

**T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**2,9,16,23-TETRAKİS-(4-FENOKSİASETİK ASİT)
FTALOSİYANİNİN
BAZI ALDEHİTLERLE REAKSİYONU VE
ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU**

Büşra ERSOY

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

1.DANIŞMAN

Prof. Dr. Mustafa BULUT

2. DANIŞMAN

Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

İSTANBUL 2011

**T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**2,9,16,23-TETRAKİS-(4-FENOKSİASETİK ASİT)
FTALOSİYANİNİN
BAZI ALDEHİTLERLE REAKSİYONU VE
ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU**

**Büşra ERSOY
(520809002)**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**1.DANIŞMAN
Prof. Dr. Mustafa BULUT
2. DANIŞMAN
Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA**

İSTANBUL 2011

ÖNSÖZ

Bu çalışma Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Organik Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirildi ve FEN-C-YLP-210311-0061 no' lu "2,9,16,23-Tetrakis-(4-fenoksiasetik asit) ftalosiyanınin bazı aldehitlerle reaksiyonu ve ürünlerin karakterizasyonu" isimli proje kapsamında Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Fonu (BAPKO) tarafından desteklendi.

Yüksek Lisans Tez Konusu olan bu çalışma 2,9,16,23-tetrakis-(4-fenoksiasetik asit) ftalosiyanınin bazı aldehitlerle reaksiyonu ve ürünlerin karakterizasyonunu içermektedir.

Yüksek Lisans çalışmalarına başladığım andan itibaren engin bilgilerinden ve tecrübelerinden yararlandığım, çok değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Mustafa BULUT ve Sayın Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA'ya;

Laboratuvar çalışmalarım boyunca gösterdikleri yardım, anlayış ve birçok durumda yararlandığım tecrübelerinden dolayı Sayın Doç. Dr. Ümit SALAN'a, Yrd. Doç. Dr. Meryem ÇAMUR'a, Yrd. Doç. Dr. A. Aslı ESENPINAR'a, Yrd. Doç. Dr. Zafer ODABAŞ'a, Arş. Gör. Dr. Selçuk ALTUN'a ve değerli laboratuvar arkadaşlarıma;

Beni yetiştiren ve her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek bu güne gelmemde çok büyük emek sarf eden, tez çalışmam süresince büyük özveri gösteren aileme;

Her zaman sabır ve anlayışla yanımda olan ve çalışmalarım sırasında bana her türlü desteği gösteren nişanlım Savaş SEFİL'e sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

HAZİRAN, 2011

BÜŞRA ERSOY

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖNSÖZ.....	i
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
YENİLİK BEYANI.....	vii
SEMBOLLER.....	viii
KISALTMALAR.....	x
ŞEKİLLER.....	xii
TABLolar.....	xvi
BÖLÜM I.....	1
GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM II.....	3
GENEL BİLGİLER.....	3
II.1. FTALOSİYANİNLER.....	3
II.2. FTALOSİYANİNLERİN KEŞFİ.....	4
II.3. FTALOSİYANİNLERİN ADLANDIRILMASI.....	4
II.4 FTALOSİYANİNLERİN SINIFLANDIRILMASI.....	6
II.4.1. Subftalosiyanınler.....	6
II.4.2. Süperftalosiyanınler.....	7
II.4.3. Tetrasüstitüe Ftalosiyanınler.....	7
II.4.4. Oktasüstitüe Ftalosiyanınler.....	9
II.4.5. Hekzasüstitüe Ftalosiyanınler.....	9
II.4.6. Dendritik Ftalosiyanınler.....	10
II.4.7. Sandviç Ftalosiyanınler.....	11
II.4.8. Çok Çekirdekli Ftalosiyanınler.....	12
II.4.9. Polimerik Ftalosiyanınler.....	13
II.5. FTALOSİYANİNLERİN AGREGASYON ÖZELLİKLERİ.....	14

II.6. FTALOSİYANİNLERİN ÇÖZÜNÜRLÜK ÖZELLİKLERİ	15
II.7. FTALOSİYANİNLERİN KULLANIM ALANLARI	16
II.8. FTALOSİYANİNLERİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ	18
II.8.1. Ftalosiyanınların Infrared (IR) Spektroskopisi	18
II.8.2. Ftalosiyanınların UV-Vis Spektroskopisi	19
II.8.3. Ftalosiyanınların Kütle Spektroskopisi	20
II.9. FTALOSİYANİN SENTEZİ	21
II.9.1. 1,2-Siyanobenzamid Bileşiğinden Ftalosiyanın Sentezi	22
II.9.2. Ftalonitril Türevlerinden Ftalosiyanın Sentezi	23
II.9.3. 1,3-Diiminoizoindolin'den Ftalosiyanın Eldesi	24
II.9.4. Ftalik Anhidrit'ten Ftalosiyanın Eldesi	25
II.9.5. 1-İmino-3-metiliyo-izoindolin Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi	25
II.9.6. Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi	26
 BÖLÜM III	 29
III.1. DENEYSEL BÖLÜM	29
III.2. SENTEZLENEN BİLEŞİKLER	30
III.2.1. 4-Nitroftalimid (1) Sentezi	30
III.2.2. 4-Nitroftalamid (2) Sentezi	30
III.2.3. 4-Nitroftalonitril (3) Sentezi	31
III.2.4. p-(3,4-Disiyano fenoksi)fenilasetik Asit (4) Sentezi	32
III.2.5. 4-Hidroksifenilasetik Asit Türevi Çinko Ftalosiyanın (5) Sentezi	33
III.2.6. 4-Hidroksifenilasetik Asit Türevi Kobalt(II) Ftalosiyanın (6) Sentezi ..	36
III.2.7. 4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik Asit Türevi Çinko(II) Ftalosiyanın (7) Sentezi	39
III.2.8. 4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik Asit Türevi Kobalt(II) Ftalosiyanın (8) Sentezi	40
III.2.9. 3-(4-Dimetilamino fenil)-2-(4-oksifenil)akrilik Asit Türevi Çinko(II) Ftalosiyanın (9) Sentezi	47
III.2.10. 3-(4-Dimetilamino fenil)-2-(4-oksifenil)akrilik Asit Türevi Kobalt(II) Ftalosiyanın (10) Sentezi	51
III.2.11. 5-(4-Dimetilamino fenil)-2-(4-oksifenil)penta-2,4-dienoik Asit Türevi Çinko(II) Ftalosiyanın (11) Sentezi	55

III.2.12. 5-(4-Dimetilamino fenil)-2-(4-oksifenil)penta-2,4-dienoik Asit Türevi Kobalt(II) Ftalosiyanın (12) Bileşiminin Sentezi.....	59
BÖLÜM IV	63
TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME	63
IV.1. 4-(2-KARBOKSİ-2-(4-OKSİFENİL)VİNİL)BENZOİK ASİT TÜREVİ ÇİNKO(II) FTALOSİYANİN (7).....	64
IV.2. 4-(2-KARBOKSİ-2-(4-OKSİFENİL)VİNİL)BENZOİK ASİT TÜREVİ KOBALT(II) FTALOSİYANİN (8)	65
IV.3. 3-(4-DİMETİLAMİNOFENİL)-2-(4-OKSİFENİL)AKRİLİK ASİT TÜREVİ ÇİNKO(II) FTALOSİYANİN (9).....	66
IV.4. 3-(4-DİMETİLAMİNOFENİL)-2-(4-OKSİFENİL)AKRİLİK ASİT TÜREVİ KOBALT(II) FTALOSİYANİN (10)	67
IV.5. 5-(4-DİMETİLAMİNOFENİL)-2-(4-OKSİFENİL)PENTA-2,4- DİENOİK ASİT TÜREVİ ÇİNKO(II) FTALOSİYANİN (11).....	69
IV.6. 5-(4-DİMETİLAMİNOFENİL)-2-(4-OKSİFENİL)PENTA-2,4- DİENOİK ASİT TÜREVİ KOBALT(II) FTALOSİYANİN (12)	70
KAYNAKLAR	72
EK	77
ÖZGEÇMİŞ	81

ÖZET

2,9,16,23-TETRAKİS-(4-FENOKSİASETİK ASİT) FTALOSİYANİNİN BAZI ALDEHİTLERLE REAKSİYONU VE ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU

Ftalosiyanınların birçok alanda çeşitli uygulamaları vardır ve bu bileşikler doğada sentezlenemezler. Ftalosiyanınların metal iyonlarıyla olan kompleksleri, onların termal kararlılık, çok renkli olabilme özellikleri, katalitik aktiviteleri, yarı-iletkenlik, foto-iletkenlik ve bunun gibi ilginç özellikleri sayesinde dünya çapında ilgi çekmektedirler. Bu bileşikler elektroniklerde, lineer olmayan optiksel uygulamada, sıvı kristal olaylarda, gaz sensörlerde, yarı-iletken malzemelerde, fotodinamik tedavide, fotokatalizlerde ve elektrokromik göstergelerde kullanılmaktadırlar.

Ftalosiyanınların organik çözücülerde çözünürlüklerinin zayıf olması kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Ftalosiyanınların periferik ve aksiyel pozisyonlarında alkil, alkoksi, alkiltiyoz zincirleri veya hacimli grupların bulunması çözünürlüklerini büyük ölçüde değiştirmektedir.

Bu çalışmada, önce 4-nitroftalonitril sentezlendi. Daha sonra p-(3,4-disiyano-fenoksi)fenilasetik asit literatüre göre sentezlendi. Aynı literatüre göre p-(3,4-disiyano-fenoksi)fenilasetik asit çinko ve kobalt tuzlarının yüksek kaynama noktalı çözücüler içindeki reaksiyonu sonucu metalleri ftalosiyanınlar sentezlendi. Sonra, metalleri ftalosiyanınlar Perkin reaksiyonuna göre bazı aldehitlerle (4-karboksibenzaldehit, 4-dimetilaminobenzaldehit, 4-dimetilaminosinomaldehit) reaksiyona sokuldu.

Elde edilen yeni ftalosiyanın bileşiklerini değişik çözücülerle yıkanarak saflaştırıldı.

Yeni bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR ve Kütle spektroskopisi spektrumlarının sonuçlarına dayanarak aydınlatıldı.

HAZİRAN, 2011

BÜŞRA ERSOY

ABSTRACT

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF 2,9,16,23-TETRAKIS-(4-PHENOXYACETIC ACID) PHTHALOCYANINES WITH SOME BENZALDEHYDES

Phthalocyanines play a major role with applications in many fields and they do not occur in nature. Complexation of phthalocyanines with metal ions attracted world-wide interest because of their interesting properties like thermal stability, very high colouring properties, catalytic activity, semiconductivity, photoconductivity and the like. They have been studied in many area such as molecular electronics, for non-linear optical applications, as liquid crystals, gas sensors, semiconductor materials, photodynamic therapy, photocatalysts and for electrochromic displays.

The main restricting factor of phthalocyanines is a rather low solubility in organic solvents. Peripheral and axial substitution of phthalocyanines with alkyl, alkoxy, alkythio chains or bulky groups drastically increase their solubility.

In the experimental section of this study, 4-nitrophthalonitrile and p-(3,4-dicyanophenoxy)phenylacetic acid were synthesized according to the literature. Metallo phthalocyanine synthesis were performed by reaction of p-(3,4-dicyanophenoxy)phenylacetic acid with zinc- or cobaltacetate metal salts in high boiling solvents. Then metallophthalocyanines reacted separately with 4-carboxybenzaldehyde, 4-dimethylaminobenzaldehyde and 4-dimethylaminocinnamaldehyde according to the Perkin reaction.

All the phthalocyanines obtained were purified by washing with different solvents.

The structures of these new compounds were determined based on the results of spectroscopic methods such as UV-Vis, FT-IR and Mass spectroscopy.

JUNE, 2011

BÜŞRA ERSOY

YENİLİK BEYANI

2,9,16,23-TETRAKİS-(4-FENOKSİASETİK ASİT) FTALOSİYANİNİN BAZI ALDEHİTLERLE REAKSİYONU VE ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU

Bu çalışma ile şimdiye kadar literatüre geçmemiş bazı yeni ftalosiyaninlerin sentezlenmesi ve yapılarının spektroskopik yöntemlerle aydınlatılması amaçlanmıştır. p-(3,4-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit (4), 4-oksifenilasetik asit türevi çinko(II) ftalosiyanin (5), 4-oksifenilasetik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanin (6) bileşikleri daha önce sentezlenmiştir. (5) ve (6) bileşiklerinin 4-karboksibenzaldehit, 4-dimetilaminobenzaldehit, 4-dimetilaminosinimaldehit bileşikleriyle ayrı ayrı reaksiyonuyla elde edilen akrilikasit türevi bileşikler [(EK bölümünde açık formülleri ve isimleri belirtilmiştir.) (7), (8), (9), (10), (11) ve (12)] ilk kez bu çalışma ile elde edilmiştir. Bu bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR ve Kütle spektrumlarıyla aydınlatılmıştır.

HAZİRAN, 2011

Prof. Dr. Mustafa BULUT

Büşra ERSOY

SEMBOLLER

Å	: Angström
α	: Alfa
Au	: Altın
β	: Beta
Bi	: Bizmut
°C	: Santigrat derece
C	: Karbon
Co	: Kobalt
Cu	: Bakır
dk.	: Dakika
Fe	: Demir
g	: Gram
Hg	: Civa
Hf	: Hafniyum
In	: İndiyum
Li	: Lityum
Lu	: Lutesyum
<i>m-</i>	: Meta
M	: Metal
mL	: Mililitre
Ni	: Nikel
nm	: Nanometre
<i>o-</i>	: Orto
OMe	: Metoksi grubu
<i>p-</i>	: Para
Pc	: Ftalosiyenin
Pt	: Platin
Sn	: Kalay
sa.	: Saat

Ti	: Titanyum
Y	: İtriyum
Zn	: Çinko
Zr	: Zirkonyum
Π	: Pi sayısı
λ	: Dalga boyu
δ	: Kimyasal kayma
Δ	: Isı
ϵ	: Molar absorptivite (epsilon)
ν	: Frekans (cm^{-1})

KISALTMALAR

Abs	: Absorbans
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
E.N	: Erime Noktası
EM	: Emisyon
Et₃N	: Trietilamin
FT-IR	: Kızılötesi Spektroskopisi
HCl	: Hidrojen klorür
HMDS	: Hekzametilendisilazen
HNO₃	: Nitrik asit
H₂Pc	: Metalsiz ftalosiyenin
H₂SO₄	: Sülfürik asit
¹H-NMR	: ¹ H-Nükleer Magnetik Rezonans
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital (En Yüksek Dolu Moleküler Orbital)
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
KBr	: Potasyum bromür
KMnO₄	: Potasyum permanganat
L	: Ligand
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital (En Düşük Boş Moleküler Orbital)
Maldi-Toff	: Matrix Assisted Lazer Desorption/Ionization Time of Flight
MS	: Kütle spektroskopisi
MW	: icrowave (Mikrodalga)
NaOAc	: Sodyumasetat
NaOH	: Sodyum hidroksit
PcM	: Metalli Ftalosiyenin
Ph	: Fenil Grubu
PDT	: Fotodinamik Terapi

SubPc	: Subftalosiyanin
T	: Geçirgenlik (%)
THF	: Tetrahidrofurana
TLC (İTK)	: İnce Tabaka Kromotografisi
UO₂Cl₂	: Uranyum klorür
UV-Vis	: Ultraviyole / Görünür Bölge Spektroskopisi

ŞEKİLLER

SAYFA NO

Şekil.II. 1	Metalli ve metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinin moleküler yapısı.....	3
Şekil.II. 2	Genel ftalosiyanın yapısı, benzenoid halkası üzerinde periferel ve periferel olmayan kısımlar	5
Şekil.II. 3	2,3,9,10,16,17,23,24-oktadodesiloksiftalosiyanın silisyum(IV) dihidroksi.....	5
Şekil.II. 4	Subftalosiyanınların C_1 ve C_3 simetrilerine bir örnek.....	6
Şekil.II. 5	Subftalosiyanınların genel yapısına bir örnek	7
Şekil.II. 6	Süperftalosiyanınların genel yapısı.....	7
Şekil.II. 7	Bazı metalli 2,9,16,23 tetra-sübstitüe ftalosiyanınlar	8
Şekil.II. 8	Bazı metalsiz 1,8,15,22 tetra-sübstitüe ftalosiyanınlar	8
Şekil.II. 9	Bazı metalsiz 1,4,8,15,18,22,25-oktasübstitüe ftalosiyanınlar	9
Şekil.II. 10	Bazı simetrik metalsiz heksasübstitüe ftalosiyanınlar	10
Şekil.II. 11	Fonksiyonel makromoleküller olarak sıkça çalışılan tipik dendrimer örnekleri	11
Şekil.II. 12	Metalli sandviç tipi ftalosiyanınlara bir örnek.....	12
Şekil.II. 13	Metalli üç çekirdekli ftalosiyanın bileşiğine bir örnek	12
Şekil.II. 14	Metalli dört çekirdekli ftalosiyanın bileşiğine bir örnek.....	13
Şekil.II. 15	Ftalosiyanınin bir yan grup vasıtası ile polimer zincirine bağlanması....	13
Şekil.II. 16	2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(3,7-dimetiloktoksi)ftalosiyanın molekülünün dodekan çözücüsündeki konsantrasyona bağlı absorban spektrumu.....	15
Şekil.II. 17	Metalli tetrasübstitüe ve oktasübstitüe ftalosiyanınlara birer örnek	16
Şekil.II. 18	Sübstitüe olmamış ftalosiyanın yapısının FT-IR spektrumu	18
Şekil.II. 19	Metalli ve metalsiz ftalosiyanınların UV-Vis spektrumları (Q bandı) ...	20
Şekil.II. 20	Sübstitüe olmamış metalsiz ftalosiyanın yapısının Maldi-Toff spektrumu	21
Şekil.II. 21	Ftalosiyanın sentez yöntemleri	22
Şekil.II. 22	<i>o</i> -Siyanobenzamid bileşiği üzerinden ftalosiyanın sentezi	22
Şekil.II. 23	Ftalonitril bileşiğinden ftalosiyanın sentezi.....	23

Şekil.II. 24 1,3-Diiminoizoindolin üzerinden simetrik ftalosiyanin eldesi	24
Şekil.II. 25 Ftalikanhidrit'ten ftalosiyanin sentezi.....	25
Şekil.II. 26 Düşük sıcaklıkta ftalosiyanin sentezi.....	26
Şekil.II. 27 Subftalosiyaninlerden asimetrik ftalosiyanin sentezi.....	27
Şekil.II. 28 Yarı simetrik ftalosiyanin sentezi	27
Şekil.II. 29 İstatistiksel ftalonitrillerin siklotetramerleşmesiyle asimetrik olarak süstitüe ftalosiyaninlerin sentezi	28
Şekil.III. 1 4-Nitroftalimid sentezi.....	30
Şekil.III. 2 4-Nitroftalamid sentezi	31
Şekil.III. 3 4-Nitofталonitril sentezi.....	31
Şekil.III. 4 p-(3,4-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit sentezi.....	32
Şekil.III. 5 4-Oksifenilasetik asit türevi çinko(II) ftalosiyaninin (5) sentezi	34
Şekil.III. 6 4-Oksifenilasetik asit türevi çinko(II) ftalosiyanin (5) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	35
Şekil.III. 7 4-Oksifenilasetik asit türevi çinko(II) ftalosiyaninin (5) bileşiğinin UV- Vis spektrumu	36
Şekil.III. 8 4-Oksifenilasetik asit türevi kobalt(II) ftalosiyaninin (6) sentezi	37
Şekil.III. 9 4-Oksifenilasetik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanin (6) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	38
Şekil.III. 10 4-Oksifenilasetik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanin (6) bileşiğinin UV- Vis spektrumu	39
Şekil.III. 11 4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik asit türevi çinko(II) ftalosiyanin (7) sentezi.....	40
Şekil.III. 12 4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik Asit türevi çinko(II) ftalosiyanin (7) bileşiğinin FT-IR spektrumu	41
Şekil.III. 13 4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik asit türevi çinko(II) ftalosiyanin (7) bileşiğinin UV-Vis Spektrumları.....	42
Şekil.III. 14 4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik asit türevi çinko(II) ftalosiyanin (7) bileşiğinin kütle spektrumu	43
Şekil.III. 15 4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik Asit Türevi Kobalt(II) ftalosiyanin (8) Sentezi.....	44
Şekil.III. 16 4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanin (8) bileşiğinin FT-IR spektrumu	45

Şekil.III. 17	4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (8) bileşiğinin UV-Vis spektrumları.....	46
Şekil.III. 18	3-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)akrilik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (9) sentezi.....	48
Şekil.III. 19	3-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)akrilik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (9) bileşiğinin FT-IR spektrumu	49
Şekil.III. 20	3-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)akrilik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (9) bileşiğinin UV-Vis spektrumları.....	50
Şekil.III. 21	3-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)akrilik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (10) bileşiğinin sentezi.....	52
Şekil.III. 22	3-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)akrilik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (10) bileşiğinin FT-IR spektrumu	53
Şekil.III. 23	3-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)akrilik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (10) bileşiğinin deneysel sonuçları UV-Vis spektrumları	54
Şekil.III. 24	5-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)penta-2,4-dienoik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (11) sentezi	56
Şekil.III. 25	5-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)penta-2,4-dienoik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (11) bileşiğinin FT-IR spektrumu	57
Şekil.III. 26	5-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)penta-2,4-dienoik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (11) bileşiğinin UV-Vis Spektrumları	58
Şekil.III. 27	5-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)penta-2,4-dienoik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (12) bileşiğinin sentezi.....	60
Şekil.III. 28	5-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)penta-2,4-dienoik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (12) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	61
Şekil.III. 29	5-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)penta-2,4-dienoik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (12) bileşiğinin UV-Vis spektrumları	62
Şekil.IV. 1	(5) ve (7) bileşiklerinin 1×10^{-5} mol/L konsantrasyonda DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması.....	65
Şekil.IV. 2	(6) ve (8) bileşiklerinin 1×10^{-5} mol/L konsantrasyonda DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması.....	66
Şekil.IV. 3	(5) ve (9) bileşiklerinin 1×10^{-5} mol/L konsantrasyonda DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması.....	67

Şekil.IV. 4 (6) ve (10) bileşiklerinin 1×10^{-5} mol/L konsantrasyonda DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması.....	68
Şekil.IV. 5 (5) ve (11) bileşiklerinin 1×10^{-5} mol/L konsantrasyonda DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması.....	70
Şekil.IV. 6 (6) ve (12) bileşiklerinin 1×10^{-5} mol/L konsantrasyonda DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması.....	71

TABLolar

	<u>SAYFA NO</u>
Tablo.III. 1 4-Nitroftalimid bileşğinin deneysel sonuçları	30
Tablo.III. 2 4-Nitroftalamid bileşğinin deneysel sonuçları.....	31
Tablo.III. 3 4-Nitroftalonitril bileşğinin deneysel sonuçları.....	32
Tablo.III. 4 p-(3,4-Disiyanoftenoksi)fenilasetik asit bileşğinin deneysel sonuçları .	33
Tablo.III. 5 4-Oksifenilasetik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (5) bileşğinin deneysel sonuçları	35
Tablo.III. 6 4-Oksifenilasetik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın(6) bileşğinin deneysel sonuçları	38
Tablo.III. 7 4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (7) bileşğinin deneysel sonuçları.....	41
Tablo.III. 8 4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (8) bileşğinin deneysel sonuçları.....	45
Tablo.III. 9 3-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)akrilik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (9) bileşğinin deneysel sonuçları.....	49
Tablo.III. 10 3-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)akrilik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (10) bileşğinin deneysel sonuçları.....	53
Tablo.III. 11 5-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)penta-2,4-dienoik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (11) bileşğinin deneysel sonuçları	57
Tablo.III. 12 5-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)penta-2,4-dienoik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (12) bileşğinin deneysel sonuçları	61

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

Ftalosiyanimler (Pcs) yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahip heterosiklik konjuge moleküllerin büyük bir kısmını temsil eder. Ftalosiyanimler kendi aralarında metalli ftalosiyanimler ve metallsiz ftalosiyanimler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Metalli ftalosiyanim kompleksleri ışığa dayanıklılık gösteren renkli maddelerdir. Bu bileşikler ile uzun yıllardır çalışılmaktadır. Özellikle matbaa mürekkeplerinde, plastiklerde, boyalarda ve kaplamalarda bu bileşiklerin pigment özelliklerinden faydalanılmaktadır [1].

Ftalosiyanimler için en önemli iki değişken, merkezdeki metal iyonu ve ftalosiyanimlerin periferal süstitüentleridir. Ftalosiyanimlerin merkez atomunun, değişik metal iyonlarından meydana gelmesi sonucunda, yeni çok sayıda ftalosiyanim bileşiği oluşturulabilmektedir. Ftalosiyanimlerin çeşitli süstitüentlerle ve merkez metal iyonlarıyla olan birçok çeşidi yayımlanmıştır [2].

Ftalosiyanimlerin ve metaloftalosiyanimlerin dezavantajlarından biri organik solventlerde veya suda çözünürlüğünün az olmasıdır. Ftalosiyanimlerin çözünürlüğünü artırmak onların kimyaları için çok önemlidir, örneğin yaygın organik çözücülerde iyi çözünmeyen ftalosiyanim molekülleri birçok uygulamada zorluklara sebep olmaktadır. Bu yüzden araştırmaların en önemli amaçlarından biri de ftalosiyanimlerin çözücülerdeki çözünürlüğünü arttırmaktır. Periferal pozisyonda büyük veya uzun zincirli hidrofobik fonksiyonel gruplar içeren Pc türevleri apolar çözücülerde çözünür, buna karşılık da amino, sülfö veya karboksil grupları içeren Pc türevlerinin polar çözücülerde çözünür ürünler vermesi beklenir [3].

Aromatik ana yapıya doymamış grupların eklenmesi, ftalosiyanimin düşük enerji absorpsiyonunu yüksek dalgaboyuna taşımanın etkili bir yoludur. Öteki aromatik halkanın ftalosiyanim ana yapısına füzyonu ile naftosiyanimler, fenantrosiyanimler v.b. ürünler oluşur. Fakat bu bileşiklerde görülen en belirgin dezavantaj, ftalosiyanim analoglarından da düşük çözünürlük göstermeleridir [3].

FT-IR spektroskopisi, buharlaşan filmlerde hidrokarbon zincirlerinin yapısını, yönelmesini ve alt hücrelerde paketlenmeyi çalışmak için çok güçlü bir alettir. Bu sebepten dolayı ftalosiyanın bileşiklerinin karakterizasyonunda önemli bir rolü vardır. Ayrıca Pc moleküllerinin UV-Vis alanında çok iyi optiksel absorpsiyon yapıları, ftalosiyanın elektronik yapılarının karakterizasyonu için çok aydınlatıcıdır. Birçok metalli ftalosiyanın yanı sıra metallsiz ftalosiyanın de absorpsiyon spektrumu ince filmlerde bildirilmiştir. Metalli ftalosiyanın birçoğu 600-700 nm alanında çok iyi optiksel absorpsiyon ve emüsyon gösterdiklerinden, bu alandaki optiksel uygulamalarda çok uygun bileşikler olarak gösterilirler [1].

Yürütülecek bu yüksek lisans tezinin amacı şimdiye kadar literatüre geçmemiş yeni ftalosiyanınleri sentezlemek ve karakterize etmektir. Bu çalışmada , 2,9,16,23-tetrakis-(4-fenoksiasetik asit) ftalosiyaninato çinko ve kobalt bileşikleri literatüre göre [4] hazırlandı ve bu bileşiklerin 4-karboksibenzaldehit, 4-dimetilaminobenzaldehit ve 4-dimetilaminosinamaldehit ile reaksiyonu sonucu elde edilen orijinal akrilik asit türevi ftalosiyanın bileşikleri karakterize edildi.

BÖLÜM II

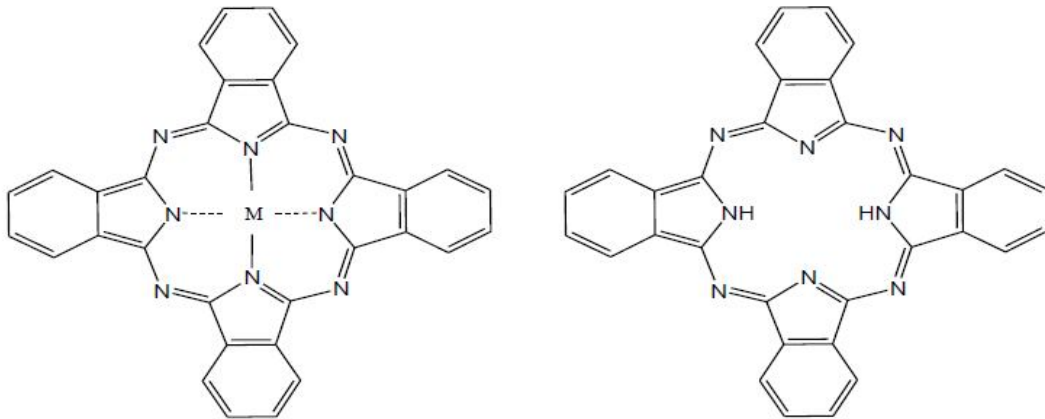
GENEL BİLGİLER

II.1. FTALOSİYANİNLER

Ftalosiyanimler (Pcs), birçok alanda bilimsel ve teknolojik öneme sahip olduğu için yıllardır ilgi çekmektedir [4,5]. Ayrıca laboratuarlarda sentezlenen ilk makrosilik bileşiklerden biridir [6]. Ftalosiyanimlerin çözünürlükleri, onların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılmasında çok önemlidir [7]. Ftalosiyanimler koordinasyon bağı, organik polimerler ve düşük boyutlu yarı iletkenler oluşturabilirler, bu yüzden yıllardır ftalosiyanimler konusunda çalışılmaktadır [8].

Ftalosiyanimler ve onların birçok türevleri malzeme bilimindeki uygulamalarında dikkate değer özellikler gösterdiklerinden, günümüzde ftalosiyanim kimyasına olan ilgi artmaktadır. Örneğin ftalosiyanimler lazer-ışınlı yazıcılarda ve fotokopilerde, lineer olmayan optikte, sıvı kristaller olarak, optik veri depolamada, gaz sensörlerde, elektrokromik maddelerde kullanılmaktadırlar [1].

Ftalosiyanimler molekül yapısında içerdiği π -elektron sistemi sayesinde eşsiz spektroskopik ve fotoelektrik özellik gösteren pigment boyalardır. Görünür bölgede belirgin absorpsiyon göstermeleriyle ve geniş molar soğurma katsayısıyla karakterize edilirler [9]. Genellikle mor, yeşil ve mavi renkli olan ftalosiyanimler bitkilerden sentezlenemezler yani doğal bileşik değildirler [4,10].



Metalli Ftalosiyanim

Metalsiz Ftalosiyanim

Şekil.II. 1 Metalli ve metalsiz ftalosiyanim bileşiklerinin moleküler yapısı

Metalsiz ftalosiyeninler (H_2Pc) ve metalli ftalosiyeninler (PcM) (Şekil II.1), özellikle boyarmadde uygulamaları göz önünde tutularak, yıllardan beri ayrıntılı olarak incelenmektedirler.

II.2. FTALOSİYANİNLERİN KEŞFİ

Koordinasyon bileşiklerinin geniş bir ailesini oluşturan ve porfirinler gibi tetrapirel türevi olan ftalosiyeninler, ilk kez 1907 yılında Londra’da bulunan South Metropolitan Gas Company’de araştırmacı olarak çalışan A. Braun ve J. Tcherniac tarafından sentezlenmiştir. A. Braun ve J. Tcherniac, ftalimid ve asetik anhidritten, yüksek sıcaklıkta *o*-siyanobenzamid ürettikleri sırada çözünür olmayan mavi bir maddeyi tesadüfen elde etmişlerdir.

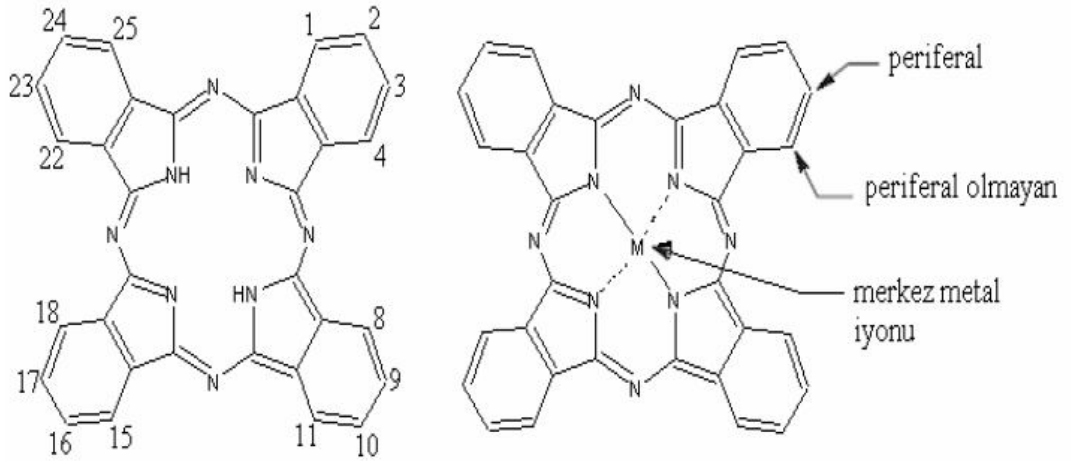
Benzer olarak, Fribourg Üniversitesi’nde araştırmacı olarak çalışan H. de Diesbach ve E. von der Wied, *o*-dibromobenzenle bakırsiyaniürü tepkimeye sokup, benzenin nitrillerini yapmaya çalıştıkları sırada %23 verimle, kararlı, mavi bir ürün elde etmişlerdir. Bütün bu verilerden sonra şu sonuca varılmıştır; oluşan bu ürün, reaktörün cam astarında bulunan çatlaktan sızan ftalimidin, reaktörün demir gövdesiyle girdiği tepkime sonucu oluşmuştur.

1934’lü yıllarda Linstead bir takım elementel analiz, ebülyoskopik moleküler kütle analizi ve bileşiğin oksitlenme sonucu azalmasının incelemesini yapmıştır ve Journal of Chemical Society dergisinde ftalosiyeninleri tanımlayan bir yazı sunmuştur. Ftalosiyeninlerin yapısı daha sonra X-ray kırınımı teknolojisinden yararlanılarak daha da netleştirilmiştir [11].

II.3. FTALOSİYANİNLERİN ADLANDIRILMASI

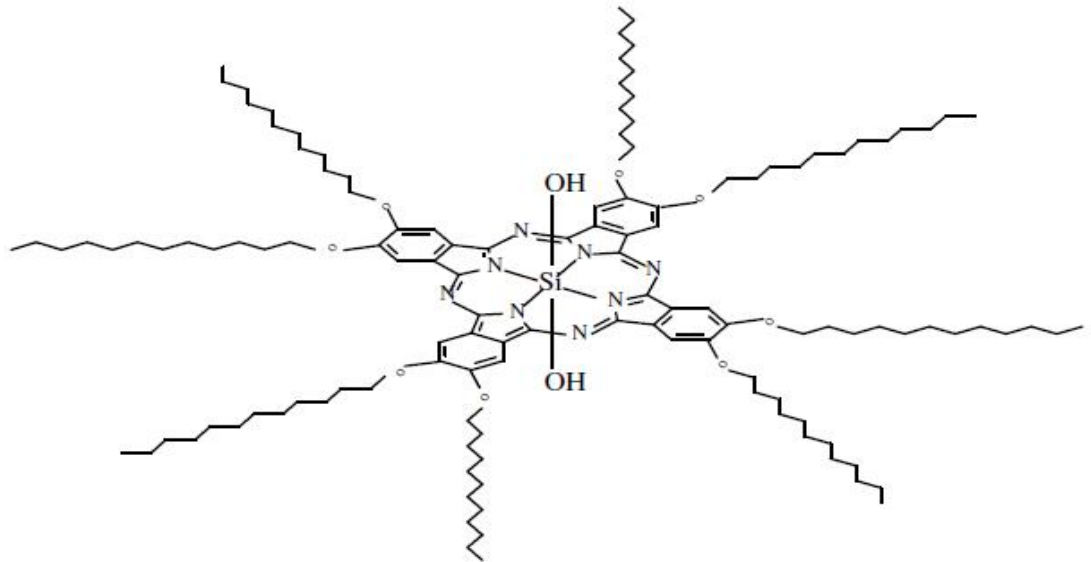
Ftalosiyeninler, ilk olarak merkezdeki metal katyon, daha sonra organik iskeletteki mevcut süstitüentin adı ilave edilerek adlandırılmaktadır. Bu adlandırma sistemi ile birçok ftalosiyenin türevlerini adlandırmak mümkündür. IUPAC, adlandırmanın çok fazla uzatılmasını istememektedir.

