

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FTALOSİYANİNLERİN TEKSTİLDEKİ KATALİTİK UYGULAMALARI

**DOKTORA TEZİ
Özgür YILDIRIM**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

OCAK 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FTALOSİYANİNLERİN TEKSTİLDEKİ KATALİTİK UYGULAMALARI

**DOKTORA TEZİ
Özgür YILDIRIM
(509032207)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 08 Ekim 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 04 Ocak 2010

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet GÜL (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK (İTÜ)
Prof. Dr. Ulvi AVCIATA (YTÜ)
Prof. Dr. Ali DEMİR (İTÜ)
Prof. Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN (İTÜ)**

OCAK 2010

Değerli Eşime,

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarım süresince bana yol gösteren, bilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, çalışmamın sonuçlanmasında büyük emeği olan, anabilim dalının olanaklarından yararlanmamı sağlayan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e,

Değerli bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK ve Prof. Dr. Ulvi AVCIATA'ya

Çalışmalarım süresince yardımlarıyla beni sürekli destekleyen, değerli arkadaşım Sayın Uzman Y. Kimyager Barbaros AKKURT'a,

Çalışmalarım sırasında bilgilerinden yararlandığım Anorganik Kimya Ana Bilim Dalı Öğretim Üyelerine,

Çalışmalarım sırasında bana her türlü yardımda bulunan, doktora çalışmamı yürütmemde arkadaşlıklarını esirgemeyen Anorganik Kimya Ana Bilim Dalı Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma,

Çalışmalarımın bir kısmını yürütmemde her türlü desteği sağlayan Pisa Tekstil ve Boya Fab. A.Ş. Fabrika Müdürü Sayın A. Rezzak ŞİŞKO'ya ve Ar-Ge Müdürü Sayın Enis ÖRÜCÜ'ye,

Ayrıca, çalışmam süresince maddi ve manevi desteklerini hiç bir zaman esirgemeyen değerli eşime ve aileme teşekkür ederim.

Ekim 2009

Özgür YILDIRIM
Yüksek Kimyager

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xvii
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Tetrapirolik Makro Halkalar	3
2.2 Ftalosiyeninler	4
2.3 Ftalosiyeninlerin Sentez Yöntemleri	5
2.4 Ftalosiyeninlerin Oluşumunun Reaksiyon Mekanizması	11
2.5 Ftalosiyeninlerin Saflaştırılması	14
2.6 Ftalosiyeninlerin Karakterizasyonu	14
2.7 Ftalosiyeninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	15
2.8 Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları	17
2.8.1 Boya ve pigment	17
2.8.2 Sıvı kristaller	18
2.8.3 Optik veri depolama	19
2.8.4 Elektrokromik görüntüleme	19
2.8.5 Non-lineer optik	20
2.8.6 Fotodinamik terapi	20
2.8.7 Katalizörler	21
2.8.7.1 Enzim-benzeri katalitik reaksiyonlar	22
2.8.7.2 Katalaz-benzeri oksidasyon reaksiyonları	23
2.8.7.3 Peroksidaz-benzeri oksidasyon reaksiyonları	27
2.8.7.4 Oksijen taşıyıcı	31
2.8.7.5 Oksidaz-benzeri oksidasyon	33
2.8.7.6 Metalli ftalosiyeninlerin koku giderici sistem uygulamaları	38
2.8.7.7 Metalli ftalosiyeninler içeren koku-giderici materyallerin hazırlanması	39
2.8.7.8 Amorfluğu arttırılmış rayon elyafa bağlanmış FePc(COO) ₈ 'in katalitik aktivitesi	40
2.8.7.9 Rayon elyafa adsorbe olmuş FePc(COOH) ₈ ile kötü kokulu gazların uzaklaştırılması	42
2.8.7.10 Rayon elyafa adsorbe olmuş FePc(COOH) ₈ ile doğal kötü kokuların uzaklaştırılması	47
2.8.7.11 Yeni bir hava temizleyici olarak ipek lifine tutturulmuş çift çekirdekli metalli ftalosiyeninler	49

2.8.7.12 Yün lifine tutturulmuş çift çekirdekli metalli ftalosiyanınların koku giderme performansları	55
2.8.7.13 Viskon lifine tutturulmuş metalli ftalosiyanınların koku giderme performansları	57
2.9 Karboksilik Asit İçeren Ftalosiyanınlar	59
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	63
4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER	65
5. DENEYSEL KISIM	67
5.1 4-Nitroftalimid Eldesi [26]	67
5.2 4-Nitroftalamid Eldesi [26]	67
5.3 4-Nitroftalonitril Eldesi [26]	68
5.4 3-[(3,4-disiyanofenil)tiyo]propanoik asit Eldesi	68
5.5 4-[(3,4-disiyanofenil)sülfanil]benzoik asit Eldesi	69
5.6 4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit Eldesi [112]	69
5.7 2,9,16,23-Tetra-(karboksipropiltiyo)ftalosiyanınato Zn (II) Eldesi	70
5.8 2,9,16,23-Tetra-(karboksipropiltiyo)ftalosiyanınato Cu (II) Eldesi	71
5.9 2,9,16,23-Tetra-(karboksipropiltiyo)ftalosiyanınato Co (II) Eldesi	72
5.10 2,9,16,23-Tetra-(4-karboksifenilsülfanil)ftalosiyanınato Zn (II) Eldesi	73
5.11 2,9,16,23-Tetra-[4-karboksifenilsülfanil]ftalosiyanınato Cu (II) Eldesi	74
5.12 2,9,16,23-Tetra-(4-karboksifenilsülfanil)ftalosiyanınato Co (II) Eldesi	75
5.13 2,9,16,23-Tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyanınato Zn (II) Eldesi [113]	76
5.14 2,9,16,23-Tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyanınato Cu (II) Eldesi [114]	77
5.15 2,9,16,23-Tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyanınato Co (II) Eldesi [113]	78
5.16 2,9,16,23-Tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyanın Eldesi [115]	79
5.17 2,9,16,23-Tetra-(4-karboksifenilsülfanil)ftalosiyanın Eldesi	80
5.18 Hazırlanan MPC'ler ile %100 Pamuklu Kumaşın Boyanması	81
5.18.1 Katyonik pamuklu kumaşın (KPK) hazırlanması	81
5.18.2 Ftalosiyanınlarla katyonik pamuk kumaşın boyanması	83
5.18.3 Ftalosiyanınlarla boyanmış KPK'a katyonik fiksator verilmesi	84
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	85
6.1 Ftalosiyanın Başlangıç Maddelerinin ve Ftalosiyanınların Eldesi	85
6.2 Morötesi-Görünür Bölge (UV-VIS) Spektrumları	86
6.3 Kızılötesi (IR) Spektrumları	87
6.4 1H-NMR Spektrumları	89
6.5 MPC'ler ile Pamuk Kumaşın Boyanması ve Haslık Sonuçları	93
KAYNAKLAR	101
EKLER	111
ÖZGEÇMİŞ	147

KISALTMALAR

Ar	:Aromatik
CD	:Dairesel Dikroizm (circular dichroism)
dbn	:1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
dbu	:1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
ddq	:2,3-dikloro-5,6-disiyanobenzokinon
dmae	:N,N-dimetilaminoetanol
dmf	:N,N-dimetilformamid
dms	:Dimetil sülfoksit
ESR	:Elektron Spin Rezonans
EtOH	:Etil alkol
FT-IR	:Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
¹H-NMR	:Proton Nükleer Manyetik Rezonans
HOMO	:En Yüksek Dolu Molekül Orbitali
ICI	:Imperial Chemical Industries
ISO	:Uluslararası standartizasyon organizasyonu
İL	:İpek Lifi
KİL	:Katyonik İpek Lifi
KPK	:Katyonik Pamuk Kumaş
KYL	:Katyonik Yün Lifi
LUMO	:En Düşük Boş Molekül Orbitali
MEA	:2-Merkaptoetanol
MPc	:Metalli ftalosiyanın
M₂Pc₂	:Çift çekirdekli metalli ftalosiyanın
NADH	:Nikotinamid Adenin Dinükleotid
P	:Porfirazin
Pc	:Ftalosiyanın
PcH₂	:Metalsiz ftalosiyanın
PDT	:Fotodinamik terapi
Pz	:Porfirazin
SAM	:Öz-düzenli tekil tabakalar (self-assembled monolayers)
SEL	:Selüloz
SHG	:Non Lineer Optikte İkinci Harmonik Nesil
THF	:Tetrahidrofuran
THG	:Non Lineer Optikte Üçüncü Harmonik Nesil
UV-VIS	:Morötesi-Görünür Bölge
VL	:Viskon Lifi
WORM	:Bir Kez Yazılıp Çok Kez Okunan Diskler
X-RAY	:X-Ray Diffraction

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Metalli ftalosiyaninlerin katalitik reaksiyonlarından bazıları.	22
Çizelge 2.2: MPc ve diğer metal komplekslerin katalaz-benzeri aktiviteleri.	26
Çizelge 2.3: 4-7 ^a katalizörleri ile 2-merkaptetanölün oksidasyonu için kinetik veriler.	38
Çizelge 2.4: 25 ⁰ C’de pH=7’lik sulu çözeltide amorflluğu arttırılmış rayon elyaf üzerine adsorbe olmuş MPc(COOH) _n ile H ₂ O ₂ dekompozisyonuna ait kinetik parametreler [101].	41
Çizelge 2.5: Kötü kokulu gaz moleküllerinin eşik konsantrasyonları (insan tarafından algılanabilen).	45
Çizelge 2.6: Koku-giderici elyafların uygulama alanları [103].	49
Çizelge 2.7: “Futon” ile muamele edilmiş koku-gidericilerin pratik uygulama sonuçları ^{a, b} [103].	49
Çizelge 5.1: Katyonik pamuk boyamada kullanılan ftalosiyaninler, alkaliler ve boya bitiş pH değerleri.	84
Çizelge 6.1: Sentezlenen ftalosiyaninlerin molar absorplama katsayıları.	88

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1: Porfirin, porfirazin ve ftalosiyaninin yapıları.	3
Şekil 2.2: Ftalosiyanin temel başlangıç maddeleri.	7
Şekil 2.3: Siklotetramerizasyon reaksiyonu ile ftalosiyanin oluşturmaya temel başlangıç maddeleri.	7
Şekil 2.4: Metallsiz ftalosiyanin (PcH ₂) sentez yöntemleri.	8
Şekil 2.5: Metalli ftalosiyanin (PcM) sentez yöntemleri.	8
Şekil 2.6: Ftalosiyanin oluşum reaksiyonlarında reaksiyon mekanizmasını açıklayabilmek için izole edilmiş ara ürünler.	12
Şekil 2.7: Yüksek sıcaklıkta, CuCl ₂ ile ftalonitrilin siklotetramerizasyonundan klorlu ftalosiyanin oluşumu.	13
Şekil 2.8: Enzim-benzeri katalitik reaksiyon.	23
Şekil 2.9: FePc(SO ₃ Na) ₄ bileşiği.	24
Şekil 2.10: Tetra- ve okta-süstitüe metalli ftalosiyaninler.	25
Şekil 2.11: FePc içeren Polimer 1 bileşiği.	27
Şekil 2.12: H ₂ O ₂ varlığında (a) ve yokluğunda (b) FePc(COOH) ₈ ile guaicol'ün oksidasyonu [86].	28
Şekil 2.13: FePc(COOH) ₈ ile katalizlenen guaicol'ün oksidasyonunun reaksiyon mekanizması [87].	28
Şekil 2.14: Polielektrolitler varlığında FePc(COOH) ₈ ile guaicol oksidasyonu ilk hızına pH etkisi; [H ₂ O ₂]=8,8x10 ⁻³ mol/l, [guaicol]=2,4x10 ⁻³ mol/l, [FePc(COOH) ₈]=5,0x10 ⁻⁵ mol/l [86].	30
Şekil 2.15: FePc(COOH) ₈ /H ₂ O ₂ /poli(vinilamin) sisteminin aktif merkezinin şematik gösterimi [91].	30
Şekil 2.16: 1 ve 2 bileşikleri.	31
Şekil 2.17: 3 bileşiği.	32
Şekil 2.18: 4 ve 5 bileşikleri.	34
Şekil 2.19: 6 ve 7 bileşikleri.	35
Şekil 2.20: Tiyol'ün oksijen ile oksidasyon mekanizması; RSH: tiyol, M: Mn(III), Fe(III), Co(II).	36
Şekil 2.21: Rayon elyafa adsorbe olmuş FePc(COOH) ₈ 'in şematik yapısı.	40
Şekil 2.22: 1,5 l tedler torba içinde, rayon elyafa adsorbe edilmiş FePc(COOH) ₈ ile tipik kötü-kokulu gazların zamanla azalması [103].	43
Şekil 2.23: Gaz fazdaki katalitik aktivitenin ölçülmesi için kullanılan materyaller.	44
Şekil 2.24: Ağırlıkça %2,62 FePc(COOH) ₈ içeren rayon elyaf varlığında CH ₃ SH konsantrasyonundaki değişim [103].	44
Şekil 2.25: CH ₃ SH gazının konsantrasyon değişimleri; reaksiyon kabının hacmi 1,5 l, reaksiyon sıcaklığı 25 ⁰ C.	46
Şekil 2.26: Atık su tesislerinden toplanan CH ₃ SH ve H ₂ S gazlarının ağırlıkça %2,62 FePc(COOH) ₈ içeren rayon elyaf ile ortamdaki uzaklaştırılma eğrileri.	46
Şekil 2.27: Atmosferden toplanan kötü kokulu gazların arıtma tesisinde rayon elyafa tutturulmuş FePc(COOH) ₈ uzaklaştırılması [101].	47

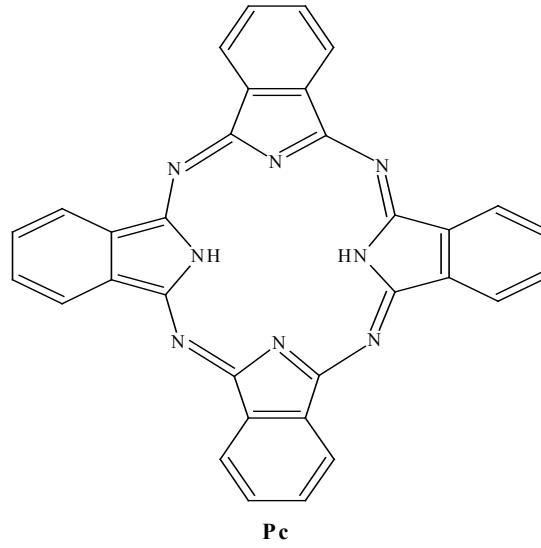
Şekil 2.28: Aktif karbona göre, rayon elyafa tutturulmuş $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ 'in kötü kokulu gazları uzaklaştırma kapasiteleri [101].	48
Şekil 2.29: Çift çekirdekli metalli ftalosiyaninlerin hazırlanması [$\text{M} = \text{Co(II)}$, Fe(III)] [105].	51
Şekil 2.30: MA ile etkileştirilmiş ipek lifine M_2Pc_2 'nin bağlanması.	52
Şekil 2.31: SM ile etkileştirilmiş yün lifine M_2Pc_2 'nin bağlanması.	56
Şekil 2.32: Modifiye viskon lifinin MPc ile boyanması.	58
Şekil 2.33: 3 ve 4 bileşiklerinin sentezi.	59
Şekil 2.34: İki adet karboksilik asit grubu içeren asimetrik çinko ftalosiyanin bileşiğinin (6) elde edilmesi.	60
Şekil 2.35: İki adet karboksilik asit grubu içeren asimetrik rutenyum ftalosiyanin bileşiğinin (8) sentezi.	60
Şekil 2.36: Tetra-süstitüe karboksi demir, kobalt ve mangan ftalosiyanin bileşiklerinin altın elektrot üzerine tek tabaka halinde bağlanması.	61
Şekil 5.1: 4-nitroftalimid eldesi.	67
Şekil 5.2: 4-nitroftalamid eldesi.	67
Şekil 5.3: 4-nitroftalonitril eldesi.	68
Şekil 5.4: 3-[(3,4-disiyanofenil)tiyo]propanoik asit eldesi.	69
Şekil 5.5: 4-[(3,4-disiyanofenil)sülfanil]benzoik asit eldesi.	69
Şekil 5.6: 4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit eldesi.	70
Şekil 5.7: 2,9,16,23-tetra-(karboksipropiltiyo)ftalosiyaninato Zn (II) eldesi.	71
Şekil 5.8: 2,9,16,23-tetra-(karboksipropiltiyo)ftalosiyaninato Cu (II) eldesi.	72
Şekil 5.9: 2,9,16,23-tetra-(karboksipropiltiyo)ftalosiyaninato Co (II) eldesi.	73
Şekil 5.10: 2,9,16,23-tetra-(4-karboksifenilsülfanil)ftalosiyaninato Zn (II) eldesi.	74
Şekil 5.11: 2,9,16,23-tetra-(4-karboksifenilsülfanil)ftalosiyaninato Cu (II) eldesi.	75
Şekil 5.12: 2,9,16,23-tetra-(4-karboksifenilsülfanil)ftalosiyaninato Co (II) eldesi.	76
Şekil 5.13: 2,9,16,23-tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyaninato Zn (II) eldesi.	77
Şekil 5.14: 2,9,16,23-tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyaninato Cu (II) eldesi.	78
Şekil 5.15: 2,9,16,23-tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyaninato Co (II) eldesi.	79
Şekil 5.16: 2,9,16,23-tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyanin eldesi.	80
Şekil 5.17: 2,9,16,23-tetra-(4-karboksifenilsülfanil)ftalosiyanin eldesi.	81
Şekil 5.18: Katyonik pamuk kumaşın (KPK) hazırlanması.	82
Şekil 5.19: Katyonik pamuk kumaşın MPc ile boyanması.	83
Şekil 6.1: 1 bileşiğindeki hidrojenlerin numaralı gösterimi.	91
Şekil 6.2: 2 bileşiğindeki hidrojenlerin numaralı gösterimi.	91
Şekil 6.3: 3 bileşiğindeki hidrojenlerin numaralı gösterimi.	92
Şekil 6.4: 7 bileşiğindeki hidrojenlerin numaralı gösterimi.	92
Şekil 6.5: MPc ile boyanan katyonik pamuk kumaşlar.	97
Şekil 6.6: 8 ile boyanan katyonik pamuk kumaşların fiksatorsüz (KPK-8) ve fiksatorlü (KPK-8a) yıkama ve su haslıkları.	98
Şekil 6.7: 11 ile boyanan katyonik pamuk kumaşların fiksatorsüz (KPK-11) ve fiksatorlü (KPK-11a) yıkama ve su haslıkları.	99
Şekil A.1: 1 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.	113
Şekil A.2: 1 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	114
Şekil A.3: 1 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.	115
Şekil A.4: 4 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.	116
Şekil A.5: 4 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	117
Şekil A.6: 5 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.	118
Şekil A.7: 5 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	119
Şekil A.8: 6 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.	120

Şekil A.9: 6 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	121
Şekil A.10: 2 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.	122
Şekil A.11: 2 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	123
Şekil A.12: 2 bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.	124
Şekil A.13: 7 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.	125
Şekil A.14: 7 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	126
Şekil A.15: 7 bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.	127
Şekil A.16: 8 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.	128
Şekil A.17: 8 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	129
Şekil A.18: 9 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.	130
Şekil A.19: 9 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	131
Şekil A.20: 3 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.	132
Şekil A.21: 3 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	133
Şekil A.22: 3 bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.	134
Şekil A.23: 10 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.	135
Şekil A.24: 10 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	136
Şekil A.25: 11 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.	137
Şekil A.26: 11 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	138
Şekil A.27: 12 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.	139
Şekil A.28: 12 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	140
Şekil A.29: 13 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.	141
Şekil A.30: 13 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	142
Şekil A.31: 13 bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.	143
Şekil A.32: 14 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.	144
Şekil A.33: 14 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	145

FTALOSİYANİNLERİN TEKSTİLDEKİ KATALİTİK UYGULAMALARI

ÖZET

Araştırmacıların son yıllarda üzerinde yoğunlaştığı en önemli bileşikler tetrapirel gruplarından oluşan porfirinler, porfirazinler ve ftalosiyaninlerdir. Porfirinler hem canlı sistemde hem de doğada önemli rollere sahiptirler. Hemoglobindeki hem grubu (bir demir-porfirin bileşiği) en çok bilinen porfirin bileşiğidir. Porfirinlerin aksine, ftalosiyaninler tamamen sentetik ürünlerdir (Şekil 1). Mavi-yeşil renkleri, ısı, ışık ve kimyasal maddelere karşı dayanıklı olmaları, metallerin çoğuyla kompleks oluşturabilmeleri, periferel veya non periferel pozisyonlardan halka sistemine farklı grupların eklenmesi ile ftalosiyaninlere çok farklı özellikler kazandırılabilir. Bu özellikler sayesinde ftalosiyaninler, boya ve pigment olarak kullanıldıkları gibi fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) fotoalgılayıcılar, yarı iletkenler, gaz sensörler, sıvı kristal malzemeler, non-lineer optik malzemeler ve katalitik işlemlerde katalizör olarak ileri teknoloji alanlarında uygulama olanağı bulmuşlardır.

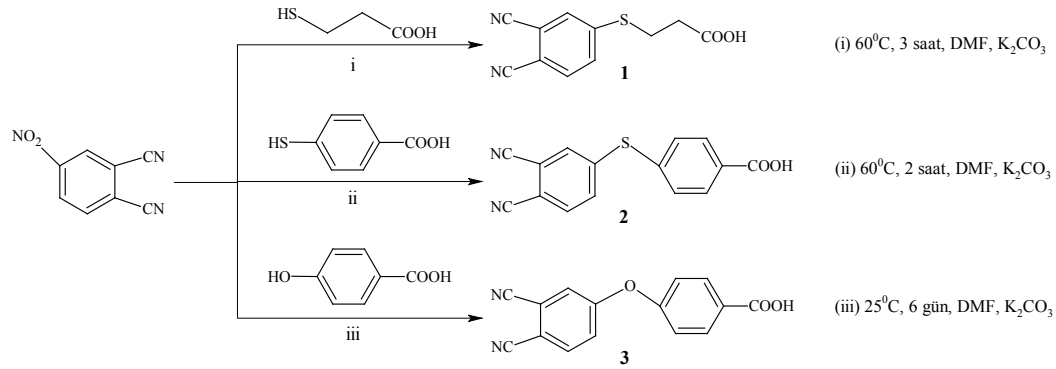


Şekil 1: Ftalosiyanin bileşiği.

1907’de, Braun ve Tscherniac, 2-siyanobenzamidin hazırlanışı sırasında çözünmeyen koyu renkli bir yan ürün olarak ftalosiyanin bileşiğini ilk kez sentezlemişlerdir. 1934 yılında, X-Ray incelemelerini de içeren yaptıkları çalışmalarla ftalosiyaninlerin yapısını gerçek anlamda açıklayan ise Linstead ve grubu olmuştur. Bu çalışmalardan elde edilen verilerle, hem halka boşluğunda farklı metaller içeren hem de periferel konumda değişik süstitüentler içeren çok sayıda metalli ve metalsiz ftalosiyanin bileşiği sentezlenmiştir.

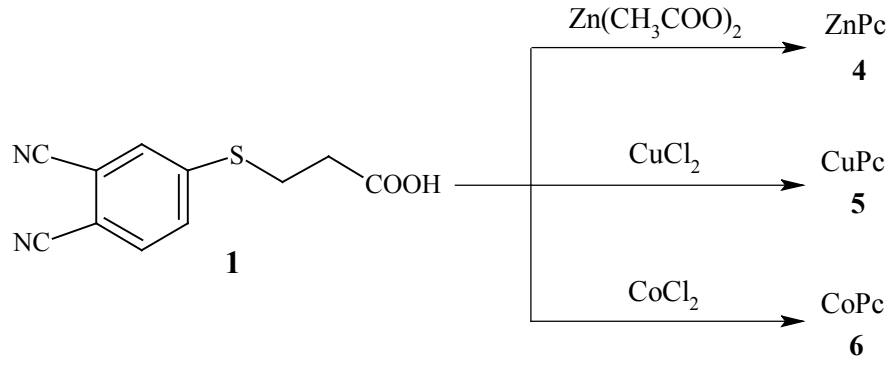
Ftalonitriller, ftalik asitler, ftalimidler, ftalik anhidritler ve o-siyanobenzamidler gibi birçok başlangıç maddesi kullanılarak ftalosiyaninler hazırlanabilir. Ftalik anhidritler maliyeti düşük olduğu için özellikle endüstriyel işlemlerde tercih edilmektedir. Fakat diğer yandan, ftalonitriller yüksek saflıkta reaksiyonlara neden olurlar ve maliyetleri genellikle yüksek olduğu için maliyetin önemli olmadığı, kalitenin önemli olduğu daha küçük ölçekli sentezlerde ve ileri teknoloji uygulamalarında kullanılırlar. Bunun ötesinde, ftalonitriller birkaç sentetik yöntem ile kolayca hazırlanabildiği ve diğer o-ftalik asit türevlerine göre kondenzasyon reaksiyonları çok akıcı ve ürün verimliliği daha iyi olduğu için, çoğu ftalosiyanin sentezi için genellikle tercih edilen başlangıç maddeleri olmuşlardır.

Çalışmanın ilk kısmında, 4-nitroftalonitril'in 3-merkaptopropanoik asit, 4-merkaptobenzoik asit ve 4-hidroksibenzoik asit ile reaksiyonundan ftalosiyanin sentezi için kullanılacak başlangıç ligandları 3-[(3,4-disiyanofenil)sülfanil]propanoik asit (**1**), 4-[(3,4-disiyanofenil)sülfanil]benzoik asit (**2**) ve 4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit (**3**) elde edilmiştir. (Şekil 2). Bunlardan **1** ve **2** yeni bileşikler iken **3** bileşiği literatüre göre elde edilmiştir.

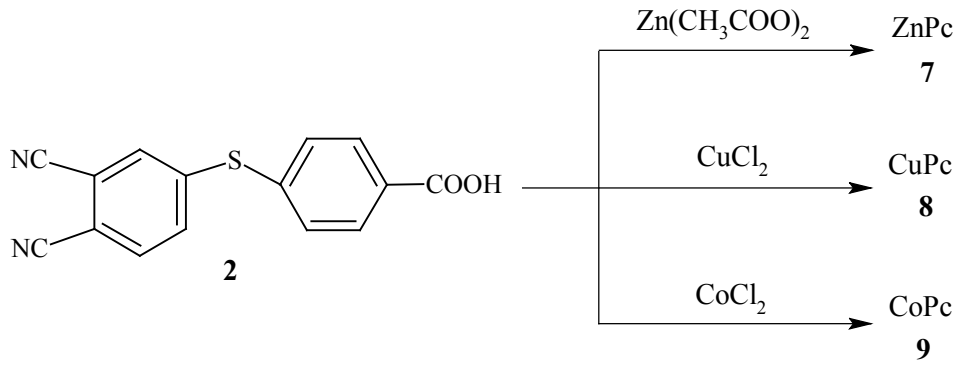


Şekil 2: Ftalosiyanin sentezi için başlangıç maddesi olacak ligandların sentezi.

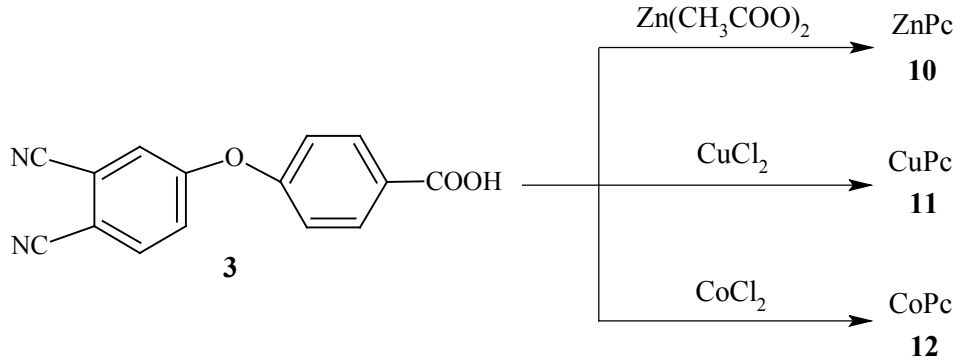
Çalışmanın bir sonraki aşamasında, **1** bileşiğinin Zn(CH₃COO)₂, CuCl₂ ve CoCl₂ ile tepkimelerinden **4**, **5**, **6** metalli ftalosiyaninler (Şekil 3), **2** bileşiğinin Zn(CH₃COO)₂, CuCl₂ ve CoCl₂ ile tepkimelerinden **7**, **8**, **9** metalli ftalosiyaninler (Şekil 4) ve **3** bileşiğinin Zn(CH₃COO)₂, CuCl₂ ve CoCl₂ ile tepkimelerinden literatürde de bulunan **10**, **11**, **12** metalli ftalosiyaninler (Şekil 5) elde edilmiştir. Ayrıca, **2** bileşiğinden metallsiz ftalosiyanin **13** ve literatürde anlatıldığı gibi **3** bileşiğinden de metallsiz ftalosiyanin **14** bileşiği (Şekil 6) yapılmıştır. Metal tuzları ile ilgili ftalonitril türevi başlangıç maddesinin (**1-3**), N₂ ortamında ve piridin gibi bir alkali varlığında, n-pentanol'de 140°C'de 24 saat karıştırılması sonucu metalli ftalosiyaninler elde edilmiştir. Metallsiz ftalosiyaninler ise ftalonitril türevi başlangıç maddesinin, N₂ ortamında ve metalik Li varlığında, n-pentanolde 140°C'de 1 saat karıştırılması ile elde edilmişlerdir.



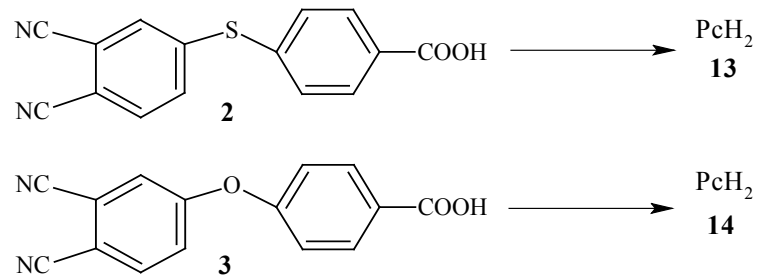
Şekil 3: 4, 5 ve 6 metalli ftalosiyanınların elde edilmesi.



Şekil 4: 7, 8 ve 9 metalli ftalosiyanınların elde edilmesi.



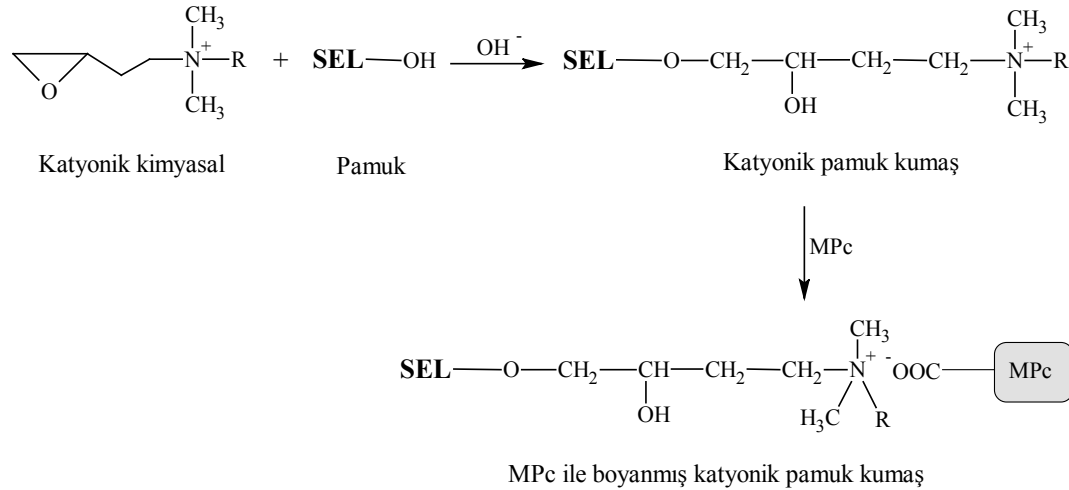
Şekil 5: 10, 11 ve 12 metalli ftalosiyanınların elde edilmesi.



Şekil 6: 13 ve 14 metallsiz ftalosiyanınların elde edilmesi.

Elde edilen bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-VIS ve $^1\text{H-NMR}$ gibi spektroskopik yöntemlerle incelenmiş ve istenilen ürünlerin elde edildiği görülmüştür. UV-Vis spektrumlarında beklenildiği gibi B bandları 300-400 nm arasında, Q bandları 650-700 nm arasında görülmüştür. Metalsiz ftalosiyanınlerdeki Q bandları da yine beklenildiği gibi 650-700 nm arasında yarılmış bir şekilde görülmüştür. IR spektrumlarına bakıldığında, ftalonitril türevi başlangıç maddelerinde 2230-2240 cm^{-1} bölgesindeki CN grubuna ait keskin pikin ftalosiyanın bileşiklerinde yok olduğu görülmüştür. Karboksilik asit grubundaki OH hidrojeni dimerleşmeye yatkın olduğu için, OH grubuna ait pikler bazı bileşiklerin hem IR hem de $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında görülememiştir. Ftalonitril türevi başlangıç maddeleri ve ftalosiyanınların aromatik hidrojenlerine ilişkin kimyasal kaymalar $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında 7,5-8,5 ppm arasında görülmüştür. Ftalonitril türevi başlangıç maddelerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarındaki kimyasal kaymalar pik şeklinde iken, ftalosiyanınların kimyasal kaymaları agregasyon miktarına göre band şeklinde çıkmıştır.

Elde edilen metalli ftalosiyanınların tekstil boyar madde özelliklerini araştırmak için pamuklu kumaş ile boyamalar yapılmış ve bu boyalı kumaşların yıkama ve su haslıkları incelenmiştir. Boyama işlemi için, ilk olarak pamuklu kumaş katyonik bir yardımcı kimyasal ile modifiye edilerek katyonik pamuklu kumaşa dönüştürülmüştür. Daha sonra, amonyaklı ortamda katyonik pamuklu kumaş **4**, **6**, **7**, **8**, **9**, **10**, **11** ve **12** metalli ftalosiyanınları ile boyanmıştır (Şekil 7).



Şekil 7: Katyonik pamuk kumaşın hazırlanması ve MPc ile boyanması.

Süstitüentler yönünden bakacak olursak, 4-merkaptobenzoik asit ve 4-hidroksibenzoik asit süstitüentli metalli ftalosiyanınların (**7**, **8**, **9**, **10**, **11** ve **12**) boyama verimi ve düzgünlüğünün 3-merkaptopropanoik asit süstitüentli metalli ftalosiyanıninkilere (**4** ve **6**) göre daha iyi olduğu, metal iyonu bakımından ise CuPc ve CoPc'lerin ZnPc'lere göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Renk olarak, 3-merkaptopropanoik asit süstitüentli ve 4-merkaptobenzoik asit süstitüentli MPc'ler ile boyanan kumaşların yeşil renk tonunda, 4-hidroksibenzoik asit süstitüentli MPc'ler ile boyanan kumaşların ise mavi renk tonunda olduğu görülmüştür. Ayrıca, amonyak çözeltisindeki çözünürlüğünün NaOH çözeltisindekine göre daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Genel olarak, boyama verimi ve düzgünlüğü açısından en iyi sonucu **8**, **9**, **11** ve **12** MPc'ler ile yapılan boyamalar vermiştir.

8 ve **11** MPc'lerin boyama haslıkları fiksatorlü ve fiksatorlüsüz olarak incelenmiştir. Bunlarla boyanan kumaşların birine fiksator verilmeden, diğetine ise fiksator verilerek yıkama ve su haslığı testleri ISO uluslararası standarlarna göre yapılmış ve değlendirilmiştir. Testler sonucunda, her iki metalli ftalosiyanın bileşığının de hem fiksatorlü hem de fiksatorlüsüz haslıklarının çok iyi olduğu görölmüştür.

Sonuç olarak, elde edilen bileşiklerden **8**, **9**, **11** ve **12**'nin, boyanma verimi, homojenliği ile yıkama ve su haslığı yönünden pamuklu kumaşlara başarıyla uygulanabileceği sonucuna varılmıştır.

CATALYTIC APPLICATIONS OF PHTHALOCYANINES IN TEXTILE

SUMMARY

Recently, porphyrins (P), porphyrazines (Pz) and phthalocyanines (Pc), which are composed of pyrrole groups, are becoming the most important products attracting intensive interest of researchers. Porphyrins have important roles in both the living system and nature. The heme group of hemoglobin (an iron-porphyrin compound) is a well known porphyrinic example. Unlike porphyrins, phthalocyanines are completely synthetic products (Figure 1). Phthalocyanines with blue-green colours have very different properties by forming complexes with most of metals and even some non-metals, by including different groups to ring system on peripheral and non-peripheral positions, by high thermal resistance, and light fastness. Because of these properties, they are widely used as dyes and pigments and also find a number of applications in high-technology fields such as in photosensitizers, in photodynamic cancer therapy, in semiconductors, gas sensors, liquid crystal materials, non-linear optical materials and catalysts in catalytic processes.

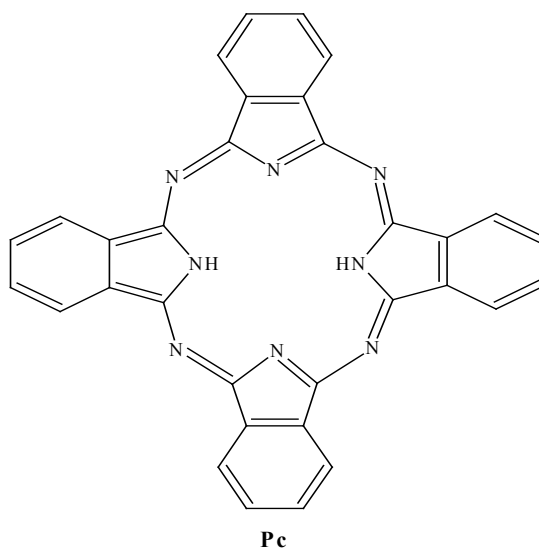


Figure 1: Phthalocyanine compound.

In 1907, Braun and Tscherniac obtained phthalocyanine compound as a dark-coloured insoluble by-product in the preparation of 2-cyanobenzamide. In 1934, Linstead and his group clarified the structure of phthalocyanines after intensive research studies including X-ray diffraction. Afterwards, they prepared a large number of derivatives carrying different substituents in peripheral and non-peripheral positions together with different metals in the cavity.

A number of different precursors including phthalonitriles, phthalic acids, phthalic anhydrides, phthalimides and o-cyanobenzamides have been used in synthesizing phthalocyanine derivatives. Relatively cheaper phthalic acid derivatives are preferred in industrial processes. However, phthalonitrile derivatives might be chosen when high quality and high purity products of lower amount are required in high technological applications without taking the costs of the materials into account. Additionally, the possibility of obtaining them in a few steps and relative ease of the condensation when compared with phthalic acid derivatives will add to prefer phthalonitriles as precursors.

The aim of the present work has been to prepare phthalocyanine products capable of dyeing fibers and other textile products efficiently in order to obtain catalytic material of high surface area. Early tests and a thorough literature search indicated us that carboxylic acid derivatives should be preferred as peripheral substituents and cobalt should be used as the central metal ion.

In the first part of this work, three phthalonitrile derivatives were prepared starting from 4-nitrophthalonitrile: substitution of the nitro group with 3-mercaptopropionic acid, 4-mercaptobenzoic acid or 4-hydroxybenzoic acid gave three precursors, namely, 3-[(3,4-dicyanophenyl)sulfanyl]propanoic acid (**1**), 4-[(3,4-dicyanophenyl)sulfanyl]-benzoic acid (**2**) and 4-(3,4-dicyanophenoxy)benzoic acid (**3**) (Figure 2). Here compounds **1** and **2** are novel and compound **3** was prepared according to the literature.

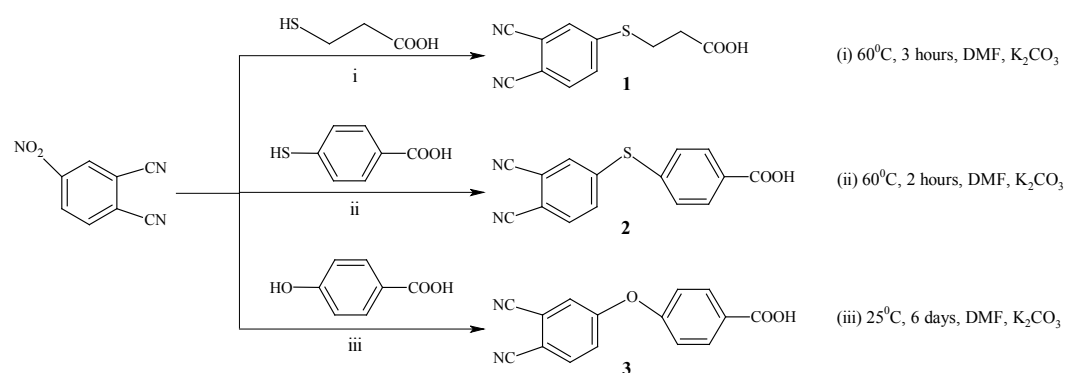


Figure 2: Synthesis of the precursors for the production of phthalocyanine compounds.

In the next part of this work, cyclotetramerisation reaction of **1** in the presence of $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuCl_2 or CoCl_2 led to metallophthalocyanines **4**, **5**, **6**. Similarly, compounds **7**, **8**, **9** were prepared starting from **2** and compounds **10**, **11**, **12** from **3** (Figure 3-5). Metal-free phthalocyanines **13** and **14** were obtained from the reaction of **2** and **3** respectively (Figure 6).

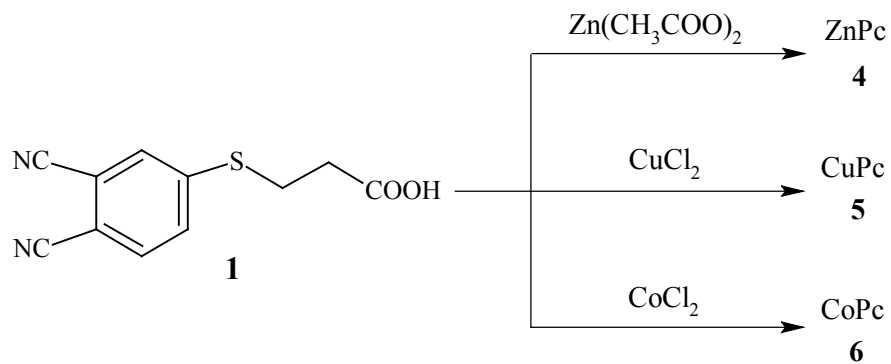


Figure 3: Synthesis of metal phthalocyanines **4**, **5** and **6**.

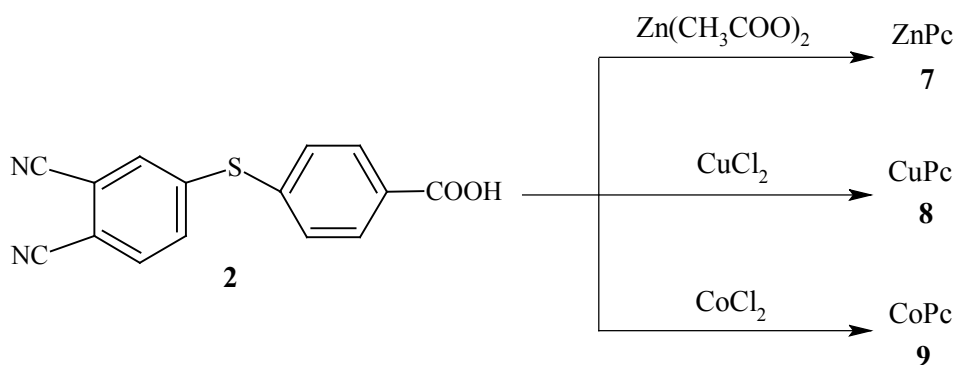


Figure 4: Synthesis of metal phthalocyanines **7**, **8** and **9**.

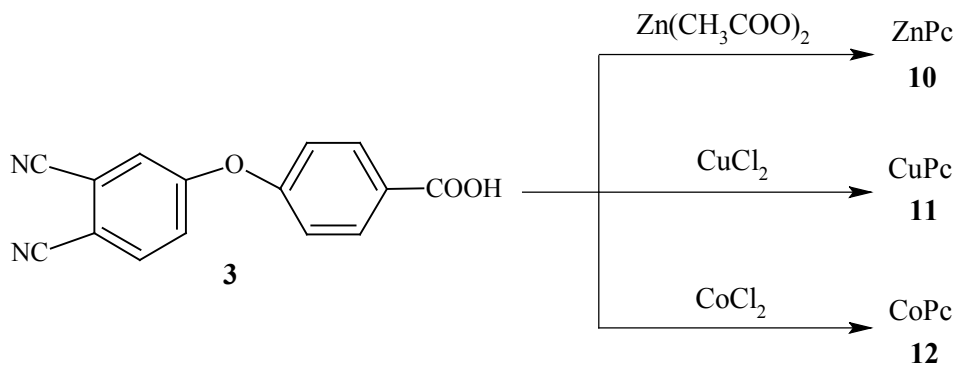


Figure 5: Synthesis of metal phthalocyanines **10**, **11** and **12**.

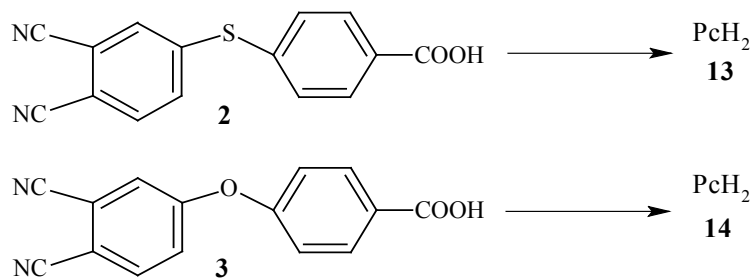


Figure 6: Synthesis of metal-free phthalocyanines **13** and **14**.

Spectral results such as FT-IR, UV-VIS and ^1H -NMR for the newly synthesized compounds demonstrated that the desired products are synthesized. As expected, B bands are observed between 300-400 nm and Q bands are observed between 650-700 nm in UV-Vis spectra. Also Q bands between 650-700 nm in metal free phthalocyanines are observed as a split band. When we inspect the IR spectra of these compounds, we can see that the sharp peak belonging to CN group of phthalonitrile derivatives between $2230\text{--}2240\text{ cm}^{-1}$ are not observed in the spectrum of phthalocyanine compounds. The hydrogen of OH in carboxylic acid groups tends to dimerize, so the peak of OH groups are not observed in both of IR and ^1H -NMR spectra of some compounds. The chemical shifts concerning the aromatic hydrogens of phthalonitrile derivatives and phthalocyanines are observed between 7.5-8.8 ppm in ^1H -NMR spectra. While chemical shifts of phthalonitrile derivatives are observed as peaks, the chemical shifts of phthalocyanines are seen as bands due to aggregation behaviour.

The cotton fabric was dyed with synthesized metallophthalocyanines and washing and water fastness of these dyed fabrics were investigated for researching the properties of dyeing textile fibers. Firstly, the cotton fabric was modified with a cationic auxiliary and converted into cationic cotton fabric for dyeing process. The cationic cotton fabric was then dyed with metallophthalocyanines **4**, **6**, **7**, **8**, **9**, **10**, **11** and **12** in the presence of ammonia (Figure 7).

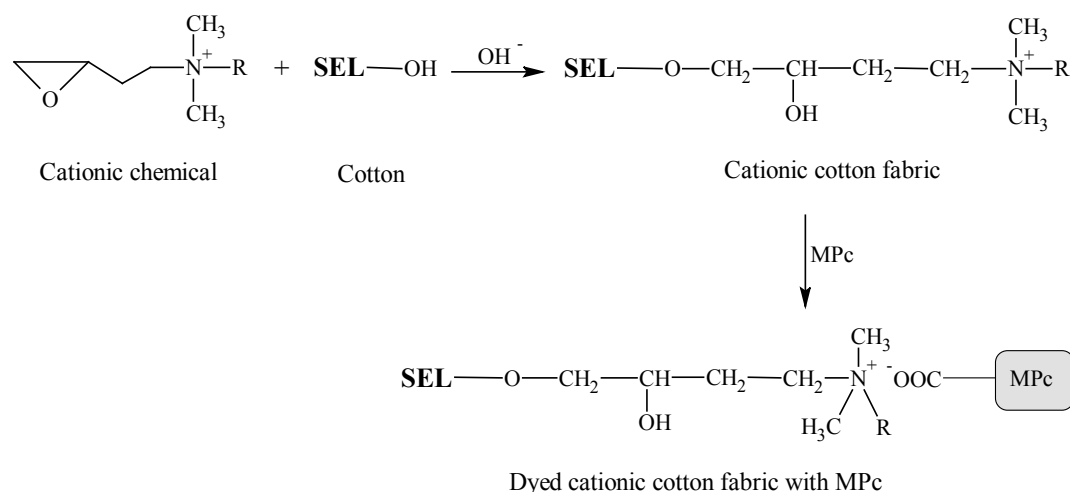


Figure 7: Preparation of cationic cotton fabric and dyeing with MPc.

As we compare the dyeing results according to substituents, we can say that dyeing effectiveness and homogeneity (levelness) of 4-mercaptobenzoic acid- and 4-hydroxybenzoic acid-substituted metallophthalocyanines (**7**, **8**, **9**, **10**, **11** and **12**) are better than 3-mercaptopropanoic acid-substituted metallophthalocyanines (**4** and **6**). In terms of metal ions used, CuPc and CoPc gave better results than ZnPc. In addition, fabrics dyed with 3-mercaptopropanoic acid- and 4-mercaptobenzoic acid-substituted metallophthalocyanines are green coloured, but fabrics with 4-hydroxybenzoic acid substituted metallophthalocyanines are blue. Besides, it has been seen that solubility in ammoniacal solution are better than in NaOH. Generally, if we look at the dyeing productivity and levelness, dyeing with metallophthalocyanines **8**, **9**, **11** and **12** gave the best results.

Dyeing fastness of **8** and **11** MPcs are investigated with and without fixators. Firstly, dyed fabrics with MPcs **8** and **11** were divided into two groups and the fixator was applied to one group, while the other was used as a control. Later, washing and water fastness tests were performed and evaluated according to ISO criteria. Test results showed that fastness with and without the fixator are very good for **8** and **11** MPc.

As a result, it was concluded that the metallophthalocyanines **8**, **9**, **11** and **12** could be successfully applied to cotton-type fibers in terms of dyeing effectiveness and levelness, and also of washing and water fastness.

1. GİRİŞ

1900'lerin ilk başlarındaki beklenmedik keşifleri [1-3] ve tanımlanmalarından [4, 5] bugüne kadar, keskin mavi-yeşil rengi, yüksek boyama kuvveti, fotokararlılığı, çoğu çözücüde çözünmemesi ve kimyasal tepkisizliğinden dolayı, ftalosiyaninler resim, yazıcı, tekstil ve kağıt endüstrisinde pigment ve boya olarak çok geniş bir şekilde kullanılmıştır [6, 7].

Kuvvetli oksitleyiciler dışında ısı, ışık ve kimyasal maddelere karşı dayanıklı olmaları araştırmacılar için en ilgi çekici özellikleridir. Kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Periyodik tablodaki metallerin çoğuyla kompleks oluşturabilmektedirler. Metal iyonunun türü kompleksin fizikokimyasal özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Halka boşluğuna yerleşmiş olan metale bağlı olarak makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri farklılık gösterebilir. Periferik veya non periferik pozisyonlardan halka sistemine farklı grupların eklenmesi ile ftalosiyaninlerin özellikleri yine farklılık gösterir. Bunlardan yararlanarak ftalosiyaninlere farklı özellikler kazandırılmış ve kullanım alanları genişletilmiştir. Fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) fotoalgılayıcılar [8], yarı iletkenler [9], Langmuir-Blodgett filmleri [10], gaz sensörler [11], sıvı kristal malzemeler [12], katalitik işlemler [13] ve non-lineer optik malzemeler [14] olarak ileri teknoloji alanlarında uygulamaları geliştirilmiştir.

Doğadaki tetrapirolik makro halkaların önemi bilinmektedir. Hem ve klorofil gibi bileşiklerin biyolojik sistemlerde, vücuttaki hücrelere oksijen taşınması ve bitkilerde ışığın kullanışlı enerjiye dönüşümü gibi hayati görevleri bulunmaktadır. Ayrıca, hücrelerin oksidatif zararlardan korunması ve mitokondrideki elektron transfer zincirinde de önemli roller üstlenmişlerdir. Kendi yapılarından kaynaklanan üstün fiziksel, kimyasal ve spektral özelliklerinden dolayı doğada olduğu gibi günlük yaşamda da çok etkili uygulama alanları bulmuşlardır. Sentetik bir tetraprolik bileşik olan ftalosiyaninler fizikokimyasal özellikleri, artmış kararlılığı, gelişmiş spektroskopik özellikleri, farklı koordinasyon özellikleri ve yapısal esnekliği ile doğal tetraprolik makro halkalara benzediği için bu alanda da kullanılmıştır [15].

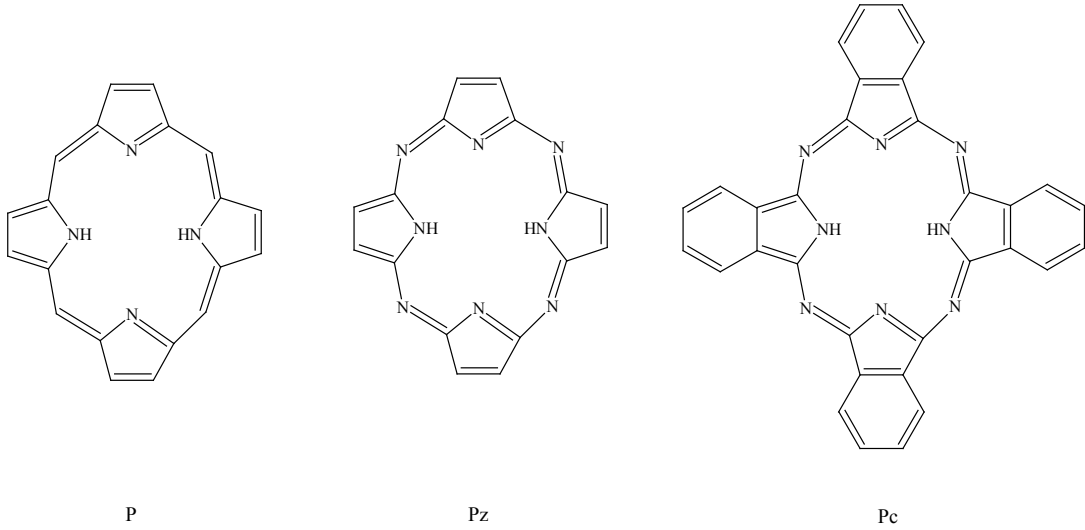
Ftalosiyaninlerin bütün özelliklerini geliştirmek için alkil zincirleri gibi basit fonksiyonel gruplar ve eterler, aminler, tiyoller, halojenürler ve değişik asit gruplarına kadar uzanan fonksiyonel bileşikler kullanılmıştır. Ftalosiyaninlerden farklı alanlarda yararlanmak için makro halkaya değişik özellikler kazandıran taç eterler, dendrimerler, ferrosenler ve tetratiafulvalenler gibi çok ilginç substitüentler kullanılmıştır. Ayrıca, yeni organik materyaller ile çok çekirdekli ftalosiyaninler (akla ilk gelen, yeni kimyasal katalizörler ve yüksek sıcaklık polimerleri) hazırlanmıştır.

Sonuçta, bu zengin kimya ftalosiyaninlerin çok yönlü gelişiminde itici bir kuvvet olmuş ve bunların çok geniş bir alana yayılıp değerinin artmasına yardımcı olmuştur. Bu alanlardan biri de katalizör uygulamalarıdır. Metalli ftalosiyaninlerin heterojen katalizör olarak kullanılabilmeleri için yüksek yüzey alanına sahip bir zemine tutturmak gerekmektedir. Bunun için ise en kullanışlı zemin selüloz içeren kumaşlardır. Bu nedenle çalışmamızda, yeni metalli ftalosiyaninlerin elde edilmesinin yanısıra, bunların katyonik pamuk kumaşa verimli ve düzgün bir şekilde bağlanabilmesi için uygun bir yöntem belirlenmeye çalışılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Tetrapirolik Makro Halkalar

En az üç hetero atom içeren, dokuz veya daha fazla üyeli halkalı yapılar makro halkalı bileşikler olarak bilinir. Bunların tetrapirool türevleri olan porfirinler (P), porfirazinler (Pz) ve ftalosiyaninler (Pc) (Şekil 2.1) üstün özelliklerinden dolayı çoğu araştırmacının ilgisini çekmişlerdir.



Şekil 2.1: Porfirin, porfirazin ve ftalosiyaninin yapıları.

En basit tetrapirool türevi olan porfirinler adından da anlaşılacağı gibi bir pirol iskeleti üzerinden oluşmaktadır. Dört pirol halkasının metilen köprüleri ile birleşmesi sonucu porfirinler oluşur. Ele geçen porfirin sisteminde pirol grubunun 3 ve 4 konumlarına periferik konumlar, metilen karbonunun olduğu konuma da mezo konumlar adı verilmektedir. Porfirin sentezinde eğer metal-kalıp etkisi kullanılırsa ele geçen ürün metalleri porfirin olarak isimlendirilir. Özellikle hem canlı sistemde hem de doğada metalleri porfirinler önemli rollere sahiptirler. Demir-porfirin bileşiği olan hemoglobindeki hem grubu ve magnezyum-porfirin bileşiği olan bitkilerdeki klorofil grubu bilinen iki önemli örnektir.

Porfirinlerdeki pirol halkalarını birbirine bağlayan metilen köprülerinin yerine eğer imino köprüsü olursa elde edilecek bileşikler tetraazaporfirinler yani porfirazinlerdir. Amfoter özellik gösteren porfirazinler 18 π -elektronuna sahiptirler. Porfirinlerle ftalosiyanınlar arasında özelliklere sahip olan porfirazinler genellikle boya olarak kullanılırlar. Lazer teknolojisi ve elektrooptik gibi ileri teknoloji uygulamaları da mevcuttur.

2.2 Ftalosiyanınlar

Ftalosiyanın bileşiği ilk kez, orto-(1,2)-disüstitüe benzen türevlerinin kimyasal dönüşümünde çok renkli bir yan ürün olarak gözlemlenmiştir. 1907'de, South Metropolitan Gas Company'de (Londra) çalışan Braun ve Tscherniac 2-siyanobenzamidin hazırlanışı sırasında çözünmeyen koyu renkli bir yan ürün rapor etmişlerdir [1]. Benzer olarak 1927'de, Fribourg Üniversitesinden de Diesbach ve von der Weid piridin içerisinde bakır siyanür ve 1,2-dibromobenzenin geri soğutucu altında kaynatılması sırasında çok kararlı bir mavi maddeden bahsetmişlerdir [2]. Sonradan bu ürünlerin sırasıyla metallsiz ve bakır (II) ftalosiyanın olduğu anlaşılmıştır. Ftalosiyanınlar düzlemsel makrohalkalı bileşiklerdir. Sekiz azot atomu, 18 π -elektronu ve birçok metal iyonunun girebileceği merkezi bir boşluğa sahip tetrapiröl türevi bu bileşikler son yıllarda üzerinde çalışmaların yoğunlaştığı alanlardan biridir. Porfirinden farklı olarak ftalosiyanın dört benzo grubu ve mezo konumunda dört azot atomu içermektedir. Sahip oldukları konjuge π sisteminden dolayı görünür bölgede porfirinler 410-450 nm'de kuvvetli bir Soret band ve 500-600 nm'de zayıf Q bandlar verirken buna karşılık ftalosiyanınlar sırasıyla 320-360 nm'de ve 670-700 nm'de bu bandları verirler [16,17].

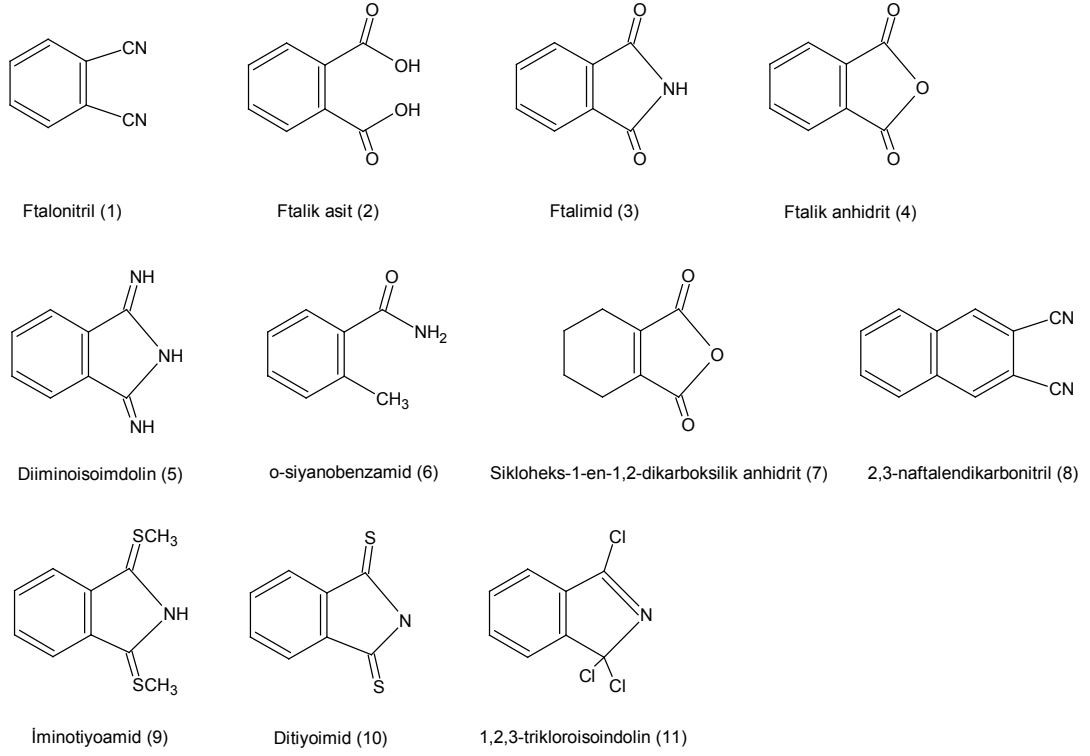
Kuvvetli oksitleyiciler dışında ısı, ışık ve kimyasal maddelere karşı dayanıklı olmaları araştırmacılar için en ilgi çekici özellikleridir. Kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. 400-500⁰C'ye kadar havada önemli bir bozunmaya uğramayan bu bileşiklerin metal komplekslerinin büyük bir kısmı vakum altında 900⁰C'den önce bozunmaz. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli yükseltgenlerin (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanırlar. Kristallendirilmeleri ve süblimleştirilmeleri kolay olduğu için çok saf ürünler elde edilebilir.

