

151290

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

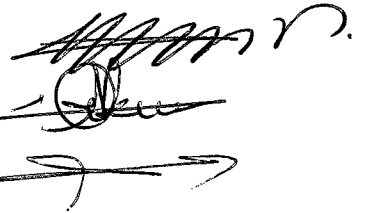
**TETRAPİRİDİL FTALOSİYANİNLERİN DONÖR
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

151290

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Hande Rezan PEKBELGİN
(509011114)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26 Nisan 2004
Tezin Savunulduğu Tarih : 20 Mayıs 2004**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Makbule Burkut KOÇAK
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Ali İhsan OKUR (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Ulvi AVCIATA (Y.T.Ü.)**



MAYIS 2004

ÖNSÖZ

Bu çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, engin bilgisini, deneyimlerini ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Makbule Burkut KOÇAK'a;

İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans araştırmamı yapabilmem için gerekli imkanları sağlayan Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e;

Çalışmalarım sırasında daima bana yardımcı olan sayın Prof. Dr. Ali İhsan OKUR' a, Doç. Dr. Ali CİHAN'a, Doç. Dr. Zehra Altuntaş BAYIR'a, Doç. Dr. Esin HAMURYUDAN, Doç. Dr. İsmail YILMAZ'a ve tüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı elemanlarına;

Çalışmalarım süresince bana her konuda yardımcı olan sevgili eşime;

Hayatım boyunca beni maddi ve manevi her konuda destekleyen sevgili aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs 2004

Hande Rezan Pekbelgin

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	xii
SUMMARY	xvii

1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ftalosiyanin Çeşitleri	3
2.1.1. Subftalosiyaninler	4
2.1.2. Süper Ftalosiyaninler	4
2.1.3. Asimetrik Ftalosiyaninler	5
2.1.4. Three-quarter Ftalosiyaninler	7
2.1.5. Polimer Ftalosiyaninler	7
2.1.6. Sandviç Ftalosiyaninler	8
2.2. Ftalosiyaninlerin Elde Yöntemleri	8
2.2.1. o-Siyano Benzamit Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi	8
2.2.2. o-Dibromo Benzen Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi	9
2.2.3. Ftalonitril Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi	10
2.2.4. 1,3-Diiminoizindolin Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi	11
2.2.5. Ftalik Anhidrit Üzerinde Ftalosiyanin Eldesi	12
2.2.6. Tetrasikloheksano Tetraaza Porfirinin Dehidrasyonundan	13
Ftalosiyanin Eldesi	
2.2.7. Subftalosiyanin Üzerinden Sübstitüe Asimetrik Ftalosiyanin Eldesi	13
2.2.8. Tetra Sübstitüe Ftalosiyaninler	14
2.2.9. Periferal okta(<i>op</i>)-sübstitüe Ftalosiyaninler	17
2.2.10. Non-periferal Okta(<i>onp</i>)-sübstitüe Ftalosiyaninler	18
2.2.11. Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması İçin Uygulanan Metodlar	20
2.2.12. Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizması	22
2.3. Ftalosiyaninlerin Endüstrideki Kullanımları	25
2.3.1. Tekstil ve İlgili Uygulamalar	25
2.3.2. Elektrofotografi	28
2.3.3. Mürekkep Püskürtmeli Yazıcılar	29
2.3.4. İnfrared Emici	30
2.3.5. Işıksız Ortamda Etkin Yükseltgenme Katalizörleri	33
2.3.6. Singlet Oksijen Jeneratörleri	33
2.3.7. Organik Yarı İletkenler	35
2.3.8. Fotodinamik Terapi	35

2.4. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	36
3. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER	37
3.1. Kullanılan Cihazlar	37
3.2. Kullanılan Maddeler	37
4. DENEYSEL KISIM	38
4.1. 4-Nitro-ftalimid'in Sentezi	38
4.2. 4-Nitro-ftalamid'in Sentezi	38
4.3. 4-Nitro-ftalonitril'in Sentezi	39
4.4. 4- Nitroftalonitril ve 4- Hidroksi-piridinin Sübstitüsyon Reaksiyonu	40
4.5. Tetra(4-piridiloksi)ftalosiyanimato çinko(II) Eldesi	40
4.6. 4- Nitroftalonitril ve 4-(hidroksimetil)Piridinin Sübstitüsyon Reaksiyonu	41
4.7. Tetra(4-piridilmetiloksi)-ftalosiyanim Eldesi	42
4.8. Tetra(4-piridilmetiloksi) ftalosiyanimato kobalt (II) Eldesi	43
4.9. Tetra(4-piridilmetiloksi) ftalosiyanimato çinko(II) Eldesi	44
4.10.Tetrakatyonik Ftalosiyanim Sentezi	45
5. SONUÇLAR VE YORUMLAR	47
KAYNAKLAR	55
EKLER	62
ÖZGEÇMİŞ	76

KISALTMALAR

Pc	: Ftalosiyenin
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
ZnPc	: Çinko Ftalosiyenin
CoPc	: Kobalt Ftalosiyenin
SPc	: Süper Ftalosiyenin
SubPc	: Subftalosiyenin
DBU	: 1,8-Diazabicyclo [5,4,0] undec-7-ene (octahydropyrimido (1,2)azepine
DDQ	: 2,3-dikloro-5,6disiyanobenzokinon
MCl₂	: Metal klorür
MPc₂	: Sandviç Ftalosiyenin
M₂Pc₃	: Tri-ftalosiyenin Kompleks
MPc-t-tb	: Tetra-Tersiyer Ftalosiyenin
DMSO	: Dimetilsülfoksit
THF	: Tetrahidrofuran
DMF	: Dimetilformamid
TLC	: İnce Tabaka kromatografisi
E.N.	: Erime Noktası
IR	: Infra-red
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
UV-vis	: Ultraviyole – visible
FTIR	: Fourier Transform Infrared

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : C_1 ve C_3 Simetrik İki Yapısal İzomer.....	3
Şekil 2.2 : Sübstitüe Süperftalosiyanin Sentezi	4
Şekil 2.3 : Asimetrik Ftalosiyanin.....	5
Şekil 2.4 : (a) ABAB türü ftalosiyanin, (b) AABB türü ftalosiyanin....	6
Şekil 2.5 : Triazole ftalosiyanin.....	6
Şekil 2.6 : Lantanid Metal Sandviç Kompleksinin Yapısı.....	8
Şekil 2.7 : o-Siyano Benzoit Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi.....	9
Şekil 2.8 : o-Dibromo Benzen Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi.....	9
Şekil 2.9 : Ftalonitril Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi.....	10
Şekil 2.10 : 1,3-Diiminoizindolin Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi.....	11
Şekil 2.11 : 1,3-Diiminoizindolin Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi.....	11
Şekil 2.12 : Çapraz Kondenzasyonla Disübstitüe Ftalosiyanin Eldesi....	12
Şekil 2.13 : 3-Sübstitüe Ftalik Anhidrid Türevi Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi.....	13
Şekil 2.14 : Tetrasikloheksano Tetraaza Porfirinin Dehidrasyonundan Ftalosiyanin Eldesi.....	13
Şekil 2.15 : Sübftalosiyanin Üzerinden Sübstitüe Asimetrik Ftalosiyanin Eldesi.....	14
Şekil 2.16 : MPc-t- tb 'nin sentezi ; ayıracılar ve koşullar.....	15
Şekil 2.17 : Tetra Sübstitüe Pc'Lerin Dört Yapısal İzomeri.....	16
Şekil 2.18 : Tetra Sübstitüe Pc Sentezi; Başlangıç Maddeleri ve Şartlar.	16
Şekil 2.19 : Tetra Sübstitüe MPc Sentezi İçin Ftalik Anhidrit Yolu.....	15
Şekil 2.20 : 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Sübstitüe Ftalosiyanin Sentezi...	17
Şekil 2.21 : 15-crown-5-Sübstitüe Pc (MPc-op-CE)' nin Sentezi ve Yapısı.....	18
Şekil 2.22 : $H_2Pc-op-CN$ ve Türevlerinin Sentezi.....	18
Şekil 2.23 : Non-periferik okta-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi ($H_2Pc-onp-C_n$).....	19
Şekil 2.24 : Non-periferik Okta-sübstitüe Ftalosiyaninlerin ve Naftaloftalosiyaninlerin Sentezi ($H_2Pc-onp-C_n$).....	19
Şekil 2.25 : Soğuk Konsantre Sülfürik Asitle Safılaştırma Yapılamayan Bazı Ftalosiyanin Örnekleri.....	21
Şekil 2.26 : Ftalosiyanin Reaksiyon Mekanizmasında İntermediat Oluşumu.....	22

Şekil 2.27 :	1,3-Diiminoizindolin Üzerinden Ftalosiyanin Eldesinde Reaksiyon Ortamında Oluşan Dimerik ve Trimerik Ara Ürünlerin Teorik Gösterimi.....	23
Şekil 2.27 :	1,3-Diiminoizindolinin Nikel Kompleksi Yaparak Oluşturduğu Bazı Kararlı Intermediatlar	23
Şekil 2.28 :	Dimerik İzindolin Türevi Lityum Tuzu.....	24
Şekil 2.29 :	Ftalosiyanin Oluşum Mekanizması.....	24
Şekil 2.30 :	Yüksek Sıcaklıklarda Tek İzomer Olarak Oluşan 2, 9, 17, 24-tetra-t-butylftalosiyaninato-Zn(II)'nin Önerilen Reaksiyon Mekanizması.....	25
Şekil 2.31 :	Cl Pigment Blue 15.....	26
Şekil 2.32 :	Azo Ftalosiyanin.....	26
Şekil 2.33 :	Cl Pigment Green 7.....	26
Şekil 2.34 :	Cl Pigment Green 36.....	26
Şekil 2.35 :	Cl Pigment Blue 199.....	27
Şekil 2.36 :	Cl Pigment Blue 71.....	27
Şekil 2.37 :	Bakır Ftalosiyanin ve Diğer Metal Ftalosiyaninlerin Absorpsiyon Spektrumu.....	27
Şekil 2.38 :	Zümrüt Yeşili Nikel Ftalosiyanin.....	28
Şekil 2.39 :	Titaniloksi Ftalosiyanin.....	28
Şekil 2.40 :	Bakır Ftalosiyaninin Moleküler Modeli.....	28
Şekil 2.41 :	Titaniloksi Ftalosiyaninin Moleküler Modeli.....	29
Şekil 2.42 :	Amino Ftalosiyanin ile Akrilik veya Metakrilik Reaksiyonu	29
Şekil 2.43 :	Yüzey Modifikasyonu Reaksiyonu.....	30
Şekil 2.44 :	Yüksek Çözünürlüğü Olan İnfrared Emic.....	30
Şekil 2.45 :	Yeşil Pigment Ftalosiyanin ve İnfrared Emicilerin Absorpsiyon Spektrumları.....	31
Şekil 2.46 :	CuPc-Cl ₁₆ 'nın Moleküler Modeli.....	32
Şekil 2.47 :	Cu-Pc-(SPh) ₁₆ 'nın Moleküler Modeli	32
Şekil 2.48 :	Camlarda kullanılan İnfrared Emiciler.....	32
Şekil 2.49 :	Camlarda kullanılan İnfrared Emiciler.....	32
Şekil 2.50 :	Paladyum Ftalosiyanin.....	32
Şekil 2.51 :	Manganez Ftalosiyanin Tetra-Sulfonik Asidi.....	33
Şekil 2.52 :	SOG' ların Işığın Bulunduğu Ortamda Reaktif Singlet Oksijene Dönüşümü.....	34
Şekil 2.53 :	Mavi alüminyum Pc boyası, Tinolux BBS.....	34
Şekil 2.54 :	Çinko Ftalosiyanin	34
Şekil 2.55 :	hexa-deka-floro Bakır Ftalosiyanin	35
Şekil 4.1 :	4-Nitro-ftalimid'in sentezi.....	38
Şekil 4.2 :	4-Nitro-ftalamid'in Sentezi.....	39
Şekil 4.3 :	4-Nitro-ftalonitril'in sentezi.....	39
Şekil 4.4 :	4-(4-piridiloksi)-ftalonitril Eldesi.....	40
Şekil 4.5 :	Tetra(4-piridiloksi)ftalosiyaninato çinko(II) sentezi.....	41
Şekil 4.6 :	4-(4-piridilmetiloksi)-ftalonitril.....	42
Şekil 4.7 :	Tetra(4-piridilmetiloksi)-ftalosiyanin sentezi.....	43
Şekil 4.8 :	Tetra(4-piridilmetiloksi) ftalosiyaninato kobalt (II) Sentezi	44

Şekil 4.9 :	Tetra(4-piridilmetiloksi) ftalosiyanimato çinko(II) Sentezi...	45
Şekil 4.10 :	Tetrakasyonik Ftalosiyanim.....	46
Şekil 5.1 :	4-(4-piridiloksi)-ftalonitril.....	47
Şekil 5.2 :	Tetra(4-piridiloksi)ftalosiyanimato çinko(II).....	48
Şekil 5.3 :	4-(4-piridilmetioksi)-ftalonitril.....	50
Şekil 5.4 :	Tetra(4-piridilmetiloksi)-ftalosiyanim.....	51
Şekil 5.5 :	Tetra(4-piridilmetiloksi) ftalosiyanimato kobalt (II).....	52
Şekil 5.6 :	Tetra(4-piridilmetiloksi) ftalosiyanimato çinko(II).....	53
Şekil 5.7 :	Tetrakasyonik Ftalosiyanim.....	54
Şekil A.1 :	4-(4-piridiloksi)-ftalonitril Bileşiğine ait IR Spektrumu.....	62
Şekil A.2 :	4-(4-piridiloksi)-ftalonitril Bileşiğine ait 1H-NMR Spektrumu	63
Şekil A.3 :	2A Türevine ait IR Spektrumu	64
Şekil A.4 :	2A Türevine ait UV Spektrumu	65
Şekil A.5 :	4-(4-piridilmetioksi)-ftalonitril Bileşiğine ait IR Spektrumu	66
Şekil A.6 :	4-(4-piridilmetioksi)-ftalonitril Bileşiğine ait 1H-NMR Spektrumu.....	67
Şekil A.7 :	2B Türevine ait IR Spektrumu.....	68
Şekil A.8 :	2B Türevine ait UV Spektrumu.....	69
Şekil A.9 :	3B Türevine ait IR Spektrumu.....	70
Şekil A.10 :	3B Türevine ait UV Spektrumu.....	71
Şekil A.11 :	4B Türevine ait IR Spektrumu.....	72
Şekil A.12 :	4B Türevine ait UV Spektrumu.....	73
Şekil A.13 :	5B Türevine ait IR Spektrumu.....	74
Şekil A.14 :	5B Türevine ait UV Spektrumu.....	75

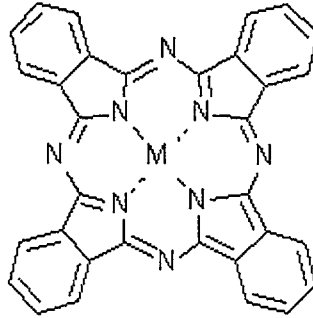
TETRAPİTİDİL FTALOSİYANİNLERİN DONÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Ftalosiyanimler ve metal kompleksleri tetraazaporfirinlerin en iyi bilinen türevleridir. Ftalosiyanimler oldukça kararlı ve çok yönlü aromatik makrosiklik bileşiklerdir, 70'den fazla metalik ve non-metalik iyonu halka boşluğuna kakul edebilecek kabiliyettedir.

Porfirin, korrin ve ftalosiyanim kompleksleri doğal olarak bulunan stokrom ve klorofille ilgili oldukları ve pigment ve boya olarak potansiyel kullanıma sahip olduklarından dolayı incelenmiştir.

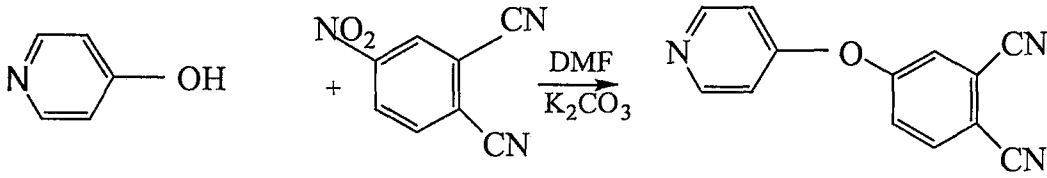
Ftalosiyanimler farklı bilimsel ve teknolojik alanlarda onlara büyük ilgi gösterilmelerine neden olan birkaç eşsiz özellik gösterirler. Ftalosiyanimler (Pc) ve metalli Ftalosiyanimler (MPc) (Şekil 1) renk ve boyar madde özellikleri ile ilgili olarak, uzun bir zaman diliminden günümüze detaylı bir şekilde incelenmektedirler. Bu makrosikliklerin bazı teknolojik uygulamaları yoğun olarak araştırılmaktadır, örneğin, elektrokromotografi, fotovoltaiik ve solar hücreler, yarı iletken aletler, damıtma aygıtları, moleküler elektronikler, Langmuir-Blodgett filmler, elektrokromik ekranlar, düşük boyutsal kondaktörler ve sentetik metaller, gaz sensörler, likit kristaller, nonlineer optikler, optik diskler, fotodinamik kanser terapisinde ve elektrokatalitik ajanlar olarak sıralanabilir.



Şekil 1: . Metalliftalosiyanim

Bu çalışmada ilk olarak 4-nitro ftalonitril ve piridin türevlerinden yola çıkarak, periferik konumunda piridin türevlerini taşıyan yeni ftalodinitril türevleri sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu maddenin metal tuzları varlığında siklotetramerizasyonu ile metalli ftalosiyanınların eldesi planmıştır. İleri aşamalarda ise suda çözünür ftalosiyanınların sentezi planlanmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında, 4- hidroksi piridin grubuna sahip 1,2-disiyano türevi [1], 4-hidroksi piridin ve 4-nitroftalonitril'in kuru DMF içersinde, susuz K_2CO_3 varlığında $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de nükleofilik süstitüsyonu sonucunda elde edilmiştir. (Şekil 2)



Şekil 2: 4-(4-piridiloksi)-ftalonitril Eldesi

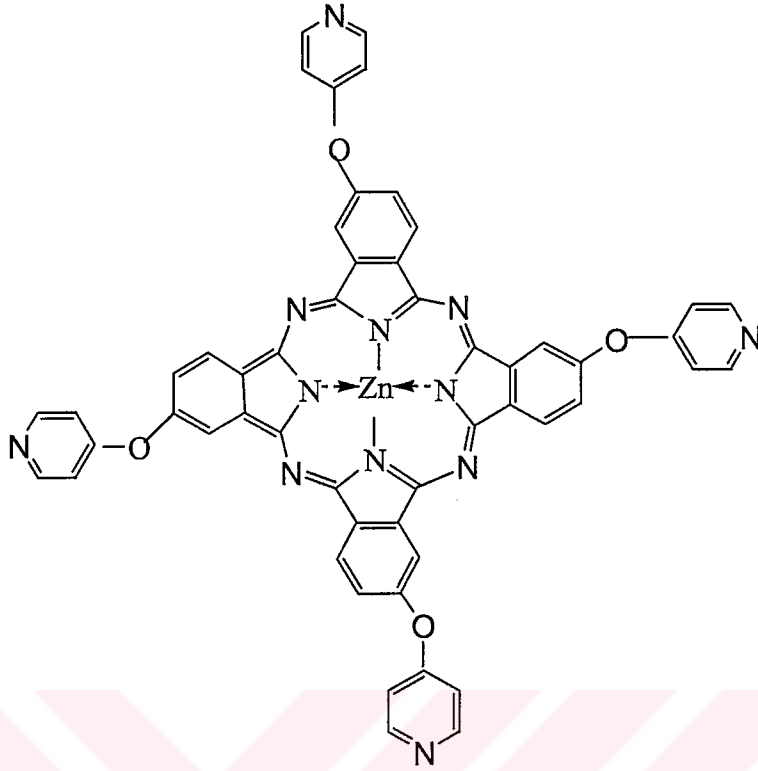
[1] bileşiğinin IR spektrumunda Ar-H, $C\equiv N$, aromatik $C=C$ ve aromatik C-O-C titreşim pikleri, 3106 , 2238 , 1600 , 1497 , 1217 , 1114 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Ayrıca piridin halkasına ait $C=N$ piki 1651 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

[1] bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu beklenen yapı için karakteristik kimyasal kaymaları $8.06 - 8.40\text{ ppm}$ 'de vermiştir.

Daha sonra bu liganttan çinko ftalosiyanın türevi [2] sentezlenmiştir. ZnPc türevi [2], 4-(4-piridiloksi)-ftalonitril [1] bileşiğinin n-hekzanol içersinde 160°C 'de DBU varlığında kondenzasyon reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir (Şekil 3). [2] bileşiği etanol, THF, aseton, kloroform, etilasetat, diklormetan, dietileter ve karbontetraklorür ile süzüntünün rengi saydam bir renge dönünceye kadar defalarca geri soğutucu altında kaynatılıp süzülerek saflaştırılmıştır.

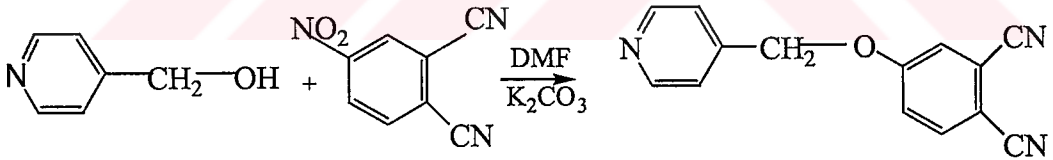
[2] bileşiğine ait IR spektrumlarında Ar-H, Aromatik $C=C$ ve C-O-C titreşim pikleri, 3012 , 1600 , 1497 , 1217 , 1114 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. UV spektrumu metalli ve metallsiz ftalosiyanınları birbirinden ayırmakta kullanılabilir. UV spektrumunda Q bandı 683 nm 'de gözlenirken, B bandı 357 nm 'de gözlenmiştir.

Siyano türevinden ftalosiyanın oluşumunu belirleyen özellik IR spektrumunda keskin $C\equiv N$ titreşim bandının kaybolmasıdır.



Şekil 3: ZnPc Türevi

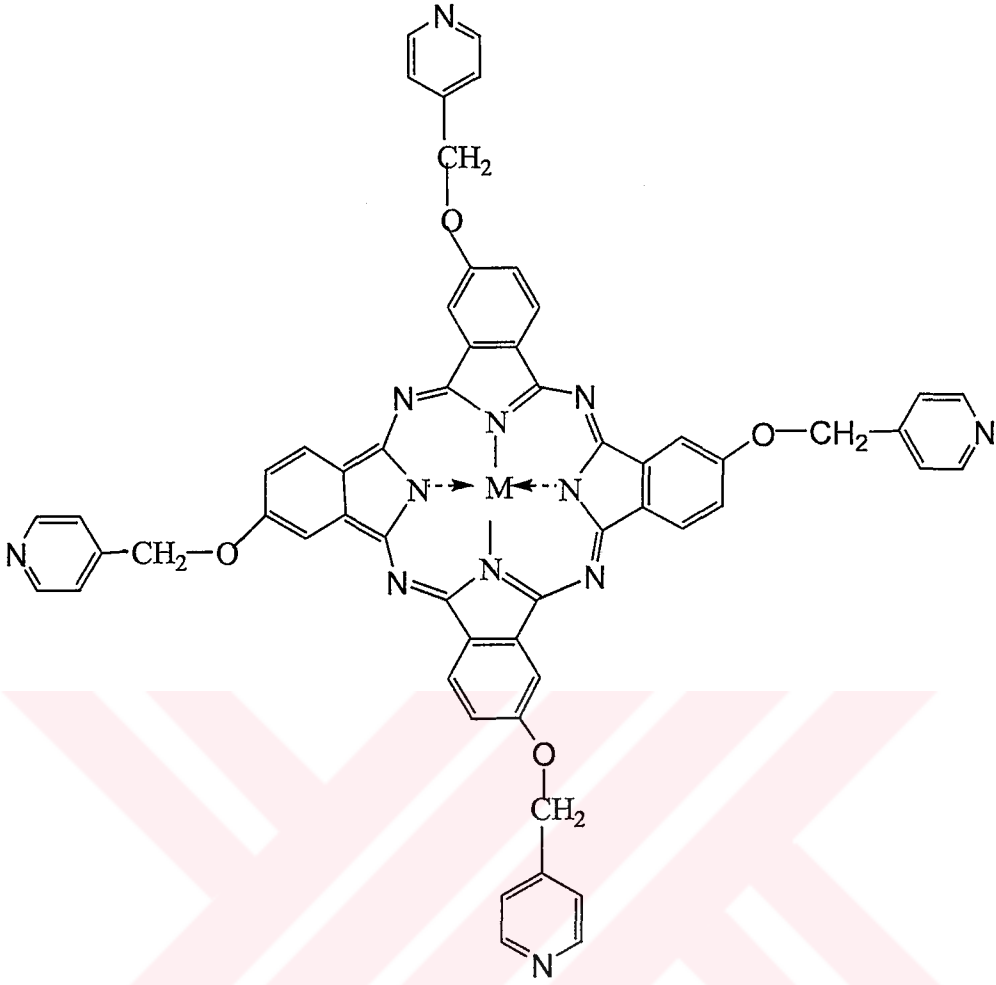
Çözünürlüğü arttırmak için sentezlenen 4-(4-piridilmetiloksi)-ftalonitril [3], 4-metilhidroksi piridin ve 4-nitroftalonitril'in kuru DMF içersinde, susuz K_2CO_3 varlığında $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de nükleofilik sübtitüsyonu sonucunda elde edilmiştir. (Şekil 4)



Şekil 4: 4-(4-piridilmetiloksi)-ftalonitril

Daha sonra bu liganttan önce metalsiz ftalosiyanın türevi [4] sentezlenmiştir. H_2Pc türevi (Şekil 5) [4], 4-(4-piridilmetiloksi)-ftalonitril [3] bileşiğinin n-hekzanol içersinde azot atmosferi altında 160°C 'de DBU varlığında kondenzasyon reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. [4] bileşiği etanol, diklormetan, etilasetat ve karbontetraklorür ile süzüntünün rengi saydam bir renge dönünceye kadar defalarca geri soğutucu altında kaynatılarak saflaştırılmıştır.

[4] bileşiğine ait IR spektrumlarında Ar-H, aromatik C=C ve C-O-C titreşim pikleri, 3110 , 1625 , 1497 , 1268 , 1114 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Ayrıca metalsiz ftalosiyaniylere ait N-H piki 3285 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. UV spektrumunda Q bandı $673\text{-}705\text{ nm}$ 'de iki pik halinde gözlenirken, B bandı 324 nm 'de gözlenmiştir.



Şekil 5: Metalli ve Metalsız Ftalosiyanın. M=2H[4], Co[5], Zn[6]

Kobalt ftalosiyanın türevi (Şekil 5) [5] 4-(4-piridilmetiloksi)-ftalonitril [3] bileşiğinin n-hekzanol içersinde 160°C'de piridin varlığında azot atmosferi altında elde edilmiştir. [5] bileşiği etanol, diklormetan ve etilasetat ile süzüntünün rengi saydam bir renge dönünceye kadar defalarca geri soğutucu altında kaynatılıp süzülerek saflaştırılmıştır.

[5] bileşiğine ait IR spektrumlarında Ar-H, aromatik C=C ve C-O-C titreşim pikleri, 3042, 1548, 1497, 1242, 1114 cm⁻¹'de gözlenmiştir. UV spektrumunda Q bandı 668 nm 'de, B bandı 337 nm'de gözlenmiştir.

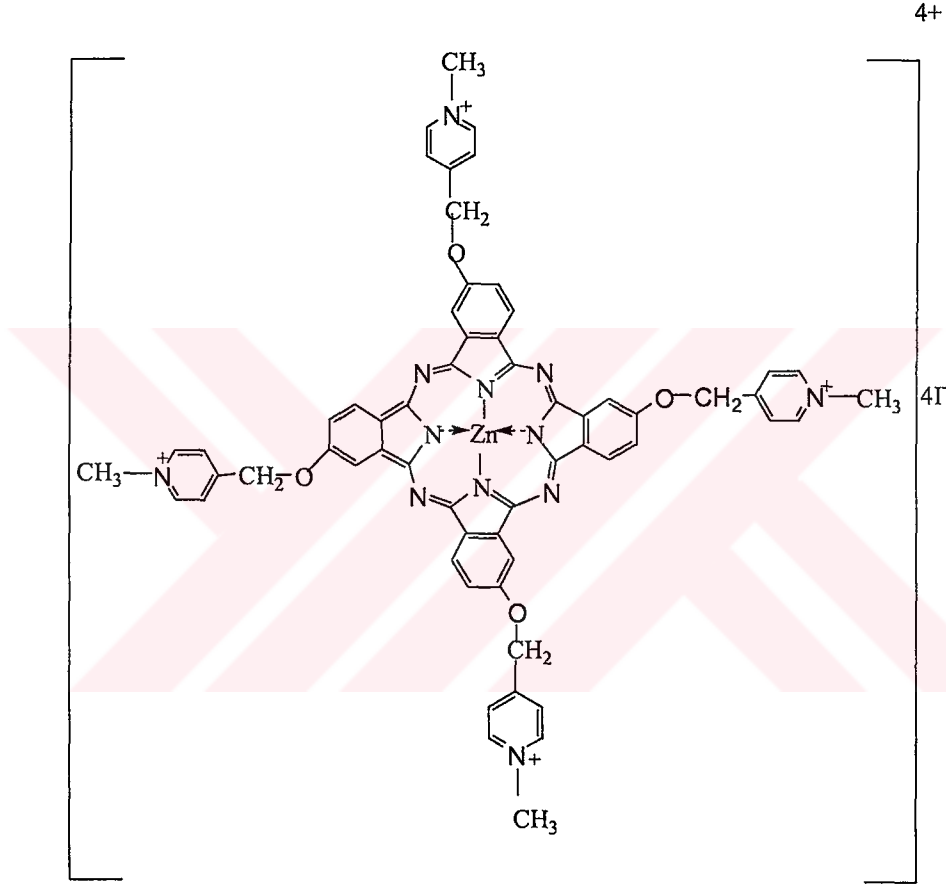
Çinko ftalosiyanın türevi (Şekil 5) [6] 4-(4-piridilmetiloksi)-ftalonitril [3] bileşiğinin n-hekzanol içersinde 160°C'de DBU varlığında azot atmosferi altında elde edilmiştir. [6] bileşiği etanol, hekzan ve karbontetraklorür ile süzüntünün rengi saydam bir renge dönünceye kadar defalarca geri soğutucu altında kaynatılıp süzülerek saflaştırılmıştır.

[6] bileşiğine ait IR spektrumlarında Ar-H, aromatik C=C ve C-O-C titreşim pikleri, 3057, 1574, 1497, 1242, 1114 cm⁻¹'de gözlenmiştir. UV spektrumunda Q

bandı 682 nm 'de, B bandı 357 nm'de gözlenmiştir.

Bu tez çalışmasının bir diğer amacı olan değişik alanlarda kullanılmak üzere çözünür ftalosiyanın elde etmek için piridin grupları kuarternize edilmiş ve suda çözünür tetrakatyonik ftalosiyaninlere ulaşılmıştır. Bu amaçla çinko ftalosiyanın [6] ve metil iyodür, DMSO varlığında karanlıkta kapalı bir tüpte 48 saat karıştırılır ve reaksiyon metanole dökülerek çöktürülmüştür. Madde eter, etanol, aseton ve kloroform ile yıkanarak saflaştırılmıştır.

Tetrakatyonik ftalosiyanın bileşiğine (Şekil 6) [7] ait UV- görünür bölge spektrumunda B ve Q bandları 387 nm'de ve 635 nm' de gözlenmektedir.



Şekil 6: Tetrakatyonik Ftalosiyanın

EXAMINE OF DONOR PROPERTIES OF TETRAPYRIDILE PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Phthalocyanines and their metal complexes are the best known derivatives of tetraazaporphyrins. Phthalocyanines are highly stable and versatile aromatic macrocyclic compounds, capable of including more than 70 metallic and non-metallic ions in the ring cavity.

Complexes of porphyrins, corrins and phthalocyanines have been investigated because of their relation to important naturally occurring species containing macrocycles such as heme, cytochromes, or chlorophyll, or because of their potential as dyestuffs or pigments.

Phthalocyanines exhibit a number of unique properties that make them of great interest in different scientific and technological areas. Phthalocyanines (Pc) and metallophthalocyanines (MPc) (Figure 1) have been investigated in detail for many years especially with regard to their properties as dyestuffs, paints and colors. Some technological applications of these macrocycles have been intensively investigated, such as electrophotography, photovoltaic and solar cells, semiconductor devices, molecular electronics, Langmuir-Blodgett films, electrochromic display devices, low-dimensional conductors and synthetic metals, gas sensors, liquid crystals, nonlinear optics, optical disks, photosensitizers in photodynamic cancer therapy, and electrocatalytic agents.

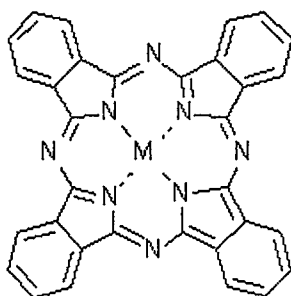


Figure 1: Metallophthalocyanine

On this study, aim is to synthesis new phthalodinitrile derivatives carrying pyridine derivatives at the position of peripheral, by firstly set out derivatives of pyridine and 4-nitrophthalonitrile. Metallo phthalocyanines synthesis is planned by cyclotetramerization of this compound presence of metal salts.

On the first part of the study, 1,2-dicyano derivative[1] has got 4-hydroxypyridine group was obtained by the nucleophilic substitution of 4- hydroxypyridine and 4-nitrophthalonitrile in the dry DMF and in the presence of anhydrous K_2CO_3 at $30^\circ C$ (Figure 2).

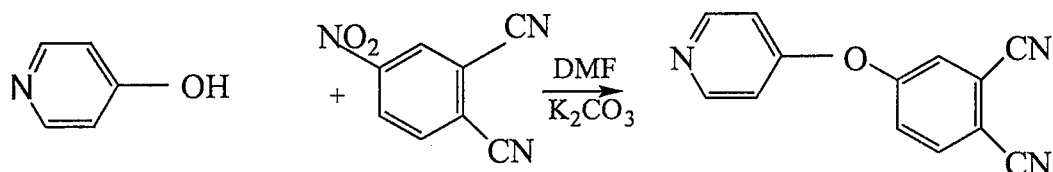


Figure 2: 4-(4-pyridyloxy)phthalonitrile

In the IR spectra compound [1], stretching vibrations of Ar-H, $C\equiv N$, aromatic $C=C$ and aromatic C-O-C appear at 3080, 2240, 1570, 1470, 1270, 1120 cm^{-1} . Furthermore the pick of $C=N$ ring is observed at 1651 cm^{-1} .

1H -NMR spectrum of [1] compounds' chemical shifts are appeared around 8.06-8.40 ppm for expecting structure.

Afterwards zinc phthalocyanine derivative [2] is synthesized from this ligand. ZnPc derivative [2], Derivative of ZnPc [2] was obtained by condensation reaction of 4-(4-pyridyloxy)-phthalonitrile [1] in n-hexanol at $160^\circ C$ in the presence of DBU (Figure 3). [2] compound is purified by boiling with ethanol, THF, acetone, chloroform, ethylacetate, dichloromethane, diethylether and carbontetrachloride again and again until the color of filtrate turns to transparent.

In the IR spectra of compound [2], stretching vibrations of Ar-H, aromatic $C=C$ and aromatic C-O-C is observed at 3012, 1600, 1497, 1217, 1114 cm^{-1} . UV spectrum can be used for differentiate metallo and free metal phthalocyanines from each other. In UV spectrum, Q band was observed at 683 nm, B band is observed at 357 nm.

The feature of formation of phthalocyanine from cyano derivative is disappearing of sharp $C\equiv N$ vibration band at IR spectrum.

