

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TİP METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

Nida DALBUL

Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayşegül YAZICI

2012

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TİP METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ ve
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nida DALBUL
(091117122)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 11.12.2012
Tezin Savunulduğu Tarih: 26.12.2012

Tez Danışmanı: **Doç. Dr. Ayşegül YAZICI**
Diğer Jüri Üyeleri: **Prof. Dr. Mehmet KAYA**
Doç. Dr. Erdal CANPOLAT

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Tez çalışmalarım sırasında her konuda desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım tez danışmanım, değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ayşegül YAZICI' ya,

Deneysel çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Hülya TUNCER' e ve Doç. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ' ye,

Manevi destekleri ile yanımda olan arkadaşlarım A. Aylin KÖKÇİN'e, Bakiye SARIÇİÇEK'e ve Ayşe AVCI'ya,

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemediğim yanımda olan annem Tevhide DALBUL'a, babam Çetin DALBUL'a ve kardeşlerim Nisa ve Şuheda DALBUL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Nida DALBUL

Elazığ - 2012

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLOLAR LİSTESİ	IX
KISALTMALAR LİSTESİ	X
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ftalosiyanın Tarihsel Gelişimi	3
2.2. Ftalosiyanın Yapısı	3
2.3. Ftalosiyanın Adlandırılması	5
2.4. Ftalosiyanın Genel Özellikleri	6
2.5. Ftalosiyanın Kimyasal Özellikleri	7
2.6. Ftalosiyanın Fiziksel Özellikleri	8
2.7. Ftalosiyanın Spektral Özellikleri	10
2.7.1. Ftalosiyanın UV/VIS spektrumları	10
2.7.2. Ftalosiyanın NMR spektrumları	12
2.7.3. Ftalosiyanın IR spektrumları	13
2.8. Ftalosiyanın Başlangıç Maddeleri	13
2.9. Ftalosiyanın Sentezi	14
2.9.1. Metalsiz ftalosiyanın sentezi	14
2.9.2. Metal içeren ftalosiyanın sentezi	15
2.10. Ftalosiyanın Çözünürlükleri	16
2.11. Ftalosiyanda Agregasyon	17
2.12. Ftalosiyanın Kullanım Alanları	18
2.13. Ftalosiyanın Saflaştırma Yöntemleri	19
2.14. Geçiş Metalleri	20
2.14.1. Değerlik	21
2.14.2. Renk	23
2.14.3. Manyetik Özellikler	24

3.	MATERYAL ve METOT	25
3.1.	Kullanılan Araç ve Gereçler	25
3.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	25
3.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi	26
3.3.1.	1,2-Benzendimetiloksi Diftalonitril Sentezi (3)	26
3.3.2.	[1,2-Di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan-1,2-diimin] Sentezi (5)	27
3.3.3.	[2,10,16,24-Tetrakis (1,2-benzendimetiloksi) ftalosiyanin çinko(II)] Sentezi (6) 28	
3.3.4.	[2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyanin-dikobalt(II)] Sentezi (7)....	29
3.3.5.	[2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyanin lutesyum(III)] Sentezi (8) .	30
3.3.6.	{2',10',16',24'-Tetrakis [1,2-di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan- 1,2-diimin] bisftalosiyanin-diçinko(II)} Sentezi (9).....	31
4.	SONUÇ ve TARTIŞMA.....	32
4.1.	1,2-Benzendimetiloksi Diftalonitril Bileşiğinin Karakterizasyonu (3).....	33
4.2.	[1,2-Di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan-1,2-diimin] Bileşiğinin Karakterizasyonu (5)	37
4.3.	[2,10,16,24-Tetrakis (1,2-benzendimetiloksi) ftalosiyanin çinko(II)] Bileşiğinin Karakterizasyonu (6)	41
4.4.	[2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyanin-dikobalt(II)] Bileşiğinin Karakterizasyonu (7).....	46
4.5.	[2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyanin lutesyum(III)] Bileşiğinin Karakterizasyonu (8)	50
4.6.	{ 2',10',16',24'-Tetrakis [1,2-di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan- 1,2-diimin] bisftalosiyanindi-çinko(II)} Bileşiğinin Karakterizasyonu (9)	55
	SONUÇ	60
	KAYNAKLAR	62
	ÖZGEÇMİŞ	66

ÖZET

Bu tezde yeni tip ftalosiyeninler olan [2,10,16,24-tetrakis(1,2-benzendimetiloksi) ftalosiyenin çinko(II)] (**6**), [2',10',16',24'-(tetrakisbenzil)-bisftalosiyenin-dikobalt(II)] (**7**), [2',10',16',24'-(tetrakisbenzil)bisftalosiyenin lutesyum(III)] (**8**) ve {2',10',16',24'-tetrakis[1,2-di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan-1,2-diimin] bisftalosiyenin-diçinko(II)} (**9**) bileşikleri iki basamakta sentezlendi. Dinitril türevi olan **3**, 1,2-benzendimetanol (**1**) ve 4-nitroftalonitril (**2**) DMF çözücüsünde K₂CO₃ varlığında aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonuyla hazırlandı. Aynı yöntem [2,2']-furildioksim (**4**) ve 4-nitroftalonitril den çıkarak elde edilen dinitril türevi olan **5** bileşiğinin hazırlanmasında da uygulandı. **3** Bileşiği uygun metal tuzlarıyla stokiyometrik oranda alınarak yeni mononükleer ZnPc **6** ve binükleer top tipi metalli ftalosiyeninler Co₂Pc₂ **7** ve LuPc₂ **8** bileşiklerini verdi. **5** bileşiğinin siklotetramerizasyonu yeni binükleer top tipi metalli ftalosiyenin Zn₂Pc₂ **9** bileşiğini verdi.

Deneysel çalışmada yeni top tipi Co₂Pc₂ **7**, LuPc₂ **8** ve Zn₂Pc₂ **9** ftalosiyeninlerin sentezi için “ katı faz ısıtılması” yöntemi kullanıldı. Mononükleer ZnPc **6** bileşiği ise çözücü ortamında geri akış sağlanarak hazırlandı.

Yeni sentezlenen bileşikler **3**, **5**, **6**, **7**, **8** ve **9** UV/VIS, FT-IR, MALDI TOFF kütle, ¹H-NMR spektroskopisi teknikleriyle karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: Top tipi ftalosiyenin, kobalt, çinko, lutesyum

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL TYPE METALLO PHTHALOCYANINES

In this thesis, the new type phthalocyanines [2,10,16,24-Tetrakis(1,2-benzene dimethyloxy)phthalocyaninato zinc(II)] (**6**), [2',10',16',24'-(Tetrakisbenzyl)-bisphthalocyaninato-dicobalt(II)] (**7**), [2',10',16',24'-(Tetrakisbenzyl)-bisphthalocyaninato lutetium(III)] (**8**) and {2',10',16',24'-Tetrakis[1,2-di(furan-2-yl)-N,N'-bis(3,4-dicyanophenoxy)-ethane-1,2-diimine]bisphthalocyaninato-dizinc(II)} (**9**) have been synthesised in two steps. The phthalodinitrile derivative **3** was prepared by the reaction of 1,2-benzendimethanol (**1**) and 4-nitrophthalonitrile (**2**) with dry DMF as the solvent in the presence of the base K_2CO_3 by the reaction of nucleophilic substitution an aromatic ring. The same route were applied to prepare the phthalodinitrile derivative **5** which can be obtained by the reaction of [2-2']-furildioxime (**4**) and 4-nitrophthalonitrile. The template reaction of **3** in stoichiometric ratio with the corresponding metal salts gave the novel mononuclear ZnPc **6** and binuclear ball-type metallophthalocyanines, Co_2Pc_2 **7** and $LuPc_2$ **8**. The cyclotetramerization of compound **5** gave the novel a binuclear ball-type methallophthalocyanine Zn_2Pc_2 **9**.

In the experimental study have used “heating of the solid phase” method for the synthesis of novel binuclear ball-type Co_2Pc_2 **7**, $LuPc_2$ **8** and Zn_2Pc_2 **9** Pcs. Mononuclear ZnPc **6** was prepared by reflux in solvent.

Newly synthesized compounds **3**, **5**, **6**, **7**, **8** and **9** were characterized by FT-IR, UV/VIS, 1H -NMR and MALDI-TOF mass spectroscopy techniques.

Keywords: Ball-type phthalocyanine, cobalt, zinc, lutetium

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Siyanobenzamid sentezi sırasında ftalosiyanin eldesi.....	3
Şekil 2.2.	Porfirin (a), Tetraazaporfirin(b) Tetrabenzoporfirin (c).....	4
Şekil 2.3.	Ftalosiyaninlerin adlandırılması.....	5
Şekil 2.4.	Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi	9
Şekil 2.5.	Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı.....	10
Şekil 2.6.	MPc' lerin enerji diyagramı	11
Şekil 2.7.	Metalli ve metallsiz Pc'lerin UV absorpsiyon pikleri.....	12
Şekil 2.8.	Ftalosiyaninlerin başlangıç maddeleri.....	14
Şekil 2.9.	H ₂ Pc 'nin sentez şeması; başlangıç maddeleri ve şartlar	15
Şekil 2.10.	MPc'nin sentez şeması; başlangıç maddeleri ve şartlar	16
Şekil.2.11.	Tetra ve okta süstitüe metalli ftalosiyaninlerde agregasyon eğilimi.....	18
Şekil.4.1.	1,2-Benzendimetiloksi diftalonitril sentezi	33
Şekil.4.2.	1,2-Benzendimetiloksi diftalonitril IR spektrumu	34
Şekil.4.3.	1,2-Benzendimetiloksi diftalonitril ¹ H-NMR spektrumu.....	35
Şekil.4.4.	1,2-Benzendimetiloksi diftalonitril kütle spektrumu	36
Şekil 4.5.	[1,2-Di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan-1,2-diimin] sentezi	37
Şekil 4.6.	[1,2-Di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan-1,2-diimin] IR spektrumu	38
Şekil 4.7.	[1,2-Di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan-1,2-diimin] ¹ H-NMR spektrumu	39
Şekil 4.8.	[1,2-Di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan-1,2-diimin] kütle spektrumu	40
Şekil 4.9.	[2,10,16,24-Tetrakis (1,2-benzendimetiloksi) ftalosiyanin çinko(II)] sentezi ..	41
Şekil 4.10.	[2,10,16,24-Tetrakis (1,2-benzendimetiloksi) ftalosiyanin çinko(II)] IR spektrumu	42
Şekil 4.11.	[2,10,16,24-Tetrakis (1,2-benzendimetiloksi) ftalosiyanin çinko(II)] UV spektrumu	43
Şekil 4.12.	[2,10,16,24-Tetrakis (1,2-benzendimetiloksi) ftalosiyanin çinko(II)] ¹ H-NMR spektrumu	44
Şekil 4.13.	[2,10,16,24-Tetrakis (1,2-benzendimetiloksi) ftalosiyanin çinko(II)] kütle spektrumu	45

Şekil 4.14. [2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyanin-dikobalt(II)] sentezi.....	46
Şekil 4.15. [2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyanin-dikobalt(II)] IR spektrumu.....	47
Şekil 4.16. [2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyanin-dikobalt(II)] UV spektrumu ...	48
Şekil 4.17. [2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyanin-dikobalt(II)] kütle spektrumu.	49
Şekil 4.18. [2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyanin lutesyum(III)] sentezi	50
Şekil 4.19. [2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyanin lutesyum(III)] IR spektrumu ..	51
Şekil 4.20. [2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyanin lutesyum(III)] UV spektrumu	52
Şekil 4.21. [2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyanin lutesyum(III)] ¹ H-NMR spektrumu	53
Şekil 4.22. [2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyanin lutesyum(III)] kütle spektrumu	54
Şekil 4.23. {2',10',16',24'-Tetrakis [1,2-di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan- 1,2-diimin] bisftalosiyanin-diçinko(II)} sentezi	55
Şekil 4.24. {2',10',16',24'-Tetrakis [1,2-di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan- 1,2-diimin] bisftalosiyanin-diçinko(II)} IR spektrumu	56
Şekil 4.25. {2',10',16',24'-Tetrakis [1,2-di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan- 1,2-diimin] bisftalosiyanin-diçinko(II)} UV spektrumu	57
Şekil 4.26. {2',10',16',24'-Tetrakis [1,2-di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan- 1,2-diimin] bisftalosiyanin-diçinko(II)} ¹ H-NMR spektrumu	58
Şekil 4.27. {2',10',16',24'-Tetrakis [1,2-di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan- 1,2-diimin] bisftalosiyanin-diçinko(II)} kütle spektrumu	59

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Geçiş metallerinin değerlikleri.....	22
--	----

KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Angstrom
CoPc	: Kobalt Ftalosiyanin
ZnPc	: Çinko Ftalosiyanin
LuPc₂	: Lutesyum Ftalosiyanin
DBN	: 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DCM	: Diklor metan
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyanin
HPLC	: Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
IR	: Kızılötesi (Infrared)
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
UV-VIS	: Morötesi-Görünür bölge
K₂CO₃	: Potasyum Karbonat
KBr	: Potasyum Bromür
M	: Metal
MPc	: Metalli Ftalosiyanin (Metallo Phthalocyanine)
nm	: Nanometre
np	: Çevresel Olmayan Süstitüsyon (Nonperipheral substitution)
p	: Çevresel Süstitüsyon (Peripheral substitution)
Pc	: Ftalosiyanin (Phthalocyanine)
t	: Tetra
HOMO	: En Yüksek Dolu Molekül Yörüngesi
LUMO	: En Düşük Dolu Olmayan Molekül Yörüngesi

1.GİRİŞ

Ftalosiyanimler (Pc) dört tane pirol türevinin azo-metin bağlarıyla birbirine bağlanmasıyla oluşan $18-\pi$ elektron sistemine sahip makrosiklik bileşiklerdir [1]. Tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da bilinen ftalosiyanimler sentetik anorganik kimyanın en çok çalışılan konuları arasında gelmektedir. Stokrom, klorofil ve kandaki hemoglobin grubu v.b makrohalkalarla aynı aileye sahip olan ftalosiyanimler ve porfirazinler yüksek teknolojik uygulamalarından dolayı hem endüstriyel hem de akademik alanda dikkatleri üzerinde toplamıştır [2]. Ftalosiyanimin ligandı metallerin hemen hepsiyle koordine edilebilir. Kare düzlem ftalosiyanim halkasının koordinasyon sayısı dördttür. Ftalosiyanimlerin daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallerle birleşmesi kare piramit ya da oktahedral yapılarla sonuçlanır [3-5]. Ftalosiyanimler lantanit ve aktinitler ile sandviç yapı kompleksi oluştururlar. Bu yapıda iki ftalosiyanim halkasının sekiz azot atomu ile koordine edilmiş bir merkez metal atomu bulunur [3-6].

Ftalosiyanimlerde absorpsiyon spektrumu daha uzun dalga boyuna kaymaktadır (genellikle 680 nm civarı). Bunun nedeni, benzen halkaları ile konjuge haldeki pirol gruplarının aza nitrojenlerle birbirine bağlanmış olmasıdır. Bu sebeple ftalosiyanimleri uyarmak için dokuda derinlere nüfuz edebilen uzun dalga boyları kullanılır. Ftalosiyanimler, uzun dalga boylarında absorpsiyonlarından dolayı fotodinamik terapi için uygun moleküllerdir [7-8]. Ayrıca ftalosiyanimler uzun dalga boylarında yüksek molar absorpsiyon katsayısına ($>10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sahiptirler [9].

Ftalosiyanim halkası $18-\pi$ elektronu içeren ve bu elektronların bütün halka üzerine delokalize olmaları sonucu kararlı bir halka meydana getirir. Bu yüzden koordinasyon bileşikleri içerisinde renkliliği metal-ligand arasında yük aktarımından kaynaklandığı düşünüldüğünde metalsiz ftalosiyanimlerin renkli olması merkez halkayı daha da önemli duruma getirir. Ftalosiyanimlerin yapısındaki halka ve halkaya konjuge olmuş $18-\pi$ elektronu aromatik bulutundan dolayı yüksek termal, kimyasal kararlılığa ve çok iyi fotoelektrik özelliğe sahiptirler [10].

Ftalosiyanim molekülündeki benzen halkalarına hacimli sübstitüentler takılması kristal haldeki moleküllerarası etkileşimlerin zayıflamasına neden olmakta ve dolayısıyla organik çözücülerdeki (özellikle polar olmayan çözücüler) çözünürlüklerini belirgin bir şekilde arttırmaktadır. Bunun dışında, benzen halkalarına çeşitli sübstitüentler takıldığında ftalosiyanimlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri önemli ölçüde değişmektedir. Nitro,

siyano grupları, trifloro metil, triflorometiltio gibi flor içeren süstitüentler, fenilsülfonil gibi elektronegatif gruplarla ftalosiyaninlerin yükseltgen maddelere karşı stabilitesi artırılarak, bazı pratik kullanımlarına büyük bir önem kazandırılmıştır. Amino, alkoksi, fenoksi, feniltio gibi elektron verici süstitüentler elektronik spekturumda absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaymasına neden olmuştur. Çözelti içinde ftalosiyanin özelliklerinin tartışılmasında en önemli nokta olarak düşünülen Q bandındaki bu değişim oldukça önemlidir [11].

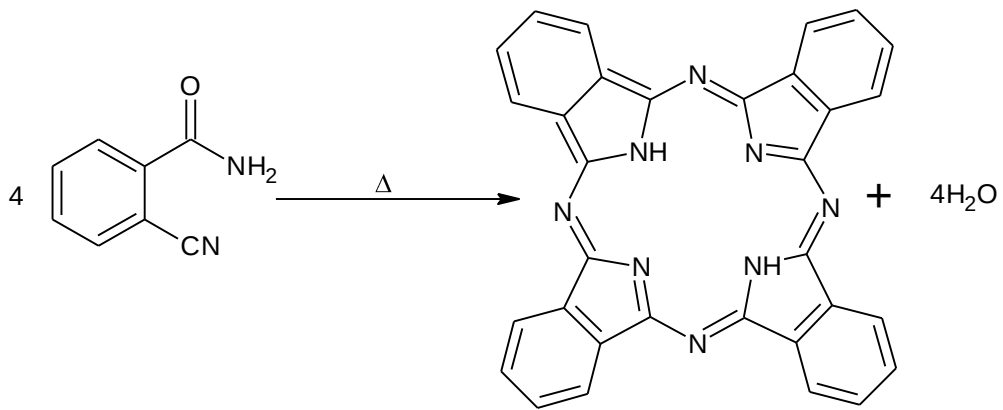
Metalli ftalosiyaninler (MPc), konjuge π elektronlara sahip bir çeşit makrosiklik bileşiklerdir. MPc bileşikleri üzerinde geniş bir şekilde çalışılmasına rağmen birçok organik çözücü ortamında düşük çözünürlük ve bir araya gelme eğilimi yüzünden, özellikleri tamamen açıklanamamıştır. Komşu ftalosiyanin halkalarının arasını açmak, etkileşimini azaltmak ve çözünürlüğü arttırmak için halkaya çevresel konumda ya da eksenel pozisyonda hacimli gruplar ilave edilir [12].

Ftalosiyaninlerin bir çeşidi olan top-tipi ftalosiyaninler ise monomerlerinden farklı elektrokimyasal ve spektroskopik özellikler gösterirler [13-15]. Top-tipi ftalosiyaninler, iki ftalosiyanin ünitesinin her bir benzen halkasının periferik konumlarındaki süstitüentlerle dört köprülü bir yapıya sahiptir [16-17]. Bu yeni bileşikler iki metal merkezleri ya da karşılıklı ftalosiyanin halkaları arasındaki güçlü etkileşimden dolayı ilginç elektriksel, elektrokimyasal, gaz sensör ve optik özellikler gösterirler [18].

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyaninlerin Tarihsel Gelişimi

Ftalosiyaninler, ilk kez 1907 yılında 2-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir [19].



Şekil 2.1. Siyanobenzamid sentezi sırasında ftalosiyanin eldesi

O dönemde pek üstünde durulmayan bu sentezden yaklaşık 20 yıl sonra 1927’de Diesbach ve von der Weid benzenin dinitril türevlerini hazırlamaya çalışırken mavi renkli bakır ftalosiyanini (1,2-dibromobenzen ile bakır siyanür’ün piridin içersindeki reaksiyonundan %23 saflıkla) elde etmiş fakat yapısını aydınlatamamışlardır [20]. Bundan yaklaşık bir yıl sonra Scottish Dyes Ltd’ de ftalikanhidrid ve amonyaktan ftalimid üretimi sırasında tesadüfen demir ftalosiyanini elde etmiş ve dayanıklı bir pigment olarak potansiyeli fark edilmiştir [21].

2.2. Ftalosiyaninlerin Yapısı

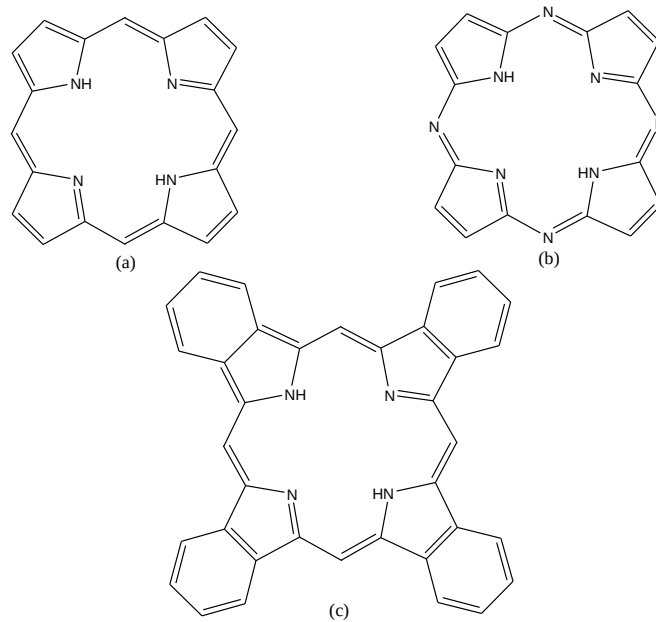
1930’lar da Linstead ve ekibinin yaptığı çalışmalar sonucunda ftalosiyaninlerin dört izoindol biriminden oluşan simetrik oldukça konjuge makrosiklik bileşikler olduğu öne sürülmüş ve metalli ve metalsiz birçok türevinin sentezi rapor edilmiştir [22]. Bu yapı kısa

bir süre sonra Robertson ve ekibi tarafından nikel, bakır ve plütonyum ftalosiyanınların X-ışını yöntemiyle kristal yapılarının açıklanmasıyla doğrulanmıştır [23].

Ftalosiyanın grubu bileşikler, ftalosiyanın metal komplekslerini oluşturmuştur. Molekölün merkezindeki iki hidrojen atomu periyodik tablodaki her metal grubu ile yer değiştirerek, metal ftalosiyanın adlı bileşikler oluştururlar. Ayrıca 1'den 16'ya kadar 4 benzen halkasındaki kenar hidrojen atomları, halojenlerle birçok organik veya inorganik gruplarla yer değiştirmiş ve bu sayede çok sayıda süstitüe ftalosiyanın bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bütün ftalosiyanın bileşikler, görünen ışığın yeşil-mavi dalga boylarını absorplar. Bu yüzden ftalosiyanın terimi, bütün ftalosiyanın türü bileşikler kapsayan bir terimdir. Ftalosiyanınlar organik veya koordinasyon bileşiği olmakla beraber, renklendirici ve boyama materyali olarak da kullanılan bileşiklerdir. Son yıllarda keşfedilen ilginç özellikleri de bu grup bileşiklere olan ilgiyi giderek artırmaktadır.

Ftalosiyanınlar dört tane pirol birimi içeren, makrosiklik bileşiklerdir ve bu durumları itibariyle pirol birimi içeren üç grup bileşikten birini oluştururlar.

- 1- Porfinler veya porfirinler
- 2- Tetraaza Porfinler veya porfirazinler
- 3- Porfirin halkası metilen grupları (-CH=) yerinde iki veya üç azot atomu içeren porfirinler.