Ftalosiyenin halkası Şekil II.2’deki gibi numaralandırma sistemi ile numaralandırılır. Bu makrosiklik sistemde dört benzen halkasına bağlanabilecek onaltı yer vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 karbon atomları periferal (dış, dışa ait) yerler diye adlandırılır. 1,4,8,11,15,18,22,25 karbon atomları ise non-periferal (periferal olmayan) yerler diye adlandırılır [12].



Şekil.II. 2 Genel ftalosiyanın yapısı, benzenoid halkası üzerinde periferal ve periferal olmayan kısımlar

Karşılıklı ligandlar merkez katyonuna bağlı olan iyonlardır. Örneğin bir ftalosiyanın türevi olan ve Şekil II.3’ de gösterilen 2,3,9,10,16,17,23,24-oktadodesiloksiftalosiyanınilsilyum(IV) dihidroksi bileşiği kolayca α -(HO)₂SiPc-op-OC₁₂ şeklinde kısaltılabilir [12].



Şekil.II. 3 2,3,9,10,16,17,23,24-oktadodesiloksiftalosiyanınilsilyum(IV) dihidroksi bileşiğinin açık yapısı

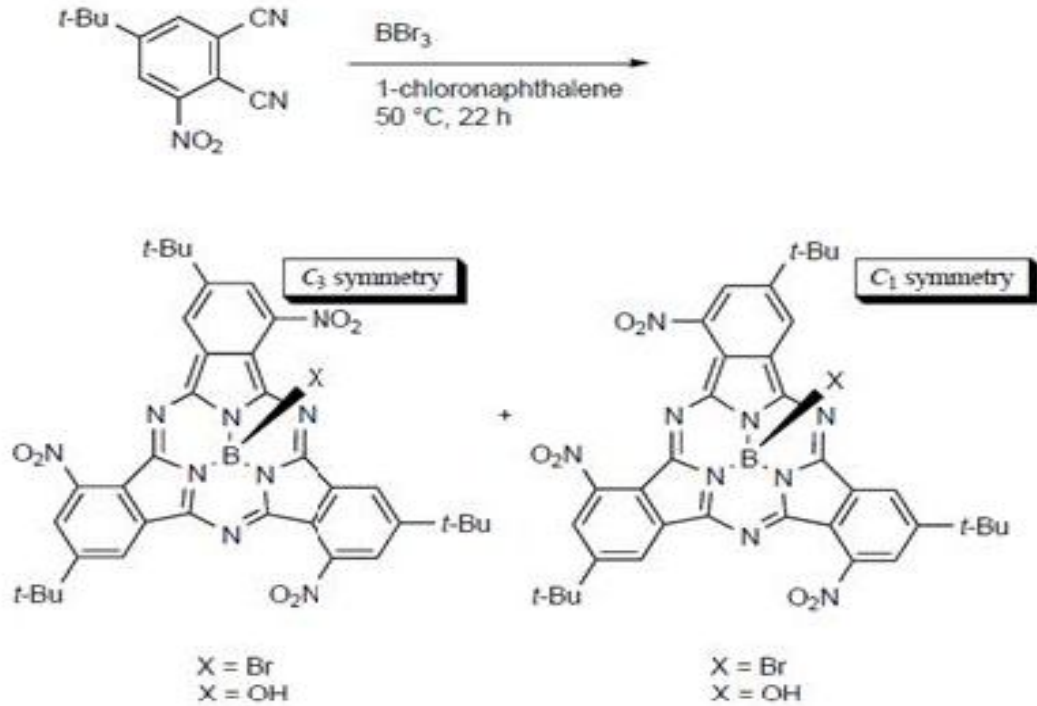
II.4. FTALOSİYANİNLERİN SINIFLANDIRILMASI

Ftalosiyaninler kendi aralarında bazı sınıflara ayrılırlar. Bunlardan bazıları;

II.4.1. Subftalosiyaninler

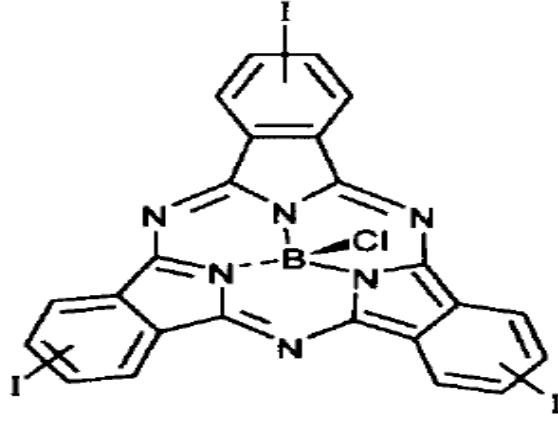
Subftalosiyaninler üç diiminoizindol grubu ve merkez metali olarak bir bor atomunu içeren koni biçimli makromoleküllerdir. Ayrıca, delokalize π -elektron sistemi içerir ve lineer olmayan optik (non linear optik) özellik gösterirler.

Subftalosiyaninler, mono-süstitüe ftalonitrillerin kondenzasyon reaksiyonuyla hazırlanırlar ve ürün genellikle iki süstitüe izomeri (C_1 ve C_3) karışımından oluşur [13].



Şekil.II. 4 Subftalosiyaninlerin C_1 ve C_3 simetrisine bir örnek

Ayrıca C_1 ve C_3 simetrisi olmayan subftalosiyaninleri sentezlemek de mümkündür. Subftalosiyaninlerin simetrisi olmayan bir örneği Şekil II.5' de verilmektedir.

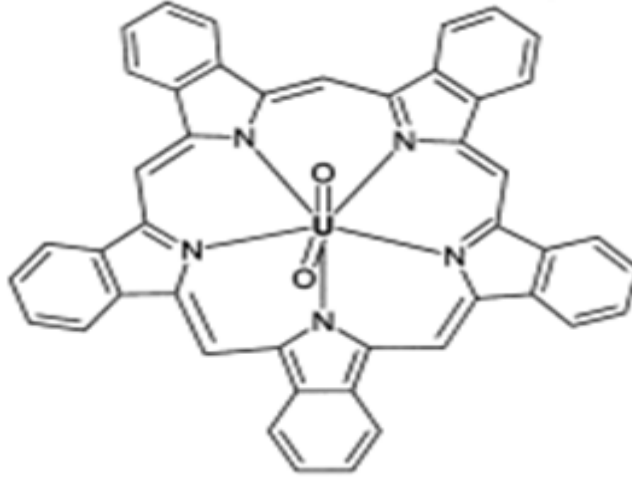


Şekil.II. 5 Subftalosiyeninlerin genel yapısına bir örnek

II.4.2. Süperftalosiyaninler

Süperftalosiyaninler UO_2^{2+} gibi büyük iyonlarla elde edilen üst ftalosiyanin yapılarıdır. Bu makromoleküller beş adet diiminoizindol birimi içerirler ve 22 π -elektronuna ($4n+2$) sahip konjuge yapılarıdır.

Süperftalosiyaninler, ftalonitril ve mutlak susuz UO_2Cl_2 'nin DMF içinde 30-80 dakika $170\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtılmasıyla oluşurlar [14].

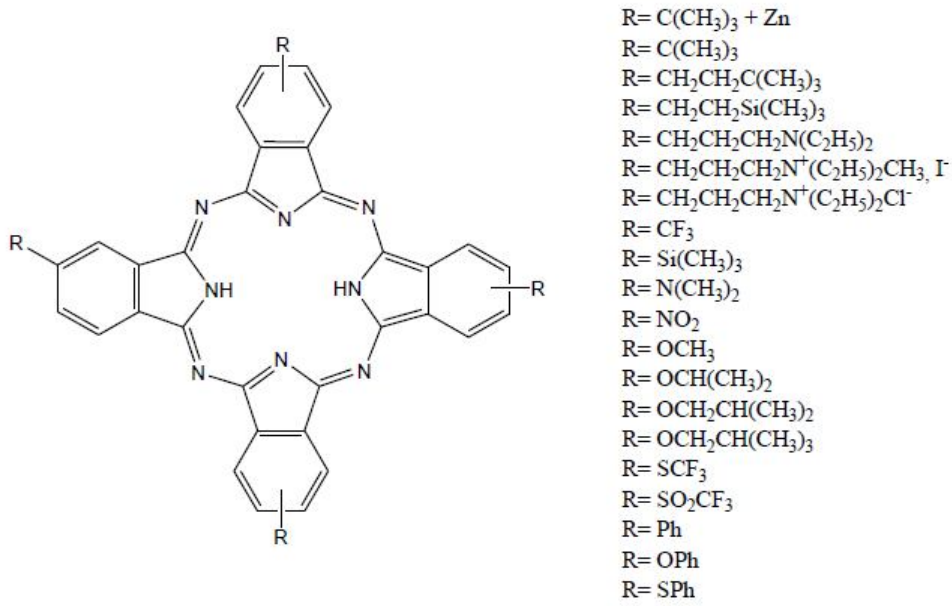


Şekil.II. 6 Süperftalosiyaninlerin genel yapısı

II.4.3. Tetrasübstitüe Ftalosiyaninler

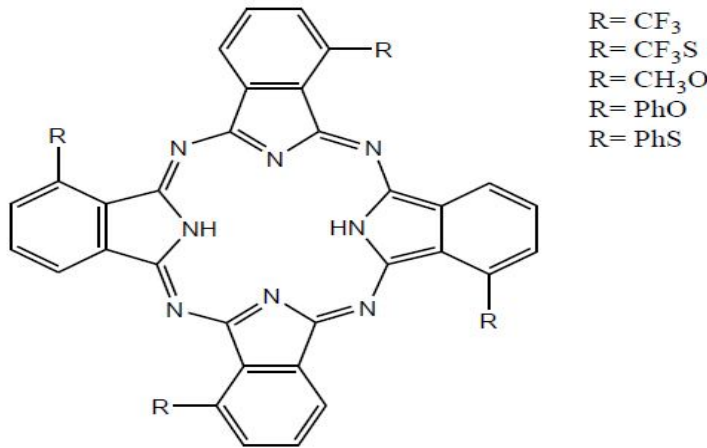
Tetrasübstitüe ftalosiyaninler, makrohalka üzerindeki sübstitüentlerin pozisyonlarına değişik fiziksel ve kimyasal özellikler kazanırlar. Sübstitüentlerin değişik pozisyonlarına göre tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin bazı alt grupları bulunmaktadır. Bunlar;

- 1) 1,8,15,22 pozisyonlarında aynı süstitüentler bulunan tetrasüstitüe ftalosiyeninler
- 2) 1,8,15,22 pozisyonlarının birinde farklı süstitüent bulunan tetrasüstitüe ftalosiyeninler
- 3) 2,9,16,23 pozisyonlarında aynı süstitüentler bulunan tetrasüstitüe ftalosiyeninler
- 4) 2,9,16,23 pozisyonlarının birinde farklı süstitüent bulunan tetrasüstitüe ftalosiyeninlerdir [15].



Şekil.II. 7 Bazı metallsiz 2,9,16,23 tetra-süstitüe ftalosiyeninler

Şekil II.7' de bazı 2,9,16,23-tetrasüstitüe örnekleri verilmiştir. Bu tür ftalosiyeninlerin verimleri sterik etkiden dolayı %11-70 arasında değişebilmektedir.

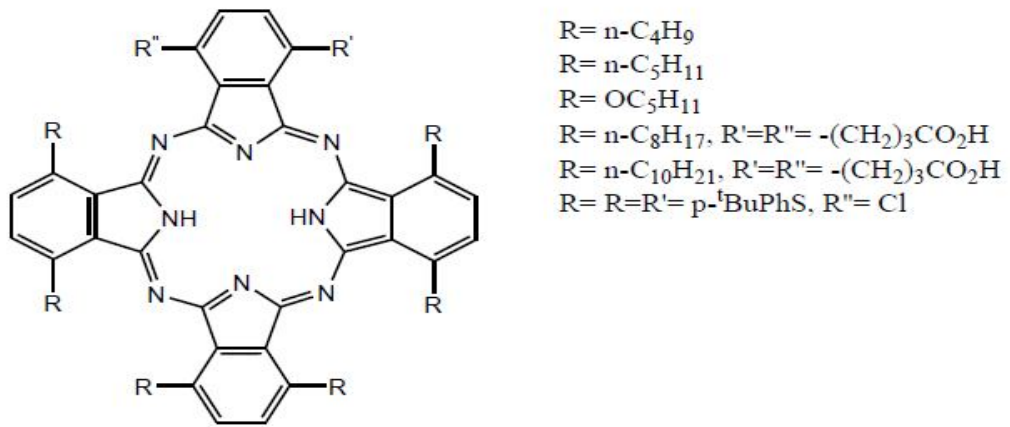


Şekil.II. 8 Bazı metallsiz 1,8,15,22 tetra-süstitüe ftalosiyeninler

Şekil II.8' de 1,8,15 ve 22 pozisyonlarında aynı süstitüentler bulunan bazı metalsiz ftalosiyenin molekülleri gösterilmektedir. Bu tür ftalosiyeninler, genellikle, başlangıç bileşiği olarak seçilen uygun ftalonitril türevinin sodyum veya lityum n-pentaoksit ile n-pentanol gibi yüksek kaynama noktasına sahip alkollerdeki reaksiyonu sonucu elde edilebilmektedir. Fakat bu tür ftalosiyeninler; 1,8,15,25-, 1,11,15,25- ve 1,11,18,22- pozisyonları süstitüe izomer karışımları halinde sentezlenmektedirler [15].

II.4.4. Oktasüstitüe Ftalosiyeninler

Oktasüstitüe ftalosiyenin türevleri simetriktir ve her bir benzo halkasında iki süstitüent içermektedir. Genel olarak oktasüstitüe ftalosiyeninler, tetrasüstitüe ftalosiyeninlere göre daha az çözümlerdir [16].

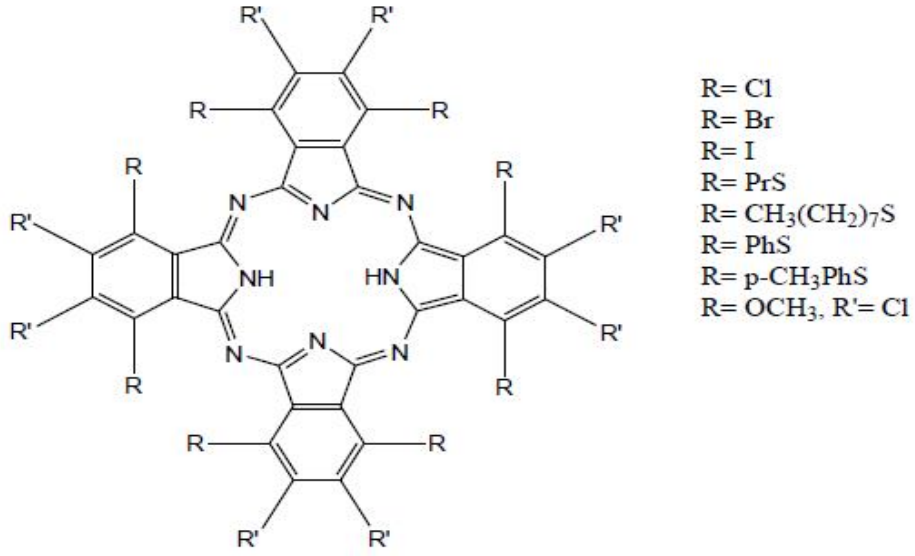


Şekil.II. 9 Bazı metalsiz 1,4,8,15,18,22,25-oktasüstitüe ftalosiyeninler

Yukarıdaki örneğin dışında 2,3,9,10,16,17,23,24-oktasüstitüe ftalosiyeninler ve 1,3,8,10,15,17,22,24-oktasüstitüe ftalosiyeninler de mevcuttur [16].

II.4.5. Hekzasüstitüe Ftalosiyeninler

Hekzasüstitüe ftalosiyeninlerin iki yöntemle sentezlenmesi mümkündür. Bunlardan ilki heksadekahalosüstitüe ftalosiyeninlerin nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu, ikincisi ise uygun tetrasüstitüe ftalonitrillerin kondenzasyonudur [15].

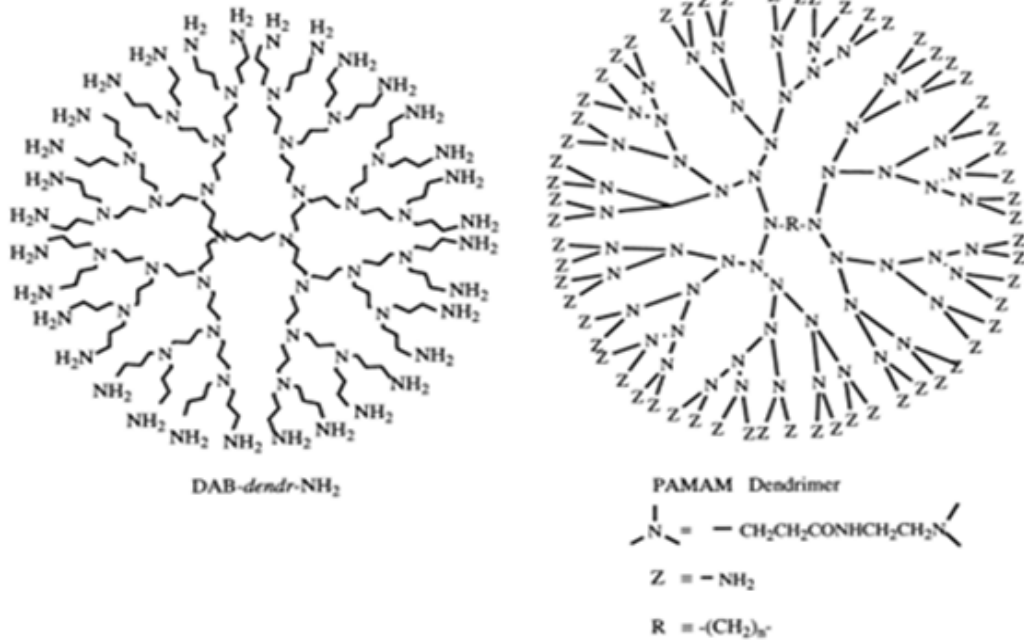


Şekil.II. 10 Bazı simetrik metallsiz hekzasübstitüe ftalosiyaninler

II.4.6. Dendritik Ftalosiyaninler

Dendrimerler molekül ağırlığı kontrol edilerek, çok sayıda tekrarlanan birimlerden oluşur. Ayrıca, bir miktar uç grupların tekrarlanan üniteleriyle çevrenirler. Bu makromoleküller merkezde polifonksiyonel gruplardan oluşurlar. Bu gruplar birbirine bağımlıdır ve benzersiz moleküler şekil oluştururlar ve oluşan yapı, molekülün yüksek çözünürlük ve düşük vizkozite gibi esas özelliklerine önderlik eder.

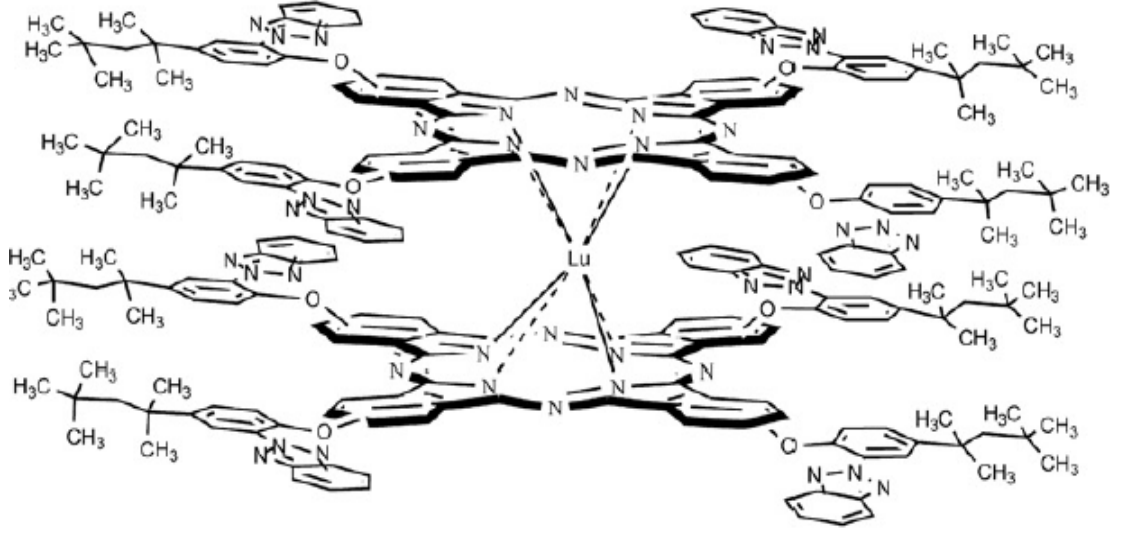
Şimdiye kadar Fe, Cu, Zn, Ni, Au, Co, Rh ve Ge gibi metaller dendrimerlerin çevresini veya dal ünitelerini birleştirmiştir. Bu metalodendrimerlerin bazıları biyolojik redoks tepkimelerinde, sensörlerde, katalizörlerde, enerji dönüşümünde yeni materyaller olarak ve organik yarı-iletkenlerde geniş çalışma alanı bulmuştur [17].



Şekil.II. 11 Fonksiyonel makromoleküller olarak sıkça çalışılan tipik dendrimer örnekleri

II.4.7. Sandviç Ftalosiyanınlar

Fazla konjuge olmuş sistemlerde bulunan sandviç ftalosiyanınların metal kompleksleri, metallerin özelliklerine yakınlık gösterirler ve metaryal biliminde çok geniş alanda incelenirler. Kullanıldıkları alanlardan bazıları; ince filmler ve elektrokimyadır. Sandviç tipli ftalosiyanınlarda merkez atomu olarak genellikle Lu, Y, Zr, Hf, Sn, In, Ti, Hg, Bi gibi yüksek koordinasyona ulaşabilen metaller kullanılmaktadır. Şekil II.12' de Lu metalli sandviç tipli ftalosiyanınlara bir örnek verilmektedir [18].

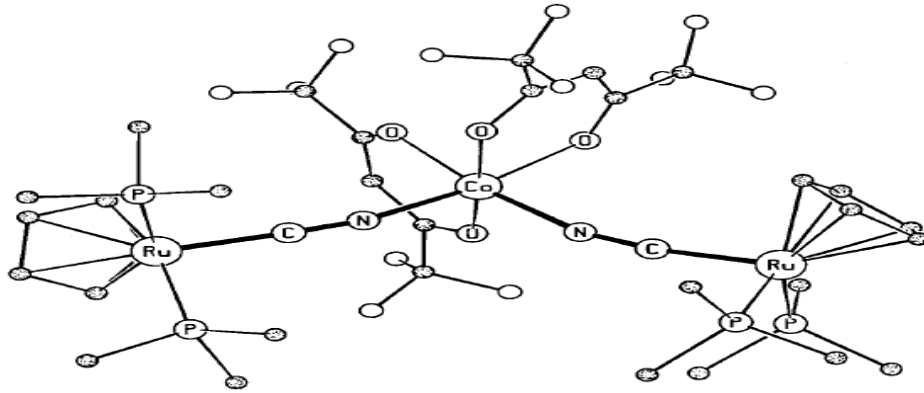


Şekil.II. 12 Metalli sandviç tipi ftalosiyanimlere bir örnek

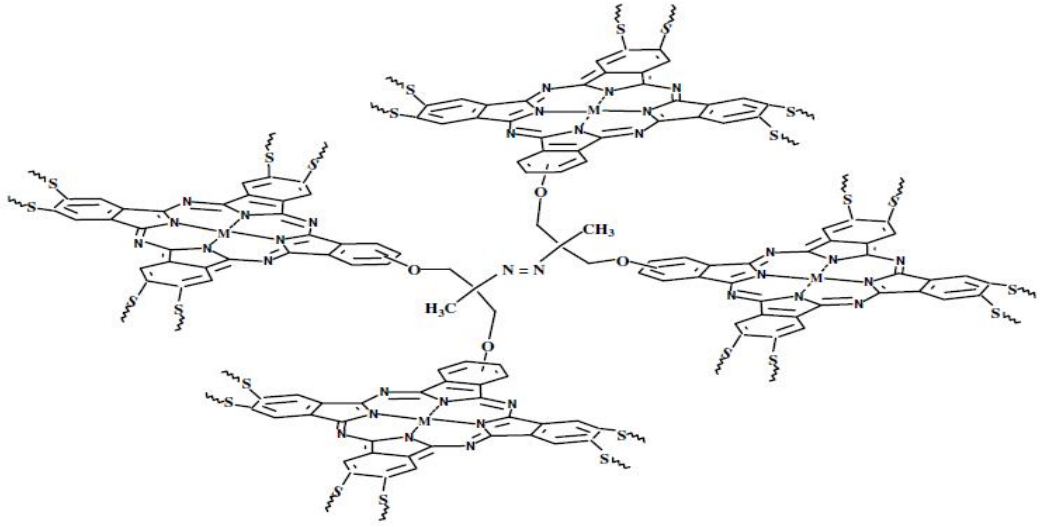
II.4.8. Çok Çekirdekli Ftalosiyanimler

Kovalent bağlanmış çok çekirdekli ftalosiyanimler tek çekirdekli ftalosiyanimlere göre daha fazla konjuge olmuş alkinil bölgesi içerirler. Çok çekirdekli ftalosiyanimlerdeki elektronik bölgeler arasındaki bağ, molekülün absorpsiyon spektrumunda önemli değişikliğe sebep olur. Bu da çok çekirdekli ftalosiyanimlerin çok güzel floresan özelliği göstermesine neden olur. Konjuge olmuş çok çekirdekli ftalosiyanimlerin agregasyon göstermemeleri diğer ftalosiyanimlere karşı meydan okuma niteliğindedir.

Çok çekirdekli ftalosiyanimler kendi aralarında binükler, trinükler ve tetranükler olmak üzere üçe ayrılırlar [19].



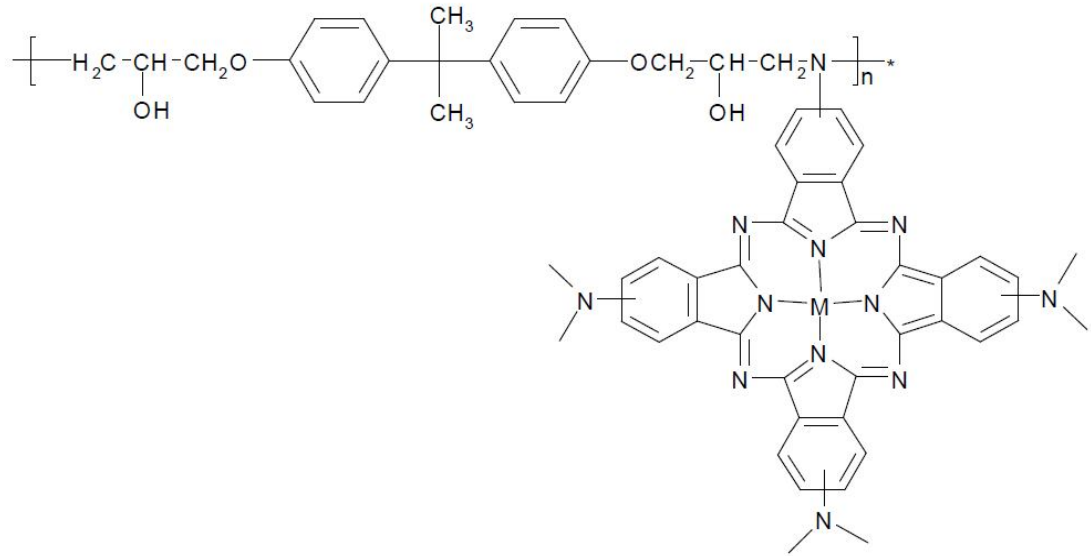
Şekil.II. 13 Metalli üç çekirdekli ftalosiyanim bileşiğine bir örnek



Şekil.II. 14 Metalli dört çekirdekli ftalosiyanin bileşiğine bir örnek

II.4.9. Polimerik Ftalosiyaninler

Polimerik ftalosiyaninlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyanin türlerine göre oldukça büyüktür. Ftalosiyaninleri içeren polimerlerin sentezinde birkaç yöntem kullanılır. Bunlar içinde en kolay olanı, bir yan grup vasıtasıyla ftalosiyaninin polisitiren gibi normal bir polimer zincirine ya da polikondenze yan gruplara bağlanmasıdır [20].



Şekil.II. 15 Ftalosiyaninin bir yan grup vasıtası ile polimer zincirine bağlanması

Polimerik ftalosiyeninler 500 °C' ye kadar oldukça iyi termal kararlılık gösterirler. Bu tarz yarı-iletken polimerlerin iletkenliği, düşük molekül ağırlıklı ftalosiyeninlerinkinden daha yüksektir. Ayrıca ince polimer filmler gelişmiş elektrokimyasal ve fototelektrokimyasal özellikler gösterirler. Organik çözücülerde çözünmeyen polimerik ftalosiyeninler, bazen konsantre sülfürik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarından ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden, Sokselet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileri ile muamele edilerek saflaştırılırlar. Polimerik tarzdaki ftalosiyeninlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili yayınların sayısı diğer ftalosiyenin türlerine göre oldukça azdır [21].

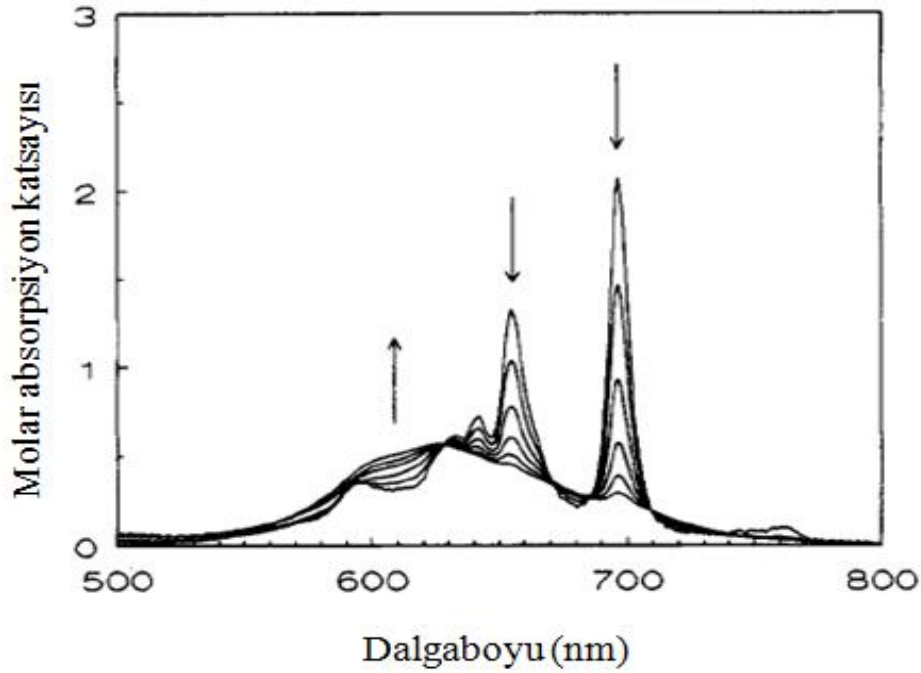
II.5. FTALOSİYANİNLERİN AGREGASYON ÖZELLİKLERİ

Genellikle Pc agregasyonu, makrosiklik halkayı da kapsayan düzlemsel etkileşimleri yansıttığı düşünülür. Bu etkileşim van der Waals kuvvetlerinin ve *p*-kümelerinin etkileşimlerinin sonucu oluşur. Ftalosiyeninlerin agregasyon prosesi; elektronik spektroskopisi kullanılarak araştırılmıştır [22]. Agregasyon konsantrasyona, solventin yapısına, periferik süstitüente, merkez metal iyonuna ve sıcaklığa bağlıdır [23]. Genel olarak Pc agregasyonu, monomerik türlere karşılık gelen Q bandı bileşenlerinin yoğunluğunda bir azalışa yol açar. Aynı zamanda yeni, daha geniş ve maviye kaymış bir bandın yoğunluk olarak arttığı görülür. Düşük dalga boyları için bu kayma H tipi agregasyona karşılık gelir. J tipi agregasyona karşılık gelen kırmızıya kaymış bandların sebep olduğu Pc agregasyonları da nadir de olsa gözlemlenmiştir [22].

Ftalosiyeninlerde agregasyon, ftalosiyeninlerin fotoduyarlılık verimini ve tek tabaka filmlerin elektrot yüzeylerini kaplama yeteneğini azaltmaktadır. Agregasyon olmamış ve suda çözülebilen ftalosiyeninler bu yüzden çok önemli ve kullanışlı maddelerdir. Bazı ftalosiyeninler hidrofilik parçalar taşır. Karboksilatlar, sülfonatlar, glukoz, fosfonatlar, polioksietilen, amino grupları bunlara örnek olarak verilebilir. Bu bileşiklerin çoğu sulu ortamda yüksek agregasyon gösterirler, bu olay optik spektrumlarındaki absorpsiyon bantlarının şiddetli genişlemesiyle kanıtlanır [24].

Ftalosiyeninlerde agregasyon, kullanılan çözücünün polarlığı ya da dielektrik sabiti büyüdükçe artmaktadır. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(3,7-dimetiloktoksi)ftalosiyenin (H₂Pc) molekülünün dodekan çözücüsünde farklı

konsantrasyonlardaki absorpsiyonları incelendiğinde (Şekil II.16), artan konsantrasyona göre ftalosiyanın 697 ve 655 nm dalgaboylarındaki Q bandlarının şiddetlerinin azaldığı gözlenmektedir. Diğer yandan, artan konsantrasyonun çözünen tanecikler arasındaki perdeleme etkisini azaltmasından dolayı, 620-625 nm dalgaboylarındaki piklerin (omuz piki) şiddetlerinde ve yayvanlığında artış gözlenmektedir. Çözücünden kaynaklanabilecek agregasyonu engellemek için dielektrik sabiti düşük olan dodekan çözücüsü bu incelemede çözücü olarak seçilmiştir [25].



Şekil.II. 16 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(3,7-dimetiloktoksi)ftalosiyanın molekülünün dodekan çözücüsündeki konsantrasyona bağlı absorpsiyon spektrumu (konsantrasyon aralığı $7.74 \times 10^{-6} - 4.89 \times 10^{-4}$ M) (okların yönü artan konsantrasyonu belirtmektedir.)

