

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



1,4-DİOKSO-2-BİS(2-AMİNO-2-(HİDROKSİMETİL)PROPAN-1,3-DİOL) İÇEREN
POLİMER FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve TERMAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FATİH KAVRAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

1,4-DİOKSO-2-BİS(2-AMİNO-2-(HİDROKSİMETİL)PROPAN-1,3-DİOL) İÇEREN
POLİMER FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve TERMAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FATİH KAVRAZ

KİMYA ANABİLİM DALI

SAMSUN
2018

Her Hakkı Saklıdır.

TEZ ONAYI

Fatih KAVRAZ tarafından hazırlanan "1,4-Diokso-2-Bis(2-Amino-2-(hidroksimetil)propan-1,3-diol) içeren polimer ftalosiyanınların sentezi, karakterizasyonu ve termal özelliklerinin incelenmesi" adlı tez çalışması 30/03/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman Prof . Dr. Erbil AĞAR

Jüri Üyeleri

Başkan Prof. Dr. Halil KÜTÜK
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Üye Prof. Dr. Erbil AĞAR
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Üye Doç. Dr. Cihan KANTAR
Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi

Yukarıdaki sonucu onaylarım. .../.../2018

.....imza.....

Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

Fatih KAVRAZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

1,4-DİOKSO-2-BİS(2-AMİNO-2-(HİDROKSİMETİL)PROPAN-1,3-DİOL
İÇEREN POLİMER FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
ve TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FATİH KAVRAZ

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erbil AĞAR

Bu çalışmamızda 4,4'-((2,3-bis(1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-iiil)amino)bütan-1,4-diol)bis(oksi) diftalonitril (II) bileşiği sentezlenmiştir. 4,4'-((2,3-bis(1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-iiil)amino)bütan-1,4-diol)bis(oksi) diftalonitril (II) bileşiğinin, DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) katalizörü ve n-pentanol çözücüsü ile reaksiyonu sonucu metalsiz ftalosiyanın (H₂Pc) (1) sentezlenmiştir. Daha sonra 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioksoisindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi)) diftalonitril (II) bileşiği ve sırasıyla susuz metal tuzları (CuCl₂, NiCl₂, CoCl₂ ve Zn(CH₃COO)₂) kullanılarak, DBU katalizörü ve n-pentanol çözücüsü varlığında reaksiyonu sonucu bakır ftalosiyanın polimeri (CuPc) (2), nikel ftalosiyanın polimeri (NiPc) (3), kobalt ftalosiyanın polimeri (CoPc) (4) ve çinko ftalosiyanın polimeri (ZnPc) (5) sentezlenerek literatüre kazandırıldı. Sentezlenen başlangıç maddelerinin ve ftalosiyanın polimerlerinin yapıları elementel analiz, FT-IR, UV-Vis., ¹H-NMR, TG/DTG ve DTA analiz teknikleriyle aydınlatıldı.

Mart 2018, 82 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Polimer, Ftalosiyanın, Metalsiz ftalosiyanın, Metalli ftalosiyanın

ABSTRACT

Master's Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF THERMAL PROPERTIES OF POLYMER PHTHALOCYANINES CONTAINING 1,4-DIOXO-2-BIS (2-AMINO-2- (HYDROXYMETHYL) PROPAN-1,3-DIOL

Fatih KAVRAZ

Ondokuz Mayıs University
Graduate School of Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Erbil AĞAR

In this study, 4,4'-((2,3-bis (1,3-dihydroxy-2- (hydroxymethyl) propan-2-yl) amino) butane-1,4-diol) bis (oxy) diphthalonitrile (II) compounds were synthesized. Metal-free phthalocyanine (H₂Pc) (1) was synthesized by the reaction between 4,4'-((2,3-bis (1,3-dihydroxy-2- (hydroxymethyl) propan-2-yl) amino) butane-1,4-diol) bis (oxy) diphthalonitrile (II) and n-pentanol solvent with the DBU (1.8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene) catalyzer. Then 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioxoisindolin-2-yl)oxy)butane-2,3-diyl)bis(oxy)) diphthalonitrile (II) compound gave the reactions with anhydrous metal salts (CuCl₂, NiCl₂, CoCl₂, Zn(CH₃COO)₂) respectively with usage of DBU catalyzer and n-pentanol solvent in order to bring about copper phthalocyanine (CuPc) (2), nickel phthalocyanine (NiPc) (3), cobalt phthalocyanine (CoPc) (4) and zinc phthalocyanine (ZnPc) (5) in the sequence of given anhydrous metal salts. The synthesized molecules (I), (II), (1), (2), (3), (4) and (5) were gained to the scientific literature. The structures of synthesized starting compounds and phthalocyanine polymers were illuminated with elemental analysis FT-IR, UV-Vis., ¹H-NMR, TG/DTG and DTA techniques.

March 2018, 82 pages

Key Words: Polymer, Phthalocyanine, Metal-free phthalocyanine, Metallo phthalocyanine

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu Yüksek Lisans Tez çalışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü araştırma laboratuvarında gerçekleştirildi. Yapmış olduğum çalışma yeni ftalosiyanın polimerlerinin sentez ve yapısal karakterizasyonunu içerir.

Bu çalışmamda maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bilgisiyle ve tecrübesiyle bana yol gösteren çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Erbil AĞAR'a en kalbi duygularıyla teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım boyunca bana bilgisiyle ve tecrübesiyle yardımcı olan sayın Prof. Dr. Ayşen AĞAR'a ve tüm eğitim hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen tüm hocalarıma en kalbi duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Spektroskopik analiz aşamasında bizden yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Yıldırım TOPÇU ve bu projede emeği geçen herkese en içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışma arkadaşlarım Hande ESERCİ, Onur Erman DOĞAN, Araş. Gör. Seher MERAL, Seda Nur AYGÜN, İbrahim Hakkı SANCAK, Yasemin PİŞKİN, Ceren ÇİÇEK, Dr Ferda ERŞAHİN, Mahmut TAŞDOĞAN, Araş. Gör. Songül ŞAHİN, Araş. Gör. Nihal ERMIŞ'e ve tanıdığım tüm arkadaşlarıma en kalbi duygularla teşekkürlerimi sunarım.

Teknik talep ve ihtiyaçlarımızı gidermede her an yanımızda olan Uzman Kazım CANBULAT, Mustafa AL, Mustafa SARI, Gültekin ALTINTAŞ'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatımın her basamağında yanımda olan, beni destekleyen, bugünlere gelmemde çok büyük emekleri olan, haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim en kıymetlilerim; annem Fatma KAVRAZ, babam Kenan KAVRAZ, kardeşim Bilge Sena KAVRAZ ve tüm aile fertlerime çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, PYO.FEN.1904.17.008 nolu Bilimsel Araştırma Projesi olarak Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

Mart 2018, Samsun

Fatih KAVRAZ

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ŞİMGELER VE KISALTMALAR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Makrosiklik Bileşikler	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Ftalosiyanimler	3
2.2. Ftalosiyanimlerin Yapısı	4
2.3 Ftalosiyanimlerin İsimlendirilmesi.....	8
2.4. Ftalosiyanim Türleri	9
2.4.1. Metalli ftalosiyanimler (MPc)	9
2.4.2. Metalsiz ftalosiyanimler (H ₂ Pc)	9
2.4.3. Naftaftalosiyanimler (NPc).....	10
2.4.4. Subftalosiyanimler (SubPc).....	10
2.4.5. Süperftalosiyanimler (SuperPc).....	11
2.4.6 Polimerik ftalosiyanimler	12
2.4.6.1 A tipi polimerler.....	12
2.4.6.2 B tipi polimerler	13
2.4.6.3 C tipi polimerler	13
2.4.6.4 D tipi polimerler.....	14
2.4.6.5 E tipi polimerler	14
2.4.7. Makro halkalı ftalosiyanimler	15
2.4.8. Azaftalosiyanimler(AzaPc)	16
2.4.9. Asimetrik ftalosiyanimler	17
2.4.10. Süstitüe ve çözünebilir ftalosiyanimler	18
2.5. Ftalosiyanimlerin Özellikleri.....	20
2.5.1 Ftalosiyanimlerin kimyasal özellikleri	20
2.5.2. Ftalosiyanimlerin fiziksel özellikleri	21
2.5.3. Ftalosiyanimlerde agregasyon	22
2.6. Ftalosiyanimlerin Oluşum Mekanizmaları	23
2.7. Ftalosiyanimlerin Saflaştırma Yöntemleri	25
2.8. Ftalosiyanimlerin Karakterizasyonu.....	26
2.8.1. Ftalosiyanimlerin FT-IR spektrumları.....	26
2.8.2. Ftalosiyanimlerin ¹ H NMR spektrumları	26
2.8.3. Ftalosiyanimlerin UV-Vis spektrumları	26
2.8.4. Ftalosiyanimlerin kütle spektrumları.....	28
2.9. Ftalosiyanimlerin Sentez Yöntemleri	28
2.9.1. Metalli ftalosiyanimlerin sentezi	29
2.9.2. Metalsiz ftalosiyanimlerin sentezi	30
2.9.3. Tetrasüstitüe ftalosiyanimlerin sentezi	31
2.10. Ftalosiyanimlerin Yeni Sentez Yöntemleri	34
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	39
4. MATERYAL YÖNTEM VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	41

4.1.Kullanılan Kimyasallar.....	41
4.2.Kullanılan Cihazlar.....	41
4.3.Deneysel Çalışmalar.....	42
4.3.1. 4-Nitroftalimid bileşiminin sentezi	42
4.3.2. 4-Nitroftalamid bileşiminin sentezi	42
4.3.3. 4-Nitroftalonitril bileşiminin sentezi.....	43
4.3.4. 4,4'-(2,3-Dibromobütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril (I) bileşiminin sentezi.....	43
4.3.5. 4,4'-(2,3- Bis (1,3-Dihidroksi -2- (hidroksimetil) propan-2- il) amino) bütan-1,4-diol)bis(oksi)diftalonitril (II) bileşiminin sentezi.....	46
4.3.6. Metalsiz ve metalli ftalosiyenin polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu	48
5.BULGULAR VE TARTIŞMA	67
6.SONUÇ VE ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR.....	76
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

Å	Angstrom
eV	Elektron Volt
µm	Mikrometre
µV	Mikrovolt
λ _{max}	Maksimum Dalga Boyu
°C	Santigrat

KISALTMALAR

CD	Kompakt Disk
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
DBU	1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en
DMEA	N,N-Dimetiletanolamin
DMF	N,N-Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DTA	Diferansiyel Termik Analiz
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrometresi
HOMO	En Yüksek Dolu Molekül Orbital
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
HREM	Yüksek Çözünürlüklü Elektron Mikroskopi
H ₂ Pc	Metalsiz Ftalosiyenin
LUMO	En Düşük Boş Molekül Orbital
mL	Mililitre
mmol	Milimol
MPc	Metalli Ftalosiyenin
NLO	Nonlineer Optik
nm	Nanometre
np	Non-periferal
NPc	Naftaftalosiyenin
OFET	Organik Alan Etkili Transistör
p	Periferal
Pc	Ftalosiyenin
PDT	Foto Dinamik Terapi
Pz	Porfirazin
STM	Taramalı Tünellemeli Mikroskopi
THF	Tetrahidrofur
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
UV-Vis.	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
¹ H NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	S, N,O Donör atomu içeren makrosiklik bileşikler	2
Şekil 2.1.	Ftalimitden metallsiz ftalosiyanın eldesi	3
Şekil 2.2.	o-Dibromobenzenden bakır ftalosiyanın eldesi	3
Şekil 2.3.	Porfirin türleri arasındaki yapısal ilişki	5
Şekil 2.4.	Lantanit sandeviç kompleksinin yapısı.....	6
Şekil 2.5.	Eksensel olarak süstitüe edilmiş ftalosiyanınların yapısı	7
Şekil 2.6.	Sıradışı ftalosiyanın türleri.....	7
Şekil 2.7.	Ftalosiyanın yapısındaki atomların numaralandırılması.....	8
Şekil 2.8.	Metalli ftalosiyanın yapısı	9
Şekil 2.9.	Metallsiz ftalosiyanın yapısı	10
Şekil 2.10.	Naftaftalosiyanın yapısı	10
Şekil 2.11.	Subftalosiyanın ve Subnaftaftalosiyanın örneği	11
Şekil 2.12.	Substitüe süper ftalosiyanın sentezi	12
Şekil 2.13.	A tipi polimer.....	13
Şekil 2.14.	B tipi polimer	13
Şekil 2.15.	C tipi polimer	14
Şekil 2.16.	D tipi polimer.....	14
Şekil 2.17.	E tipi polimer	15
Şekil 2.18.	Polimerik ftalosiyanın örneği.....	15
Şekil 2.19.	Makrohalkalı ftalosiyanın örneği.....	16
Şekil 2.20.	Metallsiz ve metalli azaftalosiyanın yapısı	17
Şekil 2.21.	Asimetrik ftalosiyanın örneği	18

Şekil 2.22.	Sübstitüe ftalosiyenin örnekleri (a) Simetrik periferel tetra sübstitüe metalli ftalosiyenin, (b) Simetrik non-periferel tetra sübstitüe metalli ftalosiyenin (c) Simetrik non-periferel okta sübstitüe metalli ftalosiyenin, (d) Simetrik periferel okta sübstitüe metalli ftalosiyenin	19
Şekil 2.23.	Tetra sübstitüe ftalosiyeninlerin yapısal izomerleri.....	20
Şekil 2.24.	H ve J- agregasyonunun elektronik geçişleri.....	23
Şekil 2.25.	Ftalosiyenin bileşiğinin oluşum mekanizması.....	24
Şekil 2.26.	Metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin UV-Vis absorpsiyon pikleri	27
Şekil 2.27.	Ftalosiyenin sentezi için kullanılan bazı başlangıç maddeleri.....	29
Şekil 2.28.	Metalli ftalosiyenin sentez şeması: başlangıç maddeleri ve şartlar, <i>i.</i> Metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde (kinolin gibi) ısıtma, <i>ii.</i> Üre ve metal tuzu varlığında yüksek kaynama noktasına sahip çözücü ile ısıtma, <i>iii.</i> Metal tuzu ile etanolde ısıtma...	30
Şekil 2.29.	4-Nitroftalonitrilin sentez şeması.....	32
Şekil 2.30.	Tetrasübstitüe ftalosiyenin yapısal izomerleri.....	33
Şekil 2.31.	3-Nitroftalonitrilin sentezi.....	34
Şekil 2.32.	Mikrodalga (MW) Reaksiyonunun şematik Gösterimi.....	35
Şekil 2.33.	Mikrodalga Enerjisi ile Ftalosiyenin Sentezi.....	35
Şekil 4.1.	4-Nitroftalimid bileşiğinin sentezi.....	42
Şekil 4.2.	4-Nitroftalamid bileşiğinin sentezi.....	43
Şekil 4.3.	4-Nitroftalonitril bileşiğinin sentezi.....	43
Şekil 4.4.	4,4'- (2,3-Dibromobütan-1,4-dil) bis(oksi)diftalonitril (I) Bileşiğinin Sentezi.....	44
Şekil 4.5.	4,4'- (2,3-Dibromobutane-1,4-diyl) bis(oksi)diftalonitril (I) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	44
Şekil 4.6.	4,4'-(2,3-Dibromobutane-1,4-diyl)bis(oksi)diftalonitril (I) bileşiğinin bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.....	45

Şekil 4.7.	4,4'-((2,3-Bis(1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-il)amino)bütan-1,4-diol)bis(oksi)diftalonitril(II) Bileşiğinin Sentezi	46
Şekil 4.8.	4,4'-((2,3-Bis(1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-il)amino)bütan-1,4-diol)bis(oksi)diftalonitril(II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu	47
Şekil 4.9.	4,4'-((2,3-Bis(1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-il)amino)bütan-1,4-diol)bis(oksi)diftalonitril(II) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.	47
Şekil 4.10.	Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H ₂ Pc) (1) ait FT-IR spektrumu	49
Şekil 4.11.	Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H ₂ Pc) (1) ait UV-Vis spektrumu	50
Şekil 4.12.	Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H ₂ Pc) (1) ait ¹ H NMR spektrumu	51
Şekil 4.13.	Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H ₂ Pc) (1) ait TG, DTG ve DTA eğrileri.....	52
Şekil 4.14.	Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (2) ait FT-IR spektrumu	53
Şekil 4.15.	Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (2) ait UV-Vis spektrumu.....	54
Şekil 4.16.	Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (2) ait TG, DTG ve DTA eğrileri	55
Şekil 4.17.	Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait UV-Vis spektrumu	56
Şekil 4.18.	Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait UV-Vis spektrumu	57
Şekil 4.19.	Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait ¹ H NMR spektrumu	58
Şekil 4.20.	Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait TG, DTG ve DTA eğrileri	58
Şekil 4.21.	Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (4) ait FT-IR spektrumu	59
Şekil 4.22.	Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (4) ait UV-Vis spektrumu.....	60
Şekil 4.23.	Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (4) ait TG, DTG ve DTA eğrileri	61

Şekil 4.24.	Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait FT-IR spektrumu.....	62
Şekil 4.25.	Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait UV-Vis spektrumu.....	63
Şekil 4.26.	Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait ¹ H NMR spektrumu.....	64
Şekil 4.27.	Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait TG, DTG ve DTA eğrileri.....	65
Şekil 4.28.	Sentezlenen ftalosiyanın polimerinin tahmini yapısı.....	66
Şekil 4.29.	Ftalosiyanın polimerinde teorik hesaplamalar sonucu monomer yapısı.....	74



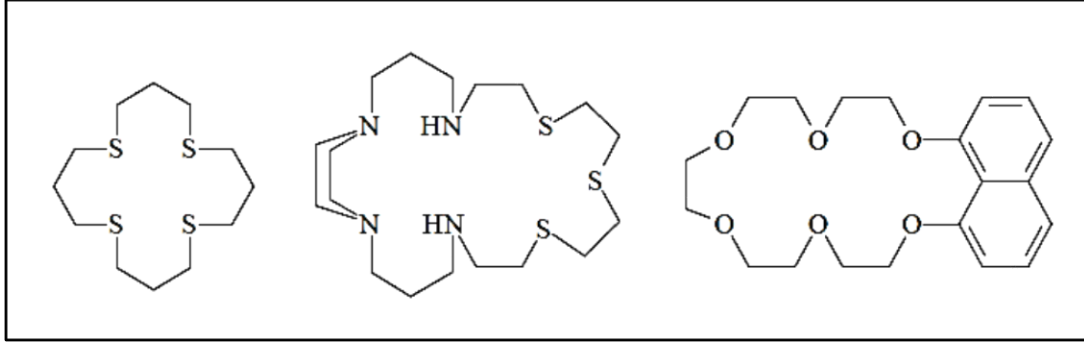
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. 4,4'-(2,3-Dibromobütan-1,4-diyl)bis(oksi) diftalonitril (I) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	45
Çizelge 4.2. 4,4'- ((2,3-Bis (1,3-dihidroksi-2- (hidroksimetil) propan-2-il) amino) bütan-1,4-diol)bis(oksi)difaltonitril (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	48
Çizelge 4.3. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H ₂ Pc) (1) ait elementel analiz sonuçları.....	50
Çizelge 4.4. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (2) ait elementel analiz sonuçları	54
Çizelge 4.5. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait elementel analiz sonuçları	57
Çizelge 4.6. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (4) ait elementel analiz sonuçları	60
Çizelge 4.7. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait elementel analiz sonuçları	63

1. GİRİŞ

1.1. Makrosiklik Bileşikler

En az dokuz atomdan oluşan ve bunların en az 3 tanesi donör karakterli olan halka sistemlerine makrosiklik bileşikler denir. Makro halkada bulunan heteroatomlar genellikle oksijen, azot, kükürt olduğu gibi nadiren de olsa fosfor, arsenik gibi diğer atomlar da olabilir (Pedersen, 1967). Ftalosiyeninler, kriptandlar, kaliksarenler, porfirazinler, politiyoeterler, poliamidler ve birçok bileşik grubu bu bileşik sınıfında yer alır. Polieterler, politiyoeterler ve poliamidler çok ilginç ve farklı iyon bağlama özelliklerine sahiptirler. Özellikle polieter alkali ve toprak alkali metal katyonlarına karşı kuvvetli affinite gösterirler. Bundan dolayı biyolojik sistemlerde iyon taşıma ile ilgili çalışmalarda iyon taşıyıcı molekül olarak kullanılırlar (Liotta, 1987). 40 yıldır yapılan çalışmalar sonucunda sentetik makrosiklik bileşikler elde edilmiştir. Bunun yanında makrosiklik bileşiklere olan ilgi giderek artmıştır. Bu süreç içerisinde metal iyonlarının biyolojik sistemlerdeki etkinliği ve rolü üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar sayesinde biyoorganik çalışmalar hem doğal hem de sentetik makrosiklik bileşikleri içine alacak şekilde genişletilmiştir. Bu amaçla kan proteinleri içeren demir atomlu porfirin halkası, klorofil molekülü ve B₁₂ vitamininin korrin halkası ayrıntılı bir biçimde incelenmiştir. Makrosiklik bileşiklerin oluşumunda ortamda bulunan katyonların reaksiyon verimini büyük ölçüde etkilediği belirlenmiştir. Düz zincir halindeki polieterik bileşiğin reaksiyon ortamında bulunan katyon ile bileşik oluşturarak reaksiyonun ikinci kademesinde kapanmasını sağlayan bu etkiye “templeyt etki” denir (Thomson ve Busch, 1964a; Thomson ve Busch, 1964b; Blinn ve Busch, 1968). Templeyt etkiye kalıp veya şablon etkisi de denilebilir.



Şekil 1.1. S, N,O Donör atomu içeren makrosiklik bileşikler

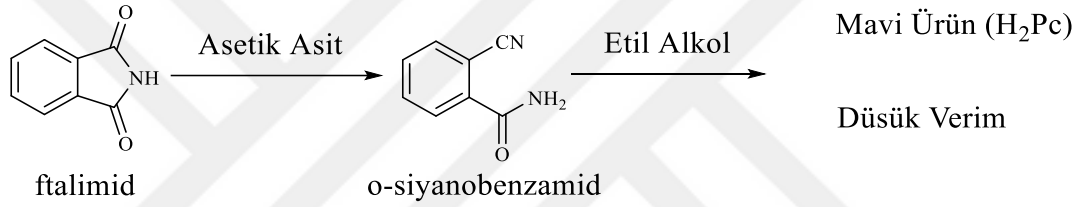
Hücrelere oksijen taşınması ve ışığın bitkilerde kullanılabilen enerjiye dönüşmesi gibi önemli görevi olan tetrapiröl türevi hemoglobin ve klorofil bileşikler, yaşam döngüsünün devam etmesi açısından büyük öneme sahiptirler. Tetrapiröl türevi bileşikler ayrıca mitokondrideki enerji taşınımında ve hücrelerin oksidatif bozunmalara karşı korunmalarında da görev almaktadırlar. Kendilerine has fiziksel, kimyasal ve spektral özellikleri yanında yapısal özelliklerinde gözlenen çeşitlilik tetrapiröl türevi bileşiklerin doğadaki dağılımlarını ve çeşitli uygulama alanlarındaki kullanılabilirliklerini arttırmaktadır (Sharman ve van Lier, 2003).

Yapısal benzerlikleri nedeniyle ftalosiyanın gibi sentetik tetrapiröller, doğada bulunan tetrapirölik makrohalkaların fotokimyasal özelliklerinin incelenmesinde kullanılmaktadır. Ftalosiyanın yapısal açıdan benzerlik gösterdiği diğer makrohalkalı bileşik sınıfı da porfirazin (tetraazoporfirin)lerdir. Porfirin ve sentetik analogları olan porfirazin ve ftalosiyanın bileşikler 4 adet pirol alt ünitesinden oluşmaktadır. Ftalosiyanın, pirol halkalarına kondanze olmuş benzo halkalarının varlığıyla porfirazinlerden ayrılırlar (McKeown, 1998).

2. GENEL BİLGİLER

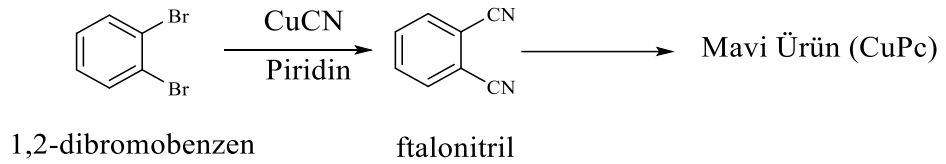
2.1. Ftalosiyaninler

Ftalosiyanın (Pc) ilk defa, 1900'li yılların başlarında Braun ve Tcherniac'ın imid bileşiğinden asit ortamında amid sentezi sırasında yan ürün olarak sentezlenen mavi-yeşil renkte ve çözünürlüğünün olmadığı fark edilerek sentezlenmiştir (Braun ve Tcherniac, 1907a; Braun ve Tcherniac, 1907b). Fakat elde edilen bu renkli bileşiğin yapısı aydınlatılamamıştır.



Şekil 2.1. Ftalimitden metallsiz ftalosiyanın eldesi

1920'li yılların sonlarına doğru Diesbach ve Vonder Weid aşağıdaki şekilde de verildiği gibi 1,2-dibromo benzenden yola çıkarak piridin çözücüsü içerisinde bakır (I) siyanür ilave edilmesi sonucu bakır içeren ftalosiyanın (CuPc) bileşiğinin sentezini gerçekleştirmişlerdir. (de Diesbach ve Vonder Weid, 1927).



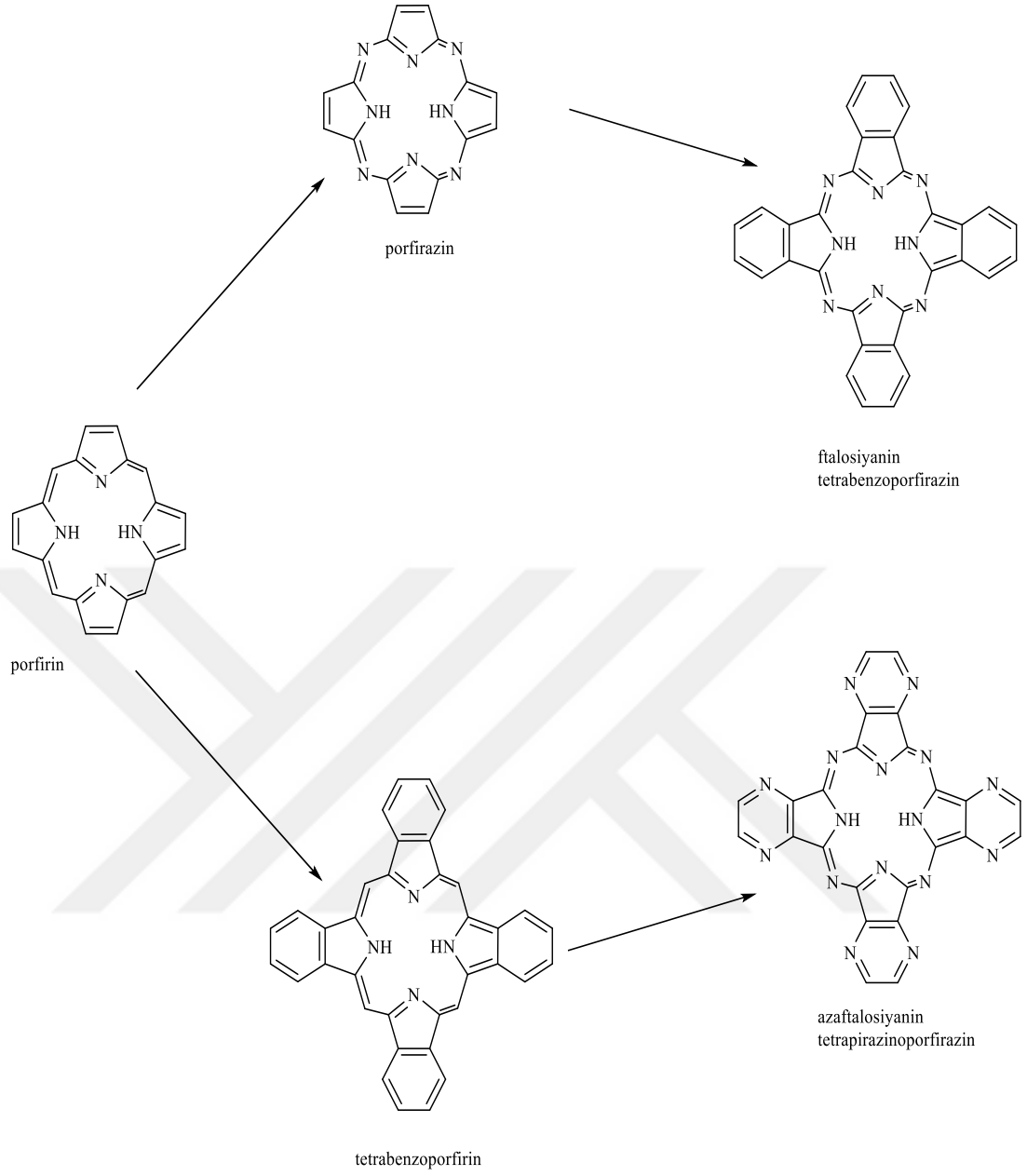
Şekil 2.2. o-dibromobenzenden bakır ftalosiyanın eldesi

1928 yılında İskoçya'da deney kabı içerisinde ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid reaksiyonu sırasında reaktördeki sızıntıdan ortaya çıkan demir metali ile oluşmuş bir kompleks belirlenmiş ve kompleksin pigment özelliği gösterdiği anlaşılınca yapısı üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. 1929 yılında maddenin pigment özelliklerini içeren patent Imperial Chemical Industries (ICI) tarafından alınmıştır (Dandridge vd, 1929). Oluşan maddenin bir kısmı, yapısı hakkında

çalışmalar yapması için Prof. Reginal P. Linstead'a gönderilmiştir. 1929 yılından 1933 yılına kadar Linstead ve arkadaşları, elementel analiz, kütle spektroskopisi, oksidatif degradasyon tekniklerini kullanarak yapmış oldukları çalışmalar sonucunda metallsiz ftalosiyanın yapısını aydınlatmışlardır. 1933 yılında Linstead yapısı aydınlatılan bu yeni bileşiğe Yunancada naphta (rock oil \approx kaya yağı) olan "ftal" ön eki ile yine Yunancada mavi anlamına gelen "siyanin" kelimelerini birleştirerek "ftalosiyanın" ismini koymuştur (Linstead, 1934). Linstead yapmış olduğu çalışmalar sonucu çeşitli metal içeren ftalosiyanın komplekslerinin sentezini gerçekleştirmiş ve metalli ftalosiyanınların eldesi için farklı sentez yöntemleri geliştirmiştir. Linstead'in yaptığı çalışmaların yanında Prof. Dr. J. Monteath Robertson ve arkadaşları X-ray difraksiyon tekniğini kullanarak yaptıkları çalışmalar sonucunda ftalosiyanınların dört adet simetrik iminoizindol ünitesinden oluştuğunu ve molekülün merkezinde metalin çapına bağlı olarak çeşitli metallerin bulunabileceğini tespit etmişlerdir (Robertson, 1935).

