

TC  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



1,6-DİOKSO-2,4-DİSULFONİL GRUBU İÇEREN POLİMERİK FTALOSİYANİN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ONUR ERMAN DOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TC  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

1,6-DİOKSO-2,4-DİSULFONİL GRUBU İÇEREN POLİMERİK FTALOSİYANİN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ONUR ERMAN DOĞAN

KİMYA ANABİLİM DALI

SAMSUN  
2018

Her hakkı saklıdır.

## TEZ ONAYI

Onur Erman Doğan tarafından hazırlanan “1,6-Diokso-2,4-Disulfonil Grubu İçeren Polimerik Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu” 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  
Kimya Anabilim Dalı

### Jüri Üyeleri

**Başkan**  
Prof.Dr. Hasan KOCAOKUTGEN  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
Kimya Anabilim Dalı

**Üye**  
Prof. Dr. Erbil AĞAR  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
Kimya Anabilim Dalı

**Üye**  
Doç.Dr. Musa ÖZİL  
Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi  
Kimya Anabilim Dalı

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

**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.

30.03.2018

Onur Erman Doğan

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### 1,6-DİOKSO-2,4-DİSÜLFONİL GRUBU İÇEREN POLİMERİK FTALOSİYANİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Onur Erman Doğan

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erbil AĞAR

Ftalosiyanın bileşikleri ilk defa (1,2)-disübstitüe benzen türevlerinin kimyasal reaksiyonları ile elde edilmiştir. Ftalosiyanın molekülünün yapısı 1929 yılında Linstead ve ekibinin çalışmaları sonucunda aydınlatılmıştır. Ftalosiyaninler iki boyutlu  $18 \pi$  elektronuna sahip aromatik porfirin bileşiğinin sentetik benzerleridir. Kuvvetli asidik ve bazik ortamlara, ısıya, ışığa karşı yüksek direnç göstermesi, güçlü mavi, yeşil renkleriyle boyarmadde, elektronik ve optoelektronik maddeler için yeni moleküler materyallerin dizaynında temel yapılar olarak dikkat çekmektedirler. Geleneksel uygulama alanlarının dışında, ftalosiyanın bileşikleri son zamanlarda fotodinamik terapi, kimyasal sensör, optik veri depolama, fotoiletkenlik, sıvı kristal, tekstil, baskı mürekkep, reaksiyon katalizleme, elektrokromik görüntüleme, karbon nano tüp, nükleer kimya ve güneş pilleri gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar. Ftalosiyanın periferik konumlarına çeşitli süstitüentler modifiye edilerek farklı özelliklerde ürünler elde edilebilmekte, her geçen gün değeri artmaktadır. Ftalosiyanın merkezine yetmiş farklı elementin bağlanması ve birbirinden değişik ftalosiyanın türleri sentezlenebilmektedir. Bu çalışmamızda başlangıç maddeleri olarak sırasıyla 4-nitroftalonitril (I), 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-ditiyooktan)diftalonitril (II) ve 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfonil oktan)diftalonitril (III) bileşikleri sentezlendi. 4-nitroftalonitril (I) bileşiği literatüre uygun olarak sentezlenirken 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-ditiyooktan)diftalonitril (II), 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfoniloktan) diftalonitril (III) bileşikleri ve 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfoniloktan) diftalonitril (III) bileşiğinden çıkılarak metallsiz ( $H_2Pc$ ) (1), sırasıyla susuz metal tuzları  $CoCl_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $CuCl_2$  ve  $Zn(Ac)_2$  ile metalli kobalt içeren ( $CoPc$ ) (2), nikel içeren ( $NiPc$ ) (3), bakır içeren ( $CuPc$ ) (4) ve çinko içeren ( $ZnPc$ ) (5) ftalosiyanın polimerleri sentezlenerek literatüre kazandırıldı. Sentezlenen başlangıç maddeleri ve ftalosiyanın polimerlerinin yapıları elemental analiz, FT-IR, UV/Vis.,  $^1H$ -NMR, TGA ve DTA analiz teknikleriyle aydınlatıldı.

Mart 2018, 91 sayfa

Anahtar kelimeler: Ftalosiyanın, metallsiz ftalosiyanın, metalli ftalosiyanın, ftalosiyanın polimer, makrosiklik.

## ABSTRACT

Master's Thesis

### 1,6-DİOXO-2,4-DİSULFONYL CONTAINING POLYMERIC PHTHALOCYANİNE SYNTHESIS AND CHARACTERİZATION

Onur Erman Doğan

Ondokuz Mayıs University  
Graduate School of Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Prof.Dr. Erbil AĞAR

Phthalocyanine compounds are first produced with chemical reactions of (1,2)-substitu benzene derivatives. The molecular structure of phthalocyanine is discovered by Linstead and his team in 1929. Phthalocyanine are synthetic analogs of aromatic porphyrin compound which has 2 dimensioned 18  $\pi$  electron. It stands out with its high resistance against light and heat in strong acidic and base environments, as colorant with powerful green and blue colors and building block for designing new molecular materials which used for electronic and optoelectronic devices. Besides its traditional utilization fields, phthalocyanine compounds are used in fields like photodynamic therapy, chemical sensor, optical data storing, photoconductivity, liquid crystal, textile, printer inks, reaction catalyzing, electrochromic imaging, carbon nanotubes, nuclear chemistry and solar cells. By modifying various substituents into peripheral locations of phthalocyanines, different products can be obtained and these products become more valuable day after day. Different phthalocyanine types can be synthesized just by connecting 70 different elements. In this research phthalocyanine polymers containing metal (Co, Ni, Cu, Zn) and metal-free ( $H_2$ ) are synthesized containing one of the macrocyclic compounds 4,4'-(1,8-Dioxo-3,6-disulfonyloctane)diphthalonitrile diftalonitril (III). Compounds down below are synthesized as started compounds according to literature in order; 4,4'-(1,8-Dioxo-3,6-disulfonyloctane)diphthalonitrile (III) and 4-nitroftalonitrile (I). (II) and (III) are synthesized and added to the literature. Synthesized compound 4,4'-(1,8-Dioxo-3,6-disulfonyloctane)diphthalonitrile (III) without metal ( $H_2Pc$ ) (1), anhydrous metal salts  $CoCl_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $CuCl_2$  and  $Zn(Ac)_2$  respectively, with metal containing ( $CoPc$  (2),  $NiPc$  (3),  $CuPc$  (4),  $ZnPc$  (5)) synthesized. Synthesized starter compounds and phthalocyanine polymers structures are brought into open with elemental analyze techniques like FT-IR, UV/Vis.,  $^1H$ -NMR, TGA and DTA.

March 2018, 91 pages

Keywords: Phthalocyanine, metal-free phthalocyanine, metal containing phthalocyanine, phthalocyanine polymer, macrocyclic.

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu Yüksek Lisans Tez çalışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Ana Bilim Dalı laboratuvarında gerçekleştirildi.

Tez çalışmamın planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren saygıdeğer hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Erbil AĞAR'a,

Çalışmalarım boyunca laboratuvarını açan, bilgileriyle aydınlatan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ayşen AĞAR, Prof. Dr. Mustafa MACİT'e, Doç. Dr. Yıldırım TOPÇU'ya,

Değerli jüri üyelerim, Prof.Dr. Hasan KOCAOKUTGEN ve Doç.Dr. Musa ÖZİL'e

Teknik talep ve ihtiyaçlarımızı gidermede her an yanımda olan ustam Uzman Kazım CANBULAT'a

Tezimin biçimsel düzeltmelerinde bana yol gösteren değerli araştırma görevlimizi Seher MERAL'e

Kıymetli laboratuvar arkadaşlarım Seda Nur AYGÜN ve Fatih KAVRAZ'a

Eğitimim boyunca her zaman yanımda olan, beni destekleyen, onlarsız bir hayat düşünemediğim canımın parçası olan babam Bektaş Doğan'a, annem Necla Doğan'a, abim Melih Erkan Doğan'a,

Çalışmalarım boyunca her an yanımda olan, maddi manevi her konuda yardımına koşan, Hande Eserci'ye,

Tüm kalbimle teşekkür ederim.

Mart 2018, Samsun

Onur Erman Doğan

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL BİLGİLER.....	3
2.1. Ftalosiyanın Tarihsel Gelişimi.....	3
2.2. Ftalosiyanın Yapısı.....	4
2.3. Ftalosiyanın Adlandırılması.....	6
2.4. Ftalosiyanın Kimyasal Özellikleri.....	8
2.5. Ftalosiyanın Fiziksel Özellikleri.....	10
2.6. Ftalosiyanın Spektral Özellikleri.....	12
2.6.1. Ftalosiyanın <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları.....	12
2.6.2. Ftalosiyanın IR Spektrumları.....	13
2.6.3. Ftalosiyanın Kütle Spektrumları.....	13
2.6.4. Ftalosiyanın UV-vis Spektrumları.....	14
2.7. Farklı Tipteki Ftalosiyanın.....	17
2.7.1. Polimer Ftalosiyanın.....	17
2.7.2. Subftalosiyanın.....	18
2.7.3. Naftaftalosiyanın.....	19
2.7.4. Süper Ftalosiyanın.....	20
2.8. Ftalosiyanın Genel Sentez Yöntemleri.....	21
2.9. Ftalosiyanın Saflaştırma Yöntemleri.....	22
2.10. Ftalosiyanın Diğer Özellikleri.....	23
2.10.1. Ftalosiyanın Molekül Ağırlığı.....	23
2.10.2. Ftalosiyanın Manyetik Özellikleri.....	24
2.10.3. Ftalosiyanın Floresans Özellikleri.....	24
2.10.4. Ftalosiyanın Agregasyon.....	25
2.11. Ftalosiyanın Başlıca Kullanım Alanları.....	29
2.11.1. Boyar Madde ve Pigment.....	29



2.11.1.1. Tekstil Uygulamaları.....	30
2.11.1.2. Baskı Mürekkebi Uygulamaları .....	31
2.11.2.Reaksiyon Katalizleme.....	33
2.11.3.Elektrokromik Görüntüleme .....	34
2.11.4.Optik Veri Depolama Ortamı.....	34
2.11.5.Optik Filtreler.....	35
2.11.6.Organik Alan Etkili Transistörler .....	36
2.11.7.Kimyasal Sensörler ve Işık Yayan Cihazlar.....	36
2.11.8.Düşük Band Aralığına Sahip Moleküler Güneş Pilleri.....	37
2.11.9.Fotodinamik Terapi .....	38
2.11.10. Elektron Çekici / Verici Grupları Bulunduran Ftalosiyanimler .....	39
3. MATARYEL METOT VE DENEYSSEL ÇALIŞMALAR .....	42
3.1. Kullanılan Kimyasallar .....	42
3.2. Kullanılan Cihazlar .....	42
3.3. Deneysel Çalışmalar.....	43
3.3.1. Ftalimidden 4-Nitroftalonitril bileşiğinin (I) sentezi .....	44
3.3.2. 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-ditiyooktan)diftalonitril bileşiğinin (II) sentezi .....	45
3.3.3. 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfoniloktan)diftalonitril bileşiğinin (III) sentezi .....	47
3.3.4. Metalli ve metalsiz ftalosiyanim polimerlerinin sentezi ve deneysel sonuçları .....	49
3.3.4.1. Metalsiz ftalosiyanim polimerinin (H <sub>2</sub> Pc) (1) sentezi ve deneysel sonuçları .....	49
3.3.4.2. Kobalt içeren ftalosiyanim polimerinin (CoPc) (2) sentezi ve deneysel sonuçları .....	51
3.3.4.3. Nikel içeren ftalosiyanim polimerinin (NiPc) (3) sentezi ve deneysel sonuçları .....	54
3.3.4.4. Bakır içeren ftalosiyanim polimerinin (CuPc) (4) sentezi ve deneysel sonuçları .....	57
3.3.4.5. Çinko içeren ftalosiyanim polimerinin (ZnPc) (5) sentezi ve deneysel sonuçları .....	60
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	65
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	70
KAYNAKLAR .....	71
ÖZGEÇMİŞ .....	78

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### SİMGELER

Pc	Ftalosiyenin
$\lambda_{\max}$	Maksimum dalga boyu
Å	Angstrom
$\Delta$	Isı

### KISALTMALAR

SPc	Süperftalosiyenin
NPc	Naftalosiyeninlerin
Ps	Porfirin
SubPc	Subftalosiyenin
SuperPc	Süperftalosiyenin
Pzs	Porfirazin
HOMO	En yüksek dolu molekül orbital
LUMO	En düşük boş molekül orbital
PDT	Fotodinamik Terapi
TPP	Tetrafenilporfirin
TAP	Tetraazaporfirin
FTIR	Infrared Spektrometrisi
DMF	N,N-dimetilformamit
DMSO	Dimetil sülfoksit

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Ftalosiyanın bileşiğinin şematik gösterimi.....	3
Şekil 2.2. Porfirin, porfirazin, tetrabenzoporfirin ve ftalosiyaninler.....	5
Şekil 2.3. Metalli (MPc) ve metalsiz (H <sub>2</sub> Pc) ftalosiyaninler.....	6
Şekil 2.4. Ftalosiyanın molekülünün numaralandırılması.....	7
Şekil 2.5. Ftalosiyanın Adlandırılmasının Özet Görünümü.....	7
Şekil 2.6. Ftalosiyanın en düşük enerjideki rezonans yapısı.....	10
Şekil 2.7. Ftalosiyanın kristal yapılarının şematik olarak gösterimi.....	11
Şekil 2.8. Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.9. 2-Karboksilftalosiyanın çinko (II)'nin proton NMR spektrumu.....	12
Şekil 2.10. 2-Karboksilftalosiyanın çinko (II) nin kütle spektrumu.....	14
Şekil 2.11. Ftalosiyanın basitleştirilmiş enerji diyagramı.....	15
Şekil 2.12. Tetranükleer ftalosiyanın UV/vis spektrumu.....	16
Şekil 2.13. Polimer ftalosiyanın.....	17
Şekil 2.14. Subftalosiyanın.....	19
Şekil 2.15. Naftaftalosiyanın.....	20
Şekil 2.16. Süperftalosiyanın.....	21
Şekil 2.17. Ftalosiyanın genel sentez yöntemleri.....	22
Şekil 2.18. PcH <sub>2</sub> nin konsantrasyona bağlı UV-vis spektrumu.....	26
Şekil 2.19. Metalsiz ftalosiyanın kloroformda 25 ve 50 °C'de elektronik absorpsiyon spektrumu.....	27
Şekil 2.20. Tetra ve okta süstitüe ftalosiyanın agregasyon eğilimi.....	28
Şekil 2.21. Asimetrik ftalosiyanın molekül yapıları.....	39
Şekil 2.22. Asimetrik ftalosiyanın molekül yapıları.....	40
Şekil 2.23. Asimetrik ftalosiyanın molekül yapıları.....	40
Şekil 2.24. Elektron verici/çekici homodimetallik Pc-THP molekül yapısı.....	41
Şekil 3.1. Yapılan deneysel çalışmaların özet şeklinde gösterilmesi.....	43

Şekil 3.2.	4-Nitroftalonitril bileşiğinin (I) sentez reaksiyonu.....	44
Şekil 3.3.	4,4'-(1,8-diokso-3,6-ditiyooktan)diftalonitril bileşiğinin (II) sentez reaksiyonu .....	45
Şekil 3.4.	4,4'-(1,8-Diokso-3,6-ditiyooktan)diftalonitril bileşiğine (II) ait IR spektrumu .....	46
Şekil 3.5.	4,4'-(1,8-Diokso-3,6-ditiyooktan)diftalonitril bileşiğine (II) ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	46
Şekil 3.6.	4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfoniloktan)diftalonitril bileşiğinin (III) sentez reaksiyonu .....	47
Şekil 3.7.	4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfoniloktan)diftalonitril bileşiğine (III) ait IR spektrumu .....	48
Şekil 3.8.	4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfoniloktan)diftalonitril bileşiğine (III) ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	48
Şekil 3.9.	Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H <sub>2</sub> Pc) (1) ait IR spektrumu .....	49
Şekil 3.10.	Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H <sub>2</sub> Pc) (1) ait UV-vis. spektrumu .....	50
Şekil 3.11.	Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H <sub>2</sub> Pc) (1) ait TGA ve DTA grafiği .....	50
Şekil 3.12.	Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H <sub>2</sub> Pc) (1) ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	51
Şekil 3.13.	Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (2) ait IR spektrumu .....	52
Şekil 3.14.	Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (2) ait UV-vis spektrumu .....	53
Şekil 3.15.	Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (2) ait TGA ve DTA grafiği .....	53
Şekil 3.16.	Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait IR spektrumu .....	54
Şekil 3.17.	Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait UV-vis spektrumu .....	55
Şekil 3.18.	Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait TGA ve DTA grafiği .....	56
Şekil 3.19.	Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	57

Şekil 3.20. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (4) ait IR spektrumu.....	58
Şekil 3.21. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (4) ait UV-vis. spektrumu.....	59
Şekil 3.22. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (4) ait TGA ve DTA grafiği.....	59
Şekil 3.23. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait IR spektrumu.....	61
Şekil 3.24. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait UV-vis. spektrumu.....	61
Şekil 3.25. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait TGA ve DTA grafiği.....	62
Şekil 3.26. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	63
Şekil 3.27. Metalsiz ve Metalli ftalosiyanın polimerlerine ait tahmini molekül yapısı.....	64

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.4,4'-(1,8-Diokso-3,6-ditiyooktan)diftalonitril bileşiğine (II) ait elementel analiz sonuçları.....	45
Çizelge 3.2.4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfoniloktan)diftalonitril bileşiğine (III) ait elementel analiz sonuçları .....	47
Çizelge 3.3.Sentezlenen metalsiz ftalosiyanın polimerine (H <sub>2</sub> Pc) (1) ait elementel analiz sonuçları.....	49
Çizelge 3.4.Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (2) ait elementel analiz sonuçları.....	52
Çizelge 3.5.Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait elementel analiz sonuçları.....	54
Çizelge 3.6.Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (4) ait elementel analiz sonuçları.....	57
Çizelge 3.7.Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait elementel analiz sonuçları.....	60

## 1. GİRİŞ

En az dokuz üye ve en az üç heteroatom içeren bileşiklere makrohalkalı bileşikler denir. Makrohalka taşıyan koordinasyon bileşiklerinden olan ftalosiyanin kompleksleri, 20. yüzyılın başında bir rastlantı sonucu bulunmuştur. ‘Phthalocyanine’ sözcüğü ‘naphtha (kayayağı)’ ve ‘cyanine (koyumavi)’ sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir. Ftalosiyanin (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metallsiz ve ftalosiyaninler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır.

Periferal süstitüent içermeyen ftalosiyaninler organik çözücülerde genellikle çözünmezler. Bu nedenle ftalosiyanin kimyasındaki en önemli hedeflerden birisi çözünür ürünler elde etmektir. Ftalosiyaninlerin uzun alkil, alkoksi veya alkiltiyo zincirleri ile süstitüe hale gelmesi sonucu oluşan ftalosiyanin ürünleri apolar çözücülerde çözünür hale gelir (Gümüş vd, 1997). Eğer eklenen süstitüent karboksil veya kuaterner amin grupları ise o zaman elde edilen ürünün geniş bir pH aralığında sulu çözeltilerdeki çözünürlüğü artar (Bayır, 2005; Dinçer vd, 2004). Süstitüe ftalosiyaninlerde süstitüentün büyüklüğü ve doğası çözünürlüğü belirleyen tek faktör değildir. Ayrıca molekülün süstitüent eklenmesi sonucu simetrisinde gerçekleşen değişimde çözünürlüğü etkileyen bir faktördür.

Genellikle tetrasüstitüe ftalosiyaninler dört yapısal izomerinden dolayı oktasüstitüentli ftalosiyaninlerden daha karardır (Bayır, 2005; Leznoff vd, 1994).

Ftalosiyaninler makrohalkaları arasındaki kısa mesafe sayesinde düzlemsel halkaların arasında  $\pi$ -elektronu kümelenmesinin yüksek olduğu konjuge sistemlerdir. Bu makrohalkaların arasına süstitüent eklenmesiyle birlikte ftalosiyanin kümeleri arasındaki mesafe artacağından dolayı makrohalkaların çözünürlüğü artarken, diğer taraftan değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlamaktadır (Lukyanets ve Nemykin, 2010). Ftalosiyaninlerin ısıya, ışığa, yükseltgen olmayan asitlere ve bazlara karşı dayanıklılığı araştırmacıları bu konuda çalışmaya itmiştir. Ftalosiyaninlerin ve metal komplekslerinin (MPc) uygulama alanlarından başlıca birkaçı kanserin fotodinamik terapisi (Kahl vd, 1986; Lukyanets, 1999), organik boya esaslı nano kristal yapıları ince film güneş pilleri (Giribabu vd,

2007; Reddy vd, 2007), sıvı kristal malzeme üretimi (Gürek vd, 2006), elektrokatalitik uygulamalar (Koca vd, 2006), kimyasal sensör yapımı (Zhou vd, 1996), elektrokromik görüntüleme (Moussavi vd, 1988), boyarmadde ve pigment (McKeown, 1998) olarak kullanımı şeklinde sıralanabilir.

Sentetik makrohalkalı bileşiklerle ilgili Linstead ve Elvidge çalışmaları bulunmaktadır(Curtis, 1960; Linstead ve Whalley, 1952). 1,4,8,11-Tetraazasiklo-tetradekan'ın sentezi ilk defa 1936 da (Van Alphen, 1936) gerçekleştirilmiş ise de Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin sentezi 1960'lı yılların ortalarında gerçekleştirilebilmiştir (Bosnich vd, 1965). 1960 lardan önce makrohalkalı ligand içeren koordinasyon bileşikleri hakkında, birbirlerinden bağımsız olarak pek çok araştırmacı çalışmalar yapmıştır. Yeni Zelanda da Curtis tris-etilendiaminonikel(II) perklorat'ın asetonla reaksiyonunu gerçekleştirmiştir, daha sonra da bu bileşiğin yapısını aydınlatmıştır (Curtis ve House, 1961). Kükürt oksijen köprülü polimerik ftalosiyanimler olarak Erbil Ağar ve arkadaşlarının 1,5-ditiyo-3-oksa-pentandiil köprülü polimerik ftalosiyanim çalışması bulunmaktadır (Ağar vd, 1997). Başka bir çalışmada kükürt oksijen içeren makrosiklik halka içeren monomer ftalosiyanim sentezlenmiştir (Şaşmaz vd, 1998).

Alkil grubu ihtiva eden ftalosiyanimleri ile ilgili literatüre baktığımız da Tomas Torres ve arkadaşları Tetraetilftalosiyanimler sentezleyerek ftalosiyanim tabanlı 2D materyaller sentezlemişlerdir (Maya vd, 1998). Başka bir çalışma ise Hatice Dinçer ve arkadaşları tarafından 4-nitroftalonitril ve 4-pentil-1-ol bileşiklerinden çıkılarak ftalosiyanimler sentezlenmiştir daha sonra azitleme reaksiyonu ile ftalosiyanim içeren yıldız polimerler elde edilmiştir (Dinçer vd, 2013). Diğer bir çalışma ise Dieter Wöhrle ve arkadaşlarının o-karboran içeren ve alkil grubu içeren ftalosiyanimler sentezleyerek kanserin fotodinamik terapisi için yeni bir yaklaşım öne sürdükleri çalışmadır (Wöhrle vd, 2013). Bu çalışmada daha önce literatürde olmayan periferel süstitüentler modifiye edilerek 1,6-diokso-2,4-disulfonil türevi içeren metallsiz (H<sub>2</sub>Pc) ve metalli (MPc) ftalosiyanim polimerleri sentezlendi. Sentezlenen (H<sub>2</sub>Pc (1), CoPc (2), NiPc (3), CuPc (4), ZnPc (5)) polimer ftalosiyanim sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FTIR, UV-vis, <sup>1</sup>H-NMR, DTA, TGA ve elementel analiz yöntemleriyle aydınlatılmıştır.

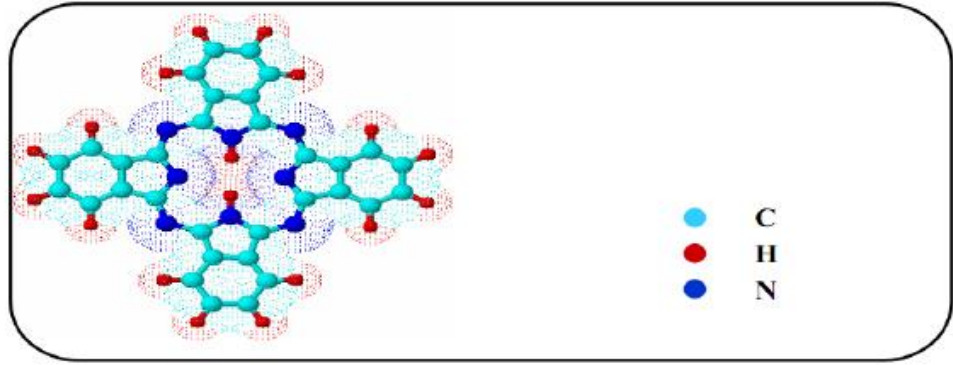


## 2. TEMEL BİLGİLER

### 2.1. Ftalosiyanın Tarihsel Gelişimi

Ftalosiyaninler ilk kez 1907 de Braunve Tcherniac tarafından, South Metropolitan Gas Company (Londra) da asetikasit ve ftalimit'den *o*-siyanobenzamid sentezi sırasında tesadüfen koyu renkli çözünmeyen yan ürün olarak elde edilmiştir (Braun ve Tcherniac, 1907). Benzer şekilde Diesbach ve Vonder Weid 1927 de Fribourg üniversitesinde *o*-dibromobenzenin bakır siyanürle piridin içerisinde 200 °C de ısıtılması esnasında mavi renkli ürün olarak ftalosiyanın bileşimini elde etmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır (de Diesbach ve von der Weid, 1927).

Ftalosiyanın eldesi ile ilgili bir çalışma da 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketi Grangemounth tesislerinde emaye kaplama bir reaktörde, ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında gerçekleşmiş ve safsızlık olarak nitelendirilen maddenin reaktörün hasarlı bölümlerinden açığa çıkmış olan demir metali ile oluşan bir kompleks olduğu Dunsworth ve Drescher tarafından kanıtlanmıştır. 1929 yılında aynı firma ftalikanhidrit, amonyak ve metal tuzundan ftalosiyanın sentezinin patentini almıştır (Dandridge vd, 1929).



Şekil 2.1. Ftalosiyanın bileşiminin şematik gösterimi

1929 dan 1933 e kadar, Londra Üniversitesinde Linstead ve grubunun yapmış olduğu çalışmalar sonucunda metallsiz ftalosiyanın yapısı aydınlatılmış ve ftalosiyanın moleküler yapısını tanımlanmıştır (Şekil 2.1) (Linstead, 1934).

Ana bileşik 16 hidrojen tarafından çevrelenmiş ve çekirdek merkezinde 2 adet hidrojen atomunun bulunduğu  $C_{32}H_{18}N_8$  veya  $(C_8H_4N_2)_4H_2$  gibi kimyasal formüllere

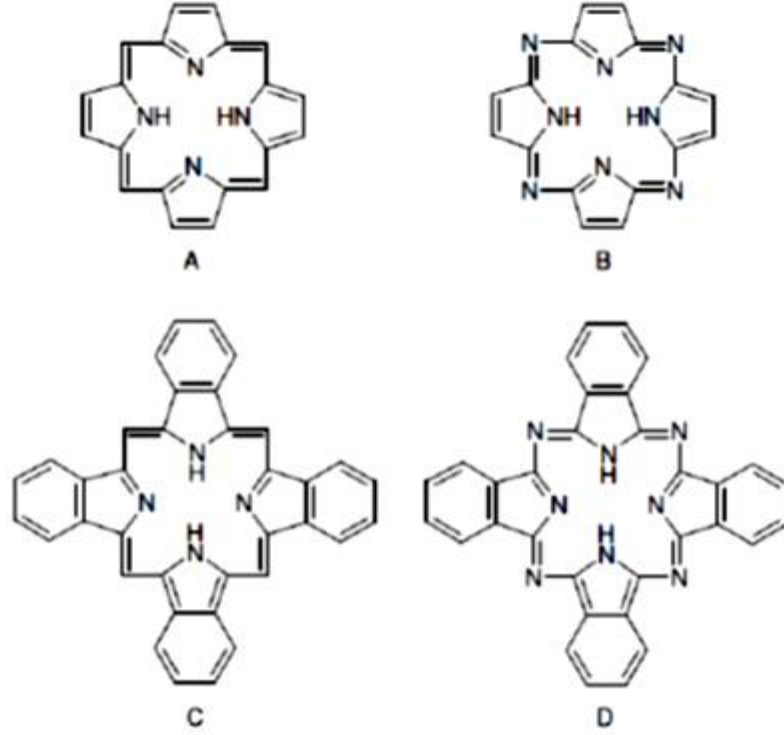
sahiptir. Linstead, orijinal adı Yunancadaki mineral yağı anlamındaki naphtha ve koyu mavi anlamındaki cyanine kelimelerinin birleşiminden oluşan ftalosiyanın kelimesini ilk defa kullanmıştır. Bu büyük organik molekülün kristal yapısı süstitüe olmamış demir ftalosiyanın üzerine yapılan X-ışını difraksiyon yöntemiyle Robertson tarafından aydınlatılmıştır (Robertson, 1935).

Ftalosiyaninler, başlangıç maddelerinin bir veya iki süstitüent taşımalarına göre veya oktasüstitüe olarak ayrıldıkları gibi taşıdıkları grupların aynı veya farklı olmasına göre de simetrik veya asimetrik süstitüe olarakda ayrılmaktadırlar. Tetra süstitüe ftalosiyaninler genellikle birbirinden nadiren ayrılabilen dört yapısal izomerin bir karışımı olarak elde edilirler. Ancak tetra süstitüe ftalosiyaninler organik çözücülerde çoğunlukla oktasüstitüe ftalosiyaninlerden daha yüksek çözünürlük gösterirler. Bu davranış izomer karışımından dolayı katı haldeki düşük düzenli yapı ve süstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmelerinden kaynaklanan yüksek dipol moment ile açıklanır. Uzun tetra veya okta alkil, alkoksi veya alkiltiyo süstitüentlerinin periferel pozisyonlarda ftalosiyaninlere bağlanması bu bileşiklerin polar olmayan çözücülerdeki çözünürlüğünü arttırmaktadır. Sülfo ve kuarterner amonyum grupları ise ftalosiyaninlerin geniş bir pH aralığında sulu çözeltilerde çözünürlüğünü sağlamaktadır. Ftalosiyaninler periferel konumlarında pentaokso, tetraaza, tetraoksomonoaza, tetratiya ve diazaditiya gibi ilave makrohalkalar bulundurmaları durumunda değişik metal iyonları ile multinükleer yapılar oluşturabilmektedirler (Bayır vd, 1997; Clarkson vd, 1995).