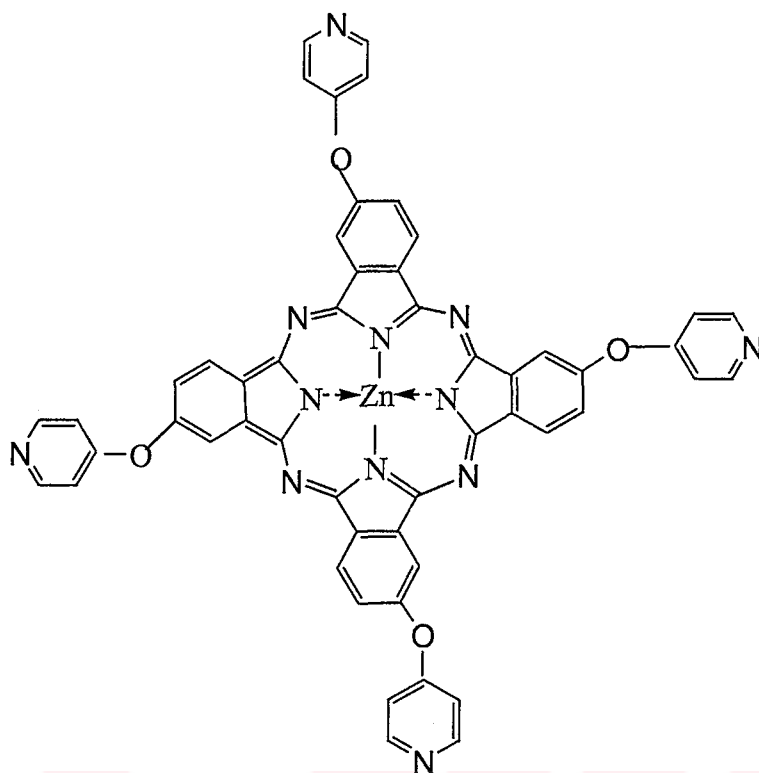


Figure 3: ZnPc Derivative

4-(4-pyridylmethoxy)-phthalonitrile [3], which is synthesized for increase the solubility, was obtained by the nucleophilic substitution of 4-methylhydroxy pyridine and 4-nitrophthalonitrile in the dry DMF and in the presence of anhydrous K_2CO_3 at 30 °C (Figure 2).

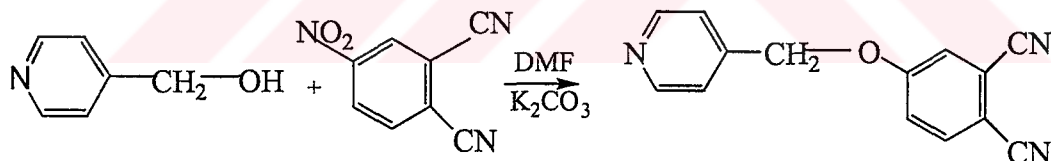


Figure 4: 4-(4-pyridylmethoxy)-phthalonitrile

Subsequently metal free phthalocyanine derivative[4] is synthesized from this ligand. H_2Pc derivative (Figure 5) [4] was obtained by condensation reaction of 4-(4-pyridylmethoxy)-phthalonitrile [3] in n-hexanol at 160 °C in the presence of DBU in nitrogen atmosphere. [4] compound is purified by boiling with ethylacetate, diclormethan and carbontetrachloride again and again until the color of filtrate turns to transparent.

In the IR spectra of compound [4], stretching vibrations of Ar-H, aromatic C=C and aromatic C-O-C is observed at 3110, 1625, 1497, 1268, 1114 cm^{-1} . Furthermore the pick of N-H belonging to free metal phthalocyanine is observed at 3285 cm^{-1} . In UV spectrum, Q band was observed at 673-705 nm as two pick, B band is observed at 324 nm.

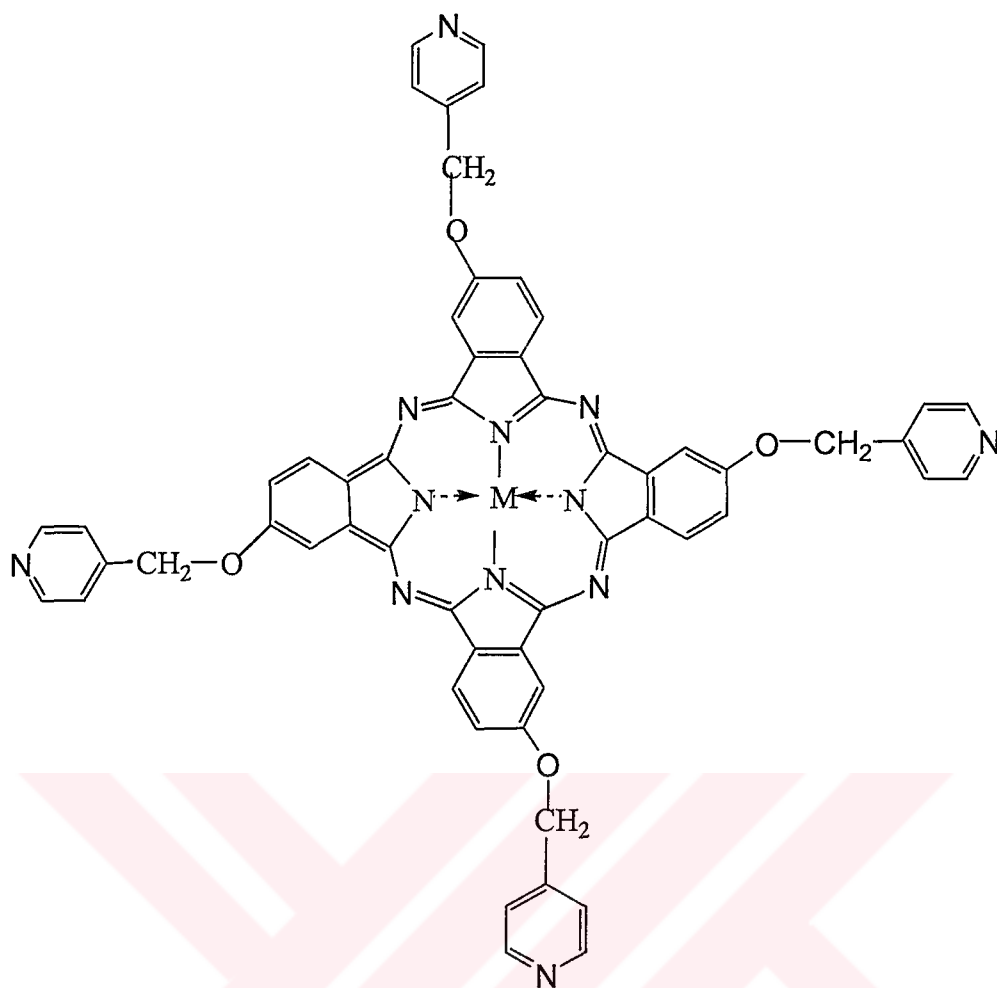


Figure 5: Metallo and Metal-free Phthalocyanine. M=2H[4], Co[5], Zn[6]

Cobalt derivative phthalocyanine (Figure 5) [5] was obtained by condensation reaction of 4-(4-pyridylmethoxy)-phthalonitrile [3] in n-hexanol at 160 °C in the presence of pyridine in nitrogen atmosphere. [5] compound is purified by boiling with ethanol, dichloromethane and ethylacetate again and again until the color of filtrate turns to transparent.

In the IR spectra of compound [5], stretching vibrations of Ar-H, aromatic C=C and aromatic C-O-C is observed at 3042, 1548, 1497, 1242, 1114 cm^{-1} . In UV spectrum, Q band was observed at 668 nm, B band is observed at 337 nm.

Zinc derivative phthalocyanine (Figure 5) [6] was obtained by condensation reaction of 4-(4-pyridylmethoxy)-phthalonitrile [3] in n-hexanol at 160 °C in the presence of DBU in nitrogen atmosphere. [6] compound is purified by boiling with ethanol, hexan and carbontetrachloride again and again until the color of filtrate turns to transparent.

In the IR spectra of compound [6], stretching vibrations of Ar-H, aromatic C=C and C-O-C is observed at 3057, 1574, 1497, 1242, 1114 cm^{-1} . In UV spectrum, Q band was observed at 682 nm, B band is observed at 357 nm.

In order to realize another important aim of this study, pyridine groups on the periphery of phthalocyanines have been quaternized to tetracationic derivatives. Because of this aim zinc phthalocyanine and metal iyodür was shaken during 48 hours in closed tube and dark medium with DMSO, reaction was settled by pouring into methanol. The matter was purified by washing with hot eter, etanol, aseton and chloroform.

The IR spectra of compound tetracationic phthalocyanine (Figure 6) [7], stretching vibration picks of Ar-H, aromatic C=C and aromatic C-O-C is observed at 3438, 1548, 1497, 1268, 1114 cm^{-1} . The UV visible area spectrum of [7] compound, Q band was observed at 635 nm, B band is observed at 387 nm.

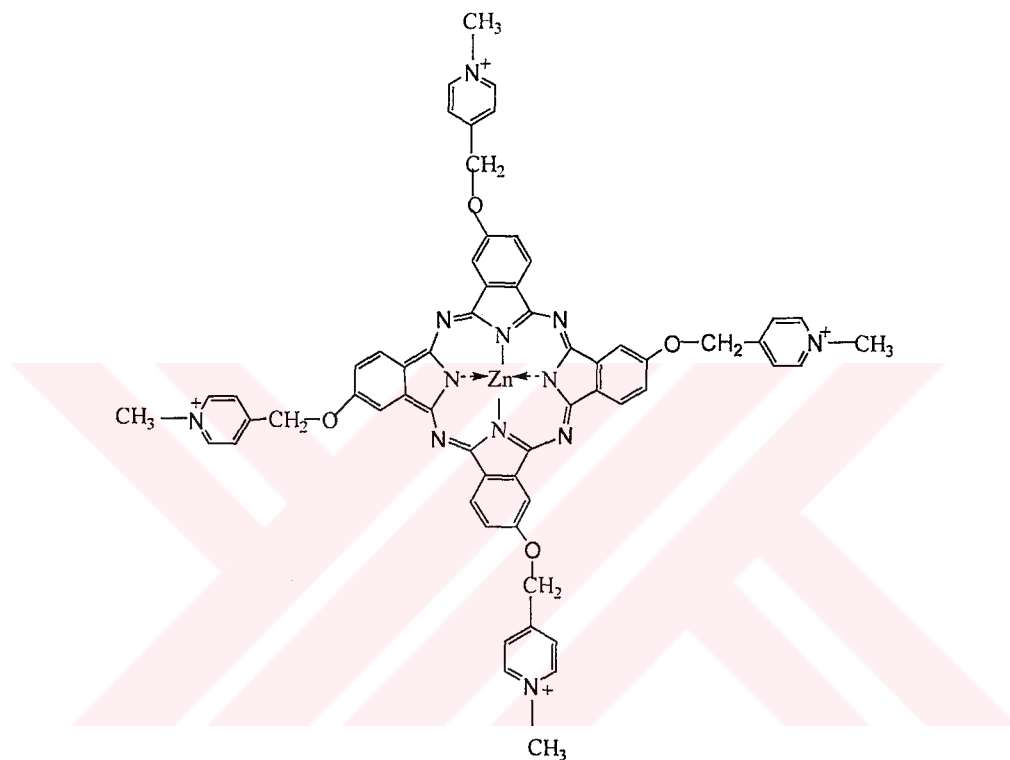


Figure 6: Tetracationic Phthalocyanine

GİRİŞ

Ftalosiyaninler dört isoindol ünitesinden oluşan 18 π -elektron sistemine sahip aromatik planar makrosiklik bileşiklerdir ve porfirazinlerle izoelektroniktirler Birçok eşsiz özellikleri bu elektronik delokalizasyondan ortaya çıkar ve bu özellik bu bileşiklerin teknolojinin değişik alanlarda kullanımını sağlar[1].

Ftalosiyaninler ilk kez 1907' de Londra'da ftalimid ve asetik anhidritten, yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretildiği bir sırada çözünür olmayan mavi bir madde olarak ilk kez Braun ve Tcherniac tarafından gözlemlenir.

1928' de Scottish Dyes şirketinin tesislerinde, ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretildiği bir sırada reaktörün cam astarında bulunan çatlaktan sızan ftalimidin, reaktörün demir gövdesiyle girdiği tepkime sonucu oluşan mavi-yeşil renkli bir maddenin ortaya çıktığı görülür. Bu madde daha sonra "ftalosiyanin" olarak adlandırılır.

Ftalosiyaninler ve metal kompleksleri tetraazaporfirinlerin en iyi bilinen türevleridir. Ftalosiyaninler oldukça kararlı ve çok yönlü aromatik makrosiklik bileşiklerdir, 70'den fazla metalik ve non-metalik iyonu halka boşluğuna kabul edebilecek kabiliyettedir.

Ftalosiyaninler 1934 yılından itibaren ticari amaçla kullanılmaya başlanmıştır. Mavi ve yeşil renkli boyalar olarak bilinen bu bileşiklerin ticari alandaki kullanımları gittikçe artmaktadır [2]. Özellikle tekstil alanında ve dolmakalem mürekeplerinde kullanımı oldukça yaygındır.

Ftalosiyaninler farklı bilimsel ve teknolojik alanlarda onlara büyük ilgi gösterilmelerine neden olan birkaç eşsiz özellik gösterirler. Bu makrosikliklerin bazı teknolojik uygulamaları yoğun olarak araştırılmaktadır, örneğin, elektrokromotografi, fotovoltaiik ve solar hücreler, yarı iletken aletler, damıtma aygıtları, moleküler elektronikler, Langmuir-Blodgett filmler, elektrokromik

ekranlar, düşük boyutsal kondaktörler ve sentetik metaller, gaz sensörler, likit kristaller, nonlineer optikler, optik diskler, fotodinamik kanser terapisinde ve elektrokatalitik ajanlar olarak sıralanabilir[3].

Metalli ve metalsiz ftalosiyanınların bilinen organik çözücülerde ve suda düşük çözünürlüğe sahip olmaları büyük bir dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Bundan dolayı yapılan çalışmaların amacı çözünür ftalosiyanınların elde edilmesidir[4]. Çözünürlük periferik konumlarındaki alkil, alkoksi gibi hacimli veya uzun zincirli gruplarla yükseltilebilir[5]. Bundan dolayı tetra ve oktasüstitüe ftalosiyanınlar üzerine çok geniş olarak çalışılmıştır. Özellikle tetrasüstitüe ftalosiyanınlar oktasüstitüe ftalosiyanınlara göre daha yüksek çözünürlük gösterirler[6].



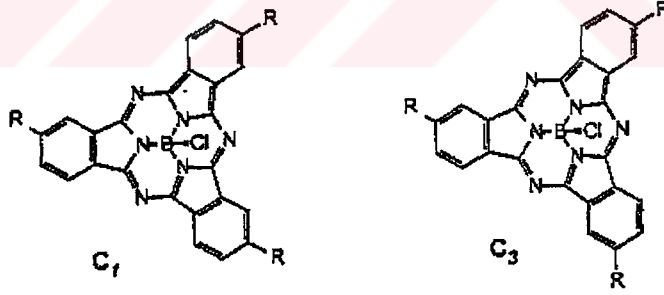
2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyanin Çeşitleri

2.1.1 Subftalosiyaninler

Subftalosiyaninler ftalosiyaninlerin en düşük homologlarıdır ve üç diiminoizindolinin azot atomları ile bor atomuna bağlanan düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrohalkalardır[7].

Subfotalosiyaninler asimetrik ftalosiyaninlerin hazırlanması için önemli bir başlangıç maddesidir. Bundan başka, 14π -elektron aromatik bileşiklerin tekil kase yapıları, bazı örnek gerçek asimetrik ftalosiyaninlerin sınıflandırmasını olanak verir. Subftalosiyaninler, C_{2v} simetri potansiyeli olmayan C_1 ve C_3 simetrik iki yapısal izomer (şekil 2.1) karışımdan oluşan ftalonitril ile hazırlanır[8].



Şekil 2.1: C_1 ve C_3 Simetrik İki Yapısal İzomer

Halkanın periferik konumunda bu komplekslerin çözünürlüğünü arttırmak ve fiziksel özelliklerini ayarlamak için farklı süstitüentler ortaya çıkartılmıştır[9].

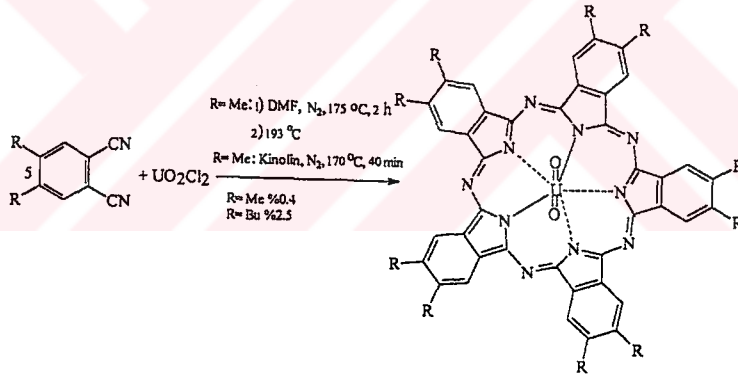
1995' de Hanack ve çalışma arkadaşları tri-tert-bütil-süstitüe edilmiş subPc' nin yapısal izomerlerini ayırdılar ve 3:1 oranında C_1/C_3 formunda olduklarını reaksiyonun bir istatistiksel sonuç için umulduğu gibi doğruladılar.

Yayınlanmış sonuçların temelinde, prosesin seçiciliğini içeren uygun sonuçlar

çıkarmak şu an için çok erkendir. Bu hızla ortaya çıkan alan ilginç sonuçlar ve subftalosiyaninlerin formasyonunun mekanizmalarının anlayışını yakında ortaya çıkarması umulmaktadır[8].

2.1.2 Süperftalosiyaninler

Susuz uranyum klorürün o-disiyanobenzen ile olan reaksiyonu siklik yapıda dört alt birimli normal ftalosiyanin kompleksi oluşumuyla sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis (2-iminoizoidol) kompleksi yani süperftalosiyanin (SPc) elde edilir. Süperftalosiyaninler 22 π -elektrona ($4n+2$) sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu tarz ftalosiyaninler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride ftalosiyanin çekirdeğindeki azot atomlarıyla koordine olmasıyla oluşur. Süperftalosiyaninler, kuru DMF'li veya kuru kinolinli ortamda substitue ftalonitril ile susuz UO_2Cl_2 'in siklopentamerizasyonu ile sentezlenebilir. Bu reaksiyonlarda verim çok düşüktür (Şekil 2.6). Genellikle izomerlerin karışımı halinde elde edilirler.



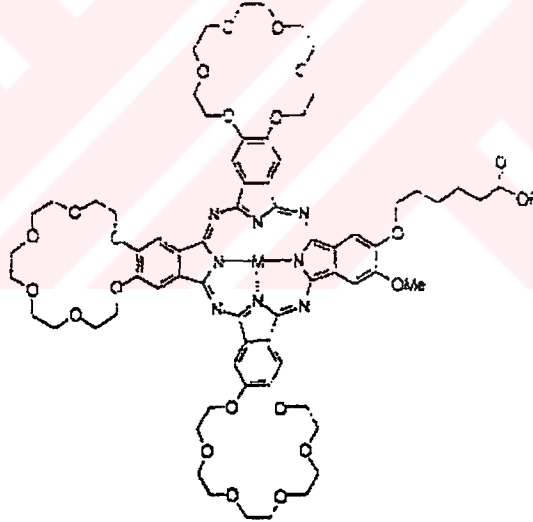
Şekil 2.2: Sübstitüe Süperftalosiyanin Sentezi

Süperftalosiyaninlerin asitlerle, metaloftalosiyaninlerin ve porfirin koordinasyon komplekslerinin kolayca demetalasyon (makrosiklik yapıdan metal iyonunun ayrılması) reaksiyonu verdiği şartlarda reaksiyona sokulması beklenmedik bir şekilde ftalosiyanin çekirdeğinin süperftalosiyaninden (beş tane iminoizoidol ihtiva eden makrosiklik yapı) dört tane iminoizoidol birimi ihtiva eden diğer ftalosiyanin türlerine büzülmesine neden olur. Uranyumdioksit süperftalosiyaninden uranyum iyonunun Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ya da Fe^{3+} ile yer değiştirme girişimleri benzer yapıda dört alt birimli metaloftalosiyanin türevlerinin elde edilmesine neden olur.

Ayrıca daha büyük iyon çapına sahip Sn^{2+} ve Pb^{2+} ile yapılan denemeler de aynı sonucu vermiştir. Süperftalosiyenin, dört alt birimli Pc türevlerine büzülme eğilimi bize uranyum iyonunun süperftalosiyenin kararlılığını sağlamada ne kadar önemli bir rol oynadığını gösterir. Süperftalosiyenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları diğer ftalosiyenin türlerine göre düzlemsellikten bir hayli uzaklaştığını gösterir.[10, 11, 12].

2.1.3 Asimetrik Ftalosiyaninler

Asimetrik ftalosiyaninler (Şekil 2.2) dikkat çekici özellikler taşıması bakımından kimyacıların ilgi odağı olmuştur. Asimetrik ftalosiyaninlerin sentezlenmesi için fazlaca çaba gereklidir. Asimetrik ftalosiyaninlerin hazırlanması için çeşitli sentetik yollar geliştirilmesine rağmen, genellikle güç saflaştırma yöntemleri gerektiren farklı ftalosiyanin karışımları gözlemlenmiştir, böylece arzu edilen ürünün izolasyonu engellenmiştir.



Şekil 2.3: Asimetrik Ftalosiyanin

Asimetrik ftalosiyaninleri elde etmek için farklı yöntemler geliştirilmiştir.

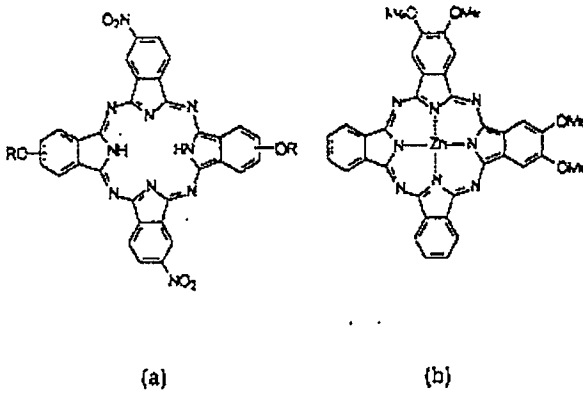
Üç A ve bir B izoindol ünitesinden oluşan bir ftalosiyaninin eldesi için en çok kullanılan yöntem “istatistiksel kondenzasyon” yöntemidir. Bu yöntemde stokiyometri önemli bir rol oynar ve genellikle reaktanlardan birinin aşırısı kullanılır. Tasarlanan asimetrik bileşik reaksiyon karışımından standart kromatografik tekniklerle ayrılmalıdır. Elektronik karakterler ve sübstitüentlerin pozisyonları elde

edilen ürünlerin oranını belirleyebilir[13].

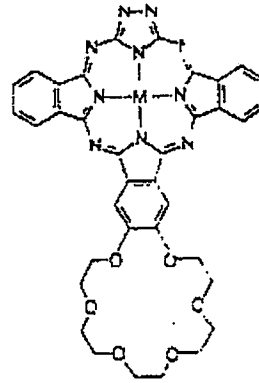
Asimetrik A_3B ftalosiyanınların sentezinde seçici bir yöntem olan bir 1,3-diiminoizoidolin veya ftalonitrilin çözünür olmayan polimerine bağlanmış halini içeren “polimer destek yöntemi” Leznoff ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir, bu polimelere bağlanmış olanlar çok aşırı değişik çözünür diiminoizoidolin ve simetrik ftalosiyanınin yer değiştirmesinin ardından A_3B -Pc nin polimerden çözünmesi ile reaksiyon göstermesini de sağlar [14].

Asimetrik A_3B ftalosiyanınların hazırlanması subftalosiyanınların süstitüe edilmiş diiminoizoidoller ile reaksiyonuyla halka büyümesi yoluyla başarılabilir. “subftalosiyanın metot” son yüzyılın başlarında Kobayashi tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemin diğer yöntemlere göre üç avantajı vardır: göreceli olarak iyi ürün, kolon kromatografisi ile kolay saflaştırma ve en önemlisi seçicilik olduğu için sadece bir ftalosiyanın reaksiyonda gözlemlenir. Bununla beraber, bu halka büyümesi reaksiyonu sınırlı sayıda subftalosiyanın üzerinde uygulanabilmiştir[9].

Bir 1,3-diiminoizoidol türevi ile 1,3,3 trikloroizoidolinin “çapraz kondenzasyon yöntemi” yüzyüze (ABAB) Pc elde etmek için etkili bir yöntemdir (Şekil 2.3(a))[15]. Leznoff ve çalışma arkadaşları tarafından tanımlanan yeni bir yaklaşımda AABB türü Pc (Şekil 2.3(b)) elde etmek için uygulanan “half-Pc ara metot”tur.



Şekil 2.4: (a) ABAB türü ftalosiyanın, (b) AABB türü ftalosiyanın



Şekil 2.5: Triazole ftalosiyanın

2.1.4 Three-quarter Ftalosiyaninler

Son zamanlarda rapor edilen three-quarter ftalosiyanin analoglarından en çarpıcı örnekleri Elvidge ve Bamfield tarafından tanımlanan triizoindol-benzen ve triizoindol-piridin makrosiklikleridir. Ftalosiyanin analoglarının önemli bir yeni ailesi olan bu tip ftalosiyaninler moleküler organik materyaller için ilginç özellikler gösterirler.

Triazole ftalosiyaninler (şekil 2.4) için iki sentetik metot geliştirilmiştir. Bunlardan ilki 1,3-diiminoisindolin ve 3,5-diamino-1,2,4-triazole' yi 3:1 molar oranında metal tuzu varlığında karşılayan non-regio selective istatistiksel kondenzasyonu içerir. Bir ikinci adım regio selective sentetik metot asimetrik triazole ftalosiyaninler için geliştirilmiştir. İlk basamakta üç bileşen hazırlanır, bu sırasıyla template olarak davranan bir metal tuzu içeren yeterince süstitüe olmuş 1,3-diiminoisindolin ile kondenze edilmiştir. [16].

2.1.5 Polimer Ftalosiyaninler

Polimer tarzındaki ftalosiyaninlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyanin türlerine kıyasla oldukça büyüktür ve polimer tarzındaki ftalosiyaninlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili yayınların sayısı diğer ftalosiyanin türlerine oranla oldukça azdır.

Polisiklopolimerizasyon reaksiyonunun olabilmesi için 1,2,4,5-tetrasiyanobenzen gibi bifonksiyonel tetrakarbonil monomerler; değişik türde -oksi, -arilendioksi ve -alkilendioksi grubu bağlı diftalonitril türevleriyle diğer nitril ve tetrakarboksilik asit türevleri, metal tuzları ya da metal varlığında kullanılır. Böylece polimer tarzında ftalosiyaninler elde edilir. Bu polimerler yaklaşık 500°C'ye kadar oldukça iyi termal kararlılık gösterirler. Bu tarz yarı iletken polimerlerin iletkenliği düşük molekül ağırlıklı ftalosiyaninlerinkinden 10^{-7} - 10^{-2} Scm⁻¹ daha yüksektir. Ayrıca ince polimer filmler gelişmiş elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal özellikler gösterirler.

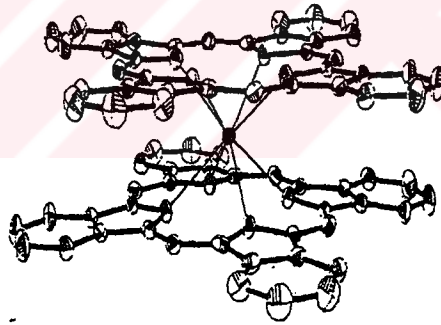
Polimerik ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünmezler. Ancak bazen konsantre sülfirik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarından ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden Soxhlet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileriyle muamele edilerek saflaştırılırlar. Tetrakarbonitrillerden polisiklopolimerizasyon reaksiyonu esnasında

yan ürün olarak poli-izoindolin ve politriazin oluşabilir. Oluşan bu yan ürünler kovalent bağlarla ftalosiyanın yapısına alt birimler olarak bağlanır ve bu yapıdan ayıramazlar. Polimerik ftalosiyanınlar, reaktantların stokiometrik oranlarda, uygun reaksiyon şartlarında reaksiyona sokulmasıyla elde edilir. Bu reaksiyon bir redoks reaksiyonudur [17].

2.1.6 Sandviç Ftalosiyanınlar (MPc₂)

Lantanit metal iyonları (Lutesyum, Lu ⁺³) aynı iyonu bağlı iki Pc halkalı kompleksler oluştururlar. Bu bileşiklere sandviç kompleksler denir (Şekil 2.5) ve kararlı nötral radikal halleri ve sıkıca bağlı iki Pc halkası arasında kuvvetli elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özellikler gösterirler.

Sandviç kompleksler, ftalonitriller ve uygun lantanit asetat tuzlarının erime reaksiyonu ile hazırlanabilirler. Saflaştırılmamış ürün karışımı, metal tuzları, MPc, H₂Pc ve bazı tri- ftalosiyanın kompleksler (M₂Pc₃) içerir. Kromatografik saflaştırma (süblimasyon işleminden sonra) ile istenilen sandviç kompleks, M₂Pc₃ ve H₂Pc safsızlıklarından kurtarılarak izole edilir.



Şekil 2.6: Lantanid Metal Sandviç Kompleksinin Yapısı

2.2 Ftalosiyanınların Elde Yöntemleri

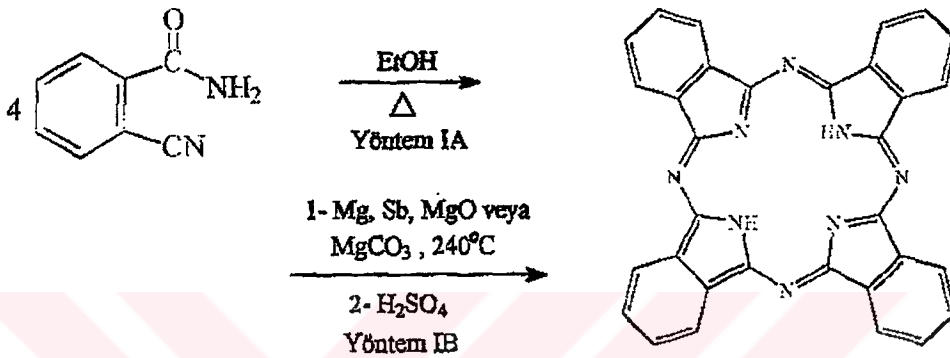
Ftalosiyanınların ve süstitüe ftalosiyanınların hazırlanmasında çeşitli yöntemler kullanılmaktadır ve bu yöntemler genellikle başlangıç maddeleri yönünden birbirinden farklılık gösterirler.

2.2.1 o-Siyano Benزامit Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi

Ftalosiyanınlar ilk kez Tcherniac ve çalışma arkadaşları tarafından o-siyano benزامid eldesi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir. o-siyano benزامidin alkol

içerisinde riflaksından ibaret olan bu yöntemin verimi oldukça düşüktür (Şekil 2.7 Yöntem IA)

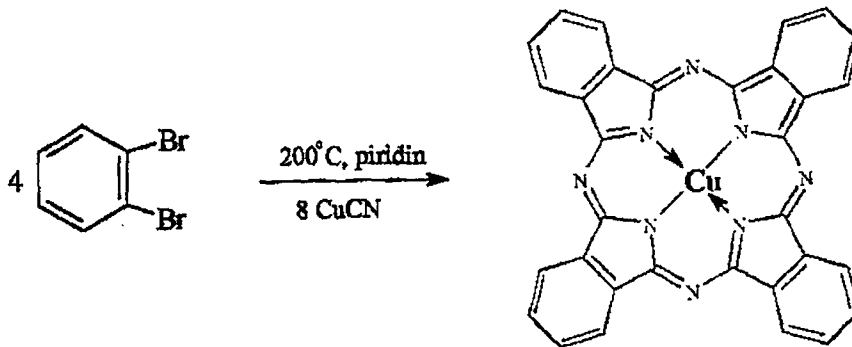
Linstead ve arkadaşları tarafından bu yöntem daha sonra geliştirilmiştir. Mg ve Sb metallerinin oksit veya karbonatlarını kullanarak önce metaloftalosiyanın elde edilmiş daha sonra soğuk, konsantre asit çözeltisi ile muamelesi sonucu metalsiz ftalosiyanın elde edilmiştir ve verimi %40 'ın üzerine çıkarılmıştır(Şekil 2.7 Yöntem IB)[18].



Şekil 2.7: o-Siyano Benzamit Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi

2.2.2 o-Dibromo Benzen Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi

1927'de Dresbach ve Van der Weid tarafından bulunan bu yöntemde o-dibromo benzen, bakır (I) siyanür ve piridin kullanılmış ve %23 verimle bakır ftalosiyanın elde edilmiştir(Şekil 2.8) [19].



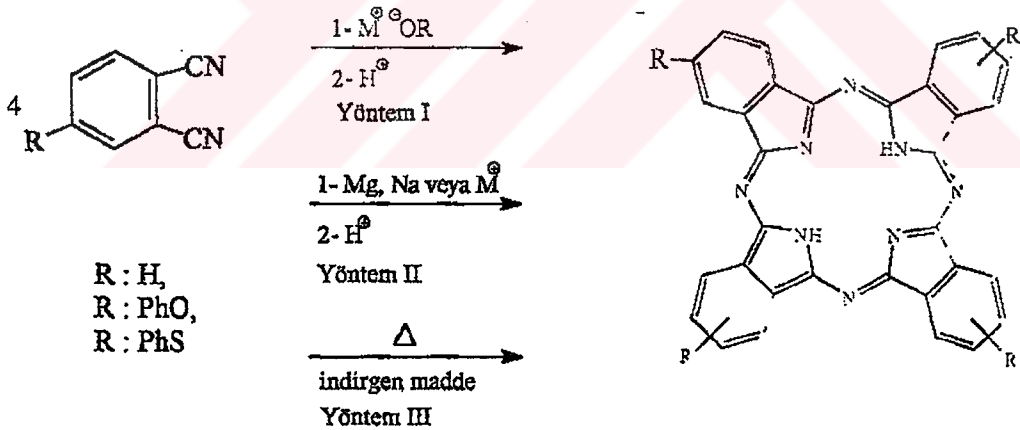
Şekil 2.8: o-Dibromo Benzen Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi

2.2.3 Ftalonitril Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi

Ftalonitrilin sodyum ve lityum n-pentanoksit ile n-pentanol içerisinde 135-140 °C 'deki muamelesi ftalosiyanin verir. Metalsiz ftalosiyanin eldesi için bu Pc konsantre sülfat asidi ile muamele edilir ve metal uzaklaştırılır. Bu yöntemle paralel bir yöntemde, ftalonitrilin 2-N,N¹-dimetilaminoetanol içinde amonyak gazı ile reaksiyonunu içerir ve ftalosiyanin %90 verimle elde edilir. Ayrıca bir diğer alternatif yolda alkoksit yerine DBU 'nun baz olarak kullanıldığı n-pentanol ortamında ve 200 °C de gerçekleştirilen bir reaksiyondur(Şekil 2.9 Yöntem I).

Ftalonitril üzerinden gerçekleştirilen bir diğer yöntemde ise Mg ve Na metali ile 200 °C de metalosiyaninin ve daha sonra konsantre sülfat asidi ile muamelesi sonucu metalsiz ftalosiyanin elde edilir (Şekil 2.9 Yöntem II).

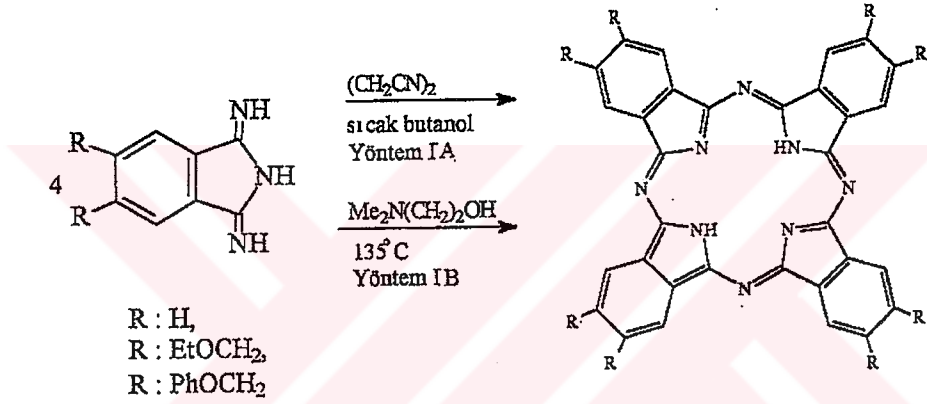
Ftalonitril üzerinden gerçekleştirilen bir başka reaksiyonda, yardımcı reaktant olarak hidrokinon, tetrahidro piridin veya 4,4¹-dihidroksifenil kullanılır ve reaksiyon 180 °C de kapalı tüpte gerçekleştirilir. Bu yöntemde ise verim %43 civarındadır (Şekil 2.9 Yöntem III)[18,20-22].



