları aza köprüleriyle yer değiştirmişlerdir [12].

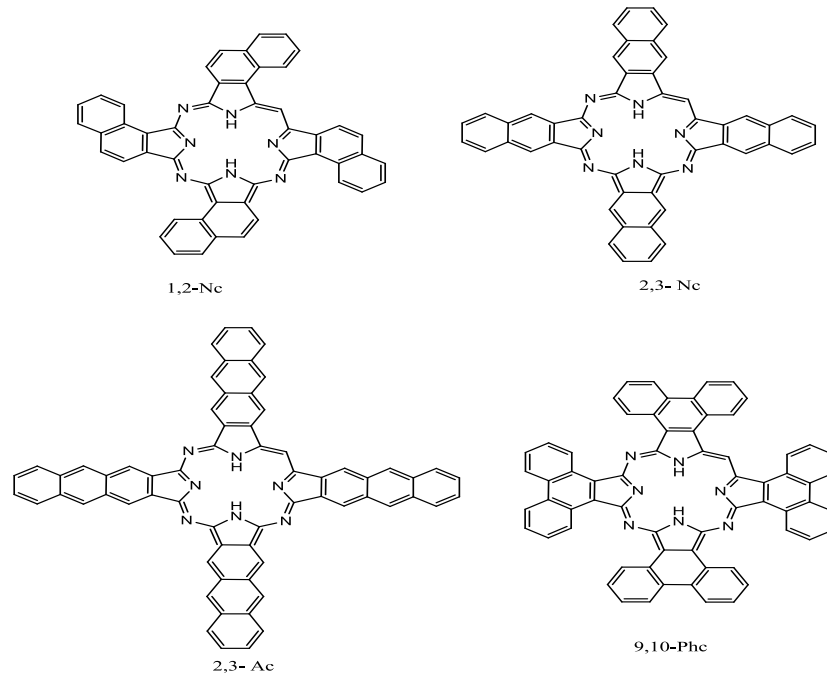


Şekil 2.3. a. Metil grubu b. Aza grubu

18 π elektronlu düzlemsel bir makro halka olan ftalosiyeninler dört izoindolin biriminin 1, 3-konumlarından azo köprüleri ile bağlanması sonucu oluşmaktadır [13].

Rebertson, metallsiz ftalosiyeninle yaptığı çalışmalarda ftalosiyenin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır, yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ uzunluklarındaki ve bağ açılarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre daha küçük olmasına neden olur [14]. Ayrıca porfirinlere göre yapıya katılan azo nitrojenleri moleküle ısı ve oksidasyona karşı çok daha iyi bir dayanıklılık katar [15].

Ancak artan π -konjugasyonu sebebiyle ftalosiyenin halkaları arasındaki agregasyon artmakta, bu yüzden molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalmaktadır. Benzen çekirdeğinin yerine genişletilmiş π -sistemleri içeren bazı ilave türevleri naftalen Pc, antrasen (2,3 -Ac) ve fenantren(9, 10-Phc)Pc de ftalosiyenin ailesine dahildir. Naftalen sistemi için iki tip makro halka, 1,2-naftalosiyenin (1,2-Nc) ve 2,3-naftalosiyenin (2,3-Nc) bilinmektedir (Şekil 2.4).

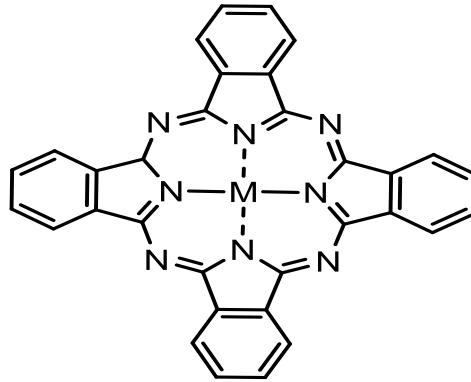


Şekil 2.4. Naftaloftalosiyenin, Antrasenftalosiyenin ve Fenantroftalosiyeninler

2.2. Ftalosiyanin Türleri

2.2.1. Metaloftalosiyaninler

Ftalosiyanin ligand bazlı metal kompleksler genellikle mavi ve yeşil renklidir ve X-ray çalışmaları ftalosiyanin makro halkasının merkez metal atom etrafında düzlemsel bir yapıda olduğunu göstermektedir. Metaloftalosiyaninlerin kolaylıkla sentezlenebilmeleri, düşük maliyetleri, oldukça yüksek kimyasal ve ısıl kararlılıkları nedeniyle çeşitli fenollerin, alkanların, alkenlerin, tiyollerin oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmışlardır. Metaloftalosiyaninler hızlı elektron transferi yapabilen katalizörler olup defalarca indirgenip-yükseltgenebilirler. Bu nedenle metaloftalosiyaninler oksijeni aktif hale getirip bir organik substratın yükseltgenmesini katalizleyebilirler [16].



Şekil 2.5. Metalli ftalosiyanin (MPc)

Ayrıca metaloftalosiyaninler (MPc), non-lineer optik (NLO), Langmuir-Blodgett (LB) filmlerinde ve elektrokimyasal cihazların yapımında kullanılırlar, iyi elektriksel özellik gösterirler ve çok kaliteli ince film oluştururlar [17].

Kolay çözünebilen ftalosiyaninler, çözünürlüğü az olanlara göre daha ılımlı şartlar altında reaksiyon verirler. Bu durum substituentlerin termal kararlılığıyla alakalıdır. Son zamanlarda ftalosiyaninlerin sentez reaksiyonlarıyla ilgili daha ılımlı koşullar araştırılmaktadır. Özellikle reaksiyon sıcaklığının düşürülmesiyle ilgili çalışmalarda başarıya ulaşılmıştır. Bu tip reaksiyonlar günümüzde pentan-1-ol ya da uygun bir

alkolün kaynama sıcaklığında kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. Metaftalosiyenin reaksiyonlarında katalitik miktarda baz olarak 1,8-diazabisiklo 5.4.0-undek-7-en (DBU) kullanılmaktadır. Linstead'ın metodunda kullanılan lityum alkoksitler, uygun bir metal tuzu ilavesiyle diğer metaloftalosiyenin türleri içerisinde kolayca taşınabilen bir lityum ftalosiyenin ara ürün (intermediat) oluşumuna sebebiyet vermektedir. Ayrıca sülfürik asitle muamele edilerek metalsiz ftalosiyenin (PcH_2) elde edilir [18].

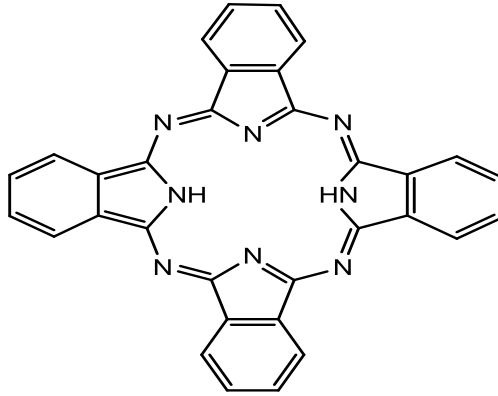
Yukarıda açıklanan metodlar merkez atomu farklı (Cu, Zn, Ni, Pt, Lu v.b.) değişik ftalosiyenin türevlerinin sentezinde kullanılabilir. Ancak bu metodlar bütün metaloftalosiyenlere uygulanamaz. Örneğin, silisyum ftalosiyenin, rutenyum ftalosiyenin ve bor subftalosiyenin sentezi daha şiddetli şartlar gerektirir [19].

Ftalosiyenin ligandının metallerin hemen hepsi ile koordine edilebilir [20] olması nedeni ile bu güne kadar merkez atom olarak 70'den fazla farklı element kullanılarak çeşitli ftalosiyenler sentezlenmektedir [21].

2.2.2. Metalsiz ftalosiyenler

Metalsiz ftalosiyenler (PcH_2) ftalonitril, diiminoizoidol ya da diğer başlangıç maddelerinden sentezlenebilir. Bu amaçla en çok kullanılan çözücüler pentan-1-ol ve 2-(dimetilamino) etanol (DMAE) gibi hidrojen donörlü çözücülerdir. Reaksiyonun verimini artırmak için DBU(1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) gibi bazik katalizörler kullanılabilir. Eğer lityum ya da sodyum alkoloidler gibi bazik reaktifler kullanılırsa ftalosiyenin alkali metal kompleksleri (metaloftalosiyenin) oluşur. Bunu takiben elde edilen ürün asit ve su ile yıkanarak kolayca metalsiz ftalosiyenin (PcH_2) elde edilebilir [22].

Reaksiyonun gerçekleşmesi için eğer şiddetli şartlar gerekirse çözücü olarak hidrokinon da kullanılabilir [23].

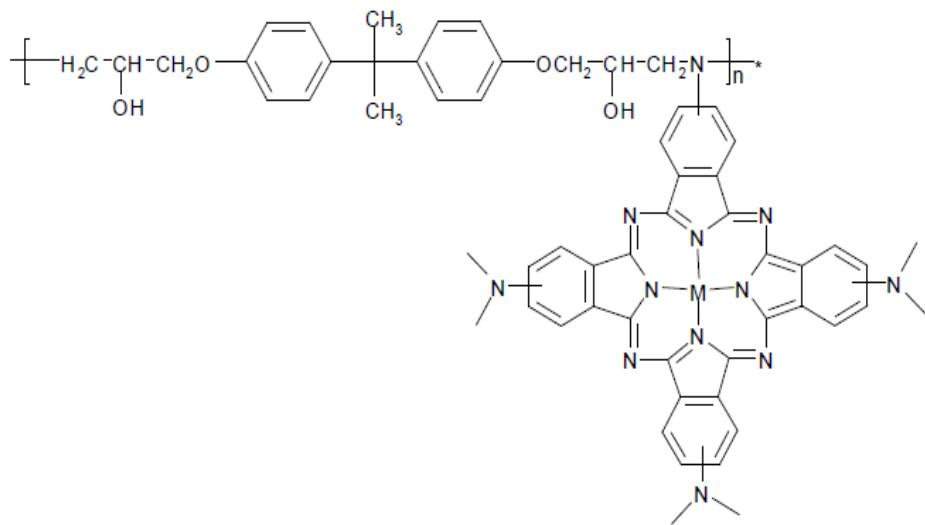


Şekil 2.6. Metalsiz ftalosiyenin

Metalsiz ftalosiyenler sahip oldukları renklerinden dolayı boya ve otomobil sanayisinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bunun dışında metalsiz ftalosiyenin laser printerler için foto kondüktör olarak kullanılmasıyla dikkat çekmektedir [24].

2.2.3. Polimer ftalosiyenler

Polimer ftalosiyenlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyen türlerine kıyasla oldukça büyüktür. Ftalosiyenleri içeren polimerlerin sentezinde birkaç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar içinde en kolay olanı, bir yan grup vasıtasıyla ftalosiyenin polisitiren gibi normal bir polimer zincirine ya da polikondenze yan gruplara bağlanmasıdır [25].



Şekil 2.7. Polimer ftalosiyenin

Polimerik ftalosiyeninlerin elektriksel özellikleri konjuge yapıları, havaya, ışığa, sıcaklığa ve neme karşı dayanıklılıkları sebebiyle ilginçtir. Taşıdıkları bu özelliklerinden dolayı polimer ftalosiyeninler çevreye dayanıklı elektriksel iletken malzemeler için uygun adaylardır [26].

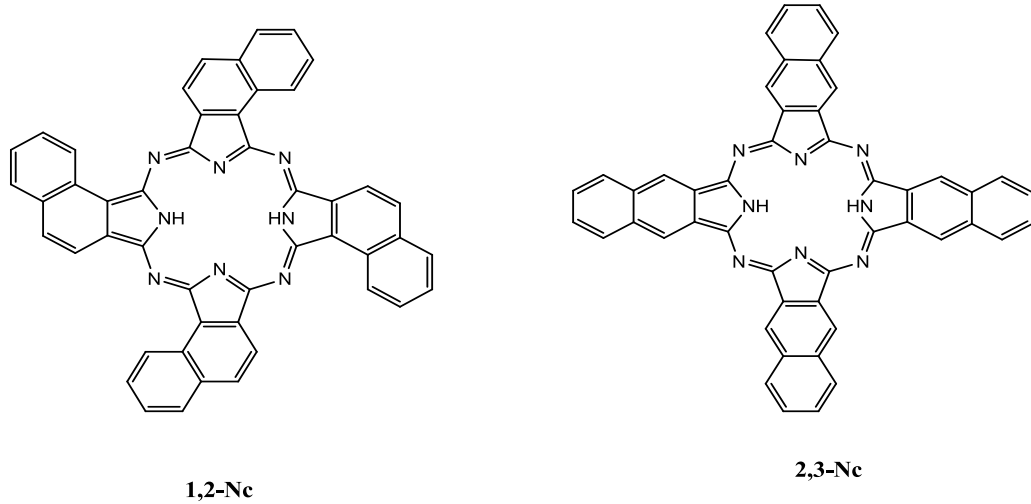
Polimer ftalosiyeninler 500°C'ye kadar oldukça iyi termal kararlılık gösterirler. Bu tarz yarı iletken polimerlerin iletkenliği düşük molekül ağırlıklı ftalosiyeninlerden daha yüksektir. Ayrıca ince polimer filmler gelişmiş elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal özellikler gösterirler.

Organik çözücülerde çözünmeyen polimer ftalosiyeninler bazen konsantre sülfürik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarında ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden Sokslet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileri ile muamele edilerek saflaştırılırlar. Polimer tarzdaki ftalosiyeninlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili yayınların sayısı diğer ftalosiyenin türlerine göre oldukça azdır [27].

2.2.4. Naftaftalosiyeninler

Ftalosiyeninlerin diğer bir türevi de naftaftalosiyeninlerdir ve her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar.

Işık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm'de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler ilave π -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çeken bu koyu yeşil renkli kristal bileşikler kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar.

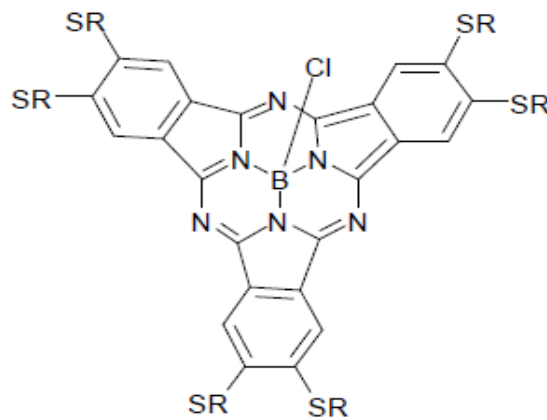


Şekil 2.8. 1,2-Nc ve 2,3-Nc naftaftalosiyenin

Naftaftalosiyenin 1,2-Nc ve 2,3-Nc olmak üzere iki ana sınıfla yapısı aydınlatılabilmektedir. İlave π -elektron sistemi Nc'lerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, foto iletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler [28].

2.2.5. Subftalosiyanimler

1972 yılında Meller ve Ossa tarafından ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilen subftalosiyanimler düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrosiklik yapılardır. Şekil 2.9'da görülen yapıda aksiyel konumdaki ligand kaseinin açık tarafından merkezdeki bor atomuna doğru uzanır.



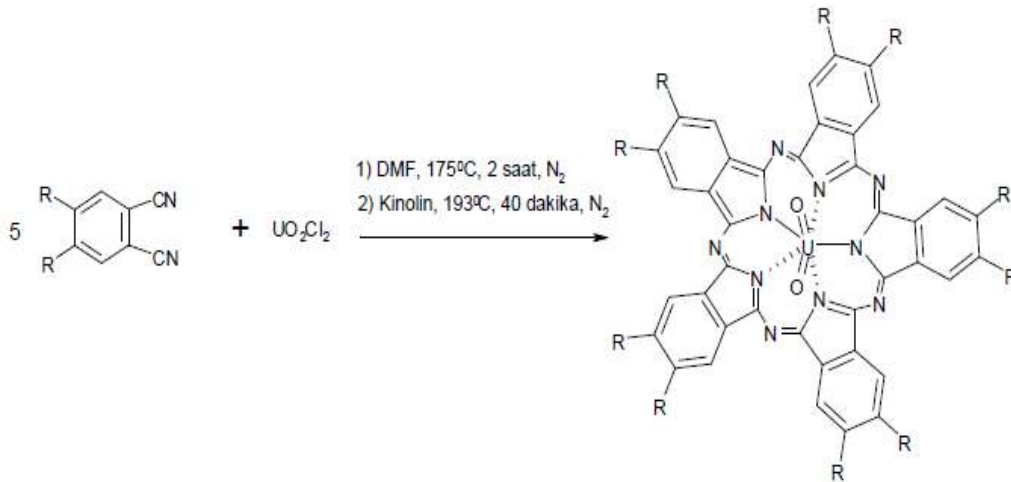
Şekil 2.9. Subftalosiyanim

Subftalosiyeninler delokalize olmuş $14-\pi$ elektronu ihtiva ettikleri için UV-Vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır ve Soret bandı ile Q bandına benzer absorpsiyon pikleridir.

Subftalosiyeninler hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli maddelerdir. Subftalosiyeninler olağanüstü optik ve elektriksel özellik gösterirler ve non-lineer optik özellikleri ve çok büyük absorpsiyon katsayısına sahip olmaları nedeniyle diğer ftalosiyeninler gibi ışıkla çalışan cihazların yapımı için oldukça uygundur [29].

2.2.6. Süperftalosiyeninler (SüperPc)

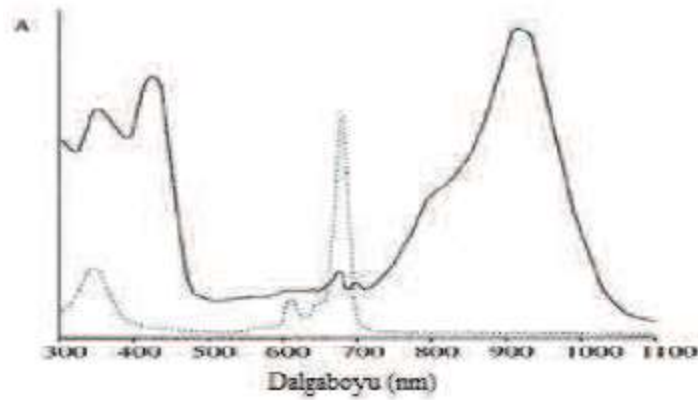
Susuz uranyum klorürün o-disiyanobenzen ile olan reaksiyonundan beş tane siklik altbirim ihtiva eden bir pentakis(diiminoizoidol) kompleksi yani süperftalosiyenin (SüperPc) elde edilir.



Şekil 2.10. Süperftalosiyenin (SüperPc) sentez reaksiyonu

Süperftalosiyeninler 22π -elektronuna ($4n+2$) sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu yapı, ftalosiyenin çekirdeğindeki azot atomları ile uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometrilerdeki koordinasyonları ile oluşur. Süperftalosiyeninlerin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm'de yoğun bir band, 810 nm'de bir omuz ve 420 nm'de tekrar yoğun bir band gözlenir.

$^1\text{H-NMR}$ spektrumları süperftalosiyaninlerin diğer ftalosiyanin türlerine göre düzlemsellikten bir hayli uzaklaştıklarını gösterir. Süperftalosiyaninlerin, metali ftalosiyaninlerin kolayca demetalasyon reaksiyonu verdiği şartlarda asitlerle reaksiyona sokulması beklenmedik şekilde ftalosiyanin çekirdeğinin süperftalosiyaninden dört tane iminoizoinol birimi ihtiva eden diğer ftalosiyanin türlerine dönüşmesine neden olur.

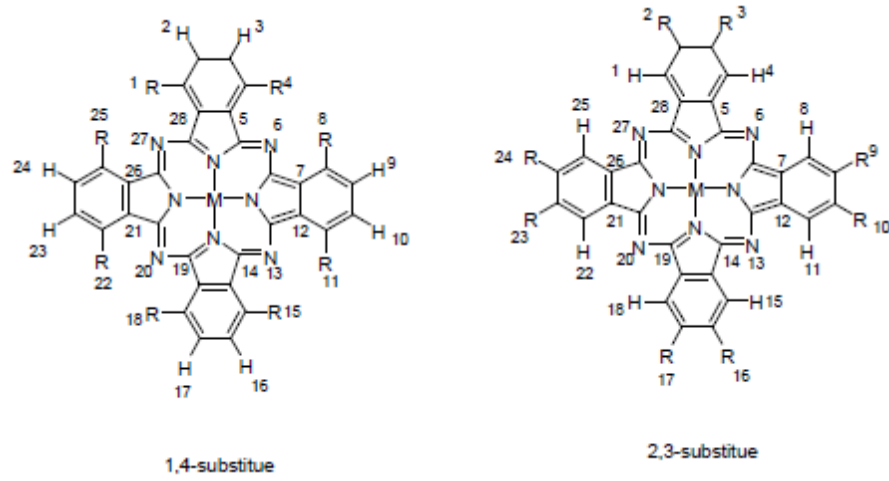


Şekil 2.11. SüperPcUO₂ elektronik absorpsiyon spektrumu

Uranyumdioksit süperftalosiyaninlerden uranyum iyonunun Cu^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} ya da Fe^{+3} ile yer değiştirme girişimleri benzer yapıları dört alt birimli metallifftalosiyanin (metaloftalosiyanin) türevlerinin elde edilmesine neden olur. Ayrıca daha büyük iyon çapına sahip Sn^{+2} ve Pb^{+2} ile yapılan deneyler de aynı vermiştir [30, 31].

2.2.7. Çözünabilir ftalosiyaninler

Ftalosiyanin çekirdeği etrafındaki periferik sübstituentlerin uzun zincirli olması ile ya da büyük hacimli gruplar ihtiva etmesi ile ve metaloftalosiyaninlerde merkezi metal atomunun aksiyal ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine izin verilmesi durumunda ftalosiyaninlerin çözünürlüğü artırılabilir [31].