## 2.2. Ftalosiyaninlerin Yapısı

Makro halka tetrapireol türevleri pek çok kimyasal mekanizmada yer alan porfirin türevleri ile yakın analogları olan porfirazin, ftalosiyanın ve tetrabenzoporfirinleri kapsarlar. Ftalosiyaninler doğada bulunan porfirin halka yapısının analogu olan, sentetik makrohalkalı organik bir moleküldür (Sobbi vd, 1993). Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlere benzemektedirler. Porfirin yapısı dört pirol biriminin metil karbonlarının  $\pi$ -konjugasyonu ile oluşmuştur. Ftalosiyanın molekülü ise yapısındaki dört isoindolin grubunun aza azotları ile bir arada tutulması ile oluşur ve  $18-\pi$  elektronlu iç çekirdekdeki delokalizasyon periferel benzo grupları ile daha iyi olmaktadır (Sobbi vd, 1993). Ftalosiyanın ve porfirin yapıları arasındaki farklılık; dört benzo ünitesi ve mezo pozisyonundaki dört azot atomudur (Leznoff, 1989). Bir

tetraisoindol ligandının reaksiyon merkezi, kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkalarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomundan oluşur (Leznoff vd, 1996). Porfirindeki metin grupları aza köprüleri ile yer değiştirmişlerdir. Ftalosiyanimler dört isoindol biriminin kondenzasyon ürünü tetrabenzotetraaza porfirin olarak da adlandırılabilir (Şekil 2.2) (Diebach ve Von Der Weid, 1927).



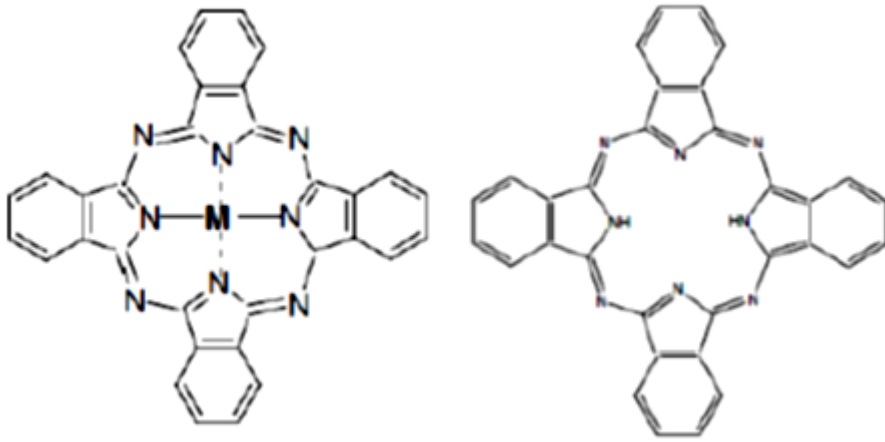
Şekil 2.2. Porfirin, porfirazin, tetrabenzoporfirin, ftalosiyanim (MPc) ve metallsiz (H<sub>2</sub>Pc) ftalosiyanimler

Ftalosiyanimlerin yapısına katılan azonitrojenleri porfirinlere göre moleküle ısı ve oksidasyona karşı çok daha iyi bir dayanıklılık katmasına karşılık  $\pi$ -konjugasyonu nedeniyle ftalosiyanim halkaları arasındaki agregasyon artar, bu yüzden molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalır (Sobbi vd, 1993; Stillman vd, 1989).

Robertson'un metallsiz ftalosiyanimler üzerine yaptığı çalimsalar H<sub>2</sub>Pc molekülünün düzlemsel ve D<sub>2h</sub> simetrisinde olduğunu göstermiştir (Moser, 1983). Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma pirol halkalarındaki eşitsizlikten değil, komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır (Leznoff, 1989). Metallsiz Ftalosiyanimde 16 üyeli iç

makro halkayı oluşturan bağlar porfirinlerden daha kısadır. Mezo-azot atomları üzerinde gerçekleştirilen köprü bağlarının bağ açıları ve bağ uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirinlere göre daha küçük olmasına neden olmuştur (Leznoff, 1989).

Ftalosiyanimler, non-lineer optik, Langmuir-Blodgett (LB) filmlerinde ve elektrokimyasal cihazların yapımında kullanılırlar. Bu nedenle ayrıntılı bir biçimde ele alınmışlardır. ftalosiyanimlerle ilgili bu kadar geniş araştırma ve çalışma yapılmasının nedeni çok iyi elektriksel özellikler göstermeleri ve çok kaliteli ince film oluşturma etkinlikleridir. Ayrıca moleküler ve kristal yapıları kolaylıkla değiştirilerek özellikleri incelenebilir (Hanack vd, 1991). Merkez atomu farklı (Cu, Zn, Ni, Pt, Lu v.b.) değişik ftalosiyanim türevlerinin sentezinde değişik metodlar kullanılabilir.



Şekil 2.3. Metalli (MPc) ve metallsiz (H<sub>2</sub>Pc) ftalosiyanimler

Ftalosiyanimlerin, yapı olarak yeşil yapraklı bitkilerin pigmenti olan klorofil ve kana renk veren hemin ile yakın benzerliği vardır (Ceyhan vd, 2006).

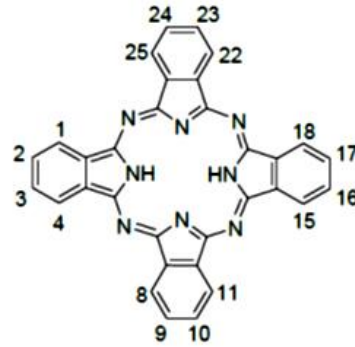
Ftalosiyanim çekirdeği üzerine çeşitli süstitüentlerin ve çeşitli metal iyonlarının bağlanmasıyla, fotodinamik tümör terapi için, katalizör, elektro-katalizör, gaz sensör ve bilgi depolama sistemlerinde kullanılmak üzere özel amaçlı maddelerin elde edilmesi mümkündür (Suito ve Uyeda, 1963).

### 2.3. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması

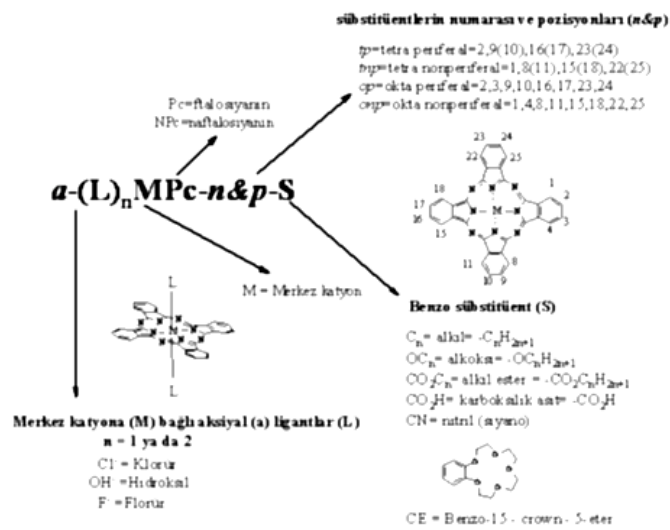
Metallsiz ftalosiyanimler “serbest baz ftalosiyanim”, “di-hidrojen ftalosiyanim” (H<sub>2</sub>Pc) ya da yalnız “ftalosiyanim” (Pc) olarak adlandırılırlar. Metalli

ftalosiyaninlerde (MPc) bulunan katyon ftalosiyaninden önce kullanılarak kısaltma yapılır (ZnPc gibi). Ftalosiyanin halkasındaki kabul edilmiş numaralama sistemi Şekil 2.4 de gösterilmektedir. Ftalosiyanin molekülleri üzerinde 16 tane süstitüsyon merkezi bulunmaktadır. Ftalosiyanin halkasındaki 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları, çevresel “p” (peripheral) konumlardaki süstitüentler  $\beta$ -süstitüentler; 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan “np”(non-peripheral) konumlardaki süstitüentler  $\alpha$ -süstitüentler olarak adlandırılır.

Tetrasüstitüe ftalosiyaninler dört farklı yapısal izomer ( $C_{4h}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_s$  ve  $D_{2h}$ ) karışımı halinde bulunmaktadır. İzomerlerin birbirinden kromotografik yöntemlerle ayrılması mümkün olmakla birlikte çok fazla çaba sarfedilmesi gerekmektedir (Rager vd, 1999).



Şekil 2.4. Ftalosiyanin molekülünün numaralandırılması



Şekil 2.5. Ftalosiyaninlerin Adlandırılmasının Özet Görünümü

## 2.4. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilen, oldukça gergin bir yapıda olup dört isoindol çekirdeğinden oluşan ftalosiyeninler, karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değilse sentezlenememektedirler. Ayrıca karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunması ftalosiyenin sentezi için gerekli diğer bir şarttır.

Ftalosiyenin molekülünün merkezini oluşturan, isoindolin hidrojen atomları metal iyonları ile kolaylıkla yer değiştirerek ftalosiyeninlerin oluşumunu sağlar ve ortamdaki metal iyonunun template etkisi ile ftalosiyenin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyenlere kıyasla yüksek olmaktadır.

Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atoma bağlıdır. Metal içeren ftalosiyeninlerin kararlılığı ise, ancak metal iyon çapının, ftalosiyenin ortasındaki oyuk çapına uygun olması ile gerçekleşir. Metallerin iyon çapı, ftalosiyenin molekülünün oyuk çapı olan 1,35 Å dan önemli derecede büyük veya küçük olduğunda metal atomları ftalosiyeninlerden kolayca ayrılabilir. ftalosiyeninlerin genel olarak iki tipi vardır:

Elektro kovalent Ftalosiyeninler: Genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyenin elde edilir (Gürsoy vd, 2001; Iwatsu vd, 1980). Alkali-Metal ftalosiyeninlere (Grup IA), Linstead metoduyla hazırlanabilen dilyum ftalosiyenin ( $PcLi_2$ ), neme ve alkole karşı dilyum bileşiğinden daha hassas olan disodyum ftalosiyenin ( $PcNa_2$ ) ve dipotasyum ftalosiyenin ( $PcK_2$ ) (Leznoff, 1989), Toprak Alkali-Metal ftalosiyeninlere (Grup IIA), baryum ftalosiyenin ( $PcBa$ ), kalsiyum ftalosiyenin ( $PcCa$ ) (Mikhaleenko vd, 1986) örnek verilebilir. Lityum ftalosiyenin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyenin oluşur. Bunlar vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar.

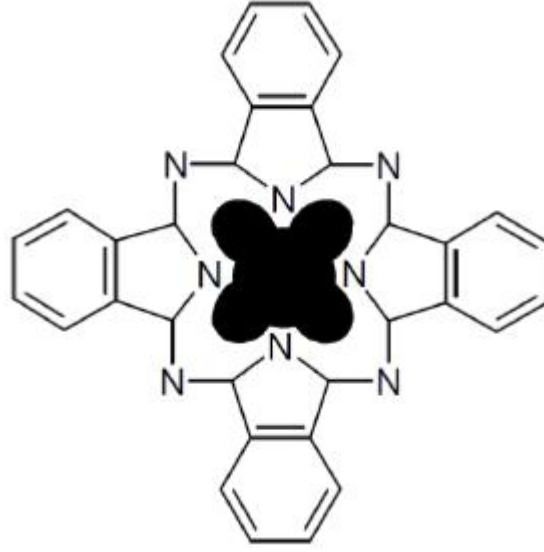
Kovalent Ftalosiyeninler: Elektrovalent ftalosiyeninlere kıyasla kararlıdır. Bazı türleri inert ortamda vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblimleşirler. Nitrik asit dışında organik asitlerle muamele edildiklerinde

yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun nedeni, metal ile ftalosiyanın molekülü arasında bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo(yalancı) aromatik karakter taşımasıdır.

Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının ftalosiyanın komplekslerini elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metalin (+2) yükseltgenme basamağı ftalosiyanın ile karşılanırken geriye kalan bağlar ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur.

Ftalosiyanınlar genel olarak suda çözünmezler. Elektrovalent ftalosiyanınların organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşılık, kovalent türde olanlar 1-kloroftalen, kinolin gibi bazı organik çözücülerde çözünürler. Buna karşılık ftalosiyanınlara çeşitli substitüe grupların eklenmesiyle organik çözücülerdeki çözünürlükleri arttırılabilir. Bütün ftalosiyanınlar nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler. Metal ftalosiyanınların ilginç bir özelliği, oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yapmasıdır. Ftalosiyanın varlığında, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CHO hava ile oksitlenerek C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH'e dönüşebilir. Kobalt ftalosiyanın (CoPc), sülfid artıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleyici olarak kullanılır. Ftalosiyanınlar kolayca sülfolanabilir, ancak nitrik asitte bozunduklarından nitrolanamazlar (Iwatsu vd, 1980). Ancak nitro grupları ftalosiyanının başlangıç maddesi olan ftalonitril veya ftalimide substitüsyonları ile indirek olarak ftalosiyanınlara bağlanabilirler (Barrett vd, 1936). Nitro grupları SnCl<sub>2</sub>/HCl muamelesi ile amino ftalosiyanine indirgenebilirler (Salan vd, 2005).

Ftalosiyanınların önemli özelliklerinden biri yapısındaki dört benzen halkası üzerinde elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonları oluşturabilmeleridir. Molekül etrafındaki 16 pozisyonun hepsi aynı derecede sübstitüsyona müsaittir.  $\pi$ -elektronlarınca zengin olan ftalosiyanın ligandının rezonans halleri röntgen yapı analizleri ile tespit edilmiştir. Ftalosiyanın makrohalkanın 16 atomu ve 18  $\pi$ -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatikdir. Makrohalkaya iki proton veya bir metal iyonu bağlanmasıyla nötralite sağlanır (Şekil 2.6). Ftalosiyanınlar, bağlı olan sübstitüsyon gruplarının elektron çekici veya elektron verici özelliklerine göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler (Marks ve Stojakovic, 1978).



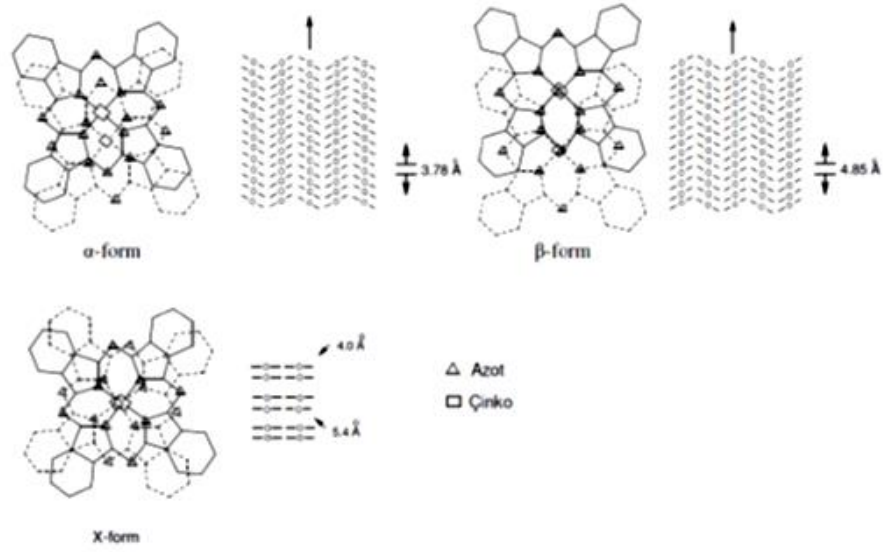
Şekil 2.6. Ftalosiyenin en düşük enerjideki rezonans yapısı

## 2.5. Ftalosiyenin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyenler genellikle isomorfik kristal yapıdadırlar. Süstitüe olmamış ftalosiyenlerin  $\alpha$ -yapısı ve  $\beta$ -yapısı olmak üzere 2 tip kristal yapısı vardır. Bu iki tip yapı arasında çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık açısından farklar vardır.  $\beta$ - formu,  $\alpha$ -formuna göre daha karardır ve en çok rastlanan yapıdır. Bu yapılar X-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilirler.  $\beta$ -formu yanında üçüncü bir yapı olarak da X-formu vardır (Erbil, 1985).

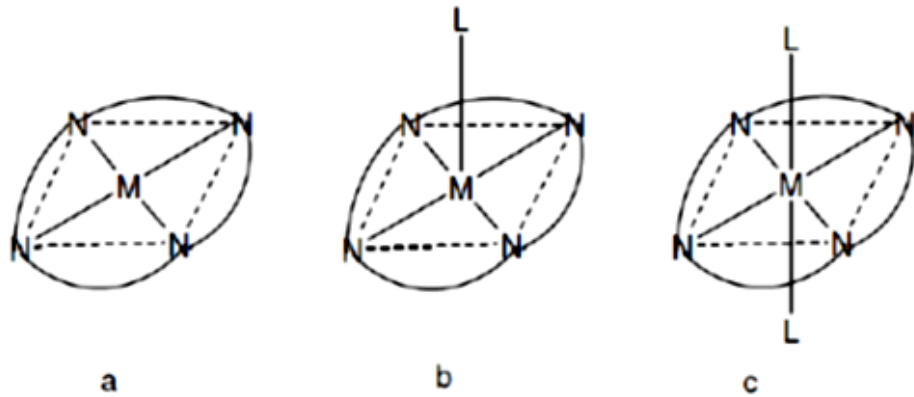
$\alpha$ -Yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asidi içinde çözünmüş ftalosiyenin hızla seyreltilmesi ile  $\alpha$ -formunun çökmesi bu olaya örnek verilebilir. Daha kararlı olan  $\beta$ -formu ise, sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur.  $\alpha$ -Formu yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse  $\beta$ -formu elde edilir (Şekil 2.7) (Moser, 1983). X-kristal yapısı ise  $\alpha$ -formunun öğütülmesi ile elde edilir. Ftalosiyenin bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka 0,3 Å sapma ile düzlemseldir. Ftalosiyenin molekülünün kalınlığı yaklaşık 3,4 Å dır ve molekül simetrisi  $D_{4h}$  simetrisine uymaktadır (Ukei, 1973).





Şekil 2.7. Ftalosiyanın kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakum ve 500 °C nin üzerinde süblimleşir. Ftalosiyanın yarı iletken ve metalik iletken özellik göstermektedirler. İletkenlikleri  $10^{-15}$  ile  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  arasında değişmektedir (Barrett vd, 1936). Ftalosiyanın kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın iki hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu, Zn vb. metallerle doldurulur. Çeşitli moleküllerin eksensel olarak metale bağlanmasıyla, kare düzlemselden beş koordinasyonlu piramidal yapıya veya altılı koordinasyonlu sistemlere dönüşür (Şekil 2.8) (Marks ve Stojakovic, 1978).



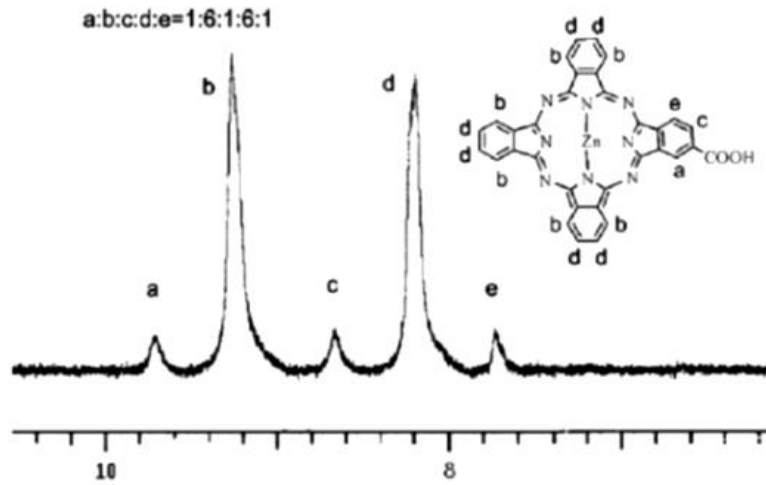
Şekil 2.8. Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi

## 2.6. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

### 2.6.1. Ftalosiyeninlerin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumları

Ftalosiyeninlerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda, makrohalkalı π-sisteminden dolayı geniş diamanyetik halka kayması gösterdiği bilinir. Ftalosiyeninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda ortaya çıkar. İlave aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterir. Bu kayma uzaklığa ve makrohalkadaki protonların pozisyonlarına bağlıdır (Lever, 1965).

Metalsiz ftalosiyeninlerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18 π-elektron sistemlerinin (4n+2 elektron) etkisiyle, ftalosiyenin çekirdeğindeki NH protonlarının TMS den daha yüksek alana kaymasıdır (Mikhaleiko ve Luk'yanets, 1969). Ayrıca çözücü konsantrasyonuna ve agregasyona bağlı olarak ftalosiyeninlerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusu olmaktadır (Suito, 1980). Şekil 2.9 da 2-karboksilftalosiyaniçinko(II) nin DMSO daki proton NMR'ı gösterilmektedir (9.710 ppm [a], 9.264ppm [b],8.656 ppm [c], 8.204 ppm [d], 7.728 ppm [e]) (Chen vd, 2006).



Şekil 2.9. 2-Karboksilftalosiyaniçinko (II)'nin proton NMR spektrumu

Danyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyaninlere spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır (Leznoff, 1989). Lutesyum ftalosiyenin türevlerinin bütün nötral yeşil formları radikalik yapılarından dolayı paramagnetiktir ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında aromatik çekirdek üzerindeki protonlar gözlenemez. Ayrıca aromatik çekirdek merkezine yakın yan zincirlerdeki

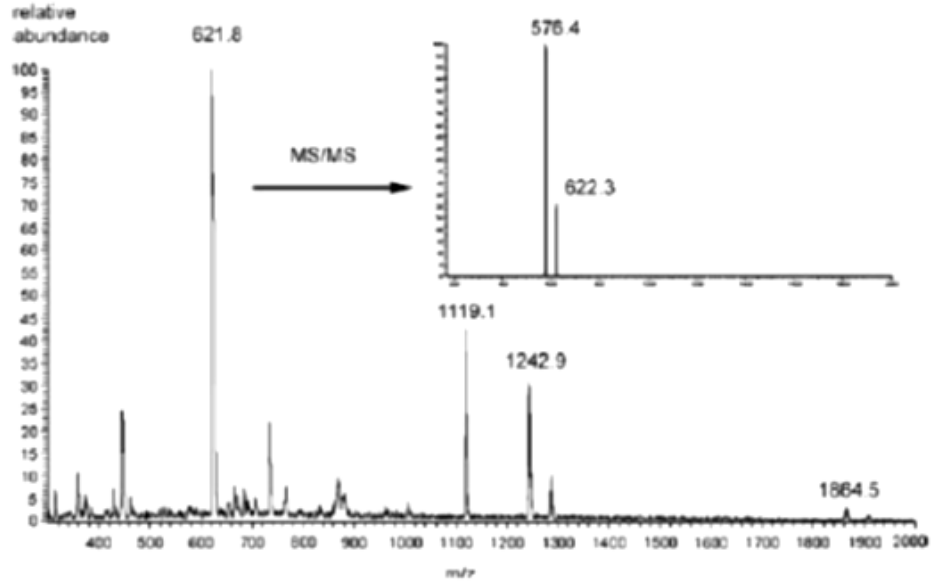
protonlar da, paramagnetik merkezden etkilendiği için görülmemektedir. Nötral mavi bisftalosiyanın ve monoftalosiyanın türevleri diamagnetik özelliğe sahip olduklarından aromatik çekirdek üzerindeki protonlar görülebilmektedir (Koray vd, 1986).

### 2.6.2. Ftalosiyanınların IR Spektrumları

Ftalosiyanınların IR ve Far-IR spektrumlarında gözlenen bant sayısındaki fazlalık ve makrohalkalı sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bantların karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metalsiz ftalosiyanınların IR spektrumları arasındaki fark, ftalosiyanının iç kısmındaki  $3280 \text{ cm}^{-1}$  de görülen NH titreşiminden kaynaklanmaktadır. Farklı ftalosiyanınların IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı ftalosiyanınların  $\alpha$  ve  $\beta$  formları arasındaki farktan az olmaktadır (Mikhaleiko vd, 1986). Ftalosiyanınlar sülfonil süstitüentlerinin yönelmesiyle, süstitüe olmayan ve o-süstitüe olanlara göre yakın-IR'de absorpsiyon bantlarının daha uzun dalga boylarına kaydığı görülmektedir (Merey ve Bekaroğlu, 1999).

### 2.6.3. Ftalosiyanınların Kütle Spektrumları

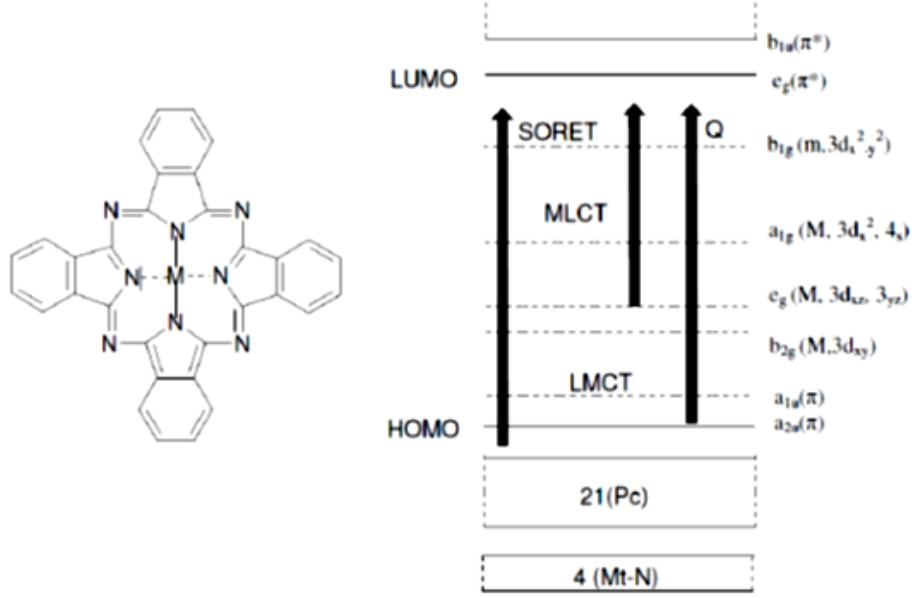
Ftalosiyanınların kütle spektrumlarından, molekül iyonlarının stabilitesi ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde ftalosiyanınların spektrumları başlıca  $[\text{M}(\text{Pc})]^+$  ve  $[\text{M}(\text{Pc})]^{2+}$  molekül iyonlarını gösterirler. Metal; Pt(II), Zn(II), Co(II), Fe(II), La(II), Cu(II) ve Ni(II) olduğunda metalin ayrılması ve Pc molekülünün parçalanması esas işlem değildir. Ancak  $\text{M}=\text{Mn}(\text{II})$  olduğunda parçalanma söz konusudur ve  $[\text{Mn}(\text{Pc})]^+$  ve  $[\text{Mn}(\text{Pc})]^{2+}$  iyonlarının kararlı olmadığı da görülmektedir. Ayrıca bazı trivalent metal  $[\text{M}=\text{Al}(\text{III}), \text{Mn}(\text{III})]$  komplekslerinin kütle spektrumunda kararlı moleküler iyonlar görülmektedir. Bunlar çeşitli değerlerdeki komplekslerin kararlılıklarının metale göre değiştiğini göstermektedir. Şekilde 2-karboksilftalosiyanın çinko(II) nin kütle spektrumu gösterilmiştir. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki  $621,8$  olarak gözlenmiştir (beklenen= $621,92$ ). İkinci iyonizasyonda COOH kaybı nedeniyle  $576,4$  de pik gözlenmiştir (beklenen= $576,9$ ) (Chen vd, 2006).



Şekil 2.10. 2-Karboksilftalosiyenin çinko (II) nin kütle spektrumu

#### 2.6.4. Ftalosiyaninlerin UV-vis Spektrumları

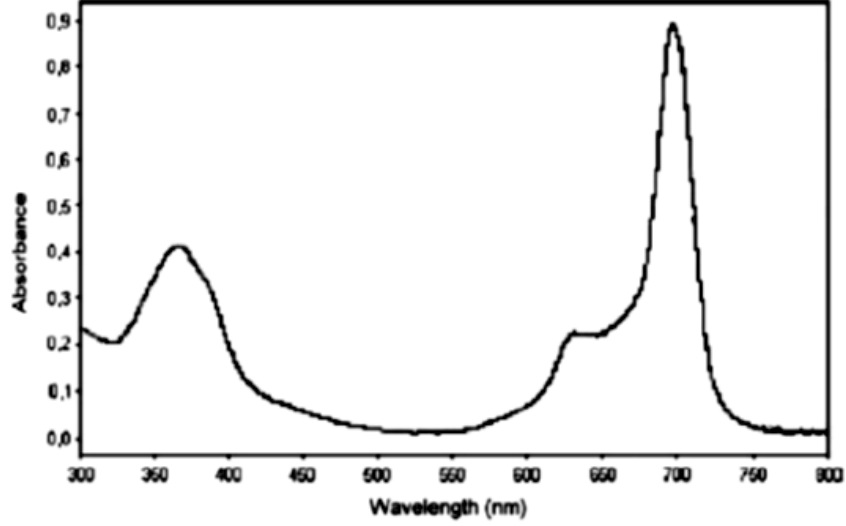
Doğada bulunan porfirin halka yapısının analogu olan ftalosiyaninler, sentetik makrosiklik organik moleküllerdir (Sobbi vd, 1993).  $\pi$ -Elektronlarınca zengin ve çok keskin renkli olan ftalosiyaninler görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler (Leznoff, 1989). Metalli ftalosiyaninlerin basitleştirilmiş enerji diyagramı Şekil 2.11 de gösterilmektedir. Şekilde metal iyonunun 1s, üç adet p ve beş adet d (toplam 9 adet) orbitalleri, merkezdeki azot atomlarının 4 $\sigma$ -hibrit orbitali ve makrohalkanın 40  $\pi$ -orbitali kullanılarak basit bir LCAO-MO modeli oluşturmak suretiyle enerji seması hakkında şunlar söylenebilir. Metal atomu ile azot atomları arasında 4 kuvvetli bağ yapan  $\sigma$ -orbitali ve 21 adet bağ yapan ve bağ yapmayan  $\pi$ -orbitali mevcuttur. HOMO-LUMO orbitalleri arasında 1,6 eV luk bir enerji farkı vardır. Dikkate alınması gereken, metal iyonunun 3d-, 4s-kombinasyonundan oluşan ve enerji seviyesi HOMO seviyesi altında olan 5 orbital daha mevcuttur. Ftalosiyaninlerin Q ve soiret bandlarındaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri çevre şartlarına (çözücü, aksiyal koordinasyon v.s), süstitüsyonlara, metal iyonlarının büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyonuna bağlıdır (Rosenthal ve Ben-Hur, 1996).



