İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TİP ÇÖZÜNÜR TİTANYUM FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Yasin ARSLANOĞLU

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Kimyagerlik

OCAK 2004

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TİP ÇÖZÜNÜR TİTANYUM FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Yasin ARSLANOĞLU

509021202

Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Kimyagerlik

Tez Danışmanı: Doç.Dr. Esin HAMURYUDAN

ARALIK 2003

ÖNSÖZ

Bu çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, her türlü konuda bilgi ve desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Esin HAMURYUDAN'a;

İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans araştırmam sırasında gerekli olan her türlü imkanı sağlayan Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e;

Çalışmalarım sırasında daima bana yardımcı olan sayın Prof. Dr. Makbule KOÇAK, Prof. Dr. Ali İhsan OKUR, Doç. Dr. Zehra Altuntaş BAYIR, Doç. Dr. Ali CİHAN, ve Doç. Dr. İsmail YILMAZ'a ve tüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı elemanlarına;

Çalışmalarım sırasında bana her konuda yardımcı olan, tezin yazılımı aşamasında gösterdiği büyük özveriden dolayı değerli arkadaşlarım Altuğ Mert SEVİM, Birgül DEMİRKOL, Ayfer KALKAN, İbrahim ÖZÇEŞMECİ'ye;

Hayatım boyunca beni maddi ve manevi her konuda destekleyen sevgili aileme teşekkürü bir borç bilirim.

OCAK 2004 Yasin ARSLANOĞLU

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **v**
TABLO LİSTESİ **vi**
ŞEKİL LİSTESİ **vii**
ÖZET **xi**
SUMMARY **xvii**

1. GİRİŞ **1**

2. GENEL BİLGİLER **2**

2.1. Ftalosiyaninler 2
2.2. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Metodları 4
2.2.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi 5
2.2.1.1. Metalsiz Ftalosiyanin 5
2.2.1.2. Metaloftalosiyanin 6
2.2.1.3. Sandviç Ftalosiyanin (MPc_2) 7
2.2.2. Sübstitüe Edilmiş Ftalosiyaninlerin Sentezi 8
2.2.2.1. Benzo-Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi 8
2.2.2.2. Periferal okta(op)-sübstitüe ftalosiyaninler 9
2.2.2.3. Non-periferal okta(onp)-sübstitüe Ftalosiyaninler 11
2.2.2.4. Tetra-Sübtitüe Ftalosiyaninler 13
2.2.3. Eksenel Sübstitüe Ftalosiyaninler 15
2.2.3.1. Oksotitanyum (IV) ve Oksovanadyum(IV) Pc'ler ve İlgili Bileşikler 16
2.2.3.2. Eksenel Sübstitüe SiPc, GePc ve SnPc 16
2.2.4. Naftaloftalosiyaninler 17
2.2.5. Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi 18
2.2.6. Polimerik Ftalosiyaninler 21

2.3. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri 24
2.4. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri 25
2.5. Ftalosiyaninlerin oluşum mekanizmaları 29
2.6. Ftalosiyaninlerin saflaştırma metodları 32
2.7. İnfrared Absorblayıcılar 35
2.7.1. IR Absorblayıcıların Etkileri 37
2.7.2. IR Absorblayıcılarının Sınıflandırılmaları 38
2.7.2.1. Nitroso 38
2.7.2.2. Siyaninler 39
2.7.2.3.Nigrozinler 40
2.7.2.4. Trifenilmetanlar 40
2.7.2.5. Immimium ve Diimminium 40
2.7.2.6. Squarilium ve Krokonyum 41
2.7.2.7. Nikel Ditiyolenler ve ilişkili bileşikler 41

2.7.2.8. Kinonlar 42
2.7.2.9. Ftalosiyaninler 43
2.7.2.10. Azo 46
2.7.2.11. İndoanilinler 47
2.7.2.12. Donör – Akseptör Moleküller 47
2.7.2.13. Diğer Sınıflar 47
2.7.3. Ir absorblayıcıların uygulamaları 47
2.7.3.1. Isı – Işın Engelleme 47
2.7.3.2. Enerji Dönüşümü 48
2.7.3.3. Optik etkiler (Lazer Radyasyonun Kullanımı) 50
2.7.3.3.1. Organik Fotoiletkenler 50
2.7.3.3.2. Optik bilgi depolama 50
2.7.3.3.3. Otomatik Tanımlama 52
2.7.3.4. Optik Etkiler (Elektromanyetik Radyasyonun kullanımı) 54
2.7.4. Renksiz İnfrared Absorblayıcıları 54
2.7.5. Özet 55

2.8. Çeşitli Substitüe Ftalosiyanin Örnekleri 55

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI 62

4. KULLANILAN MADDELER VE ALETLER 64

4.1. Maddeler 64
4.2. Aletler 64

5. DENEYSEL KISIM 65

5.1. 5,6-Dikloro-1.3-İzobenzofurandion'un Sentezi 65
5.2. 5,6-Dikloro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion'un Sentezi 65
5.3. 4,5- Dikloro-1,2-benzendikarboksamid'in Sentezi 66
5.4. 4,5-Dikloro-benzen-1,2-dikarbonitril'in Sentezi 66
5.5. 1,2 – Di(hekziltiyo) – 4,5 – disiyanobenzen'in Sentezi 67
5.6. (2,3,9,10,16,17,23,24–oktakishekziltiyoftalosiyaninato)oksotitanyum(IV) 67
5.7. Katekolato 2,3,9,10,16,17,23,24-(octakishekziltiyo)ftalosiyaninato titanyum(IV)'ün sentezi 69
5.8. 1,2 – (4,5 – Dimetilaminoethilsulfanil) 69
5.9. Oktakis(2 – Dimetilaminoethilsulfanil)ftalosiyaninato)oksotitanyum(IV) 70
5.10. Oktakis (2 – Dimetilaminoethilsulfanil)ftalosiyaninato)oksotitanyum(IV) Oktaiyodat 70

6. SONUÇLAR VE YORUMLAR 73

KAYNAKLAR 77

EKLER 83

ÖZGEÇMİŞ 96

KISALTMALAR

Pc : Ftalosiyanin

SubPc : Subftalosiyanin

SuperPc : Süperftalosiyanin

Ac : Antrasen

Phc : Fenantren

Nc : Naftalosiyanin

H_2Pc : Metalsiz ftalosiyanin

MPc : Metalli ftalosiyanin

NMR : Nükleer Manyetik Rezonans

DMF : Dimetilformamid

DBU : 1,8-diazabicyclo[5.4.0.]undec-7-en

DMSO : Dimetilsülfoksid

THF : Tetrahidrofuran

TLC : İnce Tabaka kramotografisi

E.N : Erime noktası

IR : Infra-red

UV-vis : Ultraviyole- visible

FTIR : Fourier Transform Infrared

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.7.1. İnfrared Absorblayıcıların Uygulamaları……..…..37

Tablo 2.7.2. Yakın IR absorblayıcıların Sınıflandırılması……..….38

Tablo 5.6. (2,3,9,10,16,17,23,24 – octakishekziltiyoftalosiyaninato) Oksotitanyum(IV)' e ait elementel analiz sonuçları……68

Tablo 5.7. Katekolato 2,3,9,10,16,17,23,24 - (octakishekziltiyo) ftalosiyaninato titanyum(IV)'e ait elementel analiz sonuçları…….……..70

Tablo 5.9. Oktakis(2 – Dimetilaminoethilsulfanil)ftalosiyaninato) Oksotitanyum (IV)'a ait elementel analiz sonuçları…….……71

Tablo 5.10. Oktakis(2 – Dimetilaminoethilsulfanil)ftalosiyaninato) oksotitanyum(IV) oktaiyodat'a ait elementel analiz sonuçları……...…..72

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Porfirin ve ftalosiyanin yapıları (a) metalsiz ftalosiyanin (b) porfirin…..3

Şekil 2.2 : Simetrik ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri……5

Şekil 2.3 : H_2Pc 'nin sentez şeması……..6

Şekil 2.4 : MPc'nin Sentez Şeması……..7

Şekil 2.5 : Bir Lantanit Sandviç Kompleksinin Yapısı……8

Şekil 2.6 : 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi……9

Şekil 2.7 : 15-Crown-5-Sübstitüe Pc (MPc-op-CE)'nin Sentezi ve Yapısı……...10

Şekil 2.8 : H_2Pc-op-CN ve Türevlerinin Sentezi……10

Şekil 2.9 : Non-periferal okta-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi (H_2Pc-onp-CN)…..12

Şekil 2.10 : Non-peripheral Okta-sübstitüe Ftalosiyaninlerin ve Naftaloftalosiyanin . lerin Sentezi (H_2Pc-onp-C_n)……..……12

Şekil 2.11 : MPc-t- tb ‘nin sentezi ; ayıraçlar ve koşullar……..13

Şekil 2.12 : Tetra sübtitüe Pc‘lerin dört yapısal izomeri……...15

Şekil 2.13 : Eksenel sübstitüe SiPc sentezi……..……17

Şekil 2.14 : Naftaloftalosiyaninlerin Sentezi (NPc)……18

Şekil 2.15 : (a) Tetrasübstitüe ftalosiyanin (C_{4h} izomeri), (b) Asimetrik sübstitüe Ftalosiyanin……..……19

Şekil 2.16 : İstatistiksel ftalonitril siklotetramerleşmesiyle asimetrik sübstitüe ftalosiyanin sentezinin genel şeması……20

Şekil 2.17 : Yarı Simetrik Ftalosiyanin Sentezi……...21

Şekil 2.18 : A tipi polimerler……21

Şekil 2.19 : B tipi polimerler……..22

Şekil 2.20 : C tipi polimerler……..22

Şekil 2.21 : D tipi polimerler……..23

Şekil 2.22 : A tipi polimerik ftalosiyanin sentezi……23

Şekil 2.23 : Metalli Pc'lerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi……..26

Şekil 2.24 : Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi….27

Şekil 2.25 : Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı……27

Şekil 2.26 : Metallo Ftalosiyaninin Basitleştirilmiş Enerji Diyagramı…….……..28

Şekil 2.27 : Ftalosiyanin Reaksiyon Mekanizmasında İntermediat Oluşumu….29

Şekil 2.28 : 1,3-Diiminoizoindolin Üzerinden Ftalosiyanin Eldesinde Reaksiyon Ortamında Oluşan Dimerik ve Trimerik Ara Ürünlerin Teorik Gösterimi…..…30

Şekil 2.29 : 1,3-Di**İ**minoizoindolinin Nikel Kompleksi Yaparak Oluşturduğu Bazı Kararlı Intermediatlar…….30

Şekil 2.30 : Dimerik İzoindolin Türevi Lityum Tuzu……...31

Şekil 2.31 : Ftalosiyanin Oluşum Mekanizması……..31

Şekil 2.32 :Yüksek Sıcaklıklarda Tek İzomer Olarak Oluşan 2, 9, 17, 24-tetra-t-butilftalosiyaninato-Zn(II)'nin Önerilen Reaksiyon Mekanizması……..……..32

Şekil 2.33 : Soğuk Konsantre Sülfürik Asit ile Saflaştırılamayan Bazı Ftalosiyanin Örnekleri……...……33

Şekil 2.34 : Bazı kullanışlı spektroskopik bilgiler……36

Şekil 2.35 : Organik moleküllerin elektronik,vibrasyonel ve rotasyonel enerji seviyeleri……..…….36

Şekil 2.36 : Nitroso Boyaları……..……..39

Şekil 2.37 : Metalsiz Ftalosiyaninin α, β ve X-formlarının Absorbsiyon Spektrumları……..……44

Şekil 2.38 : Ftalosiyanin İnfrared Absorblayıcıları……..45

Şekil 2.39 : Donör Sübstitüent…….…….45

Şekil 2.40 : Çinko Naftaloftalosiyanin…….……46

Şekil 2.41 : Taç eter substitüe ftalosiyanin molekülü……..56

Şekil 2.42 : Üyeli tiriaaza makrohalkaları ile substitüe ftalosiyanin……..57
Şekil 2.43 : Diazadioksa makrohalkaları ile substitüe bakır ftalosiyanin……58
Şekil 2.44 : Hidroksietiltiyo substitüe ftalosiyanin……..59
Şekil 2.45 : Hacimli grup ve alkil zincir sübstitüe ftalosiyanin…….....….60
Şekil 2.46 : Alkiltiyo substitüe asimetrik ftalosiyaninler…….61
Şekil 2.47 : N-Asetil Lutesyum ftalosiyanin……61
Şekil 5.1 : 5,6-Dikloro-1.3-İzobenzofurandion'un Sentezi……..……65
Şekil 5.2 : 5,6-Dikloro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion'un Sentezi……..……..65
Şekil 5.3 : 4,5- Dikloro-1,2-benzendikarboksamid'in Sentezi…..……...66
Şekil 5.4 : 4,5-Dikloro-benzen-1,2-dikarbonitril'in Sentezi……..……66
Şekil 5.5 : 1,2 – Di(hekziltiyo) – 4,5 – disiyanobenzen'in Sentezi…..……67
Şekil 5.6 : (2,3,9,10,16,17,23,24 – octakishekziltiyoftalosiyaninato) oksotitanyum(IV)…….……68
Şekil 5.7 : Katekolato 2,3,9,10,16,17,23,24-(octakishekziltiyo)ftalosiyaninatotitanyum(IV)……..……69
Şekil 5.8 : 1,2 – (4,5 – Dimetilaminoethilsulfanil)ftalonitril'in Sentezi…….70
Şekil 5.9: Oktakis(2 – Dimetilaminoethilsulfanil)ftalosiyaninato) oksotitanyum(IV)……..……..……71
Şekil 5.10. Oktakis(2 – Dimetilaminoethilsulfanil)ftalosiyaninato) oksotitanyum(IV) oktaiyodat…….……..….72

Şekil A.1 : 1,2 – Di(hekziltiyo) – 4,5 – disiyanobenzen 'e ait IR Spektrumu 83

Şekil A.2 : 1,2 – (4,5 – Dimetilaminoethilsulfanil)ftalonitril 'e ait IR Spektrumu…….…..84

Şekil A.3 : Oktakis(hekziltiyoftalosiyaninato)oksotitanyum(IV) 'a ait IR Spektrumu.....85
ŞekilA.4 : Oktakis(hekziltiyoftalosiyaninato)oksotitanyum(IV) 'a ait UV Spektrumu.....86
Şekil A.5 : Oktakis(hekziltiyoftalosiyaninato)oksotitanyum(IV) 'a ait ^{1}H-NMR Spektrumu.....87
Şekil A.6 : Katekolato octakis(hekziltiyoftalosiyaninato)titanyum(IV) 'a ait IR Spektrumu.....88

Şekil A.7 : Katekolato octakis(hekziltiyoftalosiyaninato)titanyum(IV) ‘a ait UV Spektrumu…….....89

Şekil A.8 : Katekolato octakis(hekziltiyoftalosiyaninato)titanyum(IV) ‘a ait ^{1}H-NMR Spektrumu ……..90

Şekil A.9 : Oktakis(2 – Dimetilaminoethilsulfanilftalosiyaninato) oksotitanyum(IV**)** ‘a ait IR Spektrumu.....91

Şekil A.10 : Oktakis(2 – Dimetilaminoethilsulfanilftalosiyaninato) oksotitanyum(IV**)** ‘a ait UV Spektrumu..……..…….92

Şekil A.11 : Oktakis(2 – Dimetilaminoethilsulfanilftalosiyaninato) oksotitanyum(IV**)** ‘a ait ^{1}H-NMR Spektrumu ……....……93

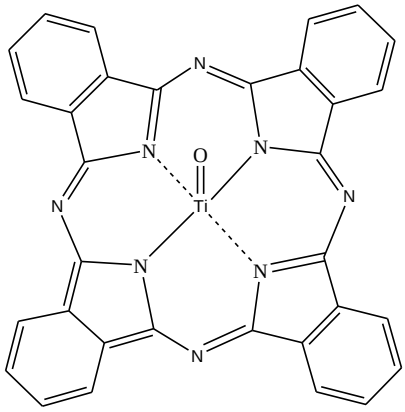
ŞekilA.12 : Oktakis(2–Dimetilaminoethilsulfanilftalosiyaninato)oksotitanyum(IV) . oktaiyodat ‘a ait IR Spektrumu ……..... 94

ŞekilA.13 : Oktakis(2 – Dimetilaminoethilsulfanilftalosiyaninato)oksotitanyum(IV) . oktaiyodat ‘a ait UV Spektrumu …….....……95

YENİ TİP ÇÖZÜNÜR TİTANYUM FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

ÖZET

Ftalosiyaninler 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π-elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik yapılardır. Bu makrosiklikler üzerindeki 2-boyutlu π-elektron delokalizasyonu nadir fiziki özelliklerinin büyük miktarlarda artışına sebep olur. Bu yüzden, Ftalosiyaninler , olağanüstü optiksel ve elektriksel davranışlar gösteren kimyasal ve termal olarak dayanıklı bileşiklerdir ve malzeme bilimi alanında çok geniş bir uygulama alanı bulurlar. Ftalosiyaninler, 70'ten fazla metalik ve ametalik katyon ile kompleks oluşturabilirler. Çok çeşitli substitüentlerin makrosiklik yapının periferal konumlarına eklenmesi bu sistemin elektronik yapısını değiştirebilir, bu grupların hacimli veya uzun zincirli hidrofobik türevler olmaları ftalosiyaninlerin çoğu organik çözücüler içerisindeki çözünürlüklerinin artmasına sebep olur. Görünür bölgede ftalosiyaninler mavi, siyan ve yeşil renklerle sınırlı olmalarına rağmen absorbsiyonları, uygun kimyasal substitüentlerin eklenmesiyle yakın infrared bölgesine hatta 700-1000 nm 'deki parmak izi bölgesine kadar genişletilebilir.

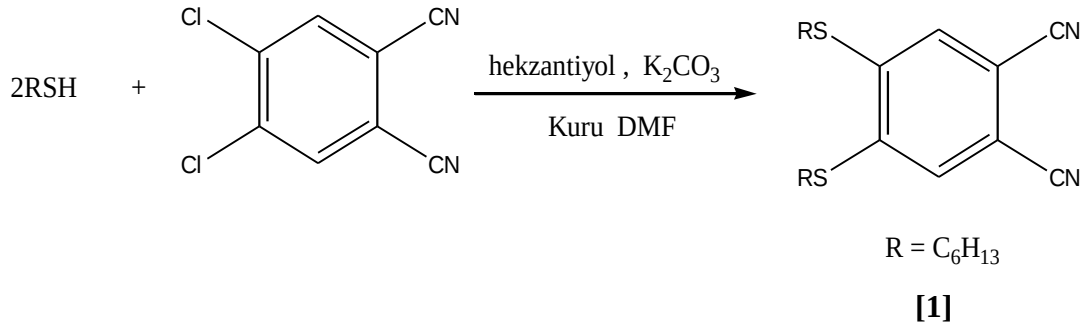


Şekil-1 Okso(ftalolosiyaninato)titanyum(IV)

Bu projede, okta substitüe okso(ftalolosiyaninato)titanyum(IV) (TiOPc) (şekil 1) üzerinde çalışılacaktır. TiOPc, GaAs lazer yazıcıları ve kopyalayıcılarda xerographic fotoreseptör olarak kolaylıkla kullanılabilen iyi bilinen yakın – IR aktif fotoiletken boyalardandır. Hatta optik disk bilgi kayıtlarında ve fotovoltaik hücrelerde p – tipi yarı iletken olarak bu maddelerin kullanıldığıda bilinmektedir. Çoğu organik çözücüde düşük çözünürlüğe sahip olan ftalosiyaninlerin üzerindeki periferal konumlara substitüsyon yolu ile çözünürlüğü arttırılabilinir.

Bu çalışmada titanyum metali içeren ve periferal konumlarında okta sübstitüe dimetilamino etantiyol ve hekzantiyol grubuna sahip yeni tip çözünür ftalosiyaninlerin sentezlenmesi amaçlanmıştır.

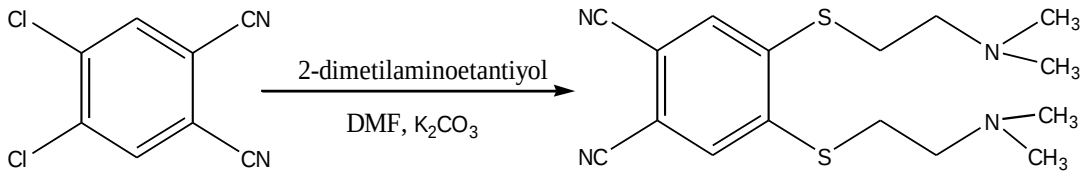
Çalışmanın ilk kısmında 1,2 – di(hekziltiyo) – 4,5 – disiyanobenzen [**1**] ; hekzantiyol ile 1,2 – dikloro – 4,5 – disiyanobenzenin kurutulmuş Dimetilformamid içerisinde, susuz K_2CO_3 varlığında oda sıcaklığında nükleofilik substitüsyon reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir (Şekil 2).



[1]

Şekil-2 1,2 – Di(hekziltiyo) – 4,5 – disiyanobenzen

İkinci disiyanobenzen türevi olan 1,2 – (4,5 – Dimetilaminoethilsulfanil)ftalonitril [**2**] bileşiği 2-dimetilaminoetantiyol ile 1,2 – dikloro – 4,5 – disiyanobenzenin kurutulmuş Dimetilformamid içerisinde, susuz K_2CO_3 varlığında oda sıcaklığında nükleofilik substitüsyon reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir (Şekil 3).

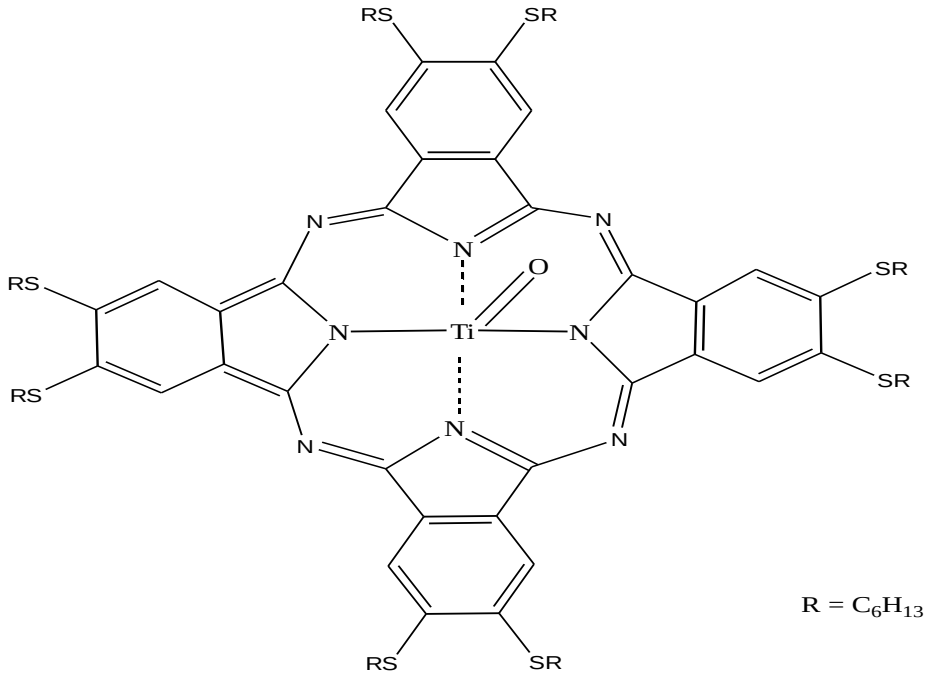


[2]

Şekil-3 1,2 – (4,5 – Dimetilaminoetilsulfanil)ftalonitril eldesi

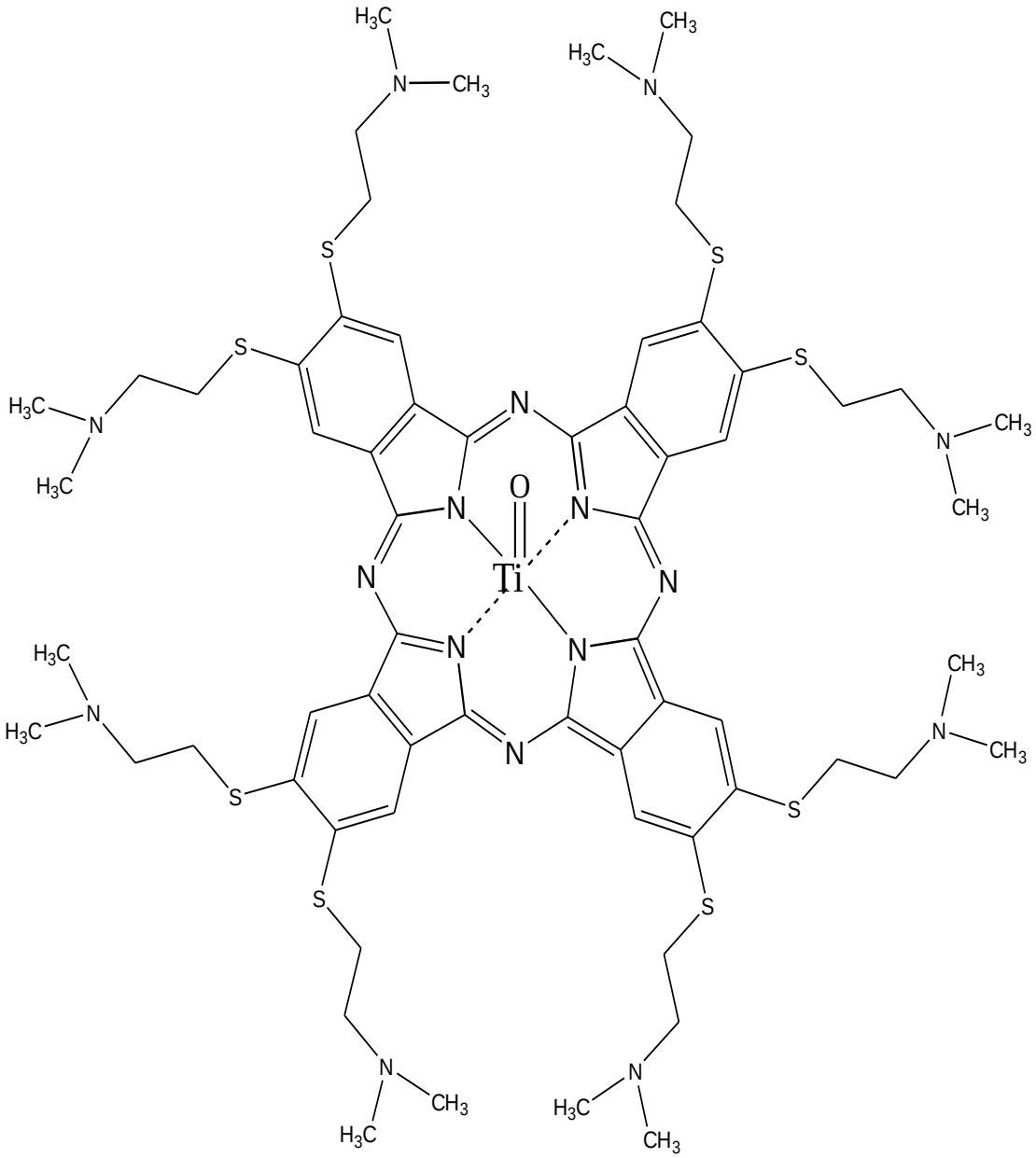
[**1**] bileşiğinin IR spektrumunda Ar-H, Alifatik – H, C≡N, aromatik C=C ve titreşim pikleri sırasıyla 3080, 2978, 2876, 2238, 1574 ve 1470 cm^{-1}'de gözlenmiştir. [**2**] bileşiğinin IR spektrumunda Ar-H, Alifatik – H, C≡N, aromatik C=C 3106, 2978, 2876, 2800 cm^{-1}'de (CH_2), 2240 cm^{-1}'de (C≡N), 1600, 1548, 1497, 1400, 1319, 1089, 910, 834 cm^{-1}'de titreşim pikleri elde edilmiştir.

Bu çalışmanın ikinci aşamasında ise bu elde edilen disiyanobenzen türevlerinden ftalosiyanin türevlerine geçilmiştir. İlk olarak, titanyum metalli ftalosiyanin türevi [**3**] sentezlenmiştir. [**1**] bileşiği, üre ve titanyum tetra(izopropilat) varlığında kuru n-pentanol içerisinde azot atmosferi altında 140 ˚C sıcaklıkta tetramerizasyon reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. [**3**] bileşiği sıcak metanolle ile yıkandıktan sonra kolon kromatografisinde (silika jel) yürütücü olarak etilasetat : hekzan (1:1) çözelti karışımı kullanılarak ayrılmış ve saflaştırılmıştır (Şekil 4).



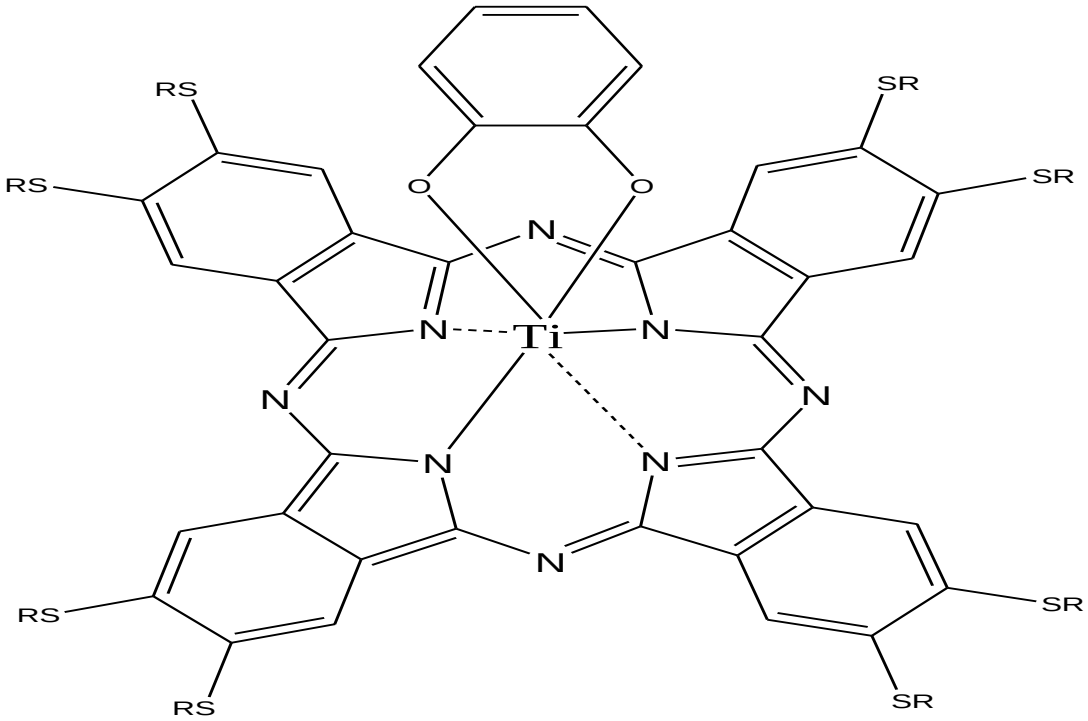
Şekil-4 Oktakis(hekziltiyoftalosiyaninato) oksotitanyum(IV)

Titanyum metalli ftalosiyanin türevi [**4**]; [**2**] bileşiği, üre ve titanyum tetra(izopropilat) varlığında kuru n-pentanol içerisinde azot atmosferi altında 140˚C sıcaklıkta tetramerizasyon reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. [**4**] bileşiğide benzer şekilde sıcak metanolle ile yıkandıktan sonra kolon kromatografisinde (silika jel) yürütücü olarak etilasetat : hekzan (1:1) çözelti karışımı kullanılarak saflaştırılmıştır (Şekil 4).



Şekil-4 Oktakis(2 – Dimetilaminoetilsulfanil)ftalosiyaninato)oksotitanyum(IV)

Bu çalışmanın üçüncü aşamasında ise [**3**] bileşiğine aksiyel konumundan dihidroksi benzen (katehol) substitüsyonu reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. [3] bileşiği ve katehol kloroform içerisinde azot atmosferi altında 80˚C sıcaklıktaki reaksiyonu sonucunda [**5**] bileşiği elde edilmiştir. [**5**] bileşiği sıcak metanolle ile yıkandıktan sonra kolon kromatografisinde (silika jel) yürütücü olarak hekzan-toluen (1:9) çözelti karışımı kullanılarak ayrılmış ve saflaştırılmıştır.

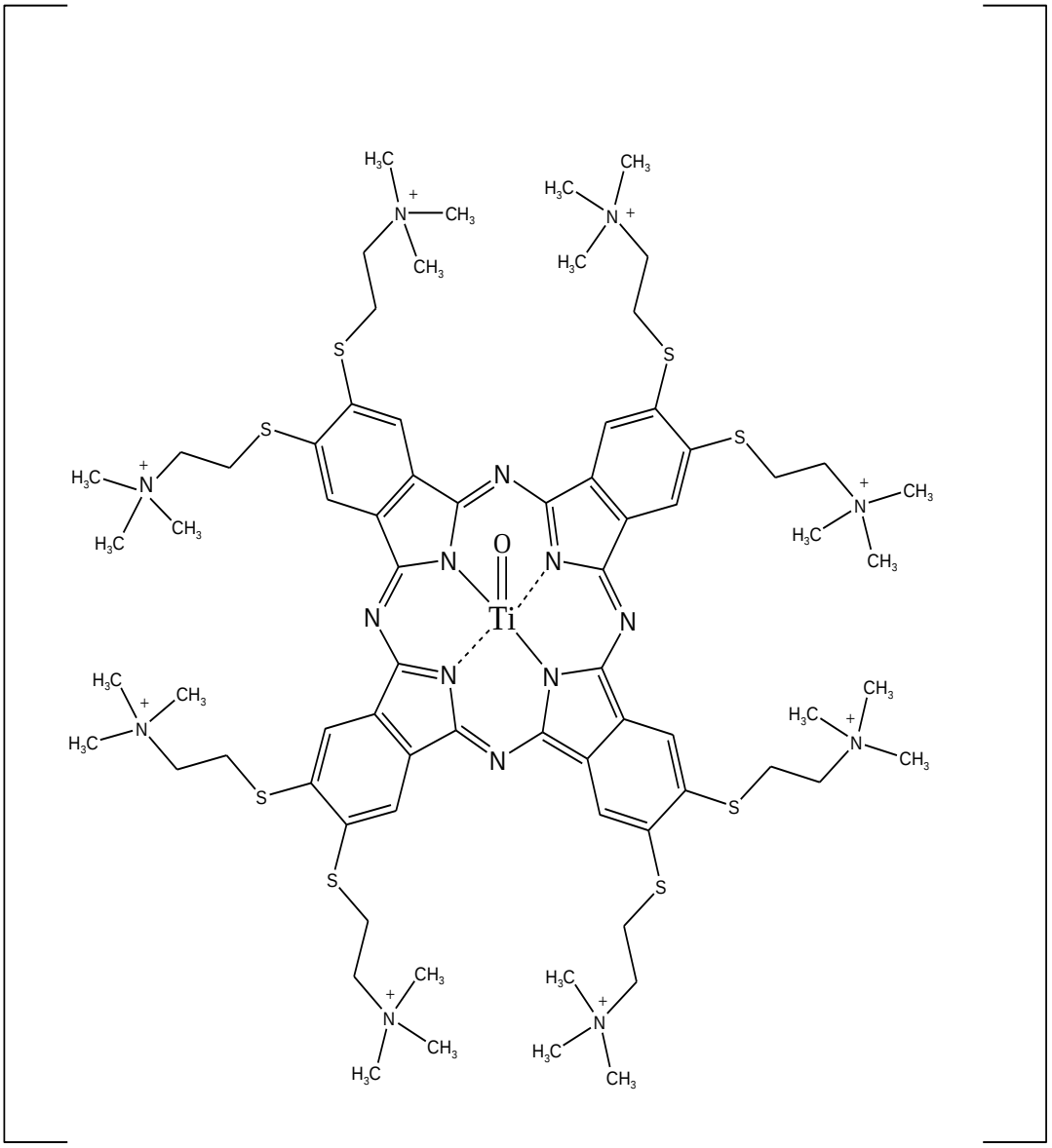


$R = C_6H_{13}$

Şekil 5. Kateholato oktakis(hekziltiyoftalosiyaninato)titanyum(IV)

Bu çalışmanın son aşamasında ise [**4**] bileşiğinin kuarterner amonyum tuzu sentezlenerek suda çözünür TiOPc elde edilmiştir. [**4**] bileşiği ve iyodometan, kloroform içerisinde 3 saat süresince riflaks edilmiş, elde edilen ham ürün metanolle yıkanarak ve vakum etüvünde kurutulurak saf [**6**] bileşiği elde edilmiştir. (Şekil 6).

Elde edilen yeni bileşiklerin yapıları, elementel analiz, IR, UV ve ^{1}H-NMR ile aydınlatılmıştır.



Şekil 6. Oktakis(2 – Dimetilaminoetilsulfanil)ftalosiyaninato)oksotitanyum(IV) oktaiyodat

SUMMARY

Phthalocyanines (Pcs) are 18 π-electron aromatic macrocycles comprising four isoindole units linked together through their 1,3-positions by aza bridges. The particular two-dimensional π-electron delocalization over these macrocycles gives rise to a great number of unique physical properties. Thus, Phthalocyanines are chemically and thermally stable compounds that exhibit exceptional optical and electrical behavior. For these reasons, they find wide application in the area of materials science. Phthalocyanines are capable of incorporating more than 70 different metallic and nonmetallic cations in their ring cavity. It is also possible to attach a wide variety of substituents at the periphery of the macrocycle, which can alter the electronic structure of the system, and, when these groups are bulky or long-chain hydrophobic moieties, can serve to increase the solubility's of Phthalocyanines in common organic solvents. In the visible region, phthalocyanines are limited to blue, cyan and green colors. However, their absorption may be extended into the near infrared and by suitable chemical engineering it is possible to fingerprint the 700–1000 nm region.

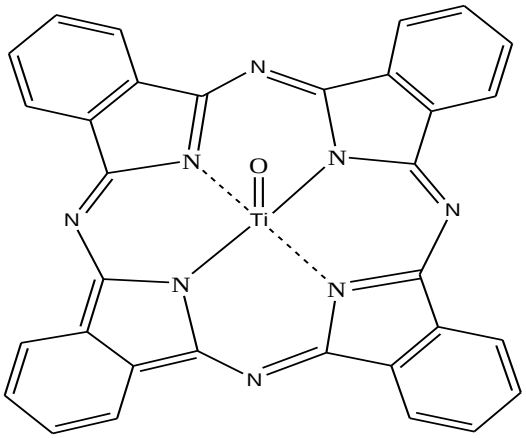


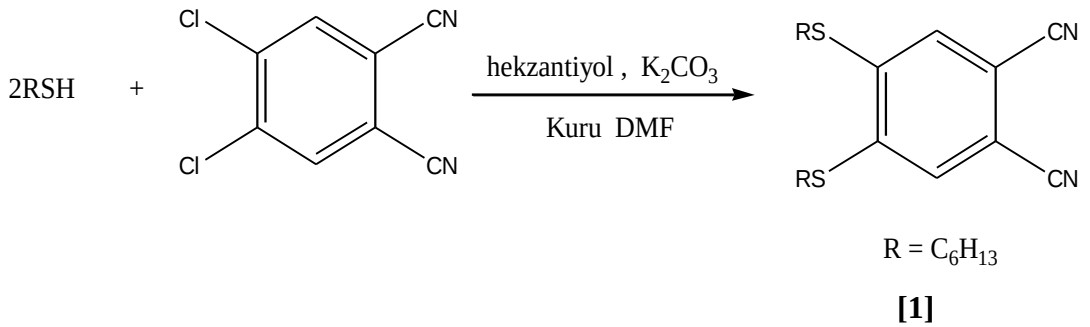
Figure 1. Oxo(phthalocyaninato)titanium(IV)

In this project we have worked on Oxo(phthalocyaninato)titanium(IV) (TiOPc) (Figure 1). TiOPc is a well known, near-IR-active photoconductive dye used practically as xerographic photoreceptors in copiers and GaAs laser printers. The use

of this material in optical disk information recording and as a p-type semiconductor in photovoltaic cells has also been documented. It has poor solubility in usual organic solvents. its solubility can enhance with the substitution on the periphery of phthalocyanine .

In the present study, our aim has been to prepare novel soluble titanium phthalocyanines containing eight hexanthiol and dimethylaminoetanthiol on the periphery positions

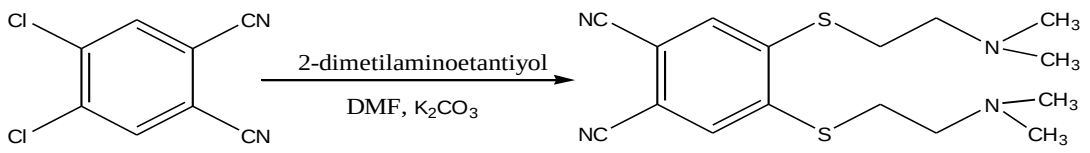
First part of this study is obtaining 1,2 – Di(hexhylthio) – 4,5 – dicyanobenzene [**1**]. It was obtained by nucleophilic substition of the hexanethiol with 1,2 – dichloro – 4,5 – dicyanobenzene in absolute dimethyl formamide under nitrogen at room temperature in the presence of anhydrous K_2CO_3 (Figure-2) .



[1]

Figure 2. Synthesis of 1,2 – Di(hexylthio) – 4,5 – dicyanobenzene

The second dicyanobenzene derivative is a 1,2 – (4,5 –Dimethylaminoethyl sulphanyl) phthalonitrile [**2**]. It was obtained by nucleophilic substition of the 1,2– dimethylaminoethanethiol with 1,2 – dichloro – 4,5 – dicyanobenzene in absolute dimethyl formamide under nitrogen at room temperature in the presence of anhydrous K_2CO_3 (Figure-3).



