İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALKİL SÜBSTİTÜE FTALODİNİTRİLLERİN VE FTALOSİYANİNLERİNİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ersin HAYRAN

Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Kimya

HAZİRAN 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALKİL SÜBSTİTÜE FTALODİNİTRİLLERİN VE FTALOSİYANİNLERİNİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ersin HAYRAN
(509051225)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 MAYIS 2009
Tezin Savunulduğu Tarih : 02 Haziran 2009

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Esin HAMURYUDAN
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet GÜL (İTÜ)
Prof. Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN

HAZİRAN 2009

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, her türlü konuda bilgi ve desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. 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;

Tez çalışmam esnasında daima bana hoşgörüsü ve deneyimleriyle yardımcı olan Anorganik Kimya Anabilim Dalı Araştırma görevlisi Sayın Dr. Yasin ARSLANOĞLU'na ve değerli eşi Birgül ARSLANOĞLU'na;

Desteklerini esirgemeyen Dr. Nihat ÖZCAN'a ve Cem ÜSTÜNDAĞ'a, Uzman Barbaros AKKURT'a, ve tüm Anorganik Kimya Anabilimdalı üyelerine;

Hoşgörüsünü ve yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen ve akademik çalışmam boyunca verdikleri destek nedeniyle Santa Farma İlaç Sanayii A.Ş. ailesine, başta İcra Komitesi Başkan Yard. Sayın Mithat CİN olmak üzere İmalat Müdürü Sayın İsmail BODUR'a;

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

HAZİRAN 2009 Ersin HAYRAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMALAR.....vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....ix
ŞEKİL LİSTESİ.....xi
ÖZET.....xiii
SUMMARY.....xvii
1.GİRİŞ.....1
2.GENEL BİLGİLER.....3
2.1 Ftalosiyaninler.....3
2.2 Ftalosiyaninlerin Kristal Yapısı.....6
2.3 FtalosiyaninlerinUV/Vis spektrumları.....6
2.4 Ftalosiyaninlerin NMR spektroskopisi.....7
2.5 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri.....8
2.6 Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri.....9
2.7 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları.....9
2.7.1 Boya.....9
2.7.2 Sensör yapımı.....10
2.7.3 İnce filmler.....11
2.7.4 Elektrokromik görüntüleme.....12
2.7.5 Katalizörler.....13
2.7.6 Optik veri depolama.....13
2.7.7 Elektrofotografi.....14
2.7.8 İnfrared absorblayıcılar.....14
2.8 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması.....16
2.9 Ftalosiyanin Genel Sentez Metotları.....16
2.9.1 Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin sentezi.....17
2.9.1.1 Metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc).....17
2.9.1.2 Metaloftalosiyanin (MPc).....18
2.9.2 Sübstitüe edilmiş ftalosiyaninlerin sentezi.....19
2.9.2.1 Benzo-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi.....19
2.9.2.2 Periferal okta(op)-sübstitüe ftalosiyaninler.....20
2.9.2.3 Non-periferal okta(onp)-sübstitüe ftalosiyaninler.....22
2.9.2.4 Tetra-sübstitüe ftalosiyaninler.....23
2.9.3 Eksenel sübstitüe ftalosiyaninler.....25
2.9.3.1Oksotitanyum (IV) ve oksovanadyum(IV) pc'ler ve ilgili bileşikler.....26
2.9.3.2 Eksenel sübstitüe SiPc, GePc ve SnPc.....26
2.10 Ftalosiyanilerin Saflaştırılması.....27

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI.....29
4. KULLANILAN MADDELER VE ALETLER.....31
4.1 Maddeler.....31
4.2 Aletler.....31
5. DENEYSEL KISIM.....33
5.1 4-Nitroftalimid Sentezi.....33
5.2 4-Nitroftalamid Sentezi.....33
5.3 4-Nitroftalonitril Sentezi.....34
5.4 4-(2-dimetilaminoetoksi)-1,2-disiyanobenzen(1) sentezi.....34
5.5 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2–dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxo titanyum (IV) (2) Sentezi.....35
5.6 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2–trimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxo titanyum (IV) tetraiyodür (3) Sentezi.....36
5.7 Katekolato-2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyanin-atooxotitanyum (IV) (4)Sentezi.....38
5.8 (2,3-Naftalendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum(IV) (5) Sentezi.....39
5.9 (4-Formilkatekolato)-2,(3)-(tetra-2dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum(IV) (6) Sentezi.....40
5.10 (4-karboksi-1,2-benzendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyan-inato)-titanyum(IV) (7)Sentezi.....41
6. SONUÇLAR VE YORUMLAR.....43
KAYNAKLAR.....47
EKLER.....51
ÖZGEÇMİŞ.....73

KISALTMALAR

Pc	**:** Ftalosiyanin
SubPc	**:** Subftalosiyanin
SuperPc	**:** Süperftalosiyanin
Ac	**:** Antrasen
Phc	**:** Fenantren
Nc	**:** Naftalosiyanin
H_2Pc	**:**Metalsiz Ftalosiyanin
MPc	**:**Metalli Ftalosiyanin
DMF	**:**Dimetilformamid
DMSO	**:**Dimetilsülfoksit
THF	**:**Tetrahidrofuran
NMR	**:**Nükleer manyetik rezonans
PDT	**:**Foto Dinamik Terapi
FTIR	**:** Fourier Transform Infrared
UV-Vis	**:** Utraviole-Visible
E.N.	**:** Erime Noktası

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5.1 4-(2-dimetilaminoetoksi)-1,2-disiyanobenzen bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....35
Çizelge 5.2 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2-dimetilaminoetoksi) ftalosiyaninato-oxotitanyum (IV) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....36
Çizelge 5.3 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2-trimetilaminoetoksi) ftalosiyaninato-oxotitanyum(IV)tetraiyodür bileşiğine ait elementel analiz sonuçları..37
Çizelge 5.4 Katekolato-2,9,16,23-Tetrakis(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninato oxotitanyum (IV) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....38
Çizelge 5.5 (2,3-Naftalendiolato)-2,(3)-tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyan-inantotitanyum(IV) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....39
Çizelge 5.6 (4-Formilkatekolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato) titanyum(IV) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....40
Çizelge 5.7 (4-karboksi-1,2-benzendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalo-siyaninato)-titanyum(IV) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....41

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Metalli ve metalsiz ftalosiyaninler....3
Şekil 2.2 Superftalosiyanin ve Subftalosiyanin....4
Şekil 2.3 Genişletilmiş π-sistemi içeren ftalosiyanin türevleri....5
Şekil 2.4 PcCu'nun α ve β modifikasyonları....6
Şekil 2.5 H_2Pc ve MPc'nin genel UV spektrumu....7
Şekil 2.6 Bakır ftalosiyanin pigmentleri....10
Şekil 2.7 Ftalosiyaninlerin adlandırılması....16
Şekil 2.8 Simetrik ftalosiyaninlerin sentezi....17
Şekil 2.9 H_2Pc'nin sentez şeması....18
Şekil 2.10 Metaloftalosiyaninlerin genel sentez yöntemi....19
Şekil 2.11 2,3,9,10,16,17,23,24-okta sübstitüe Pc'lerin sentezi....20
Şekil 2.12 15-crown-5-sübstitüe Pc(MPc-op-CE)'nin sentezi ve yapısı....21
Şekil 2.13 H_2Pc-op-CN ve türevlerinin sentezi....21
Şekil 2.14 Non-periferal okta-sübstitüe Pc'lerin sentezi....22
Şekil 2.15 Non-periferal okta-sübstitüe Pc'lerin sentezi ve NaftaloftalosiyaninlerinSentezi....23
Şekil 2.16 MPc-t-tb'nin sentezi....24
Şekil 2.17 Tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin dört yapısal izomeri....25
Şekil 2.18 Eksenel Sübstitüe SiPc sentezi....27
Şekil 5.1 4-Nitroftalimid Sentezi....33
Şekil 5.2 4-Nitroftalamid Sentezi....33
Şekil 5.3 4-Nitroftalonitril Sentezi....34
Şekil 5.4 4-(2-dimetilaminoetoksi)-1,2-disiyanobenzen sentezi....35
Şekil 5.5 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2–dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxotitanyum (IV) sentezi....36
Şekil 5.6 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2–dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxotitanyum (IV) tetraiyodür sentezi....37
Şekil 5.7 Katekolato-2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxotitanyum (IV) sentezi....38
Şekil 5.8 (2,3-Naftalendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum(IV) sentezi....39
Şekil 5.9 (4-Formilkatekolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum(IV) sentezi....40
Şekil.5.10 (4-karboksi-1,2-benzendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)- titanyum(IV) sentezi....41
Şekil A.1 4-(2-dimetilaminoetoksi)-1,2-disiyanobenzen bileşiğinin IR Spektrumu..51
Şekil A.2 4-(2-dimetilaminoetoksi)-1,2-disiyanobenzen bileşiğinin ^{1}H-NMR Spektrumu....52

Şekil A.3 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2–dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxotitanyum(IV) bileşiğinin IR Spektrumu....53
Şekil A.4 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2–dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxotitanyum (IV) bileşiğinin UV Spektrumu....54

