

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HACİMLİ AROMATİK GRUPLAR İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Şerife BAYAR**

**Anabilim Dalı : Kimya
Programı : Kimya**

HAZİRAN 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HACİMLİ AROMATİK GRUPLAR İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Şerife BAYAR
(509061222)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Mayıs 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 01 Haziran 2009

**Tez Danışmanı : Yard. Doç. Dr. Hatice Akın DİNÇER
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Makbule Burkut KOÇAK(İTÜ)
Prof. Dr. Ulvi AVCIATA (YTÜ)**

HAZİRAN 2009

ÖNSÖZ

Çalışmalarım esnasında her konuda bana yardımcı olan ilgi, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam, tez danışmanım Yard. Doç. Dr. Hatice Akın Dinçer'e,

Çalışmalarım boyunca yardımını esirgemeyen ve özveriyle her türlü imkanı sağlayan Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ahmet Gül'e,

Çalışmalarım süresince daima yardımcı olan, Prof. Dr. Makbule Burkut Koçak, Prof. Dr. Ali CİHAN, Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN, Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR'a

Her derdimi paylaşabildiğim hakkını hiç bir zaman ödeyemeyeceğim saygıdeğer hocam Rabia Zeynep Uslu'ya,

Saygıdeğer hocam Yard. Doç. Dr. Ergün Gonca'ya,

Yard. Doç. Dr. Ayfer Kalkan, Mukaddes Özçeşmeci, İbrahim Özçeşmeci, Barbaros Akkurt ve anorganik anabilim dalında görevli diğer hocalarıma,

Her türlü üzüntümü ve mutluluğumu paylaşabildiğim dostlarım Emine Gülrüh Duruk, Zeliha Pınar Öz ve Zeynep Kökçe'ye

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteği ile hep yanımda olan canım annem Dönüş Bayar'a, varlığını her zaman yanımda hissettiğim bitanecik ablam Sevil Bayar Çekiç'e, abim Özkan Bayar'a, kardeşim Fatih Bayar'a, yardımını hiçbir zaman esirgemeyen eniştem Ufuk Çekiç'e,

Sevgisini hiçbir şekilde ifade edemeyeceğim herşeyim merhum babam YAŞAR BAYAR'a

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım...

Haziran 2009

Şerife BAYAR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1 Ftalosiyaninler.....	1
1.2 Ftalosiyaninlerin Tarihi.....	6
1.3 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması.....	6
1.4 Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri.....	8
1.5 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri	10
1.6 Ftalosiyaninlerin Eldesi	12
1.6.1 Ftalik Asit Türevleri Üzerinden	12
1.6.2 Ftalik Anhidrid Türevleri Üzerinden.....	12
1.6.3 Ftalimid Türevleri Üzerinden.....	13
1.6.4 2-Siyanobenzamid Üzerinden	14
1.6.5 Ftalonitril Türevleri Üzerinden	14
1.6.6 Halka Büyümesi ile Beraber Subftalosiyaninler Üzerinden.....	15
1.6.7 Halka Büzülmesiyle Süperftalosiyaninler Üzerinden	16
1.6.8 1,3-Diiminoizindol Türevleri Üzerinden.....	17
1.6.9 1,2-Dibromobenzen Türevleri Üzerinden	18
1.6.10 1-İmino-3-metiltiyo-izindolin Üzerinden Ftalosiyanin Sentezi	18
1.7 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları.....	19
1.7.1 Boya.....	19
1.7.2 Katalizör.....	20
1.7.3 Fotodinamik Terapi.....	20
1.7.4 Elektrokromik Görüntüleme	21
1.7.5 Optik Veri Depolama	22
1.7.6 Kimyasal Sensör Yapımı	23
1.7.7 Sıvı Kristal	23
1.8 Ftalosiyaninlerin Agregasyon Özellikleri [52].....	24
1.8.1 Agregasyona Giriş.....	24
Şekil 1.20 : Ftalosiyanin agregasyonu.....	25
1.8.2 Agregasyonun Tarihçesi	25
1.8.3 Agregasyon Prosesi.....	27
1.8.4 Elektronik Spektroskopi.....	29
1.8.5 Ftalosiyaninlerin Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi	31
1.8.6 Organik Çözücülerin UV/Vis Spektrumlarına Etkileri	32
2. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI.....	35
3. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER.....	37
3.1 Kullanılan Cihazlar	37
3.2 Kullanılan Maddeler	37
4. DENEYSEL KISIM.....	38
4.1 5,6 Dikloro-1,3-izobenzofurandion Sentezi [60]	38
4.2 5,6 –Dikloro- 1H-izindol-1,3(2H)-dion Sentezi [60].....	38
4.3 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid [60].....	39
4.4 4,5-Dikloro-1,2 –disiyanobenzen(1) [60]	39

4.5	1-Kloro-3,4-disiyano-6(1,1-dikarbetoksi-metil)benzen (2) [61]	40
4.6	1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-2-(2-metilbenzil)-etil)benzen potasyum tuzu (3) [61, 62, 63].....	40
4.7	1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-2-(2-metilbenzil)-etil)benzen (5a)[62, 63].	41
4.8	1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-2-(4-metilbenzil)-etil)benzen (5b)[62, 63].	42
4.9	2,9,16,23-Tetra-(1-1(dikarbetoksi)-2-(2-metilbenzil)etil-3,10,17,24-tetrakloroftalosiyanimatoçinko(II) (6a) Zn-o MBPc	43
4.10	2,9,16,23-Tetra-(1-1(dikarbetoksi)-2-(2-metilbenzil)etil-3,10,17,24-tetrakloroftalosiyanimatoçinko(II) (6b) Zn-p MBPc	44
4.11	2,9,16,23-Tetra-(1-1(dikarbetoksi)-2-(2-metilbenzil)etil-3,10,17,24-tetrakloroftalosiyanimatokobalt(II) (7a) Co-o MBPc	45
4.12	2,9,16,23-Tetra-(1-1(dikarbetoksi)-2-(2-metilbenzil)etil-3,10,17,24-tetrakloroftalosiyanimatokobalt(II) (7b) Co-p MBPc	46
4.13	2,9,16,23-Tetra-(1-1(dikarbetoksi)-2-(2-metilbenzil)etil-3,10,17,24-tetrakloroftalosiyanimatobakır(II) (8a) Cu-o MBPc	47
4.14	2,9,16,23-Tetra-(1-1(dikarbetoksi)-2-(2-metilbenzil)etil-3,10,17,24-tetrakloroftalosiyanimatobakır(II) (8b) Cu-p MBPc	48
4.15	2,9,16,23-Tetra-(1-1(dikarbetoksi)-2-(2-metilbenzil)etil-3,10,17,24-tetrakloroftalosiyanimatokurşun(II) (9a) Pb-o MBPc	49
4.16	2,9,16,23-Tetra-(1-1(dikarbetoksi)-2-(2-metilbenzil)etil-3,10,17,24-tetrakloroftalosiyanimatobakır(II) (9b) Pb-p MBPc	50
5.	SONUÇLAR VE YORUMLAR.....	51
5.1	Sentez ve Karakterizasyon	51
5.2	Spektral Özellikler	53
5.3	Sonuç	58
	KAYNAKLAR.....	59
	EKLER.....	65
	ÖZGEÇMİŞ	99

KISALTMALAR

Pz	: Porfirazin
Pc	: Ftalosiyenin
H₂Pc	: Metalsiz-ftalosiyenin
MPc	: Metalli-ftalosiyenin
PDT	: Fotodinamik Terapi
IR	: Infrared (Kızıl ötesi)
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
UV-Vis	: Ultraviyole(Mor ötesi)-Görünür
MS	: Kütle Spektroskopi
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5,4,0]undek-7-en
THF	: Tetrahidrofuran
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMF	: Dimetilformamid
DCM	: Diklormetan

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5.1: Ftalosiyaninlerin (6a, 6b – 9a, 9b) UV-Vis spektrumları.....	56
--	-----------

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 : Metalsiz Ftalosiyanın (H ₂ Pc).....	1
Şekil 1.2 : Metalli Ftalosiyanın (MPc)	1
Şekil 1.3 : Bir Lantanit Sandviç Kompleksinin Yapısı.....	4
Şekil 1.4 : Subftalosiyanın ve Süperftalosiyanın	4
Şekil 1.5 : Naftaltoftalosiyanın, Antrasenftalosiyanın ve Fenantroftalosiyanın.....	5
Şekil 1.6 : Ftalosiyanınların Adlandırılması	7
Şekil 1.7 : Metalli Ftalosiyanın Basitleştirilmiş Enerji Diyagramı.....	10
Şekil 1.8 : 4-Süstitue Ftalik Asit Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi	12
Şekil 1.9 : 3-Süstitue Ftalik Anhidrid Türevi Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi	13
Şekil 1.10 : Ftalimid Türevleri Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi	13
Şekil 1.11 : 2-Siyanobenzamid Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi.....	14
Şekil 1.12 : Ftalonitril Türevleri Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi	15
Şekil 1.13 : Subftalosiyanınların Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi.....	16
Şekil 1.14 : Süperftalosiyanınların Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi	17
Şekil 1.15 : 1,3-Diiminoizindol Türevleri Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi	17
Şekil 1.16 : 1,2-Dibromobenzen Türevleri Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi.....	18
Şekil 1.17 : 1-imino-3-metiltiyo-izindolin Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi.....	19
Şekil 1.18 : Okta ve Tetra Süstitüe Lutesyum Bisftalosiyanın	22
Şekil 1.19 : Dodesiloksümetil Süstitüe Ftalosiyanınların Sıvı Kristal Özellikleri	24
Şekil 1.20 : Ftalosiyanın agregasyonu	25
Şekil 1.21 : Agregasyon etkisiyle ftalosiyanınların yapısal dizaynı.....	28
Şekil 1.22 : 1,1'-dietil-2,2'-siyanin klorür sulu çözeltilerinin absorpsiyon spektrumu (1) 1,3x10 ⁻⁵ M; (2) 1,3x10 ⁻⁴ M; (3) 7,1x10 ⁻³ M; (4) 1,4x10 ⁻² M)	29
Şekil 1.23 : H ₂ Pc(β-CP) ₄ ve PbPc((β-CP) ₄ ’ün konsantrasyona bağlı UV-Vis spektrumları.....	31
Şekil 1.24 : π-Elektron Sistemli Organik Bileşiklerin Sınıflandırılması	32
Şekil 1.25 : Vinil Türevi Mero-Siyanın Boyar Maddeleri.....	33
Şekil 4.1 : 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion’un sentezi	38
Şekil 4.2 : 5,6-Dikloro -1H-izindol-1,3(2H)-dion’un sentezi	38
Şekil 4.3 : 4,5-Dikloro-1,2 –benzendikarboksamid’in sentezi	39
Şekil 4.4 : 4,5-Dikloro -1,2 disiyanobenzen (1)’in sentezi	39
Şekil 4.5 : 1-Kloro-3,4-disiyanobenzen-6(1,1-dikarbetoksi-metil)benzen’in sentezi(2)	40
Şekil 4.6 : 1-kloro-3,4-disiyanobenzen-6(1,1-dikarbetoksi-2-(2-metilbenzil)-etil)benzen potasyum tuzu(3) nun sentezi.....	40
Şekil 4.7 : 1-kloro-3,4-disiyanobenzen-6(1,1-dikarbetoksi-2-(2-metilbenzil)-etil)benzen sentezi(5a)	41
Şekil 4.8 : 1 -kloro-3,4-disiyanobenzen-6(1,1-dikarbetoksi-2-(4-metilbenzil)-etil)benzen sentezi (5b)	42
Şekil 4.9 : Çinko ftalosiyanın (6a) bileşiği sentezi	43
Şekil 4.10 : Çinko ftalosiyanın (6b) bileşiği sentezi	44

Şekil 4.11 : Kobalt ftalosiyanın (7a) bileşiği sentezi.....	45
Şekil 4.12 : Kobalt ftalosiyanın (7b) bileşiği sentezi.....	46
Şekil 4.13 : Bakır ftalosiyanın (8a) bileşiği sentezi.....	47
Şekil 4.14 : Bakır ftalosiyanın (8b) bileşiği sentezi.....	48
Şekil 4.15 : Kurşun ftalosiyanın (9a) bileşiği sentezi.....	49
Şekil 4.16 : Kurşun ftalosiyanın (9b) bileşiği sentezi.....	50
Şekil 5.1 : Ftalonitriller ve ftalosiyanınların sentezi.....	52
Şekil 5.2 : 9a ve 9b'ün toluen ve dmf içerisindeki absorpsiyon spektrumları. Konsantrasyon= 5.2×10^{-6} mol.dm ⁻³	55
Şekil 5.4 : 8a ve 8b'nin CHCl ₃ 'te farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumları. 11.2×10^{-6} (A), 5.6×10^{-6} (B), 3.7×10^{-6} (C) mol.dm ⁻³	1
Şekil 5.5 : 8a ve 8b'nin DMF'te farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumları. 11.2×10^{-6} (A), 5.6×10^{-6} (B), 3.7×10^{-6} (C) mol.dm ⁻³	1
Şekil A. 1 : Orto-ksilen ligand IR spektrumu.....	1
Şekil A. 3 : Orto-ksilen ligand mass spektrumu.....	1
Şekil A. 4 : Para-ksilen ligand IR spektrumu	1
Şekil A. 5 : Para ksilen ligand ¹ H-NMR.....	1
Şekil A. 6 : Para-ksilen ligand mass spektrumu	1
Şekil A. 8 : Orto-zn-kloroform(10^{-6} mol dm ⁻³) UV-vis spektrumu.....	1
Şekil A. 10 : Zn-orto-pc mass spektrumu.....	1
Şekil A. 11 : Zn-para-pc IR spektrumu	1
Şekil A. 12 : Para-zn-kloroform(10^{-6} mol dm ⁻³) UV-Vis Spektrumu.....	1
Şekil A. 15 : Orto-co-pc IR spektrumu.....	1
Şekil A. 16 : Orto-co-kloroform(10^{-6} mol dm ⁻³) UV-Vis spektrumu.....	1
Şekil A. 17 : Orto- co-pc mass spektrumu.....	1
Şekil A. 18 : Para-co-pc IR spektrumu.....	1
Şekil A. 19 : Para-co-kloroform(10^{-6} mol dm ⁻³) UV-Vis. spektrumu	1
Şekil A. 20 : Para-co-pc mass spektrumu.....	1
Şekil A. 21 : Orto-cu-pc IR spektrumu.....	1
Şekil A. 22 : Orto-cu-kloroform(10^{-6} mol dm ⁻³) UV-Vis spektrumu	1
Şekil A. 23 : Orto-cu-pc kütle spektrumu.....	1
Şekil A. 24 : Para-cu- pc IR spektrumu.....	1
Şekil A. 25 : Para-cu-pc kloroform(10^{-6} mol dm ⁻³) UV –vis spektrumu.....	1
Şekil A. 26 : Para-cu-pc mass spektrumu.....	1
Şekil A. 27 : Orto-pb-pc IR spektrumu	1
Şekil A. 28 : Orto-pb-pc UV-vis spektrumu.....	1
Şekil A. 29 : Orto-pb-pc ¹ H-NMR spektrumu.....	1
Şekil A. 30 : Orto-pb-pc mass spektrumu	1
Şekil A. 31 : Para-pb-pc IR spektrumu.....	1
Şekil A. 32 : Para-pb-pc kloroform(10^{-6} mol dm ⁻³) UV-vis spektrumu	1
Şekil A. 33 : Para-pb-pc ¹ H-NMR spektrumu.....	1
Şekil A. 34 : Para-pb-pc mass spektrumu.....	1

HACİMLİ AROMATİK GRUPLAR İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

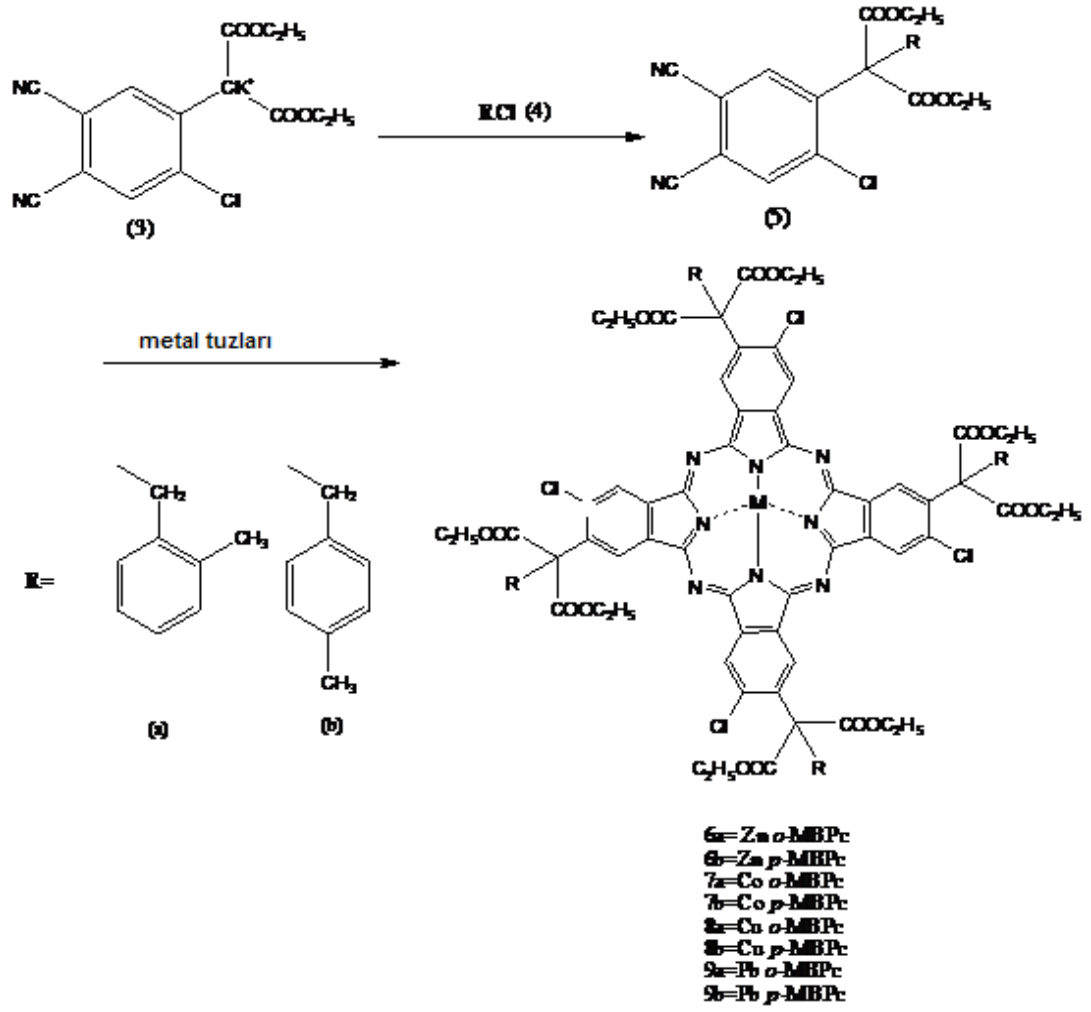
ÖZET

Ftalosiyanimler, non-lineer optik, sensör, optik veri depolama, fotodinamik kanser terapi, güneş enerjisi dönüşümü ve elektrokromizm gibi çeşitli alanlarda araştırılmıştır. Son zamanlarda, makrohalkadaki süstitüentlere bağılı olarak organik çözücülerde çözünme, yakın IR bölgeyi absorplama, sıvı kristal, redoks davranışı ve düzgün ince film oluşturma gibi zenginleştirilmiş özelliklere sahip yeni ftalosiyanimlerin sentezi üzerine çalışmalar artmıştır.

Ftalosiyanimler, genişletilmiş π sistemlerinden dolayı çözücülerde ftalosiyanim halkalarının eşdüzlemsel birleşmesiyle dimerler ve yüksek oligomerik türler oluşturma eğilimindedirler. Bu özellik onların birçok çözücüdeki çözünürlüğünü olumsuz yönde etkileyebildiği gibi, ayrıca nonlineer optik özelliklerini ve fotokimyasal özelliklerini de önemli ölçüde etkiler. Periferel süstitüsyon ftalosiyanim bileşiklerinin sulu ve organik ortamlarda çözünürlüğünü arttırmak ve agregasyon davranışını değıştirmek için kullanılır.

Genellikle tetrasüstitüe ftalosiyanimler dört adet pozisyon izomerinden dolayı oktasüstitüe ftalosiyanimlerden daha çözünürdür. Oktasüstitüe ftalosiyanimlerin eldesi için 1,2-dikloro-4,5-disiyanobenzen (1) ve oksijen veya kükürt nükleofilleri arasındaki reaksiyon az çalışılmış ve kullanışlı bir yöntemdir. Bu yolla elde edilen ftalonitrillerin siklotetramerizasyonu sonucu 4- ve 5- pozisyonlarında farklı süstitüentler içeren ftalosiyanimler elde edilebilir. Bu anlamda, son zamanlardaki çalışmalarımızda, dietilmalonat grubundaki iki ester grubu arasındaki CH_2 grubunun asidik özelliğinden faydalanarak periferel konumlarda iki farklı süstitüent içeren yeni ftalonitril bileşiğı sentezledik.

Buna ek olarak, bu yeni sentezlenen ftalonitril bileşiğindeki kalan klor grubunun da reaktivitesi 4- ve 5- pozisyonlarında dietilmalonat ve alkilsülfanil veya dimetilaminoetilsülfanil gibi farklı süstitüentler taşıyan diğel ftalonitrillerin sentezi için araştırılmıştır. Ayrıca, son çalışmalarımızdan birinde hacimli bifenil grubunu dietilmalonat ünitesindeki iki ester grubu arasına bağlamayı da başardık. Bu çalışmadaki amacımız ise, 1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksimetil)benzen (2) ve 1-(klorometil)-2-metilbenzen (4a) ve 1-(klorometil)-4-metilbenzen (4b)'den yeni ftalonitriller sentezleyerek bu sentez metodunu geliştirmektir. Böylece periferel konumlarda çözünürlüğü arttıran ve agregasyonu engelleyen dört adet klor ve dört adet hacimli *o*-metilbenzil veya *p*-metilbenzil malonik ester gruplarını taşıyan ftalosiyanimler sentezlenmiştir.



Şekil 1 : Ftalonitriller ve ftalosiyeninlerin sentezi.

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME PHTHALOCYANINES DERIVED FROM AROMATIC AND BULKY SUBSTITUTED PHTHALONITRILES

SUMMARY

Phthalocyanines have been investigated in different fields such as non-linear optics, sensors, optical data storage, photodynamic cancer therapy, solar energy conversion and electrochromism. Recently, there has been a substantial effort to synthesize novel Pc derivatives which possess enhanced attributes relative to the substituents on the macrocycle such as solubility in common organic solvents, absorbency in the near-IR, liquid crystallinity, redox behavior, and the ability to produce well-ordered thin films.

Phthalocyanines show a propensity to aggregate through coplanar association of the Pc rings in solution to form the dimer and higher oligomeric species owing to the extended p system, a characteristic that may negatively impact their solubility in many solvents, non-linear optical properties, also dramatically affect their photochemical properties. Peripheral substitution is used for enhancing the solubility of phthalocyanine compounds in aqueous and organic media and for changing the aggregation behavior.

Generally, tetra-substituted Pcs are more soluble than symmetrically octasubstituted ones due to the formation of four positional isomers in the case of tetra-substituted analogues. A useful and less studied synthetic route to soluble octasubstituted Pcs involves the reaction between 1,2-dichloro-4,5-dicyanobenzene (1) and a suitable oxygen or sulfur nucleophile followed by the cyclotetramerization of the resultant phthalonitrile derivative with two different substituents in the 4- and 5-positions. In this sense, in our recent works, we have synthesized new phthalonitrile compound bearing two different groups on periphery for the first time using acidic nature of the CH₂ group among two ester moieties in the diethylmalonate.

In addition, we investigated the reactivity of the remaining chloro group in newly synthesized phthalonitrile to obtain other sophisticated differently substituted phthalonitriles such as bearing bulky diethylmalonate and alkylsulfanyl or dimethylaminoethylsulfanyl groups at 4- and 5-positions. Besides, recently we have incorporated bulky biphenyl moiety between two ester groups in diethylmalonyl unit. The aim of the present work was to extend this synthetic methodology to provide phthalonitrile precursors derived from 1-chloro-3,4-dicyano-6-(1,1-dicarbethoxymethyl)benzene (2) and 1-(chloromethyl)-2-methylbenzene (4a) and 1-(chloromethyl)-4-methylbenzene (4b). It was anticipated that this would result in Pcs containing four chloro and four o-methylbenzyl and p-methylbenzyl malonic ester bulky groups placed at peripheral positions where they can enhance solubility and hinder aggregation.

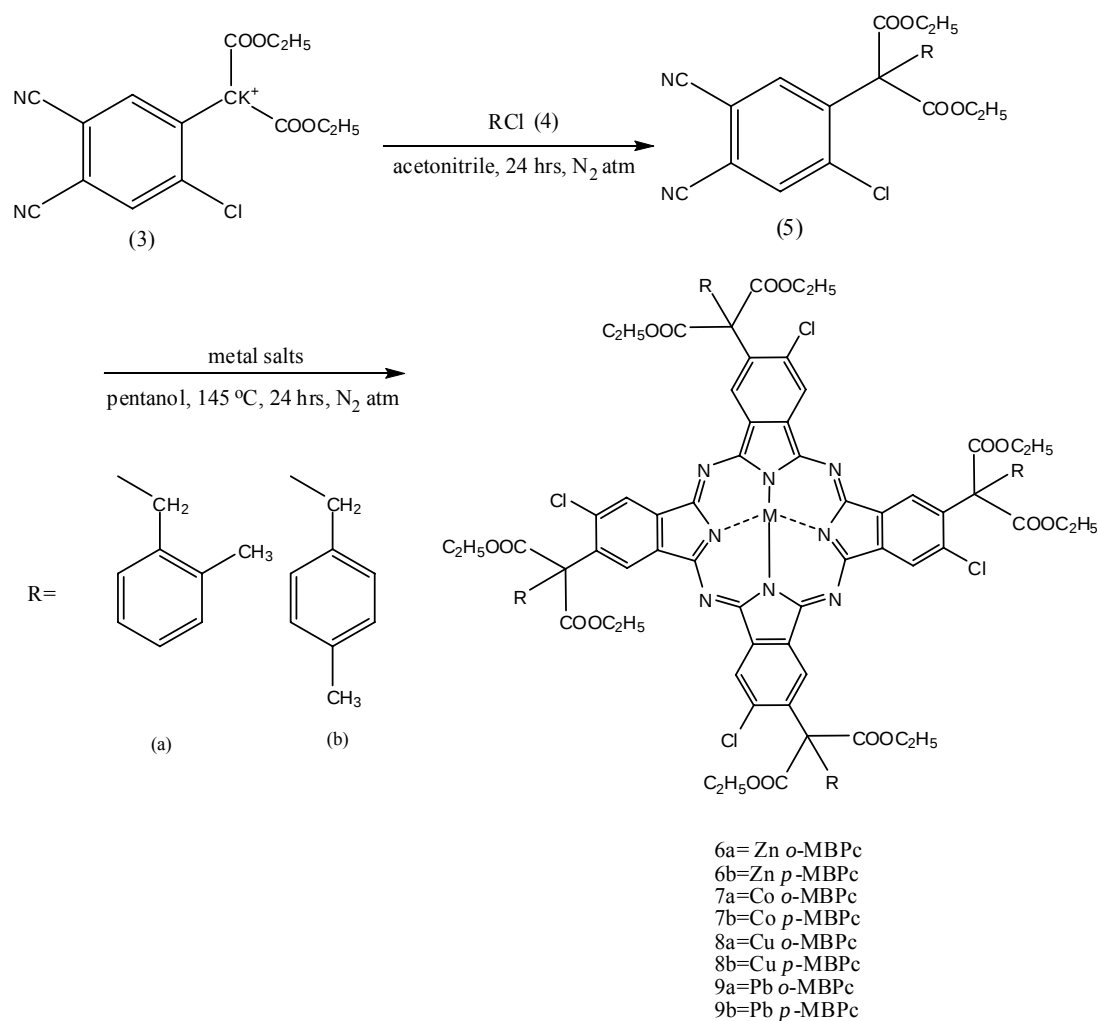


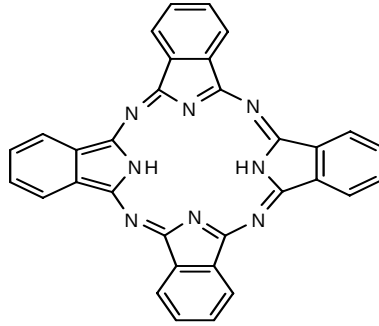
Figure 1 : Synthesis of phthalonitrile and phthalocyanine compounds

1 GİRİŞ

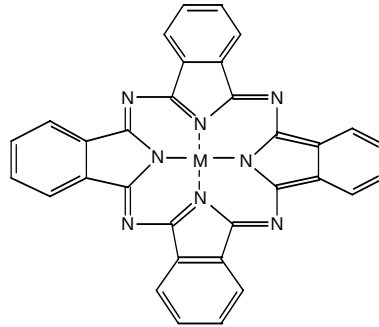
1.1 Ftalosiyaninler

Ftalosiyanin (kısaca Pc) Yunanca *naphtha* (mineral yağı) ve *cyanine* (koyu mavi) kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır. Renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen metallsiz ve metalli ftalosiyaninler (Şekil 1.1 ve 1.2) teknolojik ürünler sınıfına girmektedirler.

Ftalosiyaninler dört izoindolin biriminin 1,3-konumlarından azo köprüleriyle bağlanması sonucu oluşan 18 π elektronlu düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadırlar.



Şekil 1.1 : Metallsiz Ftalosiyanin (H₂Pc).



Şekil 1.2 : Metalli Ftalosiyanin (MPc).

Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B₁₂ gibi doğal olarak bulunmazlar, tamamen sentetik ürünlerdir. Ftalosiyaninlerin porfirin yapısından farkı; dört benzo birimi ve mezo

konumunda bulunan dört azot atomudur. Ftalosiyaninler tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılmaktadırlar.

Ftalosiyaninler pigment olarak çok kısa zamanda büyük ilgi çekmiş ve 1935’li yıllardan sonra birçok fabrika tarafından endüstriyel olarak üretilerek piyasaya sunulmuştur. Suda çözünen ilk ftalosiyanin boyası ftalosiyaninlerin polisulfonatlarıdır. Diğer türevleri, piridil ftalosiyanin türevlerinin amonyum tuzları ve sulfonil klorürlü olanlarıdır. Günümüzde ftalosiyaninler yazıcı mürekkebi, boya, plastikler ve tekstilde renklendirici olarak kullanılmaktadır. Özellikle yazıcı mürekkeplerinde bakır ftalosiyanin kullanımı oldukça önemli yer tutar. Yeşilimsi mavi renk tonuna sahip bakır ftalosiyanin renkli yazıcılar için uygundur. Işığa, ısıya ve çözücülere karşı dayanıklı olduklarından plastiklerde ve boyalarda mavi pigment olarak kullanılmaktadır. Klorlu ve bromlu türevleri yeşil organik boyar madde olarak çok önemlidir. Ayrıca yüksek kaliteli mürekkeplerin üretiminde (tükenmez kalemelerde, ink jetlerde v.b) ve tekstil boyası olarak kullanılmaktadırlar [1].

Metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında son zamanlarda malzeme biliminde de çeşitli uygulamaları bulunmaktadır. Örneğin, nonlinear optik malzeme olarak [2,3], sıvı kristal olarak [4,5], moleküler yarı iletken olarak [6], elektrofotografide [7], optik veri depolamada, fotodinamik kanser tedavisinde [8], yakıt hücrelerinde, fotoelektrokimyasal hücrelerde [9], fotovoltaiik hücrelerde [10], gaz sensör cihazlarda algılayıcı olarak [11], elektrokromik madde olarak [12] ve fotosensitizer olarak [13] ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı ileri teknoloji malzemelerinin yapımında geniş bir şekilde kullanılmaktadırlar. Öte yandan gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle ftalosiyaninler ilgi çekmeye devam etmektedir.

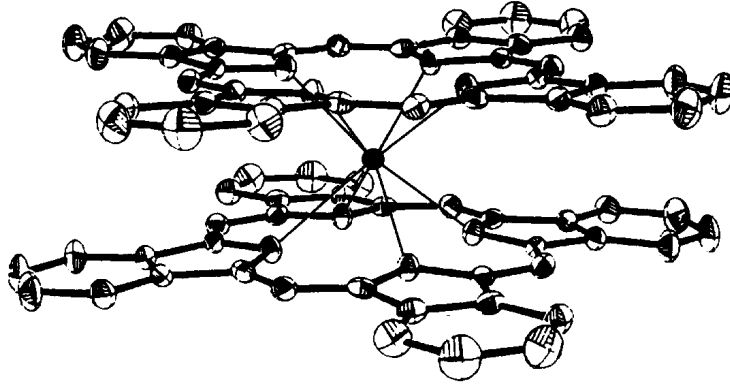
Ftalosiyaninlerin üzerindeki belirli iki boyutlu π -elektron delokalizasyonu fiziksel özelliklerinin artmasına neden olur. Bu nedenle ftalosiyaninler, kimyasal ve termal olarak sağlam, olağanüstü optik ve elektriksel davranışlar gösteren bileşiklerdir. Kullanım alanlarını arttıran diğer dikkate değer özellikleri çok yönlülükleri ve özelliklerinin amaca göre değiştirilebilirliğidir; birçok kimyasal modifikasyonlar Pc halkasına uygulanabilmektedir. Bu suretle fiziksel özelliklerinde istenilen değişiklikler yapılabilir. Ftalosiyaninler, halka boşluklarına 70’den fazla metal

ve ametal katyonları birleştirme kabiliyetine sahiptirler. Ayrıca, sistemin elektronik yapısını değiştiren geniş bir sübstituent karışımını makrosiklinin yapısına bağlamak mümkündür. Bu gruplar hacimli veya uzun zincirli hidrofobik kısımlıysa ftalosiyanın belirli organik çözücülerde çözünürlüğünün artmasına yardımcı olur. Ftalosiyanın önemli özelliklerini değiştirmekte kullanılan yaklaşım ise moleküler yapılarındaki rasyonel değişimlerdir. Böylece çeşitli benzer ftalosiyaninlere öncülük eden halkaya birçok yapısal değişiklikler kazandırılır. En çok bilinen yaklaşımlar π -sisteminin büyümesi, izoindol ünitelerinin sayısının değişimi ve bazı izoindol ünitelerinin diğer heterosiklik kısımlarla değişimidir [14].

Sübstitüe olmamış ftalosiyanın bileşiklerinin suda ve organik çözücülerde çözünürlüklerinin çok düşük olması, yapılacak araştırmalar ve kullanım alanları açısından engel teşkil etmektedir. Bu amaçla periferik pozisyonlara hacimli gruplar veya uzun zincirlerin ilave edilmesi çözünürlük problemini ortadan kaldırırken farklı uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlayacaktır. Bu açıdan başka metal iyonlarını bağlayabilecek donör grupları taşıyan makrohetero halkalı gruplar özellikle yararlıdır. Donör grup olarak yalnız oksijen içeren taç eterler, alkali ve toprak alkali metalleri ile etkileşirken, aza eterli geçiş metalleri ile kompleks oluşturur.

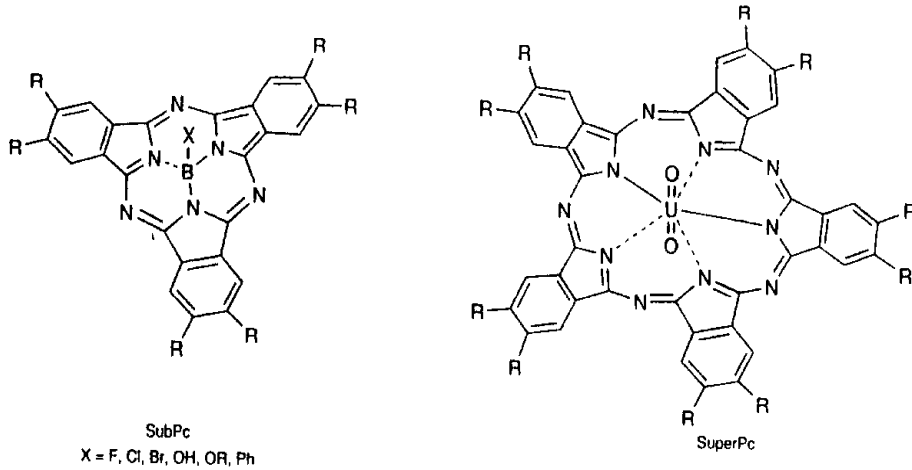
Ftalosiyanın ligandı metallerin hemen hepsiyle koordine edilebilir. Karedüzlem ftalosiyanın halkasının koordinasyon sayısı dördür. Ftalosiyanın daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallerle birleşmesi kare piramit ya da oktahedral yapılarla sonuçlanır. Böyle durumlarda merkez metal atomu klor, su ya da piridin gibi iki ya da bir eksensel ligand ile koordine edilir. Eksenel sübstitüsyon çözünürlüğü artırır ve moleküllerarası etkileşimleri azaltır bu da molekülleri optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilginç yapar.

Lantanit ve aktinitlerle beraber iki ftalosiyanın halkası sandviç yapı kompleksini oluştururlar Şekil 1.3. Bunlar kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler.



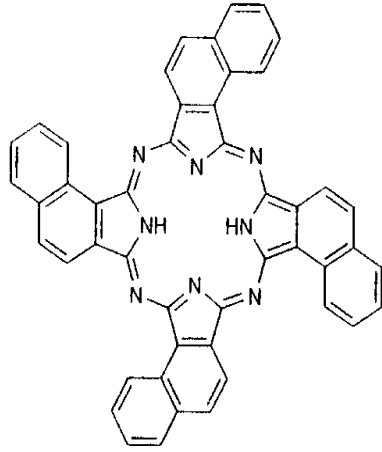
Şekil 1.3 : Bir Lantanit Sandviç Kompleksinin Yapısı.

Merkezde bor ile oluşmuş üç izoindolin birimli subftalosiyeninler (SubPc) [15] ve merkezde uranyum bulunan beş izoindolin birimli süperftalosiyeninler (SüperPc) [16,17] diğer sıra dışı ftalosiyenin halkaları arasındadırlar (Şekil 1.4).

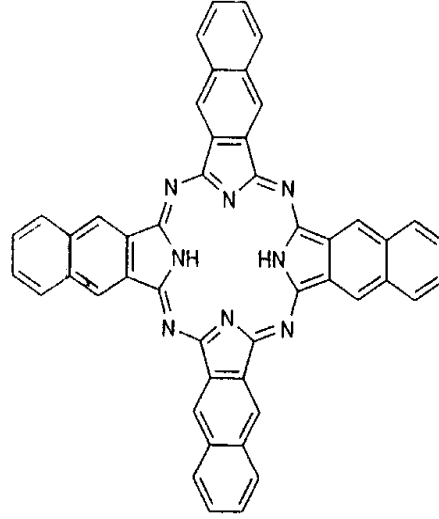


Şekil 1.4 : Subftalosiyenin ve Süperftalosiyenin.

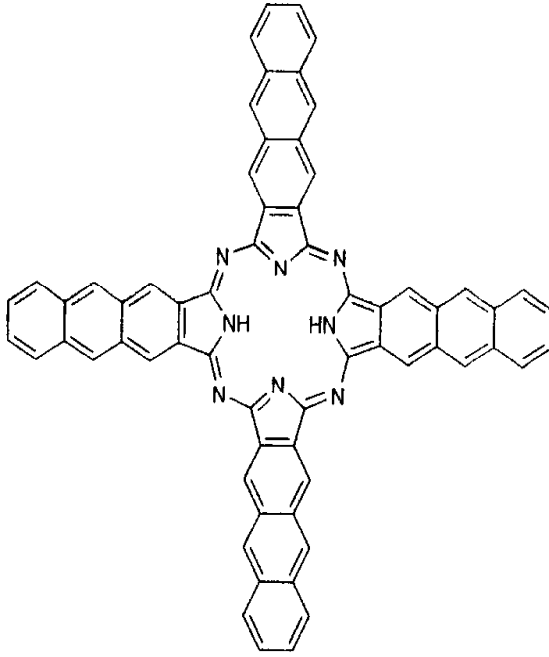
Benzen çekirdeğinin yerine genişletilmiş π -sistemleri içeren bazı ilave türevleri naftalenPc, antrasen (2,3-Ac) ve fenantren (9,10-Phc)Pc de ftalosiyenin ailesine dahildir. Naftalen sistemi için iki tip makro halka, 1,2-naftolasiyanin (1,2-Nc) ve 2,3-naftalosiyenin (2,3-Nc) bilinmektedir (Şekil 1.5).