[2]

Figure 3. Synthesis of 1,2 – (4,5 –Dimethylaminoethylsulphanyl) phthalonitrile

In the IR spectra of compound [**1**], stretching vibrations of Ar-H, Aliphatic – H, C≡N, aromatic C=C appear at 3080, 2978, 2876, 2238, 1574 and 1470 cm^{-1}. And IR spectra of compound [**2**], stretching vibrations Ar-H, Aliphatic – H, C≡N, aromatic C=C appear at 3106, 2978, 2876, -32800 cm^{-1} (CH_2), 2240 cm^{-1} (C≡N), 1600, 1548, 1497, 1400, 1319, 1089, 910, 834 cm^{-1}.

The second part of this study; we obtained phthalocyanine derivatives by using [**1**] and [**2**] compounds. Firstly, we synthesised titanium phthalocyanine derivative [**3**] from compound [**1**]. [**3**] was prepared by the tetramerization reaction of compound [**1**], urea and titanium(izopropilate)$_4$ in dry n-pentanol at 140˚C under nitrogen. Compound [**3**] was treated first with heated methanol and then purified on silicagel column with hexane-toluene (1:9) as the eluent (Figure 4).

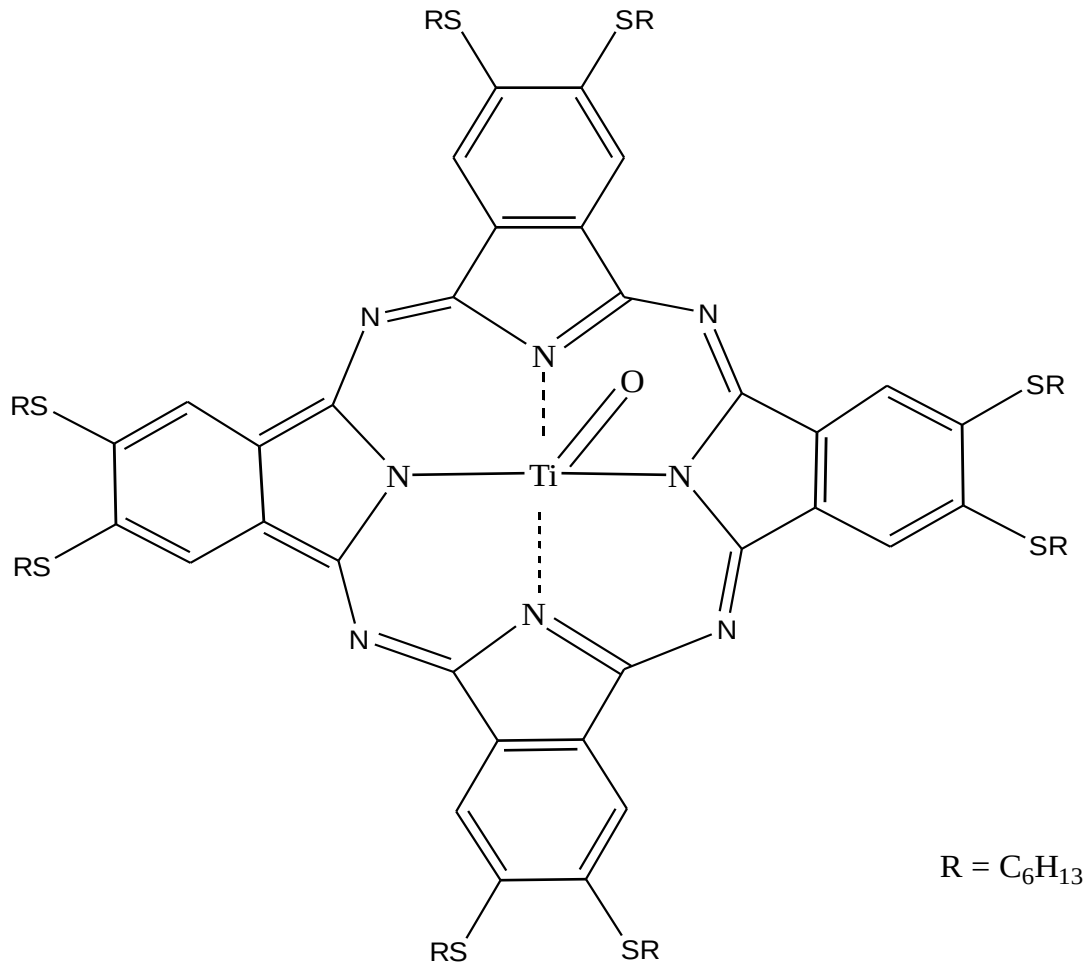


Figure 4. Octakis(hekziltiyophthtalocyaninato) oxotitanium(IV)

Compound [**4**] was prepared by the tetramerization reaction of compound [**2**], urea and titanium(izopropilate)$_4$ in dry n-pentanol at 140˚C under nitrogen. Compound [**4**] was treated first with heated methanol and then purified on silica gel column with hexane-ethylacetate (1:1) as the eluent (Figure 5).

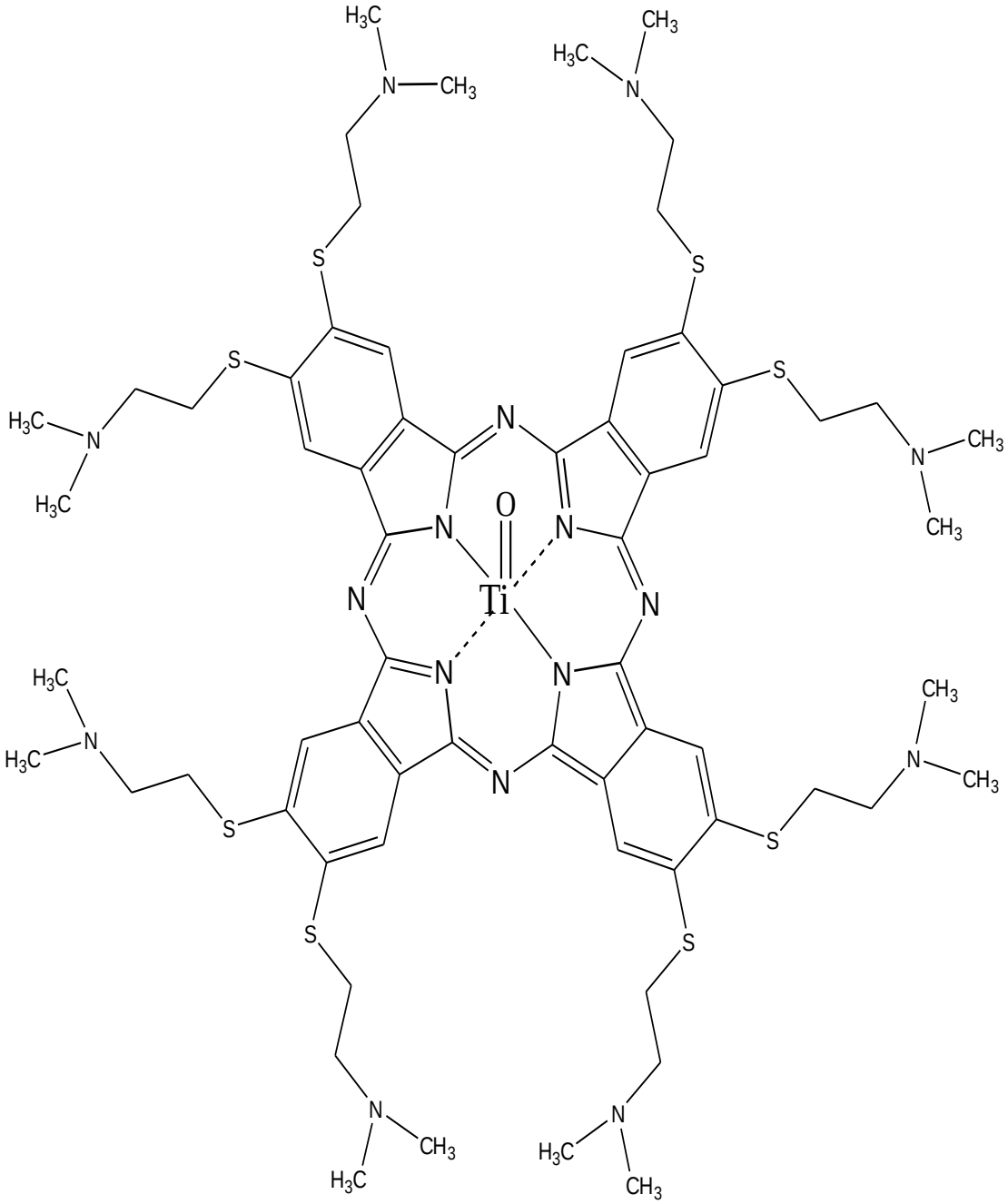
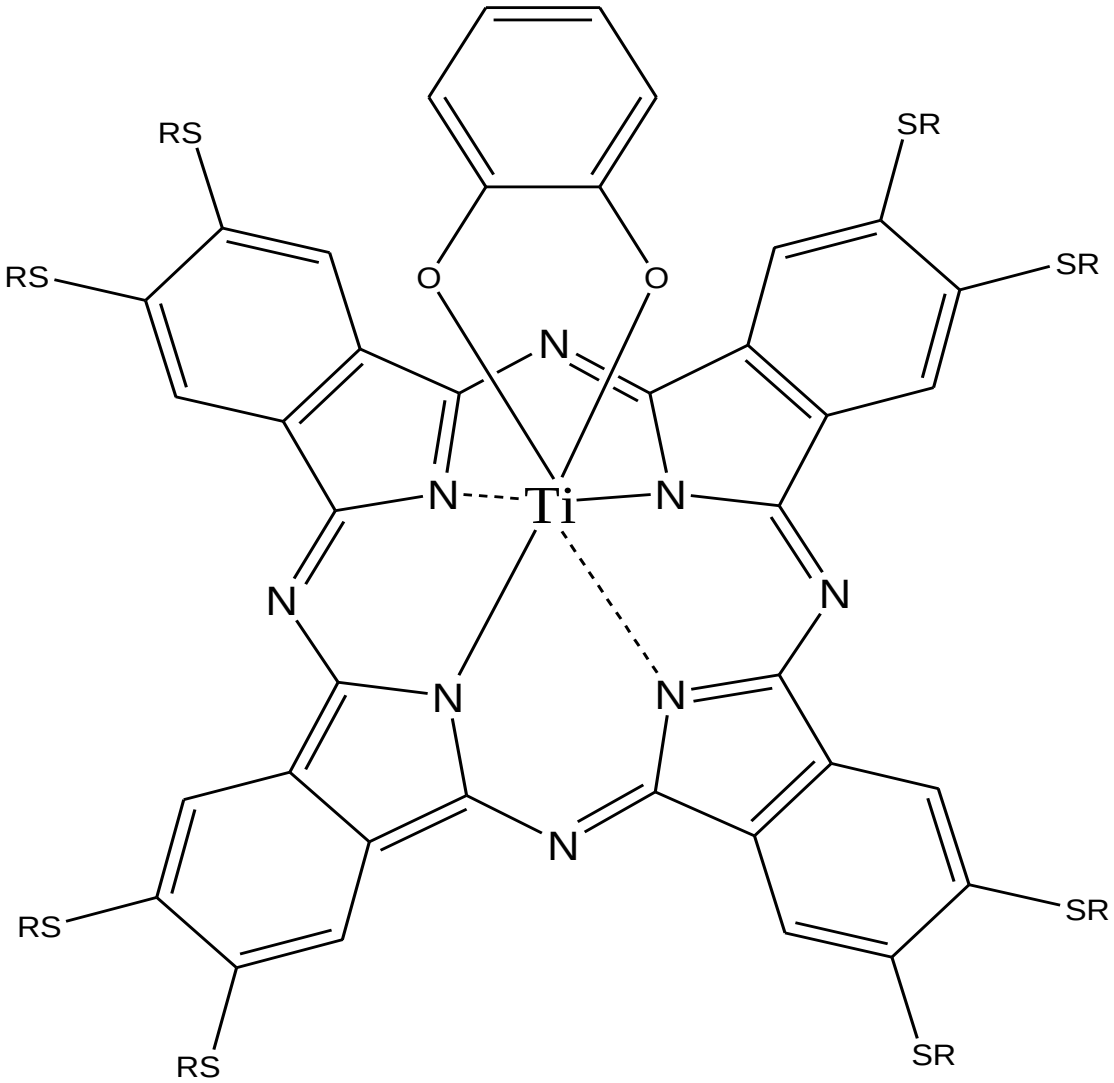


Figure5. Octakis(2–Dimethylaminoethylsulphanyl)phthalocyaninatooxotitanium(IV)

In the second part of this work, we insert catechol (dihidroxybenzene) at axial position of compound [**3**]. Compound [**5**] was synthesized by heating the mixture of compound [**3**] and catechol in $CHCl_3$ at 80^oC for one hour. Compound [**5**] was treated first with heated methanol and then purified on silica gel column with hexane-ethylacetate (1:1) as the eluent.



R = C_6H_{13}

Figure5. Catecholato (octakishexylthio)phthalocyaninato titanium(IV)

At the last step of this work, we synthesized compound [**4**]'s quaternary salt. Compound [**4**] and iodometan refluxed in chloroform for 3 hours. Then obtained product was washed with methanol and pure [**6**] compound was dried in vacou.

Structures of the all new synthesized compounds were clarified with elemental analyse IR,UV and NMR

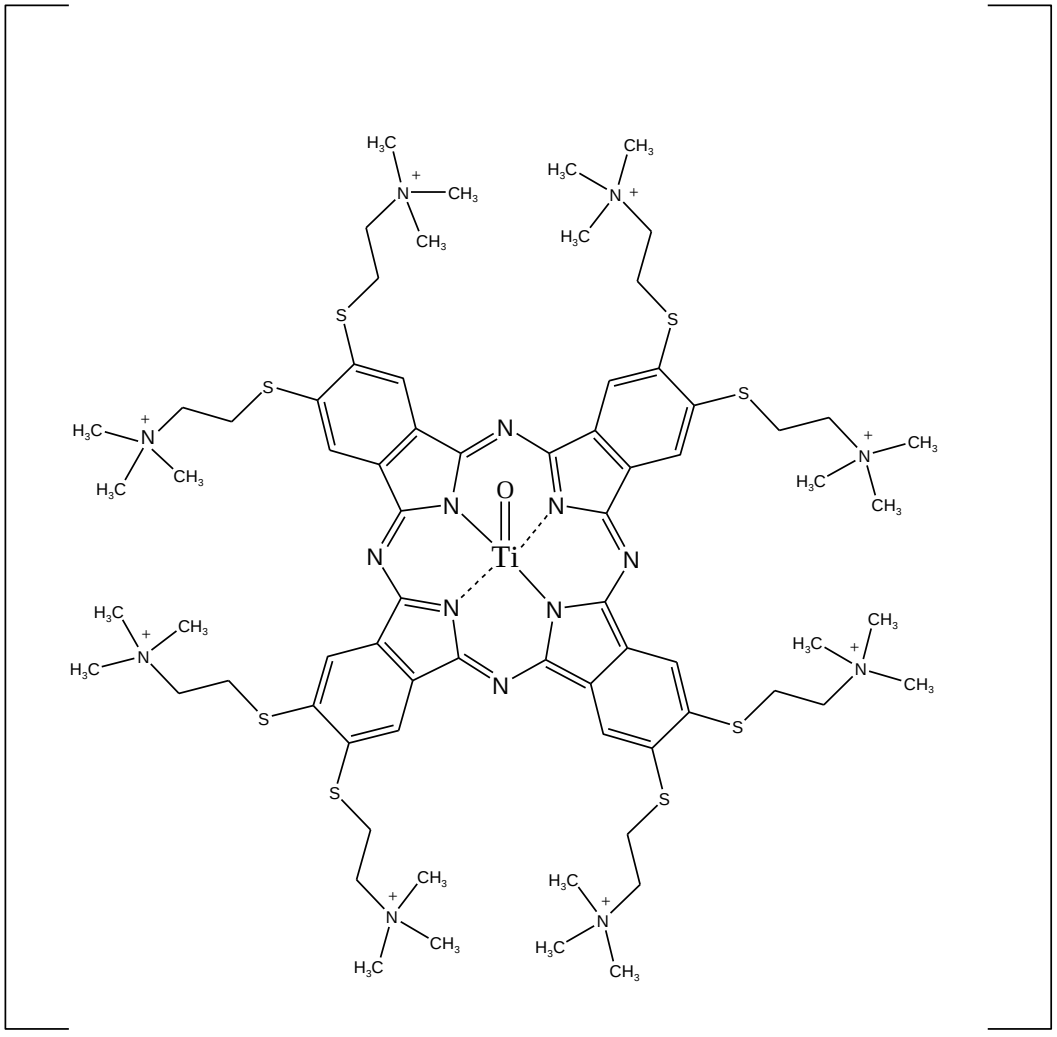


Figure5. Octakis(2–dimethylamminoethylsulphanyl)phthalocyaninatooxotitanium(IV

GİRİŞ

Ftalosiyaninler, 18 π-elektronlu biribirlerine 1,3- konumlarından azo köprüleri ile bağlanmış 4-izoindol ünitesi içeren, düzlemsel yapılı aromatik makrosiklik bileşiklerdir. 20. Yüzyılın başlarında bir rastlantı sonucu bulunmuşlar ve 1934 yılında yapılarının aydınlatılmasından sonra ftalosiyanin bileşikleri maviden-yeşile kadar değişebilen renkleriyle uzun yıllar boyar madde olarak kullanılmışlardır.

Ftalosiyaninlerin zengin koordinasyon kimyası, araştırmacıların yüksek teknoloji malzemesi olarak uygulamaları için istenenilen özellikleri verecek özel ürünler tasarlayıp sentezlemelerine olanak sağlamaktadır. Bu sebeplerden dolayı malzeme biliminde geniş bir uygulama alanı bulmaktadırlar. Bunlara örnek olarak katalizörler, lazerler, kanser tedavisinde fotodinamik eleman, optik bilgi depolama sistemleri, fotokopi, kimyasal sensörler, sıvı kristal malzemeler, non-lineer optik malzemeler, elektrokromik gösterge cihazları gibi uygulama alanları verilebilir.

Kullanım alanlarını arttıran dikkate değer özellikleri çok yönlülükleri ve özelliklerinin amaca göre değiştirilebilirliğidir. Birçok kimyasal modifikasyon ftalosiyanin halkasına uygulanabilmektedir ve bu surette özelliklerinde istenen değişiklikler yapılabilmektedir.

Bu düzenlemelerde en basit ve en iyi araştırılmış olanı merkezdeki metal iyonunun değiştirilmesidir. Ftalosiyaninler, halka boşluklarında 70'ten fazla metal ve ametal katyonları birleştirme kabiliyetine sahiptirler. Bir diğer düzenleme de halka sistemine substituent grupların ilave edilebilmesidir.

Ftalosiyanin ve substitue olmamış metal türevlerinin organik çözücülerde çözünürlüklerinin çok düşük olması yapılacak araştırmaları ve kullanım alanlarını kısıtladığında halka sistemlerine substituentlerin ilavesiyle çözünürlük problemleri aşılabilmekte ve ftalosiyaninlere kazandırılan değişik özelliklerin incelenebilmesi mümkün olabilmektedir.

2.GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyaninler

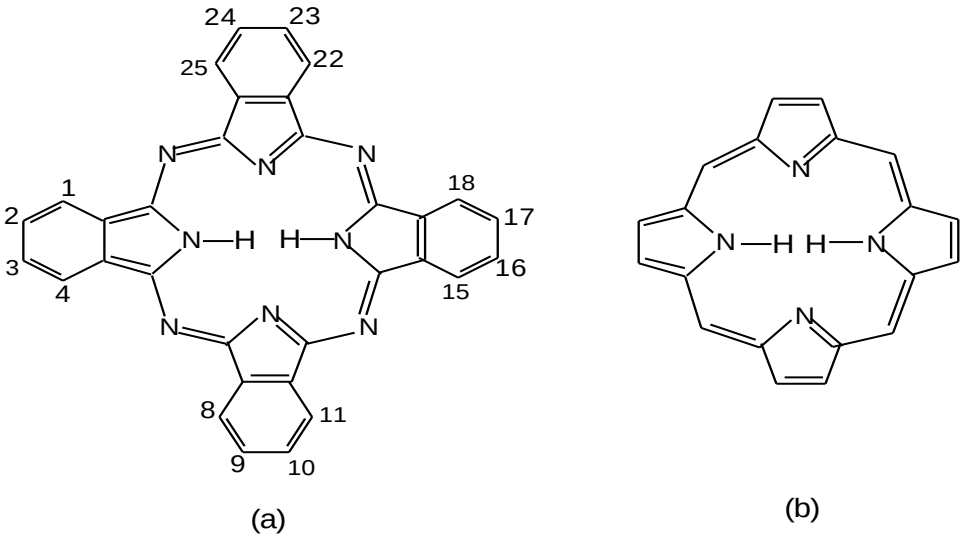
"Phthalocyanine" sözcüğü "naphtha (kaya yağı)" ve "cyanine (koyu mavi)" sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir. Ftalosiyanin (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metalsiz ve metalli ftalosiyaninler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır. **[1]**

Sentetik makro halkalı bir bileşik olan ftalosiyanin ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak ortaya çıkması sonucu elde edilmiştir **[2]**.

1935 yılında ilk kez büyük ölçüde üretilerek piyasaya verilmiştir. İlk defa elde edilen ve patenti alınan ftalosiyanin boyası bir ftalosiyanin polisülfonatıdır. Daha sonraki yıllarda manyetik, katalitik yükseltgenme, indirgenme, sıvı kristal, non-lineer optik, gaz sensör gibi özellikleri araştırılmıştır. Ftalosiyaninlerin sahip oldukları bu çeşitli özellikler sayesinde kullanım alanları giderek artmaktadır. Bu da herbiri diğerinden farklı merkez metal atomu veya periferal substitüentler içeren yeni ftalosiyaninlerin sentezine yol açmaktadır.

Ftalosiyanin birçok metal iyonunu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan dört iminoizoindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makro halkadır. Ftalosiyanin yapısı porfirin sistemine (Şekil 2.1) benzemektedir. Görülen farklar dört benzo ünitesi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Ftalosiyaninler tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılır. Porfirin makro halkası gibi ftalosiyaninin de düzlemsel 18 π elektronuyla aromatik davranış göstermektedir

[3].



Şekil 2.1 Porfirin ve ftalosiyanin yapıları (a) metalsiz ftalosiyanin (b) porfirin

Metalsiz ftalosiyaninlerle yaptığı çalışmalar da Robertson ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır, yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ açılarındaki ve uzunluklarında ki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre küçülmesine neden olur.

Ftalosiyanin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunu periyodik tablonun hemen hemen tüm metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli Pc sentezlenebilir. Makrosiklik halkada ki (4n+2) kuralına uyan 18 π □elektron sistemi morötesi (UV) spektrumda 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur. Pc molekülünün periferal konumlarına çeşitli sübstitüentlerin, makrohalkaların bağlanması ve koordinasyon boşluğuna değişik metallerin eklenmesiyle ftalosiyaninlere farklı özellikler kazandırılabilir. Pc'ler bozunmadan süblimleşir ve kolay kristallenirler, böylece çok saf ürünler elde edilir. Isısal olarak kararlıdırlar. 400-500^{o}C'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900°C'den önce dekompoze olmaz. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli yükseltgenlerin (dikromat veya seryum tuzları)etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makrohalka

bozunur.

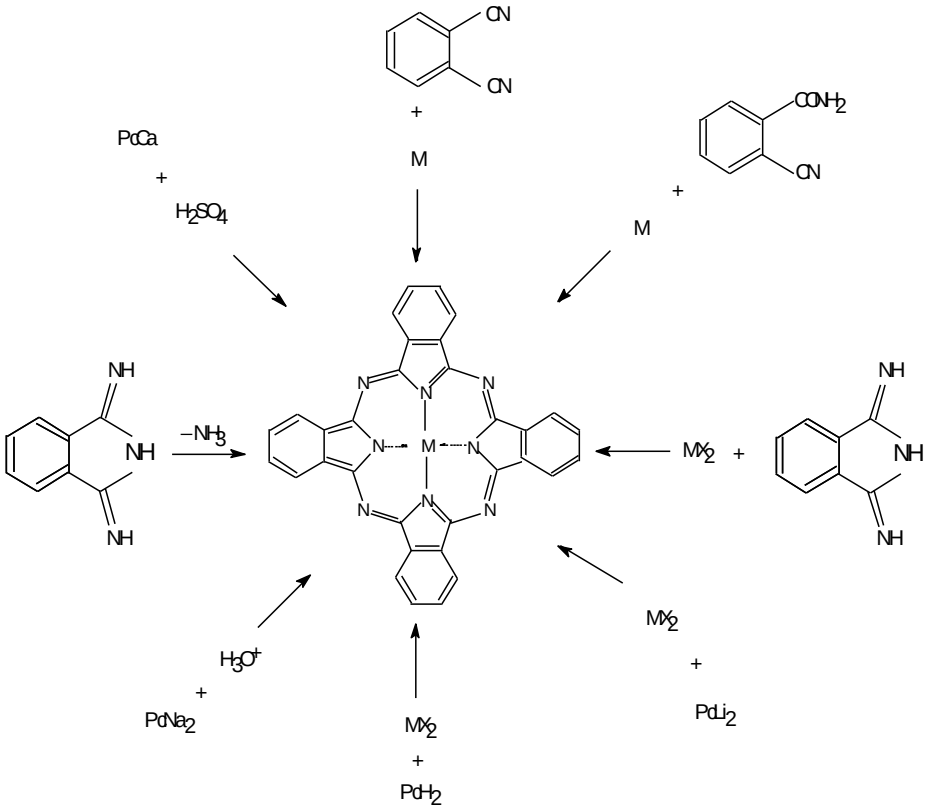
Ftalosiyanin sentezinin önemli bir parçası da reaksiyona girmemiş başlangıç maddesi ve yan ürünleri uzaklaştırmak ve dikkatli bir şekilde temizlemektir. İlave olarak eğer sentez süresince istemeyerek de olsa metal-iyon safsızlıkları da olursa, bu ftalosiyaninin elektronik davranışını etkiler. Çeşitli ftalosiyaninler hazırlamak için uygun metotlar aşağıda verilmiştir.

2.2. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Metotları

Metalsiz ftalosiyaninler, ftalonitril ile alkali metal alkolatlar veya DBU, DBN gibi kuvvetli bazlar arasındaki reaksiyonlardan elde edilirler. Diğer bir sentez yöntemi olan; elektrovalent metalli ftalosiyaninlerin komplekslerinden metalin çıkarılması, metalsiz Pc'lerin eldesinde en uygun yöntemdir **[4]**. Metal içeren Pc sentez yöntemlerini ise şu şekilde sıralamak mümkündür.

- Ftalonitril veya bunun sübstitüsyon ürünleri ile metal veya metal tuzlarının reaksiyonundan,
- Ftalikanhidrit, ftalimid veya bunları sübstitüsyon ürünlerinin inert çözücü içinde amonyum molibdat katalizörü yardımıyla metal veya metal tuzu ve üre ile olan reaksiyonundan,
- o-dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin reaksiyonundan,
- Metalsiz Pc'lere metal ilavesi veya metalli Pc'lerin uygun şartlarda metalinin başka bir metal ile yer değiştirmesinden.

Bu sentez yöntemlerinin hepsinin ortak özelliği, reaksiyonun birden fazla basamakta yürümesi ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesidir. Simetrik Pc'lerin sentez yöntemleri toplu halde (Şekil 2.2)'de görülmektedir.



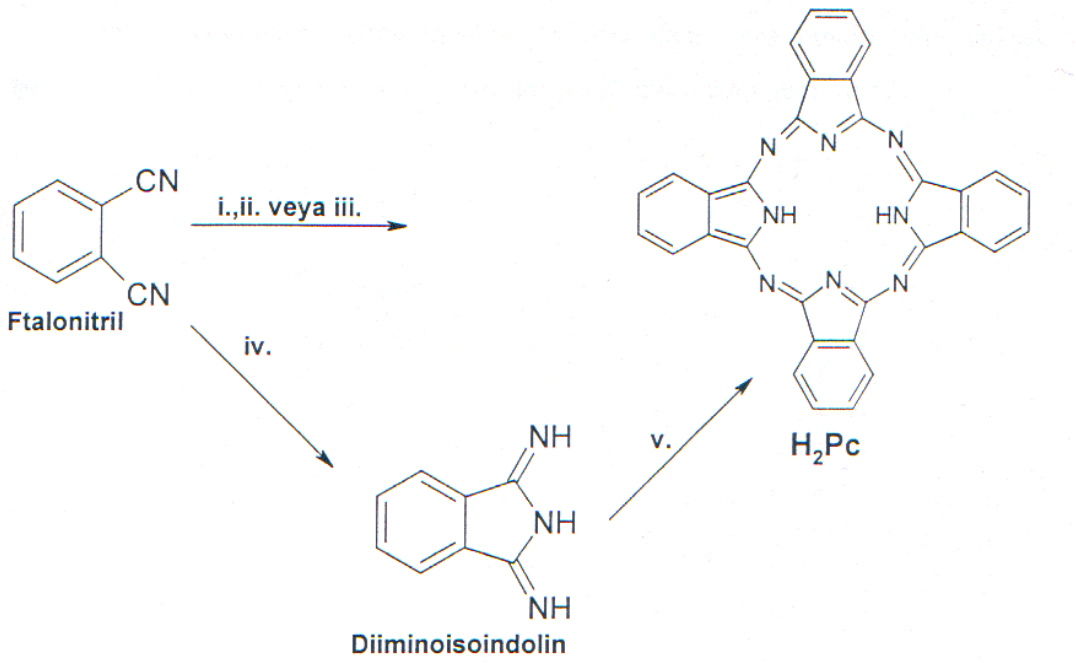
Şekil 2.2 Simetrik ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri

2.2.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.2.1.1. Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc)

Ftalosiyaninler çeşitli ftalik asit türevlerinden elde edilebilinir, ancak endüstriyel yöntemde ftalik anhidritten elde edilmesi daha ekonomik olsa da ftalonitril kullanılarak bir laboratuarda daha saf ürünler daha kolay elde edilebilir. Bu yüzden, genelde ftalonitril'den (1,2-disiyanobenzen) ftalosiyanin sentezi yöntemi kullanılır. Ftalonitrilden H_2Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır **[5]** (şekil 2.3). Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoisoindolin oluşumu başlar. Diisoiminoindolün H_2Pc'yi oluşturur **[6]**. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin (ağırlıkça 4 : l oranında) siklotetramerizasyonu ile de H_2Pc hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı

oluşur **[7]**, Benzer şekilde 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) yada 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bazlar da kullanılabilir ve oldukça yüksek verimle metalsiz Pc elde edilir. Bu baz ftalonitrilin pentanol çözücüsü içerisinde veya eriterek siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir **[8]**. Bir diğer metotda ise ftalonitrilin 135-140°C'de n-pentanol veya diğer alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi disodyum ftalosiyanini verir. Elde edilen metallo ftalosiyaninin derişik H_2SO_4 ile direkt olarak muamelesiyle metalsiz ftalosiyanine geçilebilir.

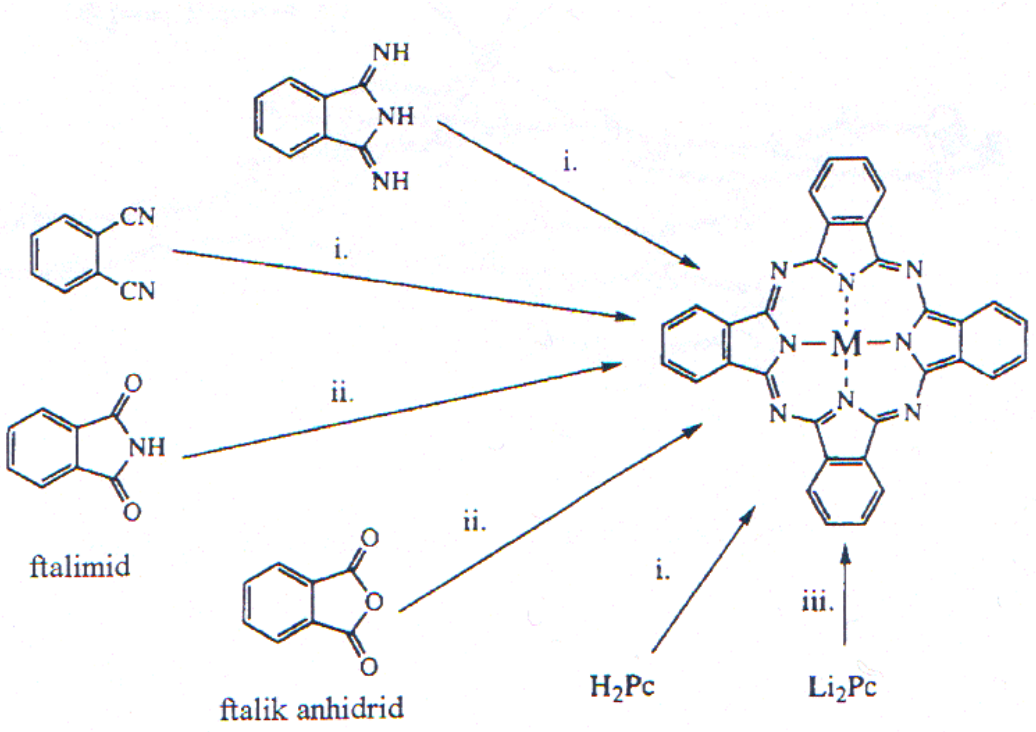


Şekil 2.3 H_2Pc 'nin sentez şeması; Başlangıç maddeleri ve şartlar, i. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz, ii. Hidrokinonla eritme, iii. Pentanol çözücüsünde veya eriterek l,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ile ısıtma, iv. Amonyak (NH_3), sodyum metoksid, metanolde geri soğutucu altında kaynatma, v. Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma.

2.2.1.2. Metaloftalosiyanin (MPc)

Çok basit bir şekilde metalli ftalosiyanin, ftalonitrilden ya da diiminoisoindolinden siklotetramerizasyon ile template etki gösteren metal iyonu

kullanılarak sentezlenebilir (Şekil 2.4). Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve bir azot kaynağı (üre) varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid de kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H_2Pc ya da LiPc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon da MPc oluşturur. Maalesef H_2Pc 'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir.



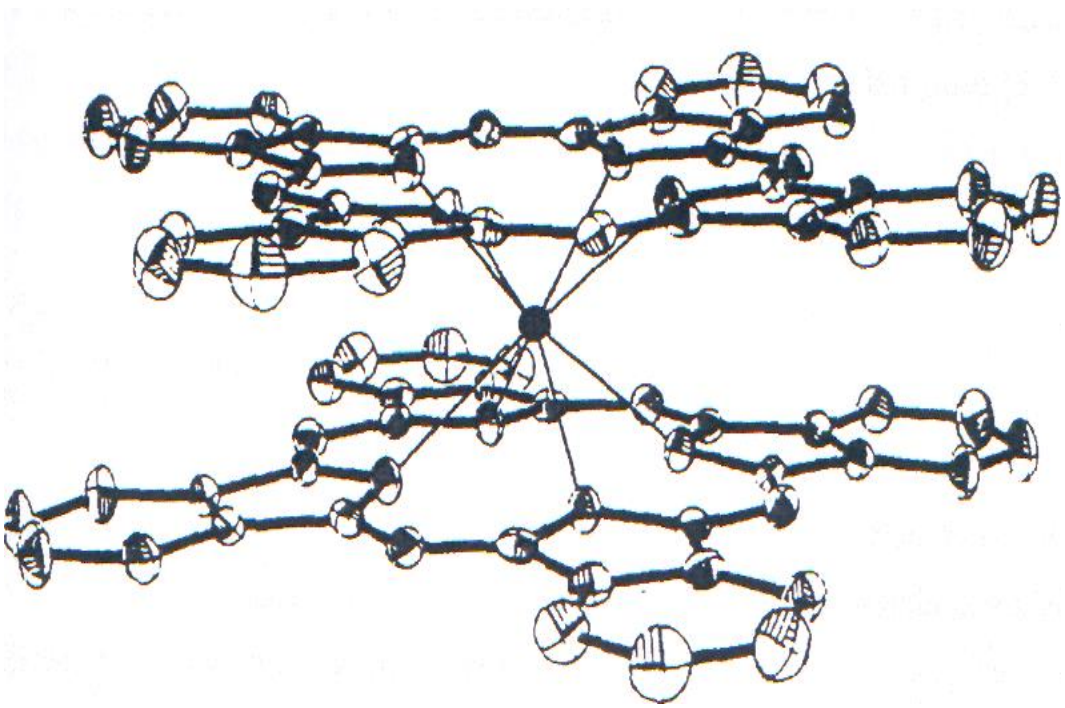
Şekil 2.4 MPc'nin Sentez Şeması; başlangıç maddeleri ve şartlar, i. Metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde (kinolin gibi) ısıtma, ii. Üre ve metal tuzu varlığında yüksek kaynama noktasına sahip solvent ile ısıtma, iii. Metal tuzu ile etanolde ısıtma.

2.2.1.3. Sandviç Ftalosiyanin (MPc_2)

Lantanit metal iyonları (lütesyum, Lu^{3+} gibi) iki ftalosiyanin halkalı kompleks oluşturur. Bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılır (şekil 2.5) ve kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler.

Uygun lantanit asetat tuzları ile ftalonitrilin türevlerinden erime reaksiyonu ile

sandviç kompleksler hazırlanabilir **[9,10]**. Ham ürün, MPc_2, H_2Pc ve bir miktar üçlü ftalosiyanin kompleksi (M_2Pc_3) içerir.



Şekil 2.5 Bir Lantanit Sandviç Kompleksinin Yapısı

2.2.2. Sübstitüe Edilmiş Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.2.2.1 Benzo-Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

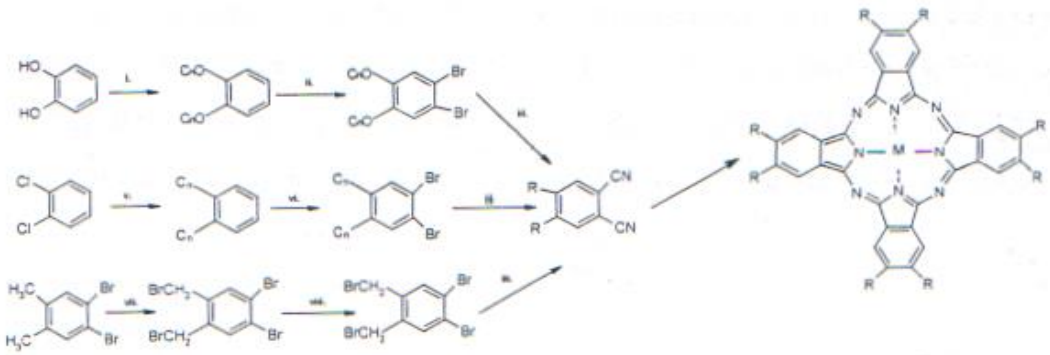
Benzen üzerinde sübstitüenti olmayan H_2Pc ve MPc genellikle pek çok organik çözücüde çözünmez (bazı Li_2Pc, MgPc ve aksiyal olarak sübstitüe olmuş ftalosiyaninler dışında). Bunlar sadece konsantre sülfürik asit içerisinde protone olmuş halde veya 1-klornaftelen gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücüde ısıtılarak çözünürler. Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, ftalosiyanin halkasındaki periferal (p= 2,3,9,10.16,17,23,24) ve periferal olmayan (np = 1,4,8,11,15,18,22,25) konumdaki benzen kısımlarına sübstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda arttırılır. Sübstitüentler, kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve Pc'lerin çözücü içerisindeki çözünürlüğünü arttırır. Halkanın uygun sübstitüsyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyaninin elektronik özellikleri değiştirilebilir. Bir çok durumda, sübstitüe ftalosiyaninler, istenen sübstitüentleri içeren

ftalonitril türevlerinden hazırlanabilir.

2.2.2.2. Periferal okta(op)-sübstitüe ftalosiyaninler

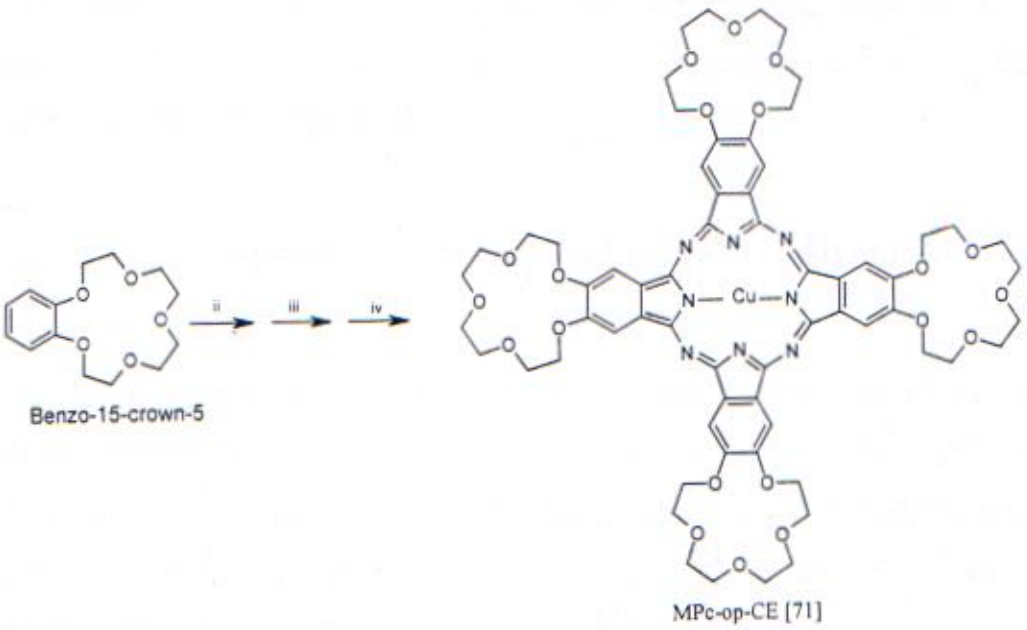
Bu tek izomerli ftalosiyaninler 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilir **[11]**. Makul uzunlukta (genellikle pentilden daha uzun, $-C_5H_{11}$) alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücüde çözünür ve kolumnar sıvı kristal özellik gösterir. 4,5-Dialkilftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok basit bir kovalent bağ (MPc-op-C_n), bir eter bağı (MPc-op-C_1OC_n) ya da bir oksimetilen kısmı (MPc-op-OC_n) olabilir. 1.2-Dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır(I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirmesi ile ftalonitrile dönüştürülür (Şekil 2.6).