Şekil 2.12. Çözünebilir ftalosiyanimler

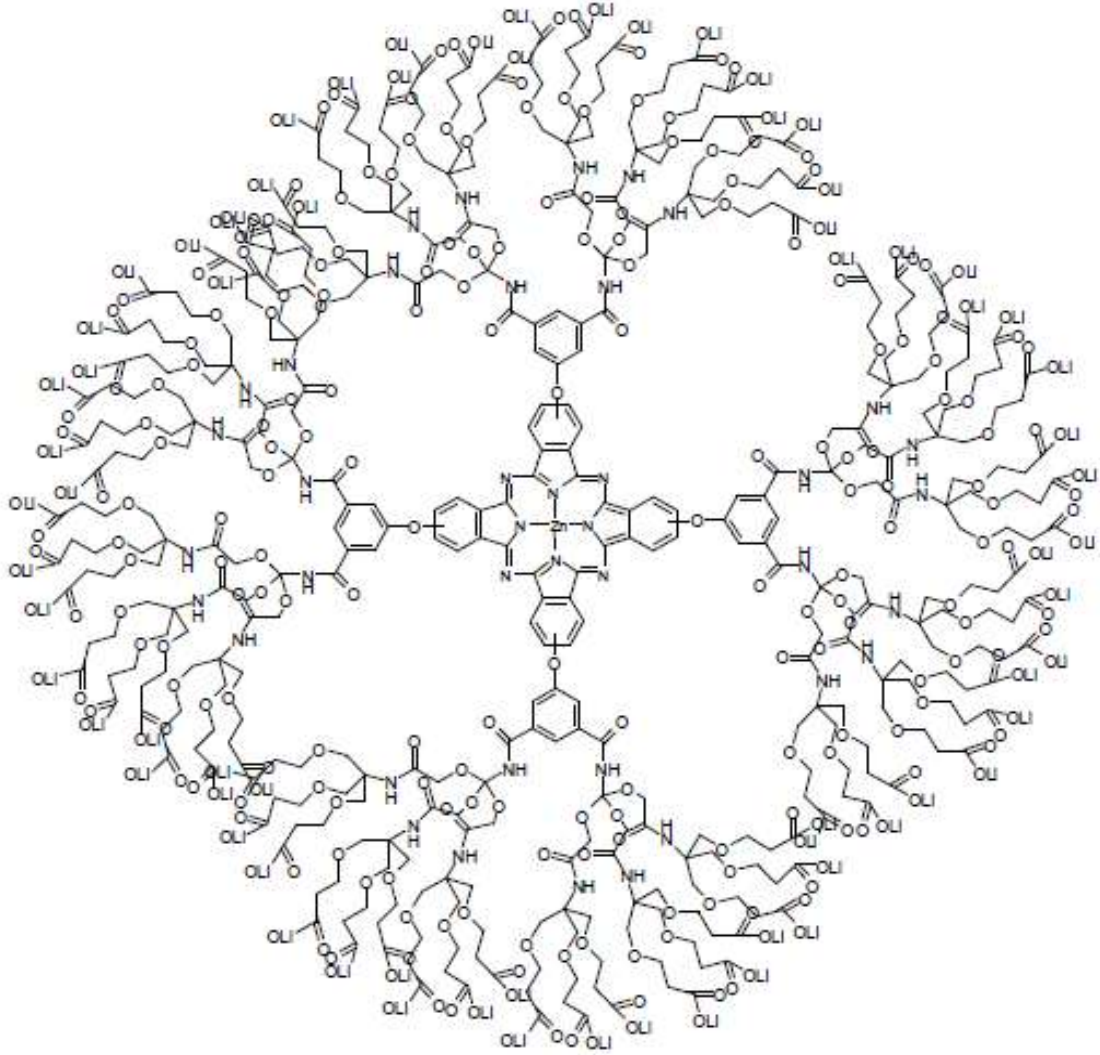
Ftalosiyanim molekülleri arasındaki güçlü etkileşimlerden dolayı, süstitüentsiz ftalosiyanimler çoğu organik çözücülerde çözümezler. Ftalosiyanim makro molekülünün perifer konumlarına hacimli hidrofobik gruplar takılarak çözünlük artırılabilir.

Çözünlüğü arttırmanın bir başka yoluda merkez metal atomuna aksiyal bir ligand takmaktır. Ftalosiyanim halkasına çeşitli süstitüent takmak suretiyle elektriksel ve fiziksel özellikleri doğru bir şekilde ölçülebilir, geliştirebilir. Böylece ftalosiyanimlerin özellikleri iyileştirilerek kullanım alanlarının da genişlemesine katkı sağlanmış olunur. Ftalosiyanimlerin en iyi çözümler türleri tetra- ve okta-süstitüe olanlarıdır [32].

Genelde tetrasüstitüe ftalosiyanimlerin çözünlüğü daha fazladır. Bu durum tetrasüstitüe ftalosiyanimlerin dört yapısal izomerin karışımı şeklinde elde edilmesinden kaynaklanır [33].

2.2.8. Dendritik ftalosiyanimler

İlk dendritik ftalosiyanim türevi, Kobayashi ve arkadaşları tarafından 1998 yılında sentezlenmiştir [34].



Şekil 2.13. İlk dendritik ve suda çözünebilir ftalosiyanim

İkinci dendritik ftalosiyanim örneği silisyum ftalosiyanimdir [35].

2.3. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması

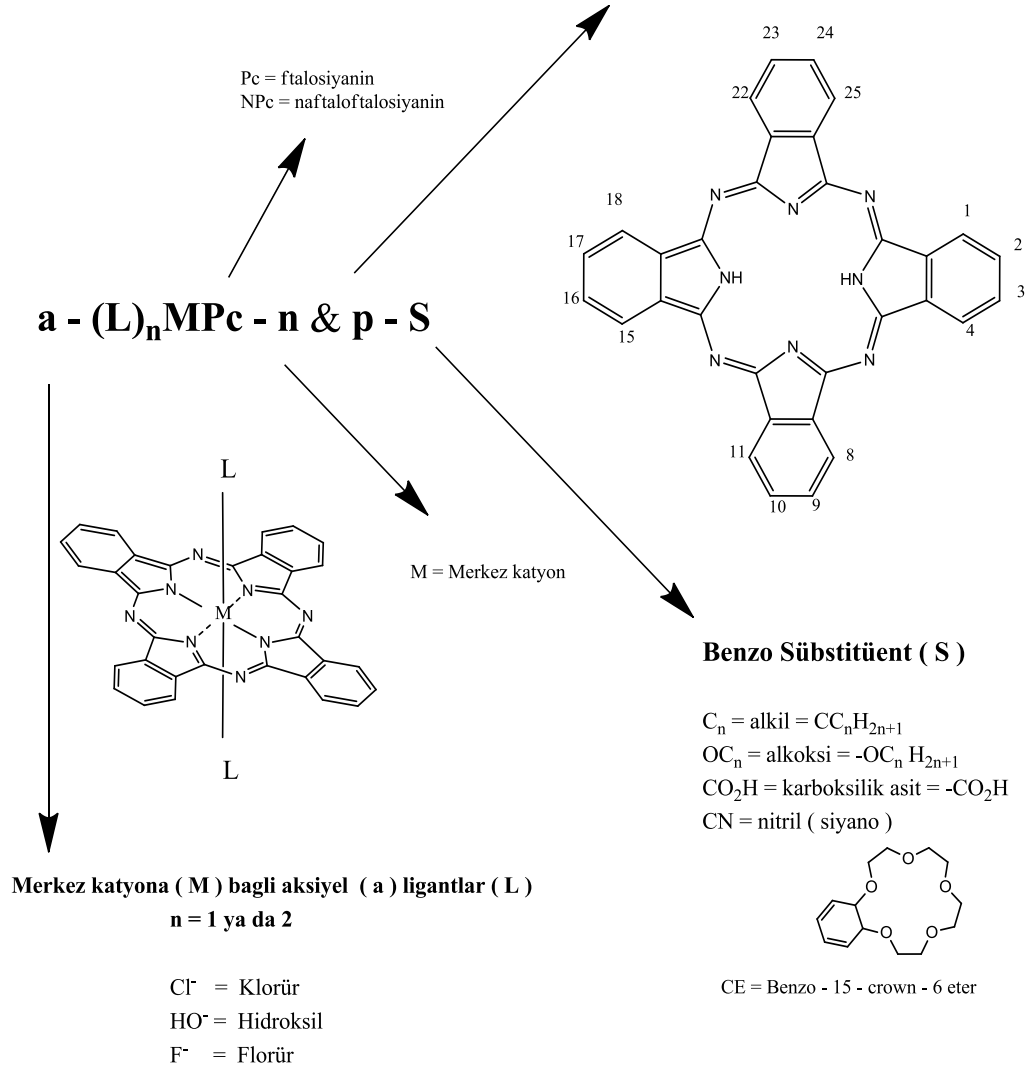
Makrohalkada süstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferel ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları periferel olmayan (np) yerlerdedir. t-kısaltması

genellikle dört izomerden oluşan periferal olarak tetra-sübstitüe bir ftalosiyani ifade eder. Örneğin metalsiz tetra-terciyer-butil ftalosiyani, $H_2Pc-t-tb$ olarak kısaltılır. Makro halkaya bağlanmış olan süstitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar.

Okta (o)-sübstitüe ftalosiyaniyelerden oluşmuş periferal ve periferal olmayan süstitüentlerin her ikisini de içeren maddeler vardır ve bunlar sırasıyla Op ve Onp kısaltmaları ile gösterilirler. Örneğin 1,4,8,11,15,18,22,25- oktaheksilftalosiyaniato Nikel (II), $NiPc-onp-C_6$ olarak kısaltılır ve C_6 her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferal olmayan alkil süstitüentini gösterir (örneğin heksil, $-C_6H_{13}$). Ftalosiyani bileşiklerinin adlandırılması şekil 2.14’de verilmiştir [36].

Sübstitüentlerin numarasi ve pozisyonlari (n & p)

t= tetra(periferal)=2,9(10), 16(17), 23(24)
 op= okta periferal= 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24
 onp = oktanonperiferal = 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25



Şekil 2.14. Ftalosiyeninler adlandırılması

2.4. Ftalosiyeninlerin Özellikleri

2.4.1. Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri

Dört izoiminoindolin çekirdeğinden oluşan ftalosiyenin molekülü oldukça gergin bir yapıya sahiptir. Metal içeren ftalosiyeninlerin elde edilmesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu

sebepten dolayı metalsiz ftalosiyenin elde edilmesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyenlere oranla daha düşüktür.

Ftalosiyenin molekülünün merkezini oluşturan izoiminoindolin hidrojen atomları metal iyonuyla kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyenin oluşumunu sağlar. Ftalosiyenin kimyasal özellikleri büyük oranda merkez atomuna ve süstitüentlerine bağlıdır [37].

Metalli ftalosiyeninlerin genel olarak, elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tipi vardır. Elektrovalent ftalosiyeninler çoğunlukla alkali ve toprak alkali metallerini içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu metalden ayrılır ve metalsiz ftalosiyeninler elde edilir.

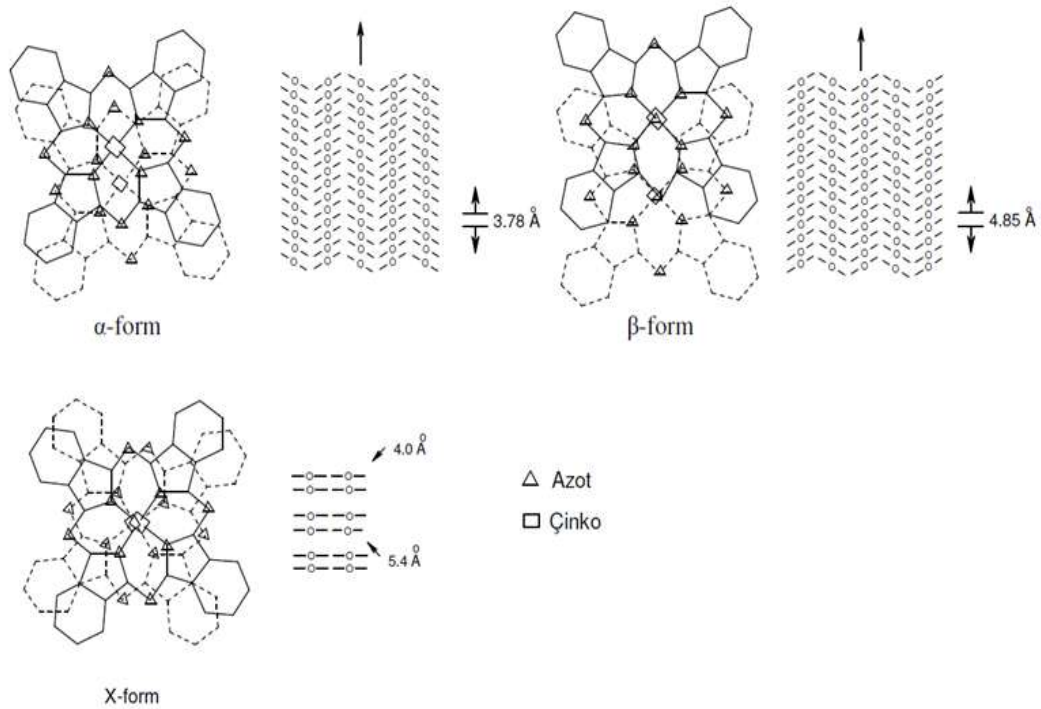
Kovalent ftalosiyenin kompleksleri, elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır. Organik çözücülerde çözünebilirler. Bazı türleri vakumda 200°C'nin üstündeki sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi metal ile ftalosiyenin arasındaki bağı kuvvetli olmasıdır. Ftalosiyeninlerin kararlılığı ortamdaki oyuk çapıyla metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Metallerin çapı Pc halkasının oyuk çapı değerinden önemli ölçüde büyük veya küçük olduğunda, metal ftalosiyeninden ayrılabilir.

Ftalosiyeninler porfirinlerle kıyaslandığı zaman daha kolay yükseltgenir veya indirgenebilirler. Yükseltgenme ve indirgenme metal atomunda olabildiği gibi ftalosiyenin halkasında da şartlara bağlı olarak tersinir veya tersinmez olabilir. Bütün ftalosiyeninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktifler ile ftalimide yükseltgenir.

2.4.2. Ftalosiyeninlerin fiziksel özellikleri

Fiziksel olarak renk ve yüksek kararlılık ftalosiyeninlerin iki önemli özelliğidir. Ftalosiyeninlerin birçoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyenin rengi sübtitüe klor atomlarının sayısının artması ile maviden yeşile doğru kayar. Ftalosiyeninlerin üretim şekline göre birçok kristal yapısı gözlenmiştir [38].

En önemli kristal yapıları α -formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan β -formudur. β -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral yapısındadır. α -formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyenin moleküllerinden oluşmaktadır. 200°C'nin üzerinde ısıtma ile α -formu, daha kararlı olan β -formuna dönüşür. Metalsiz ve düzlemsel metaloftalosiyeninlerde görülen diğer bir kristal yapısı da x-formudur. α -formunun öğütülmesiyle elde edilen PcH₂'nin x-formu, optoelektronik uygulamaların fotoduyarlılığını çoğaltmasından ve infrared bölgesinde kuvvetli absorpsiyonu olmasından dolayı ilginç bulunmuştur [39].



Şekil 2.15. Metalli ftalosiyeninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

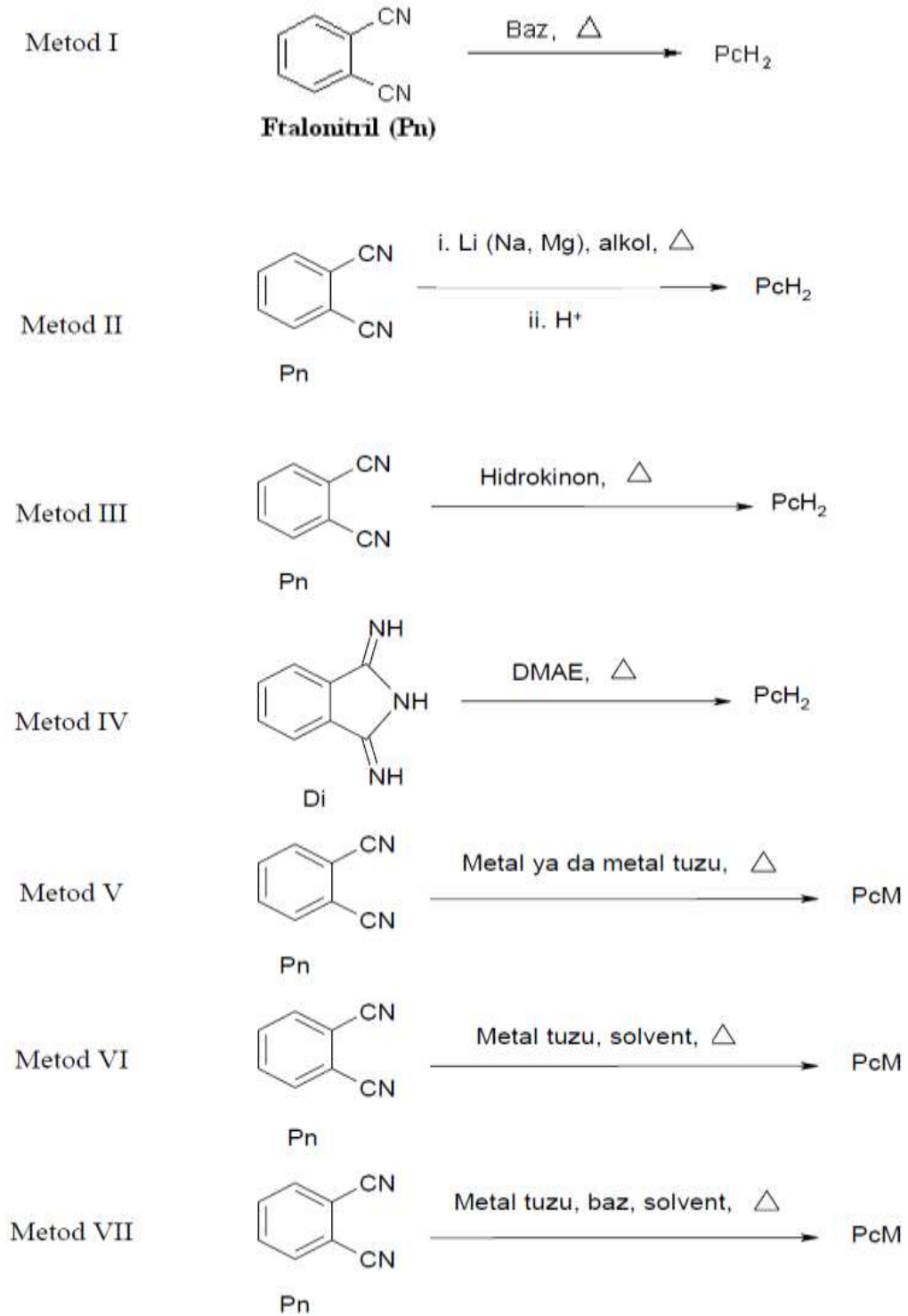
Pc bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Düzlemsellikten sapma 0,3 Å'dur. Ftalosiyanın molekülünün kalınlığı yaklaşık 3,4 Å'dur. Metalli ftalosiyanın molekülün simetrisi D_{4h}, metallsiz ftalosiyanın molekülünün simetrisi de D_{2h} simetrisine uymaktadır.

Metal atomuna bağlı olarak 4 koordinasyon sistemli kare düzlemsel ve çeşitli moleküllerin aksiyel olarak metale bağlanmasıyla 5 koordinasyon sistemli kare düzlemsel piramidal ve 6 koordinasyon sistemli tetragonal simetri oluşur.

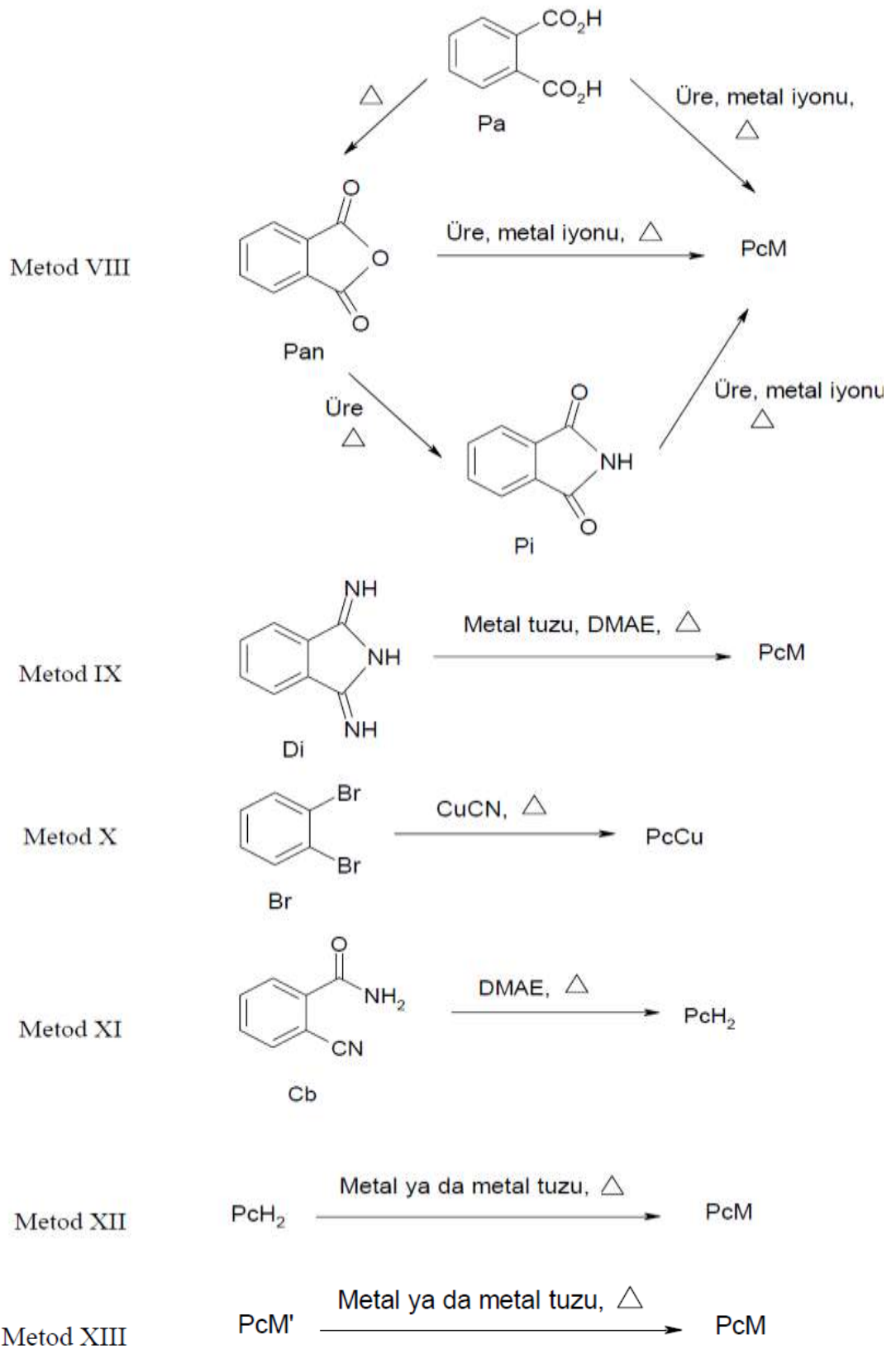
0,7 ve 0,8 Å'luk iyonik yarıçapına sahip iki değerlikli geçiş metalleri ftalosiyanın molekülünün ortasındaki kavitiye oturabilir. Metalin iyonik yarıçapı büyük ise, bu durumda metal makrosiklik düzleminin dışına çıkar. 1,2 Å'luk iyonik yarıçapına sahip Pb⁺² iyonu için durum böyledir [40,41].

2.5. Ftalosiyaninlerin Sentezi

Ftalosiyaninlerin sentezinde genel olarak kullanılan metotlar.