Şekil 2.9: Ftalonitril Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi

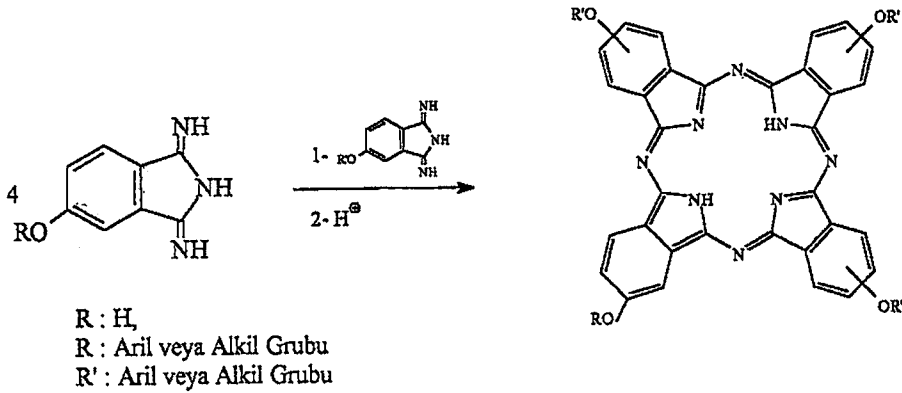
2.2.4 1,3-Diiminoizoidolin Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi

1,3-Diiminoizoidolin, ftalonitrilin sodyum metoksitli metanoldeki çözeltisinden reflaks halinde iken amonyak gazı geçirilerek elde edilir[23]. 1,3-diiminoizoidolinden metalli ftalosiyaninlerin eldesi, sıcak formamid içerisinde MCl_2 ' ler ile yüksek verimle gerçekleşmektedir. Metallsiz ftalosiyanin eldesi için ise izlenen yol; 1,3-diiminoizoidolinin süksinonitril gibi hidrojen verici eşliğinde n-bütanol içerisinde reflaksını içerir(Şekil 2.10 Yöntem IA). Hidrojen verici olarak N,N'-dimetilaminoetanol' ün kullanıldığı reaksiyon şartlarında ise tetrasubstitüe ftalosiyaninlerin 1,3-diiminoizoidolin üzerinden eldesi mümkündür (Şekil 2.10 Yöntem IB)[22,24]



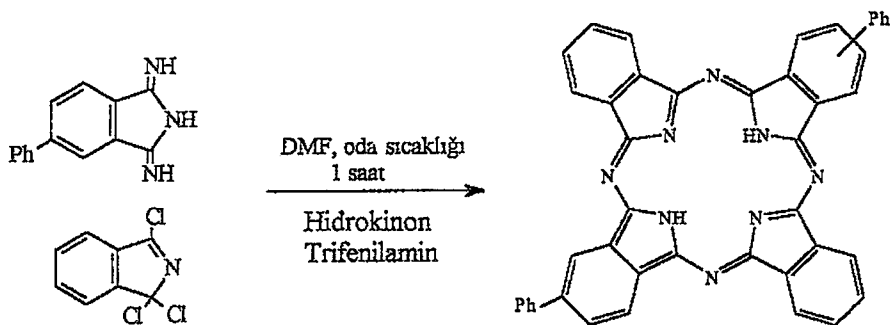
Şekil 2.10: 1,3-Diiminoizoidolin Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi

Bahsedilen bu yöntemde iki farklı sübstitüe 1,3-diiminoizoidolin türevinin kullanılması sonucu asimetrik ftalosiyaninlerin elde edilmesi mümkündür (Şekil 2.11)[25]



Şekil 2.11: 1,3-Diiminoizoidolin Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi

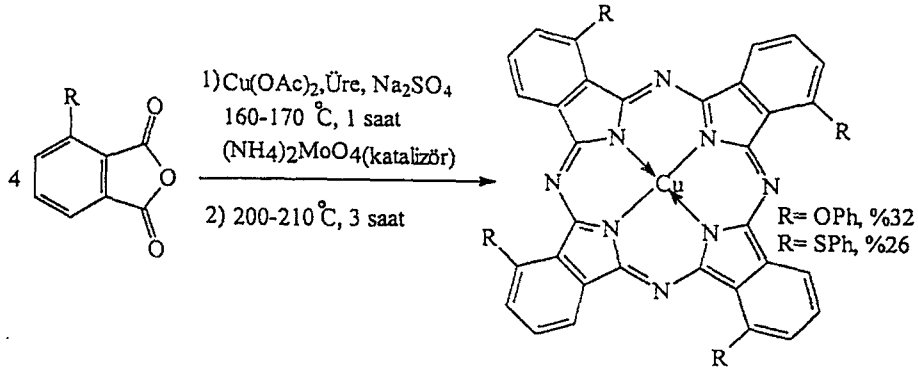
Bu şekilde farklı süstitüe başlangıç maddeleri kullanarak asimetrik ftalosiyaninlerin elde edilmesi yöntemine “çapraz kondenzasyon” adı verilir. Nadir de olsa disüstitüe ftalosiyanin sentezi, çapraz kondenzasyona verilecek diğeri bir ilginç örnektir. 5-fenil-1,3- diiminoizindolin’in 1,3,3-trikloroizindolin ile oda sıcaklığında bir asit tutucu olarak trietilamin ve indirgen olarak hidrokinon eşliğinde verdiği reaksiyon, %7 verimle 2,16 ve 2,17-difenilftalosiyanin ile sonuçlanır. Bu reaksiyon, çapraz kondenzasyonla disüstitüe ftalosiyanin eldesine iyi bir örnektir(Şekil 2.12)[26].



Şekil 2.12: Çapraz Kondenzasyonla Disüstitüe Ftalosiyanin Eldesi

2.2.5 Ftalik Anhidrit Üzerinde Ftalosiyanin Eldesi

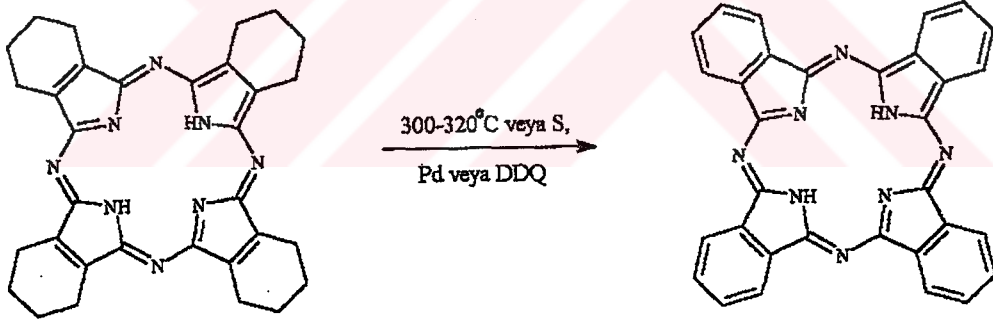
Ftalik anhidrid türevleri, ftalosiyanin sentezi için tipik başlatıcılar değildir. Bu tür maddelerin ftalosiyanin reaksiyonlarında kullanılmalarının nedeni, reaksiyon sırasında ftalimid ya da ftalonitril türevlerine dönüşerek reaksiyonun oluşan bu yeni türevler üzerinden yürütmesidir. $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ veya NH_4VO_3 ’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 HNO_3 ile muamele edilerek saflaştırılır. Bunu takiben sırasıyla seyreltik HCl ve NaOH ile ağırlığı değişmeyinceye kadar kaynatılır. Konsantre H_2SO_4 ile muamele edildikten sonra oluşan kompleks su ile çöktürülür. Oluşan ürün yapısal izomerlerinin karışımı halindedir [27]. Reaksiyon denklemi (Şekil 2.13)’de verilmiştir.



Şekil 2.13: 3-Süstitue Ftalik Anhidrid Türevi Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi

2.2.6 Tetrasikloheksano Tetraaza Porfirinin Dehidrasyonundan Ftalosiyanin Eldesi

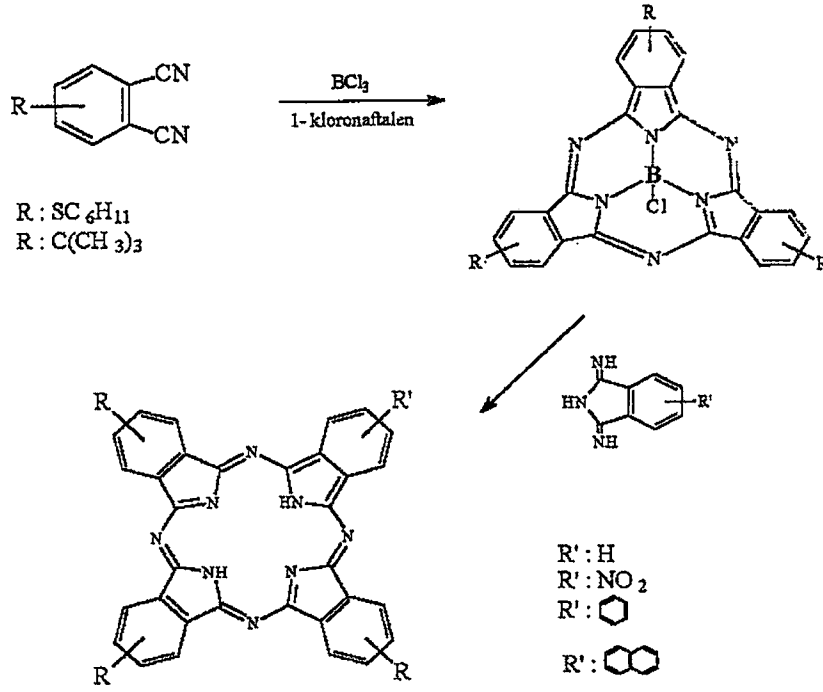
Bu dehidrasyon reaksiyonu, $300-320\text{ }^\circ\text{C}$ ' de süblimasyon yolu ile kükürtle ısıtılarak, kloronaftalen içerisinde paladyum ile kaynatılarak veya 2,3-dikloro-5,6disiyanobenzokinon (DDQ) ile muamele edilerek gerçekleştirilir. Ancak süstitüe ftalosiyaninler bu yöntemle elde edilemezler (Şekil 2.14)[28].



Şekil 2.14: Tetrasikloheksano Tetraaza Porfirinin Dehidrasyonundan Ftalosiyanin Eldesi

2.2.7 Subftalosiyanin Üzerinden Süstitüe Asimetrik Ftalosiyanin Eldesi

Ftalonitrilin bor kompleksi olan subftalosiyanin, ftalonitrilin BCl_3 veya benzil- BCl_2 ile DMSO ve klorobenzen, o-diklorobenzen, 1-kloronaftalen veya 2-kloronaftalen karışımındaki reaksiyonundan oluşur[29-30]. Subftalosiyaninin süstitüe 1,3-diiminoizoindoiln ile reaksiyonu yine aynı çözücü sistemlerinde gerçekleştirilir ve %10 verimle süstitüe asimetrik ftalosiyaninler elde edilir(Şekil 2.15)[31].

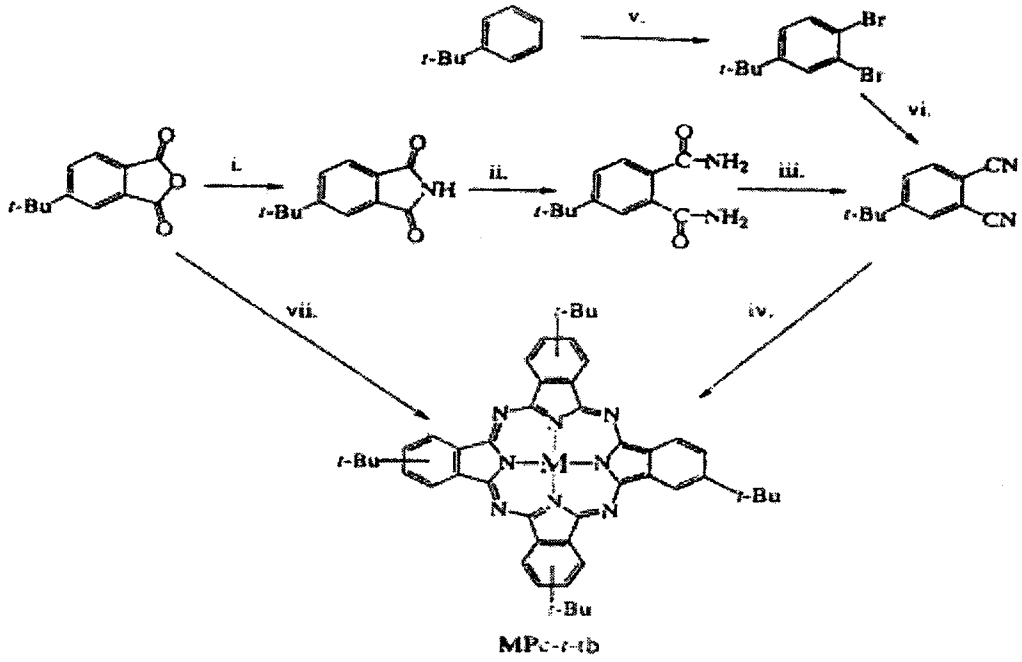


Şekil 2.15: Subftalosiyanin Üzerinden Sübstitüe Asimetrik Ftalosiyanin Eldesi

2.2.8 Tetra Sübstitüe Ftalosiyaninler

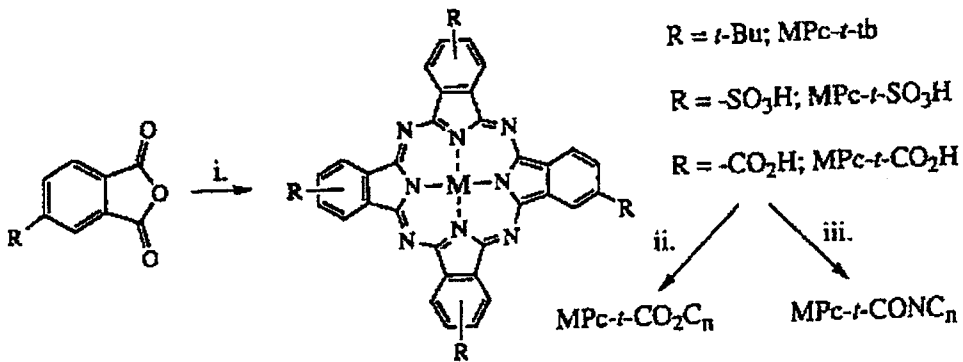
Tetra-terciyer-bütill ftalosiyaninlerin (MPc-t-tb) en yaygın çalışılan ftalosiyanin türevidir olmasının nedeni hacimli dört sübstitüenlerinden dolayı organik çözücülerin çoğunda yüksek çözünürlüğe sahip olmalarıdır. Buna ek olarak, terciyer-bütill grupları ftalosiyanin sisteminin moleküler davranışı üzerinde minimum elektronik etkiye sahiptir. İlk kez Luk'yanets ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenmiş olan bu maddenin sentez kademeleri Şekil 2.16'daki gibidir[32]. 1982' de ise Hanack ve arkadaşları tarafından bu sentezlere ilaveler yapılmıştır. Alternatif bir sentez yolu(Şekil 2.16 v ve vi) terciyer-bütill-benzenden ftalonitril ve ftalosiyanin sırasıyla verilmiştir[33]. Ayrıca, MPc-t-tb kompleksinin sentezi 4-terciyer-bütill ftalik anhidritten başlayarak tek basamakta başarılabilir(Şekil 2.16 vii)[34]. 4-terciyer-bütillftalonitril ve H2Pc-t-tb ve bazı metal türevleri ticari olarak mevcuttur.

Genellikle, MPc-t-tb tetra sübstitüe ftalosiyaninler D_{2h}, C_{4h}, C_{2v}, C_s simetrilerinde dört izomer karışımı şeklinde hazırlanabilir (Şekil 2.17). Bu dört izomerin ayrımı kromatografik teknikler kullanarak başarılabilirler [35]. Bu izomerin varlığı, kristal düzenin dağılımına pozitif etki yapar ve böylece çözünürlük artar. Fakat yüksek düzene sahip hacimli malzemeler veya ince film hazırlanmak isteniyorsa, bu izomer

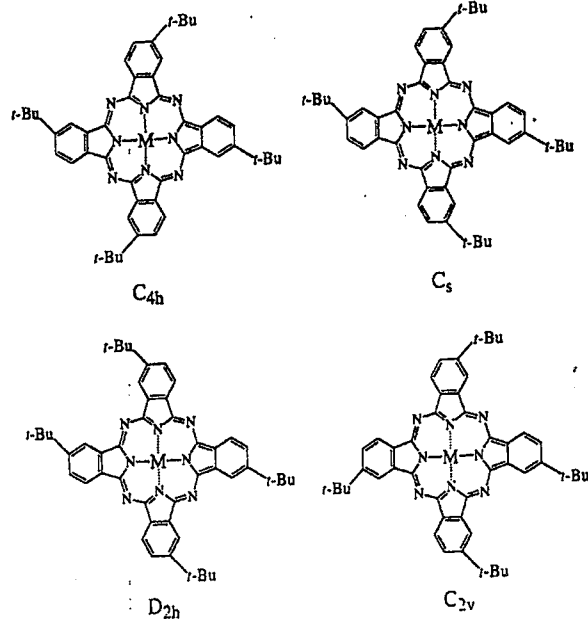


Şekil 2.16: MPc-t- tb 'nin sentezi ; ayıraçlar ve koşullar i . Üre, ısı ii . Amonyak iii . fosforus pentaklorür kullanılarak dehidratasyon iv. Ftalonitril siklotetramerizasyonu v . Demir katalizörü ve Br₂ kullanılarak brominasyon vi . CuCN , DMF , geri soğutucuda kaynatma vii. Metal tuzları ve üre ile eritme

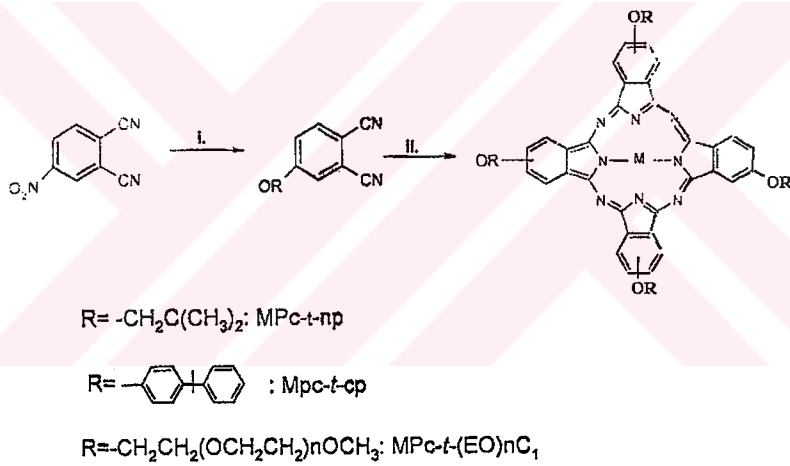
varlığı dezavantaj oluşturur. İzomerik karışımlar 4 – tersiyer – butil ftalonitril gibi asimetrik başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonu ile oluşur. Simetrik 3,6 - ve 4,5 - gibi disübtitüe ftalonitriller ise tek izomerden oluşan sübtitüe Pc in hazırlanmasında kullanılmaktadır.



Şekil 2.19: Tetra Sübtitüe MPc Sentezi İçin Ftalik Anhidrit Yolu; Başlangıç Maddeleri ve Şartlar. i. Üre ve metal tuzu ile eritme ii. Asit klorür oluşturmak için tiyonül klorür bunu takip eden uygun alkol ile reaksiyon. iii. Asit klorür yapmak için tiyonül klorür, bunu takip eden uygun alkil amin ile reaksiyon



Şekil 2.17: Tetra Sübtitüe Pc'lerin Dört Yapısal İzomeri



Şekil 2.18: Tetra Sübtitüe Pc Sentezi; Başlangıç Maddeleri ve Şartlar. i. Alkol, susuz potasyum karbonat, dimetilformamid, 50 °C. ii. Ftalonitril siklotetramerizasyonu

Tetra sübtitüe Pc eldesinde kullanılan metot, ticari açıdan elde edile bilinen 4-nitroftalonitril ile alkolün aromatik nükleofilik sübtitüsyon (yer değıştirme) reaksiyonudur ve ftalonitriller eter bağı yolu ile sübtitüe olurlar(Şekil 2.18). Pek çok faydalı özellikleri olan tetra – sübtitüe Pc ler bu yolla hazırlanır[36].

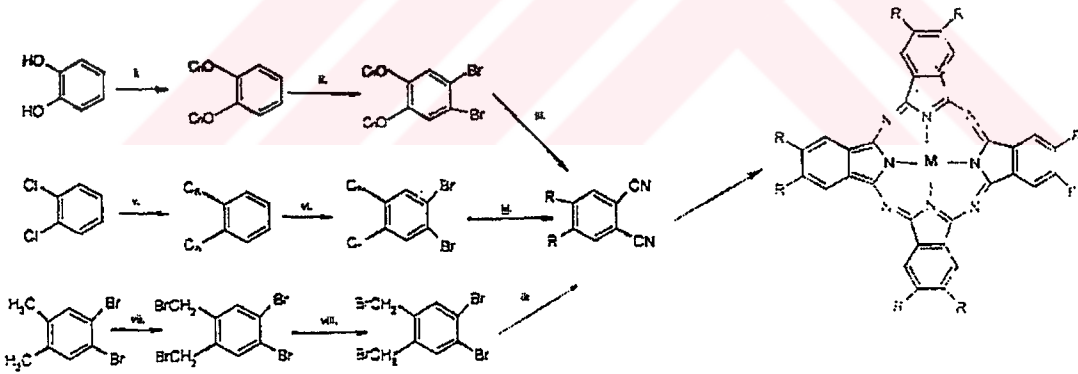
Suda çözünen MPc-t-SO₃H ve MPc-t- CO₂H türevleri gibi tetra sübtitüe metal ftalosiyanınların (M=Cu , Ni , Fe , Zn , ..vb.) sentezi için uygulanan bir diğ er yolda, sübtitüe edilmiş ftalik anhidritin template siklotetramerizasyonudur(Şekil 2.19). MPc-t-CO₂H, Lagmuir – Blodgett film formunda malzeme hazırlamak için uygun

alkoller ile esterlenebilirler ($\text{CuPc-t-CO}_2\text{C}_4$ gibi) . $\text{MPc-t-CO}_2\text{H}$ 'in amid formasyonunun reaksiyonu, NiPc-t-CONC_{18} gibi suda çözünür Pc türevlerini verir.

2.2.9 Periferel okta(*op*)-süstitüe Ftalosiyeninler

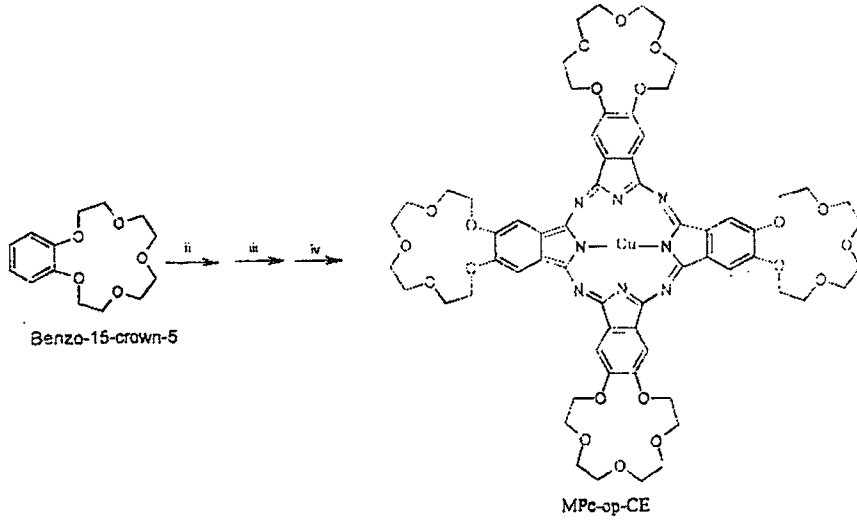
Bu tek izomerli ftalosiyeninler 4,5-disüstitüe ftalonitrilden hazırlanabilir[37]. Makul uzunlukta (genellikle pentilden daha uzun, $-\text{C}_5\text{H}_{11}$) alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücünde çözünür. 4,5-diaikil ftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu basit bir kovalent bağ (MPc-op-C_n), bir eter bağı ($\text{MPc-op-C}_1\text{OCn}$) veya bir oksimetilen kısmı (MPc-op-OCn) olabilir. 1,2-dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır(I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirmesiyle ftalonitrile dönüştürülür(Şekil 2.20).

Diğer ilginç bir ftalosiyenin türevi de dört taç eterin periferel konumlarına bağlanmış ftalosiyenidir (MPc-op-CE). Başlangıç maddesi olarak 15-crown-5' nin kullanıldığı ii-iv reaksiyonlarından elde edilir(Şekil 2.21)[38]. Bu yol poli(etilenoksi)-süstitüe ftalosiyeninlerin ($\text{MPc-op-C}(\text{EO})_n\text{C}_1$) sentezinde de kullanılır[39].



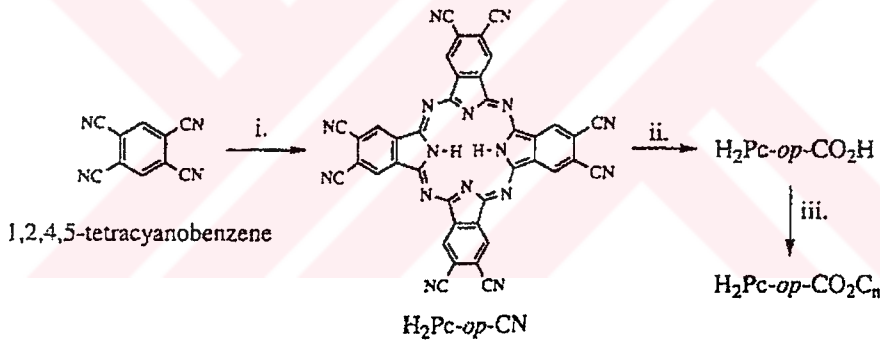
$\text{R} = -\text{OC}_n\text{H}_{2n-1}$; MPc-op-OC_n , $\text{R} = -\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$; MPc-op-C_n , $\text{R} = -\text{CH}_2\text{OC}_n\text{H}_{2n-1}$; $\text{MPc-op-C}_1\text{OC}_n$,
 $\text{R} = -\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$; $\text{MPc-op}-(\text{OE})_n\text{C}_1$.

Şekil 2.20: 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Süstitüe Ftalosiyenin Sentezi; Başlangıç Maddeleri ve Şartlar. i. Uygun alkil halojenür, potasyum hidroksit ve faz katalizörü, 100 °C. ii. Brom, diklormetan, 0 °C. iii. Bakır(I)siyanür (CuCN), dimetilformamid, geri soğutucu altında kaynatma (150 °C). iv. Ftalonitril siklotetramerizasyonu. v. Uygun alkil grignard reaktifi, nikel katalizör, dietil eter, geri soğutucu altında kaynatma, 48 saat. vi. Brom, demir katalizörü, diklormetan, 24 saat. vii. N-bromsüksinimid, ışık, benzoil peroksit, karbontetraklorür. viii. Uygun alkol, baz katalizör



Şekil 2.21: 15-crown-5-Süstitüe Pc (MPc-op-CE)' nin Sentezi ve Yapısı. Reaksiyon şartları (ii, iii, iv) Şekil 2.20' dekiyle aynı.

Uygun şartlarda 1,2,4,5-tetrasiyano benzenden oligomerik yan ürün olmadan okta-siyanoftalosiyanın ($H_2Pc-op-CN$) hazırlanabilir (Şekil 2.22) [39, 40].

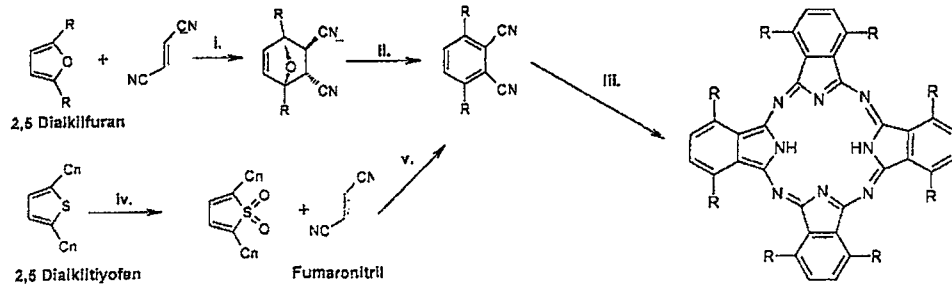


Şekil 2.22: $H_2Pc-op-CN$ ve Türevlerinin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Lityum, propanol, kaynatma. ii. Sulu baz kullanılarak hidroliz. iii. Tiyoniyl klorür, bunu takiben uygun alkolle reaksiyon.

2.2.10: Non-periferal Okta(onp)-süstitüe Ftalosiyanınlar

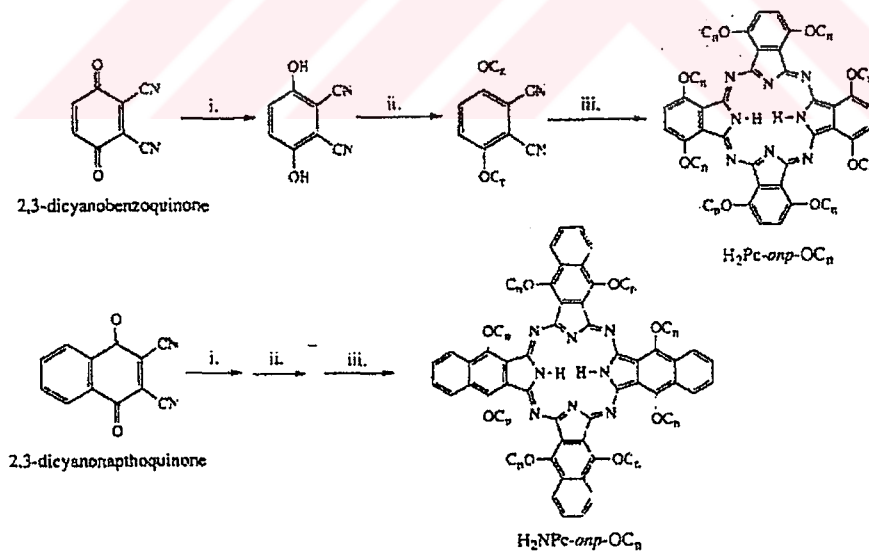
Cook ve arkadaşları sıvı kristal özellik gösteren non-periferal okta-alkil-süstitüe ftalosiyanınleri ($MPc-onp-C_n$) sentezlemek için iki yeni metot geliştirmişlerdir[41]. Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkil ftalonitriller uygun 2,5-dialkil furan veya tiyofende sentezlenir (Şekil 2.23). Anahtar reaksiyon fumaronitril ve beş üyeli hetero halka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleşir. Tiyofen yolu basit $MPc-onp-C_n$ ' lerin sentezi için çok daha etkilidir ama furan yolu daha esnektir, fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren

ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir. asimetrik ftalosiyenin sentezinde de bu yol kullanılır. Furan yolu sıvı kristal MPC-*onp*-COC_n serisinin hazırlanmasında da kullanılır[42].



Şekil 2.23: Non-periferal okta-süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi (H₂Pc-*onp*-C_n); başlangıç maddeleri ve şartlar: , i. Aseton, 0 °C ii. Lityum bis(trimetilsilil) amit, tetrahidrofuran, -78 °C, sulu çalışma iii. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben sulu hidroliz iv. Klorbenzoik asit, diklormetan v. 200 °C

Aynı araştırma grubu MPC-*onp*-C_n serisinin sentezinde başlangıç maddesi olarak 2,3-disiyan-1,4-benzokinonun kullanıldığı etkili bir yol bulmuştur (Şekil 2.24)[43].



Şekil 2.24: Non-periferal Okta-süstitüe Ftalosiyeninlerin ve Naftaloftalosiyeninlerin Sentezi (H₂Pc-*onp*-C_n); Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Sulu çözeltide sodyum metabisülfitle indirgeme ii. Uygun alkil halojenür, asetonla geri soğutucu altında kaynatma, potasyum karbonat iii. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben suyla hidroliz

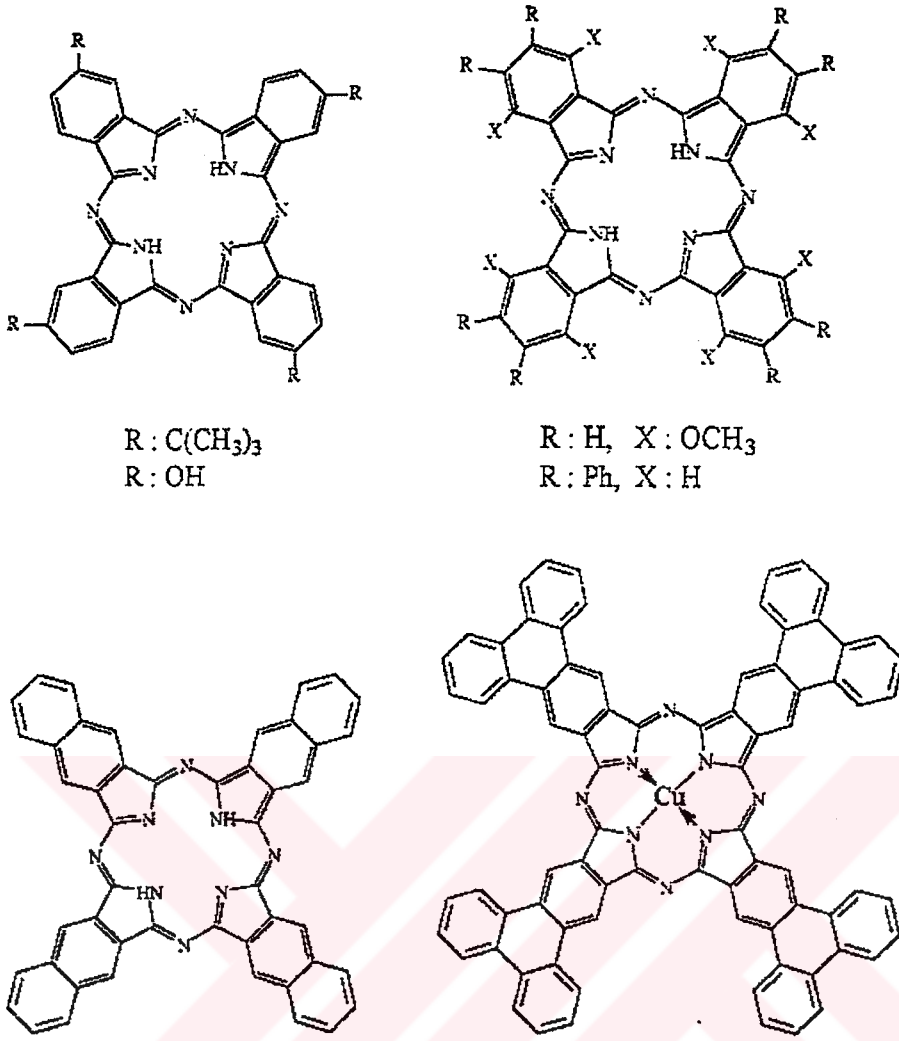
2.2.11 Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması İçin Uygulanan Metodlar

Süstitüe olmayan ftalosiyaninler süblimasyon veya konsantre sülfirik asit içerisinde çözme ve bunu takiben suda çöktürme ile saflaştırılabilirler. Bu klasik metotlar ftalosiyaninlerin saflaştırılması için uygulanabilir, çünkü ftalosiyaninler asit ve ısıya dayanıklıdır. Su ve organik çözücüler kullanılarak basit yıkama ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir.