Şekil A.5 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2–dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxo-titanyum(IV) bileşiğinin ^{1}H-NMR Spektrumu.....55
Şekil A.6 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2–dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxo-titanyum (IV) bileşiğinin ^{13}C-NMR(APT) Spektrumu.....56
Şekil A.7 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2–dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxo-titanyum (IV) bileşiğinin Mass Spektrumu.....57
Şekil A.8 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2-trimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxo-titanyum (IV) tetraiyodür bileşiğinin IR Spektrumu.....58
Şekil A.9 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2-trimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxo-titanyum (IV) tetraiyodür bileşiğinin UV Spektrumu.....59
Şekil A.10 2,9,16,23-Tetrakis(2-trimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxotitanyum (IV)tetraiyodür bileşiğinin IR Spektrumu.....60
Şekil A.11 Katekolato-2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2-trimetilaminoetoksi)ftalosi-yaninatooxotitanyum (IV) bileşiğinin UV Spektrumu 61
Şekil A.12 Katekolato-2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2-trimetilaminoetoksi)ftalosi-yaninato oxotitanyum (IV) bileşiğinin ^{1}H-NMR Spektrumu 62
Şekil A.13 (2,3-Naftalendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum(IV) bileşiğinin IR Spektrumu.....63
Şekil A.14 (2,3-Naftalendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum(IV) bileşiğinin UV Spektrumu.....64
Şekil A.15 (2,3-Naftalendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum(IV) bileşiğinin ^{1}H-NMR Spektrumu.....65
Şekil A.16 (4-Formilkatekolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum (IV) bileşiğinin IR Spektrumu.....66
Şekil A.17 (4-Formilkatekolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum (IV) bileşiğinin UV Spektrumu.....67
Şekil A.18 (4-Formilkatekolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum (IV) bileşiğinin ^{1}H-NMR Spektrumu.....68
Şekil A.19 (4-karboksi-1,2-benzendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalo-siyaninato)-titanyum (IV) bileşiğinin IR Spektrumu.....69
Şekil A.20 (4-karboksi-1,2-benzendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalo-siyaninato)-titanyum (IV) bileşiğinin UV Spektrumu.....70
Şekil A.21 (4-karboksi-1,2-benzendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalo-siyaninato)-titanyum (IV) bileşiğinin ^{1}H-NMR Spektrumu.....71

ALKİL SÜBSTİTÜE FTALODİNİTRİLLERİN VE FTALOSİYANİNLERİNİN SENTEZİ

ÖZET

Ftalosiyaninler 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π-elektron sistemine sahip aromatik marosiklik yapılardır. Bu makrosiklikler üzerindeki 2-boyutlu π-elektron delokalizasyonu, endüstriden (katalizörler, fotoiletkenler) tıbba (fotodinamik terapi, PDT) kadar pek çok farklı uygulamalarıyla sonuçlanan, nadir fiziki özelliklerinin büyük miktarda artışına sebep olmaktadır. Bu yüzden ftalosiyaninler, olağanüstü optik ve elektriksel davranışlar gösteren kimyasal ve termal olarak dayanıklı bileşiklerdir.

Ftalosiyaninler, şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ bantları ile beraber düzlemsel heteroaromatik π-konjuge sisteminden dolayı genellikle mavi-yeşil renktedirler. Bu nedenle boya ve pigment olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ftalosiyaninlerin pek çok uygulamaları, onların karakteristik π-konjugasyonlarından kaynaklanmaktadır. Uygulama alanlarındaki spesifiklik, Pc halkasının modifikasyonu ile, merkezdeki metalin veya ligandların değiştirilmesi ile arttırılabilmektedir.

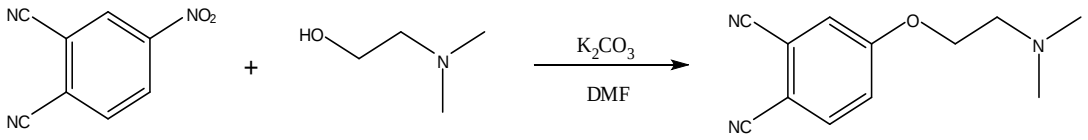
Ftalosiyanin bileşiği metallerin hemen hepsiyle koordine edilebilir. Ftalosiyanin halkasının koordinasyon sayısı dörtken daha yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metallerle birleşmesi halinde kare piramit ya da oktahedral yapıları oluşturur. Böyle durumlarda merkez metal atomu klorür, su ya da piridin gibi ligandlarla eksenel olarak koordine olur. Ftalosiyaninler lantanit ve aktinitler ile sandviç yapı kompleksi oluştururlar. Bu yapıda iki ftalosiyanin halkasının sekiz azot atomu ile koordine edilmiş bir merkez metal atomu bulunur.

Ftalosiyaninler genelde ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, siyanobenzamid, ftalonitril isoiminoindolin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinin yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içinde veya doğrudan ısıtılmasıyla elde edilir. Ftalosiyanin makrohalkasında, moleküller arası etkileşimlerden dolayı periferal olarak sübstitüe olmamış türevler pratik olarak organik solventlerde çözünmez.

Ftalosiyaninin periferal pozisyonlarına hacimli grupların sübstitüsyonu çözünürlüğü artırır. Bu yüzden tetra- ve okta- sübstitüe ftalosiyaninler geniş bir biçimde çalışılmıştır.

Oksoftalosiyaninato titanyum(TiOPc), fotokopi aletleri ve lazer yazıcılarda fotoalıcı olarak pratik olarak kullanılan yakın – IR aktif fotoiletken boyalardır. Bu malzemeler optik disk bilgi kaydında ve fotovoltaik hücrelerde p – tipi yarı iletken olarak da kullanılmaktadır. Bilinen organik çözücülerdeki düşük çözünürlüğü TiOPc 'nin saflaştırılmasını ardı ardına sublimasyon ve asitle muamelesi gibi ağır işlemlerin uygulanmasını gerektirmektedir. Yapılan çalışmaların çoğu tek kristaller ve ince katı filmler gibi TiOPc 'nin katı haldeki fiziksel özellikleri üzerine yoğunlaşmıştır. Oksoftalosiyaninato titanyum(TiOPc), periferal konumundaki sübstitüentlerin eklenmesiyle halkanın elektronik dağılımının yanında çoğu organik çözücüde çözünürlüğünün artmasını sağlar. Ayrıca oksotitanyum ftalosiyaninler eksenel olarak ta sübstitüsyona elverişlidirler.

Bu çalışmada, periferal konumda dört adet dimetilaminoetoksi grubuna sahip titanyum metalli ftalosiyanin sentezi ve bunların çeşitli katekol türevleri ile eksenel sübstitüsyonu amaçlanmıştır. Elde edilen yeni bileşiklerin yapıları, elementel analiz, IR, UV ve ^{1}H-NMR ile aydınlatılmıştır. Çalışmanın ilk kısmında 2-dimetilaminoetanol ve 4- nitroftalonitrilin DMF içerisinde, susuz potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında oda sıcaklığında (25°C) nükleofilik sübstitüsyon sonucunda dimetilaminoetoksi grubuna sahip 1,2-disiyano türevi **(1)** elde edilmiştir (Şekil 1).

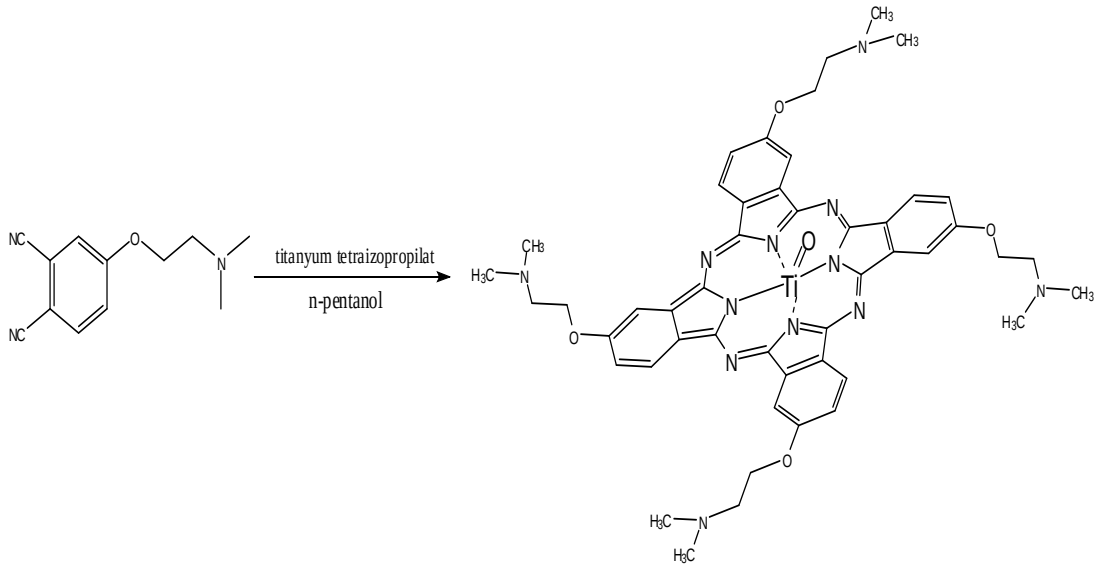


Şekil 1

1 bileşiğinin IR spektrumunda aromatik C-H, alifatik C-H,C≡N ve C-O-C titreşim pikleri sırasıyla 3092, 3002-2779, 2228 ve 1249 cm^{-1}'de gözlenmiştir. 4-nitroftalonitril bileşiğinin IR spektrumunda gözlenen $-NO_2$ piki kaybolmuştur. **1** bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik protonlara ait üç proton 7.17-7.69 ppm

arasında, CH_2 gruplarına ait iki proton sırasıyla 4.13 ve 2.75 ppm'de ve CH_3 gruplarına ait protonlar 2.31 ppm'de gözlenmiştir.