Diğer ilginç bir Pc türevi de, dört taç eterin periferal konumlarına bağlanmış ftalosiyanindir (MPc-op-CE). Başlangıç maddesi olarak 15-crown-5'in kullanıldığı ii-iv reaksiyonlarından elde edilir (Şekil 2.7) **[12]**. Bu yol poli(etilenoksi)-sübstitüe ftalosiyaninlerin [MPc-op-$O(EO)_nC_1$]sentezinde de kullanılır **[13]**.



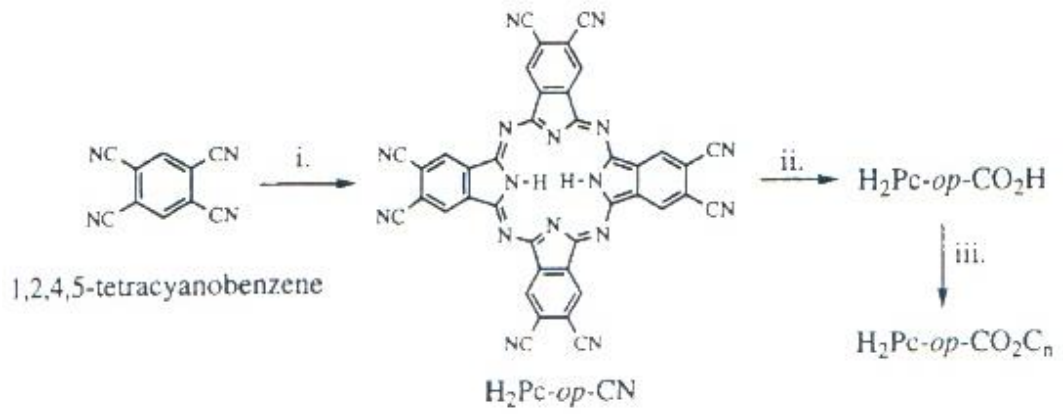
Şekil 2.6 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Uygun alkil halojenür, potasyum hidroksit ve faz transfer katalizörü, 100ºC. ii. Brom, diklormetan, 0ºC. iii, Bakır(I)siyanür (CuCN), dimetilformamit, geri soğutucu altında kaynatma (150ºC). iv. Ftalonitril siklotetramerizasyonu. v. Uygun alkil grignard reaktifi, nikel katalizör, dietileter, geri

soğutucu altında kaynatma, 48 saat vi. Brom, demir katalizörü, diklormetan, 24 saat vii. N-bromsüksinimid, ışık, benzoil peroksit, karbontetraklorür. viii. Uygun alkol, baz katalizör.



Şekil 2.7 15-Crown-5-Sübstitüe Pc (MPc-op-CE)'nin Sentezi ve Yapısı. Reaksiyon şartları (ii, iii, iv) Şekil 2.6'dekiyle aynı.

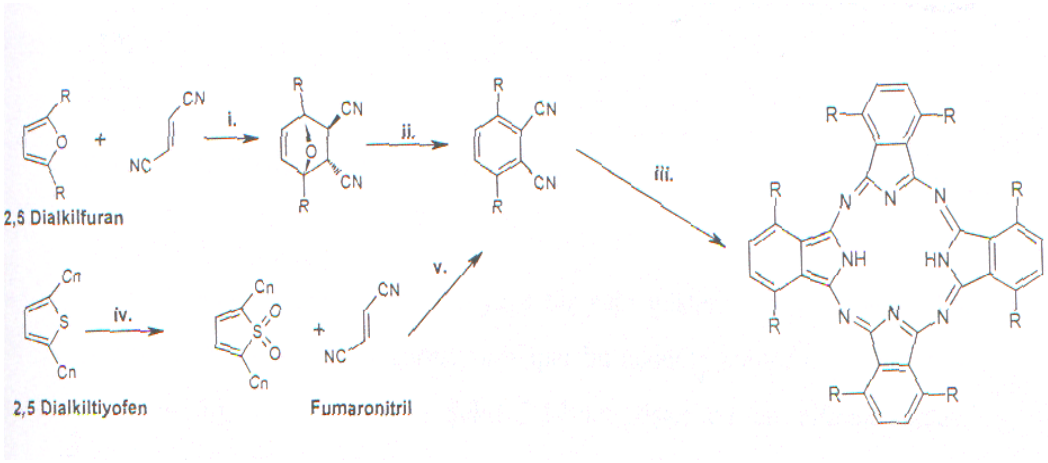
Uygun reaksiyon şartlarında 1,2,4,5-tetrasiyanobenzenden oligomerik yan ürünler olmadan okta-siyanoftalosiyanin (H_2Pc-op-CN) hazırlanabilir **[13,14]**. H_2Pc-op-CN'nin tam hidrolizi suda çözünen H_2Pc~op-CO_2H'ı verir. Bu da basit bir ester-oluşturma reaksiyonunda kullanılabilir. Sıvı kristal H_2Pc~op-CO_2C_n sistemi hazırlanabilir (Şekil 2.8) **[15]** .



Şekil 2.8 H_2Pc-op-CN ve Türevlerinin Sentezi; Başlangıç maddeleri veşartlar : i. Lityum, propanol, kaynatma, ii. Sulu baz kullanılarak hidroliz, iii. Tiyonilklorür, bunu takiben uygun alkolle reaksiyon.

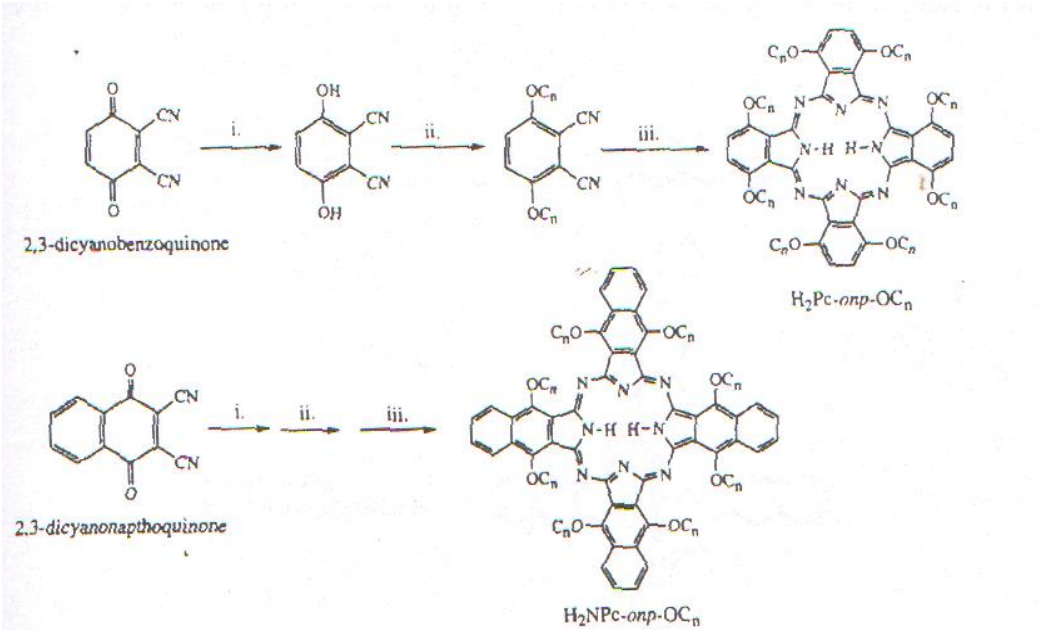
2.2.2.3. Non-periferal okta(onp)-sübstitüe Ftalosiyaninler

Cook ve arkadaşları sıvı kristal özellik gösteren non-periferal okta-alkil-sübstitüe ftalosiyaninleri (MPc-onp-C_n) sentezlemek için iki yeni metot geliştirdiler **[16]**. Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller uygun 2,5-dialkilfuran ya da tiyofen'den sentezlenir (Şekil 2.9). Anahtar reaksiyon fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleşir. Tiyofen yolu basit MPc-onp-C_n'lerin sentezi için çok daha etkilidir ama furan yolu daha etkilidir. Fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit ile alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir. Asimetrik ftalosiyanin sentezinde de bu yol kullanılır. Furan yolu sıvı kristal MPc-onp-COC_n serisinin hazırlanmasında da kullanılır **[17]**. Aynı araştırma grubu MPc-onp-C_n serisinin sentezinde, başlangıç maddesi olarak 2,3-disiyano-l,4-benzokinon'un kullanıldığı etkili bir yol bulmuştur **[18]** (Şekil 2.10).



R= C_nH_{2n+1}; H_2Pc-onp-C_n, **R**= $CH_2OC_nH_{2n+1}$; H_2Pc-onp-C_1OC_n

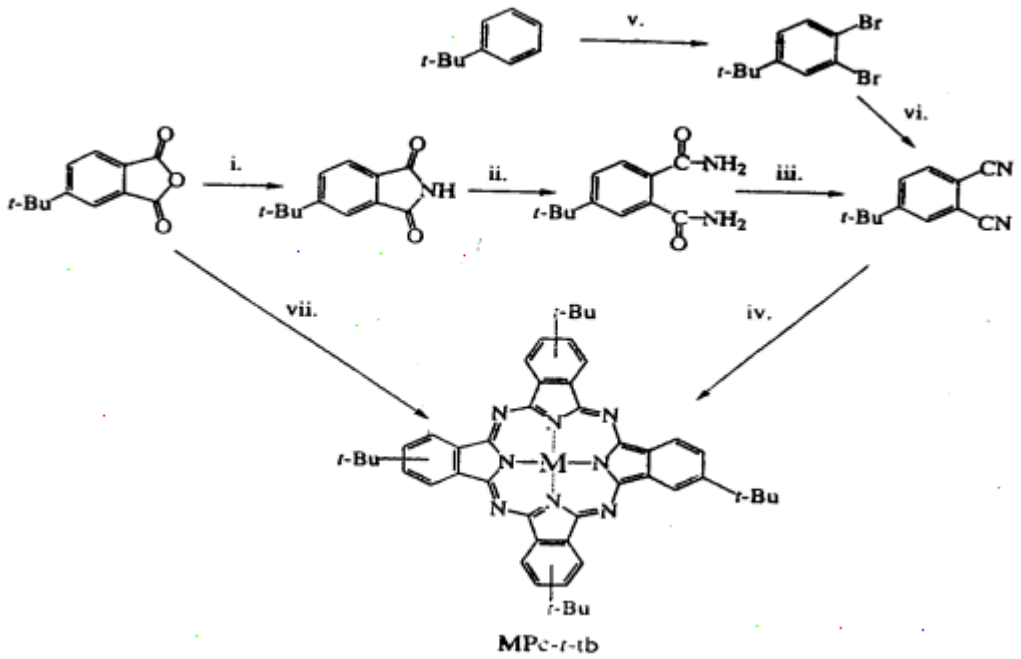
Şekil 2.9 Non-periferal okta-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi (H_2Pc-onp-CN); Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Aseton, 0°C ii. Lityum bis(trimetilsilil) amit, tetrahidrofuran, -78°C, sulu çalışma iii. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben sulu hidroliz iv. Klorbenzoik asit, diklormetan v. 200°C



Şekil 2.10 Non-peripheral Okta-sübstitüe Ftalosiyaninlerin ve Naftaloftalosiyaninlerin Sentezi (H_2Pc-onp-C_n); Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Sulu çözeltide sodyum metabisülfitle indirgeme ii. Uygun alkil halojenür, asetonla geri soğutucu altında kaynatma, potasyum karbonat iii. Lityum, pentanolle geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben suyla hidroliz.

2.2.2.4 Tetra-Sübtitüe Ftalosiyaninler :

Tetra–tersiyer– butil Pc (MPc-t-tb), üzerinde çok çalışmalar yapılan Pc türevlerinden biridir. Bu bileşikler, dört tane hacimli sübtitüente sahiptir ve bu yüzden yaygın kullanılan organik çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahiptirler. Ayrıca, tersiyer – butil gruplar görünür absorpsiyon spektrumu ve elektrokimyasal çözelti gibi Pc sisteminin moleküler davranışları üzerine minimum elektronik etkiye sahiptir. Bu yüzden, MPc-t-tb sübtitüentsiz Pc'ler için iyi çözünen bir maddedir. Bu madde ilk kez bir Rus çalışma grubu olan Luk'yanets tarafından elde edilmiştir ve saflaştırılmıştır **[19,20]**. Alternatif ftalonitril başlangıç maddesinden, tersiyer –butilbenzen'den daha kısa bir elde yolu tanımlanmıştır **[21]**. Ayrıca, MPc-t-tb kompleksinin sentezi 4 – tersiyer – butil ftalik anhidrit'den başlayarak tek basamakla başarılabilinir**[22]** (şekil 2.11). Bu sisteme ilgi duyulmasının sebebi 4 – tersiyer – butil ftalonitril, H_2Pc – t – tb ve çeşitli sayıdaki metal türevlerin ticari olarak elde edilebilirliğidir.

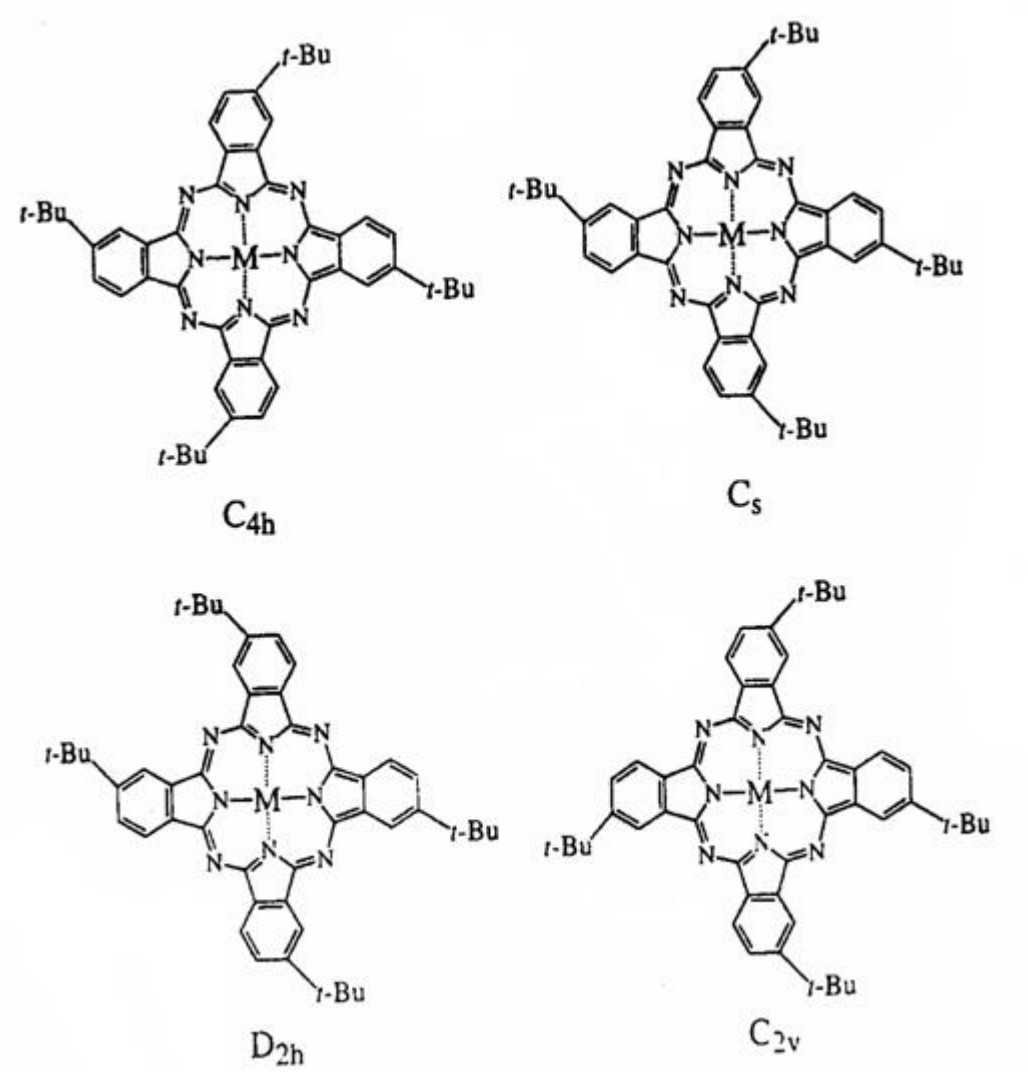


.

Şekil 2.11 : MPc-t- tb 'nin sentezi ; ayıraçlar ve koşullar i. Üre, ısı ii. Amonyak iii. Fosfor pentaklorür kullanılarak dehidratasyon iv. Ftalonitril siklotetramerizasyonu v. Demir katalizörü ve Br_2 kullanılarak brominasyon vi. CuCN, DMF, geri soğutucuda kaynatma vii. Metal tuzları ve üre ile eritme.

Genellikle; MPc-t-tb, tetra sübtitüe D_{2h}, C_{4h}, C_{2h}, C_s simetrilerinde dört regioisomerik karışımı şeklinde hazırlanabilir. (Şekil 2.12) Bu dört izomerin ayrımı küçük ölçekli kromotografik teknikler kullanarak başarılabilirler **[23,24]**. Bu izomerin varlığı, kristal sıranın dağılımına pozitif etkiye sahiptir. Böylece çözünürlük genişler. Ancak yüksek düzene sahip hacimli malzemeler veya ince film hazırlanmak isteniyorsa, bu izomerlerin varlığı dezavantaj oluşturur. 4 – tersiyer – butil ftalonitril gibi asimetrik başlangıç maddesinin siklotetramerizasyonu ile hazırlanırlar. Simetrik 3,6 - ve 4,5 - gibi disübtitüe ftalonitriller, tek izomer okta sübtitüe Pc ürünlerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır.

Tetra sübtitüe Pc eldesinde kullanılan metod, çok yaygın ve ticari açıdan da elde edilebilinen 4-nitroftalonitril ile alkolun aromatik nükleofillik sübstitüsyon reaksiyonudur. Bu reaksiyon ile ftalonitriller eter bağı yolu ile sübtitüe olurlar. (Şekil 2.12) Çok yararlı özellikleri olan çok sayıda tetra – sübstitüe Pc bu yolla hazırlanır **[25]**. Tetra sübtitüe MPc (M=Cu , Ni , Fe , Zn , ..vb.) için etkili sentetik yollarda, suda çözünür MPc-t-SO_3H ve MPc-t- CO_2H türevleri dahil, ftalik anhidrit, sübtitüe template siklotetramerizasyonda kullanılır. MPc-t-CO_2H, Langmuir – Blodgett film formunda malzeme hazırlamak için uygun alkoller ile esterlenebilirler (CuPc- t – CO_2C_4 gibi). MPc-t- CO_2H'in amid formasyonun reaksiyonu, NiPc – t – $CONC_{18}$ gibi suda çözünür Pc türevlerini verir.



Şekil 2.12 : Tetra sübtitüe Pc'lerin dört yapısal izomeri

2.2.3. Eksenel Sübstitüe Ftalosiyaninler :

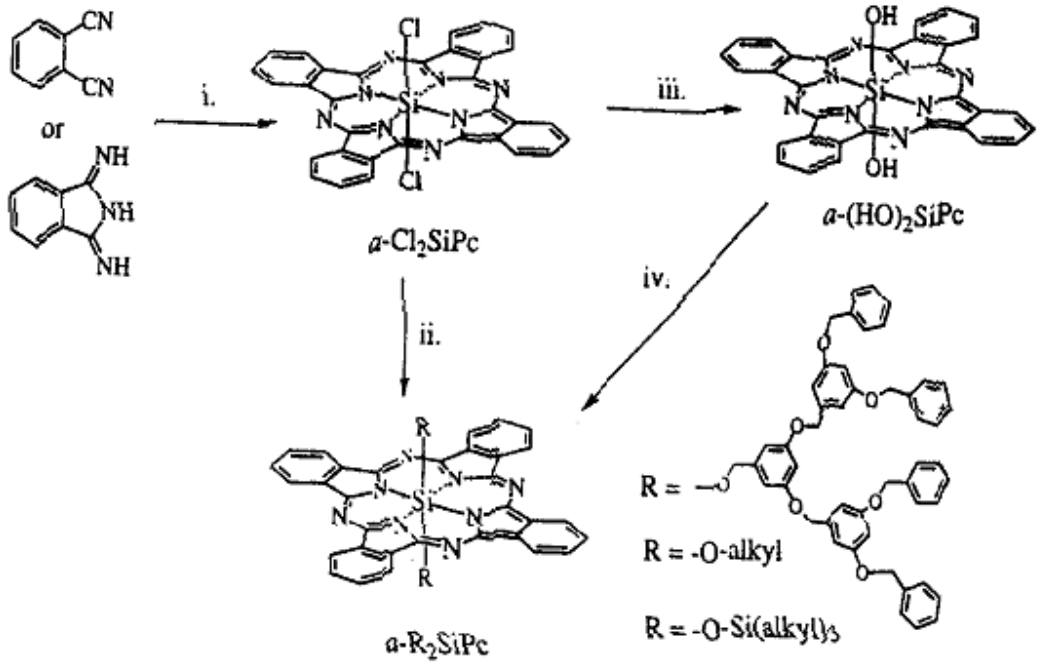
MPc'nin merkezindeki iyonun eksen konumuna ligandların bağlanması mümkündür. Eksenel sübstitüsyon, çözünürlüğü arttırır ve yüz – yüze moleküller arası etkileşimi azaltır. Bu sebeplerden dolayı bu tip bileşiklere optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilgi duyulmaktadır. Genellikle kovalent bağlı eksenel ligandlar merkez iyonunun oksidasyon basamağının +3 veya +4 olmasını ister. SiPc, GePc ve SnPc'nin çok sayıda eksenel sübtitüe türevleri mevcuttur. Ayrıca uygun ligandlar (piridin) çok sayıda metal iyonu ile koordinasyon bağı oluştururlar **[26]**. Bu ligandların sayısı MPc'in piridin ve kinolin içindeki çözünürlüğü arttırır.

2.2.3.1 . Oksotitanyum (IV) ve Oksovanadyum(IV) Pc'ler ve İlgili Bileşikler :

Oksotitanyum Pc, a – OTiPc, foto iletken olarak ticari önemi olan ve üzerine çok sayıda çalışma yapılan bir maddedir **[70-74]**. Bu madde, ftalonitril veya diiminoisoindolin ve titanyum üç klorür arasındaki reaksiyonla hazırlanır. Bu reaksiyonu hidroliz ve aynı anda sonuç a – ClTiPc kompleksinin oksidasyonu takip eder **[27]**. Aynı metod ile ilgili a - OVPc komplekside üretilir. Üzerine çok sayıda çalışma yapılan a - ClAlPc kompleksi, aluminyum triklorür ve ftalonitril arasındaki benzer reaksiyon ile hazırlanır. Bu bileşiklerin, sulu asit veya baz ile hidrolizi a – HOAlPc'yi verir.

2.2.3.2 . Eksenel Sübstitüe SiPc, GePc ve SnPc

Ftalonitril veya diiminoisoindolin, silisyumtetraklorür varlığında siklotetramerizasyona uğrarlar ve a-Cl_2SiPc ürünü elde edilir. Bu ürünün sulu sodyum hidroksit ile hidrolizi a – (HO)$_2$SiPc'ni verir **[28]**. Bu ürün, Pc – polisilokan'ın (a – OSiPc) elde edilme prosedüründe ara üründür. a -Cl_2SiPc ve a – $(HO)_2$SiPc 'in alkol, alkil halid ve klorosilan ile eksenel sübstitüsyon reaksiyonu çeşitli ilginç maddeler verir (a – R_2SiPc ; Şekil 2.13). Bu bileşikler yaygın kullanılan organik çözücüler içersinde çok büyük bir çözünürlük gösterirler ve katı halde açık moleküller arası sınır-sınır etkileşimi görüntü özelliğine sahiptirler. Bunun sebebi, yapıdaki eksenel sübtitüentin sterik etkisidir. İki farklı düzensiz eksenel sübstitüe SiPc hazırlanabilir. Ayrıca, a – (HO)$_2$SiPc'in hidrasyonunun kontrolü oksijen köprü atomuna bağlı eş yüzeyli dimerik veya oligomerik SiPc ürünlerini verir **[28]**. Bu oligomerik türlere terminal SiPc ünitelerinin eksenel sübstitüsyonu sayesinde organik çözücüler içersinde çözünürlük sağlanabilir.



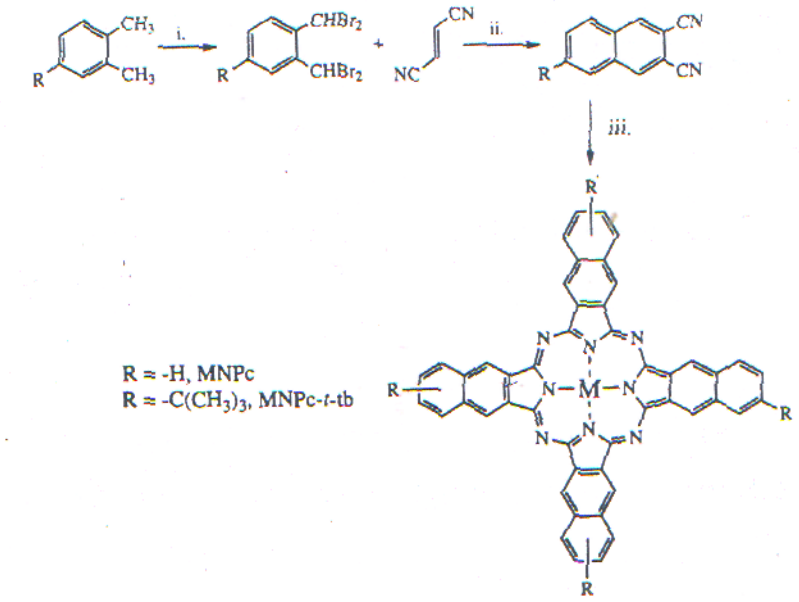
Şekil 2.13 : Eksenel sübstitüe SiPc sentezi ; ayıraç ve koşullar ; i. Silikon tetra klorür ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücüde (kinolin) çersinde ısıtılma ii. Katalizör olarak bir baz kullanarak, uygun bir alkol ile toluen içersinde 80°C'de reaksiyona sokulma iii. Asidik veya bazik şartlarda hidroliz iv. Uygun bir alkil veya silisyumklorür ile reaksiyona sokulması, kuru piridin içersinde geri soğutucuda kaynatılması.

Ayrıca, aynı sentetik teknik metodu kullanarak eksenel sübtitüe naftalosiyaninler (NPc) hazırlanmıştır. Bazı eksenel sübstitüe SiPc ve SiNPc, günümüzde ticari amaçlı üretilmektedir. Eksenel sübstitüe GePc ve SnPc analog kimya kullanarak elde edilebilmektedir **[29]**.

2.2.4. Naftaloftalosiyaninler (NPcs)

Naftaloftalosiyaninler yaygın konjüge bir yapı gösterir ve çözeltileri yakın IR' de bile (800 nm civarında) absorbsiyon yaparlar. Bu nedenle bunlar foto elektronik malzeme olarak ilginçtirler. NPc'in Şekil 2.14'de gösterilen en bilinen sentezi, Luk'yanets ve arkadaşları tarafından orijinal olarak geliştirilmiştir **[30]**. Çözünürlüğü arttırılmış çeşitli periferal sübstitüe türevleri (MNPc-Mb) bu sentez şemasına adapte edilerek

kabul edilmiştir. Bu yol yaygın bir şekilde konjüge olmuş ftalosiyanin türevi antrasiyanin ve onun 2,3-dimetilnaftalen'den hazırlanan çözünen tetra-tersiyer-bütil türevi 'nin hazırlanmasında bile kullanılabilir **[31]**. Ayrıca, MPc-onp-OCn sentezi için kullanılan yöntem başlangıç maddesi olarak 2,3-disyano-1.4-naftalokinon kullanılarak sübstitüe NPc(MNPc-onp-OCn) sentezine de uygulanabilir **[18]**.



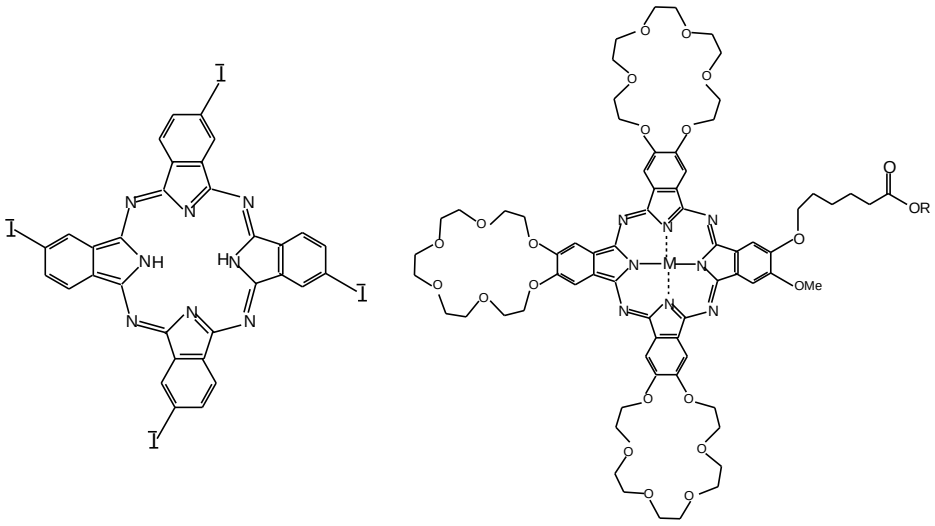
Şekil 2.14 Naftaloftalosiyaninlerin Sentezi (NPc); Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. N-Bromsüksinimid, ışık, benzoilperoksid, karbon tetraklorür (çözücü) ii. Susuz sodyum iyodür, dimetilformamit, 80°C iii. Ftalonitrilin siklotetramerizasyonu

2.2.5. Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi

Üzerinde farklı sübstitüent gruplar bulunduran ftalosiyaninler, oligomer ve polimer sentezlerinde Langmuir-Blodgett (LB) film yapımında kullanılırlar. Asimetrik ftalosiyaninlerin pek çoğu sıvı kristal özellik taşır. Asimetrik Pc'ler iki veya daha fazla farklı ftalonitril türevlerinin kondenzasyonu ile izomer karışımları halinden elde edilir, fakat bu izomerleri birbirinden ayırmak güçtür.

Asimetrik veya düşük simetrili Pc'ler, periferal pozisyonlardaki sübstitüentlerin farklı olmasından dolayı bu şekilde adlandırılırlar. Bu tür asimetrik ftalosiyanin ve porfirazinler kendi kendine düzenlenme özelliklerinden dolayı son derece ilgi çekmektedirler. Asimetrik makrohalkaları sentezlemek için pek çok yöntem

geliştirilmesine rağmen farklı Pc ve Pz karışımlarının ortamda bulunması istenilen ürünün ayrı izolasyonunu ve dolayısıyla saflaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Asimetrik Pc'leri sentezlemek için başlıca üç yöntem kullanılır. Bunlar istatiksel karışım yöntemi, polimer destekli sentez yöntemi ve subftalosiyanin yöntemidir. (Şekil 2.15), simetrik ve asimetrik sübstitüe Pc'e bir örnektir.

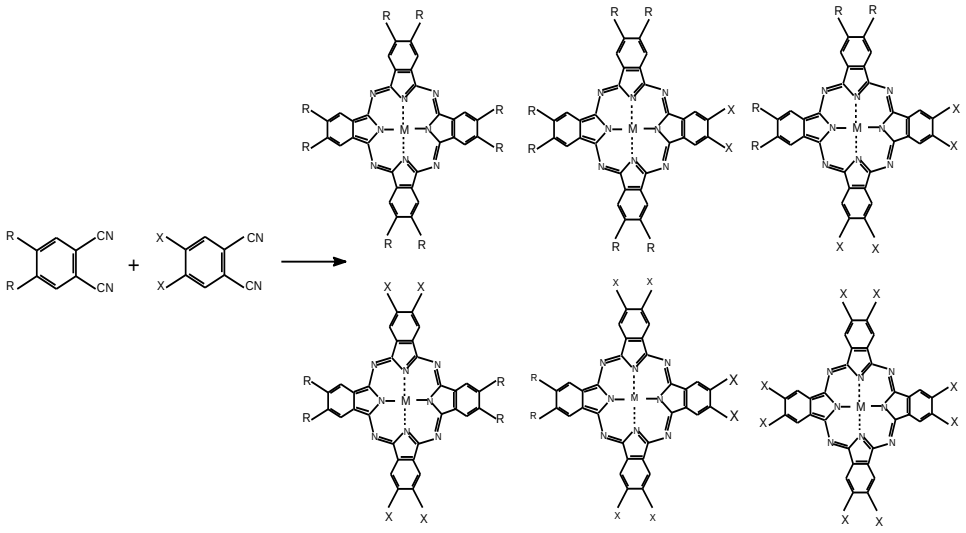


(a) (b)

Şekil 2.15 (a) Tetrasübstitüe ftalosiyanin (C_{4h} izomeri), (b) Asimetrik sübstitüe Ftalosiyanin

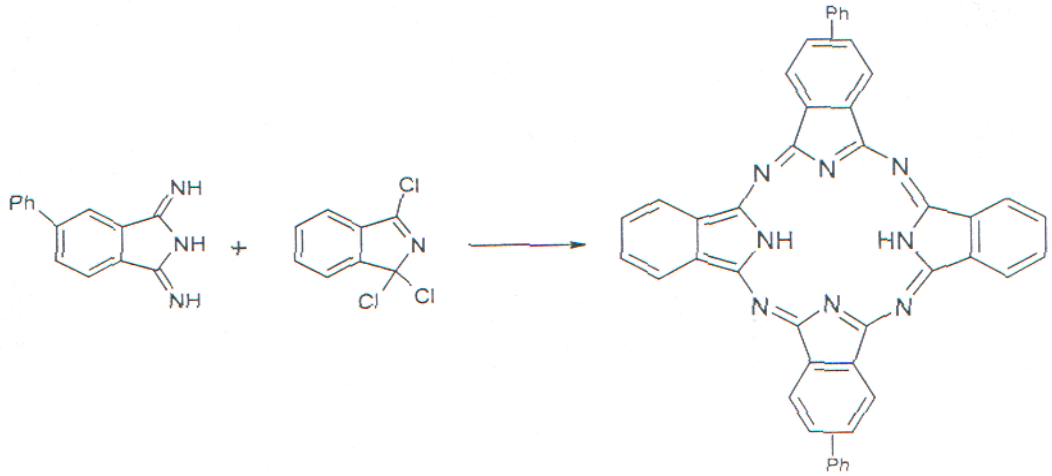
Bu yöntemlerden en çok kullanılanı, istatistiksel karışım yöntemidir **[32]**. İki farklı sübstitüe ftalonitrilin veya diiminoisoindolinin istatistiksel reaksiyonuna dayanmaktadır. İki farklı ftalonitril kullanıldığında teorik olarak 6 farklı ürünün (Şekil 2.16) ortaya çıkması mümkündür **[33]**. İki başlangıç maddesinin birbirlerine göre oranları kontrol edilerek istenilen asimetrik ftalosiyanin iyi verimle üretilebilir. Bu tür reaksiyonlarda stokiyometri önemli rol oynar ve genellikle 3:1 molar oranlarda bir reaktanın aşırısı kullanılır. Böylece, reaktanın fazlalığından dolayı büyük miktarda ftalosiyanin oluşmasına rağmen, istenilen A_3B formasyonundaki asimetrik ftalosiyaninde sentezlenmiş olur. İstenilen asimetrik Pc, standart kromotografi teknikleriyle reaksiyon karışımından ayrılabilir. Bu yöntemde elektronik karakter veya sübstitüentlerin pozisyonu istenilen ürünün oranlarını

belirler. Bu nedenle reaktanların stokiyometrisinde, reaktiviteleri göz önünde bulundurulmalıdır. Eğer B, A'dan daha rektif ise 9:1 veya daha fazla molar oranda A:B kullanılabilir. Bu oran B, A'dan daha az reaktif ise ters dönüştürülebilir.(Örneğin 1:5) Bu yöntemde 3:1 oranından 9:1 oranına kadar izomer karışımı elde edilebilir. Bu yöntemde izomer karışımın fazla olması nedeniyle istenilen ürünün saflaştırılması son derece güçtür. 3,6. pozisyonlarından kondenze olmuş hacimli ftalonitril gruplarının diğer farklı sübstitüe ftalonitrillerle reaksiyonunda genellikle ürün sayısı daha azdır. Bunun nedeni karışımdaki gruplar arası sterik etkidendir. Buna ilaveten azalan agregasyon etkisinden dolayı karışımdaki ftalosiyaninlerin ayrımı kolaylaşır **[34]**.



Şekil 2.16 İstatistiksel ftalonitril siklotetramerleşmesiyle asimetrik sübstitüe ftalosiyanin sentezinin genel şeması

5-fenil-l,3-diiminoizoindolinin, trietilamin varlığında, 1,3,3-triklorizoindolin ile oda sıcaklığında muamele edildiğinde yarı simetrik bir ftalosiyanin ele geçer (Şekil 2.17)**[35]**.

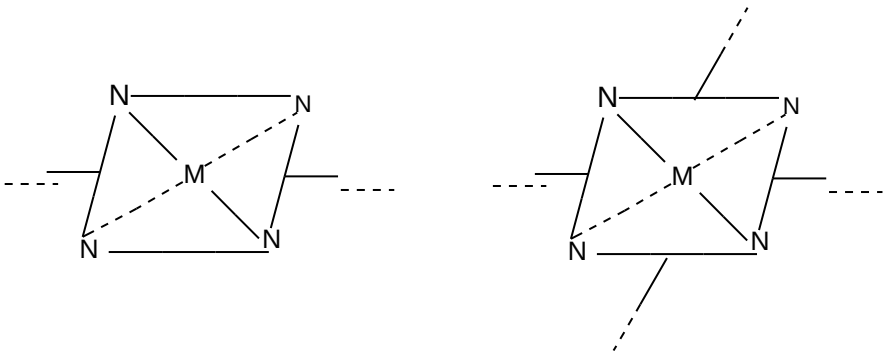


Şekil 2.17. Yarı Simetrik Ftalosiyanin Sentezi

2.2.6. Polimerik Ftalosiyaninler

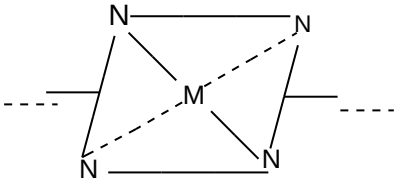
Polimerik ftalosiyaninlerin sentez edilmesi yeni özellikte malzemeler için geniş bir kullanım sahası açmıştır. Metal iyonu, ligand ve polimerik grubun kombinasyonu, oluşan ftlosiyaninin kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirler. Hemoglobin molekülü bu kombinasyonun en güzel örneğidir. Dioksijenin geri dönüşümlü olarak bağlanması Fe(II)/porfirin/polimer kombinasyonunun sonucudur. Çeşitli tipte polimerik Pc'lerin sentezi mümkündür. Bunlardan bazıları şu şekilde gruplandırılabilir:

A Tipi Polimerler: Bu tip polimerlerde ligand bir polimer ağının veya polimer zincirinin parçasıdır. (Şekil2.18, Şekil 2.22) Bu tip polimerlerin hemen hemen hiç çözünürlükleri yoktur. Ancak bazıları derişik sülfirik asitte çözünür. Bu tip Pc'ler, yüksek termal stabilite, iyi katalitik özellik ve elektrokimyasal aktivite gösterirler.



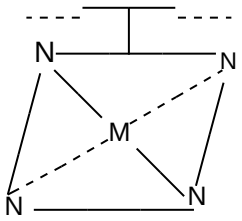
Şekil 2.18 A tipi polimerler

B Tipi Polimerler : Ftalosiyanin molekülündeki metal atomu, polimer zincirinin bir parçasıdır.(Şekil 2.19) Bu tip polimerler, Pc'lerin dizilme şekillerinden dolayı yüksek iletkenliğe sahiptirler.



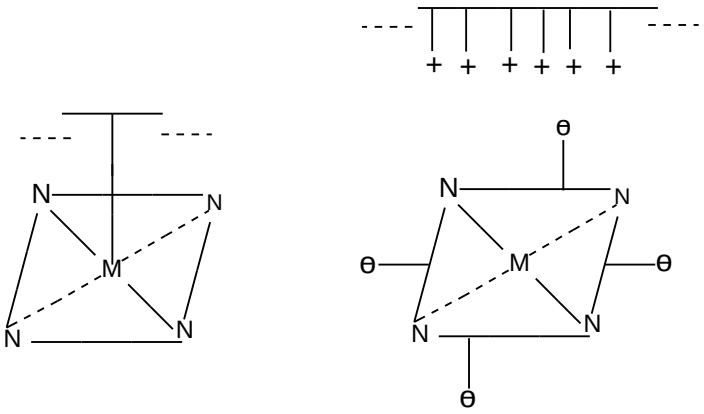
Şekil 2.19 B tipi polimerler

C Tipi Polimerler: Bu tip polimerlerde ise, Pc'ler polimer zincirine ligand üzerinden kovalent bağla bağlıdırlar.(Şekil 2.20) Lineer polimerlerdeki bu bağlanış şekli, elektron transferi ve fotoelektron transferi reaksiyonları gibi konularda araştırmaların yapılmasını sağlayacak, çözünür polimerlerin eldesini mümkün kılar.