Çözünürlüğü artırılmış süstitüe ftalosiyaninlere diğer organik bileşenlere uygulanan daha yaygın saflaştırma yöntemleri uygulanabilir. Genellikle saflaştırma için alümina veya silikajel' in absorban olarak kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği uygulanabilir. Kristallendirme ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir. Bazı durumlarda süstitüe olmamış ftalosiyaninler için kullanılan yöntemler de uygulanmasına rağmen molekül ağırlığı arttıkça termal kararlılık düşer ve süblimasyon yapmak zorlaşır. Süstitüe ftalosiyaninlerin aside karşı dayanıklılıkları azaldığı için sülfirik asitle saflaştırma genellikle önerilmez.

Süstitüe ftalosiyaninler için kullanılan saflaştırma yöntemleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- 1) Konsantre sülfat asidindeki çözeltilerinin su veya buz ile çöktürülerek saflaştırma. Ancak bazı ftalosiyaninler bu yöntemle tamamen saflaştırılmaz(Şekil 2.25);
- 2) Amino-süstitüe ftalosiyaninler derişik HCl'de sözüdür daha sonra seyreltik baz çözeltileriyle yeniden çöktürülerek mümkün olabilir. Ancak bu yöntemde, bazen safsızlıklar da çözünebilmektedir;
- 3) Alümina üzerinden kolon kromatografisi sonrası çözücünün buharlaştırılması veya kristallendirilmesi ile;
- 4) Silika jel üzerinden kolon kromatografisinin normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanması ve ardından çözücünün buharlaştırılması veya kristallendirilmesi ile;
- 5) Jel-permasyon kromatografi yöntemi ile;
- 6) Çeşitli çözücülerle yıkamak suretiyle;



Şekil 2.25: Soğuk Konsantre Sülfürik Asitle Saflaştırma Yapılamayan Bazı Ftalosiyanın Örnekleri

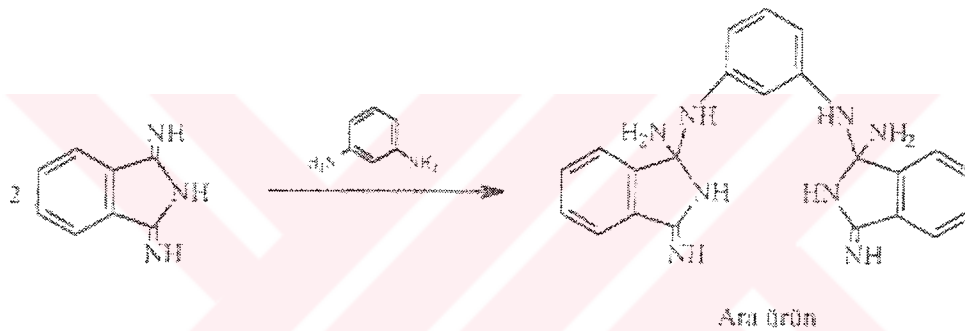
- 7) Sıcak ekstraksiyonla;
- 8) Süblimasyon yöntemiyle;
- 9) İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemleriyle saflaştırılabilirler.

Ancak bu yöntemlerin uygulanmasında bazı zorluklar vardır. Kromatografik yöntemlerle yapılan saflaştırmalarda agregasyon TLC ve kolon kromatografisinde bantların birbirine girmesine ve tatbik edilen maddelerin ilerlemesine engel olmakta ve bu yöntemleri zorlaştırmaktadır. Jel-permisyon kromatografisinde ise polimerik ftalosiyanınların küçük molekül ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkaması mümkündür. Bu nedenle, bu yöntem uygulanmadan önce kolon kromatografisine tabii tutularak ön temizleme yapılmalıdır. İyi çözünen

ftalosiyeninler için en iyi saflaştırma yöntemi ekstraksiyon olarak önerilmektedir[44].

2.2.12 Ftalosiyeninlerin Oluşum Mekanizması

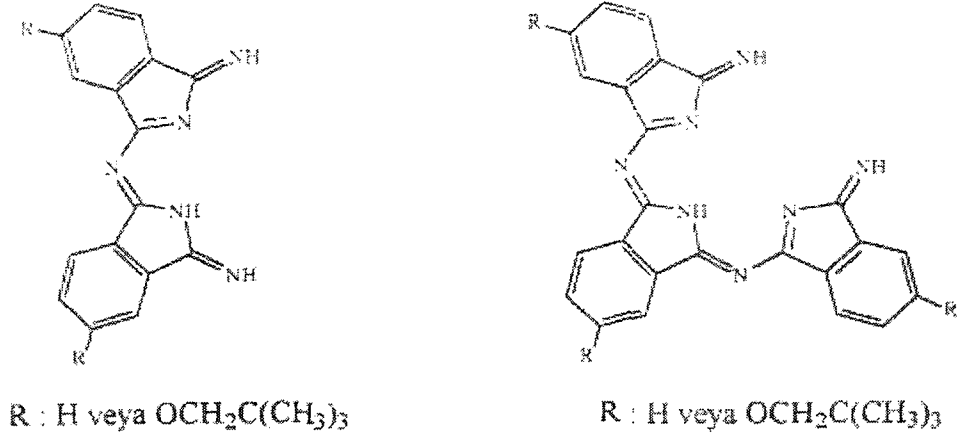
Ftalosiyenlerin bir çok yöntemle hazırlanması mümkündür Bu sentetik yöntemlerden bazıları bilinen ara ürünler (intermediat) üzerinden yürür. Bir diamin bileşiğinin, 1,3-diiminoizindolin ile reaksiyonundan oluşan ara ürün izole edilerek belirlenmiştir (Şekil 2.26) [45]. Bu mekanizma üzerinden yürüten reaksiyonlarda ftalosiyene ulaşmak için metal-asetat eşliğinde imit-imit kondenzasyonu veya metalsiz olarak diğer bir amin bileşiği ile amino-imit kondenzasyonu ikinci basamak olarak meydana gelir [46,47].



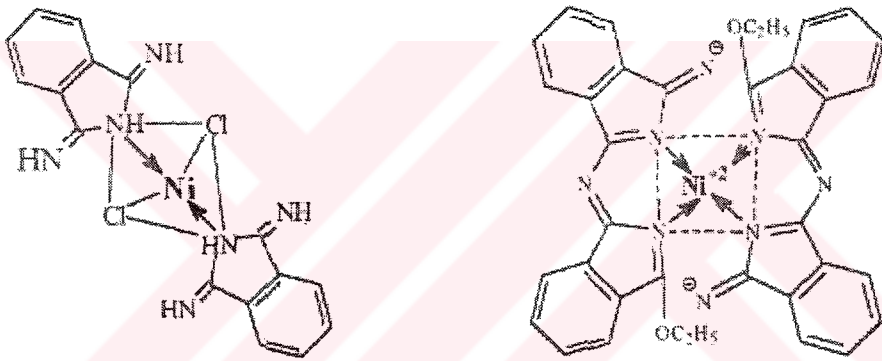
Şekil 2.26: Ftalosiyanın Reaksiyon Mekanizmasında İntermediat Oluşumu

Substitue asimetrik ftatosiyanin sentezinde, 1,3-diiminoizindolinin bir substitue ditiyoimit ile verdiği çapraz kondenzasyonda reaksiyon sırasında, izoindolin türevi dimerik ve trimerik yapıdaki intermediatların olduğu düşünölmektedir (Şekil 2.27) [48].

Hurley ve arkadaşları, nikel taşıyan ftalosiyanınların sentezi sırasında diiminoizoidolinin nikel kompleksi şeklindeki iki tür ara ürünü izole etmeyi başarmışlardır (Şekil 2.28)[49].

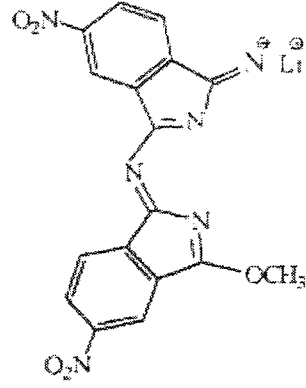


Şekil 2.27: 1,3-Diiminoizoindolin Üzerinden Ftalosiyanin Eldesinde Reaksiyon Ortamında Oluşan Dimerik ve Trimerik Ara Ürünlerin Teorik Gösterimi

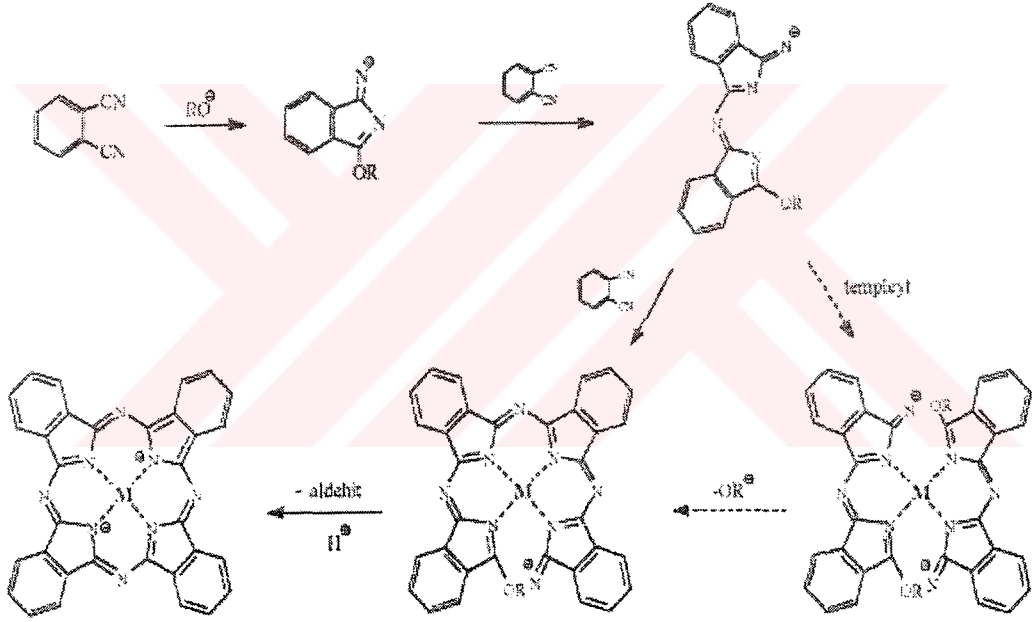


Şekil 2.28: 1,3-Diiminoizoindolinin Nikel Kompleksi Yapararak Oluşturduğu Bazı Kararlı İntermediatlar

Oliver ve Smith yaptıkları bir çalışmada tetranitro ftalosiyanin sentezi sırasında dimerik izoindolin türevinin lityum tuzunu izole etmeyi başarmışlar (Şekil 2.29) ve bu doğrultuda ftalosiyanin oluşumunun, oligomerik intermediatlar içeren bir mekanizma üzerinden yürüdüğünü ortaya koymuşlardır (Şekil 2.30) [50].



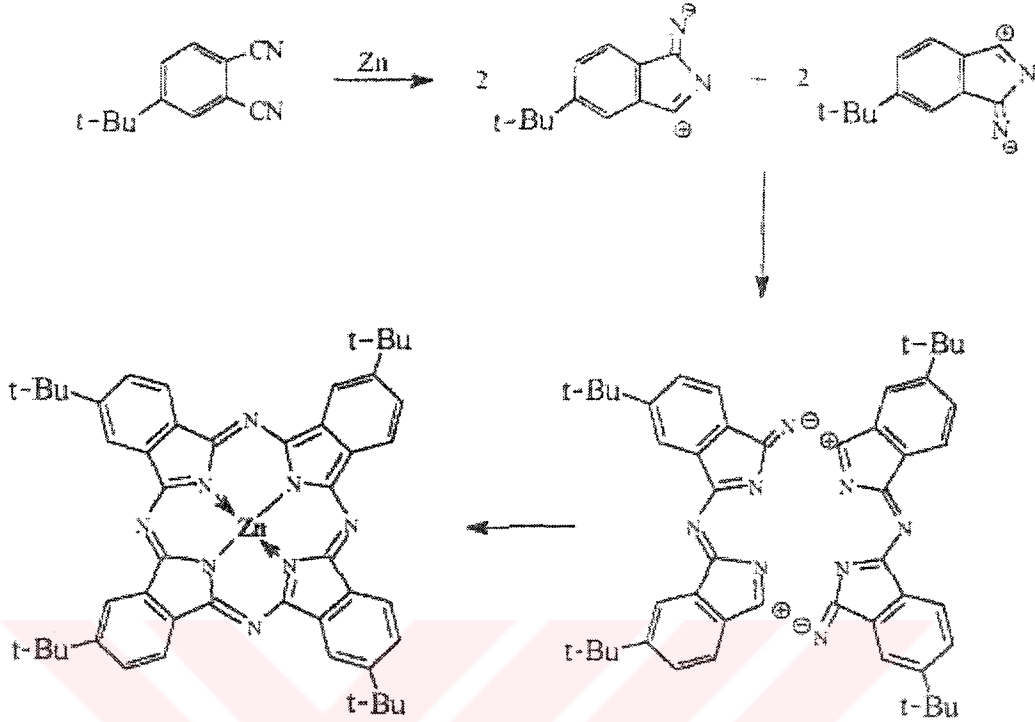
Şekil 2.29: Dimerik İzindolin Türevi Lityum Tuzu



Şekil 2.30: Ftalosiyenin Oluşum Mekanizması

Bunlara ilave olarak 4-t-butylftalonitril'in Zn tozu ile 200°C'deki reaksiyonu (Yöntem III B), oda sıcaklığında veya düşük sıcaklıklarda sentezlenen tek izomerlerden farklı bir tek izomer ftalosiyanınle sonuçlanır ki bu bileşik 2, 9, 17, 24-tetra-t-butylftalosiyanınato-Zn(II) olarak isimlendirilir. Bu özel bileşiğin reaksiyon mekanizmasını açıklayabilmek için daha önceki bilinen yöntemlerden

farklı olarak reaksiyonun basit monomer ara ürünler üzerinden yürüdüğü önerilmektedir (Şekil 2.31) [51].



Şekil 2.31: Yüksek Sıcaklıklarda Tek İzomer Olarak Oluşan 2, 9, 17, 24-tetra-*t*-butilftalosiyaninato-Zn(II)'nin Önerilen Reaksiyon Mekanizması

Elvidge ve Linstead izoindolin birimlerinin kondenzasyonunu içeren ftalosiyanın oluşumunun “hidroftalosiyanın” denilen intermediat ürün ile sonuçlandığını ancak bunun reaksiyon sırasında ftalosiyanine yükseltgendiğini açıklamışlardır[45]. Bununla birlikte bu tür bir ftalosiyanın oluşumunda hangi basamağın yükseltgeme basamağı olduğu kesin olarak bilinmemektedir. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda çeşitli yöntemlerle çok sayıda ftalosiyanın sentezlenmiş olmasına rağmen mekanizmalarını aydınlatacak çalışmalar tamamlanamamıştır.

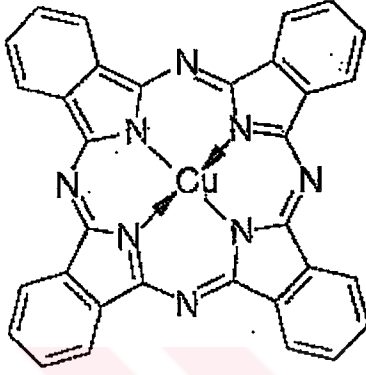
2.3 Ftalosiyaninlerin Endüstrideki Kullanımları

2.3.1 Tekstil ve İlgili Uygulamalar

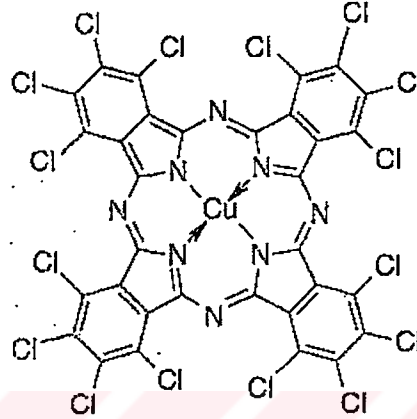
Bakır ftalosiyaninler son derece önemli boyalar ve özellikle pigmentlerdir. Cl Pigment Blue 15 (Şekil 2.32) çok iyi haslık özelliklerinden dolayı en geniş kullanılan parlak mavi pigmenttir. Kırmızı olan yarı kararlı α -form boyama için tercih edilirken, yeşil olan kararlı β -polimorf yazıcı mürekkebi olarak kullanılır[52]. Azo

ftalosiyaninler , örneğin (Şekil 2.33) [53] düşük ışık haslıklarından ve sentezindeki düşük verimden dolayı ticari olarak kullanılmazlar.

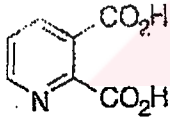
Halojenleme Cl Pigment Green 7 (Şekil 2.34) gibi mükemmel yeşil pigmentleri yapar. Bazı klorların bromla yer değiştirmesi Cl Pigment Green 36 (Şekil 2.35) gibi sarı-yeşil pigmentlerin oluşmasını sağlar.



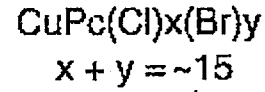
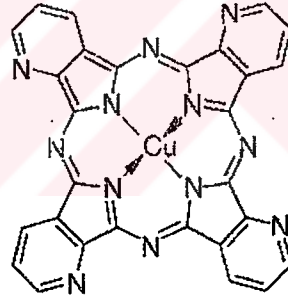
Şekil 2.32: Cl Pigment Blue 15



Şekil 2.34: Cl Pigment Green 7

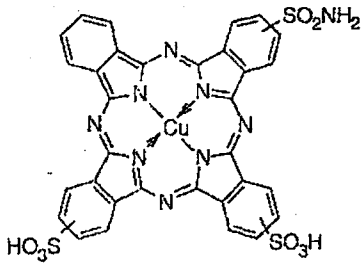


Şekil 2.33: Azo Ftalosiyanin

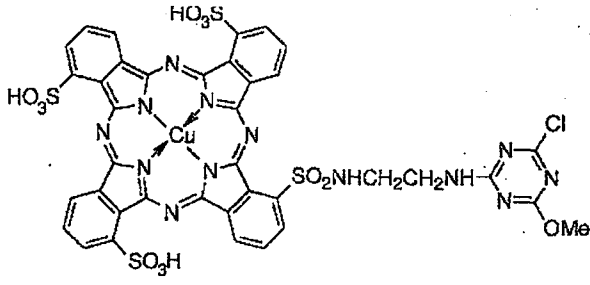


Şekil 2.35: Cl Pigment Green 36

Suda çözünebilir Pc boyaları normalde hem sülfonik hem de sülfonamid grupları içermelerine rağmen sadece sülfonik asit içerebilirler. Bunlar, kağıt için direkt boya ve pamuk için reaktif boya olarak kullanılırlar, bunlara örnek olarak Cl Pigment Blue 199 (Şekil 2.36) ve Cl Pigment Blue 71 (Şekil 2.37) verilebilir. Bu boyalar ayrıca tekstilde mürekkep püskürtmeli baskılarda kullanılırlar.

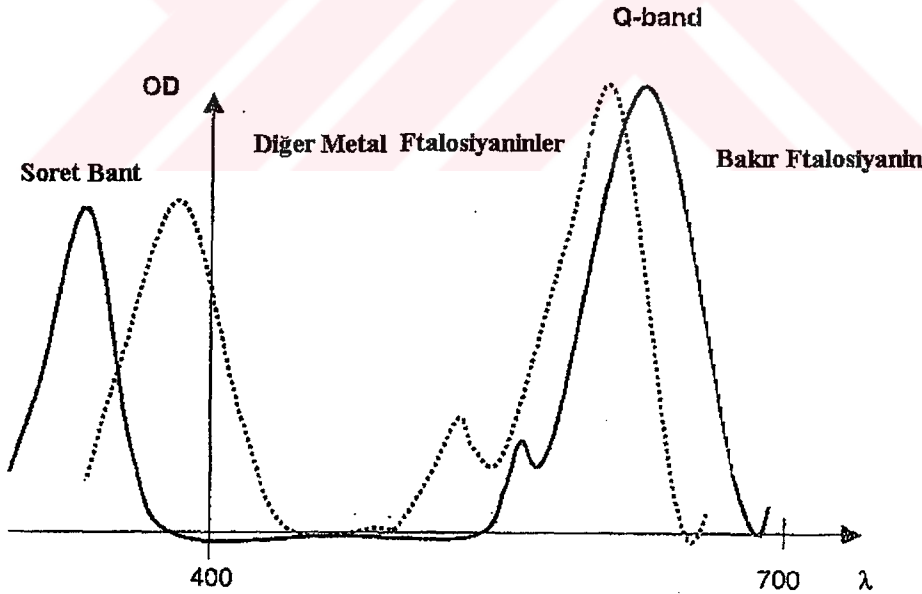


Şekil 2.36: Cl Pigment Blue 199

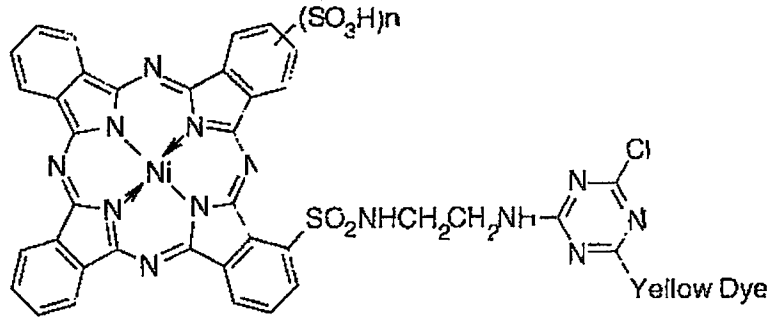


Şekil 2.37: Cl Pigment Blue 71

Bakır Pc' ler ve nadiren diğer metal Pc'ler (i) yüksek dayanıklılık ve özellikle (ii) saf renklerinden dolayı boya ve pigment olarak kullanılırlar. Bakır Pc' ler Q bandı spektrumun görünür bölgesinde, $\lambda_{\max}$ 660 nm civarında, güzel bir siyan renk verirler. Kesinlikle, soiret bant ultraviole bölgede bulunur ve bundan dolayı rengi etkilemez. Soiret bandının görünür bölgesine düşen diğer metal ftalosiyanimleri, renge sarı bileşen üretir (Şekil 2.38) [54] Bundan dolayı gözlenen renk siyandan çok yeşildir ve eğer yeşil renk tercih ediliyorsa bu bir avantajdır. Böylece, nikel Pc boyanın doğal yeşil rengi, zümrüt yeşili (Şekil 2.39) bir boya elde etmek için , bir yeşil boyanın kovalent bağ ile nikel Pc' ne bağlanmasıyla artırılır.



Şekil 2.38: Bakır Ftalosiyanim ve Diğer Metal Ftalosiyanimlerin Absorpsiyon Spektrumu

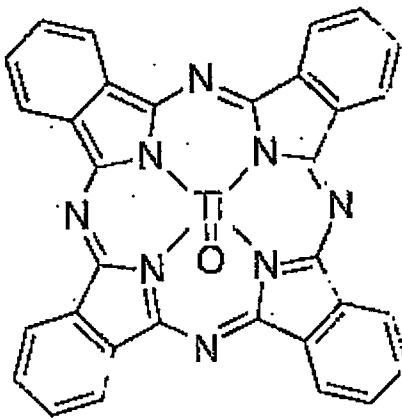


Şekil 2.39: Zümrüt Yeşili Nikel Ftalosiyanın

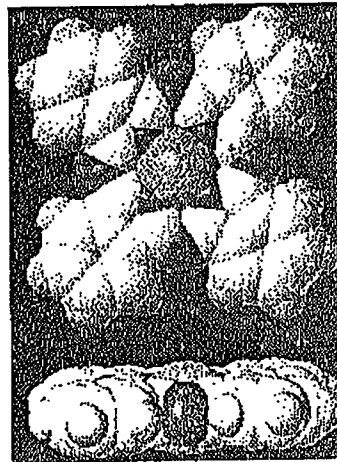
2.3.2 Elektrofotografi

Elektrofotografi, ışığı ve elektriği bir kopya üretmek için kullanan önemli bir teknolojidir ve fotokopi ve laser yazıcı kadar tanındır. Ftalosiyaninler, hem fotokondaktörde kopya oluşum proses ve hem de substrat görünen kopya üretiminde rol oynayan anahtar kimyasallardır.

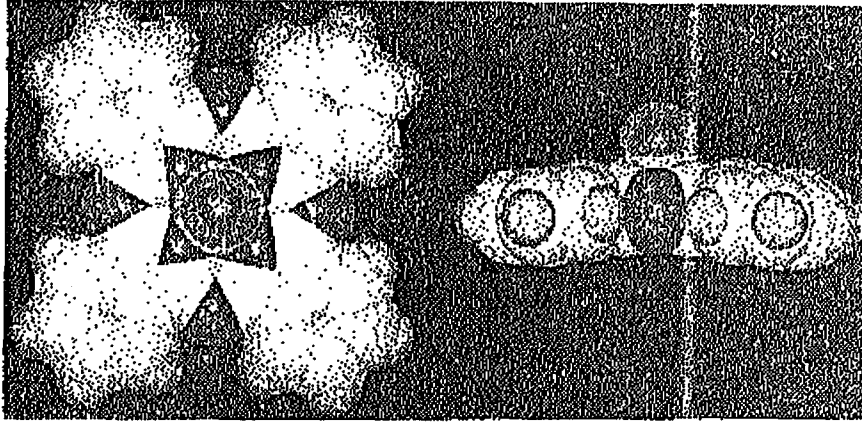
Şüphesiz, bugün bütün modern laser yazıcılar yük üretme materyali (CGM) olarak titaniloksi-ftalosiyanın kullanır (Şekil 2.40). Bakır ftalosiyaninden (Şekil 2.41) farklı olarak titaniloksi-ftalosiyanın “piramit” şekline (Şekil 2.42) sahiptir. Bu, moleküllerin paketlenmesinde ince bir etkiye sahiptir ve moleküllerin CGM olarak mükemmel bir performans göstermelerine katkıda bulunur. Gerçekten, titaniloksi-Pc özelliklerin mükemmel kombinasyonuna sahiptir [55].



Şekil 2.40: Titaniloksi Ftalosiyanın



Şekil 2.41: Bakır Ftalosiyanınin Moleküler Modeli

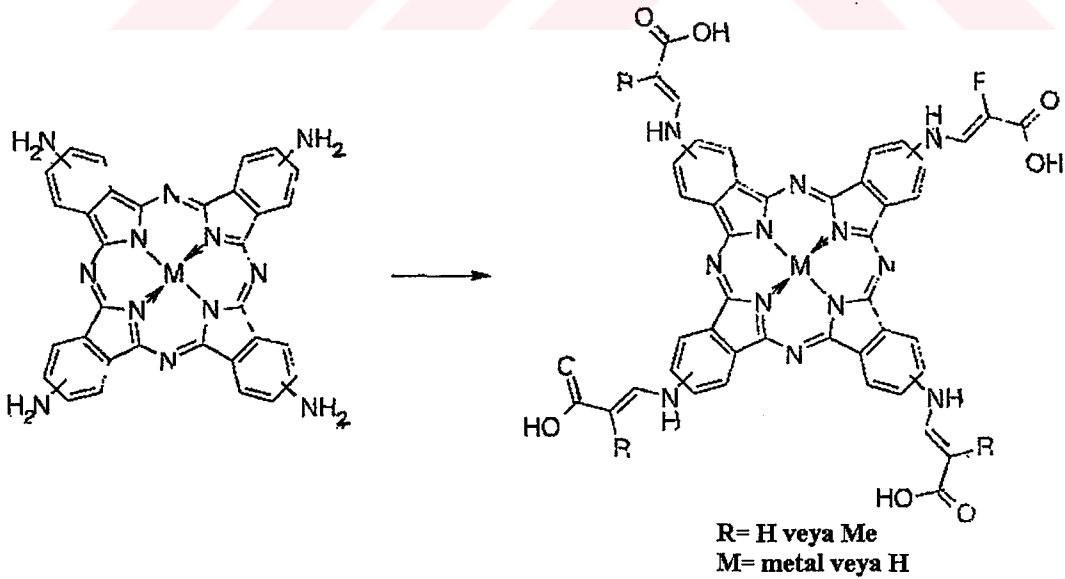


Şekil 2.42: Titaniloksi Ftalosiyanınin Moleküler Modeli

Tonerler, güzel siyan renklerinden ve özellikle ışığa ve ısıya karşı çok iyi haslık özelliklerinden dolayı bakır ftalosiyanınleri, Cl Pigment Blue 15 (Şekil 2.32) renklendirici olarak kullanırlar. Metal-free pigmentler yeşil ve magenta renklendiriciler olarak kullanılırlar.

2.3.3 Mürekkep Püskürtmeli Yazıcılar

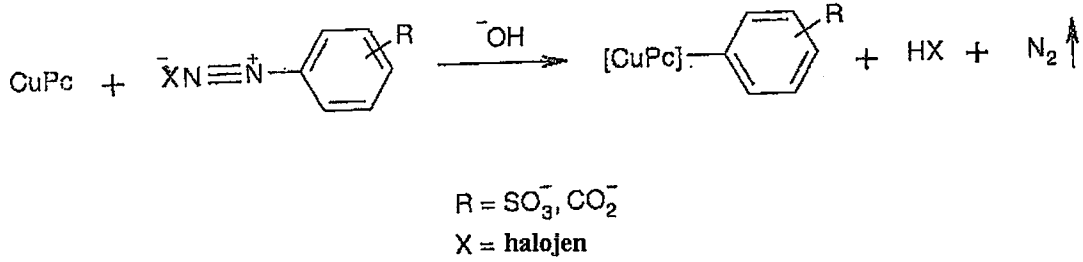
Mürekkep püskürtmeli yazıcılarda kullanılması için siyah Pc eldesi üzerine çalışmalar mevcuttur. Siyah boya üretimi için amino Pc ile akrilik veya metakrilik asit reaksiyonu (Şekil 2.43) Nippon Kayaku [56] tarafından tanımlanmıştır.



Şekil 2.43: Amino Ftalosiyanın ile Akrilik veya Metakrilik Reaksiyonu

Bakır Pc renklendiriciler siyanlar olarak mürekkep püskürtmeli yazıcılar için

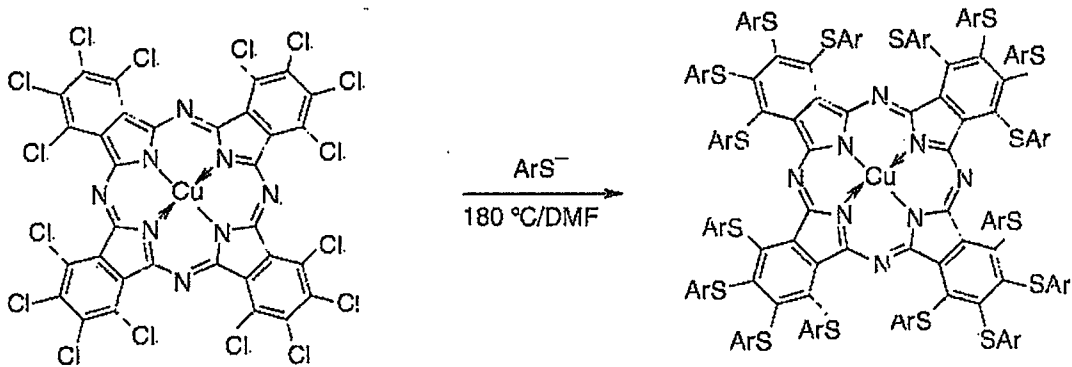
üstündür. Cl Pigment Blue 199 (Şekil 2.36), tipik bir siyan boyası iken, bakır Pc (Şekil 2.32) siyan pigment olarak kullanılır [57, 58]. Kendi kendine dağılmış olan fonksiyonelleştirilmiş pigmentler Cabot tarafından ticarileştirilmiştir [59]. Katyonik veya çoğunlukla anyonik grupların pigmente kovalent bağla bağlanmasıyla (Şekil 2.44), yüzey modifikasyonu ile bu işlem başarılmıştır. Tekstil mürekkep püskürtme yazıcılar için Cl Pigment Blue 71 (Şekil 2.37) gibi ticari reaktif boyalar kullanılır [60].



Şekil 2.44: Yüzey Modifikasyonu Reaksiyonu

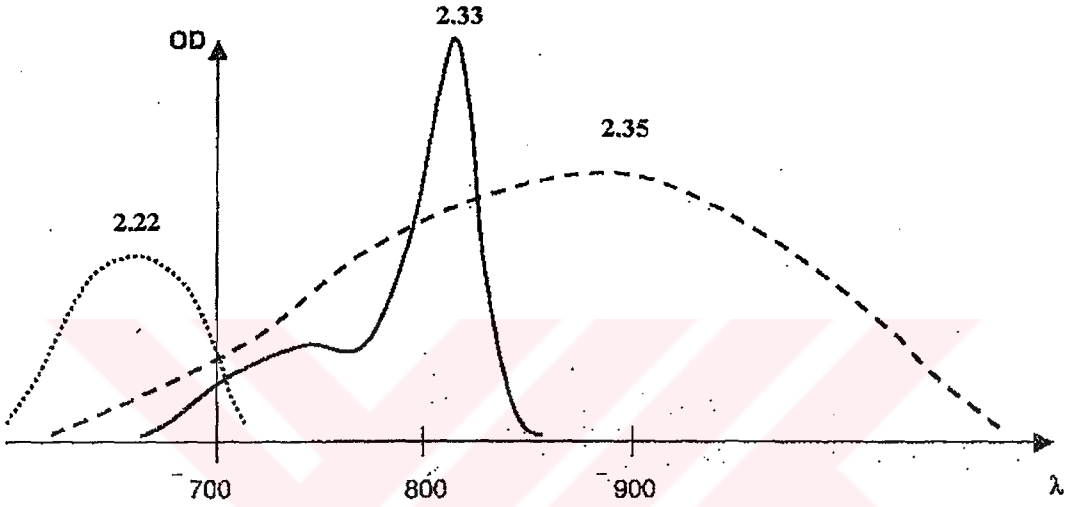
2.3.4 İnfrared Absorplayıcı

İtalosiyanınlar renklendirici olarak birçok istenilen niteliğine sahiptir. Örneğin, en iyi mavi ve yeşil pigmentler bakır italosiyanınlardır. Organik çözücüler içinde yüksek çözünürlüğü olan tamamen klorlanmış yeşil pigmentlerin (Şekil 2.34) infrared absorplayıcılara (Şekil 2.45) yavaşça dönüşmesi önemli bir gelişmedir. (Şekil 2.39)' deki gibi moleküller 780 nm civarında ($\epsilon_{\text{max}} \sim 180\,000$) dar absorpsiyon eğrilerine sahiptirler (Şekil 2.46). Amino donör içeren italosiyanınlar, tiollerle [61] veya halojenlerle [62] birleşmiş olanlar, tipik olarak 900 nm civarında yüksek dalga boylarında geniş absorpsiyon eğrileri verirler.



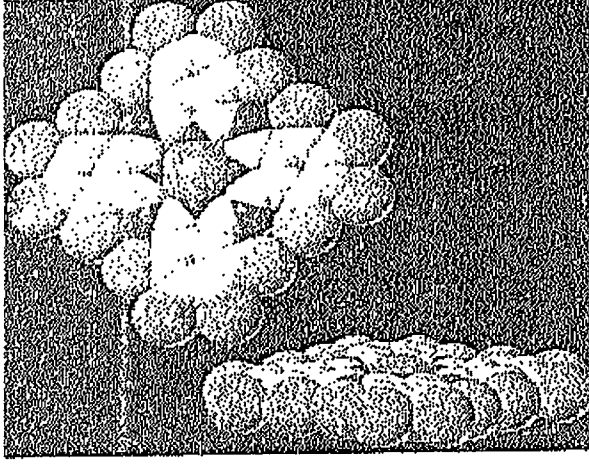
Şekil 2.45: Yüksek Çözünürlüğü Olan İnfrared Absorplayıcı

En yüksek performans pigmentleri planar moleküllerdir: hidrojen bağı ve Van der Waals kuvvetleri gibi moleküller arası etkileşimler kararlı bir kristal kafes oluştururlar. Bakır Pc pigmentler ilk örneklerdir: bunlar son derece planar büyük makrosikliklerdir (Şekil 2.47). Pc yüzeyinin altında ve üstünde uzanan sterik olarak etkili sekiz tiofenol grupla infrared absorplayıcıya dönüşümü düzlemselliği yok eder (Şekil 2.48). Bu (Şekil 2.45) bu gibi moleküllerin organik çözücülerde çözünürlüğünü açıklar.

