

T.C.



GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TİP DALLANMIŞ POLİOKSİETİLEN
ZİNCİRLERİ İÇEREN FTALOSİYANİNLER

Mehmet Menaf AYHAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç.Dr. Ayşe Gül GÜREK

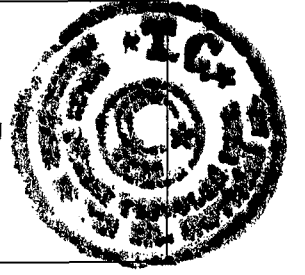
GEBZE

2006



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU



Mehmet Menaf AYHAN ' nın tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 17/ 01/ 2006 Tarih ve 2006/2 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Ayşe Gül GÜREK

ÜYE : Prof.Dr. Vefa AHSEN

ÜYE : Doç.Dr. Sait Eren SAN

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...16.02.2006... Tarih ve 2006/...7... sayılı kararı.



ÖZET

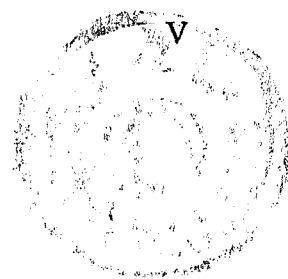
Koordinasyon bileşiklerinden olan ftalosiyeninler, günümüz teknolojik ürünleri arasında önemli bir yer tutmaktadır. Metalsiz ve metalli ftalosiyeninler; kimyasal sensör, sıvı kristal, katalizör, non-lineer optik, fotodinamik terapi ve nanotüp gibi geniş uygulama alanları bulunması nedeniyle yıllardan beri bu bileşikler üzerinde çalışılmaktadır.

Metalsiz ve metalli ftalosiyeninlerin en büyük dezavantajı organik çözücülerde ve suda çözünürlüğünün az olmasıdır. Ftalosiyenin halkası üzerine periferel ya da non-periferel olarak çeşitli süstitüentlerin takılmasıyla çözünürlük artırılabilir.

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenmiş olan ftalosiyeninler (10,11) sıvı kristal özellik göstermektedirler ve bu bileşikler sıvı kristal ve kimyasal sensör teknolojisinde kullanmak amacıyla tasarlanmıştır.

Bu çalışmada, 2,3,9,10;16,17;23,24-Oktakis[(2-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi)etoksimetil) etilsulfanilmetil] ftalosiyanonato nikel (II) (10) ve 2,9,16,23-Tetrakis [(2-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi)etoksimetil) etilsulfanilmetil)] tetrametil-ftalosiyanonato nikel(II) (11) bileşikleri sentezlendi. Literatürde bulunmayan bu bileşiklerin yapısı; IR, UV-Vis, DSC, X-Ray, ¹³C ve ¹H NMR spektroskopisi verileri ile aydınlatılmıştır.

SUMMARY



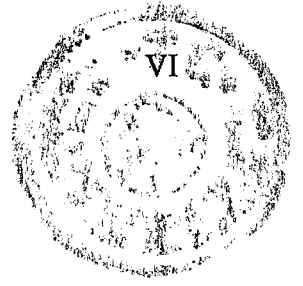
Phthalocyanines are coordination compounds that are important for application in technological materials. Phthalocyanine and metallophthalocyanines have been investigated for many years in detail because of their wide application fields, including use in chemical sensors, liquid crystals, catalyst, nonlinear optic, photodynamic therapy and nanotube.

A decisive disadvantage of phthalocyanine and metal phthalocyanines is their low solubility in organic solvents or water. The solubility can be increased, however, by introducing some groups into the peripheral and non-peripheral positions of the phthalocyanine framework.

Being synthesized phthalocyanines (10,11) in this study show liquid crystal properties and this compounds will be used for producing new materials to use in liquid crystal and chemical sensor technology

In this study we describe the synthesis of new 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis[(2-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)-1-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxymethyl) ethylsulfanyl] phthalocyanonato Nickel (II) (10) and 2,9,16,23-Tetrakis [(2-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)-1-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxymethyl) ethylsulfanyl)] Tetramethyl-phthalocyanonato Nickel(II) (11).

The new compounds have been characterized by IR, DSC, X-Ray, UV-Vis, ^{13}C , ^1H NMR.



TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım esnasında önerileri ile yol gösteren tez yöneticim, değerli hocam Doç.Dr. Ayşe Gül GÜREK'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Dekanı Prof. Dr. Vefa AHSEN'e ve Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü Başkanı Prof. Dr. Adem KILIÇ'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümündeki tüm değerli hocalarım Yrd.Doç.Dr. Catherine HİREL, Yrd.Doç.Dr. Devrim ATILLA, Yrd.Doç.Dr. Mahmut DURMUŞ, Yrd.Doç.Dr. Fabienne DUMOULİNE ve arkadaşlarım Arş.Gör. Ümit İŞÇİ, Gökhan ASLIBAY, Seda ERDOĞAN, Arş. Gör. Sinem TUNCEL, Arş. Gör. İlker ÜN ve diğer tüm dostlarıma çok teşekkür ederim.

Ayrıca benden her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen anneme, babama, ağabeyime, kardeşlerime ve sevgili arkadaşım Sohye SHIN'nede çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ



Sayfa

ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ	XIII
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XIV
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Ftalosiyaninler	3
2.1.1. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması	5
2.1.2. Ftalosiyaninlerin Sentez Metotları	6
2.1.2.1. Simetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi	6
I- o-Siyano Benzamidden Ftalosiyanin Sentezi	7
II- Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi	7
III- Diiminoisoindolinden Ftalosiyanin Sentezi	8
IV- Ftalikanhidrid Ftalosiyanin Eldesi	10
V- Düşük Sıcaklıkta Ftalosiyanin Sentezi	10
2.1.2.2. Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi	11
2.1.3. Ftalosiyaninlerin Sübstitüsyon Reaksiyonları ve Türevleri	14
2.1.4. Ftalosiyaninlerin Redoks Reaksiyonları	15
2.1.5. Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizmaları	16
2.1.6. Ftalosiyaninlerin Saflaştırma Yöntemleri	19
2.1.7. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri	20
2.1.8. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri	21



2.1.9. Ftalosiyeninlerin Manyetik Özellikleri	22
2.1.10. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri	23
2.1.11. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları	24
I- Boya	24
II- Katalizör	25
III- Fotodinamik Terapi	26
IV- Elektrokromik Görüntüleme	26
V- Optik Veri Depolama	28
VI- Nükleer kimya	28
VII- Kimyasal Sensör Yapımı	28
VIII- Sıvı Kristal	31
3- KULLANILAN MADDE VE ALETLER	33
4. DENEYSEL KISIM	35
4.1. Başlangıç Maddelerinin (1-9) ve Yeni Ftalosiyeninlerin (10-11)	
Sentezi	35
4.1.1. 1,3-Di[2-(2-etoksietoksi)etoksi]-2-propanol (1)	35
4.1.2. 2-[2-(2-etoksietoksi)etoksi]-1-[2-(2 etoksietoksi) etoksimetil] etil 4-metil-1-benzenesulfonat (2)	36
4.1.3. 1,3-di[2-(2-etoksietoksi)etoksi]-2-propanetiyol (3)	37
4.1.4. 1,2-Dibromo-4,5-Dimetil Benzen (4)	38
4.1.5. 4,5-Dimetil Ftalonitril (5)	39
4.1.6. 4,5-Di(bromometil)Ftalonitril (6) ve 4-(bromometil)-5-metil Ftalonitril (7)	40
4.1.7. 4,5-di(2-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi) etoksimetil) etilsulfanilmetil)ftalonitril (8)	41
I-Yöntem	41
II- Yöntem	42
III- Yöntem	43
4.1.8. 4-{2-[2-(2-etoksietoksi)etoksi]-1-[2-(2-etoksietoksi) etoksimetil] etilsulfanilmetil}-5-metilftalonitril (9)	44



4.1.9. 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis[(2-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi)etoksimetil)etilsulfanilmetil] ftalosiyanimato nikel (II)(10)	45
4.1.10. 2,9,16,23-Tetrakis [(2-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi)etoksimetil) etilsulfanilmetil)] tetrametil-ftalosiyanimato Nikel(II) (11)	46
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47
5.1. 4,5-di(2-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi)etoksimetil) etilsulfanilmetil)ftalonitril (8)	47
5.2. 4-{2-[2-(2-etoksietoksi)etoksi]-1-[2-(2-etoksietoksi)etoksimetil] etilsulfanilmetil}-5-metilftalonitril (9)	51
5.3. 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis[(2-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi)etoksimetil) etilsulfanilmetil] ftalosiyanimato nikel (II) (10)	55
5.4. 2,9,16,23-Tetrakis [(2-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi) etoksimetil) etilsulfanilmetil)] tetrametil-ftalosiyanimato nikel(II) (11)	59
5.5. Ftalosiyanimlerin UV-Vis Ölçümleri	61
5.6 Okta-Süstitüe-Nikel (10) ve Tetra-Süstitüe-Nikel (11) Ftalosiyanimin Mezomorfik Davranışları	63
5.6.1 Okta-Süstitüe-Nikel (10) Ftalosiyanim Molekülünün Mezomorfik Davranışı	63
5.6.2 Tetra-Süstitüe-Nikel (11) Ftalosiyanim Molekülünün Mezomorfik Davranışı	64
5.7 SONUÇ	69
KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ	73



SİMGELER VE KISALTMALAR

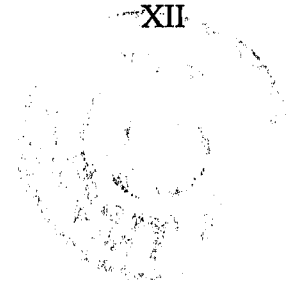
Pc	Ftalosiyanin
H ₂ Pc	Metalsiz Ftalosiyanin
MPc	Metalli Ftalosiyanin
CuCN	Bakır Siyanür
DMF	Dimetilformamid
DBU	1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-1-ene
DBN	1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
FT-IR	Fourier Transform Infrared
UV /Vis	Morötesi /Görünür
DBN	1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene
Å	Angstrom
TMS	Tetra-metil silan
LC	Sıvı Kristal (Liquid Crystal)
CP	Berraklaşma Noktası (Clearing Point)
TLC	Thin Layer Chromatography
CLC	Kolesterik Sıvı Kristaller
NLC	Nematik Sıvı Kristal
LCD	Sıvı Kristal Ekran (Liquid Crystal Display)
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetrisi
PDT	Fotodinamik Terapi
<i>t</i> -tb	Tetra-terciyer bütıl
op	Okta periferel
LB	Langmuir Blodgett

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

2.1. Porfirinler, Tetrabenzoporfirinler, Porfirazinler ve Ftalosiyanin Arasındaki Yapısal İlişkiler	3
2.2. Ftalosiyanin Molekülünün Geometrik Yapısı	4
2.3. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması	5
2.4. Simetrik Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri	6
2.5. <i>o</i> -Siyanobenzamidden Ftalosiyanin Sentezi	7
2.6. Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi	8
2.7. Diiminoisindolinden Ftalosiyanin Eldesi	9
2.8. 2,16 ve 2,17 – Difenil Ftalosiyanin Sentezi	9
2.9. Ftalik Anhidridten Ftalosiyanin Sentezi	10
2.10. Düşük Sıcaklıkta Ftalosiyanin Sentezi	11
2.11. Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi	12
2.12. Polimer Üzerinden Sentezlenen Bir Ftalosiyanin	13
2.13. Subftalosiyanin Yoluyla Simetrik Olmayan Sübstitüe Bir Ftalosiyanin Sentezi	13
2.14. Ftalosiyanin Oluşumunda Bir Ara Ürün	17
2.15. Metaloftalosiyanin Eldesinde Bazı Kararlı Ara Ürünler	17
2.16. Ftalonitrilden DBU Varlığında Metalsiz Ftalosiyanin Eldesi	18
2.17. DBU ‘nun Alkollü Ortamdaki Davranışı	18
2.18. Ftalosiyaninlerin Elektrokromik Özelliklere Sahip Lutesyum Bis(oktakisalkil)ftalosiyanin Kompleksi	27
2.19. Sensör Kaplama Yöntemleri	30
5.1. Tetra-Sübstitüe-Nikel Ftalosiyaninin(10) Mozaik Tekstür Görüntüsü	64



TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	33
3.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	34
5.1. Sentezlenen Ftalosiyanınların (10,11) UV-VIS Ölçümlerinde Maksimum Absorbsiyon (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları(ϵ)	62
5.2. 11 Numaralı Bileşik için oda sıcaklığında X- ışınımı verileri	67

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

<u>Spektrum</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. 8 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	48
5.2. 8 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	48
5.3. 8 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu	49
5.4. 8 Numaralı Bileşiğine Ait ^{13}C -NMR Spektrumu	50
5.5. 9 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu	51
5.6. 9 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	52
5.7. 9 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu	53
5.8. 9 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -NMR Spektrumu	54
5.9. 10 Numaralı Bileşiğin FT-IR Spektrumu	55
5.10. 10 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	56
5.11. 10 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu	56
5.12. 10 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -NMR Spektrumu	57
5.13. 11 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	59
5.14. 11 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu	60
5.15. 11 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -NMR Spektrumu	61
5.16. 10 Numaralı Ftalosiyininin ($9.44 \times 10^{-6}\text{M}$) Belirli Konsantrasyonda Ve Farklı Solventlerle (--- Kloroform, — Aseton) Ölçülen UV-Vis Spektrumları	62
5.17. 11 Numaralı Ftalosiyininin ($1.748 \times 10^{-5}\text{M}$) Belirti Konsantrasyonda Ve Farklı Solventlerle (--- Aseton, — Kloroform) Ölçülen UV-Vis Spektrumları	62
5.18. 10 Numaralı Bileşiğe Ait DSC Spektrumu	63
5.19. 11 Numaralı Bileşiğe Ait DSC Spektrumu	65
5.20. 11 Numaralı Bileşiğe Ait X-ışını Kırınım Spektrumu	65

1. GİRİŞ

Ftalosiyanın(Pc) orijinal adı Yunancadaki mineral yağı anlamındaki naphtha ve koyu mavi anlamındaki cyanine kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır ve renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilmektedir.

Ftalosiyanınler tetrabenzoporfirazin içeren koyu renkli bileşiklerdir. Ticari önemlerinden dolayı 1928 yılından sonra en çok araştırma yapılan sentetik boyar madde sınıfını oluştururlar. En önemli özellikleri, kuvvetli oksitleyici reaktifler dışında kimyasal maddelere, ısıya ve ışığa karşı dayanıklı olmalarıdır.

Ftalosiyanın ilk kez 1907'de Londra'da Braun ve Tcherniac isimli iki araştırmacı tarafından ftalimid ve asetik anhidritten, o-siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak tesadüfen elde edilmiştir[1]. Bu metalsiz ve süstitüe olmamış ftalosiyanınin yapısı çeyrek yüzyıl sonra Linstead ve Robertson tarafından X-ışınları difraksiyon yöntemiyle aydınlanmıştır[2].

Ftalosiyanın bileşiği, 1935 yılında ilk defa büyük ölçüde üretilerek piyasaya verilmiştir. Ancak ftalosiyanın ve türevleri üzerine çalışmalar yılda yaklaşık 1200 yayın ve patent ile günümüze kadar gelmiştir. Metallerin çoğu ile kompleksleri yapılmış, bunların fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir.

Piyasadaki ticari ftalosiyanınler çok çeşitlidir. Endüstriyel yönden önemli olan ftalosiyanınlerin kristal şekilleri alanlarda kullanılmaktadır. 1935'dan sonraki dönemde ftalosiyanınlerin X-ışınları spektrumu, katalitik, yükseltgenme, indirgenme, fotoiletkenlik, fotokimyasal, çözünürlük, dielektrik ve yarı iletkenlik özellikleri araştırılmıştır[3].

Bu yüzyılın başından beri ftalosiyanınlerin mavi ve yeşil boyar madde olarak üstünlükleri kabul edilmiştir. Ftalosiyanınler boya ve pigment olarak matbaa mürekkeplerinde, plastiklerin, alüminyum yüzeylerin boyanmasında, tekstilde kullanılan en önemli endüstriyel ürünlerdir [4,5].

Günümüzün teknolojik ürünleri geçmişle karşılaştırıldığında hacimce daha küçük, daha dayanıklı ve daha güvenli olabilmektedir. Teknolojik ürünler sınıfına giren metalsiz ve metalli ftalosiyanimlere ilgi daha da artmakta ve üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır.



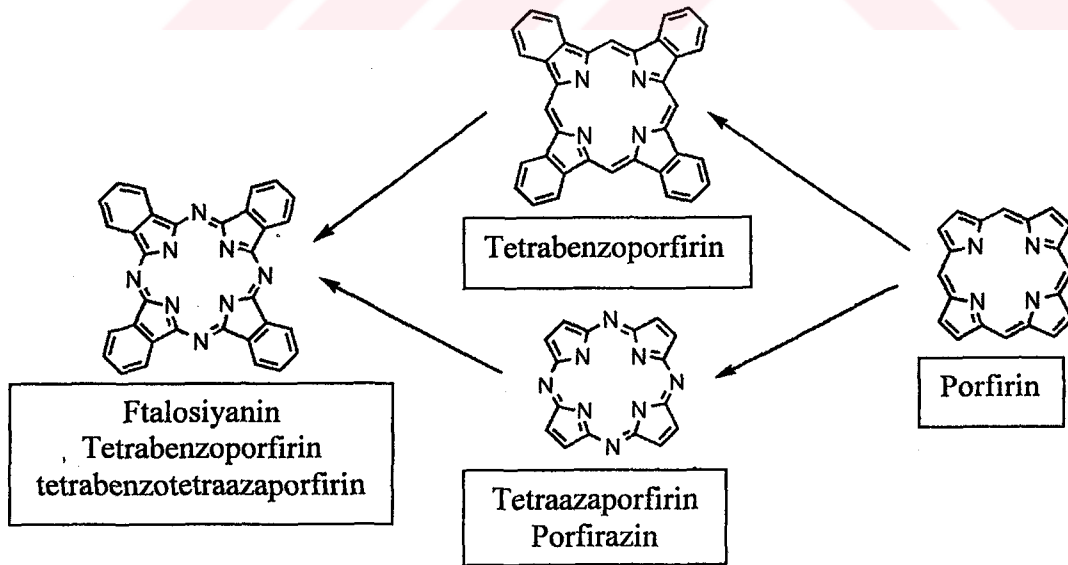
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Ftalosiyeninler

Son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalar üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturan ve bir tetraisoindol türevi olan ftalosiyeninler zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile de ilgi çekmektedir[6,7].

Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyeninlerin artık boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızılötesi boyar maddeler için pek çok uygulama alanı bulunmaktadır[8]. Öte yandan gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle ftalosiyeninler teorik kimyacılar için önemli bir ilgi alanı oluşturmaktadır.

Ftalosiyeninler, porfirinlerle yapısal olarak benzerdir. Yapısal ilişkileri Şekil 2.1 de verilmiştir.

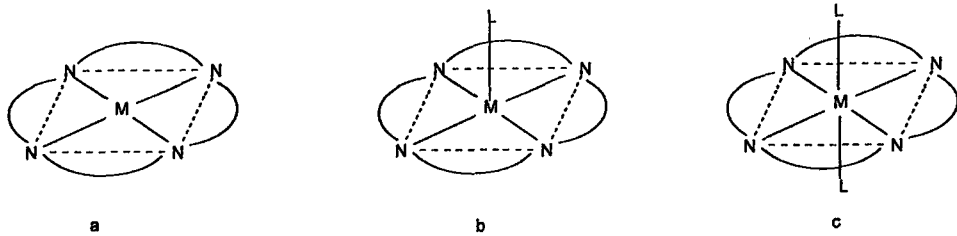


Şekil 2.1. Porphirinler, Tetraenzoporphirinler, Porfrazinler ve Ftalosiyenin Arasındaki Yapısal İlişkiler

Metalsiz ftalosiyanin üzerinde yaptığı çalışmalarla Robertson, H_2Pc molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir[9]. Metalsiz ftalosiyaninde 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinlerden daha kısadır, yani meso-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ açıları ve bağ uzunluklarındaki bu azalmalar merkezi koordinasyon oyununun porfirinlere göre 0,026 nm daha küçülmesine yol açmıştır.

Periferal pozisyonlarda çeşitli süstitüentlerin takılmasıyla farklı özellikler kazandırılmış olan birçok metalli ftalosiyaninin sentezi ve özelliklerinin incelenmesiyle ilgili çok sayıda yayın bulunmaktadır.

Ftalosiyanin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen bütün metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli ftalosiyanin sentezlenmiştir. Dört adet benzen ünitesi üzerinde 16 reaktif nokta bulunması sonucu şaşırtacak kadar çok sayıda bileşik hazırlanmıştır. Bugüne kadar ftalosiyaninlerde merkez atom olarak 70'den fazla farklı element kullanılmıştır. Ftalosiyanin ligandı metallerin hemen hepsiyle koordine edilebilir. Kare düzlem ftalosiyanin halkasının koordinasyon sayısı dördttür. Ftalosiyaninlerin daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallerle birleşmesi kare piramit, tetrahedral ya da oktahedral yapılarla sonuçlanır. Böyle durumlarda merkez metal atomu klorür, hidroksil ya da piridin gibi ligandlarla ekstenel olarak koordine olur.(Şekil 2.2)

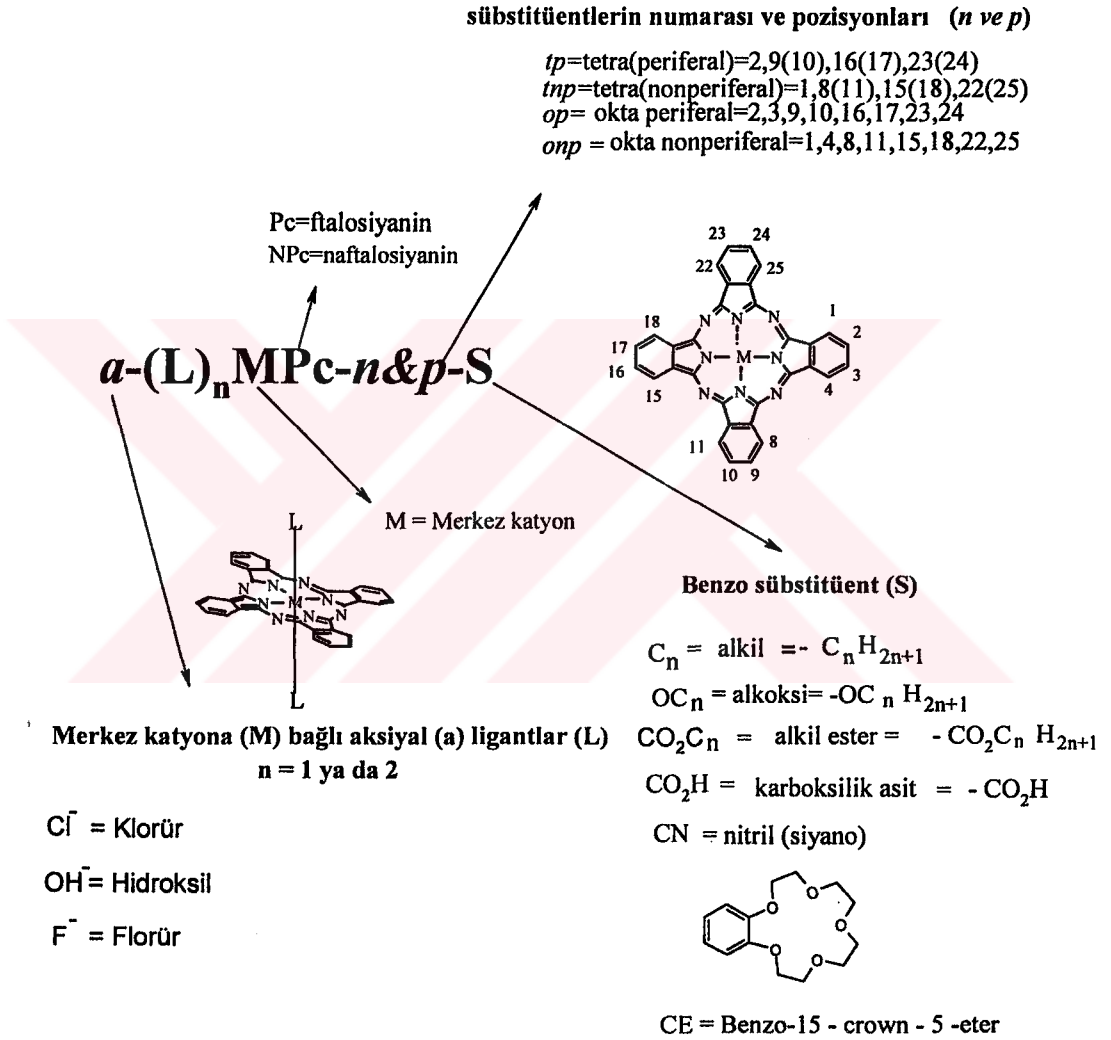


Şekil 2.2. Ftalosiyanin Molekülünün Geometrik Yapısı

- (a) Kare düzlem, dört koordinasyonlu
- (b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu
- (c) Oktahedral, altı koordinasyonlu

2.1.1. Ftalosiyenin Adlandırılması

Ftalosiyenin bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması Şekil 2.3'te verilmiştir.