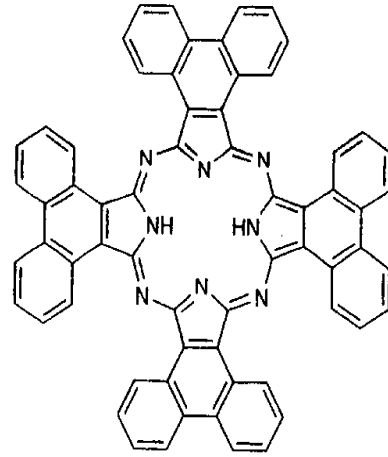
1,2-Nc (C_{41} isomer)



2,3-Nc



2,3-Ac



9,10-Phc

Şekil 1.5 : Naftaloftalosiyenin, Antrasenftalosiyenin ve Fenantroftalosiyeninler.

1.2 Ftalosiyeninlerin Tarihi

İlk ftalosiyenin 1907'de Braun ve Tcherniac tarafından, South Metropolitan Gaz Company (Londra)'da asetik asit ve ftalimit'den *orto*-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde de Diesbach ve von der Weid 1927'de Fribourg üniversitesinde *orto*-dibromobenzen'nin bakır siyanürle piridin içerisinde 200°C de ısıtılması esnasında %23 verimle mavi renkli CuPc elde etmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır [18]. Üçüncü bir ftalosiyenin gözlemi Scottish Dyes'da 1929 yılında yapılmıştır [19]. Ftalik anhidrit ve amonyaktan emaye bir kapta ftalimit üretilirken yeşilimsi mavi renkte bir yan ürün gözlemlenmiştir. Dunsworth ve Drescher bu bileşiği bir ön elemeden geçirdikten sonra bunun emayenin çizilmiş bölgesinde oluşan bir demir bileşiği (CuPc) olduğu sonucuna varmışlardır. 1929'dan 1930'a kadar, Londra Üniversitesinde Linstead ve grubunun yapmış olduğu çalışmalar sonucunda ftalosiyeninlerin yapısı aydınlatılmıştır. Yine bu grup 1930 ve 1940 yılları arasında çeşitli ftalosiyeninlerin ve çok sayıda metal komplekslerinin sentez yöntemlerini geliştirmiştir .

Linstead'in çalışmaları baz alınarak ftalosiyeninlerin yapıları çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle doğrulanmıştır. X-ışını veya elektron mikroskop gibi yöntemlerle bu makrosiklik sistemlerin düzlemselliği tespit edilmiştir. 1930 ile 1950 yılları arasında ftalosiyeninlerin polimorfizm, absorpsiyon spektral, magnetik ve katalitik özellikleri, yükseltgenme ve indirgenme, fotoiletkenlik, yarı iletkenlik, çözünürlük özellikleri ve fotokimyası araştırılmıştır.

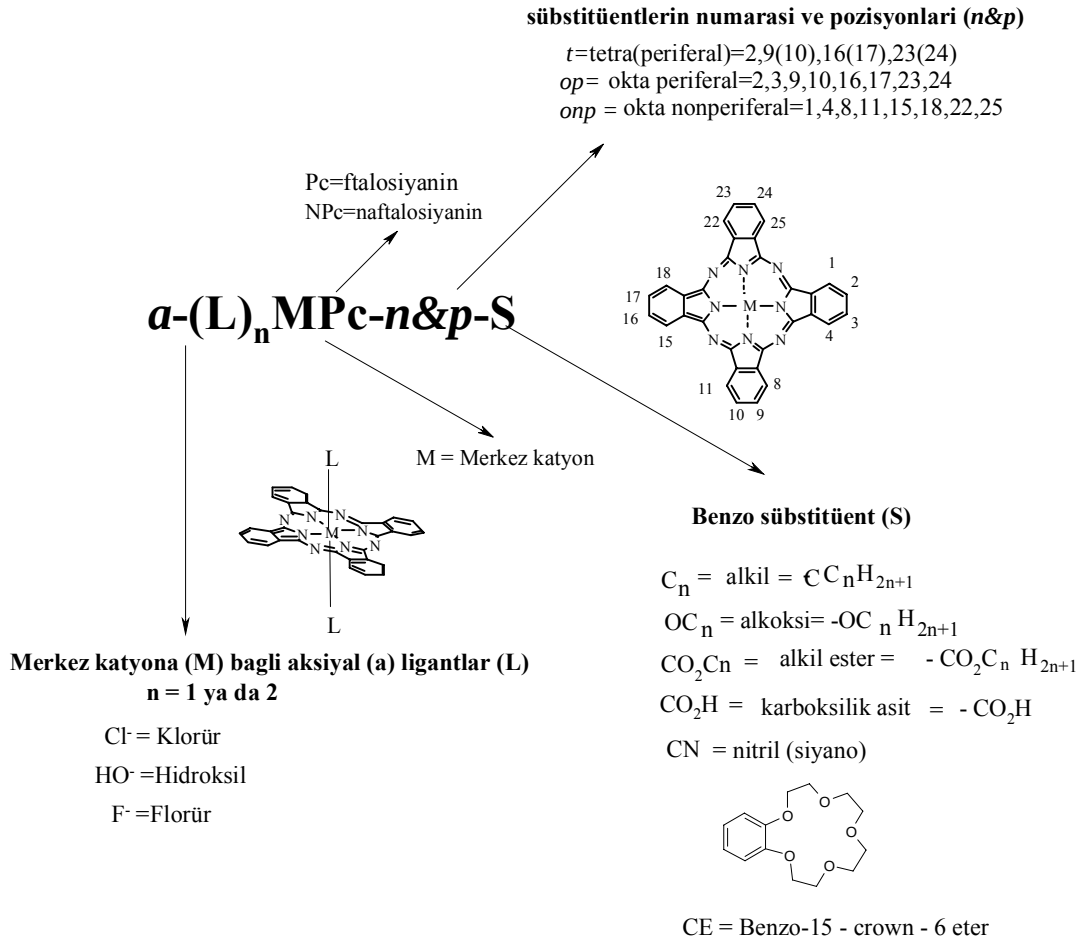
1.3 Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Şekil 1.6 Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılmasını göstermektedir. Makrosiklik süstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferel ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları periferel olmayan (np) yerlerdedir. t- kısaltması genellikle dört izomerden oluşan periferel olarak tetra-süstitüte bir Pc'yi ifade eder. Örneğin metalsiz tetra-terciyer-butil Pc, H₂Pc-t-tb olarak kısaltılır. Makrohalkaya bağlanmış olan süstitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Bir sentez yöntemi kurulmasına rağmen, periferel olmayan tetra-süstitüte Pc'lerin madde

özellikleriyle ilgili rapor yoktur. Buna karşıt olarak, periferel ve periferel olmayan süstituentlerin her ikisini de taşıyan okta (o)- süstitüte ftalosiyeninlerden oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla O_p ve O_{np} kısaltmaları ile gösterilirler. Örneğin 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekziltalosiyeninato Nikel (II), $NiPc-onp-C_6$ olarak kısaltılır ve C_6 her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferel olmayan alkil süstituentini gösterir (örneğin hekzil, $-C_6H_{13}$).

Merkez metal atomuna bağlı her eksenel ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yer alır. Örneğin 2,3,9,10,16,17,23,24 oktadesiloksiftalosiyenatosilisyum (IV) dihidroksit, $a-(HO)_2S : Pc-op-OC_{12}$].

Ftalosiyenin bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması aşağıda verilmiştir.



Şekil 1.6 : Ftalosiyeninlerin Adlandırılması.

1.4 Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyaninlerin çoğunda makrosiklik yapı düzlemseldir. Metalli ftalosiyaninler, örneğin Cu, Ni, Pt v.s. düzlemsel yapıdadırlar. Kare düzlem yapıdaki bu şelatların koordinasyon sayısı dördtür. Su veya amonyak gibi ligandların bir veya iki tanesinin ilavesiyle 5 veya 6 koordinasyon sayılı kare piramidal veya oktahedral yapılar oluşur [20, 21]. Düzlemsellikten sapma 0.3 Å'dur. Ftalosiyanin molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak 3.4 Å'dur. Molekülün simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır.

Ftalosiyaninlerin üretim şekline göre bir çok kristal yapısı gözlenmiştir. En önemli kristal yapılar α -formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan β -formudur. β -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. α -formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanin moleküllerinden oluşmaktadır.

Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, fiziksel ve kimyasal özellikleri periferale pozisyondaki substitüentlerle değiştirilebilmektedir. Bu yönde ilk ürünler, sanayide uzun süre kullanılmış olan sülfolama ve sülfoklorlamayla suda çözünür hale getirilen ftalosiyaninlerdir. İkinci bir yol ise, mono- veya di-süstitüe ftalikasit türevlerinden metalli veya metalsiz ftalosiyanin sentezidir.

Porfirin [22] ve süstitüent içermeyen kobalt ftalosiyanin (CoPc) [23] moleküllerinin röntgen yapı analizlerinde pirolük α,β -karbon bağının β,β -karbon bağından oldukça uzun olduğu tespit edilmiştir. Bu veriler, π -elektronlarınca zengin olan ftalosiyanin ligandının rezonans durumları hakkında bilgi verir.

Bu makrosiklik halka 16 atomu ve 18 π -elektron sistemiyle *Hückel* kuralına göre aromatik bir yapıdadır. Makro halkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallik sağlanmaktadır.

Ftalosiyaninlerin π -elektronca zengin olmaları nedeniyle UV-Vis bölgede farklı absorpsiyon pikleri verirler. Bunlar $\pi \rightarrow \pi^*$ şu şekilde sıralanırlar:

-Q bantları 720-500 nm

-B veya soiret bantları 420-320 nm

-N bantları 330-285 nm

-L bantları 270-230 nm'dir.

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bantları ftalosiyaninlerin metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verirler. Metalsiz ftalosiyaninler eşit çift bant verirler, metalli ftalosiyaninler tek ve daha şiddetli bir bant verirler. Bunun nedeni; metalli ftalosiyaninlerden metalsiz ftalosiyaninlere geçişte simetrinin azalması (D_{4h} 'dan D_{2h} 'e geçiş) ve LUMO da dejenerasyon olması sonucu metalsiz ftalosiyaninlerde Q bandında yarıлма gözlenmesidir. Metalli ftalosiyaninlerde 650-750 nm'de Q bandı vermekte olup bu da HOMO $\rightarrow$ LUMO geçişine karşılık gelmektedir. Q bandındaki pikler metal iyonu ve çözücülere göre farklılık gösterebilir.

Ftalosiyaninlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için molekül orbital enerji düzeyi diyagramında elektronların dizilişleri ve temel ve uyarılmış hallerinin anlaşılması önem kazanmaktadır. Metal iyonunun toplam 9 adet orbitali (s-, p- ve d), merkezdeki azot atomlarının 4 σ -hibrit orbitali ve makro halkanın 40 π -orbitali kullanılarak basit bir LCAO-MO modeli oluşturmak suretiyle hazırlanan enerji şemasına göre, metal atomu ile azot atomları arasında 4 kuvvetli bağ yapan σ -orbitali ve 21 adet bağ yapan ve bağ yapmayan π -orbitali mevcuttur. HOMO-LUMO orbitalleri arasında 1.6 eV'luk bir enerji farkı vardır. Dikkate alınması gereken, metal iyonunun 3d-, 4s-kombinasyonundan oluşan ve enerji seviyesi HOMO seviyesi altında olan 5 orbital daha mevcuttur.

Metalli ftalosiyeninlerin eldesinde metal iyonunun template etkisi ürün verimini arttırdığından, metalli ftalosiyeninlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyenlere göre daha yüksek olmaktadır.

Metal atomunun ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri üzerindeki önemi büyüktür. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygunsa molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından büyük ya da küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyenlerden kolaylıkla ayrılır.

Metalli ftalosiyeninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere ikiye ayrılırlar. Elektrovalent ftalosiyeninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyon sonucunda metal iyonu molekülden ayrılarak metalsiz ftalosiyenin elde edilir. Lityum ftalosiyenin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyenin elde edilir. Kovalent ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Bunlar vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyenin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden nitrik asit dışında anorganik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz.

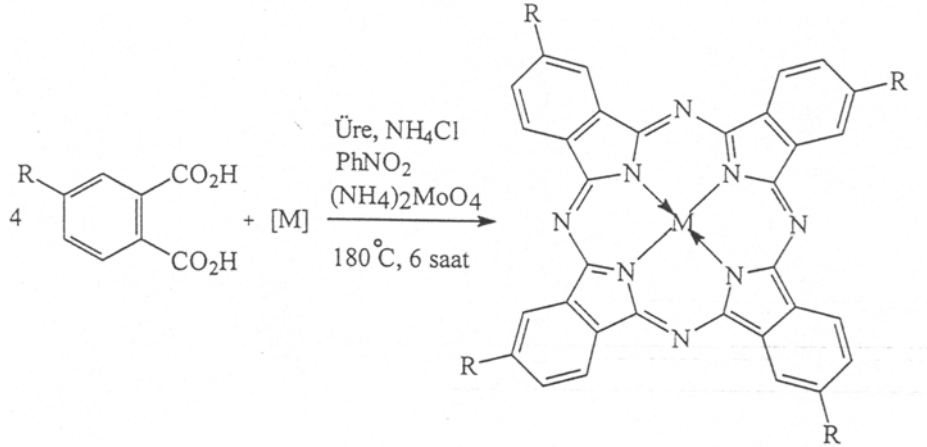
Ftalosiyeninlerin hepsi nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiklerinde, yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler.

Metalli ftalosiyeninler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak görev yaparlar. Alkanlar, olefinler ve aromatikler, alkoller, aldehitler, alkil aromatikler, fenoller, aminler, kümenler, polimerler ve şekerler, demir, bakır veya kobalt ftalosiyenin ortamında moleküler oksijen ile yükseltgenirler. Ayrıca, hidrojenasyon, dehidrojenasyon, polimerizasyon, izomerizasyon, redüktif dehalojenasyon, hidrojenatif termal kraking (kıрма), otooksidasyon, epoksidasyon, dekarboksilasyon ve Fischer-Tropsch sentezi ftalosiyeninler tarafından katalizlenen reaksiyonlar arasındadır.

1.6 Ftalosiyaninlerin Eldesi

Ftalosiyaninlerin ve türevlerinin hazırlanmasında ilk çalışmalardan günümüze kadar yapılan çalışmalarda çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

1.6.1 Ftalik asit türevleri üzerinden



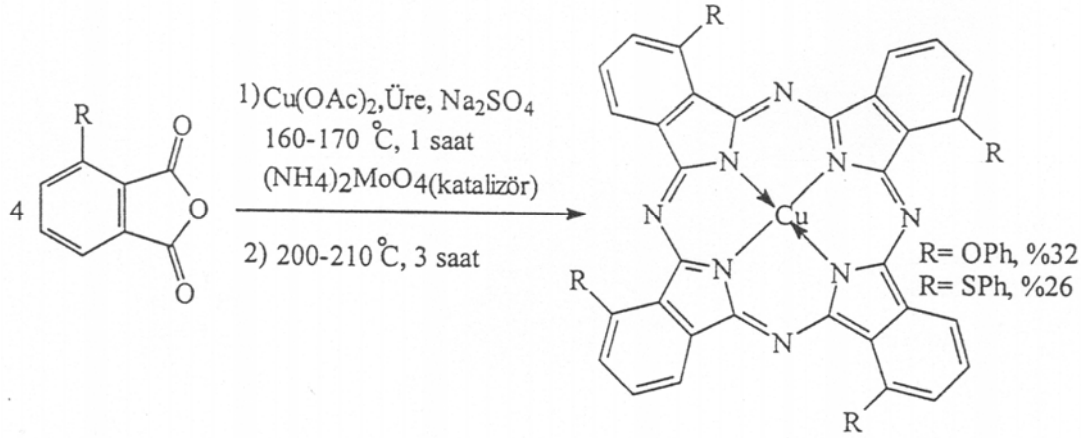
Şekil 1.8 : 4-Süstitue Ftalik Asit Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi.

4-Süstitue ftalik asit türevi, kobalt(II) sülfat heptahidrat, üre, amonyum klorür ve amonyum molibdat(VI) nitrobenzen içerisinde 180 °C’de 6 saat ısıtılır. Soğutulduktan sonra ham ürün süzülür ve nitrobenzen tamamen uzaklaşınca kadar metanol ile yıkanır. Geriye kalan katı kısım NaCl ile doyrulmuş 1 M HCl çözeltisine ilave edilir vekısa süre ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulur ve süzülür. Katı kısım 0.1 M NaOH çözeltisinde 80°C’ de çözülür ve süzülür. Çözeltiye NaCl ilave edilerek 80 °C’ de amonyak çıkışı tamamlanıncaya kadar ısıtılır. Bu işlemler birkaç kez tekrarlanarak saflaştırılır. Benzer şekilde diğer metalofthalosiyaninler de sentezlenebilir [24,25]. Reaksiyon Şekil 1.8’de gösterilmiştir.

1.6.2 Ftalik anhidrid türevleri üzerinden

Ftalik anhidrid türevleri, ftalosiyanin sentezi için tipik başlatıcılar değillerdir. Bu tür maddelerin ftalosiyanin reaksiyonlarında kullanılmalarının nedeni, reaksiyon sırasında ftalimid ya da ftalonitril türevlerine dönüşerek reaksiyonun oluşan bu yeni türevler üzerinden yürümesidir. (NH₄)₂MoO₄ veya NH₄VO₃’ün mevcudiyetinde 3-substitue ftalik anhidrid, üre, sodyum sülfat ve bakır(II) asetat önce 160-170 °C’ de triklorobenzen içerisinde 1 saat daha sonra 200-210 °C 'de 3 saat ısıtılır. Daha sonra soğutulup süzülür. Metanol ile yıkanır. 80 °C’de % 3’lük HNO₃ ile muamele edilerek

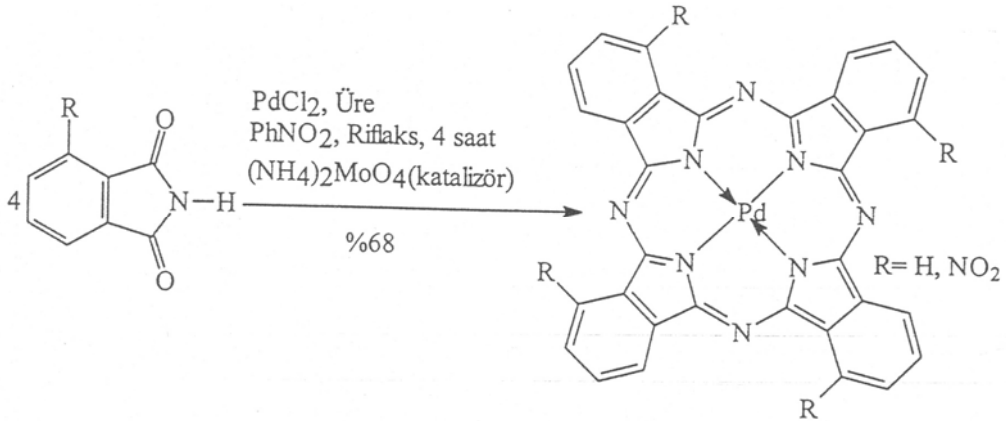
saflaştırılır. Bunu takiben sırasıyla seyreltik HCl ve NaOH ile ağırlığı değişmeyinceye kadar kaynatılır. Konsantre H₂SO₄ ile muamele edildikten sonra oluşan kompleks su ile çöktürülür. Oluşan ürün yapısal izomerlerinin karışımı halindedir [26]. Reaksiyon denklemi Şekil 1.9’de verilmiştir.



Şekil 1.9 : 3-Süstitue Ftalik Anhidrid Türevi Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi.

1.6.3 Ftalimid türevleri üzerinden

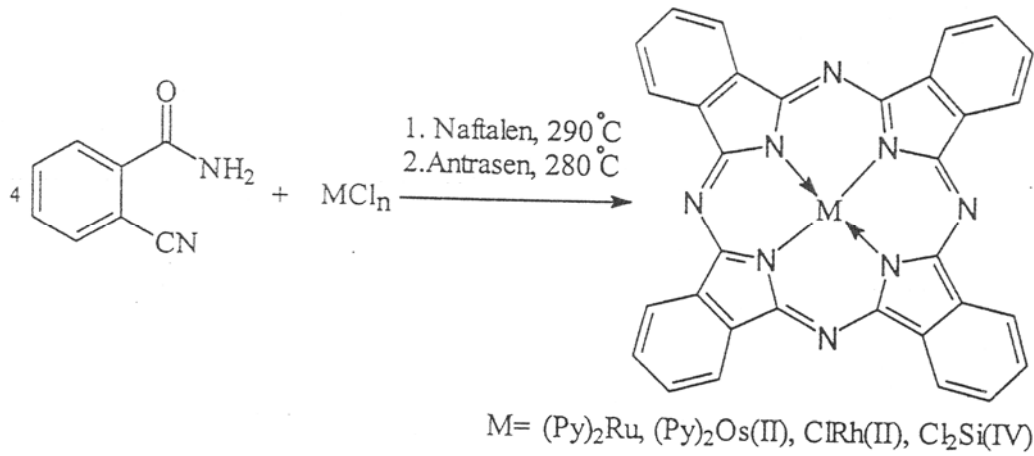
Ftalimidler üzerinden ftalosiyanin sentezi pek yaygın değildir. Bunun nedeni, sentez sırasında yüksek sıcaklıklarda metallerle oksijenin metal-oksijen bağı oluşturmamasından kaynaklanabilir [27]. Reaksiyon denklemi yukarıda (Şekil 1.10)’da verilmiştir. Ftalimid, üre ve PdCl₂ (1:4:14 mol oranlarında), (NH₄)₂MoO₄ katalizörlüğünde PhNO₂ içerisinde 4 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon sonunda elde edilen bileşik sırası ile propan-2-ol, % 2-3’lük NaOH çözeltisi ve % 2-3’lük HCl çözeltisi ile yıkanır. Elde edilen PdPc konsantre sülfirik asitten 4 kez kristallendirilerek saflaştırılır [28].



Şekil 1.10 : Ftalimid Türevleri Üzerinden Ftalosiyanin Sentezi.

1.6.4 2-Siyanobenzamid üzerinden

Bilindiği gibi ilk ftalosiyanin CuPc, 2-siyanobenzamidin hazırlanışı sırasında tesadüfi bir şekilde elde edilmiştir. Bununla birlikte substitüentsiz ftalosiyaninler sentezlenebilmiştir. Bu sentezlerde 2-siyanobenzamid ve farklı metal tuzları (MCl_n = $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, $OsCl \cdot H_2O$, $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, $SiCl_4$ ve $RhCl_3$) kullanılarak, çeşitli metaloftalosiyaninler sentezlenmiştir. Naftalen, $RhCl_3$ ve 2-siyanobenzamid karışım 1 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Elde edilen mavi renkli katı derişik asetik asit ile renksiz bir çözelti oluşturuncaya kadar soxhlet cihazında sıcak ekstraksiyona tabii tutulur. Asetik asit fazlası 100 °C’de 12 saatte kurutulur. Reaksiyon denklemi Şekil 1.11’de gösterilmiştir [29,30].



Şekil 1.11 : 2-Siyanobenzamid Üzerinden Ftalosiyanin Sentezi.

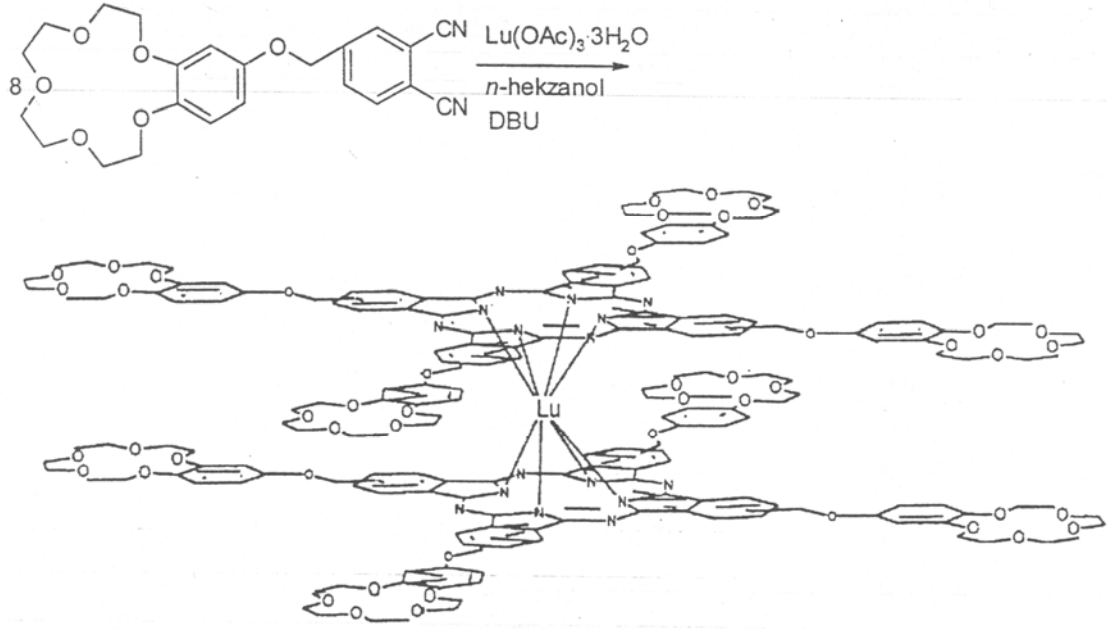
1.6.5 Ftalonitril türevleri üzerinden

Süstitüentsiz ftalosiyaninler, metal tuzları, metal koordinasyon bileşikleri, metaller ve alaşımlar ile ftalonitril’in reaksiyonundan sentezlenebilir. Bu tip reaksiyonlar çözücü kullanılmaksızın ftalonitril’in erime noktasında gerçekleştirilir [31].

Bu sentezlerde, 1-kloronaftalen ve kinolin (bazikliğinden dolayı) gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler de kullanılabilir [32].

Diğer bir alternatif yöntem alkoller ve diğer protik çözücülerle 1,8-diazabisiklo [5.4.0] -undek-7-en ve 1,5-diazabisiklo [4.3.0] -non-5-en’nin kullanıldığı reaksiyonlardır. Bunlara bir örnek, Koçak’ın sentezlediği iki-katlı lutesyum ftalosiyanin verilebilir [33]. Bu sentezde dinitril türevi, $Lu(OAc)_3 \cdot H_2O$, DBU ve n-

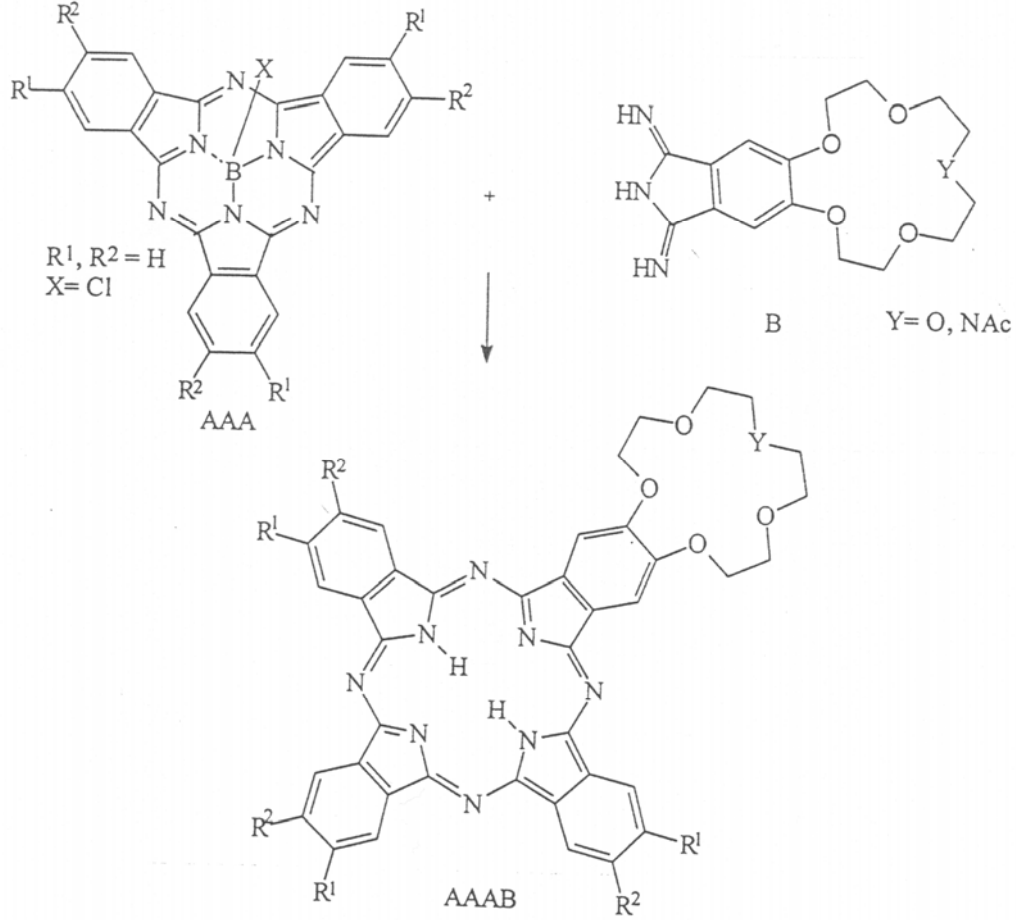
hekzanol azot gazı atmosferinde 170-175 °C'de 24 saat süreyle reaksiyona sokulmuştur. Gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra yeşil iki-katlı lutesyum ftalosiyanin elde edilmiştir. Reaksiyon denklemi Şekil 1.12'de verilmiştir.



Şekil 1.12 : Ftalonitril Türevleri Üzerinden Ftalosiyanin Sentezi.

1.6.6 Halka büyümesi ile beraber subftalosiyaninler üzerinden

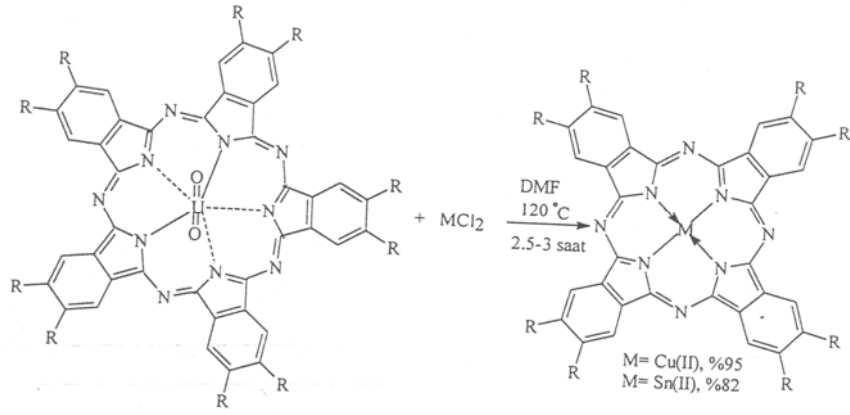
Kloroboron subftalosiyanin (AAA), diiminoizoidolin (B), susuz 1-kloronaftalen ve susuz DMSO'dan oluşan bir karışım, argon atmosferinde 80°C'de 4 saat ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, karışım etanol ile yıkanır ve yarı katı madde ayrılır. Elde edilen katı, etanol ile ısıtılır ve safsızlıkları uzaklaştırmak için santrifüjlenir. Ele geçen gri renkli ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır [34]. Reaksiyon denklemi Şekil 1.13'de gösterilmiştir.



Şekil1.13 : Subftalosiyaninler Üzerinden Ftalosiyanin Sentezi.

1.6.7 Halka büzülmesiyle süperftalosiyaninler üzerinden

Asit ya da diğer metal iyonlarının varlığında, beş üyeli bir süperftalosiyanin makrohalkası, metal ftalosiyaninler ya da metalsiz ftalosiyaninleri oluşturmak üzere büzülür. Kuru DMF’de çözünen susuz MCl_2 ($CuCl_2$ ve $SnCl_2$)’e dioksouranyum (VI) süperftalosiyanin ilave edilir ve karışım azot atmosferinde $120^\circ C$ ’de 3 saat ısıtılır. Bu süre sonunda, çözücü vakum altında uzaklaştırılır ve ele geçen katı sırasıyla su, aseton ve etanol ile yıkanır. Menekşe renkli mikrokristalin toz halindeki madde vakumda kurutulur [35]. Reaksiyon denklemi Şekil 1.14’de gösterilmiştir.

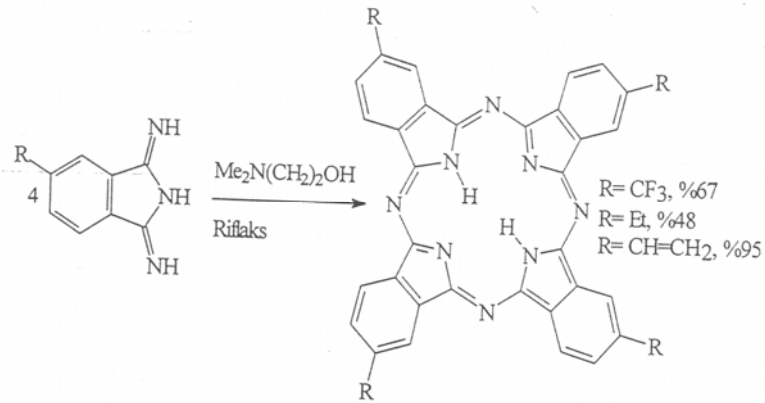


Şekil 1.14 : Süperftalosiyeninler Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi.

1.6.8 1,3-Diiminoizoidol türevleri üzerinden

Diiminoizoidol, ftalonitrilere sodyum metoksit ve metanollü ortamda amonyak (gaz geçirilerek) katılmasıyla elde edilebilir. Şayet sıcaklık yüksek olursa ilgili diğer reaktantlar olmadan kendiliğinden ftalosiyanine dönüşebilir [36]. Yüksek verimle ftalosiyanın elde etmenin en uygun yöntemlerinden birisidir. Diiminoizoidollerden ftalosiyanın elde etmek için, metal tuzları, kinolin, dimetilaminoetanol, 1,2-etoksietanol (DBU'lu ortamda) ve bunların karışımı gereklidir.

5-Substitue diiminoizoidol ve dimetilaminoetanol argon atmosferinde 7 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Soğutulduktan sonra su ile seyreltilir ve süzülür. Kalıntı metanolle renksiz oluncaya kadar yıkanır. Gece mavisi toz 110 °C 'de 1 saatde kurutulur [37]. Reaksiyon denklemi üstte Şekil 1.15'de verilmiştir.

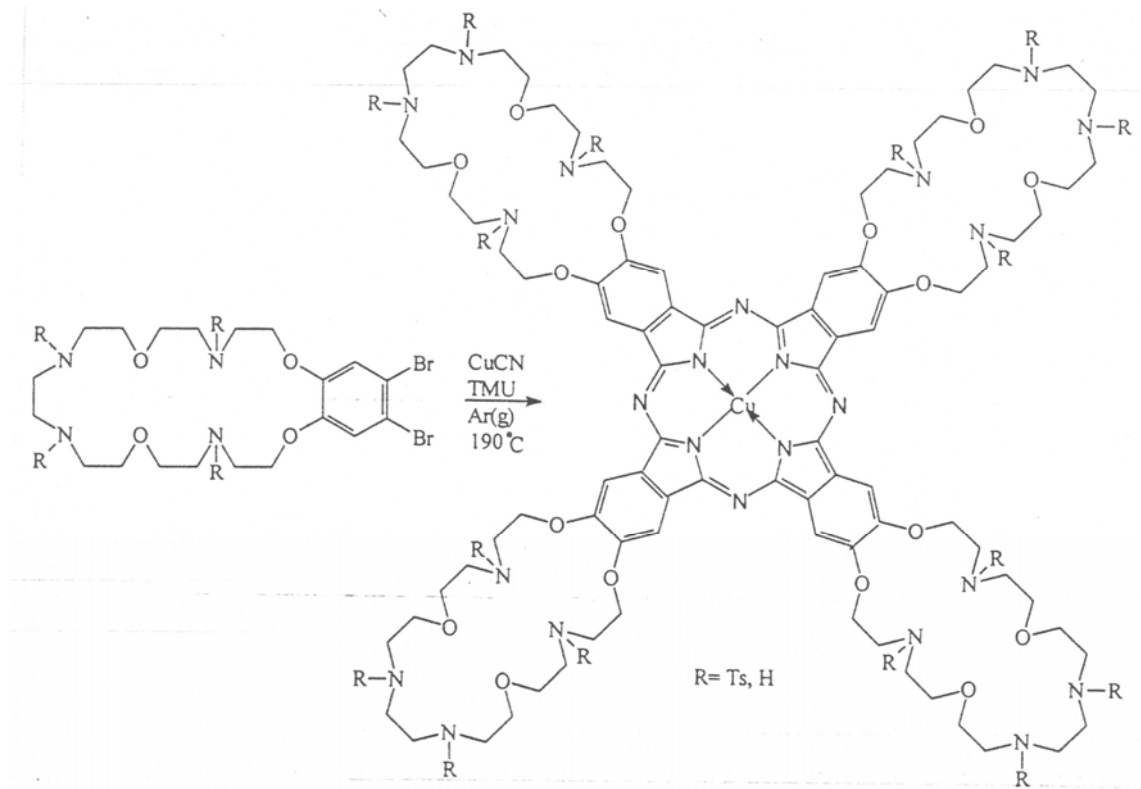


Şekil 1.15 : 1,3-Diiminoizoidol Türevleri Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi.

1.6.9 1,2-Dibromobenzen türevleri üzerinden

Rosenmund-von Braun yöntemiyle ftalonitril sentezlerken bazen doğrudan doğruya Bakır(II) ftalosiyanın elde edilmektedir. Bu yan ürün bazen ana ürün olarak sentezlenebilir. Bu sentezlerde oratam olarak dibromo türevi ve CuCN yanında, kinolin, DMF, piridin ve tetrametilüre kullanılmaktadır [38,39].

Dibromobenzen türevi, CuCN ve kuru tetrametilüre argon atmosferinde 190 °C'de 8 saat ısıtılır. Soğutulduktan sonra etanol ile seyreltilir ve süzülür. Katı kısım önce etilalkol sonra NaCN çözeltisiyle birkaç kez kaynatılır. Böylece reaksiyona girmeyen reaktantlar uzaklaştırılır. Daha sonra da kolon kromatografisiyle saflaştırılarak yeşil ürün elde edilir. Reaksiyon denklemi üstte Şekil 1.16'de verilmiştir [40].

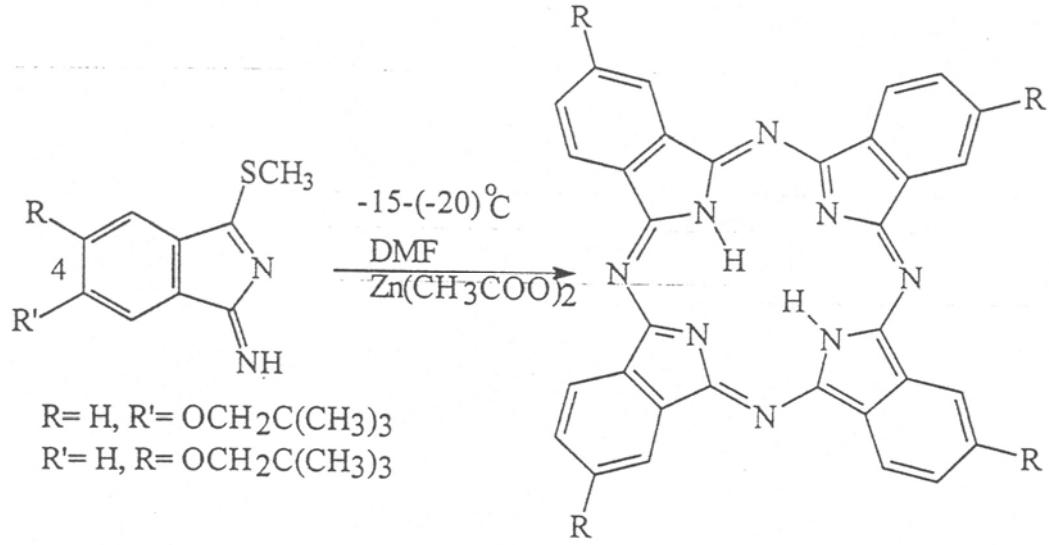


Şekil 1.16 : 1,2-Dibromobenzen Türevleri Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi.

1.6.10 1-İmino-3-metiltiyo-izoindolin üzerinden ftalosiyanın sentezi

Son yıllarda ftalosiyanınların -20 °C'ye kadar varan düşük sıcaklıklarda sentezlenebileceği ortaya çıkmıştır. 1-İmino-3-metiltiyo-6-neopentoksiizoindolin veya 1- imino-3-metiltiyo-5-neopentoksiizoindolin 'in Me₂N(CH₂)₂OH'de oda sıcaklığında kondenzasyonundan 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanın, % 5-18' lik bir verimle elde edilir. Bu ürün, izomerlerin karışımından oluşur. Bu reaksiyon çinko

asetat eşliğinde -15-(20) °C'de gerçekleştirilirse, %5-11 verimle tek izomer halinde 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanimato Zn(II) elde edilir Şekil 1.17 [41].



Şekil 1.17 : 1-imino-3-metiltiyo-izoindolin Üzerinden Ftalosiyanim Sentezi.

