

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



1,4-BİS(AMİNOKSİ)BÜTAN-2,3-DİOL İÇEREN METALSİZ VE METALLİ
FTALOSİYANİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

İBRAHİM HAKKI SANCAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**1,4-BİS(AMİNOKSİ)BÜTAN-2,3-DİOL İÇEREN METALSİZ VE METALLİ
FTALOSİYANİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

İBRAHİM HAKKI SANCAK

KİMYA ANABİLİM DALI

**SAMSUN
2017**

Her Hakkı Saklıdır.

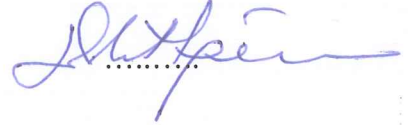
TEZ ONAYI

İbrahim Hakkı SANCAK tarafından hazırlanan “1,4-bis(aminoksi)bütan-2,3-diol İçeren Metalsiz ve Metalli Ftalosiyanın Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 18/05/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.


Danışman Doç. Dr. Yıldırım TOPCU

Jüri Üyeleri

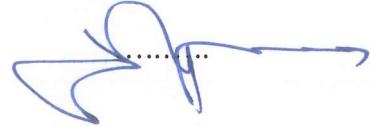
Başkan Doç. Dr. Erbil AĞAR
Ondokuz Mayıs Üniversitesi



Üye Doç. Dr. Cihan KANTAR
Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi



Üye Doç. Dr. Yıldırım TOPCU
Ondokuz Mayıs Üniversitesi



Yukarıdaki sonucu onaylarım. .../.../2017

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.

07.04.2017

İbrahim Hakkı SANCAK



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

1,4-BİS(AMİNOKSİ)BÜTAN-2,3-DİOL İÇEREN METALSİZ VE METALLİ FTALOSİYANİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

İbrahim Hakkı SANCAK

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yıldırım TOPCU

Ftalosiyanimler (Pc'ler) yaklaşık yüzyıl önce keşfedilmiş makromoleküllerdir. Ftalosiyanimler tamamen sentetik ürünlerdir. Yüksek π elektron konjugasyonuna sahiptirler. Bu yüzden kimyasal ve termal kararlılıkları çok yüksektir. Eşsiz optik özellikleri ve kararlılıklarından dolayı metalli ve metallsiz ftalosiyanimler pigment endüstrisi, lazer yazıcılar, fotodinamik kanser tedavisinde, güneş pillerinde, kimyasal ve gaz sensörlerinde, katalizör ve elektrokatalizör olarak, yakıt pillerinde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışmamızda 2,2'-((2,3-dihidroksibütan-1,4-diil)bis(oksi))bis(isoindolin-1,3-dion) (I), 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioksoisoindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))diftalonitril (II) bileşikleri sentezlenmiştir. 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioksoisoindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))diftalo nitril (II) bileşiğinin, DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) katalizörü ve n-pentanol çözücüsü ile reaksiyonu sonucu metallsiz ftalosiyanim (H_2Pc) (1) sentezlenmiştir. 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioksoisoindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi)) diftalonitril (II) bileşiğinin, susuz bakır(II)klorür, DBU ve n-pentanol varlığında reaksiyonu sonucu bakır ftalosiyanim ($CuPc$) (2) polimeri sentezlenmiştir. Daha sonra 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioksoisoindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi)) diftalonitril (II) bileşiği ve sırasıyla susuz metal tuzları ($NiCl_2$, $Co(CH_3COO)_2$ ve $Zn(CH_3COO)_2$) kullanılarak, DBU katalizörü, DMEA çözücüsü ile reaksiyon sonucunda) nikel ftalosiyanim polimeri ($NiPc$) (3), kobalt ftalosiyanim polimeri ($CoPc$) (4) ve çinko ftalosiyanim polimeri ($ZnPc$) (5) sentezlenerek literatüre kazandırıldı. Sentezlenen başlangıç maddelerinin ve ftalosiyanim polimerlerinin yapıları elementel analiz, FT-IR, UV-Vis., 1H -NMR, TG/DTG ve DTA analiz teknikleriyle aydınlatıldı.

Mayıs 2017, 72 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Polimer, Ftalosiyanim, Metallsiz ftalosiyanim, Metalli ftalosiyanim

ABSTRACT

Master's Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL-FREE AND METALLATED PHTHALOCYANINE POLYMERS INVOLVED 1,4-BIS(AMINOXY)BUTANE-2,3-DIOL

İbrahim Hakkı SANCAK

Ondokuz Mayıs University
Graduate School of Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yıldırım TOPCU

Phthalocyanines (Pc) are macromolecules which were discovered about a century ago. Phthalocyanines are completely synthetic products. They have high π electron conjugation. Therefore, their chemical and thermal stability are very high. Because of their unique optical properties and stability metallated and metal-free phthalocyanines are widely used in pigment industry, laser printers, photodynamic therapy in cancer, solar cells, chemical and gas sensors, catalyst and electrocatalyst, fuel cells. In this study, 2,2'-((2,3-dihydroxybutane-1,4-diyl)bis(oxy))bis(isoindoline-1,3-dione) (I), 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioxoisindolin-2-yl)oxy)butane-2,3-diyl)bis(oxy))diphthalonitrile (II) compounds were synthesized. Metal-free phthalocyanine (H₂Pc) (1) was synthesized by the reaction between 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioxoisindolin-2-yl)oxy)butane-2,3-diyl)bis(oxy)) diphthalonitrile (II) and n-pentanol solvent with the DBU (1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene) catalyzer. In consequence of the reaction of 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioxoisindolin-2-yl)oxy)butane-2,3-diyl)bis(oxy)) diphthalonitrile (II), in the presence of DBU, n-pentanol and anhydrous CuCl₂, copper phthalocyanine (CuPc) (2) was synthesized. Then 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioxoisindolin-2-yl)oxy)butane-2,3-diyl)bis(oxy)) diphthalonitrile (II) compound gave the reactions with anhydrous metal salts (CuCl₂, NiCl₂, Co(CH₃COO)₂, Zn(CH₃COO)₂) respectively with usage of DBU catalyzer and DMEA solvent in order to bring about nickel phthalocyanine (NiPc) (3), cobalt phthalocyanine (CoPc) (4) and zinc phthalocyanine (ZnPc) (5) in the sequence of given anhydrous metal salts. The synthesized molecules (I), (II), (1), (2), (3), (4) and (5) were gained to the scientific literature. The structures of synthesized starting compounds and phthalocyanine polymers were illuminated with elemental analysis FT-IR, UV-Vis., ¹H-NMR, TG/DTG and DTA techniques.

May 2017, 72 pages

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

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

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

Bu çalışmamda maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bilgisiyle ve tecrübesiyle bana yol gösteren çok değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Yıldray TOPCU'ya en kalbi duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bana laboratuvarını açan, bilgileriyle beni aydınlatan hocalarım Sayın Doç. Dr. Erbil AĞAR'a ve Sayın Prof. Dr. Ayşen AĞAR'a en kalbi duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışma arkadaşlarım Hande ESERCİ, Araş. Gör. Seher MERAL, Seda Nur AYGÜN ve Fatih KAVRAZ'a teşekkür ederim.

Teknik talep ve ihtiyaçlarımızı gidermede her an yanımızda olan Uzman Kazım CANPOLAT ve Mustafa AL'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatımın her basamağında yanımda olan, beni destekleyen, bugünlere gelmemde çok büyük emekleri olan, haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim en kıymetlilerim; annem Selma SANCAK'a, babam İsmet SANCAK'a, kardeşlerim Furkan SANCAK, Necmettin SANCAK ve Rümeyza SANCAK'a çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, PYO.MUH.1904.15.009 nolu Bilimsel Araştırma Projesi olarak Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

Mayıs 2017, Samsun

İbrahim Hakkı SANCAK

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Ftalosiyanın Keşfi.....	2
2.2. Ftalosiyanın Türleri.....	6
2.2.1. Metalli ftalosiyanınlar.....	6
2.2.2. Metalsiz ftalosiyanınlar.....	7
2.2.3. Subftalosiyanınlar.....	8
2.2.4. Naftaftalosiyanınlar.....	8
2.2.5. Süperftalosiyanınlar.....	9
2.2.6. Polimer ftalosiyanınlar.....	10
2.2.7. Makro halkalı ftalosiyanınlar.....	11
2.2.8. Azaftalosiyanınlar.....	12
2.3. Ftalosiyanın Adlandırılması.....	12
2.4. Ftalosiyanın Özellikleri.....	13
2.4.1. Ftalosiyanın kimyasal özellikleri.....	13
2.4.2. Ftalosiyanın fiziksel özellikleri.....	14
2.4.3. Ftalosiyanın agregasyon özellikleri.....	16
2.5. Ftalosiyanın Saflaştırma Yöntemleri.....	19
2.6. Ftalosiyanın Spektral Özellikleri.....	20
2.6.1. Ftalosiyanın UV-Vis. spektroskopisi.....	20
2.6.2. Ftalosiyanın FT-IR spektroskopisi.....	21
2.6.3. Ftalosiyanın NMR spektroskopisi.....	22
2.7. Ftalosiyanın Sentezi.....	22
2.7.1. Metalsiz ftalosiyanın (H ₂ Pc) sentezi.....	22
2.7.2. Metalli ftalosiyanın (MPc) sentezi.....	23
2.8. Mikrodalga Yöntemiyle Ftalosiyanın Sentezi.....	24
2.9. Ftalosiyanın Uygulama Alanları.....	26
2.9.1. Ftalosiyanın boya ve tekstil alanında uygulamaları.....	26
2.9.2. Ftalosiyanın katalizör olarak uygulamaları.....	27
2.9.3. Ftalosiyanın sıvı kristal olarak uygulamaları.....	28
2.9.4. Ftalosiyanın fotodinamik terapide uygulamaları.....	30
2.9.5. Ftalosiyanın ince film olarak uygulamaları.....	31
2.9.6. Ftalosiyanın optik veri depolama alanında uygulamaları.....	32
2.9.7. Ftalosiyanın elektrografi alanında uygulamaları.....	32
2.9.8. Ftalosiyanın alan etkili transistörler (FET) olarak uygulamaları.....	33
2.9.9. Ftalosiyanın gaz sensörü olarak uygulamaları.....	33
2.9.10. Ftalosiyanın kimyasal sensör olarak uygulamaları.....	33
2.9.11. Ftalosiyanın doğrusal olmayan optik cihazlarda uygulamaları.....	34
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI.....	35
4. MATERYAL YÖNTEM VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	36
4.1. Kullanılan Kimyasallar.....	36

4.2. Kullanılan Cihazlar.....	36
4.3. Deneysel Çalışmalar.....	36
4.3.1. 4-Nitroftalimid bileşiğinin sentezi.....	36
4.3.2. 4-Nitroftalamid bileşiğinin sentezi.....	37
4.3.3. 4-Nitroftalonitril bileşiğinin sentezi.....	37
4.3.4. 2,2'-((2,3-dihidroksibütan-1,4-diil)bis(oksi))bis(isoindolin-1,3-dion) bileşiğinin (I) sentezi.....	38
4.3.5. 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioksoisoindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))di ftalonitril bileşiğinin (II) sentezi.....	40
4.3.6. Metallsiz ve metalli ftalosiyanın polimerlerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu.....	43
4.3.6.1. Metallsiz ftalosiyanın polimerinin (H ₂ Pc) (1) sentezi ve yapısal karakterizasyonu.....	43
4.3.6.2. Bakır içeren ftalosiyanın polimerinin (CuPc) (2) sentezi ve yapısal karakterizasyonu.....	46
4.3.6.3. Nikel içeren ftalosiyanın polimerinin (NiPc) (3) sentezi ve yapısal karakterizasyonu.....	48
4.3.6.4. Kobalt içeren ftalosiyanın polimerinin (CoPc) (4) sentezi ve yapısal karakterizasyonu.....	52
4.3.6.5. Çinko içeren ftalosiyanın polimerinin (ZnPc) (5) sentezi ve yapısal karakterizasyonu.....	54
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	59
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	65
7. KAYNAKLAR.....	66
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

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

KISALTMALAR

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

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Metalsiz (a) ve metalli (b) ftalosiyanın bileşikleri.....	2
Şekil 2.2. Metalli ftalosiyanın için ideal geometriler.....	4
Şekil 2.3. Ftalosiyanınların porfirin yapılarıyla ilişkisi	5
Şekil 2.4. a- metil grubu, b- aza grubu.....	5
Şekil 2.5. Metalli ftalosiyanın yapısı (MPc) genel gösterimi.....	6
Şekil 2.6. Metalsiz ftalosiyanın (H ₂ Pc)	7
Şekil 2.7. Subftalosiyanın sentezi	8
Şekil 2.8. Sübstitüe naftaftalosiyanın sentezi.....	9
Şekil 2.9. Sübstitüe süperftalosiyanın sentezi.....	10
Şekil 2.10. Polimer ftalosiyanın örneği.....	11
Şekil 2.11. Azaftalosiyanın yapısı.....	12
Şekil 2.12. Ftalosiyanın molekülünün numaralandırılması	13
Şekil 2.13. Ftalosiyanınların kristal şekilleri.....	15
Şekil 2.14. Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapıları a: kare düzlem (dört koordinasyonlu), b: kare piramit (beş koordinasyonlu), c: oktahedral (altı koordinasyonlu)	16
Şekil 2.15. Metalsiz ftalosiyanın dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı UV-Vis. Spektrumu	17
Şekil 2.16. Metalsiz ftalosiyanın 25°C ve 50°C'deki elektronik absorpsiyon spektrumu	18
Şekil 2.17. Metalsiz ve metalli ftalosiyanınların UV-Vis. Spektrumları	21
Şekil 2.18. Metalsiz ftalosiyanın elde edilış yöntemlerinin şematik gösterimi.....	23
Şekil 2.19. Metalli ftalosiyanınların (MPc) genel sentez yöntemleri şeması.....	24
Şekil 2.20. Mikrodalga sentez yöntemiyle ftalosiyanın sentezi.....	25
Şekil 2.21. Bakır ftalosiyanın boyaları.....	26
Şekil 2.22. Katalitik uygulamalara yönelik perfloroalkil grupları taşıyan metalli ftalosiyanınların.....	28

Şekil 2.23. Sıvı kristal özellik gösteren tetra süstitüe metallsiz ftalosiyanın	30
Şekil 2.24. Çinko tetrakarboksioktafloro ftalosiyanın (ZnC_4F_8Pc).....	31
Şekil 2.25. NLO incelemelerinde kullanılan hegzadekafloroftalosiyanın bileşikleri	34
Şekil 4.1. 4-Nitroftalimid bileşiğinin sentezi	37
Şekil 4.2. 4-Nitroftalamid bileşiğinin sentezi	37
Şekil 4.3. 4-Nitroftalonitril bileşiğinin sentezi.....	38
Şekil 4.4. 2,2'-((2,3-dihidroksibütan-1,4-diil)bis(oksi))bis(isoindolin-1,3-dion) bileşiğinin (I) sentez reaksiyonu	38
Şekil 4.5. 2,2'-((2,3-dihidroksibütan-1,4-diil)bis(oksi))bis(isoindolin-1,3-dion) (I) bileşiğine ait FT-IR spektrumu	39
Şekil 4.6. 2,2'-((2,3-dihidroksibütan-1,4-diil)bis(oksi))bis(isoindolin-1,3-dion) (I) bileşiğine ait 1H -NMR spektrumu	40
Şekil 4.7. 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioksoisoindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))di ftalonitril bileşiğinin (II) sentez reaksiyonu	41
Şekil 4.8. 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioksoisoindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))di ftalonitril (II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu	41
Şekil 4.9. 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioksoisoindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))di ftalonitril (II) bileşiğine ait 1H -NMR spektrumu.....	42
Şekil 4.10. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H_2Pc) (1) ait FT-IR spektrumu	43
Şekil 4.11. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H_2Pc) (1) ait UV-Vis. spektrumu	44
Şekil 4.12. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H_2Pc) (1) ait 1H -NMR spektrumu	44
Şekil 4.13. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H_2Pc) (1) ait TG, DTG ve DTA eğrileri	45
Şekil 4.14. Sentezlenen bakır ftalosiyanın polimerine ($CuPc$) (2) ait FT-IR spektrumu	46
Şekil 4.15. Sentezlenen bakır ftalosiyanın polimerine ($CuPc$) (2) ait UV-Vis. spektrumu	47
Şekil 4.16. Sentezlenen bakır ftalosiyanın polimerine ($CuPc$) (2) ait TG, DTG ve DTA eğrileri	47
Şekil 4.17. Sentezlenen nikel ftalosiyanın polimerine ($NiPc$) (3) ait FT-IR spektrumu	49

Şekil 4.18. Sentezlenen nikel ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait UV-Vis. spektrumu	49
Şekil 4.19. Sentezlenen nikel ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait ¹ H-NMR spektrumu	50
Şekil 4.20. Sentezlenen nikel ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait TG, DTG ve DTA eğrileri	51
Şekil 4.21. Sentezlenen kobalt ftalosiyanın polimerine (CoPc) (4) ait FT-IR spektrumu	52
Şekil 4.22. Sentezlenen kobalt ftalosiyanın polimerine (CoPc) (4) ait UV-Vis. spektrumu	53
Şekil 4.23. Sentezlenen kobalt ftalosiyanın polimerine (CoPc) (4) ait TG, DTG ve DTA eğrileri	53
Şekil 4.24. Sentezlenen çinko ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait FT-IR spektrumu	55
Şekil 4.25. Sentezlenen çinko ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait UV-Vis. spektrumu	55
Şekil 4.26. Sentezlenen çinko ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait ¹ H-NMR spektrumu	56
Şekil 4.27. Sentezlenen çinko ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait TG, DTG ve DTA eğrileri	57
Şekil 4.28. Tez kapsamında sentezlenen ftalosiyanın polimerlerinin tahmini yapısı	58
Şekil 5.1. Ftalosiyanın polimerlerinde teorik hesaplamaların yapıldığı monomer yapısı	64

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. 2,2'-((2,3-dihidroksibütan-1,4-diil)bis(oksi))bis(isoindolin-1,3-dion) (I) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	40
Çizelge 4.2. 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioksoisoindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))di ftalonitril (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları	42
Çizelge 4.3. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H ₂ Pc) (1) ait elementel analiz sonuçları.....	46
Çizelge 4.4. Sentezlenen bakır ftalosiyanın polimerine (CuPc) (2) ait elementel analiz sonuçları.....	48
Çizelge 4.5. Sentezlenen nikel ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait elementel analiz sonuçları	51
Çizelge 4.6. Sentezlenen kobalt ftalosiyanın polimerine (CoPc) (4) ait elementel analiz sonuçları.....	54
Çizelge 4.7. Sentezlenen çinko ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait elementel analiz sonuçları.....	57

1. GİRİŞ

Ftalosiyanimler tetrabenzoporfizarin içeren mavi-yeşil renkli bileşiklerdir. Ticari öneme sahip olmalarından dolayı 1928 yılından sonra araştırma yapılan yapay boyar maddeler sınıfını oluştururlar. Kuvvetli oksitleyici reaktifler olması, ışığa ve kimyasal maddelere karşı dayanıklı olmaları en önemli özellikleridir. (Moser ve Thomas, 1964).

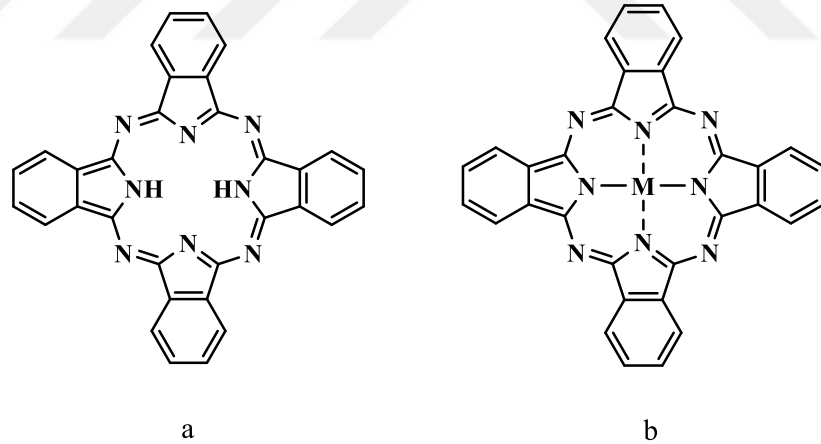
20. yüzyılın başlarında rastlantı sonucu bulunmuşlardır. 1934 yılında yapılarının aydınlatılıp yayınlanmasından sonra ftalosiyanim bileşikleri mavi ve yeşil renkleriyle boyar madde olarak kullanılmıştır (Moser ve Thomas, 1983). Son zamanlarda yapılan çalışmalar neticesinde elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite, elektronik özellik, vs. gibi değişik özelliklerin tespit edilmesi ftalosiyanimlere yeni uygulama alanları açmıştır. Periferik pozisyonlarına çeşitli süstitüentlerin eklenmesi değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimini sağlayacaktır. Bu açıdan başka metal iyonlarını da bağlayabilecek donör gruplarını taşıyan makrosiklik gruplar özellikle faydalıdır. Donör grubu olarak yalnız oksijen içeren taç eterler alkali metallerle katılma bileşikleri oluştururken, makroaza halkaları geçiş metalleriyle kompleks oluştururlar (Wöhrle vd, 1993).

Ftalosiyanimlerin olası kullanım alanları için yapılan son çalışmalar kimyasal sensörlerde hassas bileşenler, kanserin fotodinamik terapisi, bilgisayarlarda optik teknolojiye dayalı okuma, yazma diskleri (CD, DVD) ve ilgili bilgi depolama sistemlerindeki uygulamaları, yakıt hücresi uygulamaları, elektrokataliz, enerji üretiminde fotovoltajik hücre elementleri ve lazer boyaı gibi geniş kullanım alanları vardır. Ftalosiyanimlerin yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonuna sahip olmaları nedeniyle kimyacılar için önemli bir ilgi alanı oluşturmaktadır (Thompson vd, 1993).

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyanın Keşfi

Ftalosiyaninler, 18 π elektron sistemine sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) düzlemsel makro halkalardan oluşurlar. Bunlar, vücutta oksijen taşınmasını sağlayan hemoglobin ve fotosentez temel görevi üstlenen klorofil gibi doğada bulunan porfirinlere yapısal olarak benzeyen dört iminoizoindolin biriminin kondenzasyon ürünleridir. Doğadaki benzerlerinin incelenmesinde uygun birer molekül modeli olan ftalosiyaninler, zamanla özelliklerinin keşfedilmesiyle birlikte birçok uygulamada porfirinlere üstünlük sağlamış; günümüzde ise üzerinde en çok çalışılan koordinasyon ve makrosiklik bileşikler olmuşlardır. Ftalosiyanın adını Yunanca’da mineral yağı anlamına gelen “naphta” ve koyu mavi anlamındaki “cyanine” kelimelerinden alır. Tetraazatetrazabenzoporfirinler olarak da adlandırılan ftalosiyaninler (Pc), maviden yeşile kadar değişebilen koyu renklere sahiptirler. Metalli ftalosiyaninlerin oluşumu molekülde merkezde bulunan hidrojen atomlarının metal katyonu ile yer değiştirmesi ile gerçekleşir.



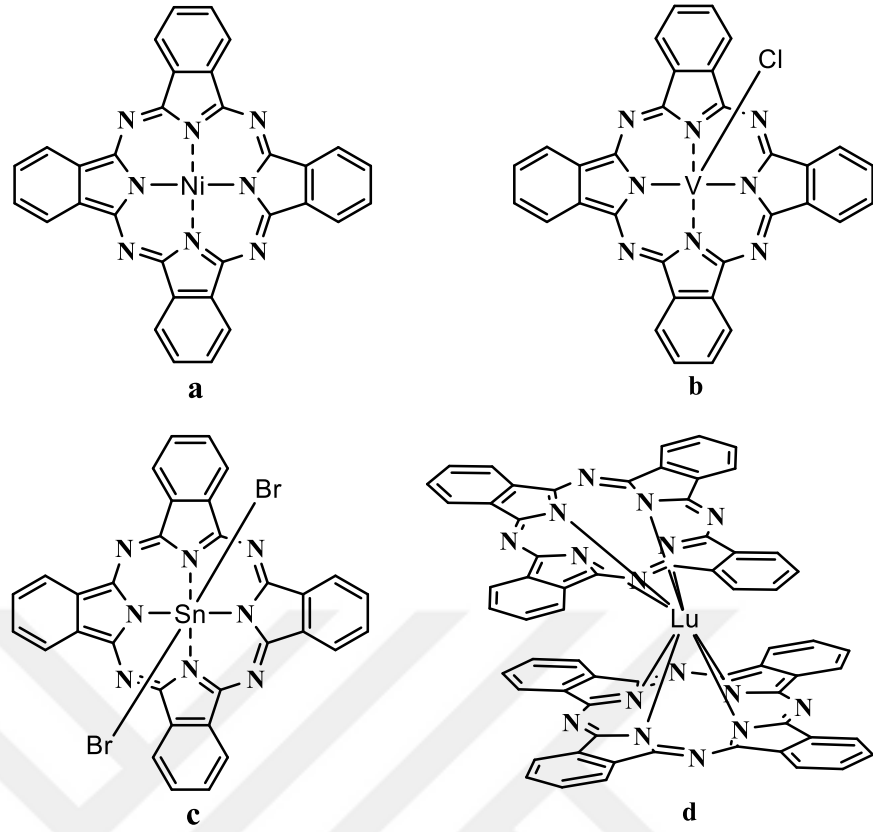
Şekil 2.1. Metalsiz (a) ve metalli (b) ftalosiyanın bileşikleri (Robertson, 1935)

İlk metalsiz ftalosiyanın bileşiği 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından asetik asit ve flatimit’den *o*-siyanobenzamid sentezi sırasında tanımlanamayan koyu mavi renkli yan ürün olarak elde edilmiştir (Moser ve Thomas, 1983). İlk metalli ftalosiyanın Diesbach ve Van Der Weid tarafından *o*-dibromobenzenin bakır siyanürle piridin içerisinde 200°C’de ısıtılması ile çözünmeyen mavi renkli ürün olarak elde edilen bakır ftalosiyanın olmuştur (Diesbach ve Weid, 1927). Ftalosiyanın yapısı 1933 yılında 4 yıl süren çalışmalar sonucu Linstead ve grubu

tarafından aydınlatılmıştır. Bu araştırmacılar ftalosiyanimler üzerinde yaptığı fizikokimyasal ölçümlerle ftalosiyanimlerin yapılarını aydınlatmışlardır. X-ışını ve elektron mikroskopu gibi metotlarla da ftalosiyanimlerin düzlemselliğini tespit etmişlerdir (Şekil 2.1) (Robertson, 1935).

Ftalosiyanimler metal tuzları ile şelat kompleksleri oluştururlar. Ftalosiyanimlerin ligant davranışı en önemli özelliklerinden biridir. Kararlı yapıları olan tetrapireol türevi makrosiklik bileşikleri konjuge π -elektron sistemlerine, yüksek simetriye, düzlemselliğe ve elektron delokalizasyonuna sahip olduklarından optik veri depolama, gaz sensörü, sıvı kristal, lazer teknolojisi için boyar madde olarak kullanımı gibi uygulama alanı geniştir. Düzlemsel geometrili bu moleküllerin aromatik makro halkalarının hem verici (donör), hem de alıcı (akseptör) olması değişik reaksiyonları katalizleme yeteneğini ortaya çıkarmıştır.

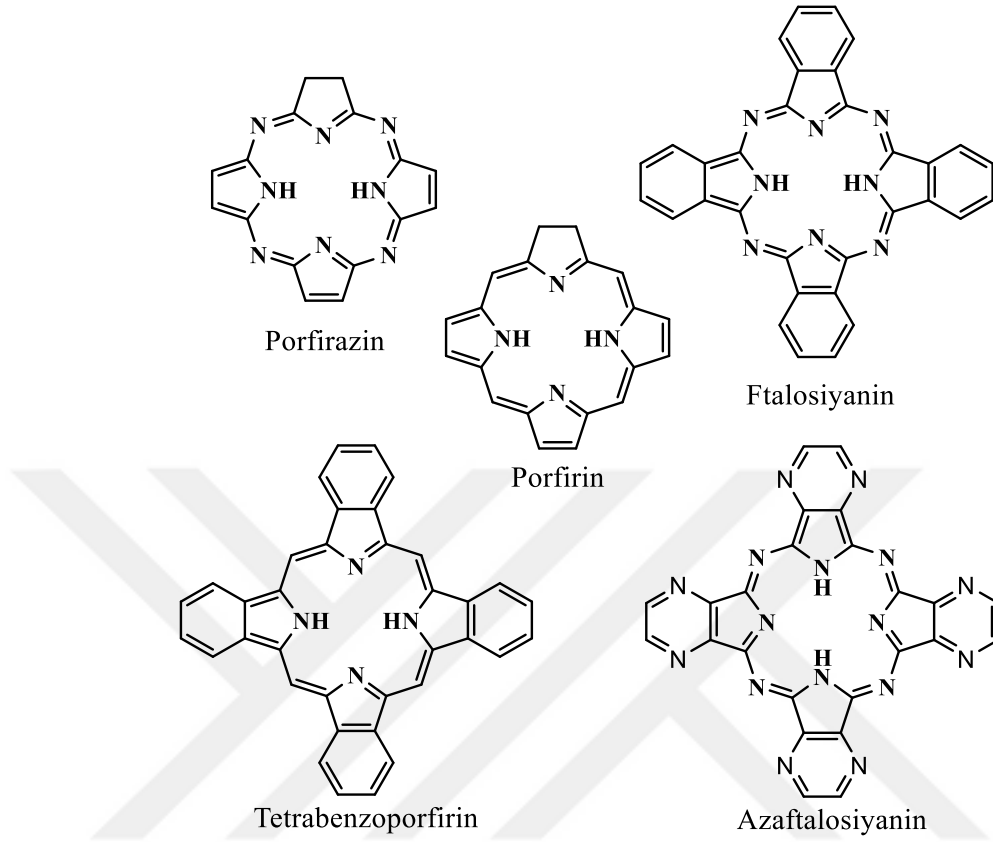
Bu zamana kadar 70 farklı element, ftalosiyanimlerde merkez atom olarak kullanılmıştır. Kare düzlem geometride olan ftalosiyanimin koordinasyon sayısı dördür. Daha yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metallerle, karepiramit, tetrahedral ve oktahedral geometrik yapıya sahip yapılar oluşur. Ftalosiyanimler, Lantanit ve Aktinitlerle sekiz koordinasyonlu sandviç tarzı kompleksler oluştururlar (Şekil 2.2) (Turek vd, 1987).



