

YENİ BİR ÇÖZÜNÜR FTALOSİYANİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager. Serap GÜNDÜZ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 22.Haziran 1992

Tezin Savunulduğu tarih : 9. Temmuz 1992

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Ahmet GÜL

Diğer Jüri üyeleri : Prof. A.İhsan OKUR

: Doç.Dr. Nükhet TAN

TEMMUZ 1992

ÖNSÖZ

Ftalosiyeninler konusunda Türkiye'deki araştırmaların öncüsü olan ve laboratuvarlarında bana bu çalışmayı tamamlama imkanı sağlayan İTÜ Anorganik kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof.Dr. Özer BEKAROĞLU' na, tez çalışmalarım süresince, her zaman bilgi ve yardımlarına başvurdüğüm, tezi- min tamamlanması aşamasında da eksikliklerin giderilmesi, düzeltmeler için yaptığı çalışma ve değerli katkılarından dolayı, Tez Danışmanım Sayın, Prof.Dr. Ahmet GÜL'e;

Çalışmalarım süresince ilgi ve yardımlarını gördüğüm Sayın Prof.Dr. Ali İhsan OKUR'a, Sayın Doç.Dr.Nükhet TAN'a, Sayın Yrd.Doç.Dr. Makbule KOÇAK'a, Anorganik Kimya Anabilim Dalı çalışanlarına teşekkür ederim.

İstanbul, 1992

Serap GÜNDÜZ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	11
ÖZET	1v
SUMMARY	v
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. TEORİ	4
2.1. Ftalosiyeninlerin Genel Özellikleri.....	4
2.2. Ftalosiyenin Oluşumu	7
BÖLÜM 3, DENEYSEL BÖLÜM	27
3.1. Kullanılan Kimyasaı Maddeler	27
3.2. Kullanılan Aletler	28
3.3. Başlangıç Maddelerinin ve Bakır (II) 4,9,16, 23-Tetraamino Ftalosiyenin Schiff Bazının Sen- tezi.....	28
3.3.1. Ftalimid Sentezi	28
3.3.2. 4-Nitroftalimid Sentezi	29
3.3.3. 4-Nitroftalık Asit Sentezi	30
3.3.4. 4,9,16,23-Tetranitro Bakır Ftalosiyenin Sentezi	30
3.3.5. 4,9,16,23-Tetraamino Bakır Ftalosiyenin Sentezi	31
3.3.6. 4,9,16,23-Tetraamino Bakır Ftalosiyenin Schiff Bazının Sentezi	32
BÖLÜM 4. DENEY SONUÇLARI	34
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	40
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	44

ÖZET

Bu çalışmada bakır (II) tetranitroftalosiyanın sodyum sülfür ile tetraamino türevine indirgenmesinden sonra, uzun zincirli alifatik aldehidlerle kondensasyonu sonucu çözünür bir ftalosiyanın elde edilmiştir.

Ftalosiyanınlar genellikle ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların süstitüsyon ürünleri ile metal tuzları arasındaki reaksiyondan elde edilebilir. Ayrıca odihalojen içeren aromatik bileşikler ile bakır siyanür arasındaki reaksiyon diğer bir elde türüdür. Ftalosiyanınlar benzen halkası üzerinde süstitüsyon yolu ile sayısız türev oluştururlar. Ancak halka üzerinde doğrudan süstitüsyon gelişigüzel olur. Dağılımın eşit şekilde olması için önce ftalosiyanini oluşturacak ligand süstitüsyon reaksiyonuna sokulur, daha sonra ftalosiyanın elde edilir. Bu nedenle tetranitro bakır ftalosiyanın nitroftalikasitten çıkılarak elde edilmiştir.

Ftalik anhidritten başlanarak ftalimid ve 4-nitroftalimid literatürde açıklanan metotlarla elde edilmiştir. 4-nitroftalimid' den sodyumhidroksit ve nitrikasitli ortamda 4-nitroftalikasit elde edilmiştir. Bu çalışmada ftalosiyanın eldesi için çıkış maddesi olarak 4-nitroftalikasit kullanılmıştır. 4-nitroftalikasit amonyummolibdat, amonyumklorür, üre ve nitrobenzenli ortamda kaynatılarak mavi renkli bakır (II) 4,9,16,23, tetranitroftalosiyanın elde edilmiştir. Daha sonra tetranitroftalosiyanın sodyumsülfür nonahidrat ile bakır (II) 4,9,16,23-tetraaminoftalosiyanine indirgenmiştir. Elde edilen ürün koyu yeşil renklidir. Asitli ortamda kompleks renginin maviye dönmesi amonyum haline dönüşen amin gruplarının halka sistemine elektron verme özelliğini kaybetmesinden kaynaklanır. Yalnız dimetilformamid, dimetilsulfoksit, dimetilasetamid, piridin gibi aprotik solventlerde berrak çözelti veren bakır (II) 4,9,16,23-tetraamin ftalosiyaninden Lauril aldehit ile piridinli ortamda schiff bazı sentezlenerek çözünür yeni bir ftalosiyanın elde edilmiştir.

SUMMARY

SYNTHESIS OF A NEW SOLUBLE PHTHALOCYANINE

Coordination chemistry is the main branch of inorganic chemistry growing amazingly in the recent decades. Coordination chemistry works on coordination compounds or complexes which contain a central metal atom or ion, usually a metal ion surrounded by a cluster of ions or molecules which are called ligands.

Metal ions are Lewis acids in that they can share electron pairs donated by ligands, which are therefore Lewis bases. A ligand attached directly through only one coordinating atom (or using one coordinating site on metal) is called monodentate ligand. Those which have more than one binding sites are called bidentate, tridentate, etc. They are also called a chelating ligand. Most transition metal ions have room to bind up to six ligand atoms.

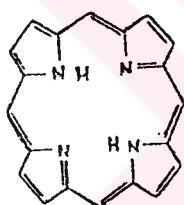
In classical coordination chemistry, the number of donor atoms (with one Lewis base electron pair per donor atom) bound directly to the central metal defines the coordination number. The ligand directly bound to the metal are said to be in the inner coordination sphere, and the counter ions, that balance out the charge remaining on the complex after the coordination number of the central metal has been satisfied, are said to be outer sphere ions.

Coordination compound containing macrocyclic ligands have been known and studied since the beginning of this century; however, until quite recently the number and variety of these compounds, were limited. The development of the field of bioinorganic chemistry has been an important factor in spurring the growth of interest in complexes of macrocyclic compounds since it has been recognized that many complexes containing synthetic macrocyclic ligands may serve as models for biologically important species which contain metal ions in macrocyclic ligand environment. The study of the properties and synthesis of macrocyclic complexes may have important consequences for biochemistry as much as many important compounds in living system such as chlorophyll, hemoglobin etc., contain macrocyclic porphyrin rings attached to metal atoms.

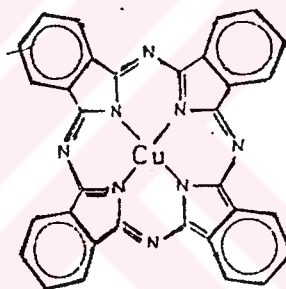
Phthalocyanines are an important group of macrocyclic complexes known for over 60 years.

Since then the unique physical and chemical properties of this class of coordination compounds have been exploited from both the practical as well as the theoretical point of view. In recent times a compelling reason to study the detailed coordination chemistry of metallophthalocyanines has arisen. The great activity in bioinorganic chemistry has led to a veritable avalanche of work on metalloporphyrins and other naturally occurring macrocyclic coordination compounds.

There are many common points in structural characteristics between porphyrins and phthalocyanines. Phthalocyanines are macrocyclic molecules containing four isoindole units, which are synthetic analogs of naturally occurring porphyrins derived from the porphin ring system (Fig.1)



Porphin



Copper Phthalocyanines

Fig 1: Porphin (ring system) and its synthetic analog.

It is confirmed that in the formation of macrocyclic compounds cations play an important role for the yield of the reaction. This fact is called "template effect", which reflects the controlling influence of the metal ion in a particular synthesis. The macrocyclic structure in phthalocyanines is actually formed by the template effect of a metal ion to link four phthalonitrile molecules.

Phthalocyanine molecules have totally eighteen hydrogen atoms. Two central hydrogen atoms are not responsive to any reaction except substitution with metal atoms in complex formation; for instance, all attempts to alkylate or to acylate these hydrogen atoms have failed. Other sixteen hydrogen atoms are attached to its outer benzenoid rings. These hydrogen atoms can be replaced with appropriate substituents.

Intense color and great stability are two striking properties of both the natural porphin derivatives and the synthetic phthalocyanines. They are highly crystalline, vary in color from reddish blue to bluish green and are extremely stable. Copper phthalocyanine for instance sublimes without decomposition at 550-580°C, dissolves in concentrated sulphuric acid and is recovered unchanged upon dilution.

The copper compound is reddish in shade and can be obtained in various crystalline or noncrystalline forms with unique physical characteristics by applying different reaction conditions and treatments. The polymorphism of CuPc can be observed in its α , β , γ , δ , ϵ , forms which exhibit different red shades and crystalline properties.

Most of the unsubstituted phthalocyanines can exist in two crystalline modifications, which differ from each other in solubility, shade and thermodynamic stability. The metastable form is termed the "alpha" modification, the more stable form is termed the "beta" modification. The two forms are readily identified by their x-ray diffractions patterns. The more stable beta modifications of the phthalocyanine pigments are produced when they are treated with organic solvents, the rate of phase change being dependent upon the temperature and the nature of the solvent. The alpha forms revert spontaneously to the beta modifications when they are heated to 200°C, or when they are exposed, even at room temperature, to many organic solvents, particularly those of aromatic character.

The size of the metal atom has an improving effect on the stability of the molecule. Copper fits reasonably well into the center cavity, therefore it is very stable. When the atomic radii of metals are considerably larger or smaller than 1.35 Å (e.g., manganese and lead) the metal atoms are more readily removable from the phthalocyanines. On the other hand the atomic radii do not have a significant effect on the planar symmetry in the crystals, owing to the structural stability of the framework of the phthalocyanine molecule which makes the metals conform to its steric requirements.

Phthalocyanines can be prepared via two general procedures, namely the "nitrile" method and the "anhydride" method. Substituted phthalonitriles often must be prepared through the sequence, dicarboxylic acid, anhydride, imide, amide, nitrile. The anhydride method has the advantage over the nitrile method that it involves the use of the readily accessible phthalic acid, anhydride and imide.

Idealized coordination spheres for metallophthalocyanines are shown in figure 2.

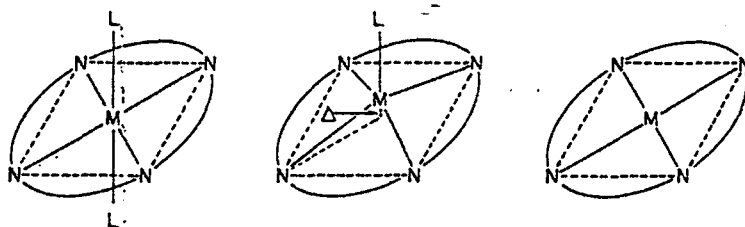


Figure 2. Idealized coordination spheres for metallophthalocyanines:

6-Coordinate tetragonal (left), 5-coordinate square pyramidal (center), 4-coordinate square planar (right). The ring with four N donors represents the phthalocyanine ring.

Since their synthesis early in this century, phthalocyanines have established themselves as blue and green dyestuffs par excellence. They are an important industrial commodity used primarily in inks, coloring plastics and metal surfaces, and dyestuffs for jeans and other clothing. More recently their use as the photoconducting agent in photocopying machines heralds a resurgence of interest in these species. In the coming decade, their commercial utility is expected to have significant ramifications.

Thus future potential uses of metal phthalocyanines include sensing elements in chemical sensors, electrochromic display devices photodynamic reagents for cancer therapy and other medical applications, applications to optical computer read/write discs, and related information storage systems, catalysts for control of sulfur effluents, electrocatalysis for fuel cell applications, photovoltaic cell elements for energy generation, laser dyes, new red-sensitive photocopying applications, liquid crystal color display applications and molecular metals and conducting, thermally stable polymers. In recent years there has been a growth in the number of laboratories exploring the fundamental academic aspects of phthalocyanine chemistry.

Phthalocyanine and its metal derivatives are insoluble in water and most organic solvents. But the solubility can be altered by substituting suitable functional groups in

the peripheral benzene ring of the phthalocyanine structure. Among the thermally stable soluble phthalocyanine compounds, amine groups substituted metal phthalocyanine derivatives are found to be promising. The amine derivatives of metal phthalocyanines have been previously synthesized mostly for the preparation of inks, dyes and pigments. The procedures described often give impure compounds and these compounds have not given clear solutions in aprotic solvents. An efficient method was developed for the synthesis of analytically pure metal (II) 4,9,16,23-phthalocyanine tetraamines.

The aim of this study is to synthesize a new soluble phthalocyanine derived from copper(II) 4,9,16,23-tetraamino phthalocyanine through schiff base reaction with long chain paraffinic aldehydes.

The first step is the synthesis of copper(II) 4,9,16,23-tetranitrophthalocyanine. Tetranitrophthalocyanine is prepared from the substituted intermediate, 4-nitrophthalic acid. Its reaction with copper sulfate pentahydrate in the presence of ammonium chloride, ammonium molybdate and urea gave the product. It is not possible to nitrate the phthalocyanine directly by nitric acid since all phthalocyanines are attacked by strong oxidizing agents.

The second step is the synthesis of copper(II) 4,9,16,23-tetraamino phthalocyanine. The suitable way to prepare this product is the reduction of tetranitrocopperphthalocyanine. Nitrophthalocyanine can be reduced with sodium sulphite, sodium hydrosulphite or stannous chloride in the presence strong acid. In this work tetranitro phthalocyanine was reduced in the presence sodium sulfide nonahydrate. Tetraaminocopper phthalocyanine is deep green and insoluble in common organic solvents. This product gives clear solutions in aprotic solvents such as dimethyl sulphoxide, dimethylformamide and dimethylacetamide. Its colour turns into blue by the action of acid as a result of decrease in the electron density due to the salt formation.

The third step is the synthesis of Schiff base of aminophthalocyanine. This condensation is carried out with lauryl aldehyde in pyridine.

After evaporation of the solvent, the product was isolated by dissolving in chloroform and further precipitation with ethanol. The yield of the reaction was about 80 %. The solubility of the product in chloroform determined spectrophotometrically is about 10^{-2} M.