Şekil 2.11. Ftalosiyanın basitleştirilmiş enerji diyagramı

Ftalosiyanın UV-görünür bölge spektrumlarında, yaklaşık 650-720 nm aralığında kuvvetli absorpsiyon veren şiddetli  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin sebep olduğu Q bantları bulunmaktadır (Leznoff, 1989). Bu aralık aynı zamanda metallsiz ve metalli ftalosiyaninleri ayırt etmek için karakteristik bölgedir. Metallsiz ftalosiyaninler 650-720 nm aralığında çözücü konsantrasyonuna ve polariteye bağlı olarak değişebilen eşit iki bant vermektedirler. Metalli ftalosiyaninler ise şiddetli tek bir bant verirler (Leznoff, 1989). 18 Ftalosiyanın UV-vis spektrumlarında 300 nm civarında görülen  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşı gelen ikinci band ise karakteristik Soret bantları (B bandı) denilen absorpsiyon bandı olup, Q bandından daha az keskindir (Calvete ve Hanack, 2003). Şekil 2.12 de  $[(H_{13}C_6S)_6ZnPc]_4N_2(57)$  multinükleer ftalosiyanın UV-vis spektrumu gösterilmiştir. Tetranükleer çinko ftalosiyanınin Q-bandı 697 nm de B bandı da 367 nm de görülmektedir (Ceyhan vd, 2006).

Metalli ftalosiyanıninlerin spektrumdaki şiddetli Q bandı,  $A_{1g}(a_{1u}^2)$  temel hal ile  $E_u(a_{1u}^1e_{1g}^1)$  simetrisindeki ilk uyarılmış singlet (tek) hal arasındaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişinin çifte dejenerasyonundan kaynaklanmaktadır. Yani en yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO), en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO)  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişiyle Q bandı absorpsiyonu oluşur. İkinci  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişini gösteren B bandının oluşumuna  $a_{2u}$  ya da  $b_{2u}$  orbitali ile  $e_g$  (LUMO) orbitali arasındaki geçiş sebep olmaktadır (Toupance vd, 1996).



Şekil 2.12. Tetranükleer ftalosiyanınin UV/vis spektrumu

Metalsiz ftalosiyanın durumunda tüm haller indirgenmiş  $D_{2h}$  molekül simetrisinden dolayı eş enerjili değildir. Bu yüzden Q bandı iki banda yarılr. Spektrumdaki belirli moleküllerde ortaya çıkan ek bantlar, metalden liganda veya ligandan metale yük transferinden ortaya çıkmaktadır (De Cian vd, 1985).

Ftalosiyanınlerde  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri; çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine ilaveten metal iyonuna bağlı olarakta değişmektedir. Genelde ftalosiyanınlerin  $CHCl_3$  içinde alınan UV-vis spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir bant, 640 nm'de bir omuz, 610 nm'de ise zayıf bir bant gözlenir. Etanol gibi polar çözücülerde spektrum alındığında 675 nm'deki Q bandının azaldığı 630 nm'de yeni bant oluştuğu görülür. Bu bize agregat oluşumunu gösterir (Leznoff, 1989).

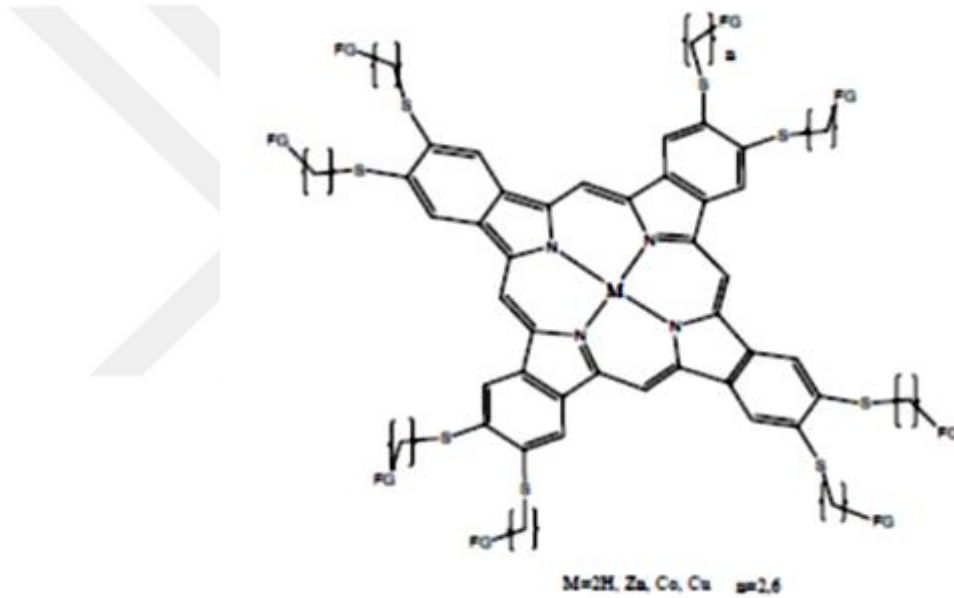
Birçok süstitüsyonun Q-bandının konumuna çok az etkisi vardır. Ancak süstitüentlerin benzen halkalarıyla  $\pi$ -yörünge sisteminin uzamasına neden olmaları etkileyebilir. Naftalosiyanınlerin (NPC) Q-bandları 90 nm, antrosiyanınkiler ise 170 nm kadar kırmızıya kaydırır. Periferol olmayan süstitüsyonda elektron verici gruplar (amino, alkoksi, fenoksi, feniltiyo) elektronik spektrumda absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaymasına neden olmuştur. Buna karşılık birçok periferol süstitüsyon Q bandının pozisyonu üzerinde çok az etkiye sahiptir (Merey ve Bekaroglu, 1999). Tüm lutesyum komplekslerinin elektronik spektrumu, tipik Q ve Soret bandları gösterirken,  $LuPc_2$  bu bandlara ilaveten 450-470 nm civarında ilave bir band (serbest radikal bandı) ile karakterize edilir. Lutesyum

monoftalosiyaninler (LuPcX, X=anyon) 450 nm civarında serbest radikal bandı göstermemektedirler (De Cian vd, 1985).

## 2.7. Farklı Tipteki Ftalosiyaninler

### 2.7.1. Polimer Ftalosiyaninler

Polimer tarzındaki ftalosiyaninlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyanin türlerine kıyasla oldukça büyüktür ve polimerik tarzdaki ftalosiyaninlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili yayınların sayısı da diğer ftalosiyanin türlerine oranla oldukça azdır.



Şekil 2.13. Polimer ftalosiyanin

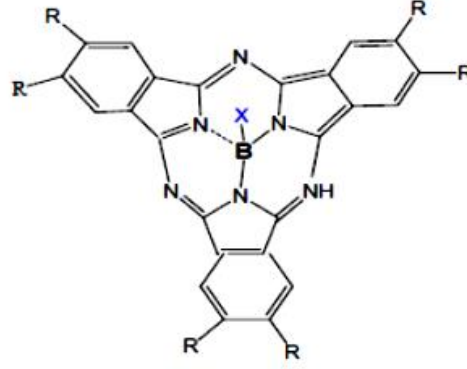
Polihalkalı polimerizasyon reaksiyonu için 1,2,4,5-tetrasiyano-benzen gibi bifonksiyonel tetrakarbonil monomerler; değişik türde -oksi, -arilendioksi ve -alkilendioksi grubu bağlı diftalonitril türevleriyle diğer nitril ve tetrakarboksilik asit türevleri, metal tuzları ya da metal varlığında kullanılır. Böylece polimer tarzında ftalosiyaninler elde edilir. Bu polimerler yaklaşık 500 °C ye kadar oldukça iyi termal kararlılık gösterirler. Bu tarz yarı iletken polimerlerin iletkenliği düşük molekül ağırlıklı ftalosiyaninlerinkinden  $10^{-7}$ - $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> daha yüksektir. Ayrıca ince polimer filmler gelişmiş elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal özellikler gösterirler. Polimerik ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünmezler. Ancak bazen konsantre

sülfürik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarından ve bazende istenmeyen yan ürünlerden sokslet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileriyle muamele edilerek saflaştırılırlar. Tetrakarbonitrillerden polisiklopolimerizasyon reaksiyonu esnasında yan ürün olarak poliizoindolin ve politriazin oluşabilir. Oluşan bu yan ürünler kovalent bağlarla ftalosiyanın yapısına alt birimler olarak bağlanır ve bu yapıdan ayrılamazlar. Polimerik ftalosiyanınlar, reaktantların belirli oranlarda, uygun reaksiyon şartlarında reaksiyona sokulmasıyla elde edilir. Bu reaksiyon bir redoks reaksiyonudur ve ftalosiyanın biriminin dianyonik formu oluşur (Wöhrle vd, 2000).

### **2.7.2. Subftalosiyanınlar**

Subftalosiyanınlar ilk defa Mellerve Ossko tarafından 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilmiştir (Zyskowski ve Kennedy, 2000). Subftalosiyanınlar delokalize olmuş  $14-\pi$  elektronu içeren sistemlerdir bu nedenle UV-vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır ve Soret ile Q bandına benzer absorpsiyon pikleridir. Subftalosiyanınların diğer bir türü de subnaftaftalosiyanınlardır. Subnaftaftalosiyanınlar delokalize olmuş  $20-\pi$  elektronu içeren konjuge sistemlerdir. Subnaftaftalosiyanınlar de UV-vis spektrumda 276 ve 651 nm de soret ve Q bandı benzeri pikler verirler. Gerek subftalosiyanınlar gereksede subnaftaftalosiyanınlar hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli maddelerdir. Subftalosiyanınların kristal yapıları aydınlatılmış olup “kâse” biçimindedir. Bu konformasyonda aksiyel konumdaki ligand kâsenin açık tarafından merkezdeki bor atomuna doğru uzanır.





X = F, Cl, Br, OH, OR, Pr

SubPc

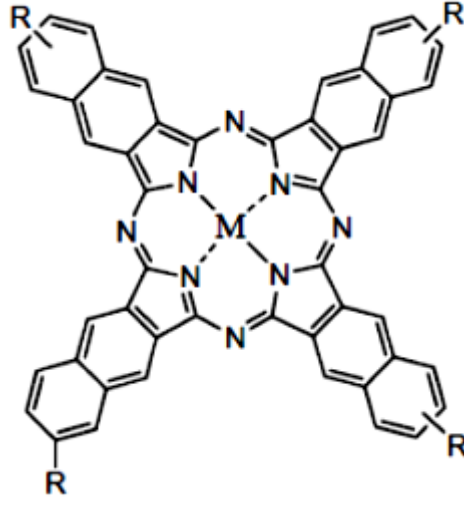
Şekil 2.14. Subftalosiyenin

Subftalosiyeninler diğer ftalosiyeninler gibi olağanüstü optik ve elektriksel özellikler gösterirler. Subftalosiyeninler, non-lineer optik özellikleri ve çok büyük absorpsiyon katsayısına sahip olmaları nedeniyle diğer ftalosiyeninler gibi ışıkla çalışan cihazların yapımı için oldukça uygundur. Molekülün halka kısmındaki elektron verici (donör) bir grupta elektron çekici bir grup yer değiştirdiğinde elektronik özellikler çok az değişir. Sonuç olarak subftalosiyeninlerin aksiyel pozisyonundaki ligandın değiştirilmesi elektronik özelliklerinde çok az değişikliklere neden olur (Zyskowski ve Kennedy, 2000). Subftalosiyeninlere benzo gruplarının eklenmesiyle elde edilen subnaftaftalosiyeninlerde  $\lambda_{max}$  ın 100 nm daha büyük olduğu görülür.

### 2.7.3. Naftaftalosiyeninler

Ftalosiyeninlerin diğer bir türevi de naftaftalosiyeninlerdir. Naftaftalosiyeninler herbir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar ve ışık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. Naftaftalosiyeninler genellikle koyu yeşil renkte kristali bileşiklerdir. Kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar. Naftaftalosiyeninlerin 1,2-NPc ve 2,3-NPc olmak üzere iki ana sınıfla yapısı aydınlatılabilmektedir. Naftaftalosiyeninler (NPc) ilave  $\pi$ -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İlave  $\pi$ -elektron sistemi NPc lerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, fotoiletkenliklerini ve

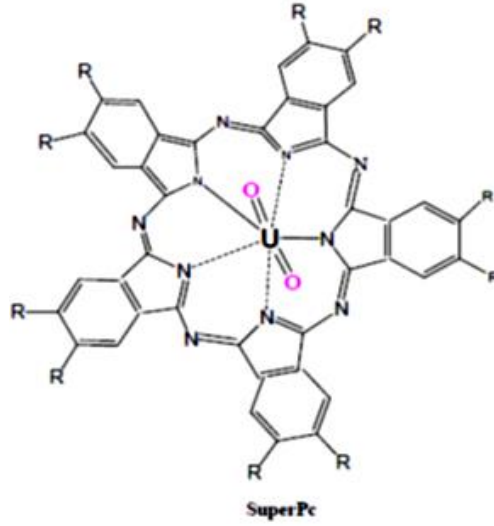
katalitik aktivitelerini etkiler. Naftaftalosiyenin şekil 2.15'te gösterilen bilinen sentezi Lukyanest ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir (Ali ve Van Lier, 1999).



Şekil 2.15. Naftaftalosiyenin

#### 2.7.4. Süper Ftalosiyaninler

Susuz uranyum klorürün o-disiyanobenzen ile olan reaksiyonu halkalı yapıda dört alt birimli normal ftalosiyenin kompleksi oluşumuyla sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane halkalı alt birim içeren bir pentakis (2-iminoizoidol) kompleksi yani süperftalosiyenin (SPc) elde edilir. Süper ftalosiyaninler 22  $\pi$ -elektronuna ( $4n+2$ ) sahip konjuge makrohalkalıdır. Bu tarz ftalosiyaninler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride ftalosiyanin çekirdeğindeki azot atomlarıyla koordine olmasıyla oluşur. Burada uranyum atomuyla azot atomu arasındaki bağ uzunluğu 2,5-2,6 Å ya da 1,85-2,05 Å dir. X-ışını kırınım çalışmaları, uranyum atomunun pentagonalbipiramidal geometride ortalama 0,20 Å luk bir sapma ile ftalosiyanin çekirdeğindeki beş azot atomu ile koordine halde bulunduğunu gösterir. Süperftalosiyaninlerin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm de yoğun bir bant, 810 nm de bir omuz ve 420 nm de tekrar yoğun bir bant gözlenir. Bu bantlar diğer ftalosiyanin türlerinde gözlenen soret ve Q bantlarının analoglarıdır.

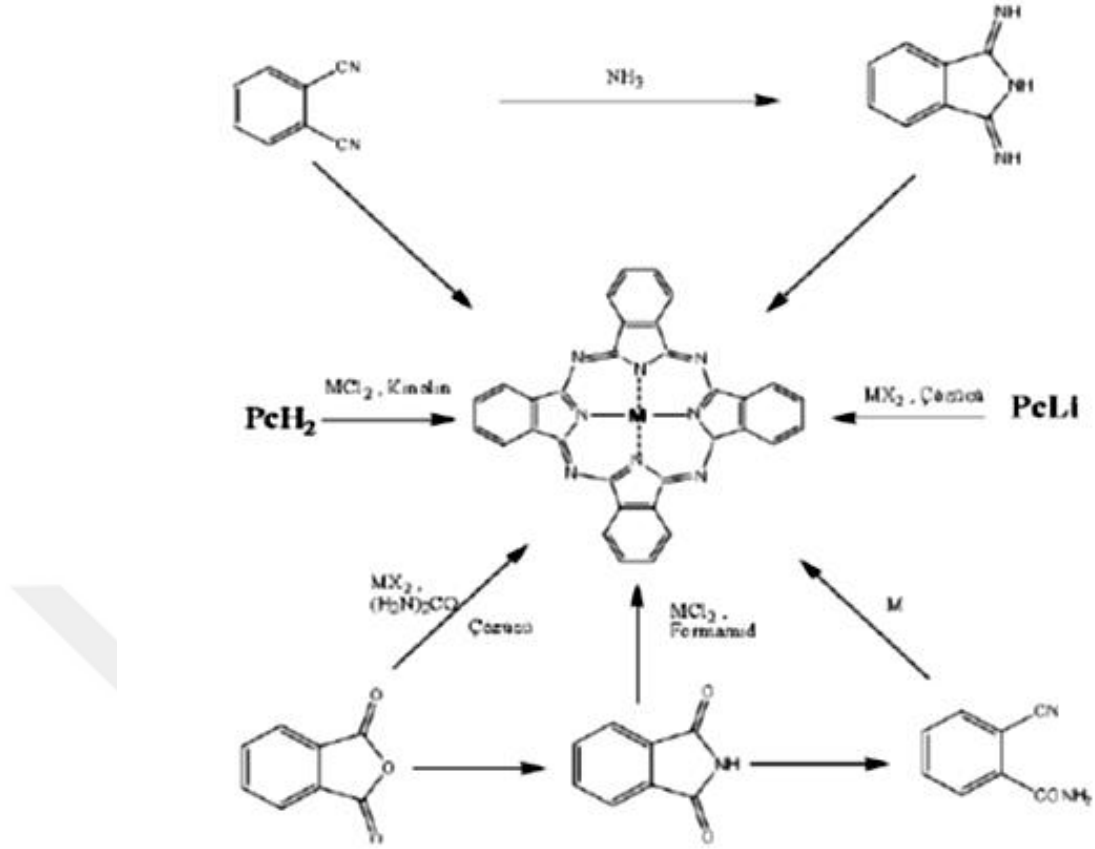


Şekil 2.16. Süperftalosiyanin

Süperftalosiyaninlerin asitlerle, ftalosiyaninlerin ve porfirin koordinasyon komplekslerinin kolayca demetalasyon (makrohalkalı yapıdan metal iyonunun ayrılması) reaksiyonu verdiği şartlarda reaksiyona sokulması beklenmedik bir şekilde ftalosiyanin çekirdeğinin süperftalosiyaninden (beş tane iminoizoidol içeren makrohalkalı yapı) dört tane iminoizoidol birimi içeren diğer ftalosiyanin türlerine büzülmesine neden olur. Uranyumdioksit süperftalosiyaninden uranyum iyonunun  $Cu^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  ya da  $Fe^{+3}$  ile yerdeğiştirme girişimleri benzer yapılı dört alt birimli ftalosiyanin türevlerinin elde edilmesine neden olur. Ayrıca daha büyük iyon çapına sahip  $Sn^{+2}$  ve  $Pb^{+2}$  ile yapılan denemelerde aynı sonucu vermiştir. Süperftalosiyaninlerin, dört alt birimli ftalosiyanin türevlerine büzülme eğilimi uranyum iyonunun süperftalosiyaninlerin kararlılığını sağlamada ne kadar önemli bir rol oynadığını gösterir. Süperftalosiyaninlerin  $^1H$ -NMR spektrumları diğer ftalosiyanin türlerine göre düzlemsellikten bir hayli uzaklaştığını gösterir (Kennedy vd, 1986).

## 2.8. Ftalosiyanin Genel Sentez Yöntemleri

Metalsiz ftalosiyaninler ftalonitril ile aminlerin, fenollerin veya alkali metal alkolatların arasındaki reaksiyonlardan elde edilir. Diğer bir yol ise elektrokovalent ftalosiyaninlerin komplekslerinden metalin çıkarılmasıdır. Bu yol metalsiz ftalosiyaninlerin eldesinde en uygun yöntemdir. Ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri toplu olarak Şekil 2.17 de görülmektedir (Gürek ve Bekaroğlu, 1997).



Şekil 2.17. Ftalosiyanın genel sentez yöntemleri

## 2.9. Ftalosiyanın Saflaştırma Yöntemleri

Metalli ve metallsiz ftalosiyanın (MPc ve H<sub>2</sub>Pc) türevlerinin saflaştırılmasında organik bileşiklerde olduğu gibi klasik saflaştırma metodları yaygın olarak kullanılmamaktadır. Çünkü bu bileşikler genellikle (MPc ve H<sub>2</sub>Pc) kuvvetli asitlerde ve 550 °C nin üzerinde kararlı olduklarından bunların saflaştırılmasında bazı özel saflaştırma metodları uygulanmaktadır (Moser, 1983).

Metalli ve metallsiz ftalosiyanın, konsantre sülfürik asit içinde çözüldükten sonra çözeltiye buz veya soğuk su ilavesi ile çöktürülerek saflaştırılabilir. Ayrıca saflaştırma işlemlerinde süblimleşme özelliklerindende yararlanılabilir. Buna ilaveten metalli ve metallsiz ftalosiyanın türevlerinin çözünmediği durumlarda genellikle alışılmış olan tekrar kristallendirme yapılamaz ve kromatografik metodlar kullanılamaz. Fakat bazı ftalosiyanın, az da olsa çözüldükleri çözücüler varsa, ekstraksiyon ve yeniden kristallendirme metodları ile saflaştırılabilmektedirler (Moser, 1983).

Süstitüe ftalosiyeninler ise süstitüe gruplarından dolayı moleköl ağırlıklarının artması ve süstitüe gruplar arasında bir dipol-dipol etkileşmeleri olması nedeniyle süblimleşme ile saflaştırılmazlar. Bu yüzden, bazı sekiz süstitüentli (alkil zincirli türevleri) ftalosiyeninlerden süblimasyonla saflaştırılmadığı, buna karşılık bazı dört süstitüentli ftalosiyeninlerde ise gerçekten süblimasyon metodları uygulanarak saflaştırılabildikleri görülmüştür (Leznoff vd, 1996).

Bazı süstitüe ftalosiyeninlerden süstitüe grupların büyüklüğüne bağılı olarak moleköldeki toplanma (agregasyon) engellenir. Bu tür ftalosiyeninlerin saflaştırılmalarında süblimasyon metodları kullanılmaktadır. Bir kısım süstitüe ftalosiyeninler ise organik çözücülerde çözüldükten sonra silikajel veya alümina bulunan kolondan geçirilerek saflaştırılabilmektedir. Bazı süstitüe ftalosiyeninlerde konsantre sülfürik asit içinde çözüldükten sonra soğutulduğunda bozunma oranının arttığı görülmüştür. Örneğin, tetrat-butil ftalosiyenin, oktametoksi ftalosiyenin ve 2,3-naftalosiyenin gibi bileşikler derişik sülfürik asit içinde tamamen bozunmaktadırlar. Bu ortamda oktafenil ftalosiyenin bileşigi ise sülfolanmaktadır. Bir kısım ftalosiyeninler ise derişik sülfürik asit içinde çözünmemektedirler. Bu yüzden süstitüe ftalosiyeninlerin konsantre sülfürik asiti çinde çözünmemesi ve çökelek oluşturması, süstitüe ftalosiyeninler için bir saflaştırma metodu gibi görünsede nadiren kullanılmaktadır.

Çözünürlüğü az olan süstitüe ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında ise bileşigi önce derişik sülfürik asit ile çözmek ve sonrada çöktürmek ya da süblimasyon kullanılamamakta, bu tür bileşikler için bazı organik çözücüler ve su ile sadece basit yıkama işlemleri yapılmaktadır. Yaygın organik çözücülerde çözünen pekçok süstitüentli ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında ise, kolon kromotografisine ilaveten ekstraksiyon ve tekrar kristallendirme gibi metodlar kullanılmaktadır (Leznoff, 1996; Moser ve Thomas, 1983; Moser, 1983).

## **2.10. Ftalosiyeninlerin Diğeri Özellikleri**

### **2.10.1. Ftalosiyeninlerin Moleköl Ağırlığı**

Robertson, Linstead ve Dent, maksimum moleköl ağırlığının tayininde, ftalosiyenin kristalinin hücre boyutlarını kullanmışlardır. “Moleköl Ağırlığı= Hücre hacmi x

Yoğunluk/ Hücre başına düşen molekül sayısı” bileşikteki metal yüzdesinin elementel analizle belirlenmesiyle elde edilen bilgi, kristale ait değerle kombine edilerek gerçek molekül ağırlığı kesin bir şekilde saptanabilir. Sonuçların, bu yapıların belirlenmesinde ne kadar önemli olduğu kanıtlanmıştır. Çünkü çözünürlüğün az olması, molekül tayininde kullanılan diğer yöntemlerin kullanılabilirliğini zorlaştırmakta, ya da imkânsız kılmaktadır.

Daha önceki bir çalışmada Linstead ve Lowe, magnezyum ftalosiyanın molekül ağırlığının tayininde, hassas platin rezistanslı termometre ile ebülyoskopik yöntemi kullanmışlardır. Aside dayanıklı ftalosiyanın molekül ağırlıkları, çözücü olarak sülfürik asidin kullanıldığı kriyoskopik yöntemle tayin edilmiştir.

Günümüzde sentezlenen çok farklı ftalosiyanın molekül ağırlıklarının belirlenmesinde en etkili yöntem kütle spektroskopisidir.

### **2.10.2. Ftalosiyanın Manyetik Özellikleri**

Moleküler malzemeler kullanılarak ftalosiyanın ferromanyetlere geliştirilmesi oldukça ilgi çekmektedir. Birbirine komşu radikal konumları olan polimer ve birçok organometalik komplekslerin de içinde bulunduğu birçok sistem incelenmiştir. Bazı paramanyetik ftalosiyanın katı fazlarında ferromanyetik molekül içi etkileşimler görüldüğü belirlenmiştir. MnPc'nin  $\beta$ -kristal şekli kritik sıcaklığın üstünde yalnız paramanyetik özelliği gösteren bir ferromanyetik yük aktarım kompleksi oluşturur (Leznoff, 1996).

### **2.10.3. Ftalosiyanın Fluoresans Özellikleri**

Merkez metal iyonunun türü porfirazin türevlerinin fotofiziksel özelliklerini etkilemektedir. Paramanyetik metal iyonu içeren ftalosiyanın çok hızlı ışımaz deaktivasyon ve sistemler arası geçiş gösterir ve bu bileşikler fluoresans göstermezler, diamanyetik metal iyonu içeren ftalosiyanın ise gösterirler. Bununla birlikte, fluoresans özelliği, halka büyüklüğünden çok etkilenmektedir, merkez metal iyonu diamanyetik özellikte olan süstitüe palladyum ftalosiyanın de çok kısa fluoresans ömrü görülmüştür.

Birçok çalışmada, ftalosiyanın violet emisyon gözlemlendiği belirtilmektedir. Bunun için değişik ftalosiyanın türevleri (ZnTSPc ve  $\alpha$ - H<sub>2</sub>Pc(OBu)<sub>8</sub>) üzerinde

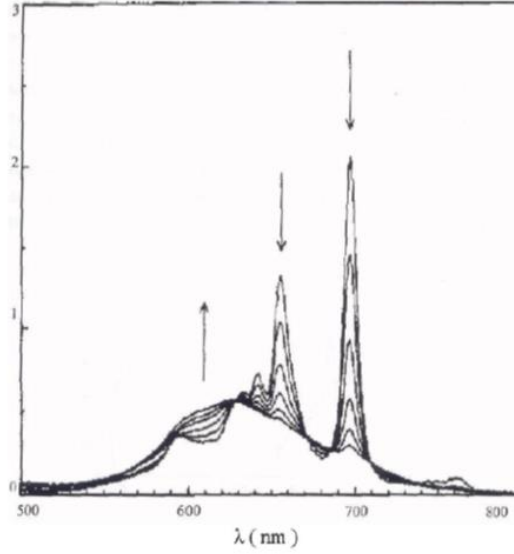
çalışma yapılmış ve yalnızca Q bandın uzun dalga boyunda uyarıldığı zaman fluoresans gözlenmediğini fakat B bandında uyarıldığında görünür bölgede emisyon verdiği belirtilmiştir (Leznoff, 1996).

#### **2.10.4. Ftalosiyanimlerde Agregasyon**

Agregasyon iki veya daha fazla ftalosiyanim halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri sayesinde üst üste istiflenmesidir. Ftalosiyanimlerin agregasyona uğramasına bazı faktörler etki eder. Bunlar: Konsantrasyon etkisi, çözücü etkisi, faz, hali (katı, sıvı, gaz), merkez iyonun atom ağırlığının artması, sıcaklık, merkez iyonun aksiyal konumlarına ambidentat ligantların bağlanması şeklinde sıralanabilir.

Ftalosiyanimin metallsiz ya da metalli ftalosiyanimin oluşu ve makrosiklik birim içeren ftalosiyanimler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali tuzlarının etkisi (Sielcken vd, 1987). Alkali ya da toprak alkali metal tuzlarının periferik süstitüent grup olarak makrosiklik birim içeren ftalosiyanimlerin bulunduğu çözelti ortamına ilave edilmesinden ftalosiyanimlerin agregasyon özellikleri önemli ölçüde etkilenir. Tuzdaki metal katyonunun iyon çapı, makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonu iki ftalosiyanim molekülü arasında bulunacak şekilde makrosiklik kaviteye yerleşir ve dimer ya da oligomer formlar oluşturarak ftalosiyanimin agregasyona uğramasına sebep olur (Ahsen vd, 1988).

Konsantrasyon artışının agregasyona neden olduğu 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(3,7-dimetiloktoksi) ftalosiyanimin (Pc-H<sub>2</sub>) dodekan çözeltisinde farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumunun incelenmesi sonucu anlaşılmıştır Şekil 2.18 de konsantrasyon aralığı ( $7,74 \times 10^{-6}$ - $4,89 \times 10^{-4}$  M) okların yönü konsantrasyon artışını göstermektedir.



Şekil 2.18. PcH<sub>2</sub> nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı UV-vis spektrumu

Çözücünden kaynaklanan agregasyon etkisini engellemek için dielektrik sabiti oldukça düşük olan dodekan seçilmiştir. Ftalosiyanın çözeltisinin konsantrasyonu artırıldığında 697 ve 655 nm deki Q bandlarına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 620-625 nm deki pikin şiddetinde ve yayvanlığında artış olur. Sebebi ise konsantrasyon azaldığı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin azalmasıdır (Schutte vd, 1993).

Kullanılan çözücünün polarlığı ya da dielektrik sabiti büyüdükçe ftalosiyanın agregasyona uğrama ihtimalleri artar. Polar çözücü kullanıldığında UV-vis spektrumunda monomer yapılı ftalosiyanın 720 nm deki şiddetli piklerin yoğunluğu azalır, 630 nm deki piklerin yayvanlığı ve şiddeti artarken apolar çözücü durumunda olduğunda UV-vis spektrumunda 720 ve 670 nm de hemen hemen aynı yükseklikte iki bant gözlenir.