Periyodik tablodaki elementlerin çoğuyla kompleks oluşturabilirler. Periferik konumlara istenilen çeşitli grupların bağlanmasıyla ftalosiyanimlere yeni ve farklı özellikler kazandırılabilir. Bu nedenle çok farklı alanlarda kullanılabilirler. Parlak mavi ve yeşil renklere sahip olan ftalosiyanimler matbaa mürekkepleri, plastik, alüminyum, sentetik elyafın renklendirilmesinde, duvar boyacılığında ve tekstilde baskı boyamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca hidrokarbonların ve kükürdün yükseltgenmesinde, yakıt pillerinde, hidrojenasyon olaylarının katalizlenmesinde olduğu gibi katalitik uygulamalarda da kullanılmaktadır. Son zamanlarda ise lazerler, kanser terapisinde foto dinamik ajan, kimyasal sensör, fotokopi makinelerinde fotoiletken, sıvı kristal malzemeler, optik veri depolama sistemleri, non-lineer optik malzemeler ve elektronik gösterge cihazları olarak kullanılmaktadırlar.

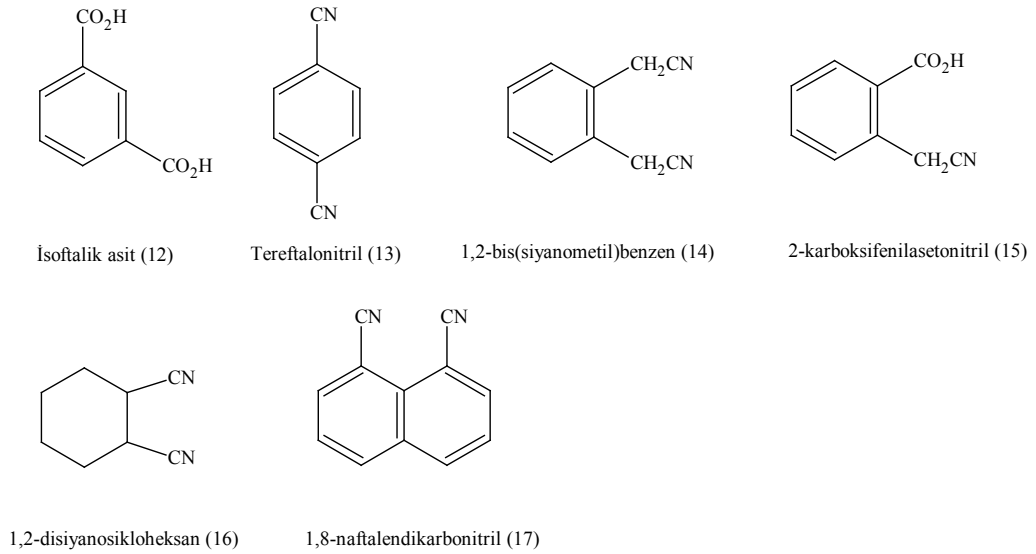
2.3 Ftalosiyanimlerin Sentez Yöntemleri

Metalli porfirinlerin aksine, ftalosiyanim kompleksleri uygun bir ftalosiyanim ligandından nadiren elde edilir. Çoğu zaman, ftalosiyanim bileşiği metal-kalıplı siklotetramerizasyon yolu ile başlangıç maddelerinden elde edilir. Ftalosiyanimlere süstitüentlerin eklenmesi için, hazır bir makro halkaya süstitüentlerin eklenmesinden ziyade başlangıç maddelerinin kullanılması tercih edilen bir yöntemdir. Ayrıca, kararsız alkali ve toprak alkali metal komplekslerin demetalasyonu yolu ile serbest ftalosiyanim ligandları (veya metalsiz ftalosiyanimler) hazırlanabilir. Bu reaksiyon, ftalonitril veya diğer ftalosiyanim başlangıç maddelerinin metal alkolatları ile kendiliğinden tepkimeye girmesiyle oluşur [18]. Bu kondenzasyon reaksiyonunun mekanizması kapsamlı bir şekilde araştırılmış ve muhtemelen ya ftalosiyanim başlangıç maddelerinin kademeli tetramerizasyonundan ya da merkez metal iyonunun koordinasyonu ile oluşan reaktif ara ürünler ve bunu takip eden, makro halkayı oluşturmaya yönelik halka kapanmasından oluşmaktadır [19, 20]. Halka kapanma reaksiyonu sadece metal iyonunun kalıp etkisi ve bu koordinasyonun doğal kararlılığı ile yürümekte, ayrıca ftalosiyanim makro halkasının oluşumundaki termodinamik kararlılık ve ilave aromatiklik de buna katkı yapmaktadır.

Ftalosiyeninler ftalonitriller (1), ftalik asitler (2), ftalimidler (3), ftalik anhidritler (4), diiminoisoindolinleri (5) içeren orto-dikarboksilik asit türevlerinden ve o-siyanobenzamidlerden (6) hazırlanabilir (Şekil 2.2). Orto-süstitüsyon zorunlu bir önkoşuldur. Karboksilik asit veya ilgili fonksiyonel grup, aromatik sistemden doymuş bir atom ile veya doymamış bir grup ile ayrılamaz. Ayrıca, bu fonksiyonel grupları taşıyan atomlar arasında bir çift bağ oluşabilir ya da kondenzasyon reaksiyonu sırasında bu tür bir çift bağın oluşumu için yeni bir düzen meydana gelebilir. Örneğin, isoftalik asit (13), tereftalonitril (14), 1,2-bis(siyanometil)benzen (15), 2-karboksifenilasetonitril (16) ve 1,2-disiyanosikloheksan (17) gibi bileşikler kompleks oluşumu için uygun değildirler (Şekil 2.3). Diğer yandan, 1-sikloheksen-1,2-dikarboksilik anhidrit (7) gibi bileşikler 300-320⁰C'de süblimasyon ile dehidrasyona uğrayabilen tetrasikloheksentetraazaporfirinler oluşturabilir. Bu porfirinler de sülfür ile ısıtılarak, kloronaftalen içinde paladyum ile kaynatılarak veya DDQ ile tepkimeye sokularak ftalosiyenin oluşturabilir [21,22]. Yukarıda bahsedilen ftalik asit türevlerine ilave olarak, o-halobenzonitril ve o-dihalobenzenler de bakır siyanür varlığında ısıtıldıkları zaman ftalosiyenin oluştururlar. Ftalosiyenin benzeri kompleksler çok halkalı aromatik dinitriller ile hazırlanabilir ve bu tür makro halkalar için başlangıç maddeleri 2,3-naftalendikarbonitrillerdir (8). Fakat, 1,8-naftalendikarbonitriller (17) için aynı kurallar uygulandığında kondenzasyon reaksiyonu koşulları altında, bunlar bir ftalosiyenin makro halkası oluşturamazlar [23]. Son olarak, ftalimide dayanan özel olarak tasarlanmış başlangıç maddeleri hazırlanmıştır. İminotiyoamidler (9), ditiyoimidler (10) ve 1,2,3-trikloroisoindolinler (11) ile siklotetramerizasyon reaksiyonunun geometrisinin değiştirilmesi yolu ile bu reaksiyonun kontrol edilmesine çalışılmıştır [24-28].

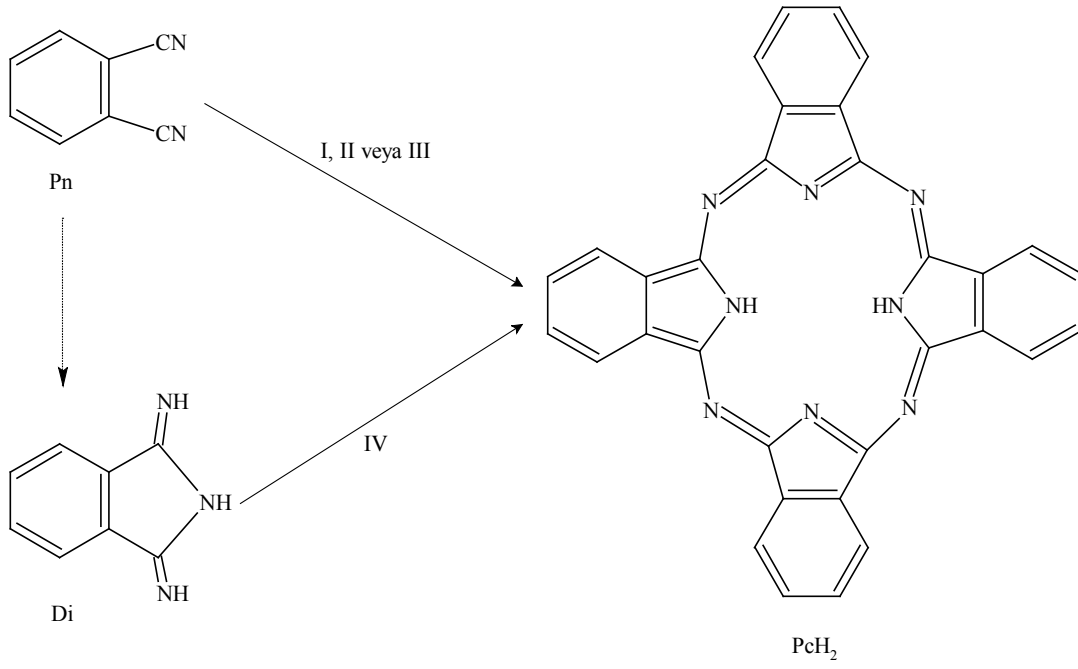


Şekil 2.2: Ftalosiyanin temel başlangıç maddeleri.

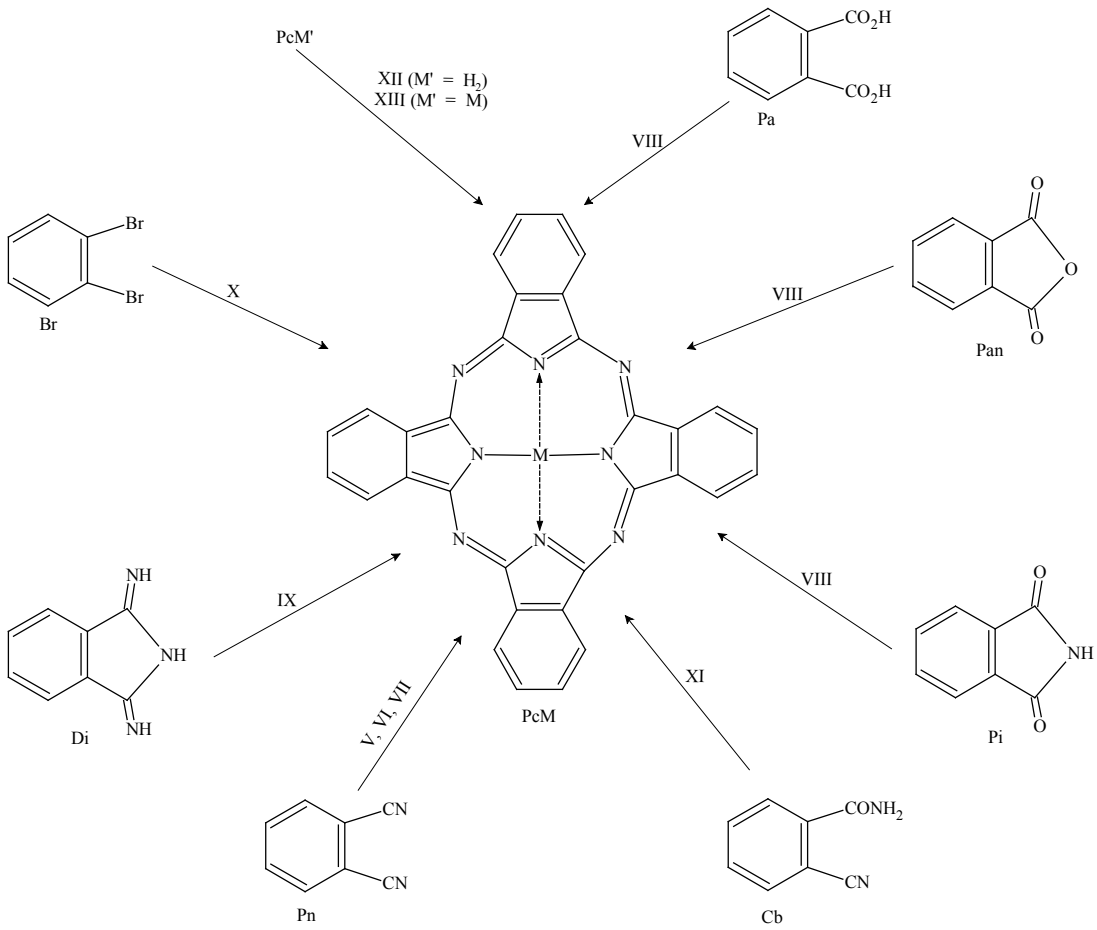


Şekil 2.3: Siklotetramerizasyon reaksiyonu ile fталosiyanin oluşturmıyan temel başlangıç maddeleri.

Metalsiz ve metalli fталosiyaninler farklı başlangıç maddeleri ile farklı yöntemlerle elde edilebilirler. Değişik 1,2-disübstitüe benzen başlangıç maddeleri ile metalsiz ve metalli fталosiyanin sentez yöntemleri sırası ile Şekil 2.4 ve Şekil 2.5'te gösterilmiştir. I-IV nolu yöntemler ile metalsiz fталosiyaninler sentezlenebilirken, V-XIII nolu yöntemler ile metalli fталosiyaninler hazırlanabilir.



Şekil 2.4: Metalsız ftalosiyanın (PcH_2) sentez yöntemleri.



Şekil 2.5: Metalli ftalosiyanın (PcM) sentez yöntemleri.

Yöntem I metalsiz ftalosiyanin eldesi için etkili bir siklotetramerizasyon reaksiyonudur. Ftalonitrilin N,N-dimetilaminoetanol gibi (DMAE) bazık bir çözücü içerisinde veya bir baz (NH_3 , DBU veya DBN) ile bir çözücü (n-pentan-1-ol gibi) içerisinde ısıtılması sonucu PcH_2 elde edilir. Organik “süper bazlar” olarak isimlendirilen 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) ve 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) ftalosiyanin sentezinde ilk kez Tomoda tarafından kullanılmışlardır [29].

Yöntem II “Linstead Yöntemi” olarak bilinir. Bazı metal iyonları (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Be^{2+} , Ag^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Sb^{2+} gibi) asit ile etkileştirildiğinde ftalosiyaninden kolaylıkla ayrılır [30]. Ftalonitrilin siklotetramerizasyonu için, çoğu zaman birincil bir alkole (genellikle n- veya iso-pentan-1-ol) metalin eklenmesi sonucu oluşan lityum, sodyum veya magnezyum alkoksitler kullanılır. Karışımın asidik bir çözelti ile etkileştirilerek metal iyonlarının ayrılması sağlanarak PcH_2 sentezlenir [31-32].

Yöntem III indirgen maddeler yardımıyla ftalonitrilden PcH_2 elde edilmesine dayanır. Ftalonitril siklotetramerizasyonu aslında iki elektron ve iki protona ihtiyaç duyar. Hidrokinon veya 1,2,3,6-tetrahidropiridin gibi uygun organik indirgen maddeler kullanılarak bunlar sağlanabilir [33].

Diğer bir metalsiz ftalosiyanin sentez yolu olan Yöntem IV’te başlangıç maddesi 1,3-diiminoisindolindir (ftalonitrile amonyak eklenmesi ile elde edilir). 1,3-diiminoisindolin siklotetramerizasyonu çoğunlukla bir DMAE çözeltisinde geri soğutucu altında kaynatma yapılarak gerçekleştirilir [34, 35].

Yöntem V bir agregasyon reaksiyonudur. Çözücüsüz gerçekleştirilen bu reaksiyonda bir metal veya metal iyonu ile ftalonitrilin ısıtılması metalli ftalosiyaninlerin sentezi için uygun bir yoldur. Çoğu reaksiyonun 200°C ’nin üzerindeki sıcaklıklarda başladığı açıkça ortadadır. Süstitüe olmayan PcM ’lere ek olarak, süstitüe PcM türevleri de bu yöntem ile hazırlanabilir [36], fakat düşük termal kararlılığa sahip süstitüentler için bu yöntem uygun değildir. Ftalosiyaninlerin monohalojenlenmesine neden oldukları için bazı metal halojenürlerin (FeCl_3 , CuCl_2 , ZnCl_2 gibi) kullanılmasından kaçınılmıştır [37].

Bir çözücü içinde bir metal tuzu ile ftalonitrilden metalli ftalosiyanin eldesi Yöntem VI’nın esasını oluşturur. Bu yöntem için uygun çözücüler kinolin, DMF, DMAE ve

1-kloronaftalen gibi yüksek kaynama noktalı çözücülerdir [38, 39]. Çözücü kullanımı metal halojenürlerden monohalojenli ftalosiyanınların oluşmasını engeller.

Yöntem VII, Yöntem I'e benzemektedir. Yöntem I'de ufak bir değişiklik yapılarak (ortama metal tuzu ekleyerek) metalli ftalosiyanınları sentezlemek mümkündür. Pentanol gibi bir çözücü içinde DBU veya DBN gibi bir bazın yanında uygun bir metal tuzunun kullanımı reaksiyonun olması için yeterlidir [40, 41].

Yöntem VIII'de uygun bir metal tuzuna ilaveten azot kaynağı olarak üre ve katalizör olarak amonyum molibdat gerekmektedir. Ftalimid [42], ftalik anhidrit [43] veya ftalik asit [44] bileşiklerinin hepsi metalli ftalosiyanınların sentezi için uygun başlangıç maddeleridir (Wyler yöntemi). Aslında, çoğu ticari üretim prosesi başlangıç maddesi olarak çok pahalı olan ftalonitrillerden ziyade bu bileşiklere dayanmaktadır. Nitrobenzen gibi çözücüler kullanılmasına rağmen, bu tür reaksiyonlar genellikle kendi eriyikleri içerisinde gerçekleştirilir. Reaksiyon koşulları altında, ftalik asit ftalik anhidrit vasıtası ile ftalimide dönüşebilir. Süstitüe ftalosiyanınlar de bu yöntem ile başarılı bir şekilde sentezlenebilir [45, 46].

Yöntem IX, Yöntem IV'e benzemektedir. Yöntem IV'de küçük bir değişiklik yapılarak, diiminoisindolinin siklotetramerizasyon reaksiyonuna uygun bir metal tuzu eklenmesi ile metalli ftalosiyanın elde edilebilir [47].

Yöntem X ile PcCu bileşikleri sentezlenebilir. Bakır(II)ftalosiyanın ilk kez 1927'de, bakır(I) siyanür ile 1,2-dibromobenzenin tepkimesinde yan ürün olarak gözlemlenmiştir [2]. Benzer olarak, ftalonitrillerin Rosenmund von Braun yöntemi ile hazırlanması sırasında bazı PcCu bileşiklerinin oluşması yaygın bir durumdur. Bu değişken reaksiyon, genelde DMF ya da kinolin gibi bir çözücüde, CuCN'ün dibromür ile ısıtılmasından oluşur.

Yöntem XI'de 2-siyanobenzamid'den metalli ftalosiyanın sentezi yapılır. Çözeltide veya bir agregasyon reaksiyonunda, metal veya metal tuzunun varlığında 2-siyanobenzamid'in siklotetramerizasyonu süstitüe olmamış metalli ftalosiyanınların hazırlanması için uygun bir yoldur. 1907'de 2-siyanobenzamidin özellikleri ile ilgili bir çalışmada çözünmeyen mavi bir madde elde edilmiş, sonradan bunun ftalosiyanın olduğu anlaşılmıştır [1]. Süstitüe metalli ftalosiyanınların sentezinde normalde bu yöntem kullanılmaz [48].

Metalsiz ftalosiyaninlerden metalli ftalosiyanin eldesi Yöntem XII'nin temelini oluşturur. Metalsiz ftalosiyaninler ile çoğu metal iyonunun kompleksleşmesi temiz ve yüksek verimli bir reaksiyondur. Bu, özellikle çok önemli organik çözücülerde çözünebilen Pc türevleri için elverişlidir [32]. Sübstitüe olmamış metalli ftalosiyaninlerin hazırlanması için 1-kloronaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktalı aromatik çözücüler gerekmektedir [49].

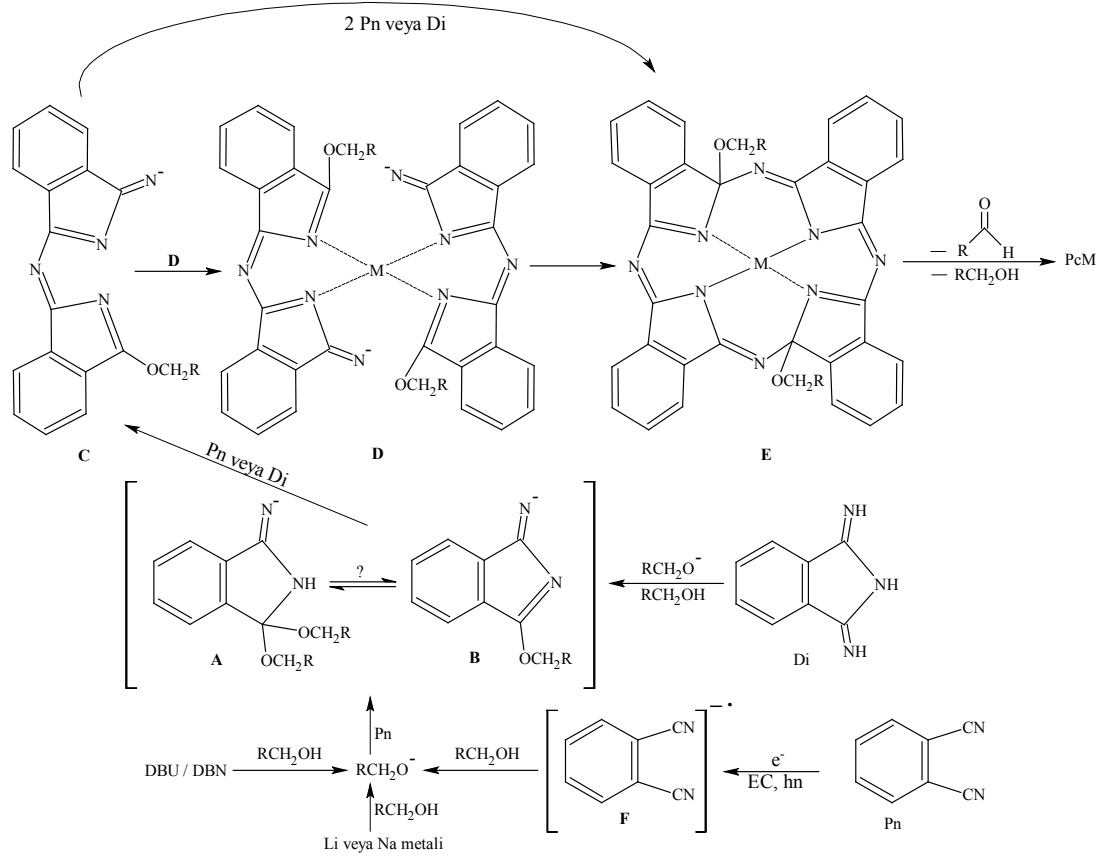
Yöntem XIII'te metallerin yerdeğiştirmesi yolu ile metalli ftalosiyaninler elde edilir. Ftalosiyanin makro halkası tarafından sıkı bir şekilde tutulan özellikle Li^+ ve Na^+ gibi kararsız metal iyonlarının değiştirilmesi çözünmeyen sübstitüe olmamış metalli ftalosiyaninlerin sentezlenmesi için mükemmel bir yöntemdir. Bu yöntem aseton ve susuz EtOH gibi polar çözücülerde PcLi_2 ve PcNa_2 nin çözünürlüklerinin iyi olması avantajını getirmiştir. Genelde, reaksiyon karışımının hızlıca çöktürülmesi ile elde edilen göreceli olarak saf üründen istenilen ftalosiyanin sentezlenir [50].

2.4 Ftalosiyaninlerin Oluşumunun Reaksiyon Mekanizması

Genellikle, siklotetramerizasyon reaksiyonları yüksek oranda ekzotermiktir ve sert koşullar altında gerçekleşir. Bu nedenle, klasik reaksiyon mekanizması teknikleri ile açıklamaya çalışmak yetersiz kalacaktır. Reaksiyon mekanizması ile ilgili çoğu bilgiyi sağlayan kısım, özellikle çözücü olarak bir alkolün kullanıldığı (Yöntem I, II, IV ve VII), izole edilmiş ara ürünlerin olduğu reaksiyonlardır (Şekil 2.6, A-E). Ftalonitrilin Linstead siklotetramerizasyonu (Yöntem II) mekanizmasının incelenmesi, A ve B iminoisoindolin anyonlarının protonlanmış formunun izolasyonu ile sonuçlanmıştır [51-53]. A yapısı metanol veya etanol çözeltisinde oluşur (sırası ile, R= H ve CH_3), fakat alkollerin büyük bir kısmı B yapısının oluşumunu destekliyor gözükmemektedir [53].

Pentanolde geri soğutucu altında kaynatma ile ftalosiyanin oluşum reaksiyonunda, her iki yapının da ara ürün olarak oluşması mümkündür. C yapısındaki ara ürün 116°C 'de metanol içerisinde lityum ve 4-nitroftalonitril arasındaki reaksiyondan iyi bir verimle hazırlanmıştır [54]. Dimerik C yapısı Ni^{2+} iyonunun etrafında şelat oluşturur. Diiminoisoindolin ile NiCl_2 'ün pentanol içerisindeki reaksiyonundan D yapısının izole edilmiş olması (Yöntem VII), bazı ftalosiyaninlerin oluşumunda metal iyonlarının kalıp etkisinin bu reaksiyon adımıda önemli bir rol oynadığını göstermektedir [55].

D kompleksinin ($M = Ni^{2+}$) pentanol ile ısıtılması sonucu PcNi meydana gelir ve pentanol serbest hale geçer. Halka kapanması ve aromatikleşmenin E kompleksi vasıtası ile ilerlemesi mantıklıdır. E yapısı, son zamanlarda, metanol içindeki solvothermal bir sentezden izole edilmiş ve tek kristal X-Ray yöntemi ile karakterize edilmiştir [56]. Ftalonitrilin siklotetramerizasyonuna lityum alkoksitlerin eşlik ettiği reaksiyonlar için bir metal kalıp etkisi olası değildir, bunun yerine C ara ürününe sırası ile iki ftalonitril molekülünün katılması E yapısını meydana getirir. E yapısının aromatikleşmesi sırasında bir aldehitin buna uyumlu eliminasyonu, bir terminal birincil alkollü alkil yan zincirini serbest bırakan ftalonitril siklotetramerizasyonu ile en iyi şekilde gösterilebilir. Son ftalosiyanın ürünü önemli bir miktarda aldehit içerir ve bu durum, hem nükleofil hem de indirgen madde olarak alkoksit iyonunun rolü ile tutarlıdır [57].

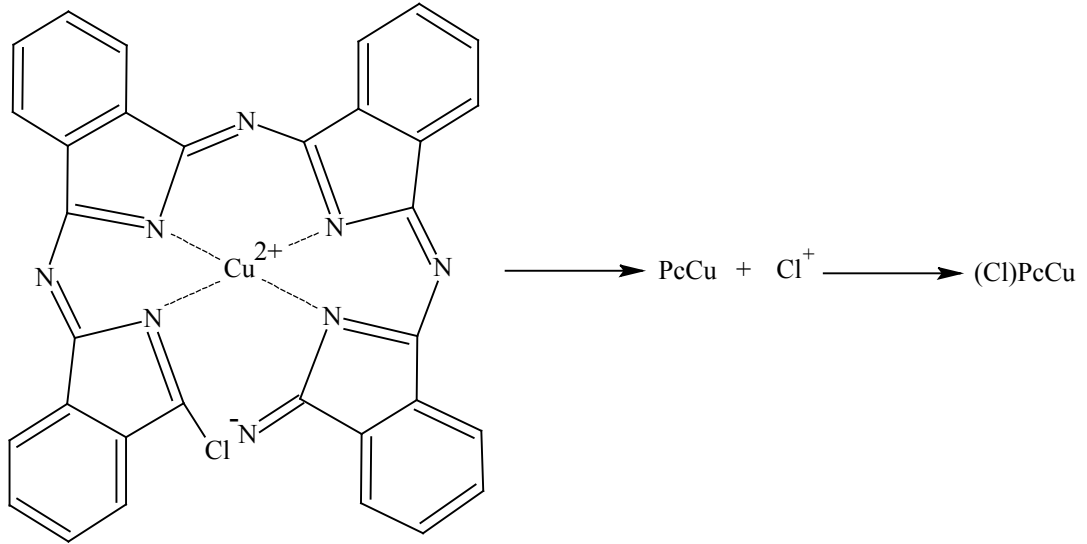


Şekil 2.6: Ftalosiyanın oluşum reaksiyonlarında reaksiyon mekanizmasını açıklayabilmek için izole edilmiş ara ürünler.

Alkoksit iyonlarının kuvvetli organik bazların (DBN/DBU veya NH₃) etkisi ile oluşması haricinde Yöntem IV ve VII için de benzer bir mekanizma vardır. F ftalonitril radikal anyonunun oluşmasından dolayı alkol çözeltisi içinde ftalonitril

oluşumunun elektrokimyasal [58] ve fotokimyasal [59] yol ile meydana geldiği varsayılmıştır. Fakat, EtOH'un indirgenmesi ftalonitrilinkine göre düşük voltajda gerçekleşir ve sonuçta oluşan alkoksit iyonu reaksiyonu başlatacak gibi gözükmemektedir [60, 61]. Fakat, UV ışınları ile başlatılan reaksiyonlar oda sıcaklığında ftalosiyanın oluşturabilir.

Bir metal veya metal tuzu ile ftalonitrillerin yüksek sıcaklıktaki ($>200^{\circ}\text{C}$) reaksiyonları, ya agregasyon reaksiyonunda (Yöntem V) ya da yüksek kaynama noktalı bir çözücünde (Yöntem VI), Şekil 2.6'dakine benzer bir mekanizma ile yürür. Ftalonitrilin bakır bronz, CuCl ve CuCl_2 ile agregasyon reaksiyonları çok detaylı bir şekilde çalışılmıştır [49, 62]. Azot atmosferinde bakır bronz, bakır(I) iyodür veya bakır(I)tiyosiyanat ile reaksiyon gerçekleşmediği görülmüştür [62]. Bu durum, kalıp etkili mekanizma ile PcCu sentezi için en azından bazı Cu^{2+} iyonlarının gerekliliğini göstermektedir. Fakat, CuCl_2 ile siklotetramerizasyon halojenli PcCu ile sonuçlanmıştır (yaklaşık 260°C 'de) [49, 62]. Bu durum, alkoksitlerin yerine (Şekil 2.6'da gösterilen) nükleofil rolünü klorür anyonlarının alması ile açıklanabilir. 18- π elektronlu aromatiklik için gereken iki elektronlu indirgenme aşaması için halka kapanması sırasında klorür bir Cl^+ iyonu olarak dışarı atılır. Cl^+ iyonu sonradan bir elektrofilik süstitüsyon reaksiyonu ile ftalosiyanine saldırır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7: Yüksek sıcaklıkta, CuCl_2 ile ftalonitrilin siklotetramerizasyonundan klorlu ftalosiyanın oluşumu.

2.5 Ftalosiyeninlerin Saflaştırılması

Ftalosiyeninler ve bunların bazı sübstitüe olmamış türevlerinin çok yüksek kararlılıkları, bunların vakum altında 600⁰C'ye kadar olan sıcaklıklarda dahi süblimleşme ile saflaştırılabilmesine olanak sağlar [37, 49]. Bu yöntem ultra-saf maddelerin elde edilmesi için kullanışlıdır. Tetra-t-butil veya perfloro ftalosiyeninler gibi bazı sübstitüe ftalosiyeninler için de bu yöntem başarılıdır. Diğer bir saflaştırma yöntemi su-buz karışımında konsantre sülfürik asit ile ftalosiyeninlerin tekrar çöktürülmesidir. Genelde, bu yöntem çoğu organik çözücünde çözünmeyen ve sülfürik asit çözeltisinde çok büyük kararlılığa sahip olan bakır(II) ftalosiyenin için uygundur [49]. Fakat, sübstitüentlerin sülfolanması veya ftalimide hidroliz oluşabileceği için, bu yöntem sübstitüe ftalosiyenin türevlerine dikkatlice uygulanmalıdır. Ayrıca, bazı metalli ftalosiyeninlerde demetalasyon gerçekleşebilir.

Ftalosiyeninlere uygulanabilen geleneksel saflaştırma yöntemleri organik çözücülerde az da olsa çözünürlük göstermektedir. Örneğin, PcH₂ ve bunların metal içeren basit türevlerinin çoğu 1-kloronaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktalı aromatik çözücülerden tekrar kristallendirilebilir [37, 49]. Benzer olarak, uygun metal iyonlarını (Zn²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ru²⁺ vb) içeren sübstitüe olmamış ftalosiyenin türevleri koordine olabilen çözücüler (piridin gibi) kullanılarak tekrar kristallendirilebilir.

Çözünürlükleri yüksek ftalosiyeninleri analiz etmek veya saflaştırmak için kromatografik yöntemler kullanıldığında çok dikkatli olunmalıdır. Çünkü, bunların çözelti içinde bir araya gelip agregasyon yapma eğilimleri çok yüksektir. Bu olay temiz bir ayırmayı engeller. Sulu çözeltilerin kullanılması, koordine olabilen çözücülerin eklenmesi ve karışımın ısıtılması bu tür sorunların önlenmesinde yardımcı olabilir. Çözünebilen ftalosiyeninler yan ürünler ve daha küçük başlangıç maddelerine göre daha hızlı hareket edeceği için, bileşikleri büyüklüklerine göre ayırmaya yarayan jel geçirgenlik kromatografisi bu tür ftalosiyeninler için kullanışlı olacaktır [63].

2.6 Ftalosiyeninlerin Karakterizasyonu

Organik bileşiklerin karakterizasyonu için kullanılan elementel analiz, IR ve UV/görünür bölge spektroskopisi bütün ftalosiyeninler için uygundur. Özellikle,

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan spektrumun görünür bölge kısmındaki Q-bandının konumu, hem süstitüentler hem de merkezi metal katyonu tarafından etkilenmektedir. Bu nedenle, bu yöntem ile yararlı bilgiler elde edilebilir [9]. π elektronlarınca zengin olan ftalosiyeninler UV/Vis bölgede $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen değişik absorsiyon pikleri verirler [64]: Q bantları 720-500 nm, B veya Soret bantları 420-320 nm, N bantları 330-285 nm ve L bantları 270-230 nm'de ortaya çıkarlar. Metalli ve metalsiz ftalosiyeninleri ayırt etmek için $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bantlarından yararlanılır. Bu aralıkta metalsiz ftalosiyeninler iki eşit bant verirken, metalli ftalosiyeninler daha şiddetli tek bir bant verirler. Bu farklılığın sebebi metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin simetrilerinden kaynaklanmaktadır. Metalli ftalosiyeninler D_{4h} simetrisinde iken metalsiz ftalosiyeninler D_{2h} simetrisindedir. D_{4h} simetrisinden D_{2h} simetrisine geçiş LUMO'da dejenerasyona yol açar. Bu da metalsiz ftalosiyeninlerdeki Q bandında yarıma meydana getirir. Metalli ftalosiyeninlerin 650-750 nm'deki Q bandı HOMO $\rightarrow$ LUMO geçişine karşılık gelmektedir. Çevre şartları (çözücü, eksenel koordinasyon v.s.), süstitüsyonlar, metal iyonunun oksidasyon sayısı, büyüklüğü ve elektronik konfigürasyonu bu geçişleri etkileyen etmenlerdendir.

Çözünebilen çoğu ftalosiyenin türevi için NMR kullanışlı bir tekniktir, fakat çözelti içerisinde ftalosiyeninlerin agregasyon eğilimlerinin kuvvetli olması piklerde genişlemeye neden olacağı için iyi bir spektrum elde edilemeyebilir. Uygun bir çözücü (d_6 -benzen veya d_5 -piridin gibi) kullanımı, düşük konsantrasyon ve yüksek sıcaklıklar sonuçları iyileştirir. Agregasyonun bir sonucu olarak pik konumları şiddetli bir şekilde değişir. Ftalosiyanine direkt olarak bağlı olan hidrojenler için kimyasal kayma değerinin değişim aralığı bu nedenden dolayı yaklaşık 2 ppm'dir.

Ftalosiyeninlerin yapısal karakterizasyonunda tek kristal X-ray analiz yöntemi büyük bir tarihi öneme sahiptir ve bu tür yapıların çoğu X-ray ile aydınlatılmıştır. Kütle spektrometresindeki son gelişmeler, ftalosiyenin sentezindeki karışıklıkların çözümü için büyük bir yarar sağlamıştır.

2.7 Ftalosiyeninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

D_{4h} simetrisindeki metalli ftalosiyenin molekülünün kare düzlemsel yapısı, eksenel yönlerden çeşitli moleküllerin metale bağlanmasıyla, beş koordinasyonlu piramit yapıya ya da altı koordinasyonlu oktahedral yapıya dönüşebilir. Metalsiz

ftalosiyaninler ise D_{2h} simetrisinde ve düzlemseldir. Komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan dolayı porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetride bu tür bir farklılık oluşmuştur. Porfirinle karşılaştırıldığında, 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar daha kısadır, yani mezo-azot atomları kullanılarak oluşturulan köprü bağları önemli oranda küçülmüştür. Merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre küçük olmasının sebebi bağ uzunluklarındaki ve açılarındaki bu azalmalardır. Ftalosiyaninlerin farklı kristal yapıları mevcuttur. Bu farklılık ftalosiyaninlerin üretim şekline kaynaklanmaktadır. α formu ve β formu en önemli kristal yapı türleridir. β formu termodinamik olarak α formuna göre daha karardır. α formu daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanin moleküllerinden oluşmuşken, β formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir.

Halka merkezindeki boşluğa yerleşecek olan metal iyonu, ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri belirleyen en önemli etkenlerden biridir. Metal iyonu çapının ftalosiyaninin ortasındaki oyuk çapına uygun olması, metal içeren ftalosiyaninlerin kararlılığı belirler. Ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı $1.3 \text{ \AA}$ 'dır. Eğer metal iyonlarının çapı bu değerden önemli oranda küçük ya da büyük olur ise, metal atomları ftalosiyanin molekülünden rahatça ayrılabilir. Ftalosiyanin molekülünün merkez boşluğunun büyüklüğüne uygun olan iyonik yarıçaptaki iki değerlikli geçiş metalleri, moleküle aynı düzlemde yerleşir. Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonları içeren ftalosiyanin komplekslerinde, metalin (-2) değeri ftalosiyanin tarafından karşılanırken, geriye kalan bağlar ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur.

Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere ikiye ayrılabilir. Genellikle alkali ve toprak alkali metalleri içeren elektrovalent ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyonundan, metal iyonunun molekülden ayrılması ile metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Diğerlerinden farklı olarak, lityum ftalosiyanin oda sıcaklığında alkol içinde çözünür ve diğer metal tuzları ile reaksiyona sokulduğunda, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin elde edilir. Elektrovalent olanlara göre kovalent ftalosiyanin kompleksler daha karardır. Bazıları inert ortamda ve vakumda $400-500^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta bozunmadan süblimleşir. HNO_3 haricindeki anorganik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmamasının nedeni,

metal ile ftalosiyanin arasındaki bağıın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşımasıdır.

Periferal pozisyonda farklı substitüentler kullanılarak ftalosiyaninlerin çözünürlüğünü, fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirilebilir. Örnek olarak, sanayide uzun süre kullanılmış olan sülfolama ve sülfoklorlamayla suda çözünür hale getirilen ftalosiyaninler verilebilir.

2.8 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

Parlak mavi-yeşil renkleri, çok yüksek kimyasal kararlılıkları (sülfürik asit içinde bozunmadan çözünmeleri gibi) ve ışığa karşı dayanıklı olmaları ftalosiyaninlerin geniş bir yelpazede kullanım alanı bulmalarına neden olmuştur. İlk keşiflerinden sonra daha çok boya ve pigment olarak kullanılan ftalosiyaninler zamanla özelliklerinin geliştirilmesi ile ileri teknoloji alanlarında da kullanılmaya başlamıştır.

2.8.1 Boya ve pigment

Imperial Chemical Industries (ICI) firmasındaki ilk keşiflerinde en dikkat çekici özellikleri mavi renkleri olduğu için ilk başlarda boya ve pigment olarak kullanılmışlardır. 1935 yılında, ICI firması Monastral Blue adı ile bakır (II) ftalosiyanin (CuPc) üretimine başlamıştır. Max Wyler tarafından geliştirilen proses boya endüstride en çok kullanılan metottur. Max Wyler metodu uygun bir katalizör (amonyum molibdat gibi), metal tuzu ve üre karışımı içinde ucuz bir başlangıç maddesi olan ftalik anhidritin ısıtılmasından oluşur. Elde edilen CuPc bileşiğinin parlaklığını arttırmak için sülfürik asitten tekrar çöktürme yapılarak α -tipi kristal yapısına sahip tanecikler oluşturulmuştur. α -tipi kristal yapılı taneciklerin zamanla daha mat renkteki β -tipi kristal yapılı taneciklere dönüşümünü engellemek için ftalosiyanin bileşiği üzerinde bazı değişiklikler yapılmıştır. 1950 ve 1960'larda, sülfolanmış ftalosiyaninlere dayanan suda çözünür ürünler de geliştirilmiştir (Direct Blue 86-sodyum gibi). Ftalosiyaninler yeşil-mavi renklerinden dolayı sadece tekstilde değil, plastik ve metal yüzeylerin boyanmasında, dolma kalem ve yazıcı mürekkeplerinde de kullanılmaktadır. Günümüzde, mavi-yeşil renklendiriciler için talebi karşılamaya yönelik binlerce ton ftalosiyanin üretimi yapılmaktadır [9].

2.8.2 Sıvı kristaller

1960'lı yıllarda araştırmacılar, elektriksel bir yük uygulandığında sıvı kristal maddelerin, içerisinden geçirilmekte olan ışığın özelliklerini değiştirdiğini tespit etmişlerdir. Sıvı kristal malzemelerden görüntü oluşturma çalışmaları bu şekilde başlamıştır. Aynı anda hem katının hem de sıvının fizikokimyasal özelliklerini gösterebilen sıvı kristalleri sıradan sıvılardan farklı kılan özellik moleküllerin yapısıdır, çünkü sıvı kristal molekülleri ince ve uzundur. Otomotiv sektöründe, bilgisayar ekranlarının üretiminde, dijital ürünlerde, havacılık sanayinde ve birçok ileri teknoloji uygulamalarında bu ürünler kullanılmaktadır [65].

Diskotik metallomezojenler arasında en fazla çalışılmış konulardan birisi de ftalosiyanın metal kompleksleridir. Tetrakarboksilik asit süstitüe ftalosiyanınin sodyum tuzunun liotropik mezomorfizmi 1979 yılında rapor edilmiş olmasına rağmen, bu sınıfın ilk termotropik bileşiği 1982 yılında J. Simon tarafından sentezlenmiştir [66]. Tek boyutlu bir iletken olma potansiyeline sahip olmaları, sıvı kristal ftalosiyanınlere olan ilgiyi arttırmıştır. Periferik pozisyonlarına alkil, alkoksi, oligo yan zincirleri ve taç eterler gibi gruplar bağlanarak ftalosiyanınlere termotropik sıvı kristal özellik kazandırılabilir.

Sekiz dodesiloksimetil süstitüe metalsiz ve metalli ftalosiyanın bileşikleri geniş bir sıcaklık aralığında mezofaz özellik sergilemektedir. X-Ray çalışmalarından bu bileşiklerin iki boyutlu hekzagonal bir yapıya sahip oldukları görülmektedir [66, 67]. Alkoksimetil ($\text{CH}_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) süstitüe ftalosiyano Pb(II) kompleksleri $n=8$ ve $n=12$ olduğu zaman, oda sıcaklığında kararlı olan hekzagonal bir sütunsu mezofaz oluştururlar. Bundan dolayı, kurşun iyonları sıvı kristal ftalosiyanınlerin faz geçiş sıcaklıklarını önemli miktarda düşürür [68]. $n=12$ bileşiğinde kolonlar arası uzaklığın 31 Å olduğu X-Ray çalışmalarında görülmektedir. Fakat, bunlara benzer bir yapıya sahip olan Sn(II) bileşikleri kararlı değildir. Sn(II) kompleksleri havada oksidasyona uğrayarak Sn(IV) kompleksine dönüşürler. Çeşitli metalli ftalosiyanın bileşiklerinin geçiş sıcaklıkları incelenmiş ve elde edilen erime noktaları ve berraklaşma noktaları karşılaştırılmıştır: erime noktaları için $\text{Pb} < \text{Mn} < \text{Cu} < \text{Sn}(\text{OH})_2 < \text{Zn} = 2\text{H}$, berraklaşma noktaları için $\text{Sn}(\text{OH})_2 < \text{Pb} < 2\text{H} < \text{Mn} < \text{Cu} = \text{Zn}$ bulunmuştur.

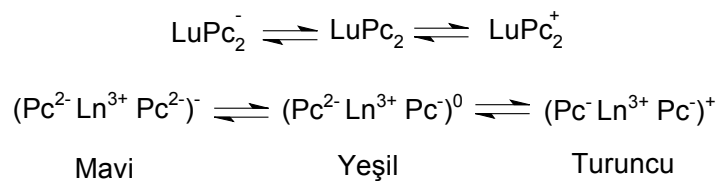
2.8.3 Optik veri depolama

Bilgisayar ve müzik endüstrisi için son yılların en önemli gelişmesi hiç şüphesiz kompakt diskler üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanmasıdır. Optik teknikler kullanılarak bilgilerin depolanması ve geri çağırılması optik veri depolamanın temelini oluşturur. Ftalosiyaninlerin WORM tipi (bir kez yazılıp çok kez okunan) diskler üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında ilgi çekici malzemeler olmalarının sebebi çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diyot lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıdır. Ftalosiyanin malzeme ilk olarak ince film haline getirilir. Daha sonra bunun üzerine noktasal lazer uygulaması yapılır ve malzemenin noktasal olarak süblimleşmesi sağlanır. Bu şekilde ortaya çıkan oyuklar da optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işlemi gerçekleştirilir [69].

2.8.4 Elektrokromik görüntüleme

Bir elektrik alan uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler elektrokromizm adı ile bilinir. Pencereleden geçen ışığın ve ısıнын miktarını kontrol etmek için kullanıldıkları gibi, otomobil endüstrisinde değişik hava şartlarında aynaların renginin otomatik olarak değişiminde de kullanılmaktadır.

Görüntü panolarında ve akıllı malzemelerin yapımında elektrokromik özelliğe sahip ftalosiyanin bileşikleri kullanılabilmektedir. Nadir toprak metallerinin (lantanidler) bis(ftalosiyanin) bileşikleri elektrokromik ftalosiyaninlerin en çok bilinen türleridir. Genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil renkli ürün ve genel formülü LnHPc_2 olan mavi renkli diğer ürün direkt olarak sentezlenebilir. Bu iki ürün birbirine dönüştürülebilir. Nötral yeşil renkli ürün, bis(ftalosiyanin) bileşiğinin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgenme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^-]$ anyonudur. Lantanit bisftalosiyaninler dianyon şeklindeki yapısından dolayı spektral, elektrokromik, elektrokimyasal ve manyetik özelliklere sahiptir. Molekülün sandviç yapısı ve her iki ftalosiyanin halkasının π -elektron sistemleri arasındaki etkileşim lantanit bisftalosiyaninlere bu özellikleri kazandırmıştır. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde gösterilebilir [69]:



2.8.5 Non-linear optik

Işığın nonlinear ortamdaki davranışını araştırıp inceleyen optik dalı non-linear optik olarak isimlendirilir. Lazer mekanizmasının gelişmesi şiddetli ışık kaynaklarının insan gözüne zarar vermesine sebep olunca, optik sensörler ile ilgili araştırmalar yoğunlaşmıştır. Lazer ışığının şiddetinin azaltılması için en uygun adaylar organik ve organometalik bileşiklerdir. Çünkü bu bileşikler geniş bir nonlinearlik özelliğe sahiptirler, kendilerine özgü cevaplama süreleri hızlıdır, oldukça geniş bir bant spektrumunda cevap verebilirler ve sentezlenmeleri basittir. Ftalosiyanınlar de bazı yapısal değişikliklerle non-linear optik özelliklere sahip olabilir ve çok daha kullanışlı hale getirilebilirler [9].

Optik cihazlarda ve ikinci harmonik nesil (SHG) ile üçüncü harmonik nesil (THG) cihazlarda ftalosiyanınların kullanımı artış göstermiştir. Non-linear optik uygulamalarının çoğu üçüncü nesil cihazlarda yapılmıştır. Bunun nedeni ftalosiyanınların simetri merkezine sahip olmalarıdır. Simetri merkezine sahip olmayan ftalosiyanınların sentezi çok zor olduğu için, SHG uygulamalarına yönelik daha az araştırma yapılmıştır. Donor veya akseptör süstitüentlerin makro halkaya bağlanması ile düşük simetrikli ftalosiyanınlar elde edilebilir. Ftalosiyanınların bu türleri, özellikle ikinci mertebeden non-linear optik özellikler sergiledikleri için, daha çok telekomünikasyon sistemlerinde, veri üretim sistemlerinde ve yüksek hızlı elektrooptik düğmelerde kullanılmaktadır. Zengin yük-akış yapılarına sahip olan subftalosiyanınlar ve triazolohemiporfirazinler gibi simetri merkezi olmayan bileşikler farklı derecelerde non-linear optik cevaplar verebilmektedir [65].

2.8.6 Fotodinamik terapi

Fotodinamik tedavi (PDT), kötü huylu tümörlerin teşhisi ve tedavisinde çok etkili bir yöntemdir. PDT, cerrahi müdahale olmaksızın, kanserli hücrelerin çoğalmasını minimum zarar ile yavaşlatabilen ve hattâ durdurulabilen alternatif bir tedavi yoludur. PDT’de en önemli görevi fotoalgılayıcılar üstlenmektedir. Bunlar belirli dalga boyundaki ışık ile aktif hale gelen maddelerdir. Tedavide tercih edilecek fotoalgılayıcının (ilacın) fotodinamik etkisinin ve fotostabilitesinin yüksek olması gerekir. Ayrıca, sadece ışığın varlığında toksik etki göstermeli, sağlıklı hücrelere değil kısa bir süre içinde kötü huylu hücrelere yönelmeli ve normal hücrelerden çok

kısa bir sürede temizlenebilmelidir. Kırmızı ışık diğer ışıklara göre dokuya daha derinden etki ettiği için PDT’de görünür spektrumun kırmızı bölgesi kullanılır [9].

Ftalosiyanın kompleksleri fotodinamik terapi uygulamalarında fotoalgılayıcı olarak kullanılmaktadır. İlacın hastalıklı doku üzerine yerleşmesinden sonra, oksijenli ortamda lazer ışını ile aktif duruma getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Oksijen atomu, temel halde, spinleri aynı yönde olan iki elektrona sahiptir. Uyarıldığında ise spinleri birbirine zıt olan iki elektrona sahip, temel hale göre yüksek enerjili ve kısa ömürlü singlet oksijen oluşur. Diğer yöntemlere (cerrahi, radyoterapi ve kemoterapi gibi) göre daha avantajlı olan bu yöntemin bazı dezavantajları da vardır. Bunlardan en önemlisi hastanın tedaviden sonra belirli bir süre karanlıkta kalmasıdır. Ftalosiyanınların absorpladıkları ışınlar görünür dalga boyu aralığında olduğu için hastaların belli bir süre güneş ışığından korunması gerekmektedir. Bunu önlemek için, vücuda verilen ilacın sadece tümörlü hücrelere yönelmesini sağlayan çalışmalar yapılmıştır. Tümörlü hücrelere uygun olarak seçilen antikörlerin amin gruplarına bağlanabilen isotiyosiyanat gruplarına sahip yeni fotoalgılayıcılar sentezlenmiştir. Bu yeni ilaçların yerleştirilmiş olduğu antikörler vücutta sadece kanserli hücrelere gittiği için lazer ışını verildiği zaman oluşan singlet oksijen sadece bu tümörlü hücrelere zarar verir [70].

2.8.7 Katalizörler

Özellikle redoks-aktif metal iyonlarına sahip ftalosiyanınların birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizlediği bilinmektedir. En yaygın olanı homojen katalitik işlemlerdir. Bu işlemlerde, reaksiyona giren maddeler ile metalli ftalosiyanın katalizörü aynı çözelti fazındadır. Bununla birlikte, katalizörün geri kazanımının kolay olması nedeniyle metalli ftalosiyanınların katı fazda olduğu heterojen işlemler oldukça kullanışlıdır [9].

Ftalosiyanınlar pek çok oksidasyon tepkimesinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Uygun metal içeren ftalosiyanınlar oluşturulduğunda, oksijenin reaktifliği oldukça artmaktadır. Özellikle enzim benzeri katalitik aktiviteye sahip metalli ftalosiyanınlar (MPc) birçok reaksiyonda kullanılmıştır (Çizelge 2.1). Bu çalışmalardan, MPc arasındaki moleküler agregasyonun veya MPc’lerin merkez metali ile bir azot bazının koordinasyonunun katalitik aktiviteyi kuvvetlice etkilediği tespit edilmiştir. Ayrıca, polimer matriksler veya fiberler içine MPc yerleştirilmesi, bir reaksiyon

merkezi olarak MPc etrafındaki mikro çevrenin kontrol edilmesinden dolayı katalitik aktiviteyi artırır.

Çizelge 2.1: Metalli ftalosiyenin katalitik reaksiyonlarından bazıları.

Reaksiyon türü	Reaksiyonlar	Merkez metal iyonu	Kaynak No
Oksidasyon	Metanolün oksidasyonu	Cu	[71]
Oksidasyon	H ₂ O'nun elektrokimyasal oksidasyonu	Mn, Ni, Al, Zn, Fe, Co	[72]
Oksidasyon	PPh ₃ 'ün oksidasyonu	Fe	[73]
Redüksiyon	NO'nun redüksiyonu	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, H ₂	[74]
Diğer	Propilen oksite CO ₂ 'nin halka katılması	Al	[75]

Organik reaksiyonlarda kullanılan çok sayıda MPc katalizörü bulunmuştur. Koenzim vitamin B12 ve heme-enzimdeki metalli porfirin yapısına benzerliğinden dolayı MPc katalizörleri enzimler gibi işlev görürler.

2.8.7.1 Enzim-benzeri katalitik reaksiyonlar

Biyolojik oksidasyon beş adımlı bir proses ile yürümektedir (S= yükseltgenen kısım, SH₂= indirgenen kısım):

(a) terminal elektron akseptörü olarak oksijen (veya başka bir türle) ile elektron transferi

(b) (2.1) ve (2.2) nolu denklemlere göre hidrojen atomunun çekilmesi

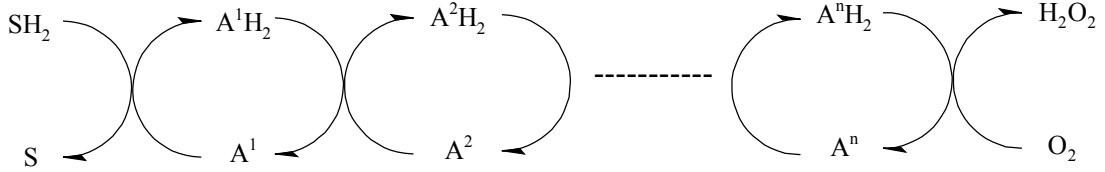


(c) hidrür grubu transferi

(d) oksijen atomu birleşmesi veya

(e) hidroksil grubu birleşmesi

2.1 ve 2.2 nolu denklemler toplam reaksiyonu göstermektedir. Pratik olarak, reaksiyon Şekil 2.8 ile gösterilebilir (A^n ve A^nH_2 sırası ile yükseltgenen ve indirgenen halleri göstermektedir).



Şekil 2.8: Enzim-benzeri katalitik reaksiyon.

Bu tip enzimler aşağıdaki gibi sınıflandırılır:

- (a) hem-demir enzimler
- (b) hem olmayan demir enzimler
- (c) bakır enzimler
- (d) molibden enzimler

(a) tipi enzimler, aktif bölge olarak π -konjuge makro halkalı porfirin bileşiklerine (protohem IX) sahiptirler. Merkezi bir metal iyonu ve π -konjuge makro halkalı tetraazaporfirin ligandından oluşan metalli ftalosiyeninler hem-enzimlerdeki protohem IX ile benzer yapıdadır. Bu nedenle, MPC'in katalitik özellikleri ile ilgili çalışmalar enzim reaksiyonları ile bağlantılıdır.

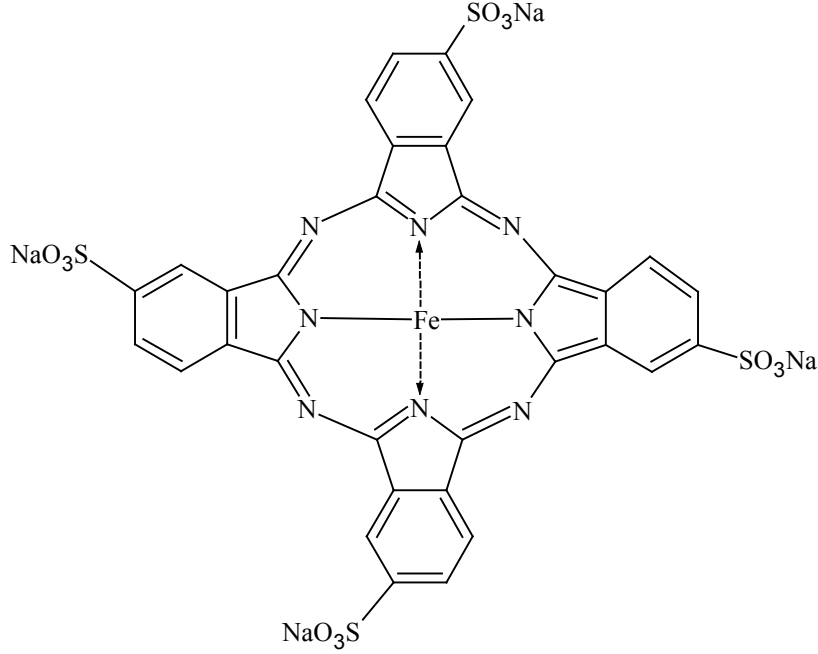
2.8.7.2 Katalaz-benzeri oksidasyon reaksiyonları

Uygun bir apoprotein (molekül ağırlığı 220,00-250,000) ve protohem IX'un dört molekülünden oluşan katalaz, doğada çok yaygın bir şekilde bulunmaktadır [76]. Bu yapı oksidaz ile meydana gelen toksik H_2O_2 'nin denklem 2.3'te görüldüğü gibi toksik olmayan O_2 ve H_2O 'ya bozunmasını katalizler.



Yaklaşık 6×10^6 molekül/s değerinde çok hızlı bir reaksiyon hızı hesaplamıştır [77]. Katalazın aktif merkezinin yüksek-spin bir demir kompleksi olduğu da bilinmektedir. FePc bileşikleri protohem IX (hemin) ile benzer yapılara sahiptirler [78].

Waldmeier ve Sigel, H_2O_2 'nin bozunmasında Fe(III) tetrasülfoftalosiyinin ($FePc(SO_3Na)_4$) (Şekil 2.9) katalitik aktivitesinin mekanizması ve kinetik özellikleri ile ilgili çalışmışlardır (katalaz-benzeri aktivite) [79].



Şekil 2.9: $FePc(SO_3Na)_4$ bileşiği.

MPc ile H_2O_2 'in bozunma hızları reaksiyon çözeltisinin pH değerine kuvvetlice bağlıdır. $pH > 7$ 'nin üzerinde H_2O_2 bozunmasının ilk hızı $[H_2O_2]$, $[FePc(SO_3Na)_4]$ ve $1/[H^+]$ konsantrasyonları ile orantılıdır. Bu nedenle, gözlenen reaksiyon hızı (2.4) nolu denkleme uymaktadır.

$$\square d[H_2O_2] / dt = k_{göz} [H_2O_2][MPc] / [H^+] \quad (2.4)$$

MPc ile H_2O_2 'nin bozunması ile ilgili reaksiyon mekanizması 2.5–2.8 nolu denklemlerde gösterildiği gibi yazılabilir.

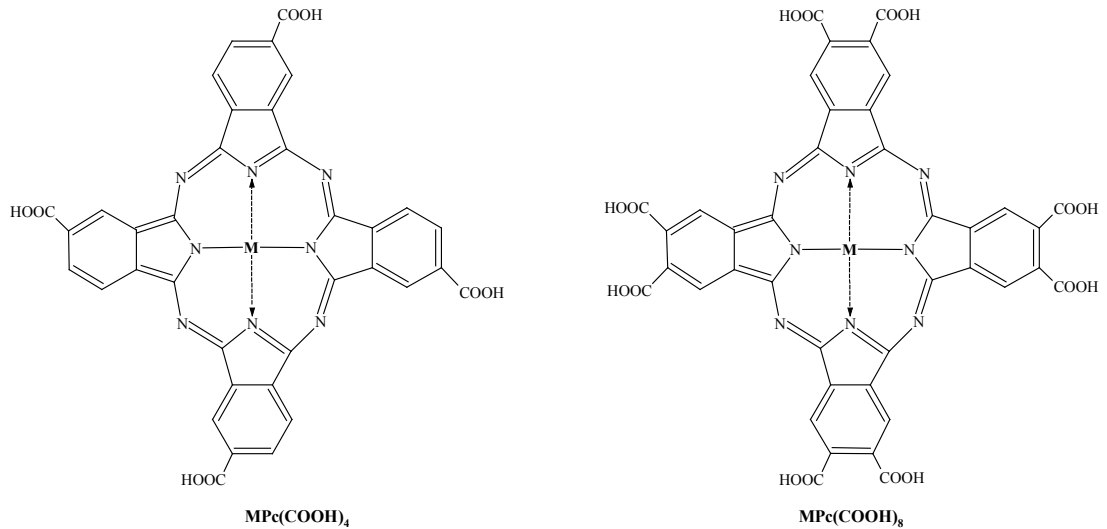




Bu reaksiyonlar içinde, 2.7 nolu denklem hız belirleyen basamaktır. Katalitik çevrimin sonunda, katalizör geri kazanılır.

Shiari ve çalışma arkadaşları Fe(III)-, Co(II)-polikarboksiftalosiyenin (Fe-, CoPc(COOH)_n, n= 2, 4, 8) ve bunların polimerlerinin katalizör olarak H₂O₂'nin bozunmasını sağladıklarını rapor etmişlerdir [80-82].

3,4,3',4',3'',4'',3''',4'''-oktakarboksiftalosiyanatodemir(III) bileşiği (n= 8, FePc(COOH)₈) reaksiyon için önemli ve etkili bir katalizördür ve diğer metalli ftalosiyeninler (Şekil 2.9), metal kompleksler ve hemin ile karşılaştırılması Çizelge 2.2'de gösterilmiştir. Hemin, FePc(COOH)₄ ve FePc(COOH)₈ için gözlemlenen *k*₃ çevrim sayıları pH=7'deki homojen bir çözelti içinde ve 6, 19 ve 160 dak⁻¹ dir [80]. Görüldüğü gibi, FePc(COOH)₈'in *k*₃ değeri doğal bir madde olan hemine göre 26 katıdır. pH=7 olan sulu bir çözeltide FePc(COOH)₄ ve FePc(COOH)₈ bileşikler 634 ve 680 nm değerlerinde iki absorpsiyon piki vermektedir. 634 nm'deki absorpsiyon bandı FePc'ler arasındaki agregasyondan kaynaklanabilir (denklem 2.9) [15].