II.6. FTALOSİYANİNLERİN ÇÖZÜNÜRLÜK ÖZELLİKLERİ

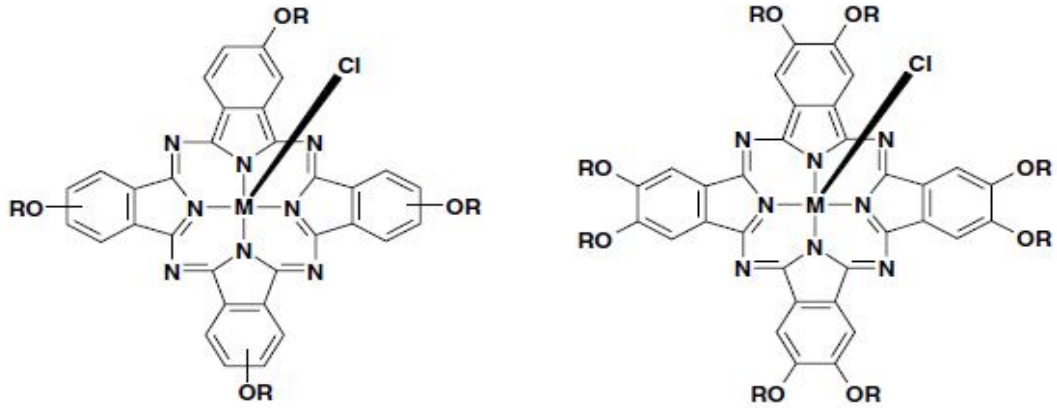
Ftalosiyanın en önemli dezavantajlarından biri yaygın çözücülerde veya suda çözünürlüğünün az olmasıdır. Onların az çözünür olmaları, çözünür türevlerinin sentezini elde etmek gibi önemli konularda zorluk çıkarmaktadır [23].

Birçok ftalosiyanın organik çözücülerde çözülmemesine rağmen, çözünürlükleri bazı gruplar eklenerek artırılabilir. Ftalosiyanın boyalar ve pigmentler gibi geleneksel kullanımlarının dışında, çözünür ftalosiyanın daha

geniş alanda kullanımı vardır. Bu yüzden, çözünür ftalosiyanınların teknolojik gelişimde yeri büyüktür. Ftalosiyanınların çözünürlüğü, onların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılması açısından çok önemlidir. Ftalosiyanınların polar solventlerde ve suda çözünürlüğü genellikle periferel pozisyonlara, polar veya iyonik grupların (örneğin $-SO_3^-$, $-NR_3^+$, $-COO^-$ gibi) eklenmesiyle artar. Apolar organik çözücülerde çözünür yapmak için ise bu grupların uzun alkil veya alkoksi zincirleri, büyük süstitüentler veya taç eter gibi makrosiklik yapıların bağlanması gerekmektedir [26].

Ftalosiyanınlar ile taç eterlerin reaksiyonu sonucu çözünür ürünler elde edilir. Bu da ftalosiyanine, merkezdeki katyonun varlığıyla alkali metal iyonları bağlayabilir, yığılaşmış yapılar oluşturabilir veya birçok fonksiyon katabilir [2].

Süstitüe ftalosiyanınların çözünürlüğü için tek kriter sadece süstitüentün büyüklüğü ve yapısı değil, süstitüentlerin meydana getirdiği simetrideki değişiklik de çok önemlidir. Genellikle tetrasüstitüe ftalosiyanınlar, simetrik oktasüstitüe ftalosiyanınlardan daha iyi çözünürler (Şekil.II.17). Bunun sebebi tetrasüstitüe analoglarının dört pozisyonlu yapısıdır [16].



Şekil.II. 17 Metalli tetrasüstitüe ve oktasüstitüe ftalosiyanınlara birer örnek

II.7. FTALOSİYANİNLERİN KULLANIM ALANLARI

Ftalosiyanınlar gösterdikleri eşsiz özellikler nedeniyle bilimsel ve teknolojik alanda çok fazla ilgi çekmektedir. Bu makrosiklik yapıları:

- Elektrofotografide
- Fotovoltanik hücrelerde
- Yarı iletken metallerde

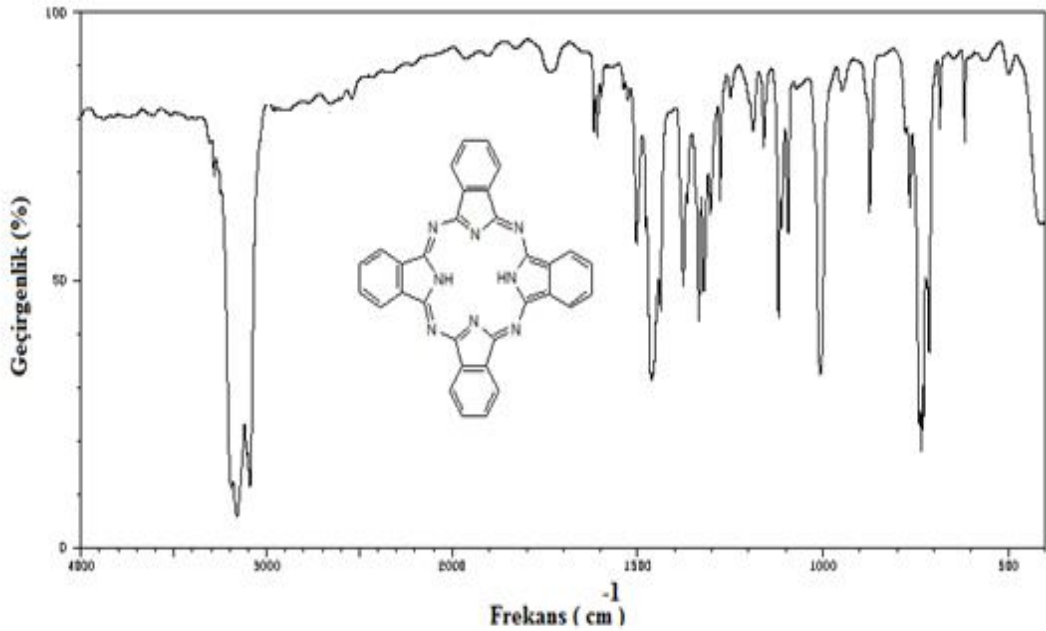
- Veri depolamada
- Moleküler metallerde
- Elektrokromik display aletleri olarak
- Düşük boyutlu iletkenlerde
- Gaz sensörlerde
- Sıvı kristallerde
- Lineer olmayan optikte
- Optik disklerde
- Fotodinamik terapide
- Elektrokatalitik ajan olarak [18]
- Yüksek enerjili bataryalarda
- Giyimde boyarmadde olarak
- Metal ve plastiklerin yüzeylerini boyamada
- Fotokopi makinelerinde fotoiletken ajan olarak
- Güneş pillerinde
- Kimyasal sensörlerde [27]
- Biyosensörlerde
- Yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonlarında katalizör ve fotokatalizör olarak [28]
- Langmuir–Blodgett filmlerinde
- Petrolde oktan oranını artırmakta [29] kullanılırlar.

II.8. FTALOSİYANİNLERİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ

II.8.1. Ftalosiyanınların Infrared (IR) Spektroskopisi

FT-IR spektroskopisi yüzey moleküler filmleri araştırmak için çok faydalı bir yöntemdir ve tabakaya hiç zarar vermez. Şekil, yoğunluk ve IR bantlarının pozisyonu moleküler tabakadaki moleküllerin çeşitli fonksiyonel gruplarının yapısına ve konformasyonuna bağlı olduğu kadar taban etkileşimine de bağlıdır. Ayrıca, IR absorpsiyonu IR ışınlarının yönü ile verilen moleküler titreşimin geçiş durumu arasındaki açıya bağlı olduğundan, tabakadaki moleküllerin yönelişini hesaplamak mümkündür [30].

Ftalosiyanınların IR ve FT-IR spektrumlarında gözlenen band sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metalli ve metalsiz ftalosiyanınların IR spektrumları arasındaki fark, ftalosiyanının iç kısmındaki 3280 cm^{-1} 'de görülen NH titreşiminden kaynaklanmaktadır. Farklı metalloftalosiyanınların IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı metallo ftalosiyanınların α ve β formları arasındaki farktan kaynaklanmaktadır [31].



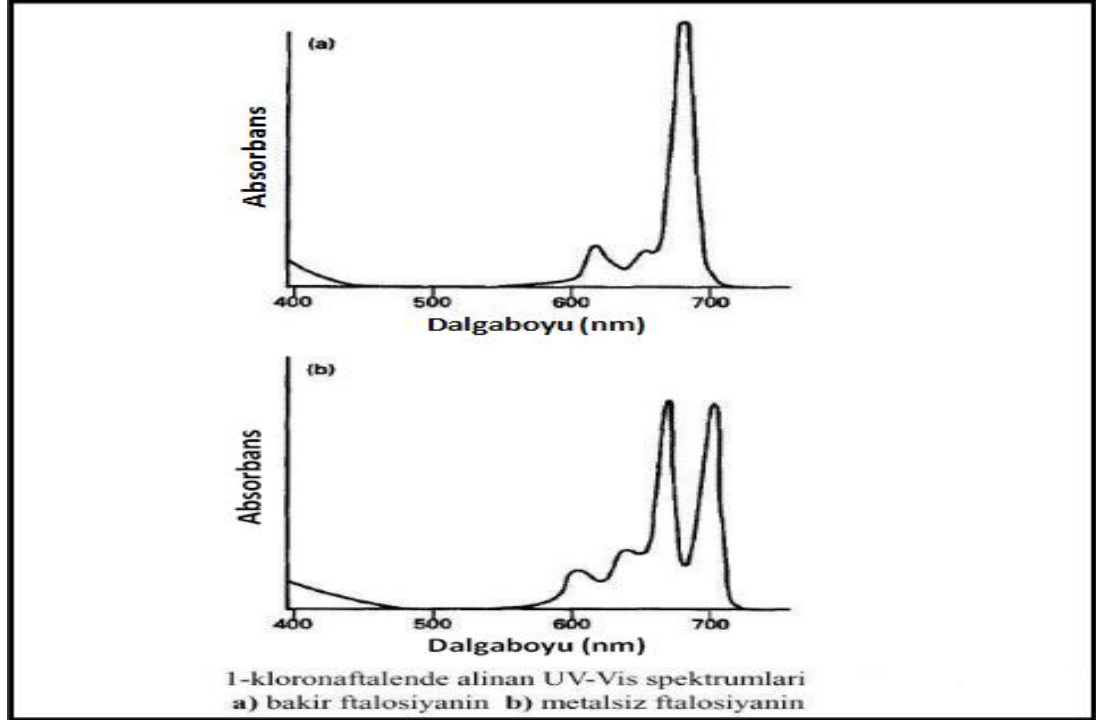
Şekil.II. 18 Sübstitüe olmamış ftalosiyanın yapısının FT-IR spektrumu

II.8.2. Ftalosiyenin UV-Vis Spektroskopisi

UV-Vis bölgede ftalosiyenin moleküllerinin çok iyi optik absorpsiyonu olduğundan, ftalosiyenin elektronik yapısının karakterizasyonunda UV-Vis spektroskopisi çok fazla ilgi çekmektedir. Birçok metalli ftalosiyenlerde olduğu gibi metallsiz ftalosiyenin de absorpsiyon spektrumu ince filmlerde kullanılmaktadır [1]. Birçok metalli ftalosiyenin 600-700 nm alanında çok iyi optik absorpsiyonu ve emisyonu bulunduğundan, bu alanda optik amplifikasyon için çok uygun oldukları söylenebilir. Ftalosiyenin spektral özellikleri 18 elektronlu aromatik siklik konjuge π -elektron sistemi ile fotoreaktif merkez ve biyolojik ışık ürünü sisteminde çok önemli olan kromofor gruplara sahip olması nedeniyle porfinlere çok benzerlik gösterirler [32].

Porfirinler ve ftalosiyenler, konjuge π -elektron sistemi içeren ve kuvvetli aromatik özellik gösteren makrosiklik yapılardır. Bu özellikleri ile ftalosiyenler, diğer spektroskopik özellikleri yanında, UV-Vis spektroskopisinde de çok belirgin özellikler sergilemektedirler [33]. Molar absorptivite katsayıları (ϵ) çoğu kez 10^5 lt/mol.cm' yi geçen bu maddeler, görünür bölgenin sonu olan uzak kızıl bölgede 670 nm civarından absorpsiyon yaparlar. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan bu absorpsiyona Q bandı denir ve ftalosiyenler için karakteristiktir. Q bandı absorpsiyonu en yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO), en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO) π - π^* geçişiyle oluşur. Moleküldeki diğer geçişlere ait pikler çok daha zayıf ve görünür bölgede mavinin başlangıcı olan 340 nm civarında gözlenirler. B bandı olarak isimlendirilen bu band da ftalosiyenler için karakteristiktir [34].

Metalli ftalosiyenler D_{4h} simetrisine sahiptirler ve bu nedenle tek ve şiddetli Q bandı gösterirken, metallsiz ftalosiyenler moleküler simetriden dolayı ikiye ayrılmış çift band göstermektedirler (Şekil II.19).



Şekil.II. 19 Metalli ve metallsiz ftalosiyanınların UV-Vis spektrumları (Q bandı)

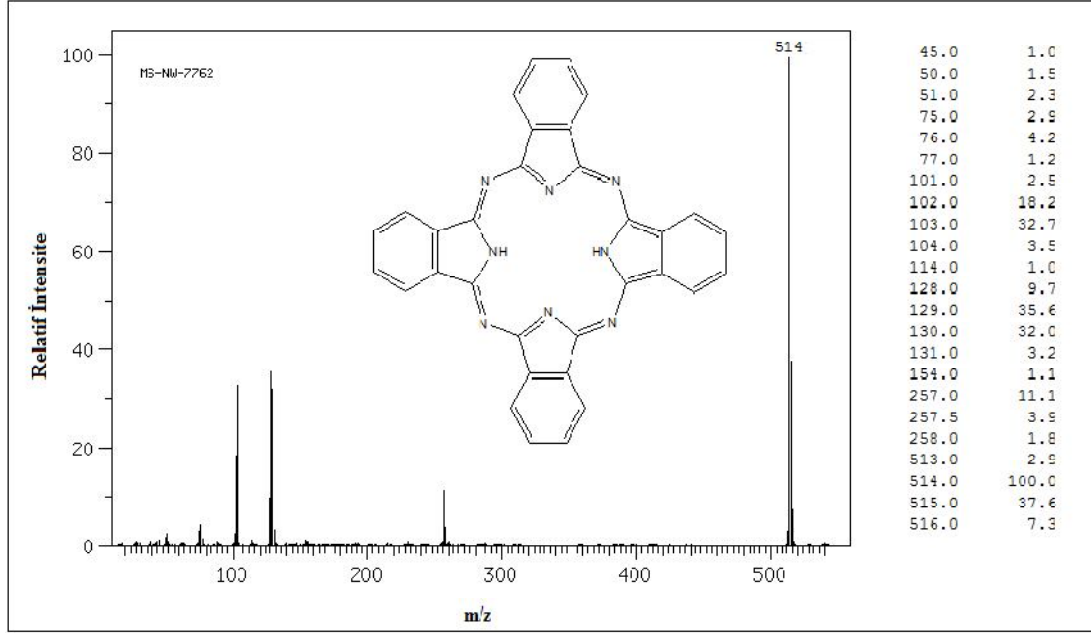
B ve Q bandından başka, absorpsiyon yapan moleküllerin spektrumunda gözlemlenen ekstra N, L ve C bantları, dimerik komplekslerin π sistemleri arasında metalden liganda veya ligandan metale yük transferinden ya da uyarım eşleşmesinden kaynaklanabilmektedir. Bununla birlikte, katı halde ftalosiyanınların spektrumları, band pozisyonlarının kaymalarına da sebep olan uyarım eşleşmesi etkileri ile genişleyebilmektedir [15].

II.8.3. Ftalosiyanınların Kütle Spektroskopisi

Metalli ftalosiyanın türevlerinin karakterizasyonunda Maldi-Toff ile yapılan kütle analizleri çok sık olarak kullanılmaktadır. Koordine edilmiş metallerin izotropik kümeleri nitel amaçlarda çok yararlıdır, fakat seyreltik çözücülerde analiz edildiğinde hassaslıkta bir düşüşe sebep olmaktadır. Örneğin Zn(II) ftalosiyanın türevleri, tipik Zn dağılma örneği gösterirler, bu da eğer çinko içermeyen ftalosiyanınların kütle/yük (m/z) dağılımıyla karşılaştırılırsa sinyal yüksekliğinde güçlü bir azalmaya sebep olmaktadır [35].

Makrohalkalı bileşiklerin metal komplekslerinin Maldi-Toff analizlerinde metal atomunun stabilizasyonu önemli bir sorun teşkil etmektedir. Çünkü metallerin stabilizasyonu analiz sırasında ani olarak değişerek, sabit moleküler iyon piklerinin elde edilmesine engel olabilmektedir. Bu yüzden kütle spektroskopisi

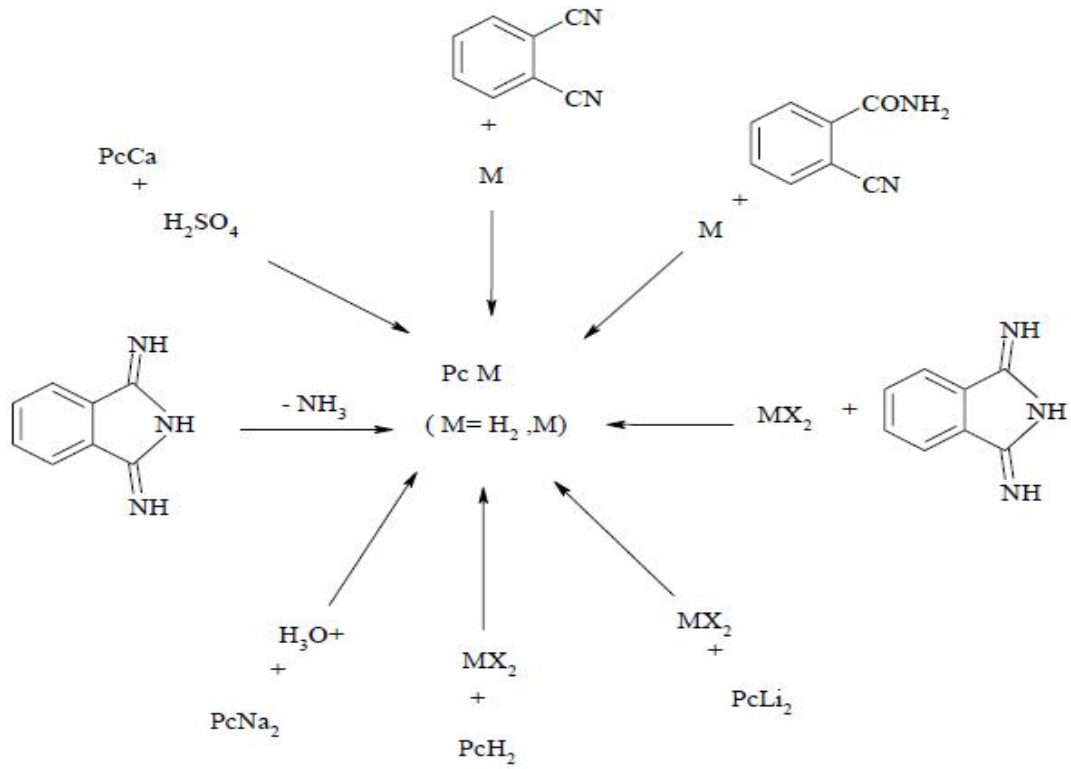
çalışmalarında, metalin stabilizasyonunu korumak gerekmektedir. Ayrıca porfirinin metalinin muhafazası kütle spektrometresi araştırmaları için çok önemlidir. Multiporfirin türevlerinin güvenilir spektroskopik analizi için örneklerin $\geq 99\%$ saflıkta olması gerekmektedir. İdeal kütle spektrumu örnekteki safsızlıktan kaynaklanan parçalanma pikleri vermemelidir. Ftalosiyanın kütle spektrumunun güvenilir olarak alınabilmesi bu bileşiklerin karakterizasyonunda son derecede önemlidir [36].



Şekil.II. 20 Süstitüe olmamış metalsiz ftalosiyanın yapısının Maldi-Toff spektrumu

II.9. FTALOSİYANİN SENTEZİ

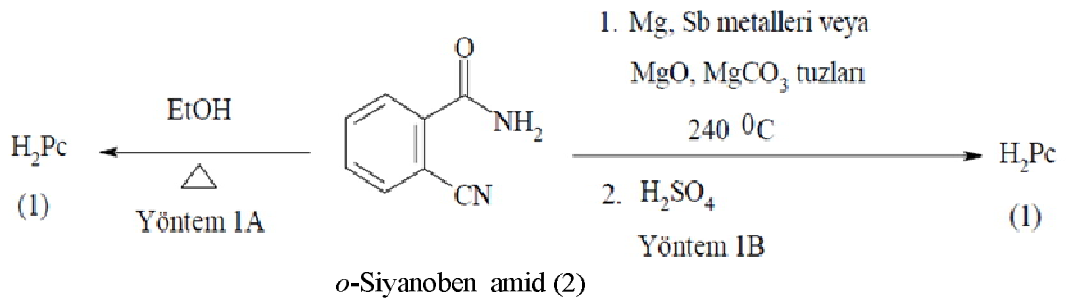
Ftalosiyanın ilk olarak sentezi 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından *o*-siyanobenzamid' in yüksek sıcaklıkta ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Ftalosiyanın periyodik tablodaki hemen hemen bütün metaller ile sentezlenebilmişlerdir. Genellikle, mevcut ftalik asit türevlerinden tek aşamalı reaksiyon ile oluşabilmektedirler. Bunun için kullanılan ftalik asit türevleri genellikle; ftalik anhidrit, ftalimid, 2-siyanobenzamid, ftalonitrildir [37]. Metalliftalosiyanın sentezi genellikle metal tuzu ile ftalonitril veya ftalik anhidritin dört ünitesi arasındaki reaksiyon ile olur [38]. Ftalosiyanın sentez yöntemleri toplu olarak Şekil II.21' de görülmektedir:



Şekil.II. 21 Ftalosiyenin sentez yöntemleri

II.9.1. 1,2-Siyanobenzamid Bileşiğinden Ftalosiyenin Sentezi

Metalsiz ftalosiyenin ilk olarak, *o*-siyanobenzamid' in etanol içerisinde geri soğutucu altında kaynatılması ile sentezlenmiştir. Bu reaksiyon ile mavi renkte ve düşük verimde metalsiz ftalosiyenin (H_2Pc) sentezlenmiştir (Şekil II.22, Yöntem 1A). Yine *o*-siyanobenzamid' in, Mg ve Sb metali veya Mg tuzlarıyla ve yaklaşık $240\text{ }^\circ\text{C}$ ' de karıştırılarak ısıtılması ile H_2Pc elde edilmiştir. Bu reaksiyonun verimi %40' a kadar çıktığı Linstead ve arkadaşları tarafından gözlenmiştir (Şekil II.22, Yöntem 1B) [39].



Şekil.II. 22 *o*-Siyanobenzamid bileşiği üzerinden ftalosiyenin sentezi

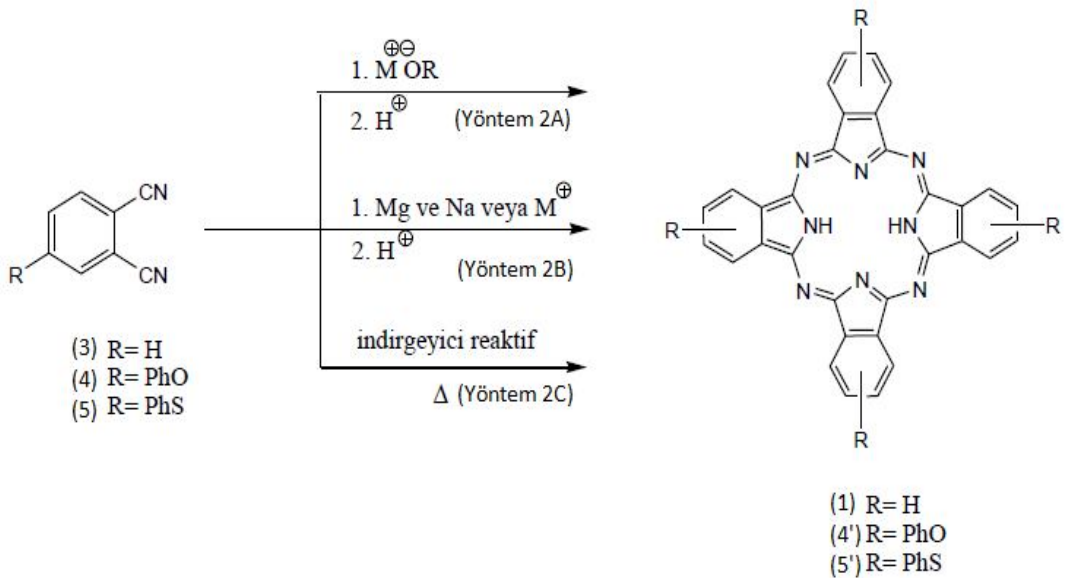
II.9.2. Ftalonitril Türevlerinden Ftalosiyanın Sentezi

n-Pentanol veya diğer alkoller çözücü olarak kullanıldığında ftalonitril türevlerinin sodyum veya lityum n-peroksit ile 135-140 °C’ de muamele edilmesi sonucu disodyum ftalosiyanın sentezlenebilmektedir. Bu bileşiğin derişik H₂SO₄ ile muamelesi ile metalsiz ftalosiyanınler (1) sentezlenebilmektedir (Şekil II.23 Yöntem 2A) [40].

Ayrıca süstitüe ftalosiyanınlerin amonyok gazı altında 2-N,N-dimetilaminoetanol ile reaksiyonunda asit ilavesine gerek duyulmadan %90 verimle metalsiz ftalosiyanın (1) elde edilmektedir [41]. Günümüzde süstitüe ftalonitriller kolaylıkla sentezlenebilmektedir ve ftalosiyanınler bazik ortamda çok kararlı olduklarından, bu metod ile birçok süstitüe ftalosiyanınlerin sentezlenmesi mümkündür [39].

Yöntem 2A’ nın diğer bir uygulamasında, ftalonitril çözeltisi standart şartlarda UV ışınlama sonrası ısıtma ile DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene) veya DBN (1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene) gibi kuvvetli bazlarla reaksiyon vererek metalsiz ftalosiyanın (1) yüksek verimlerde elde edilmiştir [40].

Süstitüe ftalonitrillerin, hidrokinon, tetrahidropiridin veya 4,4-dihidroksibifenil ile 180 °C’ de reaksiyonu ile %81 ve %43 verimle metalsiz ftalosiyanınler (4’ ve 5’) elde edilmiştir (Şekil II.23 Yöntem 2B ve 2C) [39].

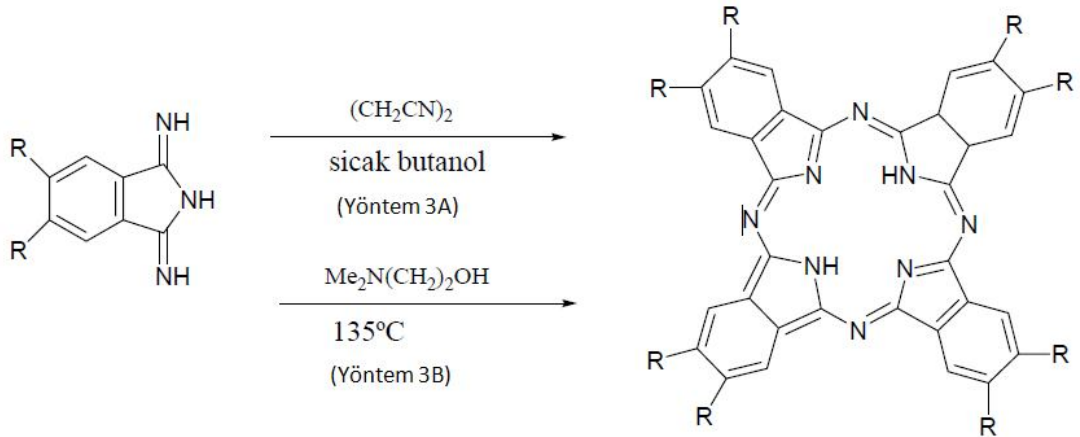


Şekil.II. 23 Ftalonitril bileşiğinden ftalosiyanın sentezi

Yukarıda verilen metodların hepsinde ftalonitriller başlangıç maddesi olarak kullanılmasına rağmen, bunlar çok farklı reaksiyonlardır. Herbir yöntem farklı mekanizmalar ve farklı ara ürünler üzerinden yürümektedir.

II.9.3. 1,3-Diiminoizoindolin'den Ftalosiyanın Eldesi

1,3-Diiminoizoindolin, ftalonitrilin sodyum metoksitli metanoldeki çözeltisinden geri soğutucu altında ısıtılırken amonyak gazı geçirilerek elde edilir. 1,3-Diiminoizoindolinden Ni metalli ftalosiyanın eldesi, sıcak formamit içerisinde NiCl_2 ile yüksek verimle gerçekleşmektedir. Metalsiz ftalosiyanın eldesinde ise izlenen yol; 1,3-diiminoizoindolinin süksinonitril veya kaynar tetralin gibi hidrojen verici bir reaktif eşliğinde n-bütanol içerisinde geri soğutucu altında ısıtılmasını içerir. (Şekil II.24 Yöntem 3A). Hidrojen verici olarak N,N-dimetilaminoetanol'ün kullanıldığı reaksiyon şartlarında ise metalsiz ftalosiyanınin (1) %85 verimle ve oktasüstitüe ftalosiyanınin (7', 8') %80 verimle 1,3-diiminoizoindolin üzerinden eldesi mümkündür (Şekil II.24 Yöntem 3B) [39].



(6) R : H

(7) R : EtOCH_2

(8) R : PhOCH_2

(1) R : H

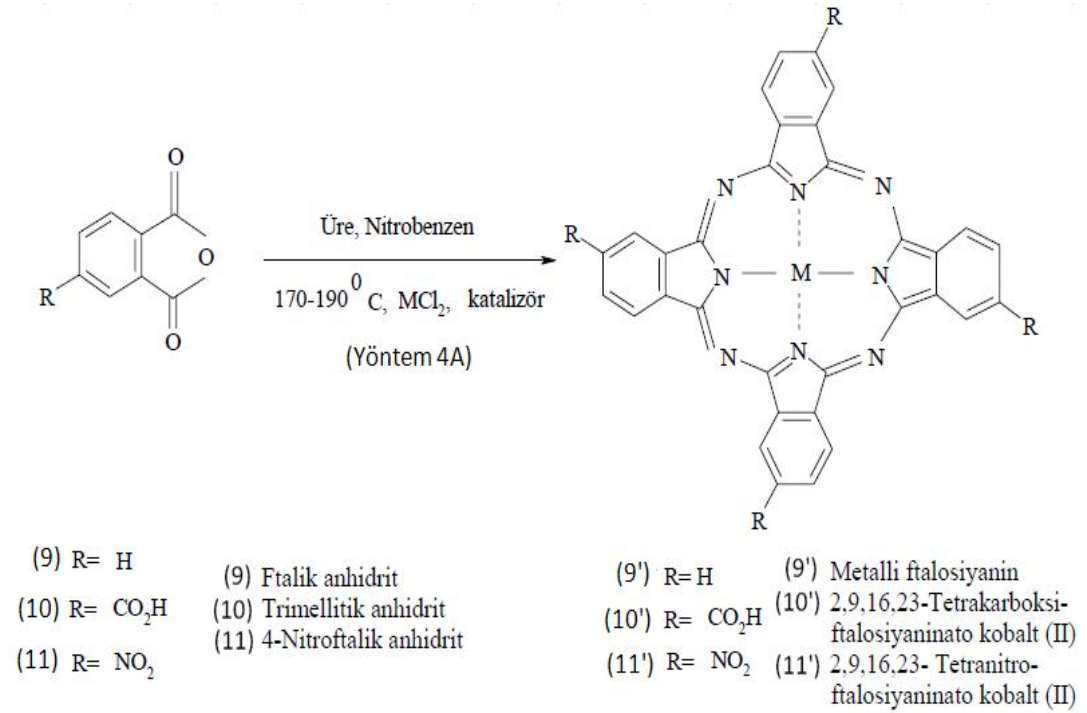
(7') R : EtOCH_2

(8') R : PhOCH_2

Şekil.II. 24 1,3-Diiminoizoindolin üzerinden simetrik ftalosiyanın eldesi

II.9.4. Ftalik Anhidrit'ten Ftalosiyenin Eldesi

Ftalik anhidrit veya benzer olarak ftalik asit ve ftalamit üzerinden ftalosiyenin eldesi önceden beri incelenen konulardandır. Bu yöntemle süstitüe metaloftalosiyeninlerin hazırlanması mümkündür. Örneğin, son yıllardaki literatürlerde; trimellitik anhidrit veya 4-nitroftalik anhidridin nitrobenzendeki çözeltisinin 170-190 °C' de ve amonyum-molibdat katalizörlüğünde, üre ve CoCl₂ ile reaksiyonundan 2,9,16,23-tetrakarboksiftalosiyeninato kobalt(II) veya 2,9,16,23-tetranitroftalosiyeninato kobalt(II)' nin yüksek verimle elde edildiği belirtilmektedir. Elde edilen bu metaloftalosiyeninlerin derişik asit ile muamelesinden metalsiz ftalosiyenin eldesi mümkün olmaktadır. Fakat bu reaksiyonun düşük verimli olmasından dolayı pek kullanılmayan bir yöntemdir. Ayrıca Weber ve Busch 2,9,16,23-tetrakarboksiftalosiyeninato kobalt(II)' nin eldesinde anhidrit yerine 4-sülfoftalik asidin soyum tuzunu da kullanmışlardır (Şekil II.25 Yöntem 4.A) [39].

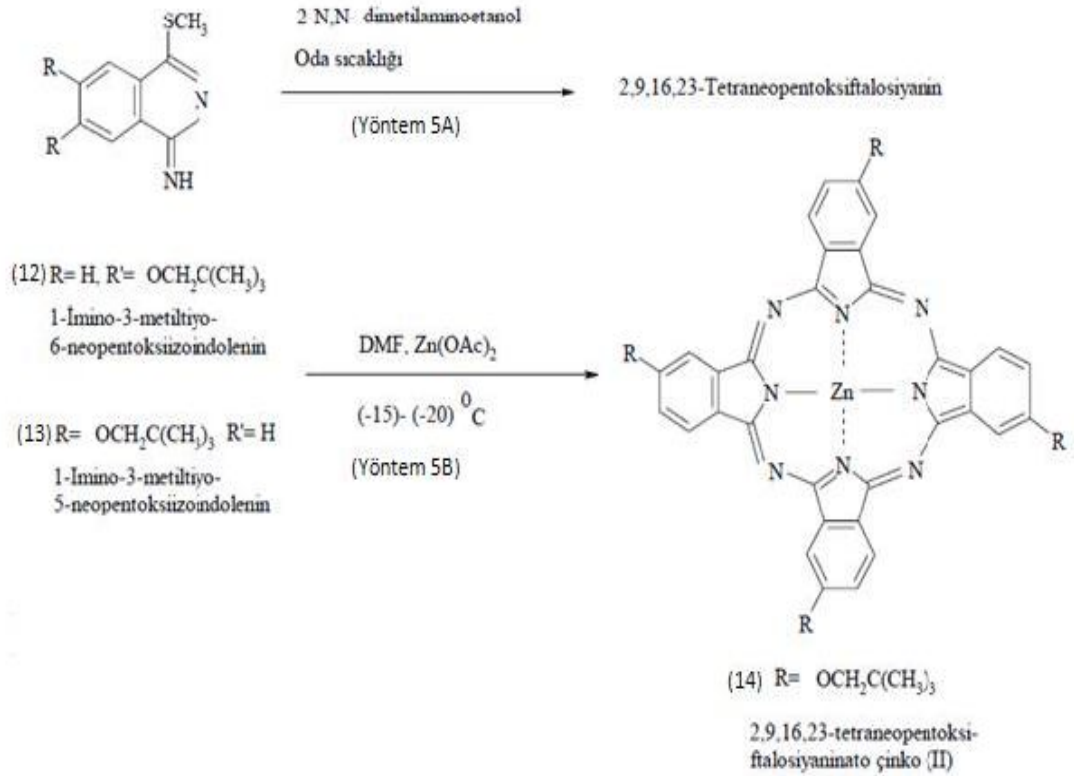


Şekil.II. 25 Ftalikanhidrit'ten ftalosiyenin sentezi

II.9.5. 1-İmino-3-metiliyo-izoindolin Üzerinden Ftalosiyenin Eldesi

Son yıllarda ftalosiyeninlerin -20 °C' ye kadar varan düşük sıcaklıklarda da elde edilebilecekleri ortaya konulmuştur. 1-İmino-3-metiliyo-6-neopentoksiizoindolin veya 1-imino-3-metiliyo-5-neopentoksiizoindolin' in 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde, oda sıcaklığında, kendi kendine kondenzasyonundan

2,9,16,23- tetraneoptoksiftalosiyenin, %5-18' lik bir verimle ele geçer (Şekil II.26 Yöntem 5A). Elde edilen ürün, izomerlerin karışımından oluşur. Bu reaksiyon çinko asetat eşliğinde -15, -20 °C' de gerçekleştirilirse, %5-11 verimle tek bir izomer halinde 2,9,16,23- tetraneoptoksiftalosiyaninato Zn(II) elde edilir (Şekil II.26 Yöntem 5B) [40].