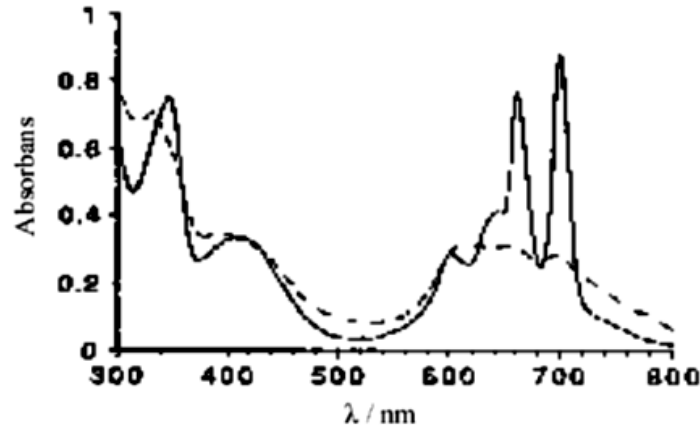
Ftalosiyanın bileşiklerinin elektronik absorpsiyon spektrumu alındığında 300-400 nm arasında B bandına ait ve 600-800 nm aralığında da Q bandına ait absorpsiyon pikleri görülür. Bu piklerin şekli ve birbirine göre konumları büyük ölçüde agregasyonun derecesine bağlıdır. Konjugasyon yoksa metalsiz ftalosiyanın D<sub>2h</sub> simetrisine sahiptirler. Bu da ftalosiyanın monomer halinde olduğunu gösterir. Bu durumda 670 ile 720 nm civarında iki pik gözlenir. Ayrıca bu bantların overton pikleri 610 ve 640 nm civarında daha zayıf olarak gözlenir. Konjugasyon durumunda 610 ve 640 nm civarındaki bantların pik yüksekliği



artarken, 670 ve 720 nm'deki bantların pik yüksekliği azalmaktadır (Dodsworth vd, 1985).

Metalli ftalosiyeninler genel olarak  $D_{4h}$  simetrisine sahiptirler ve dejenere olmuşlardır. Bu bileşiklerin elektronik spektrumlarında 680 nm' de şiddetli bir bant ve 640 nm civarında daha zayıf yayvan bir pik gözlenir. Bu da bize metalli ftalosiyeninlerin daha çok agregasyona eğilimli olduğunu göstermektedir (Sielcken vd, 1987).

Nolte ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sıcaklık-agregasyon ilişkisi incelenmiştir. Metalsiz bir ftalosiyenin 25 °C deki UV-vis spektrumunu incelediklerinde yaklaşık 614 nm'de yayvan bir band gözlemişlerdir. Bu band maddenin dimer olduğunu göstermektedir. Sıcaklık 50 °C ye çıkartıldığında UV-vis spektrumunda yaklaşık 661 ve 700 nm de yaklaşık aynı yükseklikte iki pik görmüşlerdir. Bu sonuç sıcaklık artırıldığında agregasyonun azaldığını ve yapının monomer forma döndüğünü göstermektedir (Şekil 2.19) (van Nostrum vd, 1995).

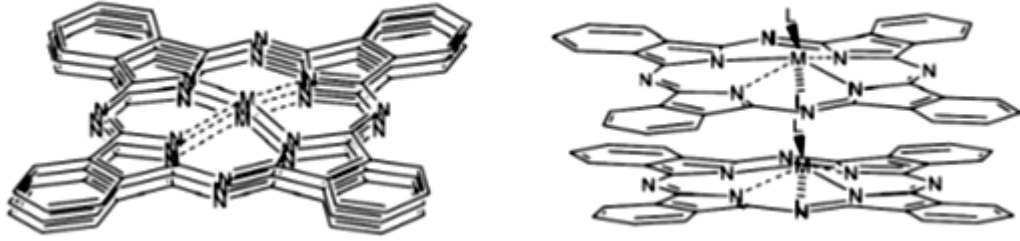


Şekil 2.19. Metalsiz ftalosiyenin kloroformda 25 ve 50 °C'de elektronik absorpsiyon spektrumu

Ftalosiyenin agregasyonu genellikle, monomer yapılardan dimer ve büyük kompleks yapılara ftalosiyenin halkalarının üst üste istiflenmesi şeklinde oluşur. Ftalosiyenin halkalarındaki bu etkileşim kimyasal bağlar oluşmadan gerçekleşir. Agregasyon absorpsiyon spektrumunda Q bandının maviye kayması, bandın yarılması ve genişlemesi şeklinde açığa çıkar (Matsuzawa vd, 1997). Altı koordinasyonlu metalli ftalosiyenin komplekslerinde aksiyel ligantlardan dolayı agregasyon gözlenmezken, dört koordinasyonlu komplekslerinde ise agregasyonla sıklıkla karşılaşılır. Agregasyon özellikle fotodinamik terapi çalışmaları için ciddi bir

problemdir. Bilindiği gibi ftalosiyanın molekülleri PDT’de fotouyarıcı olarak kullanılabilir ama agregasyon yapan ftalosiyanınlar inaktiftir (Matsuzawa vd, 1997).

Agregasyonun önlenmesi; Ftalosiyanın halkalarının merkezindeki metal iyonunun oktahedral koordinasyon yapması yalnızca agregasyonu azaltmakla kalmaz, ayrıca periferal olarak süstitüe olmamış ftalosiyanın bileşiklerine çözünürlük olanağı da sağlar.  $\alpha$ -Konumunda periferal grup süstitüsyonu ftalosiyanın halkasının düzlemsellikten sapmasına neden olur ve süstitüent yapısı dikkatlice seçildiğinde agregasyonda belirgin bir azalma sağlanabilir.  $\beta$ -konumunda periferal grup süstitüent gruplarıyla agregasyonu azaltmak için pek çok genel yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlar arasında bağlanma noktasının yakınında sterik kalabalık oluşturma, esnek zincire sahip uzun süstitüentler, kapatıcı (capping) gruplar ve dendrimer süstitüentler sayılabilir (Sakamoto ve Ohno, 1998).



Şekil 2.20. Tetra ve okta süstitüe ftalosiyanınlarde agregasyon eğilimi

Ftalosiyanınlarin agregasyon özellikleri; Ftalosiyanınlar kendi yapısal özelliklerinden, çözüdükleri çözücü özelliğinden ve diğér faktörlere bağı olarak dimer ya da oligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler. Bu olay agregasyon olarak tanımlanır. Ftalosiyanınlarin agregasyonuna birçok faktör etki eder, örneğın; metal ftalosiyanınlar metalsiz ftalosiyanınlariden daha çok agregasyon eğilimine sahiptirler. Bazı metallerin agregasyon sıralaması  $Cu > Fe > VO > Zn > Co \geq Al$  şeklindedir.

Agregasyonda çözücünün etkisi oldukça fazladır. Kullanılan çözücünün polar karakteri arttıkça agregasyon artar. Polar çözücüler kullanılarak alınan UV-vis spektrumunda monomer yapılı ftalosiyanınlarin 675 nm’deki şiddetli piklerinin yoğunluğu azalırken 630 nm deki piklerin şiddeti ve yayvanlığı artar. Apolar çözücüler için durum yukarıdaki açıklamanın tersidir (Wöhrle ve Preußner, 1985).

## **2.11. Ftalosiyanın Başlıca Kullanım Alanları**

1934 yılında yapılarının aydınlatılmasından sonra ftalosiyanın bileşikleri çok iyi mavi ve yeşil renkleriyle uzun yıllar pigment olarak kullanılmışlardır. Ftalosiyanın ve türevlerinin kullanım alanları gelişen teknolojiye paralel olarak her geçen gün artmaktadır. Yeni uygulama alanları için farklı özellikler taşıyan ftalosiyanınler, fotokopi makinalarında foto iletken eleman, kanser iyileştirmesi ve tıp alanındaki diğer uygulamalarda fotodinamik eleman, kükürlü gaz atıkları kontrol etmede, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgemedi ve benzinin oktan sayısını artırmada katalizör olarak uygulamaları vardır. Redoks özellikleri, singlet oksijen üretme gibi özelliklere sahip olmasından dolayı fotodinamik terapi, fotodinamik antimikrobiyal kemoterapi, biyosensör yapımı, doğrusal olmayan optik uygulamaları, ışığa duyarlı fotovoltaiik hücreler, yarıiletken materyaller, oksidasyon ve redüksiyon katalizi ve fotokataliz gibi alanlarda kullanılmaktadır. Bunların nanomateryallerle olan birleşimi ise ftalosiyanınlerin özelliklerini olumlu etkilemektedir. Bu nedenle ftalosiyanınler üzerindeki bilimsel araştırmalar oldukça artmıştır. Ftalosiyanınlerin ticari etkinliğinin temel üç ana nedeni vardır. Bunlar; Maviden yeşile kadar güzel parlak renklere ve yüksek renklendirme kabiliyetine sahip olmaları, Oldukça yüksek kimyasal kararlılıkları ve ışığa karşı dayanıklı olmalarıdır. Bu önemli özellikler diğer boyar maddelerde bulunmamaktadır; kıyaslama yapmak gerekirse doğal boyalar olan klorofil hassas yapılara sahip olduklarından ışığa, ısıya veya ılımlı kimyasal reaktiflere maruz bırakıldıklarında bozulurlar (Thomas, 1990). Bu üstün özelliklerine bağlı olarak ftalosiyanın bileşiklerinin başlıca uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz.

### **2.11.1. Boyar Madde ve Pigment**

Ftalosiyanınlerin renk tonu aralığı, sınırlı olmasına ve sadece spektrumun mavi yeşil kısmını kaplamasına rağmen, mükemmel dayanıklılık (solmama) özellikleri, temiz oluşu ve rengin yoğunluğu, maddenin pek çok alanda kullanılmasını sağlamıştır. Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyanınler tekstil dışında dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyarmadde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanın üretilmektedir (McKeown, 1998).

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda zwitter iyonik yapıya sahip CI-pigment Mavi 15 kodlu ftalosiyanın türevinin yapısında bazik amin grupları ve sülfonik asit grupları bulunmaktadır. Boya yapısındaki sülfonat ve serbest amino grupları nedeniyle alkali mürekkepte çözünürken, amin ve sülfonat grupları arasında gerçekleşen zwitter-iyon oluşumu nedeni ile kağıt üzerinde çözünmemektedir (Thomas, 1990). Hem ftalosiyanın mavi (bakır ftalosiyanın) hem de ftalosiyanın yeşil (klorun 14–16 atomlarını içeren bakır polikloro ftalosiyanın), boya pigmentleri olarak geniş kullanım alanı bulmuştur.

Ftalosiyanın mavi ve yeşil, tüm boya çeşitlerinde kullanıma sahiptir; boyalar, çeşitli tiplerde emülsiyon boyları, otomobil cilaları. Koyu ya da pastel tonlarda dış ortamın etkilerine karşı mükemmel bir dayanıklılık gösterirler. Boya sistemlerinin dayanıklılığı uygun biçimde formüle edildiklerinde istenen standartlara uyması için kristalize olmayan tipleri geliştirilmiştir.

Ftalosiyanın diğer pigmentlerle karışımı, boya alanında bazı özel kullanımlar bulmuştur. Buna örnek olarak, bakır ftalosiyanınin %5–75 halojene edilmiş izodibenzatronlarla daha kırmızı bir pigment oluşturmak için karıştırılmasını verebiliriz. Yine, bakır ftalosiyanınin % 33–90 oranında sarı  $\alpha$ -aromatik açilamino antrakinin ile yeşil renk vermek üzere karıştırılmasını; metalik alüminyum ile ya da krom hidroksit-demir hidroksit kombinasyonu ile olağan dışı boya etkileri oluşturmak için karıştırılması örnek verilebilir. Boya ve laklama için uygun olan ftalosiyanınlerin taşıyıcılarda hazırlanan dispersiyonları yıllardır mevcuttur.

Metal ftalosiyanınler, metal yüzeyler üzerinde doğrudan metal ftalosiyanın oluşturarak metal yüzeyleri kaplamada kullanılmaktadırlar. Geniş metal yüzeyler, bunları ftalonitrilin asetonadaki çözeltisine daldırıp, kurutup daha sonra metali kapalı bir etüvde yaklaşık 350 °C de ısıtarak metal ftalosiyanınle kaplanabilir. Ayrıca, 310 °C de ftalonitrilin buharına tutarak da kaplama yapılabilir. Kaplama, oldukça dayanıklıdır; rengin tonu kullanılan metale bağlıdır ancak, çoğunlukla kızıl mavidir (McKeown, 1998).

#### **2.11.1.1. Tekstil Uygulamaları**

Tekstil baskı mürekkepleri için iyileştirilmiş reçinelerin geliştirilmesiyle birlikte, ftalosiyanın pigmentleri, bu tür tekstil uygulamalarında artan bir kullanım

alanı bulmuştur. Gomer ve Speer, bakır ftalosiyanınin kristalize tipi rengini yitirmeden kullanılabilsin diye tekstil mürekkeplerini kristalize edici çözücülerini bertaraf edecek şekilde formüle etmişlerdir. Demir ftalosiyanın ya da onun sülfonatu, buharlaşmada bunların gelişmesine yardımcı olmak amacıyla tekne boyaları için baskı yardımcısı olarak kullanılmaktadırlar; bu amaçla %1'i aşmayan (a/a) miktarda tekne boyasında kullanılmıştır. Tekstil baskı mürekkeplerinin pek çok formülasyonu, ftalosiyanın pigmentlerini genellikle, %10, %20 ya da daha fazla pigment içeren, "pat" ya da "hamur" olarak adlandırılan, sulu dispersiyonlar halinde kullanılmaktadır. Sulu dispersiyon halindeki ftalosiyanın pigmentleri, reçine emülsiyonları ile birlikte, kâğıt boyamada da kullanılmaktadır (Gomer ve Speer, 1953).

Tekstilin yüzeyinden suda çözünen reçine bağlayıcılar içeren ftalosiyanın pigmentinin uzaklaştırılmasıyla ilgili işlem, kuaterner amonyum bileşiği, kostik soda ve bir alkali metal hidrosülfiti içeren sulu bir dispersiyona kumaşın bastırılmasından ibarettir.

Ftalosiyanın pigmentlerine ait diğer bir tekstil uygulaması ise, iplik eğirmede boyamadır. Asit, alkali ve çözücülere karşı mükemmel dayanıklılıklarından ötürü, ftalosiyanınler çok faydalıdır. Polivinilklorür iplikler, viskoz, bakır amonyum selüloz, naylon "Perlon L" ve "Rilsan"ın boyanmasında kullanılmaktadırlar. Sulu dispersiyonları halinde viskoz için ve çok ince toz edilmiş oldukça kuvvetli boyalar halinde de naylon, "Perlon" ve "Rilsan" için kullanılabilirler (Gomer ve Speer, 1953).

#### **2.11.1.2. Baskı Mürekkebi Uygulamaları**

Bugün kullanılan ftalosiyanınler, toz edilmesi oldukça güç olan eski ürünlerle kıyaslanırsa büyük bir gelişim olarak kabul edilir. 3 silindirli değirmende 2 geçişle tüm etkinliğinin %98'ine sahip olacak şekilde geliştirilen tonerler mevcuttur. Reçineli ftalosiyanınler, daha yumuşak mürekkep, daha iyi akış ve gelişmiş bir doku sağlayan ilk ürünlerdir. Hala da bazı mürekkep türleri için kullanılmaktadırlar.

Bakır ftalosiyanınin hem metastabil  $\alpha$ -tipi, daha kırmızı tondadır ve kristalizasyonu arttıran çözücüler içermeyen taşıyıcılarda kullanılabilir. Sabun kaplayıcı baskı (sabunların üstüne yapılan), poster boyaları, karton mürekkepleri ve etiket baskısında kullanılır. Hem kristalize ve floküle olmayan hafif klorlanmış  $\alpha$ -

tipi, hem de daha yeşil olan, ancak, kristalize ve floküle olmayan  $\beta$ -tipi, kristalizasyona yol açan çözücülerle pigmentin temas halinde olabileceği çözücü tipi mürekkeplerde kullanılır.  $\beta$ -bakır ftalosiyanınin bazı türleri floküle olabilir, dolayısıyla, kullanılan sistemdeki flokülasyonun derecesinin tespit edilmesi gerekir.  $\beta$ -bakır ftalosiyanınin, “tavus kuşu tonu” olarak da bilinen bu ftalosiyanınin, 3 ya da 4 renk işleme mürekkeplerinde kullanılır. Flokülasyon, pigmentle alüminyum p-tersiyer bütül benzoat ya da alüminyum benzoatın çökertilmesi sonucu bertaraf edilir.

Ftalosiyanınin yeşili de, tüm baskı mürekkeplerinde kullanılır. Boya, kristalize olmayan bir boyadır ancak, bazı sistemlerde floküle olabilir. Floküle olamayan tipler de geliştirilmiştir. Yeşilin ton aralığı, son zamanlarda, sarıya doğru genişletilmiştir.

Ftalosiyanıninler, sabuna, aside, deterjana, alkaliye mükemmel bir direnç gösterirler; parafin ve çözücülerde çözünemezler, ışığa dayanıklıdırlar. Milori mavisinden iki kat daha güçlüdürler. Tavus kuşu mavisinin Eriyoglisin tipinden 4-7 kez, Ultramarin mavisinden 20 kez daha güçlü boyalardır.

Ftalosiyanıninler, uzun yağ alkidleri, ısı-ayarlı vernikler (buhara dayanıklı), hintyağı, madeni yağ, fleksografik mürekkep taşıyıcıları, parlak cilalar ve taş basma verniklerde mevcuttur. Ftalosiyanıninler, maleik anhidrit ve akrilik asit içeren asit reçinelerine katılabilirler. Permut ftalosiyanıninlere baskı mürekkebi formülasyonu yapanlar için çekici kılacak özellikleri; Baskı mürekkebi (yayıncılık için): 4 renk baskı için kalıcı mavi; Metal litografi (taş basma): Kimyasal maddeler, yağlar ya da gıda asitleriyle reaksiyona girmez; Flesografik ve gravür mürekkepleri: Alkoller, esterler ya da ketonlarda sızmaz. Yüksek asit reçineleri ile reaksiyona girmez. Geçirgen filmlerde kalıcıdır; Buhar-ayarlı mürekkepler: Glikollerle sızmaz, fumarik reçinelerle reaksiyona girmez; Litografi: Kalıcı işlem boyasıdır, döküm çözeltileri ile reaksiyona girmez; Gıda sarıcılar: Tereyağı ya da diğer gıda yağlarında sızmaz, laktik ve sitrik asitlerle reaksiyona girmez. Balmumu kaplamalarda sızmaz, toksit değildir; Sabun sarıcılar: Sabunda akmaz. Sabun ya da alkalilerle etkilenmez (Dolencb, 2009).

### 2.11.2. Reaksiyon Katalizleme

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyanimler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Sitokrom P450 gibi biyolojik olarak gerekli porfirin içeren enzimlerle çok sık karşılaştırılırlar. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve ftalosiyanim katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, ftalosiyanimin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizör geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı yüzünden oldukça ilginçtir.

Üzerinde çok çalışılan heterojen katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrotların yerine metal ftalosiyanim ile kaplanmış yüksek oriyantasyonlu pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır. Birçok metal ftalosiyanim oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesini değil de hidrojen peroksit'e iki elektronlu indirgenmesini katalizler. Dört elektronlu indirgenme üzerine sürdürülen çalışmaların birinde periferal olarak süstitüentleri bulunan bazı CoPc ve FePc türevlerinin etkili olduğu bulunmuştur. ftalosiyanimler suyun yararlı bir yakıt olan hidrojene indirgenmesinde fotoalgılayıcı olarak da önerilmektedir.

Ftalosiyanimler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizlerler. Uygun ftalosiyanimlerle kompleks yapıldığında oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalama reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal FePc ya da CoPc'ler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanim bağlanır ve silika jelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyanimler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir çünkü ftalosiyanimin kendi kendine yükseltgenmesi olmaz.

CoPc'li karbon elektrotlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbon monoksit'e daha sonra da karbon monoksitin metanolde elektrokimyasal indirgenmesi, SnPc ile kükürt dioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-t-SO<sub>3</sub>H kullanarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır (Kobayashi ve Lever, 1987).

### 2.11.3. Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Ftalosiyanın türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar.

En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyaninler nadir toprak metallere (lantanidler) bisftalosiyaninleridir, Bu komplekslerin direk sentezleriyle genel formülü  $\text{LnPc}$  olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü  $\text{LnHPc}_2$  olan nötral mavi bir ürün elde edilebilir. Nötral mavi ürün,  $\text{LnPc}_2$ 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgeme ürünü olan  $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]$  anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanid bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanın halkasındaki  $\pi$ -elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir.

1934 yılında Kazuchika ve arkadaşlarının yaptığı bir uygulama lütesyum bisftalosiyanın türevlerinin elektrokromik özelliklerine çok güzel bir örnektir. Bu çalışmada lütesyumbis(oktakisalkil)ftalosiyanın türevinin diklormetan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) içindeki çözeltisi iki cam elektrot arasına yerleştirilmiş ve elektrolit olarak tetrabutylamonyumperklorat (TBAP) kullanılmıştır. Belirlenmiş alanlara indirgen ve yükseltgen redoks potansiyeli uygulanarak renkli bir gül şekli elde edilmiştir. Nadir toprak metallere monoftalosiyanın kompleksleriyle yapılan elektrokimyasal çalışmalarda bisftalosiyaninlerle birlikte elektrokromik bileşikler olarak kullanabilecekleri görülmüştür (Linstead, 1934).

### 2.11.4. Optik Veri Depolama Ortamı

Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyaninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce bir film haline getirilen



ftalosiyenin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir.

### 2.11.5. Optik Filtreler

Ftalosiyeninler, moleküllerin birbirlerine paralel dizildikleri kristaller oluşturduklarında iyot gibi bir elemanla uygun depolama yapılırsa moleküler metallere dönüşür. ya da metallsiz ftalosiyeninler kullanılarak görünür ışığı tutup kızılötesi ışınları geçiren optik filtreler yapılır. Monomerik ftalosiyenin kromoforları; fotokimyasal kararlılıkları ve spektral absorpsiyonları nedeni ile optik filtre uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Bu özellikler, ftalosiyeninleri ışın kaynağı yoğunluğunun ve spektral dağılımının kontrolü ve ayarlanması için ideal bileşikler haline getirmektedirler. Ftalosiyeninler dar aralıklı Q-bantları, dalga boyunda keskin bir eşik oluşmasına olanak sağlamaktadırlar. Organik boyaların kullanıldığı filtrelerde, boya cam, jelatin veya plastik üzerine homojen bir tabaka halinde kaplanmalıdır. Jelatin filtrelerde suda çözünen boyalar kullanılmaktadır (Suzuki, 1990). Suda çözünür dimerik ftalosiyeninler haricindeki pek çok monomerik ftalosiyenin bu koşullar altında kuvvetli agregasyon sergilediğinden jelatin filtrelerde kullanılamamaktadır (Ng vd, 1999).

Ftalosiyenin bileşiklerinin termoplastik ve termoset polimerlerle dağılımları; esnek optik filtrelerin üretilmesine olanak tanımaktadır. Bu esnek optik filtreler, istenilen şekil ve boyutlarda kesilerek işlenebilirler. Ftalosiyeninlerin; polimer matriksine uyumluluk göstermeleri ve plastik içinde homojen monomerik boya çözeltileri oluşturmaları gerekmektedir. Ftalosiyenin periferik grupları uyumluluğu arttıracak yönde çeşitlendirilebilir. Örneğin; kumilfenoksi gruplarının varlığı tetra süstitüe ftalosiyeninlerin polikarbonat matriksine dağılımını teşvik etmektedir. Termoplastik polimerlerin kullanıldığı durumlarda dağılım; polimer ve ftalosiyenin bileşiğinin çözeltisinin hazırlanmasıyla basit bir şekilde sağlanır. Bu çeşit filtreler; vinilasetat-etilen kopolimerin okta- $\alpha$ -butoksi süstitüe ftalosiyeninler ile örtülmesiyle elde edilir (Haeringen vd, 1998).

### 2.11.6. Organik Alan Etkili Transistörler

Organik alan etkili transistörler (OFET'ler) moleküler elektronikte potansiyel uygulamaları nedeni ile son zamanlarda çok dikkat çekmektedir. Ftalosiyanimler bu tür cihazların aktif birer bileşenidir (Guillaud vd, 1998). Bu konuda gerçekleştirilen ilk çalışmalarda ftalosiyanimin tabanlı transistörler; yarıiletken (LuPc<sub>2</sub>) ve yalıtkan (ZnPc) ftalosiyanimlerden oluşan iki katlı yapılarıdır. Daha sonraları alan etkili transistörlerin üretiminde, hem p-tipi yarıiletkenlik (havada) hem de n-tipi davranış (vakumda) sergileyen aktif yarıiletken (doğal ya da doplanmış yalıtkan) katman genelde, yüksek eşik voltajına neden olan hataların çokça gözlemlendiği ince filmlerdir (Zhang vd, 2005). Ftalosiyanimlerin doğal yük taşıma özelliklerinin incelenmesi ve yüksek hareketlilik eldesi için tek kristal ve submikrometre boyutlu tek kristal sıralı bakır ftalosiyanim kuşakları, sentezlenmiş ve OFET cihazları üretilmiştir. Bu cihazlar düşük eşik voltajı ve yüksek taşıyıcı mobilitesi sergilemektedirler (Tang vd, 2006).

### 2.11.7. Kimyasal Sensörler ve Işık Yayan Cihazlar

Literatürde kimyasal sensörlerin farklı tanımları verilmektedir. Kimyasal sensörlerin özellikleri ve gereksinimleri hakkındaki tartışmalar hala devam etmektedir. IUPAC tarafından verilen tanım aşağıdaki gibidir:

Bir kimyasal sensör; kimyasal bilgiyi yararlı analitik sinyale dönüştüren bir kısımdır. Bu bahsedilen kimyasal bilgi, analitin kimyasal bir reaksiyonundan ya da incelenen sistemin fiziksel bir özelliğinden kaynaklanabilir. Bir kimyasal sensör, analizörün gerekli bir bileşenidir. Kimyasal sensöre ek olarak; analizöre örnek verme, örnek taşıma, sinyal işleme, veri işleme (processing) gibi fonksiyonları gerçekleştiren kısmı içerebilir. Kimyasal sensörler iki temel kısım içerir bunlar; reseptör kısmı ve transduser kısmıdır

Bazı kimyasal sensörler, bir membran araç içerebilir. Bir kimyasal sensörün reseptör kısmında, kimyasal bilgi transduser tarafından ölçülebilen enerji şekline dönüştürülür. Transduser kısmı; örnek hakkındaki kimyasal bilgiyi taşıyan, enerjiyi yararlı analitik sinyale dönüştürebilen kısımdır. Böyle olunca transduser seçimlilik göstermez.

Wolfbeis'e göre; ideal bir kimyasal sensör; kimyasal ya da biyokimyasal bir türün derişimini nicel ve tersinir olarak ölçebilen cihazdır. Genel bir tanıma işlemi ve

bu işlemi bir sinyale dönüştürme özeliği vardır. Böyle bir sensör doğrudan örneğin içine daldırılabilir ve ölçüm sonuçları çok kısa sürede gösterilir. Örnek verme, reaktif ekleme ya da seyreltme gerekli değildir.

Ftalosiyanınların ışın yayıcı cihazlardaki (LED) kullanımı da oldukça önemlidir. Son zamanlarda lineer ana zincire ve çoklu taşıyıcı iletim yapısına sahip ftalosiyanın temelli iletken polimerlerinin LED ve fotoelektrik dönüştürücülerdeki kullanımları ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Ayrıca; iki farklı okuma/yazama dalga boylu ftalosiyanın esaslı optik veri kayıt alanı sistemleriyle ilgili çalışmalar da bulunmaktadır. Ftalosiyanın ve subftalosiyanın boyalar CD teknolojilerinin kritik bileşenlerini oluşturmaktadır (Tang vd, 2006).

#### **2.11.8. Düşük Band Aralığına Sahip Moleküler Güneş Pilleri**

Ftalosiyanınlar, etkin foton hasadı, zengin redoks kimyası ve p-tipi yarı iletkenlik özelliklerini sağlayan 700 nm civarında yüksek uyarılma katsayısını sağlayan bileşiklerdir. Ayrıca bu bileşikler yüksek kararlılığa, yüksek LUMO enerji seviyesine ve yüksek boşluk hareketliliğine sahiptirler. Bu özellikleri nedeniyle ftalosiyanınlar, güneş enerji dönüştürme sistemlerindeki uygulamalar için üzerinde en çok çalışma gerçekleştirilen bileşik sınıfını oluşturmaktadırlar.

Ftalosiyanınlar ve yarı iletken polimer veya fulleren gibi akseptör moleküllerle birlikte fotovoltaiik cihazlara anten olarak eklenmektedirler (Rostalski ve Meissner, 2000). Bu bağlamda; ftalosiyanın -C<sub>60</sub> diyod ve ftalosiyanın-esaslı polimer örnekleri sentezlenmiş ve bu örneklerden bazıları konjuge polimer/fulleren karışımlarına ilave edilmiştir. Ancak bu yapılardan elde edilen verimlerin çok düşük olduğu gözlenmiştir (Martínez-Díaz vd, 2003). Boya ile hassaslaştırılmış güneş pillerinde (DSSC) fotonlar; gözenekli metal oksit gibi geniş band aralığına sahip materyal tabakası üzerindeki boya molekülleri tarafından toplanmaktadır. Uv/mavi/kırmızı/yakın IR spektral alanlarındaki yoğun absorpsiyonları nedeniyle ftalosiyanınlar DSSC'lerde boya olarak kullanılmaktadırlar (Hagfeldt ve Graetzel, 1995).

### 2.11.9. Fotodinamik Terapi

Fotodinamik terapi (PDT) onkolojik, dermatolojik, kardiyovaskular ve oftalmik hastalıkların tedavisinde kullanılan bir yöntemdir. PDT yönteminde fotoalgılayıcı vücuda alınır ve hedef dokunun ışına mahruz bırakılmasının ardından fotonla doku seçimli bir şekilde yok edilir. Hedef dokunun seçimli tahribini içerdiğinden PDT; cerrahi, kemoterapi ve radyasyon terapisi gibi mevcut diğer tedavilerden daha üstün özellikler sergilemektedir. Tedavinin seçimli olmasını sağlayan faktörler; fotoalgılayıcı konsantrasyonunun hedef ve çevresindeki normal dokular arasında farklı olması ve hedef dokunun görünür ışıkla uyarılmasıdır (Bonnett, 1995).

Fotoalgılayıcının fotodinamik etkinliği, fotooksidatif reaksiyonlara dayanmaktadır. Fotoalgılayıcı ışınla singlet halin triplet hale sistemiçi dönüşüm prosesi üzerinden uyarılır. Etkinlik gösterebilmesi için triplet hal durumunu uzun süre ile koruması gerekmektedir.

