

**T.C.
RİZE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AZO GRUBU İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN
MİKRODALGA YARDIMLI SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Firdevs MERT

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

RİZE-2011

T.C.
RİZE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

AZO GRUBU İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN MİKRODALGA YARDIMLI SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU

Firdevs MERT

KİMYA

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 08.04.2011

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 20.04.2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Bahittin KAHVECİ

Enstitü Müdürü : Doç. Dr. Kerim SERBEST



RİZE 2011

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Programında yapılmıştır.

Bu çalışmada mikrodalga yardımcı sentez metoduyla azo grubu içeren ftalosiyanimler sentezi gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans tez çalışmamın tüm aşamalarında bana her türlü çalışma imkanını veren sayın Rektörümüz Prof. Dr. Nazmi TURAN OKUMUŞOĞLU' na, üniversite hayatımda ve tez çalışmalarım boyunca gerekli literatür ve kaynakların bulunmasında, deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesi konusunda her türlü yardımlarını aldığım saygı değer hocam Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ ve Yrd. Doç. Dr. Cihan KANTAR hocalarıma saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımını esirgemeyen değerli hocam Doç.Dr.Bahittin KAHVECİ ve Yrd.Doç.Dr. Musa ÖZİL Hocalarıma ve sevgili arkadaşlarım Kimyager Bayram DURAL, Arş. Gör. Kaan KARAOĞLU'na, ayrıca üniversite öğrenimim boyunca bilgi ve desteklerini aldığım tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi yüksek lisans çalışmalarım boyunca benden sevgisini, desteğini ve umudunu esirgemeyen sevgili aileme en büyük teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
EK ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
TABLolar DİZİNİ.....	XII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Ftalosiyanimler	2
1.2.1. Metalli Ftalosiyanimler.....	4
1.2.2. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması	9
1.3. Ftalosiyanimlerin Tepkimeleri.....	11
1.3.1. Ftalosiyanimlerin Asit-Baz Tepkimeleri	11
1.3.2. Sülfirik Asit İçinde Ftalosiyanimlerin Davranışı	13
1.3.3. Sulu Çözeltide Tetrasülfo Ftalosiyanimlerin Davranışları	14
1.4. Ftalosiyanimleri Saflaştırma Metodları	15
1.4.1. Sübstitüe Grup İçeren Ftalosiyanimleri Saflaştırma Metodları	17
1.5. Ftalosiyanimlerin Uygulama Alanları	18
1.5.1. Boya	19
1.5.2. Katalizör	19
1.5.3. Fotodinamik Terapi	20
1.5.4. Elektrokromik Görüntüleme.....	22
1.5.5. Optik Veri Depolama.....	23

1.5.6.	Kimyasal Sensör Yapımı	24
1.5.7.	Sıvı Kristal	24
1.6.	Ftalosiyanimler Nasıl Sentezlenir?	25
1.6.1.	Metalsiz Ftalosiyanimlerin Sentezi.....	26
1.6.2.	Metalli Ftalosiyanimler.....	27
1.6.3.	Süstitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi.....	28
1.6.3.1.	Nükleofilik Yerdeğıştirme Tepkimesiyle Süstitüe Ftalonitrillerin Sentezi	30
1.6.4.	Naftalosiyanimler.....	33
1.6.5.	Asimetrik Ftalosiyanimler	33
1.6.6.	Disüstitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi	35
1.6.7.	Polimerik Ftalosiyanimler.....	36
1.6.7.1.	A tipi polimerler	37
1.6.7.2.	B tipi polimerler.....	37
1.6.7.3.	C tipi polimerler.....	37
1.6.7.4.	D tipi polimerler	38
1.6.7.5.	E tipi polimerler.....	38
1.6.8.	Eksenel Süstitüe Ftalosiyanimler.....	39
1.6.9.	Makro Halkalı Ftalosiyanimler.....	40
1.7.	Ftalosiyanimlerin Oluşum Mekanizmaları	41
1.8.	Ftalosiyanimlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi	42
1.9.	Azo Boyarmaddeler	50
1.9.1.	Azo Kenetlenmesi.....	51
1.9.1.1.	Diazolama Reaksiyonu	52
1.9.1.2.	Kenetlenme Reaksiyonu	52
1.9.2.	Azo Boyarmaddelerinde Stereoizomeri.....	52
1.9.3.	Azo Boyarmaddelerin Sınıflandırılmaları	53

1.9.3.1.	Moleküllerindeki Azo Grubu Sayısına Göre Azo Boyarmaddelerinin Sınıflandırılması	54
1.9.3.2.	Uygulama Alanına Göre Azo Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	54
1.9.4.	Azo Boyarmaddelerinde Tautomerizm.....	56
1.10.	Eugenol Hakkında Genel Bilgiler.....	57
1.10.1.	Eugenol'ün Özellikleri.....	57
1.10.2.	Eugenol ve İzoeugenol Sentezi.....	57
1.10.2.1.	2-Alliloksi-3-Metoksibenzoik asit (o-guayakol karboksilik asit)' den Claisen Tepkimesine Göre Eugenol Sentezi.....	57
1.10.2.2.	o-Metoksifenol (Guayakol)'den İzoeugenol Sentezi.....	58
1.10.3.	Eugenol'ün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	58
1.10.3.1.	Eugenol'ün Hidrojenperoksit İle Tepkimesi	58
1.10.3.2.	Eugenol'ün Asetikanhidrit İle Tepkimesi.....	59
1.10.3.3.	Eugenol'ün Difeniliyodonyumbromür İle Tepkimesi	59
1.10.3.4.	Eugenol'ün Benzilklorür İle Tepkimesi	60
1.10.3.5.	Eugenol'ün 2-Feniletanol İle Tepkimesi	60
1.10.3.6.	Eugenol'ün p-Klornitrobenzen İle Tepkimesi	60
1.10.3.7.	Eugenol'ün Potasyumferrisiyanür İle Tepkimesi	61
1.10.3.8.	Eugenol'ün Fotokimyasal Tepkimeleri	61
1.10.3.9.	Eugenol'ün Benzoilklorür İle Tepkimesi	62
1.10.3.10.	Eugenol'ün Dibromometan İle Tepkimesi	62
1.10.3.11.	Eugenol'ün Çinko Klorür İle Tepkimesi	63
1.10.3.12.	Eugenol'ün Benzendiazonyumklorür İle Tepkimesi	63
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	64
2.1.	Kimyasallar.....	64
2.2.	Cihazlar.....	64
2.3.	4-Nitroftalimid Bileşiğinin Sentezi.....	64

2.4.	4-Nitroftalamid Bileşğinin Sentezi.....	65
2.5.	4-Nitroftalonitril Bileşğinin Sentezi	65
2.6.	4,2'- Dihidroksi 5'-Allil 3'-metoksiazobenzen Sentezi (I).....	65
2.7.	5-Allil-2- {[4-(3,4-diisosiyanofenoksi)fenil]diazetil}6-metoksifenol sentezi..	66
2.8.	Ftalosiyanimlerin mikrodalga yardımcı sentezi (1a, 1b, 1c, 1d).....	67
3.	BULGULAR.....	69
4.	TARTIŞMA.....	74
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	81
	KAYNAKLAR.....	82
	EKLER	92
	ÖZGEÇMİŞ.....	112

ÖZET

AZO GRUBU İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN MİKRODALGA YARDIMLI SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada, eugenol azo boyası içeren yeni metalli ftalosiyanınların sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. Öncelikle, eugenol ve p-hidroksianilin'in tepkimesi sonucu eugenol azo boyar maddesi (I) elde edildi. Daha sonra mikrodalga yardımcı sentez metodu kullanılarak ftalonitril bileşiği (1) sentezlendi. Bu bileşik kolon kromatografisi yöntemi kullanılarak saflaştırıldı. Son olarak, metalli ftalosiyanınların mikrodalga yardımcı sentezi gerçekleştirilmiştir. Ftalosiyanınlar alkol ve etil asetat'ta yıkanarak saflaştırılmıştır. Mikrodalga yardımcı sentez metodu reaksiyon süresini azaltmakta ve ürün verimini arttırmaktadır. Sentezlenen bütün ftalosiyanınlar DMF ve DMSO 'da çözünmektedirler. Elde edilen tüm bileşiklerin yapıları elemental analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV/Vis ve IR spektrumları ile açıklanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanın, mikrodalga, sentez, ftalonitril, eugenol, azo boyar madde

SUMMARY

MICROWAVE-ASSISTED SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PHTHALOCYANINES CONTAINING AZO GROUP

In this work, the new metallophthalocyanines (Co, Ni, Cu, and Zn) substituted with azo compound containing eugenol moiety are described. Firstly, azo compound (I) containing eugenol moiety was synthesized by treating eugenol with p-hydroxyaniline. Then phthalonitrile compound (1) was synthesized by microwave-assisted synthesis method. The purification of phthalonitrile compound (1) was carried out by column chromatographic separation. At the last step, metallophthalocyanines (1a, 1b, 1c, and 1d) were synthesized by the microwave irradiation. The purification of metal phthalocyanine was carried out by washing with alcohol and ethyl acetate. The microwave-assisted synthesis method reduces reaction times and enhances the yield of the reactions. All phthalocyanine compounds are soluble in DMF and DMSO. The structures were confirmed by elemental analysis, ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV/Vis and IR.

Keywords: Phthalocyanine, microwave, synthesis, phthalonitrile, eugenol, azo dye

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

IR	: Infrared Spektrometrisi
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en
DMF	: N,N-dimetilformamit
DMSO	: Dimetil sülfoksit
E.N.	: Erime noktası
mL	: Mililitre
MPc	: Metalli ftalosiyenin
MD	: Mikrodalga
NMR	: Nükleer manyetik rezonans spektrometrisi
Pc	: Ftalosiyenin
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	Ftalimitten metallsiz ftalosiyenin eldesi.....	2
Şekil 2.	Çeşitli o-Dinitril türevlerinden bakır ftalosiyeninlerin sentezi	2
Şekil 3.	(a) Metallsiz ftalosiyenin (H ₂ Pc) (b) Metalli ftalosiyenin (MPc)	4
Şekil 4.	Periodik tabloda ftalosiyenin yapılmış elementler.....	4
Şekil 5.	Karbon içeren ftalosiyenin	5
Şekil 6.	Kurşun(II)ftalosiyenin üç boyutlu yapısı	6
Şekil 7.	Diftalosiyenin tiplerinin şematik gösterimi	6
Şekil 8.	a- Süperftalosiyenin (SPc) b- Subftalosiyenin (SubPc)	6
Şekil 9.	Ftalosiyeninlerin adlandırılmasının özet görünümü	10
Şekil 10.	2,3,9,10,16,17,23,24-oktadodesiloksiftalosiyenin silisyum(IV) dihidroksi bileşiminin açık yapısı.....	11
Şekil 11.	tsCoPc'nin sulu çözeltideki monomer ve dimerik haldeki UV/Vis spektrumu ..	15
Şekil 12.	Fotodinamik terapide hastaya damar yoluyla verilen (1) ışığa-duyarlı ilaç belli bir süre sonra tümörlü dokuda birikir (2). Daha sonra uygun dalga boyundaki ışıkla uyarılan ilaç (3), sadece bulunduğu bölgedeki dokunun tahribatına neden olur (4).....	21
Şekil 13.	Fotodinamik terapi yöntemi ile kanser tedavisi	22
Şekil 14.	Klorofil a'nın yapısı	25
Şekil 15.	Metallsiz ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri	26
Şekil 16.	Metalli ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri.....	27
Şekil 17.	Tetrasübstitüsyonlu ftalosiyeninlerin dört izomerinin yapısı	28
Şekil 18.	Ftalosiyenin sentezinde kullanılan bazı sübstitüe benzen türevleri	29
Şekil 19.	Nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesiyle 2,2'-dibromo- 4,4'dimetoksibenzofenonun sentezi.....	30
Şekil 20.	Sübstitüe ftalonitril sentezi i- M ₂ CO ₃ , DMSO, oda sıcaklığı	32
Şekil 21.	4,5-Dikloroftalonitrile nükleofilik saldırılar	32
Şekil 22.	Bazı naftalonitril türevleri	33
Şekil 23.	Naftalosiyenin	33
Şekil 24.	Asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi ve oluşan ürünler	34
Şekil 25.	Subftalosiyeninler kullanılarak asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi	35
Şekil 26.	Disübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi	36
Şekil 27.	A tipi polimerler.....	37

Şekil 28. B tipi polimerler	37
Şekil 29. C tipi polimerler	37
Şekil 30. D tipi polimerler	38
Şekil 31. E tipi polimerler	39
Şekil 32. Eksenel liganlı ftalosiyanın	39
Şekil 33. Taç eter halkası içeren süstitüe ftalosiyanınler	40
Şekil 34. İmid-amin kondenzasyon tepkimesi	41
Şekil 35. Oluşabilen bazı ara ürünler	41
Şekil 36. ZnPc'nin öne sürülen oluşum mekanizması	42
Şekil 37. Çeşitli başlangıç maddelerinden ftalosiyanınlerin sentezi	43
Şekil 38. Ahmad Shaabani'nin 1998 yılında yaptığı çalışmadaki reaksiyon	43
Şekil 39. Ftalonitril bileşiğinden ftalosiyanın bileşiğinin çözücüsüz sentezi	44
Şekil 40. Ftalik anhidritten çözücüsüz olarak ftalosiyanın sentezi	45
Şekil 41. Modifiye edilmiş bir mikrodalga fırının şekli	46
Şekil 42. Tetra nitro ve sulfo ftalosiyanınlerin mikrodalga yardımcı sentezi	47
Şekil 43. Tetrakis (2, 9, 16, 23- kumulfenoksi) bakır ftalosiyanın sentezi	48
Şekil 44. Tetrakis (1, 8, 15, 22- kumulfenoksi) bakır ftalosiyanınin sentezi	48
Şekil 45. Tetrakis (2, 9, 16, 23-tertbutil) bakır ftalosiyanınin sentezi	48
Şekil 46. Gerçekleştirilen ftalosiyanın reaksiyonlarının şeması	49
Şekil 47. Anilinin β -naftole kenetlenmesi	52
Şekil 48. Azo bileşiklerinde hidrojen bağlarının oluşumu	53
Şekil 49. Azo ve hidrazon boyarmaddesi	56
Şekil 50. Sentezlenen ftalosiyanınin genel şekli	68
Şekil 51. Bileşik I ve Bileşik 1'in Karbon atomlarının numaralandırılması	72
Şekil 52. I'nın kütle fragmentasyonu	78
Şekil 53. 1'in kütle fragmentasyonu	80

EK ŞEKİLLER DİZİNİ

Ek Şekil 1. Bileşik I'nın IR spektrumu	92
Ek Şekil 2. Bileşik I'nın ¹ H-NMR spektrumu	93
Ek Şekil 3. Bileşik I'nın D ₂ O exchange yapılmış ¹ H-NMR spektrumu	94
Ek Şekil 4. Bileşik I'nın ¹³ C-NMR spektrumu	95
Ek Şekil 5. Bileşik I'nın kütle spektrumu (MS)	96
Ek Şekil 6. Bileşik I'nın kütle spektrumu (MSMS).....	97
Ek Şekil 7. Bileşik I'in IR spektrumu	98
Ek Şekil 8. Bileşik I'in ¹ H-NMR spektrumu.....	99
Ek Şekil 9. Bileşik I'in D ₂ O exchange yapılmış ¹ H-NMR spektrumu	100
Ek Şekil 10. Bileşik I'in ¹³ C-NMR spektrumu	101
Ek Şekil 11. Bileşik I'in Kütle spektrumu (MS).....	102
Ek Şekil 12. Bileşik I'in Kütle spektrumu (MSMS)	103
Ek Şekil 13. Co Ftalosiyanın bileşiğinin UV/Vis Spektrumu.....	104
Ek Şekil 14. Co Ftalosiyanın bileşiğinin IR Spektrumu	105
Ek Şekil 15. Ni Ftalosiyanın bileşiğinin UV/Vis Spektrumu	106
Ek Şekil 16. Ni Ftalosiyanın bileşiğinin IR Spektrumu.....	107
Ek Şekil 17. Cu Ftalosiyanın bileşiğinin UV/Vis Spektrumu.....	108
Ek Şekil 18. Cu Ftalosiyanın bileşiğinin IR Spektrumu	109
Ek Şekil 19. Zn Ftalosiyanın bileşiğinin UV/Vis Spektrumu.....	110
Ek Şekil 20. Zn Ftalosiyanın bileşiğinin IR spektrumu	111

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1. Elementlerin ftalosiyanın merkezine bağlanış tipleri.....	8
Tablo 2. Nitroftalonitrillerle yerdeğıştirme reaksiyonları	31
Tablo 3. Bakır ftalosiyanınin ev tipi mikrodalga ve modifiye mikrodalga fırındaki sentez sonuçlarının karşılaştırılması.....	46
Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin fiziksel özellikleri ve verimleri	70
Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin UV/Vis değerleri.....	70
Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin IR değerleri ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$)	71
Tablo 7. Sentezlenen Bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ (δ) Değerleri.....	71
Tablo 8. Sentezlenen bileşiklerin $^{13}\text{C-NMR}$ değerleri.....	72
Tablo 9. Sentezlenen Bileşiklerin Elemental Analiz Sonuçları.....	73

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Ftalosiyanın dört tane pirrol halkasından oluşan makrosiklik bir bileşiktir (Leznoff, 1996). İsmi Yunancada “naphta (rock oil) \approx kaya yağı” olan phthal ön eki ile yine Yunancada mavi anlamına gelen “cyanine” kelimelerinin birleştirilmesiyle ortaya çıkmıştır (Moser, 1983a). Yirminci yüzyılın başlarında bir dizi rastlantı sonucu elde edilen ftalosiyanın bileşiklerinin merkezinde yetmişden fazla farklı metal atomunun koordine kovalent bağlarla değişik şekillerde bağlanabiliyor olması, aromatik karakterinin olması, asit, alkali, ısı ve nem gibi dış etkenlere karşı oldukça kararlı olması bir çok kimyasal ve fiziksel özelliğe sahip olmasına neden olmaktadır. Günümüzde kimyasal sensörler, elektrokromizim, yarı iletken materyal, non-lineer optik, sıvı kristal, boyarmadde ve daha birçok teknolojik ve bilimsel uygulama alanlarının olması ftalosiyanın kimya ve diğer temel bilimler için vazgeçilmez bir madde sınıfı olmasını sağlamıştır (Leznoff, 1996).

Ftalosiyanın sadece boyarmadde olarak kullanılmak üzere 2001 yılında 80000 ton üretilmiştir (Wöhrle, 2001). Ftalosiyanın fiziksel, kimyasal ve biyolojik çalışmalarının yapılabilmesi için uygun çözücülerde belirli düzeylerde çözünebiliyor olması gerekmektedir. Özellikle suda çözünebilir ftalosiyanın kanser tedavisi uygulamalarında (PDT), HIV ve çeşitli biyolojik aktivite özelliklerinin incelenmesinde kullanılmaktadır (Lukyanets, 1999; Vzorov, 2003).

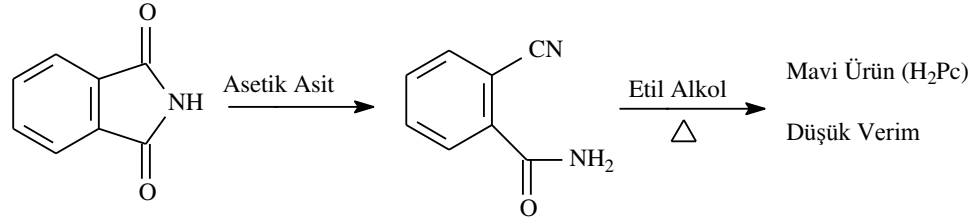
Bu çalışmanın amacı; Mikrodalga yardımcı sentez metodu kullanılarak azo grupları içeren ftalosiyanın sentezlemek ve spektroskopik özelliklerini incelemektir. Literatür çalışması yapıldığında azo gruplarını içeren ftalosiyanın hakkında yapılan çalışmaların az sayıda olduğu tespit edilmiştir (Bozdoğan, 2006). Bu tez, azo grupları içeren ftalosiyanın sentezi ve karakterizasyonu alanında yapılan öncü çalışmalardan birisidir.

Tez çalışması kapsamında ilk olarak eugenol içeren azo boyar madde sentezlendi. Daha sonra bu bileşik 4-nitro ftalonitril bileşiği ile mikrodalga yardımcı sentez metodu kullanılarak azo grubu içeren ftalonitril bileşiği elde edildi. Son aşamada ise elde edilen ftalonitril bileşiği çeşitli metal tuzlarıyla birlikte uygun bir çözücü içinde mikrodalga yardımcı sentez metodu kullanılarak azo grubu içeren ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları elemental analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve UV/Vis spektroskopisi verileriyle karakterize edildi.

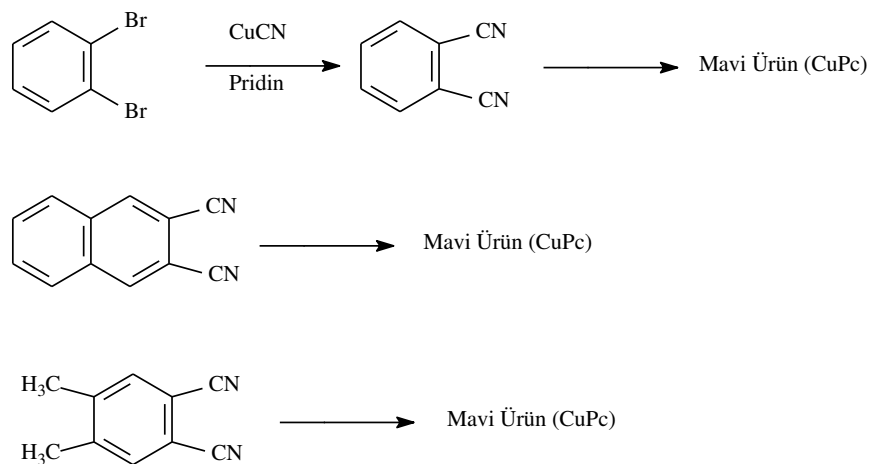
1.2. Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler olarak adlandırılan bu bileşik türü, ilk defa (1,2)-disubstitüe benzen türevlerinin kimyasal dönüşümleri ile elde edildi. İlk ftalosiyanin Braun ve Tcherniac tarafından Londra’da Güney Metropolitan Gaz Şirketine çalışırken, ftalimid ve asetik asitten orto-siyanobenzamid eldesi sırasında rastlantı eseri çözünmeyen koyu mavi renkli bir ürün olarak ele geçti (Şekil1.) (Braun, 1907).



Şekil 1. Ftalimitten metalsiz ftalosiyanin eldesi

1927 yılında Diesbach ve von der Weid, Fribourg (Almanya) Üniversitesinde orto-dibromobenzen ve CuCN’ü pridin içerisinde kaynatarak bakırlı ftalosiyaninleri elde ettiler (Şekil 2.) (De Diesbach, 1927).



Şekil 2. Çeşitli o-Dinitril türevlerinden bakır ftalosiyaninlerin sentezi

Bu bileşik sınıfının yapısının aydınlatılması çalışmalarının başlaması ise yine bir dizi rastlantı sonucu olmuştur. 1928’de Scottish Dyes Ltd şirketinin Grangemouth fabrikasında, ftalikanhidrit ve amonyaktan endüstriyel yolla ftalimid sentezi sırasında, camla kaplanmış olan tepkime kabı ve borularından birinde cam kırılarak çatlak oluştuğu ve tepkime sırasında mavi-yeşil katı ürün oluştuğu gözlemlendi (FePc). Şirket çalışanlarından olan Dandringe ve Dunsworth bu yeni maddeyi incelediler ve ilk incelemeler sonucu bu maddenin oldukça kararlı ve çözünmeyen bir pigment olduğunu saptadılar. 1929 yılında da maddenin özelliklerini ve hazırlanmasını içeren patent, İngiliz Patent bürosu tarafından onaylandı. İsmi ilk başlarda Scottish Dyes olarak anılan bu ürünün patenti, Imperial Chemical Industries (ICI) tarafından 1928 yılında alındı. ICI yetkilileri koyu mavi renkli maddenin yapısını öğrenmek için çok istekli olduklarından bir örneğini Profesör Jocelyn F. Thorpe’ye, Imperial College’e (Londra) gönderdiler (Dandinge, 1929).

Profesör Thorpe bu mavi pigmenti yeni atadığı bir öğretim üyesi olan ve bilimsel yönüyle gelecek vaad ettiğine inandığı Reginald Patrick Linstead’a (1902-1966) çalışması için verdi. Linstead ise daha sonra bu madde için “akademik yönünün olabileceğinin kanıtlanabileceğini düşündüm” diyordu (Barton, 1968).

Linstead elementel analiz, ebulyoskopik moleküler kütle tayini, oksidatif degradasyon (ftalimide dönüşüyor) tekniklerini birleştirerek ve kullanarak H₂Pc’nin yapısını tespit etti (Şekil 3). Yine 1933 yılında ftalosiyanın kelimesini ilk kullanan kişi Linstead’tır. Linstead ftalosiyanın ismini çeşitli ftalik asit türevlerinden elde edildiklerini işaret etmek için temeli eski Yunancada “naphta (rock oil ≈ kaya yağı)” olan phthal ön eki ile yine Yunancada mavi anlamına gelen “cyanine” kelimelerini birleştirerek bu yeni maddeyi ftalosiyanın (phthalocyanine) olarak adlandırdı (Moser, 1983a).

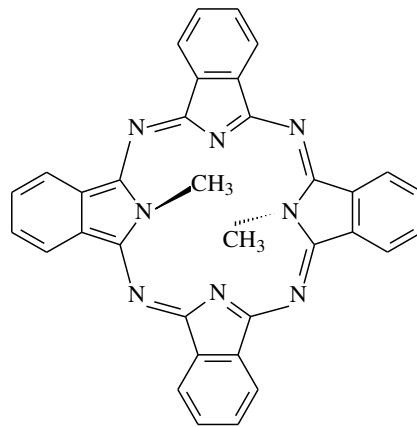
1935 yılında The New York Times’da ftalosiyanınlar hakkında şunlar yazılmaktaydı. “Yüzyılın ilk mavi pigmenti keşfedildi. Londra Kasım 25. Pigmentin kalitesi ve üretiminin temeli bugün Imperial Chemical Industries Ltd tarafından açıklandı. Monastral Fast Blue diye adlandırılan bu bileşik yüzyılın ilk keşfedilen boyarmaddesidir.” Monastral Fast Blue bakırftalosiyanının ticari ismidir (Cronshaw, 1942).

Linstead’ın yaptığı çalışmalar ve Profesör J. Monteath Robertson ve arkadaşlarının X-ray difraksiyon tekniklerini kullanarak yaptıkları çalışmalar sonucunda ftalosiyanınların dört tane simetrik iminoisindol ünitesinden oluştuğu ve molekülün merkezinde metalin çapına bağlı olarak çeşitli metallerin bulunabileceğini tespit ettiler (Cronshaw, 1942).

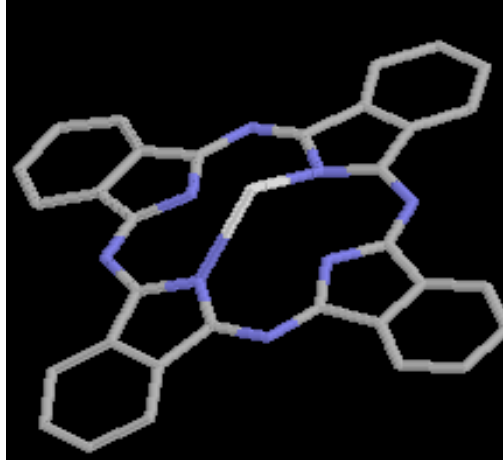
Günümüzde ise ftalosiyanın merkezinde yetmişten fazla, farklı elementel iyonun olduğunu görmek mümkündür (Şekil 4.). Son yıllarda merkezinde karbon bulunan ftalosiyaninlerde sentezlenebilmiştir (Şekil 5.) (Khanamıryan, 1990).

Bu metallerin ftalosiyanın halkası ile nasıl ve hangi kimyasal şartlarda koordine olabildiği belirtilmiştir (Moser, 1983a; Moser, 1983b). Seçilen metal iyonu, ftalosiyanın fiziksel özelliklerine etki edebilir. Makrosiklik bir bileşik olan ftalosiyaninler genellikle dianyon (pc^{-2}) şeklinde bulunurlar ve bu özelliklerinden dolayı indirgen ve yükseltgen olan farklı oksidasyon basamaklarına sahip olabilirler.

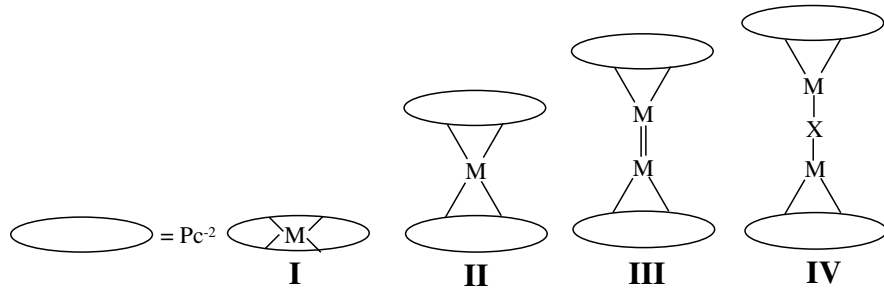
Birçok metal iyonu (Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} ... gibi) ftalosiyanın merkezine sıkıca tutunduklarından, uzaklaştırılmaları oldukça zordur ve uzaklaştırılmaları ftalosiyanın bileşiğinin bozunarak parçalanmasına sebep olabilir. Siklotetramerizasyonun oluşmasında metal iyonları kullanmak template etkiye sebep olacağından metal varlığı verimin yüksek olmasına ve kararlı ürünlerin oluşmasına neden olur. Merkezdeki metallerin bir çoğu ftalosiyaninlerin şeklinin bozulmasına sebep olmaz. Bazı metal iyonları ise merkeze bağlanamayacak kadar geniş bir çapa sahiptir (Pb^{2+} gibi). Bu durumda metal, ftalosiyanın halka düzleminin altında veya üstünde bulunmaktadır (Şekil 6.). Normalde oksidasyon basamağı +1 olan metal katyonları için merkez azot atomları iki iyonlu bir liganttır. Bununla birlikte katyonlar merkezde yer bulamazlar, böylece iyonlar ftalosiyanın halka düzleminde dışarı doğru yönelirler ve substitüe olmamış ftalosiyaninlerin çözünmemelerine neden oldukları, bilinen moleküler içi kuvvetlerin bölünmesine ve dağılmasına sebep olmaktadır (Ziolo, 1981a).



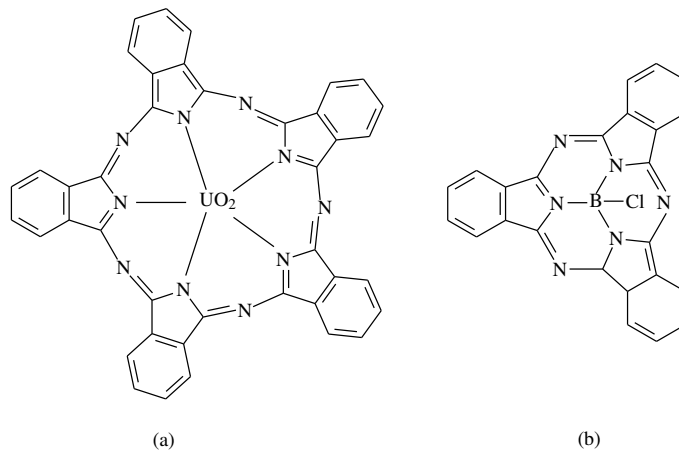
Şekil 5. Karbon içeren ftalosiyanin



Şekil 6. Kurşun(II)ftalosiyaninin üç boyutlu yapısı



Şekil 7. Diftalosiyanin tiplerinin şematik gösterimi



Şekil 8. a- Süperftalosiyanin (SPc)

b- Subftalosiyanin (SubPc)

Tablo 1.'de elementlerin ftalosiyaninlerle nasıl koordine olduğu gösterilmeye çalışılmıştır.

Böylece alkali metal türevleri içeren ftalosiyanimler örneğin Li_2Pc veya Na_2Pc polar organik çözücülerde çözünürlüklerinin artmasına neden olurlar (Ziolo, 1981b). Metal iyonlarının yükseltgenme basamağı +2 den fazla ise kullanılan aksial ligandların etkisi ile çözünürlük artırılabilir (Leznoff, 1996).

Bazı geniş çaplı lantanidler (nadir toprak metalleri) metal katyonları iki ftalosiyanim halkasıyla ayrıcalıklı ve ilginç kompleksler yaparlar. Sandöviç kompleks olarak adlandırılan bu yapılar, özellikle fiziksel bir özellik olan elektrokromizim açısından çok önemli özellikler gösterirler. Sandöviç oligomerler on tane ftalosiyanim halkasının HgPc ile tepkimesinden oluşmuştur (George, 1992).

Şekil 7’de tip III şeklinde gösterilen ftalosiyanimlerle koordine olabilen metaller Mo, Re, Ru, Os, Rh ve Ir’dur. Ru’un $[(\text{PcRu})_2]_n$ ($n=6$) şeklinde oligomerik yapıda olduğu tespit edilmiştir. Yine bir başka çalışmada RuPc ’nin oksijenle yükseltgenmesiyle $\text{HO}-(\text{PcRu-O})_n\text{-H}$ ($n=11$) şeklinde kompleksleşmenin olduğu görülmüştür (Ercolani, 2000).

Tip IV şeklinde gösterilen ftalosiyanimler ise oldukça ilginçtir. Koordine olabilen metallerin sayısı sınırlıdır (Cr, Mn, Fe, Ru). Kompleksleşmeyi oluşturan X; O, N ve C olabilir. $\text{PcFe(III)-O-Fe(III)Pc}$, PcM-N-MPc ($M= \text{Cr, Mn, Fe}$), $\text{PcFe(IV)=C=Fe(IV)Pc}$ şeklindeki kompleksleşmeler yaptığı görülmüştür (Day, 1975).

Tablo 1. Elementlerin ftalosiyanın merkezine bağlanış tipleri

	Element	Yükseltgenme Basamağı	Kısaltma	
I. Tip	H, Li, Na, K	1+	H ₂ Pc, Li ₂ Pc, Na ₂ Pc, K ₂ Pc	
Ftalosiyanınler	Be, Mg, Ca, Mn, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba, Pt, Au, Pb	2+	BePc, MgPc, CaPc, MnPc, NiPc, CuPc, ZnPc, AgPc, CdPc, BaPc, PtPc, AuPc, PbPc	
	Cr, Fe, Co	2+, 3+	CrPc, FePc, CoPc	
	Al, P, Sc, Ga, As, Y, Rh, Pd, In, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Tl, Bi, B	3+	AlPc, PPc, ScPc, GaPc, AsPc, YPc, RhPc, PdPc, InPc, LaPc, PrPc, NdPc, SmPc, EuPc, GdPc, TbPc, DyPc, HoPc, ErPc, TmPc, YbPc, LuPc, TlPc, BiPc, BPc (1 aksial)	
	Si, Ge, Zr, Nb, Ru, Sn, Hf, Os, Ir, Th, Pa	4+	SiPc, GePc, ZrPc, NbPc, RuPc, SnPc, HfPc, OsPc, IrPc, ThPc, PaPc (2 aksial)	
	Ti	3+, 4+	TiPc (=O veya 2 aksial)	
	V	3+, 4+	VPc (=O veya 2 aksial)	
	Re	3+, 4+	RePc (1 veya 2 aksial)	
	Tc	4+	TcPc (?)	
	Hg	4+	HgPc (2 aksial ve ya oligomerler)	
	U	4+, 6+	UPc (2 aksial)	
	Mo	4+, 5+	MoPc (=O veya 2 aksial)	
	Sb	4+, +5	SbPc (1 veya 2 aksial)	
	Ta	5+	TaPc (2 aksial)	
	W	2+, 5+	?	
	II. Tip	Sc, Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Tl	3+	ScPc ₂ , YPc ₂ , PrPc ₂ , NdPc ₂ , SmPc ₂ , EuPc ₂ , GdPc ₂ , TbPc ₂ , DyPc ₂ , HoPc ₂ , ErPc ₂ , TmPc ₂ , YbPc ₂ , LuPc ₂ , TlPc ₂
	Ftalosiyanınler	Zr, Ce, Hf, Th, Pa, Np, Am, Ti	4+	ZrPc ₂ , CePc ₂ , HfPc ₂ , ThPc ₂ , PaPc ₂ , NpPc ₂ , AmPc ₂ , TiPc ₂

Ac ve W gibi bazı elementlerin ftalosiyaninlerle koordine olduğu fakat koordinasyonun nasıl gerçekleştiği konusunda çok fazla bilgi mevcut değildir (McKeown, 1942).

U ve B'un koordinasyonunda ise daha değişik durum ortaya çıkar. Ftalosiyaninlerin ağabeyleri diye adlandırılan süperftalosiyaninler Uranyumun, küçük kardeşleri diye adlandırılan subftalosiyaninler ise Bor'un koordine olması ile elde edilmişlerdir (Leznoff, 1996).

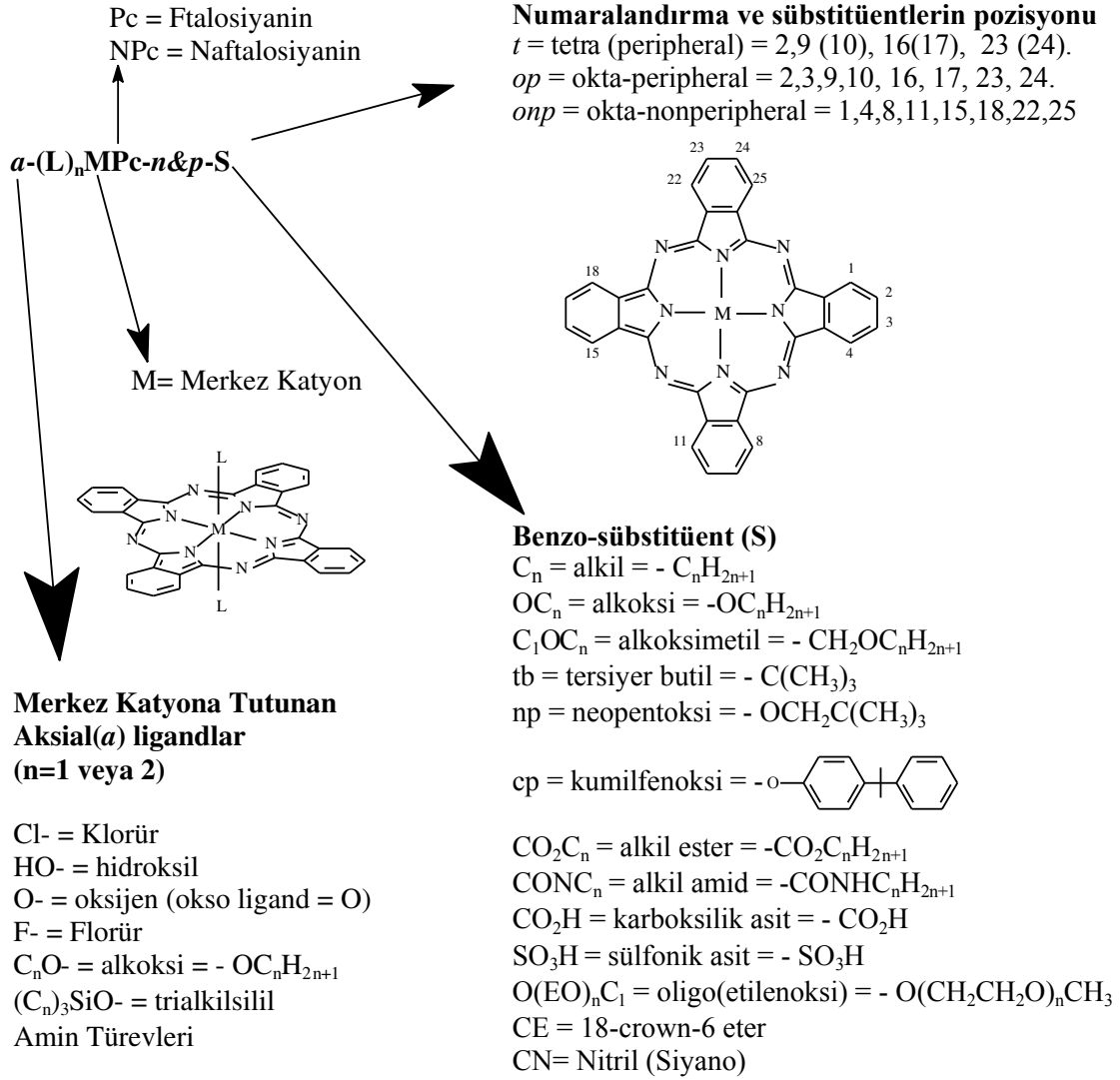
Süper ftalosiyaninler dört tane iminoisindol yerine beş tane iminoisindolden oluşur (Şekil 8.). Bu bileşikler uranyumoksit ve Sn^{4+} gibi geniş yarıçaplı katyonlarla template tepkimesi sonucu oluşur. Süperftalosiyaninler (SPcs); ftalonitril, susuz uranilklorür veya kalay (IV) klorürün DMF içinde 170°C sıcaklıkta 30-80 dakika ısıtılmasıyla elde edilmiştir (Day, 1975; Kraut, 1988; Marks, 1978).

Subftalosiyaninler ise sadece üç tane iminoisindol alt ünitesinden oluşur ve bor gibi küçük yarıçaplı katyonların template tepkimesiyle elde edilebilir (Şekil 8). Subftalosiyaninler (SubPcs); ftalonitril, BX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{C}_6\text{H}_5$)'ün 1-klornaftalin içinde 240°C sıcaklıkta ısıtılmasıyla elde edilebilir (Geyer, 1996; Zykowski, 2000).

1.2.2. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Klasik sistemlerdeki adlandırmalarda, ftalosiyanin merkezindeki metal katyondan sonra, organik iskeletteki mevcut substitüentin adı ilave edilerek adlandırma yapılabilir. Ftalosiyaninler için geliştirilen adlandırma sistemi ile bir çok ftalosiyanin türevlerini adlandırmak mümkündür. Ftalosiyanin türevleri için gerekli kısaltmalar yapılarak ftalosiyaninin moleküler yapısı hakkında da fikir verilir.

Fakat IUPAC, adlandırma sisteminin çok fazla uzatılmasını istememektedir. Ftalosiyanin halkası şekil 8.'deki gibi numaralandırma sistemi ile numaralandırılır. Bu makrosiklik sistemde dört benzen halkasına bağlanabilecek onaltı yer vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 karbon atomları periferel (dış, dışa ait) yerler diye adlandırılır. 1,4,8,11,15,18,22,25 karbon atomları ise non-periferel (periferel olmayan=np) yerler diye adlandırılır (Şekil 9.) (Thomas, 1990).