Şekil 2.10: Tetra- ve okta-süstitüe metalli ftalosiyeninler.

FePc(COOH)₈ bileşiğinin 643 nm'deki absorpsiyon katsayısı FePc(COOH)₄ veya FePc(COOH)₂ bileşiklerinkinden daha küçüktür. Bu durum, elektostatik ve sterik engel vasıtası ile FePc(COOH)₈ bileşiğinde dimerler ve oligomerlerinin oluşumunun

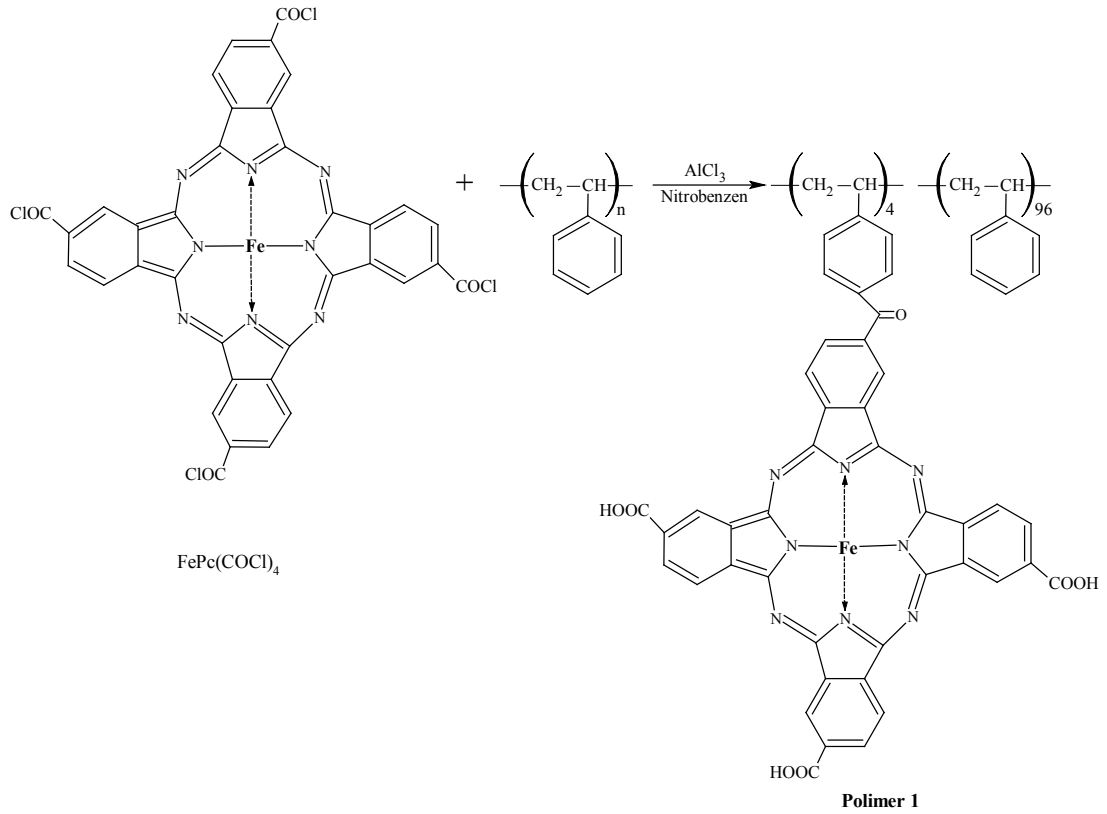
azaldığını desteklemektedir. FePc(COOH)₈ bileşiğinin Mössbauer ve ESR spektroskopileri sulu çözeltide yüksek-spin türlerinin baskın olduğunu açığa çıkarmış, ayrıca aksiyel ligandların olmadığını yani ftalosiyanin-ftalosiyanin etkileşiminin azaldığını da ortaya koymuştur [83].

MPc içeren polimerik matrikslerin katalitik aktivitesi bunların monomerik türlerine göre daha yüksektir. Bunun sebebi: polimerik matriksler içinde katalitik moleküllerin sterik ayrılması, uygun bir reaksiyon çevresinin oluşması ve substratın bölgesel agregasyonudur [84]. Apoprotein'in yerine, polistiren ile tetrakloroformilftalosiyanatodemir (FePc(COCl)₄) bileşiğinin Friedel-Crafts reaksiyonu ile hazırlanan FePc içeren **polimer 1** yapısının (Şekil 2.11) katalaz benzeri aktiviteleri incelenmiştir [81, 82]. MPc içeren polimerik katalizör ile H₂O₂'nin bozunması sulu heterojen ortamda ve pH=7'de gerçekleştirilmiştir. FePc(COOH)₄'in bağlı olduğu polistiren için gözlenen k_3 değeri 20 dak⁻¹ dir. Genelde, denklem 2.9 ve 2.10'da görüldüğü gibi bir metalli ftalosiyanin halkası dimerler oluşturmaya meyillidir [15]. Fakat, hem polimer zinciri hem de komşu fenil grubunun sterik engellemesinden dolayı **polimer 1** benzeri yapılarda metalli ftalosiyaninlerin agregasyonu zordur.

Çizelge 2.2: MPc ve diğer metal komplekslerin katalaz-benzeri aktiviteleri.

Bileşik	Çevrim Sayısı (k_3) (dak ⁻¹) ^a
FePc(COOH) ₈	160
CoPc(COOH) ₈	7
NiPc(COOH) ₈	0
CuPc(COOH) ₈	0
FePc(COOH) ₄	19
Hemin	6
[Fe(bipy) ₃](ClO ₄) ₃	0
[Fe(phen) ₃](ClO ₄) ₃	0

^a[Katalizör]=5x10⁻⁵ mol/l, [H₂O₂]=1x10⁻² mol/l, pH=7,0; 25°C.



Şekil 2.11: FePc içeren Polimer 1 bileşiği.



Doğal katalazın aktif merkezi protohem IX'un çevresi lizin gibi temel amino asitler ile sarılıdır ve protohem IX'un aksiyal konumlarından birine histidinin imidazol halkasından bir N atomu bağlıdır [78]. Protohem IX'un zıt yöndeki aksiyal konumuna OOH^- bağlanırsa, koordine olmuş olan OOH^- diğer bir H_2O_2 ile elektron değişimi yolu ile bozunur. Temel amino asitler H_2O_2 'nin ayrışmasını hızlandırır ve beş koordinasyonlu yüksek spin Fe kompleksi OOH^- nin koordinasyonu için uygun olur.

2.8.7.3 Peroksidaz-benzeri oksidasyon reaksiyonları

Peroksidazlar, AH_2 proton donörlerinin H_2O_2 ile oksidasyonunu katalizleyen hem enzimlerdir (denklem 2.11). Ferrositokrom *c* kadar iki değerlikli fenoller, aminofenol, *p*-aminobenzoik asit, *p*-fenilendiamin ve C vitamini de peroksidaz tarafından katalizlenir [85].





Kinetik incelemeler şunu göstermektedir; reaksiyon düzenli iki substratın reaksiyonu olarak gözükmekte ve Şekil 2.13'teki peroksidaz benzeri mekanizmaya göre oksidasyon ilerlemektedir [87].

İlk hız yasası denklem 2.12'deki şekilde gösterilebilir [88]:

$$\frac{V_{\max}}{V_0} = 1 + \frac{K_m^G}{[\text{Guaiacol}]} + \frac{K_m^{\text{H}_2\text{O}_2}}{[\text{H}_2\text{O}_2]} + \frac{K_G}{[\text{Guaiacol}][\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (2.12)$$

V_0 = İlk hız

$V_{\max}$ = Guaiacol oksidasyonu için maksimum hız

K_m^G = Guaiacol için Michaelis sabiti

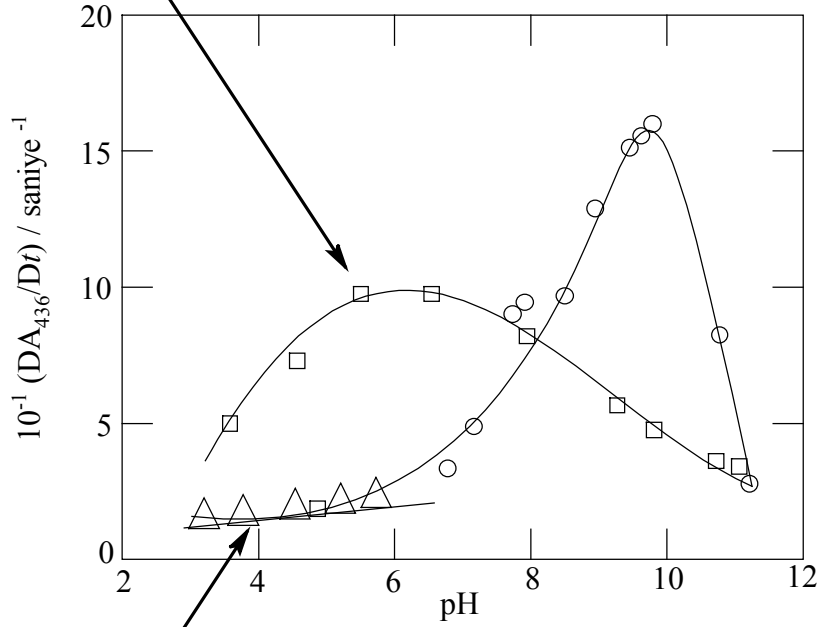
$K_m^{\text{H}_2\text{O}_2}$ = H_2O_2 için Michaelis sabiti

$K_{\text{GH}_2\text{O}_2}$ = Kompleks için Michaelis sabiti

Şekil 2.14 guaiacol'ün $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ ile oksidasyonunda ilk hızın pH'a olan bağımlılığını göstermektedir. pH'ın 8'den 10'a artması ile V_0 değeri artmakta ve pH=10'daki maksimumdan sonra şiddetli bir şekilde düşmektedir. Bunun nedeni, guaiacol'ün ayrışmasına bağlanabilir (guaiacol için $\text{pK}_a = 10,5$) [86].

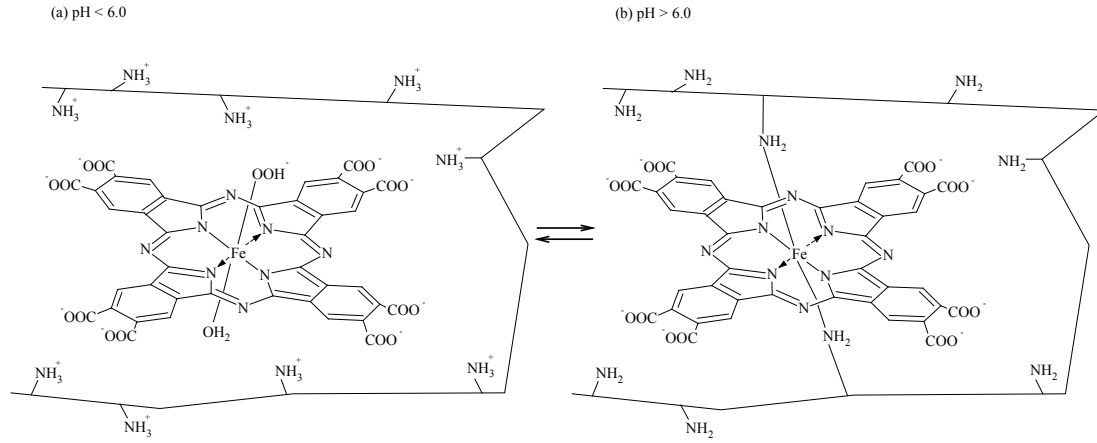
$\text{FePc}(\text{COOH})_8$ kullanılarak H_2O_2 ile guaiacol'ün oksidasyonu poli(vinilamin) [89] ve poli(4-vinilimidazol) [90] gibi polielektrolitlerle de gerçekleştirilebilir. Şekil 2.14 ayrıca, $\text{FePc}(\text{COOH})_8/\text{H}_2\text{O}_2/\text{poli(vinilamin)}$ sistemi ile yapılan guaiacol oksidasyonunun pH'a bağımlılığını da göstermektedir. Bu sistemin oksidasyon için optimum pH değeri 5,5'tir. pH'a bağlı olarak $\text{FePc}(\text{COOH})_8/\text{H}_2\text{O}_2/\text{poli(vinilamin)}$ sistemindeki polimer-metal kompleksini çevreleyen gruplar Şekil 2.15'te gösterilmiştir. $\text{pH} < 6$ olduğu durumda, $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ in karboksil grubu ile poli(vinilamin)'nin amino grubu arasındaki nötralizasyondan bir tuz ($-\text{COO}^- - \text{NH}_3^+$) oluşur (Şekil 2.15a) [91]. Diğer yandan, $\text{pH} > 6$ olduğu durumda, poli(vinilamin)'nin serbest amino grupları $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ kompleksine aksiyel konumlardan koordine olurlar (Şekil 2.15b). Bu nedenle, serbest amino grupları katalizi engellerler. Çünkü, amino grubu OOH^- iyonu ile bir ligand gibi rekabet halindedir.

FePc(COOH)₈/H₂O₂/poli(4-vinilamin)



FePc(COOH)₈/H₂O₂/poli(4-vinilimidazol)

Şekil 2.14: Polielektrolitler varlığında FePc(COOH)₈ ile guaicol oksidasyonu ilk hızına pH etkisi; [H₂O₂]=8,8x10⁻³ mol/l, [guaicol]=2,4x10⁻³ mol/l, [FePc(COOH)₈]=5,0x10⁻⁵ mol/l [86].

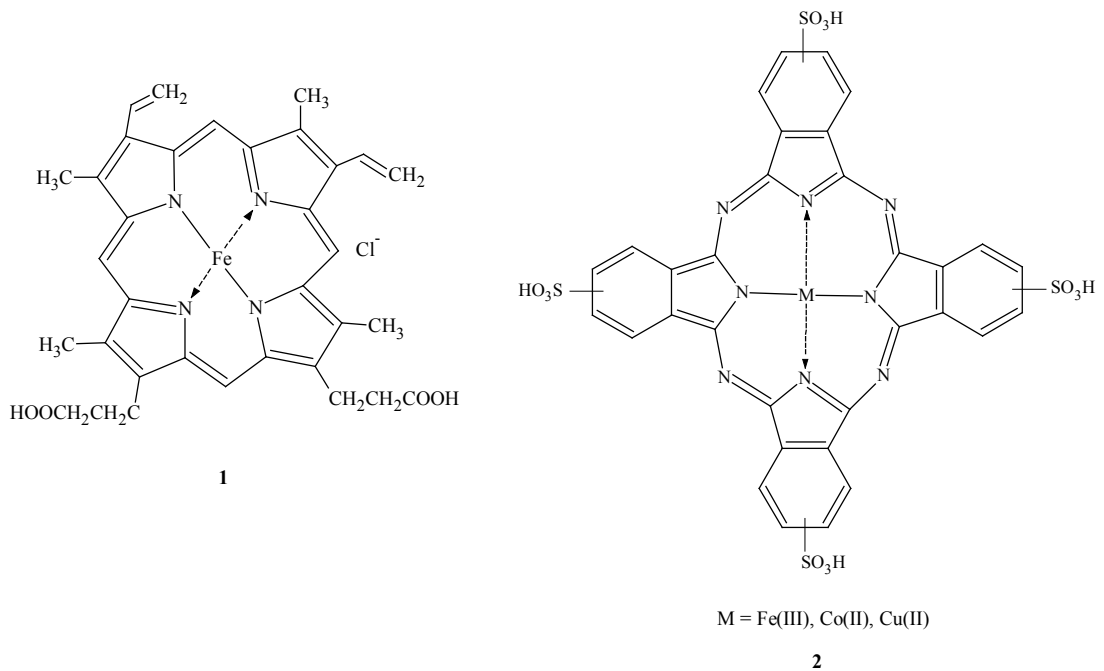


Şekil 2.15: FePc(COOH)₈/H₂O₂/poli(vinilamin) sisteminin aktif merkezinin şematik gösterimi [91].

2.8.7.4 Oksijen taşıyıcı

Homoglobin ve miyoglobin aktif konum olarak protohem IX (**1**) (Şekil 2.16) içeren hem proteinlerdir. Bunlar, canlı içinde moleküler O₂ için depolayıcı ve taşıyıcı olarak davranırlar.

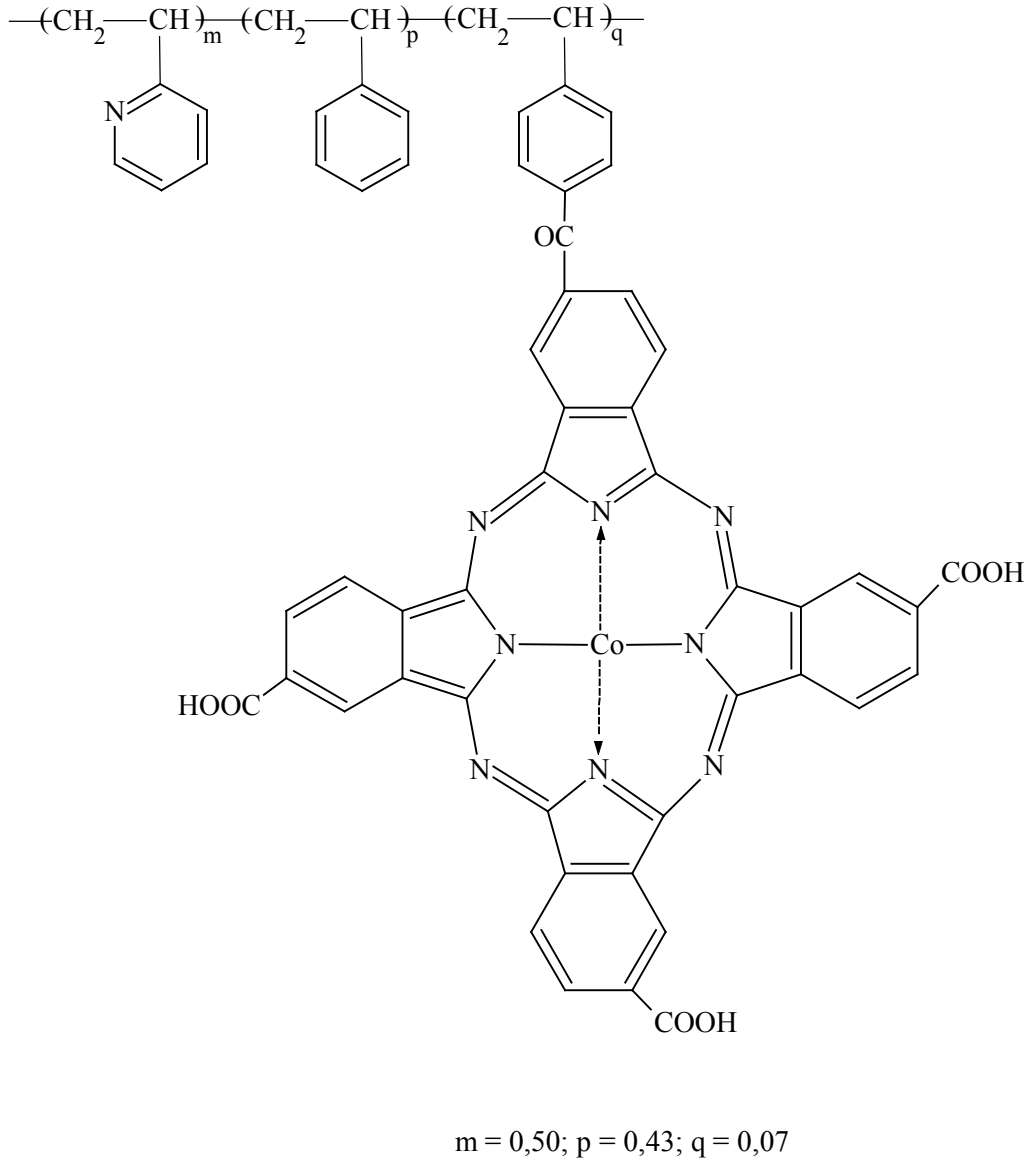
Metalli ftalosiyanın tetrasülfonik asit (**2**) (Şekil 2.16) ile apomiyoglobinin (miyoglobinden **1** bileşiğinin uzaklaştırılması ile elde edilir) karıştırılması sonucu **2** bileşiğini içeren apomiyoglobin elde edilmiştir [92]. Bu yapay enzim bileşiğinin varlığı görünür bölge spektrumu ile karakterize edilmiştir. Serbest hem proteinin simgesi olan 418 nm'deki Soret bandı kaybolmuş, apomiyoglobine bağlı olan **2** bileşiğinin Q bandları ortaya çıkmıştır; 2-Fe(III) için 650 nm, 2-Co(II) için 680 nm ve 2-Cu(II) için 670 ve 700 nm'de. Dairesel dikroizm (circular dichroism=CD) spektrum verileri apomiyoglobine **2** bileşiğinin eklenmesi ile α -helix hacminin 2-Fe(III) için %18 ve 2-Co(II) için %22'ye çıktığını göstermektedir. Fakat, apomiyoglobine bağlı olan **2** bileşiğinin karasızlığından dolayı oksijen taşıyıcı özelliği bakımından memnun edici sonuçlar elde edilememiştir.



Şekil 2.16: **1** ve **2** bileşikleri.

Co(II)-oktakloroformilftalosiyanın ile stiren ve 2-vinilpridin bir kopolimerinin Friedel-Crafts reaksiyonu sonucu Co(II)-ftalosiyanın içeren bir polimer (**3**) sentezlenmiştir (Şekil 2.17) [93]. Sulu çözeltide, **3** polimerindeki Co(II)-ftalosiyanın

5 koordinasyonlu yüksek-spin yapıdadır ve bir eksenel koordinasyon konumu piridil grubunun bir N atomu tarafından işgal edilmiştir. Bu tür bir geometri, bir O₂ kompleksinin oluşumu için uygun görülebilir. Hakikaten, Co(II) iyonunun oksidasyonuna eşlik eden bir O₂ kompleksinin indirgenmesi ile oluşan süperoksit iyonu (O₂⁻) O₂ ile doymuş çözeltilerde ESR spektroskopisi ile bulunmuştur. Bu sonuçlar, bir O₂⁻ taşıyıcı olarak Co(II) ftalosiyaninin potansiyelini göstermektedir.



3

Şekil 2.17: 3 bileşiği.

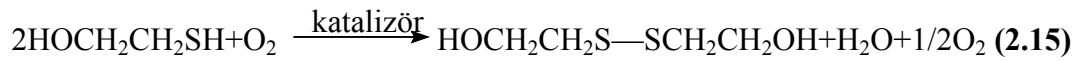
2.8.7.5 Oksidaz-benzeri oksidasyon

Canlı sistemdeki oksidasyon genellikle, oksidasyon-redüksiyon enzimlerinin bir seri reaksiyonu ile gerçekleşir ve bazı oksidasyon reaksiyonları aşağıda verilmiştir;

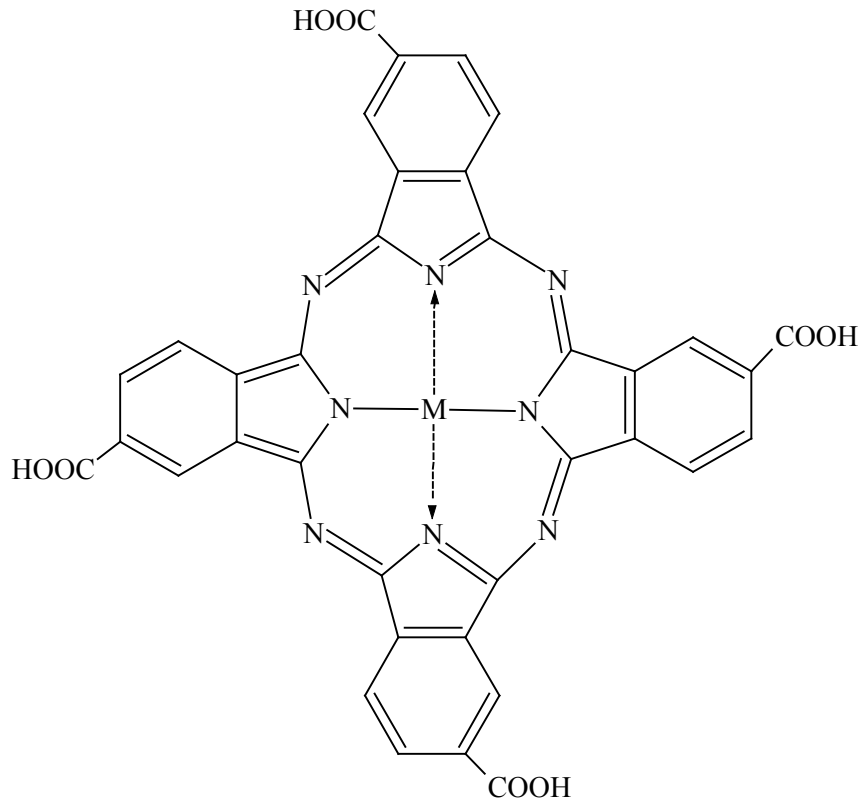


2.13 nolu reaksiyon, hidrojen-akseptöre benzeyen NADH gibi bir bileşik ile substratın (SH₂) dehidrojenasyonudur. 2.14 nolu reaksiyon ise, O₂ ile substratın (SH₂) dehidrojenasyonudur. Daha önce bahsedildiği gibi, **3** polimeri ile O₂⁻ nin oluşumu, metalli ftalosiyanın türevlerinin 2.14 nolu reaksiyonu katalizlediği izlenimi vermektedir.

Katalizör olarak Fe(III), Co(II)-ftalosiyanın tetrakarboksilik asit bileşikleri (**4** ve **5**) (Şekil 2.18) ve oktakarboksilik asit bileşikleri (**6** ve **7**) (Şekil 2.19) kullanılarak 2-merkaptotanol bileşiğinin oksidasyonu gerçekleştirilmiştir (2.15) [94]. 25⁰C ve pH=7’de gözlenen reaksiyon hızı 2.16 nolu denkleme uymaktadır ve Şekil 2.20’deki reaksiyon mekanizması önerilmektedir.



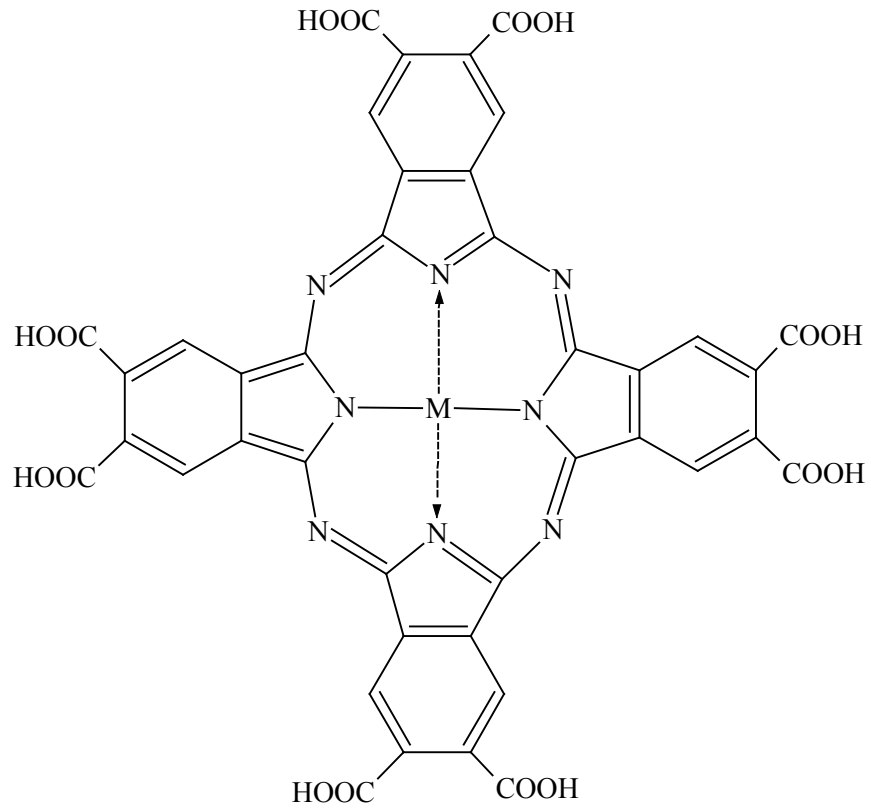
$$\frac{d [\text{RSSR}]}{dt} = k [\text{Mpc}]^{1.0} [\text{RSH}]^{2.0} [\text{O}_2]^{0.5} \quad (2.16)$$



4; $M = \text{Fe(III)}$

5; $M = \text{Co(II)}$

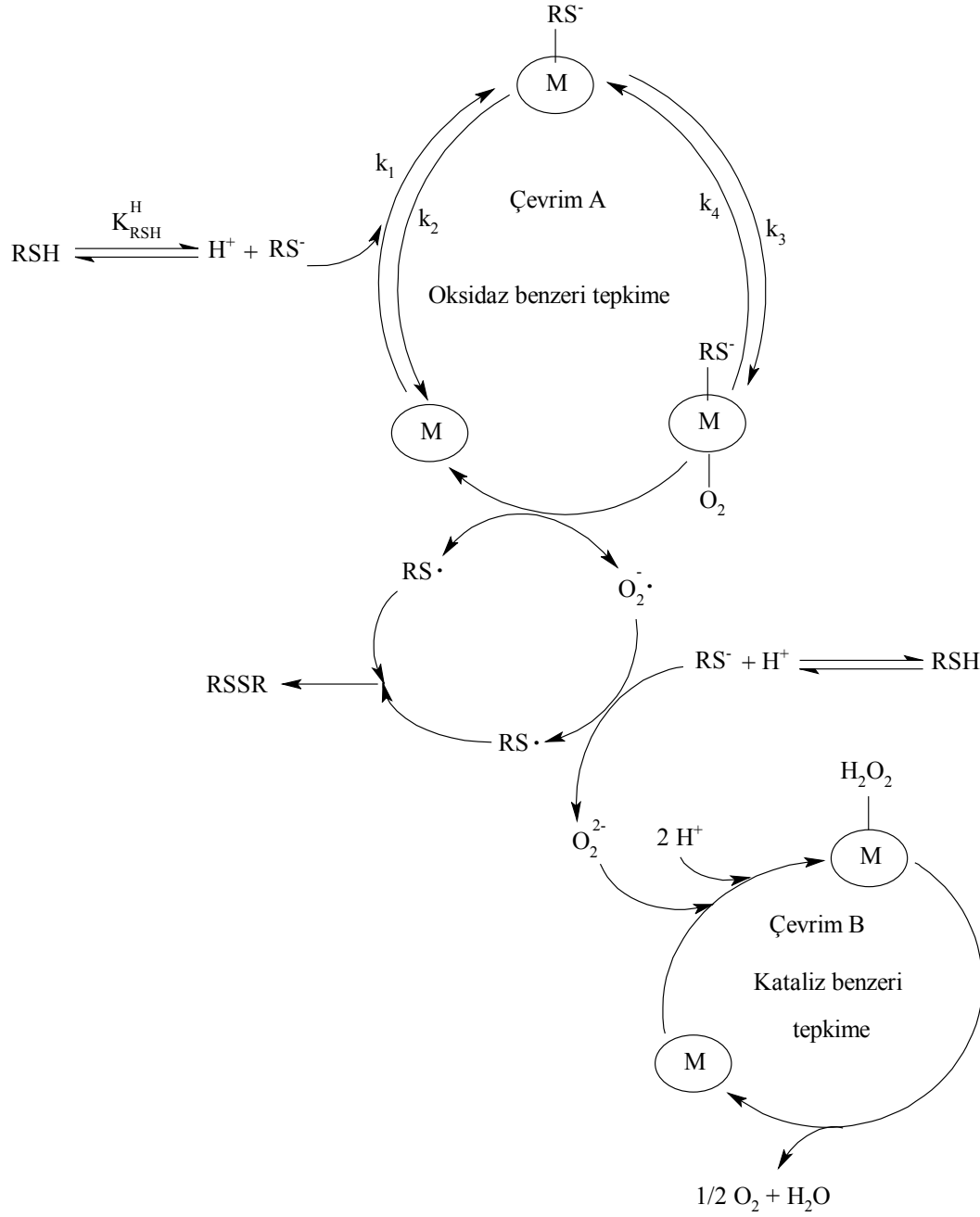
Şekil 2.18: 4 ve 5 bileşikleri.



6; $M = \text{Fe(III)}$

7; $M = \text{Co(II)}$

Şekil 2.19: 6 ve 7 bileşikleri.



Şekil 2.20: Tiyol'un oksijen ile oksidasyon mekanizması; RSH: tiyol, M: Mn(III), Fe(III), Co(II).

İlk olarak, sulu çözeltide RSH'nin ayrışması ile oluşan RS⁻ iyonu metalli ftalosiyenin bileşiğinin aksenal konumlarından birine koordine olur, sonra karşıt yöndeki aksenal konuma da O₂ koordine olur. Sonuçta, metalli ftalosiyenin, RS⁻ ve O₂ içeren üçlü bir kompleks oluşur (Şekil 2.20'de Çevrim A).

K_{RSH}^H = RSH'nin ayrışma sabiti

k_1 ve k_2 = Metalli ftalosiyane RS^- nin koordinasyon reaksiyonunun hız sabiti ve geri reaksiyonun hız sabiti

k_3 ve k_4 = O_2 'nin metalli ftalosiyanın 6. eksenel konumuna koordinasyon reaksiyonunun hız sabiti ve geri reaksiyonun hız sabiti

İkinci olarak, üçlü kompleksteki metal iyonu vasıtası ile RS^- den O_2 'ye elektron transferi olur ve bunun sonucunda tiyol radikali $RS^\bullet$ ve süperoksit iyonu O_2^- oluşur. k_5 hız sabiti ile belirtilen bu elektron transfer basamağı, hız-belirleyen reaksiyon basamağıdır.

Son adımda, RS^- ve O_2^- nin reaksiyonundan $RS^\bullet$ ve O_2^{2-} oluşur. O_2^{2-} bileşiği Şekil 2.20'deki Çevrim B'de görülen kataliz benzeri tepkime ile O_2 ve H_2O 'ya bozunurken, $RS^\bullet$ bileşiği radikal eşleşmesi ile RSSR son ürününü verir. Çevrim A' daki elektron transfer basamağı ile karşılaştırıldığında bu reaksiyon basamakları daha hızlıdır. İki denge reaksiyonu (hız sabitleri k_1 , k_2 , k_3 ve k_4) ile ilgili olarak sabit hal yönteminin kullanılması ile 2.17 ve 2.18 eşitlikleri elde edilir. Elde edilen 2.18 eşitliği, $k_5[MPc]_{\text{toplam}}$ değerine eşittir.

$$1/V_0 = 1/V_{\max} + K_A/V_{\max} \cdot 1/O_2 \quad (2.17)$$

$$= 1/V_{\max} + K_B'/V_{\max} \cdot 1/O_2 \quad (2.18)$$

V_0 = İlk hız ($\text{mol l}^{-1} \text{dak}^{-1}$)

$V_{\max}$ = Maksimum hız ($\text{mol l}^{-1} \text{dak}^{-1}$)

$$K_A = (k_2k_5 + k_2k_4) / k_1k_5$$

$$K_B' = K_B [H^+] / K_{RSH}^H$$

$$K_B = k_5 / k_1$$

Gerçekten, $1/V_0$ ve $[1/O_2]$ ya da $1/V_0$ ve $[RSH]$ arasında güzel bir doğrusal ilişki bulunmuştur. Çizelge 2.3'te, 2-merkaptetanölün oksidasyonu ile ilgili kinetik veriler verilmiştir. Çizelge incelendiğinde metalli ftalosiyanın bileşiklerinin aktifliklerinin $7>6>5>4$ şeklinde azaldığı görülebilir. Buradan, metalli ftalosiyanın oktakarboksilik asitlerin metalli ftalosiyanın tetrakarboksilik asitlerden çok daha aktif olduğu ve Co(II) komplekslerinin karşılık gelen Fe(III) komplekslerinden daha etkili olduğu sonucunu çıkarabiliriz.

Çizelge 2.3: 4-7^a katalizörleri ile 2-merkaptetanölün oksidasyonu için kinetik veriler.

Katalizör	$V_{\max}$ (mol l ⁻¹ dak ⁻¹)	K_B (mol l ⁻¹)	K_5 (dak ⁻¹)	$\Delta H^{\#b}$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta S^{\#}$ (cal mol ⁻¹ deg ⁻¹)
4	6,50 x 10 ⁻⁵	5,90 x 10 ⁻³	648	+9,46	-22,0
5	6,15 x 10 ⁻⁴	4,74 x 10 ⁻³	615	+8,26	-26,2
6	7,20 x 10 ⁻⁵	2,47 x 10 ⁻³	720	+7,10	-29,7
7	8,40 x 10 ⁻³	5,05 x 10 ⁻³	840	+4,59	-37,9

^a[M-Pc]₀ = 2 x 10⁻¹⁰ mol l⁻¹, [RSH]₀ = 7,13 x 10⁻³ – 2,85 x 10⁻¹ mol l⁻¹, pH = 7,0

^b10 – 40°C

2.8.7.6 Metalli ftalosiyeninlerin koku giderici sistem uygulamaları

Ekosistemdeki kirleticiler genellikle, proteinler, karbonhidratlar ve çok büyük yağ asitleri gibi biyolojik maddelerin bakteriler tarafından bozunması ile oluşan uçucu bileşiklerin bir karışımıdır [95]. Şimdiye kadar yaklaşık 400 çeşit kötü kokulu molekül tespit edilmiştir. Bu kötü kokuların çoğu hidrojen sülfür, merkaptan, aldehit, amonyak, amin, indol ve skatol ile bağlantılıdır. Bu maddelerin havadaki eşik konsantrasyonları küçük miktarlardadır: skatol (4x10⁻¹⁰ mg/l), merkaptan (4x10⁻⁸ mg/l), dimetildisülfür (2,2x10⁻³ mg/l) ve hidrojen sülfür (4,1x10⁻⁴ mg/l) [96]. Yataklak hastaların bulunduğu, atık su işlemlerinin yapıldığı ve tuvaletlerin bulunduğu odalardan ortaya çıkan bu maddelerin neden olduğu kötü kokular genelde sinir sistemi için toksiktir. Böyle yerlerden kötü kokuların uzaklaştırılması için koku giderici sistemler geliştirilmiştir [97, 98].

Canlılardaki oksidatif enzimler bu molekülleri hemen hemen dekompoze ederler. Canlı sistemdeki bu reaksiyonlar, metalli ftalosiyenin türevlerinin amonyak ve amin hariç bu moleküllerin neden olduğu kötü kokuları katalitik olarak dekompoze edebileceğini desteklemektedir. Amonyak ve amin grupları karboksil grupları ile nötralizasyon yapılarak uzaklaştırılabilir. Bundan dolayı, metalli ftalosiyenin türevlerinin enzim benzeri katalitik aktiviteleri kullanan koku giderici sistemler geliştirilmiştir [99, 100].

FePc(COOH)₈ bileşiği, enzim benzeri oksidasyon için aşağıda sıralanan uygun dayanaklara sahiptir:

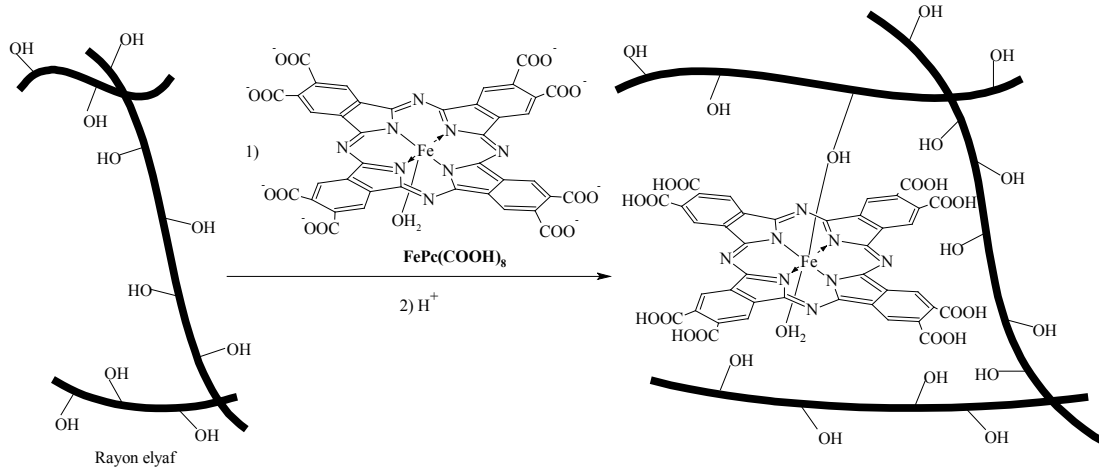
1. katyonik kısım ile anyonik $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ 'nin nötralizasyonu ile tuz oluşumu
2. $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ ile destek kısım arasında yük-transfer komplekslerinin oluşumu
3. Hidrofobik ftalosiyanin ile destek kısım arasındaki van der Waals etkileşimi
4. $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ ile destek kısımlar arasında kovalent bağların oluşumu

2.8.7.7 Metalli ftalosiyaninler içeren koku-giderici materyallerin hazırlanması

Alumina, silika, zeolit, aktif karbon, elyaf, kağıt, film ve plastik gibi değişik destekler üzerine metalli ftalosiyanin'in tutturulması ile koku-giderici materyaller hazırlanabilir [95]. Elyaf, özellikle de birim hacim başına düşen yüksek yüzey alanları ile selüloz gibi doğal elyaflar çok kalitelidir. Ayrıca, metalli ftalosiyaninlere tutunmak için yeterli miktarda reaktif gruba ve hidrofilik fonksiyonel gruba sahiptirler. Elyaf, giyim ve non-woven kumaşlar gibi ürünlerde geniş oranda kullanılmaktadır. Bunlar enzim-benzeri oksidasyon katalizörlerinin uygulanmasında destekleyici materyal olarak çok kullanışlıdır ve değişik koku giderici eşyalara uygulanabilir. Metalli ftalosiyaninler elyaf üzerine direkt boyama işlemi ile ve reçine bitim işlemleri ile tutturulabilir.

Rayon, pamuk ve yün elyafları direkt olarak Fe- , $\text{CoPc}(\text{COOH})_n$ veya $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{Na})_n$ ile boyanmıştır [101, 102]. Amorfluluğu arttırılmış rayon elyaf (kristalinite derecesi = %14) pH değeri 7'nin üzerinde olan $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ 'in sulu çözeltisine eklenir ve 20°C 'de tavsiye edilen zaman kadar devamlı olarak karıştırılır. $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ 'in periferik konumlarındaki karboksilat grupları karboksilat anyonları olarak ayrışır ve amorfülüğü arttırılmış rayon elyafa adsorbe olurlar. Daha sonra, $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ içeren elyaf pH değeri 3'ün altında olan sulu asetik asit çözeltisi ile muamele edilir. Bu işlem sırasında, $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ üzerindeki $-\text{COOH}$ (karboksilat) gruplarının potasyum iyonları hidrojen iyonları ile yer değiştirir ve $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ 'in sudaki çözünürlüğü azalır. Böylece, FePc halkasının aksiyel konumlarından birine rayon elyafın hidroksi grupları zayıf bir bağ kuvveti ile koordine olurlar. Sonuçta, $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ elyafa fikse olur (Şekil 2.21) [101]. $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ 'in değişik konsantrasyonlardaki sulu çözeltilerinde yapılan adsorpsiyon çalışmalarından, amorf yapıdaki rayon elyaf üzerine $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ 'in adsorpsiyon miktarının ağırlıkça <%10,0 olduğu hesaplanmıştır.

Bu amorfik yapıdaki rayon elyaf üzerine olan $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ adsorpsiyon miktarı diğer sıradan rayon elyaflarinkine (ağırlıkça %0,1) göre çok büyüktür.



Şekil 2.21: Rayon elyafa adsorbe olmuş $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ 'in şematik yapısı.

$\text{FePc}(\text{COOH})_8$ içeren amorflluğu arttırılmış rayon elyaf koyu yeşil renktedir. Mikroskopik incelemeler $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ 'in rayon elyafın iç kısımlarına kadar nüfuz ettiğini göstermektedir. X-ray incelemeleri de Fe atomlarının elyafa homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir. $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ içeren rayon elyaf 680 nm'de absorpsiyon piki vermektedir. Bu pik monomerik $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ molekülünden kaynaklanmaktadır [15]. Buradan, $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ molekülünün rayon elyaf üzerinde iken monomerik formda olduğu sonucu çıkartılabilir. Rayon elyafa adsorbe olması ile $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ molekülünün dimerleşmesi sterik olarak engellenebilmiştir.

2.8.7.8 Amorflluğu arttırılmış rayon elyafa bağlanmış $\text{FePc}(\text{COO})_8$ 'in katalitik aktivitesi

Rayon elyafa tutturulmuş $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ ile H_2O_2 'nin dekompozisyonu ile ilgili çalışmalar yapılmıştır [101]. Elyaf yaklaşık 2 mm uzunluğunda küçük parçacıklar halinde kesilir. H_2O_2 'nin katalizörler ile yapılan dekompozisyon hızları, reaksiyon çözeltisindeki oksijen kaynaklı konsantrasyonların ölçülmesi ile tayin edilmiştir. pH=7'deki sulu çözelti içinde H_2O_2 'in dekompozisyonu için kinetik parametreler Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Elyaf üzerindeki $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ ile katalizlenen reaksiyona ait k_3 ve K_m değerleri, sulu çözeltide serbest $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ ile yapılan homojen sistemin değerleri ile benzerdir. Bu durum, rayon elyafa tutturulmuş $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ 'in dekompozisyon reaksiyonunu, homojen katalizör sistemindeki aynı reaksiyon mekanizması yolu ile katalizlediğini göstermektedir. Çizelgedeki sonuçlardan, H_2O_2 'in dekompozisyon reaksiyonunun katalizlenmesinde, serbest $\text{FePc}(\text{COOH})_4$ ile karşılaştırıldığında amorfluğu arttırılmış rayon elyafa tutturulmuş $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ 'in daha etkili bir katalizör olduğu görülmektedir. Rayon elyafa tutturulmuş $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ molekülünün 670 nm civarında absorpsiyon bandı vermiş olması, $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ 'in monomerik yapıda olduğuna işaret etmektedir [15]. Rayon elyaf üzerine tutturulmuş $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ 'in yüksek katalitik aktivitesinin sebeplerinden birisi, elyaf matrisi içerisindeki monomerik katalizör moleküllerinin konsantrasyonunun artması olabilir. Serbest $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ 'e göre rayon elyafa tutturulmuş $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ 'in peroksite olan kararlılığı çok yüksektir [101]. Bu kararlılık, ftalosiyanın halkasının peroksit ile oksidatif yıkımının engellenmesinden kaynaklanabilir.

Çizelge 2.4: 25°C 'de $\text{pH}=7$ 'lik sulu çözeltide amorfluğu arttırılmış rayon elyaf üzerine adsorbe olmuş $\text{MPc}(\text{COOH})_n$ ile H_2O_2 dekompozisyonuna ait kinetik parametreler [101].

Kompleksler	$V_{\max}$ ($\text{mol l}^{-1}\text{dak}^{-1}$)	K_m (mol l^{-1})	k_3 (dak^{-1})	ΔE^a (kJ mol^{-1})
$\text{FePc}(\text{COOH})_8$ -Rayon	$8,9 \times 10^{-3}$	$4,9 \times 10^{-3}$	180	3,9
$\text{CoPc}(\text{COOH})_8$ -Rayon ^b	$3,2 \times 10^{-4}$	$5,3 \times 10^{-4}$	6.3	8,4
$\text{FePc}(\text{COOH})_4^c$	$8,6 \times 10^{-3}$	$7,1 \times 10^{-3}$	170	4,7
$\text{CoPc}(\text{COOH})_4^c$	-	-	7	-
Hem	-	-	6	-

^a 10°C 'den 40°C 'ye $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

^bKatalizörün sabit konsantrasyonu: $[\text{MPc}(\text{COOH})_8] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$.

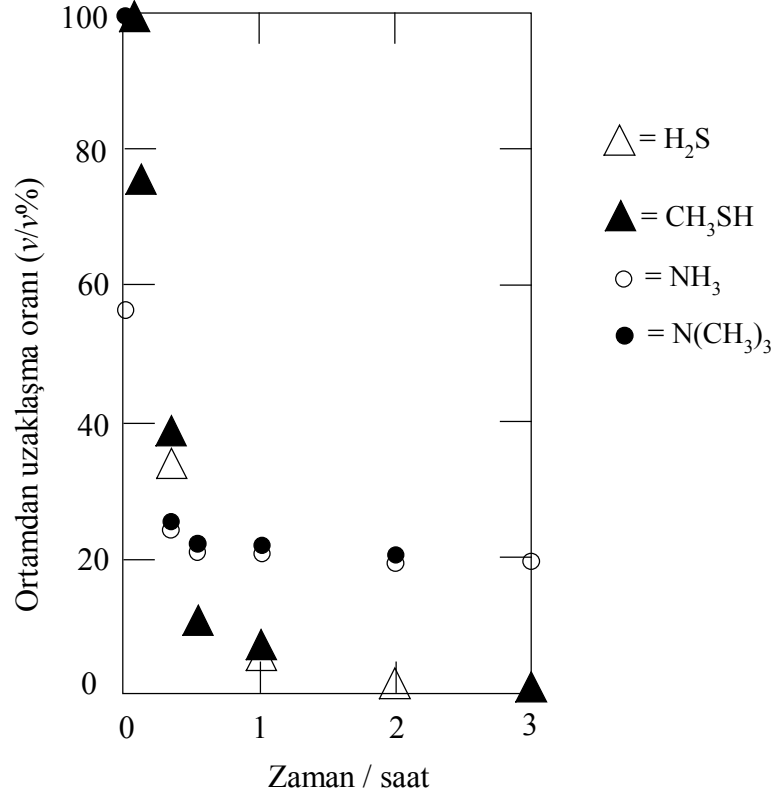
^c $[\text{MPc}(\text{COOH})_4] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$.

Bu elyafların kullanıldığı RSH oksidasyonu da 25⁰C’de pH=7 lik oksijenli bir sulu çözelti içinde çalışılmıştır [103]. MPc’lerin katalitik aktiviteleri reaksiyon sırasındaki oksijen tüketiminden tayin edilmiştir. Enzim-benzeri reaksiyonların kinetikleri Michaelis-Menten’in iki-substratlı hız yasası ile karakterize edilmiştir. Hız belirleyen basamakların hız sabitleri (çevrim sayıları), FePc(COOH)₈ ve CoPc(COOH)₈-elyaf katalizörleri için sırası ile 7,3 ve 23,8 dak⁻¹ bulunmuştur. Bu çevrim sayıları çözeltideki fikse olmamış metal komplekslerinkinden küçüktür. Fakat, ΔH ve ΔS değerlerinin yaklaşık olarak serbest komplekslerinki ile aynı olması oksidasyonun çoğunlukla elyaf yüzeyinde ilerlediğini göstermektedir. Rayon elyaf üzerine fikse olmuş katalizörler, reaksiyon ortamındaki radikal türlere karşı, fikse olmamış katalizörlere göre çok daha kararlıdır [101]. MPc(COOH)₈ içeren elyaflar RSH’nin aerobik oksidasyonunda bir katalizör olarak tekrar tekrar kullanılabilir.

2.8.7.9 Rayon elyafa adsorbe olmuş FePc(COOH)₈ ile kötü kokulu gazların uzaklaştırılması

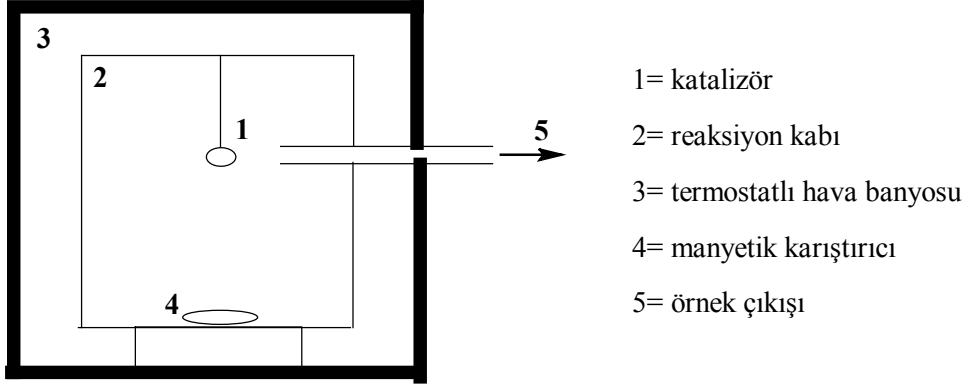
1 g elyafın koku-giderme aktivitesi 250 ppm trimetilamin içeren 5,2 litrelik bir tedler torbası içinde incelenmiştir. Bunlar tipik kötü kokulu gazlardır. Torbadaki gazların konsantrasyonları belli aralıklarda bir gaz dedektör tüpü ile analiz edilmiştir [101, 103].

Şekil 2.22 reaksiyon süresi ile kötü kokuların azalması arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Hidrojen sülfür ve metil merkaptan birkaç saat sonra tamamen yok olmuşlardır. Amonyak ve trimetilamin ise sekiz karboksilik grup içeren ftalosiyenin ile nötralize edilerek uzaklaştırılabilir.



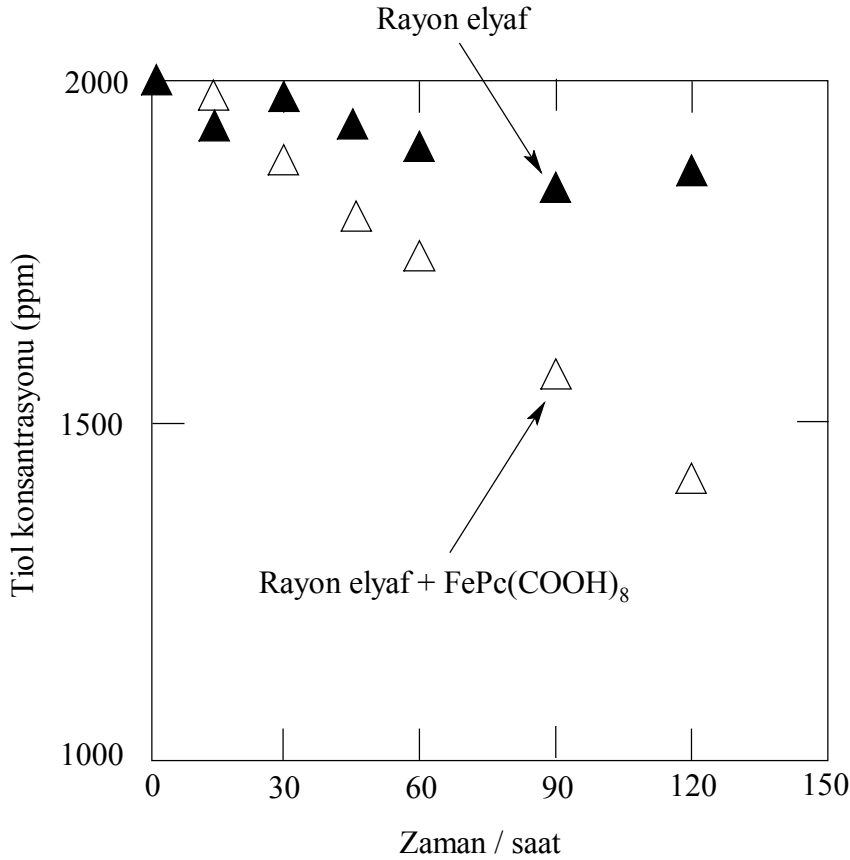
Şekil 2.22: 1,5 l tedler torba içinde, rayon elyafa adsorbe edilmiş FePc(COOH)₈ ile tipik kötü-kokulu gazların zamanla azalması [103].

FePc(COOH)₈ ve CoPc(COOH)₈ içeren rayon elyaf ile gerçekleştirilen koku giderme reaksiyonunun mekanizmasını açıklamak için, metilmerkaptan veya hidrojen sülfürün tüketiminin kinetik değerleri ve gaz fazdaki dimetil sülfürün değişimi incelenmiştir. Ağırlıkça %2,62 metalli ftalosiyanın içeren 0,1 g rayon elyaf 1,5 litrelik bir reaktörün içine konulmuş (Şekil 2.23) ve CH₃SH gazı reaktöte enjekte edilmiştir. Gaz konsantrasyonundaki değişimler gaz kromatografisi ile düzenli aralıklarda ölçülmüştür. Şekil 2.24 CH₃SH gazının konsantrasyonundaki değişimi göstermektedir. Gazın ilk konsantrasyonu 2000 ppm'dir. Reaksiyon süresi ile CH₃SH gazının konsantrasyonu azalmış, okside olmuş CH₃SSCH₃ konsantrasyonu artmıştır.



Şekil 2.23: Gaz fazdaki katalitik aktivitenin ölçülmesi için kullanılan materyaller.

Çevremizdeki kötü kokular sülfür, azot veya oksijen içeren uçucu moleküllerden kaynaklanmaktadır [95, 96]. Bu gazlar proteinler, sakkaritler ve yağların parçalanması ile oluşur. İnsan beyni 10^{-10} mg/l'ye kadar olan düşük konsantrasyonları bile algılayabilir. Çizelge 2.5 tipik kötü kokulu moleküller için eşik değerlerini göstermektedir. Koku eşik değeri algılanabilen en küçük miktarı belirlemektedir.

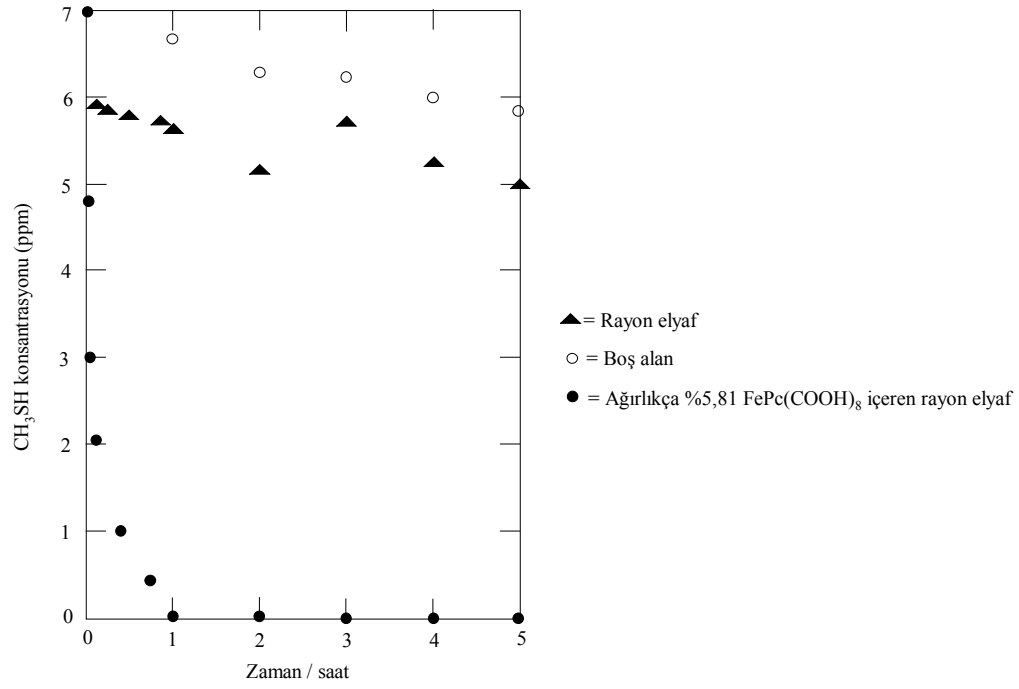


Şekil 2.24: Ağırlıkça %2,62 FePc(COOH)₈ içeren rayon elyaf varlığında CH₃SH konsantrasyonundaki değişim [103].

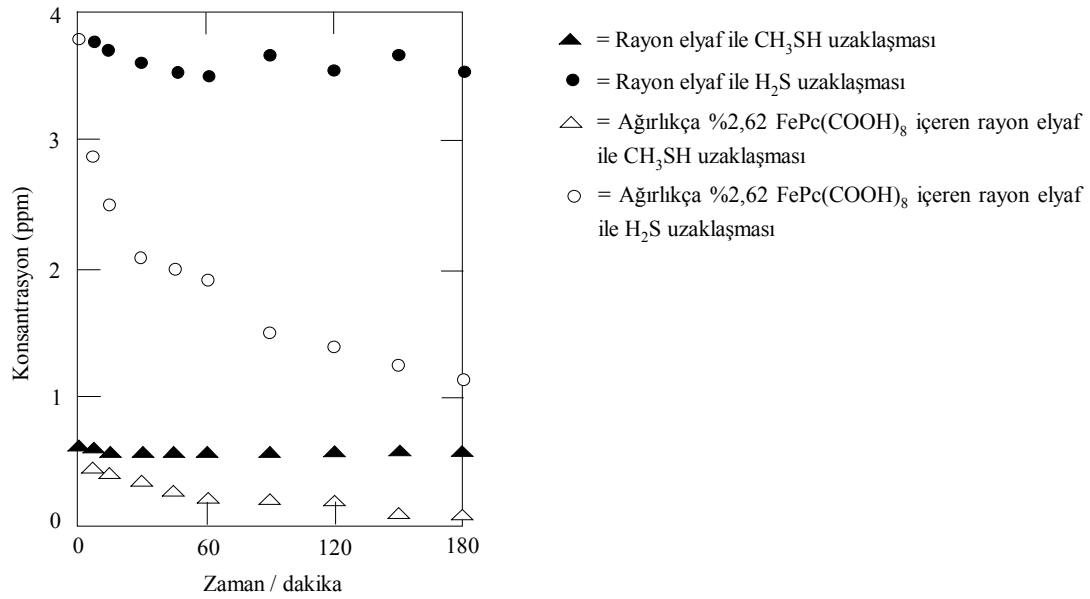
Çizelge 2.5: Kötü kokulu gaz moleküllerinin eşik konsantrasyonları (insan tarafından algılanabilen).

Moleküller	Koku özellikleri	Eşik konsantrasyonları (mg/l)
Hidrojen sülfür	Bozuk yumurta kokusu	$4,1 \times 10^{-4}$
Metil merkaptan	Sarmısak kokusu	$7,0 \times 10^{-5}$
Dimetil sülfür	Soğan kokusu	$2,2 \times 10^{-3}$
Amonyak	Uyarıcı koku	1,5
Trietilamin	Bayat balık kokusu	$2,7 \times 10^{-5}$
Skatol	Dışkı kokusu	$5,6 \times 10^{-6}$
Asetaldehit	Uyarıcı koku	$1,5 \times 10^{-3}$

Koku giderme işleminin mekanizmasını anlamak için, rayon elyafa tutturulmuş $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ ile gaz fazda yapılan aerobik oksidasyona ait kinetik çalışmalar CH_3SH ve H_2S 'nin çok seyreltik çözeltilerinde gerçekleştirilmiştir [101]. Şekil 2.25 reaksiyon süresine karşı CH_3SH konsantrasyonundaki değişimi göstermektedir. Kötü kokulu gazlar atmosferden bir arıtma tesisine toplanabilir. Şekil 2.26 ağırlıkça %2,62 $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ içeren rayon elyaf kullanıldığında reaksiyon kabındaki CH_3SH ve H_2S gazlarındaki azalmayı göstermektedir. Bunlardan, $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ içeren rayon elyafın uygun konsantrasyonlardaki kötü kokuları yok edebileceği sonucu çıkartılabilir.



