

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ BİR FTALOSİYANİN VE METAL BİLEŞİMLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yasemin GÖBEL

**TEMMUZ 2008
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ BİR FTALOSİYANİN VE METAL BİLEŞİMLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Yasemin GÖBEL

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans (Kimya)”
Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 02.06.2008
Tezin Savunma Tarihi : 08.07.2008**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr.Selami KARSLIOĞLU
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Halit KANTEKİN
Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Hasan GENÇ**

Enstitü Müdür V. : Doç. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon 2008

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans programında yapılmıştır. Deneysel çalışmalar, Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLUN'a, teşekkür ederim. Tez çalışmalarım sırasında her konuda desteklerini gördüğüm hocam, Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e teşekkür eder, saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Her zaman yanımda olan, desteklerini hep hissettiğim değerli arkadaşlarım ve meslektaşlarım Sayın Ece Tuğba GÜNER'e ve Sayın Uzman Gülsev DİLBER'e teşekkür ederim.

NMR spektrumlarını almakta yardımcı olan Arş. Gör. Osman ÜÇÜNCÜ'ye, Uzman Dr.Miraç Nedim MISIR'a teşekkür ederim.

Tahsilim süresince maddi, manevi desteklerini hiç eksik etmeyen, bana her zaman güç veren aileme sonsuz teşekkür ederim.

Yasemin GÖBEL
Trabzon 2008

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Ftalosiyanınlar	3
1.3. Ftalosiyanın Türleri	5
1.3.1. Subftalosiyanınlar (SubPc).....	5
1.3.2. Süperftalosiyanınlar (SüperPc)	6
1.3.3. Asimetrik Ftalosiyanınlar	7
1.3.4. Çözünebilir Ftalosiyanınlar	8
1.3.5. Polimer Ftalosiyanınlar	8
1.3.6. Naftaftalosiyanınlar	9
1.3.7. Kiral Ftalosiyanınlar	10
1.3.8. Çok Çekirdekli Ftalosiyanınlar	11
1.3.9. Dendiritik Ftalosiyanınlar	11
1.4. Ftalosiyanınlar Eldesi	13
1.4.1. Ftalik Asit Türevleri Üzerinden	13
1.4.2. Ftalik Anhidrid Türevleri Üzerinden.....	14
1.4.3. Ftalimid Türevleri Üzerinden	15
1.4.4. 2-Siyanobenzamid Türevleri Üzerinden	15
1.4.5. Ftalonitril Türevleri Üzerinden	16
1.4.6. Halka Büyümesi ile Subftalosiyanınlar Üzerinden	17
1.4.7. Halka Büzülmesi ile Süperftalosiyanınlar Üzerinden	18

1.4.8.	1,3-Diiminoizoidol Türevleri Üzerinden	19
1.4.9.	1,2-Dibromobenzen Türevleri Üzerinden	19
1.4.10.	1-İmino-3-metiltiyo-izoidolin Üzerinden	20
1.4.11.	Metal/Metal Değişimi ile Alkali Metal Ftalosiyeninler Üzerinden	21
1.4.12.	Hidrojen Metal Değişimi ile Metalsiz Ftalosiyeninler Üzerinden	22
1.5.	Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri	22
1.6.	Ftalosiyeninlerin Kristal Yapıları	23
1.7.	Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri	24
1.8.	Ftalosiyeninlerin Spektroskopik Özellikleri	28
1.8.1.	UV-Vis Spektroskopisi	28
1.8.2.	NMR Spektroskopisi	28
1.9.	Ftalosiyeninlerin Elektronik Özellikleri	29
1.10.	Sıvı Kristal Ftalosiyeninler	30
1.11.	Ftalosiyeninlerin Reaksiyonları	32
1.11.1.	Substituentlerle Olan Reaksiyonlar	32
1.11.2.	Merkezi Metal Atomunun Oksidasyonu ile Olan Reaksiyonlar	32
1.11.3.	Katalitik Reaksiyonlar	33
1.11.4.	Polimerik Reaksiyonlar	33
1.12.	Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları	34
1.13.	Makrosiklik Substitue Grup İçeren Ftalosiyeninler ve Son Gelişmeler	35
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	38
2.1.	Kullanılan Aletler	38
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler	38
2.3.	Başlangıç Maddesinin Sentezi	38
2.3.1.	2-(4-nitrofenoksi)etanol (3) Sentezi	38
2.4.	Orijinal Maddelerin Sentezi	39
2.4.1.	4-[2-(4-nitrofenoksi)etoksi]ftalonitril (4) Sentezi	39
2.4.2.	Dinitril Türevi (5) Üzerinden Metalsiz Ftalosiyenin (6) Sentezi	40
2.4.3.	Dinitril Türevi (5) Üzerinden Nikel (II) Ftalosiyenin (7) Sentezi	41
2.4.4.	Dinitril Türevi (5) Üzerinden Bakır (II) Ftalosiyenin (8) Sentezi	42
2.4.5.	Dinitril Türevi (5) Üzerinden Çinko (II) Ftalosiyenin (9) Sentezi	43
2.4.6.	Dinitril Türevi (5) Üzerinden Kobalt (II) Ftalosiyenin (10) Sentezi	44
2.4.7.	Dinitril Türevi (5) Üzerinden Kurşun (II) Ftalosiyenin (11) Sentezi	45

3.	BULGULAR	47
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	49
5.	ÖNERİLER	53
6.	KAYNAKLAR	54
7.	EKLER	61
	ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Bu çalışmada, literatürde kayıtlı olmayan yeni bir ftalosiyanın bileşiği ve bu yeni bileşiğin kompleksleri sentezlendi. 4-nitrofenol (1) ile 2-bromoetanol (2) ün reaksiyonu sonucu 2-(4-nitrofenoksi)etanol (3) bileşiğin elde edildi. 2-(4-nitrofenoksi)etanol (3) ile 4-nitroftalonitrilin (4) reaksiyonu sonucu 4-[2-(4-nitrofenoksi)etoksi]ftalonitril (5) bileşiği elde edildi. Bu bileşiğin 2-(dimetilamino)etanol ile reaksiyonu sonucu da metallsiz ftalosiyanın (6) elde edilmiştir. Daha sonra (5) bileşiğinin 2-(dimetilamino)etanol içerisinde Ni, Cu, Zn, Co ve Pb tuzları ile ayrı ayrı reaksiyonu sonucu metalli ftalosiyanınlar (7), (8), (9), (10), (11) sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları IR, ¹H-NMR, UV-Vis ve kütle spektral verileri ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ftalonitril, Metal ftalosiyanın, Metallsiz ftalosiyanın.

SUMMARY

The Synthesis and Characterization of a new Phthalocyanine and its Metal Complexes

In this work, A new type phthalocyanine and its complexes not recording in literature were synthesized. 2-(4-nitrophenoxy)ethanol (3) was prepared by the reaction of 4-nitrophenol (1) with 2-bromoethanol (2). 4-[2-(4-nitrophenoxy)ethoxy]phthalonitrile (5) was prepared by the reaction of 2-(4-nitrophenoxy)ethanol (3) with 4-nitrophthalonitrile (4). The metal free phthalocyanine was synthesized from compound (5) in dimethylaminoethanol. Metallophthalocyanines (7), (8), (9), (10), (11) were synthesized by the reaction of compound (5) in dimethylaminoethanol with Ni, Cu, Zn, Co and Pb salts, respectively. The structures of the synthesized compounds were identified by using IR, ¹H-NMR, UV-Vis and mass spectrometers.

Key Words: Phthalonitrile, Metallophthalocyanines, Metal free phthalocyanine.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Metalsiz ve metalli ftalosiyanın örnekleri	4
Şekil 2. Bir subftalosiyanın örneği	5
Şekil 3. Süperftalosiyanın sentez reaksiyonu	6
Şekil 4. Asimetrik ftalosiyanın sentez reaksiyonu	7
Şekil 5. Çözünebilir ftalosiyanın örnekleri	8
Şekil 6. Ftalosiyanın bir yan grup vasıtası ile bir polimer zincirine bağlanması.....	9
Şekil 7. 1.2- ve 2.3-naftalosiyanın	10
Şekil 8. Kiral ftalosiyanın sentezinde kullanılabilecek yeni bir başlangıç bileşiği ve bundan sentezlenen kiral bir ftalosiyanın	10
Şekil 9. Çok çekirdekli ftalosiyanın	11
Şekil 10. İlk dendritik ve suda çözünebilir ftalosiyanın	12
Şekil 11. Aksiyal ligandlı dendritik ftalosiyanın	13
Şekil 12. 4-Substitue ftalik asit üzerinden ftalosiyanın sentezi	14
Şekil 13. Ftalik Anhidrid Türevleri Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi	14
Şekil 14. Ftalimid türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi	15
Şekil 15. 2-Siyanobenzamid türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi	16
Şekil 16. Ftalonitril türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi	17
Şekil 17. Subftalosiyanınlar üzerinden ftalosiyanın sentezi	18
Şekil 18. Süperftalosiyanınlar üzerinden ftalosiyanın sentezi	18
Şekil 19. 1,3-Diiminoizoidol türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi	19
Şekil 20. 1,2-Dibromobenzen türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi	20
Şekil 21. 1-İmino-3-metiltiyo-izoidolin üzerinden ftalosiyanın sentezi	21
Şekil 22. Metal/metal değişimi ile ftalosiyanın sentezi	21
Şekil 23. Hidrojen-metal değişimi ile ftalosiyanın eldesi	22
Şekil 24. Kristal yapıdaki ftalosiyanınların α - ve β - formları örnekleri	24
Şekil 25. PcH_2 'nin dodekan çözeltilisinde konsantrasyona bağlı Uv-Vis spektrumu	26
Şekil 26. Metalsiz ftalosiyanınin kloroformda farklı sıcaklıklarda (-) 25 ve (-) 50 °C'de elektronik absorpsiyon spektrumu	27
Şekil 27. Metalsiz ftalosiyanın için beklenen Uv-Vis spektrumu	28

Şekil 8. Ftalosiyanın ve porfirinlerin absorpsiyon spektrumlarında Q ve B bantlarına neden olan elektronik geçişler	29
Şekil 29. Sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyanın örnekleri	30
Şekil 30. Taç eter substitue ftalosiyanın mezofazı için önerilen yapının şematik gösteri	31
Şekil 31. Ftalosiyanın substituentlerle olan reaksiyonu	32
Şekil 32. Ftalosiyanın merkezi metal atomu ile olan reaksiyonları	33
Şekil 33. Ftalosiyanın polimerik reaksiyonları	34
Şekil 34. Taç eter substitue ftalosiyanın	36
Şekil 35. Molekül içi taç eter köprülerine sahip olan metal ftalosiyanın	36
Şekil 36. Azot-oksijen karışık donörlü makrosiklik halka içeren substitue ftalosiyanın	37
Şekil 37. (3) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	39
Şekil 38. (5) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	40
Şekil 39. (6) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	41
Şekil 40. (7) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	42
Şekil 41. (8) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	43
Şekil 42. (9) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	44
Şekil 43. (10) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	45
Şekil 44. (11) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	46

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri.....	47
Tablo 2. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ¹ H-NMR spektral değerleri.....	47
Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ¹³ C NMR spektral değerleri	48
Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin analitik ve fiziksel değerleri	48
Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri (KBr, NaCl disk cm ⁻¹).....	48

SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Absorbans
CDCl ₃	: Dötero kloroform
D	: Difüzyon katsayısı, (cm ² /s)
DCM	: Diklorometan
DMAE	: 2-(dimetilamino)etanol
DMF	: N,N-dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
e.n	: Erime Noktası
EtOH	: Etanol
g	: Gram
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
IR	: Infrared Spektroskopisi
KBr	: Potasyum bromür
M	: Molarite
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
MPc	: Metal Ftalosiyenin
MS	: Kütle Spektroskopisi
NPc	: Naftaftalosiyenin
R	: Alkil
SubPc	: Subftalosiyenin
SüperPc	: Süper ftalosiyenin
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
v	: Tarama hızı, (V/s)
cm ⁻¹	: Dalga sayısı
°C	: Santigrad derece
δ _{ppm}	: Kimyasal Kayma Değeri
¹³ C-NMR	: Karbon-13- Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
[M] ⁺	: Moleküler İyon Piki

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

İlk koordinasyon bileşiğinin Diesbach tarafından 18.asır başlarında sentezlenen Prusya mavisi ($KFe[Fe(CN)_6]$) olduğu kabul edilmektedir. Bileşik elde edildiği zaman henüz koordinasyon kimyasının adı bile bilinmemekteydi. O günlerde kimyaya Valens Bağ teorisi hakim olduğu için bu tarz maddeler kimyacılar için çok karışık geliyordu [1].

S. M. Jorgensen ve A. Werner koordinasyon bileşiklerinin yapılarının aydınlatılması yönündeki çalışmaları ile ünlü iki isimdir [3]. Jorgensen ve hocası Blomstrand $CoCl_3$ ve NH_3 ile meydana gelen bileşiklerin yapısını açıklamak için Valens teorisinin etkisinde kalarak zincir teorisi denen bir teori geliştirmişlerdir. Bu modele göre doğrudan doğruya kobalta bağlı olan klorlar sulu ortama geçmeyen, amonyağa bağlı olan klorlar ise, sulu ortama geçen klorlardı. Fakat aynı yaklaşım için Iridyumun komplekslerini denediğinde, beklediği sayıda klor iyonunun sulu ortama geçmediğini görmüştür. Böylece Jorgensen ortaya attığı modelin doğru olmadığını kendi göstermiştir [1].

Koordinasyon kimyasını valens teorisinin etkisinden kurtaran ilk bilim adamı Alfred Werner'dir. Werner 1893 de adıyla anılan bir teori ortaya atmıştır. O dönemki bilim adamları 20 yıla yakın bir süre bu teoriyle ilgilenmediler. Ancak Werner 1911 de teorisinin bir kısmının gereği olan bazı koordinasyon bileşiklerinin optik izomerlerinin varlığını da gösterince bilim adamları bu alana ilgi duymaya başladılar [1].

Werner, kararlı bir bileşik olan $CoCl_3$ tuzu ile, gene kararlı bir bileşik olan NH_3 'ü farklı oranlarda reaksiyona soktuğunda $CoCl_3.6NH_3$, $CoCl_3.5NH_3$, $CoCl_3.4NH_3$ bileşiklerini elde etmiştir. Bu bileşikler sırası ile sarı, mor ve üçüncü bileşik bazen yeşil, bazen de menekşe renkli idi. X ışını kırınımı gibi modern tekniklerin bilinmediği o yıllarda, basit reaksiyon kimyası bilgileri ile Werner, bu ve benzer kompleks bileşiklerdeki kimyasal bağın niteliğini açıklayabilmek için, komplekslerdeki metal atomunun iki farklı değerliğe sahip olması gerektiğini ileri sürmüştür. Birincil değerlik kompleks iyonun pozitif yük miktarı anlamındadır. İkincil değerlik metal atomuna koordine olan ligant atomlarının miktarı yani koordinasyon sayısı anlamındadır [2].

Werner, sarı, mor, yeşil ve menekşe renkli bu bileşiklerin birer molünün gümüş nitrat çözeltisi ile sırasıyla 3, 2, 1 ve 1 mol gümüş klorür çökeltisi verdiğini gözlemiştir. Bu gözlemlerden, bileşimlerinde aynı sayıda klor atomu bulunduğu halde, bileşiklerin her birinde çözeltiliye geçebilen farklı sayıda serbest klor atomunun bulunduğunu sonucuna varmıştır. Werner ayrıca bu bileşiklerin sudaki çözeltilerinin iletkenliklerini incelemiştir. Serbest klorür iyonu en fazla olan çözeltinin iletkenliğinin en yüksek olduğunu gözlemiştir [3].

Klasik anlamda, bir metal katyonunun organik veya inorganik moleküllerle verdiği katılma ürünlerine koordinasyon bileşikleridir. Bu bileşiklerde katyona (merkez atoma) bağlanan yüklü veya yüksüz gruplara ligand denir. Yüklü ligandlara Cl^- , CN^- , $C_2O_4^{2-}$ gibi iyonlar, yüksüz ligandlara da H_2O , NH_3 , $NH_2CH_2CH_2NH_2$ gibi moleküller örnek verilebilir. Yüksüz ligandlar polar moleküllerdir. Bazı ligandlarda birden fazla yerde net yük veya yük yoğunluğu fazlalığı bulunabilir. Böyle ligandlara polidentat (çok dişli ligantlar) denir. Ligandlar iki veya daha fazla donör atomu içerdiğinde, merkez atoma bağlanarak bir veya daha fazla halkalı bileşikler oluşturur. Oluşan bu halkalı bileşiklere şelat kompleksleri, bu tür ligandlara ise şelat oluşturucu ligand denir [1]. Ligant moleküllerinde merkez atomuna bağlanan atoma donör atom denir [3]. Bir koordinasyon bileşiminde katyona veya merkez atomuna bağlanan atomların sayısına, o bileşimin koordinasyon sayısı denir. Koordinasyon kimyası adını bu sayıdan alır [1]. Merkez atomuna kimyasal bağlarla bağlı ligantların oluşturduğu bölgeye birincil koordinasyon küresi denir [3].

Werner teorisinden sonra koordinasyon kimyası alanında hızlı gelişmeler olmuştur [1]. 1916 yılında Lewis moleküllerin yapılarını açıklarken, hidrojen dışındaki atomların çevresindeki değerlik elektronlarının sayısının en çok sekiz olabileceğini söylemiştir. Oktet kuralı denilen bu kurala göre atomlar böylece kendisine en yakın soygazın elektron dizilişine ulaşmaktadır [3].

Sidwick 1927 yılında, Lewis'in kimyasal bağ modelini geliştirmiştir. Koordinasyon bileşiklerinin de kararlı yapı kazanabilmeleri için soy gaz yapısına varmaları gerektiğini düşünmüştür. Daha sonra etkin atom numarası olarak adlandırılan bu kurala göre, merkez atomundaki elektronlar ve birer Lewis bazı olan ligandlardan gelen elektronların sayısının toplamı en yakın soy gazın elektron sayısına eşit olmalıdır [3].

1930'lu yıllarda Linus Pauling tarafından değerlik bağı kuramı önerilmiş ve geliştirilmiştir. Kurama göre, ligantlar ile merkez atom arasında kovalent bağlar oluşmaktadır. Ortaklaşa kullanılan elektron çiftinin ligantlardan geldiği varsayıldığından,

bağlara koordine kovalent bağlar denilmiştir. Ayrıca değişik sayıda ligandlarla belirli yönlerde bağ yapabilmek için merkez atomunda hibritleşmenin olduğu varsayılmıştır [3].

Pauling'in değerlik bağ kuramını geliştirdiği dönemde H.Bethe 1929 yılında kristal alan kuramını önermiştir. Bu kuramda ligandlar, eksi yüklü noktalar olarak düşünülmektedir. Ligandlar ile merkez atomu arasındaki etkileşim sadece elektrostatik etkileşimdir. Kristal alan kuramını geliştiren bilginlerden biri de J.H.Van Vleck'tir [3].

Koordinasyon bileşiklerinin daha önce önerilen teorilerle açıklanamayan bazı özelliklerini açıklamak amacıyla moleküler orbital teori geliştirilmiştir. Teoriye göre merkez atomuyla ligantlar arasındaki bağlar orbital bindirmeleri sonucu meydana gelir. Orbital bindirmeleri sonucu elektronlar daha geniş bir hacme yayılır [1].

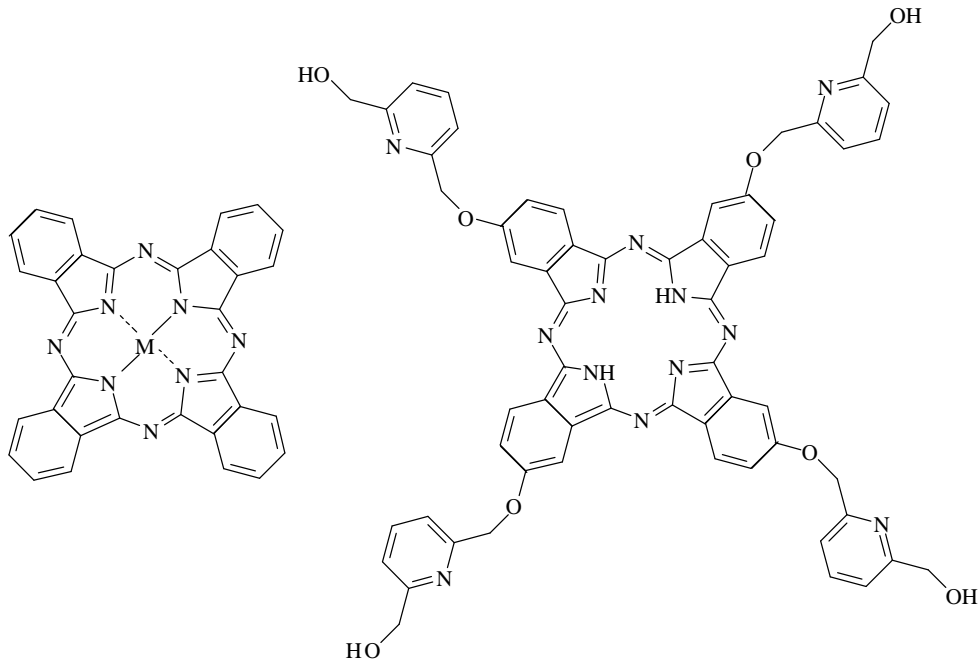
Koordinasyon bileşiklerine örnek olarak bitkilerde fotosentez olayını gerçekleştiren yeşil pigment klorofil maddesi ve özellikle yaşamın devamı için gerekli olan kandaki hemoglobinin yapısında bulunan hemin prostetik grubu verilebilir [4]. Bu tür koordinasyon bileşikleri ftalosiyaninler olarak adlandırılmıştır. "Ftalosiyanin" sözcüğü yunanca "kaya yağı" anlamına gelen nafta ve "koyu mavi" anlamına gelen "siyanin" terimlerinden türetilmiştir. Ftalosiyaninler porfirin makro halkası gibi düzlemsel, 18 π elektronuna sahip oldukları için aromatik özellik göstermeleri bu komplekslerin oldukça geniş alanda kullanılmasına sebep olmuştur [5].

1.2. Ftalosiyaninler

Ortaklanmış ya da siklik bir iskelete bağlanmış donör atomları içeren halka sistemlerine makrosiklik bileşikler denir. Bu yapılar en az 9 atomdan oluşur ve bunların en az 3'ü donör karakterlidir. Bu yapılar hidrofilik karakterde bir iç oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterde esnek bir çevreden oluşmaktadır [6].

1967 yılında Pedersen tarafından krown eterlerin sentezi ve kompleksleşme özellikleri rapor edildikten sonra [6], bu tür bileşiklerin farklı inorganik ve organik katyonlar ile kompleksleşme özelliklerine olan ilgi giderek artmaktadır [7]. Makrosiklik halkadaki donör atomların sayısı, halkanın büyüklüğü ve substituentlerin türü gibi özellikler değiştirilerek pek çok krown eter türü sentezlenmektedir. Bunlardan birkaçı, kriptandlar, kaliksarenler, rotaksenler, pseudorotaksenler, lariat eterler ve ftalosiyaninlerdir [8].

Ftalosiyanimler uzun zamandan beri bilinen, yüksek konjugasyonlu $18-\pi$ elektronuna sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) sentetik makrosiklik bileşiklerdir. Biçimsel olarak dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünü oldukları için ftalosiyanimlere, tetrabenzotetraazaporfirinler de denilebilir. Metalsiz ftalosiyanimler PcH_2 , metalli ftalosiyanimler ise PcM formülleri ile gösterilir. Ftalosiyanimler, hemogloblin, klorofil a ve B_{12} vitamini gibi porfirinlere yapısal olarak benzemelerine rağmen, doğada mevcut değildirler [9].



Şekil 1. Metalsiz ve metalli ftalosiyanim örnekleri

İlk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından, yüksek sıcaklıkta o-cyanobenzenamid'in, ftalimid ve asetik anhidritten sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilen bu mavi pigment o zamanlarda pek ilgi görmedi. Ftalosiyanimlerle ilgili ikinci bileşik 1927 yılında Diesbach ve Van Der Weid tarafından o- bromobenzen ve bakır(I) siyanürün piridinli ortamda ısıtılması sonucu %23 verimle elde edildi. Diesbach ve Van Der Weid sentezledikleri bu ftalosiyanimin alkalilere, sülfirik aside ve ışığa karşı son derece kararlı olduğunu gözlemlemişlerdir.

Metalsiz ve metalli ftalosiyenin yapıları ilk kez 1934 yılında Linstead ve çalışma arkadaşları tarafından aydınlatıldı. Ardından Robertson ise sonuçları X-ışınları difraksiyon analizleri ile desteklemiştir.

Ftalosiyenler kimyasal ve termodinamik kararlılığa sahiptirler. Havada ve 400-500 °C' ye kadar herhangi bir bozunmaya uğramazlar. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Sadece kuvvetli yükseltgenlerin etkisi ile makro halka parçalanırlar.

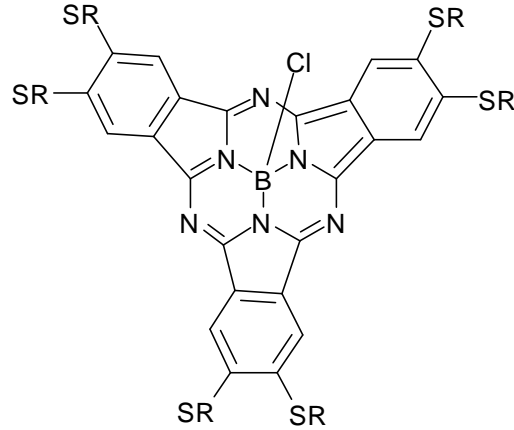
Ftalosiyenin grubu bileşikler, ftalosiyenin metal türevlerinden oluşmuştur. Molekölün merkezindeki iki hidrojen atomu, metaller, yarımetaller ve hatta fosfor gibi ametaller ile yer değiştirerek metalo-ftalosiyenleri oluştururlar.

Monomerik ftalosiyenler UV-Vis spektrumunda karakteristik absorpsiyon piki verirler. Bu pikler Soret bandı ve Q-bandıdır. Soret bandı 350 nm civarında, Q-bandı ise 700 nm civarında dar, şiddetli ve hemen hemen aynı yükseklikte olan iki absorpsiyon pikidir [1.2.3.4.6].

1.3. Ftalosiyenin Türleri

1.3.1. Subftalosiyenler (SubPc)

1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilen subftalosiyenler düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrosikliklerdir. Şekil 2' de görülen yapıda aksiyel konumdaki ligand kaseinin açık tarafından merkezdeki bor atomuna doğru uzanır.

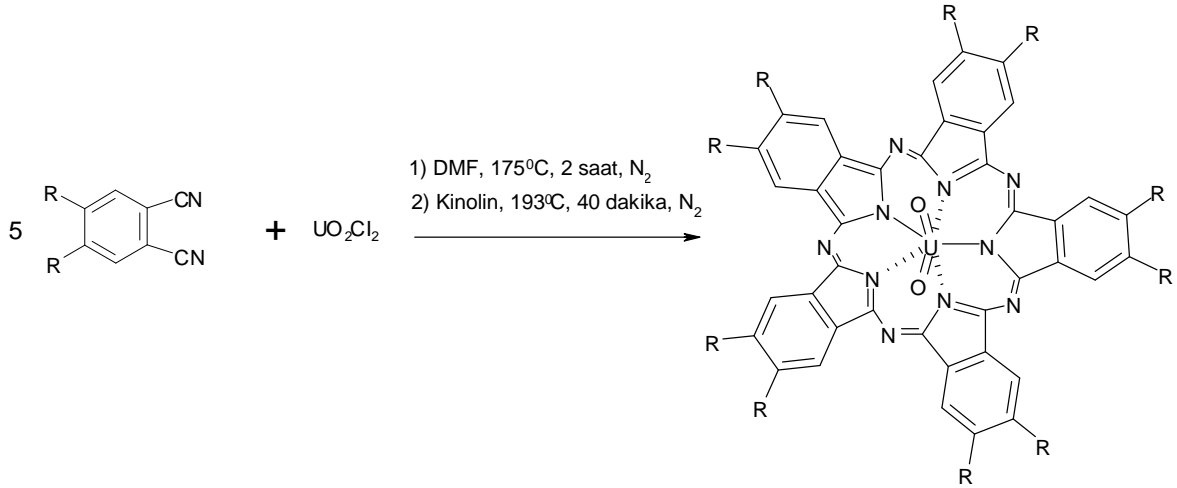


Şekil 2. Bir subftalosiyenin örneği

Subftalosiyeninler delokalize olmuş 14- π elektronu ihtiva ettikleri için UV-Vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır ve Soret bandı ile Q bandına benzer absorpsiyon pikleridir. Subftalosiyeninler hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli maddelerdir [10,11,12].

1.3.2. Süperftalosiyeninler (SüperPc)

Susuz uranyum klorürün o-disiyanobenzen ile olan reaksiyonundan beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis(diiminoizoindol) kompleksi yani süperftalosiyenin (SüperPc) elde edilir.



Şekil 3. Süperftalosiyenin sentez reaksiyonu

Süperftalosiyeninler 22 π -elektronuna ($4n+2$) sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu yapı, ftalosiyenin çekirdeğindeki azot atomları ile uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometrilerdeki koordinasyonları ile oluşur. Süperftalosiyeninlerin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm' de yoğun bir band, 810 nm' de bir omuz ve 420 nm' de tekrar yoğun bir band gözlenir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumları süperftalosiyeninlerin diğer ftalosiyenin türlerine göre düzlemsellikten bir hayli uzaklaştıklarını gösterir

Süperftalosiyeninlerin, metalli ftalosiyeninlerin kolayca demetalasyon reaksiyonu verdiği şartlarda asitlerle reaksiyona sokulması beklenmedik şekilde ftalosiyenin

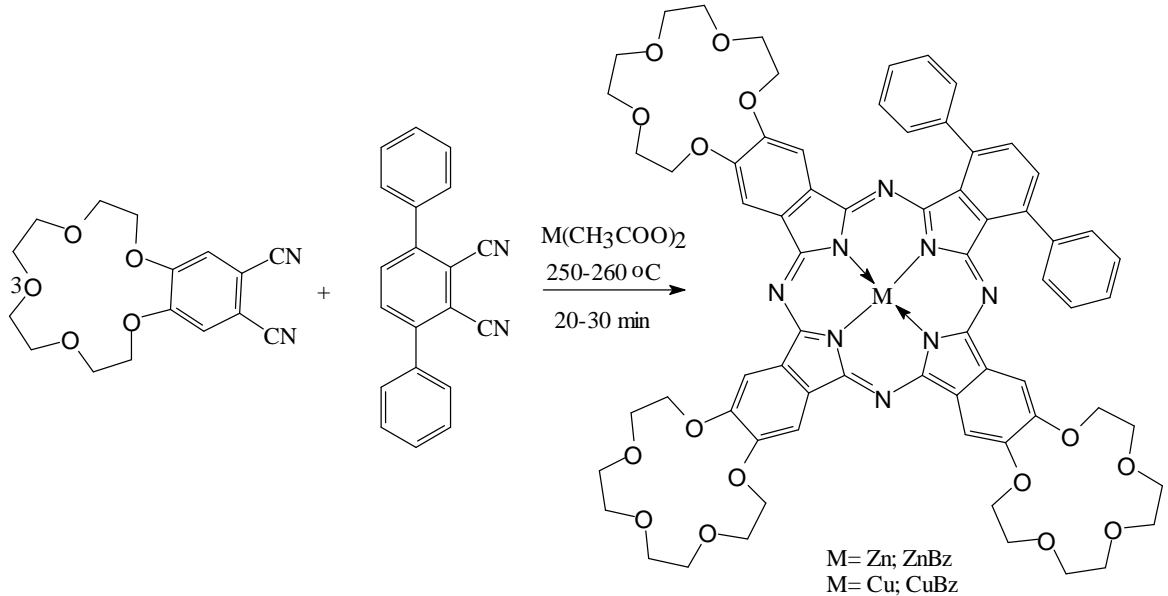
çekirdeğinin süperftalosiyaninden dört tane iminoizoinol birimi ihtiva eden diğer ftalosiyanın türlerine dönüşmesine neden olur [13,14,15].