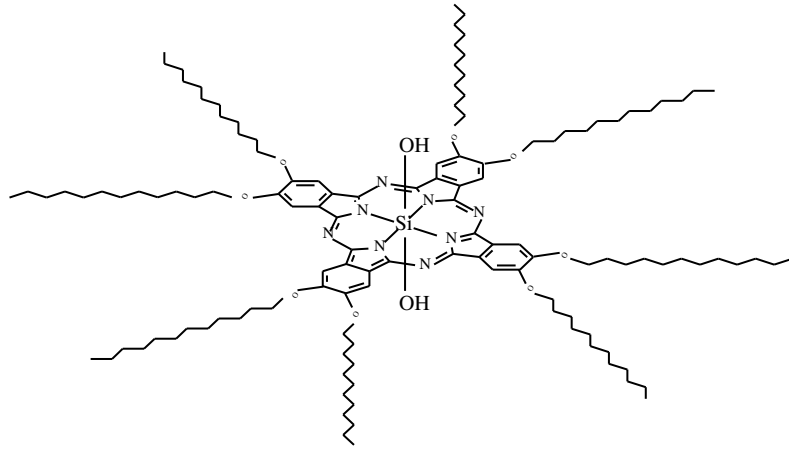


Şekil 9. Ftalosiyeninlerin adlandırılmasının özet görünümü

t simgesi ile gösterilen kısaltma ise dört farklı izomere meydana gelen periferik dört sübstitüentli ftalosiyeninlerin gösterimidir. Örneğin metallsiz tetra-terciyer-butil ftalosiyenin H₂Pc-*t*-tb diye kısaltılarak gösterilir. Ftalosiyanine makrosiklik bir grup bağlanmış ise ftalosiyaninden sonra kısaltılması yapılabilir. Sentez yolu tespit ve tayin edilmiş olmasına rağmen nonperipheral dört sübstitue gruplu ftalosiyeninlerin özelliklerini içeren çalışmalar çok fazla mevcut değildir (George, 1995). Fakat okta sübstitüentli periferik ve nonperiferik ftalosiyeninlerin birçok farklı kimyasal ve fiziksel özelliği incelenmiştir. Bu ftalosiyeninler *op* ve *onp* kısaltmalarıyla birbirinden ayrılabilir. Örneğin sıvı kristal özellik gösteren 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzil-ftalosyanin nikel(II) NiPc-*onp*-

C₆ şeklinde kısaltılabilir. C₆ ile ifade edilen kısım sekiz tane nonperipharel alkil gruplarını belirtir ve her biri altı karbon içerir (C₆H₁₃ şeklinde).

Karşılıklı ligandlar merkez kationuna bağlı olan iyonlardır. Örneğin ftalosiyanın türevidir olan 2,3,9,10,16,17,23,24-oktadodesiloksiftalosiyansilisyum(IV) dihidroksi bileşiği kolayca *a*-(HO)₂SiPc-op-OC₁₂ şeklinde kısaltılabilir (Şekil 2.10.) (McKeown, 1998).



Şekil 10. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktadodesiloksiftalosiyansilisyum(IV) dihidroksi bileşiğinin açık yapısı

1.3. Ftalosiyaninlerin Tepkimeleri

Ftalosiyaninlerin reaksiyonları, sulu veya susuz ortamlardaki çözümleri ile ilgilidir. Metalik veya yarı metalik hazırlanmış olan ftalosiyaninlerin oldukça düşük çözünürlükleri, kimyasal yönlerinin geliştirilmesi ve açıklanması için hiçde kolay değildir (Moser, 1983b).

1.3.1. Ftalosiyaninlerin Asit-Baz Tepkimeleri

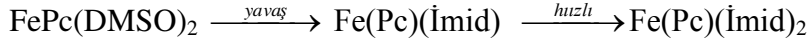
Ftalosiyaninler amfoterik özelliğe sahiptir. Örneğin, metallsiz ftalosiyanin içindeki iki tane imino protonunu kaybederek anyon şeklini (pc⁻²) alır. Mümkün olabilen protonlama bölgesi içindeki bazik azot atomları ve onları destekleyen 4 tane köprü azot atomundan oluşur (Moser, 1983b). Buna rağmen metal içeren ftalosiyaninler, metallsiz ftalosiyaninlerin asitliği hakkında hiçbir etkisinin olup olmadığı bilinmeyen hacimli tetradentat ligandın basit tuzları şeklinde tanımlanabilir. İçteki azot atomlarının mümkün olan protonasyonu, tahminen elektrostatik itme veya sterik toplanmanın etkisiyle, tahmin edilen stereokimyasal değişmelere sahip olduğu, bilinen bazı porfirin türevlerinin

protonasyonu da kısmen ilgilidir. Kondüktometrik ve spektrometrik teknikler kullanılarak, metalsiz ftalosiyanın bazı kuvvetli asit ve bazlarla reaksiyonları incelenmiştir. Kuvvetli bazların varlığında, metalsiz ftalosiyanın çözeltileri, metalli ftalosiyanın spektrumuna benzer spektrumlar verdiği görülmüştür. Asit ilave edildiğinde ise ftalosiyanın çözeltilerin spektrumlarının normal hale döndüğü görülmüştür. Bu durum merkezdeki imino gruplarının geri dönüşümlü olarak protonasyonu ile ilgilidir. Klorosülfirik asit içinde metalsiz ftalosiyanın ve bakır ftalosiyanın çözeltilerinin elektriksel kondüktivite sonucu göstermiştir ki, her Pc molekülü dört klorosülfat iyonu ile tamamlanmıştır. İncelemelerde, bu asidik çözeltide sadece ftalosiyandeki 4 tane köprü azot atomu protonlanmıştır (Moser, 1983b).

10^{-5} - 10^{-4} M civarında yaygın organik çözücülerde çözünen ftalosiyaninler, UV/Vis spektrumunda görünür bölgede yüksek molar absorbtivite katsayısı gösterirler ve bu konsantrasyonlarda ftalosiyanın reaksiyonu gözlemlenebilir. Genellikle şiddetli ($\pi \rightarrow \pi^*$) bandı metal ftalosiyanın UV/Vis spektrumunda 600-700 nm arasında gözlenirken, metalsiz ftalosiyanın de yine bu bölgede yaklaşık olarak birbirine eşit olan iki band gözlenir. Metal içeren ve metal içermeyen ftalosiyanın bileşikleri bu özelliklerinden dolayı 600-700 nm bölgesinde spektrumlarına bakılarak kolaylıkla ayırt edilebilir. Fakat 10^{-4} - 10^{-6} M konsantrasyonu civarında çözelti halinde ftalosiyaninler dimerleşirler (Moser, 1983b).

Metalsiz ftalosiyaninler ve substitue olmamış metal ftalosiyaninlerin genellikle yaygın organik çözücülerde çözünmezler. Bununla birlikte, derişik sülfirik asit gibi oldukça asidik ortamda çözünürler. Tahminen, pridin bazik azot atomlarına benzer şekilde halkadaki 4 tane köprü azot atomlarının protonlanması şeklinde çözünmektedir. Bunun kanıtlarından biri; film haline getirilmiş ftalosiyanın konsantre HCl veya HBr içinde, gaz HCl veya HBr ile tepkimesinden Fe-ftalosiyanın köprü 4 azot atomunda sadece birisine, bir tane protonu bağladığı görülmüştür (FePc.HCl)(Moser, 1983b). Ftalosiyaninlerin çözelti içerisinde bu şekilde olabilmeleri için yüksek asidik çözücülere ihtiyaç duyulmaktadır. Yüksek asidik ortamda, çeşitli Pc'lerin protonasyonunun derecesi için, 25°C de N₂ altında HSO₃Cl çözeltisi içinde kondüktometrik ölçümleri yapılmış ve güvenilir değerler elde edilmiştir (Braun, 1907). SO₃Cl⁻ iyonları, çözelti ortamlarında oldukça hareketlidir. Sonuçta, her bir metalsiz ftalosiyanın ve bakırftalosiyanın molekülü için 4 tane SO₃Cl⁻ iyonunun oluştuğu kondüktometrik ölçümlerle ispatlanmıştır. Bu durumda halkadaki 4 tane azot atomu protonlanmıştır (Moser, 1983b).

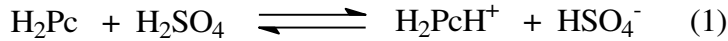
FePc aksial pozisyonundaki DMSO moleküllerinin imidazol ve N-süstitüe imidazol ile yer değiştirdiği görölmüştür. Kare düzlemsel FePc'nin, DMSO içinde muhtemelen FePc(DMSO)₂ şeklinde çözüdüğü, iki tane çözücü molekülünün merkez atomuna bağlandığı ve aşağıdaki şekilde imid ile yerdeğiştirdiği düşünölmüştür (Moser, 1983b).



1.3.2. Sülfürik Asit İçinde Ftalosiyaninlerin Davranışı

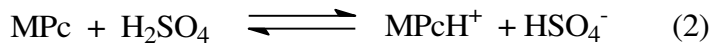
Cu²⁺ (CuPcCl₁₅), Al³⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺ ve V⁴⁺ içeren metalik ftalosiyaninlerin, sülfürik asitin çeşitli konsantrasyonlarıyla nasıl etkileştiği incelenmiştir. Merkez atomuyla bağların kararlılığı ve HSO₄⁻, çözücünün çözüme kapasitesinden bağımsızdır. Seyreltilmiş sülfürik asitteki serbest su molekülleri metal atomlarıyla olan bağları zayıflatığı bilinmektedir (Moser, 1983b).

H₂Pc'nin 17 M H₂SO₄ içindeki çözünlüğü, 25°C' de tayin edilmiş ve aşağıdaki reaksiyon için denge sabiti tespit edilebilmiştir (Moser, 1983b).

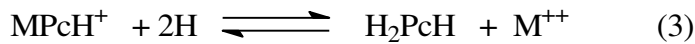


Kantitatif çalışmalar ise, 14-17 M H₂SO₄ içerisinde metal ftalosiyaninlerin hidroliziyle yapılmıştır.

15-17 M H₂SO₄ içinde metal ftalosiyaninlerin çözünlüğünün denge sabiti aşağıdaki eşitliğe göre tespit edilmiştir.



H₂SO₄ içinde metalli ftalosiyaninin çözünlüğü aşağıdaki reaksiyona göre gerçekteşir.



MgPc ve PbPc'nin sülfürik asit içindeki çözünlüğü tayinleri, 17M H₂SO₄ çözültisi içinde yapılmıştır (Moser, 1983b).

15-17 M H₂SO₄ içinde CuPc, CuPcCl₁₅, ZnPc, ZnPcCl, CoPcCl ve AlPcCl(HSO₄) ün çözünlüğü ve denge sabitleri eşitlik (3)'e göre tayin edilmiştir.

Rh(III), Os(IV), Ga, Al, Ni, Co gibi V, Zn, Pt, Pd ve Cu içeren ftalosiyaninlerin de çözünlüğü kinetikleri çalışılarak, metal porfirinlere benzer olduğu tespit edilmiştir (Moser, 1983b)

Ftalosiyeninler, oleum ve klorosülfonik asit içinde, sülfirik asitten daha iyi çözülmüşlerdir. Oleum ve klorosülfonik asitte çözünlüklerinin denge sabitleri de hesaplanmıştır (Braun, 1907).

Sülfirik asit içinde polimerik H₂Pc, CuPc ve CoPc'nin kararlılığı ve çözünmesinin çalışması sonucunda polimerik metal ftalosiyeninlerin, monomerik ftalosiyeninlerden 2 ile 4 kat daha fazla zaman süresince H₂SO₄ içinde daha kararlı olduğu görülmüştür (Moser, 1983b).

Os, V, Sn, Al, Ir, Rh, Ru, Ga içeren ftalosiyeninlerin hidrojen sülfatları ve Zn, Cu, Co, Pt, Pd ve Ni içeren ftalosiyeninler için protonasyon dengesi, spektroskopik yöntemlerle sadece mono protonlanmış türleri olduğu şeklinde tayin edilmiştir.

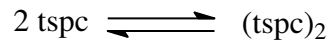
% 43-96 lık H₂SO₄ içinde 4,4',4'',4'''-tetrakarboksilik CuPc ve CuPc çözeltilerinin UV/Vis spektrumlarında her iki bileşik içinde birkaç tane protonasyon dengesi görülmektedir (Moser, 1983b).

1.3.3. Sulu Çözeltide Tetrasülfo Ftalosiyeninlerin Davranışları

Sulu çözeltide 4,4',4'',4'''-tetrasülfo Pc'lerin polimerizasyonu, dimerizasyonu ve birleşmeleri, iyonik şiddet, denge sabiti, birleşmelerinin kinetiği, çözücü ve çözünen moleküllerinin etkileri gibi faktörler göz önüne alınarak çalışılmıştır. UV/VIS spektrofotometresi, bu olayın çalışılması için oldukça uygun olan bir yöntemdir. Cu(II), Zn(II), V(II), Fe(III) ve Mn(II) tetrasülfo Pc'lerin sulu çözelti içinde dimerize olduğu bilinmektedir (Şekil 2.2.3.1).

Dimerizasyon ve monomer-dimer dengesi aşağıdaki denge ile gösterilmiştir.

(*t*s= tetrasülfo)



$$K_D = \frac{[(\text{tspc})_2]}{[\text{tspc}]^2}$$

(Cotspc)₂ ve (Zntspc)₂'nin, (Cutspc)₂ ve (H₂tspc)₂ den daha az kararlı olduğu görülmüştür. Bu durum (Cotspc)₂ ve (Zntspc)₂'nin aksial koordinasyon siteleri olduğundan bunların su molekülleri ile tamamlanmış olduğunu göstermektedir (Moser, 1983b). 17-60 °C' de, sulu çözeltide tipik dimerleşme sabiti log K_D, Fe(III), H₂, Co(II) ve VO(II)tspc için 5.4 ile 8.2 civarındadır.

Fe(III)tspc'nin su içerisindeki 10⁻⁵M konsantrasyonundan, daha az konsantrasyonlarda dimerleştiği, daha yüksek konsantrasyonlarda polimerleştiği görülür.

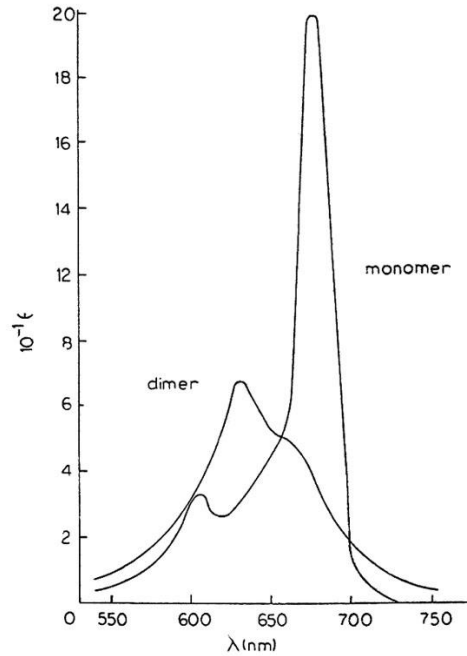
Su, dimerik Co(II)tspc'nin oluşmasına izin veren tek çözücüdür (Abel, 1976). Monomer (M) ve dimer (D) arasındaki denge, su-etanol ve su-metanol karışımları içinde monomer-dimer denge ilişkisi aşağıdaki gibidir (Moser, 1983b).

$$K = [D] / [M]^2 [H_2O]^n \quad (n \approx 12)$$

Su moleküllerinin, hidrojen bağlarıyla monomerleri birbirine bağlayarak spesifik rol oynadıkları düşünülür. Co(II)tspc, alkali çözeltisinde moleküler oksijenin doyurulması sonucunda oluşan reaksiyon tersinirdir. Monomer-dimer sistemi, nötral pH'da oldukça çok rastlanılır. Alkali çözeltilerde ve oksijen ilavesi durumunda dimer yönüne daha çok rastlanılmıştır (Moser, 1983b).

Co(II)tspc için, termodinamik parametrelerde tayin edilmiştir (Gruen, 1973; Blagrove, 1973). $10^{-5}M$ dan daha düşük konsantrasyonlarda ise dimerleşmeden daha çok molekülün agregasyona uğradığı düşünülür (Moser, 1983b).

H₂Pc sülfanatların çözeltilerinde absorpsiyon spektrumu ölçümlerinde, su içinde $10^{-4}M$ da H₂Pc sülfanat molekülün dimerleştiği, $10^{-6}M$ 'da monomer ve dimerin karışımı şeklinde bulunduğu, $10^{-2}M$ da ise dimer ve tetramer karışımı halinde bulunduğu tespit edilmiştir (Bernauer, 1961, 1962, 1963; Farina, 1972).



Şekil 11. tsCoPc'nin sulu çözeltideki monomer ve dimerik haldeki UV/Vis spektrumu

1.4. Ftalosiyanimleri Saflaştırma Metodları

Metalli ve metalsiz ftalosiyanim (MPc ve H₂Pc) türevlerinin saflaştırılmasında organik bileşiklerde olduğu gibi klasik saflaştırma metodları yaygın olarak

kullanılmamaktadır. Çünkü bu bileşikler genellikle (MPc ve H₂Pc) kuvvetli asitlerde ve ~ 550 °C'nin üzerinde kararlı olduklarından bunların saflaştırılmasında bazı özel saflaştırma metodları uygulanmaktadır (Moser, 1983b).

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

Süstitüe ftalosiyanimler ise süstitüe gruplarından dolayı molekül ağırlıklarının artması ve süstitüe gruplar arasında bir dipol-dipol etkileşmeleri olması nedeniyle süblimleşme ile saflaştırılamazlar. Bu yüzden, bazı sekiz süstitüentli (alkil zincirli türevleri) ftalosiyanimler de süblimasyonla saflaştırılamadığı, buna karşılık bazı dört süstitüentli ftalosiyanimlerde ise gerçekten süblimasyon metodları uygulanarak saflaştırılabildikleri görülmüştür (Leznoff, 1996).

Bazı süstitüe ftalosiyanimlerde süstitüe grupların büyüklüğüne bağlı olarak moleküldeki toplanma (aggregasyon) engellenir. Bu tür ftalosiyanimlerin saflaştırılmalarında süblimasyon metodları kullanılmaktadır. Bir kısım süstitüe ftalosiyanimler ise organik çözücülerde çözüldükten sonra silikajel veya alümina bulunan kolondan geçirilerek saflaştırılabilmektedir. Bazı süstitüe ftalosiyanimler de konsantre sülfürik asit içinde çözüldükten sonra soğutulduğunda bozunma oranının arttığı görülmüştür. Örneğin, tetra t-butilftalosiyanimin, oktametoksi ftalosiyanimin ve 2,3-naftalosiyanimin gibi bileşikler derişik sülfürik asit içinde tamamen bozunmaktadırlar. Bu ortamda oktafenil ftalosiyanimin bileşiği ise sülfolanmaktadır. Bir kısım ftalosiyanimler ise derişik sülfürik asit içinde çözünmemektedirler. Bu yüzden süstitüe ftalosiyanimlerin kons. Sülfürik asit içinde çözünmesi ve çökelek oluşturması, süstitüe ftalosiyanimler için bir saflaştırma metodu gibi görünse de nadiren kullanılabilmektedir.

Çözünürlüğü az olan süstitüe ftalosiyanimlerin saflaştırılmasında ise bileşiği önce derişik sülfürik asit ile çözmek ve sonra da çöktürmek ya da süblimasyon kullanılamamakta, bu tür bileşikler için bazı organik çözücüler ve su ile sadece basit yıkama işlemleri yapılmaktadır.

Yaygın organik çözücülerde çözünen pek çok süstitüentli ftalosiyanınların saflaştırmasında ise, kolon kromatografisine ilaveten ekstraksiyon ve tekrar kristallendirme gibi metodlar kullanılabilir (Leznoff, 1996; Moser, 1983a; Moser, 1983b).

1.4.1. Süstitüe Grup İçeren Ftalosiyanınların Saflaştırma Metodları

Süstitüe grup içeren ftalosiyanınların

a- Derişik sülfürik asit içinde çözümlenerek daha sonra üzerine buz veya soğuk su ilavesi ile çöktürülerek,

b- Derişik hidroklorik asit içinde çözümlenerek daha sonra üzerine baz içeren çözelti ilavesi ile çöktürülerek (bu metod özellikle amino grubu içeren süstitüentli ftalosiyanınların için)

c- Herhangi bir organik çözücünde çözümlenerek alümina üzerinden kolon kromatografisi ile izole edilerek, ve elde edilen çözeltinin çözücüsü uzaklaştırılarak veya yeniden kristallendirilerek,

d- Herhangi bir organik çözücünde çözüldükten sonra normal silika gel kullanılarak kolon kromatografisi ile flaş veya vakum metodları kullanılarak ayrılır ve daha sonra çözücüsü evaporatörde uzaklaştırılarak veya tekrar kristallendirilerek,

e- Jel permasyon kromatografisi kullanılarak,

f- Çözünmeyen süstitüentli ftalosiyanınların farklı çözücüler ile yıkanıp safsızlıkları uzaklaştırılarak,

g- Çözünen süstitüentli ftalosiyanınların çözünmeyen safsızlıklardan, farklı çözücülerle ekstraksiyonu ile ve bu ekstrakte edilmiş süstitüentli ftalosiyanınların çözücülerinin evaporatörde uzaklaştırılması veya tekrar kristallendirilmesi ile,

h- Süblimasyon metodları ile,

i- Diğer metodlarla birlikte ince tabaka kromatografisi (TLC) ile,

k- Yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) kullanılarak saflaştırılabilir

Bunlardan a-k saflaştırma metodları ile süstitüe ftalosiyanınların saflaştırılmalarındaki ortak problemlerimiz ifade edilmektedir.

Burada metod b için başlıca problem istenilmeyen amino safsızlıkları için çözme ve tekrar çökelek oluşturma ile ilgili güçlük söz konusudur.

C ve d metodlarında ise kromatografik metodlar ile çözünen süstitüentli ftalosiyanınların mükemmel olarak ayrılması sağlanır (Leznoff, 1996).

Sübstitüe grup içeren veya içermeyen metalli ve metallsiz ftalosiyenin bileşiklerinin saflığı ince tabaka kromatografisi (TLC) veya kolon kromatografisi ile belirlenebilmektedir. Öyle ki, saf bir ftalosiyenin bileşiğinin gösterdiği saflık ince tabaka kromatografisi üzerinde bir leke, kolon kromatografisinde ise sadece bir band şeklinde görülmektedir. Ayrıca bu bileşiklerin saflığı kütle spektrumu, elementel analiz sonucu ve diğer spektroskopik teknikler ile de belirlenebilmektedir.

Metod e deki jel permasyon kromatografisi ile ftalosiyeninler molekül hacimlerine (büyüklüğüne) göre ayrılabilir. Bu metod kullanılarak iki çekirdekli ftalosiyeninler, büyüyen konformasyondan dolayı bir çekirdekli ftalosiyeninlerden ayrılabilir. Kolonda, alümina veya silika gel üzerinden çok küçük safsızlıklar uzaklaştırılarak saflaştırma yapılabildiği gibi, % 1'lik tersiyer zincirli divinilbenzen-stiren kolloidi kromatografi kolonuna konarak bunun üzerine toplanma sonucunda saflaştırma yapılabilir (Leznoff, 1996).

Çok çözünen sübstitüentli ftalosiyeninler ise çözücü ile yıkanarak çözünen safsızlıklardan ayrılabilir. Fakat bu metod, çözünmeyen diğer safsızlıklar uzaklaştırıldıktan sonra uygulanır. DMF, DMSO, kinolin, metanol veya diğer bazı çözücülerde ftalosiyeninler çözülür, alümina veya silika gel içeren kolondan çok hızlı bir şekilde geçirilirse, çözünmeyen pek çok safsızlıklar ve polimerler ayrılabilir. Bu metod, son zamanlarda sentezlenen pek çok ftalosiyenin saflaştırılmasında kullanılmaktadır.

Yukarıda metod i olarak belirtilen ince tabaka kromatografisi (TLC) ftalosiyeninlerin çok küçük miktarlarının ayrılmasında kullanılabilir. Fakat ince tabaka kromatogramlarından geri kazanım oldukça düşük düzeylerde olabilmektedir. Yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) ise sübstitüe grup içeren ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında pek başarılı olamamıştır (Leznoff, 1996; Moser, 1983a; Moser, 1983b).

1.5. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları

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

1.5.1. Boya

Imperial Chemical Industries çalışanları ilk bulunuş yıllarında ftalosiyanınin çok üstün pigment (boyarmadde) özelliği olduğunun hemen farkına varmışlardır. Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismiyle bakır ftalosiyanınin ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfirik asitten yeniden çöktürmeyle a-tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanınin pigmentinin parlaklığı artırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat b-tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyanıninler kullanılmıştır. Kısa süre sonra sülfolanmış ftalosiyanıninler olarak suda çözünür boyalar, tekstil kullanımları için kalıcı boyalar bulunmuştur (Thomas, 1990).

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

1.5.2. Katalizör

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyanıninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanınin katalizörünün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyanınin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizörün geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır. Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrodları yerine metalli ftalosiyanınin ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır (Thomas, 1990). Ftalosiyanınin bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallerle ftalosiyanınin oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyanıninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanınin bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine

hapsedilmiş ftalosiyanimler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir (Thomas, 1990).

Kobalt ftalosiyanimli elektrodlar üzerinde yapılan karbondioksidin önce karbon monokside daha sonra da metanole elektrokimyasal indirgenmesi, kalay ftalosiyanim ile kükürtdioksidin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-t-SO₃H kullanılarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır (Thomas, 1990).

1.5.3. Fotodinamik Terapi

Günümüzde kanser tedavisinde bütün dünyada yaygın olarak kullanılan üç ana yöntem vardır. Bunlar; cerrahi, kemoterapi, ve radyoterapidir. Kanserli dokunun tümü ya da bir kısmı cerrahi yöntemle alınabilir. Cerrahi müdahale öncesi kişiye genellikle genel anestezi uygulanmaktadır. Büyük bir cerrahi müdahale geçiren kişilerin iyileşmeleri haftalar ya da aylar sürebildiği gibi cerrahi müdahale sonrası ağrı olabilir. Cerrahi müdahale sonrası hastaya gerekli görülürse kemoterapi ve/veya radyoterapi uygulanabilir. Kemoterapi, normal hücrelere olası en az zararı vererek, kanserli hücreleri öldürebilen bir ilaç (URL-1) tedavisi yöntemidir. Kemoterapi genellikle birkaç ay boyunca, iki veya üç haftalık aralarla, her seans birkaç saat olmak üzere birkaç gün uygulanır. Mide bulantısı, kusma, saç dökülmesi, halsizlik gibi birçok yan etkisi vardır. Radyoterapi, ışınla (x-ışını) tedavi yöntemidir. Vücudun içinden ve dışından ışınlama olarak ikiye ayrılır. Dıştan tedavide, x-ışınları bir makineden doğrudan kanserli organa ve çevresindeki dokuya yönlendirilir. İçten tedavide ise, içine radyoaktif madde konulan kapsüller kişinin vücut boşluğuna, tümörün üzerine ya da çevresine yerleştirilir. Bazı kişilere yalnızca tek bir seans tedavi uygulanırken, bazılarının birkaç seansa ihtiyacı olabilir. Bazı hastalarda radyoterapiden sonra yorgunluk, deride kızarıklık ya da yanma hissi, mide bulantısı, kusma ve ishal gibi yan etkiler görülebilir. Ameliyat, kemoterapi ve radyoterapiye destek olarak, bağışıklık sistemini, kanserle savaşma yönünde çalışmaya özendirilen ilaç (immunoterapi) ve seks-hormon tedavileri de yapılmaktadır (URL-2).

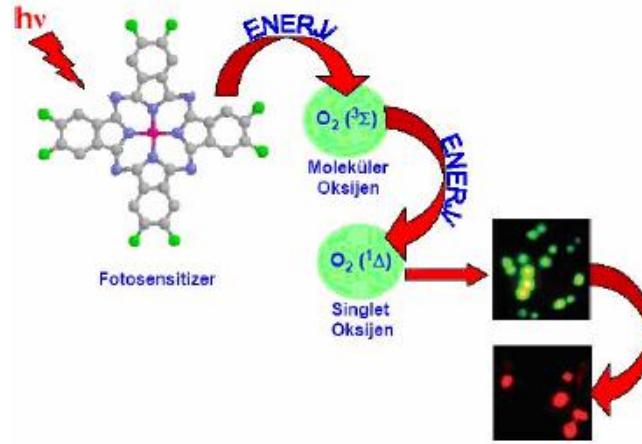
Son yıllarda bu üç ana geleneksel kanser tedavi yöntemine ek olarak bazı kanser tiplerinde fotodinamik terapi de yer almaya başlamıştır. Fotodinamik terapi (photodynamic therapy (PDT)) A.B.D, Almanya, Japonya, İngiltere, Fransa, Hollanda, Kanada gibi birçok ülke sağlık kurumu tarafından birçok kanser tedavi uygulamaları için onaylanmıştır (Tayyaba, 2000). PDT 1960'ların başında şekillenmeye başlamış, 1980'lerin başında

Amerikan Yiyecek ve ilaç Kurulu'nun (Food and Drug Administration (*FDA*)) hematorporfirin (HpD) türevi olan Photofrin isimli ilacın klinik uygulamalarına onay vermesiyle birçok kanserin tedavisinde kullanılmaya başlanmıştır (Prasad, 2003; Zheng, 2005; Partice, 2003). PDT, ışığa-duyarlı-ilacın (photosensitizer) hastaya damar yoluyla verilmesini (veya topikal olarak uygulanmasını) takiben bu ilacın tümörlü dokuda birikmesinin ardından, belli dalgaboyundaki ışık ile uyarılarak kanserli hücrelerin tahrib edilmesi esasına dayanır (Şekil 12.) (Prasad, 2003; Dougherty,1998; Brancelon, 2002; Kessel, 2004; Bonnet, 2000).



Şekil 12. Fotodinamik terapi de hastaya damar yoluyla verilen (1) ışığa-duyarlı ilaç belli bir süre sonra tümörlü dokuda birikir (2). Daha sonra uygun dalga boyundaki ışıkla uyarılan ilaç (3), sadece bulunduğu bölgedeki dokunun tahribatına neden olur (4).

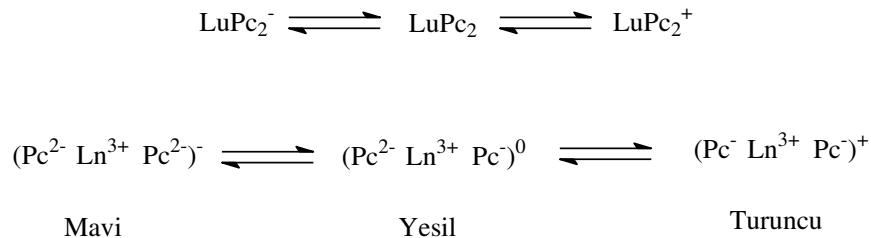
Işığa-duyarlı bu ilaçların normal dokuya kıyasla tümörlü dokuda birikme ve muhafaza edilebilme eğilimleri çok daha fazladır (URL-3). Yüksek dalga boyunda (yaklaşık 700 nm civarında) absorpsiyon yapmaları, yüksek triplet hal kuantum verimleri (yield), triplet halde kalma sürelerinin uzun olması (lifetime) ve etkili bir şekilde singlet oksijen oluşturabilme kapasiteleri nedeniyle ftalosiyanin bileşikleri fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde kullanılabilir hedef moleküllerdir (Şekil 12) (Ali, 1999; Katrin, 2000; Phillips, 1995; Bonnet, 1995, Allen, 2001; Atilla, 2007). Vücut sıvısına direkt olarak verilebileceği için suda çözünebilen fotosensitizerler fotodinamik terapi de önemli avantaj sağlamaktadır. Bu amaçla, sülfonat (Ogunsipe, 2005), karbonat (Kahl, 1996), fosfonat (Sharman, 1996) ve kuaternerleştirilebilen amino gruplarının (De Fillips, 2000; Durmuş, 2007a; Durmuş, 2007b) ftalosiyanin halkasına periferel ya da non-periferel olarak bağlanmaları ile suda çözünebilme özelliği gösteren ftalosiyanin bileşikleri elde etmek mümkündür.



Şekil 13. Fotodinamik terapi yöntemi ile kanser tedavisi

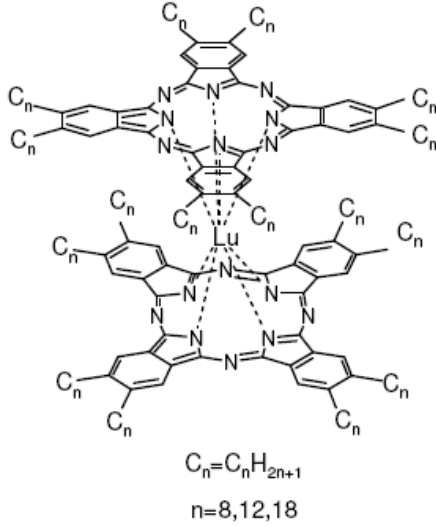
1.5.4. Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Ftalosiyanın türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyaninler nadir toprak metallerinin (Lantanitler) bisftalosiyanin bileşikleridir. Bu komplekslerin direkt sentezleriyle genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 olan mavi bir ürün elde edilebilir. Bu nötral ürün LnPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgenme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]$ anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanin halkasındaki p-elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde gösterilebilir (Moussavi, 1988)



1994 yılında Ohta ve arkadaşlarının yaptığı bir uygulama lutesyum bisftalosiyanin türevlerinin elektrokromik özelliklerine çok güzel bir örnektir. Bu çalışmada, lutesyum

bis(oktakisalkil)ftalosiyenin türevi diklorometan içerisindeki çözeltisi iki cam elektrod arasına yerleştirilmiş ve belirlenmiş alanlara indirgen ve yükseltgen redoks potansiyeli uygulanarak renkli bir gül şekli elde edilmiştir (Şekil 14.)(Komatsu, 1994).



a)

b)

Sekil 14. Ftalosiyaninlerin elektrokromik özellikleri. (a) Lutesyum Bis(oktakisalkil) ftalosiyenin kompleksi, (b) Kompleksin elektrokromik görüntüsü.

1.5.5. Optik Veri Depolama

Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır (Emmelius, 1989). Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyaninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilen ftalosiyanin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir (Moussavi, 1988).

1.5.6. Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyanimler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksitler (NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar (Zhou, 1996).

1.5.7. Sıvı Kristal

Sıvı kristaller yaklaşık yüzyıldır biliniyor olmasına karşın, son yirmi beş yılda oldukça büyük ilgi duyulan konulardan biri haline gelmiştir. Bu ilginin artışı birkaç nedene dayanır. İlki, sıvı kristaller display endüstrisinde yeni bir devir açmış olması ve bu yüzden temel bilimcilerde büyük bir ilgi uyandırmasıdır. İkincisi, insan vücudu gibi canlı sistemlerde bulunması ve hücre yapısı içindeki biyolojik olayları kontrol işlevleri nedeni ile biyofizik alanındaki araştırmalara yeni bir kapı açmasıdır. Sonuncusu ve en önemli olanı ise, sıvı kristallerin fiziksel özelliklerinin son derece ilginç olmasıdır (Tredgold, 1985).

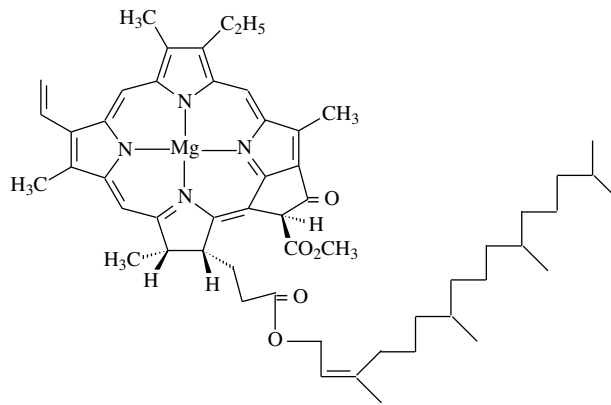
Ftalosiyanimler sahip oldukları birçok özelliğinin yanında, sahip oldukları yan gruplara bağlı olarak sıvı kristal özellik gösterirler. Ftalosiyanim metal kompleksleri diskotik metallomesogenler arasında en fazla çalışılmış konulardan birisidir (Ohta, 1988). Sıvı kristal ftalosiyanimlere olan ilgi bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyellerinden kaynaklanmıştır. Ftalosiyanimler çok çeşitli metal iyonlarıyla kararlı kompleks oluşturabilme özelliğine sahiptirler. Sekiz dodesiloksimetil yan zinciri ile süstitüe edilmiş, metal içeren veya metalsiz ftalosiyanim türevleri çok geniş sıcaklık aralıklarında mezofaz özellik gösterirler (Piechocki, 1982; Guillon, 1985). X-ışını kırınım verileri bu moleküllerde merkez atomundan bağımsız olarak 31 Å luk sabit tabaka parametrelili iki boyutlu bir hegzagonal yapıyı gösterir. Pb(II) ve Sn(II) iyonları büyük çapları nedeniyle ftalosiyanim boşluğuna giremezler ve düzlemsel kompleksler oluştururlar (Friedel, 1970; Iyechika, 1982). Alkoksometil ($\text{CH}_2\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$) gruplarıyla süstitüe edilmiş ftalosiyanimato kurşun(II) kompleksleri $n=8$ ve 12 olduğunda oda sıcaklığında kararlı olan bir hegzagonal kolonlar mezofaz oluştururlar. Bu nedenle kurşun iyonunun varlığı ciddi bir şekilde sıvı kristal ftalosiyanimlerin faz geçiş sıcaklıklarını düşürür (Piechocki, 1987). X-ışını kırınım verileri $n=12$ bileşiği için kolonlar arası mesafenin 31 Å olduğunu gösterir. Bu veriler aynı yan zincire sahip diğer ftalosiyanim komplekslerinde bulunmuş kolonlar arası mesafelerle tam bir uyum içindedir. Benzer Sn(II) kompleksleri kararlı değildir. Bu kompleksler havanın varlığında direkt olarak dihidroksi kalay(IV) bileşiğine dönüşürler.

Okside edilmiş bu bileşik saf olarak Sn(II) kompleksinin H₂O₂ ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmiştir (Sirlin, 1987). Bu bileşik dikdörtgen (dikdörtgen) kolomnar mezofazı ve daha yüksek sıcaklıklarda büyük ihtimalle H₂O kaybına bağlanabilen başka bir faz gösterir. Son olarak polimerik sıvı kristal maddesi oluşturan izotropik sıvı polimerizasyonu meydana gelir. Değişik ftalosiyanın metal komplekslerinin geçiş sıcaklıkları karşılaştırılırken; erime noktaları (kristalden sıvı kristale geçiş) için, Pb < Mn < Cu < Sn(OH)₂ < Zn = 2H ve berraklaşma noktaları (sıvı kristalden sıvıya geçiş) için ise, Sn(OH)₂ < Pb < 2H < Mn < Cu = Zn sıraları tespit edilmiştir.

1.6. Ftalosiyaninler Nasıl Sentezlenir?

Ftalosiyaninlerin ilk keşiflerinden 1962 yılına kadar teknolojilerini ve bilimsel yönlerini içeren yeni gelişmeleri anlatan 1200 makale ve patent çalışmasının varlığı tespit edilmiştir. 1963–1975 yılları arasında ise, 3500 bilimsel makale ve patent çalışması ortaya konulmuştur. 1975–1987 yıllarında ise ftalosiyaninlerle ilgili 9000 makale ve patent olduğu görülmüştür (Thomas, 1990).

Günümüzde ise yaklaşık her iş gününde üç tane araştırma makalesi veya patent çalışması yapılmaktadır. Bugün kendi ismini taşıyan bir kitap serisi ve bilimsel bir dergi bile mevcuttur (Leznoff, 1996, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines). Bu araştırmalar ftalosiyaninlerin yeni kullanımları hakkında bilgi ve haberler vermektedir. Bugün 5000'den fazla ftalosiyanin bilinmekte ve her gün yeni türevlerinde sentezlenmektedir.



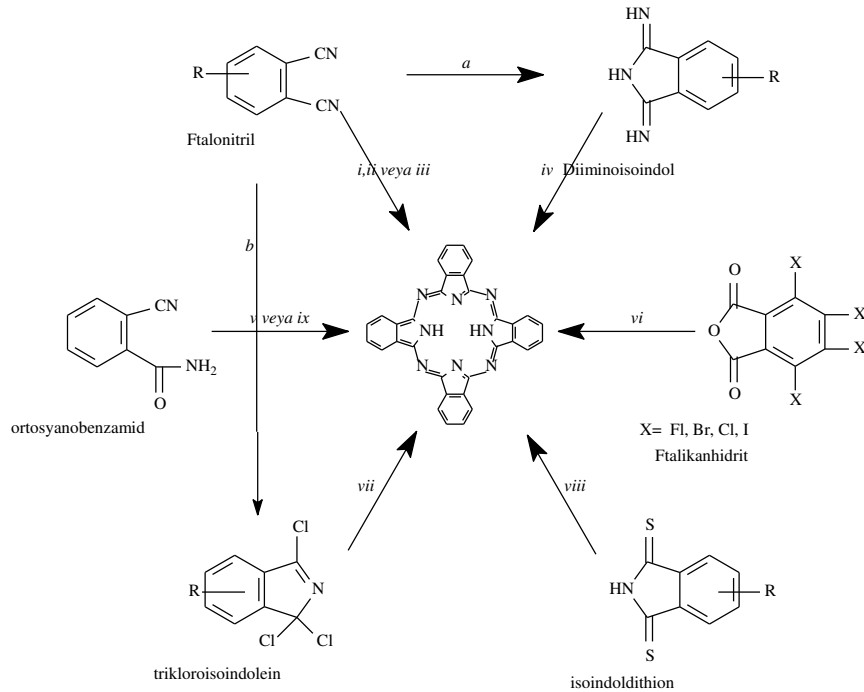
Şekil 14. Klorofil a'nın yapısı

Kimyada istenilen bir maddenin sentez edilmesi oldukça önemlidir. Elde edilmek istenen madde birçok bilim dalı için önemli ise sentezide o kadar çok önem kazanır.

Woodward klorofil a 'yı sentezlerken çok basamaklı bir tepkimeler dizisiyle ve onyedi arkadaşının yardımıyla ancak sentez edebilmiştir (Şekil 14) (McKeown, 1998). Ftalosiyanın ilk bakışta karmaşık bir sentez yöntemlerinin olabileceği düşünülebilir. Ama Linstead günümüzde bile kullanılan sentez yöntemlerinin temelini 1930'lu yıllarda atmıştır. Ftalosiyanınler o-disubstitüe benzen türevlerinden kolaylıkla uygun çözücüler kullanılarak sentezlenebilir. Ftalosiyanınlerin verimleri %3-97 arasında, sübstitüe gruplara ve merkez atomuna bağlı olarak değişebilmektedir.

1.6.1. Metalsiz Ftalosiyanınlerin Sentezi

Metalli ve metalsiz ftalosiyanınler temelde benzer şekildeki başlangıç maddeleri ile siklotetramerizasyon ve metalin template etkisi ile kolaylıkla sentezlenebilir. Şekil 15.' de metalsiz ftalosiyanınlerin sentez yöntemleri özetlenmiştir (Leznoff, 1996).