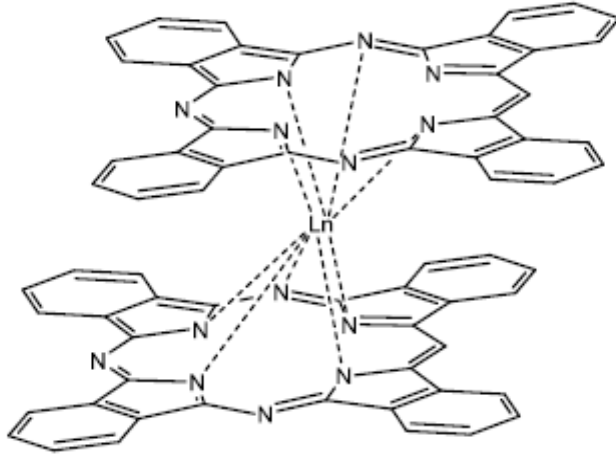
2.2. Ftalosiyanınların Yapısı

1930 yıllarında Linstead ve ekibinin yaptığı araştırmalar neticesinde ftalosiyanınların dört izindol bileşiğinden oluşan ve birbirleri ile uyumlu makrohalkalı bileşikler olduğu kanaatine varılmış, yapısında metal içeren ve içermeyen bir çok çeşidinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Linstead, 1934). Oluşan yapı Robertson ve arkadaşları tarafından nikel içeren ftalosiyanın ve bakır içeren ftalosiyanınların X-ray ortamında kristal yapılarının çözümlenmesiyle açığa kavuşturulmuştur (Robertson, 1935). Ftalosiyanınlar sistematik olarak profirin yapısına benzerliklerinden dolayı tetraazatetrabenzoporfirinler (TABP) olarak da bilinirler. Ftalosiyanın molekülü yapı olarak dört izindol biriminin 1 ve 3 numaralı karbon atomuna bağlanmasıyla oluşan düzlemsel, 18 π elektronlu aromatik yapıya sahip bir makrosiklik yapıda bir halkalı sistemdir.

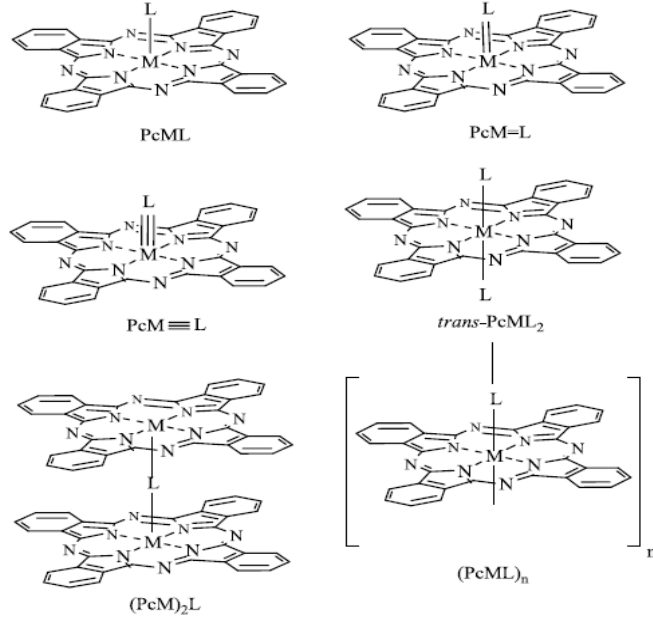


Şekil 2.3. Porfirin türleri arasındaki yapısal ilişki

Dianyonik ftalosiyenin ligandı çapı 1.35 Å uzunluğunda olan metale, hatta bor ve silisyum gibi metalleri de arasına alan 70'den fazla element ile sentezi yapılabilmektedir. Ftalosiyeninler kordinasyon sayısı dört olan kare düzlem bileşikler olduğu gibi bunun yanında yüksek koordinasyon sayısına sahip Si, Ge, Ti gibi metallerle kare piramit ve oktahedral yapılarda olabilirler. Bu durumda merkez atomu klor, su ve piridin gibi bir ya da iki eksenel ligandla birbirlerine bağlanmış olabilir. Ftalosiyenin ayrıca lantanit ve aktinitlerle koordinasyon sayısı sekiz olan sandviç bileşikler oluşturabilir (Şekil 2.4).

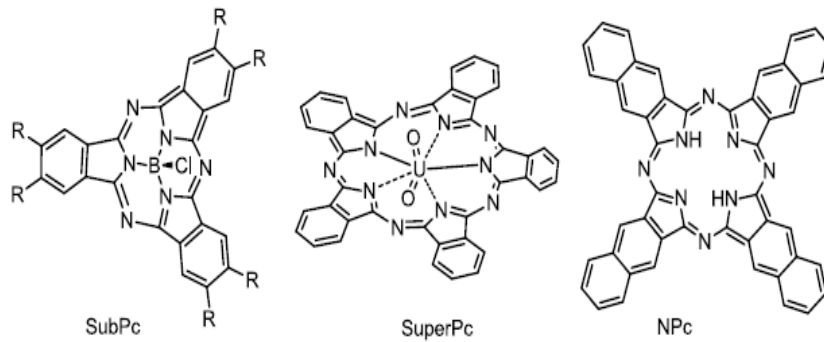


Şekil 2.4. Lantanit sandviç bileşiğinin yapısı



Şekil 2.5. Eksensel olarak süstitüe edilmiş ftalosiyanın yapıları

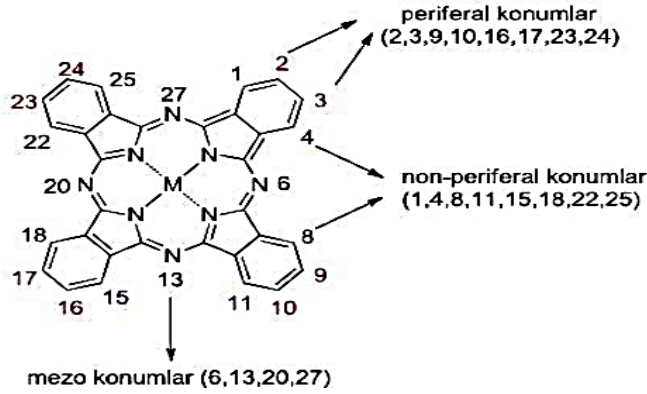
Sıradışı ftalosiyanın türlerine örnek verecek olursak ftalosiyanın bileşiminin merkezinde bor (B) atomu ve üç adet izoindol yapısının oluşturduğu halkalı yapı olan Subftalosiyanın ve aynı şekilde ftalosiyanın bileşiminin merkezinde uranyum (U) atomunun bulunduğu ve beş adet izoindol yapısının oluşturduğu halkalı yapı olan Süperftalosiyanın verilebilir. Verilen bu iki örnekten farklı olarak dört adet izoindol bileşiminin oluşturduğu halkalı yapıya naftalen gruplarının eklendiği ftalosiyanın verilebilir (Robertson, 1935).



Şekil 2.6. Sıradışı ftalosiyanın türleri

2.3. Ftalosiyeninlerin İsimlendirilmesi

Ftalosiyenler halkaya bağlanan gruplara göre adlandırılmaktadırlar. Ftalosiyenin makrosiklik halka yapısındaki bileşik sisteminin sayısı ile gösterimi ve ftalosiyenin halkasındaki konumların adları Şekil 2.7’de gösterilmektedir. Makrohalkalı yapıdaki bu bileşikte yer değiştirme için yapıda bulunan dört benzen üzerinde 16 farklı yer değiştirme reaksiyonu sonucu bağlanabilecek kısım vardır. Bu farklı farklı yapıdaki ftalosiyenlerdeki konumlar uygun olan (periferal) (p) ve uygun olmayan konum (non-periferal) (np) olmak üzere iki adettir. Benzenin olduğu halkadaki en uzak ve sterik açıdan uygun konuma sahip olan kısma periferal konum (p) (uygun konum), sterik açıdan engelli olan konumuna ise non-periferal konum (np) (uygun olmayan konum) adı verilmektedir. Şekil 2.7’de bu konumlar gösterilmektedir. Buna ilaveten izoiminoindolin halkasını birbirine bağlayan azot atomlarının bulunduğu konuma mezo konum adı verilir (McKeown, 1998).

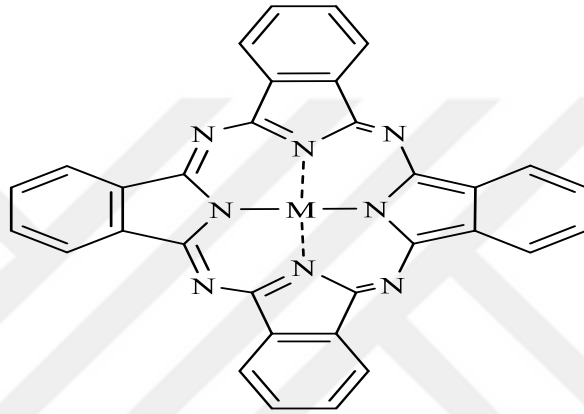


Şekil 2.7. Ftalosiyenin yapısındaki atomların numaralandırılması

2.4. Ftalosiyenin Türleri

2.4.1. Metalli ftalosiyaninler (MPc)

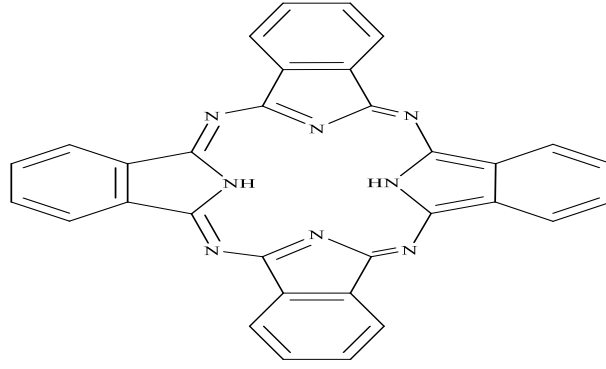
Bir ftalosiyanın sentezi için gerekli olan reaksiyon şartları, makrosiklik bileşiğin çevresindeki ilave substitüentlere ve yapıya eklenen metale göre değişmektedir. Son zamanlarda yapılan araştırmalar, reaksiyon için gerekli sıcaklığın azaltılması amacıyla gerçekleştirilmiştir (Gök ve Yıldız, 1997). En çok uygulanan işlemler, Linstead tarafından geliştirilen lityum metodu (Byrne vd, 1934; Barret vd, 1936) ile Tomoda'nın metodundan (Tomado vd,1980; Tomado vd, 1983) türetilmiştir.



Şekil 2.8. Metalli ftalosiyanın yapısı

2.4.2. Metalsiz ftalosiyaninler (H₂Pc)

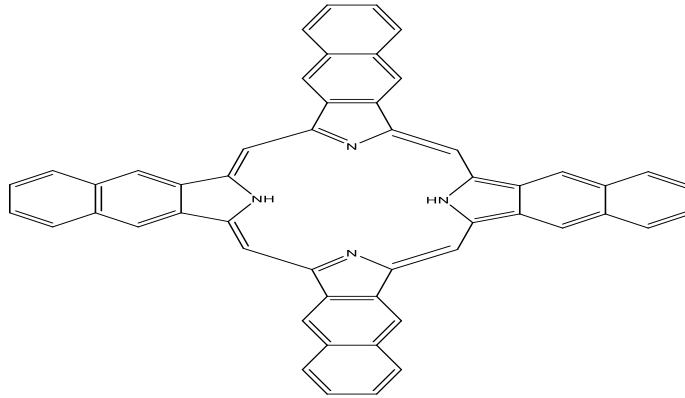
Metalsiz ftalosiyaninler, genellikle ftalonitrilden çözücü kullanarak veya kullanılmayarak elde edilebilir. 1-Pentanol, 2-(dimetilamino)etanol gibi hidrojen verici çözücüler metalsiz ftalosiyanın hazırlanmasında sıkça kullanılan çözücülerdir (Kobayashi ve Lever, 1987; Wöhrle vd, 1993). Oluşan ürünün verimini artırmak için DBU veya susuz NH₃ gibi bazik katalizörler eklenebilir. (Terekhov vd, 1996). Çözücü kullanmadan metalsiz ftalosiyanın sentezi için, ftalonitril ve hidrokinon yaklaşık 200⁰C'de ısıtılır (Ahsen vd, 1988) . Bu yöntemler dışında da çeşitli yöntemler kullanılarak metalsiz ftalosiyanın (H₂Pc) türevleri hazırlanabilir.



Şekil 2.9. Metalsiz ftalosiyenin yapısı

2.4.3. Naftaftalosiyeninler (NPc)

Naftaftalosiyeninler izoindol halkalarına bir benzen halkasının eklenmesiyle oluşan yapıya verilen isimdir. Başlangıç naftalonitril bileşiğine bağlı olarak, iki tür naftaftalosiyenin vardır. Eğer 1,2-naftalonitril bileşiğinden başlanacak olursa, (2,3-Nc) elde edilmektedir (Kobayashi vd, 1992). Ftalosiyeninlere benzer olarak, UV-Vis. görünür bölgede 760-800 nm’de Q bandı bölgesine ait yüksek şiddete sahip soğurma piki verirler. (Gürek ve Bekaroğlu, 1994).

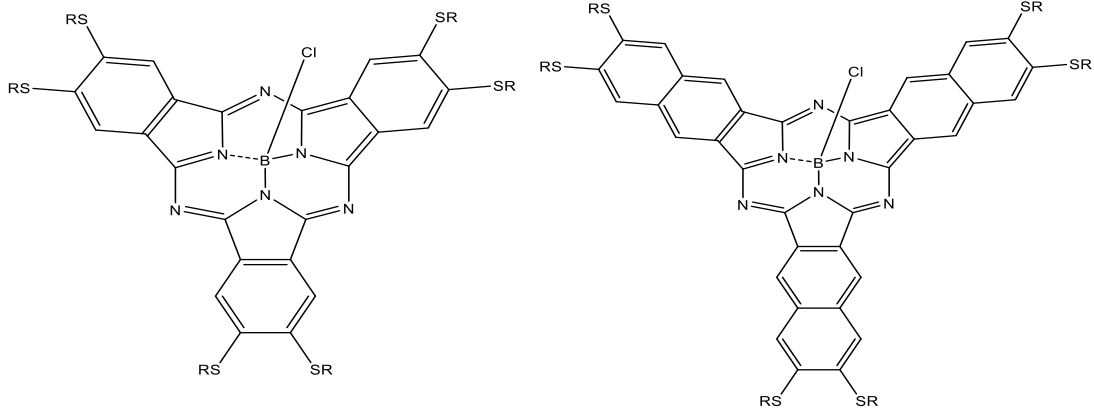


Şekil 2.10. Naftaftalosiyenin yapısı

2.4.4. Subftalosiyeninler (SubPc)

Subftalosiyeninler ilk defa Meller ve Ossko tarafından 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerin birbirleri ile etkileşmesi sonucu oluşmuştur (Meller ve Ossko, 1972). Ftalosiyeninler, yapısında dört diiminoizindol birimi bulundurlar ve düzlemsel yapıdadırlar. Subftalosiyenin, ftalosiyeninlerin en düşük homologlarıdır ve üç diiminoizindolin halkasında bulunan azot atomları ile bor atomunun birbirine

bağlanması sonucu oluşan aromatik yapıya sahip makrosiklik halka yapısındaki bileşiklerdir (Rauschnabel ve Hanack, 1995).



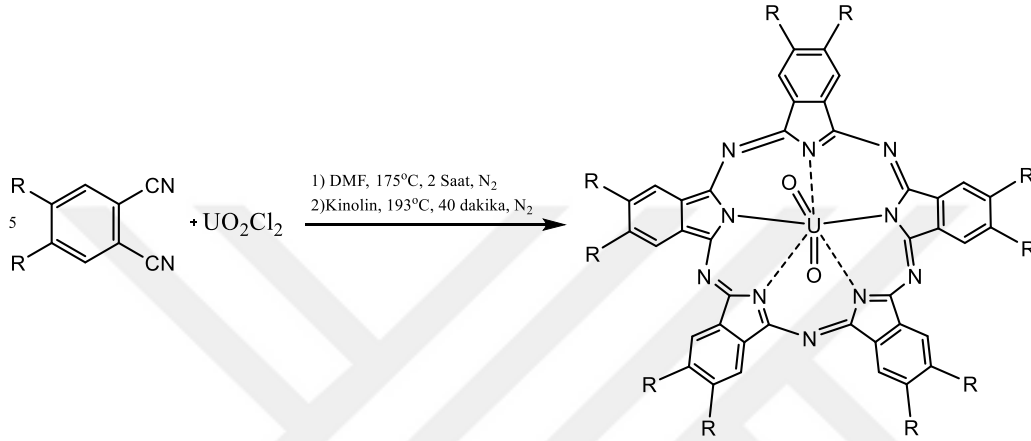
Şekil 2.11. Subftalosiyenin ve Subnaftaftalosiyenin örneği

Subftalosiyeninler delokalize olmuş 14 π elektronu ihtiva etmelerinden dolayı UV-Vis.'da görünür bölgede şiddetli pikler verirler. Bu pikler 300-600 nm civarında ve Soret ile Q bandına benzer soğurmaya sahip pikleridir. Subftalosiyeninlerin diğer bir çeşiti ise subnaftaftalosiyeninlerdir. Subnaftaftalosiyeninler 20 π elektronu yapısında barındıran bileşiklerdir. Subnaftaftalosiyeninler de UV-Vis.'de görünür bölgede 300-670 nm'de Soret ve Q bandında benzer pikler vermektedirler. Her bir izoindolimin biriminin Q bandı enerji değişimine katkısı yaklaşık 3000-3600 cm^{-1} 'dir. Subftalosiyeninlerin kristal yapıları "kase" şeklindedir. Bu bileşikte aksiyel konumdaki ligand kaseinin açık olan kısımdan merkezde bulunan bor atomunun bulunduğu kısma uzanmaktadır (Kobayashi, 1999).

2.4.5. Süperftalosiyeninler (SuperPc)

Yapısında susuz uranyum klorürün o-disiyanobenzen ile etkileşmesi sonucu oluşan siklik yapıda dört alt birimli normal ftalosiyenin bileşiği ile sonuçlanmamaktadır. Bu yapının yerine siklik yapıya sahip beş adet alt birimden oluşan bir pentakis (diiminoizoindol) bileşiği yani Süperftalosiyenin elde edilir. Süperftalosiyeninler 22 π elektronuna ($4n+2$) sahip konjuge makro halkalı bileşiklerdir. Süperftalosiyeninler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride ftalosiyenin çekirdeğindeki azot atomlarının birbirlerine bağlanması ile oluşmaktadır. Süperftalosiyeninlerde UV-Vis. görünür bölgede 914 nm'de bir band, 810 nm'de bir omuz ve 420 nm'de tekrar bir band

gözlenir. Oluşan bandlar diğer ftalosiyanın türlerine benzemektedir. Süperftalosiyanınlar, yapısında su bulundurmayan DMF'li veya yapısında su bulundurmayan kinolinli ortamda substitüüe ftalonitril ile susuz UO_2Cl_2 'nin siklopentamerizasyonu sonucu sentezlenebilir. Bu tepkimede verim çok düşüktür. Genellikle bu tepkimeler sonucu oluşan ürün saf değildir. Oluşan tepkime sonucu oluşan ürün aynı bileşiğin izomer yapılarını içinde barındırmaktadır (Day vd, 1975; Marks ve Stojakovic, 1978).



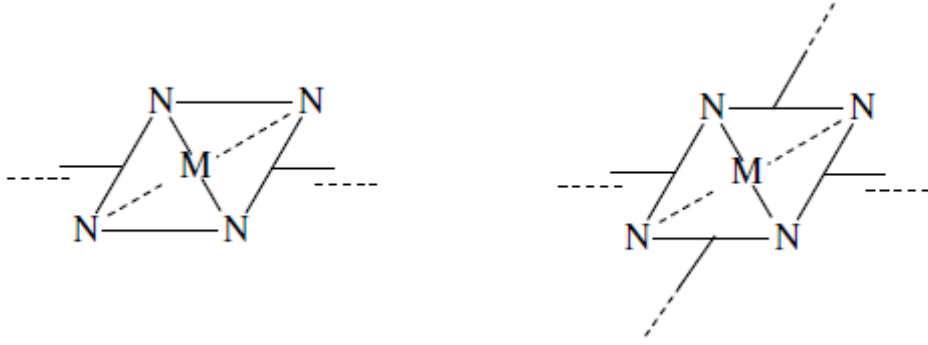
Şekil 2.12. Substitüüe süper ftalosiyanın sentezi

2.4.6. Polimerik ftalosiyanınlar

Bir ftalosiyanın bir polimerle birleşebilir veya bir polimer içerisine yerleştirilebilir. Bu işlemler iki yöntemle yapılır. Birinci yöntem ftalosiyanın bir yan grup vasıtasıyla polistiren gibi normal bir polimer zincirine ya da polikondenze yan gruplara bağlanmasıdır. Polimerik ftalosiyanınların sentezinde ikinci yöntem ise polimerik zincirin bir parçası olarak merkez atomunun kullanılmasıdır. Bu yöntemde silisyum, germanyum ve kalay gibi elementler, oksijen ve diğer halojenlerle köprü oluşturabildiklerinden dolayı tercih edilmektedirler (Gök, 2006). Çeşitli tipte polimerik ftalosiyanınların sentezi mümkündür, bunlardan bazıları aşağıdaki gibi gruplandırılabilir (Leznoff ve Lever, 1996).

2.4.6.1. A tipi polimerler

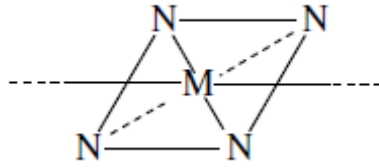
Bu tip polimerlerde ligant bir polimer ağının veya polimer zincirinin bir parçasıdır. Bu tip polimerlerin hemen hemen hiç çözünürlükleri yoktur. Ancak bazıları derişik sülfürik asitte çözünür. Bu tip ftalosiyanınlar, yüksek termal stabilite, iyi katalitik özellik ve elektrokimyasal aktivite gösterirler (Leznoff ve Lever, 1996).



Şekil 2.13 A tipi polimer

2.4.6.2. B tipi polimerler

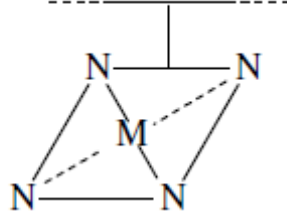
Ftalosiyanın molekülündeki metal atomu, polimer zincirinin bir parçasıdır. Bu tip polimerler, ftalosiyanın dizilme şekillerinden dolayı yüksek iletkenliğe sahiptir (Leznoff ve Lever, 1996).



Şekil 2.14 B tipi polimer

2.4.6.3. C tipi polimerler

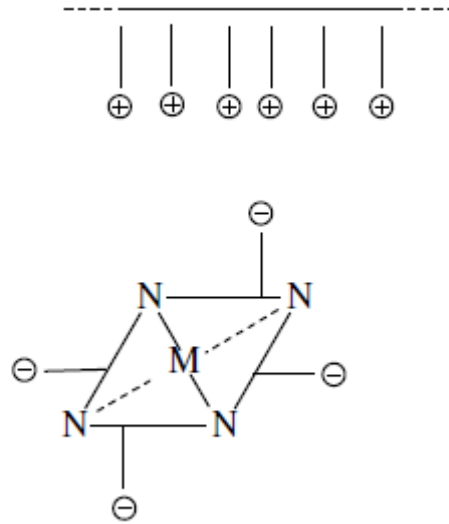
Bu tip polimerlerde ise, ftalosiyanın polimer zincirine ligant üzerinden kovalent bağla bağlıdır. Lineer polimerlerdeki bu bağlantı şekli elektron transferi ve fotoelektron transferi tepkimeleri gibi konularda araştırmaların yapılmasını sağlayacak, çözünür polimerlerin eldesini mümkün kılar (Leznoff ve Lever, 1996).



Şekil 2.15 C tipi polimer

2.4.6.4. D tipi polimerler

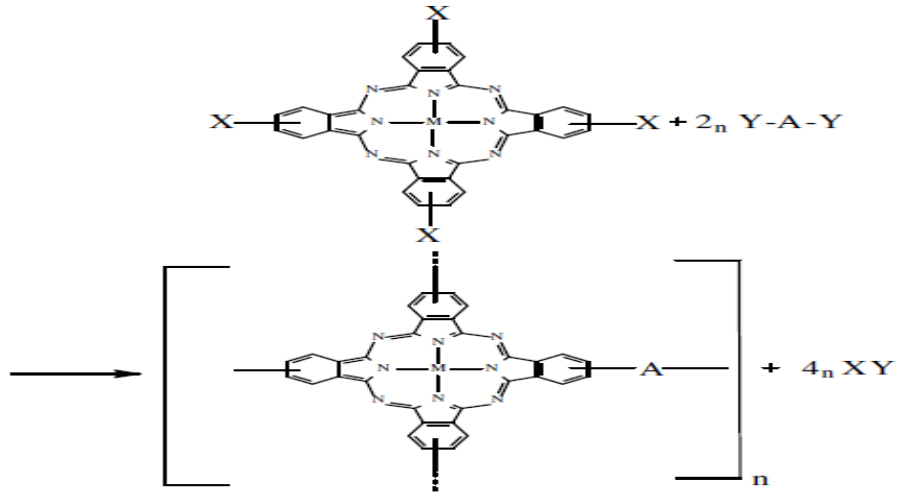
Bu tip polimerik ftalosiyanimlerin oluşumu bir polimerik donör ligantla metal ftalosiyanimin koordinatif olarak girişimi ile ya da yüklü bir polimer zincirinin yüklü bir ftalosiyanine elektrostatik olarak bağlanmasıyla gözlenir (Leznoff ve Lever, 1996).



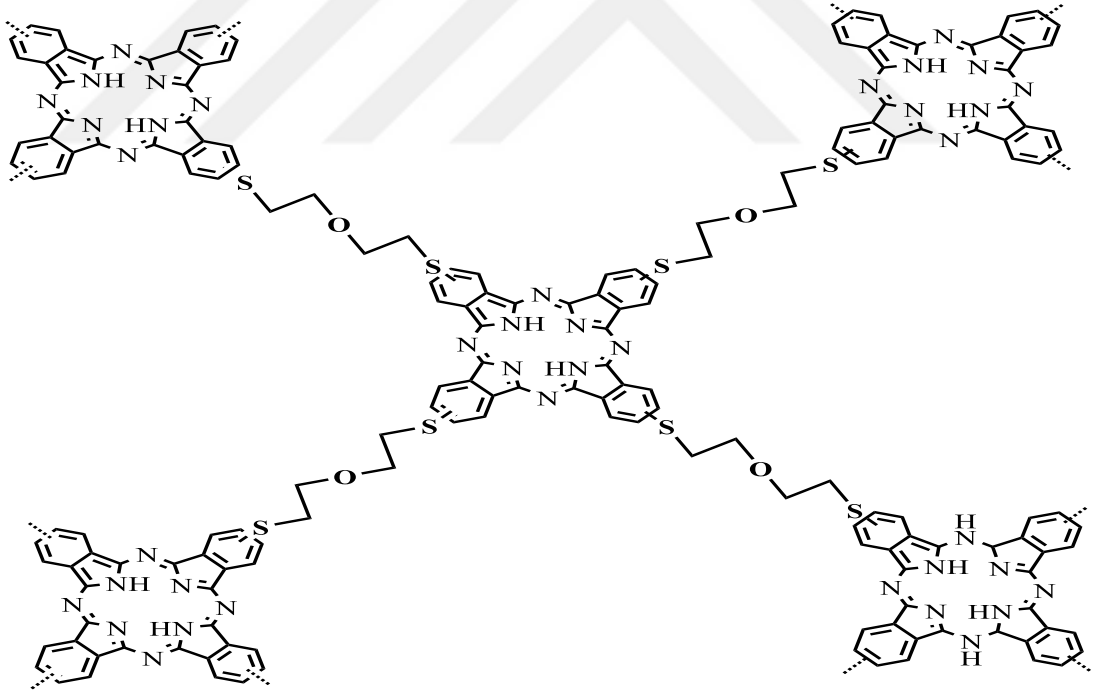
Şekil 2.16 D tipi polimer

2.4.6.5. E tipi polimerler

Bu en basit organizasyon, bir organik ya da inorganik polimer matriksi içine fiziksel olarak ftalosiyanimin molekülünün alınmasıyla oluşur. Bu tip materyaller boyar madde, katalizör ve aktif elektrot yüzeyleri olarak ilginç maddelerdir. Bifonksiyonel gruplu aromatik tetrakarboxilik asit türevlerinin polisiklotetramerizasyonu sonucu polimerik ftalosiyanimler sentezlenmiştir (Leznoff ve Lever, 1996).



Şekil 2.17 E tipi polimer

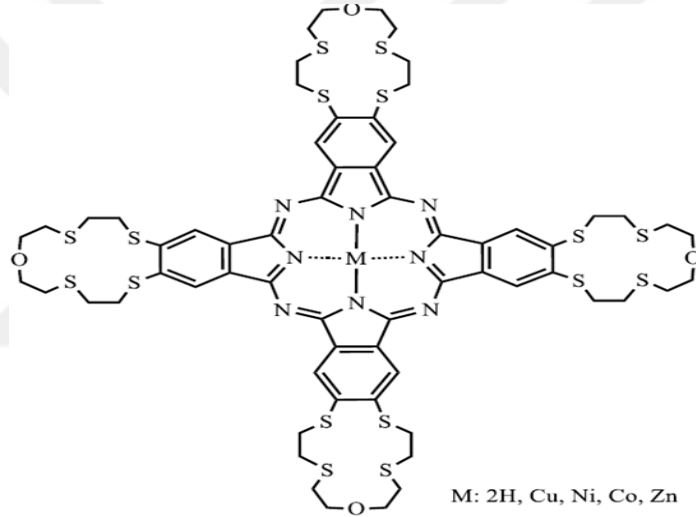


Şekil 2.18. Polimerik ftalosiyanın örneği

2.4.7. Makro halkalı ftalosiyaninler

Substitüe grup olarak makrosiklik halka grubu içeren ilk ftalosiyaninler, tetra (15-crown-5) süstitüe ftalosiyaninlerdir. Bu bileşiklerden ilk olarak bakır ftalosiyanin

türevi 1986 yılında Bekaroğlu ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmadır (Koray vd, 1986; Hendrix vd, 1986). Bekaroğlu ve arkadaşları çalışmalarında 4,5-dibromobenzo(15-crown-5)'in kuru DMF içerisinde CuCN ile reaksiyonundan 4,5-disiyanobenzo(15-crown-5)'i sentezlemişler ve elde edilen bu metallsiz ftalosiyanın (H₂Pc) ile birlikte çeşitli metal ftalosiyanın (MPc) türevlerini elde etmeyi başarmışlardır (Ahsen vd, 1988). Ağar ve arkadaşları da 11-12 üyeli diaza, triaza, oksaditiyoaza, oksatetratiyo makrosiklik halka grupları içeren süstitüe metalli ve metallsiz ftalosiyanınlerin (H₂Pc ve MPc'lerin) sentezini gerçekleştirmişlerdir (Ağar vd, 1995; Ağar vd, 1997a; Ağar vd, 1997b; Ağar vd, 1998a; Ağar vd, 1998b; Ağar vd, 1999; Şaşmaz vd, 1998).