Şekil 2.2. Metalli ftalosiyanın için ideal geometriler (a-kare düzlem, b-kare piramit, c-oktahedral, d-sandviç tipi) (Turek vd, 1987)

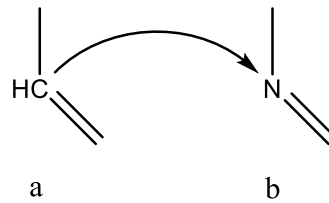
Tetrapirrol bileşiklerde pirrol heteroatomları birbirinden karbon ile ayrılırsa porfirin (P), azot ile ayrılırsa porfirazin (Pz), azot ile ayrılan pirrol heteroatomu benzen grubu içerirse ftalosiyanın (Pc) olarak adlandırılır (Şekil 2.3). Porfirinler belli dalga boylarında radyasyon enerjisi absorpladıklarından ışığa duyarlı maddeler veya ışığa karşı koruyucu maddeler olarak bilinirler. Porfirin metal kompleksleri biyokimya ve koordinasyon kimyası açısından önemli yere sahiptirler. Bu bileşikler kana kırmızı rengini veren hemoglobin ve yapraklara yeşil renk veren klorofil ve B₁₂ vitaminin yapısında da bulunurlar. Porfirin ve ftalosiyanın, temelde birbirinden farklıdır. Porfirin yapısı, dört pirrol biriminin metil karbonlarının π -konjugasyonu ile oluşmuştur. Ftalosiyanın molekülü ise yapısındaki dört izoindolin grubunun azo atomları ile bağlanmasıyla oluşur. Ftalosiyanın de porfirin halkası gibi 18 π -elektron sistemi ile Hückel kuralına göre aromatik özellik gösterir. Ftalosiyanın yapısında halkayı oluşturan bağlar daha kısadır. Porfirinlerdeki pirrol halkalarını birbirine bağlayan metilen köprülerinin yerini imino köprüsü alırsa tetraazaporfirinler yani porfirazinler elde edilir. Amfoter özellik gösteren porfirazinler 18 π -elektronuna

sahiptirler. Porfirinlerle ftalosiyeninler arasında özelliklere sahip olan porfirazinler genellikle boya olarak kullanılır (Kadish vd, 2000).



Şekil 2.3. Ftalosiyeninlerin porfirin yapılarıyla ilişkisi (Kadish vd, 2000)

Ftalosiyeninlerin porfirin yapısından farkı; dört benzo birimi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Porfirindeki metil grupları aza köprüleriyle yer değiştirmiştir (Şekil 2.4) (Ziolo ve Extine, 1981).



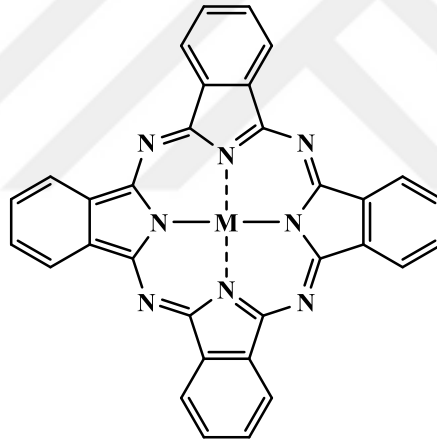
Şekil 2.4. a- metil grubu, b- aza grubu (Ziolo ve Extine, 1981)

18 π -elektronlu düzlemsel bir makro halka olan ftalosiyeninler dört izoindolin birimini 1,3-konumlarından aza köprüleriyle bağlanması sonucu oluşmaktadır (Wörhle vd, 1985).

2.2. Ftalosiyanin Türleri

2.2.1. Metalli ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin ligand olarak davrandığı metal kompleksleri genellikle mavi ve yeşil renklidir. X-ışınları çalışmaları ftalosiyanin makro halkasının merkez atom etrafında düzlemsel bir yapıda olduğunu göstermektedir (Şekil 2.5). Metalli ftalosiyaninlerin kolaylıkla sentezlenebilmeleri, düşük maliyetleri, yüksek kimyasal kararlılıkları nedeniyle çeşitli fenollerin, alkanların, alkenlerin, tiyollerin oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmışlardır. Metalli ftalosiyaninler hızlı elektron transferi yapabilen katalizörler olup defalarca indirgenme yükseltgenme reaksiyonu verebilirler. Bu nedenle metalli ftalosiyaninler oksijeni aktif hale getiren bir organik substratın yükseltgenmesini katalizleyebilirler (Mckeown, 1998).



Şekil 2.5. Metalli ftalosiyanin yapısı (MPC) genel gösterimi (Byrne vd, 1934)

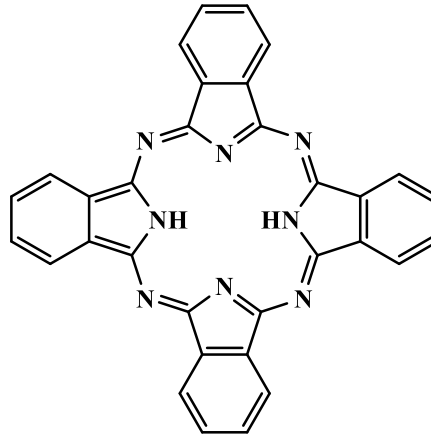
Çözünürlüğü iyi olan ftalosiyaninler, çözünürlüğü az olanlara göre daha ılımlı şartlar altında reaksiyon verirler. Bu durum bağlı olan grupların termal kararlılığıyla alakalıdır. Son zamanlarda yapılan çalışmalar ftalosiyaninlerin sentez koşullarını daha ılımlı hale getirebilmek üzerine olmuştur. Özellikle reaksiyon sıcaklığının düşürülmesiyle ilgili çalışmalarda başarıya ulaşılmıştır. Bu şekildeki reaksiyonlar genellikle n-pentanol veya uygun bir alkolün kaynama sıcaklığında kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. Metalli ftalosiyaninlerin reaksiyonlarında katalizör olarak 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) kullanılmaktadır. Linstead metodunda kullanılan lityum alkoksitler, uygun bir metal tuzu ilavesiyle diğer metalli

ftalosiyanin türleri içerisinde kolayca taşınabilen lityum ftalosiyanin ara ürün oluşumuna sebebiyet vermektedir (Kim vd, 2000).

Yukarıda verilen metotlar merkez atomu farklı (Cu, Zn, Ni, Pt, Lu vb.) değişik ftalosiyanin türevlerinin sentezinde kullanılabilir. Şaşmaz ve arkadaşları farklı merkez atomları kullanarak (Cu, Ni, Co, Zn, Fe) değişik ftalosiyanin türevleri sentezlemişlerdir (Şaşmaz vd, 1999). Fakat bu metotlar bütün ftalosiyaninler için uygun değildir. Mesela, silisyum ftalosiyanin, rutenyum ftalosiyaninin sentezi daha farklı şartlar gerektirir (Kobayashi ve Lever, 1987).

2.2.2. Metallsiz ftalosiyaninler

Metallsiz ftalosiyaninler (H_2Pc) ftalonitril, diiminoizindol veya diğer başlangıç maddelerinden sentezlenebilirler. Bu reaksiyon için genellikle kullanılan çözücüler n-pentanol ve *N,N*-dimetiletanolamin (DMEA) gibi protik çözücülerdir. Reaksiyon verimini arttırmak için katalizör olarak 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) gibi bazik katalizörler kullanılabilir. Lityum veya sodyum alkoloidler gibi bazik reaktifler kullanılırsa metalli ftalosiyaninler (MPc) oluşur. Oluşan metalli ftalosiyaninler asit ve su ile yıkanarak kolayca metallsiz ftalosiyanin (H_2Pc) elde edilebilir (Şekil 2.6) (Turek vd, 1987).



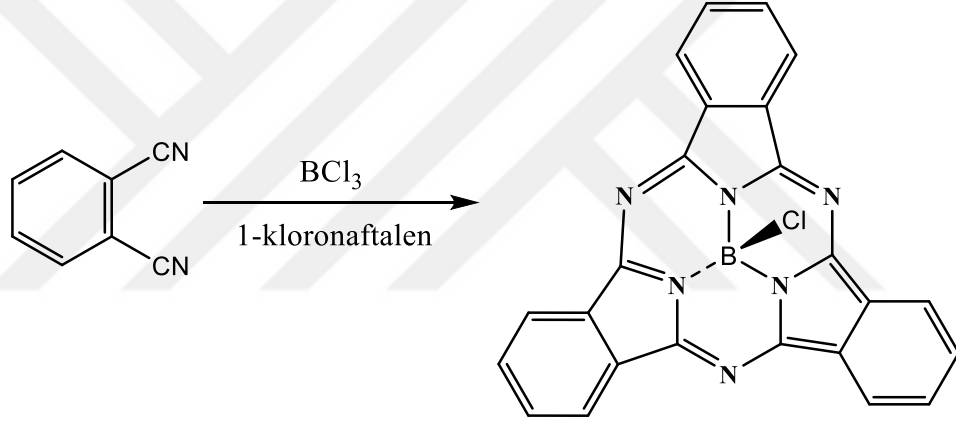
Şekil 2.6. Metallsiz ftalosiyanin (H_2Pc) (Byrne vd, 1934)

Metallsiz ftalosiyaninler renklerinden dolayı boya ve otomobil sanayisinde önemli bir yere sahiptir (Matsomoto vd, 1999).

2.2.3. Subftalosiyeninler

Subftalosiyeninler 1972 yılında Meller ve Ossa tarafından ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 2.7). Subftalosiyeninler ftalosiyeninlerin en düşük homologlarıdır.

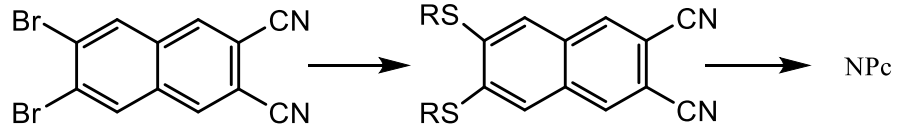
Subftalosiyeninler delokalize olmuş 14- π elektronu ihtiva eden sistemler olduklarından UV ve görünür bölgede şiddetli absorpsiyon pikleri verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır. Soret ile Q bandına benzer absorpsiyon pikleridir. Subftalosiyeninler hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli maddelerdir. Subftalosiyeninlerin kristal yapıları aydınlatılmış olup ‘kase’ biçimindedir. Subftalosiyeninler de diğer ftalosiyeninler gibi olağanüstü optik ve elektriksel özellikler gösterirler (Hanack vd, 1991).



Şekil 2.7. Subftalosiyenin sentezi (Hanack vd, 1991)

2.2.4. Naftaftalosiyeninler

Ftalosiyeninlerin diğer bir türevi de naftaftalosiyeninlerdir (NPc) (Şekil 2.8) (Mikhaleiko vd, 1971). Naftaftalosiyeninler her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının ilave edilmesiyle oluşurlar ve elektronik spektrumunda yaklaşık 740-780 nm’de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. Naftaftalosiyeninler genellikle koyu yeşil renkte kristal yapılu bileşiklerdir. Kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar. Naftaftalosiyeninler ilave π -elektron sistemleri nedeni ile oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İlave π -elektron sistemi NPc’lerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, fotoiletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler (Marcuccio vd, 1985; Mikhaleiko vd, 1971).

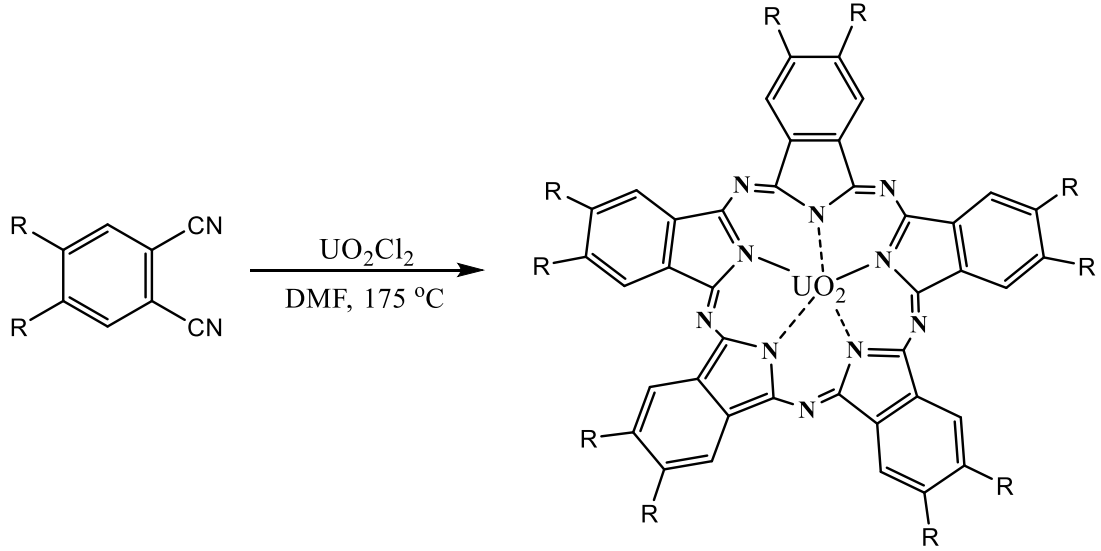


Şekil 2.8. Sübstitüe naftaftalosiyenin sentezi (Mikhalenko vd,1971)

2.2.5. Süperftalosiyeninler

Susuz uranyum klorürün, ftalonitril ile olan reaksiyonu siklik yapıda dört alt birimli normal ftalosiyenin kompleksi oluşumuyla sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis(2-iminoizoidol) kompleksi yani süperftalosiyenin elde edilir. Süperftalosiyeninler $22-\pi$ elektrona sahip konjuge makrosiklik yapılardır. Bu tarz ftalosiyeninler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride azot atomlarıyla koordine olması ile oluşur.

X-ışını kırınım çalışmaları, uranyum atomunun pentagonal bipiramidal yapıda ortalama $0,20 \text{ \AA}$ 'luk bir sapma ile ftalosiyenin çekirdeğindeki beş azot atomu ile koordine halde bulunduğunu gösterir. Süperftalosiyeninlerin elektronik spektrumlarında 914 nm 'de bir band, 810 nm 'de bir omuz ve 420 nm 'de tekrar bir band gözlenir. Bu bandlar diğer ftalosiyenin türlerinde gözlenen Soret ve Q bandlarının analoglarıdır. Sübstitüe süperftalosiyeninler, kuru DMF veya kinolin içerisinde sübstitüe ftalonitril ile susuz uranyl klorürün siklopentamerizasyonu ile sentezlenebilir (Şekil 2.9). Ürün izomer karışım halinde elde edildiğinden reaksiyon verimi çok düşüktür (Day vd, 1975; Marks ve Stojakovic, 1978)



Şekil 2.9. Sübstitüe süperftalosiyenin sentezi (Marks ve Stojakovic, 1978)

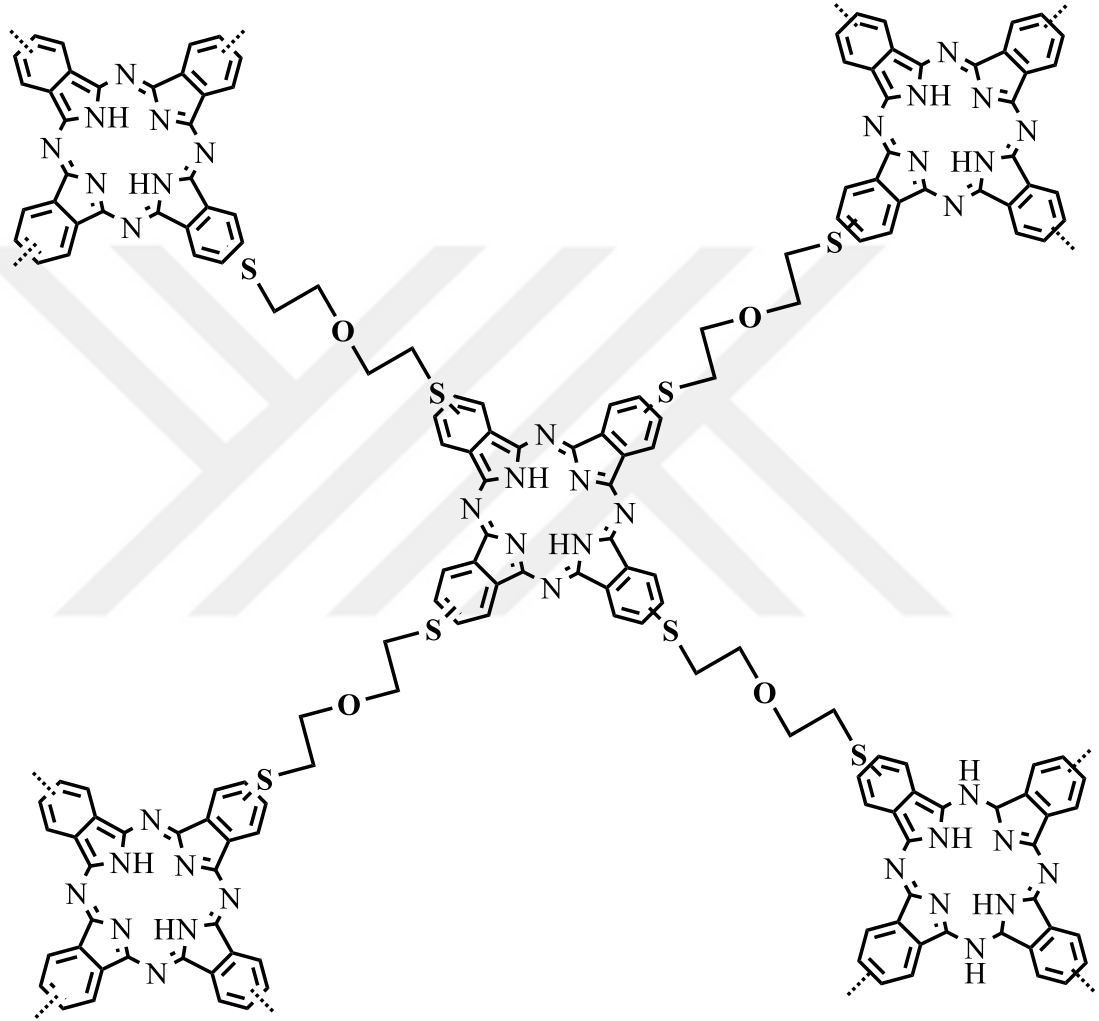
2.2.6. Polimer ftalosiyanimler

Genellikle üç tip polimer ftalosiyanim vardır; birincisi ftalosiyanimlerin monomer fenil halkaların difenil bağlarla bağlanmasıdır (Kantar vd, 2008), ikincisi ftalosiyanimlerin monomerlerle birlikte ortak fenil halkalarını paylaşması, üçüncüsü ftalosiyanimlerin ortak fenilen halkalarını paylaşmasıdır. Bakır ftalosiyanim polimerleri ilk olarak 1940 yılında hazırlanmıştır.

Yaygın organik çözücülerde pek çözünmeyen polimerik ftalosiyanimler, bazen konsantre sülfirik asitte kısmen çözünürler. Bu nedenle reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarından ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden Sokslet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileriyle muamele edilerek saflaştırılırlar. Tetrakarbonitrillerden polisiklopolimerizasyon reaksiyonu esnasında yan ürün olarak poli-izoindolin ve politriazin oluşabilir. Oluşan bu yan ürünler kovalent bağlarla ftalosiyanim yapısına alt birimler olarak bağlanır ve bu yapıdan ayrılamazlar. Polimerik ftalosiyanimler, reaktantların stokiyometrik oranlarda, uygun reaksiyon şartlarında reaksiyona sokulmasıyla elde edilirler. Bu reaksiyon bir redoks reaksiyonudur ve ftalosiyanim biriminin dianyonik formunu oluşturmaktadır (Wöhrle vd, 2000).

Polimerik ftalosiyanimlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyanim türlerine kıyasla oldukça büyüktür. Polimerik ftalosiyanimler çoğunlukla siklotetramerizasyon reaksiyonları ile hazırlanırlar. Polimerik ftalosiyanimler düşük molekül ağırlıklı

ftalosiyaninlere oranla genellikle yüksek termal kararlılığa ve iletkenliğe sahiptirler. Fakat polimer ftalosiyaninler su ve yaygın olarak kullanılan organik çözücülerdeki düşük çözünürlüğünden dolayı kısıtlı alanlarda kullanılabilirliğe sahiptirler (Kantekin vd, 2008). Ağar ve arkadaşları değişik sübstitüe gruplar kullanarak ağ örgülü ftalosiyanin polimerleri sentezini gerçekleştirmişlerdir (Ağar vd, 1998; Akdemir vd, 2006).



Şekil 2.10. Polimer ftalosiyanin örneği (Ağar vd, 1997)

2.2.7. Makro halkalı ftalosiyaninler

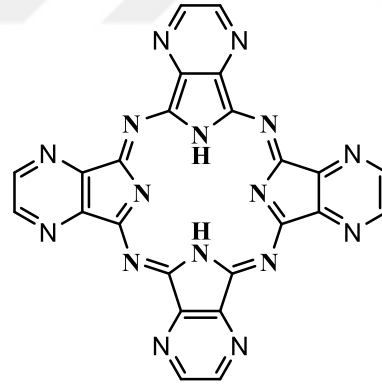
Sübstitüe grup olarak makrosiklik halka içeren ilk ftalosiyaninler, tetra (15-crown-5) sübstitüe ftalosiyaninlerdir. Bu bileşiklerden ilk olarak Cu ftalosiyanin türevi 1986 yılında Bekaroğlu ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışma ile bunlardan habersiz olarak Nolte ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışma vardır (Koray vd, 1986; Hendrix vd, 1986). Daha sonra Bekaroğlu ve arkadaşları çalışmalarında 4,5-

dibromobenzo(15-crown-5)'in kuru DMF içerisinde CuCN ile reaksiyonundan 4,5-disiyanobenzo(15-crown-5)'i ve bundan sonra hareketle metallsizftalosiyenin ile birlikte çeşitli metal ftalosiyenin türevlerini elde etmeyi başarmışlardır (Ahsen vd, 1988). Ağar ve arkadaşları da 11-12 üyeli diaza, triaza, oksaditiyoaza, oksatetratiyo makrosiklik gruplar içeren süstitüe metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Ağar vd, 1995; Ağar vd, 1997; Ağar vd, 1998; Ağar vd, 1999; Şaşmaz vd, 1998).

2.2.8. Azaftalosiyeninler

Azaftalosiyeninler; 4 pirazin halkasının porfirazin iskeletiyle halka oluşturması ile meydana gelir. Azaftalosiyeninler “AzaPc” olarak gösterilirler (Uslu ve Gül, 2008).

Azaftalosiyeninler; ftalosiyenindeki bazı benzen karbonları azot atomları ile yer değiştirmesi sonucu meydana gelmiştir (Morkved vd, 2009). Şekil 2.11’de azaftalosiyenin yapısı gösterilmiştir. Azaftalosiyenin yapısındaki 8 fazla azot atomu, makrohalkanın polarlılığını artırır. Azaftalosiyeninler genel olarak ftalosiyeninlerden daha çözünürdür (Morkved vd, 2013).



Azaftalosiyenin

Şekil 2.11. Azaftalosiyenin yapısı (Uslu ve Gül, 2008)

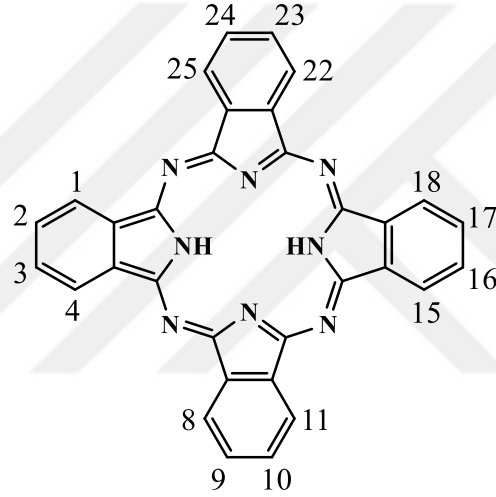
2.3. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Metallsiz ftalosiyeninler “serbest baz ftalosiyenin”, “di-hidrojen ftalosiyenin” (H₂Pc) ya da yalnız “ftalosiyenin” (Pc) olarak adlandırılırlar.

Metalli ftalosiyeninlerde (MPc) bulunan katyon ftalosiyenininden önce kullanılarak kısaltma yapılır (ZnPc gibi). Ftalosiyenin halkasındaki kabul edilmiş

numaralama sistemi Şekil 2.12’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” (periferal) konumlardaki süstitüentler β -süstitüentler; 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan “np” (non-periferal) konumlardaki süstitüentler α -süstitüentler olarak adlandırılır.

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



Şekil 2.12. Ftalosiyanin molekülünün numaralandırılması (Rager vd, 1999)

2.4. Ftalosiyaninlerin Özellikleri

2.4.1. Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri

Ftalosiyanin molekülleri dört iminoizindol biriminin bir araya gelmesiyle meydana gelirler ve bu yüzden gergin bir yapıya sahiptirler. Metalli ftalosiyaninlerin verimi metalsiz ftalosiyaninlerden daha yüksektir. Bunun sebebi metalli ftalosiyaninlerin elde edilmesi sırasında ortamdaki metal iyonlarının halkalaştırıcı etkisidir (Snow vd, 1984).

Ftalosiyaninlerin merkezindeki metal atomlarının çeşitliliği kimyasal özelliklerinin değişmesine neden olur. Metal iyonunun çapı ftalosiyanin oyuğunun çapına uygunsa kararlı yapıya sahip ftalosiyaninler elde edilir. Metal iyonunun çapı

ftalosiyenin oyuğundan büyük veya küçükse metal iyonları ftalosiyan halkasından kolay ayrılabilirdi için daha kararsız ftalosiyaninler elde edilir (Değirmencioğlu vd, 2010).

Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere ikiye ayrılırlar. Elektrovalent ftalosiyaninler alkali ve toprak alkali metaller içerirler ve yaygın organik çözücülerde çözünürlükleri zayıftır. Su, sulu alkol, seyreltik anorganik asitlerle muamele edildiklerinde metal iyonları merkezden kolayca ayrılır. Kovalent ftalosiyaninler ise kinolin vb. çözücülerde kısmen çözünürler, kuvvetli bazlara ve nitrik asit hariç diğer asitlere karşı dayanımları yüksektir. Bu şekilde dayanıklı olmalarının sebebi metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın kuvvetli olmasıdır. Bu sebepten kovalent ftalosiyaninler diğer türe göre daha kararlıdır (Sakamoto ve Ohno, 1998).

Ftalosiyaninler suda zor çözünürler. Suda çözünür ftalosiyanin elde etmek için periferik pozisyonlara $-SO_3H$ ve tuzları veya $-COOH$ grubu ve tuzları veya $-NH_2$, $-NHR$, $-OH$ grupları eklenebilir (Karaoğlu vd, 2008).

Ftalosiyaninler yüksek termik kararlılığa sahip moleküllerdir. Bu özellikleri sayesinde $400-500^\circ C$ sıcaklıkta bile bozunmadan süblime edilebilirler. Ftalosiyaninler oksitleyicilerle kolay yükseltgenerek ftalamite dönüşürler. Bu nedenle ftalosiyaninler kolay sülfolanabilirler fakat yapıları bozulduğu için nitrolanamazlar (Yasuhide vd, 2007).

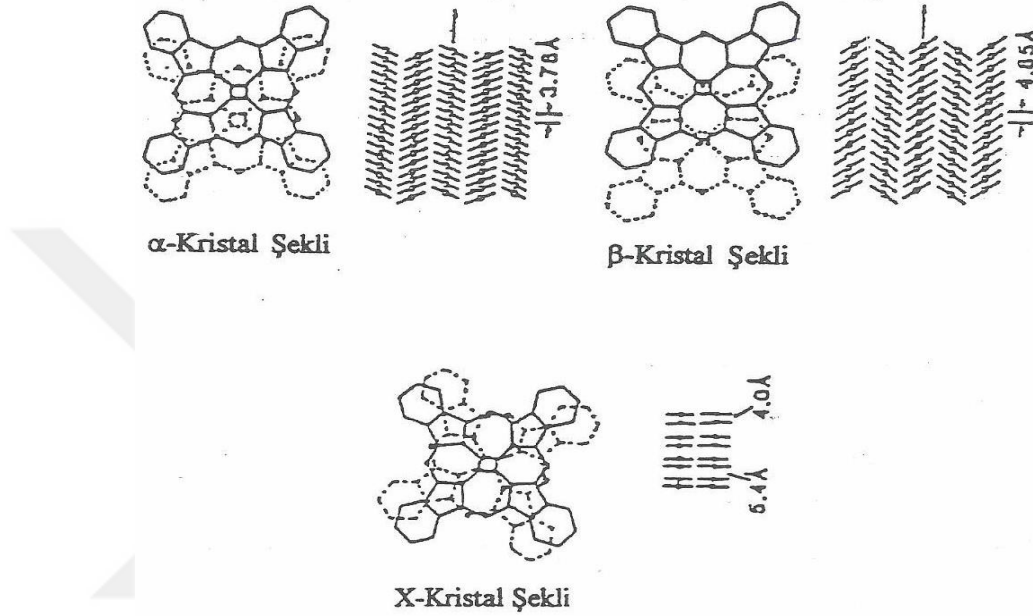
2.4.2. Ftalosiyaninlerin fiziksel özellikleri

Ftalosiyaninlerin temel ve belirgin özellikleri renkleri ve kararlılıklarıdır. Ftalosiyaninlerin merkezindeki atom çeşitliliği, bağlı grupların karakteristik özellikleri ve bağlanma şekilleri fiziksel özelliklerinin çeşitlenmesine yol açmaktadır (Leznoff ve Lever, 1996).