1.7 Ftalosiyanimlerin Uygulama Alanları

Ftalosiyanimlerin ticari alandaki kaliteli bir ürün olmaları üç faktöre dayanır. Birincisi, güzel ve parlak mavi, yeşil renklere sahip olmaları; ikincisi, olağanüstü kimyasal kararlılıklarıdır. Bakır ftalosiyanim 580 °C de değişmeden süblimleşir ve konsantre sülfürik asitte bozunmadan çözünür. Ayrıca bu teknik ile saflaştırmada yapılır. Üçüncü faktör ise, ışığa karşı oldukça dayanıklı olmalarıdır. Ftalosiyanim bileşiklerinin başlıca uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

1.7.1 Boya

Imperial Chemical Industries çalışanları ilk bulunuş yıllarında ftalosiyanimin çok üstün pigment özelliği olduğunun hemen farkına varmışlardır. Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismiyle bakır ftalosiyanim ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfürik asitten yeniden çöktürme ile α- tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanim pigmentinin parlaklığı artırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β- tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyanimler kullanılmıştır. Kısa süre sonra sülfolanmış ftalosiyanimler suda çözünür boyalar olarak tekstilde kullanılmaya başlamıştır [42].

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyaninler tekstil dışında inkjet dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyarmadde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanin üretilmektedir.

1.7.2 Katalizör

Özellikle redoks aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanin katalizörünün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyaninin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizörün geri kazanımının kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır.

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt pillerinin geliştirilmesi amacı ile oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrodları yerine metalli ftalosiyanin ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır [43].

Ftalosiyanin bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallerle ftalosiyanin oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyaninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem MeroX işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanin bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir [43].

Kobalt ftalosiyaninli elektrodlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbonmonoksit daha sonra da karbonmonoksitin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, kalay ftalosiyanin ile kükürtdioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür sülfonik asit süstitüe demir ftalosiyanin kullanılarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır [43].

1.7.3 Fotodinamik terapi

Fotodinamik tedavi, tümör teşhisi ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırıcı bir yöntemdir. Bu yöntemde süstitüe olmuş ftalosiyanin kompleksleri fotoalgılayıcı

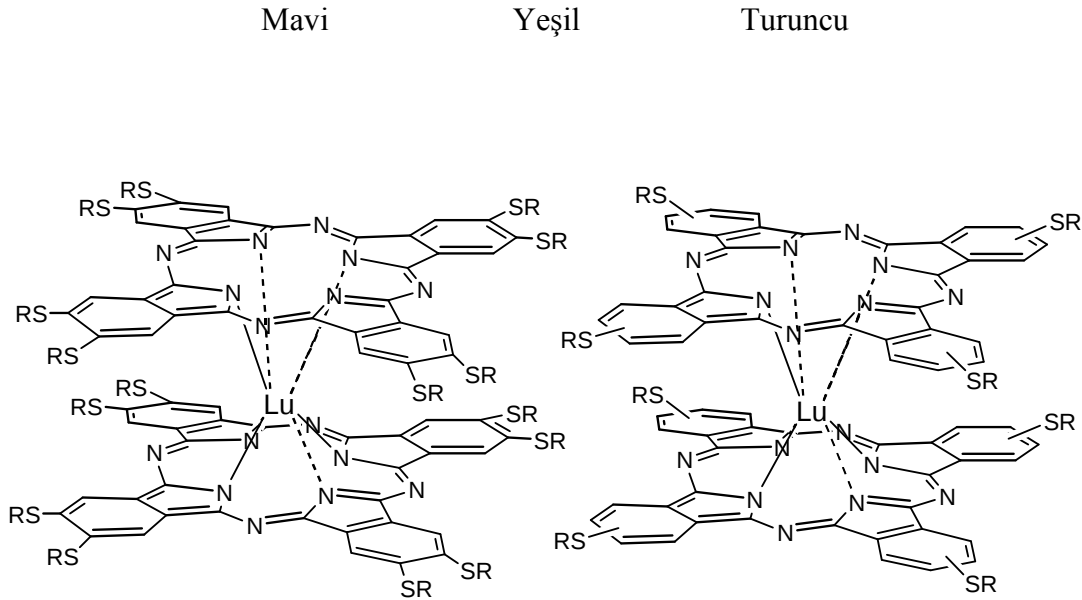
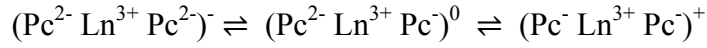
olarak kullanılır. Fotoalgılayıcı maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışını ile aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımakta iken uyarıldığında oluşan singlet oksijen spinleri birbirine zıt iki elektron bulundurur ve temel haldekenden daha yüksek enerjili ve kısa ömürlü olur.

Porfirin ve ftalosiyenin absorpladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olması bazı sınırlamalar getirmektedir. Fototerapi uygulanan hastanın kendini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir. Vücuda verilen fotoalgılayıcı maddenin vücutta yayılmasını önlemek için isotiyosiyanat grupları bulunduran yeni fotoalgılayıcı maddeler sentezlenmiştir. Bu yeni tip maddeler kanser hücresine uygun olarak seçilen antikorun amin gruplarına bağlanmakta ve böylece fotoalgılayıcı antikor ile adreslenmektedir. Fotoalgılayıcı bağlanmış antikor vücuda verildiğinde bütün vücuda yayılmadan tümör hücrelerinde toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında oluşan singlet oksijen kanserli hücreleri yok eder. Böylece hasta güneş ışığı almış olsa bile diğer hücrelerde bir hasar olmaz [44].

1.7.4 Elektrokromik görüntüleme

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

Ftalosiyenin türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyeninler nadir toprak metallerinin (lantanidler) bisftalosiyenin bileşikleridir Şekil 1.18. Bu komplekslerin direkt sentezleriyle genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 olan mavi bir ürün elde edilebilir. Bu nötral ürün LnPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgenme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{1-}]$ anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyenin halkasındaki π -elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde gösterilebilir [45]:



Şekil 1.18 : Okta ve Tetra Süstitüe Lutesyum Bisftalosiyenin.

1.7.5 Optik veri depolama

Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır [46]. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile ftalosiyeninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilen

ftalosiyanin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir [45].

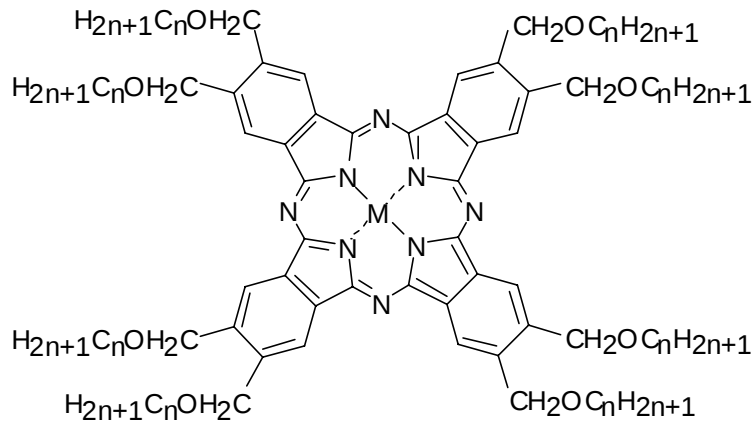
1.7.6 Kimyasal sensör yapımı

Ftalosiyaninler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azot oksitler (NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar [47].

1.7.7 Sıvı kristal

Ftalosiyanin metal kompleksleri diskotik metallomezogenler arasında en fazla çalışılmış konulardan birisidir. Tetrakarboksilik asit süstitüe ftalosiyaninin sodyum tuzunun liyotropik mezomorfizminin 1979 yılında rapor edilmiş olmasına rağmen bu sınıfın ilk termotropik bileşiği 1982 yılında J. Simon tarafından sentezlenmiştir [48]. Sıvı kristal ftalosiyaninlere olan ilgi bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyellerinden kaynaklanmıştır (İletken zincirler diskotik mezofaz kolonlarından oluşturulabilir).

Ftalosiyaninler çok çeşitli metal iyonları ile kararlı kompleks oluşturabilme özelliğine sahiptirler. Sekiz dodesiloksimetil yan zinciri ile süstitüe edilmiş, metalli veya metalsiz ftalosiyanin türevleri çok geniş sıcaklık aralıklarında mezofaz özellik gösterirler Şekil 1.19 [48,49]. X-ışını kırınımı verileri bu moleküllerde merkez atomundan bağımsız olarak 31 Å luk sabit tabaka parametrelili iki boyutlu bir hekzagonal yapıyı gösterir.



M n Mezomorfik Özellikler ($^{\circ}\text{C}$)

2H	12	K	79	$D_{hd} \sim 260$ I
Cu	12	K	53	$D_{hd} > 300$ I
Zn	12	K	78	$D_{hd} > 300$ I
Mn	12	K	44	$D_{hd} \sim 280$ I
Pb	12	K	-12	$D_{hd} \sim 125$ I
Sn(OH) ₂	12	K	59	$D_{rd} \sim 95$ (su kaybı) 114 (polimerizasyon)

Şekil 1.19 : Dodesiloksimetil Süstitüe Ftalosiyeninlerin Sıvı Kristal Özellikleri.

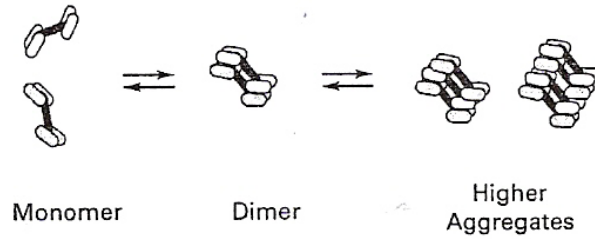
Alkoksümetil ($CH_2OC_nH_{2n+1}$) süstitüe ftalosiyenato Pb(II) kompleksleri $n=8$ ve 12 olduğunda oda sıcaklığında kararlı olan bir hekzagonal kolomnar mezofaz oluştururlar. Bu nedenle kurşun iyonunun varlığı ciddi bir şekilde sıvı kristal ftalosiyeninlerin faz geçiş sıcaklıklarını düşürür [50]. X-ışını kırınımı verileri $n=12$ bileşiği için kolonlar arası mesafenin $31 \text{ \AA}$ olduğunu göstermektedir. Bu veriler aynı yan zincire sahip diğer ftalosiyenin komplekslerinde bulunmuş kolonlar arası mesafelerle tam bir uyum içerisinde. Benzer Sn(II) kompleksleri kararlı değildir. Bu kompleksler havada direkt olarak dihidroksi kalay(IV) bileşiğine dönüşmektedir. Okside edilmiş bu bileşik saf olarak Sn(II) kompleksinin hidrojen peroksit ile reaksiyona sokulması ile elde edilmiştir [51]. Bu bileşik dikdörtgen kolomnar mezofazı ve daha yüksek sıcaklıklarda büyük ihtimalle su kaybına bağlanabilen başka bir faz gösterir. Değişik ftalosiyenin metal komplekslerinin geçiş sıcaklıkları karşılaştırılırken; erime noktaları (kristalden sıvı kristale geçiş) için $Pb < Mn < Cu < Sn(OH)_2 < Zn = 2H$ ve berraklaşma noktaları (sıvı kristalden sıvıya geçiş) için ise, $Sn(OH)_2 < Pb < 2H < Mn < Cu = Zn$ sıraları tespit edilmiştir.

1.8 Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri [52]

1.8.1 Agregasyona giriş

Kavramsal olarak bakıldığında Şekil 1.20’de gösterildiği gibi agregasyon, çözelti içerisindeki moleküllerin ortak ilişkisidir. Daha önce yapılan ftalosiyenin çalışmalarının birçoğunda ftalosiyenin bileşiklerinin büyük bir kısmı iyi kristallenebilen ve çözünmeyen karakterde, az bir kısmı ise (örneğin lityum veya magnezyum ftalosiyenin) çözünebilen ve kristal yapıya sahip olmayanlardır. Ftalosiyenin bileşikleri üzerine yapılan ilk molekül ağırlığı ölçümü çalışmaları

Linstead'ın laboratuvarında naftalinde çözünen magnezyum ftalosiyanınin kaynama noktası artışı deneyi olarak yapılmıştır ve bu ölçüm monomerik formdaki magnezyum ftalosiyanın dihidrat yapısını doğrulamıştır. Çözünebilen ftalosiyanın bileşiklerinin elde edilmesi ve ftalosiyanın bileşiklerinin spektroskopik olarak incelenmesine kadar agregasyon olayından bahsedilmemiştir. İlk çözünebilen ftalosiyanın bileşikleri, periferel sülfonik asit süstitüsyonuyla suda çözünebilen ftalosiyanınlerdir. Ftalosiyanınlerin simetri, metal kompleks oluşumları ve görünür bölgede şiddetli ve uzun dalga boyunda elektronik geçişler yapmaları gibi eşsiz özellikleri agregasyon çalışmalarında incelenmelerine yardımcı olmuştur. Ftalosiyanınlerin yapısı (nötral, metalli, katyonik...v.b), büyüklüğü, süstitüe grubun pozisyonu, periferel konumdaki süstitüentler agregasyon üzerinde çok etkilidir. Ftalosiyanınlerin agregasyonu durumunda elektronik intermoleküler etkileşimler fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirmektedir. Meydana gelen bu değişimler rengi, fotodinamik ve katalitik aktiviteyi etkiler.



Şekil 1.20 : Ftalosiyanın agregasyonu.

1.8.2 Agregasyonun tarihçesi

Organik boyaların çözeltilerdeki agregasyonu uzun zamandır bilinmekte ve 1907'de ftalosiyanınlerin keşfine dayanmaktadır. Çözücü ve sıcaklığın değişimiyle ftalosiyanın çözeltilisinin renginde meydana gelen değişimin agregasyondan kaynaklanabileceği ilk defa 1882'de yapılan incelemede bulunmuştur. Suda çözünür organik boyalar için konsantrasyon değişiklikleri, değişik alkol-su kombinasyonları, tuzların ilave edilmesi ve sıcaklık değişimlerinin sebep olduğu tersinir renk değişimlerinin spektroskopik özellikleri 1908'de bildirilmiştir ve bu değişimlerin çözünenin disagregasyonunun tersinir prosesinden kaynaklandığı önerilmiştir. 1927-1929 yılları arasında bakır ve demir ftalosiyanın bileşikleri hazırlanmış ve izole edilmiştir. Linstead yapılarını açıklamak için çalışmalara başlamıştır. Onu takip eden 10 yıl içerisinde de periferel süstitüsyonun ftalosiyanınlere çözünürlük kazandırdığı

patent literatüründe görülmüştür. Kullanılan sübstituentlerden sülfonat ve karboksilat içerenler sudaki ve alkoldeki çözünürlüğü, metoksi, etoksi ve fenoksi grupları da daha az polar organik çözücülerdeki çözünürlüğü sağlamıştır. Ftalosiyaninlerin görünür bölge spektrumları ilk olarak 1937’de yayınlanmıştır ve bu agregasyonun ilk göstergesi olmuştur. Yedi yıl sonra sülfonat grubu içeren çinko ftalosiyaninin daha kantitatif olarak incelenen spektrumu agregasyonun, solvante (metanol, su...v.b), sıcaklığa ve pH’a bağımlılığını göstermiştir.

Suda, tetrasülfolanmış ftalosiyanin bileşiklerinin bir serisini içeren ftalosiyanin dimerizasyon sabitleri ile ilgili ilk çalışma 1961’de yayınlanmıştır. Bundan bir yıl sonra tetrasülfolanmış ftalosiyanin serbest bazının suda monomerden dimere ve tetramere başarılı dengeleri için sabitler rapor edilmiştir. Sulu sistemler için dimerizasyon sabitleri 10^6 M^{-1} ’den 10^7 M^{-1} ’e değişmektedir ve solvanti etanol olarak değiştirmek dimerizasyon sabitini 5000 kat azaltmaktadır. Tetramerizasyon sabiti de 5.10^4 M^{-2} dir. 1970’de tetrasülfolanmış kobalt ftalosiyanin-su sisteminin kinetik ve termodinamiği sıcaklık artışı ve denge spektrofotometrik ölçümleri ile tespit edilmiştir. Nötral ftalosiyanin boyaların organik çözücülerdeki ilk agregasyon çalışmaları 1972’de yapılmıştır. Bu çalışma sülfonat periferel grubun oktadesulfonamit grubuyla yer değiştirmesini içermektedir. Bu grup da çok polar olmasına rağmen iyonik karakter ortadan kaldırılmıştır. Dimerizasyon sabiti hala çok yüksek kalmıştır (10^6 M^{-1} karbontetraklorürde) ama çözücüye bağlıdır (benzende 10^4 M^{-1} ’dir). Bu pozisyonda daha az polar sübstituentler varlığında dimerizasyon sabiti polar olmayan solventlerde 10^3 M^{-1} ’e düşmektedir

Elektronik spektroskopi ftalosiyanin agregasyonunu karakterize etmede kullanılan birinci yöntem olmaya devam ederken diğer metodlar yüksek agregasyonu dimerizasyondan ayırmada olduğu gibi dimerizasyon prosesinde de kullanılmıştır. Bunlar ayrıca agregasyonun yapısıyla ilgili tamamlayıcı bilgi sağlamaktadır. Bu metodlar, ESR, NMR, floresans spektroskopi, mass spektrometri, X-ray saçılması, ışık saçılması, kalorimetri, difüzyon ve buhar basıncı ozmometresidir.

Yenilikçi ftalosiyanin yapısal dizaynı alanında agregasyonu etkileme ve kontrolle ilgili bazı ilginç yaklaşımlar planlanmıştır ve Şekil 1.21’de altı örnekle gösterilmiştir. Binükleer ve multinükleer ftalosiyaniler ilk kez 1985 ve 1987’de sentezlenmiştir. Bu ftalosiyanin bileşikleri ftalosiyanin halkaları arasındaki köprülerin yapısı ve konsantrasyona bağlı olarak çeşitli derecelerde intramoleküler ve intermoleküler

birleşmeler göstermiştir. 1986'da periferik konumlarda taç eter süstitüentler içeren ftalosiyeninler kontrollü polidispersiyonlarla iyi tanımlanmış agrege yapıları elde etmede bir yaklaşım olarak sentezlenmiştir. Agregasyon oluşumu ve yapısı periferik taç eter gruplarına alkali metal iyonlarının yerleştirilmesiyle düzenlenmiştir. Agregasyonu sınırlamak yada tamamen ortadan kaldırmak için, ftalosiyenin α pozisyonunun süstitüsyonuyla ftalosiyenin halkasının sterik engellenmesi, periferik dentrimer oluşturulması, ftalosiyenin halkasının birleşimini sterik olarak engellemek için diğer hacimli periferik yapılar bağlanması ve ftalosiyenin halkasının bir yüzünün kovalent bağlı bir grupta bloke edilmesidir. Okta α süstitüe ftalosiyeninler 1987 den beri bilinmektedir ve süstitüentin zincir uzunluğuna bağlı olarak agregasyonda azalmaya sebep olmuştur.

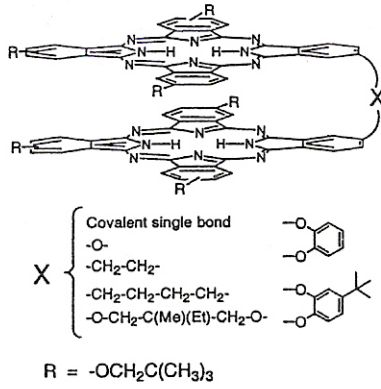
1997'de ftalosiyenin halkasının periferik pozisyonlarındaki dentrimerlerin büyümesi agregasyonu azaltmak için kullanılan bir yaklaşım olarak bildirilmiştir. Bu yaklaşımdan dentrimerin özelliğine göre karışık sonuçlar elde edilmiştir. Dört β -pozisyonunda yüksek sterik engelleme göstren penta fenilbenzen süstitüentlerini kullanarak agregasyon önemli ölçüde engellenmiştir. Ayrıca ftalosiyenin bir yüzünün bir şapka grupta bloke edilmesi de dimer oluşumunu engellemek için bir yoldur.

1.8.3 Agregasyon prosesi

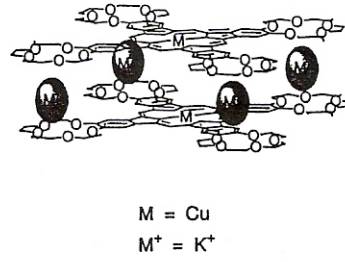
Ftalosiyeninlerin agregasyonu monomerden dimere ve yüksek düzeyli komplekslere kadar giden koplanar (aynı düzlemde) birleşim ve bağısız etkileşimler tarafından yürütülen bir olgu olarak tanımlanır. Şekil 1.20'de bu proses örneklerle açıklanmıştır.

Monomere bir metal iyonu bağlanmışsa, bu kovalent bağla bağlanacak olan aksiyal ligandları engeller ve bu ikinci monomerin yaklaşmasını engeller. Çözelti içerisindeki bu varsayım genellikle oktahedral koordine, grup 4 ftalosiyenin kompleks iyonlarını, özellikle silikonu içermez. Bu durumda, aksiyal lligandlar kofasiyal etkileşimleri bloke eder ve genel organik çözücülerdeki çözünürlüğü artırır. İstiflenmiş yapının geometrisine bağlı olarak yapılar agregasyon H ve J agregasyon olarak tanımlanır.

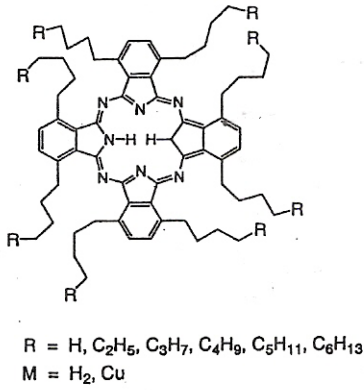
(A)



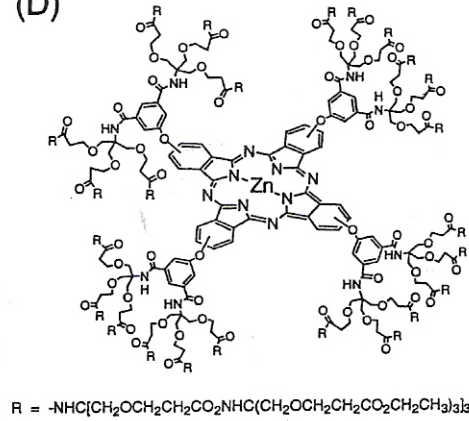
(B)



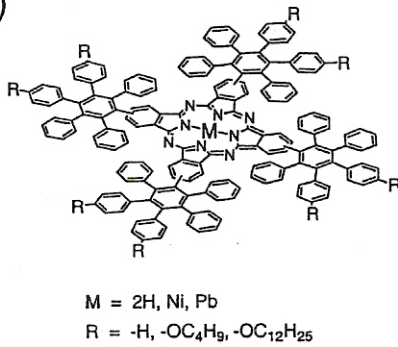
(C)



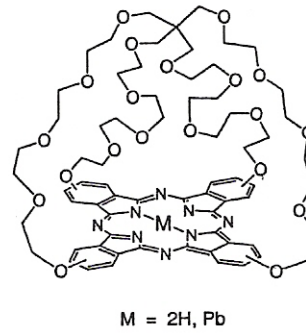
(D)



(E)

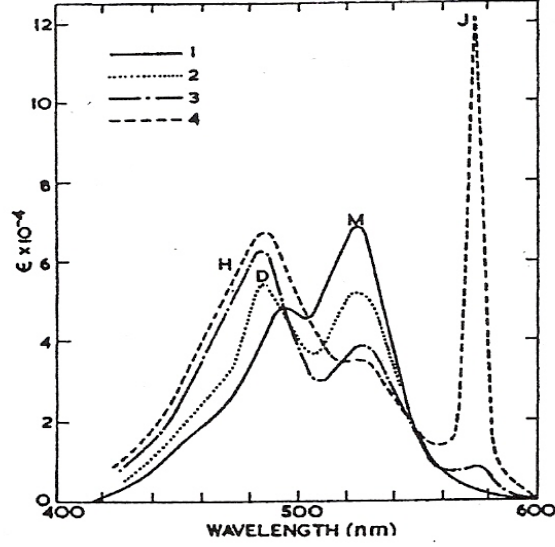


(F)



Şekil 1.21 : Agregasyon etkisiyle ftalosiyanın yapısal dizaynı.

Ftalosiyanın de içeren birçok organik boya görünür spektrumda anormal spektral özellikler gösterirler. Bu anormal durumlar M, D, H ve J olarak tanımlanan konsantrasyona bağlı bandlardır. Şekil 1.22'de 1,1'-dietil- 2-2'-siyanin klorür örneğinde farklı konsantrasyonlarda bu bandların hepsi gözlenmiştir [53].



Şekil 1.22 : 1,1'-dietil-2,2'-siyanin klorür sulu çözeltilerinin absorpsiyon spektrumu ((1) $1,3 \times 10^{-5}$ M; (2) $1,3 \times 10^{-4}$ M; (3) $7,1 \times 10^{-3}$ M; (4) $1,4 \times 10^{-2}$ M).

En düşük konsantrasyonda M bandı boyanın monomerik formunu gösterir. Konsantrasyon arttıkça bu band şiddetini kaybeder ve M bandının daha kısa dalga boylu tarafında yeni bir band gözlenir. Bu band dimerik türleri gösteren D bandı olarak adlandırılır. Konsantrasyonun biraz daha artmasıyla D bandının daha kısa dalga boylu tarafında üçüncü bir band olan H bandı gözlenmiştir. H harfi hipsokromikten gelmektedir ve daha büyük agregasyonları ifade etmektedir. Çok yüksek konsantrasyonlarda siyanin boyalarında M bandının uzun dalga boyu tarafında dar, şiddetli bir band gözlenir. Bu band J bandı olarak adlandırılır (bu kırmızıya kaymış bandı ilk bulan araştırmacılardan biri olan Jelley'den dolayı J olduğu düşünülmektedir) ve çok sayıda boya moleküllerini içeren polimerik agregasyonlara işaret eder. J bandına şiddetli bir floresans eşlik eder ve viskozite ile artar.

H bandı ya da H agregasyonu ftalosiyaninleri de içeren birçok organik boyada gözlenmektedir. Fakat J bandı veya J agregasyonu sadece belli boyalarda ve çok sınırlı şartlarda görülmüştür ve çok azı ftalosiyaninler için bilinmektedir.

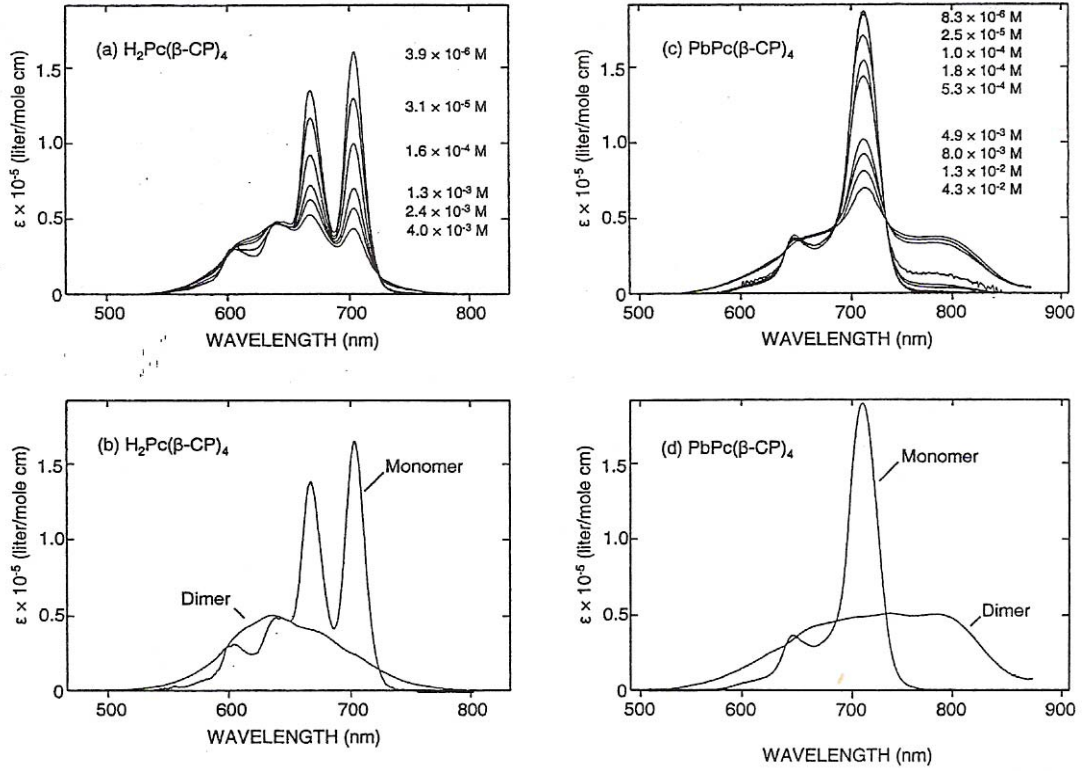
1.8.4 Elektronik spektroskopisi

Çözelti içerisinde elektronik spektroskopisi ile ftalosiyaninlerin agregasyonlarının incelenmesi konsantrasyonun ve sıcaklığın sistematik olarak değiştirilmesi veya çeşitli kimyasallar (kosolvent, tuz, sürfaktan, disagregasyon maddesi, asid/baz, vs.)

katılmasıyla Q bandındaki değişimlerin gözlenmesine dayanır. Ölçülen absorbanlar ekstinksiyon katsayısına dönüştürülerek spektroskopik eğriler oluşturulur. Şekil 1.23 a ve c de serbest baz ve kurşun tetrakumilfenoksi ftalosiyanininin ((H₂Pc(β-CP)₄ ve PbPc(β-CP)₄) kloroform içerisinde çeşitli konsantrasyonlardaki eğrileri görülmektedir. H₂Pc(β-CP)₄'de çözelti konsantrasyonu arttırıldığında dar Qx (667nm) ve Qy(703nm) bandlarının şiddeti azalır ve 640 nm deki geniş band ortaya çıkar ve şiddeti artar. Bu konsantrasyon aralığında 650 ve 715 nm'de iki isosbestik nokta görülür. Bu maviye kaymış geniş band dimere işaret eden H agregasyonunu gösterir. Konsantrasyon arttıkça daha yüksek agregasyonlar oluşur fakat dimer spektrumunun şeklinin bozulması oldukça azdır ve iyi belirlenmiş isosbestik noktaların kaybolması aşamalı bir şekilde gerçekleşir. H agregasyon oluşumu bir çok ftalosiyanın bileşiği için (metalli ftalosiyaninler dahil) çok yaygındır ve literatürde Şekil 1.23 deki gibi birçok kalitatif örnek vardır.

Şekil 1.23 c'deki PbPc(β-CP)₄ örneği Q bandında dimer oluşumuna eşlik eden kırmızıya kayma gösterir. Bununla birlikte alışılmışın dışında olarak monomer Q bandından kırmızıya kaymış agregasyon bandının gözlemlendiği ftalosiyanın örnekleri de vardır.

Farklı ftalosiyanın bileşikler veya diğer organik boyaların agregasyon eğilimleri karşılaştırılmak istenirse kantitatif verilere ihtiyaç vardır. Agregasyon oluşum sabiti özellikle dimer için veya büyük agregasyonlar için agregasyon sayısı bu amaca yöneliktir. Bunların ötesinde agregasyon prosesinin kimyasını daha iyi anlamak için termodinamik parametreler belirlemek de mümkündür.



Şekil 1.23 : $H_2Pc(\beta-CP)_4$ ve $PbPc((\beta-CP)_4$ 'ün konsantrasyona bağlı UV-Vis spektrumları.

1.8.5 Ftalosiyaninlerin elektronik absorpsiyon spektroskopisi

Ftalosiyaninlerin p-elektronca zengin olmaları nedeniyle ultraviyole ve görünür bölgede $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Çözelti halinde Pc'lerin absorpsiyon spektrumları Soret bandı (B bandı) ve Q bandı olmak üzere iki ana bant içerir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen ve 650-750 nm'de görülen Q bantları, ftalosiyaninin metalli ve metalsiz oldukları hakkında bilgi verirler. Metalsiz ftalosiyaninler eşit çift bant verirken, metalloftalosiyaninler tek ve daha şiddetli bir bant verirler. Çünkü metalli ftalosiyanin bileşiklerinde ftalosiyanin halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomu da birbirlerine eşdeğer oldukları için metalli ftalosiyanin bileşikleri D_{4h} simetrisine sahiptirler ve $HOMO \rightarrow LUMO$ geçişine tekabül eden tek bir Q bandı verir. Metalsiz ftalosiyaninlerde ise, ftalosiyanin halkası içerisinde bulunan azot atomlarının iki tanesi NH azot atomu oldukları için molekülün simetrisinde bir değişme meydana gelerek molekülün simetrisi D_{2h} olur. Meydana gelen bu simetri değişiminden dolayı molekülün LUMO orbitalinde bir bozunma

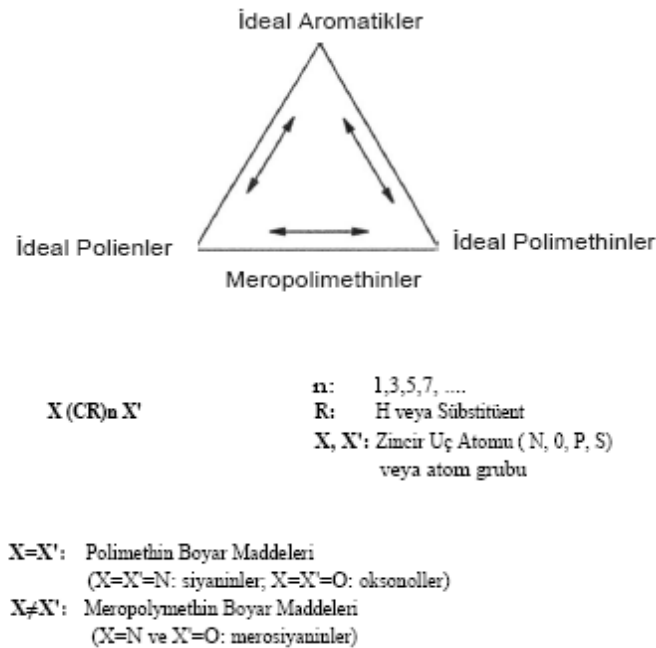
olur ve birisinin şiddetinin diğerinkinden biraz daha düşük olan iki adet Q bandı absorpsiyon piki gözlenir.

Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumlarında önemli karakteristik bantlardan birisi de Soret (B) bandıdır. 300 nm civarında görülen bu bant, $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir.

1.8.6 Organik çözücülerin UV/Vis spektrumlarına etkileri

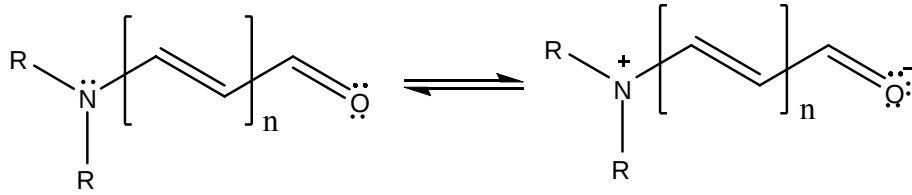
Bileşiklerin elektronik spektroskopik (absorpsiyon, emisyon) özelliklerinin ve renginin çözücü etkisi ile geri dönüşümlü olarak değiştirilmesine solvatokromizm denir [54, 55, 56]. Solvatokromizm, kromofor ve çözücünün kimyasal yapısına ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak gözlenir ve kromoforun temel ve uyarılmış halleri arasındaki çözücü-çözünen etkileşimlerini belirler. Spektrum üzerindeki çözücü etkisi elektronik geçişlerden meydana gelir ve öncelikli olarak kromofor gruplara ve elektronik geçişin doğasına ($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$ ve yük transfer absorpsiyonu) bağlıdır. π elektronlarına sahip kromofor grupları aromatik bileşikler, polienler ve polimetinler olmak üzere üç farklı grup olarak sınıflandırılabilir (Şekil 1.24) [56].

Aromatik ve polien tipi yapıların aksine polimetinler eşit bağ uzunluklarına sahip konjuge zincir moleküllerdir ve yük, metin zinciri boyunca dolaşmaktadır.



Şekil 1.24 : π -Elektron Sistemli Organik Bileşiklerin Sınıflandırılması.

Elektronik yapı itibariyle polienler ile polimetinler arasında kalan molekül içi iyonik meropolimetinlerin (özellikle merosiyaninler) solvatokromizmde çözücü kadar X ve X' atomlarının doğası da oldukça önemlidir. Birisinin elektron verici, diğerinin elektron çekici grup olması nedeniyle bileşikte yük transferi oluşur. Ara elektronik yapıları iki mezomerik yapı ile gösterilir. Meselâ vinil türevi merosiyanin boyar maddeleri için şu şekildedir:



Şekil 1.25 : Vinil Türevi Mero-Siyanin Boyar Maddeleri.

Bu tür bileşiklerin elektron çekici ve alıcı gruplar arasındaki molekül içi yük transferleri, bileşiğin uyarılmış ve temel düzeylerinin dipol momentlerinde farklanmalar getirir. Uyarılmış ve temel düzeylerinin yük dağılımları (dipol momentleri) farklı bileşikler de çözücünün UV-Vis spektrumunda etki eder. Çözücünün polaritesinin artması ile maviye kayma gözlenmesine negatif solvatokromizm, kırmızıya kayma gözlenmesine ise pozitif solvatokromizm denir. Solvatokromizm, ışığı absorplayan molekülün temel ve uyarılmış düzeyinin çözünme farkından meydana gelir; eğer yükselen çözücü polaritesi ile çözücü, bileşiğin temel halinin daha kararlı kılıyorsa negatif solvatokromizm oluşur. Eğer çözücü polaritesinin artması ile bileşiğin uyarılmış hali daha kararlı kılınıyorsa pozitif solvatokromizm oluşur. Dimroth ve Reichardt çeşitli bileşiklerin solvatokromizmini incelemiş ve 360'tan fazla organik çözücü için çözücü polaritesinin bir ölçeği olan $E_T(30)$ parametrelerini listelemişlerdir.

Solvatokromizm, çözücünün polaritesinin yanı sıra hidrojen bağı akseptör/donör, elektron akseptör/donör, asitliği/bazikliği gibi özelliklerine de bağlıdır. İlginç bir solvatokromizm yaklaşımı da Abraham, Kamlet ve Taft tarafından geliştirilmiştir [57]. KAT eşitliği olarak bilinen bu yaklaşımda, solvatokromizm üç parametreye bağlanmıştır. Çözücünün polaritesinin yanı sıra hidrojen bağı akseptörü (asitliği) ve hidrojen bağı donörü (bazikliği) özelliklerinin de önemli rol oynadığı belirtilmiştir. Çözücülerin bu üç parametresini içeren tablolar hazırlanmıştır [58].

$$\lambda = \lambda^0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta$$

π^* =çözücünün polaritesi ve polarlaşabilirliği

α = çözücünün hidrojen bağı donörlüğü

β =çözücünün hidrojen bağı akseptörlüğü

Solvatokromizm için KAT eşitliğinin bir benzeri de Catalan ve çalışma arkadaşları tarafından önerilmiştir [59]. Catalan, solvatokromizmde çözücünün polaritesi ve hidrojen bağı akseptörlük ve donörlüğünün etkili olduğu belirtmiştir. Hidrojen bağı yapılabilmesini ise çözücünün asitliği ve bazikliği parametrelerine bağlamıştır.

$$A = A_0 + a.SPP + b.SA + c.SB$$

SPP=çözücünün polaritesi/polarlaşabilirliği

SA=çözücünün asitliği

SB=çözücünün bazikliği

Catalan, 1996'da yayınladığı bir makalede 202 organik çözücünün bazikliği parametresini listelemiştir [59].

2 ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Ftalosiyenin türevleri ve analogları çok kararlı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Kimyasal sensör, endüstriyel boya, fotoalıcı, sıvı kristal, Langmuir-Blodgett film, elektrokatalik oksidasyon gibi birçok alanda kullanılırlar. Önemli uygulamalarından biri de fotodinamik terapide fotoalgılayıcı olarak kullanılmalarıdır. Ftalosiyeninler kırmızı görünür bölgede şiddetli Q band absorpsiyonlarından dolayı porfirine dayalı fotosensitizerlerden daha uzun dalga boylarında uyarılabilirler. Bu özellik ışığın hücrelere daha iyi nüfuz etmesine olanak sağlar. Ayrıca ftalosiyeninler karanlıkta toksik değildirler ve yüksek singlet oksijen kuantum verimine sahiptirler. Bu avantajlarından dolayı ftalosiyeninler çeşitli kanser ve virüslerin yok edilmesi için uygulanan tedavilerde kullanılmaktadır.

Geniş düzlemsel π -konjuge sistemlerinden dolayı, süstitüentsiz Pc agreve olma eğilimindedir. Agregasyon düşük çözünürlüğe, saflaştırma ve karakterizasyonda zorluklara neden olur. Ayrıca agregasyon triplet oksijen ömrünü kısaltır ve singlet oksijen verimini azaltır. Bu davranışlar peripheral konumlara hacimli süstitüentlerin bağlanmasıyla engellenebilir. Farklı çözücüler ve çeşitli merkez metalleri de agregasyonu büyük ölçüde etkiler.