1.3.3. Asimetrik Ftalosiyaninler

Asimetrik ftalosiyaninler, asimetrik substitue bir ftalonitril ile (3-, 4-, 3,4-, 3,5-, 3,4,5-, 3,4,6-substitue hali) ya da iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilir. Bu sentez iki ekivalent disiyanobenzo-15-taç-5, iki ekivalent 3,6- difenilftalonitril ve 0.5 ekivalent çinko(II) veya bakır(II) asetat 250-260 °C' de 20-30 dakika ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Birkaç kez farklı çözücü sistemleri ile bazik alümina kolondan geçirilmiştir (Şekil 4) [16].

Asimetrik monosubstitue ftalonitriller, tetrasubstitue ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerik karışımını oluştururlar.

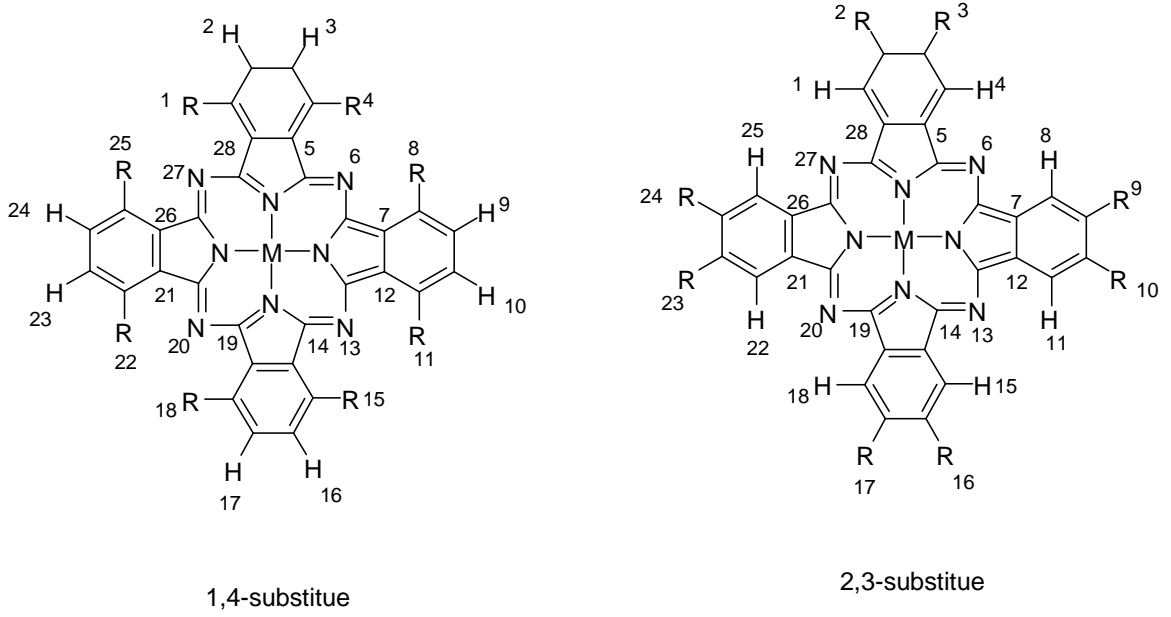
İki farklı izoindolin birimi ihtiva eden asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi için dört tane metod mevcuttur. Bunlar polimer destek yöntemi [17], subftalosiyaoinlerin büyümesi [2], izoindolin-diimin ve 1,3,3-triklor• izoindolin'in reaksiyonu ve ürünlerin ayrılmasını takip eden statik kondenzasyondur [18].



Şekil 4. Asimetrik ftalosiyanın sentez reaksiyonu

1.3.4. Çözünabilir Ftalosiyaninler

Ftalosiyanın çekirdeği etrafındaki periferal substituentlerin uzun zincirli olması ile ya da büyük hacimli gruplar ihtiva etmesi ile ve metaloftalosiyaninlerde merkezi metal atomunun aksiyal ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine izin verilmesi durumunda ftalosiyaninlerin çözünürlüğü arttırılabilir [19].



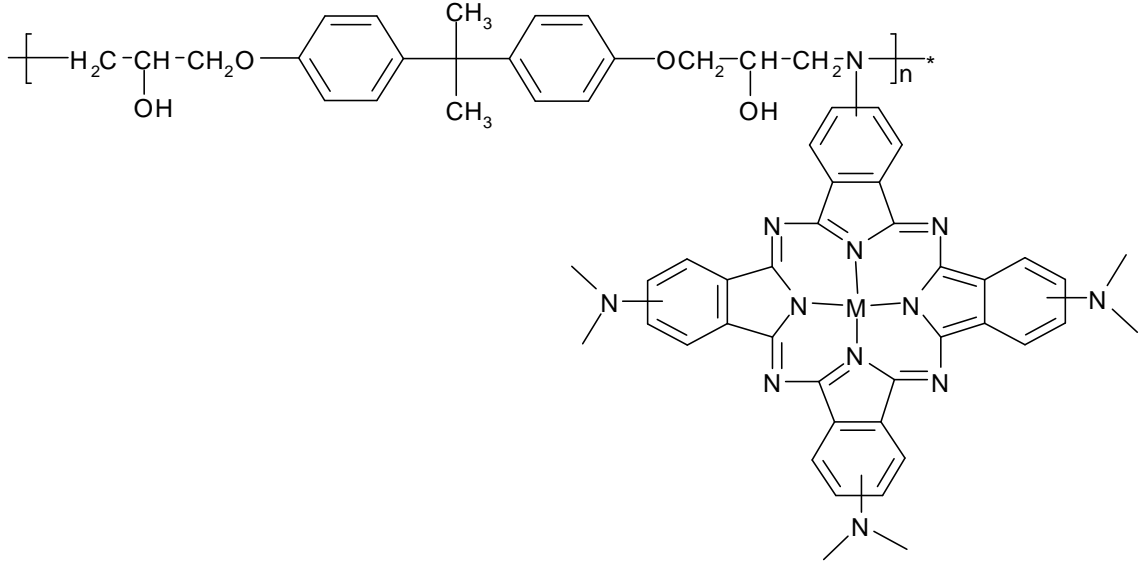
Şekil 5. Çözünabilir ftalosiyanin örnekleri

Tetra ve oktasubstitue çözünür ftalosiyaninler üzerinde oldukça fazla araştırma yapılmıştır. Genelde tetrasubstitue ftalosiyaninlerin çözünürlüğü daha fazladır. Bu durum tetrasubstitue ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerin karışımı şeklinde elde edilmesinden kaynaklanır [20]. Aynı zamanda daha az simetrik izomerler daha yüksek dipol momente sahiptir [21].

1.3.5. Polimer Ftalosiyaninler

Polimer ftalosiyaninlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyanin türlerine göre oldukça büyüktür. Ftalosiyaninleri içeren polimerlerin sentezinde birkaç yöntem kullanılır.

Bunlar içinde en kolay olanı, bir yan grup vasıtasıyla ftalosiyanınin polisitiren gibi normal bir polimer zincirine ya da polikondenze yan gruplara bağlanmasıdır [22].



Şekil 6. Ftalosiyanınin bir yan grup vasıtası ile bir polimer zincirine bağlanması

Polimer ftalosiyanınler 500 °C' ye kadar oldukça iyi termal kararlılık gösterirler. Bu tarz yarı iletken polimerlerin iletkenliği düşük molekül ağırlıklı ftalosiyanınlerinkinden daha yüksektir. Ayrıca ince polimer filmler gelişmiş elektrokimyasal ve fototelektrokimyasal özellikler gösterirler.

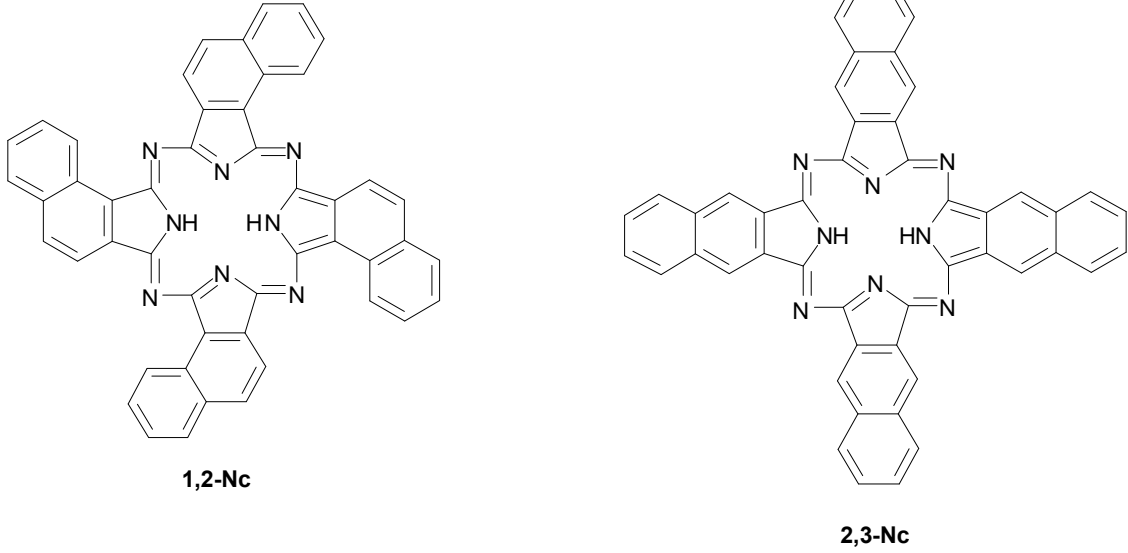
Organik çözücülerde çözünmeyen polimerik ftalosiyanınler , bazen konsantre sülfirik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarında ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden Soksilet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileri ile muamele edilerek saflaştırılırlar.

Polimerik tarzdaki ftalosiyanınlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili yayınların sayısı diğer ftalosiyanın türlerine göre oldukça azdır [23].

1.3.6. Naftaftalosiyanınler

Ftalosiyanınlerin diğer bir türevi de naftaftalosiyanınlerdir ve her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar. Işık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm'de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. İlave π -elektron sistemleri nedeniyle

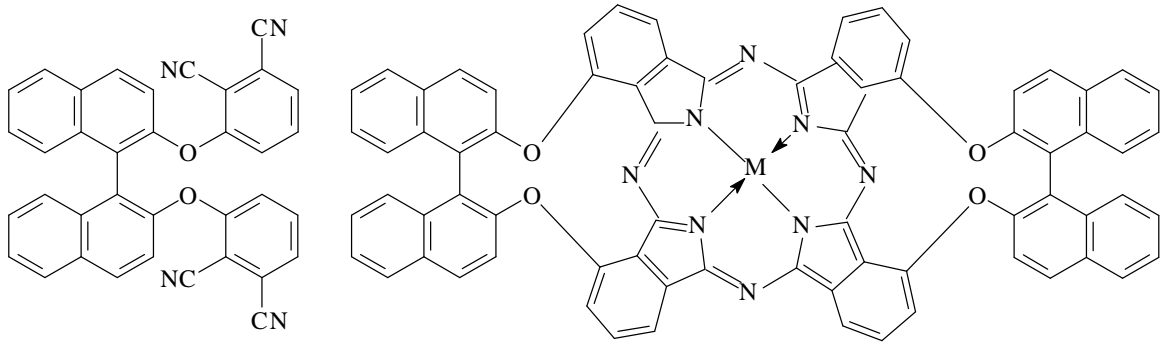
oldukça ilgi çeken bu koyu yeşil renkli kristal bileşikler kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar [13,24].



Şekil 7. 1,2- ve 2,3-naftalosiyanın

1.3.7. Kiral Ftalosiyaninler

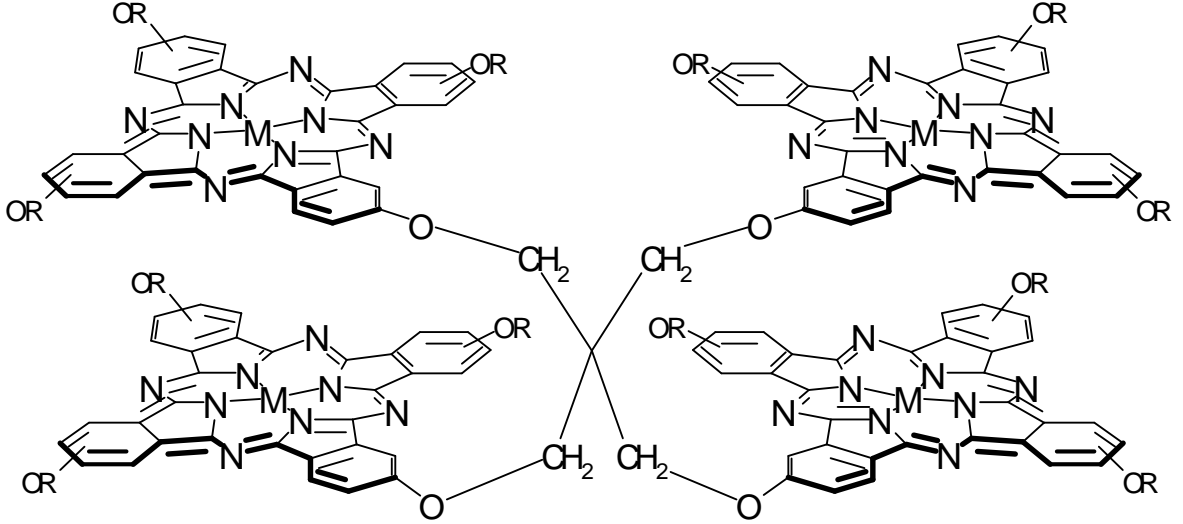
Ftalosiyaninlerde kirallik genelde incelenmeyen bir parametre olmasına rağmen bazı durumlarda kiral ftalosiyaninler daha cazip özellikler sahip olurlar. Mesela, kiral ftalosiyaninler kendiliğinden agregasyona eğimli olduklarından tek boyutlu olarak istiflenebilirler [25]



Şekil. 8. Kiral ftalosiyanın sentezinde kullanılabilecek yeni bir başlangıç bileşiği ve bundan sentezlenen kiral bir ftalosyanin

1.3.8. Çok Çekirdekli Ftalosiyaninler

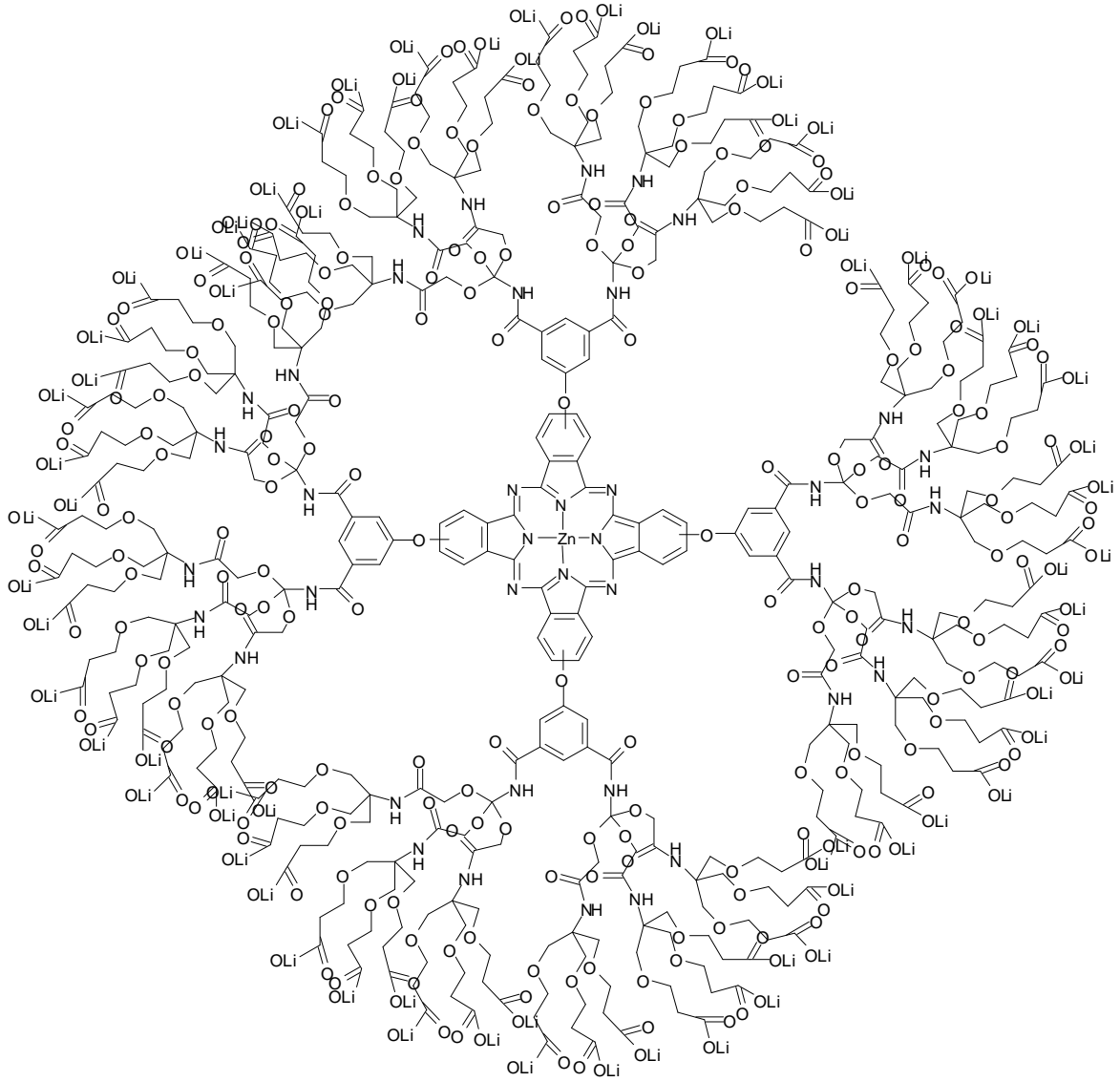
Dimerik ve polimerik ftalosiyanin türevleri, oksijen indirgemedede mononükleer türevlerine göre daha etkilidirler. Bu nedenle bu tür ftalosiyaninler elektrokatalitik olarak kullanılmımları açısından oldukça önemlidir [26].



Şekil 9. Çok çekirdekli ftalosiyani

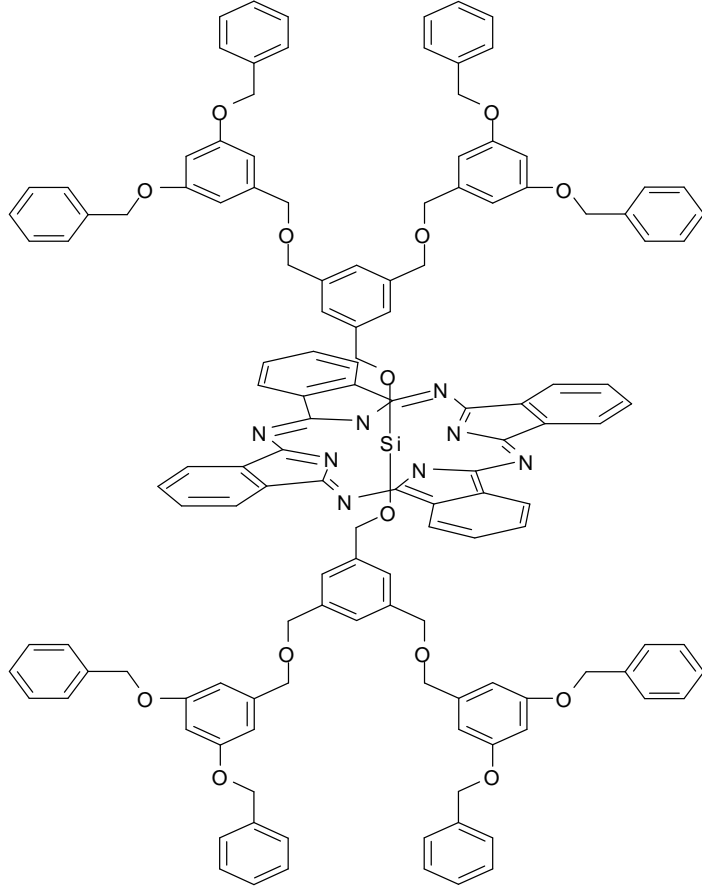
1.3.9. Dendiritik Ftalosiyaninler

İlk dendiritik ftalosiyanin türevi, Kobayashi ve arkadaşları tarafından 1998 yılında sentezlenmiştir [27].



Şekil 10. İlk dendritik ve suda çözünebilir ftalosiyanın

İkinci denditirik ftalosiyanın örneği silisyum ftalosiyanıdır [28].

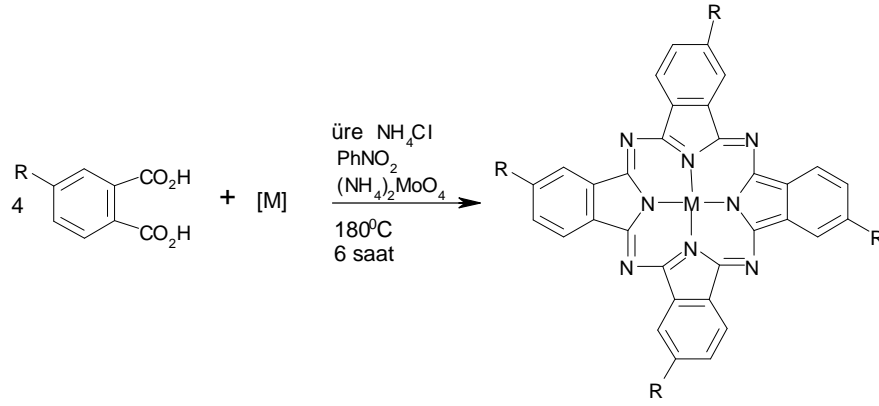


Şekil 11. Aksiyal ligandlı dendritik ftalosiyanın

1.4. Ftalosiyanın Eldesi

1.4.1. Ftalik Asit Türevleri Üzerinden

4-Substitue ftalik asit türevi, kobalt(II)sülfat heptahidrat, üre, amonyum klorür ve amonyum molibdat (VI) nitrobenzen içerisinde 180 °C' de 6 saat ısıtılır. Soğutulduktan sonra ham ürün süzülür ve nitrobenzen tamamen uzaklaşınca kadar metanol ile yıkanır. Geriye kalan katı kısım NaCl ile doyurulmuş 1 M HCl çözeltisine ilave edilir ve kısa süre ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulur ve süzülür. Katı kısım 0.1 M NaOH çözeltisinde 80 °C' de çözülür ve süzülür. Çözeltiye NaCl ilave edilerek 80 °C' de amonyak çıkışı tamamlanınca kadar ısıtılır. Bu işlemler birkaç kez tekrarlanarak saflaştırılır. Benzer şekilde diğer metalofталosiyanınlar de sentezlenebilir [29, 30]. Reaksiyon Şekil 12' de gösterilmiştir.

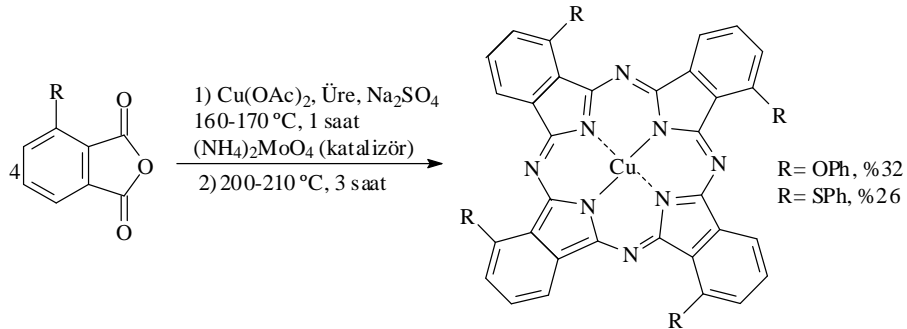


Şekil 12. 4-Substitue ftalik asit üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.4.2. Ftalik Anhidrid Türevleri Üzerinden

Ftalik anhidrid türevleri, ftalosiyanın eldesi için tipik başlatıcılar değildir. Bu tür maddelerin ftalosiyanın reaksiyonlarında kullanılmasının nedeni, reaksiyon sırasında ftalimid ya da ftalonitril türevlerine dönüşerek reaksiyonun oluşan bu yeni türevler üzerinden yürümesidir.

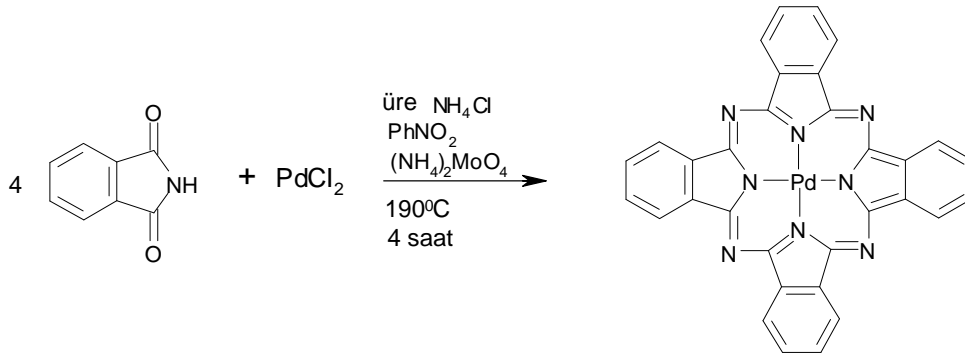
NH_4MoO_4 veya NH_4VO_3 'ün ortamda katalizör olarak bulunmasıyla 3-substitue ftalik anhidrid, üre, sodyum sülfat ve bakır(II) asetat önce 160-170 °C' de triklorobenzen içerisinde 1 saat daha sonra 200-210 °C' de 3 saat ısıtılır. Daha sonra soğutulup süzülür. Metanol ile yıkanır. 80 °C' de % 3' lük HNO_3 ile muamele edilerek saflaştırılır. Bunu takiben sırasıyla seyreltik HCl ve NaOH ile ağırlığı değişmeyinceye kadar kaynatılır. Konsantre H_2SO_4 ile muamele edildikten sonra oluşan kompleks su ile çöktürülür. Oluşan ürün yapısal izomerlerinin karışımı halindedir [31]. Reaksiyon denklemi Şekil 13' de verilmiştir.



Şekil 13. Ftalik anhidrid türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.4.3. Ftalimid Türevleri Üzerinden

Ftalimid, üre ve PdCl₂ (1:4:14 mol oranlarında), PhNO₂ içerisinde (NH₄)₂MoO₄ katalizörlüğünde 4 saat reflaks edilir. Reaksiyon sonunda elde edilen bileşik sırası ile propan-2-ol, %2-3' lük NaOH çözeltisi ve %2-3' lük HCl çözeltisi ile yıkanır. Elde edilen PdPc konsantre sülfirik asitten 4 kez kristallendirilerek saflaştırılır. Reaksiyon denklemi Şekil 14' de verilmiştir.

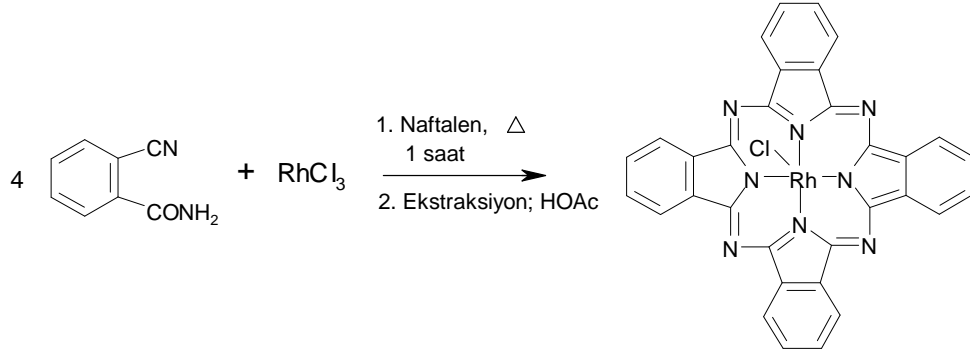


Şekil 14. Ftalimid türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi

Sentez sırasında yapılarında bulunan oksijen yüksek sıcaklıklarda çeşitli metaller ile metal-oksijen bağının oluşturduğu için ftalimidler üzerinden ftalosiyanın sentezi pek yaygın değildir [32].

1.4.4. 2-Siyanobenzamid Türevleri Üzerinden

2-Siyanobenzamid ve farklı metal tuzları (MCl_n=RuCl₃.3H₂O, OsCl₃.H₂O, RhCl₃.3H₂O, SiCl₄ ve RhCl₃) kullanılarak, çeşitli metaloftalosiyanınlar sentezlenmiştir. Naftalen, RhCl₃ ve 2-siyanobenzamid karışım 1 saat reflaks edilir. Elde edilen mavi renkli katı glasiyel asetik asit ile renksiz bir çözelti oluşturuncaya kadar soksilet cihazında ekstraksiyon edilir. Asetik asit fazlası 100 °C' de 12 saat kurutulur [33].