Şekil 2.16. Ftalosiyaninlerin genel elde edilme yolları [42]



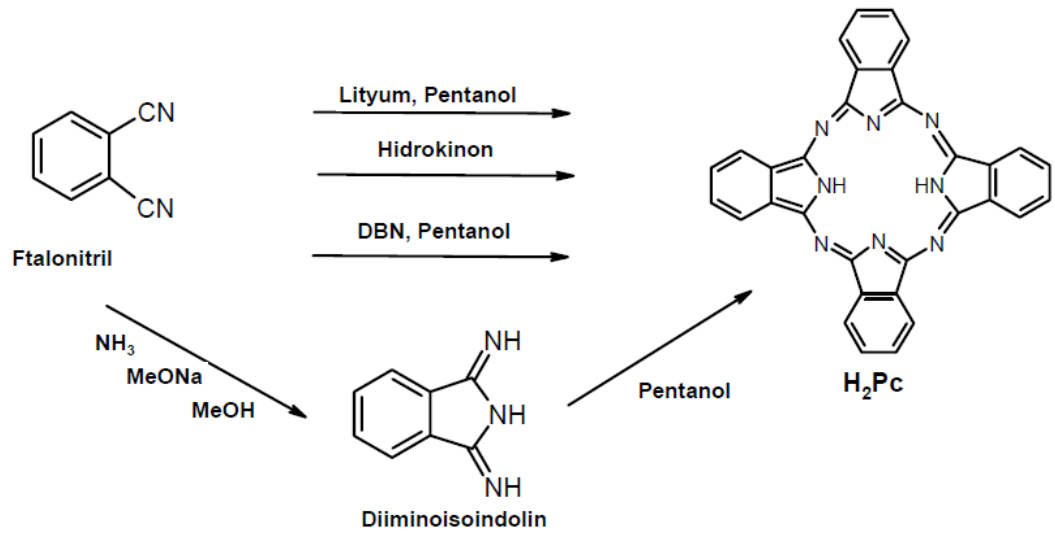
Şekil 2.16.(Devamı)

2.5.1. Metalsiz ftalosiyenin (H₂Pc) sentezi

Ftalosiyeninler yüksek sıcaklıkta ftalik asit veya disiyano türevlerinin siklotetramerizasyonu ile hazırlanır [37].

Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile elde edilen diiminoisoindolin, H₂Pc'yi oluşturur [36].

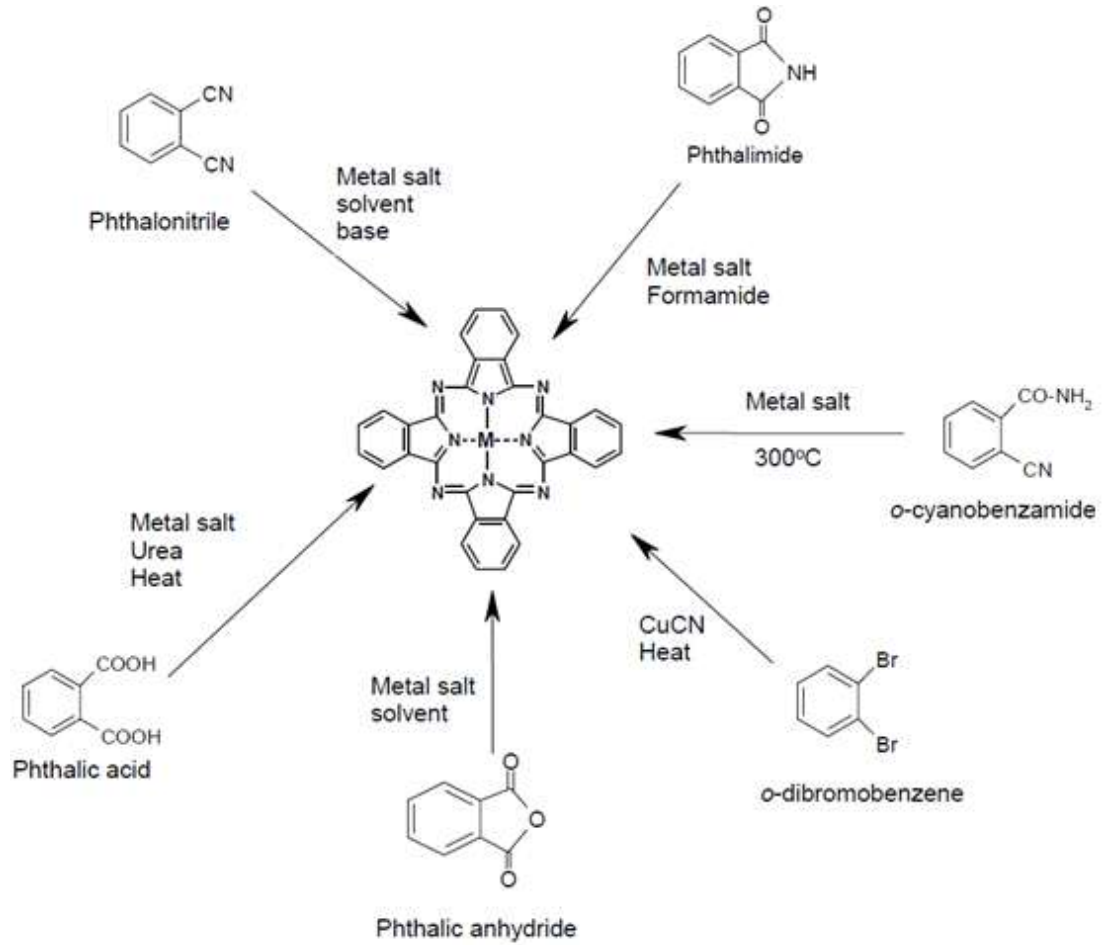
İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile H₂Pc hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPC safsızlığı oluşur [43].



Şekil 2.17. H₂Pc hazırlanma yöntemi

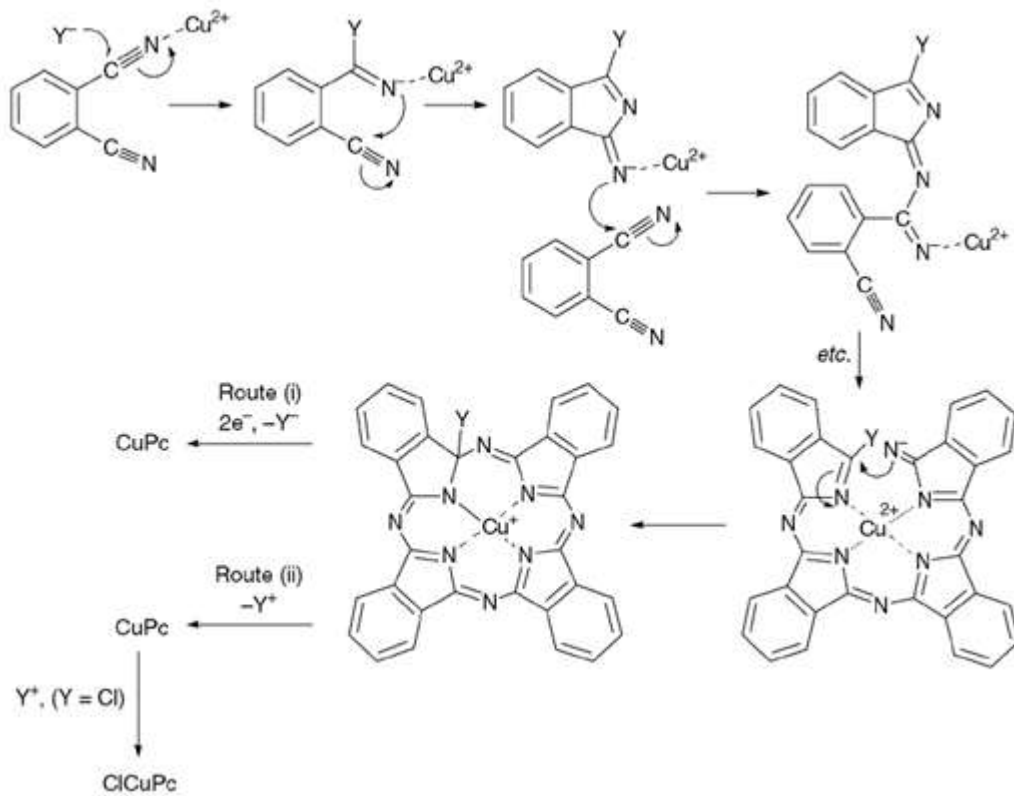
2.5.2. Metalli ftalosiyenin (MPc) sentezi

MPc metal şablonlu öncüllerin siklotetramerizasyon reaksiyonlarıyla elde edilebilir. Tipik öncüller ftalonitril, ftalik asit, ftalimid, ftalik anhidrit, o-dibromobenzen ve o-siyanobenzamit şekil 2.18'da gösterilmiştir.



Şekil 2.18. Metalli ftalosiyenin (MPC) sentez yöntemleri

Metalli ftalosiyenin oluşturma reaksiyonunda ftalonitrilden çıktığında metal tuzunun anyonu nitril karbonuna saldırır ve üçlü bağı π -elektronlarından ikisi azot üzerine çıkar. Bu elektronların azot üzerine çıkması ve metal katyonun buraya saldırması ile eksi yük bitişikteki C atomuna aktarılır ve buradaki üçlü bağı π -elektronlarından ikisi azot atomuna çıkar.

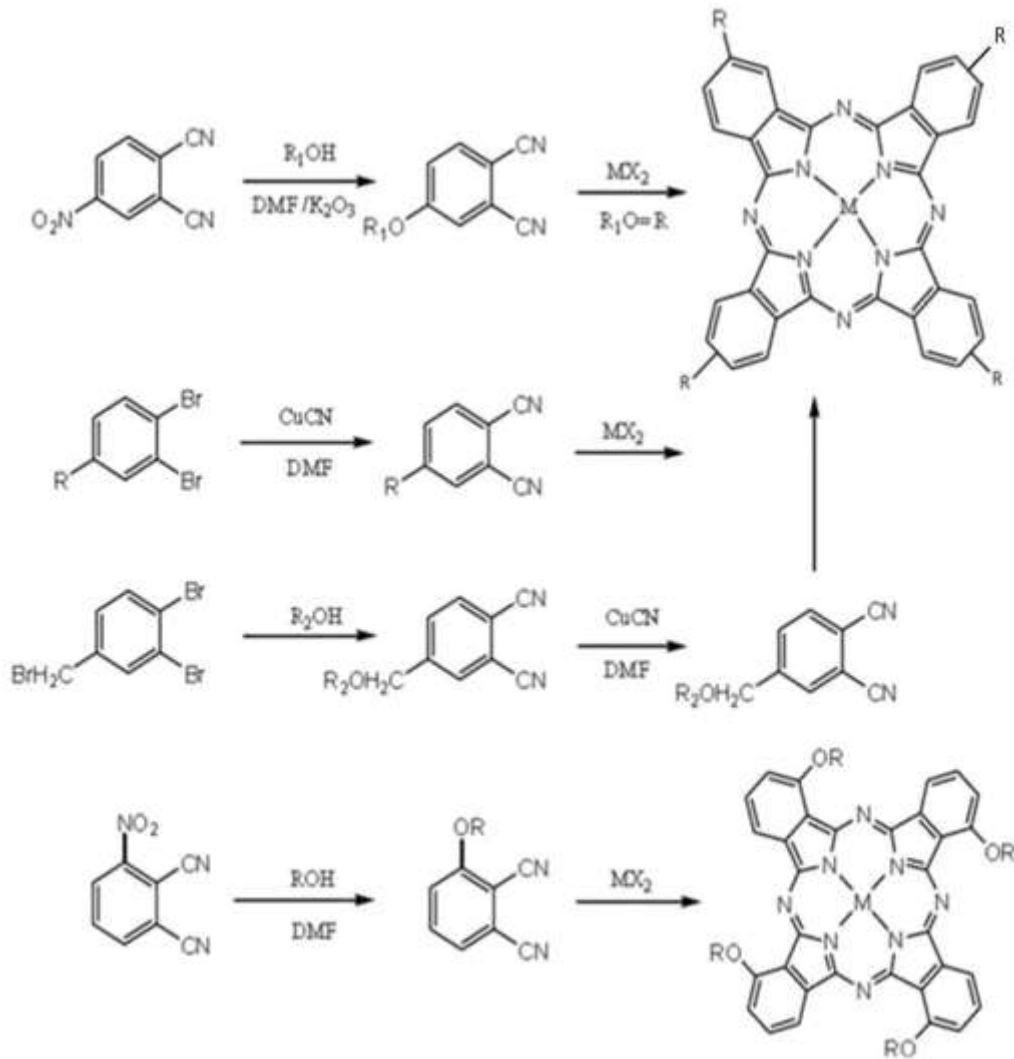


Şekil 2.19. Metalli ftalosiyanın oluşma mekanizması

Bu kez de bitişikteki ftalonitrilin nitril karbonuna saldırma sonucu zincirleme reaksiyon ile metal ftalosiyanın oluşur [44]. Reaksiyon mekanizması SN^2 tipindedir.

2.5.3. Tetrasübstitüe ftalosiyanınların sentezi

Tetrasübstitüe ftalosiyanınlar sübstüentlerin makrosiklik yapı üzerindeki pozisyonlarına göre periferal ve non-periferal olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Periferal sübstüüe ftalosiyanınlar 4-sübstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken non-periferal sübstüüe ftalosiyanınlarda başlangıç maddesi olarak aşağıda belirtildiği gibi 3-sübstitüe ftalonitril türevleri kullanılır (Şekil 2.20).



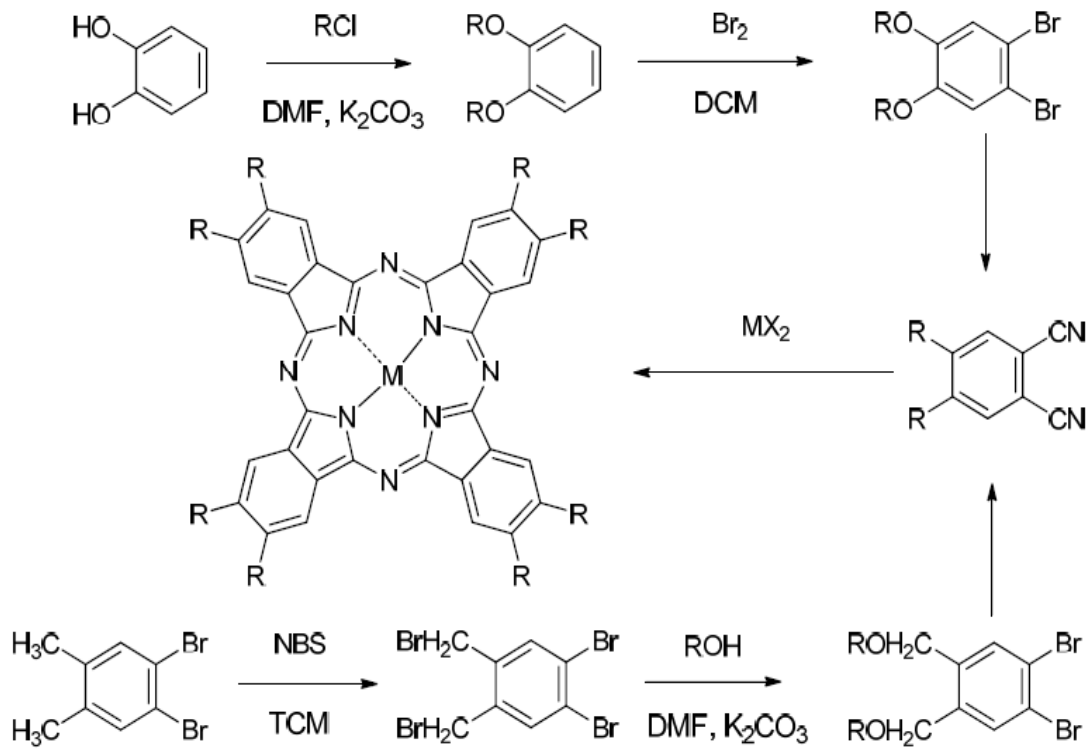
Şekil 2.20. Tetrasüstitüe ftalosiyanınların sentezi

Tetra süstitüe ftalosiyanınların sentezleri esnasında dört yapısal izomerden oluşan bir karışım ele geçer. Elde edilen izomer karışımlarını birbirlerinden ayırmak için temel olarak iki metot vardır. Bunlardan birisi karışımın kromatografik olarak ayrılması [39] diğeri ise seçici sentez ile tek izomerin sentezlenmesidir [1].

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

2.5.4. Oktasüstitüe ftalosiyeninlerinin sentezi

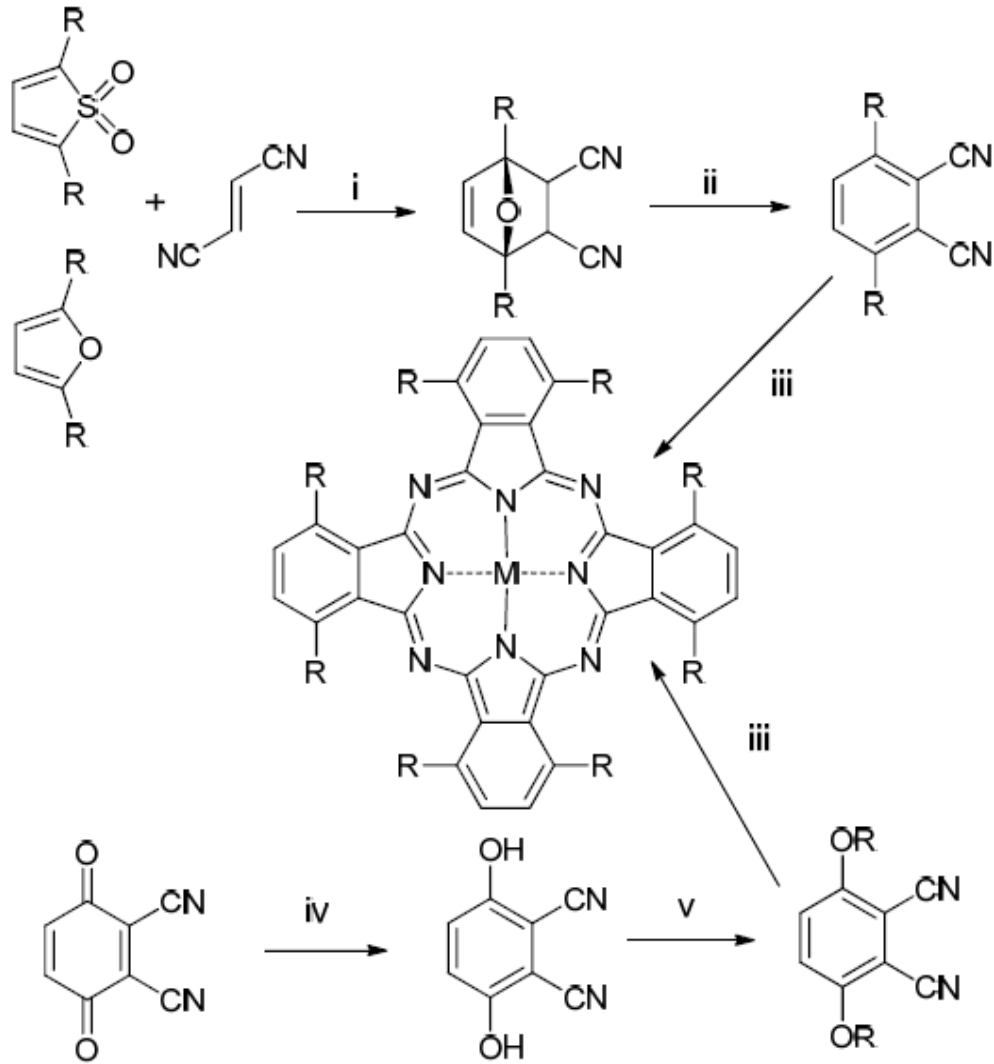
Oktasüstitüe Pc'lerin sentezi tetrasüstitüe olanlar ile aynıdır. Tek fark sırasıyla 3- ve 4-monosüstitüe ftalonitrillerin yerine 3,6- ve 4,5-disüstitüe ftalonitriller kullanılmıştır. İki çeşit ürün elde edilir. Bu ürünler 1,4,8,11,15,18,22,25 ve 2,3,9,10,16,17,23,23 pozisyonlarında süstitüe bulunduran non-periferal 1,4- ve periferal 2,3-oktasüstitüe Pc'lerdir. 2,3-Oktasüstitüe makrosiklilerinin sentezi 1,4-oktasüstitüe Pc'lerin senteziyle kıyaslandığı zaman 1,4-süstitüelerin sentezi sterik engelden dolayı daha zordur ve düşük verimlidir [45]. Yapısı Şekil 2.21'de gösterilmiştir.



Şekil 2.21. Oktasüstitüe ftalosiyenin sentezi

Cook ve arkadaşları 1,4-okta süstitüe ftalosiyeninlerinin başlangıç maddesi olan 3,6-dialkilftalonitrilleri, uygun 2,5-dialkilfuran (veya tiyofen)'dan sentezlemişlerdir. Anahtar reaksiyon, 5-üyel heterosiklik yapı ile fumaronitril arasındaki Diels-Alder

siklo katılma reaksiyonudur. Yine aynı grup 2,3-disiyano-1,4- benzokinin’u sentezleyip bu molekül üzerinden bir başka metot bulmuşlardır (Şekil 2.22) .



Şekil 2.22. Nonperiferal okta-substitue ftalosiyanınların sentezi

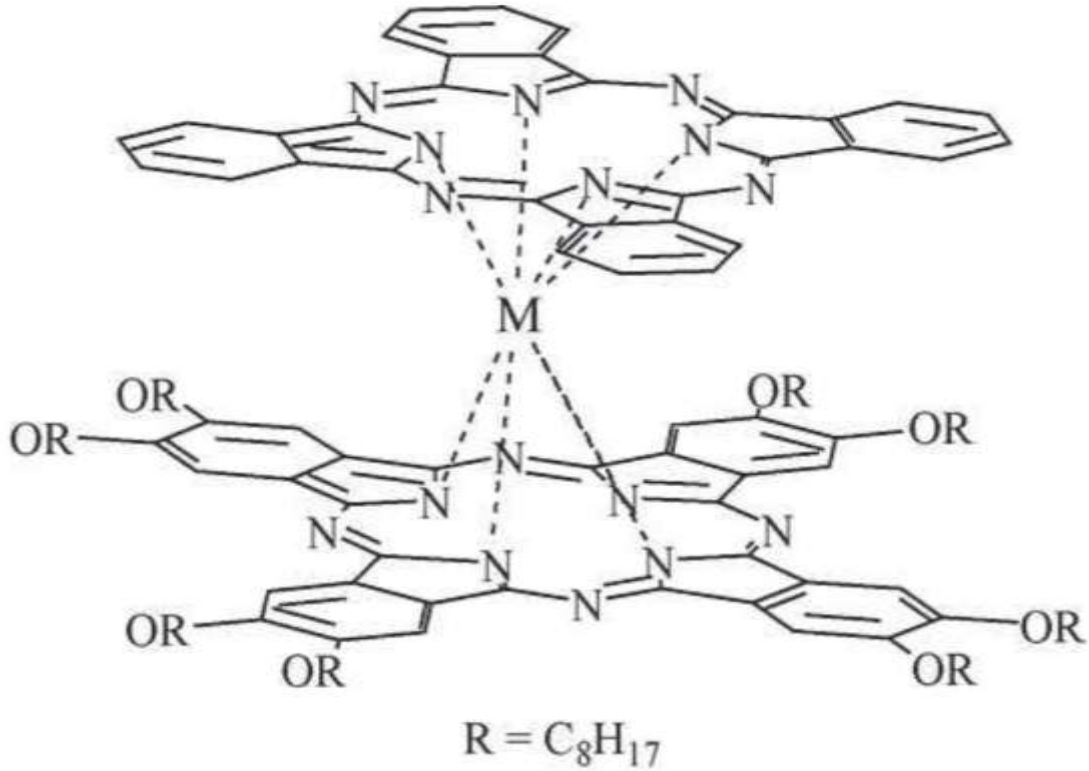
Başlangıç maddeleri ve şartlar:

- i. Aseton, 0 °C
- ii. Lityum bis (trimetilsilil) amit, tetrahidrofuran, -78 °C, sulu çalışma
- ii. Lityum, pentanol içerisinde reflüks ve ardından hidroliz,
- iii. Sulu çözelti içinde sodyum metabisulfit ile indirgeme,
- iv. Uygun alkil halojenurun aseton içinde reflüks edilmesi [16].