Şekil.II. 26 Düşük sıcaklıkta ftalosiyenin sentezi

II.9.6. Asimetrik Ftalosiyenin Sentezi

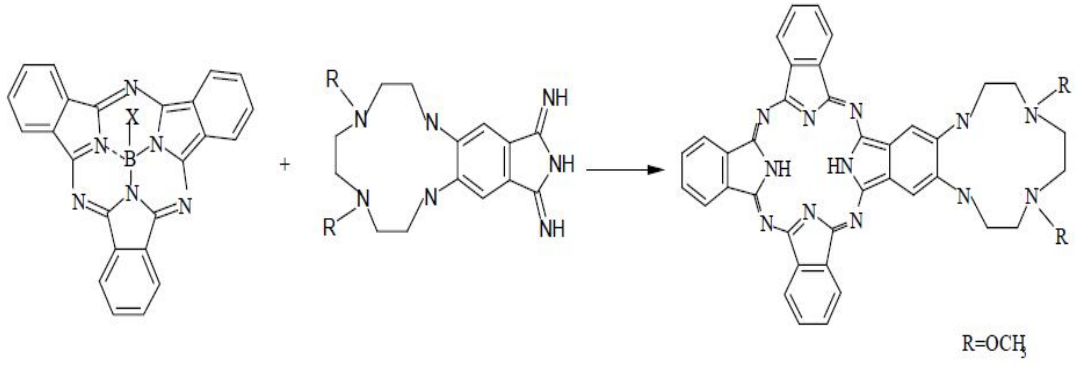
Ftalosiyeninlerin herbir benzo ünitesinde değişik süstitüentli ürünler yapılması için birçok yöntem denenmiştir. İlk bakışta iki veya daha fazla ftalonitril türevlerinin değişik süstitüentlerle siklotetramerizasyonu ile asimetrik süstitüentli ftalosiyeninler elde etmek mümkün gibi gözükse de, her bir izomerin ayrılması zordur ve elde edilmesi istenilen ürünün verimi çok düşüktür [42]. Şimdiye kadar çok sayıda simetrik ftalosiyenin bildirilmesine rağmen, sentezinde ve saflaştırılmasında yaşanan zorluklardan dolayı sınırlı sayıda asimetrik ftalosiyenin bildirilmiştir.

Son yapılan çalışmalara göre asimetrik ftalosiyanimler gösterdikleri ilginç özellikler sayesinde, sıvı kristallerde, Langmuir Blodget (LB) filmlerinde, fotodinamik terapide ve lineer olmayan optik gibi birçok alanda kullanılabilirler [43].

Genel olarak bilinen dört sentez metodu vardır:

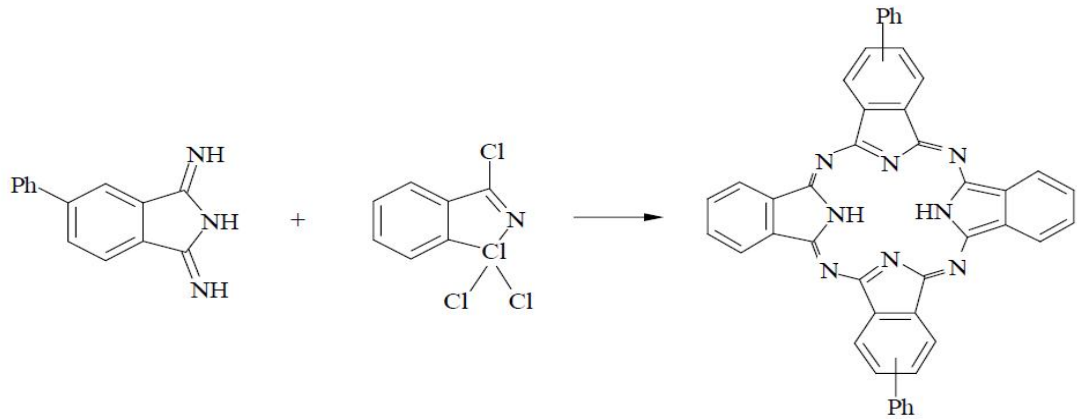
I. Polimer destek metod: Bu yöntemde fonksiyonel grup içeren herhangi bir polimer zincirine bağlanan bir ftalonitril grubu ile diğer fonksiyonel grup içeren bir ftalonitrilin kondensasyonu ile oluşan asimetrik ftalosiyanimlerdir.

II. Subftalosiyanimlerin genişleme metodu: Bu yöntemde ftalonitrilin bor halojenürler ile kondensasyonu sonucu bor atomunun üç ftalonitril ile halka oluşturmasıyla subftalosiyanimin adı verilen makrosiklik asimetrik bir molekül elde edilir (Şekil.II.27).



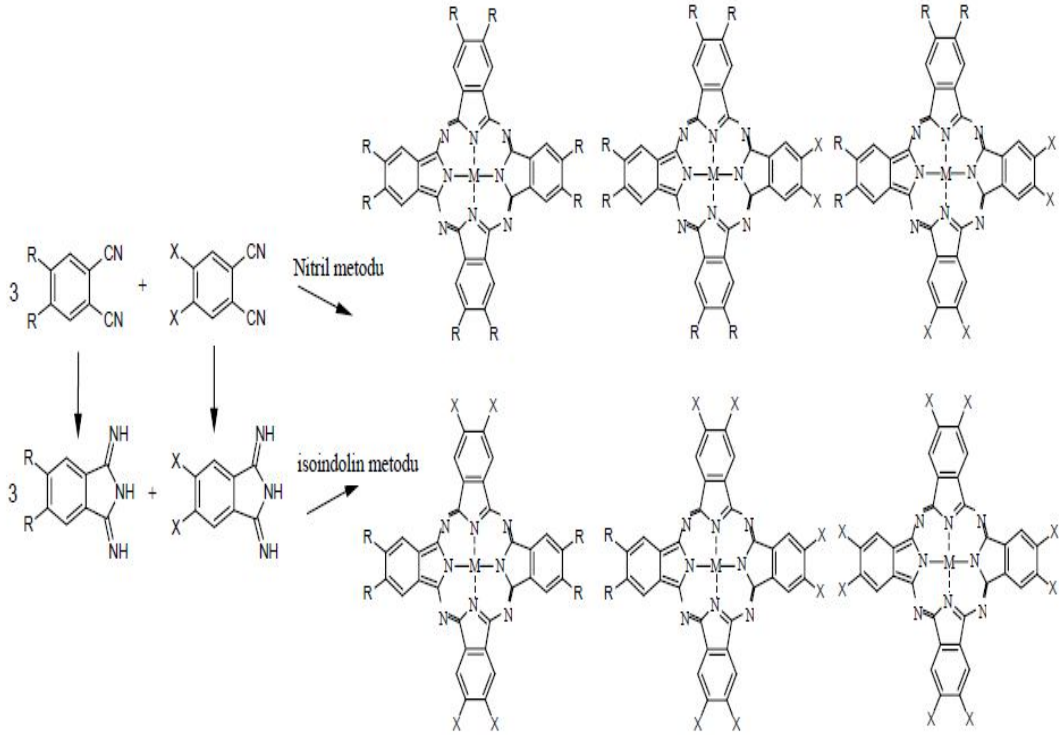
Şekil.II. 27 Subftalosiyanimlerden asimetrik ftalosiyanim sentezi

III. 1,3,3-trikloroizoindolin ve isoindolindiiminin reaksiyonu metodu: Herhangi bir iminoizoindolin ile 1,3,3-trikloroizoindolinin reaksiyonu sonucunda yarı simetrik bir ftalosiyanim sentezi gerçekleştirilir (Şekil.II.28).



Şekil.II. 28 Yarı simetrik ftalosiyanim sentezi

IV. İstatistiksel kondenzasyonu izleme metodu: İki farklı süstitüe grup içeren ftalonitrilin ve iminoisoindolinin farklı oranlarda (1:3) karıştırılarak siklotetramerizasyonu ile gerçekleşir (Şekil.II.29). Bu tür reaksiyonlarda altı farklı ftalosiyenin oluşması mümkündür ve bunları kromotografik yöntemlerle ayırmak oldukça güç olmaktadır [44].



Şekil.II. 29 İstatistiksel ftalonitrillerin siklotetramerleşmesiyle asimetric olarak süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

Her bir metodun farklı avantaj ve dezavantajları vardır. Genel olarak, istatistiksel kondenzasyon izleme metodu en çok tercih edilendir [43].

BÖLÜM III

III.1. DENEYSEL BÖLÜM

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin erime noktalarının tayini; Marmara Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan GALLENKAMP erime noktası tayin cihazı ile tespit edilmiştir.

FT-IR Spektrumları; Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya bölümünde bulunan PERKIN ELMER SPECTRUM 100 FT-IR SPECTROMETER cihazında KBr tablet kullanılarak alınmıştır.

UV-Vis Spektrumları; Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya bölümünde bulunan SHIMADZU UV-2450 UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETER cihazında değişik çözücüler kullanılarak alınmıştır.

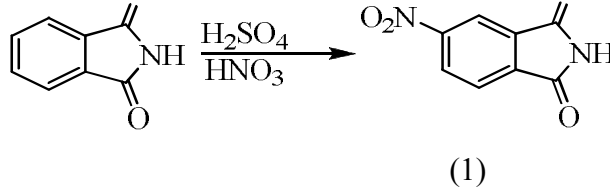
Mass Spektrumu; TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde (MAM) Polimer Araştırma Laboratuvarı'nda Maldi-Toff cihazında alınmıştır.

Ftalosiyanın komplekslerinin sentezi için gerekli olan 4-nitroftalonitril, 4-hidroksifenilasetik asit Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda sentezlendi ve saflaştırıldı. Sentezlenen ftalosiyanın kompleksleri çeşitli çözücülerle yıkanarak saflaştırıldı. Saflaştırılan bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR, Maldi-Tof Spektrumları ile açıklanmıştır.

III.2. SENTEZLENEN BİLEŞİKLER

III.2.1. 4-Nitroftalimid Sentezi (1)

200 mL %97'lik sülfürik asit (H₂SO₄) ve 50 mL %65'lik dumanlı nitrik asit (HNO₃) karışımı buz banyosunda soğutulur. Karışım buz banyosunda soğutulurken 40 g (0,271 mol) ftalimid balonun iç sıcaklığı 10-15 °C' yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. 1 gece karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra sıcaklık kontrol edilerek 35 °C' ye çıkarılır. Karışım 1 saat süreyle bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra buzlu suya dökülerek çöktürülür. Elde edilen çökelek vakum altında süzülüp asitliği gidene kadar suyla yıkanır. Oluşan ürün önce açık havada sonrada vakum etüvünde kurutulur. Son olarak ince tabaka kromatografisi (TLC) ve erime noktası ile maddenin saflığı kontrol edilir.



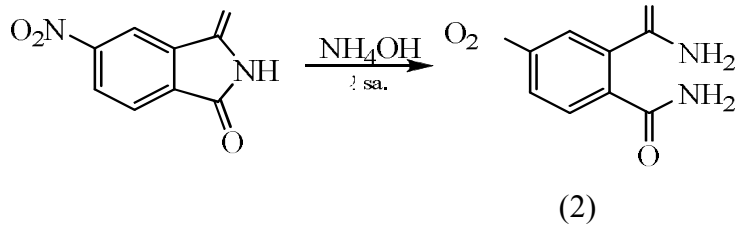
Şekil.III. 1 4-Nitroftalimid sentezi

Tablo.III. 1 4-Nitroftalimid bileşiğinin deneysel sonuçları

Molekül formülü	: C ₈ H ₄ N ₂ O ₄
Mol ağırlığı	: 192,130 g
Ürün miktarı	: 36,5 g
Verim	: %70
Erime noktası	: 195 °C

III.2.2. 4-Nitroftalamid Sentezi (2)

25 g (0,130 mol) 4-nitroftalimidin üzerine 550 mL %25'lik amonyum hidroksit (NH₄OH) eklenir ve 24 saat karıştırılır. 24 saat sonunda oluşan çökelek vakum altında süzülür ve suyla nötral oluncaya kadar yıkanır. Oluşan ürün açık havada sonrada vakum etüvünde kurutulur ve saflığı ince tabaka kromatografisi ve erime noktası ile kontrol edilir.



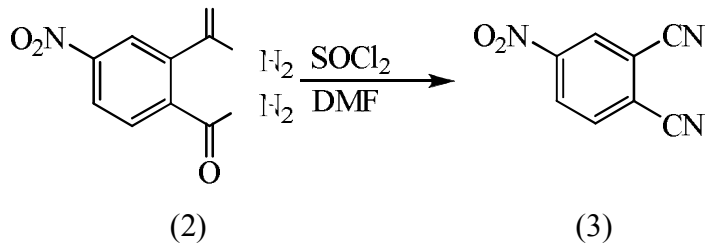
Şekil.III. 2 4-Nitroftalamid sentezi

Tablo.III. 2 4-Nitroftalamid bileşiğinin deneysel sonuçları

Molekül formülü	: C ₈ H ₇ N ₃ O ₄
Mol ağırlığı	: 209,160 g
Ürün miktarı	: 20 g
Verim	: %18
Erime noktası	: 197 °C

III.2.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi (3)

70,0 mL kuru N,N-dimetil formamid (DMF) üç boyunlu balon içerisinde tuz-buz banyosunda argon gazı altında 0 °C' ye soğutulur. Soğutulan karışım üzerine 7,3 mL tiyonil klorür (SOCl₂) iç sıcaklık 5 °C' yi geçmeyecek şekilde sıcaklık kontrolü yapılarak yavaş yavaş eklenir. Argon gazı kesilerek 10 g (0,048 mol) 4-nitroftalamid (2) iç sıcaklık 0-5 °C arasındayken karışıma yavaş yavaş eklenir. İlave işlemi bittikten sonra 3 saat oda sıcaklığında karıştırılır. 3 saatin sonunda karışım yaklaşık 500 g buzlu suya dökülerek çökmeye bırakılır. Çöken beyaz renkli ürün bol suyla yıkanır. Yıkama işlemi ardından önce 250 mL %5' lik sodyum bikarbonat (NaHCO₃) çözeltisiyle son olarak tekrar suyla yıkanıp vakum altında süzülür. Ürün önce açık havada daha sonrada vakum etüvünde kurutulur. Kuruduktan sonra ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi ve erime noktası ile kontrol edilir.



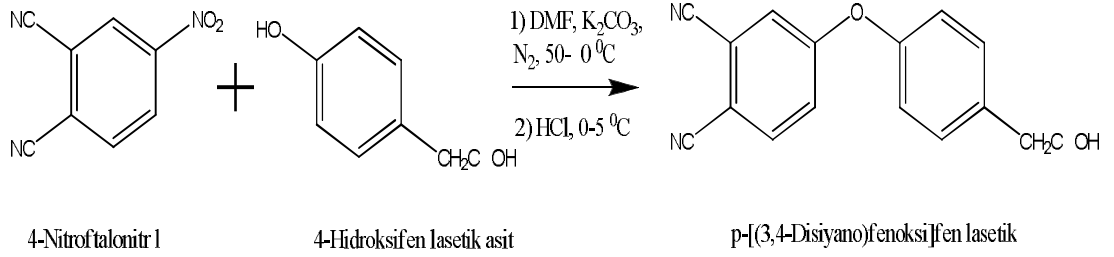
Şekil.III. 3 4-Nitroftalonitril sentezi

Tablo.III. 3 4-Nitroftalonitril bileşiğinin deneysel sonuçları

Molekül formülü	: C ₈ H ₃ N ₃ O ₂
Mol ağırlığı	: 173,130 g
Ürün miktarı	: 7.4 g
Verim	: %89
Erime noktası	: 141 °C

III.2.4. p-(3,4-Disiyanofenoksi)fenilasetik Asit Sentezi (4)

2,00 g (0,116 mmol) 4-Nitroftalonitril (3), 1,76 g (0,116 mmol) 4-hidroksifenilasetik asit, 3,20 g (0,232 mmol) potasyum karbonat ve 100 mL kuru DMF karışımı, tek boyunlu balonda, azot atmosferinde, 50-60 °C' de, 24 saat süresince magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyonun sonlandığına ince tabaka kromatografisi ile karar verildikten sonra karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Elde edilen ürün seyreltik HCl eklenmiş buzlu suda çöktürüldü. Çöken ürün (4) vakum altında süzüldü, nötralleşene kadar suyla yıkandı ve kurutuldu. Ürünün erime noktası tespit edildi. FT-IR ve UV-Vis spektrumları alındı. Sonuçlar literatürde [4] verilen değerler ile uyum içersindedir.



(4)

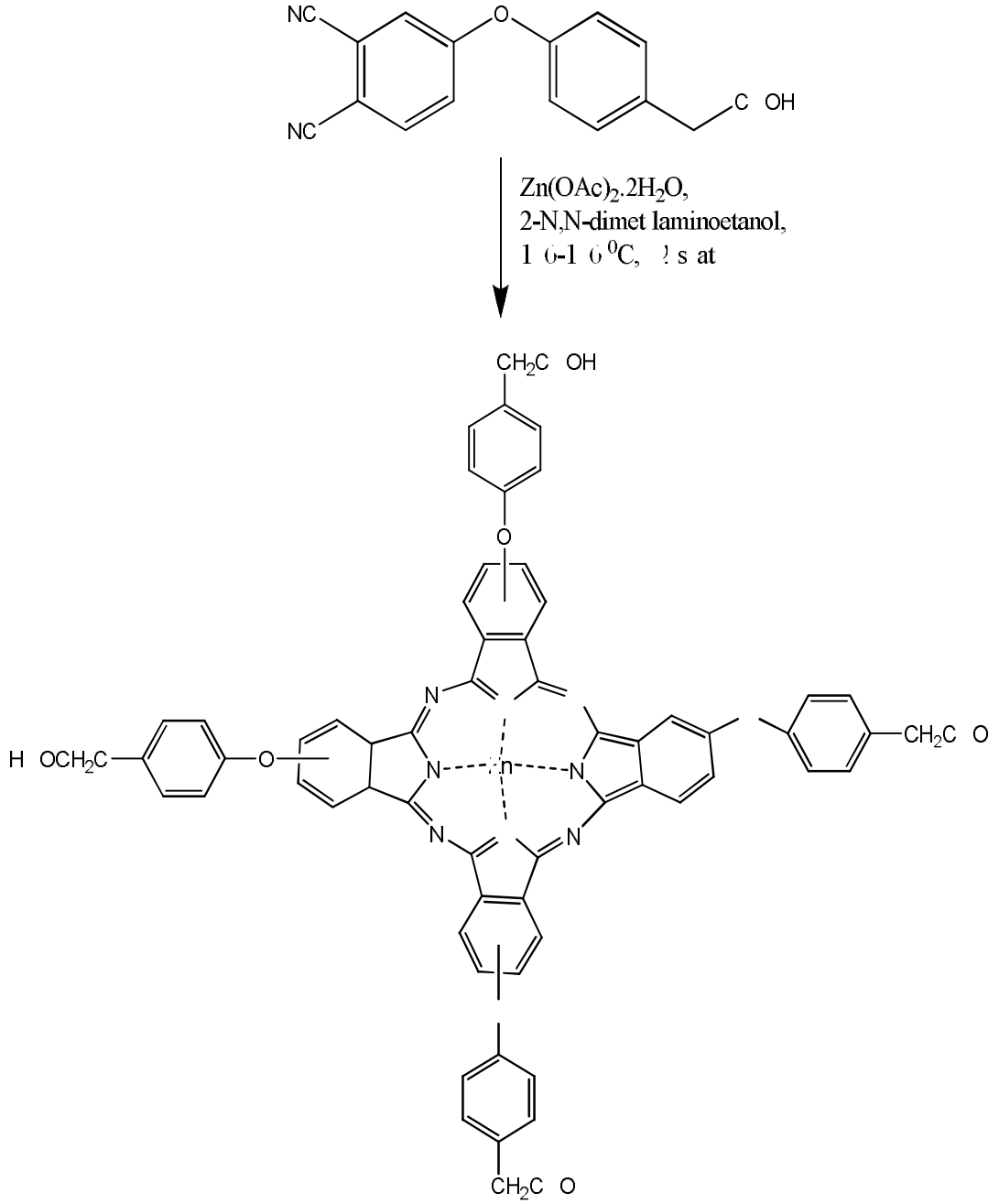
Şekil.III. 4 p-(3,4-Disiyanofenoksi)fenilasetik asit sentezi

Tablo.III. 4 p-(3,4-Disiyano)fenoksi]fenilasetik asit bileşığının deneysel sonuçları

Molekül formülü	: C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₃
Mol ağırlığı	: 1,622 g
Verim	: %51
Renk	: Sarı
Erime noktası	: 177-180 °C
IR (ν_{max}/cm⁻¹ KBr Tablet):	3500-2400 (karboksilik asit –OH), 3067,3050 (Ar-CH), 2918,2930 (alifatik-CH), 2231 (-CN), 1703 (karbonil C=O), 1488-1588 (C=C), 1246 (Ar-O-Ar)
Çözünürlük	: CH ₃ OH, CHCl ₃ , CH ₃ CN, THF, DMF, DMSO, CCl ₄

III.2.5. 4-Oksifenilasetik Asit Türevi Çinko Ftalosiyanın Sentezi (5)

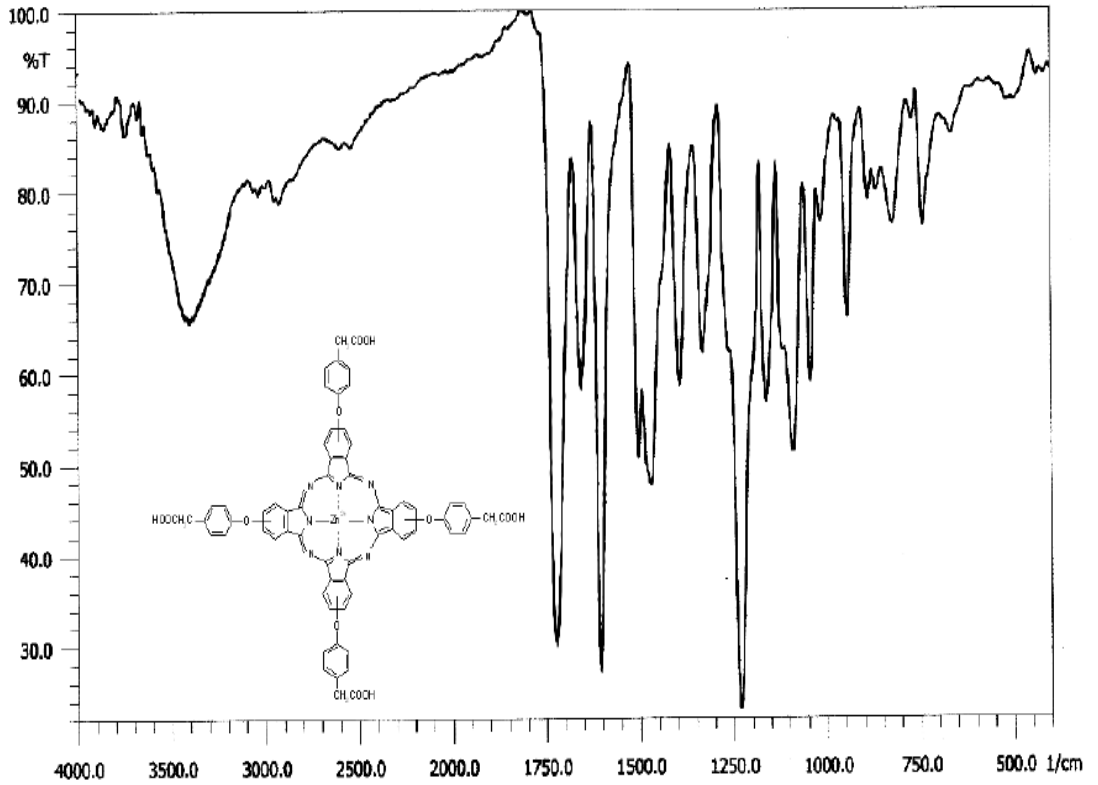
Bir reaksiyon tüpü içerisine; 0,100 g (0,270 mmol) p-[(3,4-disiyano)fenoksi]fenilasetik asit (**4**), 0,013g (0,060 mmol) Zn(OAc)₂.2H₂O ve 2 mL 2-N,N-dimetilaminoetanol ilave edilerek vakum alınır. Reaksiyon magnetik karıştırıcı ile ısıtılarak kum banyosunda 160-170 °C’ de 24 saat sürdürüldü ve Zn metalli Pc (**5**) bileşığı sentezlendi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra oluşan ürün sıcak su ile çöktürüldü ve çökelek santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra ürün su, asetik asit, metanol, etanol, aseton, asetonitril ve dietileter çözücülerini ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı. Ürünün erime noktası tespit edildi, FT-IR ve UV-Vis spektrumları alındı [4].



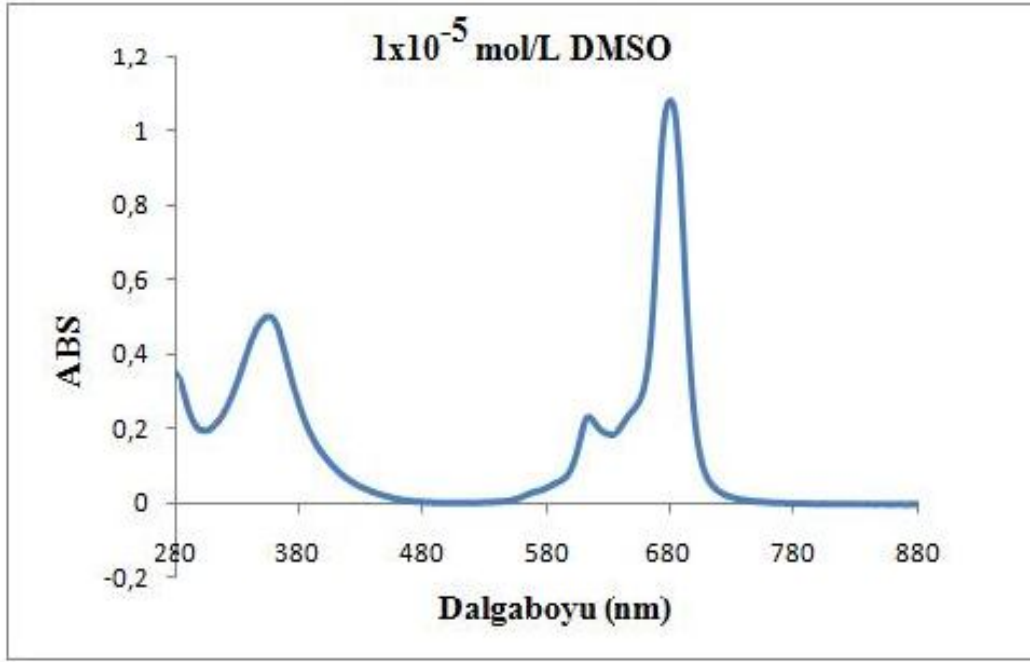
Şekil.III. 5 4-Oksifenilasetik asit türevi çinko(II) ftalosiyanınin (5) sentezi

Tablo.III. 5 4-Oksifenilasetik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (5) bileşiğinin deneysel sonuçları

Molekül formülü	: $C_{64}H_{42}N_8O_{12}Zn$
Mol ağırlığı	: 1175 gram
Verim	: %63
Renk	: Yeşil
Erime noktası	: $>300\text{ }^{\circ}C$
IR (ν_{max}/cm^{-1} KBr Tablet):	3402-2600 (karboksilik asit –OH), 3030-3067 (Ar-CH), 2926,2947 (alifatik-CH), 1718 (karbonil C=O), 1470-1603 (C=C), 1232 (Ar-O-Ar)
Çözünürlük	: THF, DMF, DMSO
UV-Visible [$\lambda_{max}(nm)$, ϵ (L/mol.cm)], DMSO, 10^{-5} M:	λ 357 ($\epsilon=50200$), λ 613 ($\epsilon=23300$), λ 680 ($\epsilon=10800$).



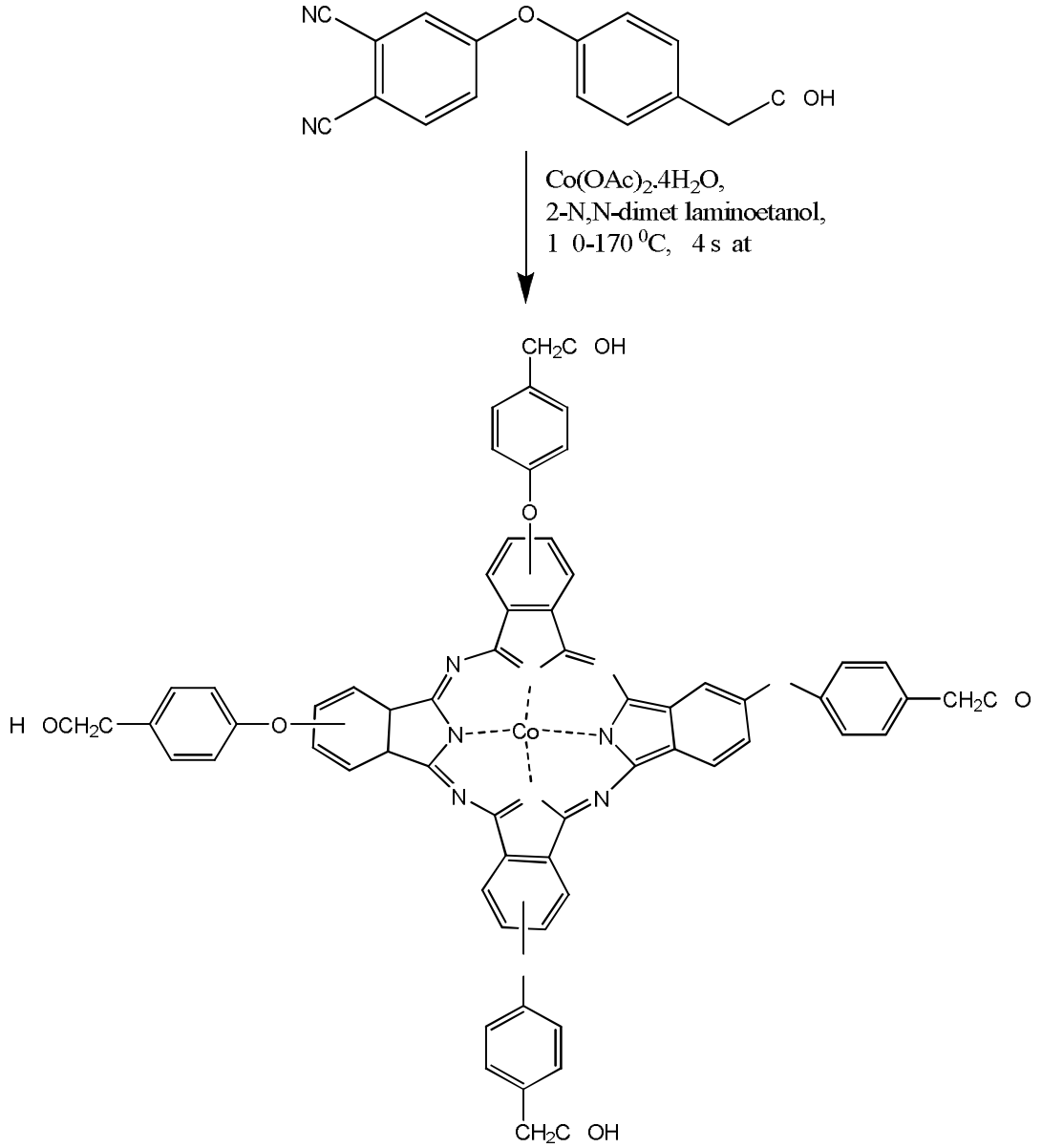
Şekil.III. 6 4-Oksifenilasetik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (5) bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil.III. 7 4-Oksifenilasetik asit türevi çinko(II) ftalosiyanınin (5) bileşğinin UV-Vis spektrumu

III.2.6. 4-Oksifenilasetik Asit Türevi Kobalt(II) Ftalosiyanın Sentezi (6)

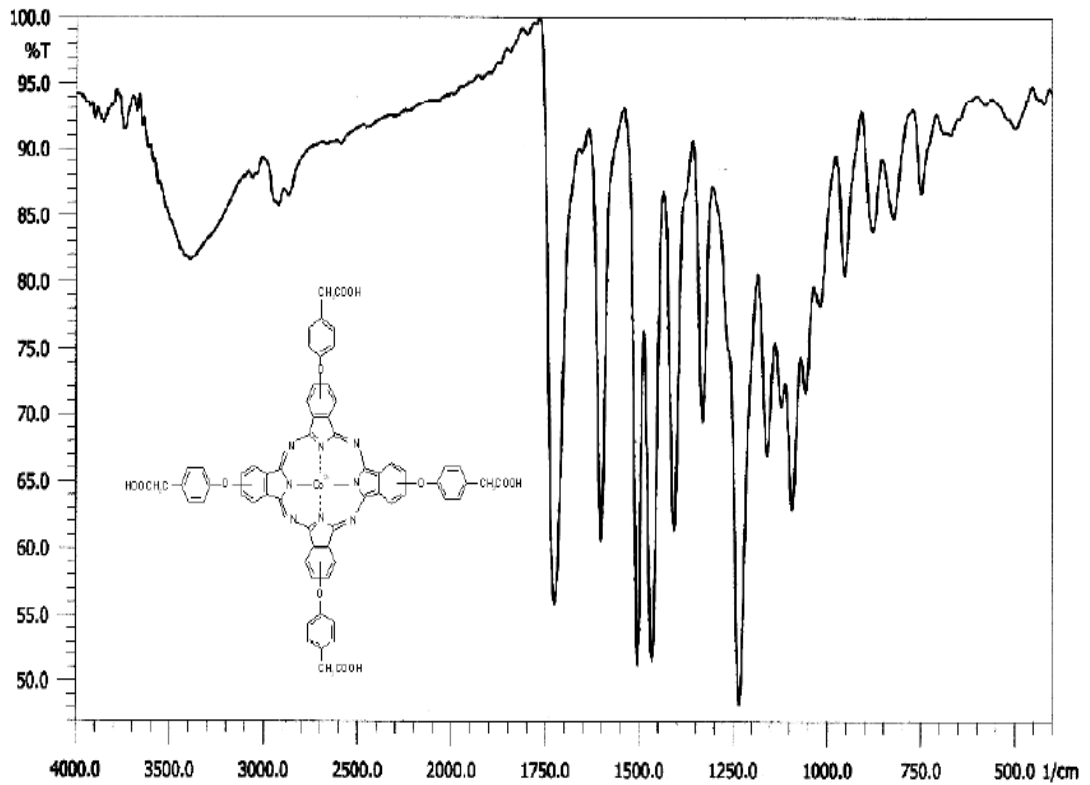
Bir reaksiyon tüpü içersine; 0,100 g (0,270 mmol) p-[(3,4-disiyano)fenoksi]fenilasetik asit (4), 0,013g (0,060 mmol) $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve 2 mL 2-N,N-dimetilaminoetanol ilave edilerek vakum alınır. Reaksiyon magnetik karıştırıcı ile ısıtılarak kum banyosunda 160-170 °C' de 24 saat sürdürüldü ve Co metalli (6) bileşği sentezlendi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra oluşan ürün sıcak su ile çöktürüldü ve çökelek santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra ürün su, asetik asit, metanol, etanol, aseton ve dietilerer çözücülerini ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı. Ürünün erime noktası tespit edildi, FT-IR ve UV-Vis spektrumları alındı [4].