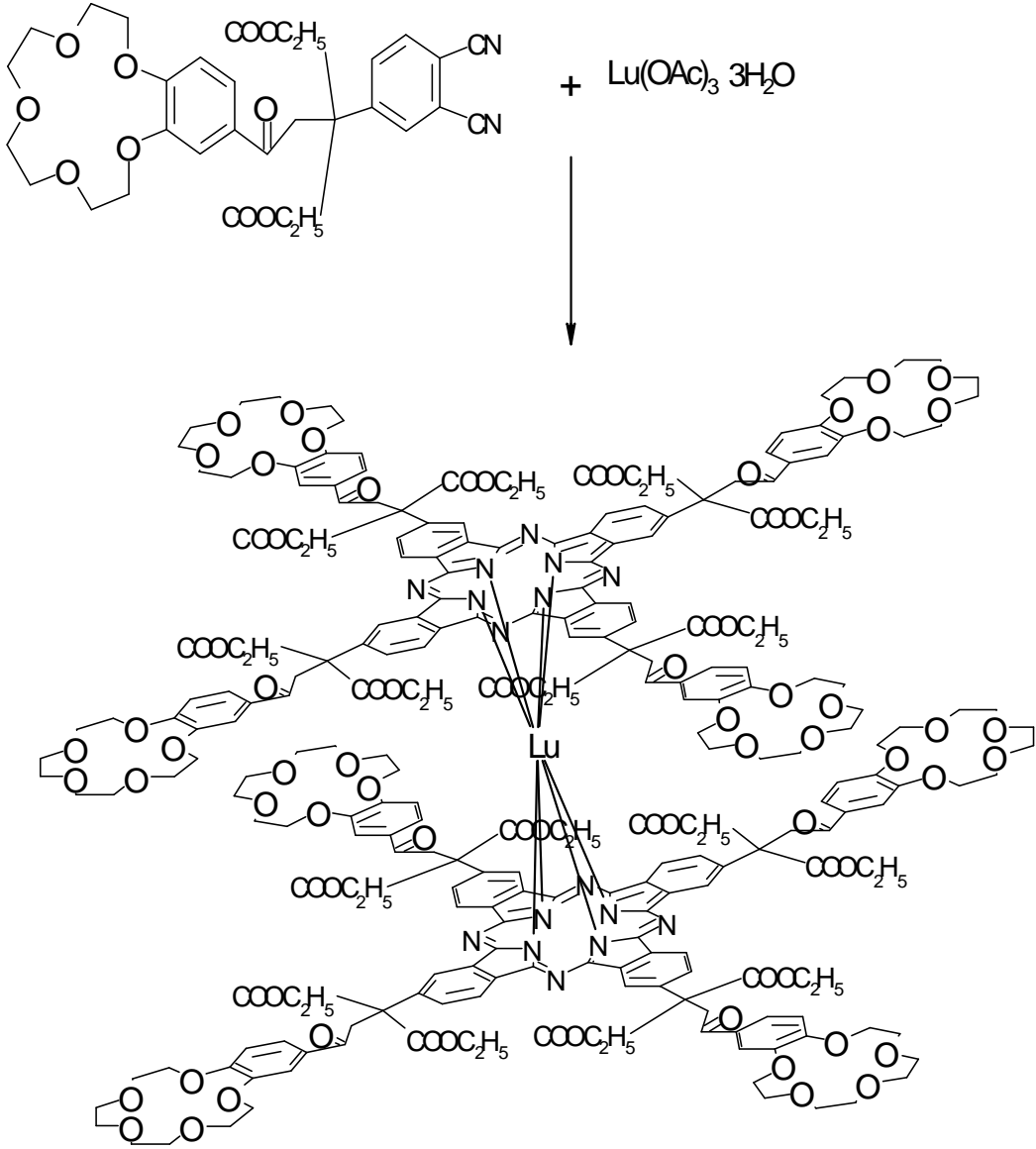
Şekil 15. 2-Siyanobenzamid türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.4.5. Ftalonitril Türevleri Üzerinden

Dinitril türevi, $\text{Lu}(\text{OAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, DBU ve n-hekzanol azot gazı atmosferinde 170-175 °C' de 24 saat süre ile reaksiyona sokulur. Gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra yeşil iki-katlı lutenyum ftalosiyanın elde edilir [34].

Bu tip reaksiyonlar çözücü kullanılmaksızın ftalonitrilin erime noktasında gerçekleştirilir [35].

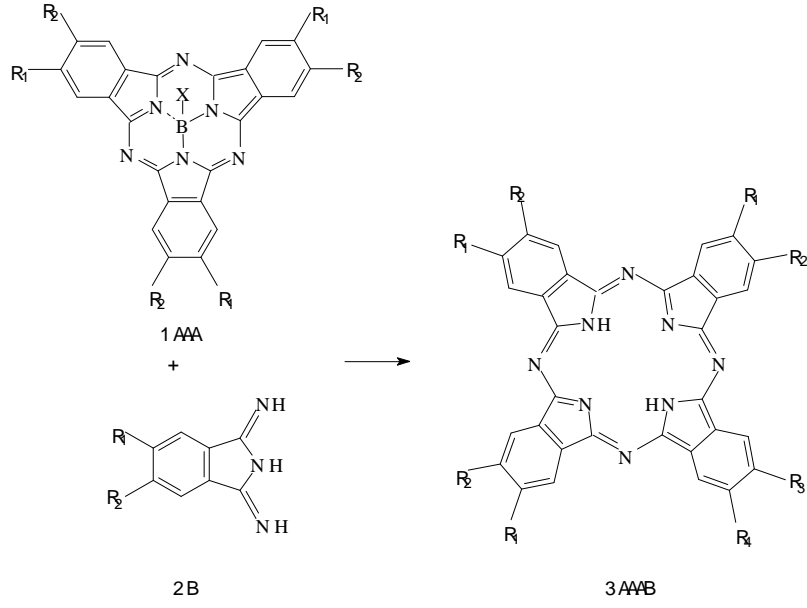
Bu sentezlerde 1-kloronaftalen ve kinolin (bazikliğinden dolayı) gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler de kullanılabilir [36].



Şekil 16. Ftalonitril türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.4.6. Halka Büyümesi ile Subftalosiyanın Üzerinden

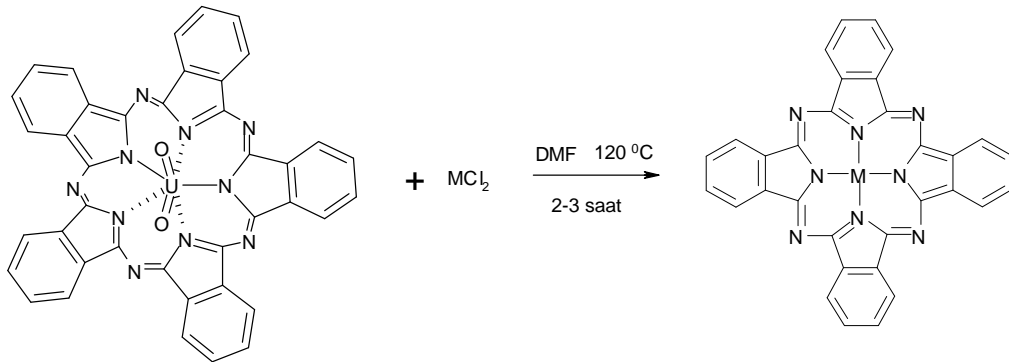
Kloroboron subftalosiyanın (AAA, R¹=R²=SC₆H₁₃), izoindolindiimin (2B, R³=R⁴=H), susuz 1-kloronaftalen ve susuz DMSO' dan oluşan bir karışım, argon atmosferinde 80 °C' de 4 saat ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, karışım etanol ile yıkanır ve yarı katı madde ayrılır. Elde edilen katı, etanol ile ısıtılır ve safsızlıkları uzaklaştırmak için santrifüjlenir. Ele geçirilen gri renkli ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır [37].



Şekil 17. Subftalosiyanimler üzerinden ftalosiyanimin sentezi

1.4.7. Halka Büzülmesi ile Süperftalosiyanimler Üzerinden

Asit ya da diğer metal iyonları varlığında, beş üyeli bir süperftalosiyanim makrosikliği, metal ftalosiyanimler ya da metallsiz ftalosiyanimleri oluşturmak üzere büzülür. Susuz MCl_2 ($CuCl_2$ ve $SnCl_2$) kuru DMF de çözünür ve üzerine dioksuranyum (VI) süperftalosiyanim ilave edilir. Sonra bu karışım azot atmosferinde $120\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 3 saat ısıtılır. Bu süre sonunda çözücü vakumda uzaklaştırılır ve ele geçen katı sırasıyla su, aseton ve etanol ile yıkanır. Toz halindeki menekşe renkli mikrokristal vakumda kurutulur [14]. Reaksiyon denklemi Şekil 18' de verilmiştir.

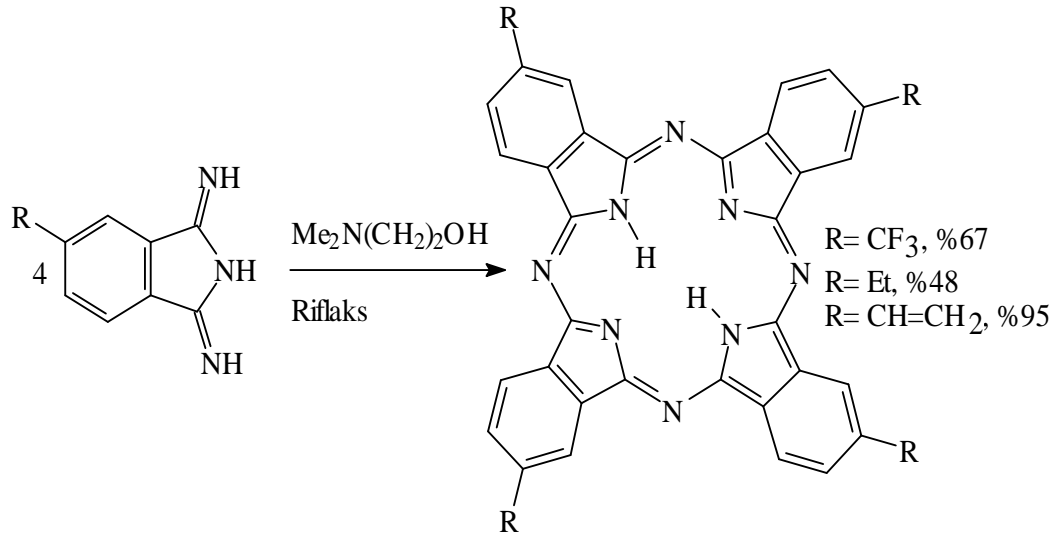


Şekil 18. Süperftalosiyanimler üzerinden ftalosiyanimin sentezi

1.4.8. 1,3-Diiminoizindol Türevleri Üzerinden

Yüksek verimle ftalosiyanın elde etmenin en uygun yöntemlerinden birisidir. Ftalonitrile sodyum metoksit katılıp ve metanollü ortamda amonyak gazı geçirilerek diiminoizindol sentezlenebilir. Şayet sıcaklık yüksek olursa ilgili diğer reaktantlar olmadan kendiliğinden ftalosiyanine dönüşebilir. Diiminoizindollerden ftalosiyanın elde etmek için metal tuzları, kinolin, dimetilaminoetanol, 1,2-etoksietanol (DBU'lu ortamda) ve bunların karışımı gereklidir [38].

5-Substitue diiminoizindol ve dimetilaminoetanol argon atmosferi altında 7 saat reflaks edildi. Soğutulduktan sonra su ile seyreltilir ve süzülür. Kalıntı metanol ile renksiz oluncaya kadar yıkanır. Toz halindeki gece mavisi renkli katı 110 °C' de 1 saat kurutulur [39]. Reaksiyon verimi Şekil 19' da verilmiştir.

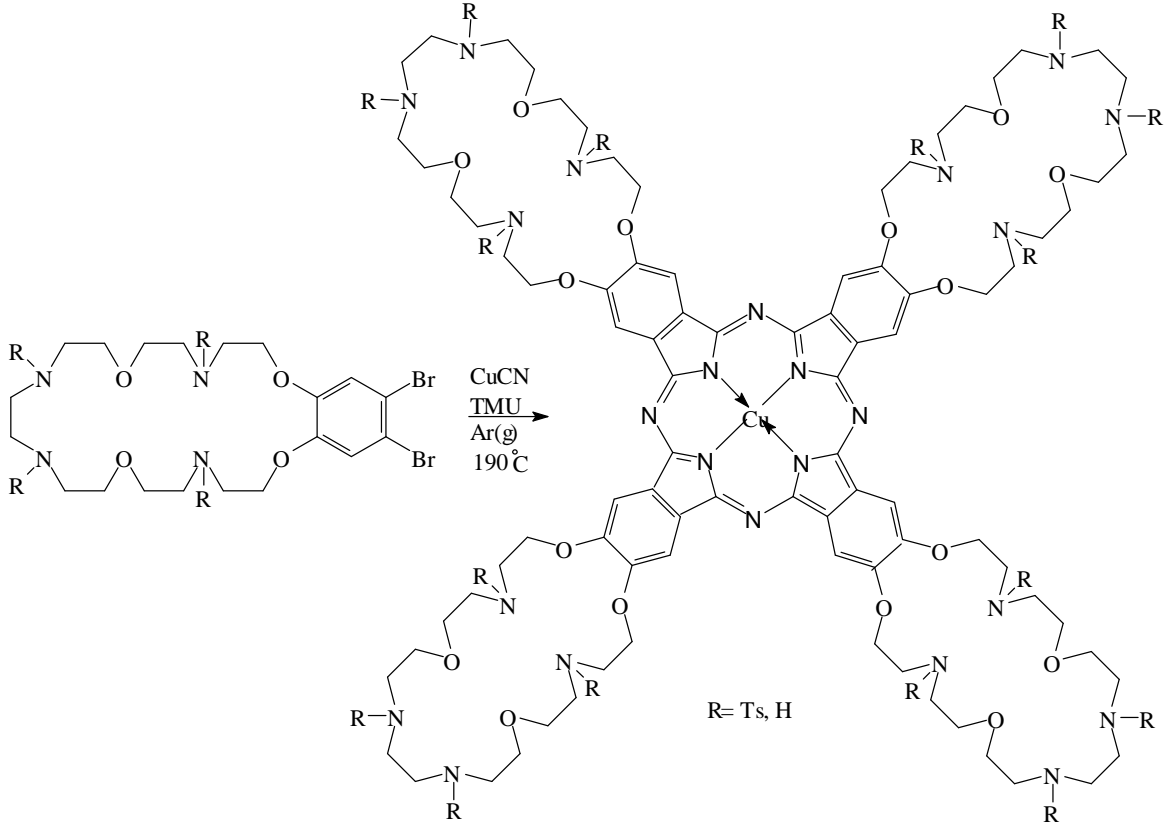


Şekil 19. 1,3-Diiminoizindol türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.4.9. 1,2-Dibromobenzen Türevleri Üzerinden

Dibromobenzen türevi, CuCN ve kuru tetrametilür karışımına katılıp argon atmosferi altında 190 °C' de 8 saat ısıtılır. Soğutulduktan sonra etanol ile seyreltilir ve süzülür. Katı kısım önce etilalkol sonra NaCN çözeltisi ile birkaç kez kaynatılır. Böylece reaksiyona

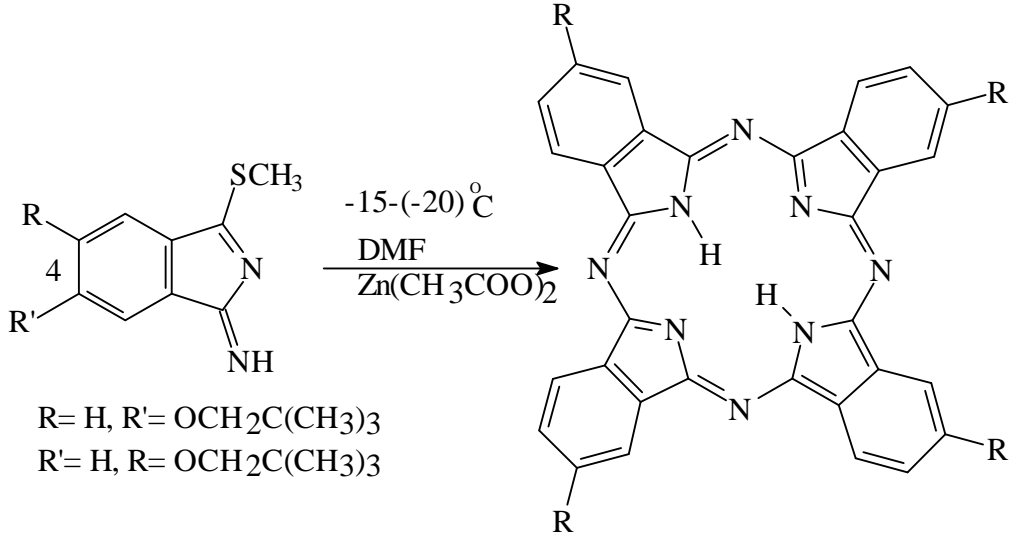
girmeyen reaktandlar uzaklaştırılır. Son olarak kolon kromatografisi ile saflaştırılarak yeşil renkli ürün elde edilir [40]. Reaksiyon denklemi Şekil 20' de verilmiştir.



Şekil 20. 1,2-Dibromobenzen türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.4.10. 1-İmino-3-metiltiyo-izoidolin Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi

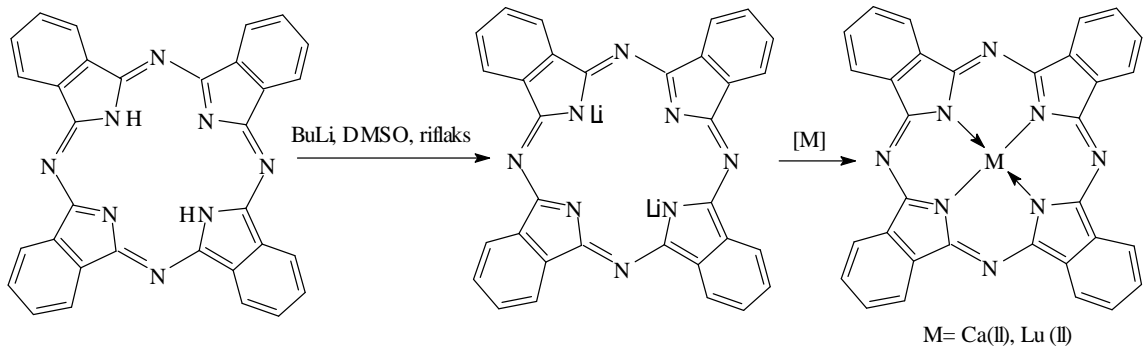
Son yıllarda ftalosiyanınların $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar inen düşük sıcaklıklarda sentezlenebileceği ortaya çıkmıştır. 1-İmino-3-metiltiyo-6-neopentoksiizoidolin veya 1-İmino-3-metiltiyo-5-neopentoksiizoidolin' in $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ' de oda sıcaklığında kondenzasyonundan 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanın, %5-18'lik bir verimle elde edilir. Bu ürün, izomerlerin karışımından oluşur. Bu reaksiyon çinko asetat eşliğinde (-15)-(-20) $^{\circ}\text{C}$ ' de gerçekleşirse, %5-11 verimle tek izomer halinde 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanınato $\text{Zn}(\text{II})$ elde edilir [41]. Reaksiyon denklemi Şekil 21' de verilmiştir.



Şekil 21. 1-İmino-3-metiltiyo-izoidolin üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.4.11. Metal/Metal Değişimi ile Alkali Metal Ftalosiyaninler Üzerinden

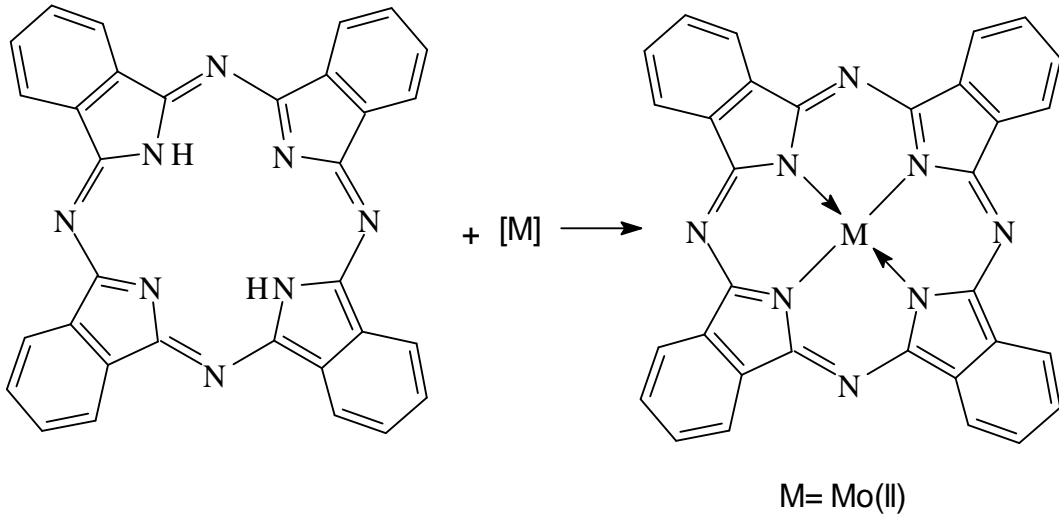
Alkali metal ftalosiyaninler, genelde pentan-1-ol gibi bir alkol içerisinde lityum ile uygun bir ftalosiyanınin reaksiyonunu takiben hazırlanmaktadır. Eğer sentez boyunca daha yüksek bir sıcaklık gerekirse daha yüksek kaynama noktasına sahip olan oktan-1-ol kullanılır. Daha sonra reaksiyon karışımı istenilen metal atomu ile beraber uygun ftalosiyanın ikiye vermek üzere reflaks edilir [42].



Şekil 22. Metal/metal değişimi ile ftalosiyanın eldesi

1.4.12. Hidrojen Metal Değişimi ile Metalsiz Ftalosiyanimler Üzerinden

Metalsiz ftalosiyanimin yapısındaki iki hidrojenin, uygun bir metal tuzunun metali yer değiştirmesi sonucu metal ftalosiyanim sentezlenir. Ftalosiyanim ve PhCl içerisindeki MoO₂ 100 °C’ de 3 saat ısıtılır. Oluşan mavi çökelek süzülür, birkaç kez sıcak PhCl ile yıkanır ve vakumda kurutulur [42].



Şekil 23. Hidrojen-metal değişimi ile ftalosiyanimin eldesi

1.5. Ftalosiyanimlerin Saflaştırma Yöntemleri

Klasik yöntem olarak süstitüentsiz ftalosiyanim türleri, derişik sülfirik asitte veya süblimasyon ile hazırlanan çözeltilerinin su veya buz ile yeniden çöktürülmesiyle saflaştırılır. Ancak bu yöntemler substitüe ftalosiyanimler için pek kullanılmaz. Çünkü bu bileşiklerin çoğu sülfirik asitli ortamda ve yüksek sıcaklıklarda bozunmaktadır. Diğer yandan bu bileşiklerin çözümlenme problemlerinin olmasından dolayı kristallendirme ve kromatografi ile saflaştırılmaları da mümkün olmamaktadır. Ayrıca substitüe ftalosiyanimlerin molekül ağırlığında meydana gelecek artış, substitüe gruplar arasındaki dipol etkileşimini artıracaktır. Bu etkileşimin artması, bu tür ftalosiyanimlerin süblimasyon tekniği ile saflaştırılmasını mümkün kılmamaktadır [43]. Çözünürlüğü artırıcı yan grupların olması durumunda ise çeşitli saflaştırma teknikleri kullanılabilir. Bu teknikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Amino grubu ihtiva eden ftalosiyeninler, derişik HCl' de çözülür, daha sonra seyreltik baz çözeltileri ile yeniden çöktürmek mümkün olabilir. Bu yöntemde, bazen safsızlıklarda çözünebilmektedir.
- Alümina kolondan uygun çözücülerle elüe etmek suretiyle yapılabilir.
- Silika jel doldurulmuş kolondan normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasıyla yapılabilir.
- Jel permitasyon yöntemi uygulanabilir.
- Çeşitli çözücüler ile yıkamak suretiyle yapılabilir.
- Sıcak ekstraksiyonla yapılabilir.
- Süblimasyon tekniğı uygulanabilir.
- Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile yapılabilir [44].

Çözünebilen ftalosiyeninlerde ise ekstraksiyon ve kromatografi ile saflaştırmak mümkündür [43].

Ftalaosiyeninlerin kuvvetli agregasyon özelliğinden dolayı kromatografik yöntemler uygulanırken zorluklar yaşanır. Agregasyon olgusu TLC ve kolonlarda bantların birbirine girmesine ve tatbik edilen maddelerin ilerlemesine engel olmaktadır. Uygulanan en iyi yöntemlerden biri vakumlu sıvı kromatografisidir. Fakat oldukça yorucu ve elüsyon zamanı yavaştır. Jel-permütasyon kromatografisi molekülleri büyüklüklerine göre ayırabilmektedir. Bu yöntemde karşılaşılan muhtemel sorun ise polimerik ftalosiyeninlerin küçük molekül ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkaşmasıdır [17].

Çözünür olmayan substitue ftalosiyeninler, çeşitli çözücüler ile yıkanarak saflaştırılabilirler. Ancak bu uygulamada çözünür olmayan safsızlıklarda madde ile birlikte kalacaktır. Çözünür substitue ftalosiyeninler de çözücü ile yıkanarak veya ekstrakte edilerek saflaştırılabilirler. Fakat bu durumda da safsızlığın ftalosiyeninle birlikte çözünme olasılığı vardır [17].

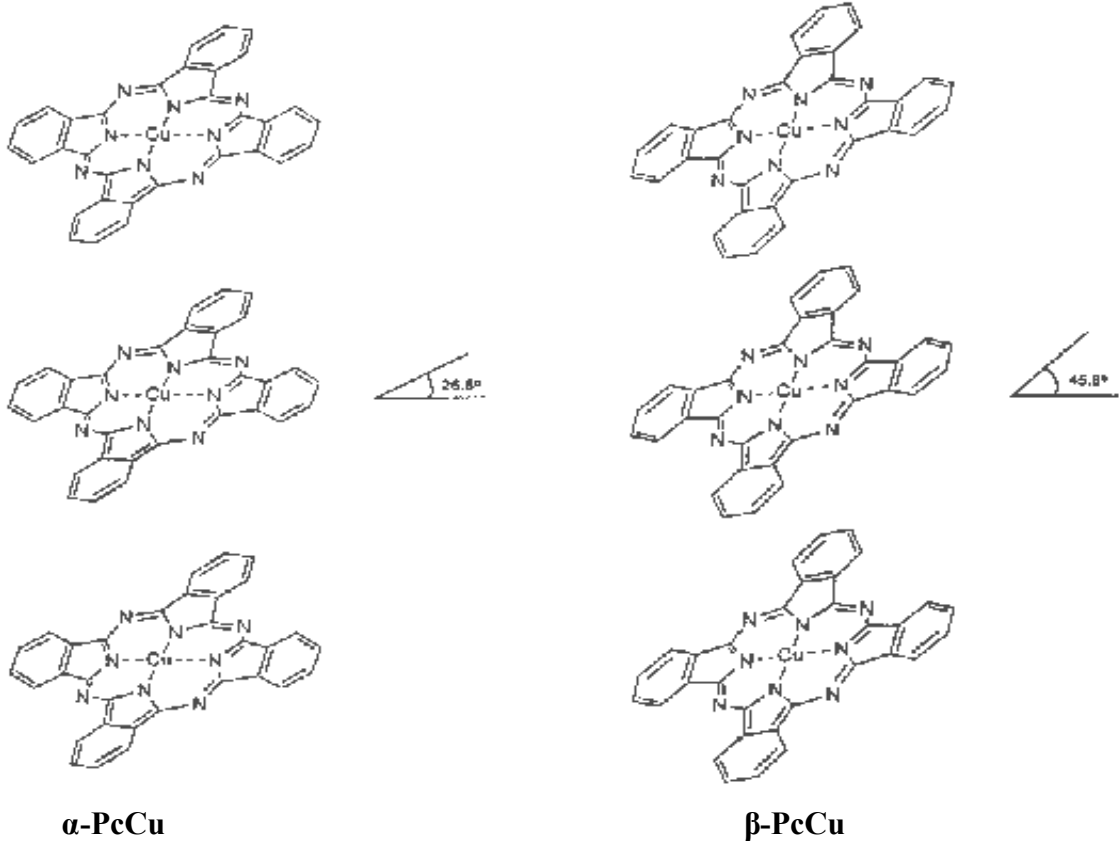
1.6. Ftalosiyeninlerin Kristal Yapıları

Ftalosiyeninler organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin oldukça düşük olmasından dolayı bir çok durumda katı halde kullanılırlar. Kimyasal bir bileşimin birden fazla kristal düzende bulunmasına polimorfizm denir. Katı halde metali ve metalsiz ftalosiyeninlerin en az 10 poliformik yapısı vardır. Bunlar α , β , γ , π , ϵ , η , τ , η , ι ve χ formlarıdır. Bu

yapılardan en önemlileri α , β ve χ formlarıdır. Bakır(II) ftalosiyanınin α - ve β - formları Şekil 24’de verilmiştir [45].

α -poliformunu düzenli öğütürük χ -poliformu elde edilirken, β -poliformunun öğütülmesiyle de α -poliformu oluşur [46].

Kristal formların her biri, görünür bölgede Q bandı olarak bilinen karakteristik absorpsiyon bandları oluştururlar. Bu bandlar çözelti halinde alınanlardan daha karmaşıktır. Metalsiz komplekslerde Q bandı iki bileşene ayrılır. Fakat katı halde, metalli ve metalsiz ftalosiyanınlerin spektrum bandları çiftleştirme (coupling) etkilerinden dolayı yayvanlaşmıştır [47].



Şekil 24. Kristal yapıdaki ftalosiyanınlerin α - ve β - formları örnekleri

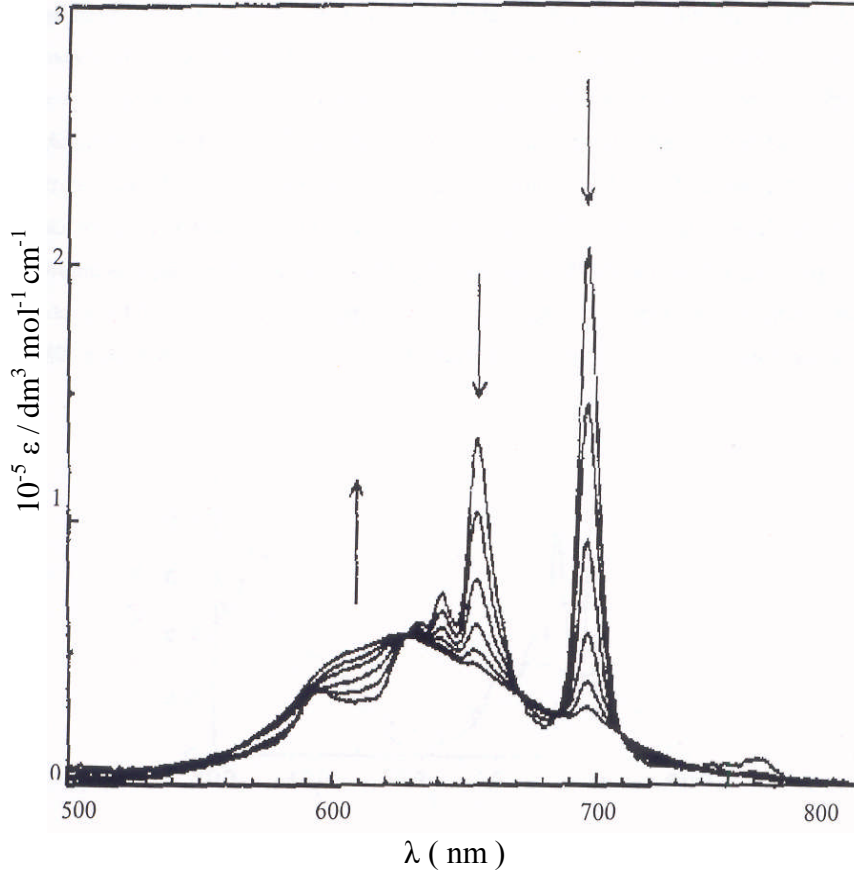
1.7. Ftalosiyanınlerin Agregasyon Özellikleri

Agregasyon iki veya daha fazla ftalosiyanın halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri sayesinde üst üste istiflenmesidir. Ftalosiyanınlerin agregasyona uğramasına bazı faktörler etki eder. Bunlar:

- Konsantrasyon etkisi
- Çözücü etkisi
- Faz hali(katı, sıvı, gaz)
- Merkez iyonun atom ağırlığının artması
- Sıcaklık
- Merkez iyonun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması
- Ftalosiyanınin metalsiz ya da metalli ftalosiyanınin oluşu ve makrosiklik birim içeren ftalosiyanınler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali tuzlarının etkisi [48].