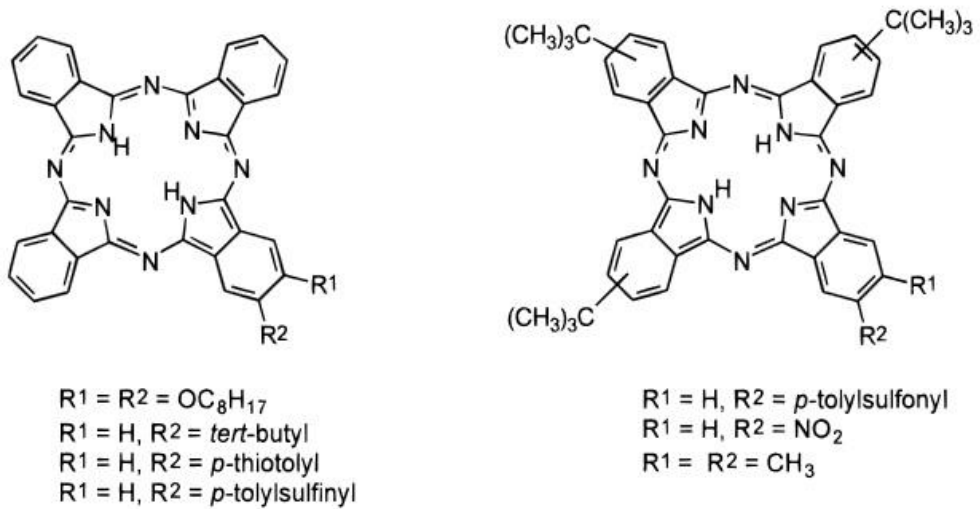
Birinci nesil fotoalgılayıcılar hematorporfirin türevi (HpD) bileşikleridir. Oligomerik bileşenlerini tümör dokularına olan yüksek ilgileri nedeniyle, PDT’de HpD’nin saflaştırılmış versiyonu olan ‘fotofrin’ kullanılmaktadır. HpD’nin iki temel dezavantajı bulunmaktadır. Birincisi; daha yüksek dalga boylarında düşük absorpsiyonlara sahiptir. İkincisi; melanin ve hemaglobin gibi kromofor; ışığı absorblamaları ve saçmaları nedeniyle ışığın dokuya nüfusu azaltmaktadırlar. Bu fotoalgılayıcıların dezavantajları nedeniyle PDT’nin etkinliğinin artırılması için ikinci nesil fotoalgılayıcılar geliştirilmiştir. Bu bileşikler, daha uzun dalga boylu ışığı absorblamakta ve kırmızı dalga boyu bölgesinde kuvvetli absorpsiyon bandları vermektedirler. Dokulardan çok daha iyi nüfus edebildiği için kırmızı ışık tercih edilmektedir (Phillips, 1997).

Yüksek dalga boyunda (yaklaşık 700 nm civarında) absorpsiyon yapmaları, yüksek triplet hal kuantum verimleri (yield), triplet halde kalma sürelerinin uzun olması (lifetime) ve etkili bir şekilde singlet oksijen oluşturabilme kapasiteleri nedeniyle ftalosiyanın bileşikleri fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde kullanılabilecek hedef moleküllerdir. Vücut sıvısına direkt olarak verilebileceği için suda çözünebilen fotoalgılayıcılar fotodinamik terapide önemli avantaj sağlamaktadır. Ftalosiyanınlar uzun dalga boylu ışığı kuvvetli bir şekilde absorpladıklarından PDT’de çok düşük dozlarda kullanılırlar. Ayrıca, bu bileşikler

400-600 nm arasındaki ışığı kuvvetli bir şekilde absorplamadıklarından güneş ışığına olan duyarlılığı azaltır. Enjeksiyon için gerekli olan suda çözünür olma gerekliliğini sağladıklarından ftalosiyanimlerden sülfolanmış çinko ve alüminyum ftalosiyanimler; foto uyarılmış triplet halin yaşam süresinin oksijen gibi hücre sel hasarı sağlayan anahtar türlerin oluşumunu sağlayacak kadar uzun olması ve maksimum absorpsiyon bandlarının uzun dalgaboyu bölgesinde olması nedeni ile PDT uygulamaları için uygun birer fotoalgılayıcıdır lar (Tabata vd, 2000).

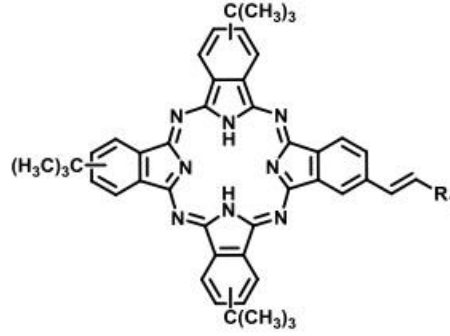
### 2.11.10. Elektron Çekici / Verici Grupları Bulunduran Ftalosiyanimler

Torres ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada yedi asimetrik ftalosiyanim (Şekil.2.21) sentezlenmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır (Sastre vd, 1996). Elektron çekici grup olarak dialkoksi, tert-büt il, metil, p-toliltiyo grupları kullanılırken, elektron verici grup olarak, p-tolilsülfinil, nitro, p-tolilsül fonil grupları kullanılmıştır. Diğer bir çalışmada bir önce bahsedilen çalışmada sentezlenen bileşiklerin nonlinear optik özellikleri incelenmiştir (Sastre vd, 1997). Nonlinear optik özelliklerin EFISH üretimi ve THG denemeleri sırasıyla 1.064 ve 1.34  $\mu\text{m}$  deki çözeltilerinde ölçümleri yapılmıştır. NLO özellikleri farklı sübstitüentler için araştırılmıştır. Kuadratik hiperpolarizabilite ( $\beta$ ) katkıları deneysel olarak değil, ftalosiyanimlerin verici (donör)-alıcı (akseptör) karakterleri ve THG Hiperpolarizabiliteleri arasındaki ilişkisinden bulunmuştur. THG Hiperpolarizabilitelerine ICT katkısı kuvvetli iki foton rezonans artışı ile ilişkilendirilmiştir.



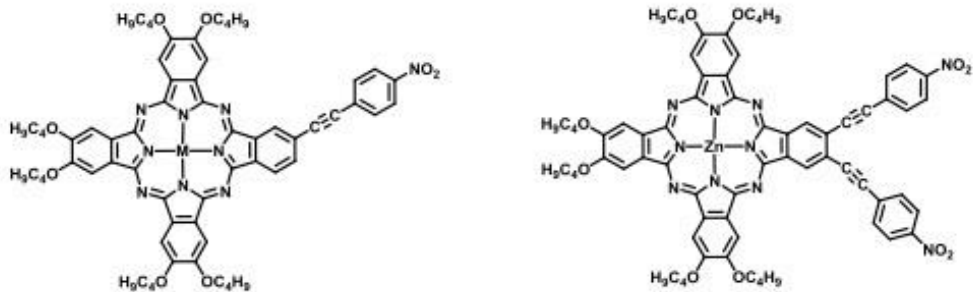
Şekil 2.21. Asimetrik ftalosiyanimlerin molekül yapıları.

Diğer bir çalışmada dört tane (Şekil 2.21) metallsiz  $\pi$  delokalizasyonu fazla olan süstituentlerle yüksek düzeyde konjüstasyona sahip elektron çekici ve verici grupların bulunduğu asimetrik ftalosiyanimler iki farklı diiminoizindolinin istatikselle kondenzasyonu ile sentezlenmiş (Sastre vd, 1997) ve bu moleküllerin karakterizasyonu yapılmıştır. Bu moleküller, ikinci dereceden nonlineer optik özellikleri olabileceğini düşünülerek tasarlanmıştır.



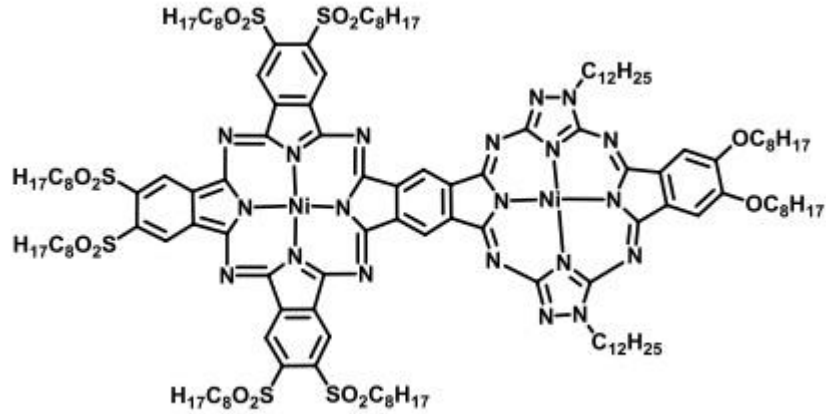
Şekil 2.22. Asimetrik ftalosiyanimlerin molekül yapıları.

Farklı bir çalışmada asimetrik elektron çekici / verici grupları olan ftalosiyanimler (Şekil 2.22) sentezlenmiş (Maya vd, 2000) ve bu moleküllerin karakterizasyonu yapılmıştır. A3B tipi iki ftalosiyanimde elektron çekici grup olarak alkoksi grubu kullanılmış, elektron verici grup olarak bir ftalosiyanimde 1 tane 4-nitrofenilethinil türevi diğer ftalosiyanim'de 2 tane elektron verici grup sentezlenmiştir. Metal olarak da nikel ve çinko kullanılmıştır. Üçüncü A3B tipi ftalosiyanim'de ise elektron çekici grup olarak alkil sülfonil, elektron verici grup olarak da 4-(dimetilamin)feniletinil türevi kullanılmıştır. Bu bileşikler ikinci dereceden nonlineer optik özellikleri göstermişlerdir.



Şekil 2.23. Asimetrik ftalosiyanimlerin molekül yapıları.

Bu çalışmada ise bu sentezlenen bileşiklerin (Şekil 2.23) SHG (second harmonic generation) hiperpolariteleri arasındaki ilişkiler incelenmiştir (Maya vd, 2003). Elektron çekici/verici grupların süstituentlerin bulunduğu ftalosiyanimler düzlemsel yapılarını korumuşlardır. Bu da  $\pi$  konjüge sisteminin artışı ile açıklanmıştır. Burada periferel süstitüsyon, Zn ftalosiyanimin moleküler D4h simetrisinin bozulmasına neden olmasının yanında Q elektronik geçişlerinin bölünmesini ve simetriyi belirlediği de görülmüştür. Torres ve arkadaşlarının elektron verici/çekici homodimetalik Pc-THP (triazolehemiporphyrinate) bileşiğini sentezlemişlerdir (Hall vd, 1983). Burada elektron verici grup olarak OC8H17, elektron çekici grup olarak da SO2C8H17 kullanılmıştır (Şekil 2.24). Bu bileşik karakterize edildi. Bileşiğin kloroformdaki UV-vis spektrumunda, molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerini gösteren Q bandının yarılmaya ve genişlemeye gözlemlenmiştir. Diğer taraftan okta süstitüe ftalosiyanim ile bu sentezlenen bileşiğin UV-vis spektrumları karşılaştırıldığında sentezlenen elektron verici/çekici bileşiğinin daha kırmızıya kaydığı (25-50 nm) gözlemlenmiştir.



Şekil 2.24. Elektron verici/çekici homodimetalik Pc-THP molekül yapısı.

### 3. MATARYEL METOT VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. Kullanılan Kimyasallar

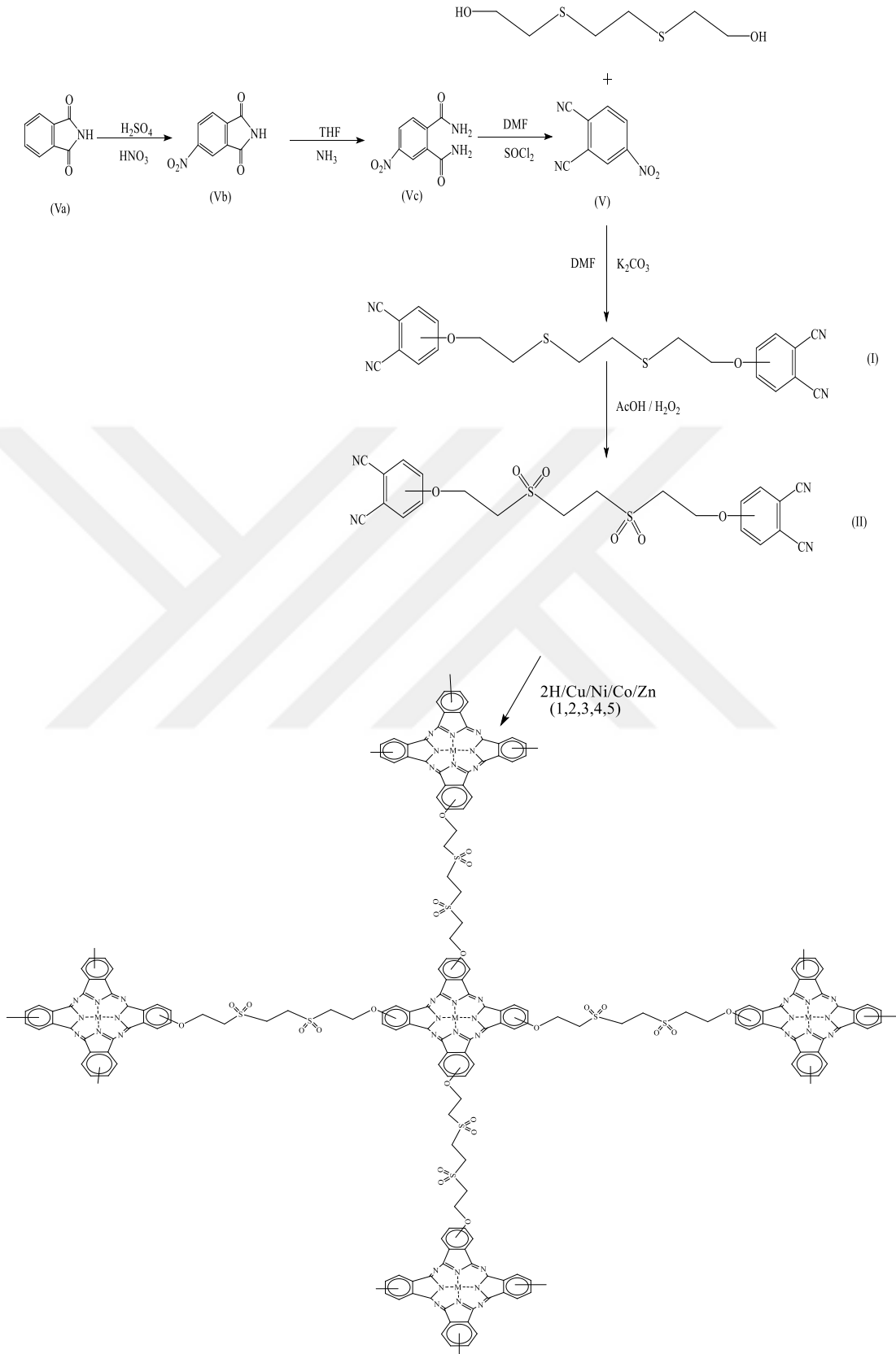
1,8-Dihidroksi-3,6-Ditiyooktan, kloroform, Dietanolamin, Ftalimid , tiyonil klorür, *N,N*-dimetilformamid, potasyum karbonat, susuz metal tuzları ( $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en, etil alkol, sülfürik asit, amonyak gazı, nitrik asit, asetik asit, hidrojen peroksit, dimetil sülfoksit, tetrahidrafuran, dietil eter, potasyum bromür, metanol, sodyum bikarbonat.

#### 3.2. Kullanılan Cihazlar

- Erime noktası tayin cihazı Electrothermal -IA9200 sentezlenen maddelerin E.N (mp) tayini için kullanıldı.
- Hassas terazi tüm hassas tartım işlemlerinde kullanıldı.
- Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı sentez süreçlerinin gerçekleştirilmesi için kullanıldı.
- Differential thermal analysis TA Q600 SDT+BRUKER TENSOR 27 FTIR (TGA,DTA),
- Vertex 80V Bruker FTIR spektrometresi,
- GBC CINTRA 20 UV-vis spektrometresi,
- Nükleer magnetik rezonans spektrumları ( $^1\text{H}$  NMR) 'Bruker Ultra Shield Plus, ultra long hold time Magnet system 500 MHz 54 mm.,
- Elementel analiz sonuçları marka: Costech model:ECS 4010,  
Cihazları ftalosiyanınlerin moleküler yapısının aydınlatılmasında kullanıldı.



### 3.3. Deneysel Çalışmalar



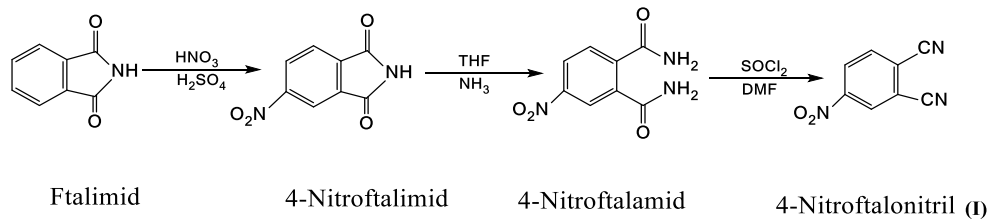
Şekil 3.1. Yapılan deneysel çalışmaların özet şeklinde gösterilmesi

### 3.3.1. Ftalimidden 4-nitroftalonitril bileşiminin (I) sentezi

**4-Nitroftalimit** bileşiminin sentezi için iki litrelik bir balonda derişik sülfirik asit ve % 100 lük nitrik asidin 4:1 (V/V) oranında hazırlanmış 250 ml'lik karışımına, 40 g (170 mmol) ftalimit, sıcaklık 15°C geçmeyecek şekilde yaklaşık 15 dakika aralıklarla ilave edildi. Sıcaklık yavaşca 35°C çıkarıldı ve bu sıcaklıkta 45-50 dakika karıştırıldı. Karışımın renginin sarıya döndüğü gözlemlendi. Karışımın sıcaklığı 0°C'ye düşürüldü ve 1000 g buza sıcaklığı 15°C'yi geçmeyecek şekilde döküldü. Oluşan çökelek vakumda süzülerek soğuk suyla yıkanıp kurutuldu. Etil alkolde kristallendirildi. Verim: %70, Erime noktası: 194°C (Young ve Onyebuagu, 1990).

**4-Nitroftalamid** bileşiminin sentezi için iki litrelik balonda, 50 g (260 mmol) 4-nitroftalimit 500 ml THF'da çözüldü. Çözeltinin sıcaklığı 40°C'ye çıkarıldı. Daha sonra çözeltiliye 360 ml derişik NH<sub>3</sub> ilave edildi ve çökeltme gözlemlendi. Karışımın 2 saat süreyle NH<sub>3</sub> gazı geçirildi. 0°C'ye soğutulan karışım vakumda süzüldü, çökelek soğuk suyla yıkandı ve kurutuldu. Verim:%73, Erime noktası: 196°C (Young ve Onyebuagu, 1990).

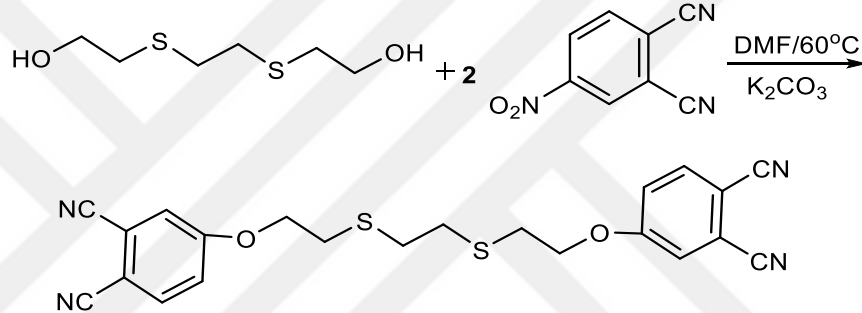
**4-Nitroftalonitril** bileşiminin (I) sentezi için bir litrelik iki boyunlu bir balona, 200 ml DMF (*N,N*-dimetilformamid) konulup 0°C'ye kadar soğutuldu. Üzerine 80 ml SOCl<sub>2</sub> (tiyonil klorür) sıcaklık 5°C'yi geçmeyecek şekilde ayırma hunisi ile damla damla ilave edildi. Karışım 10 dakika karıştırıldıktan sonra 43,40 g (200 mmol) 4-Nitroftalamid kısımlar halinde sıcaklık 5°C'yi geçmeyecek şekilde ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı 2 saat 0-5°C aralığında tutuldu. Daha sonra oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 1000 g buz üzerine döküldü, oluşan çökelek (I) süzüldü. Daha sonra çökelek, önce saf su, daha sonra %5 lik NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi ile yıkandı. Tekrar saf su ile yıkanıp, kurutuldu. 4-Nitroftalonitril bileşiği elde edildi. Verim: % 82, Erime noktası: 141°C (Young ve Onyebuagu, 1990).



Şekil 3.2. 4-Nitroftalonitril bileşiminin (I) sentez reaksiyonu

### 3.3.2. 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-ditiyooktan)diftalonitril bileşiğinin (II) sentezi

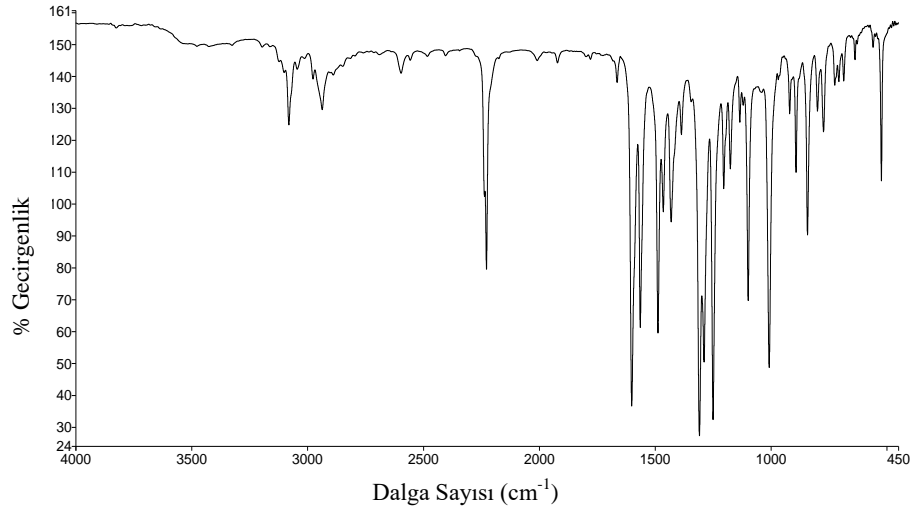
100 ml'lik balon içerisine 3,66 g (20 mmol) 1,8-Dihidroksi-3,6-ditiyooktan 50 ml DMF içerisinde çözüldü, 5,58 g (40 mmol) susuz K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilave edildi. N<sub>2</sub> atmosferi altında 60°C'de 2 saat karıştırıldı. 6,93 g (40 mmol) 4-Nitroftalonitrilin (I) 20 ml DMF içerisindeki çözeltisi önceki çözeltiye 2 saat süresince damla damla ilave edildi. N<sub>2</sub> atmosferinde 60°C'de 72 saat reaksiyona devam edildi. Çözelti 500 g buz üzerine döküldü. Oluşan çökelek süzüldü. Saf su ile yıkandı ve kurutuldu. Ürün sıcak metanol ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. 6,95 g 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-ditiyooktan)diftalonitril bileşiği elde edildi. Erime Noktası:143-144°C, Verim:%80.



Şekil 3.3. 4,4'-(1,8-diokso-3,6-ditiyooktan)diftalonitril bileşiğinin (II) sentez reaksiyonu

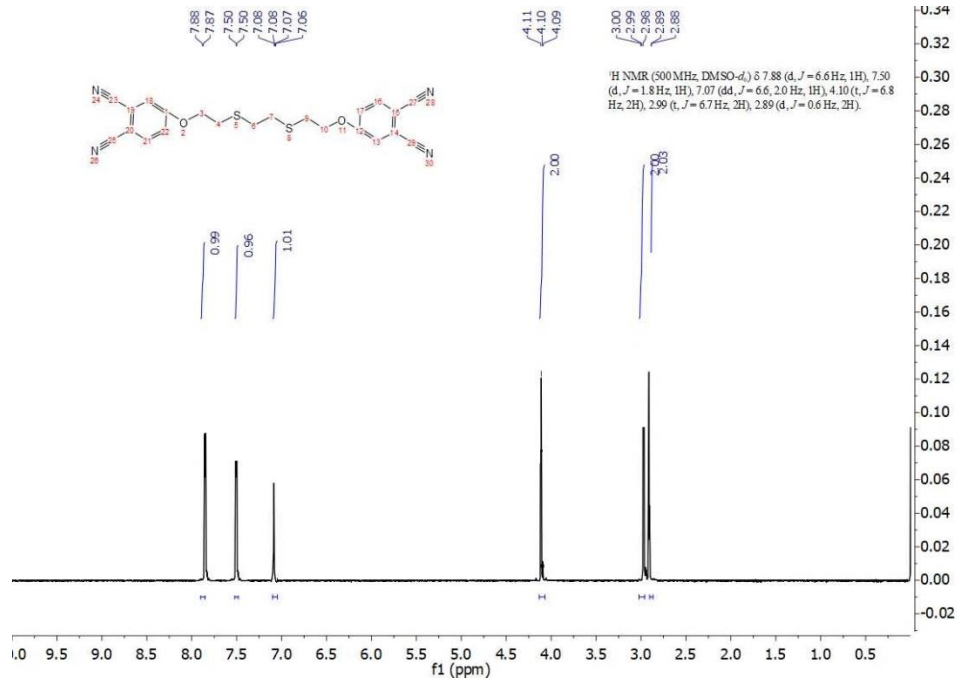
Çizelge 3.1. 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-ditiyooktan)diftalonitril bileşiğine (II) ait elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N	%S
<b>Teorik</b>	60,81	4,18	12,89	14,79
<b>Bulunan</b>	60,70	4,12	12,76	14,60



Şekil 3.4. 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-ditiyooktan)difaloniitril bileşimine (II) ait IR spektrumu

**FT-IR Spektrumu (cm<sup>-1</sup> KBr disk):** 3064 (z, arom. CH gerilme), 2924 (z, alif. CH gerilme), 2230 (o, uç grup C≡N), 1597, (d, arom. C-C gerilme), 1493, 1446 (d, arom. C-N gerilme) 1342, 1228,1271,1289 (z, C-O gerilme), 550 (ş, C-S), 816, 721, 1090, 1019, 984, 701, 659. ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, d: değişgen, y: yayvan.

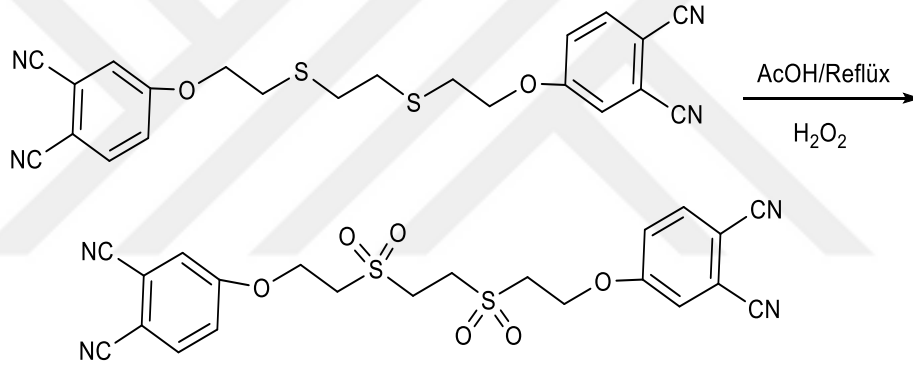


Şekil 3.5. 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-ditiyooktan)difaloniitril bileşimine (II) ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

**<sup>1</sup>H-NMR Spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz, Standart: TMS, ppm):** 2,88-3,00; (S-CH<sub>2</sub>), 4,09-4,11; (O-CH<sub>2</sub>-), 7,06-7,88; ( Ar-CH, metin protonları).

### 3.3.3. 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfoniloktan)diftalonitril bileşiğinin (III) sentezi

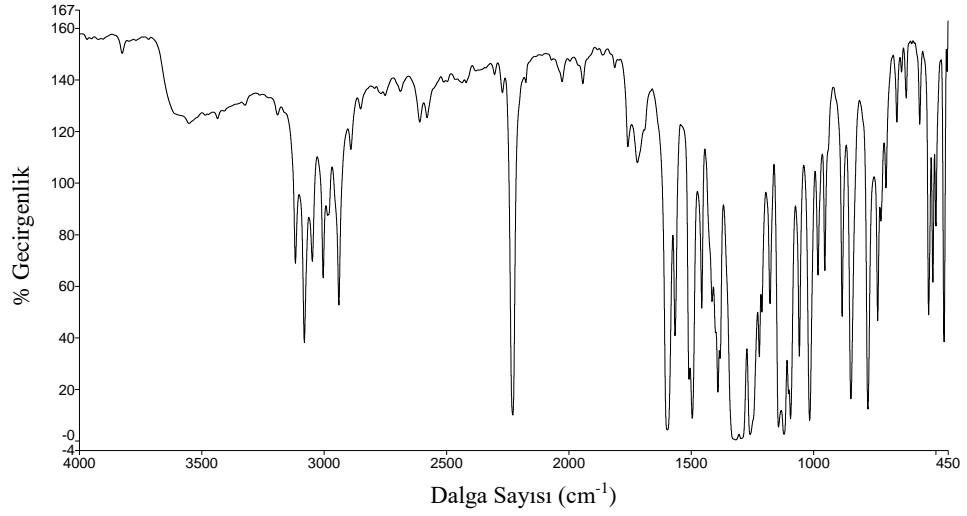
500 ml'lik balonda 4,35 g (10 mmol) 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-ditiyooktan)diftalo nitril bileşiği (II) 200 ml Asetik asit içerisinde ısıtıldı üzerine 180 ml (1,7 mol) %30 luk Hidrojen peroksit 4 saatlik periyotta ilave edildi. Geri soğutucu altında bir gece kaynatıldı.Daha sonra çözelti evaporatöre edilerek katı elde edildi. Katı saf su ile yıkandı ve kurutuldu.Daha sonra sırasıyla metanol ve metilenklorür ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. 4,98 g 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfoniloktan)diftalonitril bileşiği elde edildi. Erime Noktası:208-210°C, Verim:% 80.