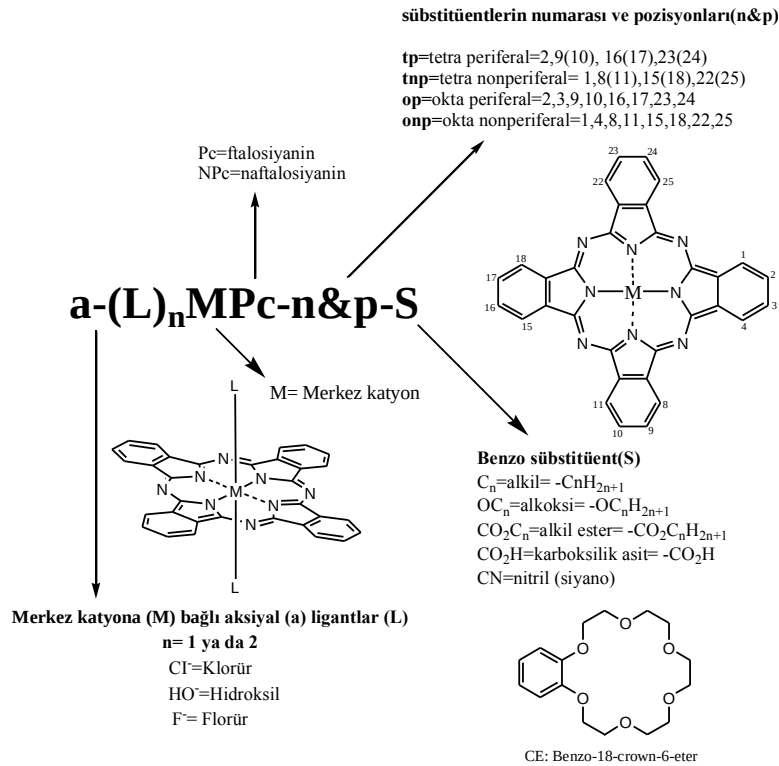


Şekil 2.2. Porfirin (a), Tetraazaporfirin (b) Tetrabenzoporfirin (c)

Metalsiz ftalosiyaninlerle yaptığı çalışmalarla Robertson ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar Porfirinlerden daha kısadır yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür.

1935 yılında çok miktarda üretilerek piyasaya verilmiştir. İlk defa elde edilen ve patenti alınan ftalosiyanin boyası polisülfonattır. Daha sonraki yıllarda katalitik yükseltgenme, indirgenme, sıvı kristal, manyetik ve gaz sensör gibi özellikleri araştırılmıştır. Ftalosiyaninlerin sahip oldukları bu çeşitli özellikleri sayesinde kullanım alanları giderek artmaktadır. Bu da her biri birbirinden farklı merkez metal atomu veya periferel süstituentler içeren yeni ftalosiyaninlerin sentezine yol açmaktadır [24].

2.3. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması



Şekil 2.3. Ftalosiyaninlerin adlandırılması

2.4. Ftalosiyeninlerin Genel Özellikleri

Metalli ftalosiyeninler kare düzlem yapıdadır ve bu şelatların koordinasyon sayısı 4'tür. Metallik ftalosiyenin molekülü D_{4h} simetrisindedir. Çeşitli moleküllerin eksenel olarak metale bağlanmasıyla kare düzlem yapı beş koordinasyonlu piramit yapıya ya da 6 koordinasyonlu sistemlere dönüşür [25].

Çok keskin renkleri ve zengin π elektronlarıyla ftalosiyeninler ultraviyole görünür (UV görünür bölge) bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verir. Bunlar $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleridir ve şu şekilde sıralanırlar. 720-500 nm arasında Q bandları, 420-320 nm arasında B bandları ve soğut bandları, 330-285 nm arasında N bandları ve 270-230 nm arasında L bandları denilen absorpsiyon bandları gözlemlenir [26].

Çözücü konsantrasyonu ve polaritesine bağlı olarak UV-görünür bölge spektrumunda farklar oluşur. Genellikle metallik ftalosiyeninlerin kloroform içinde alınan spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir bant, 640 nm'de bir omuz ve 610 nm'de zayıf bir bant gözlenir [27].

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bandları ftalosiyeninlerin metallik veya metallsiz oldukları hakkında bilgi verirler. Metallsiz ftalosiyeninler çift band verirken, metallik ftalosiyeninler tek ve daha şiddetli bir band verirler. Q bandındaki pikler metal iyonu ve çözücülere göre farklılık gösterebilirler [26].

Ftalosiyeninlerin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından küçük ya da büyük olduğundan ise metal atomları ftalosiyeninlerden kolaylıkla ayrılır [28].

Çözünürlükleri merkezde metal içerip içermemelerine bağlı olarak değişir. Aynı sübstitüentleri taşımaları şartıyla eğer ftalosiyenin metallsizse çözünürlük daha fazla, metal içeriyorsa daha azdır. Bunun sebebi merkeze yerleşen metallerin yapıyı daha kararlı hale getiriyor olmasıdır. Ftalosiyanine bağlı olan sübstitüentler değiştikçe çözünürlük özellikleri de değişir. Örneğin dıştaki benzen halkalarına uzun alkil zincirleri bağlıysa bu ftalosiyeninler genelde apolar organik çözücülerde iyi çözünürler. Eğer sübstitüentlerle sülfolama ya da kuaternizasyon sonucu iyonik yapılar (tuz) oluşturulursa, bu ftalosiyeninlerde suda çözünebilirler. Ftalosiyeninlerin sübstitüentleri -OH, -Cl, -NO₂ gibi inorganik gruplar içeriyorsa polar çözücülerde daha iyi çözünürler. Ftalosiyeninlerin renk tonlarının değişimi de yine metal varlığına göre değişir.

Merkezde metal varsa daha koyu yeşil renkler hakim olur. Hatta Sn, Co gibi metallerle oluşturulan bazı süstitüe ftalosiyanın rengi siyaha yakın yeşildir. Ftalosiyanın erime noktaları da oldukça yüksektir. Bu özellikleri ftalosiyanın oluşumu hakkında bilgi verir. Fakat hangi ftalosiyanın olduğu hakkında tam bilgi veremez. Çünkü hemen hemen tüm ftalosiyanın erime noktaları 200 °C'nin üzerindedir. Yine metalli ftalosiyanın erime noktaları metalsizlere göre daha yüksektir. Uygun süstitüent ve metallerle ftalosiyanın kararlılığı artırıldıkça erime noktası yüksekliği de artar ve bu değer 500-550 °C'ye kadar yükselebilir [29].

2.5. Ftalosiyanın Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyanınler o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilebilir. Ancak karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değil ise ftalosiyanın sentezi mümkün olmamaktadır. Ayrıca, karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ olmalıdır. Ftalosiyanın molekülü dört izoindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır.

Ftalosiyanın molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen bütün metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu ve periferik pozisyonlara çeşitli süstitüentlerin takılmasıyla birçok metalli ftalosiyanın sentezlenmiştir [30].

Metal içeren ftalosiyanınlerin eldesinde ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağladığından, metal içeren ftalosiyanınlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyanınlere oranla daha yüksek olmaktadır.

Ftalosiyanınin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonu çapının ftalosiyanınin ortasındaki oyuk çapına uygun olması kararlılığı etkiler.

Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metal iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından küçük ya da büyük olduğunda ise metal atomları kolaylıkla ayrılır. Örneğin ftalosiyanın molekülünün oyuk çapı 1.35 Å, buna karşılık kurşunun çapı 1.75 Å magnezyumun çapı ise 1.18 Å' dur.

Metal içeren ftalosiyanınler genel olarak iki bölümde toplanabilirler; Elektrovalent ve kovalent. Elektrovalent ftalosiyanınler genellikle alkali ve toprak alkali metal ftalosiyanınleri içerirler ve organik solventlerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanın elde edilir. Lityum ftalosiyanın diğerlerinden farklı olarak oda sıcaklığında

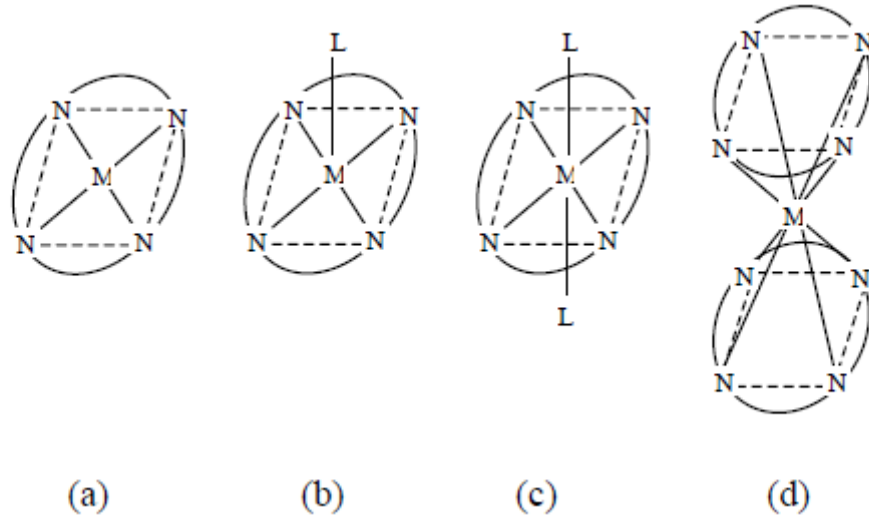
alkol içinde çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanın oluşur. Kovalent ftalosiyanın kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha karardır. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi; metalik ftalosiyanın molekülü arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşımasıdır. Ftalosiyanınlar genel olarak suda çözünmezler. Bu ürünler periferel pozisyondaki süstitüe gruplar sayesinde [31-32], sülfonik asit veya karbonik asit gibi gruplarla suda çözünür hale getirilirler [33]. Bu tür bir sentez yöntemiyle elde edilen ftalosiyanınlerde ise izomer karışımları oluşmakta ve izomer ayırması da oldukça güç veya mümkün olamamaktadır. İzomer karışımından etkilenmemek amacıyla, periferel pozisyonda herhangi bir grup içermeyen, fakat metal üzerinde aksiyal koordine olmuş, suda çözünürlük sağlayan gruplar içeren, ftalosiyanınların sentezi gerçekleştirilmiştir [34].

Elektrovalent ftalosiyanınların organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşın kovalent türde olanlar 1-klornaftalen gibi bazı organik çözücülerde çözünürler. Ftalosiyanın molekülündeki benzen halkalarına hacimli süstitüentler takılması kristal haldeki moleküllerarası etkileşimlerin zayıflamasına neden olmakta ve dolayısıyla organik çözücülerdeki (özellikle polar olmayan çözücüler) çözünürlüklerini belirgin bir şekilde artırmaktadır. Metalli ftalosiyanınlerde, metal iyonu türünün fiziko-kimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır. Makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri, kompleks olarak bağlanmış metalin tabiatına bağlıdır. Ftalosiyanınlar kimyasal ve termal karardılığa sahiptir. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Sadece kuvvetli oksitleyici reaktiflerle (nitrik asit, potasyum permanganat, dikromat veya seryum tuzları) muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşerek makro halka bozunur. Fakat benzen halkalarına nitro, siyano grupları, triflorometil, triflorometiltio gibi flor içeren süstitüentler, fenilsülfonil gibi elektoronegatif gruplarla ftalosiyanınların yükseltgen maddelere karşı stabilitesi artırılabilir [35].

2.6. Ftalosiyanınların Fiziksel Özellikleri

Oldukça karardlı yapılarıyla ftalosiyanınlar moleküler fiziğin önemli deneylerinde kullanılmışlardır. Metalsiz ftalosiyanınlarla yaptığı çalışmalarla Robertson, ftalosiyanın molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Metal eklenmesiyle

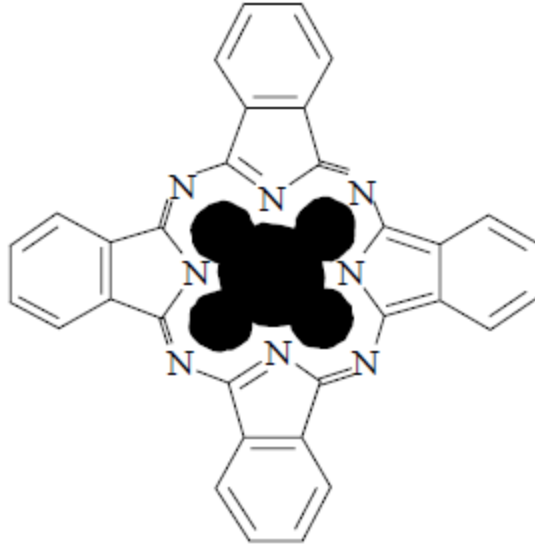
molekül D_{4h} simetrisine dönüşür [36]. Bazı metalli ftalosiyeninler kare düzlem yapıdadır. Çeşitli moleküllerin aksinel olarak metale bağlanmasıyla, kare düzlemselden beş koordinasyonlu pramidal yapıya veya altılı koordinasyonlu sistemlere dönüşür. İki değerlikli geçiş metalleri molekülle aynı düzlemle yerleşir. Sn^{2+} , Pb^{2+} gibi daha büyük yarıçaptaki metaller makro halka düzleminin dışına çıkar [37]. Üç ya da daha yüksek değerlikli metal iyonlarıyla ftalosiyenin kompleksleri yapıldığında metalin (-2) değerliği ftalosiyenin ile karşılanırken geriye kalan bağlar, ortamda bulunan anyonlar tarafından doldurulur.



Şekil 2.4. Ftalosiyenin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi

- a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu
- b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu
- c) Oktahedral, altı koordinasyonlu
- d) Sekiz koordinasyonlu [26]

Porfirin makrohalkası gibi ftalosiyeninler de 16 atomu ile *Hückel* kuralına göre aromatik davranış göstermektedir [38], 18π ($4n+2$) elektronu ile konjuge sistemine sahiptir [39]. Makrosiklik halkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallite sağlanmaktadır. Makrosiklik halkadaki 18π elektron sistemi UV’de 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur.



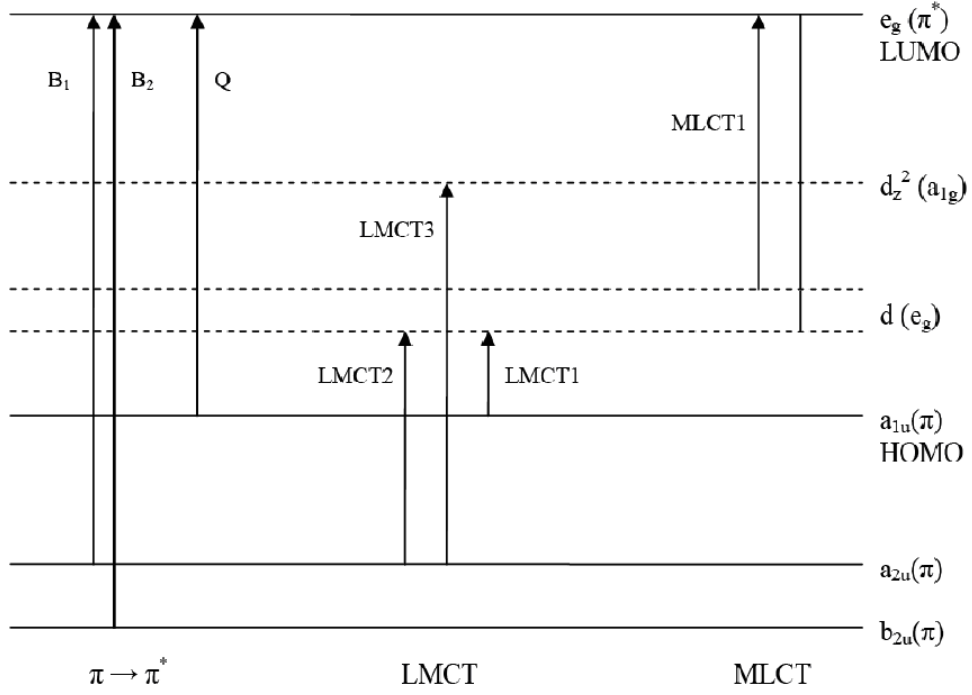
Şekil 2.5. Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı

Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Havada 400–500 °C’ ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C’ den önce dekompoze olmaz [40].

2.7. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

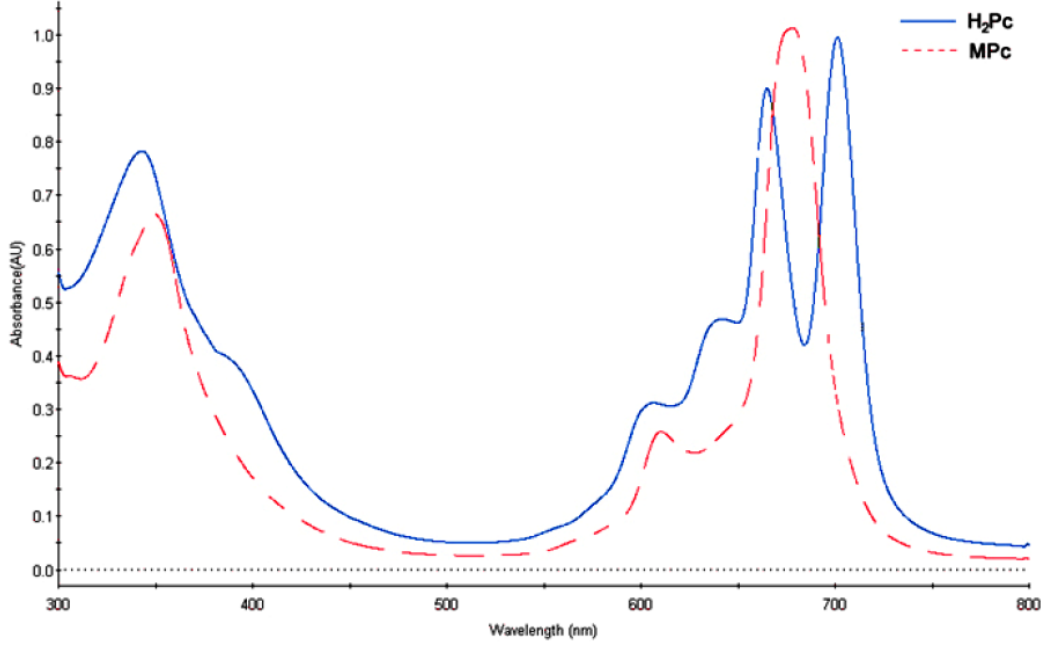
2.7.1. Ftalosiyaninlerin UV/VIS spektrumları

Ftalosiyaninler UV/VIS bölgede karakteristik pikler verirler. 650–720 nm arasında şiddetli Q bandı, 300–400 nm arasında genellikle daha düşük şiddette B (SORET) bandı görülür. Şiddetli Q bandı temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki π - π^* geçişinden kaynaklanır. B (SORET) bandı ise a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile eg orbitali arasındaki geçişten kaynaklanır (Şekil 2.6). Spektrumda görülen diğer pikler Metal-ligant (MLCT), Ligant-Metal (LCMT) yük transfer geçişlerinden ya da dimerik komplekslerin π sistemleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanabilir [41].



Şekil 2.6. MPc' lerin enerji diyagramı

Q bandının şekli molekülün simetrisiyle yakından ilgilidir. D_{4h} simetrisindeki metalli Pc' lerde tek bir absorpsiyon piki görünürken, indirgenmiş D_{2h} moleküler simetriye sahip metallsiz Pc' lerde Q bandı x ve y yönünde polarize olduğundan ikiye yarılr [42] (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Metalli ve metallsiz Pc'lerin UV absorpsiyon pikleri

Q bandının yeri ve şiddeti kullanılan çözücüye, konsantrasyona, merkezdeki metale ve periferol olmayan konumdaki süstitüentlere göre değışebilir. Daha polar çözücüler kullandığında ya da konsantrasyon yüksek tutulduğunda agregasyon (yumaklaşma) arttığından Q bandının solunda bir omuz oluşur dolayısıyla şiddetinde belirgin bir azalma görülür. Benzer şekilde halkanın geometrisi de bandın şiddetini değıştirebilir 4 koordinasyonlu komplekslerde agregasyon sıklıkla görülürken 6 koordinasyonlu komplekslerde sterik engelden dolayı agregasyon görülmez. Süstitüentler ise bandın şiddetinden çok yerini değıştirir. Periferol olmayan konumdaki süstitüentlerin elektron verici grupları Q bandında batokromik kaymaya (kırmızıya kayma) neden olur. Periferol konumdaki süstitüentler eğer naftalosiyeninlerde olduğu gibi π konjugasyonunu genişletmiyorsa Q bandının konumunu pek etkilemez, bilindiğı gibi ftalosiyeninlerde π konjugasyonunun artması Q bandının kırmızıya kaymasına neden olur [43].

2.7.2. Ftalosiyeninlerin NMR spektrumları

Çözünebilen ftalosiyeninlerin sentezi, NMR ölçümlerinin yapılabilmesini mümkün kılmıştır. Metallsiz ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik,

düzlemsel yapıdaki 18π elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanin çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha kuvvetli alan kaymasıdır [44].

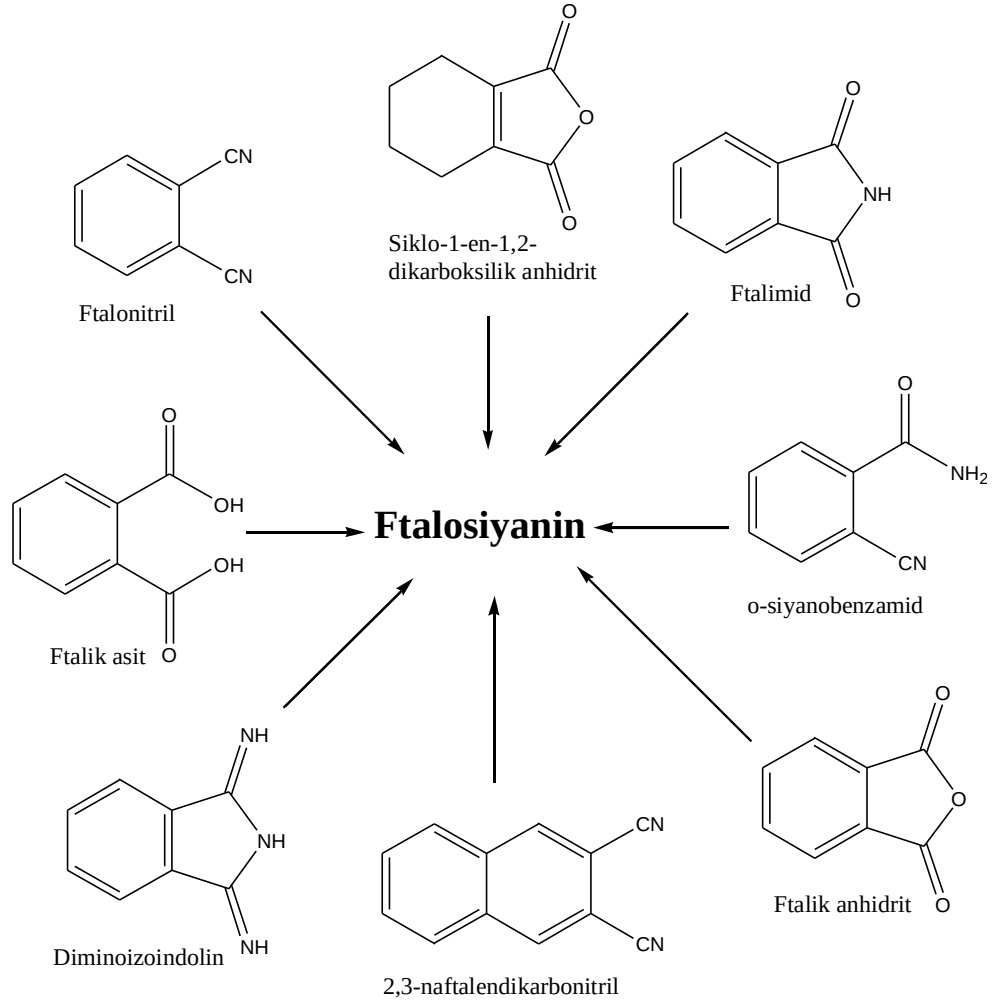
Ftalosiyaninlerin H-NMR spektrumlarında makrosiklik π -sistemden dolayı geniş diyamanyetik halka akımı gösterdiği bilinir. Ftalosiyaninlerde aromatik halkanın pikleri düşük alanda görülür. İlave edilen aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana kayar. Yüksek alana kayma protonların mesafesine ve relatif pozisyonuna bağlıdır. Planar ftalosiyaninlerin H-NMR spektrumu agregasyondan dolayı farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonları geniş kayma gösterir. Agregasyon, 1,4 pozisyonunda uzun yan zincirler veya aksiyel ligandların ilavesi ile önlenabilir [45].

2.7.3. Ftalosiyaninlerin IR spektrumları

Ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumlarında makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle gözlenen bandların sayısındaki fazlalık, tüm bandların karakterize edilmesini güçleştirmektedir [46]. Metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmemektedir. Önemli bir fark ftalosiyaninin iç kısmındaki $-NH$ titreşimlerinden kaynaklanır. Farklı metalli ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı metalli ftalosiyaninlerin α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır [47].