Alkali ya da toprak alkali metal tuzlarının periferal substituent grup olarak makrosiklik birim içeren ftalosiyanınlerin bulunduğu çözelti ortamına ilave edilmesinden ftalosiyanınlerin agregasyon özellikleri önemli ölçüde etkilenir. Tuzdaki metal katyonunun iyon çapı, makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonu iki ftalosiyanın molekülü arasında bulunacak şekilde makrosiklik kaviteye yerleşir ve dimer ya da oligomer formlar oluşturarak ftalosiyanınin agregasyona uğramasına sebep olur [35,48].

Konsantrasyon artışının agregasyona neden olduğu 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(3,7-dimetiloktoksi)ftalosiyanınin ($Pc-H_2$) dodekan çözeltisinde farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumunun incelenmesi sonucu anlaşılmıştır (Şekil 25).



Şekil 25. PcH₂'nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı Uv-vis spektrumu konsantrasyon aralığı (7.74×10^{-6} - 4.89×10^{-4} M). okların yönü konsantrasyon artışı göstermektedir.

Çözücüden kaynaklanan agregasyon etkisini engellemek için dielektrik sabiti oldukça düşük olan dodekan seçilmiştir. Ftalosiyanın çözeltisinin konsantrasyonu artırıldığında 697 ve 655 nm'deki Q bandlarına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 620-625 nm'deki pikin şiddetinde ve yayvanlığında artış olur. Sebebi ise konsantrasyon azaldığı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin azalmasıdır [49].

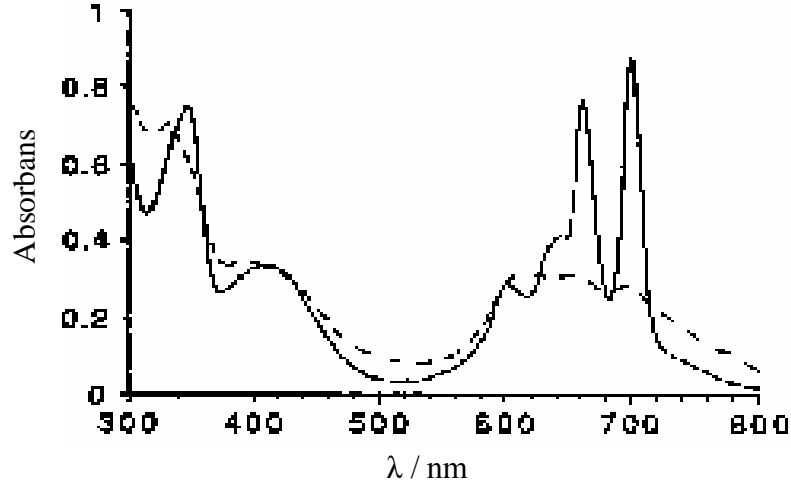
Kullanılan çözücünün polarlığı ya da dielektrik sabiti büyüdükçe ftalosiyanın agregasyona uğrama ihtimalleri artar. Polar çözücü kullanıldığında UV-Vis spektrumunda monomer yapı ftalosiyanın 720 nm'deki şiddetli piklerin yoğunluğu azalır, 630 nm'deki piklerin yayvanlığı ve şiddeti artarken apolar çözücü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

Ftalosiyanın bileşiklerinin elektronik absorpsiyon spektrumu alındığında 300-400 nm arasında B bandına ait ve 600-800 nm aralığında da Q bandına ait absorpsiyon pikleri görülür. Bu piklerin şekli ve birbirine göre konumları büyük ölçüde agregasyonun

derecesine bağlıdır. Konjugasyon yoksa metalsiz ftalosiyanimler D_{2h} simetrisine sahiptirler. Bu da ftalosiyanimlerin 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 [50].

Metalofталosiyanimler 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 metalofталosiyanimlerin daha çok agregasyona eğilimli olduğunu göstermektedir [48].

Nolte ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sıcaklık-agregasyon ilişkisi incelenmiştir. Metalsiz bir ftalosiyanimin 25 °C' deki UV-Vis spektrumunu aldıklarında yaklaşık 614 nm' de yayvan bir band gözlemlemişlerdir. Bu band maddenin dimer olduğunu göstermektedir. Sıcaklık 50 °C' ye çıkartıldığında UV-Vis spektrumunda yaklaşık 661 ve 700 nm' de yaklaşık aynı yükseklikte iki pik görmüşlerdir. Bu sonuç sıcaklık artırıldığında agregasyonun azaldığını ve yapının monomer forma döndüğünü göstermektedir (Şekil 26) [51].

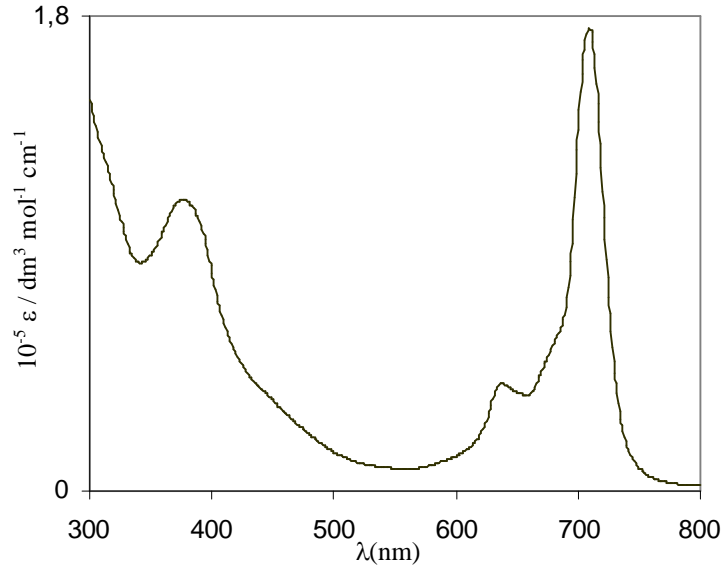


Şekil 26. Metalsiz ftalosiyanimin kloroformda farklı sıcaklıklarda (-) 25 ve (-) 50 °C' de elektronik absorpsiyon spektrumu

1.8. Ftalosiyenin Spektroskopik Özellikleri

1.8.1. UV-Vis Spektroskopisi

Ftalosiyenler için UV-Vis spektrumunda 670 nm civarındaki Q bandına ait pik spesifiktir. Daha az yoğunlukta mavi bölgeye kayan ikinci bir absorpsiyonda 340 nm civarındadır ve bu band B (Soret) bandı olarak adlandırılır. Ftalosiyenlerin UV-vis spektrumları $10^{-5} M$ lık çözeltileri ile alınır. Ftalosiyenlerin UV-vis spektrumunda Q ve B bandına ilaveten bazı moleküllerin spektrumunda ligandan metale ya da metalden liganda olan yük transferinden ya da dimerik komplekslerin π -sistemleri arasında meydana gelen hareketli eşleşmelerden dolayı farklı bandlar da gözlenebilir. Periferik substituent olarak 1,4-pozisyonunda alkoksi ya da alkil grubu bulunması kırmızı bölgeye önemli derecede kaymalara sebebiyet verir [52].



Şekil 27. D_{4h} simetrisindeki ftalosiyenin kompleksleri için beklenen genel UV-Vis spektrumu

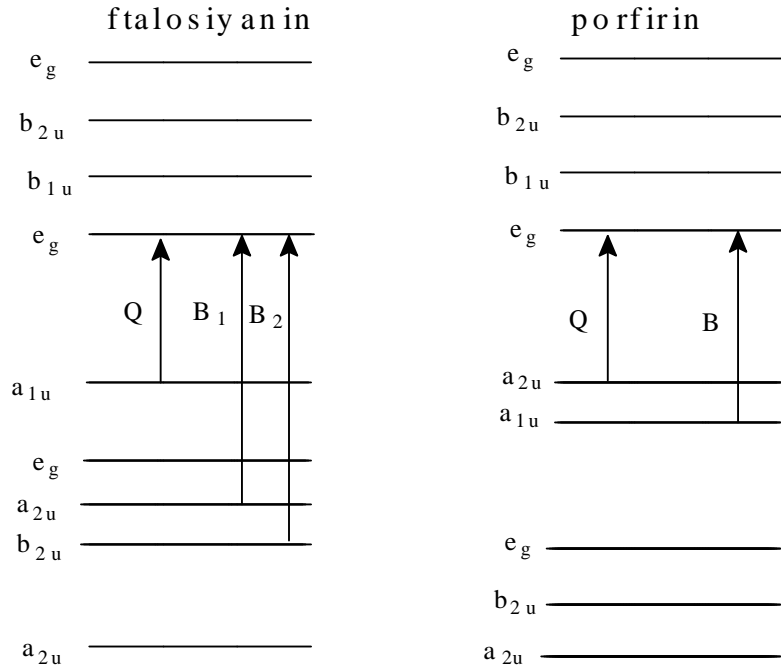
1.8.2. NMR Spektroskopisi

Makrosiklik π -elektron sistemine sahip olmalarından dolayı ftalosiyenler diğer büyük diyamanyetik halkalı yapıların 1H -NMR spektrumunda gözlenen kaymaları

gösterirler [53]. Ftalosiyanın aromatik proton sinyalleri, düşük alanda görülmektedir. Aksiyel konumda bağlı olan ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma göstermektedir. Yüksek alana kayma, makrosiklik protonların pozisyonuna ve mesafesine bağlıdır. Ayrıca agregasyon sebebiyle düzlemsel ftalosiyanın $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonlarının büyük bir kayma değeri gösterdiği saptanmıştır [54].

1.9. Ftalosiyanın Elektronik Özellikleri

Bağ ve anti bağ orbitalleri arasında meydana gelen ($\pi \rightarrow \pi^*$) geçişlere bağlı olarak ftalosiyanın UV-Vis bölgede ortaya çıkan keskin piklerin sayısı değişir. Benzer elektronik geçişler porfirin ve pofirazin ve yüksek doymamışlığa sahip makrosiklik ligandlarda da gözlenir. Şekil 24, Porfirin ve ftalosiyanın halkalarının absorpsiyonlarında Q ve B bandlarının ortaya çıkmasına neden olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir. Ayrıca bu elektronik yapılar, optik özellikler açısından yüksüz metaller için temel halin $^1\text{A}_{1g}$ simetrisinde olduğunu açıklarken, π^* halinde bu simetrisinin $^1\text{A}_{1g}$ veya $^1\text{E}_u$ simetrislerinden biri olabileceğini gösterir [5].



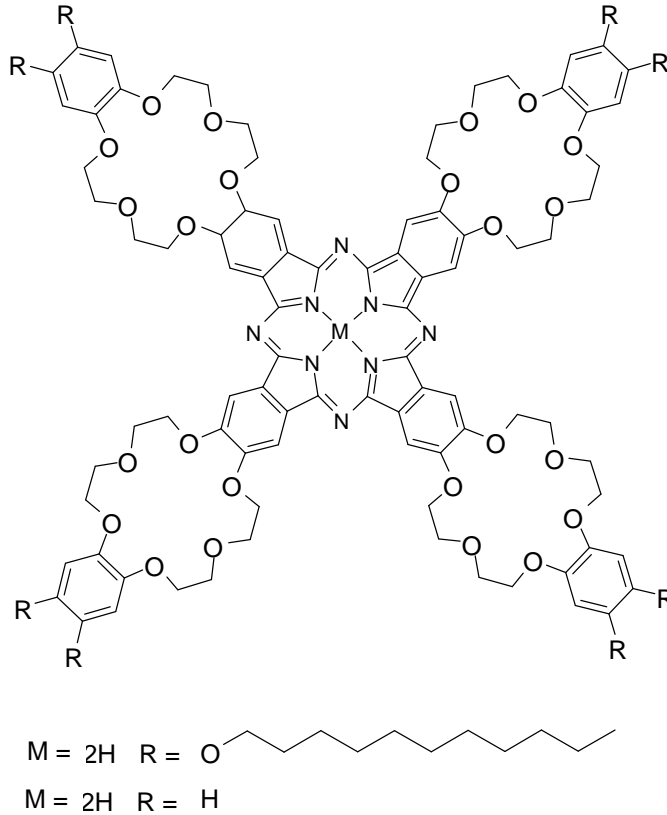
Şekil 28. Ftalosiyanın ve porfirinlerin absorpsiyon spektrumlarında Q ve B bantlarına neden olan elektronik geçişler

Ftalosiyanimler için a_{1u} ve a_{2u} HOMO'ları çoğunlukla tespit edilirken, porfirinler için a_{1u} ve a_{2u} HOMO'ları dejenere haldedir ve e_g LUMO ile etkileşim halindedir [55].

Ftalosiyanimin halkasında bağlı durumda bulunan pirrol ünitesindeki dört imino azotu porfirinlerle ftalosiyanimler arasındaki önemli bir farklılıktır. Azo metin gruplarındaki dolu bağ yapmamış orbitaller uyarılmış halde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine sebep olmakta; bu da ftalosiyanimlerin redoks fotokimyasal özellikleri ve elektronik geçişlerdeki Q ve B bantlarının genişliklerinin artışıyla sorumlu olmaktadır.

1.10. Sıvı Kristal Ftalosiyanimler

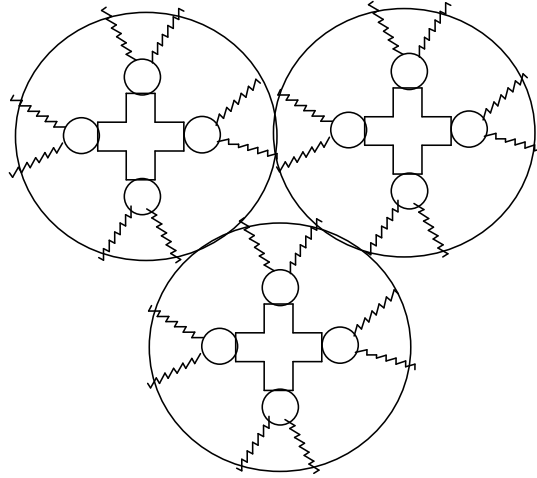
1982 yılında Simon ve çalışma arkadaşları ftalosiyanim molekülüne, sıvı kristal dizilimine imkan sağlayan sekiz tane alkoksimetil zinciri periferik substituent olarak bağlanmıştır [56].



Şekil 29. Sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyanim örnekleri

Sıvı kristal taç eter ftalosiyanın 148 °C' den bozunma sıcaklığı olan 320 °C' ye kadar çok geniş bir sıcaklık aralığında mesofaz gösterir [57,58]. Bu bileşiğin kristal fazında, ftalosiyanın molekülleri birbiri üzerine dizilmiş taç eter türevleriyle bozulmuş bir elipsoid konformasyondadır. Mesofazda moleküller düzensiz bir konformasyonda yüz yüze istiflenmişlerdir.

Ftalosiyanınin kloroformda alkali metal iyonları ile kompleks oluşturmaya gerek kalmaksızın moleküler kalınlıkta ve mikrometre uzunluğunda mükemmel agregatlar oluşturarak kendiliğinden düzenlenmesi şaşırtıcı olmuştur. Bu agregatların kloroformlu ortamda birbirine karışmış çok uzun lifler olduğu elektron mikroskobu ile yapılan incelemelerde tespit edilmiştir. Oluşan fiber ağ örgü, kloroformu jelleştirebilmektedir. Bu durumun, büyük ftalosiyanın diskleri arasındaki çok şiddetli çekim kuvvetleri ile hidrokarbon zincirlerinin çözünürlükleri arasındaki mükemmel dengenin bir sonucu olduğu belirtilmiştir.



Şekil 30. Taç eter substitue ftalosiyanınin mezofazı için önerilen yapının şematik gösterimi

Aynı bileşiğin hidrokarbon zincirleri içermeyen türevi, organik çözücülerde çözünmemektedir. Hidrokarbon zinciri içeren bileşikte hidrofobik etkileşimlerin kuvvetli agregasyonuna katkı sağladığını desteklemektedir [59]. Ftalosiyanın molekülüne periferik olarak ekstra aromatik grupların eklenmesi agregasyonu artırmaktadır. Bu etki, benziletoksi grupları ihtiva eden ftalosiyanınleri kullanarak O'Brien ve arkadaşlarınca da

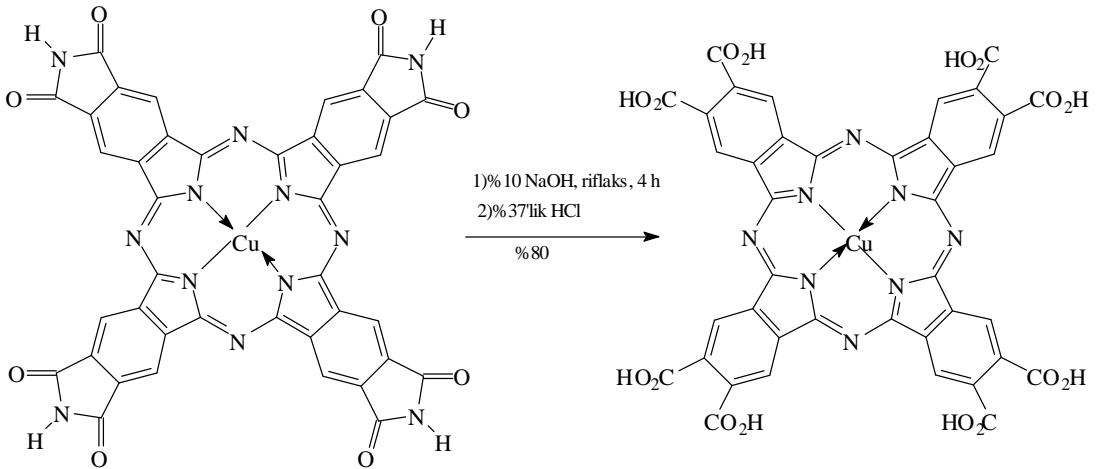
gösterilmiştir [60]. Bu bileşik ekstra π - π etkileşimlerinden dolayı su ile hava yüzeyleri arasında mükemmel filmler oluştururlar.

1.11. Ftalosiyanın Reaksiyonları

Yapısal olarak oldukça kararlı bileşikler oldukları için, ftalosiyanın makrosiklik yapıları kimyasal reaksiyonlar sırasında değişikliğe uğramaz. Ftalosiyanın reaksiyonları genelde diğer ftalosiyanın bileşiklerinin senteziymiş gibi düşünülür.

1.11.1. Substituentlerle Olan Reaksiyonlar

Ftalosiyaninler, içerdikleri farklı periferik substituentlerden dolayı birçok kimyasal reaksiyona maruz kalabilirler. Örneğin, imid birimleri içeren ftalosiyanın önce NaOH daha sonra HCl ile hidrolitik parçalanmasıyla okta karboksilik asit ftalosiyanın elde edilir (Şekil 31) [61].

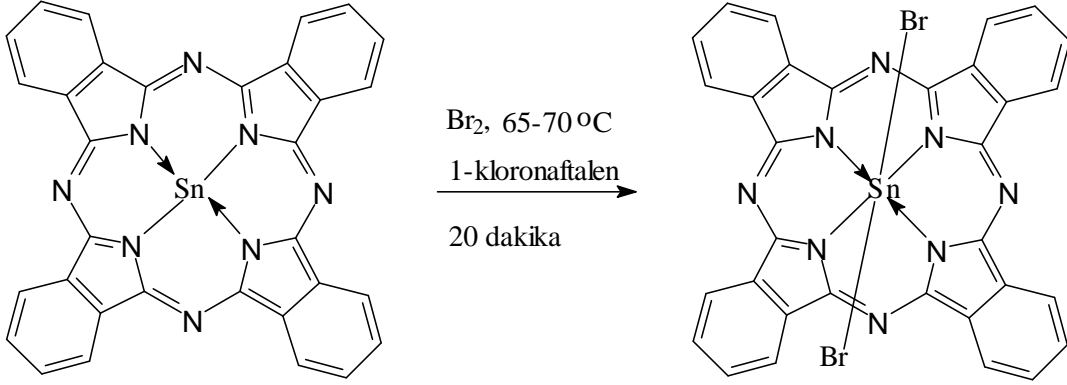


Şekil 31. Ftalosiyanın substituentlerle olan reaksiyonu

1.11.2. Merkezi Metal Atomunun Oksidasyonu ile Olan Reaksiyonlar

Merkez metal atomunun reaksiyonları, metalin özelliklerine çok bağlıdır. Merkez metal atomunun kimyasal yapısı bazen ftalosiyanın makrosikliği tarafından etkilenir ve oksidasyonu hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilir. Kimyasal oksidasyon, oksijen, tanyonil klorür, halojenler ve siyanojen ile mümkün olabilir. Merkez

iyonuna, aksiyal ligandlara ve periferel substituentlere bağı olarak oksidasyon değişmektedir. Merkez iyonunun oksidasyonu Q bandlarında hafif bir batokromik kaymaya neden olur. Örneğin, PcSn (II) ve Br₂ karışımı 1-kloronaftalenli ortamda 65-70 °C' de 20 dakika ısıtılırsa parlak mavi toz ürün PcSn (IV) elde edilir (Şekil 32) [62].



Şekil 32. Ftalosiyanın merkezi metal atomu ile olan reaksiyonları

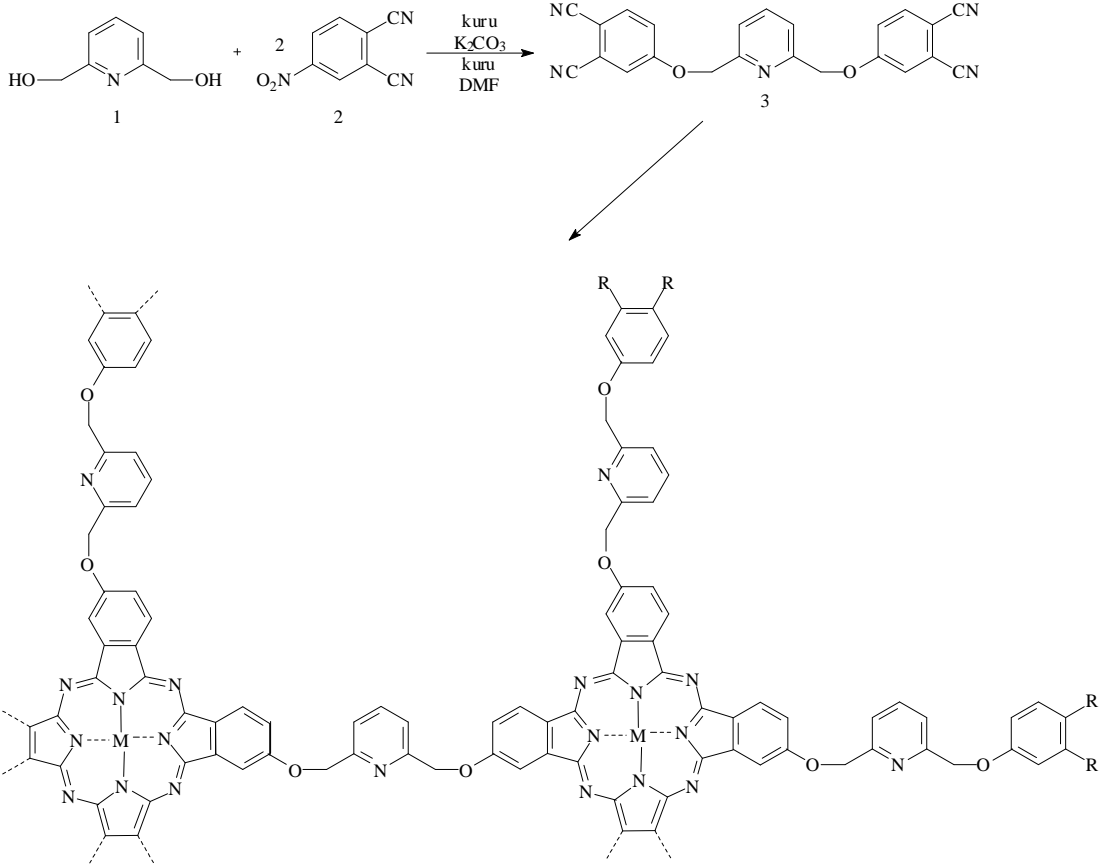
1.11.3. Katalitik Reaksiyonlar

Ftalosiyaninler hem katalitik hem de fotokatalitik özelliklere sahiptir. İlave aksiyal ligandları bağlama yeteneğine sahip geçiş metal ve metal kompleksleri, oksijen yakalayıcılar olarak, epoksitlemelerin oksidasyon katalizörleri olarak, alkenlerin ketonlara oksidasyonlarında, aldehyitlerin asitlere ya da peroksi asitlere oksidasyonunda, fenollerin ve tiollerin otooksidasyonunda, hidroperoksitlerin ayrışma katalizörleri olarak ve halojenlendirme için katalizör olarak kullanılır. Platin kompleksler gibi kapsamlı elektron kabuğuna sahip düzlemsel kompleksler de katalitik özellikler gösterirler [63,64].

1.11.4. Polimerik Reaksiyonlar

Ftalosiyanin ihtiva eden polimerleri üretmek için birkaç alternatif vardır. En kolay yöntem, polistiren gibi bir polimer zincirine bir yan grup vasıtasıyla bir ftalosiyanin bağlanmasıdır. Yalnızca demir atomu, oksijen ile dimerik bir köprü oluştururken, pirazin, tetrazin, disiyanobenzen ve siyanid gibi bidentat ligandlar ile polimer vermek üzere bazı geçiş metallerine bağlanabilir [65,66].

Bir diğ er alternatif yöntem ise ftalosiyanınleri dü zlemsel makrosiklikler yolu ile polimerize etmektir. Ftalosiyanın polimeri elde etmek için üçüncü yöntem ise crown eter ya da makrosiklikler arasındaki köprü üniteleri şeklinde dioksi-para-fenilen gibi diğ er grupların kullanılmas ıdır [67].



Şekil 33. Ftalosiyanınlerin polimerik reaksiyonları

1.12. Ftalosiyanınlerin Kullanım Alanları

Ftalosiyanınler fotokromik özelliklerinden dolayı CD-ROM ve DVD-ROM teknolojilerinde, veri okuma, yazmada ve silmede kullanım olanağına sahiptirler [68].

Bir maddedeki renk değışiminin görsel sinyaller vermesi esasına dayanan elektrokromik özelliğ e sahip ftalosiyanınlerin ticari kullanım alanları, araba aynalarında ışık yansımasını engelleme, pil ömrü göstergeleri, kamuflaj malzeme üretimi olarak ifade edilebilir [69].

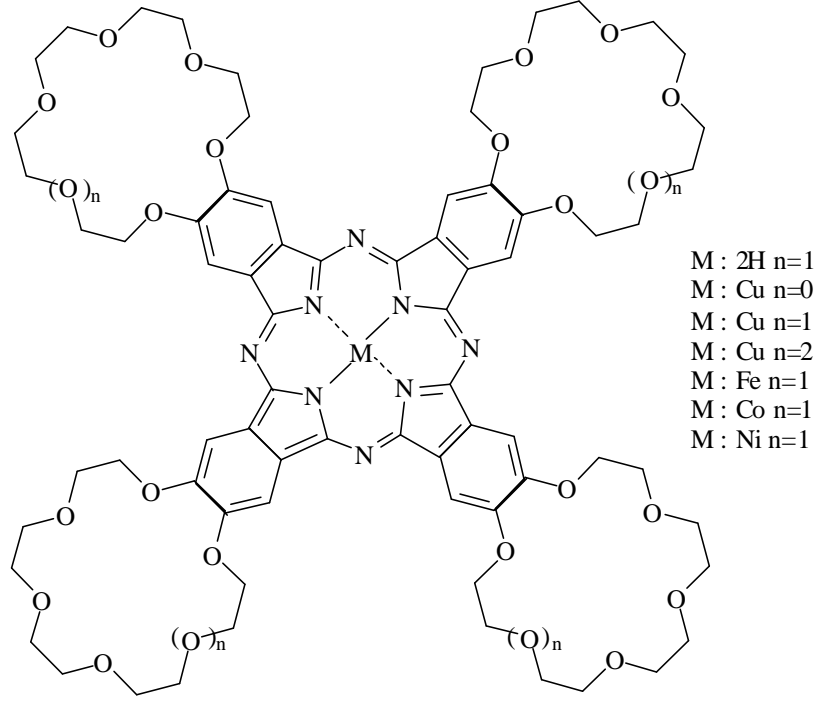
Ftalosiyeninler en çok endüstriyel renklendiriciler olarak kullanılırlar. Renk vericiler boyalar ve pigmentler olarak iki gruba ayrılabilir. Boyalar çözünebilen, düzlemsel olmayan organik renklendiricilerdir. Molekül ağırlıklarında sınır yoktur. Pigmentler ise çözünemeyen, düzlemsel organik veya inorganik renklendiricilerdir. Molekül ağırlıkları sınırlıdır (300-1200 g/mol). Pigmentlerin avantajı, özellikle ışığa, ısıya veya H_2SO_4 'e karşı dayanıklı olmaları iken, boyaların temel avantajı yüksek renk koyuluğuna sahip olmalarıdır. Bakır ftalosiyenin en geniş ölçekli satılan tek renklendiricidir. Orta derecede kararlı kırmızı mavi α -formu daha çok yağlı boyamada tercih edilirken, daha kararlı yeşilimtrak mavi β -formu bandrollerde kullanılan mürekkeplerde tercih edilir [70].

İnce filmleri üretilebilen ftalosiyeninler mikroelektronik cihazlarda kullanılabilirler gibi sensör olarak da görev yapabilirler. Özellikle nikel ftalosiyeninlerden yapılan filmlerin çok geniş bir sıcaklık aralığında ozon'a karşı iyi bir sensör olarak davranabildiği araştırmalar sonucu ortaya konulmuştur. Ftalosiyeninlerin bu sensör özellikleri bazı hastalıkların teşhisinde başarılı sonuçlar alınmasını sağladıkları için, ftalosiyeninlerine tıp alanında da kullanım olanağı sağlamıştır. Ftalosiyeninlerin tıp alanındaki diğer bir önemli uygulaması kanserli hücrelerin tedavisidir [71,72,73,74].