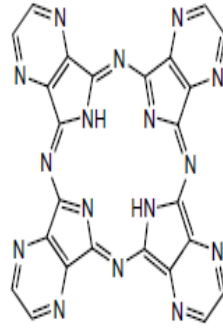


Şekil 2.19. Makrohalkalı ftalosiyanın örneği (Ağar vd)

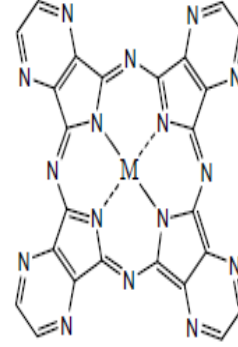
2.4.8. Azaftalosiyanınler(AzaPc)

Azaftalosiyanınler (tetrapirazinoporfirazin, AzaPc), ftalosiyanın yapısının benzene gruplarının para uçlarına azot atomu bağlanmış türevleridir (Kudrevich ve Van Lier, 1996) ve pirazin-2,3-dikarbonitril veya onun süstitüye türevlerinin siklotetramerizasyonu sonucu sentezlenmektedir. Normalde ftalosiyanınler birçok çözücüde çözümezler ve bu da uygulama alanlarında olumsuzluğa neden olmaktadır. Ancak makrosiklik halkaya ilave edilen 8 azot atomunun, ftalosiyanınlerin karakteristik özelliklerini, dolayısıyla çözünlüğünü değiştirmesi beklenir. Örneğin suda çözünebilir bazı azaftalosiyanınler fotodinamik terapide kullanılmak üzere hazırlanırlar. Ayrıca azaftalosiyanınlerin, başta PDT olmak üzere

endüstriyel boyalarda, sıvı kristal, tekstil sanayi ve ftalosiyanınların diğer kullanım alanlarında da kullanılmaları beklenmektedir (Morkved vd, 1996). Sübstitüye azaftalosiyanınlar genel olarak ftalosiyanınlardan daha çok çözünürlüğe sahiptir. Böylece teknoloji ve PDT alanlarında ftalosiyanınlara göre daha çok uygulama alanlarına sahiptirler (Morkved vd, 1996).



Azaftalosiyanın (AzaPc, [H₂{Pyz}₄PA])



Metalli Azaftalosiyanın (MAzaPc, [M{Pyz}₄PA])

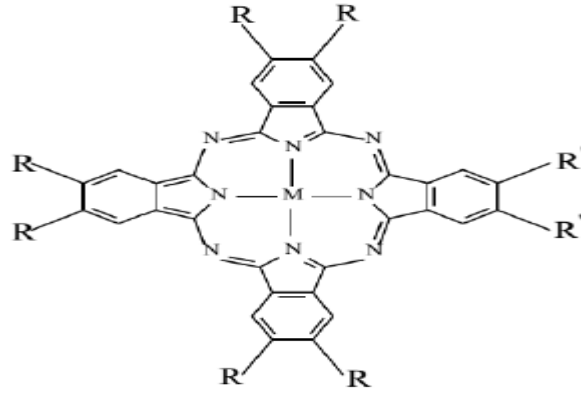
Şekil 2.20. Metalsiz ve metalli azaftalosiyanın yapısı

Geçmiş yıllardan itibaren ftalosiyanınlar ve çeşitleri araştırmacılar tarafından giderek artan ilgisine sahip olmuştur. Uzak kızıl bölgede güçlü absorsiyona sahip olmaları nedeniyle PDT’de potansiyel PS olmasını sağlar. Bu konuda, bu bileşiklerin folik asit, polilisin zincirleri ve steroid olarak kullanılmaları söz konusudur (Zimcik vd, 2008).

2.4.9. Asimetrik ftalosiyanınlar

İki farklı ftalonitril türevinin reaksiyonu sonucu elde edilen asimetrik ftalosiyanınlar periferik çevrelerinde farklı sübstitüe grupları barındıran ftalosiyanınlardır. Birbirinden ayrılması oldukça zor olan izomer karışımı halinde elde edilirler. Asimetrik ftalosiyanınlar kendi kendilerine düzenlenme özelliklerinden dolayı ilgi çekmektedir. Üzerinde farklı ligandları içeren ftalosiyanınlar oligomer ve polimer reaksiyonlarında, Langmuir-Blodgett film yapımında oldukça sık kullanılmaktadırlar ve oluşan asimetrik ftalosiyanınların çoğu sıvı kristal özellik de göstermektedir. Asimetrik ftalosiyanınların sentezi için kullanılan üç yöntem vardır. Bu yöntemleri sıralayacak olursak ilk olarak istatistiksel kondenzasyon yöntemi, ikinci olarak polimer

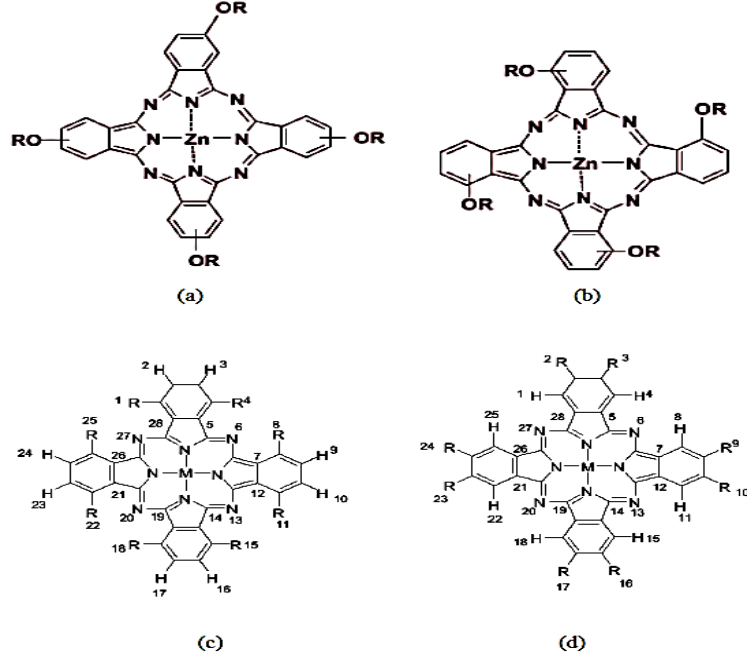
destekli sentez yöntemi ve üçüncü olarak Subftalosiyanin yöntemidir. (Sastre vd, 1996).



Şekil 2.21. Asimetrik ftalosiyanin örneği

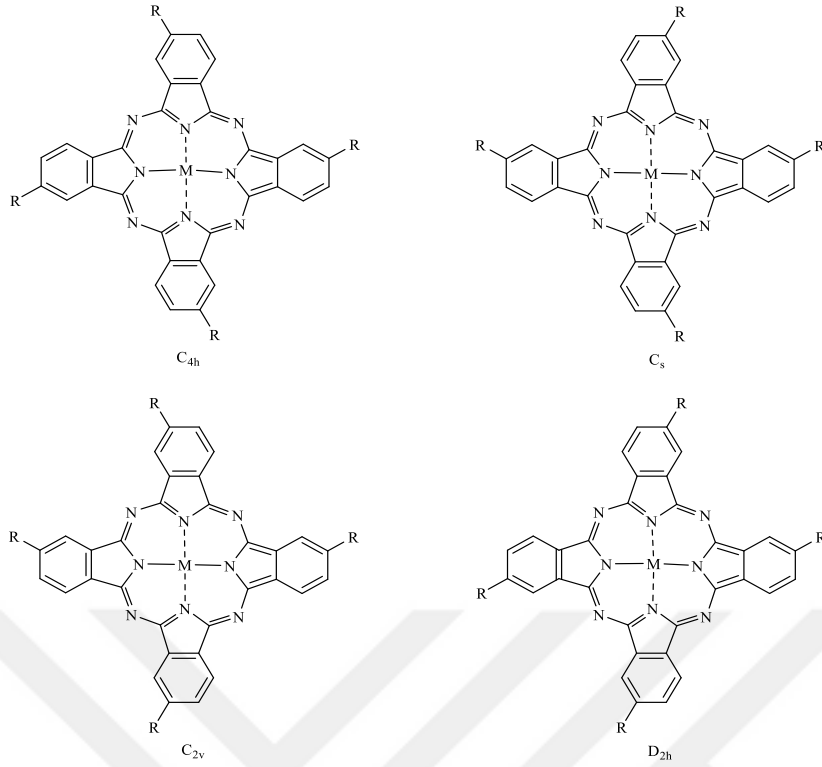
2.4.10. Sübstitüe ve çözünebilir ftalosiyaninler

En sık rastlanan sübstitüe metallsiz (H_2Pc) veya metalli ftalosiyaninler (MPc) tetra ve okta sübstitüe olanlardır. Toplam dört ligant ftalosiyanin halkasına bağlanırsa bunlara tetra sübstitüe, sekiz ligant bağlanırsa bunlara da okta sübstitüe metallsiz veya metalli ftalosiyaninler denir. Ligandlar periferal veya non-periferal konumlardan ftalosiyanin halkasına bağlanabilir. Örneğin dört ligandın periferal konumlarda bulunduğu metalli ftalosiyaninler periferal tetra sübstitüe metalli ftalosiyaninler olarak adlandırılabilir. Bu ligandların non-periferal konumda olması durumunda adlandırma non-periferal tetra sübstitüe metalli ftalosiyaninler olarak yapılır. (Nemykin ve Lukyanets, 2010).



Şekil 2.22. Sübstitüe ftalosiyanın örnekləri (a) Simetrik periferal tetra sübstitüe metalli ftalosiyanın, (b) Simetrik non-periferal tetra sübstitüe metalli ftalosiyanın (c) Simetrik non-periferal okta sübstitüe metalli ftalosiyanın, (d) Simetrik periferal okta sübstitüe metalli ftalosiyanın

Genellikle, tetrasübstitüe ftalosiyanınların çözünlüğü, oktasübstitüe çeşitlerinin çözünlüğünden daha fazladır (Durmuş ve Nyokong, 2007). Bu davranışın ana nedeni, tetrasübstitüe ftalosiyanınların yapısal olarak dört izomerin bir karışımı olarak sentezlenmeleridir. Bu durum tetra sübstitüe ftalosiyanınların çözücü içerisinde istiflenme eğilimlerini düşürerek çözünlüklerini arttırır (Lokesh ve Adriaens, 2013).



Şekil 2.23. Tetra süstitüe ftalosiyaninlerin yapısal izomerleri

2.5. Ftalosiyaninlerin Özellikleri

2.5.1. Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri

Metal içeren ftalosiyaninlerin sentezlenmesi, ftalosiyanin halkasının merkezinde bulunan hidrojen atomlarının metallerle yer değiştirmesi sonucu oluşmaktadır. Metalli ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılan metalin kalıp etkisi (templeyt etki) oluşan ürünün verimini arttırdığı için metal içeren ftalosiyanindeki verim, yapısında metal içermeyen ftalosiyanine göre daha fazladır. Oluşan ftalosiyanin bileşiğinin kararlılığı yapısında bulunan metal atomuna göre değişmektedir. Ftalosiyanin yapısına bağlanan metal atomunun çapı ftalosiyaninin merkezindeki boşluğun çapına uygunluğu ne kadar fazla ise ftalosiyanin o kadar kararlı yapıdadır. Metal iyon çapı, ftalosiyaninin merkezindeki boşluk çapından çok büyük ya da küçük ise bağlı olan metali ftalosiyanin yapısından uzaklaştırmak kolaydır. Ftalosiyanin merkezinde metal bulunduranlar kovalent ve elektrovalent olmak üzere iki çeşittir. Merkezinde alkali ve toprak alkali grupta bulunan metalleri içeren ftalosiyaninler elektrovalent olarak bilinirler ve genellikle organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik

asitlerin yapısında su içeren alkol ve su ile etkileşmesi sonucu metal ayrılarak metallsiz ftalosiyanın (H_2Pc) oluşur. Lityum ftalosiyanın (Li_2Pc) diğer metal içeren ftalosiyanın moleküllerinden farklı olarak oda koşullarında alkol içersinde çözünürler ve metal tuzları ile tepkimelerinde Lityum (Li) ile metal tuzunun katyonu yer değiştirir ve yeni ftalosiyanın oluşur. Kovalent yapıdaki ftalosiyanınler vakumlu ortamda 400-500°C'de bozunmaya uğramadan direkt olarak süblimleşirler. Elektrovalent yapıdaki ftalosiyanınlerle karşılaştırılırsa kararlılığı daha yüksektir. Yapısında bulunan metal ile arasındaki bağın sağlam olması ve molekülün tümünün aromatik yapıda davranması nedeniyle anorganik asitlerle (nitrik asit dışında) tepkimeye sokulduklarında oluşan yeni ftalosiyanınin yapısında herhangi bir değişiklik olmaz. Ftalosiyanınler potasyum permanganat gibi kuvvetli yükseltgen özellikteki maddelerle muamele edildiklerinde yükseltgen ürün olarak imid yapısı oluşur (Leznoff ve Lever, 1993; Leznoff ve Lever, 1996). Oksidasyon tepkimelerinde metalli ftalosiyanınler (MPc) katalizör olarak kullanılırlar. Demir, bakır veya kobalt ftalosiyanınlerin bulunduğu tepkimelerde, alkanlar, olefinler ve aromatikler, aldehitler, alkoller, aminler, fenoller ve polimerler moleküler oksijen ile yükseltgenirler. Ftalosiyanınler tarafından katalizlenen reaksiyonlar; hidrojenasyon, dehidrojenasyon, polimerizasyon, izomerizasyon, redüktif dehalojenasyon, hidrojenatif termal kreaking, otooksidasyon, epoksidasyon, dekarboksilasyon ve Fischer-Tropsch sentezidir (McKeown, 1998)

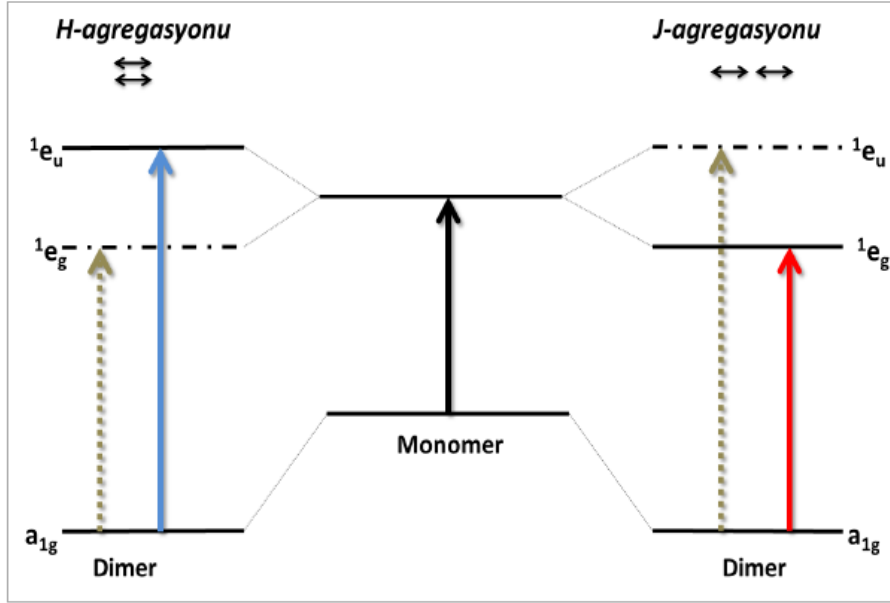
2.5.2. Ftalosiyanınlerin fiziksel özellikleri

Ftalosiyanınlerde çoğunlukla makrohalka düzlem yapısındadır. Bakır, Nikel, Platinyum gibi metalli ftalosiyanınler düzlemsel yapıya sahip olup D_{4h} simetrisine sahiptirler. Kare düzlem yapıya sahip bu bileşiklerin koordinasyon sayısı dördttür. Su ya da amonyak gibi liganların biri veya ikisinin ilave edilmesi 5 veya 6 koordinasyon sayısına sahip kare piramidal veya oktahedral yapıda olmalarına neden olur (Templeton vd, 1971). Ftalosiyanınlerin kalınlığı yaklaşık olarak 3,4 Å'dur. Düzlemsel yapıdan sapma ise 0,3 Å'dur. Ftalosiyanınlerin farklı kristal yapılarda oluşturulabildiği, uygulanan farklı farklı reaksiyonlar sonucu ortaya çıkarılmıştır (Durmuş, 2004). α ve β formu en önemli kristal yapılarıdır. β -formu, α -formuna göre termodinamik açıdan daha karardır. β -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. Üst üste istiflenmiş

durumdaki ftalosiyenin moleküllerinin kristal yapılarına ise α -formu denmektedir. Ftalosiyenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, çözünürlükleri; yapısına bağlanan gruplara göre çeşitlilik göstermektedir. Suda çözünemeyen ftalosiyenler, benzen halkasının en uzak kısımlarına bağlanan gruplara göre çözünür hale getirilebilirler. Bu yönde ilk ürünler, sanayide uzun süre kullanılmış olan sülfolama ve sülfoklorlamayla suda çözünür hale getirilen ftalosiyenlerdir. İkinci bir yol ise, mono- veya di-süstitüe ftalikasit türevlerinden metallsiz ftalosiyen veya metalli ftalosiyen sentezidir. Porfirin ve süstitüent içermeyen kobalt ftalosiyenin moleküllerinin yapı analizlerinde pirolük α,β -karbon bağının β,β -karbon bağına göre uzunluğunun daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bu veriler, π elektronlarınca zengin olan ftalosiyenin ligandının rezonans yapıları hakkında bilgi vermektedir. Makrosiklik halkadaki 16 atom ve 18 π elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik bir yapıdadır. Makrosiklik halkaya iki proton veya iki değerlikli bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallik sağlanmaktadır (McKeown, 1998).

2.5.3. Ftalosiyenlerde agregasyon

Ftalosiyenler çözeltilerinde düzlemsel makrohalkalar arasındaki kuvvetli elektronik etkileşimlerinden dolayı agregasyon eğilimindedir (Kobayashi ve Lever, 1987; Monahan vd, 1972). Agregasyon genellikle düzlemsel bir halka yapısının iki ve daha fazla sayıda halka ile eşdüzlemsel şekilde birleşmesi olarak tanımlanabilir. Bu durum ftalosiyen halkaları arasındaki van der Waals etkileşimleri ile gerçekleşir (George vd, 1995; Stilman ve Nyokong, 1989). Ftalosiyenin agregasyonu sonucunda Q bandı genişler. Genişleyen Q bandında ya kayma oluşur ya da yarıma gözlenir. Maviye kayma H-agregasyonu olarak tanımlanırken kırmızıya kayma ise J agregasyonu olarak belirtilmektedir. H agregasyonu yüz yüze düzenlenme iken J agregasyonu uç uca düzenlenme ile oluşur (Emerson vd, 1967).



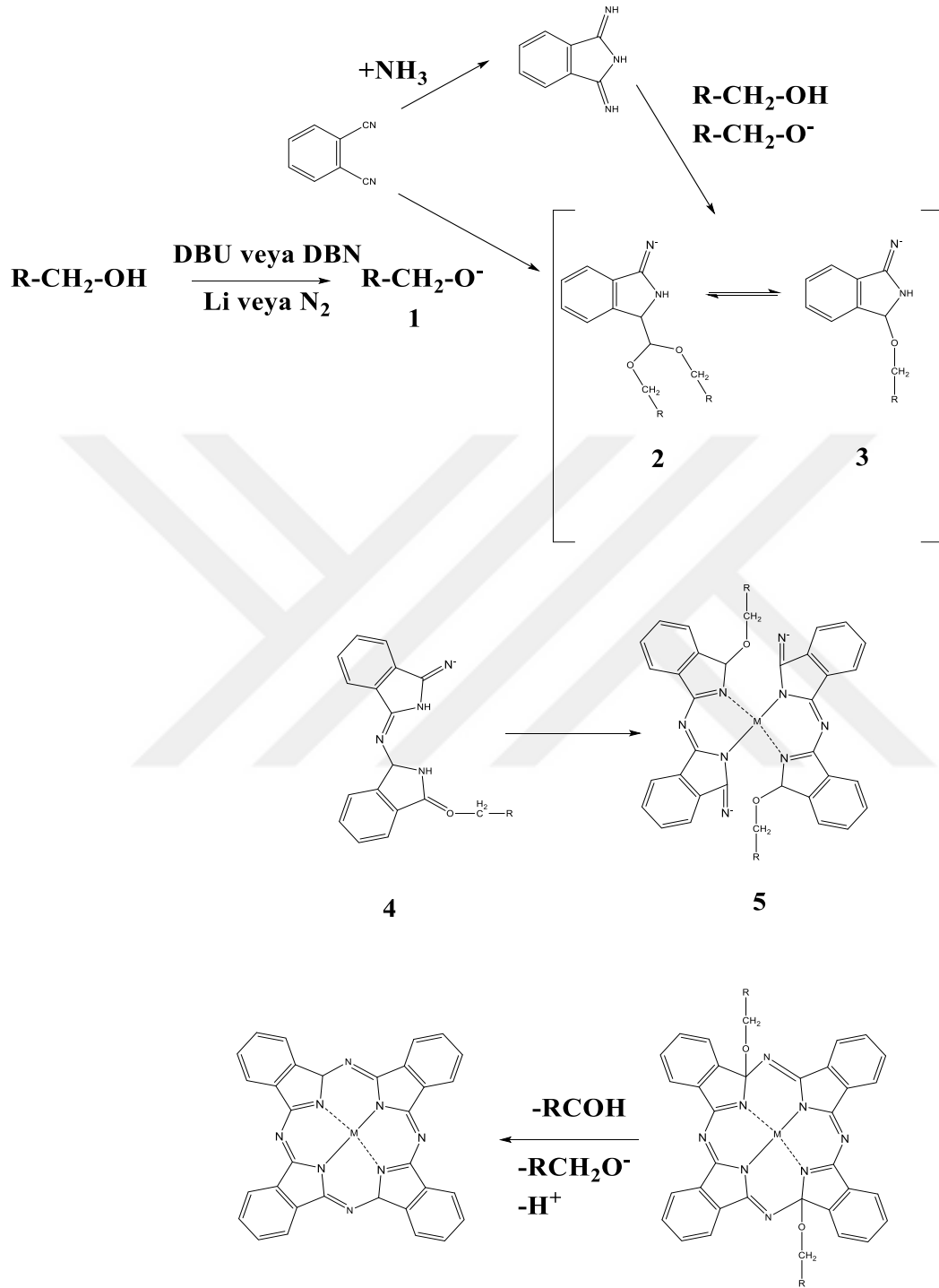
Şekil 2.24. H ve J agregasyonunun elektronik geçişleri (gri ile gösterilen geçişler yasaklı geçişlerdir).

Eksitasyon birleşme teorisine göre H agregasyonunda daha yüksek enerjili hale ($1e_u$) geçiş iznli iken J agregasyonunda daha düşük enerjili hale ($1e_g$) geçiş yasaklıdır (Kasha, 1960). Yasaklı olmasına rağmen daha düşük enerjili LUMO yörüngelerine geçişler az da olsa geniş bir absorpsiyon bandı şeklinde oluşabilmektedir. Ftalosiyanın agregasyonu genellikle, farklı konsantrasyonlardaki ftalosiyanın örneklerinin Q bandının UV-Vis. ölçümü ile belirlenir. Ftalosiyanın çözeltisi monomerik türlerin olmasını sağlayacak oranda seyreltilir. Buna ek olarak sıcaklık artırılması veya yüzey aktif maddelerinin ilavesi ile agregasyon ölçümleri gerçekleştirilir (van der Pol vd, 1989).

2.6. Ftalosiyanın Oluşum Mekanizmaları

Ftalosiyanın eldesinde ilk olarak, bir alkol varlığında 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en (DBU) veya 1,5- diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene (DBN) gibi bazlar alkolün protonunu kopartarak oldukça kuvvetli bir nükleofilik alkoksit tür **1** oluştururlar. Bu türler nitrile veya imide nükleofilik olarak saldırarak **2** ve **3** ara ürünlerinin oluşumunu sağlarlar. Tempileyt reaksiyonda bir miktar daha ftalonitril ilavesiyle bir süre sonra **4** ara ürünü oluşur. Yarı ftalosiyanın halkasını temsil eden ara ürün **4** kendi içinde kondenzasyona uğrayarak **5** ara ürünü oluşur. Ara ürün **5**, aldehit ve

hidrit kaybederek halka kapanmasıyla ftalosiyanin molekülünü oluşturur (McKeown, 2005).



Şekil 2.25 Ftalosiyanin bileşiğinin oluşum mekanizması

2.7. Ftalosiyenin Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüe olmamış metalsiz ftalosiyenin ve metalli ftalosiyenin yaygın organik çözücülerde çözünmezler, genel olarak kuvvetli asitlere karşı kararlıdır, termal kararlılıklarında yüksektir. Bu nedenlerden dolayı bunların saflaştırılmasında klasik saflaştırma yöntemleri (kristallendirme, kromatografik yöntemler v.b.) kullanılamamaktadır. Çözünürlüğü artırıcı yan grupların eklenmesiyle ftalosiyenin bileşiklerine aşağıda belirtildiği gibi çeşitli saflaştırma metotları uygulanabilmektedir. Bu metotlar;

- Derişik sülfürik asitte çözüp, buzlu suda çöktürerek,
- Amino gruplu ftalosiyeninler için derişik HCl'de çözüp seyreltik bazla çöktürerek,
- Alümina kolondan geçirip çözücü uzaklaştırılması veya yeniden kristallendirerek,
- Silikajel doldurulan kolondan normal, flaş ya da vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasıyla,
- Jel geçirgenlik yöntemi ile,
- Çözünmeyen ftalosiyeninleri çeşitli çözücülerle yıkayıp safsızlıklarının uzaklaştırılması yöntemi ile,
- Çözünür ftalosiyenin bileşiklerini çözünmeyen safsızlıklardan ayırmak için ekstraksiyon işlemini uygulayıp çözücünün buharlaştırılmasına da ekstrakte edilmiş ftalosiyenin yeniden kristallendirilmesi ile,
- Süblimasyon işlemleri ile,
- Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve ince tabaka kromatografisi (TLC) gibi diğer tekniklerle saflaştırılabilirler (Nevin vd 1987; Gürek, 1996; Moser ve Thomas, 1983).

2.8. Ftalosiyeninlerin Karakterizasyonu

Ftalosiyeninlerin yapıları organik bileşiklerde olduğu gibi FT-IR, UV-Vis., NMR ve elemental analiz gibi klasik yöntemlerle aydınlatılabilir.

2.8.1. Ftalosiyeninlerin FT-IR spektrumları

Ftalosiyenin bileşiklerinin çözünürlüğünün az olmasından dolayı FT-IR spektrumları önem arz etmektedir. Ftalosiyenin bileşiminin metalli mi yoksa metallsiz mi ayrımını yaparken ftalosiyenin bileşiminin merkezindeki N-H gerilme değerlerine bakılır. N-H gerilme değerleri yaklaşık olarak $3200-3300\text{ cm}^{-1}$ arasında gelmektedir. Metal içeren ftalosiyeninlerde bu değer gözükmez iken metallsiz ftalosiyeninlerde bu değer gözükmektedir. Diğer gerilme değerleri ftalosiyenin bileşimine bağlanan grupların türüne göre değişim göstermektedir (Clark ve Hester, 1993).

2.8.2. Ftalosiyeninlerin ^1H NMR spektrumları

Bu yöntem çözünürlüğü iyi olan ftalosiyeninler için kullanışlı yöntemdir. Fakat substitüe grupların eklenmediği metalli ftalosiyenin ve metallsiz ftalosiyeninlerin (MPc ve H₂Pc) çözünürlüğü çok az olduğundan bu analiz yöntemi bu bileşikler için uygun değildir. Çünkü, substitute grup eklenmemiş ftalosiyeninler uygun ve uygun olmayan konumlarındaki protonlar eşit siddette sinyal vermektedirler. Okta-sübstitüe yapısı tek bir izomer iken tetra-sübstitüe yapısındaki ftalosiyeninler izomerlerinin karışımı halinde bulunurlar ve diğerlerine göre daha düşük siddette yayvan pik verirler. Bu analiz yönteminde ftalosiyenin halkasına bağlanan elektron verici gruplar fazla olduğunda pik sinyalleri daha düşük alana kayarken yapıda elektron çekici gruplar fazla ise daha yüksek alana kaymaktadırlar. (Tau ve Nyokong, 2006).

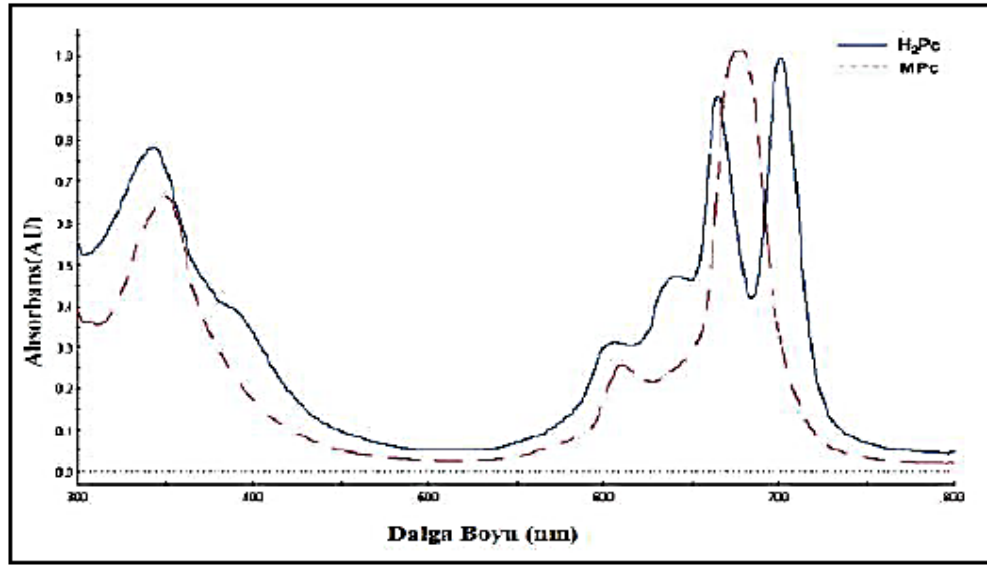
Metallsiz ftalosiyeninlere (H₂Pc) baktığımızda bu yöntemle analizde dikkat edilmesi gereken merkezde bulunan N-H protonlarının şiddeti manyetik anizotropi nedeni ile daha kuvvetli alana kayar ve yayvan geniş bir pik olarak karşımıza çıkar (Kalkan, 2003).

2.8.3. Ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumları

Düzlemsel aromatik yapıdaki 18π elektron sistemine sahip ftalosiyeninler elektronca zengin olmaları sebebiyle UV-Vis görünür bölgede şiddetli soğurma pikleri verirler (Claessens vd, 2008). Bunlar;

- Q bantları 600-800 nm
- B veya Soret bantları 200-400 nm'dir.