2.8. Ftalosiyaninlerin Başlangıç Maddeleri

Ftalosiyaninler ftalik asit, ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoisindolin ve o-siyanobenzamid gibi orto-dikarboksilik asit türevlerinden elde edilirler (Şekil 2.8). Ftalosiyanin başlangıç maddesinde orto sübstitüsyon olması ve bu fonksiyonel grupları taşıyan atomlar arasında çift bağ olmalı ya da kondenzasyon reaksiyonu sırasında çift bağın oluşumuna imkân sağlayan bir düzenlenme olması gereklidir [48].



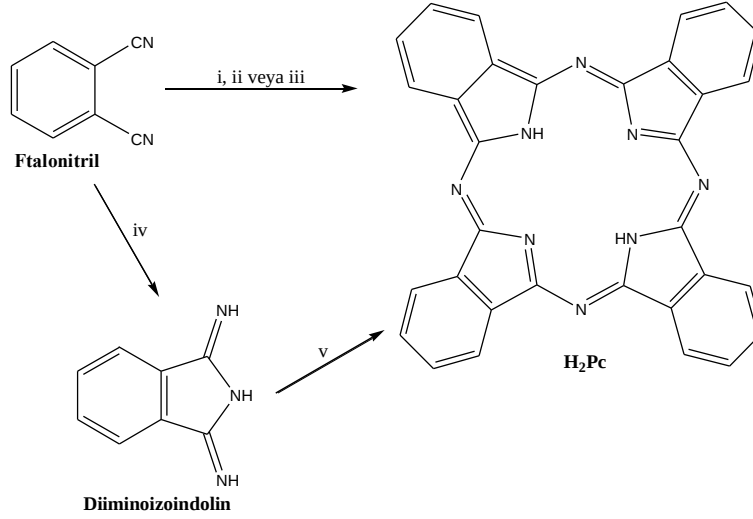
Şekil 2.8. Ftalosiyeninlerin başlangıç maddeleri

2.9. Ftalosiyeninlerin Sentezi

2.9.1. Metalsiz fталosiyeninlerin sentezi

Çok sayıda orto-disüstitüe benzen türevi fталosiyenin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılabilir. Endüstriyel olarak üretiminde daha ekonomik olduğu için fталik anhidritten yapılır, fakat laboratuarda sentezinde ise en yaygın olarak kullanılan fталonitrildir (1,2-disiyanobenzen). Metalsiz fталosiyeninler, fталonitril ile alkali metal alkolatlar veya 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU), 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) gibi kuvvetli bazlar arasındaki reaksiyonlardan sentezlenebilir. Bu bazlar fталonitrilin siklotetramerizasyonu için etkilidirler [41]. Diğer bir sentez yöntemi olan;

elektrovalent metalli ftalosiyenin komplekslerinden metalin çıkarılması, metalsiz Pc'lerin eldesinde en uygun yöntemdir [49].

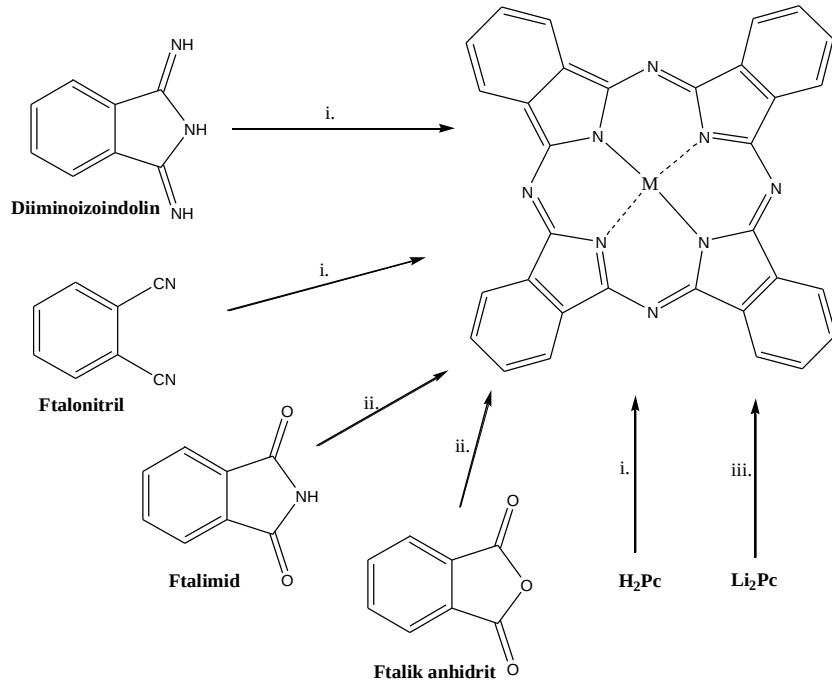


Şekil 2.9. H₂Pc 'nin sentez şeması; başlangıç maddeleri ve şartlar.

- i. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz,
- ii. Hidrokinonla eritme,
- iii. Pentanol çözücüsünde veya eriterek DBN varlığında ısıtma,
- iv. Amonyak (NH₃), sodyum metoksid, metanolde geri soğutucu altında kaynatma,
- v. Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma.

2.9.2. Metal içeren ftalosiyenin sentezi

Çok basit bir şekilde metalli ftalosiyenin, ftalonitrilden ya da diiminoisoindolinden siklotetramerizasyon için template etki gösteren metal iyonu kullanılarak sentezlenebilir (Şekil 2.10). Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve bir azot kaynağı (üre) varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H₂Pc ya da Li₂Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon da MPc oluşturur. Ancak bu yol, H₂Pc'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir [48].



Şekil 2.10. MPc'nin sentez şeması; başlangıç maddeleri ve şartlar.

- i. Metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde (kinolin gibi) ısıtma,
- ii. Üre ve metal tuzu varlığında yüksek kaynama noktasına sahip solvent ile ısıtma,
- iii. Metal tuzu ile etanolde ısıtma.

2.10. Ftalosiyaninlerin Çözünürlükleri

Süstitüe grup içermeyen fталosiyaninlerin genel organik çözücülerde çözünürlükleri azdır. Fталosiyaninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makro halkanın çevresel pozisyonlarına uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplar süstitüe edilerek veya merkez atoma aksiyal ligandlar eklenerek artırılabilir. Bu süstitüentler makrohalkalı yığınlar arasındaki uzaklığı artırır ve onların çözünmelerini sağlar.

Süstitüe olmamış metal fталosiyaninler genel olarak elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki çeşittirler. Elektrovalent fталosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metalleri (Na, Li, K, Ca, Ba) içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler. Buna rağmen, kovalent türde olanlar (alkali ve toprak alkali metallerin dışındaki metal atomlarını içerenler) bazı organik çözücülerde (kloronaftalen ve kinolin gibi) çözünürler. Genelde tetra ve okta süstitüe fталosiyaninler araştırıldığında tetrasüstitüe fталosiyaninlerin okta süstitüe benzerlerine göre daha yüksek çözünürlüğe sahip oldukları görülmüştür. Bu

davranışın başlıca nedeni tetrasübstitüe ftalosiyanınların dört yapı izomeri karışımı olarak izole edilmeleri ve simetrik okta sübstitüe ftalosiyanınlarla karşılaştırıldığında katı halde daha düzensiz olmalarıdır.

Aynı zamanda, daha düşük simetrlili izomerler makro halkanın periferel sübstitüentlerinin simetrik olmayan düzenlenmesinden dolayı daha yüksek dipol moment gösterirler. Genel olarak, çözünürlükleri yüksek olan ftalosiyanınların endüstriyel alanda kullanılabilirlikleri daha kolay ve ekonomik olduğundan, çözünür ftalosiyanınların ticarî değerleri daha fazladır [50].

2.11. Ftalosiyanınlerde Agregasyon

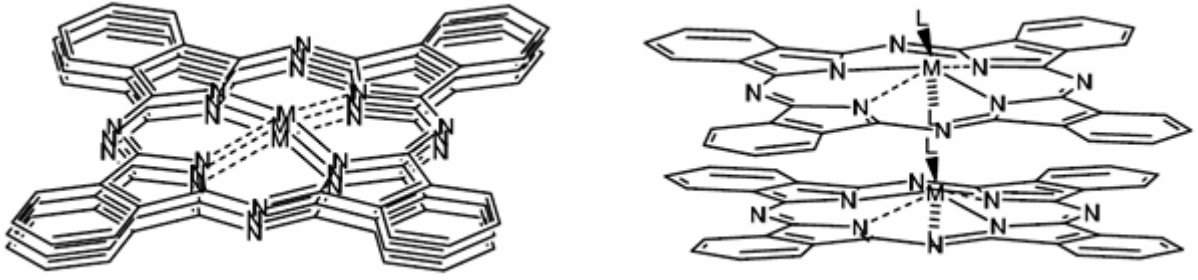
Pc agregasyonu genellikle, monomer yapılardan dimer ve büyük kompleks yapılara Pc halkalarının üst üste istiflenmesi şeklinde oluşur. Pc halkalarındaki bu etkileşim kimyasal bağlar oluşmadan gerçekleşir. Agregasyon absorpsiyon spektrumunda Q bandının maviye kayması, bandın yarılması ve genişlemesi şeklinde açığa çıkar. Altı koordinasyonlu MPc komplekslerinde aksiyel ligantlardan dolayı agregasyon gözlenmezken, dört koordinasyonlu komplekslerinde ise agregasyonla sıklıkla karşılaşılır (Şekil 2.11). Agregasyon özellikle fotodinamik terapi çalışmaları için ciddi bir problemdir. Bilindiği gibi ftalosiyanın molekülleri fotodinamik terapi de fotouyarıcı olarak kullanılabilir ama agregasyon yapan ftalosiyanınlar inaktiftir.

Agregasyonun önlenmesi;

- Pc halkalarının merkezindeki metal iyonunun oktahedral koordinasyon yapması yalnızca agregasyonu azaltmakla kalmaz, ayrıca periferel olarak sübstitüe olmamış Pc bileşiklerine çözünürlük olanağı da sağlar.

- α konumunda periferel grup sübstitüsyonu Pc halkasının düzlemsellikten sapmasına neden olur ve sübstitüent yapısı dikkatlice seçildiğinde agregasyonda belirgin bir azalma sağlanabilir.

- β -konumunda periferel grup sübstitüent gruplarıyla agregasyonu azaltmak için pek çok genel yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlar arasında bağlanma noktasının yakınında sterik kalabalık oluşturma, esnek zincire sahip uzun sübstitüentler, kapatıcı (capping) gruplar ve dendrimer sübstitüentler sayılabilir [43].



Şekil.2.11. Tetra ve okta süstitüe metalli ftalosiyaninlerde agregasyon eğilimi

2.12. Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

“Fonksiyonel boyar maddeler” adı altında toplanan çeşitli boyar madde grupları ve benzer yapıdaki bileşikler, son yıllarda teknolojinin yeni alanlarındaki uygulamalarda çok geniş şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Bu tip maddeler belirli spektral bölgelerdeki seçici absorpsiyonlardan, moleküllerinin ortaklaşa etkileşimlerinden ve molekül yapıdaki spesifik davranışlarından yararlanılarak yeni uygulama alanları bulmaktadır

Ftalosiyaninler bu her üç tipteki uygulamanın yapılabildiği özellikleri gösteren ilginç bileşiklerden bazılarıdır. Son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalar üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturan ftalosiyaninler ve metalli ftalosiyaninler, optik, elektrik, yapısal, zengin koordinasyon özellikleri, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile ilgi çekmektedir [31].

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyaninler, sülfolanmış ftalosiyaninler olarak suda çözünür boyalar, tekstil kullanımları için kalıcı boyalar bulunmuştur.

Makrosiklik halkada elektron verici süstitüentler içeren bazı ftalosiyanin ve naftalosiyanin türevleri lazer teknolojisinde renkli boya maddesi olarak kullanılmaktadır.

Redoks-aktif metal iyonları bulunan ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Katalitik olarak ekolojik problemlerin iyileştirilmesi amacıyla kullanılırlar. Otomobil eksozlarından yanma sonucu atılan karbondioksit gazının önce karbonmonoksit daha sonra da karbonmonoksitin metanole elektrokimyasal indirgenmesi ya da fabrika bacalarından havaya bırakılan kükürtdioksitin yükseltgenmesi ile zararlı etkilerinin yok edilmesinde, çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin yok edilmesinde, benzinin oktan sayısını artırmada katalizör olarak kullanılırlar.

Hidrokarbonların yavaş yavaş oksitlenme problemini ortadan kaldırmak için çok kararlı ve uzun süreli katalizör olarak kullanılırlar.

Tıp alanında, fotodinamik terapi uygulamalarında tümör kontrolü için kullanılan tedavi yöntemidir. Bu yöntem ftalosiyanınlerin fotosensitif olarak kullanılmalarına dayanır. Fotosensitif maddenin tümörlü doku üzerine lokalize olması ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen, tümörlü dokuyu yok etmektedir.

Fotosensör takılı antikor vücuda verildiğinde bütün vücuda ya da bölgeye yayılmadan tümör hücrelerine toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boyunda lazer ışını uygulandığında oluşan singlet oksijen kanserli hücreleri yok eder. Böylece, hasta güneş ışığı almış olsa bile diğer hücrelerde bir hasarlanma olmaz. Ftalosiyanınler, fotodinamik terapi için, porfirinlerden daha iyi foto uyarıcıdırlar. Kimyasal olarak kararlıdırlar, fotodinamik aktiviteleri yüksektir, ışık absorpsiyonu yapan bölgelere sahiptirler [47].

Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanınler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında kullanılan malzemeler olmuşlardır.

Ftalosiyanınler ve metal kompleksleri tek yada çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksitleri (NO_x) gibi gazlar ve organik çözücü buharlarını hissettiklerinden gaz kimyasal sensör olarak kullanılırlar [47-51].

2.13. Ftalosiyanınlerin Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüe olmayan ftalosiyanınler ve bunların metalli türevleri;

1) Çözünürlükleri çok az olduğundan ve ~550 °C gibi yüksek bir sıcaklığa son derece dayanıklı olduklarından dolayı süblimasyon yöntemiyle,

2) Güçlü asitlere karşı son derece dayanıklı olduklarından dolayı da der. H₂SO₄ içinde çözme ve daha sonra soğuk su ya da buzda çöktürme yapılarak kolayca saflaştırılmaktadır.

Süstitüe ftalosiyanınlerin saflaştırılmasında kullanılan metodlar aşağıdaki gibi sıralanmıştır [52].

1) Çözünürlüğü az olan ftalosiyanınleri çeşitli çözücülerle yıkayarak çözünen safsızlıkları uzaklaştırmak,

- 2) Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için, çözünen süstitüe ftalosiyaninlerin ekstraksiyonu ve daha sonra çözücünün buharlaştırılması ya da yeniden kristallendirme,
- 3) Amino süstitüye ftalosiyaninler için, der. HCl içinde çözme ve daha sonra sulu bazik ortamda çöktürme,
- 4) Özellikle asimetrik ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında, alümina ve silikajel gibi dolgu maddeleri üzerinde normal, flaş veya vakum yöntemleri kullanılarak kolon kromatografisi uygulamak,
- 5) Jel-yayılım kromatografisi,
- 6) Derişik H_2SO_4 içinde çözme ve daha sonra soğuk su ya da buzda çöktürme,
- 7) Süblimasyon metotları,
- 8) İnce Tabaka Kromatografisi (TLC), yüksek performance sıvı kromatografisi (HPLC) işlemleri uygulanır.

Bu yöntemlerin uygulanmasında bazı zorluklar vardır. Kromatografik yöntemlerle yapılan saflaştırmalarda agregasyon olgusundan dolayı TLC ve kolonlarda bantların birbirine girmesine ve tatbik edilen maddelerin ilerlemesine engel olmaktadır. Böylece bu yöntemleri zorlaştırmaktadır. Vakumlu sıvı kromatografi yöntemi en uygun yöntemlerden biridir, fakat yorucu ve elüsyon zamanı son derece yavaştır. Jel-yayılım kromatografisinde ise polimerik ftalosiyaninlerin küçük molekül ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkaması mümkündür. Bu nedenle, bu yöntem uygulanmadan önce kolon kromatografisine tabii tutularak ön temizleme yapılmalıdır [53].

2.14. Geçiş Metalleri

Geçiş metalleri periyotlar çizelgesinin d bloku olarak adlandırılan bölgesinde bulunur. Bu metallerin sık rastlanan değerliklerinde kısmen dolu d orbitalleri vardır. Birinci sıra geçiş elementleri için $[Ar]3d^n 4s^2$ genel elektron dizilişi verilebilir. Ağır geçiş metalleri olarak da adlandırılan ikinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri sırasıyla $[Kr] 4d^n 5s^2$ ve $[Xe] 4f^{14} 5d^n 6s^2$ elektron dizilişindedir. İkinci ve üçüncü sıra geçiş elementlerinin atomlaşma enerjileri birinci sıra elementlerinininkinden yüksektir. Buna göre, metallerde atomlar arası etkileşim daha kuvvetli olmalıdır. Birinci sıra geçiş metallerine göre ikinci ve üçüncü sıra metallerinin bileşiklerinde metaller arası bağlara daha sık rastlanır.

Geçiş metalleri, bazı karakteristik özellikleri yönünden temel grup elementlerinden ayrılır. Bu nedenle geçiş metallerinin ayrı bir konu başlığı altında incelemenin yararı vardır. Ayırıcı genel özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Her geçiş metali çoğunlukla birden fazla farklı değerlikte bulunabilir.
2. Bileşikleri genellikle renklidir.
3. Bileşiklerinin çoğu paramanyetiktir.
4. Metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilir.
5. Metalin kendisi veya bileşikleri çoğunlukla katalitik etki gösterir.

2.14.1. Değerlik

Geçiş metallerinin sahip olabilecekleri değerliklerin çok çeşitli olması *d* orbitalindeki elektronları verebilmelerinden ileri gelmektedir. Periyotlar çizelgesinde geçiş metallerinin her sırası incelendiğinde, sıraların orta bölgesindeki geçiş metallerinin çok daha fazla sayıda değişik değerliklere sahip olabildiği görülmektedir. Örneğin mangan, bileşiklerinde sekiz farklı değerlikte bulunabilirken, skandiyum yalnızca +3, çinko ise yalnızca +2 değerliğinde olabilmektedir (Tablo 2.1).

Tablo 2.1. Geçiş metallerinin değerlikleri (En yaygın değerlikler koyu puntolarla gösterilmiştir).

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
		0	0	0	0	0	0	0	
				1	1	1	1	1	
	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	4	4	4	4	4	4	4	4	
		5	5	5					
			6	6	6				
				7					
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
			0	0	0	0	0		
				1		1		1	
			2	2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3	3		3	
	4	4	4	4	4	4	4	4	
		5	5	5	5	5			
			6	6	6	6			
				7	7				
					8				
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
			0	0	0	0	0		
				1		1		1	1
			2	2	2		2		2
3	3		3	3	3	3		3	
	4	4	4	4	4	4	4		
		5	5	5	5	5	5	5	
			6	6	6	6	6		
				7	7				
					8				

Değerlik konusunda ilgi çekici bir husus da ikinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinde yüksek değerliklerin daha kararlı olmasıdır. Bu yüksek değerlikler, basit iyon bileşiklerinden çok kovalent moleküler veya makro moleküler yapılarda görülmektedir. Birinci sıra geçiş metallerinde genellikle +2 veya +3 yüklü iyonlar ve daha yüksek değerliği olan okso iyonlar oluşur. İkinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinin düşük değerlikli bileşiklerinde genellikle metal-metal bağları vardır.

2.14.2. Renk

Geçiş metallerinin hidratlaşmış iyonlar genellikle renklidir. Ancak d^0 ve d^{10} yapısındaki iyonlar renksizdir. Renkli iyonlara örnek olarak gök mavisi $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, soluk pembe $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, soluk yeşil $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, pembe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, yeşil $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ ve soluk mavisi $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ verilebilir. Elektron dizilişinde çinkonun d orbitalleri tamamen dolu olduğu için $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ renksizdir.

Geçiş metal bileşiklerinin renkli olmalarının d orbitallerindeki elektron geçişlerinden ileri geldiği söylenebilir. Elektron geçişleri ile ilgili enerjinin, ışık spektrumunun görünür bölgesine (380–760 nm) rastlaması halinde bileşikler renkli olarak görülür. Elektron geçişleri başlıca iki türdür: Bunlardan birincisinde metalin d orbitallerinin birindeki elektron, yine metalin diğer bir d orbitaline geçer böyle geçişlere d-d geçişi denir. d-d- geçişlerinde, atomdan atoma elektron göçü söz konusu değildir. İkinci tür elektron geçişlerine yük aktarım geçişi denir. Bu geçişleri iki türdür. Birincisinde metal ağırlıklı bir orbitalden ligant ağırlıklı bir orbitale ($M \rightarrow L$) elektron geçişi olur. Diğerinde ise ligant ağırlıklı bir orbitalden metal ağırlıklı bir orbitale ($L \rightarrow M$) elektron geçişi vardır. Bir atomdan diğerine elektron aktarımı söz konusu olduğundan, bu geçişlere yük aktarım geçişleri denir. Yük aktarım geçişlerinde atomların başlangıç ve son hallerindeki yüklerinde önemli ölçüde değişiklik olur. Yük aktarım geçişleri izinli geçişler olduğundan olasılığı fazladır ve buna karşılık olan ışık soğurması çok şiddetlidir. d-d geçişleri ise genelde yasaklı geçişleridir. Onun için de ışık soğurması zayıftır. Kaba bir karşılaştırma yapılırsa, d-d geçişleri soluk renklere, yük aktarımı geçişleri de belirgin renklere neden olur.

2.14.3. Manyetik Özellikler

Eksi yüklü parçacık olan elektronun spin deviniminden dolayı bir manyetik momente sahip olduğu bilinmektedir. Elektronun spininden ileri gelen manyetik moment dış manyetik alandan etkileneceğinden, elektronların orbitallere dağılımı maddenin manyetik özelliğini belirler. Pauli ilkesine göre bir orbitalde iki elektron zıt spinli bulunacağından, çiftlenmiş elektronların spin manyetik momentleri karşıt yönlüdür ve birbirinin etkisini yok eder. Orbitallerinde çiftlenmemiş elektronları bulunan maddeler paramanyetik, bütün elektronlar orbitallerde çiftlenmiş olarak bulunan maddeler ise diyamanyetik özellik gösterir. Paramanyetik maddeler manyetik kuvvet çizgilerini çeker, diyamanyetik maddeler de iter. Bir kristal yapıda yinelenen paramanyetik atomların çiftlenmemiş elektronları paralel spinli olarak yönelirse, birbirine paralel olan spin manyetik moment vektörlerinin bileşkesinden çok kuvvetli bir manyetik alan oluşur. Böyle maddelere ferromanyetik madde denir. Kristal yapıdaki paramanyetik atomlar, spin manyetik momentleri birbirinin etkisini yok edecek şekilde dizilmişlerse, madde anti ferromanyetik özellik gösterir. Geçiş metallerinin kısmen dolu d orbitallerindeki elektronlar bu özelliklere sahip maddelerin oluşmasına neden olur. Bir geçiş metal bileşiğinin manyetik özelliğinin bilinmesi, maddenin yapısı hakkında bilgi verir [54].

3. MATERYAL ve METOT

Olağanüstü spektral ve elektriksel davranışlar gösteren kimyasal ve termal olarak dayanıklı bileşikler olan ftalosiyanimler ileri teknolojinin birçok alanında kullanılıyor olup yeni sentezlerle kullanım alanları arttırılmaya çalışılmaktadır. Bu çalışmanın amacı, oksijen köprülü metalli ftalosiyanimleri sentezleyerek yapılarını karakterize etmektir.

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

Cam malzeme olarak, balonlar, deney tüpleri, mezürler, huniler, beherler, bagetler, pipetler, pisetler, damlalıklar ve süzgeç kâğıtları

Isıtma ve karıştırma işlemi için ısıtıcılı magnetik karıştırıcılar,

Soğutucu olarak buz banyosu

Tartımlar için Chyo JL 180 model terazi,

Kurutma işlemi için D2A model 240 AC etüv,

IR spektrumları için Ati Unicam Mattson 1000 Series FT-IR Spektrometresi

NMR spektrumları için Bruker 400 MHz NMR Spektrofotometresi

Ultraviyole spektrumları için PERKIN ELMER LS 55 Spektrometresi cihazları kullanıldı.