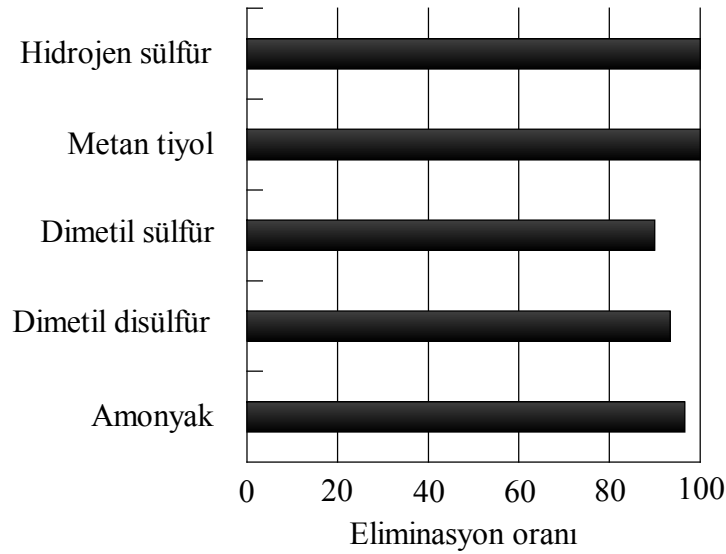
Şekil 2.25: CH₃SH gazının konsantrasyon değişimleri; reaksiyon kabının hacmi 1,5 l, reaksiyon sıcaklığı 25⁰C.



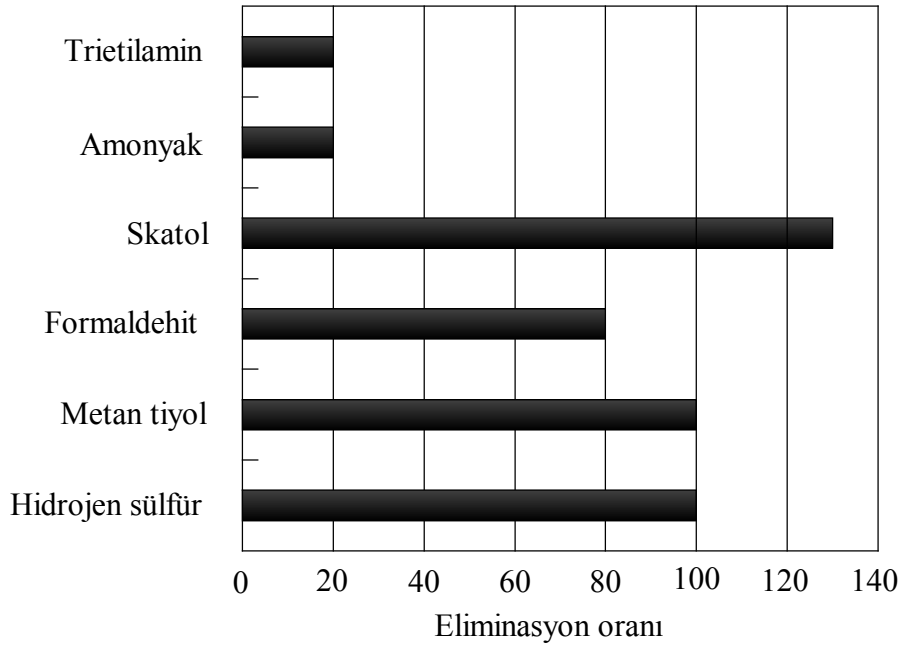
Şekil 2.26: Atık su tesislerinden toplanan CH₃SH ve H₂S gazlarının ağırlıkça %2,62 FePc(COOH)₈ içeren rayon elyaf ile ortamdan uzaklaştırılma eğrileri.

2.8.7.10 Rayon elyafa adsorbe olmuş FePc(COOH)₈ ile doğal kötü kokuların uzaklaştırılması

Doğal kötü kokuların sebep olduğu gaz materyallerin uzaklaştırılması rayon elyafa adsorbe edilmiş FePc(COOH)₈ kullanılarak gerçekleştirilmiştir [101]. FePc(COOH)₈ içeren rayon elyaf iç çapı 20 mm ve uzunluğu 110 mm olan akrilik bir silindir içine yerleştirilir ve doğal kötü kokulu gaz 100 ml/dak'lık yavaş bir hızla enjekte edilir. Silindirin içinden geçtikten sonra, gaz kromatografisi ile gaz konsantrasyonu tayin edilir. Şekil 2.27 atmosferden toplanan kötü kokulu gazların arıtma tesisinde uzaklaştırılması ile ilgili tipik verileri içermektedir. H₂S, CH₃SH ve NH₃ gazlarının %90'dan fazlası FePc(COOH)₈ içeren rayon elyaf kullanılarak yok edilmiştir. Kötü kokulu gazların (H₂S, CH₃SH, CH₃SSCH₃, (CH₃)₂S ve NH₃) yok olma kapasiteleri akış metodu ile ölçülmüş ve aynı hacimdeki aktif karbonun değerleri ile karşılaştırılmıştır. Rayon elyafa tutturulmuş FePc(COOH)₈ kullanılarak ortadan kaldırılan kötü kokulu materyallerin miktarı, aynı miktarda aktif karbon ile giderilen miktarın 20-130 katıdır (Şekil 2.28) [101].



Şekil 2.27: Atmosferden toplanan kötü kokulu gazların arıtma tesisinde rayon elyafa tutturulmuş FePc(COOH)₈ uzaklaştırılması [101].



Şekil 2.28: Aktif karbona göre, rayon elyafa tutturulmuş $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ 'in kötü kokulu gazları uzaklaştırma kapasiteleri [101].

$\text{FePc}(\text{COOH})_8$ 'in bir elyaf matrisi içerisindeki enzim benzeri katalitik reaksiyonu şilte, yorgan, battaniye, wad woven ve nonwoven materyaller üzerinde kullanılarak da yeni tip koku gidericiler geliştirilmiştir. Ticari koku giderici materyaller Çizelge 2.6'da gösterilmiştir [103]. Yaşlı yatalak hastalar sık sık hoş olmayan kokulardan şikayet ederler. $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ ile muamele edilmiş bir "futon" (bir Japon şilte ve yorganı) iki hafta kullanıldıktan sonra, kullanıcılar hiçbir rahatsızlık hissetmediklerini söylemiştir. Çizelge 2.7 yaşlı yatalak hastaların odalarında toplanan kötü kokulu gazların konsantrasyonlarına $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ içeren futon'un etkilerini göstermektedir. $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ içeren futon kullanılması ile H_2S ve $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ miktarları 0,1 ppb'nin altına düşmüştür.

Çizelge 2.6: Koku-giderici elyafların uygulama alanları [103].

Alan	Örnek Eşyalar
Yatak Takımı	Şilte, battaniye, yastık, havlu
Ev içi eşyalar	Halı, perde, mutfak paspası
Tuvalet eşyaları	Hava temizleyici, tuvalet paspası, terlik
Hasta bakıcı eşyaları	Çocuk bezi kabı, şilte, yatak örtüleri, maske, su geçirmez çarşaf
Giyim	File, şapka, iç çamaşırı, triko
Elektronik ürünler	Klima, elektrikli battaniye
Diğer alanlar	Saç fırçaları, oyuncak bebek, temizlik kıyafeti, evcil hayvan eşyaları

Çizelge 2.7: “Futon” ile muamele edilmiş koku-gidericilerin pratik uygulama sonuçları^{a, b} [103].

	Kötü-kokulu gaz maddeler (ppb)				
	H ₂ S	CH ₃ S	CH ₃ CH ₂ SH	CH ₃ SSCH ₃	CH ₃ SCH ₃
Kullanmadan önce	0,2	- ^c	0,3	0,1	0,4
1 hafta kullandıktan sonra	- ^c	- ^c	- ^c	0,2	- ^c

^a1 litre ayarlanmış hava gaz kromatografisi ile analiz edilmiştir.

^bÇevre sıcaklığı : 4,7 – 9,6⁰C, Nem : %48 – %51.

^c<0,1 ppb.

2.8.7.11 Yeni bir hava temizleyici olarak ipek lifine tutturulmuş çift çekirdekli metalli ftalosiyanınlar

Wenxing Chen ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada [104], suda çözünabilir çift çekirdekli ftalosiyanatodemir(III) (Fe₂Pc₂) ve çift çekirdekli ftalosiyanatokobalt(II) (Co₂Pc₂) bileşikler sentezlenmiş ve her iki bileşiğin 2-merkaptotanol (MEA) üzerinde mükemmel bir katalitik aktivite sergilediği ortaya konmuştur.

Sulu çözeltide Fe_2Pc_2 ve Co_2Pc_2 bileşiklerinin eşit molar miktarları karıştırıldığında en yüksek katalitik aktivite elde edilmiştir. Pratik uygulamada bu tür mükemmel özelliklerin avantajlı olarak kullanımı için M_2Pc_2 katyonik ipek liflerine (KİL) tutturulmuştur. Böylece, hava temizleyici malzemeler ($\text{M}_2\text{Pc}_2\text{KİL}$) elde edilmiştir. Bu tür malzemeler katalitik oksidasyon reaksiyonu ile CH_3SH ve H_2S bileşiklerinin yok edilmesinde yüksek performans göstermişlerdir.

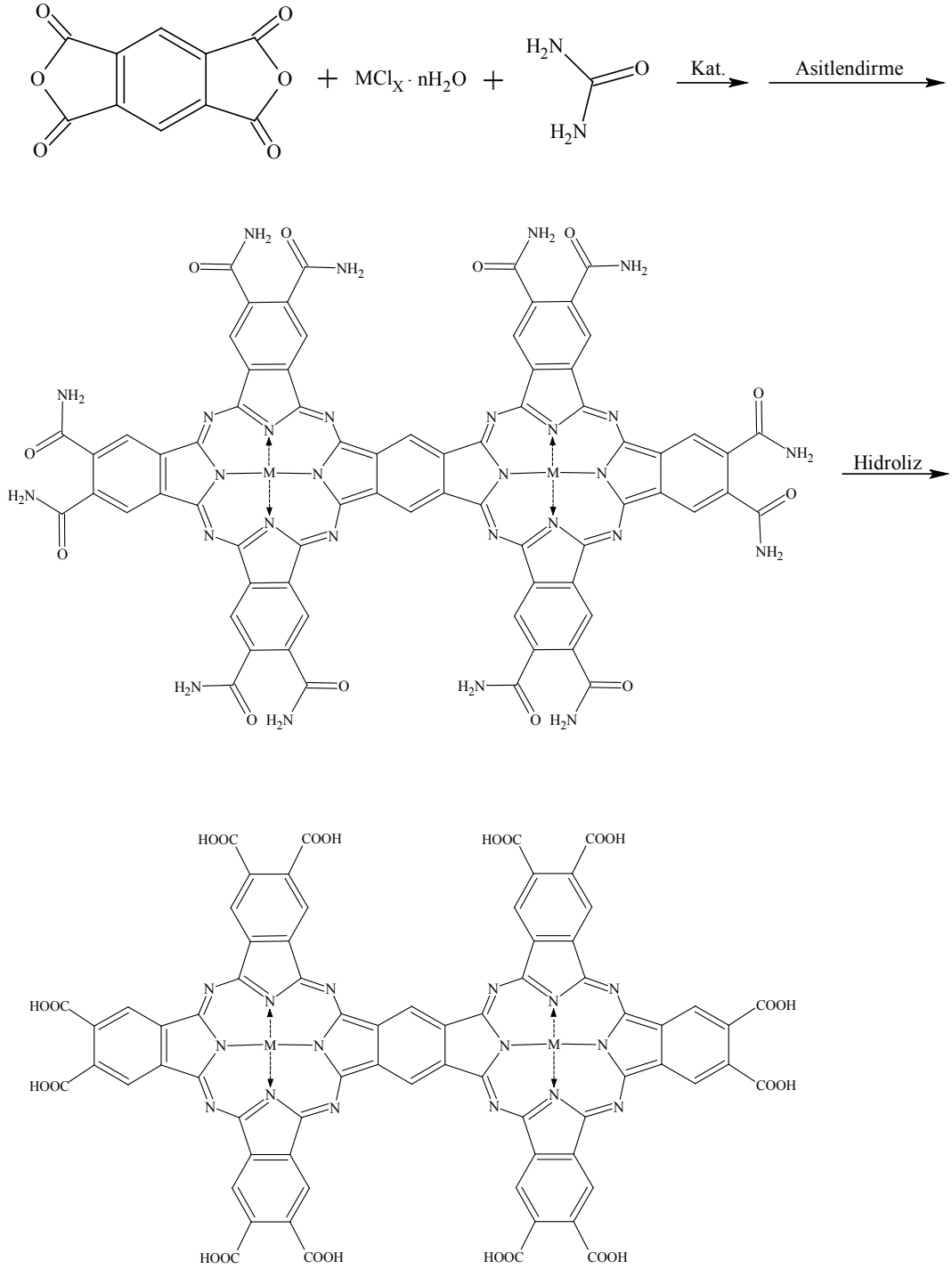
Şekil 2.29'da gösterilen reaksiyon akışına göre [105], piromellitik dianhidrid - üre yöntemi ile iki farklı düzlemsel çift çekirdekli metalli ftalosiyanın sentezlenmiştir. Ürünler saflaştırılarak Co_2Pc_2 ve Fe_2Pc_2 [26] bileşikleri sırasıyla %24,59 ve %19,12 verimle elde edilmiştir.

Sulu çözeltideki MEA'nın oksidasyonunun katalitik hızı oksijen miktarındaki azalma temel alınarak değerlendirilmiştir. Reaksiyonun bütün aşamaları sabit sıcaklık altında gerçekleştirilmiştir.

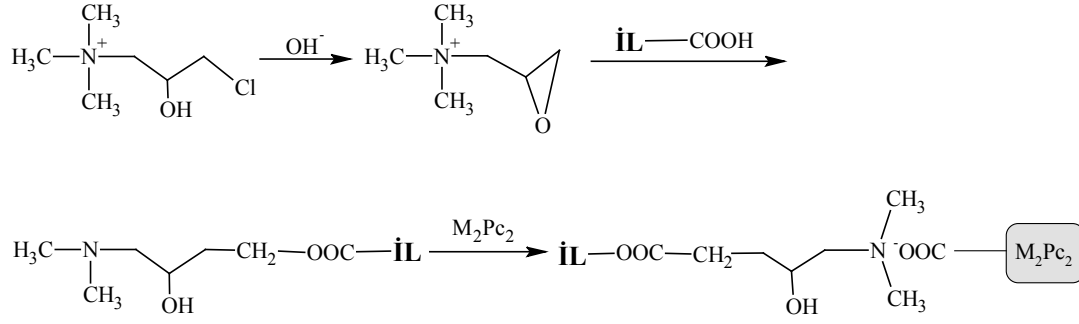
50g/l katyonik malzeme MA, 15g/l NaOH ve 2g/l Permeater JFC nin sulu çözeltisine 2 gram İL eklenerek 1:50 banyo oranında 60°C 'de 60 dakika çalışılmıştır. İpek lifi ilk önce soğuk suyla, sonra 2g/l asetik asit çözeltisi ile ve son olarak soğuk suyla yıkanmıştır. Böylece katyonik ipek lifi elde edilmiş olur. Egalizatör (Peregalo) ve %0,8 M_2Pc_2 içeren çözeltiye (pH=4,5) İL veya KİL eklenmiş ve işlem sırasında reaksiyon koşulları kontrol edilmiştir. Suyla yıkandıktan ve fırında 60°C 'de kurutulduktan sonra $\text{M}_2\text{Pc}_2\text{İL}$ ve $\text{M}_2\text{Pc}_2\text{KİL}$ elde edilmiştir.

İpek lifi üzerindeki karboksil, hidroksil ve amino gibi gruplar katyonik reaktif MA ile tepkime verirler. Örnek olarak karboksil grubu alındığında, bununla ilgili reaksiyon akışı Şekil 2.30'da gösterilmiştir. İpek lifi M_2Pc_2 ile tepkimeye girebilmek için, MA ile hemen reaksiyona girerek bir köprü grubuna sahip olur. KİL üzerindeki katyonik tetra-alkilamonyum (MA) ile M_2Pc_2 üzerindeki karboksil grupları arasında kuvvetli bir elektrostatik çekim oluşur. Böylece, M_2Pc_2 bileşiği katyonik ipek lifine bağlanır ve koku giderme özelliğine sahip ipek lifi elde edilmiş olur. Şekil 2.30'da bütün bu işlemler görülmektedir.

İçinde belli miktarda kötü kokular bulunan 5 l'lik bir balona $\text{M}_2\text{Pc}_2\text{İL}$ 'nin 2 gramı belli bir süre tatbik edilmiş, daha sonra uygun gaz dedektör tüpleri ile kötü kokuların konsantrasyonları ölçülmüştür. Konsantrasyondaki değişime bakarak $\text{M}_2\text{Pc}_2\text{İL}$ 'nin kötü kokuları giderme yeteneği belirlenmiştir.



Şekil 2.29: Çift çekirdekli metalli ftalosiyeninlerin hazırlanması [M = Co(II), Fe(III)] [105].



Şekil 2.30: MA ile etkileştirilmiş ipek lifine M_2Pc_2 'nin bağlanması.

Sentezlenen bileşiklerin element analizleri ve IR analizleri yapılmış ve sonuçlar literatürdeki değerler [106] ile doğrulanmıştır. Fe_2Pc_2 için; 1261, 1066, 796 ve 746 cm^{-1} 'deki absorpsiyon pikleri ftalosiyanine, 1704 cm^{-1} 'deki keskin pik ise karboksilik asit gruplarına aittir. Co_2Pc_2 için; 1134, 1093, 771 ve 745 cm^{-1} 'deki absorpsiyon pikleri ftalosiyanine, 1704 cm^{-1} 'deki keskin pik ise karboksilik asit gruplarına aittir.

Sulu çözeltideki çift çekirdekli metalli ftalosiyanınların katalitik aktivitesi de test edilmiştir. Hava geçirmez bir sistem içerisine ilk olarak belli miktar M_2Pc_2 bileşiğinin sulu çözeltisi konulup bunun üzerine belli bir miktarda MEA eklenmiştir. İlk reaksiyon hızı, $V_0 = - d[O_2] / dt$ ($mol^{-1}s^{-1}$), reaksiyon sistemindeki oksijen tüketiminin miktarından hesaplanır. Oksidasyon reaksiyonunda V_0 değerinin pH ile değişimi incelenmiş, pH=5'den pH=11'e arttıkça V_0 değerinin de arttığı ve pH=11'de maksimum değere ulaştığı fakat, pH=11'den sonra şiddetli bir şekilde düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, RSH bileşiğinin ayrışabilmesi ve oluşan RS^- iyonunun pH=11'in altında ftalosiyandeki merkez metal iyonuna rahat bir şekilde koordine olabilmesi ile açıklanabilir. pH=11'in üzerinde aşırı OH^- iyonu RS^- iyonunun ftalosiyandeki merkez metal iyonuna koordine olmasını engelleyerek katalitik aktivitenin düşmesine neden olur. Ayrıca, Co_2Pc_2 bileşiğinin katalitik aktivitesinin Fe_2Pc_2 bileşiğinin katalitik aktivitesinden daha yüksek olduğu da gözlemlenmiştir. Bunun doğruluğunu kanıtlamak için 25⁰C'de ve pH=11'de her iki bileşiğin katalitik aktivitesi ölçülmüştür. Çıkan sonuçlar bu gözlemi doğrulamıştır.

Çalışmada çok ilginç bir gözlem de yapılmıştır. Aynı koşullar altında (25°C , $\text{pH}=11$ ve sulu çözeltide) Co_2Pc_2 ve Fe_2Pc_2 karışımının katalitik aktivitesi Co_2Pc_2 ve Fe_2Pc_2 'nin tek başlarına sahip oldukları katalitik aktivitelerden daha yüksektir. Ayrıca, iki bileşiğin karışım oranının 1:1 olduğu durumda en iyi katalitik aktivite değeri yakalanmıştır. Bunun sebebi Co_2Pc_2 ve Fe_2Pc_2 karışımının (FeCoPc_2) sahip olduğu sinerjik etkileşim olabilir. RSH'nin metalli ftalosiyanın ile katalitik oksidasyon mekanizması incelenerek bu sinerjik etkileşme açıklanmıştır. Bu mekanizma Çevrim A ve Çevrim B olmak üzere iki kısımdan oluşur (Şekil 2.20). Çevrim A'da RSH'nin katalitik oksidasyonu, Çevrim B'de ise H_2O_2 'nin kataliz benzeri oksidasyon ile O_2 ve H_2O 'ya parçalanması gerçekleşir. Co_2Pc_2 ve Fe_2Pc_2 bileşiklerinin H_2O_2 üzerindeki katalitik aktiviteleri aynı koşullar altında (25°C , $\text{pH}=11$ ve sulu çözeltide) ayrı ayrı ölçülmüştür. Katalitik aktiviteleri oksijen miktarındaki artma ile değerlendirilmiştir. Fe_2Pc_2 bileşiği ile yapılan işlemdeki oksijen artışı Co_2Pc_2 bileşiği ile yapılan işlemdekine göre daha fazla olmuştur. Özellikle reaksiyonun başlarında Fe_2Pc_2 ile oksijen artışı Co_2Pc_2 bileşiğine göre yaklaşık üç kat daha fazla olmuştur. Fakat, H_2O_2 'nin azalmasıyla birlikte, reaksiyon ilerledikçe oksijen miktarındaki artma yavaş yavaş kararlı duruma gelmiştir. Bunlara göre, Çevrim A'da MEA'nın katalitik oksidasyonunda Co_2Pc_2 bileşiğinin katalitik aktivitesi Fe_2Pc_2 bileşiğinden daha yüksek iken, Çevrim B'de H_2O_2 nin katalaz benzeri oksidasyonunda Fe_2Pc_2 nin katalitik aktivitesi Co_2Pc_2 bileşiğinden daha yüksektir. Bundan dolayı bir sinerjik etki oluşur ve bu sinerjik etki Co_2Pc_2 - Fe_2Pc_2 karışımının katalitik aktivitesinin daha yüksek olmasına sebep olur.

M_2Pc_2 ipek lifine tutturulup $\text{M}_2\text{Pc}_2\text{İ}$ elde edilmiş ve bu malzemenin koku giderme performansı da test edilerek ölçülmüştür. Sulu çözelti içinde M_2Pc_2 bileşiği MEA üzerinde çok iyi bir katalitik aktiviteye sahiptir. Fakat, M_2Pc_2 gibi yapay bir enzim küçük bir moleküldür ve genellikle toz veya çözelti halinde kullanıma uygundur. Bu nedenle, CH_3S ve H_2S kaynaklı en önemli kötü kokuların doğrudan yok edilmesinde uygun değildir. Bu problemi çözmenin en iyi yolu, bu bileşikleri tekrar tekrar kullanılabileceği bir destek üzerine yerleştirmektir. İpek doğal bir makro moleküldür ve çok yönlü ve sağlam katalitik bölgelerin oluşumu için ideal bir yapı sergilemektedir. Co_2Pc_2 bileşiği ipek lifi (İL) ve katyonik ipek lifine (KİL) tutturularak $\text{Co}_2\text{Pc}_2\text{İL}$ ve $\text{Co}_2\text{Pc}_2\text{KİL}$ elde edilmiş bunların koku giderme performansları CH_3S üzerinde test edilmiştir.

Sonuçlara bakıldığında, ipek lifinin tek başına çok az miktarda CH_3S yok edebildiği, $\text{Co}_2\text{Pc}_2\text{İL}$ ve $\text{Co}_2\text{Pc}_2\text{KİL}$ 'in ise CH_3S üzerinde çok daha iyi bir katalitik aktiviteye sahip olduğu, hatta $\text{Co}_2\text{Pc}_2\text{KİL}$ 'in $\text{Co}_2\text{Pc}_2\text{İL}$ den çok daha etkili katalitik aktivite sergilediği görülmüştür (240 dakika sonunda İL tek başına yaklaşık %5 CH_3S , $\text{Co}_2\text{Pc}_2\text{İL}$ yaklaşık %45 CH_3S , $\text{Co}_2\text{Pc}_2\text{KİL}$ yaklaşık %70 CH_3S yok etmiştir). Bunun nedeni farklı mikro çevreler olabilir. İpek lifindeki amino gibi bazı gruplar metalliftalosiyanindeki merkez metal iyonuna kolayca koordine olabileceği için, bu amino grupları ile CH_3S arasında merkez metal iyonuna koordine olabilmek için bir çekişme meydana gelir. Bunun sonucu olarak da, metalli ftalosiyaninin katalitik aktivitesi düşer. İpek lifi MA ile tepkimeye girdikten sonra amino gibi koordine olabilecek çoğu grup korumaya alınır ve böylece metalli ftalosiyaninin katalitik aktivitesi artar.

Kasyonik ipek lifi sırasıyla Co_2Pc_2 ve Fe_2Pc_2 ile muamele edilerek $\text{Co}_2\text{Pc}_2\text{KİL}$ ve $\text{Fe}_2\text{Pc}_2\text{KİL}$ elde edilmiş ve oda sıcaklığında CH_3S ve H_2S üzerindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir. İpek lifinin tek başına katalitik aktivitesi çok düşük iken $\text{Co}_2\text{Pc}_2\text{KİL}$ ve $\text{Fe}_2\text{Pc}_2\text{KİL}$ 'in katalitik aktivitelerinin ipek lifinden çok daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Hatta, $\text{Fe}_2\text{Pc}_2\text{KİL}$ 'in katalitik aktivitesi $\text{Co}_2\text{Pc}_2\text{KİL}$ 'inkinden daha iyidir. Ayrıca, eşit derişimlerde Co_2Pc_2 ve Fe_2Pc_2 karıştırılıp KİL'e tutturulmuş ve $\text{CoFePc}_2\text{KİL}$ elde edilmiş, bunun katalitik aktivitesi de CH_3S ve H_2S üzerinde test edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında, $\text{CoFePc}_2\text{KİL}$ in katalitik aktivitesinin $\text{Co}_2\text{Pc}_2\text{KİL}$ ve $\text{Fe}_2\text{Pc}_2\text{KİL}$ 'den daha iyi olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, daha önce anlatıldığı gibi sinerjik etkidir.

- İpek lifi 240 dakika sonunda CH_3S 'in yaklaşık %3'nü yok etmiştir.
- $\text{Co}_2\text{Pc}_2\text{KİL}$ 240 dakika sonunda CH_3S 'in yaklaşık %60'nı yok etmiştir.
- $\text{Fe}_2\text{Pc}_2\text{KİL}$ 240 dakika sonunda CH_3S 'in yaklaşık %80'ni yok etmiştir.
- $\text{CoFePc}_2\text{KİL}$ 240 dakika sonunda CH_3S 'in yaklaşık %90'nı yok etmiştir.
- İpek lifi 240 dakika sonunda H_2S 'in yaklaşık %3'nü yok etmiştir.
- $\text{Co}_2\text{Pc}_2\text{KİL}$ 240 dakika sonunda H_2S 'in yaklaşık %70'ni yok etmiştir.
- $\text{Fe}_2\text{Pc}_2\text{KİL}$ 240 dakika sonunda H_2S 'in yaklaşık %80'ni yok etmiştir.
- $\text{CoFePc}_2\text{KİL}$ 240 dakika sonunda H_2S 'in yaklaşık %90'nı yok etmiştir.

Oda sıcaklığında CoFePc₂KİL tekrar tekrar kullanılabilir. Bunu incelemek için CH₃S üzerindeki katalitik aktivitesi test edilmiştir. 5 litrelik bir balona CoFePc₂KİL konmuş ve bu balona belli miktarda CH₃S ilave edilmiştir. 240 dakika sonunda CH₃S'in çoğunun yok olduğu görülmüştür. Bunu takiben, balon içindeki CH₃S derişimi 100 ppm olacak şekilde balona metantiyol eklenmiş, içteki ve ilave edilen CH₃S derişimi bir gaz dedektör tüpü ile ölçülmüştür. Aynı işlem 5 kez tekrarlanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, CoFePc₂KİL'in katalitik aktivitesinde dikkate değer bir azalma olmadığı görülmüştür. Bu nedenle, CoFePc₂KİL'in CH₃S üzerindeki koku giderme performansı gerçekten çok iyidir.

1. işlemde CH₃S'in yaklaşık %90'ı yok edilmiştir.
2. işlemde CH₃S'in yaklaşık %87'i yok edilmiştir.
3. işlemde CH₃S'in yaklaşık %85'i yok edilmiştir.
4. işlemde CH₃S'in yaklaşık %82'i yok edilmiştir.
5. işlemde CH₃S'in yaklaşık %80'i yok edilmiştir.

Sonuç olarak; Co₂Pc₂ ve Fe₂Pc₂ çift çekirdekli metalli ftalosiyeninler sulu çözelti içinde MEA üzerinde mükemmel bir katalitik oksidasyon aktivitesi göstermişlerdir. Co₂Pc₂ ve Fe₂Pc₂ arasındaki sinerjik etkileşmeden dolayı, Co₂Pc₂ ve Fe₂Pc₂ karışımının derişim oranı 1:1 olduğunda en iyi katalitik oksidasyon aktivitesine erişilmiştir. Oda sıcaklığında, Co₂Pc₂KİL in koku giderme performansı Co₂Pc₂İL ile karşılaştırıldığında daha iyidir. M₂Pc₂KİL yapısı CH₃S ve H₂S üzerinde mükemmel bir koku giderme performansına sahiptir ve en iyi koku giderme performansını CoFePc₂KİL sergilemiştir.

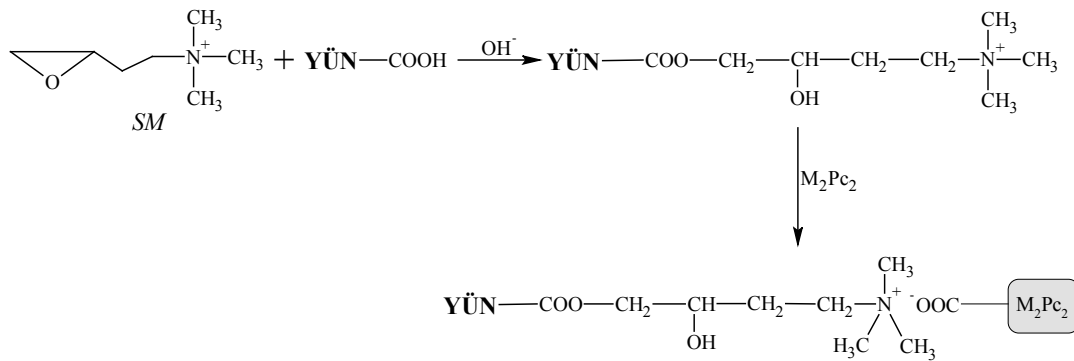
2.8.7.12 Yün lifine tutturulmuş çift çekirdekli metalli ftalosiyeninlerin koku giderme performansları

Yine Wenxing Chen ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada [107] suda çözünebilen çift çekirdekli ftalosiyenin kobalt (II) (Co₂Pc₂) ve ftalosiyenin demir (III) (Fe₂Pc₂) bileşikleri kullanılmıştır. Chen ve arkadaşları elde ettikleri bu bileşikleri katyonik yün lifine (KYL) tutturup koku giderme özelliği olan Mt₂Pc₂KYL yapısını oluşturmuşlardır. Mt₂Pc₂KYL ise havadaki oksijeni yükseltgen olarak kullanarak CH₃S ve H₂S gibi kötü kokuları katalitik oksidasyon ile etkili bir şekilde yok eder.

İlk olarak, Co_2Pc_2 ve Fe_2Pc_2 bileşikleri daha önce anlatıldığı gibi piromellitik dianhidrid - üre yöntemi ile literatürde anlatıldığı gibi sentezlenmiştir.

Katyonik yün lifi elde etmek için, ilk başta 2g/l katyonik reaktif (trimetil epoksibutan amonyum SM) çözeltisine 2 gram yün lifi eklenerek 1:50 banyo oranında 90°C 'de 30 dakika çalışılmıştır. Sodyum karbonat çözeltisi ile $\text{pH}=9$ 'a ayarlanmıştır. Daha sonra, elde edilen ürün sırasıyla sıcak su ile, 2g/l lik asetik asit çözeltisi ile ve soğuk su ile yıkanmıştır. Böylece katyonik yün lifi elde edilmiştir. İçerisinde sodyum sülfat, egalizatör (Peregalo) ve %0,8 Co_2Pc_2 bulunan çözeltiye KYL eklenmiş ve kontrollü bir şekilde reaksiyon devam ettirilmiştir. Son ürün sıcak su ile yıkanmış ve 50°C 'de kurutularak $\text{Co}_2\text{Pc}_2\text{KYL}$ elde edilmiştir. Fe_2Pc_2 için de aynı işlemler yapılarak $\text{Fe}_2\text{Pc}_2\text{KYL}$ elde edilmiştir.

Yün lifleri katyonik reaktif SM ile muamele edilmediği takdirde, Co_2Pc_2 in %12,3'ü Fe_2Pc_2 'in ise %9,8'i lifler tarafından çekilmiştir. SM ile muamele edildikten sonra bu oran Co_2Pc_2 için %92,3'e Fe_2Pc_2 için %87,1'e çıkmıştır. Yani katyonik reaktif ile lifleri muamele etmek katalizörlerin liflere çekimini arttırmıştır. Yün üzerinde bulunan karboksil, hidroksil ve amino gibi gruplar SM ile reaksiyona girebilirler. Örnek olarak karboksil grubu alındığında, bununla ilgili reaksiyon akışı Şekil 2.31' de gösterilmiştir. Yün lifi M_2Pc_2 ile tepkimeye girebilmek için, SM ile hemen reaksiyona girerek bir köprü grubuna sahip olur. KYL üzerindeki katyonik konum (SM) ile M_2Pc_2 üzerindeki karboksil grupları arasında kuvvetli bir elektrostatik çekim oluşur. Böylece, M_2Pc_2 bileşiği katyonik yün lifine bağlanır ve koku giderme özelliğine sahip yün lifi elde edilmiş olur.



Şekil 2.31: SM ile etkileştirilmiş yün lifine M_2Pc_2 'nin bağlanması.

pH, sıcaklık ve zamanın katalizörün liflere çekimine etkisi incelenmiştir. $\text{pH}=3$ 'ten $\text{pH}=5$ 'e arttıkça katalizör çekiminde de çok yüksek bir verim elde edilmiş,

katalizörün liflere çekimi %75'lerden %90'lara çıkmıştır. Çünkü, pH=5'e kadar M_2Pc_2 üzerindeki karboksil grupları çok iyi bir şekilde iyonize olurlar ve katyonik yün liflerine kolayca bağlanırlar. pH=5'in üzerinde ise yün lifleri elektronegatif özellik kazandığından M_2Pc_2 üzerindeki karboksil gruplarını iteceği için katalizörün çekiminde hızlı bir düşüş gözlenmiştir (pH=8'de yaklaşık %40-50'lere düşmüştür). Sıcaklık arttıkça katalizör çekiminin de arttığı gözlenmiş, 100°C'de en yüksek çekim değerine ulaşılmıştır. Bunun nedeni, yünün amorf bölgelerindeki zincir gruplarının aktivitesinin sıcaklıkla artması ve M_2Pc_2 molekülünün daha yüksek hızda hareket etmesini sağlayacak yeterli enerjinin sağlanmasıdır. Katalizör çekiminin zamanla olan ilişkisi incelenmiş ve 60 dakikaya kadar çekimin arttığı, 60 dakikadan sonra ise çekimin çok daha yavaş bir şekilde arttığı görülmüştür.

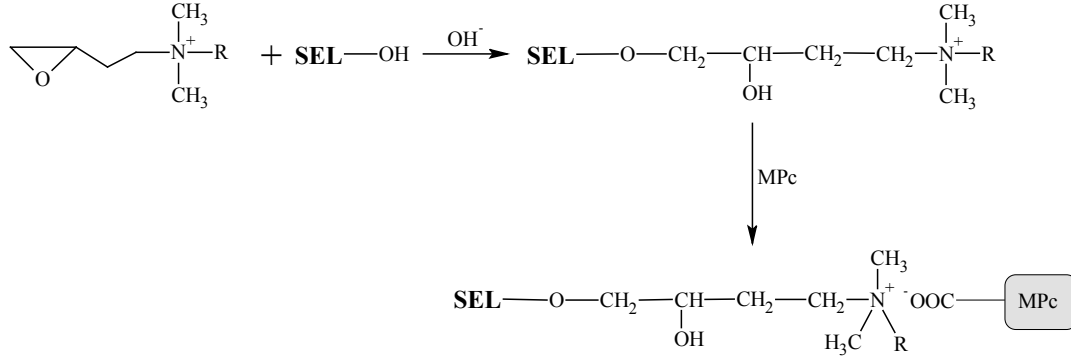
M_2Pc_2KYL 'nin katalitik aktivitesi CH_3S ve H_2S molekülleri üzerinde incelenmiştir. Co_2Pc_2KYL ve Fe_2Pc_2KYL 'in, üzerinde M_2Pc_2 bulunmayan yün lifine göre çok yüksek oranda katalitik aktivite sergilediği görülmüştür. Fe_2Pc_2KYL ise Co_2Pc_2KYL den biraz daha yüksek katalitik aktive sergilemiştir. 120 dakika sonunda Fe_2Pc_2KYL koku moleküllerinin yaklaşık %75'ni, Co_2Pc_2KYL ise yaklaşık %70'ni yok etmiştir.

2.8.7.13 Viskon lifine tutturulmuş metalli ftalosiyanınların koku giderme performansları

Wenxing Chen ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada ise [108] $CoPc$ ve $FePc$ bileşikleri sentezlenmiş ve bunlar viskon lifine (VL) tutturulmuştur. Daha sonra ise bunların katalitik aktiviteleri test edilmiştir.

$CoPc$ ve $FePc$ bileşikleri daha önce anlatıldığı gibi piromellitik dianhidrid - üre yöntemi ile literatürde anlatıldığı gibi sentezlenmiştir.

Yaklaşık %3-5 katyonik reaktif (trimetil epoksibütan amonyum SM) içeren çözeltiye 2 gram viskon lifi eklenerek 1:25 banyo oranında 90°C'de 30 dakika çalışılmıştır. Sodyum karbonat çözeltisi ile pH=9'a ayarlanmıştır. Daha sonra, elde edilen ürün sırasıyla sıcak su ile, 2g/l'lik asetik asit çözeltisi ile ve soğuk su ile yıkanmıştır. Böylece modifiye viskon lifi elde edilmiştir. İçerisinde egalizatör (Peregalo) ve %1.5 $CoPc$ bulunan çözeltiye modifiye viskon lifi eklenmiş ve 90°C'de 80 dakika çalışılmıştır (aynı işlem $FePc$ için de yapılmıştır). Son ürünler sıcak su ile yıkanmış ve 50°C'de kurutularak $CoPcVL$ ve $FePcVL$ elde edilmiştir (Şekil 2.32).



Şekil 2.32: Modifiye viskon lifinin MPc ile boyanması.

CoPc ve FePc moleküllerinin sulu çözeltideki katalitik aktiviteleri 2-merkaptotanolün oksidasyonu ile test edilmiştir. Oksidasyon sırasındaki oksijen tüketim hızı, 80 dakika sonunda CoPc için 20×10^{-4} mol/l iken FePc için 10×10^{-4} mol/l olmuştur. Bu durumda CoPc bileşiği FePc'e göre daha etkili bir katalizör özelliği sergilemiştir.

pH, sıcaklık ve zamanın katalizörün liflere çekimine etkisi incelenmiştir. pH=8'e kadar MPc çekiminin arttığı ve bu pH değerinde maksimum olduğu (%97,6) gözlenmiştir. MPc'nin çekiminin zamanla değişimi incelendiğinde en yüksek çekim değerine 80 dakika sonunda ulaşıldığı görülmüştür. Sıcaklıkla çekim değişimi incelendiğinde ise en yüksek verime 90°C 'de ulaşılmıştır.

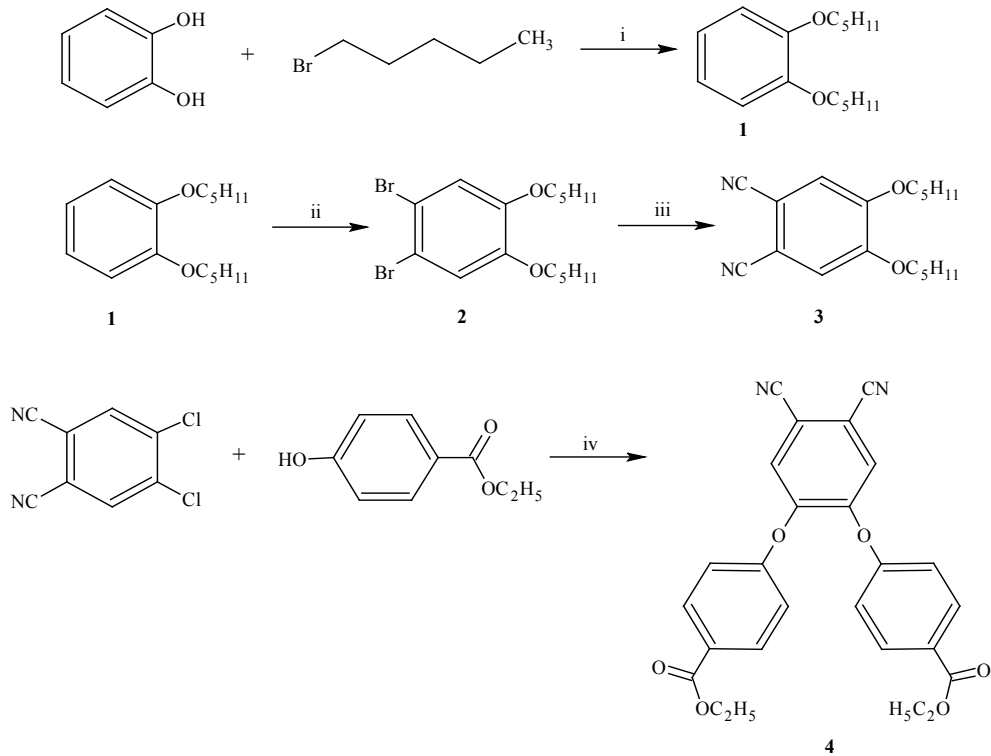
CoPc, FePc ve bu ikisinin eşit derişimlerinin karışımı (1:1 CoPc:FePc) viskon lifine uygulandıktan sonra elde edilen üç ürünün katalitik aktiviteleri CH_3S ve H_2S üzerinde test edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında, en yüksek katalitik aktiviteye CoPc:FePc karışımı uygulanmış viskon lifinin sahip olduğu, CoPc ve FePc'nin ise sırasıyla bunu izlediği görülmüştür.

CoPc ve CoPc:FePc'nin CH_3S üzerindeki katalitik aktivitesi aynı katalizörler kullanarak 4 kez tekrarlanmış, 1. ve 4. işlem sonundaki katalitik aktiviteleri metantiyolün yok edilme oranına bakılarak değerlendirilmiştir. CoPc 1. işlem sonunda metantiyolün %85,7'ni, 4. işlem sonunda %85,1'ni yok etmiştir. CoPc:FePc ise 1. işlem sonunda metantiyolün %95,7'ni, 4. işlem sonunda %94,5'ni yok etmiştir. Görüldüğü gibi tekrarlı işlem sonucunda, katalizörlerin aktivitesinde çok büyük bir düşüş olmamıştır.

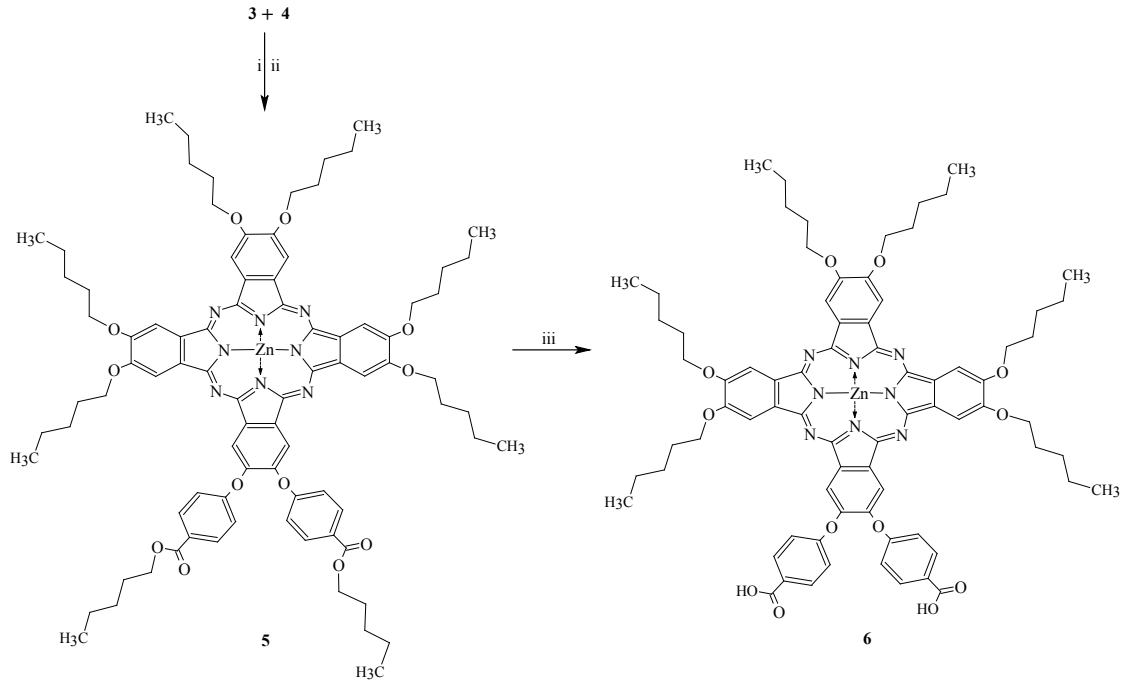
2.9 Karboksilik Asit İçeren Ftalosiyanınlar

Karboksilik asit taşıyan ftalosiyanın türevleri üzerine son zamanlarda çok yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Fotodinamik kanser tedavisinde, pH-hassas boyaların üretiminde, yakıt ve güneş hücrelerinde katalizör olarak ve özellikle son yıllarda kötü-kokuların giderilmesinde de katalizör olarak kullanılabilmeleri bu ilginin temel sebebidir.

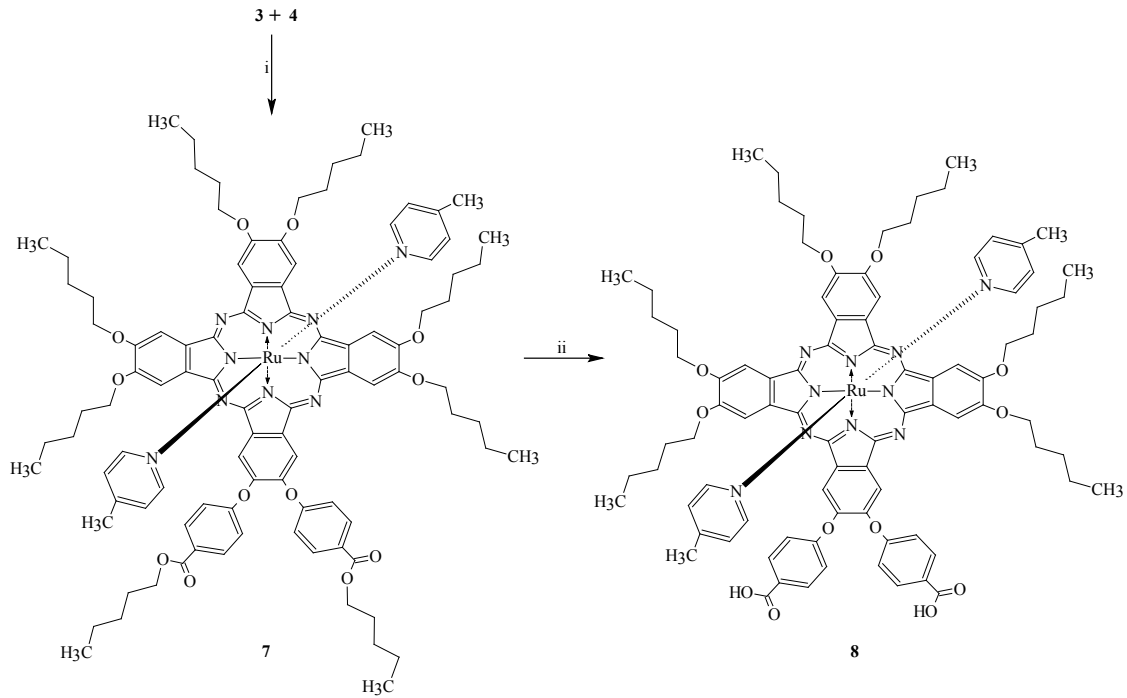
Yapılan çalışmalardan biri asimetrik süstitüe gruplar içeren çinko ve rutenyum ftalosiyanınları kapsamaktadır [109]. Bileşiklerin içediği asimetrik süstitüentler, altı adet pentoksi grubu ve iki adet karboksilik asit grubundan oluşmaktadır. Katekol ve 1-bromopentandan 4,5-dipentoksiftalonitril (**3**) başlangıç maddesi, 4,5-dikloroftalonitril ve etil-4-hidroksi benzoattan ise 4,5-[(4-etoksikarbonil)fenoksi]ftalonitril (**4**) başlangıç maddesi sentezlenmiştir (Şekil 2.33). **3** ve **4** bileşiklerinden lityum ftalosiyanın sentezlenmiş, daha sonra bu bileşikten çinko ftalosiyanınlar elde edilmiş, ester grupları hidroliz reaksiyonu ile karboksilik aside dönüştürülmüştür (Şekil 2.34). Ayrıca, yine **3** ve **4** bileşikleri kullanılarak rutenyum ftalosiyanınlar de sentezlenmiştir (Şekil 2.35).



Şekil 2.33: **3** ve **4** bileşiklerinin sentezi.



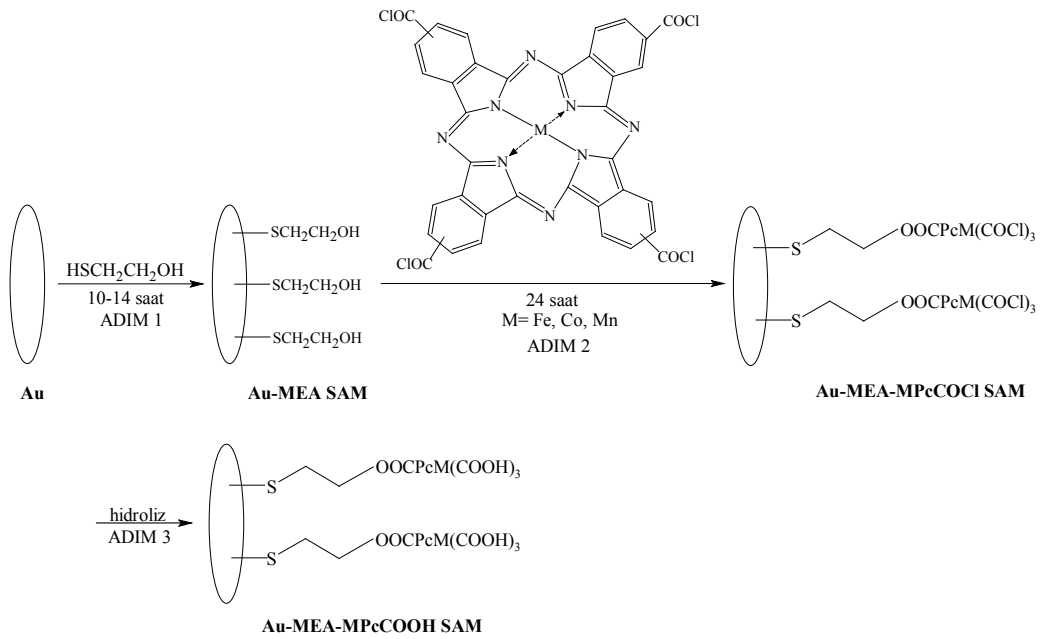
Şekil 2.34: İki adet karboksilik asit grubu içeren asimetrik çinko ftalosiyanın bileşiğinin (**6**) elde edilmesi.



Şekil 2.35: İki adet karboksilik asit grubu içeren asimetrik rutenyum ftalosiyanın bileşiğinin (**8**) sentezi.

Hazırlanan **6** ve **8** nolu ftalosiyanınlar TiO₂ yüzeyine bağlanarak, bunların fotoelektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Philippe Westbroek ve arkadaşları altın elektrot üzerinde tek tabaka halinde bulunan tetra-süstitüe karboksi demir, kobalt ve mangan ftalosiyanin bileşiklerinin yüzey kimyası ve elektrokatalitik davranışlarını incelemişlerdir [110]. Şekil 2.36'da görüldüğü gibi ilk olarak, altın elektroda 2-merkaptoetanol (MEA) bağlanarak tek tabakalı elektrot (self-assembled monolayer= SAM) elde edilmiştir. Daha sonra, önceden literature göre hazırlanmış olan tetra-substitüe karboksilik asit klorür metalli ftalosiyanin bileşiği [111] bu tabakaya bağlanmıştır. Son olarak ise, hidroliz reaksiyonu ile ftalosiyanindeki karboksilik asit klorür grupları serbest karboksilik asit gruplarına dönüştürülmüştür.



Şekil 2.36: Tetra-süstitüe karboksi demir, kobalt ve mangan ftalosiyanin bileşiklerinin altın elektrot üzerine tek tabaka halinde bağlanması.

Elde edilen Au-MEA-MPc(COOH)₃ SAM elektrotların son olarak yüzey kimyaları ve elektrokatalitik davranışları incelenmiştir.

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Koordinasyon kimyası anorganik kimyanın en önemli dallarından biridir. Özellikle metal-organik kimya alt disiplininin, yapılan çalışmaların sayısına bakıldığında, araştırmacılar için en fazla ilgi çeken bir disiplin olduğu açıktır. Bu tür koordinasyon bileşiklerinden olan ftalosiyanın kompleksleri fotodinamik terapi, sıvı kristal, kimyasal sensör, optik veri depolaması, elektrofotografi ve katalizör olarak birçok ileri teknoloji alanında uygulama olanağı bulduğu için, üzerinde en çok çalışma yapılan bileşiklerdir. Kuvvetli oksitleyiciler dışında ısı, ışık ve kimyasal maddelere karşı dayanıklı olmaları, periferel konumlara istenilen çeşitli grupların bağlanmasıyla yeni ve farklı özellikler kazanabilmeleri ve periyodik tablodaki metallerin çoğuyla kompleks oluşturabilmeleri araştırmacılar için en ilgi çekici özellikleridir.

Bilindiği gibi metalli ftalosiyanimler hem homojen hem de heterojen katalizör olarak kullanılabilir. Heterojen katalizör sistemleri için alumina, silika, zeolit, aktif karbon, elyaf, kağıt, film ve plastik gibi değişik destekler metalli ftalosiyanimler'in tutturulması için kullanılabilir. Elyaf, özellikle de birim hacim başına düşen yüksek yüzey alanları ile selüloz gibi doğal elyaf çok kalitelidir. Ayrıca, metalli ftalosiyanimlere tutunmak için yeterli miktarda reaktif gruba ve hidrofilik fonksiyonel gruba sahiptirler. Bu nedenle, bu çalışmada, metalli ftalosiyanimlerden yüksek yüzey alanına sahip katyonik pamuk kumaşa verimli ve düzgün bir şekilde tutturulabilecek malzemelerin üretilmesi amaçlanmıştır. Mavi ve yeşil renklerinden dolayı ftalosiyanimlerin tekstildeki kullanımı uzun bir geçmişe sahiptir. Metalli ftalosiyanim bileşikleri çeşitli tekstil malzemelerinin boyanmasında hem solvent bazlı (organik çözücülerde çözünebilir ftalosiyanimler) hem de su bazlı (suda çözünebilir ftalosiyanimler) olarak kullanılmaktadır. Çalışmamızda, hem daha önce hazırlanmış olan tetra-süstitüe karboksilik asit metalli ftalosiyanimlerin hem de yeni sentezleyeceğimiz tetra-süstitüe karboksilik asit ve merkaptokarboksilik asit metalli ftalosiyanimlerin katyonik pamuk kumaşı sulu ortamda boyayabilme yeteneklerinin ve haslık değerlerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

İlk olarak, 4-nitroftalonitril ile sırasıyla 4-hidroksibenzoik asit, 4-merkaptobenzoik asit ve 3-merkaptopropanoik asitin reaksiyonundan metalli ftalosiyanimlerin sentezinde kullanacağımız ftalonitril türevi başlangıç ligandları sentezlenecektir. Daha sonra, bu başlangıç maddeleri kullanılarak kobalt (Co), çinko (Zn) ve bakır

(Cu) ftalosiyeninler hazırlanacaktır. Bu metalli ftalosiyeninlerden, 4-hidroksibenzoik asit ile sentezlenecek olanlar daha önce literatürde yapılmış, 4-merkaptobenzoik asit ve 3-merkaptopropanoik asit ile elde edilecek olanlar ise yeni ftalosiyeninlerdir. Ayrıca, sentezlenen yeni bileşiklerin yapısı çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmaya çalışılacaktır.

Daha sonra, sentezlenen metalli ftalosiyeninlerden bazıları ile katyonik pamuk kumaşın boyanması incelenecektir. Böylece, hem yeni ftalosiyeninler sentezlenmiş olacak hem de bu ftalosiyeninlerin tekstil boyar madde özellikleri (haslık değerleri) incelenecektir.

4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

UV-Vis ölçümleri için Unicam UV2-100 spektrofotometre, IR ölçümleri için Perkin-Elmer ATR FT-IR spektrometre, ¹H-NMR ölçümleri için Bruker 200 MHz FT-NMR cihazları kullanılmıştır. Kumaş boyama ve fiksator uygulamaları AHİBA numune boya makinesinde yapılmıştır.

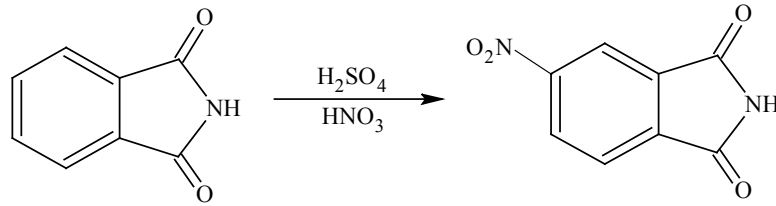
Reaksiyonların çoğu azot ortamında ve kuru çözücülerle gerçekleştirilmiştir. THF, DMF, DMSO, diklorometan, n-heksan, aseton, metil alkol, etil alkol, n-pentanol, sülfürik asit, dumanlı nitrik asit, hidroklorik asit, asetik asit, formik asit, %32'lik amonyak, sodyum hidroksit, sodyum bikarbonat, sodyum karbonat, potasyum karbonat, hidrojen peroksit, tiyonil klorür, piridin, metalik lityum, çinko asetat, kobalt klorür, bakır klorür, ftalimid, 4-hidroksibenzoik asit ve 3-merkaptopropanoik asit Merck'ten, 4-merkaptobenzoik asit Aldrich'ten tedarik edilmiştir.

Islatıcı-yağ sökücü olarak RUDOLF firmasının Rucogen FWS ürünü, kırık önleyici olarak MEGA-TEKNOLOJİ firmasının Slipper ürünü, katalaz enzim olarak DYSTAR firmasının Sera Zyme C-SX ürünü, katyonikleme kimyasalı olarak ASUTEX firmasının Mordiente DEL ürünü, katyonik fiksator olarak ASUTEX firmasının Asufix SF CONC ürünü kullanılmıştır.

5. DENEYSEL KISIM

5.1 4-Nitroftalimid Eldesi [26]

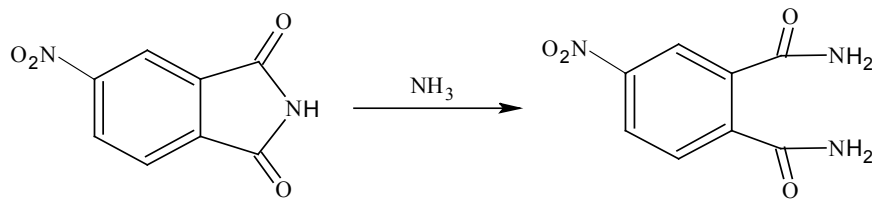
50 ml dumanlı nitrik asit ve 200 ml sülfürik asit karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (272 mmol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15⁰C'yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat süresince karışıma katılır ve karıştırılır. 30 dakika buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35⁰C'ye yükseltilir. Bu sırada sarı parçacıklar çözünür. Bu sıcaklıkta 1 saat karıştırmaya devam edilir, daha sonra karışım 0⁰C'ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkli 4-nitro ftalimid çöker. Çöken kısım süzülür, çökelti asitliği gidip nötr olana kadar saf su ile yıkanır ve yaklaşık 850-900 ml etil alkolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkolle yıkanır ve vakum etüvünde 80-90⁰C'de kurutulur. C₈H₄N₂O₄ Verim: 35 g (%67) E.N. 195⁰C.



Şekil 5.1: 4-nitroftalimid eldesi.

5.2 4-Nitroftalamid Eldesi [26]

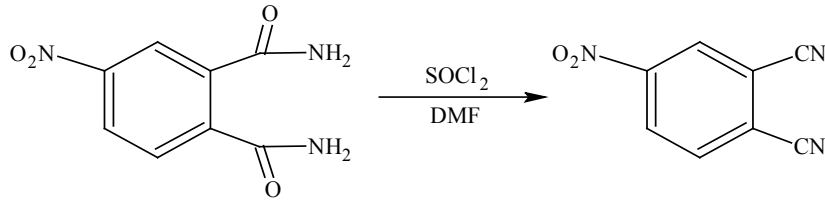
30 g 4-nitro ftalimid 168 ml %32'lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır, sonra süzülür, soğuk su ve THF ile yıkanır (4-nitro ftalimid'in sarı olan rengi reaksiyon süresince 4-nitro ftalamid oluştuğunda beyazlaşır). C₈H₇N₃O₄ Verim: 20 g (%61) E.N. 197⁰C.



Şekil 5.2: 4-nitroftalamid eldesi.

5.3 4-Nitroftalonitril Eldesi [26]

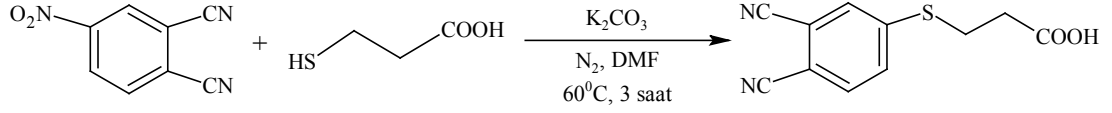
75 ml kuru dimetil formamid (DMF) üç boyunlu bir balonda azot gazı verilerek buz banyosunda 0°C'ye soğutulur ve 9,8 ml tiyonil klorür iç sıcaklık 5°C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir ve azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür borusu takılır. Bu sırada renk sararır. Daha sonra 13 g (62 mmol) 4-nitroftalamid porsiyonlar halinde 0-5°C arasında bu karışıma ilave edilir. Buz banyosundaki karıştırmaya 1 saat daha devam edilir. Karışım 2 saat de 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 110-120°C'deki vakum etüvünde kurutulur. C₈H₃N₃O₂ Verim: 8,9 g (%83) E.N. 141°C.