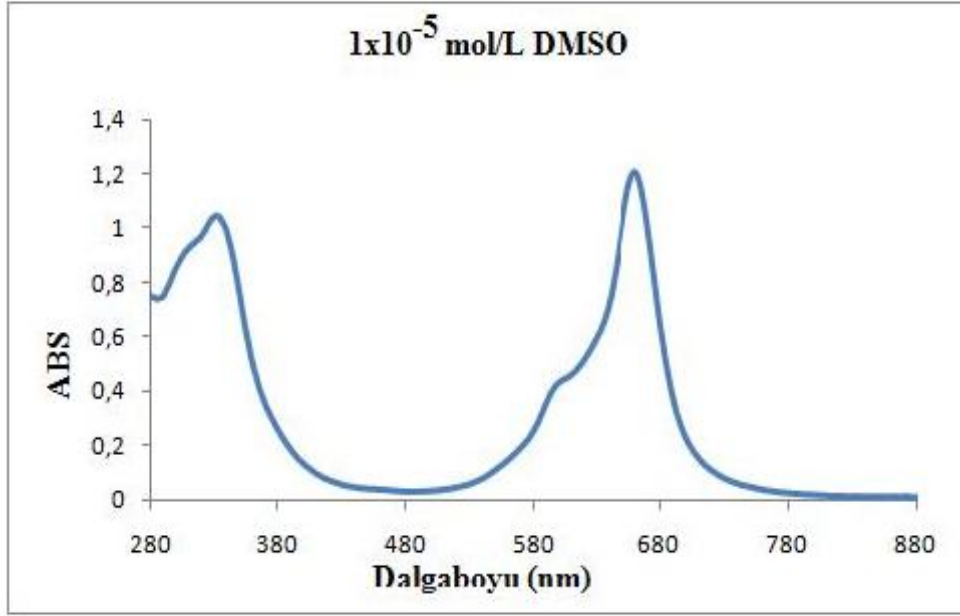
Şekil.III. 8 4-Oksifenilasetik asit türevi kobalt(II) ftalosiyenin (6) sentezi

Tablo.III. 6 4-Oksifenilasetik asit türevi kobalt(II) ftalosiyenin(6) bileşğinin deneysel sonuçları

Molekül formülü	: $C_{64}H_{42}CoN_8O_{12}$
Mol ağırlığı	: 1169 gram
Verim	: %51
Renk	: Mavi
Erime noktası	: $>300^{\circ}C$
IR (ν_{max}/cm^{-1} KBr Tablet):	3396-2750 (karboksilik asit -OH), 3045 (Ar-CH), 2866,2925 (alifatik-CH), 1728 (karbonil C=O), 1466-1603 (C=C), 1232 (Ar-O-Ar)
Çözünürlük	: THF, DMF, DMSO.
UV-Visible [$\lambda_{max}(nm)$, ϵ (L/mol.cm)], DMSO, 10^{-5} M:	λ 330 ($\epsilon=10300$), λ 600 ($\epsilon=4300$), λ 660 ($\epsilon=12200$).



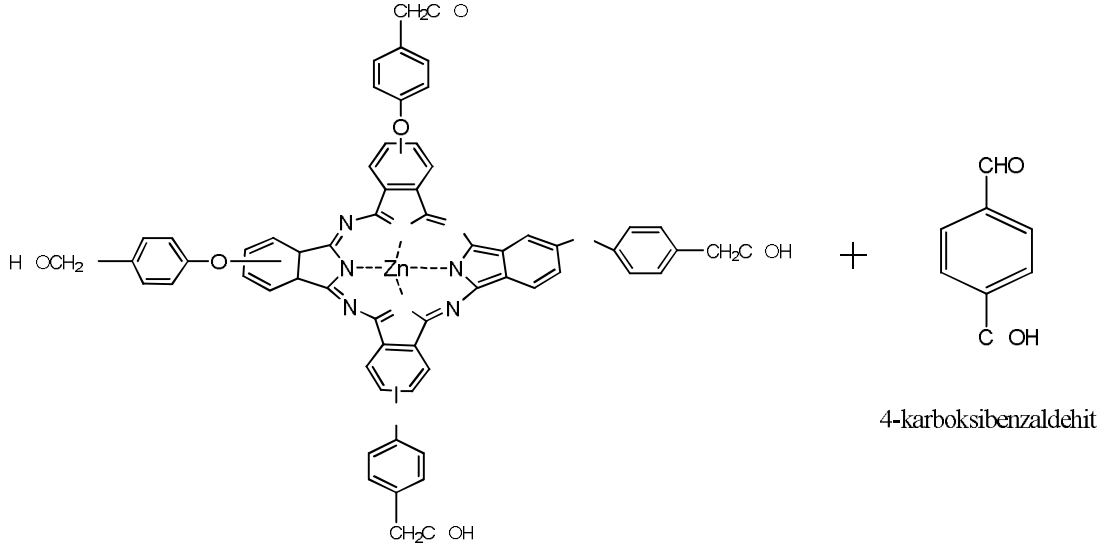
Şekil.III. 9 4-Oksifenilasetik asit türevi kobalt(II) ftalosiyenin (6) bileşğinin FT-IR spektrumu



Şekil.III. 10 4-Oksifenilasetik asit türevi kobalt(II) ftalosiyenin (6) bileşiminin UV-Vis spektrumu

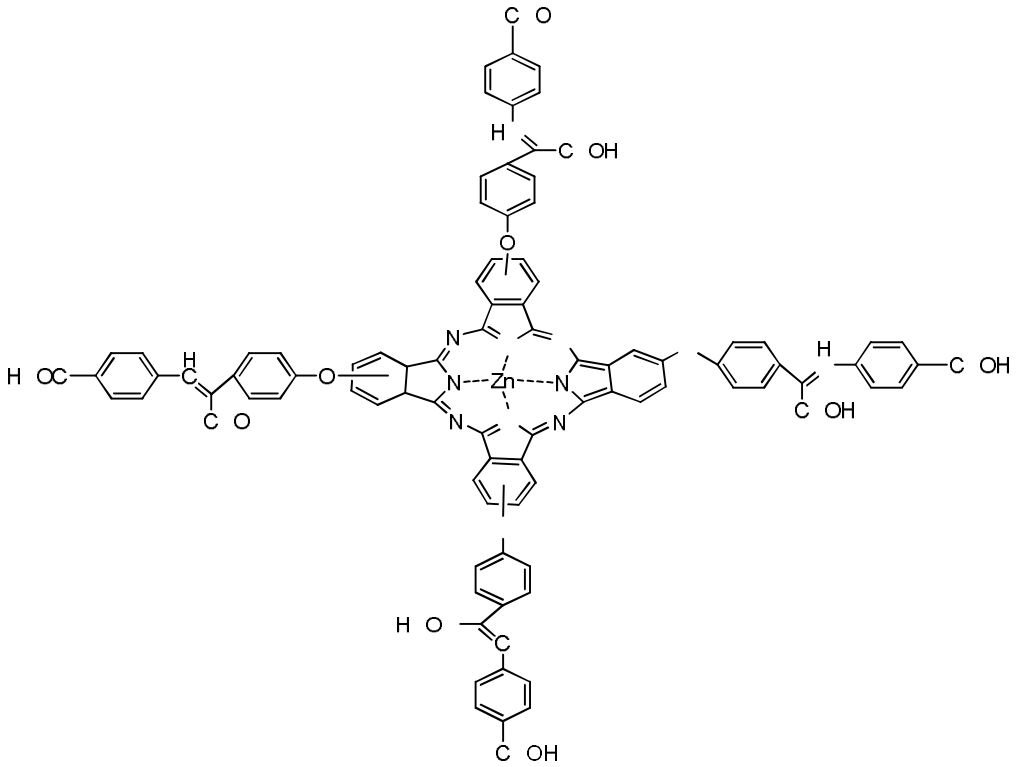
III.2.7. 4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik Asit Türevi Çinko(II) Ftalosiyenin (7) Sentezi

Bir reaksiyon tüpü içerisine; 0,100 g (0,085 mmol) 4-oksifenilasetik asit türevi çinko(II) ftalosiyenin (5), 0,054 g (0,360 mmol) 4-karboksibenzaldehit, 5 mL asetik anhidrit ve 2-3 damla trietilamin ilave edilerek vakum alınır. Reaksiyon magnetik karıştırıcı ile ısıtılarak kum banyosunda 140-150 °C' de 16 saat sürdürüldü ve Zn metalli (7) bileşiği sentezlendi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra oluşan ürün sıcak etanol ile çöktürüldü ve çökelek santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra ürün su, asetik asit, metanol, etanol, aseton, dietileter, etil asetat, asetonitril ve n-hekzan çözücüleri ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı. Ürünün erime noktası tespit edildi, FT-IR ve UV-Vis spektrumları alındı.



4-oksifenasetik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (5)

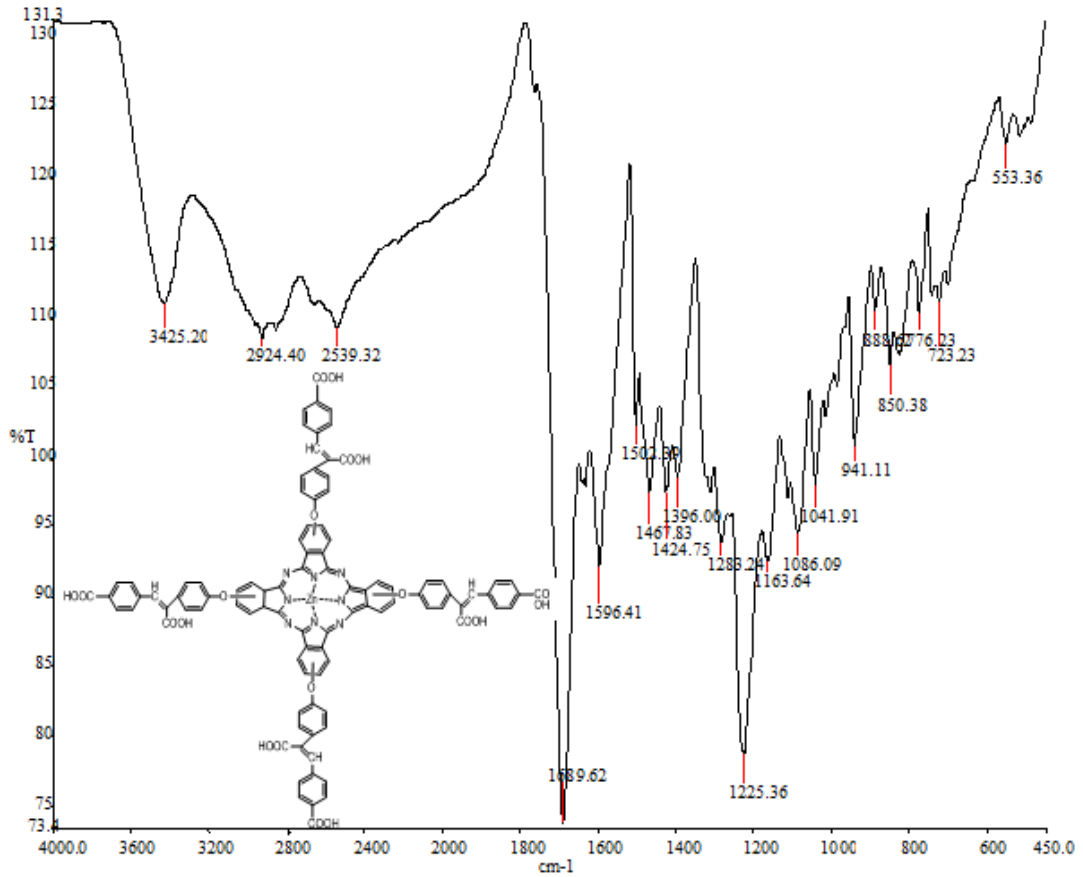
Asetik anhidrit,
Trietilamin
150°C, 16 saat



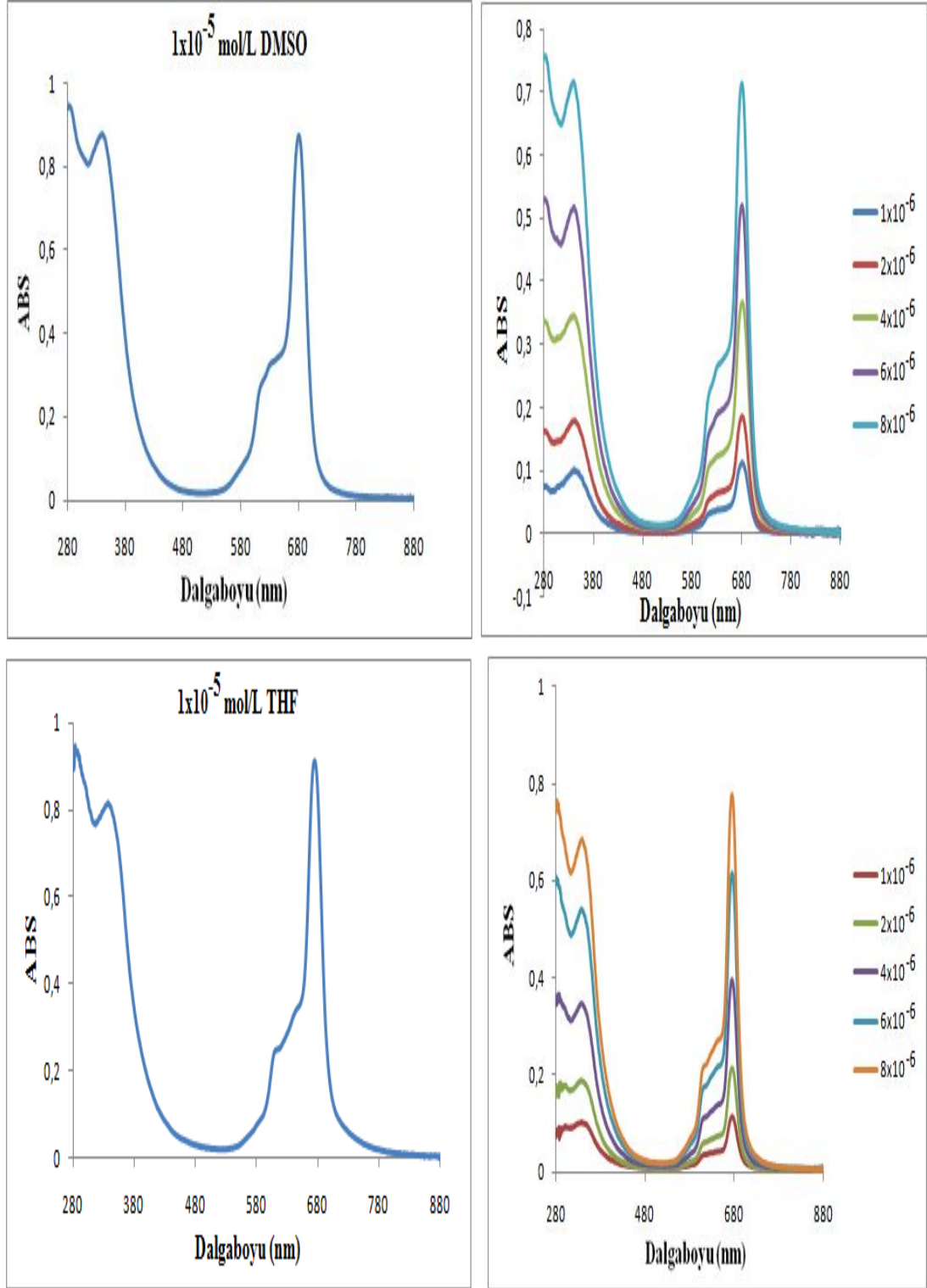
Şekil.III. 11 4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (7) sentezi

Tablo.III. 7 4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik asit türevi çinko(II) ftalosiyenin (7) bileşğinin deneysel sonuçları

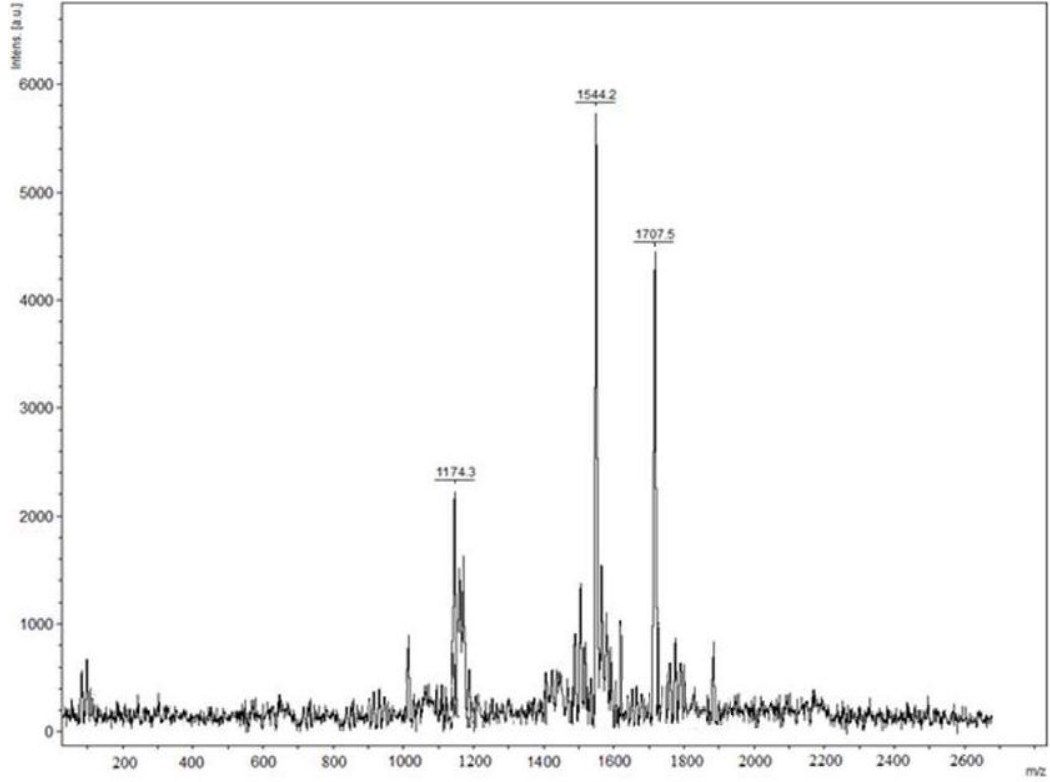
Molekül formülü	: C ₉₆ H ₅₈ N ₈ O ₂₀ Zn
Mol ağırlığı	: 1709 gram
Verim	: %73
Renk	: Yeşil
Erime noktası	: >300 °C
Çözünürlük	: DMSO, Piridin, DMF (kısmen), THF(kısmen)
IR (ν_{max}/cm⁻¹ KBr Tablet)	: 3425-2300 (karboksilik asit -OH), 1690 (asit C=O), 1596,1468 (C=C), 1396,1225 (Ar-O-Ar), 1164,1042 (C-O)
UV-Visible [λ_{max}(nm), ε (L/mol.cm)], DMSO, 10⁻⁵ M	: λ 340 (ε=87700), λ 630 (ε=32600), λ 680 (ε=87700).
Kütle Spektromu, (Maldi Tof) m/z	: 1707,5 [M-H] ⁺



Şekil.III. 12 4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik Asit türevi çinko(II) ftalosiyenin (7) bileşğinin FT-IR spektrumu



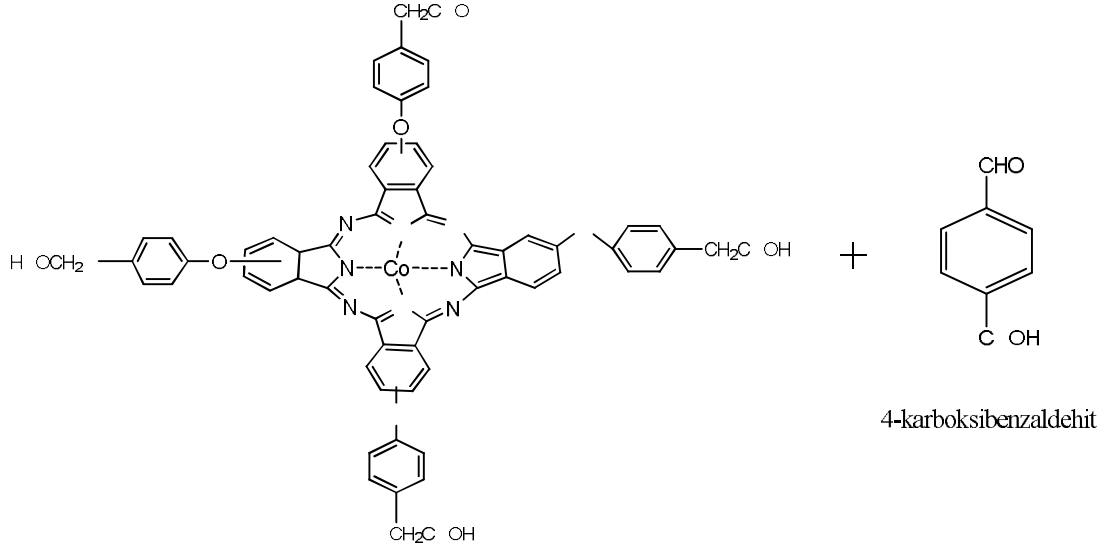
Şekil.III. 13 4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (7) bileşiminin UV-Vis Spektrumları



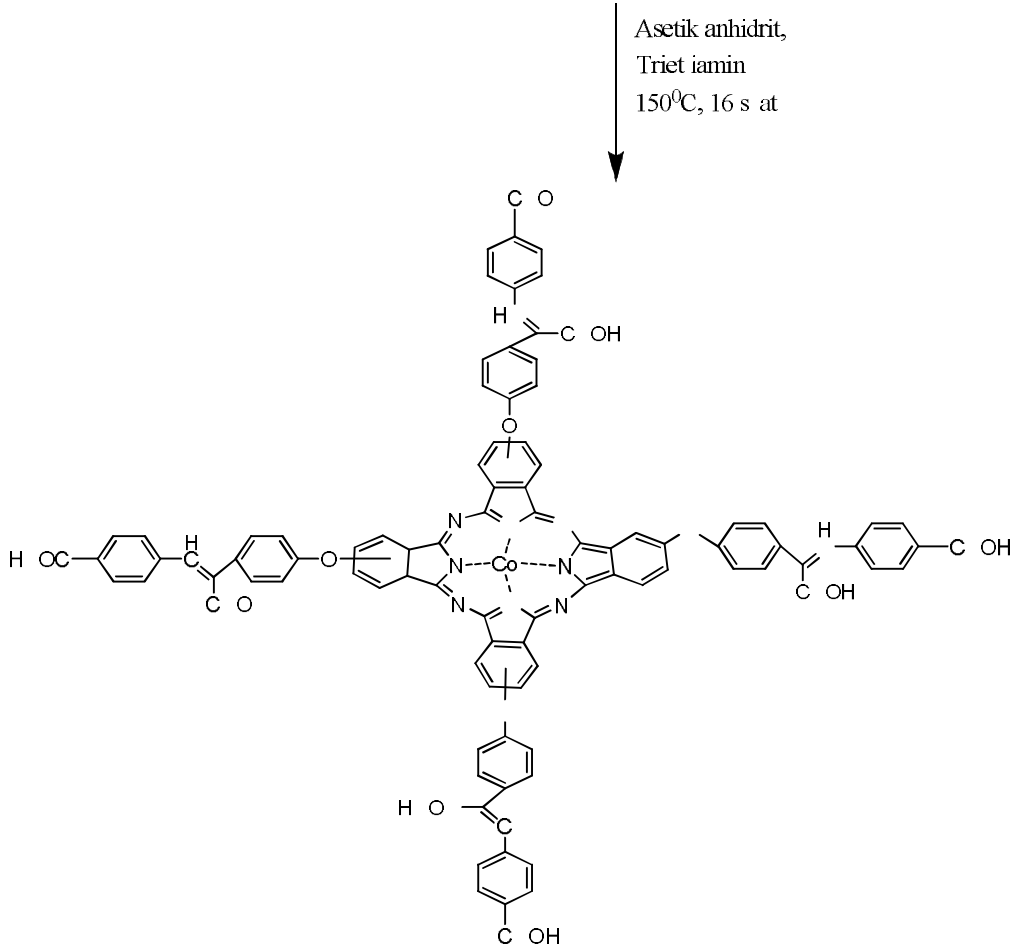
Şekil.III. 14 4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik asit türevi çinko(II) ftalosiyenin (7) bileşiğinin kütle spektrumu

III.2.8. 4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik Asit Türevi Kobalt(II) Ftalosiyenin (8) Sentezi

Bir reaksiyon tüpü içerisine; 0,100 g (0,086 mmol) 4-oksifenilasetik asit türevi kobalt(II) ftalosiyenin (6), 0,054g (0,360 mmol) 4-karboksibenzaldehit, 5 mL asetik anhidrit ve 2-3 damla trietilamin ilave edilerek vakum alınır. Reaksiyon magnetik karıştırıcı ile ısıtılarak kum banyosunda 140-150 °C' de 16 saat sürdürüldü ve Co metalli (8) bileşiği sentezlendi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra oluşan ürün sıcak etanol ile çöktürüldü ve çökelek santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra ürün su, asetik asit, metanol, etanol, aseton, asetonitril, dietileter, etil asetat, n-hekzan çözücülerini ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı. Ürünün erime noktası tespit edildi, FT-IR ve UV-Vis spektrumları alındı.



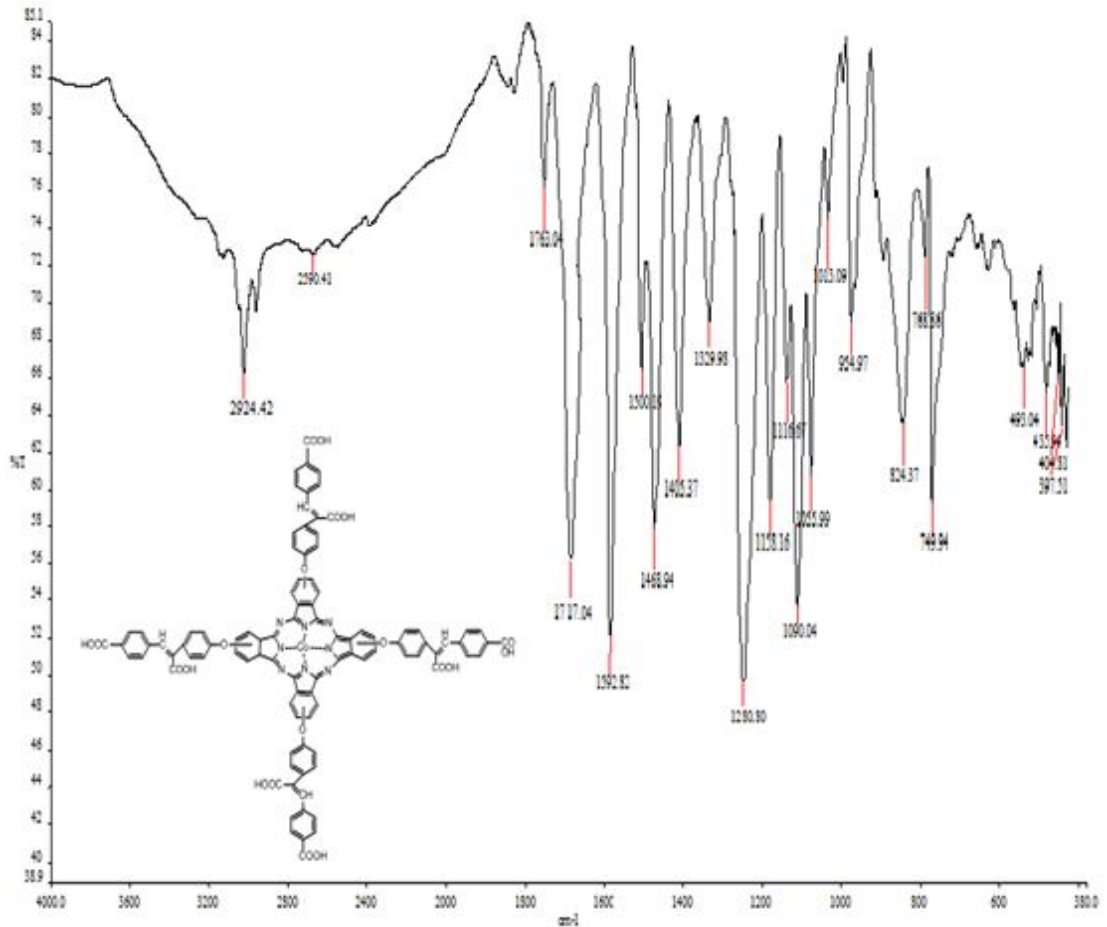
4-oksifenasetik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (6)



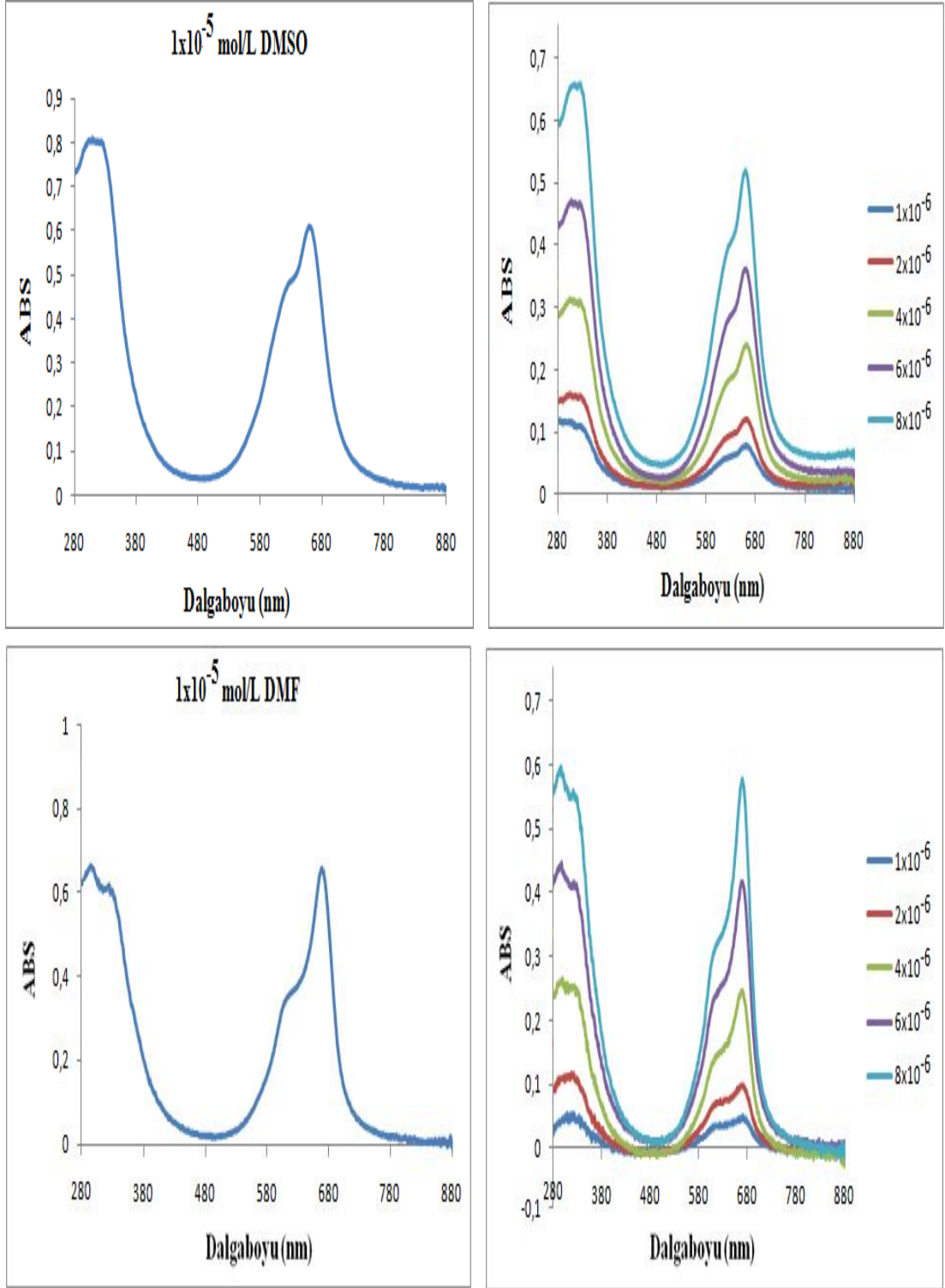
Şekil.III. 15 4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik Asit Türevi Kobalt(II) Ftalosiyanın (8) Sentezi

Tablo.III. 8 4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik asit türevi kobalt(II) ftalosiyenin (8) bileşğinin deneysel sonuçları

Molekül formülü	: $C_{96}H_{58}CoN_8O_{20}$
Mol ağırlığı	: 1703 gram
Verim	: % 64
Renk	: Mavi
Erime noktası	: $>300^{\circ}C$
Çözünürlük	: DMF, DMSO, piridin
IR (ν_{max}/cm^{-1} KBr Tablet):	3900-2000 (karboksilik asit -OH), 1717 (asit C=O), 1592,1405 (C=C), 1330,1280 (Ar-O-Ar), 1058,1155 (C-O)
UV-Visible [$\lambda_{max}(nm)$, ϵ (L/mol.cm)], DMSO, 10^{-5} M:	λ 331 ($\epsilon=81200$), λ 607 ($\epsilon=48900$), λ 659 ($\epsilon=61200$).