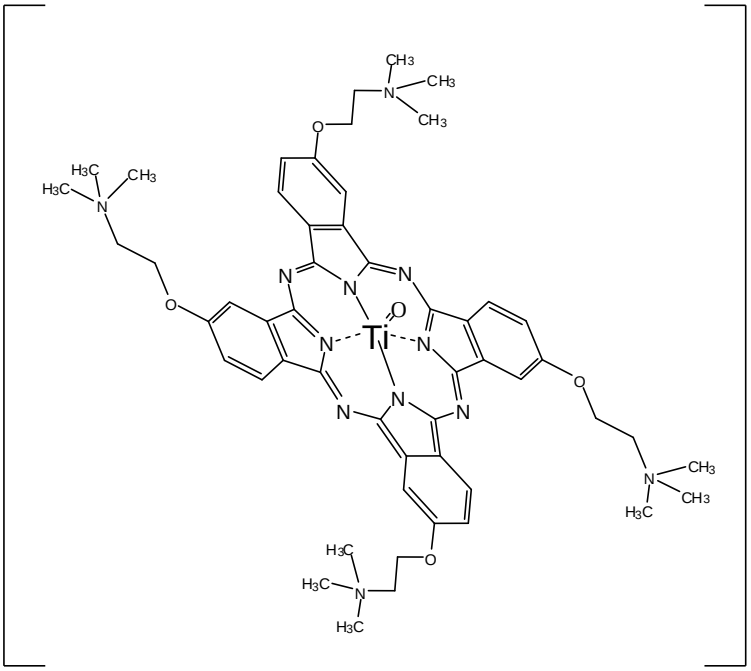
Çalışmanın ikinci kısmında titanyum metalli ftalosiyanin türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. TiOPc ftalosiyanin bileşiği (**2**) (Şekil 2), titanyum tetraizopropilat varlığında **1** bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu oluşmuştur.



Şekil 2

2 bileşiğinin IR spektrumundaki alifatik C-H, C-O-C'ye ait titreşim pikleri ise sırasıyla 2937-2767, 1228 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Siyano türevinden ftalosiyanin oluşumunu belirleyen özelliklerden biri de IR spektrumunda keskin C≡N titreşim bandının kaybolmasıdır. Elde edilen ftalosiyaninlerde bu bandın kaybolduğu görülmüştür. **2** bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde aromatik protonlara ait üç proton 8.94-7.58 ppm arasında, $-CH_2$ gruplarına ait iki proton sırasıyla 4.56 ve 3.10 ppm'de ve $-CH_3$ gruplarına ait protonlar 2.6 ppm'de gözlenmiştir.

Bu çalışmanın üçüncü aşamasında ise **2** bileşiğinin kuarterner amonyum tuzu sentezlenerek suda çözünür TiOPc elde edilmiştir. **2** bileşiği ve iyodometan, kloroform içerisinde 3 saat boyunca riflaks sonucu elde edilen ham ürün metanolle yıkanıp ardından vakum etüvünde kurutulurak saf **3** bileşiği elde edilmiştir. (Şekil 3).



Şekil 3

Bu çalışmanın son aşamasında ise **2** bileşiğine aksiyel konumundan dihidroksi benzen (katehol), 2,3-dihidroksinaftalen, 3,4-dihidroksibenzaldehit ve 3,4-dihidroksibenzoik asit ile substitüsyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. **2** bileşiği ve aksiyel ligandlar kloroform içerisinde azot atmosferi altında kaynama sıcaklığındaki reaksiyon sonucunda **4, 5, 6 ve 7** bileşikleri elde edilmiştir. Reaksiyon ürünleri kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır.

Eksenel Sübstitüe TiOPc 'lerde IR spektrumunda görülen Ti=O bağının titreşimine ait olan 967 cm^{-1} 'de gözlenen pik yok olmaktadır. Katekolato-2,9/10,16/17,23/24-tetrakis(2-dimetilamino etoksi)ftalosiyaninatotitanyum (IV) (**4**), (2,3-Naftalendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum(IV) (**5**), (4-Formilkatekolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilamino etoksiftalosiyaninato) titanyum(IV) (**6**),(4-karboksi-1,2-benzendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum(IV) (**7**) bileşiklerinin IR spektrumları benzerlik göstermektedir. DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda eksenel olarak sübstitüe TiOPc'lerde önemli bir değişiklik meydana gelmemekle beraber **5** bileşiğinde naftalene ait 310 nm 'de ayrı bir pik gözlenmiştir. D6-DMSO içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda **2** bileşiğinin protonlarına ait piklere ilave olarak katekol, naftalen, formil katekolato ve benzoksi katekolato grubuna ait pikler gözlenmiştir.

SYNTHESIS OF ALKYL SUBSTITUTED PHTHALODINITRILES AND THEIR PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Phthalocyanines are 18 π-electron aromatic macrocycles comprising four isoindole units linked together through their 1,3-positions by aza bridges. The particular two dimentional π-electron delocalization over these macrocycles gives rise to a great number of unique physical properties, resulting in a diverse number of applications ranging from industrial (catalysts, photoconductors) to biomedical (photodynamic therapy, PDT). Thus phthalocyanines are chemically and thermally stable compounds that exhibit exceptional optical and electrical behaviour.

Phthalocyanines are generally blue-green in color due to the intense $\pi \rightarrow \pi^*$ bands associated with the planar heteroaromatic π-conjugation system. As a result, phthalocyanines have been used extensively in dyes and pigments. Most of the applications of phthalocyanines stem from their characteristic π-conjugation systems. Specificity in the applications of phthalocyanines can be introduced by modification of the phthalocyanine ring or by changes in the central metal or ligands.

Phthalocyanine compound can be coordinated to nearly all of the metals. The coordinated number of square planar Pc ring is four. The phthalocyanines coordinated to the metals which prefer higher coordination number, result square pyramidal or octahedral structures. In such cases, central metal atom is coordinated to ligands like chloro, aqua or pyridine in axial positions. Pcs form sandwich complexes with lanthanides and actinides. In their structures, one central atom, coordinated to eight nitrogen atoms of Pc ring, is present.

Pcs are usually prepared by heating phtalic acid, phthalic anhydride, phthalimide, cyanobenzamide, phthalonitrile, isoiminoindoline or 1,2-dibromobenzene derivatives directly or in a high-boiling solvent. In Pc macrocycle, non-peripherally substituted derivatives are practically insoluble in organic solvents due to intermolecular interactions. Substitution of bulky groups to the peripheral positions of Pc ring

increases the solubility, therefore tetra- and octa- substituted Pcs have commonly been studied.

Oxo(phthalocyaninato)titanium(IV) (TiOPc) is a well known, near-IR-active photoconductive dye used practically as xerographic photoreceptors in copiers and 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. Owing to its poor solubility in usual organic solvents, the purification of TiOPc usually requires tedious procedures such as train sublimation and acid pasting, and most of the studies have been concentrated on its physical properties in the solid state such as single crystals and thin solid films. Substitution in the periphery of phthalocyanines not only affects their electronic states but also produces structural changes in the solid phase. Moreover, oxotitanium phthalocyanines are suitable for changing the axial oxo ligand with catechol derivatives.

In this work, it is aimed to synthesize titanylphthalocyanines containing four dimethylaminoethoxy groups in peripheral positions and axially substitutions of these phthalocyanines with variety of catechol derivatives. Compounds were characterized by their elemental analysis, UV-Vis, FT-IR, ^{1}H-NMR and mass spectroscopic methods. The starting compound for the cyclotetramerization to phthalocyanines was 4-(2-dimethyaminoethoxy) phthalonitrile (**1**) and it was obtained by nucleophilic substitution of 4-nitrophthalonitrile with 2-dimethylaminoethanol in DMF at room temperature (25°C) in the presence of anhydrous K_2CO_3 (Figure 1).

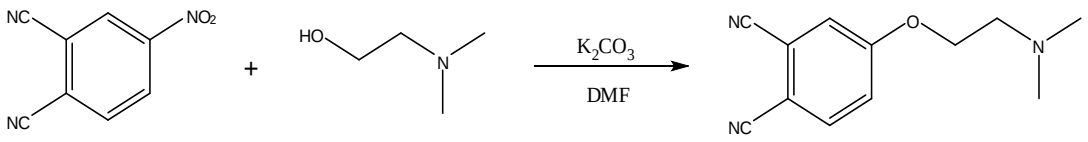


Figure 1

In the IR spectrum of compound **1**, stretching vibrations of aromatic C-H, aliphatic C-H, C≡N and C-O-C appear at 3092, 3002-2779, 2228 and 1249 cm^{-1}. In the ^{1}H-NMR spectrum of compound **1**, three aromatic protons were observed at 7.17-7.69

ppm, aliphatic -CH_2 protons were found respectively at 4.13 and 2.75 ppm while aliphatic –CH_3 protons were found at 2.31 ppm.

In the second part of this work, titanylphthalocyanine (**2)** was prepared by the cyclotetramerisation reaction of compound **1**, urea and titanium tetraisopropylate in dry n-pentanol at 140˚C under nitrogen. Compound **2** was treated first with heated methanol and then purified on silica gel column with hexane-ethylacetate (1:1) as the eluent (Figure 2).