Keşfedilen en önemli çözünür ftalosiyeninler tetra- ve okta-süstitüe türevlerdir. Organik çözücülerde çözünen metalli ftalosiyeninler aslında alkil veya alkoksi grupları gibi elektron verici gruplar tarafından süstitüe olmuş ftalosiyeninlerdir. Süstitüentlerin yapısı sadece ftalosiyeninlerin çözünürlüğünü değil aynı zamanda kimyasal özelliklerini de etkilemektedir. Elektron çekici gruplar taşıyan organik çözücülerde çözünen ftalosiyeninlerin sentezi onlara yeni uygulama imkanları sağlayan, yeni optik, elektronik, redoks ve manyetik özellikler kazandırmıştır.

Ftalosiyeninlerde renklerin yani elektronik geçiş dalga boylarının değişimine imkan sağlayan en iyi yol periferik konumlardaki süstitüentlerin değiştirilmesidir. Amin, eter, tioeter gibi elektron verici gruplar kırmızı bölgeye kaymaya, amonyum, nitro ve ester gibi gruplar ise Q bandında mavi bölgeye kaymaya neden olurlar. Bu nedenle, istenilen süstitüentleri içeren ftalonitrillerin eldesi ftalosiyenin sentezi için önemli

bir adımdır. 4 nitro ve 4, 5-dihalo ftalonitriller birçok başlangıç maddesi arasında sıklıkla kullanılan maddelerdir. Çünkü bu bileşikler kolayca alkil/aril eter veya tioeter türlerine dönüştürülebilirler. 4-nitro ftalonitrildeki nitro grubunun asidik –CH içeren bileşiklerle örneğin malonik ester gibi yer değiştirebildiği daha önceki çalışmalarda gösterilmiştir. Ayrıca, 4,5-dikloroftalonitrildeki klor grubunun bir asidik –CH grubuyla yer değiştirmesi de ilk defa grubumuzca yapılan bir çalışmada gösterilmiştir.

Bu çalışmada periferik konumlarda hacimli gruplar içeren ftalosiyanın sentezi tanımlanmaktadır. Ftalosiyanın başlangıç maddeleri, 1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksimetil) benzen (**2**)’deki –CH protonuyla 1-(klorometil)-2-metil benzen (**4a**) ve 1-(klorometil)-4-metil benzen (**4b**)’in yer değiştirmesiyle hazırlanır. Böylece, 1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-2-(2-metilbenzil)-etil) benzen (**5a**) ve 1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-2-(4-metilbenzil)-etil) benzen (**5b**)’den metal tuzlarının { $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoCl_2 , CuCl_2 , ve $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ } yönlendirici etkisiyle elde edilen metalli ftalosiyaninler, makrohalkanın çözünürlüğünü arttıran ve agregasyonu azaltan sübstitüentlere sahip olmaktadır. Yeni sentezlenen moleküllerin yapıları elementel analiz, ^1H NMR, FT-IR, MicroTOF mass, MALDI-TOF mass ve UV-Vis spektral verileriyle uyum içindedir.

3 KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

3.1 Kullanılan Cihazlar

Erime Noktası Cihazı	: Büchi Melting Point B-540
Infrared Spektrometre	: Perkin Elmer Spectrum One FT-IR (ATR sampling accessory)
Ultraviyole-visible Spektrometre	: Ati Unicam UV/ Vis Spectrometer UV2 Scinco SD-1000 UV-Vis Spectrophotometer
¹ H NMR Spektrometre	: Bruker Spectrospin 250 MHz
Elementel Analiz	: Carlo Erba 1106
Kütle Spektrometre	: Ultima Fourier Transform, Varian 711 Spec.

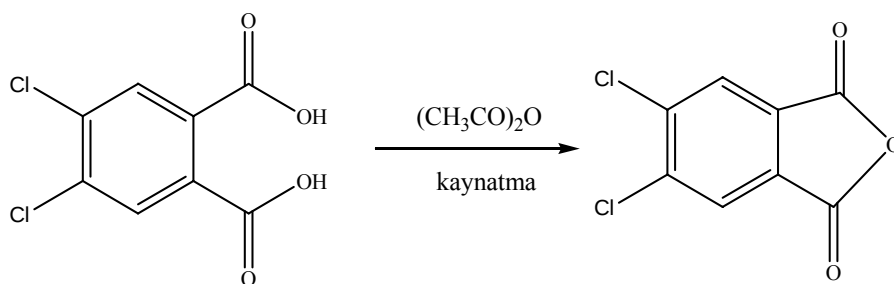
3.2 Kullanılan Maddeler

Diklorometan, Aseton, Etanol, Dimetilformamid ,Potasyum karbonat, Benzen , Dietil eter, n-Hegzan, Metanol, Tetrahidrofuran, Kloroform, 1-pentanol (%99) n-Hekzanol (% 99), nötral , Bakır(II)klorür , Çinko asetat, Silika jel 60 F254 TLC kartı (20x20cm), Silika jel 60 F254 (0.063-0.200), bakır(II) asetat trihidrat $Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 3H_2O$, α -kloro-o-ksilol, α -khloro-p-ksilol, Potasyum hidroksit, 4,5 dikloroftalikasit.

4 DENEYSEL KISIM

4.1 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion Sentezi [60]

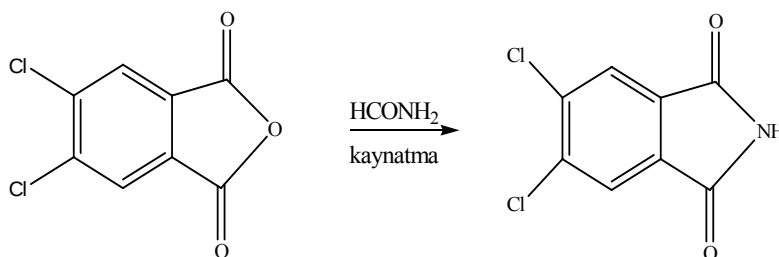
30 g (0.127mol) 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asid, 50 ml asetik anhidrit ile 5 saat süreyle yağ banyosu üzerinde geri soğutucu altında kaynatılır ve oluşan asetik asid yavaş olarak kuruluğa yakın olacak şekilde distillenir. Geriye kalan açık bej renkli çökelti soğutulur ve önce petrol eteri ile daha sonra dietil eterle yıkanır. Beyaz renkli ürün 100 °C’de vakumda kurutulur. Verim:25.7(% 93), E.N. 184-186 °C, $C_8H_2Cl_2O_3$.



Şekil 4.1 : 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion’un sentezi.

4.2 5,6 –Dikloro- 1H-izoindol-1,3(2H)-dion Sentezi [60]

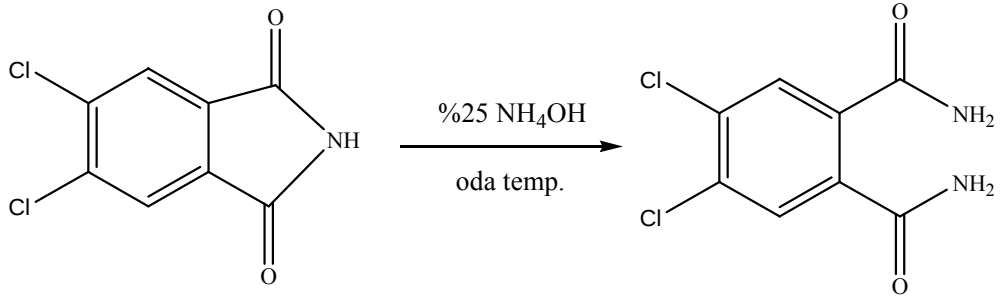
22g(0.1mol) 5,6-Dikloro -1,3-izobenzofurandion 30 ml formamid içerisinde 3 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatılır. Karışım soğutulunca oluşan çökelti bol suyla yıkanır. Elde edilen beyaz renkli ürün 100 °C’de P_2O_5 üzerinden kurutulur. Verim:21.2 (% 98), E.N. 193-195 °C $C_8H_3NO_2$.



Şekil 4.2 : 5,6-Dikloro -1H-izoindol-1,3(2H)-dion’un sentezi.

4.3 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid [60].

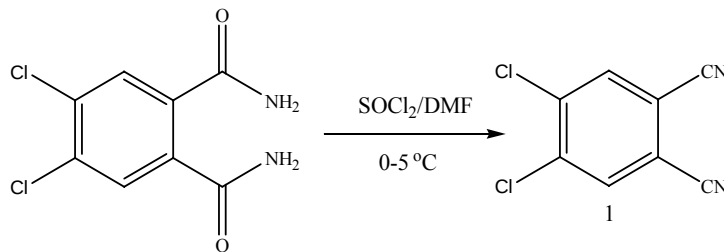
22 g (0.1mol) 5,6 Dikloro-1H-izoindol -1,3 (2H)-dion, 300 ml % 25'lik amonyum hidroksid içinde oda sıcaklığında 48 saat süreyle karıştırılır. Oluşan açık sarı renkli çökelti süzülür ve nötralleşene kadar saf suyla yıkanır. Çökelti etanolde çözülüp kristallendirilir. Beyaz renkli kristal madde 100 °C'de vakumda kurutulur. Verim:18 g (% 77), E.N. 245-247 °C, C₈H₆N₂O₂.



Şekil 4.3 : 4,5-Dikloro-1,2 –benzendikarboksamid'in sentezi.

4.4 4,5-Dikloro-1,2 –disiyanobenzen(1) [60]

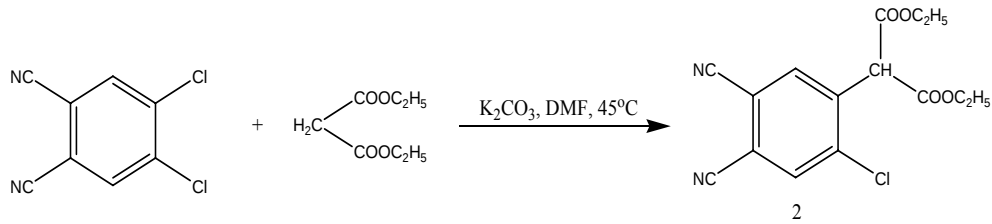
70 ml tiyonil klorür (SOCl₂), 0 °C'ye soğutulmuş susuz formamid içene ilave edilir ve sistem tümüyle azot atmosferinde tutulur. Daha sonra bu karışıma 20g (0.086mol) 4,5-dikloro-1,2 benzen dikarboksamid 2 saat süreyle ilave edilir. Karışım 5 saat 0-5 °C arasında , daha sonra 12 saat süreyle de oda sıcaklığında karıştırılır. İçinde sarı renkli çökelti bulunan reaksiyon karışımı 700 ml buzlu suya yavaş yavaş ilave edilir. Çökelti süzülür ,bol suyla yıkanır ve metil alkolden kristallendirilir. Beyaz renkli kristal madde 100 °C'de vakumda kurutulur. Verim:13 g (% 76),E.N.182-184 °C,C₈H₂Cl₂N₂.



Şekil 4.4 : 4,5-Dikloro -1,2 disiyanobenzen (1)'in sentezi.

4.5 1-Kloro-3,4-disiyano-6(1,1-dikarbetoksi-metil)benzen (2) [61]

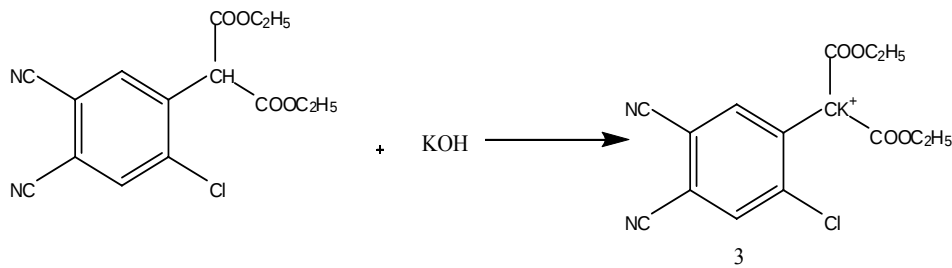
1 (5.076 mmol,1g) bileşiği 14 cm³ kuru DMF'te, 50 °C'de ve N₂ atmosferinde çözülür ve dietilmalonat (25.38 mmol, 4.065g) ilave edilir. 15 dakika karıştırıldıktan sonra K₂CO₃ (43.65 mmol, 6.026g) 2 saat boyunca, porsiyonlar halinde ilave edilir. Reaksiyon karışımı 50 °C'de, 48 saat, N₂ atmosferinde karıştırılır. Sonra karışım 200 cm³ buzlu suya dökülür. Elde edilen açık sarı renkli çökelti süzülür ve suyla yıkanır. Hegzanda kristallendirilir ve vakum etüvünde kurutularak istenilen ürün elde edilir. Verim:1.14 g (% 70.3); Erime noktası: 98 °C .C₁₅H₁₃N₂O₄Cl (320.73g/mol).



Şekil 4.5 : 1-Kloro-3,4-disiyano-6(1,1-dikarbetoksi-metil)benzen'in sentezi(2).

4.6 1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-2-(2-metilbenzil)-etil)benzen potasyum tuzu (3) [61, 62, 63]

1 g 1-kloro-3,4-disiyano-6(1,1-dikarbetoksi-metil)benzen ile 0.25 g KOH, etil alkol içerisinde çözülerek karıştırıldı. Oluşan sarı renkli çökelek süzülerek, oda sıcaklığında kurutuldu.

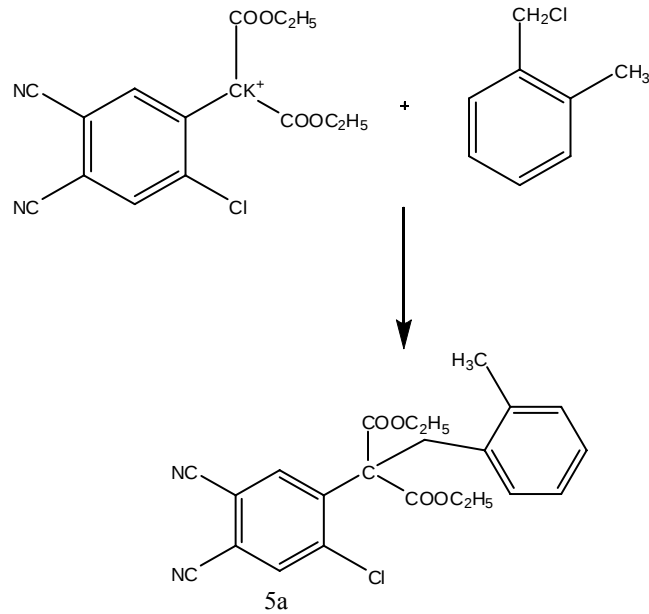


Şekil 4.6 : 1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-2-(2-metilbenzil)-etil)benzen potasyum tuzu(3) nun sentezi.

4.7 1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-2-(2-metilbenzil)-etil)benzen (5a)[62, 63].

1 g (2.78 mmol) 1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksimetil)benzen potasyum tuzu (3) ve 1-(klorometil)-2-metilbenzen (4a) (8.36 mmol, 1.103 ml), 60 ml asetonitril içerisinde, azot atmosferinde, 85 °C’de 24 saat boyunca karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Çözücü evaporatörde uçurularak yağimsı ürün elde edildi. Metanol-su karışımında çöktürme işleminden sonra renksiz ürün toz halde elde edildi. Kolon kromatografisiyle saflaştırma sonucu (silikajel, önce hekzan sonra diklorometan) yeni saf ftalonitril bileşiği (0.65 g, verim %54.89) elde edildi. E.N. 84 °C Elde edilen bileşik CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF ve asetonunda çözünmektedir. Elde edilen **5a** no’lu maddenin IR ve ^1H NMR, kütle spektrumları ektedir. Elementel analiz sonucuna göre;

	%C	%H	%N
Teorik	65.02	4.98	6.59
Analiz	64.89	5.04	6.64

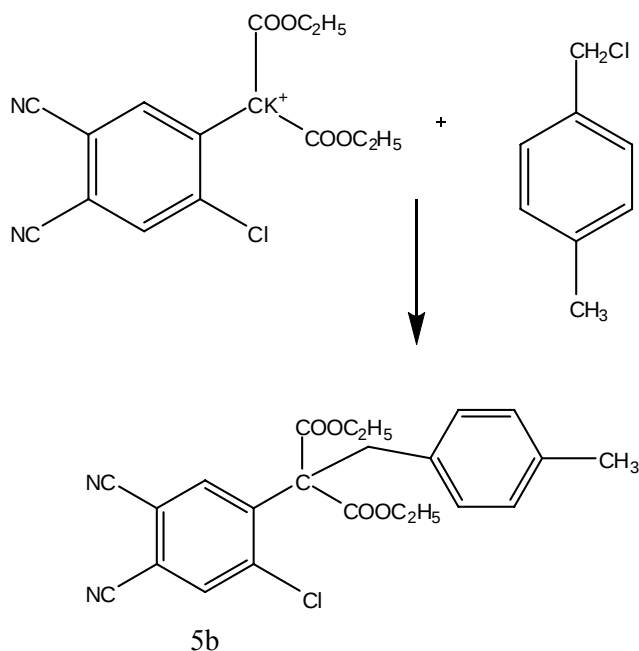


Şekil 4.7 : 1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-2-(2-metilbenzil)-etil)benzen sentezi(5a).

4.8 1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-2-(4-metilbenzil)-etil)benzen (5b)[62, 63].

1 g (2.78 mmol) 1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksimetil)benzen potasyum tuzu (3) ve 1-(klorometil)-4-metilbenzen (**4b**) (8.36 mmol, 1.103 ml), 60 ml asetonitril içerisinde, azot atmosferinde, 85 °C’de 24 saat boyunca karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Çözücü evaporatörde uçurularak yağımsı ürün elde edildi. Metanolde kristallendirme sonucu renksiz saf ftalonitril bileşiği (0.80 g, verim %67.56) elde edildi. E.N. 122. °C Elde edilen bileşik CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF ve asetonunda çözünmektedir. Elde edilen **5b** no’lu maddenin IR ve ^1H NMR, kütle spektrumları ektedir. Elementel analiz sonucuna göre;

	%C	%H	%N
Teorik	65.02	4.98	6.59
Analiz	64.92	5.06	6.69

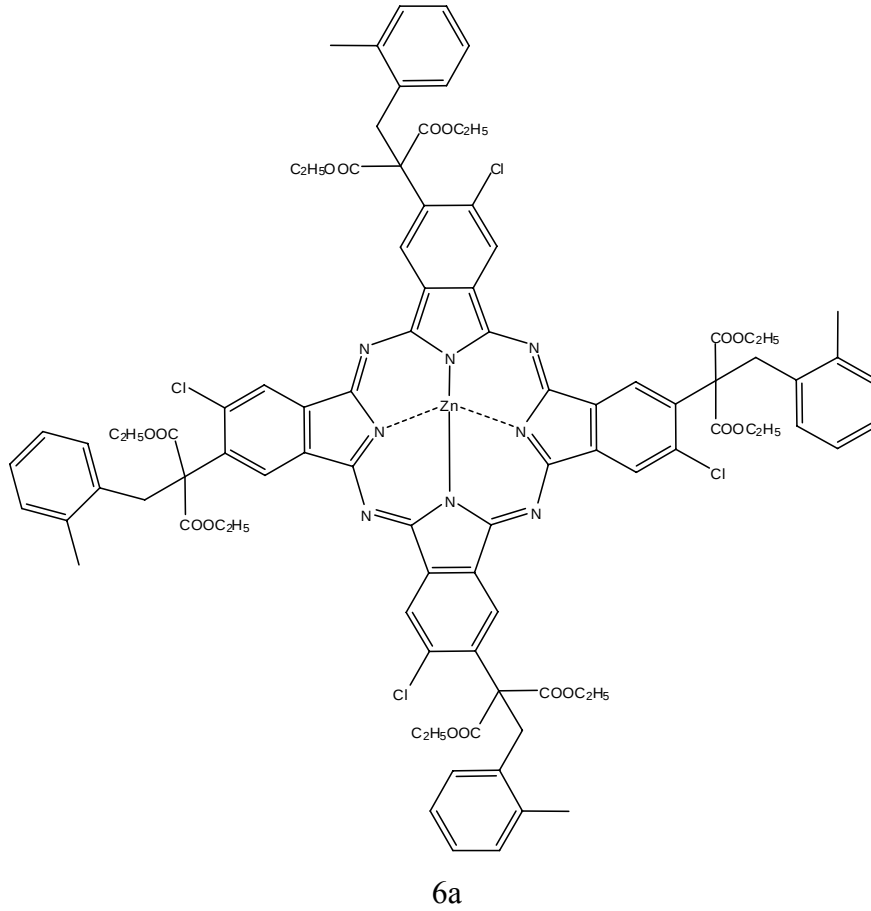


Şekil 4.8 : 1 -kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-2-(4-metilbenzil)-etil)benzen sentezi(5b).

4.9 2,9,16,23-Tetra-(1-(dikarbetoksi)-2-(2-metilbenzil)etil-3,10,17,24-tetrakloroftalosiyaniatoçinko(II) (6a) Zn-o MBPc

5a (0.1 g, 0.23 mmol) ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.0143g ,0.078 mmol) 1 ml pentanol varlığında, bir tüp içerisinde, N_2 atmosferinde önce 100°C 'ye ısıtılır. Daha sonra tüp kapatılarak sıcaklık 145°C 'ye artırılır ve bu sıcaklıkta 24 saat boyunca reaksiyon devam ettirilir. Elde edilen koyu yeşil renkteki madde hekzan ve petrol eteri ile defalarca yıkanarak sonuçta saf bir ürün elde edilir. Verim:40 mg (%40). Elde edilen **6a** no'lu maddenin IR ,UV-Görünür Bölge, ^1H NMR ve kütle spektrumları ektedir. $\text{C}_{92}\text{H}_{84}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Zn}$.

	%C	%H	%N
Teorik	62.61	4.80	6.35
Analiz	62.64	4.85	6.28

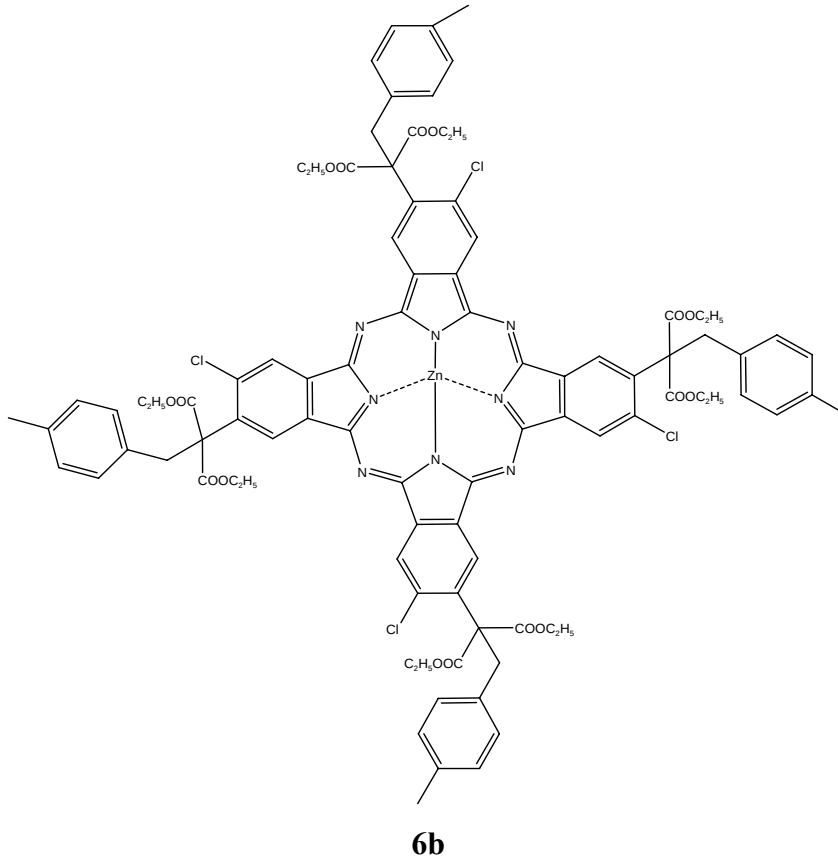


Şekil 4.9 : Çinko ftalosiyanın (6a) bileşiği sentezi.

4.10 2,9,16,23-Tetra-(1-(dikarbetoksi)-2-(2-metilbenzil)etil-3,10,17,24-tetrakloroftalosiyaniatoçinko(II) (6b) Zn-p MBPc

5b (0.1 g, 0.23 mmol) ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.0143g, 0.078 mmol) 1ml pentanol varlığında, bir tüp içerisinde, N_2 atmosferinde önce 100°C 'ye ısıtılır. Daha sonra tüp kapatılarak sıcaklık 145°C 'ye artırılır ve bu sıcaklıkta 24 saat boyunca reaksiyon devam ettirilir. Elde edilen koyu yeşil renkteki madde hekzan ve petrol eteri ile defalarca yıkanarak sonuçta saf bir ürün elde edilir. Verim: 46 mg (%46). Elde edilen **6b** no'lu maddenin IR ,UV-Görünür Bölge, ^1H NMR ve kütle spektrumları ektedir. $\text{C}_{92}\text{H}_{84}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Zn}$.

	%C	%H	%N
Teorik	62.61	4.80	6.35
Analiz	62.63	4.84	6.30

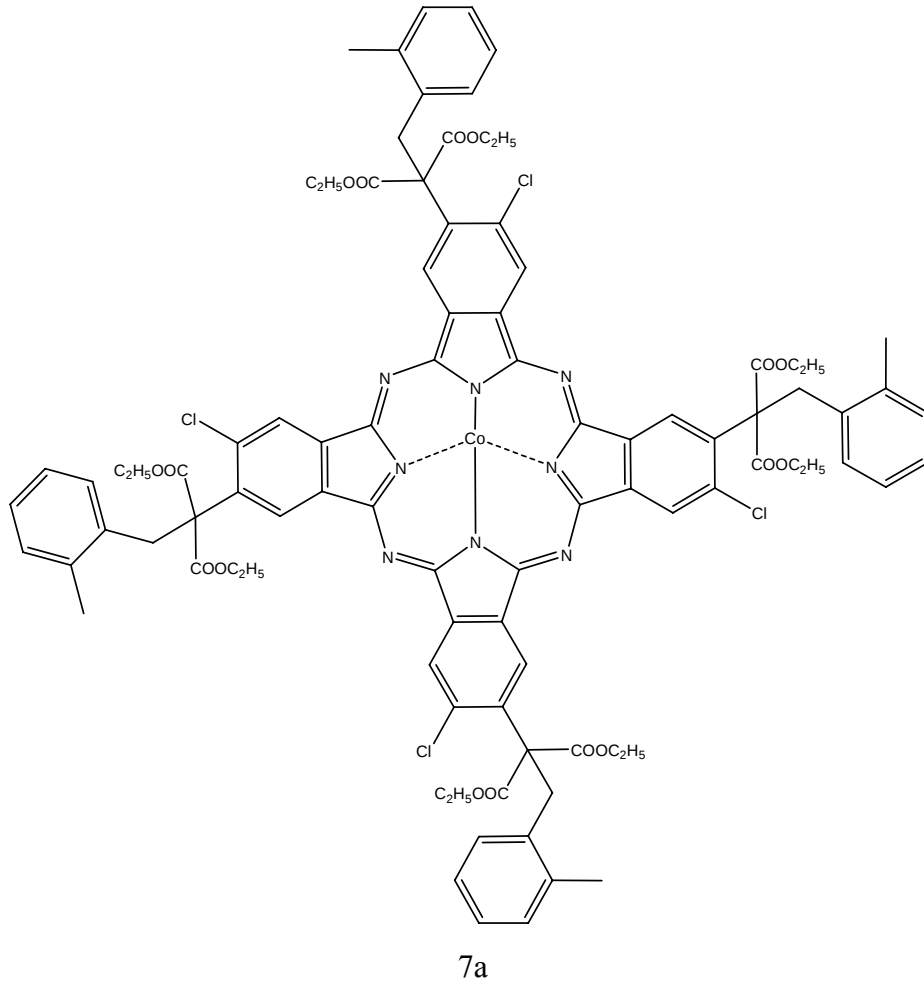


Şekil 4.10 : Çinko ftalosiyanın (6b) bileşiği sentezi.

4.11 2,9,16,23-Tetra-(1-(dikarbetoksi)-2-(2-metilbenzil)etil-3,10,17,24-tetrakloroftalosiyaniatokobalt(II) (7a) Co-o MBPc

5a (0.1g, 0.23 mmol) ve CoCl_2 (0.0101g, 0.078 mmol) 1ml pentanol varlığında, bir tüp içerisinde, N_2 atmosferinde önce $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılır. Daha sonra tüp kapatılarak sıcaklık $145\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye arttırılır ve bu sıcaklıkta 24 saat boyunca reaksiyon devam ettirilir. Elde edilen koyu mavi renkteki madde kolon kromatografisi ile saflaştırılarak istenilen ürün elde edilir. (Silikajel, diklormetan: metanol 100:12.5). Verim: 13mg (%9.4). Elde edilen **7a** no'lu maddenin IR ,UV-Görünür Bölge ve kütle spektrumları ekteidir. $\text{C}_{92}\text{H}_{84}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Co}$.

	%C	%H	%N
Teorik	62.84	4.81	6.37
Analiz	62.87	4.84	6.31

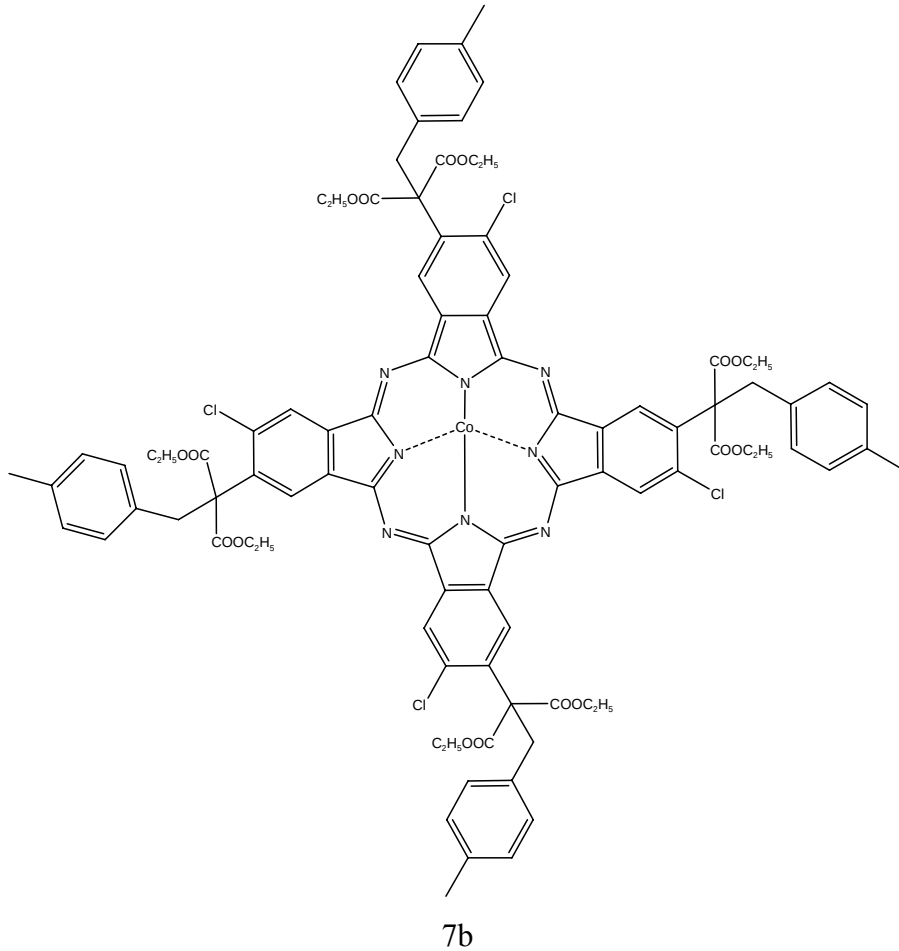


Şekil 4.11 : Kobalt ftalosiyani (7a) bileşiği sentezi.

4.12 2,9,16,23-Tetra-(1-1(dikarbetoksi)-2-(2-metilbenzil)etil-3,10,17,24-tetrakloroftalosiyaniatokobalt(II) (7b) Co-p MBPc

5b (0.1 g, 0.23 mmol) ve CoCl_2 (0.0101g, 0.078 mmol) 1ml pentanol varlığında ,bir tüp içerisinde, N_2 atmosferinde önce $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılır. Daha sonra tüp kapatılarak sıcaklık $145\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye artırılır ve bu sıcaklıkta 24 saat boyunca reaksiyon devam ettirilir. Elde edilen koyu mavi renkteki madde kolon kromatografisi ile saflaştırılarak istenilen ürün elde edilir. (Silikajel, diklormetan:metanol 100:12.5). Verim:15 mg (%10.9). Elde edilen **7b** no'lu maddenin IR ,UV-Görünür Bölge ve kütle spektrumları ektedir. $\text{C}_{92}\text{H}_{84}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Co}$.

	%C	%H	%N
Teorik	62.84	4.81	6.37
Analiz	62.89	4.85	6.33

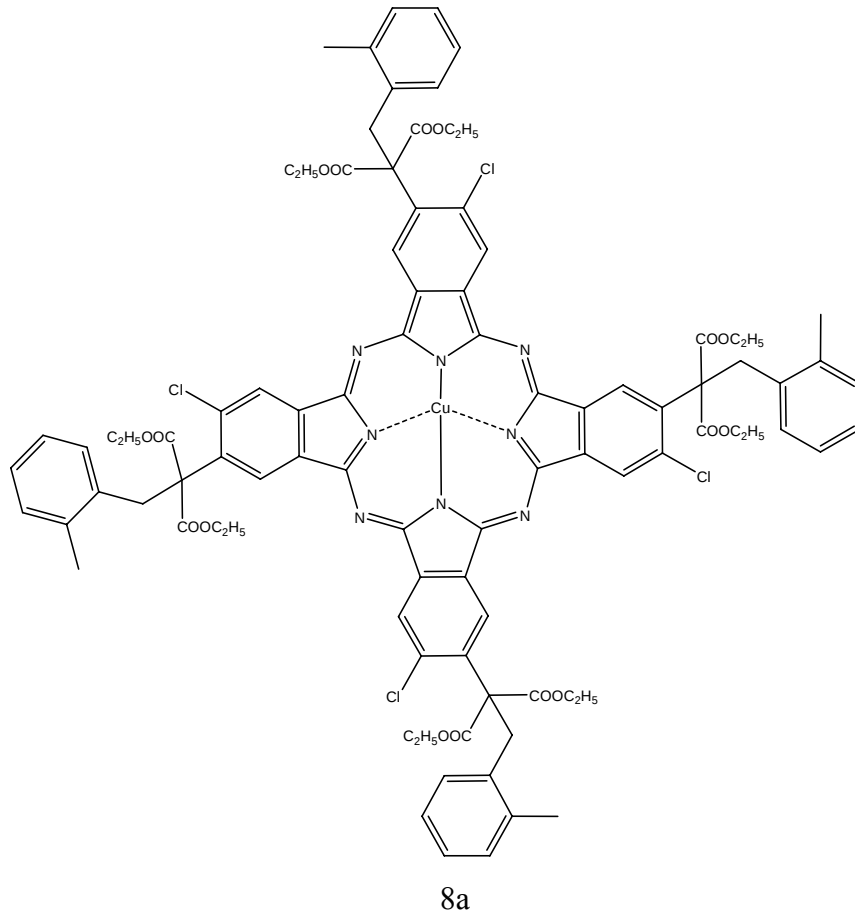


Şekil 4.12 : Kobalt ftalosiyani (7b) bileşiği sentezi.

4.13 2,9,16,23-Tetra-(1-(dikarbetoksi)-2-(2-metilbenzil)etil-3,10,17,24-tetrakloroftalosiyaniatobakır(II) (8a) Cu-o MBPc

5a (0.1g, 0.23 mmol) ve CuCl₂ (0.0105g, 0.078 mmol) 1ml pentanol varlığında ,bir tüp içerisinde, N₂ atmosferinde önce 100 °C 'ye ısıtılır. Daha sonra tüp kapatılarak sıcaklık 145 °C'ye artırılır ve bu sıcaklıkta 24 saat boyunca reaksiyon devam ettirilir.Elde edilen koyu mavi renkteki madde kolon kromatografisi ile saflaştırılarak istenilen ürün elde edilir. (Silikajel, THF: Hekzan 100:10). Verim: 12mg (%8.5). Elde edilen **8a** no'lu maddenin IR ,UV-Görünür Bölge ve kütle spektrumları ektedir. C₉₂H₈₄Cl₄N₈O₁₆Cu.

	%C	%H	%N
Teorik	62.67	4.80	6.36
Analiz	62.72	4.83	6.29

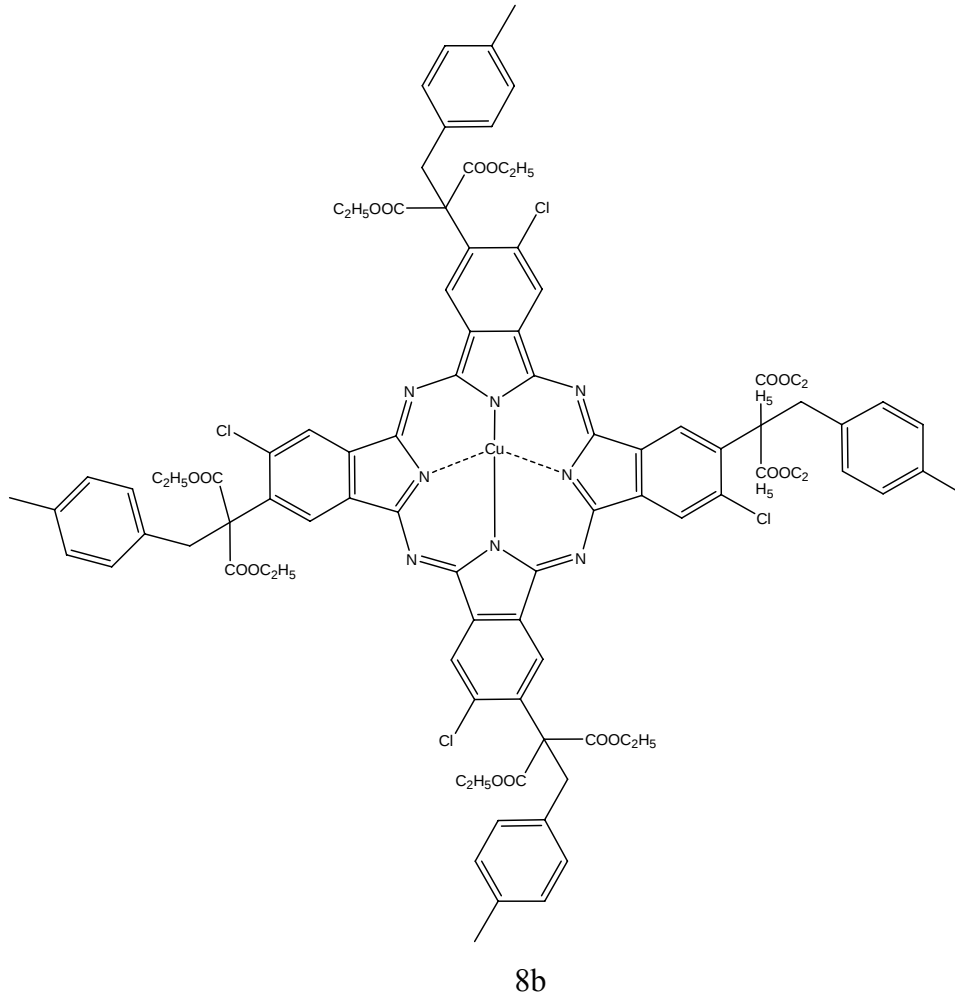


Şekil 4.13 : Bakır ftalosiyanın (8a) bileşiği sentezi.

4.14 2,9,16,23-Tetra-(1-(dikarbetoksi)-2-(2-metilbenzil)etil-3,10,17,24-tetrakloroftalosiyaniatobakır(II) (8b) Cu-p MBPc

5b (0.1g, 0.23 mmol) ve CuCl_2 (0.0105g, 0.078 mmol) 1ml pentanol varlığında, bir tüp içerisinde, N_2 atmosferinde önce 100°C 'ye ısıtılır. Daha sonra tüp kapatılarak sıcaklık 145°C 'ye artırılır ve bu sıcaklıkta 24 saat boyunca reaksiyon devam ettirilir. Elde edilen koyu mavi renkteki madde kolon kromatografisi ile saflaştırılarak istenilen ürün elde edilir. (Silikajel, THF: Hekzan 100:10). Verim: 16mg (%11.7). Elde edilen **8b** no'lu maddenin IR, UV-Görünür Bölge ve FAB-MS spektrumları ektedir. $\text{C}_{92}\text{H}_{84}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Cu}$.