CCCCCCCCC/C=C/Nc1ccc2c(c1)c3c(c2)n4c5ccc(N/C=C/CCCCCCCC)cc5n4n3 $\bar{x}$

BÖLÜM 1. GİRİŞ

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

Ligandlar belli bir geometride metal iyonuna elektron çifti verirler. Ligand bir Lewis bazı, metal iyonu da bir Lewis asididir. Ligand tek bir atom içeriyorsa, bu tür ligandlara bir dişli, iki donör atom içeriyorsa iki dişli çok sayıda donör atom içeriyorsa bunlarada çok dişli ligandlar denilir. Bir metal iyonuyla çok dişli ligand arasındaki bağlanma sonunda, bir veya daha fazla halka oluşuyorsa meydana gelen molekül şelat bileşiği olarak adlandırılır [1]. Genel olarak bütün şelatlar beşli veya altılı halkalar meydana getirirler. Halkalar doymuşsa beş üyeli, doymamışsa altı üyeli daha sağlamdır. Diş sayısı ve halka sayısı arttıkça kompleksin sağlamlığıda artar.

Koordinasyon bağı, metal veya ligandların tabiatına bağlı olarak değişik iyonik ve kovalent karaktere sahiptir. Dolayısıyla bir kompleksin oluşumu ve çeşitli özellikleri metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına, donör olarak hareket eden ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplarla moleküldeki diğer atomlara bağlı elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Deneyler 2 ve 3 değerlikli metallerin kompleks oluşturma yatkınlıklarının en fazla olduğunu göstermiştir.

Koordinasyon bileşikleri organik ve anorganik bileşiklerin özelliklerini taşırlar [2] Bu nedenle klasik

kimyasal teoriler bağ karakterlerini açıklamakta yetersiz kalır. Linus Pauling tarafından geliştirilen Valens Bağ teorisi koordinasyon bileşiklerine uygulanabilen ilk bağ teorisidir. Komplekslerin geometrisi ve hibrit türü ile ilgili olan bu teori, metallerin d orbital elektronlarının elektriksel alandaki davranışlarını gözönüne almaz. Kristal Alan teoride, farklı sayıda d orbital elektronlarına sahip metal iyonlarının, ligandlar tarafından çevrildikleri zaman bu ligandların oluşturduğu elektrostatik alandaki davranışları incelenir. Fakat ligand elektronlarının etkisi gözönüne alınmaz. Moleküler orbital teoride kimyasal bağın kuantum mekaniğine göre, incelenmesi yapılırken moleküler orbitaller atomik orbitallerin lineer kombinasyonu olarak kabul edilirler. Griffith ve Orgel tarafından geliştirilen ligand Alan teorisinde komplekslerin elektronik spektrumları kullanılarak yük transfer reaksiyonları aydınlatılmıştır [3].

Koordinasyon bileşikleri; tekstil sanayiinde boyar madde, su geçirmezlik ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında; polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör; ilaç sanayiinde; flotasyon aracı olarak cevher zenginleştirmede, metal ekstraksiyonunda, elektrik ve elektronik sanayiinde suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidan olarak, dezenfektan olarak, stabilizatör maddelerin sentezinde kullanılmaktadır. Ayrıca laboratuvarlarda kalitatif ve kantitatif metal tayinlerinde kompleks yapıcı çeşitli maddeler kullanılmaktadır. Bütün biyolojik yapılarda da koordinasyon bileşiklerinin önemi bilinmektedir. Hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki hemin prostetik grubu bunlara bir örnektir. Bitkilerdeki fotosentez olayını katalize eden ve hayati öneme sahip yeşil pigment klorofil maddesi bir magnezyum pirol şelatıdır [4].

Metal ftalosiyanınlar ve türevleri mavi-yeşil pigmentlerin üretiminde büyük teknolojik öneme sahiptir. Öncelikle mürekkeplerde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde, jeans ve diğer giysilerin boyanmasında önemli

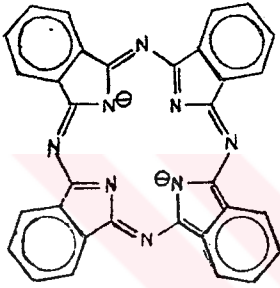
endüstriyel ürünlerdir. Son zamanlarda ticari kullanımları giderek önem kazanmaktadır. Son yıllarda katalizörler, fotoiletkenler, fotosensörler, elektriksel iletkenler, fotovolttaik maddeler , elektrokromik display (gösterge) aletleri, fotodinamik kanser terapisi ve diğer tıbbi uygulamalar, optikal komputer okuma/yazma disketleri ve ilgili bilgi depolama sistemleri, laser boya ları, sıvı kristal renkli display uygulamaları, iletken polimerler ve ısıya dayanıklı polimer uygulamaları açısından yoğun araştırmalar sürdürülmektedir.

Çözünmemeye dezavantajından dolayı, reçinelerde ftalosiyanınların ısıya dayanıklılık ve kimyasal direnci tam olarak gözlenilmemiştir. Ftalosiyanın ve metal türevleri su da ve bilinen organik çözücülerin çoğunda çözünmezler. Fakat bu özellik ftalosiyanın yapısının periferik benzen halkalarında uygun fonksiyonel grupların süstitüsüyonu ile değiştirilebilir. Sıcağa dayanıklı, çözünür ftalosiyanın bileşikleri arasında amin grupları ile süstitüe edilmiş metal ftalosiyanın türevlerinin bulunduğu belirtilmektedir. Metal ftalosiyanın amin türevleri genellikle mürekkep boya ve pigmentlerin hazırlanmasında önceden sentez edilmektedir.

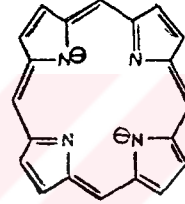
BÖLÜM 2. TEORİ

2.1. Ftalosiyaninlerin Genel Özellikleri

Ftaloziyaninler, doğada ve canlı yapılarda bulunan porfirinlerin sentetik türevleridir. Şekil 2.1.



Ftaloziyanin
Ligandı



Porfirin
Ligandı

Şekil:2.1. Porfirin ve Sentetik Türevi

Metaloproteinler, canlı yapılarda bulunan makrosiklik sistemlerdir. Özellikle N-donör atomlarının oluşturduğu kompleksler biyoloji ve biyokimya alanlarında önemli yer tutarlar. Ftaloziyaninlerin, yapı olarak yeşil yaprakların pigmenti olan klorofil ve kana renk veren hemin ile yakın benzerliği vardır. Keskin renk ve yüksek kararlılık doğal porfirin türevleri ile sentetik ftaloziyaninlerin iki ana özelliğidir. İlk defa linstead' in tanımladığı gibi ftaloziyanin kompleksi merkezinde azot atomlarına bağlı iki H veya bir metal atomu ve etrafını çevreleyen 1,3 di-iminoizindolin gruplarının oluşturduğu planar ve dört dişli bir ligand yapısına sahiptir.

Ftalosiyeninler yüksek kristal yapıda, kırmızımsı maviden mavimsi yeşile değişen renklindedir ve son derece karardır, termal etkilere karşı çok dayanıklıdırlar. Örneğin; bakır ftalosiyenin 550-580°C de bozunmadan süblime olur, derişik sülfirik asit ile muamele edildiğinde seyreltmeyle tekrar geri kazanılabilir. Bu işlem saflandırmada kullanılır.

Ftalosiyeninler genellikle izomorfik kristal yapıdadırlar. Bakır ftalosiyeninler, reaksiyon ortamına ve muamele edildikleri şartlara göre, $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ formları altında derişik renk, boyama gücü veya kristal yapı karakteristikleri taşırlar [5]. Örneğin δ formunda kırmızı tonlar daha fazladır ve kristaller iğne şeklindedir. β yapısı α yapısına kıyasla daha karardır ve bu iki yapı, arasında da çözünürlük, renk ve termodinamik karardılık farkı vardır. Bu yapılar x-ışınları difraksiyon yöntemi ile ayrılabilir [6].

Meta stabil α -yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilirler. Derişik sülfirik asit içinde çözünmüş ftalosiyenin hızla seyreltilmesi ile α -yapısının çökmesi örnek olacak verebilir. Daha karardlı olan β yapısı ise sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. Ayrıca, α yapısı 200°C ve daha yüksek sıcaklıklara ısıtılırsa veya aromatik karakterde organik çözücülerle muamele edilirse, β yapısına dönüşür [7].

Ftalosiyeninler amfoteriktirler. Molekülün ortasındaki H atomlarını kaybederek, anyonik hale dönüşebilirler. Ancak ftalosiyenin' in merkezindeki azot atomlarının protonasyonu molekül üzerinde stereokimyasal dengesizlikler yaratmaktadır.

Metal içeren ftalosiyeninler bazı özellikler bakımından genel olarak iki gruba ayrılabilirler. İlk gruptaki

sodyum, potasyum, kalsiyum, baryum, kadmiyum ftalosiyanın-
ler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda ve yüksek
temperatürde süblime edilemezler. Seyreltik anorganik asit-
ler, hatta su yardımıyla kolayca metalsiz ftalosiyanınler
verebilen bileşiklerdir.

İkinci grup, kloronaftalen ve kinolin gibi çözücüler-
de sıcakta orta derecede çözünür, vakumda 600°C' in altın-
da bozunmaksızın süblime olur ve oldukça stabildir. Nit-
rik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edil-
diğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun
sebebi, metal ile ftalosiyanın molekülü arasındaki bağın
oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo aromatik karakter
taşımasıdır . Ancak, berilyum, kalay, kurşun, mangan ve
magnezyum metallerini içeren ftalosiyanınler kararlı değil-
dirler [8,9]. BU komplekslerin kararlılığı ancak metal
iyonunun çapının, ftalosiyanınin ortasındaki boşluğun ça-
pına uygun olması ile gerçekleşir. Aside dayanıklılık ba-
kır, çinko, demir, kobalt, platin gibi metallerden türeyen
ftalosiyanınlerde maksimum bir değere erişir. Örnek ola-
rak; ftalosiyanın molekülü ortasındaki boşluğun çapı 1.35°A,
buna karşılık kurşunun çapı, 1.75°A, magnezyumun çapı ise
1.18°A dur. Metal iyonunun çapı Magnezyum ve Kurşun' da
olduğugibi 1.35°A' den önemli derecede büyük veya küçük ol-
duğu zaman metal atomları, ftalosiyanınlerden çok kolay ay-
rılabilir.

Ftalosiyanınler kolayca sülfonlanabilirler, nitrik
asit ile bozunmaya uğradıklarından nitrolama doğrudan ya-
pılamaz. Ancak nitro grupları ftalosiyanınlerin başlangıç
maddesine (Örneğin; ftalonitril veya ftalimid'e) sübtitüs-
yonları ile indirekt olarak bağlanabilirler [9]. Nitro
grupları daha sonra amino ftalosiyanınlere indirgenebilir-
ler [10].

Ftalosiyanınlerin önemli özelliklerinden biri, yapı-
sındaki dört benzen halkası üzerinde elektrofilik

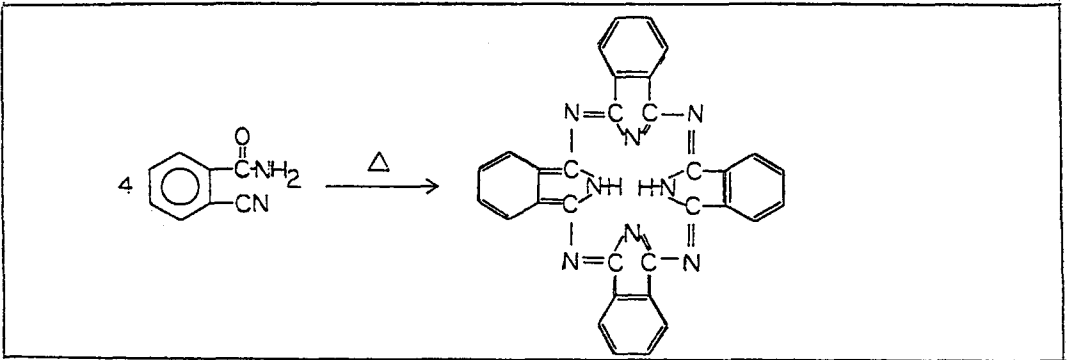
sübstitüsyon reaksiyonları oluşturabilmeleridir. Molekülün etrafındaki 16 pozisyonun hepsi aynı derecede sübtitüsyona müsaittir.

Ftalosiyaninler, bağlı olan sübtitüsyon gruplarının elektron çekici veya verici özelliklerine göre farklı fiziksel ve kimyasal nitelikler gösterirler. Örneğin nitro ftalosiyanin koyu mavi renktedir (elektron çekici), amin'e indirgenince koyu yeşil renk alır (elektron verici).

Ftalosiyaninler genel olarak suda çözünmezler. Elekt-rovalent ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünme özelliğine karşılık, kovalent türde olanlar bazı organik çözücülerde çözünürler. Ftalosiyaninlere çeşitli sübtitüe grupların eklenmesi ile organik çözücülerdeki çözünürlükleri arttırılabilir [11,12,13].

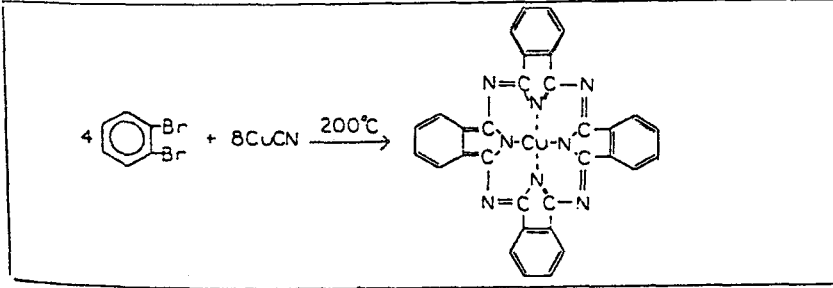
2.2. Ftalosiyanin Oluşumu

Ftalosiyanin kelimesi nafta (taş yağı) ve siyanin (lacivert) Yunanca terimlerinden türemiş ve ilk kez 1933' te Linstead tarafından kullanılmıştır. Ftalosiyanin ilk kez 1907' de Londra'da Braun ve Tcherniac isimli araştırmacılar tarafından ftalimid ve asetik anhidrit ile o-siyanobenzamid sentezi yapılırken yan ürün olarak elde edilmiştir. Şekil 2.2.



Şekil:..2.2. Serbest Ftalosiyanin Sentezi

Ftalasiyanin ikinci kez 1927' de Diesbach ve von der Weid tarafından elde edilmiştir. %23 verimle bakır ftalo- siyanin elde edilen bu reaksiyonda o-dibromobenzen, bakır (I) siyanür ve piridin kullanılmıştır. Şekil 2.3.