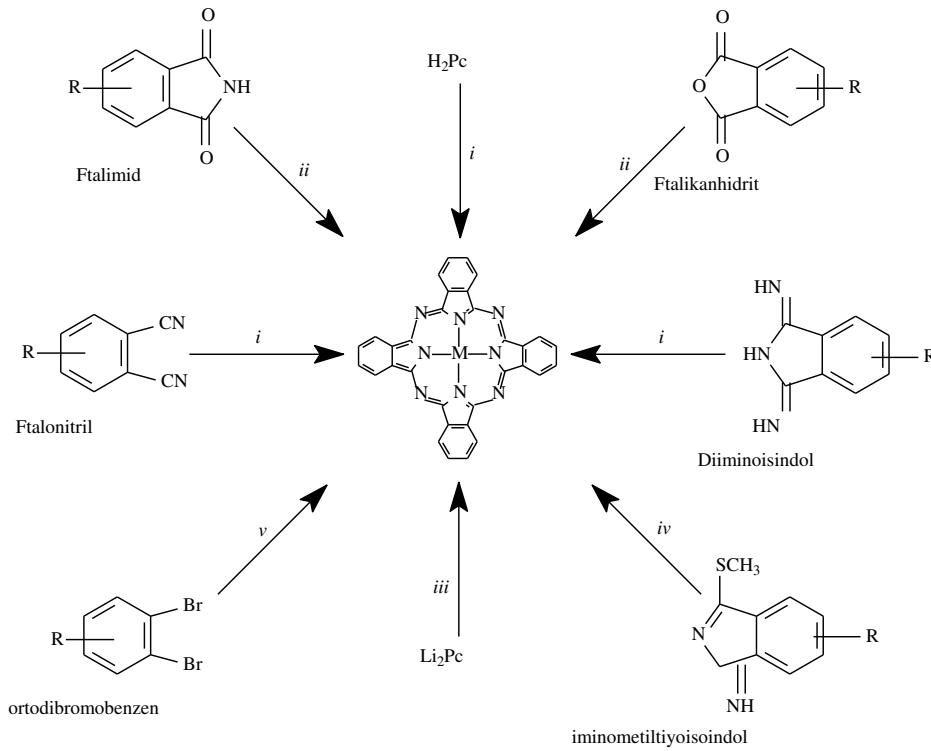
Şekil 15. Metalsiz ftalosiyanınlerin sentez yöntemleri

- i- $Li_{(k)}$ ve pentanol daha sonra sulu asidik hidroliz
- ii- Hidrokinon beraberinde ısıtma
- iii- 1,8- Diazobisiklo(4,3,0)on-5-en (DBN) 'de ısıtma veya pentanolla ısıtma
- iv- Pentanol veya DMAE içinde kaynatma
- v- Etil alkol de kaynatma

- vi- 1-Klornaftalin, üre, Co, 263°C veya Nitrobenzen, üre ZnCl₂ karışımında ısı
- vii- Aynı miktarda diiminoisindol ile DMF, Hidrokinon ve TEA ısı
- viii- Aynı miktarda diiminoisindol ile DMAE 80-90°C
- ix- Mg, Sb, MgO ve ya MgCO₃ beraberinde 240°C de ısıtma sonra asidik hid.
- a- NH_{3(g)}, Metanol, THF veya Dioksan, CH₃ONa
- b- Diklorbenzen, POCl₃

1.6.2. Metalli Ftalosiyaninler

Metalli ftalosiyaninler Şekil 16.'de ki gibi ftalonitril veya diiminoisindol türevleriyle siklotetramerizasyon yoluyla template etki olarak susuz metal tuzlarının kullanılmasıyla elde edilebilirler (Leznoff, 1996).



Şekil 16. Metalli ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri

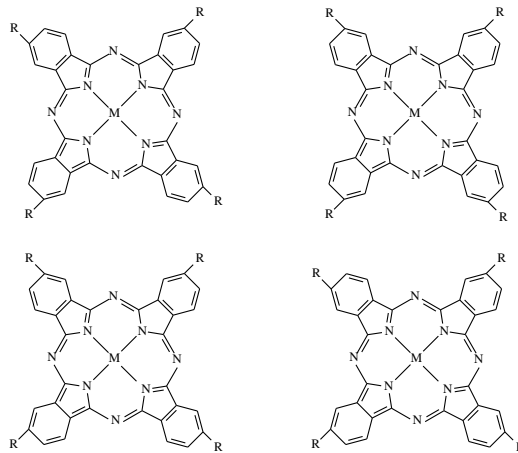
- i-Çözücüler (Kinolin, Etilen glikol, DMAE), Susuz Metal tuzları
- ii- Üre, metal tuzları, nitrobenzen veya triklorbenzen
- iii-Metal tuzu, Etanol
- iv- DMF, (-15,-20°C), Zn(Ac)₂
- v- CuCN, pridin veya DMF (Sadece CuPc oluşur)

Oluşan metalli ftalosiyaninler periferal ve ya noperiheral pozisyonlarda gruplar içerebilir.

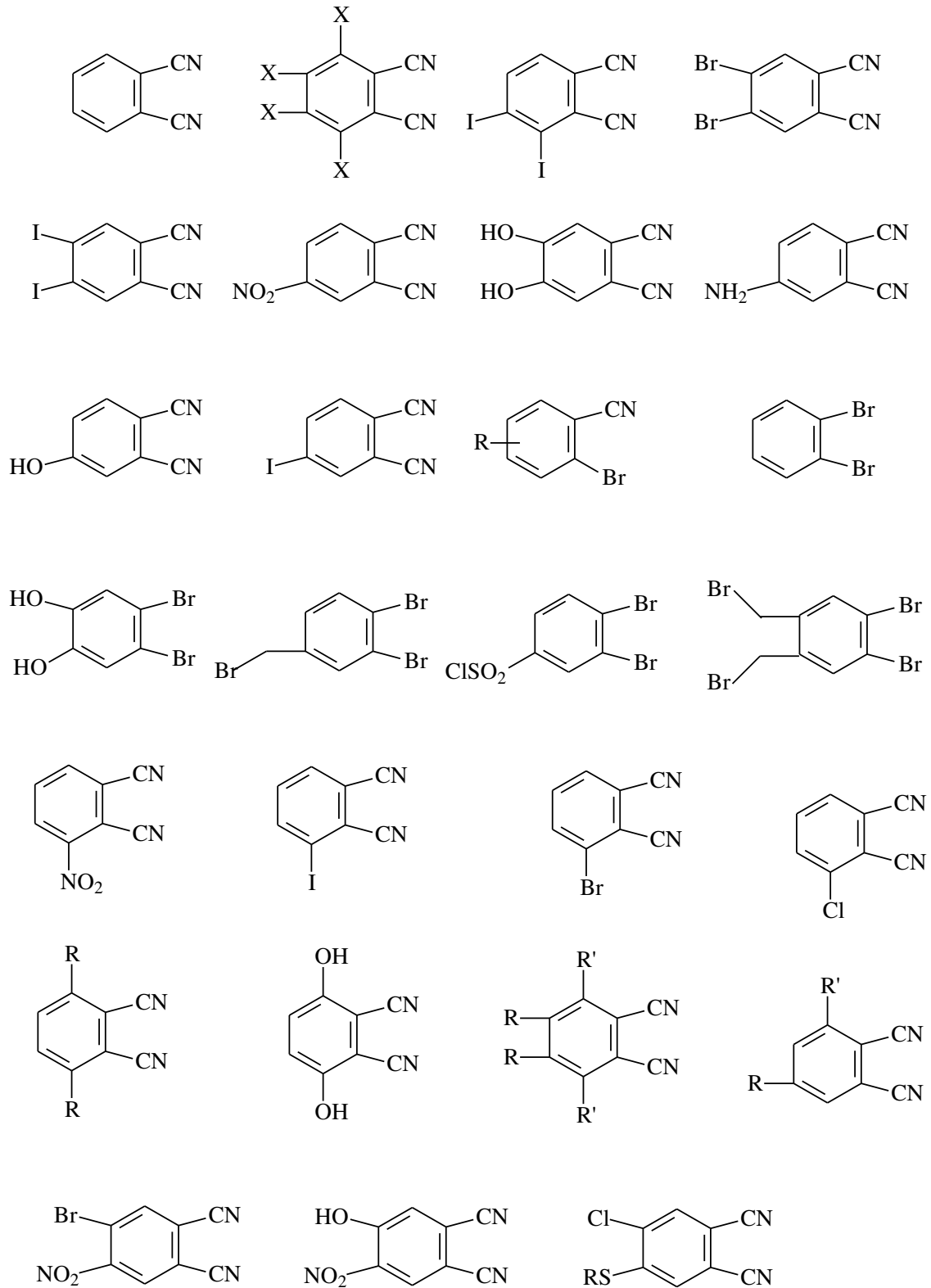
1.6.3. Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

Sübstitüsyona uğramamış ftalosiyaninler derişik H_2SO_4 hariç hemen hemen diğer çözücülerin hiçbirinde çözünmezler. Çözünürlüğü artırmak ve dolayısıyla da fiziksel, kimyasal ve diğer özelliklerini inceleyebilmek için değişik sübstitüentli ftalosiyaninler sentezlemek gerekir. Bunun için en iyi yöntem başlangıç maddesi olan o-disübstitüebenzen türevlerinin 3,4,5,6 pozisyonlarına mono, di, tri, tetra sübstitüe gruplar eklenerek sentezlenmesidir (Şekil 18). 4,5-diklorftalonitril ve 4-nitroftalonitril nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu ile sübstitüe gruplar kazandırılarak ftalosiyanin sentezinde en fazla kullanılan iki başlangıç bileşimidir (Young, 1990; Wörhle,1993; Bekaroğlu, 1996).

Peripheral pozisyonda bağlanmış olan tetra sübstitüsyonlu ftalosiyaninler son yıllarda birçok çalışmaya konu olmuştur. Özellikle uzun zincirli olanları ve eklenen farklı sübstitüe gruplar ftalosiyaninlerin çözünürlüklerini artırmıştır. Ftalosiyaninlerde gerek periferal gerekse non-priferal pozisyonlara bağlanmış olan tetra sübstitüentli gruplar, ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında en önemli sorundur. Bu tür ftalosiyanin bileşiklerinde genellikle dört farklı izomer meydana gelmektedir (Şekil 17.). Oluşan ürünleri birbirinden ayırıp izole etmek oldukça zordur. Ürünün İzomer karışımı olduğu, HPLC ve NMR teknikler kullanılarak tespit edilmiştir (Bekaroğlu, 1996; Sommerauer, 1996; Hanack, 1993; Greenberg, 1988; Rodriguez-Morgade, 1997; Kasuga, 1997).



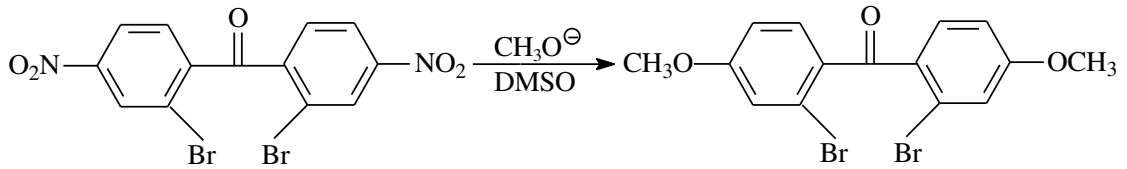
Şekil 17. Tetrasübstitüsyonlu ftalosiyaninlerin dört izomerinin yapısı



Şekil 18. Ftalosyanin sentezinde kullanılan bazı sübtitüe benzen türevleri

1.6.3.1. Nükleofilik Yerdeğiştirme Tepkimesiyle Sübstitüe Ftalonitrillerin Sentezi

Aromatik nitro gruplarının nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeleri çok daha önceki yıllarda bilinmektedir. 3,4-dinitroklorobenzen ile anilinden, 2-nitro-5-klorodifenilaminin nitro grubunun yerdeğiştirmesiyle elde edilmesinde, ürünlerin ortamda bulunması durumunda da, nitril iyonu benzendiazonyum katyonu ve anilin bağlanma ürünü olan 4-aminoazobenzenin oluşmasını sağladığı da bilinmektedir. Buna rağmen ilginç olan, metoksi ve 2,2'-dibromo-4,4'-dinitrobenzofenonun tepkimesinin verimi oldukça yüksek olduğu (~%90) ve nitro gruplarının brom gruplarından daha aktif olduğu tespit edilmiştir (Şekil 19.). Öncelikle tepkimede dipolar aprotik çözücülerin kullanımını gerektirir. Genellikle, dipolar çözücülerin kullanımı, orta derecedeki sıcaklıklarda ürünlerin yüksek verimle elde edildiğini göstermektedir (Takekoski, 1987).



Şekil 19. Nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesiyle 2,2'-dibromo-4,4'-dimetoksibenzofenonun sentezi

Yapılan çalışmalar göstermiştir ki; nitrobenzen türevlerinde güçlü elektron çekici grupların bulunması durumunda nitro yerdeğiştirme tepkimeleri gerçekleşmektedir. En aktif grup siyano grubu olmak üzere, etki sırasını N-sübstitüe imid, keto ve ester grupları takip etmektedir. Genellikle fenolatlar, nitro yerdeğiştirme tepkimelerinde susuz olarak kullanılmalıdır. Su olması durumunda, ester ve imid türevlerinde hidroliz olma ihtimalinden tepkime deaktive olabilir veya halka açılma tepkimeleri gerçekleşebilir. Bununla birlikte siyano ve keto türevlerinin, az miktarda su varlığında bile tepkime verme eğilimleri daha az olabilir. Sulu ortam yerine, fenoller alkalilerin karbonatları veya hidroksitleri beraberinde kullanılabilir. Normal şartlar altında alkali nitriller, istenilmeyen yan ürünlerin oluşmasına neden olmaz. Bununla birlikte tepkime sıcaklığının yükseltilip, tepkime zamanında uzatılırsa, nitrit iyonları ürünlerin veya başlangıç bileşiklerinin nükleofilik sitelerine saldırabilir (Takekoski, 1987).

Siyano grupları ile aktive edilmiş nitro yerdeğiştirme tepkimeleri oldukça önemlidir. Sübstitüe ftalonitril türevleri, ftalosiyanınlerin ve yüksek performans içeren aromatik polimerlerin sentezinde kullanılmaktadır (Wöhrle, 1993; White, 1981; Sastri, 1998). Siyano grupları nitro yerdeğiştirme reaksiyonlarında en güçlü aktive eden grupların başında gelir. Tablo 2.'de DMSO içinde oda sıcaklığında fenolatlarla birlikte 3- ve 4-nitroftalonitrillerin reaksiyonu gösterilmiştir. Reaksiyonlar; 4,4'-dihidroksifenilsulfon, 2-nitrofenol, 2-siyanofenol, salisialdehit gibi zayıf nükleofilik güce sahip fenollar bile oda sıcaklığında yüksek verimlerle reaksiyon verme eğilimine sahiptir (Takekoski, 1987).

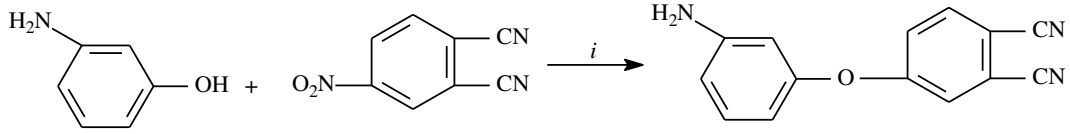
Tablo 2. Nitroftalonitrillerle yerdeğiştirme reaksiyonları

Fenoller	Nitro Bileşiği ^a	Çözücü/Sıc., °C	Ürünler	
			Verim (%)	E.N. / °C
Fenol	4-FN	DMSO/OS	95.5	100-101
2-siyanofenol	4-FN	DMSO/OS	69	134-136
2-nitrofenol	4-FN	DMSO/OS	69	167-168
2-hidroksibenzaldehit	4-FN	DMSO/OS	60	144-146
Hidrokinon	4-FN	DMSO/OS	61	255-257
Resorsinol	4-FN	DMSO/OS	94.6	180-181
2-Klorohidrokinon	4-FN	DMSO/OS	91	204-205.5
Bisfenol A	4-FN	DMSO/OS	100	179-180
Bisfenol A	4-FN	DMSO/OS	86	195-196
4,4'-Hidroksibifenil	4-FN	DMSO/OS	96	233-233.5
4,4'-Hidroksi-3,3'-dimetilbifenil	4-FN	DMSO/OS	97	238-241
4,4'-Hidroksidifenil eter	4-FN	DMSO/OS	96.8	195-196
4,4'-Hidroksidifenil sülfid	4-FN	DMSO/OS	75.1	175-177
4,4'-Hidroksidifenilsulfon	4-FN	DMSO/OS	60	229-230

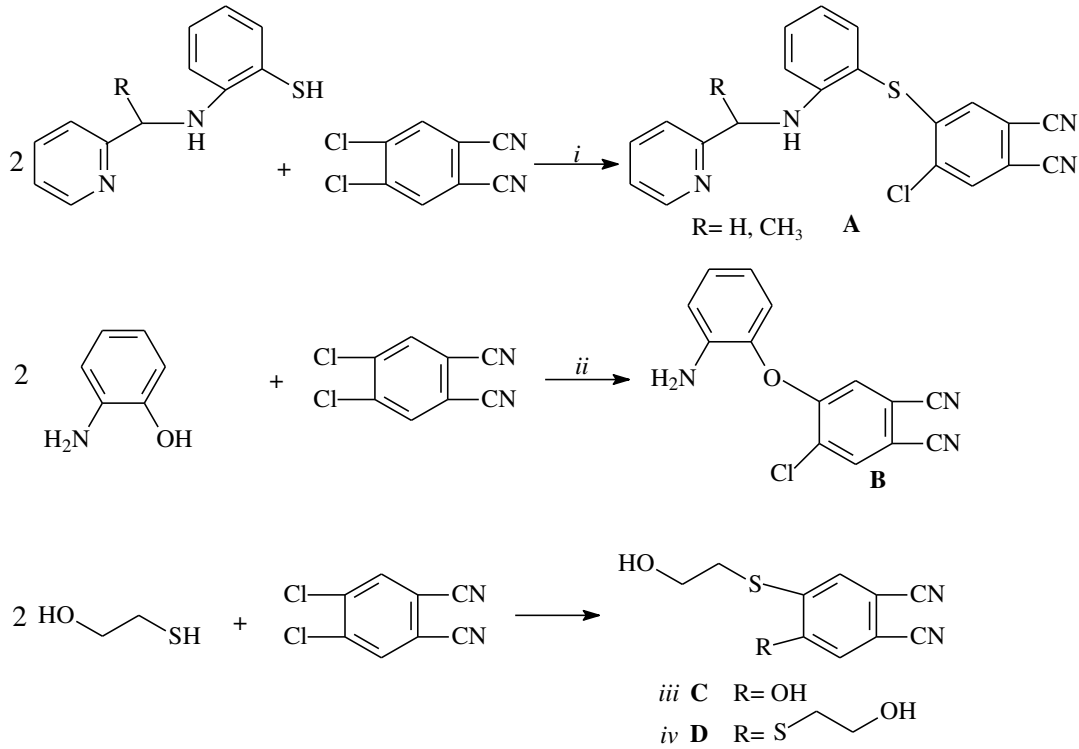
^a 4-FN: 4-nitroftalonitril, DMSO: Dimetilsülfoksit, OS: Oda Sıcaklığı

Fenolat iyonları, amino veya karboksilat gruplarından daha fazla nükleofilik güce sahiptir. Bu yüzden bu grupların varlığında bile, bu gruplar korunmaksızın fenol grupları bu gruplardan daha etkili bir şekilde yerdeğiştirme tepkimesi verebilir. 4-(3-amino

fenoksi)ftalonitril, 3-aminofenol ve 4-nitroftalonitrilin reaksiyonuyla elde edilir (Şekil 20.) (Takekoski, 1987).



Şekil 20. Sübstitüe ftalonitril sentezi i- M_2CO_3 , DMSO, oda sıcaklığı



Şekil 21. 4,5-Dikloroftalonitrile nükleofilik saldırılar

i- THF, CS_2CO_3 , Kaynatma ii- THF, K_2CO_3 , Kaynatma

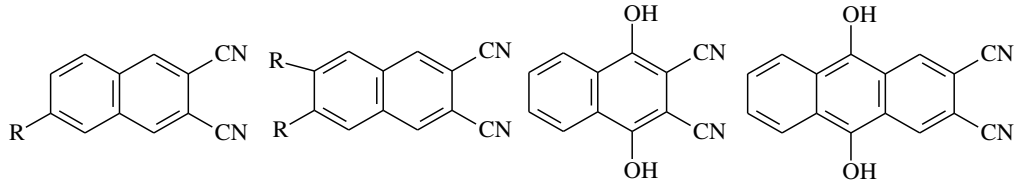
iii- DMF, K_2CO_3 , $40^\circ C$ iv- DMF, Na_2CO_3 , $50^\circ C$

4,5-dikloroftalonitril, 4-Nitroftalonitril ve 3-nitroftalonitril bileşikleri ftalosiyanimlerin sübstitüe grublarının elde edilmesi için en fazla kullanılan başlangıç maddeleridir. 4,5-dikloroftalonitril, fenoller, tiyofenoller, tiyollerle K_2CO_3 ve DMF, DMSO gibi çözücüler içerisinde yer değiştirme reaksiyonlarıyla dinitril türevlerine dönüştürülebilir ve böylece peripheral okta sübstitüe ftalosiyanimlerin başlangıç maddesi elde edilebilir. Fakat 4,5-dikloroftalonitril ile alkollerde başarılı sonuçlar elde edilememiştir. Sodyum propoksit, 1-propanol içinde $0^\circ C$ de 4,5-dikloroftalonitril ile hemen

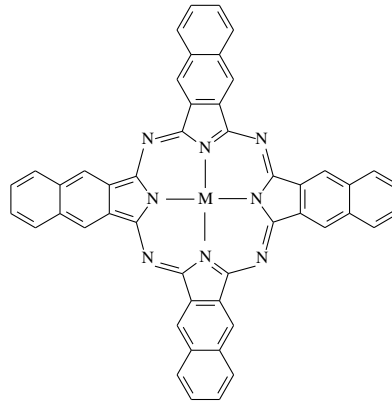
(alkoksiimino)-1H-isoindol türevine dönüşmektedir. Elde edilen isoindol türevi ftalosiyanine dönüştürüldüğünde, klorür ve propoksi gruplarının olduğu spektroskopik yöntemlerle anlaşılmıştır (Young, 1990). 4,5-dikloroftalonitrille yapılan nükleofilik saldırılarda çok nadirde olsa bazı durumlarda sadece tek bir klorun yer değiştirdiği görülmüştür. Bu durum nükleofilin sterik engeline (**A**), kullanılan karbonatların metal iyonlarının yarıçapına (**B**) bağlanabilir (Merey, 1999; Kandaz,2002). Bazı durumlarda da tepkime çok farklı şekilde ilerleyip yeni ürünlerin oluşmasına sebep olabilir (**C** ve **D**) (Şekil 21.) (Gürek, 1997).

1.6.4. Naftalosiyaninler

Naftalin ve antrasen türevi ftalosiyaninleri sentezlemek için bazı başlangıç maddeleri mevcuttur Şekil (22.). Bu maddeler kullanılarak süstitüe naftofthalosiyaninler sentezlenebilir (Şekil 23.) (Leznoff, 1996).



Şekil 22. Bazı naftalonitril türevleri

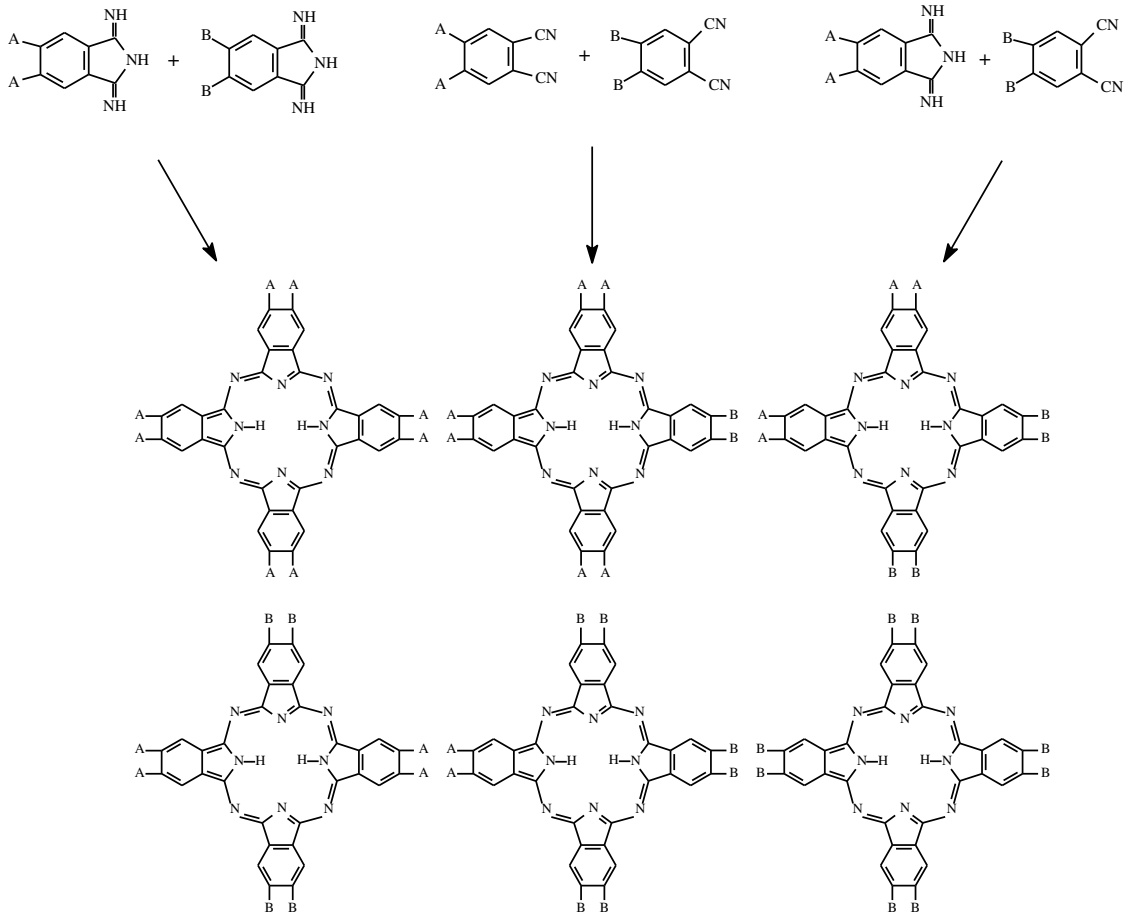


Şekil 23. Naftalosiyanin

1.6.5. Asimetrik Ftalosiyaninler

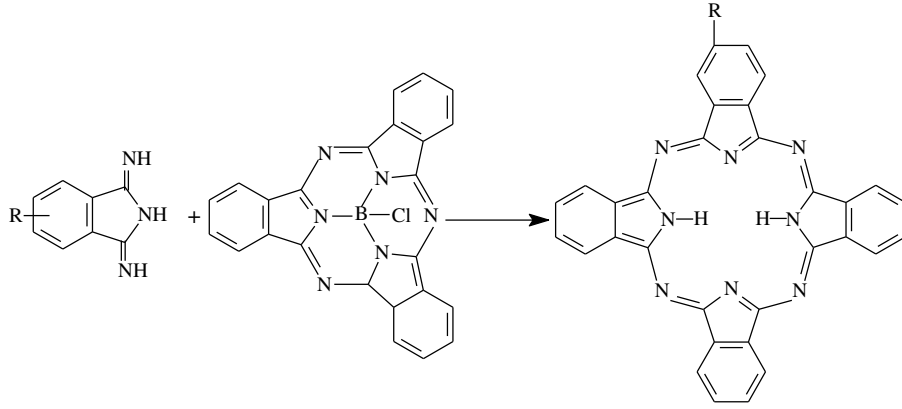
Bilindiği gibi ftalosiyaninler dört tane benzen halkasından oluşur. Benzen halkasındaki süstitüentlerden dört tanesi aynı ise simetrik farklı ise asimetrik

ftalosiyeninler olarak adlandırılır. Asimetrik olanların simetrik olanlarına nazaran sentezleri oldukça zordur. Asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi için iki farklı yöntem vardır. Birinci yöntem iki farklı dinitril türeviyle veya iki farklı iminoisoindol türeviyle veya bir dinitril bir iminoisoindol türevi karışımının metal tuzları olmadan etkileştirilmesiyle elde edilir. Tepkime sonunda oluşan ürün karışımı altı farklı ftalosiyeninden oluşmaktadır (Şekil 24.) (McKeown, 1998).



Şekil 24. Asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi ve oluşan ürünler

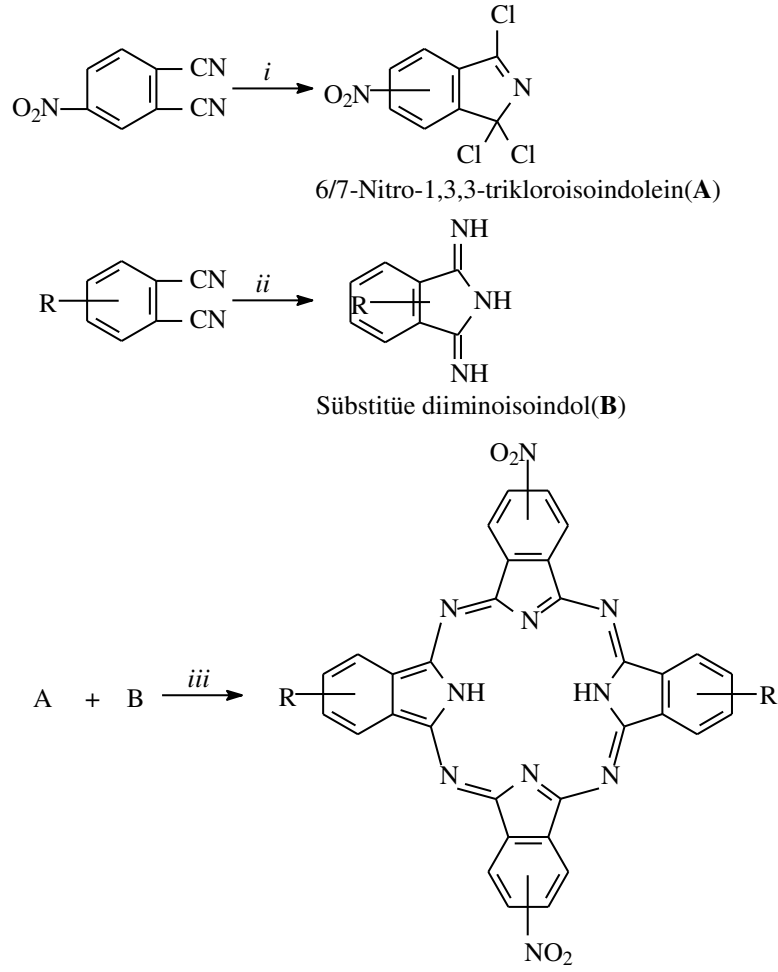
İkinci yöntem ise diğerine göre daha kolaydır. Subftalosiyeninler asimetrik substituentli ftalosiyeninlerin hazırlanmasında kullanılır (Şekil 25.). Farklı diiminoisoindol türevinin halka genişletme tepkimesiyle yeni asimetrik ftalosiyeninler elde edilebilir (Kobayashi, 1990; Weitemeyer, 1995). Ftalosiyenin halkasına üç tanesi aynı bir tanesi farklı gruplar olmak üzere süstitüe gruplar bağlanabilmiştir (Dabak, 1994; Musluoğlu, 1992).



Şekil 25. Subftalosiyeninler kullanılarak asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi

1.6.6. Disübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi

Ftalosiyeninlerin biyolojik aktivite ve tıptaki uygulamalarının son yıllardaki hızlı artışından dolayı, farklı gruplar içeren ftalosiyenin türevlerinin sentezi için yeni yöntemler geliştirilmektedir. Di-disübstitüe ftalosiyeninler (Crosswise-dissubstitued), içerebilecekleri farklı gruplardan dolayı araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Grupların bir kısmı uzun alkil grupları diğer bir kısmında kuaterner amonyum veya karboksilat tuzu gibi suda çözünmeyi sağlayan gruplar olabilir. 4-nitroftalonitril kuru diklorbenzen ve PCl_5 içinde trikloroisindolein türevine dönüştürülür. Farklı grup içeren ftalonitril amonyak gazı ve metanol/sodyum metoksitle diiminoisindole dönüştürülür. Daha sonra elde edilen bu iki bileşiğin (2:2) gerekli reaktifler beraberinde tepkimesiyle di-disübstitüe ftalosiyeninler sentezlenir (Şekil 3.13.) (Wörhle, 1993). Nitro grupları, amin gruplarına indirgenebilir ve daha sonra da amid, sekonder amin, tersiyer amin, sülfonamide dönüştürülebilir veya deaminasyonla uzaklaştırılabilir (Dabak, 1997a; Dabak, 1997b). Bu yöntemlerle yüksek sıcaklıklarda oldukça kararlı olabilen ftalosiyenin polimerleri de sentezlenebilir (Meng, 2000).



Şekil 26. Disüstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

i- Kuru diklorbenzen, PCl_5

ii- CH_3OH , CH_3ONa , $\text{NH}_3(\text{g})$

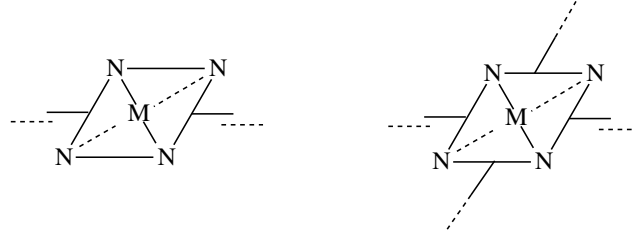
iii- Et_3N , THF, hidrokinon, CH_3ONa veya THF, MCl_2 , Et_3N , hidrokinon, CH_3ONa

1.6.7. Polimerik Ftalosiyeninler

Polimerik ftalosiyeninlerin sentez edilmesi yeni özellikte malzemeler için geniş bir kullanım alanı açmıştır. Metal iyonu, ligant ve polimerik grubun kombinasyonu, oluşan ftalosiyenin kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirler. Hemoglobin molekülü bu kombinasyonun en güzel örneğidir. Dioksijenin geri dönüşümlü olarak bağlanması Fe(II)/porfirin/polimer kombinasyonunun sonucudur. Çeşitli tipte polimerik ftalosiyeninlerin sentezi mümkündür, bunlardan bazıları aşağıdaki gibi gruplandırılabilir (Leznoff, 1996).

1.6.7.1. A tipi polimerler

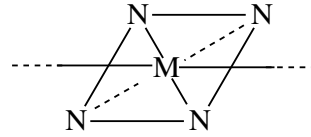
Bu tip polimerlerde ligant bir polimer ağının veya polimer zincirinin bir parçasıdır. Bu tip polimerlerin hemen hemen hiç çözünürlükleri yoktur. Ancak bazıları derişik sülfürik asitte çözünür. Bu tip ftalosiyanimler, yüksek termal stabilite, iyi katalitik özellik ve elektrokimyasal aktivite gösterirler (Şekil 27.) (Leznoff, 1996).



Şekil 27. A tipi polimerler

1.6.7.2. B tipi polimerler

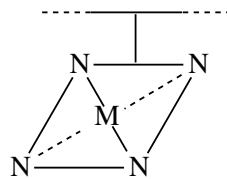
Ftalosiyanimin molekülündeki metal atomu, polimer zincirinin bir parçasıdır. Bu tip polimerler, ftalosiyanimlerin dizilme şekillerinden dolayı yüksek iletkenliğe sahiptir (Şekil 28.) (Leznoff, 1996).



Şekil 28. B tipi polimerler

1.6.7.3. C tipi polimerler

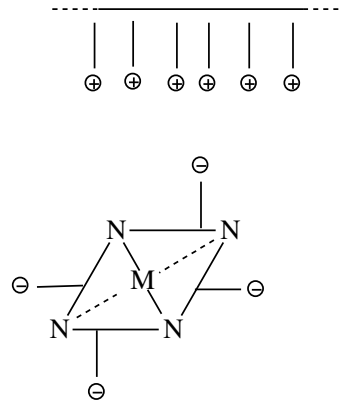
Bu tip polimerlerde ise, ftalosiyanimler polimer zincirine ligant üzerinden kovalent bağla bağlıdır. Lineer polimerlerdeki bu bağlantı şekli elektron transferi ve fotoelektron transferi tepkimeleri gibi konularda araştırmaların yapılmasını sağlayacak, çözünür polimerlerin eldesini mümkün kılar (Şekil 29.) (Leznoff, 1996).



Şekil 29. C tipi polimerler

1.6.7.4. D tipi polimerler

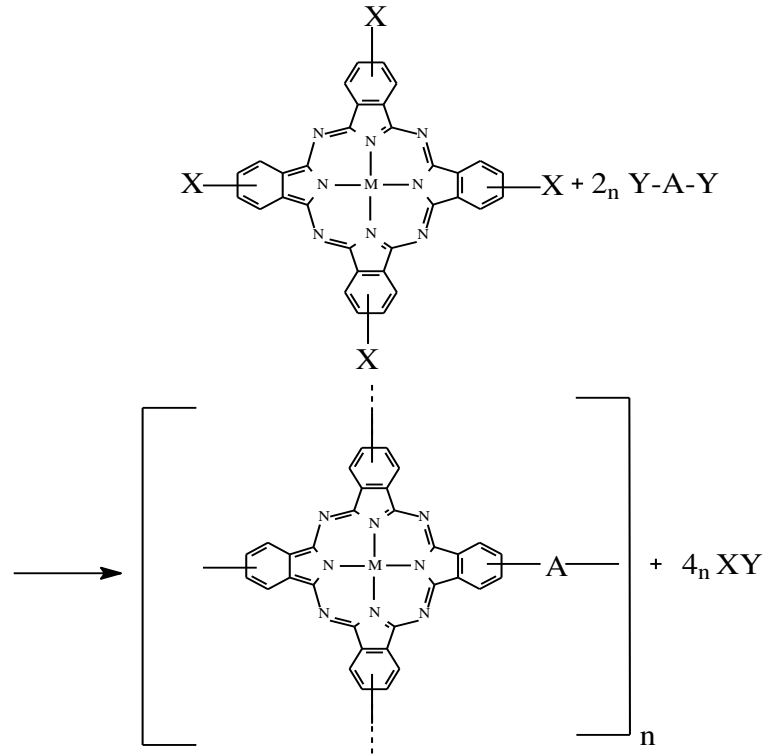
Bu tip polimerik ftalosiyaninlerin oluşumu bir polimerik donör ligantla metal ftalosiyaninin koordinatif olarak girişimi ile ya da yüklü bir polimer zincirinin yüklü bir ftalosiyanine elektrostatik olarak bağlanmasıyla gözlenir (Şekil 30.) (Leznoff, 1996).



Şekil 30. D tipi polimerler

1.6.7.5. E tipi polimerler

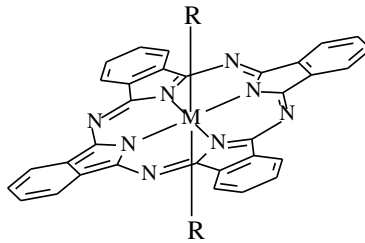
Bu en basit organizasyon, bir organik ya da inorganik polimer matrisi'ne içine fiziksel olarak ftalosiyanin molekülünün alınmasıyla oluşur. Bu tip materyaller boyar madde, katalizör ve aktif elektrot yüzeyleri olarak ilginç maddelerdir. Bifonksiyonel gruplu aromatik tetrakarboksilik asit türevlerinin polisiklotertamerizasyonu sonucu polimerik ftalosiyaninler sentezlenmiştir (Şekil 31.) (Leznoff, 1996).



Şekil 31. E tipi polimerler

1.6.8. Eksenel Süstitüe Ftalosiyeninler

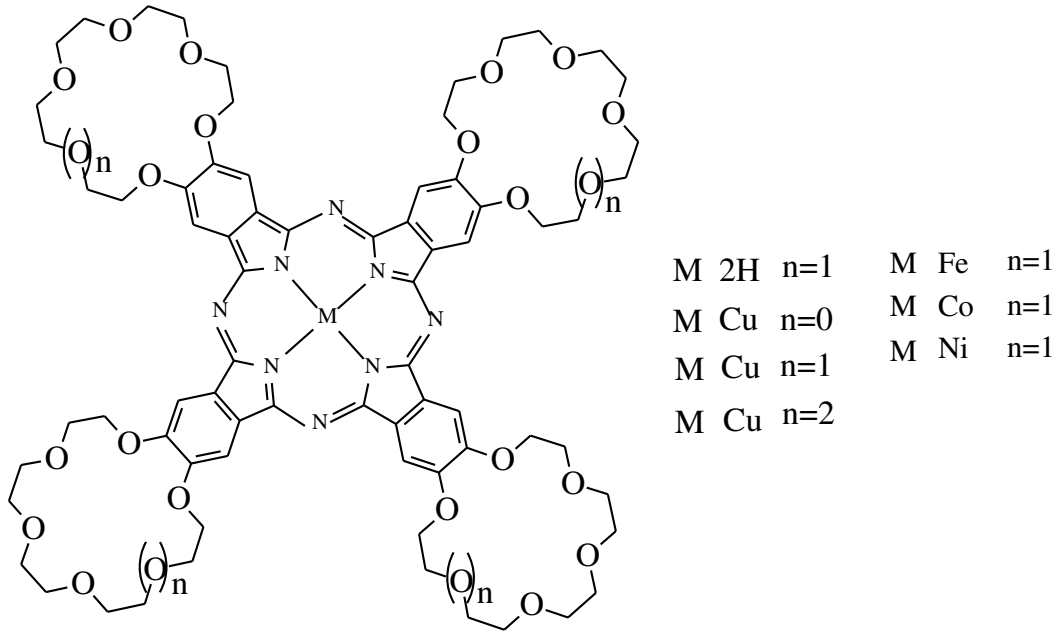
Bir metalli ftalosiyenin merkez iyonuna eksenel ligantlar bağlanabilir (Şekil 32.). Bu şekilde yapılan eksenel süstitüsyon çözünürlüğü artırır ve yüz yüze moleküller arası etkileşimi azaltır. Böylece, ilginç optik ve optoelektronik özellikleri bulunan malzemeler ortaya çıkar. Merkez metal iyonları +3 ya da +4 değerlikli olursa eksenel ligantlar kovalent bağlarla bağlanır. SiPc, GePc ve SnPc türevleri bu bileşiklere örnektir. Bundan başka, uygun ligantlar birçok merkez metal iyonuyla koordinasyon bağları oluşturur (Hanac, 1983). Böylece metalli ftalosiyeninlerin piridin ve kinolindeki çözünürlükleri artar.



Şekil 32. Eksenel ligantlı ftalosiyenin

1.6.9. Makro Halkalı Ftalosiyanimler

Sübstitüe grup olarak makrosiklik halka içeren ilk ftalosiyanimler, tetra (15-taç-5) sübstitüe ftalosiyanimlerdir. Bu bileşiklerden ilk olarak Cu ftalosiyanim türevi 1986 yılında Bekaroğlu ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışma ile bunlardan habersiz olarak Nolte ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada vardır (Koray, 1986; Hendriks, 1986). Daha sonra Bekaroğlu ve arkadaşları çalışmalarında 4,5'-dibromobenzo(15-taç-5)'in kuru DMF içerisinde CuCN ile reaksiyonundan 4,5'-disiyanobenzo(15-taç-5)'i ve bundan sonra hareketle metallsiz ftalosiyanim ile birlikte çeşitli metal ftalosiyanim türevlerini elde etmeyi başarmışlardır (Şekil 33.) (Ahsen, 1988).