	%C	%H	%N
Teorik	62.67	4.80	6.36
Analiz	62.74	4.84	6.31

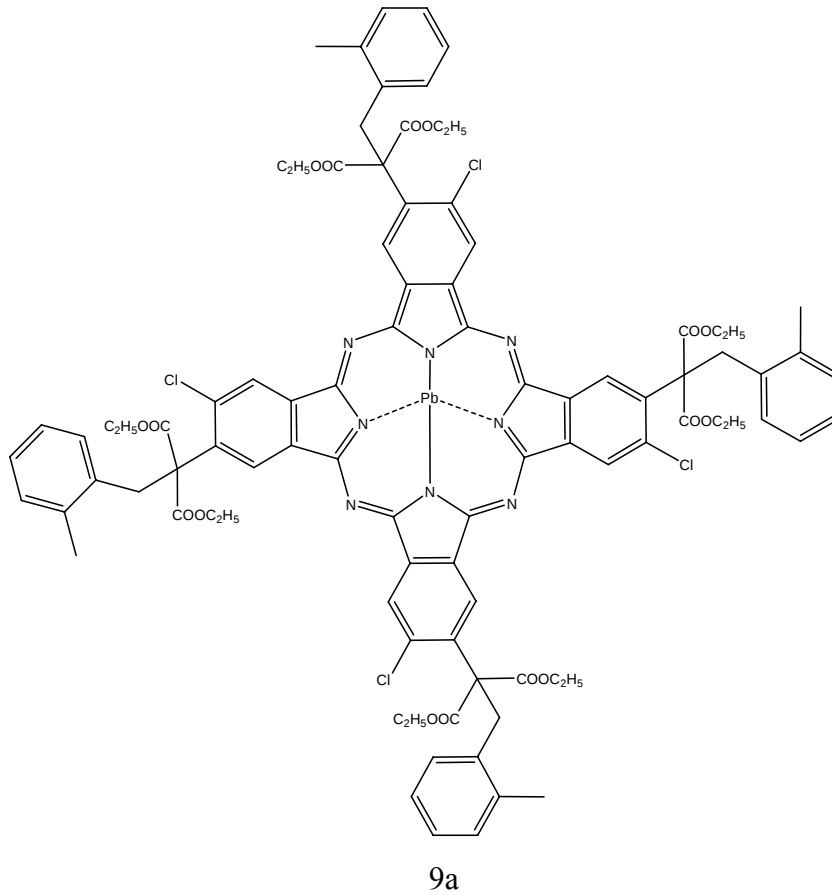


Şekil 4.14 : Bakır ftalosiyenin (8b) bileşiği sentezi.

**4.15 2,9,16,23-Tetra-(1-(dikarbetoksi)-2-(2-metilbenzil)etil-3,10,17,24
tetrakloroftalosiyaniatokurşun(II) (9a) Pb-o MBPc**

5a (0.1g, 0.23 mmol) ve $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.0105g ,0.078 mmol) 1ml pentanol varlığında, bir tüp içerisinde, N_2 atmosferinde önce 100°C 'ye ısıtılır. Daha sonra tüp kapatılarak sıcaklık 145°C 'ye artırılır ve bu sıcaklıkta 24 saat boyunca reaksiyon devam ettirilir.Elde edilen koyu mavi renkteki madde kolon kromatografisi ile saflaştırılarak istenilen ürün elde edilir. (Silikajel, Metanol:THF, 100:10). Verim: 50 mg (% 33.4). Elde edilen **9a** no'lu maddenin IR, UV-Görünür Bölge, ^1H NMR ve kütle spektrumları ekteedir. $\text{C}_{92}\text{H}_{84}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Pb}$.

	%C	%H	%N
Teorik	57.95	4.44	5.88
Analiz	57.99	4.48	5.82

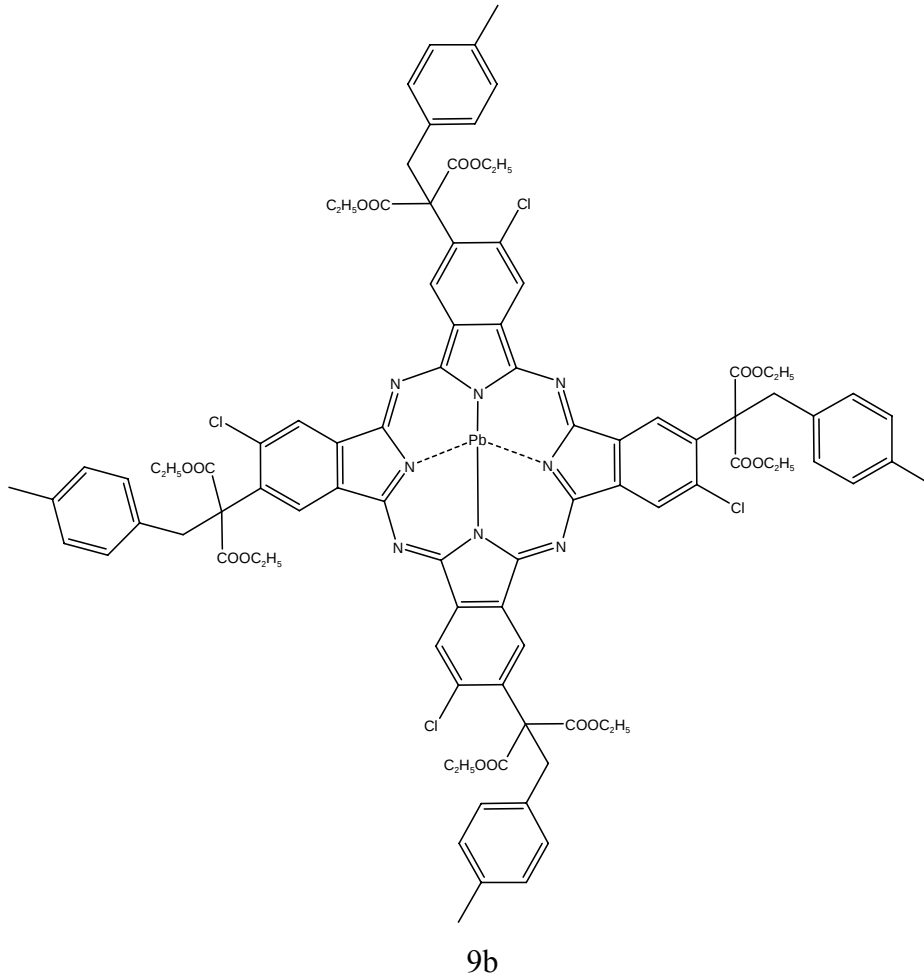


Şekil 4.15 : Kurşun ftalosiyanın (9a) bileşiği sentezi.

4.16 2,9,16,23-Tetra-(1-(dikarbetoksi)-2-(2-metilbenzil)etil-3,10,17,24 tetrakloroftalosiyanatobakır(II) (9b) Pb-p MBPc

5b (0.1g, 0.23 mmol) ve $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.0105g ,0.078 mmol) 1ml pentanol varlığında, bir tüp içerisinde, N_2 atmosferinde önce 100°C 'ye ısıtılır. Daha sonra tüp kapatılarak sıcaklık 145°C 'ye artırılır ve bu sıcaklıkta 24 saat boyunca reaksiyon devam ettirilir. Elde edilen koyu mavi renkteki madde kolon kromatografisi ile saflaştırılarak istenilen ürün elde edilir. (Silikajel, Metanol:THF, 100:10). Verim: 37mg (% 24.8).Elde edilen **9b** no'lu maddenin IR ,UV-Görünür Bölge, ^1H NMR ve kütle spektrumları ektedir. $\text{C}_{92}\text{H}_{84}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Pb}$.

	%C	%H	%N
Teorik	57.95	4.44	5.88
Analiz	58.01	4.49	5.80

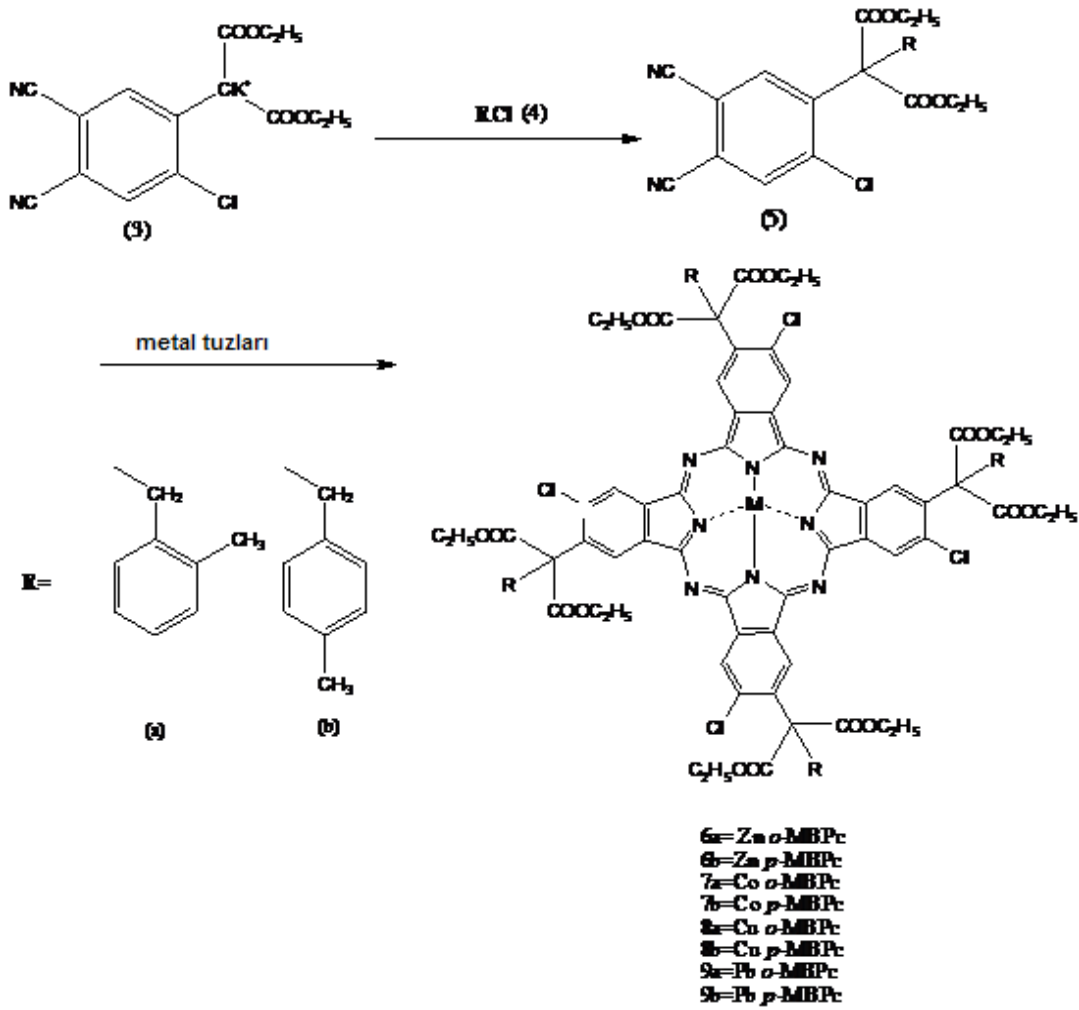


Şekil 4.16 : Kurşun ftalosiyanın (9b) bileşiği sentezi.

5 SONUÇLAR VE YORUMLAR

5.1 Sentez ve Karakterizasyon

4-kloro-5-*o*-metilbenzilmalonilftalonitril (**5a**) veya 4-kloro-5-*p*-metilbenzilmalonilftalonitril (**5b**) bileşiklerinin sentezi, **3** bileşiğinin 1-(klorometil)-2-metilbenzen (**4a**) veya 1-(klorometil)-4-metilbenzen (**4b**) ile asetonitril içerisinde, 85 °C’de ve azot atmosferde muamelesiyle gerçekleştirildi (Şekil 5.1). Ftalonitrillerin siklotetramerizasyonu N-baz olarak DBU varlığında gerçekleştirildiğinde metalsiz ftalosiyanın türevleri elde edildi. Bu nedenle metalli ftalosiyanınların eldesi için siklotetramerizasyonlar herhangi bir N-baz kullanılmadan *n*-pentanol içerisinde gerçekleştirildi. Periferal pozisyonlarda dört klor ve dört *o*-metilbenzil veya *p*-metilbenzil malonik ester ihtiva eden oktakis metalli ftalosiyanınlar, 1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-2-(2-metilbenzil)-etil)benzen (**5a**) veya 1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-2-(4-metilbenzil)-etil)benzen (**5b**)’in *n*-pentanol içerisinde metal tuzları (Zn(CH₃COO)₂, CoCl₂, CuCl₂ ve Pb(CH₃COO)₂·3H₂O) varlığında siklotetramerizasyonuyla elde edildi (Şekil 5.1). **5a** ve **5b** bileşikleri ve metalli ftalosiyanınlar (**6a**, **6b** – **9a**, **9b**) uygun verimlerle elde edilmiştir. Ftalonitril bileşikleri **5a** ve **5b**’nin 4- ve 5- pozisyonlarında farklı sübstitüentlerin olmasından dolayı, elde edilen ftalosiyanınlar doğal olarak pozisyon izomerlerinin bir karışımı halindedir [64]. Bu çalışmada elde edilen bileşikler etilasetat, aseton, kloroform, diklorometan., tetrahidrofuran, toluen, DMF ve DMSO gibi birçok organik çözücünde iyi bir çözünürlüğe sahiptir.



Şekil 5.1 : Ftalonitriller ve ftalosiyeninlerin sentezi

Spektroskopik analizler (UV-vis, IR, ve ^1H NMR), MALDI-TOF ve Micro-TOF mass spektroskopileri ve elementel analiz sonuçları tüm bileşikler için önerilen yapılarla uyum içindedir.

IR spektrumundaki CN bandları **5a** bileşiği için 2235 cm^{-1} ve **5b** bileşiği için 2239 cm^{-1} de gözlemlendi. Bunun yanında *orto* veya *para*-disüstitüe benzenlere işaret eden bandlar sırasıyla **5a** ve **5b** bileşikleri için 726 cm^{-1} and 813 cm^{-1} de gözlemlendi. **5a**'nın ^1H NMR spektrumunda, *o*-metilbenzil grubunun aromatik protonları multipler olarak 7.22 ppm ve 6.78 ppm arasında, CH_2 ve CH_3 protonları ise 3.78 ppm ve 2.16 ppm 'de singlet olarak gözlemlendi. Fenil grubuna ait aromatik protonlar ve malonil grubunun $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ protonları sırasıyla $7.77\text{-}7.76\text{ ppm}$ 'de singlet, $4.32\text{-}4.17\text{ ppm}$ 'de multipler ve $1.31\text{-}1.19\text{ ppm}$ 'de triplet olarak gözlemlendi. **5b** bileşiği için 7.77 ppm ve 7.63 ppm 'de singlet olarak fenil grubuna ait aromatik protonlar, $6.92\text{-}6.89\text{ ppm}$ ve 6.65-

6.62 ppm’de dublet olarak *p*-metilbenzil grubuna ait aromatik protonlar gözlemlendi. *p*-metilbenzil ünitesinin CH₂ ve CH₃ protonları 3.69 ppm ve 2.25 ppm’de singlet olarak ve malonil ünitesinin CH₂ ve CH₃ protonları 4.34-4.21 ppm’de multipler ve 1.29-1.23 ppm’de triplet olarak görüldü.

Ftalosiyenin bileşikleri (**6a**, **6b** – **9a**, **9b**) durumunda, IR spektrumlarındaki CN bandlarının kaybolması **5a** ve **5b** bileşiklerinin siklotetramerizasyonuna işaret eder. Merkez metalleri diamanyetik olduğu için sadece Zn *o*-MBPc (**6a**), Zn *p*-MBPc (**6b**), Pb *o*-MBPc (**9a**) ve Pb *p*-MBPc (**9b**) bileşiklerine ¹H NMR analizi uygulanmıştır. **5a** ve **5b**’nin Micro-TOF spektrumları ve (**6a**, **6b** – **9a**, **9b**)’nin MALDI-TOF spektrumları deneysel kısımda belirtilen kütlelerle uyumlu sonuçlar vermiştir.

5.2 Spektral Özellikler

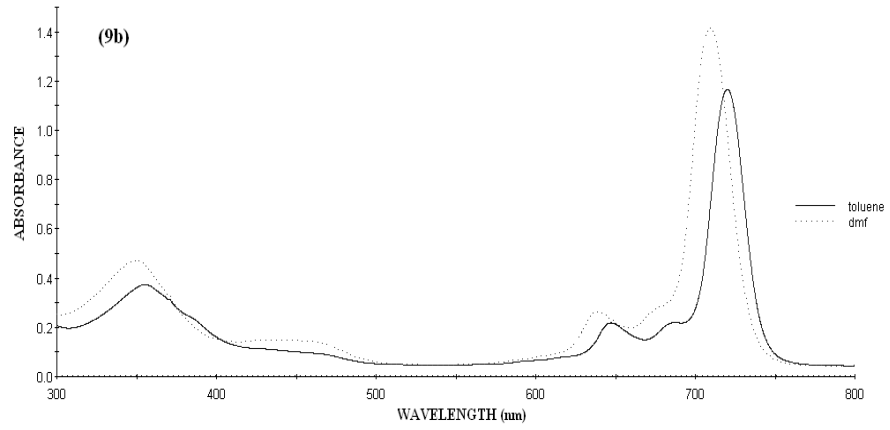
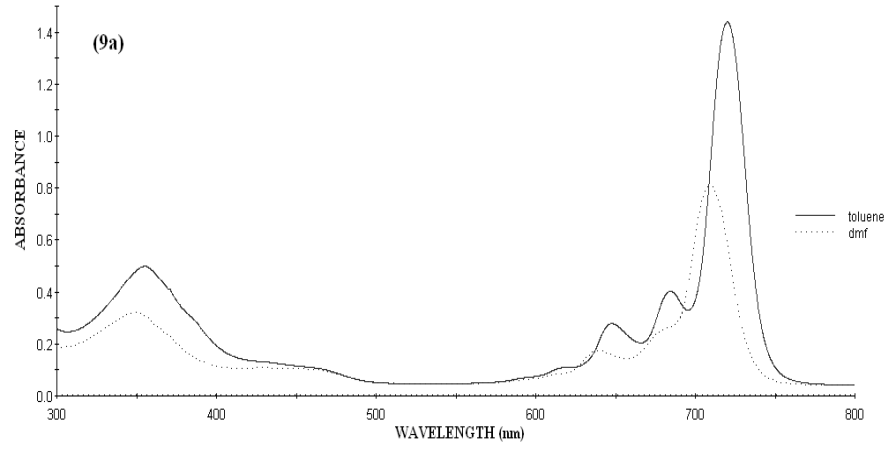
Pc sistemi UV bölgedeki (Soret band) ve görünür bölgedeki (Q-band) şiddetli absorpsiyon bandları ile karakterize edilir. Q bandından daha kısa dalga boylu bölgede görülen düşük şiddetteki bandlar ise titreşimlerden kaynaklanan bandlardır [65].

Bu çalışmada ftalosiyenlerdeki periferik substituentlerin ve merkez metal atomunun spektroskopik özelliklere ve agregasyon davranışına çeşitli çözücülerdeki (toluen, THF, CHCl₃, DMF ve DMSO) etkisi incelenmiştir.

Ftalosiyenlerin toluen, THF, CHCl₃, DMF ve DMSO içerisindeki Q-Band absorpsiyon verileri Çizelge 5.1’de özetlenmektedir. Çizelge 5.1’deki λ_{max} değerlerinin değişimi substituent, merkez metal atomu ve çözücünün Q band absorpsiyon dalga boyunu nasıl etkilediğini göstermektedir. Kobalt ftalosiyenlerin Q bandları (**7a**, **7b**) farklı çözücülerde 666-674 nm civarında görülürken bakır (**8a**, **8b**) ve çinko ftalosiyenler (**6a**, **6b**) kobalt ftalosiyenlerden 9-12 nm’lik bir kırmızı bölgeye kaymayla 678-683 nm civarında neredeyse aynı Q bandı değerlerine sahiptirler. Çizelge 5.1’de görüldüğü üzere, kurşun ftalosiyenler (**9a**, **9b**) en çok kırmızı bölgeye kayma göstermiş ve bu kaymalar kobalt ftalosiyenlere (**7a**, **7b**) göre 41-49 nm, bakır ftalosiyenlere (**8a**, **8b**) göre 31-39 nm ve çinko ftalosiyenlere (**6a**, **6b**) göre 28-40 nm’dir.

Orto-metilbenzilmalonikester sübstitüe ftalosiyeninlerle (**6a-9a**), *para*-metilbenzilmalonikester sübstitüe ftalosiyeninler (**6b-9b**)'nin λ_{max} 'ları toluen, THF, CHCl₃, DMF ve DMSO gibi çeşitli çözücülerde karşılaştırıldığında sübstitüente bağlı olarak Q bandında herhangi bir değışiklik gözlenmemiştir (Çizelge 5.1).

Solvatokromizm terimi UV/vis absorpsiyon bandının pozisyonunda (bazen şiddetinde) ortamın polaritesine bağlı olarak görülen önemli değışimleri tanımlamak için kullanılır. Solvent polaritesiyle artan hipsokromik (mavi) kayma negatif solvatokromizm olarak, batokromik (kırmızı) kayma ise pozitif solvatokromizm olarak adlandırılır [54]. Burada, metalli ftalosiyeninlerin (**6a**, **6b** – **9a**, **9b**) solvatokromik etkileri farklı polaritelerdeki çözücüler olan toluen ve DMF'te çalışılmıştır. (**6a**, **6b-8a**, **8b**) bileşiklerinin spektrumlarında Q bandlarında toluende 683, 674 ve 683 nm ve DMF'te 680, 668, 678 nm'lik aralarında çok az fark olan değerler gözlenmiştir. Kurşun ftalosiyeninlerde ise (**9a**, **9b**) negatif solvatokromizm etkisi gözlenerek ve Q bandı değerleri toluende 720 nm'de DMF'te 709 nm'dedir (Şekil 5.2).



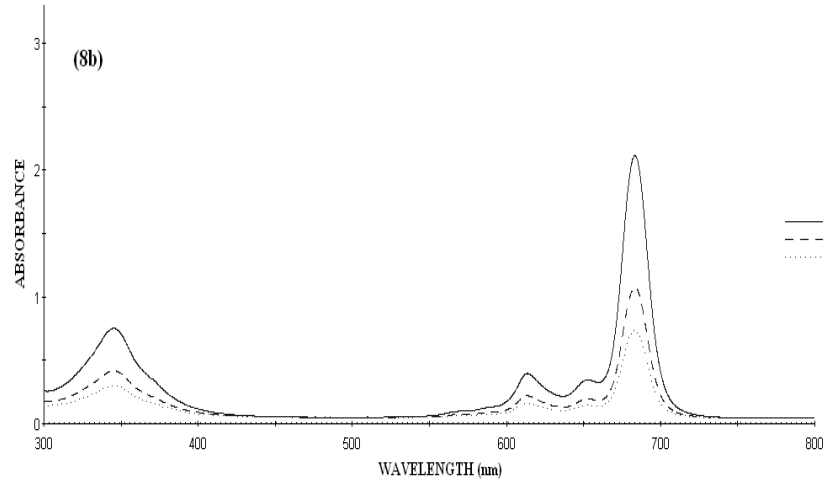
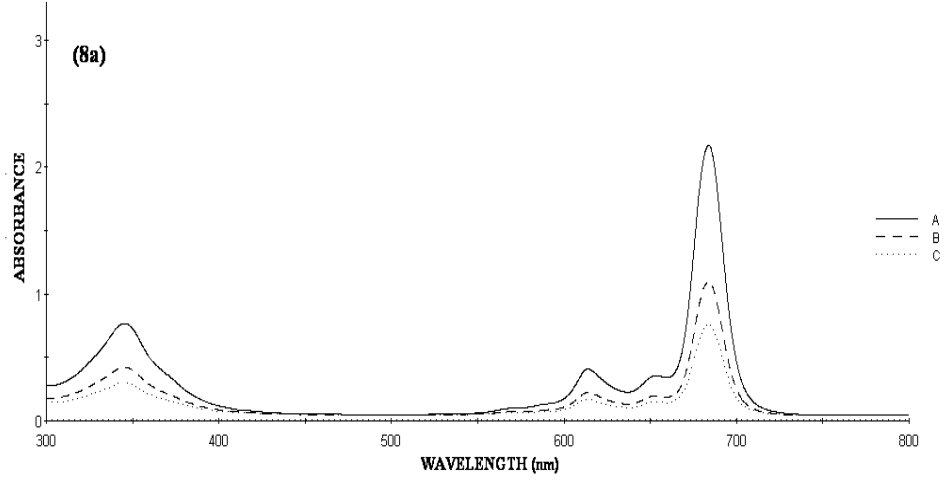
Şekil 5.2 : 9a ve 9b'ün tolüen ve dmf içerisindeki absorpsiyon spektrumları.
Konsantrasyon= $5.2 \times 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$.

Tüm ftalosiyanınların (**6a**, **6b** – **9a**, **9b**) elektronik spektrumları farklı polaritelerdeki beş çözücüde (tolüen < THF < kloroform < DMF < DMSO) incelenmiş ve Q bandları 666-722 nm civarında monomerik türlere işaret eden tek (dar) band olarak gözlenmiştir (Çizelge 5.1).

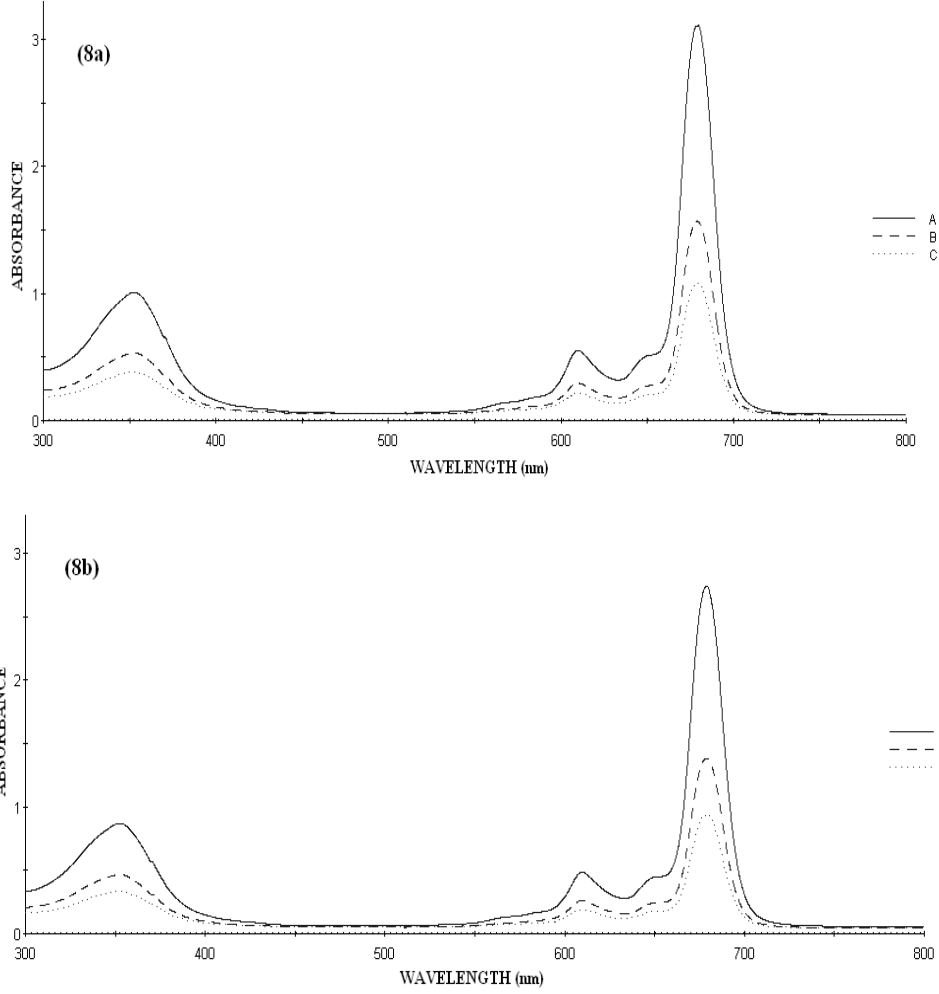
Çizelge 5.1 : Ftalosiyeninlerin (6a, 6b – 9a, 9b) UV-Vis spektrumları.

Bileşik	Çözücü	Q band (nm)	B band (nm)
6a,6b	Toluene	683, 683	354, 353
	THF	678, 678	353, 353
	CHCl ₃	682, 682	353, 353
	DMF	680, 680	351, 353
	DMSO	682, 682	354, 354
7a,7b	Toluene	674, 674	334, 335
	THF	667, 667	335, 334
	CHCl ₃	673, 673	332, 333
	DMF	668, 667	335, 335
	DMSO	666, 666	338, 338
8a,8b	Toluene	683, 683	351, 351
	THF	678, 677	352, 351
	CHCl ₃	683, 683	345, 345
	DMF	678, 678	352, 352
	DMSO	679, 679	353, 351
9a,9b	Toluene	720, 720	355, 355
	THF	712, 712	351, 352
	CHCl ₃	722, 722	355, 355
	DMF	709, 709	349, 350
	DMSO	710, 710	350, 350

Son zamanlardaki çalışmalarımızdan bir tanesinde sentezlediğimiz, periferik pozisyonlarda dört adet klor ve dört adet dietilmalonil grubu ihtiva eden bakır ftalosiyenin bileşiği [61] farklı polaritelerdeki çözücülerde (tetrahidrofur, kloroform, dimetilformamid) agregasyon göstermişti. Agregasyonu engellemek için bu bileşiğin iki dietilmalonil ünitesi arasındaki H grubu yerine metilbifenil grubu bağlandığında çözücü polaritesine bağlı olmaksızın agregasyon engellenmişti [64]. Bu çalışmada dört klor ve hacimli dört *orto*-metil veya *para*-metilbenzilmalonikester grubu içeren bakır ftalosiyeninlerin (**8a**, **8b**) agregasyon davranışı farklı konsantrasyonlardaki (11.2×10^{-6} , 5.6×10^{-6} , 3.7×10^{-6} mol.dm⁻³) CHCl₃ Şekil 5.3 ve DMF’te Şekil 5.4 incelenmiştir. CHCl₃ ve DMF’te, konsantrasyon 3.7×10^{-6} ’dan 11.2×10^{-6} mol.dm⁻³’e arttırıldığında, Q bandı absorpsiyonu da artmış ve agregat olmuş türlere ait mavi bölgeye kaymış herhangi bir yeni band da gözlenmemiştir Şekil 5.3, Şekil 5.4. Bu durum hacimli *orto*-metilbenzil ve *para*-metilbenzil gruplarının da metilbifenil grubu gibi agregasyonu engellediğini göstermiştir.



Şekil 5.3 : 8a ve 8b'nin CHCl_3 'te farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumları. 11.2×10^{-6} (A), 5.6×10^{-6} (B), 3.7×10^{-6} (C) $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.



Şekil 5.4 : 8a ve 8b'nin DMF'te farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumları.. 11.2×10^{-6} (A), 5.6×10^{-6} (B), 3.7×10^{-6} (C) mol. dm^{-3} .

5.3 Sonuç

Bu çalışmada *orto*-metilbenzil ve *para*-metilbenzil gruplarının 1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksimetil)benzen (**2**)'deki $-\text{CH}$ protonuyla yer değiştirebildiği ve böylece ftalosiyaninlerine geçilerek agregasyonu engelledikleri gösterilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda ileride yapılacak çalışmalarda ftalonitril (**2**) bileşiğindeki dietilmalonil gruplarının arasına çeşitli ünitelerin yerleştirilmesi ve böylece elde edilecek yeni ftalosiyaninlerin optik ve agregasyon davranışlarının değiştirilmesi amaçlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] **Casstevens, M.K., Samoc, M., Pflieger, J. and Prasad, P.N.**, 1990. Dynamics of third-order nonlinear optical processes in Langmuir-Blodgett and evaporated films of phthalocyanines, *J. Chem. Phys.*, **92(3)**, 2019-2024.
- [2] **Simon, J., Bassoul, P. and Norvez, S.**, 1989. Molecular Materials. 3. Towards Optoelectronics Finalities, *New J. Chem.*, **13**, 13-15.
- [3] **Van der Pol, J.F., Neeleman, E., Zwikker, J.W., Nolte, R.J.M., Drenth, W., Aerts, J., Visser, R. and Picken, S.J.**, 1989. Homologous series of liquid-crystalline metal free and copper octa n-alkoxyphthalocyanines, *Liquid Crystals*, **1989(6)**; 577-592.
- [4] **Simon, J. and Sirlin, C.**, 1989. Mesomorphic molecular materials for electronics, opto-electronics, iono-electronics: Octaalkyl phthalocyanine derivatives, *Appl. Chem.*, **1989(61)**, 1625-1629.
- [5] **Engel, M.K., Bassoul, P., Bosio, L., Lehmann, H., Hanack, M. and Simon, J.**, 1993. Mesomorphic Molecular Materials. Influence of Chain Length on the Properties of Octa-alkyl substituted Phthalocyanines, *Liquid Crystals*, **1993(15)**, 709-711.
- [6] **Lehn, J.M., Rees, C.W.**, 1985. *Molecular Semiconductors*, **Springer, Berlin**.
- [7] **Gregory, P.**, 1991. *High Technology Applications of Organic Colorants*, **Plenum, New York**.
- [8] **Wöhrle, D., Shopova, M., Müller, S., Milev, A.D., Mantareva, V.N. and Krastev, K.K.**, 1993. Liposome-delivered Zn(II)-2,3-Naphthalocyanines as Potential sensitizers for PDT: Synthesis, Photochemical, Pharmacokinetic and Phototherapeutic Studies, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **21**, 155-165.
- [9] **Schlettwein, D., Kaneko, M., Yamada, A., Wöhrle, D. and Jaeger, N.I.** 1991. Light-Induced Dioxygen Reduction at Thin Film Electrodes of Various Porphyrins, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1745-1755.
- [10] **Wöhrle, D. and Meissner, D.** 1991. Organic Solar Cells, *Adv. Mater.*, **3**, 129-138.
- [11] **Law, K.-Y.** 1993. Organic Photoconductive Materials: Recent Trends and Developments, *Chem. Rev.*, **93**, 449-486.
- [12] **Battenberg, A., Breidt, V.F. and Vahrenkamp, H.** 1996. Synthesis and Test of organometallic materials as sensitive layers on quartz microbalance devices, *Sensors and Actuators B: Chem.*, **30(1)**, 29-34.
- [13] **Collins, R. A. and Mohamed, K. A.**, 1988. Gas sensitivity of some metal phthalocyanines, *J. Phys. D*, **21**, 154-161.

- [14] **Torre, G.D.L., Claessens, C.G. and Torres, T.**, 2000. Phthalocyanines: The need for selective synthetic approaches, *Eur. J. Org. Chem.* **2000(16)**, 2821-2830.
- [15] **Geyer, M., Plenzig, F., Rauschnabel, J., Hanack, M., del Rey, B., Sastre, A. and Torres, T.**, 1996. Subphthalocyanines: Preparation, Reactivity and Physical Properties, *Synthesis*, **1996(9)**, 1139-1152.
- [16] **Day, V.W., Marks, T.J. and Wachter, W.A.**, 1975. Large Metal Ion-Centered Template Reactions. A Uranyl Complex of Cyclopentakis(2-iminoisoindoline), *J. Am. Chem. Soc.*, **97(16)**, 4519-4527.
- [17] **Marks, T.J. and Stojakovic, D.R.**, 1977. Large Metal Ion-Centered Template Reactions. Chemical and Spectral Studies of the "Superphthalocyanine" Dicyclopentakis(1-iminoisoindolinato)uranium(VI) and Its Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **100(6)**, 1695-1705.
- [18] **De Diesbach, H. et Von der Weid, E.**, 1927. Quelques sels complexes des o-nitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helv. Chim. Acta*, **10(1)**, 886-888.
- [19] **Dandridge, A.G., Dunworth, S.W., Drescher, H.A.E. and Thomas, A.L. (ICI)**, 1929. Scottish Dyes, *United Kingdom Patent*, No: GB322169.
- [20] **Templeton, D.H., Fischer, M.S., Zalkin, A. and Calvin, M.**, 1971. Structure and chemistry of the porphyrins. The crystal and molecular structure of the monohydrated dipyridinated magnesium phthalocyanine complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **93(11)**, 2622-2628.
- [21] **Mooney, J.R., Choy, C.K., Knox, K. and Kenney, M.**, 1975. Determination of the SiPc-O-SiMe bond angle common to the shift reagent compounds $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{PcSiO})_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ($x = 1-5$) by an induced shift technique and determination of the structure of $\text{PcSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ by x-ray crystallography, *J. Am. Chem. Soc.*, **97(11)**, 3033-3038.
- [22] **Lever, A.B.P., Licoccia, S., Magnell, K., Minor, P.C. and Ramaswamy, B.S.**, 1982. Mapping of the energy levels of metallophthalocyanines via electronic spectroscopy, electrochemistry and photochemistry. In: *ACS Symp. Series*, **201**, 237-252.
- [23] **Hush, N.S. and Woolsey, I.S.**, 1971. The electronic absorption spectra of phthalocyanine monomers and dimers, *Mol. Phys.*, **21**, 465-467.
- [24] **Weber, J.H. and Busch, D.H.**, 1965. Complexes Derived from Strong Field Ligands. XIX. Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4, 41, 411, 4111Tetrasulfophthalocyanine, *Inorg. Chem.*, **4**, 469-471.
- [25] **Rollman, L.D. and Iwamoto, R.T.**, 1968. Electrochemistry, electron paramagnetic resonance, and visible spectra of cobalt, nickel, copper, and metal-free phthalocyanines in dimethyl sulfoxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1455-1463.
- [26] **Derkacheva, V.M. and Luk'yanets, E.A.**, 1980. Phthalocyanines and Related Compounds. XVIII. Phenoxy-and(Phenylthio)-Substituted Phthalocyanines, *J. Gen. Chem. USSR(Engl. Transl.)*, **50**, 1874-1878.
- [27] **Kempa, A. and Dobrowolski, J.**, 1988. Palladium Phthalocyanine and Its Polymorphic Form, *Can. J. Chem.*, **66**, 2553-2555.