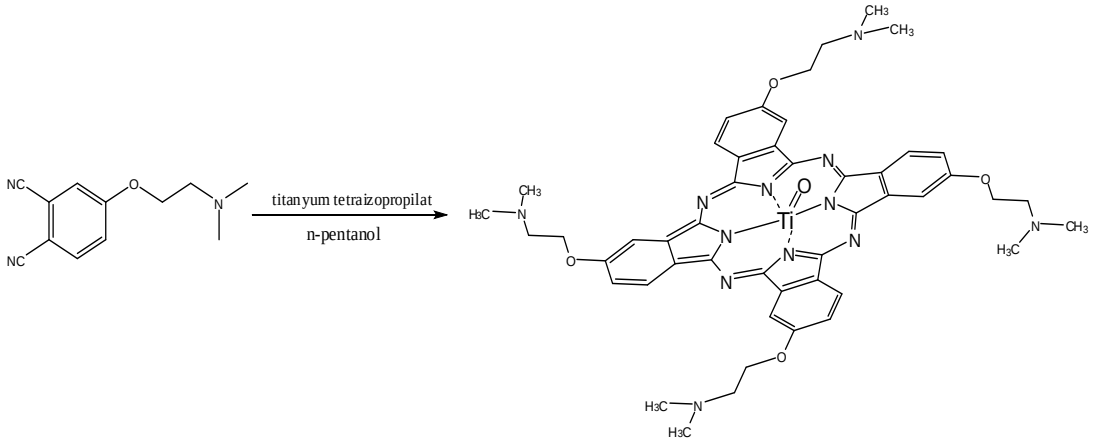


Figure 2

In the IR spectrum of the titanylphthalocyanine (**2**), stretching vibrations of aliphatic C-H appeared at 2937-2767 cm^{-1}, C-O-C appeared at 1228 cm^{-1}. Disappearing of C≡N vibration band means that phthalonitrile derivative is completely turned to phthalocyanine compound. ^{1}H-NMR spectrum of compound **2** showed three aromatic protons between 8.94-7.58 ppm while –CH_2 protons were found respectively at 4.56 and 3.10 ppm while aliphatic –CH_3 protons were found at 2.60 ppm.

In the third part of this work, we synthesized water soluble quaternary salt of **2**. Iodometan and **2** refluxed in chloroform for 3 hours. Then obtained product was washed with methanol and pure **3** compound was dried in vacuo (Figure 3).

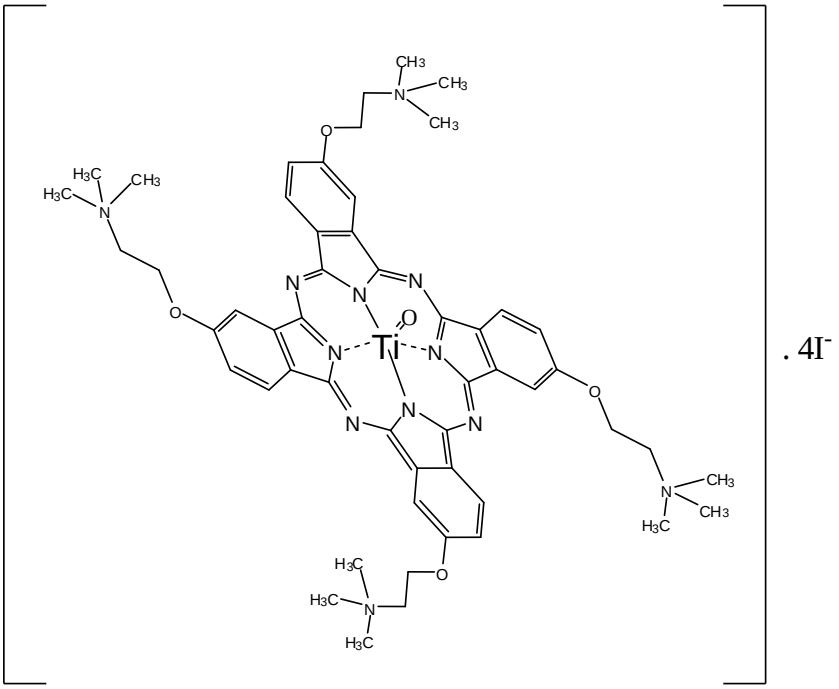


Figure 3

At the last step of this work, we insert catechol (dihidroxybenzene) ,3-dihydroxynaphthalene, 3,4-dihydroxybenzoic acid ve 3,4-dihydroxybenzaldehyde at axial position of compound **2**. Compounds **4, 5, 6** and **7** were synthesized by heating the mixture of compound **2** and axial ligands in $CHCl_3$ at reflux temperature for three hours. Obtained compounds were treated first with heated methanol and then purified on silica gel column with hexane-ethylacetate (1:1) as the eluent.

In axially substituted TiOPcs, Ti=O vibration band which is observed at 967 cm^{-1} disappeared. IR spectrums of catecholato-2,9/10,16/17,23/24-tetrakis(2-dimethyl aminoetoxy)pthalocyaninatotitanium (IV) (**4**), (2,3-Napthalendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimehylaminoetoxy)phthalocyaninato-titanium(IV) (**5**), (4-Formylcatecholato)-2,(3)-(tetra-2-dimethylaminoetoxyphthalocyaninato)titanium(IV) (**6**), (4-carboxy-1,2-benzenediolato)-2,(3)-(tetra-2-dimethylaminoetoxy phthalocyaninato)-titanium(IV) (**7**) are similar. UV-Vis spektrums are similar except compound **5** because naphthalene has unique peak at 310 nm. ^{1}H NMR spectrums have aromatic protons belong to catechol, naphtalene, formylcatechol and benzoxycatechol groups beside protons of compound **2**.

1. GİRİŞ

Ftalosiyaninler ilk kez 1907'de Braun ve Tcherniac tarafından, South Metropolitan Gaz Company (Londra) 'da asetik asit ve ftalimit'den orto-siyanobenzamid sentezi sırasında tesadüfen koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde de Diesbach ve von der Weid 1927'de Fribourg üniversitesinde o-dibromobenzen'nin bakır siyanürle piridin içerisinde 200^0C de ısıtılması esnasında mavi renkli bir ürün olarak %23 verimle ftalosiyanin elde etmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır. 1929'dan 1933'e kadar, Londra Üniversitesinde Linstead ve gurubunun yapmış olduğu çalışmalar sonucunda ftalosiyaninlerin yapısı aydınlatılmıştır. Yine bu grup 1930 ile 1940 yılları arasında çok sayıda metalli ftalosiyaninleri sentezlemişlerdir.

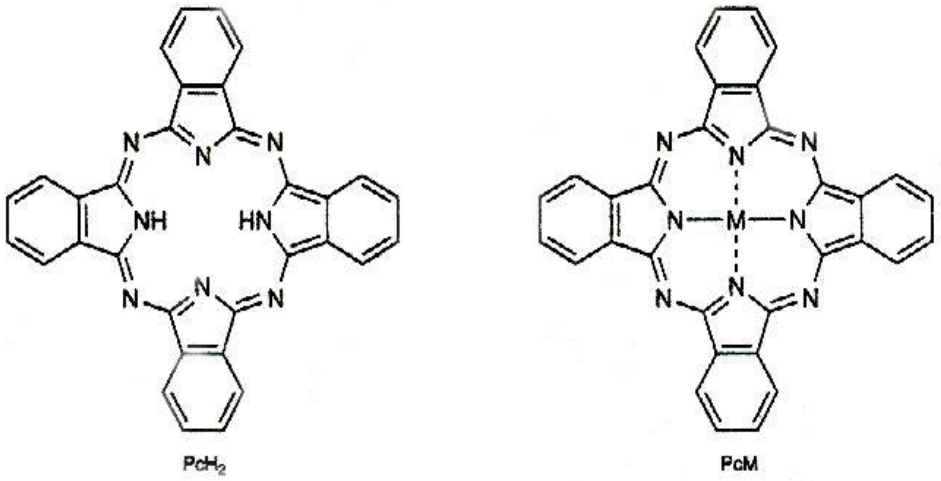
Ftalosiyaninler yapı olarak, 18-π elektronlu, birbirlerine 1,3 konumlarından azo köprüleriyle bağlanmış 4-izoindol bulunduran, düzlemsel ve aromatik makrosiklik bileşiklerdir. Ftalosiyaninler, halka boşluklarına 70'den fazla metal ve ametal katyonunu bağlama yeteneğine sahiptirler. Ayrıca sistemin elektronik yapısını değiştiren geniş bir sübstitüent karışımını makrosikliğin yapısına bağlamak mümkündür. Bu gruplar hacimli veya uzun zincirli hidrofobik yapıda ise ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünürlüğünün artmasını sağlamaktadırlar. Ftalosiyaninlerin moleküler yapısında, halkanın π-sisteminin büyütülmesi, izoindol ünitelerinin sayısının değiştirilmesi veya bazı izoindol ünitelerinin farklı heterosiklik gruplarla yer değiştirmesi gibi yaklaşımlarla rasyonel değişiklikler yapılabilmektedir.