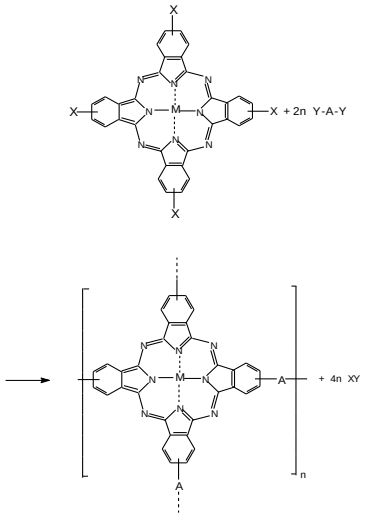
Şekil 2.20 C tipi polimerler

D Tipi Polimerler: Bu tip polimerik Pc'lerin (Şekil 2.21) oluşumu, bir polimerik donör ligandla metal ftalosiyaninin koordinatif olarak girişimi ile, ya da yüklü bir polimer zincirinin yüklü bir ftalosiyanine elektrostatik olarak bağlanmasıyla gözlenir.



Şekil 2.21 D tipi polimerler

E Tipi Polimerler: Bu en basit organizasyon, bir organik yada inorganik polimer matriksi içine fiziksel olarak Pc molekülünün alınmasıyla oluşur. Bu tip materyaller boyar madde, katalizör ve aktif elektrot yüzeyleri olarak ilginç maddelerdir. Bifonksiyonel gruplu aromatik terakarboksilik asit türevlerinin polisiklotetramerizasyonu sonucu polimerik Pc'ler sentezlenmiştir (Şekil 2.22).



Şekil 2.22 A tipi polimerik ftalosiyanin sentezi

2.3. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninler, aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilebilir. Ancak karboksil grupları, doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değilse, ftalosiyanin sentezi mümkün olmamaktadır. Ayrıca ftalosiyanin sentezi için gerekli olan diğer bir şartta, karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunmasıdır.

Ftalosiyanin molekülü oldukça gergin bir yapıda olup dört isoindol çekirdeğinden oluşmuştur. Ftalosiyanin molekülünün merkezini oluşturan isoindolin hidrojen atomları, metal iyonları ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar.

Metal içeren ftalosiyaninlerin eldesinde ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağladığından, metal içeren ftalosiyaninlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyaninlere kıyasla daha yüksek olmaktadır.

Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atoma bağlıdır. Metal içeren ftalosiyaninlerin kararlılığı ise, ancak metal iyonu çapının, ftalosiyaninin ortasındaki oyuk çapına uygun olmasıyla gerçekleşir. Metallerin iyon çapı, ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı olan 1.3A^{o}'dan önemli derecede büyük veya küçük olduğunda metal atomları ftalosiyaninlerden kolayca ayrılabilir.

Metalo ftalosiyaninlerin genel olarak elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tipi vardır. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Lityum ftalosiyanin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin oluşur.

Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır. Bazı türleri inert ortamda vakumda 400-500^{o}C sıcaklıkta bozunmaksızın süblimleşirler. Nitrik asit dışında anorganik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun nedeni, metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşımasıdır.

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

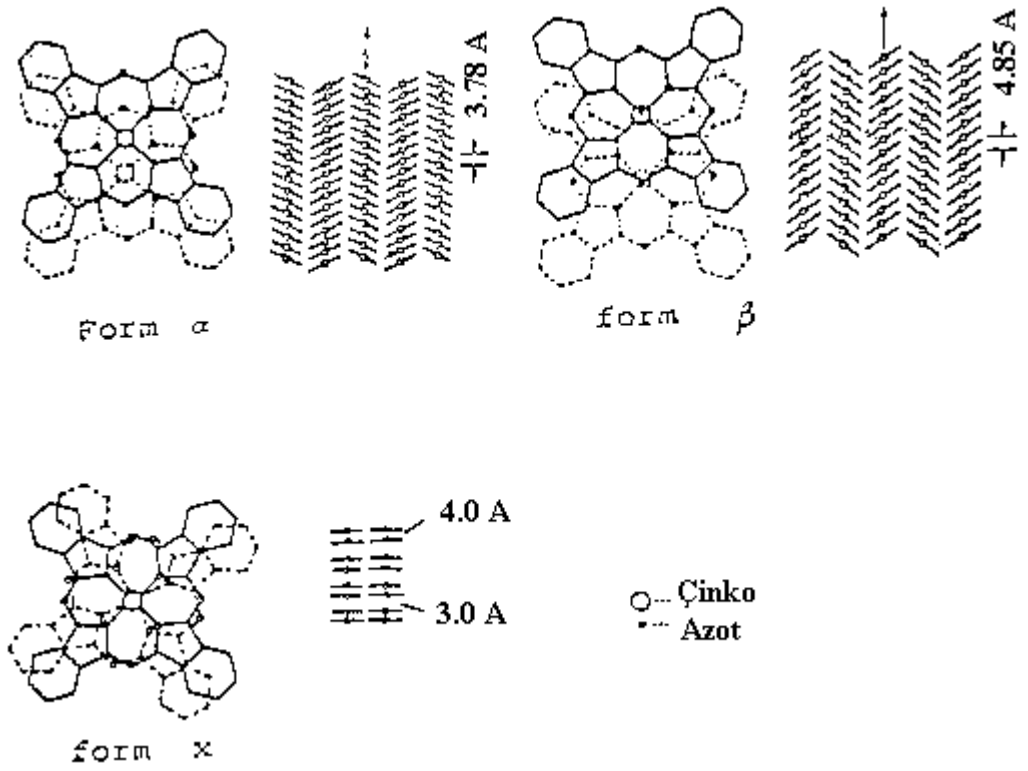
Bütün ftalosiyaninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiğinde, yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler.

Bakır ftalosiyanin seryum sülfatlı ortamda kolaylıkla yükseltgenir ve bu özellik bakır ftalosiyaninlerin kantitatif analizlerinde kullanılır.Metal ftalosiyaninlerin ilginç bir özelliği, oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yapmasıdır.

Ftalosiyanin varlığında, benzaldehit hava ile oksitlenerek benzoik asite dönüşebilir. Kobalt ftalosiyanin, sülfit artıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleyici olarak kullanılır. Ftalosiyaninler kolayca sülfolanabilir, ancak nitrik asitte bozunduklarından nitrolanamazlar.

2.4. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin ticari önem taşıyan α-formu ve β-formu olmak üzere iki tip kristal yapısı yanında, α-formunun öğütülmesiyle elde edilen üçüncü bir yapı olarak X-formu vardır (Şekil 2.23) **[36-38]**.



Şekil 2.23 Metalli Pc'lerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

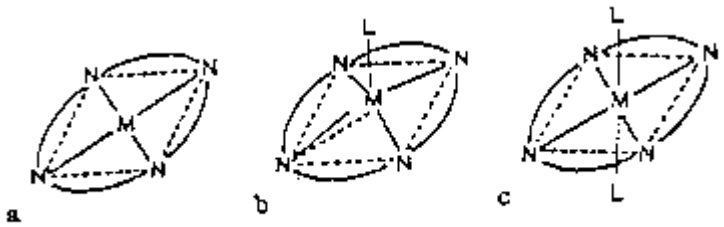
Kararlılık, renk ve çözünürlük açısından fark gösteren bu kristal yapılarda β-formu, α-formuna göre daha kararlıdır.

En çok rastlanan yapı α-yapısıdır ve sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat içinde çözünmüş ftalosiyaninin hızla seyreltilmesi ile α-formunun çökmesi bu olaya örnek verilebilir.

Daha kararlı olan β-formu ise, sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. α-formu yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β-formu elde edilir **[39]**.

Ftalosiyaninlerin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın 2 hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu, Zn vs. metallerle doldurulur.

Metallo ftalosiyanin molekülü D_{4h} simetrisine sahiptir. Çeşitli moleküllerin eksenel olarak metale bağlanmasıyla, kare düzlemselden beş koordinasyonlu sistemlere dönüşür (Şekil 2.24).



Şekil 2.24 Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi

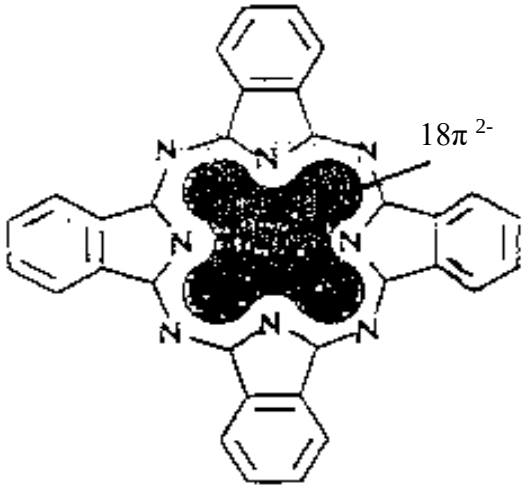
a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu

b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu

c) Oktahedral, altı koordinasyonlu

İki değerlikli geçiş metalleri ftalosiyanin molekülünün kavitesine uygun gelirken; Sn^{2+}, Pb^{2+} gibi iyonik yarıçapı büyük olan iyonlar makrosiklik düzleminin dışına çıkar.

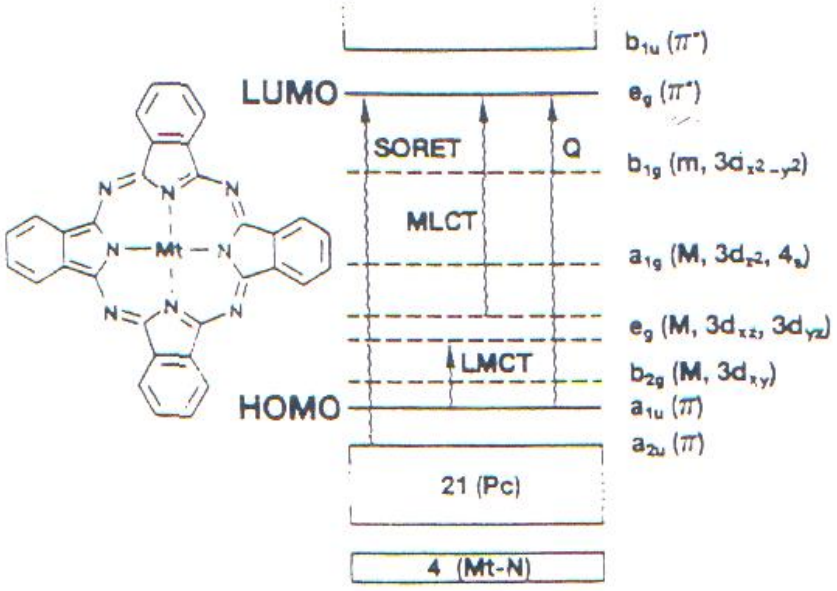
Sübstitüent içermeyen ftalosiyanin moleküllerinin röntgen yapı analizleri, π-elektronlarınca zengin olan ftalosiyanin ligandının rezonans durumları hakkında bilgi verir. Sübstitüent içermeyen ftalosiyaninlerde benzen halkaları benzenoid yapılarını korurlar (Şekil 2.25). Bu makrosiklik halka 16 atomu ve 18 π-elektron sistemiyle Hückel Kuralına göre aromatik bir yapıdadır. Makrosiklik halkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötralite sağlanmaktadır.



Şekil 2.25 Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı

Ftalosiyaninlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için molekül orbital enerji düzeyi diyagramında, elektronların dizilişleri ve temel ve uyarılmış hallerinin anlaşılması önem kazanmaktadır. Metal iyonunun 9 s-, p- ve d-orbitalleri. merkezdeki azot atomlarının 4a-hibrit orbitali ve makro halkanın 40 n-orbitali kullanılarak basit bir LCAO-MO modeli oluşturmak suretiyle enerji şeması hakkında şunlar söylenebilir **[40-42]**.

Metal atomu ile azot atomları arasında 4 kuvvetli bağ yapan a-orbitali ve 21 adet bağ yapan ve bağ yapmayan π-orbitali mevcuttur. HOMO-LUMO orbitalleri arasında 1.6 eV'luk bir enerji farkı vardır. Dikkate alınması gereken, metal iyonunun 3d-, 4s- kombinasyonundan oluşan ve enerji sevivesi HOMO seviyesi altında olan 5 orbital daha mevcuttur (Şekil 2.26).

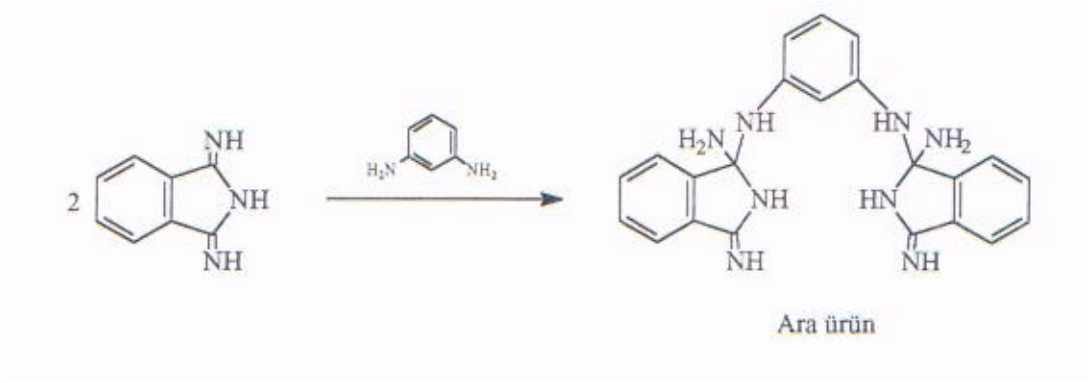


Şekil 2.26. Metallo Ftalosiyaninin Basitleştirilmiş Enerji Diyagramı

Şekil 2.26'de görüldüğü gibi ftalosiyaninlerin Q ve Soret bantlarındaki π-π* geçişleri düzenlenebilmektedir. Bu geçişler çevre şartlarına (çözücü, aksiyal koordinasyon v.s.), substitüsyonlara, metal iyonunun büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyonuna bağlıdır.

2.5. Ftalosiyaninlerin Oluşumunun Mekanizması

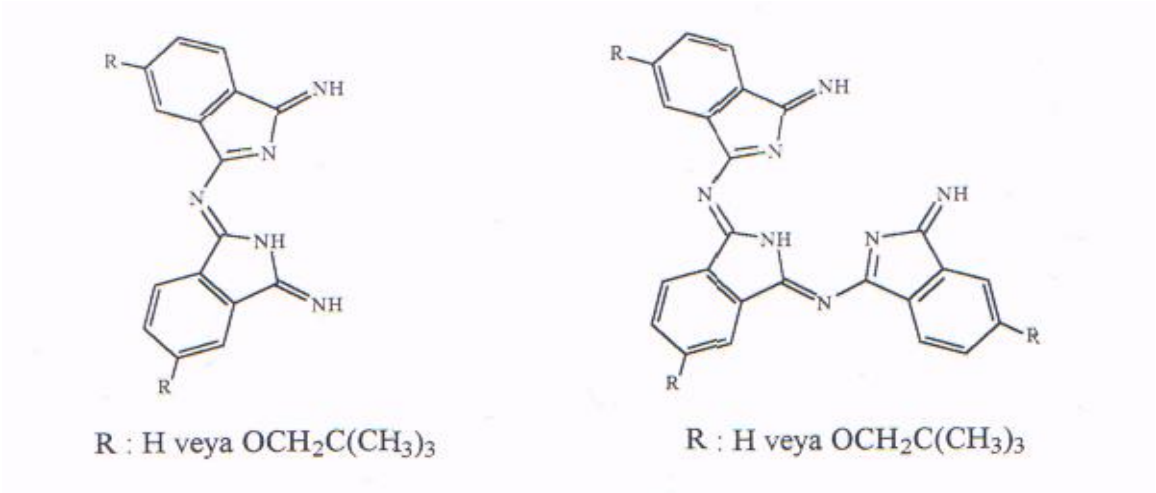
Ftalosiyaninlerin bir çok yöntemle hazırlanması mümkündür Bu sentetik yöntemlerden bazıları bilinen ara ürünler (intermediat) üzerinden yürür. Bir diamin bileşiğinin, 1,3-diiminoizoindolin ile reaksiyonundan oluşan ara ürün izole edilerek belirlenmiştir (Şekil 2.27) **[43]**. Bu mekanizma üzerinden yürüyen reaksiyonlarda ftalosiyanine ulaşmak için metal-asetat eşliğinde imit-imit kondenzasyonu veya metalsiz olarak diğer bir amin bileşiği ile amino-imit kondenzasyonu ikinci basamak olarak meydana gelir **[44,45]**.



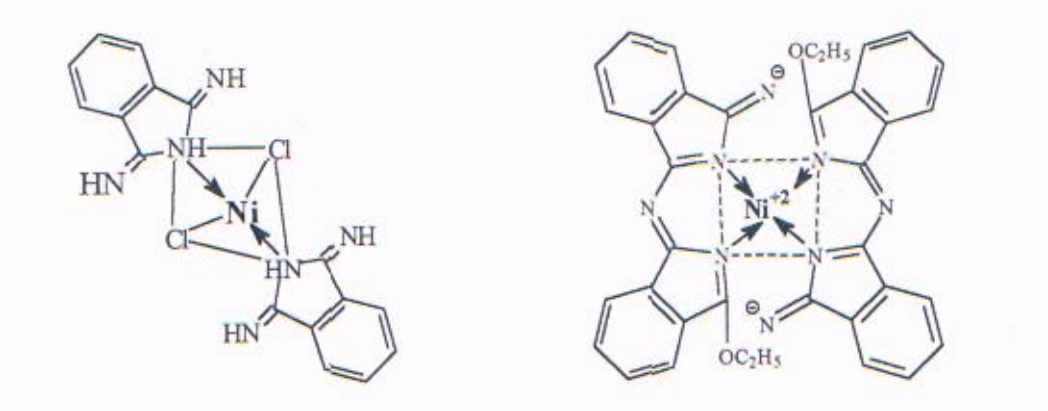
Şekil 2.27 Ftalosiyanin Reaksiyon Mekanizmasında İntermediat Oluşumu

Substitue asimetrik ftatosiyanin sentezinde, 1,3-diiminoizoindolinin bir substitue ditiyoimit ile verdiği çapraz kondenzasyonda reaksiyon sırasında, izoindolin türevi dımerik ve trimerik yapıdaki intermediatların oluştuğu düşünülmektedir (Şekil 2.28) **[46]**.

Hurley ve arkadaşları, nikel taşıyan ftalosiyaninlerin sentezi sırasında diiminoizoindolinin nikel kompleksi seklindeki iki tür ara ürünü izole etmeyi başarmışlardır (Sekil 2.29)**[47]**.

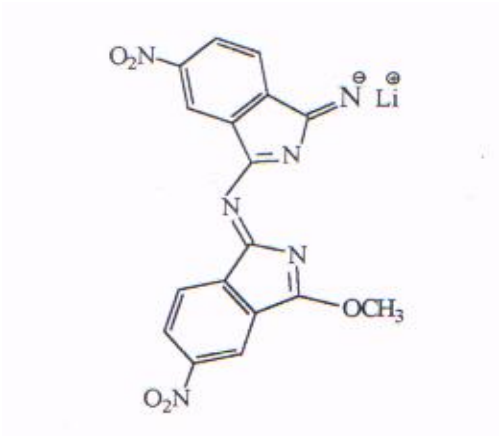


Şekil 2.28 1,3-Diiminoizoindolin Üzerinden Ftalosiyanin Eldesinde Reaksiyon Ortamında Oluşan Dimerik ve Trimerik Ara Ürünlerin Teorik Gösterimi

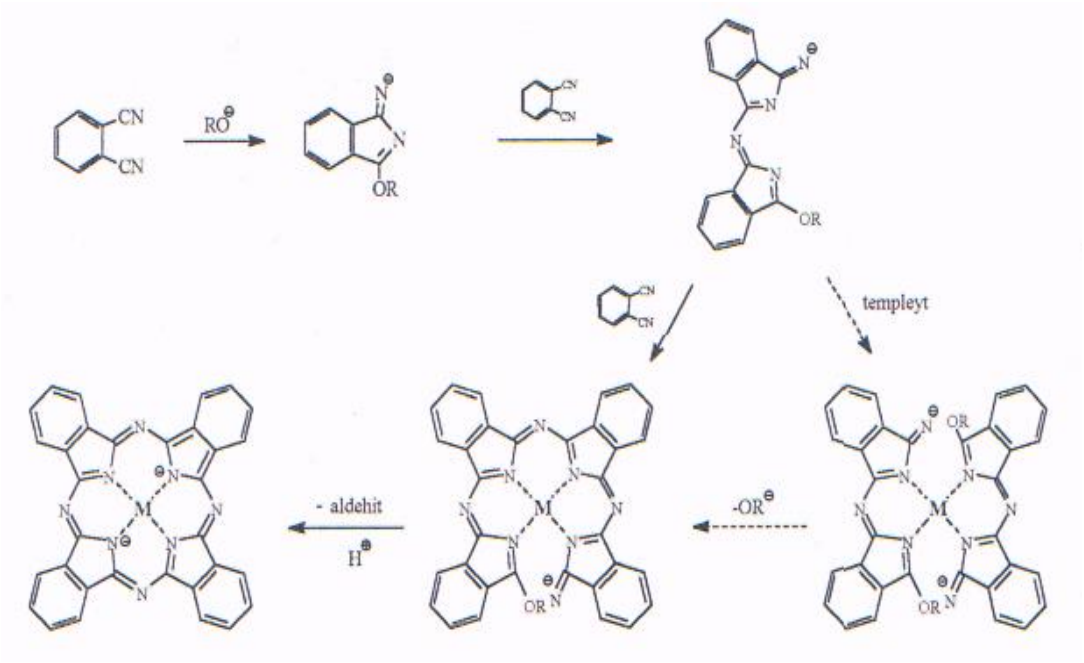


Şekil 2.29 1,3-Diİminoizoindolinin Nikel Kompleksi Yaparak Oluşturduğu Bazı Kararlı Intermediatlar

Oliver ve Smith yaptıkları bir çalışmada tetranitro ftalosiyanin sentezi sırasında dimerik izoindolin türevinin lityum tuzunu izole etmeyi başarmışlar (Şekil 2.30) ve bu doğrultuda ftalosiyanin oluşumunun, oligomerik intermediatlar içeren bir mekanizma üzerinden yürüdüğünü ortaya koymuşlardır (Şekil 2.31) **[48]**.

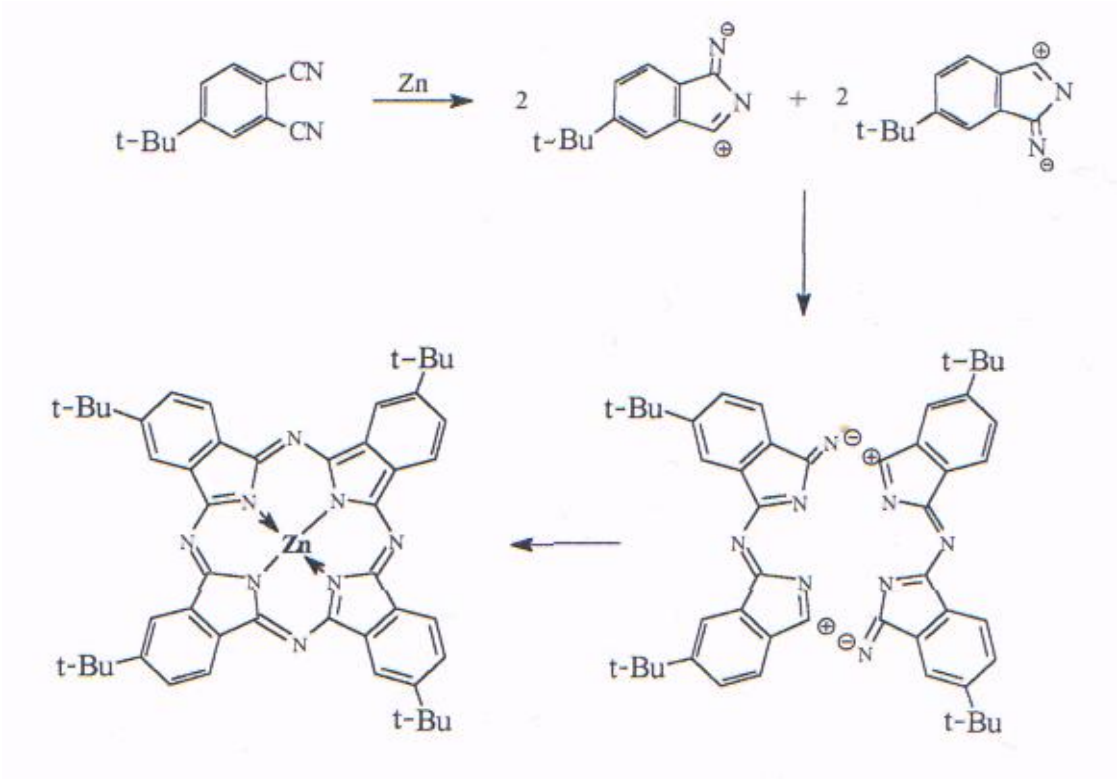


Şekil 2.30 Dimerik İzoindolin Türevi Lityum Tuzu



Şekil 2.31 Ftalosiyanin Oluşum Mekanizması

Bunlara ilave olarak 4-t-butilftalonitril'in Zn tozu ile 200ºC'deki reaksiyonu (Yöntem III B), oda sıcaklığında veya düşük sıcaklıklarda sentezlenen tek izomerlerden farklı bir tek izomer ftalosiyaninle sonuçlanır ki bu bileşik 2, 9, 17, 24-tetra-t-butilftalosiyaninato-Zn(II) olarak isimlendirilir. Bu özel bileşiğin reaksiyon mekanizmasını açıklayabilmek için daha önceki bilinen yöntemlerden farklı olarak reaksiyonun basit monomer ara ürünler üzerinden yürüdüğü önerilmektedir (Şekil 2.32) **[49]**.



Şekil 2.32 Yüksek Sıcaklıklarda Tek İzomer Olarak Oluşan 2, 9, 17, 24-tetra-t-butilftalosiyaninato-Zn(II)'nin Önerilen Reaksiyon Mekanizması

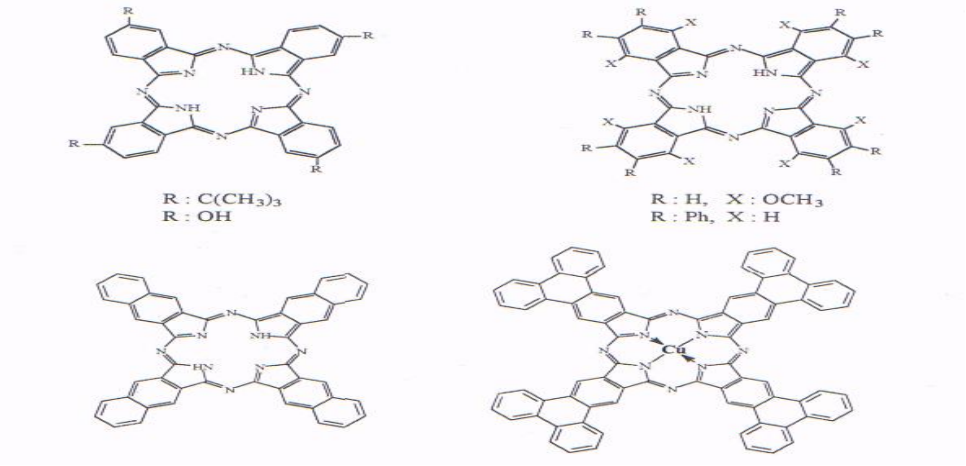
Elvidge ve Linstead izoindolin birimlerinin kondenzasyonunu içeren ftalosiyanin oluşumunun "hidroftalosiyanin" denilen intermediat ürün ile sonuçlandığını ancak bunun reaksiyon sırasında ftalosiyanine yükseltgendiğini açıklamışlardır**[43]**. Bununla birlikte bu tür bir ftalosiyanin oluşumunda hangi basamağın yükseltgeme basamağı olduğu kesin olarak bilinmemektedir. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda çeşitli yöntemlerle çok sayıda ftalosiyanin sentezlenmiş olmasına rağmen mekanizmalarını aydınlatacak çalışmalar tamamlanamamıştır.

2.6. Ftalosiyaninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Ftalosiyanin ve metaloflalosiyanin türleri klasik yöntem olarak, süblimasyon veya konsantre sülfürik asitte hazırlanan çökeltilerinin su ile yeniden çöktürülmesi ile saflaştırılabilirler. Ancak bu yöntem çok yüksek sıcaklıklara ve kuvvetli asitlere dayanıklı olan, substitue gruplar içermeyen ftalosiyaninlere uygulandığı için fazla kullanılan bir yöntem değildir. Ayrıca bu tür bileşiklerin çözünme problemleri

olması nedeniyle genel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile saflaştırılmalarıda mümkün olamamaktadır. Fakat çözünme yeteneği olan bazı metaloftalosiyaninlerin ekstraksiyon ve kristallendirme ile saflaştırılmaları mümkündür **[50]**.

Substitue ftalosiyaninlerin daha çok organik molekül özelliği göstermeleri sebebiyle ekstrem şartlara karşı dayanıklılıkları azdır. Bu yüzden klasik yöntemlerle saflaştırılmaları pek uygun olmayan bu maddelerin, substitue grubun yapısına bağlı olarak moleküldeki dipol momentin ve de maddenin çözünürlüğünün artması mümkündür. Ayrıca bu şekilde çözünürlüğü artan ftalosiyanin analoglarının derişik sülfat asidi içerisinde çözünmesi de maddenin parçalanmasına neden olmaktadır. Bu yüzden derişik sülfat asidi ile çözüp yeniden çöktürmek de substitue ftalosiyaninler için iyi bir saflaştırma yöntemi değildir. Polar organik çözücülerde çözünebilen ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında en iyi yöntem, maddeyi alümina kolonundan kromatografi etmektir.



Şekil 2.33 Soğuk Konsantre Sülfürik Asit ile Saflaştırılamayan Bazı Ftalosiyanin Örnekleri

Ftalosiyaninlerin göstermiş oldukları fiziksel özelliklere göre saflaştırılmalarında belirli yöntemler önerilebilir. Bu doğrultuda substitue ftalosiyaninlerin saflaştırılmalarında aşağıdaki yöntemler kullanılmaktadır.

Pc'lerin konsantre sülfat asidindeki çözeltilerinin, su veya buz ile çöktürülmesi ile saflaştırma. Ancak bazı ftalosiyaninler bu yöntemle tamamen saflaştırılamazlar (Şekil 2.33)

1. Amino-substitue ftalosiyaninler, konsantre HCl içinde çözelti haline getirilmek ve sulu baz çözeltileri yardımıyla yeniden çöktürmek suretiyle,
2. Alümina üzerinden kolon kromatografisi sonrası çözücünün buharlaştırılması veya kristallendirilmesi ile,
3. Slika-jel üzerinden kolon kromatografisinin normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasından sonra çözücünün evapore edilmesi veya kristallendirme ile,
4. Jel-permasyon yöntemi ile,
5. Çözünürlük özellikleri az olan substitue ftalosiyaninler, çeşitli çözücülerle yıkanarak safsızlıklann çözünüp uzaklaştırılması suretiyle,
6. Çözünebilir ftalosiyaninlerin, çözünmeyen safsızlıklardan, çeşitli çözücüler ile ekstrakte edilmesi ve bunu takiben çözücünün uzaklaştırılması veya kristallendirme ile,
7. Süblimasyon yöntemleri ile,
8. İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) teknikleri içeren diğer yöntemlerle saflaştırılabilirler.

Bu yöntemlerin kullanılmasında bazı zorluklar vardır. Soğuk konsantre sülfirik asit ile bütün ftalosiyaninlerin saflaştırılamayacağı daha önce de ifade edilmişti. Amino-substitue ftalosiyaninlerin temizlenmesinde ise derişik hidroklorik asit ile çözünürleştirme işlemi sırasında, diğer amino grubu içeren safsızlıklar da çözünürleştirilmekte ve böylece saflaştırma mümkün olamamaktadır. Kromatografik yöntemlerle yapılan saflaştırmalar, temel haldeki ftalosiyaninler için iyi sonuç vermektedir. Ancak, ftalosiyaninler çoğunlukla agregasyon sonucu istiflenmiş durumdadırlar. Bu olay, kromatografik yöntemlerden özellikle TLC ve kolon kromatografisinde bantların birbirine girmesine ve tatbik edilen maddelerin ilerlemesine engel olmakta ve bu yöntemleri zorlaştırmaktadır. Jel-permasyon kromatografisinde ise polimerik ftalosiyaninlerin küçük molekül ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkaması mümkündür. Bu nedenle, bu yöntem uygulanmadan önce kolon kromatografisi ile ön temizleme işlemi yapılmalıdır. İyi çözünen ftalosiyaninler için en iyi saflaştırma yöntemi " ekstraksiyon" olarak önerilmektedir **[4]**.

2.7. İnfrared Absorblayıcılar [51]

Infrared absorblayıcılar, infrared radyasyonunu absorbladıklarından dolayı, öncelikle IR ışığının yapısının özellikleri ve elektromanyetik spektrumun neresinde olduğunun bilinmesi önemlidir.

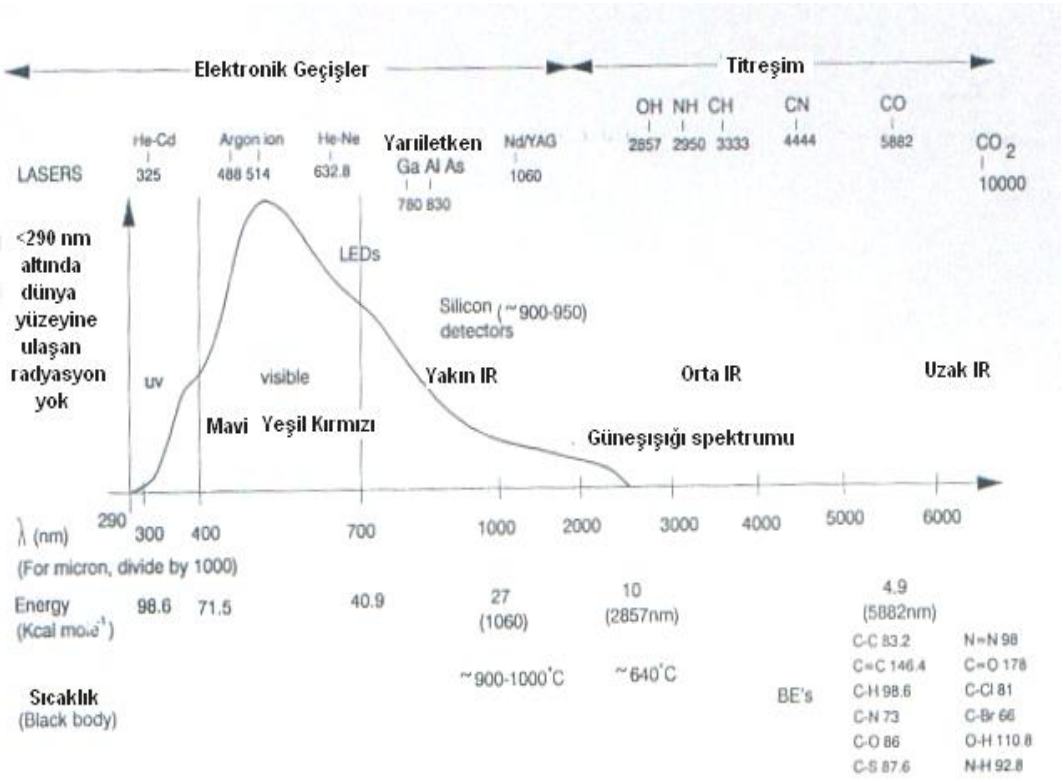
Elektromanyetik spektrumun IR bölgesi, görünür bölge ile mikrodalga bölgeleri arasındadır. IR radyasyonu, 700 nm ile 10000 nm dalgaboyları arasındaki bölgeyi kapsamaktadır ve yakın, orta ve uzak bölgeler olarak üç bölgeye ayrılmışlardır.(Şekil 2.34) Enerji, elektromanyetik radyasyonun dalgaboyuyla ters orantılı olduğundan(Eşitlik 2.7.1.), IR radyasyonu UV ve Visible radyasyonunundan daha düşük enerjiye sahiptir. 700 nm 'de 40 kcal/mol olan maksimum enerji, 10000 nm ' 0,3 kcal/mol 'e kadar düşer. Bu enerji seviyesi tek,çift hatta üçlü bağları kırmak için yetersizken (Şekil 2.34) , amonyum iyonunun deprotasyonu gibi bilinen iyonik reaksiyonlar için yeterli olabilir (Şekil 2.35).

$$E = hv$$
$$= hc / \lambda$$

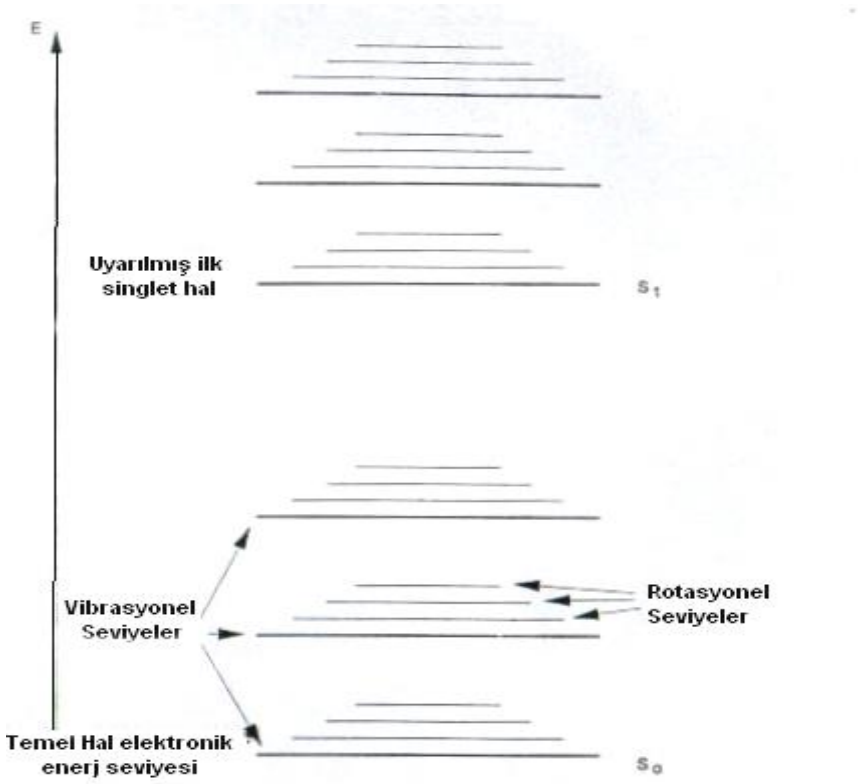
Eşitlik 2.7.1. E = Enerji, h = Planck sabiti, v = frekans, λ = Dalgaboyu

$$NH_4^+ \longrightarrow NH_3 + H^+ \qquad (11.2)$$

Orta IR bölgesine denk gelen yaklaşık olarak 10 – 1 kcal/mol 'lük enerji aralığı organik moleküllerde titreşim hareketine sebebiyet verir. Bu titreşim hareketleri organik moleküllerin IR spektrasına benzerdir ve karakterizasyon işlemleri için kullanılır.



Şekil 2.34 Bazı kullanışlı spektroskopik bilgiler



Şekil 2.35 Organik moleküllerin elektronik,vibrasyonel ve rotasyonel enerji seviyeleri

IR spektrumunda bazı bilinen grupların absorbsiyonları Şekil 2.34‘ de gösterilmiştir. Moleküllerin rotasyonel değişiklikleri, titreşim hareketlerine nazaran daha düşük enerjiye sahiptirler ve elektromanyetik spektrumdaki mikrodalga bölgesiyle uyumludurlar (Şekil 2.35). Burada yakın IR bölgesinin önemine değinilecektir. Bu bölge 700 – 2000 nm dalgaboyunu içerirken, özellikle bu bölgede 750 – 1300 nm dalgaboyu aralığı çok önemlidir. Bu bölge hala $\pi - \pi^*$ elektronik geçişine sebebiyet verebilecek yeterli enerjiye sahiptir (Şekil 2.35 ‘deki $S_0 - S_1$ gibi) ve bundan dolayı IR ışığını kuvvetlice absorblarlar. Bu $\pi - \pi^*$ geçişlerinin olduğu moleküller IR absorblayıcılar olarak tanımlanırlar. 2000 nm ‘den büyük dalgaboylarında NH ve OH gruplarındaki gibi daha yüksek enerjili vibrasyonel geçişler oluşmaya başlar (Şekil 2.34). Yakın IR bölgesinin öneminin en önemli sebeplerinden biri; Galyum – Alüminyumarsenit lazerleri gibi yarı iletken lazer olarak isimlendirilen yeni nesil lazerlerde kullanılması olarak verilebilir ve hatta silikon dedektörlerin pik hassasiyetine sahip olduğu bölge olarak da bilinmektedir. (Şekil 2.34).

2.7.1. IR Absorblayıcıların Etkileri

IR radyasyonu absorblandığı zaman ısı üretir. IR absorblayıcılar ; (a) bu ışığı bloke etmek için (ısı ışını engelleyiciler), veya (b) bu ışıktan yararlanmak (Enerji dönüşümü) için dizayn edilmektedirler. Yararlanılmakta olunan elektromanyetik radyasyon IR radyasyonudur (optik etkiler) (Tablo 2.7.1.).