Ftalosiyeninlerin diğer kullanım alanları şu şekilde sıralanabilir; enerji üretimi ve fotovoltajik pil üretimi, sıvı kristal ekran olarak, fuel-oil (O_2 ve H_2 ile çalışan ve elektrik akımı üreten bir cihaz) uygulamalarında elektro katalizör olarak, sıvı kristal görüntüleyici uygulamalarında ve lazer boyalarında, doğada atık kükürdü kontrol katalizörlerinde ve moleküler metaller ile iletken polimerlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [13, 70, 75,76,77].

1.13. Makrosiklik Substitue Grup İçeren Ftalosiyeninler ve Son Gelişmeler

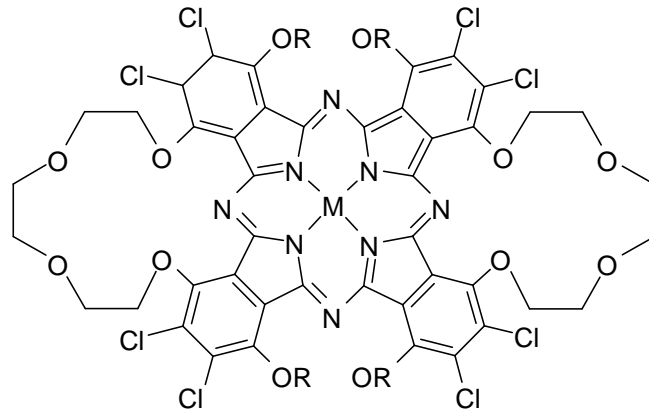
1986 yılında Bekaroğlu ve arkadaşları makrosiklik taç eterleri ftalosiyeninlerle birleştirerek bu tür bileşiklerin ilk örneklerini vermişlerdir. Yaptıkları bir çalışma şu şekildedir; çözünebilir taç eter substitue bakır(II) ftalosiyenin bileşiği, 4,5-dibromobenzo-15-taç-5 ile $CuCN$ ve kinolin içerisinde kaynatılmıştır [78]. Yine bu yıllarda Nottle ve arkadaşları çeşitli büyüklükte crown eter halkaları içeren ftalosiyenin türevleri sentezlemişlerdir [78]. Takip eden yıllarda ise oktasubstitue benzo (15-taç-5) içeren Cu -ftalosiyenin yine Bekaroğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [35].



Şekil 34. Taç eter substitue ftalosiyeninler

1990' lı yıllardan sonra özellikle Bekaroğlu ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada 14 ve 15 üyeli tetraaza makrosiklik içeren tetrasubstitue ftalosiyeninlerin sentezi başarılıdır [79,80]. Ağar ve arkadaşları da 11 ve 12 üyeli diaza ve triaza makrosiklik gruplar içeren substitue bakır ftalosiyeninlerin sentezini gerçekleştirmişlerdir [81].

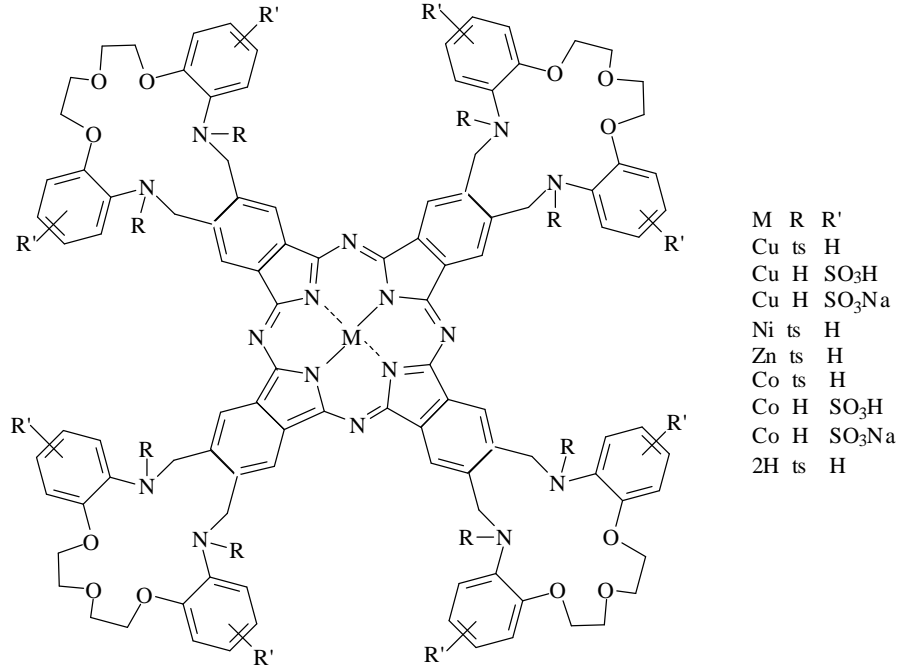
Molekül içi taç eter köprülerine sahip çok değişik tarzda metal ftalosiyenin sentezi Matsunami ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [74].



Şekil 35. Molekül içi taç eter köprülerine sahip olan metal ftalosiyenin

Karışık donörli makrosiklikleri substituent olarak içeren ftalosiyanimler Bilgin ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Bileşiğin sentezi, 5,6-disubstitue diminoizindol ve dimetilaminoetanol argon atmosferinde 48 saat riflaks edilerek gerçekleştirilmiştir [82].

Kullanım alanlarının oldukça fazla olmasından dolayı ftalosiyanimlerle ilgili son yıllarda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Yeni tarz ftalosiyanimler sentezlendikçe ve bunların farklı özellikleri incelendikçe bu konudaki çalışmalar ve yayınlar daha da artacaktır.



Şekil 36. Azot-oksijen karışık donörlü makrosiklik halka içeren substitute ftalosiyanimler

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Aletler

İnfrared Spektroskopisi	: Perkin Elmer One FT-IR Spectrometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
NMR Spektrofotometresi	: Varian Mercury 200 MHz NMR Spectrometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
UV-Vis Spektrofotometresi	: Unicam-UV2-100 UV- Vis Spectrometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Kütle Spektrofotometresi	: Micromass Quattro LC-MS / MS Spektrometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Elementel Analiz	: Costech ECS 4010 Spektrometre (C, H, N, S) (K.T.Ü. Kimya Bölümü)

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

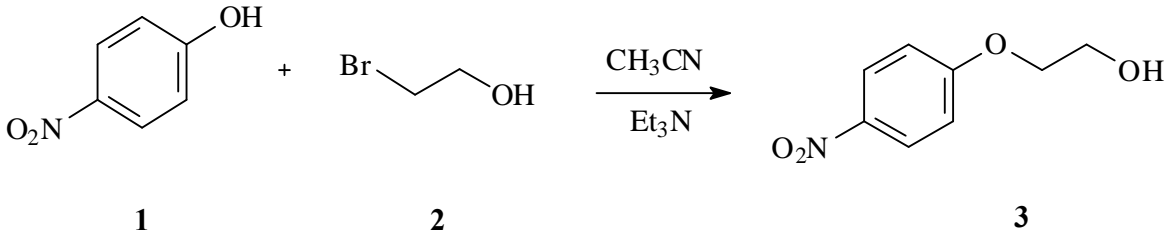
4-nitrofenol, trietilamin, 2-bromoetanol, amonyum klorür, etil asetat, kuru sodyum sülfat, hegzan, 4-nitroftalonitril, DMF (dimetil formamid), potasyum karbonat, 2-(dimetilamino)-etanol (DMAE), etil alkol, kloroform, dietil eter, metanol, petrol eteri, fosfor pentaoksit, saf su, nikel (II) klorür, N_{2(g)}, Ar_(g), bakır(I) klorür, çinko (II) asetat, kobalt (II) klorür, kurşun (II) oksit, silika jel, mavi bant, siyah bant, preparatif TLC (20x20 cm alüminyum plaka). Kullanılan çözücüler standart yöntemlere göre saflaştırıldılar.

2.3. Başlangıç Maddesinin Sentezi

2.3.1. 2-(4-nitrofenoksi)etanol (3) Sentezi

İki boyunlu bir balonda (3 g, 21.6 mmol) 4-nitrofenol (**1**) ve (7.63 ml, 54.5 mmol) trietilamin 80 ml asetonitril içerisinde çözünür. Oda sıcaklığındaki bu karışıma (3.57 ml, 21.6 mmol) 2-bromoetanol (**2**) ilave edilir. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır.

Reaksiyon karışımına 50 ml doymun amonyum klorür çözeltisi ilave edilir. Bu karışım (2x100 ml) etilasetat ile ekstrakte edilerek organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulur. Daha sonra çözücü evaporatörde düşük basınçta kuruluğa kadar buharlaştırılır. Ele geçen kısım hegzan:etilasetat (1:1) çözücü sistemi kullanılarak silikajel ile dolu kolona yüklenerek saflaştırılır. Saflaştırma işlemi sonunda beyaz yağmsı ürün elde edilir. Verim: 3.36 g (%85), [85].



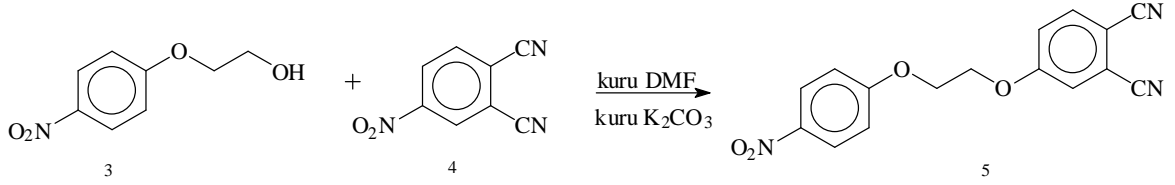
Şekil 37. (3) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

2.4.1. 4-[2-(4-nitrofenoksi)etoksi]ftalonitril (5) Sentezi

Üç boyunlu 300 ml' lik bir balona (2 g, 10.93 mmol, 1.76 ml) 2-(4-nitrofenoksi)etanol, (1.89 g, 10.93 mmol) 4-nitroftalonitril ve 20 ml kuru DMF konuldu. Argon gazı atmosferinde oda sıcaklığında başlangıç maddeleri çözüldü. Sarı renkli çözeltiliye (5.36 g, 38.88 mmol) kuru K_2CO_3 iki saatte eşit parçalar halinde ilave edildi. K_2CO_3 ilavesi ile kahverengiye dönüşen karışımın tekrar çözünmüş oksijeni giderildi ve 3 gün 50°C ' de geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Başlangıç maddeleri ve ürün TLC plağına tatbik edildi ve kloroform:metanol:petrol eteri (7:2:1) çözücü sistemi kullanılarak kromatografik kontrol yapıldı. Bu işlemden sonra TLC plağında ürün hizasında tek leke gözlemlendi. Reaksiyon içeriği soğutulmuş 200 g buza döküldü ve oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Buzda çöken ürün por:4 krozeden süzüldü ve dietil eter ve su ile yıkandı. Oluşan sarımsı yeşil katı madde vakum desikatöründe fosfor pentaoksit yanında kurutuldu. Etil alkolden kristallendirildi ve açık sarı iğne kristal elde edildi. Verim: 1.88 g (% 52); e.n: 129-132 $^\circ\text{C}$.

Elementel Analiz	: C ₁₆ H ₁₁ N ₃ O ₄
Hesaplanan(%)	: C:62.14; H:3.58; N:13.58
Bulunan(%)	: C:60.04; H:3.12; N:12.88
IR (KBr Tablet), ν/cm^{-1}	: 3084, 2972-2923, 2232, 1595, 1564, 1509, 1493, 1343, 1298, 1266, 1255, 1178, 1110, 968, 927, 841, 522.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ :ppm)	: 8.23 (d, 2H, Ar-H), 8.09 (d, 1H, Ar-H), 7.85 (s, 1H, Ar-H), 7.54 (d, 1H, Ar-H), 7.21 (d, 2H, Ar-H), 4.53 (m, 4H, CH ₂ -O).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ :ppm)	: 163.35, 161.74, 142.24, 135.56, 126.22, 126.16, 119.94, 119.77, 117.74, 115.78, 115.40, 114.80, 108.15, 67.43, 66.77.

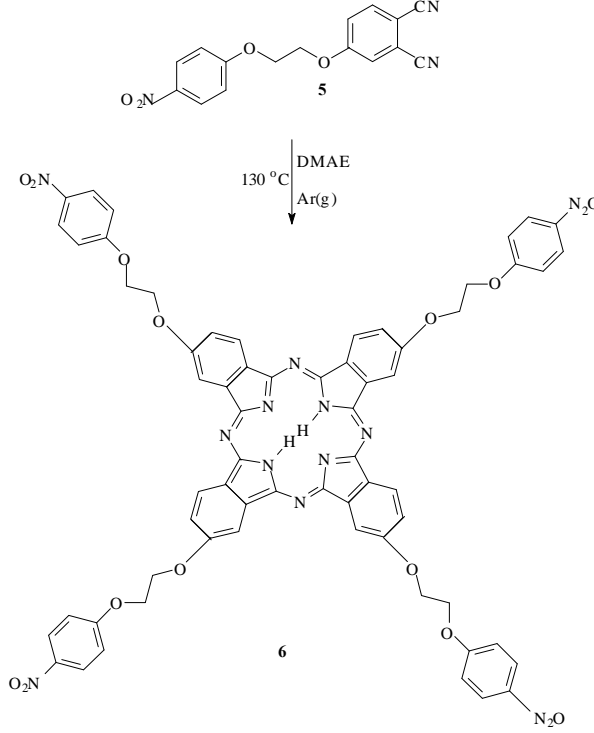


Şekil 38. (5) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.2. Dinitril Türevi (5) Üzerinden Metalsiz Ftalosiyanın (6) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne (250 mg, 0.809 mmol) (5) bileşiği, üzerine 2 ml 2-(dimetilamino)etanol (DMAE) ilave edilip sistemin argon atmosferinde birkaç kez çözülmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon karışımı argon gazı atmosferinde 130 °C' de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda çözücü vakumda evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Geri kalan yeşil renkli ürüne 20 ml etanol ilave edilerek yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve süzüldü. Elde edilen yeşil katı madde etanol ile yıkandı ve vakum desikatöründe kurutuldu. Ham ürün bazik alümina kolondan, kloroform:etanol (8:2) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Bu işlem sonrasında uygun fraksiyonlar birleştirilerek çözücü düşük basınç altında evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ürün saf su, soğuk etanol ve dietil eterle ile yıkanarak vakum desikatöründe kurutuldu. Verim : 117 mg (%47); e.n.:>300 °C.

Elementel Analiz	: C ₆₄ H ₄₆ N ₁₂ O ₁₆
Hesaplanan(%)	: C:62.04; H:3.74; N:13.56
Bulunan(%)	: C:61.01; H:2.98; N:12.83
IR (KBr Tablet), ν/cm^{-1}	: 3292, 3060, 2923-2851, 1610, 1593, 1508, 1341,1270, 1095, 790, 751, 669, 477
UV-Vis (CHCl ₃), $\lambda_{\text{maks}}(\log \epsilon)\text{nm}$: 317 (5.02), 608 (4.47), 641 (4.55), 668 (4.85), 707 (4.92).
MS (m/z) (FAB)	: 1238 [M-H] ⁺



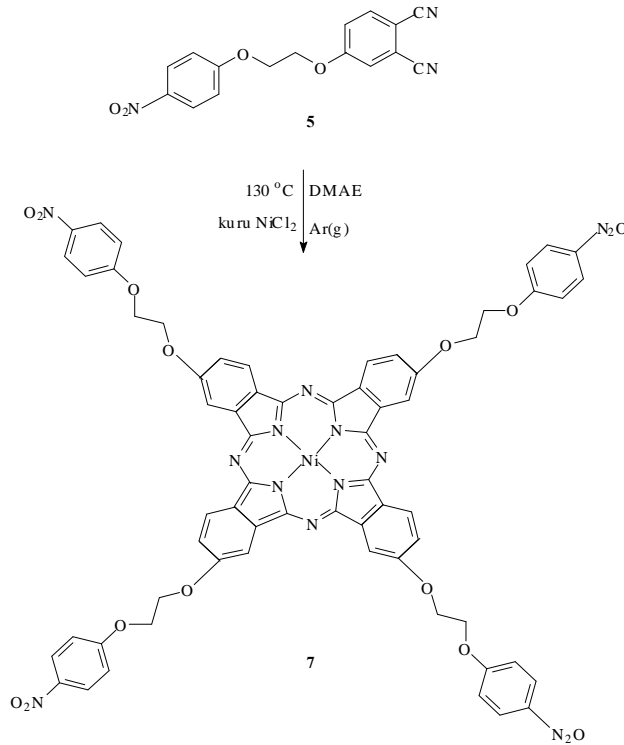
Şekil 39. (6) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.3. Dinitril Türevi (5) Üzerinden Nikel (II) Ftalosiyanın (7) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne (250 mg, 0.809 mmol) (5) bileşiği, (26.20 mg, 0.202 mmol) susuz NiCl₂ ve 2 ml 2-(dimetilamino)etanol ilave edilip argon atmosferinde sistemin çözünmüş oksijeni birkaç kez giderildi. Reaksiyon karışımı argon gazı atmosferinde 125 °C' de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon bitiminde çözücü vakumda evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Geri kalan koyu yeşil katı ürün 20 ml etanol/su (3:1) karışımı ilave edilerek yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve süzüldü. Daha sonra etanol ile yıkandı. Vakum desikatöründe kurutuldu. Ham ürün önce kloroform:etanol (7:3) çözücü sistemi kullanılarak bazik alümina ile dolu kolona yüklenerek saflaştırıldı. Daha sonra uygun fraksiyonlar birleştirilerek çözücü düşük basınç altında evaporatörde kuruluğa kadar uçuruldu. Ardından koyu yeşil renkli katı ürün(7), preparatif TLC plağına tatbik edildi ve kloroform içerisinde yürütüldü. Plaktaki yeşil renkli bant kazınarak bir behere alındı ve kloroform ilave edilerek

iki saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu süre sonunda süzüldü ve süzüntü, evaporatörde düşük basınçta kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ürün sırasıyla saf su, soğuk etanol ve dietil eter ile yıkanarak vakum desikatöründe kurutuldu. Verim: 107 mg (%41); e.n: >300 °C.

Elementel Analiz	: C ₆₄ H ₄₄ N ₁₂ O ₁₆ Ni
Hesaplanan(%)	: C:59.32; H:3.42; N:12.90
Bulunan(%)	: C:58.01; H:2.97; N:12.03
IR (KBr Tablet) , v/cm ⁻¹	: 3075, 2925-2873, 1666, 1608, 1592, 1510, 1496, 1411, 1339, 1261, 1232, 1173, 1110, 1058, 962, 844, 751, 658, 532.
UV-Vis (CHCl ₃), λ _{maks} (log ε)nm	: 311 (5.14), 614 (4.44), 680 (4.85).
MS (m/z) (FAB)	: 1295 [M] ⁺



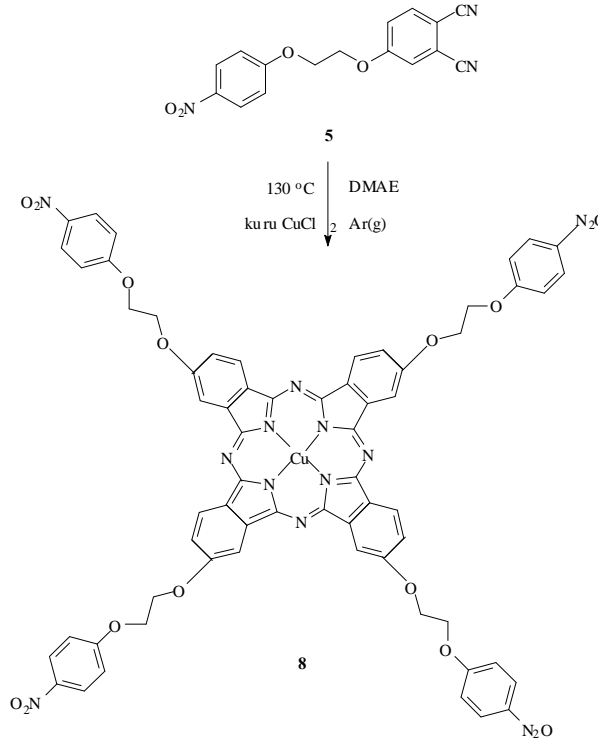
Şekil 40. (7) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.4. Dinitril Türevi (5) Üzerinden Bakır (II) Ftalosiyenin (8) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne (250 mg, 0.809 mmol) dinitril türevi (5), (27.17 mg, 0.202mmol) CuCl₂ ve 2.5 ml 2-(dimetilamino)etanol konularak argon atmosferinde 130 °C' de 24 saat karıştırılarak ısıtıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriğine 25ml etanol ilave edilerek yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Sonra süzüldü ve oluşan yeşil katı vakum desikatöründe kurutuldu. Ham ürün preparatif TLC'de çözücü olarak kloroform:etanol (7:3) karışımı kullanılarak yürütüldü. Yeşil renkli bant preparatif TLC plakasından kazınarak alındı ve bir

beherde kloroform ilave edilerek 4 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu süre sonunda süzüldü ve süzüntü vakumda evaporatörde buharlaştırıldı. Ürün önce etanol ardından alkol ile yıkanarak vakum desikatöründe kurutuldu. Verim: 119 mg (%45); e.n.:>300 °C.

Elementel Analiz	: C ₆₄ H ₄₄ N ₁₂ O ₁₆ Cu
Hesaplanan(%)	: C:59.10; H:3.41; N:19.68
Bulunan(%)	: C:58.67; H:3.06; N:18.76
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	: 3087, 2926-2840, 1592, 1509, 1451, 1341, 1259, 1189, 1111, 1050, 961, 845, 751, 659
UV-Vis (CHCl ₃), λ _{maks} (logε)nm	: 314 (5.11), 617 (4.41), 689 (5.04).



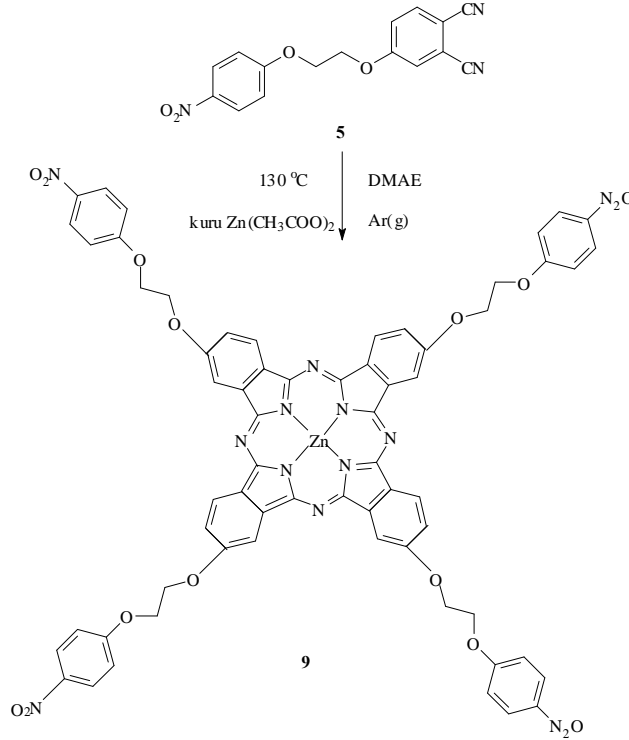
Şekil 41. (8) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.5. Dinitril Türevi (5) Üzerinden Çinko (II) Ftalosiyanın (9) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne (250 mg, 0.809 mmol) dinitril türevi (5) bileşiği, (37.04 mg, 0.202 mmol) Zn(CH₃COO)₂ ve 2.5 ml 2-(dimetilamino)etanol ilave edildi. Sistemin çözülmüş oksijeni argon atmosferinde birkaç kez giderildi. Reaksiyon karışımı, 130 °C sıcaklıkta 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımına 15 ml etanol/su (3:1) karışımı ilave edilip çökeltme oluncaya kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan yeşil renkli çökelek süzüldü ve sırasıyla saf su, metanol ve

dietileter ile yıkandı. Yeşil renkli ürün vakum desikatöründe kurutuldu. Ham ürün kloroform:etanol (8:2) çözücü sistemi ile bazik alümina kolona yüklendi ve fraksiyonlar alındı. Uygun fraksiyonlar TLC kontrolü ile birleştirildi. Çözücü evaporatörde düşük basınçta kuruluğa kadar uçuruldu. Ürün saf su ve dietil eter ile yıkandı. Yeşil renkli katı vakum desikatöründe kurutuldu. Verim: 97 mg (%38); e.n: >300 °C.

Elementel Analiz	: C ₆₄ H ₄₄ N ₁₂ O ₁₆ Zn
Hesaplanan(%)	: C:59.02; H:3.40; N:12.90
Bulunan(%)	: C:58.71; H:3.27; N:11.85
IR (KBr Tablet), ν/cm^{-1}	: 3008, 2926-2855, 1600, 1520, 1463, 1378, 1271, 1196, 1170, 1122, 1072, 1040, 741.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ :ppm)	: 7.64 (m, 8H, Ar-H), 7.43 (m, 8H, Ar-H), 7.21 (m, 12H, Ar-H), 4.16 (m, 16H, CH ₂ -O).
UV-Vis (CHCl ₃), $\lambda_{\text{maks}}(\log\epsilon)\text{nm}$: 308 (5.04), 356 (4.78), 614 (4.36), 683 (5.04).
MS (m/z) (FAB)	: 1303 [M+H] ⁺



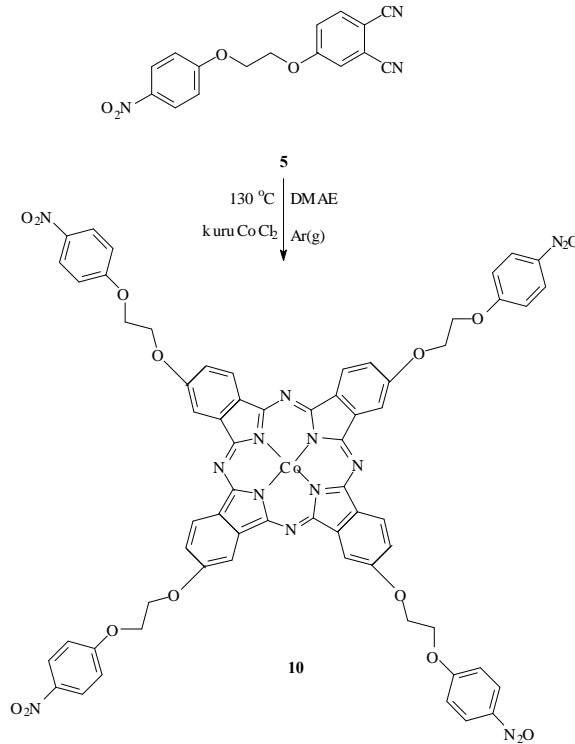
Şekil 42. (9) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.6. Dinitril Türevi (5) Üzerinden Kobalt (II) Ftalosiyanın (10) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne (250 mg, 0.809 mmol) dinitril türevi (5) bileşiği, (26.04 mg, 0.202 mmol) CoCl₂ ve 2.5 ml 2-(dimetilamino)etanol ilave edildi. Sistemin argon atmosferinde birkaç kez çözülmüş oksijeni giderildi. 130 °C sıcaklıkta 24 saat karıştırıldı.

Bu süre sonunda reaksiyon karışımına 25 ml etanol ilave edilerek oda sıcaklığında çökelme oluncaya kadar 60 dakika karıştırıldı. Oluşan yeşil renkli çökelek süzüldü ve metanol ardından da saf su ile yıkandı. Turkuaz mavisi renkli katı madde vakum desikatöründe kurutuldu. Ham ürün preparatif TLC plağına tatbik edilerek, kloroform: etanol (7:3) çözücü sisteminde yürütüldü. Plaktaki yeşil renkli bant kazınarak bir behere alındı, kloroform ilave edilerek 4 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu süre sonunda süzüldü ve süzüntü kuruluğa kadar evaporatörde buharlaştırıldı. Yeşil renkli katı saf su ve dietileter ile yıkandı ve vakum desikatöründe kurutuldu. Verim: 115 mg (%44); e.n: >300 °C.

Elementel Analiz	:	C ₆₄ H ₄₄ N ₁₂ O ₁₆ Co
Hesaplanan(%)	:	C:59.31; H:3.42; N:12.97
Bulunan(%)	:	C:58.33; H:3.25; N:12.87
IR (KBr Tablet), ν/cm^{-1}	:	3071, 2927-2868, 1607, 1592, 1513, 1496, 1340, 1261, 1230, 1110, 953, 845, 752, 657.
UV-Vis (CHCl ₃), $\lambda_{\text{maks}}(\log\epsilon)\text{nm}$:	298 (5.28), 315 (4.57), 611 (4.80), 672 (5.22).
MS (m/z) (FAB)	:	1295 [M-H] ⁺



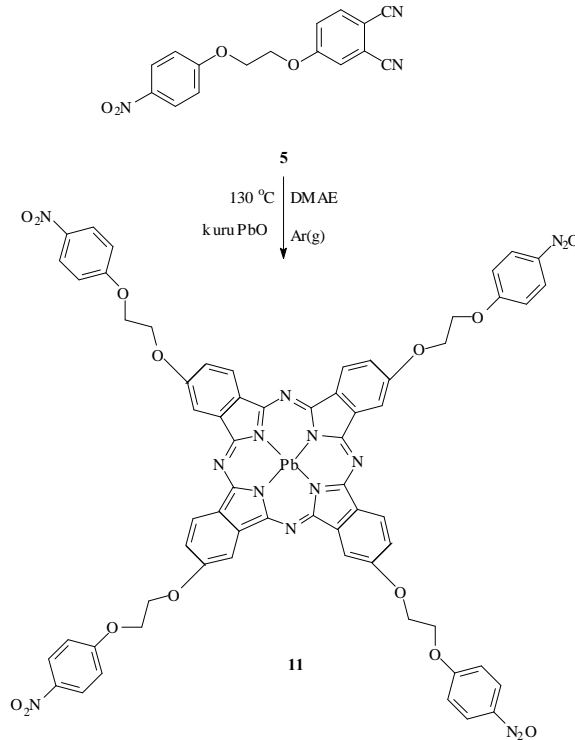
Şekil 43. (10) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.7. Dinitril Türevi (5) Üzerinden Kurşun (II) Ftalosiyanın (11) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne (250 mg, 0.809 mmol) dinitril türevi (5) bileşiği, (45.08 mg, 0.202 mmol) PbO ve 2.5 ml 2-(dimetilamino)etanol ilave edildi. Sistemin argon

atmosferinde birkaç kez çözülmüş oksijeni giderildi. 125 °C sıcaklıkta 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımına 25 ml etanol ilave edilerek oda sıcaklığında çökelme oluncaya kadar 45 dakika karıştırıldı. Oluşan yeşil renkli çökelek süzüldü ve metanol ardından da saf su ile yıkandı. Yeşil renkli katı madde vakum desikatöründe kurutuldu. Ham ürün preparatif TLC plağına tatbik edilerek, kloroform: etanol (8:2) çözücü sisteminde yürütüldü. Plaktaki yeşil renkli bant kazınarak bir behere alındı, kloroform ilave edilerek 4 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu süre sonunda süzüldü ve süzüntü düşük basınçta kuruluğa kadar evaporatörde buharlaştırıldı. Yeşil renkli katı madde saf su ve dietileter ile yıkandı ve vakum desikatöründe kurutuldu. Verim: 151 mg (%52); e.n: >300 °C.