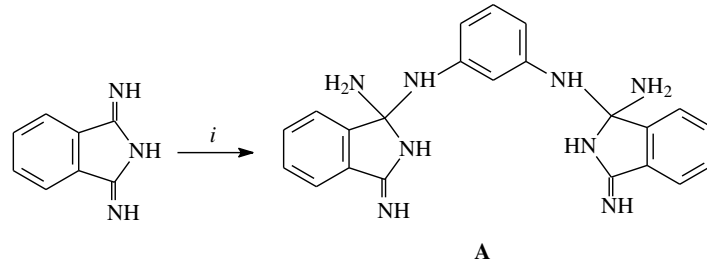


Şekil 33. Taç eter halkası içeren sübstitüe ftalosiyanimler

1990 lı yıllardan sonra özellikle Bekaroğlu ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmalarla 14-15 üyeli tetraaza makrosiklik içeren tetrasübstitüe ftalosiyanimlerin sentezi başarılmış ve elde edilen bileşiklerin içerdikleri makrosiklik tetradent ligatların metal iyonları ile koordinasyonları ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir (Gürek, 1991; Gürek, 1994). Ağar ve arkadaşları da 11-12 üyeli diaza, triaza, oksaditiyodiaza, oksatetriyio makrosiklik gruplar içeren sübstitüe metalli ve metallsiz ftalosiyanimlerin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Ağar, 1995, 1996, 1999; Şaşmaz, 1998).

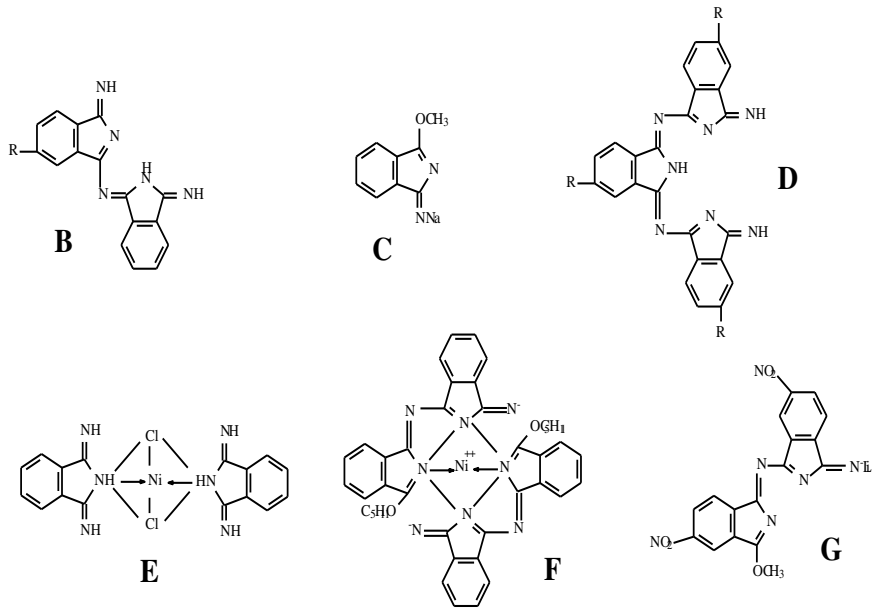
1.7. Ftalosiyanın Oluşum Mekanizmaları

Ftalosiyanın birçok sentez yöntemi vardır. Sentez yöntemlerinin bazılarında kararlı ara ürünler oluşabilir. Buna rağmen sentez yollarının hiçbiri için belirgin bir tepkime mekanizması öne sürülememiştir. Şekil 34.' deki gibi bir imid-amin kondenzasyonunda oluşan ürün bu iki bileşiğin kendi doğal yapısından kaynaklanır. Bu tepkimeye göre yeni oluşan ürün imin-amin (2:1) kondenzasyonuyla oluşturulup karakterize edilmiştir. Bu yüzden imid-imid kondenzasyonunda, belki bu şekilde olabileceği ve ftalosiyanın bu yolla oluşumunun gerçekleştiği düşünülebilir (Leznoff, 1996).



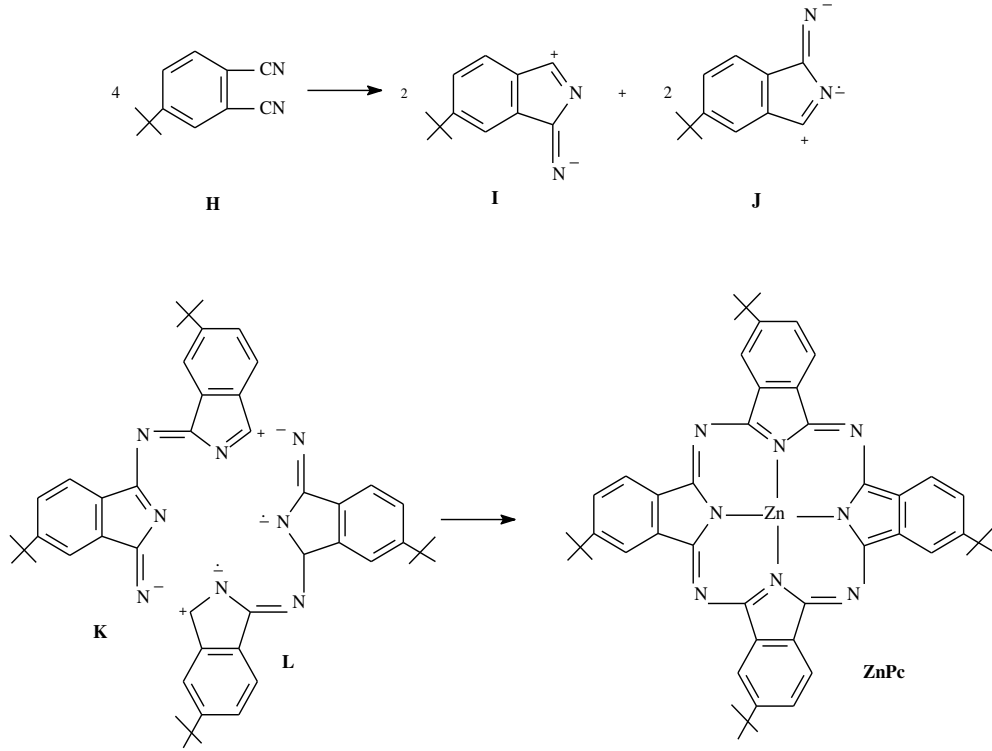
Şekil 34. İmid-amin kondenzasyon tepkimesi

1,3-Diiminoisindol ve süstitüe ditiyoimidin karşılıklı kondenzasyonu yoluyla süstitüe ftalosiyanın sentezinde, dimerik B gibi tipik asiklik ara ürünlerin oluşumu öne sürülebilir (Şekil 35.). Buna rağmen ara ürün olarak B ve D izole edilememiştir. Diğer bazı ara ürünler ise izole edilebilmiştir (C, E, F, G gibi) (Leznoff, 1996).



Şekil 35. Oluşabilen bazı ara ürünler

Diğer yandan tetra süstitüe ftalosiyanınlerin sentezinde oluşum mekanizması için bazı varsayımlar sunulmuştur. Buna göre, $Zn_{(k)}$ ile 4-butilftalonitrilin tepkimeye girmesi sonucu oluşan 2,9,16,23-tetra-t-butilftalosiyanınçinko(II) tek bir izomerden oluşmaktadır (Şekil 36.) (Khanamıryan, 2000).

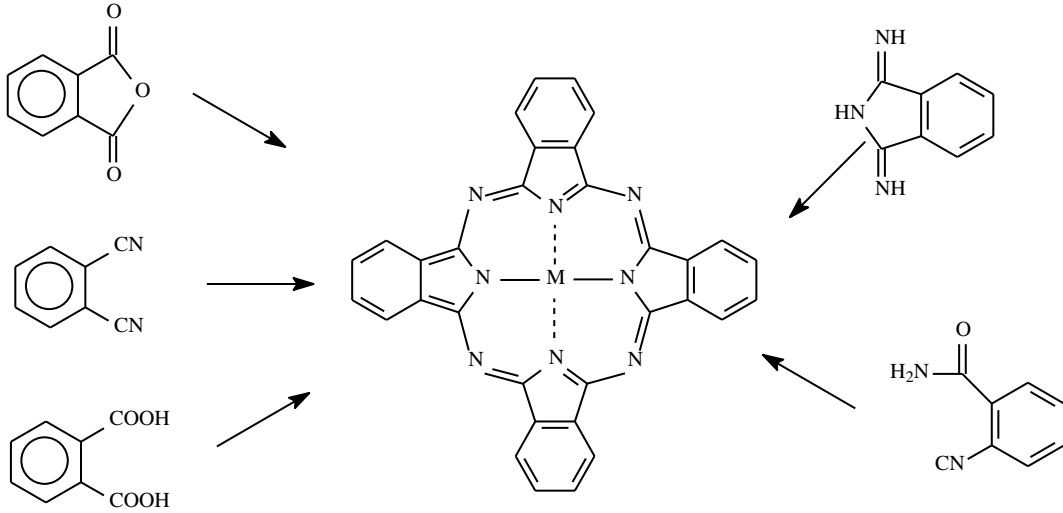


Şekil 36. ZnPc'nin öne sürülen oluşum mekanizması

Yüklü I, K ve radikal J, L ara ürünleri ZnPc'nin oluşumunun açıklanmasında önemli bir basamaktır. Buna rağmen ftalosiyanınlerin birçok sentez yönteminin olması, oluşum mekanizmalarının açıklanmasındaki zorlukları da beraberinde getirmiştir (Leznoff, 1996).

1.8. Ftalosiyanınlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi

Ftalosiyanınler klasik olarak, ftalonitril, siyanobenzamit, ftalimid ve ftalik asit gibi çeşitli başlangıç maddelerinin uygun metal tuzlarının kalıp etkisi ile yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler içinde, 12–24 saat gibi uzun süreler kaynatılmasıyla elde edilmektedir (Kharisov, 1999; Herbst, 1993). Şekil 37. de çeşitli başlangıç maddelerinden ftalosiyanınlerin sentezi gösterilmiştir.



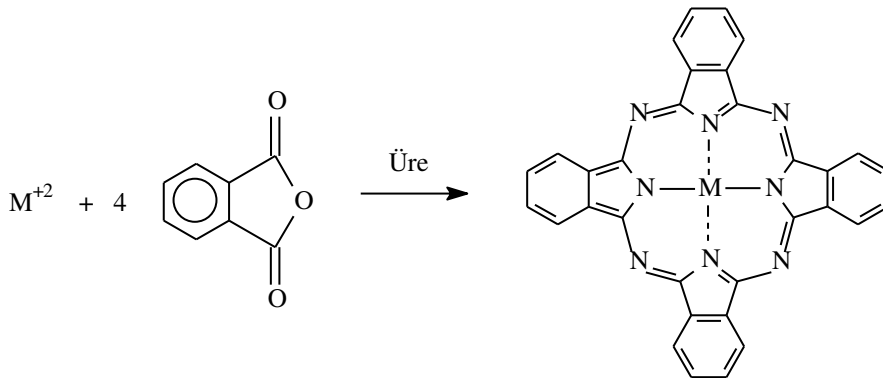
Şekil 37.Çeşitli başlangıç maddelerinden ftalosiyanın sentezi

Ancak bu reaksiyonlar çok uzun zaman ve çözücü gerektirmektedir. Elde edilen ürünün verimi ve saflık derecesi de çok iyi değildir.

Bu sebeplerden dolayı, özellikle çok uzun zaman ve enerji gerektiren kimyasal reaksiyonlarda bu enerji ve zaman kaybını düşürerek verimi ve saflığı artıran bir yöntem olan mikrodalga yardımcı sentez yöntemi ftalosiyanın içinde kullanılmıştır ve bu alandaki çalışmalar yoğun bir ilgi görmektedir (Shaabani, 1998, 1999, 2001; Villemin, 2001).

Bu alanda yapılan ilk yayınlardan biri Ahmad Shaabani'nin 1998 yılında yaptığı yayındır (Shaabani, 1998).

Bu çalışmada bakır, kobalt, nikel ve demir içeren substituentsiz ftalosiyanın çözücü kullanmadan (kuru ortam) mikrodalga radyasyonu yardımcı sentezi gerçekleştirilmiş ve reaksiyon zamanları büyük ölçüde düşürülmüştür. Şekil 38. de gerçekleşen reaksiyon verilmiştir.

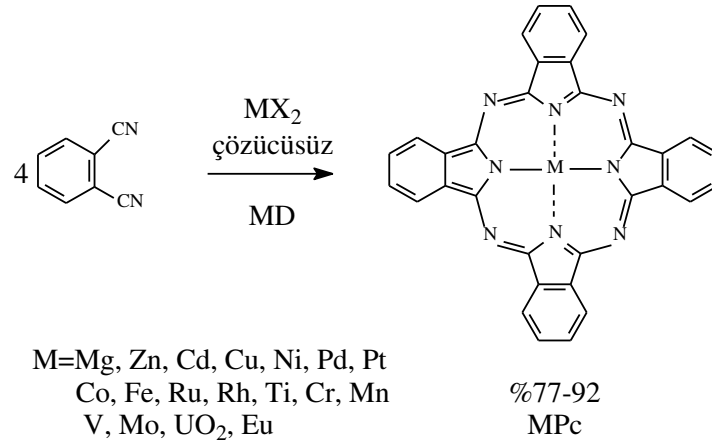


Şekil 38.Ahmad Shaabani'nin 1998 yılında yaptığı çalışmadaki reaksiyon

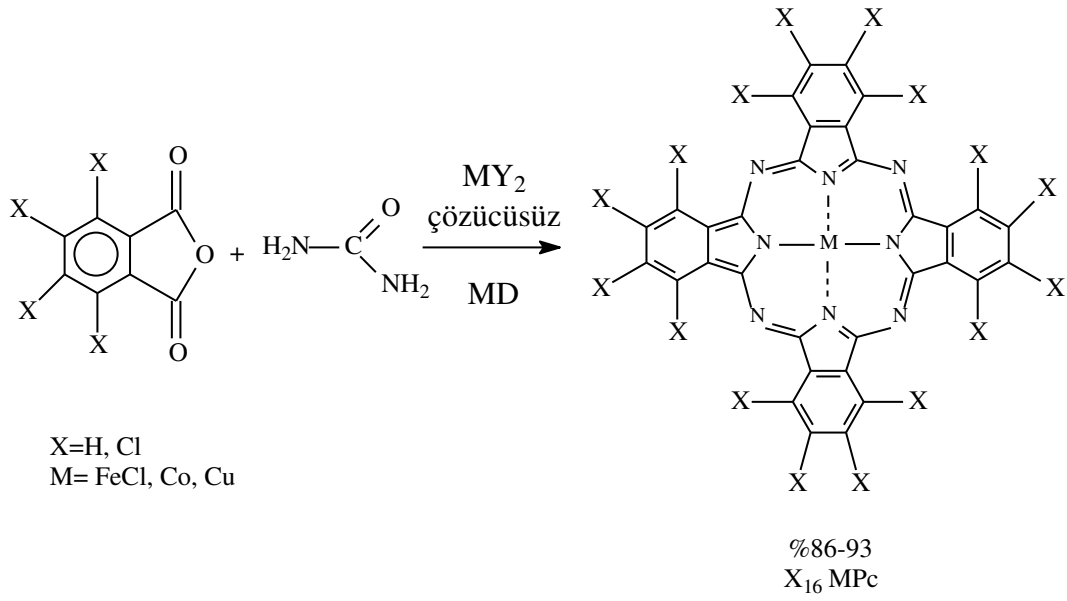
Çalışmadaki metalli ftalosiyanimler, uygun miktarlardaki ftalik anhidrit, üre, metal tuzu, amonyum molibdatın öğütülerek homojen bir karışım haline getirilip ev tipi bir mikrodalga kullanılarak 6 dakika içerisinde ortalama %90 verimle elde edilmiştir.

Bu alandaki diğer bir yayın 2001 yılında Didier Villemin ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Villemin, 2001).

Bu çalışmada, substituentsiz metalli ftalosiyanimler uygun miktardaki ftalonitril bileşikleri, hidrat metal tuzları ile öğütülerek homojen bir karışım haline getirilerek çözücü kullanmadan (kuru ortam) hem ev tipi bir mikrodalga fırında hemde modifiye edilmiş bir mikrodalga fırın kullanılarak sentezlenmiştir. Aynı çalışmada, bazı metalli dodekakloro ftalosiyanimlerin sentezi uygun miktarda ftalik anhidrit, üre ve hidrat metal tuzlarının homojen karışımları çözücüsüz olarak hazırlanıp modifiye mikrodalda fırın kullanılarak sentezlenmiştir. Şekil 39. de ftalonitril bileşiğinden metalli substituentsiz ftalosiyanim bileşiği görülmektedir. Şekil 40. de bazı metalli dodekakloro ftalosiyanimlerin sentezi görülmektedir.



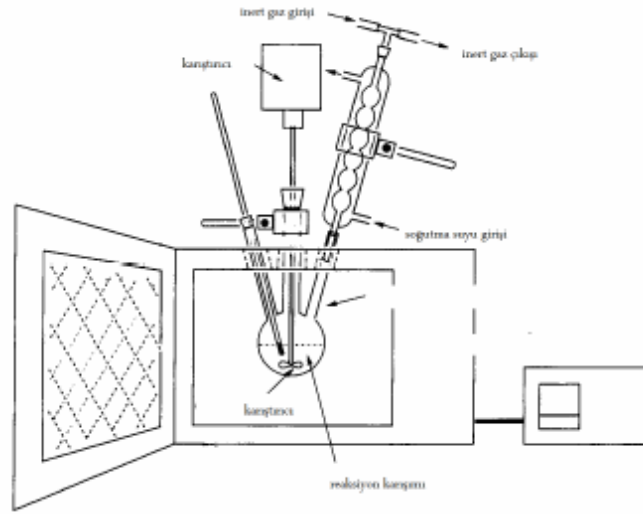
Şekil 39.Ftalonitril bileşiğinden ftalosiyanim bileşiğinin çözücüsüz sentezi



Şekil 40. Ftalik anhidritten çözücüsüz olarak ftalosiyanın sentezi

Bu çalışmada magnezyum, çinko, kadmilyum, bakır, nikel, platin, demir gibi birçok metal içeren metalli ftalosiyanimler çözücüsüz olarak sentezlenmiştir. Burada kullanılan metal tuzları hidrat metal tuzlarıdır. Hidrat metal tuzları kullanılmasının sebebi mikrodalga ilk kuvvetli eşleşmeyi su yapar ve reaksiyonun başlamasına sebep olur. Dahası su, ftalosiyanın oluşumunda bir redoks prosesi rolü oynar ve metal tuzunun difüzyonunu sağlar. Metalsiz ftalosiyanimlerin oluşumu kalıp etkisini sağlayan metalin olmaması sebebiyle genellikle çok azdır.

Ftalosiyanimlerin mikrodalga yardımcı sentezinde kullanılan fırınlar genellikle ev tipi klasik fırınlar olmasına rağmen bu çalışmada modifiye edilmiş bir mikrodalga fırın kullanılmış ve klasik ev tipi mikrodalga fırınlardan elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Şekil 41. de modifiye edilmiş mikrodalga fırının şekli görülmektedir.



Şekil 41. Modifiye edilmiş bir mikrodalga fırının şekli

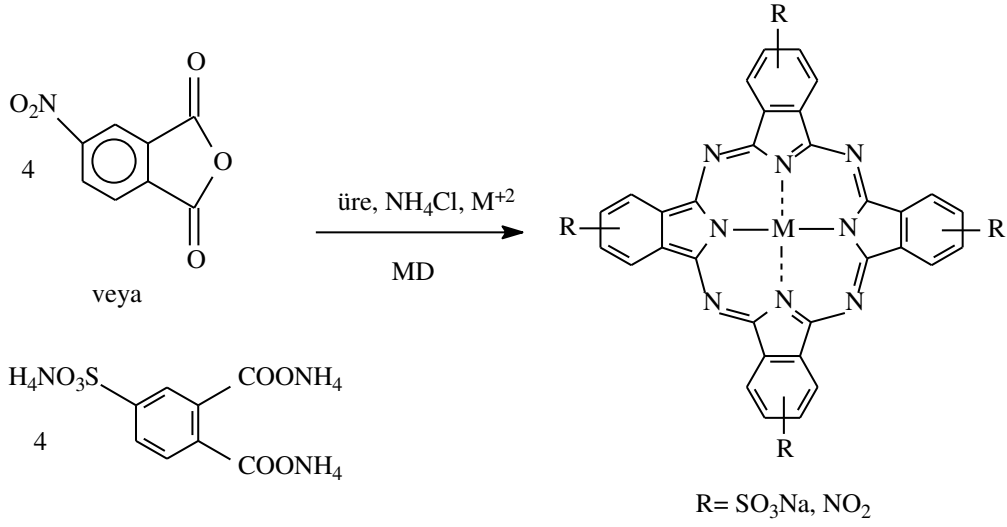
Tablo 3.'de ftalonitril bileşiğinden bakır ftalosiyaninin, klasik ev tipi mikrodalga fırında ve modifiye edilmiş fırında sentezinin verileri görülmektedir.

Tablo 3. Bakır ftalosiyaninin ev tipi mikrodalga ve modifiye mikrodalga fırındaki sentez sonuçlarının karşılaştırılması

Mikrodalga kaynağı	Süre (dakika)	Güç (Watt)	Verim (%)
Mikrodalga fırın (ev tipi)	10	560	92
Modifiye mikrodalga fırın	10	480	98
Rezonans çapı	10	80	94

Şu ana kadar substituentsiz ftalosiyaninlerin mikrodalga yardımcı sentezinden bahsedildi ancak sustituentli ftalosiyaninlerde mikrodalga yardımcı olarak hem çözücüsüz hemde çözücü varlığında sentezi gerçekleştirilmiştir.

Bu tür çalışmalarla ilgili Ahmad Shaabani ve arkadaşlarının 2003 yılında yaptığı yayın örnek verilebilir (Shaabani, 2003). Bu çalışmada nikel, bakır, kobalt, paladyum, platin içeren tetrasülfo ftalosiyaninler ve nikel, bakır, kobalt, mangan, demir ve paladyum içeren tetranitro ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Sentezler hem çözücüsüz hemde çözücü varlığında gerçekleştirilmiş, sonuçlar karşılaştırılmış ve reaksiyon zamanları büyük ölçüde düşmüştür. Şekil 42. de yapılan sentezlerin şeması görülmektedir.



Şekil 42. Tetra nitro ve sulfo ftalosiyanınların mikrodalga yardımcı sentezi

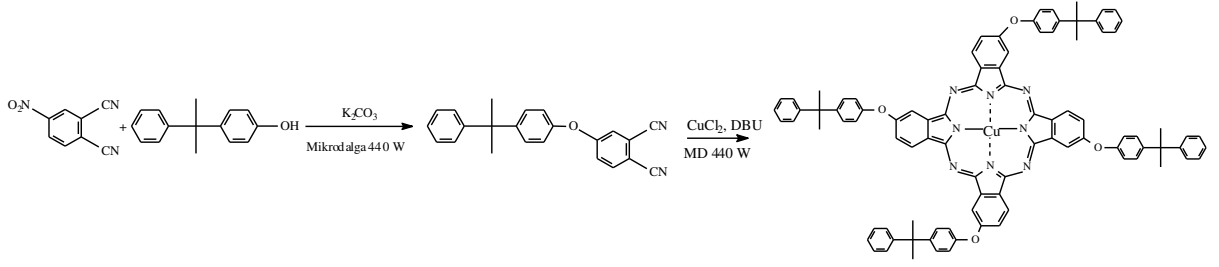
Tetra-sülfo-ftalosiyanınların sentezi, uygun miktarda 4-sülfoftalik asitin triamonyum tuzu, üre, bakırsülfat heksahidrat, amonyum klorür ve amonyum molibdatın homojen karışımın çözücüsüz olarak ev tipi bir mikrodalga fırın kullanılarak 3 dakikada gerçekleştirilmiştir.

Tetra-nitro ftalosiyanınların sentezi, uygun miktarda 3-nitroftalik anhidrit, üre, kobalt klorür ve amonyum heptamolibdatın homojen karışımın çözücüsüz olarak ev tipi bir mikrodalga fırın kullanılarak 2 dakikada gerçekleştirilmiştir.

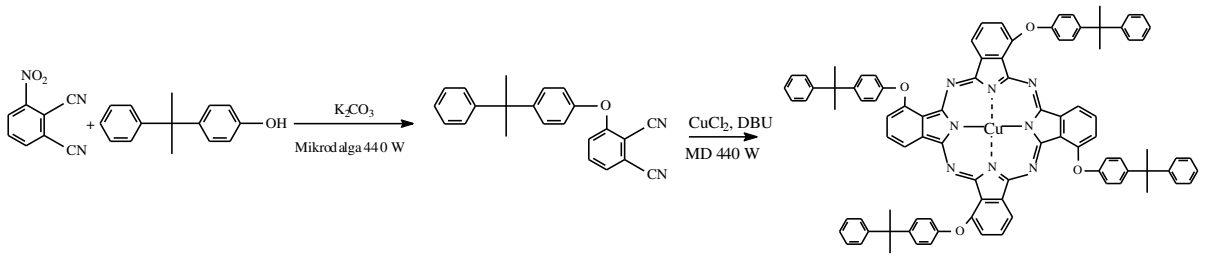
Tetra sülfo ve tetranitro ftalosiyanınların çözücülü olarak sentezi ise yukarıda bahsedilen karışımların aynısı hazırlanıp 20 ml nitrobenzen ilavesiyle yuvarlak dipli bir balonda bir reflüks düzeneği kullanılarak modifiye bir mikrodalga fırında 5 dakikada gerçekleştirilmiştir.

Substitue ftalosiyanınların mikrodalga yardımcı sentezi hakkındaki diğer bir çalışma da Andrew Teh Hu ve arkadaşlarının 2004 yılındaki çalışmalarıdır (Liu, 2004).

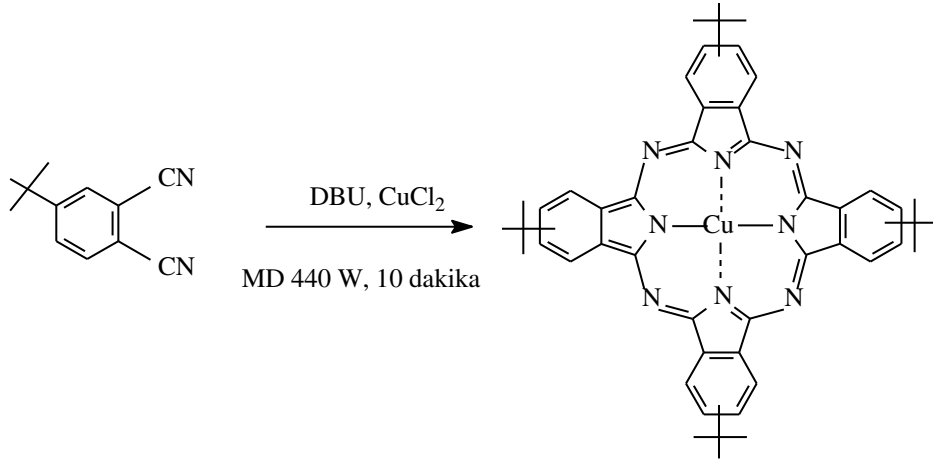
Bu çalışmada tetrakis (2, 9, 16, 23- kumulfenoksi), tetrakis (1, 8, 15, 22- kumulfenoksi), tetrakis (2, 9, 16, 23-tertbutil), tetrakis (1, 8, 15, 22-tertbutil) bakır ftalosiyanınlar çözücü varlığında mikrodalga yardımcı olarak sentezlenmiştir. Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak kullanılan substitue ftalonitril bileşiklerinin sentezi de mikrodalga yardımcı gerçekleştirilmiştir. Şekil 43. de tetrakis (2, 9, 16, 23- kumulfenoksi) bakır ftalosiyanın sentezi, Şekil 44. de tetrakis (1, 8, 15, 22- kumulfenoksi) bakır ftalosiyanın sentezi, Şekil 45. de tetrakis (2, 9, 16, 23-tertbutil) bakır ftalosiyanın sentezi görülmektedir.



Şekil 43. Tetrakis (2, 9, 16, 23- kumulfenoksi) bakır ftalosiyanınin sentezi



Şekil 44. Tetrakis (1, 8, 15, 22- kumulfenoksi) bakır ftalosiyanınin sentezi



Şekil 45. Tetrakis (2, 9, 16, 23-tertbutil) bakır ftalosiyanınin sentezi

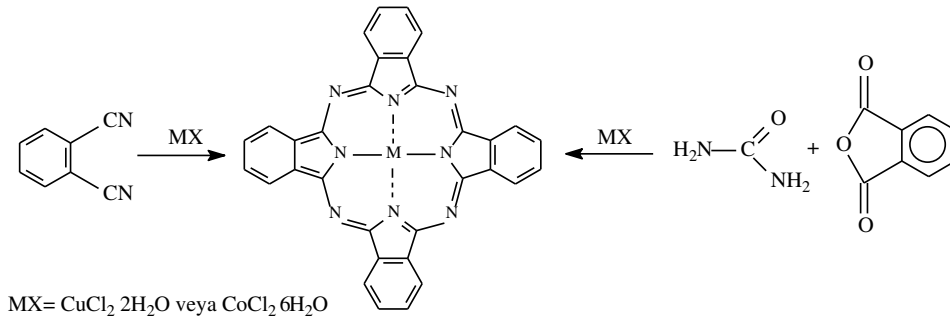
Tetrakis(2, 9, 16, 23- kumulfenoksi) bakır ftalosiyanınin sentezi için gerekli olan 4-kumulifenoksi ftalonitril maddesi, 4-nitofталonitril, 4-kumulifenol ve eşdeğer miktarda potasyum karbonatın 15ml N,N-dimetilformamid (DMF) içindeki çözeltisinin 50ml'lik bir balon içinde mikrodalga fırın kullanılarak 10 dakika içinde sentezlenmiştir.

Elde edilen saf maddeden uygun miktarda bakır klorür kullanılarak 15 ml 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) içindeki çözeltisi mikrodalgaya maruz bırakılarak 10

dakika içinde bakır ftalosiyanın sentezlenmiştir. Aynı prosedür çalışmadaki diğer ftalosiyaninler içinde uygulanmıştır. Çalışmanın sonuç bölümünde ftalosiyaninler gibi sentez süreleri uzun olan bileşiklerin elde edilmelerinde mikrodalga yöntemin kullanılmasının saatler günler olan reaksiyon sürelerinin dakikalara kadar kısaltılıp elde edilen ürünün saflığının da klasik yöntemle elde edilenlerden daha yüksek olduğu belirtilmektedir.

Ftalosiyaninlerin mikrodalga yardımlı sentezleri hakkındaki son yayınlardan birisi Dariusz Bogdal ve arkadaşları tarafından 2005 yılında yapılmıştır (Buczyk, 2005).

Bu çalışmada ftalonitril ve ftalik anhidrit başlangıç maddelerinin bakır ve kobalt tuzları ile gelişmiş bir mikrodalga fırın kullanılarak ftalosiyaninler sentezlenmiş ve klasik metoduyla yapılan sentez sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Yayında gelişmiş bir mikrodalga fırın kullanılmaktadır, ftalosiyanin reaksiyonu gerçekleşirken, reaksiyon şartlarının durumu hakkındaki bazı bilgilerin görüldüğü grafikler de verilmiştir. Şekil 46. de gerçekleştirilen sentezleri görülmektedir.



Şekil 46. Gerçekleştirilen ftalosiyanin reaksiyonlarının şeması

Mikrodalga ile ısıtma birçok organik reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan enerji, zaman gibi parametrelerin değerini büyük ölçüde düşürdüğü gibi ftalosiyaninler gibi hem sanayide hemde bilimin birçok alanında kullanımı ve uygulama alanı bulunan bileşikler içinde kullanılmakta ve reaksiyon süresinin kısaltılması, saflık derecesinin artırılması konularında büyük kazanımlar sağlamaktadır.

1.9. Azo Boyarmaddeler

Yapısında iki ya da daha fazla sayıda aromatik halka ile birlikte, bu halkaları birleştiren ve meydana gelen konjuge sistemin bir parçasını oluşturan kromofor azo grubu (-N=N) bulunduran bileşiklere azo boyar maddeleri adı verilmiştir. Ayrıca yapılarında buldukları azo grubunun sayısına göre; bis-, tris-, azo boyar maddeleri olarak adlandırılırlar. Azo boyar maddeleri, boyar maddelerin en önemli sınıflarından birini oluşturmaktadırlar. Küpe ve kükürt tipi boyar maddeler dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyar maddelerin yapısında azo grubuna rastlanılabilir. Azo grubunun iki tarafına çeşitli süstitüe aromatik grupların bağlanmasıyla veya farklı sayıda azo grubunun bulunmasıyla hemen hemen tüm renkler elde edilmiştir. Azo grubundaki, azot atomları arasındaki çift bağ nedeniyle, azo bileşiklerinin geometrik izomeri vardır. Bu izomerlerin *orto*- konumlarında hidroksil veya amin gruplarının bulunması durumunda, azo grubu, *orto* konumlu -OH veya -NH₂ arasında hidrojen bağı yaparak, bileşikler oldukça kararlı *trans* konumunu alırlar. Bu gruplar aynı zamanda, metal katyonları ile kompleks oluştururlar. Azo grubundaki azot atomları, sp² hibritlesmesi ile karbon atomuna bağlanır. Azo boyar maddelerinin yapılarında -OH, -NH₂, -COOH, -Cl, -Br, -NO₂, -OCH₃ gibi çok değişik grupların bulunmasıyla bileşiklerin renk, haslık, çözünürlük ve erime noktası gibi birçok özellikleri önemli ölçüde değişmektedir. Boyar maddelerde bulunan -SO₃H, -OH, -O(CH₂CH₂O)_{n-H} gibi oksokrom gruplar boyar maddeye birçok çözücüde kolaylıkla çözünebilme özelliği sağlamaktadır (Zollinger 1991). Boyanmış sistemlerin, ışıktan etkilenmeleri kompleks bir olaydır. Bu olayda rol oynayan faktörlerden biri, boyar maddelerin kimyasal yapılarıdır. Materyali boyayan boyar maddede bulunan kromofor grupların yapısı ve pozisyonu, ışığa karşı dayanıklılığı önemli ölçüde etkilenmektedir. Boyar madde molekülündeki kromofor gruplar üzerindeki ortaklanmamış elektronlar, güneş ışığının absorplanmasıyla daha yüksek enerji seviyesine çıkar. Böylece boyar madde molekülü aktif hale geçer, yani reaksiyon vermeye daha yatkın hale gelir. Hava oksijeni ve nem etkisiyle de boyar madde yapısında bozulmalar meydana gelir. Sonuçta, kromofor grup sayısı azalarak 2 rengin solmasına neden olur. Fenoller ve fenollerin sülfonat veya karboksi türevleri, boyanmış materyallerin ışık kararlılığını iyilestirmektedir. Fakat anilin, naftol, naftilamin ve belli amino-naftoller ışık kararlılığını bozucu etki göstermektedir. Azo boyar madde moleküllerinde -OH, -NH₂, ve -NHR gibi grupların varlığı ışık kararlılığını azaltırken, bu grupların asetillenmesi veya benzillenmesi olumlu etki yapmaktadır.

Fakat -OH grubunu metilleme, ışık kararlılığını azaltmaktadır. Bir fenilazonaftol boyar maddesinde elektron çekici grupların bulunması, ışık ile bozulmaları artırmaktadır. Bir molekülde, elektron verici grupların yanı sıra elektron alıcı grupların bulunması, ışık kararlılığını daima iyileştirmektedir. Ama bir azo boyar maddesinde bir elektron verici grubun yanı sıra iki elektron çekici grubun olması, ışık kararlılığını şiddetle düşürebilmektedir. Ayrıca boyar maddede bulunan reaktif uçlar, boyanacak materyaller ile kovalent bağ oluşturarak ışık kararlılığını artırmaktadır (Csepregi, 1998).

Azo boyar maddelerinin sentezinde iki ayrı yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan biri, iki ana çıkış maddesinden azo grubu oluşturulması esasına, diğeri ise üzerinde azo grubu bulunan bileşiklere yan gruplar bağlama esasına dayanır.

Azo grubunun oluşturulması esasına dayalı sentez yöntemleri:

1. Kenetleme reaksiyonu
2. Aminlere nitro bileşiklerinin katılması
3. Nitro bileşiklerinin indirgenmesi
4. Amino bileşiklerinin yükseltgenmesi

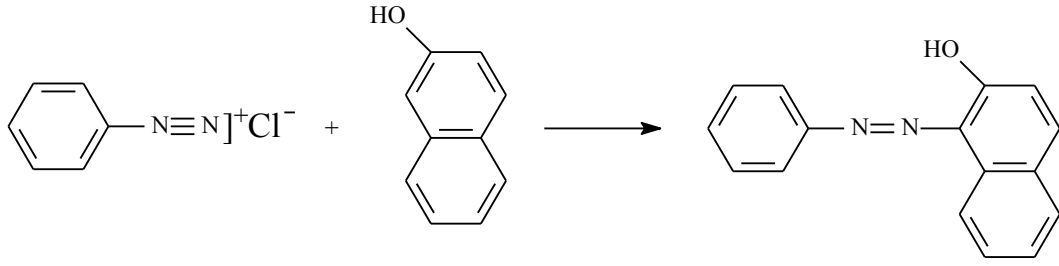
Azo grubu içeren bileşiklerle yapılan sentez yöntemleri:

1. Korunmuş amino gruplarının açılması
2. Amino azo bileşiklerinin açılması
3. Fenolik hidroksi gruplarının açılması veya alkillenmesi

Yukarıda verilen yöntemlerden en önemlisi kenetleme reaksiyonudur. Bunun dışındaki yöntemlere ancak azo kenetlemesinin yapılamadığı durumlarda başvurulur (Başer, 1990; Dolaz, 2005).

1.9.1. Azo Kenetlenmesi

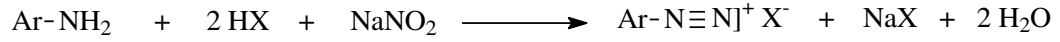
Azo grubunu oluşturmak için yapılan kenetleme reaksiyonuna, azo kenetlenmesi de denilir. Bu reaksiyon aromatik primer aminden oluşmuş bir diazonyum tuzu ile -OH, -NH₂, -NH(R) gibi bir süstitüent taşıyan aromatik yapıdaki kenetleme bileşiğinin, karşılıklı etkilesimi sonucu oluşur. Bu yöntem, çok çeşitli renkte ve renk tonunda yüzlerce azo boyar maddesi elde etmek için, boyar madde endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Azo-boya kimyası, diazolama ve kenetleme olmak üzere iki temel reaksiyondan oluşmaktadır.



Şekil 47. Anilinin β -naftole kenetlenmesi

1.9.1.1. Diazolama Reaksiyonu

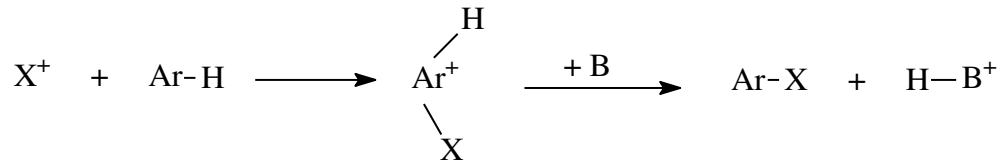
Diazolamanın başlangıç maddesi, aromatik yapıda bir primer amindir. Bu madde NaNO_2 ile 0 oC de inorganik asitli sulu çözelti içinde reaksiyona sokularak diazonyum tuzu elde edilir.



Ar: Aril; X: Cl^- , Br^- , NO_3^- , HSO_4^-

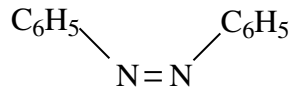
1.9.1.2. Kenetlenme Reaksiyonu

Diazolama sırasında oluşan diazonyum tuzları bir elektrofilik süstitüent olarak hareket eder. Kenetleme bileşeni ise bir nükleofil substrattır. Reaksiyon S_E^2 mekanizmasına göre yürür.

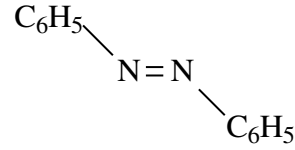


1.9.2. Azo Boyarmaddelerinde Stereoizomeri

Azot atomları arasında çifte bağ nedeniyle azo bileşikleri geometrik izomeri gösterirler. Aşağıda formüllendirildiği üzere azobenzinin farklı fiziksel özelliklere sahip iki şekli cis- ve trans- izomerleri izole edilmiştir.

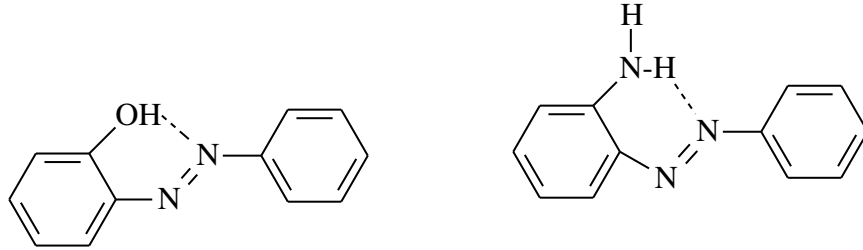


cis-azobenzen
E.N. 71°C



trans-azobenzen
E.N. 68 °C

Moleküllerinde -OH grubu içeren hidroksi azo boyarmaddelerde genellikle cis şekli dayanıksızdır. Bu nedenle izole edilememiştir. o-Hidroksi azo ve o-amino azo bileşiklerinin trans şekilleri de hidroksi ve amino gruplarının azot ile yaptığı hidrojen köprüleri nedeniyle cis şekline dönüşemez.



Şekil 48. Azo bileşiklerinde hidrojen bağlarının oluşumu

Azo boyarmaddelerindeki stereoizomeri, bu bileşiklerin fototropi olayı göstermesine neden olur. Fototropi özellikler sarı ve turuncu renkli bazı boyarmaddelerin selüloz asetat gibi polar olmayan elyaf üzerine uygulandığında kuvvetli ışık altında renk tonunda değişiklik göstermesidir. Bu değişiklik karanlıkta tutulduğunda rengin eski tonuna dönüşüyle sonuçlanır. Bu olay, ışık altında trans şeklinin enerji alarak cis şekline kısmen dönüşmesi şeklinde olur. Işığın enerjisi azaldığında olay tersine döner. Fototropi boyarmaddenin yalnız elyafta çözündüğü durumlarda geçerlidir. Selüloz ve protein elyafa adsorpsiyon ile tutulduğu durumlarda cis-trans dönüşümü büyük ölçüde engellenir.

1.9.3. Azo Boyarmaddelerin Sınıflandırılmaları

Azo boyarmaddeleri, moleküllerinde yer alan azo grubu sayısına ve uygulama alanlarına göre iki şekilde sınıflandırılır.

1.9.3.1. Moleküllerindeki Azo Grubu Sayısına Göre Azo Boyarmaddelerinin Sınıflandırılması

- 1) Monoazo Boyarmaddeleri
- 2) Disazo Boyarmaddeleri
- 3) Trisazo Boyarmaddeleri
- 4) Tetrakisazo Boyarmaddeleri

1.9.3.2. Uygulama Alanına Göre Azo Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Uygulama için taşıdığı etkin grup ve özelliğine bağlı olarak azo boyarmaddeleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler.

- a) Anyonik azo boyarmaddeler
- b) Katyonik azo boyarmaddeler
- c) Azoik (inkisaf) boyarmaddeleri
- d) Dispersiyon azo boyarmaddeleri
- e) Pigment azo boyarmaddeleri
- f) -Hidrofor çözücülerde çözünen azo boyarmaddeleri
-Yağlarda çözünen azo boyarmaddeleri

a) Anyonik Azo Boyarmaddeler: Yapısında anyonik bir grup taşıyan tüm boyar maddelere anyonik boyarmaddeler adı verilir. Çok sayıda boyar madde içeren bu sınıfta renklilik veren grup olarak azo-, antrakinin, trifenilmetan- ve nitrogruplarına rastlanır.