Tablo 2.7.1 İnfrared Absorblayıcıların Uygulamaları

Sınıflandırma	Etki	Uygulama
Isı – Işın Engeli	Isıyı engelleyen yakın IR geniş absorbsiyonu	Güneş Panelleri Araba Ön Camları Mimari cam Tarımsal film Güvenlik camları
Enerji Dönüşümü	Isı üreten yakın IR radyasyonu (Hem elektromanyetik hemde lazer)	Termal görüntüleme; direkt, transfer Tonerlerin (Renkli) Flaş eritme Güneş enerjisiyle ısıtma (Geniş) Optik veri depolama
Optik	Yakın IR radyasyonunun seçici absorbsiyonu, lazer radyasyonu olabilir	Optik veri depolama Otomatik Tanımlama(Bar Kodları) Organik Fotoiletkenler

2.7.2. IR Absorblayıcılarının Sınıflandırılmaları

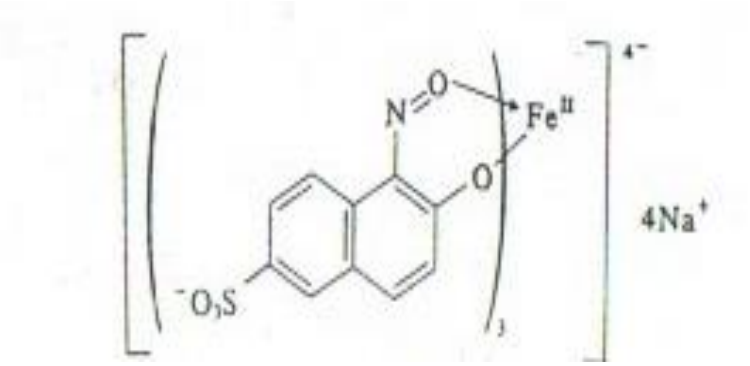
En önemli yakın IR absorblayıcı organik moleküllerin yapı tipleri tablo 2.7.2 ‘ de gösterilmiştir. Bunlardan bazıları eskidir, kullanılmakta olan boyalar yakın IR bölgesine doğru genişleyen absorbsiyon badlarına sahiptirler. Nitrozo , Siyanin ve nigrosin boyaları bunlara örnektir. Diğer IR absorblayıcıları; birçok yıldan beri bilinmekte olan bazı durumlarda bu özelliğe sahip olmasına rağmen, genellikle yakın IR radyasyonunu absorblamak üzere dizayn edilmişlerdir. Moleküler orbital hesaplamaları gibi modern teorik teknikler , IR absorblayıcıların dizaynında yardımcı olarak kullanılmaktadırlar.

Tablo 2.7.2 Yakın IR absorblayıcıların Sınıflandırılması

Nitrozo
Siyanin
Nigrozin
Trifenilmetan
İmminiyum ve diimminiyum
Squarilyum ve krokonyum
Nikel ditiyolenler ve alakalı bileşikler
Kinon
Ftalosiyanin
Azo
İndoanilin
Donör – Akseptör moleküller
Diğerleri
Sulfur boyaları
Vat boyaları

2.7.2.1. Nitroso

Nitrozo boyaları, uzun zamandan beri bilinmektedirler. Cl Asit Yeşili 1 gibi nitrozonaftollerin demir kompleksleri ticari açıdan önemli nitrozo boyalarıdır(Şekil 2.36). Boyama kuvvetleri oldukça düşük olmalarından dolayı (ϵ_{max} 10,000), pahalı değillerdir. Esas absorbsiyonları yaklaşık olarak 750 nm civarında meydana gelir ve yakın IR bölgesine doğru kuyrukları uzar (Şekil 2.36)



Şekil 2.36 Nitroso Boyaları

2.7.2.2. Siyaninler

Siyanin boyaları, çok uzun zamandır bilinmektedir ve fotografide alıcılar olarak infrared siyanin boyaları hakkında çok kapsamlı çalışmalar yapılmaktadırlar. Siyanür boyalarının tüm boya türleri, genişletilmiş konjugasyonla (konjuge zincire daha fazla çift bağ eklenmesiyle) kolayca IR bölgesine ötelenir. Yakın IR bölgesinde absorbsiyon piki elde edebilmek için konjuge zincirin sonundaki nitrojen atomları arasında en az beş tane çift bağ mevcut olmalıdır. Siyanin boyalarının ekstinksiyon katsayıları yüksektir ve başlangıçta zincir uzunluğu (250.000 'e kadar) arttıkça artış gösterir. Bununla beraber zincir uzunluğu arttıkça (örneğin n=4 ve özellikle n=5) ekstinksiyon katsayısı büyük oranda düşer ve absorbsiyon eğrisinin düzleşmesi aynı anda meydana gelir. Spektrumun visible bölgesindeki bazı absorbsiyonlar renksiz siyanin infrared absorblayıcıların olabileceğini gösterir. Siyanin boyaları en yüksek yakın IR absorbsiyonuna sahiptirler ve genelde konjuge zincirde 5 ile 7 arasında çift bağ içerir.

Siyanin infrared absorblayıcılar genellikle 700 – 900 nm arasındaki bölgede absorbsiyon yaparlar. Bununla beraber, eğer daha rigid bir son grup olsaydı mesela tiyapirilyum kullanılsaydı bu 1100 nm 'ye kadar genişleyebilirdi. Geleneksel siyanin boyaları durumunda dayanıklılık en önemli problemdir. Siyanin infrared absorblayıcıları, özellikle ışığa karşı düşük dayanıklılığa sahiptirler. Buna rağmen oksijenin uzaklaştırılmasıyla geliştirilebilinir.

2.7.2.3. Nigrozinler

Nigrozinler, asit boyalar ve ucuz siyah çözücüleri desteklemek için kullanılan katyonik boyaların eski sınıflarındandırlar. Nigrozinlerin belirsiz kimyasal yapıların karışım şeklinde bulunması ki bunların bazılarının mutajen olduğu tahmin edilmektedir. Bundan dolayı, Nigrozinlerin kullanımları azalmıştır.

2.7.2.4. Trifenilmetanlar

Trifenil metan boyaları da eski sınıf katyonik boyalardandırlar. Bu boyalardan genellikle Magenta, kristal menekşe (gerçekten mavi) ve Malahit yeşili gibi kırmızı, mavi ve yeşil elde edilir. Yakın IR bölgesinde absorpsiyonu genişletmek için iki teknik kullanılır. Bunlardan ilki molekülü daha fazla düzlemsel yapar; Bu teknikte flor türevlerinin kullanılmasıyla iki fenil halkasının köprü bağlarıyla düzlemsel olarak bir araya getirilir. İkinci teknik, konjugasyonu genişletmektir. Buda trifenilmetan yapısına ekstra çift bağlar sokularak başarılmıştır.

Genelde, trifenil metanlar 950 nm üzerinde absorpsiyon yaparlar, fakat siyaninler gibi, spektrumun görünür bölgesindeki diğer bantların varlığından dolayı renklidirler. Geleneksel trifenil metan boyalarından daha kararlı olmasalar da, trifenilmetan infrared absorblayıcılar, siyaninlerden daha kararlıdır.

2.7.2.5. İmmimium ve Diimminium

Bindschleder’s yeşili esaslı arilimminium ve diimminium katyonları suda 725 nm’de absorpsiyon yaparlar. Buna ilaveten, dialkilaminofenil halkasını oluşturduğu radikal katyon, 920 nm ‘de absorbsiyon yapar. Diarilimminium katyonu 1090 nm ‘de absorbsiyon yapar.

Antimonhekzaflorid anyonlarına sahip bileşikler, genellikle kararlılık, sentetik metotlar ve çözünürlük faktörleri ile alakalıdır. Bu bileşiklerin elde edilmeleri pahalı ve çözünürlüğü çok düşüktür. Bu tip bileşikler, American Cyanamid tarafından üretilip satılmaktadır ve güvenlik gözlüğü olarak kullanılmaktadır(Tablo 2.7.1).

2.7.2.6. Squarilium ve Krokonyum

Squarilium ve Krokonyum boyaları çok dar absorpsiyon bandına ve yüksek ekstinksiyon katsayısına (350.000 üzerinde)sahiptirler. Genelde 700 nm civarında absorpsiyon yaparlar. Heterosiklik son gruplar, (tiya)pyrilium ve quinolinium absorpsiyonu , kararlılığın azalmasına rağmen, yakın infrared bölgeye kaydırır. Bu bileşikler, düşük enkstinksiyon katsayısı ile genişlemiş absorpsiyon eğrisine sahiptirler ve suda çözünmezler. Heterosiklik son grupların kullanılmasına alternatif olarak, Bello, elektronca-zengin anilin türevleri kullanmıştır. Elde edilen boyalar yaklaşık 800 nm'de absorpsiyon yapar ve heterosiklik son gruplarından farklı olarak ısı ve ışığa karşı yüksek kararlığa sahiptirler.

2.7.2.7. Nikel Ditiyolenler Ve İlişkili Bileşikler

Metal Kompleksleri; özellikle ditiyoller, okzatiyoller ve diaminlerin nikel kompleksleri çok geniş çapta çalışılmaktadırlar. Bileşiklerin bu sınıfı 750'den 1200 nm aralığındaki yakın infrared bölgesi içerisine doğru çok iyi absorbsiyon yaparlar. Maksimum absorbsiyon ve ekstinksiyon hem liganda hem metale bağlıdır. Romaik diaminin nikel kompleksi en yüksek ekstinksiyon katsayısına (53.200) sahip olmasına rağmen ditiyo komplekslerinden daha düşük dalga boylarında (790 nm) absorbsiyon yapar. Genelde, ligandtaki elektron donor gruplar batokromik kaymaya neden olurlar. Örneğin, bazı bileşiklerde R = H durumunda 866 nm'de R =OMe durumunda 925 nm 'de absorbsiyon yaparlar.

İnfrared absorblayıcı bu grubun genel özelliği , metalin genellikle alışılmadık bir şekilde yüksek oksidasyon hallerinde bulunmasıdır. Örneğin, oksidasyon basamakları; Nikel (normalde 2) için 3 ve 4 iken Kobalt (normalde 3) için 4 'tür. Bu bileşikler iyi bir görünür pencere ve renksiz infrared absorblayıcıları için en iyi alternatiflerden birini sunmaktadır. Hatta bunlar siyanin, trifenilmetan, arilimmimium ve Squarilium infrared absorblayıcılarından daha kararlı yapıya sahiptirler.

2.7.2.8. Kinonlar

Kinon infrared absorblayıcıları çok geniş bir çapta araştırılmakta olan bir diğer infrared absorblayıcı sınıfıdır. Kinon infrared absorblayıcıları 4 sınıfa ayrılabilirler;

1- Basit naftakinonlar

2- Genişletilmiş kinonlar

3- CI Disperse mavi 60 çeşitleri ve

4- Benzo kinonlar.

I.Basit naftakinonlar

Basit naftakinonların, absorbsiyonları yaklaşık 800 nm 'ye kadar genişleyebilir. Maalesef, bu basit naftakinonlar genellikle düşük stabiliteye sahiptirler. Bu alanın öncüsü olan Griffiths, özellikle disiyanonaftakinon infrared absorblayıcıların tipik bir örneğidir. Sonuç olarak, basit naftakinonlar, optik bilgi depolaması için NEC tarafından büyük oranda patentlenmişlerdir.

II.Genişletilmiş kinonlar

Genişletilmiş kinonlar, naftakinonlar ile antrakinonların delokalize π-sistemi içerisinde genişletilmiş formudur. Bunlarda Japon firmaları tarafından özellikle NEC tarafından optik bilgi depolamasında kullanılmak üzere değerlendirilmektedirler.

Hem basit kinonlar hem de genişletilmiş kinonlar çoklu absorbsiyon bandlarına sahiptirler ki bazıları görünür bölge aralığında absorbsiyon yaptıklarından oldukça renklidirler.

III.CI Disperse mavi 60 çeşitleri

CI Disperse mavi 60, tek gerçek antrakinon boyasıdır. Kimyasal modifikasyon ile tipik olarak 700 – 850 nm bölgesini içeren yakın infrared bölgesinde absorbsiyon yapan genel yapının analogları üretilir. CI Disperse mavi 60 çeşitlerinin likit kristal görüntüleyicilerinde kullanıldığı için türetilmiş infrared absorblayıcıların likit kristal görüntüleyicilerinde kullanılması hiç de sürpriz değildir.

IV.Benzokinonlar

Benzokinon infrared absorblayıcıları naftakinon ve antrakinon çeşitlerine nazaran daha az üzerinde çalışılan infrared absorblayıcı türüdür. Kayda değer bir oranda bu sınıf yüksek ekstinksiyon katsayılarına sahiptir.

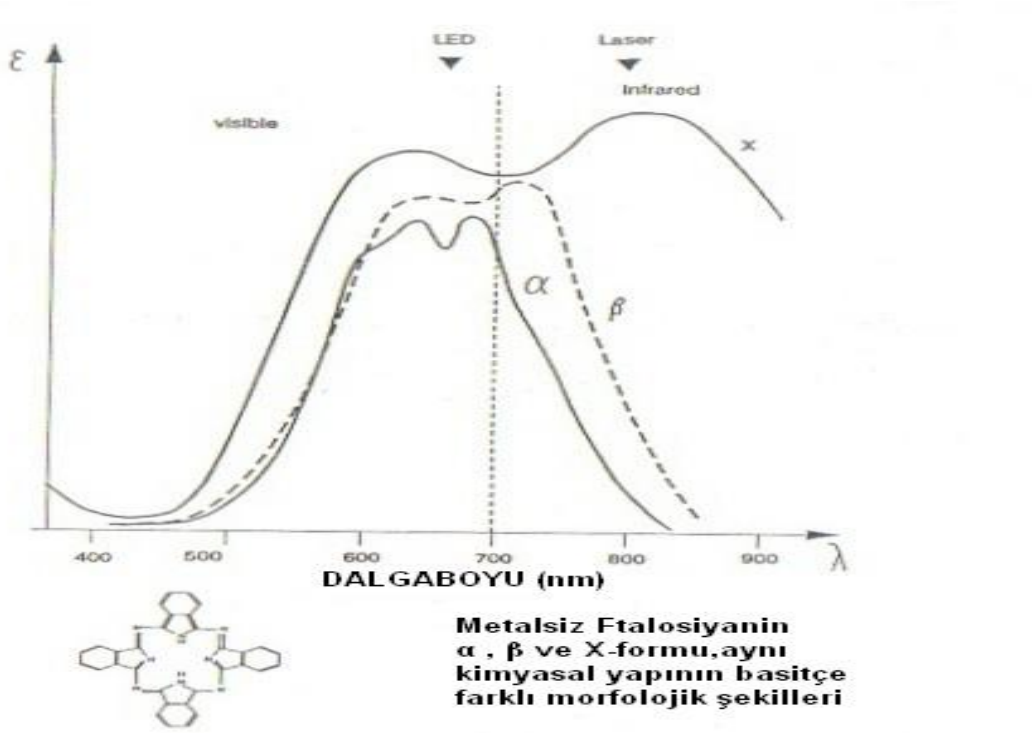
2.7.2.9. Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler bilinen en stabil ve kuvvetli kromojenlerdir. Mavi ve yeşil renklidirler ve zaten yakın – infrared 'e yakın absorbsiyon yaparlar. Bu yüzden yakın – infrared absorblayıcıların elde edilmesi için ftalosiyanin kromojenler kullanılmaktadırlar.
Temel olarak ftalosiyaninlerin absorbsiyonunu kırmızıdan yakın – infrared 'ye doğru kaydırmak için 4 yaklaşım yapılabilir;

1- Polimorfik pigmentler
2- Metallendirme
3- Donör substitüentler
4- Genişletilmiş konjugasyon

I.Polimorfik pigmentler

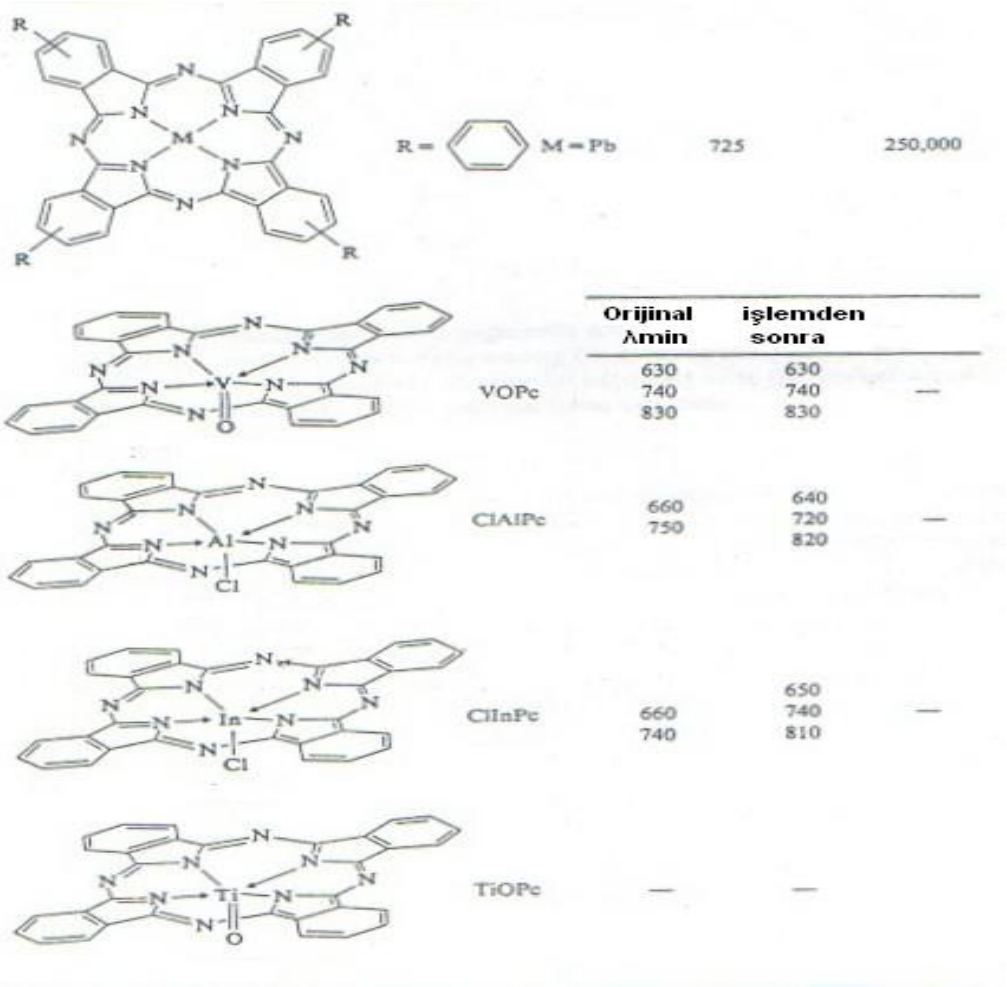
Hem metalsiz hem de metalli ftalosiyaninin polimorfları bilinmekte ve ticari olarak kullanılmaktadır. En yaygın polimorfları alfa ve beta formlarıdır. Bunların her ikisi de 660 – 690 nm civarı görünür alanda maksimum absorbsiyon yaparlar. Bununla beraber X – formu metalsiz ftalosiyanin tipik ftalosiyaninlerin absorbsiyon yaptıkları 660 nm 'de bir pik verirken başlıca pikleri 830 nm'de yakın – infrared bölgesinde görülmektedir. X – formu metalsiz ftalosiyanin özellikle organik fotoiletkenlerde yük üretim materyali olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.37 Metalsiz Ftalosiyaninin α, β ve X-formlarının Absorbsiyon Spektrumları

II.Metallendirme

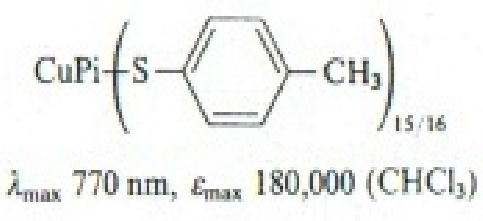
Merkez metal atomu, ftalosiyaninlerin spektral özellikleri üzerinde büyük etkiye sahip olabilir ve bu etki infrared absorblayıcıların elde edilmesinde kullanılmaktadır. Bakır metali genellikle ftalosiyanin boya ve pigmentlerinde kullanılır. Bakır ftalosiyaninler görünür bölge spektrumun kırmızı alanında absorbans yaparlar ve mavi ile yeşil renk verirler. Titanyum, indiyum, alüminyum, vanadyum ve kurşun vs.. gibi metaller ise ftalosiyanin absorbsiyonunu yakın – infrared bölgesine doğru kaydırırlar(Şekil 2.38**)**. X – formu metalsiz ftalosiyaninler gibi bu bileşiklerde, renk filtrelerinde yeşil pigment olarak kullanılan kurşun ftalosiyanin hariç organik fotoiletkenlerde yük üretim materyalleri olarak kullanılmaktadırlar.



Şekil 2.38 Ftalosiyanin İnfrared Absorblayıcıları

III.Donör substitüentler

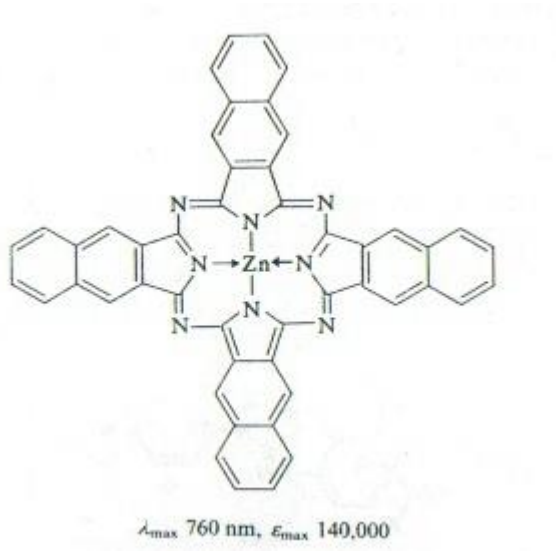
Ftalosiyanin molekülleri içerisine elektron verici substitüentlerin girişi batokromik kaymaya neden olur ve absorbsiyonu yakın – infrared bölgesine çeker. BASF; IR absorblayıcısı amino substitüe ftalosiyanin ve ICI, grup 5B ve 6B atomları(Örneğin azot, sülfür ve selenyum) ile substitüe ftalosiyanin olarak patentlenmiştir(Şekil 2.39).



Şekil 2.39 Donör sübstiüent

IV.Genişletilmiş konjugasyon

Genişletilmiş konjugasyonda ftalosiyanin absorbsiyonunu yakın – infrared bölgesine çeken diğer bir durumdur. Konjugasyonu arttırmanın diğer bir yolu hidrokarbon iskeletinin uzatılmasıdır. Bu yüzden naftaloftalosiyanin (Şekil 2.40) bir infrared absorblayıcısıdır. Diğer bir teknik ise diazolama ve ftalosiyanin iskeletine azo grupları sunacak çifte amino ftalosiyaninlerdir. Ftalosiyanin boya ve pigmentleri olağanüstü bir şekilde parlak (dar absorbsiyon eğrilerine sahiptirler), kuvvetli (ϵ_{max} 200.000'e kadar) ve dayanıklıdırlar. Sonuç olarak, ftalosiyanin temelli infrared absorblayıcılarında bu özelliklere sahip olması beklenebilir.



Şekil 2.40 Çinko Naftolosiyanin

2.7.2.10. Azo

Azo boyaları, sarı, kırmızı, mavi, yeşil hatta siyaha kadar tüm görünür bölge spektrumunu kapsar. Nitro grupları içeren 2:1 Krom(III) azo boya kompleksleri genelde siyah renktedir. Azo grupları ile konjugasyon arttırılarak absorbsiyon yakın infrared bölgesine doğru kaydırılabilir. Her iki türünde ısı ve ışığa karşı dayanıklılığı belirtilmiştir. Bilinen poliazo boyaları yakın infrared bölgesine doğru genişleyen geniş absorbsiyon bandlarına sahiptirler. Trisazo boya buna örnek olarak verilebilir, ve absorbsiyonu visible bölge içerisindedir ve siyah renktedir. Bu çeşit boyalar organik foto iletkenlerde yük üretim materyali olarak kullanılmaktadır. Tiyazol boyaları gibi sülfür heterosiklikleri ve güçlü elektron çekici gruplar içeren azo

boyalarıda infrared de absorbsiyon yaparlar. Bu çeşit boyaların yüksek boyama kuvvetleri oldukları belirtilir. ($Є_{max}$ > 70.000)

2.7.2.11. İndoanilinler

İndoanilinler geleneksel halojen fotografisindeki siyan renklerin üretildiği boyalardır. 660 nm civarında maksimum absorbsiyona sahiptirler. Kinon halkası içerisine siyano gibi güçlü elektron çekici grupların eklenmesiyle, maksimum absorbsiyonu 800 nm'ye kadar kaydırmak mümkündür.

2.7.2.12. Donör – Akseptör Moleküller

Çok iyi bilinen kendi sınıfları olan, azo boyaları ve indoanilin boyaları donör – akseptör kategorisine de düşmektedirler. Donör – akseptörlerden infrared absorblayıcıları üretmek için çok kuvvetli donörler ve akseptöerler gerekmektedir.

2.7.2.13. Diğer Sınıflar

Bunlar indantron, sülfür boyaları ve anilin siyahları gibi vat boyalarını içerirler. Bu son bahsedilen kolorant çeşitleri kararsız ve belirsiz yapıya sahiptirler.

2.7.3. IR Absorblayıcıların Uygulamaları

IR absorblayıcıların uygulamaları ve sınıfları tablo 2.7.1.' de gösterilmiştir. Formata göre ve özellikle daha önce bahsedilmemiş elektronik ve reprografik uygulamalar üzerine büyük etkileri yazılmıştır.

2.7.3.1. Isı – Işın Engelleme

Etkili ısı – ışın engeli, 750 – 2000 nm aralığındaki yakın – infrared ışığının geniş absorbsiyonunu gerektirir. Bu yüzden; bu spektral aralıkta absorbsiyon yapan geniş bandlı IR absorblayıcıları gerekmektedir. Başlıca kullanım alanları; sıcak havalarda yapıların ve araba iç mekanlarının soğuk tutulması için cam ve plastik materyallerin modifikasyonudur. Örneğin, araba ön camları, bina camları ve tarımsal filmler.

Açıkça bellidir ki ürünlerin ömürlerinin uzun olması istenilmesi ve ortam koşullarının sert olmasından dolayı özellikle ışığa karşı yüksek dayanıklılık istenir. Günümüzde bu koşullara dayanabilecek bir çok infrared absorblayıcısı bulunmamasına rağmen en stabil kromojen olan ftalosiyanin gibi infrared absorblayıcılardan gelecekte bu zor şartlara dayanabilecek türevler üretilecektir.

2.7.3.2. Enerji Dönüşümü

Enerji dönüşümünde, IR absorlayıcıları, bazı termal olarak yürüyen prosesleri gerçekleştirmek için IR radyasyonunu ısıya dönüştürür. IR radyasyonu, yarı iletken lazerlerdeki 780 ve 830nm, bir Nd-YAG lazerindeki 1060 nm gibi yüksek spesifik lazer radyasyonu olabileceği gibi ksenon flaşındaki geniş band elekromanyetik radyasyonuda olabilir. Enerji dönüşümü için IR absorplayıcılar dar band ve geniş band olmak üzere iki basit tipe ayrılır.

I.Termal Görüntüleme

İnfrared absorblayıcıları, direkt termal görüntüleme ve de IR yayıcı lazerlerin kullanıldığı termal transfer işlemlerinde kullanılabilirler. Lazer termal görüntülemenin birçok avantajları vardır. En önemlisi ise, uygulamalarda hızın çok büyük miktarda artması ve daha yüksek çözünürlüğün elde edilmesidir. Gerçekten de eğer lazerler, termal görüntüleme işlemlerini geliştirebilirse aynı yolla elektrofotografide geliştirilmesinde lazerler kullanılabilir.

Genelde direkt termal görüntüleme, termal transfere nazaran daha düşük enerjiye gereksinim duyarlar. Çünkü; işlem sadece 70ºC gibi daha düşük sıcaklıktaki bir erimeyi içermektedir. Bu yüzden, 780 ve 830 nm' de radyasyon yayan yarı iletken lazerler gibi daha düşük enerjili lazerler kullanılmaktadır. Polaroid tarafından tanımlanan çok renkli direkt termal görüntülemede üç farklı lazer ve üç adet bunlara uygun lazer absorblayıcıları gerekmektedir. Termal wax transferi ve özelikle boya difüzyonlu termal transfer (D2T2) gibi termal transfer prosesleri daha fazla enerjiye gereksinim duyarlar, çünkü ortamdaki boyalar boya yüzeyinden alıcı yüzeye doğru transfer olmak zorundadırlar. D2T2 için yüksek sıcaklıklara (yaklaşık olarak 400 º C) ihtiyaç duyulur. Sonuç olarak, Nd – YAG gibi yüksek enerjili lazerler

gerekmektedir. Çünkü Nd – YAG lazerleri 1060 nm radyasyon yayan, yarı iletken lazerler ile kullanılan Nd – YAG lazerleri farklı infrared absorblayıcılarına ihtiyaç duyarlar.

Termal görüntülemeyi etkileyen lazerlerin ve uygun infrared absorblayıcılarının kullanılması halen çok yeni bir uygulamadır. İnfrared absorblayıcılarının çeşitli tiplerinin kullanımı çok gelişmemiştir. Yüksek verim için lazer çıkışlarında(genellikle 780 nm, 830 nm ve özelikle 1060 nm) infrared absorblayıcıları yüksek absorbsiyona ve iyi termal kararlılığa sahip olmalıdırlar. Bu kriterlere en yakın olan infrared absorblayıcıları Squariliumlar, Nikel Ditiyolenler Kinonlar ve Ftalosiyaninlerdir.

II. Tonerlerin Flaş Eritilmesi

Çoğu kopyalayıcılar ve printerlar son düzenlenme aşamasındaki kağıda toneri eriten sıcak silindirleri kullanırlar. Bu teknik, ofset ve parlak printler gibi kalitesi düşebilen bir temas işlemidir. Flaş erime çok çekici bir alternatiftir. Ksenon flaş enerji üretir ve bu karbon siyahı tarafından absorbe edilir ve erimeye sebeb verecek olan sıcaklığa dönüştürür. Flaş eritmenin avantajları daha geliştirilmiş print görünümü sağlayan temassız işlem ve arttırılmış hızıdır. Bununla beraber flaş erimenin hala bazı problemleri vardır.

Karbon siyahı , siyah tonerlerle beraber hem bir kolorant hem de bir infrared absorblayıcı olarak davranmaktadır. Bununla beraber, renkli toner durumunda hiçbir sarı, magenta (morumsu kırmızı) veya cyan kolorontlar infrared radyasyonu absorblarlar. Sonuç olarak infrared absorblayıcı, renkli tonerlerin flaş ertitilmesi için gereklidir. Tonerlerin sarı, magenta ve siyan renklerini etkilemesini önlemek için İnfrared absorblayıcılar renksiz olmalıdır; Termal olarak stabil ve toner reçineleriyle uyumlu olmalıdırlar. Bundan öte, absorbsiyon özellikleri ksenon flaşın emisyon spektrumu ile örtüşmelidir.

Agfa – Gevaert ve Fujitsu; ticari olarak toner flaş eritmeyi kullanan başlıca iki firmadır. Fujitsu, özellikle renkli tonerlerde toner flaş eritme işlemine destek olmak üzere infrared absorblayıcıların kullanıldığı çeşitli patentler yayınlamıştır. Anlatılan infrared absorblayıcı çeşitleri dimminyumlar ve ditiyolenlerin nikel boya

komplaeksleridir. Xerox'da , toner flaş eritme işlemi için infrared absorblayıcı olarak kullanılan siyaninlerin kullanılması hakkında patent almıştır.

III. Güneş enerjisiyle(Solar) ısıtma

İnfrared absorblayıcıları endüstriyel ve evsel amaçların her ikisi içinde suyun ısıtılma (ve buharlaşma) oranının hızını arttırmaktadır. Suya karşı dayanıklılık ve düşük maliyet bu işlem için özelliklerdir. Günümüzde, Nitrozo boyaları gibi demir kompleksleri kullanılmaktadır.

2.7.3.3. Optik etkiler (Lazer Radyasyonun Kullanımı)

Optik etkileri için kullanılan infrared absorblayıcıları, lazer radyasyonu ve elektromanyetik radyasyonu kullananlardan oluşur. kullananlar infrared absorblayıcıların optik etkileri; organik fotoiletkenleri ,optik bilgi depolamayı ve otomatik belirlemeyi içeren lazer radyasyonunu kullanır.

2.7.3.3.1. Organik Fotoiletkenler

Yeni nesil lazer yazıcılarda, GaAlAs lazerleri gibi yarıiletken lazerleri kullanılmaktadır. Bunlar 780 ve 830 nm'deki yakın IR 'de radyasyon yayarlar. Bu yüzden , bu bölgede maksimum hassasiyete sahip organik fotoiletkenlere ihtiyaç duyulur. Lazer yazıcılardaki organik fotoiletkenlerde kullanılan yük üretim materyalleri sadece 780 ve 830 nm'de yüksek absorbsiyona sahip olmakla kalmayıp istenilen pek çok kriteride sağlamak zorundadırlar. Mevcut infrared absorblayıcıların çeşitli kimyasal türlerden olan ftalosiyaninler, squarilyumlar, ve azolar en çok kullanılan infrared hassasiyetine sahip organik fotoiletkendir.

2.7.3.3.2. Optik bilgi depolama

Optik bilgi depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağrılmasıdır. Bilgiler, manyetik olarak hem disketlerde (Floppy disket gibi), hemde bantlarda (video bantları vs..) depolanmaktadır. Optik bilgi depolama ile ilgili yürütücü güç , her bir birim alanda depolanabilen bilginin miktarının artmasıdır. Normal olarak ,

optik bantların tek makarasına, 1 milyar sayfa yazıya denk gelen 1 terabyte (1 milyon megabyte) bilgi depolanabilecektir. İdeal olarak optik bilgi depolama ,manyetik bilgi depolama ile bilgilerin defalarca yazılıp okunması yani disk veya bandların tekrar kullanılabilir olması konusunda paralellik gösterir. Bunun gerçekleştirilmesi teknik olarak çok zor olduğundan ilk çalışmalar bir kez yazılıp çokça oku (WORM) optik disk fikri üzerinde yoğunlaşmıştı.

Yarı iletken lazer bilgileri optik disk üzerine yazar. Bu lazerler 780ve 830 nm 'de yakın infrared bölgesinde radyasyon yayarlar. Bunlar 10 mW gücüne sahip ve yaklaşık 1μ yarıçapında ışın yayarlar. Optik diskte, polymetilmetakrilat substratı üzerinde yakın infrared absorblayıcı ince ve düzenli filmi (1 – 0,1 μ) kaplanmıştır. Film spin kaplama ve vakum evaporasyonu gibi standart tekniklerle hazırlanır. Lazer radyasyon diske çarptığında ; infrared absorblayıcı radyasyonu absorblar ve bunu eritme işlemine yetecek kadar ısıya dönüştürerek(Bu sıcaklık 300 – 400 º C 'ye varabilir), derin olmayan bir çukurun oluşmasını sağlar. Bu çukurlar bilginin kaydını sağlar. Bu bilgiyi okumak için, ışının enerjisinin eritme işlemini gerçekleştiremeyecek kadar düşük enerjili bir lazer kullanılır. Bunun yerine dedektörler dikten yansıyan lazer radyasyonunun miktarını kaydederler. Disk materyalinin yüzeyinin bozulmadığı durumda çukurlar oluşmaz ve yüksek yansıma meydana gelir.

Optik disklerde kullanılmak için düşünülen infrared absorblayıcılardan istenilen pek çok kriteri sağlamaları gerekir;

1-) Lazer radyasyonunu kuvvetlice absorblamalı ve iyi bir çukur yapısı oluşturabilmek için erime noktası ne çok yüksek ne de çok düşük olmamalıdır (normalde 100 ve 200 º C arasında olmalıdır).

2-) Yansıtma kapasitesi yüksek olmalıdır.

3-) İnfrared absorblayıcılarının, ince ve düzgün film yapısında hazırlanabilmeleri kolay olmalıdır. Organik çözücülerde iyi çözünebilmeleri ve hem çözücünün buharlaşmasına karşı hemde yazıcı lazer ile yüksek sıcaklıklara ulaşıldığından iyi bir termal dayanıklılığa sahip olmak zorundadırlar.

4-) İnfrared absorblayıcıların uzun ömürlü olmaları istenir. Isıya, ışığa, atmosferik oksidasyona ve nem değişimlerine karşı dayanıklı olmalıdırlar.

5-) Çukurların keskin yapılara sahip olabilmeleri için termal iletkenlik düşük olmalıdır.

6-) Yazılmamış kısmın yansıtma kabiliyetinin lazer okuyucusunun devamlı kullanılması sırasında değişmemesi gerekir.

İnfrared absorblayıcılarının birkaç türü optik bilgi depolamada kullanım için çok ilgi görmektedirler. Bunlardan siyanin , yüksek absorbsiyon katsayılarına sahip olmasına karşın özellikle oksidasyona karşı düşük ömürlüdür. Bunun tam tersi durum; Squarilium ‘ da görülmektedirler. Bunlar da optik disklerde kullanılmaktadırlar ama siyaninlere göre daha uzun ömürlü olmalarına karşın daha düşük absorbsiyon katsayılarına sahiptirler. Nikel ditiyolenler optik disklerde kullanılmaya başlanmıştır. Ftalosiyaninler ise hem uzun ömürlü hem de yüksek absorbsiyon katsayılarına sahiptirler. Bundan dolayıda optik disklerde kullanılmak üzere en çok üzerinde çalışılan gruptur. Kinon sınıfı ise beklide optik disklerde kullanım için en çok ilgi çeken infrared absorblayıcı sınıfıdır.

2.7.3.3.3. Otomatik Tanımlama

Otomatik Tanımlama, optik kaynak ve dedektörün kullanıldığı makinenın bilgi okuyabilmesidir. En yaygın optik kaynaklar, He – N lazerler (633 nm) ve de kırmızı ışık yayan diyotlardır(LEDs), (yaklaşık olarak 660nm). Her ikiside görünür spektrumun kırmızı bölgesinde radyasyon yayarlar ve yarı iletken lazerler ve infrared LEDs ‘ler sırasıyla 780 -830 nm ve 900 nm’de absorbsiyon yaparlarfig11.11. en yaygın dedektörler silikon bazlı fotodiyot sıralarıdır. Bunların duyarlılık eğrilerinin geniş olmalarına karşın 900 nm’de yakın infraredde pik hassasiyetine sahiptirler. Sonuç olarak; infrared absorblayıcılar, etkili makine okuması için 800 ve 900 nm’de kuvvetlice absorbsiyon yaparlar.

Siyah, en önemli ticari renktir. En üstün siyah kolorant karbon siyah pigmentidir. Karbon siyahı, spektrumun görünür ve yakın infrared bölgesinin tüm alanında özellikle düzenlive sabit absorbsiyon yaparlar. Böylece hem iyi bir siyah renk ve yakın infrared bölgede iyi makine okuması sağlanmaktadır. Karbon siyahının diğer bir avantajı ise ucuz olmasıdır. Bununla beraber bazı eksiklikleride vardır. Bunlar pigmentlik doğasından kaynaklanmaktadır. Böylece karbon siyahının aşındırıcı özelliği aşınmaya sebebiyet verdiği gibi nokta matrisk baskıda kullanılan styli 'nin ve termal wax transfer baskıda kullanılan başlıkların ömrünü düşürür. Açıkçası, karbon siyahı basınca hassas ve direkt termal değilse karbonsuz kopyalamalarda kullanışsızdır. Burada trifenilmetan türünün ve ilişkili bileşiklerinin infrared renklerinin başlangıçları kullanılmaktadır. Beklide tüm bunların en önemlisi; karbon siyahının, mukavva kutular, otomotiv parçaları, posta, medikal ve askeri kayıtlar gibi malzemelerin bar kodlaması için hızla önem kazanan su ve çözücü bazlı ink – jet sistemlerde kullanılamaz.

Geleneksel boya bazlı mürekkepler, hem homoje siyah boya veya sarı, magenta ve siyan gibi boyaların karışımı olarak kullanılabilirler. Hiçbir mürekkep, yakın infraredde önemli bir absorbsiyonu yoktur. Bu yüzden, bunlar konvansiyonel IR lazerleri veya LED tarayıcıları tarafından okunamazlar. Bu mürekkepleri, mkinaların okuyabilmesi için IR absorblayıcılar eklenmelidir. Örneğin mürekkep sarı, magenta ve siyan olduğunda yakın infrared'te makinede okunabilir hale gelirler.

Makine okumasının veriminin belirlenmesindeki kritik parametreler baskı karşıtlık oranıdır. Baskı karşıtlık oranı, baskı ile zemin arasındaki yansımaların farkını ölçen parametredir. Çok iyi makine okumasına sahip mürekkepler baskı karşıtlık oranı % 75 'ten fazladır.

PCR = (RB – BO) x 100 / RB

RB = zeminden yansıma (genelde iyi bir kağıt için > 85 %)

RO = maddeden yansıma (genelde iyi bir mürekkep için < 18 %)

Otomatik Tanımlama işlemleri için en uygun infrared absorblayıcısı sınıfını bilmek için daha çok erkendir. Bununla beraber; başlıca düşünce, karbon siyahı temelli

düşük maliyetli mürekkeplere alışan kullanıcıların üzerinde maliyetin etkili olmasıdır. Böylece, Ftalosiyaninler ve çeşitli vat boya türevleri gibi infrared absorblayıcıların daha ucuz kromojenlerden üretilenleri ve daha yüksek absorbsiyon katsayılarına sahip olanlarının başarılı olması daha kolaydır. Eğer bu uygulamalar paralar, çekler, bono,senetler ve kredi kartlar vs… ile birleştirilebilinirse hazırda kullanılan ultraviyole bileşiklere nazaran daha fazla güvenlik özelliği desteklenebilir.

2.7.3.4. Optik Etkiler (Elektromanyetik Radyasyonun kullanımı)

İnfrared absorblayıcıları, optik etkilerinin kullanıldığı alanlar, fotografi, floresans, sıvı kristaller ve filtrelerdir.

Geleneksel gümüş halojen fotografisinde duyarlaştırıcısı olarak kullanılan infrared boyaları çok iyi bilinmektedir. Siyaninler, kullanılmakta olan infrared absorblayıcıları ve de boyalardır. Yakın infrared floresans, lazer boyalarında kullanılmaktadır. Genişletilmiş antrakinonlar infrared absorblayan sıvı kristal bileşikleri olarak kullanırlar. Yüksek stabilitelerinden dolayı antrakinonlar, filtrelerde kullanılmak üzere geliştirilmişlerdir. Antrakinon infrared absorblayıcıları da video ve televizyonlar gibi elektrikli eşyaların optik uzaktan kumandalarında kullanılmaktadırlar.