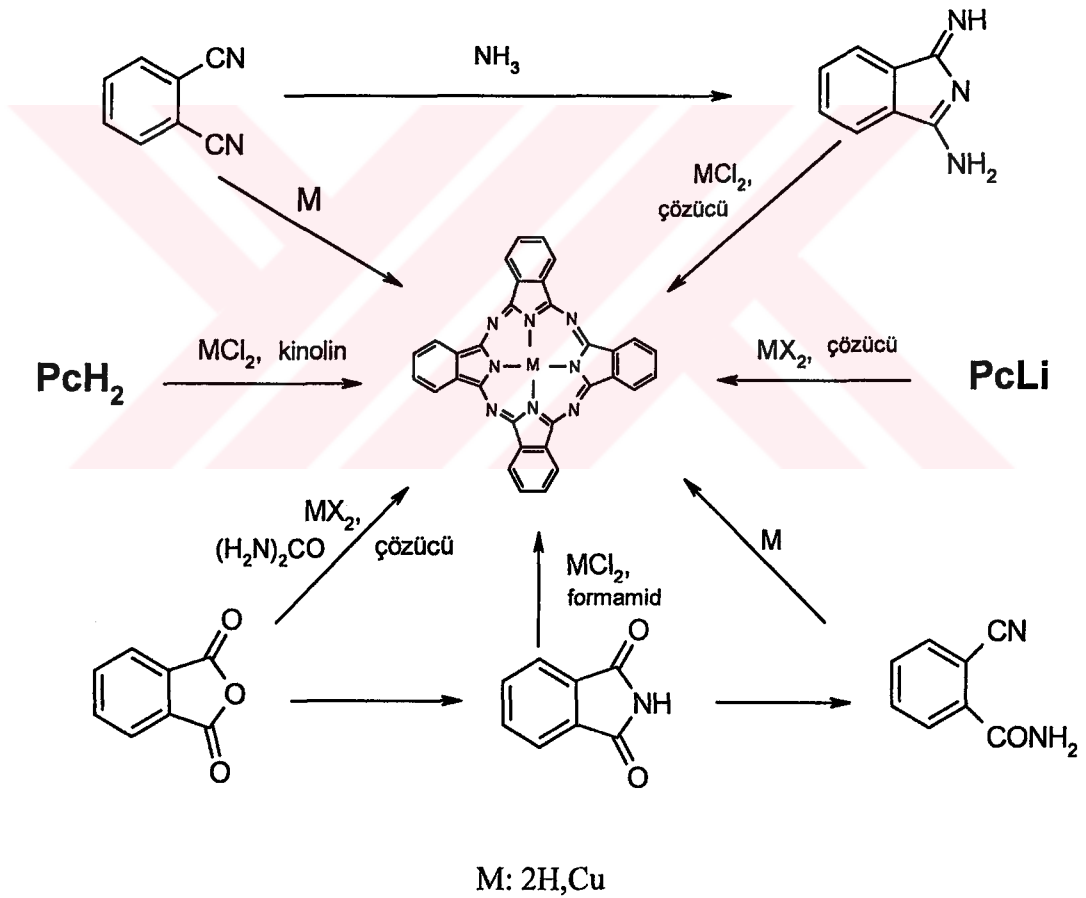


Şekil 2.3. Ftalosiyenin Adlandırılması

2.1.2. Ftalosiyenin Sentez Metotları

2.1.2.1. Simetrik Ftalosiyenin Sentezi

Metalsiz ftalosiyenler ftalonitril ile aminler arasındaki reaksiyonlarından elde edilen ürünün bazik ortamda ısıtılmasıyla oluşur. Diğer bir yol ise elektrovalent metalloftalosiyenlerin komplekslerinden metalin çıkarılmasıdır. Bu yol metalsiz ftalosiyenlerin eldesindeki en uygun yöntemdir[4]. Simetrik ftalosiyenlerin sentez yöntemleri Şekil 2.4.'de verilmiştir.

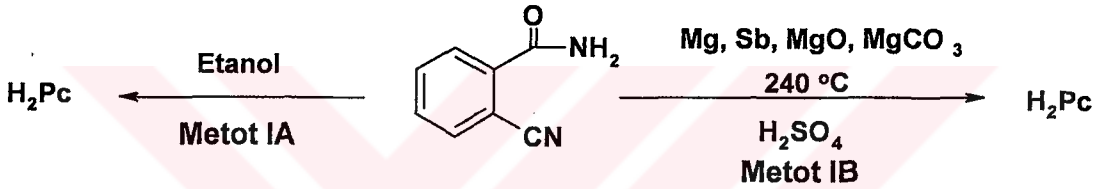


Şekil 2.4. Simetrik Ftalosiyenin Sentez Yöntemleri

Metal içeren ftalosiyenin sentez yöntemleri şöyle sıralanabilir:

I- *o*-Siyano Benzamidden Ftalosiyanın Sentezi :

Ftalosiyanın ilk sentez yöntemidir. *o*-Siyano benamidin etanol içinde kaynama noktasında karıştırılmasıyla elde edilir(Şekil 2.5, metot IA). Linstead ve grubu *o*-Siyano benamidi, magnezyum, antimon ya da magnezyum oksit ve magnezyum karbonat ile 240 °C 'de reaksiyona sokarak % 40 verimle metallo ftalosiyanın elde etmişlerdir(Şekil 2.7, metot IB). Bu metalloftalosiyanınin derişik H_2SO_4 ile muamele edilmesiyle metalsiz ftalosiyanın elde edilir.



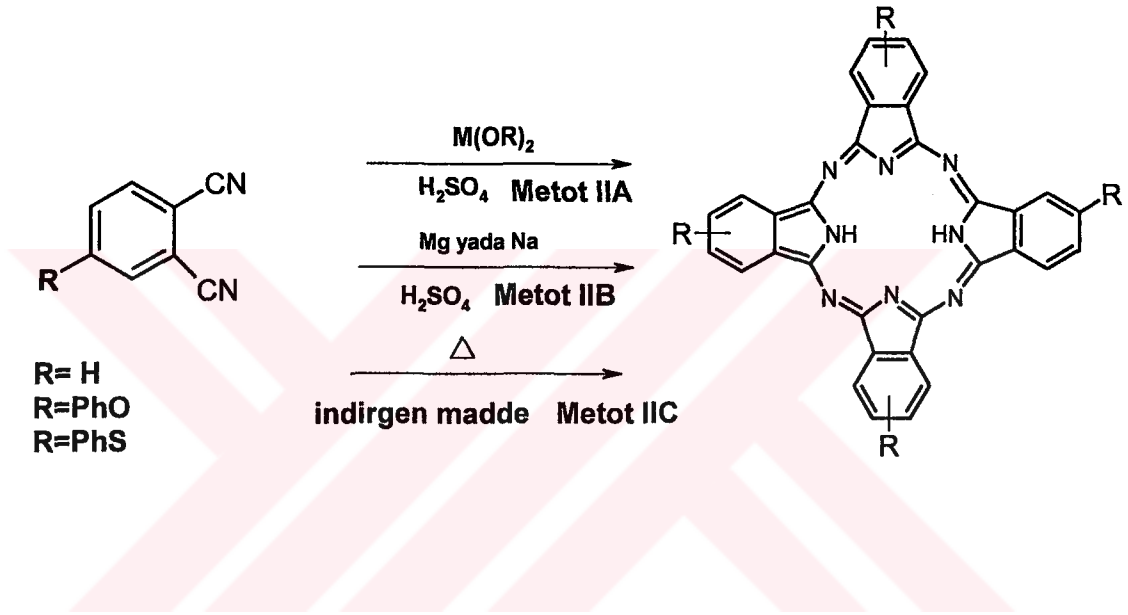
Şekil 2.5. *o*-Syanobenzamidden Ftalosiyanın Sentezi

II- Ftalonitrilden Ftalosiyanın Sentezi :

Bu metotla yüksek verimle ftalosiyanın elde etmek mümkündür. Ftalonitrilin sodyum veya lityum pentoksit ile *n*-pentanol veya diğer alkoller içinde 130-140 °C'de reaksiyonundan disodyumftalosiyanın elde edilir. Metalin derişik H_2SO_4 ile muamelesiyle metalsiz ftalosiyanın elde edilir(Şekil 2.6, metot IIA). Aynı metotla 2-N,N-dimetilaminoetanol içinden amonyak gazı geçirilerek asitle muameleye gerek kalmadan metalsiz ftalosiyanın elde edilir. Bu metotta metal, metal halojenler veya metal alkoksit kullanılabilir.

Ayrıca, ftalosiyanınler kuvvetli bazik şartlara dayanıklı olduğundan ftalonitril çözeltisi standart şartlar altında UV ışığı ile bir ön ısıtma eşliğinde,

1,8-diazobisiklo[5,4,0] undec-7- ene (DBU) yada 1,5-diazobisiklo[4,3,0] non-5- ene (DBN) gibi kuvvetli bazlarla reaksiyon vererek yüksek verimle metalsiz ftalosiyanin elde edilmiştir. Ftalonitril, 200°C'nin üzerinde magnezyum ya da sodyum metali ile reaksiyona sokularak elde edilen metallo ftalosiyanin derişik H_2SO_4 ile muamele edilerek metalsiz ftalosiyanine geçilmiştir(2.6, metot IIB). Ayrıca hidrokinon, tetrahidropiridin veya 4,4'-dihidrobifenil kullanılarak, substitue ftalonitrilin kapalı tüp içinde 180 °C 'de reaksiyona sokulmasıyla substitue metalsizftalosiyaninler sentezlenmiştir (Şekil 2.6, metot IIC).



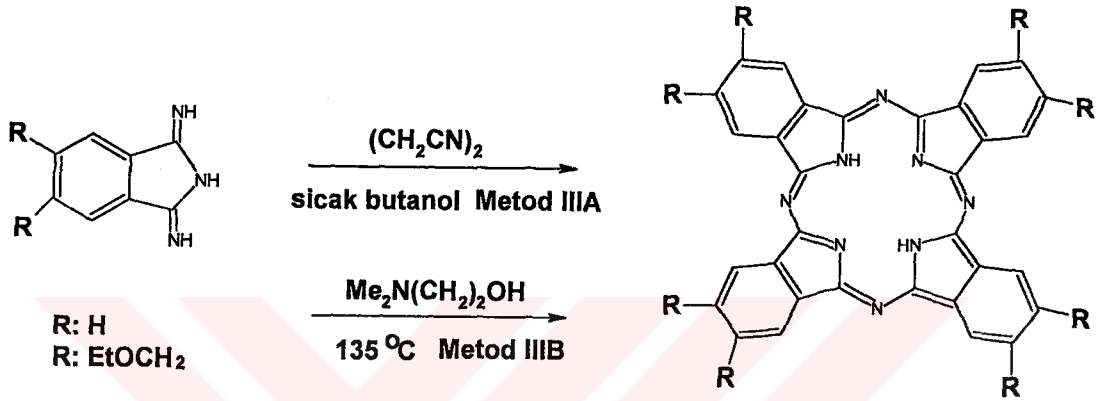
Şekil 2.6. Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi

III- Diiminoisoindolinden Ftalosiyanin Sentezi :

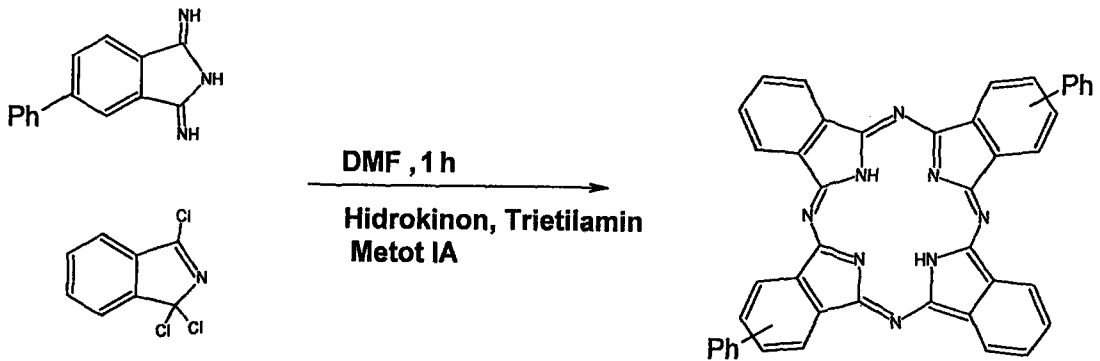
1,3-diiminoisoindolin sıcak formamid içinde $NiCl_2$ ile reaksiyonundan % 96 verimle nikel ftalosiyanin elde edilir. Ayrıca iminoisoindolin bileşigi 2-N,N-dimetilamino etanol içinde tek başına ısıtıldığında % 85 verimle metalsiz ftalosiyanin elde edilmiştir(Şekil 2.7, metod III B). Ftalonitrilin metanoldeki çözeltisinden sodyum metoksid varlığında sıcakta amonyak gazı geçirilerek 1,3-diiminoisoindolin elde edilmektedir. Ayrıca 1,3-diiminoisoindolin süksinonitril, kaynayan tetralin gibi hidrojen verici bir reaktifle ısıtıldığında % 34-45 gibi verimlerle metalsiz ftalosiyanin elde edilmiştir(Şekil 2.7, metod IIIA).

kaynayan tetralin gibi hidrojen verici bir reaktifle ısıtıldığında % 34-45 gibi verimlerle metalsiz ftalosiyanın elde edilmiştir(Şekil 2.7, metod IIIA).

Bir diğer ilginç sentez tipi de disubstitue ftalosiyanın sentezidir. 5-Fenil-1,3-diiminoisoindolinin oda sıcaklığında asit akseptörü olarak ve hidrokinon gibi bir indirgeyici kullanarak, 1,3,3-trikloroisoindol ile reaksiyondan 2,16- ve 2,17 difenil ftalosiyanın % 7 verimle elde edilmiştir(Şekil 2.8, metod IA).



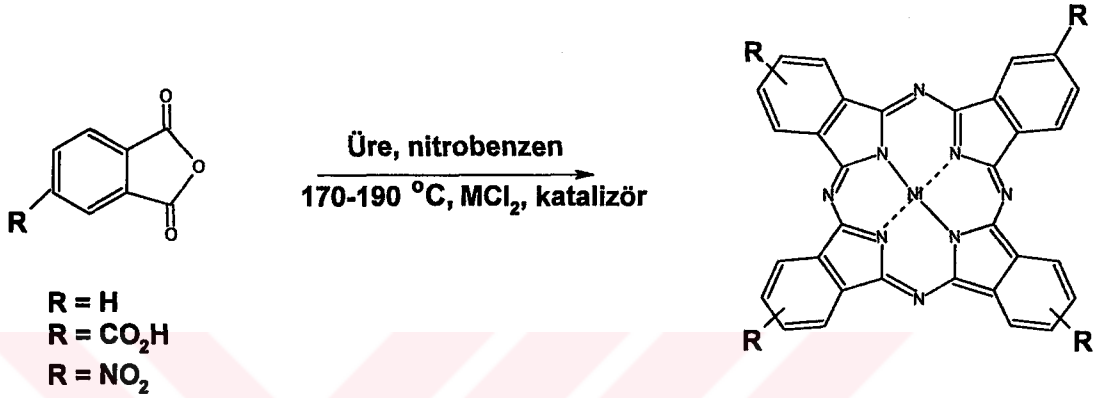
Şekil 2.7. Diiminoisoindolinden Ftalosiyanın Eldesi



Şekil 2.8. 2,16 ve 2,17 – Difenil Ftalosiyanın Sentezi

IV- Ftalikanhidridten Ftalosiyanin Eldesi:

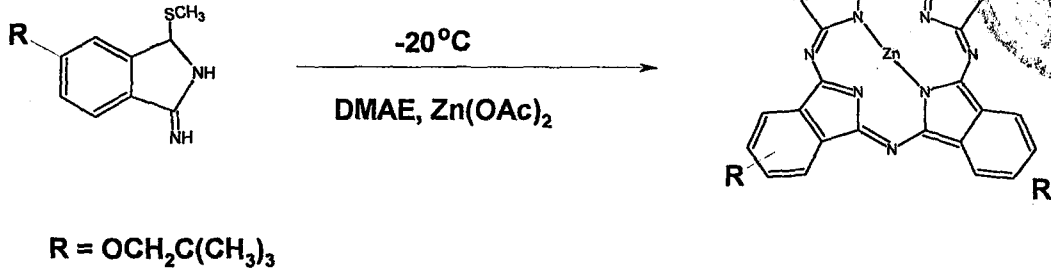
170-190 °C' de nitrobenzen içinde çözülmüş olan ftalikanhidrid, katalizör olarak amonyum molibdat kullanılarak, üre ve MCl_2 (metal tuzu) ile reaksiyona sokularak metalloftalosiyaninler elde edilmektedir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Ftalik Anhidridten Ftalosiyanin Sentezi

V- Düşük Sıcaklıkta Ftalosiyanin Sentezi :

1-Amino-3-metiltio-6-neopentoksiisoindolinin oda sıcaklığında 2-N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) ile karıştırıldığında tetra substitue ftalosiyaninin sentezi % 5-18 verimle gerçekleşmiştir. Aynı reaksiyon ortamına $-20\text{ }^{\circ}C$ ' de çinko ilave edildiğinde çinkoftalosiyanin elde edilmiştir(Şekil 2.10)



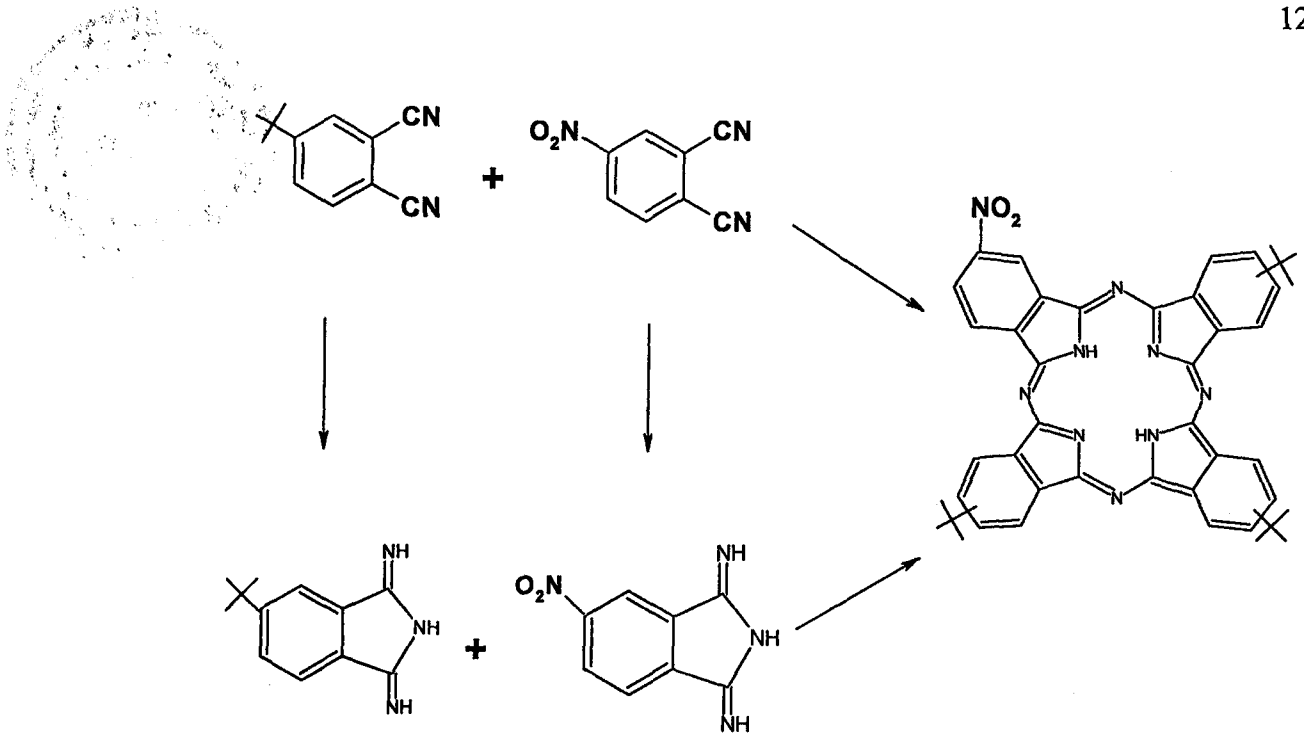
Şekil 2.10. Düşük Sıcaklıkta Ftalosiyanin Sentezi

2.1.2.2. Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi

Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyaninlerin, periferik pozisyonlarındaki substitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadırlar. Genel olarak dört farklı sentez yöntemi vardır:

I- İki farklı substitüe grup içeren ftalonitrilin veya iminoisindolin farklı oranlarda (1:3) karıştırılarak reaksiyonun gerçekleştirilmesi metodu[10].