Ftalosiyaninlerde görülen renk farklılıkları merkezdeki metal atomunun farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Soğukta kahverengi görünen mangan ftalosiyanin sıcakta yeşil renk almaktadır. Kobalt ve çinko ftalosiyaninlerin rengi daha parlaktır. Kalay ve kurşun ftalosiyaninleri ise bakır ile kıyaslandığında daha kirlili bir yeşil renkte olduğu gözlenmektedir. Ftalosiyaninlerin kristal yapısının incelenmesinde çeşitli X-ışını teknikleri, Alan Emisyon Mikroskopisi, Yüksek Çözünürlüklü

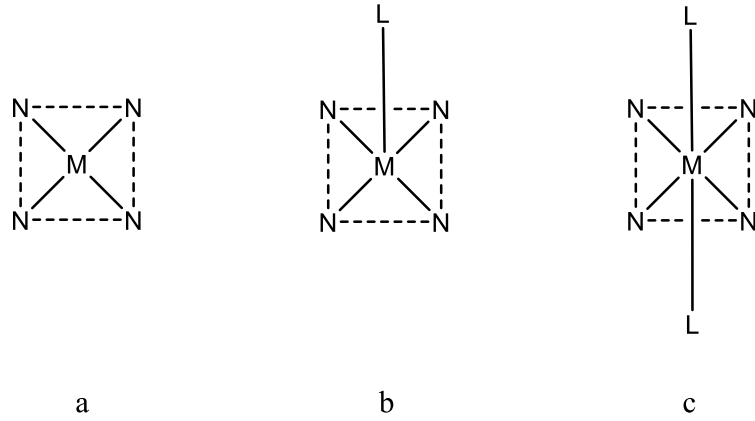
Elektron Mikroskopu (HREM), Taramalı Tünellemeli Mikroskopi (STM) vb. teknikler kullanılabilir (Uyeda vd, 1972; Lu vd, 1996).

Ftalosiyanın kristal formları α , β , X kristal formları olarak sınıflandırılır (Şekil 2.13). α formu; üst üste istiflenmiş ftalosiyanın moleküllerinden oluşur. β formu; metal atomunun komşu azotla oktahedral yapıda olmasıyla oluşur. X kristal formu ise α kristalin öğütülmesi ile elde edilir (Herrmann vd, 1998).



Şekil 2.13. Ftalosiyanın kristal şekilleri (Herrmann vd, 1998)

Metalli ftalosiyanın molekül geometrileri kare düzlem yapıda olduğu gibi beş koordinasyonlu piramidal veya altı koordinasyonlu oktahedral olabilir. +2 değerlikli geçiş metalleri molekülün merkezinde aynı düzleme yerleşirler. Daha büyük yarıçapa sahip metaller halkanın dışına çıkarlar. Ftalosiyanın +3'den daha yüksek değerlikli metal iyonlarıyla da ftalosiyanın kompleksleri oluşturabilirler (Marks ve Stojakovic, 1978). Bakır, nikel, platin vb. gibi çeşitli metalli ftalosiyanın koordinasyon sayısı 4'tür ve kare düzlem yapıya sahiptirler. Bu bileşikler D_{4h} nokta grubu simetriye sahiptirler. Moleküllerin aksenal olarak ftalosiyanın merkezinde bulunan metale bağlanarak kare düzlem yapıdan beş koordinasyonlu piramit yapıyı veya altı koordinasyonlu oktahedral yapıları elde etmek mümkündür (Şekil 2.14) (Day vd, 1975).



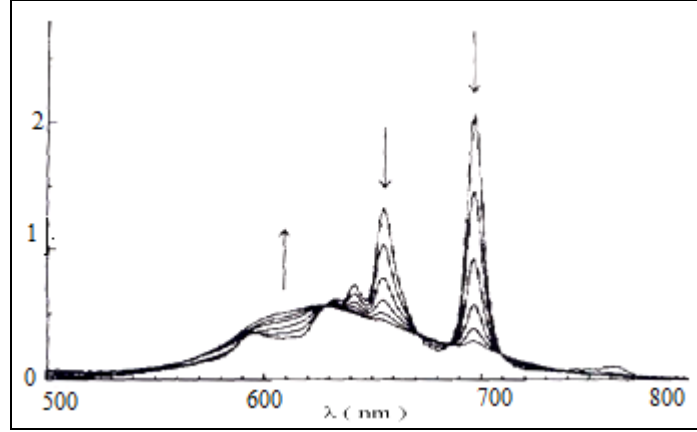
Şekil 2.14. Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapıları a: kare düzlem (dört koordinasyonlu), b: kare piramit (beş koordinasyonlu), c: oktahedral (altı koordinasyonlu) (Day vd, 1975)

2.4.3. Ftalosiyanın agregasyon özellikleri

Agregasyon iki veya daha fazla ftalosiyanın halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri sayesinde üst üste istiflenmesidir. Ftalosiyanın agregasyona sebep olan bazı faktörler; konsantrasyon etkisi, çözücü etkisi, faz hali (katı, sıvı, gaz), merkez iyonun atom ağırlığının artması, sıcaklık, merkez iyonun aksiyal konumlarına çift karakterli ligandların bağlanması, ftalosiyanın metallsiz veya metalli oluşu ve makrosiklik birim içeren ftalosiyanın için çözelti ortamına ilave edilen alkali yada toprak alkali tuzlarının etkisidir (Sielcken vd, 1987).

Alkali ya da toprak alkali metal tuzlarının periferik süstituent grup olarak makrosiklik birim içeren ftalosiyanın bulunduğu çözelti ortamına ilave edilmesinden ftalosiyanın agregasyon özellikleri önemli ölçüde etkilenir. Tuzdaki metal katyonunun iyon çapı, makrosiklik boşluğa uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonu iki ftalosiyanın molekülü arasında bulunacak şekilde makrosiklik boşluğa yerleşir ve dimer ya da oligomer formlar oluşturarak ftalosiyanın agregasyona uğramasına sebep olur (Ahsen vd, 1988).

Konsantrasyon artışının agregasyona neden olduğu 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-oktakis (3,7-dimetiloktoksi) ftalosiyanın (H_2Pc) dodekan çözeltisinde farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumunun incelenmesi sonucu anlaşılmıştır (Şekil 2.15) (Schuttle, 1993).



Şekil 2.15. Metalsiz ftalosiyanın dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı UV-Vis. Spektrumu (Schuttle, 1993)

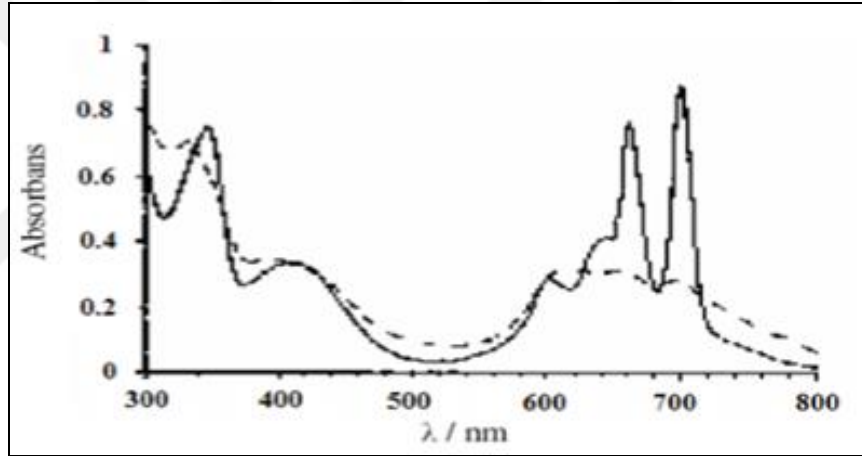
Çözücüden kaynaklanan agregasyon etkisini engellemek için dielektrik sabiti oldukça düşük olan dodekan seçilmiştir. Ftalosiyanın çözeltisinin konsantrasyonu arttırıldığında 697 ve 655 nm'deki Q bantlarına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 620-625 nm'deki pikin şiddetinde ve yayvanlığında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

Kullanılan çözücünün polarlığı arttıkça ya da dielektrik sabiti büyüdükçe ftalosiyanın agregasyona uğrama ihtimalleri artar. Polar çözücü kullanıldığında monomer yapılu ftalosiyanın UV-Vis. spektrumunda 720 nm'deki şiddetli piklerin yoğunluğu azalır, 630 nm'deki piklerin yayvanlığı ve şiddeti artarken apolar çözücü 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_{2h} 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, 1985).

Metal içeren ftalosiyaninler 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 ftalosiyaninlerin daha çok agregasyona eğilimli olduğunu göstermektedir (Sielcken vd, 1987).

Nolte ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sıcaklık-agregasyon ilişkisi incelenmiştir. Metalsiz bir ftalosiyaninin 25°C’deki UV-Vis. spektrumu incelendiğinde yaklaşık 614 nm’de yayvan bir bant gözlemlenmiştir. Bu bant maddenin dimer olduğunu göstermektedir. Sıcaklık 50°C’ye çıkartıldığında UV-Vis. spektrumunda 661 ve 700 nm’de yaklaşık aynı yükseklikte iki pik gözlenmiştir. Bu sonuç sıcaklık artırıldığında agregasyonun azaldığını ve yapının monomer forma döndüğünü göstermektedir (Şekil 2.16) (Van Nostrum vd, 1995).



Şekil 2.16. Metalsiz ftalosiyaninin 25°C ve 50°C’deki elektronik absorpsiyon spektrumu (Van Nostrum vd, 1995)

Ftalosiyanin agregasyonu genellikle, monomer yapılardan dimer ve büyük kompleks yapılara ftalosiyanin halkalarının üst üste istiflenmesi şeklinde oluşur. Ftalosiyanin 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 metal içeren ftalosiyanin komplekslerinde aksiyel ligantlardan dolayı agregasyon gözlenmezken, dört koordinasyonlu komplekslerinde ise agregasyonla sıklıkla karşılaşılır. Agregasyon özellikle fotodinamik terapi çalışmaları için ciddi bir problemdir. Bilindiği gibi ftalosiyanin molekülleri PDT’de foto uyarıcı olarak

kullanılabilir ancak agregasyon yapan ftalosiyanimler inaktiftir (Snow ve Jarvis, 1984).

Agregasyonun önlenmesi; ftalosiyanimin halkalarının merkezindeki metal iyonunun oktahedral koordinasyon yapması yalnızca agregasyonu azaltmakla kalmaz ayrıca periferal olarak süstitüe olmamış ftalosiyanimin bileşiklerine çözünürlük olanağı da sağlar. α -konumunda periferal grup süstitüsyonu ftalosiyanimin halkasının düzlemsellikten sapmasına neden olur ve süstitüent yapısı dikkatlice seçildiğinde agregasyonda belirgin bir azalma sağlanabilir. β -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).

2.5. Ftalosiyanimlerin Saflaştırma Yöntemleri

Klasik yöntem olarak süstitüentsiz ftalosiyanimin türleri, derişik sülfürik asitte veya süblimasyon ile hazırlanan çözeltilerinin su veya buz ile yeniden çöktürülmesiyle saflaştırılır. Fakat diğer yandan bu yöntem süstitüe ftalosiyanimler için kullanılan yöntemler değıdir. Bunun sebebi ise bu bileşiklerin sülfürik asitli ve yüksek sıcaklık ortamında bozunmalarıdır. Diğer yandan bu bileşiklerin çözünme problemlerinin olmasından dolayı kristallendirme ve kromatografi ile saflaştırmak mümkün olmamaktadır.

Çözünebilen ftalosiyanimlerde ise ekstraksiyon ve kromatografi ile saflaştırmak mümkündür (Baret vd, 1936).

Çözünürlüğü arttırıcı yan grupların olması durumunda ise çeşitli saflaştırma teknikleri kullanılabilir. Bu teknikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- ❖ Amino grubu ihtiva eden ftalosiyanimler, derişik HCl'de çözülür, daha sonra seyreltik baz çözeltileri ile yeniden çöktürmek mümkün olabilir. Bu yöntemde, bazen safsızlıklar da çözünebilmektedir.
- ❖ Alümina kolondan uygun çözücülerle elüe etmek suretiyle yapılabilir.
- ❖ Silika jel doldurulmuş kolondan normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasıyla yapılabilir.

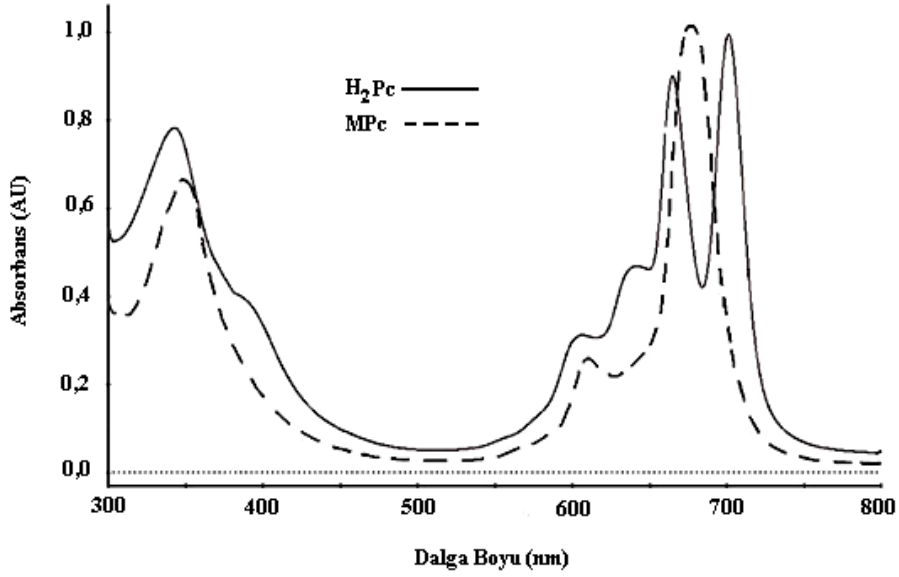
- ❖ Jel permütasyon yöntemi uygulanabilir.
- ❖ Çeşitli çözücüler ile yıkamak suretiyle yapılabilir.
- ❖ Sıcak ekstraksiyonla yapılabilir.
- ❖ Süblimasyon tekniği uygulanabilir.
- ❖ Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile yapılabilir (Pawlovski ve Hanack, 1980).

Ftalosiyaninlerin kuvvetli agregasyon özelliğinden dolayı kromatografik yöntemler uygulanırken zorluklar yaşanır. Agregasyona uğrayan ftalosiyanın TLC ve kolon bantlarının birbirine girmesinden dolayı maddenin ilerlemesine engel olur. Uygulanan en iyi yöntemlerden biri vakumlu sıvı kromatografisidir. Fakat oldukça yorucu ve elüsyon zamanı yavaştır. Jel-permütasyon kromatografisinde ise polimerik ftalosiyaninlerin küçük molekül ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkaması muhtemeldir (Leznoff vd, 1991).

2.6. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

2.6.1. Ftalosiyaninlerin UV-Vis. spektroskopisi

Ftalosiyaninler 18 π -elektron sistemine sahip olduklarından dolayı UV-Vis. spektroskopisinde karakteristik bantlar vermektedirler. Bu bantlar π - π^* geçişleri nedeniyle Q ve B (Soret) bandı olarak adlandırılır (Ok, 2006).



Şekil 2.17. Metalsiz ve metalli ftalosiyenin UV-Vis. Spektrumları (Herrmann, 1998)

Q bantları 500-720 nm arasında olup, ftalosiyenin metalli mi metalsiz mi oldukları hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Metalsiz ftalosiyenler çift bant verirken, metalli ftalosiyenler daha şiddetli tek bant verirler (Şekil 2.17) (Herrmann, 1998).

B (Soret) bantları ise 280-420 nm arasında gözlemlenir ve şiddetleri Q bantlarından daha düşük olur. Ftalosiyenin spektral özelliklerini metal iyonları, agregasyon, konjugasyon ve çözücü gibi etkenler belirler (Stillman ve Nyokong, 1989).

2.6.2. Ftalosiyenin FT-IR spektroskopisi

Ftalosiyenler makro halkalı bileşikler oldukları için FT-IR spektrumları karışıktır ve yapı tayinlerinde tek başına yeterli bilgi verememektedir (Hamuryudan vd, 2003).

Ftalosiyenlerde görülen temel pikler;

- ❖ Aromatik C-H titreşim gerilme pikleri 3000 cm^{-1}
- ❖ Aromatik C=C titreşim pikleri $1450\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$
- ❖ C-C gerilme piki 600 cm^{-1} ve 475 cm^{-1}
- ❖ Aromatik eter piki $1215\text{-}1235\text{ cm}^{-1}$

- ❖ C-H düzlemdışı gerilme piki $760-800\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlemlenmektedir (Hamuryudan vd, 2003).

Metalsiz ftalosiyeninlerin FT-IR spektroskopisinde merkezdeki N-H bağlarından dolayı 3440 cm^{-1} civarında bir pik gözlemlenir. Bu pik sayesinde ftalosiyeninlerin metalli veya metalsiz olduğu hakkında bilgi elde edilebilir (Herrmann, 1998).

2.6.3. Ftalosiyeninlerin NMR spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında gözlenen başlıca özellikler; metalsiz ftalosiyeninlerin $-\text{NH}$ protonları TMS'den daha yüksek alana kayar. Aromatik proton sinyalleri düşük alanda gözlenirken aksiyel konuma bağlı ligantların protonları ise yüksek alana kayma eğilimi gösterirler. Ftalosiyeninler 18π -elektron sistemine sahip makro halkalı bileşikler oldukları için $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında diamanyetik halka kayması gösterirler (Herrmann vd, 1998).

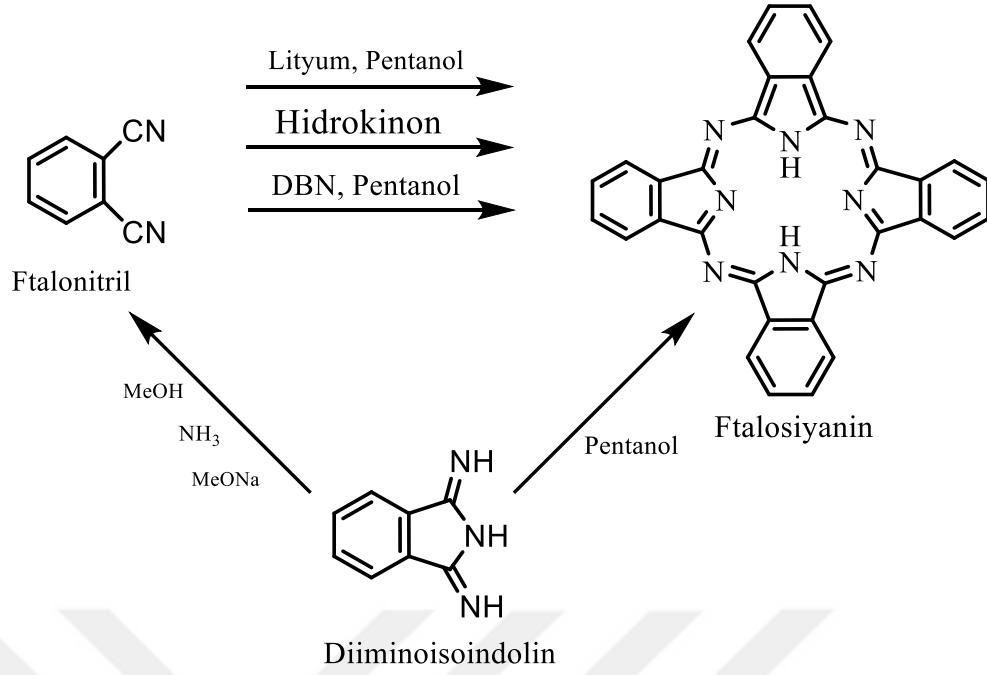
2.7. Ftalosiyeninlerin Sentezi

2.7.1. Metalsiz ftalosiyeninlerin (H_2Pc) sentezi

Ftalosiyeninler yüksek sıcaklıkta ftalik asit veya disiyano türevlerinin siklotetramerizasyonu ile hazırlanır (Şekil 2.18) (Leznoff ve Lever, 1989).

Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile elde edilen diiminoisoindolin, metalsiz ftalosiyenini oluşturur (Şekil 2.18) (Leznoff ve Hall, 1982).

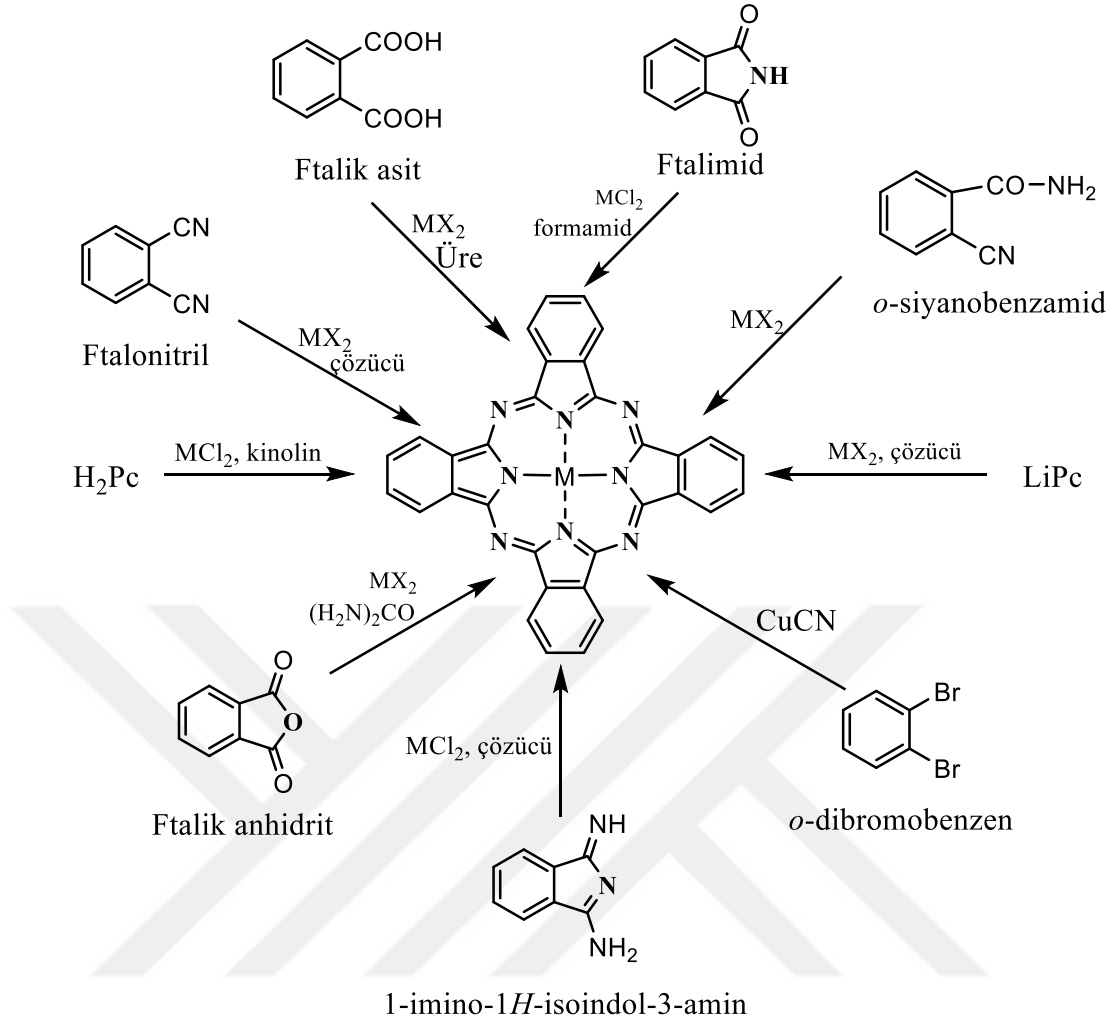
İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyenin hazırlanabilir fakat ortamda az da olsa metal iyonu varlığında metalli ftalosiyenin safsızlığı oluşur (Şekil 2.18) (Thompson, 1993).



Şekil 2.18. Metallsiz ftalosiyenin elde edilmiş yöntemlerinin şematik gösterimi (Leznoff ve Lever, 1989; Leznoff ve Hall, 1982; Thompson, 1993)

2.7.2. Metalli ftalosiyaninlerin (MPc) sentezi

Metalli ftalosiyanin, template (kalıp) etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril veya diiminoisoindolinin siklotetramerizasyonu sonucu sentezlenebilir. Ek olarak metalli ftalosiyanin, metal tuzu ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Farklı olarak metallsiz ftalosiyanin veya lityum ftalosiyanin ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da metalli ftalosiyanin oluşturulabilir. Metalli ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemleri şematik olarak şekil 2.19’de gösterilmiştir (Leznoff ve Lever, 1989).



Şekil 2.19. Metalli ftalosiyanın (MPc) genel sentez yöntemleri şeması (Leznoff ve Lever, 1989)

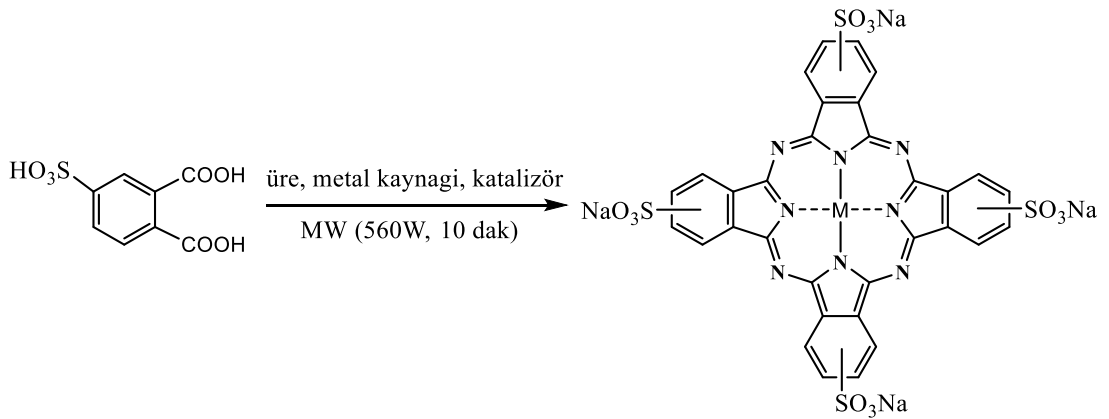
2.8. Mikrodalga Yöntemiyle Ftalosiyanın Sentezi

Geleneksel ısıtma yöntemlerine alternatif olarak son yıllarda mikrodalga ile ısıtma yöntemi de rapor edilmektedir. Bu yöntemde bazı maddelerin elektromanyetik enerjiyi ısı enerjisine dönüştürmesini esas almaktadır. Kimyasal reaksiyonlar için avantajlı bir yöntemdir. Bu yöntem ile daha kısa sürede, daha verimli reaksiyonlar gerçekleştirilmekte ve gerektiğinde çözücüsüz ortamda da sentez sağlanabilmektedir.

Kondüksiyon ile ısıtma gibi geleneksel ısıtma yöntemlerinde, kimyasal reaksiyonlar dış ısıtma kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde, önce reaksiyon kabının ısınması gerektiğinden ısının reaksiyon ortamına ulaşması yavaş olmaktadır. Ayrıca ısının iletilmesi esnasında konveksiyon akımlarından dolayı bir sıcaklık gradienti meydana gelmektedir. Bundan dolayı, homojen bir

ısınma gerçekleşmez. Bu durumlar göz önüne alındığında, istenen iç sıcaklığa ulaşmak için kap yüzeyinin daha fazla ısınması gerekmektedir. Mikrodalga yönteminde ise bunun aksine, mikrodalgalar direkt olarak moleküller ile etkileşerek eş zamanlı bir ısınma gerçekleşir.

Son yıllarda, ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi için yeni sentez metodları geliştirmek için yapılan çalışmalar artmaktadır çünkü sentezleri daha kolay, daha ekonomik ve daha verimli gerçekleştirmek önemlidir. Bu araştırmalar sonucu Mikrodalga (MW) enerjisi kullanılarak yapılan reaksiyonlar bu yöntemlerin başında gelmektedir. Mikrodalga enerjisinin kullanıldığında reaksiyonlar çözücüsüz ortamda da gerçekleştirilebilmektedir. Bu ortamda gerçekleşen reaksiyonlar sonucu elde edilen ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir. Bundan dolayı, bu tip reaksiyonlar temiz kimya (Green Chemistry) alanına girmektedir (Valencia vd, 2003; Burczyk vd, 2005). 2005 yılında, Aleksandra Burczyk ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, çözücüsüz ortamda 1,2-ftalonitril ya da ftalik anhidrit ve üre kullanarak bakır ve kobalt ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.20) (Linert vd, 2001). Klasik yöntemlerle bakır ftalosiyanın kompleksi 15 dakikada %20 verim ile sentezlenirken, mikrodalga sentez yöntemiyle aynı sürede %88 verim elde edilmiştir. Yüksek verim, kısa reaksiyon süresi ve daha kolay saflaştırma nedeni ile günümüzde birçok sentezde mikrodalga sentez yöntemi tercih edilmektedir (Tau ve Nyokong, 2006).

