

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

SUDA ÇÖZÜNÜR
YENİ FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Hanifi YAMAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2007

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

SUDA ÇÖZÜNÜR
YENİ FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Hanifi YAMAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd.Doç.Dr. Mahmut DURMUŞ

GEBZE
2007

 <p>GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ</p>	<p>YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 18/06/2007 tarih ve 2007/21 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 05/07/2007 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Hanifi YAMAN'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd.Doç.Dr. Mahmut DURMUŞ

ÜYE

: Prof.Dr. Vefa AHSEN

ÜYE

: Yrd.Doç.Dr. Nil SAYDAN

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI : Suda Çözünür Yeni Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

YAZAR ADI : Hanifi YAMAN

2-merkaptopiridin ile 3-nitroftalonitril, 4-nitroftalonitril ve 4,5-dikloroftalonitrilin K_2CO_3 varlığında, DMF içerisinde argon atmosferi altında bir gün oda sıcaklığında karıştırılmasıyla gerçekleştirilen reaksiyonlardan dinitril türevleri olan bileşik **11**, **12** ve **13** elde edildi.

2-merkaptopiridin ile süstitüe olmuş dinitril türevlerinin (**11,12** ve **13**) $Zn(AcO)_2$ ve DBU varlığında, kuru n-hegzanol içerisinde, argon atmosferinde bir gece $160\text{ }^\circ\text{C}$ 'de geri soğutucu altında karıştırılmasıyla gerçekleştirilen reaksiyonlarından çinko ftalosiyanın türevleri sırasıyla **14**, **15** ve **16** bileşikleri elde edildi.

Çinko ftalosiyanın türevlerinin (**14,15** ve **16**) dimetil sülfat ile kuru DMF içerisinde $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'de geri soğutucu altında bir gün karıştırılmasıyla suda çözünür çinko ftalosiyanın türevleri olan **17**, **18** ve **19** bileşikleri elde edildi.

Bu çalışmada, sentezleri gerçekleştirilen bileşiklerin yapıları FT-IR, elementel analiz, kütle spektrometresi, ^1H , ^{13}C NMR incelemelerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı. Ayrıca **11** bileşiğinin yapısı X-ışınları difraktometre ölçümlerinden elde edilen verilerle de aydınlatıldı.

SUMMARY

THESIS TITLE : Synthesis and Characterization of New Water-Soluble Phthalocyanine Derivatives.

AUTHOR'S NAME : Hanifi YAMAN

2-mercaptopyridine was reacted with 3-nitrophthalonitrile, 4-nitrophthalonitril and 4,5-diclorophthalonitrile in the presence of K_2CO_3 in DMF with stirring at room temperature for one day under argon atmosphere and dinitrile derivatives compound **11**, **12** and **13** were isolated.

2-mercaptopyridine derivatives of dinitrile(**11**, **12** and **13**) was reacted with $Zn(AcO)_2$ in the presence of DBU in dry n-hegzanol with stirring at 160 °C under argon atmosphere for one day and Zn-phthalocyanine derivatives (**14**, **15** and **16**) were isolated.

2-mercaptopyridine derivatives of Zn-phthalocyanine(**14**, **15** and **16**) was reacted with dimethylsulfate in dry DMF with stirring at 120 °C for one day and water-soluble Zn-phthalocyanine derivatives compound **17**, **18** and **19** were isolated.

The structure of these compounds were characterised by FT-IR, mass spectrometry, 1H , ^{13}C NMR spectra and elemental analysis. The structures of **11** was also determined with X-ray diffraction measurement.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında, bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, tez danışmanım, Yrd.Doç.Dr. Mahmut DURMUŞ' a ve bir dönem danışmanlığımı da yapan, en olumsuz durumlarda dahi olumlu bir yaklaşım sergileyip laboratuvarı bir aile ortamına dönüştüren Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK' e,

Yapıcı, öğretici ve esprili yaklaşımlarıyla bizlere hoş bir çalışma ortamı sunan Prof. Dr. Vefa AHSEN ve bölüm başkanımız Prof. Dr. Adem KILIÇ'a,

Kendileriyle aynı ortamda çalışabildiğim için şanslı olduğuma inandığım, Yrd.Doç.Dr. Devrim ATILLA, Yrd.Doç.Dr. Fabienne DUMOULINE, Yrd.Doç.Dr. Catherine HİREL, Yrd.Doç.Dr. Fatma YÜKSEL'e,

Verdikleri derslerle tez çalışmama katkı sağlayan Doç.Dr. Aylin USLU, Yrd.Doç.Dr. Faruk YILMAZ, Yrd.Doç.Dr. Gönül YENİLMEZ ÇİFTÇİ' ye

Kendilerine her ihtiyaç duyduğumda yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Mehmet Menaf AYHAN, Arş. Gör. Ümit İŞÇİ, Arş.Gör. Sinem TUNCEL, Araştırmacı Pınar ŞEN, Araştırmacı Emel ÖNAL, Araştırmacı Mahmut Ali ERMEYDAN'a

Bilgisayar ve kimya programları konusunda verdiği destekten dolayı Araştırmacı Yunus ZORLU'ya

Bu tez çalışmasına başlamam konusunda beni yüreklendiren ve çalışmamın her aşamasında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Arş.Gör. Mahir İNCE ve TSE Mühendisi Mehmet ARSLAN'a

Çalışmalarım süresince kelimenin tam anlamıyla, kahrımı çeken, maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	SAYFA
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER ve KISALTMALAR	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ	XIII
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XIV
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Ftalosiyanimler	4
2.1.1. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması	7
2.1.2. Ftalosiyanimlerin Genel Sentez Metotları	8
2.1.2.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyanimlerin Sentezi	9
2.1.2.2. Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş Ftalosiyanimlerin Sentezi	12
2.1.2.3. Benzo-Sübstitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi	13
2.1.2.4. Ftalosiyanimlerin Yeni Sentez Yöntemleri	14
2.1.3. Tetra Sübstitüe Ftalosiyanimler	20
2.1.3.1. 2,(3)-Tetrasübstitüe Ftalosiyanimler	22
2.1.3.2. 1,(4)-Tetrasübstitüe Ftalosiyanimler	25
2.1.4. Okta Sübstitüe Ftalosiyanimler	26
2.1.4.1. Periferel okta(<i>op</i>)-sübstitüe Ftalosiyanimler	26
2.1.4.2. Non-periferel okta(<i>onp</i>)-sübstitüe Ftalosiyanimler	29
2.1.5. Naftaloftalosiyanimler (NPcs)	30
2.1.6. Asimetrik Ftalosiyanimler	31
2.1.7. Ftalosiyanimlerin Uygulama Alanları	34
2.1.7.1. Boya	34
2.1.7.2. Katalizör	35
2.1.7.3. Fotodinamik Terapi	36
2.1.7.4. Elektronik Görüntüleme	38

2.1.7.5. Optik Veri Depolama	41
2.1.7.6. Kimyasal Sensör Yapımı	41
2.1.7.7. Sıvı Kristal	41
3. KONUYLA İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR VE YAYINLAR	43
3.1. Suda Çözünebilen Grupların Periferel ve Non-Periferel Bağlandığı Ftalosiyanimler	43
3.2. Suda Çözünebilen Grupların Aksiyel Bağlandığı Ftalosiyanimler	48
4. KULLANILAN MADDE ve ALETLER	50
5. DENEYSEL KISIM	55
5.1. Başlangıç Maddeleri (1-10) ve Yeni Maddelerin (11-19) Sentezi	55
5.1.1. 3-nitroftalimid (1) Sentezi	55
5.1.2. 3-nitroftalamid (2) Sentezi	55
5.1.3. 3-nitroftalonitril (3) Sentezi	56
5.1.4. 4-nitroftalimid (4) Sentezi	57
5.1.5. 4-nitroftalamid (5) Sentezi	57
5.1.6. 4-nitroftalonitril (6) Sentezi	58
5.1.7. 4,5-dikloroftalikanhidrit (7) Sentezi	58
5.1.8. 4,5-dikloroftalimid (8) Sentezi	59
5.1.9. 4,5-dikloroftalamid (9) Sentezi	59
5.1.10. 4,5-dikloroftalonitril (10) Sentezi	60
5.1.11. 3-(2-merkapt)piridino ftalonitril (11) Sentezi	60
5.1.12. 4-(2-merkapt)piridino ftalonitril (12) Sentezi	61
5.1.13. 4,5-bis-(2-merkapt)piridino ftalonitril (13) Sentezi	62
5.1.14. 1,(4)-tetrakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyanim] (14) Sentezi	62
5.1.15. 2,(3)-tetrakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyanim] (15) Sentezi	63
5.1.16. 2,3-oktakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyanim] (16) Sentezi	64
5.1.17. 1,(4)-tetrakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyanimato] Sülfat (17) Sentezi	65
5.1.18. 2,(3)-tetrakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyanimato] Sentezi	66

Sülfat (18) Sentezi	
5.1.19. 2,3-oktakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyanimato]	67
Sülfat (19) Sentezi	
6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	68
6.1. Sonuçlar	68
6.1.1. 3-(2-merkapt)piridino ftalonitril (11) Bileşiği	69
6.1.2. 4-(2-merkapt)piridino ftalonitril (12) Bileşiği	74
6.1.3. 4,5-bis-(2-merkapt)piridino ftalonitril (13) Bileşiği	78
6.1.4. 1,(4)-tetrakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyanim] (14)	82
Bileşiği	
6.1.5. 2,(3)-tetrakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyanim] (15)	86
Bileşiği	
6.1.6. 2,3-oktakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyanim] (16)	92
Bileşiği	
6.1.7. 1,(4)-tetrakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyanimato]	96
Sülfat (17) Bileşiği	
6.1.8. 2,(3)-tetrakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyanimato]	99
Sülfat (18) Bileşiği	
6.1.9. 2,3-oktakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyanimato]	102
Sülfat (19) Bileşiği	
6.2. Tartışma	107
KAYNAKLAR DİZİNİ	108
ÖZGEÇMİŞ	115

SİMGELER ve KISALTMALAR

Pc	Ftalosiyenin
PcH ₂	Metalsiz Ftalosiyenin
PcM	Metalli Ftalosiyenin
Nc	Naftalofthalosiyenin
Anc	Antrasenftalosiyenin
Phc	Fenantroftalosiyenin
SubPc	Subftalosiyenin
SuperPc	Superftalosiyenin
Δ	Isı
DMAE	Dimetilaminoetanol
DBN	1,8-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene
DBU	1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
UV/Vis.	Ultraviyole/Visible
FT-IR	Fourier Transform Infrared
ES	Electron Spray
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
TLC	Thin Layer Chromatography
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
Tosil- (ya da Ts)	p-Toluensülfonil-
PDT	Fotoninamik Terapi
THF	Tetrahidrofuran

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
1.1. Metalsiz Ftalosiyanın (H ₂ Pc) bileşiği	2
1.2. Metalli Ftalosiyanın (PcM) bileşiği	2
2.1. Subftalosiyanın ve Superftalosiyanın bileşikleri	5
2.2. Naftaloftalosiyanın, Antrasenftalosiyanın ve Fenantroftalosiyanınlar	6
2.3. Ftalosiyanınların Adlandırılması	7
2.4. Dilyumlu Ftalosiyandan MPc Sentezi	8
2.5. H ₂ Pc'nin Sentez Şeması	9
2.6. Metalli Ftalosiyanınların Genel Sentez Metotları	10
2.7. Bir Lantanit Sandviç Kompleksinin Yapısı	11
2.8. Eksenel Olarak Süstitüe Edilmiş SiPc'lerin Sentezi	13
2.9. Kabul Edilmiş Nosyonlar Kullanılarak Pc'nin Süstitüsyon Yapabilen Benzen Karbonlarının Numaralandırılması.	14
2.10. Mikrodalga(MW) Reaksiyonunu Şematik Gösterimi	15
2.11. Mikrodalga enerjisi ile ftalik anhidritten ftalosiyanın sentezi	16
2.12. Silisyum Ftalosiyanınin Aksiyal Ligandlarının Mikrodalga Enerjisi Yardımıyla Süstitüsyonu	17
2.13. Ftalonitril ve ftalik anhidrit başlangıç maddelerinden mikrodalga enerjisi yardımıyla ftalosiyanın sentezi	18
2.14. Süstitüe ftalosiyanın türevi ve ara kademe ürününün sentezi	19
2.15. Oda sıcaklığında ftalosiyanın sentezi	20
2.16. Tetra süstitüe ftalosiyanınlar	20
2.17. Tetrasüstitüe ftalosiyanınların sentezi	21
2.18. MPc- <i>t</i> -tb'nin Sentezi	22
2.19. Tetra Süstitüe Pc'nin (MPc- <i>t</i> -tb) Yapısal İzomerleri	23
2.20. Tetra Süstitüe Ftalosiyanın Sentezi	24
2.21. Tetra Süstitüe MPcs Sentezi İçin Ftalik Anhidrit Yolu	25
2.22. 1,4-tetrasüstitüe ftalosiyanınların yapısal izomerleri	25
2.23. [1,4-(2-Et-C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcNi] bileşiğinin HPLC-kromatogramı	26
2.24. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Süstitüe Ftalosiyanınların Sentezi	27
2.25. 15-Crown-5-Süstitüe Pc (MPc- <i>op</i> -CE)'nin Sentezi ve Yapısı	28
2.26. H ₂ Pc- <i>op</i> -CN ve Türevlerinin Sentezi	28
2.27. Non-periferel okta-süstitüe ftalosiyanınların sentezi	29
2.28. Non-periferel Okta-süstitüe Ftalosiyanınların ve	30

Naftaloftalosiyeninlerin Sentezi ($H_2Pc-onp-C_n$)	
2.29. Naftaloftalosiyeninlerin Sentezi (NPc)	31
2.30. Ftalonitril Karışımının Siklotetramerizasyonu ile Asimetrik Ftalosiyeninlerin Sentezi	32
2.31. Asimetrik Sıvı Kristal Ftalosiyeninler	33
2.32. Yarı Simetrik Ftalosiyenin Sentezi	34
2.33. PDT uygulaması	37
2.34. Fotodinamik terapi yöntemi ile kanser tedavisi	38
2.35. Ftalosiyeninlerin Elektrokromik Özellikleri	40
3.1. Suda çözünür ftalosiyenin bileşiminin eldesi	44
3.2. Suda çözünür ftalosiyenin bileşiminin eldesi	45
3.3. Suda çözünür ftalosiyenin bileşiminin eldesi	46
3.4. Suda çözünür ftalosiyenin sentezi	47
3.5. Suda çözünür ftalosiyenin bileşiminin eldesi	48
3.6. Suda çözünür ftalosiyenin sentezi	49

TABLOLAR DİZİNİ

TABLO	SAYFA
4.1. Sentez, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde kullanılan Kimyasal Maddeler	50
4.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	51
4.3. Sentezlenen Başlangıç Maddeleri ve Yeni Maddeler	52
6.1. 11 Bileşiği ($C_{13}H_7N_3S$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	73
6.2. 12 Bileşiği ($C_{13}H_7N_3S$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	78
6.3. 13 Bileşiği ($C_{18}H_{10}N_4S_2$) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	82
6.4. 14 Bileşiğinin UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları(λ_{max}) ve Molar Soğuruculukları (ϵ).	85
6.5. 14 Bileşiği ($C_{52}H_{28}N_{12}S_4Zn$) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	85
6.6. 15 Bileşiğinin UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları(λ_{max}) ve Molar Soğuruculukları (ϵ).	91
6.7. 15 Bileşiği ($C_{52}H_{28}N_{12}S_4Zn$) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	91
6.8. 16 Bileşiğinin UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları(λ_{max}) ve Molar Soğuruculukları (ϵ).	95
6.9. 16 Bileşiği ($C_{72}H_{40}N_{16}S_8Zn$) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	95
6.10. 17 Bileşiğinin UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları(λ_{max}) ve Molar Soğuruculukları (ϵ).	98
6.11. 18 Bileşiğinin UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları(λ_{max}) ve Molar Soğuruculukları (ϵ).	102
6.12. 19 Bileşiğinin UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları(λ_{max}) ve Molar Soğuruculukları (ϵ).	106

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

SPEKTRUM	SAYFA
6.1. 11 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	69
6.2. 11 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	70
6.3. 11 Bileşiğinin Dötoro Kloroform içinde Alınan ^1H -NMR Spektrumu	71
6.4. 11 Bileşiğinin Dötoro Kloroform içinde Alınan ^{13}C -NMR Spektrumu	72
6.5. 11 Bileşiğinin ORTEP III çizimi.	73
6.6. 12 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	74
6.7. 12 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	75
6.8. 12 Bileşiğinin Dötoro Kloroform içinde Alınan ^1H -NMR Spektrumu	76
6.9. 12 Bileşiğinin Dötoro Kloroform içinde Alınan ^{13}C -NMR Spektrumu	77
6.10. 13 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	79
6.11. 13 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	79
6.12. 13 Bileşiğinin Dötoro Kloroform içinde Alınan ^1H -NMR Spektrumu	80
6.13. 13 Bileşiğinin Dötoro Kloroform içinde Alınan ^{13}C -NMR Spektrumu	81
6.14. 14 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	83
6.15. 14 Bileşiğinin Dötoro DMSO içinde Alınan ^1H -NMR Spektrumu	83
6.16. 14 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu	84
6.17. 15 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	87
6.18. 15 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	88
6.19. 15 Bileşiğinin Dötoro DMSO içinde Alınan ^1H -NMR Spektrumu	89
6.20. 15 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu	90
6.21. 16 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	92
6.22. 16 Bileşiğinin Dötoro DMSO içinde Alınan ^1H -NMR Spektrumu	93
6.23. 16 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu	94
6.24. 17 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	96
6.25. 17 Bileşiğinin Dötoro DMSO içinde Alınan ^1H -NMR Spektrumu	97
6.26. 17 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu	98
6.27. 18 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	99

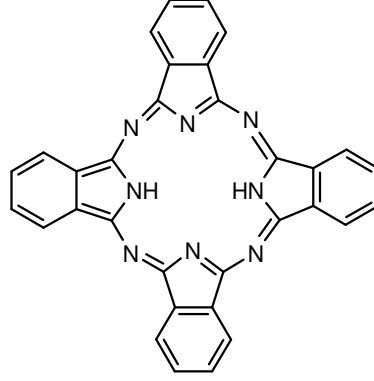
6.28. 18 Bileşğinin Dötoro DMSO içinde Alınan ¹ H-NMR Spektrumu	100
6.29. 18 Bileşğinin UV-Vis Spektrumu	101
6.30. 19 Bileşğinin FT-IR Spektrumu	103
6.31. 19 Bileşğinin Dötoro DMSO içinde Alınan ¹ H-NMR Spektrumu	104
6.32. 19 Bileşğinin UV-Vis Spektrumu	105

1. GİRİŞ

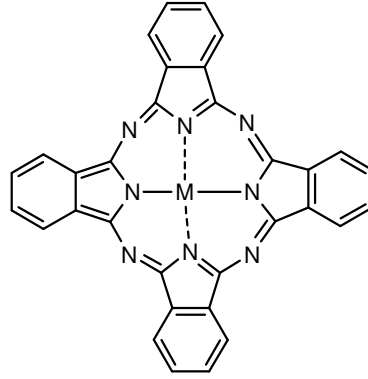
Ftalosiyanınler(Pc) orijinal adı Yunancadaki mineral yağı anlamındaki *naphtha* ve koyu mavi anlamındaki *cyanine* kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır ve renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilmektedir. Teknolojik ürünler sınıfına giren metallsiz ve metalli ftalosiyanınler (Şekil 1.1 ve 1.2) günümüzde çok önem kazanmıştır.

Ftalosiyanınler ilk kez 1907’de Braun ve Tcherniac tarafından, South Metropolitan Gaz Company (Londra) ‘de asetik asit ve ftalimit'den *orto*-siyanobenzamid sentezi sırasında tesadüfen koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde Diesbach ve von der Weid 1927’de Fribourg üniversitesinde *orto*-dibromobenzen’ nin bakır siyanürle piridin içerisinde 200⁰C de ısıtılması esnasında mavi renkli bir ürün olarak %23 verimle ftalosiyanın elde etmişler ancak yapısını aydınlatamamışlardır [1,2]. 1929’dan 1933’e kadar, Londra Üniversitesinde Linstead ve gurubunun yapmış olduğu çalışmalar sonucunda ftalosiyanınlerin yapısı aydınlatılmıştır. Yine bu grup 1930 ile 1940 yılları arasında çok sayıda metalli ftalosiyanın bileşimini sentezlemişlerdir[3].

Linstead’in ftalosiyanınler üzerine yaptığı çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle yapıları doğrulanmıştır [4,5]. X-ışını veya elektron mikroskop gibi metotlarla bu makrosiklik sistemlerin düzlemselliği tespit edilmiştir. 1930 ile 1950 yılları arasında ftalosiyanınlerin polimorfizm, magnetik ve katalitik özellikleri, yükseltgenme ve indirgenme, iletkenlik özellikleri ve fotokimyası araştırılmıştır.



Şekil 1.1. Metalsiz Ftalosiyanın (H₂Pc) bileşiği



Şekil 1.2. Metalli Ftalosiyanın (PcM) bileşiği

Bakır ftalosiyanın ticari olarak 1935'te ICI (International Chemical Imperial) tarafından üretilmiştir. Üretimi bakır tuzları, üre ve ftalik anhidritten çıkılarak yapılmıştır. 1936'da Almanya'da I.G. Farbenindustrie'de ve 1937 yılında da ABD'de Du Pont'da bakır ftalosiyanınin üretimine başlamıştır. Günümüzde 50.000 tonun üzerinde üretimi yapılan en önemli endüstriyel ürünlerden biri haline gelmiştir. Suda çözünen ilk ftalosiyanın boyası ftalosiyanınlerin polisulfonat türevleridir. Diğer türevleri, piridil ftalosiyanın türevlerinin amonyum tuzları ve sulfonil klorürlü olanlarıdır. Şu anda, ftalosiyanınler yazıcı mürekkebi, boya, plastik ve tekstilde renklendirici olarak kullanılmaktadırlar. Özellikle yazıcı mürekkeplerinde bakır ftalosiyanın kullanımı oldukça önemli yer tutar. Yeşilimsi mavi renk tonuna sahip bakır ftalosiyanın renkli yazıcılar için uygundur. Işığa, ısıya ve çözücülere karşı dayanıklı olduklarından plastiklerde ve yağlı boyalarda mavi pigment olarak

kullanılmaktadır. Klorlu ve bromlu türevleri yeşil organik boyar madde olarak çok önemlidir. Ayrıca yüksek kaliteli mürekkeplerin üretiminde (tükenmez kalemlerde, ink jetlerde v.b) ve tekstil boyası olarak kullanılmaktadırlar [6].

Son yıllarda elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite, elektrokromik özellik gibi değişik özelliklerin tespit edilmesi ftalosiyanimlere yeni uygulama alanları açmıştır. Ftalosiyanın çekirdeğinin periferal ve non-periferal pozisyonlarına çeşitli substitüentlerin ilavesi, değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimini sağlayacaktır. Süstitüe olmamış ftalosiyanın bileşikleri suda ve organik çözücülerde hiç çözünmediklerinden ftalosiyanın kimyasındaki araştırmaların önemli bir amacı da çözünür ürünler elde etmektir.

Metalsiz ve metalli ftalosiyanimlerin özellikle boyar madde özellikleri yıllardır incelenmektedir[1, 7-11]. Son zamanlarda malzeme biliminde de uygulamaları bulunan ftalosiyanimler[12-15] örneğin, nonlinear optik malzeme olarak[16-18], sıvı kristal olarak[19-21], moleküler yarı iletken olarak[22], elektrofotografide[23], optik veri depolamada[24], yakıt hücrelerinde[25], fotoelektrokimyasal hücrelerde[26], fotovoltaiik hücrelerde[27,28], gaz sensör cihazlarda algılayıcı olarak [29], elektrokromik madde olarak[30] ve fotodinamik terapide fotosensitizer olarak[31] ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı ileri teknoloji malzemelerinin yapımında geniş bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu bakımdan yeni ftalosiyanim türevlerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

Sentezlenmiş olan ftalosiyanim türevleri incelendiğinde genellikle çalışmaların periferal pozisyonlarda süstitüe olmuş türevler üzerinde yoğunlaştığı non-periferal süstitüe olmuş türevler üzerine çalışmaların daha az olduğu görülür.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Ftalosiyeninler

Ftalosiyeninler 18 π elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadırlar.

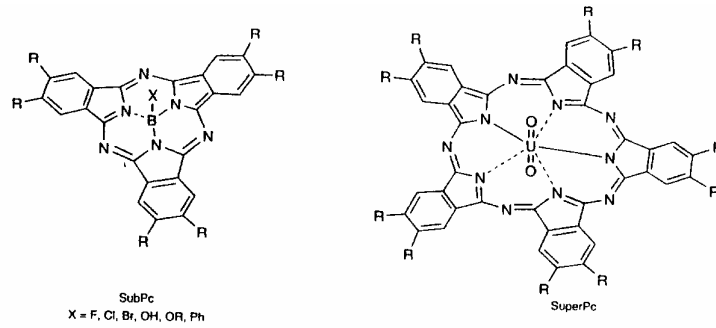
Ftalosiyeninler yapısal olarak porfirinlerle benzer yapıda olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B₁₂ gibi doğal olarak bulunmazlar. Ftalosiyeninler tetrabenzotetraazaporfirinlerdir ve dört izoindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelirler.

H₂Pc ilk defa 1907'de 2-siyanobenzamit sentezi esnasında yan ürün olarak elde edildi [32]. 1927 de piridin varlığında 1,2-dibromobenzenin bakır(I)siyanür ile ısıtılması sonucu %23 verimle bakır ftalosiyenin elde edildi [2]. Ftalosiyenin terimi ilk olarak 1933 de Linstead tarafından kullanıldı [33]. 1929 dan 1933'e kadar Linstead ve arkadaşları ftalosiyeninlerin yapısını aydınlattılar ve çeşitli metal ftalosiyeninlerin sentez metotlarını geliştirdiler [34-36].

Bakır ftalosiyeninlerin endüstriyel üretimine 1935'de ICI tarafından başlandı, ICI ftalikanhidrid, üre ve metal tuzlarından bakır ftalosiyenin üretimini geliştirdi. Bu üretimi 1936'da I.G. Farbenindustrie ve 1937'de Du Pont takip etti. Ftalosiyeninlerin en önemli bileşiği olan bakır ftalosiyenin şimdi dünyada bütün ülkelerde üretiliyor. Işığa, kimyasallara ve ısıya direnç gibi iyi özelliklerinden dolayı mavi pigment olarak bakır ftalosiyenin endüstriyel olarak boyacılıkta, tekstil ve baskı boyalarında kullanılmaktadır.

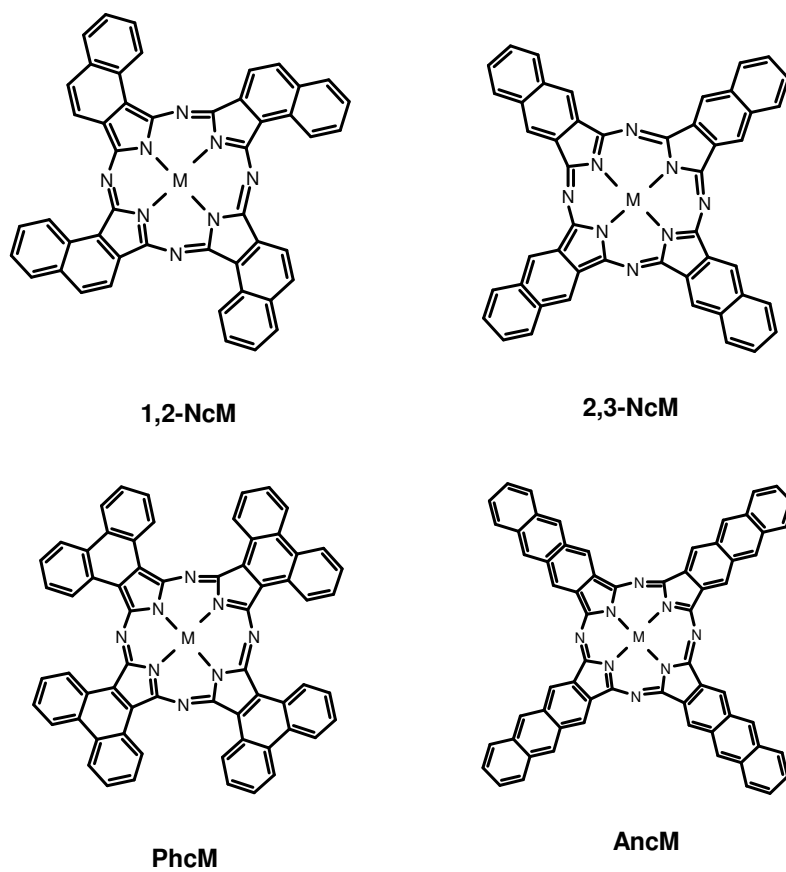
Bugüne kadar ftalosiyeninlerde merkez atom olarak 70'den fazla farklı element kullanılmıştır. Ftalosiyenin ligandı metallerin hemen hepsiyle koordine edilebilir. Kare düzlem ftalosiyenin halkasının koordinasyon sayısı dördür. Ftalosiyeninlerin daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallerle

birleşmesi kare piramit , tetrahedral ya da oktahedral yapılarla sonuçlanır. Böyle durumlarda merkez metal atomu klorür, su ya da piridin gibi ligandlarla eksensel olarak koordine olur. Lantanit ve aktinitlerle beraber iki ftalosiyanın ile sandviç yapı kompleksi ve sekiz azot atomu ile koordine edilmiş bir merkez metal atomu oluşur[37-40]. Diğer sıra dışı ftalosiyanın halkaları, merkezde bor ile oluşmuş üç izoindolin birimli subftalosiyanınler(SubPc)[41,42] ve merkezde uranyum bulunan beş izoindolin birimli süperftalosiyanınlerdir (SuperPc) [43,44] (Şekil. 2.1).



Şekil. 2.1. Subftalosiyanın ve Süperftalosiyanın bileşikleri.

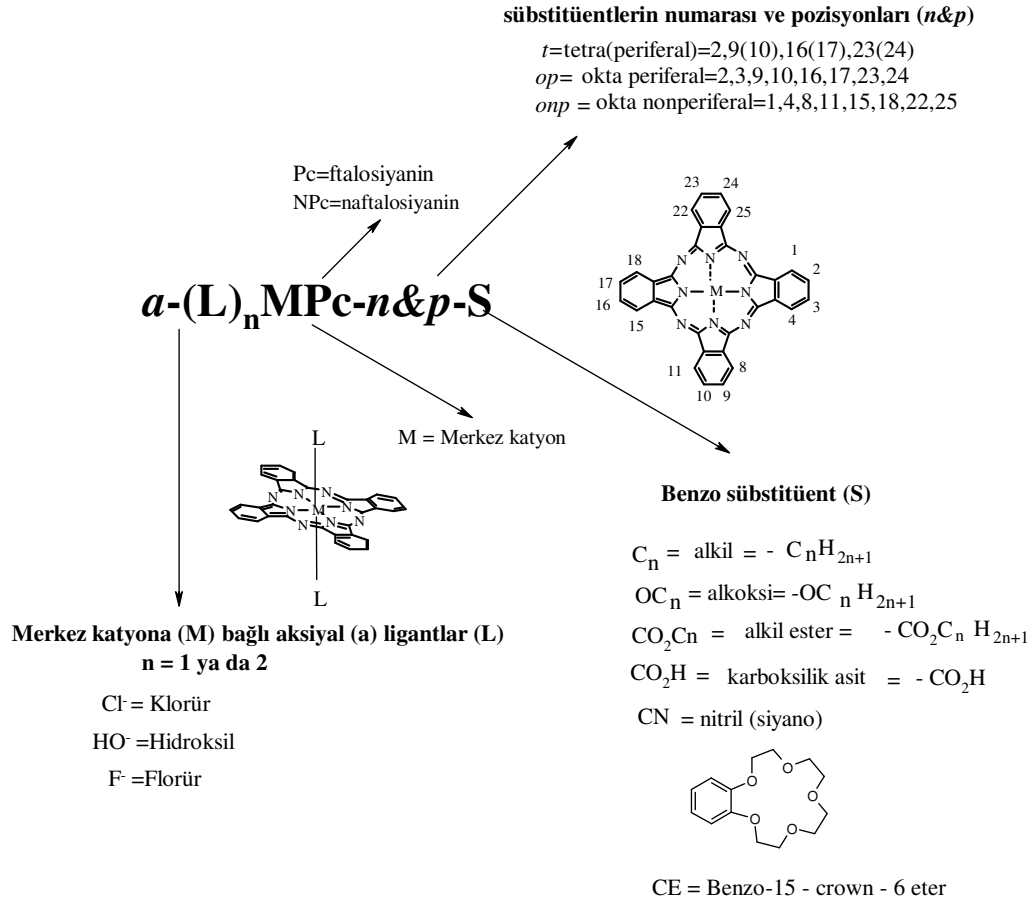
Benzen çekirdeğinin yerine genişletilmiş π -sistemleri içeren bazı naftalenPc, antrasen (2,3-Anc) ve fenantren(9,10-Phc) Pc türevleri de ftalosiyanın ailesinin önemli üyelerindedir. Naftalen sistemi için iki tip makro halka, 1,2-naftolasiyanin (1,2-Nc) ve 2,3-naftalosiyanın (2,3-Nc) bilinmektedir (Şekil 2.2).



Şekil.2.2. Naftaloftalosiyenin(Nc), Antrasenftalosiyenin(Anc) ve Fenantroftalosiyenin(Phc) bileşikleri.

2.1.1. Ftalosiyeninler Adlandırılması

Ftalosiyenin bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması Şekil 2.3'te verilmiştir.

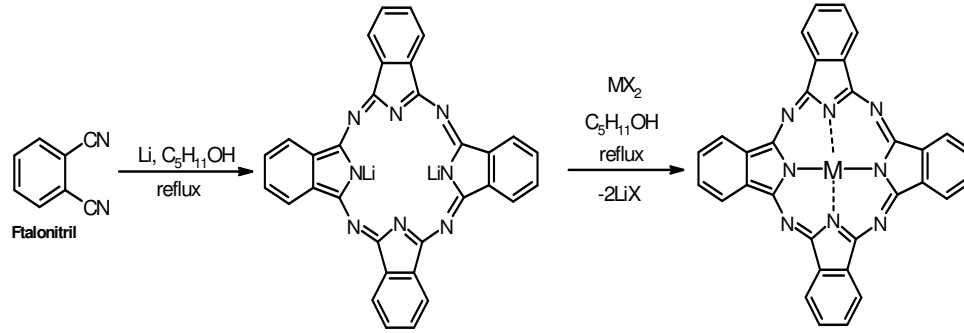


Şekil 2.3. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

2.1.2. Ftalosiyenin Genel Sentez Metotları

Ftalosiyenin periyodik tablodaki hemen her metalle kompleksleri sentezlenebilir [45]. Örneğin ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, siyanobenzamid, ftalonitril, isoiminoindolin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinden bir metal tuzu varlığında ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde kullanılan metalin ftalosiyenin türevi elde edilir[7-10].

Alkali-metal ftalosiyenlerden de metal değişimiyle metalli ftalosiyenler (PcM) sentezlenebilir. Örneğin dilityum ftalosiyen(Li₂Pc) değişik metal tuzlarıyla metalli ftalosiyen verir (Şekil 2.4). Bu sentez genellikle bir çözücü içerisinde gerçekleştirilir. Eğer alkali-metal ftalosiyenin çözeltisine hidroklorik asit, su veya metanol gibi proton vericiler eklenirse metallsiz ftalosiyenler (H₂Pc) oluşur.



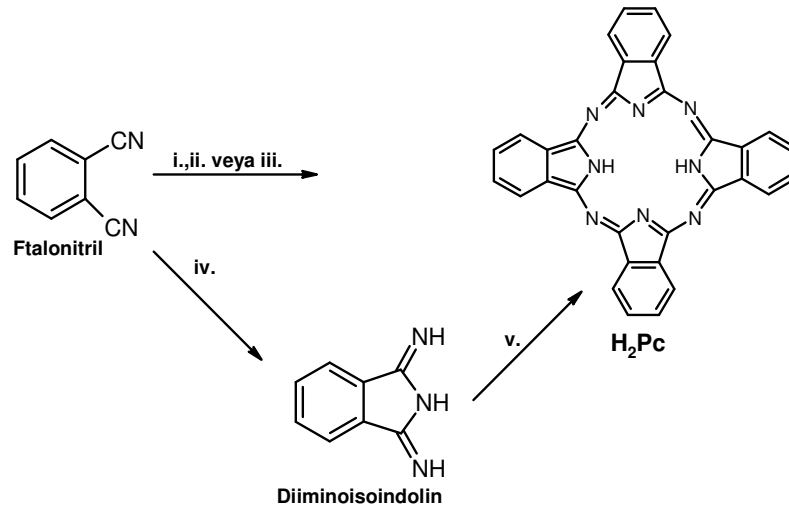
Şekil 2.4. Dilityumlu Ftalosiyeninden MPc Sentezi

Ftalosiyenin sentezinin önemli bir parçası da reaksiyona girmemiş başlangıç maddesi ve yan ürünleri uzaklaştırmak ve dikkatli bir şekilde temizlemektir. İlave olarak eğer sentez süresince istemeyerek de olsa metal iyonu safsızlıkları da olursa, bu ftalosiyenin elektronik davranışını etkiler. Çeşitli ftalosiyenler hazırlamak için uygun metotlar aşağıda verilmiştir.

2.1.2.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyanın Sentezi

1. Metalsiz Ftalosiyanın (H_2Pc)

Pek çok laboratuarda ftalonitril'den (1,2-disiyanobenzen) ftalosiyanın sentezi yöntemi kullanılır. Ftalonitrilden H_2Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır [1] (Şekil 2.5). Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoisindolin oluşumu başlar. Diiminoisindolin H_2Pc 'yi oluşturur [46]. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin (ağırlıkça 4:1 oranında) siklotetramerizasyonu ile de H_2Pc hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı oluşur [47]. Benzer şekilde 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bir baz da kullanılabilir. Bu baz ftalonitrilin pentanol çözücüsü içerisinde veya eriterek siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir [48]. Diğer bir yöntemde pentanolde çözünen lityum metalinin çözeltisine yani lityumpentanolat çözeltisine ftalonitril katılıp kaynatılmasıdır ve böylece Li_2Pc hazırlanabilir. Bu Li_2Pc 'nin sulu asit çözeltisi kullanılarak demetalizasyonu ile H_2Pc hazırlanabilir [49].

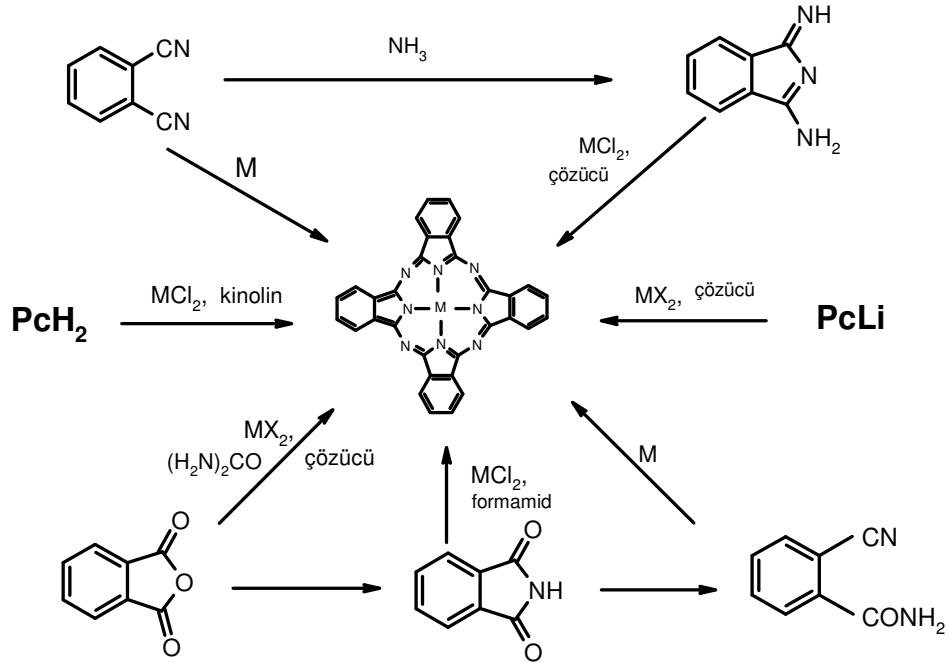


Şekil 2.5. H_2Pc 'nin sentez şeması; başlangıç maddeleri ve şartlar. i. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz. ii. Hidrokinonla eritme. iii. pentanol çözücüsünde veya eriterek 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ile ısıtma. iv. Amonyak (NH_3), sodyum metoksid, metanolde geri soğutucu altında

kaynatma. v. Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma.