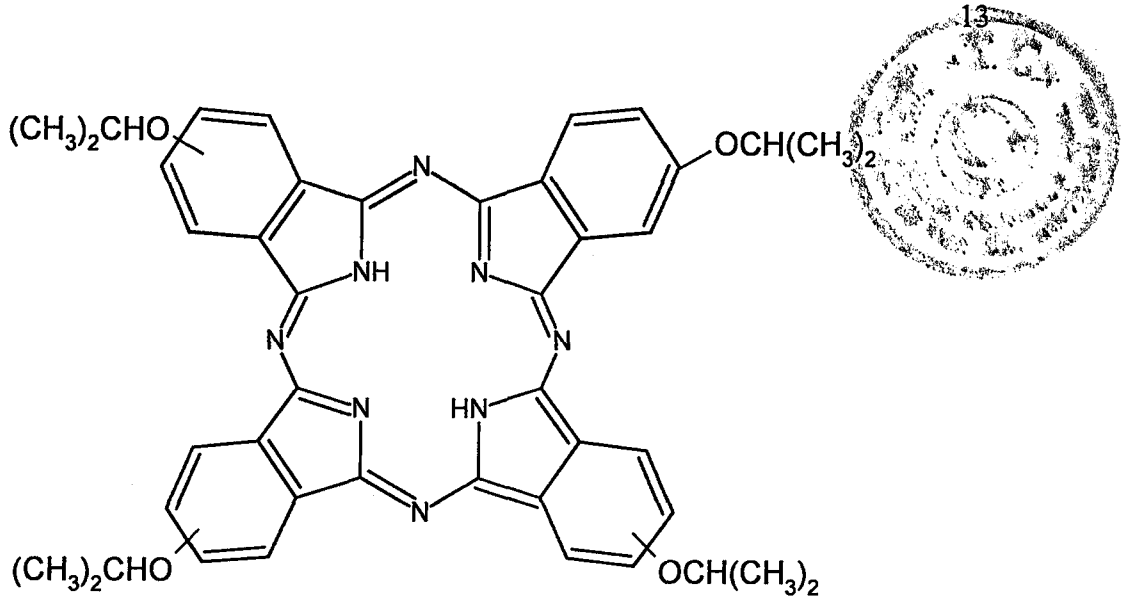
Örneğin mononitro-tri-*t*-butil grubu ile süstitüe olmuş ftalosiyanin sentezi.



Şekil 2.11. Asimetrik Ftalosiyenin Sentezi

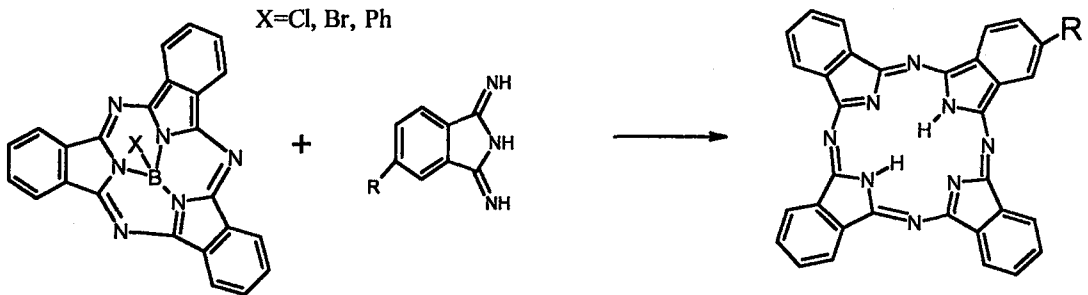
Bu tür reaksiyonlarda en az altı adet farklı ftalosiyenin oluşmaktadır ve bunları kromatografik metotlarla ayırmak oldukça zor olmaktadır.

II- Fonksiyonel grup içeren herhangi bir polimer zincirine bağlanan bir ftalonitril grubu ile diğer farklı fonksiyonel grup içeren bir ftalonitrilin kondenzasyonu ile oluşan asimetrik ftalosiyeninlerdir. Oluşan ftalosiyeninler polimer zinciri üzerinde kalabildiği gibi, serbest hale getirilmesi de mümkün olabilmektedir(Şekil 2.12)[11].



Şekil 2.12. Polimer Üzerinden Sentezlenen Bir Ftalosiyanın

III- Ftalonitril bor halojenür ile kondenzasyonu sonucu, bor atomunun üç ftalonitril ile halka oluşturmasıyla oluşan ve subftalosiyanın [12] adı verilen bir makrosiklik molekül kullanılarak elde edilen asimetric ftalosiyanın sentez metodudur. Subftalosiyanın ile birlikte farklı substitue grup içeren bir iminoisoindolin bileşiğinin fazlasının (yaklaşık yedi katı), dimetilsulfoksit, α -kloronaftalen (2:1) karışımında, 80-90 °C’de karıştırılması sonucu asimetric ftalosiyanın oluşur(Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Subftalosiyanın Yoluyla Simetrik Olmayan Süstitüe Bir Ftalosiyanın Sentezi



2.1.3 Ftalosiyeninlerin Sübstitüsyon Reaksiyonları ve Türevleri

Ftalosiyeninler, aromatik sistemler olduğundan, bunlara nükleofilik aromatik sübstitüsyon, elektrofilik aromatik sübstitüsyon gibi reaksiyonlar uygulanabilir. Metalli veya metallsiz ftalosiyeninlerin halojenasyon, sülfolama ve nitrolama gibi elektrofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarından elde edilen tek değil, bir karışım halindedir. Bu karışımların boyar madde olarak kullanılmasına rağmen çok fazla önemi yoktur.

Metallsiz ftalosiyeninler merkezde 2, dış benzen halkalarında 16 tane olmak üzere toplam 18 hidrojen atomu içerirler. Merkezdeki hidrojenlerin sadece metal iyonlarıyla yer değiştirebilme özelliğine karşılık, benzen halkalarında bulunan hidrojen atomları birçok uygun sübstitüentle yer değiştirebilir. Bundan dolayı erimiş NaCl veya ftalikanhidrit içinde doğrudan klorlama ile benzen halkaları üzerinde mevcut olan 16 uygun yer kısmen veya tamamen klor atomları ile doldurulabilir.

Ftalosiyenin türevlerini elde etmek için kullanılan başlıca iki yöntem vardır:

- 1) Direkt yöntem
- 2) İndirekt yöntem

Direkt yöntemde, ftalosiyenin doğrudan doğruya reaksiyona sokulur ve sonuçta elde edilen üründe sübstitüentler gelişigüzel bir dağılım gösterirler. İndirekt yöntemde ise, önce ftalosiyenini oluşturacak ligand, sübstitüsyon reaksiyonuna sokulur ve daha sonra ftalosiyenin sentezi gerçekleştirilir. Böylece sübstitüentler halka üzerinde eşit olarak dağılmış olur.

Sübstitüe ftalosiyeninler, sübstitüe olmayanlara göre farklı özellikler gösterirler. Bu farklar içerisinde en önemlisi, ftalosiyenin çekirdeğine dallanmış büyük bir grubun ilavesiyle çözünürlüğünün değişmesidir. Bazı durumlarda oksokromik grubun ftalosiyenin çekirdeğine ilavesiyle daha donuk ve açık yeşil renkte ürün elde edilir. Alkoksi, ariloksi, alkilmerkapt, veya arilmerkapt gruplarının ftalosiyenine ilavesi ile molekülün rengi yeşile kayar. Açıl

ftalosiyaninler, ftalosiyanin bileşigi ile açıl klorürler arasındaki Friedel Crafts reaksiyonu ile hazırlanmaktadır.



Ftalosiyaninler direkt olarak nitrolanamazlar. Bunun nedeni ftalosiyaninlerin kuvvetli oksitleyici reaktiflerle kolaylıkla yükseltgenerek ftalimide dönüşmeleridir. Ftalosiyaninlerin nitro türevlerinin eldesin de en iyi yol, nitroftalonitril veya nitroftalimid uygun çözücü içinde metal tuzu ile ısıtılmasıdır. Nitroftalosiyaninlerin pigment olarak fazla bir önemi yoktur, ancak amino ftalosiyanin eldesin de aminoftalimid veya aminoftalonitril kullanılmaz. Bunun yerine nitroftalosiyanin asitli ortamda kalay(II)klorür, sodyum sülfür veya sodyum hidrojen sülfür ile indirgenerek amino ftalosiyanin elde edilir. Amino ftalosiyaninler kuvvetli asitlerle muamele edildiklerinde kuaterner tuzu oluştururlar. Bu olay sonunda halkadaki elektron yoğunluğu azaldığından ftalosiyanin rengi maviye döner. Amino grupları hidroklorik asitli ortamda kolaylıkla diazolanabilir ve bu diazo bileşigi kenetlenme ve yer değiştirme reaksiyonları için uygun bir ara ürün oluşturur.

2.1.4 Ftalosiyaninlerin Redoks Reaksiyonları

Ftalosiyanin kompleksleri kimyasal ve elektrokimyasal olarak hem indirgenebilir hem de yükseltgenebilirler. Redoks ürünleri elektron spin rezonans (ESR), ölçümleri ile karakterize edilir. Bu veriler, ilave elektronun ligandın en düşük enerji seviyesindeki boş antibağ π -orbitallerine girdiğini göstermektedir. Örneğin; magnezyum ftalosiyaninin indirgenme ürünleri incelendiğinde, bu olay diğer indirgenme ürünlerine nazaran çok net bir şekilde gözlenebilmektedir[13].

Divalent metal iyonlarının ftalosiyanin kompleksleri kimyasal ve elektrokimyasal olarak indirgenebilir. Bunun için genellikle alkali metaller gibi kuvvetli redükleyici maddeler kullanılır. Tetrahidrofuran içinde metallo ftalosiyaninin sodyum veya dilityum benzofenonla olan reaksiyonu sonucunda $[M(Pc)]^{n-1}$ şeklinde bir seri anyon elde edilir, $M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Mg(II)$ ve $Al(III)Cl$ ($n = 1$ 'den 4'e kadar), $[ZnPc]$, $[AlPcCl]$, $[NiPc]$ ve $[MgPc]$ komplekslerinde redüksiyon ftalosiyanin ligandında olurken, metalde

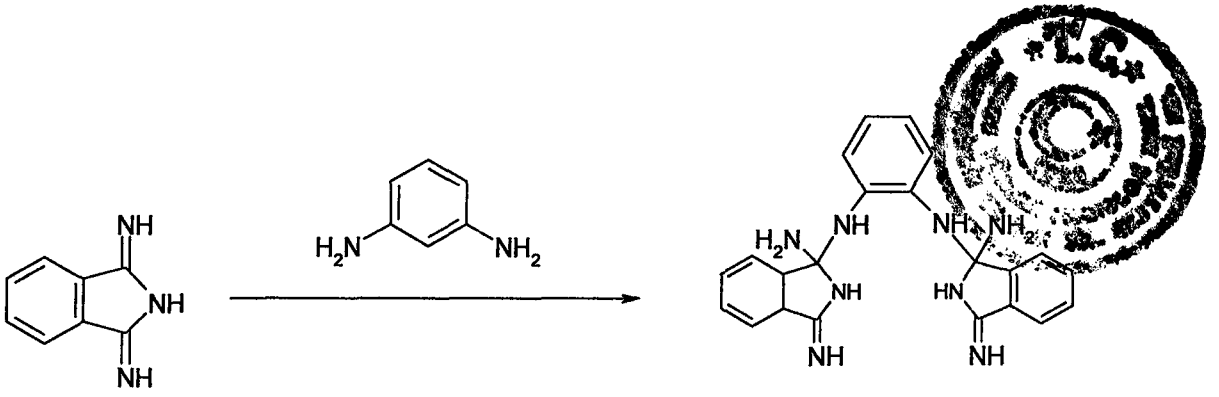
redüksiyon yoktur. $[\text{CuPc}]^+$ 'de ise ilk redüksiyon ürünü indirgenmiş Pc^- ligandının Cu(II) kompleksi olan $[\text{CuPc}]^0$ 'dır. İkinci ürün ise Pc^- ligandının $3d^{10}$ kompleksi olan Cu(I) 'dir.

Birçok zor çözünen nötral $[\text{MPc}]^0$ 'nin aksine $[\text{MPc}]^{n-1}$ 'ler polar organik çözücülerde çok iyi çözünürler. Değişik redoks basamaklarında bulunan maddeler keskin ve birbirinden oldukça farklı çözünme renkleri verirler. $[\text{MPc}]^0$ 'de $[M = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Li}]$ redoks olayı sadece ligandlarda meydana gelirken, metallerin değişikliği $[M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}]$ durumunda hem metalde hem de ligantta olabilir.

$[\text{M(Pc)}]$ 'nin geçiş metal komplekslerinin 1-klornaftalen içinde elektrokimyasal oksidasyon değerleri ölçülmüştür. Kolay okside olabilme sırasına göre, $\text{Mn(II)} > \text{Fe(II)} > \text{Co(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)}$ şeklindedir. Zn(II) , Cu(II) , Ni(II) için ftalosiyanın ligandı okside olurken, Mn(II) ve Fe(II) ve Co(II) halinde metal M(II)-M(III) şeklinde okside olmaktadır. Ftalosiyanın kompleksleri kolaylıkla hem indirgenebilmekte hem de yükseltgenebilmektedir.

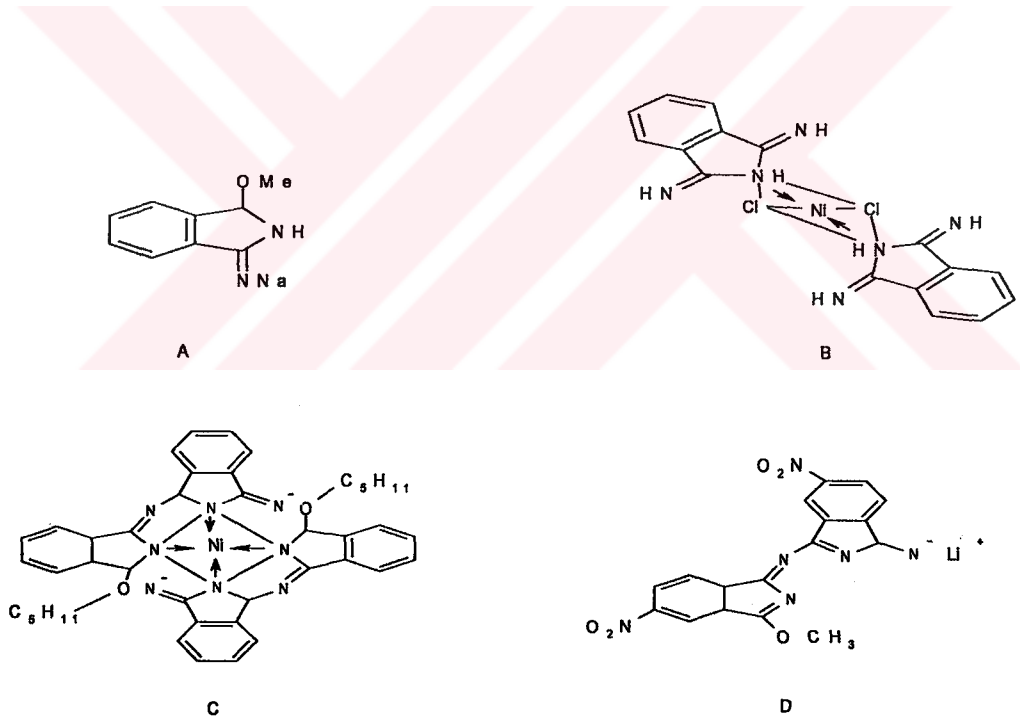
2.1.5 Ftalosiyanın Oluşum Mekanizmaları

Ftalosiyanın sentezinde kullanılan yöntemlerden birçoğuna yukarıda değindik. Bu yöntemlerin bazılarında reaksiyon bilinen bir ara ürün üzerinden ilerlediği gibi çoğunda oluşum mekanizmaları kesin olarak bilinmemektedir. Bir diamin bileşiği ile diiminoisoindolin reaksiyonu ve kararlı 2:1 oranındaki bir bileşiğin izolasyonu, mekanizmanın açıklanmasında olası olan imidin-imidin ve amino-imidin kondensasyonlarının yürüyüşü ile ilgili birtakım ispatlar sağlar. Ftalosyanin oluşumunda model sayılabilecek bir ara ürün 1,3-diiminoisoindolin ile bir di aminin reaksiyonundan elde edilen kararlı bir maddedir (Şekil 2.14)[14].

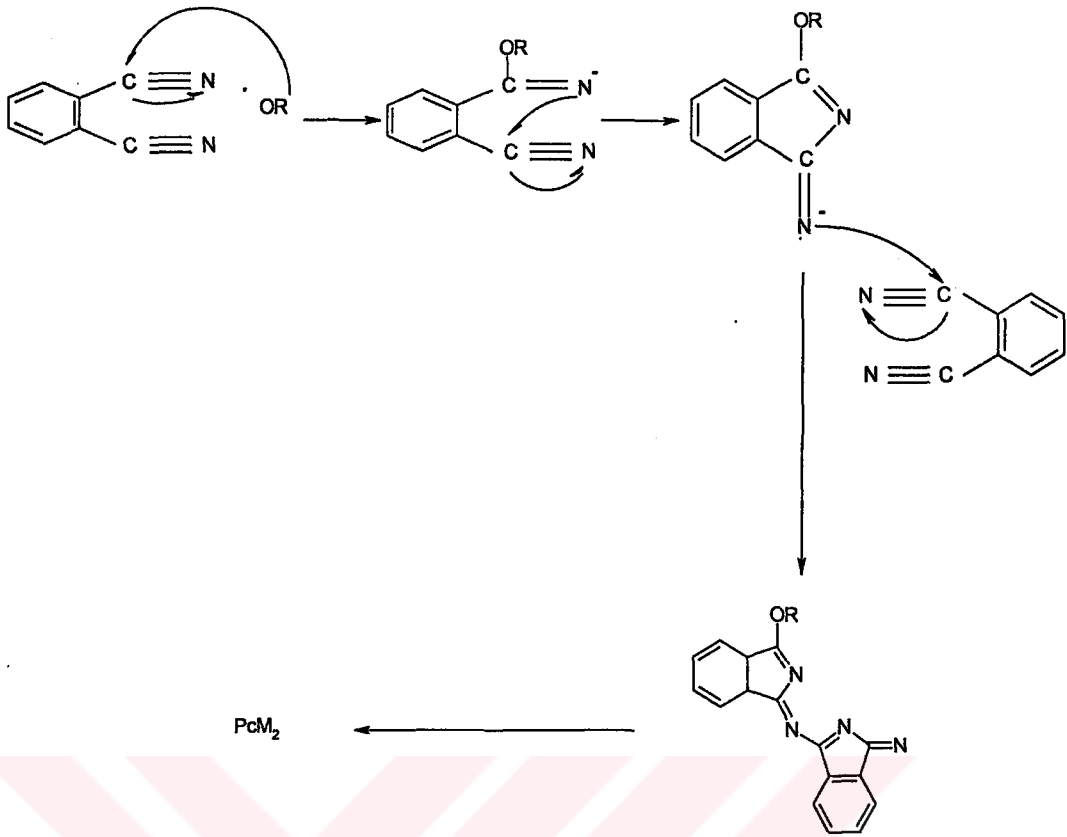


Şekil 2.14. Ftalosiyanin Oluşumunda Bir Ara Ürün

Çeşitli ftalonitril türevlerinin n- pentanol veya diğer alkollerle sodyum veya lityum ile muamelesi dimetal ftalosiyanini verir. Bu ftalosiyanin elde edilirken bazı kararlı ara ürünler gözlenmektedir (Şekil 2.15) [15].



Şekil 2.15. Metaloftalosiyanin Eldesinde Bazı Kararlı Ara Ürünler



Şekil 2.16. Ftalonitrilden DBU Varlığında Metalsiz Ftalosiyenin Eldesi

Ftalonitrilden veya türevlerinden alkali metal alkoksit varlığında bazı kuvvetli organik bazlar kullanılarak metalsiz ftalosiyenin oluşum mekanizması şekil 2.16'da görülmektedir. Yapılan çalışmalarda kullanılan bazlardan DBN'nin DBU'dan verim açısından iki kat daha etkili olduğu bulunmuştur[14] .

1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) veya 1,8 -diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) gibi kuvvetli bir bazın, proton akseptörü gibi davrandığı tahmin edilmektedir. Şekil 2. 17'de görüldüğü gibi bir denge mevcuttur.



Şekil 2.17. DBU 'nun Alkollü Ortamdaki Davranış

2.1.6 Ftalosiyaninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüe olmamış ftalosiyanin ve onun metalli türevlerinde ; süblimasyonla ve derişik asitte çözüp buzda çöktürme ile saflaştırma yapılmaktadır. Bu klasik saflaştırma yöntemlerinin uygulanabilirliği ftalosiyanin bileşiklerinin kuvvetli asitlere karşı olan dayanıklılığına ve yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldıklarında gösterdikleri karalılıklara bağlıdır. Bunlara ilave olarak bu maddelerin çoğunun çözünürlüklerinin çok az olması yeniden kristallendirme ve kromatografik yöntemlerinin kullanılmasını imkansız kılar. Bu tür bileşikler için süblimasyon ve H_2SO_4 'de çözüp çöktürme işlemleri de uygulanamadığından sadece suyla ve organik çözücülerle yıkanarak saflaştırma yapılabilmektedir.

Süstitüe ftalosiyaninler için öngörülen saflaştırma yöntemleri aşağıda sıralanmıştır:

- a) Derişik H_2SO_4 'de çözdükten ve süzdükten sonra , soğuk suda veya buzlu suda yeniden çöktürme,
- b) Amino süstitüe ftalosiyaninleri derişik hidroklorik asit ile suda çözünür hale getirip organik kirlilikleri ekstrakte ettikten sonra, seyreltik bazla çöktürme,
- c) Alümina üzerinden kolon kromatografisi ve çözücünün uçurulması ,
- d) Normal, flaş yada vakum metodlarını kullanarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi yapıldıktan sonra çözücünün uçurulması,
- e) Safsızlıkları uzaklaştırıp, saflaştırılmış ftalosiyaninleri elde etmek üzere çözünmeyen süstitüe ftalosiyaninleri çeşitli çözücülerde yıkama,
- f) İnce tabaka kromatografisi.

2.1.7 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninler, aromatik *o*-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilebilir. Ancak karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değilse ftalosiyanin sentezi mümkün olmamaktadır. Ayrıca ftalosiyanin sentezi için gerekli olan diğer bir şart da karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ bulunmasıdır.

Ftalosiyanin molekülü oldukça gergin bir yapıda olup dört isoindolin çekirdeğinden oluşmuştur. Ftalosiyanin molekülünün merkezini oluşturan, isoindolin hidrojen atomları metal iyonları ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyanin oluşumunu sağlar.

Metal içeren ftalosiyaninlerin eldesinde ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağladığından, metal içeren ftalosiyaninlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyaninlere kıyasla daha yüksek olmaktadır.

Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atomuna bağlıdır. Metal içeren ftalosiyaninlerin kararlılığı ise, ancak metal iyonu çapının, ftalosiyaninin oyuk çapına uygun olmasıyla gerçekleşir. Metallerin iyon çapı, ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı olan 1.35 Å 'dan önemli derecede büyük veya küçük olduğunda metal atomları ftalosiyaninlerden kolayca ayrılabilir.

Metallo ftalosiyaninlerin genel olarak elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tipi vardır. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Lityum ftalosiyanin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin oluşur.

Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha karardır. Bazı türleri inert ortamda vakumda 400–500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblimleşir. Nitrik asit dışında anorganik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun nedeni, metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşımasıdır.

Üç veya daha yüksek değerkli metal iyonlarının ftalosiyanin komplekslerini elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metalin (+2) değerkli ftalosiyanin ile karılanırken geriye kalan bağlar ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur.