Şekil 3.6. 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfoniloktan)diftalonitril bileşiğinin (III) sentez reaksiyonu

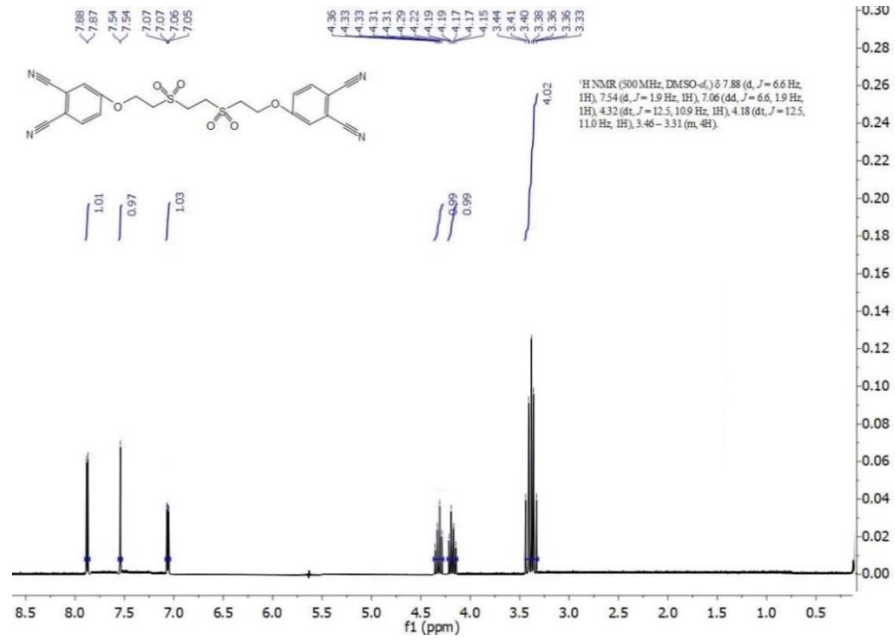
Çizelge 3.2. 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfoniloktan)diftalonitril bileşiğine (III) ait elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N	%S
<b>Teorik</b>	53,00	3,64	11,24	12,86
<b>Bulunan</b>	52,95	3,55	11,06	12,65



Şekil 3.7. 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfoloktan)diftalonitril bileşiğine (III) ait IR spektrumu

**FT-IR Spektrumu (cm<sup>-1</sup> KBr palet):** 3064 (z, arom. CH gerilme), 2922 (z, alif. CH gerilme), 2230 (ş, uç grup C≡N), 1610, 1597 (d, arom. C-C gerilme), 1493, 1446 (d, arom. C-N gerilme), 1339,1184 (ş, S=O gerilme), 1228,1289 (z, C-O gerilme), 1042, 1089, 1018 (z, alif. CH eğilme), 897, 815, 700 (d, arom. C=C eğilme), ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, y: yayvan.



Şekil 3.8. 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfoloktan)diftalonitril bileşiğine (III) ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

**<sup>1</sup>H-NMR Spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz, Standart: TMS, ppm):** 3,33-3,44; (S-CH<sub>2</sub>), 4,15-4,36; (O-CH<sub>2</sub>-), 7,05-7,88; ( Ar-CH, metin protonları).

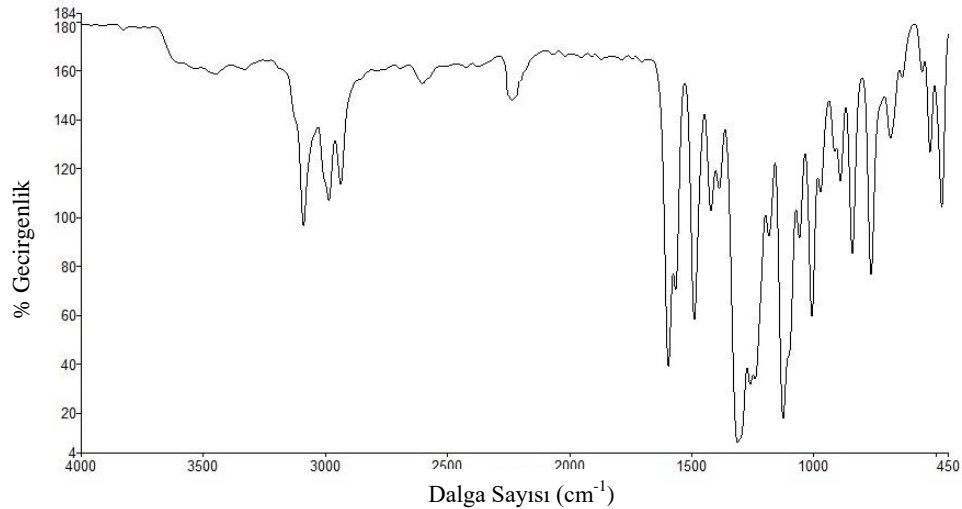
### 3.3.4. Metalli ve metallsiz ftalosiyanın polimerlerinin sentezi ve deneysel sonuçlar

#### 3.3.4.1. Metallsiz ftalosiyanın polimerinin (H<sub>2</sub>Pc) (1) sentezi ve deneysel sonuçları

10 ml'lik bir şilenk tüpü içerisine 0,50 g (1,0 mmol) 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfoniloktan)diftalonitril bileşiği (III) alındı. N<sub>2</sub> atmosferi altında çözücüsüz 220°C sıcaklıkta 3 saat tutuldu. Oluşan yeşil renkli ürün sırasıyla sıcak asetonitril ve sıcak su ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. 0,25 g metallsiz ftalosiyanın polimeri elde edildi. Verim: %50. Polimer DMF ve DMSO çözücülerinde çözünmektedir.

Çizelge 3.3. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H<sub>2</sub>Pc) (1) ait elementel analiz sonuçları

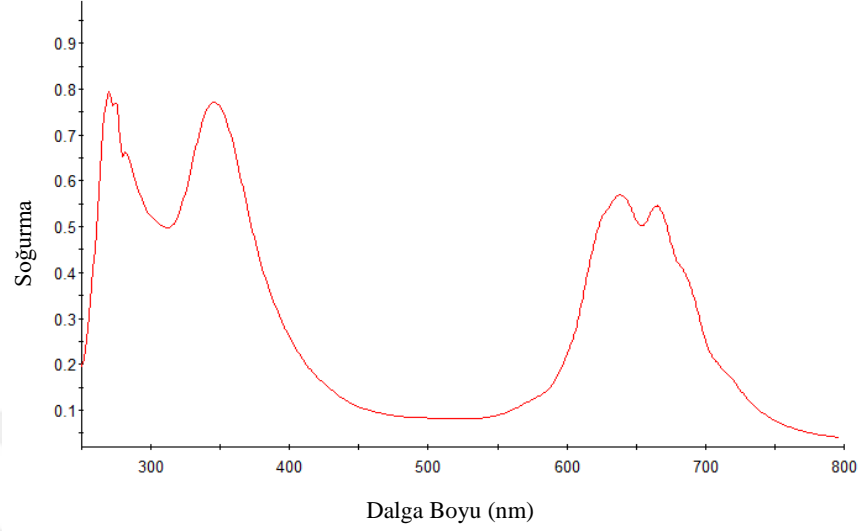
	%C	%H	%N	%S
<b>Teorik</b>	56,86	3,52	16,19	9,46
<b>Bulunan</b>	56,40	3,22	15,83	9,11



Şekil 3.9. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H<sub>2</sub>Pc) (1) ait IR spektrumu

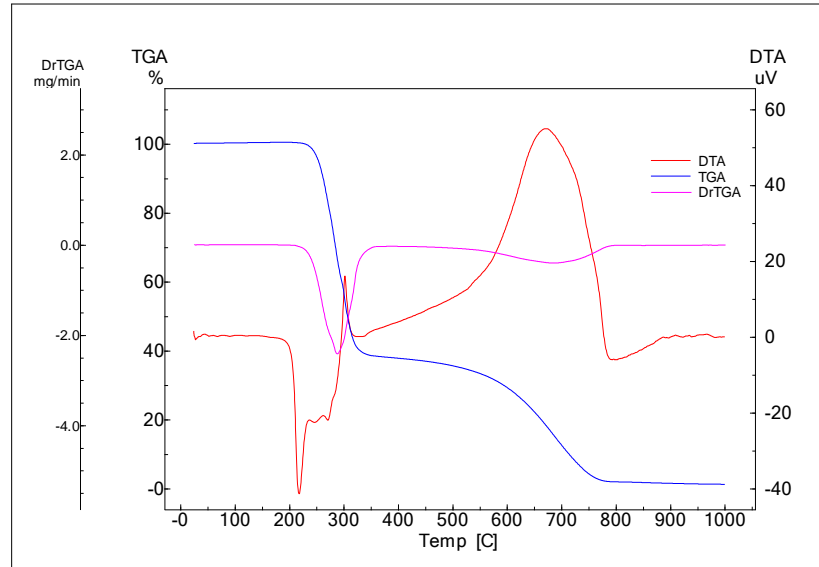
**FT-IR Spektrumu (cm<sup>-1</sup> KBr disk):** 3399 (o, N-H gerilme), 3118, 3064 (z, arom. CH gerilme), 2927, 2872 (z, alif. CH gerilme), 2229 (z, uç grup C≡N gerilme), 1651,

1597 (d, arom. C-C gerilme), 1493, 1446 (d, arom. C=N gerilme), 1342, 1159 (ş, S=O gerilme), 1228,1289 (z, C-O gerilme), 1090, 549 (o, Ar-S), 979, 908, 723,701 (d, arom. C-C eğilme), 659,461,457. ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, y: yayvan.



Şekil 3.10. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H<sub>2</sub>Pc) (1) ait UV-vis. spektrumu

**UV-vis Absorbsiyon Spektrumu ( $\lambda_{max}$ /nm, 0,0015 g bileşik 1/ 10 ml DMF):**  
252 nm Soret (B Bandı); 651 ve 681 nm Q bandı bölgesi.

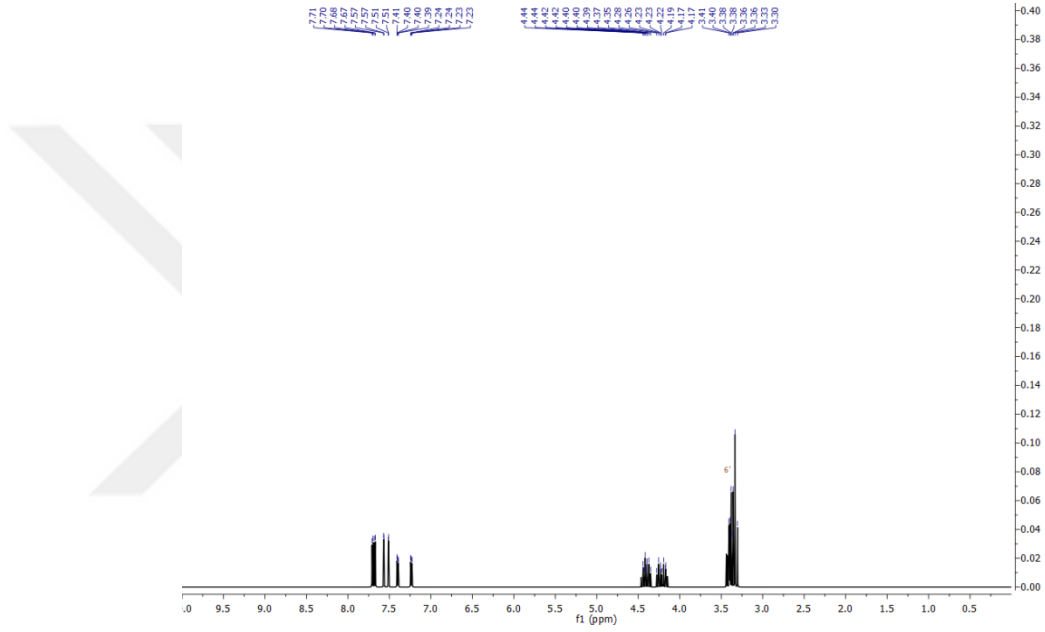


Şekil 3.11. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H<sub>2</sub>Pc) (1) ait TGA ve DTA grafiği



**TGA/DTA verileri :** ( 10°C /dk ısıtma hızında, saf kuru hava atmosferinde, 20 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000°C aralığında, 5-10 mg madde) Bozunma aralığı (°C) : 213-800°C.

Termogravimetrik analizi sonucunda 213.90-362.54°C aralığında %62,025 ağırlık kaybı ve 362,54-800,40°C aralığında %36,456 ağırlık kaybı olmak üzere iki basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. Bozunma sonucunda %1.519 kalan ağırlığın yanmayan karbonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.12. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanin polimerine (H<sub>2</sub>Pc) (1) ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

**<sup>1</sup>H-NMR Sektrumu (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz, Standart: TMS, ppm):** 3,25-3,60; (S-CH<sub>2</sub>-), 4,12-4,20; (O-CH<sub>2</sub>-), 7,34-7,70 (Ar-CH protonları);

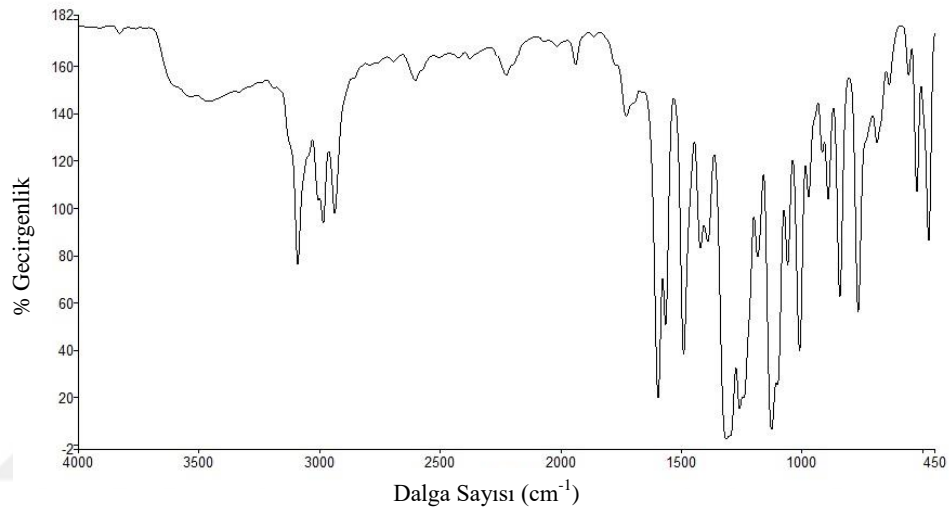
### 3.3.4.2. Kobalt içeren ftalosiyanin polimerinin (CoPc) (2) sentezi ve deneysel sonuçları

10 ml'lik bir şilenk tüpü içerisine 0,50 g (1,0 mmol) 1,6-Diokso-2,4-disülfonil-diftalonitril bileşiği (III) alındı. 0,17 g (1,0 mmol) susuz CoCl<sub>2</sub> ilave edilerek katı katı olarak öğütüldü. N<sub>2</sub> atmosferi altında çözücüsüz 220°C sıcaklıkta 2 saat tutuldu. Oluşan yeşil renkli ürün sırasıyla sıcak asetonitril ve sıcak su ile yıkandı. Vakum

altında kurutuldu. 0,35 g kobalt içeren ftalosiyanın polimeri elde edildi. Verim: %70. Polimer DMF ve DMSO çözücülerinde çözünmektedir.

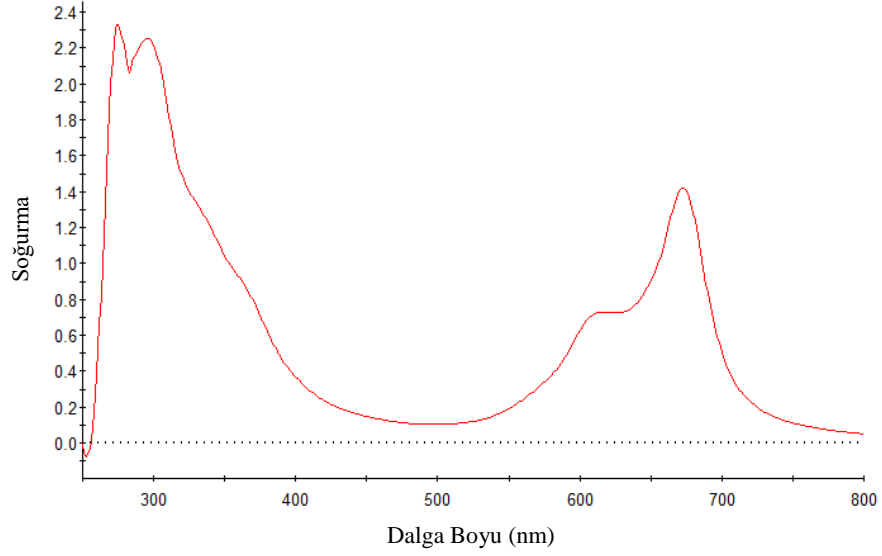
Çizelge 3.4. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (2) ait elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N	%S
<b>Teorik</b>	53,34	3,08	15,23	8,90
<b>Bulunan</b>	53,11	2,95	15,68	8,63



Şekil 3.13. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (2) ait IR spektrumu

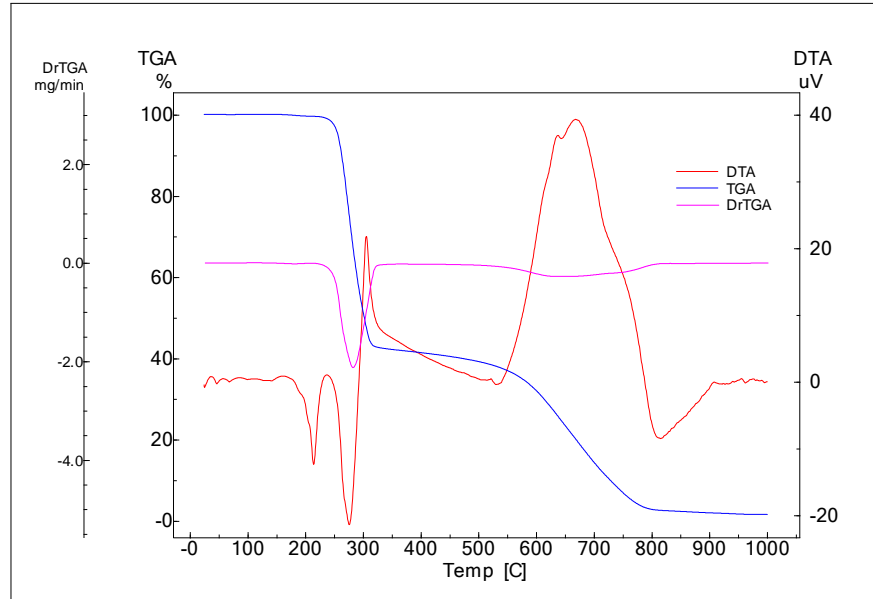
**FT-IR Spektrumu (cm<sup>-1</sup> KBr disk):** 3050 (z, arom. CH gerilme), 2923, 2918 (z, alif. CH gerilme), 2230 (z, uç grup C≡N gerilme), 1728 (z, imit), 1600 (d, arom. C-C gerilme), 1460 (d, arom. C=N gerilme), 1339, 1158 (ş, S=O gerilme), 1228, 1276 (z, C-O gerilme), 550 (o, C-S), 1091 (d, alifatik CH eğilme), 875, 816, 726 (d, arom. C-C eğilme), 659, 550. ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, d: değişgen, y: yayvan.



Şekil 3.14. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanin polimerine (CoPc) (2) ait UV-vis spektrumu

**UV-vis Absorbsiyon Spektrumu ( $\lambda_{\max}$ /nm, 0,0015 g bileşik 1/ 10 ml DMF):**

300 nm Soret (B Bandı), 677 nm ve 612 nm (omuz) Q bandı.



Şekil 3.15. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanin polimerine (CoPc) (2) ait TGA ve DTA grafiği

**TGA/DTA verileri :** ( 10°C /dk ısıtma hızında, saf kuru hava atmosferinde, 20 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000°C aralığında, 5-10 mg madde) Bozunma aralığı (°C) : 205-897°C.

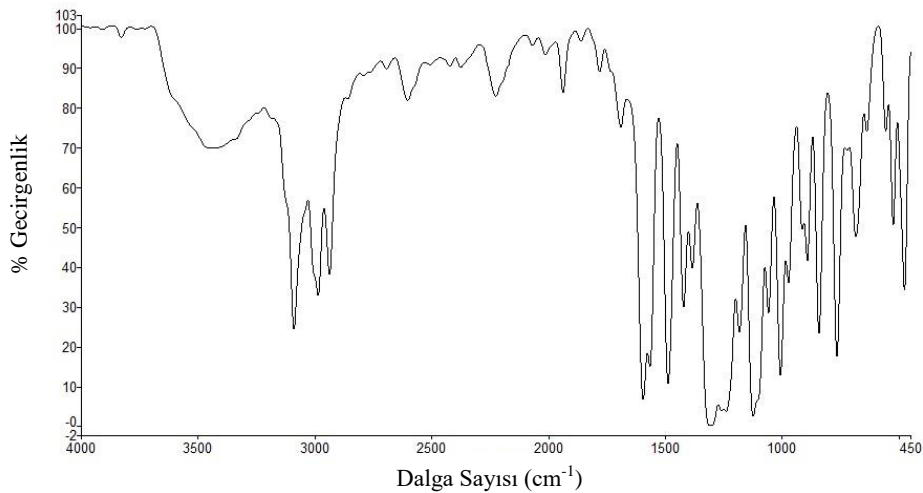
Termogravimetrik analizi sonucunda 205,88-344,87°C aralığında %56,381 ağırlık kaybı ve 344,87-897,05°C aralığında %39,330 ağırlık kaybı olmak üzere iki basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. Bozunma sonucunda %4,289 kalan ağırlığın kobalt oksit bileşikleri ve yanmayan karbonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

### 3.3.4.3. Nikel içeren ftalosiyanın polimerinin (NiPc) (3) sentezi ve deneysel sonuçları

10 ml'lik bir şilenk tüpü içerisine 0,50 g (1,0 mmol) 1,6-Diokso-2,4-disülfonil-diftalonitril bileşiği (III) alındı. 0,16 g (1,0 mmol) susuz NiCl<sub>2</sub> ilave edilerek katı-katı olarak öğütüldü. N<sub>2</sub> atmosferi altında çözücüsüz 220°C sıcaklıkta 2 saat tutuldu. Oluşan yeşil renkli ürün sırasıyla sıcak asetonitril ve sıcak su ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. 0,35 g nikel içeren ftalosiyanın polimeri elde edildi. Verim: %68. Polimer DMF ve DMSO çözücülerinde çözünmektedir.

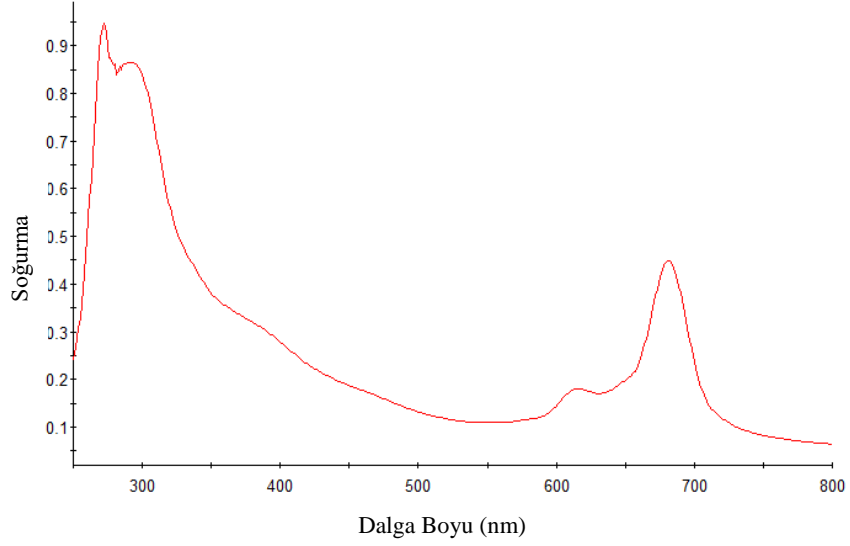
Çizelge 3.5. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N	%S
<b>Teorik</b>	53,35	3,08	15,23	8,90
<b>Bulunan</b>	53,01	2,88	15,01	8,56



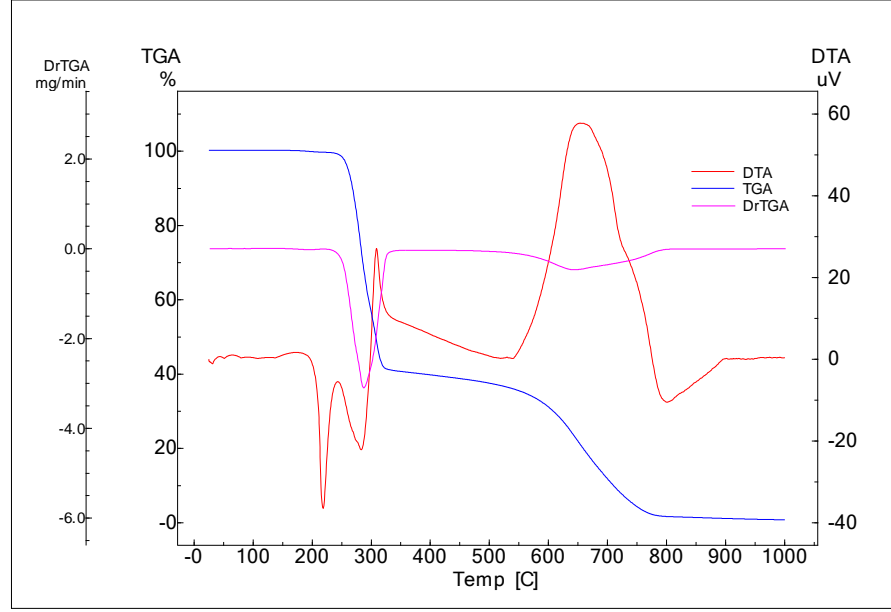
Şekil 3.16. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait IR spektrumu

**FT-IR Spektrumu (cm<sup>-1</sup> KBr disk):** 3050 (z, arom. CH gerilme), 2921, 2915 (z, alif. CH gerilme), 2220 (z, uç grup C≡N), 1730 (z, imit), 1600, 1597 (d, arom. C-C gerilme), 1458 (d, arom. C=N gerilme), 1339, 1158 (ş, S=O gerilme), 1228 (z, C-O gerilme), 550 (o, Ar-S), 1020,1090, 1066 (d, alif. CH eğilme), 980, 950, 884, 816, 783, 725 (d, arom. C-C eğilme), 659. ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, d: değişgen, y: yayvan.



Şekil 3.17. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyenin polimerine (NiPc) (3) ait UV-vis spektrumu

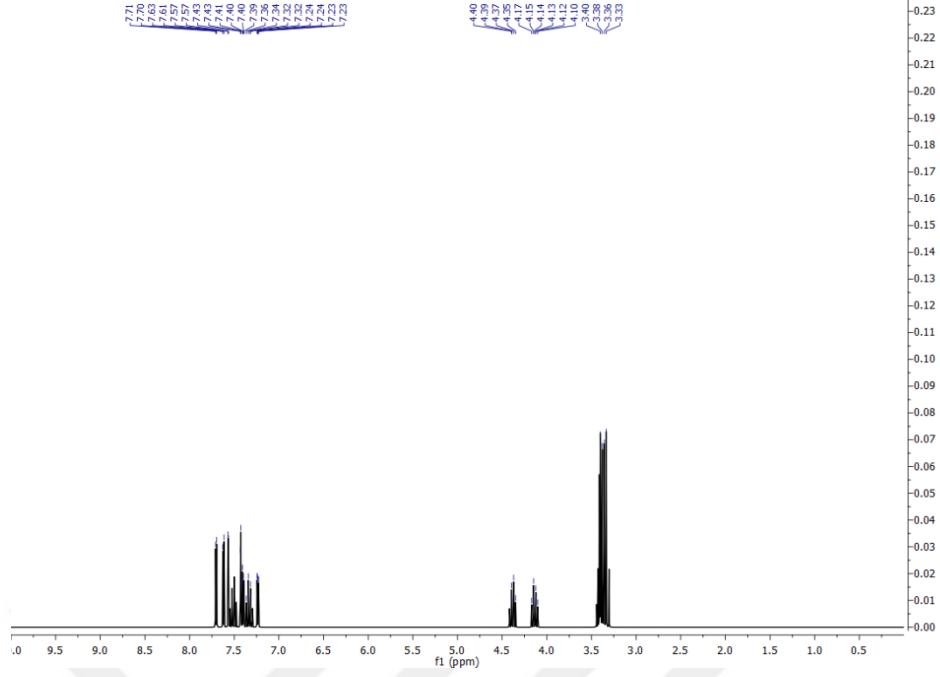
**UV-vis Absorbsiyon Spektrumu ( $\lambda_{max}$ /nm, 0,0015 g bileşik 1/ 10 ml DMF):** 280 nm Soret (B Bandı); 677 nm ve 610 nm (omuz) Q bandı.



Şekil 3.18. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait TGA ve DTA grafiği

**TGA/DTA verileri :** ( 10°C/dk ısıtma hızında, saf kuru hava atmosferinde, 20 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000°C aralığında, 5-10 mg madde) Bozunma aralığı (°C) : 181-831°C.

Termogravimetrik analizi sonucunda 181,01-350,50°C aralığında %58,410 ağırlık kaybı ve 350,50-831,54°C aralığında %38,250 ağırlık kaybı olmak üzere iki basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. Bozunma sonucunda %3,340 kalan ağırlığın nikel oksit bileşikleri ve yanmayan karbonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.19. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

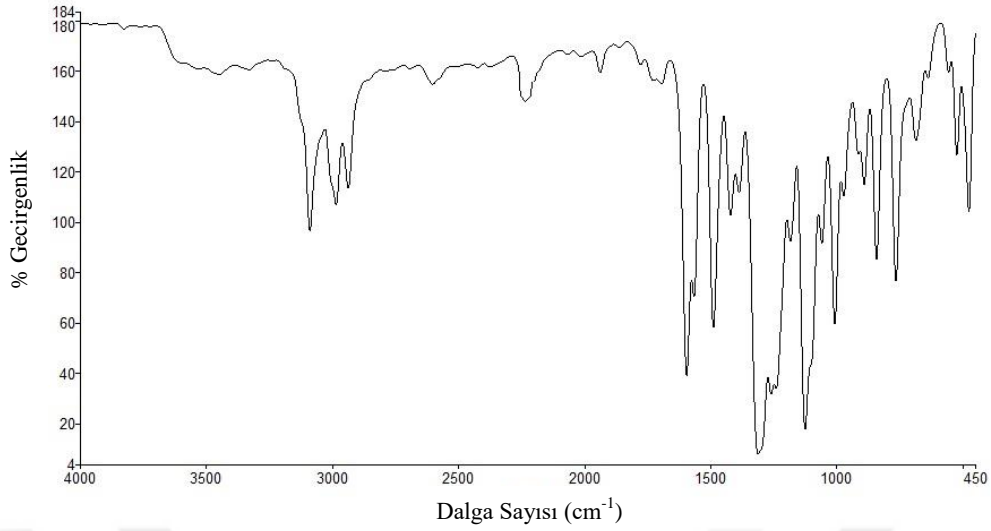
**3.3.4.4.  $^1\text{H-NMR}$  Sektrumu (DMSO- $d_6$ , 500 MHz, Standart: TMS, ppm):** 3,27-3,60; (S- $\text{CH}_2$ -), 4,14-4,22; (O- $\text{CH}_2$ -), 7,34-7,73 (Ar-CH protonları);

### 3.3.4.5. Bakır içeren ftalosiyanın polimerinin (CuPc) (4) sentezi ve deneysel sonuçları

10 ml'lik bir şilenk tüpü içerisine 0,50 g (1,0 mmol) 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfoniloktan)diftalonitril bileşiği (III) alındı. 0,17 g (1,0 mmol) susuz  $\text{CuCl}_2$  ilave edilerek katı-katı olarak öğütüldü.  $\text{N}_2$  atmosferi altında çözücüsüz  $220^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 2 saat tutuldu. Oluşan yeşil renkli ürün sırasıyla sıcak asetonitril ve sıcak su ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. 0,30 g bakır içeren ftalosiyanın polimeri elde edildi. Verim: %60. Polimer DMF ve DMSO çözücülerinde çözünmektedir.