Molekül çizimleri ve adlandırmalar için Chem Draw Ultra 7.0 programı

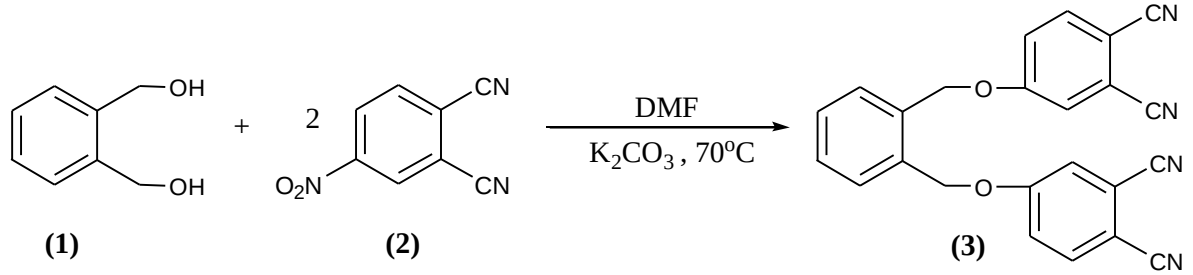
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Ticari olarak Sigma-Aldrich ve Merck firmalarından temin edilen 1,2-Benzendimetanol, [2,2']-Furildioksim, potasyum karbonat (K_2CO_3), potasyum bromür (KBr), 4-nitro-ftalonitril, kobalt(II)asetat, çinko(II)asetat, lutesyum(III)asetat ve DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene) kullanıldı.

Çözücü olarak; etil alkol, kloroform, aseton, metil alkol, etil asetat, metil asetat, petrol eter, asetonitril, dietil eter, n-hekzan, asetonitril, dioksan, CCl_4 , THF, DCM, DMF, DMSO kullanıldı.

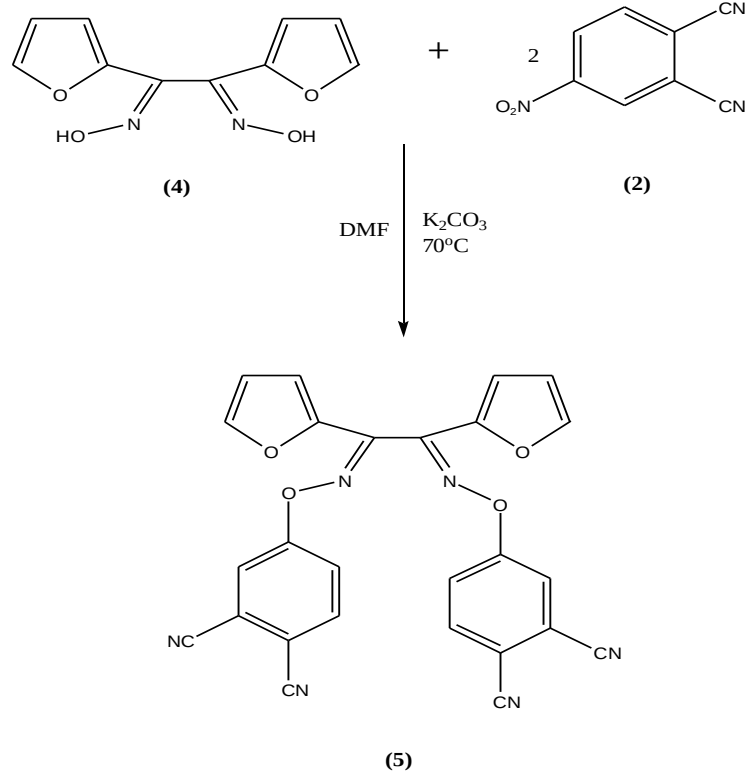
3.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

3.3.1. 1,2-Benzendimetiloksi Diftalonitril Sentezi (3)



Üç boyunlu bir reaksiyon balonuna 20 ml kuru DMF alındı ve yaklaşık 15 dk Ar gazı geçirildi. Ardından 4-nitroftalonitril (3.46 gr, 20 mmol) ve 1,2-benzendimetanol (1.38 gr, 10 mmol) çözücü ortamına ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 30 dk karıştırıldıktan sonra toz halindeki susuz K_2CO_3 (4.14 gr, 30 mmol) etkili karıştırma altında eşit porsiyonlar halinde 5 saatte eklenerek sıcaklık $70^\circ C$ 'ye kadar kademeli olarak arttırılırdı. Reaksiyon bu koşullarda 24 saat sürdürüldü. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı 200 ml buz-su karışımı içerisine damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan sarı renkli çökelek süzülüp saf su ile yıkandı. Elde edilen ham ürün kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülme metodu kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 3.15 gr, % 81.

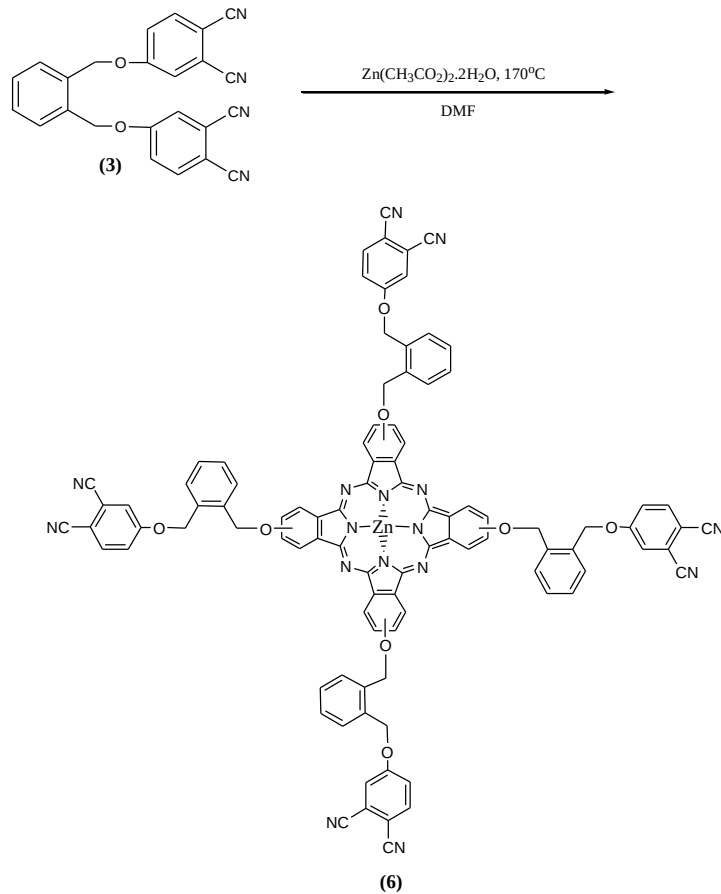
3.3.2. [1,2-Di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan-1,2-diimin] Sentezi (5)



Üç boyunlu bir reaksiyon balonuna 20 ml kuru DMF alındı ve yaklaşık 15 dk Ar gazı geçirildi. Ardından 4-nitroftalonitril (3.14 gr, 18 mmol) ve [2,2']-furildioksim (2.0 gr, 9 mmol) çözücü ortamına ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 30 dk karıştırıldıktan sonra toz halindeki susuz K_2CO_3 (3.726 gr, 27 mmol) etkili karıştırma altında eşit porsiyonlar halinde 5 saatte eklenerek sıcaklık 70°C 'ye kadar kademeli olarak arttırıldı. Reaksiyon bu koşullarda 24 saat sürdürüldü. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı 200 ml buz-su karışımı içerisine damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan sarı renkli çökelek süzülüp saf su ile yıkandı. Elde edilen ham ürün kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülme metodu kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 3.26 gr, % 77.

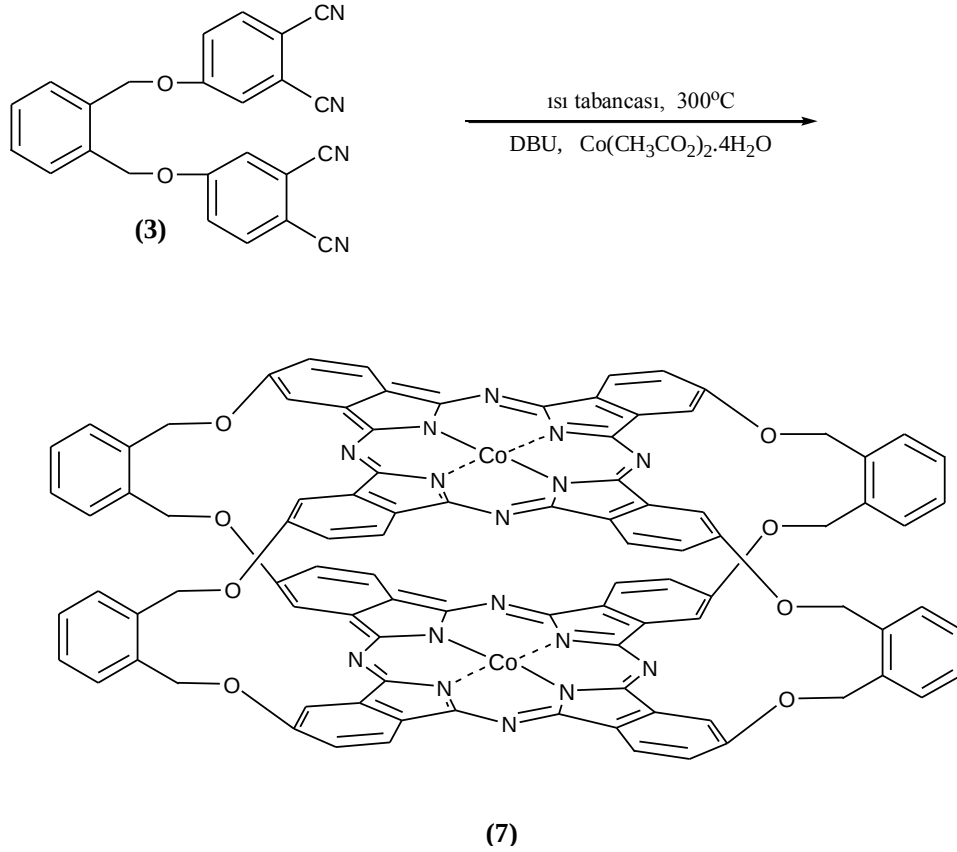
3.3.3. [2,10,16,24-Tetrakis (1,2-benzendimetiloksi) ftalosiyenin çinko(II)] Sentezi (6)

İki boyunlu bir reaksiyon balonuna 5 ml kuru DMF alındı ve 15 dk argon gazı geçirildi. Ardından tanecikleri iyice öğütülerek homojen bir karışım haline getirilen 1,2-benzendimetiloksi diftalonitril (1 gr, 2.56 mmol) ve çinko (II) asetat (0.12 gr, 0.64 mmol) 4:1 oranında çözücü içerisine eklendi. Reaksiyon karışımı 170°C'ye kadar kademeli olarak arttırıldı. Reaksiyon bu sıcaklıkta geri akış ve argon örtüsü altında 24 saat sürdürüldü. Oluşan koyu yeşil renkli karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 100 ml buzlu suda çöktürüldü. Elde edilen koyu yeşil renkteki ürün filtrelenip saf su ile yıkandı. Sonrasında sıcak klorform, aseton ve etil alkolle yıkanarak saflaştırıldı. Verim: 0.25 gr, % 24.



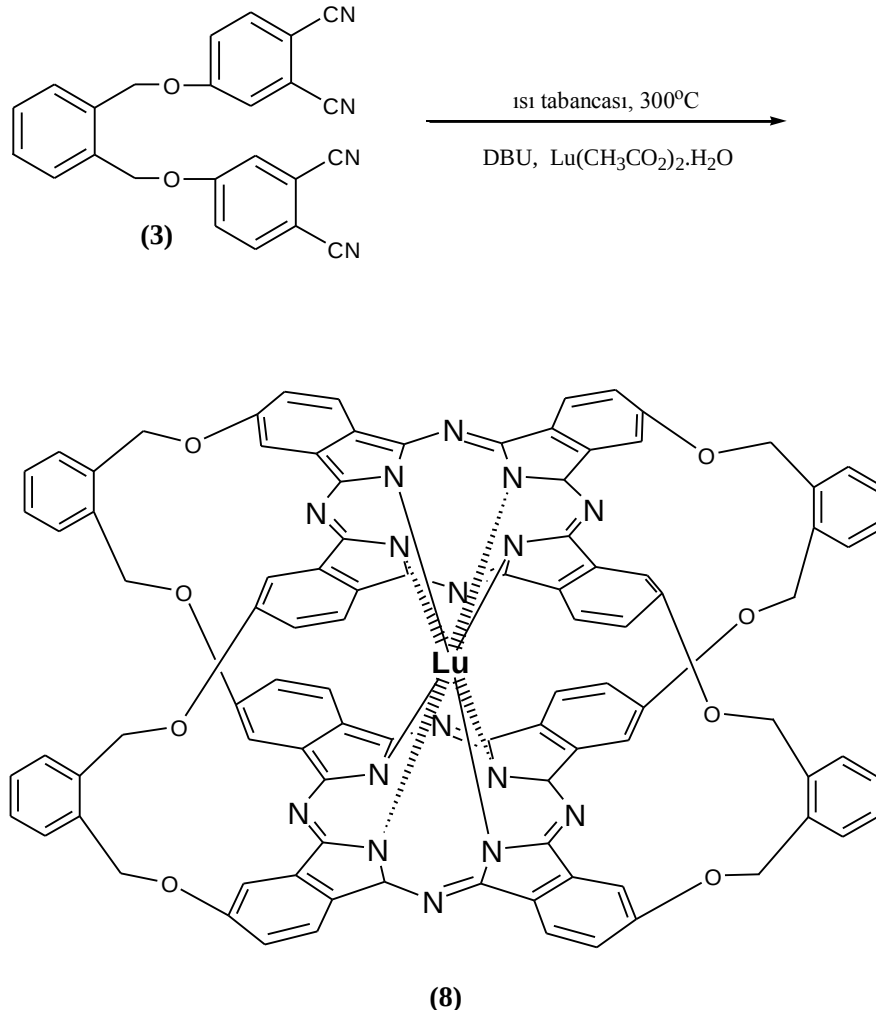
3.3.4. [2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyanin-dikobalt(II)] Sentezi (7)

1,2-Benzendimetiloksi diftalonitril (0.5 gr, 1.28 mmol) ve kobalt (II) asetat (0.113gr, 0.64 mmol) 4:2 oranında bir havana alınıp homojen bir karışım elde edilinceye kadar iyice öğütüldü. Deney tüpüne alınan bu karışım üzerine 2 damla DBU eklendikten sonra ortamdan argon gazı geçirildi. Etkili karıştırma altında ısı tabancasıyla sıcaklık 200°C'den 300°C'ye kadar kademeli olarak arttırıldı. Reaksiyon bu sıcaklıkta 15 dk devam ettirildi. Deney tüpünde katılaştıran ham ürünün üzerine 4 ml sıcak DMF eklenerek çözünmesi sağlandı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 100 ml buzlu suda çöktürüldü. Oluştan koyu yeşil renkli çökelek saf su ile yıkandı. Sonrasında sıcak klorform, aseton ve etil alkolle yıkanarak saflaştırıldı. Verim: 0.24 gr, % 22.



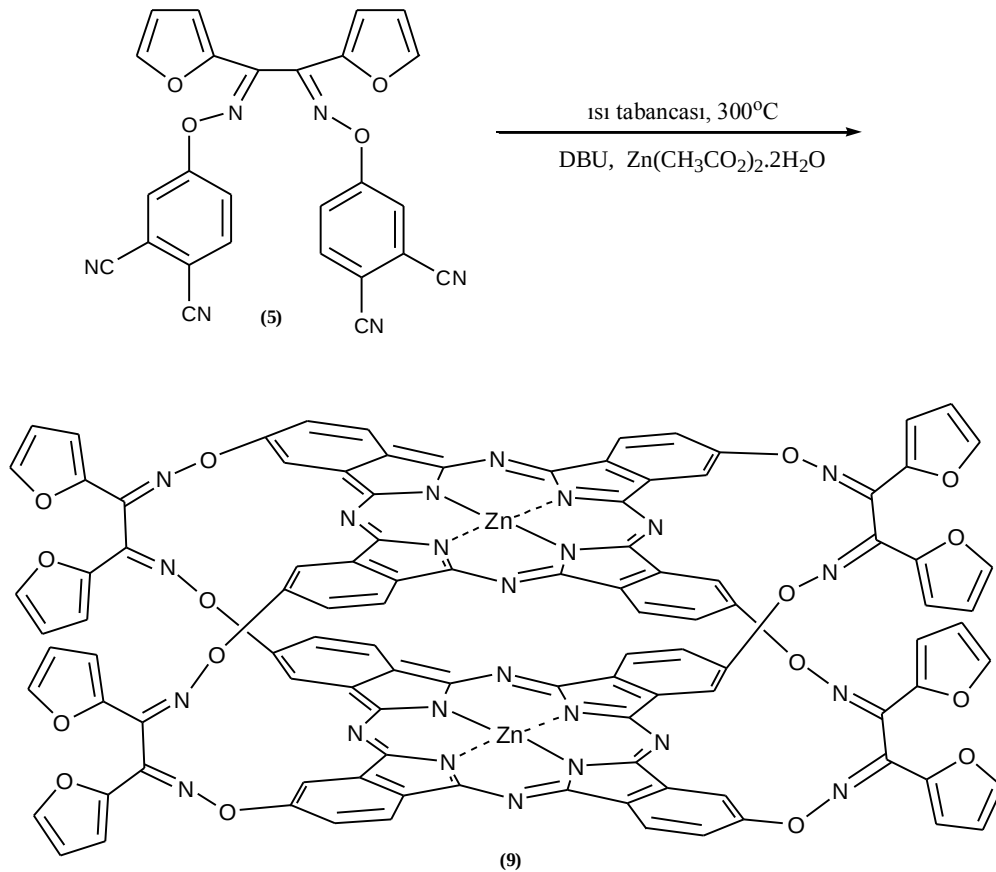
3.3.5. [2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyenin lutesyum(III)] Sentezi (8)

1,2-Benzendimetiloksi diftalonitril (0.3 gr, 0.768 mmol) ve lutesyum (III) asetat (0.07 gr, 0.192 mmol) 4:1 oranında bir havana alınıp homojen bir karışım elde edilinceye kadar iyice öğütüldü. Deney tüpüne alınan bu karışım üzerine 2 damla DBU eklendikten sonra ortama argon gazı verildi. Etkili karıştırma altında ısı tabancasıyla sıcaklık 200°C'den 300°C'ye kadar kademeli olarak arttırıldı. Reaksiyon bu sıcaklıkta 15 dk devam ettirildi. Deney tüpünde katılaştıran ham ürünün üzerine 4 ml sıcak DMF eklenerek çözünmesi sağlandı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 100 ml buzlu suda çöktürüldü. Oluştan koyu yeşil renkli çökelek saf su ile yıkandı. Sonrasında sıcak kloroform, aseton ve etil alkolle yıkanarak saflaştırıldı. Verim: 0.07 gr, % 21.



3.3.6. {2',10',16',24'-Tetrakis [1,2-di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan-1,2-diimin] bisftalosiyenin-diçinko(II)} Sentezi (9)

[1,2-Di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan-1,2-diimin] (0.3 gr, 0.635 mmol) ve çinko (II) asetat (0.058 gr, 0.317 mmol) 4:2 oranında bir havana alınıp homojen bir karışım elde edilinceye kadar iyice öğütüldü. Deney tüpüne alınan bu karışım üzerine 2 damla DBU eklendikten sonra ortama argon gazı verildi. Etkili karıştırma altında reaksiyon ortamının sıcaklığı ısı tabancasıyla 200 °C'den 300 °C'ye kadar kademeli olarak artırıldı. Reaksiyon bu sıcaklıkta 15 dk devam ettirildi. Deney tüpünde katılaştıran ham ürünün üzerine 4 ml sıcak DMF eklenerek çözünmesi sağlandı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 100 ml buzlu suda çöktürüldü. Oluştan koyu yeşil renkli çökelek saf su ile yıkandı. Sonrasında sıcak kloroform, aseton ve etil alkolle yıkanarak saflaştırıldı. Verim: 0.15 gr, % 23.



4. SONUÇ ve TARTIŞMA

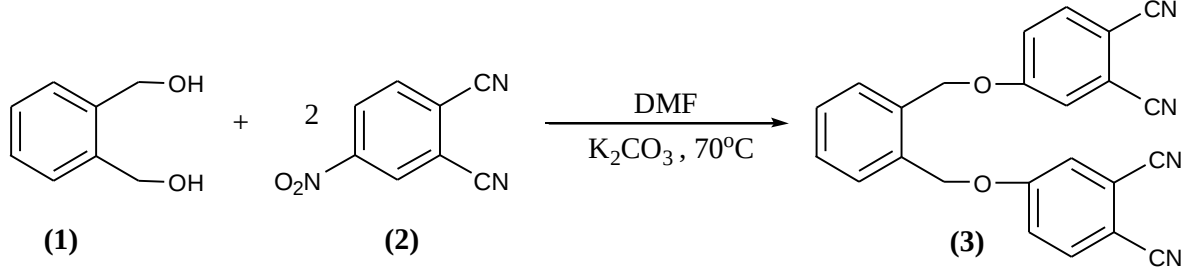
Bu çalışmada, 1,2-benzendimetanol (1) ve [2,2']-furildioksim (4) maddelerinin ayrı ayrı 4-nitro ftalonitril (2) ile reaksiyonundan 1,2-benzendimetiloksi diftalonitril (3) ve [1,2-di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan-1,2-diimin] (5) başlangıç maddeleri sentezlenmiştir. 1,2-Benzendimetiloksi diftalonitril bileşiğinin $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile (4:1) oranında reaksiyonundan mononükleer çinko ftalosiyanin (6), $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile (4:2) oranında reaksiyonundan top tipi binükleer kobalt ftalosiyanin (7) ve $\text{Lu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile (4:1) oranında reaksiyonundan da top tipi binükleer lutesyum ftalosiyanin (8) elde edilmiştir.

İkinci başlangıç maddesi olan [1,2-di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan-1,2-diimin] ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4:2) oranında reaksiyona sokularak top tipi binükleer çinko ftalosiyanin (9) elde edilmiştir.

Sentezlenen bileşikler FT-IR, UV/VIS, ^1H -NMR ve Kütle spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerden elde edilen spektrumlar önerilen yapıları desteklemektedir.

4.1. 1,2-Benzendimetiloksi Diftalonitril Bileşiğinin Karakterizasyonu (3)

Bu bileşiğin sentezinde başlangıç maddeleri olarak 1,2-benzendimetanol ve 4-nitroftalonitril kullanılmıştır.