Şekil 5.3: 4-nitroftalonitril eldesi.

5.4 3-[(3,4-disiyanofenil)tiyo]propanoik asit Eldesi

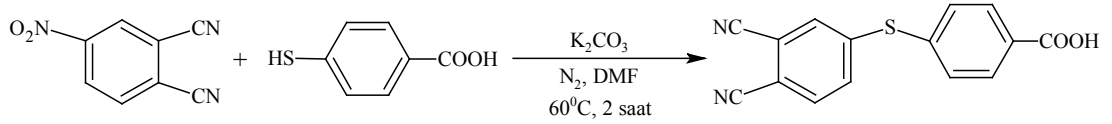
1,5 g (8,66 mmol) 4-nitroftalonitril ve 0,85 ml (9,53 mmol) 3-merkaptopropionik asit azot atmosferi altında 20 ml kuru DMF içine ilave edilip bir süre karıştırılır. Daha sonra karışıma 2,63 g (19,08 mmol) kuru K₂CO₃ ilave edilir. Krem-sarı renkli karışım 5 dakika oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra sıcaklık 60°C'ye çıkarılır. İlk 30 dakika süresince renk açık yeşile döner ve bu şekilde kalır. 3 saat bu sıcaklıkta karıştırmaya devam edilir. Daha sonra karışım oda sıcaklığına soğutulur ve daha önceden derişik HCl ile pH=1 olarak ayarlanmış buz-su banyosuna dökülür. Bu esnada yeşil renk kaybolur ve krem renkli katılar çöker. Bir miktar yükselen pH derişik HCl ile tekrar 1 yapılır. 1 saat kadar bekledikten sonra bu kısım süzülür, su ile pH nötr olana kadar yıkanır. Etüvde kurutulan krem renkli ürün yaklaşık 15 ml CH₂Cl₂ ile yıkanır ve sonra tekrar süzülüp kurutulur. C₁₁H₈N₂O₂S Verim: 1,06 g (%53) E.N. 134°C.



Şekil 5.4: 3-[(3,4-disiyanofenil)tiyo]propanoik asit eldesi.

5.5 4-[(3,4-disiyanofenil)sülfanil]benzoik asit Eldesi

0,5 g (2,89 mmol) 4-nitroftalonitril ve 0,55 g (3,18 mmol) 4-merkaptobenzoik asit azot atmosferi altında 10 ml kuru DMF içine ilave edilip bir süre karıştırılır. Daha sonra karışıma 0,88 g (6,36 mmol) kuru K_2CO_3 ilave edilir. Açık krem renkli karışım 5 dakika oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra sıcaklık $60^{\circ}C$ 'ye çıkarılır ve 2 saat bu sıcaklıkta karıştırmaya devam edilir. Daha sonra karışım oda sıcaklığına soğutulur ve daha önceden derişik HCl ile pH=1 olarak ayarlanmış buz-su banyosuna dökülür. Bir miktar yükselen pH derişik HCl ile tekrar 1 yapılır. Bu esnada açık krem renkli katılar çöker. 1 saat kadar bekledikten sonra bu kısım süzülür, su ile pH nötr olana kadar yıkanır. Etüvde kurutulan kirli krem renkli ürün metanol-su ile tekrar kristallendirilir ve sonra tekrar süzülüp kurutulur. $C_{15}H_8N_2O_2S$ Verim: 0,74 g (%91) E.N. $198^{\circ}C$.

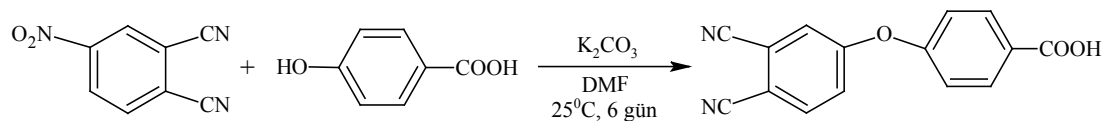


Şekil 5.5: 4-[(3,4-disiyanofenil)sülfanil]benzoik asit eldesi.

5.6 4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit Eldesi [112]

Bu bileşiğin sentezi literatüre göre yapılmıştır. 1,3 g (7,51 mmol) 4-nitroftalonitril ve 1,16 g (8,26 mmol) 4-hidroksibenzoik asit 20 ml kuru DMF içine ilave edilip bir süre karıştırılır. Daha sonra karışıma 2,28 g (16,52 mmol) kuru K_2CO_3 ilave edilir. Krem renkli karışım oda sıcaklığında karıştırmaya devam edilir. 2 gün sonunda rengi koyu yeşile dönen karışım oda sıcaklığında 6 gün karıştırılır. Koyu yeşil renkli karışım daha önceden derişik HCl ile pH=1 olarak ayarlanmış buz-su banyosuna dökülür. Bu esnada yeşil renk kaybolur ve krem renkli katılar çöker. Bir miktar yükselen pH derişik HCl ile tekrar 1 yapılır. 1 saat kadar bekledikten sonra bu kısım süzülür, su ile pH nötr olana kadar yıkanır.

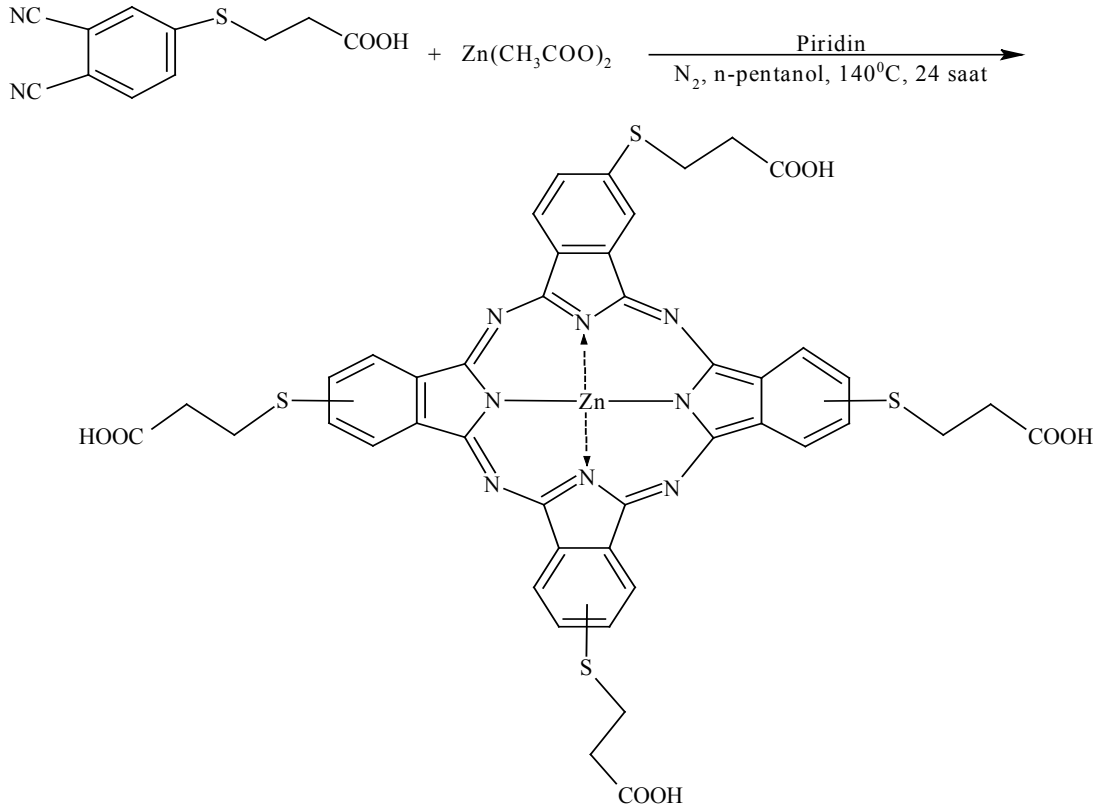
Etüvde kurutulan ürün diklorometan-heksan ile tekrar kristallendirilir. Oluşan pamuksu krem renkli ürün tekrar süzülüp kurutulur. $C_{15}H_8N_2O_3$ Verim: 1,70 g (%86) E.N. 201⁰C.



Şekil 5.6: 4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit eldesi.

5.7 2,9,16,23-Tetra-(karboksipropiltiyo)ftalosiyeninato Zn (II) Eldesi

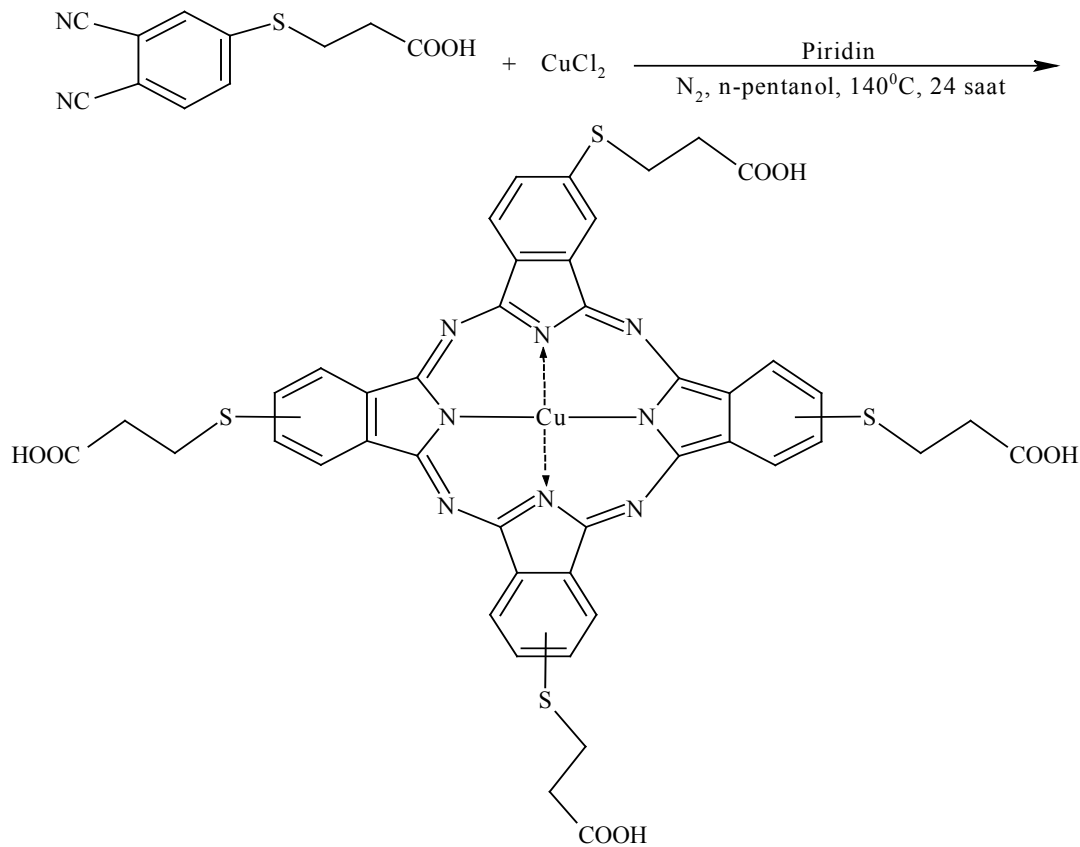
0,2 g (0,86 mmol) 3-[(3,4-disiyanofenil)tiyo]propanoik asit ve 0,079 g (0,43 mmol) susuz $Zn(CH_3COO)_2$ azot atmosferi altında 2,5 ml n-pentanol içerisine ilave edilir. Oda sıcaklığında 5 dakika karıştıktan sonra karışıma azot atmosferi altında yaklaşık 0,1 ml piridin eklenir ve karıştırmaya devam edilir. Krem renkli karışımın sıcaklığı n-pentanolün kaynama sıcaklığı olan 140⁰C'ye çıkarılır. Sıcaklık arttıkça karışımın çözündüğü ve renginin değişip önce koyu kahveye sonra koyu yeşile döndüğü gözlenir. Karışım geri soğutucu altında n-pentanolün kaynama sıcaklığında 24 saat karıştırılır. 24 saat sonunda koyu yeşil renkli çökeltilerin oluştuğu gözlenir. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma yaklaşık 10 ml etil alkol ilave edilip 30 dakika bekledikten sonra çöken yeşil kısımlar süzülür. Yeşil renkli katı kısım önce etanol sonra aseton ile yıkanır ve kurutulur. Elde edilen yeşil renkli ürün önce 0,1N HCl ile birkaç kez yıkanır. Sonra sırası ile su, etanol ve metanol ile yıkanır. Elde edilen koyu yeşil renkli ürün etüvde kurutulur. Koyu yeşil renkli ürün DMF ve DMSO'da çözünmektedir. $C_{44}H_{32}N_8O_8S_4Zn$ Verim: 0,07 g (%33) E.N. >250⁰C.



Şekil 5.7: 2,9,16,23-tetra-(karboksipropiltiyo)ftalosiyanimato Zn (II) eldesi.

5.8 2,9,16,23-Tetra-(karboksipropiltiyo)ftalosiyanimato Cu (II) Eldesi

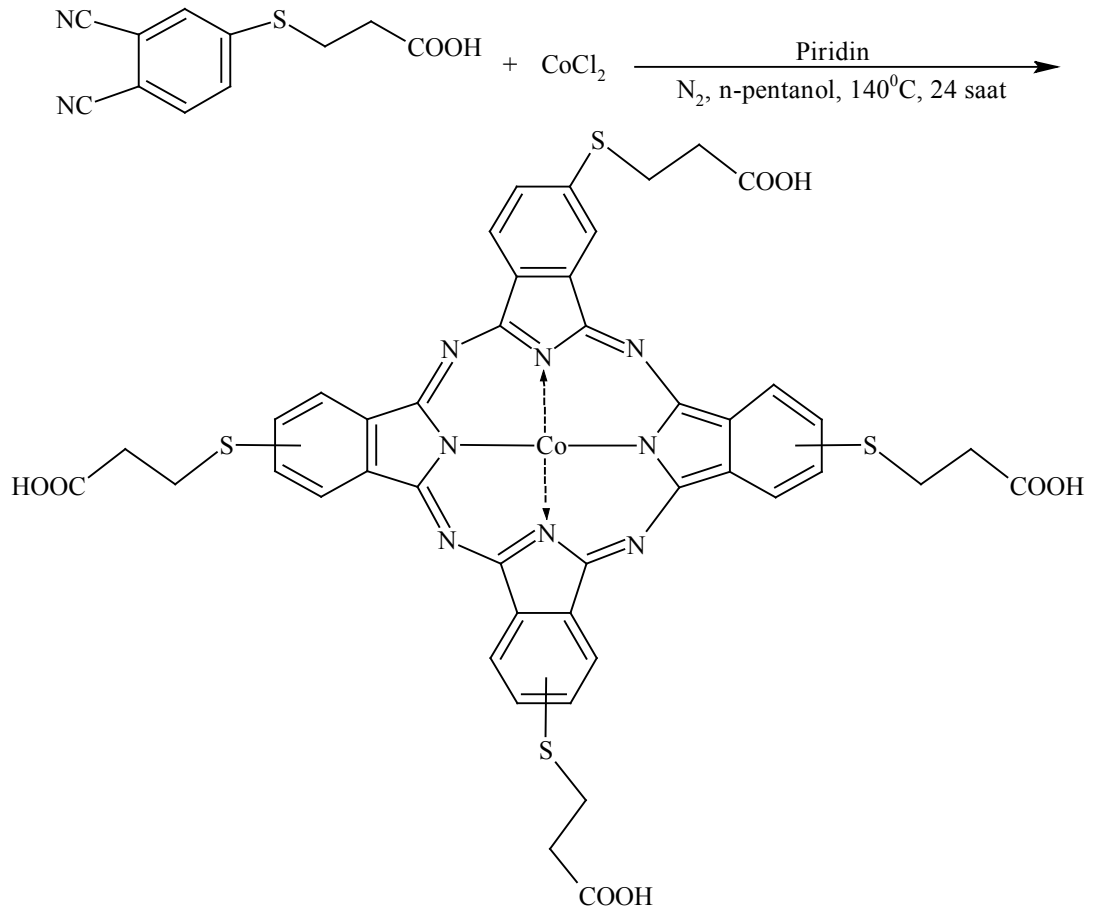
0,2 g (0,86 mmol) 3-[(3,4-disiyanofenil)tiyo]propanoik asit ve 0,058 g (0,43 mmol) susuz CuCl_2 azot atmosferi altında 2,5 ml n-pentanol içerisine ilave edilir. Oda sıcaklığında 5 dakika karıştıktan sonra karışıma azot atmosferi altında yaklaşık 0,1 ml piridin eklenir ve karıştırmaya devam edilir. Krem renkli karışımın sıcaklığı n-pentanolün kaynama sıcaklığı olan 140°C 'ye çıkarılır. Sıcaklık arttıkça karışımın çözündüğü ve renginin değişip önce açık yeşile, sonra koyu maviye ve son olarak koyu yeşile döndüğü gözlenir. Karışım geri soğutucu altında n-pentanolün kaynama sıcaklığında 24 saat karıştırılır. 24 saat sonunda koyu yeşil renkli çökeltilerin oluştuğu gözlenir. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma yaklaşık 10 ml etil alkol ilave edilip 30 dakika bekledikten sonra çöken yeşil kısımlar süzülür. Yeşil renkli katı kısım önce etanol sonra metanol ile yıkanır ve kurutulur. Elde edilen yeşil renkli ürün önce 0,1N HCl ile birkaç kez yıkanır. Sonra sırası ile su, sıcak etanol ve metanol ile yıkanır. Elde edilen koyu yeşil renkli ürün etüvde kurutulur. Koyu yeşil renkli ürün DMF ve DMSO'da çözünmektedir. $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4\text{Cu}$ Verim: 0,13 g (%62) E.N.> 250°C .



Şekil 5.8: 2,9,16,23-tetra-(karboksipropiltiyo)ftalosiyeninato Cu (II) eldesi.

5.9 2,9,16,23-Tetra-(karboksipropiltiyo)ftalosiyeninato Co (II) Eldesi

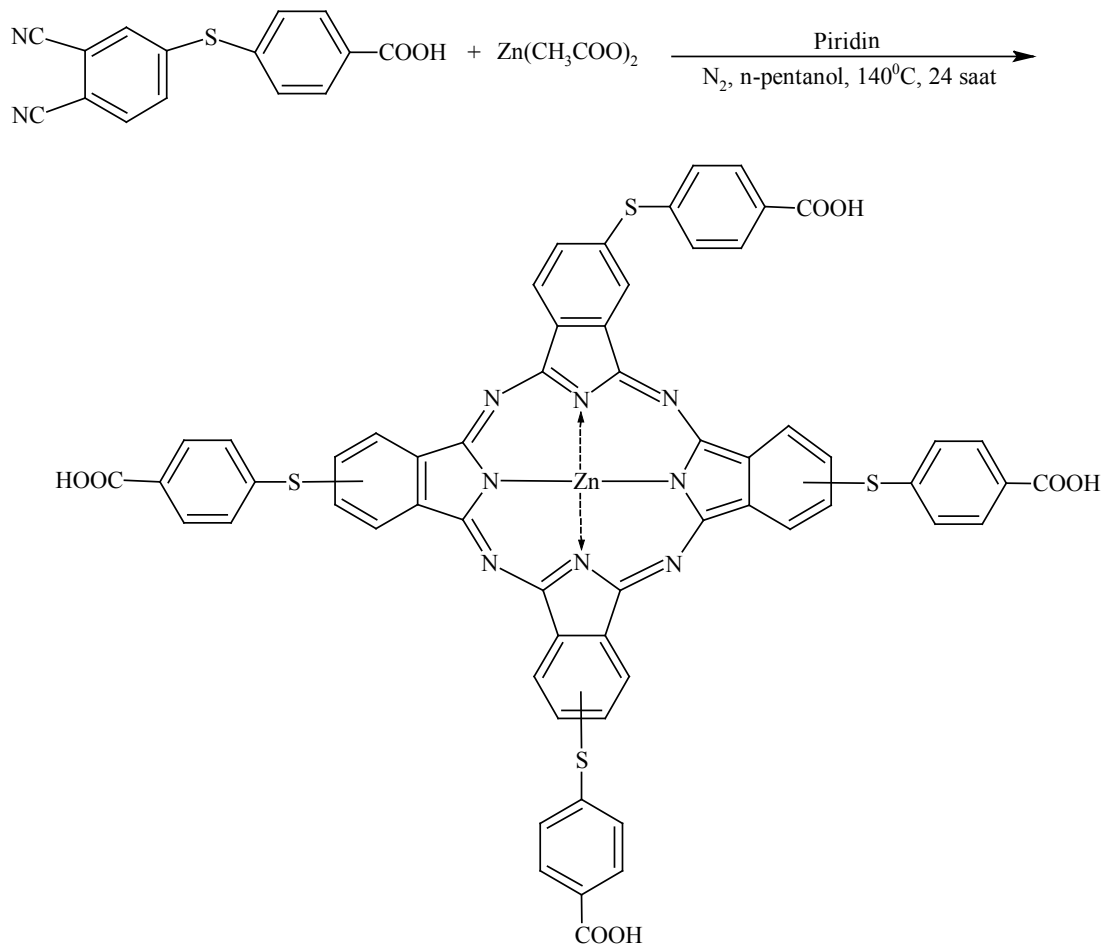
0,3 g (1,29 mmol) 3-[(3,4-disiyanofenil)tiyo]propanoik asit ve 0,084 g (0,645 mmol) CoCl_2 , 3 ml kuru n-pentanol ve 0,1 ml piridin varlığında, bir tüp içerisinde azot atmosferinde 140°C 'de 24 saat karıştırılır. Oluşan koyu yeşil renkli karışım ilk olarak oda sıcaklığına soğutulur ve üzerine 10 ml metanol eklenir. 10 dakika karıştırıldıktan sonra süzülür ve metanolle yıkanır. Daha sonra, elde edilen koyu yeşil-mavi renkteki katı kısım 0,1N HCl ile de bir kaç kez yıkanır. Son olarak, su ve sıcak metanol ile yıkanan ürün etüvde kurutulur. Koyu mavi-yeşil renkli ürün DMF ve DMSO'da çözünmektedir. $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4\text{Co}$ Verim: 0,22 g (%69) E.N. $>250^\circ\text{C}$.



Şekil 5.9: 2,9,16,23-tetra-(karboksipropiltiyo)ftalosiyanimato Co (II) eldesi.

5.10 2,9,16,23-Tetra-(4-karboksifenilsülfanil)ftalosiyanimato Zn (II) Eldesi

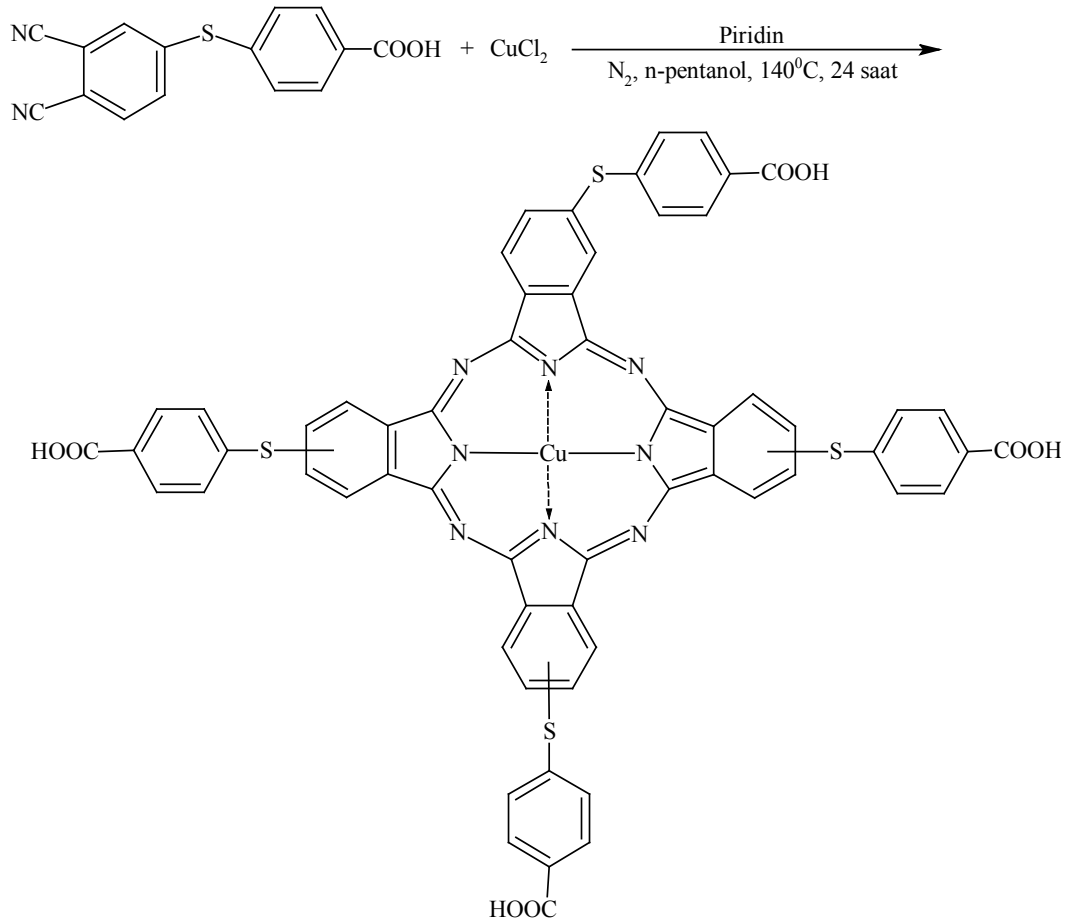
0,2 g (0,71 mmol) 4-[(3,4-disiyanofenil)sülfanil]benzoik asit ve 0,065 g (0,355 mmol) susuz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ azot atmosferi altında 2,5 ml n-pentanol içerisine ilave edilir. Oda sıcaklığında 5 dakika karıştıktan sonra karışıma azot atmosferi altında yaklaşık 0,1 ml piridin eklenir ve karıştırmaya devam edilir. Krem renkli karışımın sıcaklığı n-pentanolün kaynama sıcaklığı olan 140°C 'ye çıkarılır. Sıcaklık arttıkça karışımın çözündüğü ve renginin değişip koyu yeşile döndüğü gözlenir. Karışım geri soğutucu altında n-pentanolün kaynama sıcaklığında 24 saat karıştırılır. 24 saat sonunda koyu yeşil renkli çökeltilerin oluştuğu gözlenir. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma yaklaşık 10 ml etil alkol ilave edilip 30 dakika bekledikten sonra çöken yeşil kısımlar süzülür. Yeşil renkli katı kısım önce etanol sonra metanol ile yıkanır ve kurutulur. Elde edilen yeşil renkli ürün önce 0,1N HCl ile birkaç kez yıkanır. Sonra sırası ile su, etanol ve metanol ile yıkanır. Elde edilen koyu yeşil renkli ürün etüvde kurutulur. $\text{C}_{60}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4\text{Zn}$ Verim: 0,022 g (%10) E.N. $>250^\circ\text{C}$.



Şekil 5.10: 2,9,16,23-tetra-(4-karboksifenilsülfanil)ftalosiyanimato Zn (II) eldesi.

5.11 2,9,16,23-Tetra-[4-karboksifenilsülfanil]ftalosiyanimato Cu (II) Eldesi

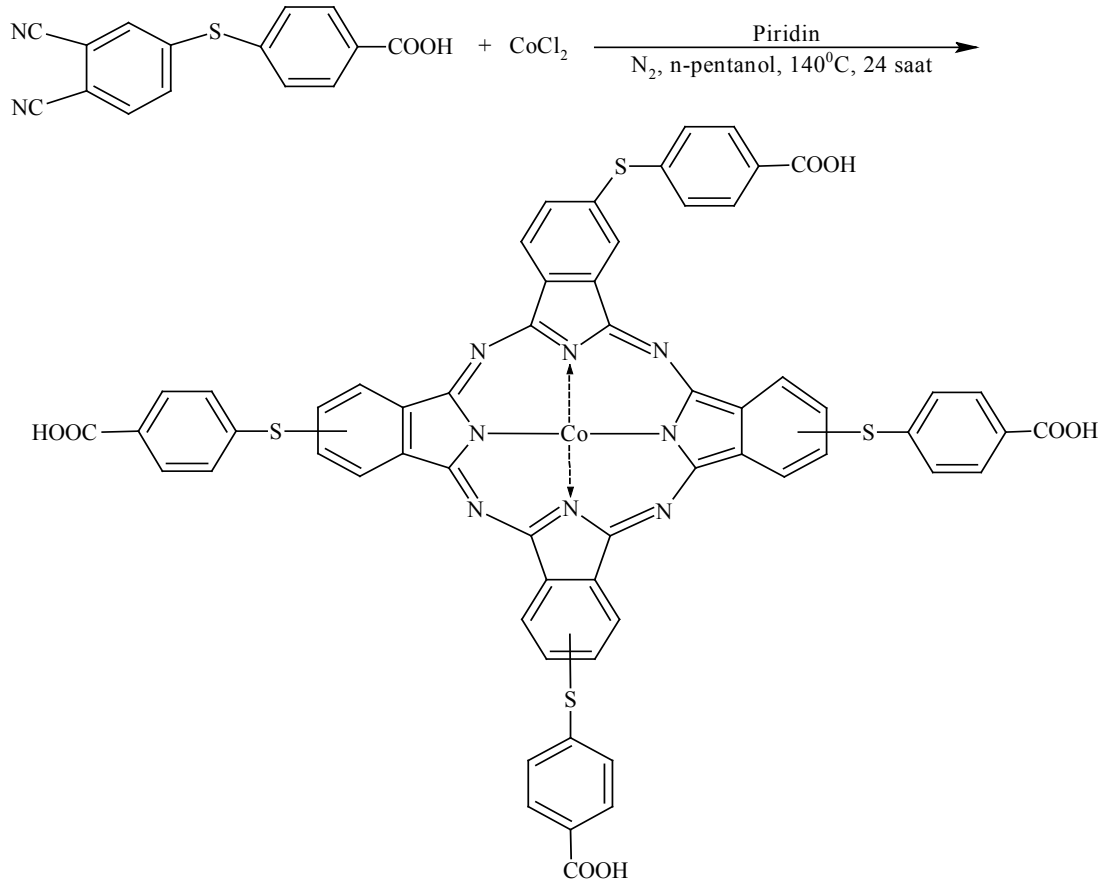
0,2 g (0,71 mmol) 4-[(3,4-disiyanofenil)sülfanil]benzoik asit ve 0,047 g (0,355 mmol) susuz CuCl_2 azot atmosferi altında 2,5 ml n-pentanol içerisine ilave edilir. Oda sıcaklığında 5 dakika karıştıktan sonra karışıma azot atmosferi altında yaklaşık 0,1 ml piridin eklenir ve karıştırmaya devam edilir. Krem renkli karışımın sıcaklığı n-pentanolün kaynama sıcaklığı olan 140°C ye çıkarılır. Sıcaklık arttıkça karışımın çözündüğü ve renginin değişip yavaş yavaş koyu yeşile döndüğü gözlenir. Karışım geri soğutucu altında n-pentanolün kaynama sıcaklığında 24 saat karıştırılır. 24 saat sonunda koyu yeşil renkli çökeltilerin oluştuğu gözlenir. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma yaklaşık 10 ml etil alkol ilave edilip 30 dakika bekledikten sonra çöken yeşil kısımlar süzülür. Yeşil renkli katı kısım önce etanol sonra metanol ile yıkanır ve kurutulur. Elde edilen yeşil renkli ürün önce 0,1N HCl ile birkaç kez yıkanır. Sonra sırası ile su, etanol ve metanol ile yıkanır. Elde edilen koyu yeşil renkli ürün etüvde kurutulur. $\text{C}_{60}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4\text{Cu}$ Verim: 0,16 g (%76). E.N. $>250^\circ\text{C}$.



Şekil 5.11: 2,9,16,23-tetra-(4-karboksifenilsülfanil)ftalosiyanimato Cu (II) eldesi.

5.12 2,9,16,23-Tetra-(4-karboksifenilsülfanil)ftalosiyanimato Co (II) Eldesi

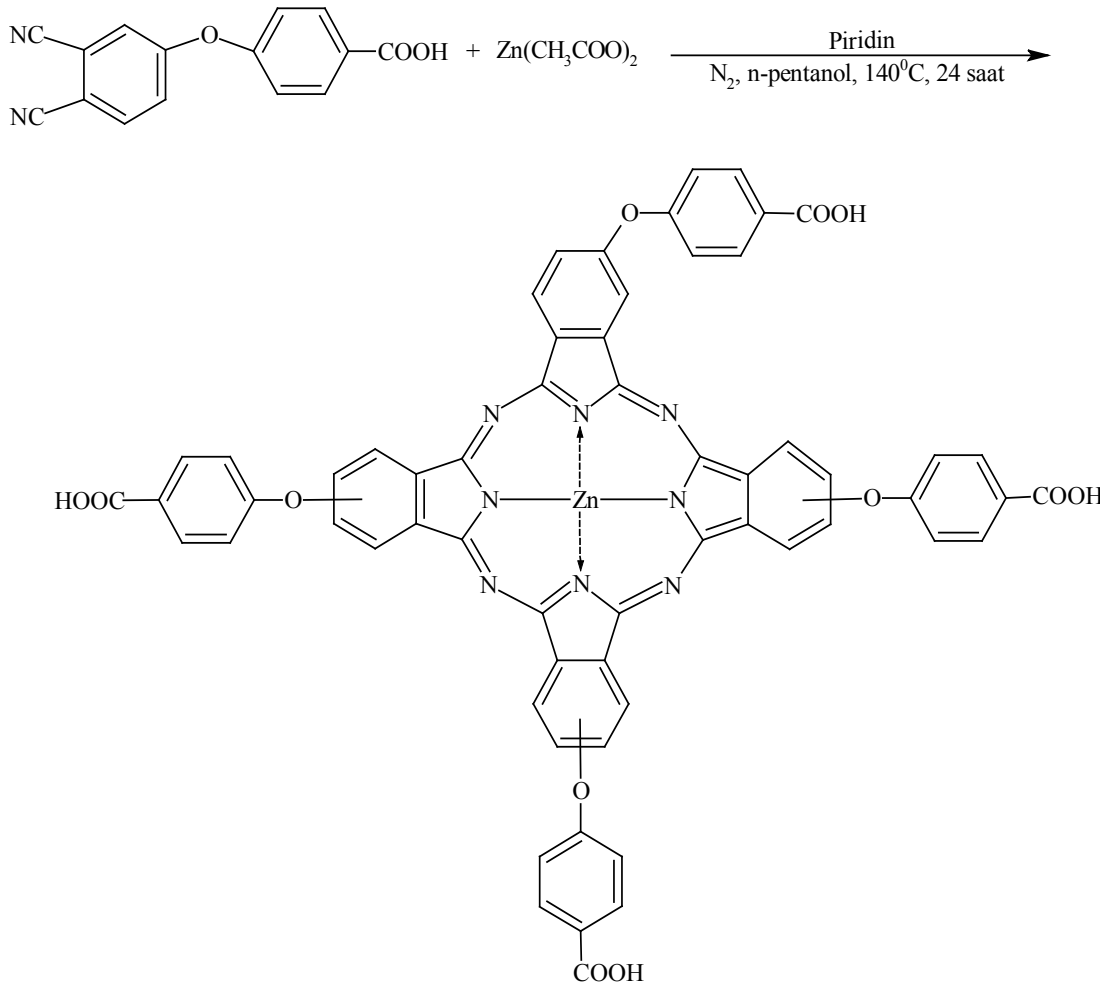
0,2 g (0,71 mmol) 4-[(3,4-disiyanofenil)sülfanil]benzoik asit ve 0,046 g (0,355 mmol) CoCl2, 2,5 ml kuru n-pentanol ve 0,1 ml piridin varlığında, bir tüp içerisinde azot atmosferinde 140°C 'de 24 saat karıştırılır. Oluşan koyu yeşil renkli karışım ilk olarak oda sıcaklığına soğutulur ve üzerine 10 ml etil alkol eklenir. 10 dakika karıştırıldıktan sonra süzülür ve etil alkol ve metil alkol ile yıkanır. Daha sonra, elde edilen koyu yeşil renkteki katı kısım 0,1N HCl ile de bir kaç kez yıkanır. Son olarak, su, etil alkol ve metil alkol ile yıkanan ürün etüvde kurutulur. Koyu yeşil renkli ürün DMF ve DMSO'da çözünmektedir. C60H32N8O8S4Co Verim: 0,11 g (%52) E.N. $>250^\circ\text{C}$.



Şekil 5.12: 2,9,16,23-tetra-(4-karboksifenilsülfanil)ftalosiyanimato Co (II) eldesi.

5.13 2,9,16,23-Tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyanimato Zn (II) Eldesi [113]

0,3 g (1,14 mmol) 4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit ve 0,1 g (0,57 mmol) susuz Zn(CH₃COO)₂ azot atmosferi altında 3 ml n-pentanol içerisine ilave edilir. Oda sıcaklığında 5 dakika karıştıktan sonra karışıma azot atmosferi altında yaklaşık 0,1 ml piridin eklenir ve karıştırmaya devam edilir. Krem renkli karışımın sıcaklığı n-pentanolün kaynama sıcaklığı olan 140⁰C'ye çıkarılır. Sıcaklık arttıkça karışımın çözündüğü ve renginin hemen değişmediği gözenir. 140⁰C'de 2 saat karıştıktan sonra rengin yeşile döndüğü görülür. Karışım geri soğutucu altında n-pentanolün kaynama sıcaklığında 24 saat karıştırılır. 24 saat sonunda koyu yeşil renkli çökeltilerin oluştuğu gözlenir. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma yaklaşık 10 ml etil alkol ilave edilip 30 dakika bekledikten sonra çöken yeşil kısımlar süzülür. Yeşil renkli katı kısım önce etanol sonra metanol ile yıkanır ve kurutulur. Elde edilen yeşil renkli ürün önce 0,1N HCl ile birkaç kez yıkanır. Sonra sırası ile su, etanol ve metanol ile yıkanır. Elde edilen koyu yeşil renkli ürün etüvde kurutulur. C₆₀H₃₂N₈O₁₂Zn Verim: 0,10 g (%31). E.N. >250⁰C.

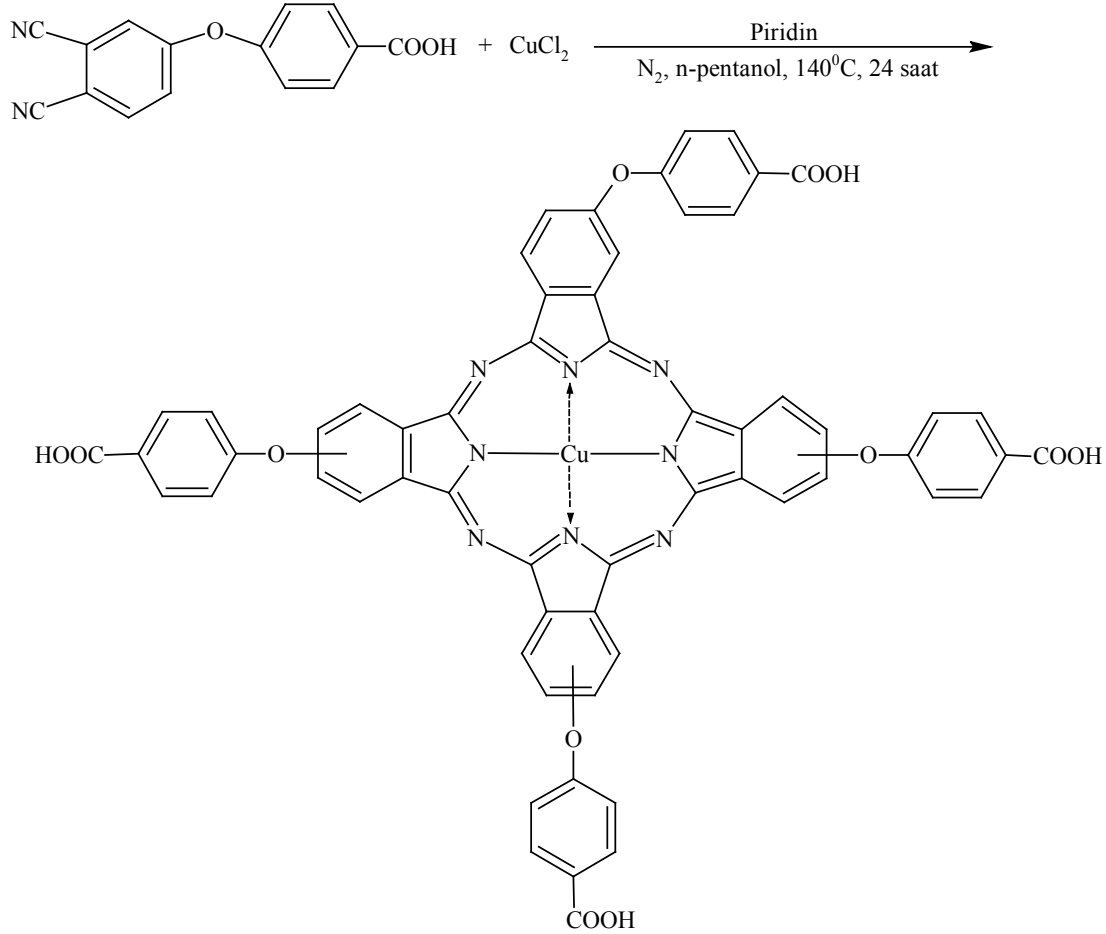


Şekil 5.13: 2,9,16,23-tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyanimato Zn (II) eldesi.

5.14 2,9,16,23-Tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyanimato Cu (II) Eldesi [114]

0,3 g (1,14 mmol) 4-(3,4-disianofenoksi)benzoik asit ve 0,077 g (0,57 mmol) susuz CuCl_2 azot atmosferi altında 3 ml n-pentanol içerisine ilave edilir. Oda sıcaklığında 5 dakika karıştıktan sonra karışıma azot atmosferi altında yaklaşık 0,1 ml piridin eklenir ve karıştırmaya devam edilir. Krem renkli karışımın sıcaklığı n-pentanolün kaynama sıcaklığı olan 140°C 'ye çıkarılır. Sıcaklık arttıkça karışımın çözündüğü ve renginin değişip yavaş yavaş koyu yeşile döndüğü gözlenir. Karışım geri soğutucu altında n-pentanolün kaynama sıcaklığında 24 saat karıştırılır. 24 saat sonunda koyu yeşil renkli çökeltilerin oluştuğu gözlenir. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma yaklaşık 10 ml etil alkol ilave edilip 30 dakika bekledikten sonra çöken yeşil kısımlar süzülür. Yeşil renkli katı kısım önce etanol sonra metanol ile yıkanır ve kurutulur.

Elde edilen yeşil renkli ürün önce 0,1N HCl ile birkaç kez yıkanır. Sonra sırası ile su, etanol ve metanol ile yıkanır. Elde edilen yeşil renkli ürün önce 0.1N HCl ile birkaç kez yıkanır. Sonra sırası ile su, etil alkol ve metil alkol ile yıkanır. Elde edilen koyu yeşil renkli ürün etüvde kurutulur. $C_{60}H_{32}N_8O_{12}Cu$ Verim: 0,20 g (%62). E.N. $>250^{\circ}C$

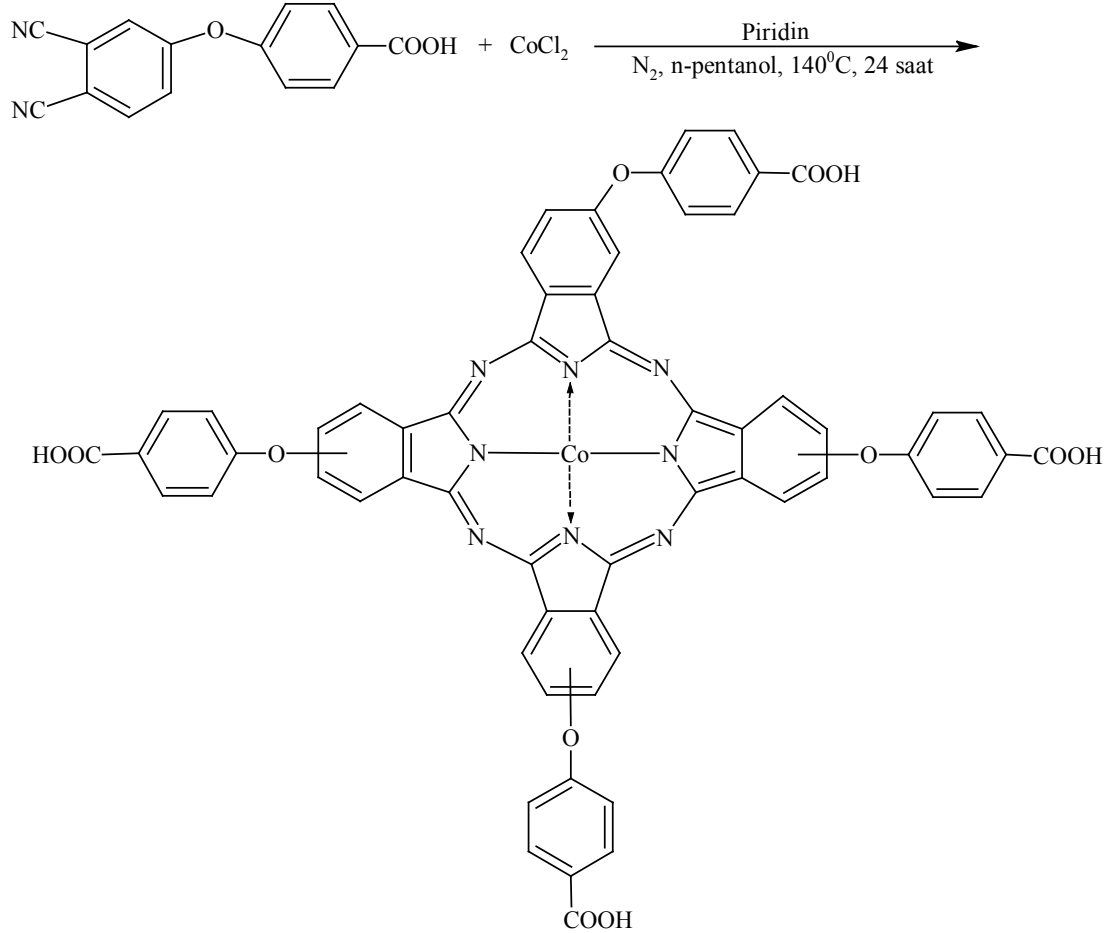


Şekil 5.14: 2,9,16,23-tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyaninato Cu (II) eldesi.

5.15 2,9,16,23-Tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyaninato Co (II) Eldesi [113]

0,3 g (1,14 mmol) 4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit ve 0,074 g (0,57 mmol) $CoCl_2$, 3 ml kuru n-pentanol ve 0,1 ml piridin varlığında, bir tüp içerisinde azot atmosferinde $140^{\circ}C$ 'de 24 saat karıştırılır. Oluşan koyu yeşil renkli karışım ilk olarak oda sıcaklığına soğutulur ve üzerine 10 ml metil alkol eklenir. 10 dakika karıştırıldıktan sonra süzülür ve etil alkol ve metil alkol ile yıkanır.

Daha sonra, elde edilen koyu mavi-yeşil renkteki katı kısım 0,1N HCl ile de bir kaç kez yıkanır. Son olarak, su, sıcak metil alkol ve soğuk metil alkol ile yıkanan ürün etüvde kurutulur. Koyu mavi-yeşil renkli ürün DMF ve DMSO'da çözünmektedir. $C_{60}H_{32}N_8O_8S_4Cu$ Verim: 0,10 g (%31) E.N. $>250^{\circ}C$.

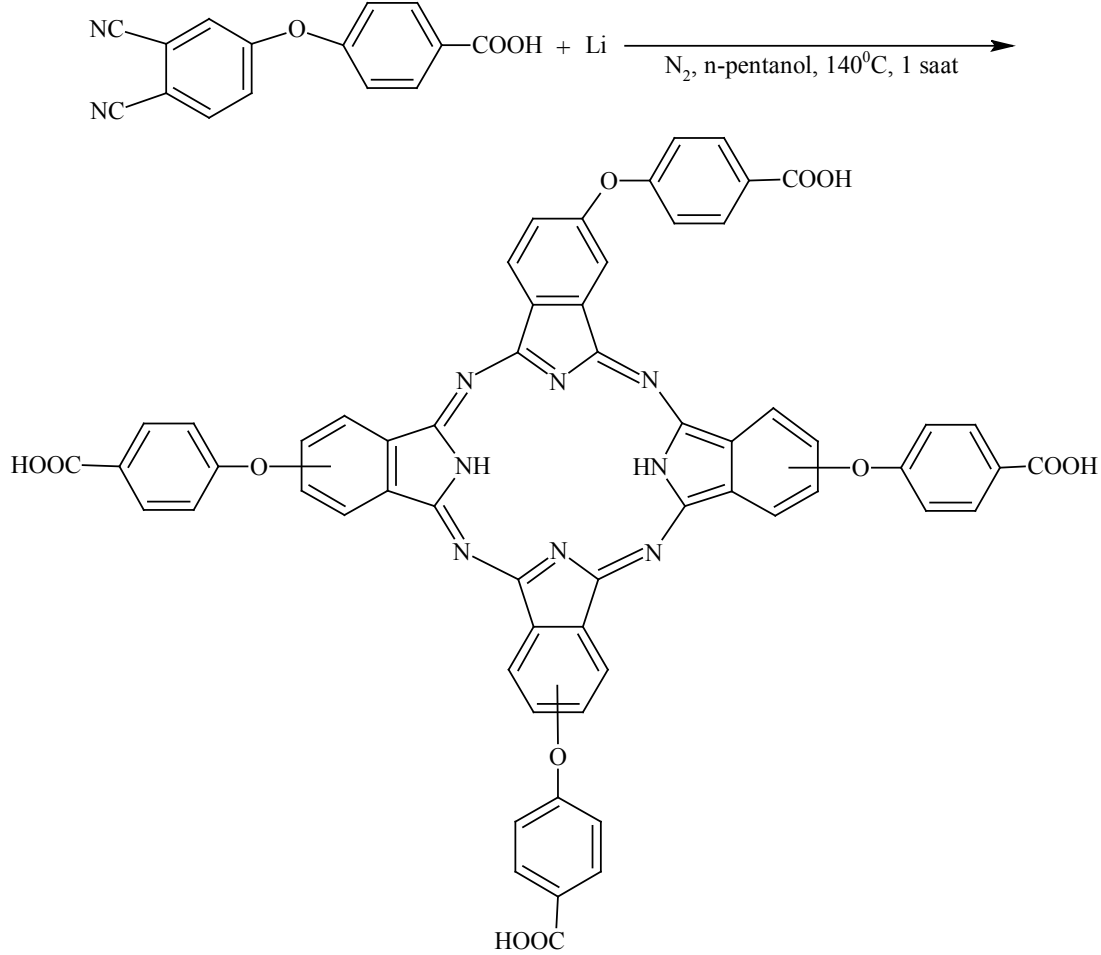


Şekil 5.15: 2,9,16,23-tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyanimato Co (II) eldesi.

5.16 2,9,16,23-Tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyanın Eldesi [115]

0,12 g (0,45 mmol) 4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit ve 3 ml n-pentanol azot atmosferi altında reaksiyon tüpüne ilave edilir. Karışımın sıcaklığı $140^{\circ}C$ 'ye çıkarılır. Soğukta çözünme yokken sıcaklık arttıkça çözünmenin olduğu ve rengin açık sarı olduğu gözlenir. $140^{\circ}C$ 'de 15-20 dakika karıştırıldıktan sonra karışıma azot atmosferi altında 0,022 g (3,15 mmol) metalik Li ilave edilir. Renk hemen koyu yeşil olur. $140^{\circ}C$ 'de 1 saat sonra karışım oda sıcaklığına soğutulur. Karışıma 2 ml derişik HCl ilave edilir. 15 dakika bekledikten sonra süzülür. Koyu yeşil renkli kısım su ile nötr olana kadar yıkanır.

Sonra sırası ile etanol ve aseton ile yıkanır ve kurutulur. Elde edilen yeşil renkli ürün pH'ı yaklaşık 12 olan NaOH çözeltisine boşaltılır ve çözülür. Derişik HCl ile pH=1 yapılır ve yeşil renkli ürün tekrar çöktürülür. Çöken ürün süzülür, su ile pH nötr olana kadar yıkanır. Son olarak etanol ve aseton ile yıkama yapıp etüvde kurutulur. $C_{60}H_{34}N_8O_{12}$ Verim: 0,10 g (%83). E.N. $>250^{\circ}C$.

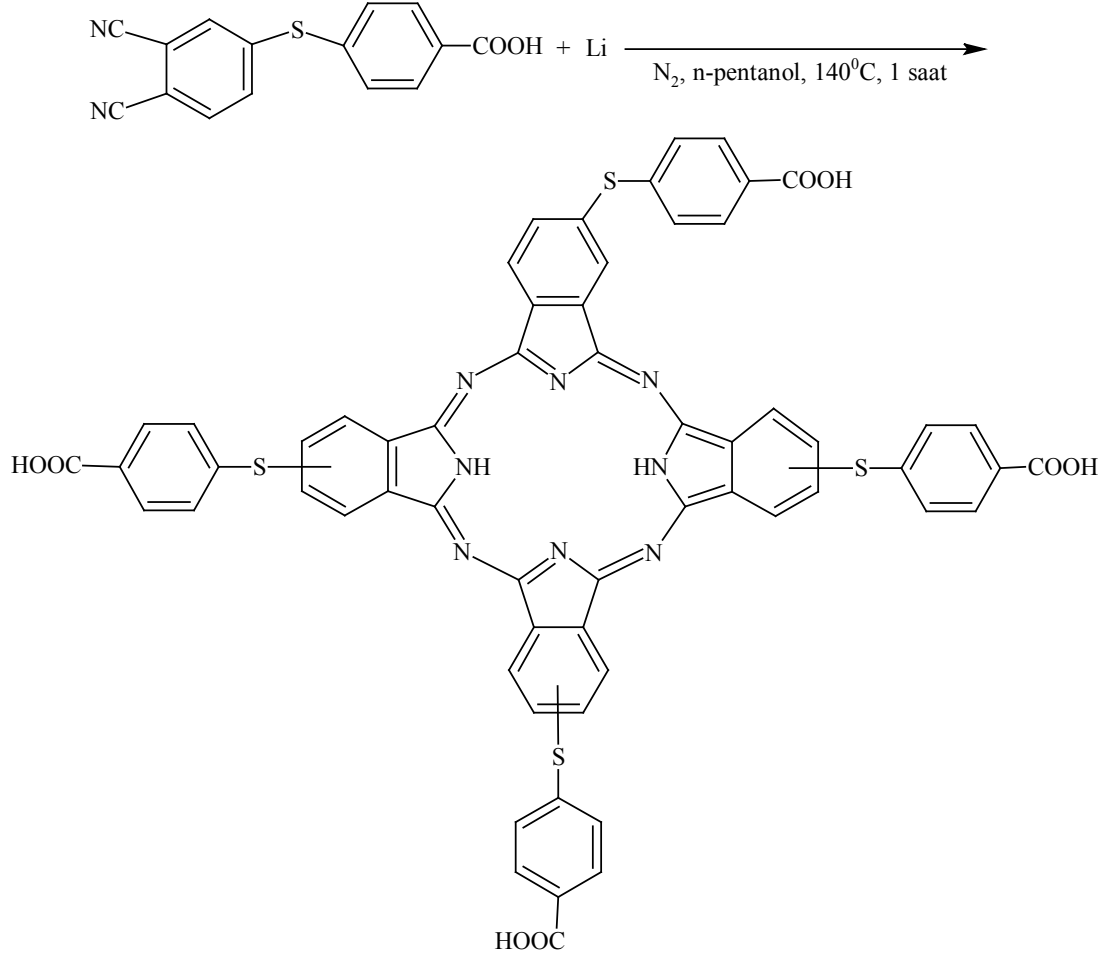


Şekil 5.16: 2,9,16,23-tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyenin eldesi.

5.17 2,9,16,23-Tetra-(4-karboksifenilsülfanil)ftalosiyenin Eldesi

0,13 g (0,46 mmol) 4-[(3,4-disiyanofenil)sülfanil]benzoik asit ve 3 ml n-pentanol azot atmosferi altında reaksiyon tüpüne ilave edilir. Karışımın sıcaklığı $140^{\circ}C$ 'ye çıkarılır. Soğukta çözünme yokken sıcaklık arttıkça çözünmenin olduğu ve rengin açık sarı olduğu gözlenir. $140^{\circ}C$ 'de 15-20 dakika çalışıldıktan sonra karışıma azot atmosferi altında 0,022 g (3,22 mmol) metalik Li ilave edilir. Renk hemen koyu yeşil olur. $140^{\circ}C$ 'de 1 saat çalışıldıktan sonra karışım oda sıcaklığına soğutulur.

Karışıma 2 ml derişik HCl ilave edilir. 15 dakika bekledikten sonra süzölür. Koyu yeşil renkli kısım su ile nötr olana kadar yıkanır. Sonra sırası ile etanol ve aseton ile yıkanır ve kurutulur. Elde edilen yeşil renkli ürün pH'ı yaklaşık 12 olan NaOH çözeltisine boşaltılır ve çözölür. Derişik HCl ile pH=1 yapılır ve yeşil renkli ürün tekrar çöktürölür. Çöken ürün süzölür, su ile pH nötr olana kadar yıkanır. Son olarak etanol ve aseton ile yıkama yapıp etüvde kurutulur. $C_{60}H_{34}N_8O_8S_4$ Verim: 0,069 g (%43). E.N. >250°C.



Şekil 5.17: 2,9,16,23-tetra-(4-karboksifenilsülfanil)ftalosiyanın eldesi.

5.18 Hazırlanan MPc'ler ile %100 Pamuklu Kumaşın Boyanması

5.18.1 Katyonik pamuklu kumaşın (KPK) hazırlanması

Boyama işleminde kullanılacak %100 30/1 pamuk süprem kumaşın, katyonik bir ön işlemlerle boyamaya hazır duruma getirilmesi gerekmektedir. Kumaşa ilk olarak soda kasar (veya ağartma) işlemleri yapılır. Ön işlemler flotesi 1/10'dur. Kullanılan kimyasallar ve miktarları şu şekildedir:

Rucogen FWS (Islatıcı-Yağ Sökücü) : 0,5 g/l

Slipper (Kırık Önleyici) : 1,0 g/l

Soda (Na_2CO_3) : 3,0 g/l

H_2O_2 (%50'lik) : % 1,0

Kimyasallar ön işlem banyosuna verilip 95°C 'de 30 dakika çalışıldıktan sonra, bu banyo boşaltılır ve kumaş durulanır. Daha sonra, yine 1/10 flote oranı ile peroksit giderme işlemi yapılır. Bu adımda kullanılan kimyasalar şunlardır:

Formik asit (%85'lik) : 1,0 g/l

Sera Zyme C-SX (Katalaz Enzim) : % 0,4

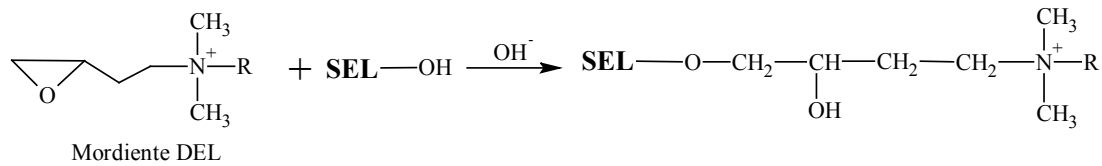
Kimyasallar banyoya verilip 50°C 'de 15 dakika çalışılır (pH= 5-5,5 olmasına dikkat edilmelidir). Daha sonra, banyo boşaltılıp kumaşı katyonik yapma işlemine geçilir.

Kasar işlemi yapılan kumaşa asidik katyonikleme işlemi yapılır. Bu işlemde kullanılan kimyasallar şunlardır:

Asetik asit (%80'lik) : 0.5 g/l

Mordiente DEL (katyonik malzeme) : % 5

İlk olarak asetik asit ile pH=5 yapılır. Daha sonra banyoya Mordiente DEL verilir ve 60°C 'de 20 dakika çalışılır. İşlem bittikten sonra kumaş çıkarılıp musluk altında durulanır ve etüvde 60°C 'de 10 dakika kurutulur. Pamuk kumaşın yani selülozun (SEL) katyonik yapılması Şekil 5.18'de gösterilmiştir.

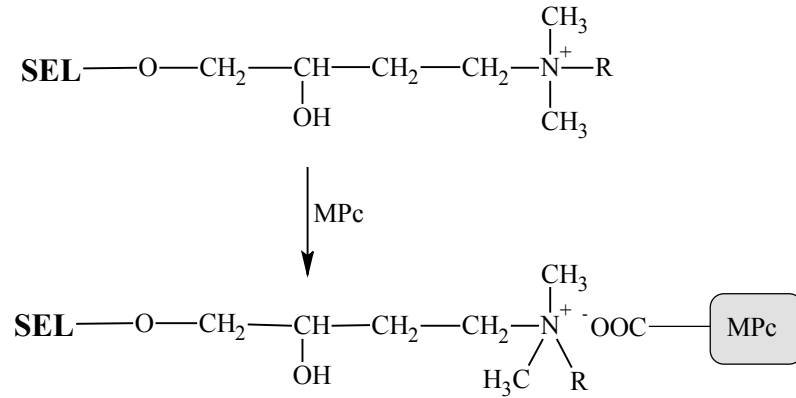


Şekil 5.18: Katyonik pamuk kumaşın (KPK) hazırlanması.

5.18.2 Ftalosiyeninlerle katyonik pamuk kumaşın boyanması

Boyamalarda 1/10 flote oranı ile çalışıldı, 5 g KPK kullanıldı, ftalosiyeninler %1'den verildi ve alkali olarak %3'lük NH_3 ile 1N NaOH çözeltisi kullanıldı. İlk olarak 0,05 g ftalosiyenin bileşiği (4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), 2,5 ml amonyak çözeltisi ve 47,5 ml su boyama tüpüne ilave edildi. 80°C 'de 45 dakika çalışıldıktan sonra 5 g KPK boyama tüpüne konuldu ve 80°C 'de 90 dakika çalışıldı. İşlem bitiminde boyanmış kumaş tüpten çıkarıldı ve musluk suyu altında durulandı. Son olarak asetik asit ile $\text{pH}=3,5 - 4$ olarak ayarlanmış su içinde oda sıcaklığında 10 dakika bekletilen kumaş etüvde 60°C 'de 10 dakika kurutuldu. Şekil 5.19'da KPK'a metalli ftalosiyenin bağlanması gösterilmiştir.

Alkali olarak amonyak yerine 1N NaOH kullanılarak aynı boyama işlemi sadece 6 nolu ftalosiyeninle de yapıldı ve aralarındaki fark gözlemlendi. Boyamalarda kullanılan ftalosiyeninler, alkaliler ve boya bitiş pH değerleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.19: Katyonik pamuk kumaşın MPc ile boyanması.