Ftalosiyaninler genel olarak suda çözünmezler. Elektrovalent ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşılık, kovalent türde olanlar bazı organik çözücülerde çözünürler. Buna karşılık ftalosiyaninlere çeşitli gruplar takılmasıyla çözünürlükleri artırılabilir. Bütün ftalosiyaninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler.

2.1.8 Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Süstitüe olmamış ftalosiyaninlerin ticari önem taşıyan α -formu ve β -formu olmak üzere iki tip kristal yapısı yanında α -formunun öğütülmesiyle elde edilen üçüncü bir yapı olarak x-formu vardır[16-18].

Kararlılık, renk ve çözünürlük açısından fark gösteren bu kristal yapılardan β -formu α -formuna göre daha karardır ve en çok rastlanan yapıdır. α -Yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asidinin içinde çözünmüş ftalosiyanin hızla seyreltilmesi ile α -formunun çökmesi bu olaya örnek olabilir. Daha kararlı olan β -formu ise, sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. α -Formu yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β -formu elde edilir[19].

Ftalosiyanin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın 2 hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu, Zn vs. metallerle doldurulur. Metallo ftalosiyanin molekülünün D_{4h} simetrisine sahiptir. Çeşitli moleküllerin eksenel olarak metale bağlanmasıyla, kare düzlemselden beş koordinasyonlu piramidal yapıya veya altılı koordinasyonlu sistemlere dönüşür.

İki değerlikli geçiş metalleri ftalosiyanin molekülünün kavitesine uygun gelirken; Sn^{+2} , Pb^{+2} gibi iyonik çapı büyük olan iyonlar makrosiklik düzlemin dışına çıkar.

Süstitüent içermeyen ftalosiyanin moleküllerinin X-ışınları yapı analizleri π -elektronlarınca zengin olan ftalosiyanin ligandının rezonans durumları hakkında bilgi verir. Süstitüent içermeyen ftalosiyaninlerde benzen halkaları benzoid yapılarını korurlar. Bu makrosiklik halka 16 atomu ve 18 π -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik bir yapıdadır. Makrosiklik halkaya iki proton yada metal iyonu bağlanmasıyla nötralite sağlanmaktadır.

2.1.9 Ftalosiyaninlerin Manyetik Özellikleri

Moleküler malzemeler kullanılarak ferromanyetler geliştirilmesi oldukça ilgi çekmektedir[19]. Birbirine komşu radikal konumları olan polimerler ve bir çok organometalik komplekslerin de içinde bulunduğu bir çok sistem incelenmiştir. Bazı metalli ftalosiyaninlerin katı fazlarında ferromanyetik molekül içi etkileşimler vardır. MnPc'nin β -kristal şekli kritik sıcaklığın üstünde yalnız paramanyetik özellik gösteren bir ferromanyettir. MnPc ve tetrasiyanoeten ferromanyetik yük aktarım kompleksi oluşturur[20].

Sodyum metali ile indirgenmiş ftalosiyaninler manyetik özellikler gösterir. Kısmen pirolizlenmiş MnPc, FePc ve CoPc de aynı özellikleri gösterir ve kritik sıcaklıkları diğer organik sistemlerinkinden daha yüksektir.

2.1.10 Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

Çok keskin renkli ve π -elektronca zengin ftalosiyeninler görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorbsiyon pikleri verirler. Ftalosiyeninlerin, bilinen organik çözücülerde 10^{-4} - 10^{-5} M konsantrasyonlarda yapılan UV/Vis ölçümlerinde, Q bandları olarak adlandırılan şiddetli $\pi-\pi^*$ geçişleri 600-700 nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metalsiz ve metalli ftalosiyeninleri ayırt etmek için de karakteristik bir bölgedir. Metalsiz ftalosiyeninler 600-700 nm aralığında eşit iki band verirler. Çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak spektrum üzerinde farklılıklar meydana gelmektedir. Metallo ftalosiyeninler ise aynı bölgede şiddetli tek bir band verirler. Metallo ftalosiyeninlerde $\pi-\pi^0$ geçişleri ; çözücü konsantrasyonu ve polaritesine ilaveten metal iyonuna bağlı olarak da değişmektedir. Genelde metallo ftalosiyeninlerin kloroform içinde alınan UV/Vis spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir band, 640 nm'de bir omuz ve 610 nm'de zayıf bir band gözlenir. Bu bandlar monomerik ftalosiyenininden kaynaklanmaktadır. Metanol gibi polar çözücülerde spektrum aralığında 675 nm'deki Q bandının şiddetinin oldukça azaldığı, 630 nm'de yeni bir band meydana geldiği görülür. Bu da bize agregasyon oluşumunu göstermektedir. Aynı şekilde, konsantrasyonun yeterince düşük olduğu durumlarda sadece monomer yapı söz konusu olmakta ve iki absorbsiyon bandından 700 nm civarında görülen band şiddetlenmektedir. Konsantrasyonun artışı agregasyonu meydana getirdiğinden; dimer, timer vs. oluşumu sonucunda 600 nm civarındaki bandın şiddeti artarken diğeri azalmaktadır[13,21].

Ftalosiyeninlerin UV/Vis spektrumlarında 300 nm civarında görülen karakteristik Soret bandları (B bandı) ise, $\pi-\pi^0$ geçişlerine karşılık gelmektedir.

Detaylı olarak incelenen ftalosiyeninlerin IR spektrumlarında gözlenen bantların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bantların karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metalsiz ve metallo ftalosiyeninlerin IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmektedir. Farklı ftalosiyeninler IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı metallo ftalosiyeninlerin α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır.

Çözünebilen ftalosiyanınların sentezi, NMR ölçümlerinin yapılabilmesini mümkün kılmıştır. Metalsiz ftalosiyanınların ^1H -NMR spektrumunda göze çarpan en karakteristik özellik, düzlemsel yapıdaki 18 π -elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanın çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha kuvvetli alan kaymasıdır. Ayrıca çözücü konsantrasyonuna ve agregasyona bağlı olarak ftalosiyanınların ^1H -NMR spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusu olmaktadır.

2.1.11 Ftalosiyanınların Uygulama Alanları

Ftalosiyanınların ticari alanda kaliteli bir ürün olmaları üç faktöre dayanır. Birincisi, güzel ve parlak mavi, yeşil renklere sahip olmaları; ikincisi, olağanüstü kimyasal kararlılıklarıdır. Bakır ftalosiyanın 580⁰C de değişmeden süblimleşir ve konsantre sülfirik asitte bozunmadan çözünür. Ayrıca bu teknik ile saflaştırma da yapılır. Üçüncü faktör ise, ışığa karşı oldukça dayanıklı olmalarıdır. Ftalosiyanın bileşiklerinin başlıca uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

I-Boya

Imperial Chemical Industries çalışanları ilk bulunuş yıllarında ftalosiyanın çok üstün pigment(boyar madde) özelliği olduğunun hemen farkına varmışlardır. Monastral Blue(Manastır Mavisi) ticari ismiyle bakır ftalosiyanın ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfirik asitten yeniden çöktürmeyle α -tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanın pigmentinin parlaklığı artırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β -tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyanınlar kullanılmıştır. Kısa süre sonra sülfolanmış ftalosiyanınlar olarak suda çözünür boyalar, tekstil kullanımları için kalıcı boyalar bulunmuştur[22] .

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyanınlar tekstil dışında inkjetlerde dolma kalem mürekkeplerinde, plastiklerde ve metal yüzeylerinin

renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanın üretilmektedir.

II- Katalizör

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyanınlar birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanın katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyanın katı fazda olduğu heterojen işlemler, katalizörün geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır.

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrodları yerine metalli ftalosiyanın ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapmıştır[22].

Ftalosiyanın bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallere ftalosiyanın oluşturulduğunda oksijenin reaktivitesi oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyanınlar heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanın bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyanınlar özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir[22].

Kobalt ftalosiyanınli elektrodlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbon monokside daha sonra da karbonmonoksitin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, Kalay ftalosiyanın ile kükürtdioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür $\text{FePc-t-SO}_3\text{H}$ kullanılarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır.

III- Fotodinamik Terapi

Fotodinamik tedavi, tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırıcı bir yöntemdir. Bu yöntemde sübstitüe olmuş ftalosiyanin kompleksleri fotoalgılayıcı olarak kullanılır. Fotoalgılayıcı maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımaktayken uyarıldığında oluşan singlet oksijen farklı yönlerde iki elektron bulundurur ve temel haldekenden daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü olur.

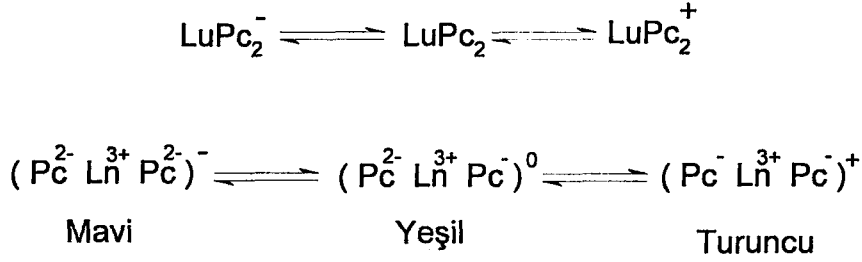
Porfirin ve ftalosiyaninlerin absorpladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olması bazı sınırlamalar getirmektedir. Fototerapi uygulanan hastanın kendini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir. Vucuda verilen fotoalgılayıcı maddenin vücutta yayılmasını önlemek için isotiyosiyanat grupları bulunduran yeni fotoalgılayıcı meddeler sentezlenmiştir. Bu yeni tip maddeler kanser hücrelerine uygun olarak seçilen antikorun amin gruplarına bağlanmakta ve böylece fotoalgılayıcı antikorla adreslenmektedir. Fotoalgılayıcı bağlanmış antikor vucuda verildiğinde bütün vucuda yayılmadan tümör hücrelerinde toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında oluşan singlet oksijen kanserli hücreleri yok eder. Böylece, hasta güneş ışığı almış olsa bile diğer hücrelerde bir hasar olmaz[23].

IV- Elektrokromik Görüntüleme

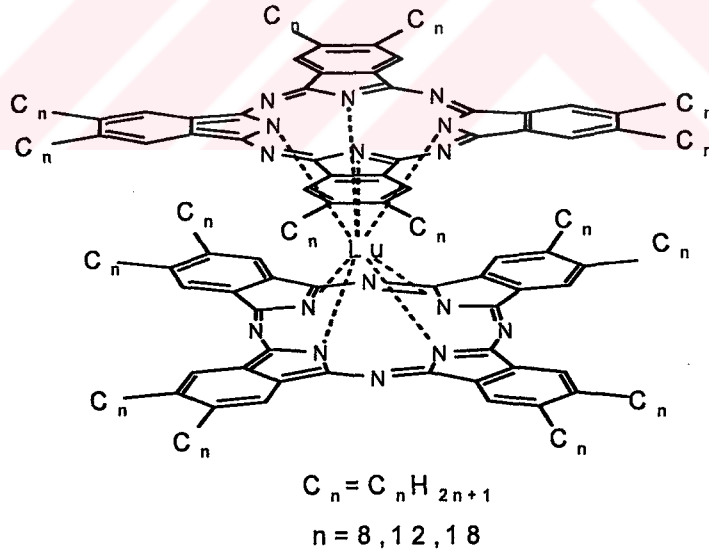
Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir.

Ftalosiyanin türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyaninler nadir toprak metallerinin(Lantanitler) oluşturduğu bisftalosiyanin bileşikleridir. Bu komplekslerin direkt sentezleriyle genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 olan mavi bir ürün elde edilebilir. Bu nötral ürün LnPc_2 'nin elektrokimyasal

çalışmalarında gözlenen ve indirgenme ürünü olan $[Pc^{2-}Ln^{3+}Pc^{2-}]$ anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyane spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanin halkasındaki π -elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir $LnPc_2$ molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde gösterilebilir[24]:



1994 yılında Ohta ve arkadaşlarının yaptığı bir uygulama lutesyum bisftalosiyanin türevlerinin elektrokromik özelliklerine çok güzel bir örnektir[25].



Şekil 2.18. Ftalosiyaninlerin Elektrokromik Özelliklere Sahip Lutesyum Bis(oktakisalkil)ftalosiyanin Kompleksi

V- Optik Veri Depolama

Geçen on yılda, kompakt diskler(CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan boyaların geliştirmesi üzerine odaklanmıştır[26]. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanınlar, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler(WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilen ftalosiyanın malzeme üzerine uygulanan noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma yada yazma işi gerçekleştirilir.

VI- Nükleer Kimya

İyonlaştırıcı radyasyona karşı çok iyi derecede kararlı olduklarından ftalosiyanınların nükleer kimyada birçok kullanım alanları vardır. Metalli ftalosiyanınların nötronlarla ışınlanması sonucu merkez metal atomundan zenginleşmiş radyonükleidler (^{64}Cu , ^{60}Cu , ^{99}Mo gibi) üretilir. Oluşan nükleotidler ftalosiyanınlarla şelatlaşmaz ve karışım sülfürik asitte çözülüp suda çöktürme sonrası süzülerek geri kalan MPc'den ayrılır[27].

VII- Kimyasal Sensör Yapımı

Pc ler gaz sensörü olarak çok geniş kullanım alanı bulmuştur. Gaz moleküllerinin yüzeydeki aktif tabakada adsorplanması/absorplanmasına katkıda bulunan üç farklı etken vardır. Bunlar yerelleşmemiş(delocalized) π -elektron sistemi, heteroatomlar ve merkezdeki metal atomlarıdır. Delocalize π -elektron sistemi komşu Pc molekülleri arasında yoğun dispersiyon kuvvetleri yaratan ve kolayca polarize olabilen bir elektron bulutu oluştururlar. Dolayısıyla π -elektron sistemi Pc moleküllerine nispeten zayıf bağlanırlar. Bunun doğal sonucu olarak Pc ler iyi bir elektron vericidirler. Pc bir yükseltgen gaz ile etkileştiğinde Pc halkasından gaz/gazlara bir elektron aktarımı olur. Böylece Pc halkası pozitif olarak yüklenir. Bu

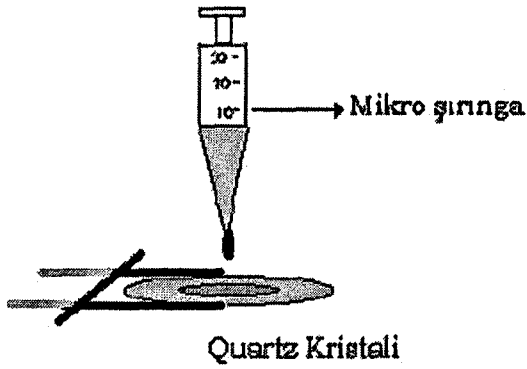
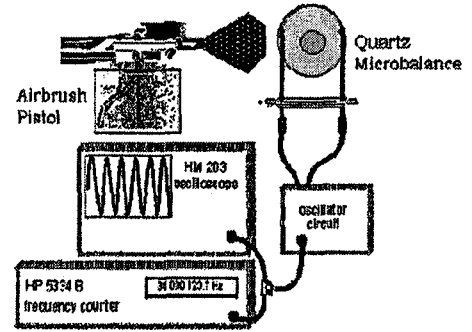
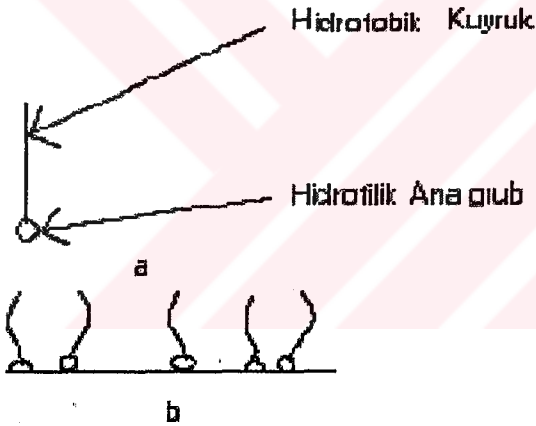
şekilde oluşturulan fazlalık yük taşıyıcılar Pc filmin p-tip iletkenliğini artırır. Genelde iletkenlik artışı iki aşamada gerçekleşir. Çünkü adsorpsiyon işlemi başlangıçta gaz moleküllerinin film yüzeyinde fiziksel adsorpsiyonu ile başlayıp adsorblanan gaz moleküllerinin film içine difüzyonu ile devam eder.

Düzlemsel metalli Pc'ler ikisi de monoklinik yapıda olan α ve β olmak üzere iki temel polimorfik şekle sahiptirler. α ve β Pc arasındaki fark yığılma eksenine ile molekül düzleminin normali arasındaki açıdır. Bu açı α form için 25° civarında β form için 45° civarındadır[28,29]. β form α formdan çok daha karardır.

Pc filmlerin yüzey kalitesi ve kristal yönelimi, filmin oluşturulma yöntemine ve filmin oluşturulması esnasında taban malzemesinin sıcaklığına çok bağlıdır. Değişik tekniklerle hazırlanan Pc filmlerde, filmin hazırlanma şartları sensör karakteristiğini önemli ölçüde etkiler [30–34].

Sensör cihazlarının performansı yüzeye kaplanan filmin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin yanında film hazırlama yöntemlerine de bağlıdır. Bu nedenle çeşitli film hazırlama metotları geliştirilmiştir. Bu metotların başlıcaları LB(Langmuir Blodget), döner kaplama(spin coating), sıvama(smearing), vakum sublimasyon yöntemleridir.

Özellikle son yıllarda kimyasal malzemenin transduser üzerine kontrollü olarak sprey edilmesi esasına dayanan airbrush metodunu da önemli bir kaplama yöntemidir. Homojen film elde etmeyi amaçlayan bu yöntemlerin uygulanabilmesi film malzemesinin fiziksel ve/veya kimyasal özelliklerine bağlıdır. Özellikle ftalosiyanın ve oksim gibi bazı çözücülerde çok iyi çözünebilen sensör malzemeleri için yukarıda belirtilen metotlardan bazılarını uygulamak mümkündür. En popüler olan metotlar içerisinde sıvama (smearing) ve LB dir. Ancak unutulmaması gereken önemli bir nokta LB metodu ile film elde etmek için film malzemesinin özel olarak tasarlanmış olması gerekir.

Sıvama(Smearing)**Jetspray(Airbrush)****LB kaplama yöntemi**

a: LB metodu için tasarlanan molekülün şematik gösterimi

b: Moleküllerin su yüzeyinde dizilişinin şematik gösterimi

Şekil 2.19. Sensör Kaplama Yöntemleri



VIII- Sıvı Kristal

Sıvı kristaller yaklaşık yüzyıldır biliniyor olmasına karşın, son yirmi beş yılda oldukça büyük ilgi duyulan konulardan biri haline gelmiştir. Bu ilginin artışı birkaç nedene dayanır. İlki, sıvı kristaller display endüstrisinde yeni bir devir açmış olması ve bu yüzden temel bilimcilerde büyük bir ilgi uyandırmasıdır. İkincisi, insan vücudu gibi canlı sistemlerde bulunması ve hücre yapısı içindeki biyolojik olayları kontrol işlevleri nedeni ile biyofizik alanındaki araştırmalara yeni bir kapı açmasıdır. Sonuncu ve en önemli olanı ise, sıvı kristallerin fiziksel özelliklerinin son derece ilginç olmasıdır[35].

Ftalosiyanimler sahip oldukları birçok özelliğinin yanında, sahip oldukları yan gruplara bağlı olarak sıvı kristal özellik gösterirler. Ftalosiyanim metal kompleksleri diskotik metallomesogenler arasında en fazla çalışılmış konulardan birisidir[35,36]. Sıvı kristal ftalosiyanimlere olan ilgi bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyellerinden kaynaklanmıştır.

Ftalosiyanimler çok çeşitli metal iyonlarıyla kararlı kompleks oluşturabilme özelliğine sahiptirler. Sekiz dodesiloksimetil yan zinciri ile sübstitüe edilmiş, metal içeren veya metalsiz ftalosiyanim türevleri çok geniş sıcaklık aralıklarında mezofaz özellik gösterirler[37,38]. X-ışını Kırınım verileri bu moleküllerde merkez atomundan bağımsız olarak 31 Å luk sabit tabaka parametrelili iki boyutlu bir hegzağonal yapıyı gösterir.

Pb(II) ve Sn(II) iyonları büyük çapları nedeniyle ftalosiyanim boşluğuna giremezler ve düzlemsel kompleksler oluştururlar[39,40]. Alkoksilometil ($\text{CH}_2\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$) gruplarıyla sübstitüe edilmiş ftalosiyanimato kurşun(II) kompleksleri $n=8$ ve 12 olduğunda oda sıcaklığında kararlı olan bir hegzağonal kolonlar mezofaz oluştururlar. Bu nedenle kurşun iyonunun varlığı ciddi bir şekilde sıvı kristal ftalosiyanimlerin faz geçiş sıcaklıklarını düşürür[41]. X-ışını Kırınım verileri $n=12$ bileşiği için kolonlar arası mesafenin 31 Å olduğunu gösterir. Bu veriler aynı yan zincire sahip diğer ftalosiyanim komplekslerinde bulunmuş kolonlar arası mesafelerle tam bir uyum içindedir. Benzer Sn(II) kompleksleri kararlı değildir. Bu kompleksler

havanın varlığında direkt olarak dihidroksi kalay(IV) bileşiğine dönüşürler. Okside edilmiş bu bileşik saf olarak Sn(II) kompleksinin H_2O_2 ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmiştir[42]. Bu bileşik rektangular(dikdörtgen) kolomnar mezofazı ve daha yüksek sıcaklıklarda büyük ihtimalle H_2O kaybına bağlanabilen başka bir faz gösterir. Son olarak polimerik sıvı kristal maddesi oluşturan izotropik sıvı polimerizasyonu meydana gelir. Değişik ftalosiyanın metal komplekslerinin geçiş sıcaklıkları karşılaştırılırken; erime noktaları(kristalden sıvı kristale geçiş) için, $Pb < Mn < Cu < Sn(OH)_2 < Zn = 2H$ ve berraklaşma noktaları(sıvı kristalden sıvıya geçiş) için ise, $Sn(OH)_2 < Pb < 2H < Mn < Cu = Zn$ sıraları tespit edilmiştir.