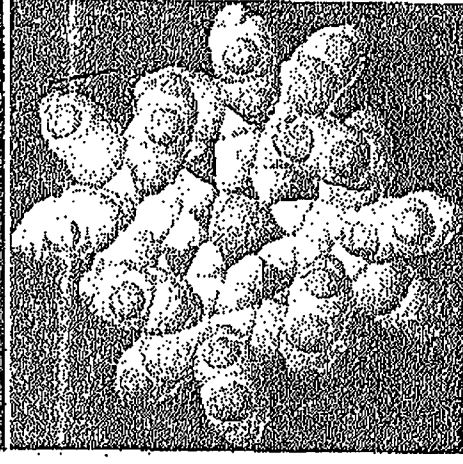


Şekil 2.46: Yeşil Pigment Ftalosiyanin ve İnfrared Absorplayıcıların Absorpsiyon Spektrumları

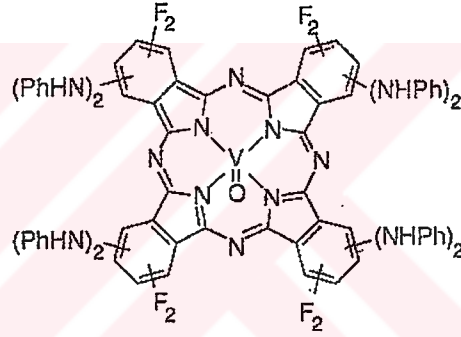
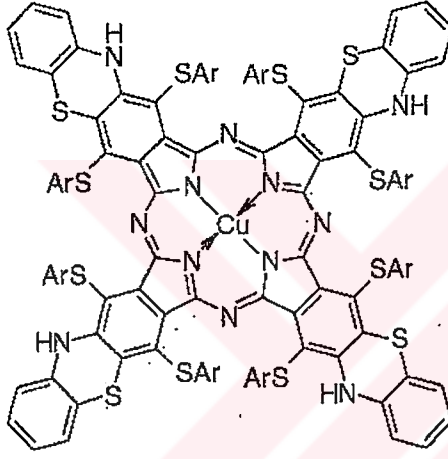
Ftalosiyanin infrared absorplayıcıların birçok uygulamaları vardır. Örneğin, bunlar kağıt paralar için yüksek seviyede güvenilirlik özelliği için [63, 64] ve bilgisayarda düzlem teknolojisinde yakın infrared radyasyonunu ısıya çevirmede [65, 66] kullanılırlar. (Şekil 2.49) ve (Şekil 2.50) gibi infrared absorplayıcılar, geniş absorpsiyon eğrileriyle, arabaların ön camlarında ve binaların camlarında güneş perdesi olarak kullanılır ve bunlar gün ışığının geçmesine izin verirken, ısınmaya neden olan radyasyon bileşenlerinin geçmesini engeller[63]. Ftalosiyaninler dayanıklılıklarıyla ün yapmalarına rağmen, ışık haslıkları arabalar için yaklaşık 10 yıl ve pencereler için yaklaşık 25 yıldır.



Şekil 2. 47: CuPc-Cl₁₆ 'nın Moleküler Modeli

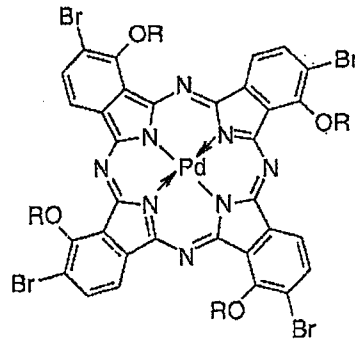


Şekil 2.48: Cu-Pc-(SPh)₁₆ 'nın Moleküler Modeli



Şekil 2.49 - 2.50: Camlarda kullanılan İnfrared Absorplayıcılar

Paladyum ftalosiyanın (Şekil 2.51) Mitsui Toatsu ve Ciba [67, 68] tarafından geliştirilmiştir ve CD-R (tekrar yazılabilen CD) lar için önde gelen infrared absorplayıcı bir ftalosiyandır.

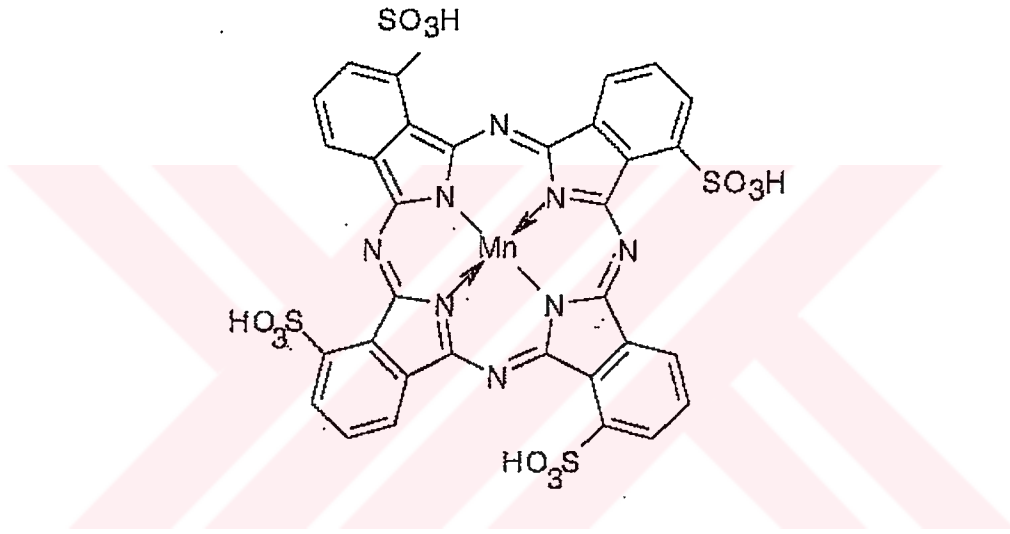


Şekil 2.51: Paladyum Ftalosiyanın

Hacimli gruplar, tasarlanmamış moleküllerin molar absorplama katsayısını (ϵ) ve bundan dolayı yansımayı ve absorplayiciliği azaltan agregasyonu azaltır. Kısmi bromlama film absorbansın düzenlenmesine izin verir ve yansımayı geliştirir. Paladyum atomu absorpsiyon bandının pozisyonuna, fotostabiliteye ve uyarılmış seviyeden ışın transferinin verimine etki eder[69].

2.3.5 Işıksız Ortamda Etkin Yükseltgenme Katalizörleri

Manganez gibi birden çok yükseltgenme basamağına sahip metallere dayanan organa metalik kompleksler, ışıksız ortamda etkin yükseltgenme katalizörleri olarak değerlendirilirler. [70].



Şekil 2. 52: Manganez Ftalosiyanın Tetra-Sulfonik Asidi

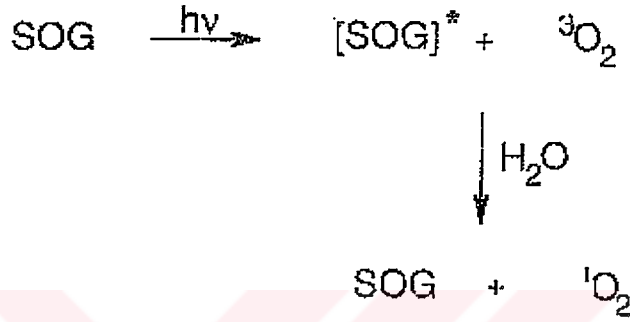
Unilever[71-73] tarafından pazarlanan bir manganez kompleksi çamaşır tozu olarak kullanılmasına rağmen kumaşı tahrip ettiği için piyasadan geri çekilmiştir[74, 75]. Zeneca ile işbirliği yapan Proctor and Gamble ise benzer bir dark oksidasyon katalizörü olan manganez ftalosiyanın tetra-sulfonik asidi (Şekil 2.52) geliştirmiş[76] fakat karşı reklamlardan dolayı pazarlanamamıştır. Fakat halk tepkisi üzerine yakın gelecekte tekrar pazarlanamayacaktır.

2.3.6 Singlet Oksijen Jeneratörleri

Singlet oksijen jeneratörlerinin (SOGs) en önemli kullanım alanı fotodinamik terapi olarak bilinen anti-kanser tedavileridir. Bununla beraber SOGs sabun, çamaşır tozu [77], zor yüzey dezenfeksiyonu ve böcek ilacı gibi [78, 79] birçok diğer alanda da

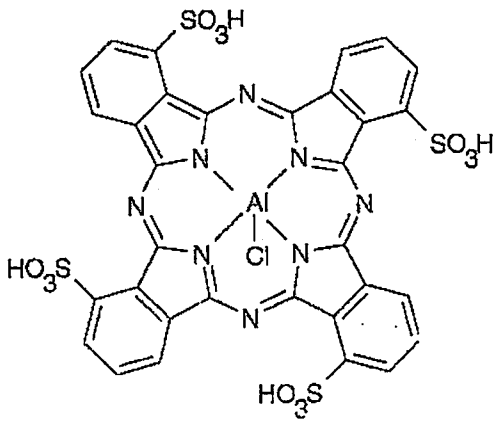
değerlendirilir.

SOGs çevreye dost beyazlatıcılardır. Işığın bulunduğu ortamda, normal triplet oksijeni ($^3\text{O}_2$), yüksek reaktif singlet oksijene ($^1\text{O}_2$) dönüştürürler (Şekil 2.53). Sadece birkaç miligram SOG geleneksel bir çamaşır tozunda bütün hipoklorit ve perborat beyazlatıcıların yerini alabilir. Bir SOG ile lekeler çamaşır makinasında temizlenmez (çünkü ışık yoktur), fakat asıldığı zaman ışıkla beraber lekeler temizlenir. Proses, lekelerin dakikalar içinde kaybolmasıyla göreceli olarak kısadır.

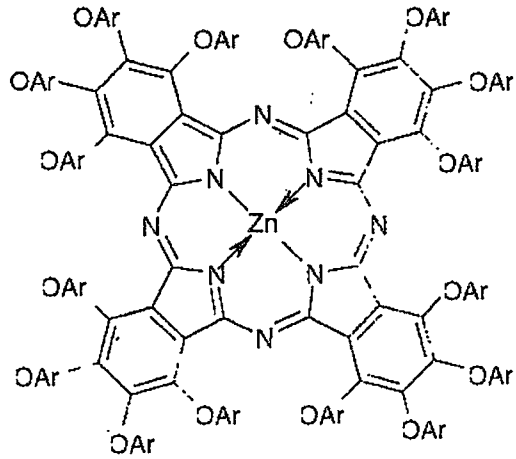


Şekil 2.53: SOG' ların Işığın Bulunduğu Ortamda Reaktif Singlet Oksijene Dönüşümü

Mavi alüminyum Pc boyası, Tinolux BBS (Şekil 2.54), Ciba tarafından pazarlanan ticari bir SOG' dur[80, 81]. Çinko Pc'ler, örneğin (Şekil 2.55), yaklaşık 725 nm' de yakın infrared bölgesini absorplayan çok güzel SOG' lardır[77].



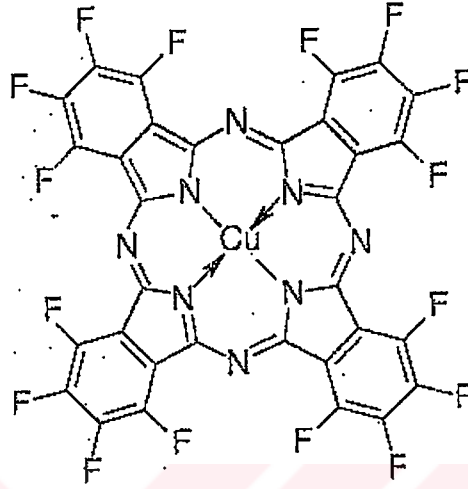
Şekil 2.54: Mavi alüminyum Pc boyası, Tinolux BBS



Şekil 2.55: Çinko Ftalosiyanın

2.3.7 Organik Yarı İletkenler

Organik yarı iletkenlerin elektronik aletlerin imalatında gittikçe önemi artmaktadır. Elektron transferinde hexa-deka-floro bakır ftalosiyanın (Şekil 2.56) gibi metal kompleks pigmentler potansiyel gösterirle[82].



Şekil 2.56: hexa-deka-floro Bakır Ftalosiyanın

2.3.8 Fotodinamik Terapi

Fototerapi, klinik tedavide görünür bölge yada görünür bölgeye yakın dalga boylu ışınların veya bu ışınlara duyarlı maddelerin tedavi aracı olarak kullanılmasıdır[83].

Fotodinamik terapi, kemoterapi, radyasyon terapi ve ameliyat dışında, kanser tedavisi için bir seçenek sunmaktadır. Kemoterapi ve radyasyon terapide tümörün yok edilmesinin yanında sağlıklı dokularda zarar görür. Ameliyat ise maliyetlidir, uzun nekahet dönemleri gerektirir ve başarı oranı değişiktir. Fotodinamik terapide ise seçici olarak tümörün dokusunu yok eden, fotosensitif madde olarak adlandırılan bir ilacın ve lazer ışığının kombinasyonunu kullanır[84]. İdeal bir fotosensitif madde tümör dokusunun etrafına yerleşir, normal dokuya toksik olmaz, ışıkla aktivite edildiğinde hem tümöre hem de tümör içeren normal dokulara normal bir şekilde nüfuz eder ve cytotoxic ajan üretiminde fotokimyasal olarak etkindir. Ne ışık ne de fotosensitif madde tek başına cytotoxic tür oluşturmayacağı için, hem hastalıklı hem de normal doku birlikte aynı ışık dozuna maruz kalabilir.

Ftalosiyanınların fotodinamik kanser terapisinde ışığa duyarlı materyel özelliği

göstermeleri çoğunlukla merkezdeki metal atomuna bağlıdır. Al ve Zn gibi diamagnetik metalleri içeren ftalosiyanimler fotobiyolojik olarak aktif iken, Fe, Co, Cu gibi paramagnetik metalleri içerenler için aktivite gözlenmemiştir[85]. Ana iskelet üzerindeki süstitüentler ftalosiyanimlerin çözünürlüğünü etkilerken, fototoksisite ile bu parametreler arasında belirli bir ilişki olduğu gözlenmemiştir[86].

Bununla birlikte fotodinamik terapi günümüzde, birkaç merkezde özellikle endoskopik yöntemle akciğer, bronşial ve oesofasil tümörlerinin yok edilmesinde ve ameliyatlardan sonra tümör yataklarının fotosterilizasyonu için kullanılmaktadır.

2.4 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Ftalosiyanim bileşiklerinin zengin koordinasyon kimyası endüstriden (katalizör, fotoiletken gibi) biyotıp (fotodinamik terapi, PDT) kadar değişik alanlarda yüksek teknolojik uygulamalara uygun özelliklerde çeşitli bileşiklerin sentezini mümkün kılmıştır. Merkez iyonu ve periferel süstitüentler değiştirilerek istenen özellikteki - özellikle çözünebilen- ftalosiyanimler elde edilebilmektedir.

Makrosiklik bileşikler de moleküller arası etkileşim sebebiyle yüzeysel olarak süstitüe olmamış metalli ve metallsiz ftalosiyanimlerin çoğu organik çözücü içinde pratik olarak çözünmezler. Bu özellik ftalosiyanimlerin uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Ftalosiyanimlerin çözünürlüğünü, π - elektron yoğunluğunu arttıran bileşikler yüzeye süstitüe edilerek arttırılabilir. Bağlı grubun doğasında ve pozisyonunda küçük değişiklikler yapmak, ftalosiyanimlerin özelliklerinin ayarlanmasında pratik bir metottur.

Bu tez çalışması kapsamında piridin türevlerinden ve 4-nitroftalonitrilden yola çıkarak periferel konumlarda piridin grubu içeren yeni bir dinitril türevi ve bu dinitril türevinden tetra süstitüe metalli ve metallsiz ftalosiyanimlerin elde edilmesi gerçekleştirilmiştir. Bir yandan da piridin gruplarının kuarternize edilmesiyle değişik alanlarda kullanılmak üzere suda çözünür ftalosiyanimlere ulaşılmıştır.

Bu çalışmada, piridin türevi süstitüentleri içeren yeni kobalt, çinko, metallsiz ftalosiyanim türevleri ve tetrakatyonik yapılar sentezlenmiş ve bu türevlerin yapısı IR, UV, ¹H-NMR yöntemleri ile incelenmiştir.

3. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

3.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometre	: Ati-Unicam Mattson 1000 FTIR
Ultraviyole-visible Spektrometre	: Ati-Unicam UV/Vis Spectrometer UV2
NMR Spektrometresi	: Bruker – Spectrospin 250 MHz
Element Analiz	: Carlo-Erba 1106

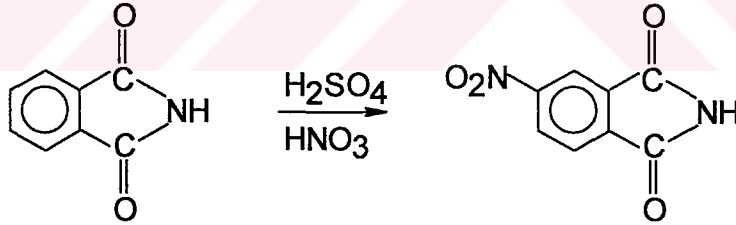
3.2 Kullanılan Maddeler

Potasyum karbonat, kloroform, etil alkol, THF (tetrahidrofuran), kobalt klorür, nikel klorür, çinko asetat, n-hekzanol, DBU, DMSO, sülfürik asit, dumanlı nitrat asidi, ftalimid, tiyonil klorür, sodyum bikarbonat, Merck, Fluka ve Aldrich firmalarına ait saf çözücü ve kimyasal maddelerdir.

4. DENEYSEL KISIM

4.1 4-Nitro-ftalimid'in Sentezi

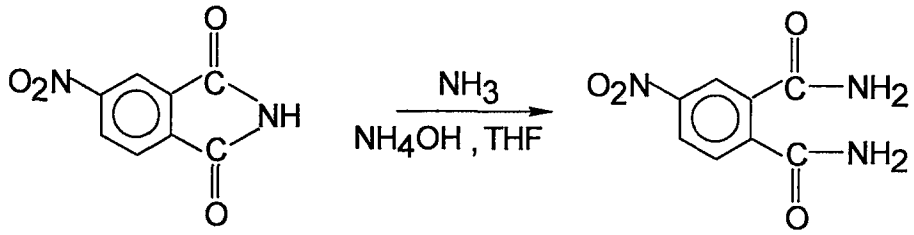
200 ml sülfat asidi 50 ml dumanlı nitrat asidi karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (0,272 mol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15 °C yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içinde katılır ve karıştırılır. Yarım saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35 °C ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat süresince de bu sıcaklıkta karıştırılıp karışım 0 °C ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkli 4-nitroftalimid çöker, süzülür, çözelti asitliği gidip nötralleşene kadar saf suyla yıkanır ve yaklaşık 850-900 ml etil alkolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkolle yıkanır ve vakum etüvünde 80-90 °C de kurutulur. $C_8H_4N_2O_4$ verim: 36,5 g (%70) E.N. 195°C



Şekil 4.1 4-Nitro-ftalimid'in sentezi

4.2 4-Nitro-ftalamid'in Sentezi

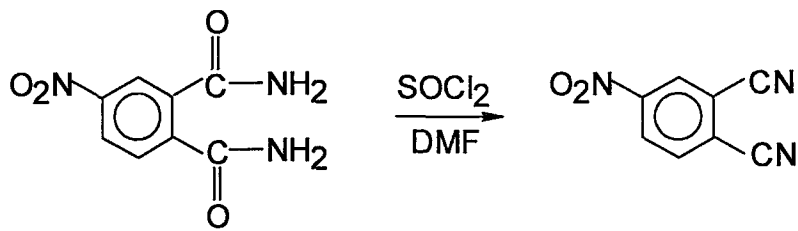
30 g 4-nitro ftalimid 168 ml %32 lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır, süzülür, soğuk saf su ile yıkanır, daha sonra da THF ile yıkanır (Reaksiyon süresince ftalimidin rengi sarı iken amid oluştuğu beyazlaşır. Buradan da reaksiyonun gerçekleştiği anlaşılır). $C_8H_7N_3O_4$ verim: 24 g (%73) E.N. 197 °C



Şekil 4.2 4-Nitro-ftalamid'in Sentezi

4.3 4-Nitro-ftalonitril'in Sentezi

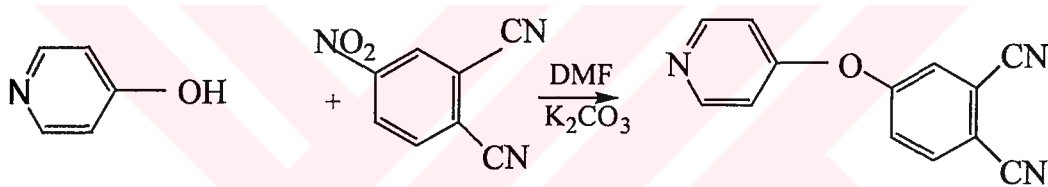
70 ml kuru dimetil formamid üç boyunlu bir balonda azot gazı verilerek buz banyosunda $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye soğutulur ve 7,3 ml tiyonil klorür iç sıcaklık $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir ve azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür borusu takılır. Bu sırada renk sararır. Daha sonra 10 g (0,048 mol) 4-nitroftalamid porsiyonlar halinde $0\text{--}5\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında bu karışıma katılır. Buz banyosundaki karıştırmaya 1 saat daha devam edilir. Karışım 2 saatte oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500 g buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün filtreden süzülür, önce suyla, sonra 250 ml %5 lik sodyum bikarbonat çözeltisiyle, son olarak yine suyla yıkanır ve $110\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ deki vakum etüvünde kurutulur. $\text{C}_8\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2$ verim: 7,4 g (%90) E.N. $141\text{ }^{\circ}\text{C}$



Şekil 4.3 4-Nitro-ftalonitril'in sentezi

4.4 4-(4-piridiloksi)-ftalonitril Sentezi (1A)

100 ml üç boyunlu bir balona 30 °C' de azot ortamında 40 ml susuz DMF ilave edildikten sonra, ortama, azot gazı altında 0.950gr (10^{-2} mol) 4-hidroksipiridin, 0,865gr (5×10^{-3} mol) 4-nitroftalonitril ve 6,9 gr (5×10^{-2} mol) K_2CO_3 ilave edilir. Reaksiyon karışımından 1 saat azot geçirildikten sonra azot kesilir. Belli sürelerde reaksiyonun ilerlemesi TLC (silika jel, 5:1 kloroform:metanol) ile kontrol edilir. 52 saat sonra reaksiyon durdurulur ve reaksiyon karışımı yaklaşık 150 ml buzlu suya dökülerek çöktürülür. Elde edilen ürün, bol su ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde bir gece kurutulur. Kurutma işleminden sonra ürün etanolde kristallendirilerek süzülür. Elde edilen açık sarı renkli saf ürün soğuk etil alkol ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutulur. Verim 0,685gr (% 62) E.N>235 °C . Bileşiğe ait IR ve 1H NMR spektrumları ektedir (Şekil A.1-A.2).

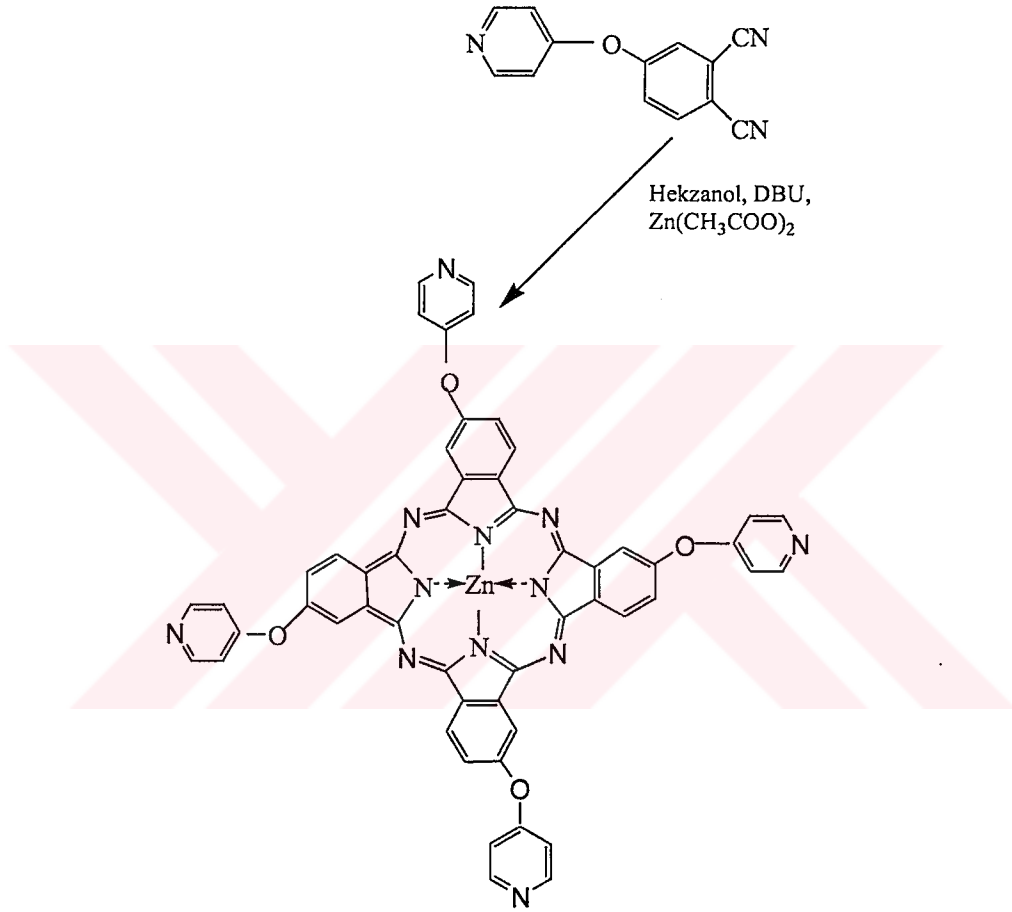


Şekil 4.4: 4-(4-piridiloksi)-ftalonitril Eldesi

4.5 Tetra(4-piridiloksi)ftalosiyanimato çinko(II) Eldesi (2A)

3 ml n-heksanol azot altında şilifli bir tüpe konulur. Bu çözücü içersine 0,100 gr (4.52×10^{-4} mol) 4-(4-piridiloksi)-ftalonitril ve 0,0207 gr (1.13×10^{-4} mol) çinko asetat $Zn(CH_3COO)_2$ ve 2 damla DBU ilave edilir. Bu işlemler sırasında sistemden azot gazı geçirilir ve yağ banyosunda ısıtılmaya başlanır. Ortamın sıcaklığı 100 – 110 °C' ye ulaşınca azot gazı kesilerek tüpün ağzı kapatılır. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 160 °C' de tutularak reaksiyona 24 saat boyunca devam edilir. Çözeltinin rengi sıcaklık arttıkça koyu yeşil bir renk alır. 24 saat sonra reaksiyona son verilir ve yaklaşık 20 ml metanol içersine dökülerek ürün çöktürülür ve süzülür. Saflaştırma işlemi için madde etanol, THF, aseton, kloroform, etilasetat, diklormetan, dietileter ve karbontetraklorür ile süzüntünün rengi saydam bir renge dönünceye kadar defalarca geri soğutucu altında kaynatılır. Bu işlemlerden sonra maddenin suda

çözünürlüğünü arttırmak için, madde 1:1 oranındaki sülfürik asit:su karışımının çok az miktarında (yaklaşık 5-6 ml) çözülür ve daha sonra etanolde çöktürülür. Çöken kısım santrifüj ile ayrılır ve etanol ve eter ile yıkanır. Ancak maddenin suda çözünürlüğü gerçekleşmemiştir. Daha sonra maddeyi nötralleştirmek için, 1:1 oranında 1M NaOH:etanol karışımında madde çöktürülür. Çöken madde santrifüj ile ayrılır ve su, etanol ve eter ile yıkanır. Verim: 67,92 mg (% 63). Bileşiğe ait IR spektrumu ve UV-görünür bölge spektrumları ektedir (Şekil A.3-A.4).

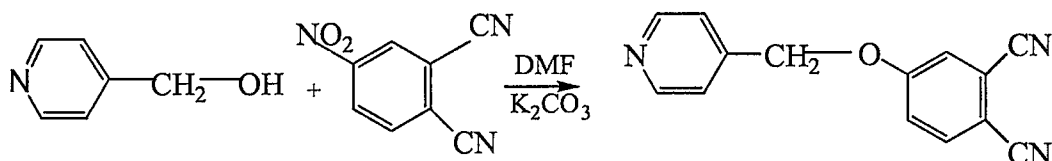


Şekil 4.5. Tetra(4-piridiloksi)ftalosiyaninato çinko(II) sentezi

4.6 4-(4-piridilmetiloksi)-ftalonitril Sentezi (1B)

100 ml üç boyunlu bir balona azot ortamında 40 ml susuz DMF ilave edildikten sonra, ortama, azot gazı altında 1,091 gr (10^{-2} mol) 4-(hidroksimetil)piridin, 0,865 gr (5×10^{-3} mol) 4-nitroftalonitril ve 6,9 gr (5×10^{-2} mol) K_2CO_3 ilave edilir. Reaksiyon karışımından 1 saat azot geçirildikten sonra azot kesilir. Reaksiyon $30^\circ C$ 'de gerçekleştirilir. Belli sürelerde reaksiyonun ilerlemesi TLC (silika jel, 5:1

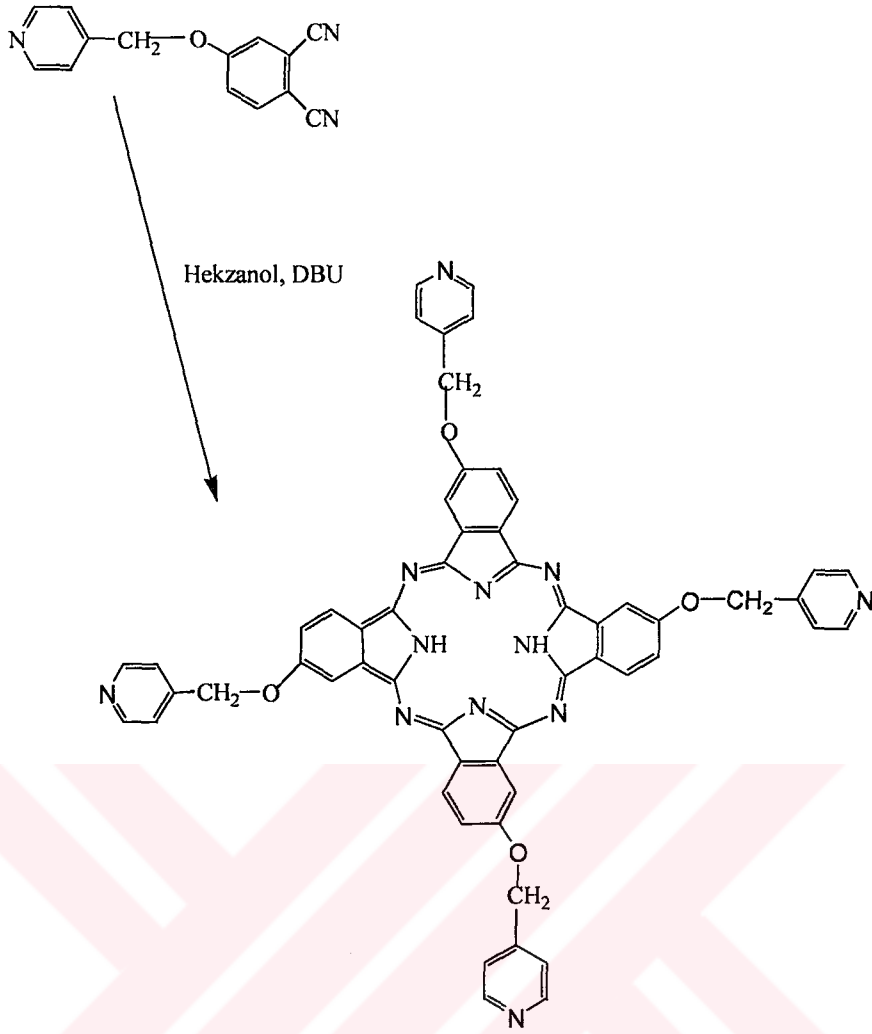
kloroform:metanol)ile kontrol edilir. 60 saat sonra reaksiyon durdurulur ve reaksiyon karışımı yaklaşık 150 ml buzlu suya dökülerek çöktürülür. Elde edilen ürün, bol su ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde bir gece kurutulur. Kurutma işleminden sonra ürün yaklaşık 500 ml eter-hekzan karışımında kristallendirilerek süzülür. Elde edilen açık sarı renkli saf ürün vakum etüvünde kurutulur. Verim 0,69 gr (% 59) E.N. 137 °C. Bileşiğe ait IR ve ¹H NMR spektrumları ektedir (Şekil A.5-A.6).



Şekil 4.6: 4-(4-piridilmetiloksi)-ftalonitril

4.7 Tetra(4-piridilmetiloksi)-ftalosiyanın Eldesi (2B)

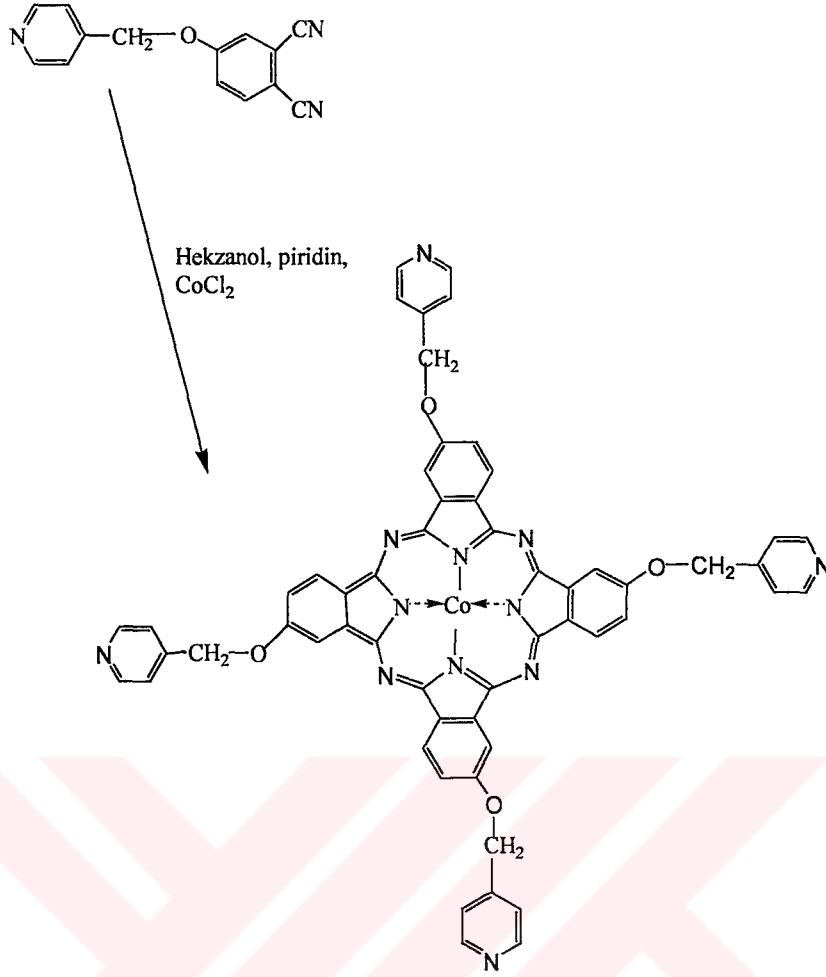
2.5 ml n-hekzanol azot altında şilifli bir tüpe konulur. Bu çözücü içersine 0,150 gr ($6,37 \times 10^{-4}$ mol) 4-(4-piridilmetiloksi)-ftalonitril ve 2-3 damla DBU ilave edilir. Bu işlemler sırasında sistemden azot gazı geçirilir ve yağ banyosunda ısıtılmaya başlanır. Ortamın sıcaklığı 100 – 110 °C' ye ulaşınca azot gazı kesilerek tüpün ağzı kapatılır. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 160 °C' de tutularak reaksiyona 24 saat boyunca devam edilir. Çözeltinin rengi sıcaklık arttıkça koyu yeşil bir renk alır. 24 saat sonra reaksiyona son verilir ve yaklaşık 20 ml metanol içerisinde çözelti çöktürülür ve süzülür. Saflaştırma işlemi için madde etanol, diklormetan, etilasetat ve karbontetraklorür ile süzüntünün rengi saydam bir renge dönünceye kadar defalarca geri soğutucu altında kaynatılıp süzülür. Verim : 42 mg (% 28). Bileşiğe ait IR spektrumu ve UV-görünür bölge spektrumları ektedir (Şekil A.7-A.8).