Çoğunlukla boyarmadde molekülüne anyonik karakter sağlayan hidrofil sübsitüent, sülfonik asit grubudur. Nadiren karboksilik asit grubu da olabilir. Bu gruplar boyama işlemi sırasında kuvvetli elektrolit özelliği nedeni ile disosiyasyon olur ve asidik ortam meydana getirir.

Anyonik yapıdaki azo boyarmaddeler boyandığı materyalin türüne ve boyama yöntemine göre değişik sınıflara ayrılabilirler. Örneğin protein ve poliamit elyafını asidik ortamda boyayanlara “asit boyarmaddeler”, selülozik elyafa karşı süstantivitesi yüksek olanlara “direkt boyarmaddeler” adı verilir. Ayrıca asit boyarmaddeler yapısında olupta metal katyonları ile kompleks oluşturabilenleri “krom boyarmaddeleri” ve “metal-kompleks boyarmaddeleri” olarak bilinir. Boyarmadde molekülünde anyonik grup yanında elyafa kimyasal bağ oluşturabilen bir reaktif grup taşıyanları ise “reaktif boyarmaddeler” adını alır.

Yukarıdaki açıklamalara göre azo grubu içeren anyonik yapıdaki boyarmaddeleri beş alt sınıfa ayrılır:

- Asit boyarmaddeleri
- Krom boyarmaddeleri
- Metal-kompleks boyarmaddeleri
- Direkt boyarmaddeler
- Reaktif boyarmaddeler

b) Katyonik Azo Boyarmaddeler: Moleküllerinde (+) yük taşıyan boyarmaddelere “katyonik boyarmaddeler” veya “bazik boyarmaddeler” adı verilmektedir. Bu boyarmaddelerin kimyasal yapıları di- ve triaril karbonyum ve bunların aza analogları şeklindedir.

c) Azoik Boyarmaddeler: Elyaf üzerinde sentez edilip son şekline dönüştürülerek kullanılan azoik boyarmaddeler, daha sonra pamuklu materyale uygulanırlar.

d) Dispersiyon Azo Boyarmaddeler: Her çeşit sentetik elyaf ile asetat ipliğini boyayabilen dispersiyon boyarmaddeleri suda bilinen anlamda çözünmezler. Elyafın boyanması boyarmaddenin sulu süspansiyonları içinde yapılır. Pigment boyarmaddeler gibi tamamı ile çözünmez olmadıklarından, boyama sırasında banyoda eser miktarda çözülmüş halde bulunurlar. Boyarmadde elyaf tarafından çekildiğinde, aynı miktar boyarmadde yeniden dispersiyondan çözeltiye geçer. Bu işlem boyama işlemi boyunca devam eder. Bu boyarmaddelerin sudaki bu az miktardaki çözünürlükleri, moleküllerinde non-iyonik fakat su ile ilişkiye girebilen –OH veya -NH₂ gibi grupların bulunmasından ileri gelir.

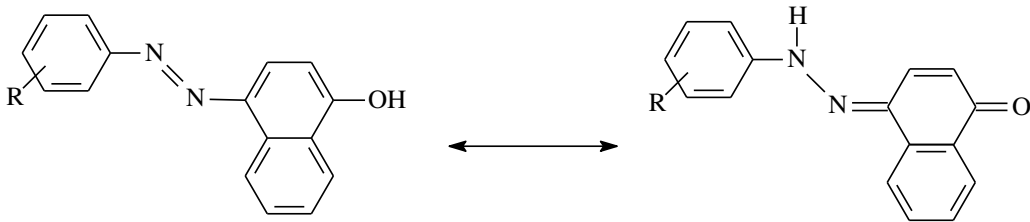
e) Azo Pigment Boyarmaddeleri: Suda çözünmeyen üç boyarmadde sınıfından biri olan pigment boyarmaddelerin organik yapıda olanları birkaç kimyasal sınıfa girer. Örneğin başlıca sarı, turuncu, kırmızı ve kahverengi olanları azo yapısındadır. Mavi, mor ve yeşil tondakiler ise ftalosiyanın ve antrokinon boyarmaddeleridir. Azo pigmentlerinin çoğu bir azo grubu içerir. İki den fazla azo grubu içeren pigment bilinmemektedir.

g) **Solvent Boyarmaddeleri:** Suda çözünmeyen boyarmaddelerden bir kısmı da solvent boyarmaddeleri adını alır. Bunlar hidrokarbon ve diğer düşük polaritedeki çözücülerde çözünenler ile polar çözücülerde çözünenler olmak üzere iki ana sınıfa ayrılır. Birincilere yağ ve vakslarda, ikincilere alkol ve esterde çözünenler adı verilirse de aralarında yapı bakımından bir fark yoktur. Kimyasal yapı bakımından ise azo, azo metal kompleks, triaril-metan, antrokinon gibi farklı sınıflardadır. Bunların azo yapısında olanları basit bileşenlerden oluşmuştur ve sarı, kırmızı ve turuncu renklindedir.

1.9.4. Azo Boyarmaddelerinde Tautomerizm

Teoride, azoboyarmaddeleri tautomeriye uğrayabilmektedir. Azo/hidrazon (hidroksiazo boyarmaddeleri için), aminoazo boyarmaddeleri için azo/imino ve protonlanmış azo boyarmaddeleri için azonyum/amonyum izomerleri oluşmaktadır. Azo/hidrozon izomerleri 1884 yılında keşfedilmiştir.

Benzendiazonyumklorürün 1-naftol ile yaptığı kenetlenme reaksiyonu ile portakal renkli boyarmadde elde edilmiştir. Aynı boyarmadde fenilhidrazinin, 1,4- naftokinon ile yoğunlaştırılması ile elde edilmiştir. Beklenen azo boyarmaddesi şekil 49.' da gösterilmektedir. Oluşan iki yapı arasında denge, şekilde gösterildiği gibi olduğu varsayılmaktadır.



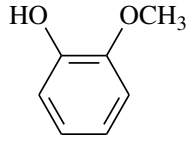
Şekil 49. Azo ve hidrazon boyarmaddesi

1.10. Eugenol Hakkında Genel Bilgiler

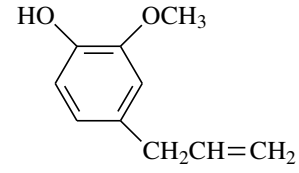
1.10.1. Eugenol'ün Özellikleri

Eugenol, karanfil (*Eugenia caryophyllata*) ağacının çiçek tomurcuklarından su buharı damıtması ile elde edilen hoş kokulu uçucu bir kimyasal bileşik olup, karanfil ağacının esas bileşenidir (Ault, 1983, Pavia, 1982, Fieser, 1983).

Eugenol, molekül yapısı itibarıyla bir fenol yada aromatik hidroksi bileşiğinden türetilen ve guayakol türevi olarak da adlandırılabilen bir bileşiktir (Bryusova, 1941, Bauer, 1976, Mihara, 1982).



Guayakol
(o-metoksifenol)



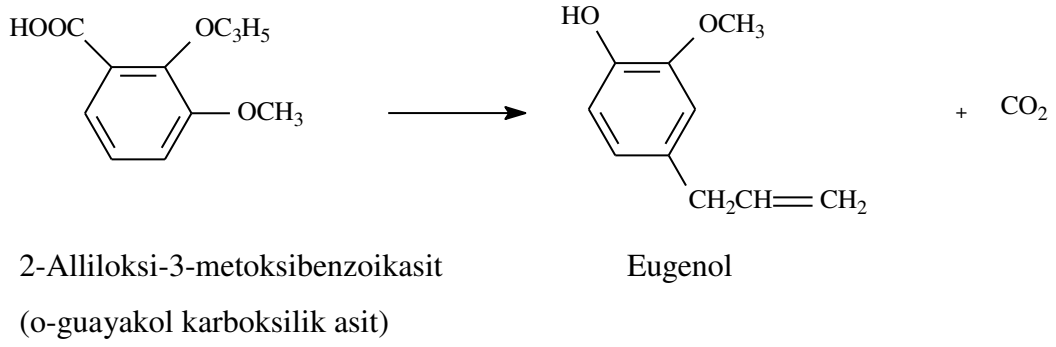
Eugenol
(4-allyl-2-metoksifenol)
Veya
(4-allylguayakol)

Karanfil yağından elde edilen eugenol, eskiden günlük Kg başına 0.12 dozda kalsiyum eugenat halinde mide ülserinde kullanılmıştır. Bugün daha çok diş hekimliğinde diş kanallarının dezenfeksiyonu ve buradaki aşırı duyarlılığı ortadan kaldırmak için lokal anestetik olarak kullanılmaktadır. Eugenol, doğrudan doğruya kullanıldığında tahriş edici etki gösterdiğinden bunun yerine %75-85 eugenol içeren karanfil yağı tercih edilmektedir (Şener, 1977, Oliveira, 1982, Berk, 1953).

1.10.2. Eugenol ve İzoeugenol Sentezi

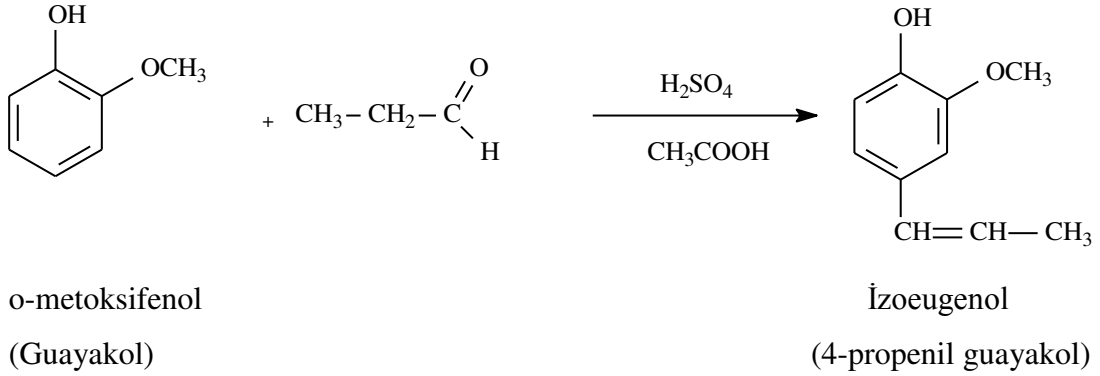
1.10.2.1. 2-Alliloksi-3-Metoksibenzoik asit (o-guayakol karboksilik asit)' den Claisen Tepkimesine Göre Eugenol Sentezi

Eugenol, yüksek sıcaklıkta (190-200 °C) aromatik halka üzerinde allil eterin radikalik olarak yer değiştirmesi sonucu karbondioksit gazı çıkararak elde edilir. Orta yerleri dolu olduğu için allil grubu grubu para yerine girer (Bryusova, 1941, Weinberg, 1972)



1.10.2.2. o-Metoksifenol (Guayakol)'den İzoeugenol Sentezi

Guayakol, asetik asit, sülfürik asit ve propion aldehit'in metilen klorür çözeltisinde etkileştirilmesi ile izoeugenol elde edilir (Bauer, 1976).

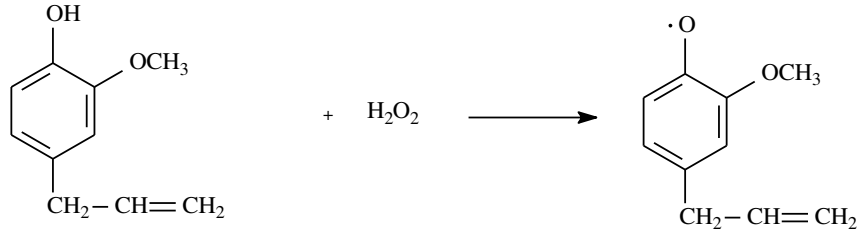


1.10.3. Eugenol'ün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Fenoller genel olarak karşılık gelen doymuş alkollerden daha polar yapıya sahip olup, yapılarında buldukları OH bağı alkollerinkinden daha zayıftır (Angelici, 1977). Eugenol de bir fenol türevidir olduğundan karşılık gelen doymuş alkollerden daha polar bir yapıya sahip olup, molekül yapısında bulunduğu OH bağı da alkollerinkinden daha zayıftır. Eugenol'ün kapalı formülü $C_{10}H_{12}O_2$ olup kaynama noktası $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, yoğunluğu 1.064 g/ml ve molekül kütlesi 164.2 g/mol 'dür (Bryusova, 1941, Finar, 1973).

1.10.3.1. Eugenol'ün Hidrojenperoksit İle Tepkimesi

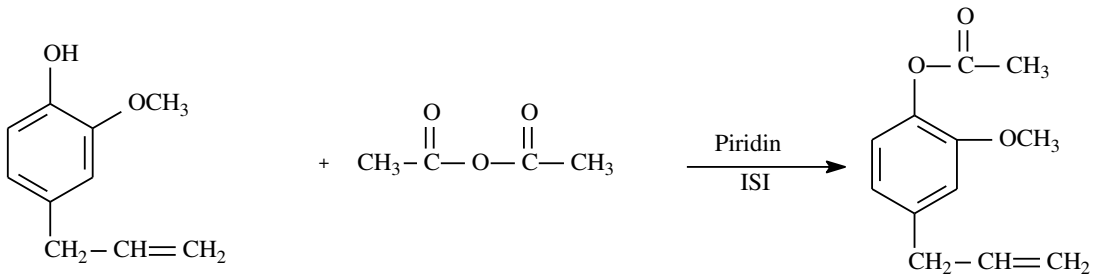
Eugenol'ün Cu^{+2} katalizli ortamda hidrojenperoksit ile tepkimesi sonucu eugenoksi radikali elde edilir (Finar, 1973, Thompson, 1989).



Eugenol

1.10.3.2. Eugenol'ün Asetikanhidrit İle Tepkimesi

Eugenol ve asetikanhidrit-piridin karışımının sıcakta tepkimeye sokulması sonucu o-asetileugenol sentez edilir (Oliveira, 1982).

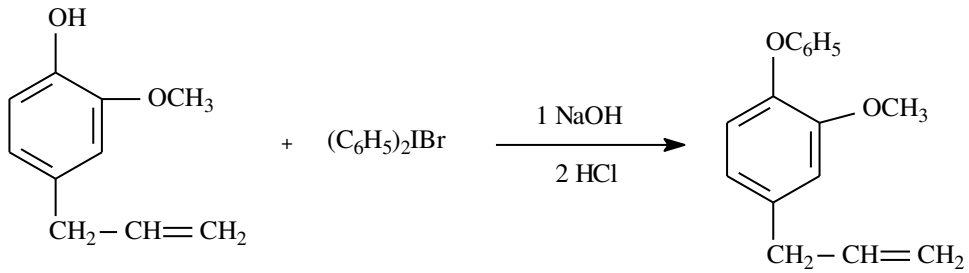


Eugenol

o-asetil eugenol

1.10.3.3. Eugenol'ün Difenilyodonyumbromür İle Tepkimesi

Eugenol ve difenilyodonyumbromür bazik ortamda etkileştirilip sonra bu karışıma seyreltik hidroklorik asit çözeltisi katıldığında eugenol'ün hidroksil grubundaki proton yerine fenil grubu bağlanarak fenil eugenol (2-metoksi-4-allylbifenileter) sentez edilir (Oliveira, 1982).

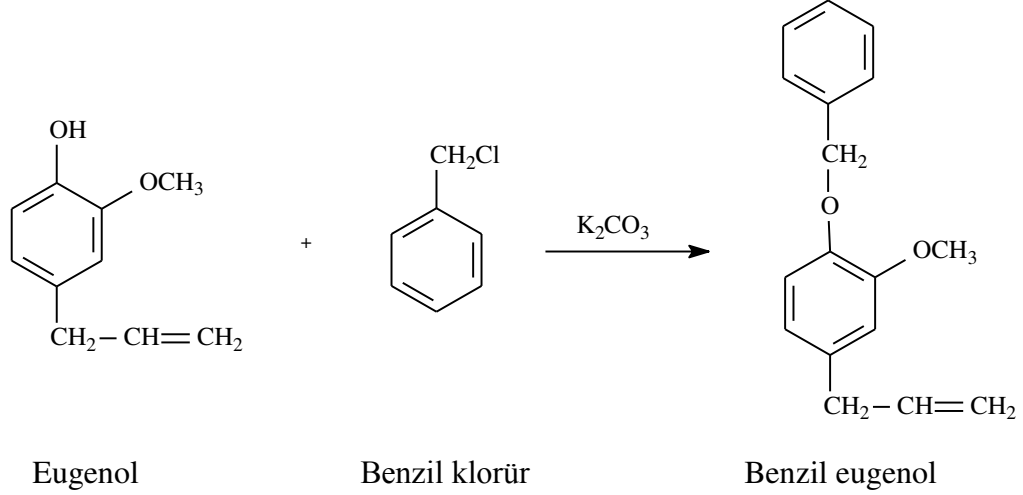


Eugenol

Fenileugenol

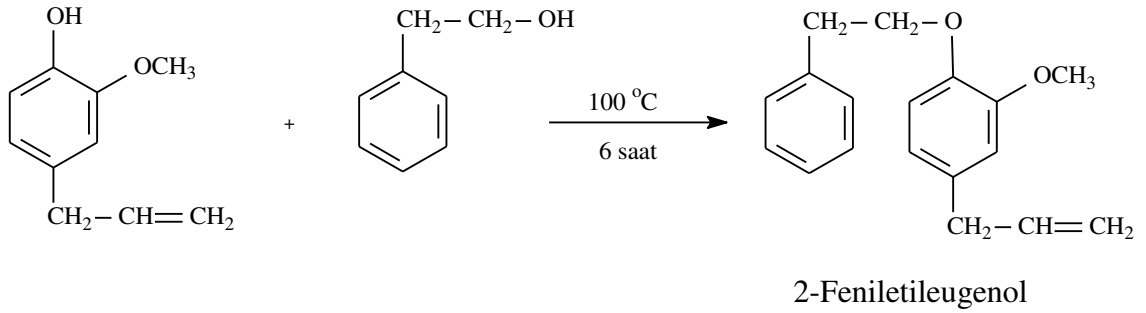
1.10.3.4. Eugenol'ün Benzilklorür İle Tepkimesi

Eugenol, benzilklorür ve potasyum karbonat karışımı kuru aseton içinde etkileştirilerek benzileugenol elde edilir.



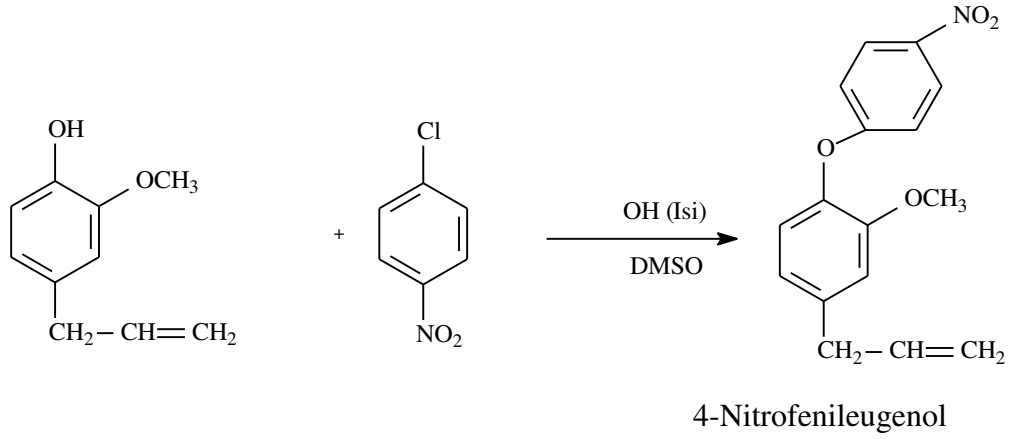
1.10.3.5. Eugenol'ün 2-Feniletanol İle Tepkimesi

Eugenol ve 2-feniletanol sıcakta N,N'-disikloheksilkarbodiimit'li ortamda etkileştirildiğinde 2-feniletileugenol elde edilir (Oliveira, 1982, Farias, 1988).



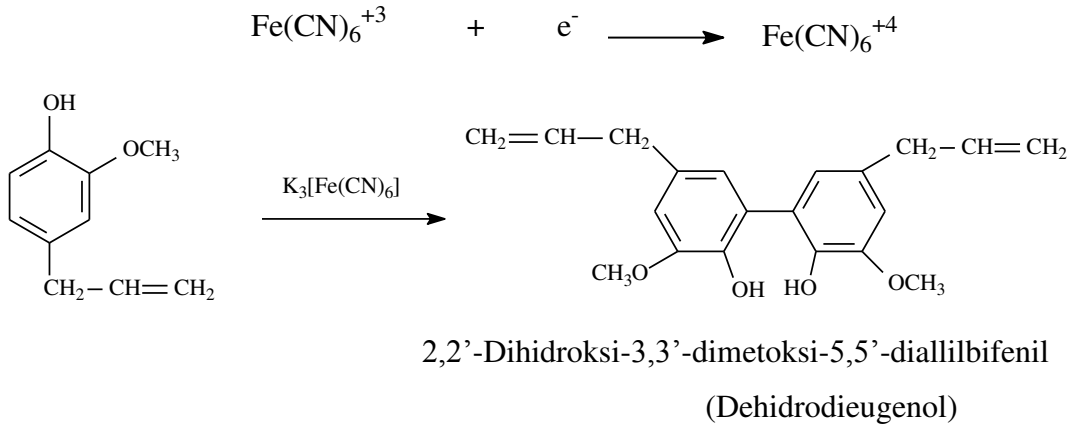
1.10.3.6. Eugenol'ün p-Klornitrobenzen İle Tepkimesi

Eugenol ve p-klornitrobenzen karışımı bazik ortamda dimetilsülfoksit içinde sıcakta etkileştirildiğinde 4-nitrofenileugenol elde edilir (Oliveira, 1982).



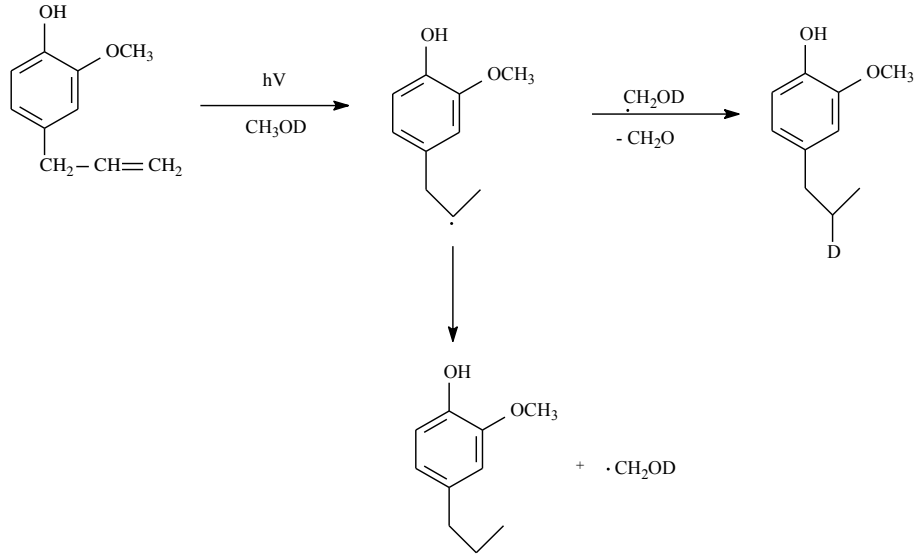
1.10.3.7. Eugenol'ün Potasyumferrisiyanür İle Tepkimesi

Eugenol, metanol içinde potasyum hidroksit çözeltisi ve potasyumferrisiyanür çözeltisi ile etkileştirildiğinde dehidrodieugenol elde edilir (Farias, 1988).



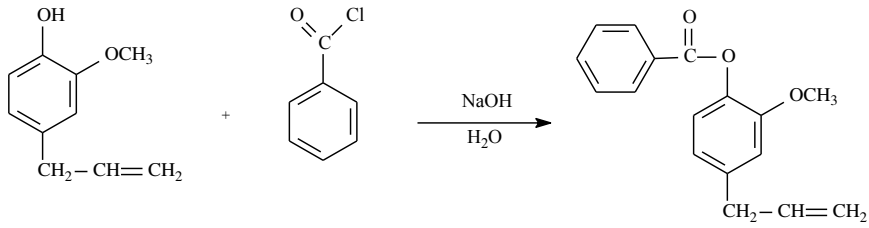
1.10.3.8. Eugenol'ün Fotokimyasal Tepkimeleri

Eugenol'ün metanoldeki (%12-18) çözeltisinin azot atmosferinde 20 °C de civa lambası ile ışınlanması süresince spektroskopik olarak yapılan incelemeler sonucunda elde edilen veriler, bu ışınlama esnasında eugenol ve türevlerinin farklı yapılar dönüşüğünü göstermiş ve bu dönüşüm oranlarına çözücü miktarlarının artırılması doğru orantılı olarak etki etmiştir. Burada tepkime radikalik olarak yürüdüğü belirlenmiştir (Mihara, 1982).



1.10.3.9. Eugenol'ün Benzoiklorür İle Tepkimesi

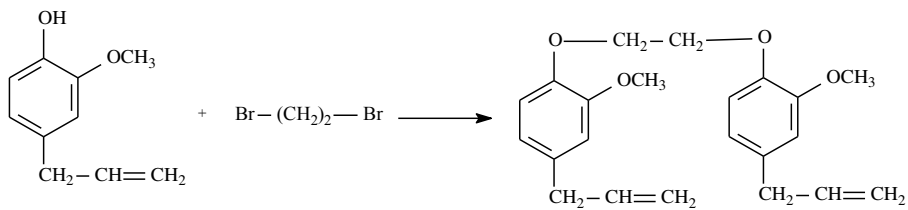
Eugenol'ün bazik çözeltide benzoiklorür ile ısıtılması sonucu eugenilbenzoat elde edilir (Vogel, 1977, Gümrükçüoğlu, 1991).



Eugenilbenzoat

1.10.3.10. Eugenol'ün Dibromometan İle Tepkimesi

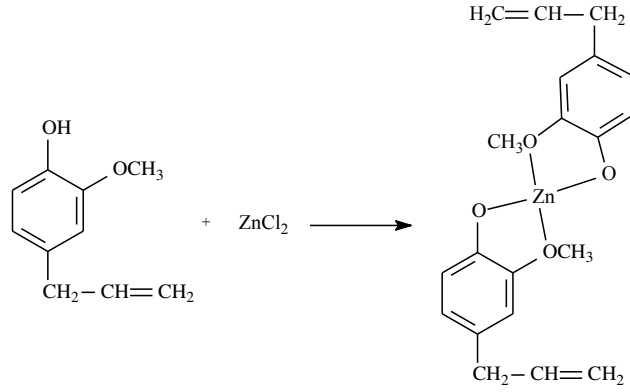
Eugenol'ün dietiler içerisinde metalik sodyum ve dibromometan ile oda sıcaklığında etkileştirilmesi sonucu dieugeniletan elde edilir (Gümrükçüoğlu, 1991).



Dieugeniletan

1.10.3.11. Eugenol'ün Çinko Klorür İle Tepkimesi

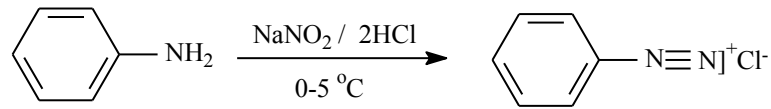
Eugenol'ün metanoldeki çözeltisi ile çinko klorür'ün metanoldeki çözeltisi tepkimeye sokulduğunda eugenol'ün çinko kompleksi elde edilir (Anzai, 1975).



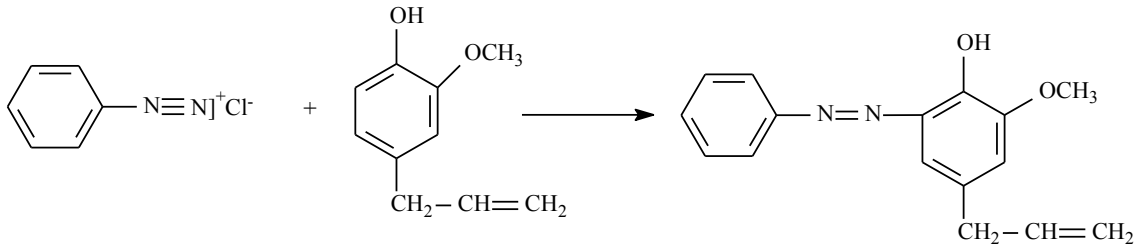
Bis(eugenolato)çinko(II)

1.10.3.12. Eugenol'ün Benzendiazonyumklorür İle Tepkimesi

Anilin, stokiyometrik oranda sodyum nitrit ve bu oranın iki katı hidroklorik asit ile etkileştirilerek soğuk ortamda benzendiazonyumklorür çözeltisi hazırlandı. Bu benzendiazonyumklorür çözeltisi soğuk ortamda bazik eugenol çözeltisi ile etkileştirilip 2-hidroksi-3-metoksi-5-(2-propenil)azobenzen elde edildi (Gümrükçüoğlu, 1991, Gümrükçüoğlu, 1992).



Benzendiazonyumklorür



Benzendiazonyumklorür

Eugenol

2-Hidroksi-3-metoksi-5-allilazobenzen

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kimyasallar

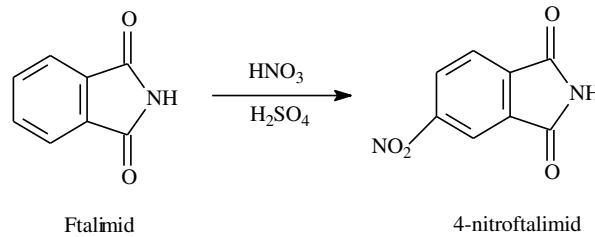
1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en, bakır klorür, çinko asetat, nikel klorür, cobalt klorür, N,N-dimetilformamit, metanol, sülfürik asit, hidroklorik asit, sodyum hidroksit, potasyum karbonat, dimetilsüfoksit-d₆ ve dötörkloroform Merck firmasından, kloroform, etanol Carlo Erba firmasından temin edilmiştir. 4-nitroftalimid, 4-nitroftalamid ve 4-nitroftalonitril bileşikleri literatüre göre sentezlenmiştir. (Young,, 1990).

2.2. Cihazlar

Erime Noktası Tayini	Barnstead/Electrothermal 9100
Infrared Spektrofotometresi	Perkin Elmer Spectrum 100
UV/Vis Spektrofotometresi	Shimadzu 1601-PC
Kütle Spektrofotometresi	Thermo Scientific TSQ Quantum Access Max
NMR Spektrofotometresi	Brucker 400 MHz Avance 3
Elemental Analiz	Thermo Finnigan Flash EA 1112

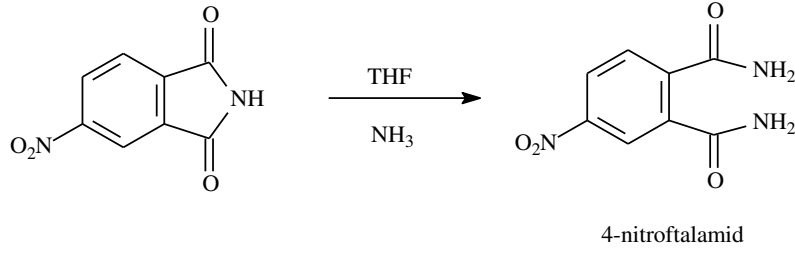
2.3. 4-Nitroftalimid Bileşiğinin Sentezi

İki litrelik bir beherde derişik sülfirik asit ve %100 lük nitrik asidin 4:1 V/V oranında hazırlanmış 250 mL'lik karışımına, ftalimid (40 g, 0.272 mol) sıcaklık 15 °C yi geçmeyecek şekilde yaklaşık 15 dakika aralıklarla ilave edildi. Daha sonra sıcaklık yavaşça 35°C ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta 45 dakika karıştırıldı. Karışımın renginin sarıya döndüğü gözlemlendi. Karışımın sıcaklığı 0 °C ye düşürüldü ve 1 kg buza sıcaklığı 15 °C yi geçmeyecek şekilde döküldü. Oluşan çökelek vakumda süzülerek soğuk suyla yıkanıp kurutuldu. Etil alkolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim 36.5 g, %70. Erime noktası: 194 °C (literatür 194,5-195 °C) (Young, 1990).



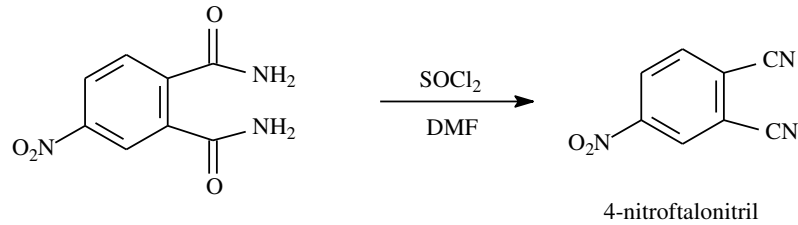
2.4. 4-Nitroftalamid Bileşiğinin Sentezi

Bir litrelik bir erlende, 4-nitroftalamid (50 g, 0.26 mol) THF (500 mL) kullanılarak çözüldü. Çözeltinin sıcaklığı 40 °C ye çıkarıldı. Daha sonra çözeltiliye %35'lik NH₃ (360 mL) ilave edildi ve bir çökeltme gözlemlendi. Karışımdan 2 saat süreyle gaz halinde NH₃ geçirildi. 0 °C ye soğutulan karışım vakumda süzülde, soğuk suyla yıkandı kurutuldu. Verim 40 g, %73. Erime noktası: 196 °C (literatürde 197 °C) (Young, 1990).



2.5. 4-Nitroftalonitril Bileşiğinin Sentezi

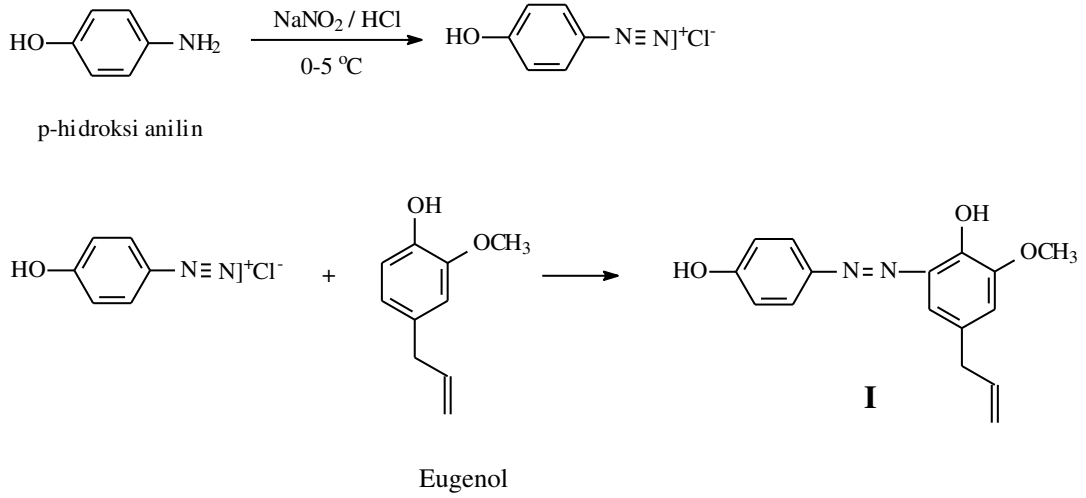
İki boyunlu bir litrelik bir balona, DMF (200 mL) konulup 0 °C ye kadar soğutuldu. Üzerine SOCl₂ (80 mL) sıcaklık 5°C yi geçmeyecek şekilde kısım kısım ilave edildi. Karışım 10 dakika karıştırıldıktan sonra 4-nitroftalamid (43.40 g, 0.21 mol) kısımlar halinde sıcaklık 5 °C yi geçmeyecek şekilde ilave edildi. Tepkime sıcaklığı 0-5 °C aralığında 2 saat tutuldu. Daha sonra oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı, Tepkime karışımı 1kg buz içine dikkatlice döküldü, oluşan çökelek vakumda süzülde. Çökelek, su, %5 lik NaHCO₃ çözeltisi ve tekrar su ile yıkanıp, kurutuldu. Verim 29.50 g, %82. Erime noktası: 141 °C (literatür 141 °C) (Young, 1990).



2.6. 4,2'-Dihidroksi 5'-Allil 3'-metoksiazobenzen Sentezi (I)

500 mL'lik bir beherde, p-hidroksianilin (2.18 g, 0.02 mol) alınıp saf su (15 mL) ve hidroklorik asit (5.7 mL, %30) ilave edilerek çözüldü. Başka bir beherde stokiometrik miktarda sodyum nitrit (1.38 g, 0.02 mol) saf suda çözüldü ve buz banyosunda 0-2 °C'ye

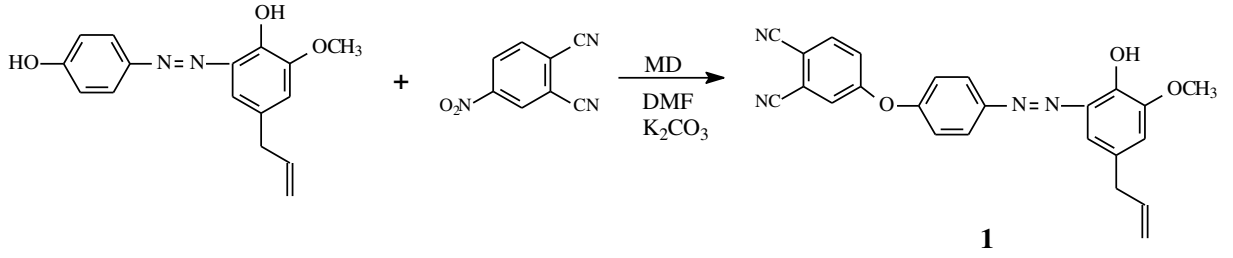
kadar soğutulduktan sonra sıcaklık 0-5 °C arasında kalacak şekilde yukarıda elde edilen anilinyum klorür çözeltisine kısım kısım ilave edildi. Hazırlanan bu diazonyum tuzu çözeltisine eugenolün (3.28 g, 0.02 mol) 50 mL %10'luk NaOH' deki çözeltisi ilave edilip yaklaşık 2 saat karıştırıldıktan sonra siyah renkte bir karışım oluştu (Şaşmaz, 1996). Karışımın pH'sı, seyreltik HCl ilave edilerek nötrleştirildiğinde kahverengi viskoz bir madde elde edildi. Viskoz madde asetik asitte çözüldü ve bol miktarda su ile seyreltilerek boyar madde çöktürüldü, süzülüp kurutuldu. Etil asetatta yıkanarak saflaştırıldı.



2.7. 5-Alil-2-[[4-(3,4-diisosiyanofenoksi) fenil] diazenil] 6-metoksifenol sentezi (1)

Bileşik **I** (1g, 3.52 mmol) ve 4-nitro1,2-disiyanobenzen (0.61 g, 3.52 mmol) 100 mL'lik bir balona alınıp 20 mL N,N-Dimetilformamid' de çözüldü. Daha sonra K₂CO₃ (0.5 g, 3.52 mmol) çözeltinin üzerine kısım kısım ilave edildi. Karışım geri soğutucu atında 60 °C' de 3 gün karıştırıldıktan sonra 500 ml buzlu suyun içine döküldü ve hidroklorik asit ile asitlendirildi. Oluşan çökelek süzülüp kurutuldu. Ham ürün kolon kromatografisi kullanılarak (40-1: Kloroform-Metanol) saflaştırıldı. Verim: 0.75 g, %52.

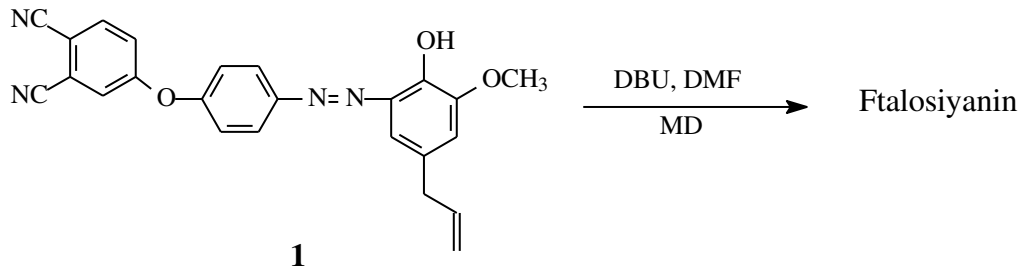
Mikrodalga yardımcı sentez yöntemi: Yukarıda belirtilen miktarlarda alınan reaktifler 250 ml bir balona alındı, yaklaşık 10 ml DMF'de çözüldü 20 dakika 600 W mikrodalgaya maruz bırakıldı ve aynı saflaştırma yöntemleri kullanılarak madde elde edildi (Kantar, 2008).

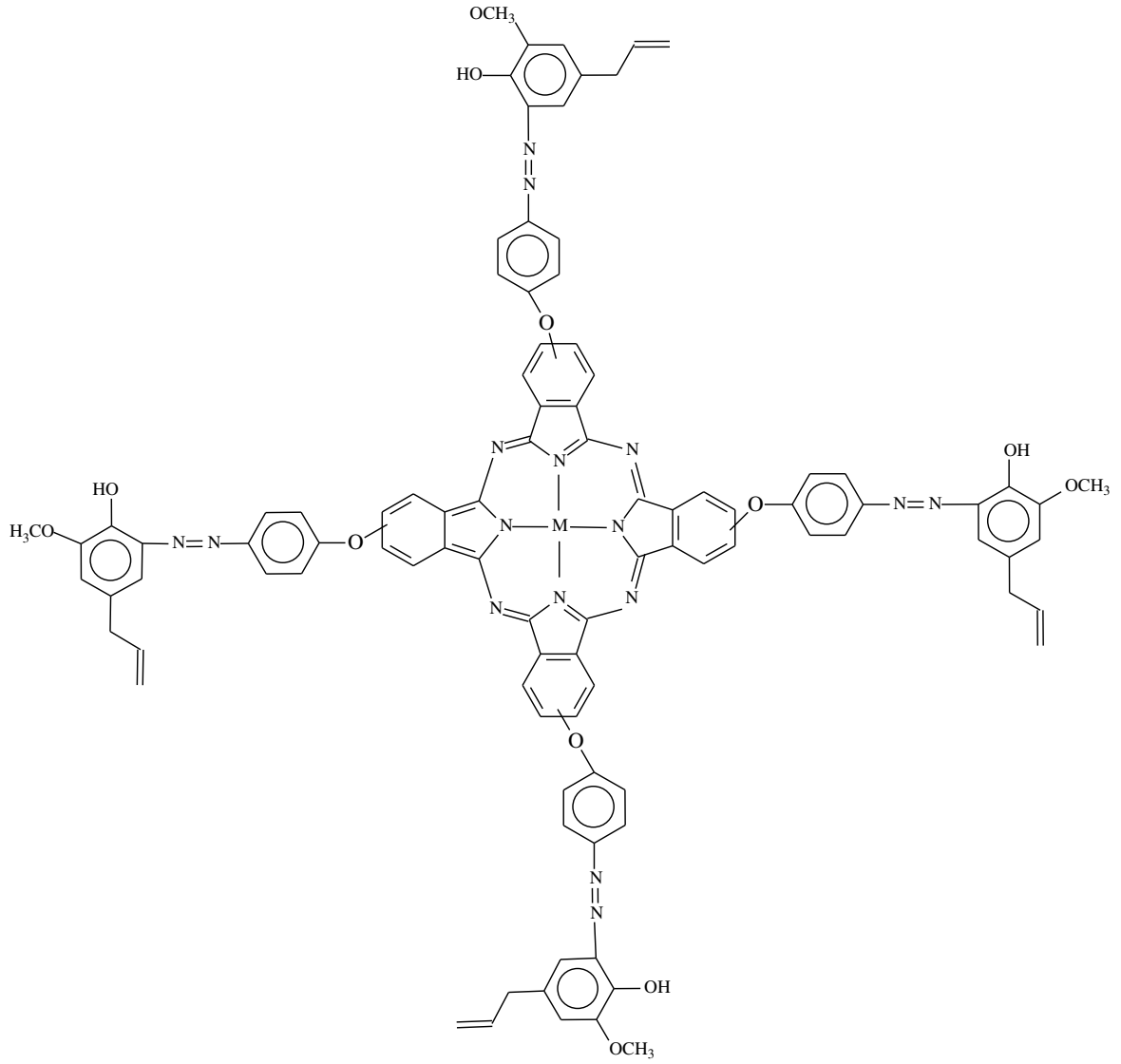


2.8. Ftalosiyeninlerin mikrodalgaya yardımcı sentezi (1a, 1b, 1c, 1d)

Çeşitli metalleri (Co, Ni, Cu, Zn) içeren ftalosiyeninlerin sentezi için genel yöntem aşağıdaki gibi uygulanmıştır.