2.5.5. Sandviç ftalosiyanın sentezi (MPc₂)

Sandviç tipi ftalosiyanimler nadir bulunan çift katlı kompleksler şeklindedirler. Moleküler elektronik, opto-elektronik ve iyono-elektronik cihazlarda potansiyel uygulamaları için çalışılmıştır [46].

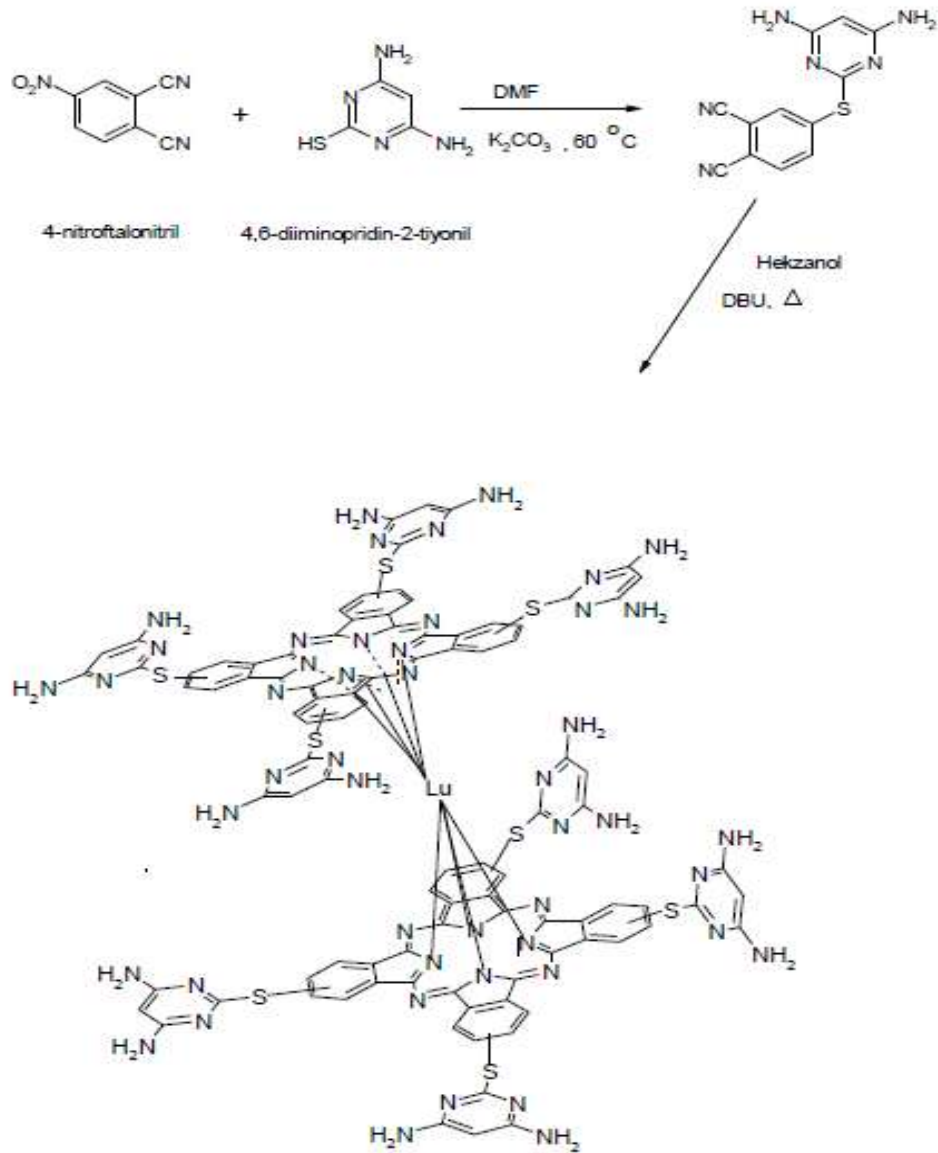
4-ftalonitril başlangıç maddesinin lantanit metali ile yönlendirme reaksiyonu yapılır. Bu reaksiyon kaynama noktası yüksek çözücülerde (1-kloronaftalen) lantanit tuzu ile ligandın geri soğutucu altında kaynatılması ile yapılır. Diğer yöntemse serbestftalosiyanınin amil alkol içinde potasyum amilat ile deprotonlanması sonucu oluşandıanyon lantanit tuzu ile Pc₂Ln kompleksini verir [42].



Şekil 2.23. Sandviç ftalosiyanın örneği

Çift katlı Lantanitlerden yapılan ftalosiyanimler ve özellikle Lutesyum türevleri yeni fonksiyonel materyal maddeler geliştirmek amacıyla yoğun araştırmaların objesi haline gelmişlerdir. Bu tür ftalosiyanimlerin büyük konjuge π sistemleri ile metaliyonları arasında yakın etkileşim vardır.

Bu konjuge sistemlerin kendileri arasında da güçlü etkileşimler oluşturması bir renk ranjı ile gelişmiş elektrokromizim ve gelişmiş içsel iletkenliğe sebep olur [47].



Şekil 2.24. Sandviç ftalosiyanın sentezi

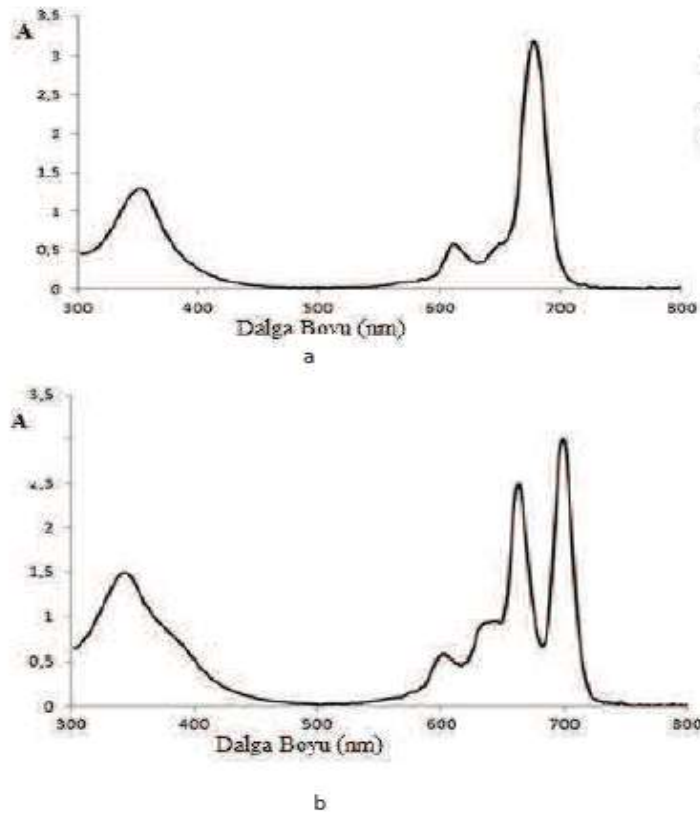
Şekil 2.24'te bir sandviç ftalosiyanın bileşiği sentezine örnek verilmiştir [48].

Yapılan bir çalışmada 4-nitroftalonitril DMF içerisinde, potasyum karbonat varlığında $60^\circ C$ 'de, 4,6-diiminopridin-2-tiyonil ile reaksiyona sokulmuş ve elde edilen bileşik ile bir sandviç Lu-ftalosiyanine geçilmiştir.

Sandviç ftalosiyanimler çoğunlukla elektrokromik ftalosiyanim malzemeler olarak çalışılmışlardır. Çok kullanılan organik solventlerde çözünür olmalarından dolayı, kromatografik saflaştırma ve sublimasyon ile istenen ftalosiyanimle birlikte diğer yan ürünleri de içerebilmektedir [49].

2.6. Ftalosiyanimlerin Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri

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



Şekil 2.25. a. Metalli ftalosiyanimin UV-vis b. Metallsiz ftalosiyanimin UV-vis

Metalli ftalosiyeninler ise aynı bölgede şiddetli tek bir bant verirler. Metalli ftalosiyeninlerde π - π^* geçişleri; çözücü konsantrisi ve polaritesine ilaveten metal iyonuna bağlı olarakta değişmektedir.

Genelde metalli ftalosiyeninlerin 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.

Ftalosiyeninlerin kütle spektrumlarından, moleküler iyonların kararlılığı ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde metal ftalosiyeninlerin 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 ftalosiyenin 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.

2.7. Ftalosiyeninlerin Manyetik Özellikler

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

Bazı paramanyetik metalli ftalosiyeninlerin 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.

β -CuPc'nin kristal yığınlarında tek boyutlu manyetik etkileşimler Lee ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Diklorometan kristallendirme çözücüsü olarak kullanıldığında elde edilmiş kristal şeklindeki ftalosiyanın sandviç komplekslerinde tek boyutlu ferromanyetik zincirler belirlenmiştir. Sodyum metali ile indirgenmiş ftalosiyaninler 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 [50].

2.8. Ftalosiyaninlerin Molekül Ağırlığı

Robertson, Linstead ve Dent, maksimum molekül ağırlığının tayininde, ftalosiyanın kristalinin hücre boyutlarını kullanmışlardır:

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, ya da 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. Sübstitüe olmayan ftalosiyenin molekül ağırlıkları (g/mol)

	Nikel Ftalosiyenin	Bakır Ftalosiyenin	Platin Ftalosiyenin
Minumum 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 ftalosiyeninlerin molekül ağırlıkları, çözücü olarak sülfürik asidin kullanıldığı kriyoskopik yöntemle tayin edilmiştir. Günümüzde sentezlenen çok farklı ftalosiyeninlerin molekül ağırlıklarının belirlenmesinde en etkili yöntem kütle spektroskopisidir [51].

2.9. Ftalosiyeninlerin Floresans Özellikleri

Merkez metal iyonunun türü porfirazin türevlerinin fotofiziksel özelliklerini etkilemektedir. Paramanyetik metal iyonu içeren ftalosiyeninler çok hızlı ışımaz deaktivasyon ve sistemler arası geçiş gösterir ve bu bileşikler floresans göstermezler, diamanyetik metal iyonu içeren ftalosiyeninler ise gösterirler. Bununla birlikte, floresans özelliği, halka büyüklüğünden de çok etkilenmektedir, merkez metal iyonu diamanyetik özellikte olan sübstitüe palladyum ftalosiyeninler de çok kısa floresans ömrü görülmüştür.

Birçok çalışmada, ftalosiyeninlerde violet emisyon gözlemediği belirtilmektedir. Bunun için değişik ftalosiyenin türevleri (ZnTSPc ve α -H₂Pc(OBu)₈) üzerinde çalışma yapılmış ve yalnızca Q bandın uzun dalga boyunda uyarıldığı zaman floresans gözlenmediğini fakat B bandında uyarıldığında görünür bölgede emisyon verdiği belirtilmiştir [52].

2.10. Ftalosiyeninleri Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüe olmamış ftalosiyeninlerle bunların metalli türevlerinde saflaştırma işlemi, süblimasyonla veya derişik sülfürük asitte ya da derişik nitrik asitte çözölüp süzüldükten sonra, buzlu suda çöktürme ile yapılmaktadır. Bu klasik saflaştırma yöntemlerinin uygulanabilirliği ftalosiyenin bileşiklerinin kuvvetli asitlere karşı olan dayanıklılığına ve yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldıklarında gösterdikleri karalılıklara bağlıdır. Süstitüe ftalosiyeninlerin aside karşı dayanıklılıkları azaldığı için sülfürük asitle saflaştırma genellikle önerilmez [53].

Ayrıca süstitüe ftalosiyeninler için süstitüe gruplar arasındaki olası dipol girişimlerden dolayı süblimasyon yöntemi uygun değildir. Öte yandan bazı ftalosiyeninler örneğin tetra-t-butil ftalosiyenin, 1,4,8,11,15,18,22,25-oktametoksiftalosiyenin ve 2,3-naftalosiyenin konsantre sülfat asidinde bozunmaktadır veya ftalosiyenin molekülündeki benzen halkaları sülfolanmaktadır ya da oktabenzo-2,3-naftalsiyeninato bakır (II) gibi bazı ftalosiyeninler konsantre sülfat asidinde çözünmemektedir [54].

Ftalosiyeninler için öngörölün saflaştırma yöntemleri aşağıda sıralanmıştır:

- a) Derişik H_2SO_4 'de çözdükten ve süzdükten sonra, soğuk suda veya buzlu sudayeniden çöktürme,
- b) Amino süstitüe ftalosiyeninleri konsantre hidroklorik asit ile suda çözünür hale getirip organik kirlilikleri ekstrakte ettikten sonra, seyreltik bazla çöktürme,
- c) Alümina üzerinden kolon kromatografisi ve sonrasında çözücünün uzaklaştırılması,
- d) Normal, flaş ya da vakum metotlarını kullanarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi yapıldıktan sonra çözücünün uzaklaştırılması,

e) Safsızlıkları uzaklaştırıp, saflaştırılmış ftalosiyanimleri elde etmek üzere çözünmeyen süstitüe ftalosiyanimleri çeşitli çözücülerle yıkama,

f) İnce tabaka kromatografisi (TLC),

g) Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC),

h) Süblimasyon yöntemi,

i) Jel-geçirgenlik yöntemi.

İyi çözünen ftalosiyanimler için en iyi saflaştırma yöntemi ekstraksiyon olarak önerilmektedir [53].

2.11. Ftalosiyanimlerin Uygulama Alanları

2.11.1. Boyama

Imperial Chemical Industries çalışanları ilk bulunuş yıllarında ftalosiyanimin çok üstün pigment özelliği olduğunun hemen farkına varmışlardır. Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari adıyla bakır ftalosiyanim ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfürik asitten yeniden çöktürmeyle küçük alfa-tipi tanecikler üretilerek CuPc pigmentinin parlaklığı arttırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat beta-tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyanimler kullanılmıştır.

Kısa süre sonra sülfolanmış ftalosiyanimler olarak suda çözünür boyalar, tekstil kullanımları için kalıcı boyalar bulunmuştur. Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyanimler tekstil dışında dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan taleplerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanim üretilmektedir.

2.11.2. Reaksiyon katalizleme

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

Üzerinde çok çalışılan heterojen katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrodların yerine MPc ile kaplanmış yüksek oriyantasyonlu pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır. Birçok MPc oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesini değil de hidrojen peroksit iki elektronlu indirgenmesini katalizler. Dört elektronlu indirgenme üzerine sürdürülen çalışmaların birinde periferal olarak süstitüentleri bulunan bazı CoPc ve FePc türevlerinin etkili olduğu bulunmuştur.

Metalli ftalosiyaninler suyun faydalı bir yakıt olan hidrojene indirgenmesinde fotohissediciler olarak da önerilmektedir.

Ftalosiyaninler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizlerler. Uygun metalli ftalosiyaninlerle kompleks yapıldığında oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalama reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal FePc ya da CoPc'ler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere MPc bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içinde hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir çünkü metalli ftalosiyaninin kendi kendine yükseltgenmesi olmaz.

CoPc'li karbon elektrotlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbon monoksite daha sonra da karbon monoksitin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, SnPc ile kükürt dioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-t-SO₃H kullanarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır.

2.11.3. Analiz

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

2.11.4. Kromatografik ayırma

Aromatik bileşikler ftalosiyanın üzerinde çok iyi şekilde adsorplanırlar. Bu özellikten yararlanarak silikajelin ftalosiyanınla kaplanmasıyla oluşturulan sabit faz üzerinde aromatik bileşikler kromatografi yöntemiyle ayrılabilirler.

2.11.5. Nükleer kimya

İyonlaştırıcı radyasyona karşı çok iyi derecede kararlı olduklarından ftalosiyanınların nükleer kimyada birçok kullanımı vardır. Metalli ftalosiyanınların nötronlarla ışınlanması sonucu merkez atomundan zenginleşmiş radyonükleoidler (⁶⁴Cu, ⁶⁰Co, ⁹⁹Mo gibi) üretilir. Oluşan nükleoidler ftalosiyanınla şelatlaşmaz ve karışım sülfürik asitte çözülüp suda çöktürme sonrası filtrelenerek geride kalan MPC'den ayrılır.

2.11.6. Fotodinamik terapi

Fotodinamik tedavi, tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırıcı bir yöntemdir. Bu yöntemde periferal sübtitüye ftalosiyanın kompleksleri ftohissedici olarak kullanılır. Ftohissedici maddenin tümörlü doku üzerine

yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımaktayken uyarıldığında oluşan singlet oksijen farklı yönlerde iki elektron bulundurur ve temel haldekenden daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü olur.

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

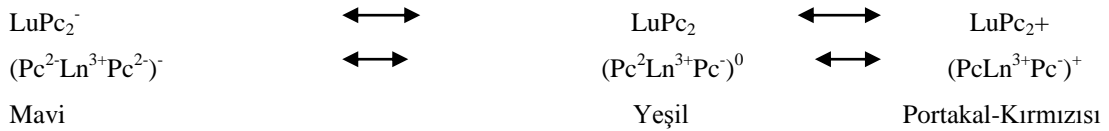
2.11.7. Elektrokromik görüntüleme

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

Ftalosiyanın türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında akıllı malzeme üretiminde kullanılırlar.

En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyanınlar nadir toprak metallerinin (lantanitler) bisftalosiyanınleridir. Bu komplekslerin direk sentezleriyle genel formülü LnPc_2 nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 olan nötral mavi bir ürün elde edilir. Nötral mavi ürün, LnPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgenme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]$ anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanit

bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanın halkasındaki π elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde özetlenebilir:



1934 yılında Kazuchika ve arkadaşlarının yaptığı bir uygulama lutesyumbisftalosiyanın türevlerinin elektrokromik özelliklerine çok güzel bir örnektir. Bu çalışmada lutesyumbis(oktakisalkil)ftalosiyanın türevinin diklormetan (CH_2Cl_2) içindeki çözeltisi iki cam elektrot arasında yerleştirilmiş ve elektrot olarak tetrabutylamonyumperklorat (TBAP) kullanılmıştır.

Belirlenmiş alanlara indirgen ve yükseltgen redoks potansiyeli uygulanarak renkli bir gül şekli elde edilmiştir nadir toprak metallerinin monoftalosiyanın kompleksleriyle yapılan elektrokimyasal çalışmalarda bisftalosiyanınlarla birlikte elektrokromik bileşikler olarak kullanabilecekleri görülmüştür.

2.11.8. Optik veri depolama

Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolaması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır. Çok iyi kimyasal karalılıkları ve ucuz yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanınlar, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine sürekli optik veri depolamasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce bir film haline getirilen ftalosiyanın malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir.

2.11.9. Kimyasal sensör yapımı

Ftalosiyanimler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksitleri (NO) gibi gazlar ve organik çözücü buharlarını hissederler.

2.11.10. Diğer alanlar

Metalli ftalosiyanimler, moleküllerin birbirine paralel dizildikleri kristaller oluşturduklarında iyot gibi bir elemanla uygun depolama yapılırsa molekül metaller oluşur. Metalli ya da metallsiz ftalosiyanimler kullanılarak görünür ışığı tutup kızıl ötesi (IR) ışınları geçiren optik filtreler yapılır.

2.11.11. Gelecekteki alanlar

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

Detaylı ve karmaşık molekül modelleme programları artıkça istenilen yapıda ftalosiyanim türevlerini tasarlama olanağı da artacaktır. Tek kristal düzenli hatasız ftalosiyanim filmlerin yapılmasında yeni tekniklerin araştırılması sürecektir. Bu malzemeler özellikle anizotropik iletkenlik ve fotoiletkenlik çalışmalarında yararlı olacaktır.

Bir ftalosiyanim ile anorganik ya da moleküler yarı iletkenlerden oluşmuş kompozit malzemelerin özellikleri ve yapımının anlaşılması başarılı fotovoltaiik cihazların tasarımı için çok önemlidir. Değişken çok tabakalı yapılar gelecek için çok ilgi çekicidir. Moleküler yarı iletken olarak C₆₀ gibi son zamanlarda keşfedilen elektron çekici fullerenleri içeren kompozitler üzerine çok sayıda araştırma yapılmaktadır.

Bunda başka, ftalosiyenin malzemelerle nanometre boyutlarında metal ya da yarı iletken parçacıkların birleşimi ilginç optoelektronik etkiler verir. Çok yakın geçmişte elektronik parçalar büyük bir hızla küçülmüştür. Aynı hız sürerse gelecek yüzyılın ortalarında bilgisayar işlem parçaları bir ftalosiyenin molekülünden başka bir malzeme olmayacaktır.

2.12. Schiff Bazları

1864'te Hugo Schiff tarafından bir primer amin ve aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri oldukça geniş ölçüde ele alınmıştır [55].

Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması lazımdır. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur [56].

Schiff bazları $RCH=NR_1$ genel formülüyle de gösterilebilir. Aldehitlerin primer aminlerle tepkimeye girmesiyle meydana gelen N-sübstitüe iminler kararsızdır. Fakat azometin veya Schiff bazları denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan N-sübstitüe iminlerde çift bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğu için bu bileşikler rezonanstan dolayı kararlıdır. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha kararlıdır [57].

Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım alanları oldukça geniştir. Yakın zamanda yapılan araştırmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu Mn ve Ru şelatlarının özel koşullar altında suyun fotolizini katalizlediği, Fe(II) iyonunun Schiff bazı şelatları katalizör olarak katodik oksijen indirgenmesinde başarılı bir şekilde kullanılabileceği tespit edilmiştir [58].

2.12.1. Schiff bazların özellikleri

Schiff bazları, aldehit veya ketonların bir primer aminle verdiği kondenzasyon ürünleridir. Aşağıdaki gibi genel olarak gösterilen kondenzasyon sonucu meydana gelen karbon-azot çifte bağına (C=N) azometin veya imin bağı adı verilir (şekil 2.26) [55].



Şekil 2.26. İmin bağı oluşumu

(R: alkil veya aril, Z: Alkil, aril ve hidroksil dışındaki moleküller)

Schiff bazlar ilk defa 1860'ta Alman kimyacı Hugo Schiff tarafından elde edilmiştir [55]. Ligand olarak ise 1930'larda Pfeiffer tarafından kullanılmıştır [59].

Günümüzde Schiff bazların koordinasyon bileşikleri birçok araştırmaya konu olmuştur. Aldehit ve aminlerin çeşitliliğinin fazla olması çok sayıda schiff bazının elde edilebileceğini göstermektedir. Schiff bazlarındaki imin azotunun bazlığı üzerine aldehit ve amin bileşeninde bulunan çeşitli süstitüentlerin etkisinin olduğu bilinmekte olup bu konuda birçok çalışma yapılmıştır [60;61].

Ligandların özelliklerinin değişmesi süstitüentlerin Schiff bazındaki azotun bazlığını değiştirmesinin bir sonucudur. Bu nedenle Schiff bazlarının metal komplekslerinin kararlılıkları da içerdikleri süstitüentlerden etkilenir. Schiff bazları ve metal komplekslerinin çeşitli kalitatif ve kantitatif tayinlerde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, sanayinde, ilaç, boya endüstrisinde ve plastik sanayinde kullanımının yaygınlaşması, biyokimyasal aktiviteleri yüzünden büyük ilgi çekmesi ve özellikle son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek pek çok schiff bazının sentezlenmesi bu maddelerle ilgili çalışmaların önemini daha da artırmıştır [62].