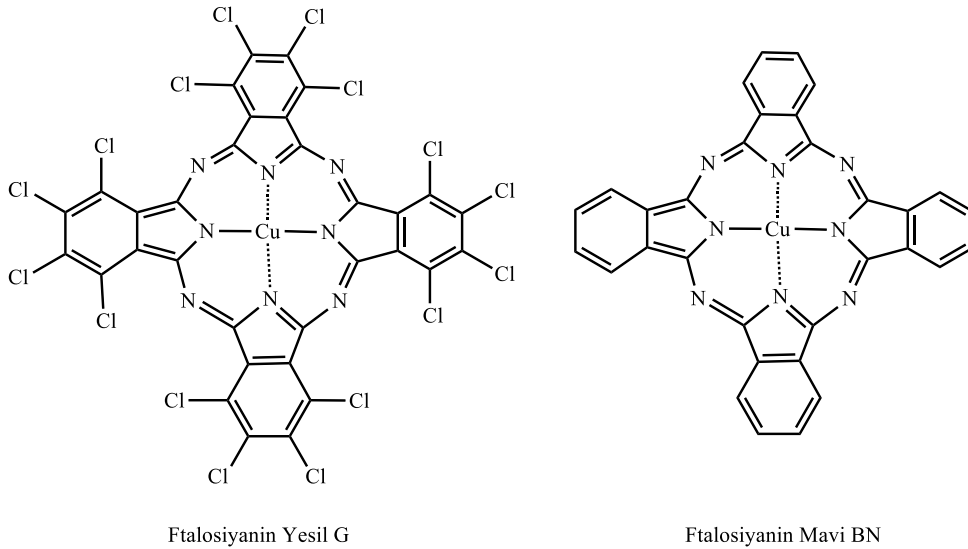


Şekil 2.20. Mikrodalga sentez yöntemiyle ftalosiyanın sentezi (Linert vd, 2001)

2.9. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları

2.9.1. Ftalosiyeninlerin boya ve tekstil alanında uygulamaları

Ftalosiyeninlerin temel kullanım alanlarından bir tanesi de endüstriyel renklendiricilerdir. Renk vericiler, başlıca boyalar ve pigmentler olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Boya ile pigment arasındaki temel fark şudur; boya su veya diğer çözücülerde çözünebilir organik renk vericilerdir. Pigment ise çözünmeyen organik veya inorganik renk vericilerdir. Ftalosiyeninler renklendiricilerin ikinci en önemli sınıfıdır ve bakır ftalosiyenin en çok satılan renklendiricidir. Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismi ile bakır ftalosiyenin ilk kez 1953 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfürik asitten yeniden çöktürme ile α -tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyenin pigmentinin parlaklığı artırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β -tipi taneciklere dönüşmesini engellemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyeninler kullanılmıştır. Bakır ftalosiyenin çözünürlüğünü arttırmak için bir veya daha fazla sülfü grubu içeren türevleri sentezlenmiştir. Sülfonik asit grubuna sahip bakır ftalosiyeninlerin amin tuzları ise çözücü boyalar olarak adlandırılmaktadırlar. Çünkü bu tür ftalosiyeninler pek çok çözücüde yüksek çözünürlüğe sahiptirler (Day vd, 1975).



Şekil 2.21. Bakır ftalosiyenin boyaları (Day vd, 1975)

Günümüzde, endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak için mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyenin üretilmektedir (Day vd, 1975). Arabaların boyanmasında mavi ve yeşil pigmentler kullanılmaktadır. Bakır

ftalosiyeninler başlı başına mavi pigmentlerdir. Birçok polimerik forma sahiptirler. Bunlardan α - ve β - formları diğer formlarına göre daha önemlidir. Orta derecede kararlı mavi α -formu daha çok yağlı boyalar tercih edilirken, daha kararlı yeşilimsi mavi β -formu bandrollerde kullanılan mürekkeplerde tercih edilmektedir (Şekil 2.21).

Sulu dispersiyon halindeki ftalosiyenin pigmentleri, reçine emülsiyonları ile birlikte, kağıt boyamada da kullanılmaktadır. Ftalosiyeninlerde büyük ve rijit makrosiklik grupların bulunması selüloz gibi açık zincirli yapılara sahip substratların boyanabilmesine olanak sağlamaktadır (Hanack vd, 1991).

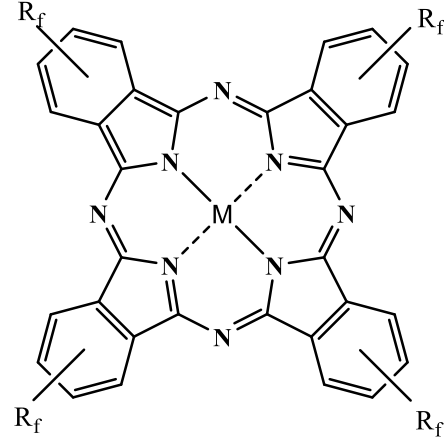
2.9.2. Ftalosiyeninlerin katalizör olarak uygulamaları

Ftalosiyenin bileşikleri birçok metalle koordinasyon yapabilir ve kullanılan metalin özelliklerine göre kataliz etkisi gösterebilir. Özellikle redoks aktif metal iyonlarını içeren ftalosiyeninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizlemektedir. Oksijenin reaktifliği, uygun bir metalli ftalosiyenin ile kompleks vermesi ile artırılır. Bu yüzden ftalosiyeninler sayısız oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Ticari önemi olan ham petrol içinde bulunan kokulu tiyollerini uzaklaştırma işlemi bir heterojen oksidatif katalizör gibi kristal FePc ya da CoPc kullanılarak başarılmıştır. Bu durum "Meroks Yöntemi" şeklinde adlandırılır. Meroks Yöntemi'ndeki değişiklikler çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyenin bağlanması ve silikajelden oluşan koloidal parçacıklar kullanılmasını içerir. FePc ve CoPc' nin H₂S elimine etmesi ile ilgili yetenekleri, deodorant gibi evde kullanımları için yol gösterici olmuştur (Thomas, 1990).

Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyeninler heterojen kataliz için önemli bir gelişmedir. Bu maddeler özellikle oksidatif reaksiyonlar için kullanışlıdır. Çünkü metalli ftalosiyenin kendi oksidasyonu engellenmiştir. Zeolit içerisine hapsedilmiş demir ftalosiyeninler (FePc) alkanların oksidasyonu için kullanılır ve homojen sistemlerle kıyaslandığında artan özgüllük sergilerler (Thomas, 1990).

Ftalosiyeninlerin redoks reaksiyonları, birçok elektrokimyasal ve fotokimyasal reaksiyon için verimli ve seçici bir kataliz yöntemidir (Thomas, 1990).

$R_f = CF_3CF_2CF_2CF_2$, $M = Co$
 $R_f = CF_3CF_2CF_2CF_2$, $M = Cu$
 $R_f = CF_3CF_2CF_2CF_2$, $M = Zn$
 $R_f = CF_3CF_2CF_2CF_2$, $M = Fe$
 $R_f = CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2$, $M = Co$
 $R_f = CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2$, $M = Cu$
 $R_f = CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2$, $M = Zn$
 $R_f = CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2$, $M = Fe$



Şekil 2.22. Katalitik uygulamalara yönelik perfloroalkil grupları taşıyan metalli ftalosiyeninler (Qiu, 2009)

Çeşitli perfloroalkil grupları taşıyan metalli ftalosiyeninlerin etil benzen ve benzil alkolün moleküler oksijenle yükseltgenme reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir (Şekil 2.22) (Qiu, 2009).

2.9.3. Ftalosiyeninlerin sıvı kristal olarak uygulamaları

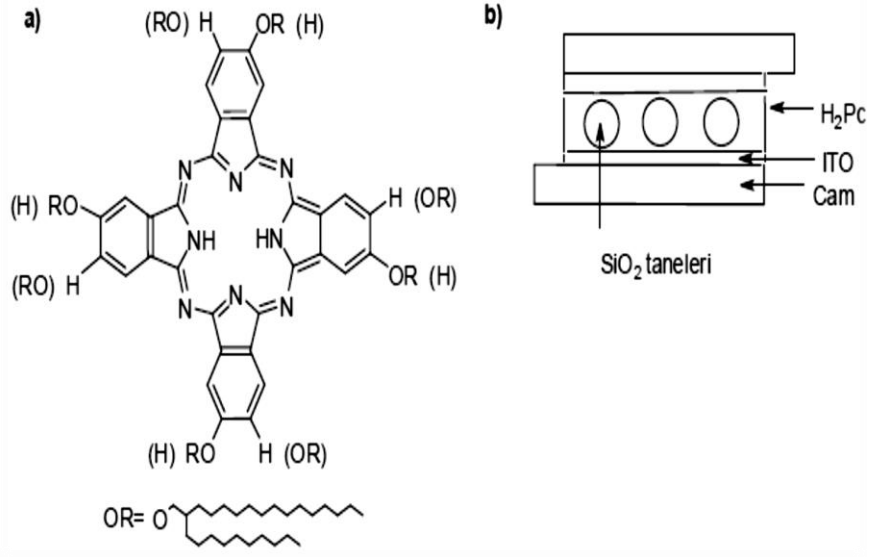
1888 yılında Avusturyalı bir botanikçi olan Friedrich Reinitzer, kolesteril benzoat isimli bir madde üzerinde çalışırken maddenin iki farklı erime noktasına sahip olduğunu tespit etmiştir. Katı haldeki madde sıcaklık arttıkça önce donuk renkli bir sıvıya, sıcaklık daha da arttıkça donuk renkli sıvının berrak bir hale dönüştüğünü keşfetmiştir. Bilim adamı bu donuk renkli faza sıvı kristal faz adını vermiştir. Ancak uzun yıllar bu konu ile ilgili bir çalışma yapılmamıştır. Keşfinden 80 yıl sonra 1960'lı yılların ortalarında bilim adamları, elektriksel bir yük uygulaması altında sıvı kristalin, içerisinden geçirilmekte olan ışığın özelliklerini değiştirdiğini tespit etmişlerdir. Bu keşif sıvı kristal malzemelerin görüntü oluşturma denemelerinde kullanılmasına neden olmuştur. Bu maddeler aynı anda katının ve sıvının fizikokimyasal özelliklerini gösterebilmektedirler. Ancak onları sıradan sıvılardan farklı kılan özellik moleküllerin yapısıdır. Sıvı kristallerin molekülleri uzun ve incedir. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, havacılık sanayisinde, bilgisayar ekranları üretiminde, otomotiv sektöründe, kalite kontrol cihazlarının ekranlarında ve daha pek çok sektörde kullanılmaktadırlar (Jiang, 2001).

Tetrakarboksilik asit süstitüe ftalosiyenin sodyum tuzunun liyotropik mezomorfizminin 1979 yılında rapor edilmiş olmasına rağmen bu sınıfın ilk termotropik bileşigi 1982 yılında J. Simon tarafından sentezlenmiştir (Jiang, 2001).

Ftalosiyenin türevlerine dayanan kolon şeklindeki sıvı kristaller, 300-800 nm aralığında şiddetli absorpsiyon yapmaları ve HOMO-LUMO barajlarının (1,5-2,0 eV) düşük olması nedeniyle özellikle ilgi çekmektedirler. Bu tür ftalosiyenler çok geniş sıcaklık aralığında (~200°C) kolon şeklinde mezofazlar oluşturabilmektedirler (Hu vd, 1999). Merkezdeki π -orbitalleri elektronları delokalize etmekte ve disk düzlemine dikey halde uzamasını sağlamaktadır. π -orbitalleri komşu moleküllerin maksimum şekilde girişim yapma eğilimi, molekül yığınlarının kendi kendine düzenlenmesine neden olmakta, kolon eksenleri boyunca yük taşınmasını arttırmakta ve sinyalin tek boyutlu yarı iletken bir telden geçmesini sağlamaktadır. Molekülleri alifatik zincirler, yalıtkan bir kılıf oluşturacak şekilde yarı iletken telin etrafını çevrelemektedirler.

Non-periferel pozisyonlarında dodesil grupları taşıyan çinko ftalosiyenin dimer ve trimeri ısıtıldıklarında kolon şeklinde sıvı kristaller oluşturmaktadırlar.

Tetra süstitüe metalsiz ftalosiyenin bileşiginin, diferansiyel kolorimetri yöntemi ile yapılan incelemelerinde, oda sıcaklığının üzerinde iki faz geçişinin olduğu gözlenmiştir. Bunlardan birincisi 333 K'de dikdörtgen kolonlar şeklindeki sıvı kristal halden hegzagonal kolon fazına geçiş, ikincisi ise 453 K'de izotropik faza geçiştir. Molekülün kolon şeklindeki sıralanışı, izotropik erime sıcaklığına kadar ısıtılıp ardından oda sıcaklığına yavaşça soğutulması ile tespit edilebilmektedir. Bir yüzeyleri indiyum-kalay oksit (ITO) ile kaplanmış olan cam levhalar birbirlerinden 3 veya 5 m çapındaki SiO₂ taneleri kullanılarak ayrılmış ve diskotik sıvı kristal özellik gösteren H₂Pc bu basit hücrenin köşelerine uygulanmıştır. Sıcaklığın 456 K izotropik faza çıkartılması kapiler bir etki yaratmış ve sıvı metalsiz ftalosiyenin ITO maddeleri arasındaki boşluğu doldurmuştur. Ardından sıcaklık 426 K'e kadar dakikada 1 K olacak hızla daha sonra oda sıcaklığına kadar dakikada 20 K olacak şekilde düşürülmüştür. Polarize optik mikroskopla yapılan incelemede, ITO plakaları arasında diskotiklerin homeotropik şekilde sıralandığı tespit edilmiştir (Şekil 2.23). Mikrografi çalışmasında ayrıca, homeotropik sıralanmaya özgü çizgi şeklinde kusurlar ve SiO₂ boşlukları görülmüştür (Hu vd, 1999).



Şekil 2.23. Sıvı kristal özellik gösteren tetra sübtitüe metallsiz ftalosiyanın (Hu vd, 1999)

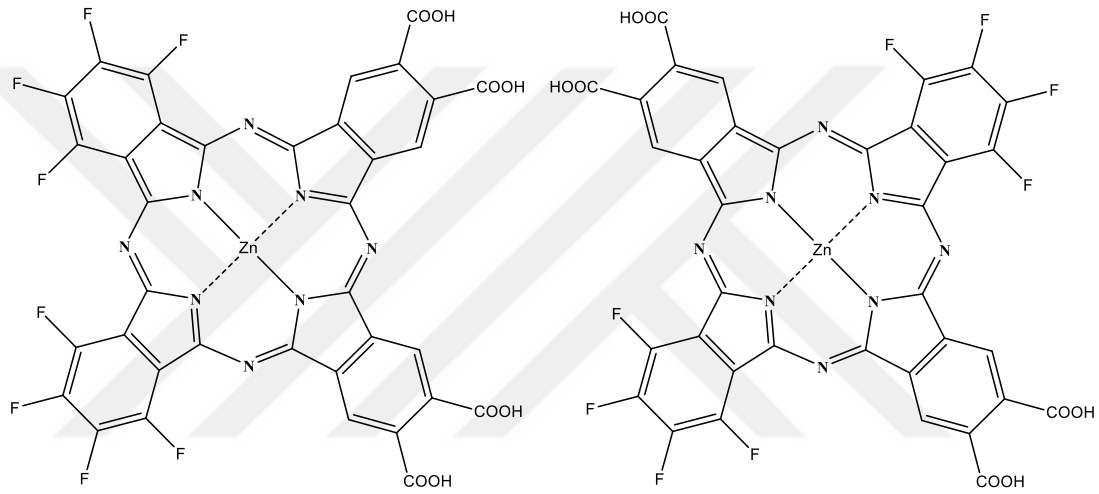
2.9.4. Ftalosiyanınlerin fotodinamik terapide uygulamaları

Ultraviyole (UV), görünür ya da görünüre yakın bölgedeki ışığın tedavi edici olarak kullanıldığı tüm uygulamalar fototerapi olarak adlandırılır. Işığa duyarlı bir fotokemoterapotik ajanın kullanıldığı fototerapi uygulamaları için fotokemoterapi terimi kullanılmaktadır. Fotodinamik terapi (PDT) fotokemoterapinin bir alt dalıdır (Souto vd, 1996).

Fotodinamik tedavi (PDT), tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırıcı bir yöntem niteliğinde olup kanserin cerrahi müdahaleye gerek kalmadan, minimum zarar ile tedavi edilebileceği alternatif bir yoldur. PDT'nin temelinde, belirli bir dalga boyundaki ışık ile aktif hale gelen bir fotohissedici bulunmaktadır. Kullanılacak olan ilaç (fotohissedici) kolay sentezlenebilmeli, sadece ışığın varlığında toksik etki göstermeli, kısa bir süre içinde normal hücrelerle kıyaslandığında hastalıklı hücrelere daha fazla seçicilik göstermeli ve sağlıklı hücrelerden çok kısa bir sürede temizlenebilmelidir. Tercih edilen ilaç yüksek fotodinamik etkiye ve fotostabiliteye sahip olmalıdır. PDT'de görünür spektrumun kırmızı bölgesi kullanılmaktadır çünkü kırmızı ışık diğer ışıklara göre dokuya daha derinden etki etmektedir. Kullanılan ışık, ilacı kimyasal olarak aktif hale getirip,

sağlıklı hücelere en az zararı veren kanserli hüceleri ise yok eden oksijenin toksik halinin oluşmasını sağlamaktadır (De La Torre, 1998).

2000 yılında Kazuo Oda ve grubunun yapmış olduğu bir çalışmada suda çözünür flor süstitüe çinko ftalosiyanın sentezlenmiş ve fotodinamik terapi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada agregasyon problemini aşmak için flor sayısı sınırlı tutulmuş, sudaki çözünürlüğü sağlamak için ise yapıya karboksil grupları ilave edilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda singlet oksijen üretiminde ZnC_4F_8Pc 'in aktivitesinin ZnC_8Pc ve ZnS_4Pc 'den fazla ZnF_6Pc 'den ise az olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.24) (Kazuo vd, 2000).



Şekil 2.24. Çinko tetrakarboksioktafloro ftalosiyanın (ZnC_4F_8Pc) (Kazuo vd, 2000)

PDT'de genellikle porfirin türü bileşikler, ftalosiyaninler, teksapirinler ve porfirinlerden oluşmaktadır. Bu tür bileşikler aromatik kararlılıkları ve singlet oksijen kuantum verimlerinin yüksek olması nedeniyle avantajlıdır (Kazuo vd, 2000).

2.9.5. Ftalosiyaninlerin ince film olarak uygulamaları

İnce filmler yaklaşık μm kalınlığındaki malzeme tabakalarıdır ve genellikle elektronik yarıiletken aletlerde ve optik kaplamalarda kullanılmaktadırlar. Bilgisayar hafızası gibi bazı alanlarda ise özellikle ferromanyetik ince filmler tercih edilmektedir. İnce film yapımında, vakumda ince film oluşturma, spin kaplama, sol-jel ve Langmuir-Blodget gibi farklı teknikler kullanılabilir. Kimyasal buhar biriktirme (CVD), yüksek saflıkta ve performansta katı malzemelerin elde edilmesinde kullanılan bir prodestir. Bu yöntemde substrat, istenilen yapıyı

oluşturacak şekilde kendisiyle reaksiyona girebilen uçucu bir maddeye maruz bırakılır. Bu temas sırasında istenmeyen uçucu yan ürünlerde oluşmaktadır. Oluşan yan ürünler reaksiyon ortamından geçirilen gaz akışıyla uzaklaştırılır. CVD yöntemi, atmosfer basıncında, düşük basınçta ve ultra yüksek vakumda yapılabilmektedir (McKeown, 1998).

2.9.6. Ftalosiyanınların optik veri depolama alanında uygulamaları

Son dönemde, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diyot lazerlerinde kullanmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diyot lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanınlar, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında oldukça ilgi çeken malzemeler olmuşlardır. İnce bir film haline getirilen ftalosiyanın 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 (Cook ve Heeney, 2000).

2.9.7. Ftalosiyanınların elektrografi alanında uygulamaları

Kopyalama ve yazma için elektrofotografi günümüzün lider yöntemidir. Önceleri amorf selenyum metali, elektrofotografik baskı işlemlerinde foto iletken olarak kullanılmaktaydı. Üretim zorluklarından ve yüksek zehirliliğinden dolayı yerini organik foto iletken malzemelere bıraktı. Bunu takip eden on yıl içinde titanil (okso titanyum) ftalosiyanınlar pazarda en önemli yeri aldılar. Titanil ftalosiyanın iki kristal yapısının olduğu bilinmesine rağmen X-ışını difraksiyon spektrumunda farklılık gösteren birçok yeni kristal modifikasyonu keşfedilmiştir. Birçok titanil ftalosiyanınlar arasında Konica tarafından geliştirilen Y-formu en duyarlısı olarak belirtilmiştir. Bir süre önce Orient Chemicals pazara galyum ftalosiyanın ve alüminyum μ -okso dimer gibi yeni foto iletken ftalosiyanınlar sunmuştur. Bu ürünlerin ticari isimleri OPTRON'dur. Galyum ftalosiyanın dimeri 820 nm'nin altında titanil ftalosiyanının Y formundan biraz daha az duyarlıdır. Fakat 850 nm civarında oldukça iyi duyarlılığa sahiptir. Alüminyum ftalosiyanının dimeri 600-650

nm arasında foto duyarlıdır, kısa dalga boylarında oldukça avantajlıdır ve görüntülemenin çözünürlüğünü geliştirmektedir (Selçukoğlu ve Hamuryudan, 2006).

2.9.8. Ftalosiyanın alan etkili transistörler (FET) olarak uygulamaları

Organik Alan Etkili Transistörler (OFET) 1986 da ilk defa Tsumura ve arkadaşları tarafından bilim dünyasına sunulduğundan beri geniş uygulama alanı ile araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Organik yarı iletkenin iyi bir OFET olabilmesi için geniş konjuge π -sistemine, yeterli kimyasal saflığa ve iyi bir moleküller arası elektron örtüşmesine sahip olması gerekir. Bunların yanında homojen ince filmler oluşturulabilecek fiziksel özelliklere sahip olmalıdır. Ftalosiyanın ve porfirin türevi maddelerin bütün bu özelliklerin yanı sıra bilinen metal atomlarının birçoğu ile kararlı kompleksler oluşturması ve yüksek kimyasal, termal ve optik kararlılığı sahip olması onların iyi birer OFET olmasını sağlar (Jiang, 1998).

2.9.9. Ftalosiyanın gaz sensörü olarak uygulamaları

Ftalosiyanınler düzlemsel yapıları farklı elektriksel özellikleri sebebiyle pek çok gaz ile fiziksel etkileşime girebilmektedir. Bu özellikleri sayesinde ftalosiyanınler gaz sensörlerinde algılayıcı olarak kullanılmaktadır. Özellikle ince film yarı iletken gaz sensörü olarak kullanıldığında klor (Cl_2) ve azot dioksit (NO_2) gibi organik gazların algılanmasında yüksek performans göstermektedir (R. Zhou vd, 1996).

2.9.10. Ftalosiyanın kimyasal sensör olarak uygulamaları

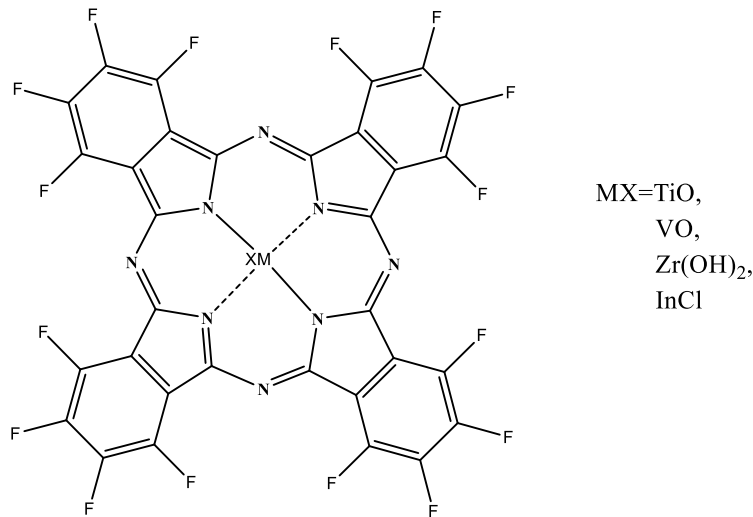
Başta radikal lantanit bisftalosiyanınler olmak üzere ftalosiyanınler ve metal kompleksleri; yarı iletkenlik, elektriksel, optik ve redoks özellikleri nedeniyle sensör uygulamalarında sıkça kullanılmaktadırlar (Kobayashi ve Lever, 1987). Ftalosiyanınler tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında halojen (Cl_2 , Br_2 ve I_2), ozon (O_3) ve azotoksit (NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar. İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyanınler en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi ve farklı organik yarı iletkenlere sahip ftalosiyanınlerin hazırlanabilmesi, ftalosiyanınlerin en büyük avantajıdır (Young ve Onyebuagu, 1990).

2.9.11. Ftalosiyeninlerin doğrusal olmayan optik cihazlarda uygulamaları

Lineer optik sistemdeki geçişlerin yüksek sayısı yanında, ftalosiyeninler; kolaylıkla polarize edilebilen, oldukça konjüğe π -elektronları ağının varlığı nedeniyle non-linear optik (NLO) özellikler de sergilerler.

NLO sistemde, ftalosiyeninlerin optik özellikleri materyalle etkileşen ışımının yoğunluğuyla değişir ve böyle bir olay, fotonları işleyen fotonik cihazların kavranmasında aynı fonksiyonların daha hızlı algılanması için elektronların yerine faydalı bir şekilde kullanılabilir.

Hekzadekafloroftalosiyenin bileşiklerinin (F_6PcTiO , F_6PcVO , $F_6PcZr(OH)_2$ ve $F_6PcInCl$) optik sınırlayıcı etkisi üzerine Danilo Dini ve Michael Hanack'ın yaptığı ortak bir çalışmada değişik sübstitüentler taşıyan benzer ftalosiyenin bileşikleri ile florlu ftalosiyenin bileşiklerinin optik özellikleri karşılaştırılmıştır (Şekil 2.25). Bu incelemeler sonucunda flor gibi elektron çekici atomların varlığının, ftalosiyenin bileşiklerinin optik sınırlayıcı etkileri üzerine belirgin bir ilerleme sağladıkları tespit edilmiştir. Bu ilerleme, optik sınırlayıcı etkiyi sağlayan elektronik geçişler içerisindeki uyarılmış haller ile ilişkili olan geçiş dipol momentinin büyümesi ile ilişkilendirilmiştir. Ftalosiyenin halkasına flor gibi elektron çekici atomların bağlanması ile 532 nm'deki optik sınırlandırılma sürecinde, çeşitli büyüklüklerde ve moleküler dipol momentin yönelimlerinde artış kaydedilmiştir (Sonogashira, 2002).



Şekil 2.25. NLO incelemelerinde kullanılan hekzadekafloroftalosiyenin bileşikleri (Dini vd, 2003)

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Yapılan bu tez çalışması kapsamında; çıkış maddesi olarak belirtilen 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioksisoindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))diftalonitril (II) bileşiğinden hareketle yeni metalsiz ve metalli ftalosiyanın polimerlerinin sentezi ve yapılarının çeşitli tekniklerle karakterizasyonu hedeflenmiştir. Çıkış maddesinin ftalimit gruplarında dört adet karbonil (C=O) grubunun olması nedeniyle bu grupların hedeflenen ftalosiyanın polimerlerinin çözünürlüğünü arttırabileceğini, bunun yanı sıra karbonil gruplarından schiff bazı oluşturabilecek çok farklı amin gruplarının bağlanarak ilerleyen aşamada daha değişik yapıda ftalosiyanın polimerlerinin elde edilebileceği öngörülmüştür. Ayrıca bu polimerlerin kullanım alanlarının da farklılık gösterebileceği kanaatiyle bu çalışma tasarlanmıştır.

4. MATERYAL YÖNTEM VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Kimyasallar

1,4-dibrombütan-2,3-diol (Aldrich, %95), trietilamin, *N*-hidroksiftalimid, *N,N*-dimetilformamid (DMF) (Merck, %99,9), tetrahidrofuran (THF) (Merck, %99,9), susuz potasyum karbonat (K₂CO₃) (Carlo Erba, %99,5), etil alkol (Aldrich, %99,8), metil alkol (Aldrich, %99,9), dietil eter (Merck, %99,5), 4-nitroftalonitril, potasyum bromür (KBr) (Aldrich, %99,9), *n*-Pentanol (Aldrich, %99), 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) (Aldrich, %98), dimetil sülfoksit (DMSO) (Carlo Erba, %99,9), *N,N*-dimetiletanolamin (DMEA) (Sigma, %99,5), bakır (II) klorür (CuCl₂) (Merck, %99), nikel (II) klorür (NiCl₂) (Merck, %99), kobalt (II) asetat (Co(CH₃COO)₂) (Merck, %99), çinko (II) asetat (Zn(CH₃COO)₂) (Merck, %99) ticari olarak temin edildi ve ilave saflaştırmaya gidilmeden sentez çalışmalarında kullanıldı.