II. Metalofталosiyanın (MPc)

Çok basit bir şekilde metalli ftalosiyanın, ftalonitrilden ya da diiminoisindolinden siklotetramerizasyon için template etki gösteren metal iyonu kullanılarak sentezlenebilir (Şekil 2.6). Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve bir azot kaynağı (üre) varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H₂Pc ya da Li₂Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon da MPc oluşturur. Ancak bu yol, H₂Pc'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir.

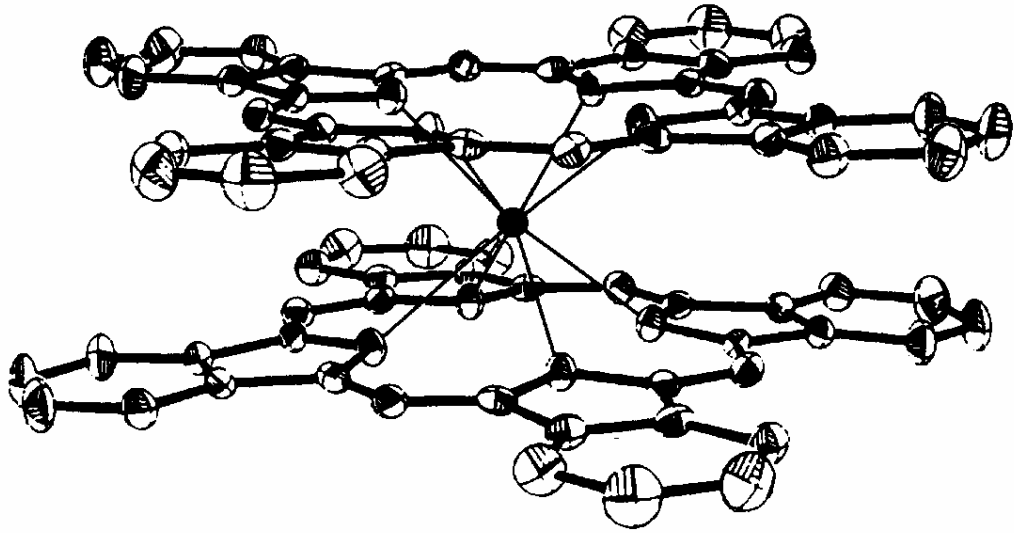


Şekil. 2.6. Metalli ftalosiyanınların genel sentez metotları

III. Sandviç Ftalosiyanın (MPC_2)

Lantanit metal iyonları (lütelyum, Lu^{3+} gibi) iki ftalosiyanın halkalı kompleks oluşturur. Bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılır (Şekil 2.7) ve kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler.

Uygun lantanit asetat tuzları ile ftalonitril türevlerinden çözücüsüz ortamda ftalonitril türevlerinin eritilmesi ile sandviç kompleksler hazırlanabilir[38,50]. Ham ürün, MPC_2 , H_2Pc ve bir miktar üçlü ftalosiyanın kompleksi (M_2Pc_3) içerir.



Şekil 2.7. Bir Lantanit Sandviç Kompleksinin Yapısı

2.1.2.2. Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş Ftalosiyanınların Sentezi

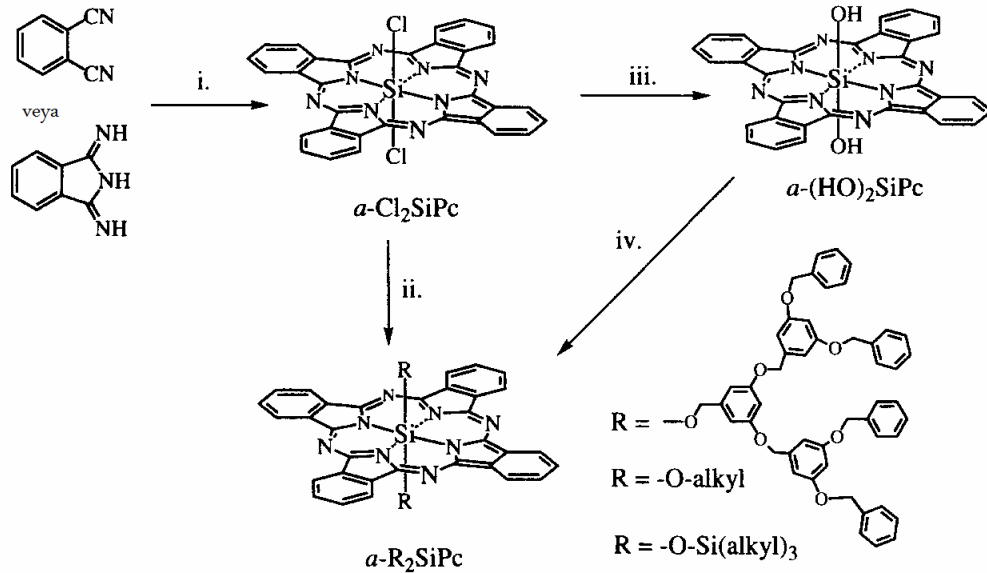
Bir MPc'nin merkez metal atomuna eksenel ligand bağlanması mümkündür. Eksenel sübstitüsyon çözünürlüğü artırır ve moleküller arası etkileşimleri azaltır. Bu da molekülleri optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilginç yapar. Genellikle, kovalent olarak bağlanmış aksiyal ligandlar +3 ya da +4 oksidasyona sahip olan merkez metal iyonları gerektirir. SiPc, GePc ve SnPc'nin eksenel olarak sübstitüe edilmiş pek çok örneği bulunmaktadır. Bunlara ilave olarak, uygun ligandlar (piridin gibi) pek çok merkezi metal atomları ile koordinasyon bağları yapar [51]. Bu durum MPc'lerin piridin ve kinolin içerisinde çözünürlüğünün artmasının sebebini de açıklar.

I. Okso-Titanyum(IV) Pc ve İlgili Bileşikler

Ftalonitril veya diiminoisindolin ile titanyum klorür arasında olan reaksiyon ile *a*-ClTiPc kompleksi hazırlanır ve bunu takiben *a*-ClTiPc kompleksinin hidrolizi ve kendiliğinden oksidasyonu ile *oxo*-titanyumPc (*a*-OTiPc) sentezlenir. *oxo*-TitanyumPc (*a*-OTiPc) foto iletken olarak ticari öneme sahip ve üzerinde çok çalışılmış olan bir maddedir [52]. Benzer bir metot *a*-OVPC kompleksi için de uygulanır. Üzerinde çok çalışılmış olan *a*-ClAlPc de alüminyum triklorür ve ftalonitril arasındaki benzer reaksiyon ile hazırlanır [53]. Bu bileşiğin sulu asit veya baz ile hidrolizlenmesi ile *a*-HOAlPc elde edilir.

II. Eksenel olarak sübstitüe edilmiş SiPc, GePc ve SnPc

Silisyum tetraklorür varlığında ftalonitril veya diiminoisindolinin siklotetramerizasyonu ile *a*-Cl₂SiPc elde edilir [54]. *a*-Cl₂SiPc'nin sulu sodyum hidroksitle hidrolizi *a*-(OH)₂SiPc'yi verir. *a*-(OH)₂SiPc, Pc-polisiloksan [*a*-OSiPc]_n oluşumu için başlangıç maddesidir. *a*-Cl₂SiPc'nin alkol, alkil halojenür ve klorosilanlarla reaksiyonu sonucu ilginç maddeler oluşur (*a*-R₂SiPc, Şekil 2.8) [55,56]. Bu kompleksler pek çok organik çözücüde çözünür. Eksenel substitüentleri farklı SiPc'ler de hazırlanabilir.



Şekil 2.8. Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş SiPc'lerin Sentezi; başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Silikon tetraklorürle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücüde (kinolin gibi) ısıtma. ii. katalizör olarak uygun bir baz kullanarak uygun bir alkolle toluen içerisinde 80⁰C'da reaksiyon iii. Asidik ve/veya bazık şartlarda hidroliz. iv. uygun alkil veya silil klorürle kuru pridin içerisinde kaynatma.

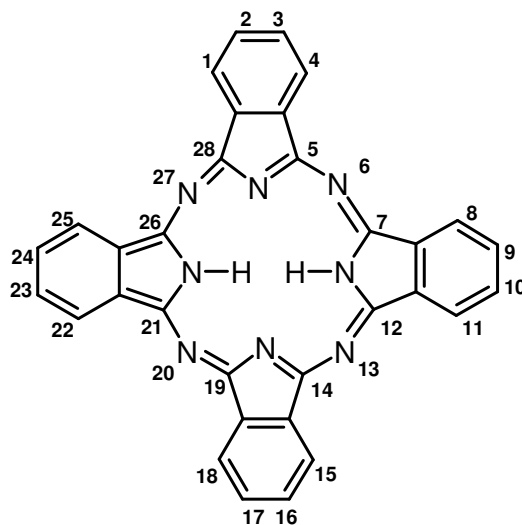
Yukarıda belirtilen sentez teknikleri naftaloftalosiyaniinlere de (NPc) uygulanabilir [57]. Eksenel olarak sübstitüe edilmiş bazı SiPc'ler ve SiNPc'ler ticari olarak da bulunmaktadır. GePc ve SnPc'nin sentezleri de benzer şekilde yapılmaktadır[58].

2.1.2.3. Benzo-Sübstitüe Ftalosiyaniinlerin Sentezi

Benzen üzerinde sübstitüenti olmayan H₂Pc ve MPc genellikle pek çok organik çözücüde çözünmez (bazı Li₂Pc, MgPc ve aksiyal olarak sübstitüe olmuş ftalosiyaniinler dışında). Bunlar sadece konsantre sülfürik asit içerisinde protone olmuş halde veya 1-klornaftelen gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücüde ısıtılarak çözünürler. Ftalosiyaniinlerin çözünürlüğü, ftalosiyaniin halkasındaki periferal (p=2,3,9,10,16,17,23,24) ve periferal olmayan (np=1,4,8,11,15,18,22,25) konumdaki benzen kısımlarına (Şekil 2.9) sübstitüentlerin

yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Sübstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü artırır. Halkanın uygun sübstitüsüonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyanınin elektronik özellikleri değiştirilebilir.

Bir çok durumda , sübstitüe ftalosiyanınler istenen sübstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilir.

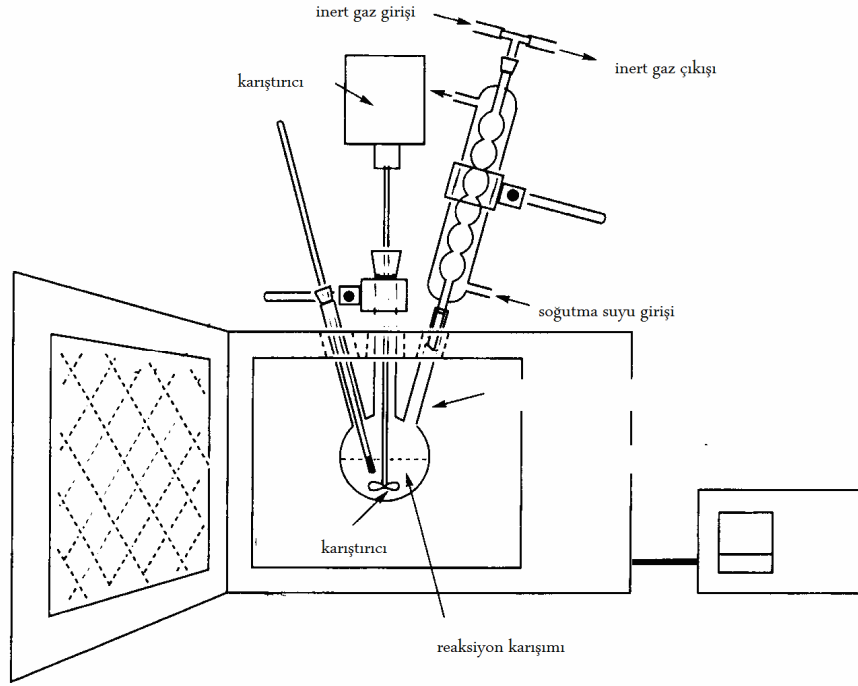


Şekil 2.9. Kabul Edilmiş Nosyonlar Kullanılarak Pc'nin Sübstitüsüon Yapılabilen Benzen Karbonlarının Numaralandırılması

2.1.2.4. Ftalosiyanınlerin Yeni Sentez Yöntemleri

Son yıllarda ftalosiyanınin bileşiklerinin bilinen klasik sentez yöntemlerinin yanı sıra yeni sentez yöntemleri geliştirmek için yapılan çalışmalar giderek hız kazanmaktadır. Geliştirilen bu yeni yöntemlerle daha kolay, daha ekonomik, daha kısa sürede ve daha verimli reaksiyonlar geliştirmek amaçlanmaktadır. Geliştirilen bu yöntemlerin başında mikrodalga(MW) enerjisi kullanılarak yapılan reaksiyonlar gelmektedir. Mikrodalga enerjisi 1980'li yılların ortalarından itibaren kimyasal reaksiyonlarda kullanılmaya başlanmıştır[59,60]. Mikrodalga enerjisi kullanılarak kimyasal reaksiyonlar daha kısa sürede ve verimli gerçekleşmektedir. Ayrıca bu

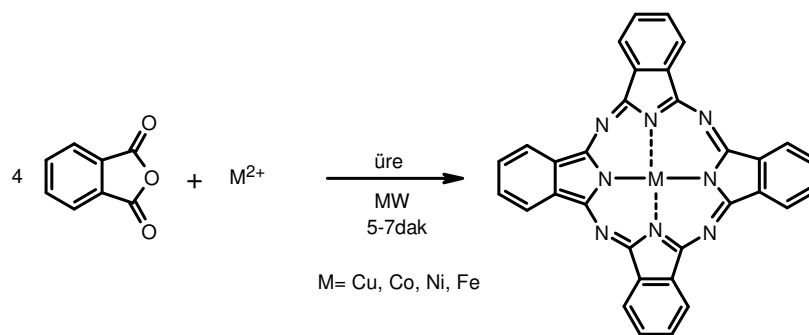
reaksiyonlar genellikle çözücüsüz ortamda gerçekleştiğinden daha temiz şartlar altında oluşmakta ve oluşan ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir. Bu nedenle bu tip reaksiyonlar temiz kimya(Green Chemistry) sınıfına girerler[61].



Şekil.2.10. Mikrodalga(MW) Reaksiyonunun Şematik Gösterimi

Mikrodalga enerjisi kullanılarak ftalosiyanın sentezi konusunda çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu konudaki çalışmalar özellikle son yıllarda sürat kazanmaktadır.

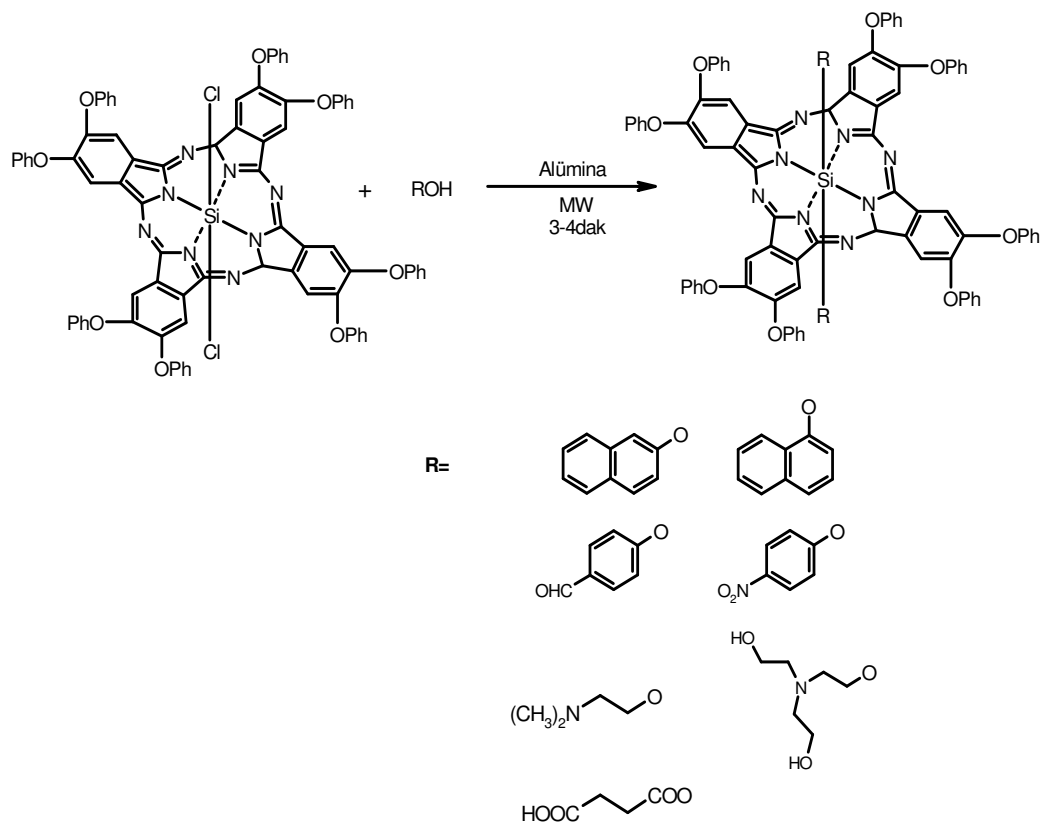
1998 yılında A.Shaabani tarafından yapılan çalışmada, ftalik anhidrit ile metal tuzlarının üre varlığında çözücü kullanmadan kuru şartlarda mikrodalga enerjisi uygulayarak reaksiyona sokularak klasik yöntemlere nazaran çok daha kısa bir sürede ve yüksek verimle ftalosiyanın sentezi yapılmıştır. Bu çalışmada süstitüe olmamış Cu, Co, Ni ve Fe ftalosiyanın türevlerinin sentezleri yapılmıştır(Şekil.2.11)[62].



Şekil.2.11. Mikrodalga enerjisi ile ftalik anhidritten ftalosiyanın sentezi

2001 yılında J. Silver ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, diiminoisoidolin, kinolin varlığında SiCl_4 ile mikrodalga enerjisi altında etkileştirilerek SiPcCl_2 bileşiği sentezlenmiştir. Klasik yöntemle %71 olan reaksiyon verimi bu reaksiyonda %91'dir. Ayrıca klasik yöntemde reaksiyon saatlerce kaynatılırken mikrodalga enerjisi yardımıyla reaksiyon 5 dakikada tamamlanmıştır[63].

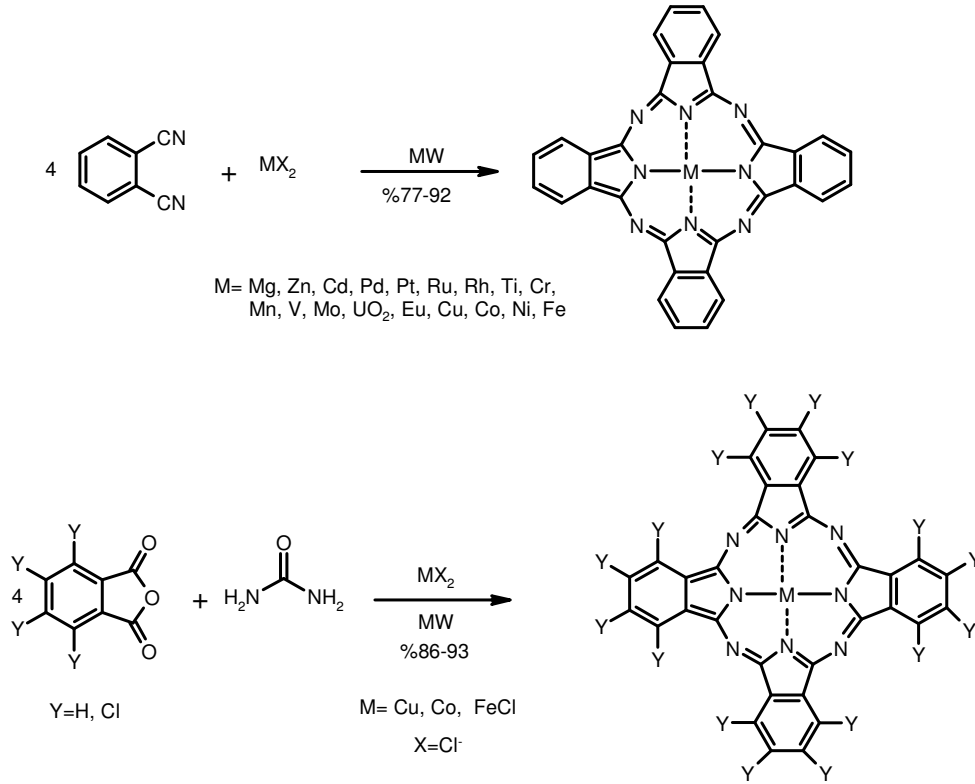
T. Nyokong ve çalışma arkadaşları süstitüe ftalosiyanın bileşiğindeki aksiyal klor atomlarını çeşitli alkol gruplarıyla süstitüsyon reaksiyonlarını mikrodalga enerjisi ile gerçekleştirmişlerdir(Şekil.2.12) [64].



Şekil.2.12. Silisyum ftalosiyenin aksiyal ligandlarının mikrodalga enerjisi yardımıyla süstitüsüonu.

A.T. Hu ve arkadaşları metallsiz tetrasüstitüe ftalosiyenin bileşiği ile çeşitli metal tuzlarını mikrodalga fırın içerisinde reaksiyona sokarak metalli ftalosiyenin bileşiklerinin sentezlerini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, metallsiz tetrakis(*tert*-bütil)ftalosiyenin bileşiği ile $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $CoCl_2$, $CuCl_2$ tuzları mikrodalga enerjisi altında etkileştirilerek metalli ftalosiyenin türevleri elde edilmiştir. Ayrıca yine bu çalışmada lantanit tuzları kullanılarak bis-ftalosiyenin türevleri de sentezlenmiştir[65].

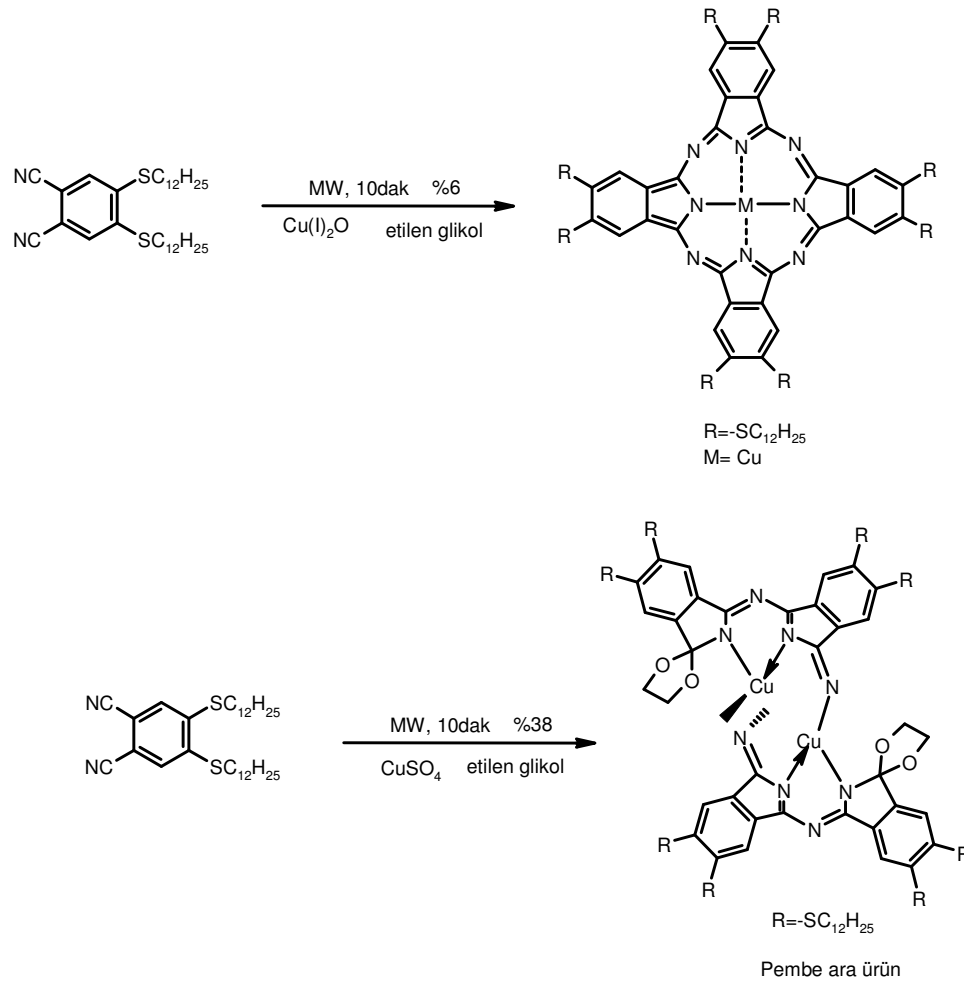
D.Villemin ve arkadaşlarının 2001 yılında yapmış oldukları çalışmada, ftalosiyenin başlangıç maddesi olarak ftalonitril bileşiği kullanılmıştır. Ftalonitril ile bir çok metal tuzu mikrodalga fırın içerisinde etkileştirilerek süstitüe olmamış metalli ftalosiyenin türevleri sentezlenmiştir(Şekil.2.13)[66].



Şekil.2.13. Ftalonitril ve ftalik anhidrit başlangıç maddelerinden mikrodalga enerjisi yardımıyla ftalosiyanın sentezi.

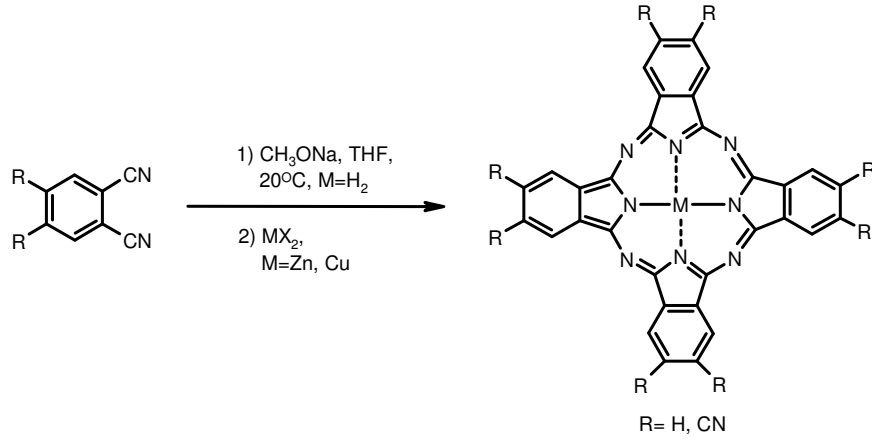
2003 yılında K.Ohta ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada mikrodalga enerjisi kullanılarak sübstitüe ftalonitril başlangıç maddelerinden ftalosiyanın türevlerinin sentezleri yapılmıştır. Bu çalışmada sıvı kristal uzun alkiltiyo zincirleri ile sübstitüe edilmiş Cu(II) ftalosiyanın kompleksleri çözücü olarak çeşitli α -dioller kullanılarak hem klasik yöntemle hem de mikrodalga enerjisi ile sentezlenmiştir. Bu çalışma mikrodalga enerjisi yardımıyla sentezlenen sübstitüe ftalosiyanınlere ilk örnektir(Şekil.2.14). $(C_{12}S)_8PcCu$ bileşiği bilinen klasik yöntemle n-hegzanol içerisinde 24 saat geri soğutucu altında ısıtılarak sentezlenirken mikrodalga enerjisi ile 10 dakikada sentezlenmiştir. Ayrıca yine bu çalışmada metal kaynağı olarak $CuSO_4$ kullanıldığında beklenmedik bir şekilde reaksiyon sırasında pembe renkli bir ara ürünün oluştuğu gözlenmiştir ve izole edilmiştir. Önceleri pembe renkli bu ara ürünün mikrodalga etkisi ile oluştuğu zannedilmiş ancak klasik yöntemle de tekrarlandığında yine aynı ara ürünün elde edildiği görülmüştür. Ohta ve arkadaşları bu ara ürünün yapısını tespit etmek için $(C_4S)_8PcCu$ bileşiğinin sentezi sırasında

oluşan pembe renkli bu ilginç ara kademe ürününü saflaştırarak kristallendirmeyi başarmışlardır. Bu ara ürünün yapısını X-ışınları kırınımı yöntemi yardımıyla aydınlatmışlardır. Daha sonra bu ara ürünün metal kaynağı olarak CuSO_4 ve CuCl_2 tuzlarının kullanıldığı tüm reaksiyonlarda oluştuğu tespit edilmiştir. Metal kaynağı olarak NiCl_2 , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CuO , Cu_2O tuzları kullanıldığında ise pembe renkli ara ürün oluşmadan reaksiyonun direkt olarak ftalosiyanine gittiği gözlenmiştir. Buradan da pembe renkli ara ürünün kullanılan metal tuzuna bağlı olarak oluştuğu sonucuna varılmıştır ancak bunun nedeni henüz bilinmemektedir. Elde edilen bu ara ürün 230°C 'nin üzerinde ısıtıldığında yeşil renkli ftalosiyanın türevine dönüştüğü tespit edilmiştir.[67].



Şekil.2.14 Sübitüe ftalosiyanın türevi ve ara kademe ürününün sentezi

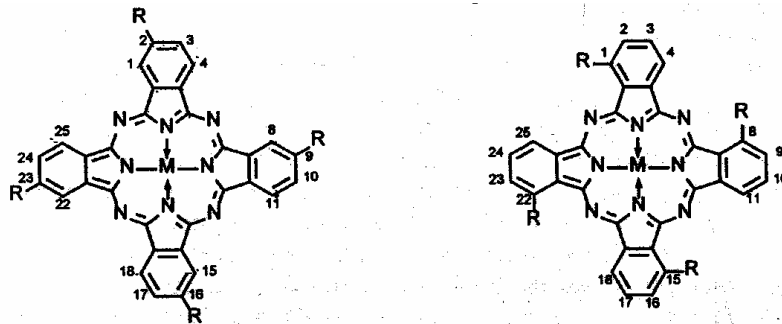
Oda sıcaklığında ftalosiyanın sentezini yapabilmek için az sayıda da olsa çalışmalar vardır. N. Kobayashi ve arkadaşları tarafından 2000 yılında yapılan çalışmada baz olarak sodyum metoksit kullanarak THF içerisinde 20°C'de metallsiz ftalosiyanın ve daha sonra da bu metallsiz ftalosiyanın içerisinde Zn ve Cu tuzlarının ilavesiyle metalli ftalosiyanın türevleri sentezlenmiştir(Şekil.2.15)[68].



Şekil.2.15. Oda sıcaklığında Ftalosiyanın sentezi

2.1.3. Tetra Sübstitüe Ftalosiyanınlar

Tetra sübstitüe ftalosiyanınlar sübstitüentlerin makrosiklik halka üzerindeki pozisyonlarına göre genel olarak iki gruba ayrılır(Şekil 2.16).



2,(3)-tetrasübstitüe ftalosiyanine

(İzomer Karışımı)

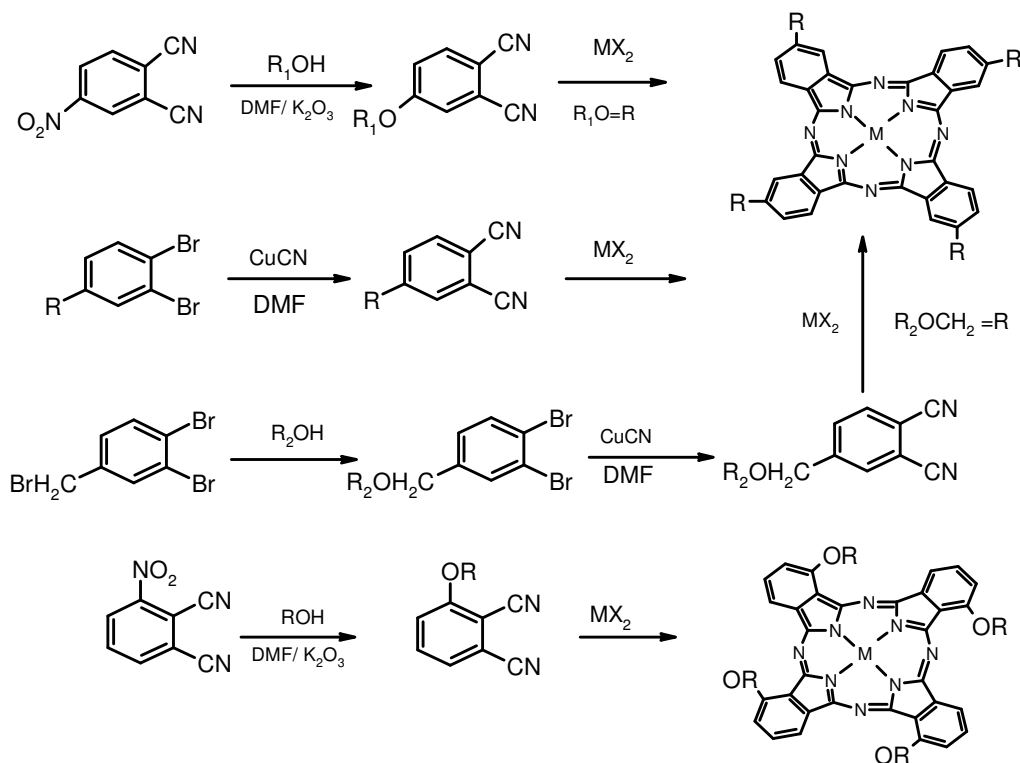
1,(4)-tetrasübstitüe ftalosiyanine

(İzomer Karışımı)

Şekil 2.16. Tetra sübstitüe ftalosiyanınlar

Okta süstitüe ftalosiyeninlerin aksine tetra süstitüe ftalosiyeninler dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilirler.

Tetra süstitüe ftalosiyeninler makrosiklik halkadaki süstitüentlerin pozisyonlarına göre değişik fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Elde edilen izomer karışımlarını birbirlerinden ayırmak için temel olarak iki metod vardır. Bunlardan birisi karışımın kromatografik olarak ayrılması[69-71], diğeri ise seçici sentez ile tek izomerin sentezlenmesidir[72]. 2,3-tetrasüstitüe ftalosiyeninler 4-süstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken 1,4-tetrasüstitüe ftalosiyeninlerde başlangıç maddesi olarak 3-süstitüe ftalonitril türevleri kullanılır(Şekil 2.17). Bu iki türev tetra süstitüe ftalosiyeninlerin sentezleri esnasında dört yapısal izomerden oluşan bir karışım ele geçer. 2,3-tetrasüstitüe bileşiklerde dört izomer ve oranları 12.5% C_{4h} , 25% C_{2v} , 50% C_s ve 12.5% D_{2h} iken 1,4-tetrasüstitüe ftalosiyeninlerde bu oran merkez metal iyonuna ve periferel süstitüentlerin yapısına bağlıdır.

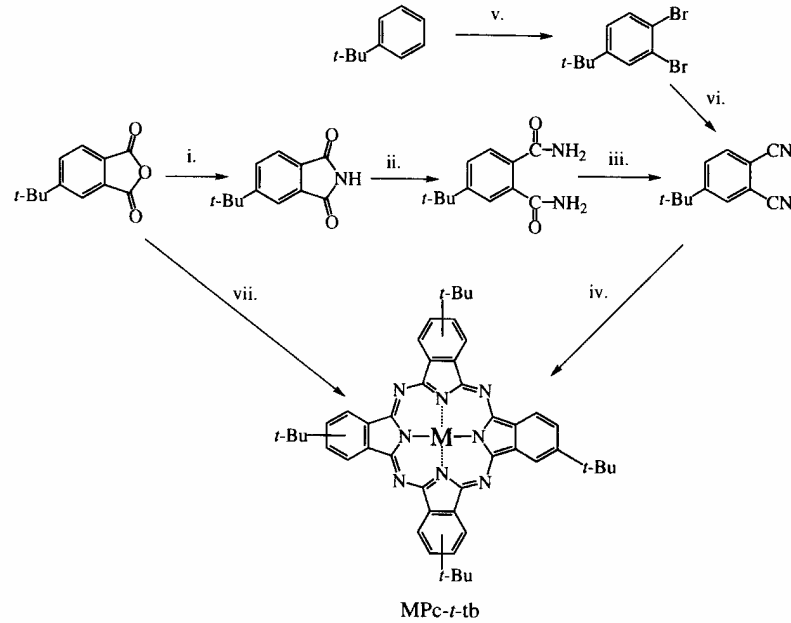


Şekil 2.17. Tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin sentezi.

Yapısal izomer ftalosiyanınların kromatografik olarak ayrılan ilk örneği tetra-*tert*-bütil süstitüe 1,2-naftalosiyanınlardır[69].

2.1.3.1. 2,(3)-Tetrasüstitüe Ftalosiyanınlar

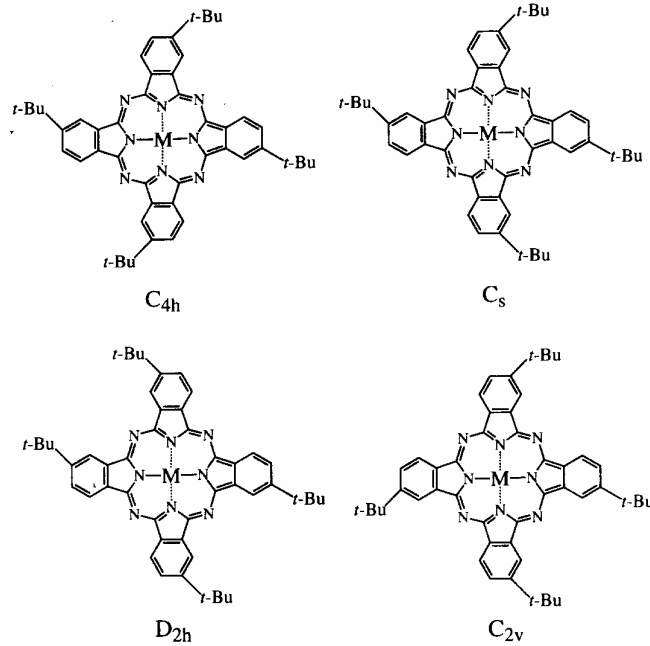
Tetra-*tersiyer*-bütil ftalosiyanın(MPc-*t*-tb) en yaygın çalışılan ftalosiyanın türevidir. Bunun nedeni ise dört tane hacimli süstitüentlerinden dolayı organik çözücülerin çoğunda yüksek çözünlüğe sahip olmalarıdır. İlave olarak, *tersiyer*-bütil grupları ftalosiyanın sisteminin moleküler davranışı üzerinde minimal elektronik etkiye sahiptir. İlk kez Şekil 2.18’de gösterilen sentez yolu kullanılarak Luk’yanets’in grubu tarafından sentezlenmiş [73] ve bu sentezlere ilaveler 1982’de Hanack ve arkadaşları tarafından da sentezlenmiştir [74]. Alternatif olarak daha kısa sentez yolu (Şekil 2.18 v ve vi) *tersiyer*-bütil-benzenden ftalonitril ve ftalonitrilden de ftalosiyanın sentezi şeklinde verilmiştir [75]. Ayrıca 4-*tersiyer*-bütilftalik anhidritten de MPc-*t*-tb’nin sentezi yapılmaktadır (Şekil 2.18 vii) [76]. 4-*tersiyer*-bütilftalonitril, H₂Pc-*t*-tb ve bazı metal türevleri ticari olarak da mevcuttur.