2.7.4. Renksiz İnfrared Absorblayıcıları

Renkli tonerlerin flaş erime ve güvenlik gibi birçok uygulamalarda ideal olarak infrared absorblayıcıların renksiz olmaları gerekmektedir. Bu yüzden aşağıda bahsedilen birçok nedenden dolayı bunun gerçekleştirilmesi kolay değildir. Tüm moleküllerde elektronik geçişin en uzun dalga boyuna katkı HOMO – LUMO geçişidir. Ultraviyole absorblayıcılar için bu 70 kcal/mol ‘den büyüktür. Boyaların HOMO – LUMO geçişleri 70 ve 40 kcal.mol^{-1} arasında olmak zorundadır. Bu normalde, $2P_z$ iyonunun elektron çiftini içeren kuvvetli elektron verici grubun sunulmasıyla gerçekleştirilebilinir. Bunların delokalize π – sistemleri ile etkileşimi, spektrumun görünür alanında absorbsiyon yapan yük transfer bandlarını üretir. Genellikle; bu artan konjugasyon, diğer moleküler orbital arasındaki enerji farklarını

dahi azaltır. HOMO – LUMO geçişinin 40 kcal.mol^{-1} den az olduğu durumlarda infrared absorblayıcıları elde edilebilirler. Bundan dolayı, diğer moleküler orbitaller arsındaki enerji seviyeleri diğer absorbsiyon bandına uygun olarak düşmektedir. HOMO – LUMO'nun 70 kcal.mol^{-1} 'den düşük olur. Ve bu yüzden rengi arttıran bu olay spektrumun görünür bölgesinde meydana gelir. İnfrared absorblayıcılarının eldesi sırasında HOMO – LUMO geçişlerinin 40 kcal.mol^{-1} 'den küçük, HOMO – NLUMO geçişi 70 kcal.mol^{-1} 'den büyük olmasını sağlayan sıra dışı moleküler enerji seviyeleridir.

2.7.5. Özet

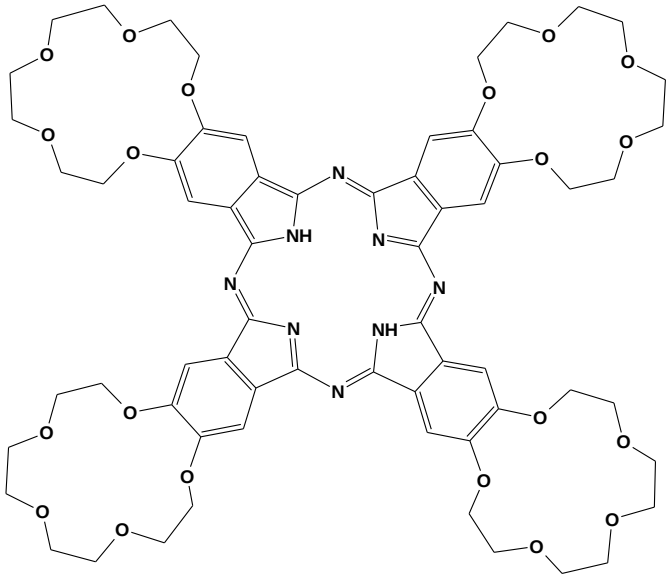
Yakın infrared absorbsiyonu yapan materyallere olan ihtiyaç son yıllarda çok büyük miktarlarda artmaktadır. İnfrared absorblayıcıların hızını arttıran başlıca 2 faktör; keşfedilmeleri, geliştirilmeleri ve yakın infrared'de çalışan silikon dedektör ve yarıiletken lazerlerin katı hallerinin ticari başarısıdır. IR duyarlı organik fotoiletkenlerin kullanıldığı lazer yazıcılar, termal teknolojilerde önemli bir etki yapan infrared lazerler ve sayfa yazıcılarında devrim yapmışlardır. İnfrared absorblayıcıların kullanıldığı bar kodlarının ink – jet baskısının önemi hızlı bir biçimde artmıştır. İnfrared absorblayıcılar için nonelektronik veya nonreprografik uygulamaları güvenlik, araba ön camları, mimari camlar ve tarımsal filmleridir.

2.8. Çeşitli Substitüe Ftalosiyanin Örnekleri

Kararlı ftalosiyanin molekülündeki benzen halkalarına çeşitli donor atomlar içeren hacimli substitüentler, alkil grupları, makrohetero halkalar ilavesi özellikle uygundur. Bu amaçlarla sentezleri grubumuzda gerçekleştirilen değişik tipte ftalosiyanin örneklerinden bazıları şu şekilde özetlenebilir.

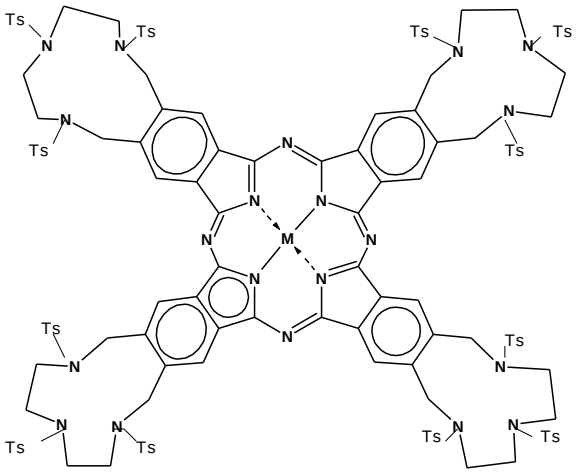
Makrosiklik bir madde sınıfı olan taç eterler grubumuz tarafından ilk defa kullanılarak, benzo 15-crown-5'in bromlandırıldıktan sonra CuCN ile kinolin veya piridin içinde siklotetramerizasyonu ile taç eter sübstitüe ftalosiyanin elde edilmiştir **[52]**. Bu reaksiyonda oluşan bakır ftalosiyanin organik çözücülerde çok iyi çözünmekte ve alkali

metal iyonları mevcudiyetinde agregasyon göstermektedir **[53]**. Bu bileşik, taç eterlerin alkali metalleri tutma özelliğinden yararlanılarak sulu fazdan organik faza metal iyonlarının geçişine olanak vermiştir. Sonuçlar katyonlar arasında en fazla ilginin Potasyum'a olduğunu göstermiştir. Bu taç eterli bakır ftalosiyanin aynı zamanda diskotik mesofaz adıyla bilinen yeni tip bir sıvı kristal türüne örnek oluşturmuştur (Şekil 2.41).



Şekil 2.41 Taç eter substitüe ftalosiyanin molekülü

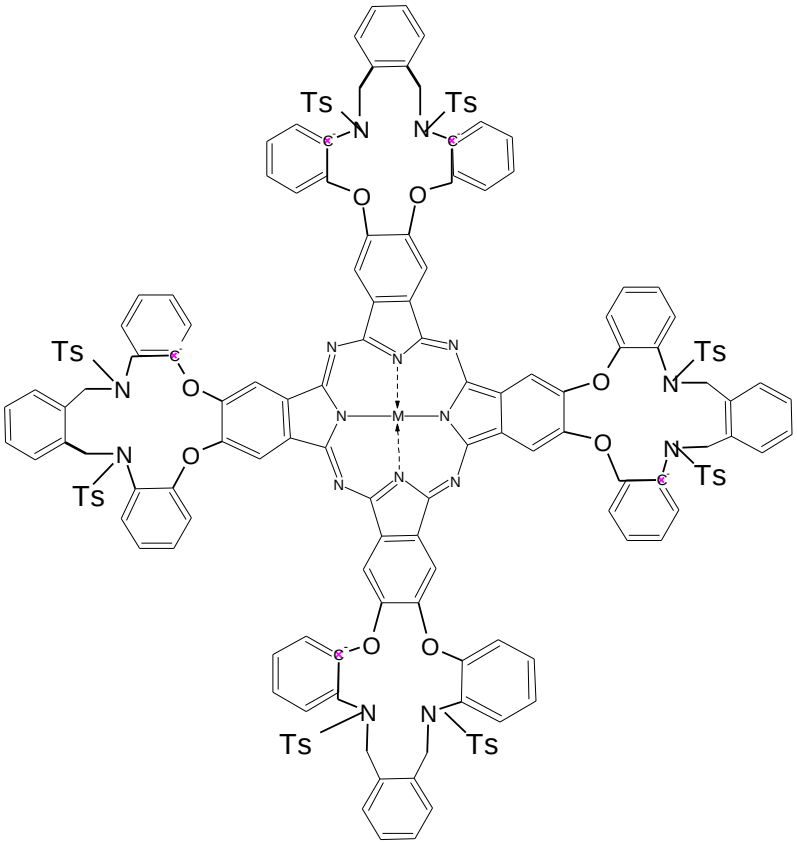
Ftalosiyaninlerle 14 veya 15 üyeli tetraaza halkaları ftalosiyanine eklendiğinde N-tosil halinde oldukça iyi çözünen ürünler ele geçmiştir **[54-56]**. Tosillerin koparılması ve başka geçiş metallerinin tetraaza halkası ile kompleks oluşturması sonucunda suda çözünen pentanükleer komplekslere ulaşılmıştır. Suda PH'ya bağlı olmaksızın daha iyi çözünen bir ürün, aza fonksiyonlarının kuaternerleştirilmesi ile elde edilmiştir (Şekil 2.42)



Şekil 2.42 Üyeli tiriaaza makrohalkaları ile substitüe ftalosiyanin

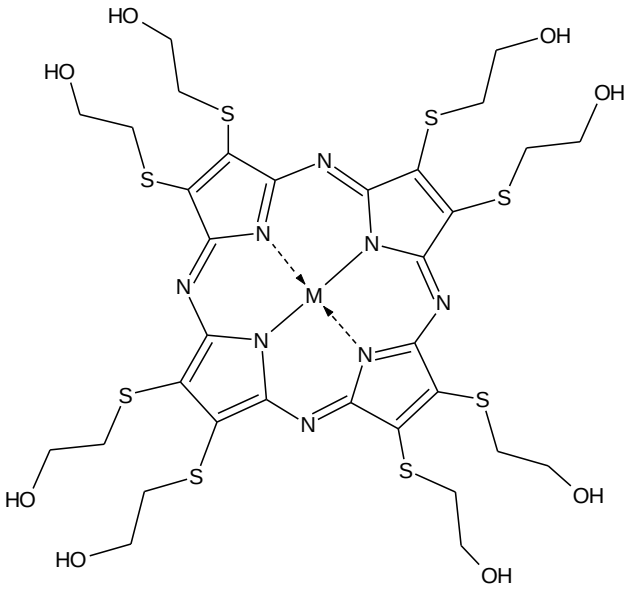
16 Üyeli tetrabenzodiazadioksa makrosiklik bileşiği sentezlenmiş, bu makrosiklik bileşiğin bakır(I) siyanür ile siklotetramerizasyonu ile bakır ftalosiyanin elde edilmiştir **[57]**. Bu ftalosiyanin periferal pozisyonlarda substitüe edilmiş 2 azot ve 2 oksijen grubu içeren makrosiklik halka sayesinde birçok organik çözücüde çözünebilmektedir (Şekil 2.43).

Kükürt köprüleri üzerinden dört taç eter grubuyla sübstitüe olmuş metalsiz ve Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Sn(II), Pb(II) ftalosiyaninler hazırlanmıştır **[58]**. 4-nitroftalonitril ile 4′-sulfanil-benzo-15-crown-5'in reaksiyonuyla elde edilen dinitrilin siklomerizasyonu, taç eter içeren diğer ftalosiyaninlerde olduğu gibi birçok çözücüde çözünebilen ftalosiyanin sentezi ile sonuçlanmıştır.



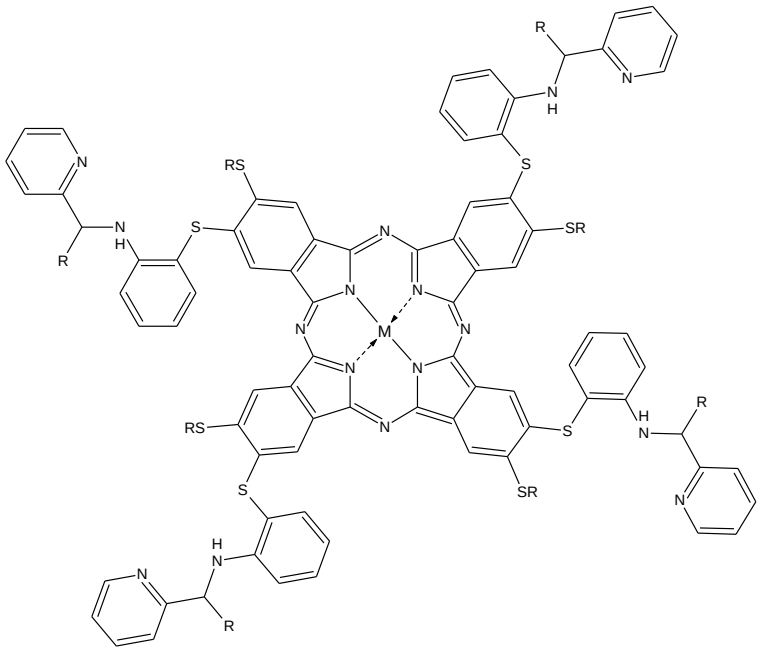
Şekil 2.43 Diazadioksa makrohalkaları ile substitüe bakır ftalosiyanin

Periferal pozisyonlarda sekiz adet hidroksietiltiyo grubu taşıyan metalli ve metalsiz ftalosiyaninler sentezlenmiş **[59]**, yapılan elektriksel ölçümleri yarı iletken aralıkta olduklarını göstermiştir (Şekil 2.44).



Şekil 2.44 Hidroksietiltiyo substitüe ftalosiyanin

Bir çalışmada; 1,2-dikloro-4,5-disiyanobenzen'in 4-pozisyonunun; 2-(2-pridilmetilamino) benzentiol, 5-pozisyonunun; hekzantiol ile reaksiyonu sonucu periferal pozisyonlarda dört adet üç dişli NNS ve dört adet alkil sübstitüentlerini içeren metalsiz ve metal ftalosiyaninler elde edilmiştir **[68]**(Şekil 2.45).



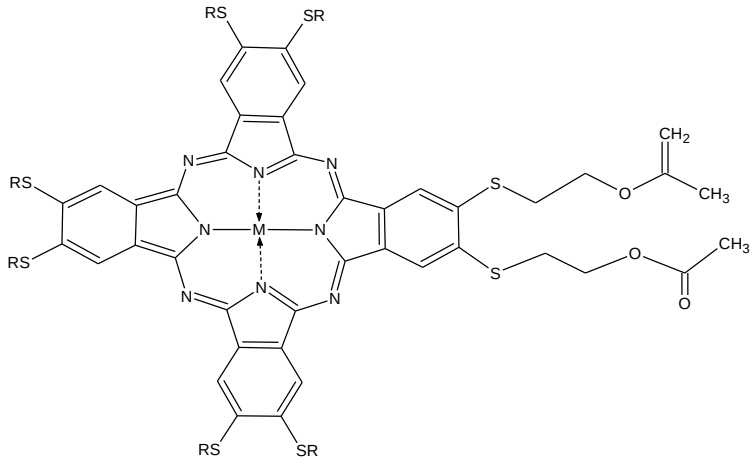
Şekil 2.45 Hacimli grup ve alkil zincir sübstitüe ftalosiyanin

Üzerinde çalışılan diğer bir konuda polimerik ftalosiyaninlerdir. Esnek taç eter köprülerinin ftalosiyanin ünitelerini birbirine bağlandığı düzlemsel ağ (network) şeklindeki polimer, tetrasiyano-18-crown-6'dan çıkılarak hazırlanmıştır **[60]**. Elde edilen polimerler yüksek ısıya oldukça dayanıklıdırlar, fakat iletkenlikleri düşüktür.

Polimerik ftalosiyaninler üzerinde yapılan çalışmalardan biri de, diagonal pozisyonda iki oksijen ve iki kükürt ihtiva eden 12 üyeli makrosikliğin network polimerleridir. Bu çalışmada, tetrasiyanodibenzo-[1,7-ditiya(12-crown-4)]'ün uygun metal tuzlarıyla siklomerizasyonu yoluyla network polimerler hazırlanmıştır. Düzlemsel yapıda bir polimer için, tetrasiyano türevi ve metal tuzlarının (2:1) mol oranı, en ideal orandır **[61]**.

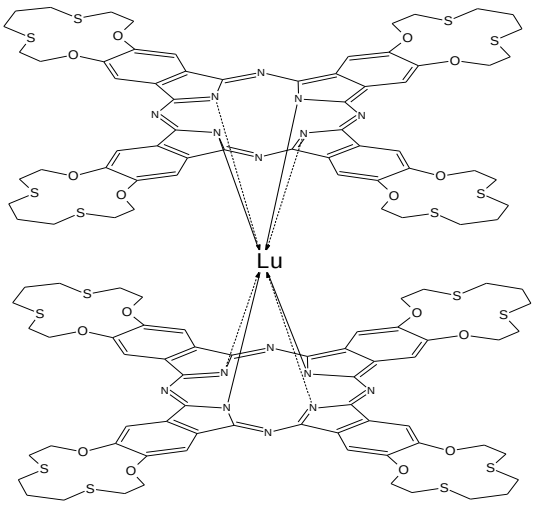
Asimetrik ftalosiyaninlerle ilgili bir çalışmada, heksakis (heksiltiyo) sübstitüe subftalosiyaninin, iki farklı iminoisoindolin bileşiğiyle reaksiyonu sonucu, organik solventlerde çok iyi çözünen asimetrik ftalosiyaninler elde edilmiştir **[62]**. Taç eter ve aza-eter grupları içeren asimetrikftalosiyaninler, bu eter gruplarını içeren diiminoisoindolin bileşiğiyle bor kompleksinin 1-klor naftalen ve dimetilsulfoksit (DMSO) karışımındaki reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir **[63]**.

Asimetrik ftalosiyaninlerle ilgili bir başka çalışmada istatiksel kondenzasyon yöntemi ile farklı substitüentler taşıyan nitril türevleri ile bir çok organik çözücüde çözünür metalli ftalosiyaninler sentezlenmiştir **[64-65]** (Şekil 2.46).



Şekil 2.46 Alkiltiyo substitüe asimetrik ftalosiyaninler

Sandviç yapısındaki Lutesyum bisftalosiyaninlerin, intrinsik elektriksel iletkenliği çok iyi kanıtlanmış bir özelliktir. Lutesyum bisftalosiyaninlerle ilgili bu çalışmada elde edilen N-asetil $LuPc_2$'nin organik çözücülerde, N-kuaternize $LuPc_2$'nun sudaki çözünürlüğü çözelti halinde elektrokimyasal incelemelerin yapılabilmesine olanak vermiş ve elektrokimyasal özellikleri siklik voltametri ölçümleri ile incelenmiştir **[66-67]** (Şekil 2.47) .



Şekil 2.47 N-Asetil Lutesyum ftalosiyanin

3. Çalışmanın amacı ve kapsamı

Koordinasyon kimyasının önemli bir kısmını oluşturan ve tetrapirol türevleri olarak adlandırılan ftalosiyaninler gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle pek çok bilim kolunun ilgi odağı olmaktadır. Işığa, ısıya, asitlere , bazlara karşı kararlı ,organik özellikleriyle çözücülerde ve suda çözünmemesi yaygın bir delilde pigment olarak kullanılmaları yanında, kimyasal sensör, katalizör, lazerler, yağlayıcılar, non – lineer optik malzemeler, kanser tedavisinde fotodinamik eleman, optik bilgi depolama sistemleri, yüksek enerji pilleri, elektromik gösterge cihazları, sıvı kristal renkli ekran uygulamaları gibi yüksek teknolojik kullanım alanlarına uygulamaları da her geçen gün artmaktadır.

Uygulama alanlarındaki bu çeşitliliği sağlayan faktörlerden biri, ftalosiyanin çekirdeğine bağlı fonksiyonel grupların ve merkezdeki metal atomunun farklılığıdır. Substitüe olmamış ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünür olmamaları , bu bileşiklerin özelliklerinin incelenmesi ve çeşitli uygulama alanlarında kullanılmalarında engel teşkil etmektedir. Ftalosiyanin kimyasındaki araştırmaların en önemli hedefi onların çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğünün arttırılmasıdır. Amaca uygun sübstitüe grupların ftalosiyanin halkasının periferal veya periferal olmayan konumlarına bağlanması ve farklı merkez metal iyonlarının kullanılmasıyla ftalosiyaninlerin çözünürlüğü arttırıldığı gibi ısısal kararlılık, elektriksel iletkenlik ve redoks potansiyelleri gibi uygulama alanlarında da önemli ek özelliklerin oluşması ve geliştirilmesi sağlanabilir. Bu amaçla grubumuz tarafından çözünürlüğü arttıran hacimli sübstitüentler, polar gruplar, hem alkil zincirler veya makro halkalar taşıyan farklı metal atomları ile kompleks oluşturmuş birçok ftalosiyanin sentezi gerçekleştirilmiştir. Son yıllarda sentezlenen titanyum ftalosiyanin bileşikleri ile ilgili gelişmeler oldukça ilgi çekicidir. Titanyum, vanadyum gibi oxo-metal ftalosiyaninler yüksek fotoiletken özellikleri, ilginç non-lineer optik özellikleri ve yakın IR bölgede absorbsiyon yapmaları ileri teknoloji malzemesi olarak kullanılmalarını sağlamaktadır. Ayrıca titanyum ftalosiyaninler eksenel olarak da sübstitüsyon içinde elverişlidirler. Bu çalışmada, özellikle organik çözücülerde veya suda çok iyi

çözünen, kromatografik yöntemlerle saflaştırılıp, spektroskopik olarak karakterize edilebilen alkil zincirlerle sübstitüe titanyum ftalosiyaninlerin sentezi ve unların eksenel sübstitüsyonu amaçlanmaktadır. Bu tip sübstitüentler, ftalosiyaninlerin çözünürlüğünü arttırmakta titanyum – okso ftalosiyaninlerin yakın IR bölgedeki absorbsiyonlarınıda olumlu etkilemektedir. Çalışmanın birinci aşamasında 4,5 - dikloro, 1,2 – disiyano benzen literatüre göre 4 reaksiyon basamağıyla sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiği, hekzantiyol ile reaksiyona sokularak elde edilen 1,2 – di (hekziltiyo) – 4,5 disiyanobenzen (**1**) bileşiği titanyum tuzu varlığında yeni tip oxo – titanyum ftalosiyanin (**3**) sentezi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Titanyum metalin eksenel konumlara ligand bağlayabilme özelliğinde yararlanılarak , eksenel pozisyona katekol bağlanmıştır(**5**).

Çalışmanın ikinci aşamasında ; bileşiği 2 – dimetil aminoetantiyol ile reaksiyon sokularak (**2**) sentezlenmiş, Bu bileşiğin titanyum tuzu varlığında yeni tip titanyum ftalosiyaninler sentezlenmiş (**4**). Eksenel konumlara katekol ligandı bağlanmıştır. Ayrıca (**4**) bileşiğini suda çözünür hale getirebilmek için metil iyodürle reaksiyonu ile grupların kuarternizasyonu (8) gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada yakın IR bölgede absorbsiyon yapan ve bu alanda yapılabilecek çalışmalarda kullanılabilecek bir ftalosiyanin sentezlenmiştir. Ara ürünlerin ve sentezlenen ftalosiyaninlerin önerilen yapıları elementel analiz, IR, UV-Vis, ve ^{1}HNMR yardımıyla saptanmıştır.

4. KULLANILAN MADDELER VE ALETLER

4.1. Maddeler

Kloroform, DMF, sülfat asidi, dumanlı nitrat asidi, ftalimid, etil alkol, metanol, tetrahidrofuran, %25'lik amonyak çözeltisi, diklormetan, tiyonil klorür, %5'lik sodyum bikarbonat çözeltisi, hekzantiyol, 2- dimetilaminoetantiyol, iyodometan, üre, toluen, potasyum karbonat, n-pentanol, titanyumtetraizopropilat, hekzan, etil asetat, aseton, Brenz katechin

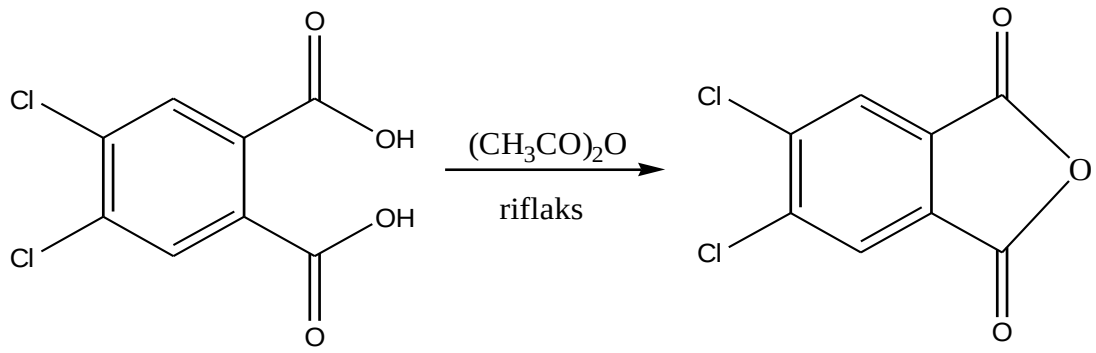
4.2. Aletler

IR : Mattson 1000 FTIR
UV : Ati-Unicam UV-2
NMR : Bruker AC-200 MHz

5. DENEYSEL KISIM

5.1. 5,6-Dikloro-1,3-İzobenzofurandion'un Sentezi:

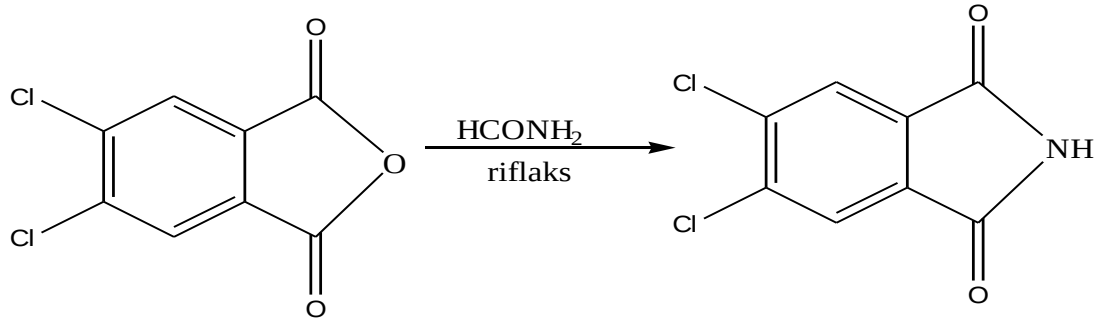
30 g (0.127 mol) 4,5-dikloro-2-benzendikarboksilik asit 70 ml asetik anhidrit ile 12 saat süreyle yağ banyosu üzerinde riflaks edilir ve oluşan asetik asit yavaş olarak kuruluğa yakın olacak şekilde distillenir. Geriye kalan açık bej renkli çökelti soğutulur ve önce petrol eteri ile daha sonra dietil eterle yıkanır. Beyaz renkli ürün 100°C de vakumda kurutulur. $C_8H_2Cl_2O_3$ Verim: 25.7 g E.N. 184-186˚C



Şekil 5.1. 5,6-Dikloro-1.3-İzobenzofurandion'un Sentezi

5.2. 5,6-Dikloro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion'un Sentezi:

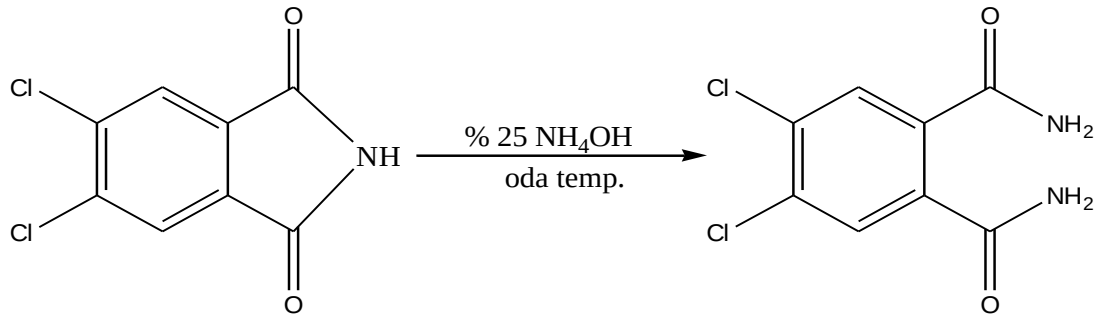
22 g (0,1 mol) 5,6-Dikloro-l,3-isobenzofurandıon 30 ml formamid içerisinde 6 saat süreyle riflaks edilir. Karışım soğuyunca oluşan çökelti bol suyla yıkanır. Elde edilen beyaz renkli ürün vakum etüvünde kurutulur, $C_8H_3NO_2$, Verim: 21,2 g (%98), EN. 193-195°C



Şekil 5.2. 5,6-Dikloro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion'un Sentezi

5.3. 4,5- Dikloro-1,2-benzendikarboksamid'in Sentezi:

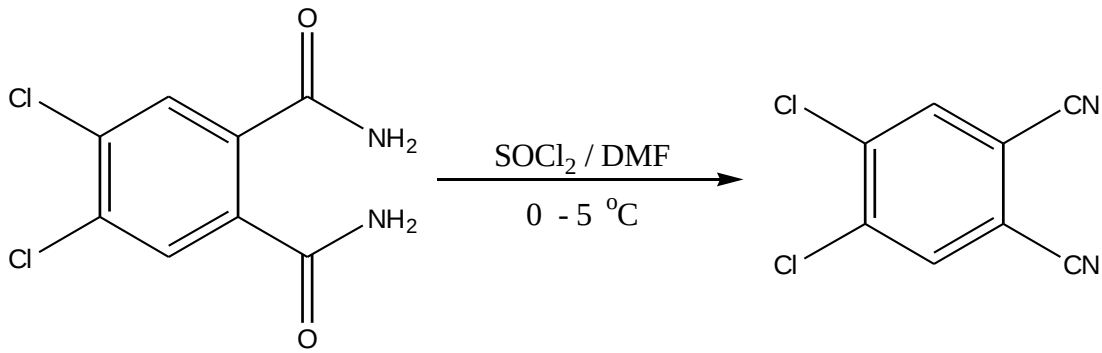
22 g (0,1mol) 5,6-Dikloro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion, 350 ml %25'lik amonyum hidroksit içinde oda temperatüründe 48 saat süreyle karıştırılır. Oluşan çok açık sarı renkli çökelti süzülür ve nötralleşene kadar saf suyla yıkanır. Çökelti etanolde çözülüp kristallendirilir. Beyaz renkli kristalize madde 100˚ C' de vakum etüvünde kurutulur, $C_8H_6CI_2N_2O_2$, Verim: 18g (%77), E.N. 245-247 C˚



Şekil 5.3. 4,5- Dikloro-1,2-benzendikarboksamid'in Sentezi

5.4. 4,5-Dikloro-benzen-1,2-dikarbonitril'in Sentezi:

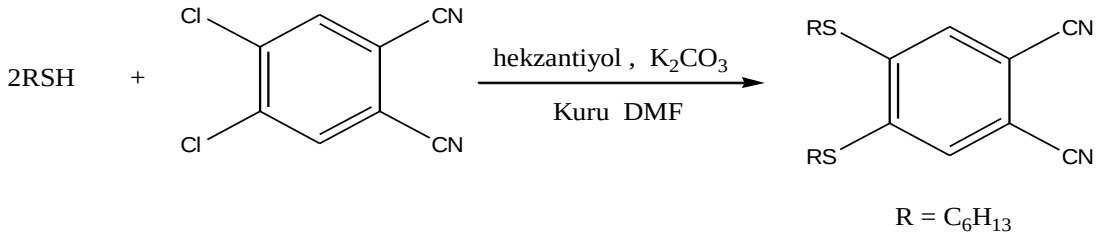
70 ml tiyonil klorür ($SOC1_2$). 0 ˚ C 'ye soğutulmuş susuz dimetilformamid içine ilave edilir ve sistem tümüyle azot atmosferinde tutulur. Daha sonra bu karşıma 20 g (0,086 mol) 4,5- Dikloro-1,2-benzendikarboksamid 2 saat sûrede ilave edilir. Karışım 5 saat 0-5° C arasında, daha sonra 12 saat süreyle de oda temperatüründe karıştırılır, içinde sarı renkli çökeltiler oluşan reaksiyon karışımı 700 ml buzlu – su karışımına yavaş yavaş ilave edilir. Çökeltiler süzülür, bol bol suyla yıkanır ve metil alkolden kristallendirilir. Beyaz kristalize ürün 100 ˚C'de vakumda kurutulur, $C_8H_2Cl_2N_2$ Verim 13 gr (%76), E.N. 182 – 184 ˚C



Şekil 5.4. 4,5-Dikloro-benzen-1,2-dikarbonitril'in Sentezi

5.5. 1,2 – Di(hekziltiyo) – 4,5 – disiyanobenzen'in Sentezi:

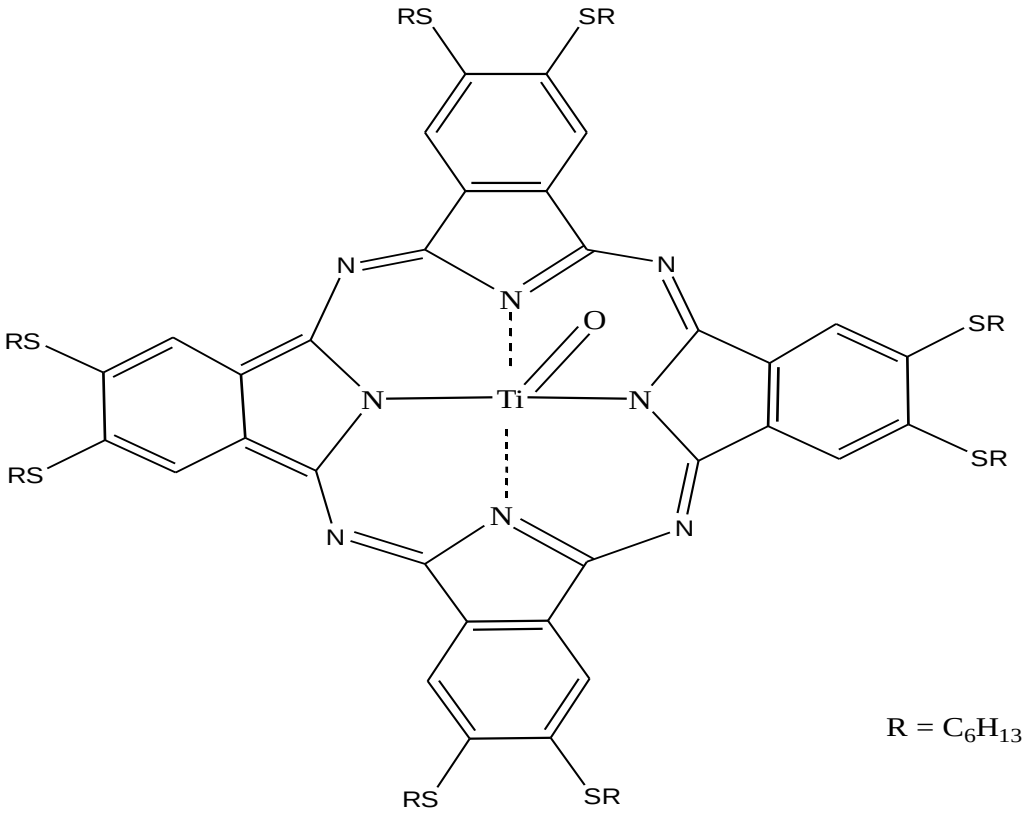
Hekzantiyol (7.165 g, 60.6mmol), kurutulmuş Dimetilformamid (35 cm^3) içerisinde azot atmosferi altında çözülür ve ardından 1,2 – dikloro – 4,5 – disiyanobenzen (5.91 g, 30mmol) karışıma ilave edilir. 15 dakika azot atmosferi altında karıştırılmaya devam edildikten sonra 2 saat içerisinde susuz K_2CO_3 (15 g, 109mmol) ilavesi yapılır. Reaksiyon karışımı 12 saat boyunca oda sıcaklığında azot atmosferi altında karıştırılır , 100 ml buzlu suya ilave edilir. Bekletilen karışım süzülür, elde edilen süzüntü nötralleşinceye destile suyla yıkanır , vakum etüvünde kurulur ve etanolden kristallendirilir. Sonuç olarak pamukumsu beyaz bir ürün elde edilir. $C_{20}H_{28}N_2S_2$, Verim: 8.55 g (%79) m.p. 70 ˚C



Şekil 5.5. 1,2 – Di(hekziltiyo) – 4,5 – disiyanobenzen'in Sentezi

5.6. (2,3,9,10,16,17,23,24 – oktakishekziltiyoftalosiyaninato) oksotitanyum(IV)'in sentezi:

1,2 – Di(hekziltiyo) – 4,5 – disiyanobenzen (180 mg, 0.5 mmol) ve üre (0,015 g, 0.025 mmol) kurutulmuş n-pentanol içerisinde karıştırılır ve mikropipet vasıtasıyla titanyum tetra(izopropilat) eklenir. Reaksiyon karışımı, azot atmosferi altında 140 ˚C sıcaklıkta 24 saat süre altında karıştırılır. Elde edilen siyahımsı karışım süzülür ve sıcak metanolle yıkanır, kurutulur. Elde edilen bu siyahımsı ham ürün dolgu maddesi olarak silikajel kullanılan kolon kromotografisinde etilasetat : hekzan (1:1) çözelti karışımı ile yürütülür, devamlı surette TLC ile kontrol elde edilir . Kolondan siyah – kahverengi band ayrılır ve çözücüsü uçurularak ürün saf olarak elde edilir. $C_{80}H_{112}N_8S_8OTi$, Verim: 0.45 g (%35) m.p. >200˚C



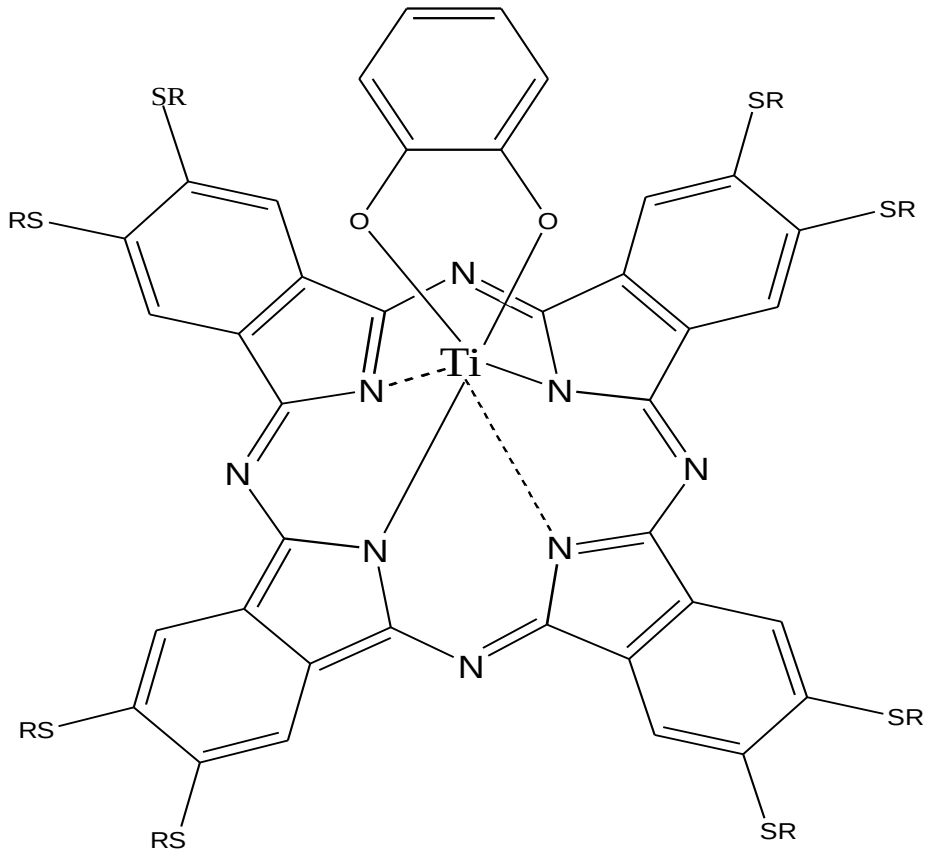
Şekil 5.6. (2,3,9,10,16,17,23,24 – octakishekziltiyoftalosiyaninato) oksotitanyum(IV)

Tablo 5.6 (2,3,9,10,16,17,23,24 – octakishekziltiyoftalosiyaninato) oksotitanyum(IV) ' e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	(%) C	%(H)	%(N)
Teorik Değer	63,79	7,50	7,44
Analiz Sonucu	63,34	7,76	7,19

5.7. Kateholato 2,3,9,10,16,17,23,24-(octakishekziltiyo)ftalosiyaninato titanyum(IV)'ün sentezi:

(2,3,9,10,16,17,23,24 – octakishekziltiyoftalosiyaninato) oksotitanyum(IV) (0.15 g, 0.1 mmol) ve katehol (0.011 g, 0.1 mmol) 20 cm^3 kloroform içerisinde kaynama sıcaklığında 5 saat azot atmosferi altında karıştırılır. Karışım soğutulduktan sonra çözücü uçurulur. Kuru ürün sıcak metanolle yıkanır. Yeşilimsi siyah ürün, hekzan : toluen (1:9) karışımının yürütücü olarak kullanıldığı kolon kromotografisi ile saf olarak izole edilir (dolgu maddesi olarak silikajel kullanılır). $C_{86}H_{116}N_8S_8O_2Ti$ Verim : 0,1 g (67%)