4.2. Kullanılan Cihazlar

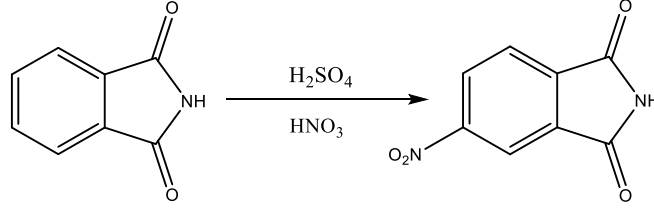
Erime Noktası Cihazı	: Electrothermal -IA9200
TG/DTG/DTA	: Shimadzu DTG-60 Simultaneous TG/DTA Analyzer
Elementel Analiz	: Costech ECS 4010
FT-IR Spektrometresi	: Vertex 80V Bruker FT-IR
UV-Vis. Spektrometresi	: GBC CINTRA 20 UV-Vis
¹ H-NMR Spektrometresi	: Bruker Ultra Shield Plus, Magnet system 500 MHz

4.3. Deneysel Çalışmalar

4.3.1. 4-Nitroftalimid bileşiğinin sentezi

500 mL' lik bir balon içerisine 200 mL sülfürik asit ve 50 mL dumanlı nitrik asit karışımı konuldu ve buz banyosunda soğutularak üzerine 40 g (0,27 mol) ftalimid sıcaklık 15°C'yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içerisinde kısımlar halinde ilave edilerek karıştırıldı. Yarım saat daha buz banyosunda karıştırıldıktan sonra sıcaklık 35°C'ye yükseltildi. Bu arada sarı çözelti oluştu. Çözelti 1 saat süresince bu sıcaklıkta karıştırıldı. Karışım 0°C'ye soğutuldu ve buzlu suya döküldü. Oluşan

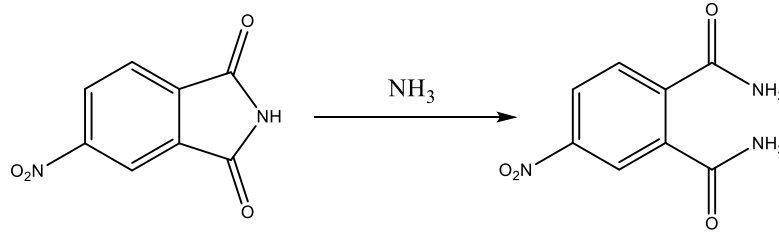
çökelekler süzüldü. Çökelek, nötral oluncaya kadar saf suyla yıkandı, kurutuldu. Oluşan ürün etil alkolde kristallendirildi. Verim: %63. Erime noktası: 193-195°C (Literatür Verim: %70 Erime noktası: 194-195°C) (Young ve Onyebuagu, 1990).



Şekil 4.1. 4-Nitroftalimid bileşiğinin sentezi

4.3.2. 4-Nitroftalamid bileşiğinin sentezi

500 mL' lik bir balon içerisine 30 g (0,15 mol) 4-nitroftalimid ve 168 mL %32' lik amonyak konularak oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon süresince 4-nitroftalimidin rengi sarı iken 4-nitroftalamid oluşukça renk beyazlaştı. Karıştırma işleminden sonra amonyaklı çözelti süzüldü, oluşan çökelekler süzüntü nötral oluncaya kadar soğuk saf su ile yıkandı ve daha sonra etüvde kurutuldu. Ürün THF ile yıkandı. Verim: %69. Erime noktası: 195-197°C (Literatür Verim: %73 Erime noktası: 197-198°C) (Young ve Onyebuagu, 1990).

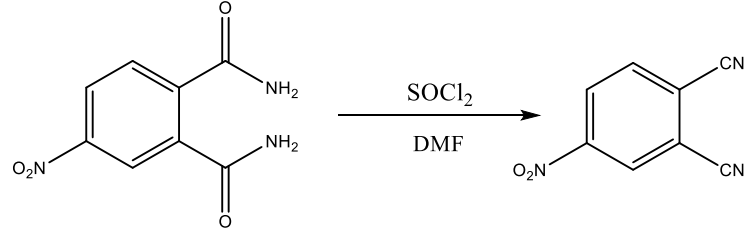


Şekil 4.2. 4-Nitroftalamid bileşiğinin sentezi

4.3.3. 4-Nitroftalonitril bileşiğinin sentezi

70 mL susuz dimetilformamid üç boyunlu 500 mL'lik bir balonda $N_{2(g)}$ atmosferinde buz banyosunda 0°C'ye soğutuldu ve üzerine 7,3 mL tiyonil klorür ($SOCl_2$) sıcaklık 5°C'yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edildi. Bu sırada renk sarardı. Daha sonra 10 g (0,04 mol) 4-nitroftalamid kısımlar halinde 0-5°C arasında bu karışıma ilave edildi. Buz banyosunda karıştırmaya 1 saat daha devam edildi. Sonra karışım 2 saat oda sıcaklığında karıştırılıp buzlu suya döküldü. Çöken beyaz ürün süzüldükten sonra, önce saf suyla sonra 250 mL %5'lik sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$)

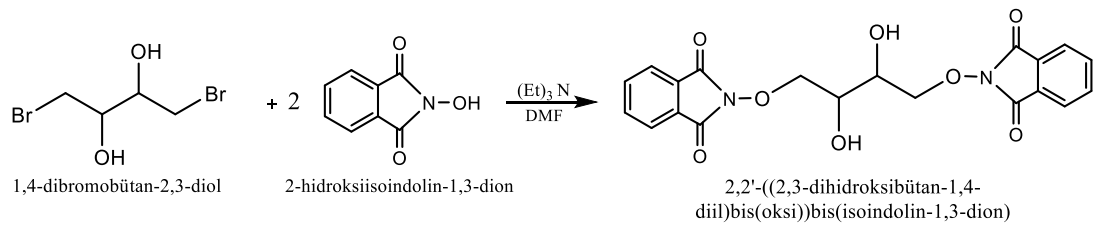
çözeltisiyle, son olarak yine suyla yıkandı ve etüvde kurutuldu. Metil alkolde kristallendirildi. Verim: %85 Erime noktası: 141-143°C (Literatür Verim:%90 Erime noktası: 141-143°C) (Young ve Onyebuagu, 1990).



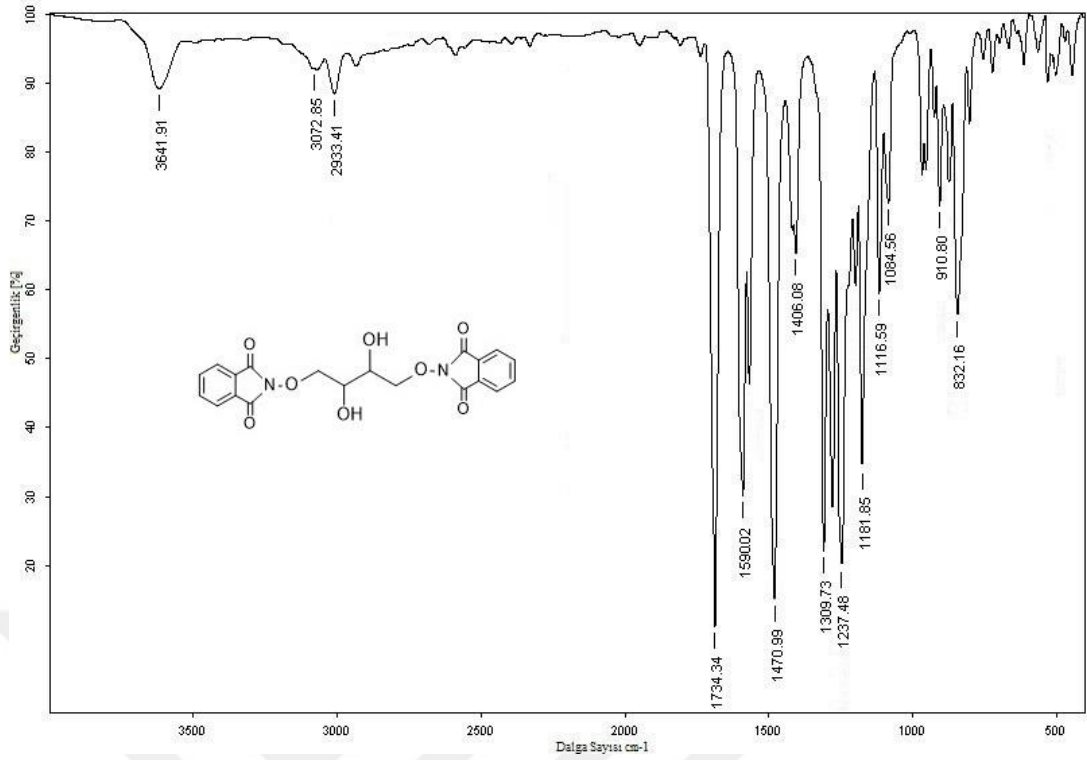
Şekil 4.3. 4-Nitroftalonitril bileşiğinin sentezi

4.3.4. 2,2'-((2,3-dihidroksibütan-1,4-diil)bis(oksi))bis(isoindolin-1,3-dion) bileşiğinin (I) sentezi

50 mL'lik bir balon içerisinde 2,48 g (10 mmol) 1,4-dibrombütan-2,3-diol alınarak 15 mL DMF içerisinde çözüldü. Üzerine 3,03 g (30 mmol) trietilamin eklendi. N_{2(g)} atmosferinde 60°C'de 2 saat karıştırıldı. Daha sonra 3,26 g (20 mmol) *N*-hidroksifitalimid'in 10 mL DMF'de ki çözeltisi ilk çözeltiye damla damla 2 saatte ilave edildi. 72 saat boyunca N_{2(g)} atmosferinde 60°C'de reaksiyona karıştırılarak devam edildi. Çözelti oda sıcaklığında soğutuldu. Ardından -20°C'ye soğutuldu ve süzüldü. Çökelekler 10 mL soğuk DMF ile sonra THF ile yıkandı, kurutuldu. Beyaz renkli çökelekler elde edildi. Verim: %73, Erime noktası: 252°C.

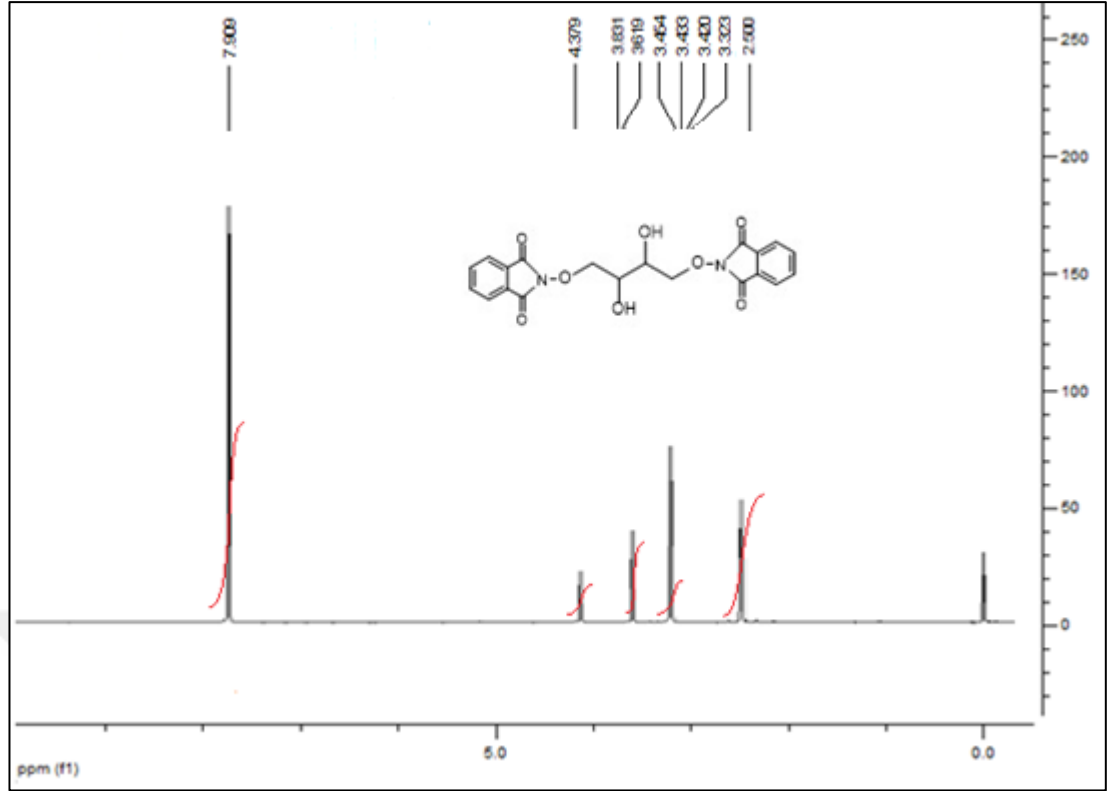


Şekil 4.4. 2,2'-((2,3-dihidroksibütan-1,4-diil)bis(oksi))bis(isoindolin-1,3-dion) bileşiğinin (I) sentez reaksiyonu



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

FT-IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1}): 3641 cm^{-1} 'de O-H gerilme, 3072 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 2933 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme, 1734 cm^{-1} 'de -C=O gerilme, 1590 cm^{-1} 'de aromatik -C=C- gerilme, 1237 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme titreşimlerine ait pikler görünmektedir.



Şekil 4.6. 2,2'-((2,3-dihidroksibütan-1,4-diil)bis(oksi))bis(isoindolin-1,3-dion) (I) bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (DMSO- d_6 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 3,38-3,45 ppm: kuartet (alifatik O-CH protonları) ; 3,61-3,79 ppm: dublet (alifatik O-CH₂ protonları); 4,37 ppm: singlet –OH; 7,89 ppm: multiyet (aromatik CH protonları).

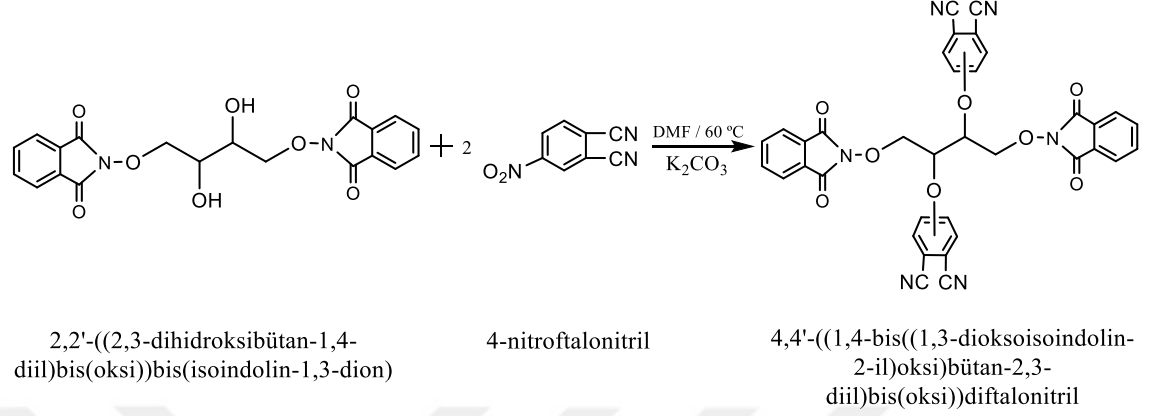
Çizelge 4.1. 2,2'-((2,3-dihidroksibütan-1,4-diil)bis(oksi))bis(isoindolin-1,3-dion) (I) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N
Teorik	58,26	3,91	6,79
Bulunan	58,01	3,25	6,83

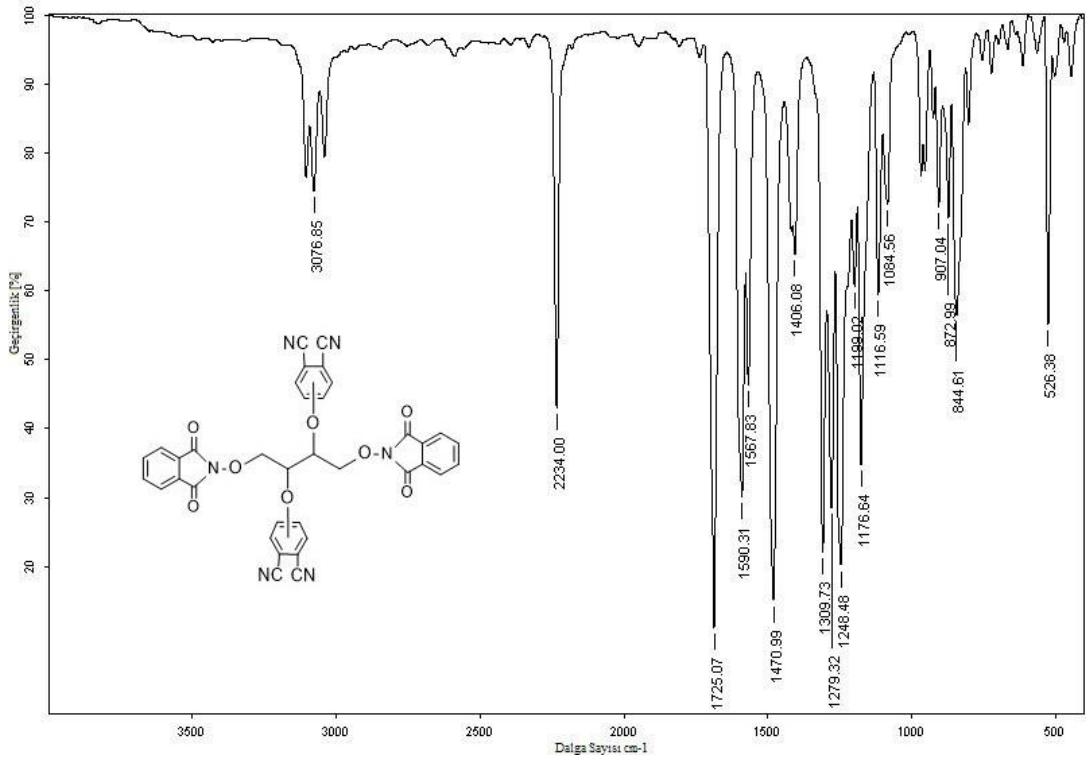
4.3.5. 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioksoisoindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiğinin (II) sentezi

50 mL'lik bir balon içerisine 2,06 g (5 mmol) 2,2'-((2,3-dihidroksibütan-1,4-diil)bis(oksi))bis(isoindolin-1,3-dion) (I) alınarak 15 mL DMF içerisinde çözündü. Üzerine 2,07 g (15 mmol) susuz K₂CO₃ ilave edildi. N_{2(g)} atmosferinde 60°C'de 2 saat karıştırıldı. Daha sonra 1,73 g (10 mmol) 4-nitroftalonitril'in 10 mL DMF'de ki çözeltisi ilk çözeltiye damla damla 2 saatte ilave edildi. 72 saat boyunca N_{2(g)} atmosferinde 60°C'de reaksiyona karıştırılarak devam edildi. Çözelti 500 g buza

döküldü. Oluşan çökelekler süzüldü, bol su ile yıkandı ve kurutuldu. Ürün saflaştırılması amacıyla önce sıcak etanol ile daha sonra dietil eterde kaynatıldı, süzüldü ve kurutuldu. Verim: %78, Erime noktası: 228°C.



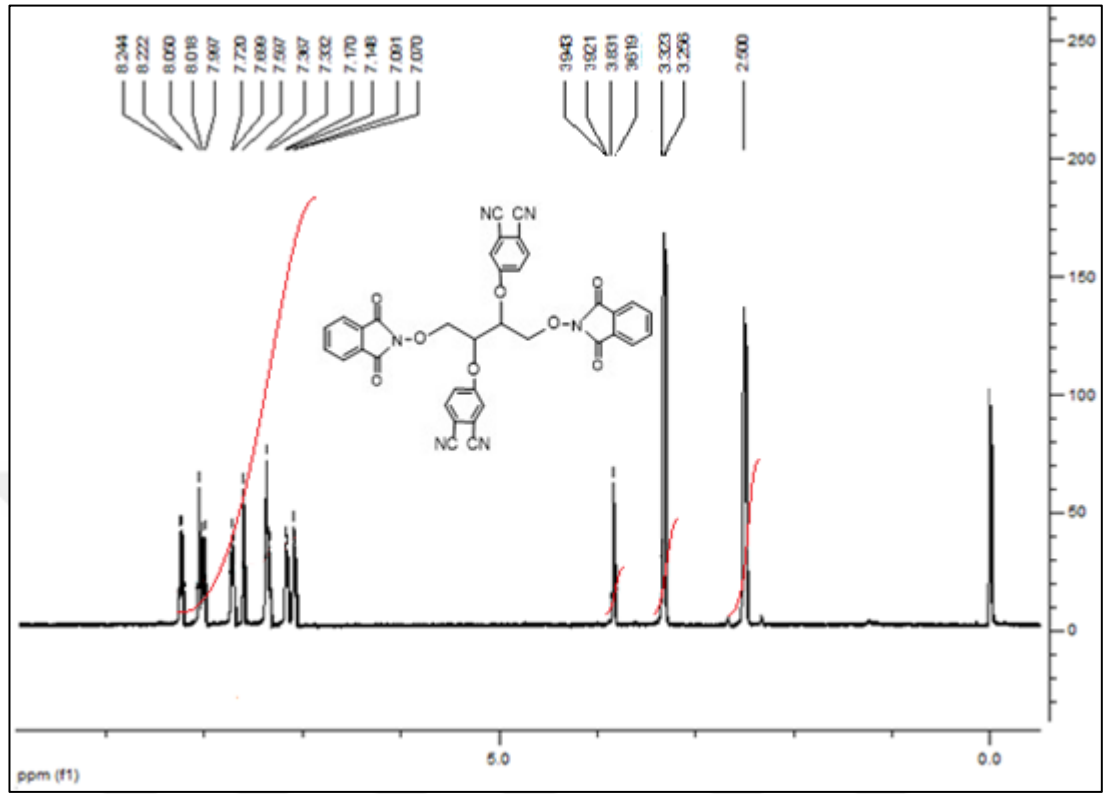
Şekil 4.7. 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioxisoindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiğinin (II) sentez reaksiyonu



Şekil 4.8. 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioxisoindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))diftalonitril (II) bileşiğine ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1}): 3076 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme, 2980 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme, 2234 cm^{-1} 'de $\text{-C}\equiv\text{N}$ gerilme, 1725 cm^{-1} 'de -C=O

gerilme, 1590, 1567 cm^{-1} 'de aromatik -C=C- gerilme, 1279 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme titreşimlerine ait pikler görünmektedir.



Şekil 4.9. 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioxisoindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))diftalonitril (II) bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spekturumu

$^1\text{H-NMR}$ Spekturumu (DMSO- d_6 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 3,26-3,32 ppm: dublet (alifatik O-CH_2 protonları) ; 3,61-3,94 ppm: kuartet (alifatik O-CH protonları); 7,07-8,24: multiplet (aromatik CH protonları).

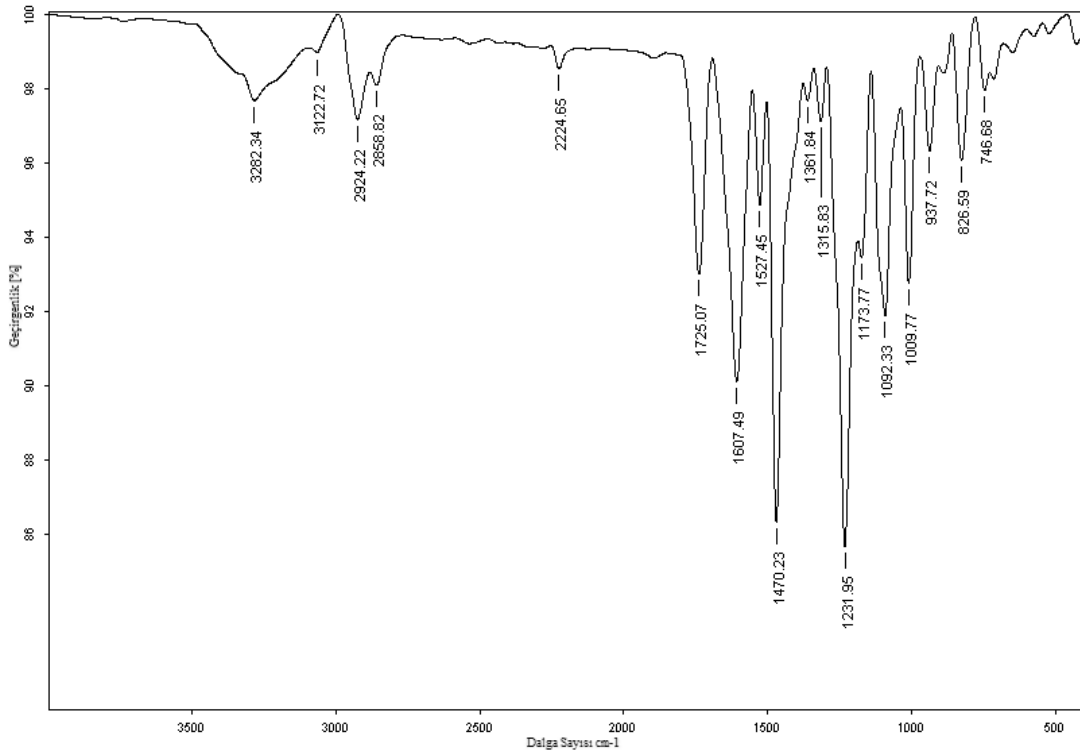
Çizelge 4.2. 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioxisoindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))diftalonitril (II) bileşiğine ait elemental analiz sonuçları

	%C	%H	%N
Teorik	65,06	3,03	12,65
Bulunan	65,34	2,97	13,14

4.3.6. Metallsiz ve metalli ftalosiyenin polimerlerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu

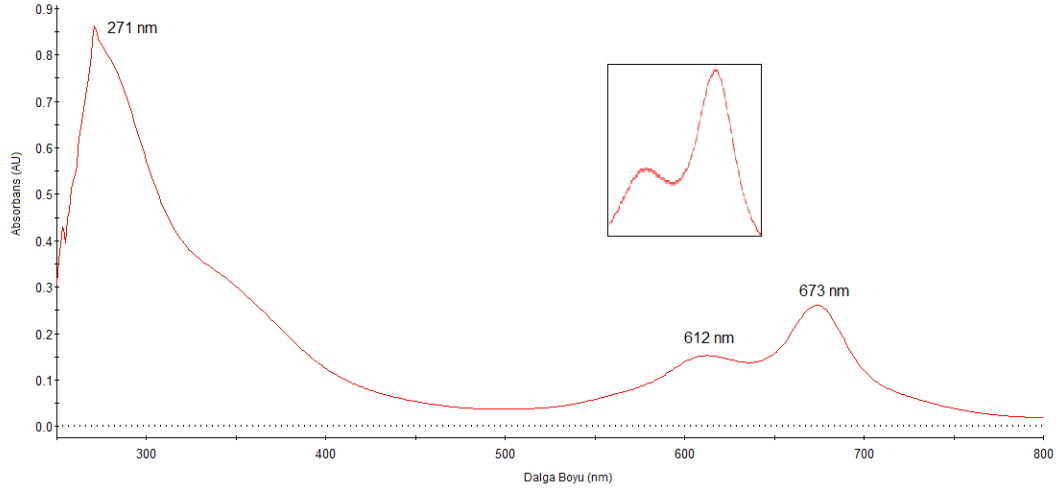
4.3.6.1. Metallsiz ftalosiyenin polimerinin (H₂Pc) (1) sentezi ve yapısal karakterizasyonu

50 mL'lik bir balon içerisine 0,5 g (1,23 mmol) 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioksisoindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))diftalonitril (II) 10 mL n-Pentanol içerisinde çözüldü. İçerisine 3 damla DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) ilave edildi. N_{2(g)} atmosferi altında 8 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli çökelekler süzüldü. Sıcak etanol, metanol, benzen, THF ve dietil eter ile kaynatılıp yıkanarak başlangıç maddeleri uzaklaştırıldı. Oluşan ürün kurutuldu. Elde edilen metallsiz ftalosiyenin polimeri DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir.



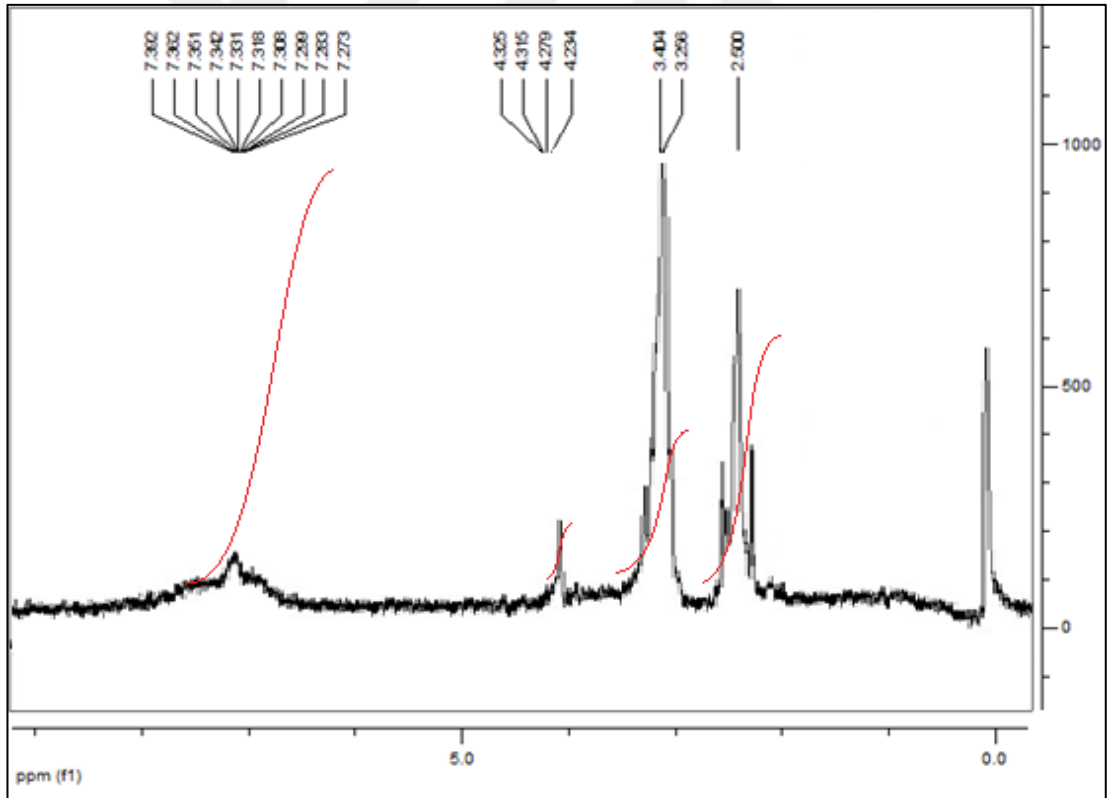
Şekil 4.10. Sentezlenen metallsiz ftalosiyenin polimerine (H₂Pc) (1) ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr disk, cm⁻¹): 3282 cm⁻¹'de N-H gerilme, 3122 cm⁻¹'de aromatik C-H, 2924 ve 2858 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilme, 2224 cm⁻¹'de -C≡N gerilme, 1725 cm⁻¹'de -C=O gerilme, 1607 cm⁻¹'de aromatik -C=C- gerilme, 1231 cm⁻¹'de C-O-C gerilme titreşimlerine ait pikler görünmektedir.