Şekil: 2.3. İlk Bakır Ftalosiyenin Sentezi

Ftalosiyenin bir üçüncü eldesi 1928' de ftalimid üretimi sırasında amonyak ve ftalikanhidrit reaksiyonunda, reaktörde dikkati çeken yeşilimsi mavi maddenin izole edilmesi- le gerçekleşmiştir.

Ftalosiyenin ve çeşitli metal ftalosiyeninlerin yapı- ları 1933-1934' te Londra Üniversitesinde Linstead ve arka- daşları tarafından aydınlatılmıştır. Ftalosiyeninlerin porfirinlerle ilgisi, yapı analizleri ve düzlemsel yapı- ları da bu dönemde araştırılmıştır. Robertson ftalosiyenin molekülünün düzlemselliğini ve boyutlarını x ışınları ana- lizi ile belirlemiştir [5].

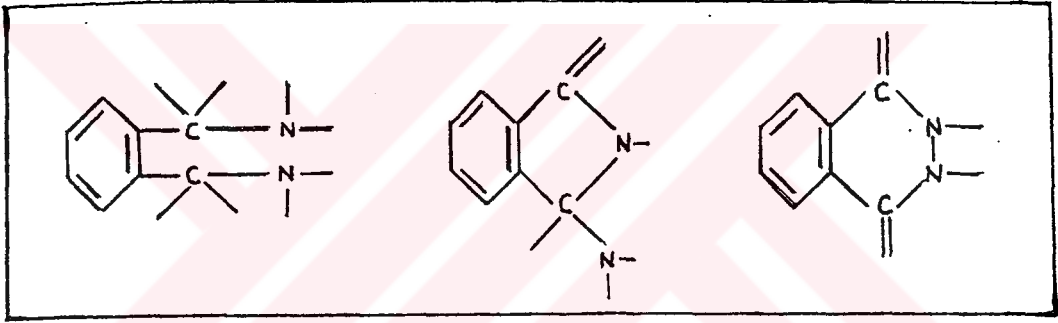
1930' dan sonraki otuz yıllık dönemde x-ışınları spektrumu, magnetik, katalitik, yükseltgenme, indirgenme, fotoiletkenlik, çözünürlük, dielektrik ve yarıiletken özellikleri incelenmiş- tir.

Ftalosiyenin elde edilmesinde kullanılan başlangıç mad- deleri, benzen üzerinde orto konumda dikarboksilik asit ve- ya bunun türevlerini taşıyan ftalik asit, ftalanhidrid, fta- limid, ftalamid veya ftalonitril bileşikleridir. Ayrıca o- dihalojenürler ve izoiminoindolin türevleri de kullanılabil- mektedir. Şekil 2.4.

Ftalosiyenin eldesi için başlıca iki yöntem kullanılır [14].

1- Nitril Metodu: Başlangıç maddesi ftalonitrildir. Metal-halojenür tuzu ile reaksiyonundan elde edilir.

2- Anhidrid Metodu: Başlangıç maddesi ftalik anhidridtir. Metal-halojenür tuzu, üre ve amonyum molibdat (katalizör) reaksiyonundan elde edilir. Bu metod kolayca bulunabilen başlangıç maddeleri içerdiğinden, daha pratik ve ekonomiktir. Her iki metotda yüksek sıcaklıklarda kaynayan çözücüler gerektirir.



Şekil: 2.4. Ftalosiyenin Eldesinde Kullanılan Bazı Reaktifler.

Metaloflalosiyeninlerin oluşumunda template etki başlıca reaksiyon mekanizmasını oluşturmaktadır [15]. Metal atomu bu reaksiyonlarda template vazifesi görerek, N-donör ligandlarını koordine eder ve makrosiklik halkanın bir araya gelerek kilitlenmesini sağlar. Bu mekanizma, izole edilen ara maddelerle doğrulanmıştır. Bu tür reaksiyonlar biyokimya-daki makrosiklik metal komplekslerin oluşumunda da temel reaksiyon mekanizmasıdır.

Ftalosiyeninleri saflaştırmak için kullanılan yöntemler genelde sınırlıdır. Bunlar arasında süblimasyon metodu, ucuzluğu ve kolay uygulanabilir olmasından dolayı ilgi çekmiştir. Diğer bir yöntemde elde edilen ürün, yüksek

ısıdaki çözücülerle muamele edilmektedir. Sodyumklorür ve ardından hidroklorikasit ile kaynatma veya önce su ve alkol ile yıkandıktan sonra sülfirik asitle birkaç kere çözerek, sonra çöktürme metodu örnek olarak verilebilir.

Ftalosiyanın türevlerini elde etmede kullanılan başlıca iki yöntem vardır. Direkt Yöntem ve indirekt yöntem. Direkt yöntemde, ftalosiyanın doğrudan doğruya reaksiyona sokulur ve sonuçta elde edilen üründe, sübstitüentler halkalar üzerinde gelişigüzel bir dağılım gösterirler. İndirekt yöntemde ise, önce ftalosiyanini oluşturacak ligand sübstitüsyon reaksiyonuna sokulur, daha sonra ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilir. Böylece sübstitüentler halka üzerinde eşit şekilde dağılmış olurlar.

Metalsiz ftalosiyanınlar merkezde iki, dış benzen halkalarında onaltı, tane olmak üzere onsekiz adet hidrojen atomu içerirler. Merkezdekiler sadece metal iyonlarıyla yerdeğiştirebilme özelliğine sahip iken, benzen halkalarında bulunan hidrojen atomları birçok uygun sübstitüentle yer değiştirebilirler.

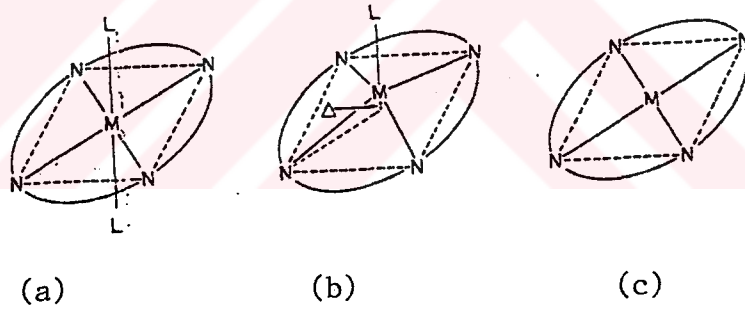
Sübstitüe ftalosiyanınlar, sübstitüe olmayanlara kıyasla farklı özellikler gösterirler. Bu farklar içinde en önemlisi, ftalosiyanın çekirdeğine dallanmış büyük bir grubun ilavesi ile molekülün çözünürlüğünün değiştirilmesidir.

Ftalosiyanınların sulfonik asit türevlerinin ticari önemi çoktur; özellikle pastel tonların eldesinde ve çabuk kuruyan mürekkeplerin yapımında kullanılırlar.

Ftalosiyanınlar direkt olarak nitrolanamazlar. Bunun nedeni, ftalosiyanınların kuvvetli oksitleyici reaktiflerle kolayca yükseltgenerek ftalimid'e dönüşmeleridir. Ftalosiyanınların nitro türevlerinin eldesinde en iyi yol, nitroftalimid veya nitro ftalonitril'in uygun çözücü

içinde metal tuzu ile ısıtılmasıdır. Nitroftalosiyanın-
lerin pigment olarak fazla bir önemleri yoktur; ancak,
aminoftalosiyanınların sentezinde ara başamağı oluşturur-
lar. Aminoftalosiyanın eldesinde, aminoftalimid veya
aminoftalonitril kullanılmaz. Bunun yerine, nitroftalo-
siyanin asitli ortamda kalay (II) klorür, sodyumsülfür
veya sodyum hidrojen sülfür ile indirgenmesi sonucu elde
edilirler [16]. Aminoftalosiyanınlar de kuvvetli asitler-
le muamele edildiklerinde quaterner amonyum tuzu oluştururlar.
Bu olay 'ftalosiyanın'ın renginin maviye dönmesine sebep olur.

Zengin koordinasyon kimyalarından dolayı ftalosiyanın
komplekslerinin kristal ve moleküler yapısının saptanması,
artan hızla yapılmaktadır. Burada sadece bağ uzunlukları
ve küresel geometrili metal koordinasyonlarla ilgilenile-
cektir. Tipik koordinasyon geometrileri Şekil 2.5' de gös-
terilmiştir.



Şekil: 2.5. Metalftalosiyanınlar için İdeal Koordinasyon Küreleri:

6-Koordinatlı tetragonal (a), 5-Koordinatlı
Kare piramit (b), 4- Koordinatlı kare düzlem
(c), 4 N Donörlü halka ftalosiyanın halkasını
tems il eder.

Bir ftalosiyanın (PC) kompleksinin ilk kristal yapısı
Robertson tarafından $[Ni(PC)]$ ile yapılmış. Cu(II) türev-
lerinde olduğu gibi kare düzlem Ni(II)'nin koordinasyon
sayısı 4' tür. Bununla beraber; sırasıyla bir üst ve bir

alt molekülle aralarındaki uzaklık 228 ve 328 pm olan bir azo azotu ve diğer moleküldeki metal arasındaki mesafe, moleküller arası etkileşimin zayıf olmakla beraber bir anlamı olduğunu gösterebilir. Moleküller birbirlerine göre 3 pm içinde düzlemseldir. Bu nedenle Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri diğer birinci sıra geçiş divalent türevlerinde $[M(PC)]$ olduğu gibi katıda tetragonal 6 koordinatlı yapılar olarak düşünülebilir. Diğer yandan Pt(II) kompleks polimorfları, eksenel Pt-N uzaklığını α ve γ formlarında sırasıyla 357 ve 370 pm gösterir. Bu nedenle Pt(II)'nin koordinasyon özelliklerinden beklenildiği gibi bu katılar tam karedüzlem kompleksler içerirler. Cu-N ve Ni-N bağ uzunluklarının ftalosiyanın porfirinlere nazaran 13 ve 4 pm kadar daha kısa olması ilginçtir

Tipik 5-koordinatlı yapılar $[Mg(PC)H_2O].2py$ ve $[Zn(PC)(NH_2C_6H_{11})].\frac{1}{2}NH_2C_6H_{11}$ 'deki metal koordinasyon küresi için bulunmuştur. Mg-N ve Mg-O bağ uzunlukları sırasıyla $[Mg(TPP)H_2O]$ daki benzer bağlardan 3 ve 8 pm daha kısadır. Diğer yandan kare piramidin tepesindeki ligandla bağ uzunluğu (Δ) ftalosiyanın kompleksleri için 23 pm daha büyüktür. Zn-N(PC) bağ uzunlukları ftalosiyanın kompleksi için Δ 15 pm kadar yeterince büyük olmakla beraber $[Zn(TPPy)Py]$ den sadece 1 pm daha kısadır. Mg(II) kompleksleri gibi, Zn(II) kompleksi sırasıyla 324 pm ve 326 pm uzaklıktaki temel düzlemlerinde birbirlerine paralel durumda yığılmış kare-piramit molekül çiftleriyle nonplanar PC halka sistemi gösterir.

$[Fe(PC)(\gamma-pic)_2].2(\gamma-pic)$, $[Co(PC)(\gamma-pic)_2].2(\gamma-pic)$, $Sn(PC)Cl_2$ ve $[Si(PC)(OSi(CH_3)_3)_2]$ için altı koordinatlı yapılar düzlemdeki bağlardan farklı uzunluktaki iki ekivalent eksenel bağlı ve 4 PC Azot donörlerinin düzlemdeki metalle bir tetragonal koordinasyon geometrisi gösterir. Co(II) ve Fe(II) yapıları benzer $[Fe(PTT)(pip)_2]$ ve $[Co(TPP)(\gamma-pic)_2]$ porfirin komplekslerinden 8 pm daha kısa olan M-N(PC) bağlarını gösterir. Co(II) kompleksi durumunda eksenel Co-N bağı

uzunluğu porfirin türevinde ftalosiyanin kompleksindeki-
den 9 pm daha kısadır. $[\text{Sn}(\text{PC})\text{Cl}_2]$ için nonplanar olmakla
beraber Co(II), Fe(II) ve Si(IV) kompleksleri için ftalo-
siyanin ligandı planardır. Bu etki 4 PC Azot donörleri
düzleminde büyük Sn(IV) atomunun yerleşmesi sonucudur. Bu
ftalosiyanin ligandının distorsiyonuna ve genişlemesine
sebepe olur. Gerçekten Sn-N bağı bilinen metal-N(PC) bağı
düzlemindeki en uzunudur. Bununla beraber bu bağ, yine de
ilgili porfirin kompleksi $[\text{Sn}(\text{OEP})\text{Cl}_2]$ den 4pm daha kısadır
Diğer yandan Sn-Cl eksenel bağ uzunluğu iki kompleks için
aynıdır.

Porfirinler için henüz bulunan çeşitli alışılmamış
yapısal tipler ftalosiyanin türevleri için kullanılmıştır.

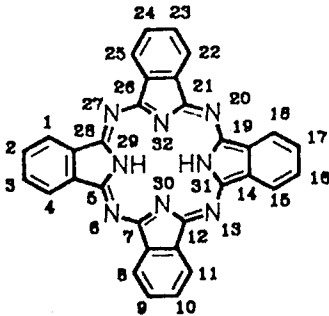
PC ve benzer porfirin metal kompleksleri'nin seçilen ya-
pısal parametrelerinin karşılaştırılması makrosiklik bile-
şiklerinin bu iki sınıfı arasında çeşitli önemli farklılık-
lara dikkat çeker. 4 koordinasyonlu kare düzlem ve 6 koor-
dinasyonlu tetragonal yapılarda, düzlemdeki M-N bağları PC
bileşikleri için $7\pm 3\text{pm}$ civarında daha kısadır. Bununla
birlikte bu farklılık daha az stereokimyasallık gerektiren
5 koordinasyonlu kare piramidal yapıda $2\pm 1\text{pm}$ daha küçü-
ktür. Diğer yandan düzlem dışına yerleşmenin anlamı daha
büyüktür, porfirin benzerleri ile karşılaştırıldığında bu
tip PC kompleksi için 15-23 pm daha büyüktür. Son olarak
PC komplekslerindeki eksenel bağlar porfirin komplekslerin-
dekinden PC' de biraz kısadır veya genel olarak eşittir.
Bununla beraber metal koordinasyon özellikleri gereksindi-
ğinde nonplanar distorsiyon olabilir, genel olarak porfi-
rinlerden daha fazla olarak, PC makrosikliklerde düzlemsel-
likten daha az distorsiyon görülür. Bu yüzden ftalosiyanin
halkası porfirinlerden daha küçük boşluklu oldukça bükülme-
yen bir makrosiklidir.