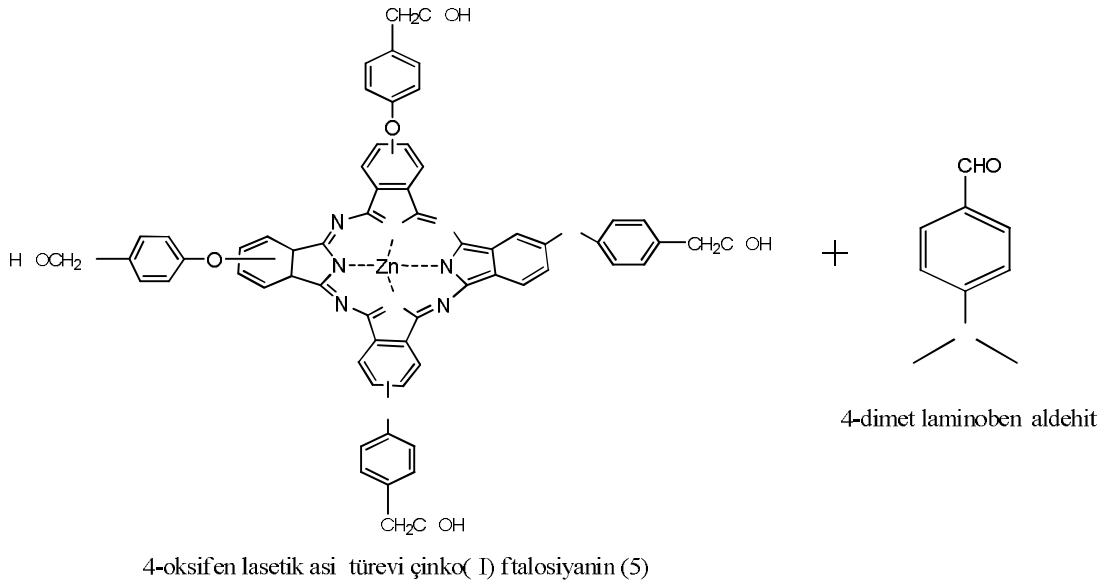
Şekil.III. 16 4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik asit türevi kobalt(II) ftalosiyenin (8) bileşğinin FT-IR spektrumu



Şekil.III. 17 4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (8) bileşğinin UV-Vis spektrumları

III.2.9. 3-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)akrilik Asit Türevi Çinko(II) Ftalosiyanın (9) Sentezi

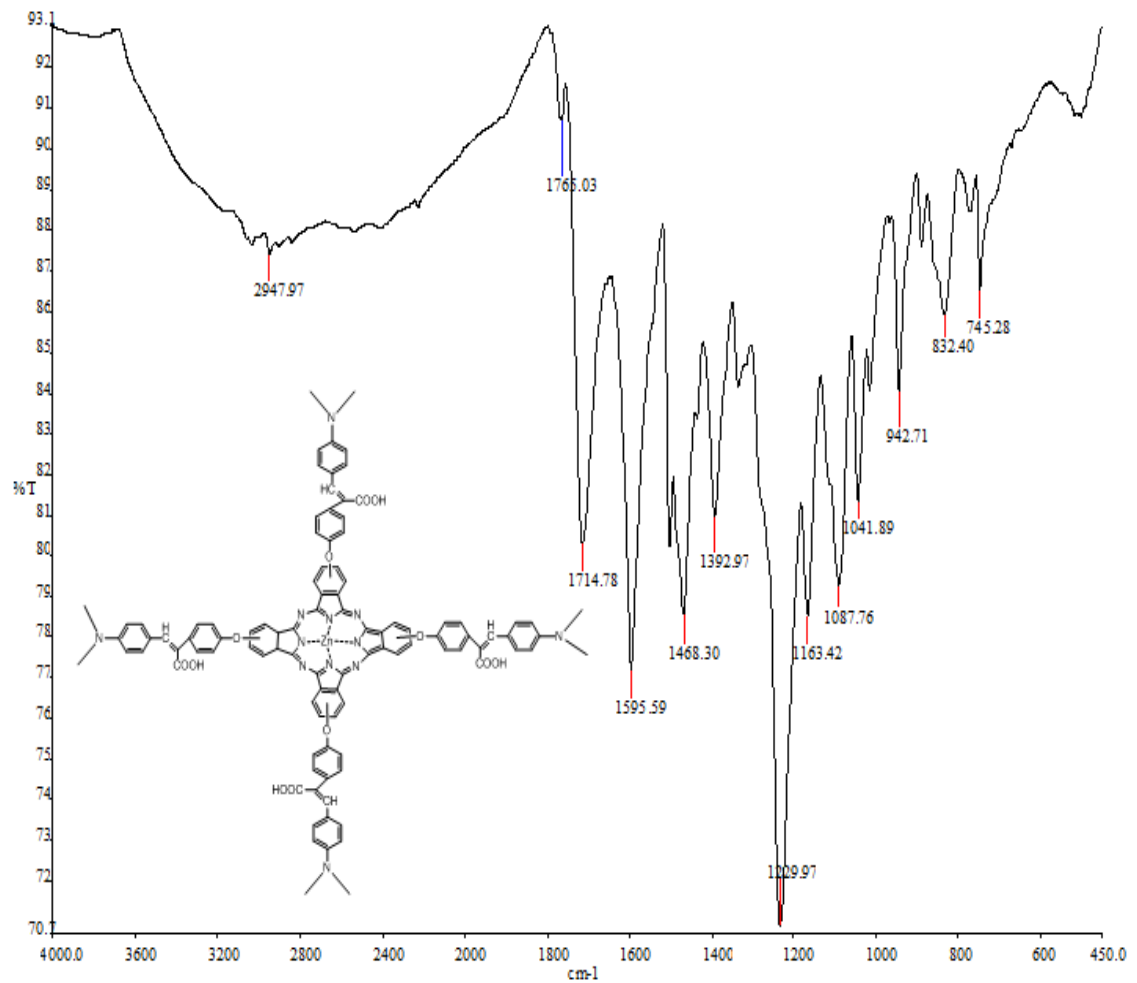
Bir reaksiyon tüpü içerisine; 0,100 g (0,085 mmol) 4-oksifenilasetik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (5), 0,054g (0,360 mmol) 4-dimetilaminobenzaldehyt, 5 mL asetik anhidrit ve 2-3 damla trietilamin ilave edilerek vakum alınır. Reaksiyon magnetik karıştırıcı ile ısıtılarak kum banyosunda 140-150 °C' de 16 saat sürdürüldü ve Zn metalli (9) bileşiği sentezlendi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra oluşan yeşil renkli ürün sıcak etanol ile çöktürüldü ve çökelek santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra ürün su, asetik asit, metanol, etanol, aseton, asetonitril, dietileter, etil asetat, n-hekzan çözücöleri ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı. Ürünün erime noktası tespit edildi, FT-IR ve UV-Vis spektrumları alındı.



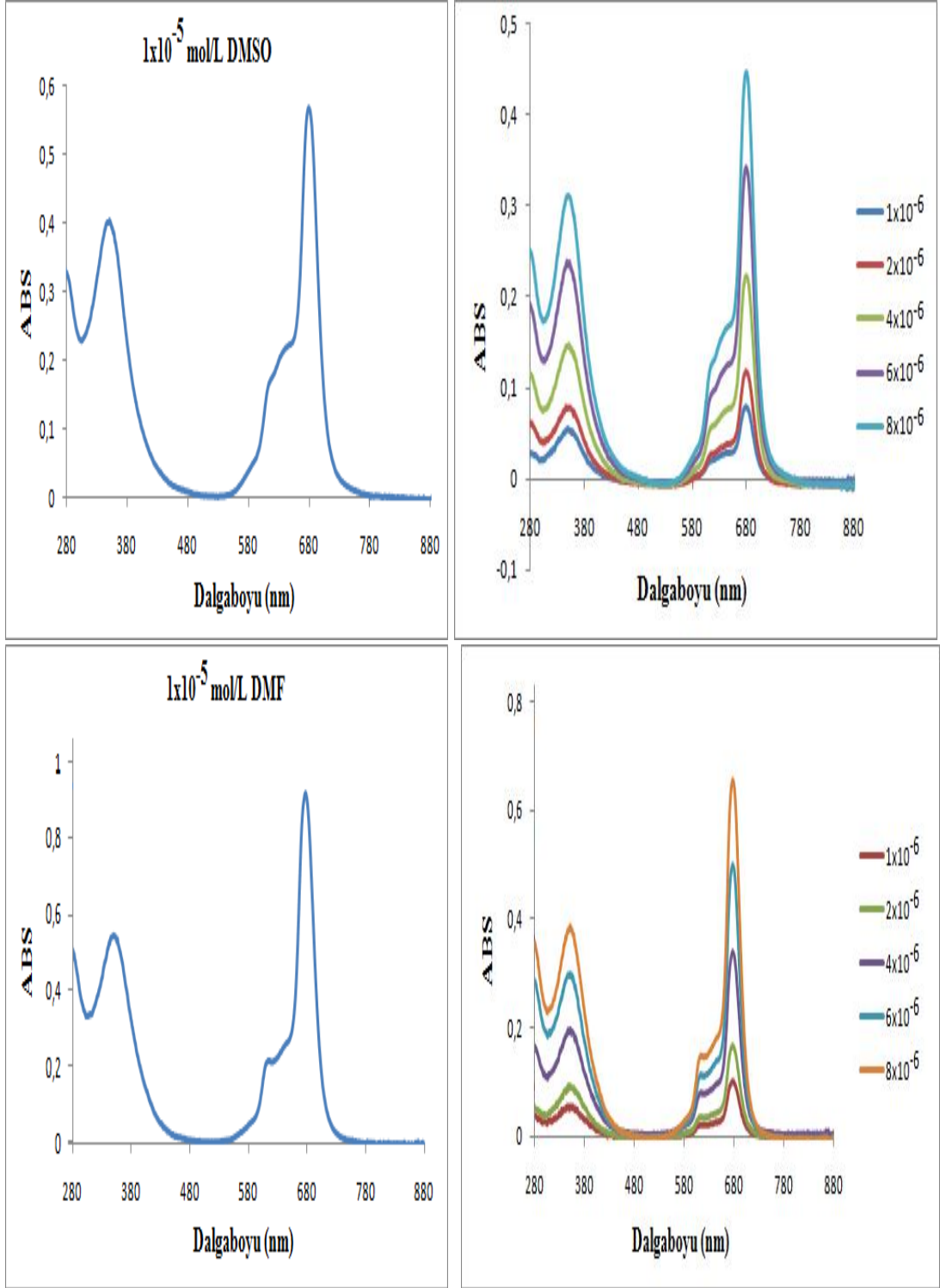
Şekil.III. 18 3-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)akrilik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (9) sentezi

Tablo.III. 9 3-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)akrilik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (9) bileşğinin deneysel sonuçları

Molekül formülü	: $C_{100}H_{78}N_{12}O_{12}Zn$
Mol ağırlığı	: 1705 gram
Verim	: %65
Renk	: Yeşil
Erime noktası	: $>300^{\circ}C$
Çözünürlük	: DMSO, Piridin, DMF
IR (ν_{max}/cm^{-1} KBr Tablet)	: 3600-2200 (karboksilik asit -OH), 1715 (asit C=O), 1595,1393 (C=C), 1230,1164 (Ar-O-Ar)
UV-Visible [$\lambda_{max}(nm)$, ϵ (L/mol.cm)], DMSO, 10^{-5} M:	: λ 349 ($\epsilon=40300$), λ 629 ($\epsilon=20500$), λ 679 ($\epsilon=56500$).



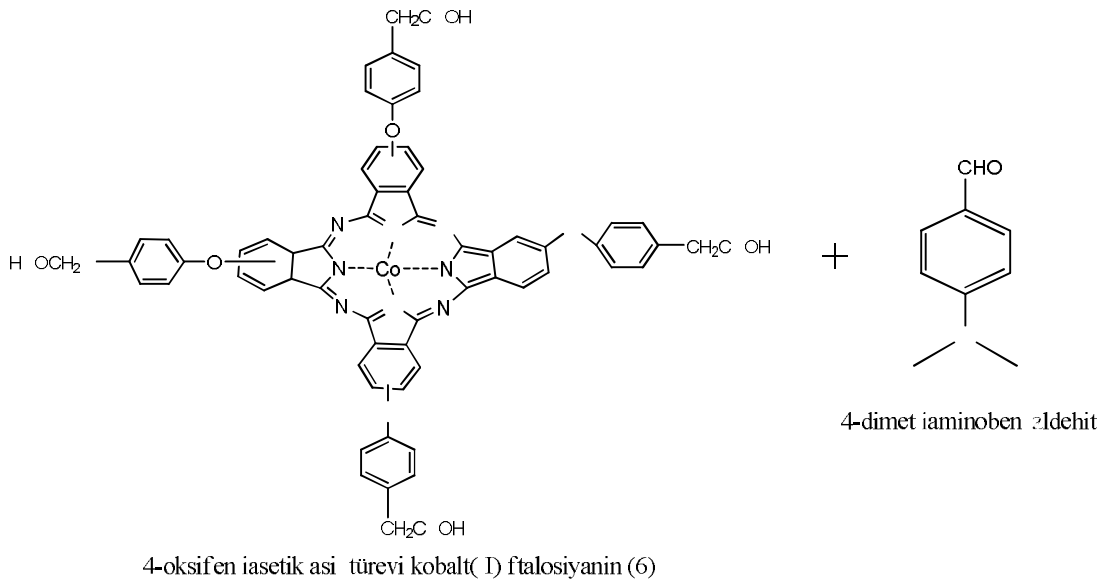
Şekil.III. 19 3-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)akrilik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (9) bileşğinin FT-IR spektrumu



Şekil.III. 20 3-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)akrilik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (9) bileşğinin UV-Vis spektrumları

III.2.10. 3-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)akrilik Asit Türevi Kobalt(II) Ftalosiyanın (10) Bileşiminin Sentezi

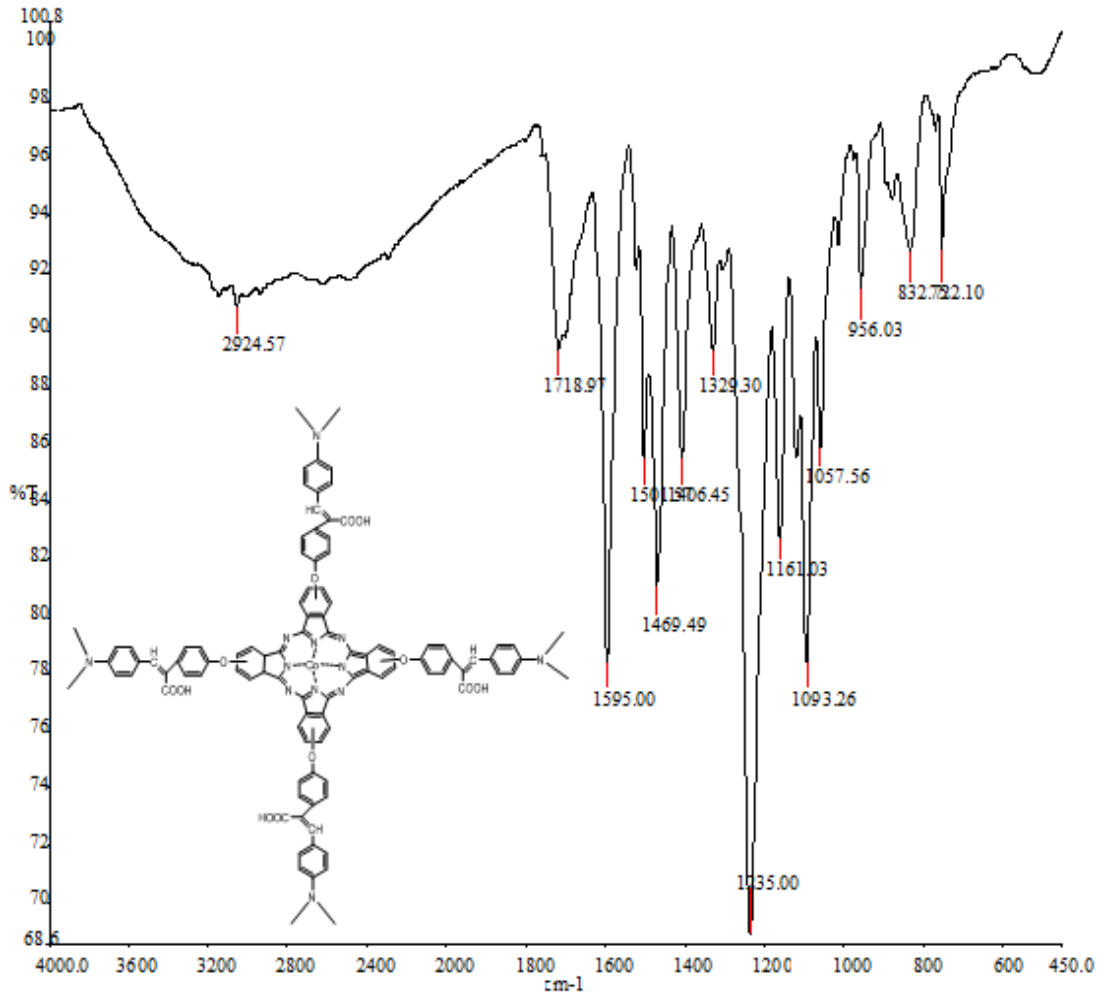
Bir reaksiyon tüpü içerisine; 0,100g (0,086 mmol) 4-oksifenilasetik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (6), 0,054g (0,350 mmol) 4-dimetilaminobenzaldehit, 5 mL asetik asit anhidrit ve 2-3 damla trietilamin ilave edilerek vakum alınır. Reaksiyon magnetik karıştırıcı ile ısıtılarak kum banyosunda 140-150 °C' de 16 saat sürdürüldü ve Co metali (10) bileşiği sentezlendi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra oluşan ürün sıcak etanol ile çöktürüldü ve çökelek santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra ürün su, asetik asit, metanol, etanol, aseton, asetonitril, dietileter, diklorometan, etil asetat, asetonitril çözücüleri ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı. Ürünün erime noktası tespit edildi, FT-IR ve UV-Vis spektrumları alındı.



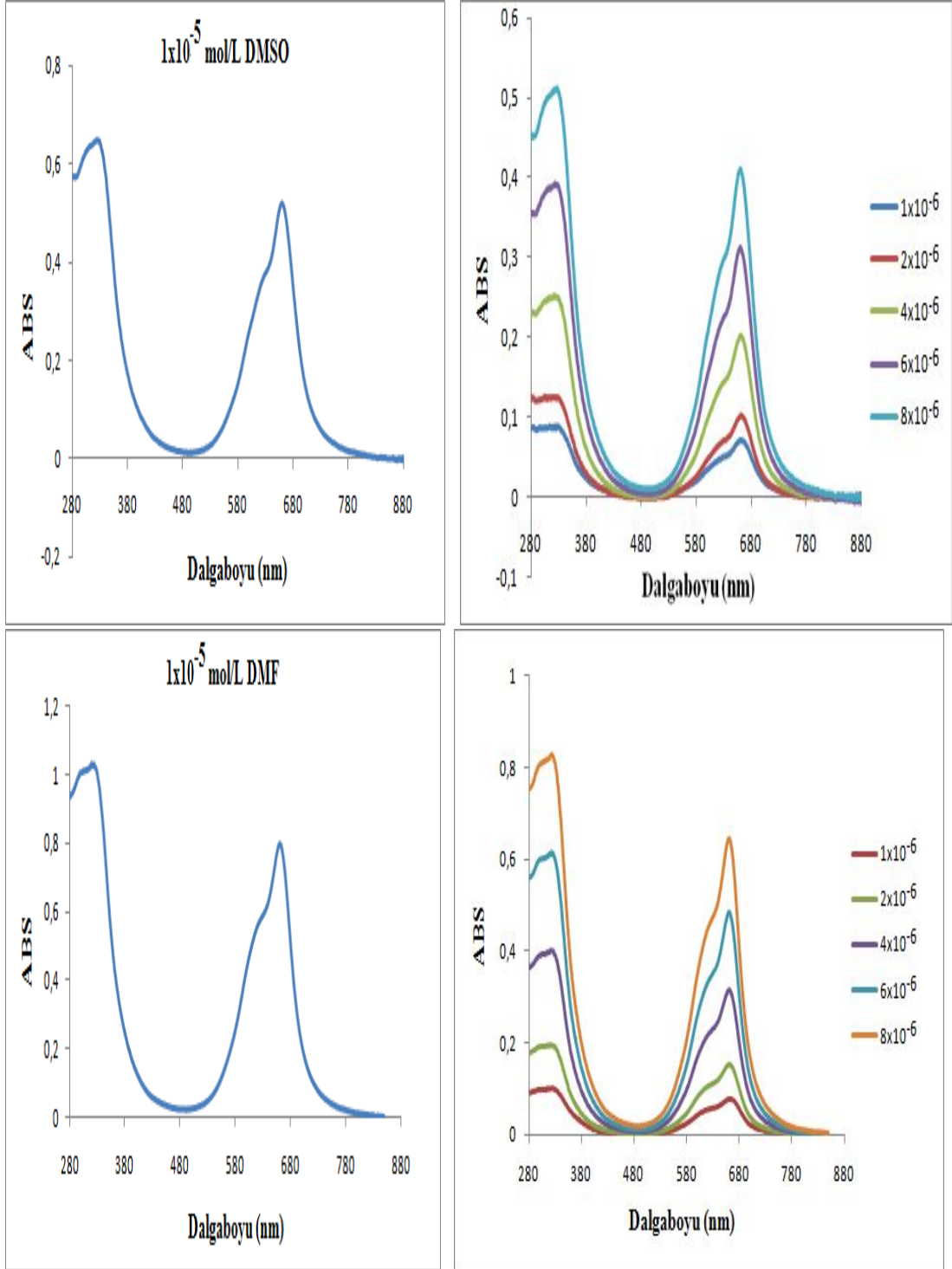
Şekil.III. 21 3-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)akrilik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (10) bileşiminin sentezi

Tablo.III. 10 3-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)akrilik asit türevi kobalt(II) ftalosiyenin (10) bileşğinin deneysel sonuçları

Molekül formülü	: C ₁₀₀ H ₇₈ CoN ₁₂ O ₁₂
Mol ağırlığı	: 1699 gram
Verim	: %51
Renk	: Mavi
Erime noktası	: >300 °C
Çözünürlük	: DMSO, Piridin, THF (kısmi), DMF
IR (ν_{max}/cm⁻¹ KBr Tablet)	: 3425-2400 (karboksilik asit -OH), 1719 (asit C=O), 1595,1470 (C=C), 1329,1235 (Ar-O-Ar)
UV-Visible [λ_{max}(nm), ε (L/mol.cm)], DMSO, 10⁻⁵ M	: λ 325 (ε=65100), λ 626 (ε=36900), λ 660 (ε=51900).



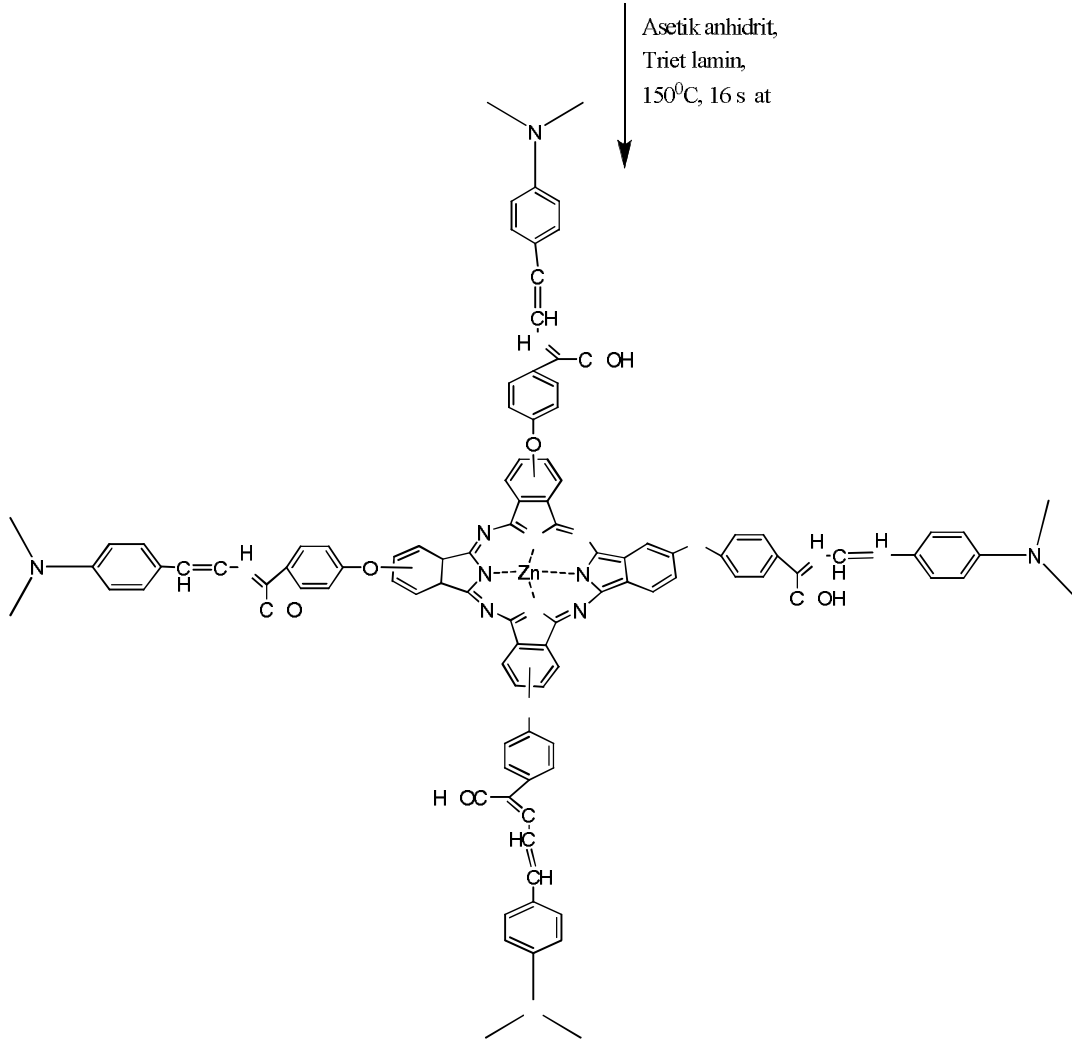
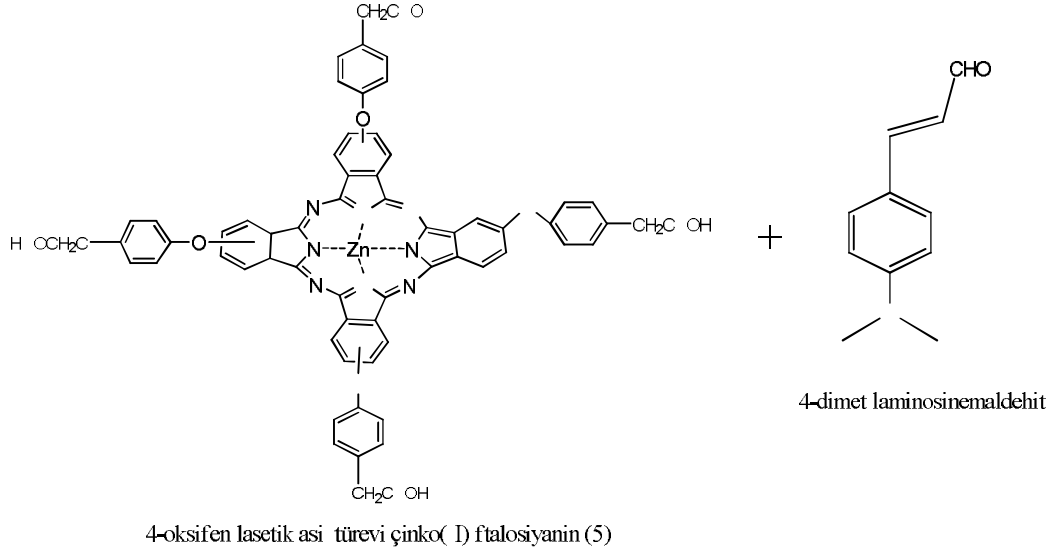
Şekil.III. 22 3-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)akrilik asit türevi kobalt(II) ftalosiyenin (10) bileşğinin FT-IR spektrumu



Şekil.III. 23 3-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)akrilik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (10) bileşiminin deneysel sonuçları UV-Vis spektrumları

III.2.11. 5-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)penta-2,4-dienoik Asit Türevi Çinko(II) Ftalosiyenin (11) Sentezi

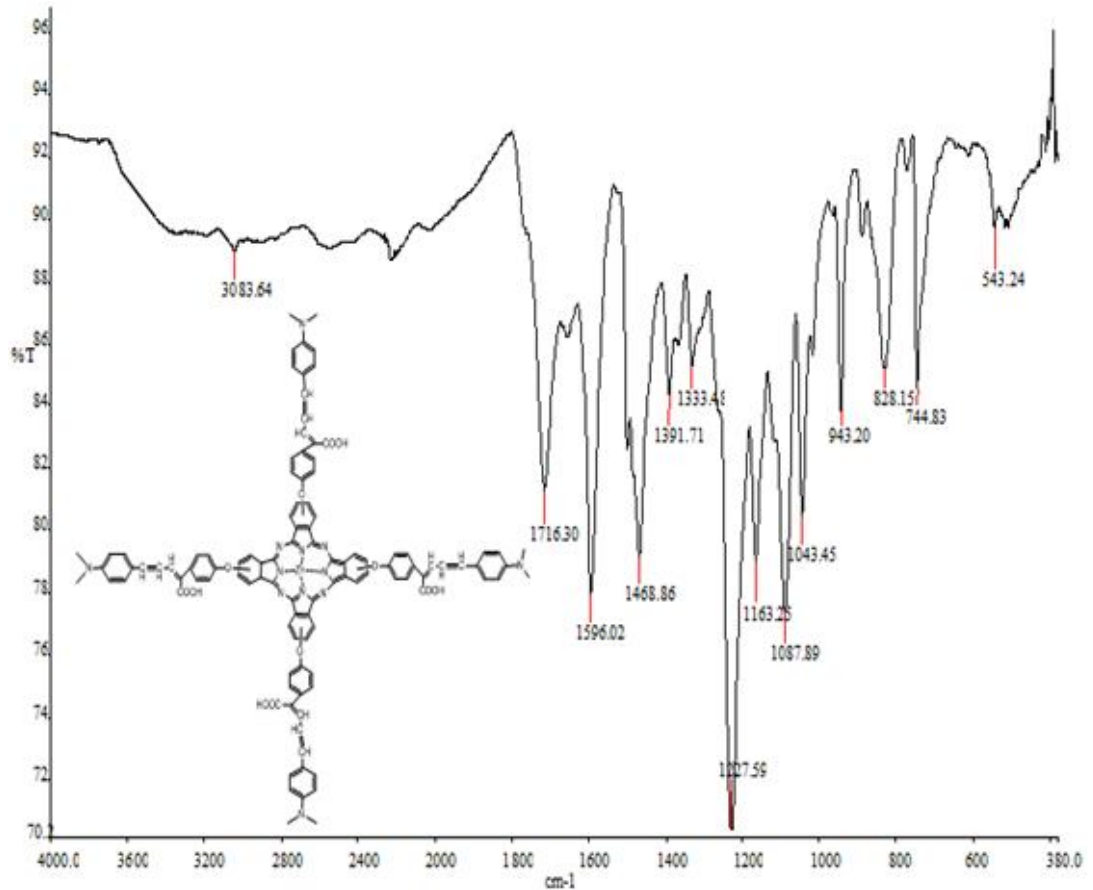
Bir reaksiyon tüpü içerisine; 0,100g (0,085 mmol) 4-oksifenilasetik asit türevi çinko(II) ftalosiyenin (5), 0,063g (0,358 mmol) 4-dimetilaminosinomaldehit, 5 mL asetik anhidrit ve 2-3 damla trietilamin ilave edilerek vakum alınır. Reaksiyon magnetik karıştırıcı ile ısıtılarak kum banyosunda 140-150 °C' de 16 saat sürdürüldü ve Zn metali (11) bileşiği sentezlendi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra oluşan ürün sıcak etanol ile çöktürüldü ve çökelek santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra ürün su, asetik asit, metanol, etanol, aseton, asetonitril, dietileter, etil asetat, n-hekzan çözücüleri ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı. Ürünün erime noktası tespit edildi, FT-IR ve UV-Vis spektrumları alındı.



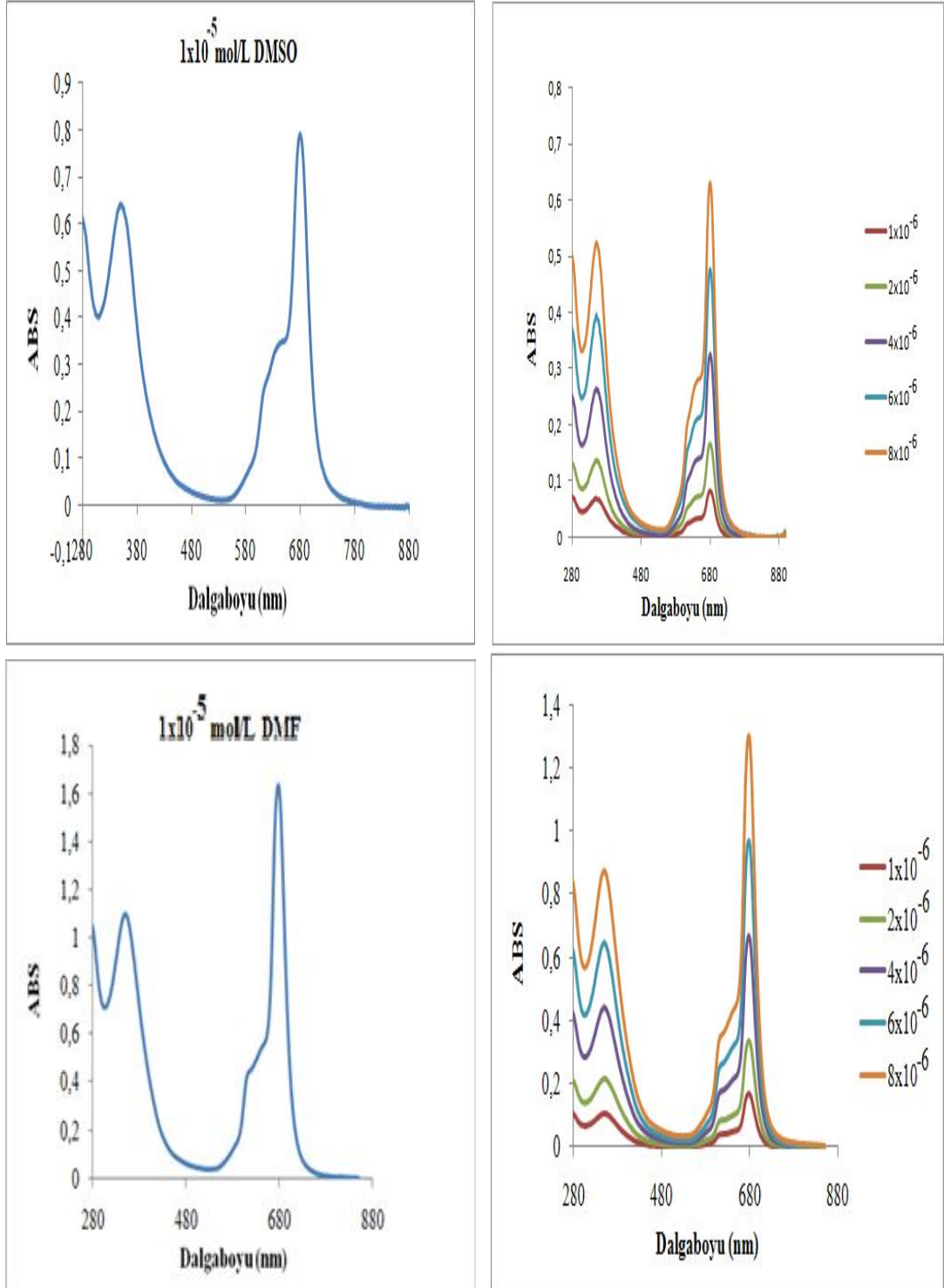
Şekil.III. 24 5-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)penta-2,4-dienoik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (11) sentezi

Tablo.III. 11 5-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)penta-2,4-dienoik asit türevi çinko(II) ftalosiyenin (11) bileşiğinin deneysel sonuçları

Molekül formülü	: $C_{108}H_{86}N_{12}O_{12}Zn$
Mol ağırlığı	: 1809 gram
Verim	: % 69
Renk	: Yeşil
Erime noktası	: $>300^{\circ}C$
Çözünürlük	: DMSO, Piridin, DMF
IR (ν_{max}/cm^{-1} KBr Tablet)	: 3400-2000 (karboksilik asit -OH), 1716 (asit C=O), 1596,1468 (C=C), 1391,1227 (Ar-O-Ar), 1164,1087 (C-O)
UV-Visible [$\lambda_{max}(nm)$, ϵ (L/mol.cm)], DMSO, 10^{-5} M:	: λ 350 ($\epsilon=64400$), λ 636 ($\epsilon=33900$), λ 679 ($\epsilon=79000$).