Elementel Analiz	: C ₆₄ H ₄₄ N ₁₂ O ₁₆ Pb
Hesaplanan(%)	: C:53.22; H:3.07; N:11.64
Bulunan(%)	: C:52.18; H:3.10; N:10.02
IR (KBr Tablet), ν/cm ⁻¹	: 3076, 2920, 1592, 1510, 1332, 1260, 1228, 1173, 1110, 1062, 956, 844, 744, 657.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 8.25 (m, 12H, Ar-H), 7.82 (m, 4H, Ar-H), 7.06 (m, 12H, Ar-H), 4.48 (m, 16H, CH ₂ -O).
UV-Vis (CHCl ₃), λ _{maks} (logε)nm	: 295(5.20), 389 (4.73), 653 (4.43), 725 (5.11).



Şekil 44. (11) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

3. BULGULAR

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 7 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel kısımda verilen IR, UV-Vis, ¹H NMR, ¹³C NMR, kütle ve elementel analiz verileri kullanılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklere ait UV-Vis spektrumları alınırken çözücü olarak piridin kullanılmış, spektrumda ortaya çıkan λ_{\max} değerleri saptanmış ve bu değerlere karşılık gelen log ϵ değerleri hesaplanmıştır. Çalışmada sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletleri hazırlanarak alınmış ve bu spektrumlarda ortaya çıkan karakteristik titreşimler değerlendirilmiştir. Ayrıca elementel analizleri yapılan yeni bileşiklerin yapıları, LC-MS/MS tekniğine göre alınan kütle spektrumları ile desteklenmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan elementel analiz, IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, kütle ve UV-Vis spektral verileri aşağıda tablolar halinde verilmiştir.

Tablo1. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri

Bileşik	$\lambda_{\max}(\log\epsilon)$				
(6)	317(5.02)	608(4.47)	641(4.55)	668(4.85)	707(4.92)
(7)	311(5.14)	614(4.44)	680(4.85)	–	–
(8)	314(5.11)	617(4.41)	689(5.04)	–	–
(9)	308(5.04)	356(4.78)	614(4.36)	683(5.04)	–
(10)	298(5.28)	315(4.57)	611(4.80)	672(5.22)	–
(11)	295(5.20)	389(4.73)	653(4.43)	725(5.11)	–

Tablo 2. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ¹H-NMR spektral değerler

Bileşik	H- Aromatik	O-CH ₂
(5)	8.23 (2H), 8.09 (1H), 7.85 (1H), 7.54 (1H), 7.21 (2H), 4.53 (4H)	4.53 (4H)
(9)	7.64 (8H), 7.43 (8H), 7.21 (12H), 4.16 (16H)	4.16 (16H)
(11)	8.25 (12H), 7.82 (4H), 7.06(12H), 4.48 (16H)	4.48 (16H)

Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ¹³C-NMR spektral değerler

Bileşik	Ar-C	Ar-C≡N	O-CH ₂
(5)	163.35, 161.74, 142.24, 135.56, 126.22, 126.16, 119.94, 119.77, 117.74	115.78, 115.40	67.43

Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin analitik ve fiziksel değerleri

Bileşik	Renk	E.n (°C)	Verim (%)	M ⁺
(5)	Açık sarı	129-132 ° C	52	-
(6)	Yeşil	>300° C	47	1238 ^a
(7)	Koyu Yeşil	>300° C	41	1295 ^b
(8)	Yeşil	>300° C	45	-
(9)	Koyu Yeşil	>300° C	38	1303 ^c
(10)	Turkuaz Mavisi	>300° C	44	1295 ^d
(11)	Yeşil	>300° C	52	-

^a[M-H]⁺ ; ^b[M]⁺ ; ^c[M+H]⁺ ; ^d[M-H]⁺

Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri (KBr, NaCl disk cm⁻¹)

Bileşik	v(N-H)	v(C-H)	v(C≡N)	v(N-H, eğilme)	v(Ar-H)	v(CH ₂ -O)	v(Ar-O-C)	v(Ar-NO ₂)
(5)	-	2972 2923	2232	-	3084 1595	1110	1253	1509
(6)	3292	2923 2851	-	1610	3060	1095	1270	1508 1341
(7)	-	2925 2873	-	-	3075	1110	1261	1510 1339
(8)	-	2926 2840	-	-	3087	1111	1259	1509 1341
(9)	-	2926 2855	-	-	3008	1122	1271	1520 1378
(10)	-	2927 2868	-	-	3071	1110	1230	1513 1340
(11)		2920			3076	1110	1228	1510 1332

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4-nitrofenol (1) ve trietilamin bileşiği asetonitrilde çözüldü. Ardından 2-bromoetanol (2) reaksiyon karışımına ilave edildi ve 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon içeriğine doymuş amonyum klorür çözeltisi ilave edildi ve etilasetat ile ekstrakte edildi. Sonra çözücü evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Elde edilen kısım hegzan:etilasetat (1:1) çözücü sistemi kullanılarak silikajel ile dolu kolona yüklenerek saflaştırıldı. Saflaştırma işlemi sonunda beyaz yağmsı ürün %85 verimle elde edildi. 2-(4-nitrofenoksi)etanol (3), 4-nitroftalonitril (4) ile dimetil formamidli ortamda K_2CO_3 varlığında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon sonucu 4-[2-(4-nitrofenoksi)etoksi]ftalonitril (5) bileşiği %52 verimle elde edilmiştir. Başlangıç bileşiğinin IR spektrumunda gözlemlenen O-H grubu gerilim titreşimleri, katılma reaksiyonundan sonra kayboldu. Yeni yapıdaki C-O ve $C\equiv N$ gruplarına ait gerilim titreşimlerinin 1110 ve 2232 cm^{-1} de ortaya çıkması IR spektrumu yönünden sentezin gerçekleştiğini desteklemektedir (Ek Şekil 1). Dinitril türevi (5) 1H NMR spektrumunda (Ek Şekil 2) $\delta=$ 8.23 (d, 2H, Ar-H), 8.09 (d, 1H, Ar-H), 7.85 (s, 1H, Ar-H), 7.54 (d, 1H, Ar-H), 7.21 (d, 2H, Ar-H) 4.53, (m, 4H, CH_2-O) ppm değerlerinde gözlemlenen pikler (5) bileşiğinin sentezini doğrulamaktadır.

Dinitril türevi (5), bir Schlenk tüpü içerisinde kuru 2-(dimetilamino)etanol ile birlikte argon atmosferi altında 24 saat $130\text{ }^\circ C$ ' de karıştırılarak ısıtılması ile metallsiz ftalosiyanın (6) bileşiği elde edildi. Elde edilen yeşil renkli ham ürün bazik alümina kolondan kloroform-etanol (8:2) ile saflaştırıldı. Uygun kısımlar birleştirilerek düşük basınç altında evaporatörde buharlaştırıldı. Ürün yeşil renkte %47 verimle elde edildi. (5) bileşiğinin IR spektrumunda 2232 cm^{-1} de gözlenen $C\equiv N$ grubuna ait gerilim titreşim bandının metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin (6) IR spektrumunda (Ek Şekil 4) gözlenmemesi (6) bileşiğinin sentezini doğrulamaktadır. Metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin (6) oda sıcaklığında piridin içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 5) λ_{max} ($\log\epsilon$); 317 (5.02), 608 (4.47), 641 (4.55), 668 (4.85), 707 (4.92) nm' de absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. D_{2h} simetrisindeki monomerik metallsiz ftalosiyanınlar 700 nm civarındaki şiddetli ve yarılmış Q bandı vermesi ile karakteristiktir [83]. (6) bileşiğinin UV-Vis spektrumunda şiddetli ve yarılmış Q bandlarının gözlenmesi, bileşiğin simetrisinin D_{2h} olduğunu göstermektedir. Bu bileşiğin LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda moleküler iyon pikinin $m/z=$

1238 [M-H]⁺ de gözlenmiş olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen yapıyı desteklemektedir.

Nikel (II) ftalosiyanın bileşiği (7), bir Schlenk tüpü içerisine (5) bileşiği, susuz NiCl₂ ve kuru 2-(dimetilamino)etanol konularak 125 °C' de ve argon atmosferi altında 24 saat karıştırılması ile elde edildi. Ele geçen koyu yeşil renkli katı bazik alümina doldurulmuş kolondan kloroform:etanol (7:3) çözücü sistemi ile saflaştırılarak %41 verimle ürün elde edildi. Başlangıç bileşiğinin (5) IR spektrumunda 2232 cm⁻¹ de gözlenen C≡N grubuna karşılık gelen gerilim bandının (7) bileşiğinin alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 6) gözlenmemesi nikel (II) ftalosiyanın bileşiğinin oluştuğunu gösterir. Nikel (II) ftalosiyanın (7) bileşiğinin oda sıcaklığında piridin içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumundaki (Ek Şekil 7) değerler sırasıyla, λ_{max} (logε); 311 (5.14), 614 (4.44), 680 (4.85) nm' dir. Metalli ftalosiyaninlerde singlet Q bandı ve bunların metallsiz analoglarında yarılmış Q bandı gözlenmesi bu bileşikler için karakteristik bir özelliktir. Metaloftalosiyaninlerde singlet Q bandının gözlenmesi, bu bileşiklerin simetrisinin D_{4h} olduğunun bir göstergesidir [83]. (7) bileşiğinin UV-Vis spektrumunda 680 nm'de singlet olarak gözlemlenen Q bandı bileşiğin simetrisinin D_{4h} olduğunu göstermektedir. Nikel (II) ftalosiyanın bileşiğinin (7) LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda moleküler iyon pikinin m/z=1295 [M]⁺ de gözlenmiş olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

Bakır (II) ftalosiyanın bileşiği (8), bir Schlenk tüpü içerisine (5) bileşiği, susuz CuCl₂ ve kuru 2-(dimetilamino)etanol konularak 130 °C' de ve argon atmosferi altında 24 saat karıştırılması ile elde edildi. Ham ürün kloroform:etanol ile elue edildi. Uygun fraksiyonlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırıldı. Yeşil renkli ürün etanol ve dietileter ile yıkanarak %45 verimle elde edildi. Bakır(II) ftalosiyanın bileşiğinin (8) IR spektrumunda (Ek Şekil 8) C≡N grubuna karşılık gelen şiddetli absorpsiyon pikinin gözlenmemesi reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Bakır (II) ftalosiyanın (8) bileşiğinin oda sıcaklığında piridin içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumundaki (Ek Şekil 9) değerler sırasıyla, λ_{max} (logε); 314 (5.11), 617 (4.41), 689 (5.04) nm' dir. Elementel analiz değerleri arasındaki uyum da önerilen yapı ile uyumludur.

Çinko (II) ftalosiyanın bileşiği (9), bir Schlenk tüpü içerisine (5) bileşiği, susuz Zn(CH₃COO)₂ ve kuru 2-(dimetilamino)etanol konularak 130 °C' de ve argon atmosferi altında 24 saat karıştırılması ile elde edildi. Ele geçen ürün çözücü olarak kloroform:etanol (8:2) kullanılarak bazik alümina kolona yüklendi. Uygun fraksiyonlar TLC kontrolü ile

birleştirildi ve çözücü evaporatörde düşük basınçta uçuruldu. Ürün yeşil renkte %38 verimle elde edildi. Bu bileşiğin alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 10) $C\equiv N$ grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşiminin gözlenmemesi, siklotetramerizasyon sonucu istenilen bileşiğin elde edildiğini doğrulamaktadır. Çinko (II) ftalosiyanın bileşiğinin (9) alınan 1H -NMR spektrumuna (Ek Şekil 11) ait pikler sırasıyla şöyledir; δ = 7.64 (m, 8H, Ar-H), 7.43 (m, 8H, Ar-H), 7.21 (m, 12H, Ar-H), 4.16 (m, 16H, CH_2-O).

Çinko (II) ftalosiyanın bileşiğinin (9) oda sıcaklığında piridin içerisinde alınan UV-Vis (Ek Şekil 12) spektrumunda λ_{max} ($\log \epsilon$) 308 (5.04), 356 (4.78), 614 (4.36), 683 (5.04) nm'de absorpsiyon pikleri görülmüştür. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin (9) için 683 (5.04) nm' de gözlenen singlet Q bandı metalli ftalosiyanınlar için karakteristiktir. Bu bileşiğin alınan kütle spektrumunda $m/z=1303$ $[M+H]^+$ de iyon pikinin gözlenmesi ve elementel analiz verileri arasındaki uyum önerilen yapıyı desteklemektedir.

Kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği (10), bir Schlenk tüpü içerisine (5) bileşiği, kuru $CoCl_2$ ve kuru 2-(dimetilamino)etanol konularak $130^\circ C$ ' de ve argon atmosferi altında 24 saat karıştırılarak elde edildi. Ham ürün, preparatif TLC' de çözücü olarak sadece kloroform:etanol (7:3) kullanılarak yürütüldü. Turkuaz mavisi renkli bant preparatif TLC plakasından kazınarak alındı ve kloroform ile bir erlen içerisinde karıştırıldı, süzüldü ve süzüntü düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Turkuaz mavisi renkte ürün %44 verimle elde edildi. Başlangıç bileşiğinin (5) IR spektrumunda 2232 cm^{-1} de gözlenen $C\equiv N$ grubuna karşılık gelen şiddetli absorpsiyon piki kobalt(II) ftalosiyanın bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 13) gözlenmiyor. (10) bileşiğinin IR spektrumunda 1110 nm'de CH_2-O ve 1607 nm' de $C=N$ gerilim titreşimlerinin gözlemlenmesi reaksiyon sonucu bileşiğin oluştuğunu destekler verilerdendir. Co (II) ftalosiyanın (10) bileşiğinin oda sıcaklığında piridin içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 14) Q bandı, λ_{max} ($\log \epsilon$); 298 (5.28), 315 (4.57), 611 (4.80), 672 (5.22) nm'de absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. UV-Vis spektrumunda 672 nm' de singlet olarak gözlenen Q bandı, bileşiğin D_{4h} simetrisinde olduğunun işaretidir [84]. Kobalt (II) ftalosiyanın bileşiğinin (10), LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki $m/z= 1295$ $[M-H]^+$ de gözlenmiştir. Ayrıca elementel analiz sonuçları arasındaki uyum önerilen yapıyı desteklemektedir.

Kurşun (II) ftalosiyanın bileşiği (11) bir Schlenk tüpü içerisine (5) bileşiği, kuru PbO ve kuru 2-(dimetilamino)etanol konularak $125^\circ C$ ' de ve argon atmosferi altında 24 saat karıştırılarak elde edildi. Ham ürün, preparatif TLC' de kloroform: etanol (8:2) çözücü

sisteminde yürütüldü. Yeşil renkli bant preparatif TLC plakasından kazınarak alındı ve kloroform ile bir erlen içerisinde karıştırıldı süzüldü. Süzüntü düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ürün yeşil renkte %52 verimle elde edildi. Başlangıç bileşiğinin (5) IR spektrumunda 2232 cm^{-1} , de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna karşılık gelen şiddetli absorpsiyon pikinin kurşun(II) ftalosiyanın bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 15) gözlenmemesi ve bu bileşiğe ait 1607 nm ' de gözlenen $\text{C}=\text{N}$ gerilim titreşimleri reaksiyon sonucu bileşiğin oluştuğunu destekler verilerden ilkidir. Kurşun (II) ftalosiyanın bileşiğinin (11) alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna (Ek Şekil 16) ait pikler şöyledir; $\delta= 8.25$ (m, 12H, Ar-H), 7.82 (m, 4H, Ar-H), 7.06 (m, 12H, Ar-H), 4.48 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{-O}$). Pb (II) ftalosiyanın (11) bileşiğinin oda sıcaklığında piridin içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 17) λ_{max} ($\log\epsilon$); $295(5.20)$, $389(4.73)$, $653(4.43)$, $725(5.11)$ nm'de absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. Ayrıca elementel analiz sonuçları arasındaki uyum önerilen yapı ile uyum içerisindedir.

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında literatüre kayıtlı olmayan 7 yeni bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir. (5) nolu bileşik, (3) nolu bileşik ile 4-nitroftalonitrilin kuru DMF'li ortamda azot atmosferinde reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. (6) nolu metalsiz ftalosiyanın, bir Schlenk tüpü içerisinde (5) nolu bileşiğin kuru 2-(dimetilamino)etanol ile birlikte argon atmosferi altında 24 saat 130 °C' de karıştırılarak ısıtılması sonucu elde edilmiştir. Nikel (II) ftalosiyanın (7), Bakır (II) ftalosiyanın (8), Çinko (II) ftalosiyanın (9), Kobalt (II) ftalosiyanın (10) ve Kurşun (II) ftalosiyanın bileşikleri bir Schlenk tüpü içerisinde (5) bileşiğinin sırasıyla susuz NiCl₂, CuCl, Zn(CH₃COO)₂, CoCl₂ tuzları ve kuru 2-(dimetilamino)etanol ile 125-130 °C' de ve argon atmosferi altında 24 saat karıştırılması ile elde edildi.

Sentezi gerçekleştirilen metalsiz ve metalli ftalosiyanınların karakteristik özellikleri olan baskın renkleri, bu bileşiklerin boyar madde sanayiinde etkili bir şekilde kullanımlarına olanak sağlamaktadır.

Ftalosiyanınlar 600 ile 700 nm arasında maksimum absorpsiyon vermelerinden dolayı, havadaki toz, bakteri ve virüsler gibi kirleticilerin temizlenmelerinde katalizör rolü oynarlar. Sentezlenen ftalosiyanınların UV-Vis spektrumlarında maksimum absorpsiyon değerleri görülmesi bu amaç için kullanımlarını akla getirmektedir.

Ftalosiyanınların kullanım alanlarını oldukça kısıtlayan problemlerden biri çözünürlüktür. (5) nolu bileşiğin yapısındaki -NO₂ fonksiyonel grubunun -NH₂ fonksiyonel grubuna indirgenmesi yeni türde çözünür ftalosiyanınların sentezi için iyi bir başlangıç maddesi olacağı düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasında sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin, bu alanda sentezlenecek diğer yeni bileşiklere model bileşikler olarak kullanılacakları düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

1. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A. Ü. Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
2. Ölmez, H. ve Yılmaz, V.T., Anorganik Kimya, O.M.Ü. Yayını, Samsun, 2004.
3. Tunalı, N. K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi Yayını, Ankara, 1999.
4. Schauzer, G.N. ve Kohnle, J., Coenzym B₁₂-Modelle, Chem. Ber., 97 (1964) 3056–3064.
5. Gouterman, M., In the Porphyrines, Vol.III, Part A, Academic Pres, New York, 1978.
6. Pedersen, C.S., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J. Am.Chem. Soc., 89 (1967) 7017-7036.
7. Izatt, R.M., Pawlak, K., Bradshaw, J.S., Bruening, R.L., Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocycle Interactions with Cations and Anions, Chem. Rev., 91 (1991) 1721-2085
8. Kyba, E.P., Hegelson, R.C., Madan, K., Gokel, G.V., Tarnowski, T.L., Moore, S.S. ve Cram, D.J., Host-Guest Complexation. 1. Concept and Illustration, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 2564-2571
9. Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., Phthalocyanines Properties and Applications, 4, VCH, New York, 1996.
10. Claessens, C. G., Gonzalez-Rodriguez, D. and Torres , T., Subphthalocyanines: Singular Nonlinear Aromatic Compounds-Synthesis, Reactivity, and Physical Properties, Chem. Rev., 102 (2002) 835-853.
11. Rauschnabel, J. ve Hanack, M., New Derivatives and Homologues of Subphthalocyanine, Tetrahedron Lett., 36 (1995) 1629.
12. Claessens, C.G. and Torres, T., Synthesis, Separation and Characterization of the Topoisomers of Fused Bicyclic Subphthalocyanine Dimers, Angew. Chem. Int. Ed., 41 (2002) 2561-2565.
13. Ali, H. ve Van Lier, J. E., Metal Complexes as Photo- and Radiosensitizers, Chem. Rev., 99 (1999) 2379-2450.
14. Marks, T. J. ve Stojakovic, D. R., Large Metal-Ion Centered Template Reactions Chemical and Spectra Studies of The "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis(1-iminoisoindolate)Uranium(VI) and Its Derivatives, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 1695-1705

15. Day, V. W., Harks, T. J. ve Wachter, W. A., Large metal ion-centered Template Reactions. Uranyl complex of Cyclopentakis (2-iminoisoindoline), J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 4519-4527.
16. Kobayashi, N., Togashi, M., Osa, T., Ishii, K., Yamauchi, S. and Hino, H., Low Symmetrical Phthalocyanine Analogues Substituted with Three Crownm Ether Voids and Their Cation-Induceed Supermolecules, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996)1073-1085.
17. Leznoff, C. C., Svirskaya, P. I., Khouw, B., Ceryn, R. L., Seymour, P. ve Lever, A. B. P., Sytheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methoda, J. Org. Chem., 56 (1991) 82-90.
18. LinBen, T. G. ve Hanack, M., Synthesis, Separation and Characterization of Unsymmetrical Substituted Phthalocyanines, Chem. Ber., 127 (1994).
19. Kennedy, B. J., Murray, K. S., Zwack, P. R., Homborg, H. ve Kalz, W., Spin States in Iron (III) Phthalocyanines Studied by Mössbauer, Magnetic Susceptibility and ESR Measurements, Inorg. Chem., 25 (1986) 2539-2545.
20. Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M. ve Hanack, M., in Phthalocyanines: Properties and Applications: Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Eds., VCH: New York, 4 (1996) 1-18.
21. Sommerauer, M., Rager, C. ve Hanack, M., Separation of 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrasubstituted Phthalocyanines with Newly Developed HPLC Phases, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) 10085-10093.
22. Quia, L., Zhaia, J., Shena, Y., Guob, L., Mab, G., Liub, Y., Mib, J. ve Qianb, S., Prepration of A Novel Class of Phthalocyanine Containing Cross-Linked Polymers and Their Thin Films., Thin Solid Films, 471 (2005) 96-99
23. Wöhrle, D., Benters, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. ve Rai, T. B., Synthesis of Structually Uniform Polymeric Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanines, 4 (2000) 491-497.
24. Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J. ve Schmid, S., Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-Naphthalocyaninato) Iron Compounds and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, J. Org. Chem., 56 (1991) 3501-3509.
25. Kobayashi, N., Optically Active Phthalocyanines, Coord. Chem. Rev., 219-221 (2001) 99-123
26. Nevin, W. A., Liu, W., Hempstead, M. R., Marcuccio, S. M., Melnik, M., Leznof, C. C. ve Lever, A. B. P., Synthesis, Aggregation, Electrocatalytic Activity, and Reox Properties of A Tetranuclear Cobalt Phthalocyanine, Inorg. Chem., (1998) 1215-1216

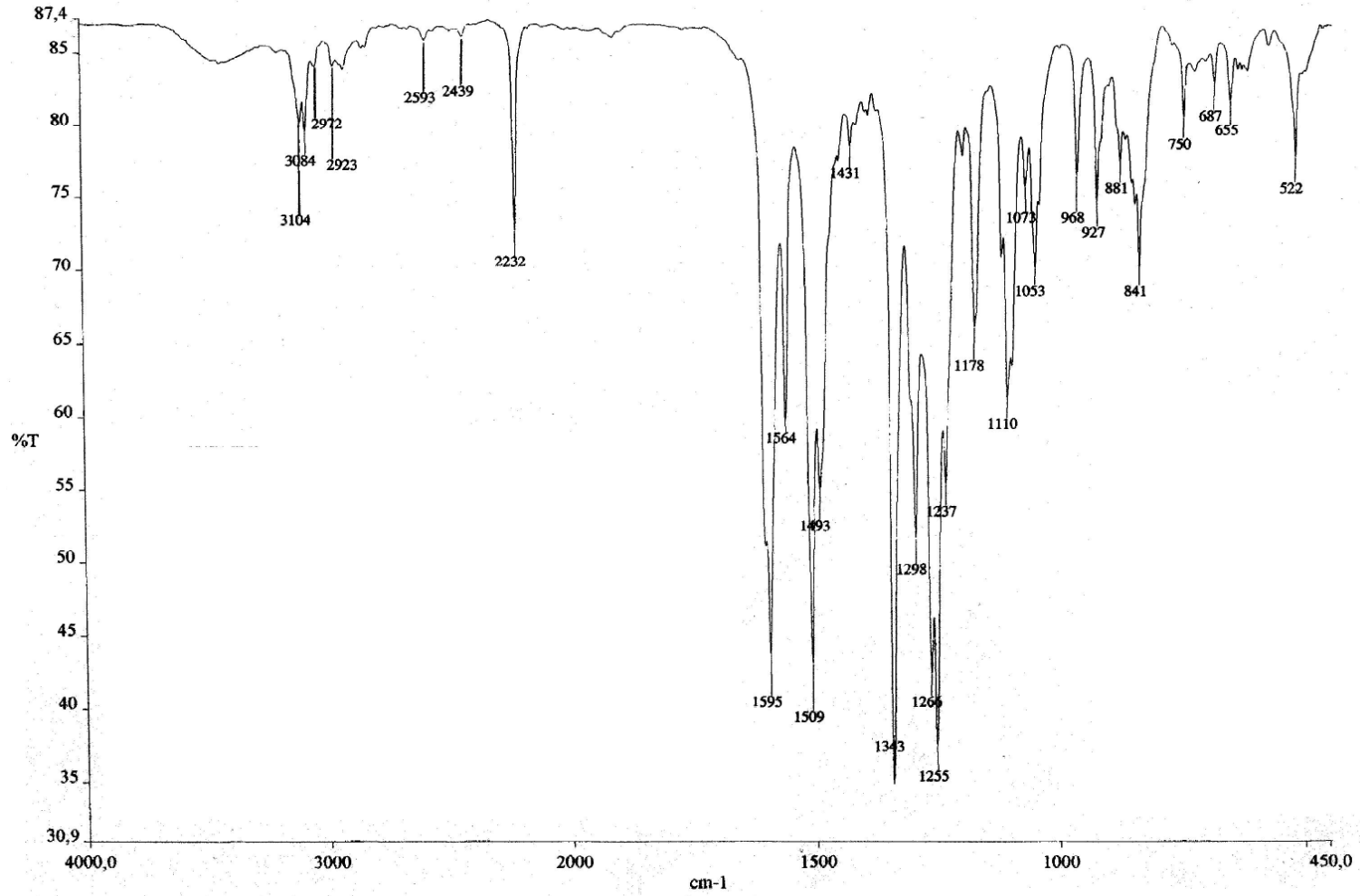
27. Kimura, M., Nakada, K., Yamaguchi, Y., Hanabusa, K., Shirai, H. ve Kobayashi, N., Dendric Metallophthalocyanines: Synthesis and Characterization of A Zinc(II) Phthalocyanine[8]³-arborol, *J.Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1997) 1215-6
28. Brevis, M., Clarkson, G.J., Godgard, V., Helliwell, M., Holder, A.M. ve Mckeown, N.B., Silicon Phthalocyanines with Axial Dendritic Substituents, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37 (1998) 1092-4
29. Weber, J. H. ve Busch, D. H., Complexes Derived from Strong Field Ligands XIX. Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4,4^I,4^{II},4^{III}-Tetrasulphthalocyanine, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 469-471.
30. Rollman, L. D. ve Iwamoto, R. T., Electrochemistry, Electron Paramagnetic Resonance, and Visible Spectra of Cobalt, Nickel, Copper and Metal-free Phthalocyanines in Dimethyl Sulfoxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1455-1463.
31. Derkacheva, V. M. ve Luk'yanets, E. A., Phthalocyanines and Related Compounds XVIII. Phenoxy- and (Phenylthio)-Substituted Phthalocyanines, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 50 (1980) 1874-1978.
32. Negrimovski, V. M., Derkacheva, V. M., Kalya, O. L. ve Luk'yanets, E. A., Phthalocyanines and Related Compounds XXXII. Synthesis and Some Properties of Tetra- and Octa-Nitro-Substituted Phthalocyanines, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 61 (1991) 419-428.
33. Nyokong, T., Cyclic Voltammetry and Spectroelectrochemistry of Rhodium Phthalocyanines, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1994) 1359-1366.
34. Kasuga, K., Ando, M. ve Morimoto, H., The Radical Formation of Dipthalocyanine Complexes of Lanthanum(III), Neodymium(III) and Yttrium(III) with p-benzoquinone, *Inorg. Chim. Acta.*, 112 (1986) 99-101.
35. Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertaş, M. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Metal-free and Metal Derivatives of a Novel Soluble Crown-Ether-Containing Phthalocyanine, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1998) 401-406.
36. Koçak, M., Double-Decker Lutetium(III) Dipthalocyanine with Eight Crown Ether Substituents, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4 (2000) 742-744.
37. Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 2337-2339.
38. MacCragh, A., Koski, W.S., The Phthalocyanine of Gold^I, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2496-2497
39. Burghard, M., Schmeizer, M., Roth, S., Haisch, P. ve Hanack, M., Langmuir Blodgett Film Formation of a Series of Peripherally Octasubstituted Metallo-Phthalocyanines, *Langmuir*, 10 (1994) 4265-4269.

40. Yıldız, S. Z., Kantekin, H. ve Gök, Y., Sythesis and Characterization of Novel Metal Free and Metallophthalocyanines Peripherally Fused to 24-Membered Tetraoxotetraaza Macrocycles, J. Porphyrins Phthalocyanines, 5 (2001) 367-375
41. Young, J. G. ve Onyebuagu, W., Sythesis and Characterization of Di-Disubstituted Phthalocyanines, J. Org. Chem., 55 (1990) 2155-2159.
42. Leznof, C.C. ve Lever, A.B.P., Phthalocyanines Properties and Applications, 2, VCH, New York, 1993.
43. Baret, P. A., Dent, C. E. ve Linstead, R. P., Phthalocyanines Part VII, Phthalocyanine as a Co-ordinating Group A General Investigation of the Metallic Derivatives, J. Chem. Soc., (1936) 1719-1736.
44. Pawlovski, G. ve Hanack, M., A Convenient Sythesis of Octasubstituted Phthalocyanine, Sythesis, (1980) 287-289.
45. Moser, F. H. ve Thomas, A. L., The Phthalocyanines, Vol.1:Properties, CRS Pres, Boca Rotan, FL, 1983.
46. Ebert, A. A. ve Gottlieb, Jr., Gottlieb, H. B., Infrared Spectra of Organic Compounds Exhibiting Polymorphism, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 2806-2810.
47. Cook, M.J., Thin Film Formulation of Substituted Phthalocyanines, J. Mater. Chem., 6 (1996) 677-689
48. Sielcken, O. E., Van Tilborg, M. M., Roks, M. F. M., Hendriks, R., Drenth, W. ve Nottle, R. M.J., Sythesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 4261-4265.
49. Schuttle, W. J., Sluyters-Rehbach, M. ve Sluyter, J. H., Aggregation of an Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution, J. Phys. Chem., 97 (1993) 6069-6073.
50. Dodsworth, E.S., Lewer, A.B.P., Seymour, P. ve Leznoff, C.C., Intramoleculer Coupling in Metal-free Binuclear Phthalocyanines, J. Phys. Chem., 89 (1985) 5698-5705
51. Van Nostrum, C. F., Picken, S. J., Schouten, A. J. ve Nottle, R. J. M., Sythesis and Suppramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 9957-9965
52. Kobayashi, N., Sasaki, N., Higashi, Y. ve Osa, T., Reiospesific and Nonlinear Substituent Effects on the Electronic and Fluorescence Spectra of Phthalocyanines, Inorg. Chem., 34 (1995) 1636-1637.