Şekil.4.1. 1,2-Benzendimetiloksi diftalonitril sentezi

Reaksiyon verimi: 3.15 g (% 81)

Ürün Formülü : $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$

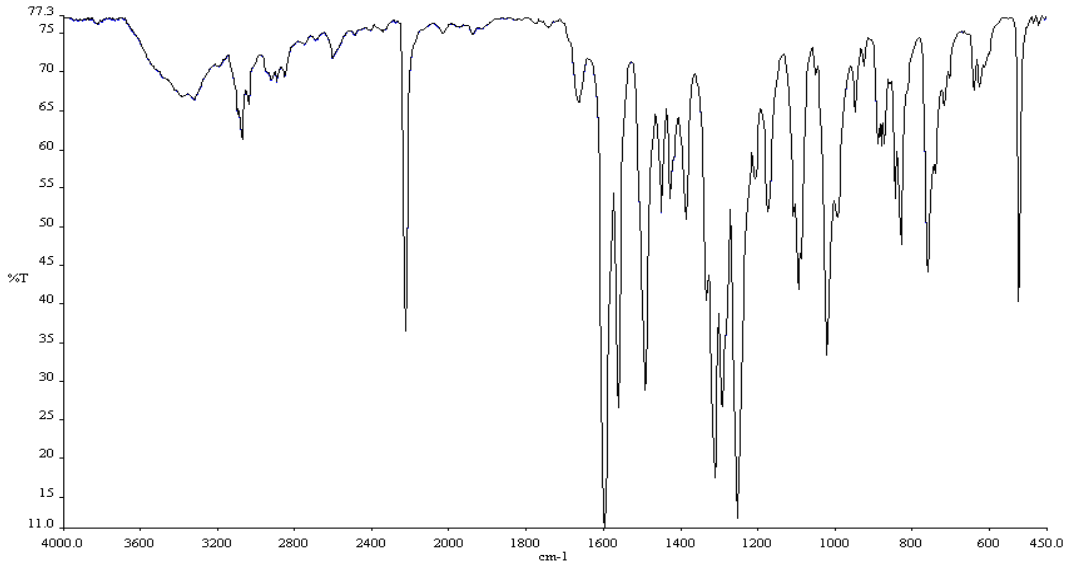
M_A : 390.39 g/mol

Renk: Açık sarı

Erime noktası: 130°C

Çözünürlük: Aseton, kloroform, etil alkol, asetonitril, THF, DMF, DMSO

a-) IR Spektrumu



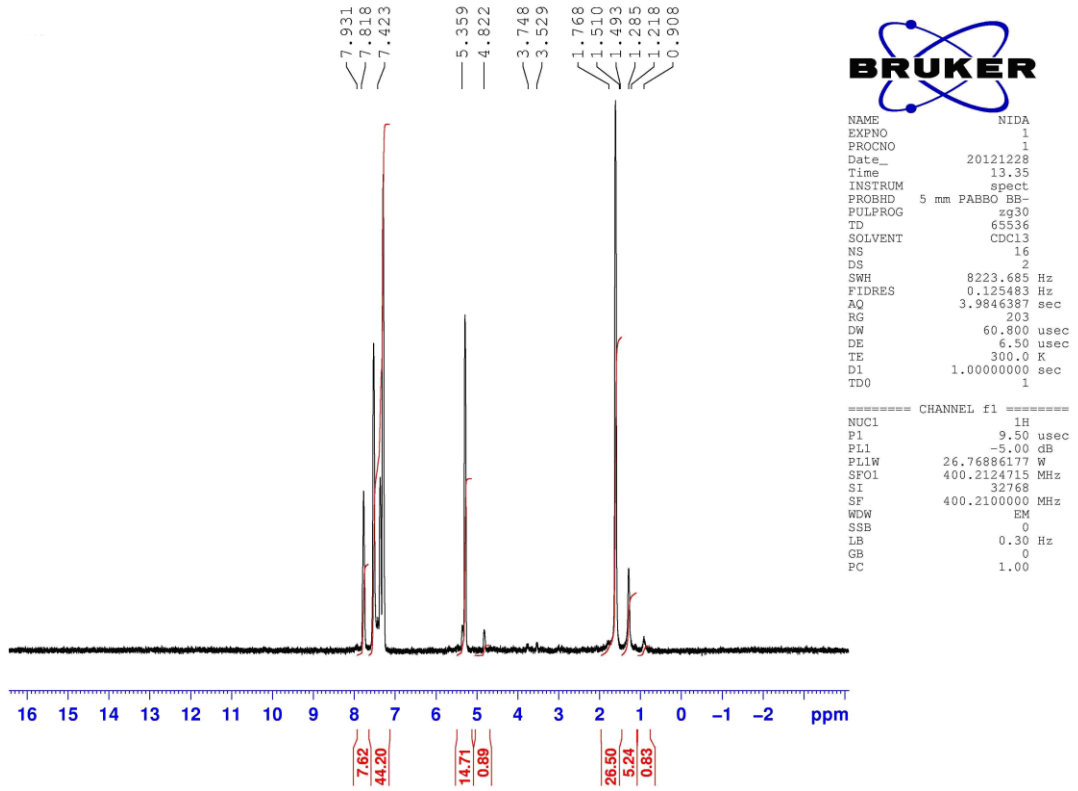
Şekil.4.2. 1,2-Benzodimetiloksi diftalonitril IR spektrumu

3 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelendiğinde;

2927-2851 cm ⁻¹ 'de	Alifatik – CH ₂ gerilme piki,
2228 cm ⁻¹ 'de	– C≡N gerilme piki,
1597 cm ⁻¹ 'de	Aromatik – C=C gerilme piki,
1254 cm ⁻¹ 'de	C-O-Ar gerilme piki,
1096 cm ⁻¹ 'de	– C≡N eğilme piki,
1022 cm ⁻¹ 'de	CH ₂ -O eğilme piki gözlemlendi.

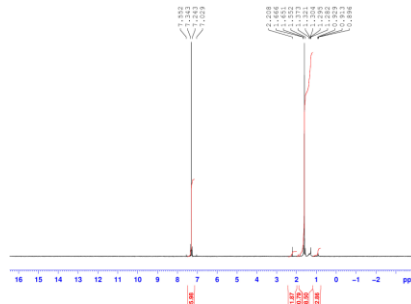
Yapı aydınlatılması amacıyla alınan IR spektrumlarında iki bölge önemlidir. 4000-1300 cm⁻¹ arası “fonksiyonel grup” bölgesi ve 1500-400 cm⁻¹ arası parmak izi bölgesidir. 3 bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde yukarıda verilen piklerin dışında özellikle 2228 cm⁻¹'de gözlenen – C≡N gerilme titreşim frekansının şiddetli gözlenmesi ve 1530 cm⁻¹ ile 1350 cm⁻¹'de NO₂ fonksiyonel grubunun verdiği gerilme ve eğilme piklerinin kaybolması önerilen yapıyı desteklemektedir.

b-) NMR Spektrumu



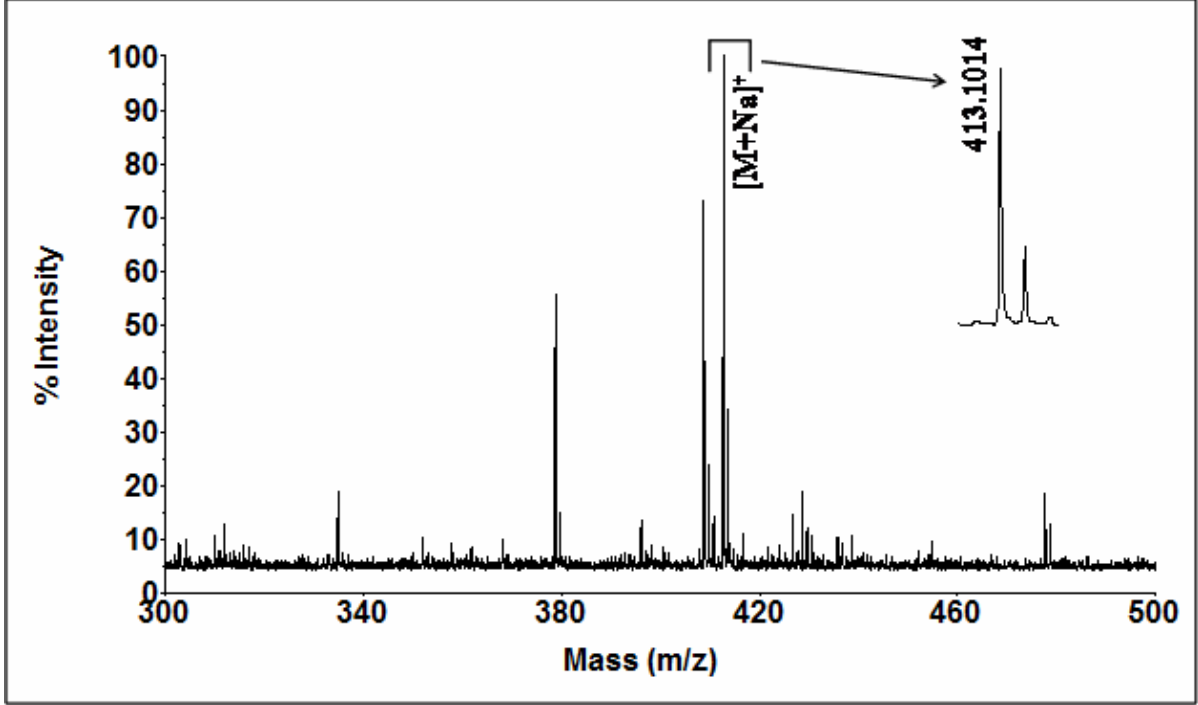
Şekil 4.3. 1,2-Benzendimetiloksi diftalonitril ^1H -NMR spektrumu

3 bileşiğinin CDCl_3 ile alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; aromatik protonların 7.42 – 7.93 ppm arasında 10 protona eşdeğer multipler pik olarak ortaya çıktığı gözlemlendi. Ayrıca 5.35 ppm de ise O – CH_2 protonlarına ait singlet pik görülmektedir. Bu pik yapıdaki dört protona karşılık gelmektedir. Bu çalışmada çözücü olarak kullanılan CDCl_3 spektrumunda 0.89 – 2.20 ppm arasındaki pikler çözücü safsızlığından kaynaklanmaktadır. Yukarıdaki ^1H -NMR spektrumunda da bu bölgedeki pikler çözücüye aittir.



CDCl_3 ^1H -NMR spektrumu

c-) Kütle Spektrumu

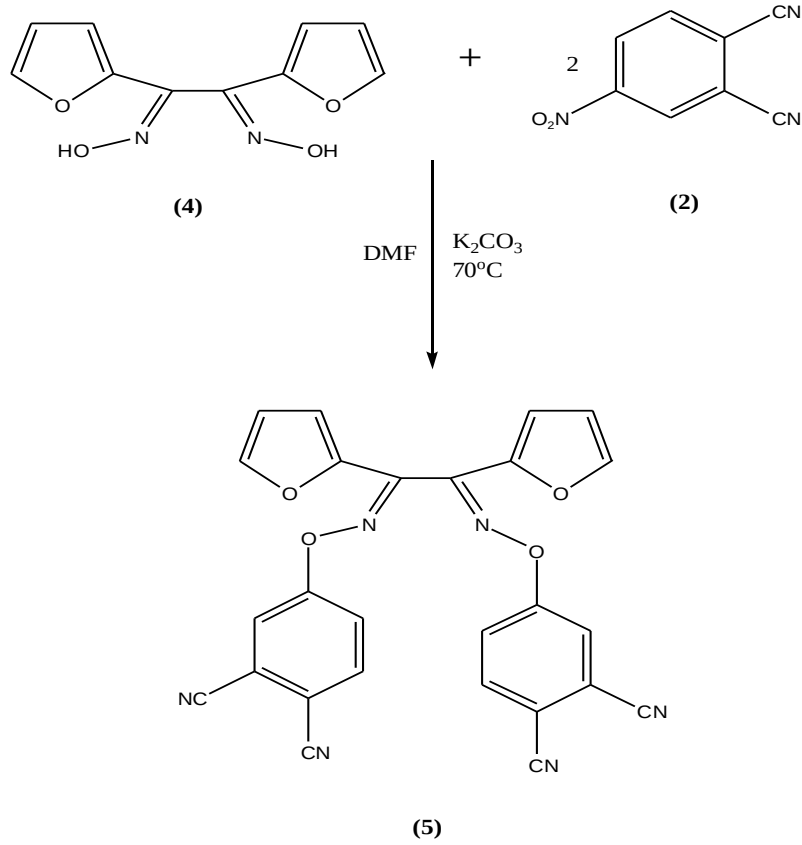


Şekil.4.4. 1,2-Benzendimetiloksi diftalonitril kütle spektrumu

Elde edilen **3** bile i inin α -siyano-4-hidroksisinamik asit MALDI matrikste ve azot lazer (337 nm dalga boyunda) kullanılarak reflektyon mod da alınan kütle spektrumunda sadece sodyumlanmış iyon piki $[M+Na]^+$ gözlendi. Bu pik, bile i in gaz fazında sodyuma olan ilgisinin protona olan ilgisinden daha yüksek olduğunu gösterdi. **3** bile i inin molekül ağırlığı 390 g/mol iken, $[M+Na]^+$ iyon piki 413 te gözlendi.

4.2. [1,2-Di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan-1,2-diimin] Bileşığının Karakterizasyonu (5)

5 maddesi, [2,2']-furildioksim ve 4-nitroftalonitril DMF de ve K_2CO_3 katalizörlüğünde elde edilmiştir.



Şekil 4.5. [1,2-Di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan-1,2-diimin] sentezi

Reaksiyon verimi: 3.26 g (%77)

Ürün Formülü : $C_{26}H_{12}N_6O_4$

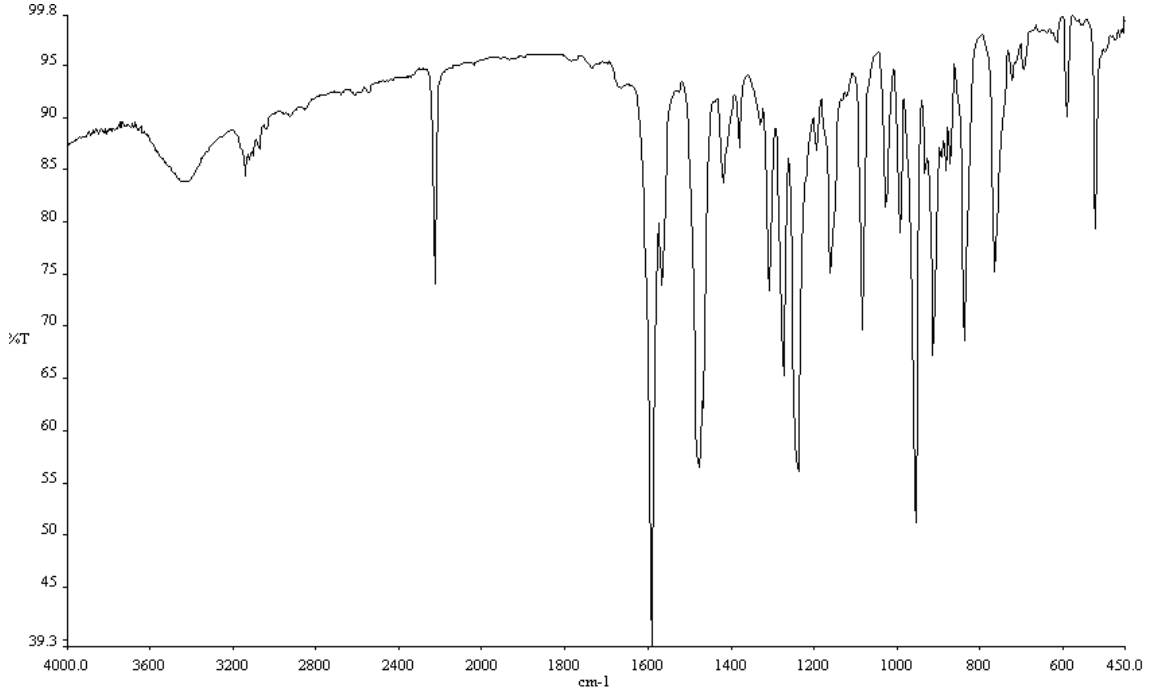
M_A : 472.41 g/mol

Renk: Açık sarı

Erime noktası: 211°C

Çözünürlük: Aseton, kloroform, etil alkol, THF, DMF, DMSO

a-) IR Spektrumu

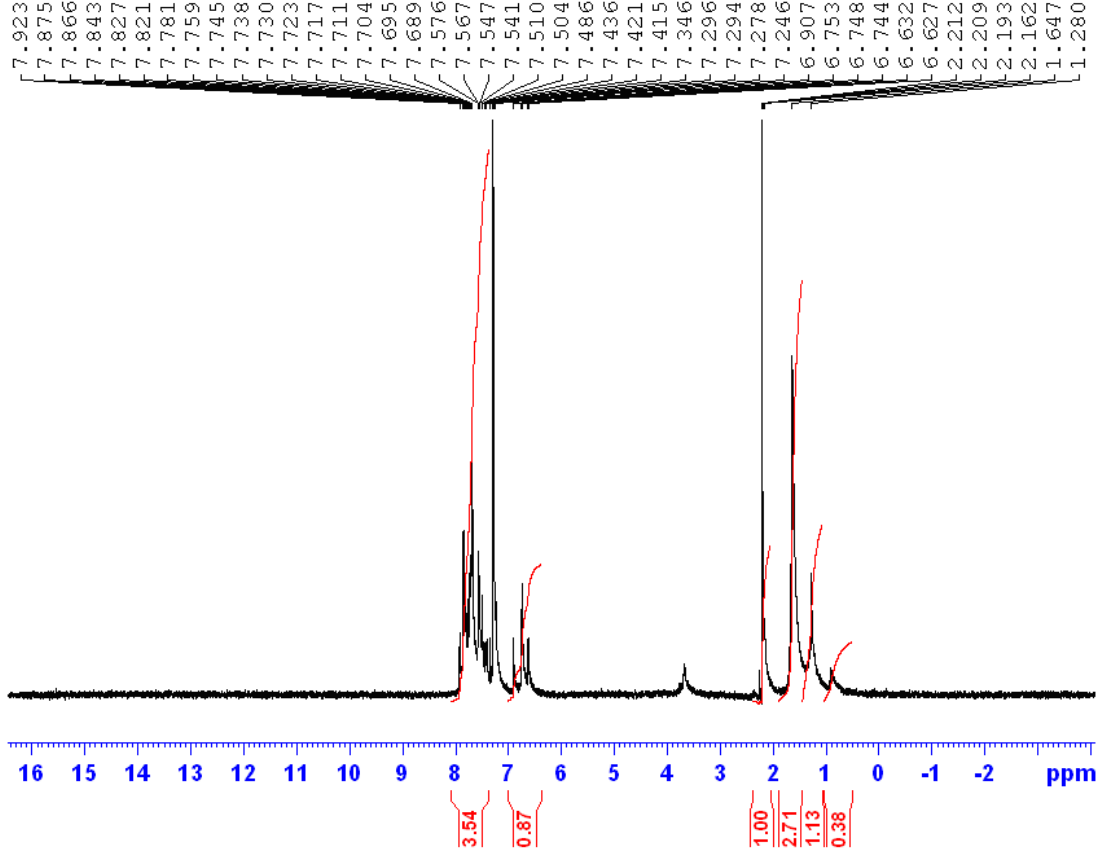


Şekil 4.6. [1,2-Di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan-1,2-diimin] IR spektrumu

5 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelendiğinde;

2229 cm^{-1} 'de	– $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme piki,
1591 cm^{-1} 'de	Aromatik – $\text{C}=\text{C}$ gerilme piki,
1569 cm^{-1} 'de	– $\text{C}=\text{N}$ gerilme piki,
1084 cm^{-1} 'de	$\text{C} - \text{C}$ düzlem dışı eğilme piki,
957 cm^{-1} 'de	$\text{N}-\text{O}$ gerilme piki gözlemlendi.

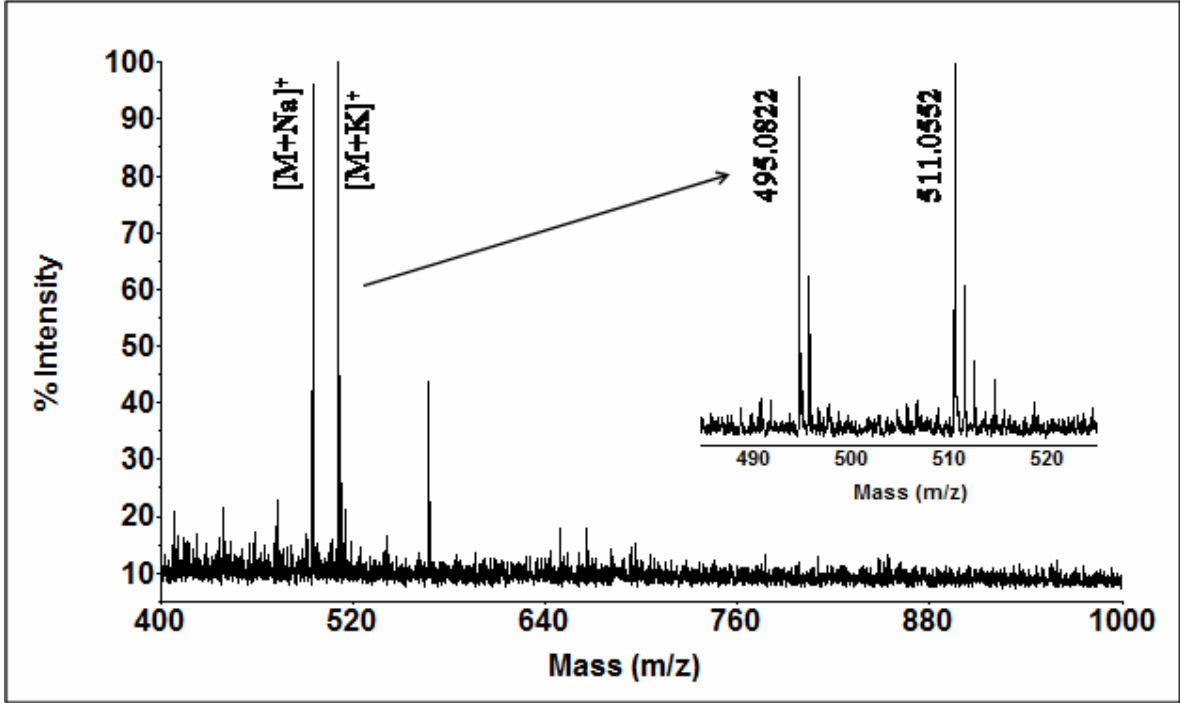
b-) NMR Spektrumu



Şekil 4.7. [1,2-Di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan-1,2-diimin] ^1H -NMR spektrumu

5 bileşiğinin CDCl_3 ile alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; 6.63 – 7.92 ppm arasında gözlenen multipler pik yapıdaki aromatik protonlara aittir. Bu aromatik protonlar 7 ppm in altı ve üstü olmak üzere iki grup aromatikliği (5'li halka, 6'lı halka) göstermektedir. 0.89 – 2.20 ppm arasındaki pikler çözücü olarak kullanılan CDCl_3 deki safsızlıktan kaynaklanmaktadır.

c-)Kütle Spektrumu

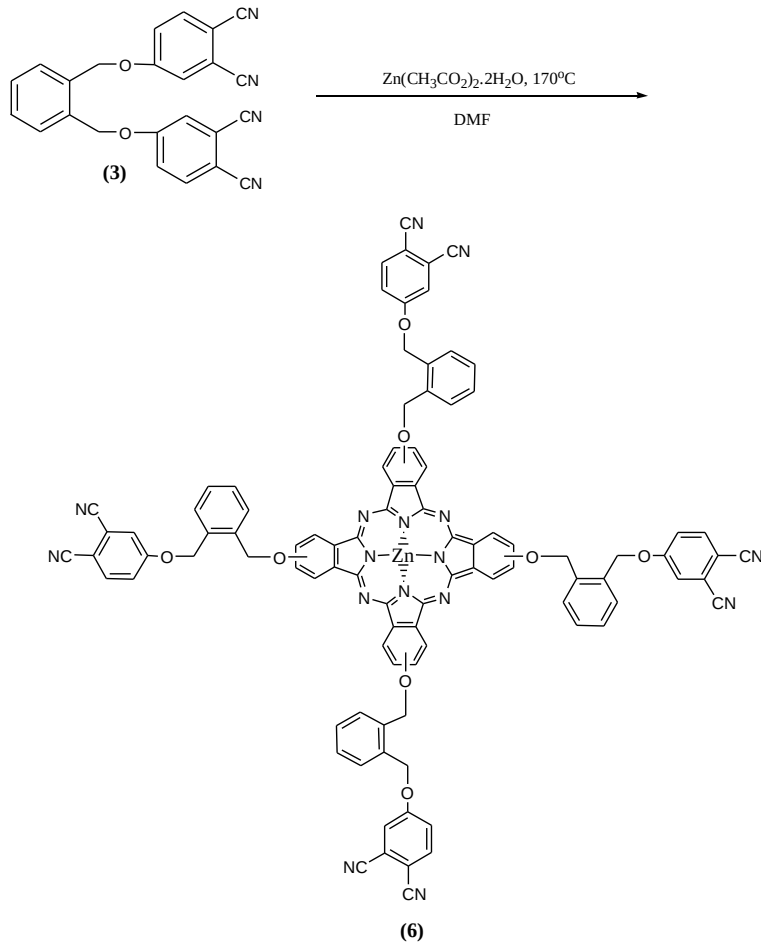


Şekil 4.8. [1,2-Di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan-1,2-diimin] kütle spektrumu

5 bileşiğinin α -siyano-4-hidroksisinamik asit MALDİ matrikte azot lazer (337 nm dalga boyunda) kullanılarak reflaktron mod da alınan MALDİ-TOFF-kütle spektrumu incelendiğinde, sodyumlanmış iyon piki $[M+Na]^+$ ve potasyumlanmış iyon piki $[M+K]^+$ gözlemlendi. Bu pikler sırasıyla 495 ve 511 de gözlemlendi. Bu bileşiğin molekül ağırlığı 472 g/mol dür. MALDİ-kütle şartları altında 5 bileşiğinin yüksek sodyum ve potasyum ilgisi yüzünden protonlanmış iyon sinyali gözlenmeyip sodyumlanmış ve potasyumlanmış iyon pikleri gözlemlendi.

4.3. [2,10,16,24-Tetrakis (1,2-benzendimetiloksi) ftalosiyenin çinko(II)] Bileşiğinin Karakterizasyonu (6)

1,2-Benzendimetiloksi diftalonitril (3) bileşiği çinko(II)asetat tuzu ile 4:1 oranında, 24 saat geri akış sıcaklığında ve çözücü olarak DMF kullanılarak **6** bileşiği sentezlendi.