Bu özellikler görünüme göre PC komplekslerdeki metal
PC σ ve π bağının her ikisini de arttırmayı sağlar. Diğer

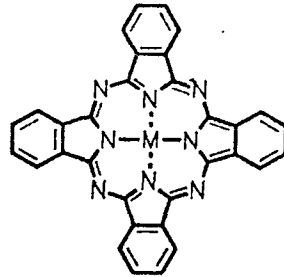
önemli sonuç baş uzunluğundaki d-orbital yoğunluğunu değiştiren etkileyici bir tepkidir. Örneğin Ni(II) den Cu(II) ye geçişte boş kuvvetli σ antibağ x^2-y^2 orbitaline bir elektron ilavesi düzlemdeki M-N(PC) baş uzunlukları 11pm civarında arttırır. Benzer olarak, Fe(II) den Co(II) ye boş ve kuvvetli eksenel σ antibağ orbitali dz^2 ye 1 elektron ilavesi eksenel M-N baş uzunluğunu 30 pm civarında arttırır.

Böyle olmakla beraber PC ve porfirin makrosikliklerinin koordinasyon özellikleri tür olarak değil derecede farklıdır ve yalnız metalin koordinasyon özellikleri, her iki makrosiklik için eşit olarak önemli bir yapısal faktördür. Bu yüzden porfirinler ve ftalosiyaninler arasında yapısal özelliklerde bir çok paralellikler vardır. Örneğin Co(II) ve Fe(II) için 6-koordinatlı yapılar genel olmakla beraber Mg(II) ve Zn(II) için 5-koordinatlı yapılar, Cu(II) ve Ni(II) için psedo 4-koordinasyonlu yapılar tercih edilir [17]

Ftalosiyaninin ilk sentezinden bugüne kadar değişik yöntemlerle çeşitli ftalosiyanin türevleri elde edilmiştir.



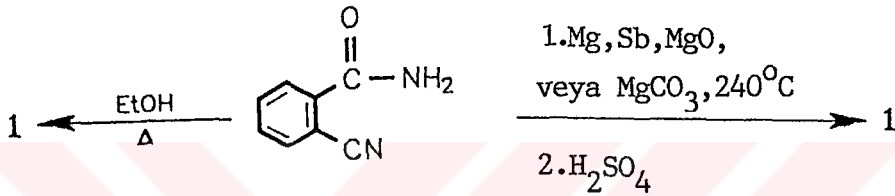
(1)



(2)

Şekil:2.6. Metalsız Ftalosiyanin (1) ve Metalliftalosiyanin (2)

Ftalosiyenin in ilk sentezi düşük verimde elde edilen mavi renkli ve o-siyanobenzamidin etanoldeki reaksiyonunu içeriyordu. Linstead' in grubu bu sonucu desteklemiş ve Mg veya Sb metal oksidi ve karbonatı gibi Mg tuzları o-siyanobenzamid ile karıştırılır ve 230°C nin üzerinde ısıtılıp sonuçta elde edilen metal ftalosiyenin soğuk kons. H_2SO_4 ile metal çıkarılırsa metalsiz ftalosiyenin % 40 tan fazla verimle oluşmaktadır. Şekil 2.7. o-siyanobenzamidin sübtitüe analoglarının kullanımı sübtitüe ftalosiyenlerin elde si için yaygın uygulama alanı bulmamıştır.



Şekil:2.7. İlk Ftalosiyenin Sentezleri

İlk çalışmalarda ftalonitril kolayca hazırlanamamakla beraber, ftalonitrilin 135-140°C n-pentanol veya diğer al-kollerde sodyum ve lityum n-pentoksit ile muamele edilme-siyle kons. H_2SO_4 ile doğrudan metali koparılabilen fta-losiyanini verebilen disodyum ftalosiyenin elde edilmiştir. Asit muamelesi gerektirmeden ftalonitrilin 2-N,N-dimetil aminoetanolda NH_3 gazı ile muamelesinden % 90 verimde fta-losiyenin elde edilmiştir. Sübtitüe ftalonitriller şim-di kolayca hazırlanabilmekte ve bunlardan da çeşitli sübs-titüe ftalasiyaninlere geçmek mümkün olmaktadır. Örneğin: 4-fenoksiftalonitril ve 4-tiyofenoksiftalonitril sırasıyla % 39 ve % 25 verimde 2,9,16,23-tetrafenoksi ftalosiyenin 2,9,16,23-tetratiyofenoksi ftalosiyenin izomer karışımla-rını verir. Aromatik halka üzerinde bir üçüncü sübtitüen-tin bulunduğu ftalonitril türevlerinden çıkılarak elde edilen ftalosiyeninler daima üç izomerin bir karışımı ha-lindedir.

Elvidge ve Linstead sıcak formamidde $NiCl_2$ 1,3,-

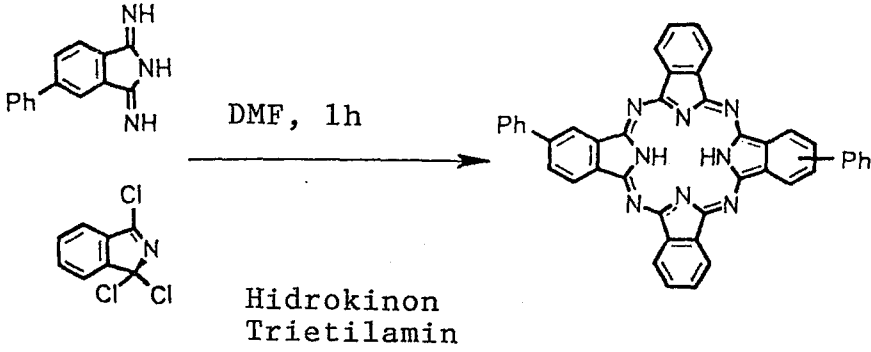
diminoisoindolinin muamelesinde %96 verimde NiPc verdiğini göstermişlerdir.

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

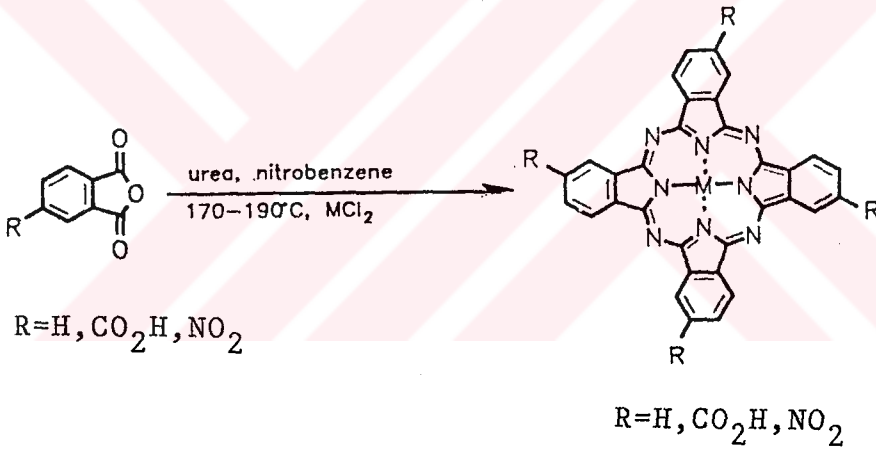
Yukarıdaki örneklerde ftalosiyanin halkasındaki sübstitüentler aynıdır. Farklı sübstitüentler içeren ftalosiyaninler hazırlanmak istenirse iki farklı sübstitüe 1,3-diiminoisoindolinin karışımının kondenzasyonu kullanılabilir. Bir bisdiiminoisoindolin' den türemiş farklı sübstitüentler binükleer ve multinükleer ftalosiyaninler elde edilebilir.

Farklı fonksiyonel gruplara ve farklı sübstitüentlere sahip iki bileşik kullanılarak ftalosiyaninler elde edilebilir. 5-fenil-1,3-diiminoisoindolin, trietilamin gibi asit akseptör ve hidrokinon gibi indirgeyici varlığında oda temperaturünde 1,3,3-trikloroisoindolenin ile muamelesinde hemen hemen saf ve % 7 verimde 2,16-ve 2,17-difenil ftalosiyanin elde edilmiştir. Şekil 2.8.

Trimellitik anhidrit veya 4-nitroftalik anhidrit 170-190°C de nitrobenzende çözülür, CoCl_2 , üre ve amonyum molibdat gibi katalizör ile yüksek verimde Co(II) 2,9,16,23-tetrakarboksi ftalosiyanin veya Co(II) 2,9,16,23 tetranitro ftalosiyanin verir.



Şekil:2.8. Farklı bileşiklerden Ftalosiyanin Eldesi



Şekil:2.9. Dört Süstitüent İçeren Bir Ftalosiyanin Eldesi

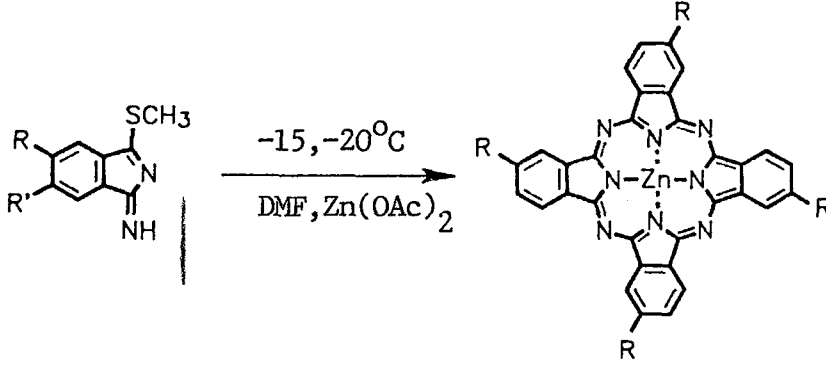
Kuvvetli asitlerle demetalizasyonu izleyen bu sentezde metale bağlı olarak metalsız süstitüe ftalosiyaninler hazırlamak mümkündür. Fakat bu metal yaygın kullanılmaz.

Weber ve Bush Co(II) 2,9,16,23-tetrasulfo. ftalosiyanin edesi için Şekil 2.9 daki metotta anhidrit yerine 4-sulfo-ftalikasit sodyum tuzunu kullanmışlardır.

Perhalosüstitüe ftalik anhidritler Şekil 2.9 da verilen şartlarda muamele edilirse hekzadekaskloro ftalosiyanin, hekzadekabromo ftalosiyanin ve hekzadekaiyodo

ftalosiyanin eldesi %80 verimle gözlenmiştir.

Son çalışmalar Pc oluşumunun -20°C gibi düşük sıcaklıklarda oluşabileceğini göstermiştir. Şekil 2.10



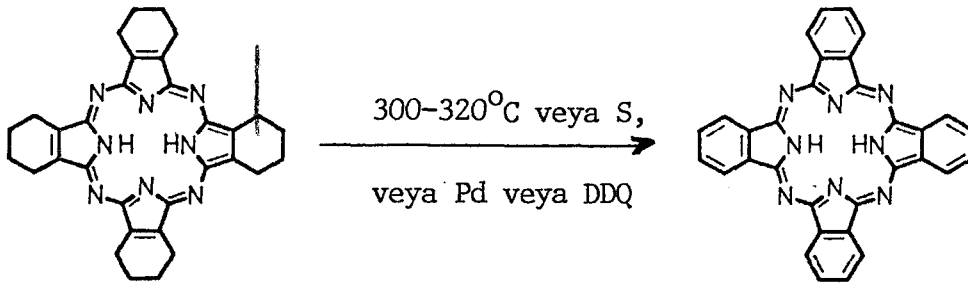
$\text{R}=\text{H}, \text{R}'=\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$

$\text{R}=\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{R}'=\text{H}$

$\text{R}=\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Şekil:2.10. Düşük Sıcaklıklarda Bir Ftalosiyanin Oluşumu

Süstitüe ftalosiyaninler süstitüe veya ansüstitüe bir pc değişimi ile de hazırlanabilir. Şekil 2.11.



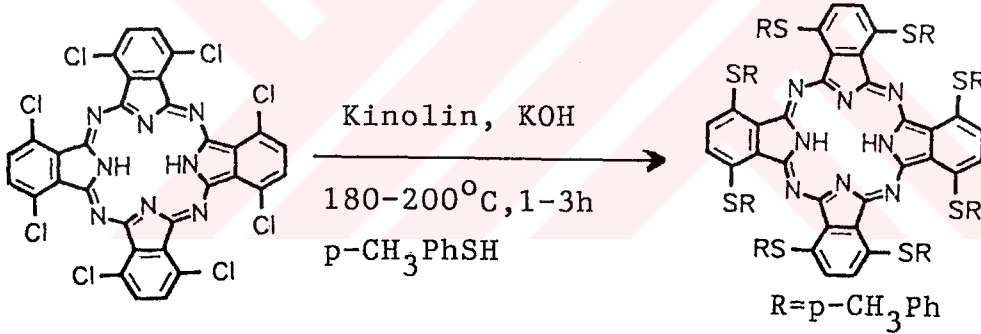
Şekil:2. 11. Bir Ftalosiyaninin Başka Bir Ftalosiyanine Dönüşümü

Aynı şekilde farklı yeni süstitüentler içeren ftalosiyaninler hazırlanabilir. Örneğin; metalsız 2,3,9,10,16,

17,23,24-oktasiyano ftalosiyanın baz ile muamele yoluyla % 64 verimde metalsiz 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakarboksi ftalosiyanine dönüştürülebilir.

Fonksiyonel grup transformasyonu ile yeni sübstitüe ftalosiyanınlar de elde edilmektedir.

Ftalosiyanınlar aromatik sistemler olduğundan nükleofilik ve elektrophilik aromatik sübstitüsyonlar gibi aromatik kimyadaki genel reaksiyonlar ftalosiyanınlara de uygulanabilir. Örnek: 1,4,8,11,15,18,22,25-oktakloro ftalosiyanın kinolinde 4-metilfeniltiyol ve KOH ile 180-210°C de 1-3 saat muamele edilirse düşük verimde 1,4,8,11,15,18,22,25-okta-(4-metilfeniltiyo) ftalosiyanın elde edilmiştir. Şekil 2.12.

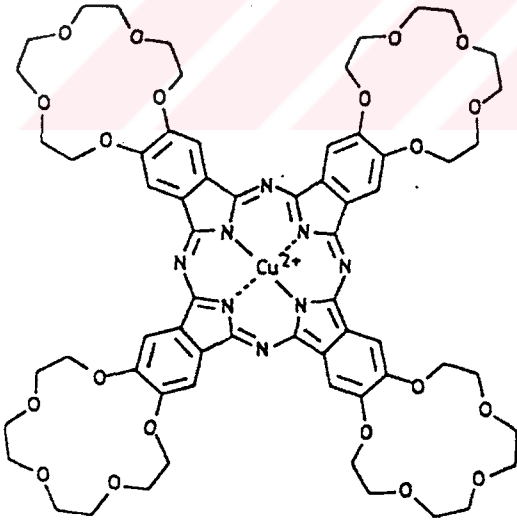


Şekil:2.12. Nükleofilik ve Aromatik Sübstitüsyon Reaksiyonları ile Ftalosiyanın Eldesi

Sübstitüe pc' ler özellikle elektrophilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonları ile sentez edilmekte ve saf bileşikler elde edilmektedir [18].