Şekil 4.7 Tetra(4-piridilmetiloksi)-ftalosiyanin sentezi

4.8 Tetra(4-piridilmetiloksi) ftalosiyaninato kobalt (II) Eldesi (3B)

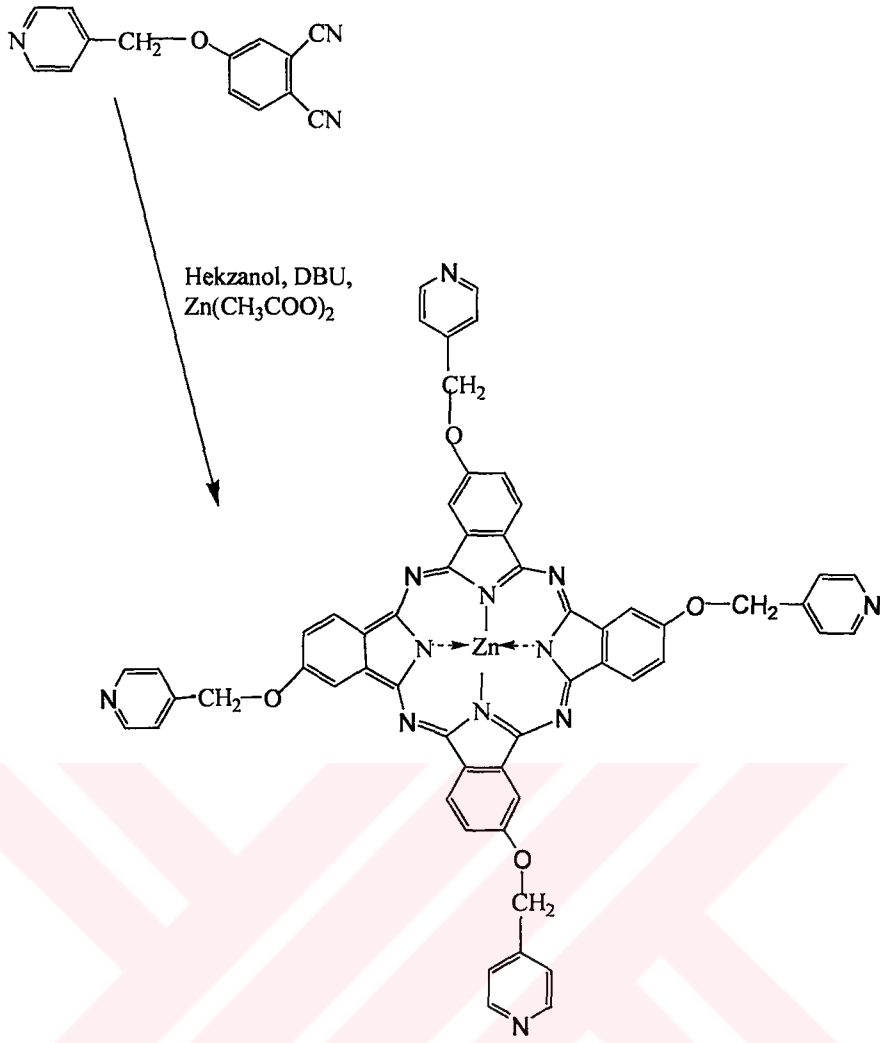
2,5 ml n-hekzanol azot altında şilifli bir tüpe konulur. Bu çözücü içersine 0,150 gr ($6,37 \times 10^{-4}$ mol) 4-(4-piridilmetiloksi)-ftalonitril , 0,0206 gr ($1,59 \times 10^{-4}$ mol) kobalt klorür CoCl_2 ve 2 damla piridin ilave edilir. Bu işlemler sırasında sistemden azot gazı geçirilir ve yağ banyosunda ısıtılmaya başlanır. Ortamın sıcaklığı $100 - 110^\circ\text{C}$ ' ye ulaşınca azot gazı kesilerek tüpün ağzı kapatılır. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 160°C ' de tutularak reaksiyona 24 saat boyunca devam edilir. Çözeltinin rengi sıcaklık arttıkça koyu yeşil bir renk alır. 24 saat sonra reaksiyona son verilir ve yaklaşık 20 ml metanol içerisinde çözelti çöktürülür ve süzülür. Saflaştırma işlemi için madde etanol, diklormetan ve etilasetat ile süzüntünün rengi saydam bir renge dönünceye kadar defalarca geri soğutucu altında kaynatılır. Verim : 48 mg (% 30,2). Bileşiğe ait IR spektrumu ve UV-görünür bölge spektrumları ektedir (Şekil A.9-A.10).



Şekil 4.8. Tetra(4-piridilmetiloksi) ftalosiyaninato kobalt (II) Sentezi

4.9 Tetra(4-piridilmetiloksi) ftalosiyaninato çinko(II) Eldesi (4B)

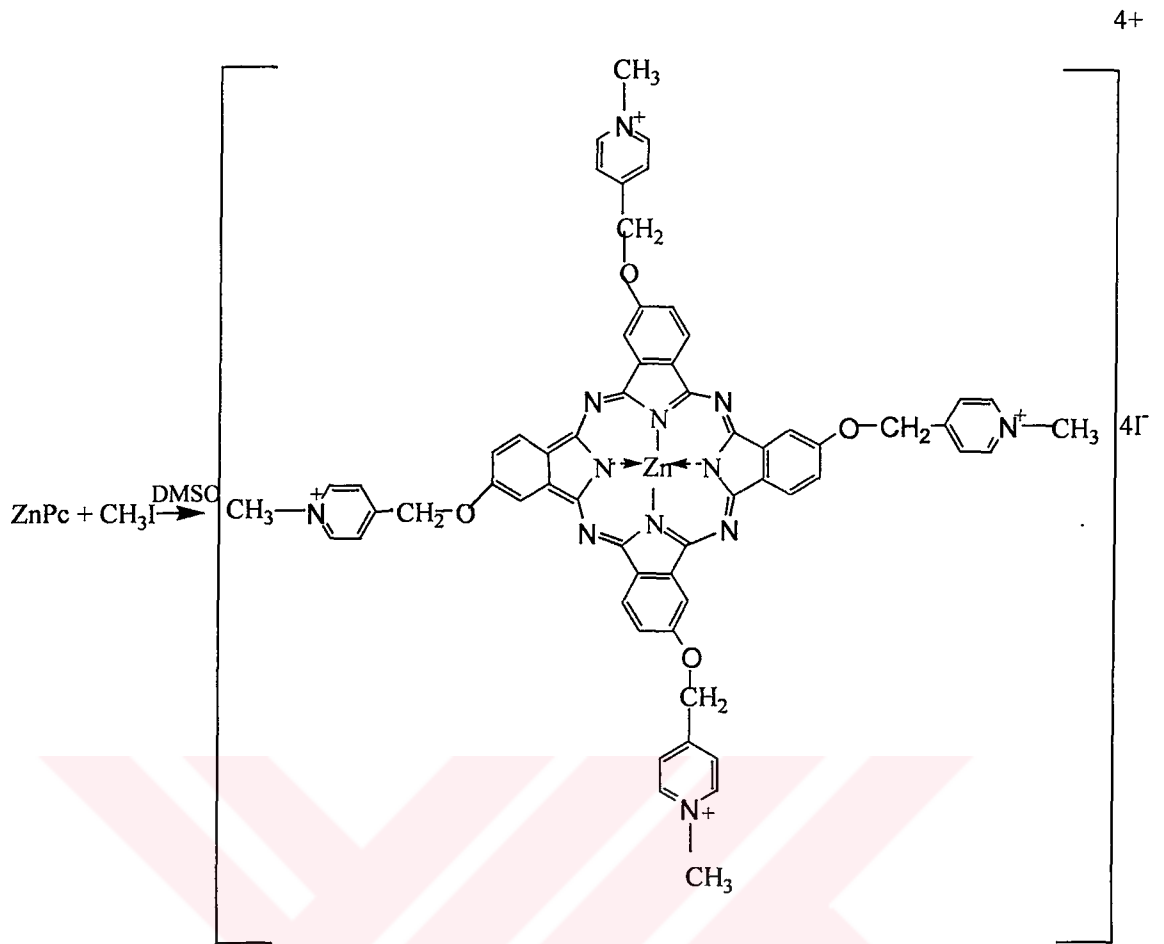
1,5 ml n-hekzanol azot altında şilifli bir tüpe konulur. Bu çözücü içersine 0,100 gr ($4,25 \times 10^{-4}$ mol) 4-(4-piridilmetiloksi)-ftalonitril, 0,0195 gr ($1,06 \times 10^{-4}$ mol) çinko asetat $Zn(CH_3COO)_2$ ve 2 damla DBU ilave edilir. Bu işlemler sırasında sistemden azot gazı geçirilir ve yağ banyosunda ısıtılmaya başlanır. Ortamın sıcaklığı 100 – 110 °C' ye ulaşınca azot gazı kesilerek tüpün ağzı kapatılır. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 160 °C' de tutularak reaksiyona 24 saat boyunca devam edilir. Çözeltinin rengi sıcaklık arttıkça koyu yeşil bir renk alır. 24 saat sonra reaksiyona son verilir ve yaklaşık 20 ml metanol içerisinde çözelti çöktürülür ve süzülür. Saflaştırma işlemi için madde etanol, hekzan ve karbontetraklorür ile süzüntünün rengi saydam bir renge dönünceye defalarca geri soğutucu altında kaynatılır. Verim : 40 mg (% 37). Bileşiğe ait IR spektrumu ve UV-görünür bölge spektrumları ektedir (Şekil A.11-A.12).



Şekil 4.9. Tetra(4-piridilmetiloksi) ftalosiyanimato çinko(II) Sentezi

4.10 Tetrakatyonik Ftalosiyanın Sentezi (5B)

20 mg (2×10^{-5} mol) çinko ftalosiyanın ve 56,7 mg (4×10^{-4} mol) metil iyodür, 5 ml DMSO varlığında karanlıkta kapalı bir tüpte 48 saat karıştırılır. Belli sürelerde reaksiyonun ilerlemesi TLC (silika jel, asetik asitte) ile kontrol edilir. 48 saat sonra reaksiyon metanole dökülerek çöktürülür. Madde eter, etanol, aseton ve kloroform ile yıkandı. Ürünün çözünürlüğü suda sıcakta iyi olmasına rağmen soğukta iyi değildir bu yüzden NMR' ı alınamamıştır. Verim : 12,3 mg (% 58). Bileşiğe ait IR spektrumu ve UV-görünür bölge spektrumları ektedir (Şekil A.13-A.14).

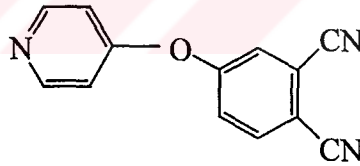


Şekil 4.9: Tetrakasyonik Ftalosiyanın

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu tez çalışması kapsamında piridin türevlerinden ve 4-nitroftalonitrilden yola çıkarak periferik konumlarda piridin grubu içeren iki yeni dinitril türevi ve bu dinitril türevinden tetra sübstitue metalli ve metallsiz ftalosiyenin elde edilmesi planlanmıştır. Bir yandan da piridin gruplarının kuarternize edilmesiyle değişik alanlarda kullanılmak üzere suda çözünür ftalosiyaninlere ulaşılması amaçlanmıştır.

Tetra sübstitue ftalosiyenin sentezindeki genel prosedüre uygun şekilde önce sübstitue ftalonitril türevinin hazırlanması gerekmektedir. Sentezlenmiş olan iki yeni ftalonitril türevinden birincisini elde etmek için, literatürde m-sübstitue ürün için verilen yönteme benzer şekilde, 4 – nitroftalonitril ile 4-hidroksi-piridin kuru DMF içersinde K_2CO_3 varlığında 30 °C’ de 52 saat boyunca reaksiyona sokulmuştur [87, 88]. Bu reaksiyon sırasında 4-nitroftalonitril bileşiğindeki nitro grubu ile 4-hidroksi-piridin bileşiğindeki hidroksi grubunun yer değiştirme reaksiyonu gerçekleşmiş ve 4-(4-piridiloksi)-ftalonitril [1] bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşik suda çöktürölüp, etanolde kristallendirilmiş ve %62 verim ile elde edilmiştir. ($E.n>235^{\circ}C$)

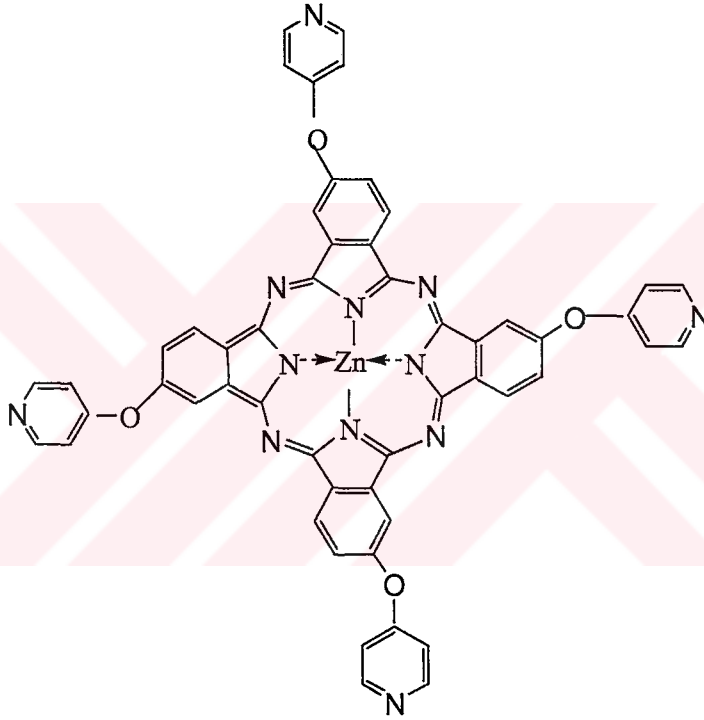


Şekil 5.1: 4-(4-piridiloksi)-ftalonitril [1A]

Bu bileşiğin yapısı IR ve 1H -NMR verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Sentezlenen [1] bileşiğinin IR spektrumunda, 4-nitroftalonitril bileşiğinin 1548 cm^{-1} 'deki $-NO_2$ titreşimine ait bandın kaybolması ve bu bileşiğe ait aromatik C-O-C piklerinin 1217 cm^{-1} ve 1114 cm^{-1} 'de ortaya çıkması eter bağının oluşumunu desteklemektedir. Yine piridin halkasına ait C=N piki 1651 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. [1A] bileşiğinin IR spektrumunda karakteristik $C\equiv N$ gerilme titreşimleri 2238 cm^{-1} 'de tek pik halinde çıkarken, aromatik C=C gerilme titreşimleri 1600 cm^{-1} ve 1497 cm^{-1} 'de ve aromatik C-H piki 3106 cm^{-1} 'de çıkmıştır. [1A] bileşiğinin 1H -NMR spektrumunda

beklendiği şekilde aromatik protonlara ait kimyasal kaymalar 8,06-8,40 ppm ve piridin grubuna ait iki hidrojen piki 6,33-6,30 ppm aralığında gözlenmiştir.

ZnPc türevinin eldesi için [2A] bileşiği, kapalı bir tüpte azot atmosferi altında çinkoasetat $Zn(CH_3COO)_2$ ile çözücü olarak n-hekzanol kullanarak DBU varlığında 24 saat 160 °C ' de elde edilir. Elde edilen çözelti metanolde çöktürülür. Maddenin çözünürlüğü iyi olamadığından ve TLC' de çeşitli çözücülerde yürümediğinden dolayı, saflaştırma işlemi için madde etanol, THF, aseton, kloroform, etilasetat, diklormetan, dietileter ve karbondotetraklorür ile süzüntünün rengi saydam bir renge dönünceye kadar defalarca geri soğutucu altında kaynatılıp süzülerek saflaştırılmıştır.



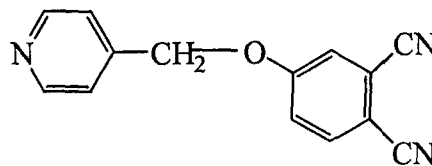
Şekil 5.2 Tetra(4-piridiloksi)ftalosiyaninato çinko(II) [2A]

ZnPc bileşiğine [2A] ait IR spektrumunda, dinitrilin siklotetramerizasyonu ile 2238 cm^{-1} deki $C\equiv N$ gerilme titreşimlerinin ait keskin pik kaybolmuştur ve bu durum ftalosiyanın oluşumunu desteklemektedir. Aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimleri 3012 cm^{-1} ve aromatik C=C gerilme titreşimleri 1600 cm^{-1} , 1497 cm^{-1} de çıkmıştır. Yine bu bileşiğe ait aromatik C-O-C pikleri 1217 cm^{-1} ve 1114 cm^{-1} de gözlenmiştir. Aromatik yapıda 18- π elektrona sahip ftalosiyaninler, UV ve görünür bölgede gösterdikleri tipik elektronik geçişler yardımıyla etkin bir şekilde incelenebilmektedir. Başka bileşiklerin yapı analizinde çok az katkı sağladığı bilinen

UV- Görünür Bölge spektrumları, ftalosiyanin analizinde en önemli araçlardan biri olmuştur. Ftalosiyaninlerde 300-400 nm bölgesinde görülen B bandı ve 600-700 nm arasında ortaya çıkan Q bandı bu bileşiklerin oluşumunun en önemli kanıtıdır. Molekülün simetrisine bağlı olarak D_{4h} yapısındaki metalli-ftalosiyaninler görünür bölgede tek bir kuvvetli absorpsiyon piki gösterirlerken, D_{2h} simetrisindeki metallsiz ftalosiyaninler yine bu aralıkta eşit şiddette iki pike yarılmaktadır. Ftalosiyaninlerdeki absorpsiyon şiddeti için molar absorplama katsayısı ϵ 'nin 10^4 - 10^5 mertebesinde olduğunu belirtirsek aynı bölgede geçiş metali komplekslerinde görülen $d \rightarrow d$ geçişlerinden ne kadar farklı olduğu kolayca anlaşılabilir.

[2A] bileşiğinin UV- görünür bölge spektrumları incelendiğinde, ftalosiyanin yapıları için karakterislik olan B ve Q bandları gözlenmektedir. Ayrıca D_{4h} simetrisindeki metalli ftalosiyaninlere has bir özellik olarak Q bandının tek pik halinde olması [2A] bileşiğinin UV-görünür bölge spektrumlarında diğer bir beklenen olaydır. Bu bileşiğin DMSO'da alınan UV – spektrumunda B bandı 357 nm'de, Q bandı da 683 nm'de gözlenmiştir. Çözünürlüğü çok az olduğu için bu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alınamamıştır. Değişik alanlarda kullanılmak üzere çözünür ftalosiyanin elde etmek amacıyla piridin grupları kuarternize edilmeye çalışılmış ancak başarılı olunamamıştır.

Tetra sübstitüe ftalosiyaninin çözünürlüğünü arttırmak için bir metil grubu fazla olan bir başka sübstitüe ftalonitril türevi de 4 – nitroftalonitril ile 4-metilhidroksi-piridin kuru DMF içersinde K_2CO_3 varlığında 30°C ' de 60 saat boyunca reaksiyona sokulmasıyla elde edilen 4-(4-piridilmetiloksi)-ftalonitril [1B] bileşiğidir. Bu reaksiyon sırasında 4-nitroftalonitril bileşiğindeki nitro grubu ile 4-hidroksi-piridin bileşiğindeki hidroksi grubunun aromatik nükleofilik sübstitüsyonu gerçekleşmiş ve 4-(4-piridiloksi)-ftalonitril [1B] bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşik suda çöktürülüp, eter-hekzan karışımında kristallendirilmiş ve %59 verim ile elde edilmiştir. (E.N:137°C)

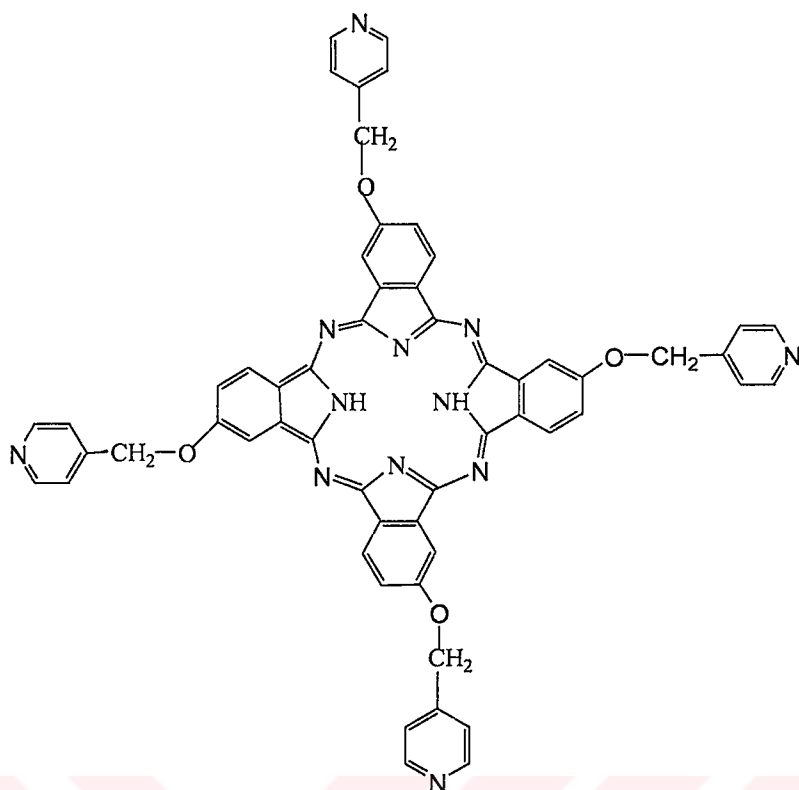


Şekil 5.3: 4-(4-piridilmetioksi)-ftalonitril [1B]

Bu bileşiğin yapısı IR ve $^1\text{H-NMR}$ verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Sentezlenen [1B] bileşiğinin IR spektrumunda, 4-nitroftalonitril bileşiğinin 1548 cm^{-1} 'deki $-\text{NO}_2$ titreşimine ait bandın kaybolması ve yine bu bileşiğe ait aromatik C-O-C pikleri 1191 cm^{-1} ve 1114 cm^{-1} 'de ortaya çıkması eter bağının oluşumunu desteklemektedir. Ayrıca piridin halkasına ait C=N piki 1595 cm^{-1} 'de ve aromatik C-H gerilme titreşimleri 3106 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. [1B] bileşiğinin IR spektrumunda karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimleri 2238 cm^{-1} 'de tek pik halinde çıkarken, aromatik C=C gerilme titreşimleri 1625 cm^{-1} ve 1497 cm^{-1} 'de çıkmıştır. [1B] bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda beklendiği şekilde aromatik protonlara ait kimyasal kaymalar $7,22\text{--}8,77\text{ ppm}$ aralığında gözlenmiştir.

Metalsiz ftalosiyanın türevinin eldesi için [1B] bileşiği, kapalı bir tüpte, azot atmosferi altında çözücü olarak n-hekzanol kullanarak DBU varlığında 24 saat 160°C ' elde edilir. Elde edilen çözelti metanolde çöktürülür. Maddenin çözünürlüğü iyi olmadığından ve TLC' de çeşitli çözücülerde yürümediğinden dolayı, saflaştırma işlemi için madde etanol, diklormetan, etilasetat ve karbontetraklorür ile süzütünün rengi saydam bir renge dönünceye kadar defalarca geri soğutucu altında kaynatılıp süzülerek saflaştırılmıştır.

Metalsiz ftalosiyanın bileşiğine [2B] ait IR spektrumunda 2238 cm^{-1} ' deki $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimlerine ait keskin pik kaybolmuş durumdadır ve bu durum ftalosiyanın oluşumunu desteklemektedir. Aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimleri 3110 cm^{-1} , alifatik C-H pikleri 2978 cm^{-1} 'de ve aromatik C=C gerilme titreşimleri 1625 cm^{-1} , 1497 cm^{-1} de çıkmıştır. Yine bu bileşiğe ait aromatik C-O-C pikleri 1268 cm^{-1} ve 1114 cm^{-1} de gözlenmiştir. Ayrıca metalsiz ftalosiyanalara ait N-H grubuna ait gerilme titreşimleri 3285 cm^{-1} de gözlenmiştir. [2B] bileşiğinin UV- görünür bölge spektrumları incelendiğinde, ftalosiyanın yapıları için karakteristik olan B ve Q bandları gözlenmektedir. Ayrıca D_{2h} simetrisindeki metalsiz ftalosiyanalara has bir özellik olarak Q bandının iki pik halinde olması [2B] bileşiğinin UV-görünür bölge spektrumlarında diğer bir beklenen sonuçtur. Bu bileşiğin DMSO' da alınan UV – spektrumunda B bandı 324 nm 'de, Q bandı da $673 - 705\text{ nm}$ ' de, ayrıca agregasyon piki 614 nm 'de gözlenmiştir. Çözünürlüğü çok az olduğu için bu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alınamamıştır.

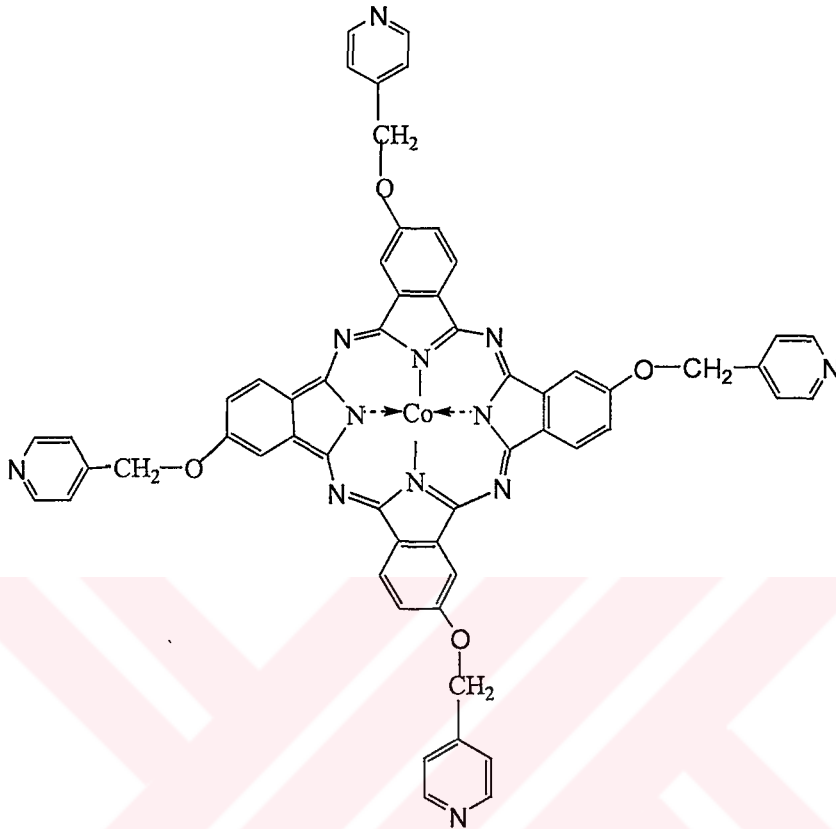


Şekil 5.4: Tetra(4-piridilmetiloksi)-ftalosiyanın [2B]

CoPc türevinin eldesi için [1B] bileşiği, kapalı bir tüpte azot atmosferi altında kobaltklorür CoCl_2 ile çözücü olarak n-hekzanol kullanarak piridin varlığında 24 saat 160°C ' de elde edilir. Elde edilen çözelti metanolde çöktürülür. Maddenin çözünürlüğü iyi olamadığından ve TLC' de çeşitli çözücülerde yürümediğinden dolayı, saflaştırma işlemi için madde etanol, diklormetan ve etilasetat ile süzütünün rengi saydam bir renge dönünceye kadar defalarca geri soğutucu altında kaynatılıp süzülerek saflaştırılmıştır.

CoPc bileşiğine [3B] ait IR spektrumunda 2238 cm^{-1} ' deki $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimlerinin ait keskin pik kaybolmuş durumdadır ve bu durum ftalosiyanın oluşumunu desteklemektedir. Aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimleri 3042 cm^{-1} , alifatik C-H piki 2953 cm^{-1} ' de ve aromatik C=C gerilme titreşimleri 1548 cm^{-1} , 1497 cm^{-1} ' de çıkmıştır. Yine bu bileşiğe ait aromatik C-O-C pikleri 1242 cm^{-1} ve 1114 cm^{-1} ' de gözlenmiştir. [3B] bileşiğinin UV- görünür bölge spektrumları incelendiğinde, ftalosiyanın yapıları için karakteristik olan B ve Q bandları gözlenmektedir. Ayrıca D_{4h} simetrisindeki metalli ftalosiyaninlere has bir özellik olarak Q bandının tek pik halinde olması [3B] bileşiğinin UV-görünür bölge

spektrumlarında diğ er bir beklenen sonucudur. Bu bileşiğ in DMSO’ da alınan UV – spektrumunda B bandı 337 nm’ de, Q bandı da 668 nm’ de g  zlenmiştir.   z  n  rl  ğ u  ok az olduğ u i in bu bileşiğ in ¹ H-NMR spektrumu alınamamıştır.

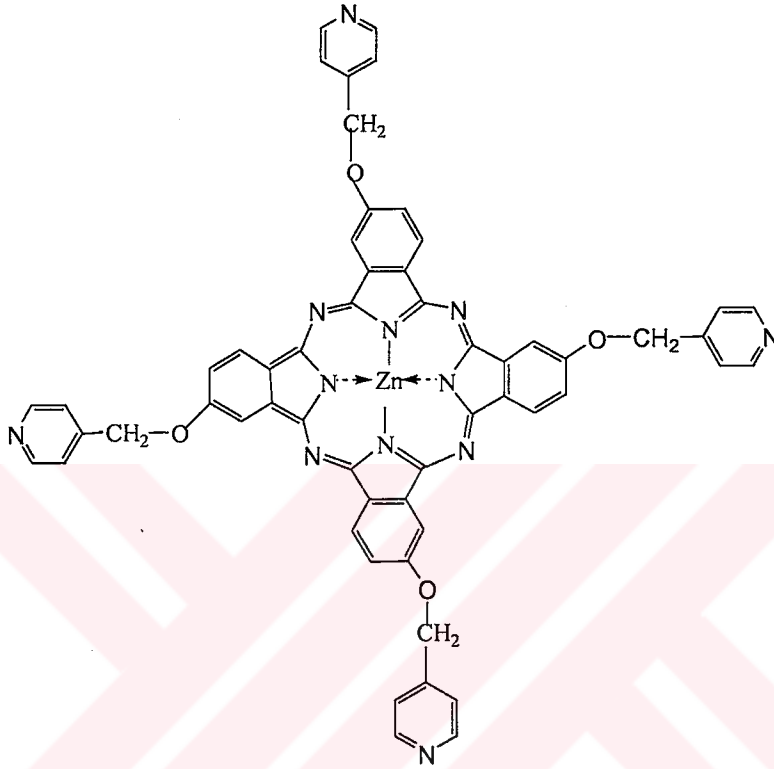


şekil 5.5: Tetra(4-piridilmetiloksi) ftalosiyanimato kobalt (II) [3B]

ZnPc t revinin eldesi i in [1B] bileşiğ i, kapalı bir t pte azot atmosferi altında  inkoasetat $Zn(CH_3COO)_2$ ile   z  c u olarak n-hekzanol kullanarak DBU varlığında 24 saat 160  C ‘ de elde edilir. Elde edilen   z elti metanolde   kt  r  l  r. Maddenin   z  n  rl  ğ u iyi olamadığ ından ve TLC’ de  eřitli   z  c  lerde y  r  mediğ inden dolayı, saflaştırma işlemi i in madde etanol, hekzan ve karbontetraklor  r ile s  z  nt  n  n rengi saydam bir renge d  n  nceye kadar defalarca geri soğ tucu altında kaynatılıp s  z  lerek saflaştırılmıştır.

ZnPc bileşiğ ine [4B] ait IR spektrumunda 2238 cm^{-1} ’ deki $C\equiv N$ gerilme titreşimlerinin ait keskin pik kaybolmuş durumdadır ve bu durum ftalosiyanim oluşumunu desteklemektedir. Aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimleri 3057 cm^{-1} , alifatik C-H piki 2953 cm^{-1} ’ de ve aromatik C=C gerilme titreşimleri 1574 cm^{-1} , 1497 cm^{-1} ’ de  ıkmıştır. Yine bu bileşiğ e ait aromatik C-O-C pikleri 1242 cm^{-1} ve

1114 cm^{-1} de gözlenmiştir. [4B] bileşiğinin UV- görünür bölge spektrumları incelendiğinde, ftalosiyanın yapıları için karakteristik olan B ve Q bandları gözlenmektedir. Bu bileşiğin DMSO'da alınan UV – spektrumunda B bandı 357 nm'de, Q bandı da 682 nm' de gözlenmiştir. Çözünürlüğü çok az olduğu için bu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alınamamıştır.

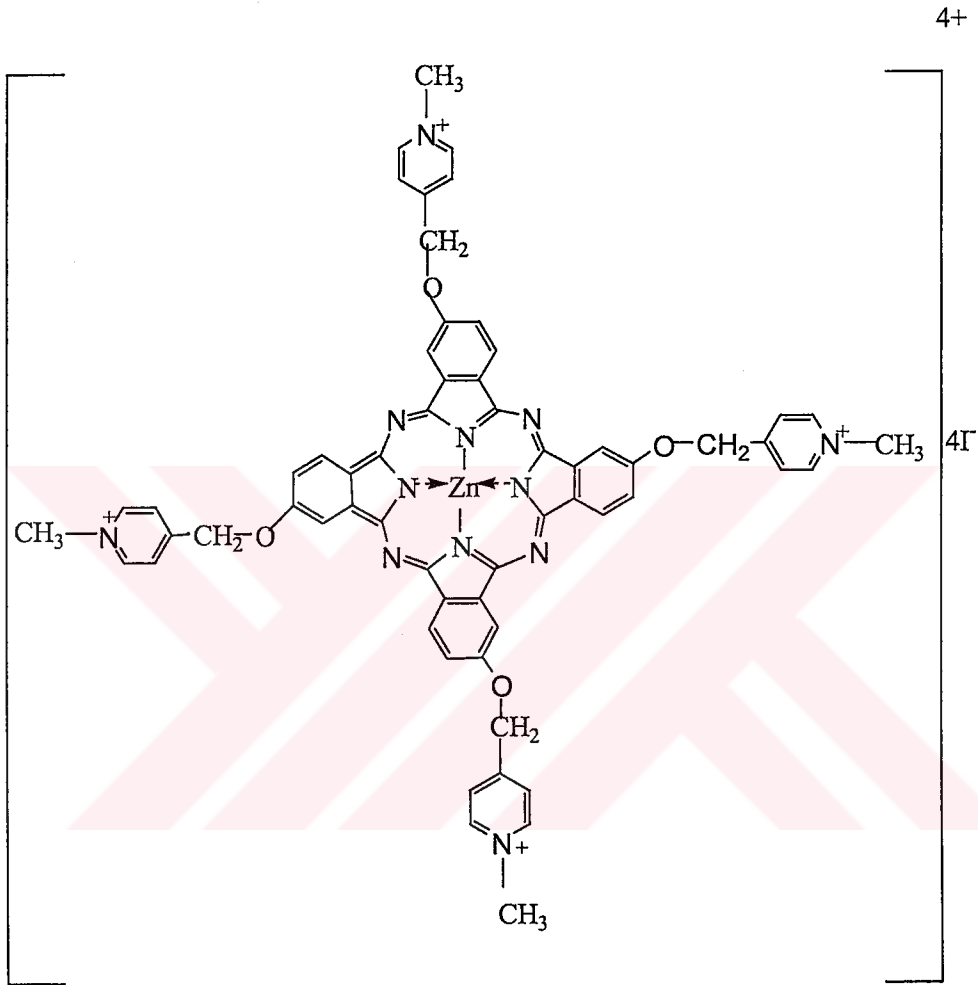


Şekil 5.6 Tetra(4-piridilmetiloksi) ftalosiyaninato çinko(II) [4B]

Bu tez çalışmasının bir diğer amacı olan değişik alanlarda kullanılmak üzere çözünür ftalosiyanın elde etmek için piridin grupları kuarternize edilmiş ve suda çözünür tetrakasyonik ftalosiyaninlere ulaşılmıştır. Bu amaçla çinko ftalosiyanın [4B] ve metil iyodür, DMSO varlığında karanlıkta kapalı bir tüpte 48 saat karıştırılıp ve reaksiyon metanole dökülerek çöktürülür. Madde eter, etanol, aseton ve kloroform ile yıkanır.