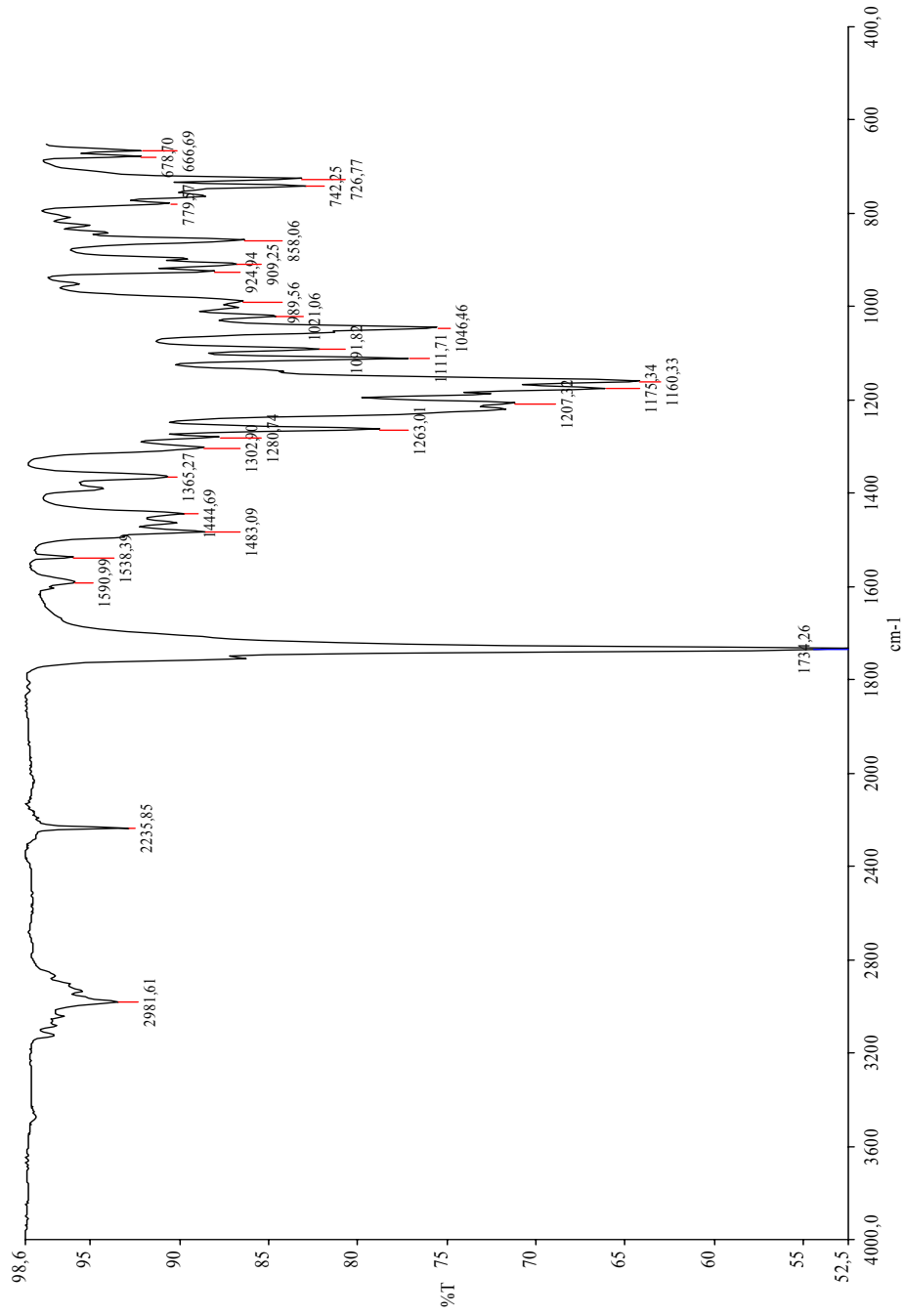
- [28] **Negrimovski, V.M., Derkacheva, V.M., Kaliya, O.L. and Luk'yanets, E.A.,** 1991. Phthalocyanines and Related Compounds. XXXII. Synthesis and Some Properties of Tetra and Octa-Nitro- Substituted Phthalocyanines, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, **61**, 419-428.
- [29] **Nyokong, T.,** 1994. Cyclic Voltammetry and Spectroelectrochemistry of Rhodium Phthalocyanines, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1359-1336.
- [30] **Farrell, N.P., Murray, A.J., Thombaek, J.R., Dolphin, D.H. and James, B.R.,** 1978. Phthalocyanine complexes of ruthenium(II), *Inorg. Chim. Acta*, **28**, LI44-LI46.
- [31] **Kasuga, K., Ando, M. and Morimoto, H.,** 1986. The Radical Formation of Diphthalocyanine Complexes of Lanthanum(III), Neodymium(III) and Yttrium(III) with p-BenzoQuinone, *Inorg. Chim. Acta*, **112**, 99-101.
- [32] **Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertas, M. and Bekaroğlu, Ö.,** 1988. Synthesis and Characterization of Metal-free and Metal Derivatives of a Novel Soluble Crown-ether-containing Phthalocyanine, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 401-406.
- [33] **Koçak, M.,** 2000. Double-decker lutetium(III) diphthalocyanine with eight crown ether substituents, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 742-744.
- [34] **Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö.,** 1992. Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent, *Chem. Ber.*, **125**, 2337-2339.
- [35] **Marks, T.J. and Stojakovic, D.R.,** 1978. Large metal ion-centered template reactions. Chemical and Spectral Studies of the "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis (1-iminoisoindolino) uranium (IV) and Its Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1695-1705.
- [36] **MacCragh, A. and Koski, W.S.,** 1965. The Phthalocyanine of Gold, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2496-2497.
- [37] **Burghard, M., Schmelzer, M., Roth, S., Haisch, P. and Hanack, M.,** 1994. Langmuir Blodgett Film Formation of a Series of Peripherally Octasubstituted Metallo Phthalocyanines, *Langmuir*, **10**, 4265-4269.
- [38] **Solov'eva, LI. and Luk'yanets, RA.,** 1980. Phthalocyanines and Related Compounds XVII. Phthalocyanine- Tetra-4-and Octa-4,5-Carboxylic Acids and Their Functional Derivatives, *J. Gen. Chem. USSR(Engl. Transl.)*, **50**, 907-915.
- [39] **Sarıgül, S. and Bekaroğlu, Ö.,** 1989. Synthesis and Properties of a (Phthalocyaninato) copper (II) Complexes Symmetrically Substituted with Eight Crown Ethers, *Chem. Ber.*, **122**, 291-292.
- [40] **Yıldız, S.Z., Kantekin, H. and Gök, Y.,** 2001. Synthesis and characterization of novel metalfree and metallophthalocyanines peripherally fused to 24-membered tetraoxatetraaza macrocycles, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **5**, 367-375.
- [41] **Young, J.G. and Onyebuagu, W.,** 1990. Synthesis and characterization of Di-disubstituted Phthalocyanines, *J. Org. Chem.*, **55**, 2155-2159.

- [42] **McKeown, N.B.**, 1998. Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge.
- [43] **Thomas, A.L.**, 1990. Phthalocyanine Research and Applications, CRC, Boca Raton Florida.
- [44] **Philips, D.**, 1997. In *Progress in Reaction Kinetics*, 22, 175.
- [45] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R.**, 1988. Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Reduced Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanine, *Inorganic Chemistry*, **27**, 1287-1291.
- [46] **Emmelius, M., Pavlowski, G., Vollmann, H.W.**, 1989. Materials for Optical-Data Storage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **28**, 1445-1471.
- [47] **Zhou, Z., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z., Bekaroğlu, Ö.**, 1996. Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, *Appl. Organomet. Chem.*, **10**, 557-577.
- [48] **Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D., Weber, P.**, 1982. Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines-Toward Liquid Crystalline One Dimensional Conductors, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5245-5247.
- [49] **Guillon, D., Weber, P., Skoulios, A., Piechocki, C., Simon, J.**, 1985. Columnar Mesophases from Metal and Metal-free Derivatives of Phthalocyanine, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **130**, 223-229.
- [50] **Piechocki, C., Boulou, J. C., Simon, J.**, 1987. Annelides .22. discotic Mesogens Possessing an Electrical Dipole-moment Perpendicular to the Molecular Plane - synthesis and Mesomorphic Properties, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **149**, 115-120.
- [51] **Sirlin, C., Bosio, L., Simon, J.**, 1987. Spinal Columnar Liquid-crystals – Polymeric Octasubstituted mu-oxo-(phthalocyaninato)tin(IV), *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, **5**, 379-380.
- [52] **Snow, W.A.**, 2003. Phthalocyanines aggregation in *Phthalocyanines : Properties and materials*. 17, pp. 109, Eds. Kadish, K.,M., Smith, K., M., and Guillard, R., Academic Press, San Diego, California.
- [53] **West, W. ; Carroll, B.H.** In the theory of photographic process. Mees, C.E.K., Ed; The Macmillan Company; New York, 1954; p.450.
- [54] **Reichardt, C.**, *Solvents and Solvents effects in Organic Chemistry*, Wiley: VCH, Weinheim, 3th. Edn., 2003.
- [55] **Linert, W., Fukuda, Y., Camard, A.**, 2001. Chromotropism of coordination compounds and its applications in solution. *Coord. Chem. Rev.*, **218**, 113-152.
- [56] **Reichardt, C.**, Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. *Chem. Rev.*, 1994; **94**, 2319-2358.
- [57] **Kamlet, M.,J., Taft, R., W.**, Solvatochromic comparison method .2. alpha-scale of solvent hydrogen-bond donor (hbd) acidities. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976; **98**, 2886-2894.

- [58] Kamlet, M.,J., Abboud, J-L., M., Abraham, M., H., Taft, R., W., Linear solvation energy relationships .23. a comprehensive collection of the solvatochromic parameters, pi-star, alpha and beta, and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation. *J. Org. Chem.*, 1983, **48**,2877-2887.
- [59] Catalan, J., Diaz, C., Lopez, V., Perez, P., de Paz J-L. G., Rodriguez, J., G., 1996. A generalized solvent basicity scale: The solvatochromism of 5-nitroindoline and its homomorph 1-methyl-5-nitroindoline.*Liebigs Ann.*, 1996(11):1785-1794.
- [60] Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., Yamada, A., 1993. A simple synthesis of 4,5-disubstituted-1,2-dicyanobenzene and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines, *Synthesis*, 194-196.
- [61] Dinçer HA, Gül A, Kocak MB., 2004. A novel route to 4-chloro-5-alkyl-phthalonitrile and phthalocyanines derived from it. *Journal of Porphyrins Phthalocyanines*,; **8**: 1204-1208.
- [62] Roze M.P. Berzins E and Neilands O. 1992. Synthesis of 3,4-dicyanomalic esters and preparation of soluble phthalocyanines based on them, *Zh. Org. Kim.* **28**: 827-830.
- [63] Kocak M, Cihan A., Okur A.I.,Gul A and Bekaroglu O. 2000. Novel crown ether-substituted phthalocyanines, *Dyes Pigm.* **45**: 9-14.
- [64] Dinçer HA, Gonca E, Gül A., 2008. The synthesis and spectral properties of novel phthalocyanines with pendant bulky units. *Dyes and Pigments*, **79**(2), 166-169
- [65]Leznoff CC, Marcuccio SM, Greenberg S, Bachelor B, Lever ABP, Tomer KB, 1985. Multinuclear phthalocyanines. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **189**: 98.
- [66]Cook MJ, Dunn AJ, Howe SD, Thomson AJ, Harrison KJ, 1988. Octa-alkoxy phthalocyanine and naphthalocyanine derivatives - dyes with Q-band absorption in the far-red or near-infrared. *Journal of The Chemical Society-Perkin Transactions 1*, **8**: 2453-2458.

EKLER

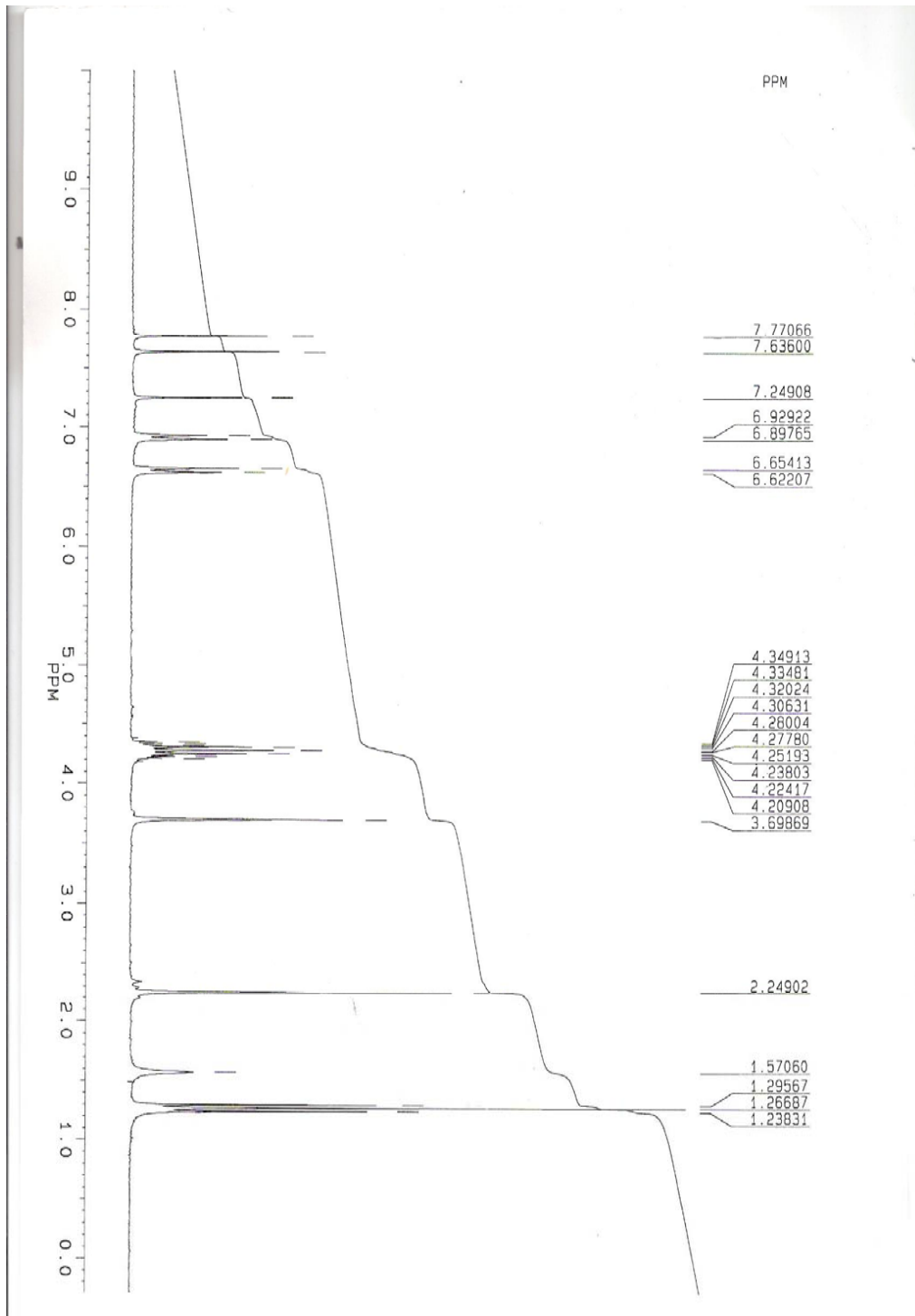
EK A.1



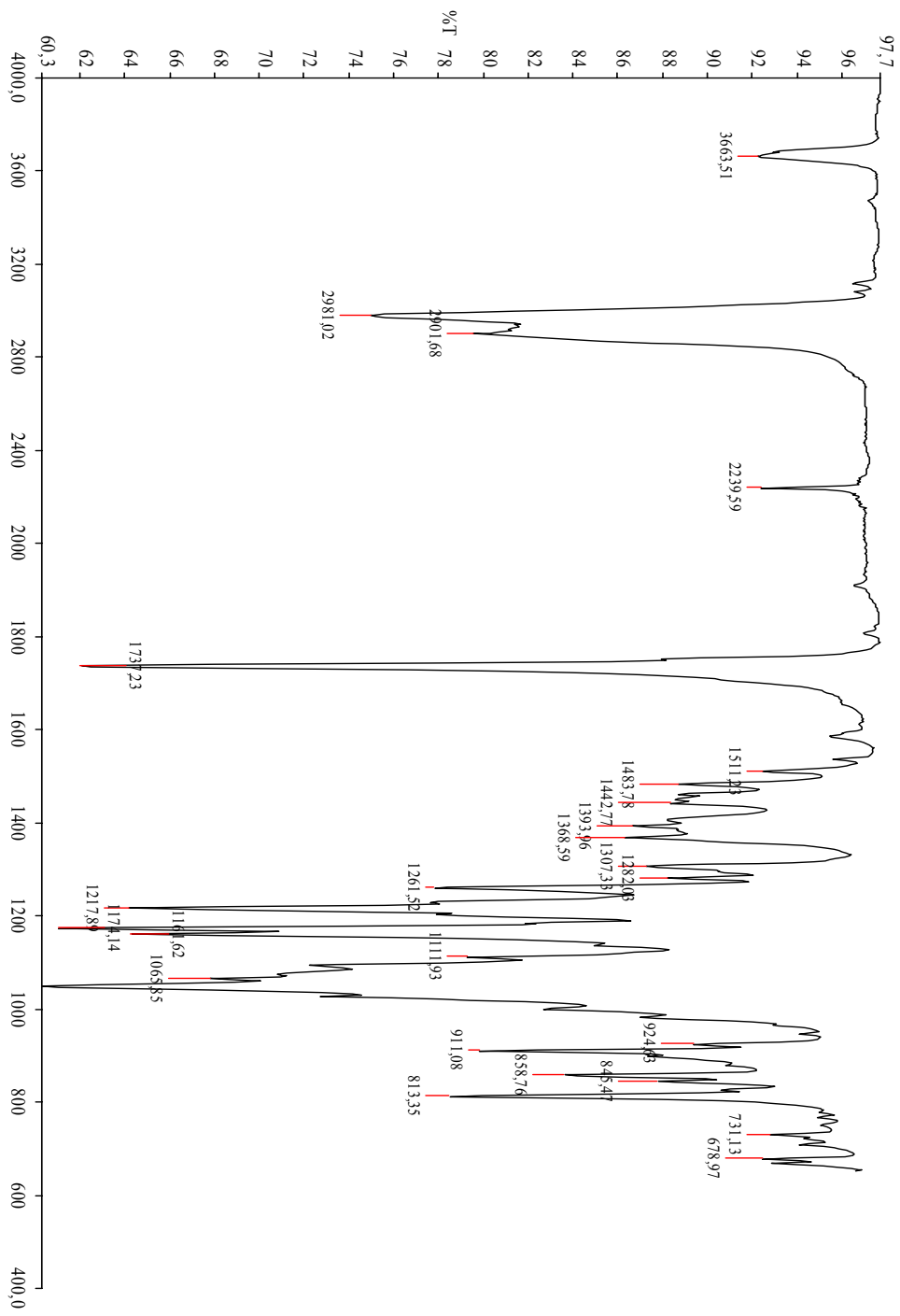
Şekil A. 1 : Orto-ksilen ligand IR spektrumu

EK A.2

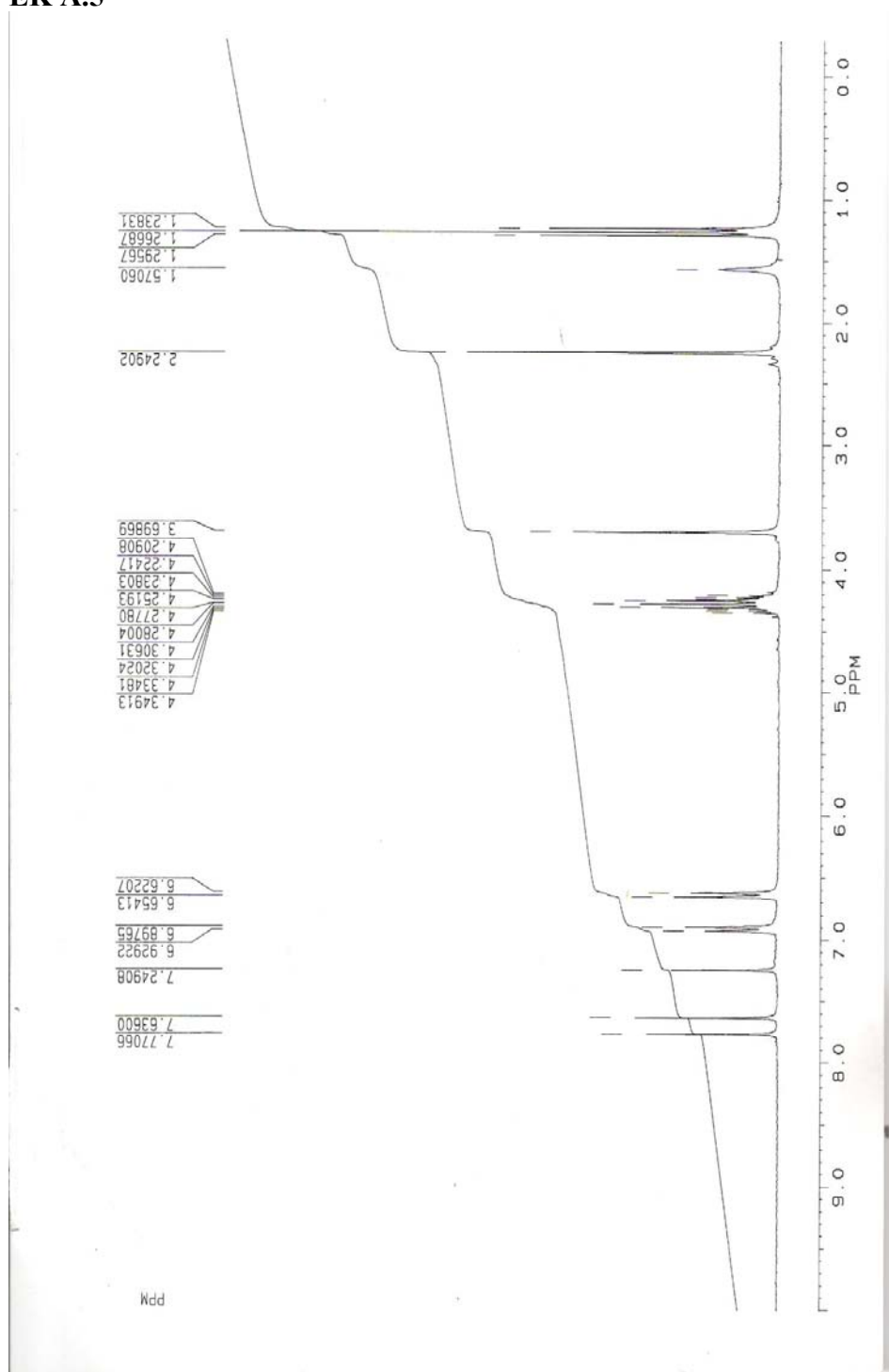
Şekil A. 2 Orto ksilen ligand ^1H -NMR spektrumu



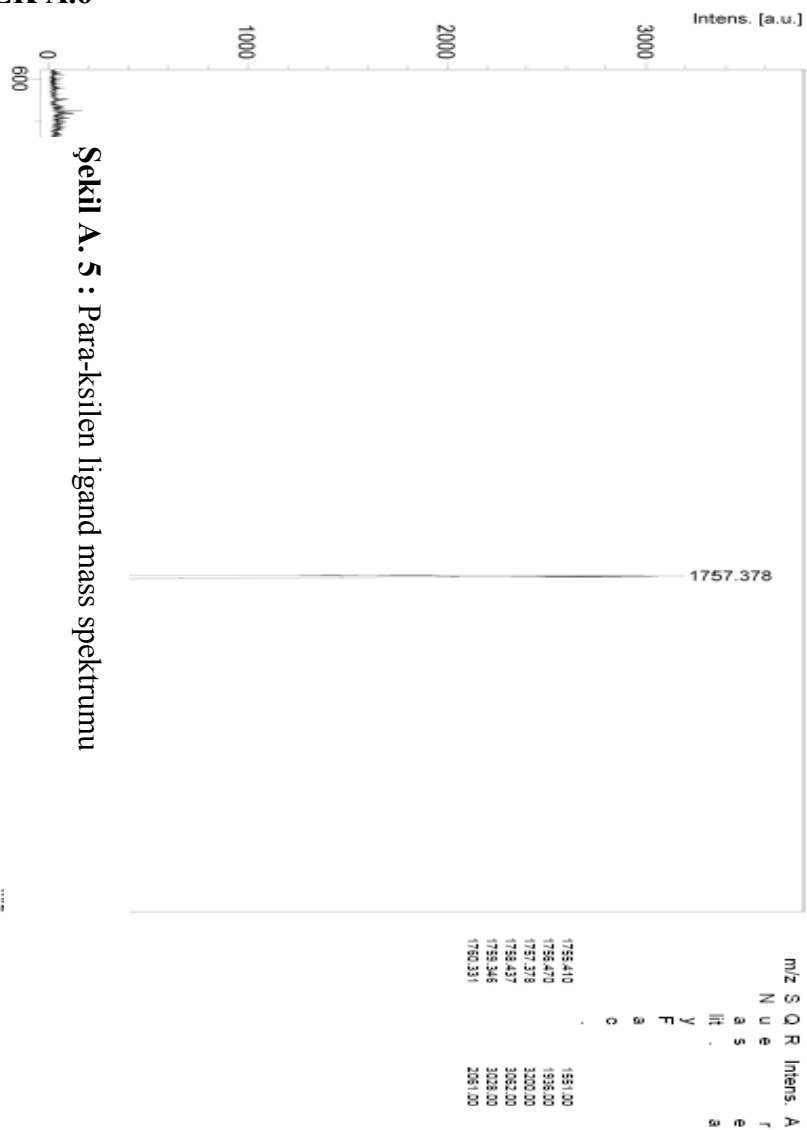
EK A.4



Şekil A. 3 : Para-ksilen ligand IR spektrumu



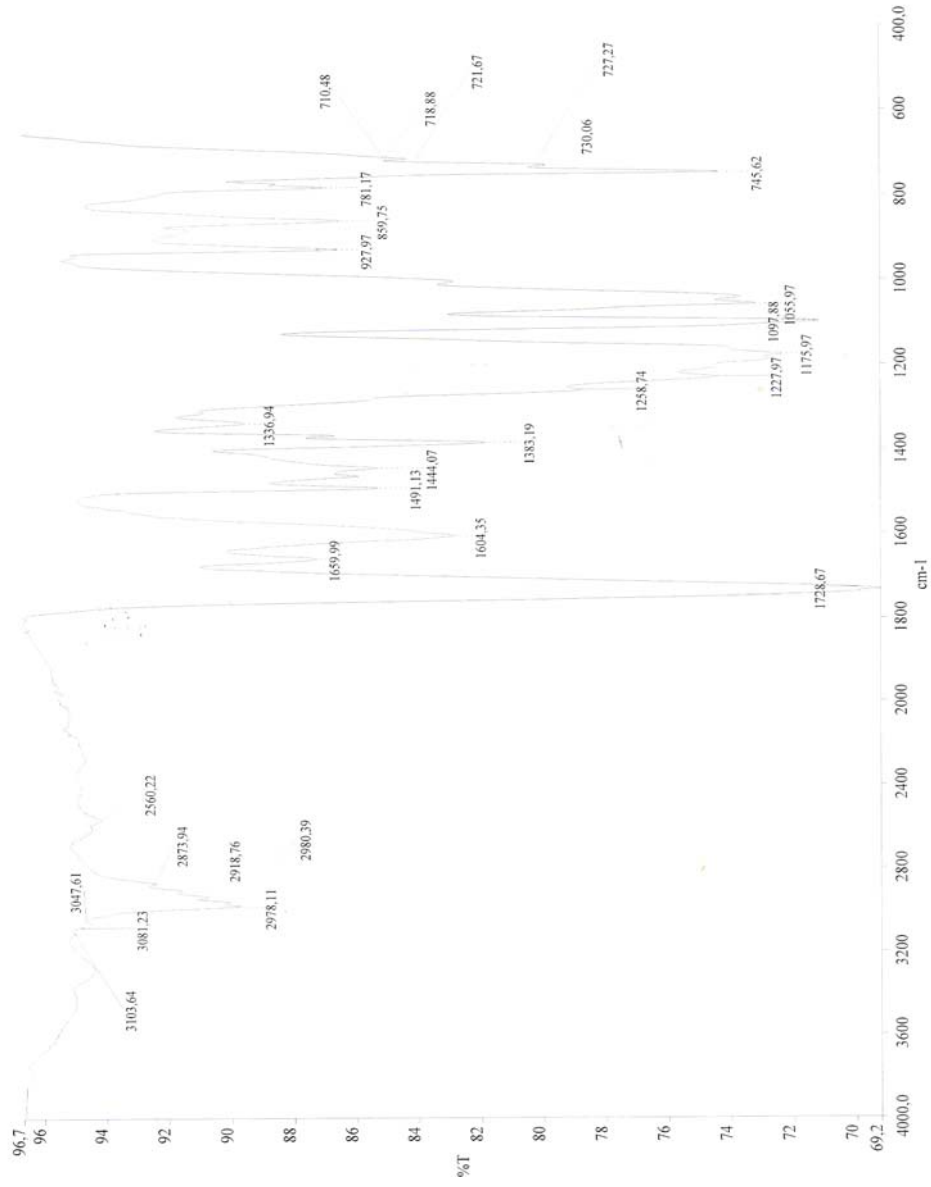
Şekil A. 4 : Para ksilen ligand ^1H -NMR



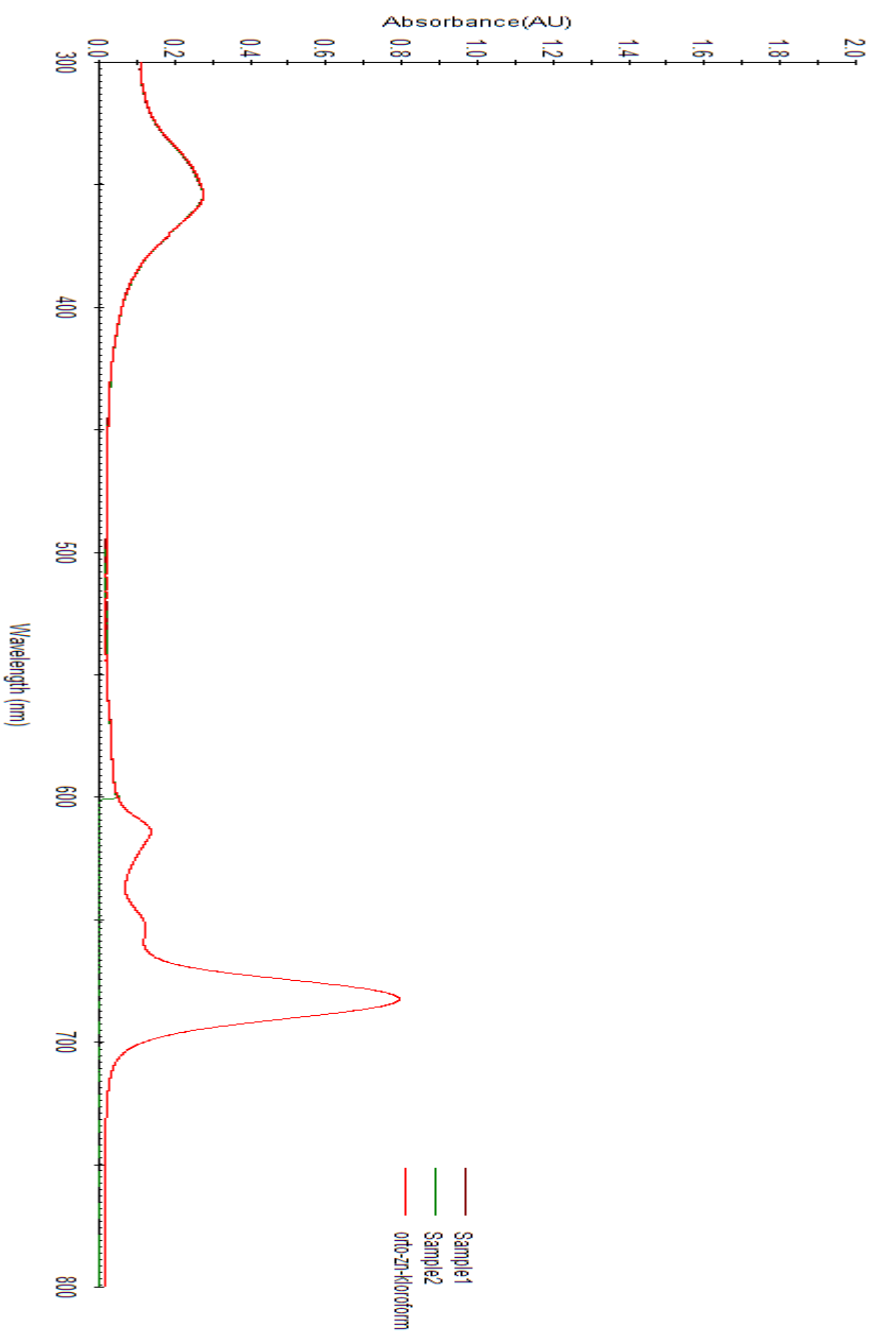
Sekil A.5 : Para-ksilen ligand mass spektrumu

EK A.6

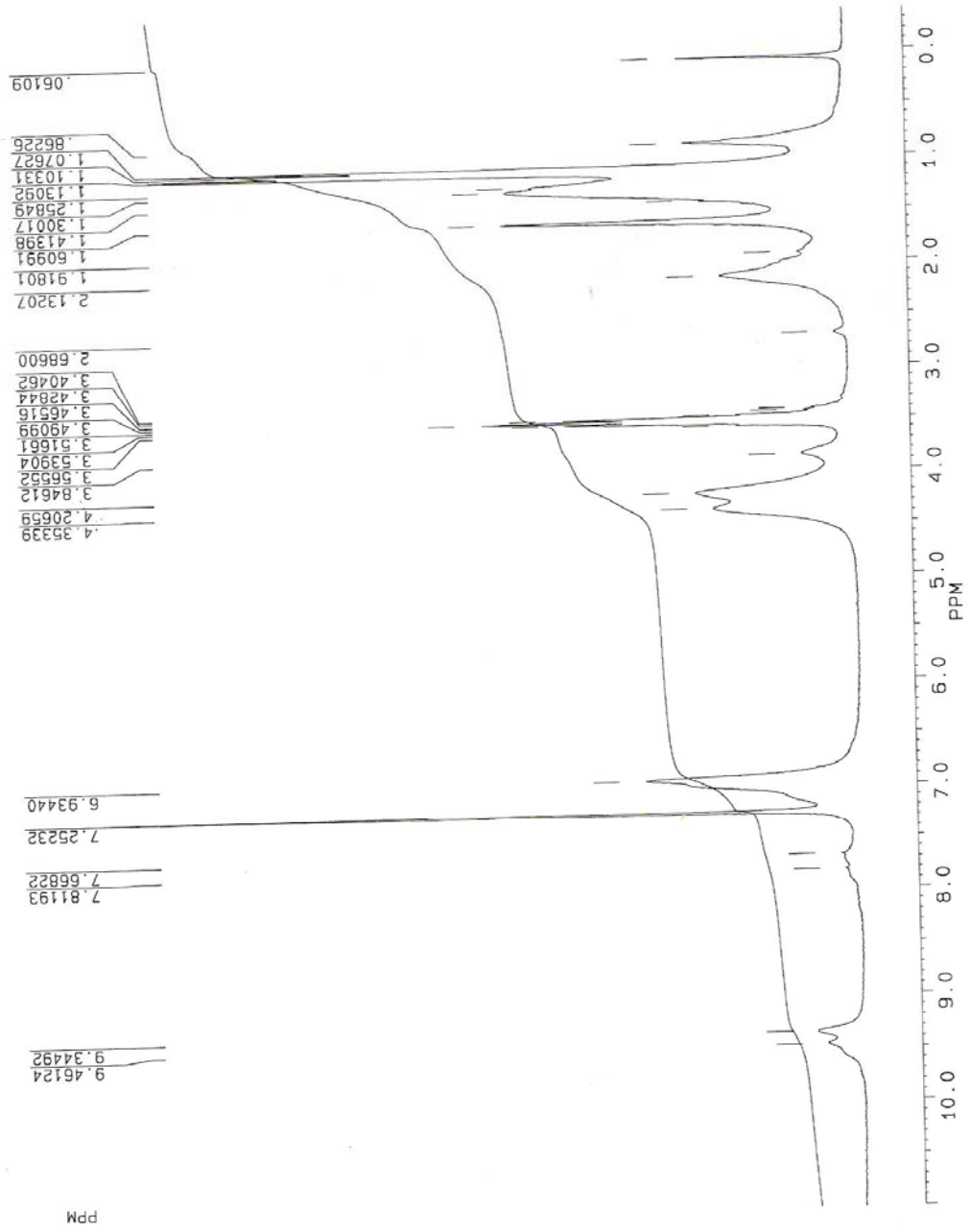
EK A.7



Şekil A.7: Zn-orto-pc IR spektrumu

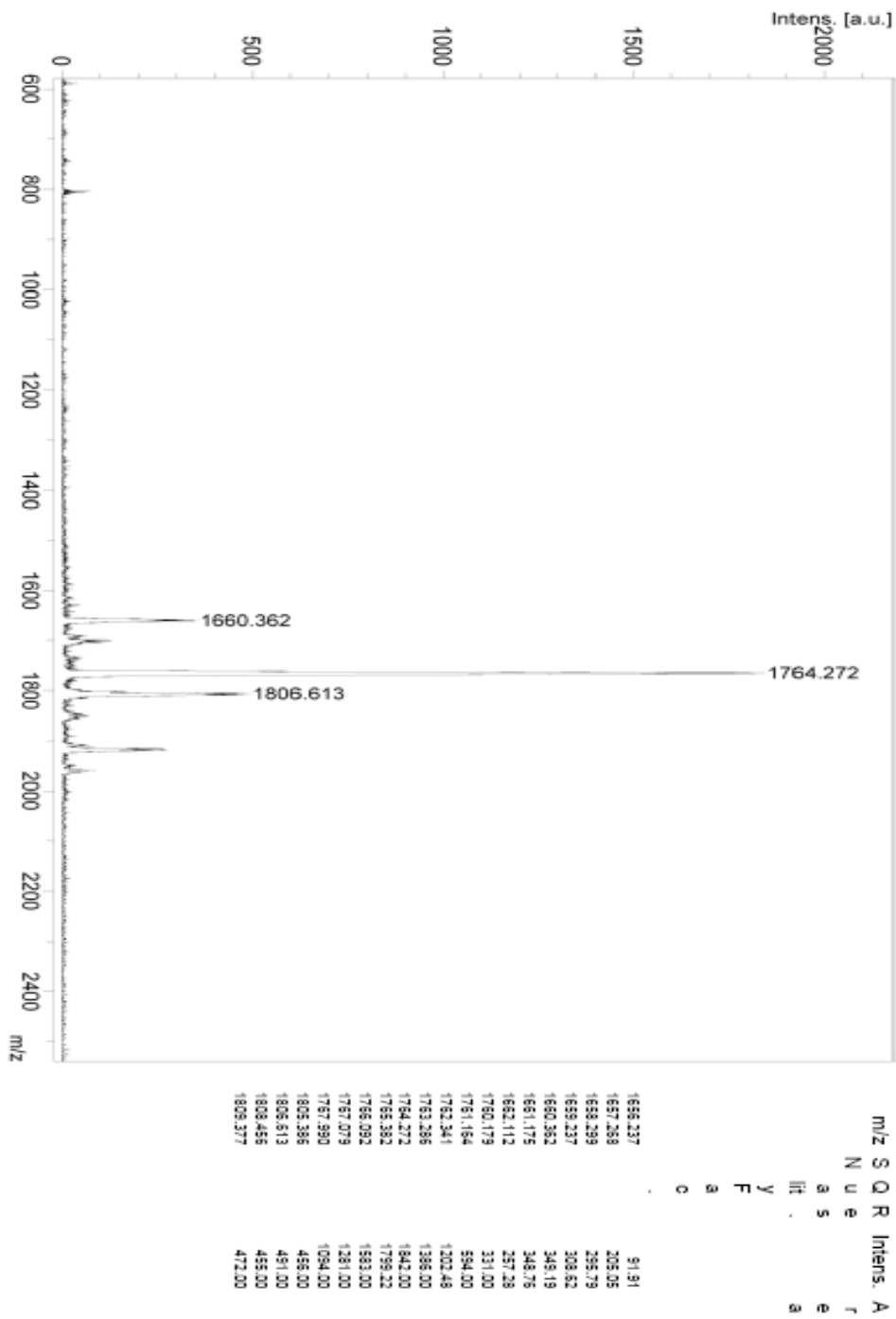


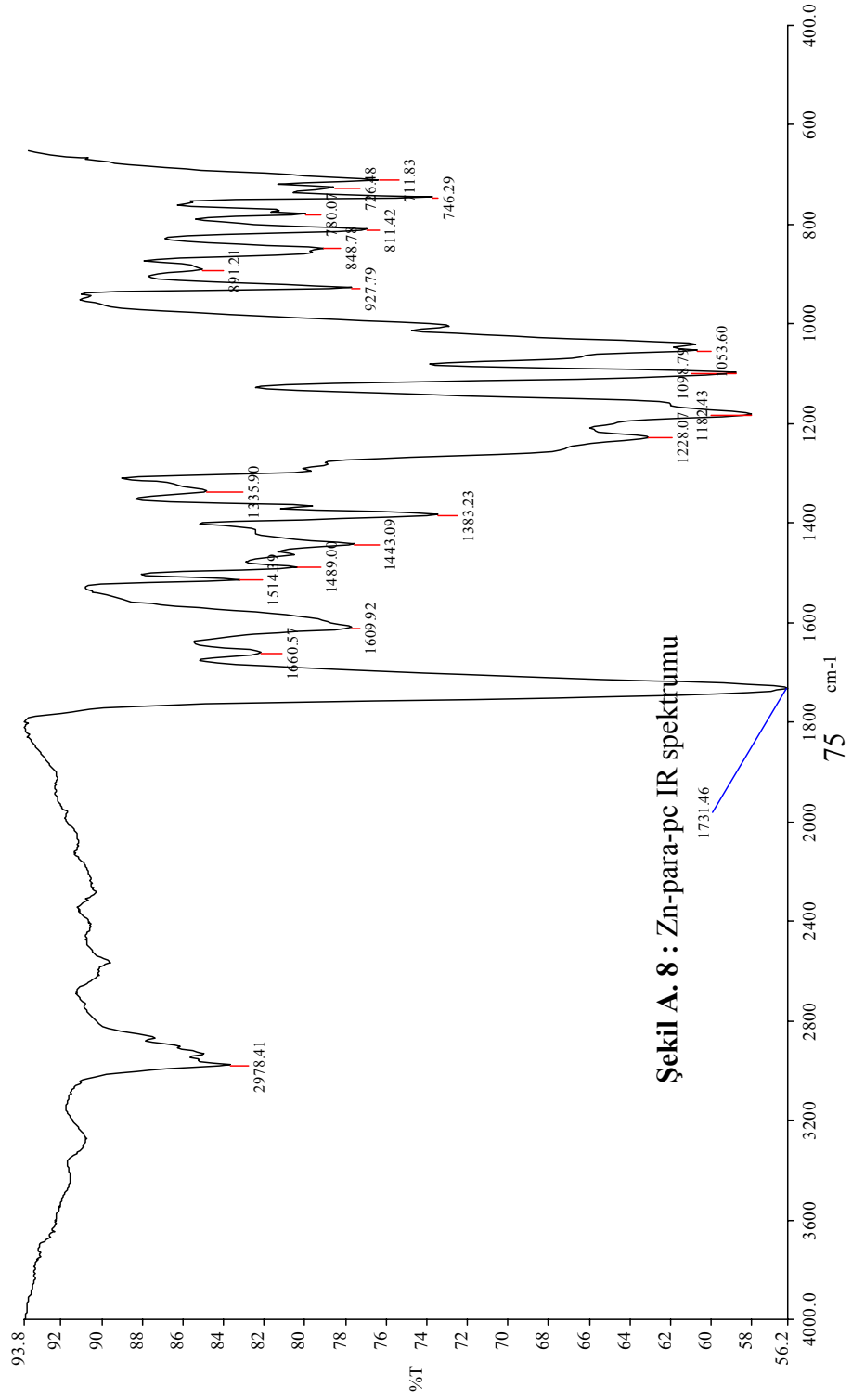
Şekil A. 6 : Orto-zn-kloroform(10^{-6} mol dm^{-3}) UV-vis spektrumu