Ftalosiyaninlerin zengin bir koordinasyon kimyası vardır ve bu özellikleri sayesinde yüksek teknoloji malzemesi olabilme yetenekleri ile ilgi çekmektedirler. Malzeme biliminde kendine ciddi bir yer bulan ftalosiyaninler, katalizör, lazer, kanser tedavisinde fotodinamik unsur, optik bilgi depolama, likit kristal malzemeler, fotokopi, kimyasal sensör, elektrokromik elemanlar gibi oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptirler.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler, 18-π-elektron sistemine sahip planar makrosiklik yapılardır. Kompleksleşmemiş ve metalli ftalosiyaninler özellikle boyar madde özellikleri göz önüne alınarak yıllardır detaylı bir şekilde araştırılmaktadır. Yakın zamanda ftalosiyaninlerin, materyal bilimde de uygulama alanları bulunmuştur. Örneğin nonlinear optik materyallerde, likid kristal olarak, Langmuer-Blodgett filmi, moleküler yarı iletkenler olarak, elektrofotografide, optik-veri depolamada, fotodinamik kanser tedavisinde, yakıt hücrelerinde, fotoelektrokimyasal hücrelerde, fotovoltaik pillerde, elektrofotografik uygulamalarda, gaz duyarlı aletlerde ve elektrokromik materyal olarak kullanılmaktadır.[1]

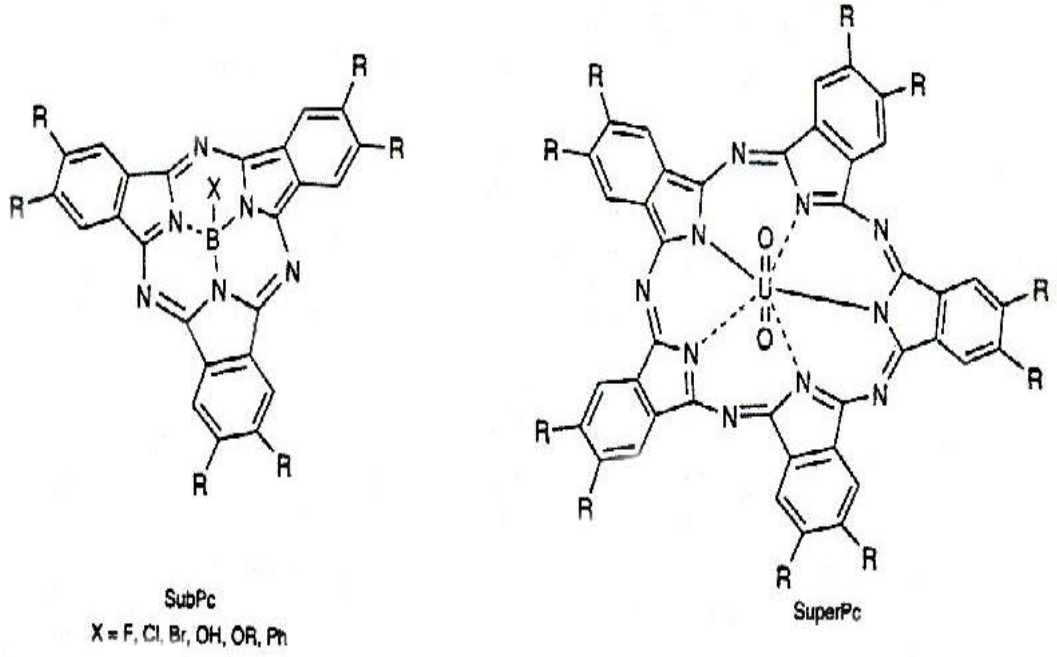


Şekil 2.1 : Metalsiz ve metallli ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler hemoglobin, klorofil A ve vitamin B_{12} gibi porfirinlerle yapısal olarak benzer olsa da, doğada bulunmazlar. Biçimsel olarak ftalosiyaninler, tetrabenzotetraazaporfirinler olarak ya da 4-izoindol ünitesinin kondenzasyon ürünü olarak göz önüne alınabilir.

İlk ftalosiyanin 1907 yılında 2-siyanobenzamidin hazırlanışı sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir.[1] Fakat o yıllarda bu buluş ilgi çekmemiş ve üzerinde çalışılmamıştır. 1927'de bakır içeren ftalosiyanin, piridin içinde 1,2-dibromobenzen ile bakır(I)siyanürün ısıtılmasıyla %23 verimle elde edilmiştir. Ftalosiyanin terimi ilk kez 1933'te Linstead tarafından kullanılmıştır. 1929-1939 yılları arasında Linstead, ftalosiyaninlerin yapılarını açıklığa kavuşturmuş ve çeşitli metal ftalosiyaninler için gelişmiş sentetik metodlar geliştirmiştir.[2]

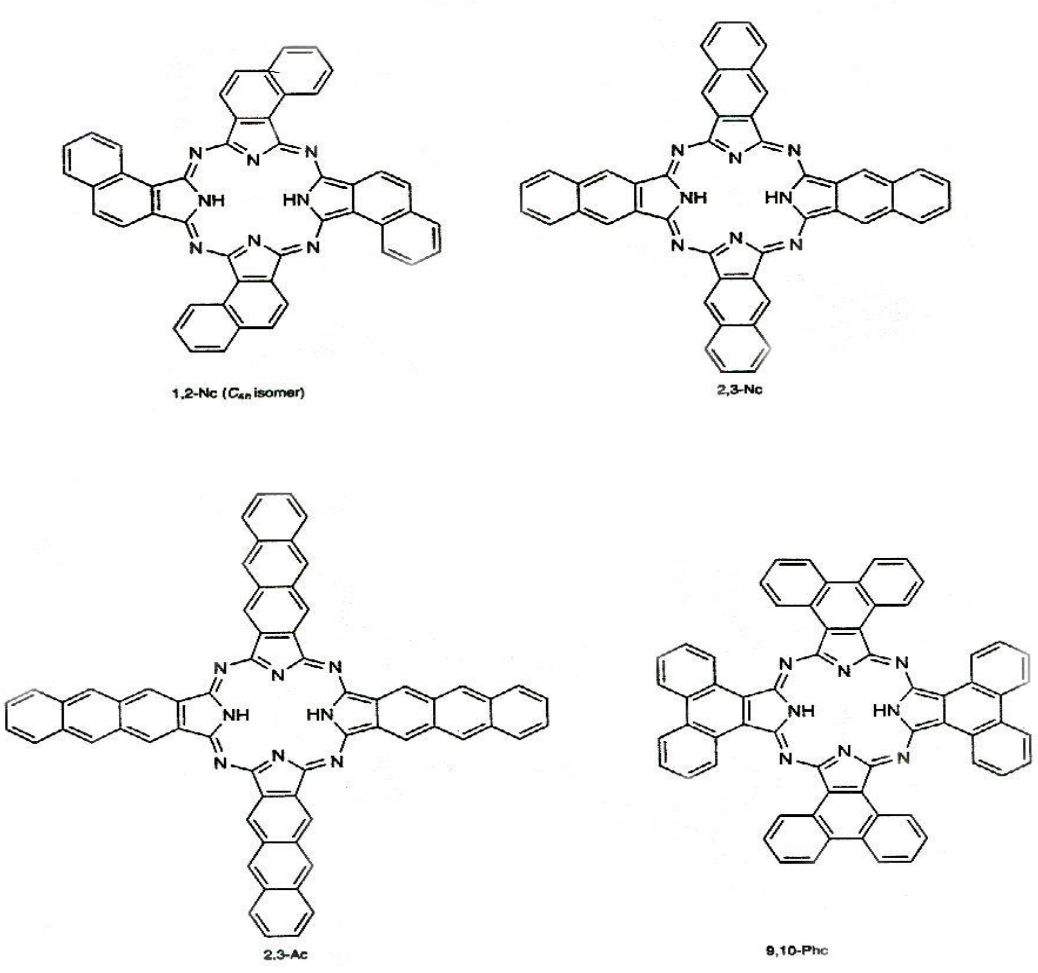
Bakır ftalosiyaninlerin endüstriyel üretimine, 1935 yılında ICI tarafından başlanmıştır ki bu üretim ftalik anhidrid, üre ve metal tuzlarından geliştirilmiştir. 1936 ve 1937 yıllarında I.G.Farben Endüstrisi ve Du Pont bu gelişmeleri takip etmişlerdir. Ftalosiyaninlerin en önemlisi olan CuPc; kimyasallara ve ısıya dayanıklılık gibi özelliklerinden dolayı, mavi pigment olarak boyama, plastik, tekstil ve daha da önemlisi baskı mürekkebi olarak kullanılmakta olduğundan tüm dünyada üretilmektedir. Periferal konumlarda, hidrojenin klor ve bromla yer değiştirmesiyle yeşil pigment olarak ftalosiyanin elde etmek mümkündür[3]. Klorlama mavimsi-yeşil ftalosiyanin oluşumuyla sonuçlanırken, bromlamada sarımsı-yeşil ftalosiyanin elde edilir.



Şekil 2.2 : Subftalosiyanin ve Superftalosiyanin

Günümüzde yaklaşık 70 değişik element, ftalosiyaninin merkez atomu olarak kullanmıştır. Kare düzlem ftalosiyaninin koordinasyon sayısı dörttür. Yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile kombinasyonu, kare tabanlı piramid veya oktahedral yapıyla sonuçlanır. Bazı durumlarda merkez metal atomu, su, klor veya piridin gibi bir veya iki aksiyel ligantla koordine olabilir. Lantanitler ve aktinitler ile beraber, sandviç yapılı bir kompleks; iki ftalosiyanin ve bir merkez metale sekiz koordine azot atomu bağlanması ile oluşur.[4-5] Diğer ender görülen ftalosiyanin halkaları ; merkezde bor ve buna bağlı üç izoindol ünitesinden oluşan subftalosiyaninler (SubPc)[6] ve uranyum merkezli beş izoindol ünitesinden oluşan süperftalosiyaninlerdir. (SuperPc)[7]