[5B] bileşiğinin UV- görünür bölge spektrumları incelendiğinde, ftalosiyanın yapıları için karakteristik olan B ve Q bandları gözlenmektedir. Bu bileşiğin DMSO'da alınan UV – spektrumunda B bandı 387 nm'de, Q bandı da 635 nm' de gözlenmiştir. Ürünün çözünürlüğü suda sıcakta iyi olmasına rağmen soğukta iyi değildir bu yüzden NMR' ı alınamamıştır.

Bu çalışmada sentezlenen ftalosiyanimler tetra süstitüe yapıda olduğundan, süstitüentlerin her bir benzo grubu üzerinde birbirine göre konumlarına bağılı olarak bir izomer karışımı şeklinde oluşmaları doğaldır. Bu izomerlerin ayrılması çözünür ftalosiyanimlerde bile çok güç olduğundan, burada ayrılmaları söz konusu bile olamaz.



Şekil 5.7 : Tetrakatyonik Ftalosiyanın Türevi [5B]

KAYNAKLAR

- [1] **Torres, T.**, 2000, Perspectives in the Selective Synthesis of Phthalocyanines and Related Compounds, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **4**, 325-330
- [2] **Koçak, M. B., Cihan, A., Okur, A. İ., Bekaroğlu, Ö.**, 1991, Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines Substituted With Four Tetraaza Macrocycles, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 577-578
- [3] **Koçak, M. B., Okur, A. İ., Bekaroğlu, Ö.**, 1994, Novel Two-fold-macrocycle-substituted Phthalocyanines, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 323-326
- [4] **Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P.**, 1996. Phthalocyanines: Properties and Applications, Vol:4, Pp.2, VCH, New York.
- [5] **Gürsoy, S., Cihan, A., Koçak, M. B., Bekaroğlu, Ö.**, 2001, Synthesis of New Metal-Free and Metal-Containing Phthalocyanines with Tertiary or Quaternary Aminoethyl Substituents, *Monatshefte für Chemie*, **132**, 813-819
- [6] **Polley, R., Heckmann, H. and Hanack, M.**, 1997, In *houben-weyl*; 4 th ed., Vol.E9, pp. 718-742, Thieme, Stuttgart
- [7] **Claessens, C.O. and Torres, T.**, 2002. Synthesis, Separation, and Characterization of the Topoisomers of Fused Bicyclic Subphthalocyanine Dimers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2561-2565.
- [8] **Torre, G., Claessens, C. G., Torres, T.**, 2000, Phthalocyanines: The Need for Selective Synthetic Approaches, *Eur. J. Org. Chem.*, 2821-2830
- [9] **Geyer, M., Plenzing, F., Fauschnabel, J., Hanack, M., del Rey, B., Sastre A., Torres, T.**, 1996, Subphthalocyanines: Preparation, Reactivity and Physical Properties, *Synthesis*, **1139**
- [10] **Marks, T.J. and Stojakovic, D.R.**, 1978. Large metal ion-centered template reactions. Chemical and Spectral Studies of the "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis (1-iminoisoindolinato) uranium (IV) and Its Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1695-1705.
- [11] **Ali, H. and Van Lier, J.E.**, 1999. Metal Complexes as Photo-and Radiosensitizers, *Chem. Rev.*, **99**, 2379-2450.

- [12] **Day, V.W., Marks, T.J. and Wachter, W.A.,** 1975. Large metal ion-centered template reactions. Uranyl complex of cyclopentakis (2-iminoisoindoline), *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4519-4527.
- [13] **George, R. D., Snow, A. W., Shirk J. S., Barger, W. R.,** 1998, The Alpha Substitution Effect on Phthalocyanine Aggregation, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2**,1
- [14] **Hirth, A., Sobbi, A. K., Wöhrle, D.,** 1997, Synthesis of a Monofunctional Phthalocyanine on Silica, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 275
- [15] **Young, J. G., Onyebuagu, W.,** 1990, Synthesis and Characterization of Di-disubstituted Phthalocyanines, *J. Org. Chem.*, **55**, 2155
- [16] **Torres, T.,** 2000, Perspective in the Selective Synthesis of Phthalocyanines and Related Compounds, *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **4**, 325-330
- [17] **Wöhrle, D., Benters, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, O., Trombach, N. and Rai, T.B.,** 2000. Synthesis of Structually Uniform Polymeric Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 491-497.
- [18] **Byrne, G.T., Linsted, R. P., Lowe, A. R.,** 1934, Phthalocyanines Part II. Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives from o-Cyanobenzamide and Phthalimide, *J. Chem. Soc.*, 1017-1022
- [19] **Moser, F. H., Thomas, A. L.,** 1983, *The Phthalocyanines Volume I Properties*, CRC, Boca Raton
- [20] **Berezin, B. D.,** 1981, Coordination Compound of Porphyrins and Phthalocyanines, *Wiley, Chichester*
- [21] **Barret, P. A., Dent, C. E., Linstead, R. P.,** 1936, Phthalocyanines as a Co-ordinating Group, A, General Investigation of the Metallic Derivatives, *J. Chem. Soc.*, 1719-1736
- [22] **Brach, P. J., Grammatica, J. S., Ossanna, A. O., Weinberger, L.,** 1970, Improved Synthesis of Metal-free Phthalocyanines, *J. Eterocyclic Chem.*, 1403-1405
- [23] **Leznoff, C. C., Marcuccio, S. M., Greenberg, s., Lever, A. B. P. ve Tomer, K. B.,** 1985, Metallophthalocyanine Dimers Incorporation Five-atom Covalent Bridges, *Can. J. Chem.*, **63**, 623-631
- [24] **Hannack, M. , Mertz, J. Ve Pawlowski, G., Lösliche Trans-di,** 1982, 1-alkyl und Poly-trans-ethinyl(tetraalkyl-phthalocyaninato)Metal-IVB-Derivative, *Chem. Ber.*, **115**, 2836-2853

- [25] **Leznoff, C. C., Hall, T. W.,** 1982, The Synthesis of A Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support, *Tetrahedron Letter*, **23**, 3023-3026
- [26] **Young, J. G. Ve Onyebuagu, W.,** 1990, Synthesis and Characterization of Di-disubstituted Phthalocyanines, *J. Org. Chem.*, **55**, 2155-2159
- [27] **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
- [28] **Ficken, G. E. ve Linstead, R. P., Stephen, E. ve Whalley, M.,** 1958, Conjugated Macrocycles. Part XXXI. Hydrogenation of Tetraazaporphyrins With a Note on its Stereochemical Course, *J. Chem. Soc.*, 3879-3886
- [29] **Meller, A. ve Osska, A.,** 1972, Phthalocyaninaitige Bor Komplexe, *Monatsh. Chem.*, **103**, 150-155
- [30] **Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S. ve Osa, T.,** 1990, New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogues by the use of Structurally Disorted Subphthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9640-9641
- [31] **Dabak, S., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö.,** 1994, Hexakis (alkylthio)-Substituted Unsymmetrical Phthalocyanines, *Chem. Ber.*, **127**, 2009-2012
- [32] **Mikhalenko, S.A., Barknova, S.V., Lebedev, O.L. and Luk'yanets, E.A.,** 1971. Phthalocyanines and related compounds IX. Synthesis and electronic absorption spectra of tetra-*t*-butylphthalocyanines, *Zhurnal Obshchei Khimii*, **41**, 2735-2739.
- [33] **Hannack, M., Metz, J. and Pawlowski, G.,** 1982. Lösliche trans-di-1-alkinyl und poly-trans-ethinyl(tetraalkylphthalocyaninato)metal IVB Derivative, *Chemische Berichte*, **115**, 2836-2853
- [34] **Kovshev, E., Puchnova, V.A. and Luk'yanets, E.A.,** 1971. Phthalocyanines and related compounds VI. Synthesis of dinitriles of substituted naphthalene-2,3-dicarboxylic acids, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, **7**, 369-371.
- [35] **Metz, J., Schneider, O. And Hannack, M.,** 1984. Synthesis and properties of substituted (phthalocyaninato) iron and (phthalocyaninato) cobalt compounds and their pyridine adducts, *Inorganic Chemistry*, **23**, 1065-1071.
- [36] **Hannack, M., Meng, D.Y., Beck, A., Sommerauer, M. And Subramanian, L.R.,** 1993. Separation of structural isomers of tetra-*tert*-butylphthalocyaninatonicel (II), *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 58-60.

- [37] **Yang Y.C., Ward J.R. ve Seiders R.P.**, 1985, *Inorganic Chemistry*, **24**, 1765.
- [38] **Pawlowski G. ve Hannack M.**, 1980, *Synthesis*, 287.
- [39] **Koray A.R., Ahsen V. ve Bekaroğlu Ö.** 1986, *Journal Of The American Chemical Society, Chemical Communications*, 127: 932.
- [40] **Wöhrle D., Meyer G. ve Wahl B.**, 1985, *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemist an Physics*, 181:2127.
- [41] **Dulog L. ve Gittinger A.** 1993, *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemist an Physics*, 194: 394.
- [42] **McKeown N.B. ve Cook M.J.** 1990, *Journal Of The American Chemical Society, Perkin Transactions I*, 1169.
- [43] **Cambridge A.N., Cook M.J., Harrison K.J. ve McKeown M.C.**, 1991, *Journal Of The American Chemical Society, Perkin Transactions I*, 3053.
- [44] **Lever A.B.P., Licoccia S., Magnell K., Minor C. ve Ramaswamy B.S.** 1982. *Adv. Chem. Ser.*, 201: 237
- [45] **Elvidge, J.A ve Barot, N.R**, 1977. *The Chemistry of Double Bounded Functional Groups*, Part II, Willey, London.
- [46] **Elvidge, J.A ve Golden, J.H.**, 1957. Conjugated Macrocycles.XXVIII. Adducts from Diiminoizindolin and Arylene-m-diamines and a New Type Cross-conjugated Macrocycle with Three-quartersof The Chromophore of Phthalocyanine, *J.Chem. Soc.*, 700-709
- [47] **Hanack, M., Haberroth, K. ve Rack, M.**, 1993. Sythese und Charakterisierung von Substituierten Nickelhemiporphyrzinen, *Chem. Ber.*, 126: 1021-1024.
- [48] **Leznoff, C.C., Greenberg, S., Khouw, B. ve Lever, A.B.P.**, 1987, The Synthesis of Mono- and Disubstituted Phthalocyanines Using a Dithioimide, *Can. J. Chem.*, 65: 1075-1713.
- [49] **Hurley, T.J., Roloinson, M.A. ve Trotz, S.I.**, 1967. Complexes Derived from 1,3-Diiminoizindolne-Containing Ligands. II. The Stepwise Formation of Nickel Phthalocyanine, *Inorg. Chem.*, 6: 389-392.
- [50] **Oliver, S.W. ve Smith, T.D.**, 1987. Oligomeric Cyclization of Dinitriles in the Synthesis of Phthalocyanines and Related Compounds: The Role of the Alkoxide Anion, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1579-1582.

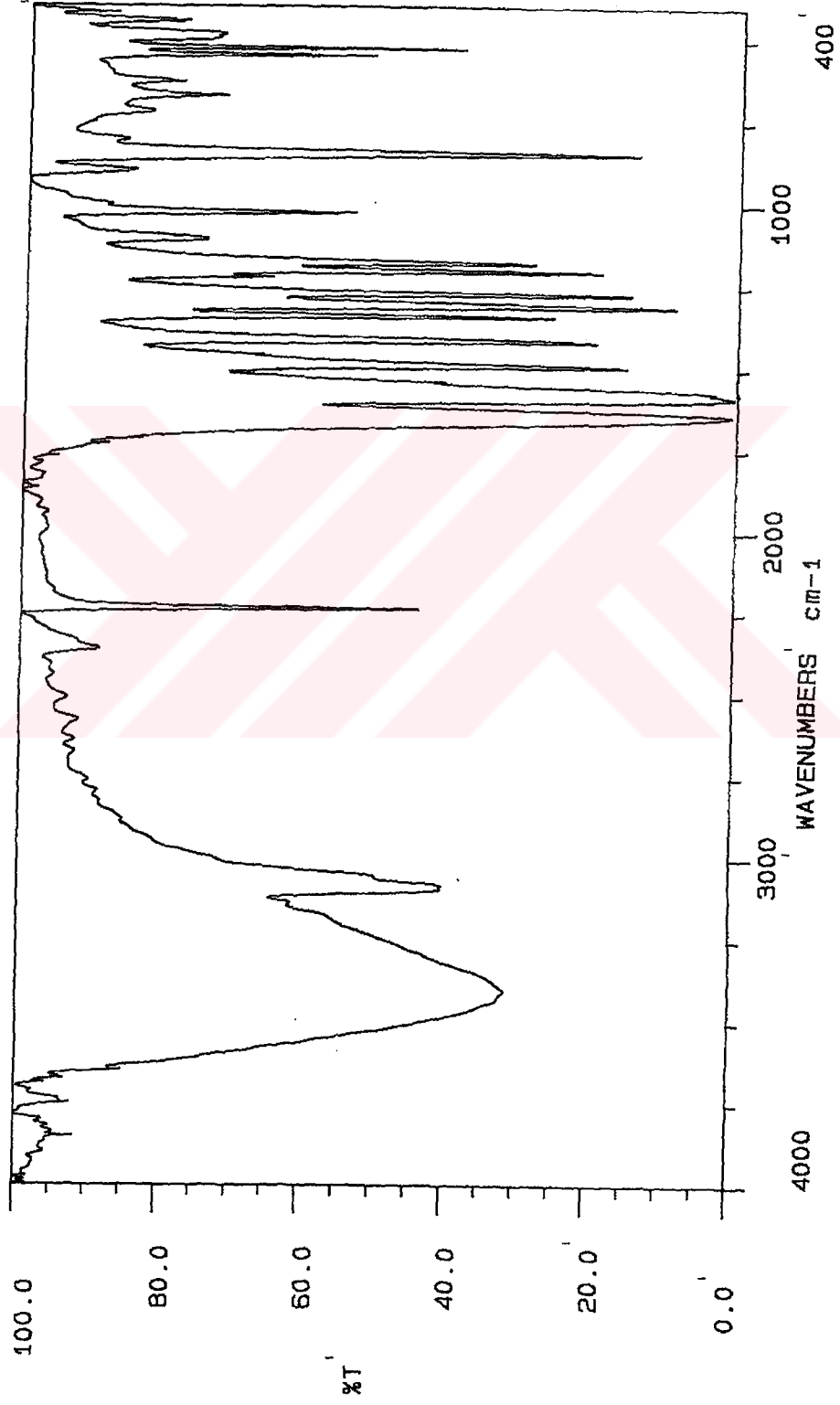
- [51] **Easpar, S.**, 1987. Synthesis of 2,4,17,24-Tetra-*t*-Butyl Phthalocyaninato Zn(II) and Identification of Its Reaction Mechanism, *Tetrahedron*, 43: 1083-1089.
- [52] **Gordon, P. f.; Gregory, P.**, 1983, *Organic Chemistry in Color*, Springer-Verlag, Berlin, Chapter 5, 219-226
- [53] **Kudrevich, S. V.; Van Lier, J. E.** 1996, *Coord. Chem. Rev.* **156**, 163-182.
- [54] **Gregory, P. J.** 2000, *Porphyrins*, **4**, 432
- [55] **Koch-Yee Law**, 1996, Organic photoconductor materials for xerographic photoreceptors (Advanced Tutorial A2). IS and T's Non-Impact Printing Conference 12, San Antonio, Texas.
- [56] **Nippon Kayaku**, 1999, New Phthalocyanine Compounds Useful in Water-Based Inks are Prepared by Reacting Aminophthalocyanine Compounds with Methacrylic or Acrylic Acid. World Patent Application, 200064901A.
- [57] **Kenyon, R. W.** 1996, Ink Jet Printing. In *Chemistry and Technology of Printing and Imaging Systems*; Gregory, P., Ed.; Blackie, London, 113-138.
- [58] **Gregory, P.**, 1991 *High -Technology Applications of Organic Colorants*; Plenum: New York; **Chapter 9**, 175-206.
- [59] **Johnson, J. E.** November 11, 1998, Belmont. J. A. (Cabot Corp.). Colored Pigment and Aqueous Compositions Containing The Same. U. S. Patent 5,837,045
- [60] **Provost J.; Gregory, P.** (Avecia Ltd.). January 8, 2002, Multicolor Ink Jet Printing. U.S. Patent 6,336,721
- [61] **Stark, W. M.** (ICI)., 1989, Substituted Phthalocyanine. U.S. Patent 4,824,947,
- [62] **Kaeida, O., et al (Nippon Shokubai)**., 1992, Novel Phthalocyanine Compounds:. Production Method Thereof: Near Infrared Ray Absorption Materials Containing the Same. European Patent 523,959,
- [63] **Gregory, P.**, 1999, *J. Porphyryns Pthalocyanines*, **3**, 468-476.
- [64] **Gregory, P.**, , 1991, *High-Technology Applications of Organic Colorants*; Plenum: New York; **Chapter 11**, 215-254,
- [65] **Haley, N. F.; Corbiere, S. L.**, 1994, Radiation-Sensitive Composition Containing a Resole Resin and a Novolac Resin and Use Thereof in Lithographic Printing Plates, U.S. Patent 5,372,907,
- [66] **Haley, N. F.; Corbiere. S. L.**, 1994, Method of Making a Lithographic Printing Plate Containing a Resole Resin and a Novalac Resin in the Radiation Sensitive Layer. U.S. Patent 5,372,915,

- [67] **Hurditch, R.**, 1999, Dyes for optical storage disc media. Chemichromics '99, New Orleans,
- [68] **Wolleb, H. (Ciba-Geigy).**, 1997, Process for the Preparation of Brominated, Alkoxy-Substituted Metal Phthalocyanines. U.S. Patent 5,594,128
- [69] **Ciba**, 1999, Supergreen Product Dossier, Issue 2.0,
- [70] **Moser F. H.; Thomas, A. L.**, 1963, *Phthalocyanine Compounds*; Rheinhold: New York, pp 62, 109, 133, 134.
- [71] **Gordon, P. F.; Gregory, P.**, 1984, Non-Textile Uses of Dyes. In *Developments in the Chemistry and Technology of Dyes*; Griffiths, J., Ed.; Critical Reports on Applied Chemistry, Vol. 7; Blackwell: Oxford, 67-77.
- [72] **Hage, R., Iburg, J. E., Kerschener, J. H., Lempers, E. L. M., Martens, R. J., Racherla, U., S, Russell, S. W., Swarthoff, T., Van Velt, M. R.**, 1994, 369(6482), 637-639
- [73] **Martens, R. J., Swarthoff, T.** (Unilever)., 1993, Detergent Compositions Containing Dinuclear Manganese Complex as Bleach. Canadian Patent 2,083,661,27
- [74] Anon, *Daily Mail* 1994 ,24.
- [75] Anon, *Daily Mail* 1994, 24-25.
- [76] **Gregory, P.; Reynolds, S.; White, R.L.** (Zeneca)., 1996, Sulfonated Manganese Phthalocyanines and Compositions Thereof. US Patent 5484,915,
- [77] **Gregory, P.; Thetford, D.** (Zeneca)., 1996, Poly-Substituted phthalocyanines. U S Patent 5486,274,
- [78] **Service, R, F.**, 1995, *Science*, **268**, 806,
- [79] Anon. 1995, *Chem. Br.* **31(7)**, 518.
- [80] Tinolux BBS Trade Literature, 1986, Edition 1986; Ciba-Oeigy,
- [81] Anon. 1995, *Chem. Ind.*, 295,
- [82] **Bao, Z. N.; Rogers, J. A.; Katz, H. E.**, 1999, *J. Mater. Chem.* **9**, 1895-1904.
- [83] **Hu, M.**, 1996, The Synthesis of Polyhydroxyphthalocyanines, *Doctor of Philosophy, Graduate Program in Chemistry, York University, Toronto*,

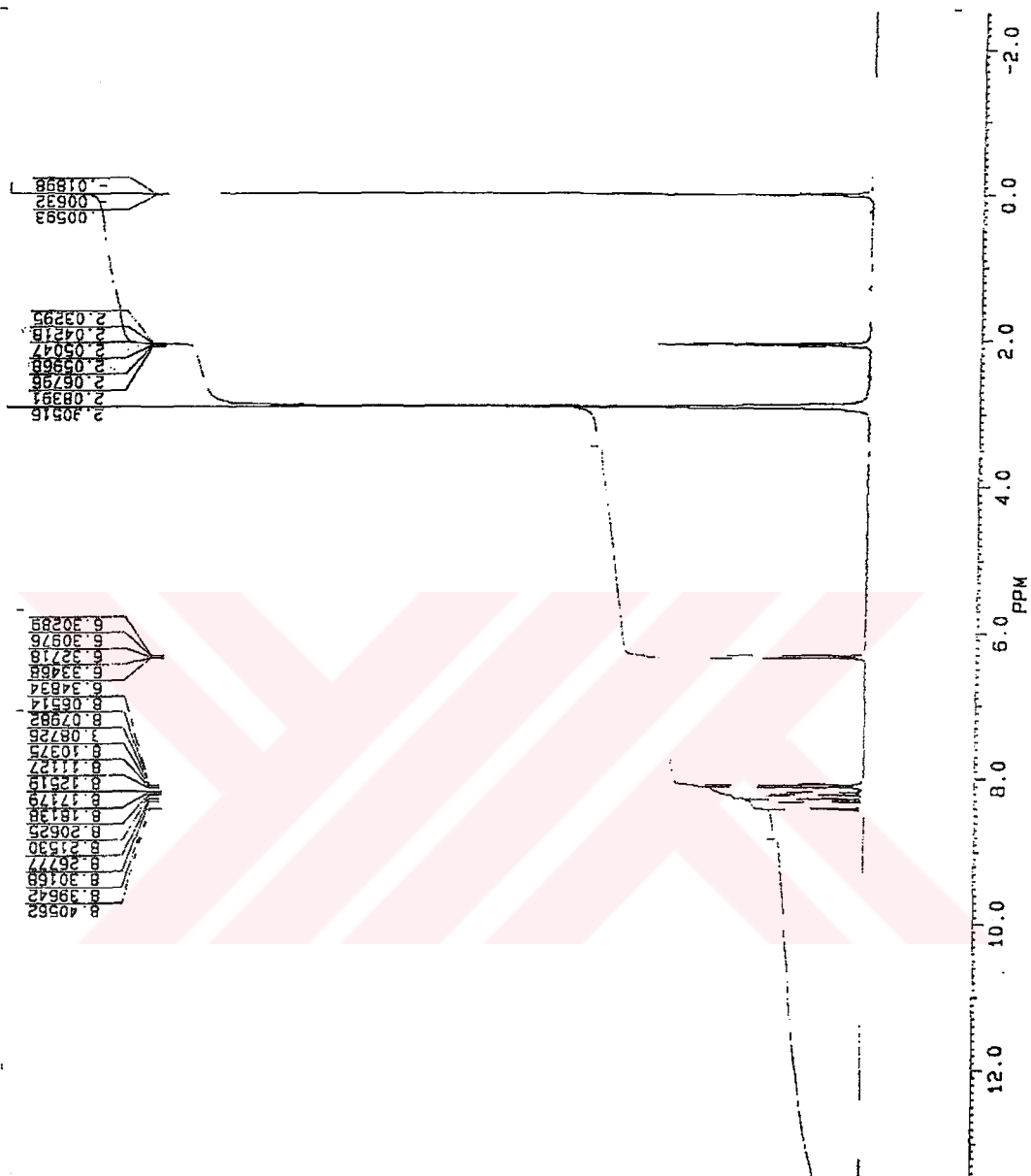
- [84] **Phillips David**, 1997, *Progress in Reaction Kinetics*, **22**, 3, 175,
- [85] **Rosenthal I., Krisha, C. M., Riesz, P. ve Ben-Hur, E.**, 1986, The Rule of Molecular Oxygen In the Photodynamic Effect of Phthalocyanines, *Radiat. Res.*, **107**, 136-142,
- [86] **Rosenthal I., Ben-Hur, E., Greenberg, S., Conception-Lam S., Drew, D. M., Leznoff, C. C.**, 1987, The Effect of Substituents on Phthalocyanine Photocytotoxicity, *Photochem. Photobiol.*, **46**, 959-964,
- [87] **Serge, G., Thu-Hoa, T.**, 1989, A New Method for the Synthesis of Zinc Tetrakis-(3-methylpyridyloxy)-phthalocyanine and the Physical Properties of Dimers Formed by Complexation of the Cationic Phthalocyanine with Anionic Porphyrins, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 383-389.
- [88] **Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 08,282,130 [96,282,103]**, 1997, *Chemical Abstracts* , **126**, p 1228, 82316q

EKLER

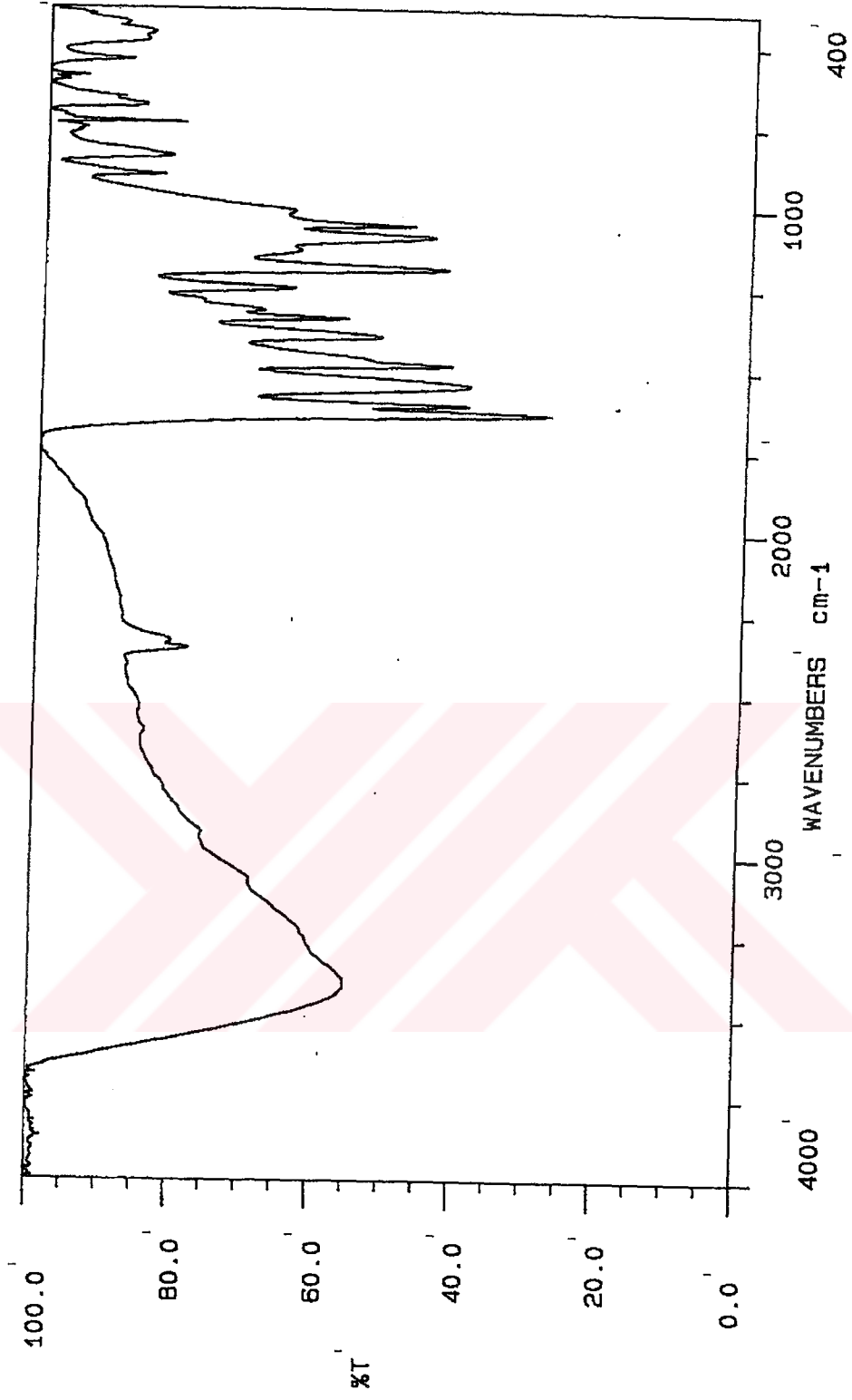
EK A



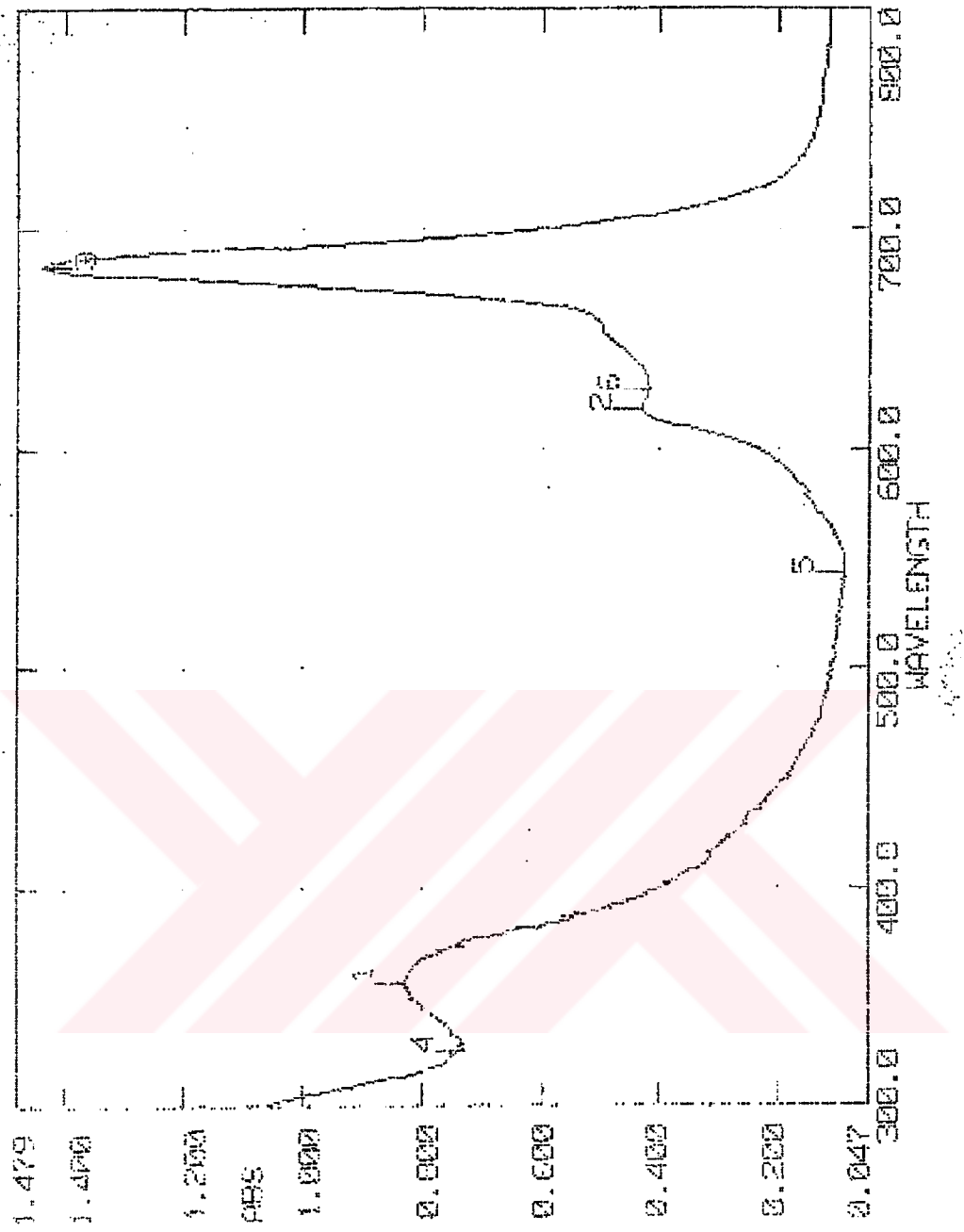
Sekil A.1 : 4 - [4-piridiloksi] flalonitril Bileşiğine ait IR



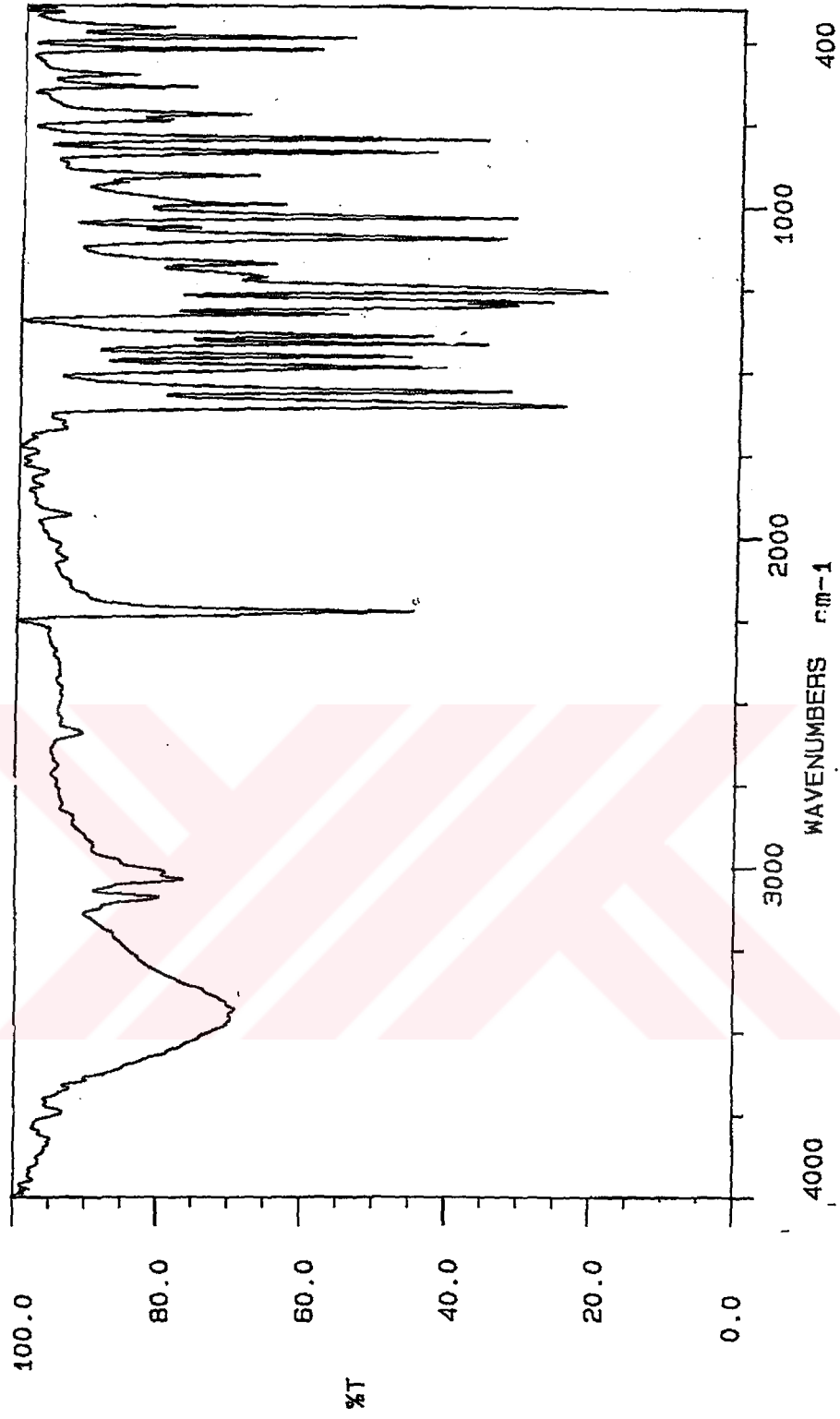
Sekil A.2 : 4 – [4-piridiloksi] ftalonitril Bileşiğine ait NMR Spektrumu