Şekil 4.9. [2,10,16,24-Tetrakis (1,2-benzendimetiloksi) ftalosiyenin çinko(II)] sentezi

Reaksiyon verimi: 0.25 g (% 24)

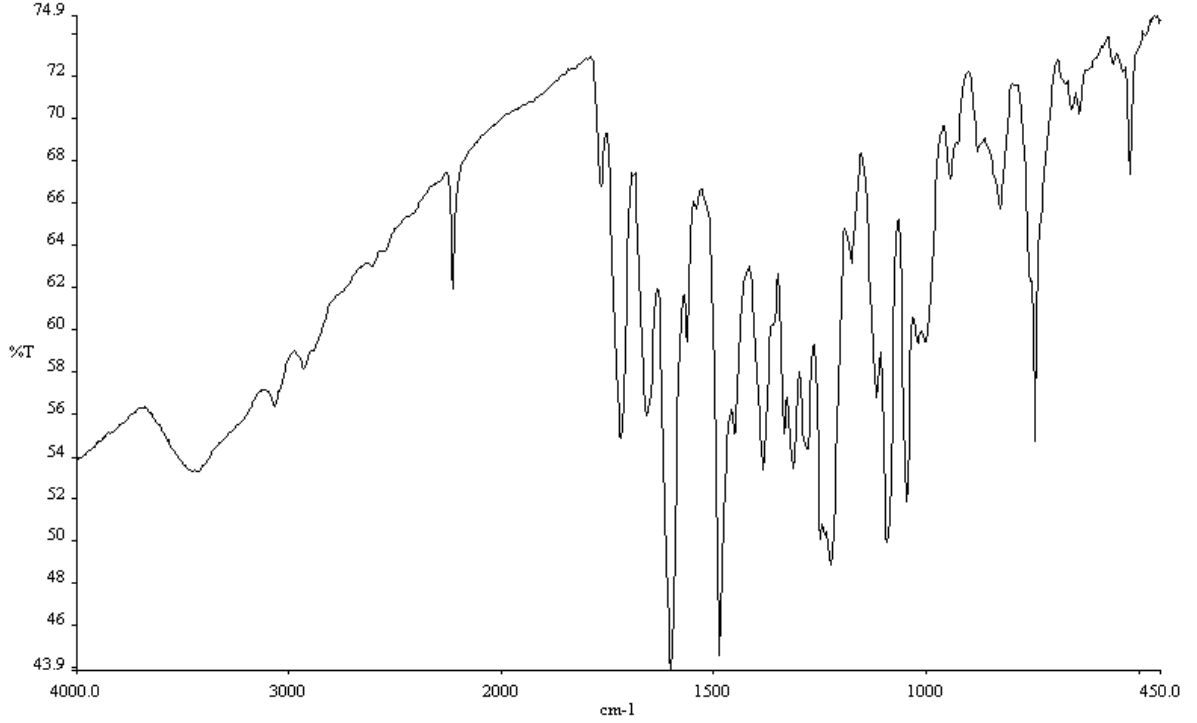
Ürün Formülü : $\text{C}_{96}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{O}_8\text{Zn}$

M_A : 1626.98 g/mol

Renk: Mavi-yeşil

Çözünürlük: DMF, DMSO, THF (kısmen)

a-) IR Spektrumu



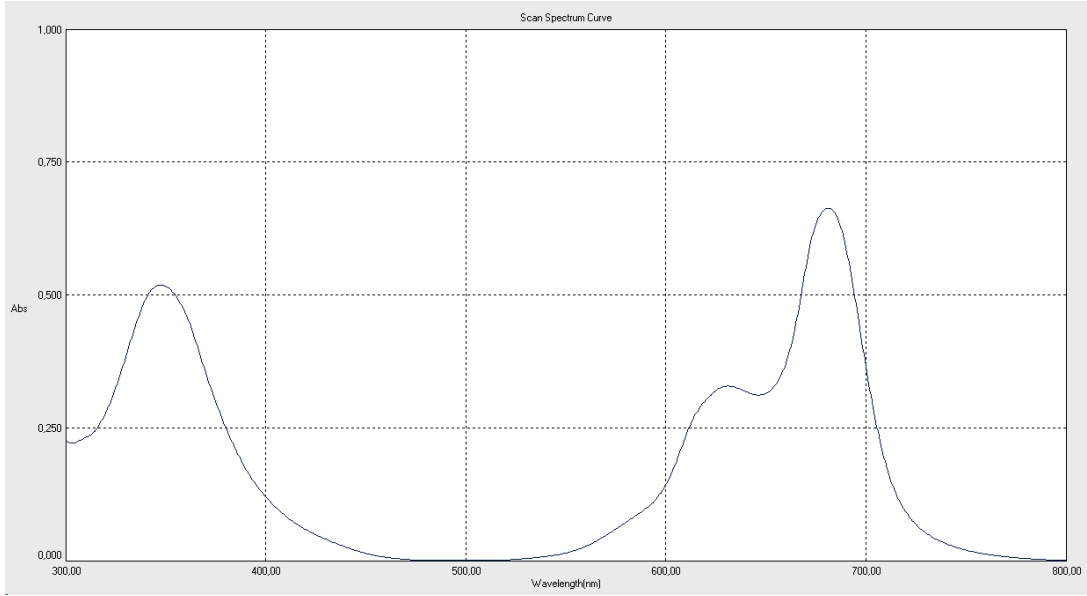
Şekil 4.10. [2,10,16,24-Tetrakis (1,2-benzendimetiloksi) ftalosiyenin çinko(II)] IR spektrumu

6 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelendiğinde;

3060-2921 cm ⁻¹ 'de	Alifatik – CH ₂ gerilme piki,
2228 cm ⁻¹ 'de	– C≡N gerilme piki,
1600 cm ⁻¹ 'de	Aromatik – C=C gerilme piki,
1226 cm ⁻¹ 'de	C-O-Ar gerilme piki,
1094 cm ⁻¹ 'de	– C≡N eğilme piki,
1048 cm ⁻¹ 'de	CH ₂ - O eğilme piki gözlemlendi.

Maddenin KBr tabletiyle alınan IR spektrumu incelendiğinde 2228 cm⁻¹ de gözlenen – C ≡ N grubuna ait gerilim titreşim frekansının kaybolmaması önerilen yapıyı desteklemektedir.

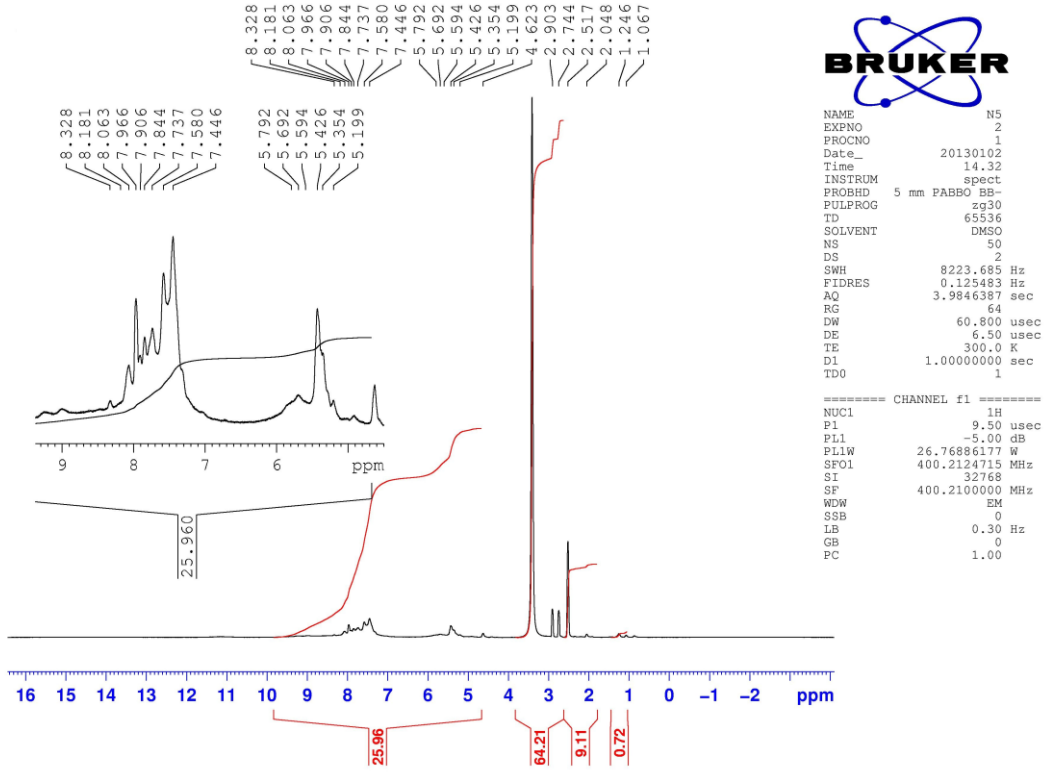
b-) UV Spektrumu



Şekil 4.11. [2,10,16,24-Tetrakis (1,2-benzendimetiloksi) ftalosiyenin çinko(II)] UV spektrumu

6 bileşiği için DMF’ de alınan UV spektrumu incelendiğinde 681 nm’ de Q bandı ($\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri) ve 348 nm’ de B bandı ($n \rightarrow \pi^*$ geçişleri) gözlemlendi. Ayrıca agregasyon sonucu 631 nm’de omuz gözlemlendi.

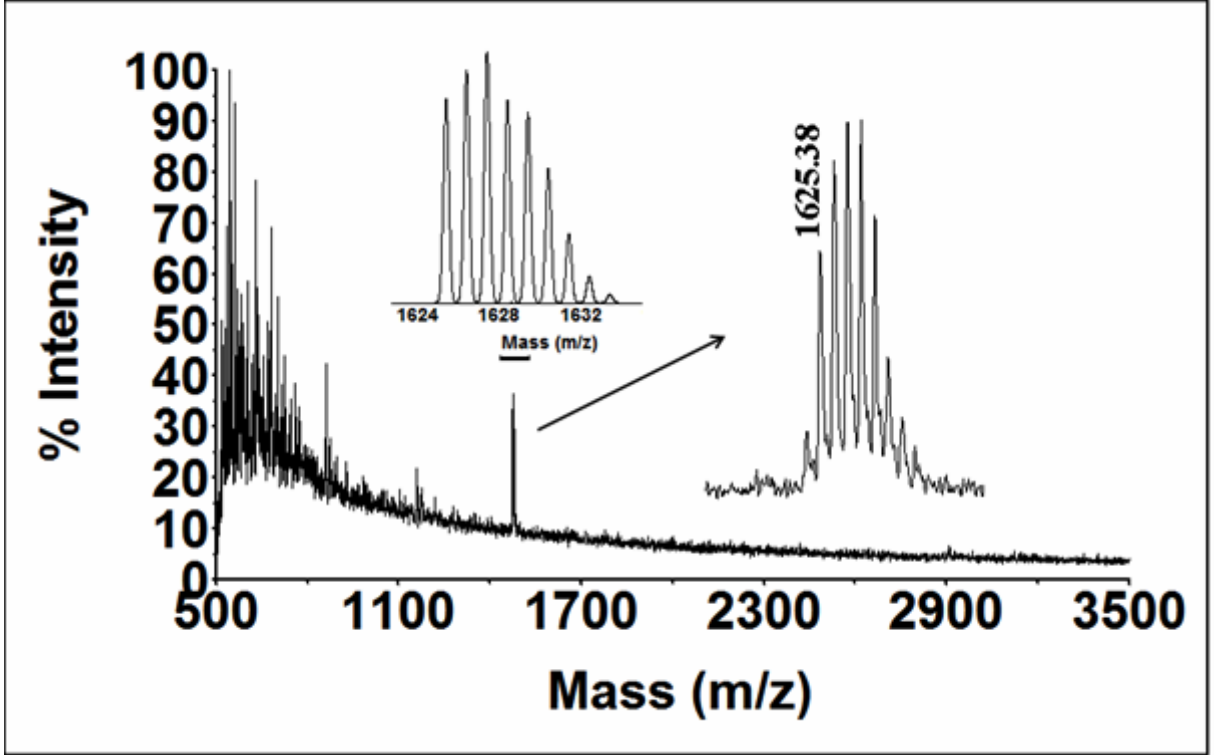
c-) NMR Spektrumu



Şekil 4.12. [2,10,16,24-Tetrakis (1,2-benzendimetiloksi) ftalosiyenin çinko(II)] ¹H-NMR spektrumu

6 bileşiğinin DMSO-d₆ ile alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; 7.44 – 8.32 ppm arasında gözlenen multipler pik aromatik protonları göstermektedir. 5.35 ppm de ise O – CH₂ protonlarına ait singlet bir pik gözlemlendi.

d-)Kütle Spektrumu

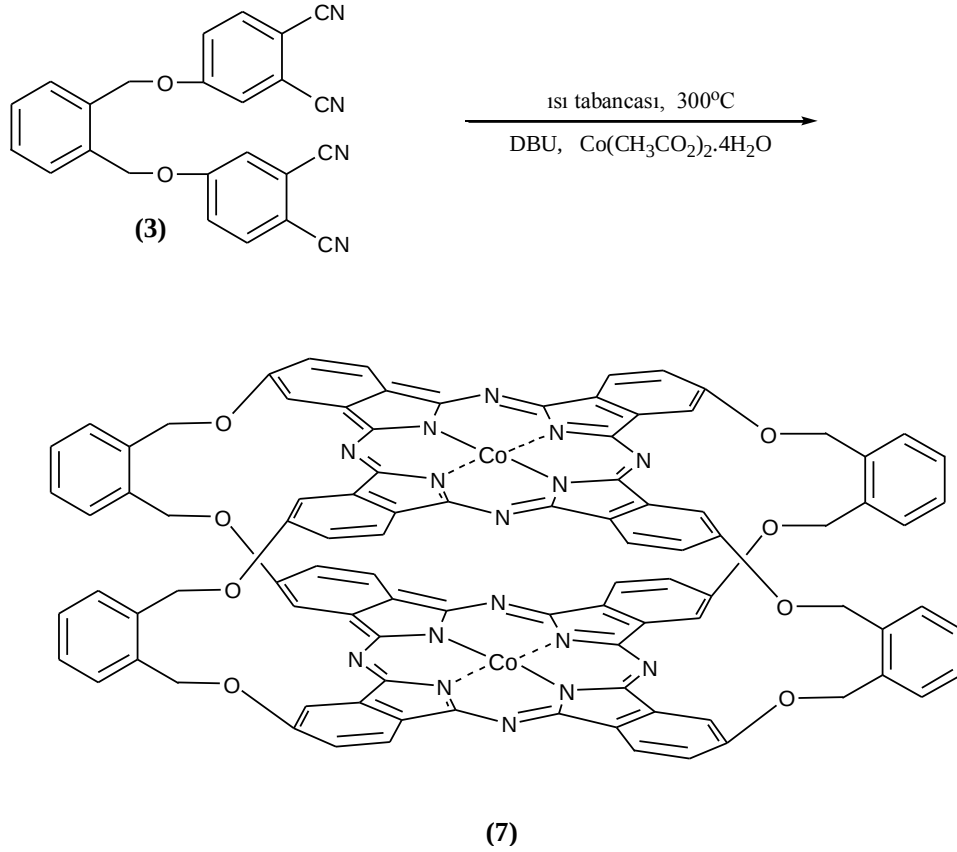


Şekil 4.13. [2,10,16,24-Tetrakis (1,2-benzendimetiloksi) ftalosiyenin çinko(II)] kütle spektrumu

6 bileşiğinin 2,5-dihidroksibenzoik asit MALDİ matrikste azot lazer (337 nm dalga boyunda) kullanılarak refletron mod da alınan MALDİ-TOFF-kütle spektrumu incelendiğinde protonlanmış moleküler iyon piki $[M+H]^+$ 1628 de gözlenirken bu bileşiğin molekül ağırlığı 1627 g/mol dür.

4.4. [2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyenin-dikobalt(II)] Bileşiminin Karakterizasyonu (7)

Katı fazda; 3 maddesi, kobalt(II)asetat ve DBU karışımı 300 °C' de 15 dakika ısıtılarak top tipi ftalosiyenin (7) elde edildi.



Şekil 4.14. [2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyenin-dikobalt(II)] sentezi

Reaksiyon verimi: 0.24 g (% 22)

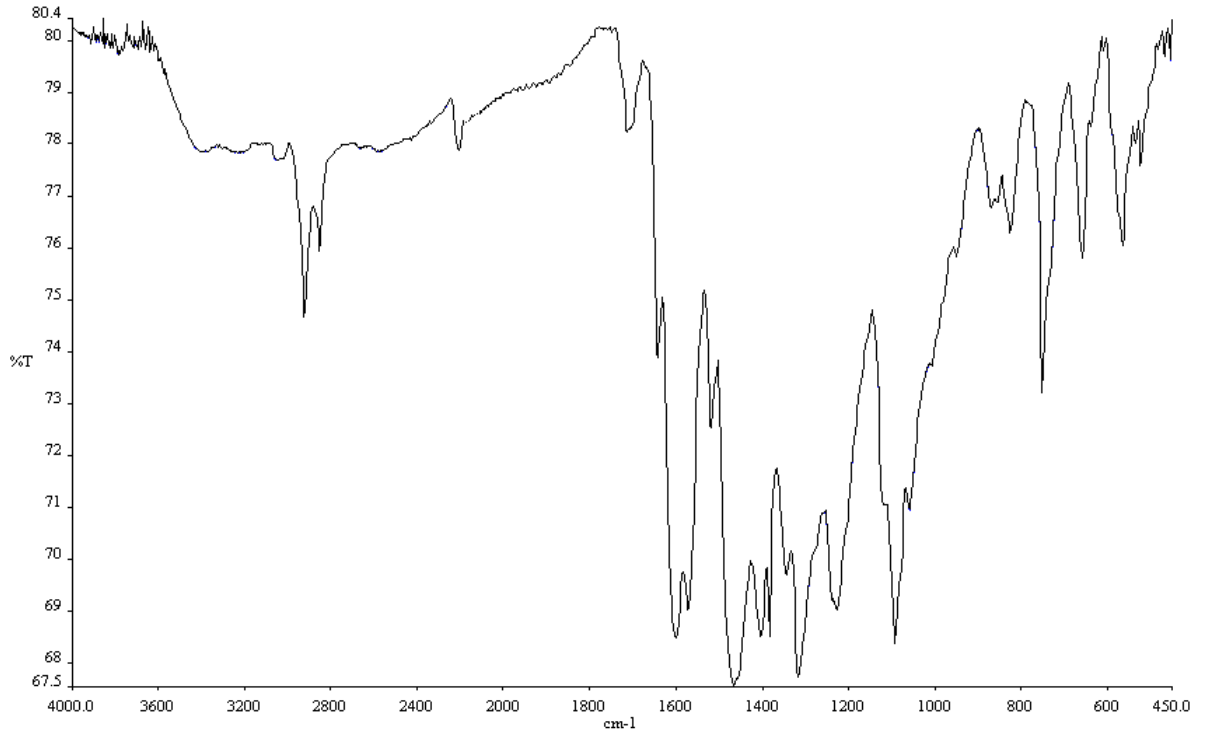
Ürün Formülü : $C_{96}H_{56}N_{16}O_8Co_2$

M_A : 1679.442 g/mol

Renk: Koyu yeşil

Çözünürlük: DMF, DMSO

a-) IR Spektrumu



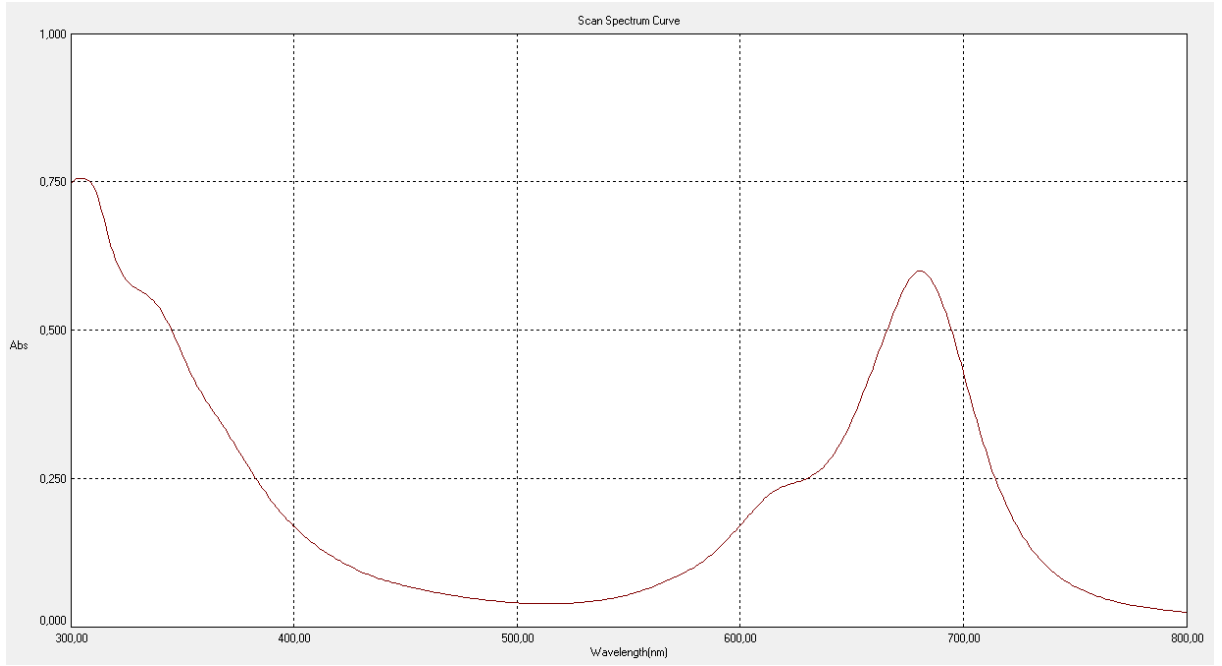
Şekil 4.15. [2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyenin-dikobalt(II)] IR spektrumu

7 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelendiğinde;

2923-2840 cm ⁻¹ 'de	Alifatik – CH ₂ gerilme piki,
1602 cm ⁻¹ 'de	Aromatik – C=C gerilme piki,
1226 cm ⁻¹ 'de	C-O-Ar gerilme piki,
1047 cm ⁻¹ 'de	CH ₂ - O eğilme piki gözlemlendi.

Maddenin KBr tabletiyle alınan IR spektrumu incelendiğinde 2228 cm⁻¹ de gözlenen – C ≡ N grubuna ait gerilim titreşim frekansının kaybolması önerilen yapıyı desteklemektedir.