Şekil 2.18. MPc-*t*-tb’nin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Üre, ısı. ii. Amonyak. iii. Fosfor pentaklorür kullanılarak dehidratasyon iv. Ftalonitril tetramerizasyonu [73]. v. Demir katalizör ve brom kullanılarak bromlama. vi. CuCN,

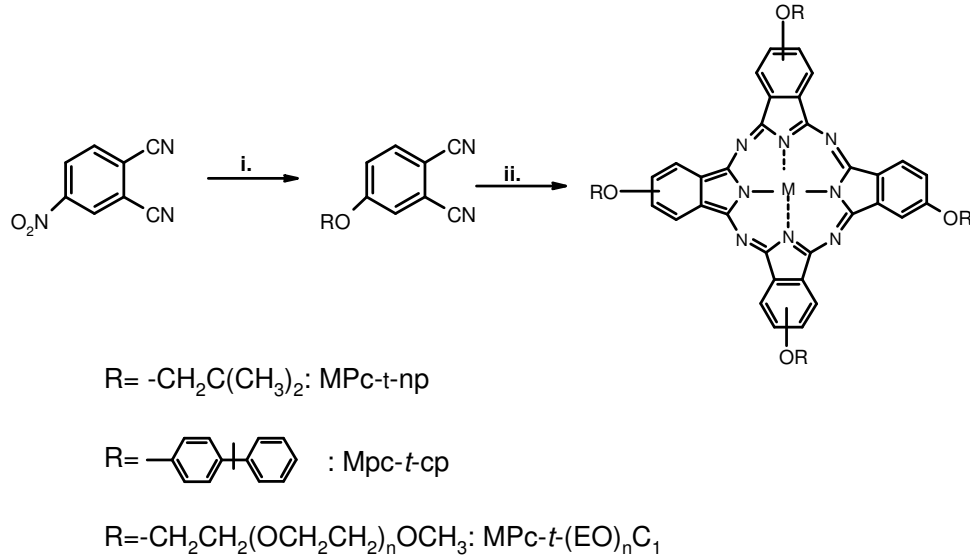
DMF, kaynatma [75]. vii. Metal tuzu ve üreyle eritme[77]. MPC-*t*-tb'nin yapısı dört yapısal izomer karışımından oluşmaktadır.

Genellikle MPC-*t*-tb gibi tetra-süstitüe ftalosiyaniinler D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} ve C_s simetrilerinde dört izomer karışımı olarak sentezlenirler (Şekil 2.19). Bu izomerlerin ayrılması için kromatografi teknikleri kullanılarak az miktarlarda saf maddeler elde edilebilir [77]. İzomerlerin varlığı kristal düzeninin dağılımını pozitif yönde etkiler ve dolayısıyla çözünürlüğü artırır; bununla birlikte eğer çok düzenli hacimli malzeme ya da ince film isteniyorsa dezavantajı vardır. İzomerik karışımlar 4-*tersiyer*-bütilftalonitril gibi asimetrik başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonu esnasında oluşur, oysa simetrik 3,6- ve 4,5-disüstitüe ftalonitriller tek izomerden oluşan süstitüe ftalosiyaniin ürünleri verirler.



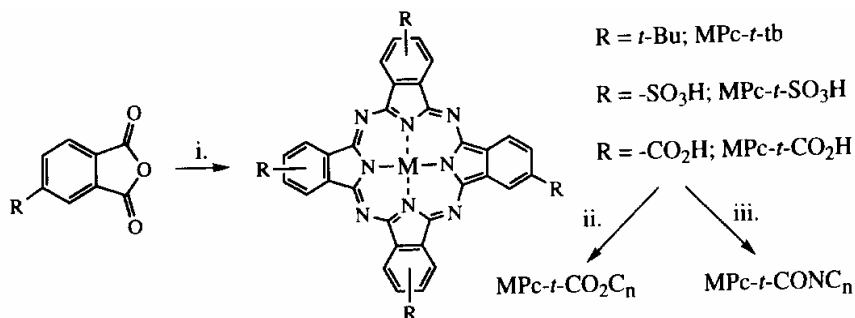
Şekil 2.19. Tetra Süstitüe Pc'nin (MPC-*t*-tb) Yapısal İzomerleri. 4-*tersiyer*-bütil ftalonitrilin siklotetramerizasyonundan oluşan ürünlerin istatikselsel oranları $C_{4h} : D_{2h} : C_{2v} : C_s = 1:1:2:4$.

Tetra-sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezinde kullanılan yaygın diğeri bir yol ise, ticari olarak mevcut 4-nitroftalonitrilin bir alkol ile yer değıştirme reaksiyonu (aromatik nükleofilik sübstütüsyon reaksiyonu) sonucu bir eter zinciri vasıtasıyla sübstütüe edilmiş ftalonitril hazırlanmasıdır (Şekil 2.20). Faydalı malzeme özelliklerine sahip pek çok tetra-sübstitüe ftalosiyeninler bu yolla hazırlanır [71]. Özellikle, tetra-kümilfenoksi ftalosiyeninler (MPC-*t*-cp) ve tetra-neopentoksi ftalosiyeninlerin (MPC-*t*-np) ileri teknoloji malzemeler alanında önemleri büyüktür.



Şekil 2.20. Tetra Sübstütüe Ftalosiyenin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar. i. Alkol, susuz potasyum karbonat, dimetilformamit, 50⁰C. ii. Ftalonitril siklotramerizasyonu.

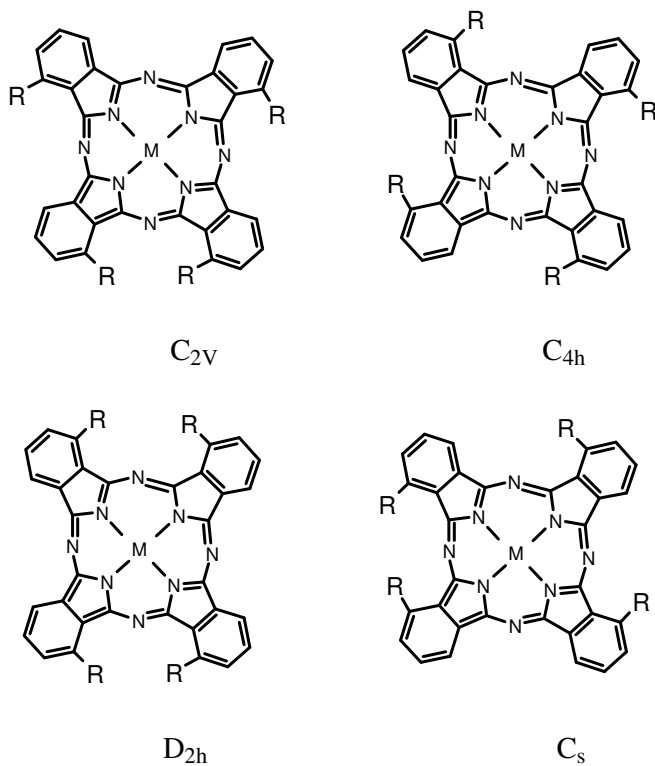
Suda çözünen MPC-*t*-SO₃H ve MPC-*t*-CO₂H türevleri gibi tetra-sübstitüe metal ftalosiyeninlerin (M=Cu, Ni, Fe, Zn, vb) sentezi için uygulanan bir başka yol ise sübstütüe edilmiş ftalik anhidritin template siklotramerizasyonudur (Şekil 2.21) [78]. MPC-*t*-CO₂H uygun alkollerle esterleştirilebilir.



Şekil 2.21. Tetra Sübstitüe MPcs Sentezi İçin Ftalik Anhidrit Yolu; başlangıç maddeleri ve şartlar. i. Üre ve metal tuzu ile eritme ii. Asit klorür oluşturmak için tiyonül klorür bunu takiben uygun alkol ile reaksiyon. iii.asit klorür yapmak için tiyonül klorür, bunu takiben uygun alkil aminle reaksiyon.

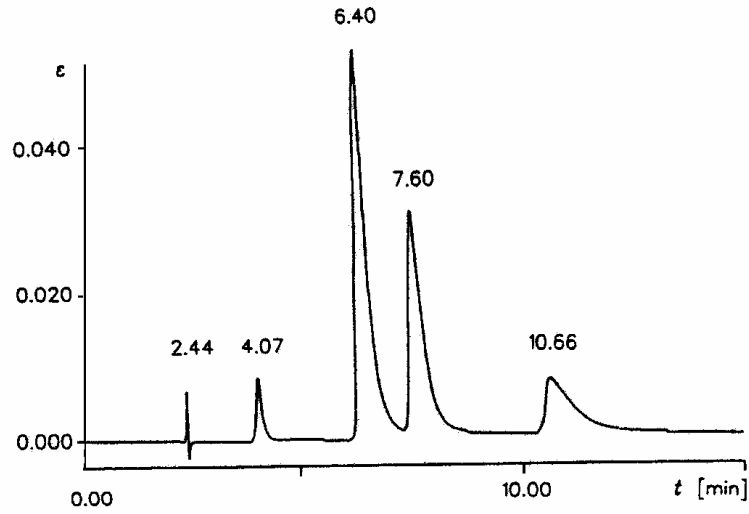
2.1.3.2. 1,(4)-Tetrasübstitüe Ftalosiyaninler

1,4-tetra-sübstitüe ftalosiyaninler de dört yapısal izomer olarak elde edilirler.(Şekil 2.22).



Şekil 2.22. 1,4-tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin yapısal izomerleri

1,4-tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin analitik olarak bütün izomerlerine tamamen ayrılması nitrofenil ile modifiye edilmiş silikajel kolon kullanarak Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi(HPLC) yardımıyla yapılmıştır[70]. Şekil 2.23'de [1,4-(2-Et-C₆H₁₂O)₄PcNi] bileşiğine ait HPLC kromatogramı görülmektedir. Bu kromatograma göre karışım 4% *D*_{2h}, 50% *C*_s, 31% *C*_{2v} ve 15% *C*_{4h} izomerlerinden oluşur. Bu bileşiğin metal içermeyen türevinde [1,4-(2-Et-C₆H₁₂O)₄PcH₂] ise *C*_{4h} izomeri 90% bolluğa ulaşırken *C*_{2h} izomeri gözlenmemiştir.



Şekil 2.23 [1,4-(2-Et-C₆H₁₂O)₄PcNi] bileşiğinin HPLC-kromatogramı

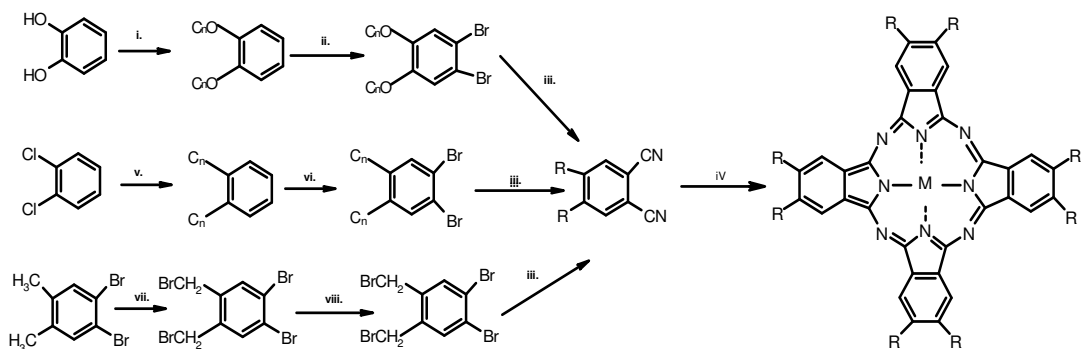
2.1.4. Okta Süstitüe Ftalosiyeninler

2.1.4.1. Periferal okta(*op*)-süstitüe ftalosiyeninler

Bu tek-izomerli ftalosiyeninler 4,5-disüstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilir [79]. Makul uzunlukta (genellikle pentilden daha uzun, -C₅H₁₁)alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücüde çözünür ve kolumnar sıvı kristal özellik gösterir. 4,5-Dialkilftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok basit bir kovalent bağ (MPc-*op*-C_n), bir eter bağı

(MPc-*op*-C₁OC_n)ya da bir oksimetilen kısmı (MPc-*op*-OC_n) olabilir. 1,2-Dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır(I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirmesi ile ftalonitrile dönüştürülür (Şekil 2.24).

Diğer ilginç bir Pc türevi de dört taç eterin periferal konumlarına bağlanmış ftalosiyanindir (MPc-*op*-CE). Başlangıç maddesi olarak 15-crown-5'nin kullanıldığı ii-iv reaksiyonlarından elde edilir (Şekil 2.25) [80]. Bu yol poli(etilenoksi)-süstitüe ftalosiyaninlerin [MPc-*op*-O(EO)_nC₁]sentezinde de kullanılır [77].



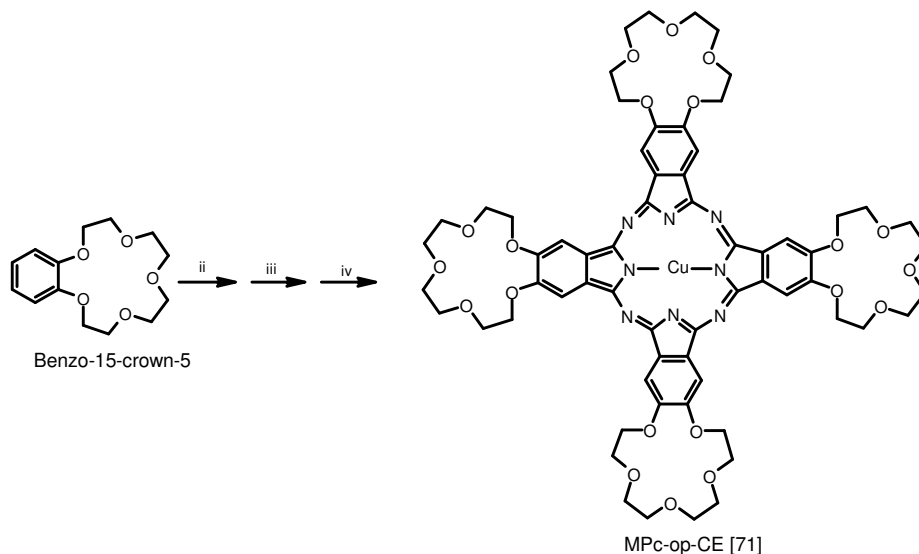
R= -OC_nH_{2n+1}; MPc-*op*-OC_n,

R= -C_nH_{2n+1}; MPc-*op*-C_n,

R= -CH₂OC_nH_{2n+1}; MPc-*op*-C₁OC_n,

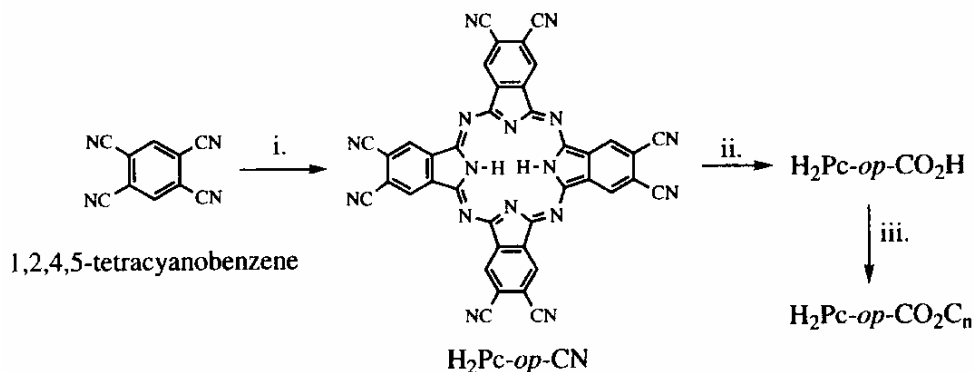
R= -O(CH₂CH₂O)_nCH₃; MPc-*op*-(OE)_nC₁

Şekil 2.24. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Süstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Uygun alkil halojenür, potasyum hidroksit ve faz transfer katalizörü, 100⁰C. ii. Brom, diklormetan, 0⁰C. iii. Bakır(I)siyanür (CuCN), dimetilformamit, geri soğutucu altında kaynatma (150⁰C). iv. Ftalonitrilsiklotetramerizasyonu. v. Uygun alkil Grignard reaktifi, nikel katalizör, dietileter, geri soğutucu altında kaynatma, 48 h. vi. Brom, demir katalizörü, diklormetan, 24 h. vii. N-bromsüksinimid, ışık, benzoil peroksit, karbontetraklorür. viii. Uygun alkol, baz katalizör



Şekil 2.25. 15-Crown-5-Süstitüe Pc (MPc-op-CE)'nin Sentezi ve Yapısı; ii. Brom, diklormetan, 0°C. iii. Bakır(I)siyanür (CuCN), dimetilformamit, geri soğutucu altında kaynatma (150°C). iv. Ftalonitrilsiklotetramerizasyonu.

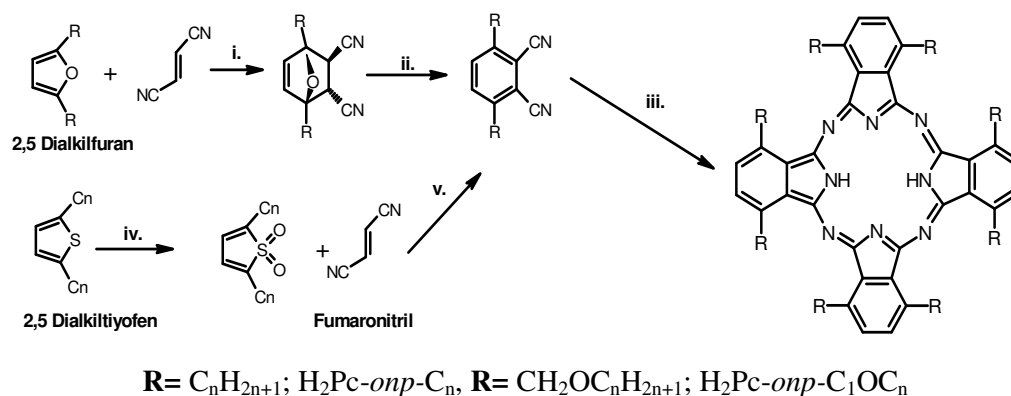
Uygun reaksiyon şartlarında 1,2,4,5-tetrasiyano benzenden oligomerik yan ürünler olmadan okta-siyanoftalosiyanın ($H_2Pc-op-CN$) hazırlanabilir (Şekil 2.26) [81,82]. $H_2Pc-op-CN$ 'nin tam hidrolizi suda çözünen $H_2Pc-op-CO_2H$ 'ı verir. Bu da basit bir ester-oluşturma reaksiyonunda kullanarak sıvı kristal $H_2Pc-op-CO_2C_n$ sistemi hazırlanabilir (Şekil 2.26) [83].



Şekil 2.26. $H_2Pc-op-CN$ ve Türevlerinin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Lityum, propanol, kaynatma. ii. Sulu baz kullanılarak hidroliz. iii. Tiyonil klorür, bunu takiben uygun alkolle reaksiyon.

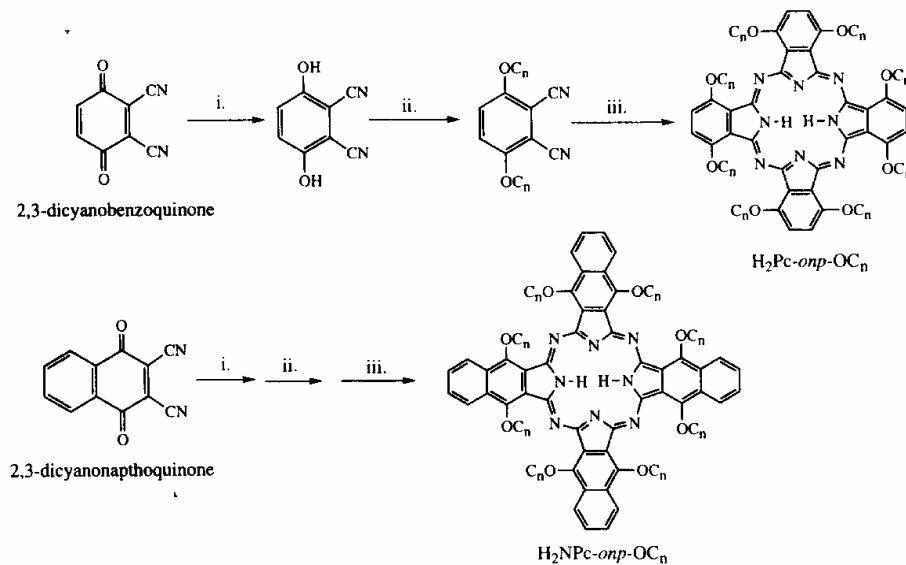
2.1.4.2. Non-periferal okta(*onp*)-süstitüe Ftalosiyeninler

Cook ve arkadaşları sıvı kristal özellik gösteren non-periferal okta-alkil-süstitüe ftalosiyeninleri (MPc-*onp*-C_n) sentezlemek için iki yeni metot geliştirdiler [84]. Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller, uygun 2,5-dialkilfuran ya da tiyofen'den sentezlenir (Şekil 2.27). Anahtar reaksiyon fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleşir. Tiyofen yolu basit MPc-*onp*-C_n'lerin sentezi için çok daha etkilidir ama furan yolu daha esnek, fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir. Asimetrik ftalosiyenin sentezinde de bu yol kullanılır. Furan yolu sıvı kristal MPc-*onp*-COC_n serisinin hazırlanmasında da kullanılır [49].



Şekil 2.27. Non-periferal okta-süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi (H₂Pc-*onp*-C_n); başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Aseton, 0⁰C ii. Lityum bis(trimetilsilil) amit, tetrahidrofuran, -78⁰C, sulu çalışma iii. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben sulu hidroliz iv. Klorbenzoik asit, diklormetan v. 200⁰C

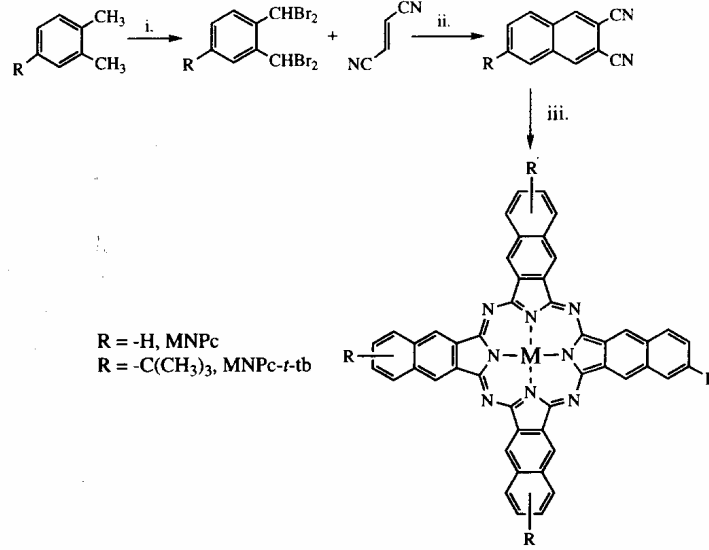
Aynı araştırma grubu MPc-*onp*-C_n serisinin sentezinde başlangıç maddesi olarak 2,3-disiyano-1,4-benzokinon'un kullanıldığı etkili bir yol bulmuştur [85] (Şekil 2.28).



Şekil 2.28. Non-peripheral Okta-sübstitüe Ftalosiyeninlerin ve Naftaloftalosiyeninlerin Sentezi ($H_2Pc-onp-C_n$); Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Sulu çözeltide sodyum metabisülfitle indirgeme ii. Uygun alkil halojenür, asetonla geri soğutucu altında potasyum karbonat varlığında kaynatma iii. Lityum, pentanolle geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben suyla hidroliz.

2.1.5. Naftaloftalosiyeninler (NPcs)

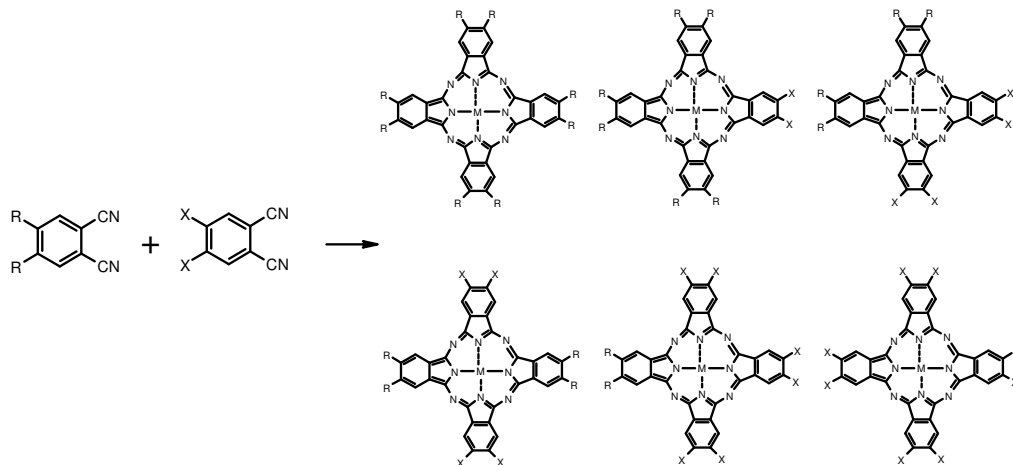
Naftaloftalosiyeninler yaygın konjüge bir yapı gösterir ve çözeltileri yakın IR' de bile (800 nm civarında) absorpsiyon yapar bu nedenle bunlar foto elektronik malzeme olarak ilginçtirler. NPc'in Şekil 2.29'da gösterilen en bilinen sentezi Luk'yanets ve arkadaşları tarafından orijinal olarak geliştirilmiştir [86]. Çözünürlüğü artırılmış çeşitli periferel sübstitüe naftalosiyenin türevleri (MNPc-*t-tb*)'de bu sentez şemasına uygun olarak elde edilmişlerdir. Bu yol ileri derecede konjüge olmuş bir ftalosiyenin türevi olan antrasiyanin ve onun 2,3-dimetilnaftalen'den hazırlanan çözünen tetra-terciyer-bütül türevi'nin hazırlanmasında bile kullanılabilir [86]. İlave olarak MPc-*onp-OCn* sentezi için kullanılan yöntem başlangıç maddesi olarak 2,3-disiyano-1,4-naftalokinon kullanılarak sübstitüe NPc(MNPc-*onp-OCn*) sentezine de uygulanabilir [85].



Şekil 2.29. Naftaloftalosiyeninlerin Sentezi (NPc). Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. N-Bromsüksinimid, ışık, benzoilperoksit, karbon tetraklorür (çözücü) ii. Susuz sodyum iyodür, dimetilformamit, 80⁰C iii. Ftalonitrilin siklotetramerizasyonu

2.1.6. Asimetrik Ftalosiyaninler

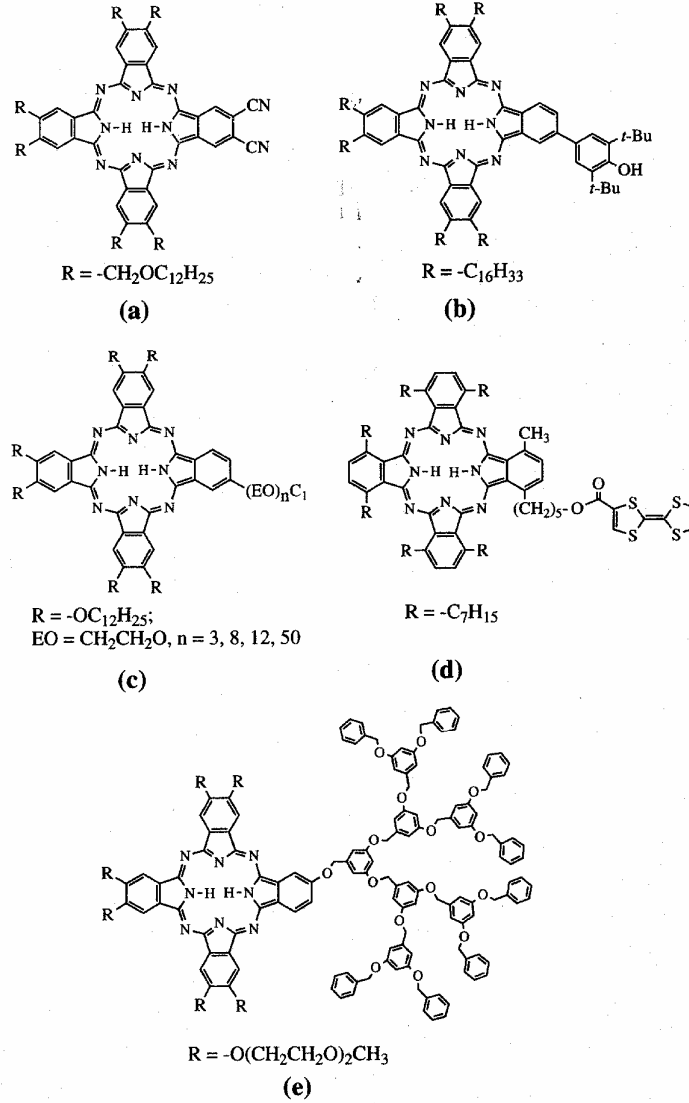
Düzensiz olarak süstitüe olmuş ftalosiyaninlerin, oligomer ve polimer sentezlerinde ve Langmuir-Blodgett(LB) film eldesinde uygulamaları vardır. Pek çoğu sıvı kristal davranış gösterir. Asimetrik ftalosiyanin sentezinde kullanılan en yaygın yol ftalonitril veya diiminoizoindolin karışımının siklotetramerizasyonudur [84]. Teorik olarak iki farklı ftalonitril'den altı farklı ftalosiyanin oluşur (Şekil 2.30) [80]. Başlangıç maddelerinin miktarları kontrol edilerek istenen asimetrik ftalosiyanin verimi arttırılabilir. Bununla birlikte pratikte ftalonitril karışımının reaksiyonu önemli miktarlarda en az iki ftalosiyanin verir. İstlenen ftalosiyanin bunların arasından kromatografik yöntemle ayrılır. Böylece, iki farklı tip süstitüent (X ve R, Şekil 2.30), içeren ftalosiyaninler arasından farklı kromatografik özellik gösteren çözümlü ftalosiyaninlerin seçilmesi gerekmektedir.



Şekil 2.30. Ftalonitril Karışımının Siklotetramerizasyonu ile Asimetrik Ftalosiyanınların Sentezi

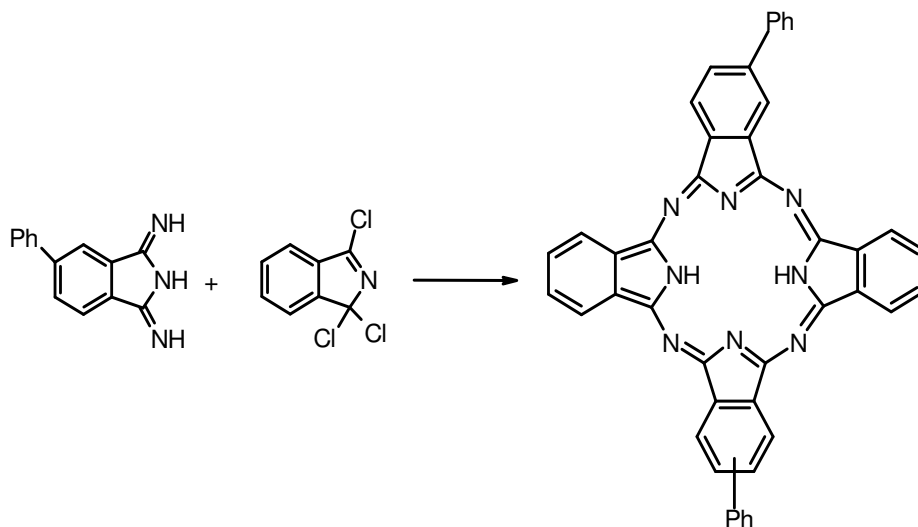
Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyanınlar, periferik pozisyonlardaki substitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadırlar.

İlave olarak , düzensiz substitüe ftalosiyanınlar dört benzo biriminin birisinde farklı substitüent içerirler ve sub-BPc'nin halka genişlemesi reaksiyonu ile hazırlanabilir [87]. Şekil 2.31 asimetrik ftalosiyanınlar için değişik örnekleri göstermektedir.



Şekil 2.31. Asimetrik Sıvı Kristal Ftalosiyanimler. (a) [88]. (b) [89]. (c) [90]. (d) [91]. (e) [92].

Bir diğer asimetrik ftalosiyanim sentez yöntemi ise, herhangi bir diiminoizoindolin ile 1,3,3-triklorizoindolinin kullanıldığı yarı simetrik ftalosiyanim sentezidir. Bunlar karşılıklı benzo birimlerinde benzer grupları içeren asimetrik disüstitüe türevleri, trikloroizoindolin ile diiminoizoindolin türevlerinin siklotramerizasyonundan hazırlanır [93]. Örneğin, 5-fenil-1,3-diiminoizoindolinin, trietilamin varlığında, 1,3,3-triklorizoindolin ile oda sıcaklığında muamele edildiğinde yarı simetrik bir ftalosiyanim ele geçer (Şekil 2.32)[94].



Şekil 2.32. Yarı Simetrik Ftalosiyanın Sentezi

2.1.7. Ftalosiyanın Uygulama Alanları

Ftalosiyanın ticari alanda kaliteli bir ürün olmaları üç faktöre dayanır. Birincisi, güzel ve parlak mavi, yeşil renklere sahip olmaları; ikincisi, olağanüstü kimyasal kararlılıklarıdır. Bakır ftalosiyanın 580°C de değişmeden süblimleşir ve konsantre sülfirik asitte bozunmadan çözünür. Ayrıca bu teknik ile saflaştırma da yapılır. Üçüncü faktör ise, ışığa karşı oldukça dayanıklı olmalarıdır. Ftalosiyanın bileşiklerinin başlıca uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

2.1.7.1. Boya

Imperial Chemical Industries çalışanları ilk bulunuş yıllarında ftalosiyanın çok üstün pigment(boyar madde) özelliği olduğunun hemen farkına varmışlardır. Monastral Blue(Manastır Mavis) ticari ismiyle bakır ftalosiyanın ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfirik asitten yeniden çöktürmeyle α -tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanın pigmentinin parlaklığı artırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β -tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyanın kullanılmıştır. Kısa

süre sonra sülfolanmış ftalosiyanimler olarak suda çözünür boyalar, tekstil kullanımları için kalıcı boyalar bulunmuştur [95].

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyanimler tekstil dışında inkjet, dolma kalem mürekkeplerinde, plastiklerde ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanim üretilmektedir.

2.1.7.2. Katalizör

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

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrodları yerine metalli ftalosiyanim ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır[95].

Ftalosiyanim bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallerle ftalosiyanim oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyanimler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanim bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyanimler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir[95].

Kobalt ftalosiyaniyli elektrodlar üzerinde yapılan karbondioksidin önce karbon monoksida daha sonra da karbonmonoksidin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, Kalay ftalosiyani ile kükürtdioksidin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-t-SO₃H kullanılarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır[95].

2.1.7.3. Fotodinamik Terapi

Günümüzde kanser tedavisinde bütün dünyada yaygın olarak kullanılan üç ana yöntem; cerrahi, kemoterapi, ve radyoterapidir. Kanserli dokunun tümü ya da bir kısmı cerrahi yöntemle alınabilir. Cerrahi müdahale öncesi kişiye genellikle genel anestezi uygulanmaktadır. Büyük bir cerrahi müdahale geçiren kişilerin iyileşmeleri haftalar ya da aylar sürebildiği gibi cerrahi müdahale sonrası ağrı olabilir. Cerrahi müdahale sonrası hastaya gerekli görülürse kemoterapi ve/veya radyoterapi uygulanabilir. Kemoterapi, normal hücrelere olası en az zararı vererek, kanserli hücreleri öldürebilen bir ilaç[96] tedavisi yöntemidir. Kemoterapi genellikle birkaç ay boyunca, iki veya üç haftalık aralarla, her seans birkaç saat olmak üzere birkaç gün uygulanır. Mide bulantısı, kusma, saç dökülmesi, halsizlik gibi birçok yan etkisi vardır. Radyoterapi ışınla (x-ışını) tedavi yöntemidir. Vücudun içinden ve dışından ışınlama olarak ikiye ayrılır. Dıştan tedavide, x-ışınları bir makineden doğrudan kanserli organa ve çevresindeki dokuya yönlendirilir. İçten tedavide ise, içine radyoaktif madde konulan kapsüller kişinin vücut boşluğuna, tümörün üzerine ya da çevresine yerleştirilir. Bazı kişilere yalnızca tek bir seans tedavi uygulanırken, bazılarının birkaç seansa ihtiyacı olabilir. Bazı hastalarda radyoterapiden sonra yorgunluk, deride kızarıklık ya da yanma hissi, mide bulantısı, kusma ve ishal gibi yan etkiler görülebilir. Ameliyat, kemoterapi ve radyoterapiye destek olarak, bağışıklık sistemini, kanserle savaşma yönünde çalışmaya özendirilen ilaç (immunoterapi) ve seks-hormon tedavileri de yapılmaktadır[97]

Son yıllarda bu üç ana geleneksel kanser tedavi yöntemine ek olarak bazı kanser tiplerinde fotodinamik terapi de yer almaya başlamıştır. Fotodinamik terapi (photodynamic therapy (*PDT*)) A.B.D, Almanya, Japonya, İngiltere, Fransa, Hollanda, Kanada gibi birçok ülke sağlık kurumu tarafından birçok kanser tedavi uygulamaları için onaylanmıştır[98]. PDT 1960'ların başında şekillenmeye

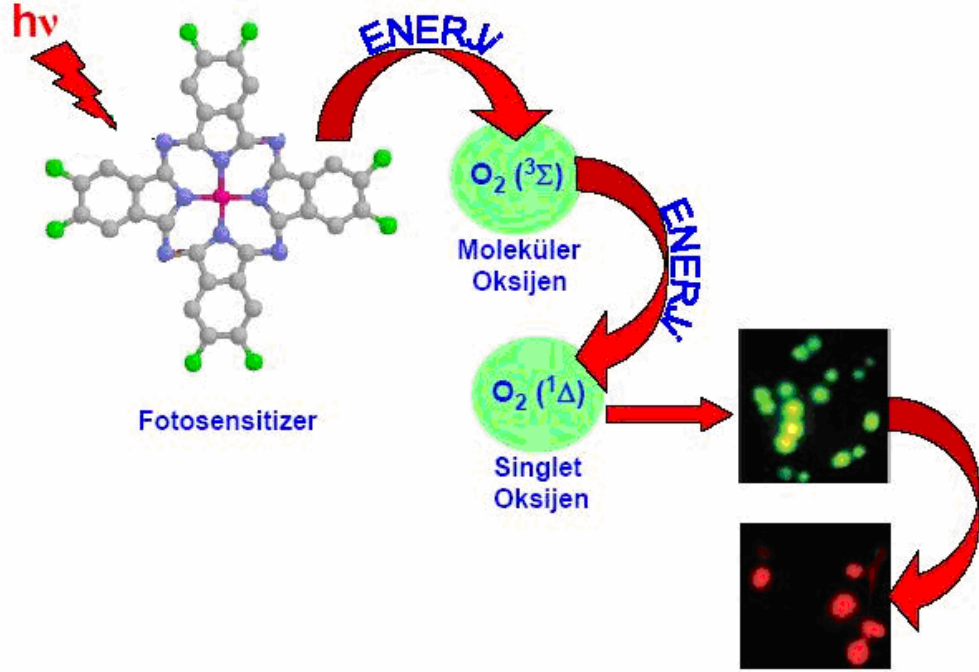
başlamış, 1980'lerin başında Amerikan Yiyecek ve İlaç Kurulu'nun (Food and Drug Administration (*FDA*)) hematoporphyrin (HpD) türevi olan Photofrin isimli ilacın klinik uygulamalarına onay vermesiyle birçok kanserin tedavisinde uygulanmaya başlanmıştır [99-101]. PDT, ışığa-duyarlı-ilacın (photosensitizer) hastaya damar yoluyla verilmesini (veya topikal olarak uygulanmasını) takiben bu ilacın tümörlü dokuda birikmesinin ardından, belli dalgaboyundaki ışık ile uyarılarak kanserli hücrelerin tahrib edilmesi esasına dayanır (Şekil 2.33) [99, 102-105]. Işığa-duyarlı bu ilaçların normal dokuya kıyasla tümörlü dokuda birikme ve muhafaza edilebilme eğilimleri çok daha fazladır [106,107]



Şekil 2.33. Fotodinamik terapiye hastaya damar yoluyla verilen (1) ışığa-duyarlı ilaç belli bir süre sonra tümörlü dokuda birikir (2). Daha sonra uygun dalga boyundaki ışıkla uyarılan ilaç (3), sadece bulunduğu bölgedeki dokunun tahribatına neden olur (4).