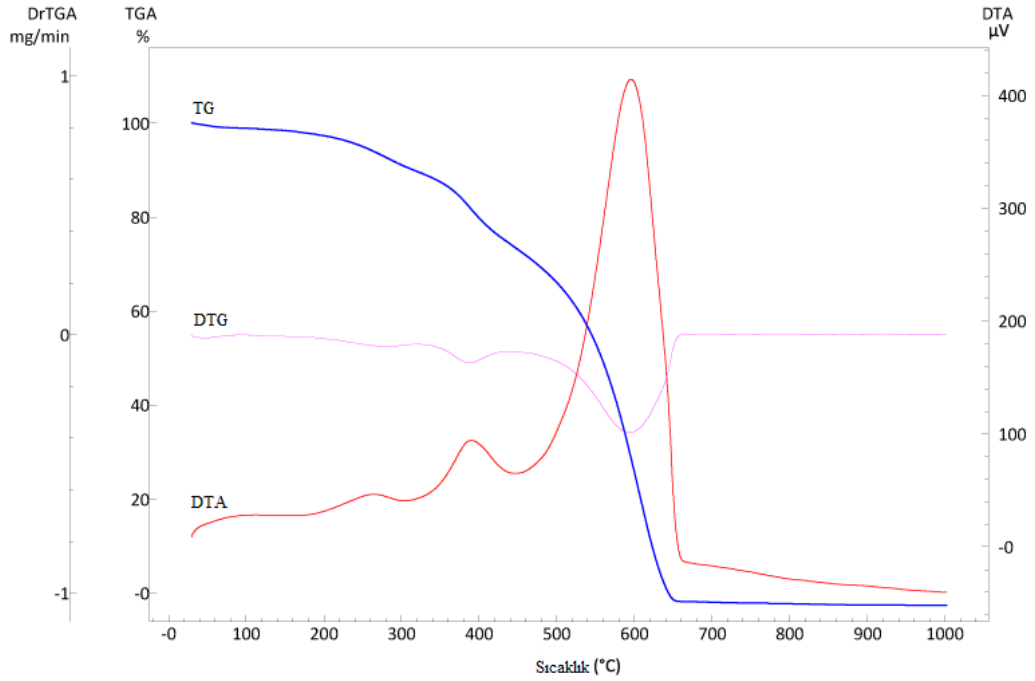
Şekil 4.11. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H₂Pc) (1) ait UV-Vis. spektrumu

UV/Vis. spektrumu ($\lambda_{\text{max/nm}}$, DMF): B bandı bölgesi: 271 nm'de, Q bandı bölgesi: 612 nm'de omuz 673 nm'de maksimum dalga boyu görülmektedir.



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

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (DMSO- d_6 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 3,25-3,40 ppm: dublet (alifatik O- CH_2 protonları) ; 4,23-4,32 ppm: kuartet (alifatik O-CH protonları); 7,27-7,39: multiplet (aromatik CH metin protonları).



Şekil 4.13. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H_2Pc) (1) ait TG, DTG ve DTA eğrileri

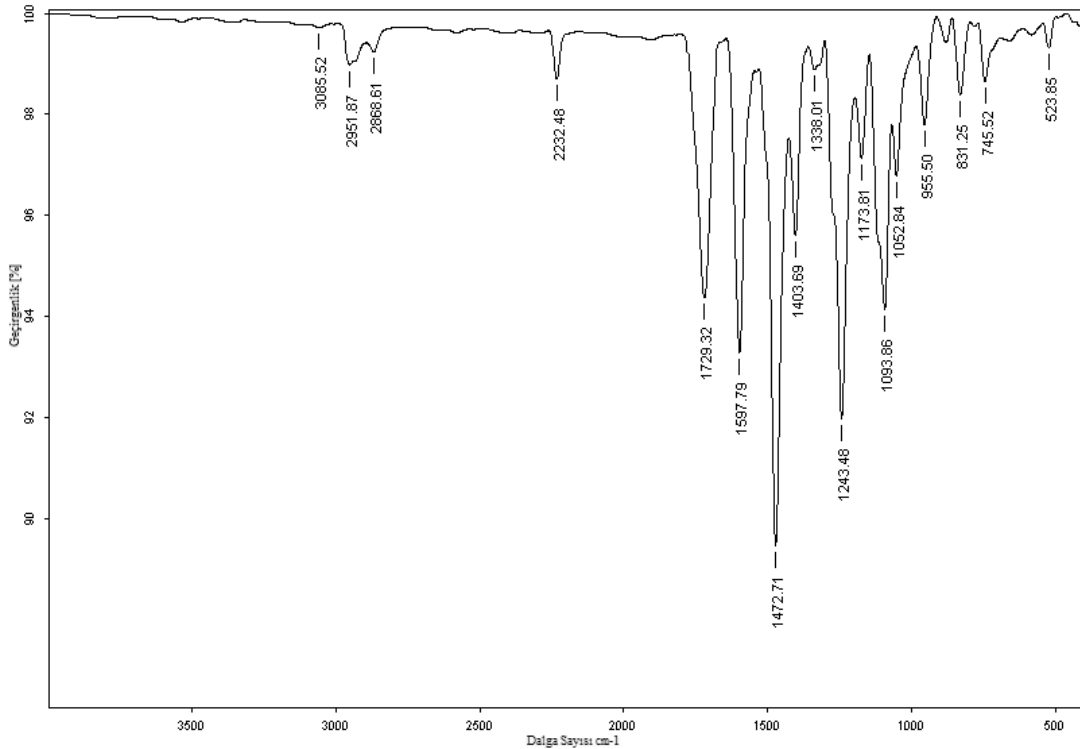
TG/DTG ve DTA verileri: $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında, yüksek saflıkta kuru hava atmosferinde, $40 \text{ mL}/\text{dk}$ gaz akış hızında, $20\text{-}1000^\circ\text{C}$ aralığında yapılan analiz sonucunda; $29^\circ\text{C}\text{-}149^\circ\text{C}$ arasında $1,64\%$ 'lük ağırlık kaybı gözlenmektedir. Metalli ftalosiyanınlarde de yaklaşık aynı sıcaklık aralığı ve aynı değerde gözlenen bu ağırlık kaybının polimerik ve gözenekli yapıdaki bileşiğin çözücü adsorpsiyonu veya nem çekici davranışından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunun ardından metallsiz ftalosiyanın polimeri (H_2Pc) (1) 3 ekzotermik basamakta bozunmaktadır. Bu basamaklardan ilki; $149^\circ\text{C}\text{-}316^\circ\text{C}$ arasında $8,46\%$ 'lık ağırlık kaybına karşılık gelmektedir. İkinci basamakta $316^\circ\text{C}\text{-}445^\circ\text{C}$ arasında $16,35\%$ 'lik ağırlık kaybı gözlenmektedir. $445^\circ\text{C}\text{-}665^\circ\text{C}$ aralığındaki son basamakta ise $73,55\%$ 'lik ağırlık kaybı ile H_2Pc 'nin tamamen bozunduğu tespit edilmiştir.

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

	%C	%H	%N
Teorik	65,06	3,03	12,64
Bulunan	66,84	2,27	13,64

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

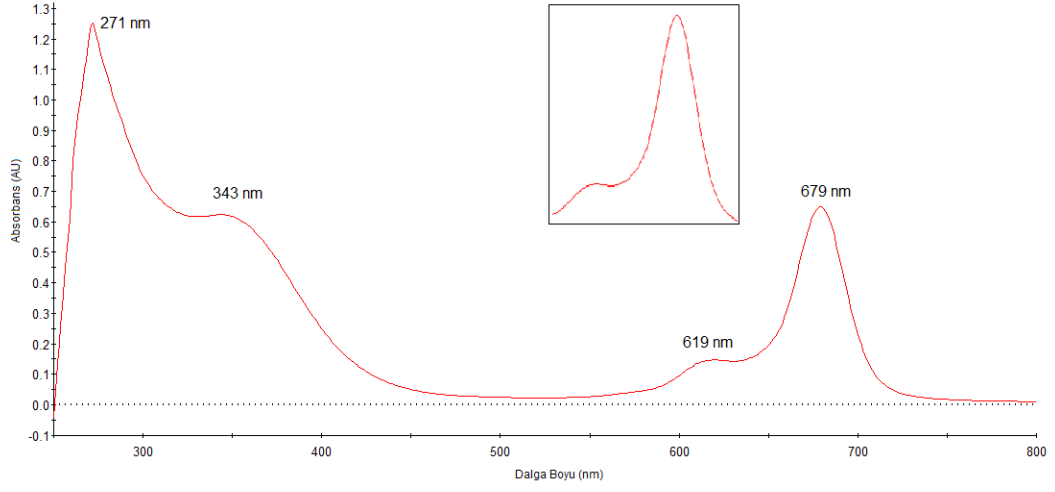
50 mL'lik bir balon içerisinde 0,5 g (1,23 mmol) 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioksoisindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))diftalonitril (II) ve 0,20 g (1,49 mmol) susuz CuCl₂ 20 mL n-pentanol içerisinde çözüldü. Çözeltiye 3 damla DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) ilave edildi. N_{2(g)} atmosferi altında 8 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli çökelekler süzüldü. Sıcak etanol, metanol, benzen, THF ve dietil eter ile kaynatılıp yıkanarak başlangıç maddeleri uzaklaştırıldı. Oluşan ürün kurutuldu. Elde edilen bakır içeren ftalosiyanın polimeri DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir. Verim: %61.



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

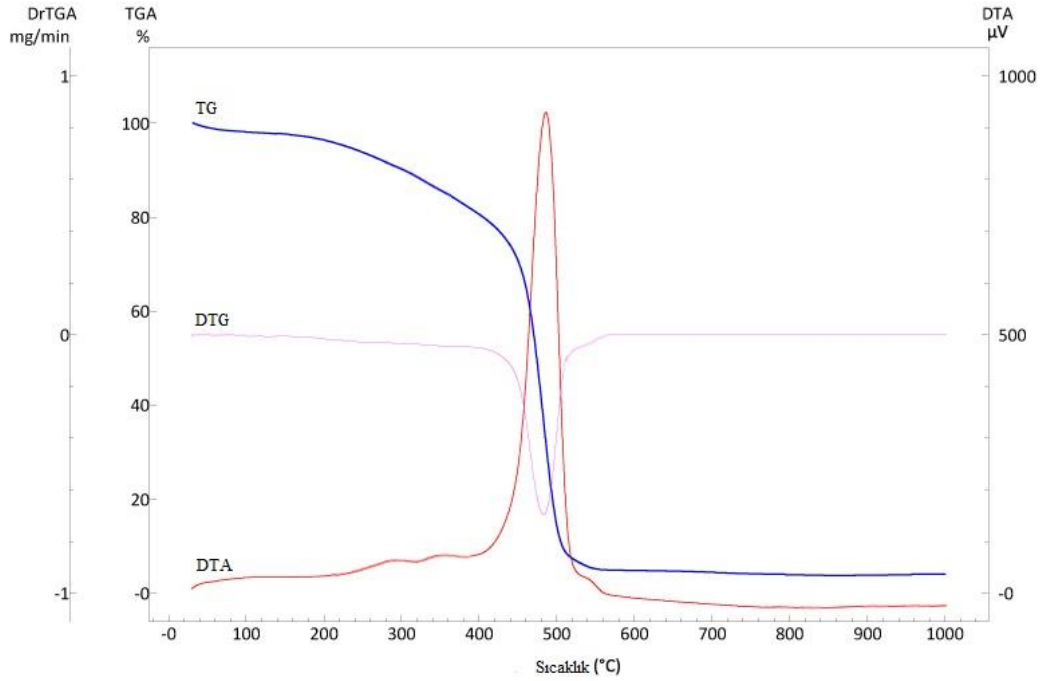
FT-IR spektrumu (KBr disk, cm⁻¹): 3085 cm⁻¹'de aromatik C-H gerilme, 2951 ve 2868 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilme, 2232 cm⁻¹'de -C≡N gerilme, 1729 cm⁻¹'de

-C=O gerilme, 1597 cm^{-1} 'de aromatik -C=C- gerilme, 1243 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme titreşimlerine ait pikler görünmektedir.



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

UV/Vis. spektrumu ($\lambda_{\text{max/nm}}$, DMF): B bandı bölgesi: 271 nm ve 343 nm'de, Q bandı bölgesi: 619 nm'de omuz 679 nm'de maksimum dalga boyu görülmektedir.



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

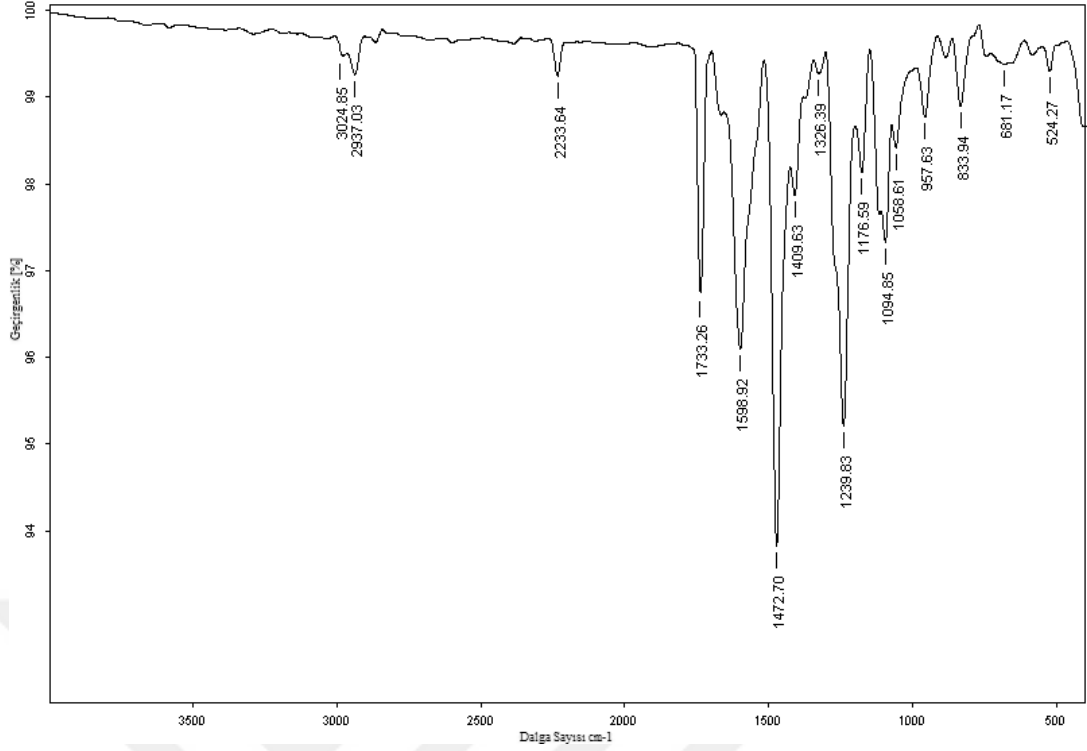
TG/DTG ve DTA verileri: 10°C/dk ısıtma hızında, yüksek saflıkta kuru hava atmosferinde, 40 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000°C aralığında yapılan analiz sonucunda; metallsiz ftalosiyanın polimerine benzer şekilde 32°C-155°C aralığında adsorbe nem veya çözücünden kaynaklanan %1,93'lük ağırlık kaybı gözlenmiştir. Bunun ardından yine bileşiklerin sergilediği şekilde 3 ekzotermik basamakta gerçekleşen termik bozunma gözlenmiştir. Bileşik 155°C'ye kadar termik olarak kararlıdır. Bu sıcaklık değerinden sonra ilk bozunma basamağı 155°C-327°C aralığında %8,46'lık ağırlık kaybı ile gerçekleşmiştir. İkinci basamakta 327°C-406°C aralığında %9,13'lük ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Son basamakta ise 406°C-569°C aralığında %75,26'lık ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Ele geçen %5,22'lik kalıntının CuO olduğu (Hesaplanan %5,13) düşünülmektedir.

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

	%C	%H	%N
Teorik	61,96	2,99	14,45
Bulunan	60,17	2,35	13,63

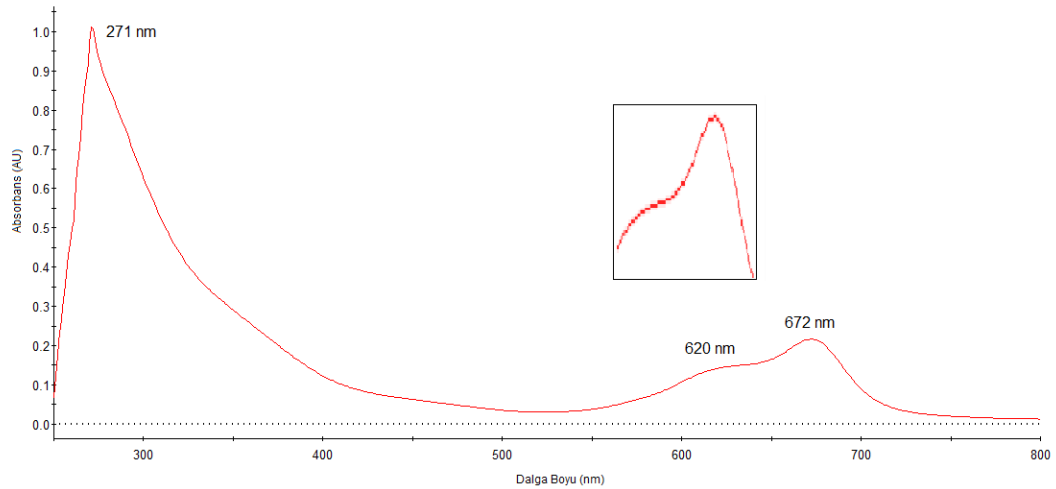
4.3.6.3. Nikel içeren ftalosiyanın polimerinin (NiPc) (3) sentezi ve yapısal karakterizasyonu

50 mL'lik bir balon içerisinde 0,5 g (1,23 mmol) 4,4'-((1,4-bis((1,3-diooksoisindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))diftalonitril (II) ve 0,20 g (1,54 mmol) susuz NiCl₂ 20 mL *N,N*-dimetiletanolamin (DMEA) içerisinde çözüldü. Çözeltiye 3 damla DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0] undek-7-en) ilave edildi. Mikro dalga destekli yöntem ile N_{2(g)} atmosferinde 280 W güç değerinde 20 dakikada yeşil renkli nikel ftalosiyanın polimeri (NiPc) elde edildi. Oluşan koyu yeşil renkli çökelekler süzüldü. Sıcak etanol, metanol, benzen, THF ve dietil eter ile kaynatılıp yıkanarak başlangıç maddeleri uzaklaştırıldı. Oluşan ürün kurutuldu. Elde edilen nikel içeren ftalosiyanın polimeri DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir. Verim: %63.



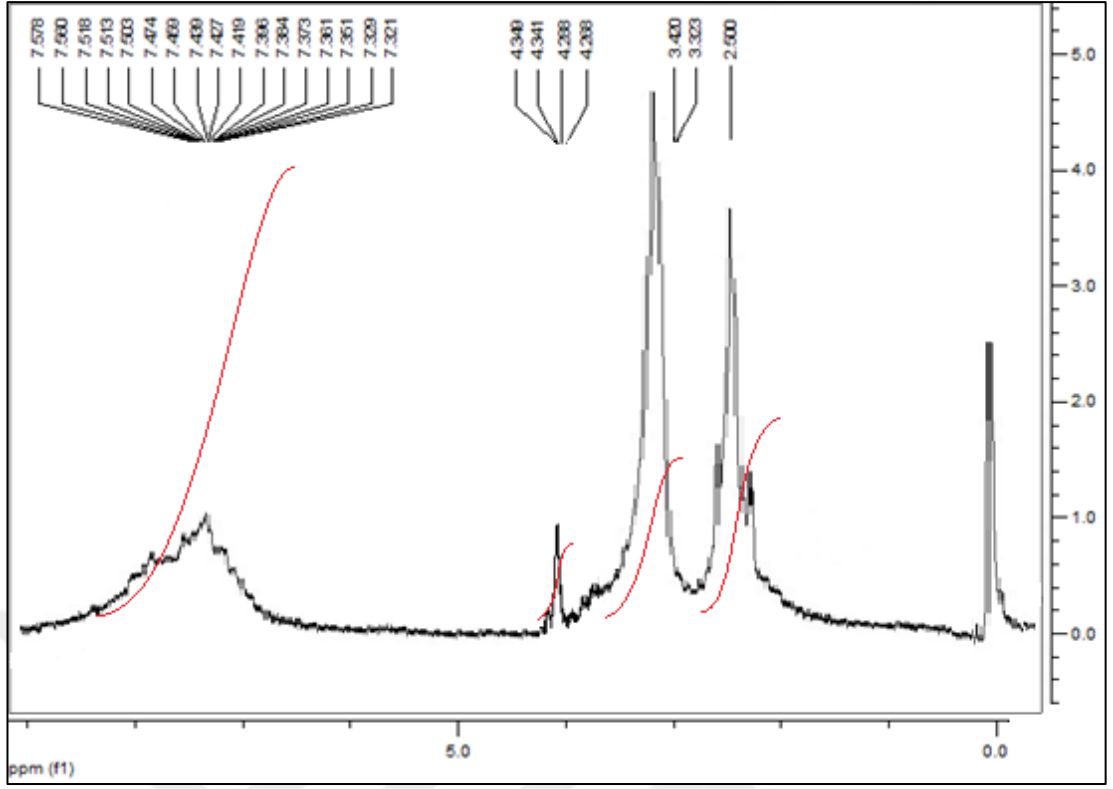
Şekil 4.17. Sentezlenen nikel ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1}): 3024 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme, 2937 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme, 2233 cm^{-1} 'de $\text{-C}\equiv\text{N}$ gerilme, 1733 cm^{-1} 'de -C=O gerilme, 1598 cm^{-1} 'de aromatik -C=C- gerilme, 1239 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme titreşimlerine ait pikler görünmektedir.



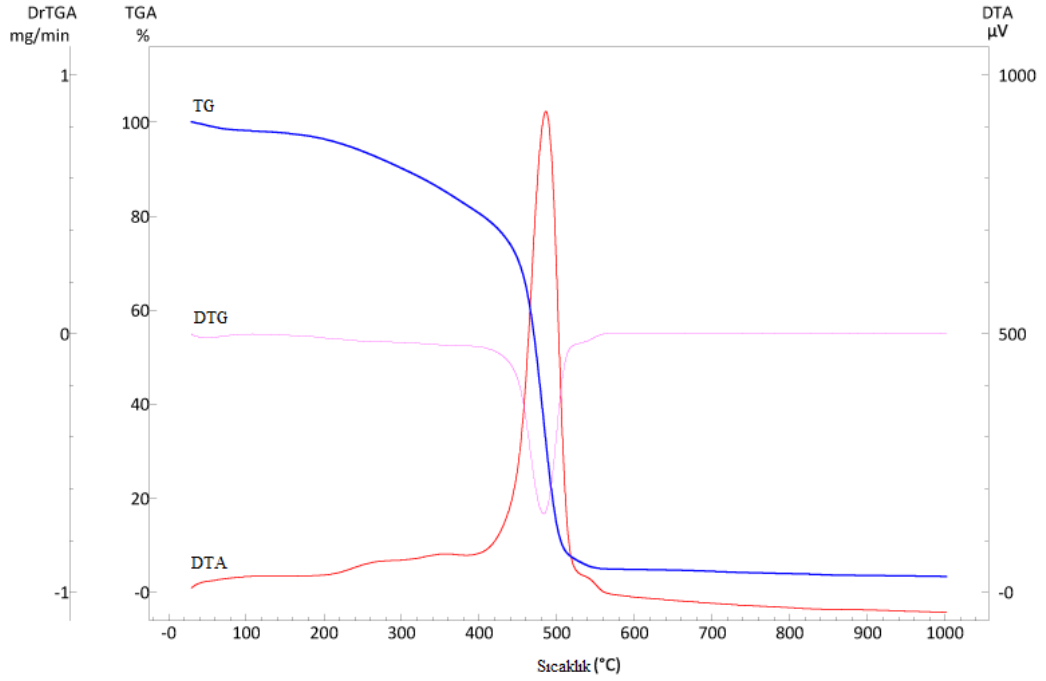
Şekil 4.18. Sentezlenen nikel ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait UV-Vis. spektrumu

UV/Vis. spektrumu ($\lambda_{\text{max/nm}}$, DMF): B bandı bölgesi: 271 nm'de, Q bandı bölgesi: 620 nm' de omuz 672 nm'de maksimum dalga boyu görülmektedir.



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

^1H -NMR Spektrumu (DMSO- d_6 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 3,32-3,42 ppm: dublet (alifatik O-CH₂ protonları) ; 4,28-4,34 ppm: kuartet (alifatik O-CH protonları); 7,32-7,57: multiyet (aromatik CH metin protonları).



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

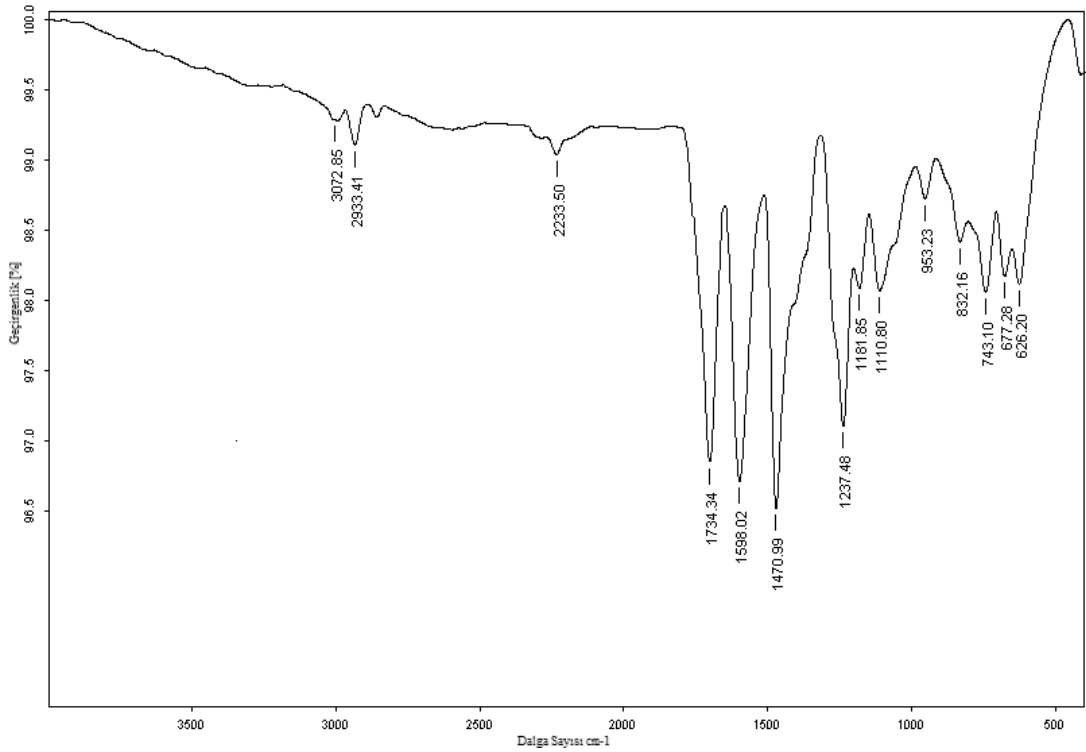
TG/DTG ve DTA verileri: 10°C/dk ısıtma hızında, yüksek saflıkta kuru hava atmosferinde, 40 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000°C aralığında yapılan analiz sonucunda; metalsiz ftalosiyanın polimerine benzer şekilde 29°C-121°C aralığında adsorbe nem veya çözücünden kaynaklanan %2,03'lük ağırlık kaybı gözlenmiştir. Bunun ardından yine bileşiklerin sergilediği şekilde 3 ekzotermik basamakta gerçekleşen termik bozunma gözlenmiştir. İlk basamakta 121°C-307°C aralığında %8,76'lık ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. İkinci basamakta 307°C-384°C aralığında %8,74'lük ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Son basamakta ise 384°C-579°C aralığında %75,64'lük ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Ele geçen %4,87'lik kalıntının NiO olduğu (Hesaplanan %4,83) düşünülmektedir.