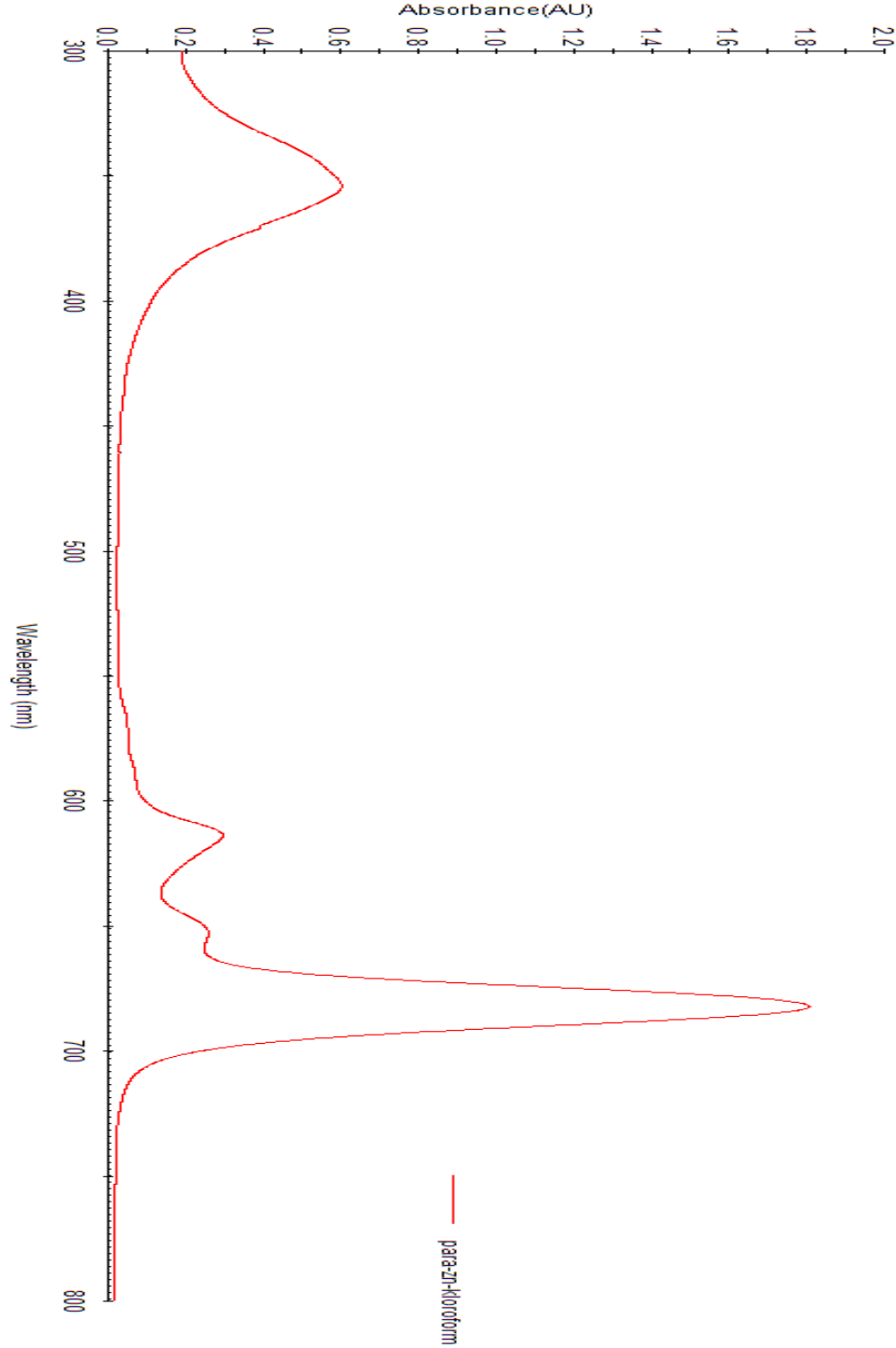


Şekil A. 9: Zn-orto-ksilen ^1H NMR spektrumu

Şekil A. 7 : Zn-orto-pc mass spektrumu

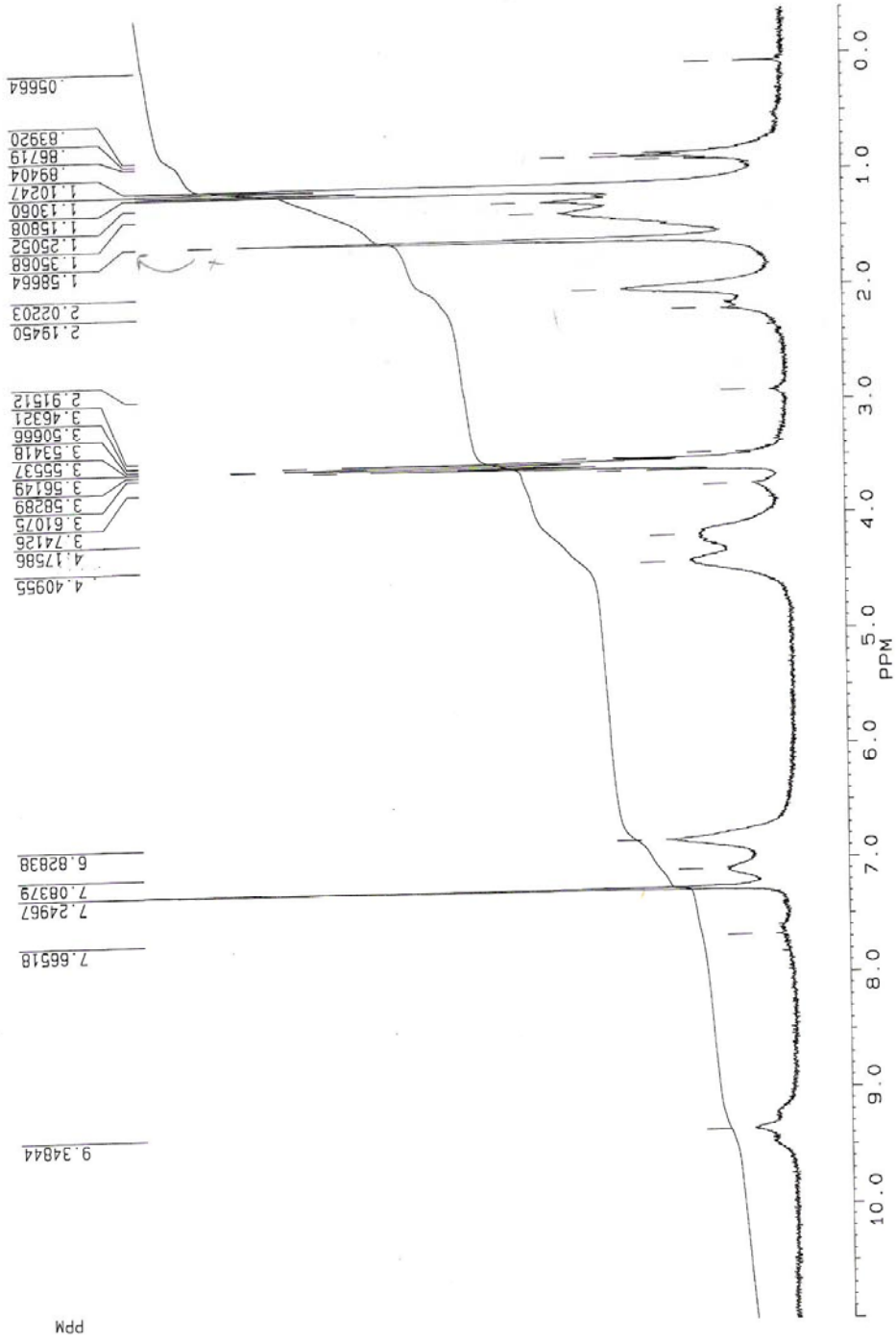




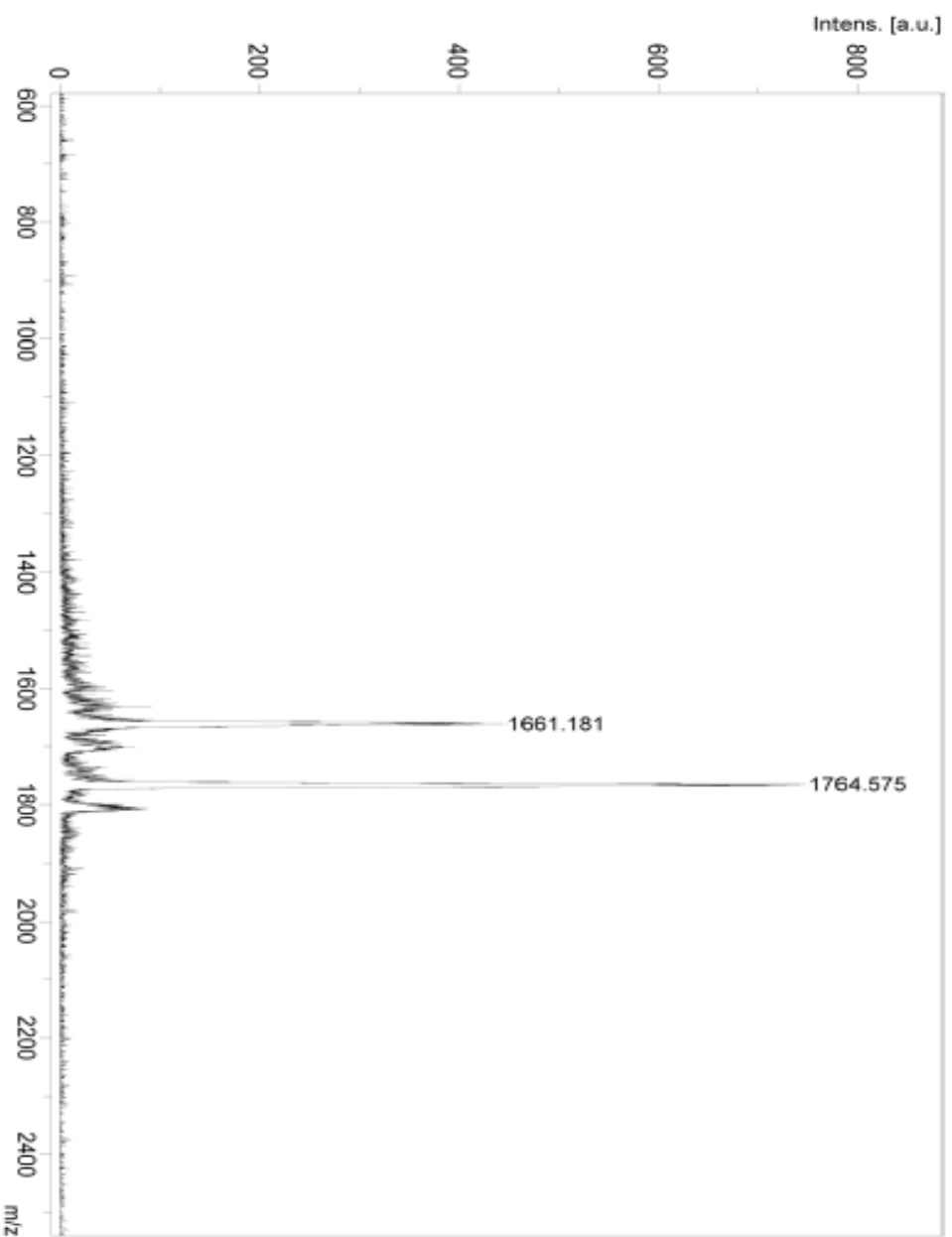


Şekil A. 9 : Para-zn-kloroform(10^{-6} mol dm^{-3}) UV-Vis Spektrumu

EK A.13



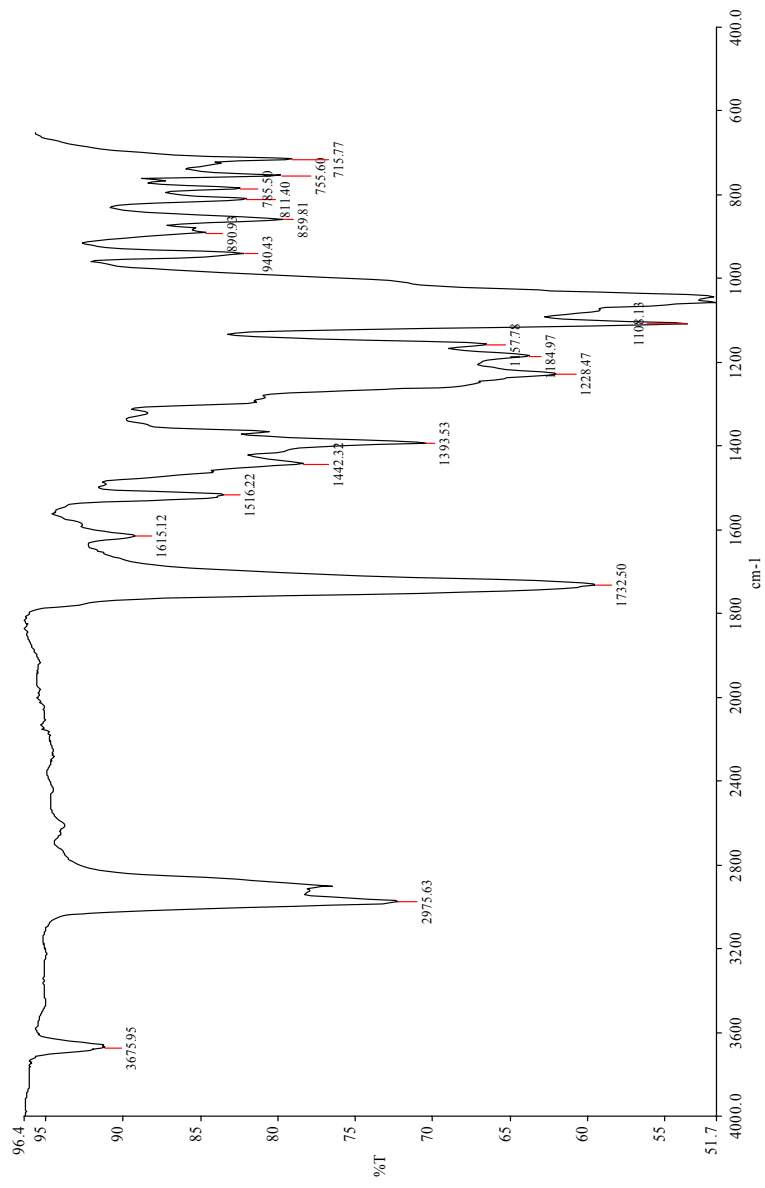
Şekil A. 13 : Para-zn-pc ¹H-NMRspektrumu



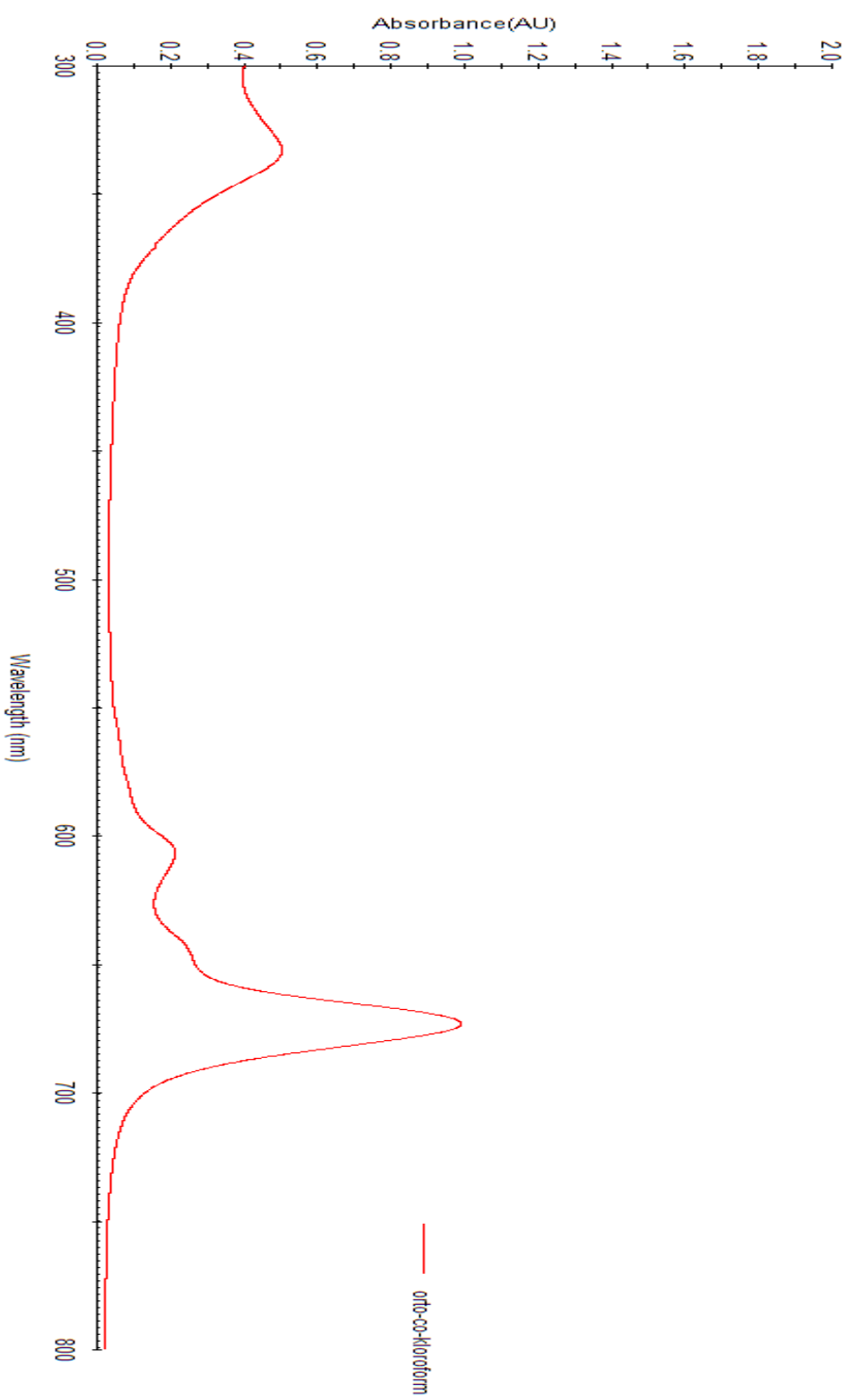
m/z	S	Q	R	Intens	A
1657.649	N	u	e	262.00	r
1658.679	a	s.		336.00	e
1659.855	it			404.00	a
1660.580	Y	F		413.30	
1661.181	a			444.78	
1661.808				388.47	
1662.573				413.94	
1760.785				170.00	
1761.743				267.56	
1762.650				431.00	
1763.893				622.00	
1764.575				749.00	
1765.615				710.55	
1766.754				728.15	
1767.594				551.34	
1768.563				4779.06	

Şekil A.14: Para-Zn-PC mass spektrumu

EK A.15

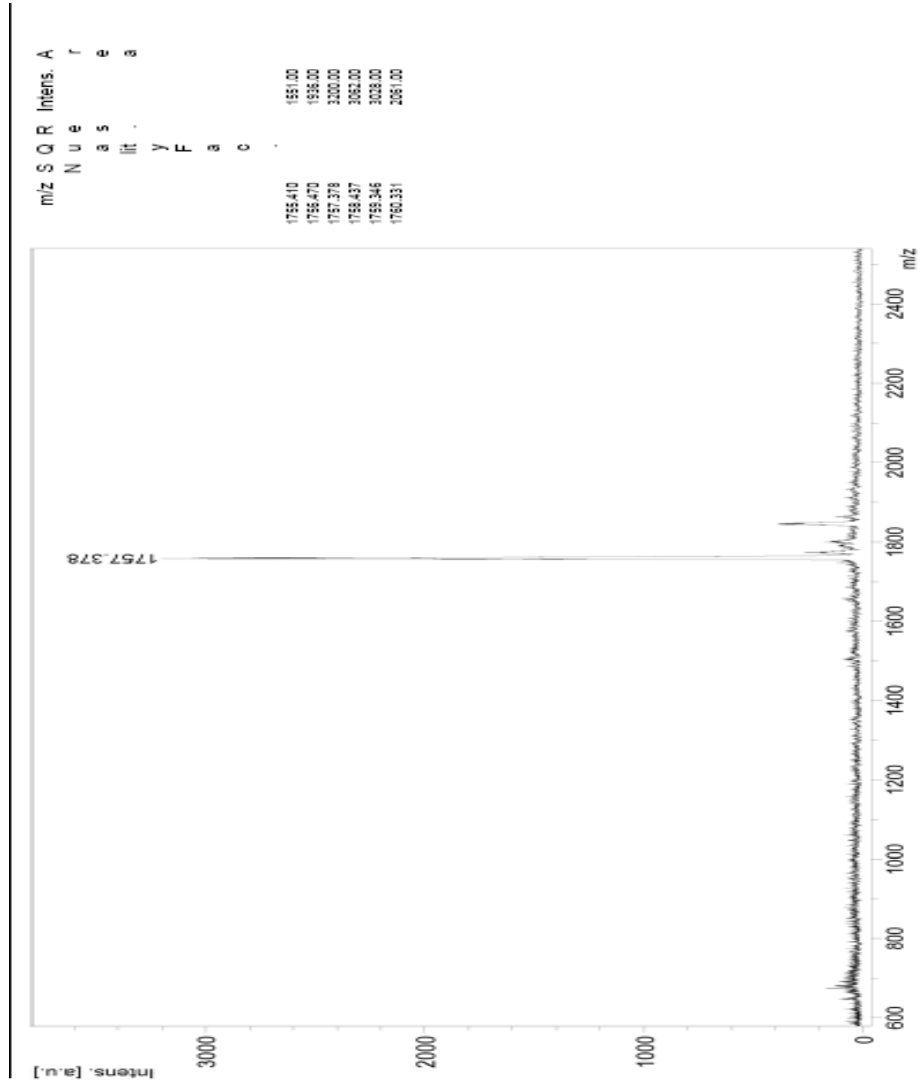


Şekil A. 10 : Orto-co-pc IR spektrumu

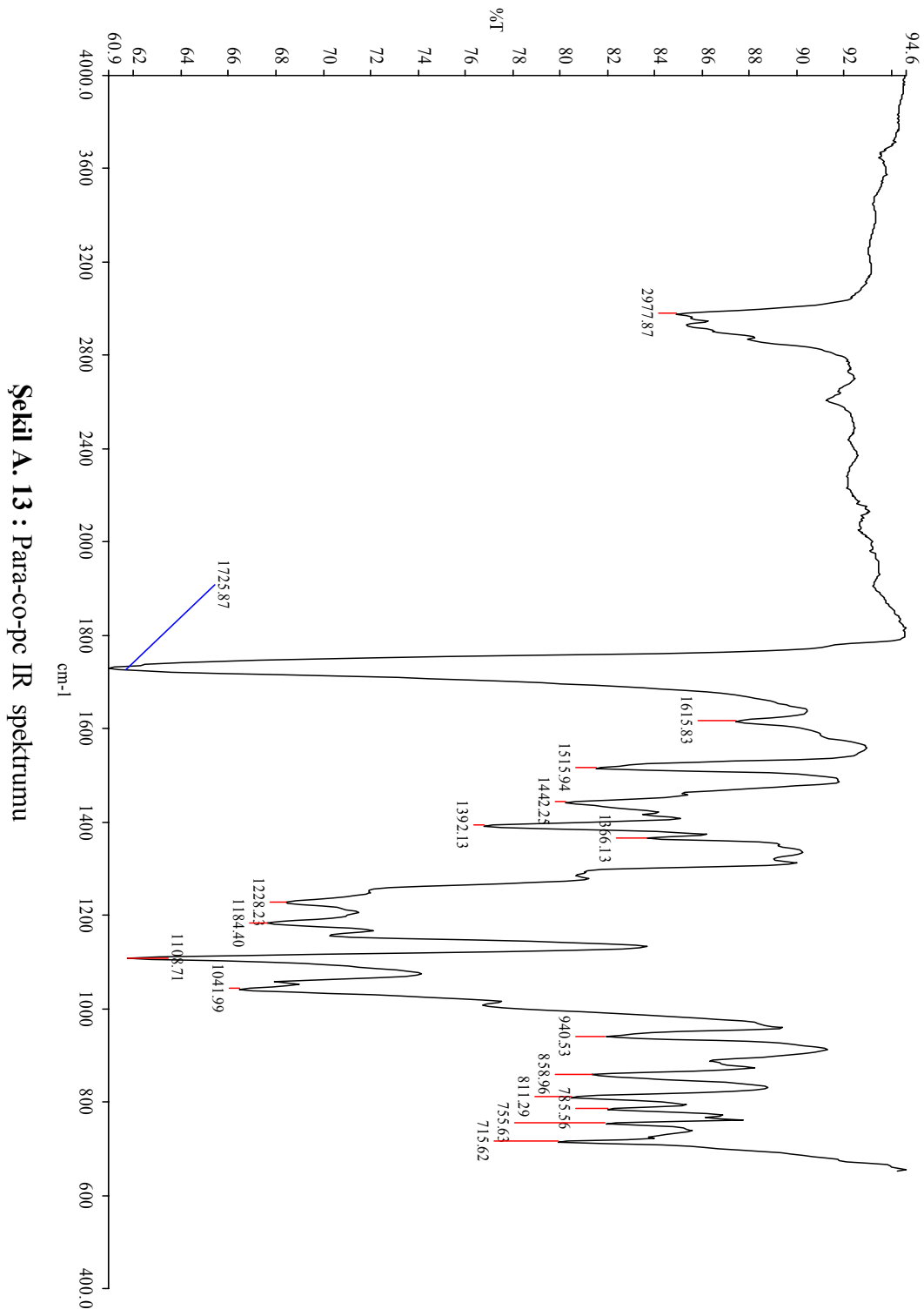


Şekil A. 11 : Orto-co-kloroform(10^{-6} mol dm $^{-3}$) UV-Vis spektrumu

EK A.17

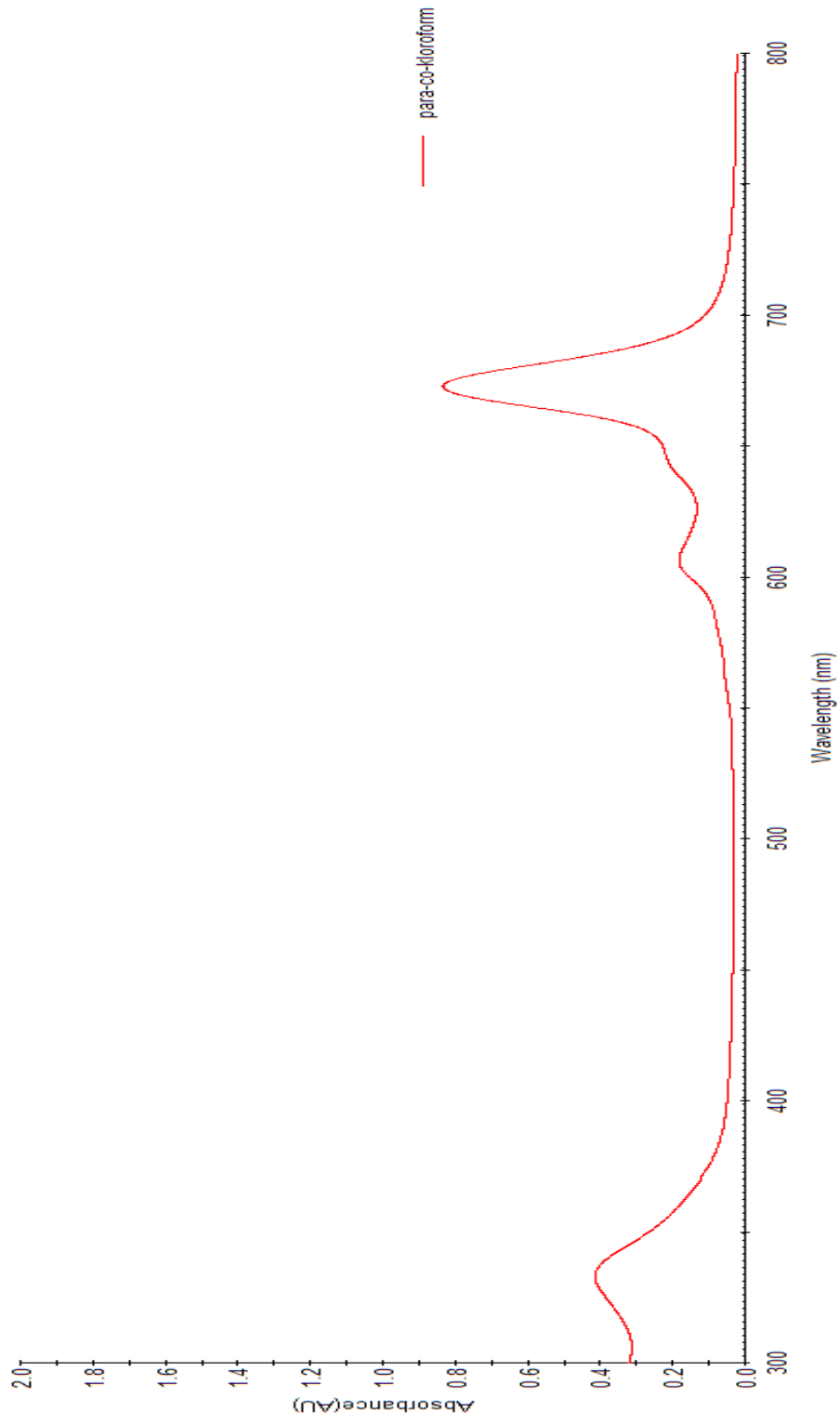


Şekil A. 12 : Orto- co-pc mass spektrumu



Şekil A. 13 : Para-co-pc IR spektrumu

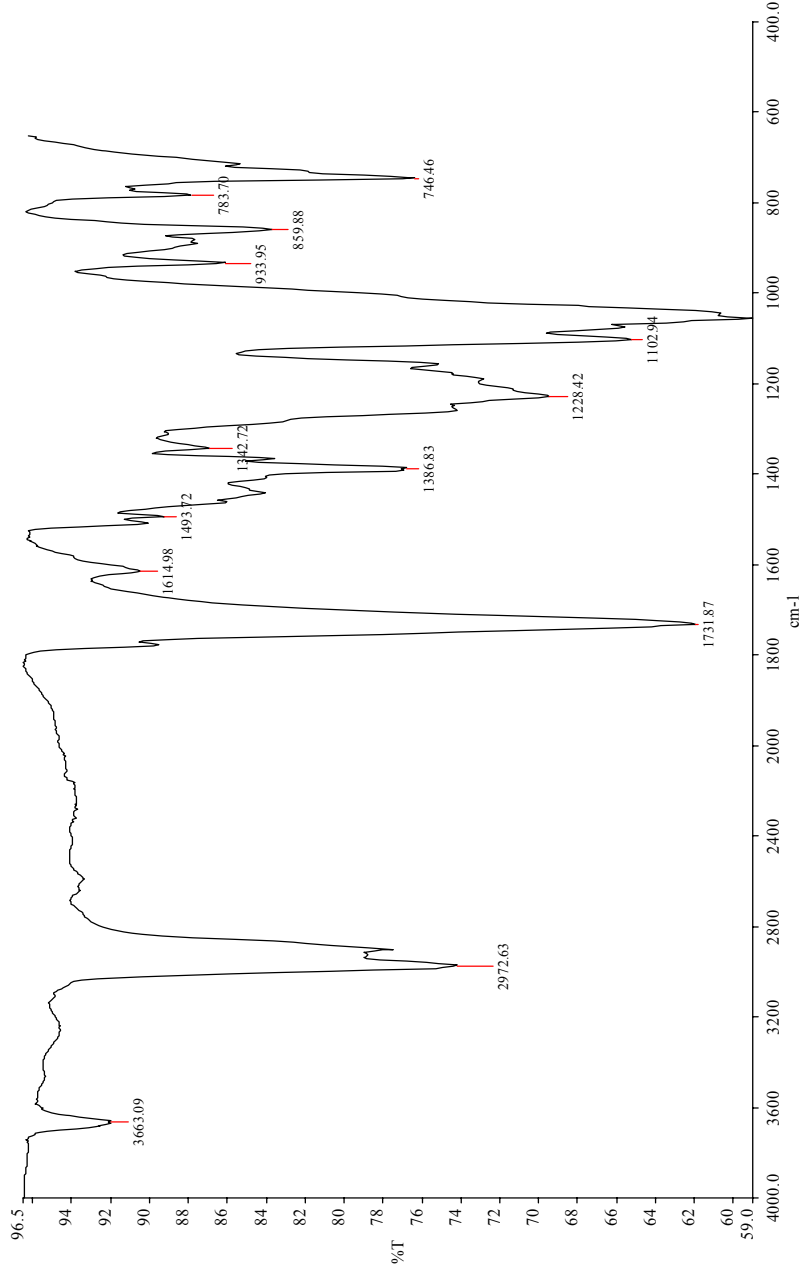
EK A.19



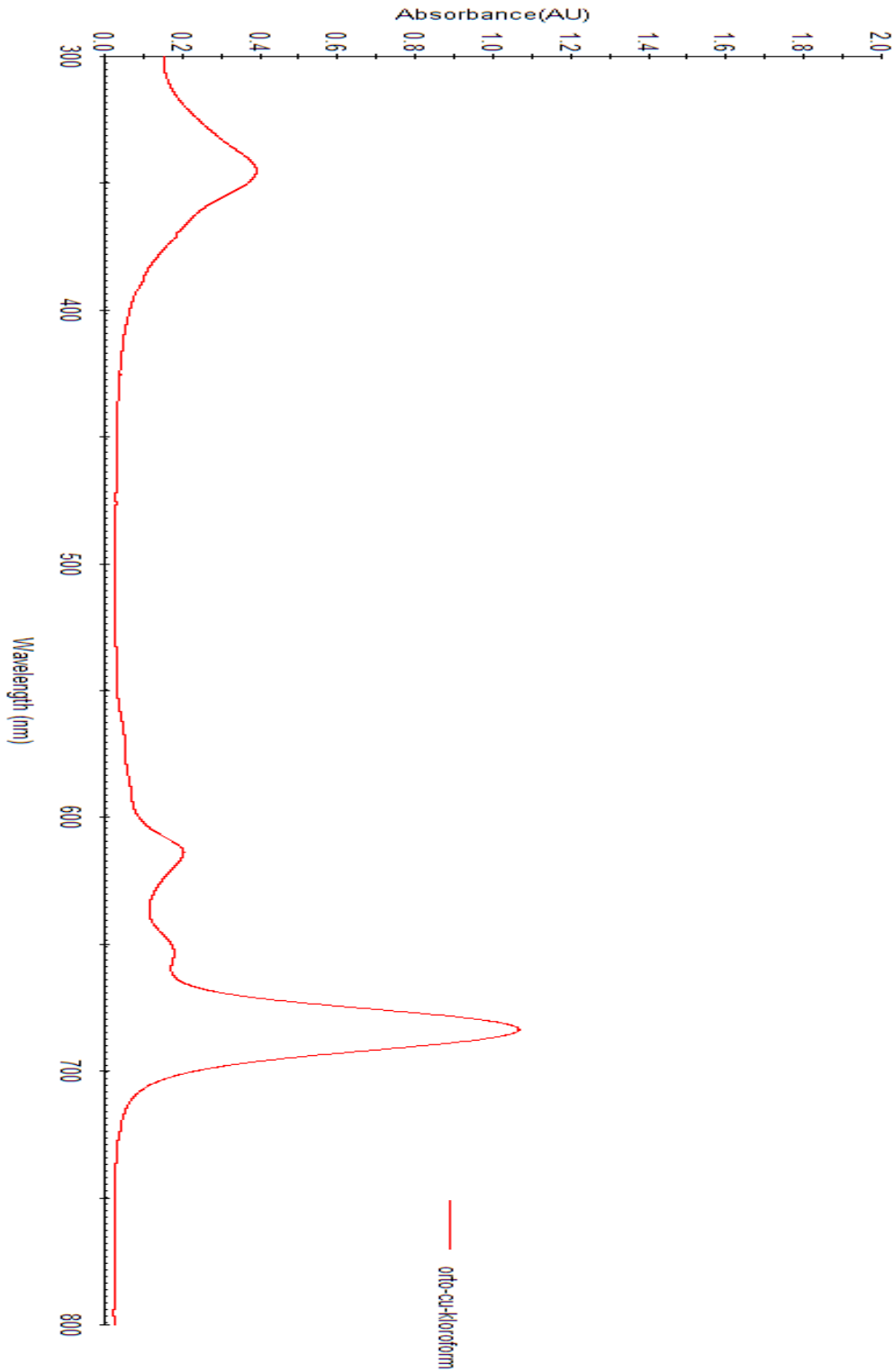
Şekil A. 14 : Para-co-kloroform(10^{-6} mol dm^{-3}) UV-Vis. spektrumu