Çözelti halinde bulunan ftalosiyanimler Q bandı bölgesi ve B bandı bölgesinde iki adet soğurma piki verirler (Stillman ve Nyokong, 1989). Molekülün simetrisini açığa kavuşturmada UV-Vis. Görünür bölgedeki Q bandı bölgesindeki soğurma pikleri önemlidir. Metalli ftalosiyanimde (MPc'de) bulunan metal ile bağ yapabilen dört azot (N) atomunun enerjisi birbirine eşittir ve D_{4h} simetrisinde ve HOMO-LUMO geçişleri birbirlerine eşit olduklarından Q bandı bölgesinde tek bant şeklinde soğurma piki verirler. Metalsiz ftalosiyanimlerde ise enerjileri eşit iki azot atomu vardır ve D_{2h} simetrisindedirler. Bu yüzden yapıdaki dört azot atomunun enerjisi eşit olmadığından LUMO orbitalinde bozunma olur. Bu bozunmadan dolayı Q bandı bölgesinde birisinin enerjisi diğerinden düşük olan iki adet Q bandı oluşur. Bu durum ftalosiyanim bileşiğinde metal olup olmadığını belirlememize yardımcı olur.



Şekil 2.26. Metal içeren ve metalsiz ftalosiyanimlerin UV-Vis absorpsiyon pikleri

Ftalosiyanimlerin UV-Vis. görünür bölgede bulunan diğer karakteristik bantlardan biride soret (B bandı) bandıdır. 300 nm civarında görülen bu bant $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir.

Q bandının yeri ve şiddeti oluşan ftalosiyanim bileşiğinin çeşitli alanlarda kullanılmaları için önem arz etmektedir. Q bandı bölgesini merkezde bulunan metal atomu, bağlanan gruplar, çözündüğü çözücünün cinsi, oluşan bileşiğin simetrisi,

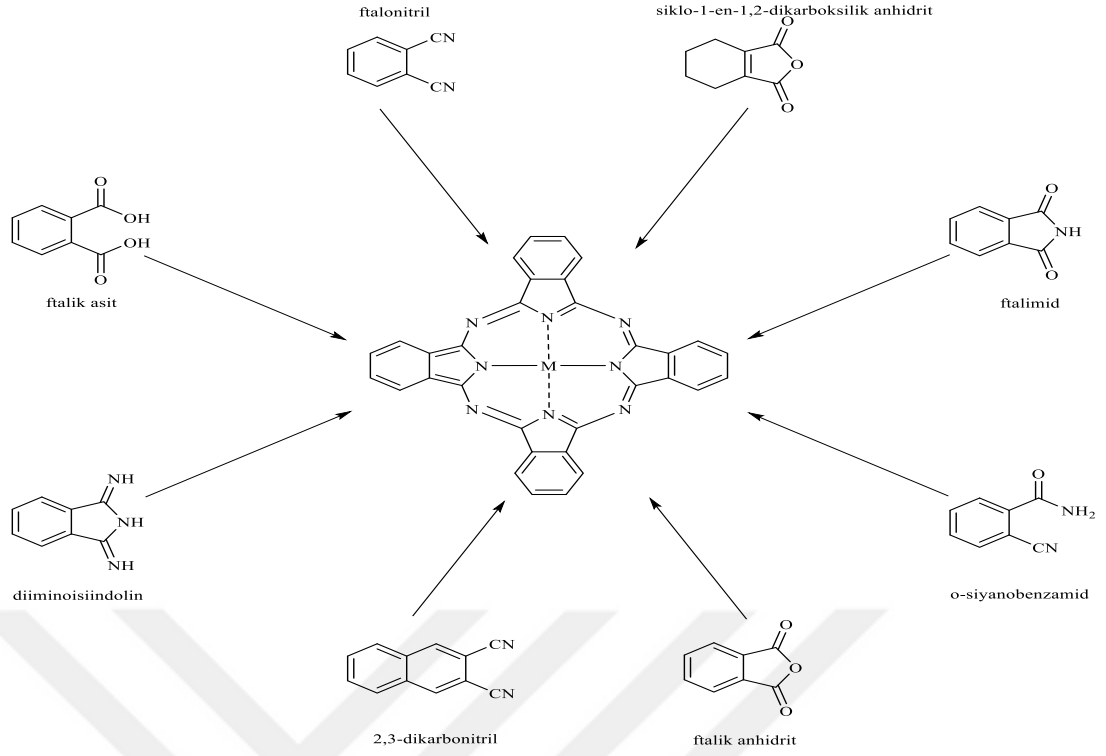
ortamdaki agregasyon etkisine göre değişiklik göstermektedir. Derişimi yüksek ve polaritesi yüksek çözücülerin kullanılmasıyla birlikte agregasyon derecesi artacağından Q bandı bölgesinde oluşan pikin solunda bir omuz meydana gelir. Bundan dolayı asıl pikin şiddetinde bir azalma meydana gelir (Özçeşmeci vd, 2007). Ftalosiyanın halkasının geometrik yapısında Q bandı bölgesinde gelen pikin şiddetini değiştirebilir. Agregasyon koordinasyon sayısı 4 olan bileşiklerde görülürken 6 olanlarda etkileşim azaldığından görülmezler. Ftalosiyanın bileşimine eklenen gruplar halkaların birbirleri ile olan etkileşimini azalttıkları için agregasyonun da azalmasına neden olurlar. (Yanık vd, 2009). Ftalosiyanın halkasına ilave edilen grupların özelliklerine göre Q bandı bölgesi değişmektedir. Ftalosiyanın halkasındaki uygun olmayan konumda bulunan gruplarda elektron çekici grup var ise Q bandı bölgesi kırmızıya kayma eğilimi gösterirken diğer konumda ise bu olay gerçekleşmez. Ftalosiyanın halkasında π konjugasyonu arttıkça kırmızıya kayma artmaktadır.

2.8.4. Ftalosiyanın kütle spektrumları

Kütle spektrometresiyle ilgili son gelişmeler ftalosiyanın karakterizyonunu kolaylaştırmaktadır. Özellikle, hızlı atom bombardımanı (FAB) ve matriks-destekli lazer desorpsiyon iyonizasyonu (MALDI) yöntemleri yüksek moleköl kütesine sahip ftalosiyanın karakterizasyonunda önemli bir yer teşkil etmeye başlamıştır (Zorlu, 2013).

2.9. Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri

Geniş bir uygulama alanına sahip olan ftalosiyanın, ftalonitril, ftalik asit, ftalimid, ftalik anhidrit, diiminoisindolin ve o-siyanobenzamid gibi orto-dikarboksilik asit türevlerinden sentezlenebilirler (Sharman ve van Lier, 2003).

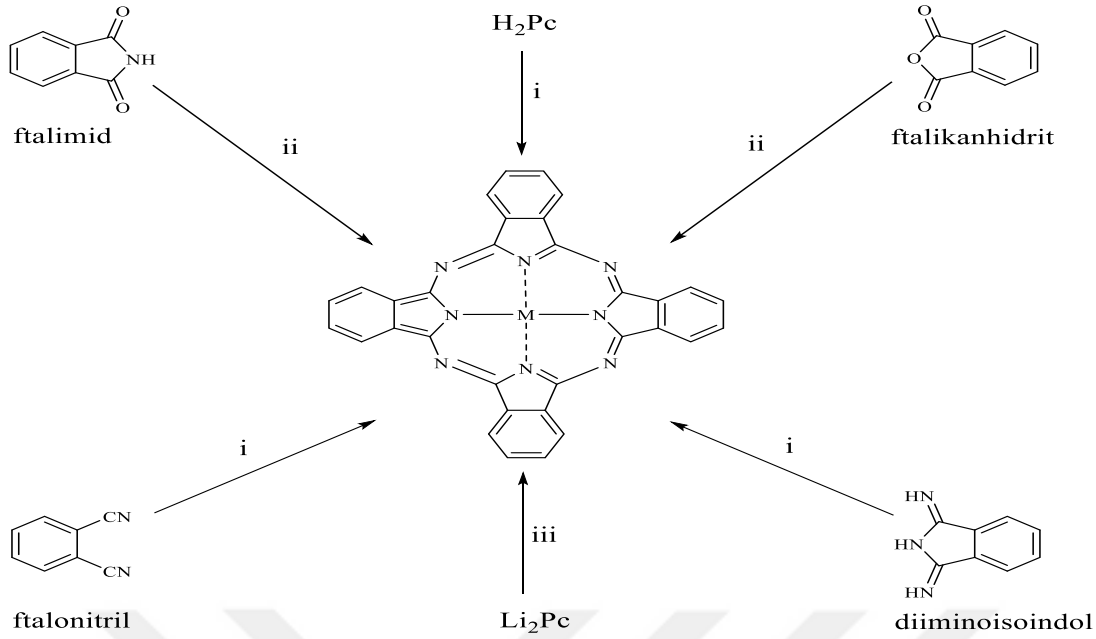


Şekil 2.27. Ftalosiyanın sentezi için kullanılan bazı başlangıç maddeleri

Başlangıç maddesinin orto süstitüsyon içermesi ve bu fonksiyonel grupları içeren atomların arasındaki çift bağlar veya kondenzasyon reaksiyonu sırasında çift bağın meydana gelmesini sağlayan bir düzenleme olması, ftalosiyanın sentezi için önemlidir.

2.9.1. Metalli ftalosiyanınların sentezi

Ftalosiyanın sentezinde başlangıç maddesi nitril bileşiği, diiminoisoindolin siklotetramerizasyon için templeyt etki gösteren metal tuzu varlığında metalli ftalosiyanın sentezlenebilir. Metalli ftalosiyanın sentez şeması Şekil 2.23'te kısaca gösterilmiştir. Bunlara ilaveten metalli ftalosiyanın sentezi, metal tuzu ve azot kaynağı ortamında anhidrit bileşiği ya da imid bileşiği kullanılarak da gerçekleştirilebilir. Ayrıca H_2Pc veya Li_2Pc kaynama noktası yüksek değerli olan aromatik çözücüler içersinde, metal tuzu ile birlikte metalli ftalosiyanine dönüştürülebilir (Brezin, 1981).



Şekil 2.28. Metallik ftalosiyenin sentez şeması: Başlangıç maddeleri ve şartlar, *i*. Metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde (kinolin gibi) ısıtma, *ii*. Üre ve metal tuzu varlığında yüksek kaynama noktasına sahip çözücü ile ısıtma, *iii*. Metal tuzu ile etanolde ısıtma.

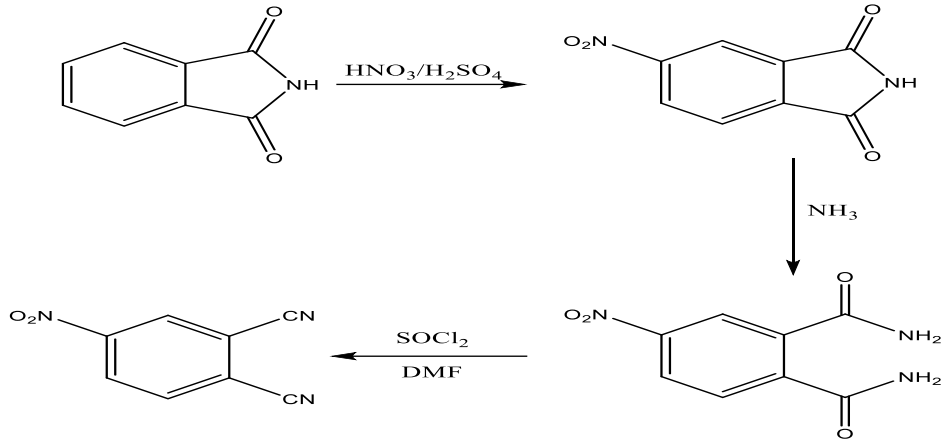
2.9.2. Metalsiz ftalosiyenin sentezi

Metallik ftalosiyenin ve metalsiz ftalosiyenin sentez yöntemleri birbirlerine benzemektedir. Metalsiz ftalosiyenin sentezinin metallik ftalosiyenininden farkı; metal olmayan ortamda siklotetramerizasyon sonucu oluşan bileşiklerdir. Bundan farklı olarak metalsiz ftalosiyenin sentezinde Li, Na, Pb, Hg, Bi gibi metallerde kullanılabilir. Bu metallerin kullanılması sonucu ftalosiyenin sentezinin gerçekleşmesi metallerin çapının ftalosiyenin oyuk çapından çok daha büyük veya küçük olması esasına dayanmaktadır (Weiss ve Fischer, 2003). N,N-Dimetiletanolamin (DMEA) gibi bazik bir çözücü veya n-pentanol gibi bir çözücü içerisinde NH_3 , DBU veya DBN gibi bir baz kullanılarak ftalonitrilin ısıtılmasıyla siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucunda metalsiz ftalosiyenin (H_2Pc) sentezlenebilmektedir. Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Be^{2+} , Ag^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Sb^{2+} gibi merkez atomlu ftalosiyeninlerin asit ile reaksiyonu sonucu ftalosiyenin merkezinde bulunan metal iyonunun halkadan çıkarılması sonucu da sentezlenebilir. Primer alkol (n-pentanol) içinde Li, Na veya Mg içeren çözeltide ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile de sentezlenebilir. Asit ortamında gerçekleştirilen tepkime

sonucunda metallsiz ftalosiyenin türevine geçilir. Bu metoda Linstead metodu denilmektedir. Metallsiz ftalosiyenin sentezinde kullanılan diğerk bir yöntem ise indirgen madde kullanılarak ftalonitrilden metallsiz ftalosiyenin oluşturulmasıdır. Bu yöntemde, ftalonitrilden siklotetramerizasyonla metallsiz ftalosiyenin eldesi için iki elektron ve iki proton gerekmektedir. Bu hidrokinon veya 1,2,3,6-tetrahidropiridin gibi uygun organik indirgeyicilerle, ftalonitrilin erimeye başladığı sıcaklıklarda (>180 °C) sağlanabilir. Diiminoizoindolinden metallsiz ftalosiyenin elde edilmesi için öncelikle ftalonitrile amonyak katılarak 1,3-diiminoizoindolinin elde edilmesi gerekir. Daha sonra 1,3-diiminoizoindolinin tetramerizasyonu DMEA çözeltilisinde kaynatılarak gerçekleştirilir.

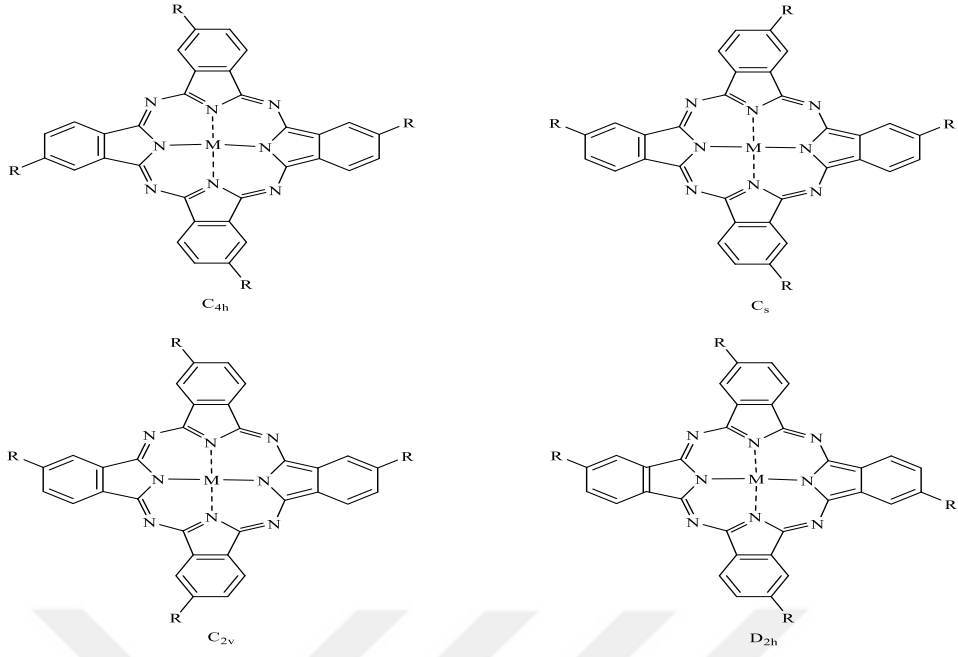
2.9.3. Tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

Bu ftalosiyeninlerin, grupların makrosiklik yapıda olan ftalosiyenin halkasına bağlandığı pozisyonlarına göre uygun ve uygun olmayan olmak üzere ikiye ayrıldığı “Ftalosilosiyeninlerin İsimlendirilmesi” başlığı altında belirtilmişti. Uygun konumdan tetrasüstitüe olmuş ftalosiyeninlerin sentezi için başlangıç maddesi olarak imid bileşiğı kullanılmalıdır. Ftalosiyenin sentezleri arasında kullanılan en yaygın yöntemdir. İmid bileşiğinden yola çıkılarak üç aşamada gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda nitril bileşiğı elde edilir. Daha sonra sentezlenen nitril bileşiğı baz katalizi kullanılarak nükleofilik yerdeğıştirme reaksiyonuna sokulur. Bu yöntem Şekil 2.29’da gösterilmiştir (Young ve Onyebuagu, 1990).



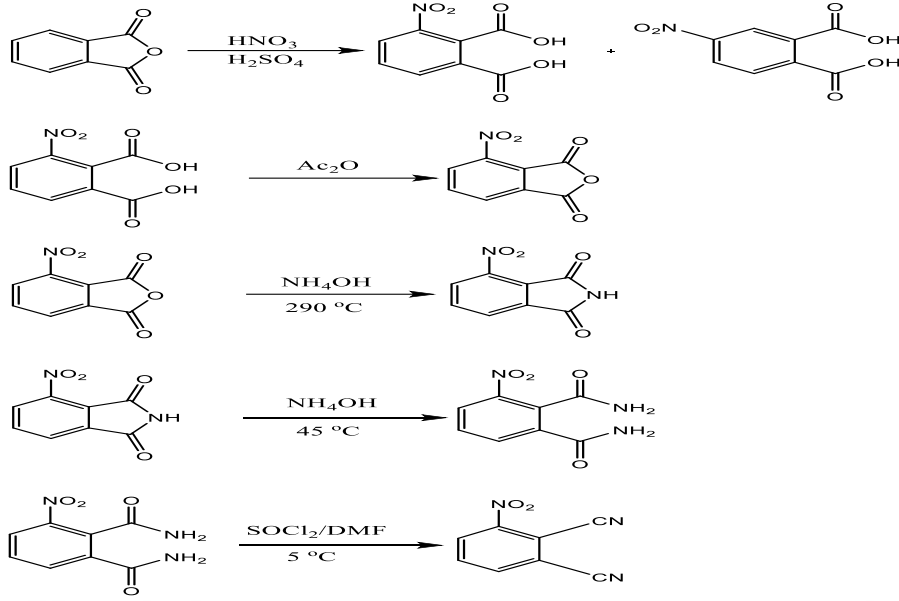
Şekil 2.29. 4-Nitroftalonitrilin sentez şeması

Oluşan nitril bileşiği, dimetilsülfoksit (DMSO) ya da dimetilformamid (DMF) gibi polaritesi yüksek çözücülerde reaksiyona girebilirler. Bu maddelerde bulunan asidik proton Na_2CO_3 veya K_2CO_3 gibi bir baz yardımıyla koparılır. Daha sonra halkalı yapıya saldıran elektronlar, nitril bileşiğindeki nitro grubunu sodyum nitrit tuzu şeklinde ayırarak halkadan uzaklaştırır (McKeown, 1998). Elde edilen tetrasüstitüe ftalosiyenin sentezi sonucunda, yapıları D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} ve C_s simetrilerinde dört izomer karışımı elde edilebilir. Bu yapısal izomerlerin istatistiki bulunma oranları 4:2:1:1 karışımı şeklindedir. Kromatografik yöntemler bu izomerlerin ayrıştırılması için kullanılabilir. Fakat herbir izomerin çözünürlük ve agregasyon özellikleri birbirine çok benzer olduğu için birbirinden ayırmakta zorluklar yaşanır.



Şekil 2.30. Tetrasübstitüe ftalosiyenin yapısal izomerleri

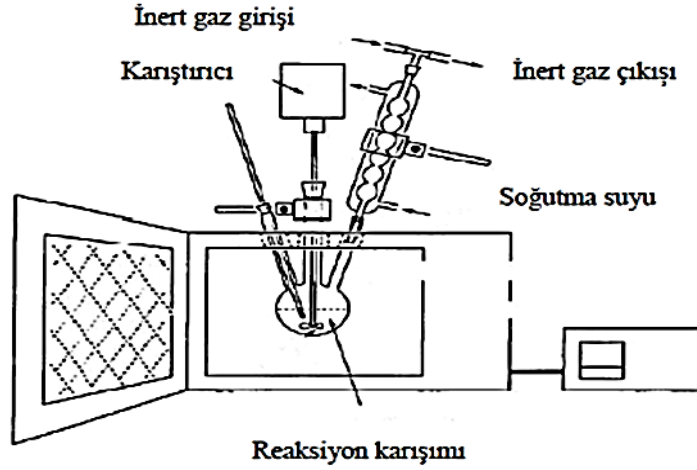
Uygun olmayan tetrasübstitüe ftalosiyenlerin sentezinde genellikle 3-Nitroftalonitril bileşiği kullanılır. 3-Nitroftalonitril bileşiğinin sentezi Şekil 2.31’de özetlenmiştir.



Şekil 2.31. 3-Nitroftalonnitril sentezi

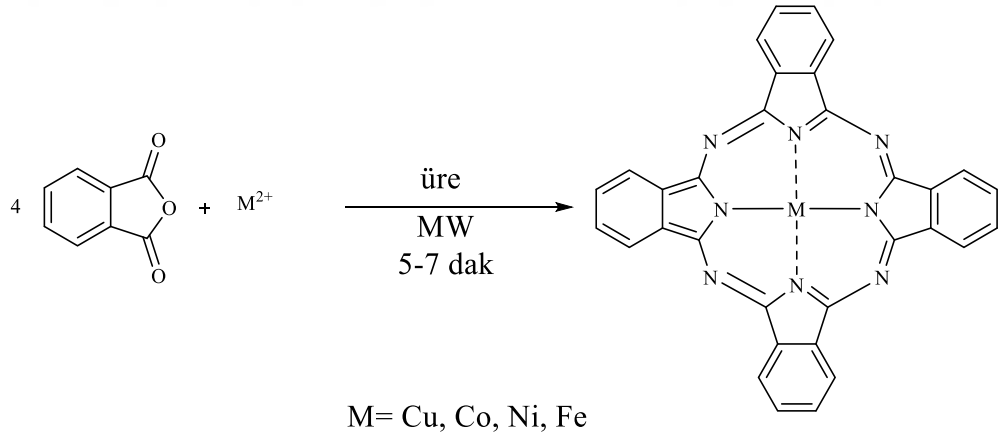
2.10. Ftalosiyenin Yeni Sentez Yöntemleri

Son zamanlarda ftalosiyenin bileşiklerinin her zamanki sentez yöntemlerinden farklı olarak sentezlemek için yapılan çalışmalar gün geçtikçe hız kazanmaktadır. Yapılan bu çalışmalardan bir tanesi mikrodalga enerjisidir. Bu yöntem eski yöntemlere göre daha ekonomik, daha ucuz ve verimi diğerlerine göre daha fazladır. Ayrıca bu yöntemde sentez yapılırken az çözücü ya da çözücsüz ortamlarda yapıldığı için oluşan bileşiği saflaştırmak diğer yöntemlere göre daha kolaydır.



Şekil 2.32. Mikrodalga (MW) reaksiyonunun şematik gösterimi

1990'lı yılların sonlarına doğru A.Shaabani tarafından yapılan çalışmada, anhidrit ile metal tuzu üre varlığında çözücüsüz ortamda mikro dalga enerjisi (MW) kullanarak metalli ftalosiyanın sentezini gerçekleştirmiştir. Bu sentez diğer yöntemlere göre daha kısa sürede gerçekleştirilmiştir. Ayrıca farklı metallerle de sentezini gerçekleştirmiştir (Shaabani, 1998).



Şekil 2.33. Mikrodalga enerjisi ile ftalosiyanın sentezi

2000'li yılların başlarında J. Silver ve ekibi tarafından yapılan araştırmada, diiminoisindolinin kinolin ortamında SiCl_4 ile (MW) enerjisi altında etkileştirilerek SiPcCl_2 bileşiği elde edilmiştir. Klasik yöntemle %71 verimle gerçekleştirilen bu sentez bu yöntemle %91 verim ile gerçekleşmiştir. Aynı zamanda bu sentez normal yöntemle sentezi saatlerce sürer iken bu yöntemle sadece beş dakikada gerçekleşmiştir (Davies vd, 2001).

2.11. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları

Pigment ve Boyar Madde: Ftalosiyeninlerin molar absorpsiyon katsayıları yüksek(10^5) olmasından dolayı pigment ve boyar madde olarak kullanılabilirler. 1927 yılında bakır ftalosiyenin mavi renkli bir yan ürün olarak sentezlendikten sonra 1930 yılında Manastır Mavisi (Monastral Blue) ismi ile üretilmeye başlanmıştır (Cronshaw, 1942). Günümüzde ftalosiyeninler boyar madde olarak tekstil sanayisi dışında kalemlerde kullanılan mürekkeplerde, plastik ve metalik yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca endüstrinin artan ihtiyaçlarını karşılamak üzere mavi yeşil boyar madde olarak üretilmektedir (Bekaroğlu, 1996).

Kimyasal Sensör: Ftalosiyeninlerin kimyasal sensör olarak kullanımları gelişmekte olan uygulama alanlarından biridir. Metalsiz ve metalli ftalosiyeninler tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında düşük konsantrasyondaki azot oksit gazlarını (NO_x), O_2 ve NH_3 gazlarını algılayabilmektedirler (Zykowski ve Kennedy, 2000).

Optik Veri Depolama: Kompak diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta veri depolanabilmesi bilgisayar ve müzik endüstrisinde oldukça önemli bir gelişme olarak görülmektedir. Kompak diskler üzerine yapılan araştırmalar bu alandaki en önemli ihtiyacın, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun dalga boyunda IR ışını absorplayan boyaın olduğunu ortaya çıkarmıştır. Ftalosiyeninler yarı iletken diyotlar için kimyasal kararlılıkları yüksek olan uygun maddelerdir (Emmelius vd, 1989). Bu yüzden ftalosiyeninler bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında oldukça önemli maddeler haline gelmiştir. İnce film haline getirilen ftalosiyenin malzeme üzerine lazer ile noktasal ısıtma işlemi yapılır. Isıtılan noktadaki ftalosiyenin süblimleşir. Bu şekilde ortaya çıkan deliklerin optik olarak fark edilmesi ile okuma ya da yazma işlemi gerçekleştirilir (Moussavi vd, 1988).

İnce Film: İnce filmler yaklaşık 1 cm kalınlığındaki malzeme tabakalarıdır. Genellikle elektronik yarı iletken aletlerde ve optik kaplamalarda kullanılırlar. İnce filmler vakumda ince film oluşturma, spin kaplama, soljel ve Langmuir-Blodget gibi farklı yöntemlerle elde edilebilmektedir. Değişik kalınlığa ve tanecik boyutuna sahip ftalosiyenin ince filmleri hazırlanabilmektedir ve farklı mikroelektronik cihazlarda

kullanılmaktadır. Ftalosiyeninlerden ince film eldesi en çok Langmuir-Blodgett yöntemi ile gerçekleştirilmektedir (Campos-Teran vd, 2012).

Elektrofotografi: Elektrofotografi, kopya üretmek için ışığı ve elektriği kullanan oldukça önemli bir teknolojidir. Bu teknoloji içerisinde ftalosiyeninler substrat kopya üretiminde ve fotokondaktörde kopya oluşum prosesinde önemli rol oynayan bileşiklerdir. Alüminyum, galyum ve titanyum ftalosiyeninler bu alanda en çok tercih edilen komplekslerdir.

Elektrokromik Görüntüleme: Elektrokromizm bir elektrik potansiyeli çevrimi uygulandığında elektrokromik özelliğe sahip malzemenin renginin değiştiği işlemler bütünüdür. Günümüzde, akıllı malzemelerin yapımında, görüntülü panolarda, güneş gözlüklerinde, saat ekranlarında, binalarda kullanılan pencere camlarında, otomobil aynalarında elektrokromik özelliğe sahip bileşikler kullanılmaktadır (Mortimer vd, 2006). Ftalosiyeninlerin kimyasal ve termal kararlılıklarının, iletkenlik ve redoks aktiflik gibi özelliklerinin değiştirilebilir olması bu alanda da kullanılmalarına olanak sağlamaktadır. Yaygın olarak elektrokromik özellik gösteren ftalosiyeninler nadir toprak elementlerinin bisftalosiyenin bileşikleridir. Bunlardan bir tanesinde lutesyum bisftalosiyenidir. Lutesyum bisftalosiyenin bileşiği farklı potansiyellerde görünür bölgede farklı renkler vermektedir. Bu maddedeki renk değişiminin görülebilir olması elektrokromik cihazlarda kullanılabilirliğinin bir göstergesidir ve bu nedenle bu bileşik elektrokromik cihazlarda test edilmeye başlanmıştır.

Non-Linear Optik Cihazlar: Optiğin bir dalı olan non-linear optik, ışığın non-linear ortamdaki davranışlarını incelemektedir. Günümüzde non-linear optik cihazlarında yarı iletken kuantum yapıları cihazlar baskınlığını korurken ftalosiyeninli cihazlarında ağırlığı artmaya başlamıştır. Ftalosiyeninler konjuge makrohalkalarındaki yüksek elektron delokalizasyonundan dolayı yüksek non-linearite gösterirler. Bu alanda ftalosiyeninler başta telekomünikasyon olmak üzere elektronik sektörlerde de kullanılmaya başlamıştır (Zengin, 2013).

Katalizör: Özellikle redoks aktif merkez metal iyonu içeren metal ftalosiyeninlerin önemli reaksiyonları katalizlediği bilinmektedir. Örneğin ham petrolün işlenmesi sırasında kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyeninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılmaktadır. Ftalosiyeninler bir çok oksidasyon reaksiyonunu katalizleyebilmektedir. Katalizör

olarak uygun metalli ftalosiyanimler kullanıldığında oksijenin reaktifliği oldukça artmaktadır. Yine yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak zeloit içerisinde hapsedilmiş ftalosiyanimlerin kullanılabilceği bilinmektedir (Thomas, 1990).

Sıvı Kristal: Günümüzde sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, havacılık sanayinde, bilgisayar ekranlarında, otomotiv sektöründe ve daha pekçok sektörde kullanılmaktadır. 1982 yılında Piechocki ve çalışma grubu tarafından sıvı kristal özelliği olan ilk ftalosiyanim sentezlenmiş ve daha sonra sıvı kristal ftalosiyanimler üzerindeki çalışmaların sayısı artmıştır. Sıvı kristal özelliği gösteren ftalosiyanimler oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. Sıvı kristal ftalosiyanimlere olan ilginin sebebi bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarından kaynaklanmaktadır. Metalli ftalosiyanimler, diskotik metallomezojenler arasında en çok çalışılmış konulardan birisidir (Prechocki vd, 1982).