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

	%C	%H	%N
Teorik	62,15	3,00	14,50
Bulunan	61,35	3,45	13,79

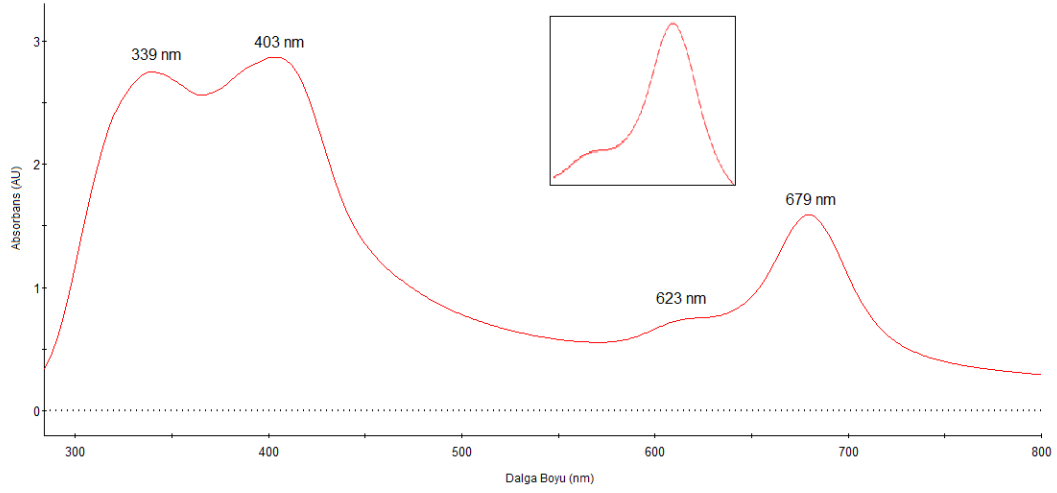
4.3.6.4. Kobalt içeren ftalosiyanın polimerinin (CoPc) (4) sentezi ve yapısal karakterizasyonu

50 mL'lik bir balon içerisinde 0,5 g (1,23 mmol) 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioksoisindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))diftalonitril (II) ve 0,24 g (1,36 mmol) susuz kobalt (II)asetat ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) 20 mL *N,N*-dimetiletanolamin (DMEA) içerisinde çözüldü. Çözeltiye 3 damla DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) ilave edildi. Mikro dalga destekli yöntem ile $\text{N}_2(\text{g})$ atmosferinde 280 W. da 20 dakikada yeşil renkli kobalt ftalosiyanın polimeri (CoPc) elde edildi. Oluşan yeşil renkli çökelekler süzüldü. Sıcak etanol, metanol, benzen, THF ve dietil eter ile kaynatılıp yıkanarak başlangıç maddeleri uzaklaştırıldı. Oluşan ürün kurutuldu. Elde edilen kobalt içeren ftalosiyanın polimeri DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir. Verim: %67.



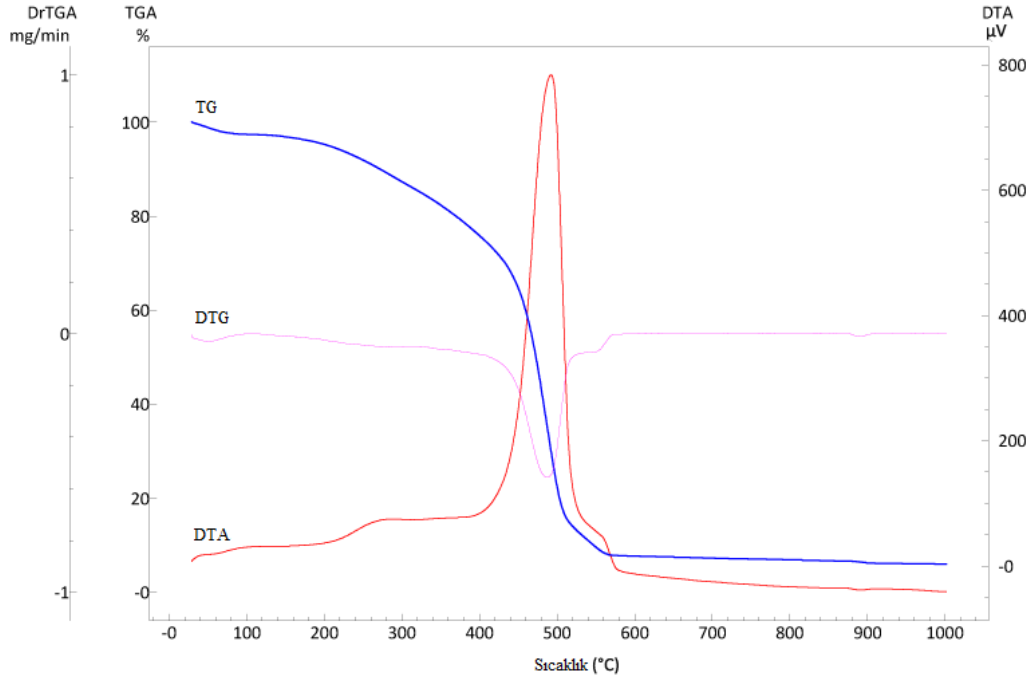
Şekil 4.21. Sentezlenen kobalt ftalosiyanın polimerine (CoPc) (4) ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1}): 3072 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme, 2933 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme, 2233 cm^{-1} 'de $\text{-C}\equiv\text{N}$ gerilme, 1734 cm^{-1} 'de -C=O gerilme, 1598 cm^{-1} 'de aromatik -C=C- gerilme, 1237 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme titreşimlerine ait pikler görünmektedir.



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

UV/Vis. spektrumu (λ_{\max}/nm , DMF): B bandı bölgesi: 339 nm ve 403 nm’de, Q bandı bölgesi: 623 nm’de omuz 679 nm’de maksimum dalga boyu görülmektedir.



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

TG/DTG ve DTA verileri: 10°C/dk ısıtma hızında, yüksek saflıkta kuru hava atmosferinde, 40 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000°C aralığında yapılan analiz sonucunda; metallsiz ftalosiyenin polimerine benzer şekilde 28°C-146°C aralığında

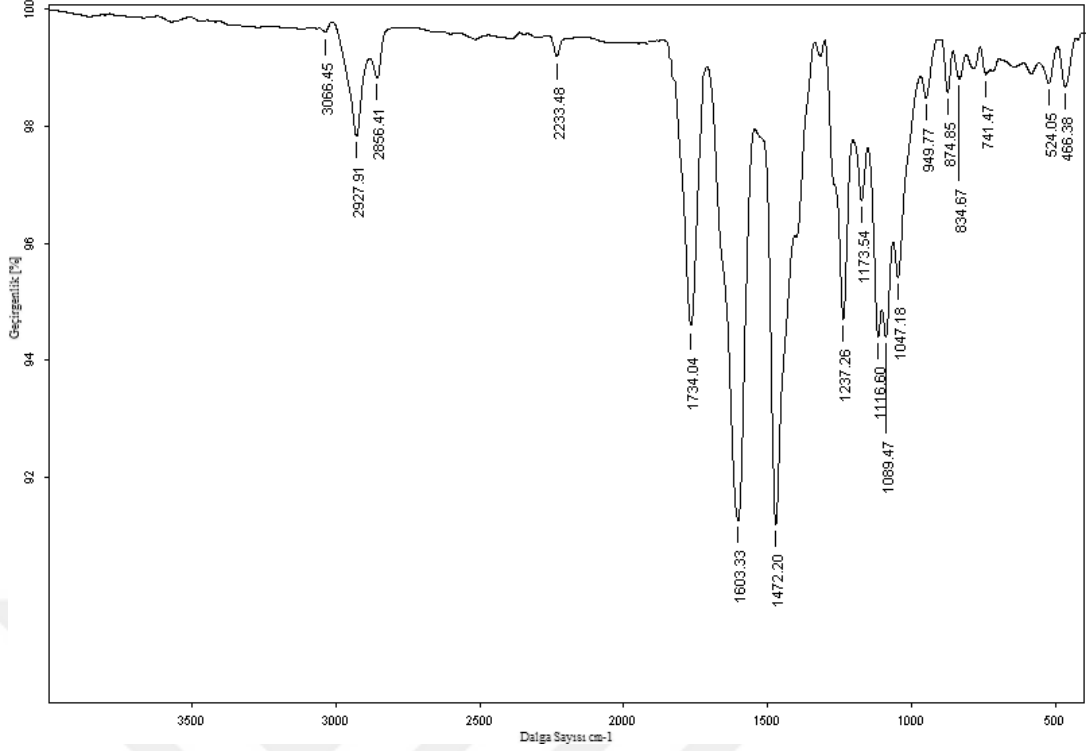
adsorbe nem veya çözücünden kaynaklanan %2,09'lük ağırlık kaybı gözlenmiştir. Bunun ardından yine bileşiklerin sergilediği şekilde 3 ekzotermik basamakta gerçekleşen termik bozunma gözlenmiştir. İlk basamakta 146°C-303°C aralığında %8,93'lük ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. İkinci basamakta 303°C-396°C aralığında %8,97'lük ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Son basamakta ise 396°C-586°C aralığında %73,56'lük ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. 893°C'de 1,58'lik ağırlık kaybı Co₃O₄'ün CoO'ya dönüştüğünü göstermektedir. Ele geçen %4,87'lik kalıntının CoO olduğu (Hesaplanan %4,85) düşünülmektedir.

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

	%C	%H	%N
Teorik	62,14	3,00	14,49
Bulunan	61,47	3,71	13,69

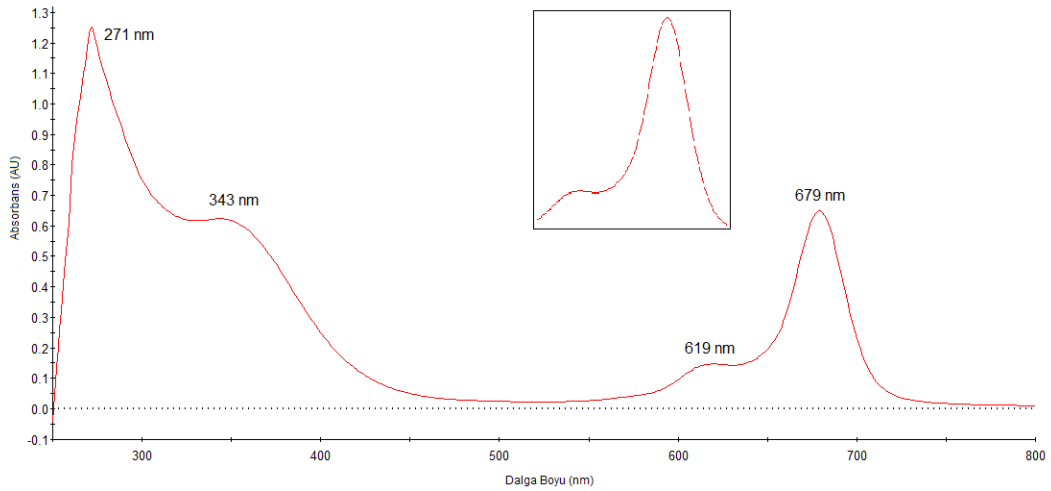
4.3.6.5. Çinko içeren ftalosiyanın polimerinin (ZnPc) (5) sentezi ve yapısal karakterizasyonu

50 mL'lik bir balon içerisinde 0,5 g (1,23 mmol) 4,4'-((1,4-bis((1,3-diooksoisindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))diftalonitril (II) ve 0,25 g (1,36 mmol) susuz Zn(CH₃COO)₂ 20 mL *N,N*-dimetiletanolamin (DMEA) içerisinde çözüldü. Çözeltiliye 3 damla DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) ilave edildi. Mikro dalga destekli yöntem ile N_{2(g)} atmosferinde 280 W güç değerinde 30 dakikada yeşil renkli çinko ftalosiyanın polimeri (ZnPc) elde edildi. Oluşan açık yeşil renkli çökelekler süzüldü. Sıcak etanol, metanol, benzen, THF ve dietil eter ile kaynatılıp yıkanarak başlangıç maddeleri uzaklaştırıldı. Oluşan ürün kurutuldu. Elde edilen çinko içeren ftalosiyanın polimeri DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir. Verim: %72.



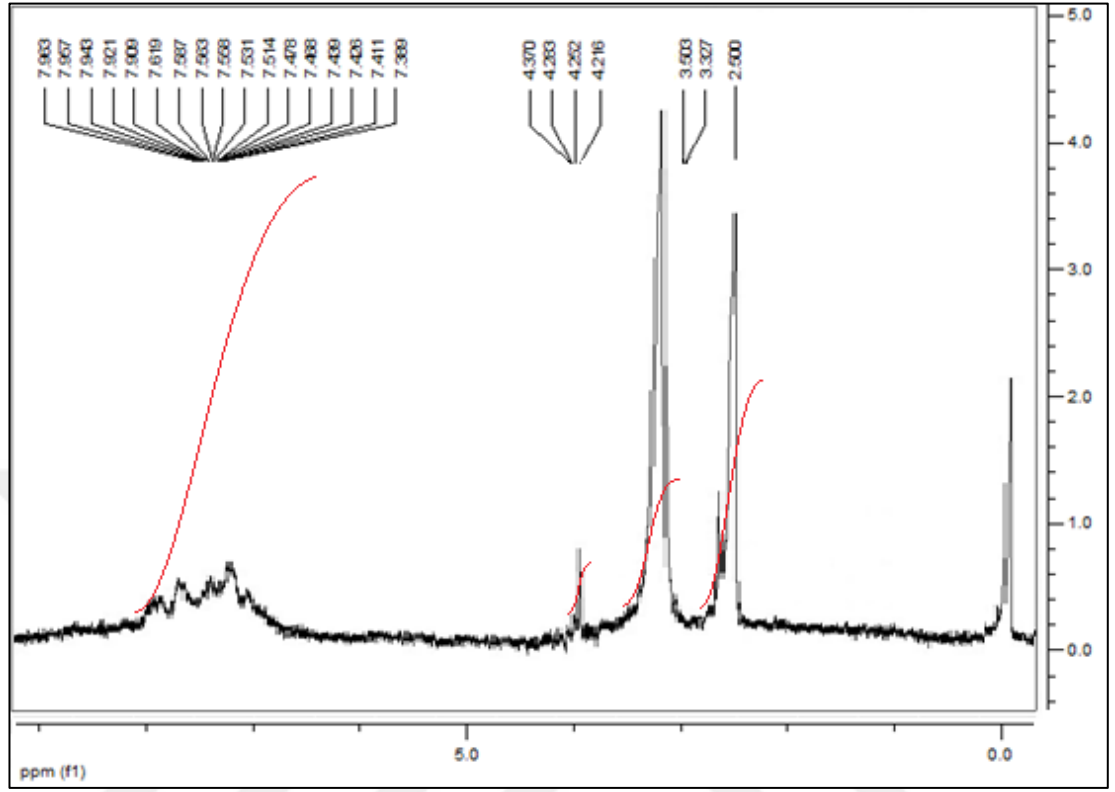
Şekil 4.24. Sentezlenen çinko ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1}): 3066 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme, 2927 ve 2856 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme, 2233 cm^{-1} 'de $-\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme, 1734 cm^{-1} 'de $-\text{C}=\text{O}$ gerilme, 1603 cm^{-1} 'de aromatik $-\text{C}=\text{C}-$ gerilme, 1237 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme titreşimlerine ait pikler görünmektedir.



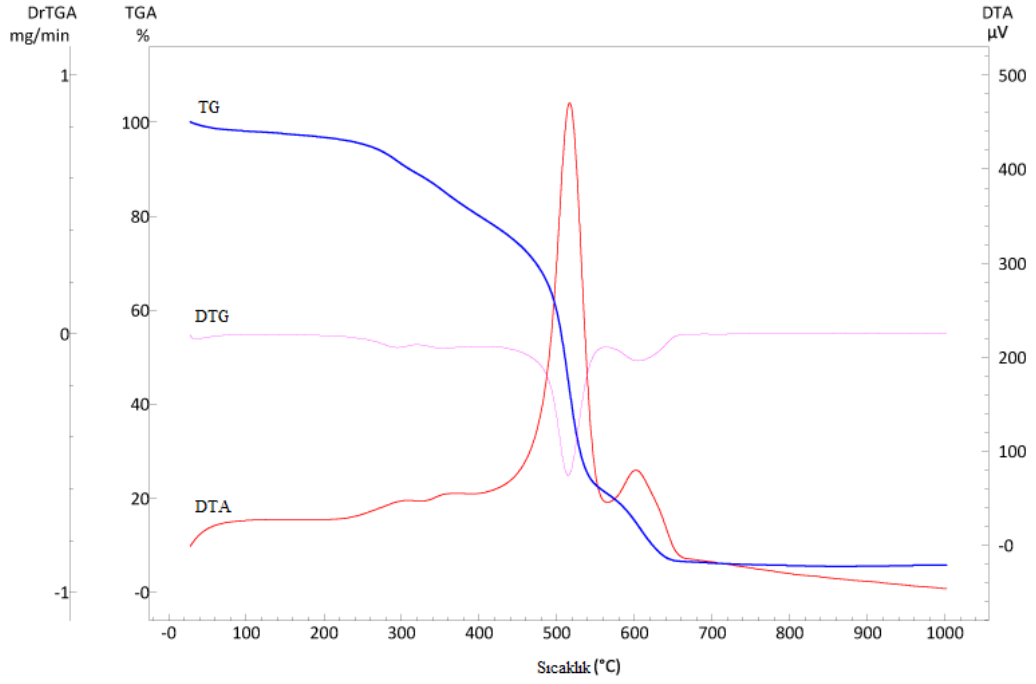
Şekil 4.25. Sentezlenen çinko ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait UV-Vis. spektrumu

UV/Vis. spektrumu (λ_{\max}/nm , DMF): B bandı bölgesi: 271 nm ve 343 nm'de, Q bandı bölgesi: 619 nm'de omuz 679 nm'de maksimum dalga boyu görülmektedir.



Şekil 4.26. Sentezlenen çinko ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (DMSO- d_6 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 3,32-3,50 ppm: dublet (alifatik O- CH_2 protonları) ; 4,21-4,37 ppm: kuartet (alifatik O-CH protonları); 7,38-7,96: multiyet (aromatik CH metin protonları).

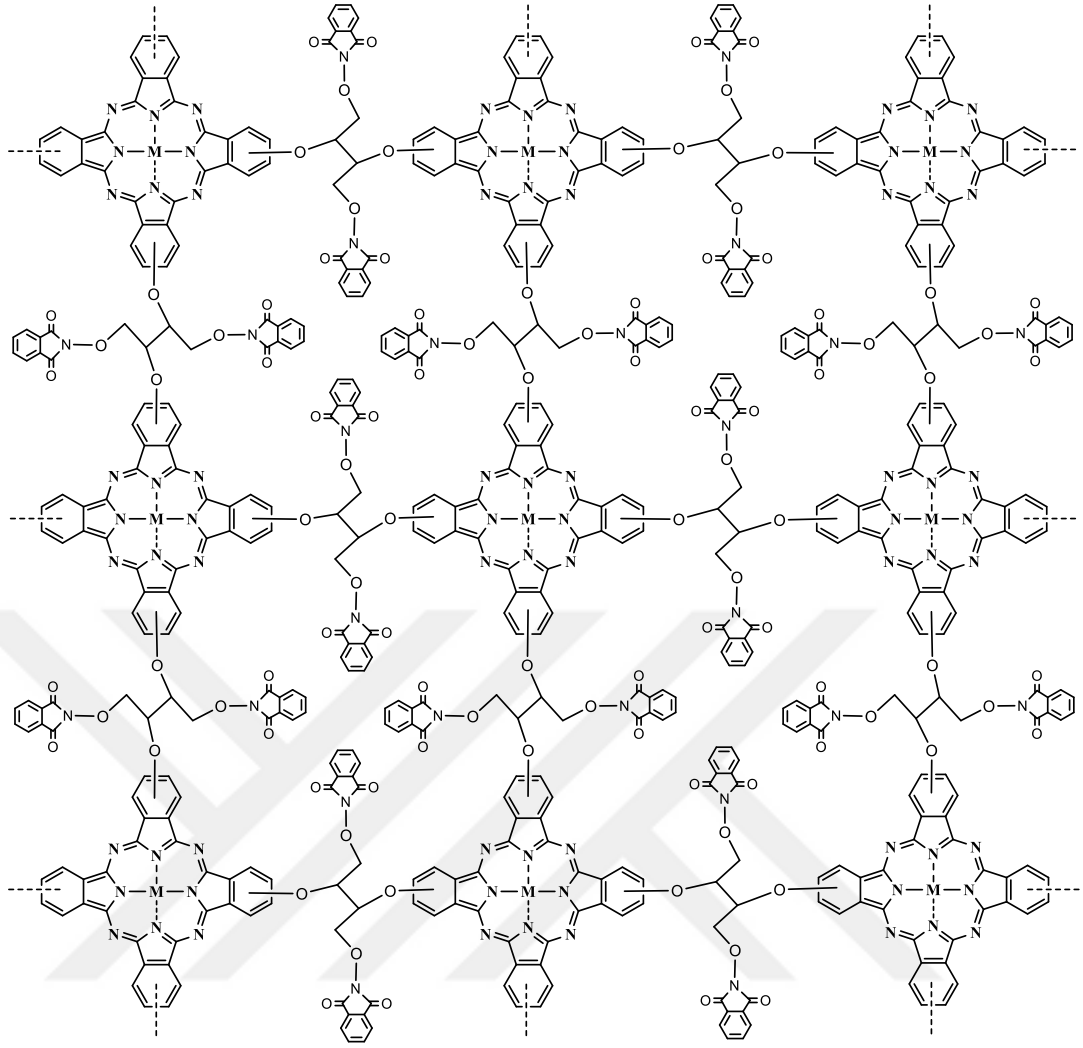


Şekil 4.27. Sentezlenen çinko ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait TG, DTG ve DTA eğrileri

TG/DTG ve DTA verileri: 10°C/dk ısıtma hızında, yüksek saflıkta kuru hava atmosferinde, 40 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000°C aralığında yapılan analiz sonucunda; metalsiz ftalosiyanın polimerine benzer şekilde 27°C-159°C aralığında adsorbe nem veya çözücünden kaynaklanan %2,06'lük ağırlık kaybı gözlenmiştir. Bunun ardından yine bileşiklerin sergilediği şekilde 3 ekzotermik basamakta gerçekleşen termik bozunma gözlenmiştir. İlk basamakta 159°C-309°C aralığında %8,84'lük ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. İkinci basamakta 309°C-401°C aralığında %8,91'lük ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Son basamakta ise 401°C-597°C aralığında %74,86'lük ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Ele geçen %5,33'lük kalıntının ZnO olduğu (Hesaplanan %5,10) düşünülmektedir.

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

	%C	%H	%N
Teorik	61,88	2,99	14,43
Bulunan	60,60	3,17	13,20



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

Şekil 4.28. Tez kapsamında sentezlenen ftalosiyanin polimerlerinin tahmini yapısı

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında toplam on bileşik sentezlenmiştir. Üç bileşik literatüre uygun şekilde, yedi bileşik ise ilk kez sentezlenmiştir. 4-Nitroftalimid, 4-Nitroftalamid, 4-Nitroftalonitril bileşikleri literatüre uygun olarak sentezlendi. Bu bileşiklerden yola çıkılarak 2,2'-((2,3-dihidroksibütan-1,4-diil)bis(oksi))bis(isoindolin-1,3-dion) (I) ve 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioksoisoindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))diftalonitril (II) bileşikleri ve sırasıyla metallsiz ftalosiyenin polimeri (H_2Pc) (1) ve susuz metal tuzları ($CuCl_2$, $NiCl_2$, $Co(CH_3COO)_2$ ve $Zn(CH_3COO)_2$) ile reaksiyon sonucunda bakır ftalosiyenin polimeri ($CuPc$) (2), nikel ftalosiyenin polimeri ($NiPc$) (3), kobalt ftalosiyenin polimeri ($CoPc$) (4) ve çinko ftalosiyenin polimeri ($ZnPc$) (5) sentezlenerek literatüre kazandırıldı.

2,2'-((2,3-dihidroksibütan-1,4-diil)bis(oksi))bis(isoindolin-1,3-dion) bileşiği (I), 4,4'-((1,4-bis((1,3-dioksoisoindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiği (II), H_2Pc (1), $CuPc$ (2) ftalosiyenin polimerleri klasik sentez metoduyla, $NiPc$ (3), $CoPc$ (4) ve $ZnPc$ (5) ftalosiyenin polimerleri ise mikrodalga destekli yöntem ile sentezlenmiştir.

Bu tez çalışmasında öncelikle *N*-hidroksiftalimid bileşiği ve 1,4-dibrombütan-2,3-diol bileşiğinin trietilamin varlığında DMF çözücüsünde 60°C'deki reaksiyonu sonucunda 2,2'-((2,3-dihidroksibütan-1,4-diil)bis(oksi))bis(isoindolin-1,3-dion) (I) bileşiğinin sentezi gerçekleştirildi. Yapının aydınlatılmasında; elementel analiz sonuçlarının uyuşması (Teorik; %C:58,26, %H:3,91, %N:6,79 Bulunan; %C:58,01, %H:3,25, %N:6,83), FT-IR spektrumunda spesifik 550-610 cm^{-1} C-Br pikinin kaybolması, 3072 cm^{-1} aromatik C-H pikinin varlığı, 1734 cm^{-1} karakteristik -C=O pikinin varlığı yapıyı desteklemektedir. Ayrıca 1H -NMR spektrumunda 3,32-3,45 ppm kuartet alifatik CH protonları, 3,61-3,83 ppm dublet alifatik CH_2 protonları, 4,37 ppm singlet OH protonu, 7,90 ppm multipllet aromatik metil protonlarının varlığı ile yapı aydınlatılmış ve sonuçlar (I) numaralı bileşiğin açık yapısını desteklemektedir.

4-nitroftalonitril ve sentezlenen 2,2'-((2,3-dihidroksibütan-1,4-diil)bis(oksi))bis(isoindolin-1,3-dion) (I) bileşiği, susuz potasyum karbonat (K_2CO_3) ve DMF

çözücüsü varlığında 60°C'de N_{2(g)} atmosferinde reaksiyon gerçekleştirildi ve 4,4'-((1,4-bis((1,3-diooksoisindolin-2-il)oksi)bütan-2,3-diil)bis(oksi))diftalonitril (II) bileşiği elde edildi. Yapının aydınlatılmasında kullanılan elementel analiz sonuçlarının önerilen yapıyla uyum içinde olduğu tespit edilmiştir. (Teorik; %C:65,06, %H:3,03, %N:12,65 Bulunan; %C:65,34, %H:2,97, %N:13,14). FT-IR spektrumu incelendiğinde 3641 cm⁻¹'de -OH bandının kaybolduğu aynı zamanda 2234 cm⁻¹'de karakteristik C≡N bandının varlığı görüldü. Ayrıca ¹H-NMR spekturumunda 3,26-3,32 ppm dublet alifatik CH₂ protonları, 3,61-3,94 ppm kuartet alifatik CH protonları, 7,07-8,24 ppm multipllet aromatik metil protonlarının varlığı ile yapı aydınlatılmış ve sonuçlar (II) numaralı bileşiğin önerilen açık yapısını desteklemektedir.

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

Metallsiz ftalosiyenin polimerinin (H₂Pc) (1) elementel analiz sonuçları incelendiğinde (Teorik; %C:65,06, %H:3,03, %N:12,64 Bulunan; %C:66,84, %H:2,27, %N:13,64) sonuçlar uyuşmaktadır. FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3282 cm⁻¹'de ftalosiyenin çekirdeğinde bulunan N-H gruplarına ait titreşim piki gözlenmiştir. -C≡N guruplarına ait 2224 cm⁻¹'deki karakteristik titreşim pikinin varlığı siklotetramerizasyonda uç grupların C≡N şeklinde olduğunu göstermektedir. 3122 cm⁻¹'de aromatik C-H gerilme, 2924, 2858 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilme, 1725 cm⁻¹'de -C=O gerilme, 1607 cm⁻¹'de aromatik -C=C- gerilme, 1231 cm⁻¹'de C-O-C gerilme pikleri de gözlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyenin polimerinin DMF içindeki UV-Vis. spektrumunda 212 nm'de B bandı ve 612 nm (omuz), 673 nm'de Q bandı görülmüştür. Özellikle ftalosiyeninler oksokrom (N-H) gruplarının etkisiyle uzun dalga boyunda absorpsiyon görülür. Bu karakteristik B ve Q bantları ftalosiyeninlerin tayini için oldukça önemlidir. Sentezlenen bileşikte de bu bant çok açık şekilde görülmüştür. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde 3,25-3,40 ppm dublet alifatik CH₂ protonları, 4,23-4,32 ppm kuartet alifatik CH protonları, 7,27-7,39 ppm

multiplet aromatik metil protonlarının varlığı yapıyı desteklemektedir. Sentezlenen metalsiz ftalosiyanın polimerinin (1) termogravimetrik analizinde bozunma aralığı 149-665°C olarak ölçülmüştür. 29°C-149°C arasında %1,64'lük ağırlık kaybı gözlenmektedir. Metalli ftalosiyanınlarde de yaklaşık aynı sıcaklık aralığı ve aynı değerde gözlenen bu ağırlık kaybının polimerik ve gözenekli yapıdaki bileşiğin çözücü adsorpsiyonu veya nem çekici davranışından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunun ardından metalsiz ftalosiyanın polimeri (H₂Pc) (1) 3 ekzotermik basamakta bozunmaktadır. Bu basamaklardan ilki; 149°C-316°C arasında %8,46'lük ağırlık kaybına karşılık gelmektedir. İkinci basamakta 316°C-445°C arasında %16,35'lik ağırlık kaybı gözlenmektedir. 445°C-665°C aralığındaki son basamakta ise %73,55'lik ağırlık kaybı ile H₂Pc'nin tamamen bozunduğu tespit edilmiştir. Yapılan FT-IR, UV-Vis., ¹H-NMR, TG/DTG/DTA ve elementel analiz yöntemlerinin sonuçları kompleksin açık yapısını doğrulamaktadır.