Ftalosiyanın çekirdeğine periferel sübstitüenlerin eklenmesi, değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimini sağlamaktadır. Bu açıdan, başka metal iyonlarını da bağlayabilecek donör grupları taşıyan makrohetero halkalı gruplar özellikle yararlıdır.

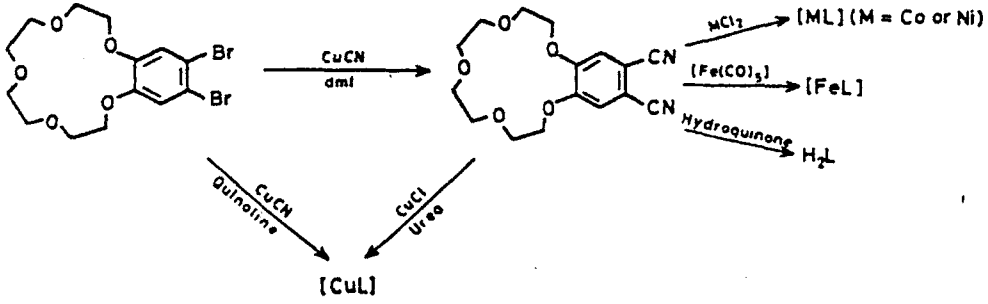
Donör grup olarak yalnız oksijen içeren taç eterler alkali ve toprak alkali metalleri ile katılma bileşikleri oluştururken, makroaza halkaları geçiş metalleri ile kompleks oluştururlar. Esas ftalosiyanin bileşikleri suda ve organik çözücülerde hiç çözünmediklerinden, ftalosiyanin kimyasındaki araştırmaların önemli bir diğer hedefi çözünür ürünler elde etmek olmuştur. Bu amaçlarla TUBİTAK Kimya Bölümü ve İTÜ Kimya Bölümünde Prof.Dr. Ö. BEKAROĞLU grubu tarafından son yıllarda ilginç bileşikler sentezlenmiştir. İlk defa bu gurubun sentezlediği taç eter sübtitüe ftalosiyanin, Benzo-15-crown-5'in bromlandırılması ve CuCN ile kinolin veya piridin içerisinde siklotetramerizasyonu ile elde edilmiştir. Elde edilen bakır ftalosiyaninin organik çözücülerde çok iyi çözünürlüğe sahip olduğu ve alkali metal iyonları varlığında agregasyon gösterdiği belirtilmiştir. Şekil 2.13.[11].



Şekil:2.13. İlk Taç Eterli Ftalosiyanin

Dibromobenzo-15-crown-5'den Rosenmund von Braun reaksiyonu ile disiyano türevleri elde edilmiş ve NiCl_2 , Co_2Cl_2 , $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gibi metal tuzları ile reaksiyondan metal kompleksleri

hazırlanmış [19]. Metalsiz Ftalosiyenin, dinitrilin hid-rokinon ile reaksiyonundan elde edilmiştir Şekil. 2.14 .



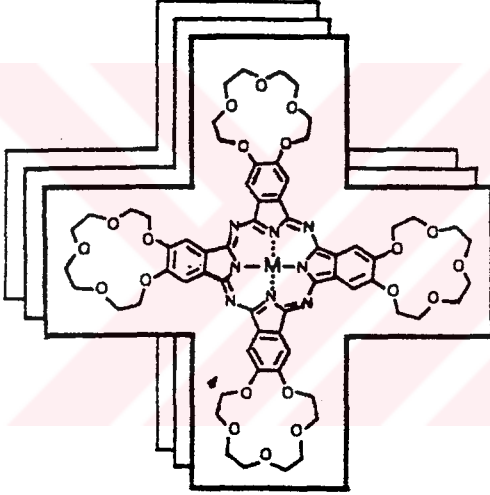
Şekil:2.14. Metalsiz ve Metalli Ftalosiyenin Eldesi

Dört taç eter sübstitüentli IVA Grubu ftalosiyeninleri 4',5'-disiyanobenzo (15-Crown-5), diiminoisindolino-(15-crown-5) veya metalsiz ftalosiyeninden, tekabül eden metal tuzları (SiCl_4 , GeCl_4 , PbO) kullanılarak hazırlanmış [20-21]. Dört taç eter birimi taşıyan ftalosiyeninlerin alkali metal bağlama özellikleri, alkalimetal pikratların sudan kloroforma ekstraksiyonu deneyleriyle belirlenmiş. Sonuçlar, katyonlar arasında en fazla ilginin potasyuma olduğunu göstermiş ve ftalosiyenin çekirdeğindeki metal iyonuna bağlı olarak da önemli değişmelerin olduğu gözlenmiştir. İncelemeler ftalosiyeninlerin termal kararlılığı için $2\text{H} < \text{Cu} < \text{Co} < \text{Fe} < \text{Ni}$ sırasını vermiş.

Dihidroksisilisyum ftalosiyenin' in tek eksenli polimer haline polikondensasyonunda kinolin içinde susuz kalsiyumklorürün katalitik etkisinden yararlanılmıştır. Diklorotetra-(15-crown-5) [ftalosiyeninato] silisyum veya kalayda eksenel ligandlar sulu trietilamin içerisinde hidrolizlenerek dihidroksi türevlerine dönüştürülmüştür.

Dört adet 15-crown-5 sübstitüe, bakır ve metalsiz bileşikler X-ışını yöntemleri ile incelendiğinde ortorombik

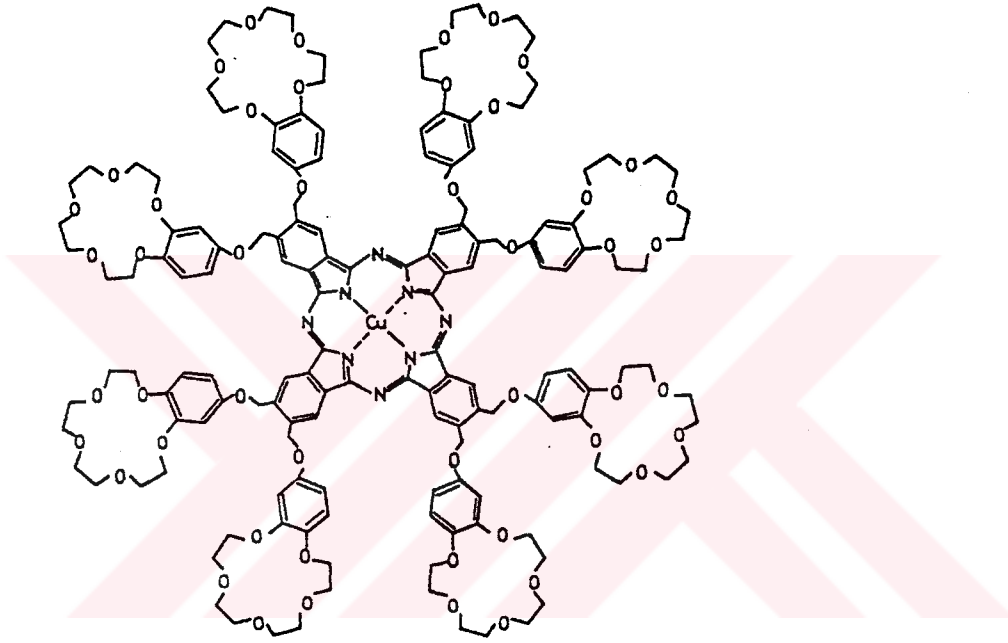
yapılı katı fazlar bulunmuştur [13]. Bu şekilde süstitüe ftalosiyaninlerin iki boyutlu dikdörtgensel dizilişleri oluklu düzlemsel oluşturmaktadır. X-ışını difraksiyonu yöntemiyle de belirlenmiş metastabil mesofazlar hafifçe dönmüş durumda çakışan iki boyutlu kare kafeslerden oluşmuştur. Böylece ftalosiyanin birimleri tam bir biri üzerinde çakışmakta ve taç eter grupları alkali metal iyonlarının iletelebileceği iyon kanalları oluşturmaktadır. Şekil 2.15. Bu özellik ise doğal membranlar da rastlanan ve sentetik olarak elde edilmesi çok güç olan bir durumdur.



Şekil.2.15. İyon Kanalı Oluşturabilen Ftalosiyanin

Tetrasiyonodibenzo-18-crown-6' dan çıkılarak esnek taç eter köprülerinin ftalosiyanin ünitelerini birbirine bağladığı düzlemsel ağ (net work) şeklindeki polimer ve bunun düşük molekül ağırlıklı tek ftalosiyaninli model bileşiği hazırlanmış [12,22]. Bir başka sentezde başlangıç maddeleri olarak 1,2-bis[(benzo-15-crown-5)-4'-il-oksimetil] 4,5-dibromobenzen ve CuCN kullanılmış. Daha esnek taç eter ftalosiyanin kombinasyonları eldeşi amacıyla, çekirdeğe esnek oksimetil grupları ile bağlanmış sekiz benzo-15-crown-5

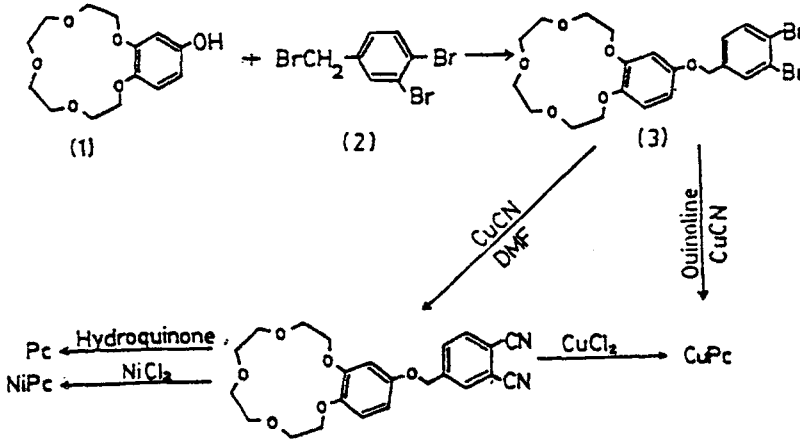
sübstitüenti içeren çözünür bir bakır ftalosiyanin sentez edilmiş. Şekil.2.16. [23]. Alkali metal iyonları varlığında UV- VIS spektrumların değerlendirilmesi ile, bu ftalosiyanin deki taç eter gruplarının alkali metaller ile molekül içi kompleksasyon yaptığı ve ftalosiyanin çekirdeklerinin agregasyonuna yol açacak moleküller arası etkileşimin meydana gelmediği belirtilmiştir.



Şekil:2.16. Sekiz Benzo-15-Crown-5 İçeren Çözünür Bir Ftalosiyanin

Oksimetil-15-crown-5 grupları ile süstitüe olmuş ftalosiyaninlerin etkileşimi konusundaki araştırmaları tamamlamak için dört taç eter grubu taşıyan yeni bir ftalosiyanin tasarlanmış. Şekil 2.17 [24].

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



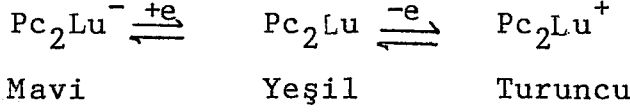
Şekil:2.17. Dört Taç Eter Grubunun Oksimetil Köprüleriyle Bağlanmasından Ftalosiyanın Eldesi

4'-hidroksibenzo-15-crown-5' p-toluidinden çıkılarak merkez iyonu olarak Cu, Ni ve 2H içeren çözünür ftalosiyaninler elde edilmiştir. UV-VIS spektrumları alkali metal iyonları bulunmasının agregasyona yol açtığını göstermiştir. Böylece, bu ürünlerin iyon-kanalı oluşumu yönünden ümit verici olduğu belirtilmektedir.

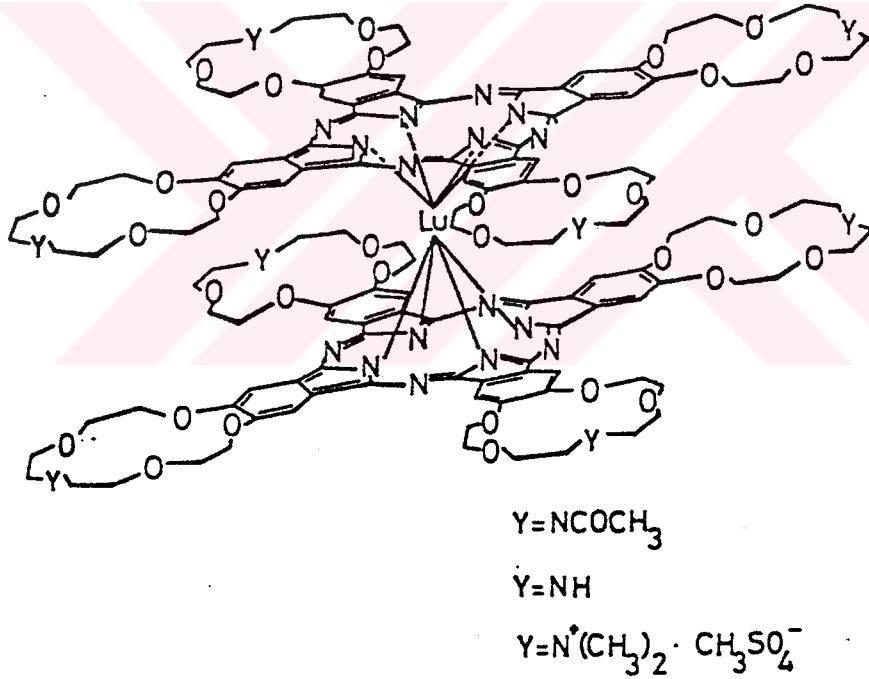
Bilinen çözünür süstitüe ftalosiyaninleri artırmak amacıyla monoaza taç eter süstitüe türevleri sentez edilmiş. [25,26]. N-asetilmonoaza taç eter türevleri daha önceki taç eterli ftalosiyaninlere benzer çözünürlük gösterirken, aza grubunun dimetilsülfat ile kuaternerleştirilmesi geniş bir PH aralığında (1-13) suda çözünen ürünlerin elde edilmesini sağlamış, bu özelliğin ftalosiyaninlerin fotodinamik terapide kullanılabilmeleri açısından son derece önemli olduğu belirtilmiştir.