3- KULLANILAN MADDE VE ALETLER

Tablo 3.1. Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Amonyak	Ak kimya		Sentez için
Aseton	Teknik		Sentez için
Bakır siyanür	Merck	841811	Sentez için
Benzoil Peroksit	Merck	801641	Sentez için
Brom	Fluka	16050	Sentez için
N-Brom süksinimit	Merck	801949	Sentez için
DBU	Fluka	33481	Saf
n-BuLi	Aldrich	30212	Sentez için
Demir	Riedel-de Haën	12310	Sentez için
DMSO	Merck	802912	Sentez için
Dietilenglikolmonoetileter	Merck	803127	Sentez için
Diklorometan	Teknik		
Dimetilformamid	Merck	822275	Kuru
Epiklorhidrin	Fluka	45340	Sentez için
Etanol	Teknik		
Etil asetat	Merck	822277	Sentez için
Fosfor pentaoksit	Merck	822321	Sentez için
n-Hekzan	Teknik		
Hidroklorik asit	Merck	100319	%32
İyot	Merck	104763	Saf
Karbon tetraklorür	Merck	102222	Kuru
o- Ksilen	Merck	808697	Sentez için
Metanol	Merck	106008	Kuru
Metalik sodyum	Fluka	71170	Saf
Nikel klorür	Merck	806722	Saf

Potasyum hidroksit	Merck	105032	Sentez için
Potasyum karbonat	Riedel-de Haën	12611	Kuru
Piridin	Merck	104763	Kuru
Sodyum bisülfid	Riedel-de Haën	13472	Sentez için
Sodyum hidroksit	Merck	106462	Saf pelet
Sodyum sülfat	Merck	106645	Susuz, Ekstra saf
Tiyoure	Fluka	88812	Sentez için
4-Toluen sülfonil klorür	Merck	808326	Sentez için

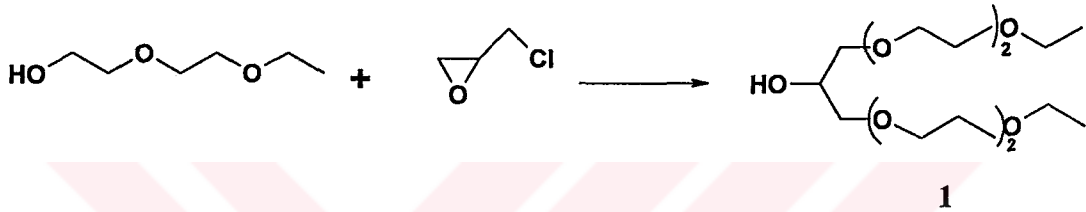
Tablo 3.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
FT-Infrared Spektrofotometresi	Bio-Rad FTS 175C	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
NMR Spektrofotometresi	Varian 500 MHz	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Kütle Spektrometresi	LCQ-ion trap (ThermoFinnigan, San Jose, CA, USA)	CEA, Laboratoire de Chimie Inorganique et Biologique, Grenoble, France
Kütle Spektrometresi	Deca XP Max Iontrap	Tübitak UME
DSC	Metler Toledo DSC 822°	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
UV-Visible Spektrofotometresi	Schimaadzu 2001 UVPc	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Optik Polarize Mikroskop	Leitz Wetzler Orthoplan-pol Isıtma: Linkam TMS 93	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
X-Işınları Difraktometresi	RigakuX-Ray Difraktometresi D _{max} 2200	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

4. DENEYSEL KISIM

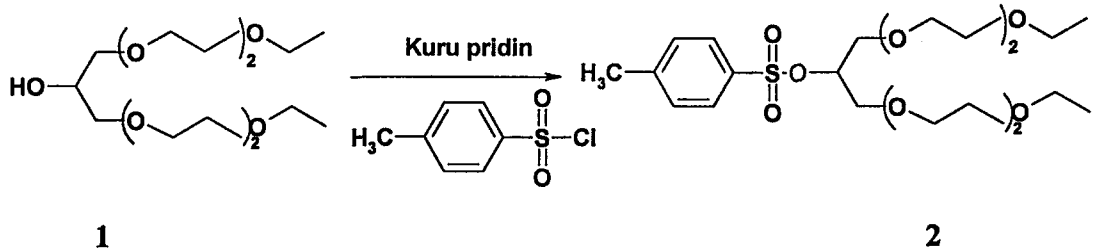
4.1. Başlangıç Maddelerinin (1-9) ve Yeni Ftalosiyanınların (10-11) Sentezi

4.1.1. 1,3-Di[2-(2-etoksietoksi)etoksi]-2-propanol (1)



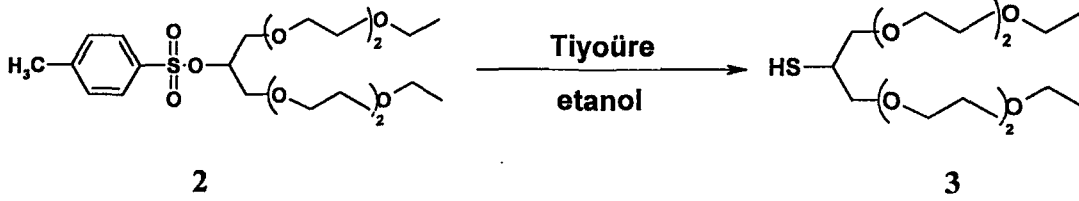
Üç boyunlu 250 ml'lik bir reaksiyon balonuna 140 ml (1,033 mol) dietilenglikol monoetileter argon atmosferinde ilave edildi. Balona dikkatlice 14g (0,608 mol) metalik sodyum konuldu. Reaksiyon karışımı 100 °C 'ye ısıtıldı. Bu arada 17,4 ml (0,22 mol) epiklorhidrin bir damlatma hunisine alındı. Sodyum çözündükten sonra epiklorhidrin argon atmosferi altında balona damlatıldı. Balonda açık sarı çökeltiler oluştu. Reaksiyon 5 saat bu 100 °C sıcaklıkta tutulduktan sonra 60 °C ' de 2 gün tutuldu. 2 günün sonunda reaksiyon karışımına 200 ml su ilave edildi. Ve diklormetan ile ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Diklormetan döner buharlaştırıcıda(55 °C) uzaklaştırıldı. Madde vakum damıtması ile temiz olarak elde edildi[43]. Bileşiğin kapalı formülü: C₁₅H₃₂O₇ ve verim 35g (%50)'dir.

4.1.2. 2-[2-(2-etoksietoksi)etoksi]-1-[2-(2 etoksietoksi)etoksimetil] etil 4-metil-1-benzenesulfonate (2)



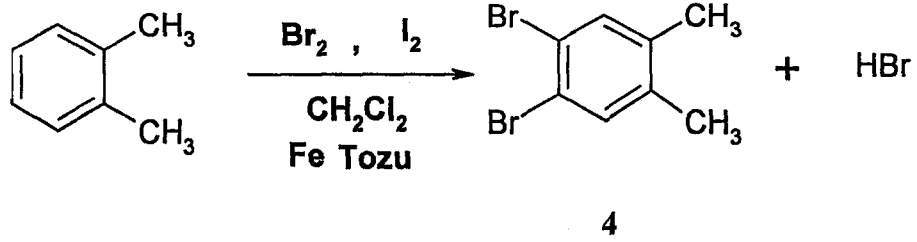
Üç boyunlu 500 ml'lik reaksiyon balonuna 20 g (0,15 mol) alkol ve 60 ml kuru pridin argon atmosferinde ilave edildi. Reaksiyon balonu buz dolu bir kristalizuvara batırıldı. Ve sıcaklık -5°C ' ye buz banyosu ile düşürüldü. Bu arada 12,35 g (0,0677 mol) p-toluensülfonilklorür 25 ml kuru pridine çözülüp, damlatma hunisinde reaksiyon karışımına sıcaklık -5°C 'yi geçmeyecek şekilde damlatıldı. Damlatmadan sonra reaksiyon karışımı turuncu rengini aldı ve içinde beyaz çökeltiler gözlemlendi. Reaksiyon oda sıcaklığında 3 gün devam etti. Reaksiyon karışımı içinde buz ve su(300 ml) karışımının üzerine boşaltıldı. Ve pridin uzaklaştırılması için HCl (%35) ilave edildi. Karışım diklormetan ile ekstrakte edildi. Ve organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Diklormetan döner buharlaştırıcı tarafından uzaklaştırıldı. Bileşik küçük bir silikajel kolondan diklormetan ile süzülerek temizlendi[43]. Bileşiğin kapalı formülü : $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_9\text{S}$ ve verim 23g (%76,6) 'dır.

4.1.3. 1,3-di[2-(2-etoksietoksi)etoksi]-2-propantiyol (3)



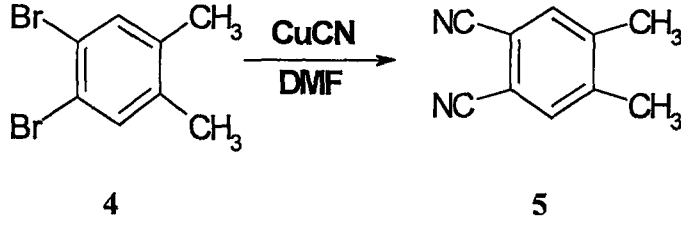
250 ml'lik tek boyunlu bir balona 1,9g (0,025mol) tiyöüre ve 45 ml kuru etanol ve 10g (0,021 mol) tosil geri soğutucu altında 2 gün kaynatıldı. Reaksiyon bittikten sonra etanolün yarısı damıtıldı. Ve balon üzerine içinden argon gazı geçirilmiş 1,68g NaOH + 40 ml saf su çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 5 saat daha kaynatıldı, soğutuldu ve HCl(%35) ile asitlendirildi. Reaksiyon karışımı dietileter ile ekstrakte edildi. Ve organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Dietileter döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Saflaştırma işlemi kolon kromatografisi ile (Al_2O_3 ;100/1 diklormetan/metanol) yapıldı[43]. Bileşiğin kapalı formülü: $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{S}$ ve verim 3,5g (%50)'dır.

4.1.4. 1,2-dibromo-4,5-dimetil benzen (4)



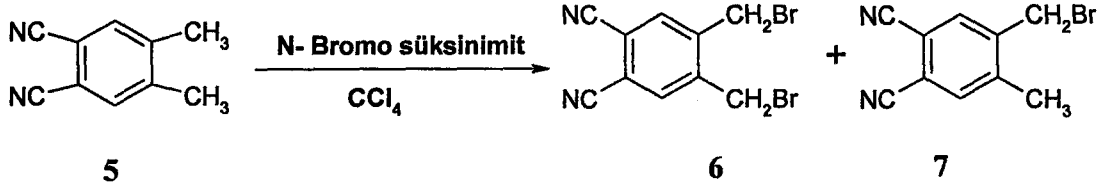
44 g (412 mmol) o-xylene (50 ml) 5–10 °C dereceye soğutulur. İçine birkaç mg demir tozu ve bir iyot kristali katılır. I_2 'un rengi kaybolduğunda bromlama katalizörü hazır demektir. Bu çözeltinin üzerine 132g (824 mmol; 42,6 ml) brom damla damla ve sıcaklık kontrolü yapılarak çok dikkatli olarak ilave edildi. Önemli miktarda HBr çıkışı oldu ve HBr tuzak yardımıyla suda tutuldu. Bromun yarısı damlatıldığında 40 ml CH_2Cl_2 katılarak reaksiyon ortamı seyreltilti. Kalan brom damlatılarak reaksiyon 10°C'de 48 saat daha karıştırılarak sürdürüldü. 48 saat sonunda 40 ml daha CH_2Cl_2 eklendi ve bromun fazlası organik fazın NaHSO_3 çözeltisi ile çalkalanması sonucu organik fazdan ayrıldı (Br'dan ileri gelen renk kaybolur). Organik faz suyla ekstrakte edildi. Na_2SO_4 ile kurutuldu. Diklorometan döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan yağsı madde metanol ile kristallendirildi. Beyaz rekli kristaller elde edildi. İnce tabaka kromatografisi ile kristallerin saflığı kontrol edildi (Silikajel; n-hekzan). Bileşiğin kapalı formülü: $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2$, erime noktası 86 10 °C ve verim 75g (68.7 %) 'dır.

4.1.5. 4,5-Dimetil ftalonitril (5)



Argon atmosferinde 500ml 'lik balona alınan 20 g (75.7 mmol) 4 numaralı maddenin üzerine 22 g (245 mmol) bakır siyanür ve 300 ml kuru taze damıtılmış DMF ilave edildi. Argon atmosferi altında bir gece 170°C'de geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu süre sonunda karışımdaki DMF'in yarısı damıtıldı. Bu karışım içinde 300 ml NH₄OH (%25) bulunan 1 lt'lik mezüre hava geçirilerek ilave edildi, bir gece boyunca içinden hava geçirilmeye devam edildi. Ertesi gün reaksiyon karışımı süzgeç kağıdından süzüldü. Katı madde NH₄OH'dan ileri gelen baziklikten arındırılmak amacıyla bol suyla yıkandı(pH; 7-8 civarına kadar). Alınan katı madde vakum etüvünde kurutuldu. Koyu yeşil renkli katı madde 500 ml etanolde çözüldü. Çözünen kısım süzülerek etanolden kristallendirildi. Beyaz kristallerin ince tabaka kromatografisi ile saflığı kontrol edildi (Silikajel; 5:2; n-hekzan:CH₂Cl₂). Vakum etüvünde 70°C kurutuldu (3-4 saat). Bileşiğin kapalı formülü: C₁₀H₈N₂, erime noktası:170°C ve verim: 7.4g (62 %) 'dır.

4.1.6. 4,5-Di(bromometil)ftalonitril (6) ve 4-(bromometil)-5-metil ftalonitril (7)

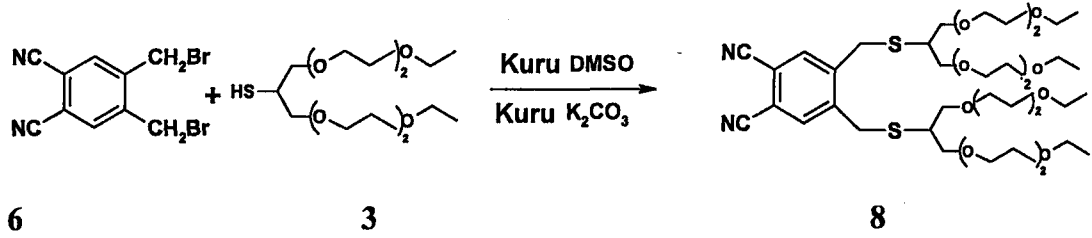


250 ml' lik balona alınan 4.9 g (31 mmol) 5 numaralı madde ve 300 mg (1.23 mmol) benzoil peroksit içeren 50 ml CCl₄ içinde çözüldü. Üzerine 11.2 g (62.97 mmol) N-bromo süksinimit ilave edildi. Reaksiyon mümkünse güneş ışığında, değil ise UV lamba ışığı altında gerçekleştirildi. Karışım 5 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve süzüldü. CCl₄ döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Oluşan katı metanolde çözüldü ve kristallenmeye bırakıldı. Yapılan kristallendirme işlemlerinden sonra ayrı ayrı üç ürün elde edildi. 6 ve 7 numaralı maddeler saf olarak elde edilirken 1 g karışık ürün elde edildi. İnce tabaka kromatografisi tekniği ile saflıkları kontrol edilidi (Silikajel; 5:2; CH₂Cl₂:n-hekzan). 6 numaralı bileşiğin kapalı formülü: C₁₀H₆Br₂N₂, erime noktası:156⁰C ve verim: 3.15 g dır. 7 numaralı bileşiğin kapalı formülü: C₁₀H₇BrN₂, erime noktası:170⁰C ve verim: 2.10g dır.

4.1.7.

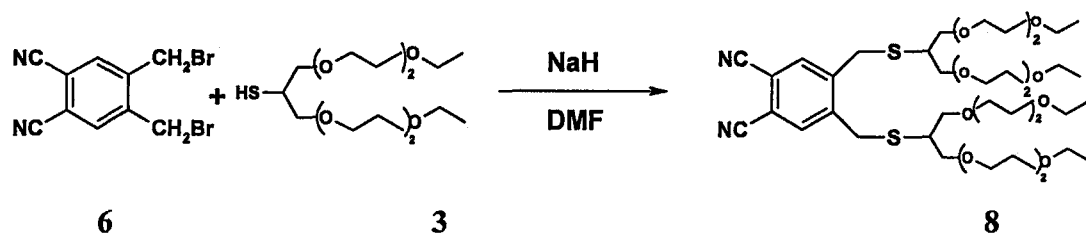
4,5-di(2-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi)etoksimetil)etilsulfanilmetil)ftalonitril (8)

I.Yöntem



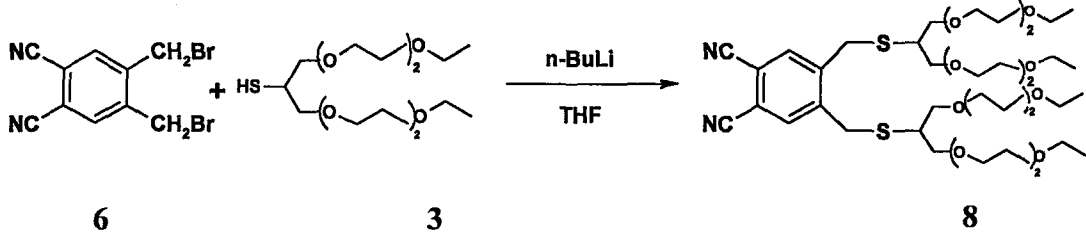
50 ml'lik bir reaksiyon balonuna argon atmosferinde 3.24g (9,5 mmol) 3 numaralı madde , 1 g (0,0032 mol) 6 numaralı madde , 2.2 g (16 mmol) K_2CO_3 ve 11.5 ml DMSO ilave edildi. Reaksiyon ortamından bolca argon geçirildi. Reaksiyon 2 gün boyunca 40 °C'de karıştırıldı. 2 gün sonunda reaksiyon karışımı etanol ile santrifüj edildi. Çöken kirlilikler uzaklaştırıldı. Daha sonra etanol uzaklaştırılıp, reaksiyon ürünü preparatif ince tabaka kromatografisi ile (Silikajel; 50/1/5–diklormetan/metanol/etilasetat) saflaştırıldı. Açık sarı renkli yağsı bileşiğin kapalı formülü $C_{38}H_{64}N_2O_{12}S_2$ ve verim 100 mg (7 %) dır.

II. Yöntem



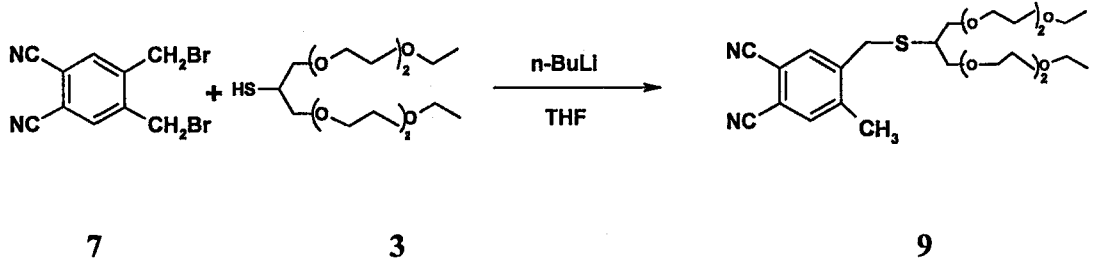
Buz banyosuna yerleştirilen 50 ml'lik bir reaksiyon balonuna 1.2g (305 mmol) tiyol (3) argon atmosferinde ilave edildi. Daha sonra 5 ml kuru DMF eklendi. 0.149(3.5 mmol) NaH kuru hekzan ile yıkandıktan sonra 10 °C olan reaksiyon karışımına ilave edilip, 10 dk argon geçirildi. Daha sonra 0.5 g (1.6 mmol) 6 numaralı madde porsiyonlar halinde ilave edildi. İlk ilaveden sonra reaksiyon karışımı koyu kahverengine dönüştü. Reaksiyon 2 saat sürdü. Reaksiyon karışımı Al₂O₃ kolondan diklorimetan ile süzüldü. Diklorimetan uzaklaştırıldıktan sonra sarı renkli reaksiyon ürünü preperatif ince tabaka kromatografisi (Silikajel; 50/1/5 – diklormetan/metanol/etilasetat) ile ayrıldı. Açık sarı renkli yağsı ürünün kapalı formülü C₃₈H₆₄N₂O₁₂S₂ ve verimi 50 mg (3.5 %) dır.

III. Yöntem



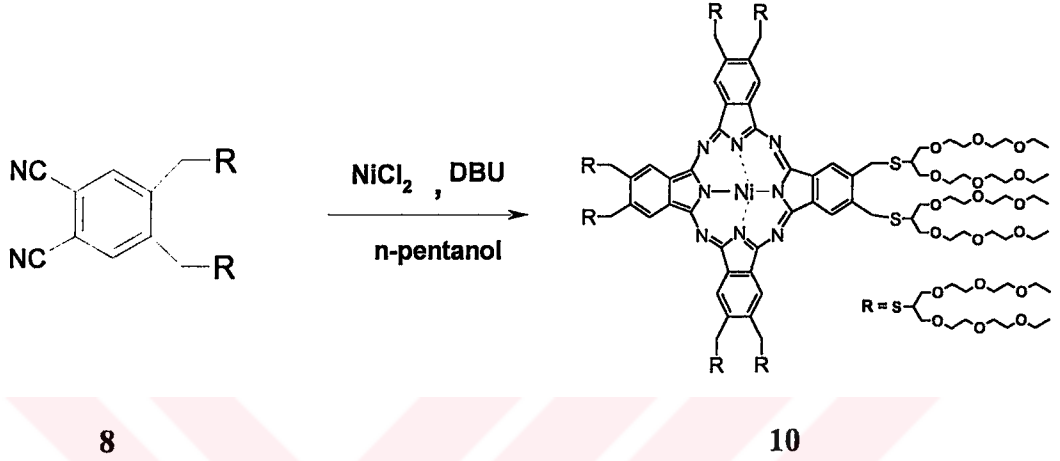
50 ml'lik üç boyunlu bir reaksiyon balonuna konulan 3g (8.8 mmol) tiyol bileşiği (3) argon altında buz banyosunda soğutuldu, üzerine cam şırınga ile 10 ml kuru THF ilave edildi. Ardından 7.86 ml n-BuLi (2M, sikloheksan içinde) argon atmosferinde yavaşça eklendi. Daha sonra 800 mg (2.5 mmol) 6 numaralı madde THF'de çözülüp damla damla reaksiyon balonuna ilave edildi. İlk damla ile reaksiyon karışımı koyu kırmızı bir renk aldı. Reaksiyon buz banyosunda 2 saat tutuldu. Ardından reaksiyon karışımı Al_2O_3 kolondan diklorimetan ile süzüldü. Diklorimetan uzaklaştırıldıktan sonra reaksiyon ürünü preparatif ince tabaka kromatografisi (silikajel; 50/1/5-diklorometan/metanol/etilasetat) ile ayrıldı. Sarımsı, yağsı bileşiğin kapalı formülü $C_{38}H_{64}N_2O_{12}S_2$ ve verim 200 mg (14 %) dır.

4.1.8. 4-{2-[2-(2-etoksietoksi)etoksi]-1-[2-(2-etoksietoksi)etoksimetil] etilsulfanilmetil]-5-metilftalonitril (9)



50 ml'lik üç boyunlu bir reaksiyon balonuna konulan 3g (8.8 mmol) tiyol bileşiği (3) argon altında buz banyosunda soğutuldu, üzerine cam şırınga ile 10 ml kuru THF ilave edildi. Ardından 7.86 ml n-BuLi (2M, sikloheksan içinde) argon atmosferinde yavaşça eklendi. Daha sonra 800 mg (2,5 mmol) 6 numaralı madde kuru THF'de çözülüp damla damla reaksiyon balonuna ilave edildi. İlk damla ile reaksiyon karışımı koyu kırmızı bir renk aldı. Reaksiyon buz banyosunda 2 saat tutuldu. Ardından reaksiyon karışımı Al_2O_3 kolondan diklorimetan ile süzüldü. Diklor.metan uzaklaştırıldıktan sonra reaksiyon ürünü preparatif ince tabaka kromatografisi (silikajel; 50/1/5-diklormetan/metanol/etilasetat) ile ayrıldı. Sarımsı, yağsı bileşiğin kapalı formülü $\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{S}_2$ ve verim 200 mg (14 %) dır.