Bileşik **1** (0.2g, 0.48 mmol), metal tuzlarından eşdeğer miktarda CuCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoCl_2 , NiCl_2 (0.12 mmol) DMF (5 mL) ve birkaç damla 1,8-diazabisiklo [5,4,0]undek-7-en] (DBU)yuvarlak dipli 50ml'lik balona konuldu ve bu karışım 20 dakika boyunca 600 W mikrodalgaya maruz bırakıldı (Kantar, 2008; Özil, 2007). Karışım 300 mL buzlu suyun içine döküldü, ortamı nötrleştirmek için bir miktar HCl ilave edildi, yeşil renkte madde süzüldü bol suyla yıkanıp kurutuldu. Yeşil renkli ürün alkol ve etilasetat kullanılarak yıkandı (4x50 ml). Sentezlenen tüm ftalosiyeninler DMF ve DMSO da büyük oranda çözünmektedir.





Şekil 50. Sentezlenen ftalosiyenin genel şekli

3. BULGULAR

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 5 adet madde sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları IR, UV/Vis, ESI-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopisi ve elementel analiz verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bileşik (I) ve bileşik (1)'in ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları DMSO-d₆ çözücüsünde kaydedilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr disk ile alınmış ve analiz için karakteristik titreşim frekansları değerlendirilmiştir. Bileşik I'nın kütle spektrumu metanoldeki çözeltisinden, bileşik 1'in kütle spektrumu ise kloroformdaki çözeltisinden alınmıştır. Ayrıca sentezlenen ftalosiyaninlerin (1a-d), UV/Vis spektrumları DMF içinde alınmıştır.

Sentezlenen bütün bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan spektral veriler aşağıdaki Tablolar 'da verilmiştir.

Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin fiziksel özellikleri ve verimleri

Maddeler	Renk	Verim (%)	E.N. (°C)
Bileşik (I)	Kahverengi	73	175
Bileşik (1)	Açık Kahverengi	64	146
CoPc	Yeşil	89	>200
NiPc	Yeşil	88	>200
CuPc	Yeşil	90	>200
ZnPc	Yeşil	92	>200

Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin UV/Vis değerleri

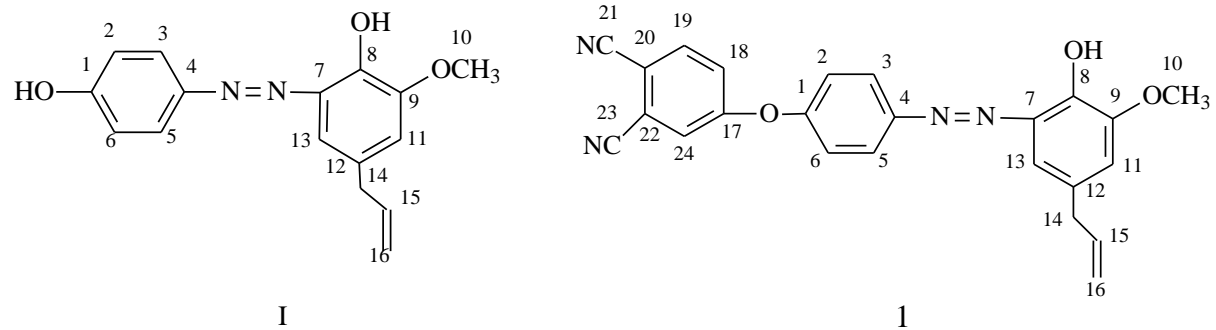
Maddeler	λ_{max} (DMF)/nm		
CoPc	302	611	676
NiPc	272	627	677
CuPc	241	346	624
ZnPc	289	347	614

Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin IR değerleri ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$)

Maddeler	$\nu(\text{OH})$	$\nu(=\text{CH})$	$\nu(-\text{CH})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{N}=\text{N})$	$\nu(\text{OCH}_3)$
Bileşik (I)	3392	3072-3000	2931,2845	-	1599-1510	1450	1363
Bileşik (1)	3391	3072	2927	2232	1654-1563	1421	1380
CoPc	3400	3241	2924-2855	-	1607-1501	1470	1327
NiPc	3369	3241	2924-2850	-	1602	1471	1325
CuPc	3443	3072	2928-2850	-	1595-1472	1467	1322
ZnPc	3220	3068	2925-2850	-	1606	1475	1321

Tablo 7. Sentezlenen Bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ (δ) Değerleri

	$^1\text{H-NMR}(\text{ppm})$						
	-OH	-OH	Ar-CH	=CH	=CH ₂	-OCH ₃	-CH ₂
Bileşik (I) (DMSO-d ₆)	9.44 (1H,s)	8.21 (1H,s)	7.37-6.83 (6H,m)	6.00-5.85 (1H,m)	5.12-4.98 (2H,m)	3.67 (3H,s)	3.16-3.14 (2H,d)
Bileşik (1) (DMSO-d ₆)	10.61 (1H, s)	-	8.12-6.97 (9H,m)	6.04-5.93 (1H,m)	5.14-5.06 (2H, m)	3.85 (3H, s)	3.36- 3.35 (2H, d)



Şekil 1. Bileşik I ve Bileşik 1'in Karbon atomlarının numaralandırılması

Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin ^{13}C -NMR değerleri

	^{13}C -NMR (ppm)											
C	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Bileşik I	156.62	124.62	127.67	135.12	127.67	124.62	131.31	150.47	154.31	68.23	116.13	129.87
Bileşik 1	160.72	117.30	123.90	144.27	123.90	117.30	138.78	149.38	149.50	56.49	116.30	130.80
C	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Bileşik I	126.71	39.96	130.61	115.26								
Bileşik 1	121.14	40.00	138.02	116.16	156.63	123.40	136.83	109.52	115.79	116.44	114.70	125.49

Tablo 9. Sentezlenen Bileşiklerin Elemental Analiz Sonuçları

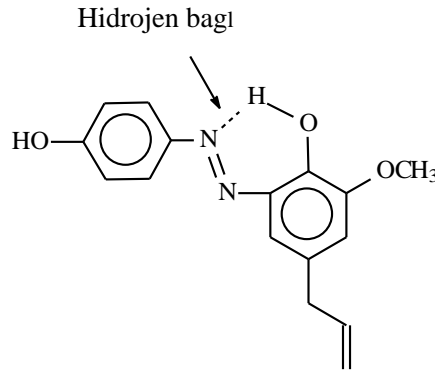
Hesaplanan (Bulunan)			
	C	H	N
Bileşik (I)	67.59 (67.61)	5.67 (5.63)	9.85 (9.87)
Bileşik (1)	70.23 (70.17)	4.42 (4.40)	13.65 (13.68)
CoPc	67.80 (67.77)	4.27 (4.25)	13.18 (13.15)
NiPc	67.81 (67.76)	4.27 (4.24)	13.18 (13.14)
CuPc	67.62 (67.59)	4.26 (4.20)	13.14 (13.10)
ZnPc	67.54 (67.50)	4.25 (4.19)	13.13 (13.09)

4. TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında 1 tane ftalonitril ve 4 tane de ftalosiyanin bileşiği olmak üzere toplam 5 adet yeni bileşiğin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları IR, UV/Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle spektroskopisi ve elementel analiz verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Tez çalışmasının ilk aşamasında, ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılmak üzere 4-nitroftalonitril bileşiği literatüre uygun şekilde sentezlenmiştir (Young, 1990). Sübstitüent olarak kullanılan azo boyar madde (I) literatürde verildiği şekilde p-hidroksianilin ile eugenol ile etkileştirilmesiyle elde edilmiştir. Sentezlenen azo boyar maddesinin (I) spektroskopik verileri literatürle uyum içindedir (Şaşmaz, 1996).

İkinci aşamada, başlangıç maddesi olarak kullanılan ftalonitril bileşiği (1), azo boyar madde (I) ile 4-nitroftalonitril bileşiğinin K₂CO₃ varlığında DMF içinde, mikrodalgaya maruz bırakılarak, nükleofilik aromatik yer değiştirme tepkimesi sonucu elde edilmiştir. Bileşik (1)'in saflaştırılması kolon kromatografisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bileşik (1)'in IR spektrumu incelendiğinde, 3391 cm⁻¹ de OH bandı ve 2232 cm⁻¹ de şiddetli CN bandının ortaya çıktığı görülmektedir. Bileşik (1)'in IR spektrumundaki bu durum şu şekilde açıklanabilir; azo boyar madde (I) nükleofilik aromatik yer değiştirme tepkimesi verebilecek iki adet OH grubu içermektedir. Gerçekleştirilen tepkime sonucu her iki OH grubunun da yer değiştireceği düşünülmesine rağmen sadece bir tanesinin yer değiştirdiği tespit edilmiştir. Yer değiştirme yapan OH grubunun hangisi olduğu bileşik (1)'in ¹H NMR spektrumundan anlaşılmaktadır. Bileşik (1)'in ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde OH protonu 10,61 ppm de görülmektedir bu kimyasal kayma değeri hidrojen bağı yapmış olan OH grubuna aittir. Azo grubundaki azot atomuyla OH grubu arasında oluşan hidrojen bağı OH grubunun yer değiştirme tepkimesi vermesini engellemektedir. Bu tür hidrojen bağlarına literatürde rastlanmaktadır (Şaşmaz, 1996)



Şekil Bileşik (I) deki hidrojen bağı.

Bileşik (1)'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda hidrojen bağı yapan hidroksil grubunun protonu 10.61 ppm de, aromatik protonlar 8.12-6.97 ppm de ve alifatik protonlar iki mutiplet 6.04-5.93 ve 5.14-5.06 ppm ve bir adet dublet olarak 3,36–3,35 ppm de, metoksi protonu ise bir singlet olarak 3.85 ppm de görülmektedir. Bileşik 1'in yapısının oluştuğunun en önemli göstergesi 8.21 ppm deki OH piki kaybolurken 10.61 ppm deki hidrojen bağı yapan OH pikinin varlığını sürdürmesidir. Bileşik 1'in H-NMR spektrumunda 10.61 ppm de görülen pikin NMR çözeltisine D_2O ilavesiyle kaybolması OH piki olduğunu göstermektedir. Bileşik (1)'in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumuna bakıldığında nitril karbonları 115,79 ve 114.70 ppm de görülmektedir Elde edilen spektroskopik verilerin uyum içinde olması Bileşik (1)'in oluştuğunu göstermektedir.

Bileşik I'nın kütle spektrumu iyonlaşmayı sağlamak amacıyla bir damla trikloroasetik asit ilavesiyle metanoldeki çözeltisinden, bileşik 1'in kütle spektrumu ise trikloroasetik asit ilavesi yapılmadan kloroformdaki çözeltisinden alınmıştır. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumlarına bakıldığında bileşik I için m/z 285.08 [M+1], bileşik 1 için 411.07 [M+1] moleküler iyon pikleri ESI-MS analizinde gözlenmiştir. Gözlemlenen bu piklerin hesaplanan molekül ağırlıkları ile uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir. Bileşik I ve bileşik 1'in kütle fragmentasyonu Şekil 52 ve şekil 53'de gösterilmiştir.

Son aşamada, çeşitli metalleri (Co, Ni, Cu, Zn) içeren metalofthalosiyeninlerin (1a, 1b, 1c, 1d) sentezi, bileşik (1)'in gerekli metal tuzlarıyla (CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) ve birkaç damla DBU ile beraber DMF içinde mikrodalgaya maruz bırakılarak gerçekleştirilmiştir. Ftalosiyeninlerin saflaştırılması çeşitli çözücülerde (alkol ve etil asetat) yıkanarak gerçekleştirilmiştir. Bileşik (1) den metallsiz ftalosiyenin elde edilmeye çalışıldı. Bunun için hem mikrodalga yardımlı hemde klasik ftalosiyenin sentez yöntemleri kullanıldı ancak metallsiz ftalosiyenin elde edilemedi. Ftalosiyeninlerin

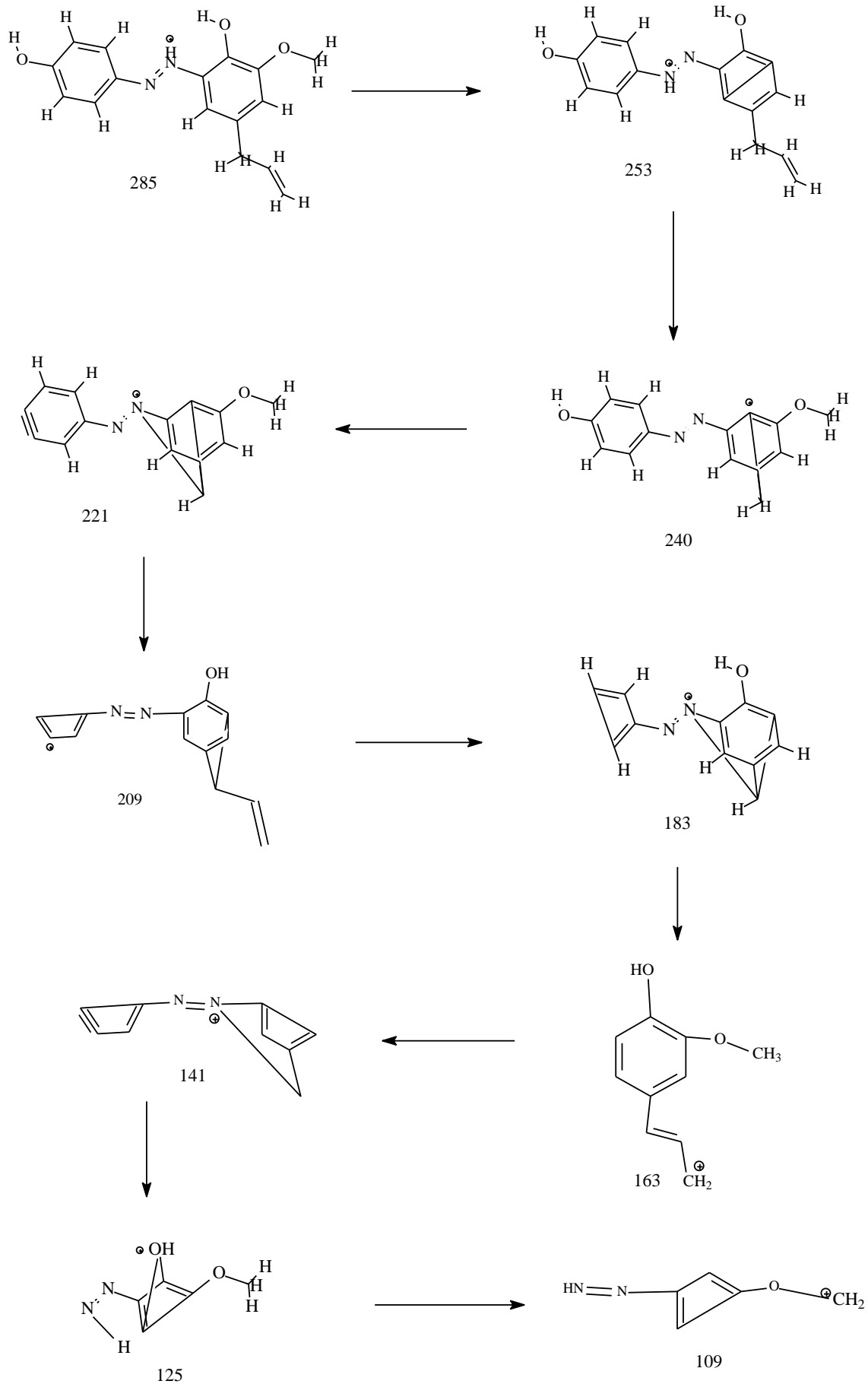
oluşumunda metal iyonunun bir yönlendirme (template) etki yapması ve ftalonitril bileşiklerinin bu metal etrafında birleşerek ftalosiyaniyi oluşturması söz konusudur (Thomas, 1990). Metalsiz ftalosiyaniyi sentezinde böyle bir etkinin olmamasından dolayı metalsiz ftalosiyaniyi sentezlenememiştir.

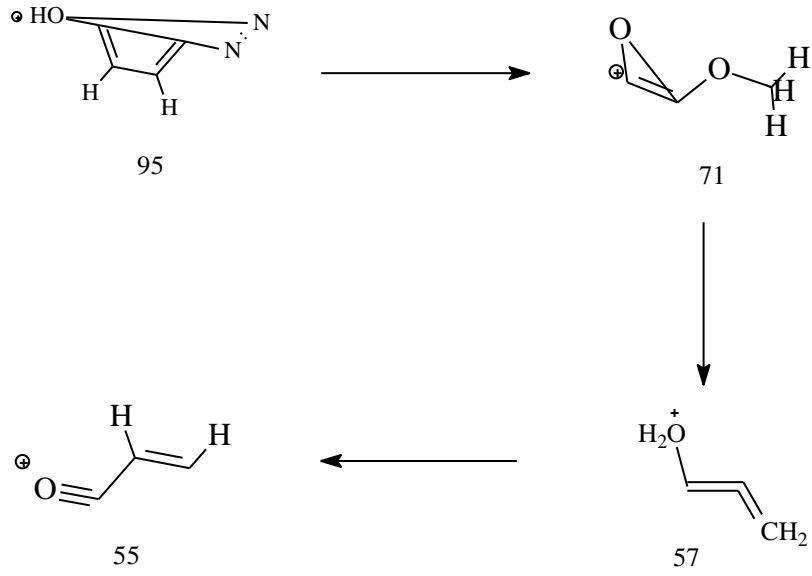
Ftalosiyaniyi bileşikleri, ftalonitril türevlerinin siklotetramerizasyonu sonucu sentezlenirler. Bunun sonucunda IR spektrumlarında var olan şiddetli CN titreşim bandının kaybolması gerekmektedir. Sentezlenen ftalosiyaniyi (1a, 1b, 1c, 1d) IR spektrumunda 2232 cm^{-1} deki şiddetli CN bandının olmaması ftalonitril bileşiğinin siklotetramerizasyona uğradığını ve ftalosiyaniyi oluştuğunu göstermektedir.

Bakır ve kobalt içeren ftalosiyaniyi paramanyetik olması $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ verilerinin alınmasına engel olmuştur. Çinko ve nikel ftalosiyaniyi $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları başlangıç maddesi olan ftalonitril bileşiğinin spektrumlarına göre daha yayvan ve geniş pikler içermektedir. Piklerdeki bu genişleme, agregasyon-disagregasyon dengesinin sebep olduğu fiziksel değişmeden dolayıdır ve gerçekten bu reaksiyondan elde edilen ürün birbirinden küçük farklılıklar gösteren kimyasal kaymalara sahip olan 4 farklı pozisyonel izomerin bir karışımıdır. Seyreltik çözücülerde yüksek alana sahip aletler veya çok taramalı aletler kullanılsa bile elde edilen spektrumlar geniş absorpsiyonlara sahiptirler. Bu sonuçlar bize pik genişlemesinin sebebinin izomerik karışımların varlığı olduğunu gösterir (Atsay, 2009). Ftalosiyaniyi kloroform, metanol gibi çözücülerde çözünmedikleri için ESI-MS spektrumları alınamamıştır.

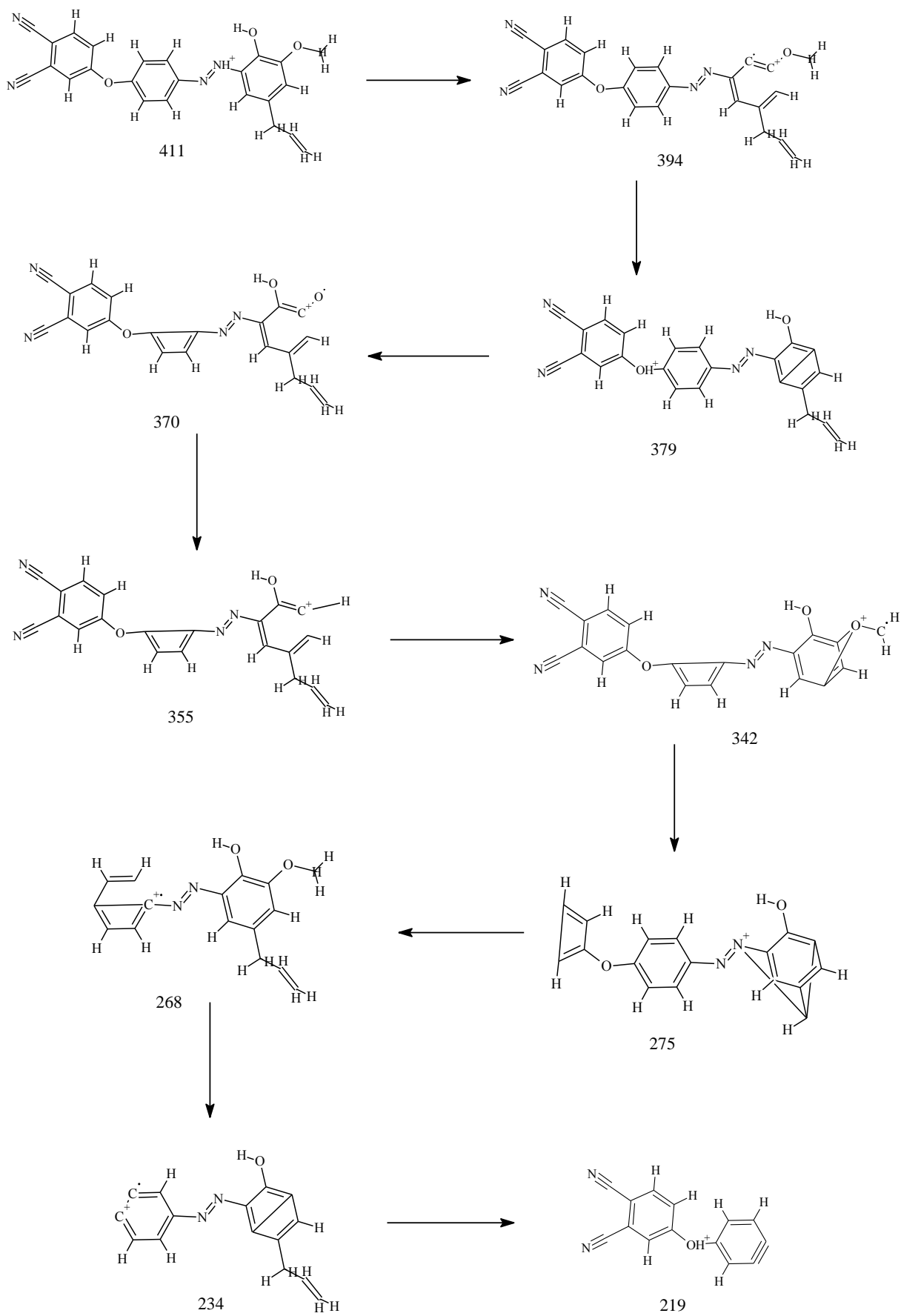
Ftalosiyaniyi bileşiklerinin oluştuğunun en iyi göstergesi onların UV/Vis spektrumlarıdır. Yeni sentezlenen ftalosiyaniyi (1a-d), UV/Vis spektrumları DMF içinde alınmıştır. Ftalosiyaniyi UV/Vis spektrumuna bakıldığında Q ve B bandında iki ayrı pik verdikleri görülmektedir. Bunlar ftalosiyaniyi karakteristik pikleridir ve ftalosiyaniyi oluştuğunun göstergesidir. Bunlardan biri UV bölgede yaklaşık 270 nm de B bandı, diğeri ise yaklaşık 676 nm Q bandıdır.

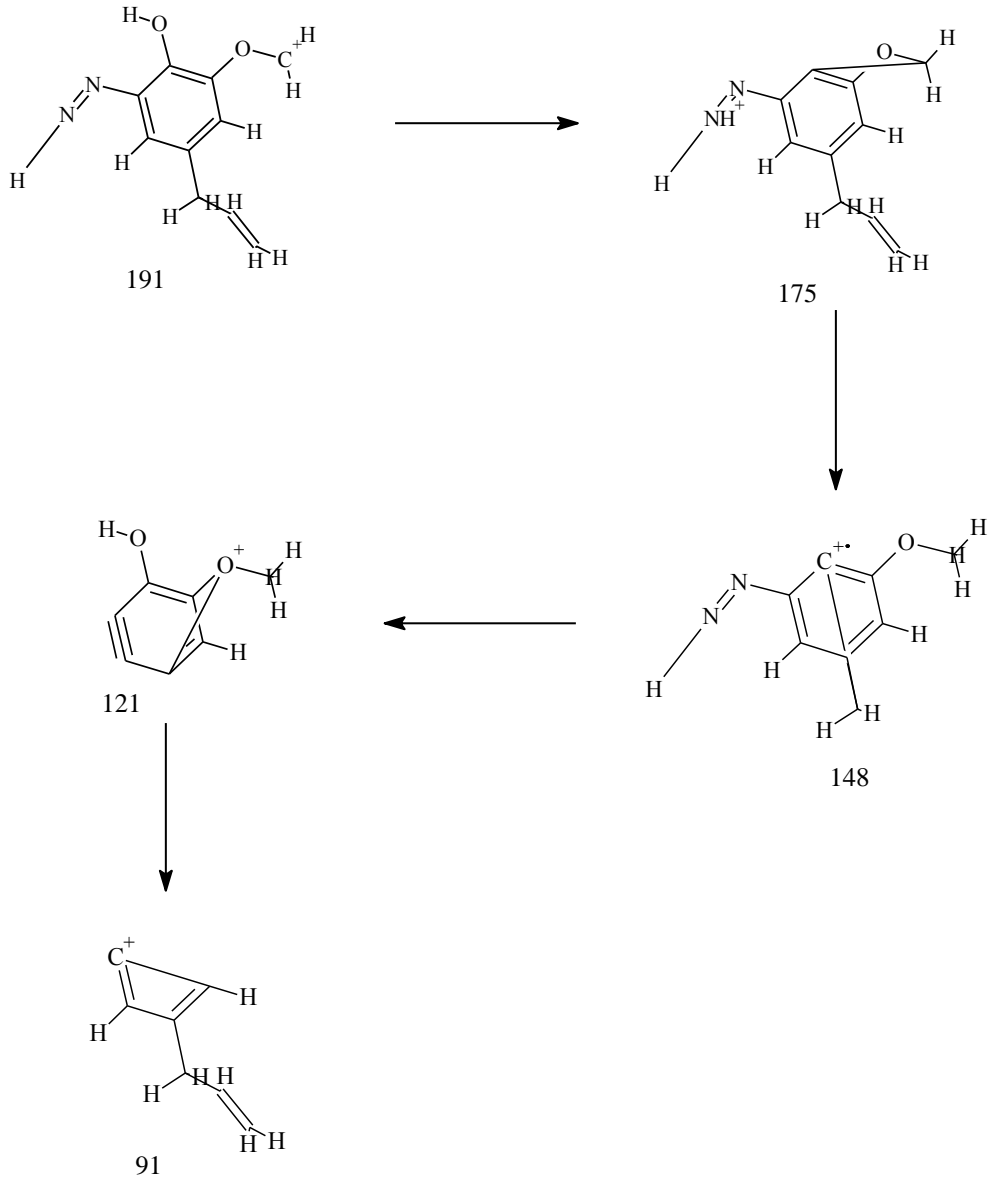
Elde edilen ftalonitril bileşiği (1) ve ftalosiyaniyi bileşiklerinin (1a-d) elementel analiz değerleri hesaplanan değerlerle uyum içindedir.





Şekil 52. I'nın kütle fragmentasyonu





Şekil 53. 1'in kütle fragmentasyonu

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında literatürde ilk kez eugenol azo boyası içeren ftalosiyanınların mikrodalga yardımcı sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen azo ftalonitril (1) ve ftalosiyanın bileşikleri (1a-d) daha önceden literatürde var olmayan orjinal bileşiklerdir.

Elde edilen tüm bileşikler çeşitli saflaştırma yöntemleri kullanılarak saflaştırılmış ve açık yapıları IR, UV/Vis, ESI-MS, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopileri ve elemental analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen spektroskopik veriler önerilen yapılarla uyum içerisindedir.

Yapılan tüm sentez çalışmaları mikrodalga yardımcı sentez metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemin kimyasal sentezlerde kullanılması klasik yöntemlere nazaran daha yeni olmasına karşın yöntemin sağlamış olduğu kısa sürede reaksiyon oluşumu ve yüksek verim alma avantajları sayesinde kullanımı hızla artmaktadır.

Yapılan çalışmada azo boyar maddelerdeki molekül içi hidrojen bağının bileşiğin yer değiştirme tepkimelerini etkilediği ve hidrojen bağı yapan OH grubunun yer değiştirme tepkimesi vermesini engellediği tespit edilmiştir. Bu bilginin ilerde yapılacak çalışmalarda değişik özelliklere sahip ftalosiyanınların eldesinde yardımcı olacağı düşünülmektedir.

Azo grubu içeren ftalosiyanınların sentezi ve karakterizasyonu hakkındaki bu tez ilerde yapılacak araştırmalara öncü olacak çalışmalardandır. Farklı azo boyar maddelerin substituent olarak kullanılması ile yaygın çözücülerde daha iyi çözünen ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilip bu bileşiklerin çeşitli fiziksel, biyolojik ve tıbbi özellikleri incelenebilir. Monomerik yapıda olan ftalosiyanın bileşiklerinin yanında polimerik yapıda olan azo grupları içeren ftalosiyanın bileşikleri de sentezlenip çeşitli özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Abel, E.W., Pratt, J.M., Whelan, R., 1976. The Association of Cobalt(II) Tetrasulphophthalocyanine. Journal of Chemical Society, Dalton Transactions, 509–514.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Akdemir, N. and Keskin, İ., 1999. Synthesis and Characterization of New Phthalocyanines Containing Four 15-membered Tetrathiaoxa Macrocycles, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 29(3), 473–485.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Gümrükçüoğlu, İ.E., Özdemir, M., 1996. Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Eight Azamacrocyle Groups. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 26(7) 1243–1253.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Batı, B. and Özdemir, M., 1995. Synthesis and Characterization Copper(II) Phthalocyanines Substituted With Four Aza Macrocyle Groups. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 25, 1165–1175.
- Ahsen, V., Yılmaz, E., Ertuş, M. and Bekaroğlu, Ö., 1988. Synthesis and Characterization of Metal-Free and Metal Derivates of Novel Soluble Crown Ether Containing Phthalocyanine. Journal of Chemical Society, Dalton Transactions, 401–406.
- Ali, H., Van Lier, J.E., 1999. Metal Complexes as Photo- and Radiosensitizers. Chemical Reviews, 99, 2379-2450.
- Allen, C.M., Sharman, W.M., van Lier, J.E., 2001. Current Status of Phthalocyanines in the Photodynamic Therapy of Cancer. Journal of Porphyrins Phthalocyanines. 5, 161-169.
- Angelici, R.J., 1977. Synthesis and Technique in Inorganic chemistry, Iowa.
- Anzai, M., Nakano, T., Kikuçi, H., Kawakami, T., Matsukura, K., Yoneyama, M. and Kobari, H., 1975. Studies on Synthesis Methods of Bis(eugenolato)Zinc II and Its Basic Properties. J. Nihon Univ.Sch. Dent., 3, 80-84
- Atilla, D., Saydan, N., Durmus, M., Gürek, A. G., Khan, T., Rück, A., Walt, H., Nyokong, T., Ahsen, V., 2007. Synthesis and Photodynamic Potential of Tetra- and Octa-Triethyleneoxysulfonyl Substituted Zinc Phthalocyanines. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 186, 298-307.
- Atsay, A., Koca, A., Koçak, M.B., 2009. Synthesis electrochemistry and in situ spectrochemistry of water soluble phthalocyanines. Transition Met. Chem., 34, 877-890

- Ault, A., 1983. *Techniques and Experiments for Organic Chemistry*, Fourth Edition, London
- Barton, D.H.R., Rydon, H.N. and Elvidge, J.A., 1968. Reginald Patrick Linstead Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society, 14, 309-347.
- Başer, İ. ve İnancı, M., 1990. Boyar Madde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayınları, 1. Baskı, 217, İstanbul.
- Bauer, K., Moelleken, H. and Hopp, R., 1976. A Process for The Production of 2-Alkoxy-4-propen-1-ylphenol. Patent Specification, 1444897.
- Bekaroğlu, Ö., 1996. Phthalocyanines Containing Macrocycles. Applied Organometallic Chemistry, 10, 605-622.
- Berk, A (Baytop)., 1953. *Esanslar, Eterik Yağlar*, İstanbul.
- Bernauer, K., Fallab, S., 1961. Phthalocyanine in wasseriger Lösung (I). Helvetica Chimica Acta, XLIV, 162, 1287–1292.
- Bernauer, K., Fallab, S., 1962. Phthalocyanine in wasseriger Lösung (III). Sauredissoziation der Pyrrol-NH-Gruppe in Phthalocyanintetrasulfonsäure. Helvetica Chimica Acta, XLV, 281–282, 2487–2494.
- Bernauer, K., Schiller, I., 1963. Phthalocyanine in wasseriger Lösung (IV). Kinetik und Mechanismus der Metallkomplexbildung. Helvetica Chimica Acta, XLVI, 333, 3002–3007.
- Blagrove, R.J., 1973. The Aggregation of the Tetrasodium Salt of Copper Phthalocyanine-4, 4',4'',4'''-tetrasulfonic Acid Diffusion Studies. Austria Journal of Chemistry, 26, 1545–1549.
- Bonnett, R., 2000. *Chemical Aspects of Photodynamic Therapy*. Gordon and Breach Science Publishers, Singapore.
- Bozdoğan, Ş., *Dispers Orange 13'ten Çıkararak Sübstitüe Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Özelliklerinin Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Marmara üniversitesi, İstanbul, 2006.
- Brancaleon, L., Moseley, H., 2002. Laser and Non-laser Light Sources for Photodynamic Therapy. Lasers in Medical Sciences, 17, 173–186.
- Braun, A. and Tcherniac, T., 1907. Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthlamid. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 40, 2709–2714
- Bryusova, L.Y., and Ioffe, M.L., 1941. Synthesis of Eugenol Derivatives, Journal of Gen. Chem., 11, 722-728.
- Burczyk, A., Loupy, A., Bogdal, D. and Petit, A., 2005. Improvement in the synthesis of metallophthalocyanines using microwave irradiation, Tetrahedron, 61, 179–188.

- Cronshaw, C.J.T., 1942. Les Pthalocyanines. Endeavour, 1, 79–83.
- Csepregi, Z., Aranyosi, P., Rusznak, I., Töke, L., Frankl, J. and Vig, A., 1998. The Light Stability of Azo Dyes and Azo Dyeings I. Light Stability of Dyeings with Reactive and Non-Reactive Derivatives, Respectively, of Two Selected Azochromophores. Dyes and Pigments, 37(1), 1-14.
- Dabak, S., Bekaroğlu, Ö., 1997a. Synthesis and Properties of Water Soluble Crosswise-disubstituted Phthalocyanines, Journal of Chemical Research, (S), 8-9.
- Dabak, S., Bekaroğlu, Ö., 1997b. Synthesis of Phthalocyanines crosswise-substituted with two alkylsulfanyl and two amino groups. New Journal of Chemistry, 21, 267-271.
- Dabak, S., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., 1994. Hexakis(alkylthio)-substituted Unsymmetrical Phthalocyanines, Chemische Berichte, 127, 2009-2012.
- Dandinge, A.G., Drescher, H.A.E. and Thomas, J., 1929. Dyes. British Patent, 322, 169.
- Day, W.W., Mark, J.T. and Wachter, W.A., 1975. Large Metal Ion centered Template Reactions. A Uranyl Complex of Cyclopentakis (2-iminoisoindoline). Journal of American Chemical Society, 97, 4519–4527.
- De Diesbach, H. And von der Weid, E., 1927. Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine. Helvetica Chimica Acta, 10, 886-887.
- De Filippis, M.P., Dei, D., Fantetti, L., Roncucci, G., 2000. Synthesis of a new water-soluble octa-cationic phthalocyanine derivative for PDT. Tetrahedron Letters, 41, 9143-9147.
- Dolaz, M., 2005. Fosfonil Grubu İçeren Yeni Azo-Bileşiklerinin ve Bunların Metal Komplekslerinin Araştırılması. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi.
- Dougherty, T.J., Gomer, C.J., Henderson, B.W., Jori, G., Kessel, D., Korbelik, M., Moan, J., Peng, Q., 1998. Photodynamic Therapy. Journal of the National Cancer Institute, 90, (12).
- Durmus, M., Nyokong, T., 2007a. Synthesis, photophysical and photochemical studies of new water-soluble indium(III) phthalocyanines. Photochemical & Photobiological Sciences, 6, 659–668.
- Durmus, M., Nyokong, T., 2007b. The synthesis, fluorescence behaviour and singlet oxygen studies of new water-soluble cationic gallium(III) phthalocyanines. Inorganic Chemistry Communications, 10, 332-338.
- Ercolani, C., 2000. Diphtalocyanine Metal Complexes and Their Analogues. Journal of Porphyrins Phthalocyanines, 4, 340–343.
- Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekek, T. and İhsanoğlu, E., 1987. Denel Organik Kimya, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi yayını, Ankara.

- Farias, D.A., 1988. An Improved High Yield Synthesis of Dehydrodieugenol. Photochemistry, 27(9), 3008-3009.
- Farina, R.D., Halko, D.J., Swinehart, J.H., 1972. A Kinetic Study of the Monomer-Dimer Equilibrium in Aqueous Vanadium(IV) tetrasulfophthalocyanine Solutions. The Journal of Physical Chemistry, 76 (17), 2343–2348.
- Fieser, L.F., 1983. Organic Experiments, Fifth Edition, Toronto
- Friedel, M.K., Hoskins, B.F., Martin, R.L., Mason, S.A., 1970. A new metal(II) phthalocyanine structure: X-ray and Mössbauer studies of the triclinic tin(II) phthalocyanine. Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications, 400-401.
- Finar, I.L., 1973. Organic Chemistry, Vol. 1, 6. th Edition, London.
- George, R.D., Snow, A.W., 1995. Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra α -substituted phthalocyanines. Journal of Heterocyclic Chemistry, 32, 495–498.
- George, R.D., Snow, A.W., McMillan, P.F. and Burrows, V.A., 1992. Synthesis and Characterization of an oligomeric mercury-bridged phthalocyanine. Journal of the American Chemical Society, 114 (21), 8286–8287.
- Geyer, M., Plenzig, F., Rauschnabel, J., Hanack, M., Rey, B.D., Sastre, A., Torres, T., 1996. Subphthalocyanines: Preparation Reactivity and Physical Properties, Synthesis, 1139–1151.
- Greenberg, S., Lever, A.B.P., Leznoff, C.C., 1988. Approaches towards the synthesis of a 2,9,16,23-tetrasubstituted phthalocyanine as a pure isomer. Canadian Journal Chemistry, 66, 1059–1064.
- Gruen, L.C., Blagrove, R.J., 1973. Thermodynamics of the dimerizations of Copper (II)Phthalocyanine- 4, 4',4'',4'''-tetrasulphonic Acid. Austria Journal of Chemistry, 26, 225-228.
- Gümrükçüoğlu, İ.E., and Şaşmaz, S., 1991. Isolation of Eugenol (4-Alliyl-2-Metoxiyphenol) from *Eugenia Caryophyllata* and Characterization of Some Its Organic Derivatives by Infrared Spectroscopy, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Dergisi, 3(1), 178-187.
- Gümrükçüoğlu, İ.E., Kocaokutge, H. and Şaşmaz, S., 1992. Bazı Azo Maddelerinin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin Belirlenmesi. Turkish VIII. The National Symp. On Chemistry and Chemical Engineering, Marmara University Publication, 2(158), 137.
- Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1991. Synthesis and Characterization of a new Copper(II) Phthalocyaninato Substituted With Four 15 Membered Tetraaza Macrocycles its Water- Soluble Pentanuclear Complexes. Journal of Chemical Society, Dalton Transactions, 3367–3371.

- Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1994. Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Four 14-membered Tetraza Macrocycles. Chemische Berichte, 127, 355–358.
- Guillon, D., Weber, P., Skoulios, A., Piechocki, C., and Simon, J., 1985. Columnar Mesophases from Metal and Metal-Free Derivatives of Phthalocyanine. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 130, 223-229.
- Hanack, M., Değer, S. and Large, A., 1983. Bisaxially Coordinated Macrocylic Transition Metal Complexes. Coordination Chemistry Reviews, 83, 115–136.
- Hanack, M., Schmid, G., Sommerauer, M., 1993. Chromatographic Separation of Four Possible Structural Isomers of a Tetrasubstituted Phthalocyanine: Tetrakis(2-ethylhexyloxy)-phthalocyaninatonickel(II). Angewandte Chemie International Edition in English, 32, 10, 1422-1424.
- Hendriks, R., Sielcken, E.O., Drenth, W. and Nolte, R.J.M., 1986. Polytopic Ligand System; Synthesis and Complexation Properties of Crowned Phthalocyanines. Journal of Chemical Society Communications, 1464 p.
- Herbst, W., and Hunger, K., 1993. Industrial organic pigments VCH, New York, 417-421.
- Iyechika, Y., Yakushi, K., Ikemoto, I., Kuroda, H., 1982. Structure of lead phthalocyanine (triclinic form), Acta Crystallography, B38. 766-770
- H.S Nalwa, K.Kadish, D. Wöhrle, G.K.S. Prakas, Eds., John Wiley & Sons, Baffins Lane, Chichester, West Sussex, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, PO19 IUD, UK.
- Kahl, S.B., Li, J., 1996. Synthesis and Characterization of a Boronated Metallophthalocyanine for Boron Neutron Capture Therapy. Inorganic Chemistry, 35, 3878-3880.
- Kandaz, M., Yaraşır, M.N.U., Koca, A., Bekaroğlu, Ö., 2002. Synthesis, Characterization and electrochemistry of Novel Differently Octasubstituted Phthalocyanines. Polyhedron, 21, 255–263.
- Kasuga, K., Asano, K., Lin, L., Sugimori, T., Handa, M., Abe, K., Kikkawa, T., Fujiwara, T., 1997. Preparation and Properties of One Structural Isomer of tetrasubstituted Phthalocyanines; 1,8,15,22,-tetrakis(pentan-3'-yloxy)phthalocyanine and Its Metal(II) Complexes. Bulletin of Chemical Society of Japan, 70, 1859-1865.
- Kessel, D., 2004. Photodynamic therapy: from the beginning. Photodiagnosis and Photodynamic Therapy, 1, 3–7.
- Khanamiryan, A.K., Bhardwaj, N., Lecnoff, C.C., 2000. Towards n-alkylated phthalocyanines using 2,3,9,10,17,23,24-octaneopentoxypthalocyanine. Journal of Porphyrins and Phthalocyanine, 4, 484-490.