Sandviç yapısındaki Lutesyum diftalosiyaninler de intrinsik elektrik iletkenliğinin çok iyi kanıtlanmış bir özellik olduğu belirtilmiştir. Aza taç eter süstitüe türevler izole edilmiştir Şekil 2.18. N-asetil Pc_2 Lu' nun organik

çözücülerde ve N-kuaternernize Pc_2Lu' nun sudaki çözünürlüğü çözelti halinde elektrokimyasal incelemeler için önem taşımaktadır. Pc_2Lu bileşiklerinin tek elektronlu yükseltgenme ve indirgenme ürünleri çok farklı renklerde olduğu belirtilmiştir.



Sentez edilen taç eteri Lutesyum diftalosiyanın cyclic voltametri yöntemiyle film halinde incelenmiştir [19].



Şekil:2.18. Lutesyumdiftalosiyanın

Ftalosiyaniplerde tetraazamakro halkalarını birleştirme ile ftalosiyani kimyasında ileri bir adım atılmış, 14 veya 15 üyeli tetraaza halkaları ftalosiyaniye eklendiğinde N-tosil halinde oldukça iyi çözünen ürünler elde edilmiştir. Tosillerin koparılması ve başka geniş metallerin

tetraza halkası ile kompleks oluşturması sonucunda suda çözünen pentanükleer kompleksler elde edilmiştir. Ayrıca aza fonksiyonlarının kuaternerleştirilmesi ile suda PH'a bağlı olmaksızın daha iyi çözünen bir ürün elde edilmiştir.

Ö.BEKAROğLU grubunun bu çalışmasında elde edilen makrohetero halkalar' la sübstitüe olmuş ftalosiyanınler organik çözücülerde ve suda (kuaternerize olanlar) çözüner ürünlerdir, seşimli olarak alkali metal bağlayabilme özelliği gösterdikleri ve sıvı membranlarda alkali metal transferi için uygun oldukları bilinmektedir. Taç-eter sübstitüe ftalosiyanınlerin sıvı kristal hali (mesofaz) oluşturdukları ve moleküllerin düzenlenmesi bir iyon kanalı oluşturduğu bulunmuştur. Yarı iletken sınıfına giren elektriksel iletkenliği gaz sensoru olarak kullanılabileceği belirtilmiştir. Geniş bir PH aralığında suda çözüner olan türevlerintümörlerin teşhisi ve tedavisinde büyük avantajlara sahip olduğu belirtilmiştir.

BÖLÜM 3. DENEYSEL BÖLÜM

Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Değişik ftalosiyanin türevlerinin hazırlanmasında en çok uygulanan yöntem, istenilen sübstitüentleri taşıyan başlangıç maddelerinden çıkılarak ftalosiyanin reaksiyonunu gerçekleştirmektir. Bu yöntem, ftalonitril veya benzer bir karboksilli asid türevi halinde iken sübstitüentlerin moleküle bağlanmasını gerektirmektedir. Ftolosiyanin oluşumu reaksiyonu sırasında sık sık karşılaşılan oldukça düşük verimler, bu yöntemin çok rantabl olmadığını göstermektedir.

Bu çalışmada ftalosiyanin türevlerinin hazırlanmasında bir alternatif yol tasarlanmış ve ana sübstitüentin ftalosiyanin oluşumundan sonra bağlanması düşünülmüştür. Bu amaçla tetraamino bakır (II) ftalosiyanin hazırlanmış ve buna Schiff bazı reaksiyonu yoluyla kondensasyonun gerçekleştirilebileceği aldehid gurubu taşıyan uzun zincirli bir bileşik ile reaksiyona sokulmuştur. Bu şekilde çözünürlüğü son derece iyileştirilmiş ftalosiyanin türevi hazırlanmıştır.

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Ftalik anhidrit

Amanyum karbonat

Sülfirik asid (%98, d=1.84)

Etil alkol

Sodyum hidroksit

Nitrik asit (Merck % 65. d=1.42)

Dietileter

Sodyum sülfat

Bakır sülfatpentahidrat $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Amonyum klorür
 Amonyum molibdat
 Üre
 Nitrobenzen
 Sodyum klorür
 Hidroklorik asit (Merck %36, d=1.18)
 Sodyum sülfürnonahidrat $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
 Piridin
 Lauril aldehit
 Kloroform

3.2. Kullanılan Aletler

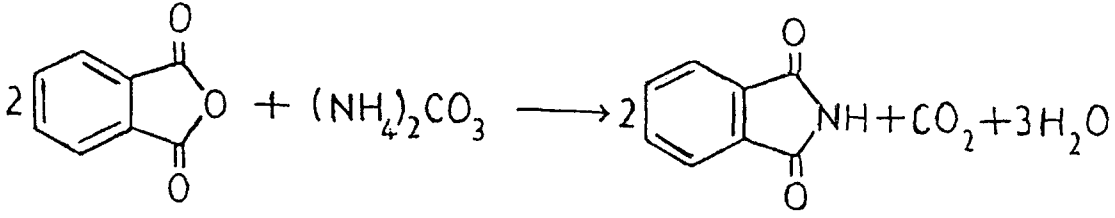
Perkin Elmer IR-598 model Infrared cihazı (İTÜ)
 Carlo-Erba 1106 Elementel Analiz Cihazı (TÜBİTAK)
 Varian DMS 90 UV-VIS Spektrofotometresi (TÜBİTAK)
 Differansiyel Scanning Calorimeter (DSC) Rigaku (İTÜ)

3.3. Başlangıç maddelerinin ve Bakır (II) 4,9,16,23-Tetraaminofthalosiyenin Schiff Bazının sentezi

3.3.1. Ftalimid Sentezi [27].

100g (0.67 mol) ftalik anhidrid ve 100g (1.04 mol) amonyum karbonat havanda iyice öğütüldükten sonra 500 ml' lik yuvarlak dipli balona konur. Balona çapı 10 mm den az olmayan hava soğutucusu takılır.

Karışım önce yavaşça ısıtılır, sonra sıcaklık çıplak bek ateşi ile 300°C ye kadar yükseltilir. Bu arada süblime olan amonyum karbonat bir baget ile geri döndürülür. Yaklaşık iki saat sonra sıcak karışım, yüksek ısıya dayanıklı kapsül içine başaltılır ve ağzı kapatılır. Şekil 3.1. Verim 91g (%92). E.N. 228°C .



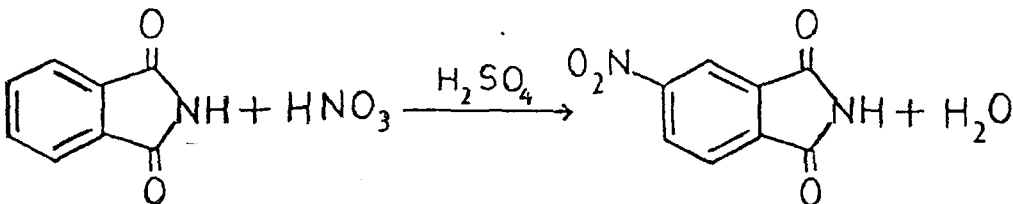
Şekil:3.1. Ftalimid Sentezi

3.3.2. 4-Nitroftalimid Sentezi [28]

80 ml nitrikasit (d=1.40, %65) ve 360 ml sülfirikasid (d=1.84, %98) karışımına buz banyosunda sıcaklığın 12°C olması sağlandıktan sonra çok iyi öğütülmüş 50g(0.34 mol) ftalimid yavaş yavaş ilave edilir. İlave sırasında sıcaklık 10-15°C de tutulur ve hızla karıştırılır. Reaksiyon karışımın buzlar eriyene kadar ve buz banyosunda oda temperaturüne gelmesi sağlanır, karışım bir gece bekletilir.

Bir gece bekletilen karışım bir kilogram kırılmış buz üzerine hızla karıştırılarak yavaş yavaş ilave edilir. İlave sırasında sıcaklığın 20°C yi aşmamasına dikkat edilir, aksi taktirde 3-nitroftalimid' de ürünle birlikte çöker. Nitrolanmış ürün Buchner hunisinden süzülür. Çökelti buzlu su ile karıştırılarak süzülür. Bu yıkama işlemi dört kez tekrarlanır.

Elde edilen ham ürün etilalkolden kristallendirilir. Bu kristallendirme iki defa yapılır, amaç oluşabilecek 3-nitroftalimid ile 4-nitroftalimidi ayırmaktır. 30 g (% 46) E.N. 195°C. Şekil 3.2.

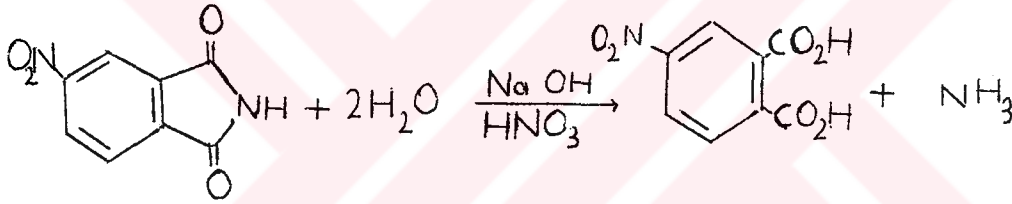


Şekil:3.2. 4-Nitroftalimid Sentezi

3.3.3. 4-Nitroftalik Asid Sentezi [29]

60 ml sudaki 6.65g (0.166 mol) NaOH çözeltisine 20g (0.104 mol) 4-nitroftalimid ilave edilir. Karışım kaynaya kadar hızla ısıtılır ve on dakika yavaşça kaynatılır. Çözelti HNO_3 ($d=1.42$, %65) ile asitlendirilir. Nötr durum ($\text{PH}=7$) sağlandıktan sonra 17.5 ml nitrik asit ilave edilir. Çözelti üç dakika kaynatılır ve oda sıcaklığına soğutulur. 250 ml lik ayırma hunisine alınır ve iki kez 75 ml lik porsiyonlar halinde dietil eter ile ekstrakte edilir.

Ekstraksiyondan sonra çözelti susuz sodyum sülfat ile kurutulur ve eter distillenir. Beyaz 4-nitroftalikasit kristalleri elde edilir. Şekil 3.3. Verim 21g (%99) E.N. 163°C



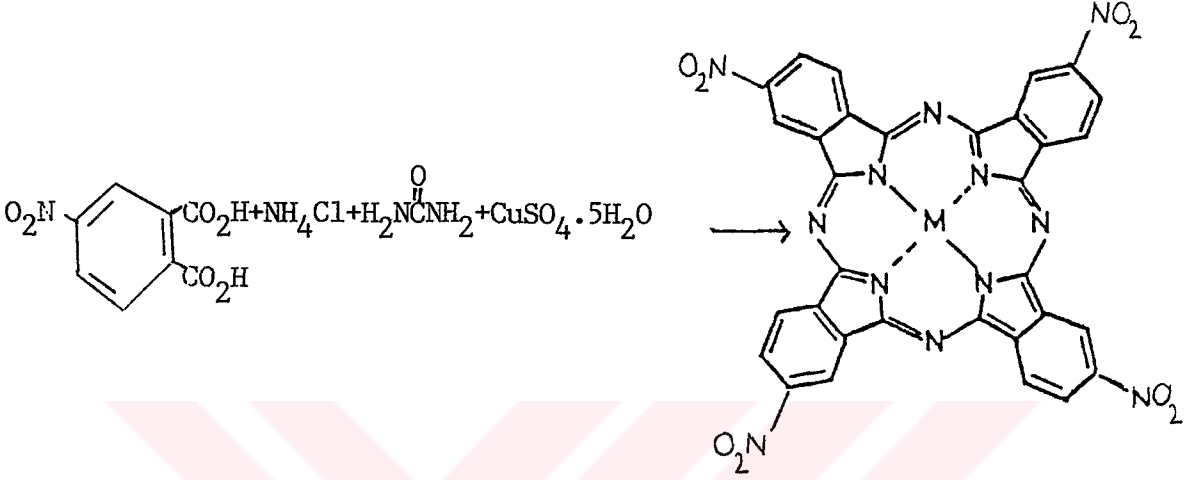
Şekil:3.3. 4-nitroftalikasit Sentezi

3.3.4. 4,9,16,23 -Tetranitro Bakır (II) Ftalosiyenin Sentezi [30].

1,2g bakırsülfatpentahidrat, 3.7g 4-nitroftalikasit, 0.45g amonyumklorür, 0.05 amonyummolibdat ve aşırı üre (5-6g) havanda öğütülür ve 5ml nitrobenzen bulunan yuvarlak dipli balona konur. Karıştırılan reaksiyon karışımının sıcaklığı 185°C ye kadar yavaş yavaş arttırılır ve 4.5 saat $185 \pm 5^\circ\text{C}$ de reaksiyon sürdürülür.

Oluşan katı ürün süzülür ve nitrobenzen giderilene kadar alkol ile yıkanır ürüne sodyumklorür ile doyurulmuş 50 ml 1N HCl ilave edilir, beş dakika kaynatılır ve oda sıcaklığına soğutularak filtre edilir. Oluşan katı ürün 20g Sodyumklorür içeren 50 ml 1N NaOH ile muamele edilir ve

amonyak ayrılana kadar 90°C de ısıtılır. Ürün filtrasyondan sonra 1N HCl ile muamele edilir ve santrifüjle ayrılır. HCl ve NaOH ile yıkama işlemi iki kez tekrarlanır. 4,9,16,23-tetranitro bakır ftalosiyenin klordan arınıncaya kadar su ile yıkanır. Oluşan mavi kompleks 125°C de kurutulur. Verim 1.45g (% 44) Şekil 3.4.



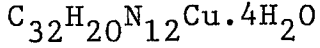
Şekil:3.4. Tetranitrobakır (II) Ftalosiyenin Sentezi

3.3.5. 4,9,16,23-Tetraaminobakırftalosiyenin Sentezi [30].

Havanda ezilen 2,5g 4,9,16,23-tetranitrobakır (II) ftalosiyenin'e 62.5 ml su ilave edilir. Bu karışıma 12.5g sodyumsülfürnonahidrat ilave edilir ve 50°C de 5 saat karıştırılır. Katı ürün reaksiyon karışımından santrifüjle ayrılır ve 187.5 ml 1N hidroklorikasit ile muamele edilir. Mavi tetraaminobakır(II) ftalosiyenin hidroklorür çökeltisi santrifüjle ayrılır ve çökelti 125 ml 1N Sodyumhidroksit ile muamele edilir, bir saat karıştırılır ve koyu yeşil katı kompleksi ayırmak için santrifüj edilir.