$R = C_6H_{13}$

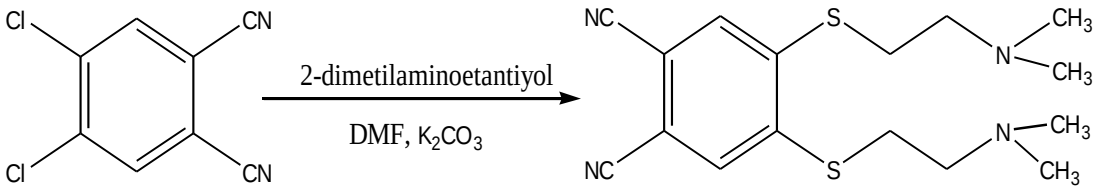
Şekil 5.7. Kateholato 2,3,9,10,16,17,23,24-(octakishekziltiyo)ftalosiyaninatotitanyum(IV)

Tablo 5.7 Kateholato 2,3,9,10,16,17,23,24-(octakishekziltiyo)ftalosiyaninatotitanyum(IV)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	(%) C	%(H)	%(N)
Teorik Değer	64,63	7,32	7,01
Analiz Sonucu	64,10	7,45	7,72

5.8. 1,2 – (4,5 – Dimetilaminoethilsulfanil)ftalonitril'in Sentezi:

Dikloroftalonitril (1g, 5.1mmol), kurutulmuş Dimetilformamid (15 cm^3) içerisinde azot atmosferi altında çözülür ve ardından 2-dimetilaminoetantiyol (1.45g, 10.2mmol) karışıma ilave edilir. 15 dakika azot atmosferi altında karıştırılmaya devam edildikten sonra 2 saat içerisinde susuz K_2CO_3 (2.1 g, 15.3mmol) ilavesi yapılır. Reaksiyon karışımı 72 saat boyunca oda sıcaklığında azot atmosferi altında karıştırılır , 250 ml buzlu suya ilave edilir. Bekletilen karışım süzülür elde edilen süzüntü nötralleşene kadar destile suyla yıkanır, kaba suyunu almak için Na_2SO_4 eklenir. Süzülür ve turuncu – kırmızı renkteki ligand elde edilir. $C_{16}H_{22}N_4S_2$, Verim: 1.25 g (%73) m.p. 140 ˚C



Şekil 5.8. 1,2 – (4,5 – Dimetilaminoethilsulfanil)ftalonitril'in Sentezi

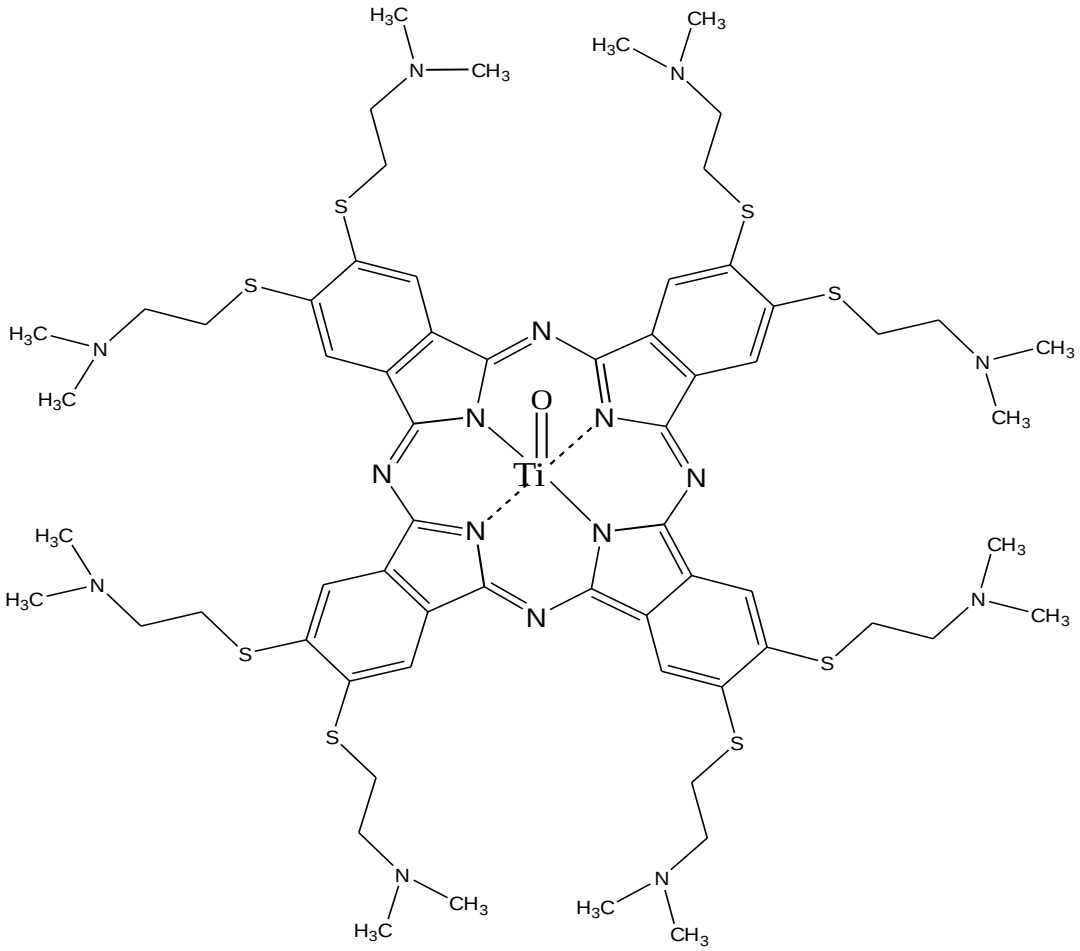
5.9. Oktakis(2 – Dimetilaminoethilsulfanil)ftalosiyaninato)oksotitanyum(IV)'ün Sentezi:

1,2 – (4,5 – Dimetilaminoethilsulfanil)ftalonitril (180 mg, 0.5 mmol) ve üre (0,015 g, 0.025 mmol) kurutulmuş n-pentanol içerisinde karıştırılır ve mikropipet vasıtasıyla titanyum(izopropilat)$_4$ eklenir. Reaksiyon karışımı, azot atmosferi altında 140 ˚C sıcaklıkta 24 saat süre altında karıştırılır. Elde edilen siyahımsı karışım nuçede süzülür ve sıcak metanolle yıkanır, kurutulur. Elde edilen bu koyu

renkli madde silikajelin kullanıldığı kolon kromotografisinde etilasetat : hekzan (1:1) çözelti karışımı ile yürütülür, TLC ile kontrol elde edilir . Kolondan siyah – kahverengi band ayrılır ve çözücüsü uzaklaştırılarak ürünümüz saf olarak elde edilir. $C_{64}H_{88}N_{16}S_8OTi$ Verim: 0.15 g (%27) m.p. >200˚C

Tablo 5.9 Oktakis(2 – dimetilaminoethilsulfanil)ftalosiyaninato oksotitanyum (IV)'a ait elementel analiz sonuçları

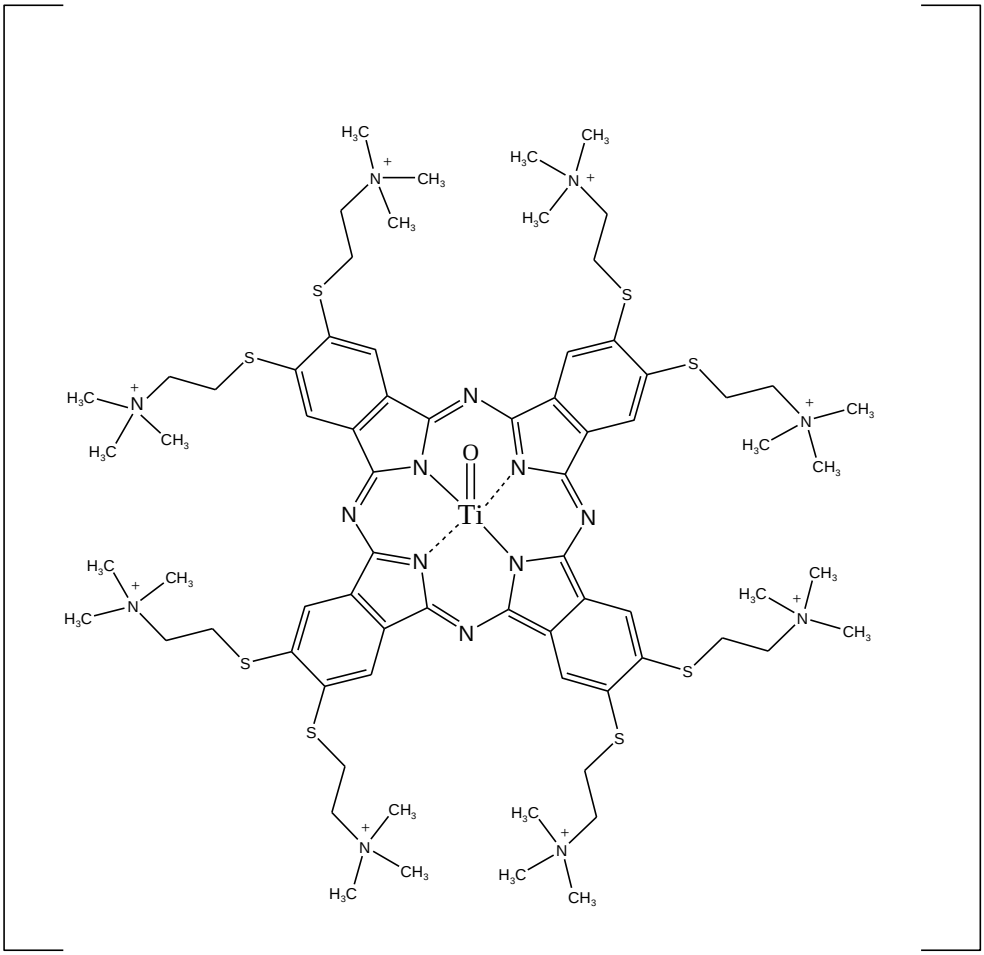
Elementel Analiz	(%) C	%(H)	%(N)
Teorik Değer	54,83	6,33	16,00
Analiz Sonucu	54,67	6,48	16,33



Şekil 5.9. Oktakis(2 – Dimetilaminoethilsulfanil)ftalosiyaninato)oksotitanyum(IV)

5.10. Oktakis(2 – Dimetilaminoethilsulfanil)ftalosiyaninato)oksotitanyum(IV) oktaiyodat'ın Sentezi:

Octakis(2 – Dimetilaminoethilsulfanil)ftalosiyaninato)oksotitanyum(IV) (70 mg) ve iyodometan , kloroform(4 ml) içerisinde 3 saat süresince kaynama sıcaklığında karıştırılır. Elde edilen ürün metanolle yıkanır ve vakum etüvünde kurutulurak saf ürün elde edilir.



Şekil 5.10. Oktakis(2 – Dimetilaminoethilsulfanil)ftalosiyaninato)oksotitanyum(IV) oktaiyodat

Tablo 5.10 Oktakis(2 – Dimetilaminoethilsulfanil)ftalosiyaninatooksotitanyum (IV) oktaiyodat'a ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	(%) C	%(H)	%(N)
Teorik Değer	34,07	4,42	8,83
Analiz Sonucu	34,31	4,65	8,42

6. Sonuçlar ve Yorumlar

Tetrapirol türevlerinden olan ftalosiyaninler, porfirinler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler sahip oldukları çok çeşitli özellikleri sayesinde ileri teknoloji malzemesi olarak geniş uygulama alanları bulduklarından yoğun bir şekilde araştırma konusu olmaktadırlar. Özellikle son yıllarda üzerlerinde araştırmaların yoğunlaştığı titanyum okso ftalosiyaninler gösterdikleri yüksek fotoiletkenlik , ilginç nonlineer optik özellikler , yakın IR bölgede yapmış oldukları absorpsiyon, diğer ftalosiyaninlerin düzlemsel olmayan ve eksenel pozisyonlara farklı ligand bağlamaya elverişli yapıları bizleri bu bileşiklerle çalışmaya yöneltmiştir. Bu çalışmada, alkil zincir gruplarla okta- sübstitüe çözünür titanyum ftalosiyaninlerin sentezi ve spektroskopik olarak karakterizasyonu amaçlanmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında, ticari olarak bulunabilen 4,5 – dikloro – 1,2 – benzenkarboksilik asitten başlayarak literatüre göre dört reaksiyon basamağı ile amaçlanan yeni maddelerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılacak 4,5 – dikloro – 1,2 –disiyanobenzen elde edilmiştir. Bu bileşiğin n – hekzantiyol ile reaksiyonu sonucu 1,2 – di(hekziltiyo) – 4,5 disiyano benzen (**1**) elde edilmiştir. Reaksiyon; azot atmosferinde, oda sıcaklığında, kuru DMF kullanılarak, susuz K_2CO_3 varlığında, bileşikteki klor gruplarının, hekzantiyol bileşiği ile nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu sonucu gerçekleştirilmiştir. 12 saat süre sonunda reaksiyon karışımı buzlu suya dökülerek çöktürülmüş, nötralleşinceye kadar su ile yıkanmış, etilalkolden kristallendirilmiştir. Yaklaşık %79 verimle elde edilen, erime noktası 70°C olan bu dinitril türevinin (**1**) IR spektrumunda 2240 cm^{-1}'de C≡N gruplarına ait gerilme titreşimleri, 2978 – 2876 cm^{-1} 'de alkil grupların varlığını gösteren C – H gerilim bandları , 1497 cm^{-1} 'de C = C gerilme titreşimleri ve C – S – C gruplarına ait pikler 1120 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

2,3,9,10,,16,17,23,24 – oktakishekziltiyoftalosiyaninato) – oxo titanyum (**3**), **1** bileşiğinin , azot atmosferinde titanyumtetraizopropilat ile kuru pentanol içerisinde, üre varlığında siklotetramerizasyonuyla % 35 verimle elde edilmiştir. Reaksiyon

140°C sıcaklıkta , yaklaşık 24 saat sürdürülmüş ve bu süre sonunda elde edilen siyahımsı renkli ham ürün sıcak metanol ve asetonla yıkanmış, kurutulmuş, silikajel malzeme kullanılan kolon kromatografisi ile (etilasetat:hekzan , 1:1) saflaştırılmıştır. **3** Bileşiğinin IR spektrumunda, nitril grupların karakteristiği olan (2240 cm^{-1} 'deki) keskin piklerin gözlenmemesi ftaloisyanin oluşumu için en önemli veridir. Ayrıca Ti = O gerilimine ait 961 cm^{-1} 'de gözlenen orta şiddetteki pik okzo gruplarının varlığını göstermektedir. Diğer gruplara ait piklerde (**1**) no'lu bileşikle hemen hemen benzer yerlerde gözlenmişlerdir.

3 Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde kloroform içinde alınan aromatik protonlara aitkimyasal kayma 8,6 ppm'de singlet olarak , S – CH_2 protonlarına ait kimyasal kayma 3,4 ppm'de triplet olarak, $SCCH_2$ protonlarına ait kimyasal kaymalar 1,99 ppm'de multiplet olarak C-CH_2C protonlarına ait kimyasal kayma 1,7ppm'de , CCH_2C protonlarına ait kimyasal kayma 1,44 ppm'de multiplet ve metile ait kimyasal kayma ise ~0,9 ppm'de triplet olarak gözlenmiştir.
Oksotitanyum ftalosiyanin **3**; katehol ile azot atmosferinde kloroform içersinde kaynama sıcaklığında ~5 saat reaksiyona girerek katekolato 2,3,9,10,16,17,23,24-(octakishekziltiyo)ftalosiyaninatotitanyum(IV) **5** bileşiği elde edilmiştir. Eksenel konumlarda katekol ile substitue edilmiş bu ham ürünün saflaştırılması kolon kromatografisi ile gerçekleştirilmiştir (silikajel; hekzan:toluen (1:9))[**69**]. Kolon kromatografisinde **5** bileşiğinin saflaştırılması yapılırken hidrolizlenerek yeniden bir önceki kademeye dönmemesi için yürütücü hekzan:toluen seçilmiştir. **5** bileşiğinin IR spektrumunda en önemli değişiklik 3 bileşiğinde gözlenen Ti=O gerilme pikinin yok olmasıdır. Bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumunda katekol grubunun eksenel pozisyona girmesiyle 4,18 ve 5,35 ppm'deki iki pik diğer grupların piklerine ilave olarak gözlenmiştir.

UV – Vis absorbsiyon spektrumu ftalosiyaninlerin karakterizasyonunda kullanılan önemli bir spektroskopik yöntemdir. Ftalosiyanin kompleksleri, biri görünür bölgede (600 – 700 nm) gözlenen Q bandı ve diğeri görünür bölgede (300 – 350 nm) gözlenen B bandı olmak üzere karakteristik iki pik verirler. **5** bileşiğinin elektronik spektrumu ve oksotitanyum ftalosiyanin **3** elektron spektrumları oldukça benzerdir ve okso grup ile katekol yer değiştirmesi önemli bir değişiklik yaratmamıştır. 3

bileşiğinin Q bandı 739 nm ‘de ve B bandı 336 nm’de iken, **5** bileşiğinin Q bandı 741 nm ‘de ve B bandı 335 nm’de gözlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında; başlangıç maddesi olarak dikloroftalonitril bileşiği kullanılmış ve bunun kuru DMF içerisinde, azot atmosferinde, K_2CO_3 varlığında 2 – dimetilaminoetantiyol ile yaklaşık ~72 saat süren reaksiyon reaksiyon sonucu saflaştırılarak %73 verimle Oktakis(2–Dimetilaminoethilsulfanil)ftalosiyaninato) oksotitanyum(IV) **4** elde edilmiştir.

Bu bileşiğin oksotitanyum ftalosiyanine (**4**) dönüşümü, (**3**) bileşiğinin sentez yöntemi ile tamamen benzerdir ve %27 verimle gerçekleşmiştir. Periferal substitüentler üzerinde bulunan amin grupların metiliyodür ile kloroform içinde yaklaşık üç saat kaynatılması sonucunda kuarternize gruplar taşıyan $TiOPc^{+}.8I^{-}$ (**6**) elde edilmiştir. **4** bileşiğinin IR spektrumunda C≡N, alkil CH gruplarına ait titreşimler 2953,2876 ve2800 cm^{-1} ‘de gözlenmiştir. Aynı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik protonlara karşılık gözlenen 8,9 ppm’deki kimyasal kaymalara ilave olarak S – CH_2 , N – CH_2 ve CH_3 gruplarına karşılık gelen pikler sırasyla 3.4, 3.9 ve 4,7 görülmektedirler. **5** bileşiğinim IR spektrumunda C≡N gruplarına ait gerilme titreşiminin yok olması buna karşılık Ti = O ‘e ait gerilme titreşiminin 961 cm^{-1} ‘de gözlenmesi önerilen bileşiğin gerçekleştiğini göstermektedir. Kuarternerleştirme IR ve ^{1}H-NMR spektrumunda önemli bir farklılaşmaya neden olmamıştır. **5** no’lu ftalosiyaninin UV –Vis spektrumları kloroform içerisinde alınırken , kuarternize, oksotitanyum ftalosiyanin ‘in UV – Vis spektrumu suda alınmıştır.

5 bileşiğine ait spektrumda 338 nm ve 739 nm’de görülen B ve Q bandları, molekül kuarternize olduğunda 378 ve 707’de gözlenmiştir.

Sonuç olarak ; bu tez kapsamında, titanyum ftalosiyaninler yeni bir örnek bileşik olarak değerlendirilebilecektir. Organik çözücülerde ve kuarternize edildiğinde suda çözülebilen simetrik yapıda iki farklı alkil grubuyla okta – substiüe ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Yakın IR bölgede absorpsiyon yapma özelliğine sahip titanyum ftalosiyaninler kükürt içeren alkil gruplarla sübstitüe edilmesi sonucunda elektronik spektra uzun dalga boyuna kaymış ve yeni maddeler olarak literatüre kazandırılmıştır.

Bu çalışmada elde edilen ftalosiyanin bileşikleri merkez metal iyonunu titanil grubu periferal substitüentlerinde oktakistiyo eter grubu olarak seçilmesi sonucunda yakın IR bölgesinde absorbsiyon yapan boyar maddelerin elde edilebileceği kanıtlanmıştır.

Kaynaklar

[1] **Moser, F.H. ve Thomas, A.L.,** 1963. *Phthalocyanine Compounds*, Chapman and Reinhold Publishing Cor., New York,

[2] **Braun, A. And Tcherniac, J.,** 1907. Uber die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phtalamid, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*,**40**, 2709-2714.

[3] **McKeown, N., B.,** 1998. Phthalociyanine Materials Synthesis, Structure and Function, *Cambridge University Press.*

[4] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.,** 1989. *Phthalociyanines Properties and Application*, **1**, VCH, Weinheim.

[5] **Moser F.H., Thomas A.L** 1983. *The Phthalocyanines, Volume 1: Properties*, Boca Raton, Florida: CRC Press.

[6] **Leznoff C.C ve Hall T.W.** 1982. *Terahedron Letters*, 23: 3023.

[7] **Thompson J.A., Murata K., Miller D.C., Stanton J.L., Broderick W.E., Hoffman B.M. ve Ibers J.A.** 1993. *Inorganic Chemistry*, 24:3162.

[8] **Wöhrle D., Eskes M., Shigehara K. ve Yamada A.** 1993. *Synthesis*, 194.

[9] **Ahsen V., Gürek A.G., Lüneau D. ve Pecaut J.** 2001. *Inorganic Chemistry*, 40:18: 4793.

[10] **de Cian A., Moussavi M., Fischer J., Weiss R.** 1985. *Inorganic Chemistry*, 24:3162.

[11] **Yang Y.C., Ward J.R. ve Seiders R.P.** 1985. *Inorganic Chemistry*, 24:1765.

[12] **Pawlowski G. ve Hannack M.** 1980. *Synthesis*, 287.

[13] **Koray A.R., Ahsen V. ve Bekaroğlu Ö.** 1986. *Journal Of The American Chemical Society, Chemical Communications,* 127: 932.

[14] **Wöhrle D., Meyer G. ve Wahl B.** 1985. *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemist an Physics,* 181:2127.

[15] **Wöhrle D. ve Preussner E.** 1985. *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemist an Physics,* 186, 2189.

[16] **Dulog L. Ve Gittinger A.** 1993. *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemist an Physics,* 194: 394.

[17] **McKeown N.B. ve Cook M.J.** 1990. *Journal Of The American Chemical Society, Perkin Transactions 1,* 1169.

[18] **Cammidge A.N., Cook M.J., Harrison K.J. ve McKeown M.C.** 1991. *Journal Of The American Chemical Society, Perkin Transactions 1,* 3053.

[19] **Mikhalenko, S.A., Barknova, S.V., Lebedev, O.L. and Luk'yanets, E.A.,** 1971. Phthalocyanines and related compounds IX. Synthesis and electronic absorption spectra of tetra-t-butylphthalocyanines, *Zhurnal Obshchei Khimii*, **41**, 2735-2739.

[20] **Hannack, M., Metz, J. and Pawlowski,G.,** 1982. Lösliche trans-di-1-alkinyl und poly-trans-ethinyl(tetraalkylphthalocyaninato)metal IVB Derivative, *Chemische Berichte* , **115** , 2836-2853

[21] **Kovshev, E., Puchnova, V.A. and Luk'yanets, E.A.**, 1971. Phthalocyanines and related compounds VI. Synthesis of dinitriles of substituted naphthalene-2,3-. . dicarboxylic acids, *Zhurnal Organisch Khimii*, **7**, 369-371.

[22] **Metz, J., Schneider, O. And Hanack, M.,** 1984. Synthesis and properties of substituted (phthalocyaninato) iron and (phthalocyaninato) cobalt compounda and their pyridine adducts, *Inorganic Chemistry*, **23**, 1065-1071.

[23] **Hannack, M., Meng, D.Y., Beck, A., Sommerauer, M. And Subramanian, L.R.,** 1993. Seperation of structural isomers of tetra-tert-butylphthalocyaninatonickel (II), *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 58-60.

[24] **Schmid, G., Sommerauer, M., and Hannack,M.,** 1996. Synthesis and chromatographic seperation of tetrasubstituted and un symmetrically substituted phthalocyanines. In phthalocyanines : Properties and Applications. Volume 4, ed. C.C. Leznoff and A.B.P. Lever, pp. 83- 181, VCH., New York

[25] **Marcucio, S.M., Svirskaya, P.I., Greenberg, S., Lever, A.B.P. Leznoff C.C. and Tomer, K.B.,** 1985. Binuclear phthlocyanines covalently linked through two-atom and four-atom bridges, *Canadian Journal of Chemistry*, **63**, 3057-3069.

[26] **Cariati, F., Galizzioli. D., Morazzoni, F., and Busetto, C.,** 1975. New adducts of phthalociyanine cobalt(II) with pyridine and 4- methylpyridine and their vibrational, magnetic and electronic properties I. Reactivity towards oxygen., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* , 556-561

[27] **Ghosez,P., Cote, R.,Gastonguay, L., Veilleux, G., Denes, G. And Dodelet, J.P.,** 1993. Characterization of a photoactive molecular semiconductor: oxititanium phthalociyanine, *Chemistry of Materials*, **5**, 1581-1590

[28] **Lowery, M.K., Staarshak, A.J., Esposito, J.N., Krueger, P.C., and Kenney, M.E.,** 1965. Dichloro(phthalocyanato)silicon, *Inorganic Chemistry*, **4**, 128

[29] **Ciliberto, E., Doris, K.A., Pietro, W.J., Reisner, G.M., Ellis, D.E., Fragala, I., Herbstein, F.H., Rather, M.A. and Marks, T.J.,** 1984. π-π interactions and bandwidths in molecular metals: a chemical, Structural, Photoelectron spectroscopic, and Hartree-Fock-Slateer study of monomeric and cofacially joined dimeric silicon phthalocyanines, *Journal of the American Chemical Society*, **106**, 7748-7771.

[30] **Cook M.J., Dunn A.J., Howe S.D., Thomson A.J. ve Harrison K.J.** 1988. *Journal . Of The American Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 2453.

[31] **Koshev E.I., Puchnova V.A. ve Luk'yanets E.A. 1971.** *Zhurnal Organisch Khimii*, 7: 369.

[32] **Sastre, A., del Rey, B. and Torres, T.,** 1996. *J. Org. Chem.*, **61**, 8591.

[33] **Clarkson, G. J., Hassan, B. M., Maloney, D. R. M. And Mckeown, N. B.,** 1996. Thermotropic and Lyotropic Mesophase Behavior of Some Novel Phthalociyanine-Centered Poly(oxyethylene)s, *Macromolecules*, 29, 1854-1856.

[34] **George, R. D., Snow, A. W., Shirk, J. S., Barger, W. R.,** 1998. *J. Porphyrins Phthalociyanines*, **2**, 1.

[35] **Idelson E.M., U.S Pat.,** 4,961,654, 1967; Chem. Abstr. 71(1969) 171797m.

[36] **Suito, E., Uyeda, N.,** 1980. *J. Phys. Chem.*, **84**, 3223.

[37] **Suito, E., Uyeda, N.,** 1963. *Kolloid Z.U.Z.Polym.*, **193**, 7.

[38] **Sharp, H.J., Lardon, M.,** 1968. *J. Phys. Chem.*, **72**, 3230.

[39] **Moser, F.H., Thomas, A.L.,** 1983. *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications.*, CRC, Boca Raton, Florida, **11**.

[40] **Lee L.K, Sabelli N.H. ve Le Breton P.R.** 1982. *Journal of Physic Chemistry,* 86.

[41] **Taube R.** 1974. *Pure Appllied Chemistry,* 38(3);427.

[42] **Lever A.BP., Licoccia S., Magnell K., Minor C. ve Ramaswamy B.S.** 1982. *Adv. Chem. Ser.,* 201: 237.

[43] **Elvidge, J.A ve Barot, N.R,** 1977. *The Chemistry of Double Bounded Functional Groups,* Part II, Willey, London.

[44] **Elvidge, J.A ve Golden, J.H.,** 1957. Conjugated Macrocycles.XXVIII. Adducts from Diiminoizoindolin and Arylene-m-diamines and a New Type Cross-conjugated Macrocycle with Three-quartersof The Chromophore of Phthalocyanine, *J.Chem. Soc.,* 700-709

[45] **Hanack, M., Haberroth, K. ve Rack, M.,** 1993. Sythese und Charakterisierung von Substituierten Nickelhemiporphyrazinen, *Chem. Ber.,* 126: 1021-1024.

[46] **Leznoff, C.C., Greenberg, S., Khouw, B. ve Lever, A.B.P.,** 1987, The Synthesis of Mono- and Disubstituted Phthalocyanines Using a Dithioimide, *Can. J. Chem.*, 65: 1075-1713.

[47] **Hurley, T.J., Roloinson, M.A. ve Trotz, S.I.,** 1967. Complexes Derived from 1,3-Diiminoizoindolne-Containing Ligands. II. The Stepwise Formation of Nickel Phthalocyanine, *Inorg. Chem.,* 6: 389-392.

[48] **Oliver, S.W. ve Smith, T.D.,** 1987. Oligomeric Cyclization of Dinitriles in the Synthesis of Phthalocyanines and Related Compounds: The Role of the Alkoxide Anion, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II,* 1579-1582.

[49] **Easpard, S.,** 1987. Synthesis of 2,4,17,24-Tetra-t-Butil Phthalocyaninato Zn(II) and Identification of Its Reaction Mechanism, *Tetrahedron,* 43: 1083-1089.

[50] **Barret, P.A., Dent, C.E. ve Linstead, R.P.,** 1936. Phthalocyanines Part VII., Phthalocyanine as a Co-ordinating Group. A General Investigation of The Metallic Derivatives, *J. Chem. Soc.*, 1719-1736.

[51] **Gregory, P.,** 1991. *High Tecnology Applications of Organic Colorants*, Part IV, pp. 215-253, Plenum Press, New York

[52] **Koray AR., Ahsen V., Bekaroğlu Ö.,** 1986. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. 932.

[53] **Ahsen V., Yılmazer E., Ertaş M., Bekaroğlu Ö.,** 1988. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 401.

[54] **Bayır A., Hamuryudan E., Bekaroğlu Ö.,** 1999. *J. Chem Research.* (S) 702 ; (M) 3030.

[55] **Koçak M., Cihan A., Okur Aİ., Bekaroğlu Ö.,** 1991. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 577.

[56] **Gurek A., Ahsen V., Gül A., Bekaroğlu Ö.**, 1991. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3367.

[57] **Hamuryudan E., Bekaroğlu Ö.**, 1993. *J. Chem Research.* (S), 460.

[58] **Musluoğlu E., Bekaroğlu Ö.,** 1994. *J. Chem Research.* (S), 420.

[59] **Bayır A., Hamuryudan E., Gürek A., Bekaroğlu Ö.**, 1997. *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, 1, 349.

[60] **Ahsen V., Yılmazer E., Bekaroğlu Ö.,** 1988. *Makromol. Chem*. 189, 2533.

[61] **Gürek A., Bekaroğlu Ö.,** 1997. *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, 1, 67.

[62] **Dabak S., Gül A., Bekaroğlu Ö.**, 1994. *Chem. Ber.* 127, 2009.

[63] **Musluoğlu E., Gürek A., Ahsen V., Gül A., Bekaroğlu Ö.,** 1992. *Chem. Ber.* 125, 2337.

[64] **Gürsoy S., Bayır ZA., Hamuryudan E., Bekaroğlu Ö.**, 2000. *Monatshefte für Chemie*, 131, 287.

[65] **Backboard JV., Michael JC., Hamuryudan E.**, 2000. *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, 4, 510.

[66] **Özkaya AR., Musluoğlu E., Gül A., Bekaroğlu Ö.,** 1995. *J. Chem Research.* (S), 450.

[67] **Koçak M.**, 2000. *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, 4, 742.

[68] **Esin Hamuryudan, Şebnur Merey, Zehra Altuntaş Bayır,** 2003. *Dyes and Pigments* 59, 263.

[69] **Wing-Fonglaw, Roger C.W Liu ; Jianzhuang Jiang, Dennis K.P.Ng,**1997. *Inorganica Chimica Acta*, 256, 147-150.

[70] **W.F.Law, K.M.Lui, D.K.P.Ng,** 1997. *J. Mater. Chem.*, 7(10),2063-2067.

[71] **M.Barthel, M. Hanack,** 2000. *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, 4, 635-638.

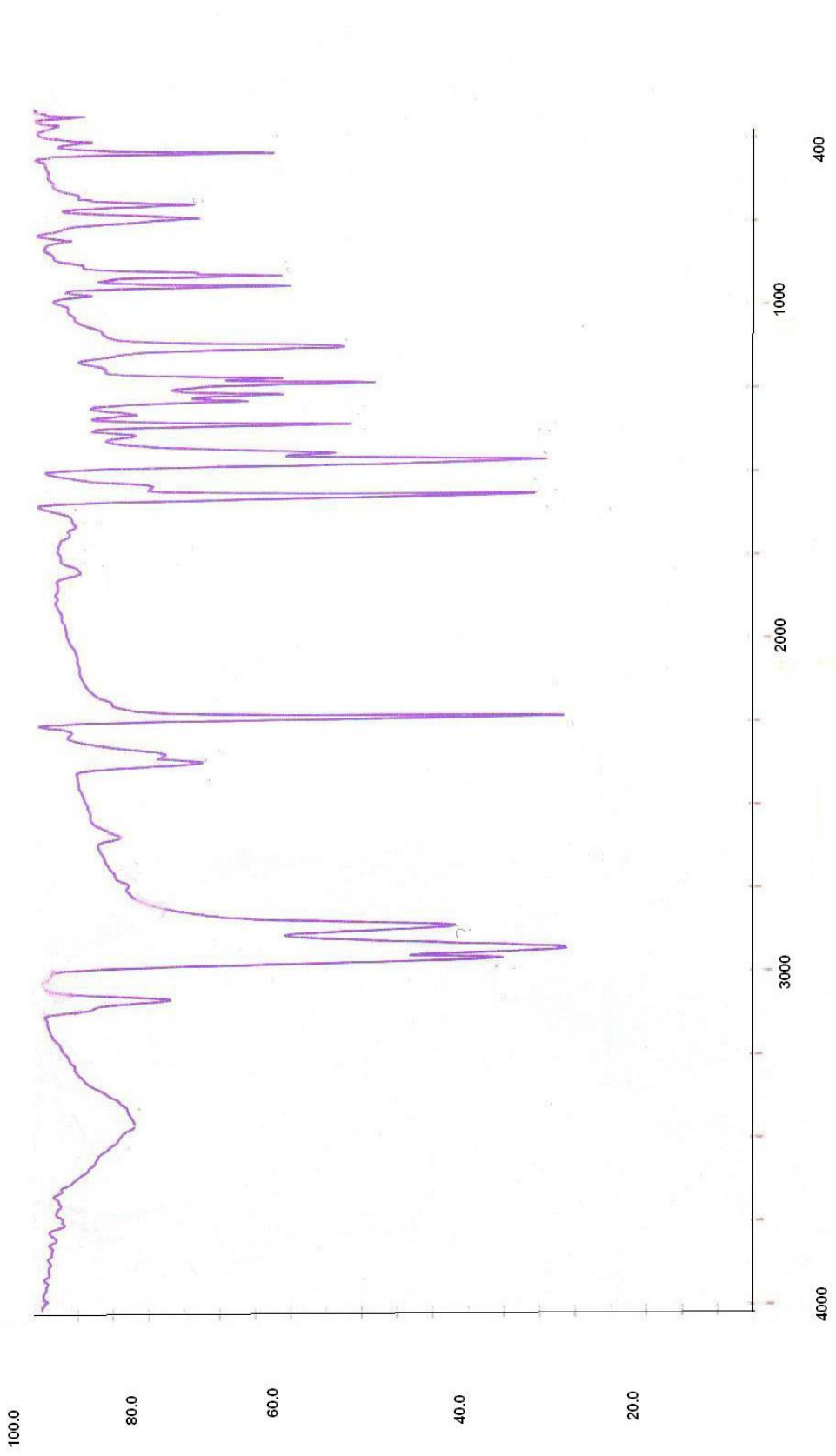
[72] **M.Barthel, D. Dini, S.Vagin, M.Hanack, Eur.** 2002. *J. Org. Chem*, 3756-3762.

[73] **W.F.Law, R.C.W.Liu, J.Jiang, D.K.P.Ng,** 1997. *Inorganica Chimica Acta*, 256, 147-150.

[74] **M.Brinkmann, J.C.Wittmann, M. Barthel, M.Hanack, C. Chaumont,** 2002. *Chem, Mater*, 14, 904-914.

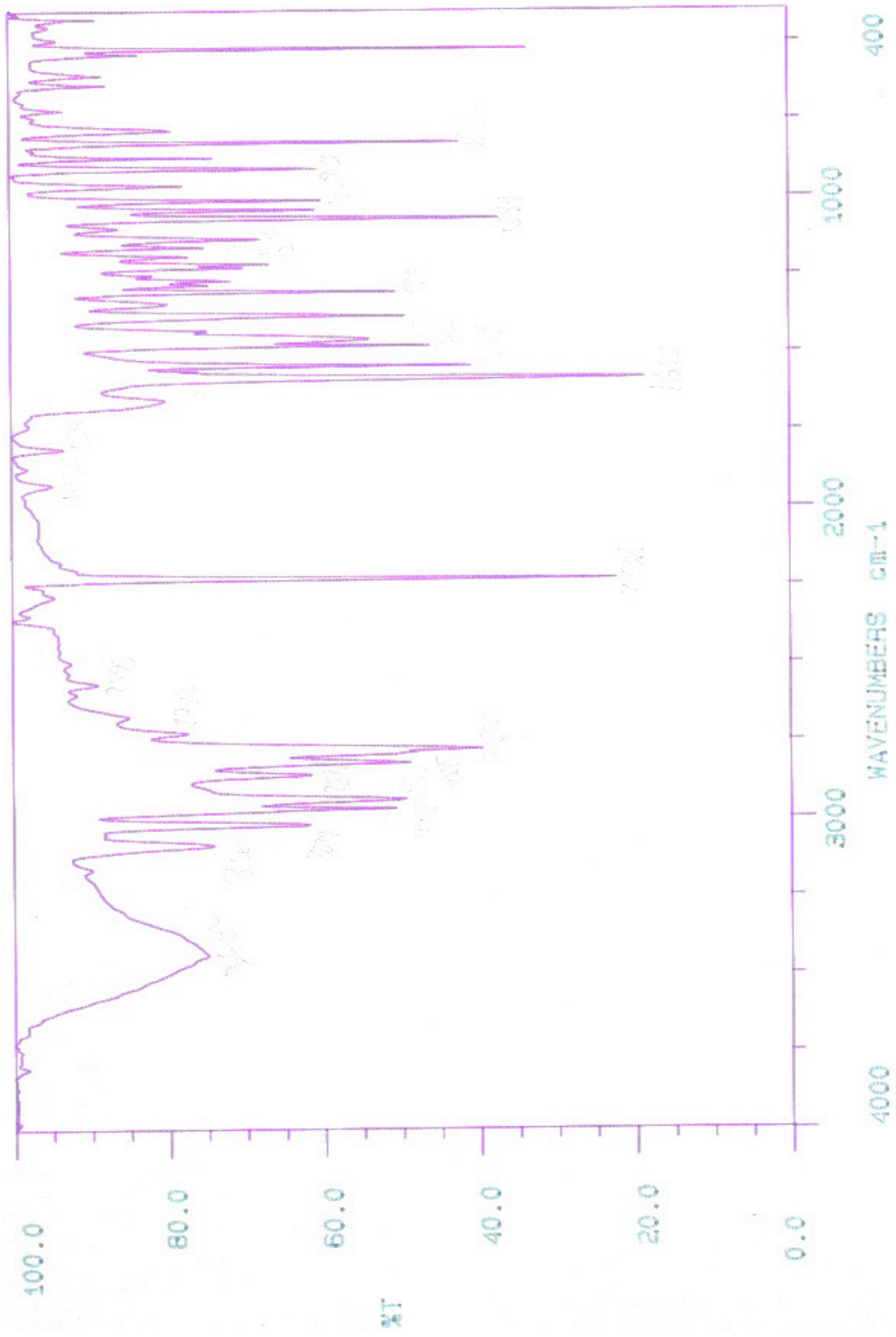
EKLER

EK A.1.