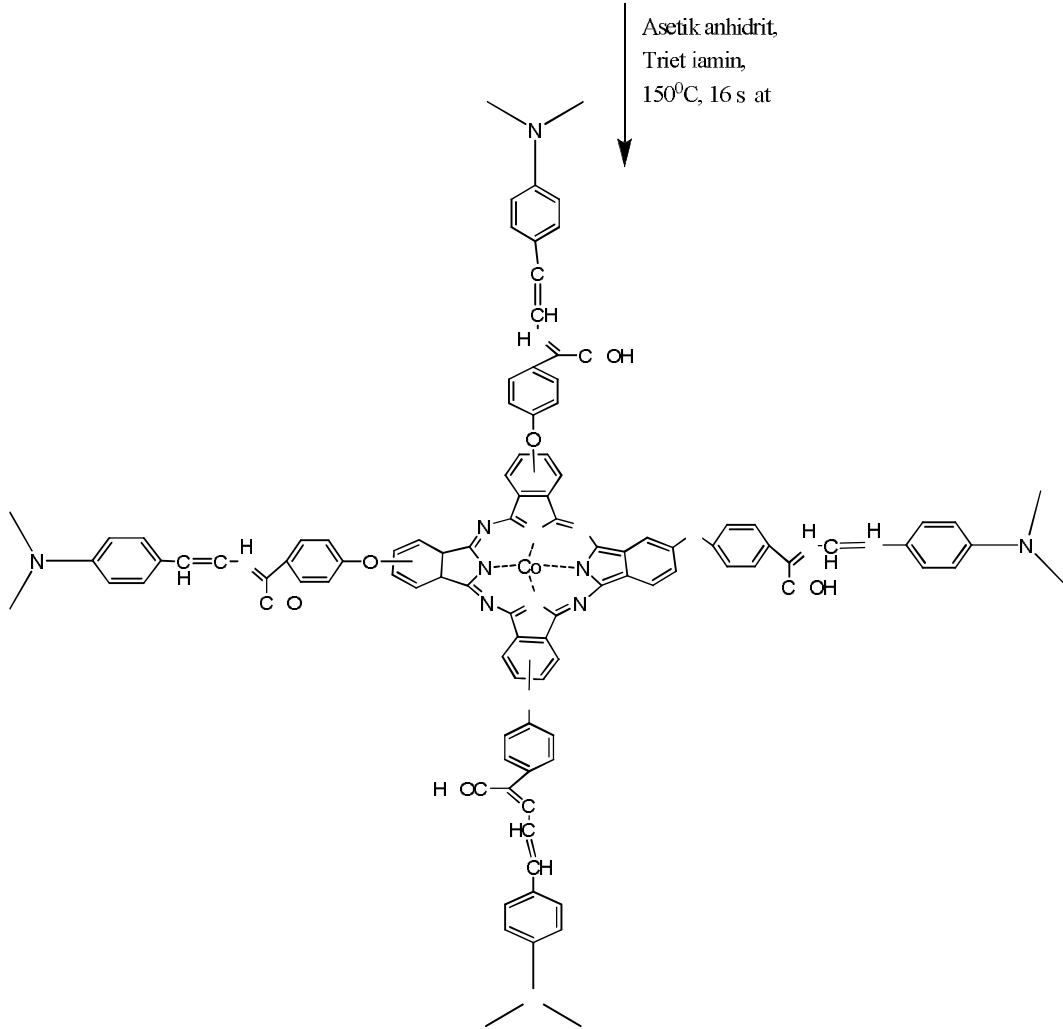
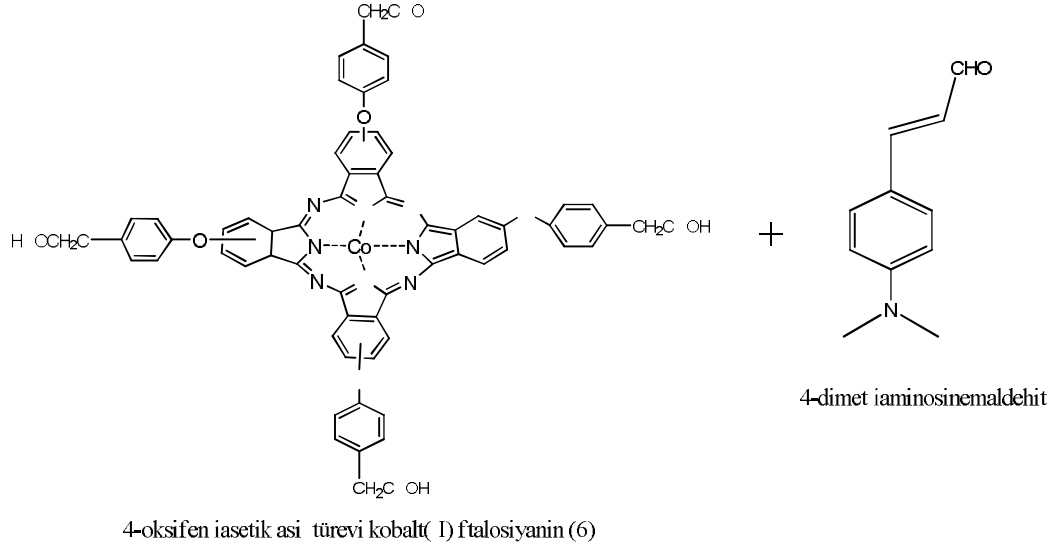
Şekil.III. 25 5-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)penta-2,4-dienoik asit türevi çinko(II) ftalosiyenin (11) bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil.III. 26 5-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)penta-2,4-dienoik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (11) bileşiğinin UV-Vis Spektrumları

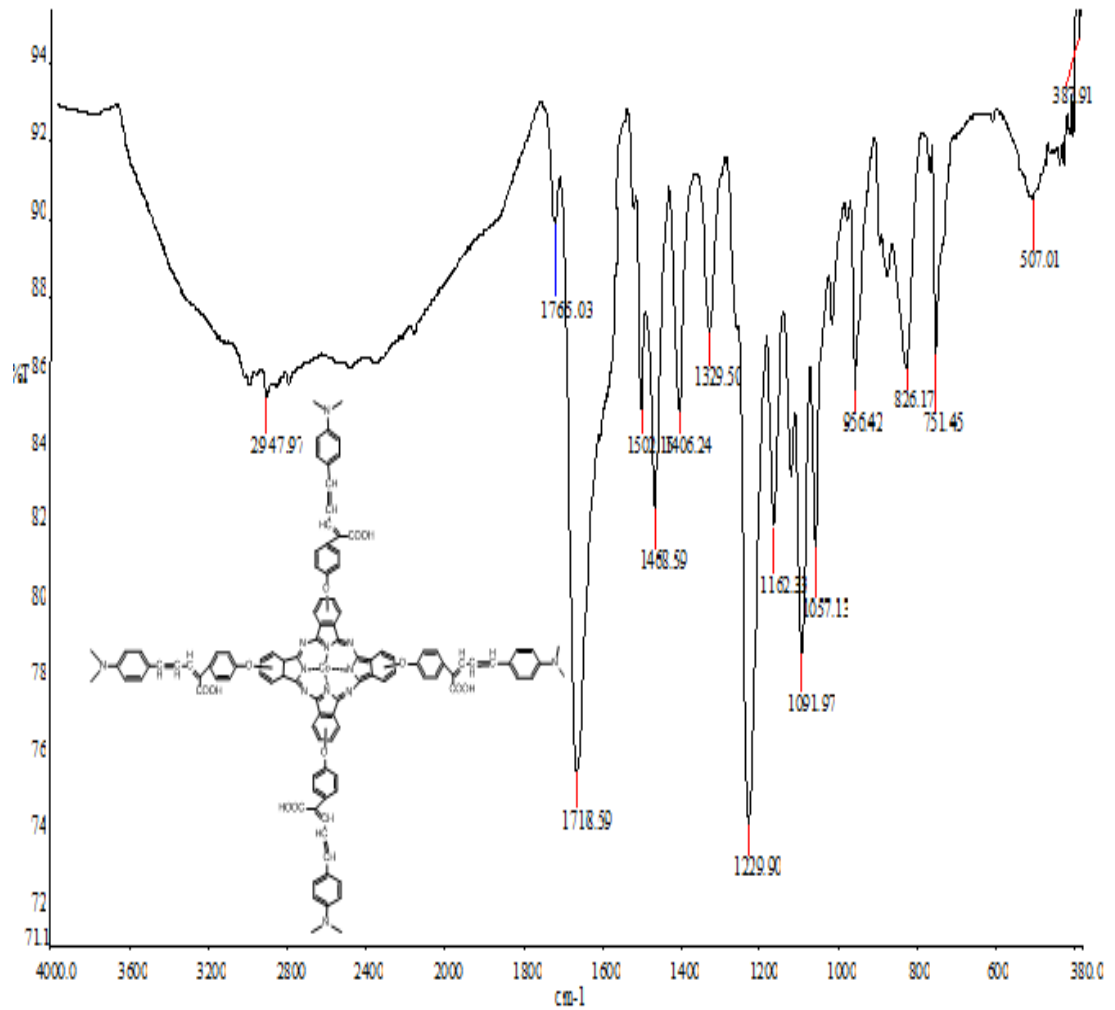
III.2.12. 5-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)penta-2,4-dienoik Asit Türevi Kobalt(II) Ftalosiyenin (12) Bileşğinin Sentezi

Bir reaksiyon tüpü içerisine; 0,100 g (0,086 mmol) 4-oksifenilasetik asit türevi kobalt(II) ftalosiyenin (6), 0,063g (0,360 mmol) 4-dimetilaminosinomaldehit, 5 mL asetik anhidrit ve 2-3 damla trietilamin ilave edilerek vakum alınır. Reaksiyon magnetik karıştırıcı ile ısıtılarak kum banyosunda 140-150 °C' de 16 saat sürdürüldü ve Co metalli (12) bileşği sentezlendi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra oluşan ürün sıcak etanol ile çöktürüldü ve çökelek santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra ürün su, asetik asit, metanol, etanol, aseton, asetonitril, dietileter, diklorometan, etil asetat, asetonitril çözücüleri ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı. Ürünün erime noktası tespit edildi, FT-IR ve UV-Vis spektrumları alındı.

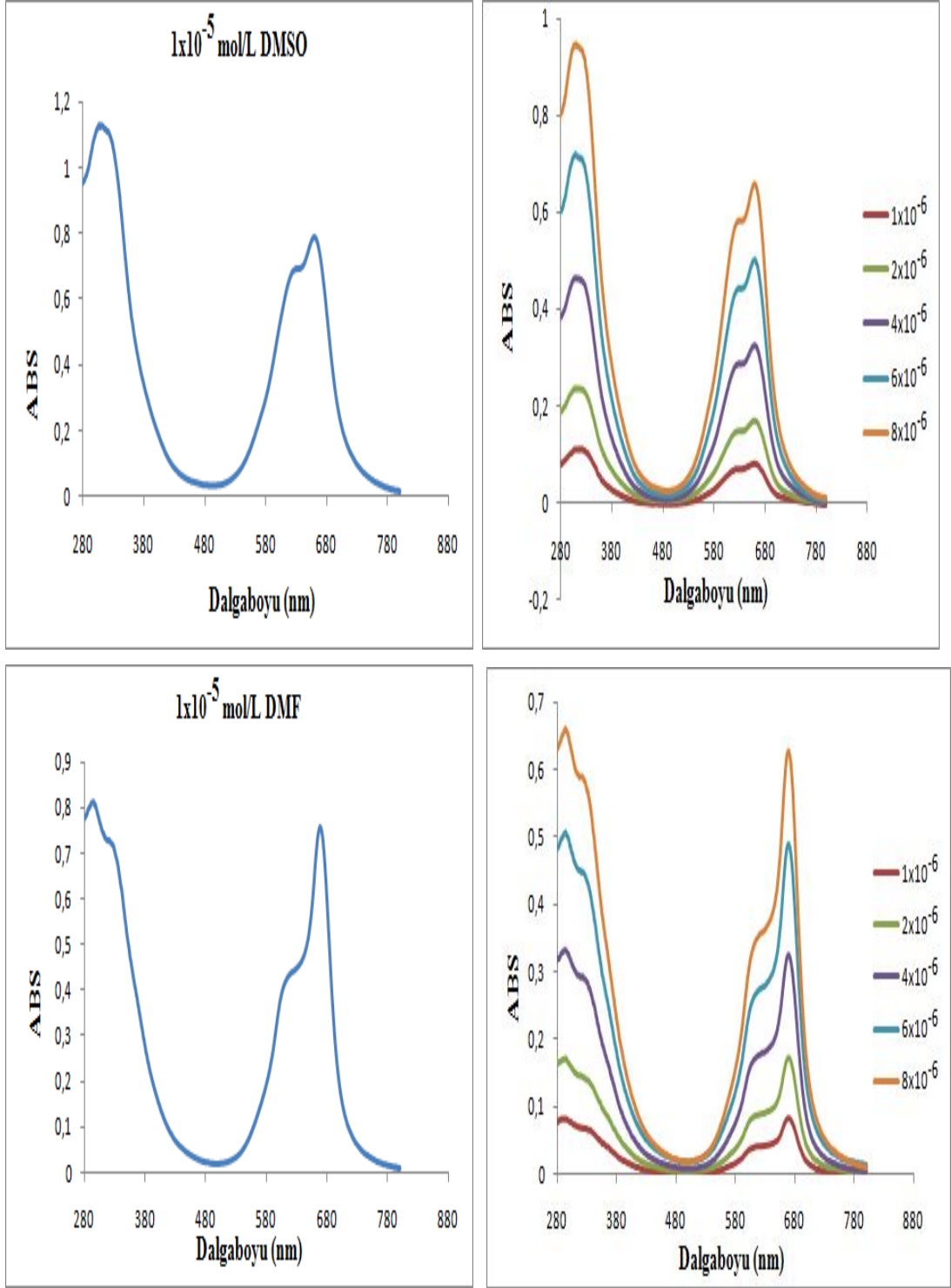


Tablo.III. 12 5-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)penta-2,4-dienoik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (12) bileşiminin deneysel sonuçları

Molekül formülü	: $C_{108}H_{86}CoN_{12}O_{12}$
Mol ağırlığı	: 1803 gram
Verim	: % 60
Renk	: Mavi
Erime noktası	: $>300^{\circ}C$
Çözünürlük	: DMSO, Piridin, DMF(kısmi)
IR (ν_{max}/cm^{-1} KBr Tablet)	: 3500-2200 (karboksilik asit -OH), 1718 (asit C=O), 1502,1469 (C=C), 1329,1230 (Ar-O-Ar), 1162,1092 (C-O)
UV-Visible [$\lambda_{max}(nm)$, ϵ (L/mol.cm)], DMSO, 10^{-5} M:	λ 309 ($\epsilon=112800$), λ 623 ($\epsilon=68900$), λ 660 ($\epsilon=79000$).



Şekil.III. 28 5-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)penta-2,4-dienoik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (12) bileşiminin FT-IR spektrumu



Şekil.III. 29 5-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)penta-2,4-dienoik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (12) bileşiğinin UV-Vis spektrumları

BÖLÜM IV

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada ilk olarak başlangıç bileşiği olan 4-nitroftalonitril (**3**) literatüre göre sentezlenmiştir. Diğer bir başlangıç bileşiği olan 4-hidroksifenilasetik asit bileşiği ise satın alınmıştır. Başlangıç bileşiklerinden yola çıkılarak uygun literatürlere göre p-(3,4-disiyanofenoksi)fenilasetik asit (**4**) elde edilmiştir [4]. Bu bileşiğin yüksek kaynama noktalı solventler içinde $Zn(AcO)_2 \cdot 2H_2O$ ve $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ metal tuzları ile reaksiyonundan 4-oksifenilasetik asit türevi çinko(II) metalli ftalosiyanın (**5**) ve kobalt(II) metalli ftalosiyanın (**6**) sentezlendi. Karboksilik asit grubu içeren bu ftalosiyanın (**5**, **6**) 4-karboksibenzaldehit ile asetik anhidrit ve trietilamin varlığında reaksiyonu ile 4-(2-karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (**7**) ve 4-(2-karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (**8**) sentezlendi. Aynı yöntem ile reaksiyona giren aldehit değiştirilerek 4-dimetilaminobenzaldehit kullanıldığında (**5**) ve (**6**) bileşiklerinden sırasıyla 3-(4-dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)akrilik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (**9**) ve 3-(4-dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)akrilik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (**10**) sentezlendi. Yine bu yöntemle (**5**) ve (**6**) bileşikleri ile 4-dimetilaminosinomaldehitin reaksiyonu sonucu 5-(4-dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)penta-2,4-dienoik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (**11**) ve 5-(4-dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)penta-2,4-dienoik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (**12**) bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen tüm ftalosiyanınlar çeşitli organik solventlerle yıkanarak saflaştırılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-Vis ve Kütle spektrum sonuçları ile doğrulanmıştır.

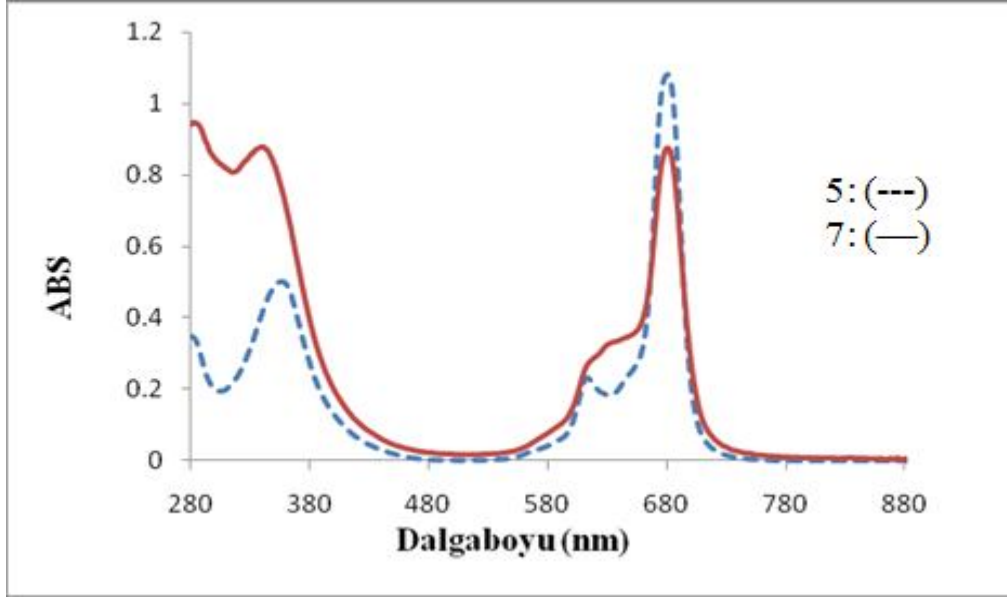
Bu çalışma sonucunda 2,9,16,23-tetrakis-(4-fenoksiasetik asit)ftalosiyanınin çinko ve kobalt metalli türevlerinin bazı aldehitlerle reaksiyonu ile elde edilen orijinal ürünler literatüre kazandırılması amaçlanmaktadır.

IV.1. 4-(2-KARBOKSİ-2-(4-OKSİFENİL)VİNİL)BENZOİK ASİT TÜREVİ ÇİNKO(II) FTALOSİYANİN (7)

4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (7), 4-oksifenilasetik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (5) ve 4-karboksibenzaldehit'in asetik anhidrit ve trietilamin çözeltileri içerisinde vakum altında 140-150 °C' de reaksiyonu sonucu %73 verimle sentezlendi. Elde edilen ürün su, asetik asit, metanol, etanol, aseton, dietileter, etil asetat, n-hekzan çözücülerinde yıkandı. Ürün DMSO, piridin, DMF ve THF'de çözünmektedir. Bileşiğin erime noktası 300 °C' nin üzerindedir.

(7) Bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil III.12) 3425 ile 2300 cm^{-1} aralığında karboksilik asit grubuna ait olan OH piki, 1690 cm^{-1} ' de karboksilik asitin karbonil (C=O) piki, 1596 ve 1468 cm^{-1} ' de aromatik C=C piki, 1396 ve 1225 cm^{-1} ' de eter (Ar-O-Ar) piki, 1164 ve 1042 cm^{-1} ' de C-O bağı piki gözlemlenmiştir.

(7) Bileşiğinin DMSO içinde alınan UV-Vis spektrumu incelendiğinde (Şekil IV.1), B bandı bölgesinde 340 nm' de ($\epsilon= 87700 \text{ L/mol.cm}$), Q bandı bölgesinde metalli ftalosiyanınların karakterine uygun olarak 681 nm' de ($\epsilon= 87700 \text{ L/mol.cm}$) maksimum absorpsiyon bandı ve ayrıca 631 nm' de ($\epsilon= 32600 \text{ L/mol.cm}$) ise omuz şeklinde agregasyon bandı görülmüştür. (7) Bileşiğinin DMSO içinde Q bandı bölgesindeki absorpsiyon maksimumunun dalgaboyu (681 nm), başlangıç bileşiği olan 4-hidroksifenilasetik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (5) bileşiğinin Q bandı bölgesindeki absorpsiyon maksimumu (680 nm) ile karşılaştırıldığında yaklaşık 1 nm kadar batokromik kayma gözlemlenmiştir.



Şekil.IV. 1 (5) ve (7) bileşiklerinin 1×10^{-5} mol/L konsantrasyonda DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması

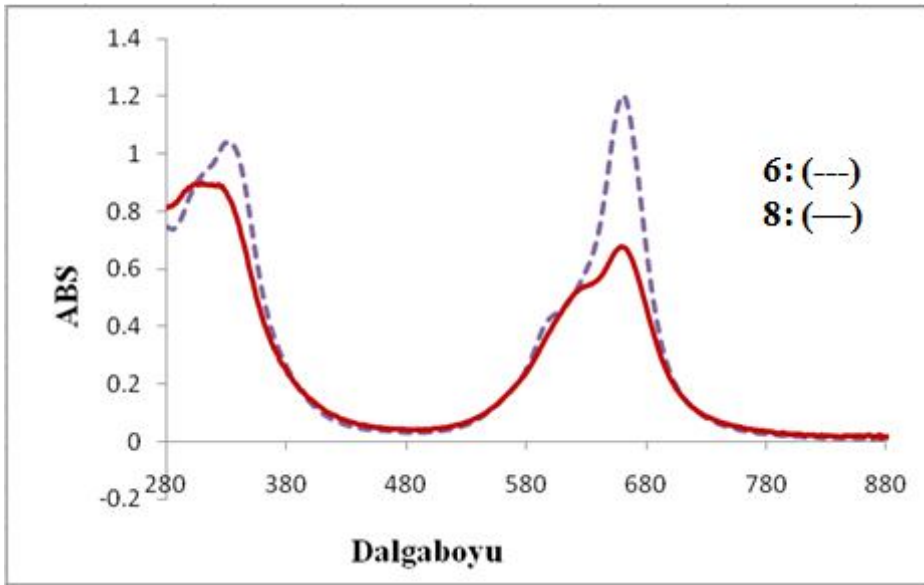
Bileşik (7)'nin Şekil III.14' de kütle spektrumunda görülen m/z değerleri $[M+H]$ için elde edilmiş olup 1707,5 olarak belirlenmiştir ve bu spektroskopik değerler bileşiğin yapısı ile tam bir uyum göstermektedir (matriks olarak dihidroksibenzoikasit (DHB) kullanılmıştır).

IV.2. 4-(2-KARBOKSİ-2-(4-OKSİFENİL)VİNİL)BENZOİK ASİT TÜREVİ KOBALT(II) FTALOSİYANİN (8)

4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (8), 4-oksifenilasetik asit türevi kobalt (II) ftalosiyanın (6) ve 4-karboksibenzaldehit' in asetik anhidrit ve trietilamin çözeltileri içerisinde vakum altında 140-150 °C' de reaksiyonu sonucu %64 verimle sentezlendi. Elde edilen ürün su, asetik asit, metanol, etanol, aseton, dietiler, etil asetat, n-hekzan çözücülerinde yıkandı. Ürün DMSO, piridin, DMF' de çözünmektedir. Bileşiğin erime noktası 300 °C' nin üzerindedir.

(8) Bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil III.16) 3900 ile 2000 cm^{-1} aralığında karboksilik asit grubuna ait olan OH piki, 1763 ve 1717 cm^{-1} ' de karboksilik asitin karbonil (C=O) piki, 1592 ve 1405 cm^{-1} ' de aromatik C=C piki, 1330 ve 1280 cm^{-1} ' de eter (Ar-O-Ar) piki, 1058 ve 1155 cm^{-1} ' de C-O bağı piki gözlemlenmiştir.

(8) Bileşiminin DMSO içinde alınan UV-Vis spektrumu incelendiğinde (Şekil IV.2), B bandı bölgesinde 331 nm’ de ($\epsilon= 81200$ L/mol.cm), Q bandı bölgesinde metalli ftalosiyanın karakterine uygun olarak 659 nm’ de ($\epsilon= 61200$ L/mol.cm) maksimum absorpsiyon bandı ve ayrıca 607 nm’ de ($\epsilon= 48900$ L/mol.cm) ise omuz şeklinde agregasyon bandı görüldü. (8) Bileşiminin DMSO içinde Q bandı bölgesindeki absorpsiyon maksimumunun dalgaboyu (659 nm), başlangıç bileşiği olan 4-hidroksifenilasetik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (6) bileşiminin Q bandı bölgesindeki absorpsiyon maksimumu (660 nm) ile karşılaştırıldığında yaklaşık 1 nm kadar batokromik kayma gözlemlenmiştir.



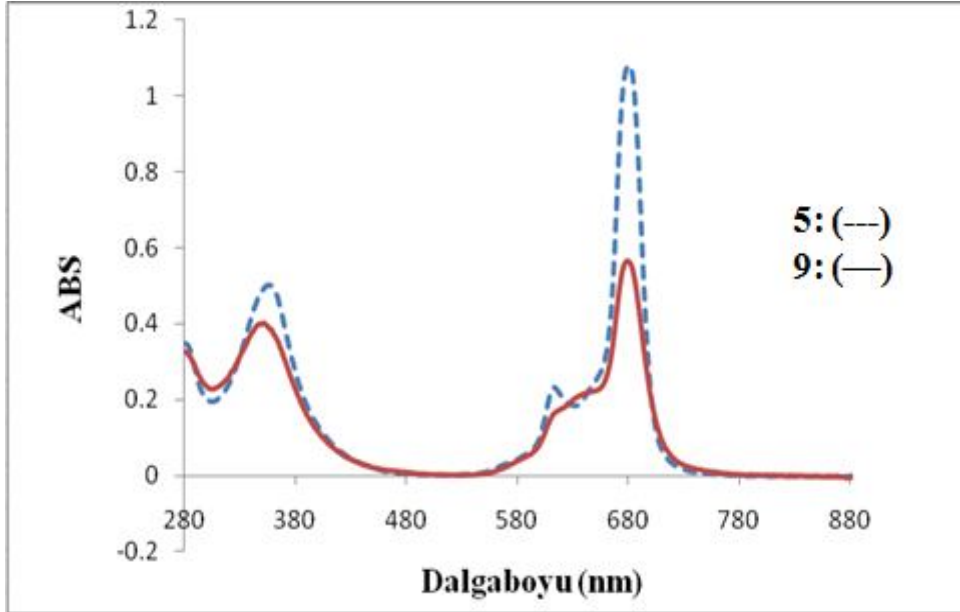
Şekil.IV. 2 (6) ve (8) bileşiklerinin 1×10^{-5} mol/L konsantrasyonda DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması

IV.3. 3-(4-DİMETİLAMİNOFENİL)-2-(4-OKSİFENİL)AKRİLİK ASİT TÜREVİ ÇİNKO(II) FTALOSİYANİN (9)

3-(4-Dimetilamino fenil)-2-(4-oksifenil)akrilik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (9), 4-oksifenilasetik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (5) ve 4-dimetilaminobenzaldehit’ in asetik anhidrit ve trietilamin çözeltileri içerisinde vakum altında 140-150 °C’ de reaksiyonu sonucu %65 verimle sentezlendi. Elde edilen ürün su, asetik asit, metanol, etanol, aseton, dietiler, etil asetat, n-hekzan çözücülerinde yıkandı. Ürün DMSO, piridin, DMF’ de çözünmektedir. Bileşimin erime noktası 300 °C’ nin üzerindedir.

(9) Bileşğinin FT-IR spektrumunda (Şekil III.19) 3600 ile 2200 cm^{-1} aralğında karboksilik asit grubuna ait olan OH piki, 1765 ve 1715 cm^{-1} ' de karboksilik asitin karbonil (C=O) piki, 1595 ve 1393 cm^{-1} ' de aromatik C=C piki, 1230 ve 1164 cm^{-1} ' de eter (Ar-O-Ar) piki gözlemlenmiştir.

(9) Bileşğinin DMSO içinde alınan UV-Vis spektrumu incelendiğinde (Şekil IV.3), B bandı bölgesinde 349 nm' de ($\epsilon= 40300 \text{ L/mol.cm}$), Q bandı bölgesinde metalli ftalosiyanın karakterine uygun olarak 679 nm' de ($\epsilon= 56500 \text{ L/mol.cm}$) maksimum absorpsiyon bandı ve ayrıca 629 nm'de ($\epsilon= 20500 \text{ L/mol.cm}$) ise omuz şeklinde agregasyon bandı görüldü. (9) Bileşğinin DMSO içinde Q bandı bölgesindeki absorpsiyon maksimumunun dalgaboyu (679 nm), başlangıç bileşğii olan 4-hidroksifenilasetik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (5) bileşğinin Q bandı bölgesindeki absorpsiyon maksimumu (680 nm) ile karşılaştırıldığında yaklaşık 1 nm kadar batokromik kayma gözlemlenmiştir.



Şekil.IV. 3 (5) ve (9) bileşiklerinin $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ konsantrasyonda DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması

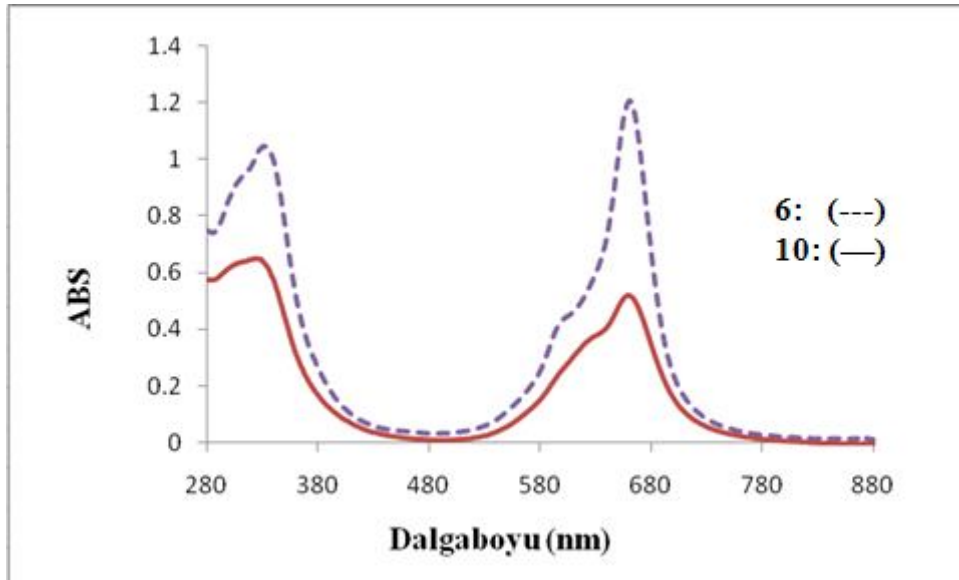
IV.4. 3-(4-DİMETİLAMİNOFENİL)-2-(4-OKSİFENİL)AKRİLİK ASİT TÜREVİ KOBALT(II) FTALOSİYANİN (10)

3-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)akrilik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (10), 4-oksifenilasetik asit türevi kobalt (II) ftalosiyanın (6) ve 4-dimetilaminobenzaldehit' in asetik anhidrit ve trietilamin çözeltileri içerisinde vakum

altında 140-150 °C' de reaksiyonu sonucu %51 verimle sentezlendi. Elde edilen ürün su, asetik asit, metanol, etanol, aseton, dietiler, etil asetat, n-hekzan çözücülerinde yıkandı. Ürün DMSO, piridin, DMF ve THF' de çözünmektedir. Bileşiğin erime noktası 300 °C' nin üzerindedir.

(10) Bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil III.22) 3425 ile 2400 cm^{-1} aralığında karboksilik asit grubuna ait olan OH piki, 1719 cm^{-1} ' de karboksilik asitin karbonil (C=O) piki, 1595 ve 1470 cm^{-1} ' de aromatik C=C piki, 1329 ve 1235 cm^{-1} ' de eter (Ar-O-Ar) piki gözlemlenmiştir.

(10) Bileşiğinin DMSO içinde alınan UV-Vis spektrumu incelendiğinde (Şekil IV.4), B bandı bölgesinde 325 nm' de ($\epsilon= 61500 \text{ L/mol.cm}$), Q bandı bölgesinde metalli ftalosiyanın karakterine uygun olarak 660 nm' de ($\epsilon= 51900 \text{ L/mol.cm}$) maksimum absorpsiyon bandı ve ayrıca 626 nm' de ($\epsilon= 36900 \text{ L/mol.cm}$) ise omuz şeklinde agregasyon bandı görüldü. (10) Bileşiğinin DMSO içinde Q bandı bölgesindeki absorpsiyon maksimumunun dalgaboyu (660 nm), başlangıç bileşiği olan 4-hidroksifenilasetik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin Q bandı bölgesindeki absorpsiyon maksimumu (660 nm) ile karşılaştırıldığında herhangi bir kayma gözlemlenmemiştir.