4.1.9. 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis[(2-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi)etoksimetil) etilsulfanilmetil] ftalosiyanimato nikel
(II) (10)

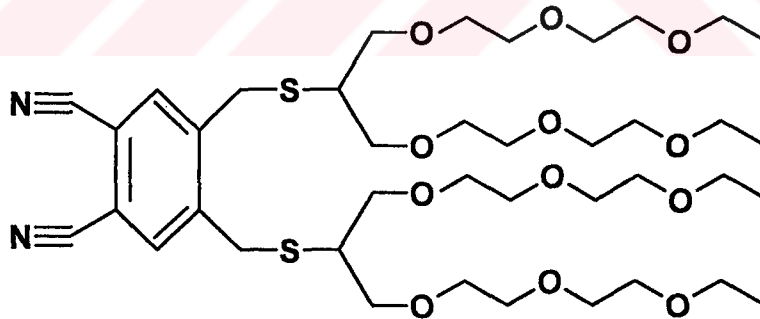


25 ml'lik bir reaksiyon balonuna argon atmosferi altında 250 mg (0.3 mmol) 8 numaralı dinitril bileşiği, 58 mg NiCl_2 (0.462 mmol), 4 ml n-pentanol ve 0,1 ml DBU ilave edildi. Sıcaklık 150 C 'ye çıkarıldı. Reaksiyon karışımı 2 saat sonra yeşil rengini aldı. Reaksiyon 6 saat sürdürüldü. Daha sonra ortamda bulunan n-pentanol vakum distilasyonu ile uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı n-hekzanda çözülür ve santrifüj edilerek çöken kirlilikler uzaklaştırıldı. n-Hekzan uzaklaştırıldıktan sonra reaksiyon ürünü preparatif ince tabaka kromatografisi (silikajel;25/1/5-diklormetan/metanol/etilasetat) ile temizlendi.Bileşiğin kapalı formülü $\text{C}_{160}\text{H}_{272}\text{N}_8\text{NiO}_{48}\text{S}_8$ ve verim 10 mg dır.

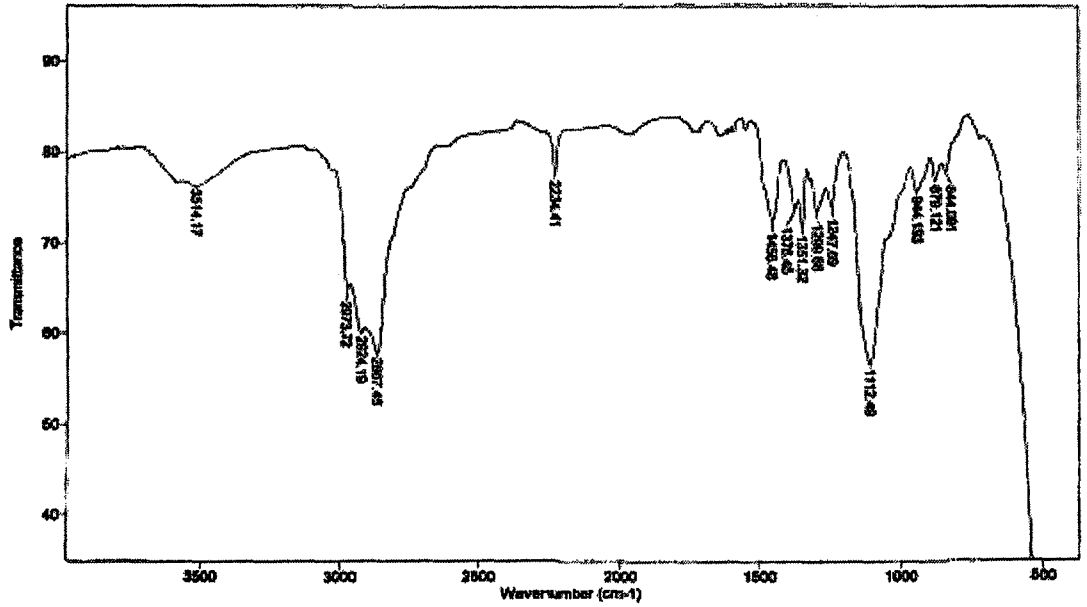
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada polietoksitiya grupları içeren 4,5-di(2-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi)etoksimetil) etilsulfanil)ftalonitril (8), 4-{2-[2-(2-etoksietoksi)etoksi]-1-[2-(2-etoksietoksi)etoksimetil] etilsulfanilmetil}-5-metilftalonitril (9) bileşikleri sentezlendi. 8 ve 9 numaralı bileşiklerin sentezinde üç ayrı metot denenmiş ve bu metotların verimlilikleri karşılaştırılmıştır. 8 numaralı bileşikten yola çıkarak DBU ile NiCl_2 varlığında n-pentanolde ilgili metal ftalosiyanın (10) ve DBU ile n-pentanolde ilgili metalsiz ftalosiyanın (11) türevleri elde edildi. Bu bileşiklerin yapıları FT-IR spektrofotometresi, Kütle spektrometresi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerinin değerlendirilmesi ile aydınlatıldı.

5.1 4,5-di(2-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi)etoksimetil) etilsulfanilmetil)ftalonitril (8)

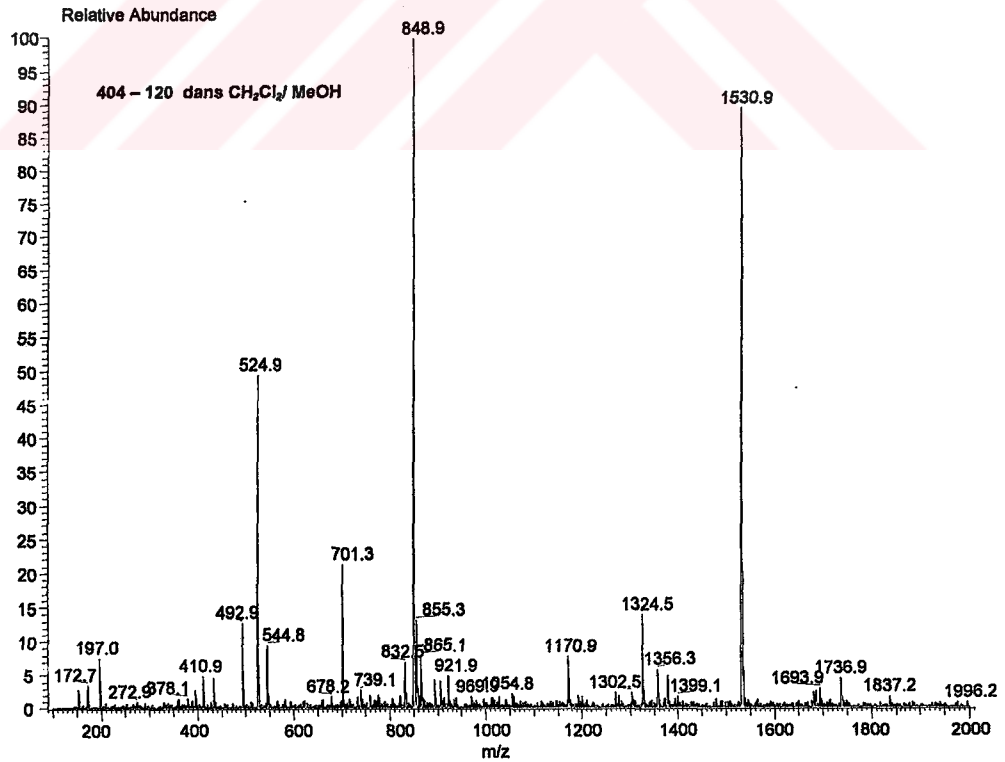


8 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, Kütle spektroskopisi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Spektrum 5.1. 8 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), KBr tablet: 2973, 2924, 2867 cm^{-1} 'deki pikler CH_2 , CH_3 gerilmesini; 2234 cm^{-1} 'deki pik $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesini; 1600, 1456 cm^{-1} 'deki aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmesini; 1112 cm^{-1} 'deki pik $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesini göstermektedir. Molekülün yapısı spektrum ile uyumludur (Spektrum 5.1).

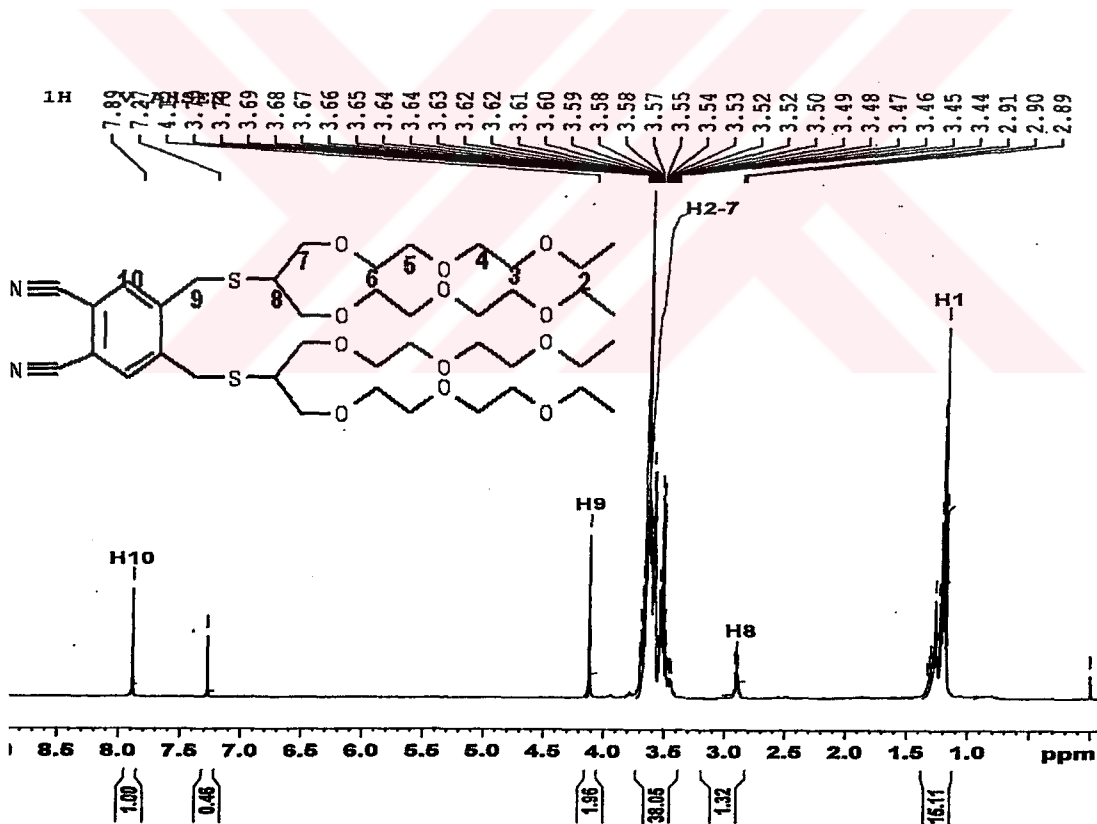


Spektrum 5.2 8 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

Kütle spektrumu: Kütle Spektrumları ES tekniği kullanılarak alınmıştır. İyon-molekül çarpışmaları, kimyasal tepkimelere göre çok hızlıdır. İyon-molekül çarpışmalarında molekül bölümü iyonları, nötral moleküllerle kaynaşarak $(M+B)^+$ iyonlarını oluştururlar. İyon-molekül tepkimeleri en çok O,S,N gibi heteroatom içeren bileşiklerde gözlenir.

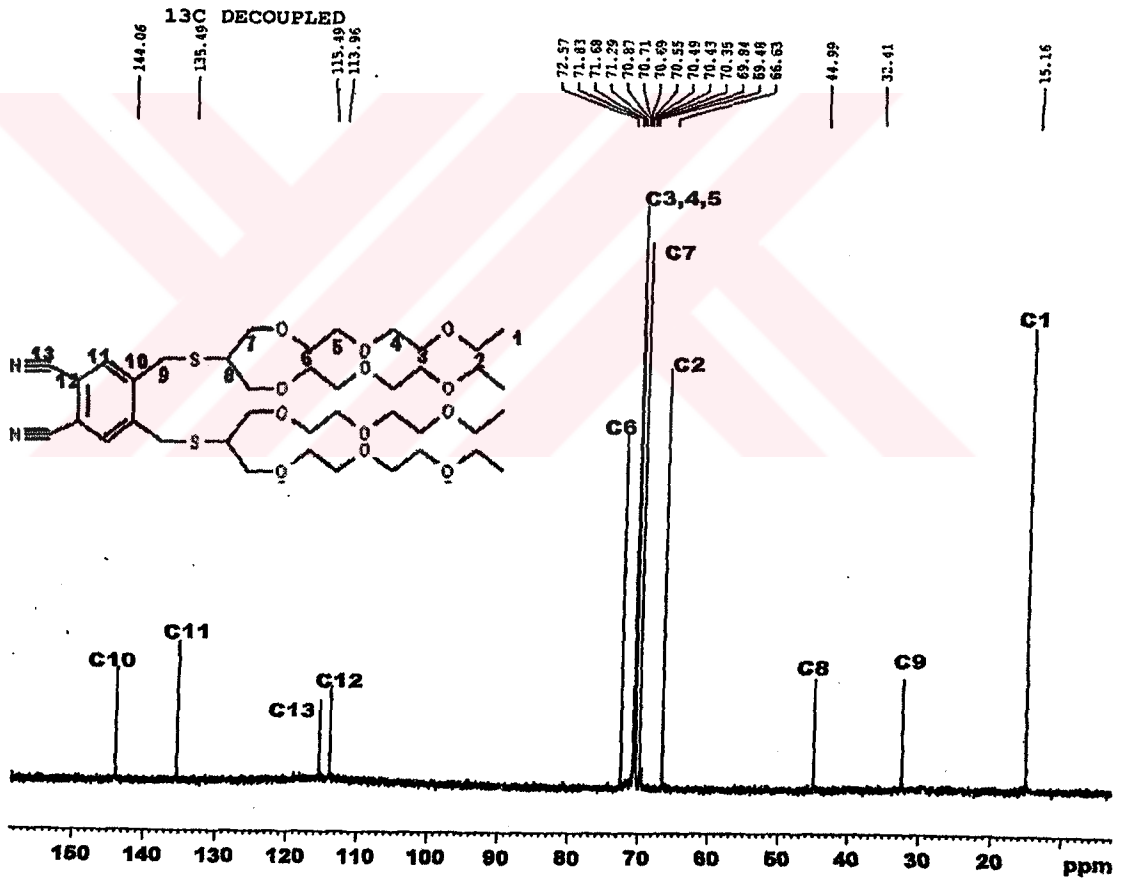
8 Numaralı bileşiğe ait $(M + Na)^+$ piki 855.3'de, ve polioksi etilen zincirlerinden birinin ayrılmasıyla oluşan pik $[M-C_6H_{13}O_3)^+$ 701.3 'de gözlenmektedir(Spektrum 5.2).

Ayrıca kütle spektrumlarının alınışı sırasında bu bileşiğe ait spektrum 5.2 'de görülen 1530.9 'deki pikde böyle bir iyon-molekül çarpışma sonucu oluşan bir pik $[M+C_{34}H_{56}N_2O_9S_2]^+$ olabileceği düşünülmektedir.



Spektrum 5.3 8 Numaralı Bileşiğe Ait H-NMR Spektrumu

¹H-NMR Spektrumu : δ (ppm), CDCl₃: Molekülde simetrik alkoksi grupları olduğu için protonların numaralandırılması alkoksi gruplarının simetrisine göre yapılmıştır. 1.2-1.4 ppm'de -CH₃ (H1) protonlarına ait üçlü bir pik, 2.9 ppm'de -S-CH (H8) protonuna ait çoklu bir pik, 3.5-3.8 ppm'de -CH₂ (H2-7) gruplarına ait çoklu pikler, 4.3 ppm'de -CH₂-S-(H9) protonuna ait tekli bir pik gözlenmektedir. Aromatik bölgede 7.9 ppm'de (H10) benzene ait iki proton için tek bir pikin gözlemlenmesi yapının simetrisini gösterir. Bileşiğin ¹H-NMR spektrumu önerilen yapı ile uyumludur.

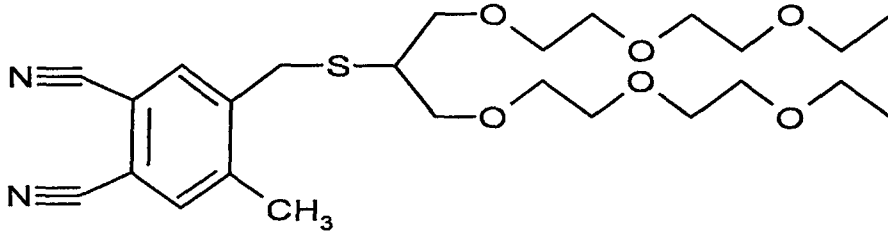


Spektrum 5.4 8 Numaralı Bileşiğe Ait ¹³C-NMR Spektrumu

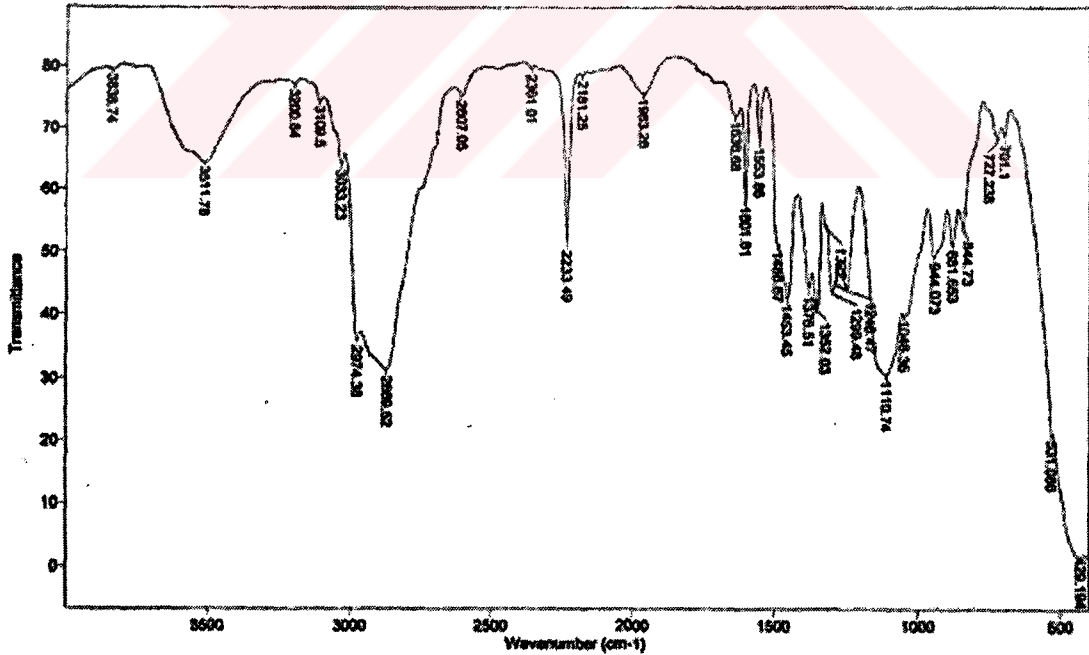
¹³C-NMR Spektrumu : δ (ppm), CDCl₃ :15.16 ppm'de -CH₃(C1) karbonuna ait pik, 32.41 ppm'de -CH₂-S-(C9) karbonuna ait pik, 44.99 ppm'de -S-CH-(C8) karbonuna ait pik gözlenmektedir. 66.63-72.57 ppm aralığında kimyasal çevreleri

benzer olan $-\text{CH}_2$ (C2,C7,C3,4,5,C6) karbonlarına ait pikler, 113.96(C12) , 135.49(C11), 144.06(C10) ppm'de benzene ait karbonların pikleri ve 115.49 ppm'de $-\text{CN}$ (C13) karbonuna ait pik gözlenmektedir. Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu önerilen yapı ile uyumludur.

5.2 4-{2-[2-(2-etoksietoksi)etoksi]-1-[2-(2-etoksietoksi)etoksimetil] etilsulfanilmetil}-5-metilftalonitril (9)



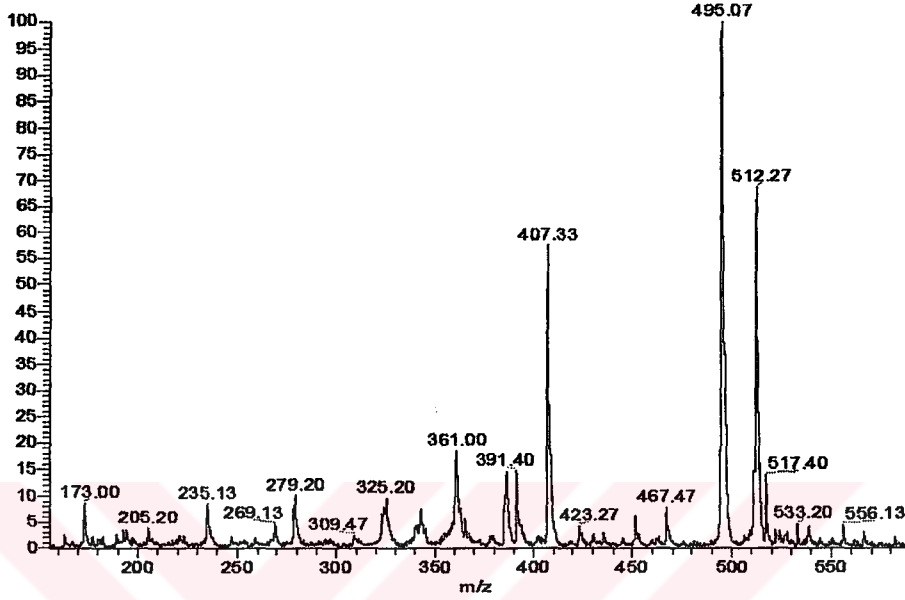
9 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, Kütle spektroskopisi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Spektrum 5.5. 9 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

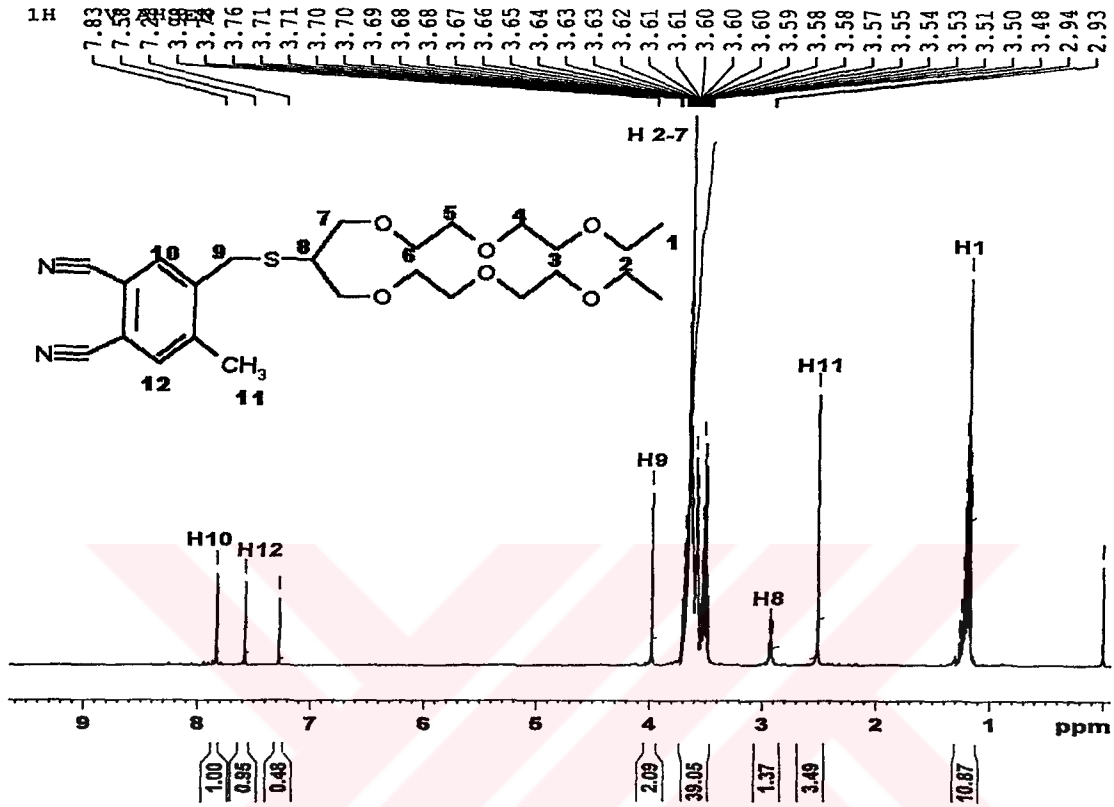
FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), KBr tablet: 2973, 2924, 2867 cm^{-1} 'deki pikler CH_2 , CH_3 gerilmesini; 2234 cm^{-1} 'deki pik $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesini; 1600, 1456 cm^{-1} 'deki pik

aromatik C=C gerilmesini; 1112 cm^{-1} 'deki pik C-O-C gerilmesini göstermektedir. Spektrumda bu pikler molekülün yapısındaki gruplarla uyumludur (Spektrum 5.5).