53. Maskasky, J. E., Money, J. R. ve Kenney, M. E., Iron(II) Phthalocyanines as Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents for Amines; J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 2132-2133.
54. Terekhov, D. S., Nolan, K. J. M., Mc Arthur, C. R. ve Leznoff, C. C., Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octaalkylphthalocyanines and the Effects of Concentration and Temperature on their ¹H NMR Spectra, J. Org. Chem., 61 (1996) 3034-3040.
55. Toupance, T., Ahsen, V. ve Simon, J., Ionolectrics Cation-Induced Nonlinear Complexation: Crown Ether and Poly(ethylene oxide)-Substituted Lutetium Bis Phthalocyanines, J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 5352-5361.
56. Pieckocki, C., Simmon, J., Skoulios, A., Guillon, D. ve Weber, P., Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines Toward Liquid Crystalline One-Dimensional Conductors, J. Am. Chem. Soc., 104 (1983) 5245-5247.
57. Engelkamp, H. ve Nottle, R. J. M., Molecular Material Based on Crown Ether Functionalized Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanines, 4 (2000) 454-459.
58. Smolenyak, P., Peterson, R., Nebesny, K., Törker, M., O'Brien, D. F. ve Armstrong, N. R., Highly Ordered Thin Films of Octa-substituted Phthalocyanines, J. Am. Chem. Soc., 121 (1999) 8626-8636.
59. Van Nostrum, C. F., Picken, S. J. ve Nottle, R. J. M., Construction of a Multiwired Molecular Cable of Micrometer Length by a Self-Assembly Process, Angew.Chem. Int. Ed. Engl., 33 (1994) 2137-2175.
60. Van Nostrum, C. F., Picken, S. J., Schouten, A. J. ve Nottle, R. J. M., Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel liquid Crystalline Crown Ether-Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionolectronics, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 9957-9965.
61. Solov'ea, L. I. ve Luk'yanets, E. A., Phthalocyanines and Related Compounds XVII. Phthalocyanine-tetra-4 and Octa-4,5-Carboxylic Acids and Their Functional Derivatives, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.), 50 (1980) 907-915.
62. Kronke, W. J. ve Kenney, M. E., A Series of Phthalocyanine Complex, Inorg. Chem., 3 (1964) 251-254.
63. Hanabusa, K., Shirai, H., Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., in Phthalocyanines Properties and Applications, 2, VCH, New York, (1993) 197-222.
64. Türk, H. ve Ford, W.T., Autoxidation of 2,6-Di-tert-butylphenol in Water Catalyzed by Cobalt Phthalocyaninetetrasulfonate Bound to Polymer Colloids, J. Org. Chem., 53 (1989) 460-462.
65. Ercolini, C., Floris, B., Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., in Properties and Applications 2, VCH, New York, 1993, 1-42.

66. Drechsler, U., Hanack, M., Atwood, J. L., Davies, J.E.D., Macnicol, D.D. ve Vögtle, F., in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, 9 Pergamon, Oxford, (1996) 283-312.
67. Ahsen, V., Yilmazer, E. ve Bekaroğlu, Ö., *Synthesis and Properties of (18-crown-6) Bridges Phthalocyanine Network Polymers*, Macromol. Chem., 189 (1998).
68. Luo, Q., Tian, H., Chen, B. ve Huang, W., *Effective Non-Destructive Readout of Photochromic Bisthiényleneephtalocyanine Hybrid*, Dyes and Pigments, 73 (2007) 118-120.
69. Mortimer, R.J., Dyer, A.L. ve Reynolds, J.R., *Electrochromic Organic and Polymeric Materials for Display Applications*, Displays, 27 (2006) 2-18.
70. Gregory, P., *Industrial Applications of Phthalocyanines*, J. Porphyrins Phthalocyanines., 4 (2000) 432-437.
71. George, R.D., *Phthalocyanines as Thin Film Chemical Sensors*, Doktora Tezi, Arizona State University, USA, 1993.
72. Bencj, B.A., *The Synthesis and Reactivity of Novel Perfluorinated Phthalonitriles and Phthalocyanines*, Doktora Tezi, Brown University, USA, 2001.
73. Chaabe, R.F., *Effect of Measuring Environment on The Electrical Characteristics of NiPc Based Thin Films Transistors: The Effect of Ozone*, Mat. Sci. Eng. C, 26 (2006) 551-554.
74. Fleischer, M., Simon, E., Rumpel, E., Ulmer, H., Harbeck, M., Wandel, M., Fietzek, C., Weimar, U. ve Meixner, H., *Dedection of Volatile Compounds Correlated To Human Diseases through Breath Analysis with Chemical Sensors*, Sensors and Actuators, B 83 (2002) 245-249.
75. Liu, H., Liu, Y., Liu, M., Chen, C. ve Xi, F., *Sythesis and Properties of Optically Active 6,6'-Didodecyl-1,1'-Binaphthyl-phthalocyanine Linked Through Crown Ether Units*, Tetrahedron Letters., 42 (2001) 7083-7086.
76. Hanack, M., Datz, A., Fay, R., Fischer, K., Kepler, U., Kosch, J., Metz, J., Metzger, M., Schneider, O. ve Schulze, H. J., In *Handbook of Conducting Polymer*, 1, Stokheim, T. A., Dekker, M., New York, 1986.
77. Luk'yanets, E. A., *Phthalocyanines as Photosensitizers in the Photodynamic Therapy of Cancer*, J. Porphyrines. Phthalocyanines., 3 (1999) 424-432.
78. Koray, A. R., Ahsen, V. ve Bekaroğlu, Ö., *Preparation of a Novel, Soluble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moieties*, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1986) 932-933.

79. Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Sythesis and Characterization of a New Copper(II) Phthalocyaninate Substituted with Four 15-Membered Tetraazamacrocycles and its Water Soluble Pentanuclear Complexes, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1991) 3367-3371.
80. Koçak, M., Gürek, A. ve Bekaroğlu, Ö., Sythesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Four-14-memberd Tetraaza Macrocycles, Chem.Ber., 127 (1994) 355-358.
81. Ağar, E., Şaşmaz, S., Batmaz, B. ve Özdemir, M., Sythesis and Characterization of Copper(II) Phthalocyanines Substituted with Four Aza Macrocycle Groups, Synth and React.Inorg. Met. Org. Chem., 25, 7 (1995) 1165-1175.
82. Bilgin, A., Ertem, B. ve Gök, Y., The Synthesis and Properties of a New Metal-free and Metallophthalocyanines Containing Four Dilop Macrocyclic Moieties, Supramol. Chem., 18 (2006) 361-369.
83. Bilgin, A., Ertem, B. ve Gök, Y., The Synthesin and Characterizationof a New Metal-Free Phthalocyanine Substituted with Four Diloop Macrocyclic Moieties, Tetrahedron Lett., 44 (2003) 3829-3833.
84. Bıyıklıoğlu, Z., Kantekin, H. ve Özdil, M., Microwave-assisted Synthesis and Characterization of Novel Metal-free and Metallophthalocyanines Containing Four 14-Membered Tetraaza Macrocycles, J. Organomet. Chem., 692 (2007) 2436-2440.
85. Dieogo, A., Alonso, C.N. ve Monrserrat, V., π -Deficient 2-(Arylsulfonyl)ethyl Esters as Protecting Groups for Carboxylic Acids, Synthesis, (2003) 277-287.

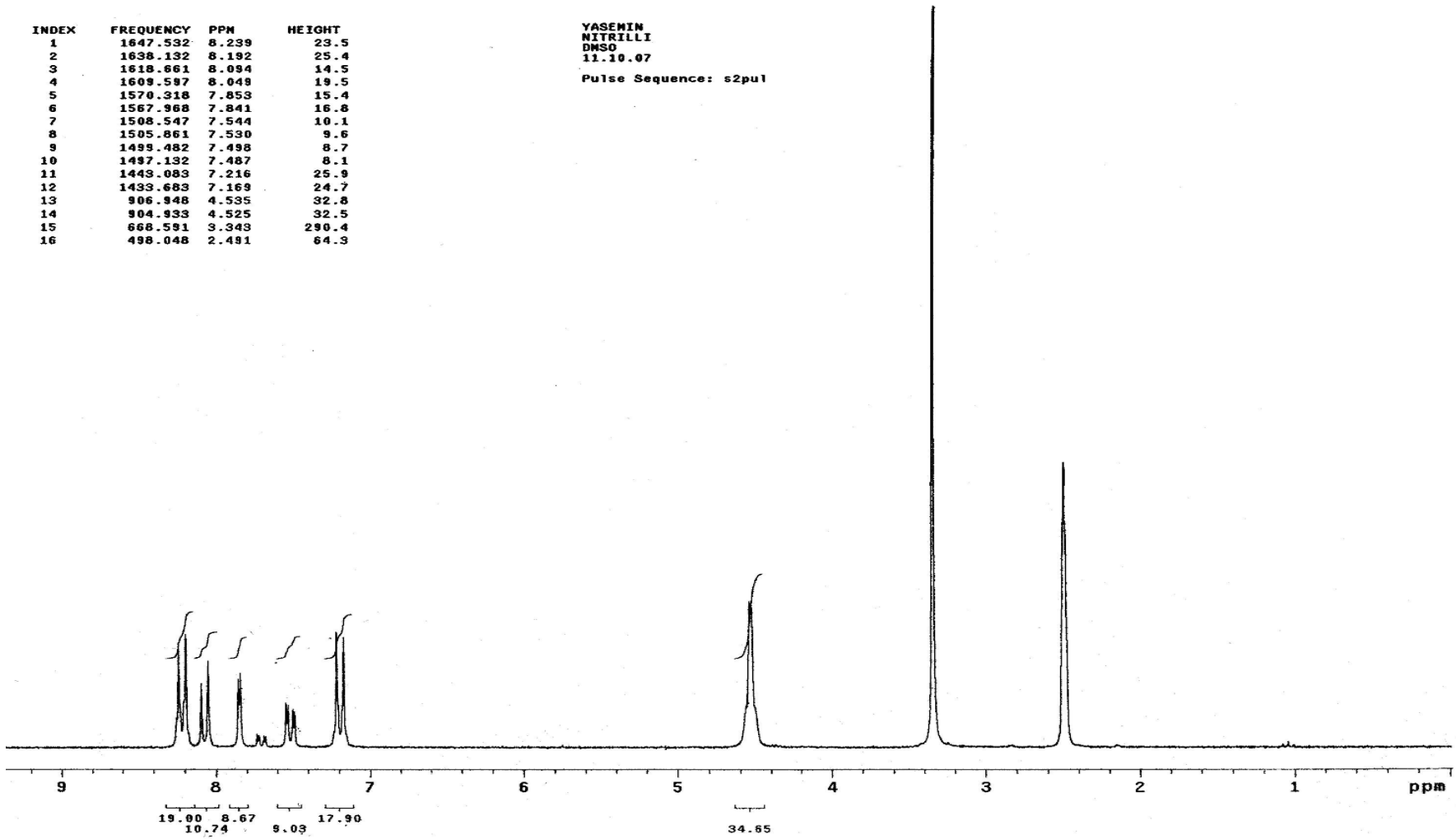


c:\pel_data\karadeniz\yasmin-cn.002

Ek 1.

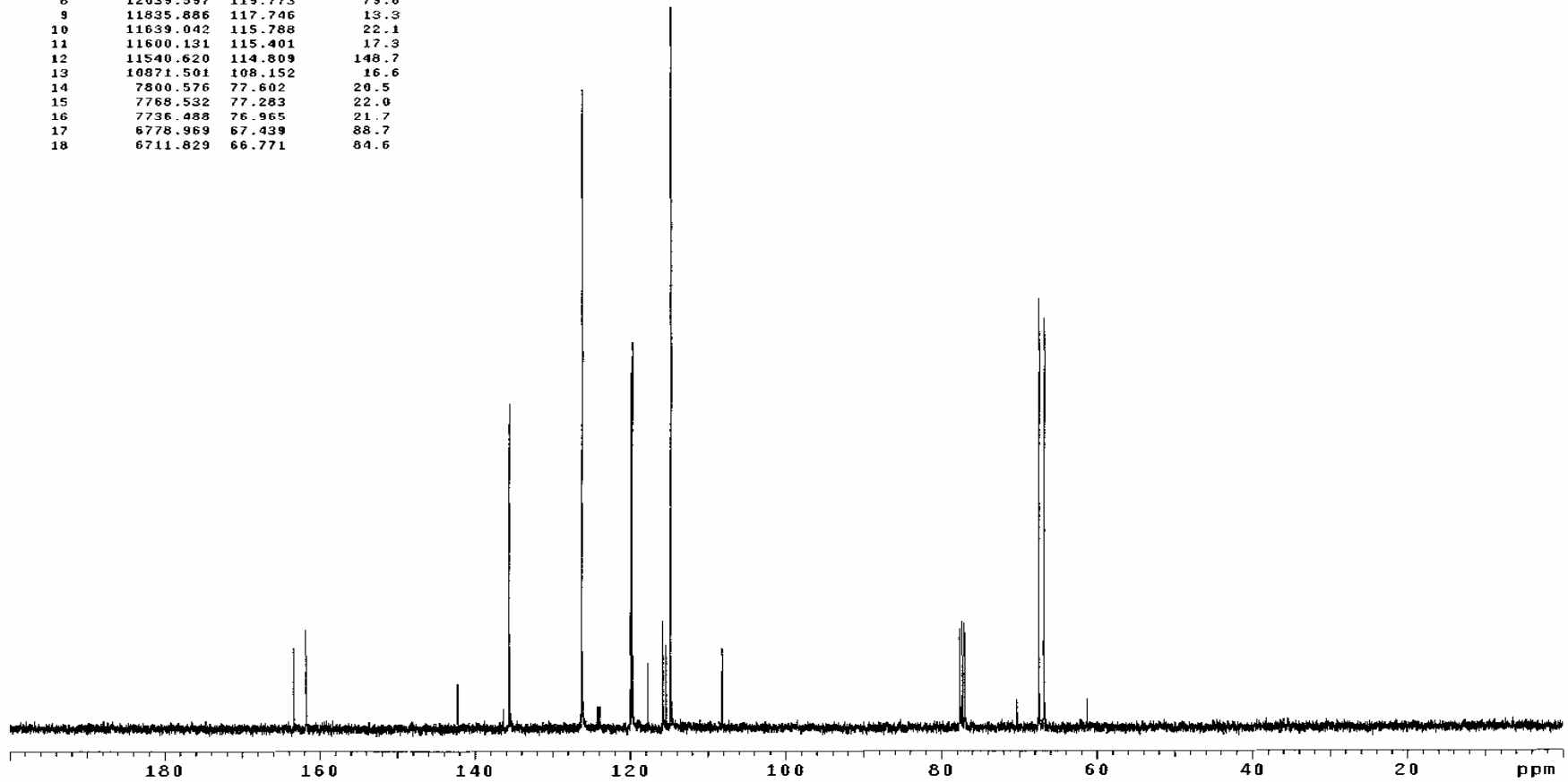
7. EKLER

Ek Şekil 1. (5) Bileşiminin IR spektrumu

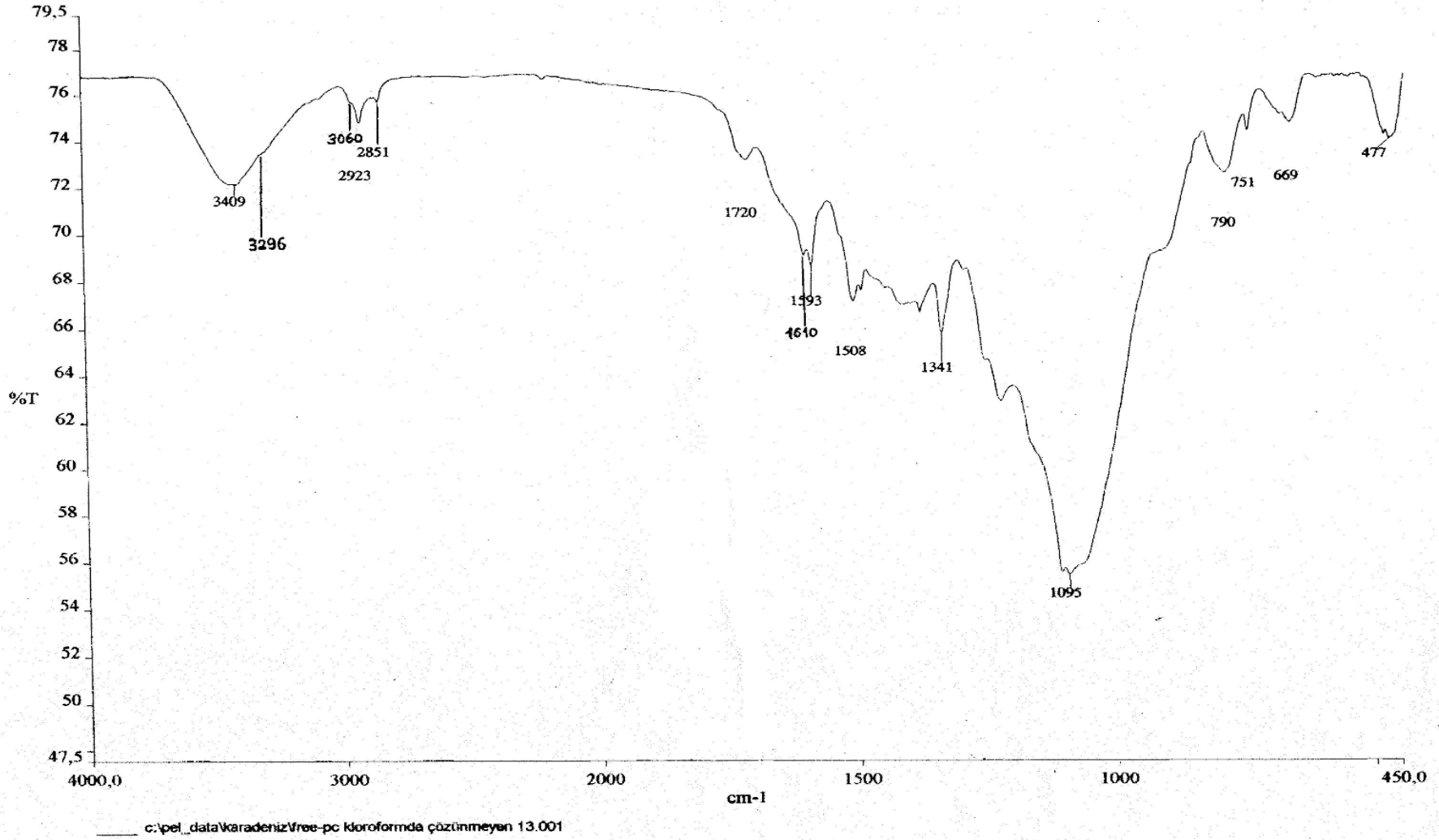


Ek Şekil 2. (5) Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

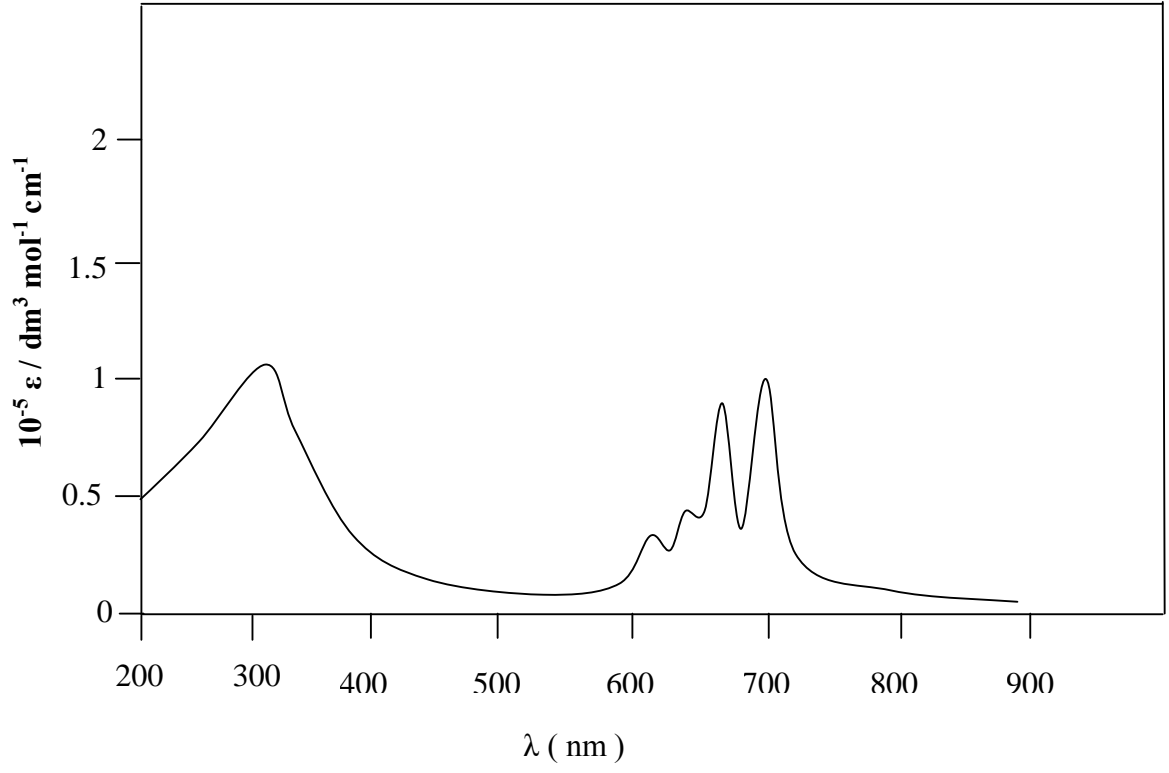
INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	16420.529	163.356	16.6
2	16258.781	161.746	20.4
3	14298.730	142.247	9.0
4	13627.323	135.568	66.7
5	12888.116	126.225	131.6
6	12682.012	126.164	15.9
7	12056.383	119.940	76.7
8	12039.597	119.773	79.6
9	11835.886	117.746	13.3
10	11639.042	115.788	22.1
11	11600.131	115.401	17.3
12	11540.620	114.809	148.7
13	10871.501	108.152	16.6
14	7800.576	77.602	20.5
15	7768.532	77.283	22.0
16	7736.488	76.965	21.7
17	6778.969	67.439	88.7
18	6711.829	66.771	84.6



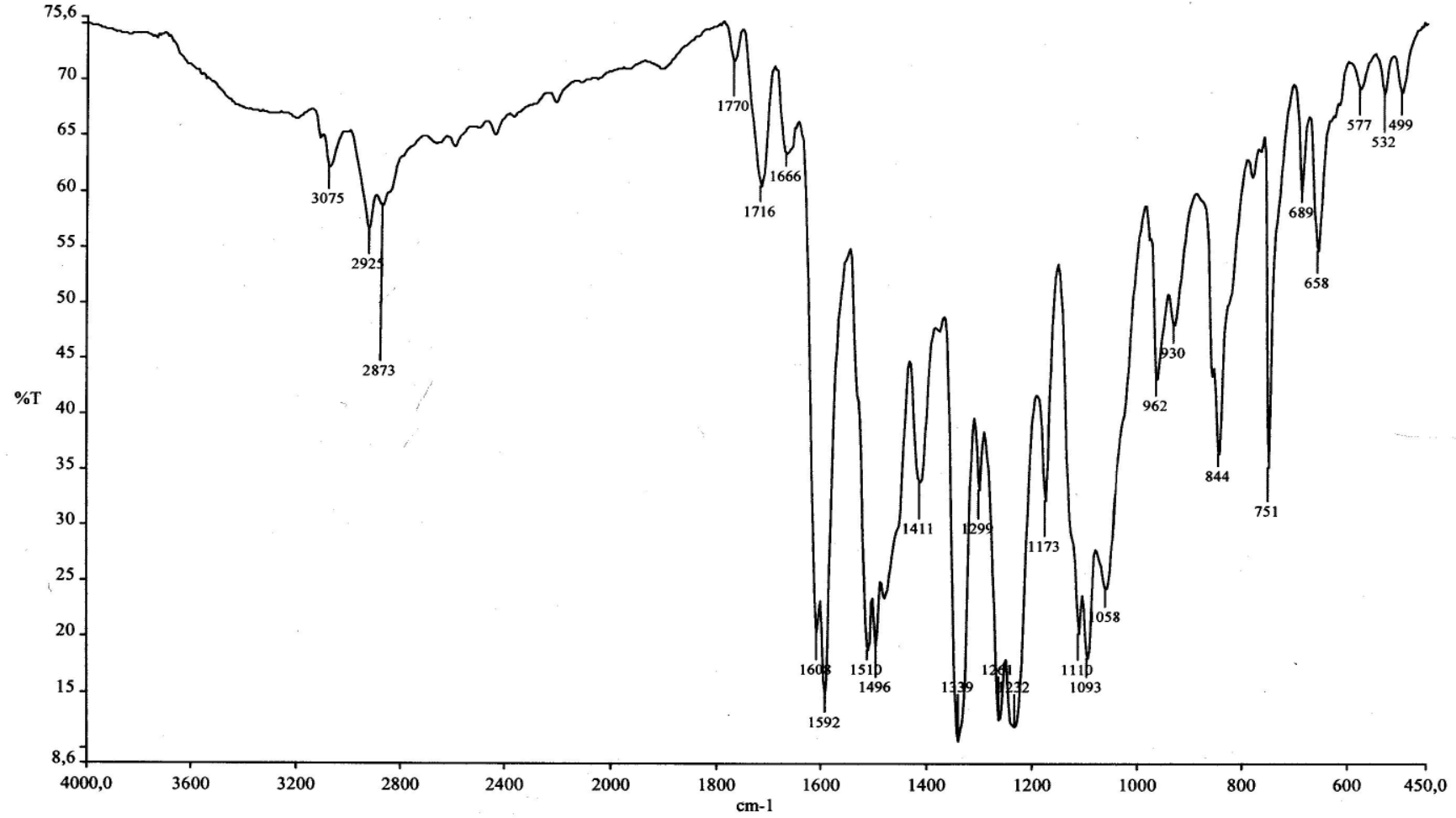
Ek Şekil 3. (5) Bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu



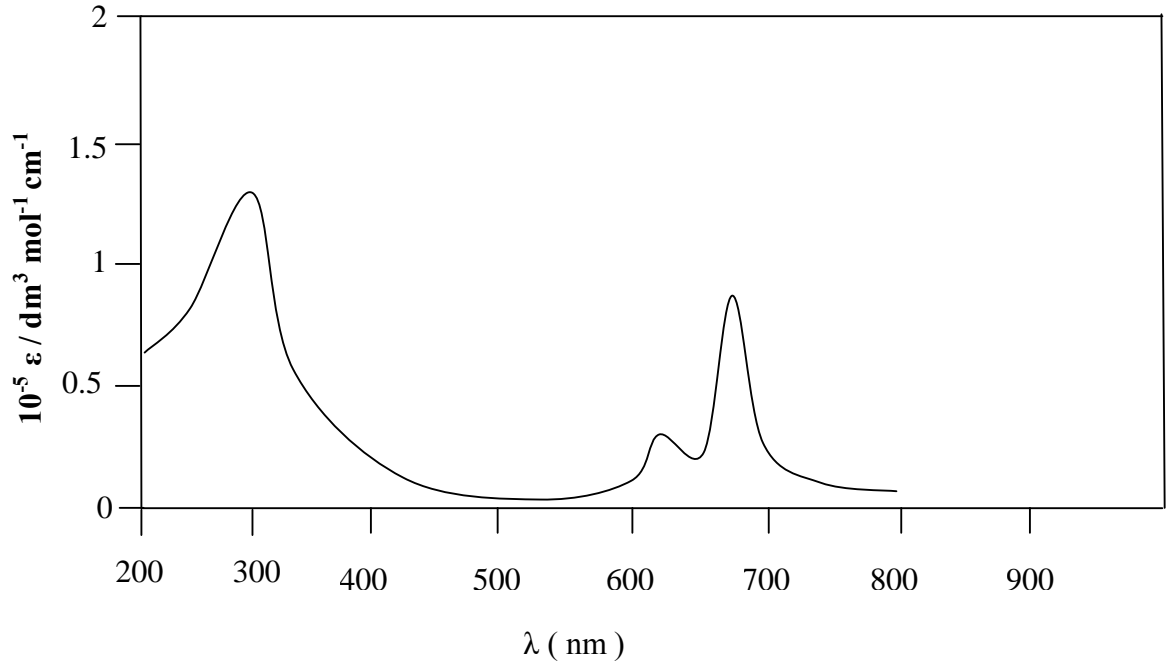
Ek Şekil 4. (5) Bileşğinin IR spektrumu



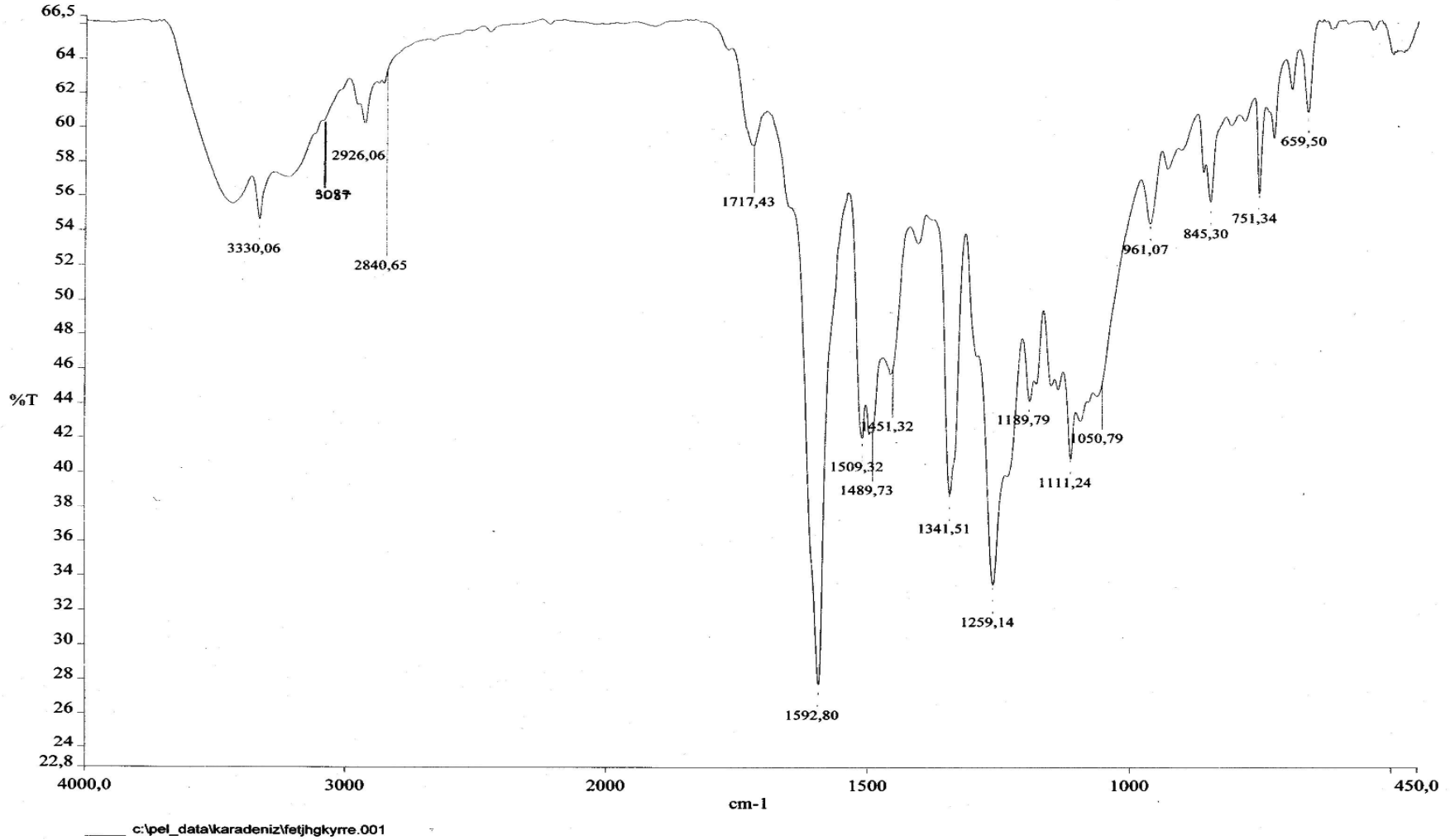
Ek Şekil 5. (6) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