Yüksek dalga boyunda(yaklaşık 700 nm civarında) absorpsiyon yapımları, yüksek triplet hal kuantum verimleri(yield), triplet halde kalma sürelerinin uzun olması(lifetime) ve etkili bir şekilde singlet oksijen oluşturabilme kapasiteleri nedeniyle ftalosiyanin bileşikleri fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde kullanılabilecek hedef moleküllerdir[110-115]

Vücut sıvısına direkt olarak verilebileceği için suda çözünebilen fotosensitizerler fotodinamik terapiye önemli avantaj sağlamaktadır. Bu amaçla , sülfonat [116], karbonat [117], fosfonat [118] ve kuaternerleştirilebilen amino gruplarının [119-121] ftalosiyanin halkasına periferal ya da non-periferal olarak bağlanmaları ile suda çözünebilme özelliği gösteren ftalosiyanin bileşikleri elde etmek mümkündür

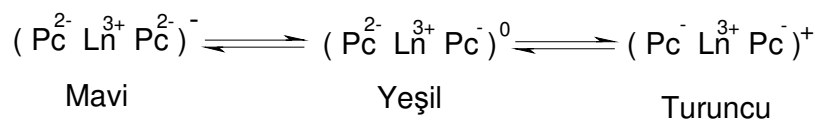


Şekil 2.34. Fotodinamik terapi yöntemi ile kanser tedavisi

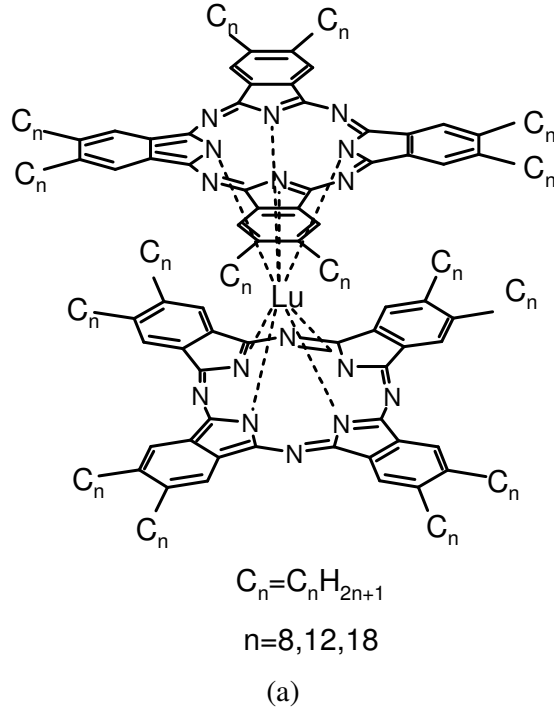
2.1.7.4. Elektrokromik Görüntüleme

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

Ftalosiyanın türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyaninler nadir toprak metallere (Lantanitler) bisftalosiyanin bileşikleridir. Bu komplekslerin direkt sentezleriyle genel formülü $LnPc_2$ olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü $LnHPc_2$ olan mavi bir ürün elde edilebilir. Bu nötral ürün $LnPc_2$ 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgenme ürünü olan $[Pc^2-Ln^{3+}Pc^{2-}]$ anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanin halkasındaki π -elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir $LnPc_2$ molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde gösterilebilir[122]:



1994 yılında Ohta ve arkadaşlarının yaptığı bir uygulama lutesyum bisftalosiyanın türevlerinin elektrokromik özelliklerine çok güzel bir örnektir. Bu çalışmada, lutesyum bis(oktakisalkil)ftalosiyanın türevi diklorometan içerisindeki çözeltisi iki cam elektrod arasına yerleştirilmiş ve belirlenmiş alanlara indirgen ve yükseltgen redoks potansiyeli uygulanarak renkli bir gül şekli elde edilmiştir(Şekil 2.35)[123].



(b)

Şekil 2.35. Ftalosiyanın Elektrokromik Özellikleri.

(a) Lutesyum Bis(oktakisalkil)ftalosiyanın kompleksi,

(b) Kompleksin Elektrokromik Görüntüsü.

2.1.7.5. Optik Veri Depolama

Geçen on yılda, kompakt diskler(CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır[124]. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanimler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler(WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilen ftalosiyanim malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma yada yazma işi gerçekleştirilir[122].

2.1.7.6. Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyanimler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksitler(NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar[125].

2.1.7.7. Sıvı Kristal

Sıvı kristaller yaklaşık yüzyıldır biliniyor olmasına karşın, son yirmi beş yılda oldukça büyük ilgi duyulan konulardan biri haline gelmiştir. Bu ilginin artışı birkaç nedene dayanır. İlki, sıvı kristaller display endüstrisinde yeni bir devir açmış olması ve bu yüzden temel bilimcilerde büyük bir ilgi uyandırmasıdır. İkincisi, insan vücudu gibi canlı sistemlerde bulunması ve hücre yapısı içindeki biyolojik olayları kontrol işlevleri nedeni ile biyofizik alanındaki araştırmalara yeni bir kapı açmasıdır. Sonucu ve en önemli olanı ise, sıvı kristallerin fiziksel özelliklerinin son derece ilginç olmasıdır[126].

Ftalosiyanimler sahip oldukları birçok özelliğinin yanında, sahip oldukları yan gruplara bağlı olarak sıvı kristal özellik gösterirler. Ftalosiyanim metal kompleksleri diskotik metallomesogenler arasında en fazla çalışılmış konulardan

birisidir[126,127]. Sıvı kristal ftalosiyanimlere olan ilgi bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyellerinden kaynaklanmıştır.

Ftalosiyanimler çok çeşitli metal iyonlarıyla kararlı kompleks oluşturabilme özelliğine sahiptirler. Sekiz dodesiloksimetil yan zinciri ile süstitüe edilmiş, metal içeren veya metalsiz ftalosiyanimin türevleri çok geniş sıcaklık aralıklarında mezofaz özellik gösterirler[128,129]. X-ışını Kırınım verileri bu moleküllerde merkez atomundan bağımsız olarak 31 Å luk sabit tabaka parametrelili iki boyutlu bir hegzagonal yapıyı gösterir.

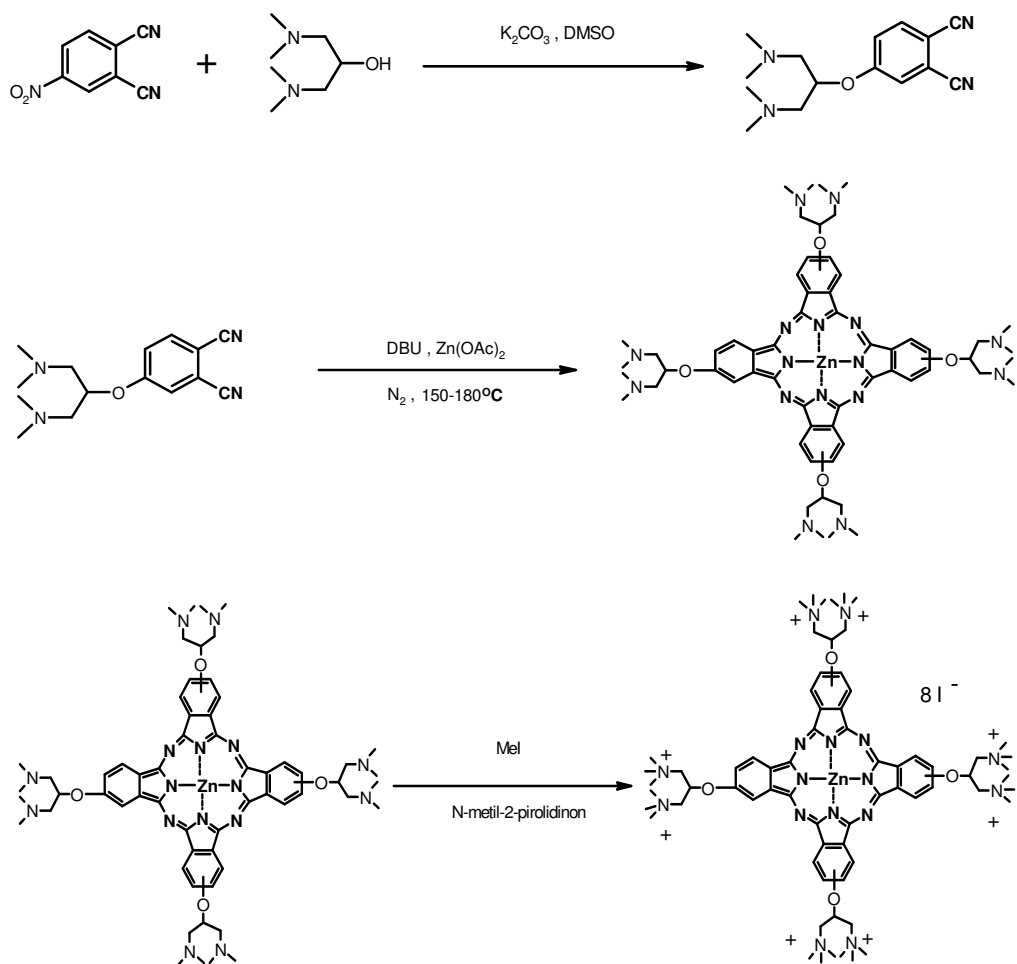
Pb(II) ve Sn(II) iyonları büyük çapları nedeniyle ftalosiyanim boşluğuna giremezler ve düzlemsel kompleksler oluştururlar[130,131]. Alkoksil metil ($\text{CH}_2\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$) gruplarıyla süstitüe edilmiş ftalosiyanimato kurşun(II) kompleksleri $n=8$ ve 12 olduğunda oda sıcaklığında kararlı olan bir hegzagonal kolonlar mezofaz oluştururlar. Bu nedenle kurşun iyonunun varlığı ciddi bir şekilde sıvı kristal ftalosiyanimlerin faz geçiş sıcaklıklarını düşürür[132]. X-ışını Kırınım verileri $n=12$ bileşiği için kolonlar arası mesafenin 31 Å olduğunu gösterir. Bu veriler aynı yan zincire sahip diğer ftalosiyanim komplekslerinde bulunmuş kolonlar arası mesafelerle tam bir uyum içindedir. Benzer Sn(II) kompleksleri kararlı değildir. Bu kompleksler havanın varlığında direkt olarak dihidroksi kalay(IV) bileşiğine dönüşürler. Okside edilmiş bu bileşik saf olarak Sn(II) kompleksinin H_2O_2 ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmiştir[133]. Bu bileşik rektangular(dikdörtgen) kolonlar mezofazı ve daha yüksek sıcaklıklarda büyük ihtimalle H_2O kaybına bağlanabilen başka bir faz gösterir. Son olarak polimerik sıvı kristal maddesi oluşturan izotropik sıvı polimerizasyonu meydana gelir. Değişik ftalosiyanim metal komplekslerinin geçiş sıcaklıkları karşılaştırılırken; erime noktaları(kristalden sıvı kristale geçiş) için, $\text{Pb} < \text{Mn} < \text{Cu} < \text{Sn}(\text{OH})_2 < \text{Zn} = 2\text{H}$ ve berraklaşma noktaları(sıvı kristalden sıvıya geçiş) için ise, $\text{Sn}(\text{OH})_2 < \text{Pb} < 2\text{H} < \text{Mn} < \text{Cu} = \text{Zn}$ sıraları tespit edilmiştir.

3. KONUYLA İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR VE YAYINLAR

3.1. Suda Çözünebilen Grupların Periferel veya Non-Periferel Bağlandığı Ftalosiyanınlar

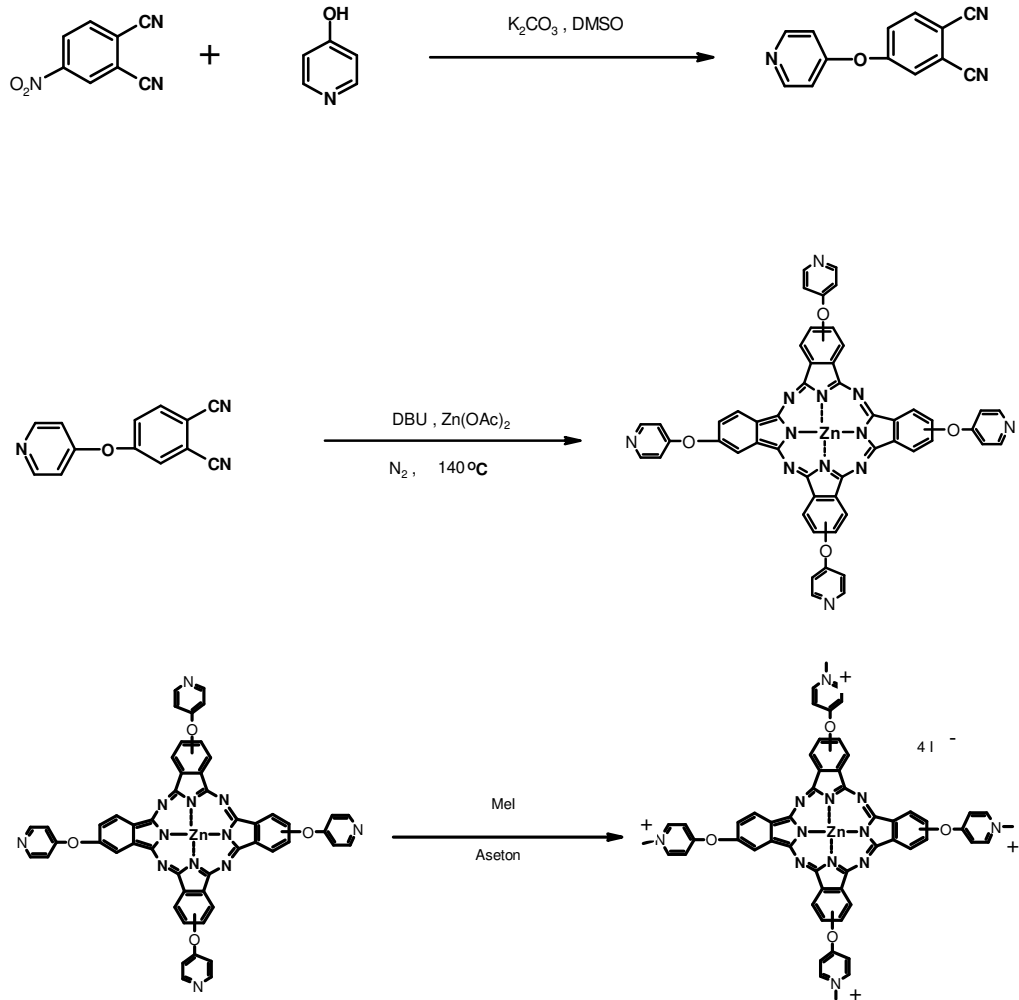
Roncucci ve arkadaşları tarafından, suda çözünebilen ve kuvvetli fotoalgılayıcı özellik gösteren, yeni, oktakatyonik çinko ftalosiyanın bileşiği sentezlenmiştir. Bu sentez için 4-nitro ftalonitrile 1,3-bis-(dimetilamino)2-propanol süstitüe edildikten sonra süstitüe edilmiş bu ftalonitril DBU varlığında $Zn(OAc)_2$ ile reaksiyona sokularak ftalosiyanın bileşiği elde edilmiştir. Ftalosiyanın bileşiği de metil iyodür kullanılarak süstitüe grup üzerinde bulunan azot atomlarından kuaternerleştirilerek bu ftalosiyanın bileşiğine suda çözünbilme özelliği kazandırılmıştır.[134].

Bu çalışmada yapılan sentezler Şekil 3.1' de özetlenmiştir.



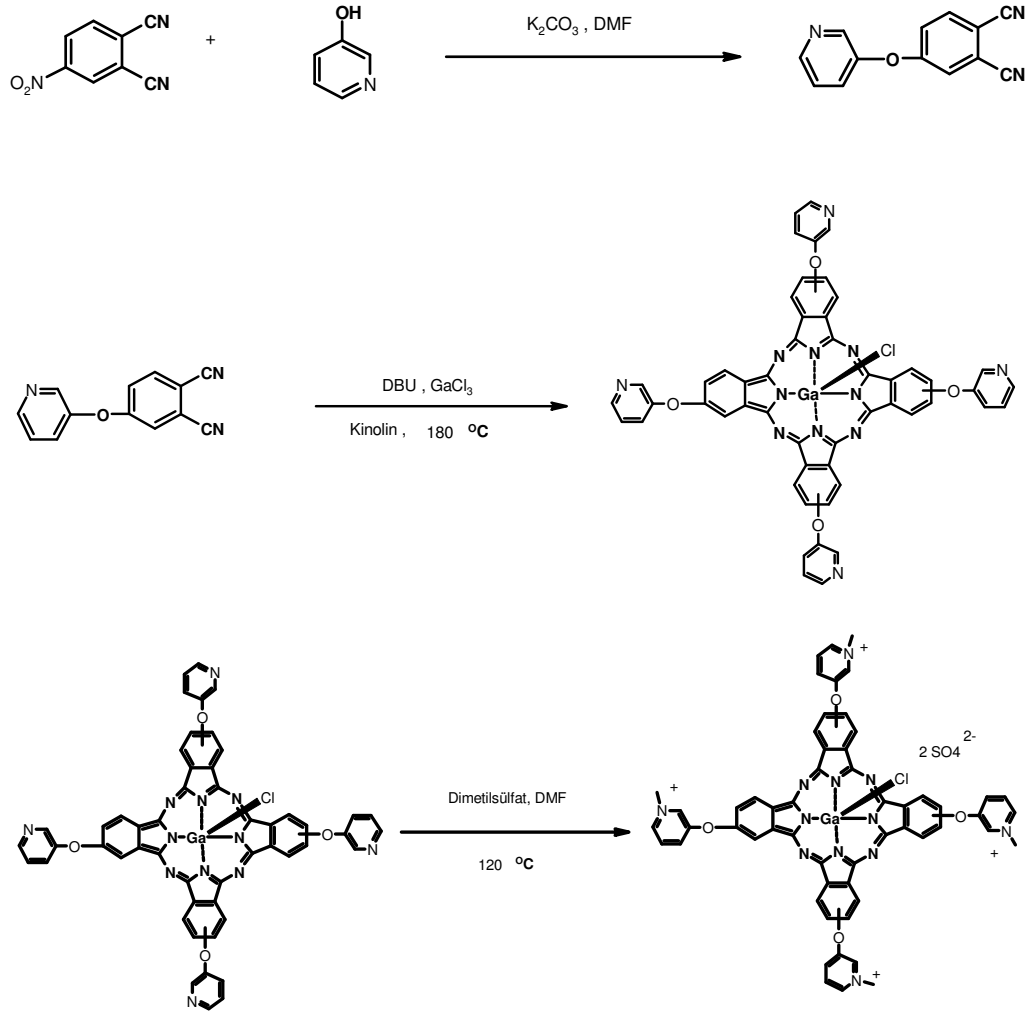
Şekil 3.1. Suda çözünür ftalosiyanın bileşiğinin eldesi

Durantini ve arkadaşları suda çözünebilen tetrakasyonik çinko ftalosiyanın bileşimini sentezlemişler ve bu bileşiğin fotodinamik terapide kullanılabilirliğini değerlendirmişlerdir[135]. Yapılan bu çalışma şekil 3.2' de özetlenmiştir.



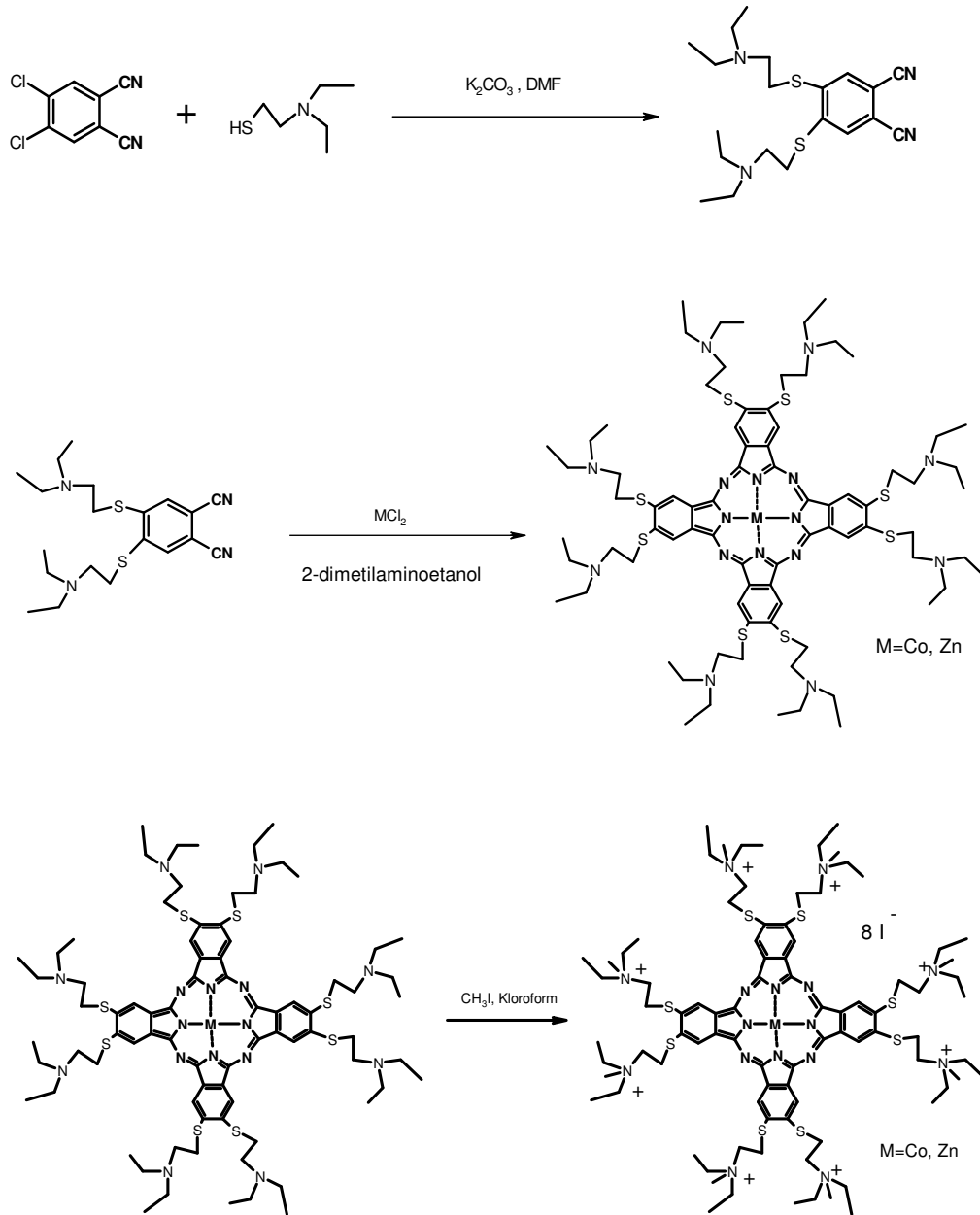
Şekil 3.2. Suda çözünür ftalosiyanın eldesi

Mahmut Durmuş ve Tebello Nyokong suda çözünür galyum(III) ftalosiyanın bileşimini sentezlemişler ve bu bileşiğin fotodinamik terapi amaçlı kullanılabilirliğini incelemişlerdir[136]. Yapılan bu çalışma Şekil 3.3' de özetlenmiştir.



Şekil 3.3. Suda çözünür ftalosiyanın sentezi.

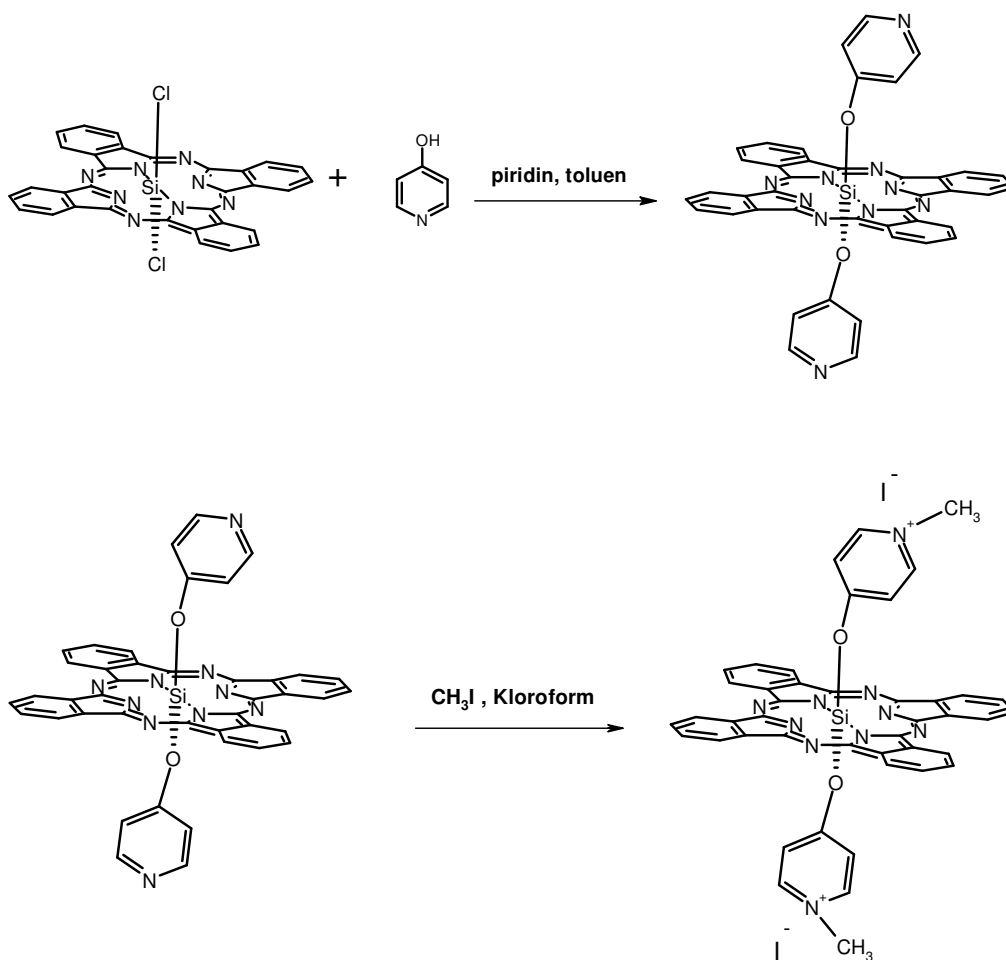
Zehra Altunbaş Bayır yaptığı çalışmada suda çözünür, periferal okta sübstitüe, çinko(II) ve Co(II) ftalosiyanın sentezlemiştir[137]. Yapılan bu çalışma Şekil 3.3’de özetlenmiştir.



Şekil 3.4. Suda çözünür ftalosiyanın sentezi

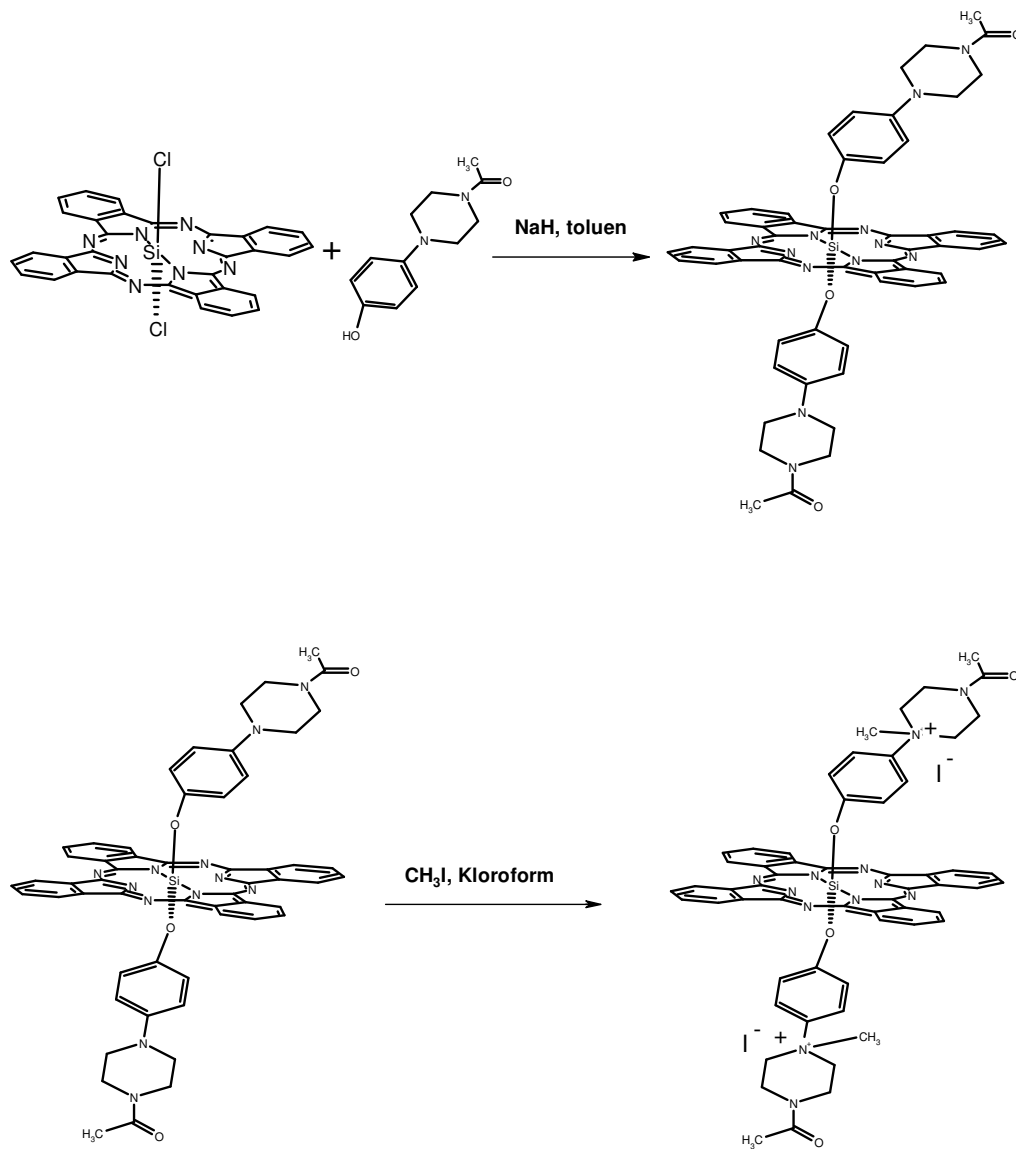
3.2. Suda Çözünebilir Grupların Aksiyel Bağlandığı Ftalosiyaninler

Huang ve ekibi yaptıkları çalışmada, aksiyel süstitüe silisyum(IV) ftalosiyanini, merkez atom olan silisyuma bağlı ligant üzerindeki azotu kuaternerleştirerek suda çözünür ftalosiyanin bileşiği elde etmişlerdir. Burada ftalosiyanin halkasına hiçbir süstitüsyon olmamasına rağmen direkt olarak merkez atoma bağlı suda çözünür grup yardımıyla ftalosiyanin bileşiğinin suda çözünür özellik kazanıyor olması ilgi çekicidir[138]. Yapılan bu çalışma Şekil 3.5' te özetlenmiştir.



Şekil 3.5. Suda çözünür ftalosiyanin sentezi

Jiang ve arkadaşları aksiyal süstitüe silikon(IV) ftalosiyanın sentezleyip bu bileşiğin fotodinamik aktivitesini incelemiştir. [139] Yapılan çalışma şekil 3.6.'da özetlenmiştir.



Şekil 3.6. Suda çözünür ftalosiyanın sentezi

4. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

Tablo 4.1 Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler.




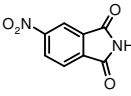
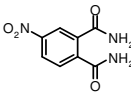
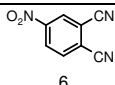
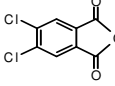
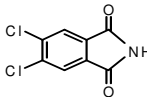
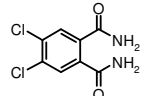
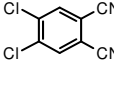
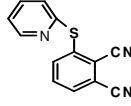
Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
3-nitroftalik anhidrit	Fluka	73780	Sentez için
Formamid	Merck	1.04008	Ekstra saf
P ₂ O ₅	Merck	8.22321	Sentez için
%30'lik NH ₄ OH	Teknik		
DMF	Merck	1.03053	Saf
Tiyonil klorür	Fluka	88952	Saf
NaHCO ₃	Fluka	71630	Saf
4,5-dikloroftalik asit	Fluka	36248	Sentez için
NaOH	Merck	1.06462	Saf pallet
2-merkaptopiridin	Fluka	63840	Sentez için
Na ₂ SO ₄	Merck	1.06645	Susuz, Ekstra saf
DMSO	Merck	8.02912	Sentez için
K ₂ CO ₃	Riedel-de Haën	12611	Kuru
Silikajel 60	Merck	1.07734	Kolon için, 0.063-0.200mm
Alüminium oxide 90 active neutral	Merck	1.01077.1000	Kolon için, 0.063-0.200mm
Dimetil sülfat	Merck	8.03071.0100	Sentez için
Metanol	Teknik		
1,8-diazabicylo[5,4,0]]undec-7-ene(DBU)	Fluka	33481	Saf
%98'lik H ₂ SO ₄	Merck	1.00748	Sentez için
%65'lik HNO ₃	Merck	1.00443	Ekstra saf
Ftalimid	Fluka	79780	Saf
Etanol	Teknik		
THF	Merck	1.08114	Ekstra saf

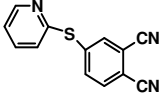
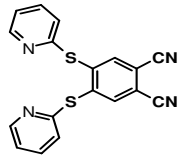
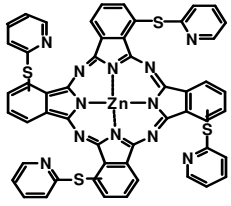
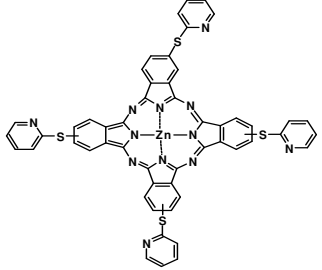
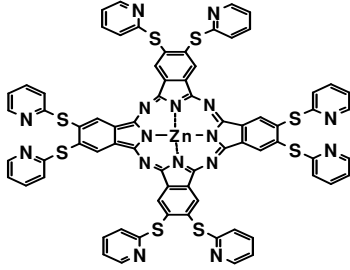
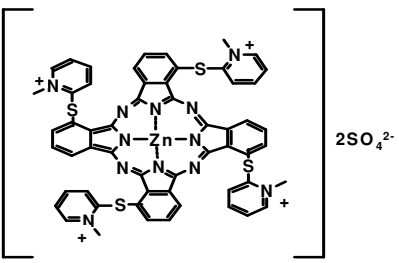
n-hegzanol	Merck	8.04393	Sentez için
Zn(OAc) ₂	Merck	1.08800	Ekstra saf
Aseton	Teknik		
Diklorometan	Teknik		
n-hegzan	Teknik		

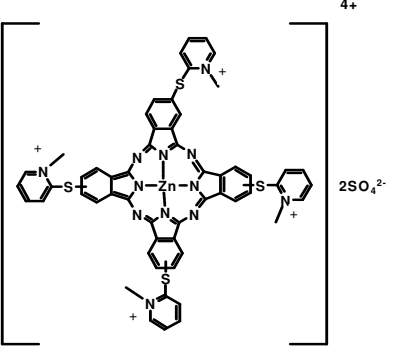
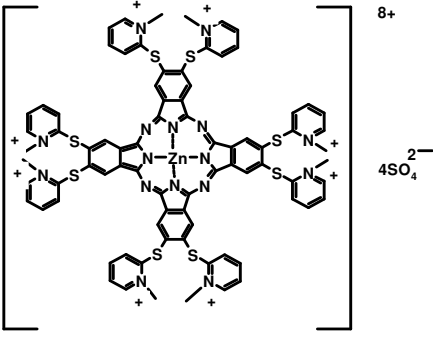
Tablo 4.2 Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
FT-Infrared Spektrofotometresi	Bio-Rad FTS 175C	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
NMR Spektrofotometresi	Varian 500 MHz	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Kütle Spektrometresi	Bruker MicrOTOF ESI-TOF	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Elementel Analiz	Thermo Finnigan Flash 1112	TÜBİTAK-MAM
UV-Visible Spektrofotometresi	Schimadzu 2001 UVPc	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
X-Işınları Difraktometresi	STOE IPDS II	19 Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü

Tablo 4.3 Sentezlenen Başlangıç Maddeleri ve Yeni Maddeler.

Başlangıç Maddeleri (1-10) ve Yeni Maddeler (11-19)	
3-nitroftalimid (1)	 1
3-nitroftalamid (2)	 2
3-nitroftalonitril (3)	 3
4-nitroftalimid (4)	 4
4-nitroftalamid (5)	 5
4-nitroftalonitril (6)	 6
4,5-dikloroftalikanhidrit (7)	 7
4,5-dikloroftalimid (8)	 8
4,5-dikloroftalamid (9)	 9
4,5-dikloroftalonitril (10)	 10
3-(2-merkapt)piridin ftalonitril (11)	 11

<p>4-(2-merkapt)piridin ftalonitril (12)</p>	 <p>12</p>
<p>4,5-bis-(2-merkapt)piridin ftalonitril (13)</p>	 <p>13</p>
<p>1,(4)-tetrakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyenin] (14)</p>	 <p>14</p>
<p>2,(3)-tetrakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyenin] (15)</p>	 <p>15</p>
<p>2,3-oktakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyenin] (16)</p>	 <p>16</p>
<p>1,(4)-tetrakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyenato] Sülfat (17)</p>	 <p>17</p>

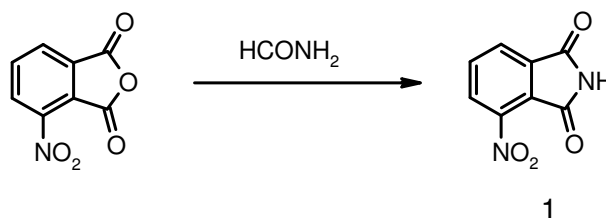
<p style="text-align: center;">2,(3)-tetrakis[(2- merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyaninato] Sülfat (18)</p>	 <p style="text-align: center;">18</p>
<p style="text-align: center;">2,3-oktakis((2- merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyaninato) Sülfat (19)</p>	 <p style="text-align: center;">19</p>

5. DENEYSEL KISIM

5.1. Başlangıç Maddelerinin (1-10) ve Yeni Maddelerin (11-19)

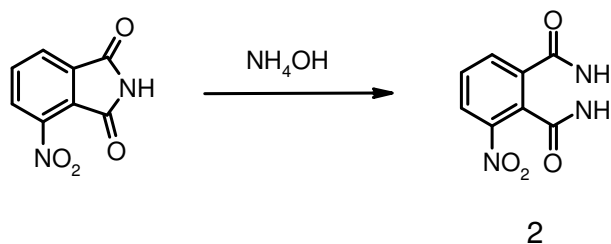
Sentezi

5.1.1. 3-nitroftalimid (1) sentezi



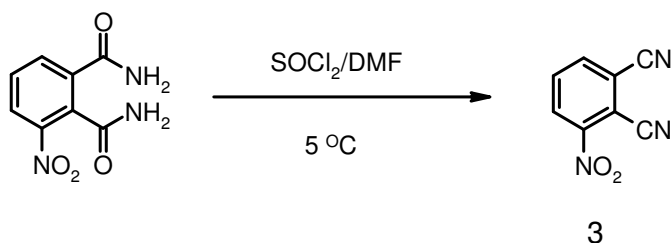
22.2g(0.115 mol) 3-nitroftalik anhidrit 35 ml formamid içerisinde geri soğutucu altında üç saat karıştırılır. Karıştırma işlemi bittikten sonra karışım oda sıcaklığına soğutulur. Oluşan çökelti G3 filtreden süzülür ve ele geçen katı madde saf suyla yıkanır. Elde edilen sarı renkli katı madde vakumda P₂O₅ üzerinde kurutulur. Kapalı formülü C₈H₄O₄N₂ olan bileşiğin(1) e.n. 203°C olup literatür[140]'de verilen 203°C değeri ile uyumludur.Erişilebilen verim %90 dır.