Çizelge 3.6. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (4) ait elementel analiz sonuçları

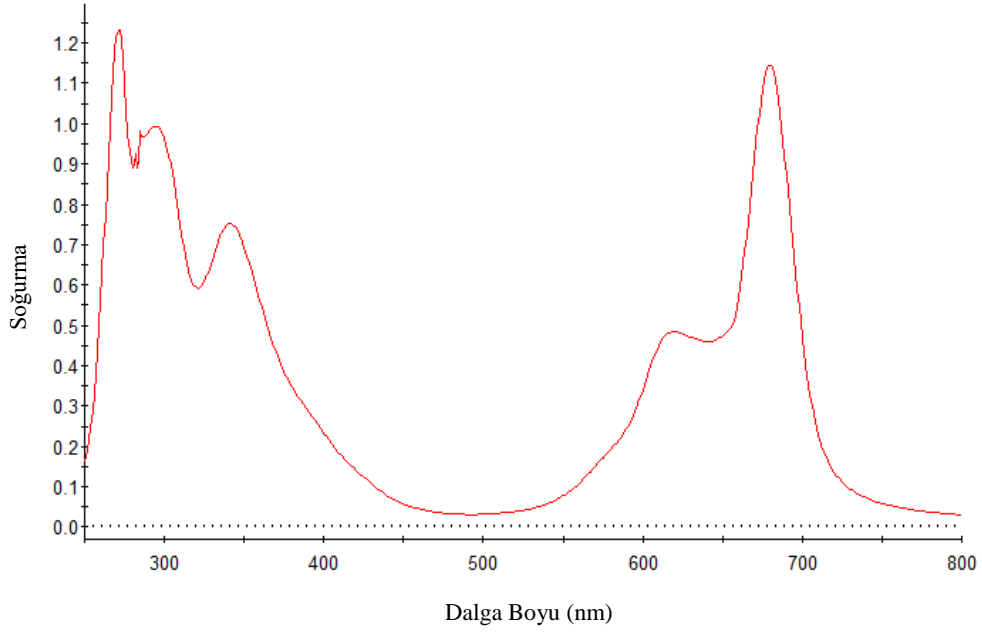
	%C	%H	%N	%S
<b>Teorik</b>	53,33	3,08	15,23	8,90
<b>Bulunan</b>	53,05	2,84	14,93	8,70



Şekil 3.20. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (4) ait IR spektrumu

**FT-IR Spektrumu (cm<sup>-1</sup> KBr disk):** 3050 (z, arom. CH gerilme), 2924 (z, alif. CH gerilme), 2230 (z, uç grup C≡N gerilme), 1728 (z, uç grup imit), 1600, 1599 (d, arom. C-C gerilme), 1476 (d, arom. C=N gerilme), 1337, 1157 (ş, S=O gerilme), 1228, 1280 (z, C-O gerilme), 1188, 1090 (z, alif. CH eğilme) 549 (o, Ar-S), 875, 816, 726 (d, arom. C-C eğilme), 659, 618, 549. ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, d: değişgen, y: yayvan.

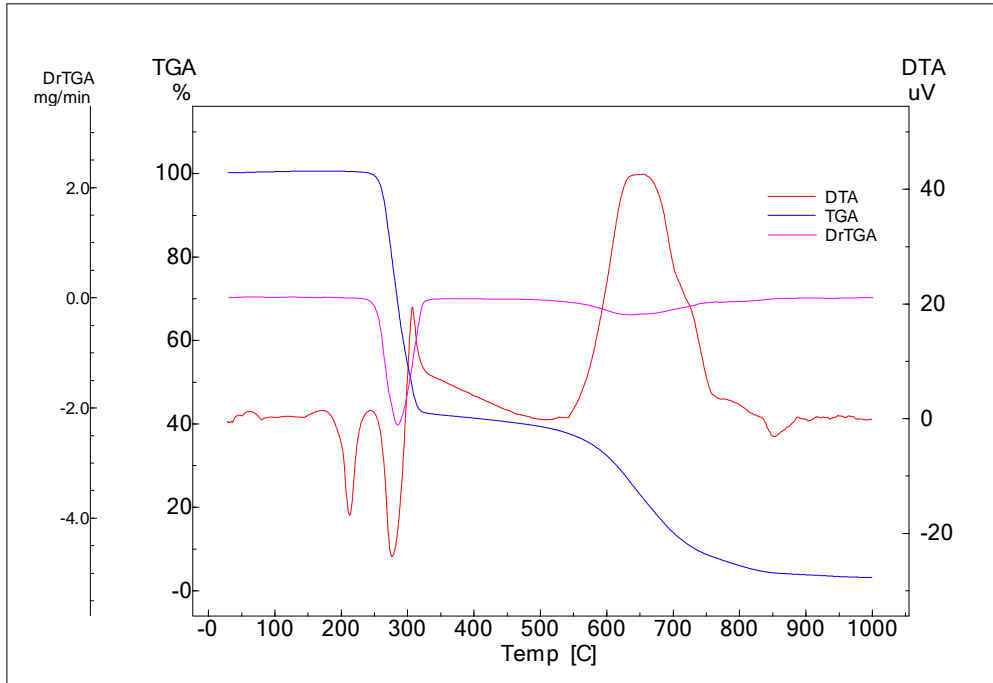




Şekil 3.21. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (4) ait UV-vis. spektrumu

**UV-vis Absorbsiyon Spektrumu ( $\lambda_{max}$ /nm, 0,0015 g bileşik 1/ 10 ml DMF):**

300 nm Soret (B Bandı); 681 nm ve 612 nm (omuz) Q bandı.



Şekil 3.22. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (4) ait TGA ve DTA grafiği

**TGA/DTA verileri :** ( 10°C /dk ısıtma hızında, saf kuru hava atmosferinde, 20 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000°C aralığında, 5-10 mg madde) Bozunma aralığı (°C) : 224-959°C.

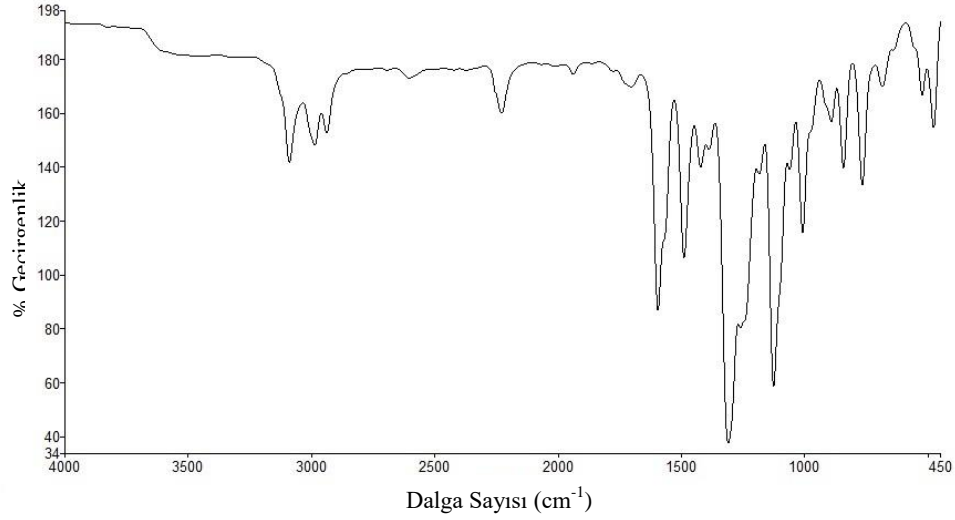
Termogravimetrik analizi sonucunda 224,96-356,17°C aralığında %57,390 ağırlık kaybı ve 355,10-959,17°C aralığında %37,777 ağırlık kaybı olmak üzere iki basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. Bozunma sonucunda %4,833 kalan ağırlığın bakır oksit bileşikleri ve yanmayan karbonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

### 3.3.4.6. Çinko içeren ftalosiyanın polimerinin (ZnPc) (5) sentezi ve deneysel sonuçları

10 ml'lik bir şilenk tüpü içerisine 0,50 g (1,0 mmol) 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfoniloktan)diftalonitril bileşiği (III) alındı. 0,16 g (1,0 mmol) susuz Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> ilave edilerek katı-katı olarak öğütüldü. N<sub>2</sub> atmosferi altında çözücüsüz 220°C sıcaklıkta 2 saat tutuldu. Oluşan yeşil renkli ürün sırasıyla sıcak asetonitril ve sıcak su ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. 0,25 g çinko içeren ftalosiyanın polimeri elde edildi. Verim:%50. Polimer DMF ve DMSO çözücülerinde çözünmektedir.

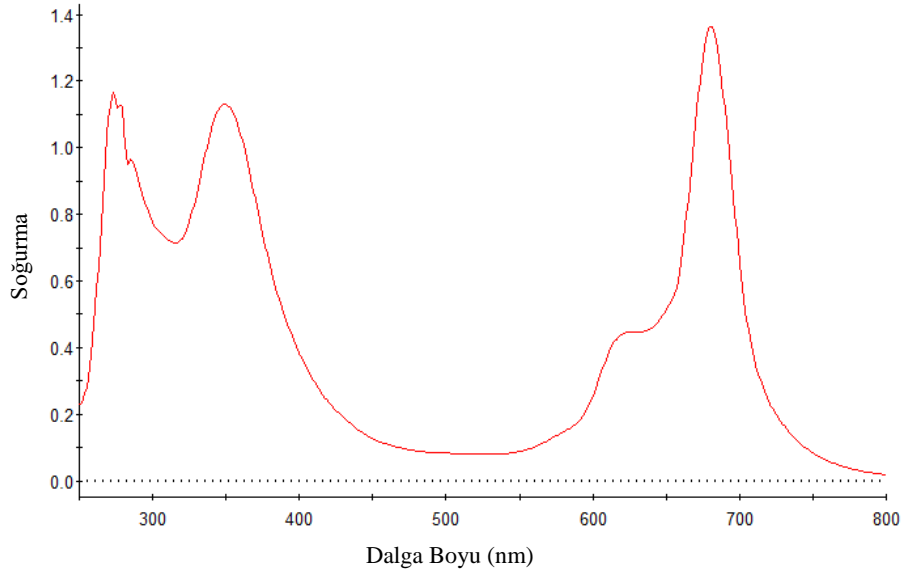
Çizelge 3.7. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N	%S
<b>Teorik</b>	53,33	3,08	15,23	8,90
<b>Bulunan</b>	53,03	2,92	14,97	8,74



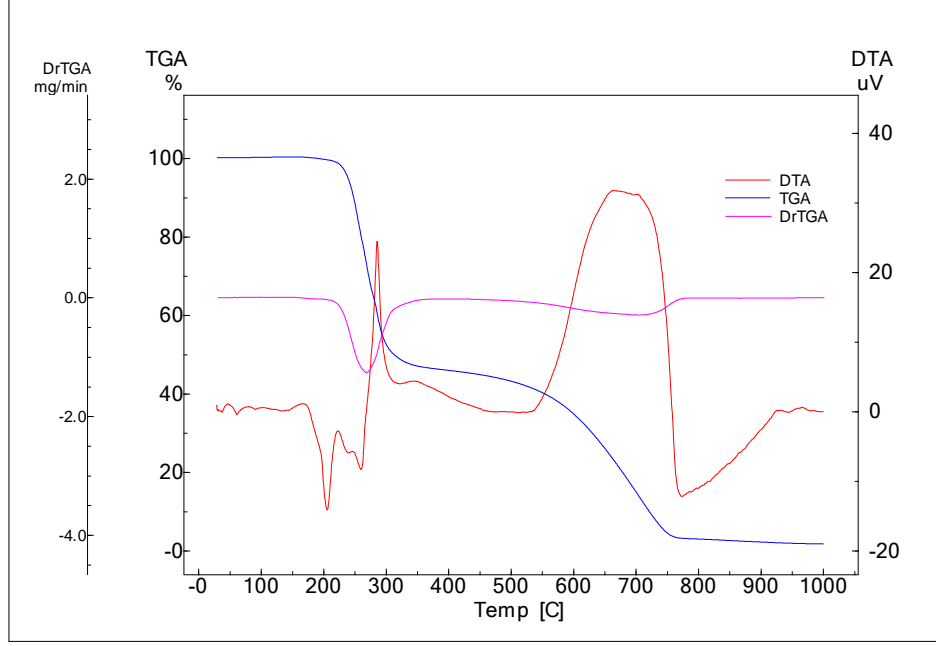
Şekil 3.23. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait IR spektrumu

**FT-IR Spektrumu (cm<sup>-1</sup> KBr disk):** 3050 (z, arom. CH gerilme), 2924, 2918 (z, alif. CH gerilme), 2230 (z, uç grup C≡N gerilme), 1598 (d, arom. C-C gerilme), 1450 (d, arom. C=N gerilme), 1340, 1158 (ş, S=O gerilme), 1226, 1275 (z, C-O gerilme), 550 (o, Ar-S), 1090 (d, alif. CH eğilme), 981, 894, 816, 726 (d, arom. C-C eğilme), 659, 419. ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, d: değişgen, y: yayvan.



Şekil 3.24. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait UV-vis. spektrumu

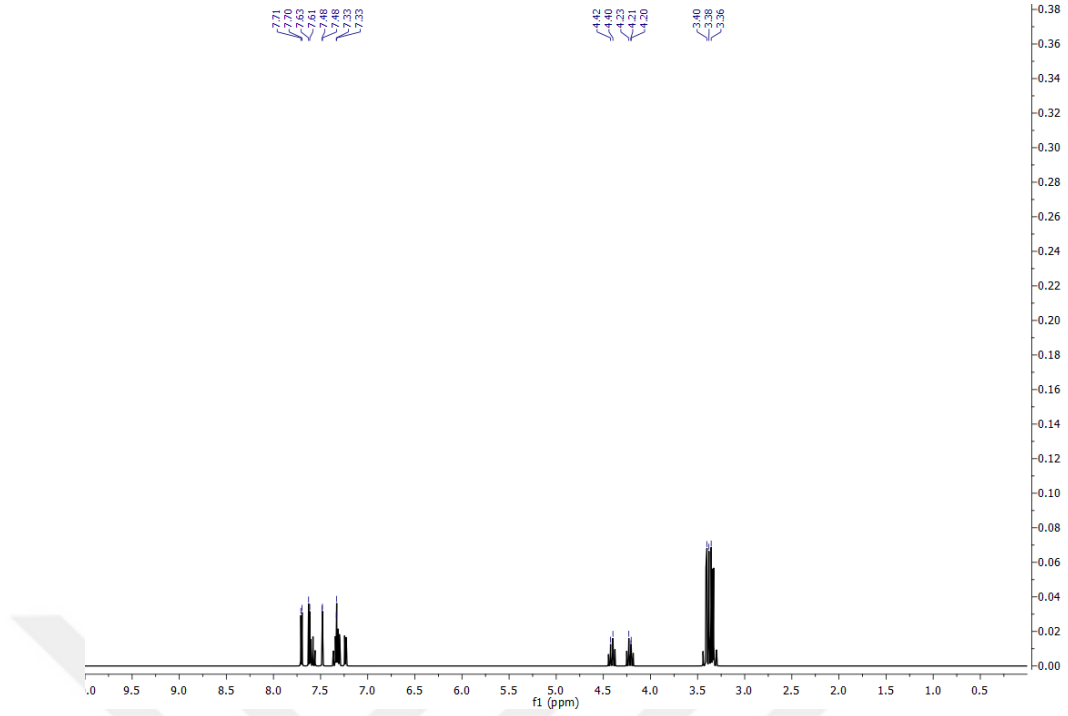
**UV-vis Absorbsiyon Spektrumu ( $\lambda_{max}$ /nm, 0,0015 g bileşik 1/ 10 ml DMF):** 300 nm Soret (B Bandı); 681 nm ve 608 nm (omuz) Q bandı.



Şekil 3.25. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanin polimerine (ZnPc) (5) ait TGA ve DTA grafiği

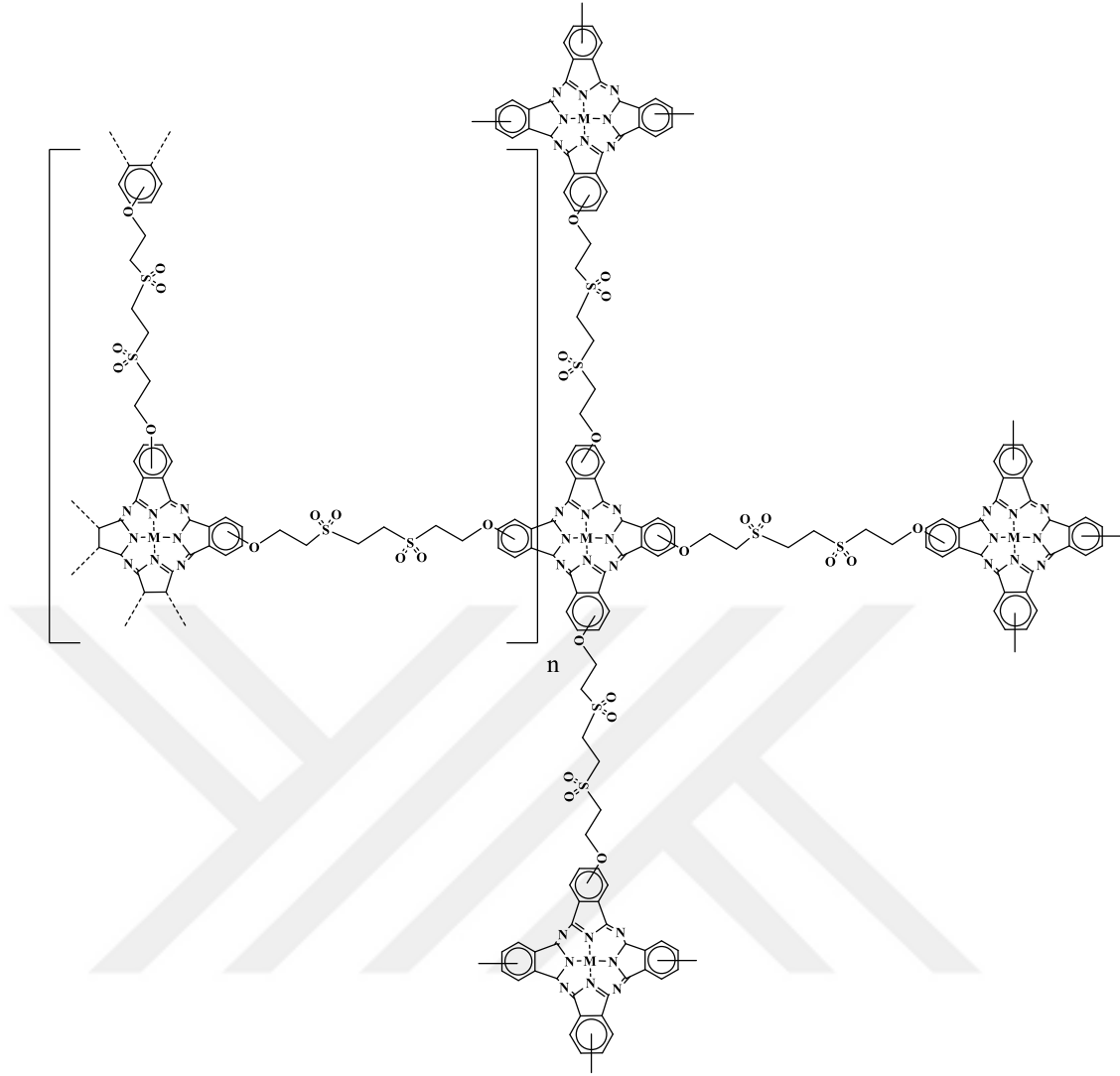
**TGA/DTA verileri :** (10°C/dk ısıtma hızında, saf kuru hava atmosferinde, 20 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000°C aralığında, 5-10 mg madde) Bozunma aralığı (°C) : 166-937°C.

Termogravimetrik analizi sonucunda 166,49-379,75°C aralığında %53,005 ağırlık kaybı ve 379,75-937,55°C aralığında %43,437 ağırlık kaybı olmak üzere iki basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İki basamakta ftalosiyanin polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda %3.558 kalan ağırlığın çinko oksit ve yanmayan karbonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.26. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

**<sup>1</sup>H-NMR Spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz, Standart: TMS, ppm): 3,27-3,62; (S-CH<sub>2</sub>-), 4,12-4,24; (O-CH<sub>2</sub>-), 7,32-7,72 (Ar-CH protonları);**



M	2H	Co	Ni	Cu	Zn
<b>Bileşik kodu</b>	1	2	3	4	5

Şekil 3.27. Metallsız ve Metalli ftalosiyenin polimerlerine ait tahmini moleköl yapışı

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada toplam on bileşik sentezlenmiştir. üç bileşik literatüre uygun şekilde, yedi bileşik ilk kez sentezlenmiştir. Sentezlenen 4-Nitroftalonitril (I) bileşiği literatüre uygun olarak sentezlendi. Bu bileşikden yola çıkılarak, 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-ditiyooktan)diftalonitril (II), 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfoniloktan)diftalonitril (III), bileşikleri ve sırasıyla metalsiz H<sub>2</sub>Pc (1), susuz metal tuzları (CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> ve Zn(Ac)<sub>2</sub>) ile reaksiyon sonucunda CoPc (2), NiPc (3), CuPc (4), ZnPc (5) ftalosiyanın polimerleri sentezlenerek literatüre kazandırıldı.

Sentezlenen bileşiklerin (I, II, III) saflaştırılmasında ekstraksiyon ve kristallendirme yöntemleri; ftalosiyanın polimerlerinin (1-5) saflaştırılmasında ise sadece ekstraksiyon metodu kullanılmıştır. Saflaştırmalar çoğunlukla bileşiklerin farklı çözücüler içindeki çözünürlük farklılığına bağlı kalınarak yapılmıştır.

4-Nitroftalonitril (I) ile 1,8-Dihidroksi-3,6-ditiyooktan bileşiğinin reaksiyonu sonucunda 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-ditiyooktan)diftalonitril bileşiği (II) %80 verimle sentezlendi. Erime noktası 143-144°C olarak gözlemlendi. Elementel analiz sonuçları hesaplanan % bileşimi: C, 60.81; H, 4.18; N, 12.89; S, 14.79, bulunan % bileşim ise: C, 60,70; H, 4,12; N, 12,76; S, 14,60 olarak belirlenmiştir. IR spektrumunda 1,8-Dihidroksi-3,6-ditiyooktan bileşiğine ait 3417 cm<sup>-1</sup>'de yayvan OH pikinin kaybolduğu, 2232 cm<sup>-1</sup>'de karakteristik siyanür gerilme ve 550 cm<sup>-1</sup>'de C-S piklerin varlığı gözlemlendi. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda var olan aromatik CH metin protonları 7,06-7,888 ppm aralığında, alifatik O-CH<sub>2</sub> protonları 4,09-4,11 ppm, S-CH<sub>2</sub> protonları 2,88-3,00 ppm aralığında rezonans olmuştur. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar bileşiğin (II) açık yapısını desteklemektedir.

4,4'-(1,8-Diokso-3,6-ditiyooktan)diftalonitril (II) bileşiğindeki kükürtlerin yükseltgenmesi reaksiyonu ile 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfoniloktan)diftalonitril bileşiği (III) %80 verimle sentezlendi. Erime noktası 208-210°C olarak gözlemlendi. Elementel analiz sonuçları hesaplanan % bileşimi: C, 53.00; H, 3.64; N, 11.24; S, 12.86, bulunan % bileşim ise: C, 52,95; H, 3,55; N, 11,06; S, 12,65 olarak belirlenmiştir. (III) Numaralı bileşiğin IR spektrumunda 2230 cm<sup>-1</sup> de C≡N, 1339, 1184 cm<sup>-1</sup>'de, S=O gerilme ve 1228, 1289 cm<sup>-1</sup>'de C-O gerilme gruplarına ait karakteristik piklerin varlığı gözlemlendi. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda aromatik CH protonları 7,05-7,88 ppm aralığında; O-CH<sub>2</sub> protonları 4,15-4,36 ppm aralığında ve

S-CH<sub>2</sub> protonları 3,33-3,44 ppm aralığında rezonans olmuşlardır. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar kompleksin açık yapısını desteklemektedir.

4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfoniloktan)diftalonitril bileşiğinden (III) yola çıkılarak metallsiz ftalosiyanın polimeri (H<sub>2</sub>Pc) (1), kobalt ftalosiyanın polimeri (CoPc) (2), nikel ftalosiyanın polimeri (NiPc) (3), bakır ftalosiyanın polimeri (CuPc) (4), çinko ftalosiyanın polimeri (ZnPc) (5) sentezlenmiştir. Elde edilen ftalosiyanın polimerlerinin yapıları elementel analiz, FT-IR, UV/Vis, <sup>1</sup>H-NMR, DTA ve TGA analiz yöntemleriyle aydınlatılmıştır.

Metallsiz ftalosiyanın polimeri (H<sub>2</sub>Pc) (1); 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfoniloktan)diftalonitril bileşiğinden (III) yola çıkılarak %50 verimle sentezlendi. Elementel analiz sonuçları hesaplanan % bileşimi: C, 56.86; H, 3.52; N, 16.19; S, 9.46, bulunan % bileşim ise: C, 56,40; H, 3,22; N, 15,83; S, 9,11 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3399 cm<sup>-1</sup> de metallsiz ftalosiyanın çekirdeğinde bulunan N-H gruplarına ait gerilme piki, 3118, 3064 cm<sup>-1</sup>'de aromatik CH gruplarına ait gerilme pikleri, 2927, 2872 cm<sup>-1</sup>'de alifatik CH gerilme pikleridir. Uç grup C≡N ait 2229 cm<sup>-1</sup>'deki pik; tamamen siklotetramerizasyonun gerçekleşmediği ve yapının açık uçlarında siyanür gruplarının olduğunun göstergesidir, 1651, 1597 cm<sup>-1</sup>'de benzen ve pirol halkalarında bulunan C-C gerilme piki, 1493, 1446 cm<sup>-1</sup>'de isoindol ünitelerinde bulunan C=N gerilme pikleri, 1342, 1159 cm<sup>-1</sup>'de sülfonil gruplarına ait S=O gerilme pikleri, 1228, 1271, 1289 cm<sup>-1</sup>'de C-O gerilme pikleri, 1090, 1044, 1019 cm<sup>-1</sup> de N-H eğilme pikleri, 549 cm<sup>-1</sup> de C-S ve diğer dalga sayısında gelen pikler polimer yapısındaki C-C, C=C gruplarına ait eğilme pikleri gözlemlendi. Ftalosiyanınların UV-vis spektrumunda oksokrom gruplarının etkisiyle uzun dalga boyu adsorpsiyon yaparlar, bu karakteristik B ve Q bantları ftalosiyanınların tayini için oldukça önemlidir. Metallsiz ftalosiyanın polimerinin (H<sub>2</sub>Pc) (1) DMF içindeki UV-vis. spektrumunda n→π\* geçişlerine ait soret bandı ; λ<sub>max</sub> 252 nm'de ve π→π\* geçişlerine ait Q bandı; λ<sub>max</sub> 651 ve 681 nm'de absorpsiyon bantları gözlenmiştir. H<sub>2</sub>Pc (1) polimerinin termogravimetrik analizi sonucunda 213.90-362.54°C aralığında %62,025 ağırlık kaybı ve 362,54-800,40°C aralığında %36,456 ağırlık kaybı olmak üzere iki basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. Bozunma sonucunda %1.519 kalan ağırlığın yanmayan karbonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda aromatik CH protonları 7,34-7,70 ppm aralığında; O-CH<sub>2</sub> protonları 4,12-4,20 ppm aralığında ve



S-CH<sub>2</sub> protonları 3,25-3,60 ppm aralığında rezonans olmuştur. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar metallsiz ftalosiyanın polimerinin (1) açık yapısını desteklemektedir.

Kobalt içeren ftalosiyanın polimeri (CoPc) (2); 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfoniloktan)diftalonitril bileşiğinden (III) yola çıkılarak %70 verimle sentezlendi. Elementel analiz sonuçları hesaplanan % bileşimi: C, 53.34; H, 3.08; N, 15.23; S, 8.90, bulunan % bileşim ise: C, 53,11; H, 2,95; N, 15,68; S, 8,63 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3050 cm<sup>-1</sup>'de aromatik CH gerilme piki, 2923, 2918 cm<sup>-1</sup>'de alifatik CH gerilme piki, 2230 cm<sup>-1</sup> C≡N, 1728 cm<sup>-1</sup>'de imit piki; polimerizasyon sonucunda uç gurupların imit ve siyanür olarak kaldığını görülmektedir, 1600 cm<sup>-1</sup>'de benzen ve pirol halkalarında bulunan C-C gerilme piki, 1460 cm<sup>-1</sup> de isoindol ünitelerinde bulunan C=N gerilme piki, 1339, 1158 cm<sup>-1</sup> de sulfonil gruplarına ait S=O gerilme pikleri, 1276 ve 1228 cm<sup>-1</sup>'de C-O gerilme pikleri, 1091 cm<sup>-1</sup> de alifatik CH eğilme pikleri, 550 cm<sup>-1</sup> C-S eğilme piki ve diğer dalga sayısında gelen pikler polimer yapısındaki C-C, C=C gruplarına ait eğilme pikleri gözlemlendi. Co-N titreşimi 400-100 cm<sup>-1</sup>'de gelmektedir, KBr paletinde çekilen IR spektrumunda bu aralıkta M-N titreşim pikleri gözlenmemiştir (Nakamoto, 1970). CoPc (2) polimerinin DMF içindeki UV-vis. spektrumunda n→π\* geçişleri için Soret bandı ; λ<sub>max</sub> 300 nm'de ve π→π\* geçişleri için Q bandı; ; λ<sub>max</sub> 677 nm'de absorpsiyon bantları gözlenmiştir. CoPc (2) polimerin termogravimetrik analizi sonucunda 205,88-344,87°C aralığında %56,381 ağırlık kaybı ve 344,87-897,05°C aralığında %39,330 ağırlık kaybı olmak üzere iki basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. Bozunma sonucunda %4,289 kalan ağırlığın kobalt oksit bileşikler ve yanmayan karbonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerinin paramanyatik özelliğinden dolayı <sup>1</sup>H-NMR spektrumu alınamamıştır. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar kobalt içeren ftalosiyanın polimerinin (2) açık yapısını desteklemektedir.