Schiff bazları genellikle katıdır. Bu özellikleri sayesinde boya endüstrisinde de oldukça fazla kullanılabilir. Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla öneme sahip maddelerdir. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu, antitümör etkisi gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır [63].

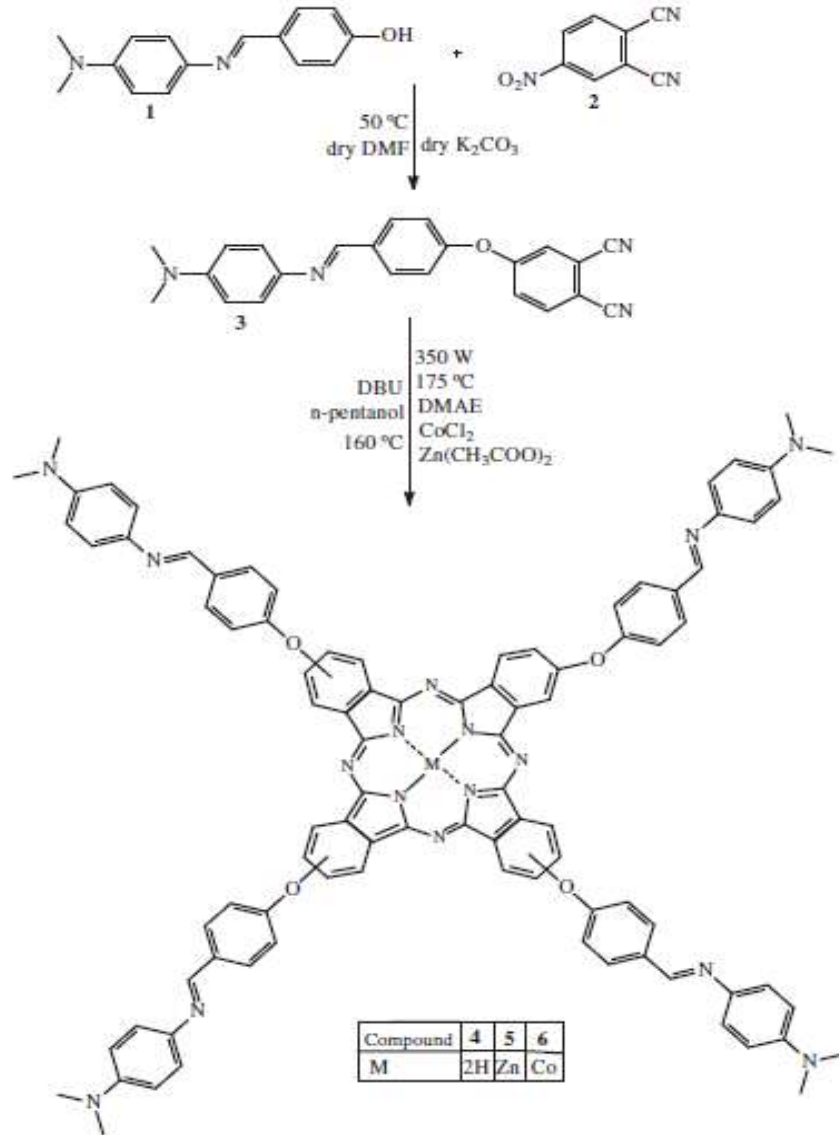
Schiff bazlarının farklı kullanım alanlarına yönelik çalışmalar bulunmaktadır. Schiff bazları ile sentetik polimerlerin vulkanize edilerek dayanıklılığının değiştiği tesbit edilmiştir [64]. Çeşitli azometin metal kompleksleri pigment olarak kullanılmaktadır [65].

Selüloz triasetat filmlerinin ışığa karşı dayanıklılığını poliazometinlerin artırdığı gözlenmiştir [66]. Sülfonamidli bazı schiff bazlarının antibakteriyal aktivitelerinin incelenmiştir [67]. Bazı aromatik diaminlerle 2-klorobenzotiazol'un verdiği schiff bazlarının sarıdan siyaha kadar değişen çeşitli plastik pigmentlerin yapımında kullanılmıştır [68].

Bimetalik kompleksler biyolojik sistemlerde önemli bir katalitik rol oynamakta ve enzimlerin aktifleşmesini sağlamaktadır. Bu tür komplekslerde iki metal merkezi arasında ilişkiyi oksijen atomunun köprü oluşturması sağlamıştır. Alkoksit veya fenoksit köprüleri, kompleksler de avantajlıdır ve bu köprüler büyük, çok dişli ligandlarla birleşebilmesi ile iki metal merkezinin çözünürlüğünü engellemektedir. Schiff Baz ligandlarının bir tür fenol-köprülü sınıfında olduğunu ve çok dişli ligandların, makrosiklik olmayan formları da her bir metal için, üç şelatlaşmış koordinasyon pozisyonunu vermekte olduğunu açıklanmıştır [69].

2.13. Tez Çalışmasının Literatürdeki Yeri

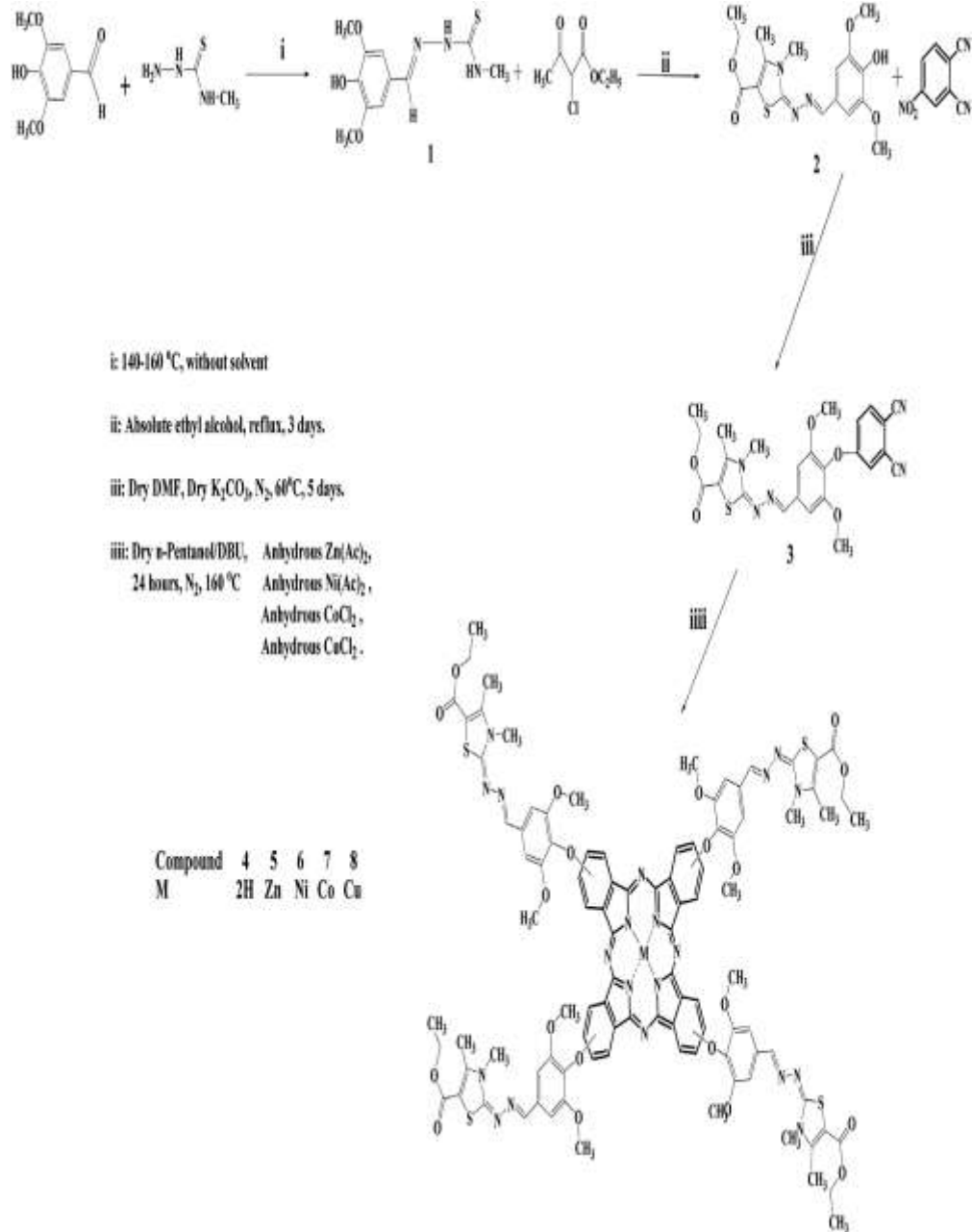
Tez çalışma konusu ile literatürde bulunan benzer çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.



Şekil 2.27. Schiff bazlı metallsiz ve metalli ftalosiyenin

4-((E)-{[4-(Dimetilamino)fenil]imino}metil)fenol (1) ile 4-nitroftalonitril (2) kuru DMF ve kuru K₂CO₃ 50°C'de ısıtılmasıyla 4-[4-((E)-{[4-(Dimetilamino)fenil] imino}metil)fenoksi]ftalonitril (3) elde edilmiştir. Daha sonra ele geçen bu madde

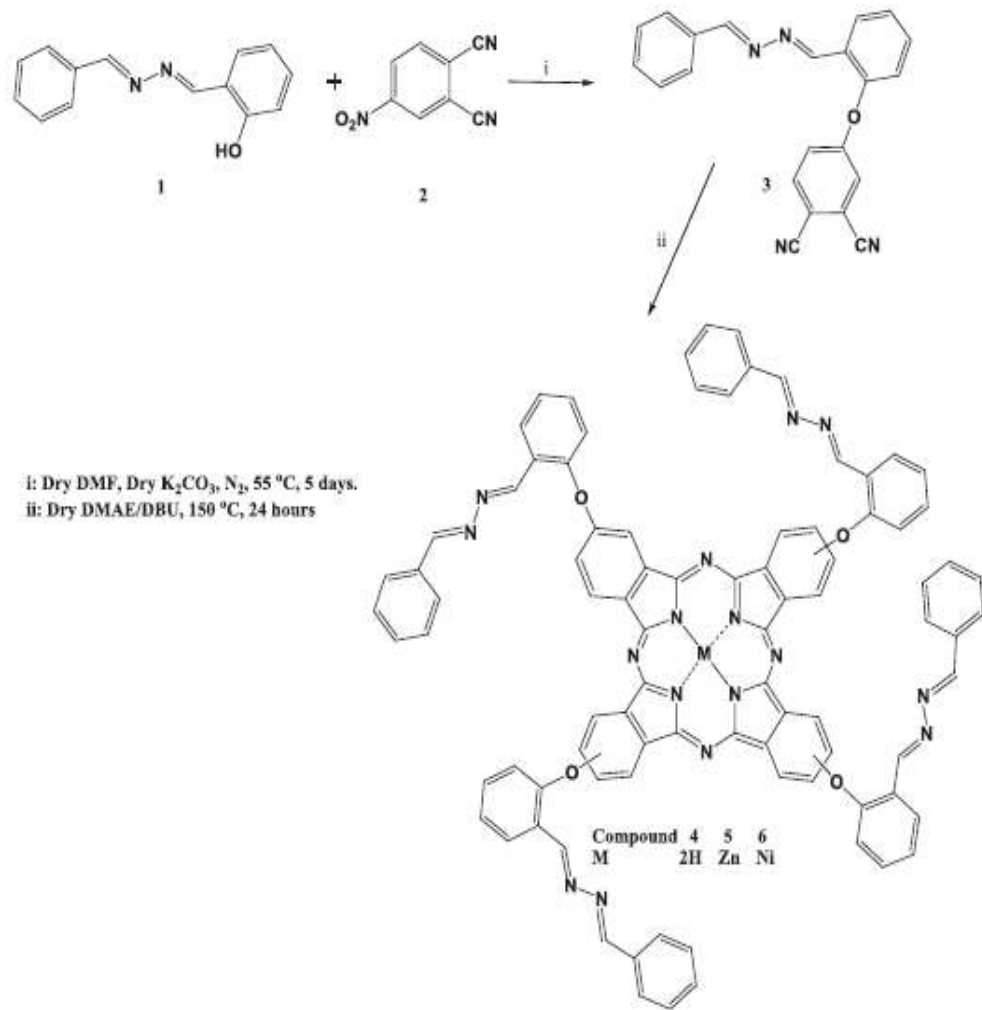
uygun sıcaklıkta DBU, n-pentanol ve metal tuzları ile karışması sonucu schiff bazlı ftalosiyanın elde edilmiştir (Şekil 2.27) [70].



Şekil 2.28. Schiff bazlı metalli ve metallsiz ftalosiyanın

Syringaldehide ve 4-metil-3-tiyosemikarbazid 140-160°C'de üç saat boyunca solventsiz ısıtılmasıyla (E)-2-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksibenzilidin)-N-metilhidrazin carbotiyamid (1) oluşur. Sonra bileşik (1) ile etil-2-kloroasetoasetat refuze

edilmesiyle (E)-Etil-2-((E)-(4-hidroksi-3,5-dimetoksi benziliden) hidrazono)-3,4-dimetil-2,3-dihidro-tiyazol-5-karboksilat (**2**) meydana gelir. Daha sonra bileşik (**2**) ile 4-nitroftalonitril kuru DMF ve kuru K_2CO_3 uygun miktarlarda $60^\circ C$ beş gün boyunca ısıtılır oluşan (E)-Etil 2-((E)-(4-(3,4-disiyanofenoksi)-3,5-dimetoksibenziliden)hidrazono)-3,4-dimetil-2,3-dihidro-tiyazole-5-karboksilat (**3**) bileşiği yani ligant ve bu ligantın kuru n-pentanol, DBU ve metal tuzlarla Şekil 2.28'deki schiff bazlı ftalosiyanın meydana gelir [71].



Şekil 2.29. Schiff bazlı metalli ve metalsiz ftalosiyanın

4-nitroftalonitril (**2**) ile bileşik (**1**) kuru DMF ve kuru K_2CO_3 ile uygun sıcaklıkta beş gün boyunca ısıtılarak 4-(2-((E)-[(2E)-(phenylmethylidene)hydrazono]methyl} phenoxy) phthalonitrile (**3**) ligantı oluşur. Bu (**3**) ligant ile N,N-dimetilaminoetanol

(DMAE) ve DBU uygun sıcaklıkta 24 saat boyunca ısıtıldığı zaman şekil 2.29'da ki ftalosiyanın bileşimi meydana gelir [72].

BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Metanol, dietil eter, hegzan, etil asetat, etil alkol, aseton, DMF (Dimetilformamid), THF (Tetrahidrofuran), potasyum karbonat, sodyum sülfat, çinko asetat, kobalt klorür, kurşun asetat, silikajel, kloroform, glasiyel asetik asit, kinolin, etilen glikol, petrol eteri, 1,2 dikloro-4,5 disiyanobenzen, 1-hidroksi-2-naftaldehid.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Infrared spektroskopi : ANTI UNICOM-Mattson 1000

Ultraviyole-visible spektroskopisi : UNICOM UV-2

MASS : Voyager- DETA PRO Maldi-Tof Spektrometer

¹H-NMR : Bruker 300

¹³C-NMR : Bruker 3500

3.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

3.2.1. 4,5-bis(2'-aminofenil sülfanil)-1,2-disiyanobenzen (1a)'nın sentezi

2-aminobenzentiyol maddesinden (0.64 g, 5.076 mmol) ve 1,2 dikloro-4,5 disiyanobenzen (0.5 g, 2.53 mmol) 60 ml THF içinde çözüldü azot gazı altında 20 dakika boyunca karıştırıldı. Sonra susuz K₂CO₃ (2.8 g, 20.28 mmol) 30 dakika içinde azar azar ilave edildi. Bu reaksiyon azot atmosferi altında 60°C'de 24 saat boyunca karıştırıldı. Karışımdan inorganik kirlilikleri uzaklaştırmak için 100 ml su ilave edildi. Sulu faz kloroformla (HCCl₃) ekstrakte edildi. Bu ekstrakteler %5'lik Na₃CO

(sodyum karbonat) ile muamele edildi. Daha sonra susuz sodyum sülfat üzerinde kurutuldu. Sarı ürün (ligant) kolonda saflaştırıldı.

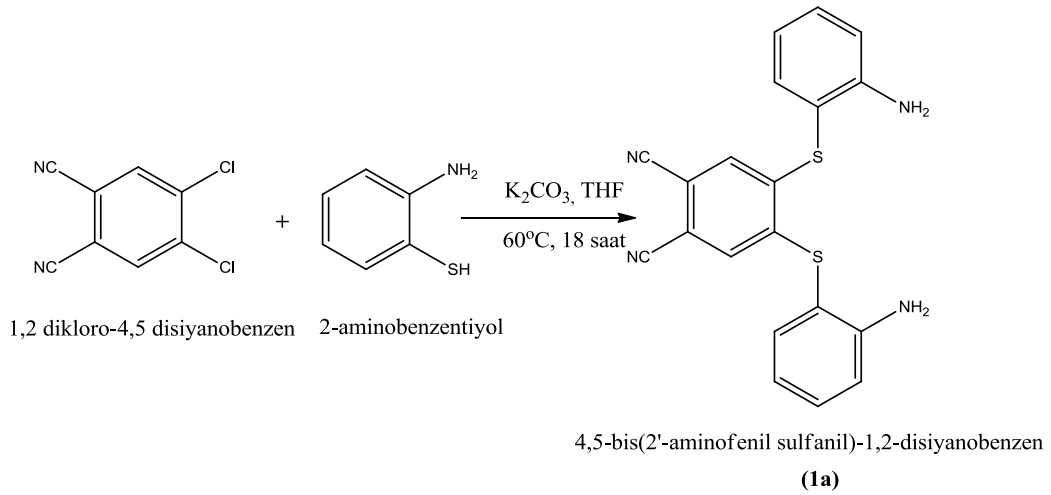
Verim=%73 (0.7g)

E.N>200°C

MA(C₂₀H₁₄N₄S₂)=374.48 g/mol

Tablo 3.1. (1a)'ya ait elemental analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N	S
Teorik	64,15	3,77	14,96	17,12
Deneysel	63,98	3,57	14,1	16,54



Şekil 3.1. (1a) maddesinin sentezi [73]

3.2.2. 4,5-bis(2-((Z)-(3-hidroksinaftalen-2yl)metileneamino)feniltiyo)ftalonitril (2a)'nın sentezi

(1a) maddesinden 0,2 g (0,534 mmol) alınarak 40 ml THF içerisinde çözüldü. Sonra 1-hidroksi-2-naftaldehid maddesinden 0,19 g (1.12 mmol) alınarak 10 ml THF içerisinde çözümlenerek ve bir damla glasiyel asetik asit ilave edilip (1a) maddesi üzerine yavaş yavaş damlatıldı. Bu reaksiyon 60°C'de N₂ gazı atmosferi altında 10 saat boyunca devam ettirildi. Reaksiyon sonunda çözücüler uzaklaştırıldı ve geri

kalan madde kloroform (CHCl₃)'da çözüldü ve reaksiyona girmemiş olanlar uzaklaştırıldı. Ele geçen sarı madde silikajel üzerinden kolonla saflaştırıldı.

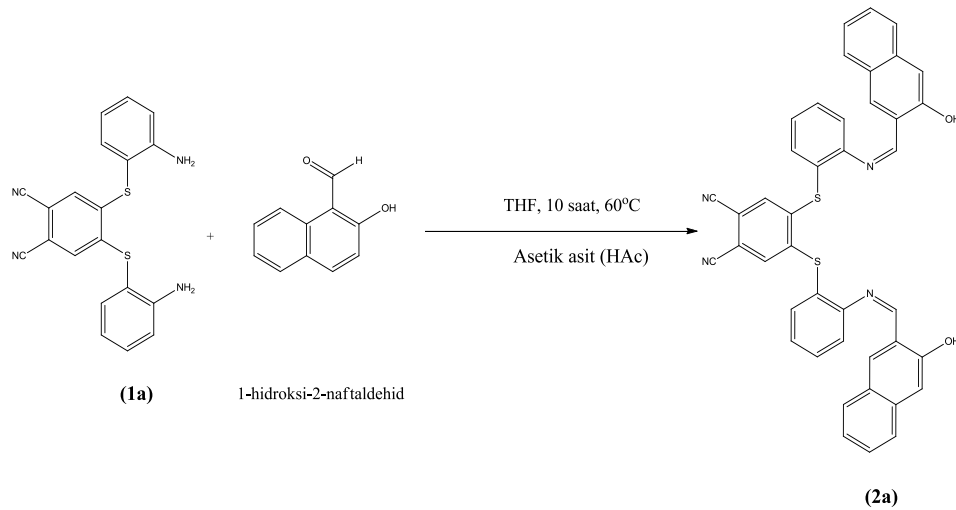
Verim=% 21 (0,08 g)

E.N>200°C

MA(C₄₂H₂₆N₄O₂S₂)=682,81 g/mol

Tablo 3.2. (2a)'ya ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N	O	S
Teorik	73,88	3,84	8,21	4,69	9,39
Deneysel	72,9	3,52	8,15	4,22	8,87



Şekil 3.2. (2a) maddesinin sentezi

3.2.3. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-4,5-bis(2-aminofeniltiyo)çinko(II)ftalosiyenin (3a)'nın sentezi

0.2 g (0.534 mmol) (1a), susuz çinko asetat (Zn(CH₃COO)₂ 0.0245 g (0.70 mmol) ve kinolin (0.70 ml) ile reaksiyon tüpünde azot atmosferi altında 180-190°C'de 2 saat boyunca ısıtılarak karıştırıldı. Reaksiyon daha sonra 195-205°C'de 4 saat boyunca devam edildi. Soğutuldu ve çöktürmek için metanol eklendi. Oluşan yeşil renkli madde süzülerek bir kaç defa metanolla yıkandı. Diğer safsızlıkları gidermek için

aseton, dietil eter ve etil asetat ile bir kaç defa yıkandı. Yeşil ürün 100:1 oranında kloroform-DMF çözücüsüyle silikajel üzerinden kolonla saflaştırıldı [73].

Verim: %19.19 (0.04 g)

E.N>200°C

MA(C₈₀H₅₆N₁₆S₈Zn):1563,31 g/mol

Tablo 3.3. (3a)'ya ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N	S
Teorik	61,46	3,61	14,34	16,41
Deneysel	59,10	3,10	13,70	15,40

3.2.4. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-4,5-bis(2aminofeniltiyokobalt(II)ftalosiyanın (4a)'nın sentezi

0.250 g (0.668 mmol) (**1a**), susuz kobalt (II) klorür CoCl₂ 0.0219 g (0.169 mmol) ve susuz etilen glikol (13 ml) ile reaksiyon tüpünde azot atmosferi altında 190-200°C'de 8-9 saat boyunca ısıtılarak karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan yeşil ürünü çöktürmek için metanol ile hafif olarak ısıtıldı ve süzülde. Safsızlıkları gidermek için birkaç kere etil asetat ve dimetil eter ile yıkandı. Yeşil ürün 100:1 oranında kloroform-DMF çözücüsüyle silikajel üzerinden kolonla saflaştırıldı [73].