- Kharisov, B.I., Blanco, L.M., Torres, L.M. and Garcia, A., 1999. Electrosynthesis of Metal Phthalocyanines: Influence of Solvent. Industrial & Engineering Chemistry Research, 38, 2880–2887.
- Kobayshi, N., Kondo, R., Nakajima, S., Osa, T., 1990. New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogues by the Use of Structurally Distorted Subphthalocyanines. Journal of American Chemical Society, 112, 9640–9641
- Komatsu, T., Ohta, K., Fujimoto, T., ve Yamamoto, I., 1994. Chromic materials. Part 1.- Liquid-crystalline behaviour and electrochromism in bis(octakis-n-alkylphthalocyaninato)lutetium(III) complexes. Journal of Materials Chemistry, 4, 533-537.
- Koray, A.R., Ahsen, V. and Bekaroğlu, V., 1986. Preparation of a Novel Soluble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moities. Journal of Chemical Society Communcations, 932–933.
- Kraut, B. and Feraudi, G., 1988. Photochemical properties of tin (IV) phthalocyanines: a comparison between the dichloro and superphthalocyanines. Inorganica Chimica Acta, 149, 273–277.
- Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Eds., 1996. Phthalocyanines, Properties and Applications, VCH. Publishers, New York, vol.1 1989, vol.2 1993, vol.3 1993, vol.4
- Liu, M.O., Tai, C.H., Wang, W.Y., Chen, J.R., Hu, A.T. and Wei, T.H., 2004 Microwave-assisted synthesis and reverse saturable absorption of phthalocyanines and porphyrins. Journal of Organometallic Chemistry, 689, 1078–1084.
- Marks, T.J., Stojakovic, D.R., 1978. Large Ion-Centered Template Reaction, Chemical and Spectral Studies of the “Superphthalocyanine” Dioxycyclopentakis (1-iminoisindolinato)uranium(VI). Journal of American Chemical Society, 100, 1695–1705.
- McKeown, N.B., 1998. Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Pres, Cambridge, 193p.
- Meng, Y., Abu-Yousef, I.A, Hlii, A.R., Hay, A.S., 2000. Clored Poly (Aryleneethers) Containing Benzoylenebenzimidazole, phthaloperinone, and phthalocyanine moieties, Macromolecules, 33, 9185-9191.
- Merey, Ş., Bekaroğlu, Ö., 1999. Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines With Four Tridentate NNS Substituted and Four Chloro Groups. Journal of Chemical Society, Dalton Transaction, 4503–4510.
- Mihara, S. and Shibamoto, T., 1982. Phtochemical Reaction of Eugenol and Related Compounds: Synthesis of New Flavor Chemical. Journal of Agricultural and Foot Chemistry, 30, 1215.
- Moser, F.H. and Thomas, A.L., 1983a. The Phthalocyanines: Manufacture and Appications vol.2 1983, CRC Pres, Boca Raton, Florida, 157 p.

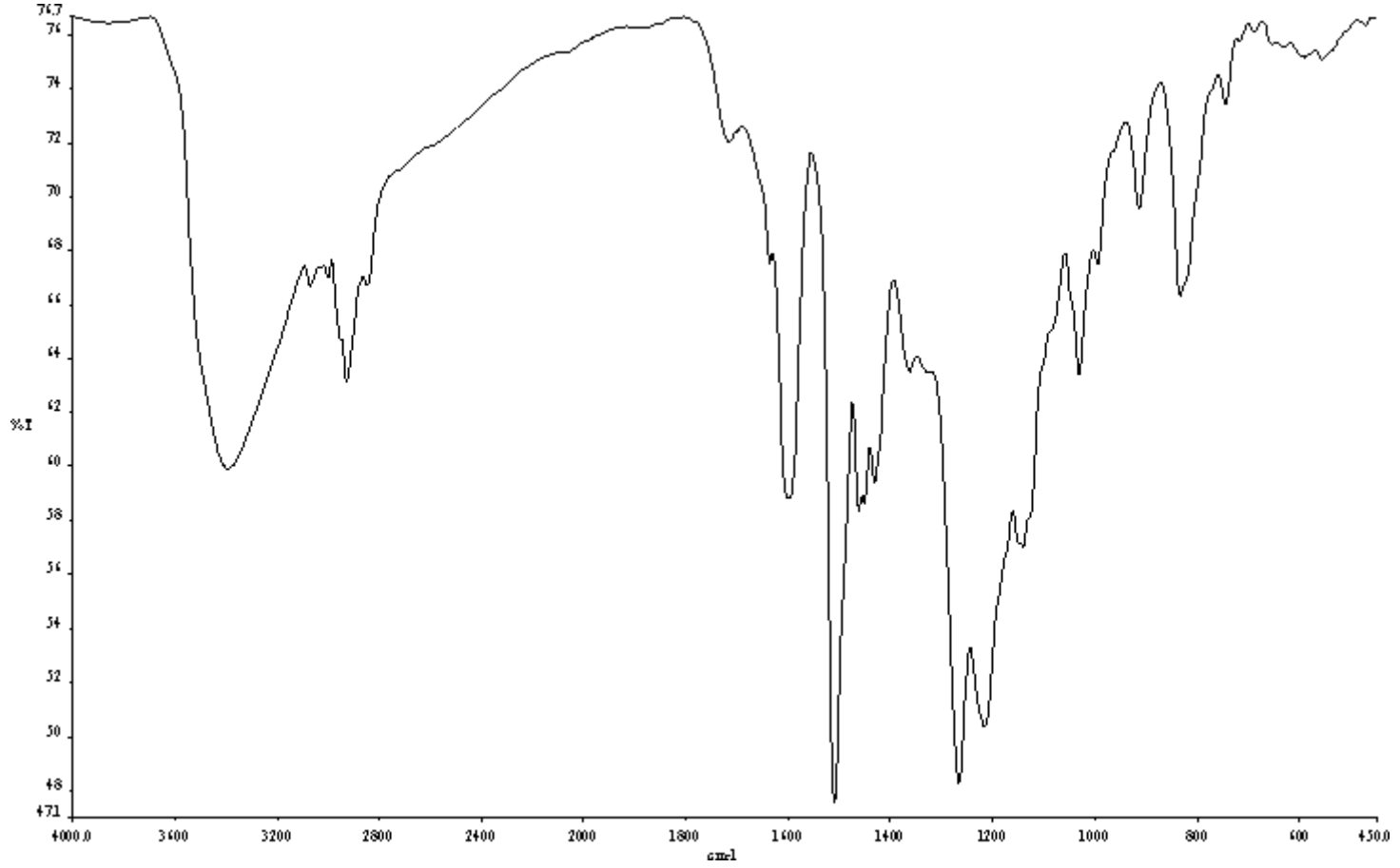
- Moser, F.H. and Thomas, A.L., 1983b. The Phthalocyanines: Properties vol.1 1983, CRC Pres, Boca Raton, Florida, 277 p.
- Moussavi, M., De Cian, A., Fischer, J. and Weiss, R., 1988. Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine, Inorganic Chemistry, 27: 1287-1291.
- Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., 1992. Unsymmetrical Phthalocyanines with a single macrocyclic substituent, Chemische Berichte, 125, 2337-2339.
- Nagashima, K., 1989. Inhibitory Effect of Eugenol on Cu⁺² Catalysed Lipid Peroxidation in Human Erythrocyte Membranes. Int. J. Biochem., 21 (7), 745-749.
- Ogunsipe, A., Nyokong, T., 2005. Photophysical and photochemical studies of sulphonated non-transition metal phthalocyanines in aqueous and non-aqueous media, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 173, 211–220.
- Ohta, J., Jacquemin, L., Sirlin, C., Bosio, L., Simon, J., 1988. Influence of the Nature of the Side Chains on the Mesomorphic Properties of Octasubstituted Phthalocyanine Derivatives. Annelides XXIX, New Journal of Chemistry, 12, 751–754.
- Oliveira, A. B., Oliveira, G. G. And Shaat, V. T., 1982. Synthesis and Biological Activity of Eugenol Derivatives, Rev. Latinoamer Quim., 13, 8-11.
- Partice, T., 2003. Comprehensive Series in Photochemistry and Photobiology- Volume 2. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- Pavia, D. L., Introduction to Organic Laboratory Techniques, a Contemporary Approach, Second Edition. CBS College Publishing, 1982, New York.
- Phillips, D., 1995. The Photochemistry of Sensitizers for Photodynamic Therapy. Pure and Applied Chemistry, 67, 117-126.
- Piechocki, C., Boulou, J.C., Simon, J., 1987. Discotic Mesogens Possessing an Electrical Dipole Moment Perpendicular to the Molecular Plane: Synthesis and Mesomorphic Properties. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 149, 115-120.
- Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, A., Guillon, D. and Weber, P.J., 1982. Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines. Toward liquid crystalline one-dimensional conductors. Journal of American Chemical Society, 104, 5245–5247.
- Prasad, P.N., 2003. Introduction to Biophotonics, John Wiley and Sons, Inc., NJ, Canada.
- Rodriguez-Morgade, S., Hanack, M., 1997. Synthesis, Separation and Characterization of the Structural Isomers of Octa-tert-butylphthalocyanines and Dienophilic Phthalocyanine Derivatives. Chemistry European Journal, 3 (7), 1042–1051.

- Şaşmaz, S., Açar, E., Akdemir, N. and Keskin, İ., 1998. Synthesis and Characterization of New Phthalocyanines Containing Thio-Oxa-Ether Moities. Dyes and Pigments, 37, 223–230.
- Şaşmaz, S., Eugenol'den Başlayarak Bazı Mono ve Diazo Boyar Maddelerinin Sentezi ve Boyama Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, O.M.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun 1996.
- Şener, B., Orthorus Heterocarpus Bitkisinin Kökleri Üzerine Farmakoknozik Araştırmalar, Doktora Tezi, Ankara 1977.
- Sastri, S.B., Keller, T.M., 1998. Phthalonitrile Cure Reaction with Aromatic Diamines. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 36, 1885-1890.
- Shaabani, A. 1998. Synthesis of Metallaphthalocyanines Under Solvent-Free Conditions Using Microwave Irradiation. Journal of Chemical Research (S), 672–673
- Shaabani, A., Bahadoran, F., Bagzir, A., Safani, N., 1999. Synthesis of Metallophthalocyanine under Solvent-Free And Using Microwave Irradiation. Iran Journal of Chemistry and Engineering, 18, 104.
- Shaabani, A., Bahadoran, F., Safani, N., 2001. Synthesis of Phthalocyanine Derivatives Of The Ru, Rh, Pt And Pd Metals Under solvent-Free Conditions Using Microwave Irradiation. Indian Journal of Chemistry, 40, 195.
- Shaabani, A., Safani, N., Bagzir, A., Bahadoran, F., Shafiri, N. and Jamaat, P.R., 2003. Synthesis Of The Tetrasulfo- And Tetranitro-Phthalocyanine Complexes Under Solvent-Free And Reflux Conditions Using Microwave Irradiation. Synthetic Communications, 33, 1717–1725.
- Sharman, W.M., Kudrevich, S.V., van Lier, J.E., 1996. Novel water-soluble phthalocyanines substituted with phosphonate moieties on the benzo rings. Tetrahedron Letters, 37, 5831-5834.
- Sirlin, C., Bosio, L., Simon J., 1987. Spinal columnar liquid crystals: polymeric octasubstituted μ -oxo-(phthalocyaninato)tin(IV). Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 379.
- Sommerauer, M., Rager, C., Hanack, M., 1996. Separation of 2(3), 9(10), 16(17),23(24)-Tetrasubstituted Phthalocyanines with Newly Developed HPLC phases. Journal of the American Chemical Society, 118, 10085-10093.
- Takekoski, T., 1987. Synthesis of High Performance Aromatic Polymers via Nucleophilic Nitro Displacement Reaction. Polymer Journal, 19 (1), 191-202.
- Tayyaba, H., Bernhard, O., Anne, C.E.M., Brian W.P., 2000, Photodynamic therapy of Cancer. Radiation Oncology, 9:40, 605–622.
- Thomas, A.L., 1990. Phthalocyanine Research and Applications. CRC Pres, Boca Raton, Florida.

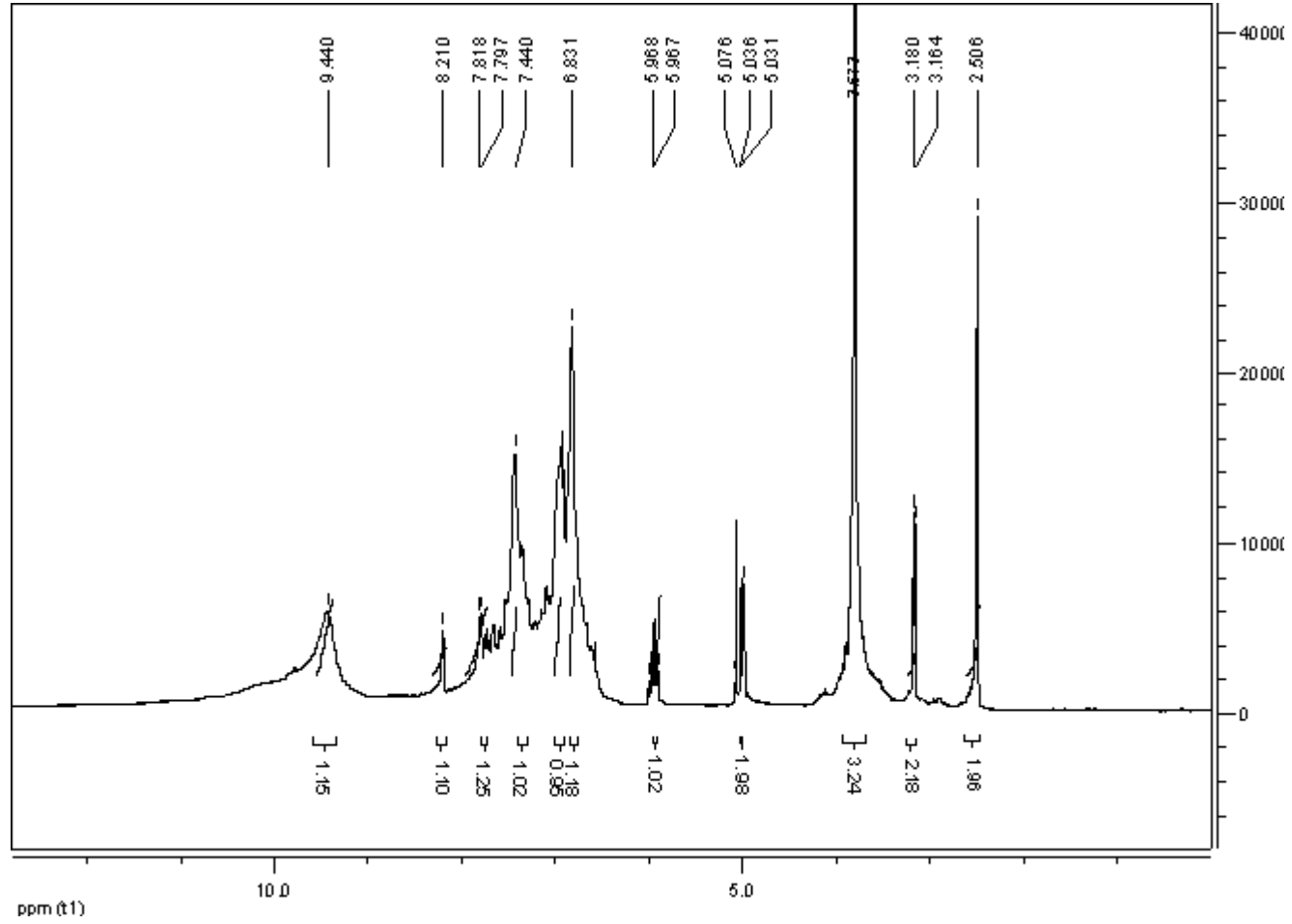
- Thompson, D., Nosbeck, K., Olsson, L.I., Constantin, T.D., Van der Zee. and Moldeu, J.P., 1989. Peroxidase-Catalyzed Oxidation of Eugenol. J. Biol. Chem., 264(2), 1016-1021.
- Tredgold, R.H., Young, M.C.J, Hodge, P., Hoorfar, A., 1985. Gas Sensors made from Langmuir-Blodgett Films of Porphyrins, IEEE Proc., 132, 151–156.
- URL-1. <http://www.chemocare.com/bio> (17.08.2010, 19:03)
- URL-2. www.cancer.org (13.07.2010, 15:15)
- URL-3. <http://www.cancervic.org.au> (19.01.2010, 17:55)
- Villemin, D., Hammadi, M., Hachemi, M., Bar, N., 2001. Applications of Microwave in Organic Synthesis: An Improved One-step Synthesis of Metallophthalocyanines and a New Modified Microwave Oven for Dry Reactions. Molecules, 6, 381-844.
- Vogel, A. I., 1977. Practical Organic Chemistry Third Enlarged Edition, London.
- Weinberg, J. E., Rabinowitz, J. L., Zanger, M. and Gennaro, A.R., 1972. ¹⁴C- Eugenol. I. Synthesis, Polymerization and Use. Journal of Dental Research, 51(4), 1055-1061.
- Weitemeyer, A., Kliesch, H., Wöhrle, D., 1995. Unsymetrically substituted phthalocyanine derivatives via a modified ring enlargement reactions of unsubstituted subphthalocyanine. Journal of Organic Chemistry, 60, 4900–4904.
- White, D.M., Takekoski, T., Williams, F.J., Relles, H.M., Doahue, H.J., Klopfer, H.J., Loucks, G.R., Manello, J.S., Matthews, R.O., Schluenz, R.W., 1981. Polyetherimides via Nitro-Displacement Polymerization: Monomer Synthesis and ¹³C-NMR Analysis of Monomers and Polymers. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 19 (7), 1635-1658.
- Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., Yamada, A., 1993. A Simple Synthesis of 4,5-disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines, Synthesis, 194-196
- Young, J.G., Onyebuagu, W., 1990. Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines. Journal of the Organic Chemistry, 55:2155–2159.
- Zheng, H., 2005. A Review of Progress in Clinical Photodynamic Therapy. Technology in Cancer Research and Treatment, 4(3), 283–293.
- Zhou, Z., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z., Bekaroğlu, Ö., 1996. Phthalocyanines as sensitive material for chemical sensors. Applied Organometallic Chemistry, 10, 557-577.
- Ziolo, R.F., and Extine, M., 1981a. New alkali-metal phthalocyanine complexes: structure of the quasi-multimacrocycle K₂Pc.(DMF)₄ and the K₂Pc template. Inorganic Chemistry, 20 (8), 2709–2711.

- Ziolo, R.F., Güther, W.H.H. and Troup, J.M., 1981b. Planar, pleated and saddlet-shaped structures of the phthalocyanine dianion in two novel multidentate oxygen-donor complexes of dipotassium phthalocyanine. Journal of the American Chemical Society, 103, 4629–4630.
- Zollinger, H., 1991. Color Chemistry, Synthesis, Properties and application of organic dyes and pigments. Second, revised edition, VCH publishers, New York (NY), USA.
- Zykowski, C.D., Kennedy, V.O., 2000. Compound in the Series from Boron Subphthalocyanine to Boron Subnaphthalocyanines. Journal of Porphyrins Phthalocyanines, 4, 707–712.

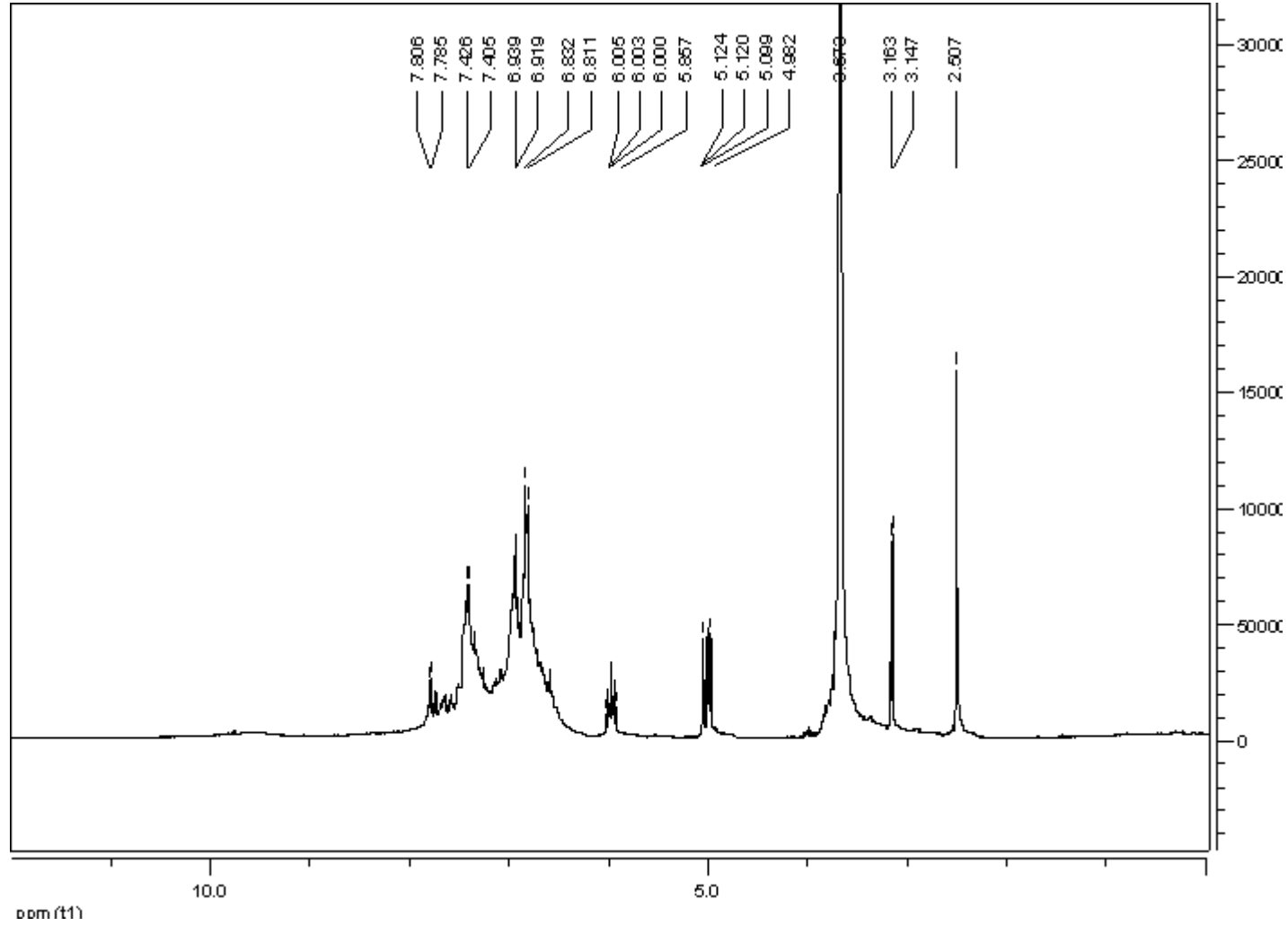
EKLER



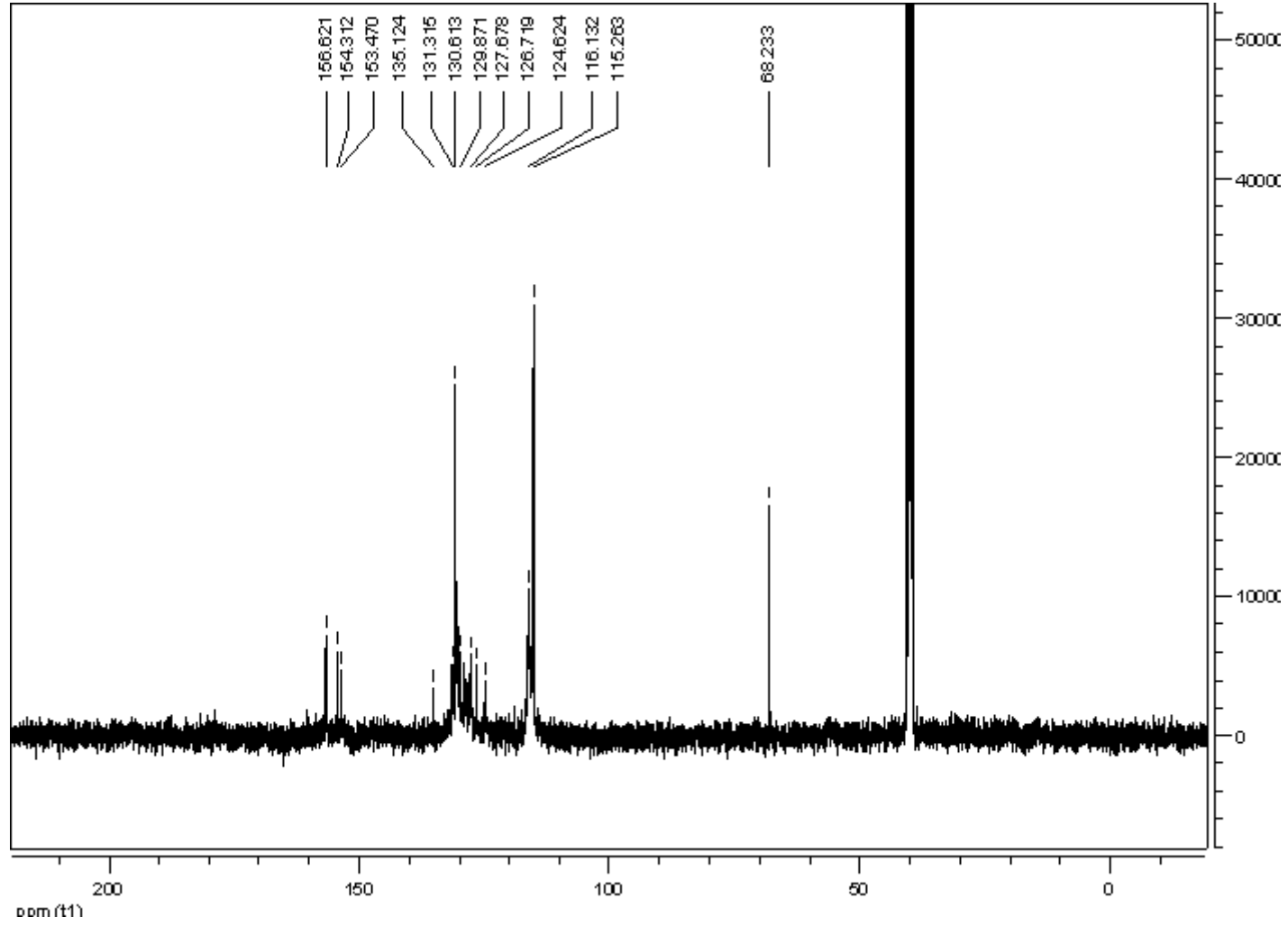
Ek Şekil 1. Bileşik I'nın IR spektrumu



Ek Şekil 2. Bileşik 1'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

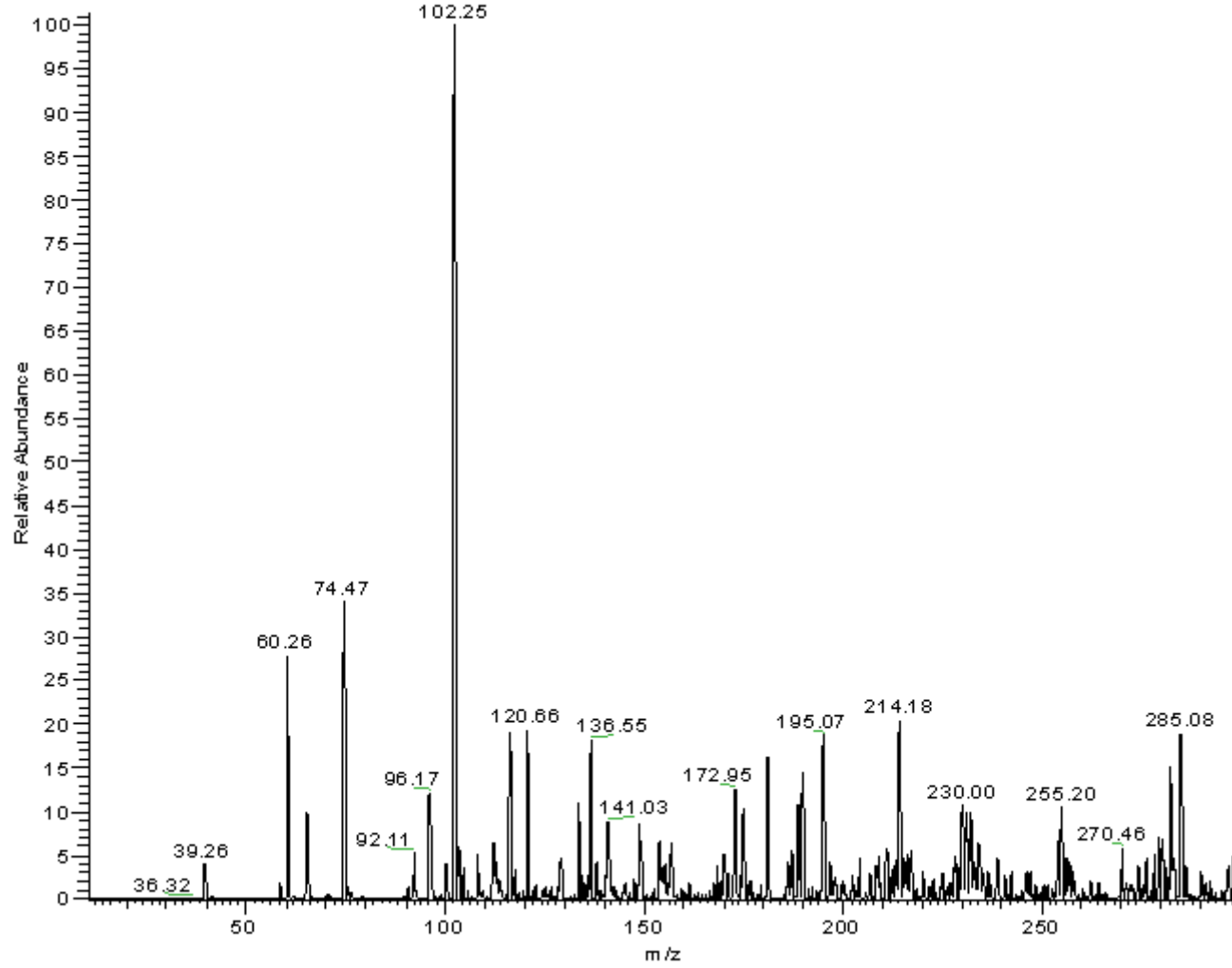


Ek Şekil 3. Bileşik I'nın D₂O exchange yapılmış ¹H-NMR spektrumu



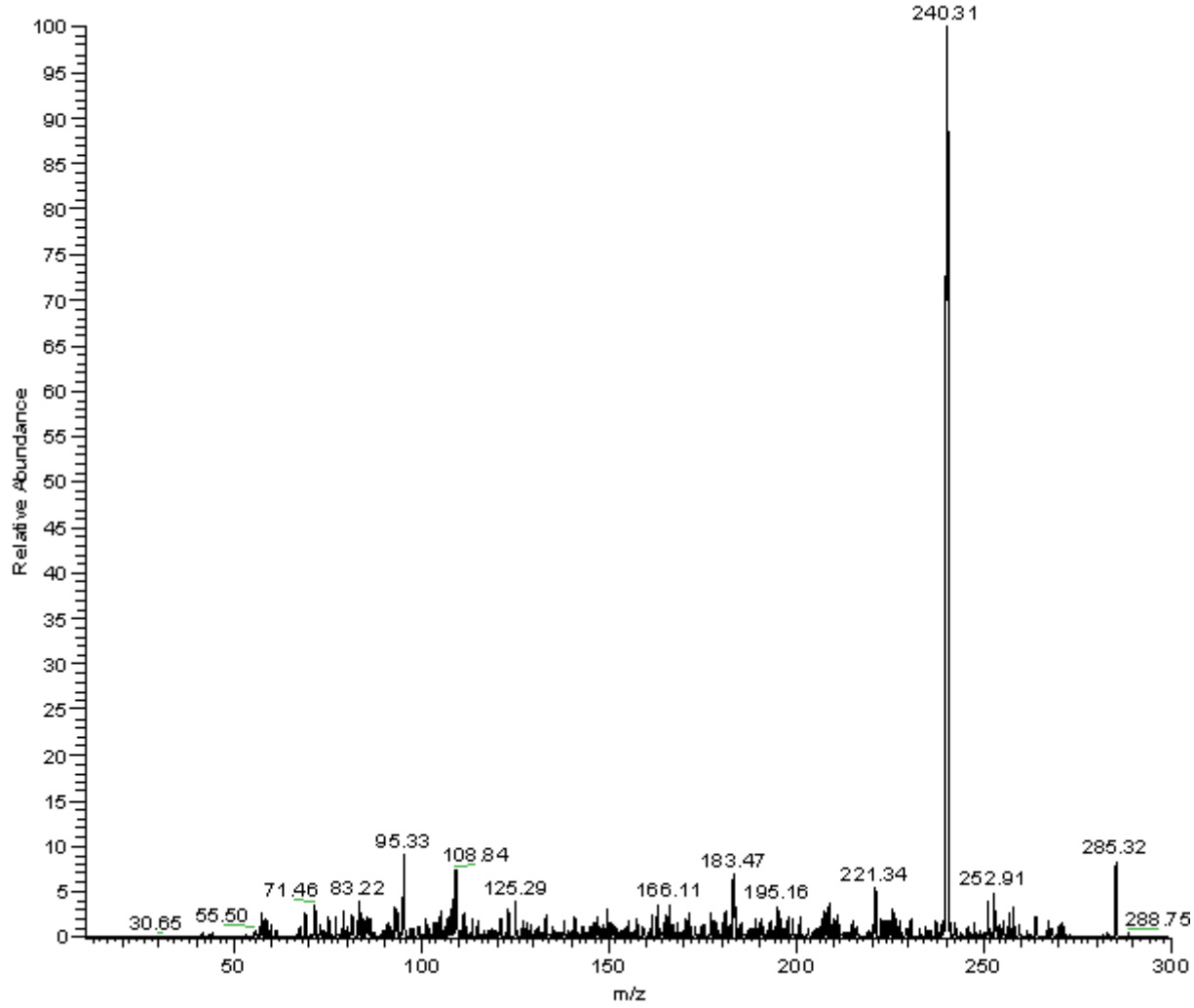
Ek Şekil 4. Bileşik 1'nin ^{13}C -NMR spektrumu

C1_110207021203 #805-916 RT: 7.25-8.24 AV: 112 SB: 218 4.98-6.93 NL: 7.81E5
T: +p ESI Q3MS [10.070-350.000]

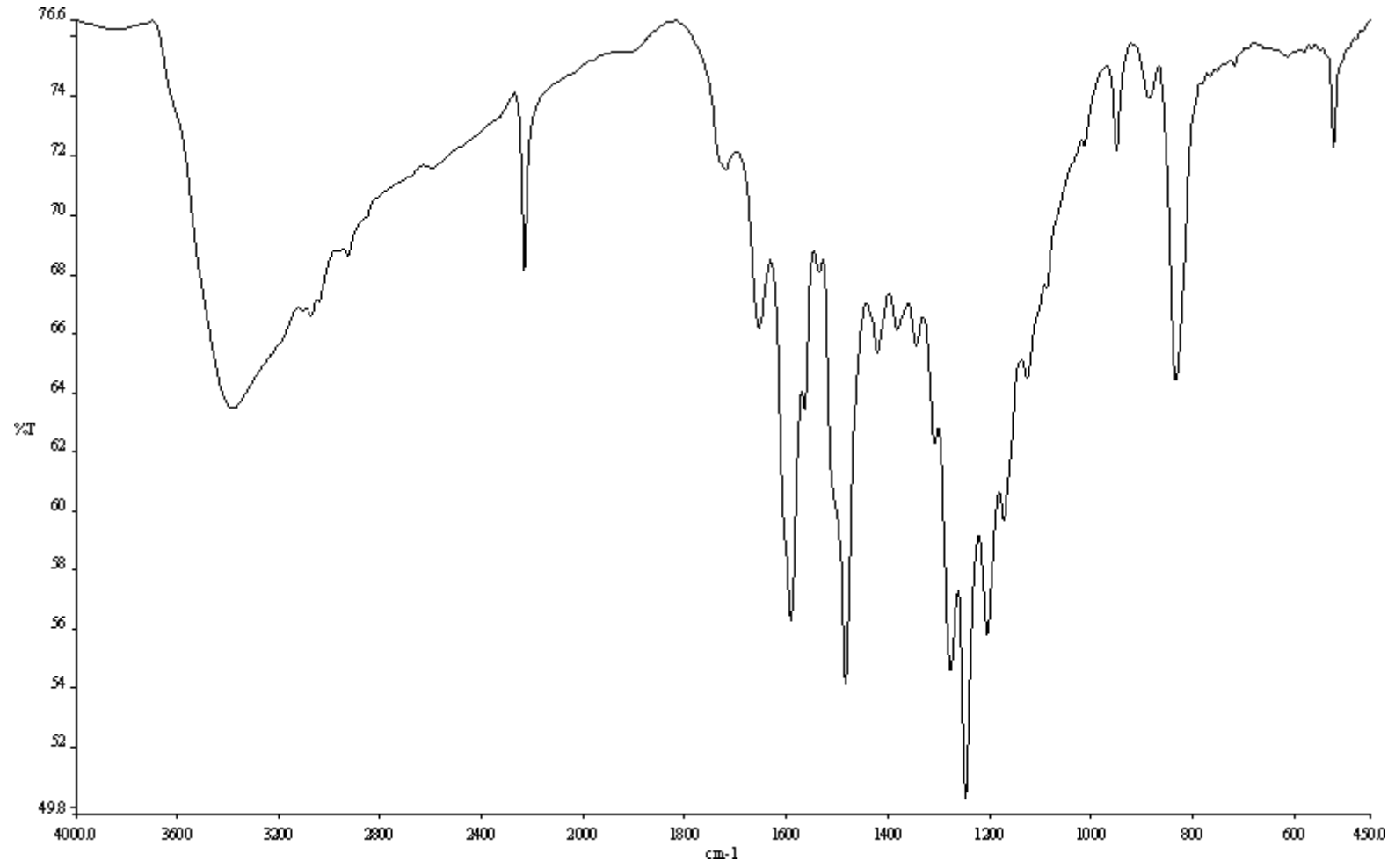


Ek Şekil 5. Bileşik I'nın kütle spektrumu (MS)

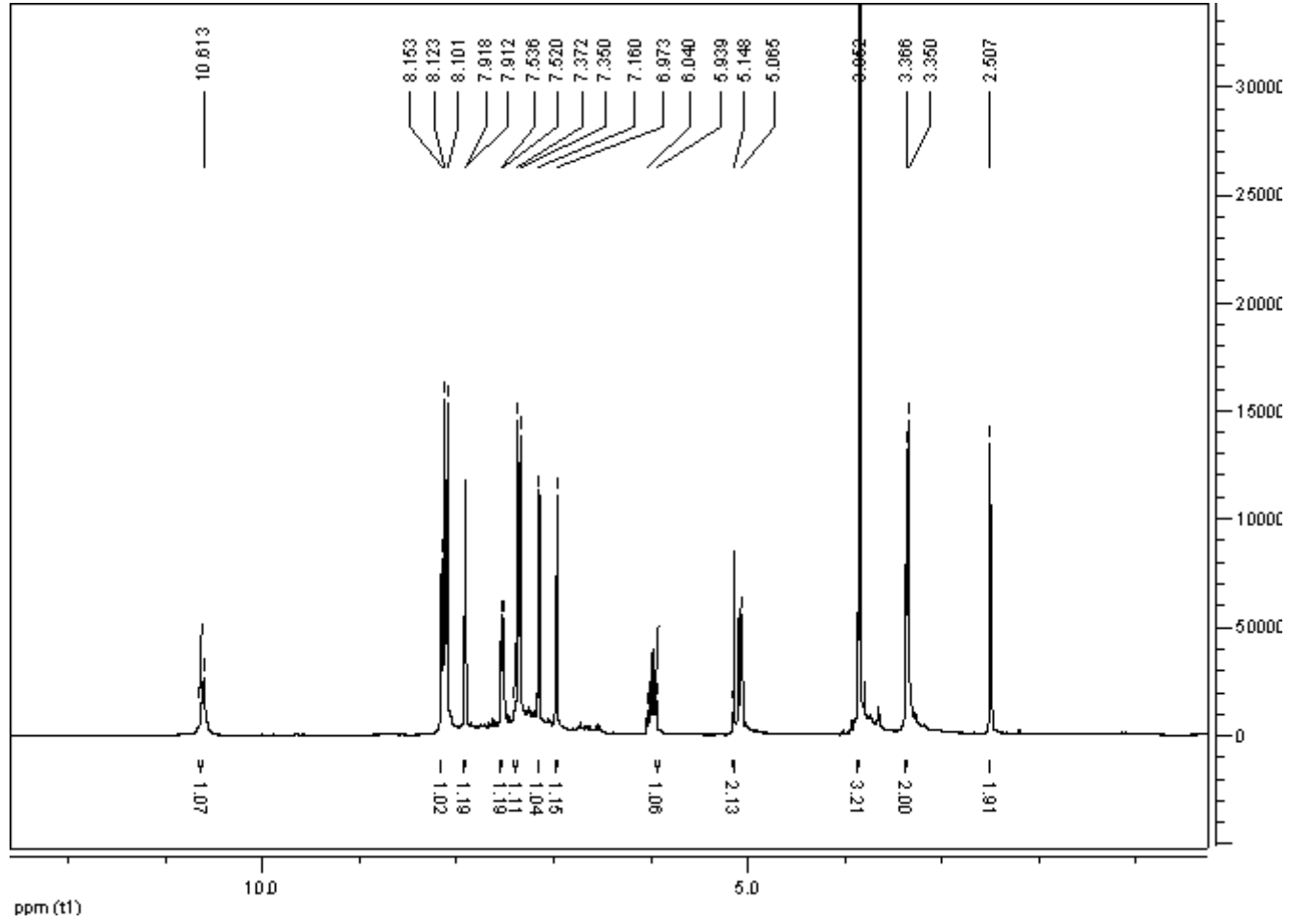
C1_110207021203 #1054-1136 RT: 9.50-10.30 AV: 83 NL: 6.86E4
T: + p ESI Full ms2 285.000 [10.070-300.000]