Ürün hızlı şekilde su ile muamele edilir, karıştırılır ve santrifüjlenir. Su ile yıkama işlemi ürün, sodyumhidroksit ve sodyum klorürden giderilinceye kadar devam ettirilir. Saf bakır kompleksi vakumda kurutulur. Yeşil renk asit ile muamele edilirse maviye döner.

Verim 3.5g (% 39)



Element analiz sonuçları:

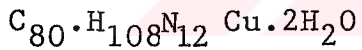
Teorik : C 54.27 H 3.97 N 23.79

Analiz: C 54.05 H 3.40 N 23.69

3.3.6. 4,9,16,23—Tetraaminobakır(II) ftalosiyanın Schiff Bazının Sentezi

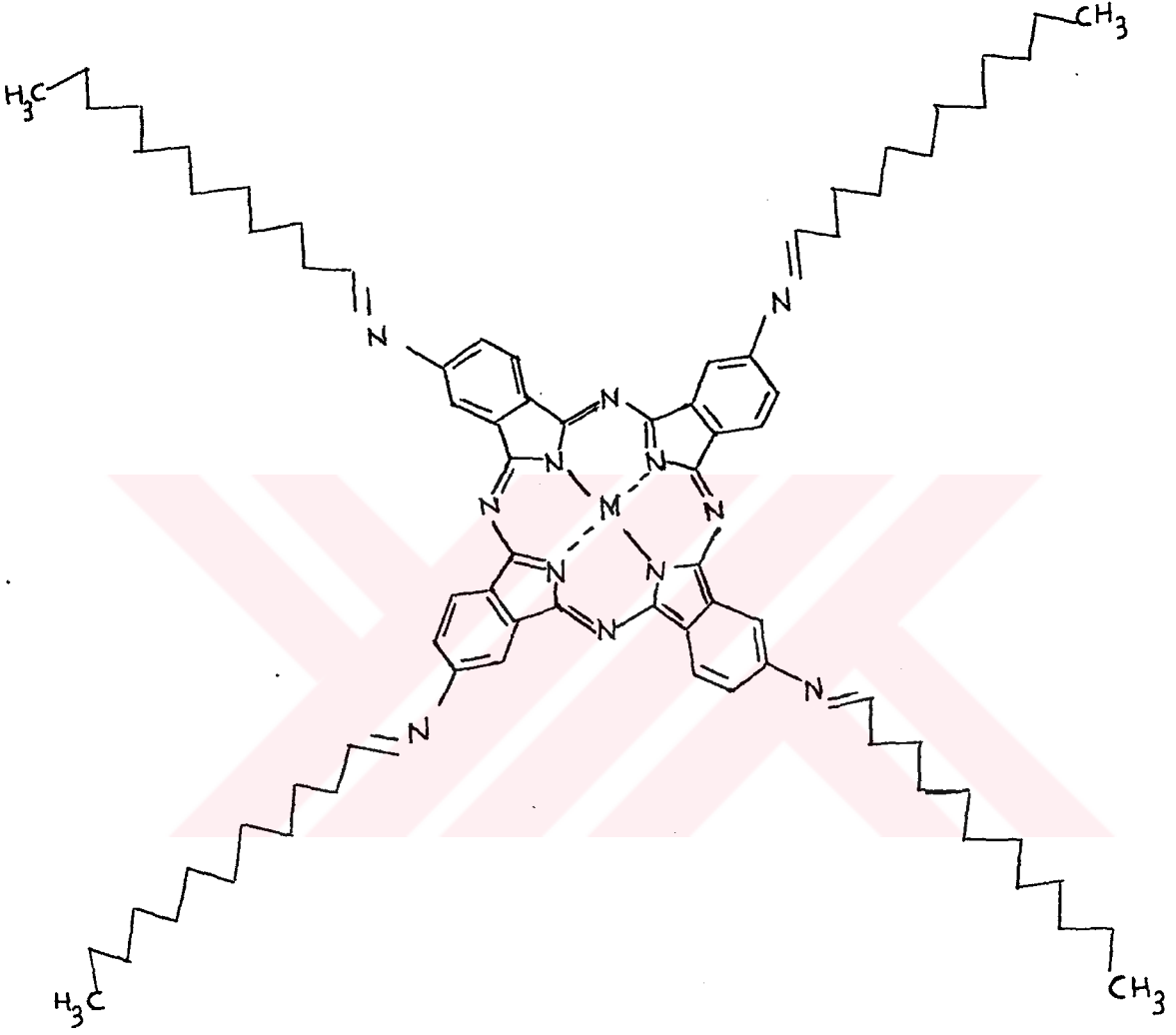
100mg (0.000149 mol) 4,9,16,23-tetraaminobakır(II) ftalosiyanın havanda iyice ezilir. İçinde 5ml piridin bulunan yuvarlak dipli balona alınır, iki saat geri soğutucu altında kaynatılır. Yeşil çözeltiye 0.1099g (0.000596 mol) laurilaldehid ilave edilir. Karışım bir gece boyunca kaynatılır.

Reaksiyon karışımı sıcak sıcak süzülür. Katı ürün kloroformda çözülür ve aşırı alkol ilavesi ile çöktürülür. Oluşan katı ürün piridinden giderilinceye kadar alkolle yıkanır. Verim 0.15g (% 77).



Teorik: C 71.83 H 8.44 N 12.56

Analiz: C 71.42 H 8.88 N 11.61



Şekil: 3.5. Tetraamino Bakır Ftalosiyanın Schiff Bazı

BÖLÜM 4. DENEY SONUÇLARI

Bu çalışmada tetraaminobakır(II) ftalosiyanin sentez edilerek amino grubunun uzun zincirli bir aldehid ile kondensasyonu gerçekleştirilip çözünür ftalosiyanin elde edilmiştir.

Ftalosiyaninler, elektrofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarına girerler. Ancak sübstitüsyon için kullanılacak metod, bağlanacak olan grubun fiziksel ve kimyasal özelliklerine uygun olarak seçilmelidir. Bu seçim yapılırken ftalosiyanin yüksek ısıda kaynatılarak elde edildiği ve yalnız derişik sülfirik asitte çözünbildiği göz önünde bulundurulmalıdır. Önemli bir faktörde, ftalosiyanin'in saflandırılmasında karşılaşılan zorluklardır.

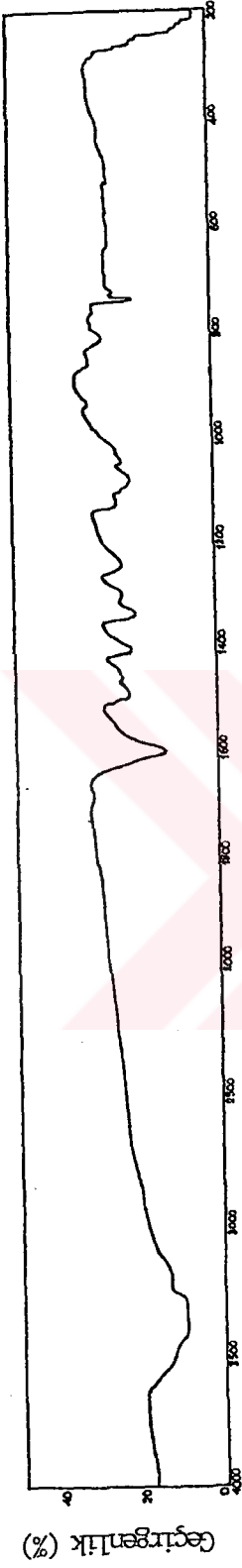
Doğrudan sübstitüsyon, bağlanacak olan grubun, ftalosiyanindeki benzen halkası üzerinde gelişigüzel veya istenmeyen bir pozisyona yerleşmesine sebep olabilir. Örneğin ftalosiyanin nitrikasit ile doğrudan nitrolanamaz. Nitrik asit kuvvetli bir oksitleyicidir ve ftalosiyanin'in ftalimid'e yükseltgenmesine neden olur. Dolayısıyla nitro ftalosiyanin'i indirekt yöntem ile oluşturmak en uygun seçenektir. 4,9,16,23-tetranitrobakır(II) ftalosiyanin sentezi indirekt yöntemle elde edilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda farklı başlangıç maddesinden çıkılmış ve bir sonraki aşama olan amnoftalosiyanine indirgenme reaksiyonu sonucunda saf bir ürün elde edilememiştir. Başlangıç maddesi olarak ftalimidin doğrudan nitrolanmasından ele geçen 4-nitroftalimid' in yükseltgenmesinden oluşan 4-nitroftalik asit kullanılmıştır.

Bu çalışmada 4,9,16,23-tetranitrobakır(II) ftalosiyanin çıkış maddesi olan 4-nitroftalikasit ile amonyumklorür, amonyum molibdat, bakırsülfatpentahidrat ve üre reaksiyonundan

elde edilmiştir. Yine farklı bir metod ile tetranitrobakır (II) ftalosiyanin sodyumsülfürnonahidrat ile tetraaminobakır(II) ftalosiyanine indirgenmiştir.

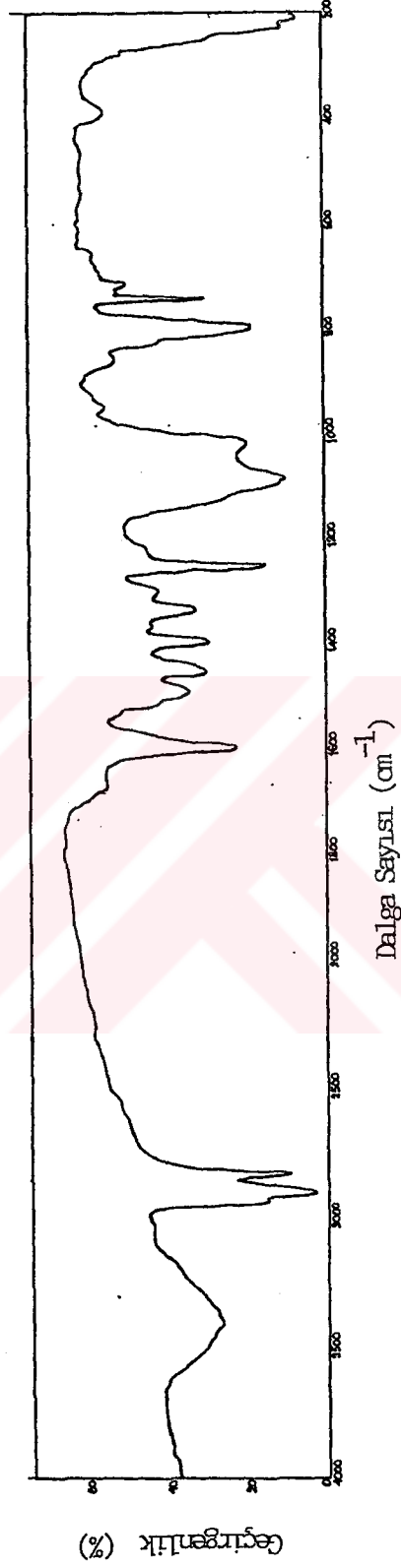
Tetranitroftalosiyanini tetraamino türevine indirgemek için daha önce patentlerde önerilen idğer indirgenler (kalay (II) klorür, sodyumsülfür, sodyum hidrojen sülfür) yeterince saf ürünler vermemiştir. Literatürde 1987 yılında yayınlanan Na_2S ile indirgeme saf ürünler vermesi ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmesi açısından tercih edilmiştir [30]. Bu yöntem Cu(II) ftalosiyanin yanında Co(II) Ni(II) ve Zn(II) ftalosiyaninlere de uygulanabilmektedir. Reaksiyon verimi yüksek olup, hemen hemen kantitatifdir. Yalnız Zn(II) taktirinde verim % 30-40 civarında kalmaktadır. Bakır(II) tetraamino ftalosiyanini'in koyu yeşil olmasına karşılık asitlerle muamelede rengi maviye döner. Bunun nedeni, amino gruplarının elektron verme özelliklerini kaybetmeleri ve halkanın elektronca fakirleşmesidir. Tetraaminoftalosiyanine ait I.R.spektrumu Şekil 4.1' de gösterilmiştir.

3180-3240 ve 3280-3440 cm^{-1} de zayıf geniş absorpsiyon bandları $-\text{NH}_2$ gruplarının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine aittir. NH_2 grubu düzlem bending titreşimleri keskin bir pik olarak 1600 cm^{-1} de gözlenmiştir. 1340, 1300 ve 1250 cm^{-1} civarındaki pikler C-N aromatik gerilme titreşimlerinin varlığını gösterirler. 1130, 1090, 1050, 930-950 850-870 ve 750 cm^{-1} deki bandlar ftalosiyaninin çeşitli iskelet vibrasyonları olarak yorumlanabilir. Bu bileşiğin 30 N Sülfirik asid içinde alınan uv-vis spektrumu 208-218, 288-306 ve 732-746 nm absorpsiyon bandları göstermiştir ilave olarak 380-384 nm civarında bir omuz mevcuttur. Ftalosiyanin spektrumlarında 208-218 ve 288-306 nm civarındaki uv bölgesinde görülen iki pik.. aminoftalosiyaninde de hemen hemen etkilenmemişler. Genel olarak 424-428 nm civarında çıkan metal ftalosiyanin pikleri, mavi kayma göstererek 380-384 nm de omuz şeklinde ortaya çıkmıştır. Tetraamin ftalosiyanin uzun dalga boyu bölgesindeki (732-746 nm) absorpsiyonu diğer metal



Dalga Sayısı (cm^{-1})

Şekil:4.1. Tetraamin Ftalosiyanine Ait I.R. Spektrumu



Dalga Sayısı (cm^{-1})

Şekil: 4.2. tetraamin Ftalosiyenin Schiff Bazına Ait I.R. Spektrumu

ftalosiyeninlere göre artan şiddetle bir batokromik kayma gösterir. Bunun nedeni komplekslerdeki benzen gruplarındaki oksokromik $-NH_2$ gruplarının varlığıdır.

Bakır tetraaminoftalosiyenin koyu yeşil siyahımsı renktedir. Dimetilsulfoksit, dimetilformamid, dimetilasetamid ve piridin gibi aprotik solventlerde berrak çözeltiler vermektedir. Bu çalışmada bakır (II) 4,9,16,23-tetraamino ftalosiyenin elde-
sinde yararlanılan yöntem iyonik yarıçapı $0.8^{\circ}A$ civarındaki metallere uygulanabilir. Bakır, kobalt ve nikel en çok tercih edilen metaller olmakla beraber çinko, demir, platinyum, alüminyum ve vanadyum'a da uygulanabilir.