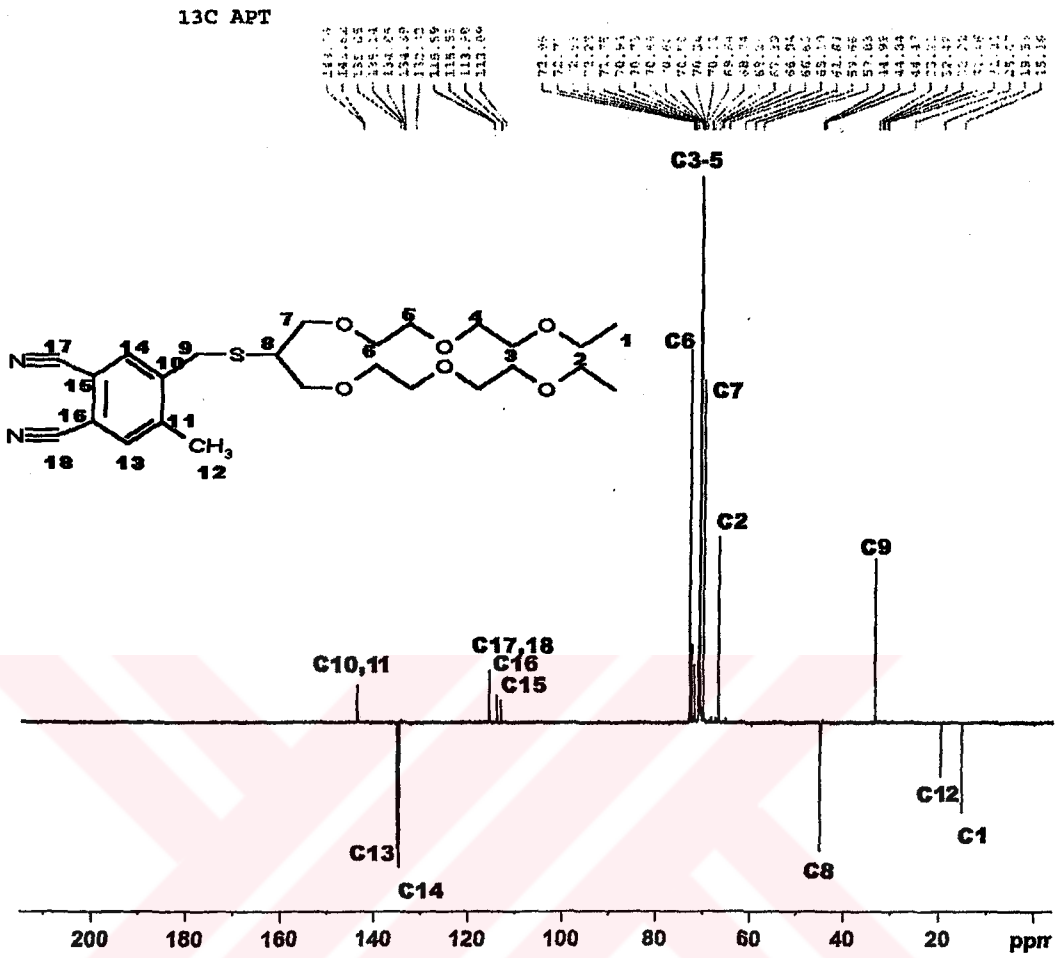
Spektrum 5.6. 9 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

Kütle Spektrumu: Kütle spektrumu ESI-Iontrap tekniği ile alınmıştır. Bileşiğe ait moleküler iyon piki $[M+H]^+$ 495.07'de, $[M-HCN]^+$ piki'de 467.47'de gözlenmektedir.



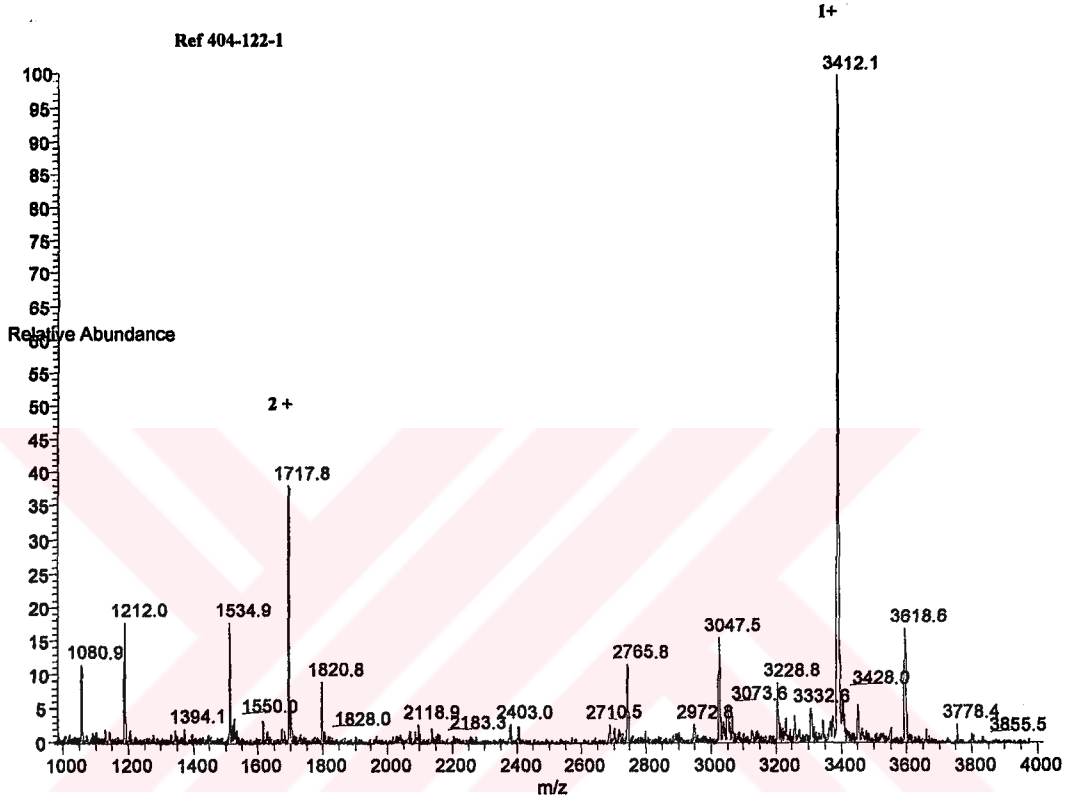
Spektrum 5.7. 9 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

^1H -NMR Spektrumu : $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Molekülde simetrik alkoksi grupları olduğu için protonların numaralandırılması alkoksi grupların simetrisine göre yapılmıştır. 1.3 ppm'de $-\text{CH}_3$ (H1) protonlarına ait üçlü pik, 2.5 ppm'de $-\text{CH}_3$ (H11) protonlarına ait tekli pik, 2.9 ppm'de $-\text{S}-\text{CH}$ (H8) protonuna ait beşli bir pik, 3.6 ppm'de $-\text{CH}_2$ (H2-7) protonlarına ait çoklu pikler ve $-\text{CH}_2-\text{S}$ (H9) protonuna ait tekli bir pik gözlenmektedir. 7.6 ve 7.9 ppm'de benzen protonlarına ait (H10,H12) iki tekli pik gözlenmektedir. Bileşiğin önerilen yapısı ^1H -NMR sonuçları ile uyumludur (Spektrum 5.7).



¹³C-NMR (APT) Spektrumu : δ (ppm), CDCl_3 : 15.2 ppm'de $-\text{CH}_3$ (C1) karbonuna ait pik, 19.5 ppm'de $-\text{CH}_3$ (C12) karbonuna ait pik, 26.2 ppm'de $-\text{CH}_2-\text{S}-$ (C9) karbonuna ait pik, 44.7 ppm'de $-\text{S}-\text{CH}$ (C8) karbonuna ait pik gözlenmektedir. 64.2 (C2), 69.4 (C7), 70.5 (C3-5) ve 71.5 (C6) ppm'de $-\text{CH}_2$ karbonlarına ait pikler, 112.6 ve 113.9 ppm'de nitril gruplarının bağlı olduğu benzen karbonlarına ait (C15, C16) pikler, 115.5 ppm'de nitril gruplarına ait karbonlarının (C17, C18) pikleri gözlenmektedir. 135 ppm'de benzen $-\text{CH}$ (C13, C14) karbonlarına ait pikler, 143.5 ppm'de benzene ait kuaterner karbonların (C10, C11) pikleri gözlenmektedir. Molekölün önerilen yapısı ¹³C-NMR (APT) spektrumu ile uyumludur. (Spektrum 5.8).

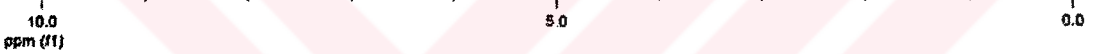
FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), KBr tablet: 2973, 2924, 2867 cm^{-1} 'deki pikler CH_2 , 1500 ve 1600 cm^{-1} 'deki pikler aromatik $-\text{C}=\text{C}-$ gerilmesini göstermektedir. 2234 cm^{-1} 'deki nitril piki gözlenmezken, 1100 cm^{-1} 'de $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ gerilmesine ait şiddetli bir gözlenmektedir. Bileşiğin yapısı spektrum ile uyumludur(Spektrum 5.9).



Spektrum 5.10. 10 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

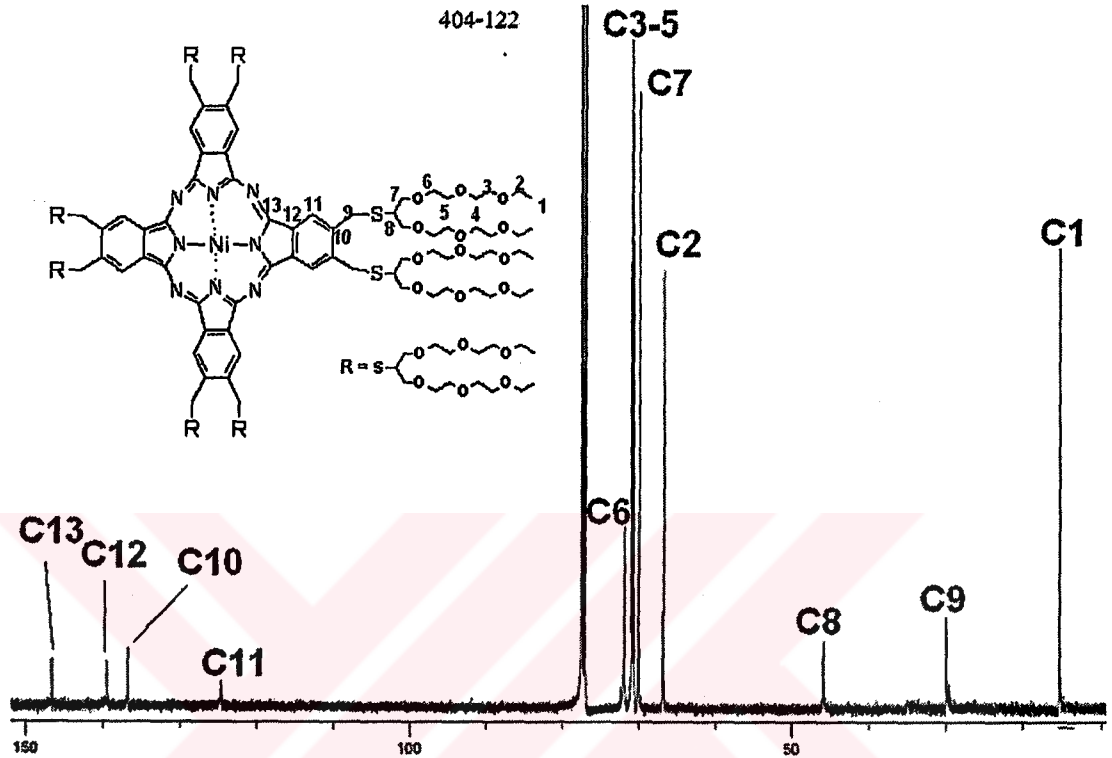
Kütle Spektrumu: $\text{C}_{160}\text{H}_{272}\text{N}_8\text{NiO}_{48}\text{S}_8$ kapalı formülüne göre teorik moleküler iyon piki değeri 3389 olup ES tekniği kullanılarak alınmış kütle spektrumunda bileşiğe ait $[\text{M} + \text{Na}]^+$ piki 3412 'de gözlenmektedir(Spektrum5.10).

Chemical structure of a nickel complex. The central nickel atom (Ni) is coordinated by four nitrogen atoms in a square planar geometry. The ligands are four phenyl rings. The top and bottom rings are substituted with two R groups each. The left and right rings are substituted with two R groups each. The right ring is also substituted with a long alkoxy chain (7-ethoxyheptyl) at positions 9 and 10. A legend defines R as a 4-(2-ethoxyethoxy)phenyl group.



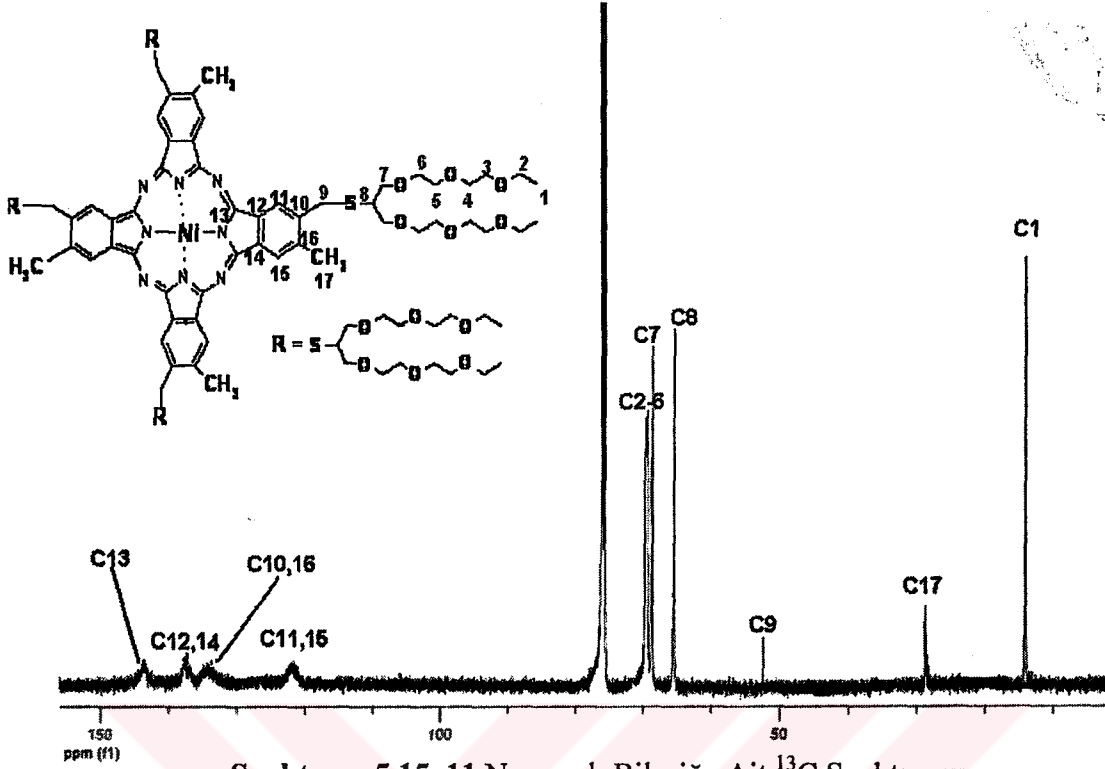
Spektrum 5.11. 10 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

¹H-NMR Spektrumu : δ (ppm), CDCl_3 : 1.1 ppm’de $-\text{CH}_3$ (H1) protonlarına ait üçlü bir pik, 3.2 ppm’de $-\text{S}-\text{CH}$ (H8) protonuna ait çoklu bir pik, 3.5 ppm’de yapıdaki $-\text{CH}_2$ (H1-6) protonlarına ait çoklu bir pik gözlenmektedir. 3.7 ppm’de $-\text{CH}_2$ (H7) protonuna ait pik, 4.6 ppm’de $-\text{CH}_2$ (H9) protonuna ait tekli bir pik ve 9.3 ppm’de ise aromatik protonlara (H10) ait tekli bir pik gözlenmektedir. 7.2 ppm’de CDCl_3 ve 1.3 ppm’de ise CDCl_3 ’daki su piki görülmektedir. Bileşiğin yapısı spektrum ile uyumludur(Spektrum 5.11).



Spektrum 5.12. 10 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C Spektrumu

^{13}C -NMR Spektrumu : δ (ppm), CDCl_3 : 15.6 ppm'de $-\text{CH}_3$ (C1) karbonuna ait bir pik, 29.9 ppm'de $-\text{CH}_2-\text{S}$ (C9) karbonuna ait bir pik, 45.9 ppm'de $-\text{S}-\text{CH}$ (C8) karbonuna ait bir pik, 66.8 ppm'de $-\text{CH}_2$ (C2) karbonuna ait bir pik, 70.1 ppm'de $-\text{CH}_2$ (C7) ppm'de bir pik, 71.2 ppm'de $-\text{CH}_2$ (C3-5) karbonlarına ait pikler ve 77.5 ppm'de $-\text{CH}_2$ (C6) karbonuna ait bir pik gözlenmektedir. 124.7 ppm'de benzen karbonlarından $-\text{CH}=$ (C11) karbonuna ait bir pik, 136.8 ve 139.5 ppm'de benzenin kuaterner karbonlarına ait pikler gözlenmektedir. 146.5 ppm'de ise Pc halkasındaki azota bağlı (C13) karbona ait bir gözlenmektedir. Bileşiğin yapısı spektrum ile uyumludur (Spektrum 5.12).



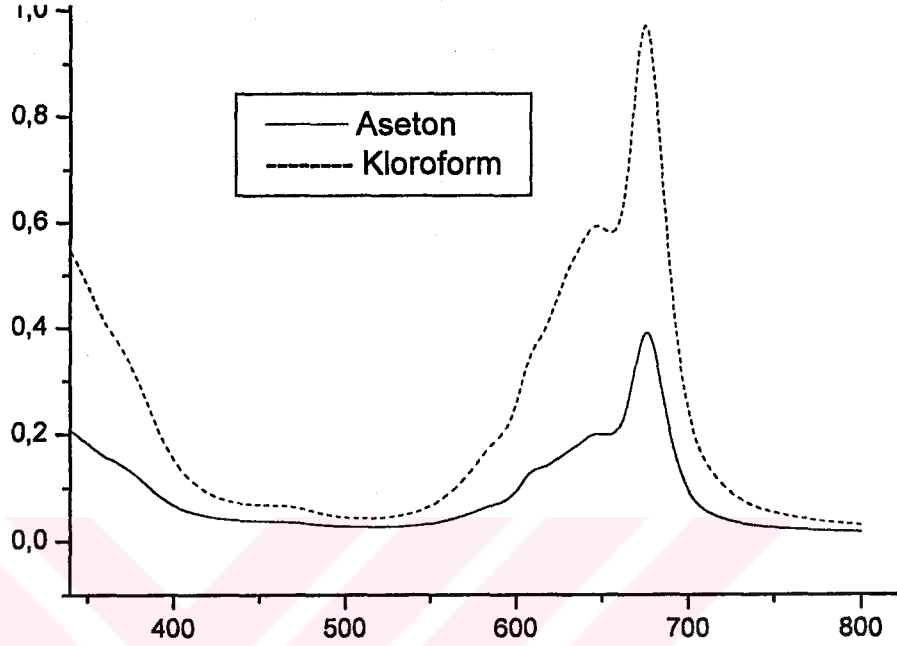
Spektrum 5.15. 11 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C Spektrumu

^{13}C -Dec NMR Spektrumu : δ (ppm), CDCl_3 : 14 ppm'de $-\text{CH}_3$ (C1) karbonuna ait bir pik, 28 ppm'de benzeneye bağlı $-\text{CH}_3$ (C17) karbonuna ait bir pik, 52 ppm'de $-\text{CH}_2$ $-\text{S}$ (C9) karbonuna ait bir pik, 66 ppm'de $-\text{S}-\text{CH}$ (C8) karbonuna ait bir pik, 69.4 ppm'de $-\text{CH}_2$ (C7) karbonuna ait bir pik ve 69.8 ppm'de polioksietilen grubundaki $-\text{CH}_2$ (C2-6) karbonlarına ait pikler gözlenmektedir. 122 ppm'de benzen (C11,15) karbonlarına ait yayvan bir pik, 134 ve 138 ppm'de benzen (C10,16) (C12,14) kuaterner karbonlarına ait yayvan pikler ve 144 ppm'de Pc halkasındaki (C13) bir karbona ait bir pik gözlenmektedir. Bileşiğin yapısı spektrum ile uyumludur(Spektrum 5.15).