Fotodinamik Terapi (PDT): Kanser tedavisi yöntemine yeni bir alternatif olan fotodinamik terapi (PDT) günümüzde A.B.D., Japonya, Almanya, Fransa, İngiltere, Hollanda ve Kanada gibi birçok ülkenin sağlık kurumları tarafında kanser tedavi yöntemi olarak onaylanmıştır. PDT yöntemi ile kanserli hücreler yok edilirken sağlıklı hücelere zarar verilmez. PDT başlıca üç önemli bileşene sahiptir bunlar fotoalgılayıcı, ışık ve oksijendir. Fotoalgılayıcı kanserli hücelere lokalize olan ve spesifik dalga boyuna sahip ışığı absorplayarak aktive olan bir maddedir. Fotoalgılayıcı damardan hastaya verilir ve hastanın vücudu içerisinde seçici olarak kanserli hücelere yerleşir. Daha sonra hastanın vücuduna gönderilen lazer ışığı bu fotoalgılayıcılar tarafından absorplanır ve fotoalgılayıcı uyarılmış singlet hale geçer ve hızlıca triplet hale dönüşür. Fotoalgılayıcı triplet halde daha uzun süre kalır ve enerjisini triplet haldeki oksijene vererek kararlı hale geçer. Uyarılan triplet oksijen singlet oksijene dönüşür bu halde oldukça kararsız yani yüksek enerjilidir ve tümörlü hücre ile reaksiyona girerek hücrenin oksidasyonuna neden olur ve hücre parçalanarak ölür. Ftalosiyanimler görünür bölgede 600-800 nm arasında şiddetli absorban yapmaları, uyarılmış halde singlet oksijen ve radikal üretme potansiyeline sahip olmaları, sağlıklı hücelere göre kanserli hücelere karşı daha seçici olmaları ve ışık olmadığı durumda toksit olmamaları nedeni ile PDT de kullanılabilcek uygun fotoduyarlaştırıcılardır (Kaya, 2010) .

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Yapılan bu tez çalışması kapsamında; başlangıç maddesi olarak belirtilen 4,4'-((2,3-bis (1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2- il)amino)bütan-1,4-diol) bis (oksi) diftalonitril (II) bileşiğinin sentezi yapılmıştır. Bu bileşikten çıkılarak yeni metalsiz (2H) ve metalli (Cu, Ni, Co, Zn) ftalosiyanın polimerlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen ftalosiyanın polimerlerinin yapılarının çeşitli tekniklerle karakterizasyonu amaçlanmıştır. Çıkış maddesinde hidroksil (O-H) gruplarının olması nedeniyle bu grupların amaçlanan ftalosiyanın polimerlerinin çözünürlüğünü arttırabileceği öngörülmüştür. Ayrıca bu polimerlerin kullanım alanlarında da farklılık gösterebileceği kanaatiyle bu çalışma tasarlanmıştır.



4. MATERYAL YÖNTEM VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Kimyasallar

2,3-Dibrombütan-1,4-diol (Aldrich, %95), *N*-hidroksiftalimid, *N,N*-dimetilformamid (DMF) (Merck, %99,9), tetrahidrofuran (THF) (Merck, %99,9), susuz potasyum karbonat (K₂CO₃) (Carlo Erba, %99,5), etil alkol (Aldrich, %99,8), metil alkol (Aldrich, %99,9), dietil eter (Merck, %99,5), potasyum bromür (KBr) (Aldrich, %99,9), *n*-Pentanol (Aldrich, %99), 1,8-diazabisiklo[5.4.0] undek-7-en (DBU) (Aldrich, %98), dimetil sülfoksit (DMSO) (Carlo Erba, %99,9), bakır (II) klorür (CuCl₂) (Merck, %99), nikel (II) klorür (NiCl₂) (Merck, %99), kobalt (II) klorür (CoCl₂) (Merck, %99), çinko (II) asetat (Zn(CH₃COO)₂) (Merck, %99) maddeler kullanılmıştır.

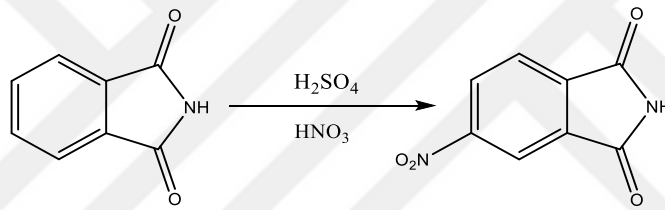
4.2. Kullanılan Cihazlar

Erime Noktası Cihazı	: Electrothermal -IA9200
TG/DTG/DTA	: Shimadzu DTG-60 Simultaneous TG/DTA Analyzer
Elementel Analiz	: Costech ECS 4010
FT-IR Spektrometresi	: Vertex 80V Bruker FT-IR
UV-Vis. Spektrometresi	: GBC CINTRA 20 UV-Vis
¹ H NMR Spektrometresi	: Bruker Ultra Shield Plus, Magnet system 400 MHz

4.3. Deneysel Çalışmalar

4.3.1. 4-Nitroftalimid bileşiğinin sentezi

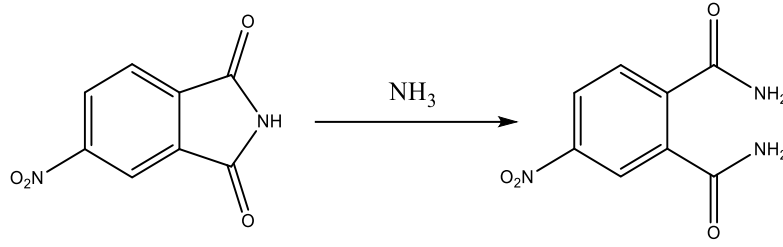
500 mL' lik bir balon içerisine 200 mL sülfürik asit (H_2SO_4) ve 50 mL dumanlı nitrik asit (HNO_3) karışımı konuldu ve tuz-buz banyosunda $0\text{ }^{\circ}C$ 'ye soğutulduktan sonra üzerine 40,0 g (0,27 mol) ftalimid sıcaklık $15\text{ }^{\circ}C$ 'yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içerisinde kısım kısım ilave edilerek karıştırıldı. Bir süre daha tuz-buz banyosunda karıştırıldıktan sonra sıcaklık $35\text{ }^{\circ}C$ 'ye yükseltildi. Çözelti 1 saat kadar bu sıcaklıkta karıştırıldı. Karışım tekrar $0\text{ }^{\circ}C$ 'ye soğutuldu ve buzlu suya döküldü. Oluşan çökelek süzüldü. Çökelek, nötral oluncaya kadar saf suyla yıkandı, kurutuldu. Oluşan ürün etil alkolde kristallendirildi. Verim: % 80. Erime noktası: $193-195\text{ }^{\circ}C$ (Young ve Onyebuagu, 1990).



Şekil 4.1. 4-Nitroftalimid bileşiğinin sentezi

4.3.2. 4-Nitroftalamid bileşiğinin sentezi

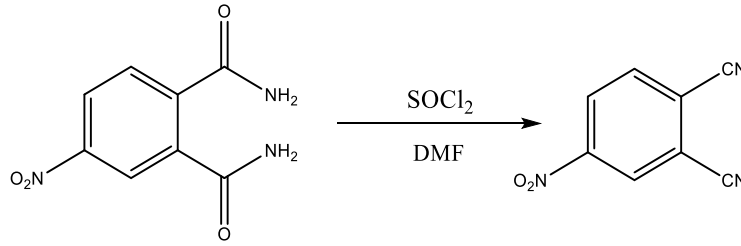
500 mL' lik bir balon içerisine 30,0 g (0,15 mol) 4-nitroftalimid ve 168 mL %32' lik amonyak konularak oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra 3 saat boyunca amonyak (NH_3) gazı geçildi. Reaksiyon süresince 4-nitroftalimidin rengi sarı iken 4-nitroftalamid oluştuğunda renk beyazlaştı. Karıştırma işleminden sonra amonyaklı çözelti süzüldü, oluşan çökelek nötral oluncaya kadar soğuk saf su ile yıkandı ve etüvde kurutuldu. Ürün THF ile yıkandı. Verim: % 85. Erime noktası: $195-197\text{ }^{\circ}C$ (Young ve Onyebuagu, 1990).



Şekil 4.2. 4-Nitroftalamid bileşiğinin sentezi

4.3.3. 4-Nitroftalonitril bileşiğinin sentezi

70 mL susuz dimetilformamid üç boyunlu 250 mL'lik bir balonda $N_{2(g)}$ atmosferinde tuz-buz banyosunda $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutuldu ve üzerine 7,3 mL tiyonil klorür (SOCl_2) sıcaklık $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. Bu sırada renk sarardı. Daha sonra 10,0 g (0,04 mol) 4-nitroftalamid kısımlar halinde $0\text{--}5\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında bu karışıma ilave edildi. Tuz-buz banyosunda karıştırmaya 1 saat daha devam edildi. Sonra karışım 2 saat oda sıcaklığında karıştırılıp buzlu suya döküldü. Çöken beyaz ürün süzildükten sonra, önce saf suyla sonra 250 mL % 5'lik sodyum bikarbonat (NaHCO_3) çözeltisiyle, son olarak yine suyla yıkandı ve etüde kurutuldu. Metil alkolde kristallendirildi. Verim: % 90 Erime noktası: $141\text{--}143\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Young ve Onyebuagu, 1990).

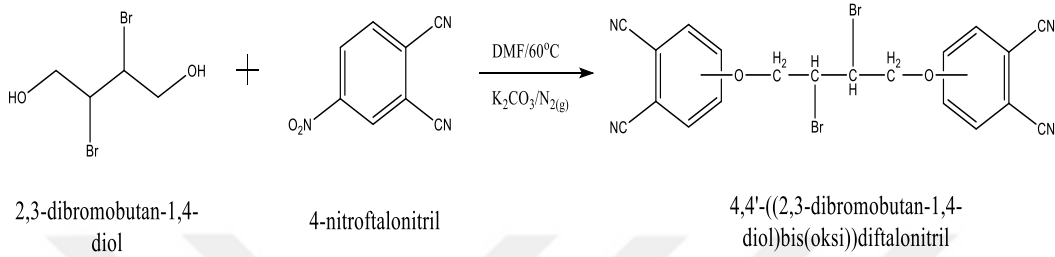


Şekil 4.3. 4-Nitroftalonitril bileşiğinin sentezi

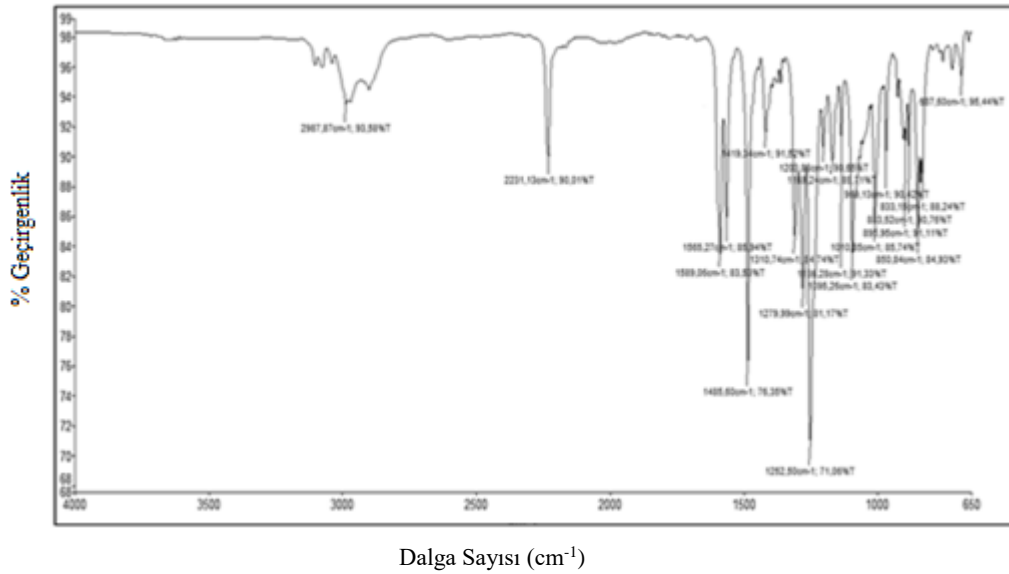
4.3.4. 4,4'-(2,3-Dibromobütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril (I) bileşiğinin sentezi

100 mL'lik bir balon içersine 2,48 g (0,01 mol) 2,3-dibromobütan-1,4-diol 20 mL dimetilformamid (DMF) içersinde çözüldü. Üzerine 4,20 g (0,03 mol) susuz potasyum karbonat (K_2CO_3) ilave edildi. N_2 atmosferinde $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat karıştırıldı. Daha sonra 10 mL dimetilformamid (DMF) içersinde çözülmüş 3,50 g (0,03 mol) 4-nitroftalonitril 2 saat içersinde önceki çözeltiye damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de N_2 atmosferinde reaksiyon 1 hafta karıştırıldı. Daha sonra

madde buz içersine döküldü. Oluşan çökelek süzüldü. Çökelek nötral oluncaya kadar su, soğuk etil alkol ve dietileter ile yıkandı. Çzelti süzülerek alındı ve oluşan katı madde etüvde 90 °C'de kurutuldu. Ele geçen saf madde tetrahidrofuran (THF), dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO), kloroform ve diklormetan içersinde çözünmektedir. Verim:% 60, erime noktası : 187-189 °C (Özkan, 2015)

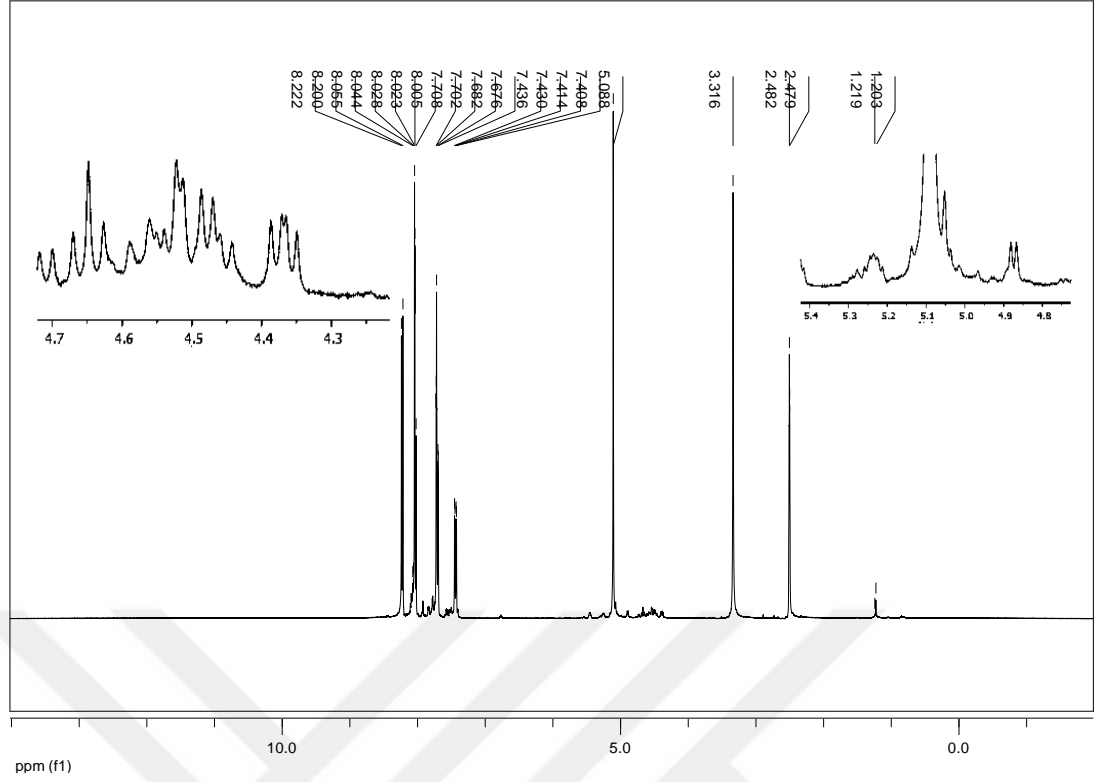


Şekil 4.4. 4,4'-((2,3-Dibromobütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril (I) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4.5. 4,4'-((2,3-Dibromobütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril (I) bileşiğine ait FT -IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr disk, cm⁻¹): 3092 cm⁻¹'de aromatik C-H, 2987 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilme, 2231 cm⁻¹'de -C≡N gerilme, 1589 cm⁻¹'de aromatik -C=C- gerilme, 1252 cm⁻¹'de C-O-C gerilme, 687 cm⁻¹'de C-Br gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görünmektedir.



Şekil 4.6. 4,4'- (2,3-Dibromobutan-1,4-diol)bis(oksi)diftalonitril (I) bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu

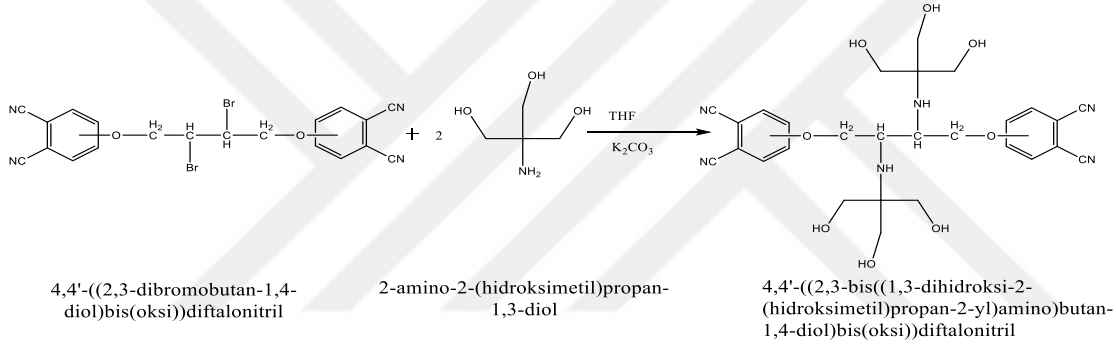
^1H NMR Spektrumu (DMSO- d_6 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 4,30-4,50 ppm: dublet (alifatik O- CH_2) protonları; 4,61-5,00 ppm: kuartet (alifatik Br-CH) protonları; 7,40-8,20 ppm: multiyet (aromatik CH) protonları pikleri gözlemlenmektedir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen 4,4'- (2,3-dibromobutan-1,4-diol)bis(oksi)diftalonitril (I) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

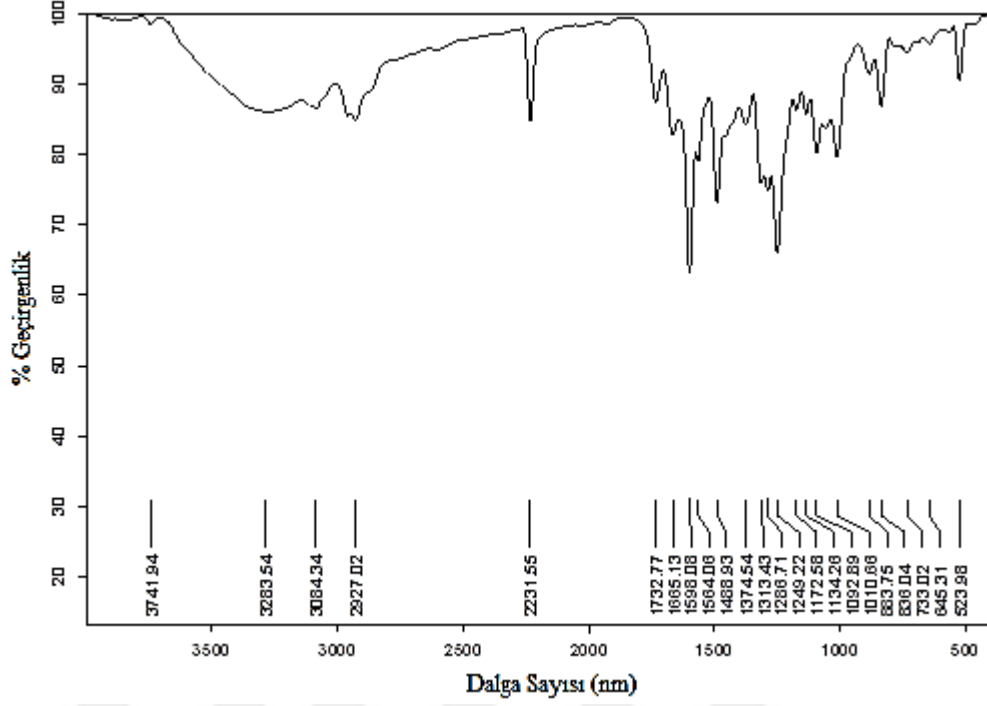
	%C	%H	%N
Teorik	48,04	2,50	11,28
Bulunan	48,00	2,42	11,20

4.3.5. 4,4'-((2,3-Bis(1,3-Dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-il)amino)butan-1,4-diol)bis(oksi)diftalonitril (II) bileşğinin sentezi

100 mL'lik bir balon içersine 5,0 g (0,01 mol) 4,4'-dibromobütan-1,4-diol)bis(oksi)diftalonitril (I) ve 2,42 g (0,02 mol) 2-amino-2-(hidroksimetil)propan-1,3-diol (Tris), 40 mL tetrahidrofuran (THF) içersinde çözüldü. Üzerine 4,14 g (0,03 mol) susuz potasyum karbonat (K_2CO_3) ilave edildi. Geri soğutucu altında $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'de reaksiyona 5 gün devam edildi. Daha sonra çözelti süzöldü ve süzöntü evaporatör yardımıyla alındı. Elde edilen katı üzerine etil alkol ilave edildi ve ısıtıldı. Süzöldü. Süzöntü evaporatör yardımıyla alındı. Elde edilen katı sırası ile önce su daha sonra soğuk etil alkol ve dietileter ile yıkandı ve kurutuldu. Ürün tetrahidrofuran (THF), dimetilformamid (DMF), dimetilsölfoksit (DMSO)'de çözünmektedir. Verim: %75, erime noktası: $138\text{-}140\text{ }^\circ\text{C}$

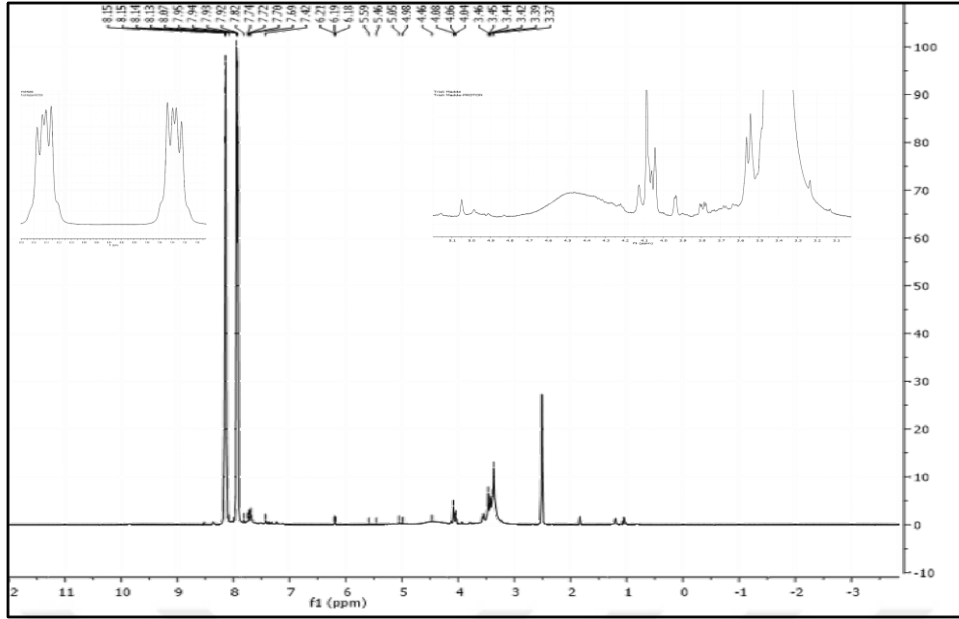


Şekil 4.7. 4,4'-((2,3-Bis(1,3-Dihidroksi-2-(hidroksimetil) propan-2-il) amino) butan-1,4 diol) bis(oksi) diftalonitril (II) Bileşğinin Sentezi



Şekil 4.8. 4,4'- ((2,3- Bis (1,3-Dihidroksi -2-(hidroksimetil) propan -2-ii) amino) bütan-1,4-diol) bis(oksi)diflalonitril(II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1}): 3300-3600 cm^{-1} 'de O-H gerilmesi, 3283 cm^{-1} 'de N-H gerilmesi, 3084 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 2927 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme, 2231 cm^{-1} 'de $\text{-C}\equiv\text{N}$ gerilme, 1598 cm^{-1} 'de aromatik -C=C- gerilme, 1249 cm^{-1} 'de C-O-C, 1134 cm^{-1} 'de C-N-C gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görünmektedir.



Şekil 4.9. 4,4'- ((2,3-Bis(1,3-Dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-il)amino)bütan-1,4-diol)bis(oksi)diftalonitril(II) bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu

¹H NMR Spektrumu (DMSO-d₆, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 3,20-3,35 ppm: kuartet (alifatik R-CH) protonları; 4,00-4,60 ppm: dublet ve singlet (alifatik O-CH₂ protonları) ; 4,80-5,00 ppm: (O-H protonları); 5,00-5,90 ppm: (N-H protonları); 8,00-8,50 ppm: multiplet (aromatik CH) protonlarına ait pikler görülmektedir.

Çizelge 4.2. Sentezlenen 4,4'-((2,3-Bis(1,3-Dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-il) amino) bütan -1,4- diol) bis (oksi) diftalonitril (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

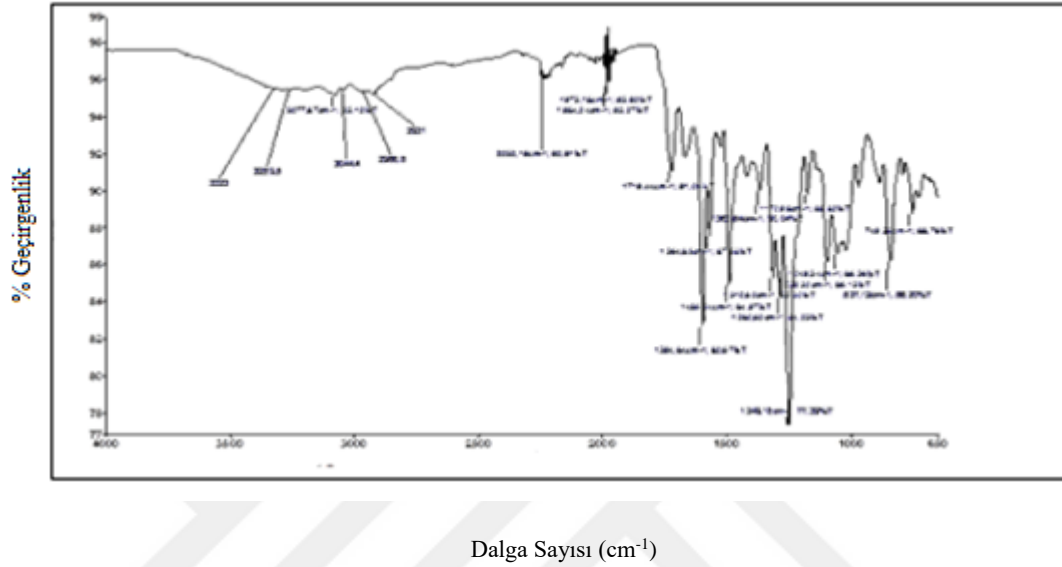
	%C	%H	%N
Teorik	61,37	6,57	11,67
Bulunan	62,57	5,37	12,57

4.3.6. Metalsiz ve metalli ftalosiyanın polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu

4.3.6.1. Metalsiz ftalosiyanın polimerinin (H₂Pc) (1) sentezi ve karakterizasyonu

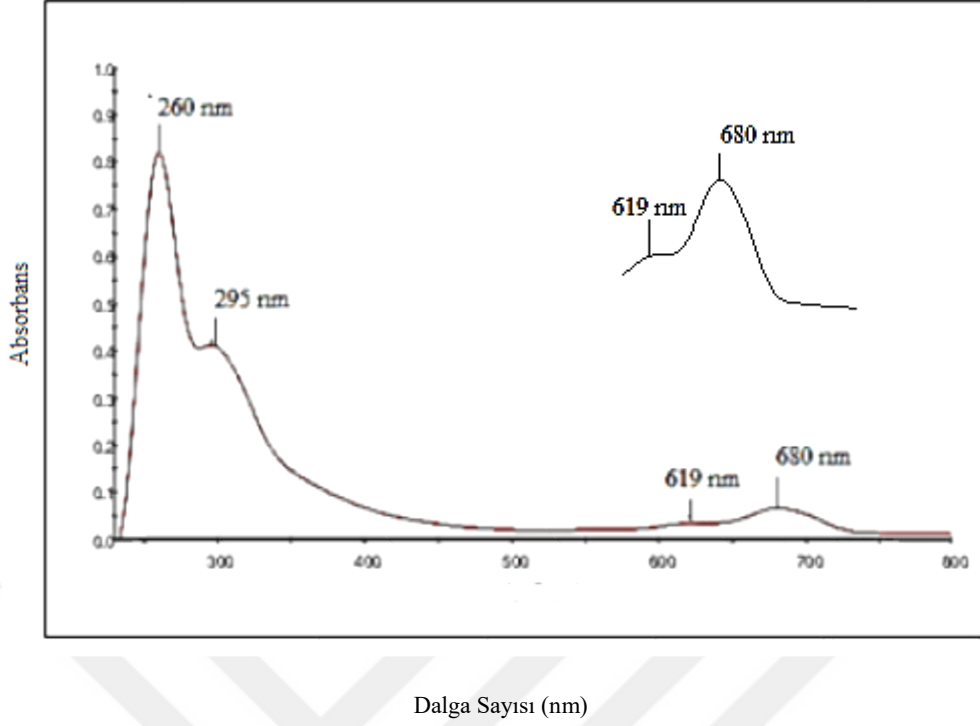
50 mL'lik balon içersine 0,50 g 4,4'- ((2,3-bis (1,3-dihidroksi-2- (hidroksimetil) propan-2-il)amino)bütan-1,4-diol)bis(oksi)diftalonitril (II) bileşiği 20 mL n-pentanol içersinde çözüldü. Üzerine 2-3 damla 1,8-diazobisiklo(5.4.0)undek-7-on (DBU) ilave edildi. N₂ atmosferinde geri soğutucu altında 8 saat kaynatılarak reaksiyona devam

edildi. Oluşan yeşil renkli madde süzüldü. Sıcak n-pentanol ile yıkandı ve etüvde 90 °C'de kurutuldu. Daha sonra önce su ile daha sonra sıcak etil alkol, tetrahidrofuran (THF) ve dietileter ile yıkanarak saflaştırıldı. Metalsiz ftalosiyenin polimeri DMF ve DMSO' da kısmen çözünmektedir. Verim: % 38, erime noktası > 200 °C.



Şekil 4. 10. Sentezlenen metalsiz ftalosiyenin polimerine (H₂Pc) (1) ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr disk, cm⁻¹): 3600-3200 cm⁻¹'de O-H gerilmesi ve N-H gerilmesi, 3077 cm⁻¹'de aromatik C-H, 2900 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilme, 2232 cm⁻¹'de -C≡N gerilme, 1719 cm⁻¹'de imit gerilme, 1594 cm⁻¹'de aromatik -C=C- gerilme, 1249 cm⁻¹'de C-O-C, 1120 cm⁻¹'de C-N-C gerilme, 1049 cm⁻¹'de N-H eğilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görünmektedir.