Çözünür ftalosiyeninler elde etmek amacıyla bakır (II) tetraaminoftalosiyenin' in lauril aldehit ile kondensasyon ürünü hazırlanmıştır. Burada güç çözünen bir aromatik amin olarak davranan tetraamino bileşiği, kuru piridin içerisinde aldehit ile Schiff bazı oluşturmuştur. Başlangıçta piridinde çözünürlüğü oldukça az olmasına karşılık, kondensasyon ürünü çözünür olduğu için yeterince uzun bir sürede reaksiyonun tamamlanması mümkün olmuştur. N,N-dimetil-p-aminobenzaldehid ve 4'-formilbenzo-15crown-5 gibi aldehidlerle ayrı kondensasyon reaksiyonu gerçekleştirilmeye çalışılmış, fakat ürünlerin de güç çözünür olması tatmin edici sonuçların alınmasını engellemiştir.

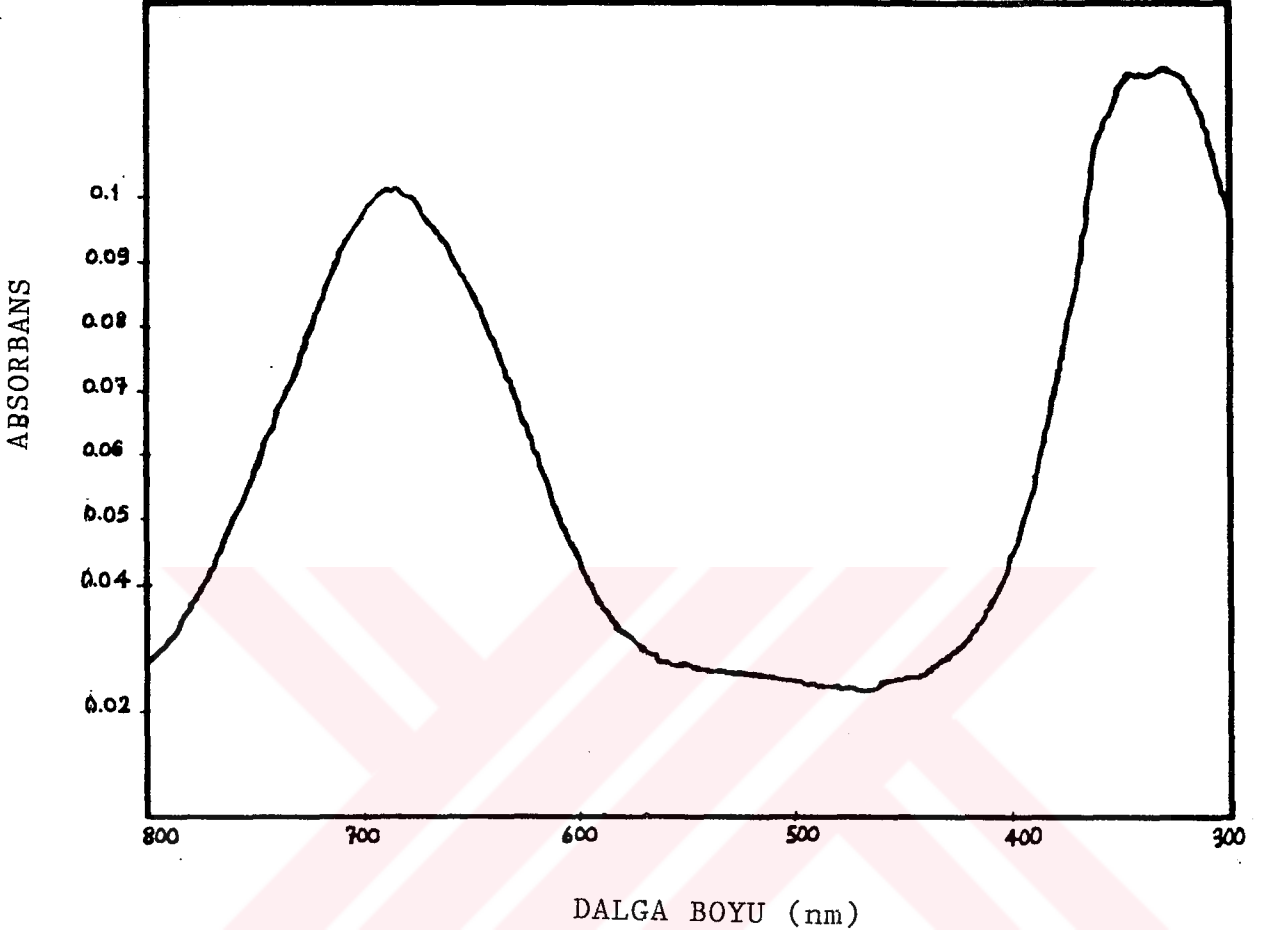
Lauril aldehid ile kondensasyon reaksiyonu piridin içerisinde gerçekleştirilmiş, çözücü vakumda tamamen uzaklaştırıldıktan sonra, kalıntı kloroform ile muamele edilerek çözünür ftalosiyeninler ayrılmış, konsantre hale getirilen kloroform çözeltisi etanol ilavesiyle çöktürülmüştür. Reaksiyon verimi oldukça yüksektir. (~ 80). Tetraamino basamağından sonra bir adımda gerçekleşen bu reaksiyonla çözünürlüğü kloroform da 10^{-2} M civarında olan bir ürün ele geçmiştir. (Çözünürlük doymuş çözeltiden spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir).

Paramagnetik olduğu için ^1H NMR spektrumu alınamayan ürünün, KBr tablet şeklinde ölçülen IR spektrumunda tetraamino bileşiğinden bariz farklar göze çarpmaktadır. (Şekil 4.2). Primer amin gruplarının 3300 civarındaki simetrik ve asimetrik stretching titreşimleri kaybolmuş, buna karşılık 2800-3000 cm^{-1} bölgesinde alkan gruplarının karakteristik C-H stretching titreşimleri kuvvetli pikler halinde ortaya çıkmıştır. Schiff bazı oluşumu 1650 cm^{-1} civarındaki C=N stretching titreşimleriyle de doğrulanmaktadır. Genel olarak ftalosiyanin yapısına ait bandlar yerlerini korurken alkan gruplarına ait bandlar daha şiddetli olarak kendilerini göstermektedir.

Kloroform çözeltisi olarak alınan UV-Görünür bölge spektrumu ftalosiyaninler için karakteristik olan kırmızı bölgesinde 670 nm' deki Q bandını ve mor bögesindeki yüksek enerjili B bandını göstermektedir. Bu bandların şiddetleri de çok yüksektir. Şekil 4.3. Molar absorplama katsayıları 670 nm' de 25200, 320 nm' de 29900 lt/mol.cm mertebesinde-dir. Daha derişik çözeltilerdeki spektrumlar incelendiğinde Q' bandının agregasyon sonucunda daha kısa dalga boyuna kayıp, şiddetin de kısmen azaldığı tesbit edilmiştir.

DSC ile yapılan ısı analizler, tetraalkil sübstitüe bileşiğinin 450°C ye kadar bir bozunma göstermediğini ve sıvı kristal özellik için gereken faz geçişlerinin ortaya çıkmadığını göstermektedir. Zaten bileşiğin 350°C ye kadar bir erime noktası da tesbit edilememiştir.

Sonuç olarak, tetraaminoftalosiyaninden çıkılarak çözünür sübstitüe ftalosiyaninlerin hazırlanmasının etkin ve rantabl bir yol olduğu kanıtlanmıştır.



Şekil:4.3. Tetraamino Bakır (II) Ftalosiyanin Schiff Bazının UV-Görünür Bölge Spektrumu

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada tetraaminobakır (II) ftalosiyanin' in laurilaldehit ile kondensasyonu sonucu schiff bazı elde edilerek yeni bir çözünür ftalosiyanin elde edilmiştir.

Nitroftalosiyanin sentezinde çıkış maddesi olarak sentez edilen 4-nitroftalikasit kullanılmıştır. Amino türevine indirgemek için literatürde 1987 yılında yayınlanan Na_2S ile indirgenme uygulanmıştır. Bu yöntem ftalosiyanin'den başka Co(II) , Ni(II) ve Zn(II) ftalosiyaninlere de uygulanabilmektedir. Reaksiyon verimi yüksek olup, hemen hemen kantitatifdir. Yalnız Zn(II) taktirinde verim %30-40 civarındadır.

Elde edilen tetraamino bakır ftalosiyanin dimetilsulfoksit, dimetilformamid, dimetilasetamid ve piridin gibi aprotik solventlerde berrak çözeltiler vermektedir.

Çözünür ftalosiyaninler elde etmek amacıyla tetraaminobakır (II) ftalosiyanin'in lauril aldehid ile kondensasyon ürünü hazırlanmıştır. Tetraamino bileşiği, laurilaldehit ile uzun bir sürede tamamlanan reaksiyon sonucunda schiff bazı oluşturmuştur. Bu kondensasyon reaksiyonu piridin içerisinde gerçekleştirilmiş ve %80 verimde, çözünürlülüğü kloroformda 10^{-2} civarında olan bir ürün elde edilmiştir.

Sonuçta, tetraamino ftalosiyaninden çözünür ftalosiyaninlerin hazırlanmasının etkin bir yol olduğu kanıtlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] BEKÂROĞLU, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.Ü. Kimya Fakültesi, 1972.
- [2] GÜNDÜZ, T., Koordinasyon kimyası A.Ü. Fen Fakültesi, Ankara, 1972.
- [3] GRIFFITH, J.S., ORGEL, L.E., Ligand Field Theory Quant Revs. Vol. 11, pp, 381-393, 1957.
- [4] PURCELL, K.F., KOTZ, J.C., Inorganic Chemistry, W.B. Saunders Co. Philadelphia, 1977.
- [5] MOSER- F.H., THOMAS, A.L., The Phtalocyanines, CRC Press, Inc., Vol I, 1983.
- [6] NEILANDS, J.B., A Crystalline Organo-Iron Pigment From a Rust Fungus., J.Am. Chem. Soc. Vol.74, pp. 4846-4847, 1952.
- [7] HEILBORN, I. M., IRVING, F., Coloring Matter Of The Phthalocyanine Type, J.Am. Chem. Soc, Vol. 76, pp. 223-225, 1951.
- [8] BARETT, P.A., DENT, C.E., LINSTED, R.P., The Halogenation of Phthalocyanines, J. Chem. Soc., pp. 1821-1828, 1939.
- [9] BARETT, P.A., DENT, C.E., LINSTED, R.P., A General Investigation of The Metallic Derivatives, J. Chem. Soc., pp. 1719-1736, 1936.
- [10] LINSTED, R.P., A New Type Of Synthetic Colouring Matters, J. Chem. soc., pp. 1016-1017, 1934.
- [11] KORAY, A.R., AHSEN, V., BEKAROĞLU, Ö., Preparation Of a Novel, Soluble Copper Phthalocyanine With Crown Ether Moieties, J. Chem. commn, pp. 923-933, 1986.
- [12] AHSEN, V., YILMAZER, E., BEKAROĞLU, Ö., Preparation Of a Novel, Polymeric Copper Phthalocyanine Containing Crown Ether Moieties And Its Alkali Metal Binding Property, Macromol. Chem., Rapid Commun., Vol.8, pp, 243-246, 1987.
- [13] SIRLIN, C., BASIO, L., SIMON, J., AHSEN, V., YILMAZER, E., BEKAROĞLU, Ö., Ion Channel Containing Mesophases Structural Characteristics Of Condenseol Phases Of Crown Ether Substituted Phthalocyanines, Chem. Phys. Letters, Vol. 139 pp -362-364, 1987.

- [14] DENT, C.E., LINSTED, R.P. Copper Phthalocyanines J. Chem. soc., pp.1027-1031, 1934.
- [15] GREENE, R.N., The Illustration Of Template Effect, Tetrahedron Letters, pp, 1793-1795, 1972.
- [16] HADDOCK- D., U.S. Patent, 2.280. 072, 1942.
- [17] MELSON, A.G., Coordination Chemistry Of Macrocyclic Compounds, Plenum Press, New York, 1979.
- [18] LEZNOFF, C.C., AND LEVER, A.B.P., Phthalocyanines Properties And Applications, VCH, 1989.
- [19] BARDIN, M., BERTOUNESQUE, E., PLICHON, V., SIMON, J., AHSEN, V., BEKAROĞLU, Ö., Electrochemistry Of Lutetium Crowned Ether Diphthalocyanine Films. J. Electroanal. Chem., 271, 173-180 1989.
- [20] AHSEN, V., YILMAZER, E., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis And Characterization Of Germanium Phthalocyanines Containing Crown Ether Moieties, J. Chem. Research (S), 234-235, 1988.
- [21] AHSEN, V., YILMAZER, E., GÜREK, A., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis And Characterization Of Crown Ether Containing Phthalocyanines With Group IV-A Elements. Helv. Chim Acta. 71, 1616-1621, 1988.
- [22] AHSEN, V., YILMAZER, E., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis And Properties Of (18-Crown-6) Bridged Phthalocyanine Network Polymers, Macromol. Chem. 189, 2533-2543, 1988.
- [23] SARIGÜL, S., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis And Properties Of a Symmetrical Octa-Crown-Ether Substituted Phthalocyanines Chem. Ber. 122, 291-292, 1989.
- [24] OKUR, A.İ., GÜL, A., CİHAN, A., TAN, N., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis And Properties Of Phthalocyanines Substituted With Four Crown Ethers. Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 20, 1399-1412, 1990.
- [25] AHSEN, V., GÜREK, A., MUSLUOĞLU, E., BEKAROĞLU, Ö., Novel Phthalocyanines With Aza-Crown Ether Moieties. Chemische Berichte., 122, 1073-1074, 1989.
- [26] MUSLUOĞLU E., AHSEN, V., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Water-Soluble Phthalocyanines Containing Aza Crown Ether Substituents. Chem. Berichte, 124, 2531-2536, 1991.

- [27] NOYES, W.A., PORTER, P.K., Phthalimide Organic Syntheses, Vol.1, pp. 456-457, 1963.
- [28] HUNTRESS, E.H., SHRINNER, R.L., 4-Nitrophthalimide, Organic Syntheses, Vol.2, pp. 459-460, 1963.
- [29] Organic Syntheses, Coll. Vol,2, 457, 1943.
- [30] ACHAR,B.N., FOHLEN,G.M., PARKER,J.A., KESHAVAYYA, J., Polyhedron, 6, 1463-1467, 1987.

ÖZGEÇMİŞ

Serap GÜNDÜZ 7.6.1968 tarihinde İstanbul'da doğdu. İlk Orta ve lise öğrenimini İstanbulda tamamladı. 1985 yılında İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölüne başladı. 1989' da mezun oldu. Aynı yıl İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimyagerlik programında yüksek lisans eğitimine başladı. Aynı zamanda başladığı öğretmenlik görevinide halen sürdürmektedir.