Verim : %11.55 (0.03 g)

E.N>200°C

MA(C₈₀H₅₆N₁₆S₈Co)= 1556.86 g/mol

Tablo 3.4. (4a)'ya ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N	S
Teorik	61,72	3,63	14,39	16,48
Deneysel	59,40	2,92	13,97	15,76

3.2.5. 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis-4,5-bis(2-aminofeniltiyo)kurşun(II) ftalosiyenin (5a)'nın sentezi

0.2 g (0.534 mmol) (**1a**), susuz kurşun (II) asetat ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) 0.012 g (0.153 mmol) ve kinolin (0.5 ml) ile reaksiyon tüpünde azot atmosferi altında 180-190°C'de 5 saat boyunca ısıtılarak karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında soğutuldu. Yeşil ürün etanol ile seyreltildi çöktürüldü ve süzüldü. Safsızlıkları gidermek için birkaç kere etil asetat ve dimetil eter ile yıkandı. Yeşil ürün 100:1 oranında kloroform-DMF çözücüsüyle silikajel üzerinden kolonla saflaştırıldı [73].

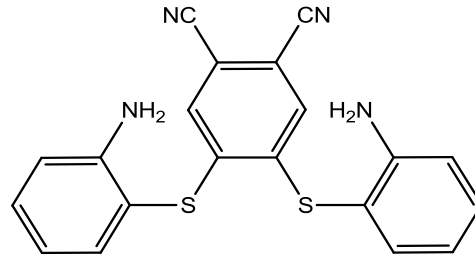
Verim : % 19.31 (0.04 g)

E.N>200°C

MA($\text{C}_{80}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{S}_8\text{Pb}$)=1705.13 g/mol

Tablo 3.5. (5a)'ya ait elementel analiz sonuçları

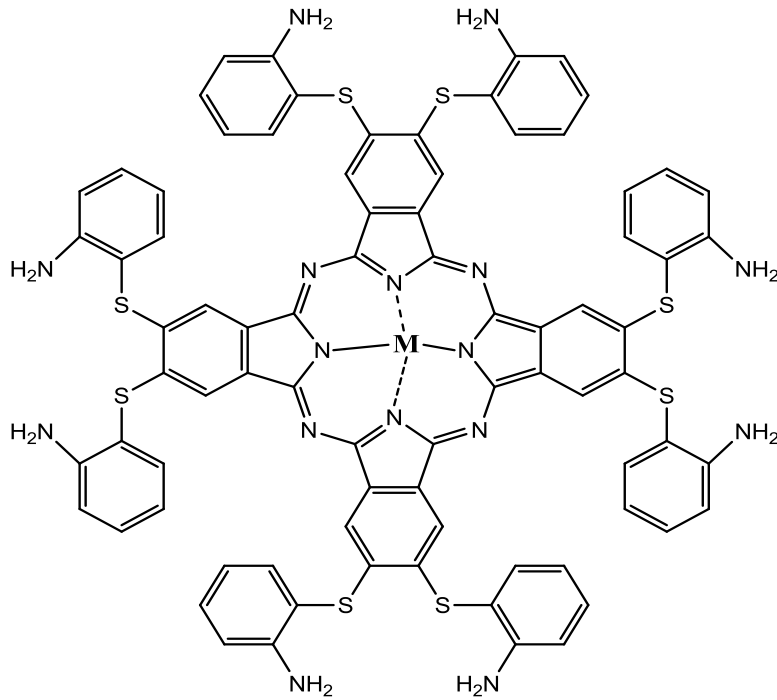
Elementel Analiz (%)	C	H	N	S
Teorik	56,35	3,31	13,14	15,04
DeneySEL	55,10	2,90	12,70	14,65



4,5-bis(2'-aminofenil sulfanil)-1,2-disiyanobenzen
(1a)



Etilen glikol (Co)
Kinolin (Pb,Zn)
180-205°C
N₂



M : Zn, Co,Pb

- 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis-4,5-bis(2-Aminofeniltiyo) Çinko(II) Ftalosiyenin (**3a**)
2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis-4,5-bis(2-Aminofeniltiyo) Kobalt(II) Ftalosiyenin (**4a**)
2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis-4,5-bis(2-Aminofeniltiyo) Kursun(II) Ftalosiyenin (**5a**)

Şekil 3.3. 3a, 4a ve 5a Ftalosiyenin molekülleri ve sentezleri [73].

3.3. Schiff Bazlı Ftalosiyanın Sentezi

3.3.1. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-{2-((Z)-(3-hidroksinaftalen 2yl)metilenamino)feniltiyo}}çinko (II) ftalosiyanın (6a)'nın sentezi

50 mg (0.03 mmol) (3a) 15 ml THF ile çözüldü ve üzerine 10 ml THF içinde çözülmüş olan 1-hidroksi-2-naftaldehid 41.28 mg (0.24 mmol) yavaş yavaş ilave edildi. Daha sonra 0.05 cm³ glasiyel asetik asit yavaşça eklendi ve 60°C'de 15 saat boyunca karıştırıldı. Solventin 1/10'u buharlaştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu. Yeşil üründen istenmeyen safsızlıkları gidermek için petrol eteri, hekzan ve asetonla bir kaç kere yıkandı ve kurutuldu.

Verim : %30 (27 mg)

E.N>200°C

MA(C₁₆₈H₁₀₄N₁₆O₈S₈Zn)=2796,66 g/mol

Tablo 3.6. (6a)'ya ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	72,15	3,75	8,01
Deneyisel	72,55	4,02	8,70

3.3.2. 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis{2-((Z)-(3-hidroksinaftalen-2yl)metilenamino)feniltiyo}}kobalt (II) ftalosiyanın (7a)'nın sentezi

70 mg (0.04 mmol) (4a) 15 ml THF ile çözüldü ve üzerine 10 ml THF içinde çözülmüş olan 1-hidroksi-2-naftaldehid 61.70 mg (0.32mmol) yavaş yavaş ilave edildi. Daha sonra 0.05 cm³ glasiyel asetik asit yavaşça eklendi ve 60°C'de 15 saat boyunca karıştırıldı. Solventin 1/10'u buharlaştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu. Yeşil üründen istenmeyen safsızlıkları gidermek için petrol eteri, hekzan ve asetonla bir kaç kere yıkandı ve kurutuldu.

Verim : %27 (34 mg)

E.N>200°C

MA(C₁₆₈H₁₀₄N₁₆O₈S₈Co)=2788,18 g/mol

Tablo 3.7. (7a)'ya ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	72,32	3,76	8,03
Deneysel	72,46	3,96	8,72

3.3.3. 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis{2-((Z)-(3-hidroksinaftalen-2yl)metilenamino)feniltiyo} kurşun (II) ftalosiyanın (8a)'nın Sentezi

50 mg (0.029 mmol) 4a 15 ml THF ile çözüldü ve üzerine 10 ml THF içinde çözülmüş olan 1-hidroksi-2-naftaldehid 39.94 mg (0.232 mmol) yavaş yavaş ilave edildi. Daha sonra 0.05 cm³ glasiyel asetik asit yavaşça eklendi ve 60°C de 15 saat boyunca karıştırıldı. Solventin 1/10'u buharlaştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu. Yeşil üründen istenmeyen safsızlıkları gidermek için petrol eteri, hekzan ve asetonla bir kaç kere yıkandı ve kurutuldu.

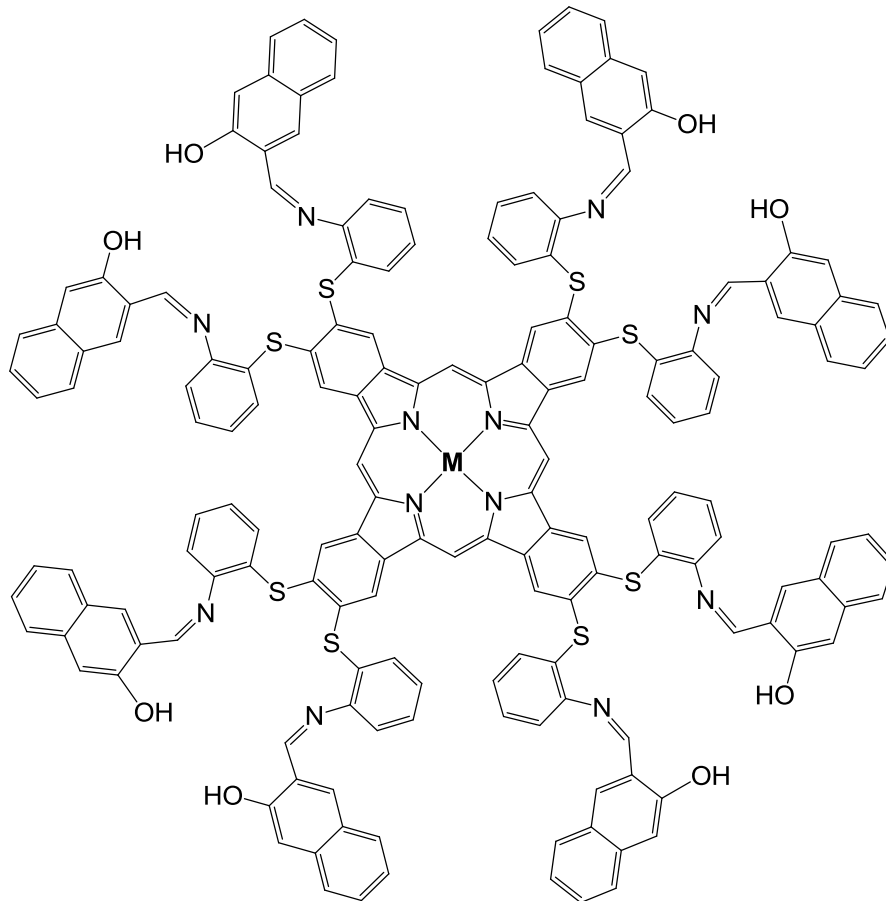
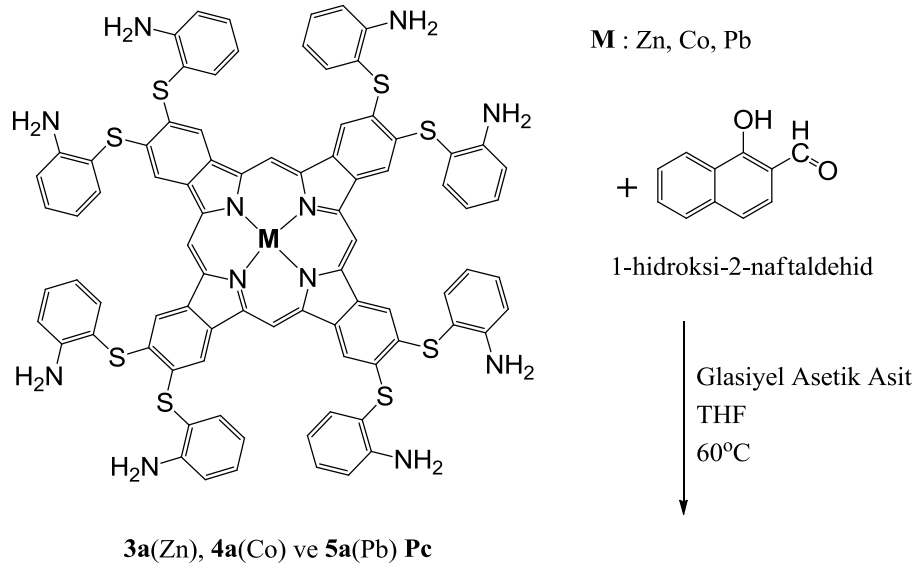
Verim : % 28 (23 mg)

E.N>200°C

MA(C₁₆₈H₁₀₄N₁₆O₈S₈Pb)=2938,45 g/mol

Tablo 3.8. (8a)'ya ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	68,67	3,57	7,63
Deneysel	69,36	3,96	7,42



Schiff Bazlı Çinko(II) Pc(**6a**)
Schiff Bazlı Kobalt II) Pc(**7a**)
Schiff Bazlı Kursorun (II) Pc(**8a**)

Şekil 3.4. 6a, 7a ve 8a schiff bazlı Pc molekülleri ve sentezleri

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

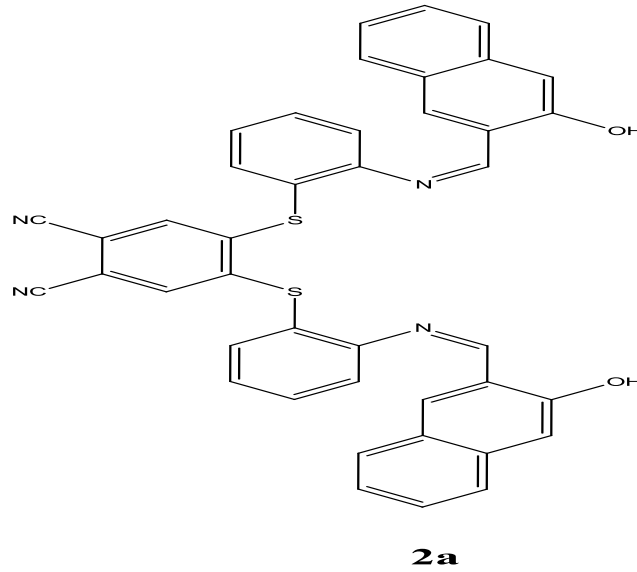
Anorganik kimyanın bir dalı olarak koordinasyon kimyası gittikçe gelişmektedir. Bu koordinasyon kimyasının bir üyesi olan ftalosiyanimler hem kullanım alanları bakımından hem de üzerinde yapılan yoğun çalışmalar onların ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Aslında tesadüfen keşfedilen bu bileşikler sahip oldukları yeşil ve mavi renklerinden dolayı oldukça ilgi çekmişlerdir. Daha sonra yapılan çalışmalar bunların kararlı ve yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı oldukları da saptanmıştır.

Ftalosiyanimler boyar madde, optik veri depolama, gaz sensör, foto dinamik terapi tedavilerinde ve lazer teknolojilerinde kullanılmaktadır.

Ftalosiyanimlerin sahip olduğu periferel ve nonperiferel konumlara farklı gruplar bağlanarak özellikleri değiştirilebilir veya ftalosiyanimlerin merkezdeki metal atomları değiştirilerek özellikleri farklılaştırılabilir.

Bu çalışmada schiff bazlı ftalosiyanim üç adımda gerçekleştirilmiştir. Bu adımın ilki 4,5-bis(2'-aminofenil sulfanil)-1,2-disiyanobenzen (**1a**) liganın sentezlenmesidir. Bu ligan çinko, kobalt ve kurşun tuzlarıyla reaksiyonundan MPc (M : Zn, Co, Pb) (**3a,4a,5a**) elde edildi. Bu MPc ile 1-hidroksi-2-naftaldehit (HNA)'nın reaksiyonundan schiff bazlı MPc (**6a, 7a, 8a**) elde edilmiştir.

Bu çalışmada başka bir ligan olan yaklaşık % 21 verimle 4,5-bis(2-((Z)-(3-hidroksinaftalen-2yl)metileneamino)feniltiyo)ftalonitril (**2a**) sentezlenmiştir. Bu ligan (**2a**) ait molekül yapısı şekil 4.1'de verilmiştir.

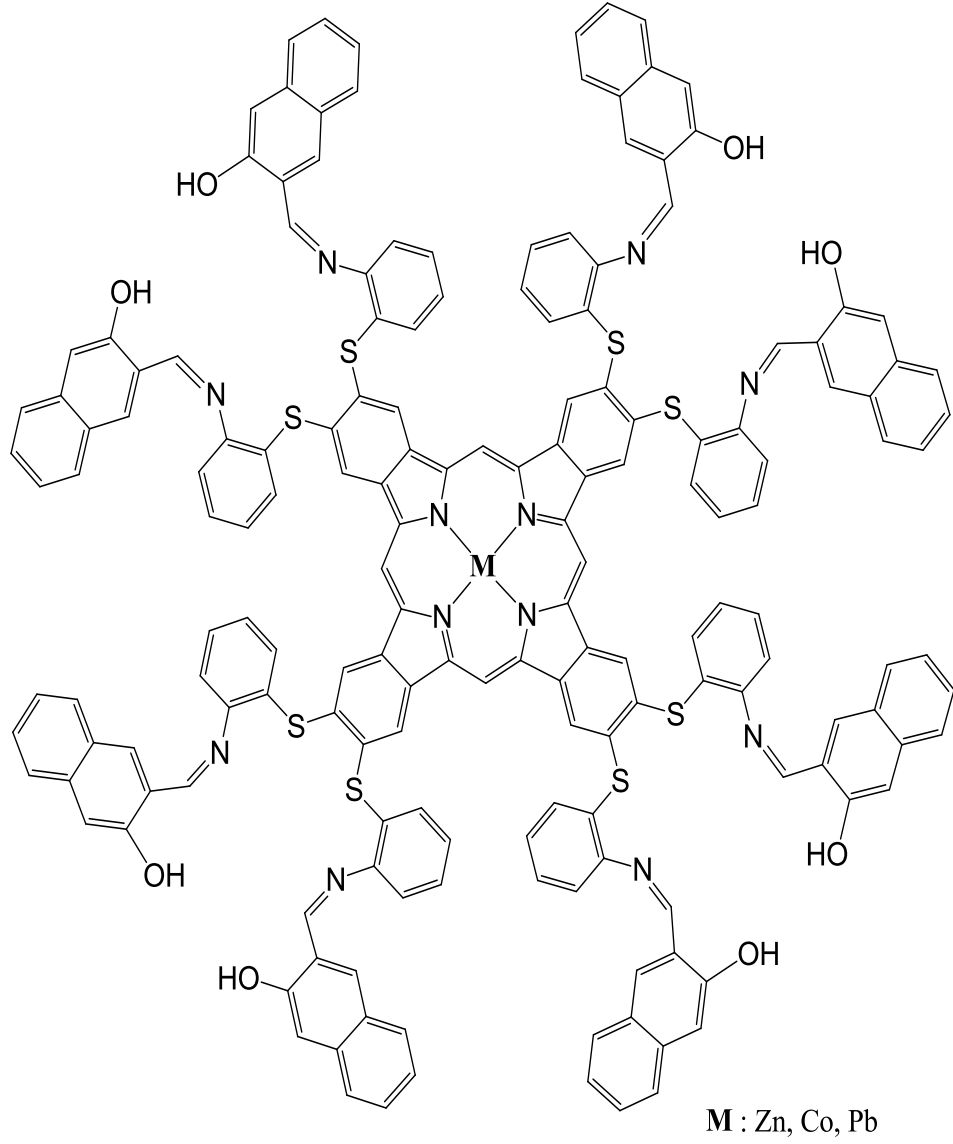


Şekil 4.1. (2a) ligantının molekül yapısı

(6a), (7a) ve (8a) ftalosiyanınlerin IR spektrumunda karakteristik schiff bazı gerilmeleri 1595, 1595, 1596 cm^{-1} bantlarında gözlenmiştir. Bu yoğun bant ligantın –C=N gerilme frekansından ileri gelmektedir ve bu schiff bazlı bileşiklerin belirgin özelliğidir. 1-hidroksi-2-naftaldehitteki –C=O absorpsiyon bandı (6a), (7a) ve (8a) IR spektrumunda kaybolması bu bileşiğin kondense olduğunu göstermektedir.

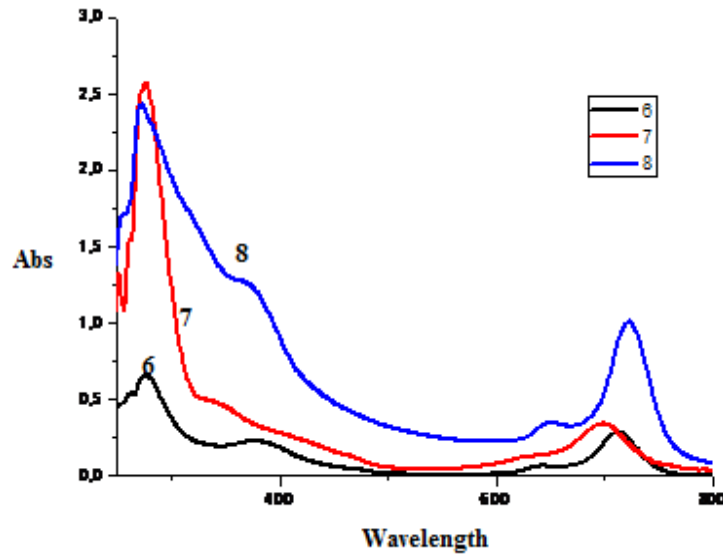
UV-vis. Spektrumunda Q bandı 650-700 nm civarında ftalosiyanın kompleksler için karakteristik bölgedir bu Pc halkasının HOMO'dan LUMO'ya π - π^* geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada sentezlenen schiff bazlı ftalosiyanın olan (6a), (7a) ve (8a) için Q bandını karakteristik pikleri THF içerisinde sırasıyla Q bandı 713, 700 ve 726 nm'de yoğun ve tek band olarak gözlenmiştir.

UV-vis spektrumunda Pc halkaları için B bandı 300-400 nm civarındadır. Bu da daha derin π - π^* geçişlerinde kaynaklanmaktadır. Sentezlemiş olan schiff bazlı ftalosiyanınlerin (6a), (7a) ve (8a) B bandları 280-310 nm civarında olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.2'de schiff bazlı ftalosiyanın molekülleri ve şekil 4.3'te THF içinde (6a), (7a) ve (8a) ftalosiyanınlerin UV-vis spektrumu birarada verilmiştir.



Schiff Bazlı Çinko(II) Pc(**6a**)
Schiff Bazlı Kobalt II) Pc(**7a**)
Schiff Bazlı Kursorun (II) Pc(**8a**)

Şekil 4.2. Sentezlenen schiff bazlı ftalosiyenin molekülleri

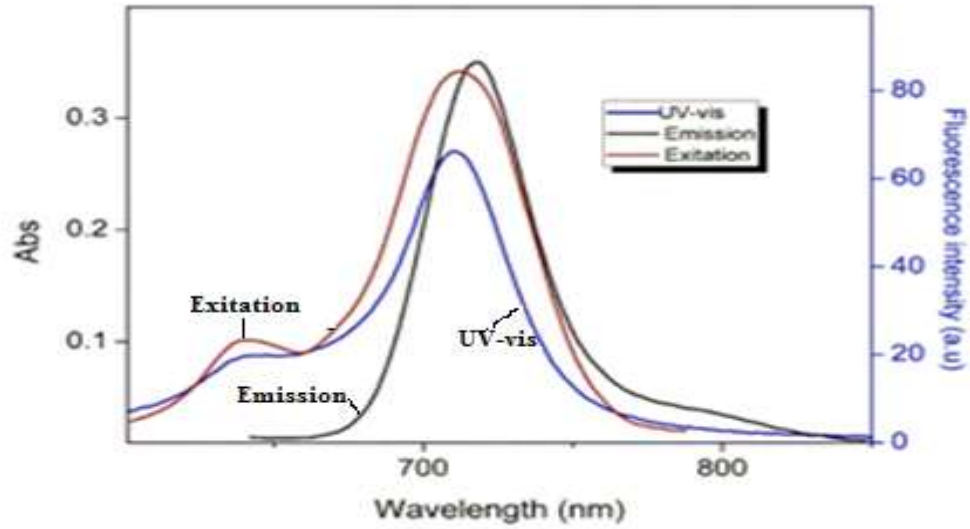


Şekil 4.3. 6a, 7a ve 8a THF içinde schiff bazlı Pc Uv-vis. spektrumu

Ayrıca bu çalışmada HNA (1-hidroksi-2-naftaldehit), SB (4,5-bis(2-((Z)-(3-hidroksinaftalen-2yl)metileneamino)feniltiyo) ftalonitril), AZnPc (**3a**) ve SBZnPc (**6a**) floresans özellikleride incelenmiştir.