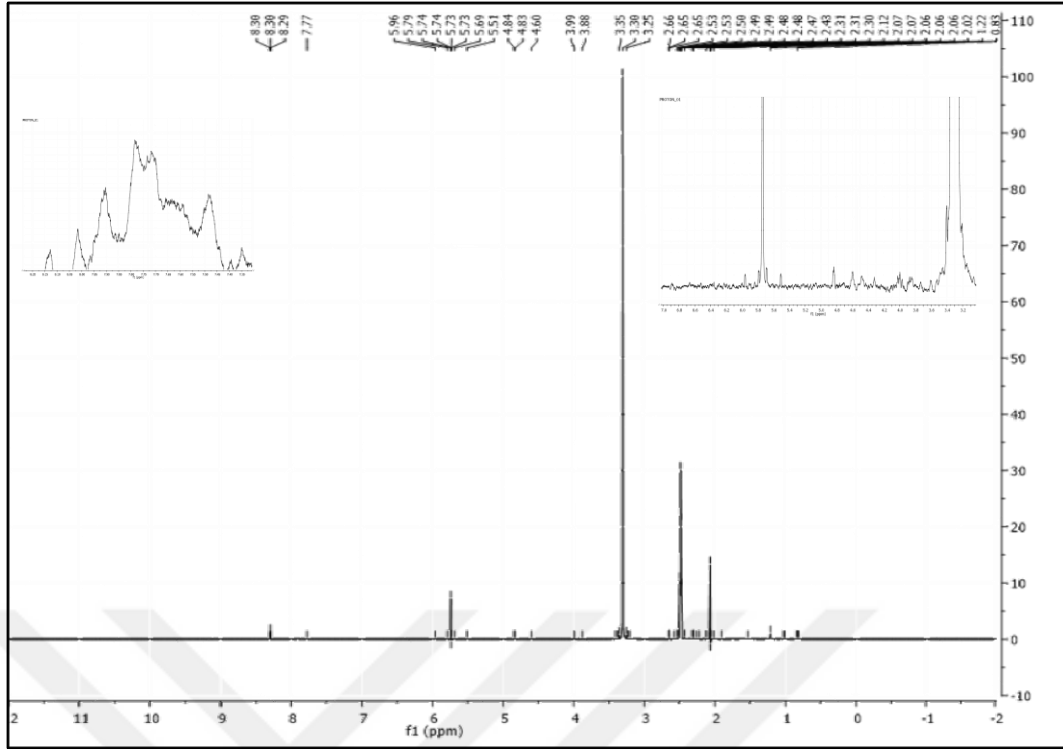


Şekil 4.11. Sentezlenen metallsiz ftalosiyenin polimerine (H₂Pc) (1) ait UV-Vis spektrumu

UV-Vis. spektrumu (λ_{\max}/nm , DMSO): 260 nm ve 295 nm'de karakteristik B bandı, 619 nm'de omuz ve 680 nm'de karakteristik Q bandı görülmektedir.

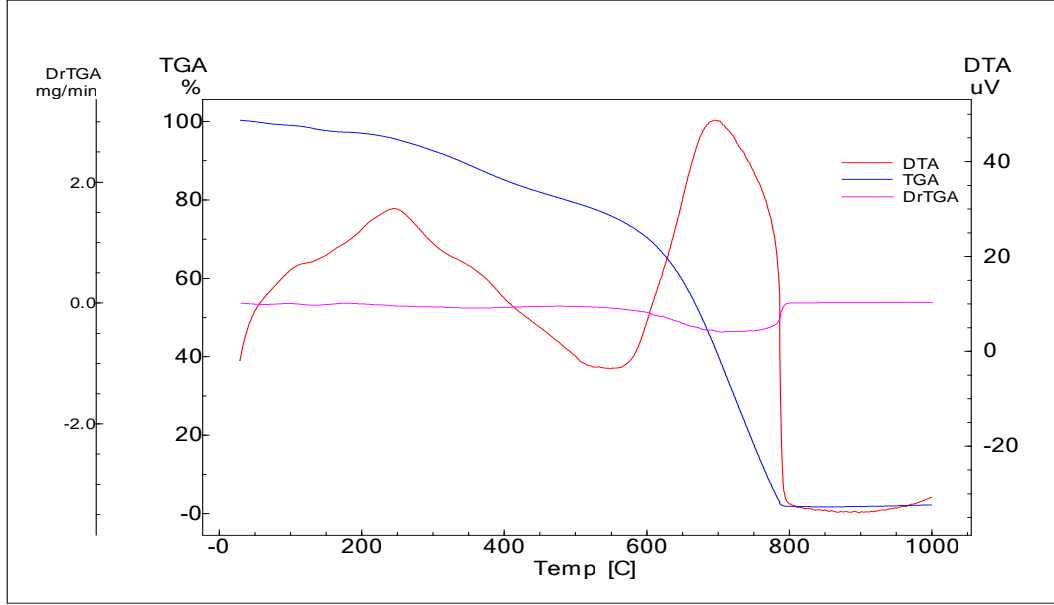
Çizelge 4.3. Sentezlenen metallsiz ftalosiyenin polimerine (H₂Pc) (1) ait elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N
Teorik	59,38	5,72	16,29
Bulunan	58,54	5,66	15,07



Şekil 4.12. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H₂Pc) (1) ait ¹H NMR spektrumu

¹H NMR Spektrumu (DMSO-d₆, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 3,20-3,35 ppm: kuartet (alifatik R-CH) protonları; 4,00-4,60 ppm: dublet (alifatik O-CH₂) protonları ; 4,80-5,00 ppm: (O-H protonları); 5,00-5,90 ppm: (N-H protonları); 7,40-8,30: multipllet (aromatik CH) protonlarına ait pikler görülmektedir.



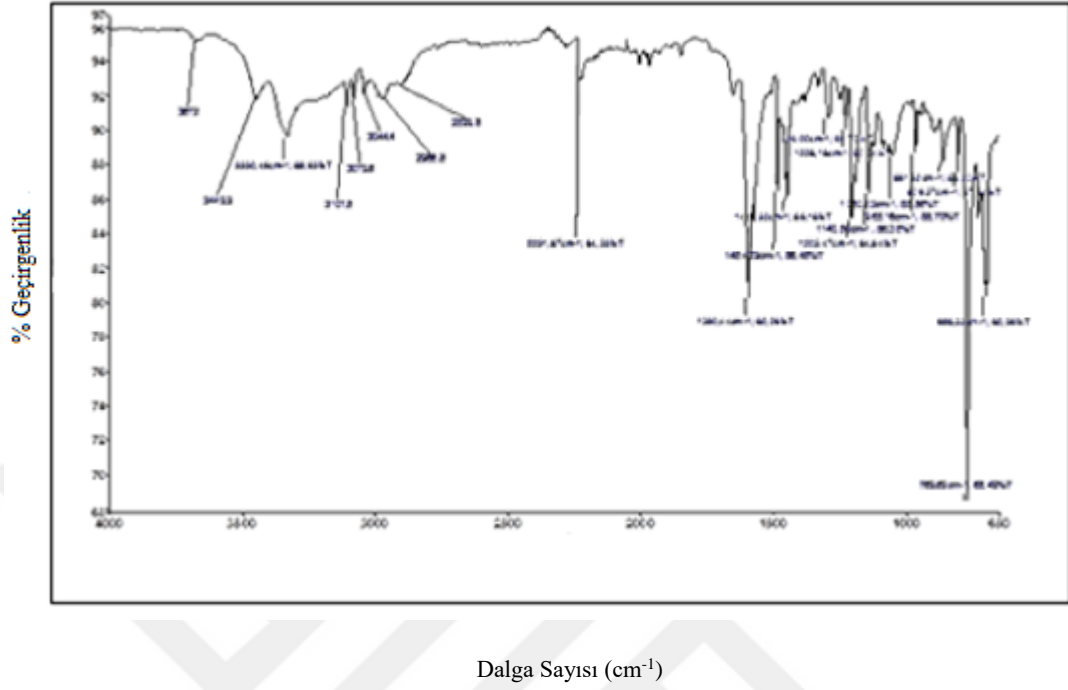
Şekil 4.13. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H₂Pc) (1) ait TG, DTG ve DTA eğrileri

TG/DTG ve DTA verileri: 10 °C /dk ısıtma hızında, yüksek saflıkta kuru hava atmosferinde, 40 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000 °C aralığında yapılan analiz sonucunda; Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerinin (H₂Pc) (1) termogravimetrik analizinde bozunma aralığı 30-812 °C olarak ölçülmüştür. 30 °C - 186 °C arasında % 3,115'lük ağırlık kaybı, 186 °C -489 °C arasında % 17,849'lük ağırlık kaybı, 489 °C -812 °C arasında % 77,442'lik ağırlık kaybı olmak üzere üç basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybı nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. İkinci ve üçüncü basamakta ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda % 1,594'lük kalan ağırlık yanmayan karbonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.3.6.3. Bakır içeren ftalosiyanın polimerinin (CuPc) (2) sentezi ve karakterizasyonu

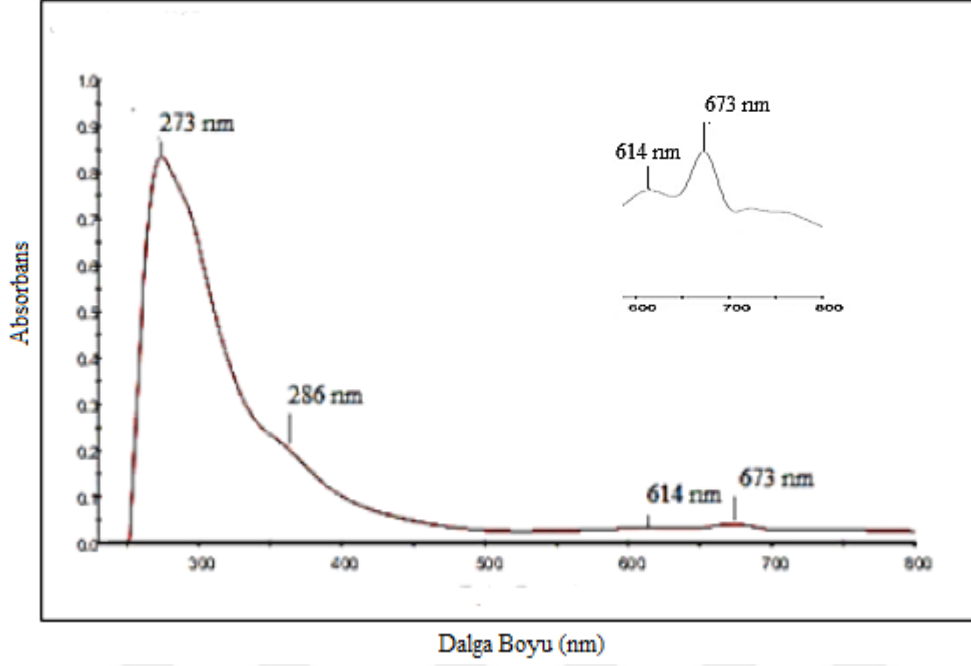
50 mL'lik balon içersine 0,50 g (II) bileşiği ve 20 mL n-pentanol konuldu. Üzerine 0,125 g susuz CuCl₂ ve 2-3 damla 1,8-diazobisiklo (5.4.0)undek-7-on (DBU) ilave edildi. N₂ atmosferinde geri soğutucu altında 8 saat kaynatılarak reaksiyona devam edildi. Elde edilen yeşil renkli ürün süzüldü. Sıcak n-pentanol ile yıkandı ve etüvde 90 °C'de kurutuldu. Daha sonra bu madde önce su ile daha sonra sıcak etil alkol, tetrahidrofuran (THF) ve dietileter ile yıkanarak saflaştırıldı. Bakır içeren

ftalosiyanin polimeri DMF ve DMSO'da kısmen çözünmektedir. Verim: % 53, erime noktası > 200 °C.



Şekil 4.14. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanin polimerine (CuPc) (2) ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1}): 3600-3200 cm^{-1} 'de O-H gerilmesi ve N-H gerilmesi, 3000-3100 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 2966 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme, 2231 cm^{-1} 'de $\text{-C}\equiv\text{N}$ gerilme, 1590 cm^{-1} 'de aromatik -C=C- gerilme, 1205 cm^{-1} 'de C-O-C gerilmesi, 1140 cm^{-1} 'de C-N-C gerilmesi, 1050 cm^{-1} 'de N-H eğilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görünmektedir.

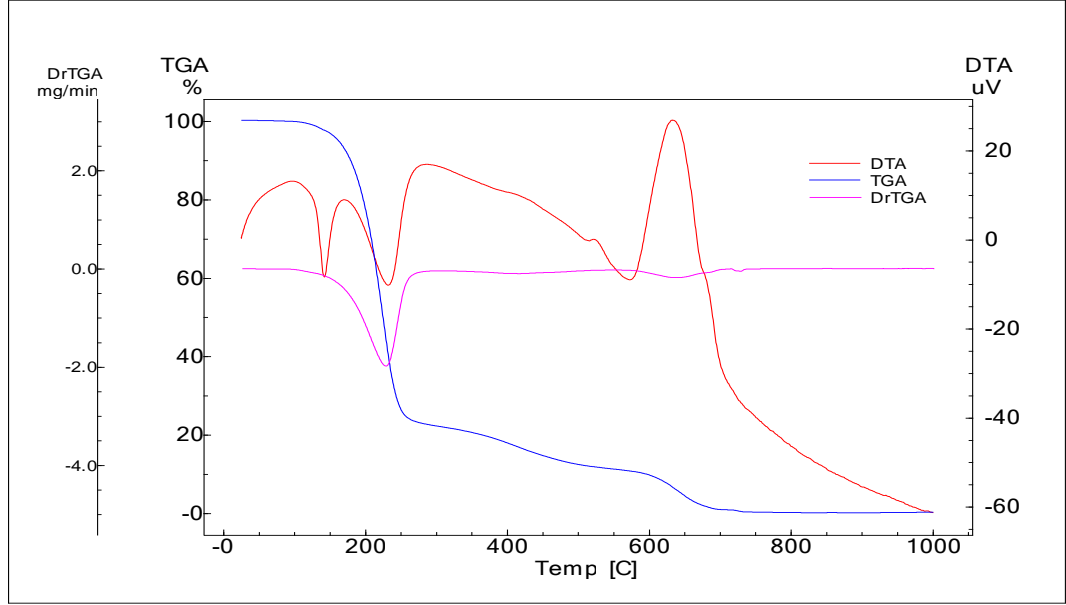


Şekil 4.15. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (2) ait UV-Vis spektrumu

UV-Vis. spektrumu (λ_{\max}/nm , DMSO): 273 nm ve 286 nm’de karakteristik B bandı, 614 nm’de omuz ve 673 nm’de karakteristik Q bandı görülmektedir.

Çizelge 4.4. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (2) ait elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N
Teorik	56,84	5,33	15,60
Bulunan	56,07	5,26	13,94



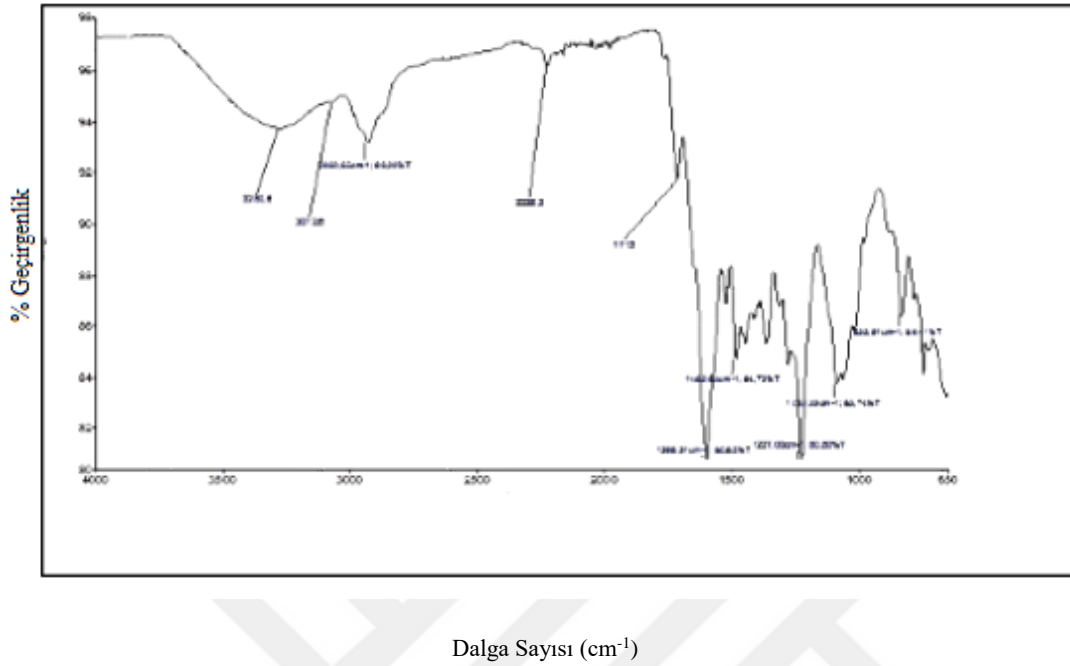
Şekil 4.16. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (2) ait TG, DTG ve DTA eğrileri

TG/DTG ve DTA verileri: 10 °C /dk ısıtma hızında, yüksek saflıkta kuru hava atmosferinde, 40 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000 °C aralığında yapılan analiz sonucunda; Sentezlenen bakır ftalosiyanın polimerinin (CuPc) (2) termogravimetrik analizinde bozunma aralığı 83 °C -762 °C olarak ölçülmüştür. 83 °C -286 °C arasında % 77,218'lük ağırlık kaybı, 286 °C -564 °C arasında % 11,721'lik ağırlık kaybı, 564 °C -762 °C arasında % 10,739'luk ağırlık kaybı olmak üzere üç basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. Birinci, ikinci ve üçüncü basamakta ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda % 0,322'lik kalan ağırlık yanmayan karbonlardan ve bakırın oksit bileşiklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.3.6.2. Nikel içeren ftalosiyanın polimerinin (NiPc) (3) sentezi ve karakterizasyonu

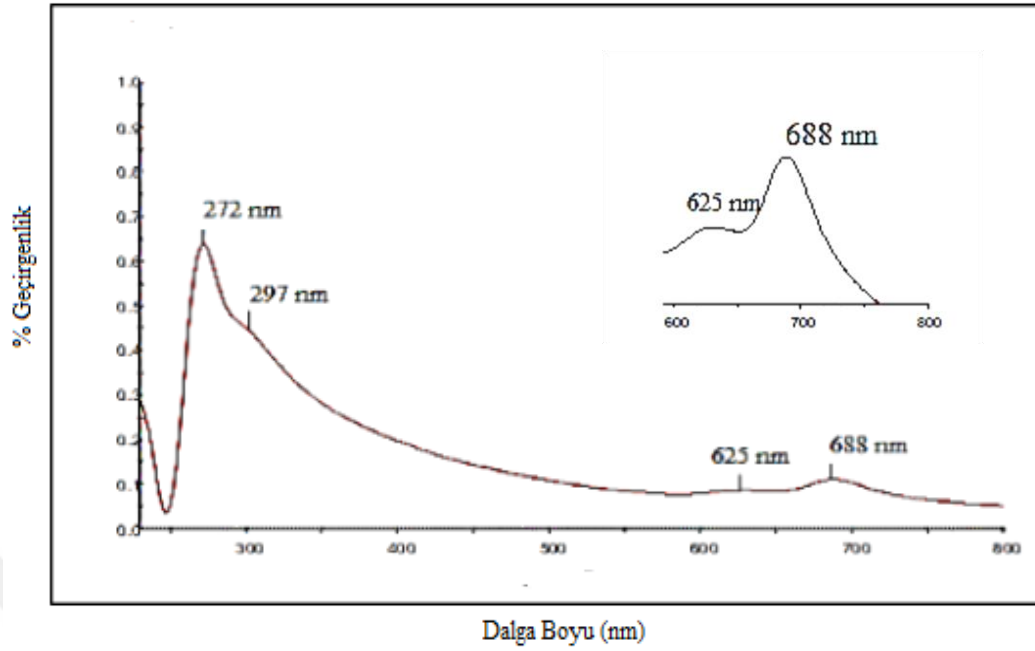
50 mL'lik balon içersine 0,50 g (II) bileşiği ve 20 mL n-pentanol konuldu. Üzerine 0,125 g susuz NiCl₂ ve 2-3 damla 1,8-diazobisiklo(5,4,0)undek-7-on (DBU) ilave edildi. N₂ atmosferinde geri soğutucu altında 8 saat kaynatılarak reaksiyona devam edildi. Oluşan yeşil renkli madde süzüldü. Sıcak n-pentanol ile yıkandı ve etüvde 90 °C'de kurutuldu. Elde edilen madde önce su ile daha sonra sıcak etil alkol, tetrahidrofuran (THF) ve dietileter ile yıkanarak saflaştırıldı. Nikel içeren

ftalosiyenin polimeri DMF ve DMSO'da kısmen çözünmektedir. Verim: % 48, erime noktası > 200 °C.



Şekil 4.17. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyenin polimerine (NiPc) (3) ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr disk, cm⁻¹): 3600-3200 cm⁻¹'de O-H gerilmesi ve N-H gerilmesi, 3077 cm⁻¹'de aromatik C-H, 2900 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilme, 2232 cm⁻¹'de -C≡N gerilme, 1716 cm⁻¹'de imit gerilme, 1594 cm⁻¹'de aromatik -C=C- gerilme, 1249 cm⁻¹'de C-O-C, 1120 cm⁻¹'de C-N-C gerilme, 1050 cm⁻¹'de N-H eğilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görünmektedir.

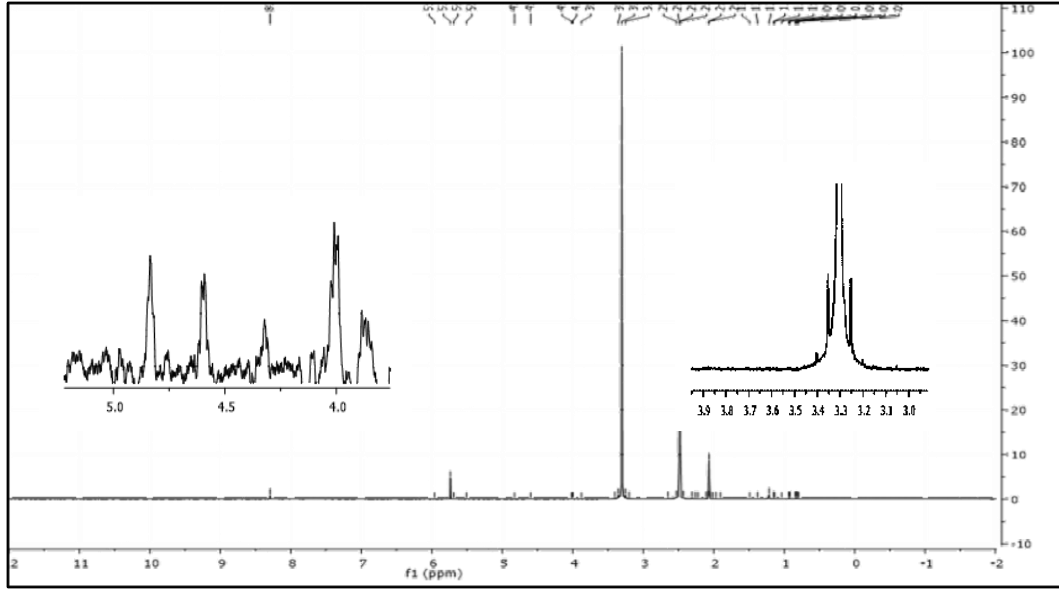


Şekil 4.18. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanin polimerine (NiPc) (3) ait UV-Vis spektrumu

UV-Vis. spektrumu ($\lambda_{\text{max/nm}}$, DMSO): 272 nm ve 297 nm’de karakteristik B bandı, 625 nm’de omuz ve 688 nm’de karakteristik Q bandı görülmektedir.

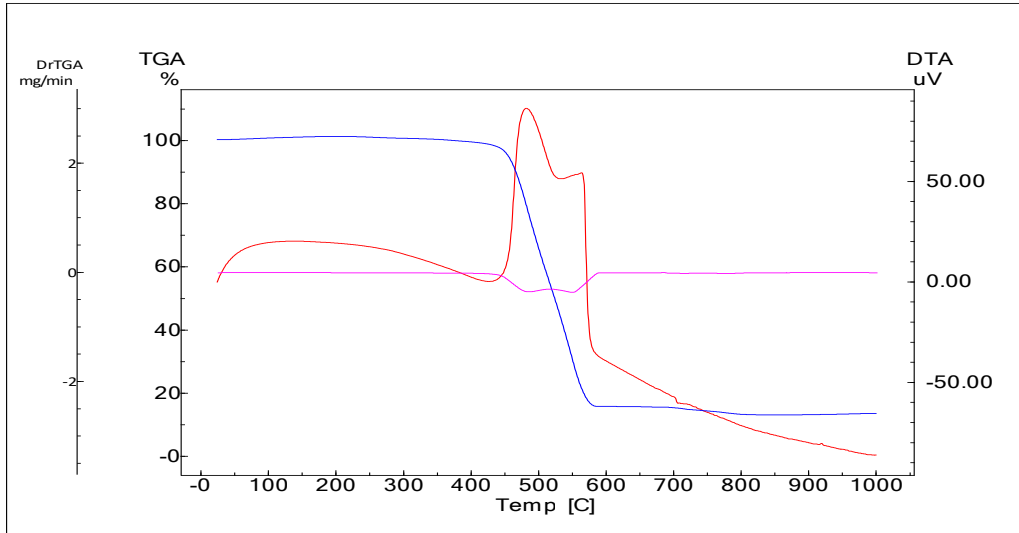
Çizelge 4.5. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanin polimerine (NiPc) (3) ait elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N
Teorik	57,03	5,35	15,65
Bulunan	56,25	5,28	14,48



Şekil 4.19. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait ^1H NMR spektrumu

^1H NMR Spektrumu (DMSO- d_6 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 3,20-3,35 ppm: kuartet (alifatik R-CH) protonları; 4,00-4,60 ppm: dublet (alifatik O-CH $_2$) protonları ; 4,80-5,00 ppm: (O-H protonları); 5,00-5,90 ppm: (N-H protonları); 8,00-8,30 ppm: multipler (aromatik CH) protonlarına ait pikler görülmektedir.



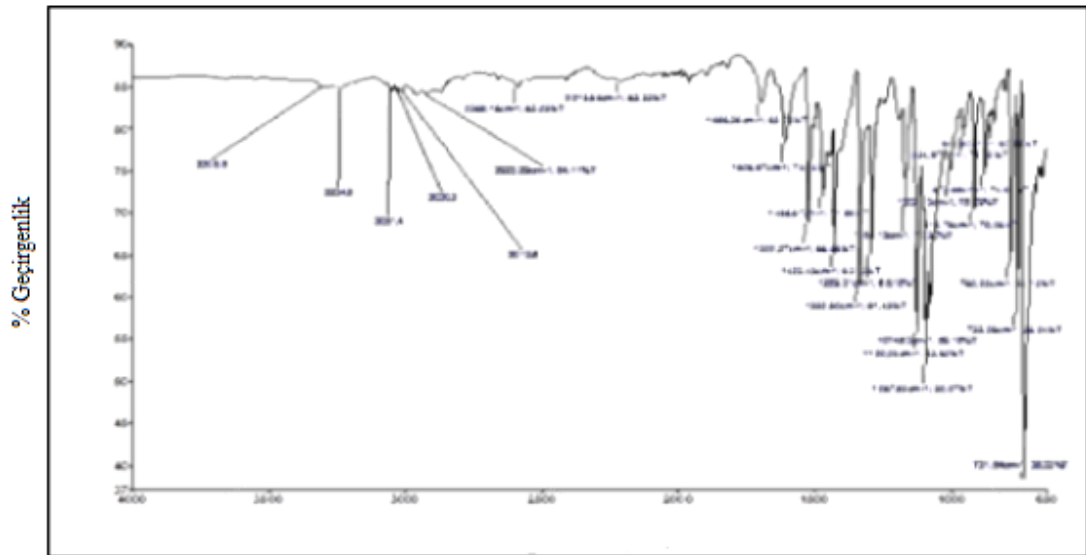
Şekil 4.20. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait TG, DTG ve DTA eğrileri

TG/DTG ve DTA verileri: 10 °C /dk ısıtma hızında, yüksek saflıkta kuru hava atmosferinde, 40 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000 °C aralığında yapılan analiz

sonucunda; Sentezlenen nikel ftalosiyenin polimerinin (NiPc) (3) termogravimetrik analizinde bozunma aralığı 316 °C -906 °C olarak ölçülmüştür. 316 °C -598 °C arasında % 84,96'lık ağırlık kaybı, 598 °C -906 °C arasında % 2,59'luk ağırlık kaybı olmak üzere iki basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. Birinci ve ikinci basamakta ftalosiyenin polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda % 12,45'lik kalan ağırlık yanmayan karbonlardan ve nikelin oksit bileşiklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.3.6.5. Kobalt içeren ftalosiyenin polimerinin (CoPc) (4) sentezi ve karakterizasyonu

50 mL'lik balon içersine 0,50 g (II) bileşiği ve 20 mL n-pentanol konuldu. Üzerine 0,125 g CoCl₂ ve 2-3 damla 1,8-diazobisiklo(5.4.0)undek-7-on (DBU) ilave edildi. N₂ atmosferinde geri soğutucu altında 8 saat kaynatılarak reaksiyona devam edildi. Oluşan yeşil renkli madde süzüldü. Sıcak n-pentanol ile yıkandı ve etüvde 90 °C'de kurutuldu. Elde edilen madde önce su ile daha sonra sıcak etil alkol, tetrahidrofuran (THF) ve dietileter ile yıkanarak saflaştırıldı. Kobalt içeren ftalosiyenin polimeri DMF ve DMSO'da kısmen çözünmektedir. : Verim: % 51, erime noktası > 200 °C.