EK A.21

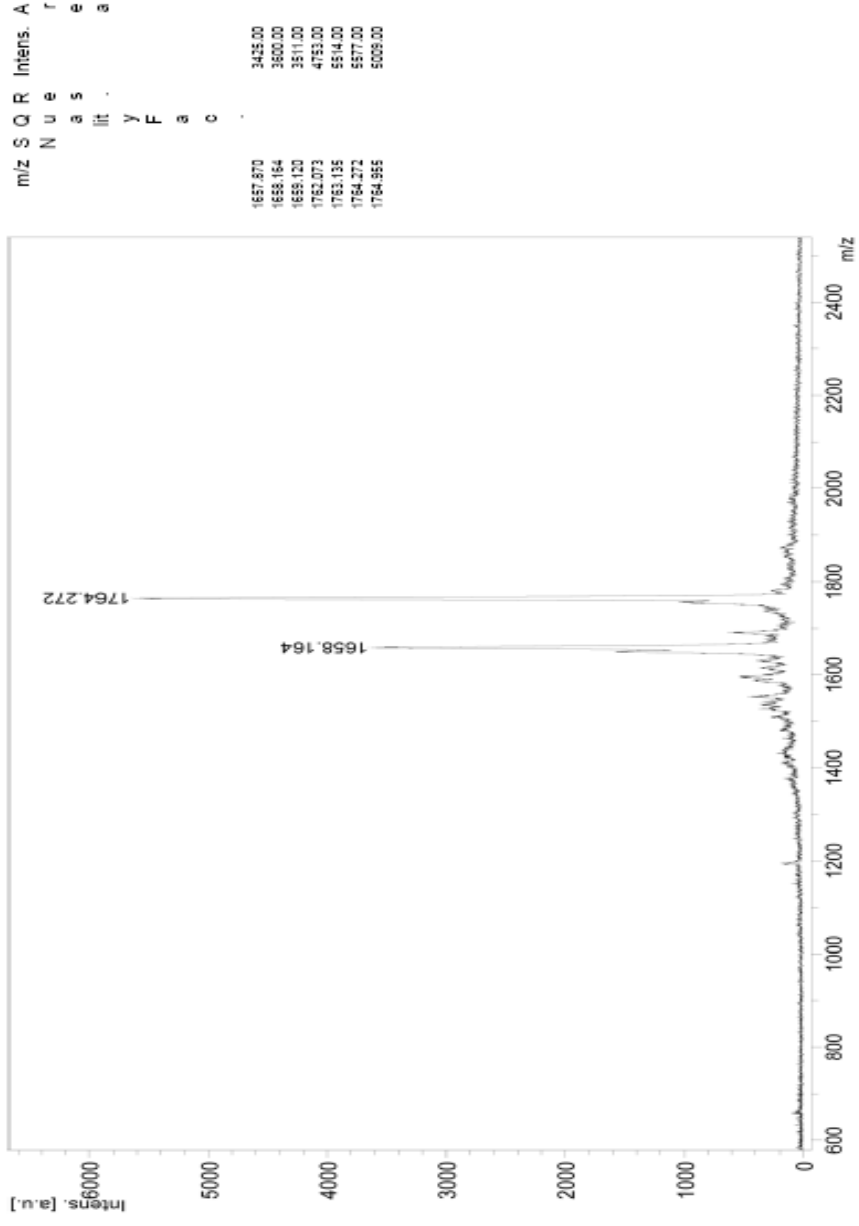


Şekil A. 16 : Orto-cu-pc IR spektrumu

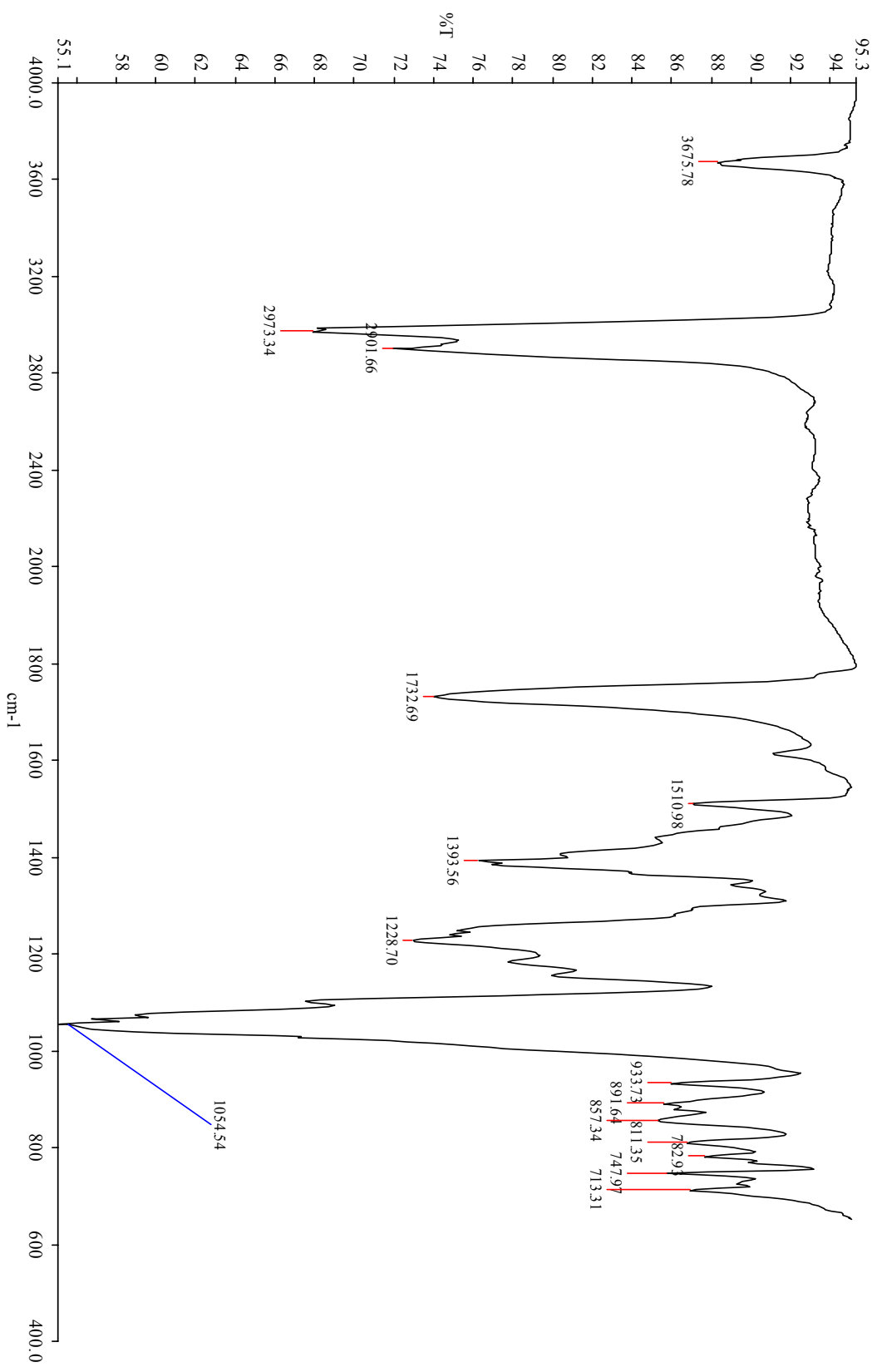


Şekil A. 17 : Orto-cu-kloroform(10^{-6} mol dm^{-3}) UV-Vis spektrumu

EK A.23

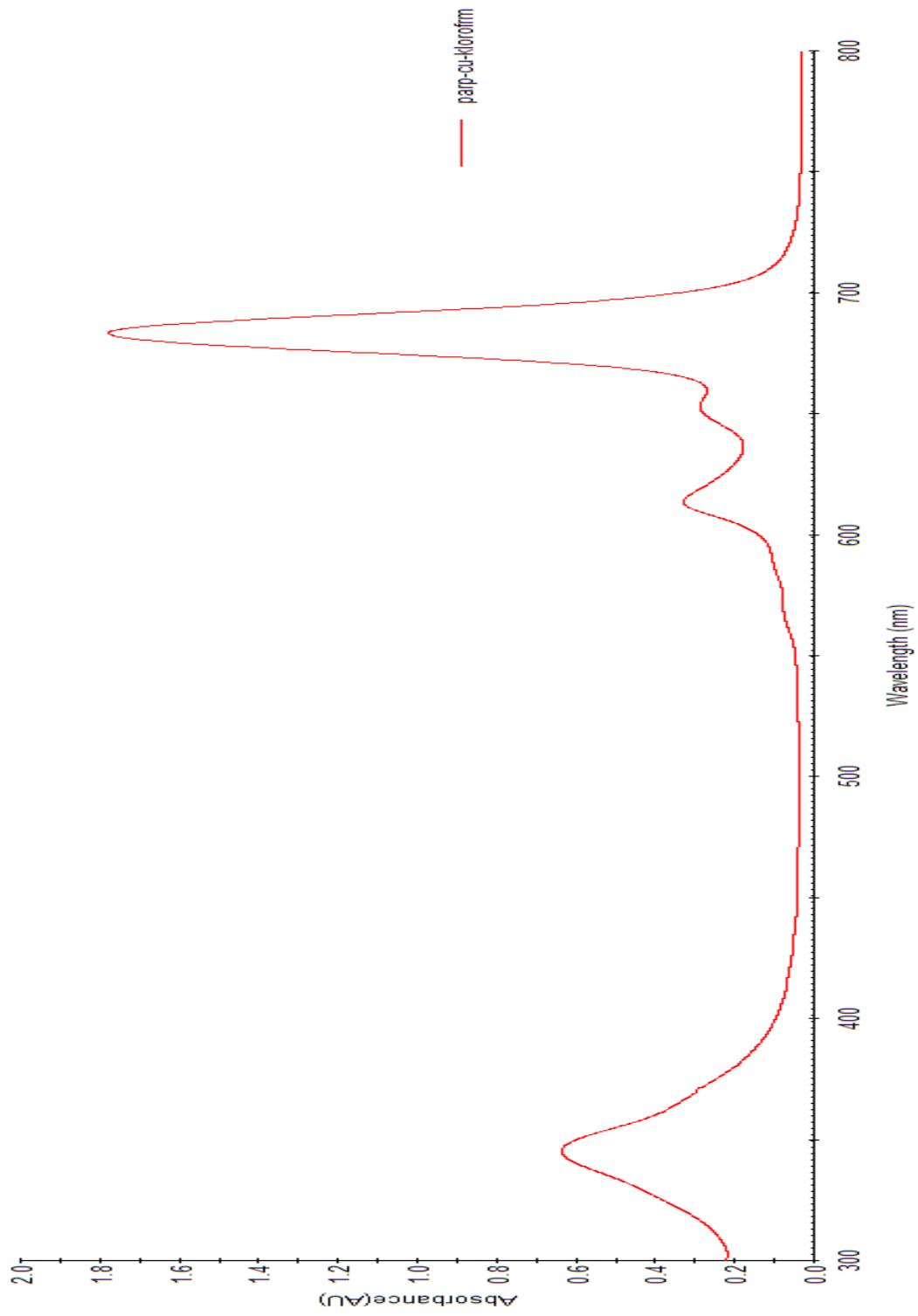


Şekil A. 18 : Orto-cu-pc kütle spektrumu

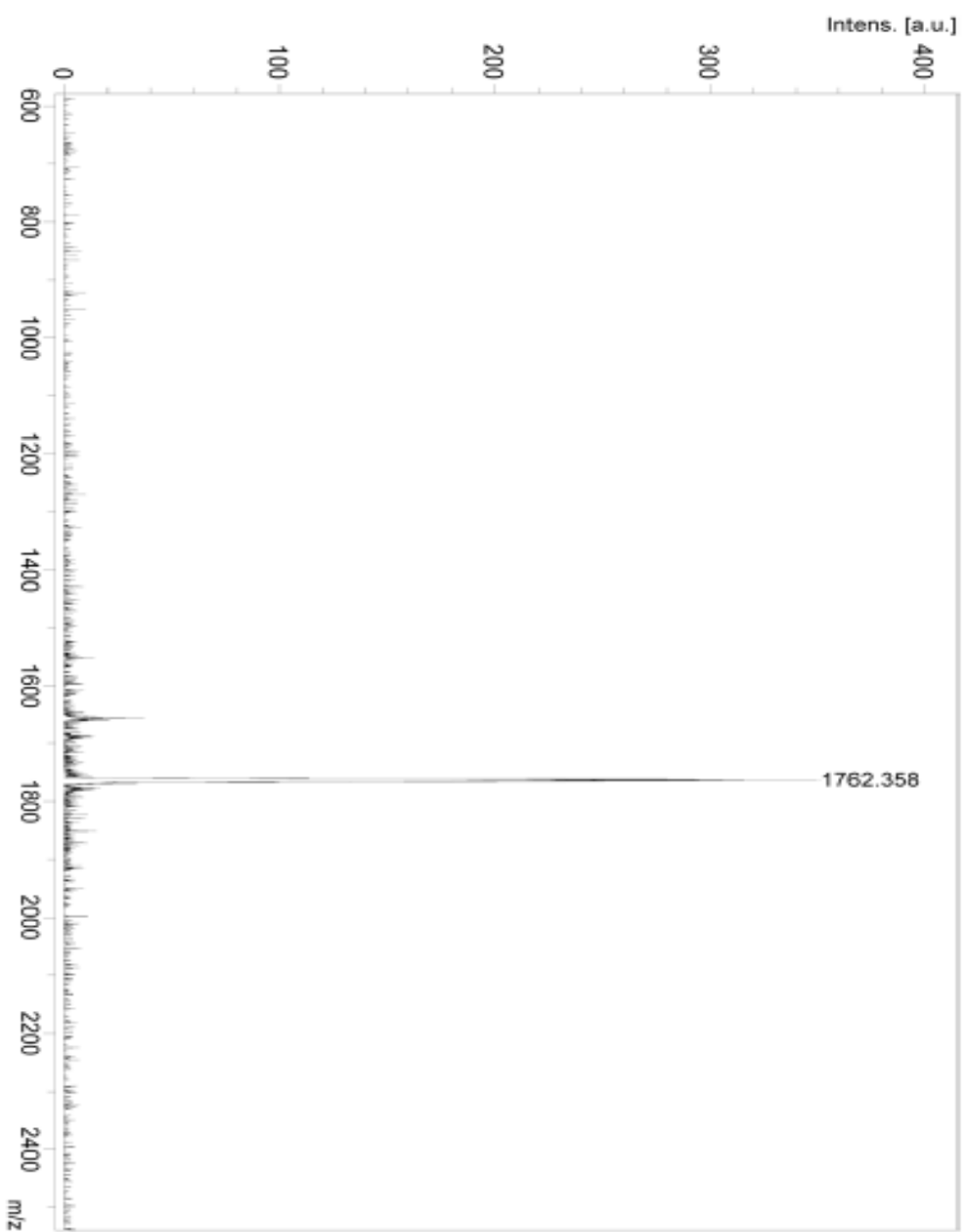


EK A.24

Şekil A. 19 : Para-cu- pc IR spektrumu



Şekil A. 20 : Para-cu-pc kloroform(10^{-6} mol dm $^{-3}$) UV –vis spektrumu

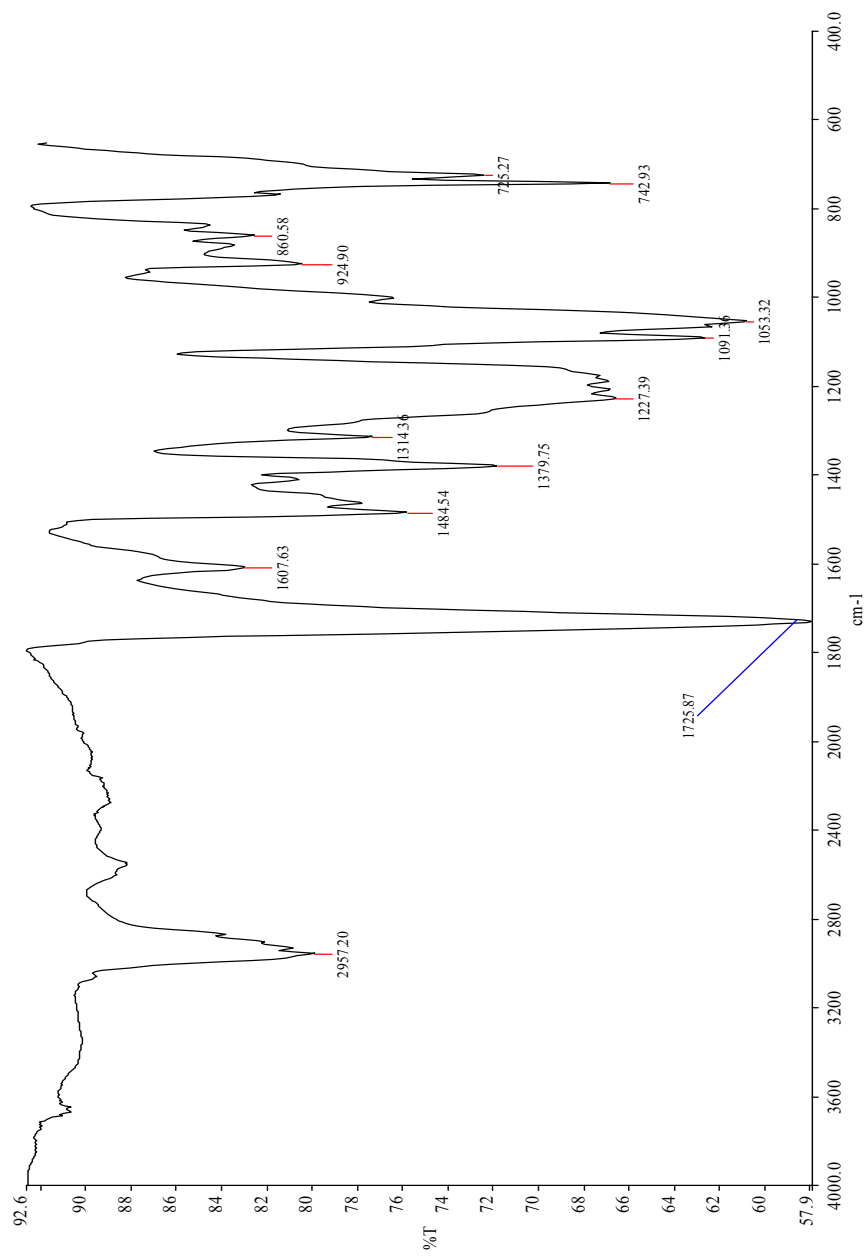


m/z	S	Q	R	Intens	A
	N	U	e	.	r
		a	s.		e
			it		a
	Y				
	F				
	a				
	C.				
1760.152				112.90	
1761.237				291.56	
1762.358				347.75	
1763.352				295.00	
1763.589				306.00	
1764.249				249.76	
1765.334				201.00	
1766.455				98.00	

EK A.26

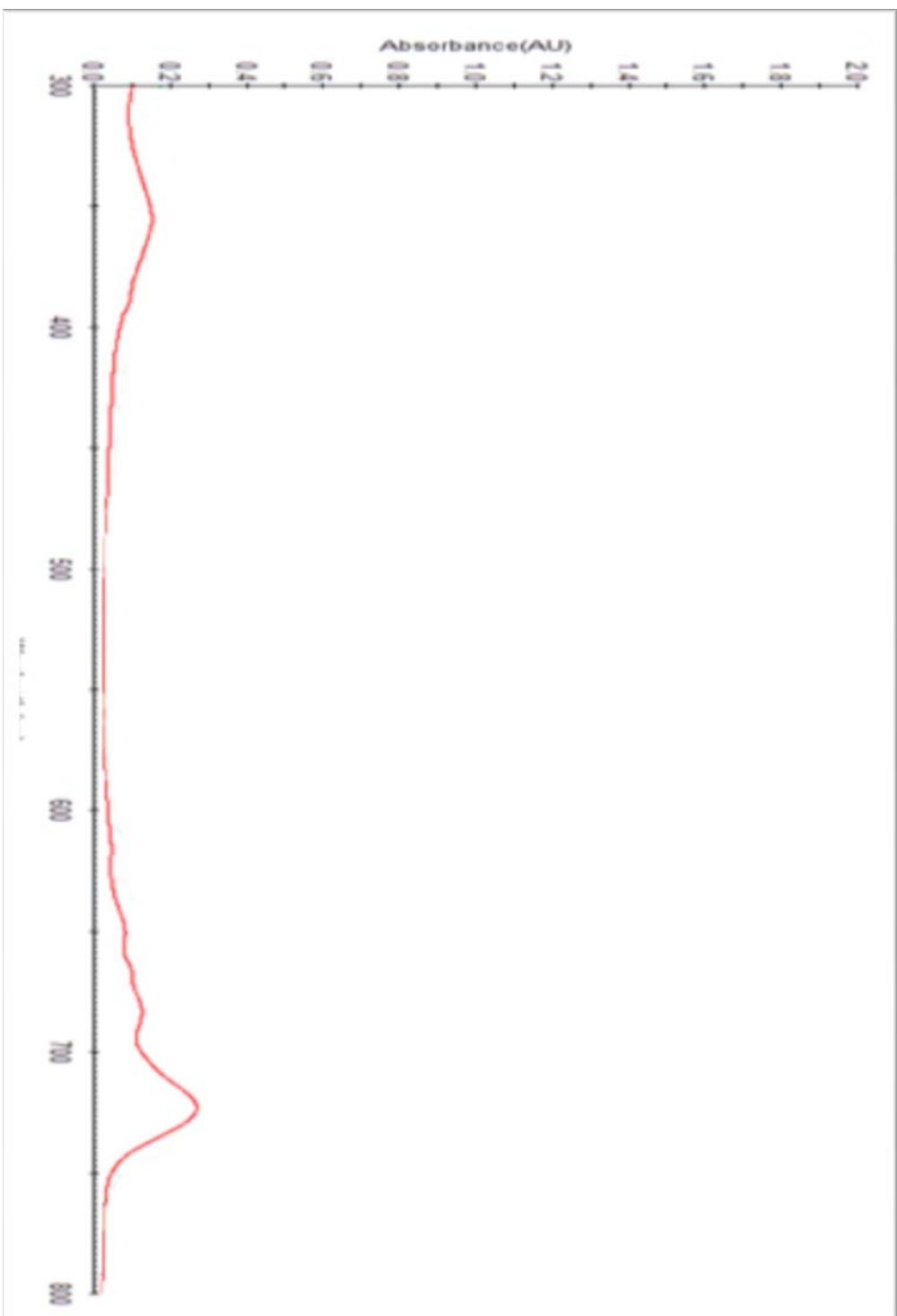
Şekil A. 21 : Para-cu-pc mass spektrumu

EK A.27

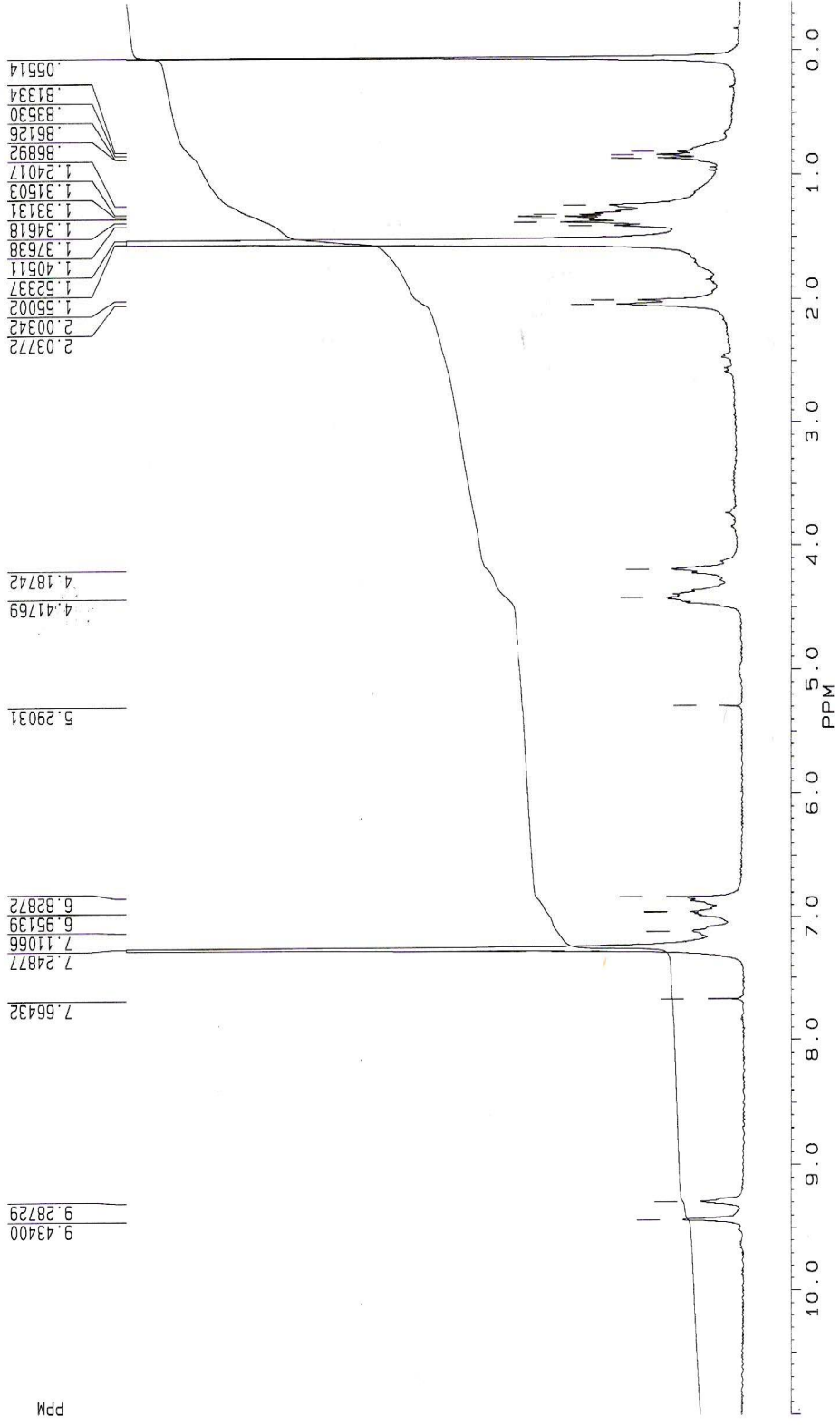


Şekil A. 22 :Orto-pb-pc IR spektrumu

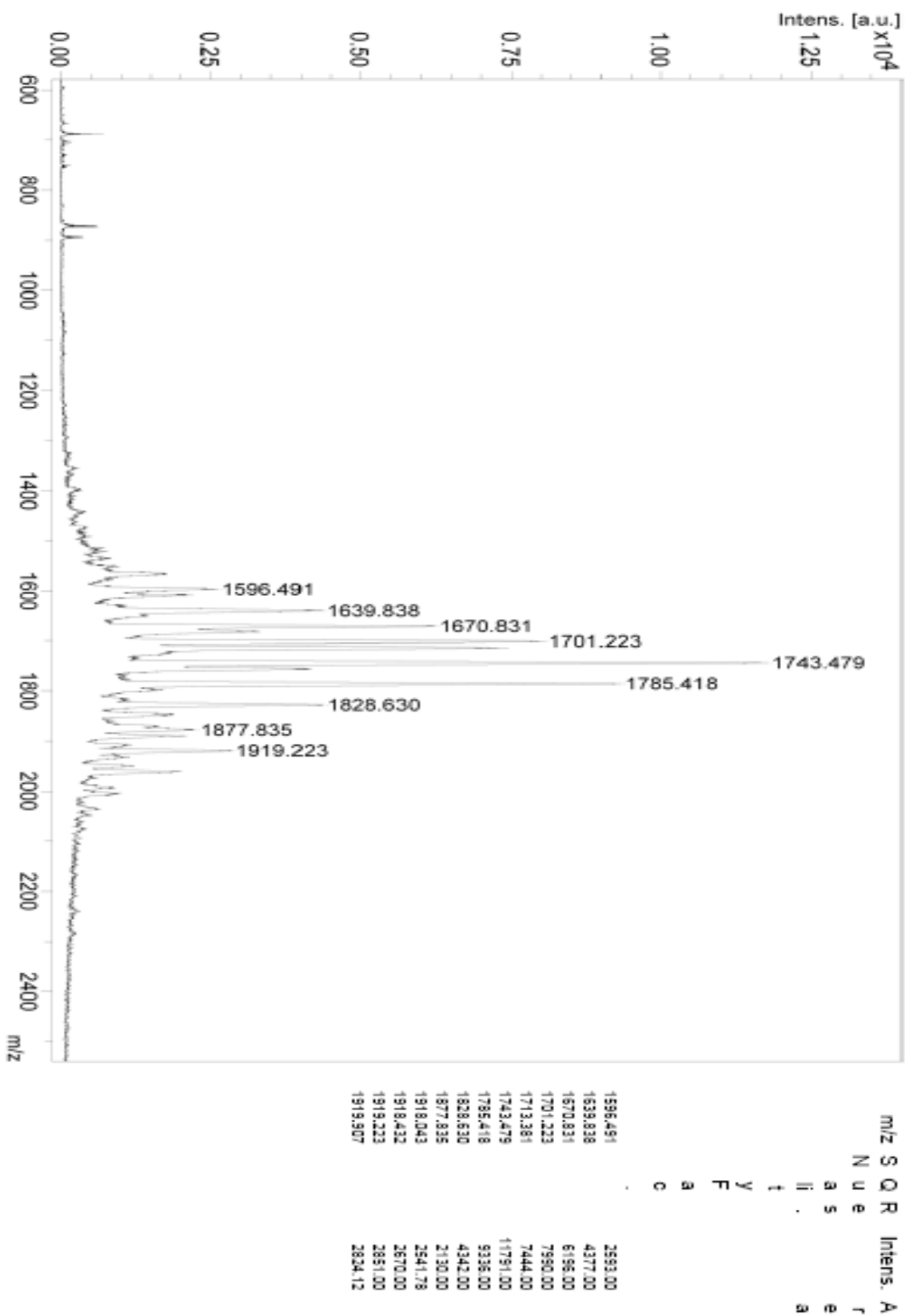
EK A.28



Şekil A. 23 : Orto-pb-pc UV-vis spektrumu



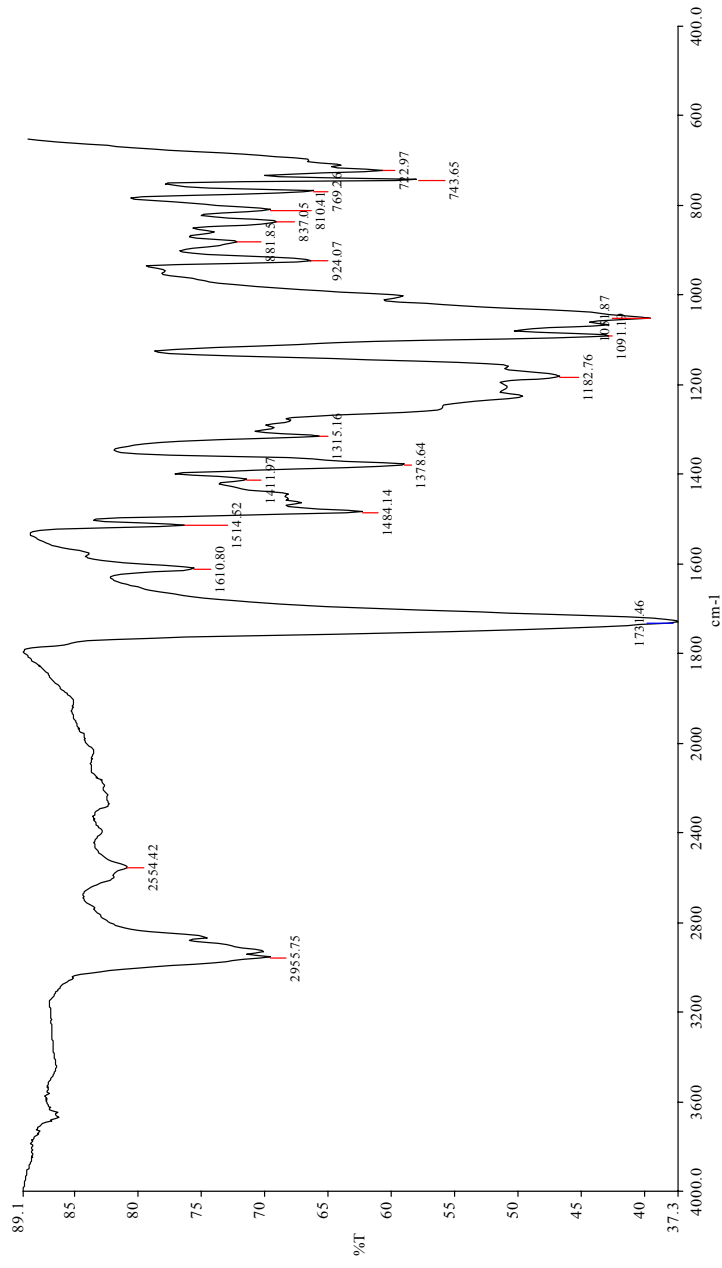
Şekil A. 24 : Orto-pb-pc ^1H -NMR spektrumu



EK A.30

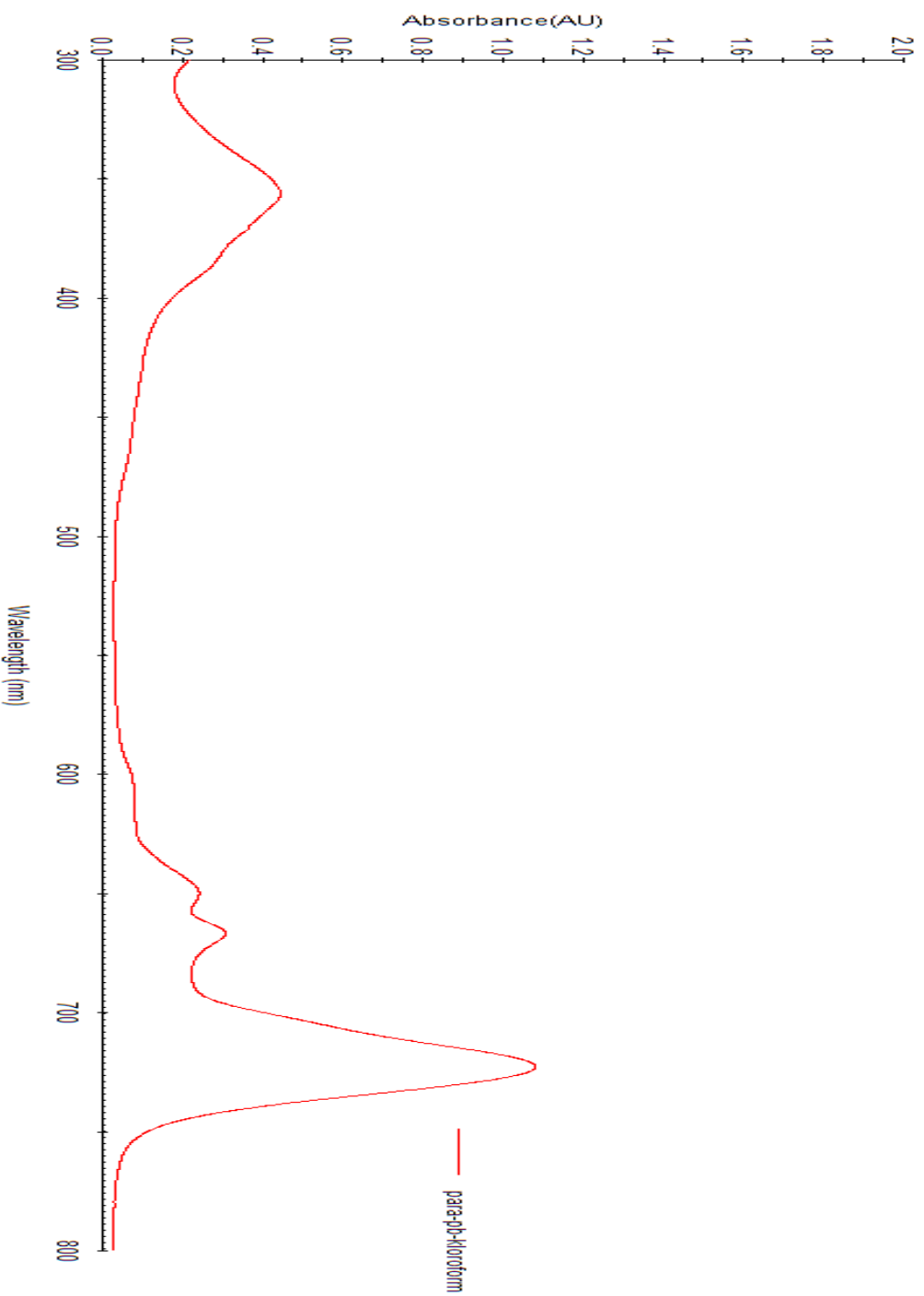
Şekil A. 25 : Orto-pb-pc mass spektrumu

EK A.31



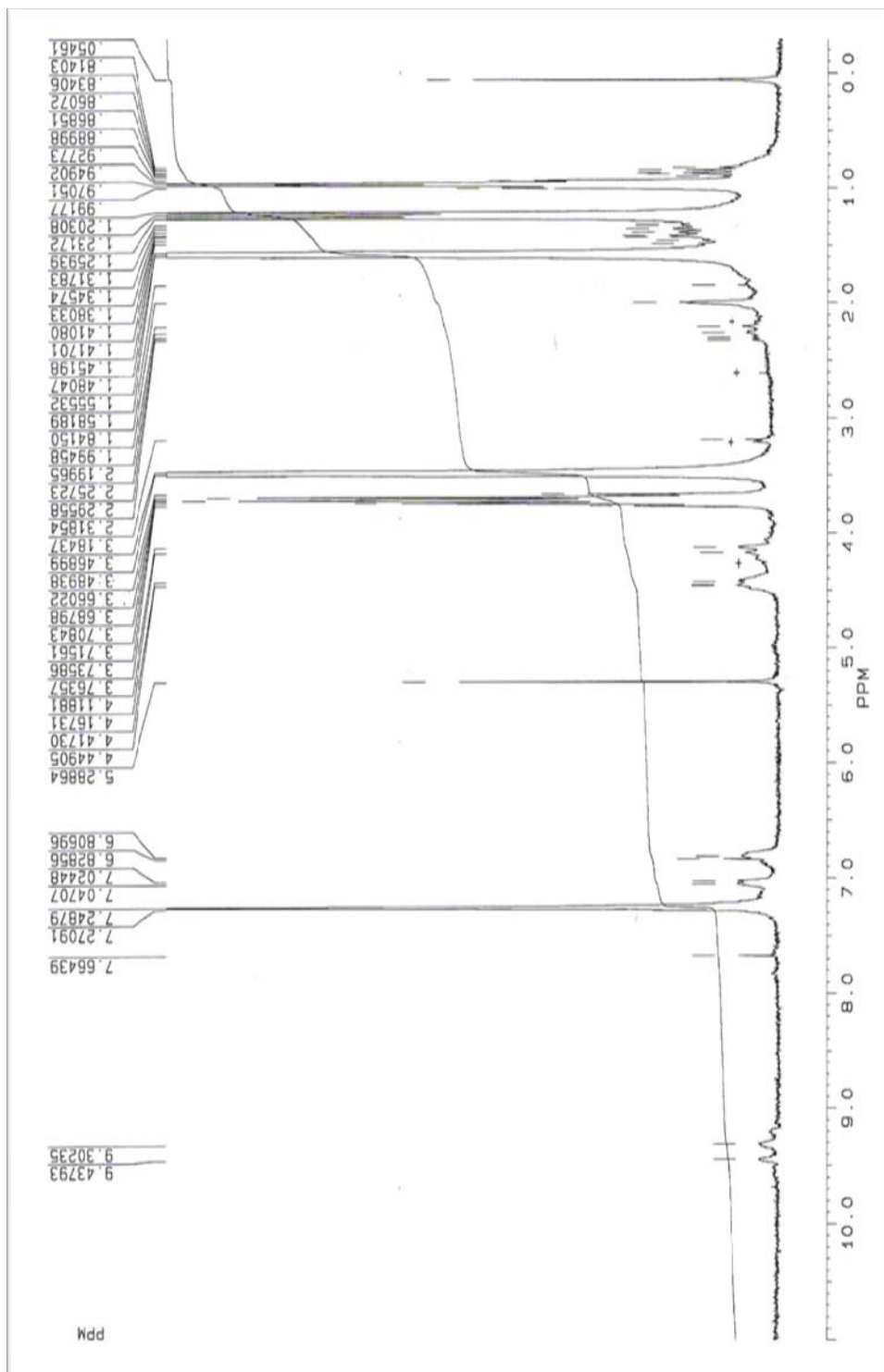
Şekil A. 26 : Para-pb-pc IR spektrumu

EK A.32

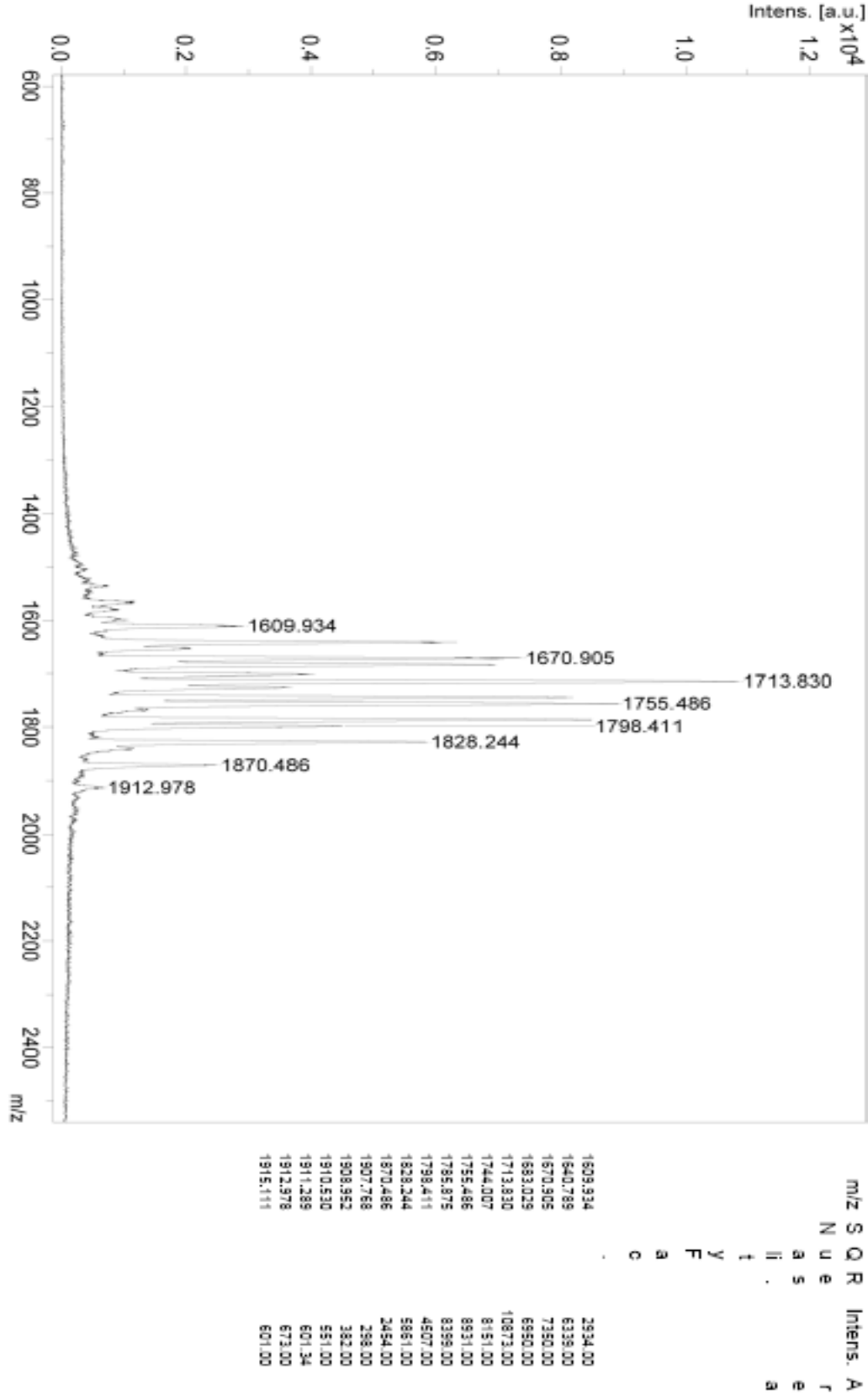


Şekil A. 27 : Para-pb-pc kloroform(10^{-6} mol dm^{-3}) UV-vis spektrumu

EK A.33



Şekil A. 28 : Para-pb-pc ¹H-NMR spektrumu



Şekil A. 29 : Para-pb-pc mass spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: ŞERİFE BAYAR

Doğum Yeri ve Tarihi: Nevşehir, 27.09.1983

Adres: Bizimkent B4-01\ A blok daire: 10 Beylikdüzü\ İstanbul

Lisans Üniversite: Selçuk Üniversitesi