5.1.2. 3-nitroftalamid (2) sentezi



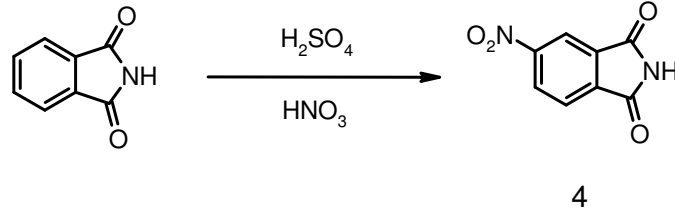
23.6g(0.123 mol) 3-nitroftalimid 60ml %25'lik NH_4OH çözeltisinde karıştırılarak ilave edilir. Sarı-kahverengi reaksiyon karışımı karıştırılarak yavaşça 45°C ye ısıtılır ve 5 saat bu sıcaklıkta karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan karışım G3 filtreden süzülür ve katı madde soğuk su ile yıkanır. Elde edilen beyaz renkli katı madde etüvde 110°C 'de kurutulur. Kapalı formülü $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$ olan bileşiğin(2) e.n. 223°C olup literatür[140]de verilen 219°C değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim %74 tür.

5.1.3. 3-nitroftalonitril (3) sentezi



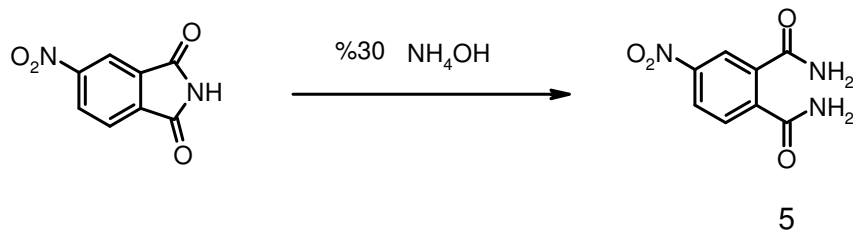
250 ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonu içerisine argon atmosferinde 40 ml DMF konulur. Reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirilerek 0°C ye soğutulur. Reaksiyon karışımı üzerine 25 ml tiyonil klorür reaksiyon karışımı sıcaklığı 5°C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra karışım 3 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Bu karışım üzerine 7.01g (0.033 mol) 3-nitroftalamid sıcaklık 5°C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 160g buz üzerine yavaş yavaş dökülür. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde G3 filtreden süzülür. Ele geçen katı madde önce %5' lik NaHCO_3 çözeltisiyle, daha sonra bol soğuk su ile yıkanır. Elde edilen açık sarı renkli katı madde etüvde 65°C de kurutulur. Kapalı formülü $\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3$ olan bileşiğin(3) e.n. 163°C olup literatür[140] de verilen 160°C değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim %70 dir.

5.1.4. 4-nitroftalimid (4) sentezi



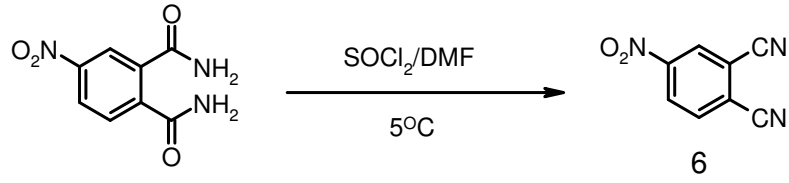
200 ml H_2SO_4 bir beher içerisinde koyulur ve üzerine 50 ml %65'lik HNO_3 yavaş yavaş ilave edilir. Bu karışım $15^{\circ}C$ 'ye soğutulduktan sonra 40g (0.272 mol) ftalimid küçük porsiyonlar halinde ilave edilir. Karışım $35^{\circ}C$ 'de 1 saat karıştırıldıktan sonra $0^{\circ}C$ 'ye soğutulur. Daha sonra karışım 1kg buzun üzerine sıcaklık $15^{\circ}C$ 'nin üzerine çıkmayacak şekilde yavaş yavaş dökülür. Oluşan çökelti G3 filtreden süzülür ve soğuk saf suyla yıkanılır. Ele geçen katı madde 1.5 lt etanolde ısıtılarak çözülür ve kristallendirilir. Elde edilen beyaz renkli katı madde vakum etüvünde $110^{\circ}C$ 'de kurutulur. Kapalı formülü $C_8H_4O_4N_2$ olan bileşiğin(4) e.n. $197-199^{\circ}C$ olup literatür[141] de verilen $194-195^{\circ}C$ değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim %43 tür.

5.1.5. 4-nitroftalamid (5) sentezi



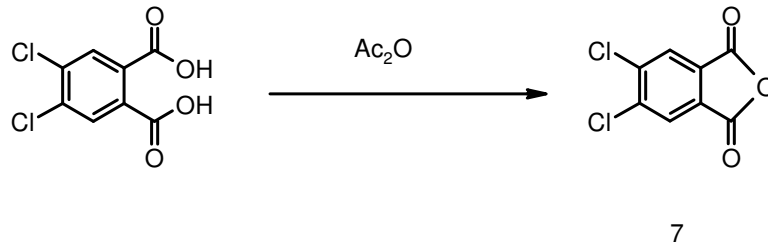
5 g (0.026 mol) 4-nitroftalimid 35 ml %30'luk NH_4OH çözeltisine ilave edilir ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon karışımı G3 filtreden süzülür ve soğuk saf suyla yıkanılır. Alınan beyaz çökeltiler 150 ml THF ile karıştırılır ve G3 filtreden süzülür. Elde edilen beyaz renkli katı madde vakum etüvünde, $110^{\circ}C$ 'de kurutulur. Kapalı formülü $C_8H_7O_4N_3$ olan bileşiğin(5) e.n. $198^{\circ}C$ olup literatür[141] de verilen $197^{\circ}C$ değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim %82 dir.

5.1.6. 4-nitroftalonitril (6) sentezi



250 ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonu içerisine argon atmosferinde 140 ml DMF konulur. Reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirilerek 0°C ye soğutulur. Reaksiyon karışımı üzerine 14.2 ml tiyonil klorür sıcaklık 5°C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırılır. Bu karışım üzerine 16.9g (0.093 mol) 4-nitroftalamid sıcaklık 5°C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 400g buz üzerine yavaş yavaş dökülür. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde G3 filtreden süzülür. Ele geçen katı madde önce %5' lik NaHCO₃ çözeltisiyle daha sonra bol soğuk su ile yıkanır. Elde edilen açık sarı renkli katı madde etüvde 65°C de kurutulur. Kapalı formülü C₈H₃O₂N₃ olan bileşiğin(6) e.n. 139°C olup literatür[141] de verilen 141°C değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim %79 dur.

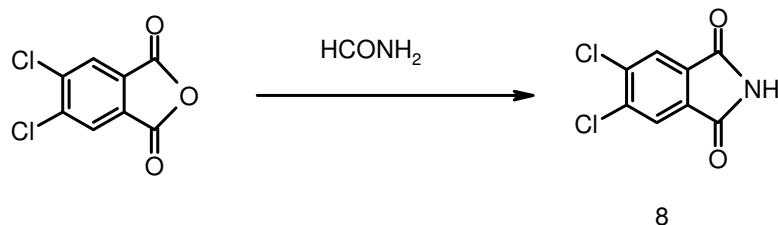
5.1.7. 4,5-dikloroftalikanhidrit (7) sentezi



100 ml'lik balona 30g (0.127 mol) dikloroftalik asit ve 50 ml Ac₂O konulur. 140 °C sıcaklıkta 5 saat ısıtıldıktan sonra AcOH yavaş şekilde distillenir. Ürün G3 filtreden süzülür ve petrol eteri ile yıkanır. Elde edilen gri-beyaz ürün vakumda

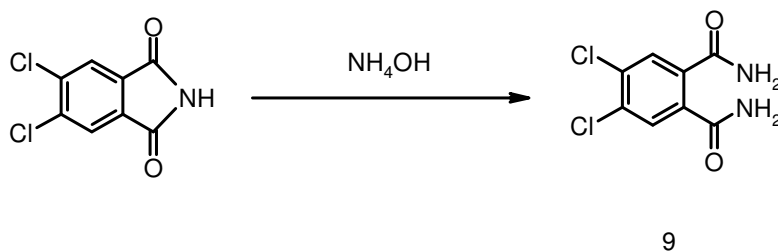
kurutulur. Kapalı formülü $C_8H_2O_3Cl_2$ olan bileşiğin(7) e.n. $182^\circ C$ olup literatür[142] de verilen $184-186^\circ C$ değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim %90 dir.

5.1.8. 4,5-dikloroftalimid (8) sentezi



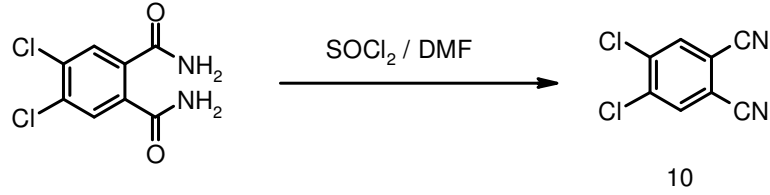
100 ml'lik balona 25g(0.115 mol) dikloroftalik anhidrit ve 35 ml $HCONH_2$ konulur. Geri soğutucu altında 3 saat kaynatılır. Karışım soğuduktan sonra çöken ürün G3 filtreden süzülür ve su ile yıkanır. Elde edilen ürün vakumda kurutulur. Kapalı formülü $C_8H_3O_2NCl_2$ olan bileşiğin(8) e.n. $190^\circ C$ olup literatür[142] de verilen $193-195^\circ C$ değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim %92 dir.

5.1.9. 4,5-dikloroftalamid (9) sentezi



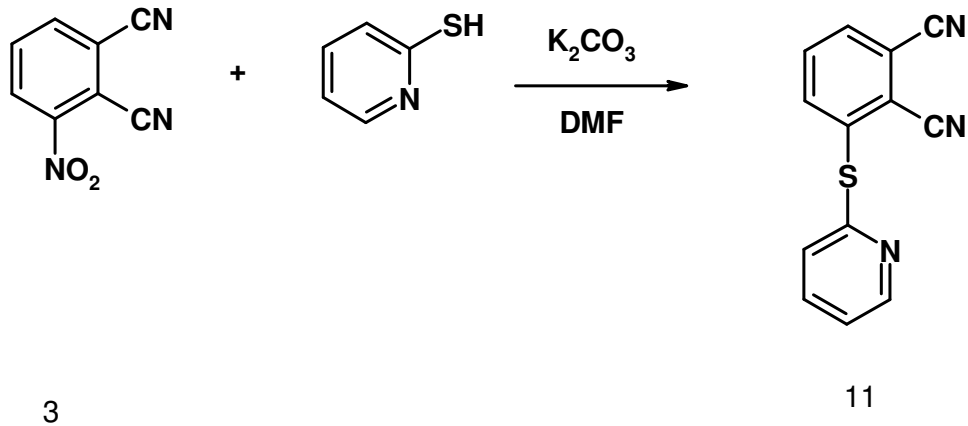
500 ml'lik balona 24g(0.11 mol) 4,5-dikloroftalimid ve üzerine 200 ml %30 luk NH_4OH çözeltisi konulur. İki saat karıştırıldıktan sonra 150 ml %25 lik NH_4OH çözeltisi ilave edilir. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat devam ettirilir. Çöken ürün G3 filtreden süzülür ve su ile yıkanır. Elde edilen ürün $60^\circ C$ de vakum etüvünde kurutulur. Kapalı formülü $C_8H_6O_2N_2Cl_2$ olan bileşiğin(9) e.n. $243^\circ C$ olup literatür[142] de verilen $245-247^\circ C$ değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim %70 dir.

5.1.10. 4,5-dikloroftalonitril (10) sentezi



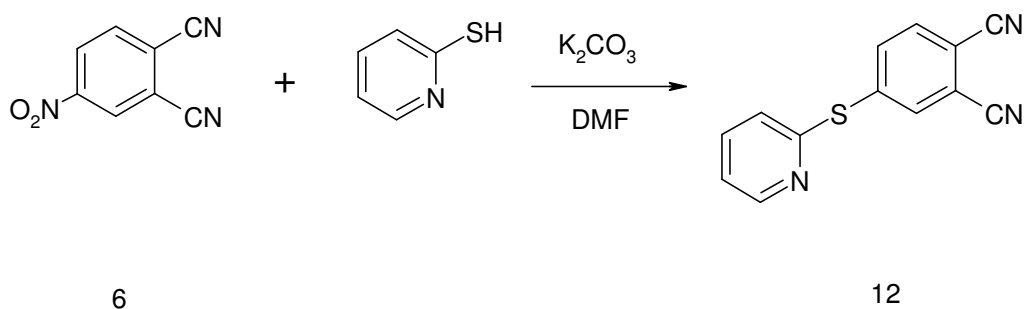
500 ml'lik üç boyunlu balona 80 ml kuru DMF argon atmosferinde konulur. Reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirilerek 0 °C ye soğutulur. Reaksiyon karışımı üzerine 56 ml tiyonil klorür, reaksiyon karışımının sıcaklığı 5 °C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra karışım 3 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Bu karışımın üzerine 16g(0.068 mol) 4,5-dikloroftalamid, sıcaklık 5 °C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 4 saat buz banyosunda, 1 gece de oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 600 g kadar buzun üzerine yavaş yavaş dökülür. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde G3 filtreden süzülür. Ele geçen katı madde bol soğuk su ile yıkanır, 500 ml metanolde ısıtılarak çözülür ve kristallendirilir. Elde edilen ürün 60 °C de vakum etüvünde kurutulur. Kapalı formülü $\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ olan bileşiğin(10) e.n. 180°C olup literatür[142] de verilen 182-184 °C değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim %65 tir.

5.1.11. 3-(2-merkapt)piridin ftalonitril (11) sentezi



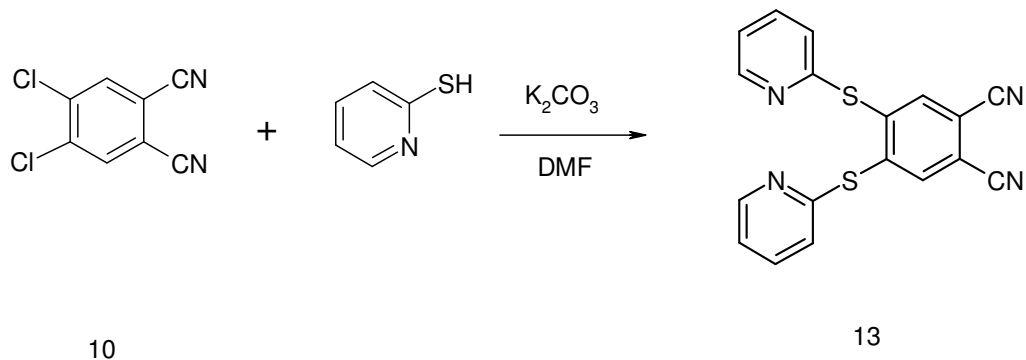
100 ml'lik reaksiyon balonu içerisinde 4.66 g (42 mmol) 2-merkaptopiridin bileşiği argon atmosferinde 60 ml kuru DMF ile çözülür. Karışım içerisine 7.27 g (42 mmol) 3-nitroftalonitril (**3**) ilave edilir. Karışım yarım saat karıştırıldıktan sonra üzerine 15 g (108 mmol) kurutulmuş K_2CO_3 argon atmosferinde yavaş yavaş 4 saat içerisinde ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında de 1 gün karıştırılır. Reaksiyon karışımı suya dökülür. Daha sonra G3 filtreden süzülerek kalan katı madde alınır. Kalan katı madde etanolde kristallendirilerek saflaştırılır. Beyaz katı madde ele geçer. Kapalı formülü $C_{13}H_7N_3S$ olan bileşiğin(**11**) e.n. $152^{\circ}C$ olup erişilebilen verim %48 dir. Bu bileşik literatürde bulunmamaktadır.

5.1.12. 4-(2-merkapt)piridin ftalonitril (**12**) sentezi



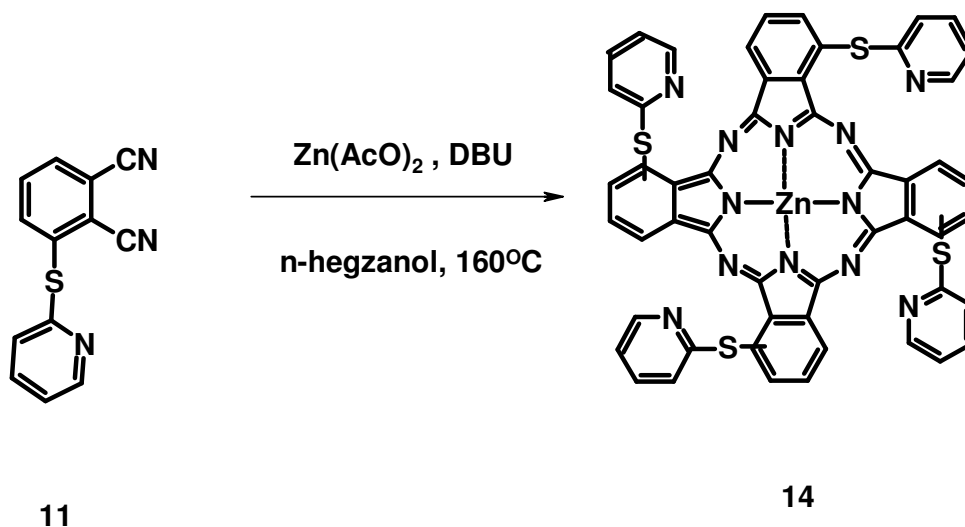
100 ml'lik reaksiyon balonu içerisinde 2.33 g (21 mmol) 2-merkaptopiridin bileşiği argon atmosferinde 30 ml kuru DMF ile çözülür. Karışım içerisine 3.63 g (21 mmol) 4-nitroftalonitril (**6**) ilave edilir. Karışım yarım saat karıştırıldıktan sonra üzerine 7.5 g (54 mmol) kurutulmuş K_2CO_3 argon atmosferinde yavaş yavaş 4 saat içerisinde ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 1 gün karıştırılır. Reaksiyon karışımı suya dökülür. Daha sonra G3 filtreden süzülerek kalan katı madde alınır. Kalan katı madde etanolde kristallendirilerek saflaştırılır. Beyaz katı madde ele geçer. Kapalı formülü $C_{13}H_7N_3S$ olan bileşiğin(**12**) e.n. $126^{\circ}C$ olup erişilebilen verim %50 dir. Bu bileşik literatürde bulunmamaktadır.

5.1.13. 4,5-bis-(2-merkapt)piridin ftalonitril (13) sentezi



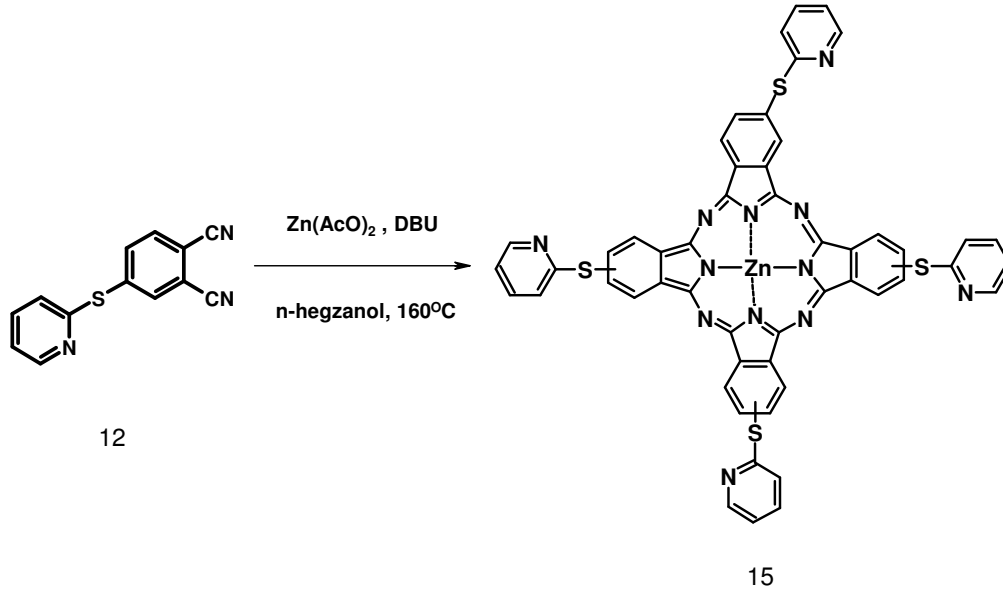
250 ml'lik reaksiyon balonu içerisinde 6.74 g (60.8 mmol) 2-merkaptopyridin bileşiği argon atmosferinde 100 ml kuru DMF ile çözülür. Karışım içerisine 6 g (30.4 mmol) 4,5-dikloroftalonitril (**10**) ilave edilir. Karışım yarım saat karıştırıldıktan sonra üzerine 15 g (108 mmol) kurutulmuş K_2CO_3 argon atmosferinde yavaş yavaş 4 saat içerisinde ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 1 gün karıştırılır. Reaksiyon karışımı suya dökülür. Daha sonra G3 filtreden süzülerek kalan katı madde alınır. Kalan katı madde kloroform/etanol (1/4) karışımı ile kristallendirilerek saflaştırılır. Beyaz katı madde ele geçer. Kapalı formülü $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_2$ olan bileşiğin(**13**) e.n. 220°C olup erişilebilen verim %55 dir. Bu bileşik literatürde bulunmamaktadır.

5.1.14. 1,(4)-tetrakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyenin] (14) sentezi



1 g (4.22 mmol) 3-(2-merkapt)piridin ftalonitril (**11**) bileşiği ve 0.77 g (4.22 mmol) $Zn(AcO)_2$ kurutma tabancasında P_2O_5 üzerinden kurutulduktan sonra 25ml' lik reaksiyon balonuna konulur. Üzerine 10ml n-hegzanol ilave edilir ve hafifçe ısıtılarak çözülür. Reaksiyon karışımından argon geçirilerek 10 dakika karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulur. Daha sonra karışım üzerine 0.97ml (0.649 mmol) DBU ilave edilerek geri soğutucu altında $160^\circ C$ de bir gece ısıtılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur. Daha sonra karışım n-hegzana damlatılarak çöktürülür. Çöken kısım G3 filtreden süzülerek alınır. Kalan yeşil katı madde kloroformda çözülüp n-hegzana damlatılarak tekrar çöktürülür ve G3 filtreden süzülür. Bu işlem iki sefer daha tekrarlanır. Kalan yeşil katı madde alumina ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü çözücü olarak önce etil asetat daha sonra 5:1 etil asetat/metanol kullanılarak saflaştırılır. Yeşil renkli katı madde ele geçer. Kapalı formülü $C_{52}H_{28}N_{12}S_4Zn$ olan bu bileşik(**14**) için e.n. $> 240^\circ C$ olup erişilebilen verim %12 dir.

5.1.15. 2,(3)-tetrakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyenin] (**15**) sentezi

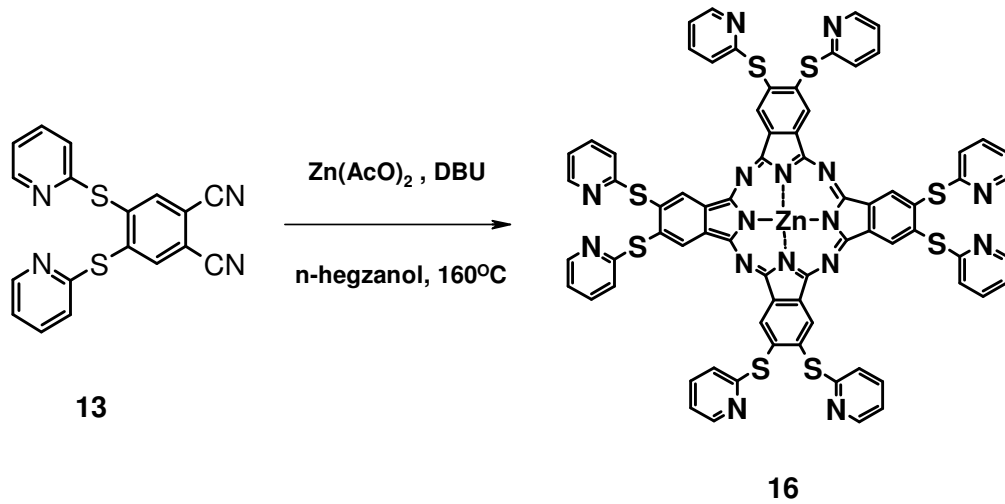


1 g (4.22 mmol) 4-(2-merkapt)piridin ftalonitril (**12**) bileşiği ve 0.77 g (4.22 mmol) $Zn(AcO)_2$ kurutma tabancasında P_2O_5 üzerinden kurutulduktan sonra 25ml' lik reaksiyon balonuna konulur. Üzerine 10ml n-hegzanol ilave edilir ve hafifçe ısıtılarak çözülür. Reaksiyon karışımından argon geçirilerek 10 dakika

karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulur. Daha sonra karışım üzerine 0.97ml (0.649 mmol) DBU ilave edilerek geri soğutucu altında bir gece 160 °C’ de ısıtılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur. Daha sonra karışım n-hegzana damlatılarak çöktürülür. Çöken kısım G3 filtreden süzülerek alınır. Kalan yeşil katı madde kloroformda çözülüp n-hegzana damlatılarak tekrar çöktürülür ve G3 filtreden süzülür. Bu işlem iki sefer daha tekrarlanır. Kalan yeşil katı madde Silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü çözücü olarak önce etil asetat daha sonra 10:1 CH₂Cl₂/metanol kullanılarak saflaştırılır. Yeşil renkli katı madde ele geçer. Kapalı formülü C₅₂H₂₈N₁₂S₄Zn olan bu bileşik(**15**) için e.n. > 240^oC olup erişilebilen verim %10 dur.

5.1.16. 2,3-oktakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyanın] (**16**)

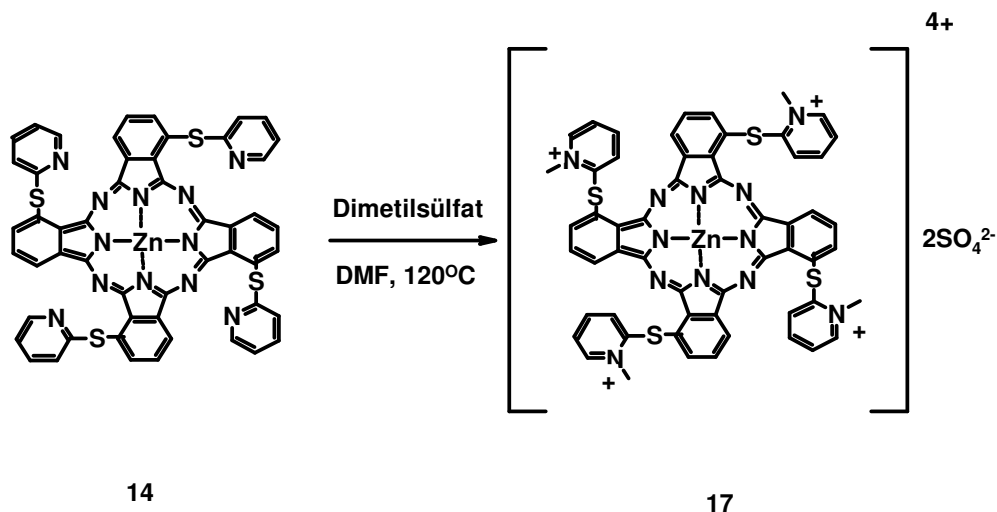
sentezi



1 g (2.9 mmol) 4,5-bis-(2-merkapt)piridin ftalonitril (**13**) bileşiği ve 0.53 g (2.9 mmol) Zn(AcO)₂ kurutma tabancasında P₂O₅ üzerinden kurutulduktan sonra 25ml’ lik reaksiyon balonuna konulur. Üzerine 5ml n-hegzanol ilave edilir ve hafifçe ısıtılarak çözülür. Reaksiyon karışımından argon geçirilerek 10 dakika karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulur. Daha sonra karışım üzerine 0.67ml (0.447 mmol) DBU ilave edilerek geri soğutucu altında 160 °C’de bir gece ısıtılır. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulur. Soğuyan karışımında yeşil katı madde çöker ve çöken bu madde alınarak su ile yıkanır. Yeşil katı madde kloroform ile çözülür ve n-hegzana damlatılarak çöktürülür. Çöken kısım G3

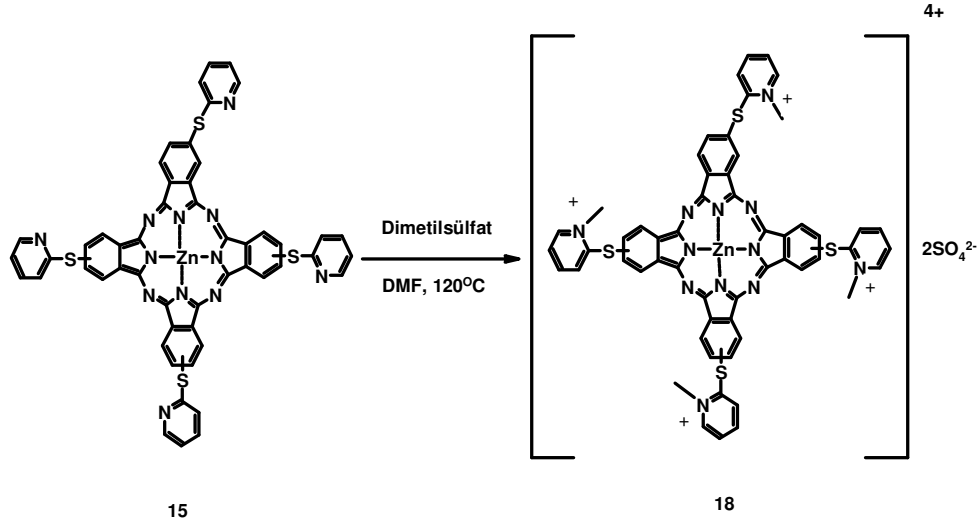
filtreden süzülerek alınır. Bu işlem iki sefer daha tekrarlanır. Kalan yeşil katı madde kloroformda çözülür ve silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü çözücü olarak önce etil asetat daha sonra 10:1 etil asetat/metanol ile muamele edilerek kirlilikleri alınır. Kolondan son olarak 10:1 CH₂Cl₂/ metanol geçirilerek yeşil renkli madde saf olarak elde edilir. Kapalı formülü C₇₂H₄₀N₁₆S₈Zn olan bu bileşik(**16**) için e.n. > 240^oC olup erişilebilen verim %10 dur.

5.1.17. 1,(4)-tetrakis(2-merkapto)piridino çinko(II) ftalosiyanimato (**17**) sülfat sentezi



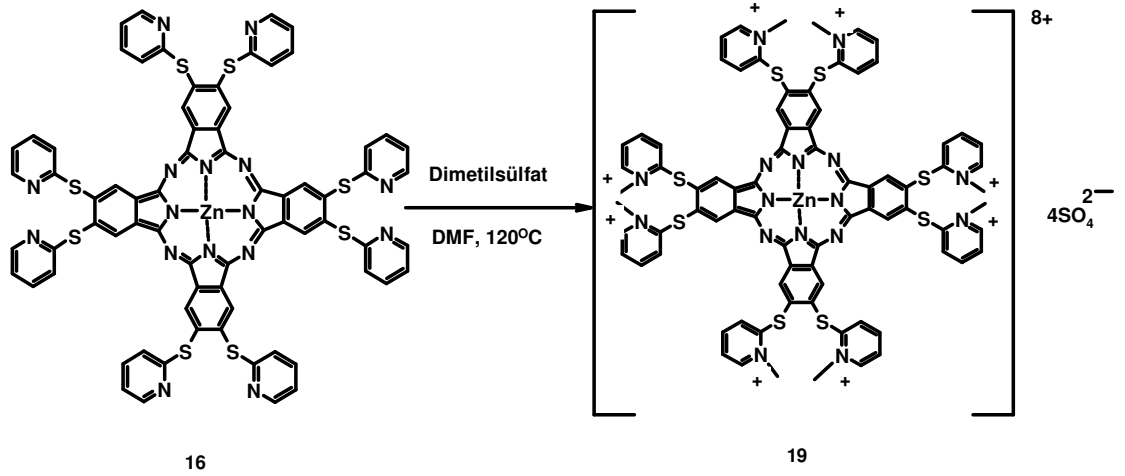
0.18 g (0.177 mmol) 1,(4)-tetrakis(2-merkapto)piridino çinko(II) ftalosiyanimato (**14**) bileşiği 25ml' lik reaksiyon balonuna konulur. Üzerine 5ml DMF ilave edilir ve ısıtılarak sıcaklığın 120 °C ye çıkması sağlanır. Sıcaklık 120 °C iken 0.168 ml (1.77 mmol) dimetilsülfat ilave edilerek geri soğutucu altında 12 saat ısıtılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulur. Soğuyan reaksiyon karışımı asetona damlatılarak çöktürülür. Çöken kısım argon atmosferinde G3 filtreden süzöldükten sonra filtrede kalan yeşil katı madde yine argon atmosferinde aseton, etil asetat, kloroform, hegzan, karbon tetraklorür ve dietileter ile yıkanarak temizlenir. Kapalı formülü C₅₆H₄₀N₁₂S₄Zn.2SO₄ olan bu bileşik(**17**) için e.n. 220^oC olup erişilebilen verim %75 dur.

5.1.18. 2,(3)-tetrakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyanimato] (18) sülfat sentezi



0.18 g (0.177 mmol) 2,(3)-tetrakis(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyanimin (**15**) bileşiği 25ml' lik reaksiyon balonuna konulur. Üzerine 5ml DMF ilave edilir ve ısıtılarak sıcaklığın 120 °C ye çıkması sağlanır. Sıcaklık 120 °C iken 0.168 ml (1.77 mmol) dimetilsülfat ilave edilerek geri soğutucu altında 12 saat ısıtılır. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulur. Soğuyan reaksiyon karışımı asetona damlatılarak çöktürülür. Çöken kısım argon atmosferinde G3 filtreden süzülükten sonra filtrede kalan yeşil katı madde yine argon atmosferinde aseton, etil asetat, kloroform, hegzan, karbon tetraklorür ve dietileter ile yıkanarak temizlenir. Kapalı formülü $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{N}_{12}\text{S}_4\text{Zn} \cdot 2\text{SO}_4$ olan bu bileşik(**18**) için e.n. 220°C olup erişilebilen verim %73 tür.

5.1.19. 2,3-oktakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyanimato] (19)
sülfat sentezi



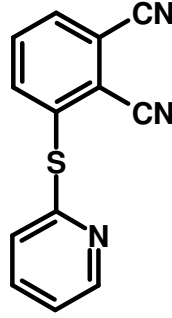
0.18 g (0.124 mmol) 2,3-oktakis(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyanimato (15) bileşiği 25ml' lik reaksiyon balonuna konulur. Üzerine 5ml DMF ilave edilir ve ısıtılarak sıcaklığın 120 °C ye çıkması sağlanır. Sıcaklık 120 °C iken 0.118 ml (1.24 mmol) dimetilsülfat ilave edilerek geri soğutucu altında 12 saat ısıtılır. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulur. Soğuyan reaksiyon karışımı asetona damlatılarak çöktürülür. Çöken kısım argon atmosferinde G3 filtreden süzildükten sonra filtrede kalan yeşil katı madde yine argon atmosferinde aseton, etil asetat, kloroform, hegzan, karbon tetraklorür ve dietileter ile yıkanarak temizlenir. Kapalı formülü C₈₀H₆₄N₁₆S₈Zn.4SO₄ olan bu bileşik(19) için e.n. > 240°C olup erişilebilen verim %78 dir.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. SONUÇLAR

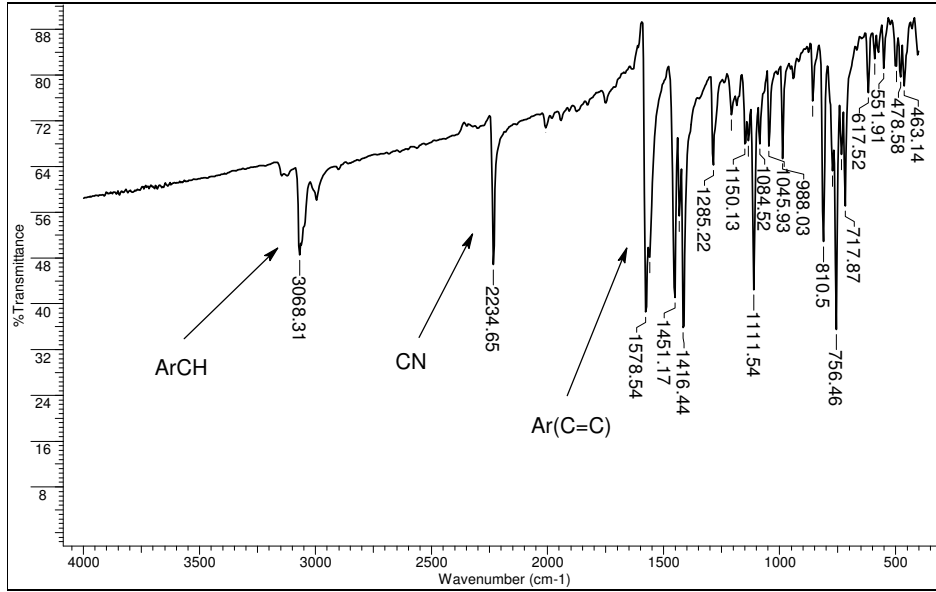
Bu çalışmada, 3-nitroftalimid (**1**), 3-nitroftalamid (**2**), 3-nitroftalonitril (**3**), 4-nitroftalimid (**4**), 4-nitroftalamid (**5**), 4-nitroftalonitril (**6**), 4,5-dikloroftalikanhidrit (**7**), 4,5-dikloroftalimid (**8**), 4,5-dikloroftalamid (**9**), 4,5-dikloroftalonitril (**10**) başlangıç maddeleri ve bu başlangıç maddeleri ile 2-merkaptopiridin reaksiyonundan 3-(2-merkapt)piridin ftalonitril (**11**), 4-(2-merkapt)piridin ftalonitril (**12**), 4,5-bis-(2-merkapt)piridin ftalonitril (**13**) türevleri sentezlenmiştir. Bu dinitril türevleri kullanılarak ftalosiyanın türevleri olan 1,(4)-tetrakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyanın] (**14**), 2,(3)-tetrakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyanın] (**15**) ve 2,3-oktakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyanın] (**16**) sentezlenmiştir. Bu metalli ftalosiyanın türevlerinin dimetil sülfat (DMS) ile reaksiyonu sonucunda suda çözünebilen, kuarterner ftalosiyanın türevleri olan 1,(4)-tetrakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyanınato] sülfat (**17**), 2,(3)-tetrakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyanınato] sülfat (**18**), 2,3-oktakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyanınato] sülfat (**19**) bileşikler sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin yapıları kütle spektrometresi, UV-Vis ve FT-IR spektrofotometresi, ^1H ve ^{13}C NMR, elemental analiz, X-ışını kırınımı ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatılmıştır.