SBZnPc (**6a**) maddesinin emisyon, absorpsiyon ve uyarılma özellikleri şekil 4.4'te verilmiştir. SBZnPc (**6a**) Maddesinin konsantrasyonlara bağlı olarak ve farklı çözücülerde floresansları incelenmiş olup şekil 4.6 ve şekil 4.7'deki veriler elde edilmiştir.

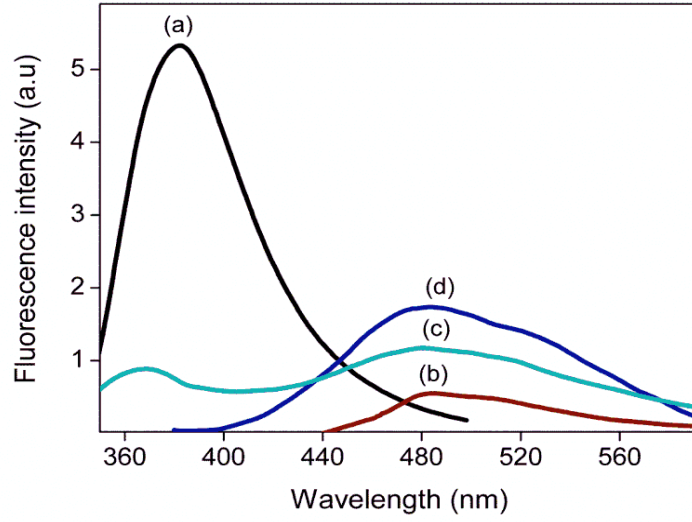
Şekil 4.4'te SBZnPc (**6a**) için Q bandı 600-750 nm arasında karakteristik bölgedir. Pc halkasının HOMO'dan LUMO'ya π - π^* geçişlerin olduğu göstermektedir. SBZnPc (**6a**) absorpsiyon ve uyarılma 705 nm emisyon ise 710 nm'de gözlenmiştir.



Şekil 4.4. THF içinde 10^{-5} M SBZnPc dalga boyu $\lambda_{ex}=630$ nm absorpsiyon (mavi), emisyon (siyah) uyarılma (kırmızı) spektrumları

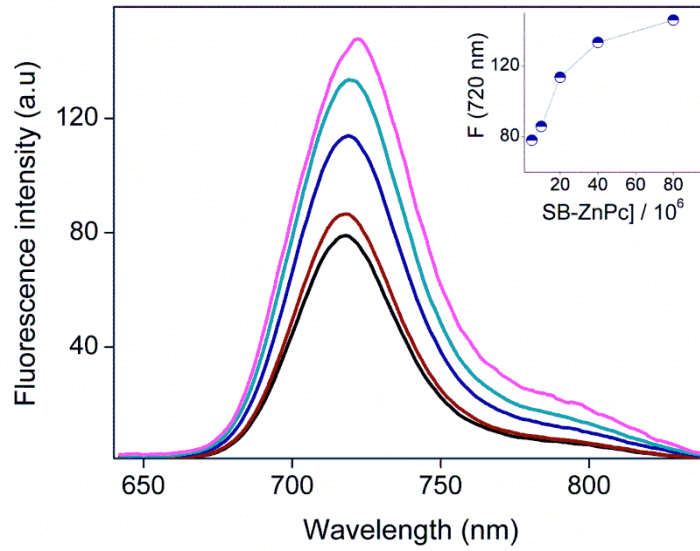
Şekil 4.5’de HNA, SB ligantın A-ZnPc ve SB-ZnPc THF içinde oda sıcaklığında uyarılmaları 350 nm gösterilmektedir. HNA emisyon spektrumu 370 nm’dedir. SB yapısı oluştuğu zaman maksimum pik uzun dalgaboyuna kaymaktadır.

Bu kırmızıya kayma SB’nin olması durumunda 110 nm iken SBZnPc olması durumunda ise 100 nm kayma gözlenmektedir. Maksimum emisyonunda bu kırmızıya kayma HOMO ile LUMO arasındaki band genişliğini azalttığı gözlenmektedir. Pc herhangi bir floresans emisyonu göstermediği için 480 nm’de gözlemlenen emisyonun neredeyse naftil grup-substituent Pc bağlanmasıyla oluşmuştur.

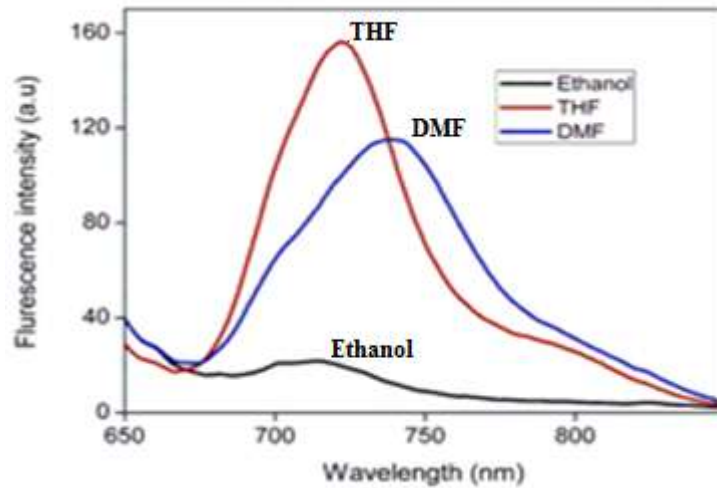


Şekil 4.5. 10^{-5} M HNA (a), SB (b), A-ZnPc (c) ve SB-ZnPc (d) THF içinde $\lambda_{ex}=350$ nm. floresans emisyon spektrumları

Şekil 4.6'da THF içinde SBZnPc (**6a**) konsantrasyonu artıkça kırmızıya kaydığı gözlenmiştir.



Şekil 4.6. SB-ZnPc (6a) THF'te derişimine bağlı olarak floresans emisyon spektrumları



Şekil 4.7. 10^{-5} M SB-ZnPc (6a) farklı çözücüdeki floresans spektrumları. $\lambda_{ex}=630$ nm

Şekil 4.7’de SBZnPc maksimum emisyonu çözücünün polaritesi artmasıyla kırmızıya kaydığı görülmüştür. Etanol gibi polar çözücüde geniş ve yayvan bir bant gözlenirken, THF içinde ise keskin maksimum bir pik gözlenmiştir. SBZnPc (6a)’nın etanoldeki düşük çözünürlüğü emisyon yoğunluğunun düştüğü görülmektedir. Bu da SBZnPc emisyon spektrumu dipol momenti ve dielektrik sabiti düşük çözücülerde maviye kaydığı görülmüştür.

4.1. 4,5-bis(2-((Z)-(3-hidroksinaftalen-2yl)metileneamino)feniltiyo)ftalonitril(2a)

IR (KBr): ν , cm^{-1} 3449(Ar-OH, br) 3061 (Ar-H, w.), 2227 (-CN), 1563 (-HC=N, s), 1478 (Ar-C=C), 1178, 889. $^1\text{HNMR}$ δ (d-DMSO): 9.85(s, 2H, CH=N), 7.20 (s, 2H, Ar-H orto to Ar-CN), 8.80-7.45 (multiplets, totally 12 H hydroxyl naphthalen), 7.40-6.80(multiplets, totally 8 H belongs to phenylthio), 5.80 (s, br, 2H deuterium exchangeable).FAB MS m/z : 683.35 ($M + H^+$), 529.86 ($M -L-H_2O$).

(2a) Maddesinin IR spektrumu Ek A.1 gösterilmiştir.

(2a) MaddesininNMR spektrumu Ek A.2 gösterilmiştir.

(2a) Maddesinin MASS spektrumu Ek A.3 gösterilmiştir.

4.2. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-2-((Z)-(3-hidroksinaftalen-2-yl)metilenamino) feniltiyo çinko (II) ftalosiyenin (6a)

IR (KBr): ν , cm^{-1} 3416(Ar-OH, br)3058 (Ar-H, w.), 1595 (-HC=N, s), 1463 (Ar-C=C), 1100, 863, 746. ^1H NMR δ (d-DMSO): 9.80(s, 8H, CH=N), 7.30 (s, 8H, Ar-H orto to Ar-CN), 8.87-7.45 (multiplets, totally 48 H hydroxyl naphthalen), 7.50-6.85(multiplets, totally 32 H belongs to phenylthio), 5.85 (s, br, 8H deuterium exchangeable). UV/Vis (DMF), λ_{max} (nm):713 (4.97), 640 (4.23), 376 (4.93); Anal. Calc. For $\text{C}_{168}\text{H}_{104}\text{N}_{16}\text{O}_8\text{S}_8\text{Zn}$ (2796,66g/mol): C, 72.15; H, 3.75; N, 8.01; Found: C, 72.55; H, 4.02; N, 8.70. MS (MALDI-TOF): m/z (100%) 2797,53 $[\text{M}+\text{H}]^+$

(6a) Maddesinin IR spektrumu Ek A.4 gösterilmiştir.

(6a) NMR spektrumu Ek A.5 gösterilmiştir.

(6a) MASS spektrumu Ek A.6 gösterilmiştir.

4.3. 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis{2-((Z)-(3-hidroksinaftalen-2 yl)metilenamino) feniltiyo}kobalt(II)ftalosiyenin (7a)

IR (KBr): ν , cm^{-1} 3424(Ar-OH, br)3067 (Ar-H, w.), 1595 (-HC=N, s), 1463 (Ar-C=C), 1100, 863, 746..UV/Vis (DMF), λ_{max} (nm):700 (4.97), 633 (4.23), 346 (4.93); Anal. Calc. For $\text{C}_{168}\text{H}_{104}\text{N}_{16}\text{O}_8\text{S}_8\text{Co}$ (2788,18g/mol): C, 72.32; H, 3.76; N, 8.03; Found: C, 72.46; H, 3.96; N, 8.72. MS (MALDI-TOF): m/z (100%) 2790,02 $[\text{M}+\text{H}]^+$

(7a) Maddesinin IR spektrumu Ek A.7 gösterilmiştir.

(7a) MASS spektrumu Ek A.8 gösterilmiştir.

4.4. 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis{2-((Z)-(3-hidroksinaftalen-2yl)metilenamino)feniltiyo} kurşun (II) ftalosiyenin (8a)

IR (KBr): ν , cm^{-1} 3436 (Ar-OH, br)3039 (Ar-H, w.), 1597 (-HC=N, s), 1474 (Ar-C=C), 1100, 863, 746, .UV/Vis (DMF), λ_{max} (nm):726 (4.97), 646 (4.23), 285 (4.93); Anal. Calc. for $\text{C}_{168}\text{H}_{104}\text{N}_{16}\text{O}_8\text{S}_8\text{Pb}$ (2938,45g/mol): C, 68.67; H, 3.57; N, 7.63; Found: C, 69.36; H, 3.96; N, 7.42. MS (MALDI-TOF): m/z (100%) 2939,02 [M+H]⁺

(8a) Maddesinin IR spektrumu Ek A.9 gösterilmiştir.

(8a) MASS spektrumu Ek A.10 gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Mosor, F. H., Thomas, A. L., The Phthalocvanines, Manufacture and Applications. CRC, Boca Raton, Florida, Vol. II, 1983.
- [2] Bekaroğlu, Ö., Review: Phthalocyanines Containing Macrocycles, Appl. Organometallic Chem., 10,605-622, 1996.
- [3] Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara K. ve Yamada A. Synthesis, 194, 1993.
- [4] Thompson, J. A., Murata, K., Miller, D. C., Stanton J. L., Broderick W. E., Hoffaman B. M. ve Ibers J.A. Inorganic Chemistry, 24:3 162, 1993.
- [5] Braun, A., Tcherniac, J. Über die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phtalamid, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 1907; 40:2709-2714.
- [6] De Diesbach, H., Von Der Weid, E. Quelques sels complex deso-dinitriles avec le cuivre la pyridine, Helvetica Chimica Acta, 10:886-887, 1927.
- [7] Gündüz, T. Koordinasyon kimyası, A.Ü.Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1994.
- [8] Smith, P. A. S. The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, W.A.Benjamin, Vol. II, Second. Ed, New York, 1966.
- [9] Dandridge, A. G., Drescher, H.A.E., Thomas, J. British Patent, No:322 dated 16.09.1929. Dyes., 1929.
- [10] Ziolo, R. F., Günther, W. H. H., Troup, J. M. Planar,pleated and saddle-shaped structures of the phthalocyanines dianion in two novel multidentate oxygen-donor complexes of dipotassium phthalocyanine, J.Am.Chem.Soc., 103(15):4629-4630, 1981.
- [11] Ziolo, R. F., Extine, M. New alkali metal phthalocynine (Pc) complexes. Structure of the quasi-multimacrocycle $K_2Pc(DMF)_4$ and the KPcK template, Inorg.Chem., 20(8):2709-2711, 1981.
- [12] Koray, A.R., Ahsen, V., Bekaroğlu Ö. Journal of The American Chemical Society, Chemical Communications, 127:932, 1986.
- [13] Wöhrle, D., Meyer, G., Wahi, B. Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemist an Physics, 181:2127, 1985.

- [14] Dulog, L., Gittinger, A. *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemistry and Physics*, 194:394, 1993.
- [15] Stillman, M. J., Thomson, A., Assignment of charge-transfer bands in some metal phthalocyanine-evidence for S:1 state of Iron (II) phthalocyanine in solution, *J.Chem.Soc.-Faraday Trans.*, 70(5):790-804, 1974.
- [16] Mckeown, N. B. *Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function*. Cambridge University Press: Cambridge, 1998.
- [17] Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J., Schmid, S., Synthesis and characterization of substituted (1,2-Naphthalocyanine) iron Compound and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, *J.Org.Chem.*, 56:3501-3509, 1991.
- [18] Kim, S. J., Matsumoto, M., Shigehara, K., Synthesis and electrical properties of one-dimensional octacyanometallophthalocyanine (M:Fe,Co), *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 41:36-144, 2000.
- [19] Kobayashi, N., Lever, A. B. P., Cation or solvent induced super molecular phthalocyanine formation: crown ethers substituted phthalocyanines. *J.Am. Chem. Soc.*, 109:7433-7441, 1987.
- [20] Lever, A. B. P. "The Phthalocyanines" *Adv. Inorg. Radiochem.*, 7, 30, 1965.
- [21] Turek, P.; Petit, P.; Simon, J.; Even, R.; Boudjema, B.; Gillaud, G.; Maitrot, M.: "A new series of molecular semiconductors - phthalocyanine radicals 2." *J.Am. Chem. Soc.*, 109, 5119-5122, 1987.
- [22] Terekhov, D. S., Nolan, K. J. M., McArthur, C. R., Leznoff, C. C., Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octa alkyl phthalocyanines and the effect of concentration and temperature on their ¹H-NMR spectra, *J.Org. Chem.*, 61:3034-3040, 1996.
- [23] Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertaş, M., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and characterization of metal-free and metal derivatives of a novel soluble crown ether containing phthalocyanines, *J.Chem.Soc. Dalton Trans*, 401-406, 1988.
- [24] Matsumoto, S., Matsuhama, K., Mizuguchi, J. *Acta Crystallographica Section C Crystall Structure Communication* β Metal-free phthalocyanine. Vol.55, Part 1, 1999.
- [25] Quia, L., Zhaia, J., Shena, Y., Guob, L., Mab, G., Liub, Y., Mib, J., Qianb, S. Preparation of A Novel Class of Phthalocyanine Containing Cross-Linked Polymers and Their Thin Films., *Thin Solid Films*, 471,96-99, 2005.
- [26] Saranavan, S., Mathai, C. J., Anantharaman, M. R., Venkatachalm. S., Prabhakarn. P. V. J. Dielectric and conductivity studies on tetrameric cobalt phthalocyanines, *Appl Polym Sci*. 91, 2529, 2004.

- [27] Wöhrle, D., Benters, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. ve Rai, T. B., Synthesis of Structurally Uniform Polymeric Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4, 491-497, 2000.
- [28] Ali, H., Van Lier, J. E. Metal complexes as photo- and radio sensitizers. *Chem.Rev.*, 2379-2450, 1999.
- [29] Zyskowski, C. D., Kennedy, V. O., Compounds in the series from boron subphthalocyanine to boron subphthalocyanine. *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 4:707-712, 2000.
- [30] Marks, T. J., Stojakovic, D. R. Large Metal-Ion Centered Template Reactions Chemical and Spectra Studies of The "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis(1-iminoisoindolate) Uranium(VI) and Its Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1695-1705, 1978.
- [31] Kennedy, B. J., Murray, K. S., Zwack, P. R., Homborg, H., Kalz, W. Spin states in iron (III) phthalocyanines studied by mössbauer magnetic susceptibility and ESR measurements. *Inorg. Chem.*, 25:2539-2545, 1986.
- [32] Hanack, M., Lang, M. "Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related Compounds", *Adv. Mater.*, 6 1, 819, 1994.
- [33] Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M., Hanack, M. in *Phthalocyanines: Properties and Applications: Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Eds., VCH: New York*, 4, 1-18, 1996.
- [34] Kimura, M., Nakada, K., Yamaguchi, Y., Hanabusa, K., Shirai, H., Kobayashi, N. Dendric Metallophthalocyanines: Synthesis and Characterization of A Zinc(II)Phthalocyanine[8]3-arborol, *J.Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1215-6, 1997.
- [35] Brevis, M., Clarkson, G. J., Godgard, V., Hellwell, M., Holder, A. M., Mckeown, N. B. Silicon Phthalocyanines with Axial Dendritic Substituents, *Angew. Chem. Int.Ed.*, 37, 1092-4, 1998.
- [36] Leznoff, C. C., Hall. T. W. *Tetrahedron Letters*.23:3023, 1982.
- [37] Leznoff, C. C., Lever, A. B. P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.1, New York, 1989.
- [38] Robertson, J. M., *J. Chem. Soc.*, 615, 1935 .
- [39] Sharp, J. H., Lardon, M. J. *Phys. Chem.*, 72: 3230, 1968.
- [40] Barret, P.A., Dent, C. E., Linstal, R. P. *Phthalocyanines Part VII., Phthalocyanine as a Co-ordinating Group. A General Investigation of The Metallic Derivatives*, *J.Chem. Soc.* 1719-1736, 1936.

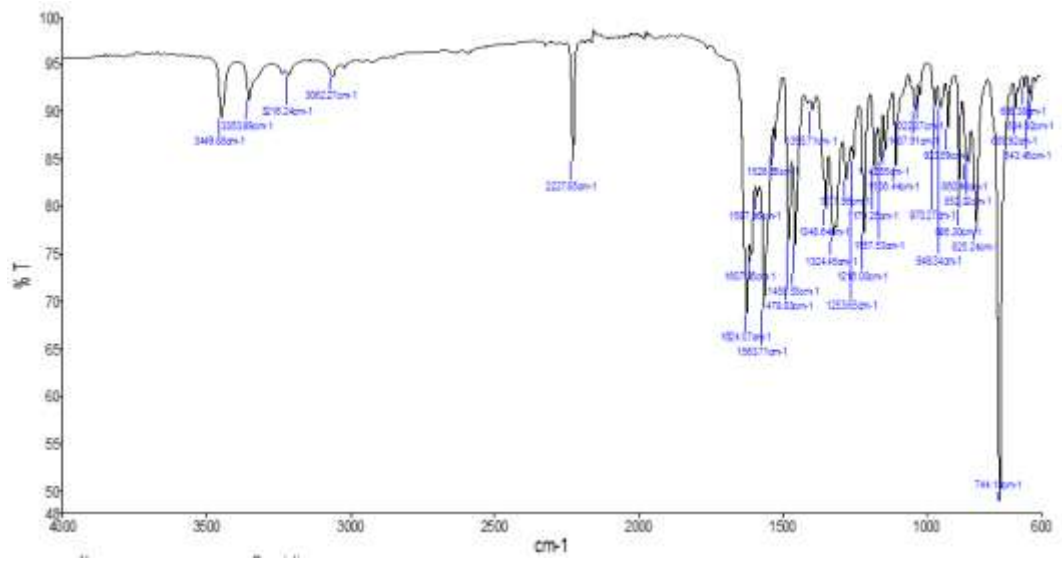
- [41] Gregory, P. High Tecnology Application of Organic Colorants, Part IV, pp.215-253, Plenum Press, New York, 1991.
- [42] Topal, T. Mikrodalga Enerjisi İle Yeni Ftalosiyanınların Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Shf 6, Gebze 2008.
- [43] Thompson, J. A., Murata, K., Miller, D. C., Stanton, J. L., Broderic, W.E., Hoffman, B. M., Ibers, J. A. Inorg. Chem. 32: 3546, 1993.
- [44] RSC Paperbacks Colour Chemistry CHRISTIE, R. M. Heriot-Watt University, Scottish Borders Campus, Galashiels, UK., 2001.
- [45] Moustafa, T. E. Y. "Synthesis and Characterization of Some New Phthalocyanines for Potential Industrial Applications", Doktora Tezi, Eberhard Karls Universitat Tübingen, Germany, 1-10. 2004.
- [46] Jiang, J., Kasuga, K., Arnold, D. P., Nalwa, H. S. Supramolecular Photo-sensitive and Electro-active Materials, Academic Press, New York, p. 113 2001.
- [47] Günsel, A. Oksijen Köprülü Fonksiyonel Ftalosiyanınların Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Shf.29, Mayıs 2008.
- [48] Yağlıoğlu Gül, H., Arslan, M., Abdurrahmanoğlu, Ş., Ünver, H., Elmali, A., Bekaroğlu, Ö. "The nonlinear refraction and nonlinear absorption in 4-(4,6 diaminopyrimidin-2-ylthio) substituted double-decker Lu(III) phthalocyanine" Journal of Physics and Chemistry of Solids 69, 161–167, 2008.
- [49] Sheng, N., Pei-Hua, Zhu., Chang-Oin, Ma., Jian-zhuang, Jiang. "The synthesis, spectroscopy, electrochemistry and photophysical Properties of novel, sandwich europium(III) complexes with a porphyrin ligand bearing four pyrenyl groups in meso-positions"Dyes and Pigments 81, 91-96, 2009.
- [50] Günsel, A. Oksijen Köprülü Fonksiyonel Ftalosiyanınların Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Shf.42, 2008.
- [51] Günsel, A. Oksijen Köprülü Fonksiyonel Ftalosiyanınların Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Shf.43-44, 2008.
- [52] Sielcken, O. E., Van Tilborg, M. M., Roks, M. F. M., Hendriks, R., Drenth, W., Nottle, R. M. J. "Sythesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits", J. Am. Chem. Soc., 109: 4261-4265, 1987.