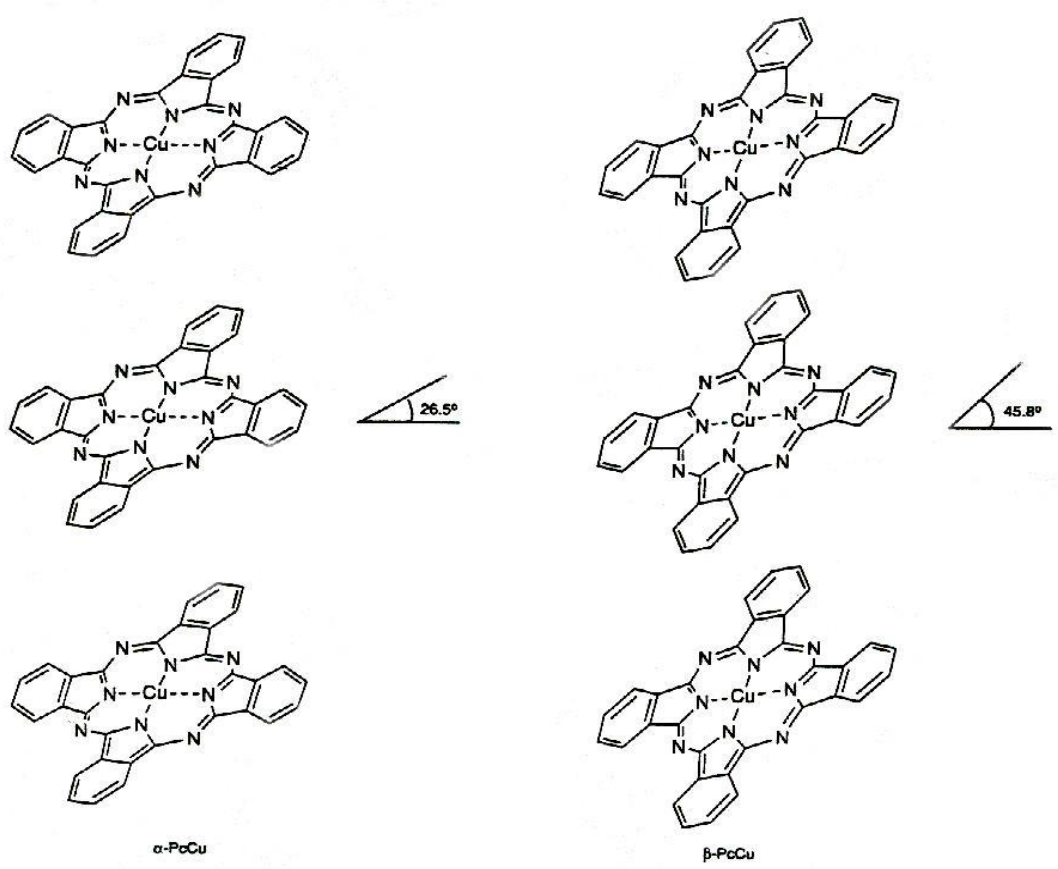
Benzen çekirdeğinin yerine, naftalen, antrasen(2,3-Ac) ve fenantren(9,10-Phc) gibi genişlemiş π– sistemi içeren bazı ek türevler vardır. Bunlarda ftalosiyanin ailesine bağlıdır. Naftalen sistemi için iki tip makrosiklik, 1,2-naftalosiyanin (1,2-Nc) ve 2,3-naftalosiyanin (2,3-Nc) bilinmektedir.



Şekil 2.3 : Genişletilmiş π-sistemi içeren ftalosiyanin türevleri

2.2 Ftalosiyaninlerin Kristal Yapısı

Substituentsiz ftalosiyaninler organik çözücülerde çok düşük çözünürlülük gösterir. Katı halde, substituent içermeyen ftalosiyaninler, çoğu durumda düzlemsel moleküllerin tek boyutta istiflenmesine eğilimlidir. Bunun yanı sıra, diğer polimorf modifikasyonları bakır ftalosiyaninleri bir α– ve β– düzeni gösterir. CuPc ve H_2Pc için sentez sırasında oluşan en kararlı modifikasyon β–modifikasyonudur. [8-9]

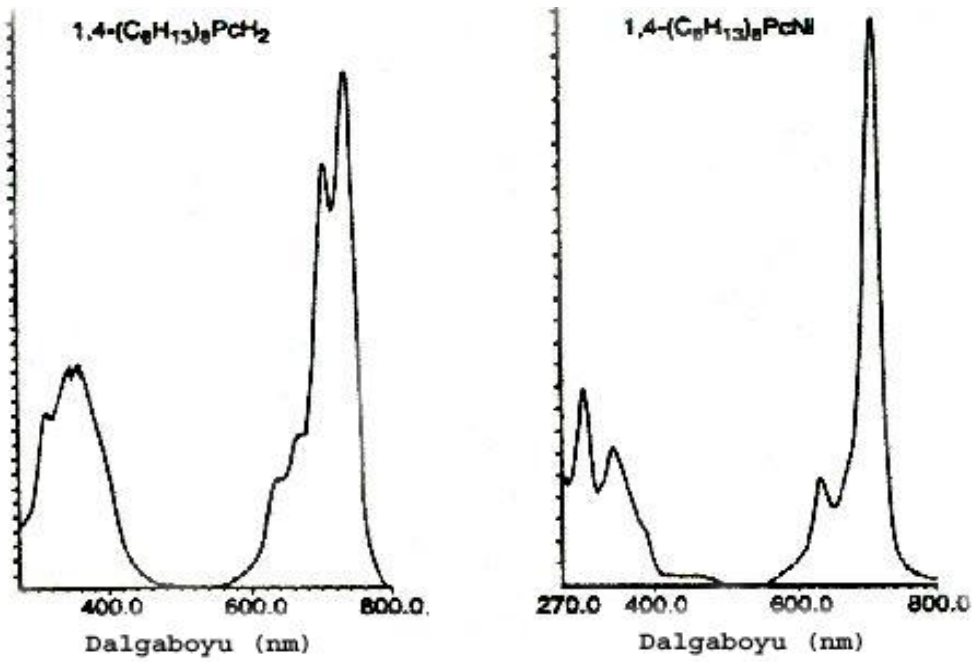


Şekil.2.4 : CuPc'nun α ve β modifikasyonları

2.3 Ftalosiyaninlerin UV-Vis Spektrumları

Ftalosiyaninlerin saflık ve renk derinliği, genellikle 10^5 $cm^2.mol^{-1}$ 'in üzerinde bir molar absorpsiyon ile, görünür bölgenin sonunda yaklaşık 670 nm'de uzak kırmızı bölgede Q-bandı olarak bilinen tek bir banttan ortaya çıkar.[10] İkinci bir absorpsiyon (B bandı) yaklaşık 340 nm'de görünür bölgenin mavi kısmına doğru genel olarak daha az keskindir. Her iki 1,4-oktahekzil- substituentli NiPc ve 1,4-

oktahekzil substituentli H_2Pc 'nin bileşiğinin kloroformda çözülmesiyle elde edilen absorpsiyon spektrumu aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.5 : H_2Pc ve MPc'nin genel UV-Vis spektrumu

Çözeltideki metalli ftalosiyaninin spektrumunda, şiddetli Q bandı, $A1g$ ($a2_{1u}$) temel halle E_u ($a1_{1u}$ e_g1) simetrisindeki ilk uyarılmış tekli hal arasındaki iki kat eş enerjili geçişten ortaya çıkmaktadır. İkinci izinli $\pi-\pi^*$ bandı (B bandı) a_{2u} ve aynı e_g orbitali arasındaki geçişten dolayıdır. Metalsiz ftalosiyanin durumunda tüm haller indirgenmiş D_{2h} molekül simetrisinden dolayı eşenerjili değildir. Bu yüzden Q bandı iki banda yarılır. Spektrumdaki belirli moleküllerde ortaya çıkan ek bandlar, metalden liganda veya ligandtan metale yük transferi veya dimerik komplekslerin $\pi-$sistemleri arasındaki uyarılma eşleşmesinden ortaya çıkmaktadır.

2.4 Ftalosiyaninlerin NMR Spektroskopisi

Ftalosiyaninlerin ^1H NMR spektrumunda, makrosiklik $\pi-$ sisteminden dolayı geniş diamanyetik halka kayması gösterdiği bilinir. Ftalosiyaninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda ortaya çıkar. İlave aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterir. Bu kayma uzaklığa ve makrosiklik protonlarının pozisyonlarına bağlıdır. Yakın zamanda, düzlemsel ftalosiyaninlerin ^1H NMR spektrumunda, agregasyondan dolayı farklı konsantrasyon

ve sıcaklıklarda aromatik ve merkez halka protonlarının geniş bir pik gösterdiği gözlenmiştir. Şayet agregasyon, 1,4 pozisyonlarına uzun yan zincirler veya aksiyel ligandlar ekleyerek sağlanırsa bu etki azaltılabilir.

2.5 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Öncelikle belirtilmesi gereken bir nokta Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atom ya da hidrojen atomlarına bağlı oluşudur. Birçok ftalosiyanin, metal türevlerine bağlı olarak 100°C ya da daha yüksek sıcaklıklarda atmosferik oksidasyona karşı stabil kalabilmektedir. 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°'dan önemli ölçüde büyük veya küçük olduğunda metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılabilir.

Ftalosiyaninler, aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilebilirler. Ancak karboksil grupları, doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değilse, ftalosiyanin sentezi mümkün olmamaktadır. Ayrıca ftalosiyanin sentezi için gerekli olan diğer bir şarttta, karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulundurmasıdır. Ftalosiyanin molekülü gergin bir yapıdır. Ftalosiyanin molekülünün merkezini oluşturan isoindolin hidrojen atomları, metal iyonları ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar.

Metal içeren Pc'ler iki kısımda incelenebilir; elektrokovalent ve kovalent olanlar. Elektrokovalent Pc'ler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler. Kovalent Pc kompleksleri elektrokovalent olanlara göre daha kararlı bir yapıdadır. Ftalosiyaninler genel olarak suda çözünmezler. Elektrokovalent ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünürlükleri olmamasına karşılık kovalent türde olanlar 1-klornaftalen gibi bazı organik çözücülerde çözünürler. Bunlara ek olarak, ftalosiyaninlere çeşitli sübstitüye grupların etkisiyle organik çözücülerdeki çözünürlükleri arttırılabilir. Bütün ftalosiayninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktifle muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler.

Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının ftalosiyanin kompleksleri elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metalin (-2) değerlikli ftalosiyanin ile

karşılanırken geriye kalan bağlar ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur.