Nikel içeren ftalosiyanın polimeri (NiPc) (3); 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfoniloktan)diftalonitril bileşiğinden (III) yola çıkılarak %68 verimle sentezlendi. Elementel analiz sonuçları hesaplanan % bileşimi: C, 53.35; H, 3.08; N, 15.23; S, 8.90, bulunan % bileşim ise: C, 53,01; H, 2,88; N, 15,01; S, 8,56 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3050cm<sup>-1</sup>'de aromatik CH gruplarına ait gerilme piki, 2921, 2915 cm<sup>-1</sup>'de alifatik CH gerilme pikleri, 2220 cm<sup>-1</sup>'de C≡N ve 1730 cm<sup>-1</sup> imit gruplarına ait pik; tamamen siklotetramerizasyonun gerçekleşmediği

ve yapının uçlarında siyanür ve imit gruplarının olduğunun göstergesidir, 1600, 1597  $\text{cm}^{-1}$  de benzen ve pirol halkalarında bulunan C-C gerilme piki, 1458  $\text{cm}^{-1}$  de isoindol ünitelerinde bulunan C=N gerilme piki, 1339, 1158  $\text{cm}^{-1}$  de sulfonil gruplarına ait S=O gerilme pikleri, 1228  $\text{cm}^{-1}$  de C-O gerilme piki, 1020, 1090, 1066  $\text{cm}^{-1}$  de alifatik CH eğilme pikleri, 550  $\text{cm}^{-1}$  de C-S, ve diğer dalga sayısında gelen pikler polimer yapısındaki C-C, C=C gruplarına ait eğilme pikleri gözlemlendi. Ni-N titreşimi 400-100  $\text{cm}^{-1}$  de gelmektedir, KBr paletinde çekilen IR spektrumunda bu aralıkta M-N titreşim pikleri gözlenmemiştir (Nakamoto, 1970). NiPc (3) polimerinin DMF içindeki UV-vis. spektrumunda  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri için Soret bandı ;  $\lambda_{\text{max}}$  280 nm'de ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri için Q bandı; ;  $\lambda_{\text{max}}$  677 ve 610 nm'de absorpsiyon bantları gözlenmiştir. NiPc (3) polimerin Termogravimetrik analizi sonucunda 181,01-350,50°C aralığında %58,410 ağırlık kaybı ve 350,50-831,54°C aralığında %38,250 ağırlık kaybı olmak üzere iki basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. Bozunma sonucunda %3,340 kalan ağırlığın nikel oksit bileşikleri ve yanmayan karbonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda aromatik CH protonları 7,34-7,73 ppm aralığında; O-CH<sub>2</sub> protonları 4,14-4,22 ppm aralığında ve S-CH<sub>2</sub> protonları 3,27-3,60 ppm aralığında rezonans olmuştur. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar nikel içeren ftalosiyanın polimerinin (3) açık yapısını desteklemektedir.

Bakır içeren ftalosiyanın polimeri (CuPc) (4); 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfoniloktan)diftalonitril bileşiğinden (III) yola çıkılarak %70 verimle sentezlendi. Elementel analiz sonuçları hesaplanan % bileşimi: C, 53.33; H, 3.08; N, 15.23; S, 8.90, bulunan % bileşim ise: C, 53,05; H, 2,84; N, 14,93; S, 8,70 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3050  $\text{cm}^{-1}$  de aromatik CH gerilme piki, 2924  $\text{cm}^{-1}$  de alifatik CH gerilme piki, 2230  $\text{cm}^{-1}$  de C $\equiv$ N ve 1728  $\text{cm}^{-1}$  de uç grup imit ve siyanür pikleri; siklotetramerizasyon sonucunda açık uçların imit ve siyanür olarak kaldığını göstermekte, 1600, 1599  $\text{cm}^{-1}$  de benzen ve pirol halkalarında bulunan C-C gerilme pikleri, 1476  $\text{cm}^{-1}$  de isoindol ünitelerinde bulunan C=N gerilme piki, 1337, 1157  $\text{cm}^{-1}$  de sulfonil gruplarına ait S=O gerilme pikleri, 1228, 1280  $\text{cm}^{-1}$  de C-O gerilme pikleri, 1188, 1090  $\text{cm}^{-1}$  alifatik CH eğilme pikleri, 549  $\text{cm}^{-1}$  de C-S'de ve diğer dalga sayısında gelen pikler polimer yapısındaki C-C, C=C gruplarına ait eğilme pikleri gözlemlendi. Cu-N titreşimi 400-100  $\text{cm}^{-1}$  de gelmektedir, KBr paletinde çekilen IR spektrumunda bu aralıkta M-N titreşim pikleri gözlenmemiştir (Nakamoto, 1970). CuPc (4) polimerinin DMF içindeki UV-vis.

spektrumunda  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri için Soret bandı ;  $\lambda_{\max}$  300 nm'de ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri için Q bandı; ;  $\lambda_{\max}$  681 ve 612 nm'de absorpsiyon bantları gözlenmiştir. CuPc (4) polimerin Termogravimetrik analizi sonucunda 224,96-356,17°C aralığında %57,390 ağırlık kaybı ve 355,10-959,17°C aralığında %37,777 ağırlık kaybı olmak üzere iki basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. Bozunma sonucunda %4,833 kalan ağırlığın bakır oksit bileşikleri ve yanmayan karbonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerinin paramanyatik özelliğinden dolayı  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu alınamamıştır. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar bakır içeren ftalosiyanın polimerinin (4) açık yapısını desteklemektedir.

Çinko içeren ftalosiyanın polimeri (ZnPc) (5); 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfonil oktan)diftalonitril bileşiğinden (III) yola çıkılarak %50 verimle sentezlendi. Elementel analiz sonuçları hesaplanan % bileşimi: C, 53.33; H, 3.08; N, 15.23; S, 8.90, bulunan % bileşim ise: C, 53,03; H, 2,92; N, 14,97; S, 8,74 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3050  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik CH gerilme piki, 2924, 2918  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik CH gerilme pikleri, 2230  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{C}\equiv\text{N}$  piki; siklotetra merizasyon sonucunda uçların siyanür olarak kaldığını göstermekte, 1598  $\text{cm}^{-1}$ 'de benzen ve pirol halkalarında bulunan C-C gerilme piki, 1450  $\text{cm}^{-1}$ 'de isoindol ünitelerinde bulunan C=N gerilme piki, 1340, 1158  $\text{cm}^{-1}$ 'de sülfonil gruplarına ait S=O gerilme pikleri, 1226, 1275  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O gerilme pikleri, 1090  $\text{cm}^{-1}$  de alifatik CH eğilme piki, 550  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-S ve diğer dalga sayısında gelen pikler polimer yapısındaki C-C, C=C gruplarına ait eğilme pikleri gözlendi. Zn-N titreşimi 400-100  $\text{cm}^{-1}$ 'de gelmektedir, KBr paletinde çekilen IR spektrumunda bu aralıkta M-N titreşim pikleri gözlenmemiştir (Nakamoto, 1970). ZnPc (5) polimerinin DMF içindeki UV-vis. spektrumunda  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri için Soret bandı ;  $\lambda_{\max}$  300 nm'de ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri için Q bandı; ;  $\lambda_{\max}$  681 ve 608 nm'de absorpsiyon bantları gözlenmiştir. ZnPc (5) polimerin Termogravimetrik analizi sonucunda 166,49-379,75°C aralığında %53,005 ağırlık kaybı ve 379,75-937,55°C aralığında %43,437 ağırlık kaybı olmak üzere iki basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. Bozunma sonucunda %3.558 kalan ağırlığın çinko oksit bileşikleri ve yanmayan karbonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda aromatik CH protonları 7,32-7,72 ppm aralığında; O-CH<sub>2</sub> protonları 4,12-4,24 ppm aralığında ve S-CH<sub>2</sub> protonları 3,27-3,62 ppm aralığında rezonans olmuştur. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar çinko içeren ftalosiyanın polimerinin (5) açık yapısını desteklemektedir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

On basamaktan oluşan sentez reaksiyonları sonucunda periferel pozisyonlarında 4,4'-(1,8-Diokso-3,6-disülfoniloktan)diftalonitril bileşiğinden metallsiz H<sub>2</sub>Pc (1) ve metal içeren CoPc (2), NiPc (3), CuPc (4), ZnPc (5) ftalosiyanın polimerleri sentezlenmiştir. Yapıları elementel analiz, FT-IR, UV/Vis, <sup>1</sup>H-NMR, DTA ve TGA analiz yöntemleriyle başarılı şekilde aydınlatılmıştır. Sübstitüe ftalosiyanınlerin, sübstitüe olmayan ftalosiyanınlere kıyasla çözünlüğüünün fazla olduğu bilinmektedir. Sentezlenen metallsiz ve metalli ftalosiyanın polimerlerinin çözünlüğüünün DMSO, DMF, piridin gibi yüksek polariteye sahip organik çözücülerde çözündüğü görülmüştür. Bu tür ađ yapılı bileşiklerin fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde kullanımına daha önce rastlanmamıştır. Bu bileşikler kendi bünyesinde kendi nanopartiküllerini (ftalosiyanın bileşiklerinden üretilen) taşıyan bileşikler olarak düşünölebileceği için daha etkili sonuçlar gösterebilirler. Ayrıca karbon nano tüplerde fonksiyon iletici yüzey materyalleri ve sıvı kristal özellikleri araştırılabilir.

## KAYNAKLAR

- Ağar, E., Şaşmaz, S., İbrahim, K. ve Karabulut, B. (1997). Synthesis and properties of 1,5-dithio-3-oxa-pentanediyil bridged polymeric phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 35(3): 269-278.
- Ahsen, V., Yılmaz, E., Ertas, M. ve Bekaroğlu, Ö. (1988). Synthesis and Characterization of the Crown-Ether Containing Metal-Free and Metallo Novel Soluble Phthalocyanines. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*: 401-406.
- Ali, H. ve Van Lier, J.E. (1999). Metal complexes as photo-and radiosensitizers. *Chemical Reviews*, 99(9): 2379-2450.
- Barrett, P., Dent, C. ve Linstead, R. (1936). 382. Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanine as a co-ordinating group. A general investigation of the metallic derivatives. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*: 1719-1736.
- Bayır, Z.A. (2005). Synthesis and characterization of novel soluble octa-cationic phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 65(3): 235-242.
- Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Gürek, A.G. ve Bekaroğlu, Ö. (1997). Synthesis and characterization of octakis (hydroxyethylthio)-substituted phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 1(04): 349-353.
- Bonnett, R. (1995). Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy. *Chemical Society Reviews*, 24(1): 19-33.
- Bosnich, B., Poon, C.K. ve Tobe, M. (1965). Complexes of cobalt (III) with a cyclic tetradentate secondary amine. *Inorganic Chemistry*, 4(8): 1102-1108.
- Braun, A. ve Tcherniac, J. (1907). Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 40(2): 2709-2714.
- Calvete, M. ve Hanack, M. (2003). A binuclear phthalocyanine containing two different metals. *European Journal of Organic Chemistry*, 2003(11): 2080-2083.
- Ceyhan, T., Altındal, A., Erbil, M.K. ve Bekaroğlu, Ö. (2006). Synthesis, characterization, conduction and gas sensing properties of novel multinuclear metallo phthalocyanines (Zn, Co) with alkylthio substituents. *Polyhedron*, 25(3): 737-746.
- Chen, J., Chen, N., Huang, J., Wang, J. ve Huang, M. (2006). Derivatizable phthalocyanine with single carboxyl group: Synthesis and purification. *Inorganic chemistry communications*, 9(3): 313-315.
- Clarkson, G.J., McKeown, N.B. ve Treacher, K.E. (1995). Synthesis and characterisation of some novel phthalocyanines containing both oligo (ethyleneoxy) and alkyl or alkoxy side-chains: novel unsymmetrical discotic mesogens. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*(14): 1817-1823.
- Curtis, N. (1960). 855. Transition-metal complexes with aliphatic Schiff bases. Part I. Nickel (II) complexes with N-isopropylidene-ethylenediamine schiff bases. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*: 4409-4413.

- Curtis, N. ve House, D. (1961). Structure of some aliphatic Schiff base complexes of nickel (II) and copper (II) (pp. 1708-1709): Soc Chemical Industry 14 Belgrave Square, London Sw1x 8ps, England.
- Dandridge, A.G., Dunworth, S.W., Drescher, H.A.E. ve Thomas, A.L. (1929). Scottish Dyes. *United Kingdom Patent*.
- De Cian, A., Moussavi, M., Fischer, J. ve Weiss, R. (1985). Synthesis, structure, and spectroscopic and magnetic properties of lutetium (III) phthalocyanine derivatives: LuPc<sub>2</sub>. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and [LuPc (OAc)(H<sub>2</sub>O) 2]. H<sub>2</sub>O. 2CH<sub>3</sub>OH. *Inorganic Chemistry*, 24(20): 3162-3167.
- de Diesbach, H. ve von der Weid, E. (1927). Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine. *Helvetica Chimica Acta*, 10(1): 886-888.
- Diebach, H. ve Von Der Weid, E. (1927). Derivatives of Cumidinic and Pyromellitic Acids. *Helvetica Chimica Acta*, 10: 886-888.
- Dinçer, H., Mert, H., Şen, B.N., Dağ, A. ve Bayraktar, S. (2013). Synthesis and characterization of novel tetra terminal alkynyl-substituted phthalocyanines and their star polymers via click reaction. *Dyes and Pigments*, 98(2): 246-254.
- Dinçer, H.A., Gül, A. ve Koçak, M.B. (2004). A novel route to 4-chloro-5-alkyl-phthalonitrile and phthalocyanines derived from it. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 08(10): 1204-1208.
- Dodsworth, E.S., Lever, A., Seymour, P. ve Leznoff, C. (1985). Intramolecular coupling in metal-free binuclear phthalocyanines. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(26): 5698-5705.
- Dolencb, D. (2009). Dyeing of papermaking fibers with dyes of various structural types as a means for fiber surface characterization. *Acta Chim. Slov*, 56: 418-425.
- Erbil, H.Y. (1985). *Türkiye'de tekstil boyarmaddeleri ve organik pigment üretimi imkanları*. TÜBİTAK,
- Giribabu, L., Kumar, C.V., Reddy, V.G., Reddy, P.Y., Rao, C.S., Jang, S.R., Gratzel, M. (2007). Unsymmetrical alkoxy zinc phthalocyanine for sensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(17): 1611-1617.
- Gomer, R. ve Speer, D.A. (1953). Molecular images with the projection microscope. The ionization potential of Zinc Phthalocyanine. *The Journal of Chemical Physics*, 21(1): 73-80.
- Guillaud, G., Simon, J. ve Germain, J.P. (1998). Metallophthalocyanines: Gas sensors, resistors and field effect transistors1In memory of Christine Maleysson. 1. *Coordination Chemistry Reviews*, 178: 1433-1484.
- Gümüş, G., Gül, A. ve Ahsen, V. (1997). Synthesis and characterization of new soluble metallophthalocyanines with bulky substituents. *New Journal of Chemistry*, 21: 589-594.
- Gürek, A.G., Basova, T., Luneau, D., Lebrun, C., Kol'tsov, E., Hassan, A.K. ve Ahsen, V. (2006). Synthesis, Structure, and Spectroscopic and Magnetic

- Properties of Mesomorphic Octakis(hexylthio)-Substituted Phthalocyanine Rare-Earth Metal Sandwich Complexes. *Inorganic Chemistry*, 45(4): 1667-1676.
- Gürek, A.G. ve Bekaroğlu, Ö. (1997). Tetrathia macrocycle-bridged dimeric with hexakis (alkylthio) substituents and network polymer phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 1(03): 227-237.
- Gürsoy, S., Cihan, A., Koçak, M.B. ve Bekaroğlu, O. (2001). Synthesis of New Metal-Free and Metal-Containing Phthalocyanines with Tertiary or Quaternary Aminoethyl Substituents. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, 132(7): 813-819.
- Haeringen, C.J.v., West, J.S., Davis, F.J., Gilbert, A., Hadley, P., Pearson, S., Henbest, R.G.C. (1998). The development of solid spectral filters for the regulation of plant growth. *Photochemistry and photobiology*, 67(4): 407-413.
- Hagfeldt, A. ve Graetzel, M. (1995). Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chemical Reviews*, 95(1): 49-68.
- Hall, T.W., Greenberg, S., McArthur, C., Khouw, B. ve Leznoff, C. (1983). The Solid Phase Synthesis of Unsymmetrical Phthalocyanines. *ChemInform*, 14(25).
- Hanack, M., Renz, G., Straehle, J. ve Schmid, S. (1991). Synthesis and characterization of substituted (1, 2-naphthalocyaninato) iron compounds and bisaxially coordinated isocyanide complexes. *The Journal of Organic Chemistry*, 56(11): 3501-3509.
- Iwatsu, F., Kobayashi, T. ve Uyeda, N. (1980). Solvent effects on crystal growth and transformation of zinc phthalocyanine. *The Journal of Physical Chemistry*, 84(24): 3223-3230.
- Kahl, J.L., Faulkner, L.R., Dwarakanath, K. ve Tachikawa, H. (1986). Reversible oxidation and rereduction of magnesium phthalocyanine electrodes. Electrochemical behavior and in situ Raman spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 108(18): 5434-5440.
- Kennedy, B.J., Murray, K.S., Zwack, P.R., Homborg, H. ve Kalz, W. (1986). Spin states in iron (III) phthalocyanines studied by Moessbauer, magnetic susceptibility, and ESR measurements. *Inorganic Chemistry*, 25(15): 2539-2545.
- Kobayashi, N. ve Lever, A. (1987). Cation or solvent-induced supermolecular phthalocyanine formation: crown ether substituted phthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 109(24): 7433-7441.
- Koca, A., Şener, M., Koçak, M. ve Gül, A. (2006). Investigation of the electrocatalytic activity of metalophthalocyanine complexes for hydrogen production from water, 2211-2216,
- Koray, A.R., Ahsen, V. ve Bekârôğlu, Ö. (1986). Preparation of a novel, soluble copper phthalocyanine with crown ether moieties. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*(12): 932-933.

- Lever, A.B.P. (1965). *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. Academic Press.
- Leznoff, C.C., Hu, M., McArthur, C.R., Qin, Y. ve van Lier, J.E. (1994). The syntheses of 2,9,16,23- and 1,8,15,22-tetrahydroxyphthalocyanines. *Canadian Journal of Chemistry*, 72(9): 1990-1998.
- Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Stuzhin, P., Khelevina, O. ve Berezin, B. (1996). *Phthalocyanines: properties and applications*. VCH publishers,
- Leznoff, C.C., Lever, A.P.B. (1989). *Phthalocyanines, Properties and Applications*, New York.
- Leznoff, C.C., Lever, A.P.B. (1996). *Phthalocyanines, Properties and Applications*, New York.
- Linstead, R. (1934). 212. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*: 1016-1017.
- Linstead, R. ve Whalley, M. (1952). 944. Conjugated macrocycles. Part XXII. Tetrazaporphin and its metallic derivatives. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*: 4839-4846.
- Lukyanets, E.A. (1999). Phthalocyanines as photosensitizers in the photodynamic therapy of cancer. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3(6-7): 424-432.
- Lukyanets, E.A. ve Nemykin, V.N. (2010). The key role of peripheral substituents in the chemistry of phthalocyanines and their analogs. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 14(01): 1-40.
- Marks, T.J. ve Stojakovic, D.R. (1978). Large metal ion-centered template reactions. Chemical and spectral studies of the "superphthalocyanine" dioxocyclopentakis (1-iminoisoindolinate) uranium (VI) and its derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 100(6): 1695-1705.
- Martínez-Díaz, M.V., Esperanza, S., de la Escosura, A., Catellani, M., Yunus, S., Luzzati, S. ve Torres, T. (2003). New polythiophenes bearing electron-acceptor phthalocyanine chromophores. *Tetrahedron letters*, 44(46): 8475-8478.
- Matsuzawa, Y., Seki, T. ve Ichimura, K. (1997). Spontaneous aggregation of octaalkoxyphthalocyanine metal complexes at an air-water interface. *Thin Solid Films*, 301(1-2): 162-168.
- Maya, E.M., García-Frutos, E.M., Vázquez, P., Torres, T., Martín, G., Rojo, G., García de la Vega, J.M. (2003). Novel Push-Pull Phthalocyanines as Targets for Second-Order Nonlinear Applications. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(12): 2110-2117.
- Maya, E.M., García, C., García-Frutos, E.M., Vázquez, P. ve Torres, T. (2000). Synthesis of Novel Push-Pull Unsymmetrically Substituted Alkynyl Phthalocyanines. *The Journal of Organic Chemistry*, 65(9): 2733-2739.
- Maya, E.M., Haisch, P., Vázquez, P. ve Torres, T. (1998). Synthesis and characterization of tetraethynylphthalocyanines. *Tetrahedron*, 54(17): 4397-4404.



- McKeown, N.B. (1998). *Phthalocyanine materials: synthesis, structure and function*. Cambridge University Press,
- Merey, S. ve Bekaroglu, O. (1999). Synthesis and characterization of novel phthalocyanines with four tridentate NNS substituents and four chloro groups [10.1039/A907747B]. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*(24): 4503-4510.
- Merey, Ş. ve Bekaroğlu, Ö. (1999). Synthesis and characterization of novel phthalocyanines with four tridentate NNS substituents and four chloro groups. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*(24): 4503-4510.
- Mikhalenko, S. ve Luk'yanets, E. (1969). Phthalocyanines and related compounds. I. Synthesis and some properties of tetraphenylphthalocyanines. *Zh. Obshch. Khim*, 39(9): 2129-2136.
- Mikhalenko, S., Solov'eva, L., Ivanova, T. ve Luk'yanets, E. (1986). Phthalocyanines and Related Compounds. Part 26. Ureido-Substituted Phthalocyanines. *Chemischer Informationsdienst*, 17(10).
- Moser, F. ve Thomas, A. (1983). *The Phthalocyanines* CRC Press. Boca Raton.
- Moser, F.H.T., A. L. (1983). *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications*, Florida.
- Moussavi, M., De Cian, 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(7): 1287-1291.
- Ng, A.C.H., Li, X.-y. ve Ng, D.K.P. (1999). Synthesis and photophysical properties of nonaggregated phthalocyanines bearing dendritic substituents. *Macromolecules*, 32(16): 5292-5298.
- Phillips, D. (1997). *Chemical mechanisms in photodynamic therapy with phthalocyanines*. Science and Technology Letters,
- Rager, C., Schmid, G. ve Hanack, M. (1999). Influence of substituents, reaction conditions and central metals on the isomer distributions of 1 (4)-tetrasubstituted phthalocyanines. *Chemistry-Weinheim-European Journal*-, 5: 280-288.
- Reddy, P.Y., Giribabu, L., Lyness, C., Snaith, H.J., Vijaykumar, C., Chandrasekharam, M., Nazeeruddin, M.K. (2007). Efficient Sensitization of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films by a Near-IR-Absorbing Unsymmetrical Zinc Phthalocyanine. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(3): 373-376.
- Robertson, J.M. (1935). 136. An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*: 615-621.
- Rosenthal, I. ve Ben-Hur, E. (1996). *Phthalocyanines: Properties and Applications*. Leznoff, CC, Lever, ABP, Eds: 486-514.
- Rostalski, J. ve Meissner, D. (2000). Photocurrent spectroscopy for the investigation of charge carrier generation and transport mechanisms in organic p/n-junction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 63(1): 37-47.

- Sakamoto, K. ve Ohno, E. (1998). Electrochemical characterization of soluble cobalt phthalocyanine derivatives. *Dyes and Pigments*, 37(4): 291-306.
- Salan, Ü., Altındal, A., Bulut, M. ve Bekaroğlu, Ö. (2005). Synthesis and characterization of a new trans-2, 2'-azoquinoxaline bridged bisphthalocyanine. *Tetrahedron letters*, 46(36): 6057-6061.
- Sastre, Á., del Rey, B. ve Torres, T. (1996). Synthesis of Novel Unsymmetrically Substituted Push-Pull Phthalocyanines. *The Journal of Organic Chemistry*, 61(24): 8591-8597.
- Sastre, A., Díaz-García, M., Del Rey, B., Dhenaut, C., Zyss, J., Ledoux, I., Torres, T. (1997). Push– Pull Phthalocyanines: A Hammett Correlation between the Cubic Hyperpolarizability and the Donor– Acceptor Character of the Substituents. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(50): 9773-9777.
- Schutte, W., Sluyters-Rehbach, M. ve Sluyters, J. (1993). Aggregation of an octasubstituted phthalocyanine in dodecane solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(22): 6069-6073.
- Sielcken, O.E., Van Tilborg, M.M., Roks, M.F., Hendriks, R., Drenth, W. ve Nolte, R.J. (1987). Synthesis and aggregation behavior of hosts containing phthalocyanine and crown ether subunits. *Journal of the American Chemical Society*, 109(14): 4261-4265.
- Sobbi, A.K., Wöhrle, D. ve Schlettwein, D. (1993). Photochemical stability of various porphyrins in solution and as thin film electrodes. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*(3): 481-488.
- Stillman, M., Nyokong, T., Leznoff, C. ve Lever, A. (1989). Phthalocyanines: properties and applications. by CC Leznoff and ABP Lever, VCH, New York, 1: 133.
- Suito, E. (1980). Polym. 1963, 193, 7. b) F. Iwatzu, T. Kobayashi, N. Uyeda. *J. Phys. Chem*, 84: 3223.
- Suito, E. ve Uyeda, N. (1963). Anomalous Diffraction Contrast On Face of Lamellar Single Microcrystal of Colloidal Au. *Kolloid ZUZ Polym*, 193(7).
- Suzuki, Y. (1990). *Infrared Absorbing Dyes*: Plenum Press, New York, NY.
- Şaşmaz, S., Açar, E., Akdemir, N. ve Keskin, İ. (1998). Synthesis and characterization of new phthalocyanines containing thio-Oxa-Ether moieties. *Dyes and Pigments*, 37(3): 223-230.
- Tabata, K., Fukushima, K., Oda, K. ve Okura, I. (2000). Selective aggregation of zinc phthalocyanines in the skin. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4(3): 278-284.
- Tang, Q., Li, H., He, M., Hu, W., Liu, C., Chen, K., Zhu, D. (2006). Low Threshold Voltage Transistors Based on Individual Single-Crystalline Submicrometer-Sized Ribbons of Copper Phthalocyanine. *Advanced Materials*, 18(1): 65-68.
- Thomas, A.L. (1990). *Phthalocyanine research and applications*. CRC Press,
- Toupance, T., Bassoul, P., Mineau, L. ve Simon, J. (1996). Poly (oxyethylene)-substituted copper and lutetium phthalocyanines. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(28): 11704-11710.

- Ukei, K. (1973). Lead phthalocyanine. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 29(10): 2290-2292.
- Van Alphen, J. (1936). On aliphatic polyamines III. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 55(10): 835-840.
- van Nostrum, C.F., Picken, S.J., Schouten, A.-J. ve Nolte, R.J. (1995). Synthesis and supramolecular chemistry of novel liquid crystalline crown ether-substituted phthalocyanines: toward molecular wires and molecular ionoelectronics. *Journal of the American Chemical Society*, 117(40): 9957-9965.
- Wöhrle, D., Benters, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. ve Bogdahn-Rai, T. (2000). Syntheses of structurally uniform polymeric phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4(05): 491-497.
- Wöhrle, D. ve Preußner, E. (1985). Polymeric phthalocyanines and their precursors, 7. Synthesis and analytical characterization of polymers from 1, 2, 4, 5-benzenetetracarboxylic acid derivatives. *Die Makromolekulare Chemie*, 186(11): 2189-2207.
- Wöhrle, D., Tsaryova, O., Semioshkin, A., Gabel, D. ve Suvorova, O. (2013). Synthesis and photochemical properties of phthalocyanine zinc (II) complexes containing o-carborane units. *Journal of Organometallic Chemistry*, 747: 98-105.
- Young, J.G. ve Onyebuagu, W. (1990). Synthesis and characterization of di-substituted phthalocyanines. *The Journal of Organic Chemistry*, 55(7): 2155-2159.
- Zhang, J., Wang, H., Yan, X., Wang, J., Shi, J. ve Yan, D. (2005). Phthalocyanine Composites as High-Mobility Semiconductors for Organic Thin-Film Transistors. *Advanced Materials*, 17(9): 1191-1193.
- Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z. ve Bekaroğlu, Ö. (1996). Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors. *Applied Organometallic Chemistry*, 10(8): 557-577.
- Zyskowski, C.D. ve Kennedy, V.O. (2000). Compounds in the series from boron subphthalocyanine to boron subnaphthalocyanine. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4(08): 707-712.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı ve Soyadı** : Onur Erman DOĞAN

**Doğum Yeri** : Çorum

**Doğum Tarihi** : 06.07.1987

**Medeni Hali** : Bekar

### Eğitim Durumu (Kurum / Kurumlar)

**Lise** : Sincan İbni Sina Lisesi

**Lisans** : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi  
Kimya Bölümü

**Yüksek Lisans** : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

**Anabilim Dalı** : Kimya/Organik Kimya

### İletişim Bilgileri

**Adres** : Cumhuriyet m. 40. s. No:7/15D Atakum/SAMSUN

**E-posta** : ankistizm@msn.com

**Tel No** : 0505 5509892

### Yayınlar

1. Kocak, F., Tanak, H., Agar, E., Dogan, O.E. ve Ozdemir, N. (2015). Crystal structure of 2-[(5-nitrothiophen-2-yl)methylidene]amino}phenol. Acta Crystallographica Section E, 71(6): o418.
2. Evecen, M., Tanak, H., Dege, N., Kara, M., Dogan, O.E. ve Ağar, E. (2017). Molecular structure, spectroscopic, and density functional theory studies of o-Dianisidine. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 648(1): 183-201.