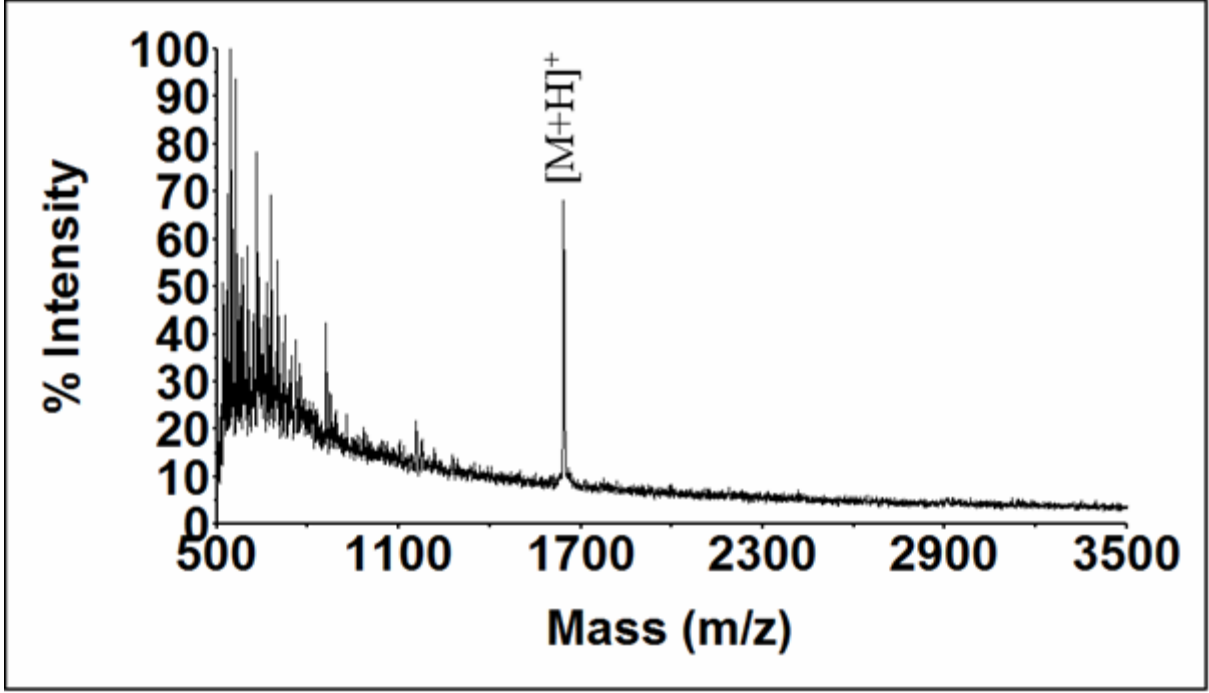
b-) UV Spektrumu



Şekil 4.16. [2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyenin-dikobalt(II)]UV spektrumu

7 bileşiği için DMSO da alınan UV spektrumu incelendiğinde 681 nm' de Q bandı ($\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri) ve 329 nm' de B bandı ($n \rightarrow \pi^*$ geçişleri) gözlemlendi. Ayrıca agregasyon sonucu 614 nm'de omuz gözlemlendi.

c-)Kütle Spektrumu

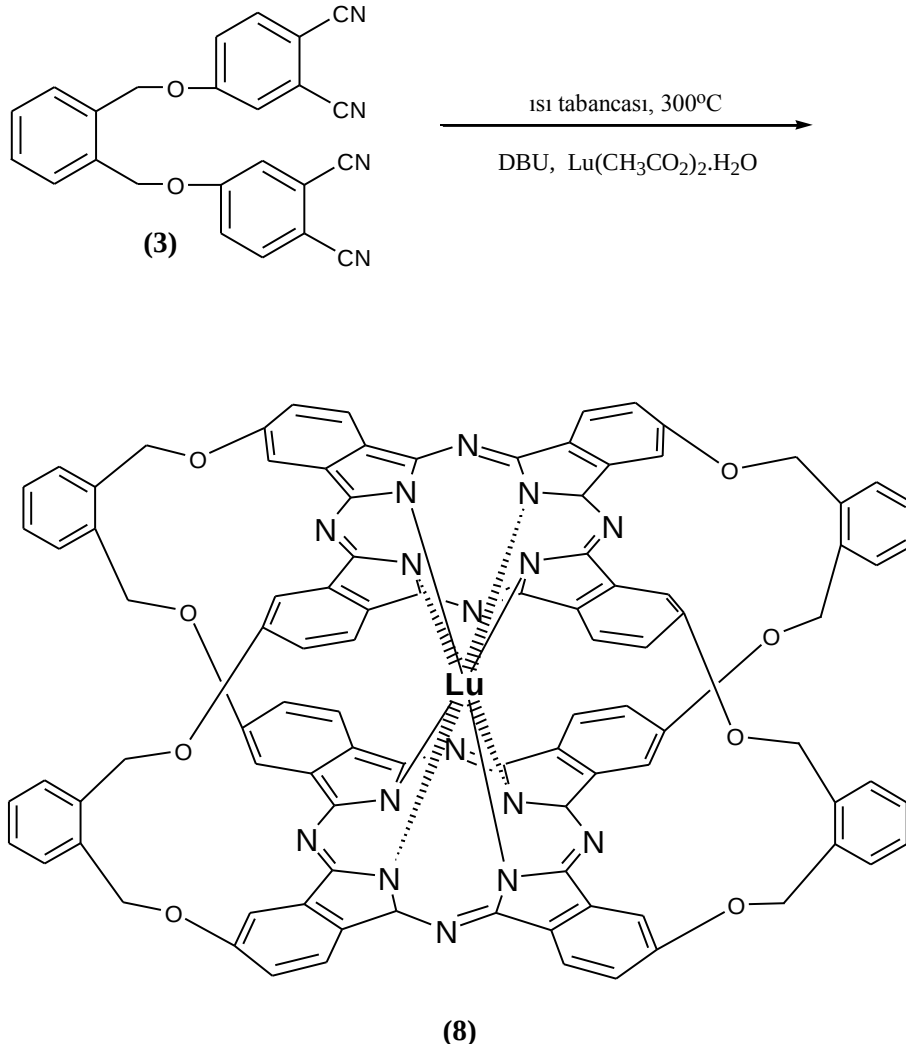


Şekil 4.17. [2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyenin-dikobalt(II)]kütle spektrumu

7 bileşiğinin 2,5-dihidroksibenzoik asit MALDI matrikste azot lazer (337 nm dalga boyunda) kullanılarak lineer mod da alınan MALDI-TOFF-kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki $[M+H]^+$ 1680 de gözlemlendi. Bu bileşiğin molekül ağırlığı ise 1679 g/mol dür. Bu kompleksin önerilen yapısının doğruluğunu teorik ve deneysel sonuçların örtüşmesi ispatlar.

4.5. [2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyenin lutesyum(III)] Bileşiminin Karakterizasyonu (8)

3 maddesi ile lutesyum(III)asetat 4:1 oranında karıştırılarak, DBU katalizörlüğünde 300 °C’de 15 dakika çözücüsüz ortamda ısıtılarak top tipi ftalosiyenin (8) elde edildi.



Şekil 4.18. [2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyenin lutesyum(III)] sentezi

Reaksiyon verimi: 0.07 g (% 21)

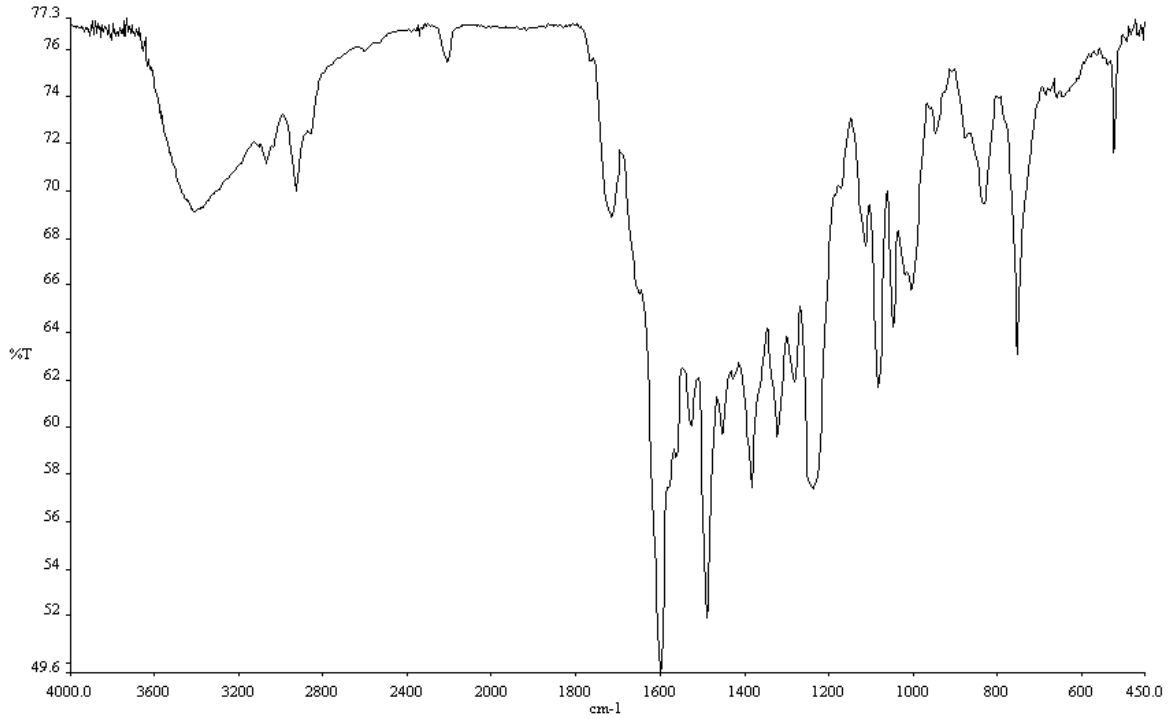
Ürün Formülü : C₉₆H₅₆N₁₆O₈Lu

M_A: 1736.54 g/mol

Renk: Koyu yeşil

Çözünürlük: DMF, DMSO

a-) IR Spektrumu



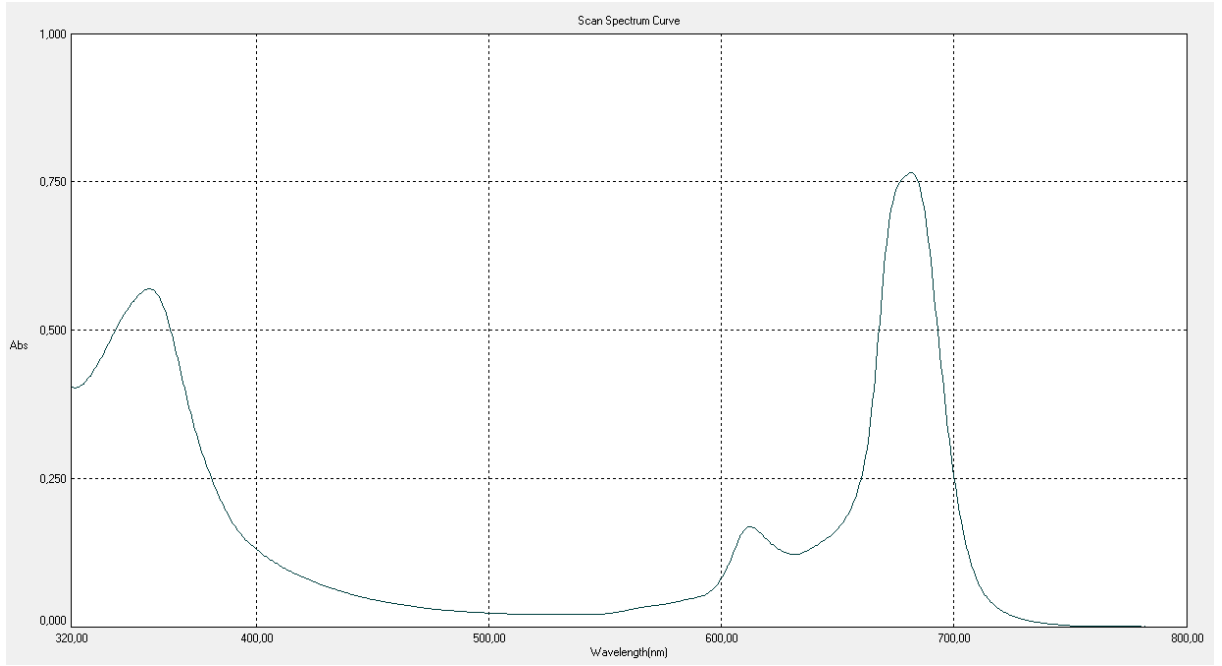
Şekil 4.19. [2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyenin lutesyum(III)] IR spektrumu

8 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelendiğinde;

2928-2851 cm ⁻¹ 'de	Alifatik – CH ₂ gerilme piki,
1599 cm ⁻¹ 'de	Aromatik – C=C gerilme piki,
1248 cm ⁻¹ 'de	C-O-Ar gerilme piki,
1048 cm ⁻¹ 'de	CH ₂ - O eğilme piki gözlendi.

Maddenin KBr tabletiyle alınan IR spektrumu incelendiğinde 2228 cm⁻¹ de gözlenen – C $\equiv$ N grubuna ait gerilim titreşim frekansının kaybolması önerilen yapıyı desteklemektedir.

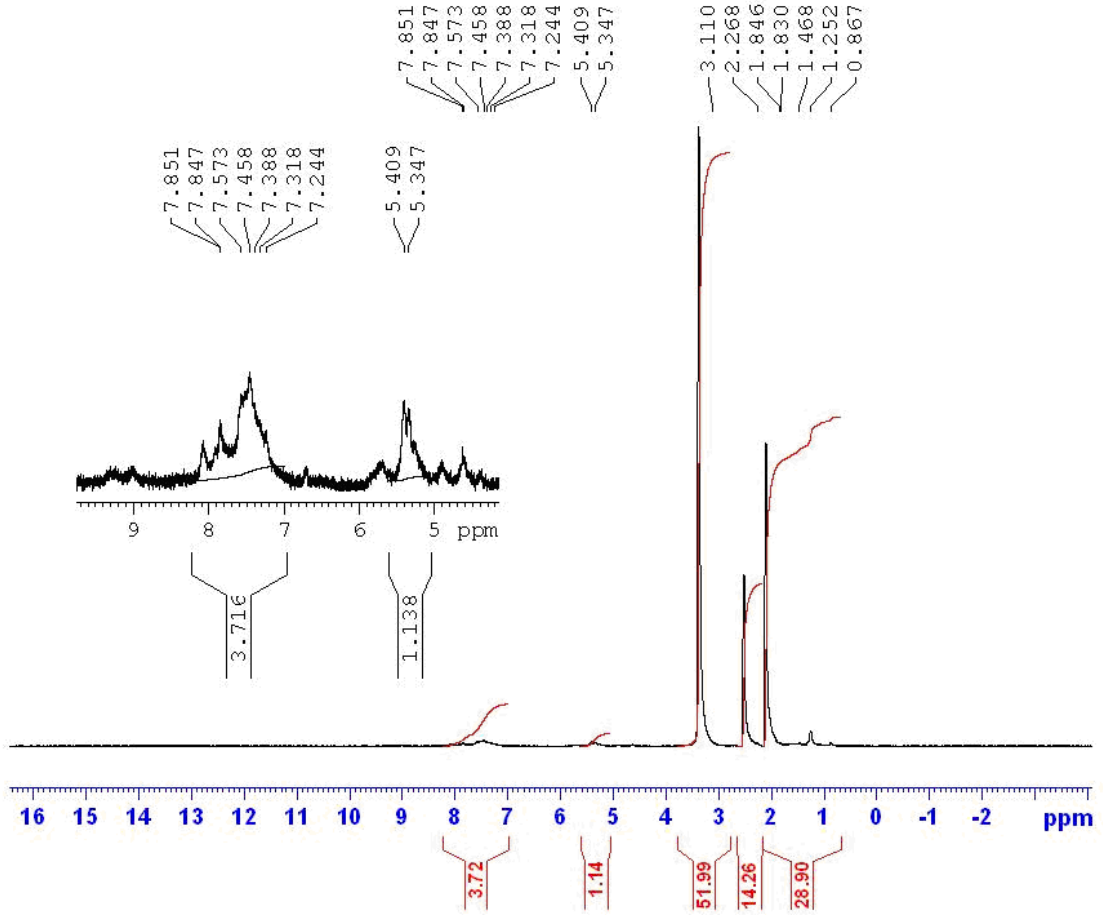
b-) UV Spektrumu



Şekil 4.20. [2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyenin lutesyum(III)] UV spektrumu

8 bileşiği için DMF' de alınan UV spektrumu incelendiğinde 681 nm' de Q bandı ($\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri) ve 354 nm' de B bandı ($n \rightarrow \pi^*$ geçişleri) gözlemlendi. Ayrıca agregasyon sonucu 612 nm' de omuz gözlemlendi.

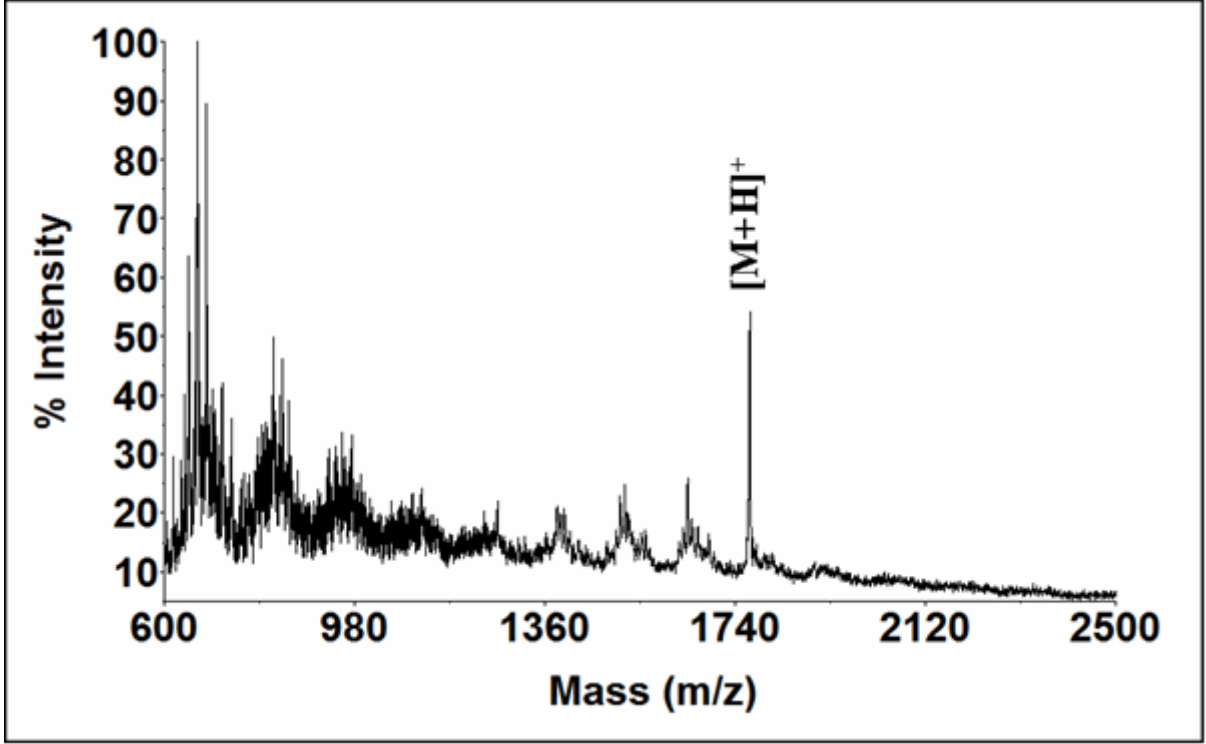
c-) NMR Spektrumu



Şekil 4.21. [2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyenin lutesyum(III)] ¹H-NMR spektrumu

8 bileşiğinin DMSO-d₆ ile alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; 7.24 – 7.85 ppm arasında gözlenen multiplet pik grubu aromatik protonları göstermektedir. 5.34 ppm de ise O – CH₂ protonlarına ait singlet bir pik gözlemlendi.

d-)Kütle Spektrumu

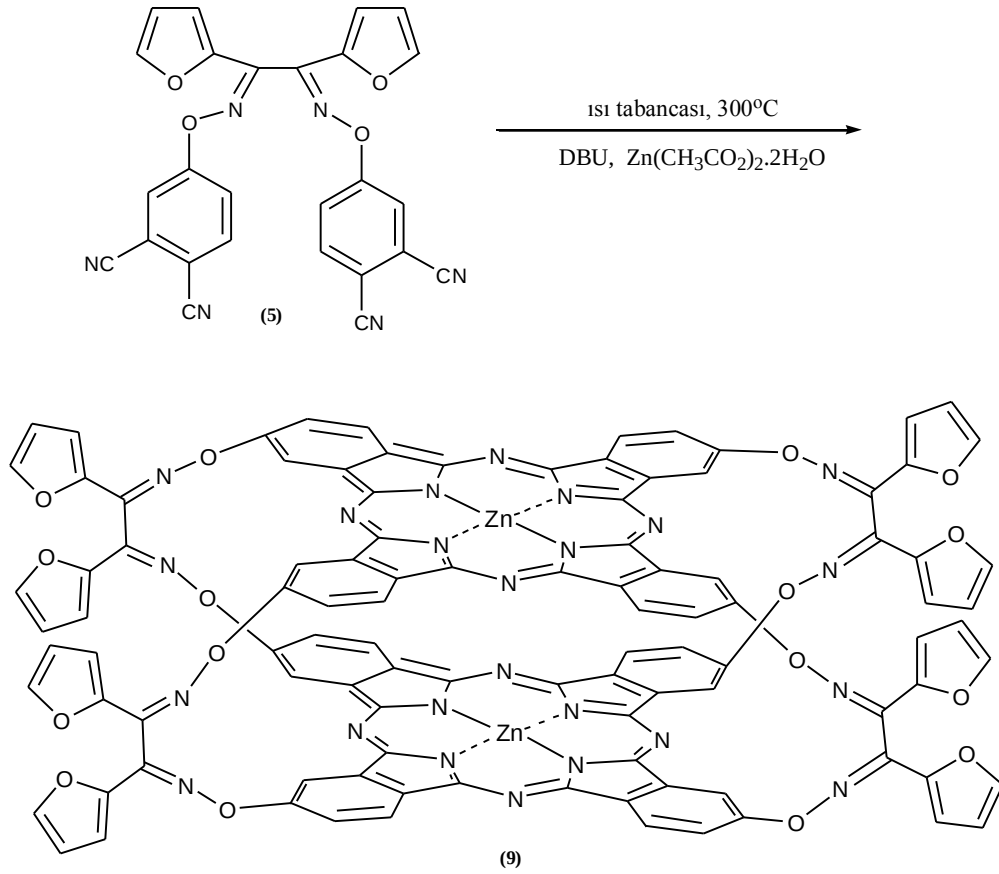


Şekil 4.22. [2',10',16',24'-(Tetrakis benzil)-bisftalosiyenin lutesyum(III)] kütle spektrumu

8 bileşiğinin 2,5-dihidroksibenzoik asit MALDİ matrikste azot lazer (337 nm dalga boyunda) kullanılarak lineer mod da alınan MALDİ-TOFF-kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki $[M+H]^+$ gözlenmiştir. Bu bileşiğin molekül ağırlığı 1737 g/mol dür. Bu kompleksin önerilen yapısının doğruluğunu teorik ve deneysel sonuçların örtüşmesi ispatlar.

4.6. {2',10',16',24'-Tetrakis [1,2-di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan-1,2-diimin] bisftalosiyanindi-çinko(II)} Bileşiğinin Karakterizasyonu (9)

5 maddesi, çinko(II)asetat ve DBU karışımı katı fazda 300 °C'de 15 dakika ısıtılarak top tipi ftalosiyanin (9) elde edildi.