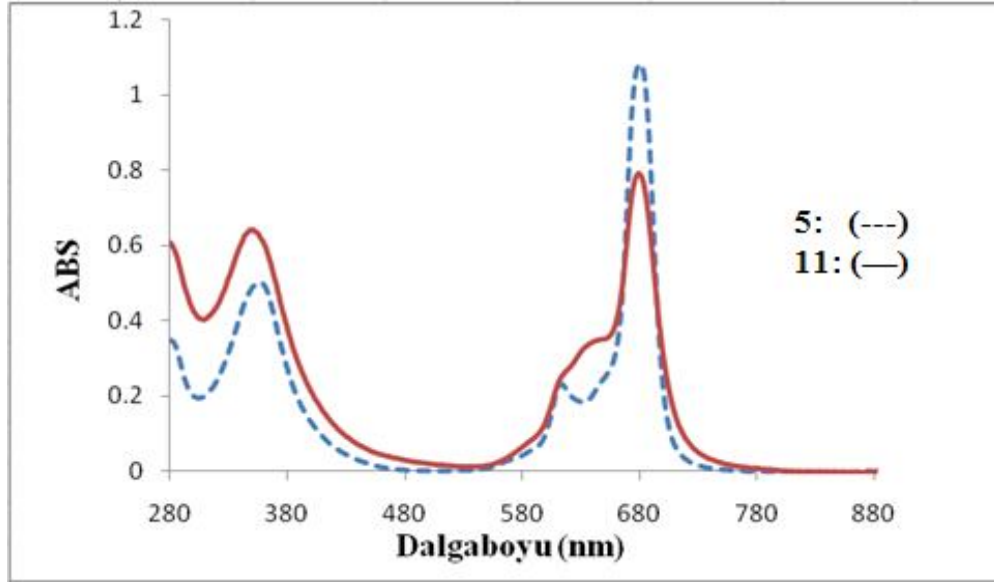
Şekil.IV. 4 (6) ve (10) bileşiklerinin $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ konsantrasyonda DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması

IV.5. 5-(4-DİMETİLAMİNOFENİL)-2-(4-OKSİFENİL)PENTA-2,4-DİENOİK ASİT TÜREVİ ÇİNKO(II) FTALOSİYANİN (11)

5-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)penta-2,4-dienoik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (11), 4-oksifenilasetik asit türevi çinko(II) ftalosiyanınin (5) ve 4-dimetilaminosinomaldehit' in asetik anhidrit ve trietilamin çözeltileri içerisinde vakum altında 140-150 °C' de reaksiyonu sonucu %69 verimle sentezlendi. Elde edilen ürün su, asetik asit, metanol, etanol, aseton, dietiler, etil asetat, n-hekzan çözücülerinde yıkandı. Ürün DMSO, piridin, DMF' de çözünmektedir. Bileşiğin erime noktası 300 °C' nin üzerindedir.

(11) Bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil III.25) 3400 ile 2400 cm^{-1} aralığında karboksilik asit grubuna ait olan OH piki, 1716 cm^{-1} ' de karboksilik asitin karbonil (C=O) piki, 1596 ve 1468 cm^{-1} ' de aromatik C=C piki, 1391 ve 1227 cm^{-1} ' de eter (Ar-O-Ar) piki, 1164 ve 1087 cm^{-1} ' de C-O bağı piki gözlemlenmiştir.

(11) Bileşiğinin DMSO içinde alınan UV-Vis spektrumu incelendiğinde (Şekil IV.5), B bandı bölgesinde 350 nm' de ($\epsilon= 64400 \text{ L/mol.cm}$), Q bandı bölgesinde metalli ftalosiyanınlerin karakterine uygun olarak 679 nm' de ($\epsilon= 79000 \text{ L/mol.cm}$) maksimum absorpsiyon bandı ve ayrıca 636 nm' de ($\epsilon= 33900 \text{ L/mol.cm}$) ise omuz şeklinde agregasyon bandı görüldü. (11) Bileşiğinin DMSO içinde Q bandı bölgesindeki absorpsiyon maksimumunun dalgaboyu (679 nm), başlangıç bileşiği olan 4-hidroksifenilasetik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (5) bileşiğinin Q bandı bölgesindeki absorpsiyon maksimumu (680 nm) ile karşılaştırıldığında yaklaşık 1 nm kadar batokromik kayma gözlemlenmiştir.



Şekil.IV. 5 (5) ve (11) bileşiklerinin 1×10^{-5} mol/L konsantrasyonda DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması

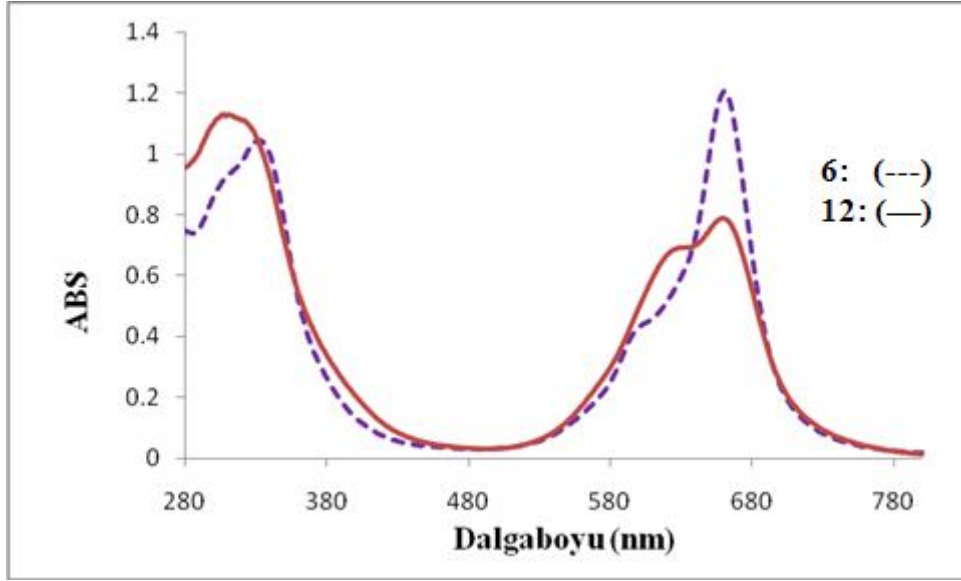
IV.6. 5-(4-DİMETİLAMİNOFENİL)-2-(4-OKSİFENİL)PENTA-2,4-DİENOİK ASİT TÜREVİ KOBALT(II) FTALOSİYANİN (12)

5-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)penta-2,4-dienoik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (**12**), 4-oksifenilasetik asit türevi kobalt (II) ftalosiyanın (**6**) ve 4-dimetilaminosinomaldehit' in asetik anhidrit ve trietilamin çözeltileri içerisinde vakum altında 140-150 °C' de reaksiyonu sonucu %60 verimle sentezlendi. Elde edilen ürün su, asetik asit, metanol, etanol, aseton, dietiler, etil asetat, n-hekzan çözücülerinde yıkandı. Ürün DMSO, piridin, DMF' de çözünmektedir. Bileşiğin erime noktası 300 °C' nin üzerindedir.

(**12**) Bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil III.28) 3500 ile 2200 cm^{-1} aralığında karboksilik asit grubuna ait olan OH piki, 1718 cm^{-1} ' de karboksilik asitin karbonil (C=O) piki, 1502 ve 1469 cm^{-1} ' de aromatik C=C piki, 1329 ve 1230 cm^{-1} ' de eter (Ar-O-Ar) piki, 1162 ve 1092 cm^{-1} ' de C-O bağı piki gözlemlenmiştir.

(**12**) Bileşiğinin DMSO içinde alınan UV-Vis spektrumu incelendiğinde (Şekil IV.6), B bandı bölgesinde 309 nm' de ($\epsilon = 112800$ L/mol.cm), Q bandı bölgesinde metalli ftalosiyanın karakterine uygun olarak 660 nm' de ($\epsilon = 79000$ L/mol.cm) maksimum absorpsiyon bandı ve ayrıca 663 nm' de ($\epsilon = 68900$ L/mol.cm) ise omuz şeklinde agregasyon bandı görüldü. (**12**) Bileşiğinin DMSO içinde Q bandı bölgesindeki absorpsiyon maksimumunun dalga boyu (660 nm), başlangıç bileşiği olan 4-hidroksifenilasetik asit türevi kobalt (II) ftalosiyanın (**6**) bileşiğinin Q bandı

bölgesindeki absorpsiyon maksimumu (660 nm) ile karşılaştırıldığında herhangi bir kayma gözlemlenmemiştir.



Şekil.IV. 6 (6) ve (12) bileşiklerinin 1×10^{-5} mol/L konsantrasyonda DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması

KAYNAKLAR

- [1] El-Nahass M.M., Abd-El-Rahman K.F., Darwish, A.A.A., “Fourier-transform infrared and UV–Vis spectroscopies of nickel phthalocyanine thin films”, *Materials Chemistry and Physics*, 92 (2005) 185–189.
- [2] Özer M., Altındal A., Salih B., Bulut M., Bekaroğlu Ö.; “Synthesis and characterization of novel cofacial bis-phthalocyanines containing 16-crown-5 ether groups”, *Tetrahedron, Letters* 49 (2008) 896–900.
- [3] Karaoğlu G.K., Gümrükçü G., Koca A., Gül A.; “The synthesis, characterization, electrochemical and spectroelectrochemical properties of a novel, cationic, water-soluble Zn phthalocyanine with extended conjugation”, *Dyes and Pigments*, 88 (2011) 247-256.
- [4] Çamur M.; Bulut M.; Özkaya A.R.; “Novel Phthalocyanines bearing four 4-phenyloxyacetic acid functionalities”, *Polyhedron*, 26 (2007) 2638-2646.
- [5] Saka E.T., Durmuş M., Kantekin H.; “Solvent and central metal effects on the photophysical and photochemical properties of 4-benzyloxybenzoxy substituted phthalocyanines”, *Journal of Organometallic Chemistry*, xxx (2010) 1-12.
- [6] Sleven J., Görller-Walrand C., Binnemans K.; “Synthesis, spectral and mesomorphic properties of octa-alkoxy substituted phthalocyanine ligands and lanthanide complexes”, *Materials Science and Engineering, C* 18 (2001) 229–238.
- [7] Özer M., Altındal A., Özkaya A.R., Bulut M., Bekaroğlu Ö.; “Synthesis, characterization and some properties of novel bis(pentafluorophenyl)methoxyl substituted metal free and metallophthalocyanines”, *Polyhedron*, 25 (2006) 3593–3602.
- [8] Biadasz A., Bursa A., Barszcz B., Bogucki A., Laskowska B., Graja A., Wróbel D.; “Thermodynamics and in-situ absorption of Langmuir monolayers of selected copper phthalocyanine substituted with different peripheral groups”, *Dyes and Pigments*, 89 (2011) 86-92.
- [9] Tretyakova I.N., Chernii V.Y., Tomachynski L.A., Volkov S.V.; “Synthesis and luminescent properties of new zirconium(IV) and hafnium(IV)

- phthalocyanines with various carbonic acids as out-planed ligands”, *Dyes and Pigments*, 75 (2007) 67-72.
- [10] Leznoff C.C., Black L.S., Hiebert A., Causey P.W., Christendat D., Lever A.B.P.; “Red manganese phthalocyanines from highly hindered hexadecaalkoxyphthalocyanines”, *Inorganica Chimica Acta*, 359 (2006) 2690–2699.
- [11] McKeown N.B.; “Phthalocyanine materials: synthesis, structure, and function”, Cambridge University Press, (1998), (1-5).
- [12] Kantar C.; “Resorsinaren Grupları İçeren Polimerik Ftalosiyanınların Mikrodalga Yardımlı Sentezi ve Karakterizasyonu”, *Doktora Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, Türkiye, (2009).
- [13] Kobayashi N., Nonomura T.; “First observation of the circular dichroism spectra of chiral subphthalocyanines with C_3 symmetry”, *Tetrahedron, Letters* 43 (2002) 4253–4255.
- [14] Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R.; “The porphyrin handbook”, Volume 17, sayfa 22, Academic Press, (2003).
- [15] Eyüp, D.: “Etil 7-oksokumarin-3-karboksilat türevi bazı ftalosiyanınların sentezi ve karakterizasyonu”, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2009) 19.
- [16] Durmuş M., Nyokong T.; “Synthesis, photophysical and photochemical properties of tetra- and octa-substituted gallium and indium phthalocyanines”, *Polyhedron*, 26 (2007) 3323–3335.
- [17] Inoue K.; “Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers”, *Prog. Polym. Sci.*, 25 (2000) 453-571.
- [18] Gümrükçü G., Özgür M.Ü, Altındal A., Özkaya A.R., Salih B., Bekaroğlu Ö.; “Synthesis and electrochemical, electrical and gas sensing properties of novel mononuclear metal-free, Zn(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Lu(III) and double-decker Lu(III) phthalocyanines substituted with 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)- 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenoxy”, *Synthetic Metals*, 161 (2011) 112–123.
- [19] Shibata N., Das B., Hayashi M., Nakamura S., Toru T.; “Synthesis, photophysical and electrochemical properties of perfluoroisopropyl substituted

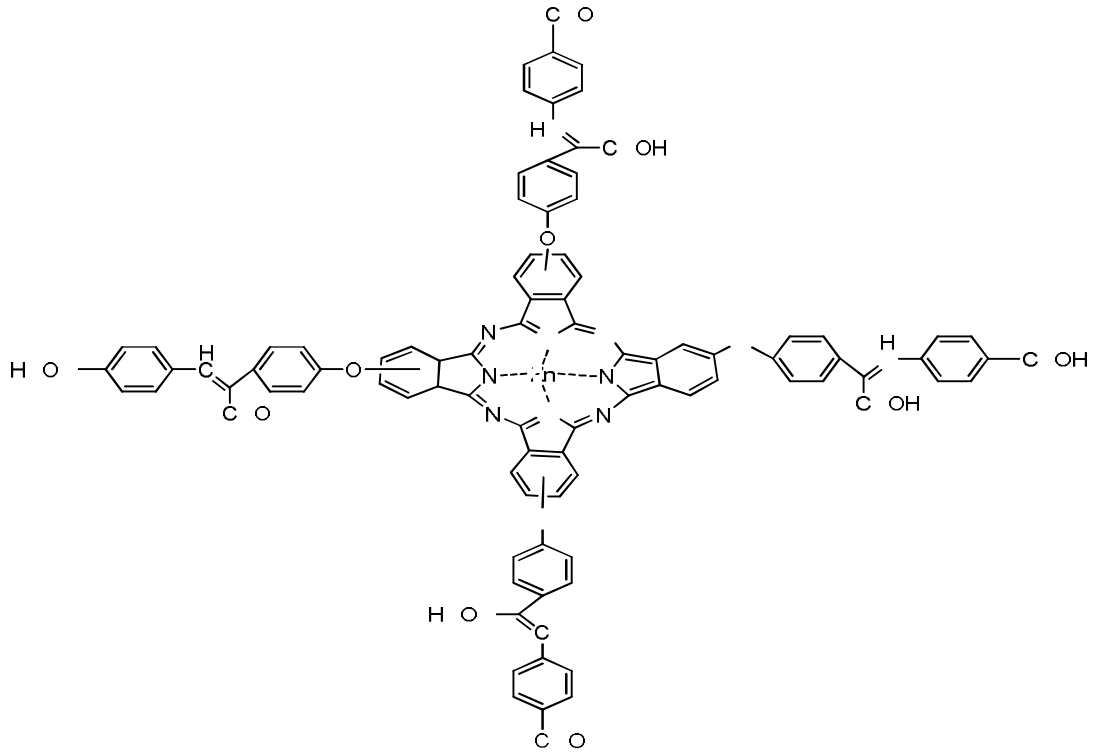
- binuclear phthalocyanine conjugated with a butadiyne linker”, *Journal of Fluorine Chemistry*, 130 (2009) 1164–1170.
- [20] Quia L., Zhaia J., Shena Y., Guob L., Mab G., Liub Y., Mib J., Qianb S.; “Preparation of A Novel Class of Phthalocyanine Containing Cross-Linked Polymers and Their Thin Films”, *Thin Solid Films*, 471 (2005) 96-99.
- [21] Wöhrle D., Benters R., Suvorova O., Schnurpfeil G., Trombach N., Rai T. B.; “Synthesis of Structurally Uniform Polymeric Phthalocyanines”, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4 (2000) 491-497.
- [22] Sessler J.L., Jayawickramarajah J., Gouloumis A., Pantos G.D., Torres T., Guldi D.M.; “Guanosine and fullerene derived de-aggregation of a new phthalocyanine-linked cytidine derivative”, *Tetrahedron*, 62 (2006) 2123–2131.
- [23] Esenpinar A.A., Durmuş M., Bulut M.; “Tetra-3-[(2-diethylamino)ethyl]-7-oxo-4-methylcoumarin-substituted zinc phthalocyanines: Synthesis, characterization and aggregation effects on photophysical/photochemical properties”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 213 (2010) 171–179.
- [24] Arslan S., Yilmaz İ.; “A new water-soluble metal-free phthalocyanine substituted with naphthoxy-4-sulfonic acid sodium salt. Synthesis, aggregation, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry”, *Polyhedron*, 26 (2007) 2387–2394.
- [25] Schutte W.J., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H.; “Aggregation of an Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution”, *J. Phys. Chem.*, (1993), 97, 6069-6073.
- [26] Ağırtaş M.S.; “Highly soluble phthalocyanines with hexadeca tert-butyl substituents”, *Dyes and Pigments*, 79 (2008) 247–251.
- [27] Kantekin H., Dilber G., Nas A.; “Microwave-assisted synthesis and characterization of a new soluble metal-free and metallophthalocyanines peripherally fused to four 18-membered tetrathiadiazia macrocycles”, *Journal of Organometallic Chemistry*, 695 (2010) 1210–1214.
- [28] Dumoulin F., Durmuş M., Ahsen V., Nyokong T.; “Synthetic pathways to water-soluble phthalocyanines and close analogs”, *Coordination Chemistry Reviews*, 254 (2010) 2792–2847.

- [29] Çakıcı H., Esenpınar A.A., Bulut M.; “Synthesis and characterization of novel phthalocyanines bearing quaternizable coumarin”, *Polyhedron*, 27 (2008) 3625–3630.
- [30] Lewandowska K., Wrobel D., Biadasz A., Swietlik R.; “Nanolayers of selected porphyrin and phthalocyanine dyes on solid substrates studied by electronic absorption and IR reflection–absorption spectroscopy”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 200 (2008) 225–231.
- [31] Duygu, K.: “4-Nitrokatekol’den çıkarak yeni tip metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin sentez ve özelliklerinin tayini”, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2006) 34.
- [32] Kumar G.A., Jose G., Thomas V., Unnikrishnan N.V., Nampoori V.N.P.; “NIR to UV absorption spectra and the optical constants of phthalocyanines in glassy medium”, *Spectrochimica Acta*, Part A 59 (2003) 1-11.
- [33] Leznoff C.C., Lever A.B.P., “Phthalocyanines Properties and Applications”, VCH, Weinheim, (1989).
- [34] Altun S., Altındal A., Özkaya A.R., Bulut M., Bekaroğlu Ö.; “Synthesis, characterization, electrochemical and CO₂ sensing properties of novel mono and ball-type phthalocyanines with four phenolphthalein units”, *Tetrahedron Letters*, 49 (2008) 4483–4486.
- [35] Chiti G., Municchi M., Paschetta V., Nistri D., Roncucci G.; “Determination of tetracationic zinc(II) phthalocyanine derivative RLP068 in rabbit serum by liquid chromatography–tandem mass spectrometry”, *Journal of Chromatography B*, 809 (2004) 167–174.
- [36] Srinivasan N., Haney C.A., Lindsey J.S., Zhang W., Chait B.T.; “Investigation of Maldi-Tof mass spectrometry of diverse synthetic metalloporphyrins, phthalocyanines and multiporphyrin arrays”; *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3,283-291 (1999).
- [37] C.C. Leznoff, A.B.P. Lever, in: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), *Phthalocyanines: Properties and Applications*, vols. 1–4, VCH, Weinheim, (1989–1996).
- [38] Bayo K., Mossoyan J.C., Ouedraogo G.V.; “Preparation and analysis by UV-Vis of zinc phthalocyanine complexes”, *Spectrochimica Acta*, Part A 60 (2004) 653–657.

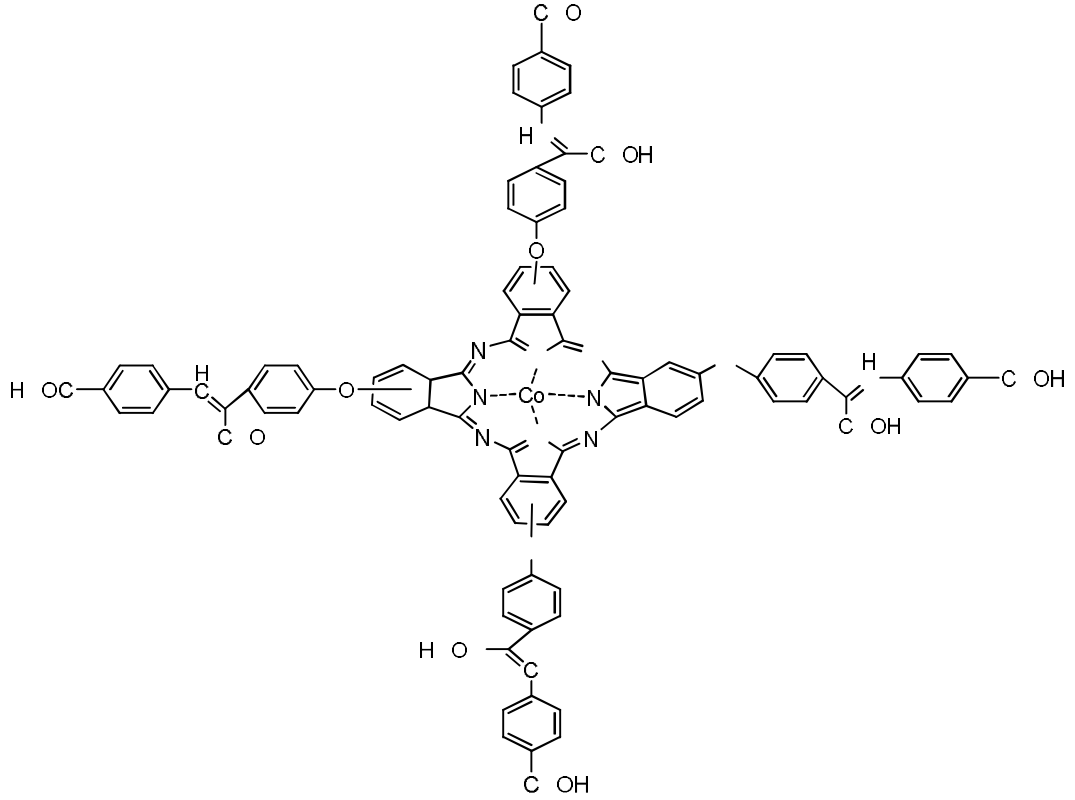
- [39] C.C. Leznoff, A.B.P. Lever, in: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), Phthalocyanines: Properties and Applications, vol.1, VCH, Weinheim, **1989–1996**, p.6-7.
- [40] Meryem, Ç.: “Bazı 4-Hidroksifenilasetikasit türevi ftalosiyanın metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının spektroskopik yöntemlerle aydınlatılması”, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, **(2005)** 27.
- [41] Dilek D.: “Yeni çoklu ftalosiyanın sentez, reaksiyon ve özelliklerinin incelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, **(2005)** 34.
- [42] Abdurrahmanoğlu Ş., Altındal A., Bulut M., Bekaroğlu Ö.: “Synthesis and electrical properties of novel supramolecular octa-phthalocyaninato dicobalt(II)-hexazinc(II) and dicobalt(II)-dimeric-phthalocyanine with six ferrocenylimin pendant groups”, *Polyhedron*, 25 **(2006)** 3639–3646.
- [43] Yuksel F., Atilla D., Ahsen V.: “Synthesis and characterization of liquid crystalline unsymmetrically substituted phthalocyanines”, *Polyhedron*, 26 **(2007)** 4551–4556.
- [44] Şen P.: “Yeni tip ftalosiyanın sentezi ve yapılarının spektroskopik yöntemlerle aydınlatılması”, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, **(2005)** 23.

EK

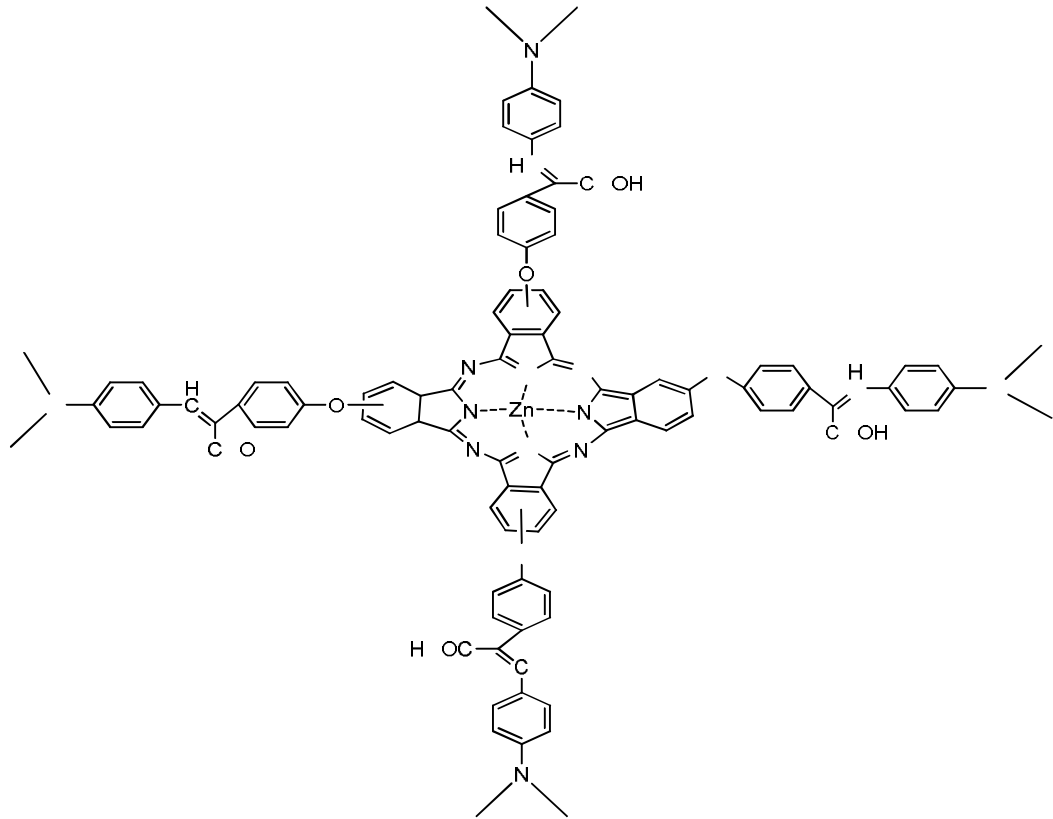
YENİ SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN KİMYASAL YAPILARI



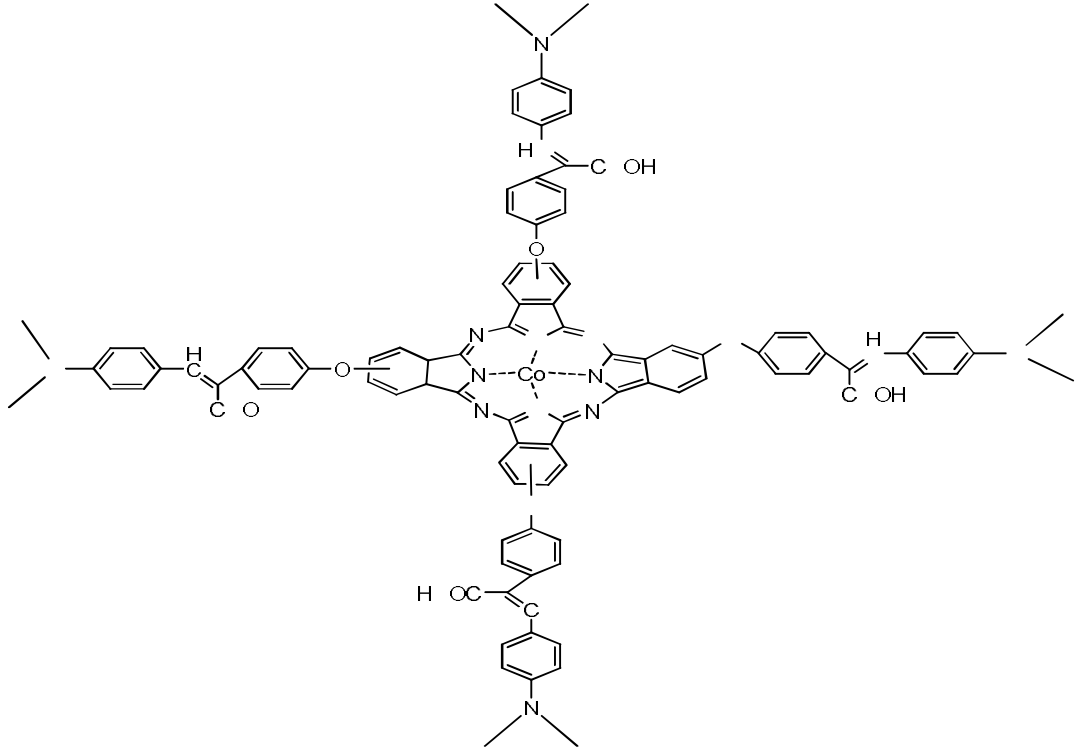
4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik asit türevi çinko(II) ftalosiyanın (7)



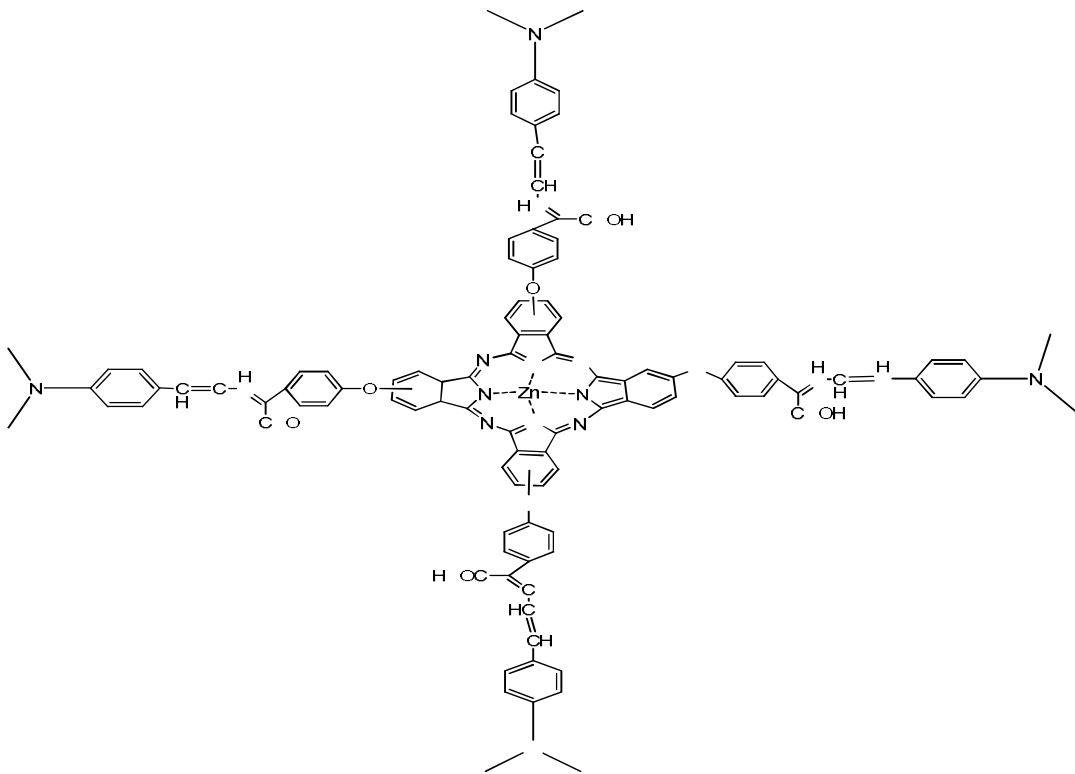
4-(2-Karboksi-2-(4-oksifenil)vinil)benzoik Asit Türevi Kobalt(II) Ftalosiyenin (**8**)



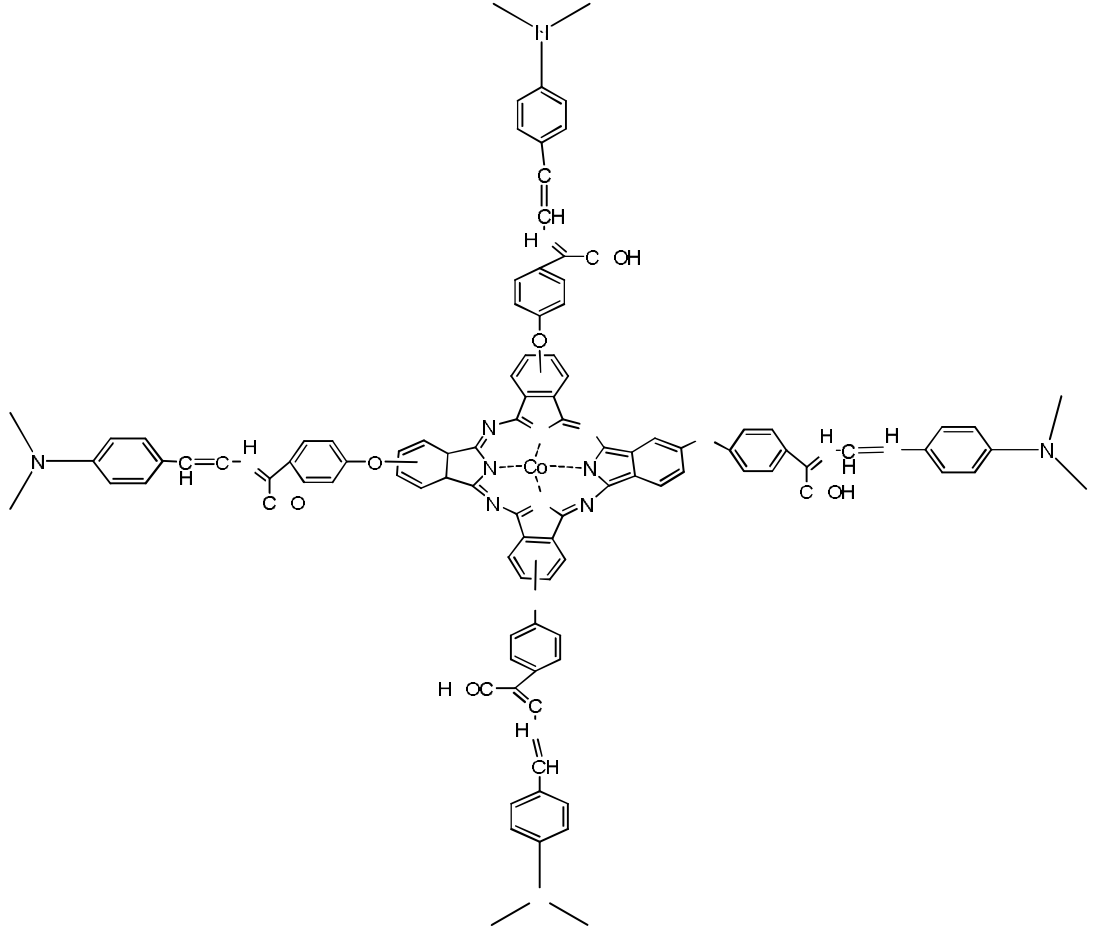
3-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)akrilik asit türevi çinko(II) ftalosiyenin (**9**)



3-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)akrilik asit türevi kobalt(II) ftalosiyenin (**10**)



5-(4-Dimetilaminofenil)-2-(4-oksifenil)penta-2,4-dienoik asit türevi çinko(II) ftalosiyenin (**11**)



5-(4-Dimetilamino fenil)-2-(4-oksifenil)penta-2,4-dienoik asit türevi kobalt(II) ftalosiyanın (12)

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Büşra ERSOY
Doğum Yeri : Orhangazi
Doğum Tarihi : 15.04.1987
Yabancı Dil : İngilizce

EĞİTİM DURUMU

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (2009-2011)
Organik Kimya
Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi (2005-2009)
Kimya Bölümü
Şehit Osman Altinkuyu Anadolu Lisesi (2001-2005)
Sayısal Bölüm