6.1.1. 3-(2-merkapt)piridin ftalonitril (11)



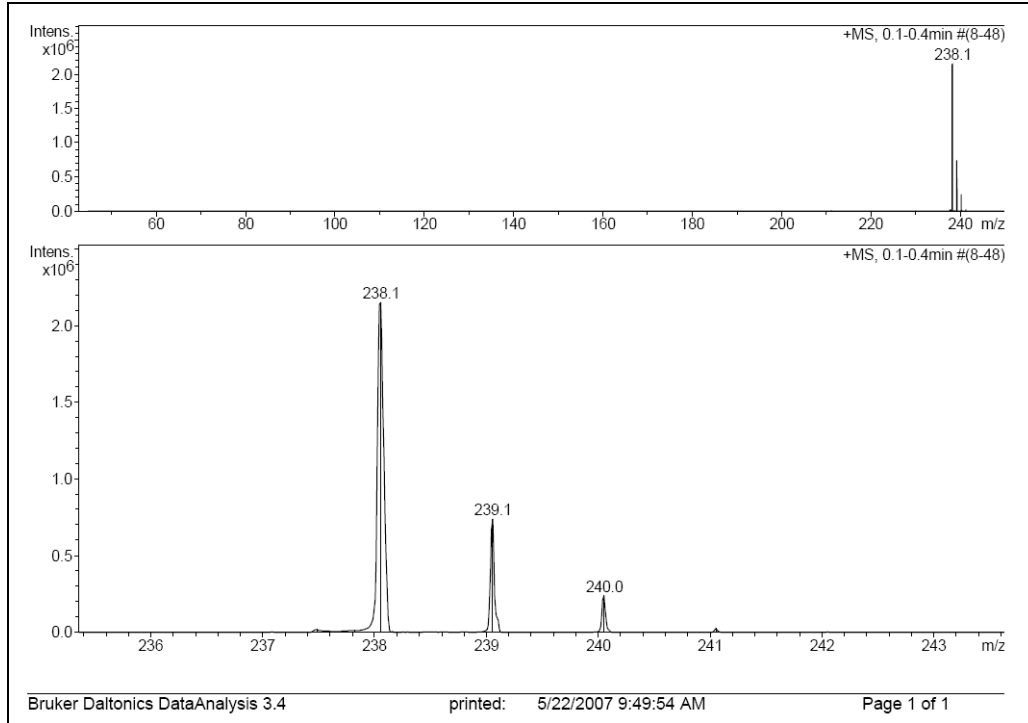
11

11 bileşğinin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, ^1H ve ^{13}C NMR, elementel analiz ölçümlerinden elde edilen verilerin değeriendirilmesi aşığıda verilmiştir. Ayrıca **11** bileşğinin X-ışını kırınımı ile elde edilmiş olan yapısı da aşığıda verilmiştir.



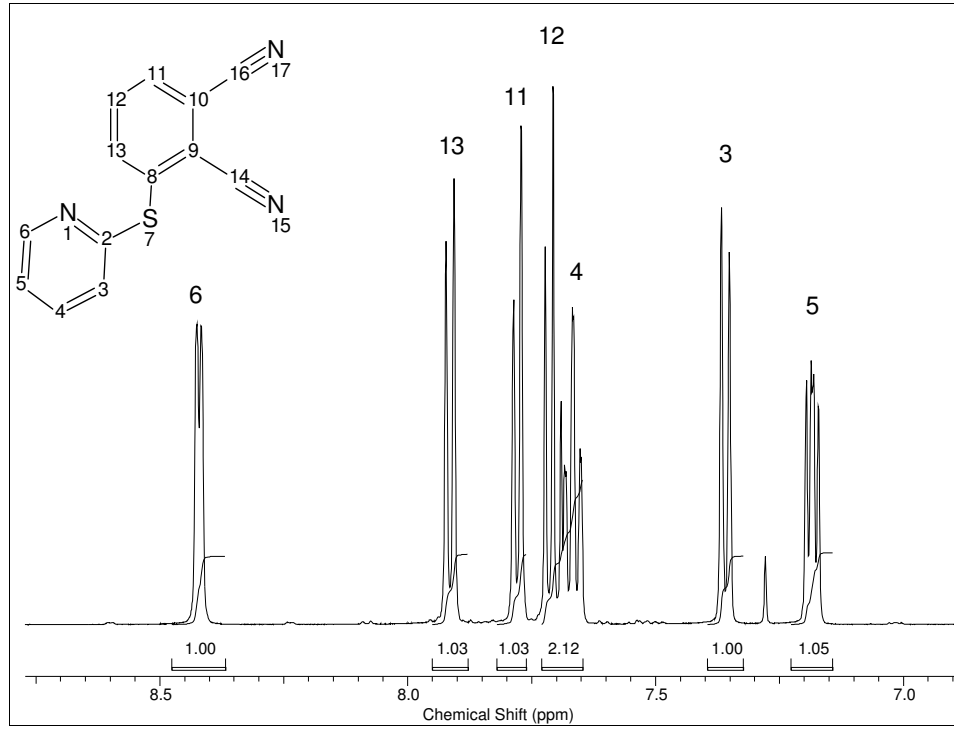
Spektrum 6.1. 11 Bileşğinin FT-IR Spektrumu.

FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), KBr tablet: 3068 (ArCH gerilmesi); 2234 ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi); 1578 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi) piklerinin bulunması, S-H gerilmesine ve NO_2 gerilmesine ait piklerin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.1).



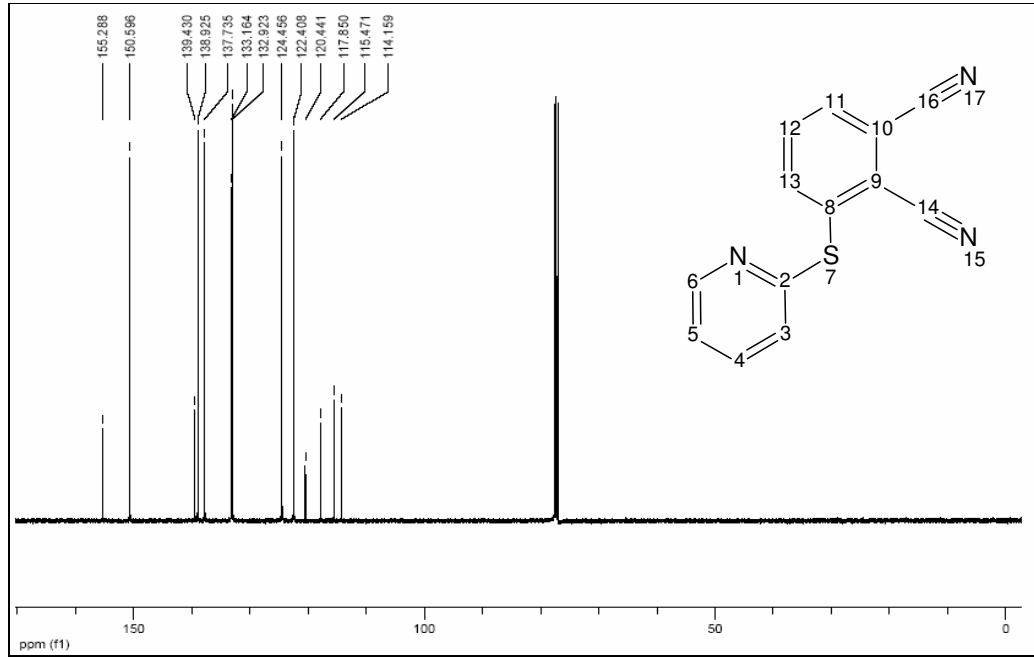
Spektrum 6.2. 11 Bileşiminin Kütle Spektrumu.

KÜTLE Spektrumu: 238.0'de $[\text{M}+\text{H}]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir. (Spektrum 6.2).



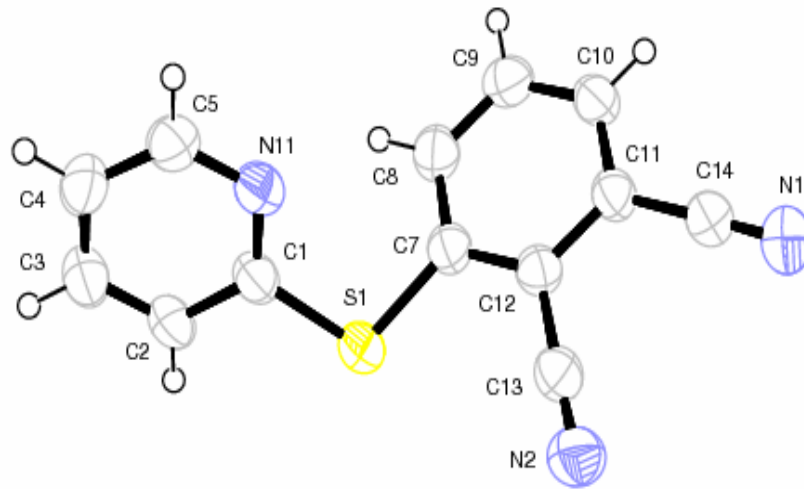
Spektrum 6.3. 11 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu: (500MHz) $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Bu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Spektrum 6.3), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [136,138,143] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 7,2 ppm'de 5' numaralı aromatik CH protonuna ait üçlü bir pik, 7,35 ppm'de 3 numaralı aromatik CH protonlarına ait ikili bir pik, 7,65 ppm'de 4 numaralı aromatik CH protonuna ait üçlü bir pik, 7,7 ppm'de 12 numaralı aromatik CH protonuna ait üçlü bir pik, 7,9 ppm'de 11 numaralı aromatik CH protonlarına ikili bir, 8,4 ppm'de 6 numaralı CH protonlarına ait ikili bir pik görülmektedir. Elde edilen bu bulgular 3-nitroftalonitrilin 2-merkaptopridin bileşiği ile süstitüe olduğunu göstermektedir.



Spektrum 6.4. 11 Bileşğinin ^{13}C NMR Spektrumu.

^{13}C -NMR Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), CDCl_3 : Bu bileşğın ^{13}C - NMR spektrumu (Spektrum 6.4), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerdirmeler [136,138,143] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 114.15 ppm'de 9 numaralı karbona ait pik, 115.47 ppm'de 16 numaralı CN karbonuna ait pik, 117.85 ppm'de 14 numaralı CN karbonuna ait pik, 120.44 ppm'de 3 numaralı karbona ait pik, 122.40 ppm'de 10 numaralı karbona ait pik, 124.45 ppm'de 5 numaralı karbona ait pik, 132.92 ppm'de 13 numaralı karbona ait pik, 133.16 ppm'de 11 numaralı karbona ait pik, 137.73 ppm'de 12 numaralı karbona ait pik, 138.92 ppm'de 4 numaralı karbona ait pik, 139.43 ppm'de 8 numaralı karbona ait pik, 150.59 ppm'de 6 numaralı karbona ait pik, 155.28 ppm'de 2 numaralı karbona ait pik görölmektedir. Elde edilen bu ^{13}C - NMR spektrumu değerdleri göz önüne alındığında 3-nitroftalonitrilin 2-merkaptopiridin bileşği ile süstitüe olduğu görölmektedir.



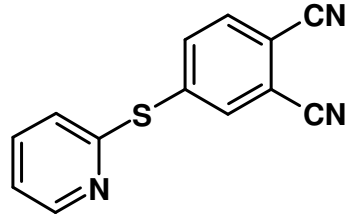
Spektrum 6.5. 11 Bileşğinin X-ışını kırınımı verilerinden elde edilmiş ORTEP III çizimi.

Bu bileşik (11) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.1).

Tablo 6.1 . 11 Bileşği ($C_{13}H_7N_3S$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.

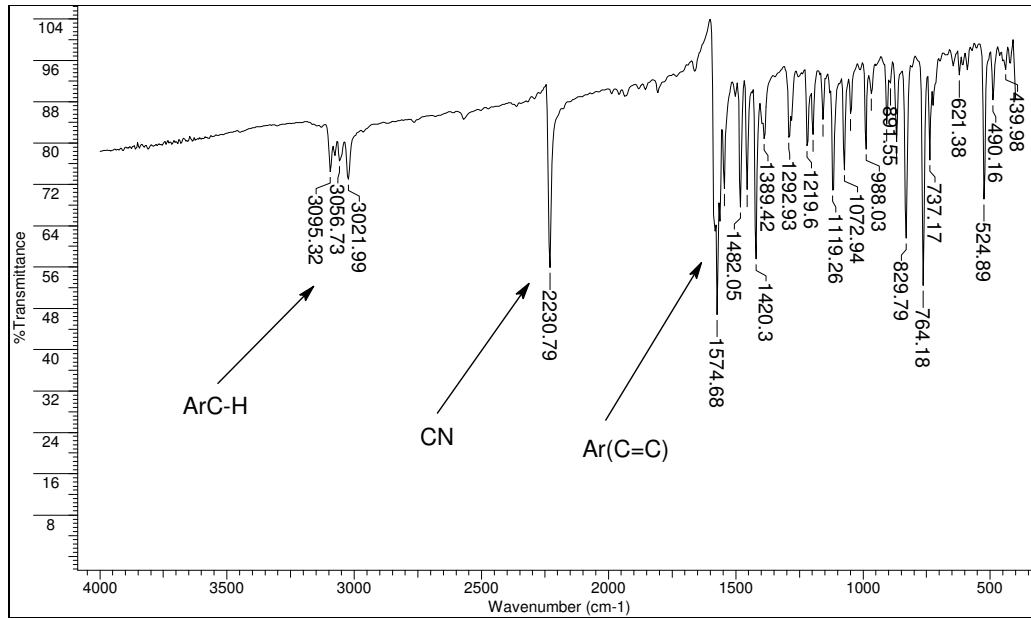
Element	%C	%H	%N
Bulunan	65.60	2.90	17.65
Hesaplanan	65.80	2.97	17.71

6.1.2. 4-(2-merkapt)piridin ftalonitril (12)



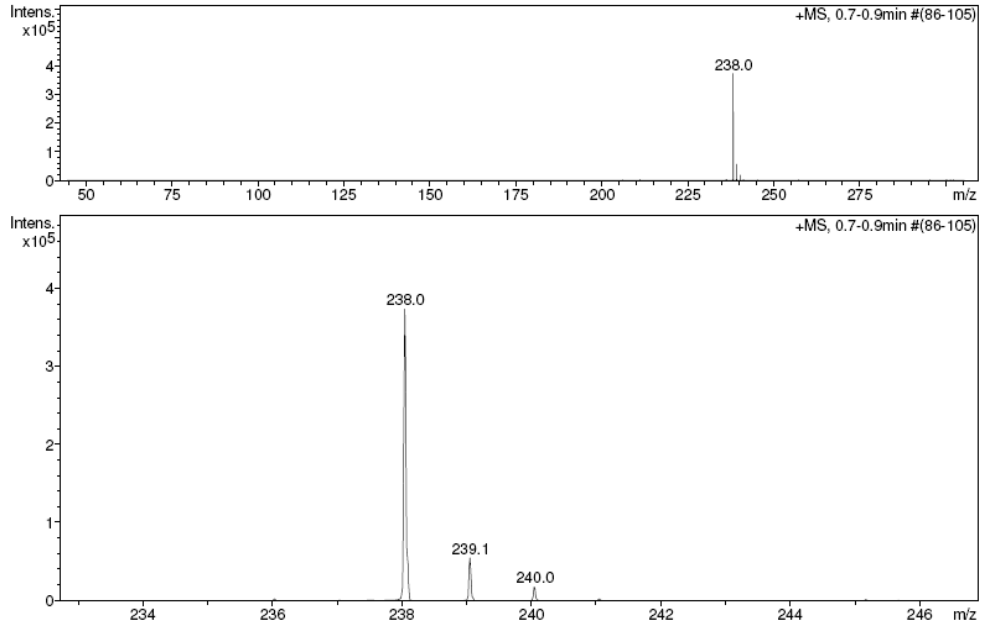
12

12 bileşğinin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, ^1H ve ^{13}C NMR, elementel analiz ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



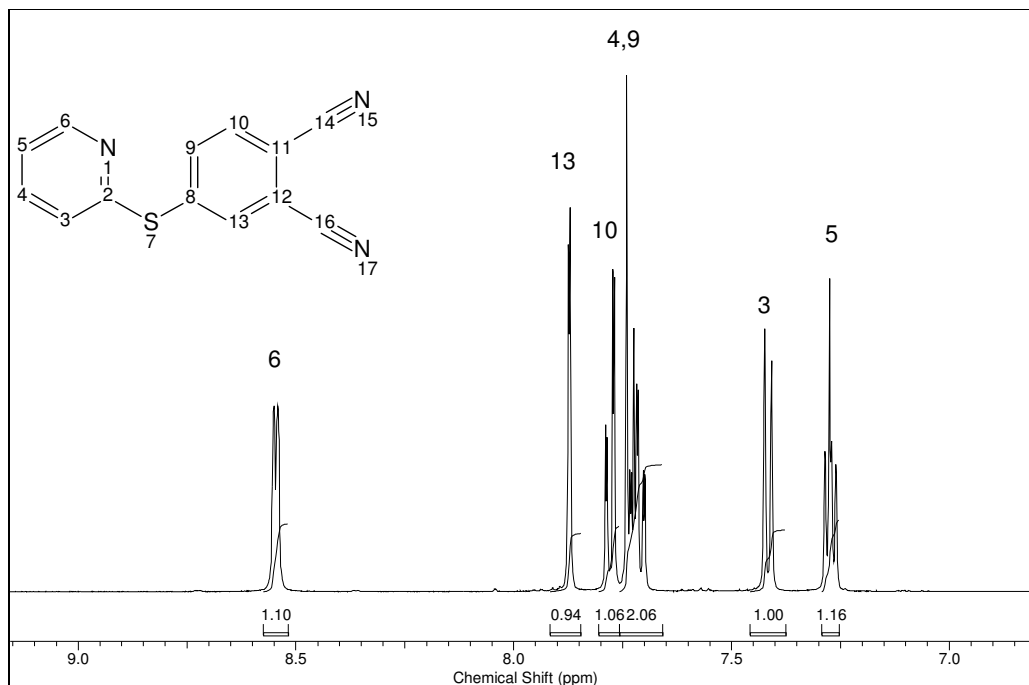
Spektrum 6.6. 12 Bileşğinin FT-IR Spektrumu.

FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), KBr tablet: 3021-3095 (ArCH gerilmesi); 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi); 1574 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi) piklerinin bulunması, S-H gerilmesine ve NO_2 gerilmesine ait piklerin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.6).



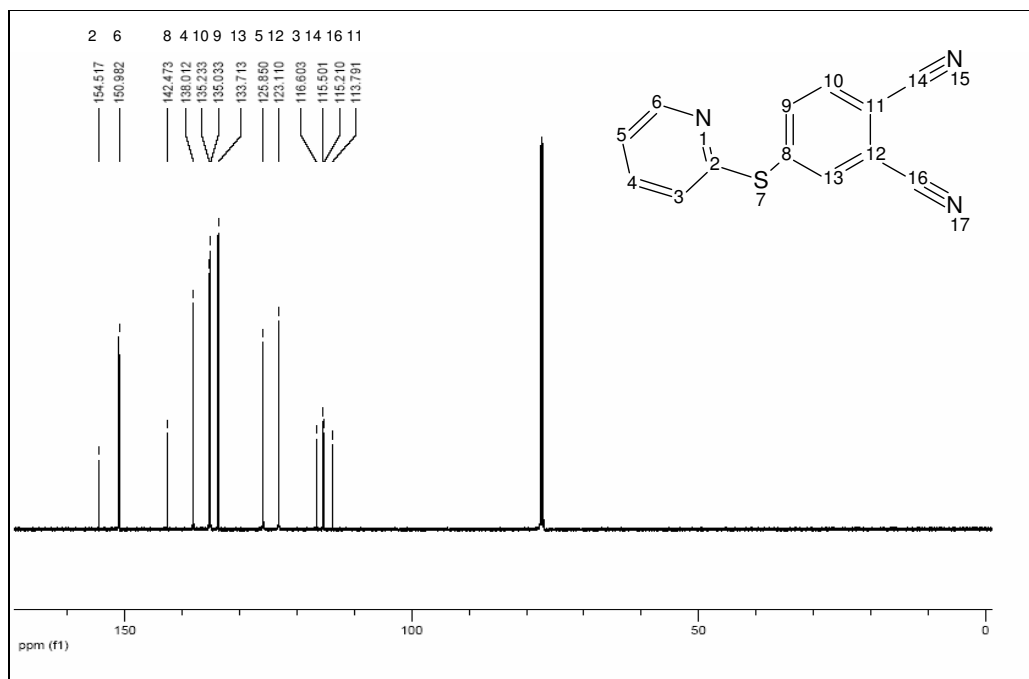
Spektrum 6.7. 12 Bileşığının Kütle Spektrumu.

KÜTLE Spektrumu: 238.0'de $[\text{M}+\text{H}]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir. (Spektrum 6.7).



Spektrum 6.8. 12 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu: (500MHz) $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Bu bileşiğın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Spektrum 6.8), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerdirmeler [136,138,143] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 7.27 ppm'de 5 numaralı aromatik CH protonuna ait üçlü bir pik, 7.42 ppm'de 3 numaralı aromatik CH protonuna ait ikili bir pik, 7.73 ppm'de 4 numaralı aromatik CH protonuna ait üçlü bir pik, 7.75 ppm'de 9 numaralı aromatik CH protonuna ait ikili bir pik, 7.8 ppm'de 10 numaralı aromatik CH protonuna ait ikili bir pik, 7.9 ppm'de 13 numaralı aromatik CH protonuna ait tekli bir pik, 8.55 ppm'de 6 numaralı aromatik CH protonuna ait tekli bir pik görülmektedir. Elde edilen bu bulgular 4-nitroftalonitrilin 2-merkaptopiridin bileşiğı ile süstitüe olduğunu göstermektedir.



Spektrum 6.9 12 Bileşiminin ^{13}C -NMR Spektrumu.

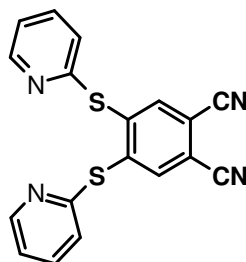
^{13}C -NMR Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), CDCl_3 : Bu bileşimin ^{13}C - NMR spektrumu (Spektrum 6.9), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [136,138,143] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 113.791 ppm'de 11 numaralı karbona ait pik, 115.210 ppm'de 16 numaralı CN karbonuna ait pik, 115.501 ppm'de 14 numaralı CN karbonuna ait pik, 118.803 ppm'de 3 numaralı karbona ait pik, 123.110 ppm'de 12 numaralı karbona ait pik, 125.850 ppm'de 5 numaralı karbona ait pik, 133.713 ppm'de 13 numaralı karbona ait pik, 135.033 ppm'de 9 numaralı karbona ait pik, 135.233 ppm'de 10 numaralı karbona ait pik, 138.012 ppm'de 4 numaralı karbona ait pik, 142.473 ppm'de 8 numaralı karbona ait pik, 150.982 ppm'de 6 numaralı karbona ait pik, 154.517 ppm'de 2 numaralı karbona ait pik görülmektedir. Elde edilen bu ^{13}C -NMR spektrumu değerleri göz önüne alındığında 4-nitroftalonitrilin 2-merkaptopiridin bileşiği ile süstitüe olduğu görülmektedir.

Bu bileşik (**12**) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.2).

Tablo 6.2. **12** Bileşiği (C₁₃H₇N₃S) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.

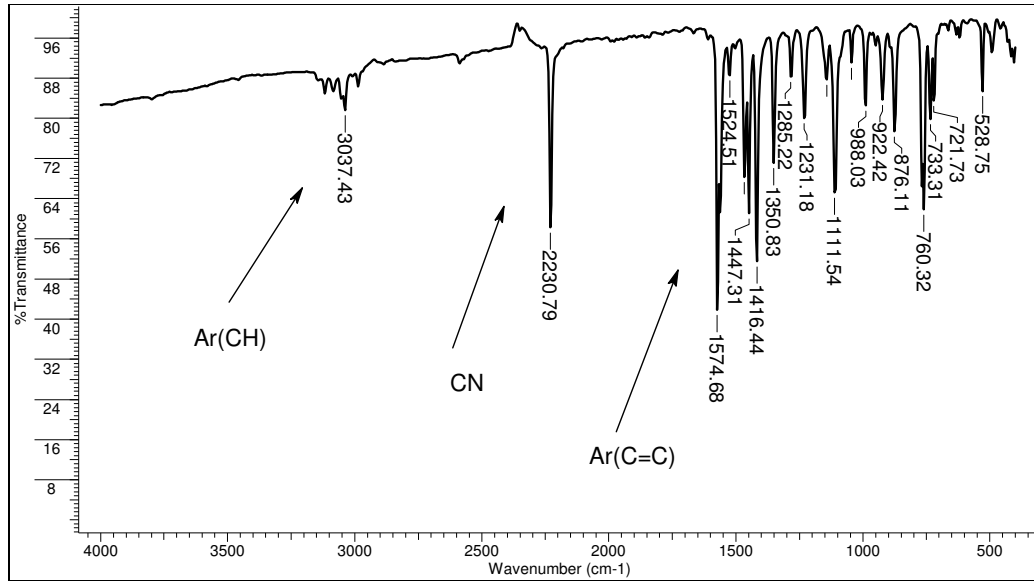
Element	%C	%H	%N
Bulunan	65.59	2.91	17.66
Hesaplanan	65.80	2.97	17.71

6.1.3. 4,5-bis-(2-merkapt)piridin ftalonitril (**13**)



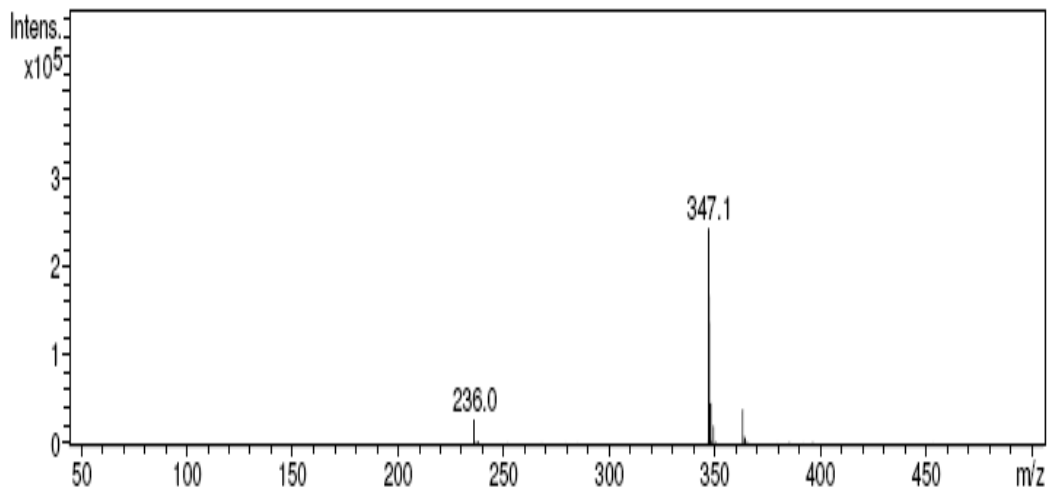
13

13 bileşiğinin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, ¹H ve ¹³C NMR, elementel analiz ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



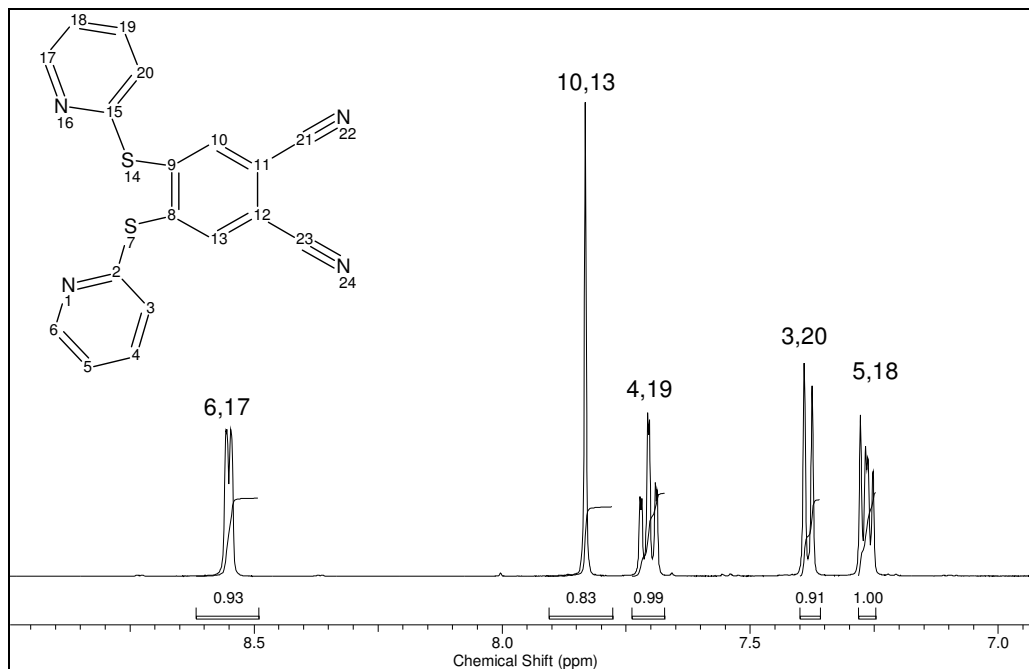
Spektrum 6.10. 13 Bileşğinin FT-IR Spektrumu.

FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), KBr tablet: 3037 (ArCH gerilmesi); 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi); 1574 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi) piklerinin bulunması, S-H gerilmesine ve NO_2 gerilmesine ait piklerin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.10).



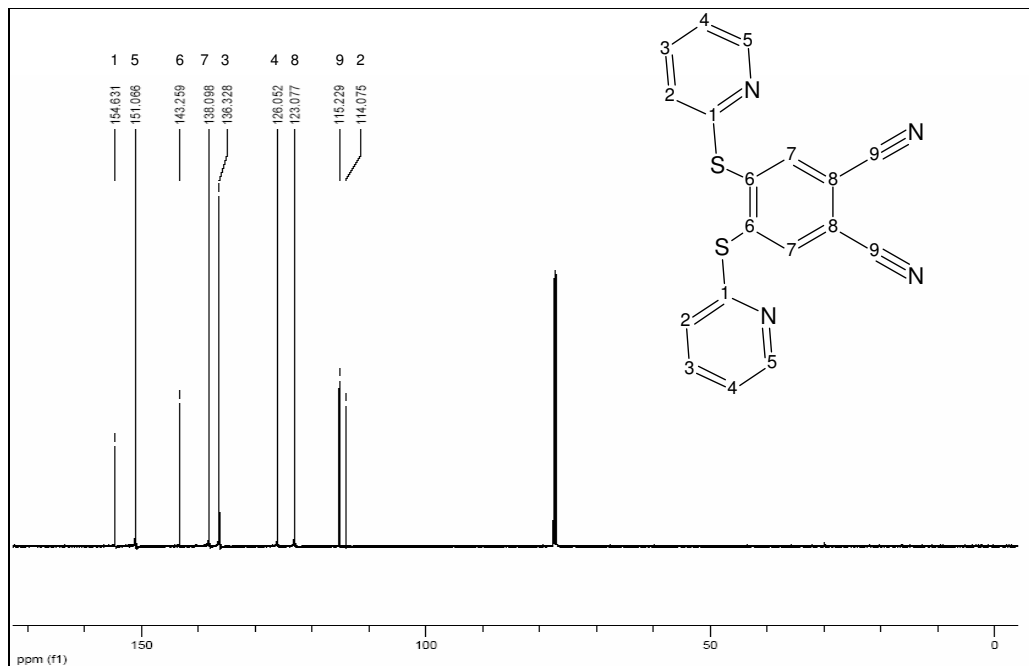
Spektrum 6.11. 13 Bileşğinin Kütle Spektrumu.

KÜTLE Spektrumu(ES): 347.1'de $[M+H]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir. (Spektrum 6.11).



Spektrum 6.12. 13 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu.

¹H-NMR Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), CDCl₃: Bu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (Spektrum 6.12), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [136,138,143] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 7.28 ppm'de 5 ve 18 numaralı aromatik CH protonlarına ait üçlü bir pik, 7.38 ppm'de 3 ve 20 numaralı aromatik CH protonlarına ait ikili bir pik, 7.70 ppm'de 4 ve 19 numaralı aromatik CH protonlarına ait üçlü bir pik, 7.83 ppm'de 10 ve 13 numaralı aromatik CH protonlarına ait tekli bir pik, 8.55 ppm'de 6 ve 17 numaralı aromatik CH protonlarına ait ikili bir pik görülmektedir. Elde edilen bu bulgular 4,5-dikloroftalonitrilin 2-merkaptopiridin bileşiği ile süstitüe olduğunu göstermektedir.



Spektrum 6.13. 13 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

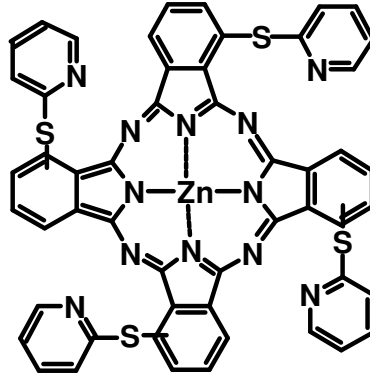
^{13}C -NMR Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), CDCl_3 : Bu bileşiğin ^{13}C - NMR spektrumu (Spektrum 6.13), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [136,138,143] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 114.07 ppm'de 2 numaralı karbonlara ait pik, 115.22 ppm'de 9 numaralı karbonlara ait pik, 123.07 ppm'de 8 numaralı karbonlara ait pik, 126.05 ppm'de 4 numaralı karbonlara ait pik, 136.32 ppm'de 3 numaralı karbonlara ait pik, 138.09 ppm'de 7 numaralı karbonlara ait pik, 143.25 ppm'de 6 numaralı karbonlara ait pik, 151.06 ppm'de 5 numaralı karbonlara ait pik, 154.63 ppm'de 1 numaralı karbonlara ait pik görülmektedir. Elde edilen bu ^{13}C -NMR spektrumu değerleri göz önüne alındığında 4,5-dikloroftalonitrilin 2-merkaptopiridin bileşiği ile süstitüe olduğu görülmektedir.

Bu bileşik (13) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.3).

Tablo 6.3. 13 Bileşiği ($C_{18}H_{10}N_4S_2$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.

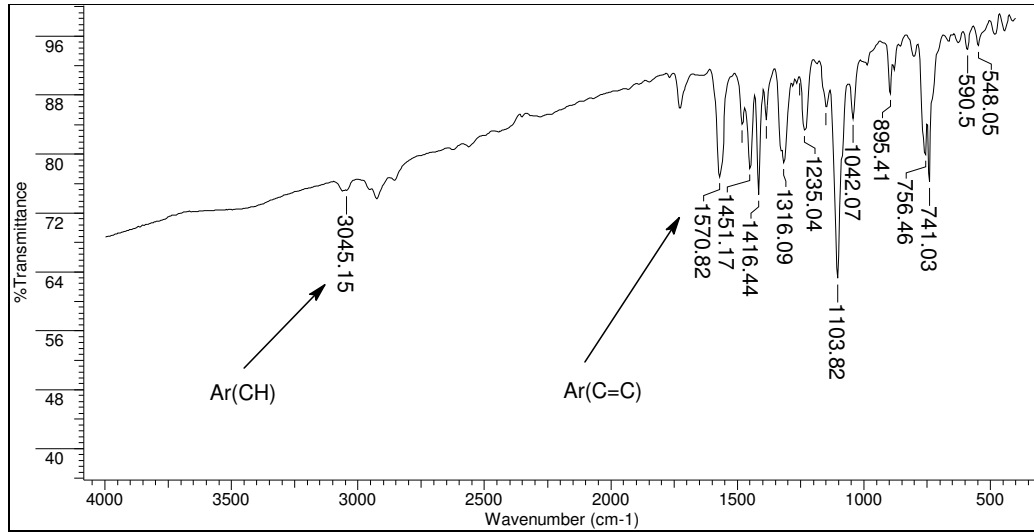
Element	%C	%H	%N
Bulunan	62.20	2.80	16.14
Hesaplanan	62.41	2.91	16.17

6.1.4. 1,(4)-tetrakis[(2-merkapt)piridino inko(II) ftalosiyenin] (14)



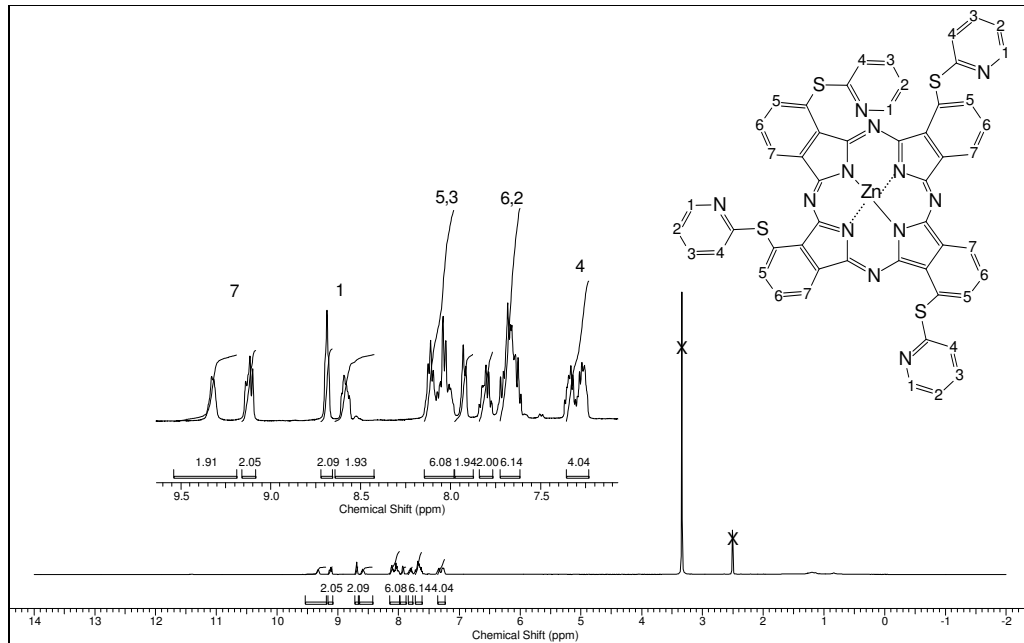
14

14 bileşiğinin UV-Vis ve FT-IR spektrofotometresi, 1H NMR, elementel analiz ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



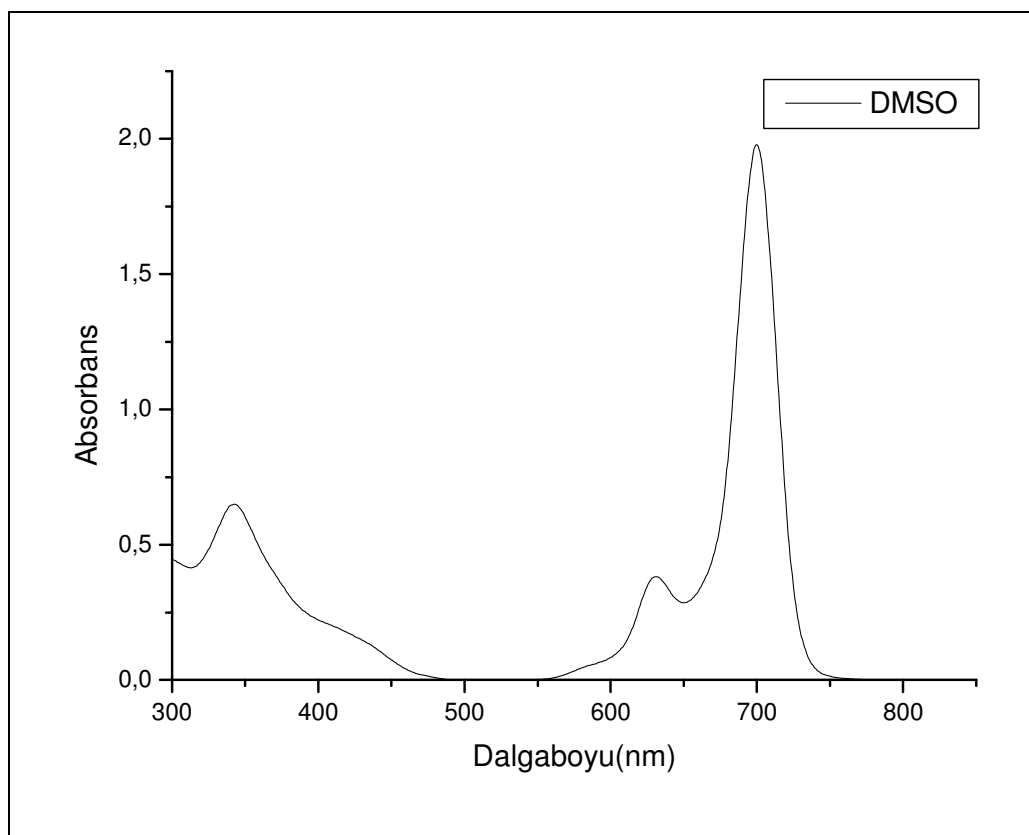
Spektrum 6.14. 14 Bileşğinin FT-IR Spektrumu.

FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), KBr tablet: 3045 (ArCH gerilmesi); 1570 (C=C gerilmesi) piklerinin bulunması, C≡N gerilmesine ait pikin kaybolmuş olması beklenen yapı ile uyumludur. (Spektrum 6.14).



Spektrum 6.15. 14 Bileşğinin ^1H -NMR Spektrumu.

¹H-NMR Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), DMSO-d₆: Bu bileşimin ¹H-NMR spektrumu (Spektrum 6.15), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [136,138,143] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 7.3 ppm’de bileşikteki 4 numaralı toplam 4 tane protona ait pik çokluğu görülmektedir. Bileşik izomer karışımı olduğundan dolayı 4 numaralı 4 proton da eşdeğer değildir. Bu yüzden pikin yarılmasında bozulmalar görülmektedir. 7.6 - 7.9 ppm aralığında 6 ve 2 numaralı toplam 8 protona ait pik çokluğu görülmektedir. 7.9 – 8.3 ppm aralığında 5 ve 3 numaralı toplam 8 protona ait pik çokluğu görülmektedir. 8.5 – 8.7 ppm aralığında 1 numaralı toplam 4 protona ait pik çokluğu görülmektedir. 9.1 – 9.4 ppm aralığında 7 numaralı toplam 4 protona ait pik çokluğu görülmektedir. Bu veriler reaksiyon sonucu 14 numaralı bileşimin oluştuğunu göstermektedir.



Spektrum 6.16. 14 Bileşiminin UV-Vis Spektrumu.

UV-Vis Spektrumu: λ_{\max} /nm: **14** Bileşiği İçin DMSO içerisinde $1.00.10^{-5}$ M konsantrasyonunda hazırlanan zeltisinin UV-vis spektrumunda (Spektrum 6.16) gözlenen dalga boyu değerleri(λ_{\max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları(ϵ) Tablo 6.4'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde Q bandları 724-624 nm arasında, Soret bandları ise 351 nm civarında gözlenmiştir.

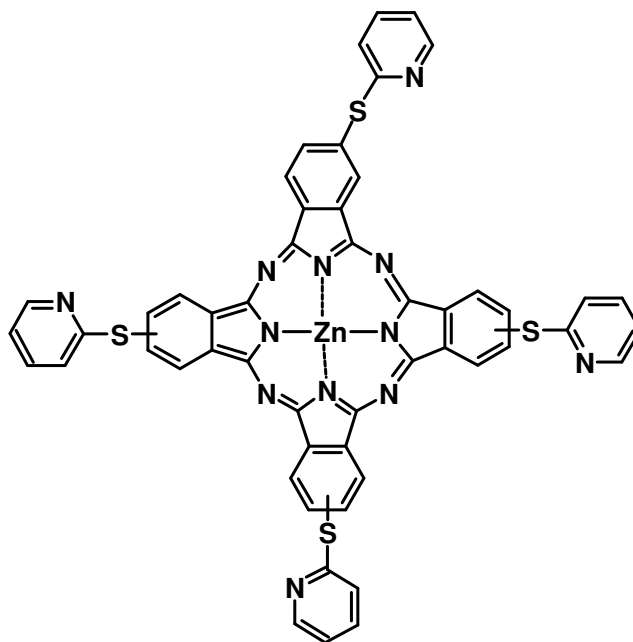
Tablo 6.4. **14** Bileşiği İçin UV-Vis lmlerinde Gözlenen Dalga Boyları(λ_{\max}) ve Ekstinksiyon katsayıları(ϵ).

Bileşik	λ_{\max} (nm)	ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹)X10 ⁴]
14	700	19.70
	631	3.80
	342	6.50

Bu bileşik (**14**) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.5).

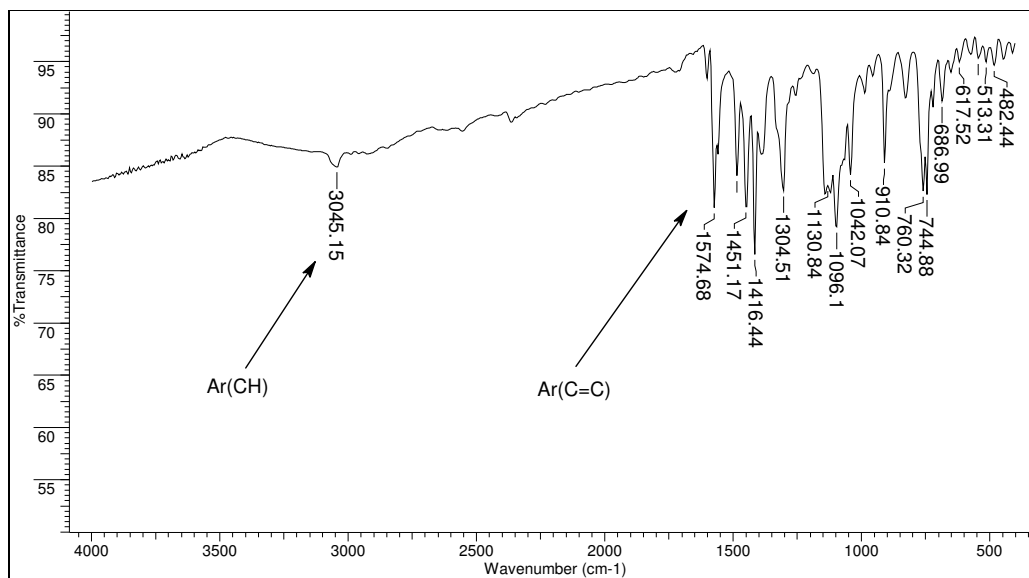
Tablo 6.5. **14** Bileşiği (C₅₂H₂₈N₁₂S₄Zn) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.

Element	%C	%H	%N
Bulunan	61.40	2.70	16.45
Hesaplanan	61.56	2.78	16.57

6.1.5. 2,(3)-tetrakis[2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyenin] (15)

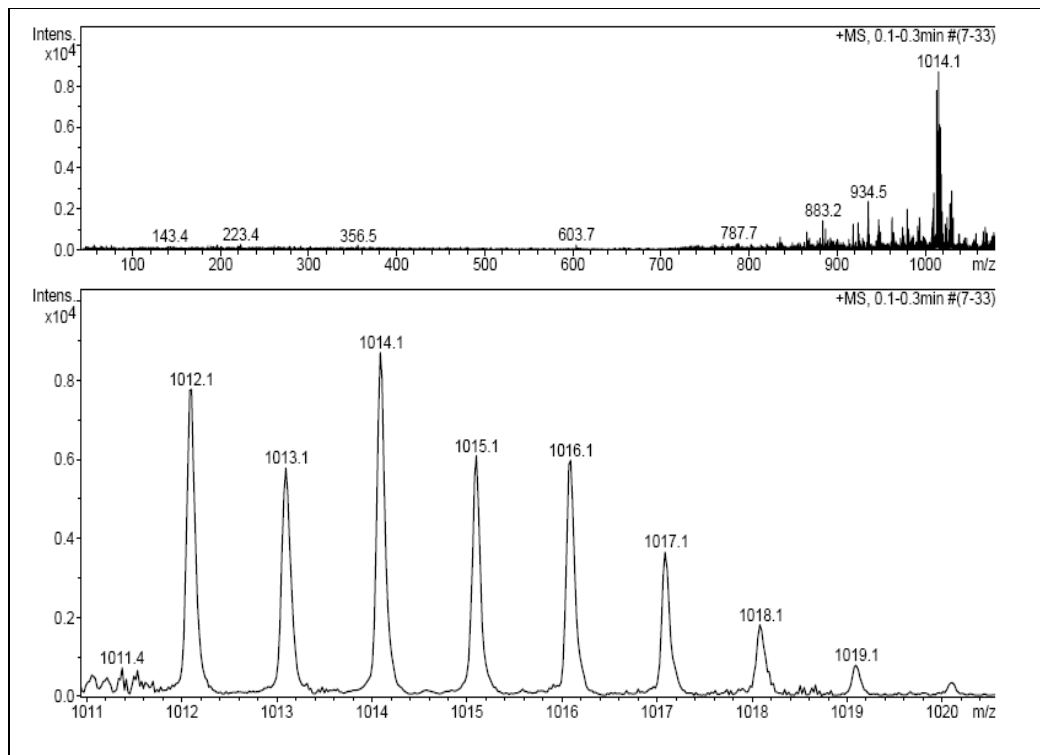
15

15 bileşğinin UV-Vis ve FT-IR spektrofotometresi, Kütle spektrometresi, ¹H NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değeriendirilmesi aşığıda verilmiştir.



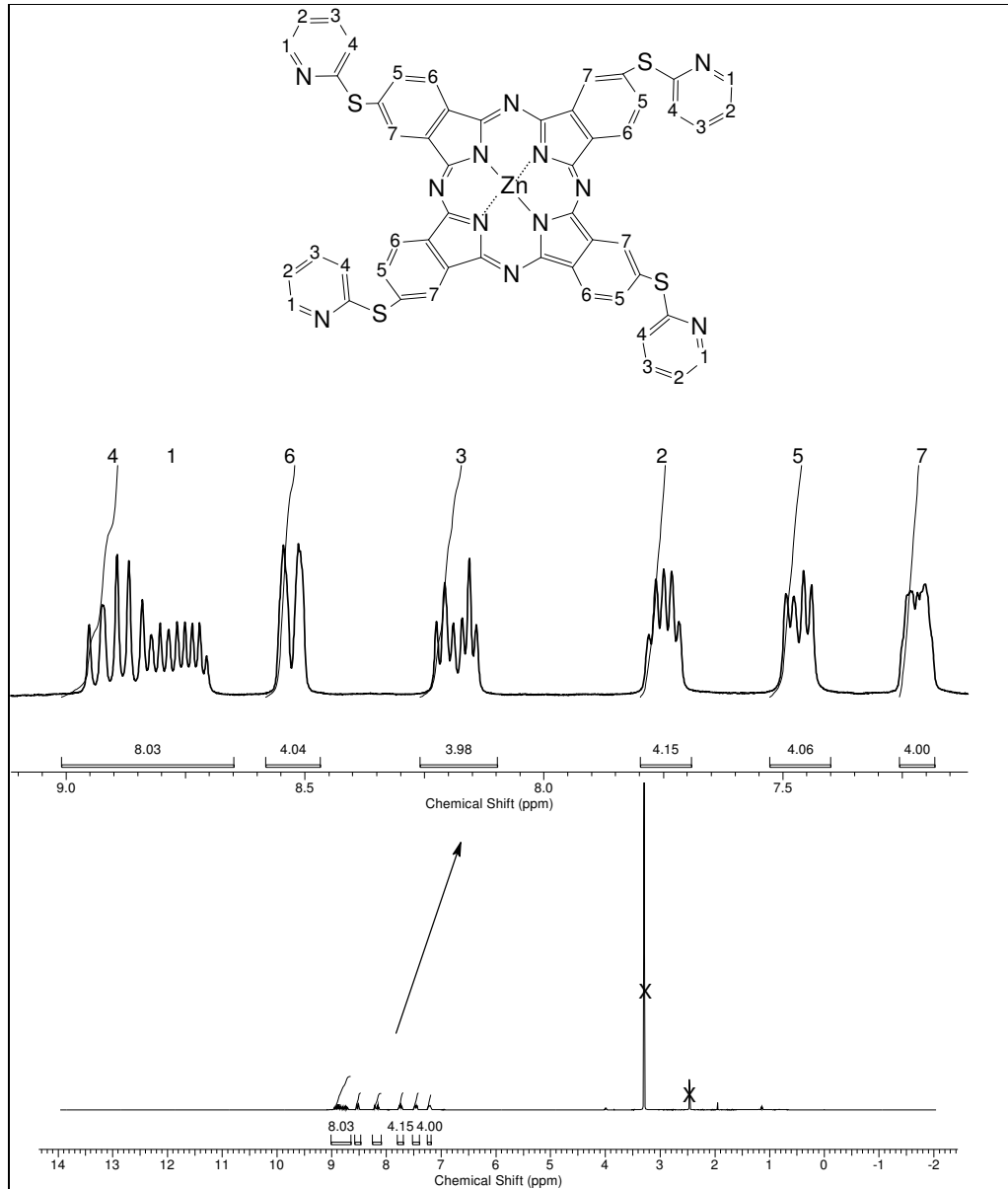
Spektrum 6.17. 15 Bileşığının FT-IR Spektrumu.

FT-IR Spektrumu : ν (cm⁻¹), KBr tablet: 3045 (ArCH gerilmesi); 1574 (C=C gerilmesi) piklerinin bulunması, C≡N gerilmesine ait pikin kaybolmuş olması beklenen yapı ile uyumludur. (Spektrum 6.17)



Spektrum 6.18. 15 Bileşinin Kütle Spektrumu.

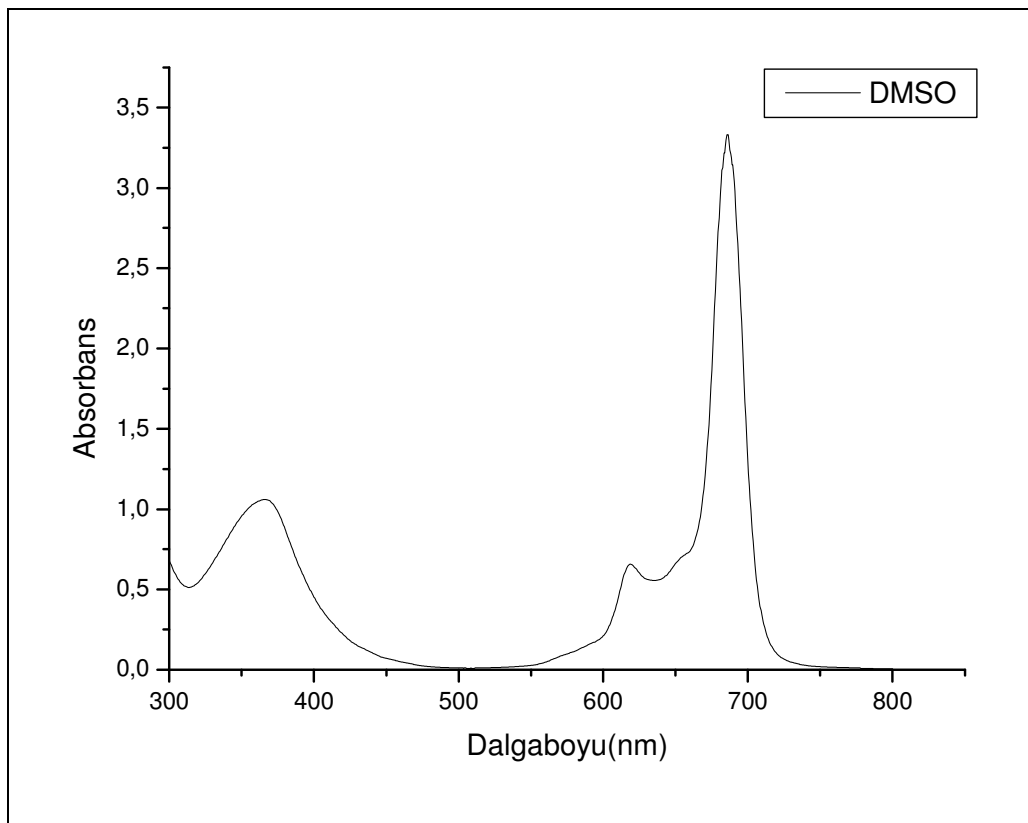
KÜTLE Spektrumu(ES): 1014'de $[M+H]^+$ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir. (Spektrum 6.18).



Spektrum 6.19. 15 Bileşiminin ¹H-NMR Spektrumu.

¹H-NMR Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), DMSO-d₆: Bu bileşimin ¹H-NMR spektrumu (Spektrum 6.19), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [136,138,143] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 7.2 ppm'de 7 numaralı protonlara ait çoklu pik görülmektedir. 7 numaralı protonlar 5 numaralı protonlar ile meta eşleşmesi, 6 numaralı protonlar ile para eşleşmesi yapmıştır. 7.5 ppm' de 5 numaralı

protonlara ait dörtlü bir pik görülmektedir. 5 numaralı protonlar, 6 numaralı protonlar ile orto, 7 numaralı protonlar ile meta elemesi yaptığından ikilinin ikilisi, yani dörtlü bir pik vermiştir. 7.75 ppm' de 2 numaralı protonlara ait beşli bir pik görülmektedir. Bu proton 1 ve 3 numaralı protonlar ile ayrı ayrı orto, 4 numaralı protonlar ile meta elemesi yapmıştır. 8.2 ppm' de 3 numaralı protonlara ait altılı bir pik görülmektedir. 3 numaralı protonlar, 2 ve 4 numaralı protonlar ile ayrı ayrı orto, 1 numaralı protonlar ile meta elemesi yapmıştır. 8.5 ppm'de 6 numaralı protonlara ait ikili bir pik görülmektedir. 6 numaralı protonlar, 5 numaralı protonlar ile orto elemesi yapmıştır. 8.65 ppm'de 1 numaralı protonlara ait 8 li bir pik görülmektedir. 1 numaralı protonlar 2 numaralı protonlar ile orto, 3 numaralı protonlar ile meta, 4 numaralı protonlar ile para elemesi yapmıştır. 8.9 ppm'de 4 numaralı protonlara ait dörtlü bir pik görülmektedir. 4 numaralı protonlar, 3 numaralı protonlar ile orto, 2 numaralı protonlar ile meta elemesi yapmıştır. **15** bileşiği için elde edilen bu bulgular bu bileşiğin elde edilmiş olduğunu göstermektedir.



Spektrum 6.20. 15 Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.

UV-Vis Spektrumu: λ_{\max} /nm: **15** Bileşiği İçin DMSO içerisinde $1.00.10^{-5}$ M konsantrasyonunda hazırlanan özeltisinin UV-Vis spektrumunda (Spektrum 6.20) gözlenen dalga boyu değerleri(λ_{\max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları(ϵ) Tablo 6.6'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde Q bandları 724-624 nm arasında, Soret bandları ise 351 nm civarında gözlenmiştir.

Tablo 6.6. **15** Bileşiği İçin UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları(λ_{\max}) ve Ekstinksiyon katsayıları(ϵ).

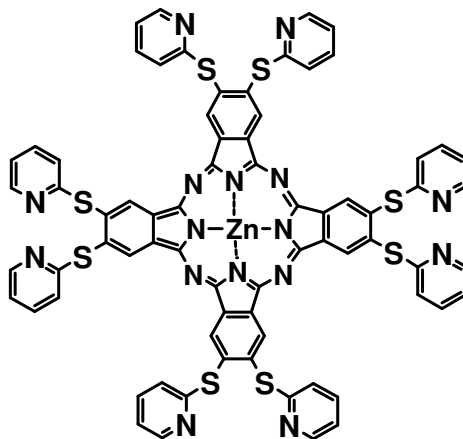
Bileşik	λ_{\max} (nm)	ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹)X10 ⁴]
15	685	33.20
	619	6.40
	366	10.06

Bu bileşik (**15**) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.7).

Tablo 6.7. **15** Bileşiği (C₅₂H₂₈N₁₂S₄Zn) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.

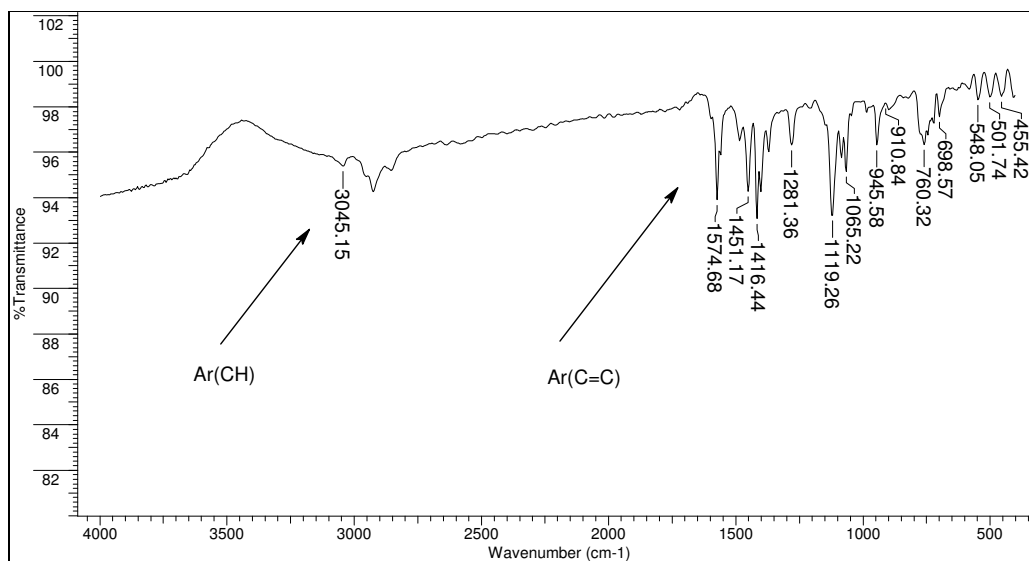
Element	%C	%H	%N
Bulunan	61.45	2.72	16.52
Hesaplanan	61.56	2.78	16.57

6.1.6. 2,3-oktakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyenin] (16)



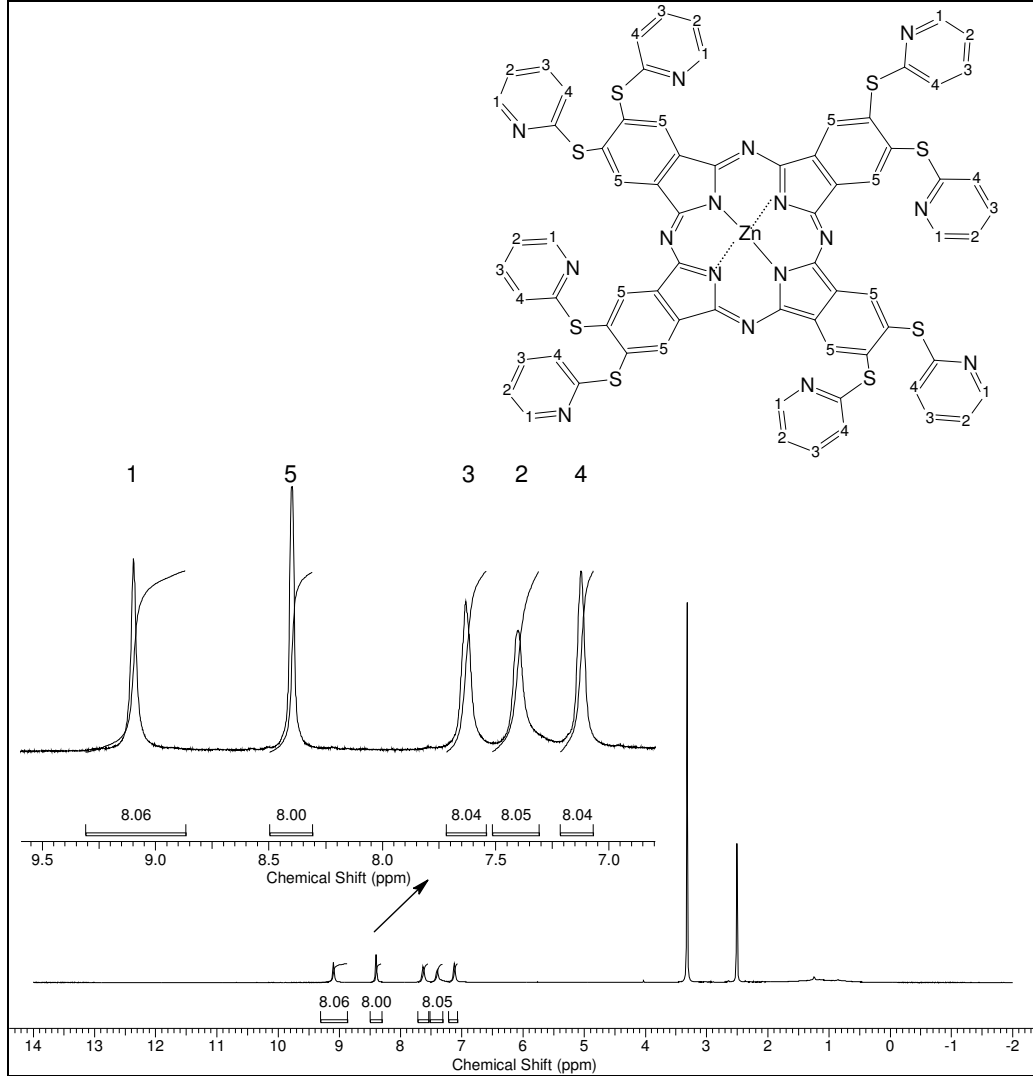
16

16 bileşğinin UV-Vis ve FT-IR spektrofotometresi, $^1\text{H-NMR}$, ölçümlerinden elde edilen verilerin değeriendirilmesi aşığıda verilmiştir.



Spektrum 6.21. 16 Bileşğinin FT-IR Spektrumu.

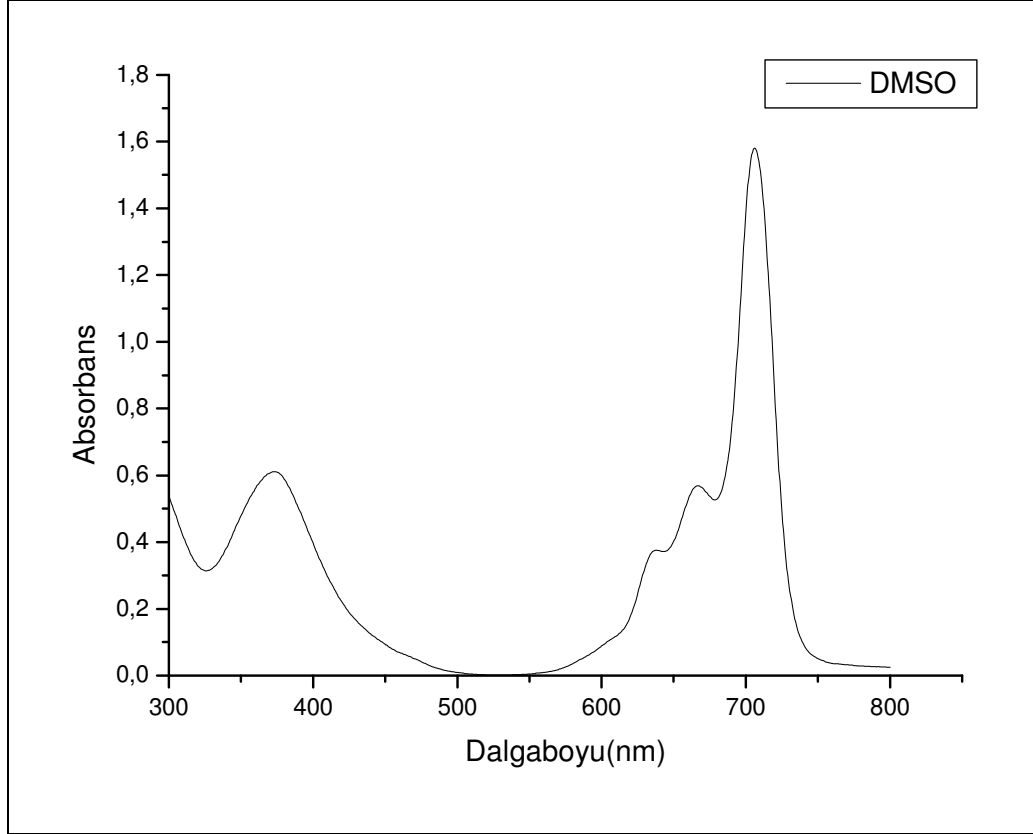
FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), KBr tablet: 3045 (ArCH gerilmesi); 1574 (C=C gerilmesi); piklerinin bulunması, C≡N gerilmesine ait pikin kaybolmuş olması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.21).



Spektrum 6.22. 16 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu.

¹H-NMR Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), DMSO: Bu bileşiğın ¹H-NMR spektrumu (Spektrum 6.22), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [136,138,143] dikkate alınarak yorumlanmıştır.7.1 ppm’de 4 numaralı protonlara ait bir pik, 7.3 ppm’ de 2 numaralı protonlara ait bir pik, 7.6 ppm’de 3 numaralı

protonlara ait bir pik, 8.9 ppm'de 5 numaralı protonlara ait bir pik, 9.1 ppm'de 1 numaralı protonlara ait bir pik görülmektedir. **16** bileşiği için elde edilen bu bulgular, bileşiğin elde edilmiş olduğunu göstermektedir.



Spektrum 6.23. **16** Bileşiğinin UV-vis Spektrumu.

Uv-vis Spektrumu: λ_{\max} /nm: **16** Bileşiği İçin kloroform içerisinde $14.00 \cdot 10^{-6}$ M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-vis spekturumunda (Spektrum 6.23) gözlenen dalga boyu değerleri(λ_{\max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları(ϵ) Tablo 6.8'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde Q bandları 724-624 nm arasında, Soret bandları ise 351 nm civarında gözlenmiştir.

Tablo 6.8. **16** Bileşiği İçin Uv-vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları(λ_{\max}) ve Ekstinksiyon katsayıları(ϵ).

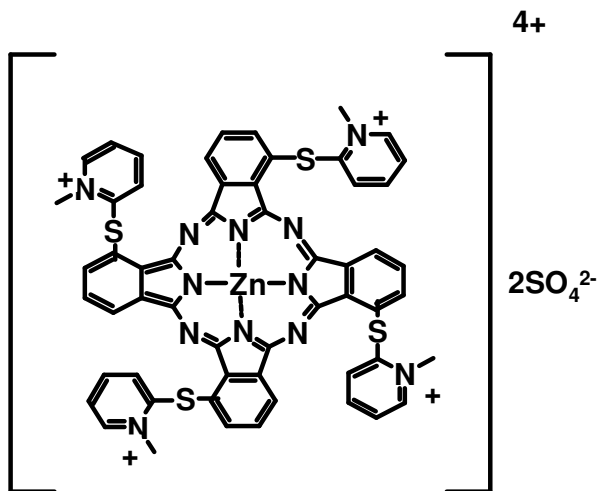
Bileşik	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon [1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}] \times 10^4$
16	706	17.50
	667	5.70
	638	6.38
	373	6.10

Bu bileşik (**16**) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.9).

Tablo 6.9. **16** Bileşiği ($\text{C}_{72}\text{H}_{40}\text{N}_{16}\text{S}_8\text{Zn}$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.

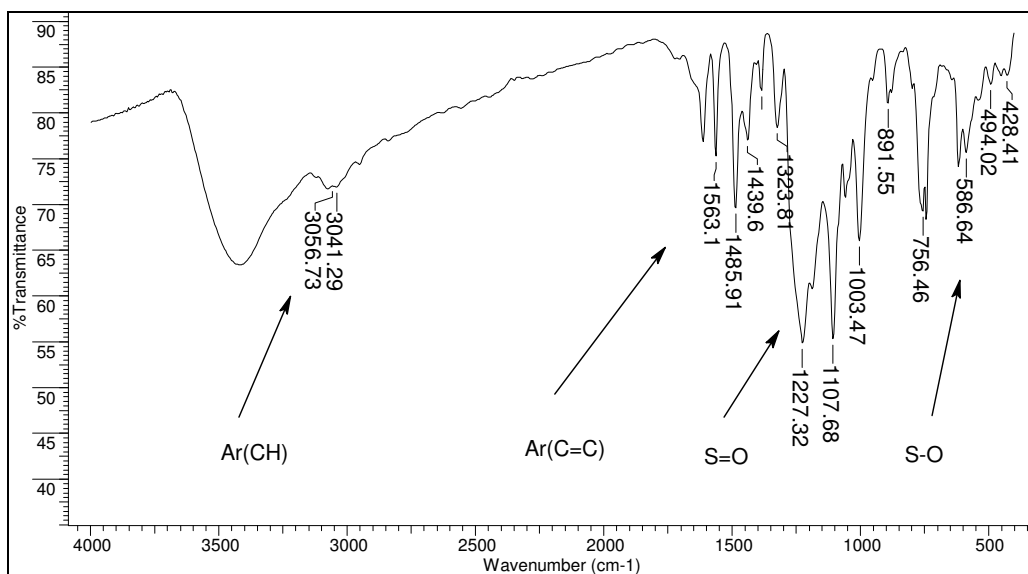
Element	%C	%H	%N
Bulunan	59.41	2.72	15.34
Hesaplanan	59.59	2.78	15.44

6.1.7. 1,(4)-tetrakis[2-merkaptopyridino çinko(II) ftalosiyanimato] Sülfat (17)



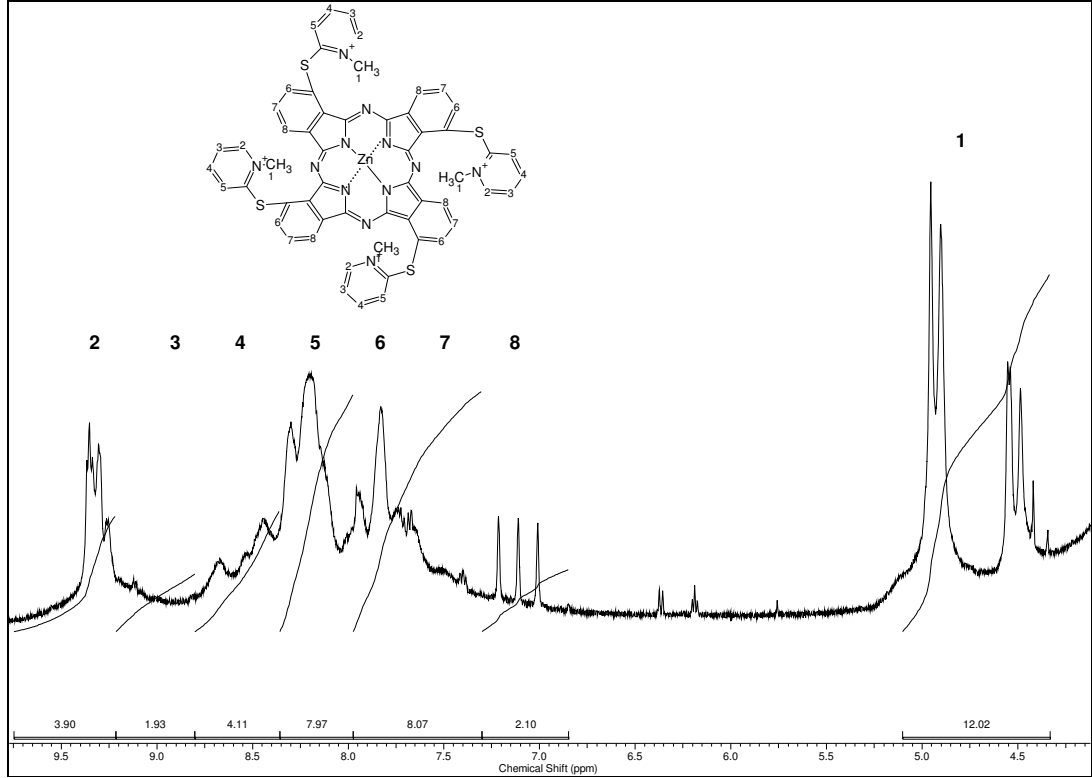
17

17 bileşğinin UV-Vis ve FT-IR spektrofotometresi, ¹H-NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değeriendirilmesi aşağıda verilmiştir.



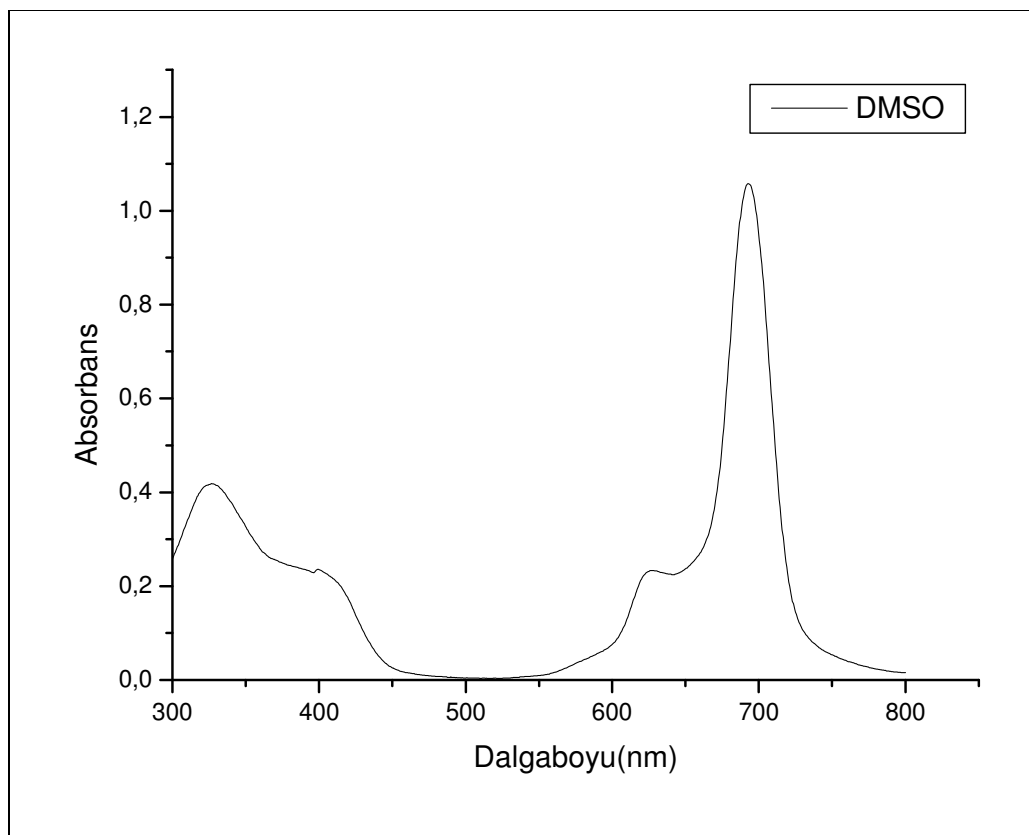
Spektrum 6.24. 17 Bileşğinin FT-IR Spektrumu.

FT-IR Spektrumu : ν (cm⁻¹), KBr tablet: 3041 (ArCH gerilmesi); 1563 (C=C gerilmesi); 1227 (S=O gerilmesi); 586 (S-Ogerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur.(Spektrum 6.24).



Spektrum 6.25. 17 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu.

¹H-NMR Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), DMSO-d₆: Bu bileşiğın ¹H-NMR spektrumu (Spektrum 6.25), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değeriendirmeler [136,138,143] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 4.3 ppm'de 1 numaralı CH₃ protonlarına ait pik, 6.9-9.7 ppm'de 2,3,4,5,6,7 ve 8 numaralı aromatik protonlara ait çoklu pikler görülmektedir. Elde edilen bu bulgular 17 bileşiğinin elde edilmiş olduğunu göstermektedir.