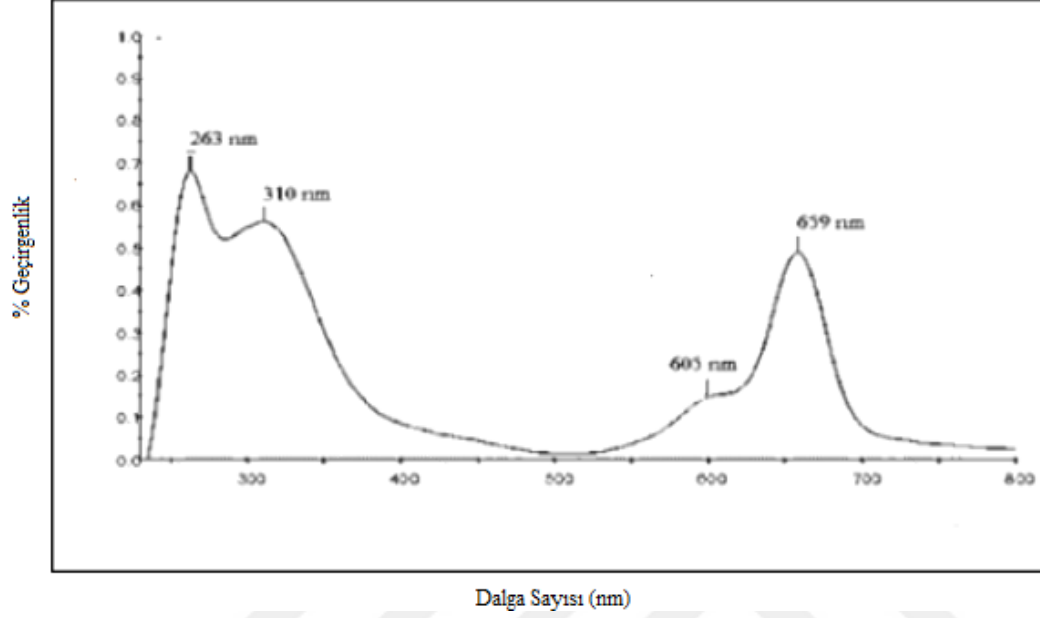


Dalga Sayısı (cm⁻¹)

Şekil 4.21. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyenin polimerine (CoPc) (4) ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr disk, cm⁻¹): 3600-3200 cm⁻¹'de O-H gerilmesi ve N-H gerilmesi, 3051 cm⁻¹'de aromatik C-H, 2923 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilme, 2213 cm⁻¹

¹de -C≡N gerilme, 1700 cm⁻¹'de imit gerilme, 1608 cm⁻¹'de aromatik -C=C- gerilme, 1289 cm⁻¹'de C-O-C gerilmesi, 1120 cm⁻¹'de C-N-C gerilmesi, 1002 cm⁻¹'de N-H eğilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görülmektedir.

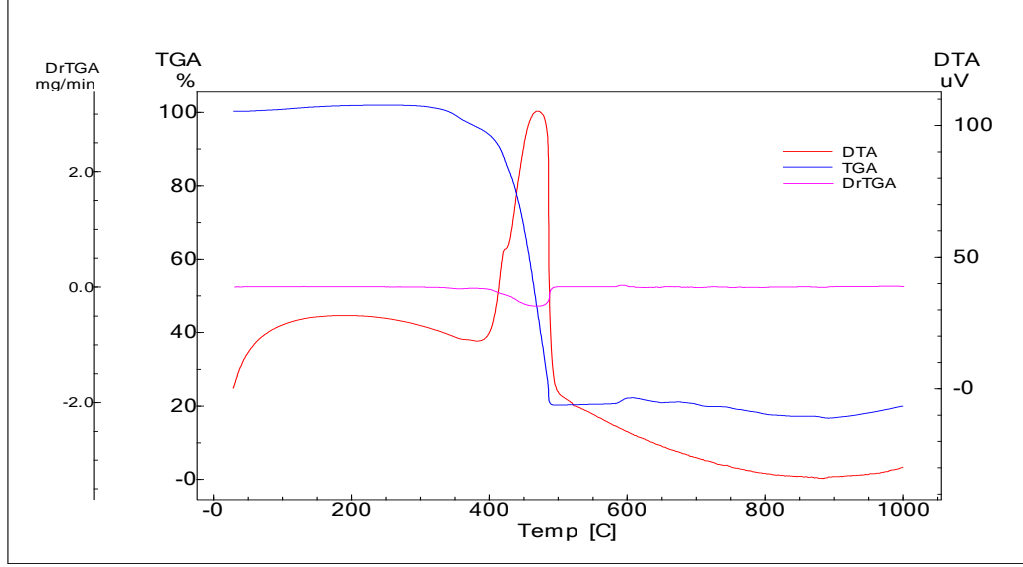


Şekil 4.22. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (4) ait UV-Vis spektrumu

UV-Vis. spektrumu (λ_{\max}/nm , DMSO): 263 nm ve 310 nm'de karakteristik B bandı, 605 nm'de omuz ve 659 nm'de karakteristik Q bandı görülmektedir.

Çizelge 4.6. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (4) ait elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N
Teorik	57,02	5,35	15,65
Bulunan	57,24	5,28	14,48

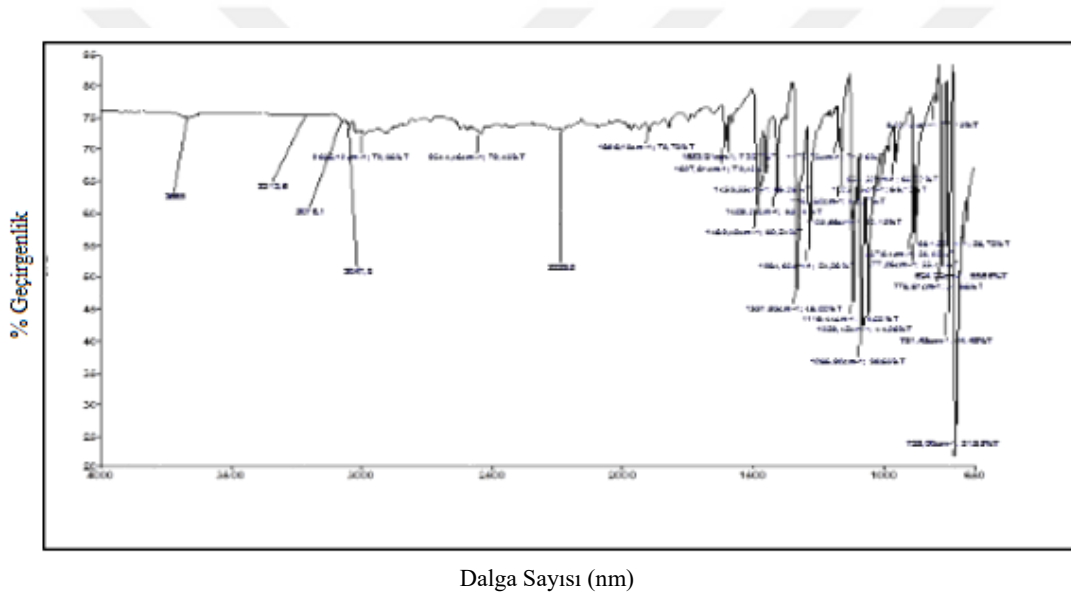


Şekil 4.23. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (4) ait TG, DTG ve DTA eğrileri

TG/DTG ve DTA verileri: 10 °C /dk ısıtma hızında, yüksek saflıkta kuru hava atmosferinde, 40 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000 °C aralığında yapılan analiz sonucunda; Sentezlenen kobalt ftalosiyanın polimerinin (CoPc) (4) termogravimetrik analizinde bozunma aralığı 273 °C -895 °C olarak ölçülmüştür. 273 °C -386 °C arasında % 6,236'lık ağırlık kaybı, 386 °C -531 °C arasında % 75,278'lik ağırlık kaybı, 531 °C -895 °C arasında % 3,638'lik ağırlık kaybı olmak üzere üç basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. Birinci, ikinci ve üçüncü basamakta ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda % 14,848'lik kalan ağırlık yanmayan karbonlardan ve kobaltın oksit bileşiklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

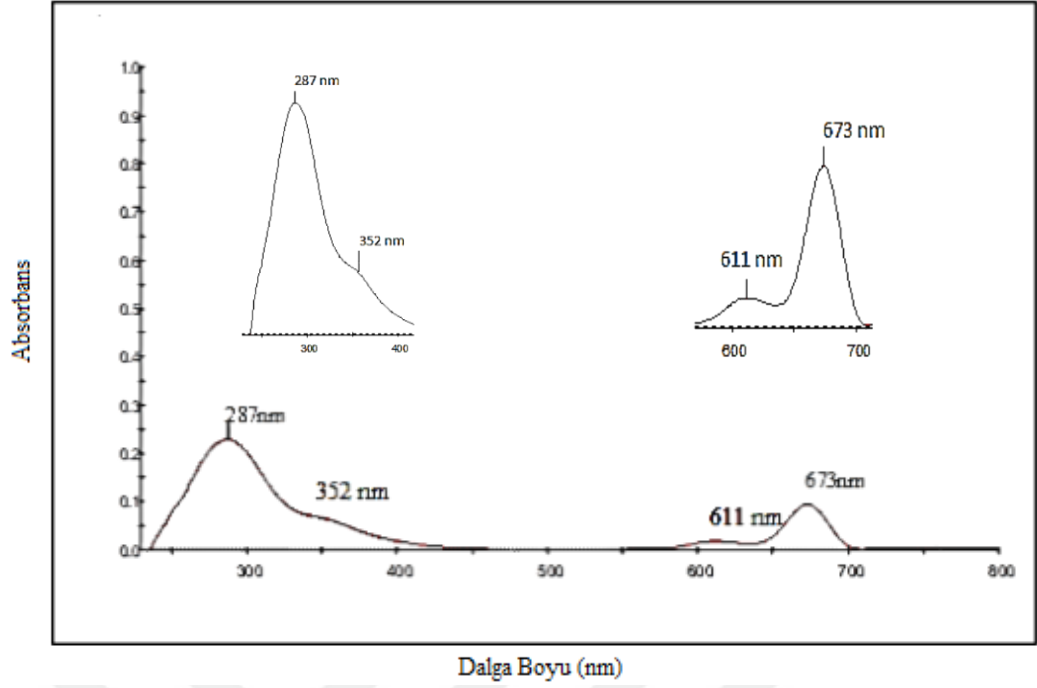
4.3.6.6. Çinko içeren ftalosiyanın polimerinin (ZnPc) (5) sentezi ve karakterizasyonu

50 mL'lik balon içersine 0,50 g (II) bileşiği ve 20 mL n-pentanol konuldu. Üzerine 0,125 g $Zn(CH_3COO)_2$ ve 2-3 damla 1,8-diazobisiklo(5.4.0)undek-7-on (DBU) ilave edildi. N_2 atmosferinde geri soğutucu altında 8 saat kaynatılarak reaksiyona devam edildi. Oluşan yeşil renkli ürün süzülürken sıcak n-pentanol ile yıkandı. Sıcak n-pentanol ile yıkandı ve etüvde $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutuldu. Elde edilen madde önce su ile daha sonra sıcak etil alkol, tetrahidrofur (THF) ve dietileter ile yıkanarak saflaştırıldı. Çinko içeren ftalosiyanın polimeri DMF ve DMSO'da kısmen çözünmektedir. Verim: % 42, erime noktası $> 200\text{ }^\circ\text{C}$.



Şekil 4.24. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1}): $3600-3200\text{ }cm^{-1}$ 'de O-H gerilmesi ve N-H gerilmesi, $3076\text{ }cm^{-1}$ 'de aromatik C-H, $2998\text{ }cm^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilme, $2229\text{ }cm^{-1}$ 'de $-C\equiv N$ gerilme, $1607\text{ }cm^{-1}$ 'de aromatik $-C=C-$ gerilme, $1284\text{ }cm^{-1}$ 'de C-O-C gerilmesi, $1116\text{ }cm^{-1}$ 'de C-N-C gerilmesi, $1059\text{ }cm^{-1}$ 'de N-H eğilme titreşimlerine ait pikler görünmektedir.

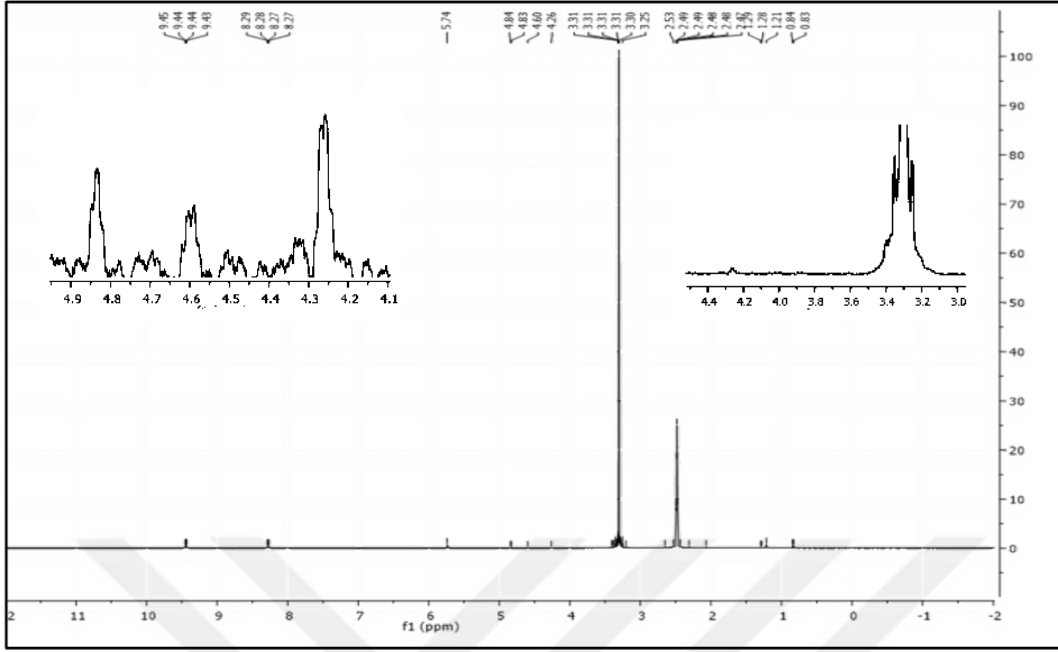


Şekil 4.25. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait UV-Vis spektrumu

UV-Vis. spektrumu (λ_{\max}/nm , DMSO): 287 nm ve 352 nm’de karakteristik B bandı, 611 nm’de omuz ve 673 nm karakteristik Q bandı görülmektedir.

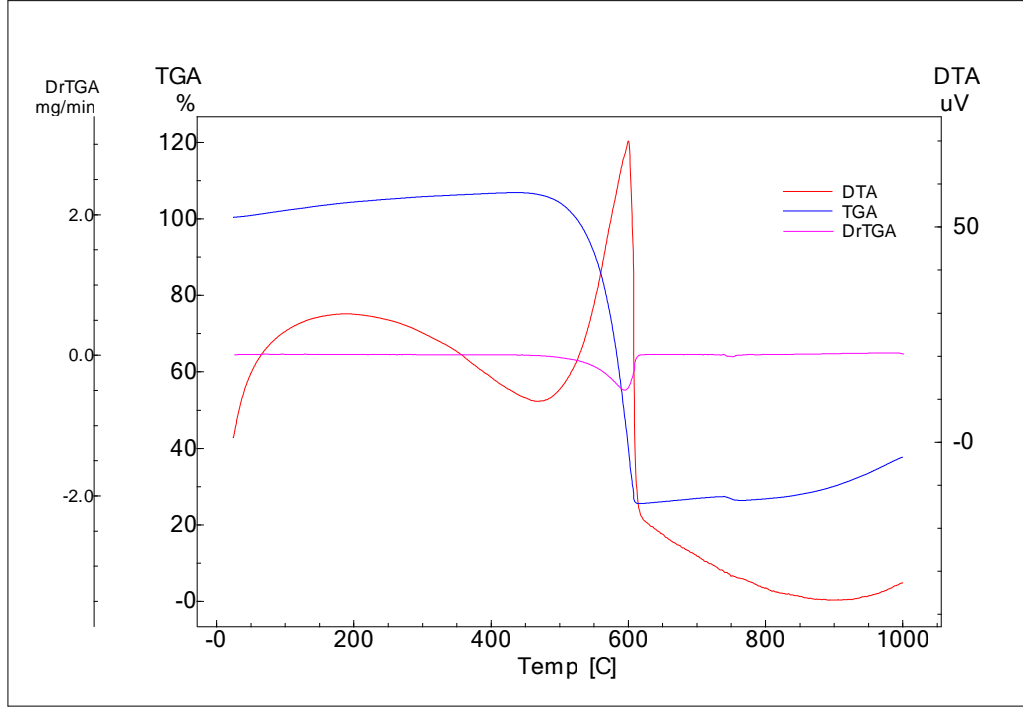
Çizelge 4.7. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N
Teorik	57,76	5,32	15,58
Bulunan	56,49	5,25	14,42



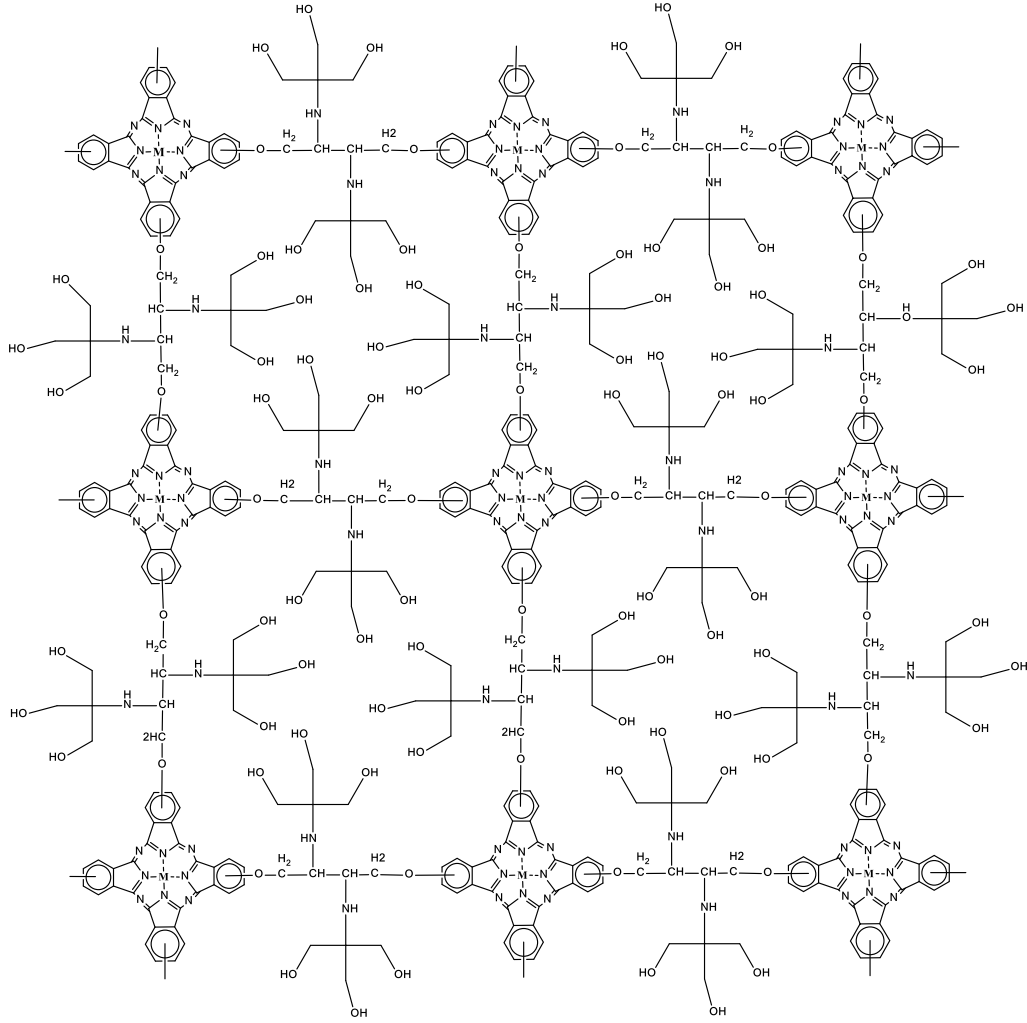
Şekil 4.26. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait ^1H NMR spektrumu

^1H NMR Spektrumu (DMSO- d_6 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 3,20-3,35 ppm: kuartet (alifatik R-CH) protonları; 4,00-4,60 ppm: dublet (alifatik O-CH $_2$) protonları ; 4,80-5,00 ppm: (O-H protonları); 5,00-5,90 ppm: (N-H protonları); 8,00-8,30 ppm: multiplet (aromatik CH) protonlarına ait pikler görülmektedir.



Şekil 4.27. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait TG, DTG ve DTA eğrileri

TG/DTG ve DTA verileri: 10 °C /dk ısıtma hızında, yüksek saflıkta kuru hava atmosferinde, 40 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000 °C aralığında yapılan analiz sonucunda; Sentezlenen çinko ftalosiyanın polimerinin (ZnPc) (5) termogravimetrik analizinde bozunma aralığı 447 °C -632 °C olarak ölçülmüştür. 447 °C -632 °C arasında % 81,041'lık ağırlık kaybı olmak üzere tek basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. Tek basamakta ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda % 18,959'luk kalan ağırlık yanmayan karbonlardan ve çinkonun oksit bileşiklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



M	2H	Cu	Ni	Co	Zn
Bileşik Kodu	1	2	3	4	5

Şekil 4.28. : Sentezlenen ftalosiyanın polimerinin tahmini yapısı

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında toplam on bileşik sentezlenmiştir. Dört bileşik literatüre uygun şekilde, altı bileşik ise ilk kez sentezlenmiştir. 4-Nitroftalimid, 4-Nitroftalamid, 4-Nitroftalonitril ve 4,4'-(2,3-Dibromobütan-1,4-diil)bis(oksi) diftalonitril bileşikleri literatüre uygun olarak sentezlendi. Bu bileşiklerden yola çıkılarak 4,4'-((2,3 -Bis(1,3-Dihidroksi -2-(hidroksimetil) propan -2-il)amino) bütan -1,4-diol)bis(oksi) diftalonitril (II) bileşiği ve sırasıyla metalsiz ftalosiyanın polimeri (H₂Pc) (1) ve susuz metal tuzları (CuCl₂, NiCl₂, CoCl₂ ve Zn(CH₃COO)₂) ile reaksiyon sonucunda bakır içeren ftalosiyanın polimeri (CuPc) (2), nikel içeren ftalosiyanın polimeri (NiPc) (3), kobalt içeren ftalosiyanın polimeri (CoPc) (4) ve çinko içeren ftalosiyanın polimeri (ZnPc) (5) sentezlenerek literatüre kazandırıldı.

4,4'-((2,3-Bis(1,3-Dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-il)amino)bütan-1,4-diol)bis (oksi) diftalonitril(II) H₂Pc (1), CuPc (2) , NiPc (3), CoPc (4) ve ZnPc (5) ftalosiyanın polimerleri normal yöntem ile sentezlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin saflaştırılması çoğunlukla bileşiklerin farklı çözücüler içindeki çözünürlük farklılığına bağlı kalınarak yapılmıştır.

Bu tez çalışmasında öncelikle 4-nitroftalonitril bileşiği ve 1,4-dibrombütan-2,3-diol bileşiğinin susuz K₂CO₃ varlığında DMF çözücüsünde 60 °C 'deki reaksiyonu sonucunda 4,4'-(2,3-dibromobütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril (I) bileşiği % 60 verimle sentezlendi. Erime noktası 187-189 °C olarak gözlemlendi. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan bileşim değerlerine çok yakındır. 4,4'-(2,3-Dibromobütan-1,4-diil)bis(oksi) diftalonitril (I) bileşiğinin % bileşimi: %C: 48,04, %H: 2,50, %N: 11,28 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise: %C: 48,00, %H: 2.42, %N: 11,20 olarak belirlenmiştir. IR spektrumuna bakıldığında 3092 cm⁻¹ aromatik C-H, 2987 cm⁻¹ alifatik C-H, 2231 cm⁻¹ -C≡N, 1589 cm⁻¹ -C=C-, 1252 cm⁻¹ C-O-C, 687 cm⁻¹ C-Br piki gözlemlendi. ¹H NMR spektrumunda 4,30-4,60 ppm O-CH₂ protonları, 4,61-5,00 ppm CH-Br protonları, 7,40-8,20 ppm aromatik CH metin protonları rezonans olmuştur. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar bileşiğin açık yapısını desteklemektedir.

4,4'-(2,3-Dibromobütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril (I) ve 2-amino-2-(hidroksimetil)propan-1,3-diol bileşiğinin susuz K₂CO₃ varlığında THF çözücüsünde 40 °C'deki reaksiyonu sonucunda 4,4'-((2,3-bis (1,3-dihidroksi 2-(hidroksimetil) -2-

il)amino)bütan-1,4-diol)bis(oksi)diftalonitril (II) bileşiği % 70 verimle sentezlendi. Erime noktası 138-140 °C olarak gözlendi. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan % bileşim değerlerine çok yakındır. 4,4'-((2,3-Bis(1,3-Dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-il)amino) bütan-1,4- diol) bis (oksi) diftalonitril (II) bileşiğinin % bileşimi: %C: 57,92, %H: 5,56, %N: 14,48 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise: %C: 57,01, %H: 6,01, %N: 14,96 olarak belirlenmiştir. IR spektrumunda 2,3-dibromobütan-1,3-diol bileşiğine ait 687 cm⁻¹'deki C-Br pikinin kaybolması, 3300-3600 cm⁻¹ O-H ve 3283 cm⁻¹ N-H gerilme bantlarının görülmesi ayrıca 3084 cm⁻¹ aromatik C-H gerilme, 2927 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme, 2231 cm⁻¹ -C≡N gerilme, 1589 cm⁻¹ -C=C- gerilme, 1249 cm⁻¹ C-O-C gerilme, 1134 cm⁻¹'de C-N-C gerilme pikinin varlığı gözlendi.

¹H NMR spektrumunda var olan alifatik -CH protonları 3,20-3,35 ppm aralığında, alifatik O-CH₂ protonları 4,00-4,60 ppm, -OH protonları 4,80-5,00 ppm aralığında, -NH protonları 5,00-5,90 ppm aralığında, aromatik CH protonları 8,00-8,50 ppm aralığında rezonans olmuştur. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar bileşiğin açık yapısını desteklemektedir.

4,4'-((1,4-Bis((1,3-dioksisoindolin-2-il) oks) bütan -2,3-diil) bis(oksi)) diftalonitril (II) bileşiğinden yola çıkılarak metallsiz ftalosiyanın polimeri (H₂Pc) (1), bakır içeren ftalosiyanın polimeri (CuPc) (2), nikel içeren ftalosiyanın polimeri (NiPc) (3), kobalt içeren ftalosiyanın polimeri (CoPc) (4) ve çinko içeren ftalosiyanın polimeri (ZnPc) (5) sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin elementel analiz, FT-IR, UV-Vis., ¹H NMR, TG, DTG ve DTA analiz yöntemleriyle yapıları aydınlatılmış ve sonuçlar komplekslere ilişkin önerilen yapıları desteklemektedir.

Metallsiz ftalosiyanın polimerinin (H₂Pc) (1): 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioksisoindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))diftalonitril (II) bileşiğinden yola çıkılarak %38 verimle sentezlendi. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan % bileşim değerlerine çok yakındır. (H₂Pc) (1) bileşiğinin % bileşimi: %C: 59,38, %H: 5,72, %N: 16,29 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise: %C: 58,54, %H: 5,66, %N: 15,07 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3600-3200 cm⁻¹'de O-H ve N-H gruplarına ait gerilme piki, 3077 cm⁻¹'de aromatik C-H gerilme piki, 2900 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilme piki, 2232 cm⁻¹'de uç grup -C≡N guruplarına ait pik ve 1719 cm⁻¹'de imit guruplarına ait pik; tamamen siklotetramerizasyon gerçekleşmediği ve yapının açık uçlarında

siyanür ve imit grubunun olduğunun göstergesidir. 1594 cm⁻¹'de aromatik -C=C- gerilme piki, 1249 cm⁻¹'de C-O-C gerilme piki, 1120 cm⁻¹'de C-N-C gerilme piki, 1050 cm⁻¹'de N-H eğilme piki gözlemlendi.

Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerinin (H₂Pc) (1) DMSO içindeki UV-Vis. spektrumunda 260 nm ve 296 nm'de B bandı ve 619 nm (omuz), 680 nm'de Q bandı görülmüştür. Özellikle ftalosiyanın oksokrom (N-H) gruplarının etkisiyle uzun dalga boyunda absorpsiyon görülür. Bu karakteristik B ve Q bantları ftalosiyanın tayini için oldukça önemlidir. Sentezlenen bileşikte de bu bant çok açık şekilde görülmüştür.

Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerinin (H₂Pc) (1) ¹H NMR spektrumu incelendiğinde 3,20-3,35 ppm kuartet alifatik CH protonları, 4,00-4,60 ppm dublet alifatik O-CH₂ protonları, 4,80-5,00 ppm O-H protonları, 5,50-5,90 ppm N-H protonları, 7,40-8,30 ppm multiyet aromatik -CH protonları rezonans olmuştur.

Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerinin (H₂Pc) (1) termogravimetrik analizinde bozunma aralığı 30-812 °C olarak ölçülmüştür. 30 °C -186 °C arasında % 3,115'lük ağırlık kaybı, 186 °C -489 °C arasında % 17,849'lük ağırlık kaybı, 489 °C -812 °C arasında % 77,442'lük ağırlık kaybı olmak üzere üç basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybı nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. İkinci ve üçüncü basamakta ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda % 1,594'lük kalan ağırlık yanmayan karbonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan FT-IR, UV-Vis., ¹H NMR, TG/DTG/DTA ve elementel analiz yöntemlerinin sonuçları kompleksin açık yapısını doğrulamaktadır.

Bakır içeren ftalosiyanın polimerinin (CuPc) (2): 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioksoisindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))diflalonitril (II) bileşiğinden yola çıkılarak % 53 verimle sentezlendi. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan % bileşim değerlerine çok yakındır. (CuPc) (2) bileşiğinin % bileşimi: %C: 56,84, %H: 5,33, %N: 15,60 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise: %C: 56,07, %H: 5,26, %N: 13,94 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3600-3200 cm⁻¹'de O-H ve N-H gruplarına ait gerilme piki, 3000-3100 cm⁻¹'de aromatik C-H gerilme piki, 2966 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilme piki, 2231 cm⁻¹'de uç grup -C≡N guruplarına ait pik; tamamen

siklotetramerizasyon gerçekleşmediği ve yapının açık uçlarında siyanür grubunun olduğunun göstergesidir. 1590 cm^{-1} 'de aromatik -C=C- gerilme piki, 1205 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme piki, 1140 cm^{-1} 'de C-N-C gerilme piki, 1050 cm^{-1} 'de N-H eğilme piki gözlemlendi.

Bakır içeren ftalosiyanın polimerinin (CuPc) (2) DMSO içindeki UV-Vis. spektrumunda 273 nm ve 286 nm'de B bandı ve 614 nm (omuz), 673 nm'de Q bandı görülmüştür. Özellikle ftalosiyanın oksokrom (N-H) gruplarının etkisiyle uzun dalga boyunda absorpsiyon görülür. Bu karakteristik B ve Q bantları ftalosiyanın tayini için oldukça önemlidir. Sentezlenen bileşikte de bu bant çok açık şekilde görülmüştür.

Bakır içeren ftalosiyanın polimerinin (CuPc) (2) paramanyatik özelliğinden dolayı ^1H NMR spektrumu alınamamıştır.