- [53] Altunbaş, A. K. Periferel Konumda Oksa-Aza Grubu Taşıyan Metalli Ftalosiyenin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Shf.28, Ocak 2012.
- [54] Bozkurt Sarıışık, S. Lineer Ftalosiyenin Polimerlerinin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Shf.19, 2007.
- [55] Schiff, H. "Untersuchungen Über Salicinderivate", Ann. Chem. 150 197, 1869.
- [56] Patai, S. Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, Wiley, New York, 238-247., 1970.
- [57] Oskay, E. Organik Kimya, Hacettepe Ünivr. Yayınları, Ankara, A-42, 243., 1990.
- [58] Birbiçer, N. Suda Çözünebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyar Madde Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. S13.,1998.
- [59] Pfeifer. "Trecyclische orthokondesierte Nebenvaleenzringe". Ann. Chem. (492): 81.Philadelphia , 1977., 1932.
- [60] Kılıç, E., Gündüz, T. "Titrations in non-aqueous media. Part I. Determination of factors influencing the basicity of Schiff bases in nitrobenzene solvent" Analyst, III, 949, 1986.
- [61] Gündüz, T., Kılıç, E., Atakol, O., Köseoğlu, F., "Titrations in nonaqueous media. Part XVII. Potantionmetric Investigations of effects of several electron donating and withdrawing substituents on basicity of azomethine group of salicylideneaniline in nitrobenzene solvent", Analyst, 114, 475., 1989.
- [62] Marck, H. F. "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3, 468., 1980.
- [63] Burger, K. Organic Reagents in Metal Analysis. Pergamon Press, NewYork, 1973.
- [64] Bader, B. A. "Heterocyclic Organic Pigments for Plastics", Chem. Abst.,83, 1810.,1975.
- [65] Sul'din, A. V., Zalesov, V. S., Sribnaya, L. L., "Biological activity of some complexes of nitro compounds". Chem. Abst.,88, 131040, 1976.
- [66] Rothkopf, H. W., Woecherle, D. "Azomethine metal-komplex pigments". Chem. Abs. (88) 84852, 1978.

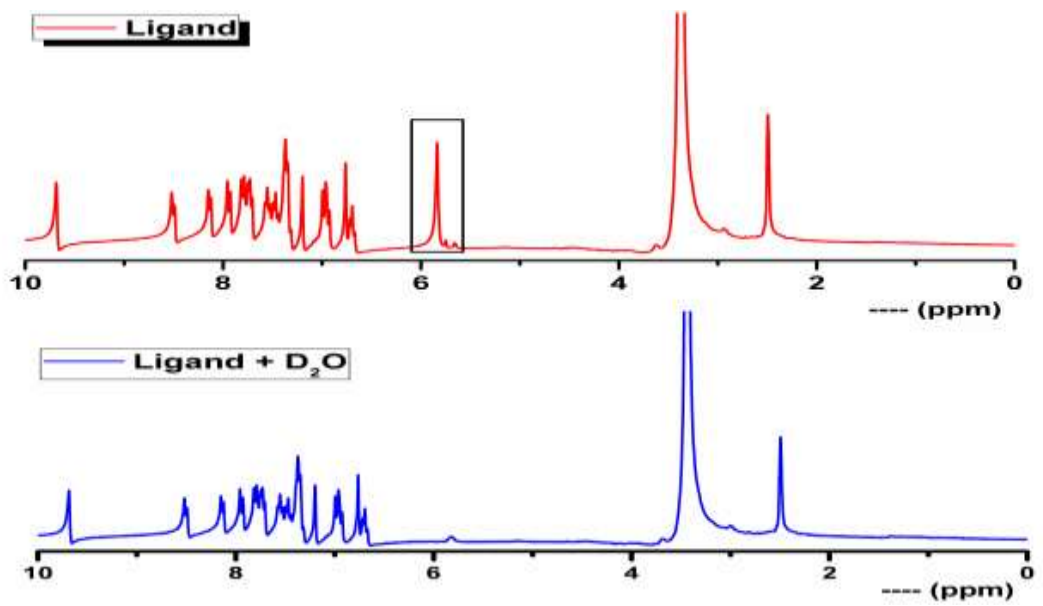
- [67] Studzinskii, O. P., Polyakov, Y. N., Ponomerava, R. P. "Use of polyazomethines for the photostabilization of cellulose triacetate", Chem. Abst. 112., 1984.
- [68] Csaszar, I., Marvay, I., Hrczeg, O. "Study of 5-Nitro-2-furaldehyde Derivatives, II.", Chem. Abst., 107, 7153., 1987.
- [69] Pilkington, N. H., Robson, R. Aust. J. Chem., 23, 11, 2225., 1970.
- [70] Acar, İ., Bayrak, R, Saka, E. T., Bıyıklıoğlu, Z., Kantekin, H. Novel metal-free, metallophthalocyanines and their quaternized derivatives: Synthesis, spectroscopic characterization and catalytic activity of cobalt phthalocyanine in 4-nitrophenol oxidation. 2012.
- [71] Dede, G., Bayrak, R., Er, M., Özkaya, A. R., Değirmencioğlu, İ. DBU-catalyzed condensation of metal free and metallophthalocyanines containing thiazole and azine moieties: Synthesis, characterization and electrochemical properties. 2013.
- [72] Bayrak, R., Dumludağ, F., Akçay., H. T., Değirmencioğlu, İ. Synthesis, characterization and electrical properties of peripherally tetra-aldazine substituted novel metal free phthalocyanine and its zinc(II) and nickel(II) complexes. 2012.
- [73] Kandaz, M., Bekaroğlu, O. Chem Ber. 1995.

EKLER

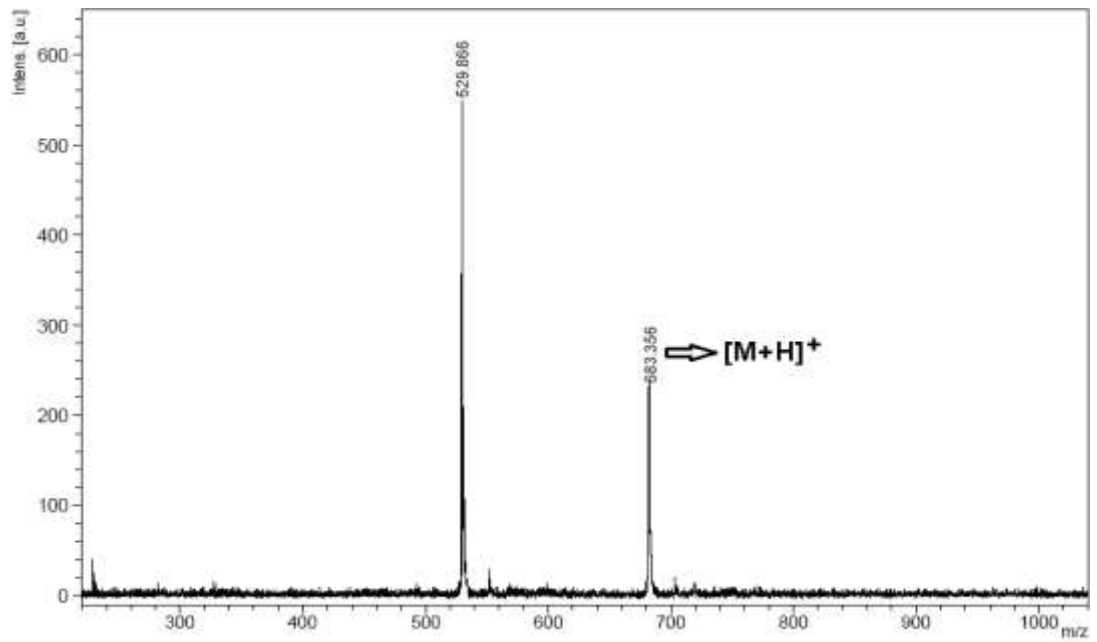
EK A :



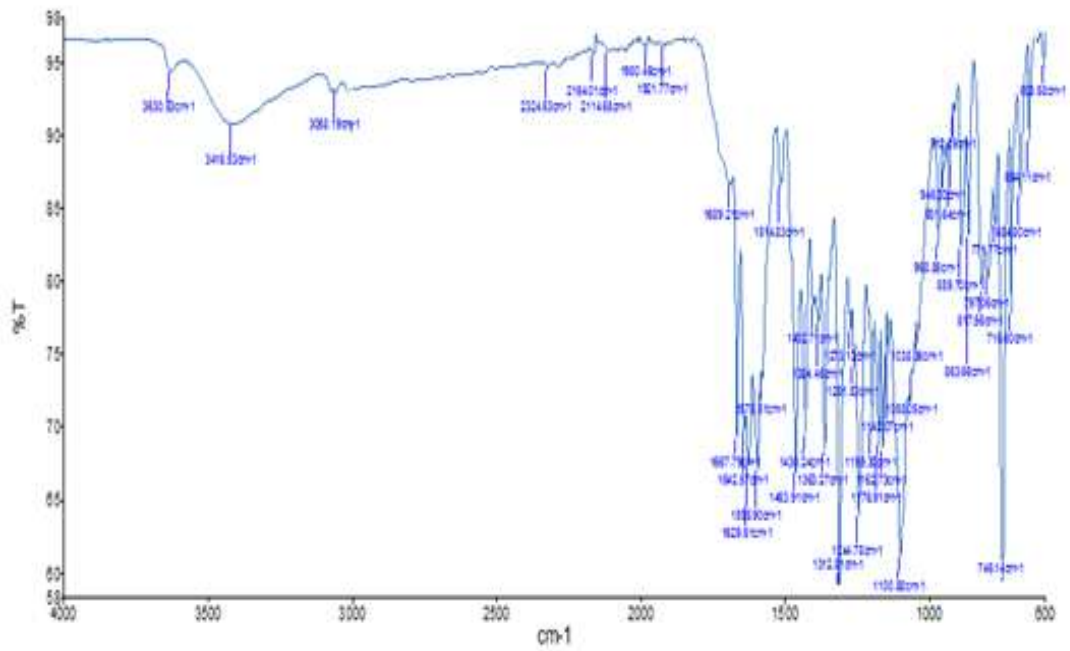
Ek A.1. (2a) maddesinin IR spektrumu



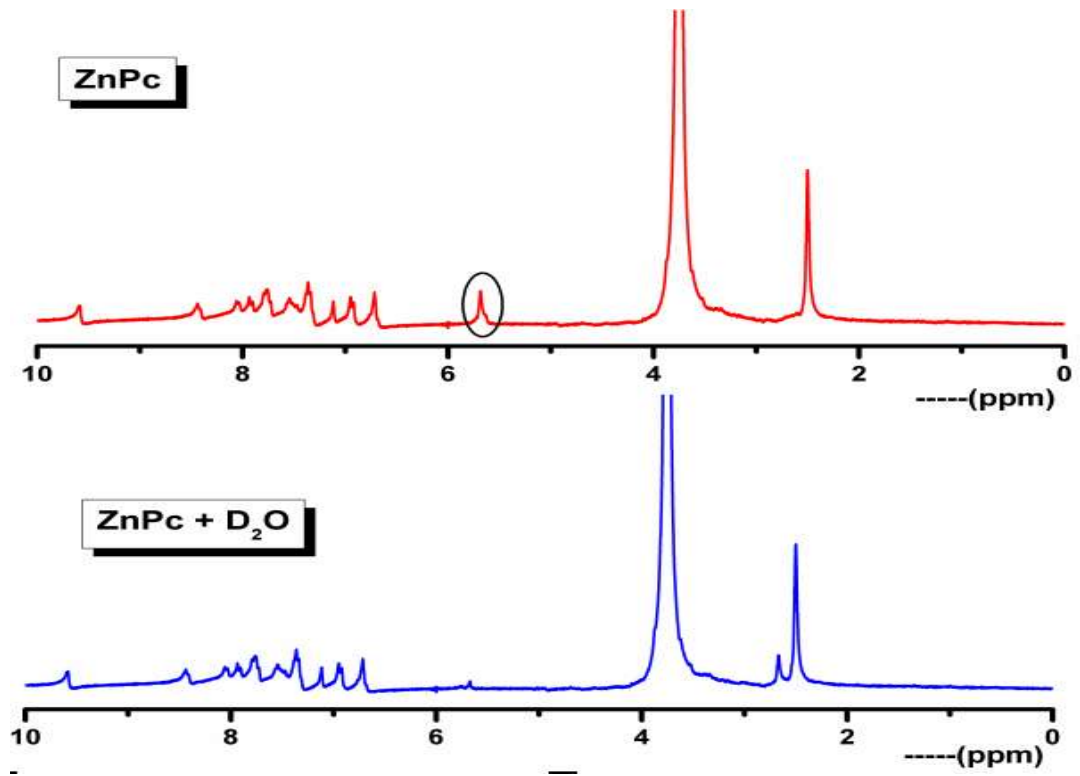
Ek A.2. (2a) maddesinin NMR spektrumu



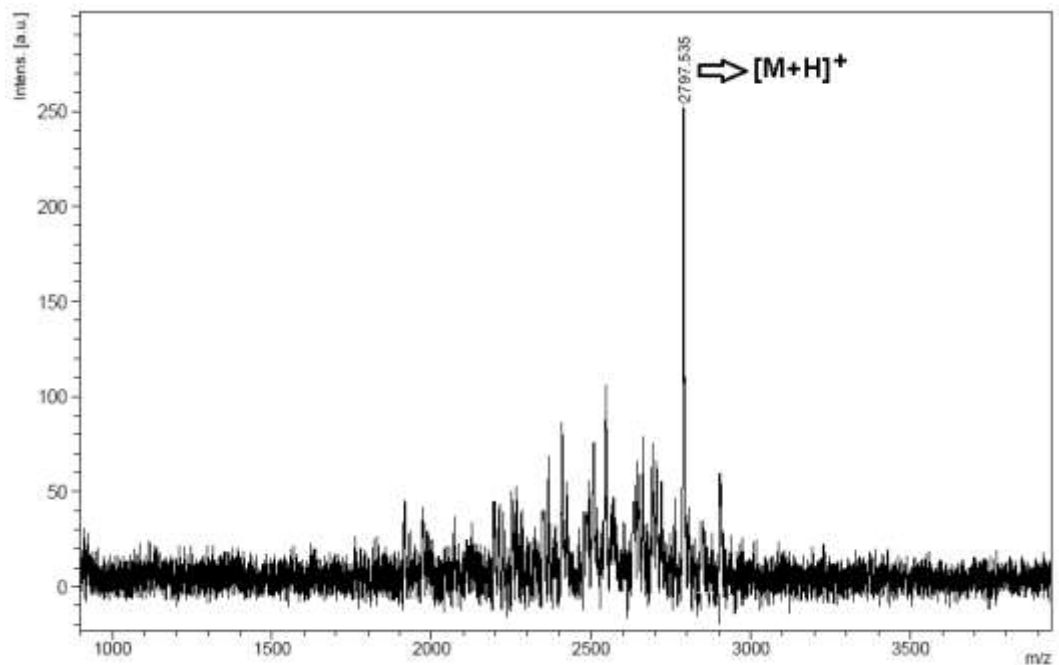
Ek A.3 (2a) MASS spektrumu



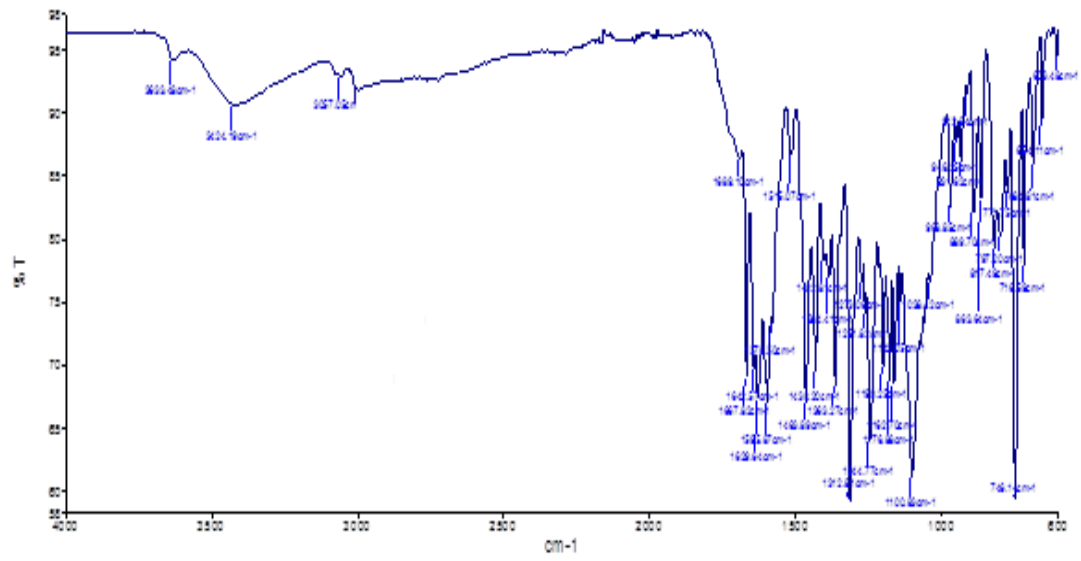
Ek A.4. (6a) maddesinin IR spektrumu



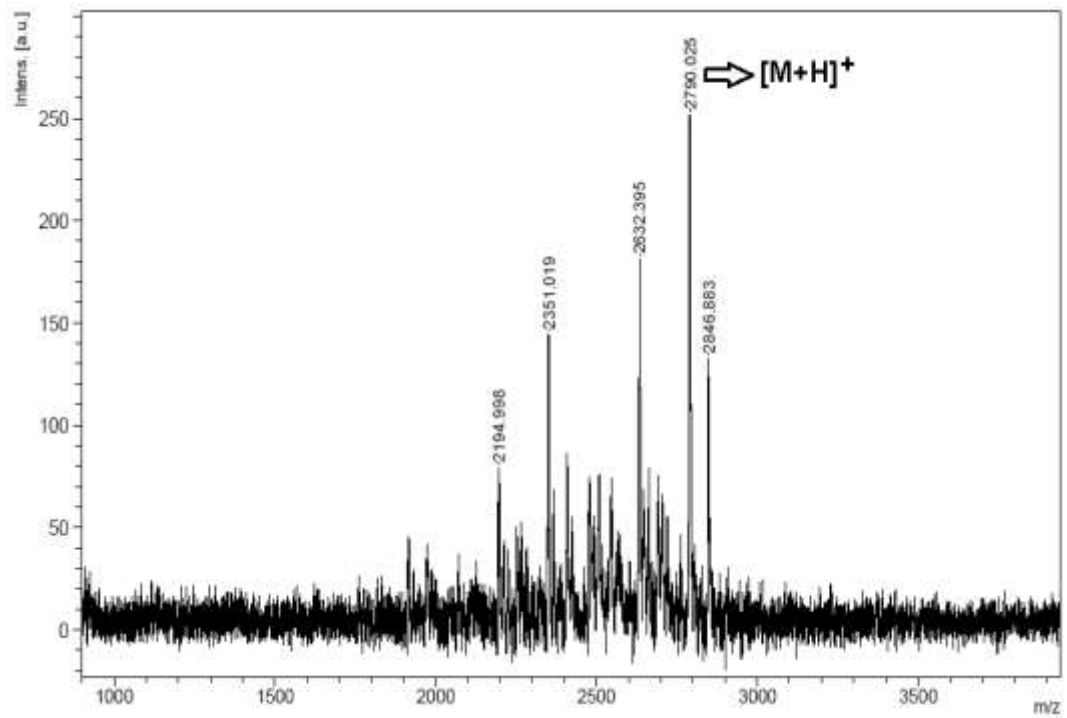
Ek A.5. (6a) NMR spektrumu



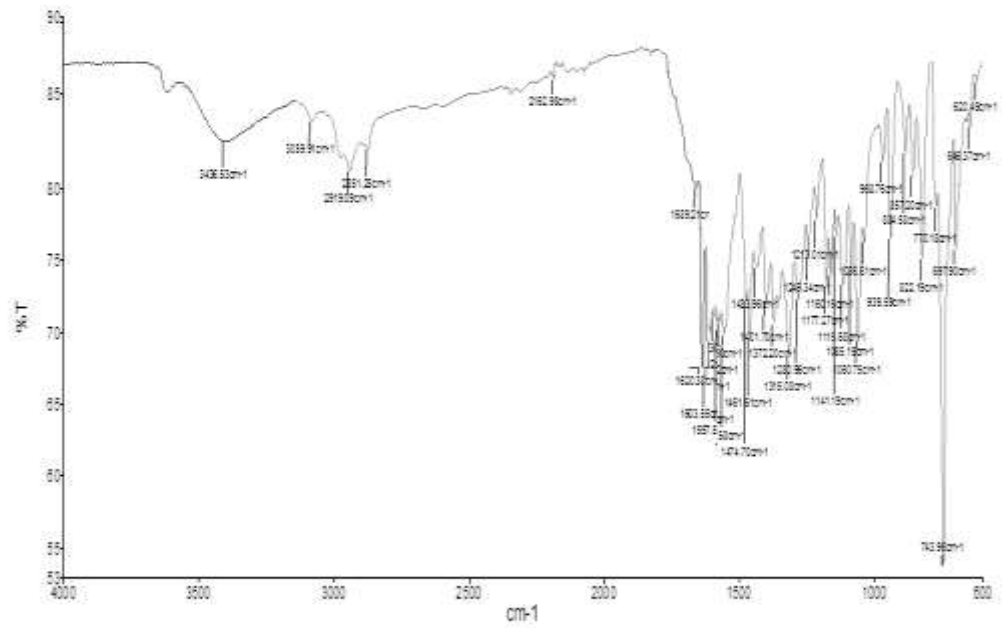
Ek A.6. (6a) MASS spektrumu



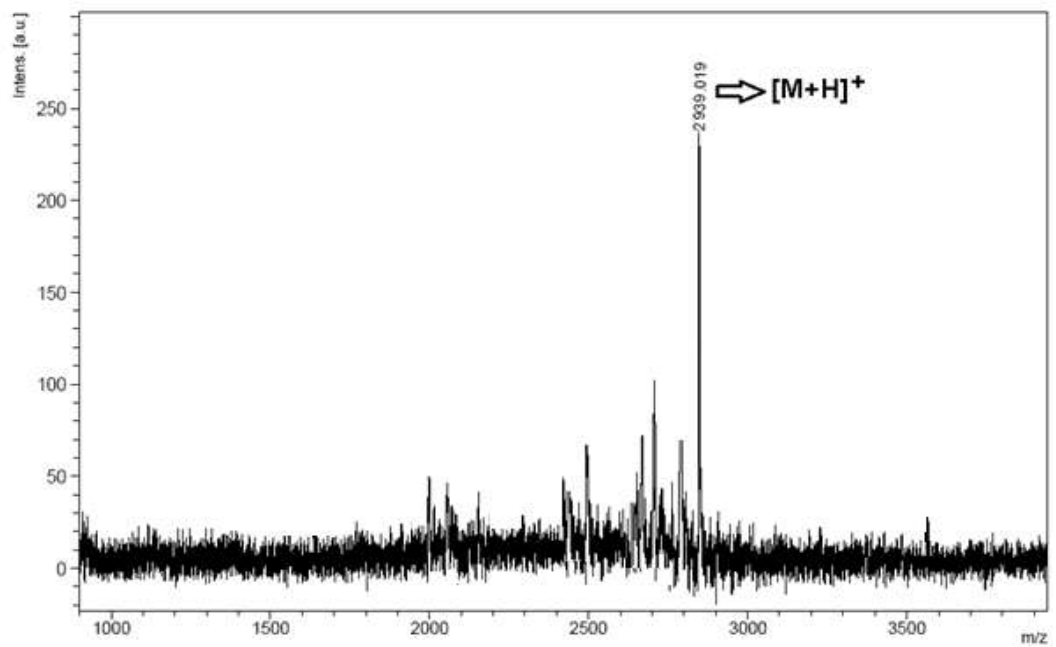
Ek A.7. (7a) maddesinin IR spektrumu



Ek A.8. (7a) MASS spektrumu



Ek A.9. (8a) maddesinin IR spektrumu



Ek A.10. (8a) MASS spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1992’de Şanlıurfa’da doğdu. İlköğretim ve Liseyi Şanlıurfa’da tamamladı. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında halen Yüksek Lisans öğrenimine devam etmektedir.