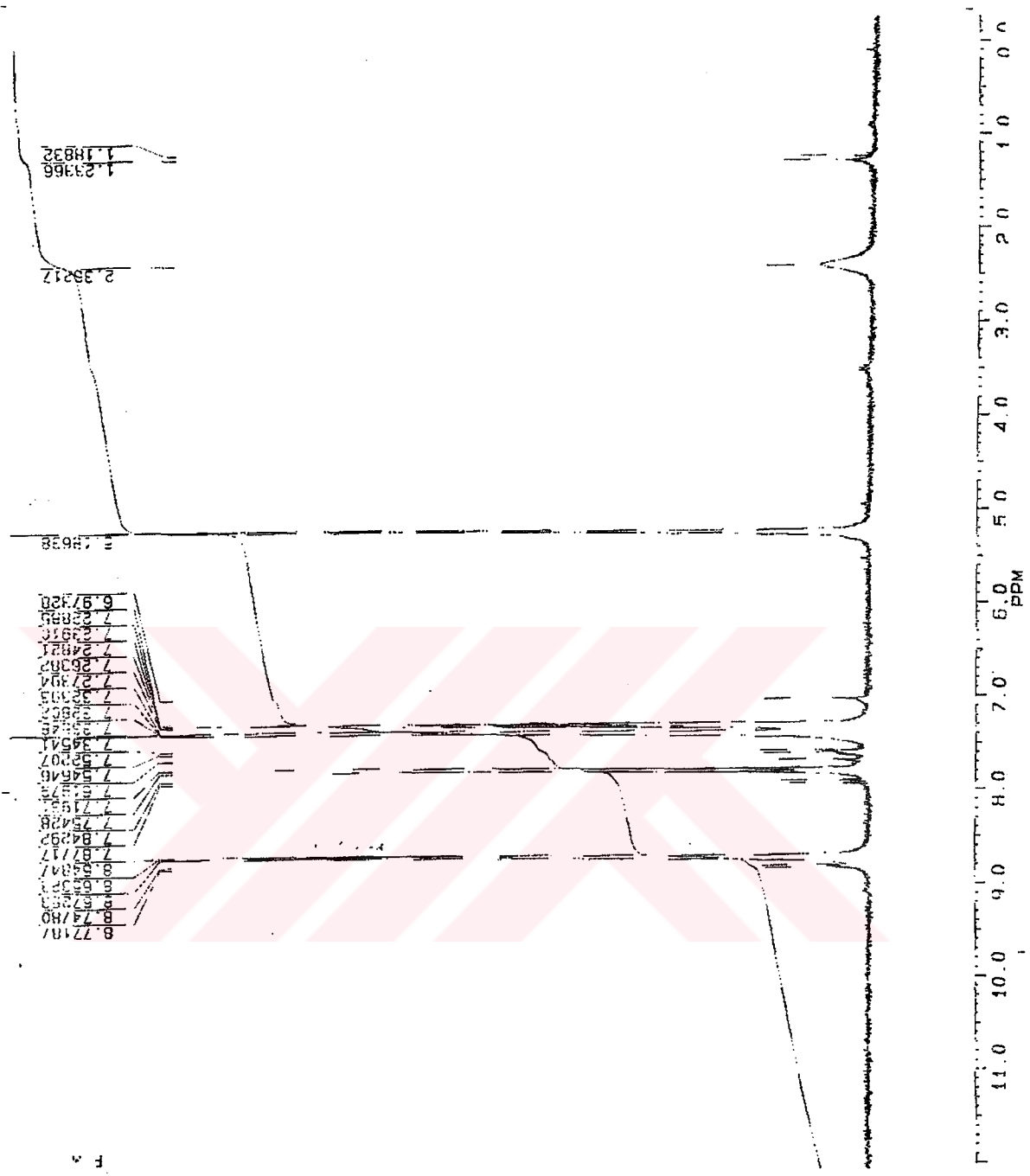
Şekil A.3 : 2A Türevine ait IR Spektrumu

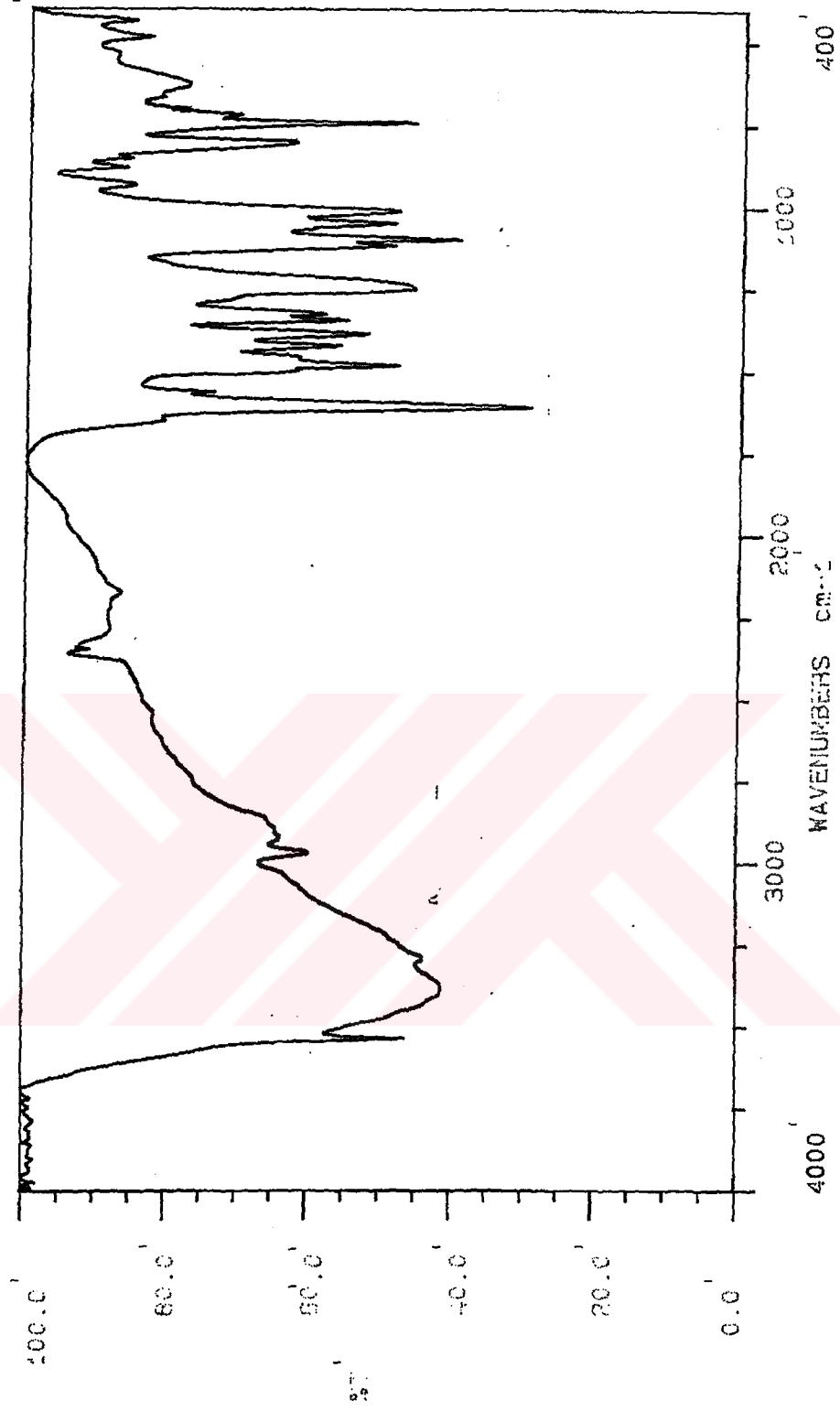


Şekil A.4 : 2A Türevine ait UV Spektrumu

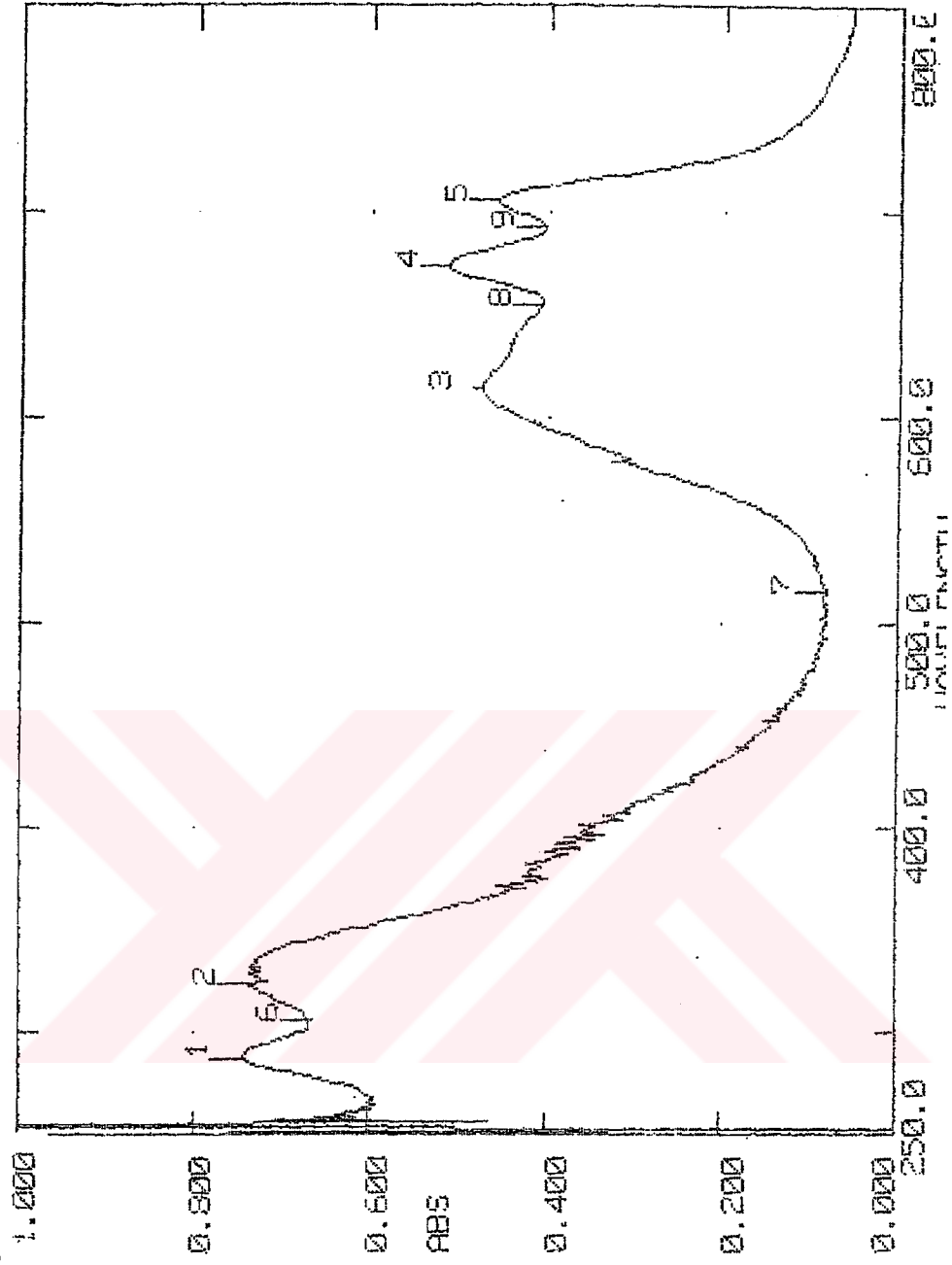


Şekil A.5 : 4 – [4-piridilmetiloksi] flalonitril Bileşğine ait IR Spektrumu

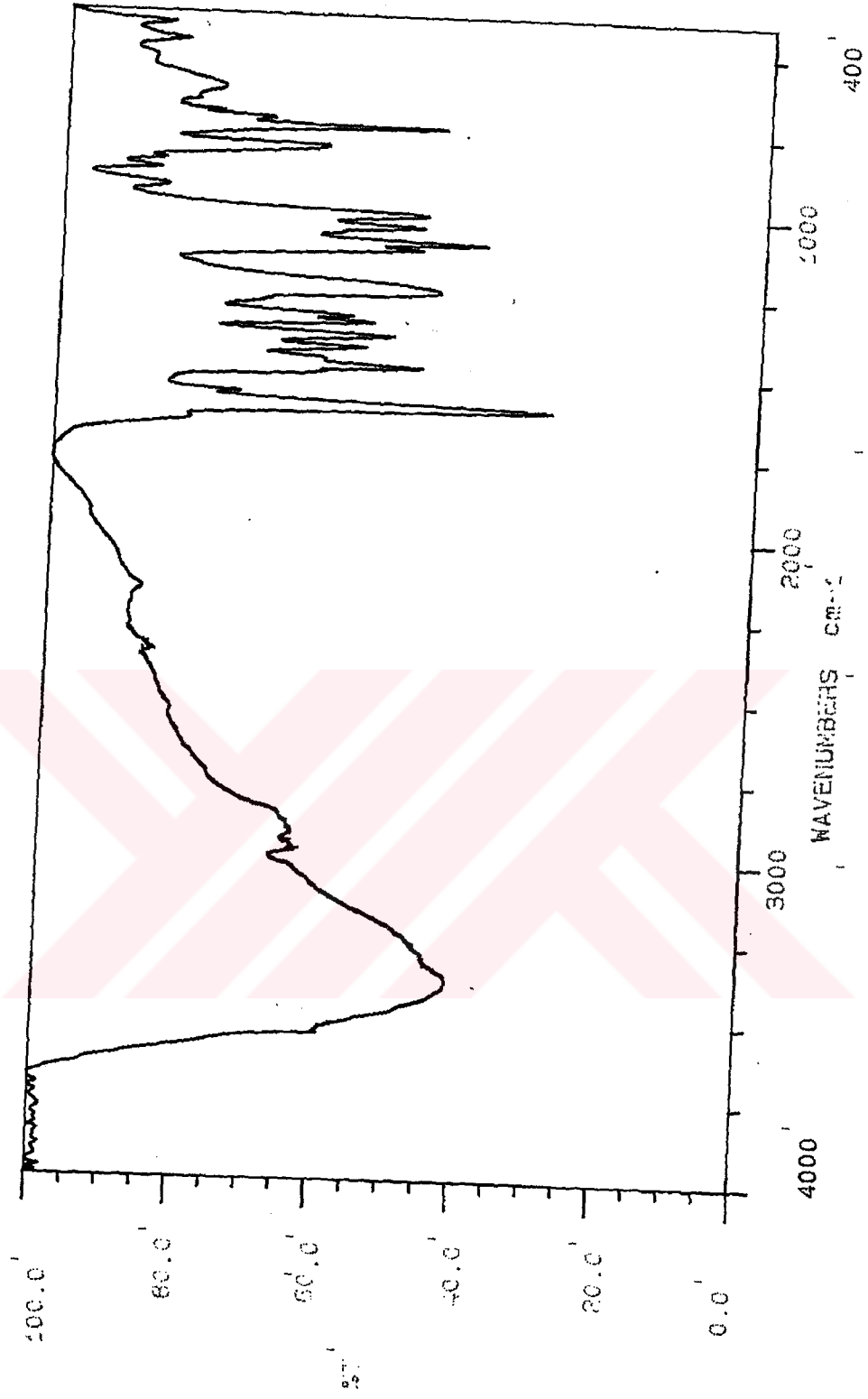




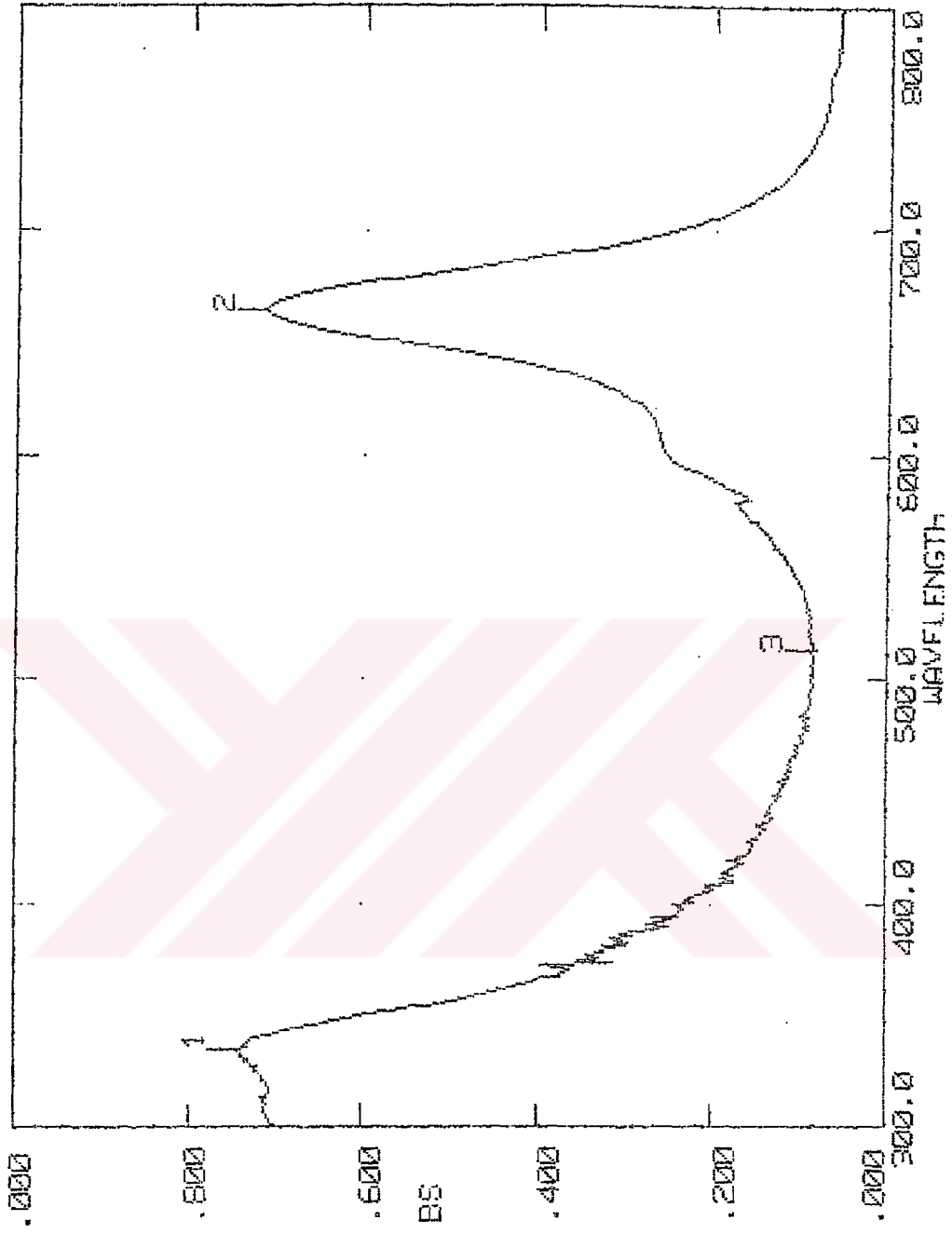
Şekil A.7 : 2B Türevine ait IR Spektrumu



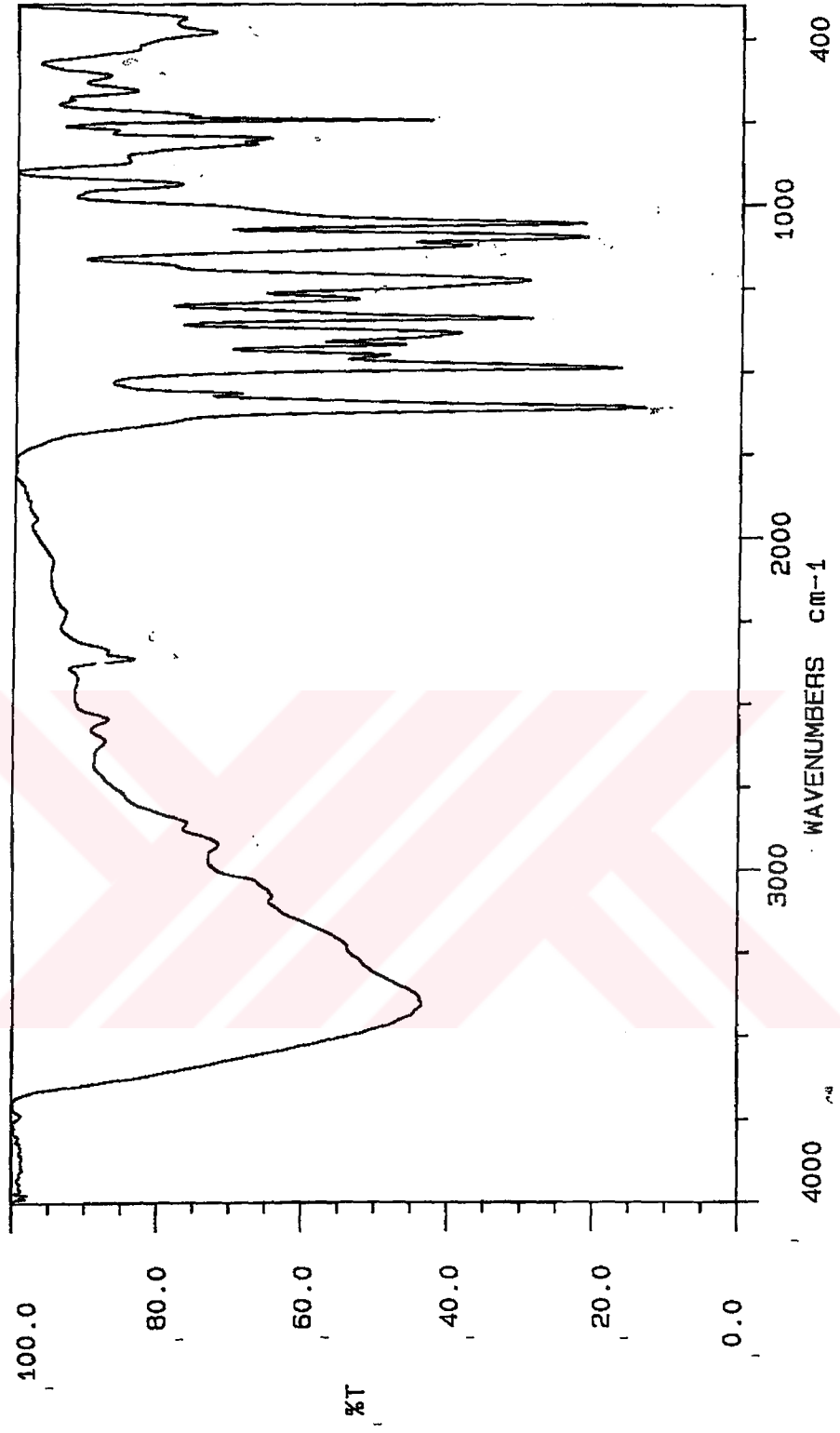
Şekil A.8 : 2B Türevine ait UV Spektrumu



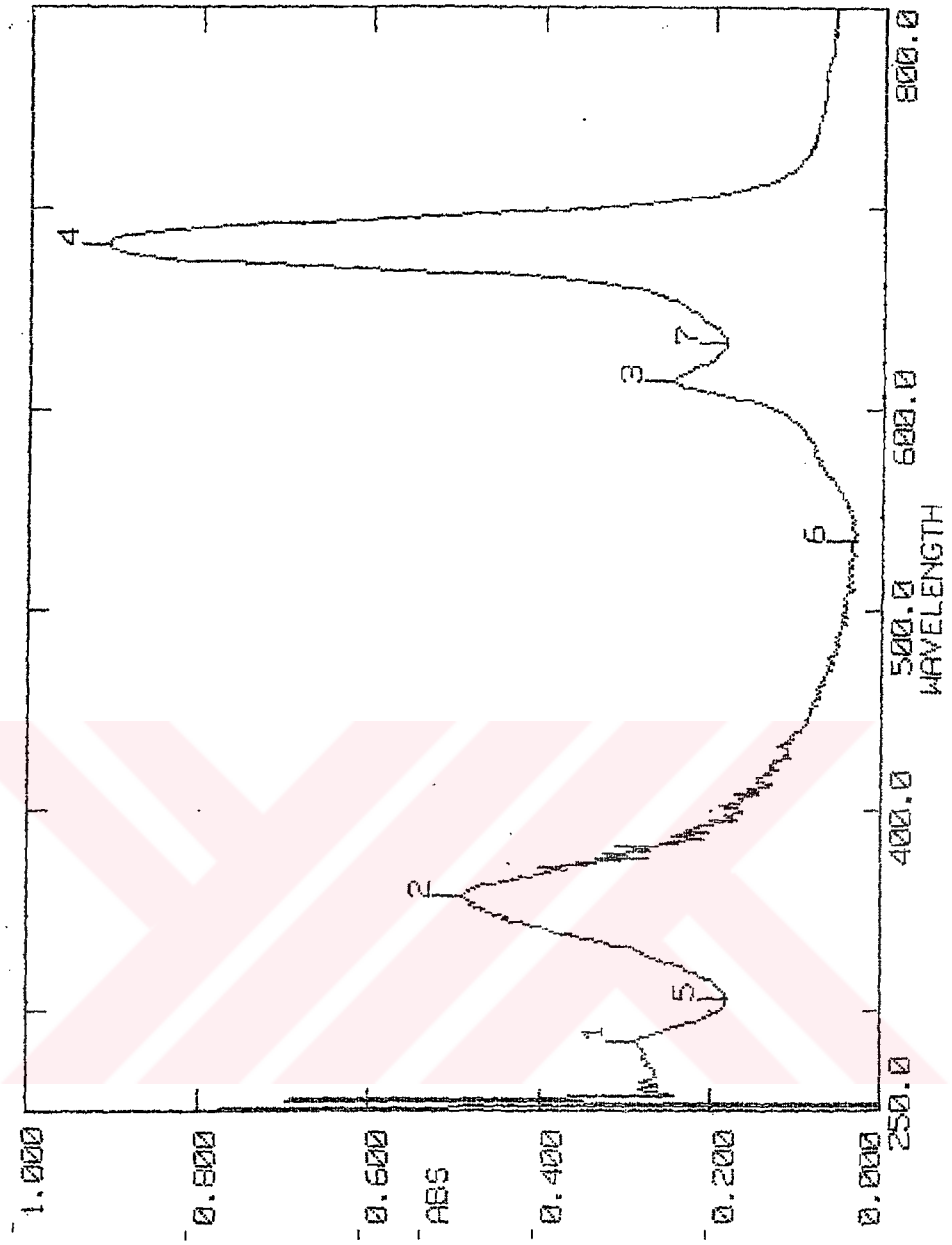
Şekil A.9 : 3B Türevine ait IR Spektrumu



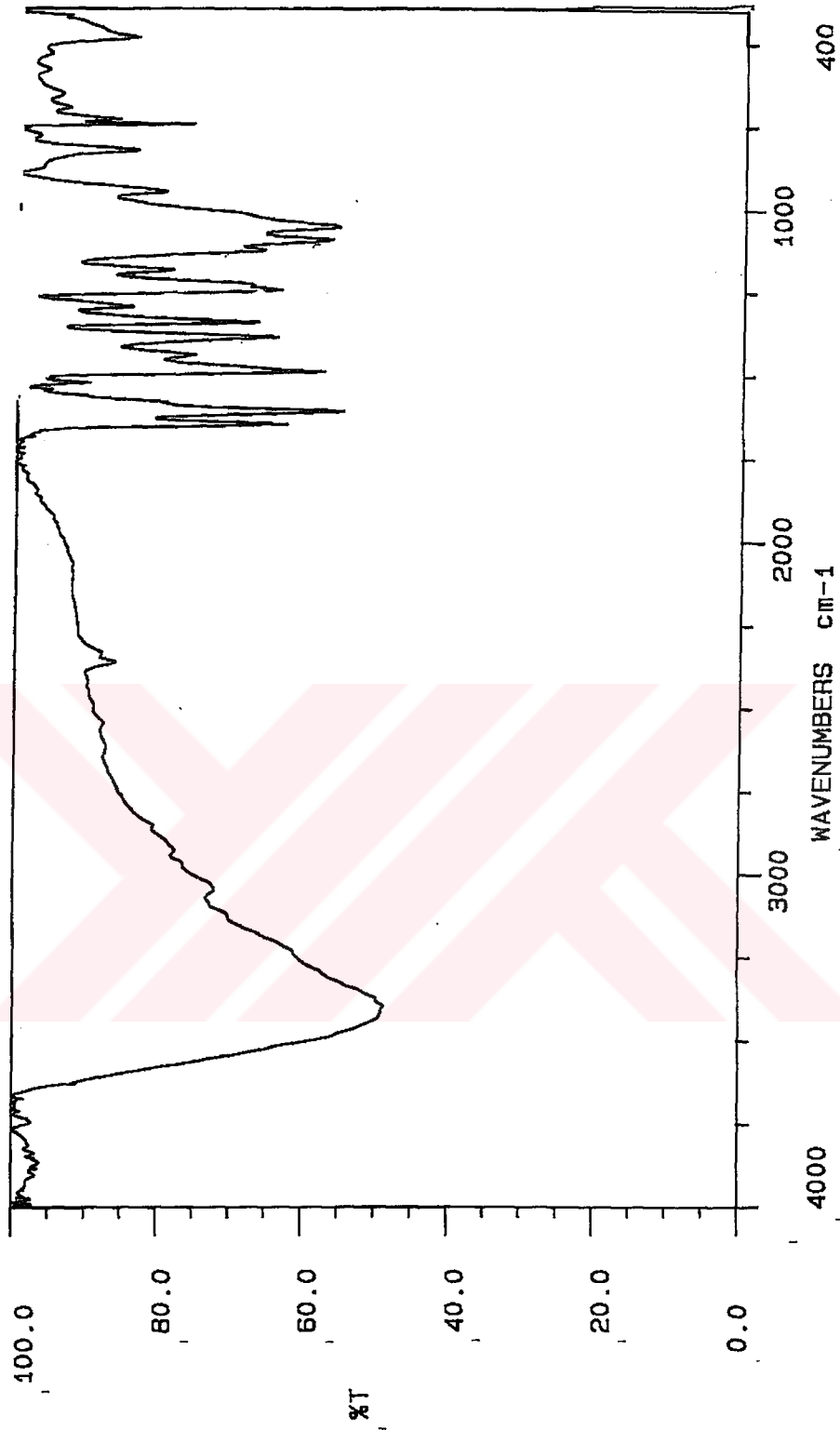
Şekil A.10 : 3B Türevine ait UV Spektrumu



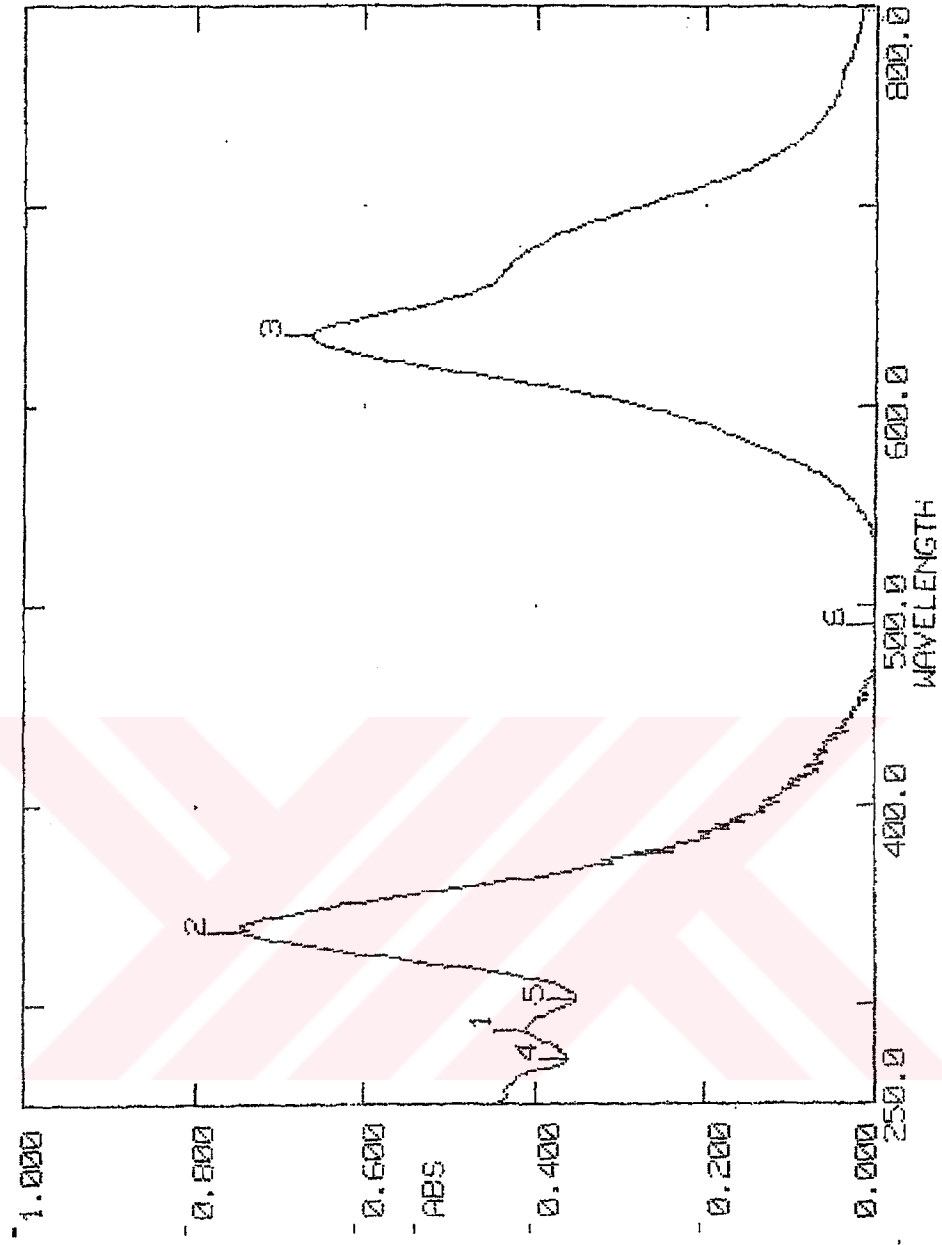
Şekil A.11 : 4B Türevine ait IR Spektrumu



Şekil A.12 : 4B Türevine ait UV Spektrumu



Şekil A.13 : 5B Türevine ait IR Spektrumu



Şekil A.14 : 5B Türevine ait UV Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Hande Rezan Pekbelgin, 01.01.1980 yılında İstanbul'da doğdu. 1996 yılında Kadıköy Kız Lisesi'nden mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girip, 2001 yılında kimyager olarak mezun oldu. Bir yıl hazırlık okuduktan sonra yine aynı bölümde yüksek lisans çalışmasına başladı.