Bakır içeren ftalosiyanın polimerinin (CuPc) (2) termogravimetrik analizinde bozunma aralığı 83 $^{\circ}\text{C}$ -762 $^{\circ}\text{C}$ olarak ölçülmüştür. 83 $^{\circ}\text{C}$ -286 $^{\circ}\text{C}$ arasında % 77,218'lük ağırlık kaybı, 286 $^{\circ}\text{C}$ -564 $^{\circ}\text{C}$ arasında % 11,721'lik ağırlık kaybı, 564 $^{\circ}\text{C}$ -762 $^{\circ}\text{C}$ arasında % 10,739'lük ağırlık kaybı olmak üzere üç basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. Birinci, ikinci ve üçüncü basamakta ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda % 0,322'lik kalan ağırlık yanmayan karbonlardan ve bakırın oksit bileşiklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan FT-IR, UV-Vis., ^1H NMR, TG/DTG/DTA ve elementel analiz yöntemlerinin sonuçları kompleksin açık yapısını doğrulamaktadır.

Nikel içeren ftalosiyanın polimerinin (NiPc) (3): 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioksoisindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))difalolonitril (II) bileşiğinden yola çıkılarak % 48 verimle sentezlendi. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan % bileşim değerlerine çok yakındır. (NiPc) (3) bileşiğinin % bileşimi: %C: 57,03, %H: 5,35, %N: 15,65 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise: %C: 56,25, %H: 5,28, %N: 14,48 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3600-3200 cm^{-1} 'de O-H ve N-H gruplarına ait gerilme piki, 3077 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme piki, 2900 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme piki, 2232 cm^{-1} 'de uç grup $\text{-C}\equiv\text{N}$ guruplarına ait pik ve 1716 cm^{-1} 'de imit gruplarına ait pik; tamamen siklotetramerizasyon gerçekleşmediği ve yapının açık uçlarında siyanür ve imit grubunun olduğunun göstergesidir. 1594 cm^{-1} 'de aromatik -C=C-

gerilme piki, 1249 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme piki, 1120 cm^{-1} 'de C-N-C gerilme piki, 1050 cm^{-1} 'de N-H eğilme piki gözlemlendi.

Nikel içeren ftalosiyanın polimerinin (NiPc) (3) DMSO içindeki UV-Vis. spektrumunda 272 nm ve 297 nm'de B bandı ve 625 nm (omuz), 688 nm'de Q bandı görülmüştür. Özellikle ftalosiyanın oksokrom (N-H) gruplarının etkisiyle uzun dalga boyunda absorpsiyon görülür. Bu karakteristik B ve Q bantları ftalosiyanın tayini için oldukça önemlidir. Sentezlenen bileşikte de bu bant çok açık şekilde görülmüştür.

Nikel içeren ftalosiyanın polimerinin (NiPc) (3) ^1H NMR spektrumu incelendiğinde 3,20-3,35 ppm kuartet alifatik CH protonları, 4,00-4,60 ppm dublet alifatik O-CH₂ protonları, 4,80-5,00 ppm O-H protonları, 5,00-5,90 ppm N-H protonları, 8,00-8,30 ppm multipllet aromatik -CH protonları rezonans olmuştur.

Nikel içeren ftalosiyanın polimerinin (NiPc) (3) termogravimetrik analizinde bozunma aralığı 316 °C -906 °C olarak ölçülmüştür. 316 °C -598 °C arasında % 84,96'lık ağırlık kaybı, 598 °C -906 °C arasında % 2,59'luk ağırlık kaybı olmak üzere iki basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. Birinci ve ikinci basamakta ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda % 12,45'lik kalan ağırlık yanmayan karbonlardan ve nikelin oksit bileşiklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan FT-IR, UV-Vis., ^1H NMR, TG/DTG/DTA ve elementel analiz yöntemlerinin sonuçları kompleksin açık yapısını doğrulamaktadır.

Kobalt içeren ftalosiyanın polimerinin (CoPc) (4): 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioksoisindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))diftalonitril (II) bileşiğinden yola çıkılarak % 51 verimle sentezlendi. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan % bileşim değerlerine çok yakındır. (CoPc) (4) bileşiğinin % bileşimi: %C: 57,02, %H: 5,35, %N: 15,65 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise: %C: 57,24, %H: 5,28, %N: 14,48 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3600-3200 cm^{-1} 'de O-H ve N-H gruplarına ait gerilme piki, 3051 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme piki, 2923 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme piki, 2213 cm^{-1} 'de uç grup -C≡N guruplarına ait pik ve 1700 cm^{-1} 'de imit gruplarına ait pik; tamamen siklotetramerizasyon gerçekleşmediği ve yapının açık uçlarında siyanür ve imit grubunun olduğunun göstergesidir. 1608 cm^{-1} 'de aromatik -C=C-

gerilme piki, 1289 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme piki, 1120 cm^{-1} 'de C-N-C gerilme piki, 1050 cm^{-1} 'de N-H eğilme piki gözlemlendi.

Kobalt içeren ftalosiyanın polimerinin (CoPc) (4) DMSO içindeki UV-Vis. spektrumunda 263 nm ve 310 nm'de B bandı ve 605 nm (omuz), 659 nm'de Q bandı görülmüştür. Özellikle ftalosiyanın oksokrom (N-H) gruplarının etkisiyle uzun dalga boyunda absorpsiyon görülür. Bu karakteristik B ve Q bantları ftalosiyanın tayini için oldukça önemlidir. Sentezlenen bileşikte de bu bant çok açık şekilde görülmüştür.

Kobalt içeren ftalosiyanın polimerinin (CoPc) (4) paramanyatik özelliğinden dolayı ^1H NMR spektrumu alınamamıştır.

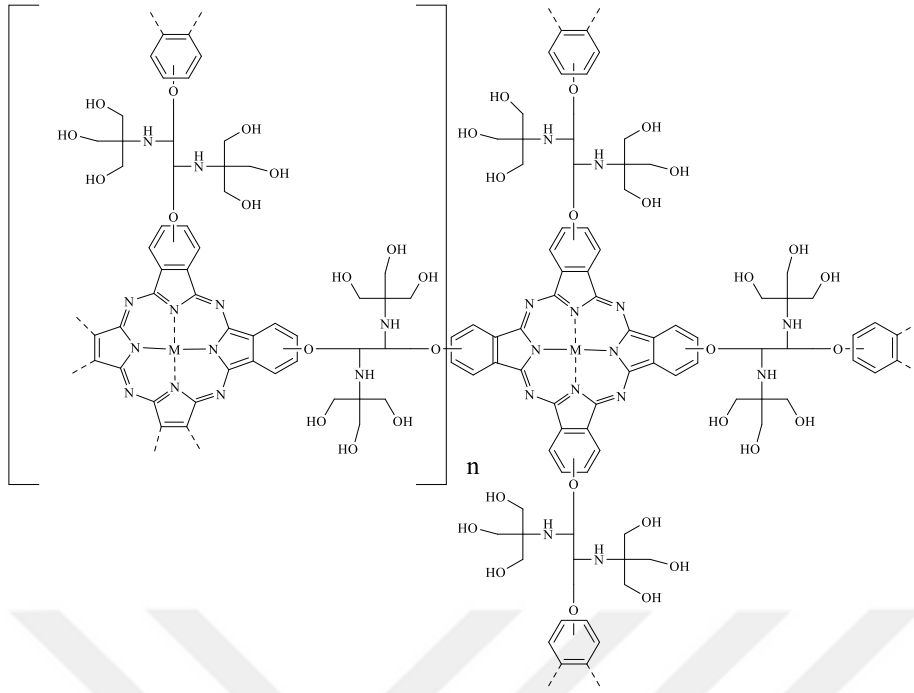
Kobalt içeren ftalosiyanın polimerinin (CoPc) (4) termogravimetrik analizinde bozunma aralığı 273 $^{\circ}\text{C}$ -895 $^{\circ}\text{C}$ olarak ölçülmüştür. 273 $^{\circ}\text{C}$ -386 $^{\circ}\text{C}$ arasında % 6,236'lık ağırlık kaybı, 386 $^{\circ}\text{C}$ -531 $^{\circ}\text{C}$ arasında % 75,278'lik ağırlık kaybı, 531 $^{\circ}\text{C}$ -895 $^{\circ}\text{C}$ arasında % 3,638'lik ağırlık kaybı olmak üzere üç basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. Birinci, ikinci ve üçüncü basamakta ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda % 14,848'lik kalan ağırlık yanmayan karbonlardan ve kobaltın oksit bileşiklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan FT-IR, UV-Vis., ^1H NMR, TG/DTG/DTA ve elementel analiz yöntemlerinin sonuçları kompleksin açık yapısını doğrulamaktadır.

Çinko içeren ftalosiyanın polimerinin (ZnPc) (5): 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioksisoindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))diftalonitril (II) bileşiğinden yola çıkılarak % 42 verimle sentezlendi. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan % bileşim değerlerine çok yakındır. (ZnPc) (5) bileşiğinin % bileşimi: %C: 57,76, %H: 5,32, %N: 15,58 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise: %C: 56,49, %H: 5,25, %N: 14,42 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3600-3200 cm^{-1} 'de O-H ve N-H gruplarına ait gerilme piki, 3076 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme piki, 2998 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme piki, 2229 cm^{-1} 'de uç grup $-\text{C}\equiv\text{N}$ guruplarına ait pik; tamamen siklotetramerizasyon gerçekleşmediği ve yapının açık uçlarında siyanür grubunun olduğunun göstergesidir. 1607 cm^{-1} 'de aromatik $-\text{C}=\text{C}-$ gerilme piki, 1284 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme piki, 1116 cm^{-1} 'de C-N-C gerilme piki, 1059 cm^{-1} 'de N-H eğilme piki gözlemlendi.

Çinko içeren ftalosiyenin polimerinin (ZnPc) (5) DMSO içindeki UV-Vis. spektrumunda 287 nm ve 352 nm'de B bandı ve 611 nm (omuz), 673 nm'de Q bandı görülmüştür. Özellikle ftalosiyaninlerin oksokrom (N-H) gruplarının etkisiyle uzun dalga boyunda absorpsiyon görülür. Bu karakteristik B ve Q bantları ftalosiyaninlerin tayini için oldukça önemlidir. Sentezlenen bileşikte de bu bant çok açık şekilde görülmüştür.

Çinko içeren ftalosiyenin polimerinin (ZnPc) (5) ¹H NMR spektrumu incelendiğinde 3,20-3,35 ppm kuartet alifatik CH protonları, 4,00-4,60 ppm dublet alifatik O-CH₂ protonları, 4,80-5,00 ppm O-H protonları, 5,00-5,90 ppm N-H protonları, 8,00-8,30 ppm multipllet aromatik -CH protonları rezonans olmuştur.

Çinko içeren ftalosiyenin polimerinin (ZnPc) (5) termogravimetrik analizinde bozunma aralığı 447 °C -632 °C olarak ölçülmüştür. 447 °C -632 °C arasında % 81,041'lik ağırlık kaybı olmak üzere tek basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. Tek basamakta ftalosiyenin polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda % 18,959'luk kalan ağırlık yanmayan karbonlardan ve çinkonun oksit bileşiklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan FT-IR, UV-Vis., ¹H NMR, TG/DTG/DTA ve elementel analiz yöntemlerinin sonuçları kompleksin açık yapısını doğrulamaktadır.



M	2H	Cu	Ni	Co	Zn
Bileşik Kodu	1	2	3	4	5

Şekil 4.29. Ftalosiyanın polimerinde teorik hesaplamalar sonucu monomer yapısı

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışma sonucunda toplamda 10 bileşik sentezlenmiştir. Bu bileşiklerden 4-Nitroftalimid, 4-Nitroftalamid, 4-Nitroftalonitril, 4,4'-(2,3-Dibromobütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril(I) bileşikleri literatüre uygun olarak sentezlenmiştir. Daha sonra 4,4'-((2,3-bis (1,3-dihidroksi -2-(hidroksimetil)propan-2-il)amino)bütan-1,4-diol) bis (oksi) diftalonitril (II) başlangıç maddeleri, metallsiz ftalosiyanın polimeri (H₂Pc), bakır içeren ftalosiyanın polimeri (CuPc), nikel içeren ftalosiyanın polimeri (NiPc), kobalt içeren ftalosiyanın polimeri (CoPc) ve çinko içeren ftalosiyanın polimeri (ZnPc) sentezlenerek literatüre kazandırılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-Vis., ¹H NMR, TG/DTG/DTA ve elementel analiz yöntemleriyle başarılı şekilde aydınlatılmıştır. Sübstitüe ftalosiyanınların diğer ftalosiyanınlere kıyasla çözünürlüğünün fazla olduğu bilinmektedir. Ftalosiyanınların oldukça geniş endüstriyel kullanım alanı olduğu literatürlerde belirtilmiştir. Sentezlenen metallsiz ve metalli ftalosiyanın polimerlerinin DMF, DMSO gibi yüksek polariteye sahip organik çözücülerde az çözüldüğü görülmüştür. Çözünürlüğü arttırmak için çeşitli sübstitüe gruplar modifiye edilerek, elde edilen ftalosiyanın polimerlerinin çözünürlüklerinin artırılabilceği düşünülmektedir. Uzun karbon zincirli sübstitüe gruplar bağlanarak havacılık sanayisinde, bilgisayar ekranları üretimine, otomotiv sektöründe kullanılabilcek sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyanın polimerleri elde edilebilir. Ayrıca sudaki çözünürlüğünü artırıcı sübstitüe gruplar modifiye edilerek foto dinamik terapi (PDT) alanında kullanımı sağlanabilir. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diyot lazerleri için kanıtlanmış olduğundan dolayı ftalosiyanın polimerleri optik veri depolanması alanında da kullanılabilirler. Flor gibi yüksek elektronegatiflik gösteren sübstitüe gruplar eklenerek doğrusal olmayan optik cihazlar alanında da kullanımı önerilebilir. Ayrıca karbon nano tüplerde fonksiyon iletici yüzey materyalleri olarak araştırabilir.

KAYNAKLAR

- Ağar, E., Batı, B., Erdem, E. ve Özdemir, M. 1995. Synthesis and characterization of a novel phthalocyaninate substituted with eight tetraazamacrocyles and its nonanuclear complexes. *Journal of Chemical Research (S)*, 16-17.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Akdemir, N. ve Keskin, İ. 1997a. Synthesis and characterization of novel phthalocyanines containing four 15-membered oxadithiadiaza mixed-donor macrocyles. *Journal of Chemical Society, Dalton Trans*, 2087-2090.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Keskin, İ. ve Karabulut, B. 1997b. Synthesis and properties of 1,5-dithio-3-oxa-pentanediyil bridged polymeric phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 35, 269-278.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Keskin, İ. ve Akdemir, N. 1998a. synthesis and characterization of new tetraaza-bridged polymeric phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, Vol. 36; No. 3, 249-258.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Gümrükçüoğlu, İ. E. ve Özdemir, M. 1998b. synthesis and spectroscopic investigations of IV-A group phthalocyanines containing macrocyle moieties. *Dyes and Pigments*, Vol. 36; No. 4, 407-417.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Akdemir, N. ve Keskin, İ. 1999. Synthesis and characterization of new phthalocyanines containing four 15-membered tetrathiaoxa macrocyles. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 29; 3, 473-485.
- Ahsen, V., Yılmaz, E., Ertaş, M. ve Bekaroğlu, Ö. 1988. synthesis and characterization of metal-free and metal derivates of novel soluble crown ether containing phthalocyanine. *Journal of Chemical Society, Dalton Trans*, 5, 401–406.
- Barrett, P.A., Dent, C.E. ve Linstead, R.P. 1936. Phthalocyaninene as a Coordinating Group. A General Investigation of the Metallic Derivatives. *Journal of Chemical Society*, 1719.
- Bekaroğlu, Ö. 1996. Phthalocyanines Containing Macrocycles. *Applied Organometal Chemistry*, 10, 605–622.
- Blinn, E. ve Busch, D.H. 1968. Reaction of Coordinated Ligands. XV. Demonstration of The Kinetic Coordination Template Effect. *Inorganic Chemistry*, 7, 820-824.
- Braun, A. ve Tscherniac, J. 1907a. Products of the action of acetic anhydride on phthalamide. *Chemisch Berichte*, 40, 2709-2714.
- Braun, A. ve Tscherniac, J. 1907b. Über die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40; 2, 2709-2714.
- Brezin, B. D. 1981. Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines. New York: John Wiley and Sons Ltd.

- Byrne, G.T. , Linstead, R.P. ve Lowe 1934. Phthalocyanines, Part II. The Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives from p-Cyanobenzamide and Phthalimide. *Journal of Chemical Society*, 1017.
- Campos-Terán, J., Garza, C., Beltrán, H. I. ve Castillo, R. 2012. Thin Film Formation at the Air–Water Interface and on Solid Substrates of Soluble Axial Substituted Cis Bis-Decanoate Tin Phthalocyanine. *Thin Solvent Films*, 520, 2211–2219.
- Clark R. J. H. ve Hester, R. E. 1993. “Spectroscopy of New Materials (Advances in Spectroscopy)”, *1 st Edition*, Wiley.
- Claessens, C. G., Hahn U. ve Torres, T. 2008. Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications. *The Chemical Record*. 8; 2, 75-97.
- Cronshaw, C. J. T. 1942. Les Phthalocyanines. *Endeavour*, 1, 79–89.
- Day, V.W., Marks, T.J. ve Wachter, W.A. 1975. Large Metal Ion-Centered Template Reactions. Uranyl Complex of Cyclopentakis (2-Iminoisoindoline). *Journal of the American Chemical Society*, 97, 4519-4527.
- Dandridge, A. G., Drescher, H.A.E. ve Thomas, J. 1929. G.B. Patent. GB 1928-14415. GB 322169.
- Davies, D.A., Schnik, C., Silver, J., Sosa-Sanchez, J.L. ve Riby, P.G. 2001. A High Yield, Microwave Heated, Method For the Preparation of [(Phthalocyaninato)Bis(Chloro)Silicon(IV)]. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 5, 376-380.
- de Diesbach, H. ve von der Weid, E. 1927. Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine. *Helvetica Chimica Acta*, 1; 10: 886-888.
- Durmuş, M. ve Nyokong, T. 2007. The Synthesis, Fluorescence Behaviour and Singlet Oxygen Studies of New Water-Soluble Cationic Gallium(III) Phthalocyanines. *Inorganic Chemistry Commun*, 10, 332-338.
- Durmuş, M. (2004). Yeni tip non-periferel alkoksi süstitüe ftalosiyenin türevlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması. Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Kocaeli.
- Emerson, E. S., Conlin, M. A., Rosenoff, A.E., Norland, K.S., Rodriguez, H., Chin, D. ve Bird, G.R. 1967. *The Journal of Physical Chemistry*, 8; 71, 2396–2403
- Emmelius, M., Pawlowski, G. ve Vollmann, H. W. 1989. Materials for Optical data Storage. *Angewandte Chemistry*, 28, 1445–1471.
- Gök, Z. H. (2006). Karışık donörlü makrosiklik grup içeren yeni ftalosiyenin Sentezi ve özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 224, Trabzon.
- Gök, Y. ve Yıldız, S.Z. 1997. The Synthesis and Characterization of Novel Copper(II) Phthalocyanines Substituted with Four 17-Membered Macrocyclic Ionophores. *Polyhedron*, 16, 2335-2339.
- George, R. D., Snow, A. W., Shirk, J. S. ve Barger, W. R. 1995. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2, 1-7

- Gürek, A. G. (1996). Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyanimler. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 117, İstanbul.
- Gürek, A. ve Bekaroğlu, Ö. 1994. Octakis(alkylthio)-Substituted Phthalocyanines and Their Interactions with Silver(I) and Palladium(II) Ions. *Journal of Chemical Society, Dalton Trans*, 1419-1423.
- Hendrix, R., Sielcken, E. O., Drenth, W. ve Nolte, R. J. M. 1986. Polytopic ligand system; synthesis and complexation properties of a crowned phthalocyanines. *Journal of Chemical Society Communications*, 1464.
- Kasha, M. 1960. *Journal of Radiation Research*, 20, 55
- Kalkan, A. (2003). Yeni Bir Ftalosiyanim Porfirazin Hibrit Bileşiminin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 61, İstanbul.
- Kaya, E. Ç. (2010). Yeni Ftalosiyanim Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotodinamik Terapi, İnce Film Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 168, Trabzon.
- Kobayashi, N. ve Lever, A. B. P. 1987. Cation or solvent-induced supermolecular phthalocyanine formation: crown ether substituted phthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 24; 109, 7433-7441.
- Kobayashi, N. İn: Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. (Eds.) 1992. Phthalocyanines- Properties and Applications, vol. 2 (Chapter 3). VCH, New York.
- Kobayashi, N. 1999. Synthesis, Optical Properties, Structures and Molecular Orbital Calculations of Subzaporphyrins, Subphthalocyanines, Sunnaphthalocyanines and Related Compounds. *Journal of Porphyrins Phthalocyanines*, 453-467.
- Kudrevich, S. ve van Lier, J.E. 1996. Azaanalogs of phthalocyanine: syntheses and properties. *Coordination Chemistry Reviews*, 156, 163-182.
- Koray, A. R., Ahsen, V. ve Bekaroğlu, Ö. 1986. Preparation of a novel soluble copper phthalocyanine with crown ether moieties. *Journal of Chemical Society Communications*, 932-933.
- Liotta, C. L. 1987. Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds. Academic Press, New York,
- Linstead, R.P. 1934. Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Colouring Matters. *Journal of Chemical Society*, 28, 1016-1017.
- Lokesh, K. S. ve Adriaens, A. 2013. Synthesis and Characterization of Tetra-Substituted Palladium Phthalocyanine Complexes. *Dyes and Pigments*, 96, 269-277.
- Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P. 1993. Phthalocyanines Properties and Applications. 3, VCH, Weinheim.
- Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P. 1996. Phthalocyanines Properties and Applications. 4, VCH, Weinheim.
- Marks, T.J. ve Stojakovic, D.R. 1978. Large Metal Ion-Centered Template Reactions. Chemical and Spectral Studies of the "Superphthalocyanine"

- Dioxocyclopentakis (1-iminoisindolinato) Uranium(VI) and Its Derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 100, 1695-1705.
- McKeown, N. B. 1998. Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function. *Cambridge University Press*.
- McKeown, N. 2005. Science of Synthesis, 17, Capital 9, Thieme Chemistry, Rochdale, UK.
- Meller, A. ve Ossko, A. 1972. Phthalocyaninartige Bor-Komplexe. *Monatsh Chemistry*, 103-150
- Monahan, A.R., Brado, J.A. ve De Luca, A.F. 1972. The Dimerization of a Copper(II)- Phthalocyanine Dye in Carbon Tetrachloride and Benzene. *The Journal of Physical Chemistry*, 76, 446-449.
- Mortimer, R. J., Dyer, A. L. ve Reynolds, J. R. 2006. Electrochromic Organic and Polymeric Materials for Display Applications. *Displays*, 27, 2–18.
- Morkved, E.H., Holmaas, L.T., Kjoson, H. ve Hvistendahl, G. 1996. Preparation of magnesium azaphthalocyanines by cyclotetramerisation of S-substituted 4,5-disulphanylpyrazine-2,3-dicarbonitriles. *Acta Chemica Scandinavica*, 50, 1153-1156.
- Moser, F. H. ve Thomas, A. L. 1983. The Phthalocyanines: Properties. *CRC Pres.*
- Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J. ve Weiss, R. 1988. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of the Reduced and Reduced Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanine. *Inorganic Chemistry*, 27, 1287–1291.
- Nemykin, V. N. ve Lukyanets, E. A. 2010. Synthesis of Substituted Phthalocyanines. *Arkivoc*, 1, 136-208.
- Nevin, W.A., Liu, W., Hempstead, M.R., Marcuccio, S.M., Melnik, M., Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P. 1987. Synthesis, Aggregation, Electrocatalytic Activity, and Redox Properties of A Tetranuclear Cobalt Phthalocyanine. *Inorganic Chemistry*, 891-895.
- Özçeşmeci, İ., Okur, A. İ. ve Gül, A. 2007. New phthalocyanines bearing tetra (hydroxyethylthio) functionalities. *Dyes and Pigments*. 3; 75, 761-765.
- Özkan, R. (2015) . Tiyo ve Okso Grubu İçeren Metalli ve Metallsiz Ftalosyanin Polimeri Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Pedersen, C.S. 1967. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts. *Journal of the American Chemical Society*, 89, 7017-7036.
- Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, A., Guillon, D. ve Weber, P. 1982. Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines. Toward Liquid Crystalline One-Dimensional Conductors. *Journal of the American Chemical Society*, 104, 5245–5247.
- Rauschnabel, J. ve Hanack, M. 1995. New Derivatives and Homologues of Subphthalocyanine. *Tetrahedron Letters*, 36, 1629.
- Robertson, J.M. 1935. An X-Ray Study of the structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free. Nickel. Copper and Platinum Compounds. *Journal of Chemical Society*, 29, 615-621.

- Sastre, A., del Rey, B. ve Torres, T. 1996. Synthesis of Novel Unsymmetrically Substituted Push-Pull Phthalocyanines. *Journal Organic Chemistry*, 61, 8591-8597.
- Shaabani, A. 1998. Synthesis of metallophthalocyanines under solvent-free conditions using microwave irradiation. *Journal of Chemical Researchs*, 10, 672-673.
- Sharman, W. M. ve van Lier, J. E. 2003. The Porphyrin Handbook. Phthalocyanines: Synthesis. *Synhtesis of Phthalocyanine Precursors*, 97; 15, 1-60.
- Stillman, M. J. ve Nyokong, T. 1989. Phthalocyanines: Properties and Applications. *1 st Edition*, Wiley.
- Şaşmaz, S., Açar, E., Akdemir, N. ve Keskin, İ. 1998. Synthesis and characterization of new phthalocyanines containing thio oxa ether moieties. *Dyes and Pigments*, Vol. 37, No. 3, 223-230.
- Tau, P. ve Nyokong, T. 2006. "Synthesis, electrochemical and photophysical properties of phthalocyaninato oxotitanium (IV) complexes tetrasubstituted at the alpha and beta positions with arylthio groups". *Dalton Trans.* 37, 4482-4490.
- Templeton, D. H., Fischer, M. S., Zalkin, A. ve Calvin, M. 1971. Structure and Chemistry of The Porphyrins. The Crystal and Molecular Structure of The Monohydrated Dipyridinated Magnesium Phthalocyanine Complex. *Journal of the American Chemical Society*, 11; 93, 2622-2628.
- Terekhov, D.S., Nolan, K.J.M., McArthur, C.R. ve Leznoff, C.C. 1996. Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-Octaalkynylphthalocyanines and The Effects of Concentration and Temperature on Their ¹H NMR Spectra . *Journal Organic Chemistry* , 3034-3040.
- Thompson, M. C. ve Busch, D.H. 1964a. Reaction of Coordinated Ligands. IX. Utilization of the Template Hypothesis to Syntesize Macrocyclic Ligands in Situ. *Journal of the American Chemical Society*, 86 3651-3656.
- Thompson, M. C. ve Busch, D.H. 1964b. Reaction of Coordinated Ligands IX. Utilization of the Template Hypothesis to Syntesize Macrocyclic Ligands in Situ. *Journal of the American Chemical Society*, 86 3651-3656, Edit II 16-25.
- Thomas, A. L. 1990. Phthalocyanine Research and Applications. CRC Press, Florida.
- Tomado, A., Saito, S. ve Ogawa, S. 1980. Synthesis of Phthalocyanines From Phthalonitrile with Strong Organic Bases. *Chemical letters*, 1227-1280.
- Tomado, A., Saito, S. ve Ogawa, S. 1983. Synthesis of Phthalocyanines From Phthalonitrile with Strong Organic Bases. *Chemical letters*, 313.
- Weiss, R. ve Fischer, J. 2003. *The Porphyrin Handbook*, 15, 63-67.
- Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. ve Yamada, A. 1993. A simple synthesis of 4, 5-disubstituted 1, 2-dicyanobenzenes and 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-octasubstituted phthalocyanines. *Synthesis*, 02, 194-196.
- van der Pol, J.F., Neeleman, E., Zwikker, J.W., Nolte, R.J.M., Drenth, W., Aerts J., Visser, R. ve Picken, S.J. 1989. *Liquid Crystals*, 6, 577-592

- Yanik, H., Aydin, D., Durmuş, M. ve Ahsen, V. 2009. Peripheral and nonperipheral tetrasubstituted aluminium, gallium and indium phthalocyanines: Synthesis, photophysies and photochemistry. *Journal of Photochemistry and Photobiology a: Chemistry*, 206; 1, 18-26.
- Young, J. G. ve Onyebuagu, W. 1990. Synthesis and characterization of disubstituted phthalocyanines. *Journal of Organic Chemistry*, 55, 7, 2155-2159.
- Zengin, H. (2013). Mikrodalga Yöntemi ile Yeni Ftalosiyanimlerin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 60, İstanbul.
- Zimcik, P., Miletin, M., Musil, Z., Kopecky, K. ve Slajsova, D. 2008. The synthesis and characteraization of novel unsymmetrical Azaphthalovyanines containing ona carboxylic group. *Dyes and Pigments*, 77, 281-287.
- Zorlu, M. B. (2013). Farklı Substitüe Ftalonitril ve Ftalosiyanim Türevlerinin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 94, İstanbul.
- Zykowski, C. D. ve Kennedy, V. O. 2000. Compound in the Series from BoronSubphthalocyanine to Boron Subnaphthalocyanines. *Journal of Prophyrins Phthalocyanine*, 61, 707-712.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Fatih KAVRAZ
Doğum Yeri : SAMSUN
Doğum Yılı : 18.01.1988
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise :Samsun Cumhuriyet Lisesi (2003-2005)
Lisans :Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya (2014)
Yüksek Lisans :Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (09/2015-03/2018)

İletişim Bilgileri

Adres : Kalkancı Mah. 105. Sok. No:2 B Blok Daire:16 İlkadım/SAMSUN
e-posta: fffaaatttiikhavraz198852@gmail.com
Tel No: 0542 524 57 15.

Bilimsel çalışmaları ve yayımları

Uluslar arası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler:

1. Kalecik S., Yavuz M.,**Kavraz F.**, Eserci H. ve AĞAR E.2017 (E)-2-[[4-(Anilinophenyl)imino]methyl]-4-bromo-5-fluorophenol, IUCrData 2, x171708

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler:

1. **Kavraz F.**, Aygün S.N., Ağar E., 2017 2-Amino-2-(hidroksimetil)propan-1,3-diol (Tris) İçeren Ftalosiyanın Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. 29.Ulusal Genel Kimya Kongresi, ODTÜ/Ankara (Özet bildiri/Poster)

2. Aygün S.N., **Kavraz F.**, Ağar E., 2017 Trietil methantrikarboksilat İçeren Ftalosiyanın Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. 29.Ulusal Genel Kimya Kongresi ODTÜ/Ankara (Özet bildiri/Poster)
3. Aygün S.N., **Kavraz F.**, Ağar E., 2017 Schiff Bazı İçeren Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu. 29.Ulusal Genel Kimya Kongresi ODTÜ/Ankara (Özet bildiri/Poster)

Projelerde yaptığı görevler:

1. 5-((1,3-dioxoisindolin-2-yl)oxy)pyrazine-2,3-dicarbonitrile İçeren Metalli Aza Ftalosiyanınların Sentezlenmesi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, BAP, Araştırmacı, 30/05/2017 – 30/05/2020 (Devam Ediyor)