Çizelge 5.1: Katyonik pamuk boyamada kullanılan ftalosiyanınlar, alkaliler ve boya bitiş pH değerleri.

Ftalosiyanın	Alkali	Boya bitiş pH (30 ⁰ C'de)	KPK-Ftalosiyanın
4	NH ₃	9,8	KPK-4
6	NH ₃	9,8	KPK-6 _{NH3}
6	NaOH	12,1	KPK-6 _{NaOH}
7	NH ₃	9,7	KPK-7
8	NH ₃	9,75	KPK-8
9	NH ₃	9,8	KPK-9
10	NH ₃	9,8	KPK-10
11	NH ₃	9,7	KPK-11
12	NH ₃	9,8	KPK-12

5.18.3 Ftalosiyanınlarla boyanmış KPK'a katyonik fiksator verilmesi

Boyanmış kumaşa katyonik fiksator vererek ve vermeyerek, katyonik fiksatorün yıkama ve su haslıklarına herhangi bir etkisinin olup olmadığı incelendi. Bu çalışma için kükürt ve oksijen atomu içeren süstituentlerin boyama üzerine etkisinin görülmesi amacıyla **8** ve **11** nolu ftalosiyanınlar seçildi. Her iki ftalosiyanın ile 5'er gramlık iki adet katyonik pamuk kumaş, alkali olarak NH₃ kullanılarak daha önce anlatıldığı gibi boyandı, durulandı ve pH=3,5 – 4 olarak ayarlanmış asetik asitli su banyosunda yıkandı. Bu aşamadan sonra kumaşlardan birisi kurutuldu, diğerine ise katyonik fiksator uygulaması yapıldı. Bu işlem 1/10 flote oranı ile yapıldı, banyoya Asufix SF CONC (katyonik fiksator) %2'den verildi, 40⁰C'de 15 dakika çalışıldı ve kumaş musluk altında durulanıp kurutuldu. Katyonik fiksator verilmemiş boyalı kumaşlar (**KPK-8** ve **KPK-11**) ile katyonik fiksator verilmiş boyalı kumaşların (**KPK-8a** ve **KPK-11a**) yıkama ve su haslıkları ISO standartlarına göre yapılmış ve değerlendirilmiştir. Yıkama haslığı BS EN ISO 105-C06 A2S metoduna göre, su haslığı ise BS EN ISO 105-E01 metoduna göre yapılmıştır. Gri skalada renk akmasının değerlendirilmesi BS EN ISO 105-A03'e göre yapılmıştır.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1 Ftalosiyanin Başlangıç Maddelerinin ve Ftalosiyaninlerin Eldesi

Bu çalışmada, ftalosiyanin başlangıç maddelerini hazırlamak için çok bilinen bir bileşik olan 4-nitroftalonitril kullanıldı. 4-nitroftalonitril ve bununla reaksiyona girecek olan hidroksi / tiyo bileşiğinin, K_2CO_3 (veya Na_2CO_3) varlığına DMF (veya DMSO) içinde karıştırılması sonucu ftalonitril türevi başlangıç maddeleri elde edilmiştir. Genelde bu tepkimeler oda sıcaklığında gerçekleşmektedir. Literatürde anlatıldığı gibi **3** bileşiği 4-nitroftalonitril ve 4-hidroksibenzoik asitten, oda sıcaklığında ve azot ortamı olmaksızın iyi bir verimle elde edilebilmiştir. Fakat, **1** ve **2** bileşiklerini elde etmek için N_2 ortamında (tiyo bileşiklerindeki kükürt atomunun havadaki oksijenle yükseltgenip disülfüre dönüşümünü engellemek için) ve oda sıcaklığında yapılan çalışmalar olumsuz sonuçlanmıştır. Reaksiyonların gerçekleşmesi için tepkime sıcaklığının $60^{\circ}C$ 'ye çıkarılması olumlu neticelenmiş ve **1** ve **2** bileşikleri elde edilmiştir. 4-Nitroftalonitril ve 3-merkaptopropanoik asitten **1** bileşiği, N_2 ortamında $60^{\circ}C$ 'de 1 saat karıştırılınca %40 verimle, 3 saat karıştırılınca ise %53 verimle elde edilmiştir. **2** bileşiği ise 4-nitroftalonitril ve 4-merkaptobenzoik asitten, N_2 ortamında $60^{\circ}C$ 'de 2 saat karıştırma sonucu yaklaşık %90 gibi bir verimle elde edilmiştir.

Ftalonitril türevlerinin piridin veya DBU gibi bir baz ve iki değerlikli bir metal tuzu varlığında, N_2 ortamında, n-pentanol, n-hekzanol veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücünde siklotetramerizasyonu sonucu ftalosiyaninlerin elde edilmesi bilinen yöntemlerden biridir. Çalışmamızda, baz olarak piridin, metal tuzu olarak $Zn(CH_3COO)_2$, $CuCl_2$ ve $CoCl_2$, çözücü olarak n-pentanol kullanılarak ftalonitril başlangıç maddeleri **1**, **2** ve **3**'ün siklotetramerizasyonu sonucu ftalosiyaninler elde edilmiştir. N_2 ortamında ve n-pentanolün kaynama sıcaklığı olan $140^{\circ}C$ 'de 24 saat yapılan reaksiyon sonucu yeni bileşikler olan **4**, **5**, **6**, **7**, **8** ve **9** ile literatüre göre elde edilen **10**, **11** ve **12** metalli ftalosiyaninler sentezlenmiştir.

Ayrıca, **2** ve **3** bileşiklerinden, metalik Li varlığında, yine N₂ ortamında ve n-pentanolün kaynama sıcaklığı olan 140°C’de 1 saat yapılan tepkime sonucu sırasıyla **13** ve **14** metalsiz ftalosiyeninleri elde edilmiştir.

6.2 Morötesi-Görünür Bölge (UV-VIS) Spektrumları

Ftalosiyeninler sahip oldukları konjuge π sisteminden dolayı UV-Vis bölgede $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine denk gelen 300-400 nm’de Soret veya B bandı ve 600-700 nm’de Q bandı verirler. Özellikle, görünür bölge kısmındaki Q bandının konumu hem sübstitüentler hem de merkezi metal katyonu tarafından etkilenmektedir. Elde edilen bileşiklerin UV-Vis spektrumlarında bu iki bandın varlığına bakıldığında ftalosiyeninlerin olduğu görülmektedir (Şekil A.1, Şekil A.4, Şekil A.6, Şekil A.8, Şekil A.10, Şekil A.13, Şekil A.16, Şekil A.18, Şekil A.20, Şekil A.23, Şekil A.25, Şekil A.27, Şekil A.29, Şekil A.32).

Metalli ve metalsiz ftalosiyeninleri ayırt etmek için $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bantlarından yararlanılır. Bu aralıkta metalsiz ftalosiyeninler iki eşit bant verirken, metalli ftalosiyeninler daha şiddetli tek bir bant verirler. Bu farklılığın sebebi metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin simetrilerinden kaynaklanmaktadır. Metalli ftalosiyeninler D_{4h} simetrisinde iken metalsiz ftalosiyeninler D_{2h} simetrisindedir. D_{4h} simetrisinden D_{2h} simetrisine geçiş LUMO’da dejenerasyona yol açar. Bu da metalsiz ftalosiyeninlerdeki Q bandında yarıma meydana getirir. Metalli ftalosiyeninlerin 600-700 nm’deki Q bandı HOMO→LUMO geçişine karşılık gelmektedir. Elde ettiğimiz **13** ve **14** nolu metalsiz ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumlarına bakıldığında Q bandındaki yarıma görülmektedir (Şekil A.29 ve Şekil A.32).

UV-Vis spektrumları bileşiklerin DMF ile 10⁻⁵M’lık çözeltileri hazırlanarak alınmıştır. Lambert-Beer yasasından yararlanılarak, sentezlenen ftalosiyeninlerin molar absorplama katsayıları $A = \epsilon.l.C$ formülüne göre hesaplanmış ve bulunan ϵ değerinin logaritması alınmıştır (Çizelge 6.1). Burada A= Absorbans, ϵ = Molar absorplama katsayısı, l= Işığın aldığı yol, C= Çözelti derişimidir.

6.3 Kızılötesi (IR) Spektrumları

Elde edilen ftalonitril türevi başlangıç maddeleri ve ftalosiyanınların karakterizasyonunda IR spektrumlarının önemli bir rolü vardır. Reaksiyonların her adımında UV-Vis spektrumların yanı sıra alınan IR spektrumları da sentezlemek istediğimiz bileşiklerin oluşup oluşmadığına ilişkin güvenilir bilgiler vermiştir.

4-Nitroftalonitril ve ilgili hidroksi / tiyo bileşiğinin reaksiyonundan ftalonitril türevi başlangıç maddelerinin oluştuğuna ilişkin en önemli veri 4-nitroftalonitrilin IR spektrumunda nitro (NO₂) gruplarına ait olan 1535 ve 1365 cm⁻¹ civarlarındaki iki adet keskin pikin ftalonitril türevi başlangıç maddelerinin (**1**, **2** ve **3**) IR spektrumlarında olmamasıdır. Ayrıca, **1**, **2** ve **3** bileşiklerinin IR spektrumlarındaki sırasıyla 2233, 2231 ve yine 2231 cm⁻¹ deki nitril (CN) pikleri, 1709, 1683 ve 1673 cm⁻¹ deki karboksil grubuna ait olan karbonil pikleri ve 3026, 2822 ve 3039 cm⁻¹ deki karboksil grubuna ait olan hidroksil pikleri istenilen ürünlerin elde edildiğini desteklemektedir (Şekil A.2, Şekil A.11, Şekil A.21). Bunlara ilave olarak, 3-merkaptopropanoik asit ve 4-merkaptobenzoik asit bileşiklerinin SH gerilme titreşimlerine ait olan 2600-2500 cm⁻¹ civarlarındaki piklerin, bunlardan elde edilen **1** ve **2** ürünlerinin spektrumlarında görülmemesi, 4-hidroksibenzoik asite ait olan 3380 cm⁻¹ deki fenolik OH pikinin, bundan elde edilen **3** bileşiğinde görülmemesi ve **3** bileşiğinin IR spektrumundaki 1255 cm⁻¹ deki Ar – O – Ar eter piki ürünlerin sentezlenebildiğini göstermektedir.

Başlangıç maddeleri olan **1**, **2** ve **3** bileşiklerinden ftalosiyanınların oluştuğuna ilişkin en önemli veri ise 2230 cm⁻¹ civarlarındaki CN pikinin ftalosiyanınların spektrumlarında görülmemesidir.

Çizelge 6.1: Sentezlenen ftalosiyaninlerin molar absorplama katsayıları.

Ftalosiyanin	Dalga boyu (nm) (B / Q bandı)	Molar absorplama katsayısı (log ϵ)
4	360	4,92
	686	4,67
5	344	4,72
	688	4,55
6	313	4,52
	679	4,43
7	352	5,11
	684	4,81
8	339	4,94
	686	4,80
9	361	4,95
	681	4,57
10	352	4,92
	673	4,59
11	340	4,54
	675	4,45
12	328	4,21
	664	4,18
13	330	4,98
	640	4,99
	678	4,98
14	344	4,98
	666	4,82
	699	4,83

Sentezlenen **4**, **5**, **6**, **7**, **8** ve **9** ile literatüre göre elde edilen **10**, **11** ve **12** metalli ftalosiyanınların ve **13** ve **14** metallsiz ftalosiyanınların IR spektrumları incelendiğinde 2230 cm^{-1} civarındaki nitril gerilme titreşimlerin yok olduğu görülmektedir (Şekil A.5, Şekil A.7, Şekil A.9, Şekil A.14, Şekil A.17, Şekil A.19, Şekil A.24, Şekil A.26, Şekil A.28, Şekil A.30, Şekil A.33). Ayrıca, $1730\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ civarlarındaki karboksil karboniline (C=O) ait olan pikler ve $3200\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ civarlarındaki karboksil hidroksiline (OH) ait olan piklerin varlığı istenilen ürünlerin elde edildiğini göstermektedir. Çizelge 6.2’de elde edilen bileşiklere ait önemli piklerin IR değerleri görülmektedir.

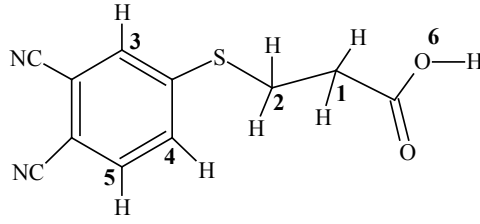
Elde edilen ürünlerin IR spektrumları ve Çizelge 6.2 incelendiğinde, sadece **1**, **3**, **8**, **10**, **12** ve **13** bileşiklerinde karboksil hidroksiline ait piklerin görülmediği ve metallsiz ftalosiyanınlar olan **13** ve **14** bileşiklerinde NH piklerinin görülmediği, bunun dışındaki bütün piklerin beklenen bölgelerde çıktığı görülmektedir. OH ve NH gruplarına ait piklerin görülmemesinin nedeni, OH grupları veya NH grupları arasında oluşabilecek hidrojen bağlarının neden olduğu dimerleşme olayıdır.

6.4 ^1H -NMR Spektrumları

Çalışmada sentezlenen bileşiklerin ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde, önerilen yapıların oluştuğu görülmektedir. **1** bileşiğinin DMSO’da alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil A.3), propanoik asit zincirindeki alifatik hidrojenlere ait kimyasal kaymalar, Şekil 6.1’deki 1 ile gösterilen karbon üzerindeki iki hidrojen için $2,65\text{ ppm}$ ’de triplet ve 2 ile gösterilen karbon üzerindeki iki hidrojen için $3,34\text{ ppm}$ ’de triplet şeklinde, aromatik halkadaki hidrojenlere ait kimyasal kaymalar ise 3 nolu karbon üzerindeki hidrojen için $8,15\text{ ppm}$ ’de singlet, 4 nolu karbon üzerindeki hidrojen için $8,04\text{ ppm}$ ’de dublet ve 5 nolu karbon üzerindeki hidrojen için $7,82\text{ ppm}$ ’de dublet şeklinde görülmektedir. Karboksilik asit grubundaki 6 nolu hidrojen için ise kimyasal kayma değeri $12,55\text{ ppm}$ (singlet) dir. $2,52\text{ ppm}$ ’deki kimyasal kayma kullanılan çözücünden kaynaklanmaktadır.

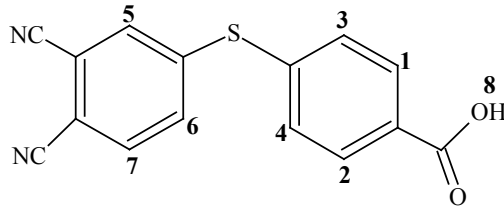
Çizelge 6.2: Elde edilen bileşiklere ait IR pikleri.

Bileşik No	Nitril (CN) (cm⁻¹)	Karboksil karbonili (C=O) (cm⁻¹)	Karboksil hidroksili (OH) (cm⁻¹)	Aromatik H (cm⁻¹)	Alifatik H (cm⁻¹)	Aromatik eter Ar-O-Ar (cm⁻¹)
1	2233	1709	-	3100-2900	2800- 2700	-
2	2231	1683	3459	3100-2900	-	-
3	2231	1675	-	3100-2900	-	1255
4	-	1725	3243	2960-2920	2860- 2800	-
5	-	1730	3247	2960-2920	2860- 2800	-
6	-	1729	3246	2960-2920	2860- 2800	-
7	-	1695	3200	3100-2900	-	-
8	-	1681	-	3100-2900	-	-
9	-	1715	3190	3100-2900	-	-
10	-	1685	-	3100-2900	-	1230
11	-	1681	3225	3100-2900	-	1233
12	-	1689	-	3100-2900	-	1228
13	-	1685	-	3100-2900	-	-
14	-	1686	3285	3100-2900	-	1222



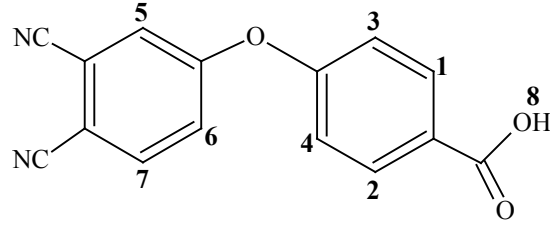
Şekil 6.1: 1 bileşiğindeki hidrojenlerin numaralı gösterimi.

2 bileşiğinin kloroformda alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil A.12), benzoik asit kısmındaki aromatik hidrojenlerden 1 ve 2 konumundakiler 8,11 ppm’de dublet, 3 ve 4 konumundaki hidrojenler 7,52 ppm’de dublet, diğer aromatik kısımdaki hidrojenlerden 5 konumundaki hidrojen 1 ve 2 hidrojenleri ile çakışık bir şekilde 8,11 ppm’de singlet, 6 konumundaki hidrojen 7,60 ppm’de dublet ve 7 konumundaki hidrojen 7,43 ppm’de dublet şeklinde kimyasal kayma göstermişlerdir (Şekil 6.2). Karboksilik asit grubundaki 8 numaralı hidrojenin 12-13 ppm arasında beklenen piki dimerleşmeden dolayı gözlemlenememiştir. 7,19 ppm’deki kimyasal kayma çözücüye aittir.



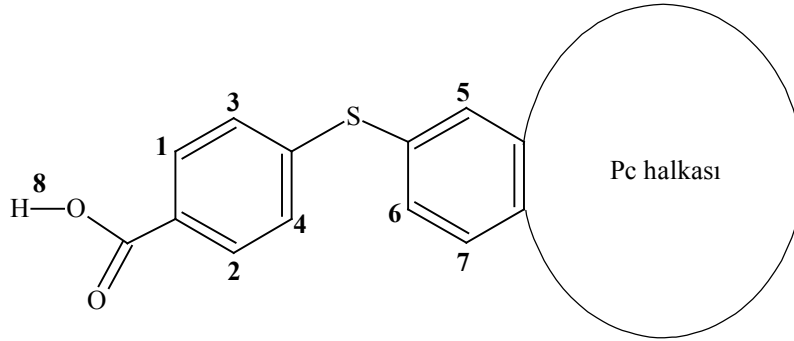
Şekil 6.2: 2 bileşiğindeki hidrojenlerin numaralı gösterimi.

3 bileşiğinin DMSO’da alınan ^1H -NMR spektrumu (Şekil A.22) literatürde verilen değerler ile uyum içindedir. Benzoik asit kısmındaki aromatik hidrojenlerden 1 ve 2 konumundakiler 8,03 ppm’de dublet, 3 ve 4 konumundaki hidrojenler 7,26 ppm’de dublet, diğer aromatik kısımdaki hidrojenlerden 5 konumundaki hidrojen 7,94 ppm’de singlet, 6 konumundaki hidrojen 7,54 ppm’de dublet ve 7 konumundaki hidrojen 8,15 ppm’de dublet şeklinde kimyasal kayma göstermişlerdir. Karboksilik asit grubundaki 8 numaralı hidrojenin 12-13 ppm arasında beklenen piki dimerleşmeden dolayı gözlemlenememiştir.



Şekil 6.3: 3 bileşiğindeki hidrojenlerin numaralı gösterimi.

Elde ettiğimiz metalli ftalosiyanimlerden **7** bileşiğinin DMSO’da aldığımız ^1H -NMR spektrumunu (Şekil A.15) inceleyecek olursak, aromatik hidrojenlerden kaynaklanan kimyasal kaymaların agregasyondan dolayı band şeklinde ortaya çıktığı görülmektedir. NMR spektrumunda piklerin genişlemesine diğer bir neden ftalosiyanimlerdeki sübstitüentlerin birbirine göre konumlarından kaynaklanan izomerik yapılarıdır. Şekil 6.4’deki numaralandırmaya göre kimyasal kayma değerleri, 1 ve 2 konumundaki hidrojenler için 8,02 ppm, 3 ve 4 hidrojenleri için 7,59 ppm, 5 konumundaki hidrojen için 8,89 ppm, 6 konumundaki hidrojen için 7,83 ppm ve 7 konumundaki hidrojen için 7,72 ppm’dir. Dimerleşmeden dolayı, karboksilik asit OH grubuna ait olan 12-13 ppm civarındaki pik yine gözlenememiştir. 2-4 ppm arasındaki pikler çözücünden kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.4: 7 bileşiğindeki hidrojenlerin numaralı gösterimi.

Elde edilen metallsiz ftalosiyanimlerden **13** bileşiğinin DMSO’daki ^1H -NMR spektrumu (Şekil A.31) incelenirse, aromatik hidrojenlerden kaynaklanan kimyasal kaymaların çok yoğun bir agregasyondan dolayı 8,2-7,5 ppm arasında geniş bir band olarak ortaya çıktığı görülmektedir. Karboksilik asit OH grubuna ait olan 12-13 ppm civarındaki pik dimerleşmeden dolayı yine gözlenememiştir. 2,50 ppm civarındaki kimyasal kayma çözücünden kaynaklanmaktadır.

14 numaralı metallsiz ftalosiyenin bileşiminin DMSO'daki ^1H -NMR spektrumu (Şekil A.34) incelendiğinde, yine agregasyondan dolayı aromatik halka hidrojenlerinin kimyasal kayma değerleri 6,70 ve 7,70 ppm civarlarında iki geniş band olarak görülmektedir. Karboksilik asit grubundaki OH hidrojeni 12,83 ppm'de ortaya çıkmıştır. 2,56 ppm'deki kimyasal kayma çözücünden kaynaklanmaktadır.

6.5 MPc'ler ile Pamuk Kumaşın Boyanması ve Haslık Sonuçları

İlk sentezlerinden bugüne kadar mavi-yeşil renklerinden dolayı ftalosiyenler boyar madde olarak özellikle tekstil sektöründe yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Sudaki çözünürlüklerinin az olması hatta hiç çözünmemesi boyar madde olarak kullanımlarındaki en önemli dezavantajlarıdır. Fakat, sübstituentlerden en az birinin sülfon grubu yapılması bu sorunu ortadan kaldırmaktadır. Literatürde, suda çözünebilen birçok ftalosiyenin örneği mevcuttur.

Sülfon grubu içermeyen karboksilik asit sübstitüe ftalosiyenlerin sudaki çözünürlükleri az olduğu için, bunlarla yapılacak boyamalarda ilk olarak ftalosiyenin bileşimini suda çözünür duruma getirmek gerekmektedir. Bunun için en iyi yöntem ftalosiyenin bileşimini alkali bir çözelti ile (NH_3 , NaOH veya Na_2CO_3) muamele etmektir. Böylece, NH_4^+ veya Na^+ iyonları vasıtası ile Pc halkasındaki karboksilik asit grupları serbest asit halinden COO^- anyonu haline dönüşmekte ve suda çözünmektedir. COO^- anyonu içeren Pc bileşiminin bağlanabileceği + yüklü bir tekstil elyafı, boyama işleminin gerçekleştirilmesi için yeterli olacaktır. Literatürde bahsedildiği gibi bunun için pamuk, viskon, ipek ve yün gibi elyaflar kullanılabilir.

Çalışmada, doğal bir elyaf olduğu için pamuk kumaş tercih edilmiştir. İplik numarası 30/1 olan süprem örgü ile örülmüş (30/1 pamuk süprem) pamuk örgü kumaş kullanılmıştır. Deneysel kısımda anlatıldığı gibi, ilk olarak kumaşa ağartma (kasar) işlemini uygulandı. Daha sonra, kumaşı boyamaya hazır duruma getirmek için katyonikleme işlemi yapıldı. Burda kullanılan katyonikleme malzemesi epoksit içeren kuaterner alkil amonyum tuzudur. Sulu ve asidik ortamda hidroliz olan epoksit grubu halka açılmasına uğrayarak ($\text{OH}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{OH}-\text{N}^+\text{R}_3$) haline dönüşmektedir. Pamuğu oluşturan selülozun OH grubunun, hidroliz olmuş kuaterner amonyum tuzunun ucu açık hidroksilin bağlı olduğu CH_2 karbonuna bağlanması ve OH grubunun uzaklaşması ile katyonik pamuk kumaş (KPK) elde edilmektedir.

Boyama işlemine başlamadan önce ftalosiyanınların çözünürlükleri %3'lük NH_3 ve 1N NaOH çözeltileri ile kontrol edildi ve amonyaktaki çözünürlüğün daha iyi olduğu görüldü. Özellikle 4-merkaptobenzoik asit ve 4-hidroksibenzoik asit içeren **7**, **8**, **9**, **10**, **11** ve **12** metalli ftalosiyanınların NH_3 'te NaOH'e göre çok daha iyi çözündüğü, 3-merkaptopropanoik asit içeren **4** ve **6** metalli ftalosiyanınların her iki çözeltide de az çözündüğü, **5** nolu ftalosiyanının ise neredeyse hiç çözünmediği görüldü. Bu nedenle, boyama işlemi yapılırken **4**, **7**, **8**, **9**, **10**, **11** ve **12** için %3'lük amonyak çözeltisi, **6** bileşiği için hem %3'lük amonyak çözeltisi hem de 1N NaOH çözeltisi kullanılmış, çözünürlüğü az olduğu için ise **5** bileşiği ile boyama yapılmamıştır.

Gerekli miktardaki boya, alkali ve su boya tüpüne yerleştirilerek 80°C 'de 45 dakika çalışılarak boyaların olabildiğince çözünmesi sağlanmış, daha sonra katyonik pamuk kumaş tüpe ilave edilmiş ve 80°C 'de 90 dakika çalışılarak boyama işlemi gerçekleştirilmiştir. Tüplerdeki boya suları dökülmeden boyanmış kumaşlar tüpten çıkarılıp musluk suyu altında durulanmıştır. Anyonik durumda kalan COO^- gruplarını serbest asit haline getirmek için, kumaşlar asetik asit ile pH değeri 3,5 – 4 yapılan su ile yıkanmış ve tetra-karboksilik asit süstitüe metalli ftalosiyanınlarla boyanmış katyonik pamuk kumaşlar elde edilmiştir (Şekil 6.5). Boyama işlemi bittikten sonra geride kalan boyama flotesi incelendiğinde, **4**, **6_{NH3}** (NH_3 ile yapılan), **6_{NaOH}** (NaOH ile yapılan), **7** ve **10** metalli ftalosiyanınlarla yapılan boyamalarda boyama flotelerinde çok az da olsa çözünmeden kalan kısımlar gözlenmiş, bunların aksine **8**, **9**, **11** ve **12** ile yapılan boyamalarda böyle bir çözünmeyen kısım gözlenmemiştir. Boyalı kumaşlar incelendiğinde de, **8**, **9**, **11** ve **12** ile, kumaşların homojen bir şekilde boyandığı, **4**, **6_{NH3}**, **6_{NaOH}**, **7** ve **10** ile yapılan boyamalarda ise kumaşların homojen bir şekilde boyanmadığı, kumaş yüzeyindeki görüntüden (abraj) anlaşılmaktadır. **4**, **6_{NH3}**, **6_{NaOH}**, **7** ve **10** ile boyanan kumaşların renklerinin **8**, **9**, **11** ve **12** ile boyanan kumaşların renklerine göre açık tonda ve soluk kalması da, çözünürlük nedeni ile boyama veriminin ve düzgünlüğünün düşük olmasını açıklamaktadır.

3-merkaptopropanoik asit süstitüentli metalli ftalosiyanınlar arasında boyama verimi ve düzgünlüğü en düşük olan ZnPc olan **4** bileşiğidir. 4-merkaptobenzoik asit ve 4-hidroksibenzoik asit süstitüentli metalli ftalosiyanınlar arasında da boyama verimi ve düzgünlüğü en düşük olanları, çinko içeren **7** ve **10**'dur. 4-merkaptobenzoik asit süstitüentli CuPc (**8**) ve CoPc (**9**) ile boyanan kumaşlar ve

4-hidroksibenzoik asit sübstitüentli CuPc (**11**) ve CoPc (**12**) ile boyanan kumaşlar, hem renk derinliği hem de homojen boyama yönünden en iyi sonuçları vermiştir. 3-merkaptopropanoik asit sübstitüentli CoPc (**6**) ise hem amonyak ile hem de NaOH ile **9** ve **12** kadar güzel sonuç vermemiştir. Genel olarak, sübstitüent bakımından 4-merkaptobenzoik asit ve 4-hidroksibenzoik asit sübstitüentli metalli ftalosiyeninler, metal iyonu bakımından ise CuPc ve CoPc'ler en iyi boyama verimini ve düzgünlüğünü sağlamışlardır. Renk olarak, 3-merkaptopropanoik asit sübstitüentli ve 4-merkaptobenzoik asit sübstitüentli MPc'lerin yeşil renk tonunda, 4-hidroksibenzoik asit sübstitüentli MPc'lerin ise mavi renk tonunda olduğu görülmektedir.

Bütün boyamalara bakılacak olursa, amonyak ile yapılan boyamalarda boya bitiş pH=9,8 iken NaOH ile pH=12,1'dir. Alkalilerin boyamaya etkilerini incelemek için **6** bileşiği ile yapılan NH₃'lü ve NaOH'li boyamalar karşılaştırılabilir. Amonyak kullanılarak boyanan kumaşın renginin NaOH kullanılarak boyanan kumaşın rengine göre biraz daha koyu olduğu, homojen boyanma yönünden de NaOH'liye göre daha düzgün olduğu görülmektedir.

Elde edilen metalli ftalosiyeninlerin yıkama ve su haslıkları hakkında bilgi edinmek için katyonik fiksatorlü ve fiksatorsüz boyamalar yapıldı. Düzgün bir karşılaştırma yapmak için, en iyi boyama sonucu alınan boyalardan **8** ve **11** nolu CuPc'ler seçildi. Bunun bir başka sebebi de, birinin 4-merkaptobenzoik sübstitüentli (**8**) diğerinin 4-hidroksibenzoik asit sübstitüentli (**11**) olmasıdır. Boyama, yıkama ve asitlendirme işlemleri daha önce anlatıldığı gibi yapıldıktan sonra, boyanan kumaşlardan birer tanesine katyonik fiksator verilmeden (**KPK-8** ve **KPK-11**), diğerlerine ise katyonik fiksator verilerek (**KPK-8a** ve **KPK-11a**) ISO standartlarına göre yıkama ve su haslık testleri uygulandı. Yıkama haslıkları BS EN ISO 105-C06 A2S metoduna göre, su haslıkları ise BS EN ISO 105-E01 metoduna göre yapılmıştır. Gri skalada renk akmasının değerlendirilmesi BS EN ISO 105-A03'e göre yapılmıştır. Şekil 6.6 ve Şekil 6.7'deki haslık sonuçlarına bakacak olursak, her iki boya da (**8** ve **11**) hem fiksatorsüz hem de fiksatorlü aynı ve en yüksek haslık sonuçlarını (4/5) vermiştir. Yani, hiç fiksator kullanılmadan dahi boyaların yıkama ve su haslıkları en iyi sonucu vermektedir.

Sonuç olarak, 3-merkaptopropanoik asit ve 4-merkaptobenzoik asitli yeni Zn, Cu ve Co ftalosiyeninler elde edilmiş, bunlar ve 4-hidroksibenzoik asitli metalli ftalosiyeninlerle katyonik pamuk kumaşa boyamalar yapılmıştır. Boyamalar sonucunda, 4-merkaptobenzoik asit ve 4-hidroksibenzoik asit sübstitüentli boyamalar ve Cu ve Co metalli ftalosiyeninler ile yapılan boyamaların boyama verimi ve düzgünlüğü açısından en iyi sonuçları verdiği görülmüştür. Ayrıca, boyaların yıkama ve su haslıkları da iyi çıkmıştır.



Şekil 6.5: MPc ile boyanan katyonik pamuk kumaşlar.

Yıkama Haslığı	Değerlendirme	Standart Multifiber Kumaş		Su Haslığı	Değerlendirme
	4/5		Yün		4/5
	4/5		Akrilik		4/5
	4/5		Polyester		4/5
	4/5		Nylon 6,6		4/5
	4/5		Pamuk		4/5
	4/5		Asetat		4/5

KPK-8

KPK-8

	4/5		Yün		4/5
	4/5		Akrilik		4/5
	4/5		Polyester		4/5
	4/5		Nylon 6,6		4/5
	4/5		Pamuk		4/5
	4/5		Asetat		4/5

KPK-8a

KPK-8a

Şekil 6.6: 8 ile boyanan katyonik pamuk kumaşların fiksatorsüz (KPK-8) ve fiksatorlü (KPK-8a) yıkama ve su haslıkları.

Yıkama Haslığı	Değerlendirme	Standart Multifiber Kumaş	Su Haslığı	Değerlendirme
	4/5	Yün		4/5
	4/5	Akrilik		4/5
	4/5	Polyester		4/5
	4/5	Nylon 6,6		4/5
	4/5	Pamuk		4/5
	4/5	Asetat		4/5

KPK-11

KPK-11

	4/5	Yün		4/5
	4/5	Akrilik		4/5
	4/5	Polyester		4/5
	4/5	Nylon 6,6		4/5
	4/5	Pamuk		4/5
	4/5	Asetat		4/5

KPK-11a

KPK-11a

şekil 6.7: 11 ile boyanan katyonik pamuk kumaşların fiksatorsüz (KPK-11) ve fiksatorlü (KPK-11a) yıkama ve su haslıkları.

Yukarıda anlatılan sonuçlara göre yeni metalli ftalosiyanin türevlerini hazırlamak bilinen yöntemlerle mümkündür. Bu yöntemler kullanılarak iki adet yeni ftalonitril türevi (1 ve 2) ve bu ftalonitril türevleri ve Zn, Cu ve Co metal tuzlarından çıkılarak altı adet yeni metalli ftalosiyanin bileşiği (4, 5, 6, 7, 8 ve 9) elde edilmiştir. Ayrıca, metalli ftalosiyanin bileşiğini katyonik pamuk kumaşa bağlayabilmek için de düzgün bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntem kullanılarak tetra-süstitüe karboksilik asit içeren metalli ftalosiyaninler pamuklu kumaşa bağlanmış ve metalli ftalosiyaninlerin heterojen katalizör uygulamaları için uygun sistemler oluşturulmuştur. Ayrıca, metalli ftalosiyaninlerin boyama verimi ve düzgünlüğü ile yıkama ve su haslıkları gibi tekstil boyar madde özellikleri de incelenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Braun, A., Tscherniac, J.**, 1907. Products of the action of acetic anhydride on phthalamide, *Chem. Ber.*, **40**, 2709-2714.
- [2] **de Diesbach, H., von der Weid, E.**, 1927. Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helv. Chem. Acta*, **10**, 886.
- [3] **Dandridge, A. G., Drescher, H. A., Thomas, J.**, 1928. GB Patent 322169.
- [4] **Linstead, R. P.**, 1934. Phthalocyanines. Part III. Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile, *J. Chem. Soc.*, 1022-1027.
- [5] **Robertson J. M., Linstead, R. P., Dent, C. E.**, 1935. Molecular weights of the phthalocyanines, *Nature*, **135**, 506-507.
- [6] **Robertson J. M., Woodward, I.**, 1937. An X-ray study of the phthalocyanines, Part III. Quantitative structure determination of nickel phthalocyanine, *J. Chem. Soc.*, 219-230.
- [7] **Robertson J. M., Woodward, I.**, 1940. An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part IV. Direct quantitative analysis of the platinum compound, *J. Chem. Soc.*, 36-38.
- [8] **Liu, W., Jensen, T. J., Fronczek, F. R., Hammer, R. P., Smith, K. M., Vicente, M. G. H.**, 2005. Synthesis and Cellular Studies of Nonaggregated Water-Soluble Phthalocyanines, *J. Med. Chem.*, **48(4)**, 1033-1041.
- [9] **McKeown, N.B.**, 1998. *Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Press.
- [10] **Manno, D., Della, R., Serra, A.**, 1998. Langmuir-Blodgett films of a phthalocyanine symmetrically functionalized with eight ester units, *Mater. Sci. Eng. C*, **5(3-4)**, 317-320.
- [11] **Açıkbaş, Y., Evyapan, M., Ceyhan, T., Çapan, R., Bekâroğlu, Ö.**, 2007. Characterisation of Langmuir-Blodgett films of new multinuclear copper and zinc phthalocyanines and their sensing properties to volatile organic vapours, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, **B123(2)**, 1017-1024.
- [12] **Pernin, D., Simon, J.**, 2001. Ionoelectronics: cooperative complexation properties of a functionalized crown ether substituted phthalocyanine, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Tech , Sec. A: Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **355**, 457-478.

- [13] **Lutsenko, O. G., Pimkov, I. V., Golubchikov, O. A., Maizlish, V. E.,** 2007. A method for preparation of a heterogeneous phthalocyanine catalyst for oxidation of sulfur-containing compounds, *Rus Patenti*, **2313393** C1 27 Dec 2007, 1-4.
- [14] **de la Escosura, A., Claessens, C. G., Ledoux-Rak, I., Zyss, J., Martinez-Diaz, M. V., Torres, T.,** 2005. [2,2]Paracyclophane-bisphthalocyanines: non-classical push-pull systems for second harmonic generation, *J. Porph. Phthalocyanines*, **9(10-11)**, 788-793.
- [15] **Leznoff, C. C., Lever, A. B. P.,** 1989-1996. *Eds. Phthalocyanines: Properties and Applications*. VCH: Weinheim, Vols. 1-4.
- [16] **Wöhrle, D.,** 2001. Phthalocyanines in macromolecular phases - Methods of synthesis and properties of the materials, *Macromol. Rapid Commun.*, **22(2)**, 68-97.
- [17] **Özkaya, A. R., Gürek, A. G., Gül, A., Bekaroğlu, Ö.,** 1997. Electrochemical and spectral properties of octakis(hexylthio)-substituted phthalocyanines, *Polyhedron*, **16(11)**, 1877-1883.
- [18] **Berezin, B. D.,** 1981. *Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines*. John Wiley and Sons Ltd., New York.
- [19] **Owen, I., Kenney, M.,** 1962. Phthalocyaninoaluminum compounds, *Inorg. Chem.*, **1**, 331-333.
- [20] **Gaspard, S., Maillard, P.,** 1987. Structure of tetra-tert-butylphthalocyanines – synthesis mechanism, *Tetrahedron*, **43(6)**, 1083-1090.
- [21] **Ficken, G. E., Linstead, R. P.,** 1952. Conjugated macrocycles, XXIII. Tetracyclohexenotetrazaporphin, *J. Chem. Soc.*, 4846.
- [22] **Ficken, G. E., Linstead, R. P., Stephen, E., Whalley, M.,** 1958. Conjugated macrocycles. Part XXXI. Catalytic hydrogenation of tetrazaporphins, with a note on its stereochemical course, *J. Chem. Soc.*, 3879-3886.
- [23] **Kaplan, M. L., Lovinger, A. J., Reents, W. D. Jr., Schmidt, P. H.,** 1984. The preparation, spectral properties and X-Ray structural features of 2,3-naphthalocyanines, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **112**, 345-358.
- [24] **Leznoff, C. C., Greenberg, S., Khouw, B., Lever, A. B. P.,** 1987. The synthesis of monosubstituted and disubstituted phthalocyanines using a dithioimide, *Can. J. Chem.*, **65(8)**, 1705-1713.
- [25] **Greenberg, S., Lever, A. B. P., Leznoff, C. C.,** 1988. Approaches towards the synthesis of a 2,9,16,23-tetrasubstituted phthalocyanine as a pure isomer, *Can. J. Chem.*, **66(5)**, 1059-1064.
- [26] **Young, J. G., Onyebuagu, W.,** 1990. Synthesis and characterization of di-substituted phthalocyanines, *J. Org. Chem.*, **55(7)**, 2155-2159.

- [27] **Stihler, P., Hauschel, B., Hanack, M.**, 1997. Synthesis of a bisdienophilic phthalocyanine and of precursors for repetitive Diels-Alder reactions based on hemiporphyrazines and phthalocyanines, *Chem. Ber.*, **130(6)**, 801-806.
- [28] **Hanack, M., Stihler, P.**, 2000. Synthesis of ladder-type oligomers incorporating phthalocyanine units, *Eur. J. Org. Chem.*, **2**, 303-311.
- [29] **Tomoda, A., Saito, S., Ogawa, S., Shiraishi, S.**, 1980. Synthesis of phthalocyanines from phthalonitrile with organic strong bases, *Chem. Lett.*, **10**, 1277-1280.
- [30] **Lever, A. B. P.**, 1965. The phthalocyanines, *Adv. Inorg. Radiochem.*, **27**, 27-114.
- [31] **Brewis, M., Clarkson, G. J., Humberstone, P., Makhseed, S., McKeown, N. B.**, 1998. The synthesis of some phthalocyanines and naphthalocyanines derived from sterically hindered phenols, *Chem. Eur. J.*, **4(9)**, 1633-1640.
- [32] **McKeown, N. B., Chambrier, I., Cook, M. J.**, 1990. Synthesis and characterization of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa-alkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines and 1,4,8,11,15,18-hexa-alkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1*, **4**, 1169-1177.
- [33] **Snow, A. W., Griffith, J. R., Marullo, N. P.**, 1984. Synthesis and characterization of heteroatom-bridged metal-free phthalocyanine network polymers and model compounds, *Macromolecules*, **17(8)**, 1614-1624.
- [34] **Brach, P. J., Grammatica, S. J., Ossanna, O. A., Weinberger, L.**, 1970. Improved synthesis of metal-free phthalocyanines, *J. Heterocycl. Chem.*, **7(6)**, 1403-1405.
- [35] **Leznoff, C. C., Drew, D. M.**, 1996. The use of bisphthalonitriles in the synthesis of side-strapped 1,11,15,25-tetrasubstituted phthalocyanines, *Can. J. Chem.*, **74(3)**, 307-318.
- [36] **Tamilova, L. G., Chernykh, E. V., Ioffe, T. T., Luk'yanets, E. A.**, 1983. Phthalocyanines and related-compounds .22. synthesis and spectral-electrochemical study of rare-earth elements diphtalocyanines, *Zh. Obshch. Khim.*, **53(11)**, 2594-2601.
- [37] **Barrett, P. A., Dent, C. E., Linstead, R. P.**, 1936. Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanine as a co-ordinating group. A general investigation of the metallic derivatives, *J. Chem. Soc.*, 1719-1736.
- [38] **Thompson, J. A., Murata, K., Miller, D. C., Stanton, J. L., Broderick, W. E., Hoffman, B. M., Ibers, J. A.**, 1993. Synthesis of high-purity phthalocyanines (Pc) - high intrinsic conductivities in the molecular conductors H₂(Pc)I and Ni(PC)I, *Inorg. Chem.*, **32(16)**, 3546-3553.

- [39] **Gürol, I., Ahsen, V., Bekaroğlu, Ö.**, 1994. Synthesis of tetraalkylthio-substituted phthalocyanines and their complexation with Ag(I) and Pd(II), *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.*, **4**, 497-500.
- [40] **Tomoda, A., Saito, S., Ogawa, S., Shiraishi, S.**, 1983. Synthesis of phthalocyanines from phthalonitrile with organic strong bases, *Chem. Lett.*, **3**, 313-316.
- [41] **Poon, K. W., Yan, Y., Li, X. Y., Ng, D. K. P.**, 1999. Synthesis and electrochemistry of ferrocenylphthalocyanines, *Organometallics*, **18(17)**, 3528-3533.
- [42] **Kempa, A., Dobrowolski, J.**, 1988. Palladium phthalocyanine and its polymorphic forms, *Can. J. Chem.*, **66(10)**, 2553-2555.
- [43] **Shaabani, A.**, 1998. Synthesis of metallophthalocyanines under solvent-free conditions using microwave irradiation, *J. Chem. Res.-S*, **10**, 672-673.
- [44] **Mikhalenko, S. A., Luk'yanets, E. A.**, 1969. Phthalocyanines and related compounds. I. Synthesis and some properties of tetraphenylphthalocyanines, *Zh. Obshch. Khim.*, **39(9)**, 2129-2136.
- [45] **Weber, J. H., Busch, D. H.**, 1965. Complexes derived from strong field ligands. XIX. Magnetic properties of transition metal derivatives of 4,4',4'',4'''-tetrasulfophthalocyanine, *Inorg. Chem.*, **4(4)**, 469-471.
- [46] **Metz, J., Schneider, O., Hanack, M.**, 1984. Synthesis and properties of substituted (phthalocyaninato)iron and (phthalocyaninato)cobalt compounds and their pyridine adducts, *Inorg. Chem.*, **23(8)**, 1065-1071.
- [47] **Kobayashi, N., Higashi, R., Tomura, T.**, 1997. Phthalocyanines containing silicons in their peripheral substituent groups, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2693-2698.
- [48] **Hanack, M., Vermehren, P.**, 1991. Soluble bisaxially substituted (phthalocyaninato)ruthenium complexes, *Chem. Ber.*, **124(8)**, 1733-1738.
- [49] **Dent, C. E., Linstead, R. P.**, 1934. Phthalocyanines. Part IV. Copper phthalocyanines, *J. Chem. Soc.*, 1027-1031.
- [50] **Barrett, P. A., Frye, D. A., Linstead, R. P.**, 1938. Phthalocyanines and associated compounds. Part XIV. Further investigations of metallic derivatives, *J. Chem. Soc.*, 1157-1163.
- [51] **Borodkin, V. F.**, 1958. Synthesis of phthalocyanine from phthalonitrile, *Zh. Prikl. Khim.*, **31**, 813-816.
- [52] **Baumann, F., Bienert, B., Rösch, G., Vollmann, H., Wolf, W.**, 1956. Isoindolenine als zwischenprodukte der phthalocyanin-synthese, *Angew. Chem.*, **68(4)**, 133-150.
- [53] **Chambrier, I., Cook, M. J.**, 1990. Reaction of phthalonitrile with alkoxide ions, *J. Chem. Res. (S)*, **10**, 322-323.

- [54] **Oliver, S. W., 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. 2*, **11**, 1579-1582.
- [55] **Hurley, T. J., Robinson, M. A., Trotz, S. I.**, 1967. Complexes derived from 1,3-diiminoisoindoline-containing ligands. II. Stepwise formation of nickel phthalocyanine, *Inorg. Chem.*, **6(2)**, 389-392.
- [56] **Molek, C. D., Halfen, J. A., Loe, J. C., McGaff, E. W.**, 2001. Solventothermal synthesis and X-ray crystal structures of two nickel complexes with novel alkoxy-substituted phthalocyanine ligands, *Chem. Commun.*, **24**, 2644-2645.
- [57] **van der Pol, J. F., Neeleman, E., Nolte, R. J. M., Zwikker, J. W., Drenth, W.**, 1989. Asymmetrically substituted liquid-crystalline phthalocyanines and side-chain polymers derived from them, *Makromol. Chem.*, **190(11)**, 2727-2745.
- [58] **Yang, C. H., Lin, S. F., Chen, H. L., Chang, C. T.**, 1980. Electrosynthesis of the metal phthalocyanine complexes, *Inorg. Chem.*, **19(11)**, 3541-3543.
- [59] **Tomoda, H., Hibiya, E., Nakamura, M., Ito, N., Saito, S.**, 1976. The participation of light in the formation of phthalocyanine, *Chem. Lett.*, **5**, 1003-1006.
- [60] **Petit, M. A., Thami, T., Sirlin, C., Lelièvre, D.**, 1991. Electrosynthesis of octasubstituted (dihydrogen and radical lithium) phthalocyanines, *New J. Chem.*, **15(1)**, 71-74.
- [61] **Kharisov, B. I., Blanco, L. M., Torres-Martinez, L. M., Garcia-Luna, A.**, 1999. Electrosynthesis of phthalocyanines: influence of solvent, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38(8)**, 2880-2887.
- [62] **Christie, R. M., Deans, D. D.**, 1989. An investigation into the mechanism of the phthalonitrile route to copper phthalocyanines using differential scanning calorimetry, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2**, 193-198.
- [63] **Nevin, W. A., Liu, W., Greenberg, S., Hempstead, M. R., Marcuccio, S. M., Melnik, M., Leznoff, C. C., Lever A. B. P.**, 1987. Synthesis, aggregation, electrocatalytic activity, and redox properties of a tetranuclear cobalt phthalocyanine, *Inorg. Chem.*, **26(6)**, 891-899.
- [64] **Koçak, M., Cihan, A., Okur, A. İ., Gül, A., Bekaroğlu, Ö.**, 2000. Novel crown ether-substituted phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, **45(1)**, 9-14.
- [65] **Moser, F.H., Thomas, A.L.**, 1983. *The Phthalocyanines, Vol. 1: Properties*, Boca Raton, Florida. CRC Press.
- [66] **Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D., Weber, P.**, 1982. Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines-Toward Liquid Crystalline One Dimensional Conductors, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5245-5247.

- [67] **Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D., Weber, P.,** 1985. Columnar Mesophases from Metal and Metal-free Derivatives of Phthalocyanine, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **130**, 223-229.
- [68] **Piechocki, C., Boulou, J. C., Simon, J.,** 1987. Annelides .2. Discotic Mesogens Possessing an Electrical Dipole Moment Perpendicular to the Molecular Plane-Synthesis and Mesomorphic Properties, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **149**, 115-120.
- [69] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R.,** 1988. Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Reduced Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanine, *Inorg. Chem.*, **27**, 1287-1291.
- [70] **Philips, D.,** 1997. Chemical mechanisms in photodynamic therapy with phthalocyanines, In *Progress in Reaction Kinetics*, **22**, 175.
- [71] **Ionescu, N. I., Popescu, D.,** 1982. Oxidation of methanol on copper phthalocyanine, *Rev. Roum. Chim.*, **27(4)**, 481-484.
- [72] **Chebotareva, N., Nyokong, T.,** 1977. First-row transition metal phthalocyanines as catalysts for water electrolysis: a comparative study, *Electrochim. Acta*, **42(23, 24)**, 3519-3524.
- [73] **Ercolani, C., Gardini, M., Pennesi, G., Rossi, G.,** 1985. Dioxygen activation and catalytic-oxidation of triphenylphosphine by iron phthalocyanine compounds, *J. Mol. Catal.*, **30(1,2)**, 135-144.
- [74] **Steinbach, F., Joswig, H. J.,** 1978. Metal phthalocyanines used as catalysts in gas-phase reactions .10. decomposition and reduction of no catalyzed by crystalline monomeric beta-metal phthalocyanines of 1st transition period, *J. Catal.*, **55(3)**, 272-280.
- [75] **Kasuga, K., Nagao, S., Fukumoto, T., Handa, M.,** 1996. Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalysed by tetra-*t*-butylphthalocyaninatoaluminium(III) chloride, *Polyhedron*, **15(1)**, 69-72.
- [76] **Karlson, P.,** 1962. *Biochemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 67.
- [77] **Kremer, M. L.,** 1965. Catalytic activity of haemin on the decomposition of hydrogen peroxide, *Nature*, **205**, 384-385.
- [78] **Gatt, R., Kremer, M. L.,** 1968. Decomposition of hydrogen peroxide by haemin. Dependence of the reaction velocity on pH in the alkaline range, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 721-726.
- [79] **Waldmeier, P., Sigel, H.,** 1971. Metal ions and hydrogen peroxide. XXIV. on the kinetics and mechanism of the catalase-like activity of the Fe³⁺ complex of 4,4',4'',4-tetrasulfophthalocyanine, *Inorg. Chim. Acta*, **5**, 659-665.
- [80] **Shirai, H., Maruyama, A., Kobayashi, K., Hojo, N., Urushido, K.,** 1979. Synthesis and catalase-like activity of polystyrene-bonded Fe(III)-phthalocyanine, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **17(10)**, 661-666.

- [81] **Shirai, H., Higaki, S., Hanabusa, K., Hojo, N.,** 1983. Synthesis and catalase-like activity of Fe(III)-phthalocyanine covalently bonded on poly(2-vinylpyridine-CO-styrene), *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21(3)**, 157-162.
- [82] **Higaki, S., Hanabusa, K., Shirai, H., Hojo, N.,** 1983. Functional metal-porphyrzine derivatives and their polymers .7. synthesis and properties of metal-2,9,16,23-tetracarboxyphthalocyanine covalently bound to poly(2-vinylpyridine-CO-styrene or 4-vinylpyridine-CO-styrene), *Makromol. Chem.*, **184(4)**, 691-699.
- [83] **Shirai, H., Maruyama, A., Takano, J., Kobayashi, K., Hojo, N., Urushido, K.,** 1980. Functional metal-porphyrzine derivatives and their polymers .5. peroxidatic oxidation of guaiacol by Fe(III)-3,4,3',4',3'',4'',3''',4''''-octacarboxyphthalocyanine (Fe(III)-OAPC) and Fe(III)-OAPC-polyelectrolyte systems, *Makromol. Chem.*, **181(3)**, 565-573.
- [84] **Kimura, M., Nishigaki, T., Koyama, T., Hanabusa, K., Shirai, H.,** 1994. Functional metallomacrocycles and their polymers .27. catalase-like activity of water-soluble polymer containing a phthalocyanine-manganese complex, *Makromol. Chem. Phys.*, **195(10)**, 3499-3508.
- [85] **Cowan, J. A,** 1993. *Inorganic Biochemistry: An Introduction*. VCH: New York.
- [86] **Shirai, H., Maruyama, A., Konishi, M., Hojo, N.,** 1980. Functional metal-porphyrzine derivatives and their polymers .5. peroxidatic oxidation of guaiacol by Fe(III)-3,4,3',4',3'',4'',3''',4''''-octacarboxyphthalocyanine (Fe(III)-OAPC) and Fe(III)-OAPC-polyelectrolyte systems, *Makromol. Chem.*, **181(5)**, 1003-1012.
- [87] **Anderson, R. S., Florini, J. R., Vestling, C. S.,** 1964. Rat liver lactate dehydrogenase: III. Kinetics and specificity, *J. Biol. Chem.*, **239**, 2991-2997.
- [88] **Alberty, R. A.,** 1953. The Effect of enzyme concentration on the apparent equilibrium constant for an enzyme-catalyzed reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, **75(8)**, 1925-1928.
- [89] **Reynolds, D. D., Kenyon, W. O.,** 1947. The preparation of polyvinylamine, polyvinylamine salts, and related nitrogenous resins, *J. Am. Chem. Soc.*, **69(4)**, 911-915.
- [90] **Overberger, C. G., Vorchheimer, N.,** 1963. Imidazole-containing polymers. Synthesis and polymerization of the monomer 4(5)-vinylimidazole, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 951-955.
- [91] **Inaki, Y., Kimura, K., Takemoto, K.,** 1973. Vinyl polymerization by metal-complexes .10. initiation by polyvinylamine-copper(II) chelate, *Makromol. Chem.*, **171**, 19-25.

- [92] Trynda, L., 1983. Complexes of iron, cobalt and copper tetrasulfonated phthalocyanines with apomyoglobin, *Inorg. Chim. Acta*, **78(5)**, 229-237.
- [93] Hirabaru, O., Nakese, T., Hanabusa, K., Shirai, H., Hojo, N., Takemoto, K., 1984. Functional metal porphyrine derivatives and their polymers .11. secondary fuel-cells based on oxygen reduction at a platinum-electrode modified by metal 2,9,16,23-tetracarboxyphthalocyanine covalently bound to poly(2-vinylpyridine styrene), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **8**, 1485-1489.
- [94] Tsuiki, T., Yanagisawa, K., Masuda, E., Koyama, T., Hanabusa, K., Shirai, H., 1991. Functional metallomacrocycles and their polymers .25. kinetics and mechanism of the biomimetic oxidation of thiol by oxygen catalyzed by homogeneous (polycarboxyphthalocyaninato)metals, *J. Phys. Chem.*, **95(1)**, 417-423.
- [95] Shinohara, A., Shirai, H., Konda, A., 1990. *New Fiber Science*, Baifusya: Tokyo.
- [96] Shirai, H., 1990. Biomimetic odor removers containing a metallophthalocyanine and their functions, *Yukagaku*, **39(10)**, 825-830.
- [97] Chen, Z., Kimura, M., Suzuki, M., Tsuiki, H., Kondo, Y., Hanabusa, K., Shirai, H., 2004. Preparation of Zn(II)-poly(acrylonitrile-co-silk fibroin peptide) complexes: Their odor-removal and antibacterial activities, *Sen'i Gakkaishi*, **60(3)**, 81-87.
- [98] Shirai, H., 2006. The society of fiber science and technology, Japan - today and tomorrow, *Sen'i Gakkaishi*, **62(1)**, 1.
- [99] Tsuiki, H., Masuda, E., Koyama, T., Hanabusa, K., Shirai, H., 1995. Biomimetic oxidation of thiol with oxygen catalyzed by octacarboxyphthalocyaninato iron(III) and -cobalt(II) fixed on amorphous part-enriched rayon staple fibers, *Sen'i Gakkaishi*, **51(5)**, 220-224.
- [100] Shirai, H., Hanabusa, K., Koyama, T., Tsuiki, H., Masuda, E., 1992. Biomimetic oxidation of thiol and application to odor-removing fiber, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **59**, 155-161.
- [101] Tsuiki, H., Masuda, E., Koyama, T., Hanabusa, K., Shirai, H., Kobayashi, K., Minamide, N., Komatsu, Y., Yokozeki, T., 1996. Functional metallomacrocycles and their polymers .34. kinetics and mechanism of the biomimetic decomposition of hydrogen peroxide catalysed by heterogeneous octacarboxyphthalocyaninato iron(III) supported on amorphous enriched rayon staple fibres, *Polymer*, **37(16)**, 3637-3642.
- [102] Keishi, S., Yukihiro, O., Shigeru, O., 1985. Photoconductive member, *Japan Patent*, No: S60-140253 dated 25.07.1985.

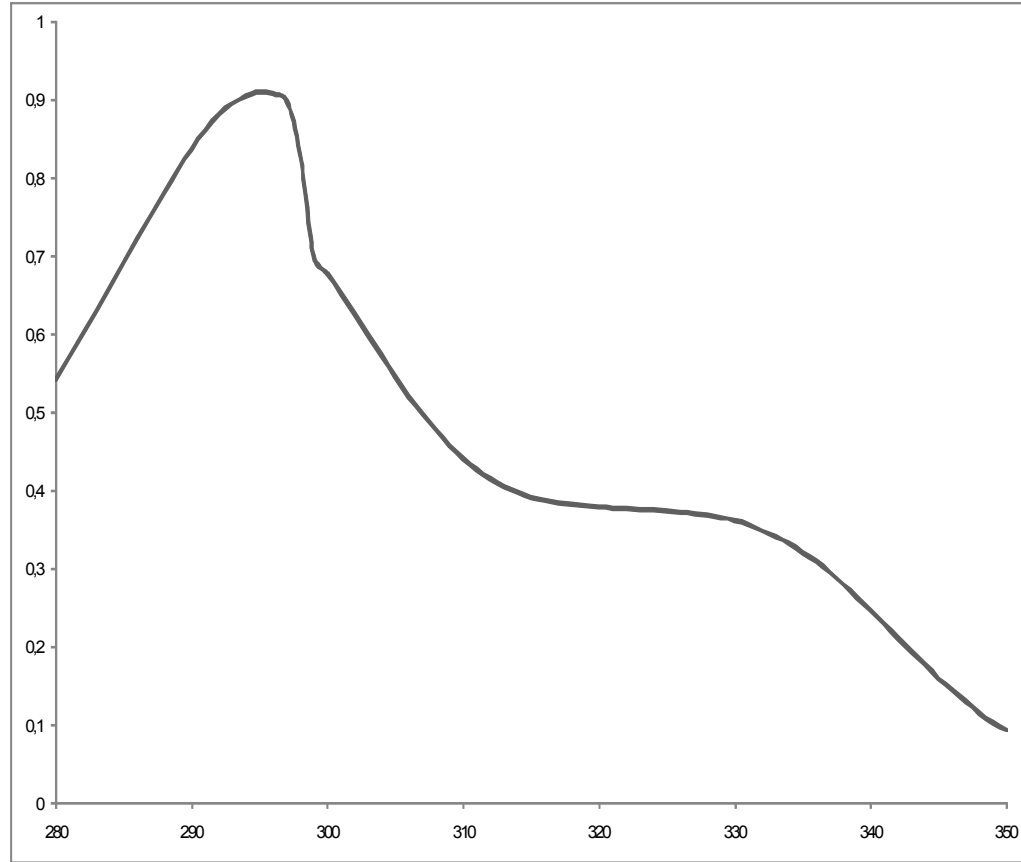
- [103] **Hanabusa, K., Shirai, H.**, 1993. Phthalocyanines: Properties and Applications, VCH, Vol. 2, p. 201.
- [104] **Yao, Y., Chen, W., Lu, S., Zhao, B.**, 2007. Binuclear metallophthalocyanine supported on treated silk fibers as a novel air-purifying material, *Dyes and Pigments*, **73**, 217-223.
- [105] **Leznoff, C., Sebastian, M., Marcuccio, W., AndrewNevin, P., Kobayashi, N., Lever, ABP.**, 1987. A planar binuclear phthalocyanine and its dicobalt derivatives, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **9**, 699-701.
- [106] **Kobayashi, N., Lam, H., AndrewNevin, W.**, 1994. Synthesis, spectroscopy, electrochemistry, spectroelectrochemistry, langmuir-blodgett-film formation, and molecular-orbital calculations of planar binuclear phthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, **116(3)**, 879-890.
- [107] **Yao, Y., Chen, W., Lu, S.**, 2006. Preparation and deodorizing performance of a novel air-purifying material, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102(5)**, 4378-4382.
- [108] **Pan, Y., Chen, W., Zhang, Y.**, 2004. A novel air-purifying material based on metallophthalocyanines supported on viscose fibre, *Col. Tech.*, **120** (2), 66-71.
- [109] **Yanagisawa, M., Korodi, F., Bergquist, J., Holmberg, A., Hagfeldt, A., Akermark, B., Sun, L.**, 2004. Synthesis of Phthalocyanines with Two Carboxylic Acid Groups and Their Utilization in Solar Cells Based on Nano-Structured TiO₂, *J. Porph. Phthalocyanines*, **8**, 1228-1235.
- [110] **Mashazi, P. N., Westbroek, P., Ozoemena, K. I., Nyokong, T.**, 2007. Surface chemistry and electrocatalytic behaviour of tetra-carboxy substituted iron, cobalt and manganese phthalocyanine monolayers on gold electrode, *Electrochim. Acta*, **53**, 1858-1869.
- [111] **Shirai, H., Maruyama, A., Kobayashi, N., Hojo, N.**, 1980. Functional metal-porphyrazine derivatives and their polymers .4. synthesis of poly(styrene) bonded Fe(III)-4,4',4'',4''' as well as Co(II)-4,4',4'',4'''-tetracarboxyphthalocyanine and their catalase-like activity, *Makromol. Chem.*, **181(3)**, 575-584.
- [112] **Danuta, F., Alfons, P., Aneta, W. et al.**, 2001. Yield of intersystem (singlet-triplet) crossing in phthalocyanines evaluated on the basis of a time in resolved photothermal method, *J. Photochem. Photobiol. A.*, **141(2, 3)**, 101-108.
- [113] **Yongli Y., Shan L., Bo L., Rongyi Z., Jiahong Z., Shaohua W., Shixiong Q.**, 2006. Ultrafast excited state dynamics of modified phthalocyanines: p-HPcZn and p-HPcCo, *J. Phys. Chem. A*, **110(37)**, 10757-10762.