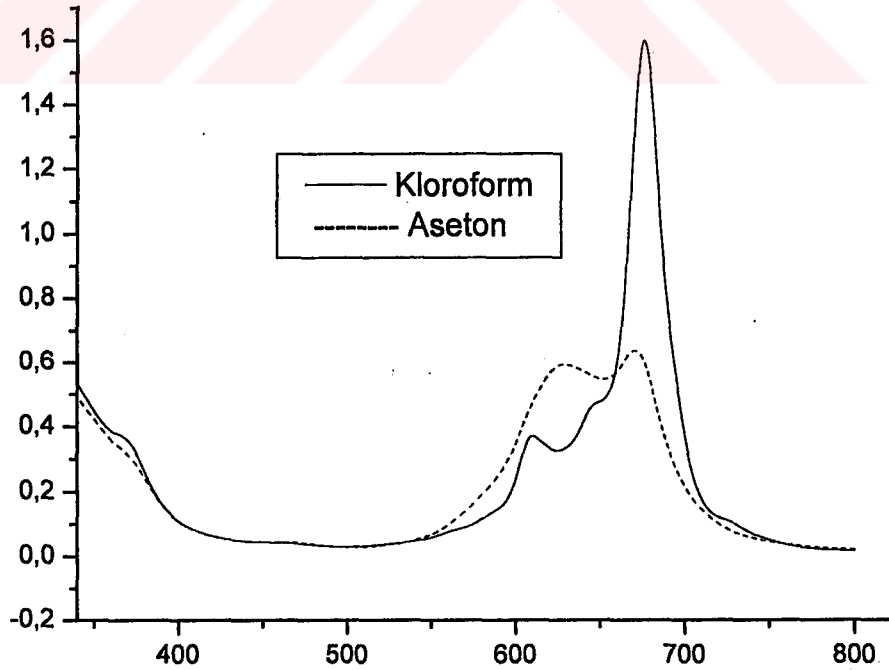
5.5. Ftalosiyanınların UV-Vis Ölçümleri

Tablo 5.1.'de verilen değerler incelendiğinde, okta-sub-Ni(II) ftalosiyaninde (10) Q bandı 680 nm'de tek pik olarak, Soret bandı'nda 350 nm'de gözlenmiştir (Spektrum 5.16). Ve tetra-sub-Ni(II) ftalosiyaninde (11) Q bandı 690 nm'de Soret bandı'nda 340 nm'de gözlenmiştir(Spektrum 5.17). Metalli ftalosiyanınların Q bandı

D_{4h} simetrisinden dolayı tekli bir pik verir ve bu pik metali ftalosiyanimler için karakteristiktir. 10 ve 11 numaralı ftalosiyanimler kloroform ile asetonda alınmış spektrumları incelendiğinde aseton içinde piklerin yayvanlaştığı görülmektedir.



Spektrum 5.16. 10 Numaralı Ftalosiyanimin ($9.44 \times 10^{-6} M$) Belirli Konsantrasyonda Ve Farklı Solventlerle (--- Kloroform, — Aseton) Ölçülen UV-Vis Spektrumları



Spektrum 5.17. 11 Numaralı Ftalosiyanimin ($1.748 \times 10^{-5} M$) Belirli Konsantrasyonda Ve Farklı Solventlerle (--- Aseton, — Kloroform) Ölçülen UV-Vis Spektrumları

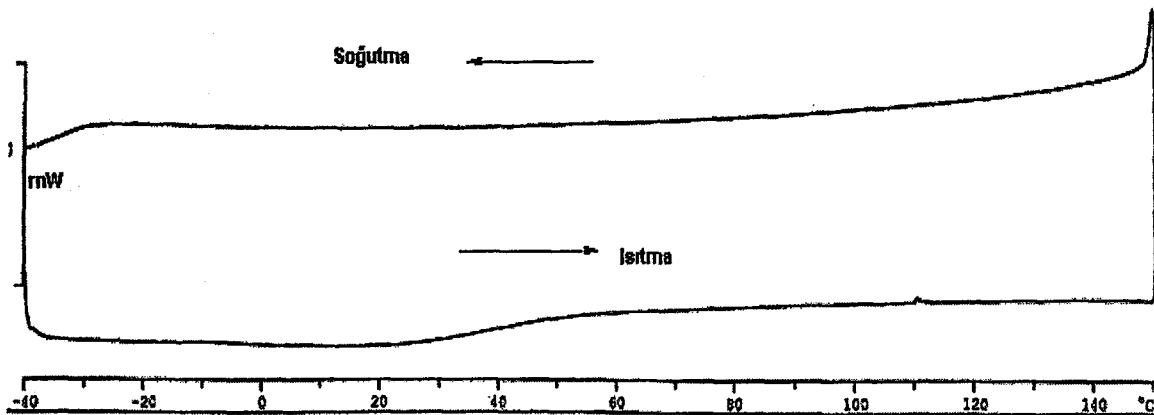
Tablo 5.1. Sentezlenen Ftalosiyaninlerin (10,11) UV-Vis Ölçümlerinde Maksimum Absorbsiyon (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları(ϵ)

Bileşik	λ_{max} (nm)	ϵ (l/mol×cm)×10 ⁻⁴
10	680	10.48
11	690	9.7

5.6 Okta-süstitüe-nikel (10) ve Tetra-süstitüe-nikel (11) Ftalosiyaninin Mezomorfik Davranışları

10 ve 11 numaralı bileşiklerin sıvı kristal özellikleri polarize mikroskop, DSC ve X-ışını Kırınımı yöntemleri ile incelendi. Yapılan diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ölçümlerinde okta-süstitüe-nikel ftalosiyanin 5°C/dak. ve 10°C/dak hızla, tetra-süstitüe-nikel ftalosyanin bileşiği ise 5 °C/dak. hızla 150 °C'ye kadar ısıtma işlemi uygulanmıştır.

5.6.1 Okta-süstitüe-nikel (10) Ftalosiyanin Molekülünün Mezomorfik Davranışı



Spektrum 5.18. 10 Numaralı Bileşiğe Ait DSC Spektrumu

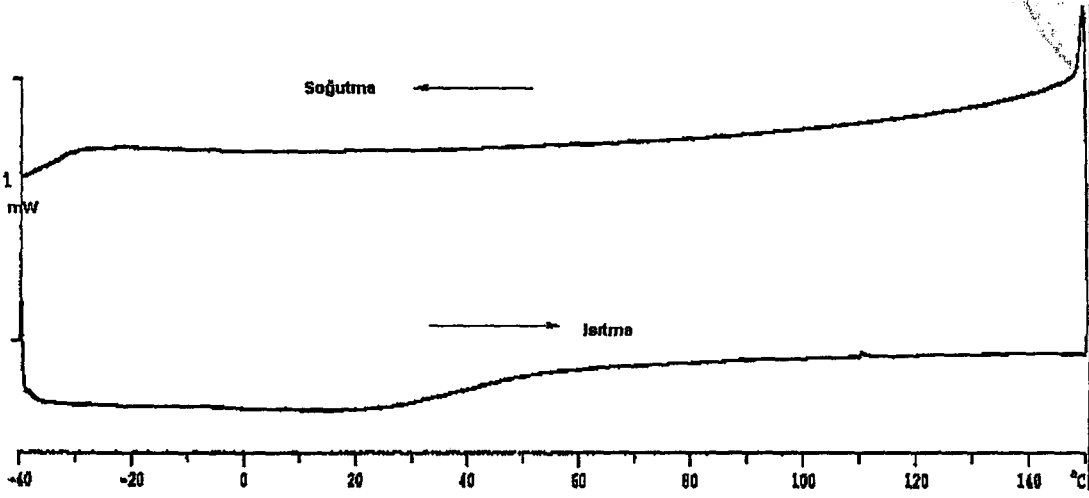
DSC(Diferansiyal Taramalı Kalorimetri) Spektrumu: 10 numaralı ftalosiyanin bileşiminin (1.35 mg)10 °C/dak. ısıtma ve soğutma hızı ile elde edilen DSC spektrumu sıcaklık geçişleri oldukça geniş ve yayvan görülmektedir. Bu yayvan geçişler yapıdaki polioksietilen zincirlerinden kaynaklanmaktadır. Polioksietilen zincirleri içeren Pc türevlerine ait DSC spektrumlarında faz geçiş sıcaklıklarının belirlenmesinin oldukça zor olduğu daha önce yapılmış olan çalışmalarda belirlenmiştir (Spektrum 5.18)[43,44].

5.6.2 Tetra-süstitüe-nikel (11) Ftalosiyanin Molekülünün Mezomorfik Davranışı

Polarize mikroskop ölçümleri: Tetra-süstitüe-Nikel ftalosiyanin (11) kompleksi polarize mikroskop altında incelendiğinde kompleksin oda sıcaklığında sıvı kristal olarak bulunduğu ve 190 °C'de sıvı hale geçtiği gözlenmiştir. Bileşimin sıvı kristal görüntüsü polarize mikroskop ile alınmıştır (Şekil 5.1).

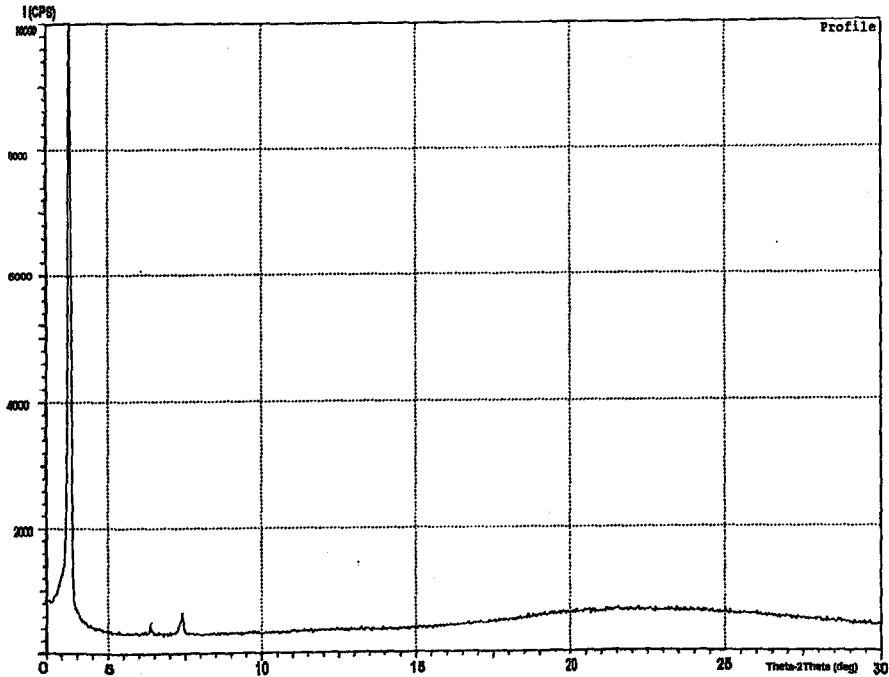


Şekil 5.1. Tetra-Süb-Nikel Ftalosiyaninin(11) 25 °C 'deki Mozaik Tekstür Görüntüsü



Spektrum 5.19. 11 Numaralı Bileşiğe Ait DSC Spektrumu

DSC(Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) Spektrumu: 11 numaralı ftalosiyanın bileşiğinin (1.35 mg) 10 °C/dak. ısıtma ve soğutma hızı ile elde edilen DSC spektrumu sıcaklık geçişleri oldukça geniş ve yayvan görülmektedir. Bu yayvan geçişler yapıdaki polioksietilen zincirlerinden kaynaklanmaktadır. Polioksietilen zincirleri içeren Pc türevlerine ait DSC spektrumlarında faz geçiş sıcaklıklarının belirlenmesinin oldukça zor olduğu daha önce yapılmış olan çalışmalarda belirlenmiştir (Spektrum 5.19)[43,44].



Spektrum 5.20. 11 Numaralı Bileşiğe Ait X-ışını Kırınım Spektrumu

X-ışını Kırınım Spektrumu: 11 bileşiğinin oda sıcaklığında alınan X-ışınımı kırınım spektrumundan (Spektrum 5.20) elde edilen veriler Tablo 5.2' de verilmiştir.

X-ışınımı kırınım sonucunda ölçülen 2θ açısından θ açısı hesaplanır. Ölçüm yapılan alette X-ışını kaynağı olarak Cu tüp kullanıldığı için buna ait dalga boyu $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ dur. Ölçüm sonucu bulunan θ açısı ve bilinen λ değerleri Bragg bağıntısında ($\lambda=2d\sin\theta$) yerine koyularak düzlemler arası mesafe bulunmuş olur. Bu işlemler 11 bileşiği için yapıldığında;

$$2\theta = 3.80 \rightarrow \theta = 1.9$$

$$\lambda=2d_0\sin\theta$$

$$d_0=\lambda/2\sin\theta$$

$$d_0=1.5418/2\sin 1.9$$

$$d_0 = 23.25 \text{ olarak hesaplanır.}$$

Bu çözümler tablodaki diğer 2θ değerleri için uygulandığında: $2\theta = 6.40$ için $d_1 = 13.81$, $2\theta = 7.70$ için $d_2 = 11.48$, $2\theta = 8.70$ için $d_3 = 11.652$, $2\theta = 13.30$ için $d_4 = 6.656$, $2\theta = 23.00$ için $d_5 = 3.866$ olarak bulunur. X-ışınları kırınimleri tablosunda (Tablo 5.2) verilen düzlemler arası mesafe değerleri (d) birbirlerine oranlandığında $1: 1/\sqrt{3}: 1/\sqrt{4}: 1/\sqrt{7}: 1/\sqrt{9}: 1/\sqrt{12}$ şeklinde olduğu görülmüştür. X-ışınları spektrumundaki piklerin ve tablolaradaki verilen değerlerin bu orana uyması moleküllerin hegzagonal kolumnar fazda istiflendiğini göstermektedir. Ayrıca spektrumların $2\theta=20-25$ civarında gözlenen piklerinin yayvan olması hegzagonal istiflenmenin düzensiz bir şekilde olduğunu göstermektedir. X-ışınları kırınımı ölçümlerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde sıvı kristal olan bileşiğin (11) düzenlenmemiş hegzagonal kolomnar (Col_{hd}) şeklinde sıralandıkları tespit edilmiştir.

Tablo 5.2. 11 Numaralı Bileşik için oda sıcaklığında X- ışınımı verileri

Bileşik	d_{bulunan}	$d_{\text{hesaplanan}}$	Oran	Miller indisleri
11	23.324	23.324	1	100
	13.799	13.466	$\sqrt{3}$	110
	11.472	11.662	$\sqrt{4}$	200
	7.689	7.775	$\sqrt{9}$	300
	6.652	6.733	$\sqrt{12}$	310

Hegzagonal bir sistemde kolonlar arası mesafe (a) $a=2d_0/\sqrt{3}$ bağıntısı kullanılarak hesaplanır. 11 bileşiği için bu işlem çözüldüğünde;

$$a=2d_0/\sqrt{3}$$

$$a=2 \times 23.324/1.73$$

$$a= 26.635 \text{ Å olarak bulunur.}$$

Ayrıca; kolonlar arası mesafe Miller İndisleri (h, k, l) kullanılarak aşağıdaki formül yardımıyla da hesaplanır.

$$1/d^2 = 4/3 [(h^2 + hk + k^2/a^2)] + l^2/c^2$$

Yine 11 bileşiği için tabloda verilen d değerleri kullanılarak kolonlar arası mesafe (a) hesaplanacak olursa;

$$d = 23.324, h = 1, k = 0 \text{ ve } l = 0 \text{ için;}$$

$$1/d^2 = 4/3 [(h^2 + hk + k^2/a^2)] + l^2/c^2$$

$$1/(23.324)^2 = 4/3a^2$$

$$a^2=725.3$$

$$a= 26.932 \text{ \AA}$$

Tabloda verilen her bir d değeri için Miller indis (h,k,l) değerleri, deneme anılma yöntemiyle, kolonlar arası mesafe değeri 26.9 Å için hesaplanır.



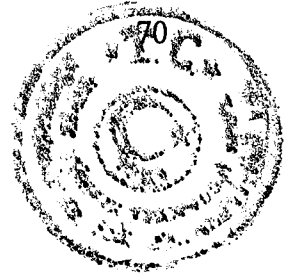
5.7. SONUÇ

Bu çalışmada amaçlanan Yeni Tip Dallanmış Polioksietilen Zincirleri İçeren Ftalosiyanimler sentezlenmiş ve sıvı kristal özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışmada sentezlenen ve sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyanim bileşiği (11) oda sıcaklığında sıvı kristal bileşik olduğu ve X-ışınları kırınımı ölçümlerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde ise sıvı kristal özellik gösteren 11 bileşiğinin düzensiz hegzagonal kolomnar (Col_{hd}) şeklinde sıralandıkları tespit edilmiştir.

Ayrıca, bu çalışma ile oda sıcaklığında sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyanimlerin senteziyle metalli mesojen bileşikler sınıfına yenileri eklenmiştir. Oda sıcaklığında sıvı kristal özelliğe sahip bu ftalosiyanim bileşikleri sıvı kristal ve kimyasal sensör alanlarında kullanılabilecek yeni malzemeler olarak değerlendirilebilecektir.

KAYNAKLAR



1. Broun A ve Tcherniac J. , *Ber. D. Chem. Ges.* , 40(1907)2709
2. Purcell, K.F., Kotz, J.C. , *Inorganic Chemistry W.B. Saunders Co. Philadelphia* (1977)
3. Melson, G.A., *Coordination Chemistry of Macrocylic Compounds, Plenum Press, New York Ch. 7*, pp. 461-512, (1979)
4. Leznoff, C.C, Lever. , A.B.P. , *Phthalocyanines Properties and Applications, Vol. 1, VCH, Weinheim*, (1993), 1, pp. , 1-54 ve 133-239 (1989)
5. Leznoff, C.C. , Lever, A.B.P. , *Phthalocyanines Properties and Applications, Vol. 2, VCH, Weinheim*, (1993)
6. Brown A. , Tcherniac. J. , *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* , Vol. 40, pp. 2709 (1907)
7. Linstead, R.P. , Lowe A.R. , *Preliminary Experiments on the Preparation of Phthalocyanines from Phthonitrile* , *J.Chem. Soc.* , pp. 1022-1027, (1934)
8. Haoyun A.N. , *Bis and Oligo (benzo crometer)s*, *Chem. Rew.* , Vol. 94, 939-991, (1991)
9. Moser F.H. , Thomas A.L. , *The Phthalocyanine, manufacture and Applications*, *CRC, Boca Raton Florida, Vol.2* (1983)
10. Pederson C.J. , *Macrocyclic Polyethers*, *J.Am. Chem. Soc.* , 89, pp 2495-2500 (1967)
11. Pederson C.J. , *Crystalline Salt Complexes of Macrocyclic Polyethers*, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, pp. 386, (1970)
12. Meller, A., Osska, A. , *Monatsh. Chem.*, Vol. 103, pp. 150-155, (1972)
13. Melson G.A. *Coordination Chemistry of Macrocylic Compounds Plenum Press, New York C.h. 7*, pp. 461-512 (1979)
14. Tomado H. , Saito S. , Ogawa S. , Shiraishi S. , *Chem. Lett.* , pp. 1227-1280, 1990
15. Leznoff C.C. , Lever A. B. P. , *Phthalocyanine Poperties and Aplications VCH. Weinheim, ch. 1*. pp 1-54 and 133-289, 1989
16. Suito E. , Uveda N. , *Crystal Structure of Silver J. Physics Chem.*, Vol. 84, pp. 3223, (1980)
17. Suito E. , Uveda N. , *Anomolous Diffraction Contrast on Face Lamella Single Microcrystal of Colloidal Av.*, *Kolloid Z.U. Z. Polym.*, Vol. 193, pp. 7. (1963)



18. Sharp H.J. , Lardon M. , *Methods of Interpretation of Tetravalent Rhenium Electro. Spectra in Solution and Glasses*, *J. Phys. Chem.*, 72, pp.3230 (1968)
19. Moser, F. H. , Thomas, A. L. , *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications.* , CRC, Boca Raton, Florida, Vol. 11, (1983)
20. Eichorn L.G. ve Latif R, A., *The Metal Complexes of Tris Anhydro-O-amino benzaldehyde*, *J. Am. Chem. Soc.* 76, pp. 5180-5182, (1954)
21. Bekaroğlu Ö, Tan N. , *Anorganik Kimya I.*, 1993
22. Thomas A.L. , *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, Boca Rat; Florida, 1990
23. Philips D. *In Progress in Reaction Kinetics*, Kemp T.J., Donovan R.J. ve Rodgers M.A.J. (Eds), 1997; 22: 175
24. Mousavi M. , De Cin A. , Fischer J. ve Weiss R. *Inorg. Chem.* , 1988, 27; 1287
25. Komatsu T. , Ohta K. , Fujimoto T. ve Yamamoto I. *J. Mat. Chem.* , 1994; 4; 533
26. Emmelius M. , Pavlowski G. ve Vollmann H.W. *Angew, Chem. Int. Ed.* , 1989, 28; 1445
27. G.B. Cook, B. Payne, Mrs. P. Scargill, *The International J. Of Applied Radiation and Isotopes*, Volume 2, Issue 3-4, 1957, pp 184
28. C. J. Brown, *J. Chem. Soc. A.* , 2494, 1968
29. C. J. Brown, *J. Chem. Soc. A.* , 2488, 1968
30. L. B. Schein, *Physics Review B.* , 15, 1024, 1997
31. S. Baker, G. G. Roberts, M. C. Petty, *IEEE Proc. I, Solid State Electron Devices* 130, 260- 263, 1983
32. S. Baker , M. C. Petty, G. G. Roberts M. V. Twigs, *Thin Solid Films* 99, 53-59 1983
33. A. W. Snow, N. L. Jarvis, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 4706-4711, 1984
34. H. Wholtjen, W. R. Barger, A. W. Snow, N. L. Jarvis, *IEEE Trans Electron Devices* Ed- 32, 1170- 1174, 1983
35. R. H. Tredgold, M. C. J. Young, P. Hodge, A. Hoorfar, *IEEE Proc.* 132, 151-156, 1985
36. Ohta J. , Jacquemin L. , Sirlin C. , Bosio L. , Simon J. , *New J. Chem.* , 1988, 12, 751
37. Piechocki C. , Simon J. , Skoulios D. , Guillon D. ve Weber P. *J. Am. Chem. Soc.* , 1982; 104: 5245

- 
38. Guillon D. , Weber P. , Skoulios A. , Piechocki C. , ve Simon J. , *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985; 130-223
 39. Friedel M. K. , Hoskins B. F. , Martin R. L. ve Mason S. A. , *J. Chem. Commun. Soc., Chem. Commun.* , 1979, 400
 40. Iyechika Y. , Yakushi K. , Ikemoto I. ve Kurada H. *Acta Crystal B.* 1982; 38. 776
 41. Piechocki C. , Boulou J. C .ve Simon J. , *Mol. Crystal Liq. Crystal*, 1987; 149; 115
 42. Sirlin C. , Bosio L. ve Simon J. , *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* , 1987; 379
 43. Gürek, A. G. , Durmuş, M. ve Ahsen, V. , *New. J. Chem.* , 2004, 28
 44. Dabak S. , Ahsen V. , Heinemann F. ve Zugenmaier P. , *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* , Vol. 348, pp. 111-127, 1999
- 

ÖZGEÇMİŞ



1981 yılında Batman'da doğan Mehmet Menaf AYHAN ilk, orta ve lise eğitimini Batman'da tamamlamıştır. 2003 yılında Akdeniz Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun olmuştur. 2003 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Anorganik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır.