Şekil 4.23. {2',10',16',24'-Tetrakis [1,2-di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan-1,2-diimin] bisftalosiyanin-diçinko(II)} sentezi

Reaksiyon verimi: 0.15 g (% 23)

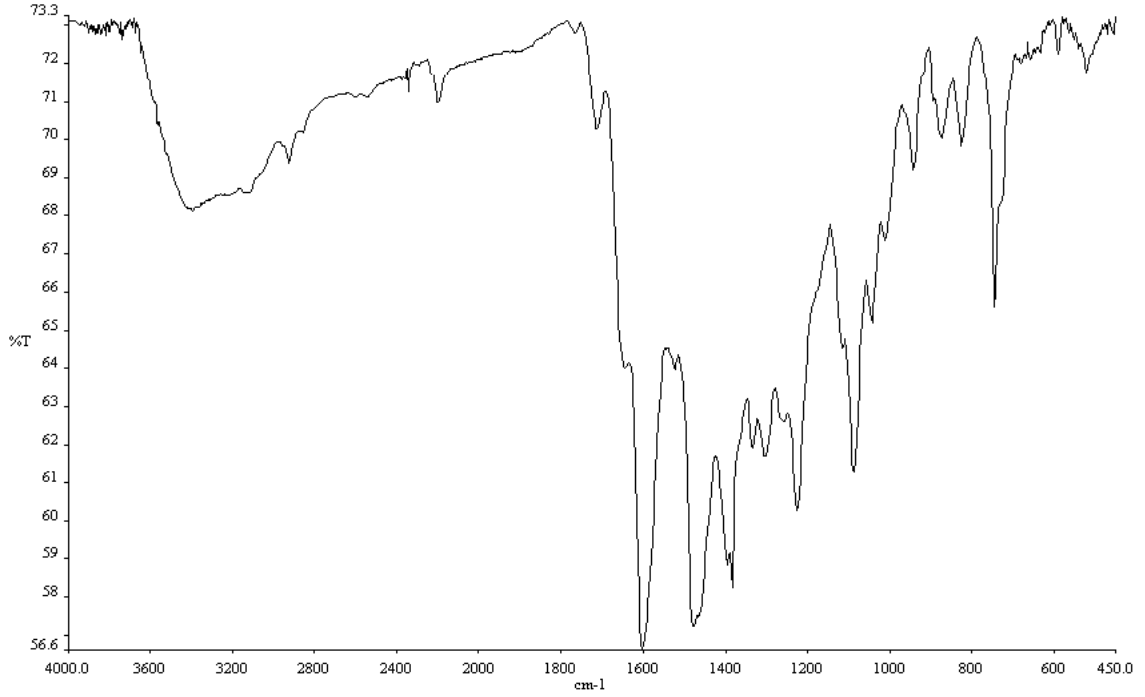
Ürün Formülü : C₁₀₄H₄₈N₂₄O₁₆Zn₂

M_A: 2020.42 g/mol

Renk: Koyu yeşil

Çözünürlük: DMF, DMSO

a-) IR Spektrumu

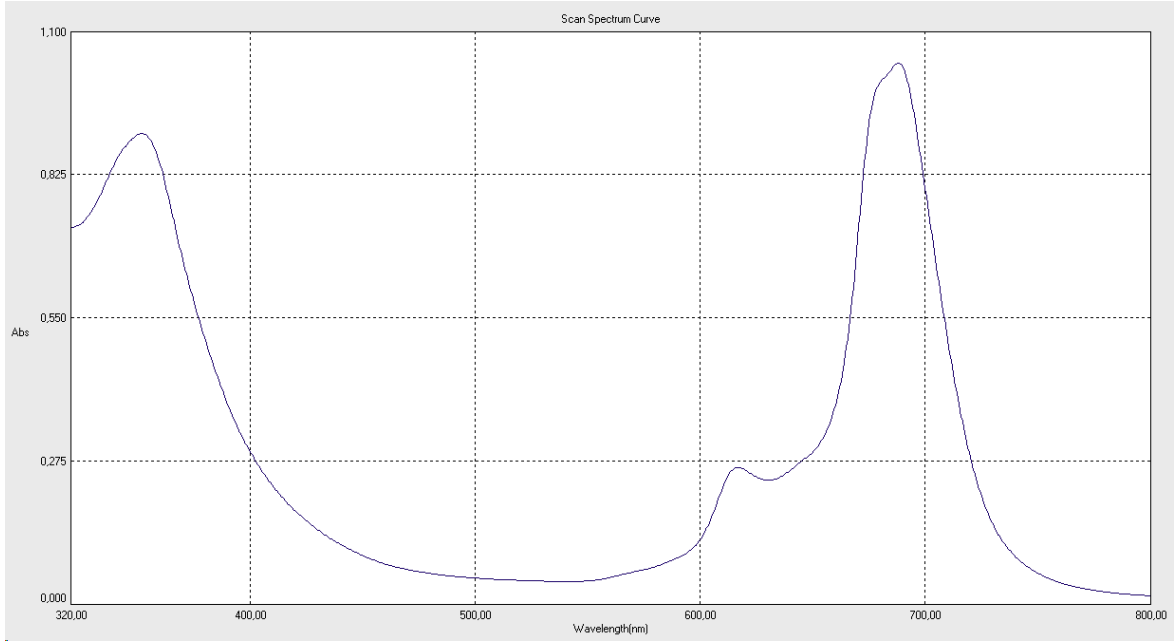


Şekil 4.24. {2',10',16',24'-Tetrakis [1,2-di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan-1,2-diimin] bisftalosiyanin-diçinko(II)} IR spektrumu

1603 cm ⁻¹ 'de	Aromatik – C=C gerilme piki,
1227 cm ⁻¹ 'de	Ar – O – C gerilme piki,
1089 cm ⁻¹ 'de	C – C düzlem dışı eğilme piki,
1009 cm ⁻¹ 'de	N-O gerilme piki gözlemlendi.

Maddenin KBr tabletiyle alınan IR spektrumu incelendiğinde 2229 cm⁻¹ de gözlenen – C $\equiv$ N grubuna ait gerilim titreşim frekansının kaybolması önerilen yapıyı desteklemektedir.

b-) UV Spektrumu



Şekil 4.25. {2',10',16',24'-Tetrakis [1,2-di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan-1,2-diimin] bisftalosiyenin-diçinko(II)} UV spektrumu

9 bileşiği için DMF' de alınan UV spektrumu incelendiğinde 688 nm' de Q bandı ($\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri) ve 351 nm' de B bandı ($n \rightarrow \pi^*$ geçişleri) gözlemlendi. Ayrıca agregasyon sonucu 617 nm' de omuz gözlemlendi.

1H NMR spectrum of compound 10a in DMSO-d₆.

Chemical Shifts (ppm): 8.101, 8.099, 7.297, 7.288, 6.828, 6.819, 4.403, 3.766, 3.499, 3.350, 3.301, 2.902, 2.742, 2.566, 2.520, 2.512, 2.466, 1.239, 1.084, 1.066, 1.049, 1.034, 1.017.

Integration values: 97.93 (aromatic region), 2.07 (methyl peak).

Experimental Parameters:

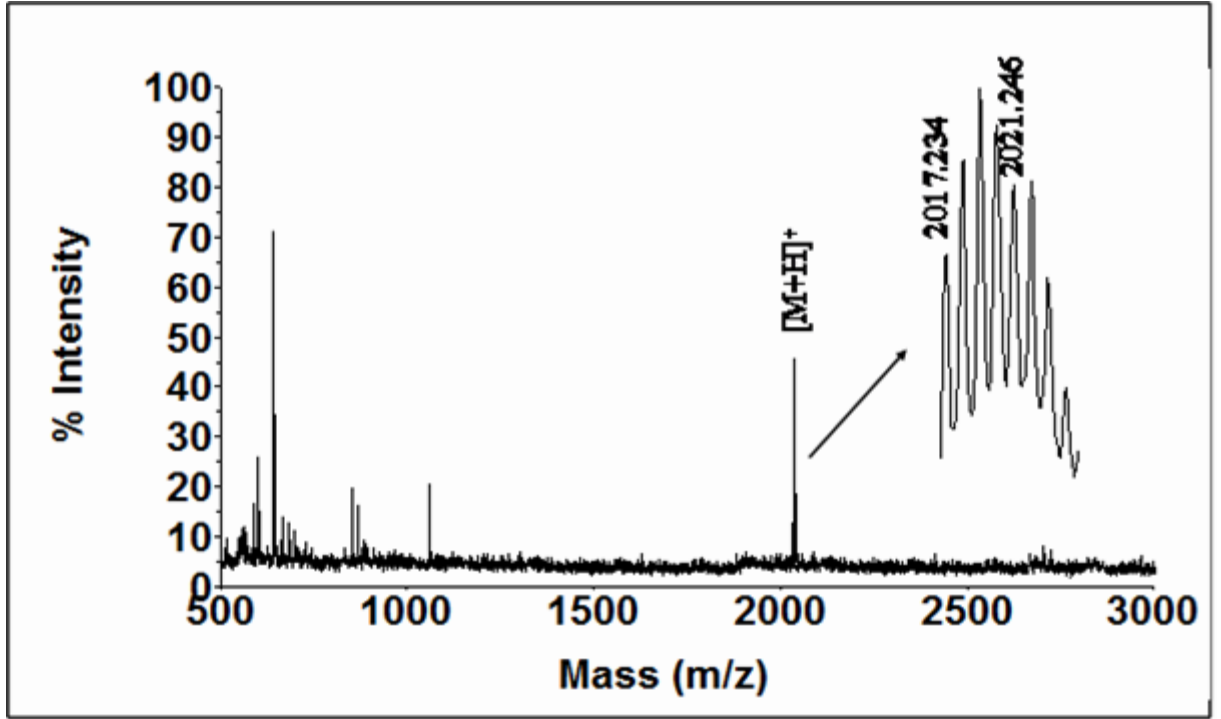
Parameter	Value
NAME	N7
EXPNO	3
PROCNO	1
Date_	20130103
Time	15.42
INSTRUM	spect
PROBHD	5 mm PABBO BB-
PULPROG	zg30
TD	65536
SOLVENT	DMSO
NS	50
DS	2
SWH	8223.685 Hz
FIDRES	0.125483 Hz
AQ	3.9846387 sec
RG	71.8
DW	60.800 usec
DE	6.50 usec
TE	295.0 K
D1	1.00000000 sec
TD0	1

Channel f1 Parameters:

Parameter	Value
NUC1	1H
P1	9.50 usec
PL1	-5.00 dB
PL1W	26.76986177 W
SFO1	400.2124715 MHz
SI	32768
SF	400.2100000 MHz
WDW	EM
SSB	0
LB	0.30 Hz
GB	0
PC	1.00

9 bileşiğinin DMSO- d_6 ile alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; **5** bileşiğinin CDCl_3 de alınan ^1H -NMR spektrumuna benzediği ancak aromatik pik grubunun her iki yönde genişlediği gözlemlendi.

d-)Kütle Spektrumu



Şekil 4.27. {2',10',16',24'-Tetrakis [1,2-di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan-1,2-diimin] bisftalosiyenin-diçinko(II)} kütle spektrumu

9 bileşiğinin α -siyano-4-hidroksisinamik asit MALDI matrikste azot lazer (337 nm dalga boyunda) kullanılarak reflaktron mod da alınan MALDI-TOFF-kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki $[M+H]^+$ 2021 de gözlemlendi. Top tipi binükleer-diçinko ftalosiyenin molekül ağırlığı ise 2020 g/mol dür.

SONUÇ

Bu çalışmada 1,2-benzendimetanol ve 4-nitroftalonitrilden 1,2-benzendimetiloksi diftalonitril bileşiği sentezlendi. Bu başlangıç maddesinden çıkılarak mononükleer Zn^{II} ve top tipi dinükleer Co^{II} ve Lu^{III} ftalosiyeninler sentezlendi. Ayrıca [2,2']-furildioksim ve 4-nitroftalonitrilden de ikinci dinitril; [1,2-di(furan-2-il)-N,N'-bis(3,4-disiyanofenoksi)-etan-1,2-diimin] bileşiği sentezlendi. Bu dinitril bileşiğinin top tipi binükleer Zn^{II} ftalosiyenin kompleksi sentezlendi.

Binükleer bileşiklerin sentezinde yeni bir yöntem olan katı faz ısıtma metodu kullanıldı. Ancak mononükleer Zn^{II} ftalosiyenin sentezi çözücü ortamında geri akış sağlanarak sentezlendi. Daha sonra bu bileşikler için çözünürlük testleri yapıldı. Elde edilen bileşikler çözünürlük farkından faydalanılarak saflaştırıldı ve verimleri % 21 – 24 aralığında bulundu. Sentezlenen ftalosiyeninlerin erime noktaları $350^{\circ}C$ nin üzerinde olduğundan ölçülemedi.

Yapı aydınlatması amacıyla KBr tabletleriyle alınan dinitril bileşiklerinin IR spektrumlarında 2228 cm^{-1} ve 2229 cm^{-1} de gözlenen $-C \equiv N$ piki top tipi ftalosiyeninlerin spektrumlarında kaybolmuş ancak mono-nükleer çinko ftalosiyenin (6) yapısında $-C \equiv N$ olduğu için bu pik kaybolmamıştır [55].

Mono-nükleer çinko(II) ftalosiyenin DMF de alınan UV/VIS spektrumunda Q bandı 681 nm de soğut bandı 348 nm de gözlemlendi. Sentezlenen top tipi ftalosiyeninlerin (7, 8 ve 9) çözücü ortamında alınan UV/VIS spektrumlarında sırasıyla 681, 681 ve 688 nm de Q bandı 329, 354 ve 351 nm de soğut bandı gözlemlendi (Şekil 4.16, Şekil 4.20, Şekil 4.25).

Sentezlenen bileşiklerden mononükleer çinko ftalosiyeninin aromatik protonları 7.44 – 8.32 ppm arasında multipler bir pik olarak gözlenirken 5.35 ppm de ise $O - CH_2$ protonlarına ait singlet bir pik gözlenmiştir. Top tipi binükleer lutesyum ftalosiyeninin aromatik protonları 7.24 – 7.85 ppm arasında multipler bir pik gözlenirken 5.34 ppm de ise $O - CH_2$ protonlarına ait singlet bir pik gözlenmiştir. Top tipi binükleer çinko ftalosiyeninin aromatik protonları ise 6.81 – 8.10 ppm arasında gözlenmiştir [56-57].

Sentezlenen ftalosiyeninlerin MALDI-TOFF-kütle spektrumları incelendiğinde moleküler iyon pikleri $[M+H]^+$ gözlenirken dinitril bileşiklerinin MALDI-TOFF-kütle spektrumlarında $[M+Na]^+$ ve $[M+Na]^+$, $[M+K]^+$ iyon pikleri gözlemlendi. Dinitril bileşiklerinin MALDI-TOFF-kütle şartlarında yüksek sodyum ve potasyum ilgilerinden dolayı moleküler iyon pikleri gözlenmedi [58].

Maddelerin önerilen yapıları FT-IR, UV/VIS, ^1H -NMR ve MALDI-TOFF-kütle spektrum değerlerinin kombinasyonu ile aydınlatılmıştır. Alınan spektrum sonuçları sentezlenen bileşiklerin önerilen yapılarını doğrulamıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Ali, H., Van Lier, J.E.**, 1999. Metal Complexes as Photo and Radio sensitizers, *Chem. Rev.*, **99**, 2379-2450.
- [2] **Yaraşır, M.N.**, 2007. Sensör Elektrokromik Fonksiyonel Ftalosiyanınlar, *Doktora Tezi*, S.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [3] **Geyer, M., Plenzig, F., Rauschnabel, J., Hanack, M., Del Rey, B., Sastre, A. and Torres, T.**, 1996. Subphthalocyanines: Preparation, Reactivity and Physical Properties, *Synthesis*, **9**, 1139-1152.
- [4] **Ahsen, V., Gürek, A.G., Luneau, D., ve Pecaut J.**, 2001. Synthesis, Structure, Properties and Magnetic of an Octakis(Alkytio)-Substitued Lutetium(III) Bisphthalocyanine, *Inorg. Chem.*, **40**, 4793-4797.
- [5] **Andre, J.J., Holczer, K., Petit, P., Riou, M.T., Clarisse, C., Even, R., Fourmigue, M., and Simon, J.**, 1985. *J. Chem. Phys. Let.*, **115**, 463.
- [6] **Meller, A., Ossko, A.**, 1972. Phthalocyaninatige Bor Komplexe, *Monatsh. Chem.*, **103**, 150-155.
- [7] **Okura, I.**, 2000. Photosensitization of Porphyrins and Phthalocyanines, *Gordon and Breach Science Publishers*, Tokyo.
- [8] **Chan, W., Zuk, M., BenHur, E.**, 1998. Phthalocyanines in Photodynamic Therapy, 2nd and 3rd generation photosensitizers, (Moser J.G., ed.), *Harward Academic Publishers*.
- [9] **Acar, T.E.**, 2008. Kanserin Fotodinamik Terapisinde Kullanılan Metallo-Ftalosiyanınların Kuantum Kimyasal Yöntemlerle Fizikokimyasal ve Fotofiziksel Özelliklerinin Araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, G.Y.T.E., Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [10] **Güner, T.E.**, 2007. Yeni Tip Çözünür Ftalosiyanın Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, K.A.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [11] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1993. Phthalocyanines properties and applications, Vol II, VCH, New York.
- [12] **Arslan, S., Yılmaz, İ.**, 2009. Yeni, suda çözünür kobalt(II) ftalosiyanınin spektroeletrokimyasal ve elektrokatalitik davranışlarının incelenmesi, *İTÜ Dergisi*, **7**, 99-110.
- [13] **Nakanishi, T., Yılmaz, İ., Nakashima, N., Kadish, K.M.**, 2003. Thermodynamic study of ion-pairing effects between reduced double-decker lutetium(III) phthalocyanines and a cationic matrix, *J. Phys. Chem.*, **B 107** 12789-12796.
- [14] **Ozoemena, K.I., Nyokong T., in: Grimes, C.A., Dickey, E.C., Pishko, M.V., (Eds.),** 2006. *Encyclopedia of Sensors*, vol. **3**, American Scientific Publisher, California.
- [15] **Nyokong, T., Bedioui, F.**, 2006. *J.Porphyrins Phtalocyanines* **10**, 1101.
- [16] **Canlıca, M., Noel Booyesen, I., Nyokong, T.**, 2011. Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical properties of novel ball-type and mononuclear Co(II) phthalocyanines substituted at the peripheral and non-peripheral positions with binaphthol groups, *Polyhedron Letters*, **30**, 508-514.
- [17] **Canlıca, M., Noel Booyesen, I., Nyokong, T.**, 2011. Synthesis and electrochemical behavior of novel peripherally and non-peripherally substituted ball-type cobalt phthalocyanine complexes, *Polyhedron Letters*, **30**, 522–528.

- [18] **Odabaş, Z., Altındal, A., Özkaya, A.R., Salih, B., Bekaroğlu, Ö.**, 2010. Novel ball type homo- and hetero-dinuclear phthalocyanines with four 1,1-methylenediphenyl-2-ol bridges: Synthesis and characterization, electrical and gas sensing properties and electrocatalytic performance towards oxygen reduction, *Sensors and Actuators B* **145**, 355–366.
- [19] **Braun, A. and Tcherniac, J.**, 1907. Über die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **40**, 2709- 2714.
- [20] **De Deisbach, H. and Von der Weid, E.**, 1927. Quelques Sels Complexes des dinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helvetica Chimica Acta*, **10**, 886-888.
- [21] **Soppok, R.**, 1979. Ullmans Enzyklöpedia der Technischen Chemie, *Urban & Schwarzenberg*, München, Bd., **18**, 501.
- [22] **Linstead, R.P.**, 1934. Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters, *J. Chem. Soc.*, **28**, 1016-1017.
- [23] **Robertson, J.M.**, 1935. An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds, *J. Chem. Soc.*, **29**, 615-621.
- [24] **Stuzhin, P. A., Khelevina, O. G.**, 1996. Azaporphirins: Structure of the Reaction Centre and Reactions of Complex Formation, *Coord. Chem. Rev.*, **147**, 41-86,
- [25] **Miessler, G.L., and Terr, D.A.**, 2002. İnorganik Kimya, Çev. Ed. Nurcan Karacan ve Perihan Güngör, Palme Yayıncılık, 73-86, Ankara.
- [26] **Dabak, S.**, 1996. Yarı Simetrik Ftalosiyanın ve Komplekslerinin Sentezi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [27] **Gündüz, T.**, 1994. Koordinasyon Kimyası, Bilge Yayıncılık, 2-4, 46-67, Ankara.
- [28] **Ozan, N.**, 1999. 2,4,6-Tris(Amino-Hekzakis(Hekziltiy) Ftalosiyanın)-S-Triazin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [29] **Yılmaz Ü.**, 2003. Bazı Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [30] **Bekaroğlu, Ö.**, 1996. Phthalocyanines Containing Macrocycles, Review, *Appl. Organometallic Chem.*, **10**, 605-622.
- [31] **Snow, A.W., Barger, W.R.**, 1989. Phthalocyanine Films in Chemical Sensör, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, ed. Leznoff, C.C., and Lever, A.B.P., VCH, Weinheim, Vol **1**, ch. **5**, 341-390.
- [32] **Rosenthal, J., Ben-Hur, E.**, 1989. Phthalocyanine in Photobiology, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, ed. Leznoff, C.C., and Lever, A.B.P., VCH, Weinheim, Vol. **1**, ch. **6**, 397-420.
- [33] **Darwent, J.R., Douglas, P., Harriman, A., Porter, G., Richoux, M.C.**, 1982. Metal Phthalocyanines and Porphyrins as Photosensitizers for Reduction of Water to Hydrogen, *Coord. Chem. Rev.*, **44**, 83-126.
- [34] **Charlesworth, P., Trusscott, T.G., Brooks, R.C., Wilson, B.C.**, 1994. The Photophysical Properties of a Ruthenium-Substituted Phthalocyanines, *J. of Photochem and Photobiol*, **3**, 277.
- [35] **Wohrle, D., Meyer, G., Wahl, B.**, 1980. Polymeric phthalocyanines and their precursors 1.reactive octa-functional phthalocyanines from 1,2,4,5-tetracyanobenzene, *Macromol. Chem.*, **181**, 2177.
- [36] **Stillman, M.J., Nyokong, T.**, 1989. Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines. Part I. Complexes of the Dianion, *Phthalocyanines Properties and Applications*, ed. Leznoff, C.C., and Lever, A.B.P., VCH, **3**, 139-289.

- [37] **Iyechika, Y., Yaklishi, K., Ikemeto, I., and Kuroda, H.,** 1982. Structure of Lead Phthalocyanine, *Acta Cryst.*, B **38**, 766-770.
- [38] **McKeown, N.B.,** 1998. Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function, *Cambridge University Press*, Cambridge.
- [39] **Garcia, J., Gonzales, A., Torres, T.,** 1998. Phthalocyanines and related compounds: subunits for the preparation of molecular materials, *J. of Chemistry*, **22**, 23-31.
- [40] **Lawton, E.A.,** 1958. Thermal Stability of Copper Phthalocyanine, *J.Phys.Chem*, **62**, 384.
- [41] **Leznoff C. C., Lever A. B. P.,** 1993. Phthalocyanines Properties and Applications Vol. 3., VCH Publishers, New York.
- [42] **Orti, E., Bredas, J. L., Clarisse, C.,** 1990. Electronic structure of phthalocyanines: theoretical investigation of the optical properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals, *J. Chem. Phys.*, **92**, 1228.
- [43] **Sürgün, S.,** 2008. Fonksiyonel Gruplar İçeren Ftalosiyanın ve Metal Komplekslerinin Sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [44] **Gürek, A.G.,** 1996. Tetra-iyonlu Makro halkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyanın, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [45] **Herrmann, G.F., Shortt, F., Sturdy, L.A., Thornton, S.R., Willams, A.L.,** 1998. Methods of Organic Chemistry, Vol. E **9** d, 717-833, New York.
- [46] **Hamuryudan, E., Merey, S., Bayır, Z.A.,** 2003. Synthesis of phthalocyanines with tridentate branched bulky and alkylthio groups, *Dyes and Pigments*, **59**, 263-268.
- [47] **Şen, P.,** 2005. Yeni Tip Ftalosiyanın Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması, *Yüksek Lisans Tezi*, M.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [48] **Atsay, A.,** 2009. Suda Çözünen Yeni Tetra-Katyonik Ftalosiyanın, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [49] **Leznoff, C. C., Lever, A. B. P.,** 1989. Phthalocyanines Properties and Applications, Vol **1**, VCH, Weinheim.
- [50] **Seven, Ö.,** 2007. Fotokatalizör Olarak Kullanılabilecek Bir grup Ftalosiyanın Türevinin Sentezlenmesi ve Fotokatalitik İşlemlerde Kullanılmaları, *Doktora Tezi*, E.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [51] **Bilgin, A., Ertem, B., Gök, Y.,** 2003. The Synthesis and Characterization of a New Metal-Free Phthalocyanine Substituted With Four Diloop Macrocyclic Moieties, *Tetrahedron Letters*, **44**, 3829-3833.
- [52] **Newton, M.I., Starke, T.K.H., Willis, M.R., Mchale, G.,** 2000. NO₂ detection at room temperature with copper phthalocyanine thin film devices, *Sensors and Actuators, B*, **67**, 307-311.
- [53] **Uyeda, N., Iwatsu, F., and Kobayashi, T.,** 1980. Solvent effects on crystal growth and transformation of zinc phthalocyanine, *J. Phys. Chem.*, **84**, 3223-3230.
- [54] **Tunalı, K.N., Özkar, S.,** 2009. Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [55] **Altun, S., Altındal, A., Öz kaya, A.R., Bulut, M., Bekaroğlu, Ö.,** 2008. Synthesis, characterization, electrochemical and CO₂ sensing properties of novel mono and ball-type phthalocyanines with four phenolphthalein units, *Tetrahedron Letters*, **49**, 4483-4486

- [56] **Odabaş, Z., Altındal, A., Özkaya, A.Z., Bulut, M., Salih, B., Bekaroğlu, Ö.,** 2007. Synthesis, characterization and electrochemical and electrical properties of novel mononuclear ball-type Zn(II) and Co(II) phthalocyanines substituted with 1a,8b-dihydronaphtho[b]naphthofuro[3,2-d]furan-7,10-diyl, *Polyhedron*, **26**, 3505-3512.
- [57] **Odabaş, Z., Altındal, A., Salih, B., Bulut, M., and Bekaroğlu, Ö.,** 2007. Synthesis, characterization and electrical properties of novel mono and cofacial bisphthalocyanines bridged with four [1a,8b-dihydronaphtho[b]naphthofuro[3,2-d]furan-7,10-diyl] units, *Tetrahedron Letters*, **48**, 6326-6329.
- [58] **Ceyhan, T., Altındal, A., Özkaya, A.R., Çelikbıçak, Ö., Salih, B., Erbil, M.K., Bekaroğlu, Ö.,** 2007. Synthesis, characterization and electrochemical properties of novel metal free and zinc(II) phthalocyanines of ball and clamshell types, *Polyhedron*, **26**, 4239-4249.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Elazığ'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Elazığ'da tamamladım. 2004 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne başladım, 2008 yılında aynı bölümden mezun oldum. 2008 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Öğretmenliği programında tezsiz yüksek lisansa başladım ve 2009 yılında bitirdim. 2009 yılı Güz döneminde Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programın da tezli yüksek lisans öğrenimime başladım.