- [114] **Kudrik E. V., Smirnova A. I., Maizlish V. E., Tararykina T. V., Shaposhnikov G. P., Usol'tseva N. V.,** 2006. Copper 2,9(10),16(17),23(24)-and 1,8(11),15(18),22(25)-tetra-(4-carboxyphenoxy)phthalocyanines and their esters: The synthesis and liquid-crystalline properties, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **55**(6), 1028-1037.
- [115] **Xuebing, L., Chi-Fung, C., Hai-Bin, L., Yuen-Kit, C., Dennis, K. P. Ng.,** 2007. Host-guest interactions of 4-carboxyphenoxy phthalocyanines and β -cyclodextrins in aqueous media, *Org.Lett.*, **9**(13), 2497-2500.

EKLER

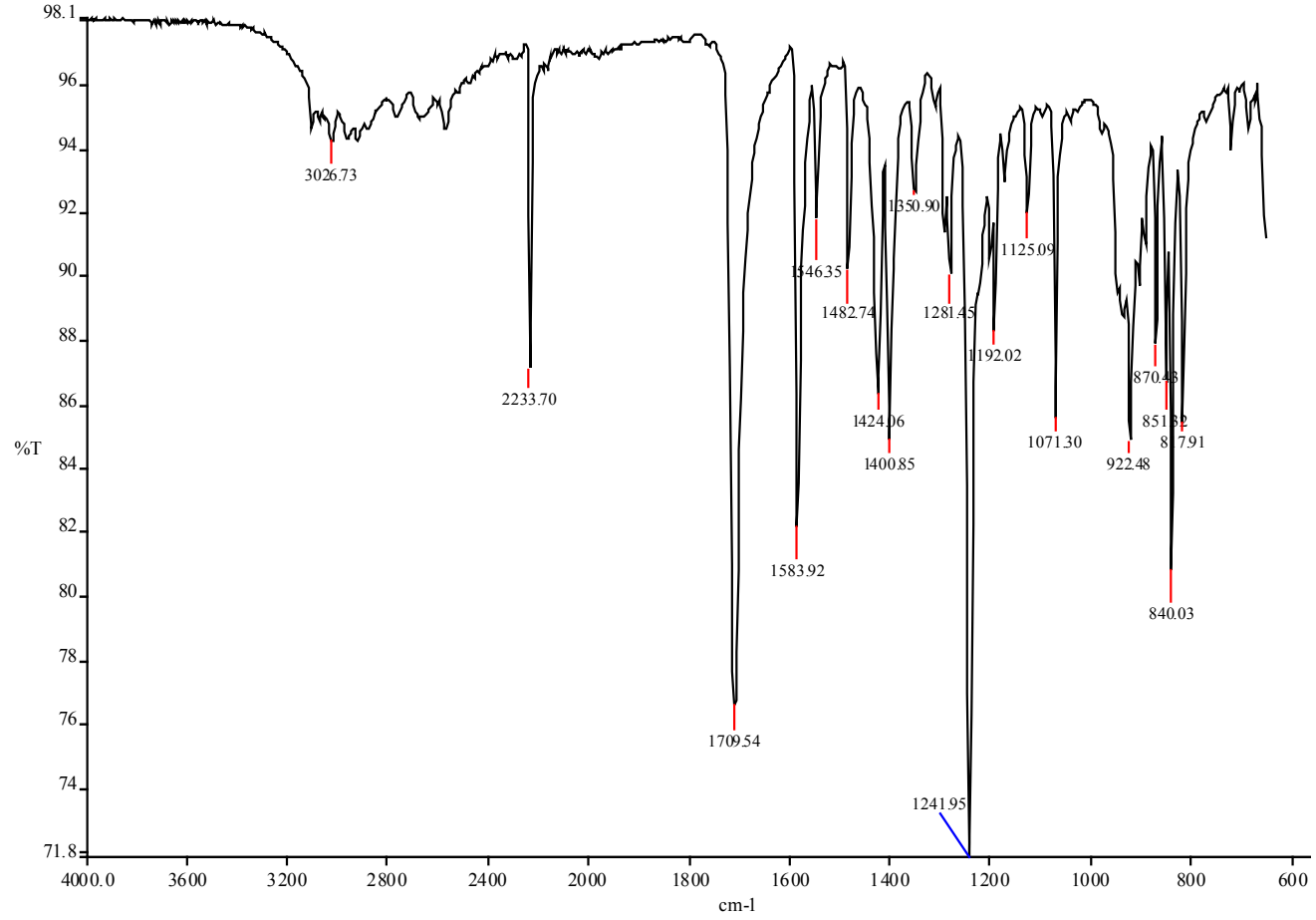
- EK A. 1:** 1 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.
EK A. 2: 1 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.
EK A. 3: 1 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.
EK A. 4: 4 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.
EK A. 5: 4 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.
EK A. 6: 5 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.
EK A. 7: 5 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.
EK A. 8: 6 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.
EK A. 9: 6 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.
EK A. 10: 2 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.
EK A. 11: 2 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.
EK A. 12: 2 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.
EK A. 13: 7 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.
EK A. 14: 7 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.
EK A. 15: 7 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.
EK A. 16: 8 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.
EK A. 17: 8 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.
EK A. 18: 9 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.
EK A. 19: 9 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.
EK A. 20: 3 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.
EK A. 21: 3 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.
EK A. 22: 3 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.
EK A. 23: 10 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.
EK A. 24: 10 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.
EK A. 25: 11 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.
EK A. 26: 11 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.
EK A. 27: 12 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.
EK A. 28: 12 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.
EK A. 29: 13 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.
EK A. 30: 13 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.
EK A. 31: 13 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.
EK A. 32: 14 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.
EK A. 33: 14 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.
EK A. 34: 14 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

EK A.1



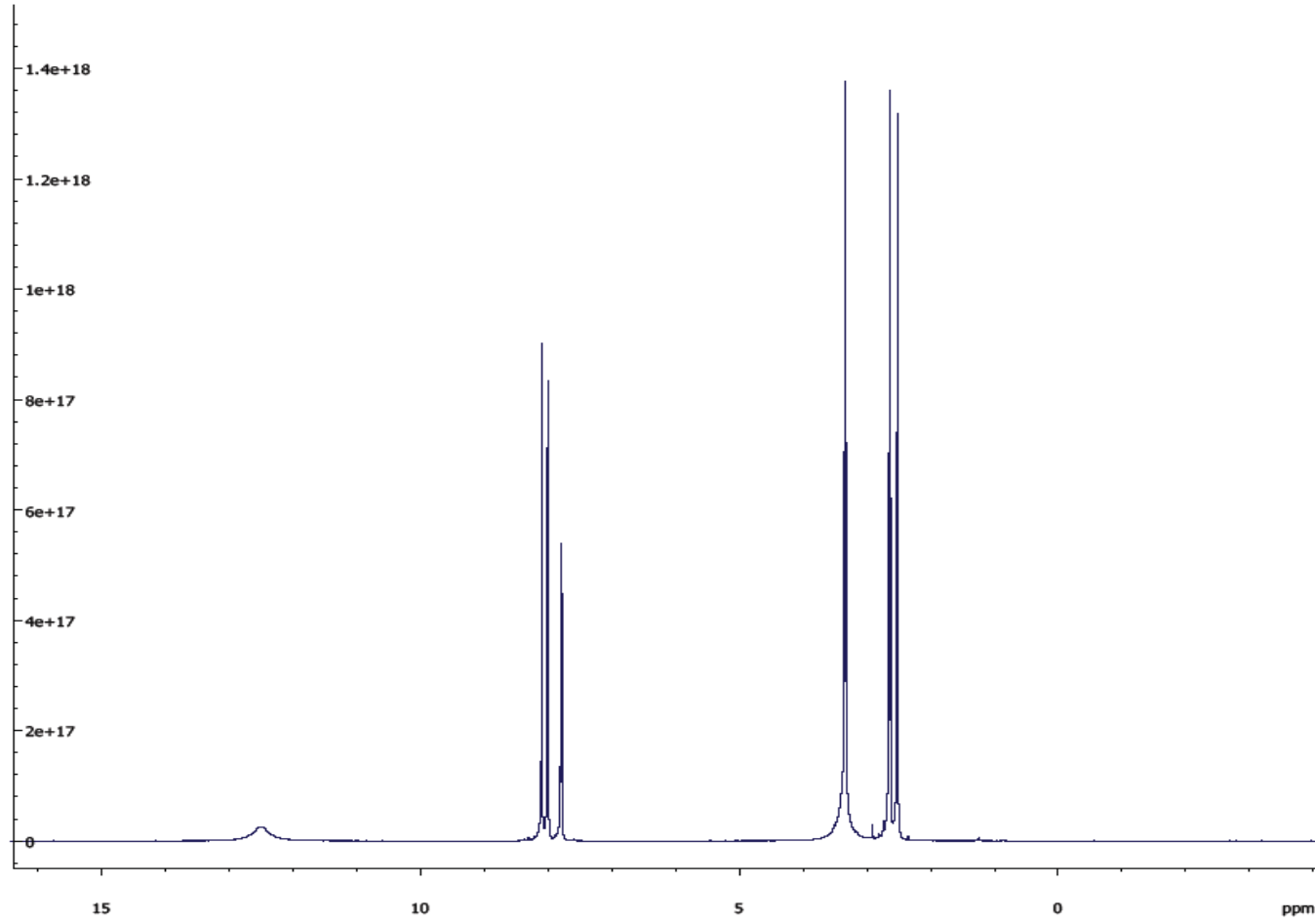
Şekil A.1: 1 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.

EK A.2



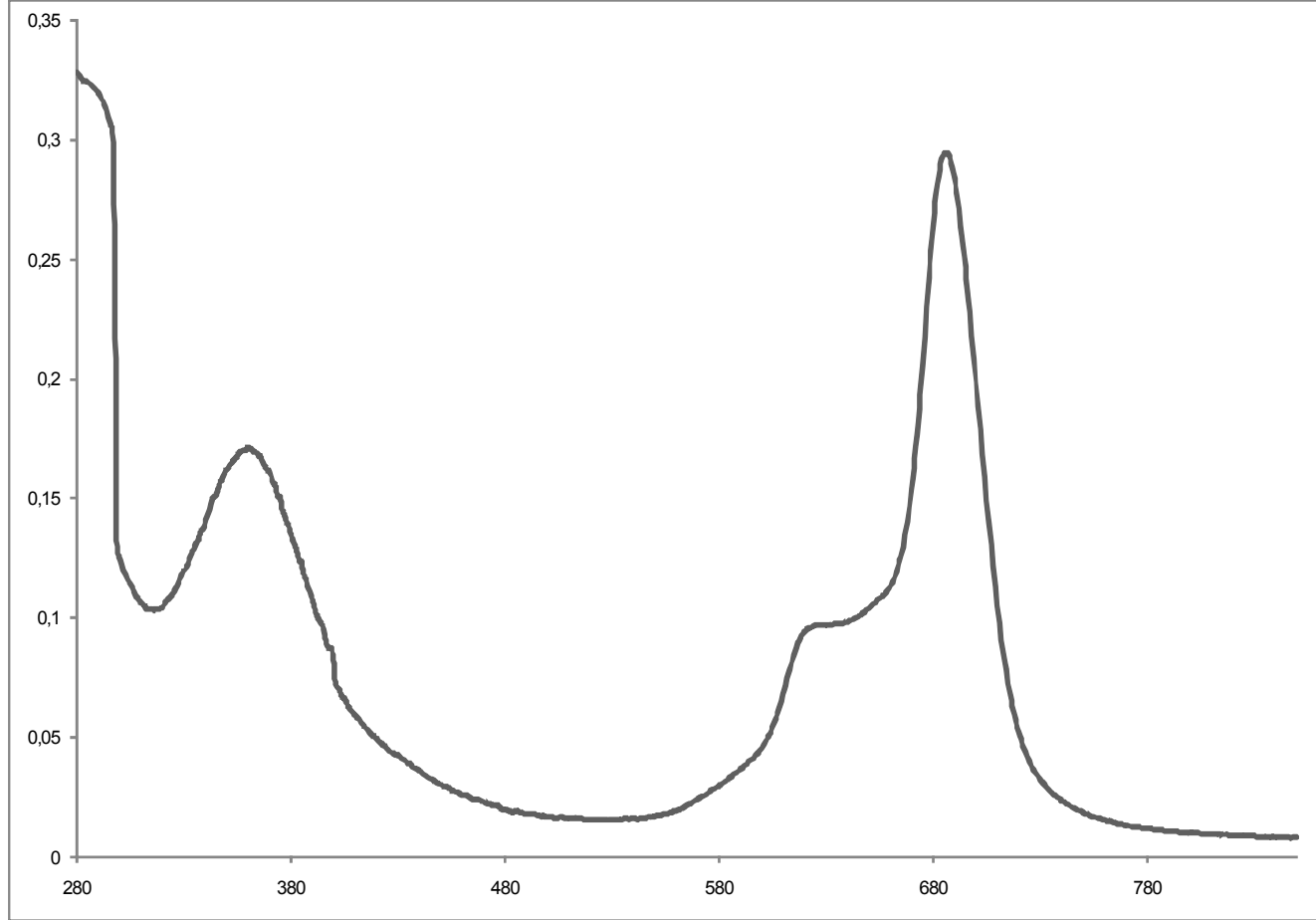
Şekil A.2: 1 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

EK A.3



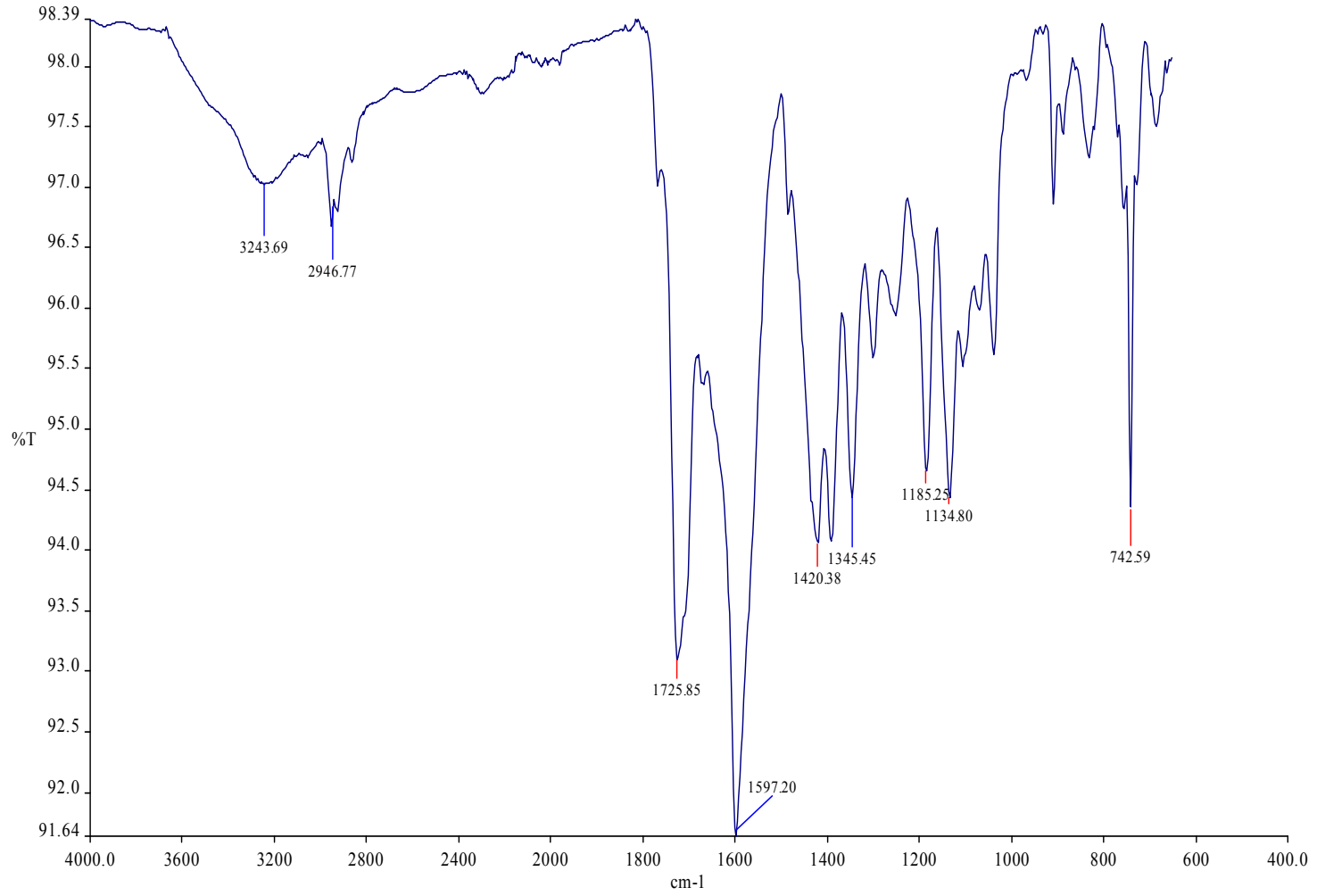
Şekil A.3: 1 bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.

EK A.4



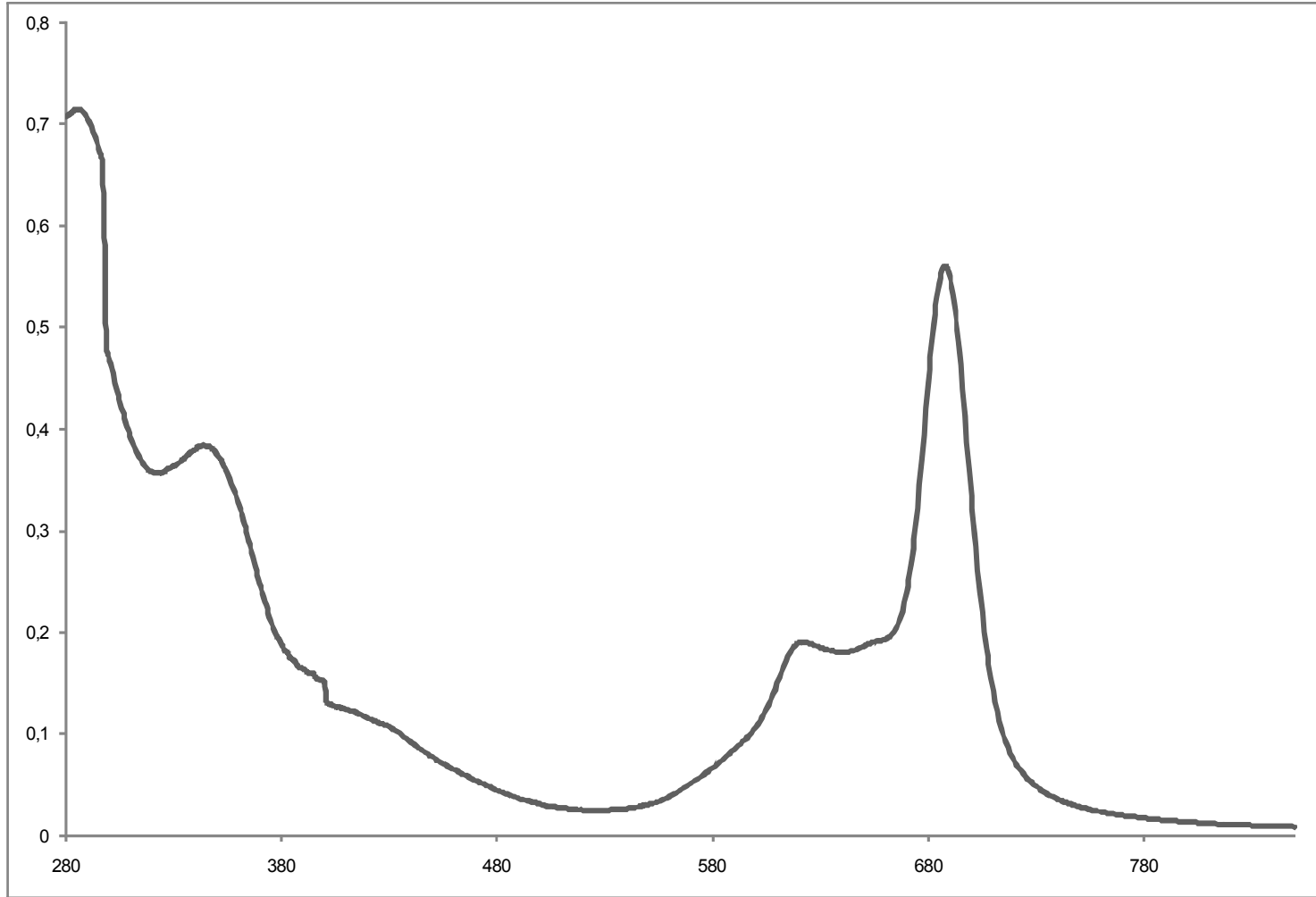
Şekil A.4: 4 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.

EK A.5



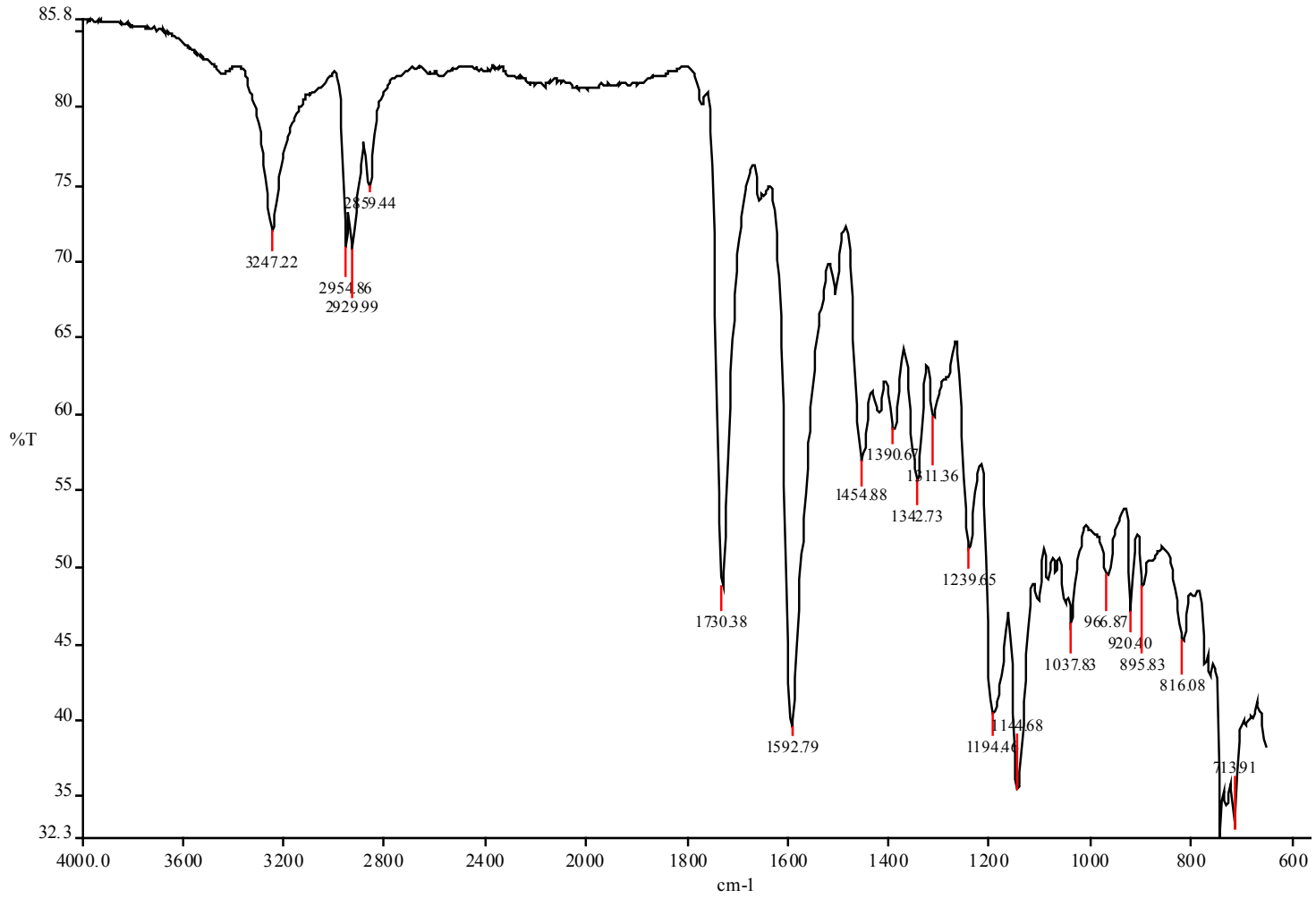
Şekil A.5: 4 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

EK A.6



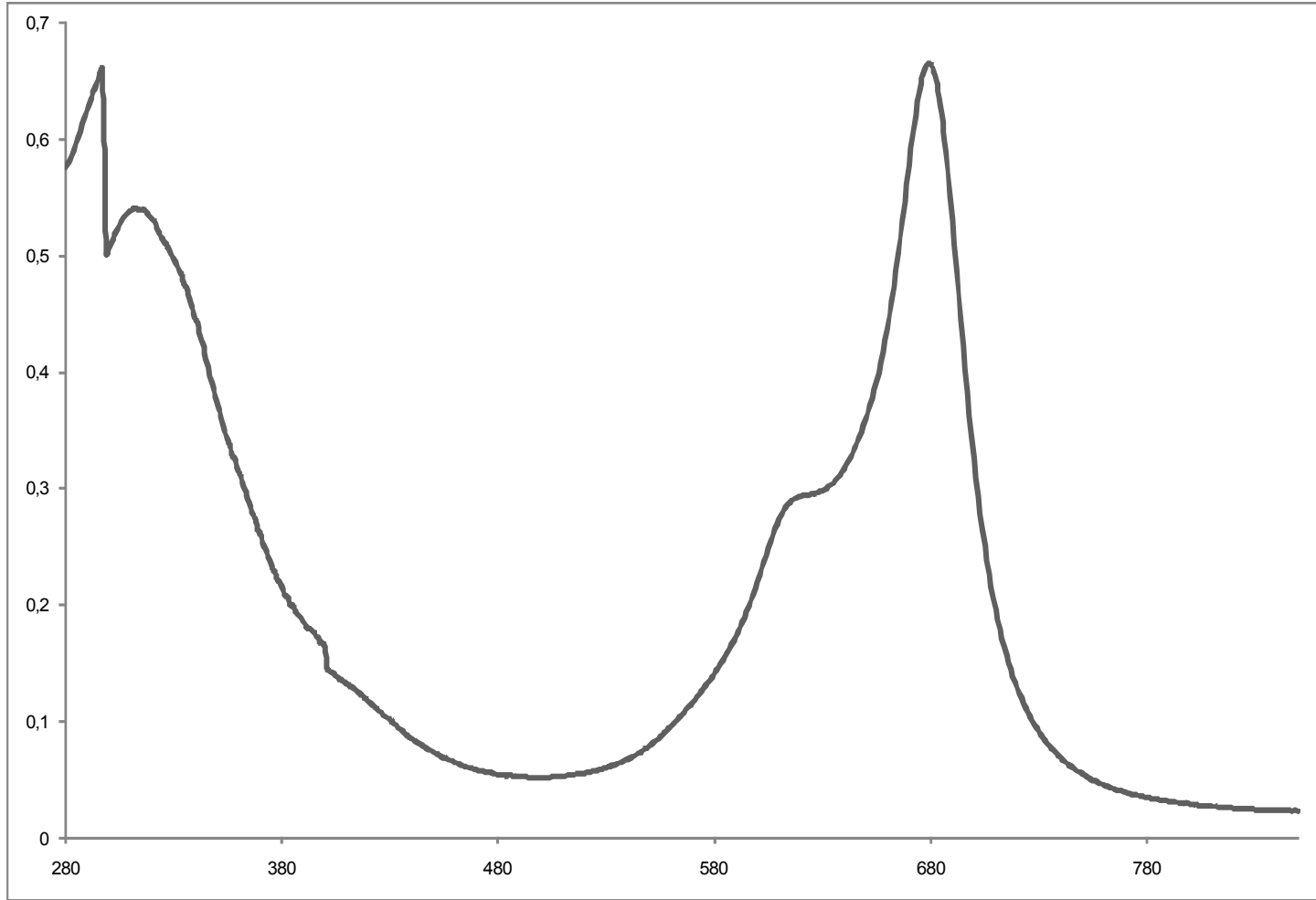
Şekil A.6: 5 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.

EK A.7



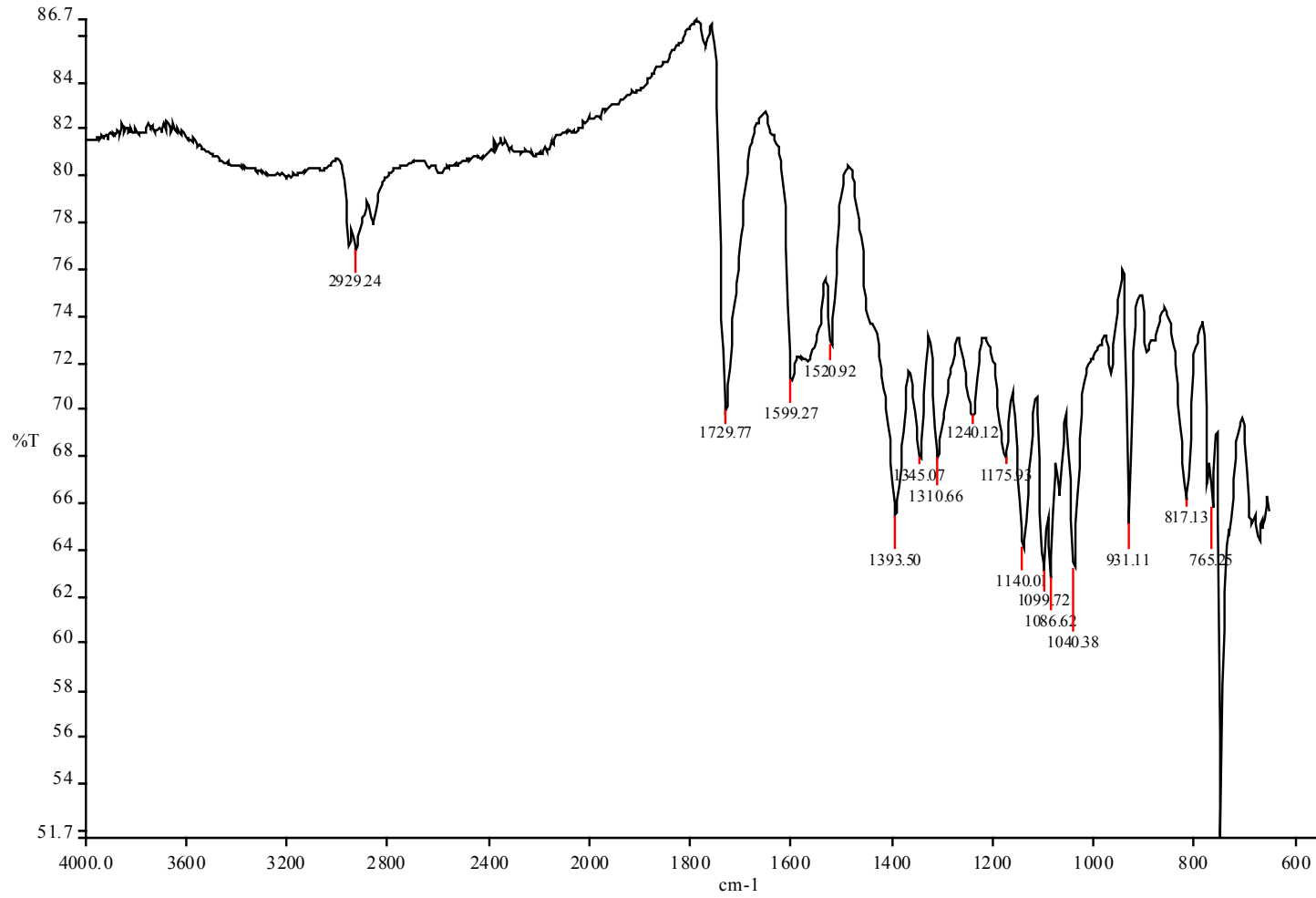
Şekil A.7: 5 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

EK A.8



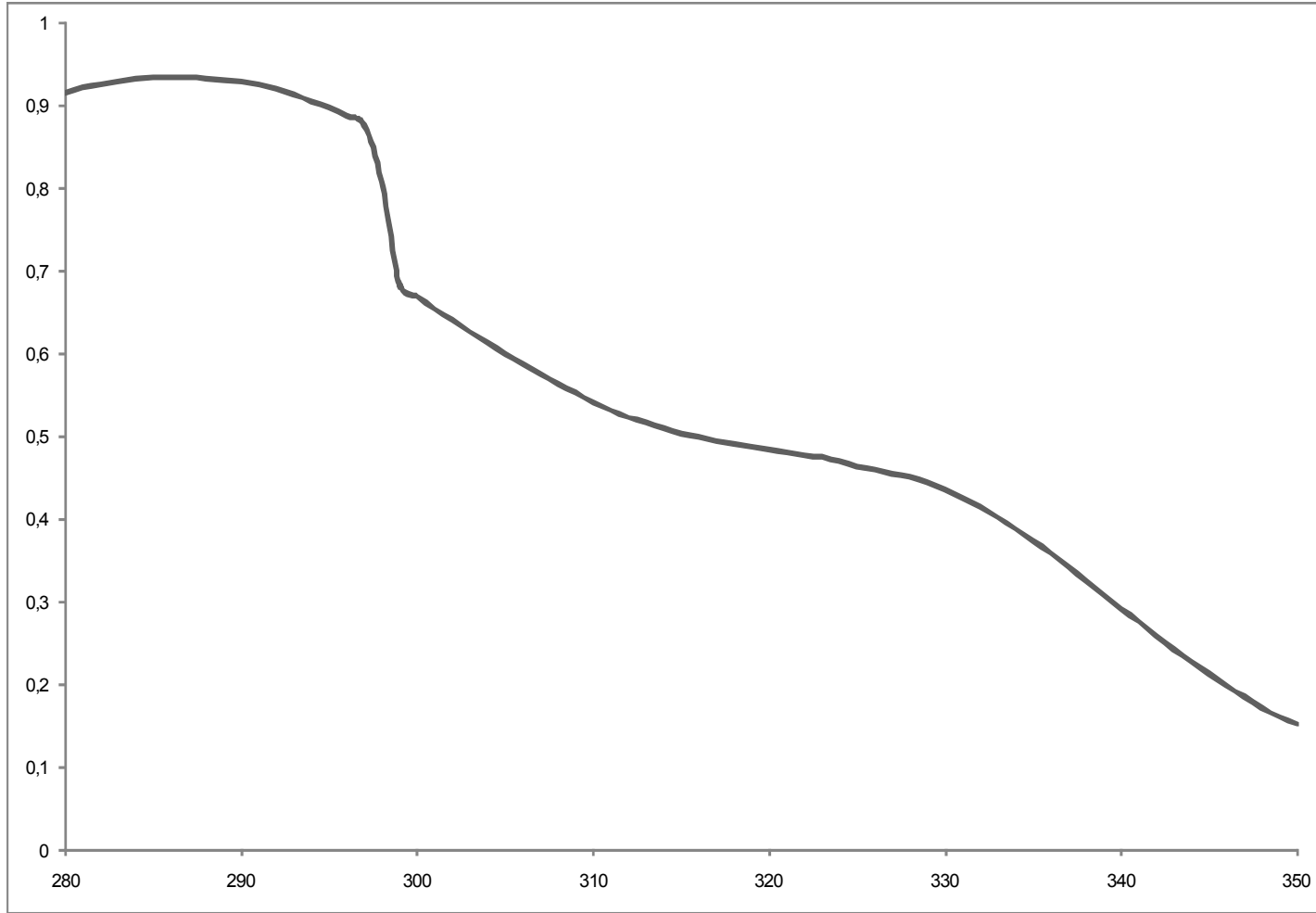
Şekil A.8: 6 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.

EK A.9



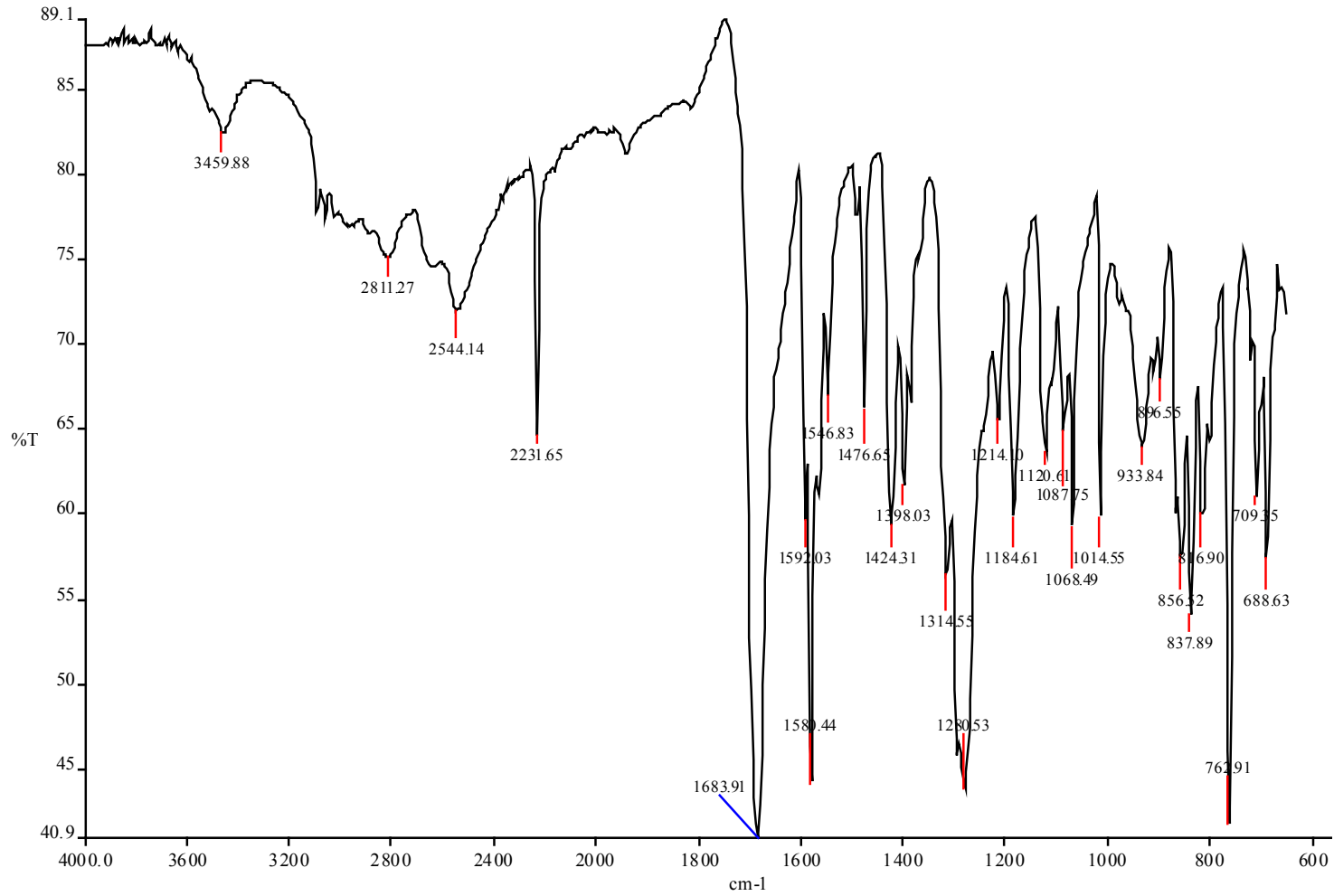
Şekil A.9: 6 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

EK A.10



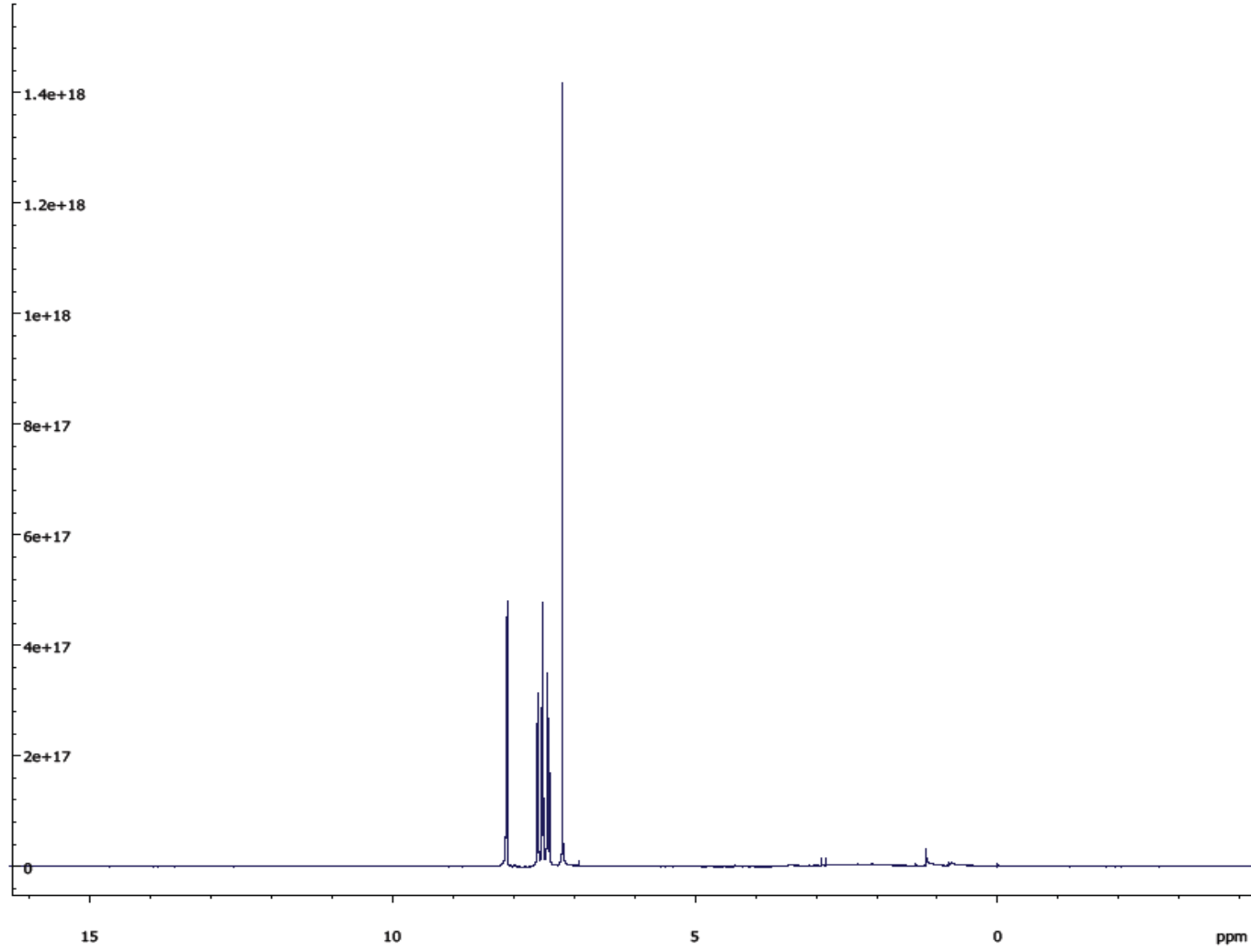
Şekil A.10: 2 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.

EK A.11



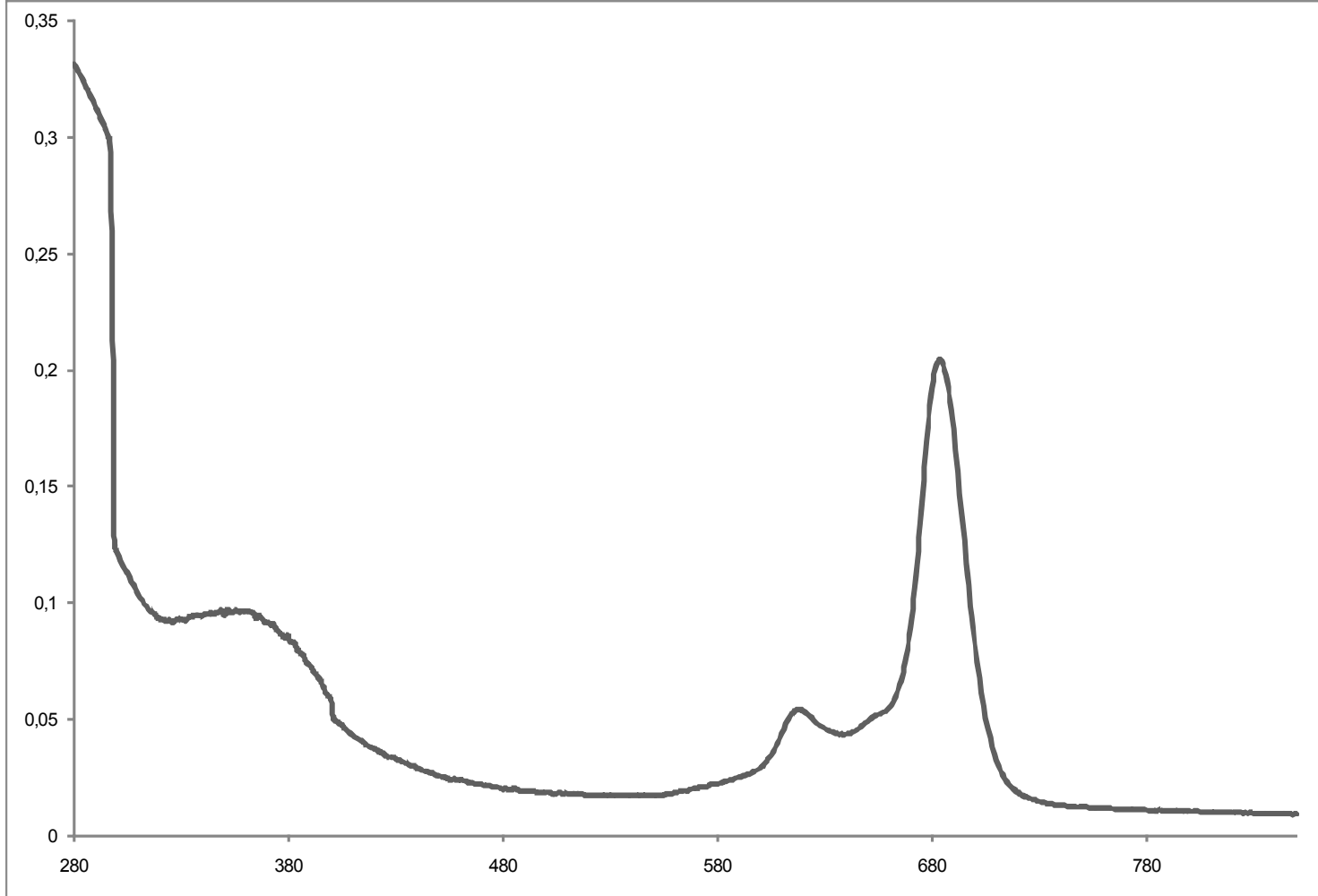
Şekil A.11: 2 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

EK A.12



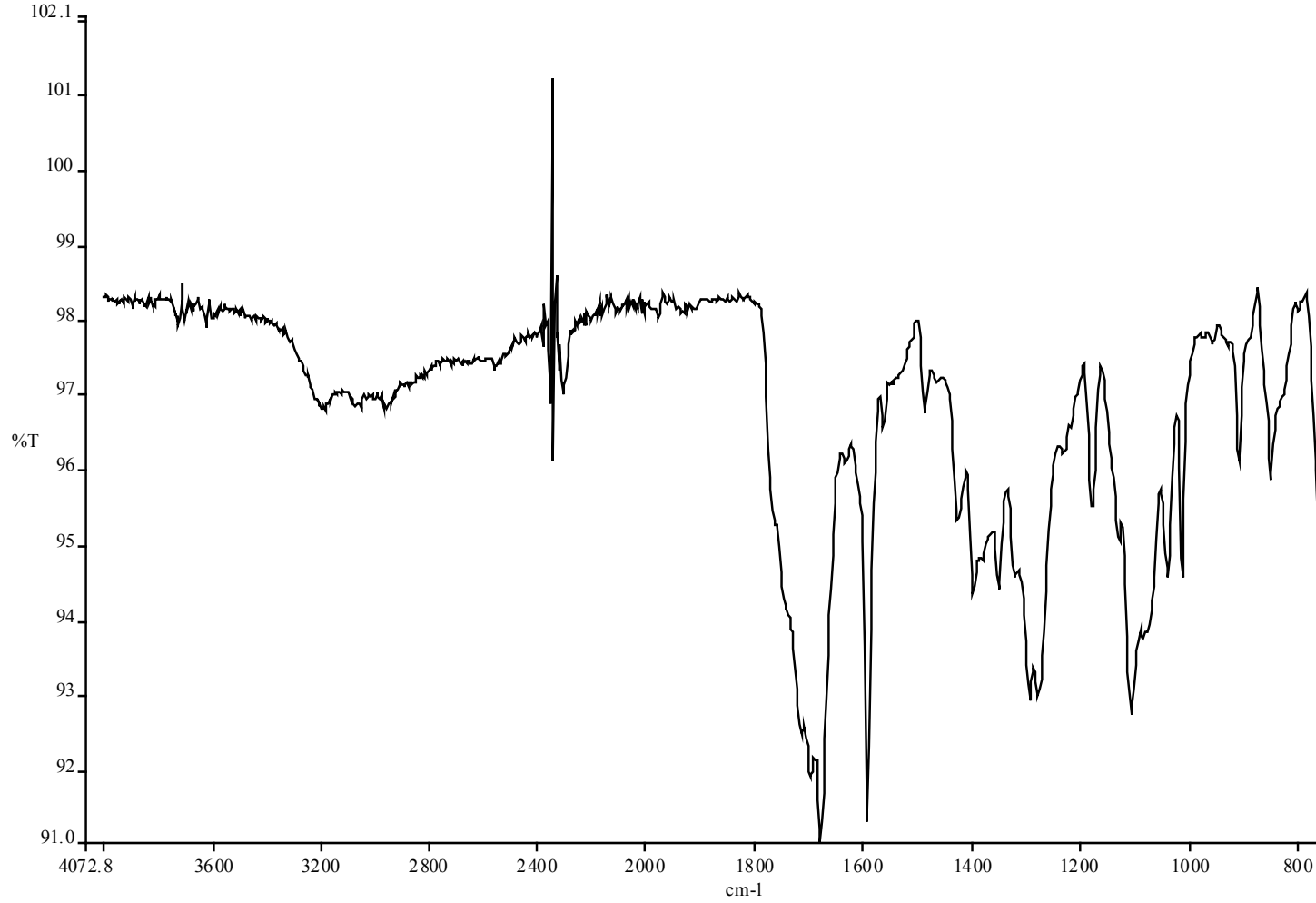
Şekil A.12: 2 bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.

EK A.13



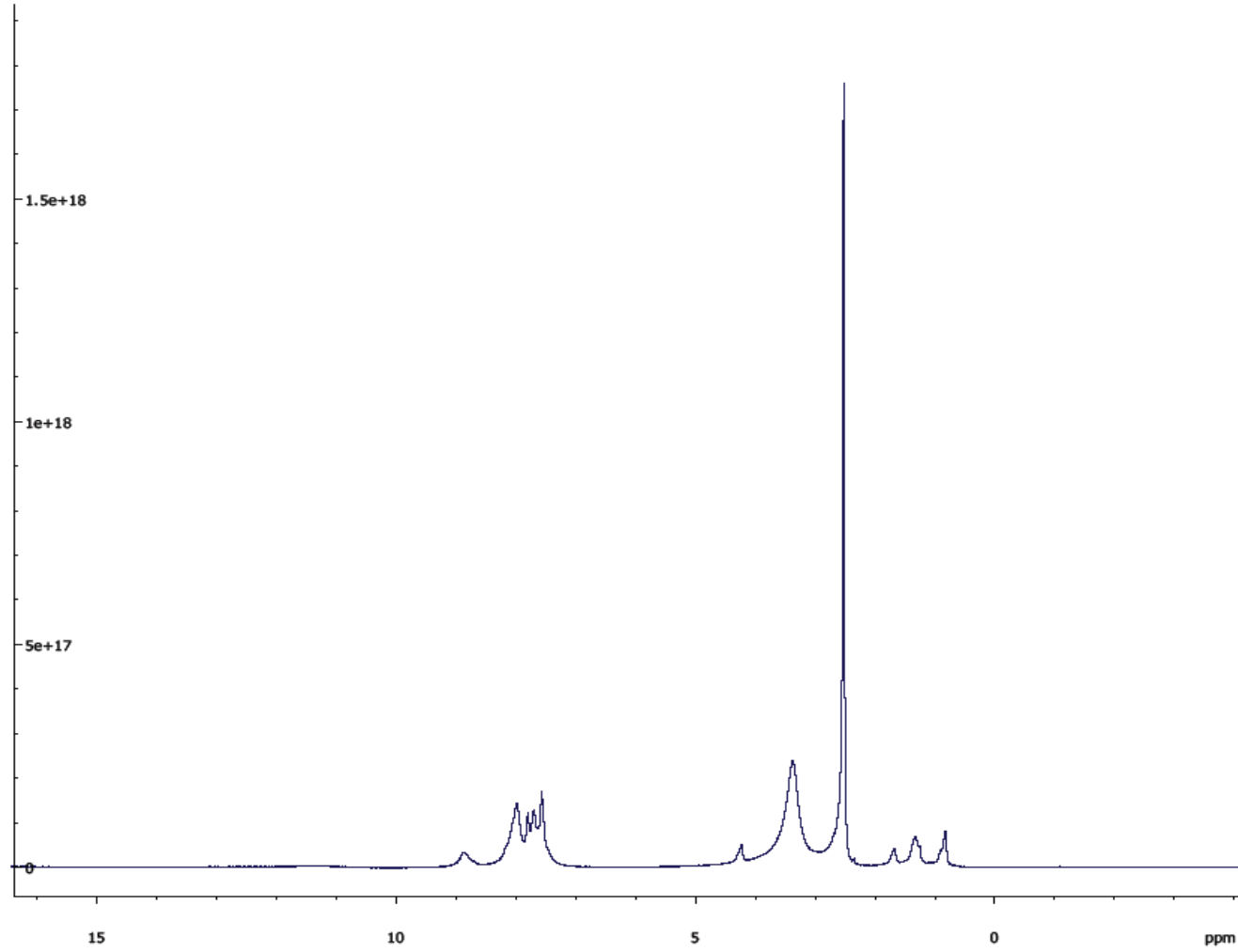
Şekil A.13: 7 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.

EK A.14



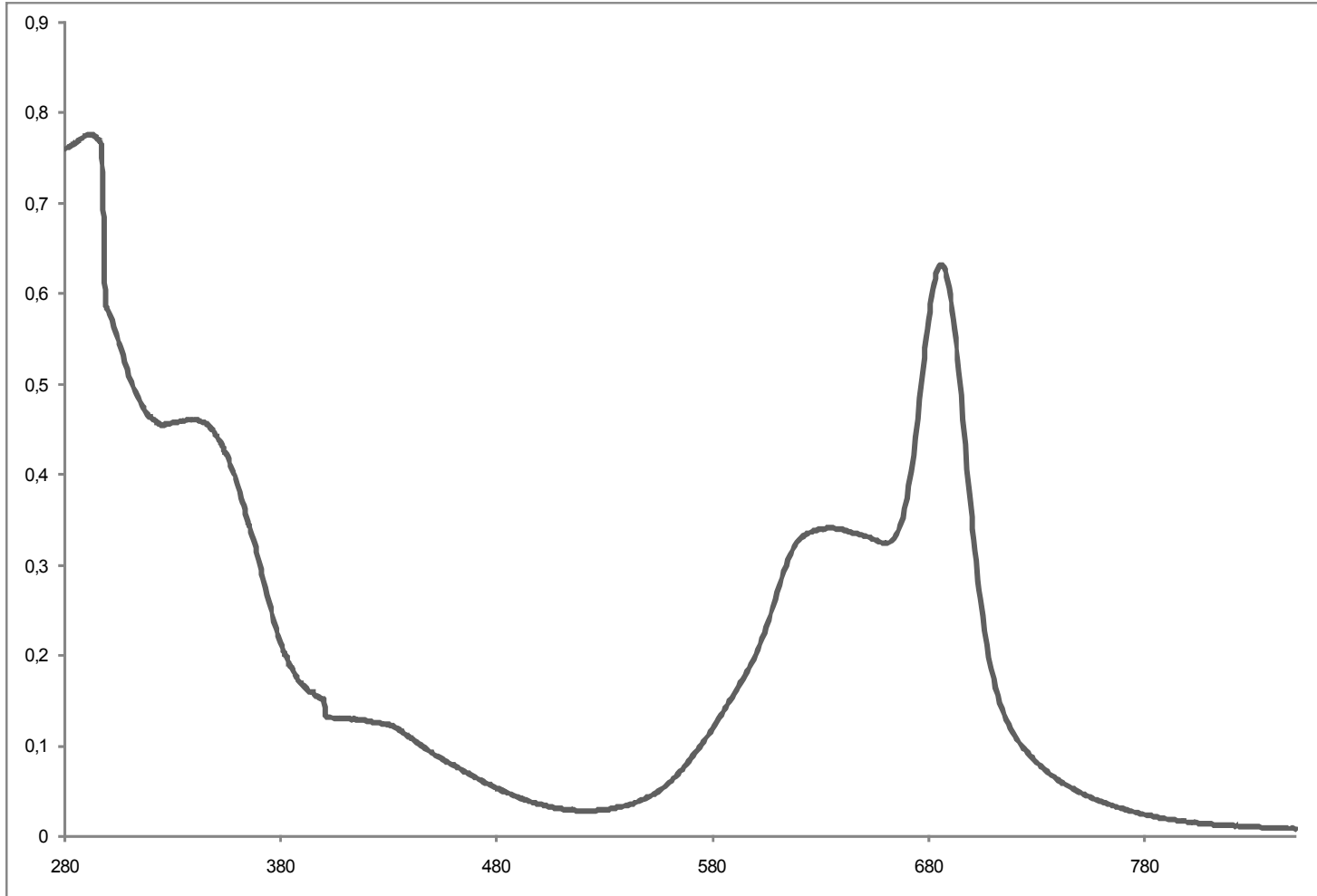
Şekil A.14: 7 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

EK A.15



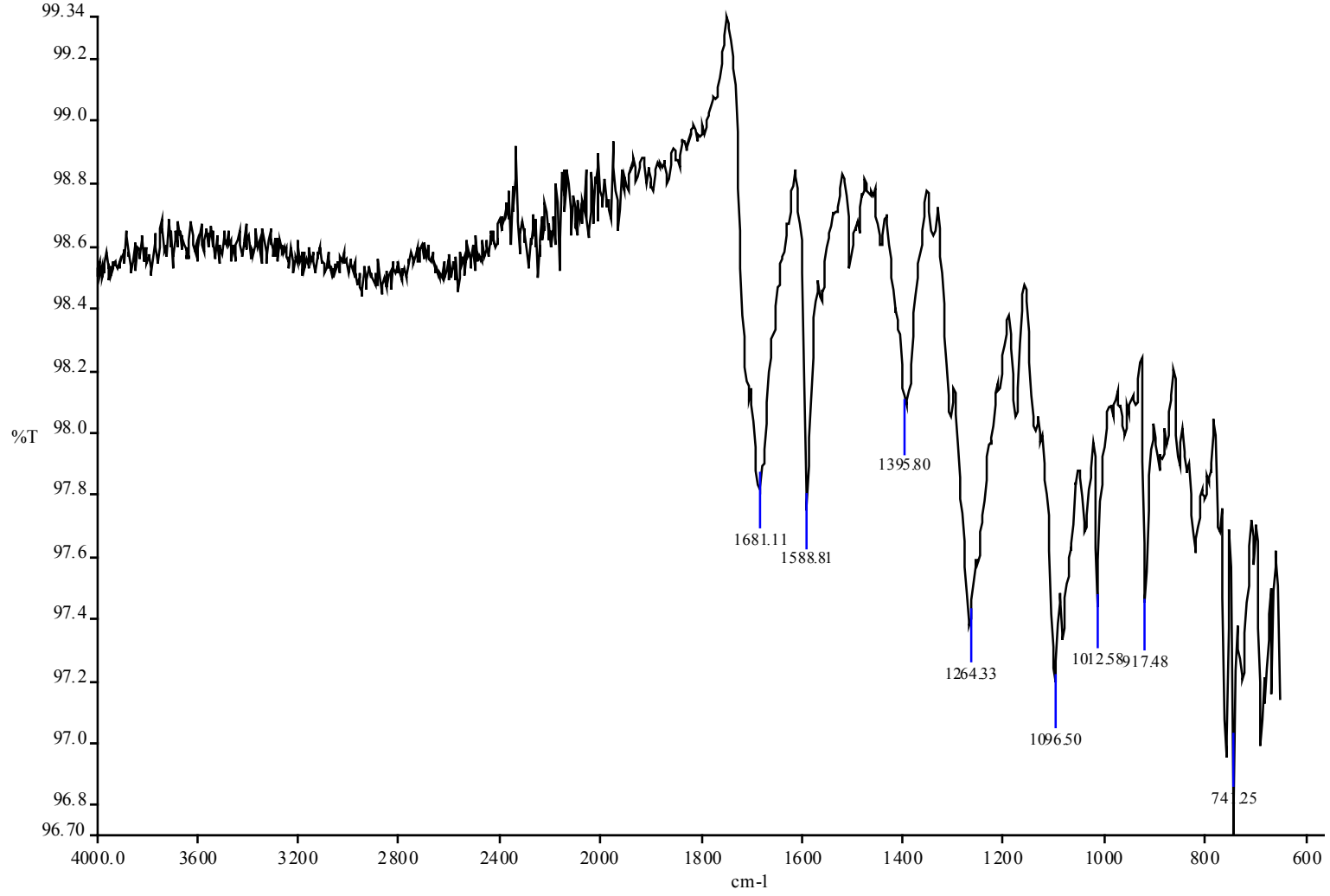
Şekil A.15: 7 bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.