2.6 Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyaninlerin sübstitüye olmamış halleri bakımından 3 formu mevcuttur, bunlar; α-formu, β-formu ve X-formu olmak üzere üç çeşittir. α ve β kristal yapıda olup, X-formu α-formu'nun öğütülmesi ile elde edilir.

En çok karşılaşılan yapı α-formu'dur ve sentez esnasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir.

β-formu, α-formu'na göre daha kararlı bir yapıdır. β-formu sentez esnasında organik çözücü kullanıldığında meydana gelir. α-formu yüksek sıcaklıklarda tutulur ve organik çözücü ile temas ettirilirse β-formu elde edilebilir. Ancak genel olarak ftalosiyaninin suda ve organik solventlerde çözünürlüğü çok düşüktür.

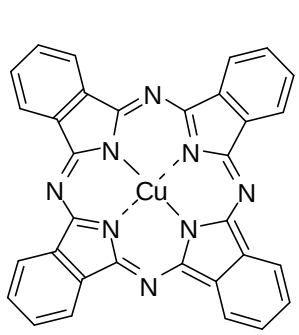
Ftalosiyaninlerin birçok metallerle olan kovalent metal bileşikleri, konsantre sülfürik asit içerisinde çözünür ve az miktarda olmak kaydıyla kloronaftalen ve kinolinde de çözünürler. Ancak ftalosiyanin molekülünde eğer merkezi metal atomu, 1A ve 2A grubundan ise veya elektrokovalent bağlarla tutulan bir metal ise (örn. Sb, Cd) Pc bu durumda kloronaftalen ve kinolinde çözünmez ve süblimleşmez. Bu tip metaller sulu sistemde kuvvetli asitler ile H_2Pc oluşturularak uzaklaştırılabilir. Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur, sadece yüksek vakum ve 500°C üzerindeki sıcaklıklarda buharlaşır ve süblimleşirler. Bazı ftalosiyaninler ise vakum altında 900°C'de stabildirler.

2.7 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

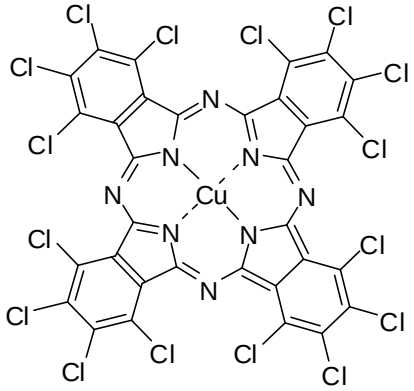
2.7.1 Boya

İlk defa 1907 yılında iki Alman kimyacı A. Braun ve J.Tcherniac tarafından bulunan mavi renkli bilinmeyen bir madde olan ftalosiyaninden sonra, 1927 yılında İsviçre de iki araştırmacı çalışmaları sırasında kazara bakır ftalosiyanin, bakırnaftaftalosiyanin ve oktametil bakır ftalosiyanin bileşiklerini sentezlemişlerdir. Ancak bu renkli maddenin gerçek keşfi sadece beyaz renkli ürünün oluşması beklenen reaksiyon balonunda mavi renkli bir maddenin oluşması ile Scottish Dyes şirketi tarafından yapılmıştır. Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismi ile bakır ftalosiyanin ilk

kez 1953 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfirik asitten yeniden çöktürme ile α-tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanin pigmentinin parlaklığı arttırılmıştır (Şekil 2.6). Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β-tipi taneciklere dönüşmesini engellemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyaninler kullanılmıştır. Kısa süre sonra bakır ftalosiyaninin çözünürlüğünü arttırıcı bir veya daha fazla sülfo grubu içeren türevleri sentezlenmiştir [11]. Örneğin Direct Blue 86 sülfonik asit grubu taşıyan bakır ftalosiyaninin sodyum tuzu iken Direct Blue 199 ise amonyum tuzudur. Sülfonik asit grubuna sahip bakır ftalosiyaninlerin amin tuzları ise solvent boyalar olarak adlandırılmaktadırlar. Çünkü bu tür ftalosiyaninler pek çok solventte oldukça yüksek çözünürlüğe sahiptirler. Örneğin Solvent Blue 38 ve Solvent Blue 48 bu tür ftalosiyaninlere örnek olarak verilebilir. Phthalogen Dye IBN ise amin grubu taşıyan kobalt ftalosiyanin türevidir.



Phthalocyanine Blue BN



Phthalocyanine Green G

Şekil 2.6 : Bakır Ftalosiyanin Pigmentleri

Mükemmel mavi ve yeşil renklere sahip ftalosiyaninler tekstil dışında inkjet, dolmakalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde ve kağıt endüstrisinde kullanılmaktadır. Bu gün endüstrinin gittikçe artan talebini karşılamak üzere yılda binlerce ton ftalosiyanin mavi ve yeşil boyar madde olarak üretilmektedir.

2.7.2 Sensör yapımı

Ftalosiyaninler elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında modifiye edilebilmesi nedeniyle sensör uygulamaları için oldukça ilginç malzemelerdir [12]. Farklı molekülerin neden olduğu bu değişim değişik metotlarla incelenip kaydedilebilmektedir [13-14]. İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında

iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyaninler en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabiliyor olması ftalosiyaninlerin en büyük avantajıdır. Özellikle elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ftalosiyaninlerin ısıya ve kimyasallara dayanıklı olmaları, mikroelektronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir-Blodgett filmleri oluşturabilmeleri de ayrıca sensör uygulamalarında kullanılmalarını sağlayan diğer özellikleridir [15-16]. Merkezdeki metal atomu veya aksiyel pozisyonda bulunan ligandlar ftalosiyanin molekülünün kimyasal özelliklerini etkileyebilmektedir. Ayrıca pek çok simetrik ve asimetrik ftalosiyanin molekülünün sentezi mümkündür. Değişik özelliklere sahip ftalosiyaninlerin sentezlenebiliyor olması, hassas malzeme için test edilen bileşik sayısınında artmasını sağlamaktadır. Geniş ftalosiyanin ailesi içinde özellikle double-decker ftalosiyaninler, eşsiz fizikokimyasal özellikleri nedeniyle bu uygulamalar için çok daha uygun bileşiklerdir. Kendi gerçek yarı iletkenlikleri, zengin elektrokimyasal ve elektrokromik davranışları, çevrenin onların fizikokimyasal özelliklerinde meydana getirebileceği en ufak bir değişikliğin bile kolaylıkla ölçülebilmesini sağlamaktadır.

2.7.3 İnce filmler

İnce filmler yaklaşık 1μm kalınlığındaki malzeme tabakalarıdır ve genellikle elektronik yarıiletken aletlerde ve optik kaplamalarda kullanılmaktadırlar. Bilgisayar hafızası gibi bazı alanlarda ise özellikle ferromanyetik ince filmler tercih edilmektedir. İnce film yapımında, vakumda ince film oluşturma, spin kaplama, sol-jel ve Langmuir-Blodget gibi farklı teknikler kullanılabilmektedir.

Kimyasal buhar depolama (CVD), yüksek saflıkta ve performansta katı malzemelerin elde edilmesinde kullanılan bir prosestir. Bu yöntemde substrat, istenilen yapıyı oluşturacak şekilde kendisiyle reaksiyona girebilen uçucu bir maddeye maruz bırakılır. Bu temas sırasında istenmeyen uçucu yan ürünlerde oluşmaktadır. Oluşan yan ürünler reaksiyon ortamından geçirilen gaz akışıyla uzaklaştırılır. CVD yöntemi, atmosfer basıncında, düşük basınçta ve ultrayüksek vakumda yapılabilmektedir.

Kolloidal bir süspansiyon olan sol-jeller, katı oluşturabilen jellerdir. Sıvıdan katı yapıya geçişi içeren bu yöntemde, gözenekli jel saf oksit malzemeler ile yüksek sıcaklıkta yakılmakta ve kimyasal olarak saflaştırılmaktadır. Doplama yapılarak jellere farklı özellikler kazandırılabilinmektedir. Bu yöntem seramik üretim

proseslerinde veya metaloksitlerin ince filmlerinin yapımında kullanılmaktadır. Sol-jel esaslı malzemeler ayrıca optik, elektronik, uzay ve sensör gibi pek çok alanda da kullanılabilmektedir.

Spin kaplama, düz yüzeyler üzerinde ince filmlerin oluşturulduğu bir yöntemdir. Bu teknikte substratın üzerinde genellikle çözücünün aşırısı bulunur. Sıvının, merkezkaç kuvvetinin etkisi ile yayılabilmesi için substrat belirli bir hızda döndürülür. Bu işlem için spinner adı verilen cihazlar kullanılır. Döndürme işlemine film istenilen kalınlığa ulaşıncaya kadar devam edilir. Uygulanan çözücü uçucudur ve spinner ne kadar yüksek hızda döndürülürse filmin kalınlığıda o kadar ince olur. Çözeltinin konsantrasyonu ve çözücü, filmin kalınlığını etkileyen diğer faktörlerdir.

Değişik kalınlığa ve tanecik boyutuna sahip ftalosiyanin ince filmleri hazırlanabilmektedir. Bu tür ince filmlerin yapısal değişimleri, yüksek çözünürlüğe sahip X-ray difraksiyonu ile incelenebilmektedir. Ftalosiyanin ince filmlerinin yapımında en çok Langmuir-Blodgett (LB) tekniği kullanılmaktadır.

2.7.4 Elektrokromik görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alan uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir . Elektrokromik malzemeler pencerelerden geçen ışığın ve ısının miktarını kontrol etmek kullanıldıkları gibi, otomobil endüstrisinde farklı hava koşullarında aynaların renginin otomatik olarak değişiminde de kullanılmaktadırlar.