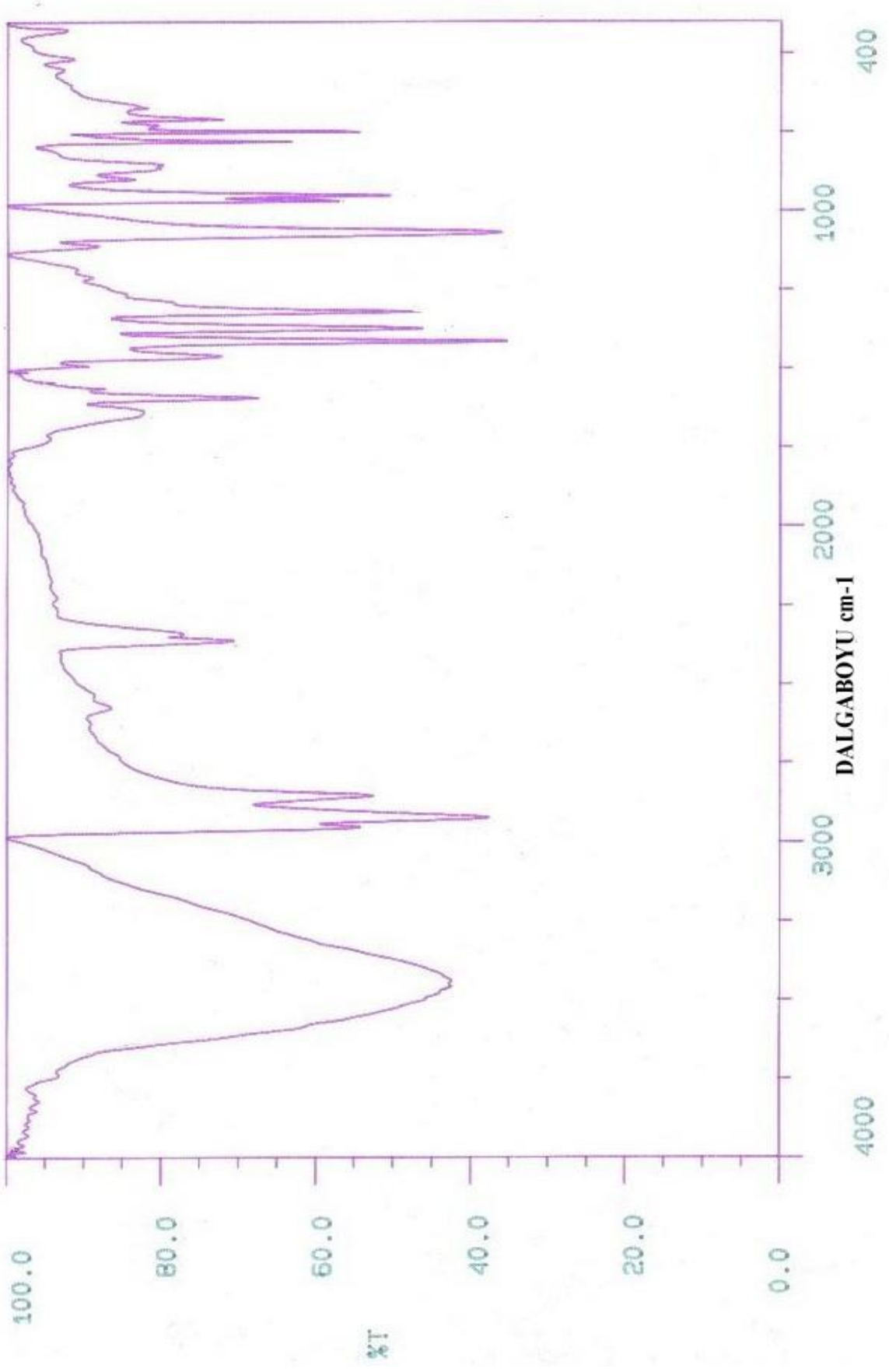
Şekil A.1 : 1,2 – Di(hekziltiyo) – 4,5 – disiyanobenzen ‘e ait IR Spektrumu

EK A.2.



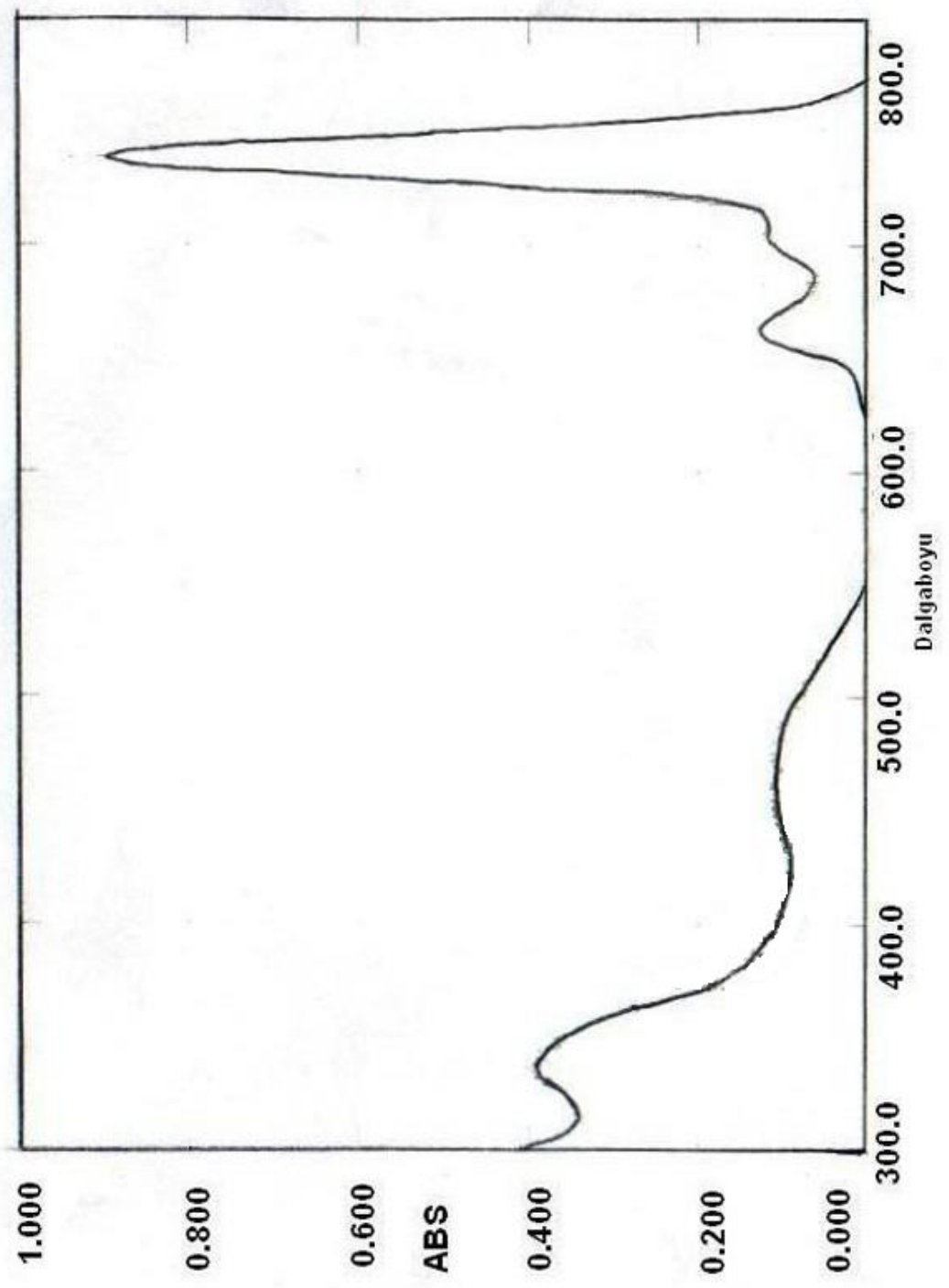
Şekil A.2 : 1,2 – (4,5 – Dimetilaminoethilsulfanil)ftalonitril 'a ait IR Spektrumu

EK A.3.



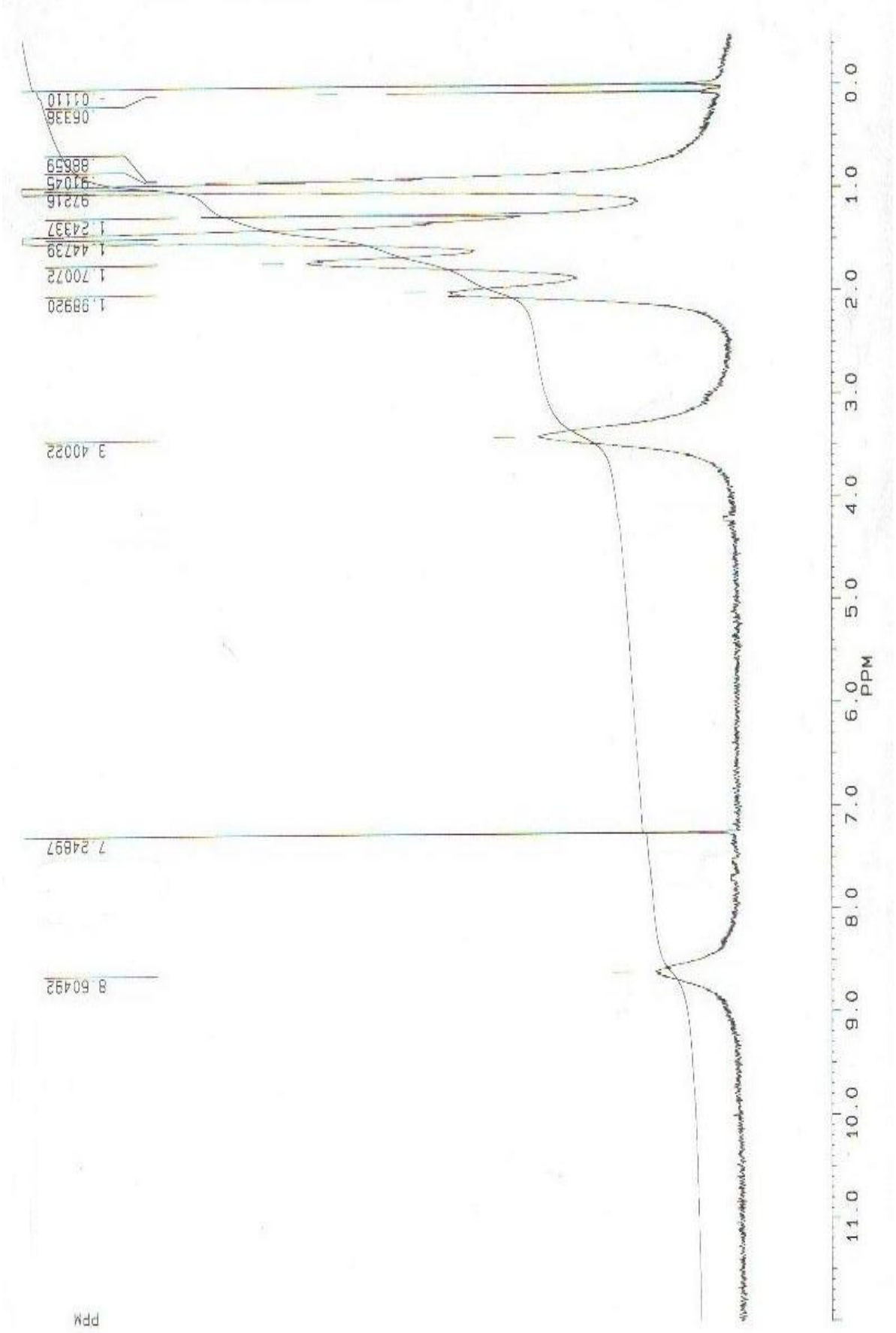
Şekil A.3 : Oktakis(hekziltiyoftalosiyaninato)oksotitanyum(IV) 'a ait IR Spektrumu

EK A.4.



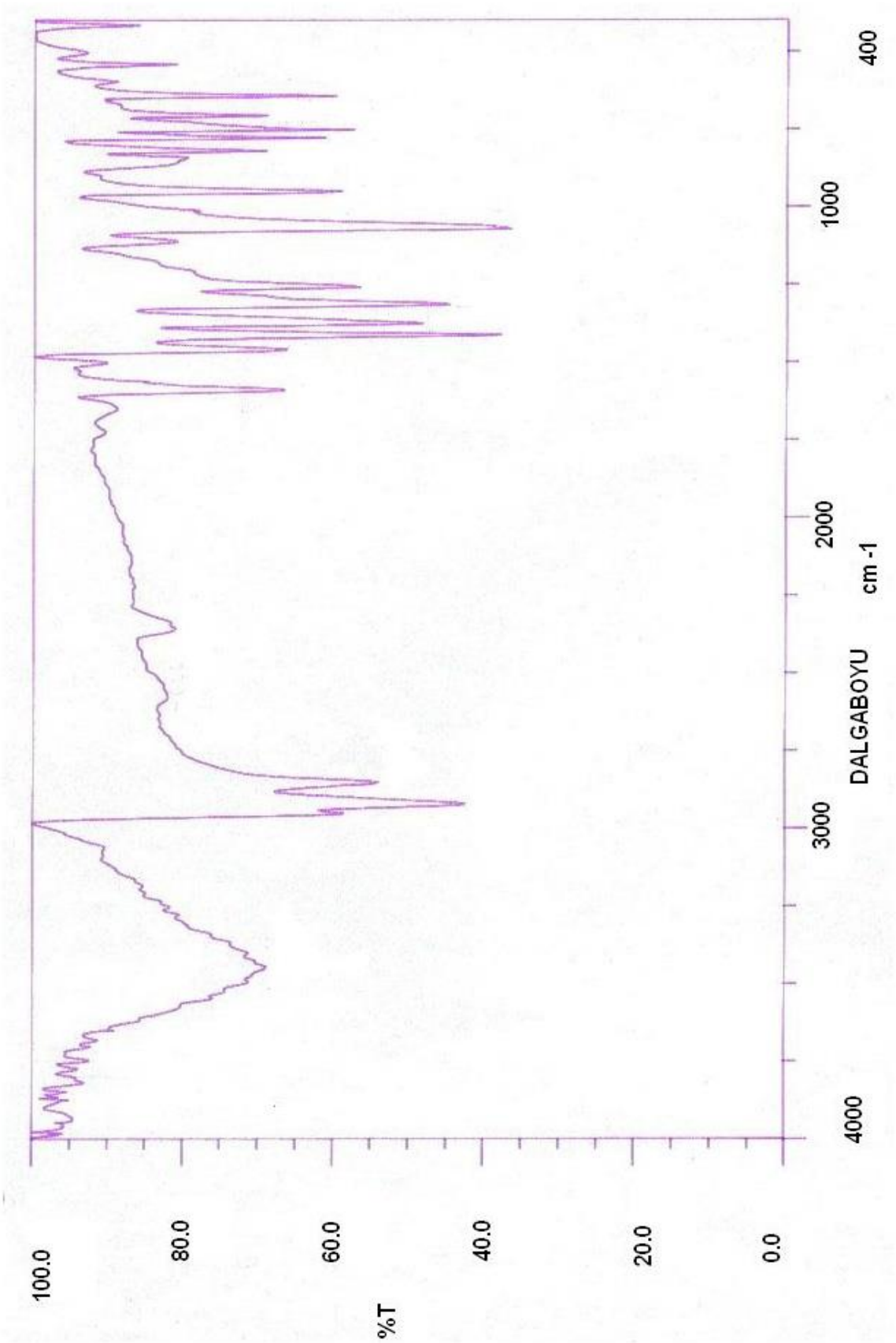
Şekil A.4 : Oktakis(hekziltiyoftalosiyaninato)oksotitanyum(IV) 'a ait UV Spektrumu

EK A.5.



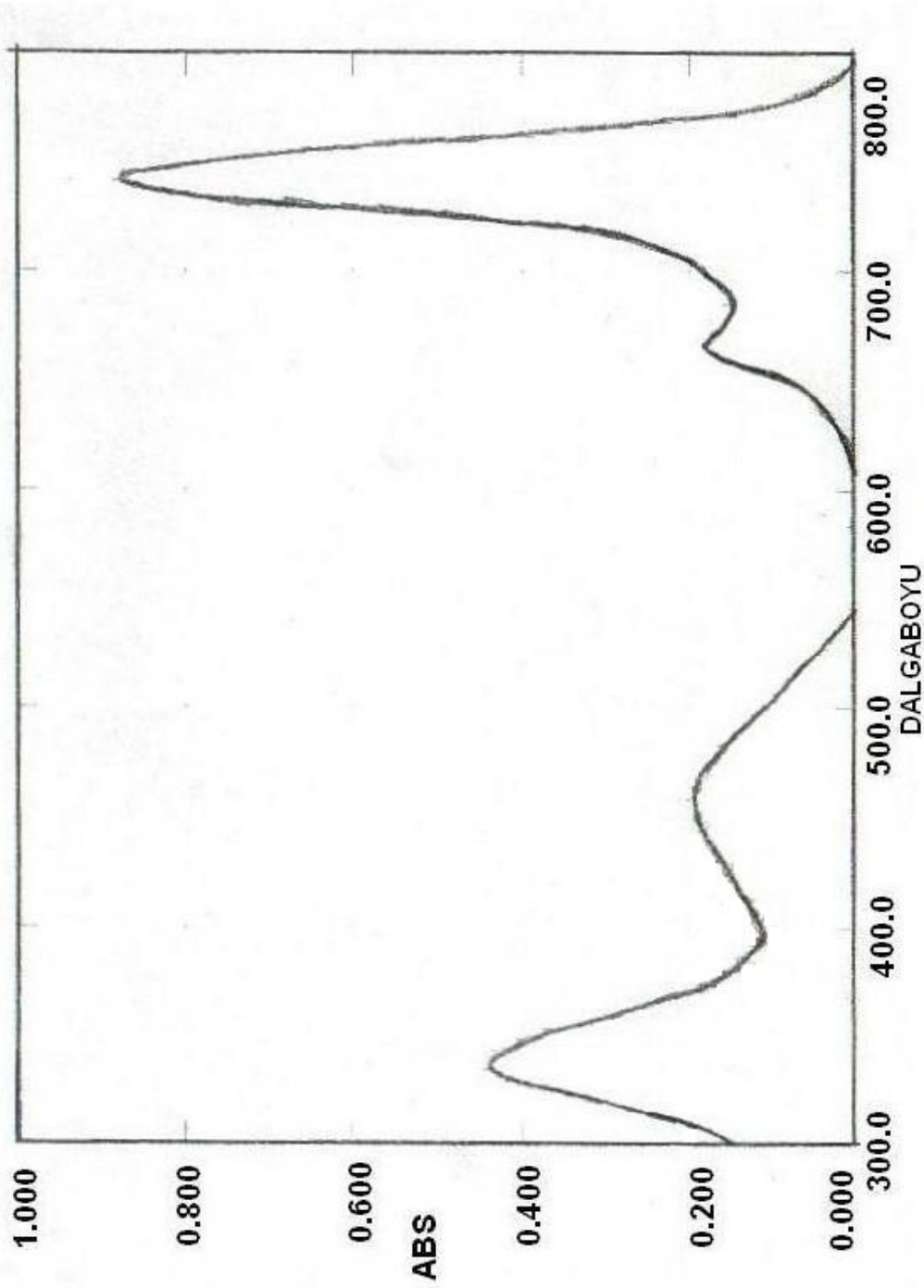
Şekil A.5 : Oktakis(hekziltiyoftalosiyaninato)oksotitanyum(IV) 'a ait 1H-NMR Spektrumu

EK A.6.



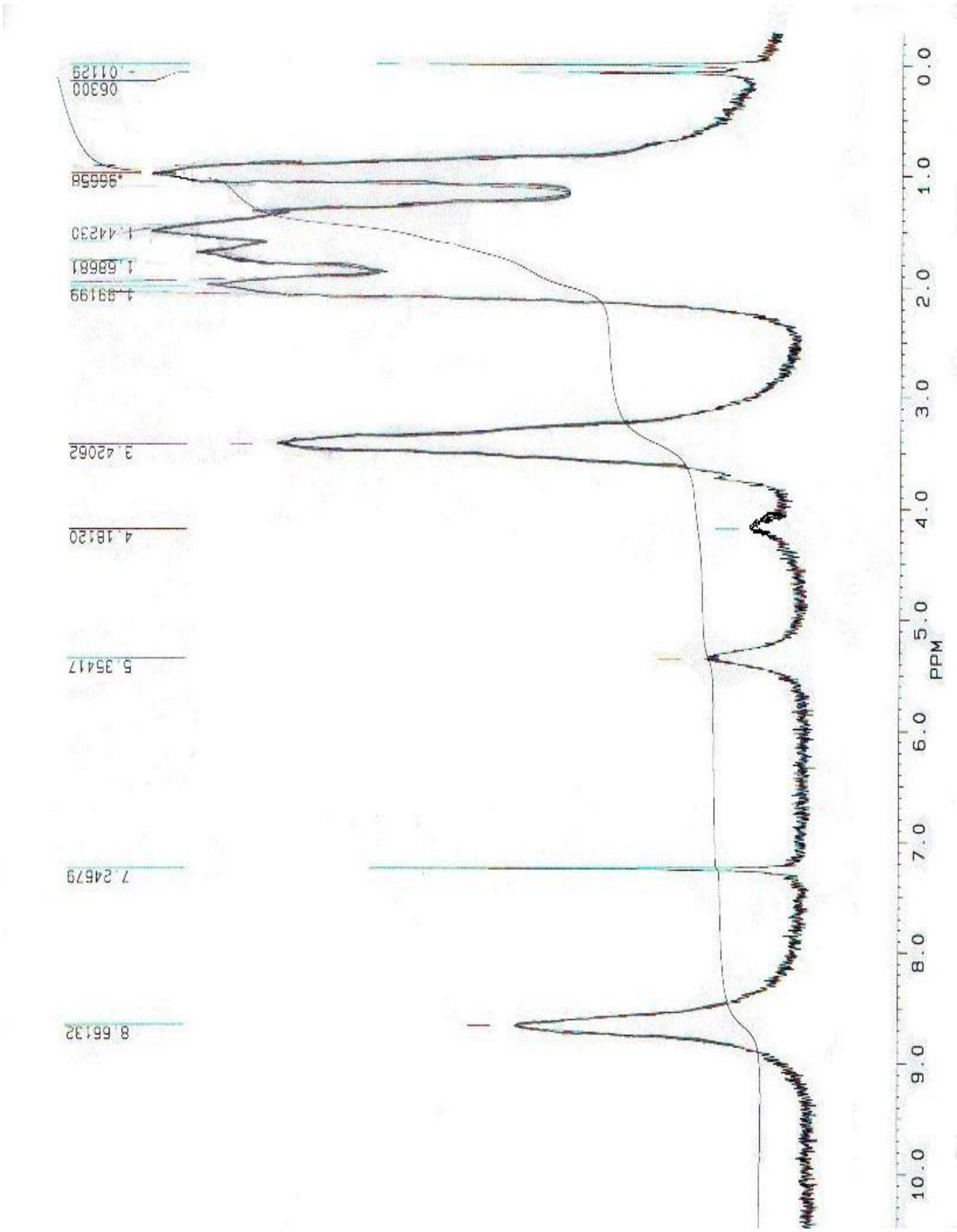
Şekil A.6 : Katekolato octakis(hekziltiyoftalosiyaninato)titanyum(IV) 'a ait IR Spektrumu

EK A.7.



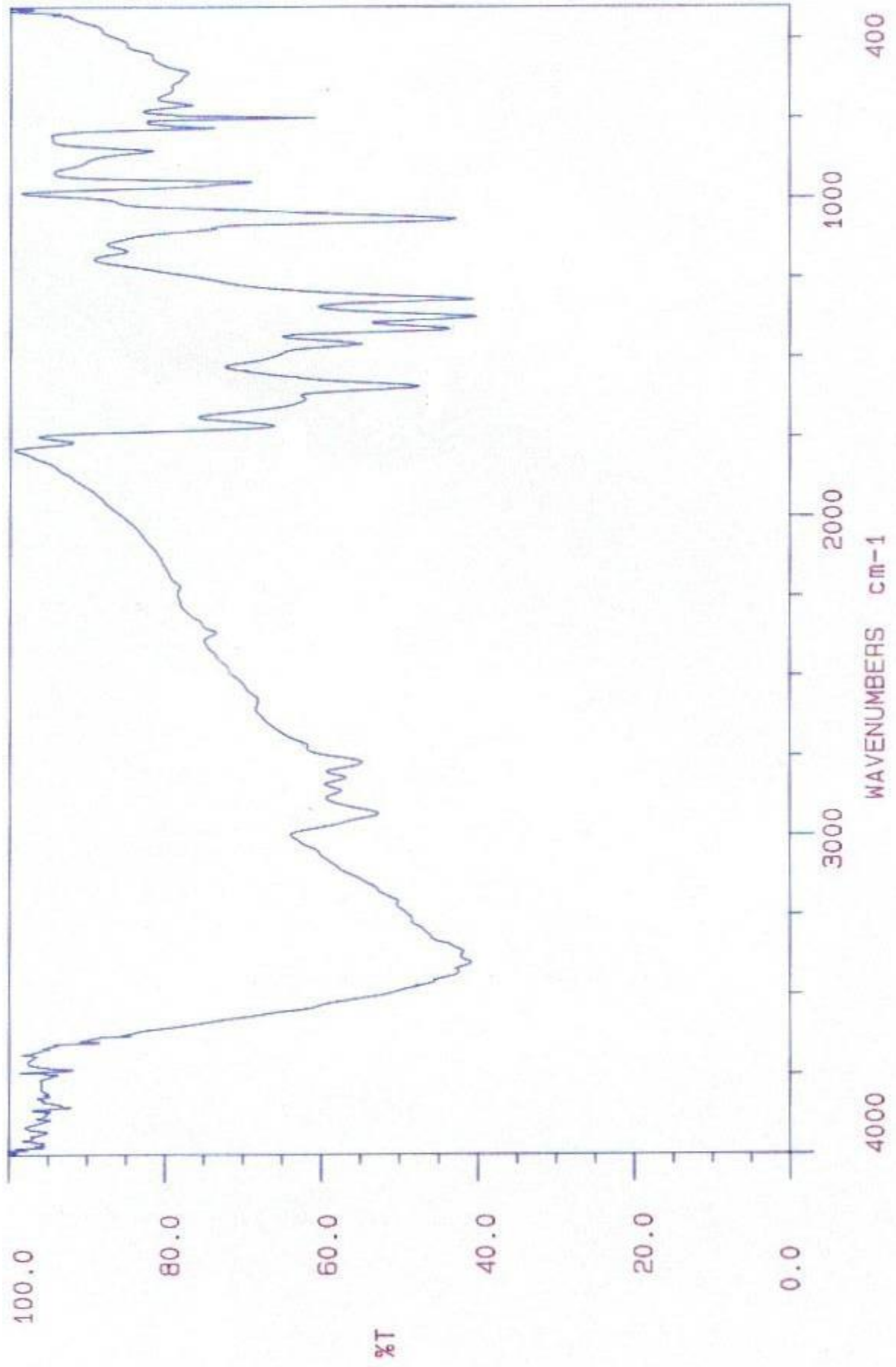
Şekil A.7 : Katekolato octakis(hekziltiyoftalosiyaninato)titanyum(IV) 'a ait UV Spektrumu

EK A.8.



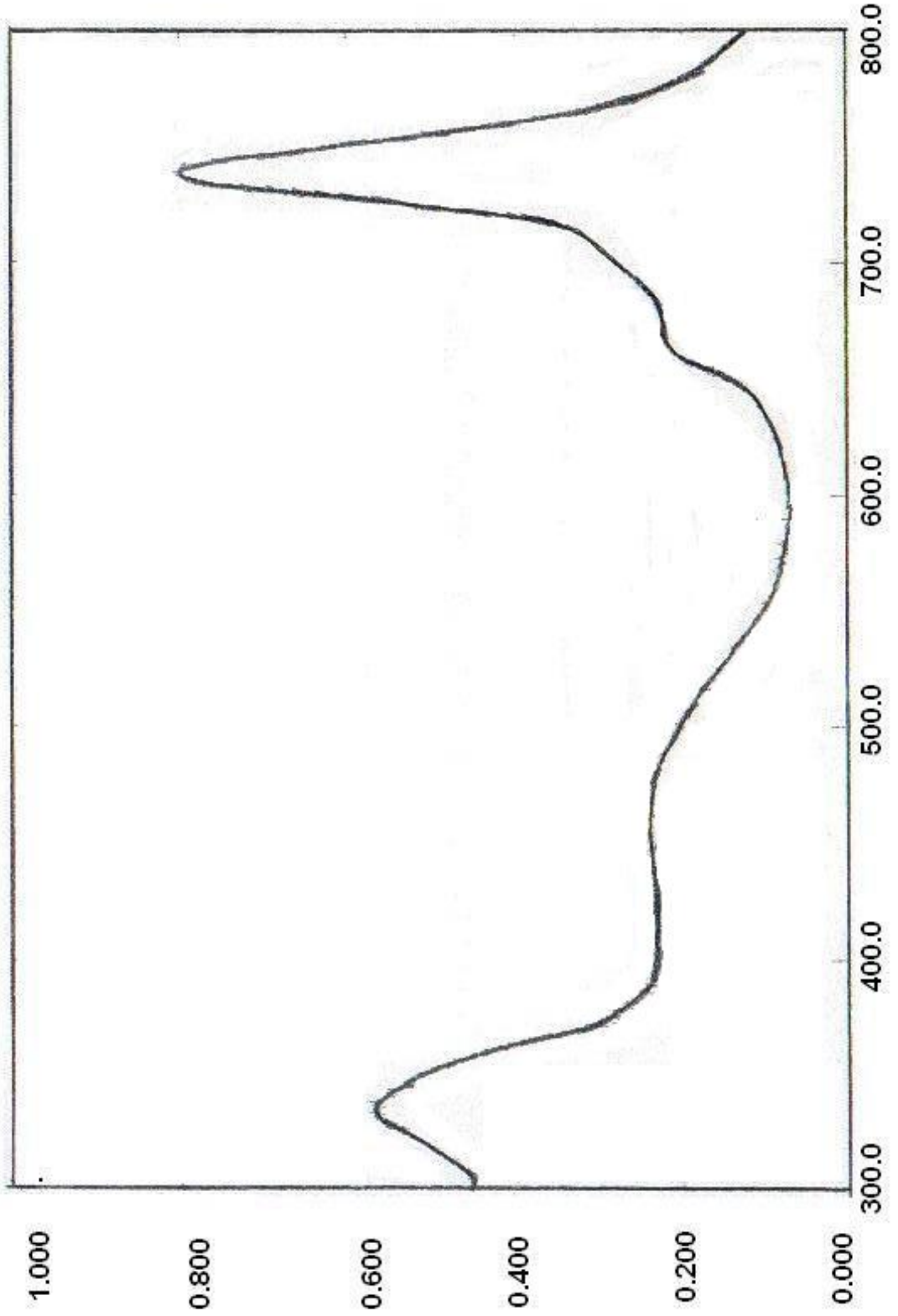
Şekil A.8 : Katekolato octakis(hekziltiyoftalosiyaninato)titanyum(IV) 'a ait 1H-NMR Spektrumu

EK A.9.



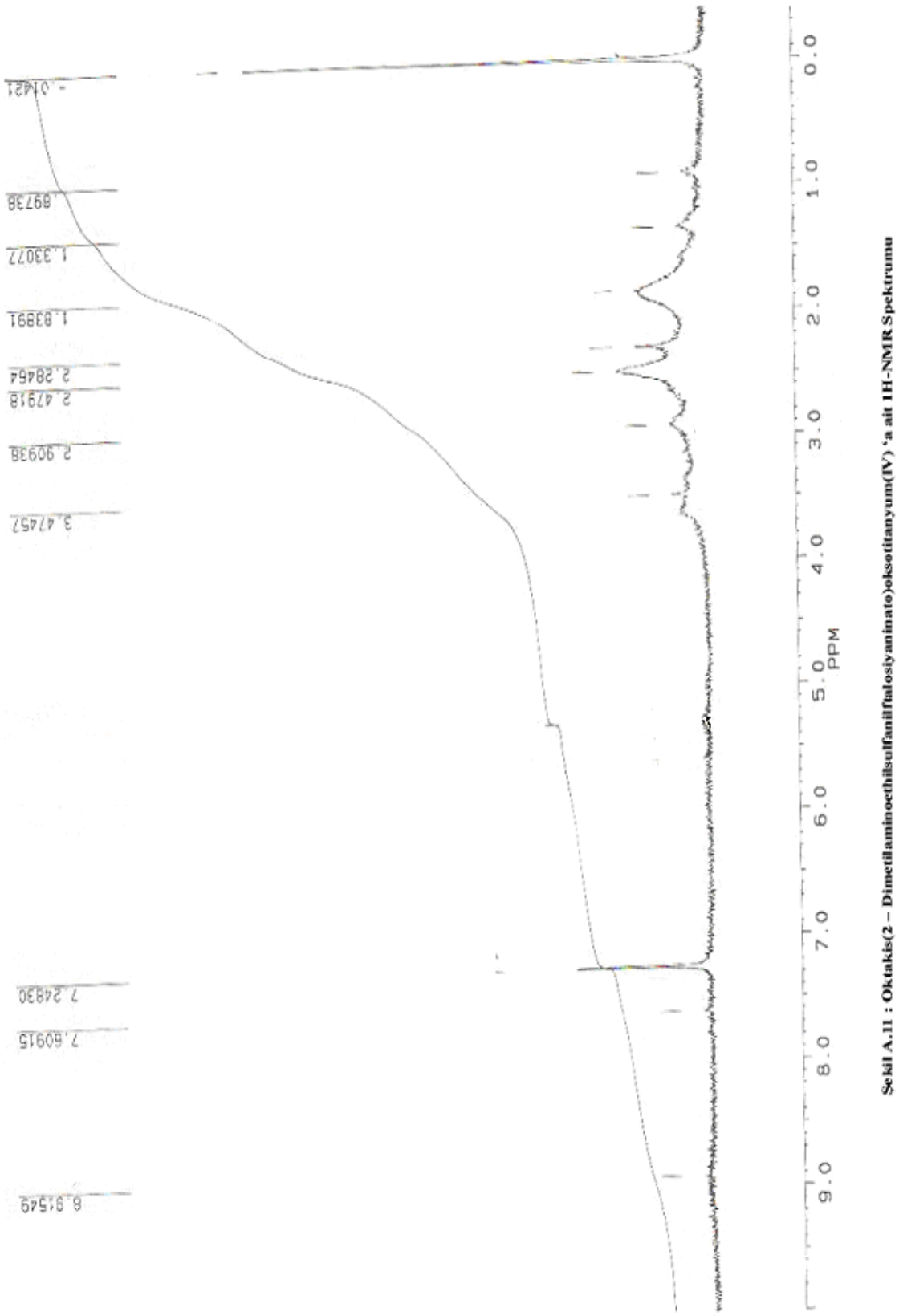
Şekil A.9 : Oktakis(2 – Dimetilaminoethilsulfanilftalosiyaninato)oksotitanyum(IV) 'a ait IR Spektrumu

EK A.10.



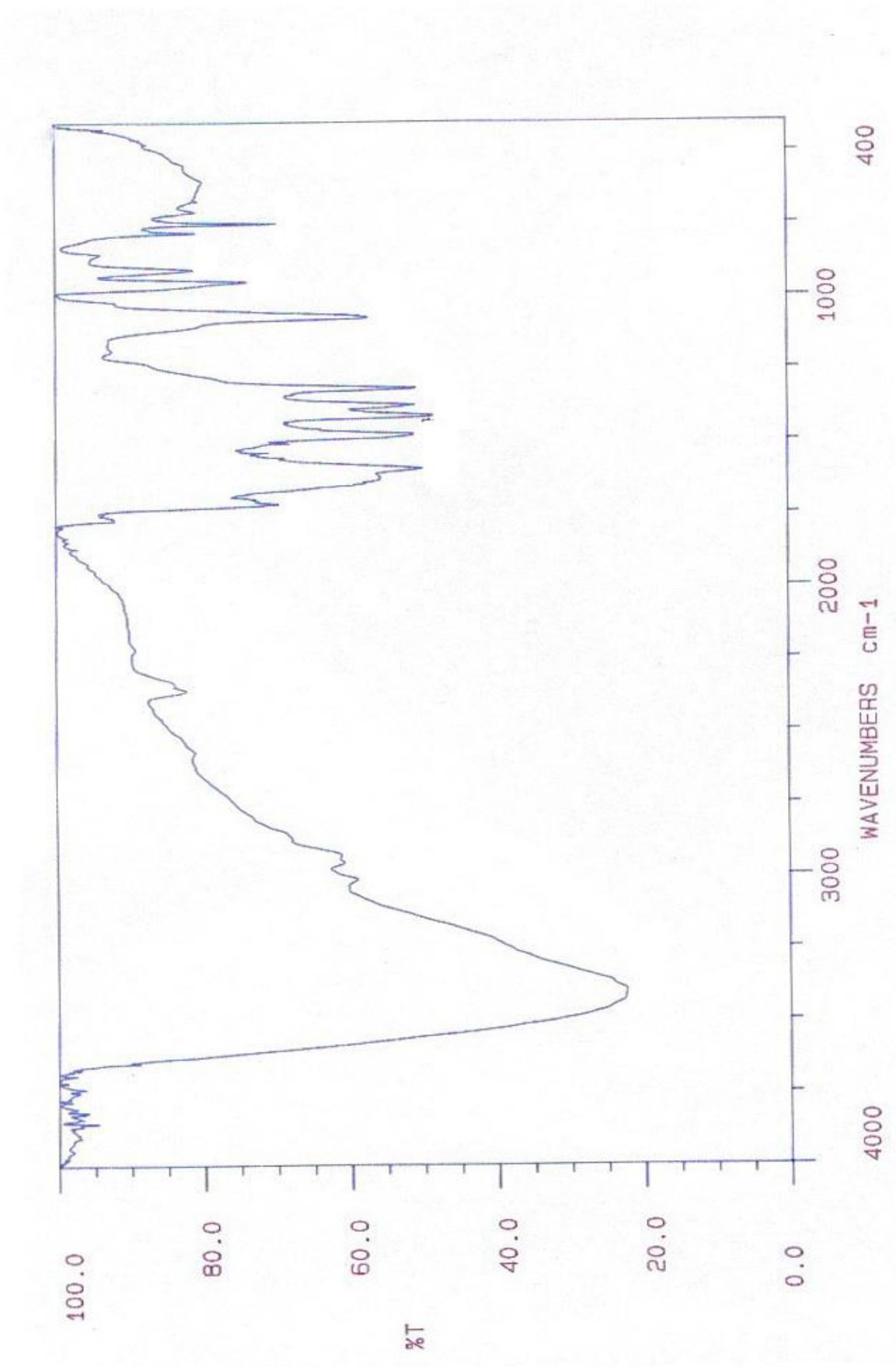
Şekil A.10 : Oktakis(2 – Dimetilaminoethilsulfanilftalosiyaninato)oksotitanyum(IV) 'a ait UV Spektrumu

EK A.11.



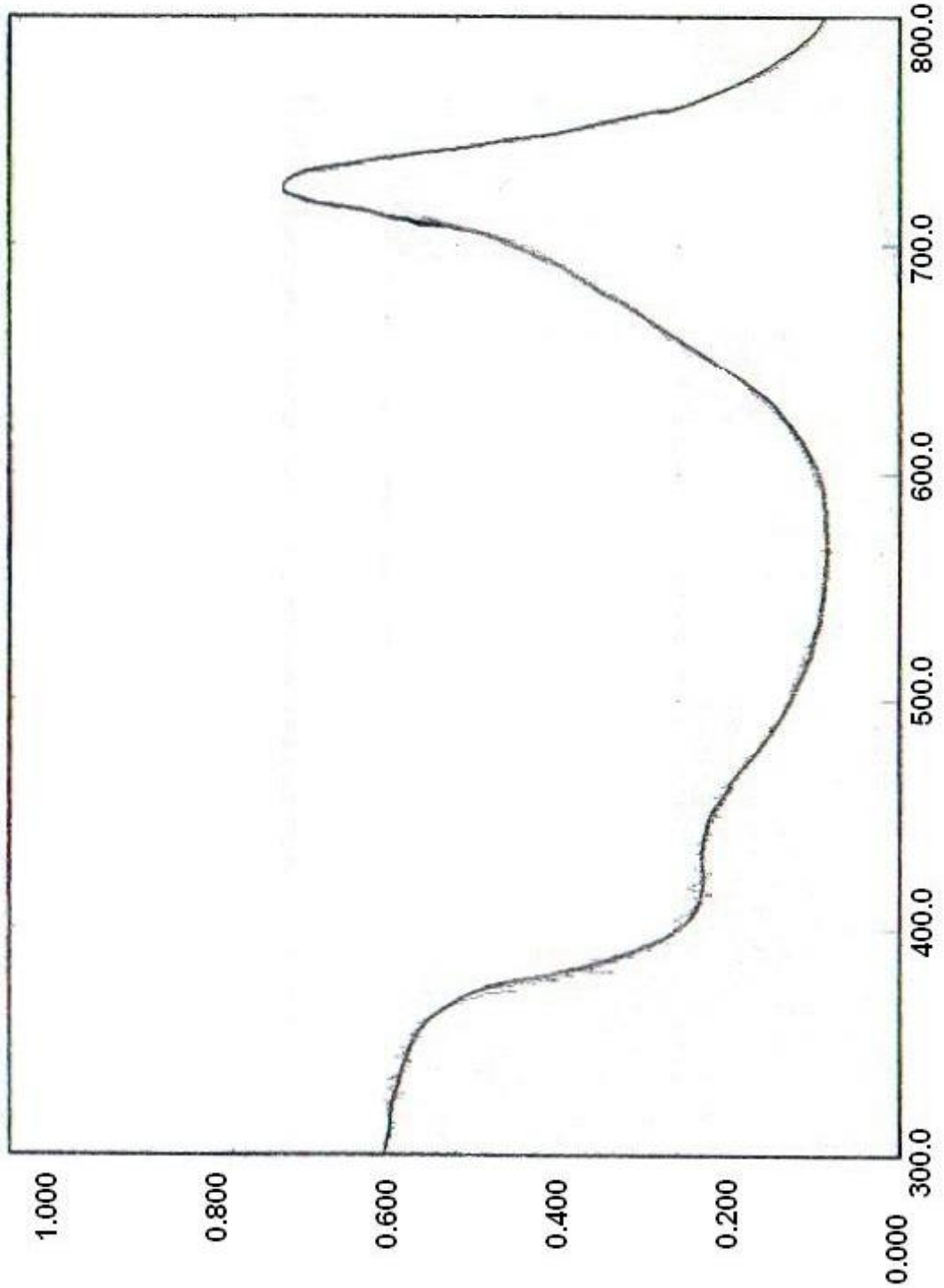
Şekil A.11 : Oktakis(2 – Dimetilaminoethilsulfanilftalosiyaninato)oksotitanyum(IV) 'a ait 1H-NMR Spektrumu

EK A.12



Şekil A.12 : Oktakis(2 – Dimetilaminoethilsulfanil)ftalosiyaninato)oksotitanyum(IV) oktaiyodat 'a ait IR Spektrumu

EK A.13.



Şekil A.13 : Oktakis(2 – Dimetilaminoethilsulfanil)ftalosiyaninato)oksotitanyum(IV) oktaiyodat 'a ait UV Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında İstanbul'un Bakırköy ilçesinde doğdu.1996 yılında Cibali Lisesi'nden mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne girip, 2002 yılında kimyager olarak mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Anorganik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2002 yılından beri İ.T.Ü Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.