EK A.16



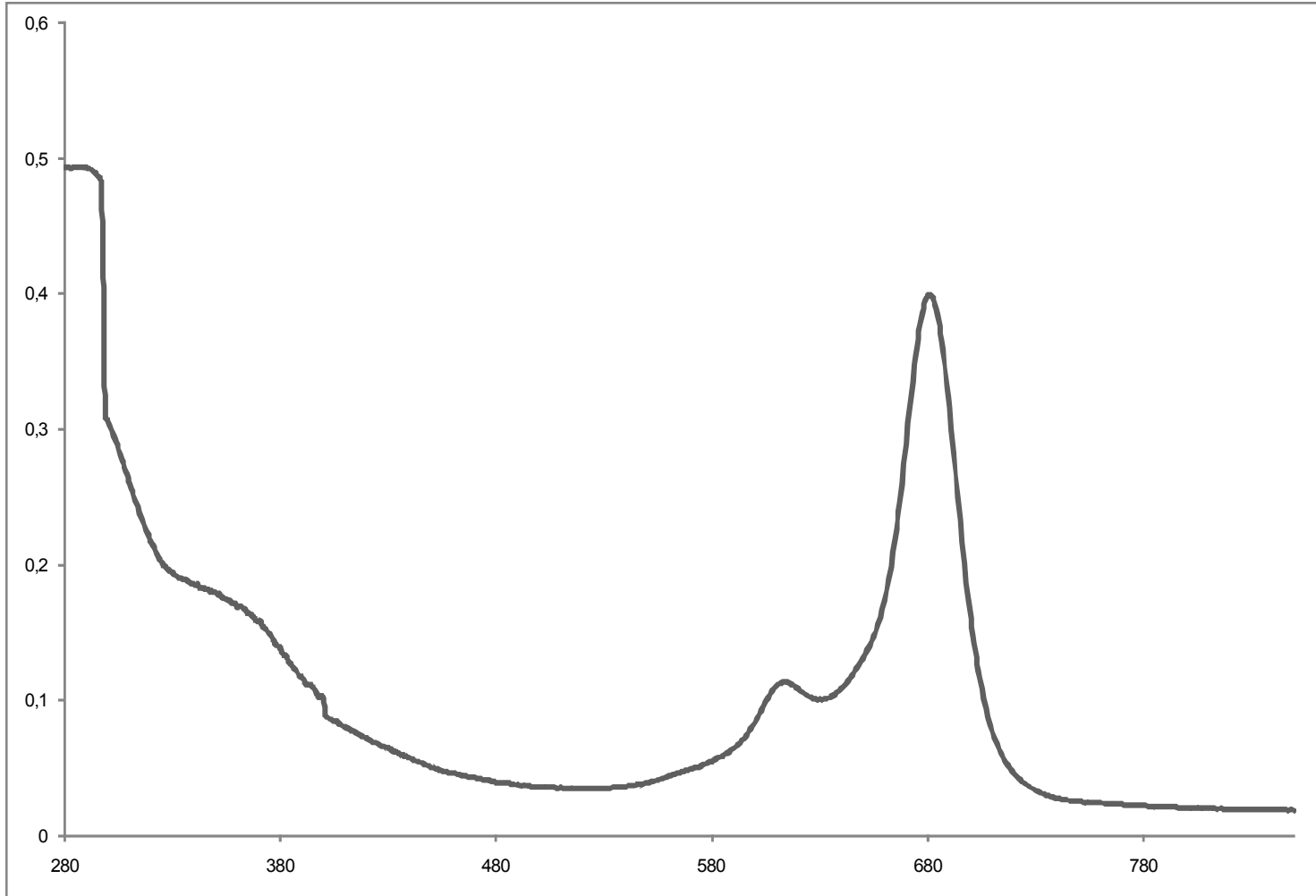
Şekil A.16: 8 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.

EK A.17



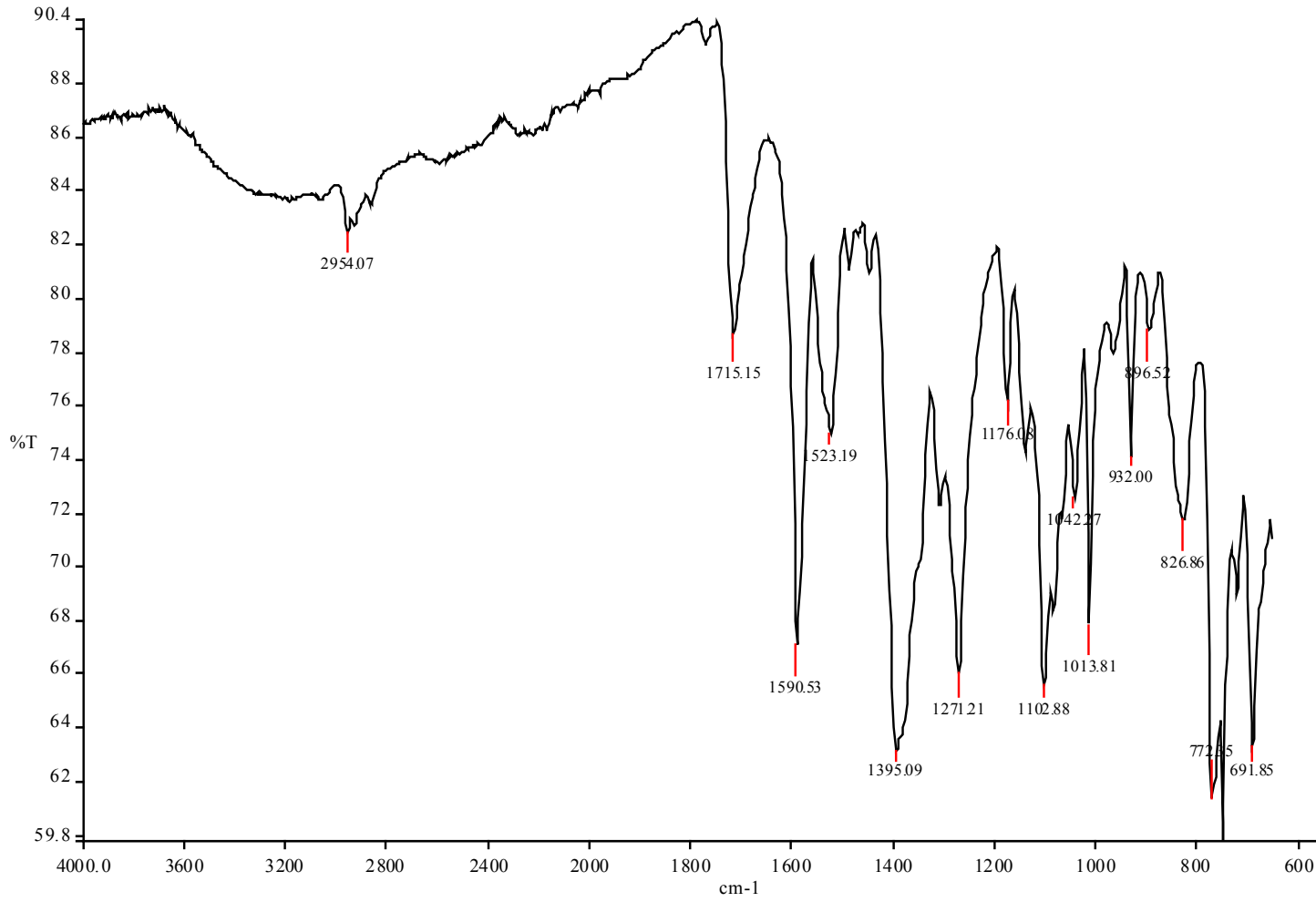
Şekil A.17: 8 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

EK A.18



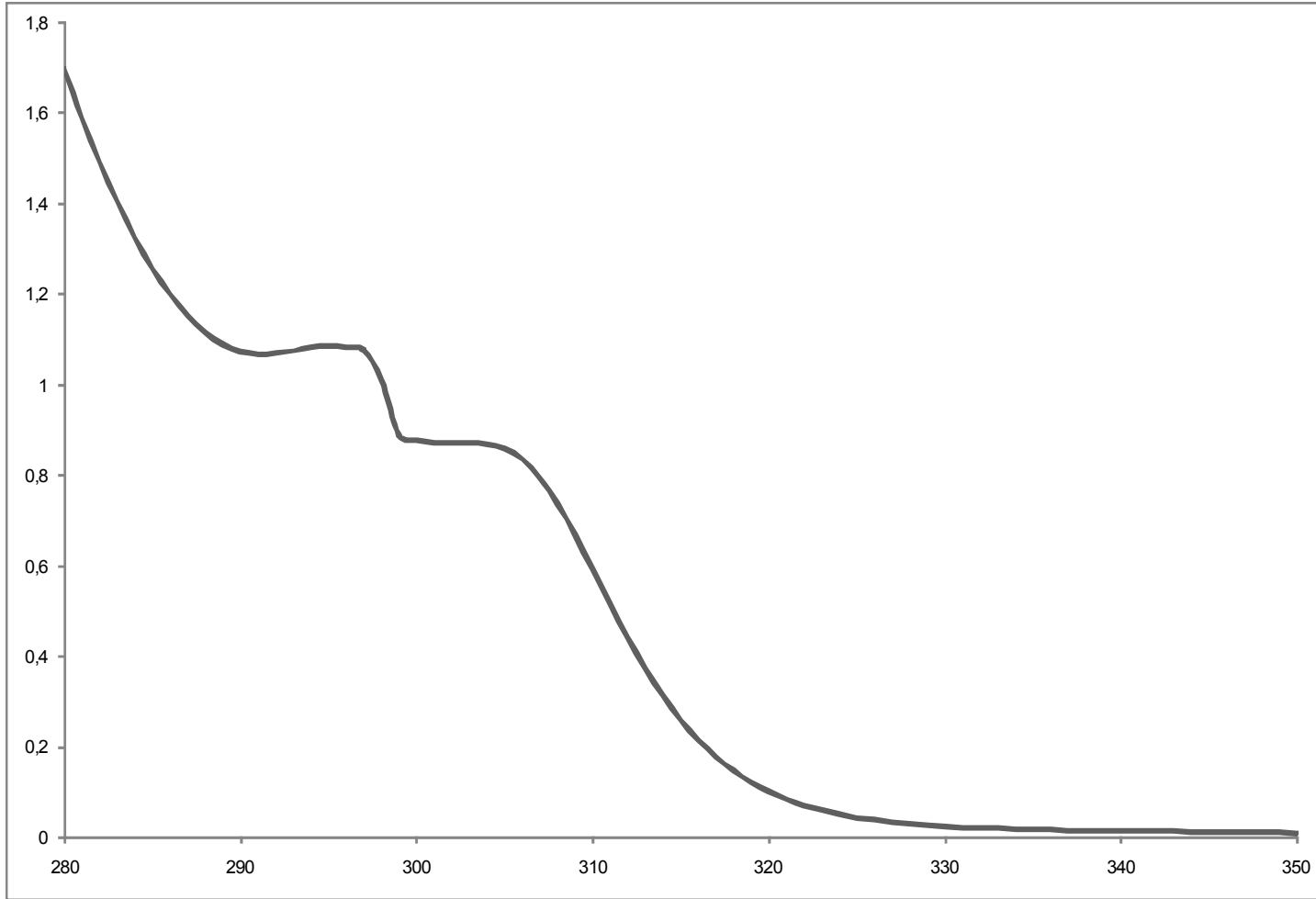
Şekil A.18: 9 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.

EK A.19



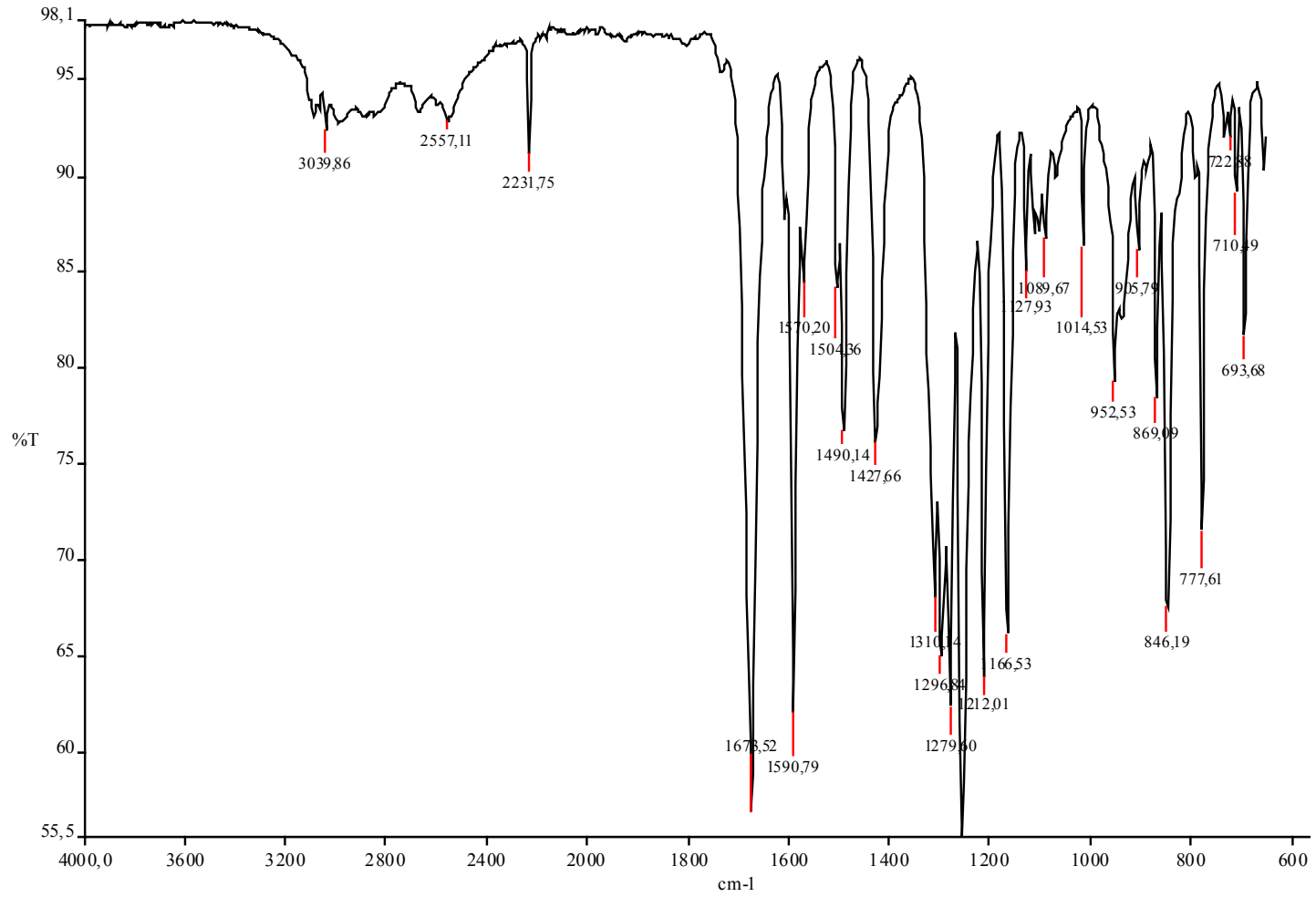
Şekil A.19: 9 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

EK A.20



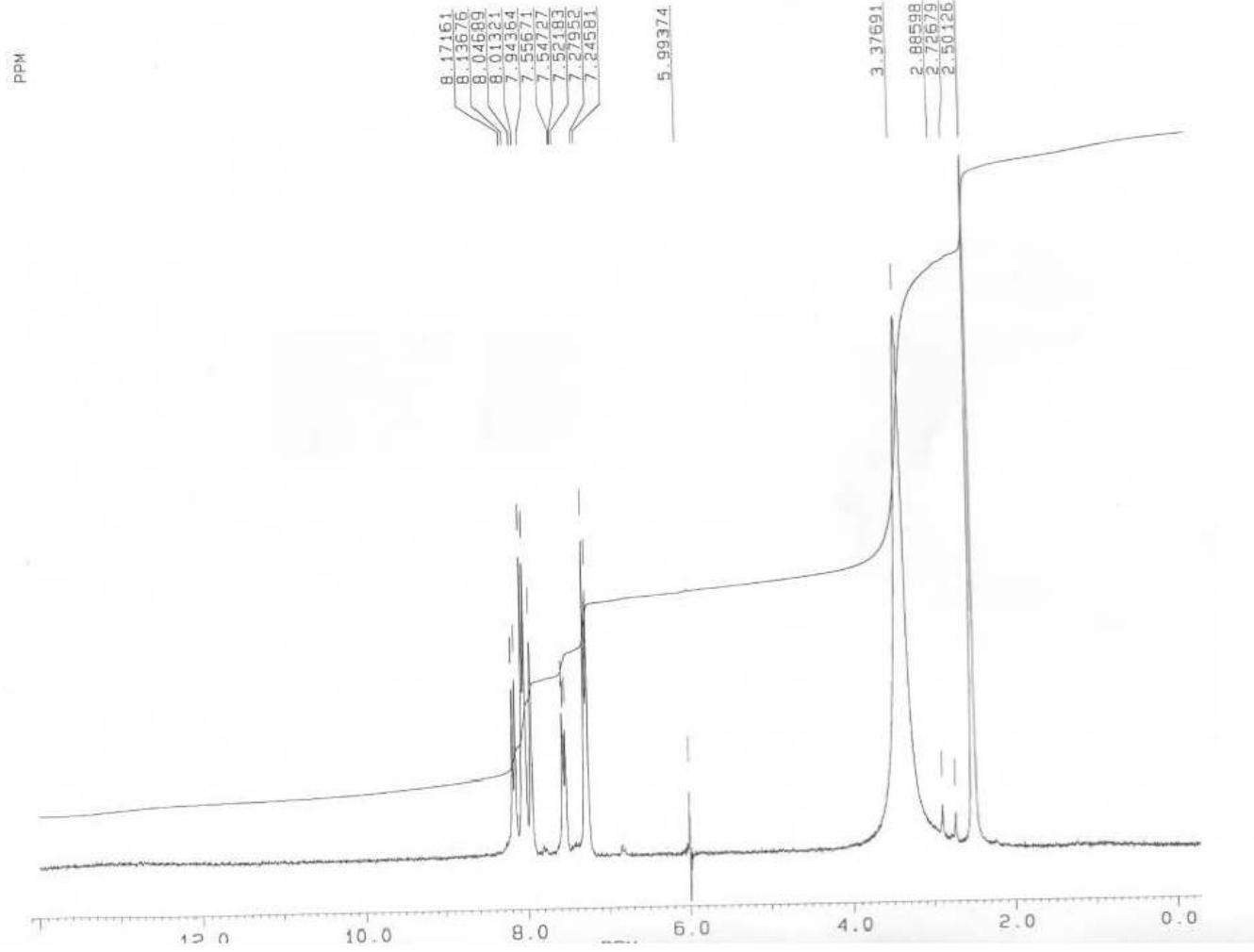
Şekil A.20: 3 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.

EK A.21



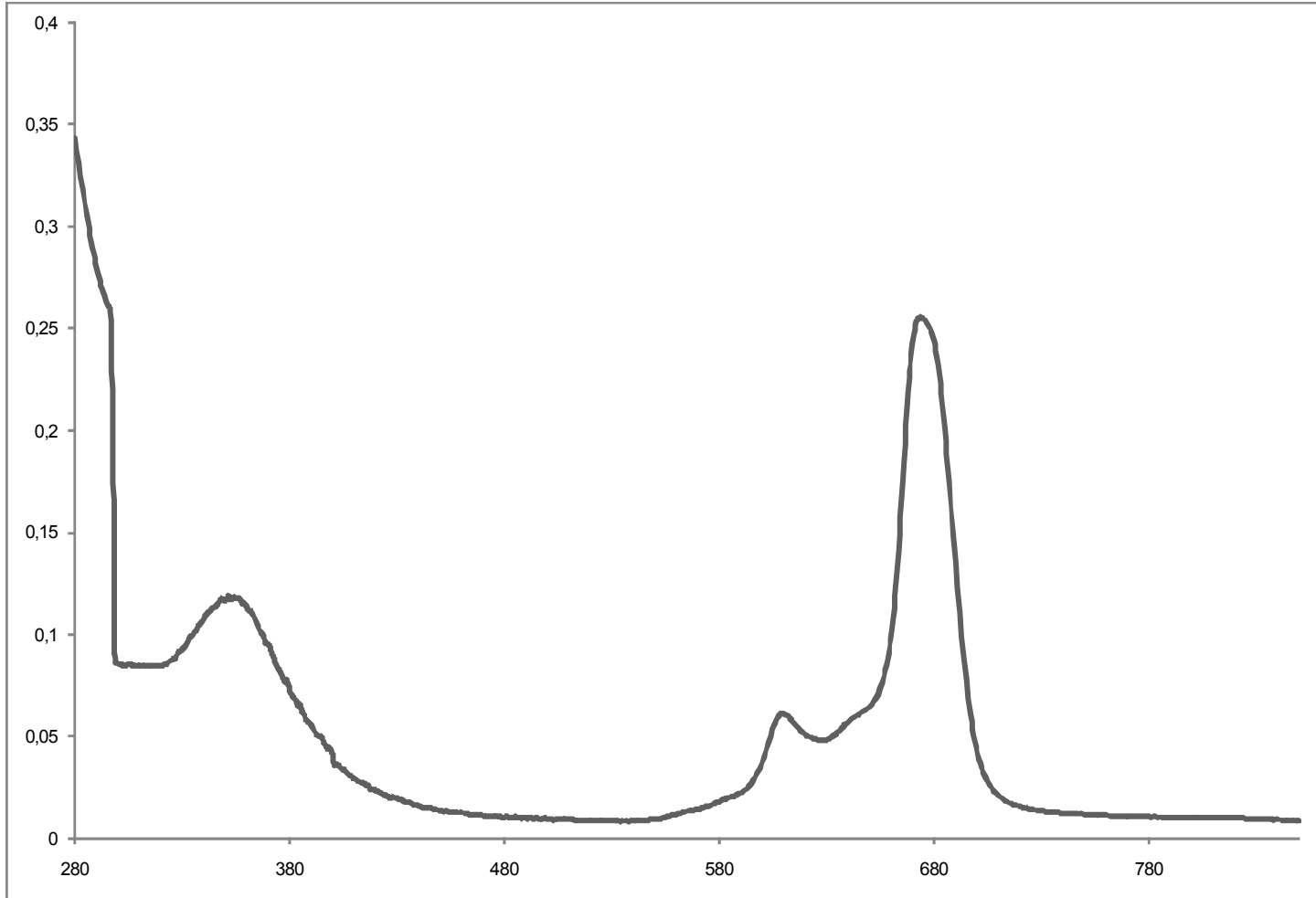
Şekil A.21: 3 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

EK A.22



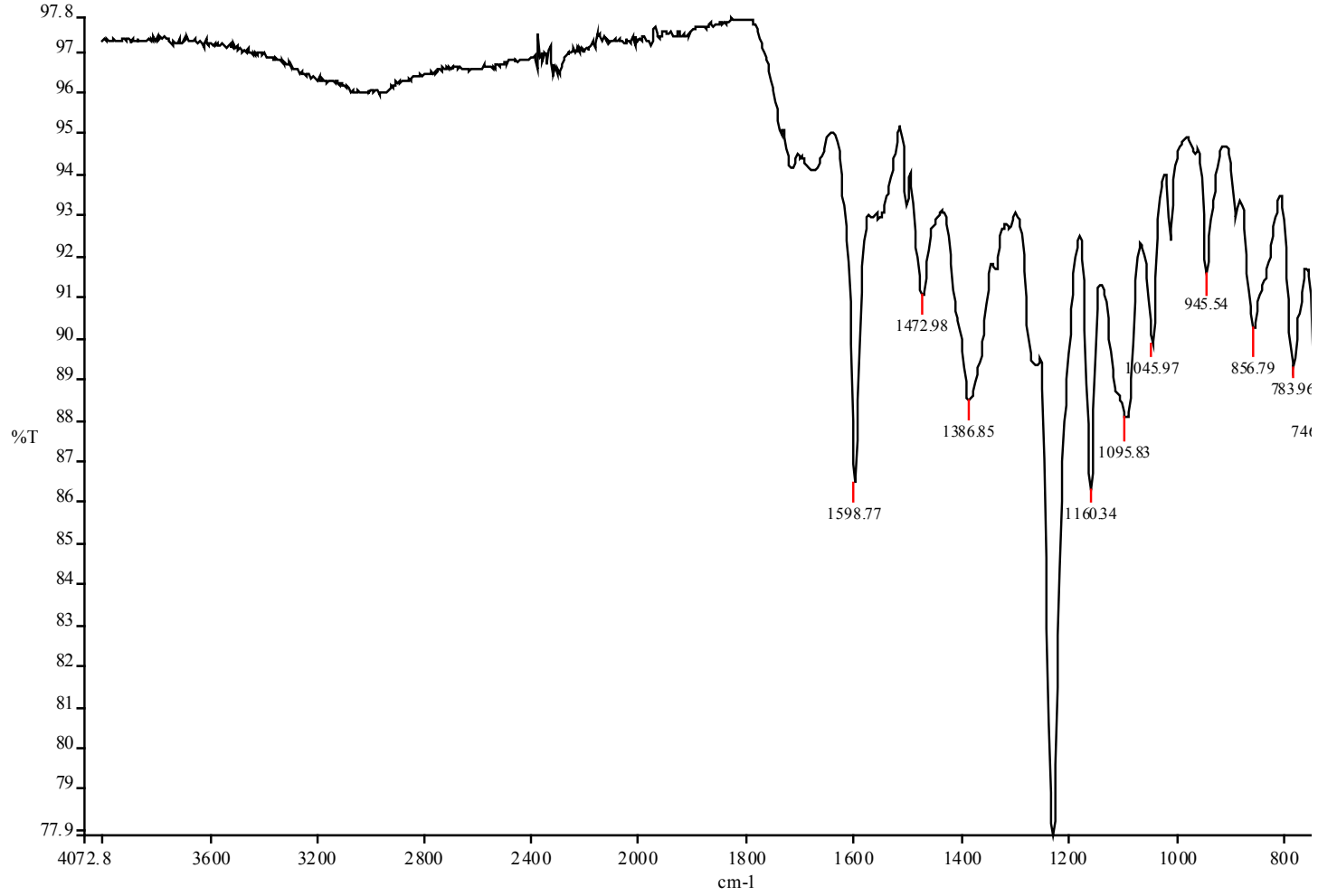
Şekil A.22: 3 bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.

EK A.23



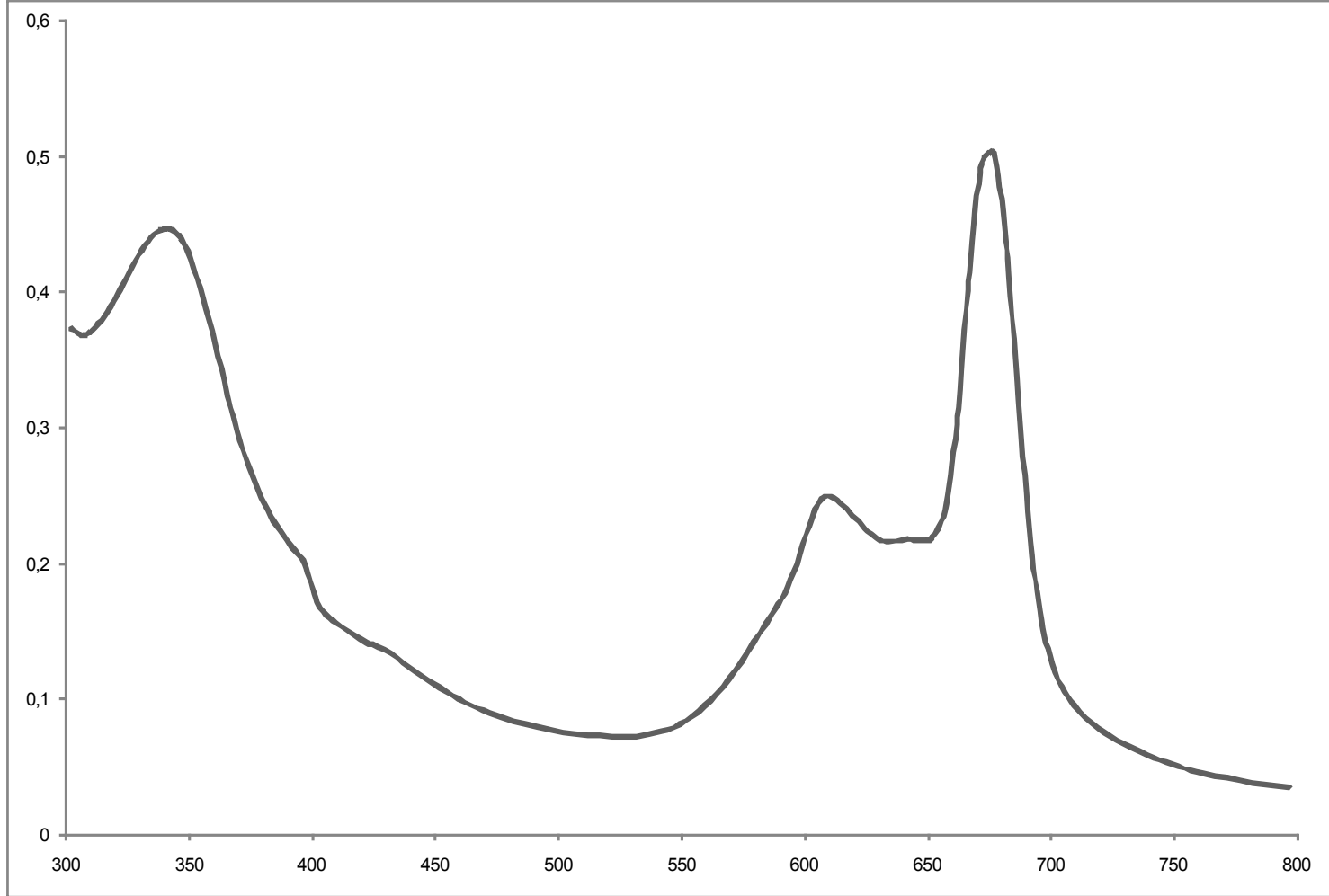
Şekil A.23: 10 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.

EK A.24



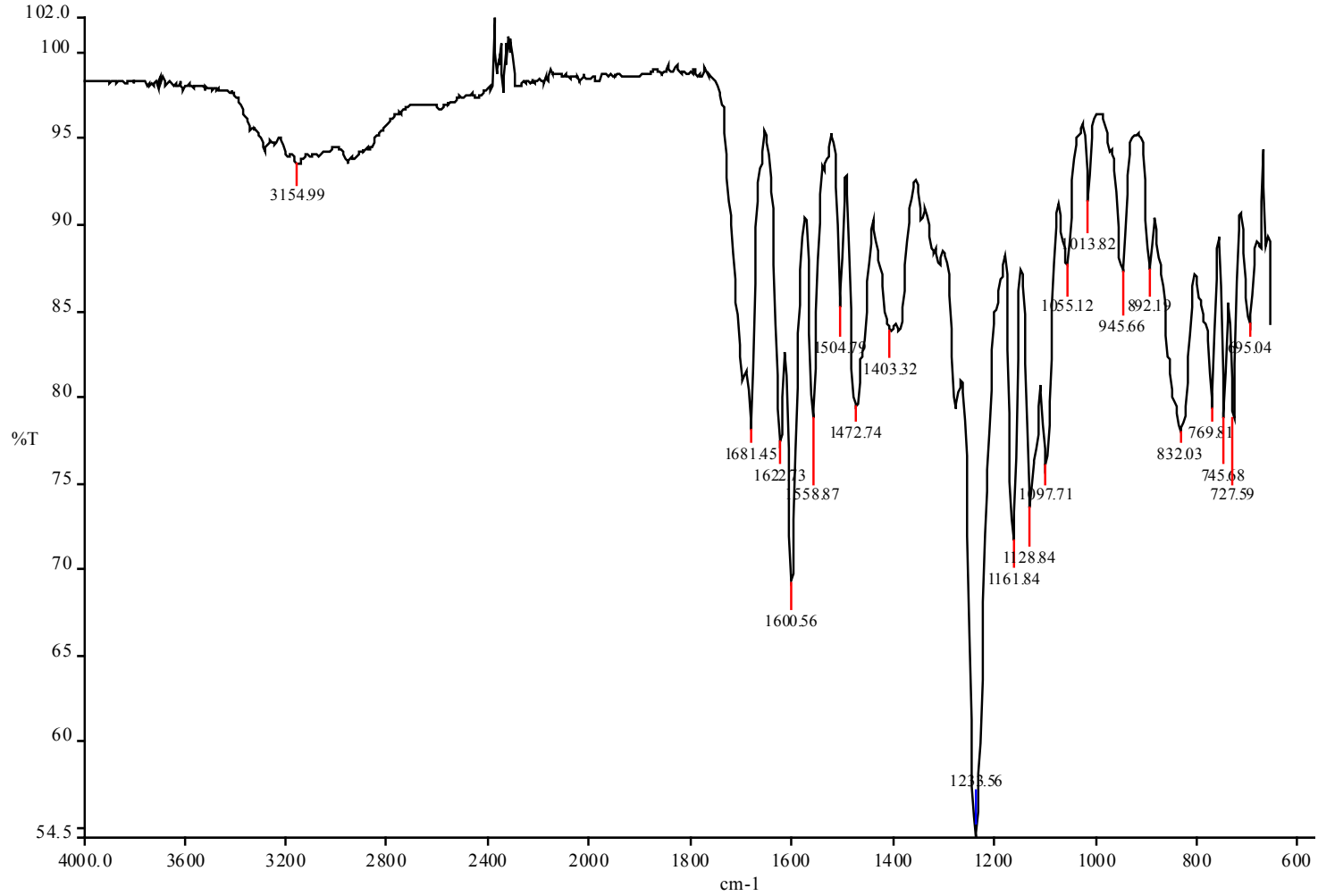
Şekil A.24: 10 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

EK A.25



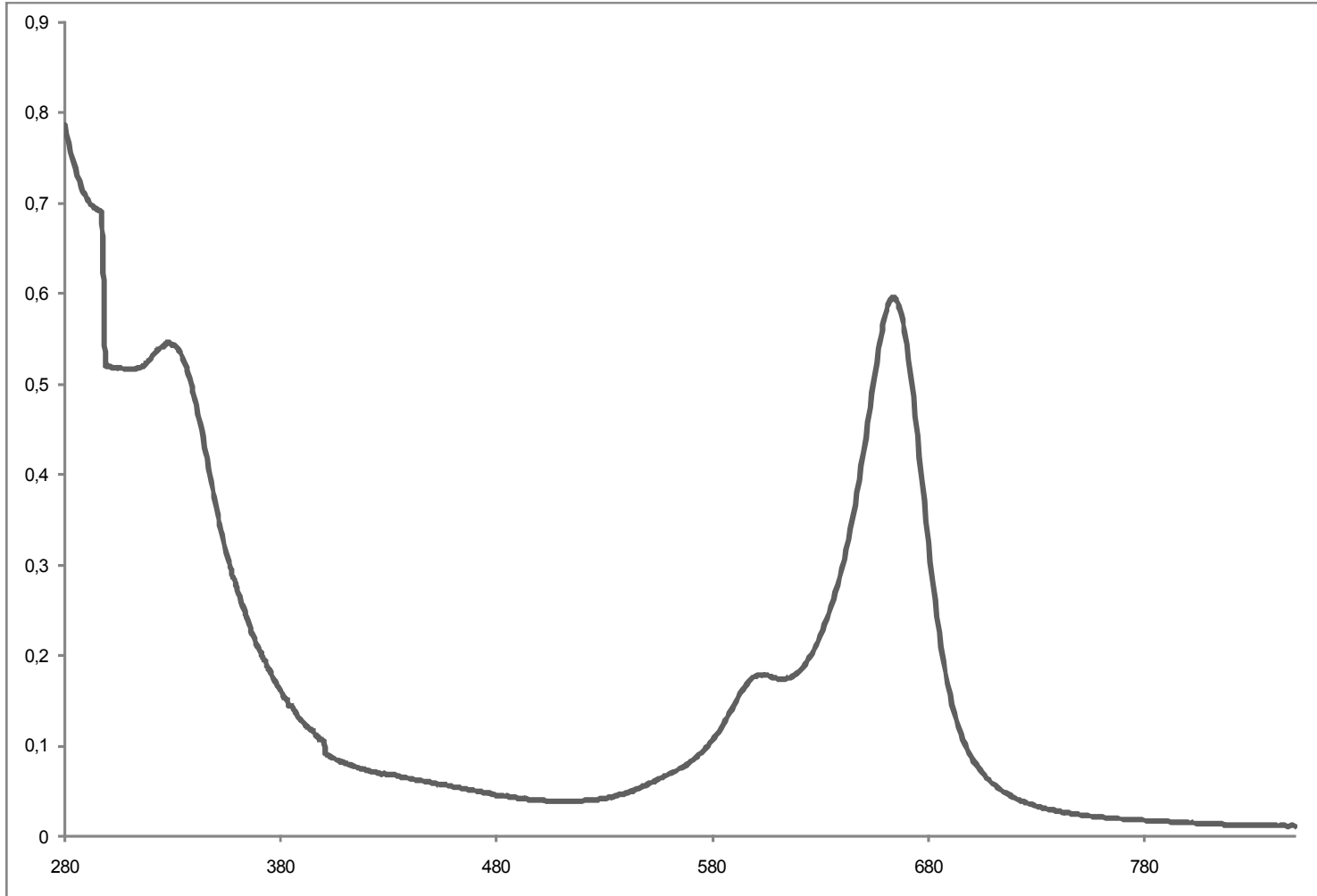
Şekil A.25: 11 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.

EK A.26



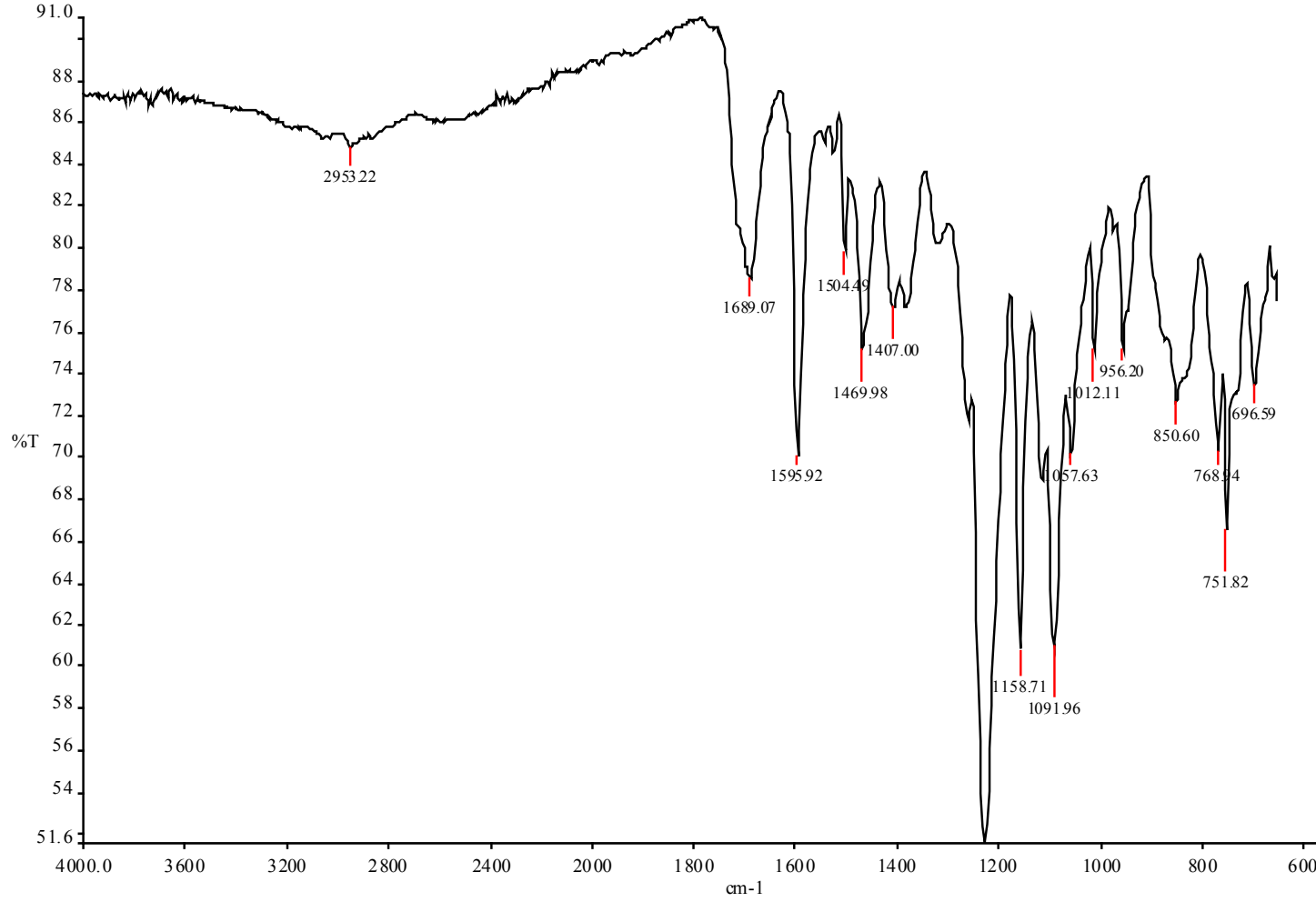
Şekil A.26: 11 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

EK A.27



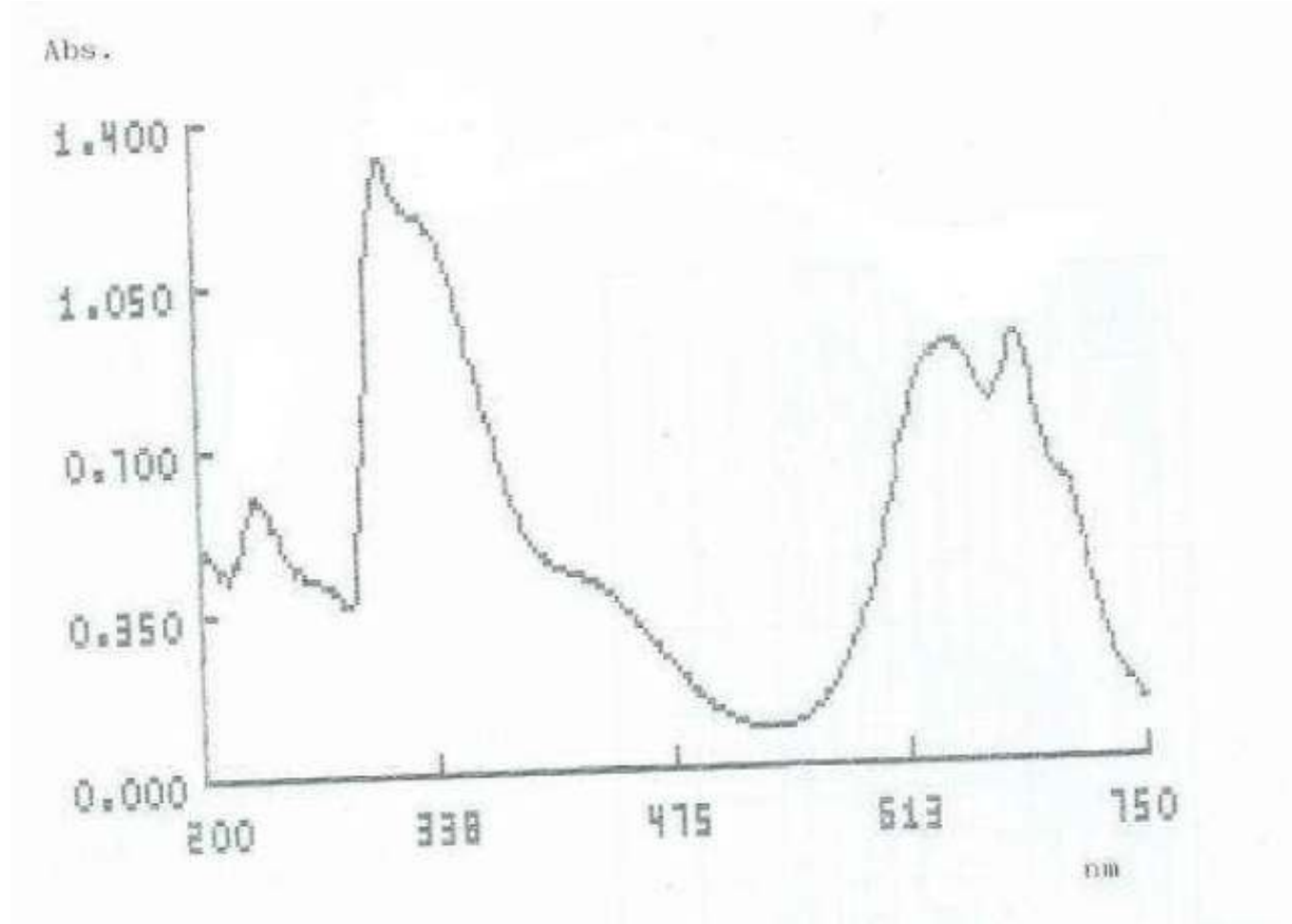
Şekil A.27: 12 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.

EK A.28



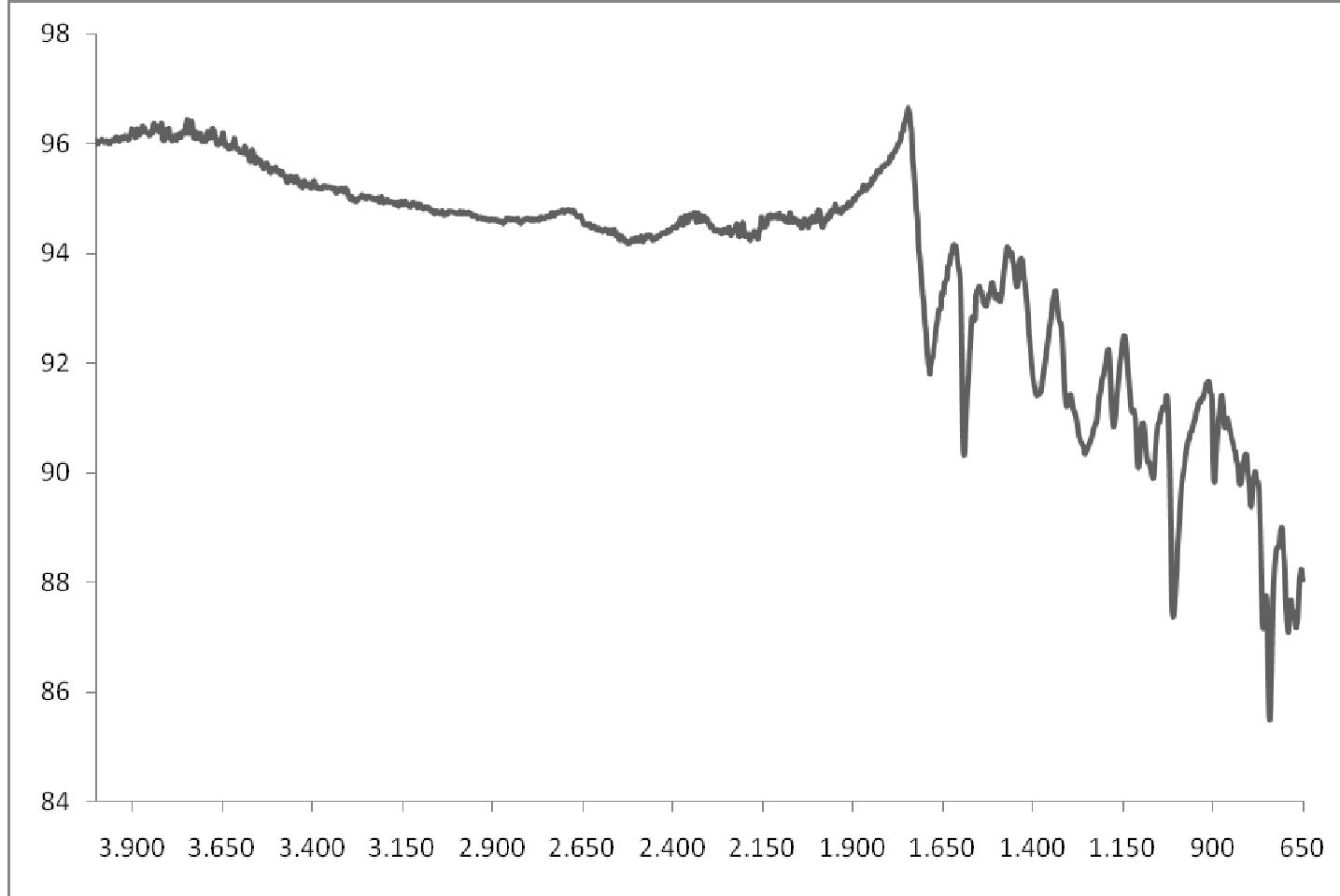
Şekil A.28: 12 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

EK A.29



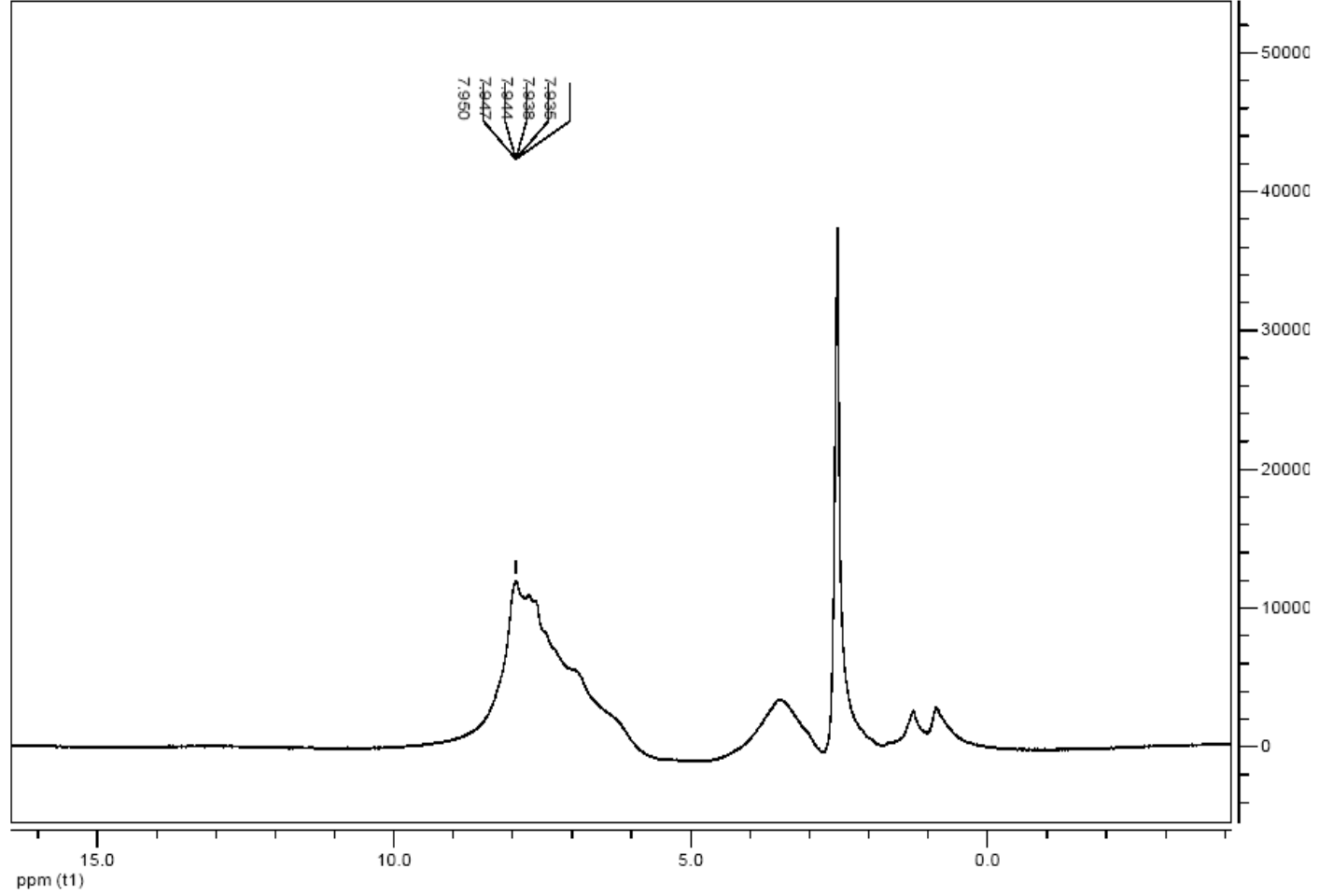
Şekil A.29: 13 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.

EK A.30



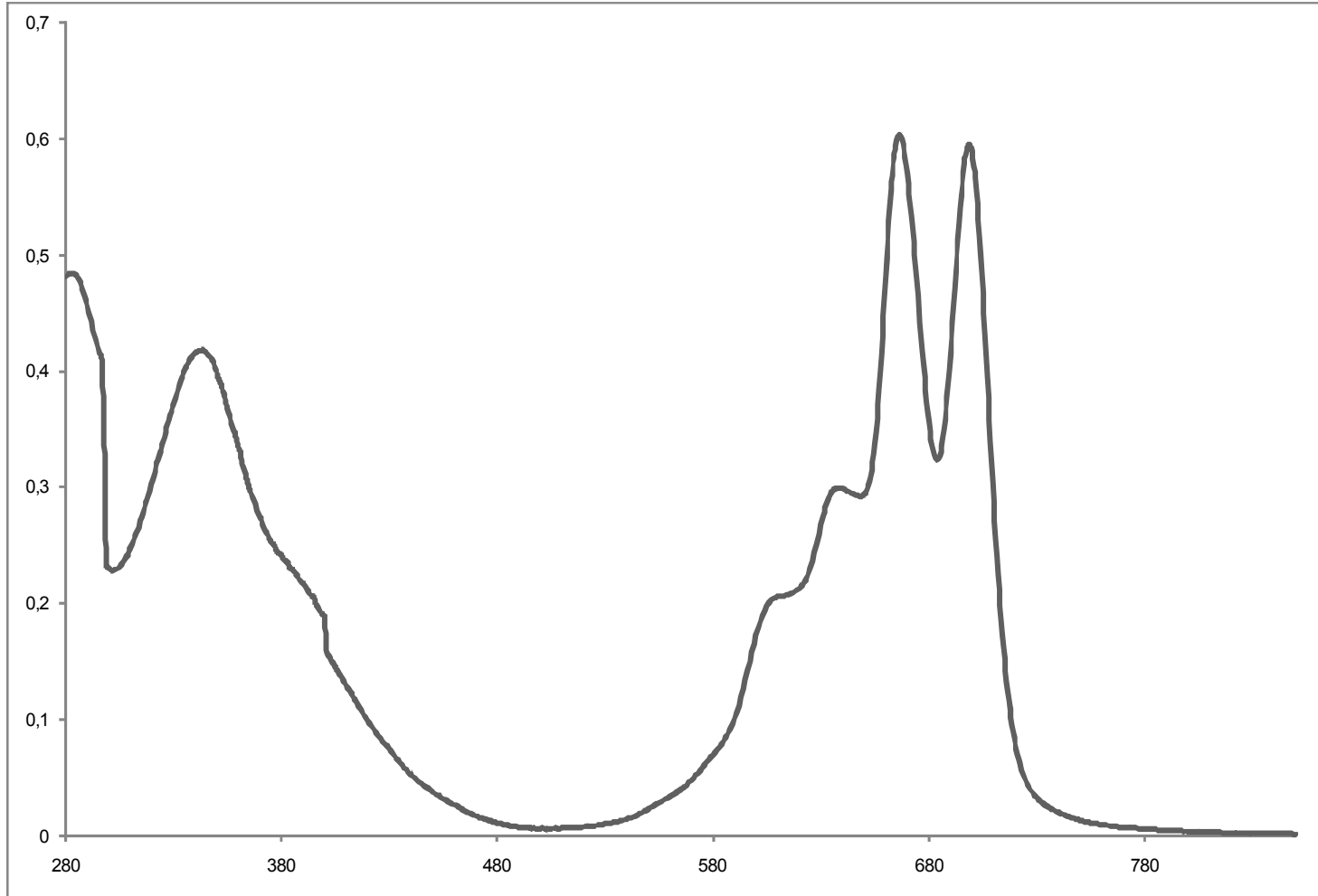
Şekil A.30: 13 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

EK A.31



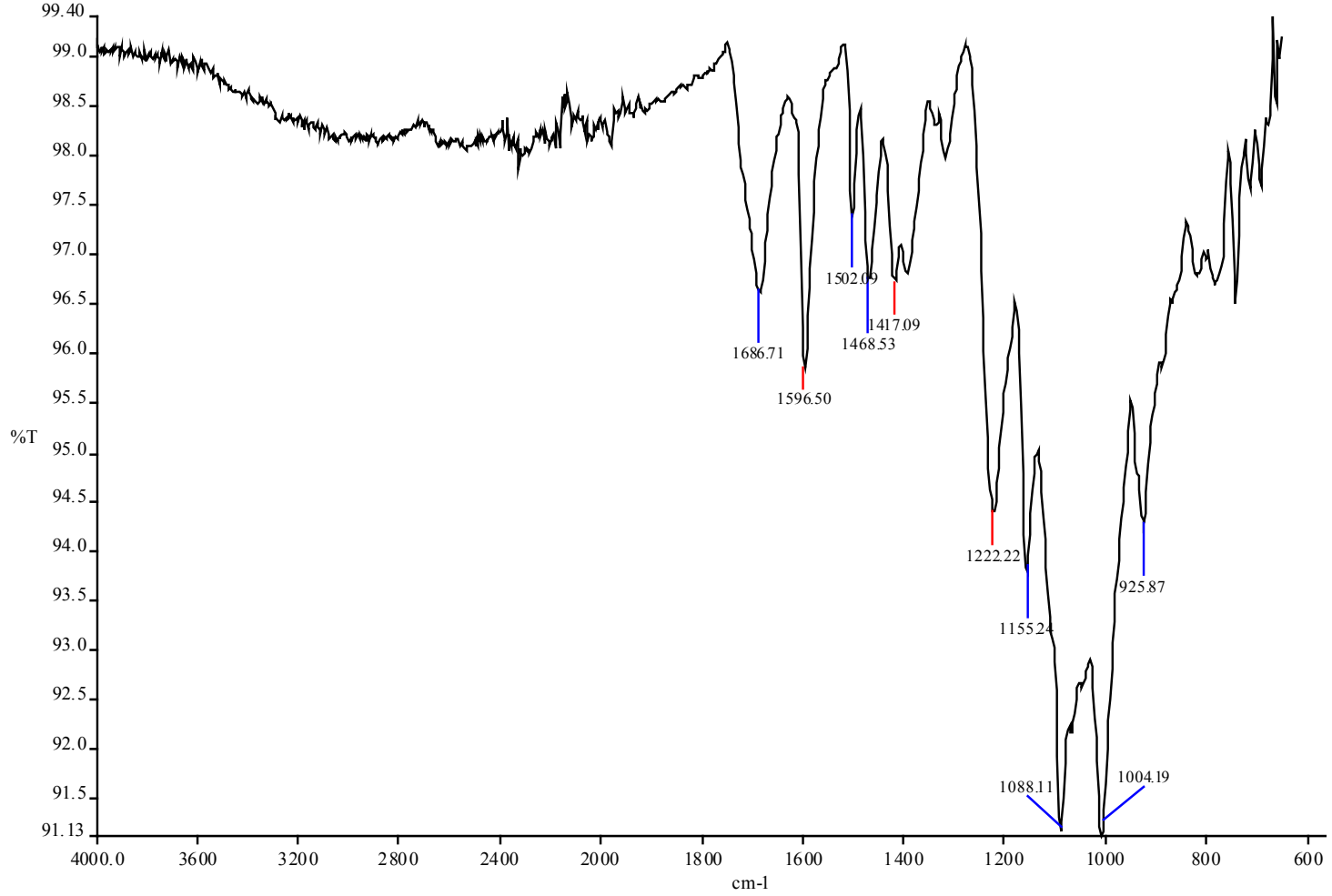
Şekil A.31: 13 bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.

EK A.32



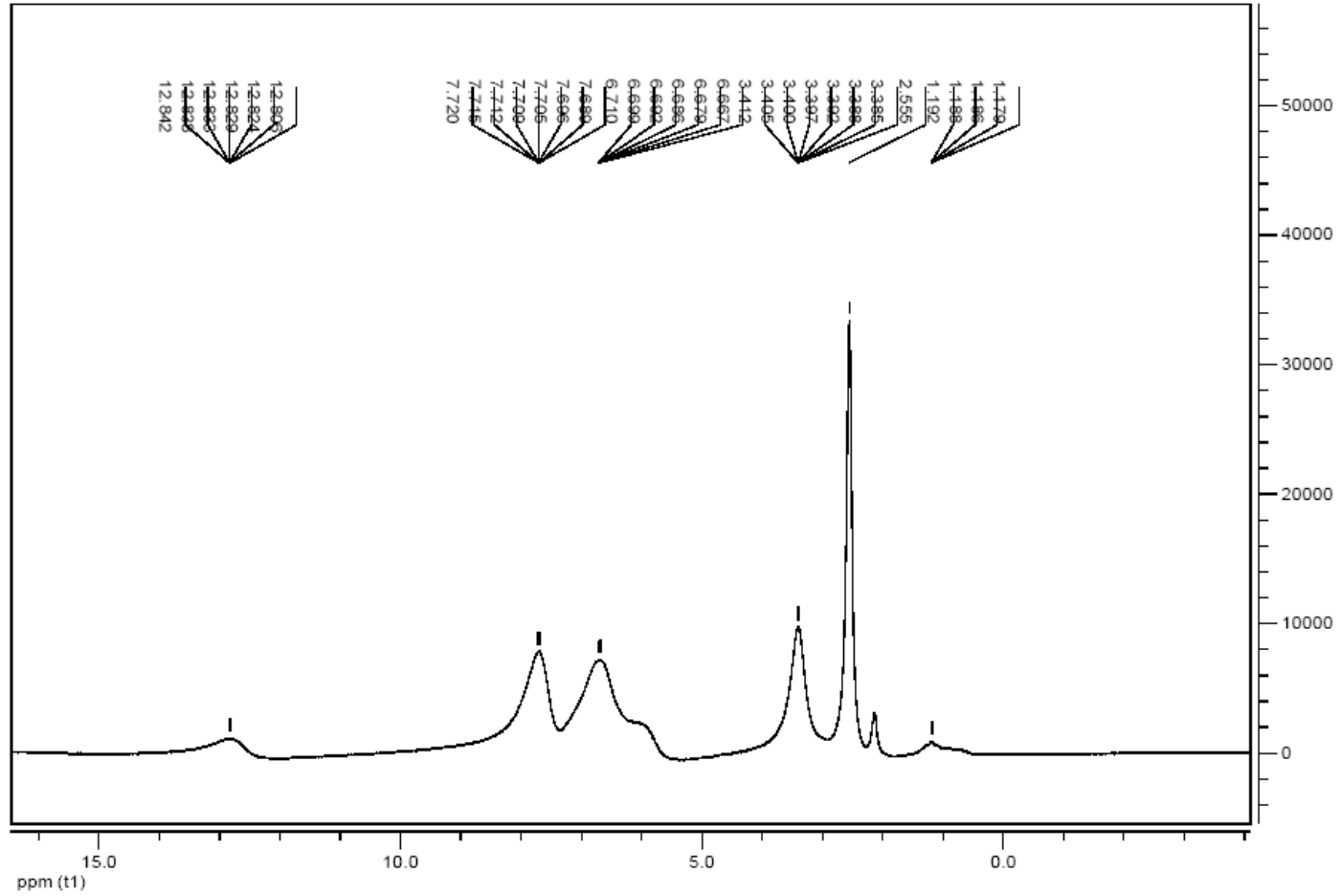
Şekil A.32: 14 bileşiğinin UV-VIS Spektrumu.

EK A.33



Şekil A.33: 14 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

EK A.34



ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Özgür YILDIRIM

Doğum Yeri ve Tarihi: Samsun, 01.04.1977

Adres: Hacı Arif Bey Sok. Öğretmenler Sitesi A1 Blok D.16 Yenibosna –
Bahçelievler / İSTANBUL

Lisans Üniversitesi: Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (1997)

Yüksek Lisans Üniversitesi: Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya
Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı (2002)

Yayın Listesi:

- Demirhan, F., **Yıldırım, Ö.**, Çetinkaya, B., 2003: *N*-Heterocyclic carbene complexes of palladium(II) and rhodium(I) with pendant ferrocenylmethyl groups: synthesis and electrochemistry. *Transition Metal Chemistry*, **28**, 5, 558-562.