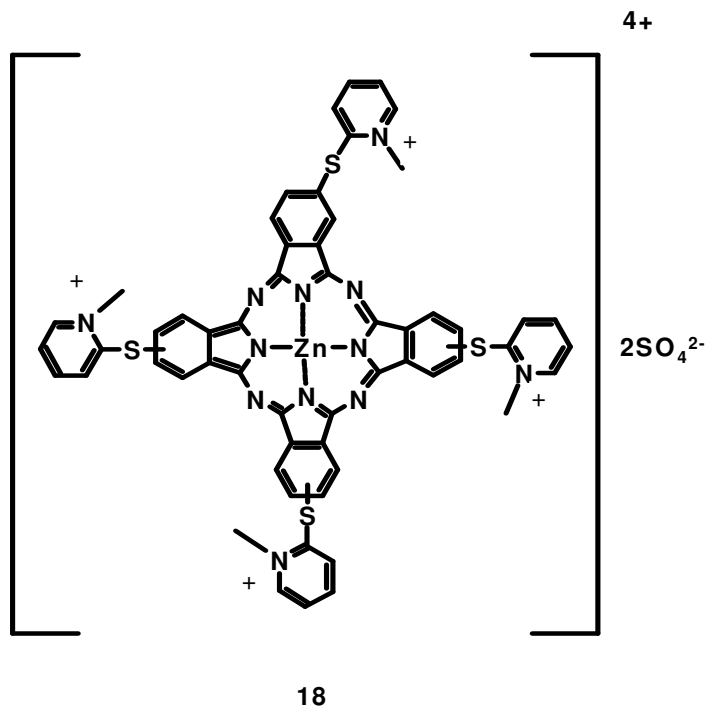
Spektrum 6.26. 17 Bileşığının UV-vis Spektrumu.

UV-Vis Spektrumu: λ_{\max} /nm: 17 Bileşiği İçin DMSO içerisinde $1.00 \cdot 10^{-5}$ M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-vis spektrumunda (Spektrum 6.26) gözlenen dalga boyu değerleri(λ_{\max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları(ϵ) Tablo 6.10'da verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde Q bandları 724-624 nm arasında, Soret bandları ise 351 nm civarında gözlenmiştir.

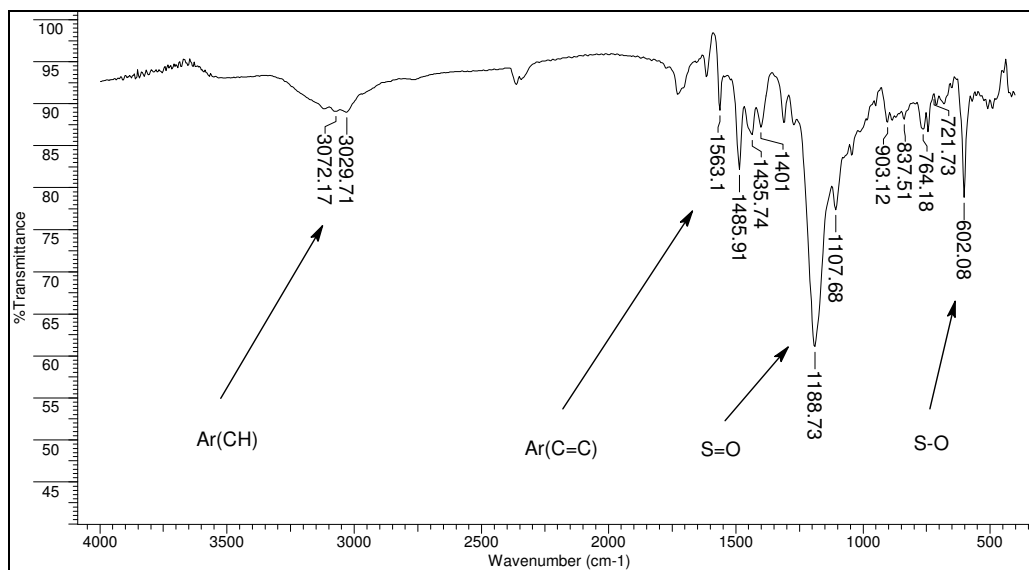
Tablo 6.10. 17 Bileşiği İçin Uv-vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları(λ_{\max}) ve Ekstinksiyon katsayıları(ϵ).

Bileşik	λ_{\max} (nm)	ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹)]X10 ⁴
17	693	10.50
	627	2.40
	327	4.20

6.1.8. 2,(3)-tetrakis[(2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyanimato] Sülfat (18)

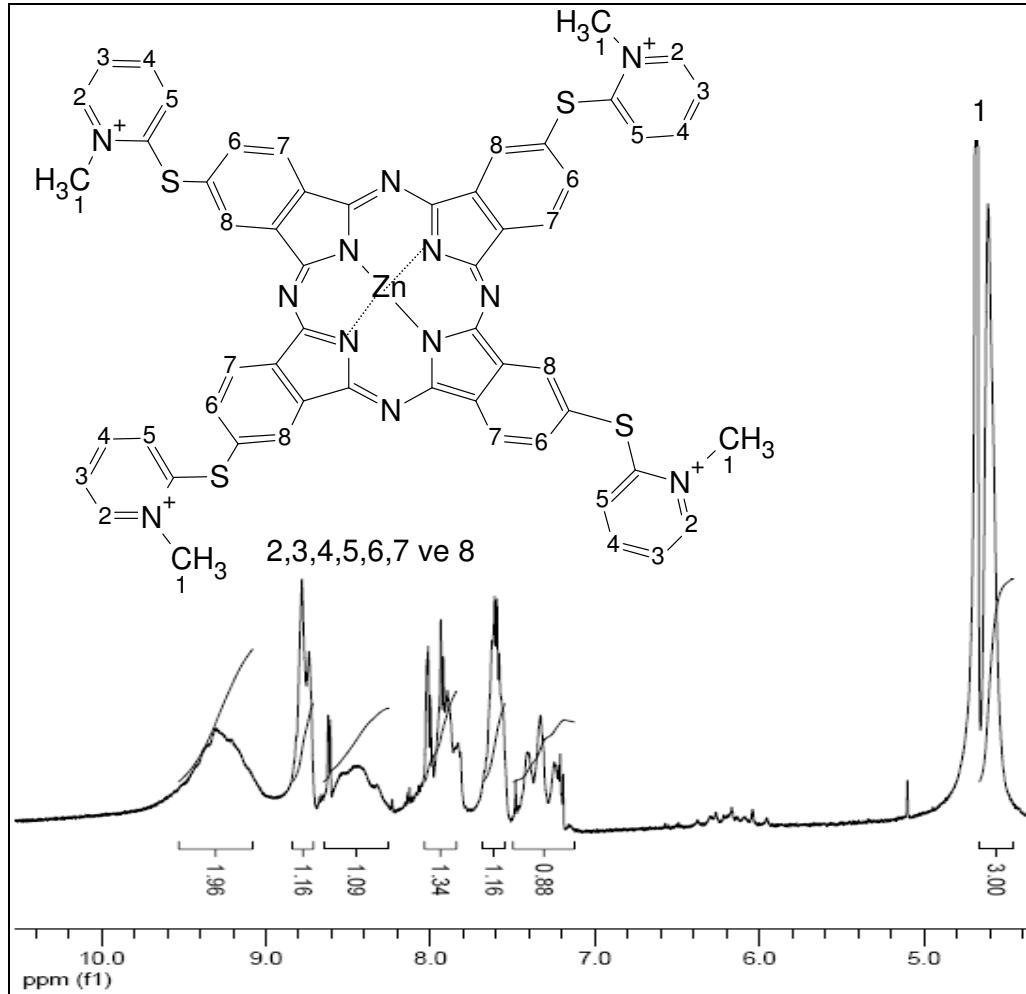


18 bileşiminin UV-Vis ve FT-IR spektrofotometresi, ¹H-NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Spektrum 6.27. 18 Bileşiminin FT-IR Spektrumu.

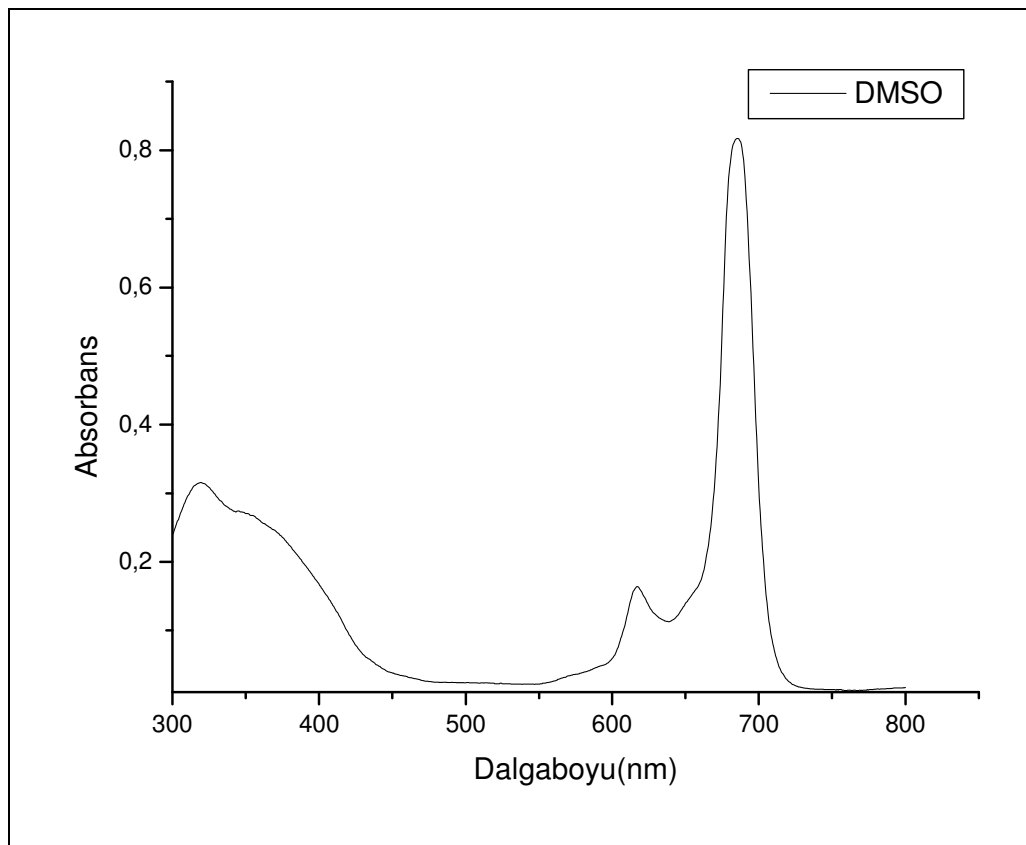
FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), KBr Tablet: 3072 (ArCH gerilmesi); 1563 (C=C gerilmesi); 1188 (S=O gerilmesi); 602 (S-Ogerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur.(Spektrum 6.27).



Spektrum 6.28. 18 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), DMSO: Bu bileşiğın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Spektrum 6.28), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [136,138,143] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 4.4 ppm'de 1 numaralı CH_3 protonlarına ait pik, 7.2-9.8 ppm'de 2,3,4,5,6,7 ve 8 numaralı aromatik p

ait çoklu pikler görülmektedir. Elde edilen bu bulgular **18** Bileşiği İçin oluşmuş olduğunu göstermektedir.



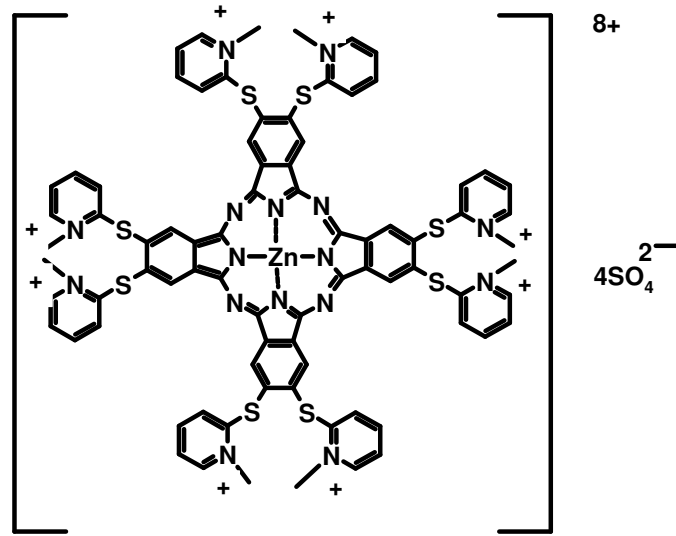
Spektrum 6.29. **18** Bileşiğinin UV-vis Spektrumu.

UV-Vis Spektrumu: λ_{\max} /nm: **18** Bileşiği İçin DMSO içerisinde $1.00 \cdot 10^{-5}$ M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-vis spektrumunda (Spektrum 6.29) gözlenen dalga boyu değerleri(λ_{\max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları(ϵ) Tablo 6.11’de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde Q bandları 724-624 nm arasında, Soret bandları ise 351 nm civarında gözlenmiştir.

Tablo 6.11. **18** Bileşiği İçin Uv-vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları(λ_{max}) ve Ekstinksiyon katsayıları(ϵ).

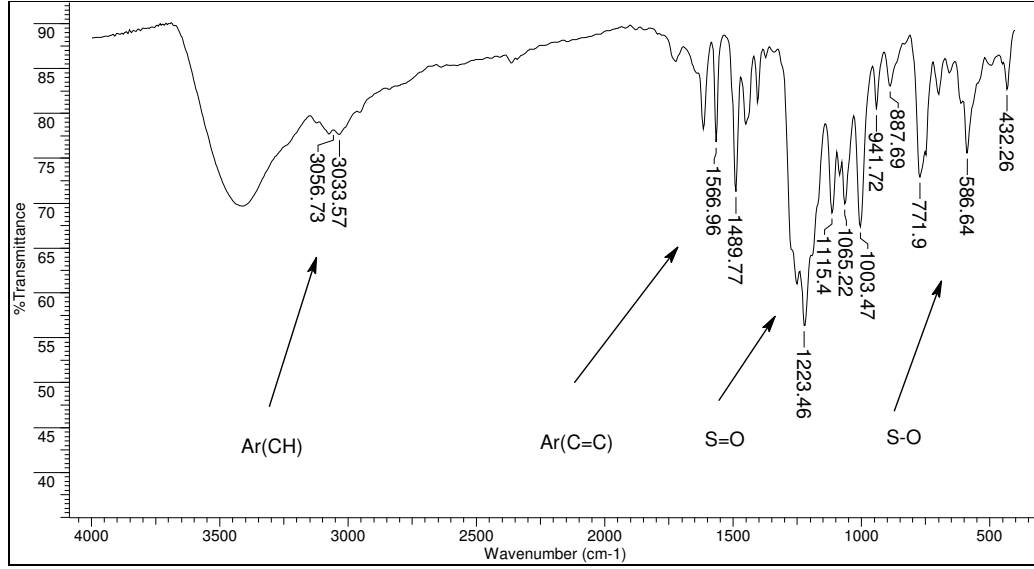
Bileşik	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon [1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) \times 10^4]$
18	685	8.20
	617	1.60
	319	3.10

6.1.9. 2,3-oktakis((2-merkapt)piridino çinko(II) ftalosiyanimato) Sülfat (19)



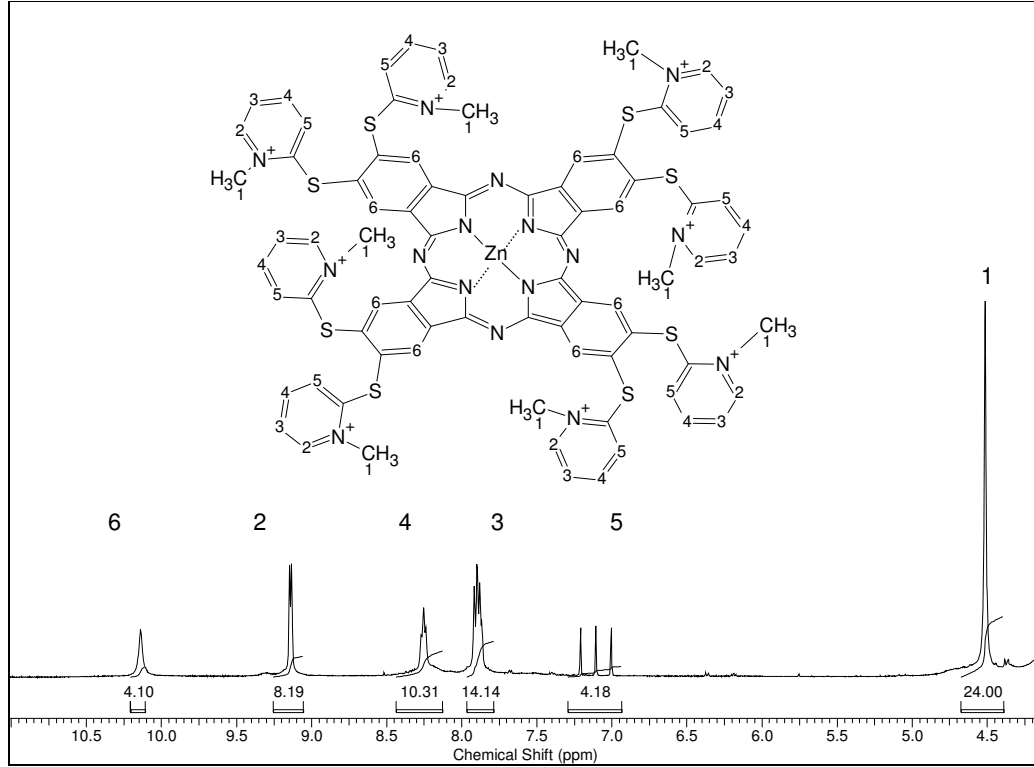
19

19 bileşiğinin UV-Vis ve FT-IR spektrofotometresi, $^1\text{H-NMR}$ ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



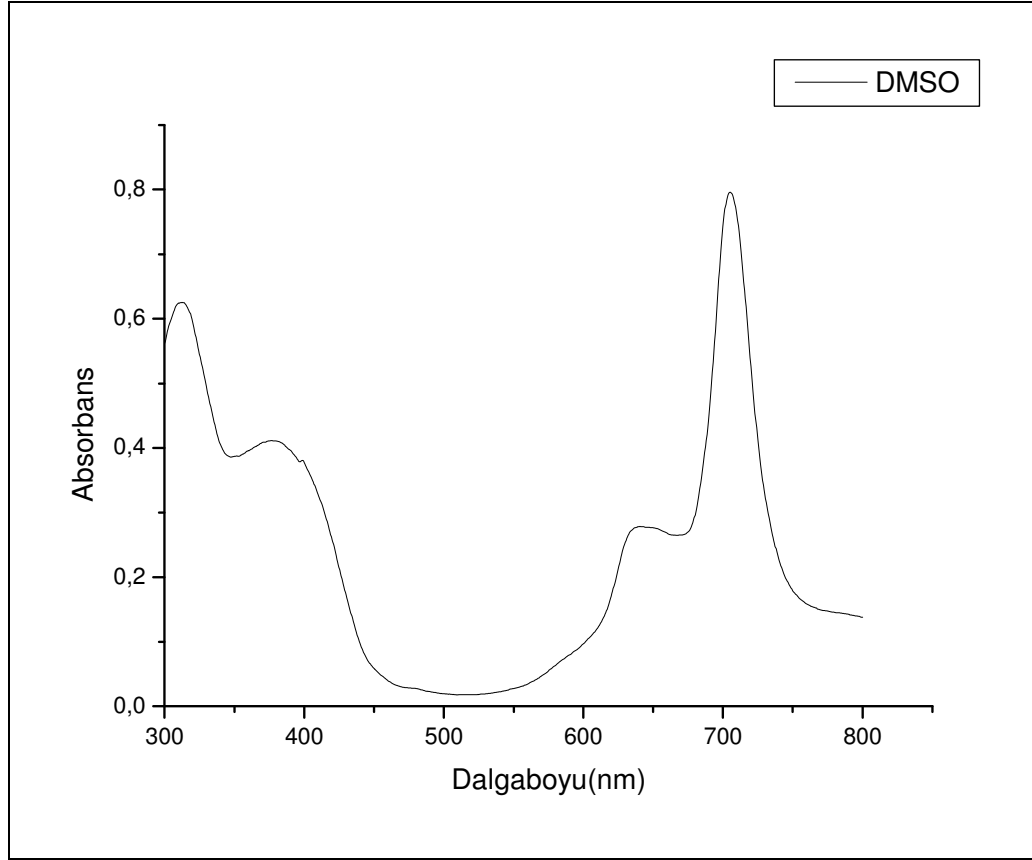
Spektrum 6.30. 19 Bileşiminin FT-IR Spektrumu.

FT-IR Spektrumu : ν (cm⁻¹), KBr Tablet: 3056 (ArCH gerilmesi); 1566 (C=C gerilmesi); 1223 (S=O gerilmesi); 586 (S-O gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur. (Spektrum 6.30).



Spektrum 6.31. **19** Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), DMSO- d_6 : Bu bileşimin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Spektrum 6.31), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [136,138,143] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 4.5 ppm'de 1 numaralı CH_3 protonlarına ait pik, 7.0-10.4 ppm'de 2,3,4,5 ve 6 numaralı aromatik protonlara ait çoklu pikler görülmektedir. Elde edilen bu bulgular **19** Bileşiği İçin oluşmuş olduğunu göstermektedir.



Spektrum 6.32. 19 Bileşığinin UV-Vis Spektrumu.

UV-Vis Spektrumu: λ_{\max}/nm : 19 Bileşiği İçin DMSO içerisinde $1.00 \cdot 10^{-5}$ M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spekturumunda (Spektrum 6.32) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{\max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) Tablo 6.12’de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde Q bandları 724-624 nm arasında, Soret bandları ise 351 nm civarında gözlenmiştir.

Tablo 6.12. **19** Bileşiği İçin Uv-vis Öümlerinde Gözlenen Dalga Boyları(λ_{\max}) ve Ekstinksiyon katsayıları(ϵ).

Bileşik	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon [1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) \times 10^4]$
19	705	8.00
	639	2.80
	377	4.10
	312	6.30

6.2. TARTIŞMA

Bu çalışmada PDT amaçlı kullanılabilir olan, yeni tip suda çözünebilir ftalosiyanın türevleri sentezlenmiş ve yapıları karakterize edilmiştir.

Bu çalışmada sentezlenen ve PDT amaçlı kullanılabilir düşüncü ftalosiyanın bileşiklerinin süstitü grubu olan 2-merkaptopiridin üzerinde bulunan azot atomları dimetilsülfat kullanılarak kuaternerleştirilmiş ve suda çözünebilir ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiştir.

Ayrıca, bu çalışma ile suda çözünebilir özellik gösteren ftalosiyanın senteziyle metali ftalosiyanın bileşikler sınıfına yenileri eklenmiştir. Suda çözünebilir özellik sahip bu ftalosiyanın bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelendikten sonra PDT ile kanser tedavisi alanlarında kullanılmaya ne derece elverişli oldukları tespit edilip bu amaçla kullanılacak yeni malzemeler olarak değerlendirilebileceklerdir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. Moser F.H., Thomas, A.L. *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications*, CRC. Vol. II, Boca Raton: Florida, 1983.
2. De Diesbach H. ve von der Weid E. *Helv. Chim. Acta*, 1927; 10: 886.
3. Linstead R.P. *J. Chem. Soc.*, 1934; 1016.
4. Linstead R.P. ve Lowe A.R. *J. Chem. Soc.*, 1934; 1031.
5. Robertson I.M. *J. Chem. Soc.*, 1935; 615.
6. Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.A 20 *Phthalocyanines*, 1992; 213.
7. Leznoff C.C. ve Lever, A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.1, New York, 1989.
8. Leznoff C.C. ve Lever A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.2, New York, 1993.
9. Leznoff C.C. ve Lever A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.3, New York, 1993.
10. Leznoff C.C. ve Lever A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.4, New York, 1996.
11. Hanack M. ve Lang M. *Adv. Mater.*, 1994; 6: 819.
12. Hanack M. ve Lang M. *Chemtracts* 1995; 8: 131.
13. Hanack M., Datz A., Fay R., Keppeler U., Koch J., Metz J., Metzger M., Schneider O. ve Schulce H.-J. *Handbook of Conducting Polymers*, 1989, Skotheim.
14. Schultz H., Lehmann H., Rein M. ve Hanack M. *Structure Bonding*, 1991; 74: 41.
15. Davies J.E.D., MacNicol D.D. ve Vögtle F. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; Atwood J.L., Vol.9, Pergamon: Oxford, 1996; 283.
16. Nalwa H.S. ve Shirk J.S. *Phthalocyanines: Properties and Applications*; Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P., Eds.; VCH: New York, 1996; Vol. 4, 79.
17. Casstevens M.K., Samoc M., Pflieger J. ve Prasad P.N. *J. Chem. Phys.*, 1990; 92: 2019.
18. Simon J., Bassoul P. ve Norvez S. *New J. Chem.*, 1989; 13: 13.

19. van der Pol J.F., Neeleman E., Zwikker J.W., Nolte R.J.M., Drenth W., Aerts J., Visser R. ve Picken S.J. *Liq. Cryst.*, 1989; 6: 577.
20. Simon J. ve Sirlin C. *Pure Appl. Chem.*, 1989; 61: 1625.
21. Engel M.K., Bassoul P., Bosio L., Lehmann H., Hanack M. ve Simon J. *Liq. Cryst.* 1993; 15: 709.
22. Simon J. ve Andre J. -J. *Molecular Semiconductors*; Lehn, J.M.; Rees, C.W., Eds.; Chapter 3, Springer: Berlin, 1985; 73.
23. Gregory P. *High Technology Applications of Organic Colorants*; Plenum: Chapter 7, New York, 1991; 59.
24. Kuder J.E. *J. Imaging Sci.*, 1998; 32: 51.
25. Lever, A.B.P., Hempstead M.R., Leznoff C.C., Liu W., Melnik M., Nevin W.A. ve Seymour P. *Pure Appl. Chem.*, 1986; 58: 1467.
26. Schlettwein D., Kaneko M., Yamada A., Wöhrle D. ve Jaeger N.I. *J. Phys. Chem.*, 1991; 95: 1745.
27. Wöhrle D. ve Meissner D. *Adv. Mater.*, 1991; 3: 129.
28. Takano S., Enokida T. ve Kambata A. *Chem. Lett.*, 1984; 2037.
29. Law K.-Y. *Chem. Rev.*, 1993; 93: 449.
30. Battenberg A., Breidt V.F. ve Vahrenkamp H. *Sensors and Actuators B*, 1996; 30: 29.
31. Collins R.A. ve Mohamed K.A. *J. Phys. D*, 1988; 21: 154.
32. Braun A. ve Tcherniac J. *Ber. Disch. Chem. Ges.*, 1907; 40: 2709.
33. Linstead R.P. *Br. Assoc. Adv. Sci. Rep.*, 1933; 465.
34. Byrne G.T., Linstead R.P. ve Lowe A.R. *J. Chem. Soc.*, 1934; 1017.
35. Anderson J.S., Bradbrook E.F., Cook A.H. ve Linstead R.P. *J. Chem. Soc.*, 1938; 1151.
36. Linstead R.P. *Ber. Disch. Chem. Ges. A*, 1939; 72: 93.
37. Turek P., Petit P., Simon J., Even R., Boudjema B., Gillaud G. ve Maitrot M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987; 109: 5119.
38. Ahsen V., Gürek A.G., Luneau D. ve Pecaut J. *Inorg. Chem.*, 2001; 40: 18, 4793.
39. Andre J.-J., Holczer K., Petit P., Riou M.T., Clarisse C., Even R., Fourmigue M. ve Simon J. *J. Chem. Phys. Lett.*, 1985; 115: 463.
40. Meller A. ve Ossko A. *Monatsh. Chem.*, 1972; 103: 150.
41. Kietabl H. *Monatsh. Chem.*, 1974; 105: 405.

42. Geyer M., Plenzig F., Rauschnabel J., Hanack M., del Rey B, Sastre A ve Torres T. *Synthesis*, 1996: 1139
43. Day V.W., Marks T.J. ve Wachter W.A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975; 97: 4519.
44. Marks T.J. ve Stojakovic D.R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978; 100: 1695.
45. Lever A.B.P. *Adv. Inorg. Radiochem*, 1965; 7.
46. Leznoff C.C. ve Hall T.W. *Tetrahedron Lett.*, 1982; 23: 3023.
47. Thompson J.A., Murata K., Miller D.C., Stanton J.L., Broderick W.E., Hoffman B.M. ve Ibers J.A. *Inorg. Chem.*, 1993; 32: 3546.
48. Wöhrle D., Eskes M., Shigehara K. ve Yamada A. *Synthesis*, 1993; 194.
49. McKeown N.B., Chambrier I. ve Cook M.J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1990; 1169.
50. de Cian A., Moussavi M., Fischer J. ve Weiss R. *Inorg. Chem.*, 1985; 24: 3162.
51. Cariati F., Galizzioli D., Morazzoni F. ve Busetto C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1975; 556.
52. Ghosez P., Cote R., Gastonguay L., Veilleux G., Denes G. ve Dodelet J.P. *Chem. Mater.*, 1993; 5: 1581.
53. Wynne K.J. *Inorg. Chem.*, 1984; 23: 4658.
54. Lowery M.K., Starshak A.J., Esposito J.N., Krueger P.C. ve Kenney M.E. *Inorg. Chem.*, 1965; 118: 7197.
55. Joyner R.D. ve Kenney M.E. *Inorg. Chem.*, 1962; 1: 236.
56. Krueger C. ve Kenney, M.E. *J. Org. Chem.*, 1963; 28: 3379.
57. Hayashida S. and Hayashi N. *Chem. Mater.*, 1991; 3: 92.
58. Wheeler B.E., Nagasubramanian G., Bard A.J., Schecthtman L.A., Dinniny D.R., Kenney M.E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984; 106: 7404.
59. Gedye R., Smith F., Westaway K., Ali H., Baldisero L., Laberge L. ve Rousell J. *Tetrahedron Lett.*, 1986; 27: 279.
60. Giguere R. J., Bray T. L., Duncan S. M. ve Majetich G. *Tetrahedron Lett.*, 1986; 27: 4945.
61. Kingston H.M.(Skip) ve Haswell S.J. *Microwave-Enhanced Chemistry*, American Chemical Society, Washington, DC, 1997.
62. Shaabani A. *J. Chem. Res.(S)*, 1998; 672.
63. Davies D.A., Schnik C., Silver J., Sosa-Sanchez J.L. ve Riby P.G. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2001; 5: 376.

64. Maree M.D. ve Nyokong T. *J. Chem.Res.(S)*, 2001; 68.
65. Liu L.C., Lee C.C. ve Hu A.T. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2001; 5: 806.
66. Villemain D., Hammadi M., Hachemi M. ve Bar N. *Molecules*, 2001; 161: 831.
67. Maeda F., Uno K., Ohta K., Sugibayashi M., Nakamura N., Matsuse T. ve Kimura M. *J.Porphyrins Phthalocyanines*, 2003; 7: 58.
68. Nemykin V.N., Kobayashi N., Mytsyk V.M. ve Volkov S.V. *Chem. Lett.*, 2000; 546.
69. Hanack M., Renz G., Strahle J. ve Schmid S. *Chem. Ber.*, 1988; 121: 1479.
70. Hanack M., Schmid G. ve Sommerauer M. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1993; 32: 1422.
71. Hanack M., Meng D., Beck A., Sommerauer M. ve Subramanian L.R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1993; 58.
72. Gaspard S. ve Maillard P.H. *Tetrahedron*, 1987; 43: 1083.
73. Mikhalenko S.A., Barknova S.V., Lebedev O.L. ve Luk'yanets E.A. *Zhurnal Obshchei Khimii*, 1971; 41: 2735.
74. Hanack M., Metz J. ve Pawlowski G. *Chem. Ber.*, 1982; 115: 2836.
75. Koshev E.I., Solev'eva L.I., Mikhalenko S.A. ve Luk'yanets E.A. *Mendeleev Chem. J.*, 1976; 21: 465.
76. Metz J., Schneider O. ve Hanack M. *Inorg. Chem.*, 1984; 23: 1065.
77. Marcuccio S.M., Greenberg S., Lever A.B.P., Leznoff C.C. ve Tomer K.B. *Can. J. Chem.*, 1985; 63: 3057.
78. Yang Y.C., Ward J.R. ve Seiders R.P. *Inorg. Chem.*, 1985; 24: 1765.
79. Pawlowski G. ve Hanack M. *Synthesis*, 1980; 287.
80. Koray A.R., Ahsen V. ve Bekaroğlu Ö. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986; 127: 932.
81. Wöhrle D. ve Hündorf U. *Makromol. Chem.*, 1985; 186: 2127.
82. Wöhrle D. ve Preussner E. *Makromol. Chem.*, 1985; 186: 2189.
83. Dulog L. ve Gittinger A. *Makromol. Chem.* 1993; 194; 394.
84. Cammidge A.N., Cook M.J., Harrison K.J. ve McKeown N.B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1991; 3053.
85. Cook M.J., Dunn A.J., Howe S.D., Thomson A.J. ve Harrison K.J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1988; 2453.

86. Koshev E.I., Puchnova V.A. ve Luk'yanets E. A. *Zh. Org. Khim.*, 1971;7: 369.
87. Kobayashi N., Nakajima S. ve Osa T. *Inorg. Chim. Acta*, 1993; 210: 131.
88. Kobayashi N., Kondo R., Nakajima S. ve Osa T. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990; 112: 9640.
89. Piechocki C., Simon J., Andre J., Guillon D., Petit P., Skoulios A. ve Weber . *Chem. Phys. Lett.*, 1985; 122; 124.
90. Humberstone P.G.J., McKeown N.B. ve Treacher K.E. *J. Mater. Chem.*, 1996; 6: 315.
91. Clarkson G.J., Hassan B.M., Maloney D.R. ve McKeown N.B. *Macromolecules*, 1996; 29: 1854.
92. Cook M.J., Cook G. ve Jafarifini A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1996; 1715.
93. Young J.G. ve Onyebuagu W. *J. Org. Chem.*, 1990; 55: 2155.
94. Idelson E.M., *U.S. Pat.*, 4,961,654, 1967; Chem. Abstr. 71(1969)171797m.
95. Thomas A.L., *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, Boca Raton: Florida, 1990.
96. Chemotherapy Drugs - Drug Names, <http://www.chemocare.com/bio/>
97. Other Types of Cancer Drug Therapies, <http://www.cancer.org>
98. Tayyaba H., Bernhard O. , Anne C.E.M., Brian W.P., "Photodynamic therapy of Cancer" *Radiation Oncology*, 9:40, 605-622
99. Prasad P. N., *John Wiley and Sons, Inc.*, NJ, Canada, 2003.
100. Zheng H., *Technol Cancer Res Treat.* 2005 , 4(3): 283–293.
101. Patrice T., *Comprehensive Series in Photochemistry and Photobiology- Volume 2, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK*, 2003.
102. Dougherty T.J., Gomer C.J., Henderson B. W., Jori G., Kessel D., Korbek M., Moan J., Peng Q., *Journal of the National Cancer Institute*, 1998, 90 (12).
103. Brancalion L., Moseley H., *Lasers Med Sci* 2002, 17:173–186.
104. Kessel D., *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* (2004) 1, 3-7.
105. Bonnett R., *Gordon and Breach Science Publishers*, Singapore, 2000.

106. Kanser nedir?
<http://www.cancervic.org.au/cancer1/multilingualInformation/pdfs/turkish/Cancer-WhatIs.pdf>
107. Crescenzi E., Varriale L., Iovino M., Chiaviello A., Veneziani B.M., Palumbo G., *Molecular Cancer Therapeutics*. 2004, 3(5): 537-544.
108. Patterson MS, Madsen SJ, Wilson BC. *J Photochem Photobiol B*. 1990, 5(1): 69-84.
109. The Science of PDT, <http://www.bmb.leeds.ac.uk/pdt/science.htm>.
110. Ali, H. , van Lier, J. E. ,*Chem. Rev.*, 99, 2379, 1999.
111. Katrin, K. , Nihal, A. , Tracy, C.; David, B.; Hasan, M. , *Cancer Res.*, 60, 5984, 2000.
112. Phillips, D., *Pure Appl. Chem.*, 67, 117, 1995.
113. Bonnett, R., *Chem. Soc. Rev.*, 24, 19, 1995.
114. Allen, C. M. , Sharman, W. M. , van Lier, J. E. J. *Porphyrins Phthalocyanines*, 5, 161, 2001.
115. Atilla, D., Saydan, N., Durmuş, M., Gürek, A. G., Khan, T., Rück, A., Walt, H., Nyokong, T., Ahsen, V., *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 186, 298, 2007.
116. Ogunsipe, A., Nyokong, T., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 173, 211, 2005.
117. Kahl, S.B., Li, J., *Inorg. Chem.*, 35, 3878, 1996.
118. Sharman, W.M., Kudrevich, S.V., van Lier, J.E., *Tetrahedron Lett.*, 37, 5831, 1996.
119. De Filippis, M.P., Dei, D., Fantetti, L., Roncucci, G., *Tetrahedron Lett.*, 41, 9143, 2000.
120. Durmuş, M., Nyokong, T., *Inorg. Chem. Commun.*, 10, 332, 2007.
121. Durmuş, M., Nyokong, T., *Photochem. Photobiol. Sci.*, 6, 659, 2007
122. Moussavi M., De Cian A., Fischer J. ve Weiss R. *Inorg. Chem.*, 1988; 27: 1287.
123. Komatsu T., Ohta K., Fujimoto T., ve Yamamoto I. *J. Mat. Chem.*, 1994; 4: 533.
124. Emmelius M., Pawlowski G. ve Vollmann H.W. *Angew.Chem. Int. Ed.*, 1989; 28: 1445.

125. Zhou Z., Josse F., Göpel W., Öztürk Z.Z. ve Bekaroğlu Ö. *Appl. Organomet. Chem.*, 1996;10 : 557.
126. R. H. Tredgold, M. C. J. Young, P. Hodge, A. Hoorfar, *IEEE Proc.* 132, 151, 1985.
127. Ohta J. , Jacquemin L. , Sirlin C. , Bosio L. , Simon J. , *New J. Chem.* , 1988, 12, 751.
128. Piechocki C. , Simon J. , Skoulios A. , Guillon D. ve Weber P. *J. Am. Chem. Soc.* , 1982; 104: 5245.
129. Guillon D. , Weber P. , Skoulios A. , Piechocki C. , ve Simon J. , *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985; 130-223.
130. Friedel M. K. , Hoskins B. F. , Martin R. L. ve Mason S. A. , *J. Chem. Commun. Soc., Chem. Commun.* , 1979, 400.
131. Iyechika Y. , Yakushi K. , Ikemoto I. ve Kurada H. *Acta Crystal B.* 1982; 38. 776.
132. Piechocki C. , Boulou J. C .ve Simon J. , *Mol. Crystal Liq. Crystal*, 1987; 149; 115.
133. Sirlin C. , Bosio L. ve Simon J. , *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* , 1987; 379.
134. Maria Paola De Filippis, Donatto Dei, Lia Fantetti ve Gabria Roncucci, *Tetrahedron Letters* 41, 9143,2000
135. Ines Scalise ve Edgardo N. Durantini, *Bioorganic&Medicinal Chemistry* 13,3037, 2005
136. Durmuş M., Nyokong T., *Inorganic Chemistry Communications*,10,332, 2007.
137. Altunbaş Bayır Z., *Dyes and Pigments* 65,235,2005.
138. Huang J.D., Fong W.P., Elaine Y.M, *Tetrahedron Letters* 44,8029,2003.
139. Jiang X.J., Huang J.D., Zhu Y.J., Tang F.X., Dennis K.P.Ng ve Sun J.C., *Bioorganic&Medicinal Chemistry Letters* ,16,2450,2006.
140. George R.D. ve Snow A.W. *J. Heterocyclic Chem.*,32,495,1995
141. Young J.G. ve Onyebuagu W. *J. Org. Chem.*,55,2155,1990
142. Wöhrle, D.; Eskes, M.; Shigehara, K.; Yamada, A. *Synthesis*,194,1993
143. Chidawanyika, W.; Ogunsipe, A.; Nyokong, T. *New Journal of Chemistry*,31,377,2007.

ÖZGEÇMİŞ

Hanifi YAMAN 1979 Sivas doğumludur. İlk, orta ve lise eğitimini Adana'da tamamlamıştır. 1999 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden bölüm birincisi olarak mezun olmuştur. 1999 Kasım ayından itibaren Darıca Nene Hatun İlköğretim Okulunda sınıf öğretmeni olarak göreve başlamıştır. 2000 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yüksek lisans eğitimini başlamıştır. Ancak İngilizce hazırlık sınıfında başarısız olduğundan dolayı 2001 yılında enstitüden kaydı silinmiştir. 2005 yılında çıkan af yasasından faydalanarak yeniden yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Halen Darıca Nene Hatun İlköğretim Okulunda sınıf öğretmeni olarak görevine devam etmektedir. Evli ve iki çocuk babasıdır.