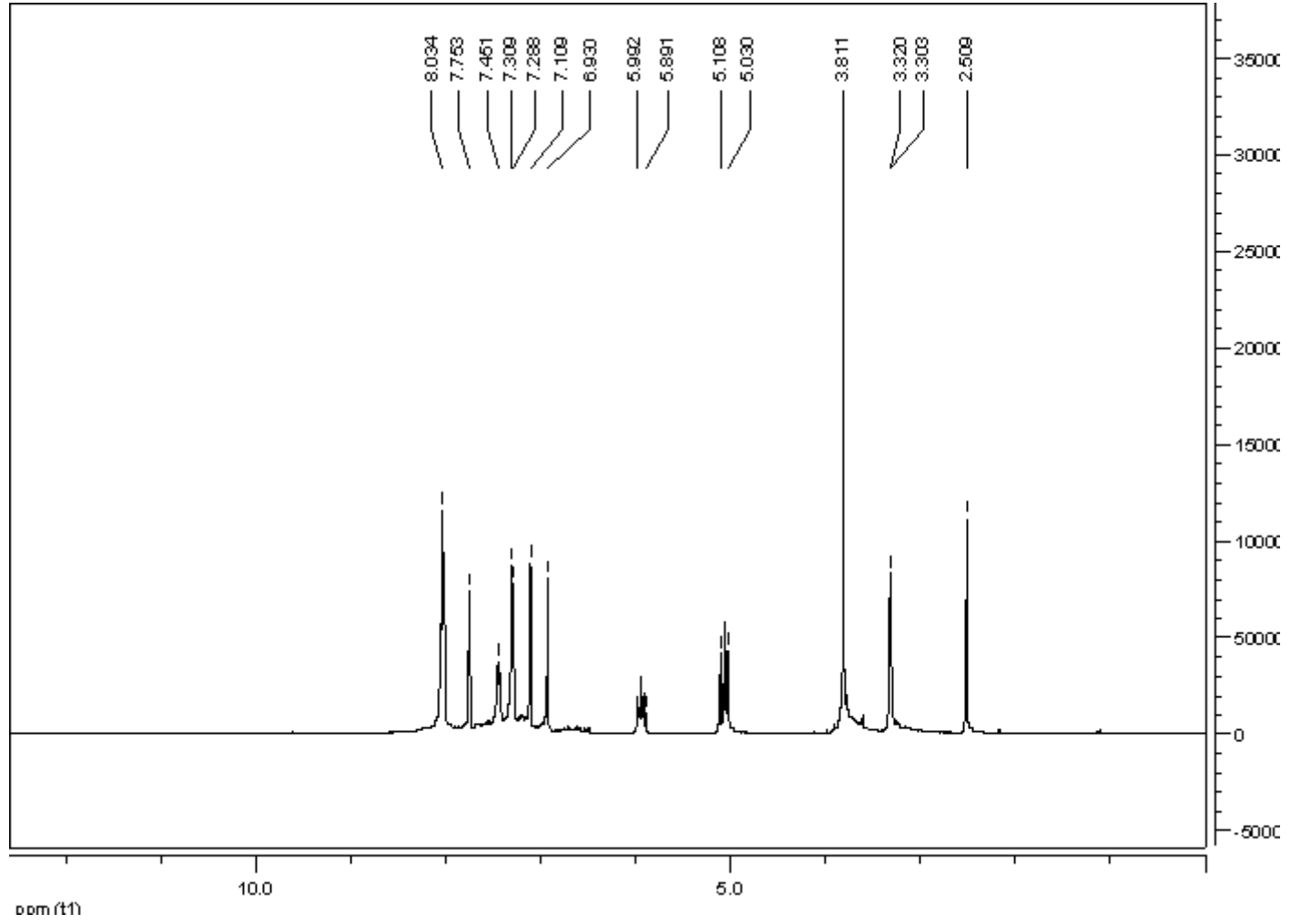
Ek Şekil 6. Bileşik I'nın kütle spektrumu (MSMS)



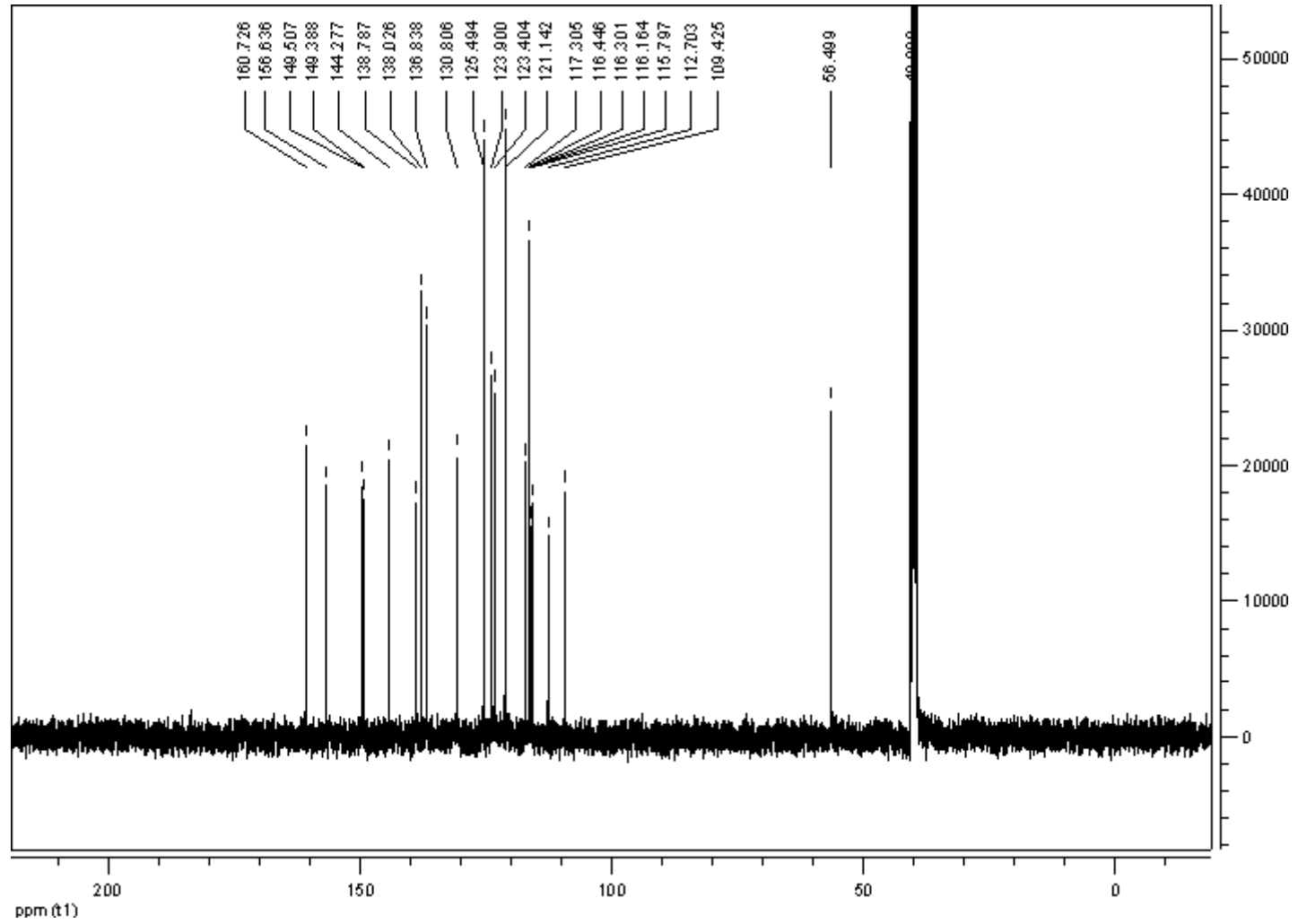
Ek Şekil 7. Bileşik 1'in IR spektrumu



Ek Şekil 8. Bileşik 1'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

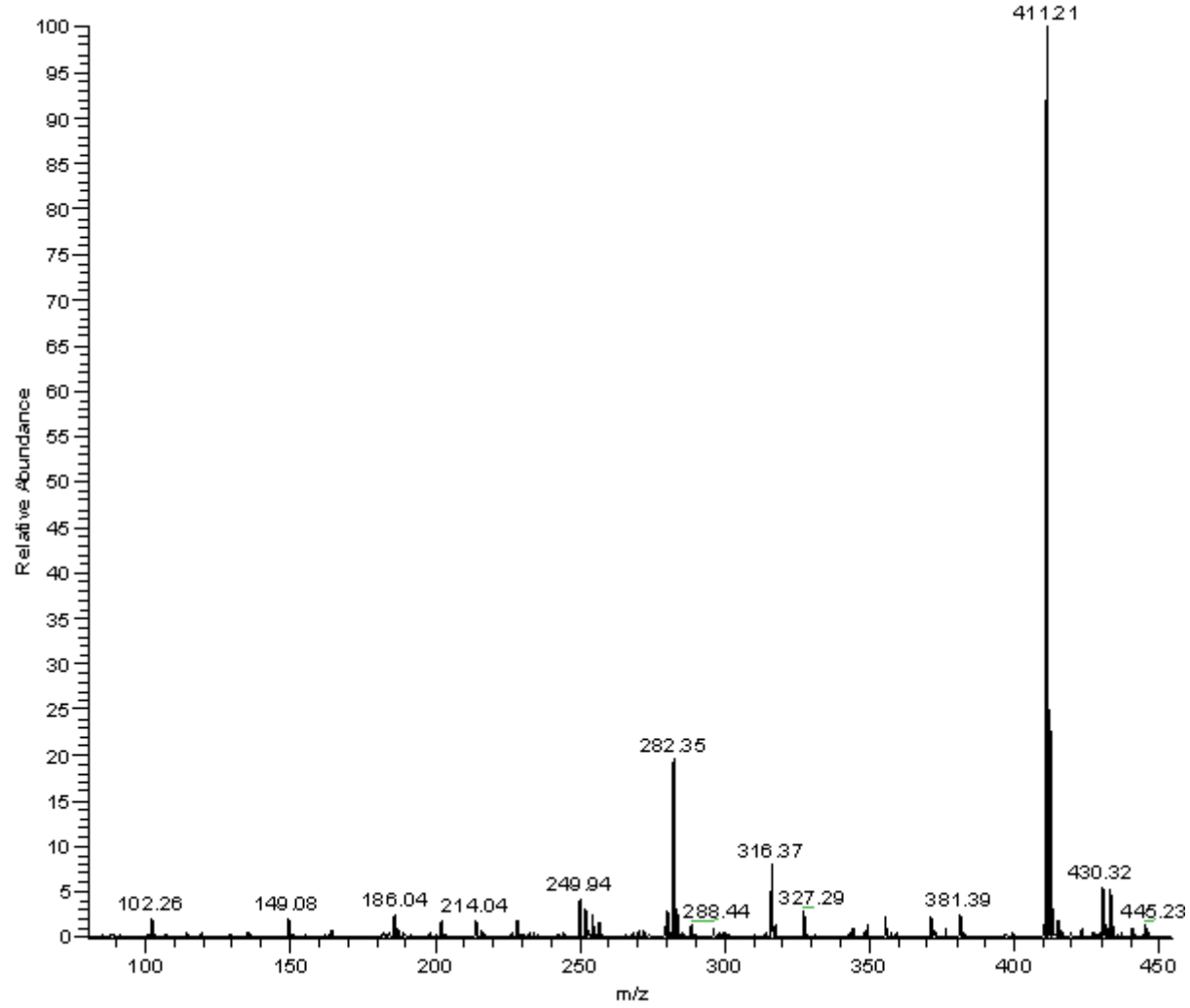


Ek Şekil 9. Bileşik 1'in D₂O exchange yapılmış ¹H-NMR spektrumu



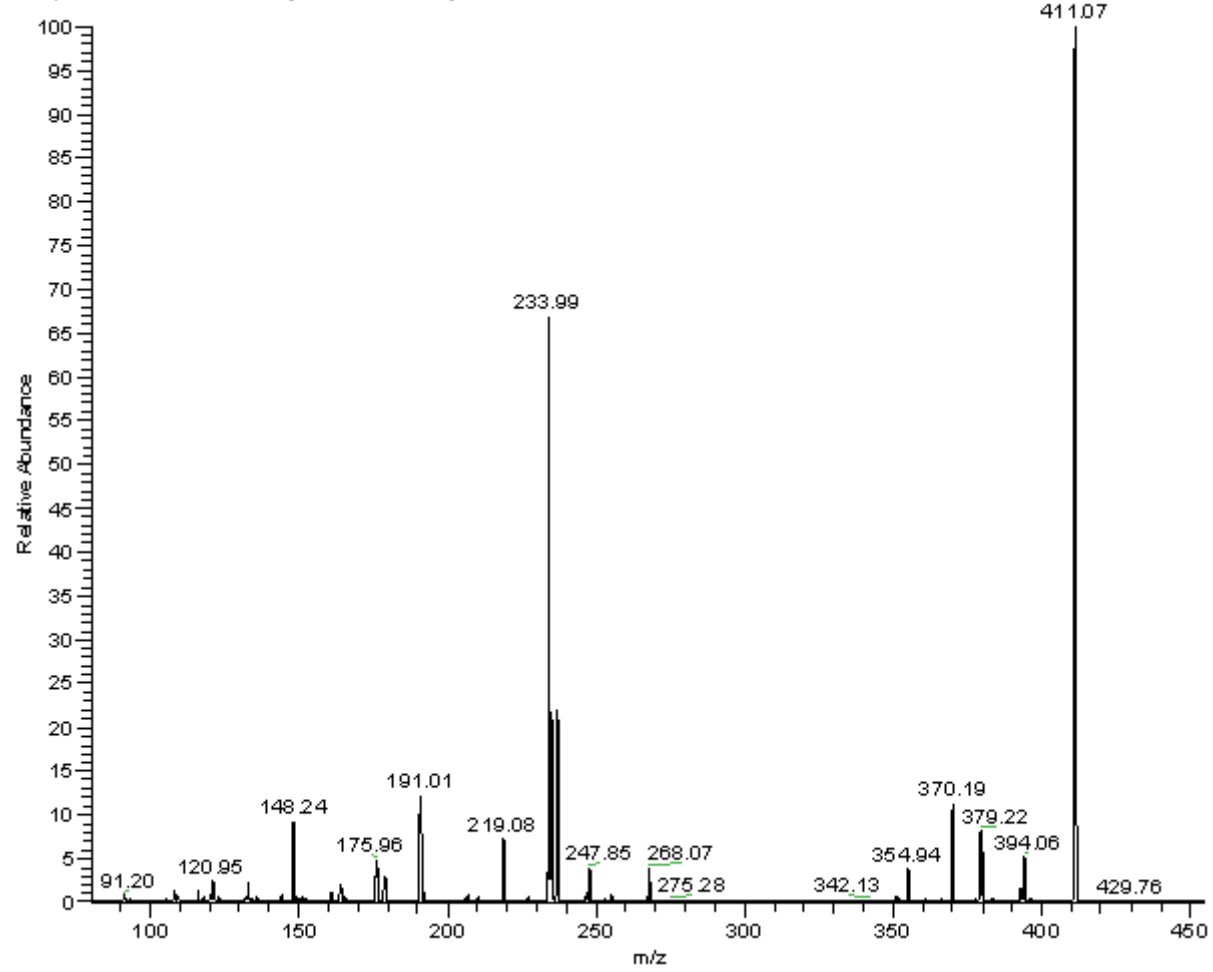
Ek Şekil 10. Bileşik 1'in ^{13}C -NMR spektrumu

YENIC1N #225-360 RT: 1.96-3.14 AV: 136 SB: 211 0.00-184 NL: 5.03E6
T: + p ESI Q3MS [80.070-455.000]

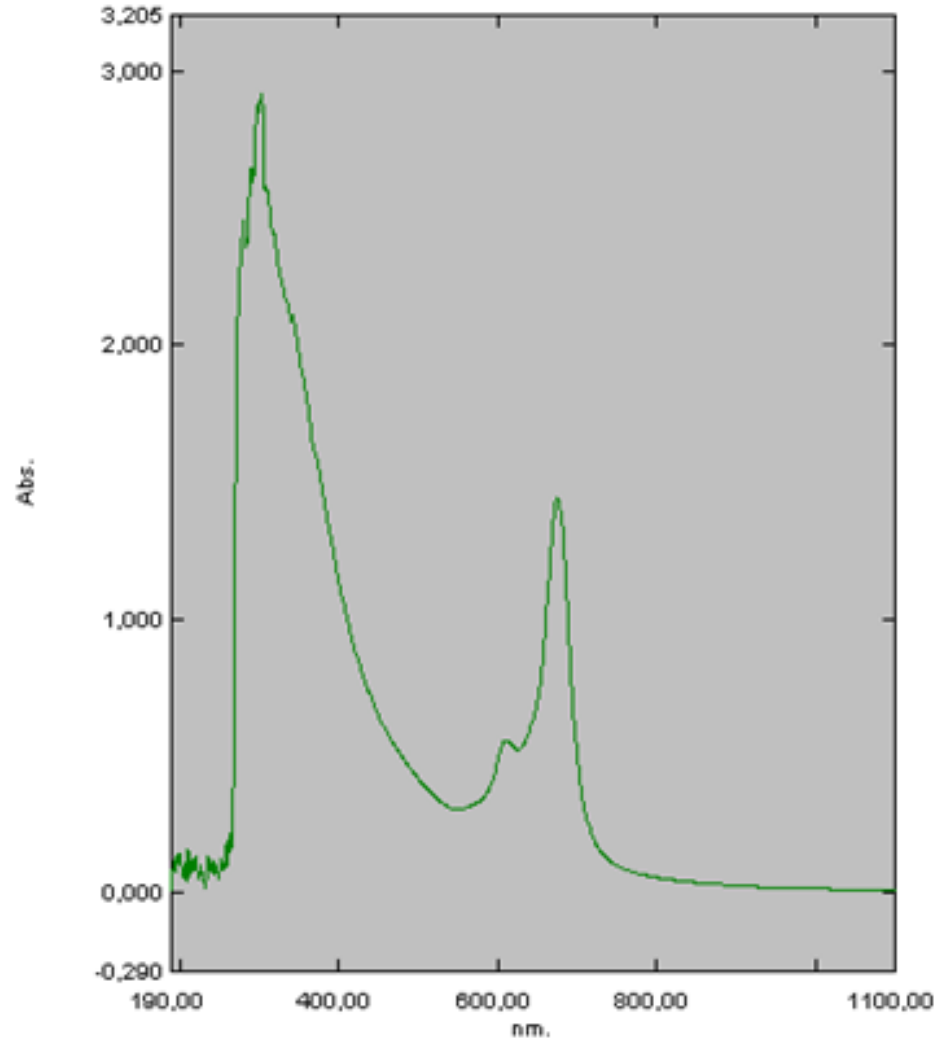


Ek Şekil 11. Bileşik 1'in Kütle spektrumu (MS)

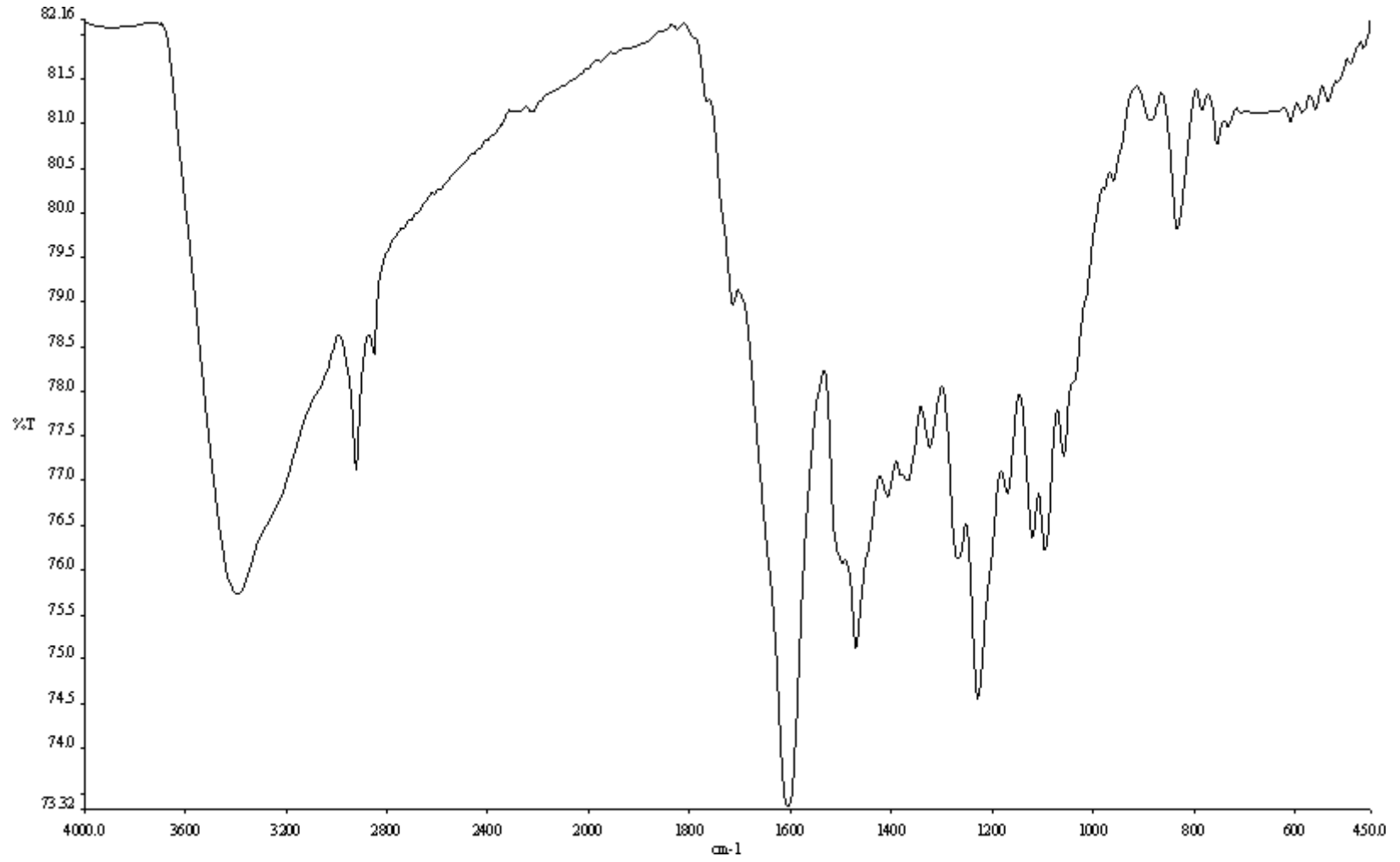
YENIC1N #390-470 RT: 3.41-4.18 AV: 81 NL: 3.48E6
T: + p ESI Full ms2 411.000 [80.070-455.000]



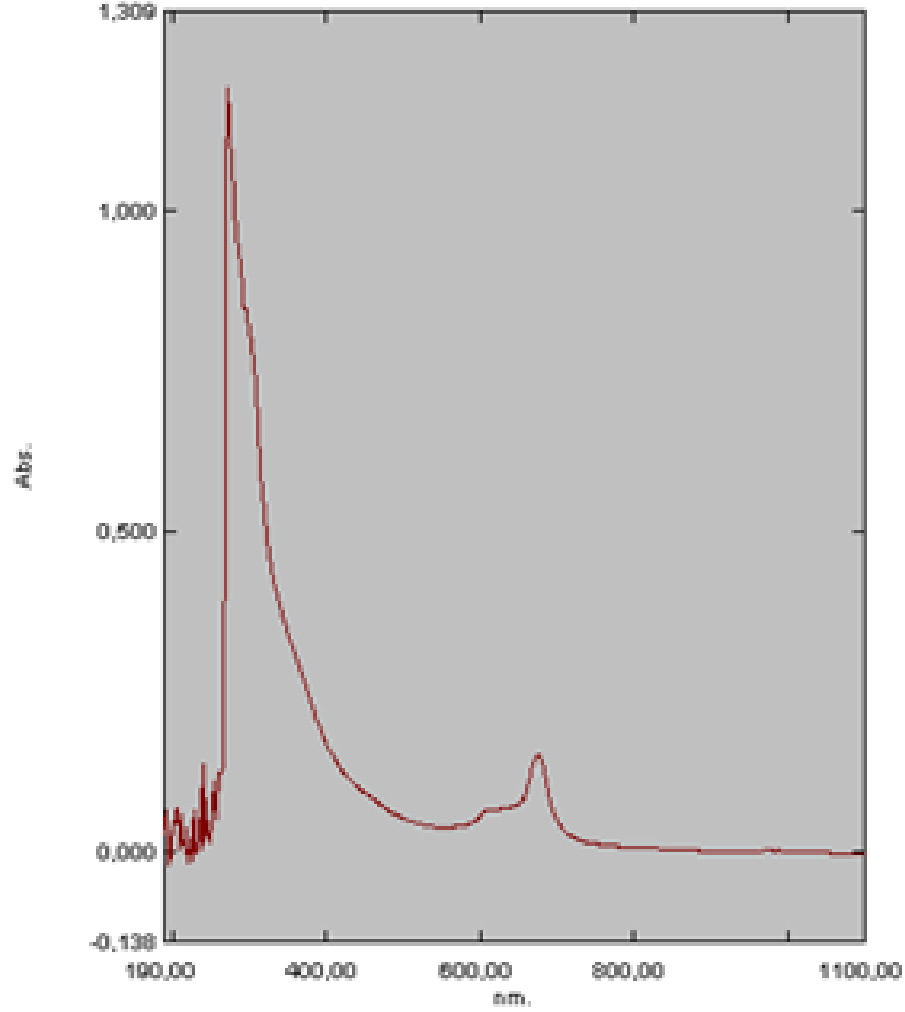
Ek Şekil 12. Bileşik 1'in Kütle spektrumu (MSMS)



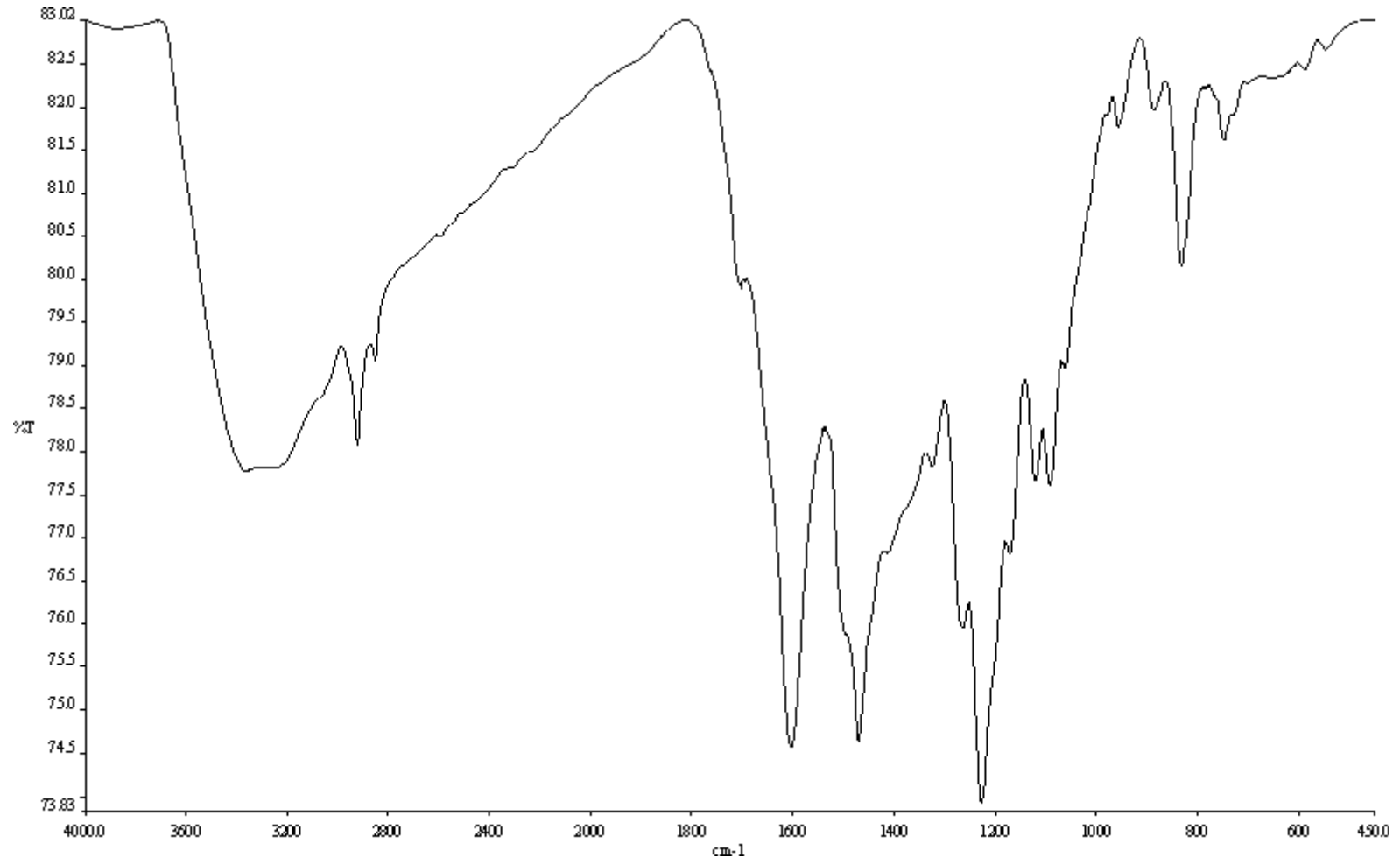
Ek Şekil 13. Co Ftalosiyenin bileşinin UV/Vis Spektrumu



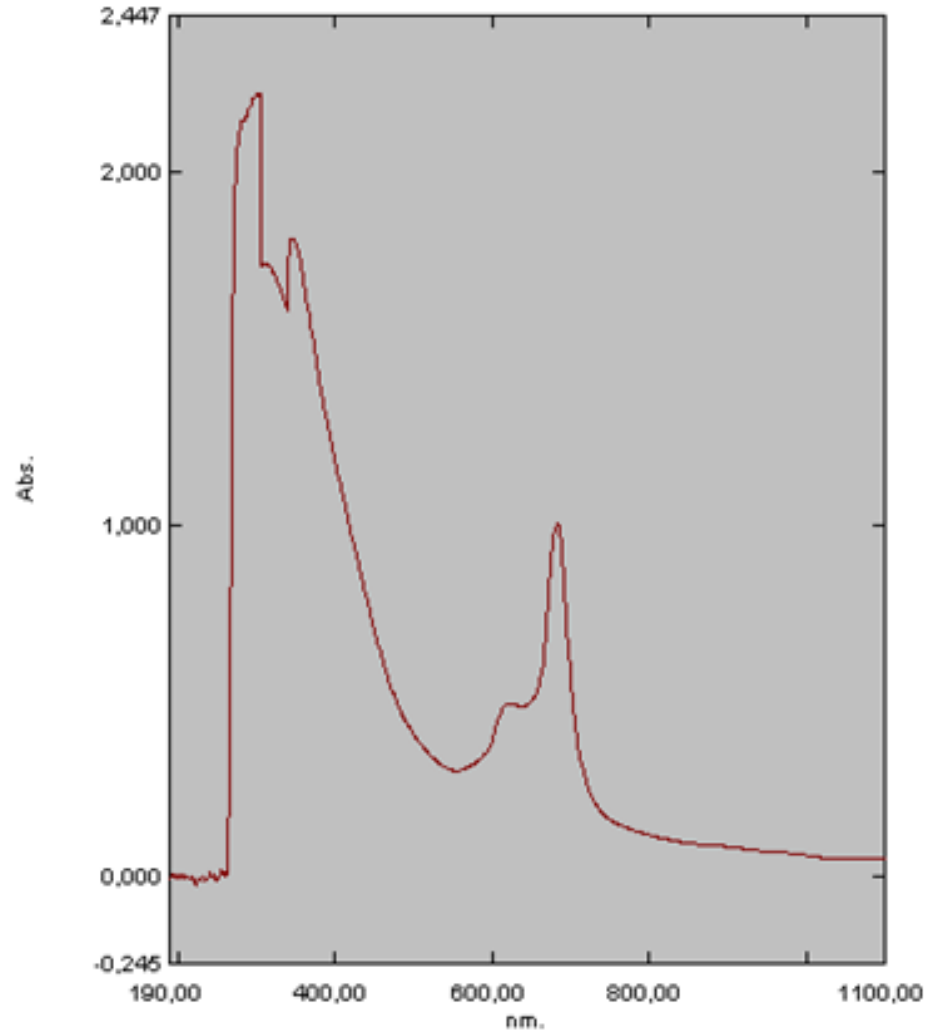
Ek Şekil 14. Co Ftalosiyenin bileşiminin IR Spektrumu



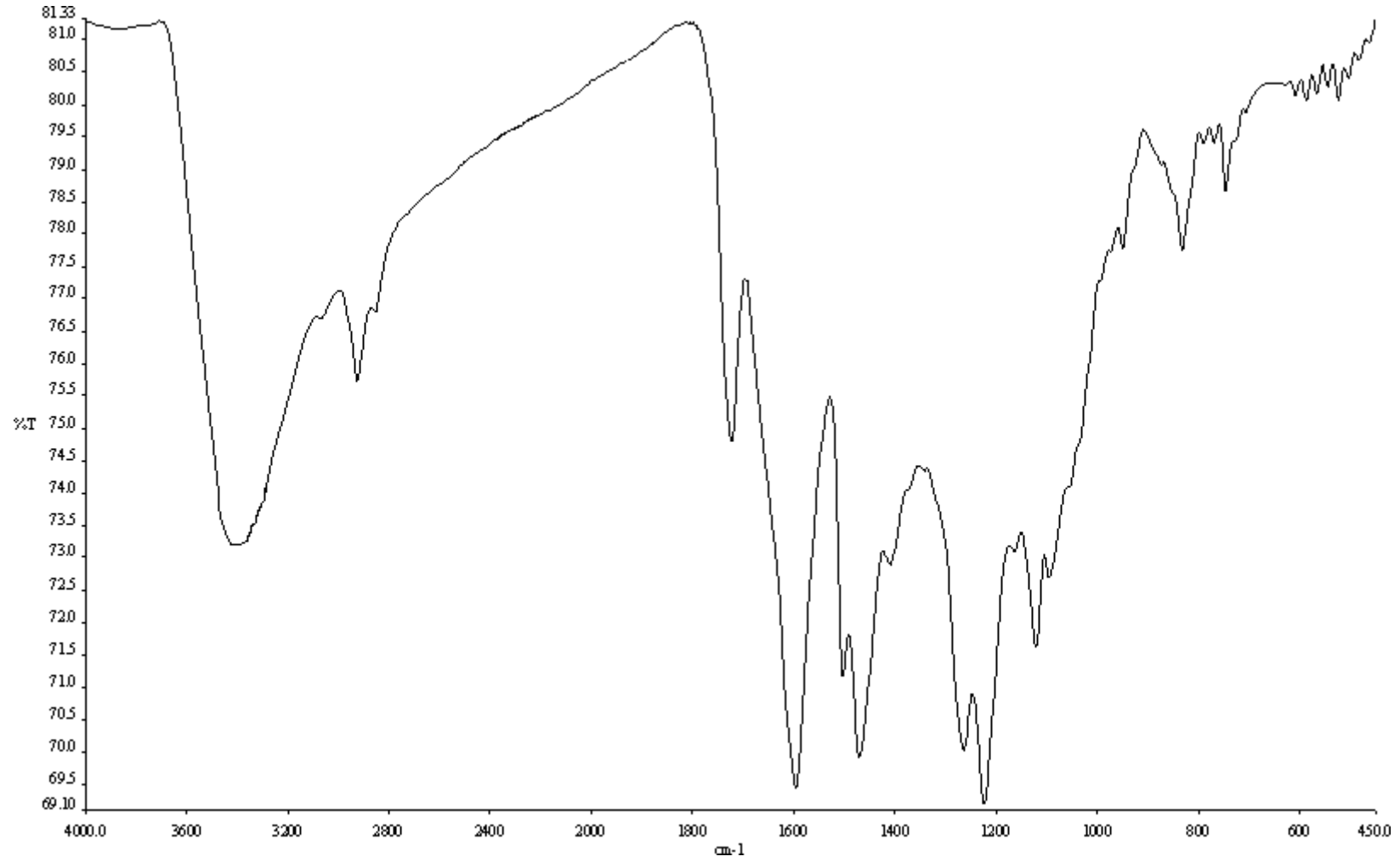
Ek Şekil 15. Ni Ftalosiyenin bileşğinin UV/Vis Spektrumu



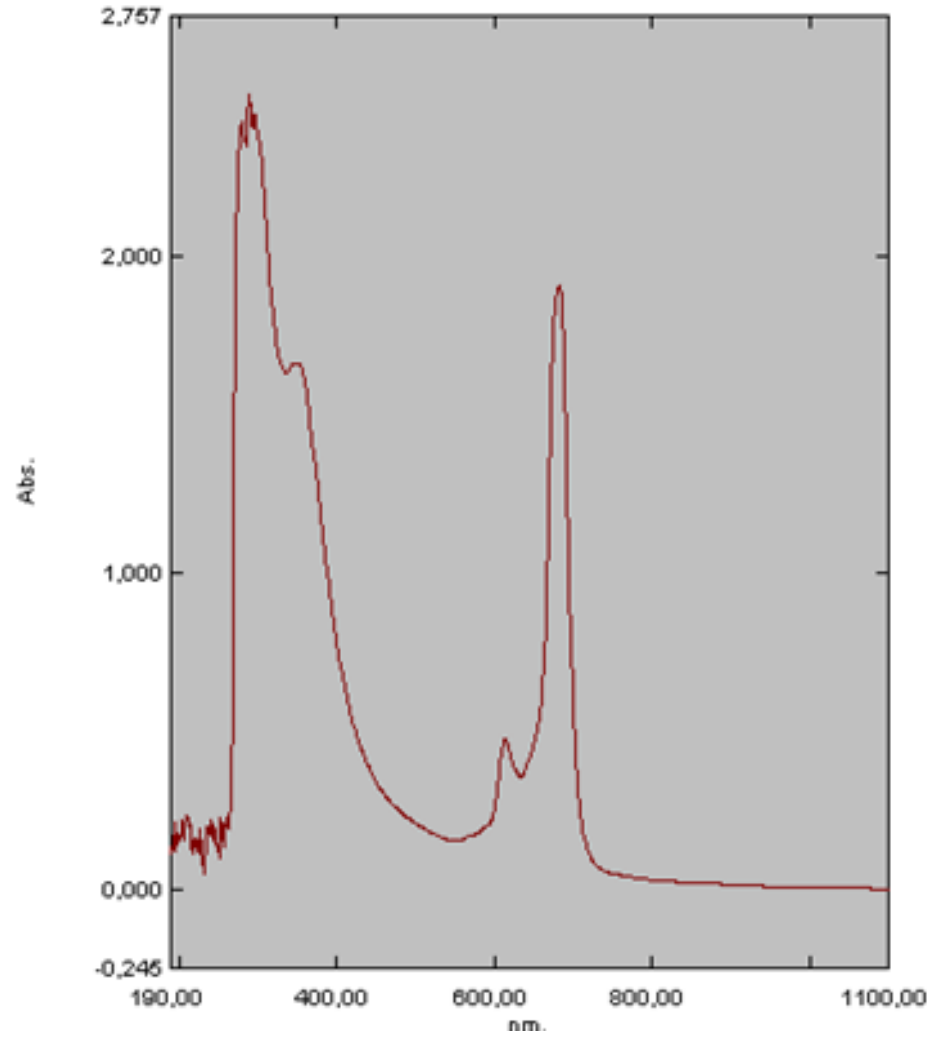
Ek Şekil 16. Ni Ftalosiyenin bileşikğinin IR Spektrumu



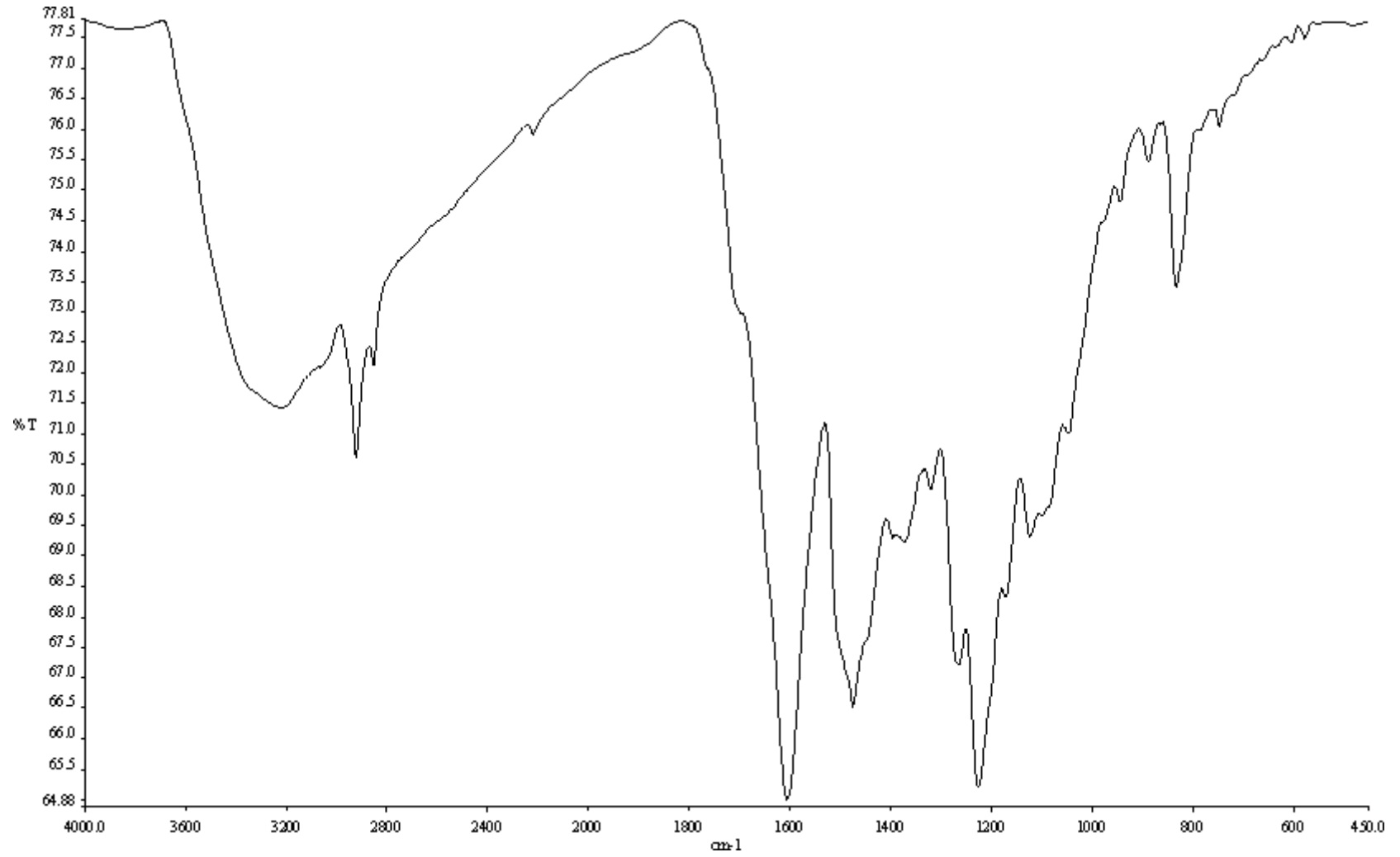
Ek Şekil 17. Cu Ftalosiyenin bileşiminin UV/Vis Spektrumu



Ek Şekil 18. Cu Ftalosiyenin bileşinin IR Spektrumu



Ek Şekil 19. Zn Ftalosiyenin bileşinin UV/Vis Spektrumu



Ek Şekil 20. Zn Ftalosiyenin bileşiminin IR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

05.06.1985 tarihinde Antalya'da doğdu. İlkokulu Belkıs Köyü İlkokulu, Ortaokulu ve liseyi Serik Anadolu Lisesinde okudu. 2003 yılında kazandığı Karadeniz Teknik Üniversitesi Rize Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2007 yılında mezun oldu. 2007 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünde Yüksek Lisans Eğitimime başladı ve bir dönem orada okuduktan sonra Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne geçiş yaparak yüksek lisans eğitimini devam ettirdi.