Bakır içeren ftalosiyanın polimerinin (CuPc) (2) elementel analiz sonuçları incelendiğinde (Teorik; %C:61,96, %H:2,99, %N:14,45 Bulunan; %C:60,17, %H:2,35, %N:13,63) sonuçlar uyuşmaktadır. FT-IR spektrumu incelendiğinde; -C≡N guruplarına ait 2232 cm⁻¹'deki karakteristik titreşim pikinin varlığı siklotetramerizasyonda uç grupların C≡N şeklinde olduğunu göstermektedir. 3085 cm⁻¹'de aromatik C-H gerilme, 2951, 2868 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilme, 1729 cm⁻¹'de -C=O gerilme, 1597 cm⁻¹'de aromatik -C=C- gerilme, 1243 cm⁻¹'de C-O-C gerilme pikleri de gözlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyanın polimerinin DMF içindeki UV-Vis. spektrumunda 271 nm ve 343 nm'de B bandı ve 619 nm (omuz), 679 nm'de Q bandı görülmüştür. Bakır içeren ftalosiyanın polimerinin (CuPc) (2) paramanyetik özelliğinden dolayı ¹H-NMR spektrumu alınamamıştır. Sentezlenen bakır ftalosiyanın polimerinin (CuPc) (2) termogravimetrik analizinde bozunma aralığı 155-569°C olarak ölçülmüştür. Metalsiz ftalosiyanın polimerine benzer şekilde 32°C-155°C aralığında adsorbe nem veya çözücünden kaynaklanan %1,93'lük ağırlık kaybı gözlenmiştir. Bunun ardından yine aynı şekilde 3 ekzotermik basamakta gerçekleşen termik bozunma gözlenmiştir. İlk basamakta 155°C-327°C aralığında %8,46'lük ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. İkinci basamakta 327°C-406°C aralığında %9,13'lük ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Son basamakta ise 406°C-569°C aralığında %75,26'lük ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Ele geçen %5,22'lik kalıntının CuO olduğu (Hesaplanan %5,13) belirlenmiştir. Yapılan FT-IR, UV-Vis., ¹H-NMR,

TG/DTG/DTA ve elementel analiz yöntemlerinin sonuçları kompleksin açık yapısını doğrulamaktadır.

Nikel içeren ftalosiyanın polimerinin (NiPc) (3) elementel analiz sonuçları incelendiğinde (Teorik; %C:62,15, %H:3,00, %N:14,50 Bulunan; %C:61,35, %H:3,45, %N:13,79) sonuçlar uyuşmaktadır. FT-IR spektrumu incelendiğinde; $-C\equiv N$ guruplarına ait 2233 cm^{-1} 'deki karakteristik titreşim pikinin varlığı siklotetramerizasyonda uç grupların $C\equiv N$ şeklinde olduğunu göstermektedir. 3024 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme, 2937 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme, 1733 cm^{-1} 'de $-C=O$ gerilme, 1598 cm^{-1} 'de aromatik $-C=C-$ gerilme, 1239 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme pikleri de gözlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyanın polimerinin DMF içindeki UV-Vis. spektrumunda 271 nm 'de B bandı ve 620 nm (omuz), 672 nm 'de Q bandı görülmüştür. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde $3,32-3,42\text{ ppm}$ dublet alifatik CH_2 protonları, $4,28-4,34\text{ ppm}$ kuartet alifatik CH protonları, $7,32-7,57\text{ ppm}$ multiyet aromatik metil protonlarının varlığı yapıyı desteklemektedir. Sentezlenen nikel ftalosiyanın polimerinin (NiPc) (3) termogravimetrik analizinde bozunma aralığı $121-579^\circ\text{C}$ olarak ölçülmüştür. Metalsiz ftalosiyanın polimerine benzer şekilde $29^\circ\text{C}-121^\circ\text{C}$ aralığında adsorbe nem veya çözücüden kaynaklanan %2,03'lük ağırlık kaybı gözlenmiştir. Bunun ardından yine aynı şekilde 3 ekzotermik basamakta gerçekleşen termik bozunma gözlenmiştir. İlk basamakta $121^\circ\text{C}-307^\circ\text{C}$ aralığında %8,76'lık ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. İkinci basamakta $307^\circ\text{C}-384^\circ\text{C}$ aralığında %8,74'lük ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Son basamakta ise $384^\circ\text{C}-579^\circ\text{C}$ aralığında %75,64'lük ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Ele geçen %4,87'lik kalıntının NiO olduğu (Hesaplanan %4,83) düşünülmektedir. Yapılan FT-IR, UV-Vis., $^1\text{H-NMR}$, TG/DTG/DTA ve elementel analiz yöntemlerinin sonuçları kompleksin açık yapısını doğrulamaktadır.

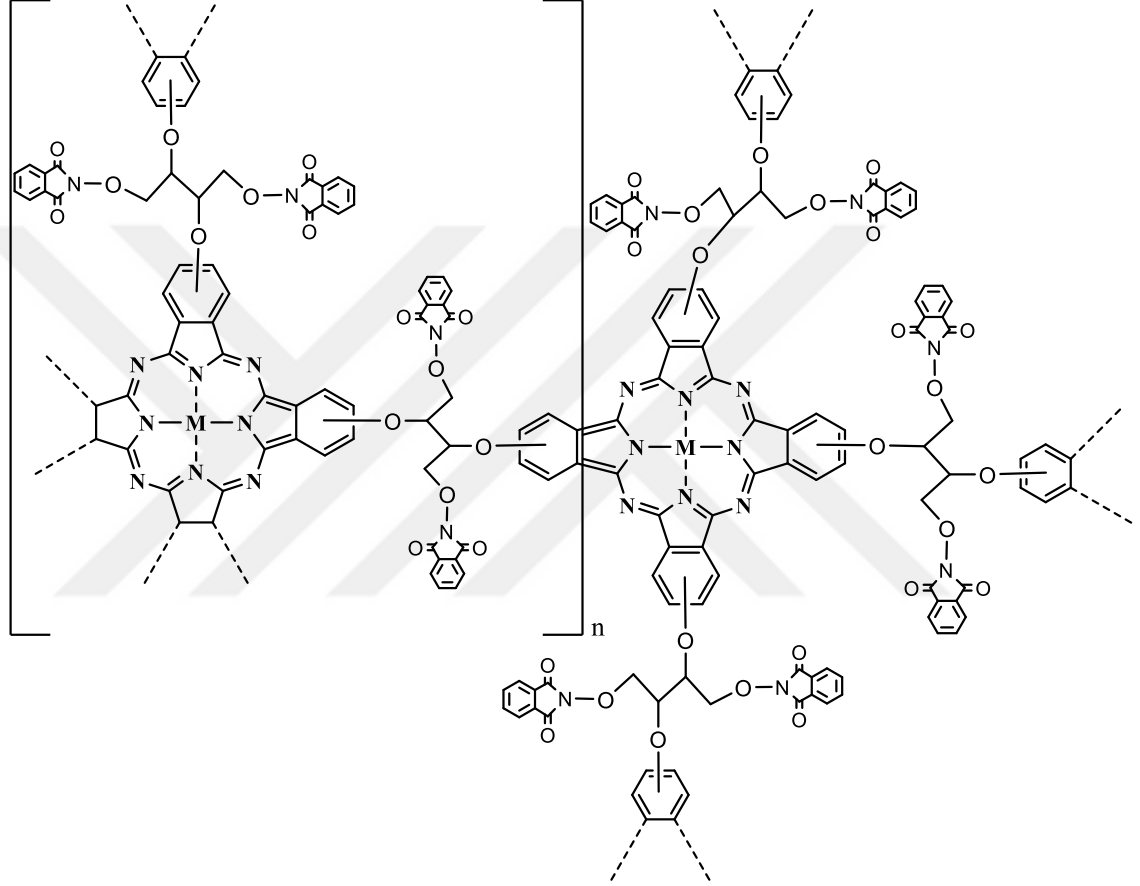
Kobalt içeren ftalosiyanın polimerinin (CoPc) (4) elementel analiz sonuçları incelendiğinde (Teorik; %C:62,14, %H:3,00, %N:14,49 Bulunan; %C:61,47, %H:3,71, %N:13,69) sonuçlar uyuşmaktadır. FT-IR spektrumu incelendiğinde; $-C\equiv N$ guruplarına ait 2233 cm^{-1} 'deki karakteristik titreşim pikinin varlığı siklotetramerizasyonda uç grupların $C\equiv N$ şeklinde olduğunu göstermektedir. 3072 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme, 2933 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme, 1734 cm^{-1} 'de $-C=O$ gerilme, 1598 cm^{-1} 'de aromatik $-C=C-$ gerilme, 1237 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme pikleri de gözlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyanın polimerinin DMF içindeki UV-Vis.

spektrumunda 339 nm ve 403 nm’de B bandı ve 623 nm (omuz), 679 nm’de Q bandı görülmüştür. Kobalt içeren ftalosiyanın polimerinin (CoPc) (4) paramanyatik özelliğinden dolayı ¹H-NMR spektrumu alınamamıştır. Sentezlenen kobalt ftalosiyanın polimerinin (CoPc) (4) termogravimetrik analizinde bozunma aralığı 146-983°C olarak ölçülmüştür. Metalsiz ftalosiyanın polimerine benzer şekilde 28°C-146°C aralığında adsorbe nem veya çözücüden kaynaklanan %2,09’lük ağırlık kaybı gözlenmiştir. Bunun ardından yine aynı şekilde 3 ekzotermik basamakta gerçekleşen termik bozunma gözlenmiştir. İlk basamakta 146°C-303°C aralığında %8,93’lük ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. İkinci basamakta 303°C-396°C aralığında %8,97’lük ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Son basamakta ise 396°C-586°C aralığında %73,56’lük ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. 893°C’de 1,58’lik ağırlık kaybı Co₃O₄’ün CoO’ya dönüştüğünü göstermektedir. Ele geçen %4,87’lik kalıntının CoO olduğu (Hesaplanan %4,85) düşünülmektedir. 983°C’ de Co₃O₄ CoO’ ya dönüşmüştür. Yapılan FT-IR, UV-Vis., ¹H-NMR, TG/DTG/DTA ve elementel analiz yöntemlerinin sonuçları kompleksin açık yapısını doğrulamaktadır.

Çinko içeren ftalosiyanın polimerinin (ZnPc) (5) elementel analiz sonuçları incelendiğinde (Teorik; %C:61,88, %H:2,99, %N:14,43 Bulunan; %C:60,60, %H:3,17, %N:13,20) sonuçlar uyuşmaktadır. FT-IR spektrumu incelendiğinde; -C≡N guruplarına ait 2233 cm⁻¹’deki karakteristik titreşim pikinin varlığı siklotramerizasyonda uç grupların C≡N şeklinde olduğu göstermektedir. 3066 cm⁻¹’de aromatik C-H gerilme, 2856, 2927 cm⁻¹’de alifatik C-H gerilme, 1734 cm⁻¹’de -C=O gerilme, 1603 cm⁻¹’de aromatik -C=C- gerilme, 1237 cm⁻¹’de C-O-C gerilme pikleri de gözlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyanın polimerinin DMF içindeki UV-Vis. spektrumunda 271 nm ve 343 nm’ de B bandı ve 619 nm (omuz), 679 nm’de Q bandı görülmüştür. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde 3,32-3,50 ppm dublet alifatik CH₂ protonları, 4,21-4,37 ppm kuartet alifatik CH protonları, 7,38-7,96 ppm multipler aromatik metil protonlarının varlığı yapıyı desteklemektedir. Sentezlenen çinko ftalosiyanın polimerinin (ZnPc) (5) termogravimetrik analizinde bozunma aralığı 159-597°C olarak ölçülmüştür. Metalsiz ftalosiyanın polimerine benzer şekilde 27°C-159°C aralığında adsorbe nem veya çözücüden kaynaklanan %2,06’lük ağırlık kaybı gözlenmiştir. Bunun ardından yine aynı şekilde 3 ekzotermik basamakta gerçekleşen termik bozunma gözlenmiştir. İlk basamakta 159°C-309°C aralığında %8,84’lük ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. İkinci basamakta 309°C-401°C

aralığında %8,91'lük ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Son basamakta ise 401°C-597°C aralığında %74,86'lük ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Ele geçen %5,33'lük kalıntının ZnO olduğu (Hesaplanan %5,10) düşünülmektedir. Yapılan FT-IR, UV-Vis., ¹H-NMR, TG/DTG/DTA ve elementel analiz yöntemlerinin sonuçları kompleksin açık yapısını doğrulamaktadır.

Yapılan teorik hesaplama şekil 5.1' deki monomer yapısına göre yapılmıştır.



Şekil 5.1. Ftalosiyanın polimerlerinde teorik hesaplamaların yapıldığı monomer yapısı (M: 2H, Cu, Ni, Co, Zn)

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

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

7. KAYNAKLAR

- Ağar, E., Batı, B., Erdem, E. ve Özdemir, M. 1995. Synthesis and characterization of a novel phthalocyaninate substituted with eight tetraazamacrocycles and its nonanuclear complexes, *Journal of Chemical Research (S)*, 16-17.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Akdemir, N. ve Keskin, İ. 1999. Synthesis and characterization of new phthalocyanines containing four 15-membered tetrathiaoxa macrocycles, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 29 (3), 473-485.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Akdemir, N. ve Keskin, İ. 1997. Synthesis and characterization of novel phthalocyanines containing four 15-membered oxadithiadiaza mixed-donor macrocycles, *Journal of Chemical Society, Dalton Trans*, pages 2087-2090.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Keskin, İ. ve Akdemir, N. 1998. synthesis and characterization of new tetraaza-bridged polymeric phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, Vol. 36, No. 3, pp. 249-258.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Gümrükçüoğlu, İ. E. ve Özdemir, M. 1998. synthesis and spectroscopic investigations of IV-A group phthalocyanines containing macrocycle moieties, *Dyes and Pigments*, Vol. 36, No. 4, pp. 407-417.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Keskin, İ. ve Karabulut, B. 1997. Synthesis and properties of 1,5-dithio-3-oxa-pentanediyil bridged polymeric phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 35, 269-278.
- Ahsen, V., Yılmaz, E., Ertaş, M. ve Bekaroğlu, Ö. 1988. synthesis and characterization of metal-free and metal derivatives of novel soluble crown ether containing phthalocyanine. *Journal of Chemical Society, Dalton Trans.*, 5, 401-406.
- Baret, P. A., Dent, C. E. ve Linstead, R. P. 1936. Phthalocyanines part VII, phthalocyanine as a co-ordinating group A general investigation of the metallic derivatives, *Journal Chemical Society*, 1719-1736.
- Bayır, Z. A. 2005. synthesis and charecterization of novel soluble octacationic phthalocyanines, *Dyes and pigments*, 65, 235-242.
- Burczyk, A., Loupy, A., Bogdal, D. ve Petit, A. 2005. Improvement in the synthesis of metallophthalocyanines using microwave irradiation, *Tetrahedron*, 61, 1, 179-188.
- Byrne, G. T., Linstead, R. P. ve Lowe, A. R. 1934. "Phthalocyanines part II. the preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide", *Journal Chemical Society*, 1017-1022.
- Cook, M. J. ve Heeney, M. J. 2000. Phthalocyaninohydroannulenes, *Chemistry- A European Journal*, 6(21), 3958-3967.

- Day, V. W., Marks, T. J. ve Wachter, W. A. 1975. Large metal ion-centered template reactions. Uranyl complex of cyclopentakis (2-iminoisindoline). *Journal of the American Chemical Society*, 97(16): 4519-4527.
- 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.
- Değirmencioğlu, İ., Atalay, E., Er, M., Köysal, Y., Işık, Ş. ve Serbest, K. 2010. "Novel phthalocyanines containing substituted salicyclic hydrazone-1,3-thiazole moieties: Microwave-assisted synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and thermal characterization", *Dyes and Pigments*, vol.84, 69–78.
- De La Torre, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F. ve Torres, T. 1998. Phthalocyanines and Related Compounds: Organic Targets for Nonlinear Optical Applications, *Journal of Materials Chemistry*, 8, 1671-1683.
- Dini, D., Yang, G. Y. ve Hanack, M. 2003. perfluorinated phthalocyanines for optical limiting: evidence for the direct correlation between substituent electron withdrawing character and the nonlinear optical effect, *The Journal of Chemical Physics*, 119(9), 4857-4864.
- Dodsworth, E. S., Lewer, A. B. P., Seymour, P. ve Leznoff, C. C. 1985. Intramolecular coupling in metal-free binuclear phthalocyanines, *Journal of Physical Chemistry*, 89, 5698-5705.
- Hamuryudan, E., Merey, S. ve Bayır, Z. A. 2003. "Synthesis of phthalocyanines with tridentate brached bulky and alkylthio groups", *Dyes and Pigments*, 59, 263- 268.
- 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.
- Hendrix, R., Sielcken, E. O., Direnth, W. ve Nolte, R. J. M. 1986. Polytopic ligand system; synthesis and complexation properties of a crowned phthalocyanines, *Journal of Chemical Society Communications*, 1464.
- Herrmann, G. F., Shortt, F., Sturdy, L. A., Thornton, S. R. ve Williams, A. L. 1998. "Methods of Organic Chemistry", New York, 9, 717-833.
- Hu, W. P., Liu, Y. Q., Xu, Y., Liu, S. G., Zhou, S. Q. ve Zeng, P. J. 1999. The gas sensitivity of langmuir-blodgett films of a new asymmetrically substituted phthalocyanine, *Sensors and Actuators B: Chemical* 56, 228-233.
- Jiang, J. 1998. Functional phthalocyanine molecular materials. in: structure and bonding series, springer. 135, 275–322.
- Jiang, J., Kasuga, K. ve Arnold, D. P. 2001. In: Nalva H.S. editor. supramolecular photoactive and electroactive materials, Academic Pres, New York.

- Kadish, K., Smith, K. ve Guillard, R. 2000. Synthesis and organic chemistry. synthesis of meso-substitued porphyrins, the porphyrin handbook, Academic Press, San Diego.
- Kantar, C., Akdemir, N., Ağar, E., Ocak, N. ve şaşmaz, S. 2008b. Microwave-assisted synthesis and characterization of differently substituted phthalocyanines containing 3,5-dimethoxyphenol and octanethiol moieties. *Dyes and Pigments*, 76(1): 7-12.
- Kantekin, H., Dilber, G. ve Bıyıklıoğlu, Z. 2008. A new polimeric phthalocyanine containing 16-membered tetrathia macrocyclic moieties by microwave irradiation: Synthesis and characterization, *Journal of Organometallic Chemistry*, 693, 1038-1042.
- Karaoğlu, H. R. P., Göl, A. ve Koçak, M. B. 2008. Synthesis and characterization of a new tetracationic phthalocyanine; *Dyes and Pigments*, Volume 76, Issue 1, 76, 231-235.
- Kazuo, O., Shun-ichiro, O. ve Ichiro, O. 2000. Preparation of a water-soluble fluorinated zinc phthalocyanine and its effect for photodynamic therapy; *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 59, 20–25.
- Kim, S. J., Matsumoto, M. ve Shigehara, K. 2000. Synthesis and electrical properties of one-dimensional octacyanometallophthalocyanine (M:Fe,Co), *Journal of Porphyrins the Phthalocyanines*. 41: 36-144.
- Kobayashi, N. ve Lever, A. B. P. 1987. Cation or solvent-induced supermolecular phthalocyanine formation: crown ether substituted phthalocyanines, *Journal of the American Chemical Society*, 109 (24), 7433–7441.
- Koray, A. R., Ahsen, V. ve Bekaroğlu, Ö. 1986. Preparation of a novel soluble copper phthalocyanine with crown ether moieties, *Journal of Chemical Society Communications*, 932-933.
- Leznoff, C. C. ve Hall, T. W. 1982. The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support, *Tetrahedron Letters*, 23, 3023- 3026.
- Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P. 1989. *Phthalocyanines Properties and Applications*, New York.
- Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P. 1989–1996. in: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), *Phthalocyanines: Properties and Applications*, vol.4, VCH, Weinheim, p.27-44.
- Leznoff, C. C., Svirskaya, P. I., Khouw, B., Ceryn, R. L., Seymour, P. ve Lever, A. B. P. 1991. Syntheses of monometalated and unsymmetrically substituted binuclear phthalocyanine by solution and polymer support methods, *Journal of Organic Chemistry*, 56 82-90.
- Linert, W., Fukuda, Y. ve Camard, A. 2001. “Chromotropism of coordination compounds and its applications in solution,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 218, pp. 113–152.

- Lu, X., Hipps, K. W., Wang, X. D. ve Mazur, U. 1996. "Scanning tunneling microscopy of metal phthalocyanines: d7 and d9 Cases", *Journal of the American Chemical Society*, 118:7197–7202.
- Marcuccio, S. M., Svirskaya, P. I., Greenberg, S., Lever, A. B. P., Leznoff, C. C. ve Tomer, K. B. 1985. "Binuclear phthalocyanines covalently linked through 2-atom and 4-atom bridges", *Canadian Journal of Chemistry*, 63: 3057-3069.
- Marks, T. J. ve Stojakovic, D. R. 1978. Large metal ion-centered template reactions. Chemical and spectral studies of the "superphthalocyanine" dioxocyclopentakis (1-iminoisindolinato) uranium (VI) and its derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 100(6): 1695-1705.
- Matsumoto, S., Matsuhama, K. ve Mizuguchi, J. 1999. Acta crystallographica section c crystal structure communication β metal-free phthalocyanine. Vol.55, Part 1.
- Matsuzawa, Y., Seki, T. ve Ichimura, K. 1997. Spontaneous aggregation of octaalkoxyphthalocyanine metal complexes at an air–water interface, *Thin Solid Films*, 301, 162-168.
- McKeown, N. B. 1998. *Phthalocyanine materials: synthesis, structure and function*. Cambridge University Press,
- Mikhaleiko, S. A., Barkanov, S. V., Lebedev, O. L. ve Luk'yanets, E. A. 1971. "Phthalocyanines and related compounds. 9. synthesis and electron absorption spectra of tetra-4-tert-butyl-phthalocyanines", *Zhurnal Obshchei Khimii*, 41: 2735.
- Morkved, E. H., Trygve, A., Novakova, V. ve Zimcik, P. 2009. "Zinc azaphthalocyanines with thiophen-2-yl,5-methylthiophen-2-yl and pyridin-3-yl peripheral substituents: Additive substituent contributions to singlet oxygen production" *Dyes and Pigments*, 82, 276-285.
- Morkved, E. H., Trygve, A., Ronald, F., Frode, Mo. ve Gonzalez, S. V. 2013. "Thiophen-2-yl and bithienyl substituted pyrazine-2,3-dicarbonitriles as precursors for tetrasubstituted zinc azaphthalocyanines" *Polyhedron*, 54, 201-210.
- Moser, F. H. ve Thomas, A. L. 1983. *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications*, Florida.
- Moser, F. H. ve Thomas, A. L. 1964. Phthalocyanine compounds. *Journal of Chemical Education*, 41(5): 245.
- Akdemir, N., Ağar, E., şaşmaz, S., Gümrükçüoğlu, İ. E. ve Çelebi, T. 2006. Synthesis and properties of 1,4-bis[*N*-(2-tolylsulphonylaminoethyl)]-1,4-diazacyclohexane bridged network polymeric phthalocyanine, *Dyes and Pigments*, 69, 1-6.
- Ok, S. 2006. "Synthesis of asymmetrically substituted fluorinated phthalocyanines", Master of Science, York Universty, Toronto.

- Pawlovski, G. ve Hanack, M. 1980. A convenient sythesis of octasubstituted phthalocyanine, *Sythesis*, 287-289.
- Qiu, T., Xua, X. ve Qiana, X. 2009. Fluorous biphase oxidation of ethyl benzene and benzyl alcohol catalyzed by perfluoroalkyl phthalocyanine complexes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 1051-1055.
- 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.
- Robertson, J. M. 1935. 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.
- R. Zhou, F. J., Gopel, W., Ozturk, Z. Z. ve Bekaroglu, O. 1996. Phthalocyanines as sensitive materials for chemical sensors. *Applied Organometallic Chemistry*. 10(557-577).
- Sakamoto, K. ve Ohno, E. 1998. Electrochemical characterization of soluble cobalt phthalocyanine derivative, *Dyes and Pigments*, 37, 291–306.
- Schuttle, W. J., Sluyters-Rehbach, M. ve Sluyter, H. 1993. Aggregation of an octasubstituted phthalocyanine in dodecane solution, *Journal of Physical Chemistry*, 97, 6069-6073.
- Selçukoğlu, M. ve Hamuryudan, E. 2006. Novel phthalocyanines with pentafluorobenzyloxy-substituents, *Dyes and Pigments*, 74, 17-20.
- Sielcken, O. E., Van Tilborg, M. M., Roks, M. F. M., Hendriks, R., Drenth, W. ve Nolte, R. M. J. 1987. Sythesis and aggregation behavior of hot containing phthalocyanine and crown ether subunits, *Journal of the American Chemical Society*, 10, 4261-4265.
- Snow, A. W. N. ve Jarvis, L. 1984. Molecular association and monolayer formation of soluble phthalocyanin compounds, *Journal of Chemical Society*, 106, 4706.
- Sonogashira, K. 2002. In handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis 493-529. Negishi, E. ed. Wiley-Interscience, New York.
- Souto, J., Rodriguez-Mendez, M. L., de Saja-Gonzalez, J. ve Saja, J. A. 1996. Ac conductivity of gas-sensitive langmuir-blodgett films of ytterbium bisphthalocyanine, *Thin Solid Films*, 285, 888-890.
- Stillman, M. J. ve Nyokong, T. 1989. Phthalocyanines: Properties and Applicatians, eds. C.C. Leznoff and A.B.P. Lever, VCH Publishers, New York, Vol 1.
- Şaşmaz, S., Açar, E., Akdemir, N. ve Keskin, İ. 1998. Synthesis and characterization of new phthalocyanines containing thio oxa ether moieties. *Dyes and Pigments*, Vol. 37, No. 3, pp. 223-230.

- Şaşmaz, S., Açar, E. ve Açar, A. 1999. Synthesis and characterization of phthalocyanines containing 4-allyl-2-methoxyphenyl moieties. *Dyes and Pigments*, 42, 117-122.
- Tau, P. ve Nyokong, T. 2006. Synthesis, electrochemical and photophysical properties of phthalocyaninato oxotitanium(IV) complexes tetra-substituted at the alpha and beta positions with arylthio groups, *Dalton Transactions*, 37, 4482-4490.
- Thomas, A. L. 1990. *Phthalocyanine research and applications*. CRC Press, Boca Raton Florida.
- Thompson, J. A., Murata, K., Miller, D. C., Stanton, J. L., Broderic, W. E., Hoffman, B. M. ve Ibers, J. 1993. *Advanced Inorganic Chemistry*, 32: 3546, 24: 3162.
- Turek, P., Petit, P., Andre, J. J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G. ve Maitrot, M. 1987. A new series of molecular semiconductors: phthalocyanine radicals, *Journal of the American Chemical Society*, 109,5119-5122.
- Uslu, R. Z. ve Gül, A. 2008. "Synthesis and solution studies on azaphthalocyanines with quaternary aminoethyl substituents" *Coloration Technology*, 125, 22-28.
- Uyeda, N., Kobayashi, T., Ishizuka, K. ve Fujiyoshi, Y. 1972. "Molecular image resolution in electron microscopy", *Journal of Applied Physics*, 43:5181-5189.
- Valencia, C. U., Lemp, E. ve Zanocco, A. L. 2003. Quantum yields of singlet molecular oxygen, O-2((1)Delta(g)), produced by antimalaric drugs in organic solvents, *Journal of the Chilean Chemical Society*, 48, 4, 17-21.
- Van Nostrum, C. F., Picken, S. J., Schouten, A. J. ve Nolte, R. J. M. 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, 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., Eskes, M., Shigehara, K. ve Yamada, A. 1993. A simple synthesis of 4, 5-disubstituted 1, 2-dicyanobenzenes and 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-octasubstituted phthalocyanines. *Synthesis*, 1993(02): 194-196.
- 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.
- Yasuhide, I., Zin, S. Y., Dongho, K. ve Atsuhiro, O. 2007. Meso-Aryl substituted subporphyrins: synthesis, structures, and large substituent effects on their electronic properties, *Journal of the American Chemical Society*, 129, 4747-4761.

Young, J. G. ve Onyebuagu, W. 1990. Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines. *The Journal of Organic Chemistry*, 55(7): 2155-2159.

Ziolo, R. F. ve Extine, M. 1981. New alkali metal phthalocynine (Pc) complexes. Structure of the quasi-multimacrocycle $K_2Pc(DMF)_4$ and the KPcK template, *Inorganic Chemistry*, 20(8):2709-2711.



ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı: İbrahim Hakkı Sancak
Doğum Yeri : Sürmene/TRABZON
Doğum Yılı : 25.11.1990
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum / Kurumlar)

Lise: Gebze Atatürk Lisesi (2004-2007)

Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya (2007-2011)

Yüksek Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (2012-2017)

Anabilim Dalı: Kimya/Anorganik Kimya

İletişim Bilgileri

Adres: Sultanorhan Mah. 1120. Sok. No: 15 K: 2 D: 4 Gebze/KOCAELİ

e-posta: ibrhmsancak@gmail.com

Tel No: 0507 534 21 61