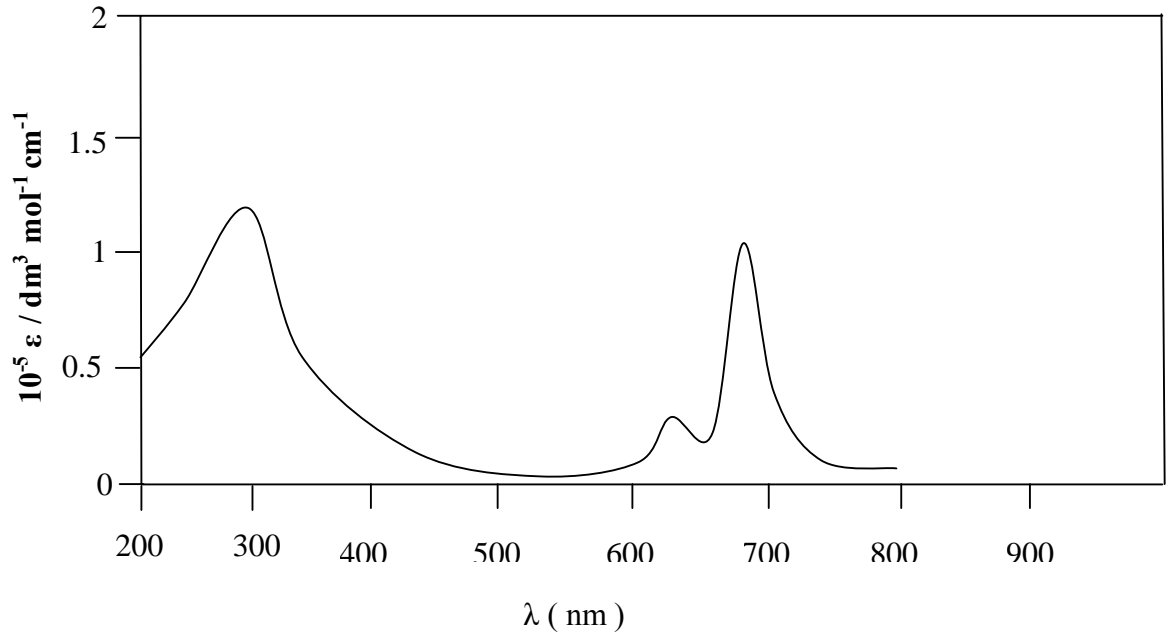
Ek Şekil 6. (7) Bileşiğinin IR spektrumu



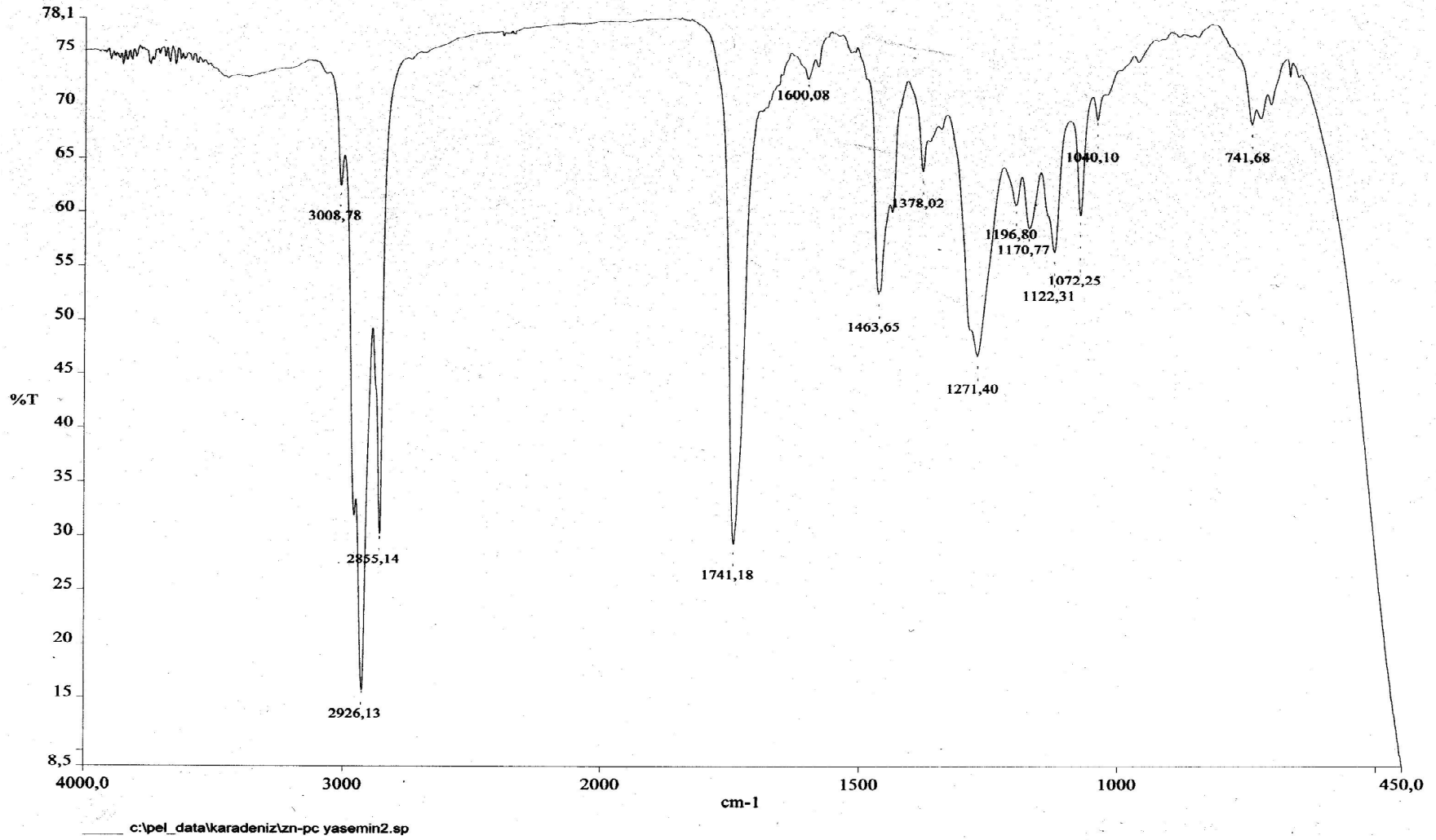
Ek Şekil 7. (7) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 8. (8) Bileşğinin IR spektrumu

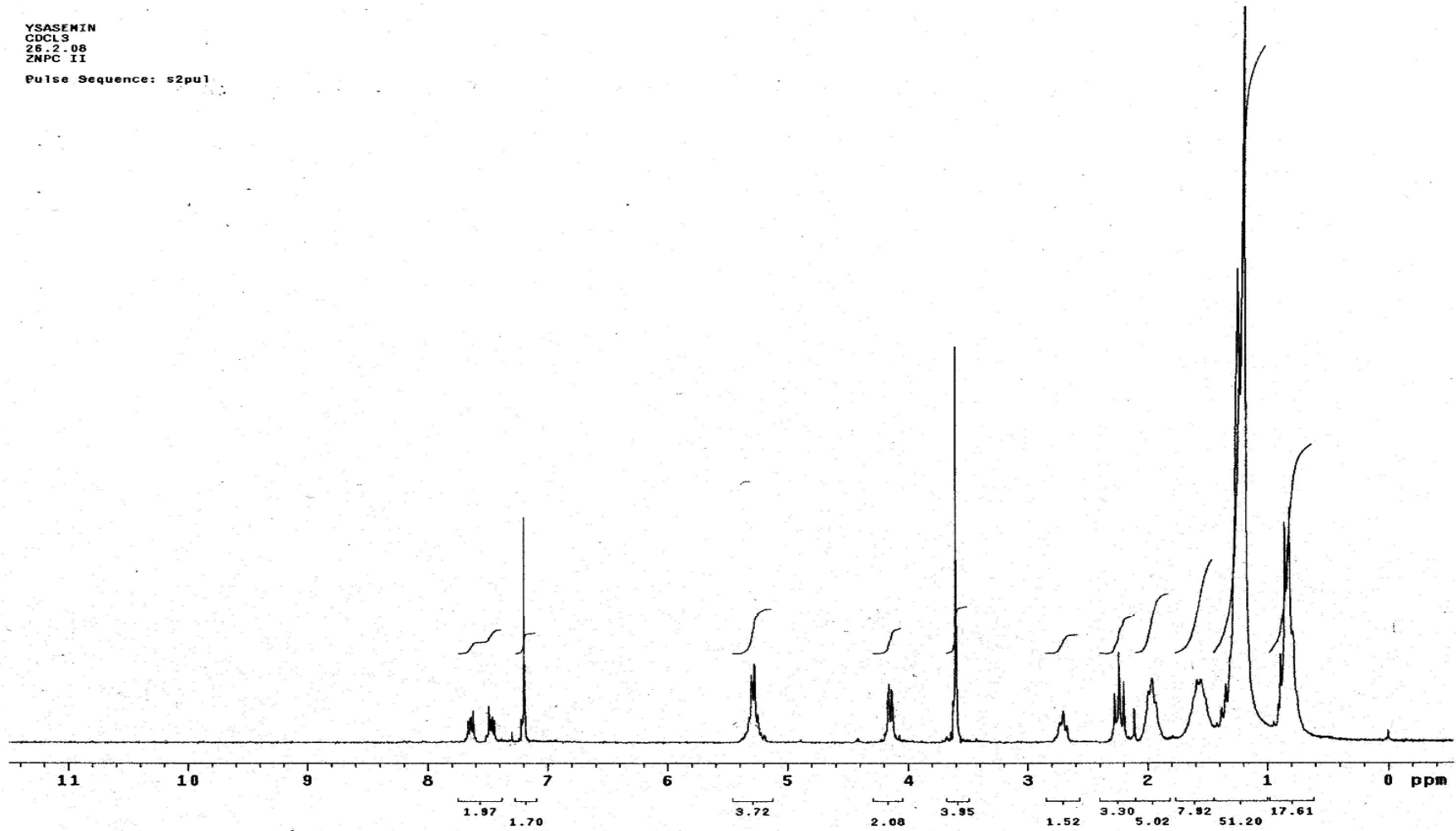


Ek Şekil 9. (8) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

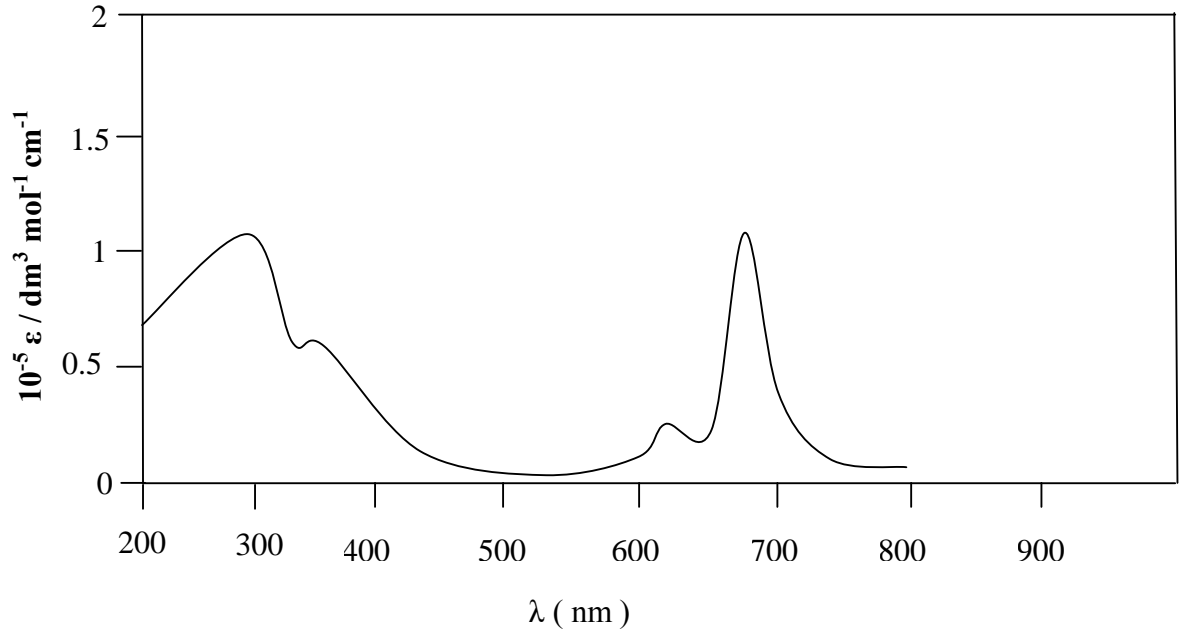


Ek Şekil 10. (9) Bileşiğinin IR spektrumu

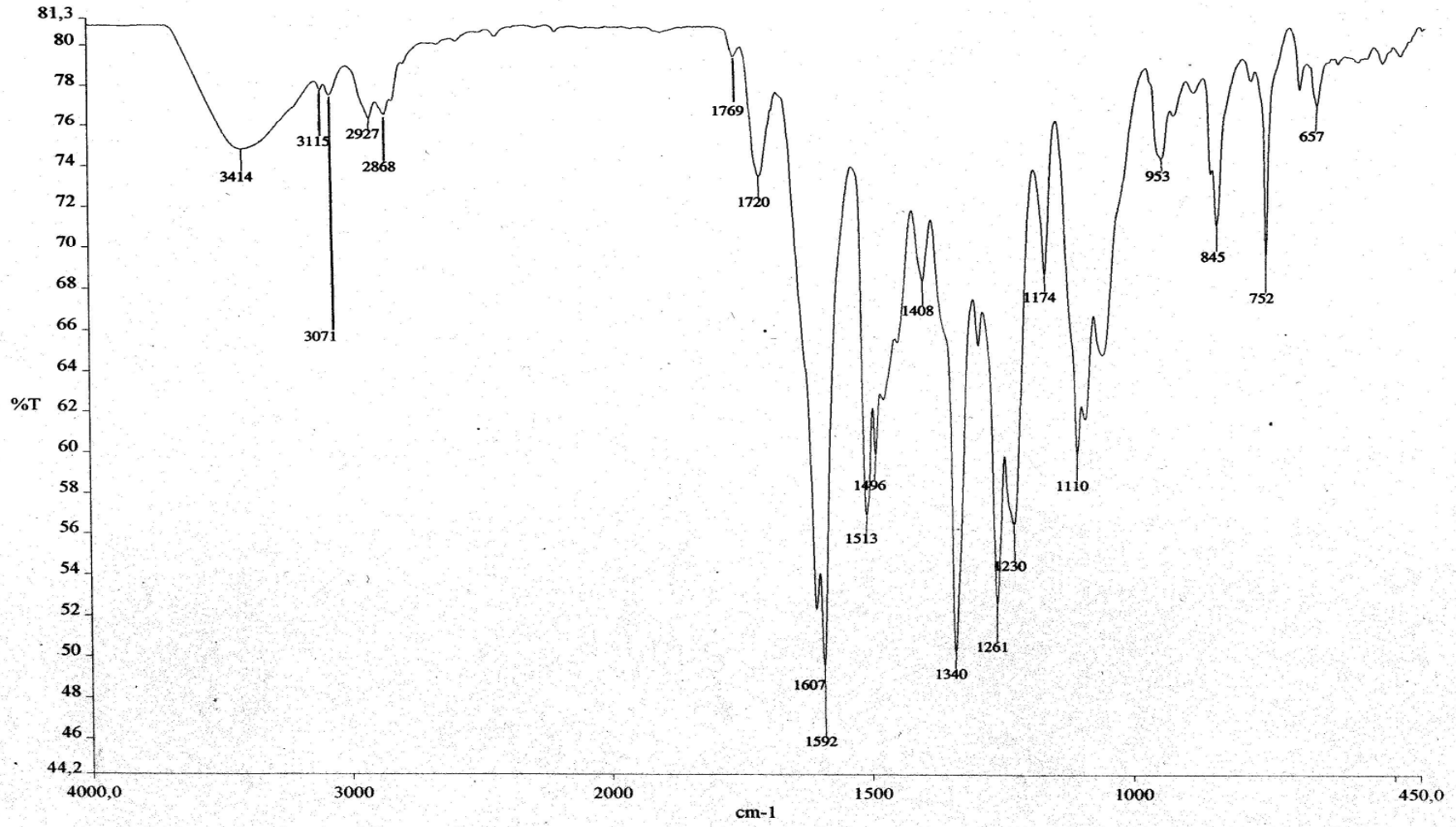
YSASEMIN
CDCl3
28.2.08
ZNPC II
Pulse Sequence: s2pu1



Ek Şekil 11. (9) Bileşiminin ¹H-NMR spektrumu

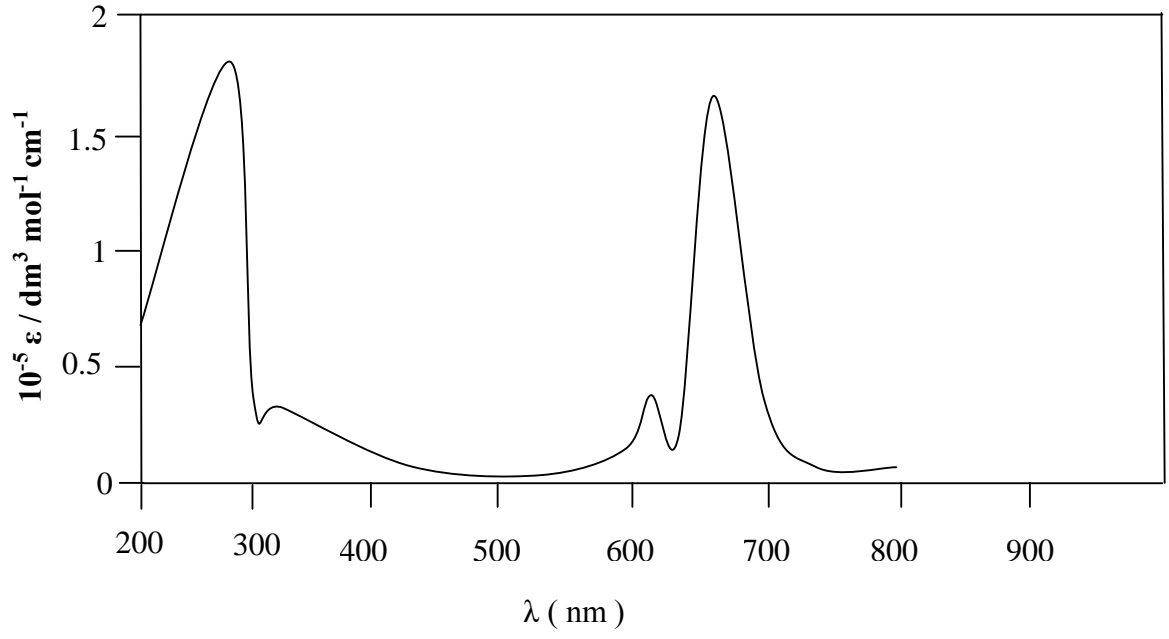


Ek Şekil 12. (9) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

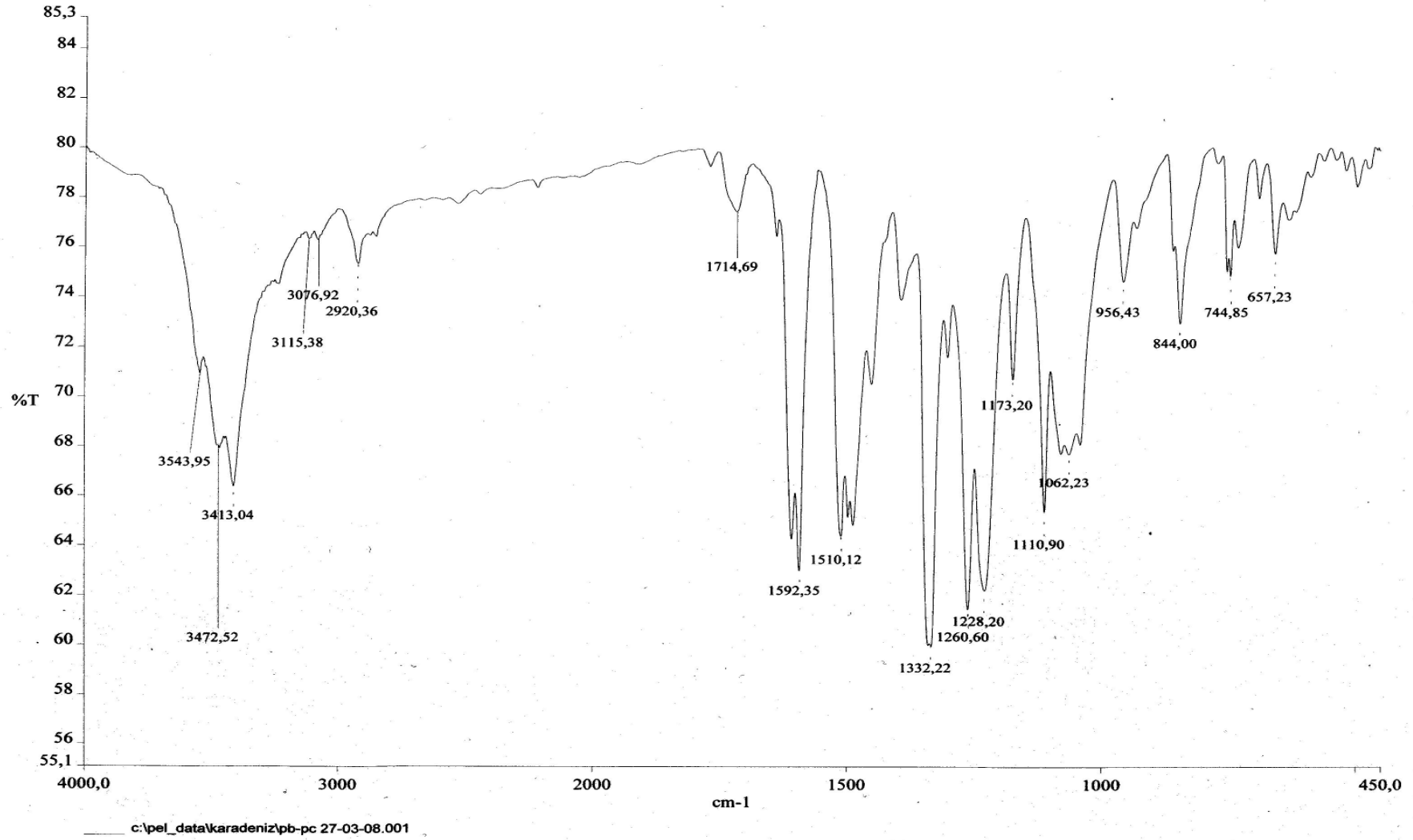


c:\pel_data\karadeniz\co-pc3.001

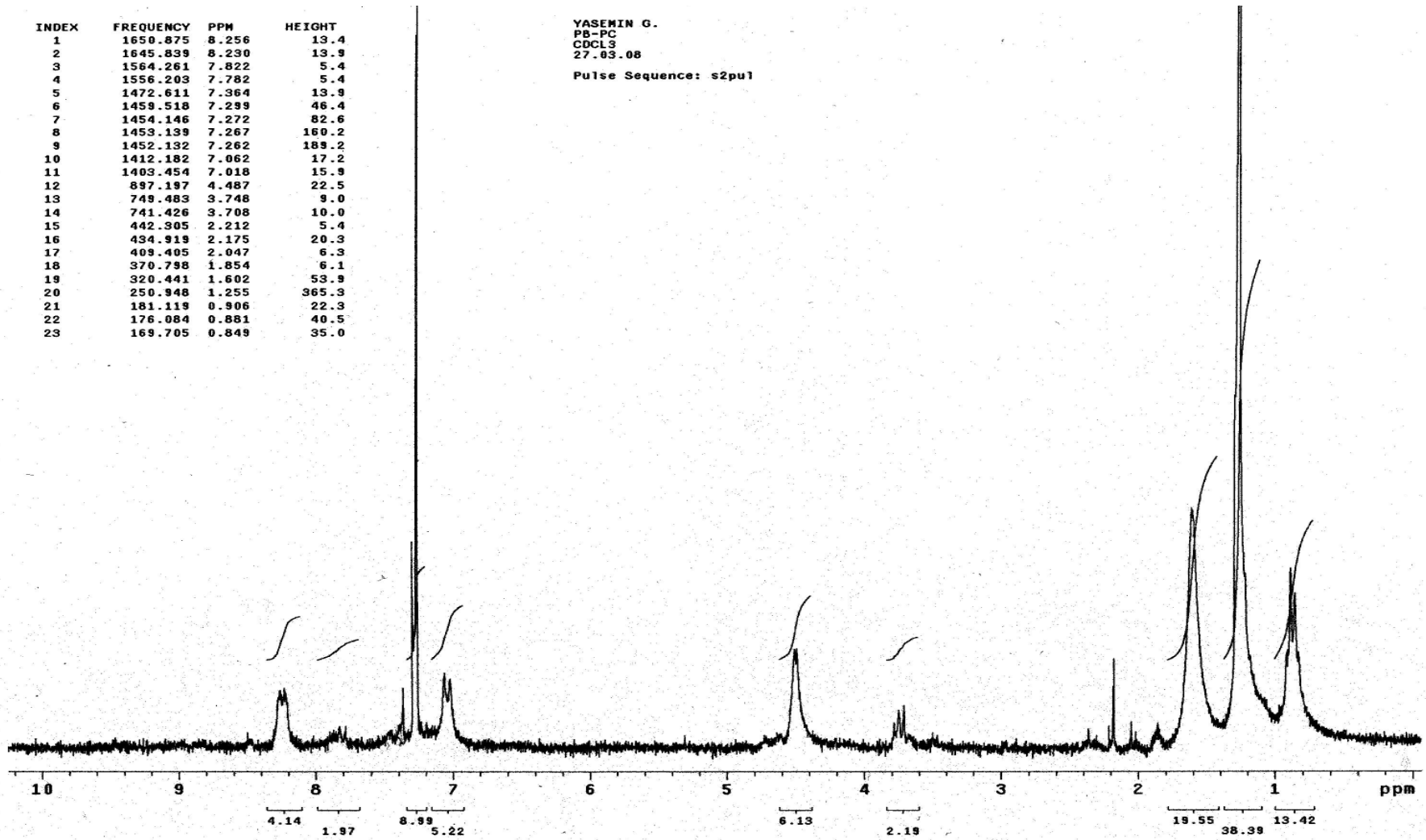
Ek Şekil 13. (10) Bileşğinin IR spektrumu



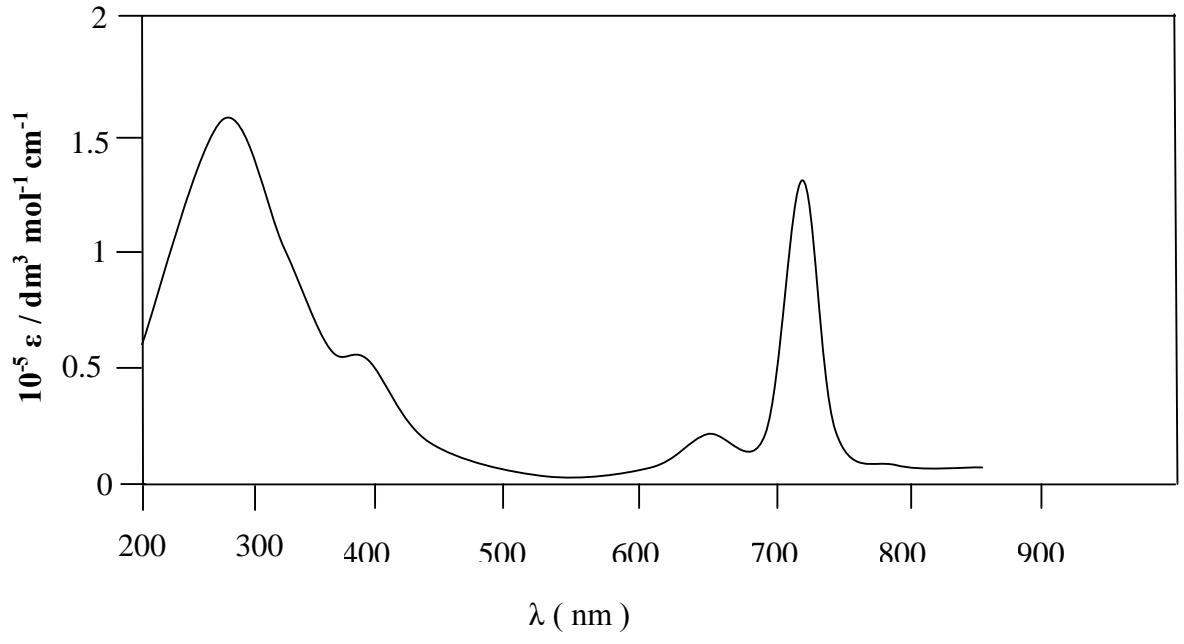
Ek Şekil 14. (10) Bişeşğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 15. (11) Bileşiminin IR spektrumu



Ek Şekil 16. (11) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Ek Şekil 17. (11) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

22.11.1981 tarihinde Giresun'da doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini Giresun'da tamamladı. 2000 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nü kazandı. Haziran 2005'de aynı bölümü bitirdi. 2005-2006 Eğitim-Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans'a başladı. 2005 Kasım ayında Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne araştırma görevlisi olarak atandı. Yabancı dili İngilizcedir.