Elektrokromik özellik gösteren ftalosiyaninler, görüntü panolarında ve akıllı malzemelerin yapımında kullanılmaktadırlar. En çok kullanılan elektrokromik ftalosiyaninler, nadir toprak elementlerinin bisftalosiyanin bileşikleridir. $LnPc_2$ genel formülüyle gösterilen nötral yeşil renkli üründen, $LnHPc_2$ formülü ile gösterilen mavi renkli diğer bir ürüne geçilebilir. Bisftalosiyaninin indirgenme ürünü olan [Pc^{2-} $LnPc^{1-}$] oldukça ilginç spektral, elektrokromik, elektrokimyasal ve manyetik özellikler göstermektedir. Bu özellikler, molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanin halkasının π-elektron sistemleri arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır.

2.7.5 Katalizör

Özellikle redoks aktif metal iyonlarını içeren ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizlemektedir. Pek çok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanin (MPc) katalizörünün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Ayrıca, MPc'lerin katı fazda olduğu heterojen işlemler, katalizörün geri kazanımının kolay olması nedeniyle oldukça kullanışlıdır.

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt pillerinin geliştirilmesi amacı ile oksijenin indirgenmesidir. Lever ve grubu tarafından pahalı platin elektrotların yerine MPc ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır [17].

Ftalosiyaninler pek çok oksidasyon reaksiyonunu katalizlemektedirler. Uygun metaller ftalosiyanin oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artmaktadır. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir veya kobalt ftalosiyaninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Bu yöntem, Merox işlemi olarak bilinir ve yöntemin daha da iyileştirilmesi için çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanin bağlanmakta ve silikajelden oluşan kolloidal tanecikler kullanılmaktadır. Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidirler [17].

Heterojen reaksiyonlara örnek olarak, kobalt ftalosiyaninli elektrotlar kullanılarak karbondioksitin önce karbonmonokside daha sonra da karbonmonoksidin metanole indirgenmesi, kükürtdioksidin kalay ftalosiyanin ile yükseltgenmesi ve klorlu aromatiklerin sülfonik asit gruplarına sahip suda çözünür demir ftalosiyanin ile yok edilmesi verilebilir.

2.7.6 Optik veri depolama

Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağrılmasıdır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde, hem de bantlarda depolanmaktadır. Son yıllarda kompakt diskler üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması, bilgisayar ve müzik endüstrisi için önemli bir gelişme olmuştur. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile ftalosiyaninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline

getirtilebilen ftalosiyanin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu maddeyi noktasal olarak süblimleştirmekte ve bu şekilde ortaya çıkan delikler de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işlemi gerçekleştirilmektedir [18].

2.7.7 Elektrofotografi

Fotokopi devrimini 1938 yılında, Chester Carslon ilk Xerografik görüntüyü yaratarak başlatmıştır. 1944 yılında "elektrofotografi" adını verdiği projesini daha da geliştiren Carslon, üç yıl sonra ABD'li Haloid şirketi ile kendi teknolojisini kullanarak kopyalama makinalarının geliştirilmesi ve pazarlanması için bir lisans anlaşması imzalanmıştır. "Elektrofotografi" teriminin, işlemin tamamlanmasında "Xerografi" ve ürünün tanımlanmaında da "Xerox" olarak benimsenmesi ise 1948 yılında gerçekleşmiştir.

Elektrofotografi, ışığı ve elektriği bir kopya üretmek için kullanan önemli bir teknolojidir. Ftalosiyaninler hem fotokondaktörde kopya oluşum prosesi, hem de substrat kopya üretiminde görev yapan oldukça önemli kimyasal maddelerdir.

Amorf selenyum metali elektrofotografik baskı işlemlerinde fotoiletken olarak kullanılmaktaydı. Ancak üretimindeki zorluklardan ve yüksek toksikliğinden dolayı yerini organik fotoiletken malzemelere bırakmıştır. Daha sonraki yıllarda titanyum ftalosiyaninler bu pazarda oldukça önemli yer elde etmişlerdir. Yakın zamanda ise galyum ve alimiyum-μ-okso dimer gibi yeni tip fotoiletken ftalosiyaninler piyasaya sunulmuştur. Galyum ftalosiyanin dimeri 850 nm civarında oldukça iyi bir duyarlılığa sahipken aliminyum ftalosiyanin dimeri ise 600-650 nm'deki duyarlılığı ile kısa dalga boyundaki çalışmalar için avantajlıdır.

2.7.8 Infrared absorblayıcılar

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. Enerji, elektromanyetik radyasyonun dalgaboyuyla ters orantılı olduğundan, IR radyasyonu UV-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, amonyum iyonunun deprotasyonu gibi bilinen iyonik reaksiyonlar için yeterli olabilir

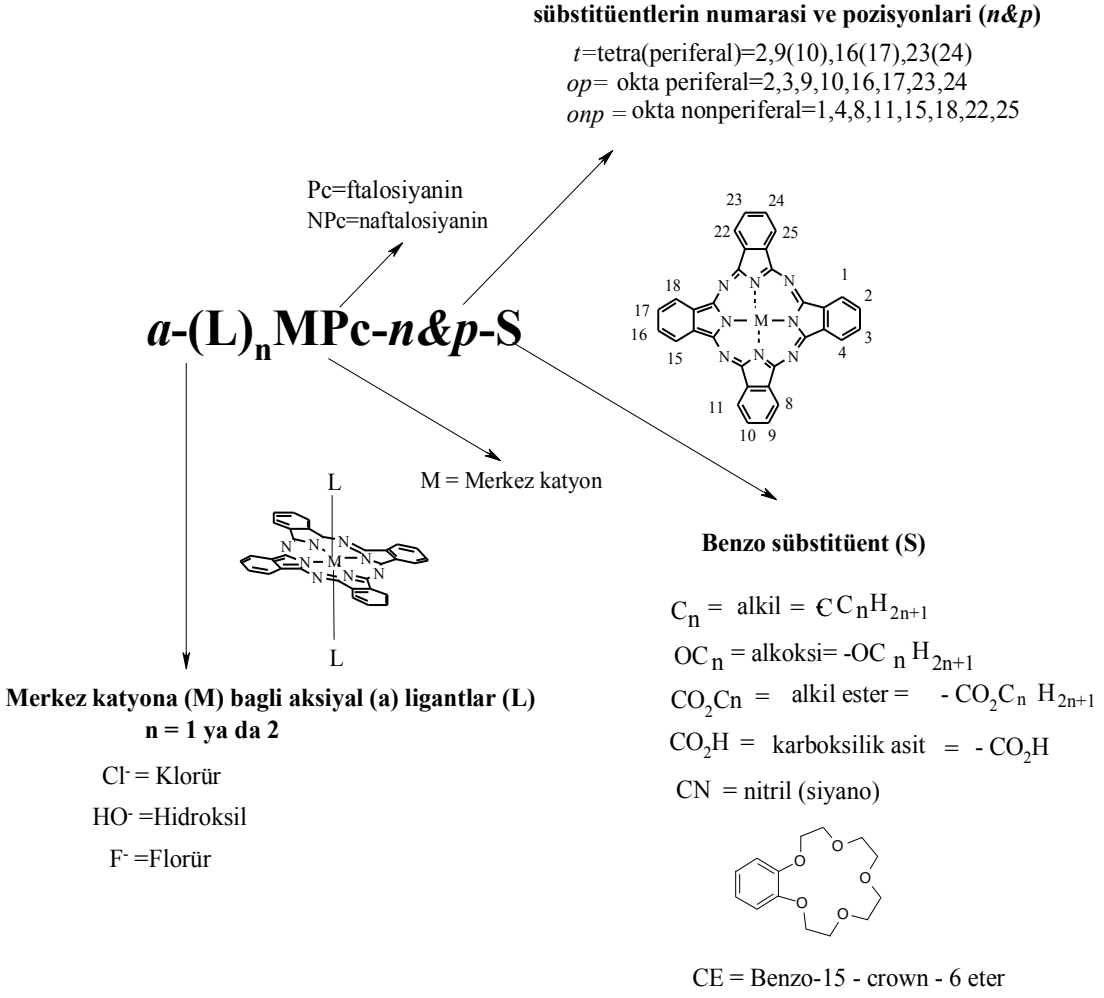
Moleküllerin rotasyonel değişiklikleri, titreşim hareketlerine nazaran daha düşük enerjiye sahiptirler ve elektromanyetik spektrumdaki mikrodalga bölgesiyle uyumludurlar . Bu bölge 700 – 2000 nm dalgaboyunu içerirken, özellikle bu bölgede 750 – 1300 nm dalgaboyu aralığı çok önemlidir. Bu bölge hala $\pi - \pi^*$ elektronik geçişine sebebiyet verebilecek yeterli enerjiye sahiptir 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. Yakın IR bölgesinin önemli kullanım alanlarından biride Galyum – Alüminyumarsenik lazerleri gibi yarı iletken lazer olarak isimlendirilen yeni nesil lazerlerde kullanılmasıdır.

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. 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. X – formu metalsiz ftalosiyaninler gibi bu bileşiklerde, renk filtrelerinde yeşil pigment olarak kullanılan kurşun ftalosiyanin hariç organik fotoiletkenlerde yük üretim materyalleri olarak kullanılmaktadırlar.

Genişletilmiş konjugasyonda ftalosiyanin absorbsiyonunu yakın – infrared bölgesine çeken diğer bir durumdur. Konjugasyonu arttırmanın diğer bir yolu hidrokarbon iskeletinin uzatılmasıdır. Bu yüzden naftaloftalosiyanin 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.

2.8 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Ftalosiyanin bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması aşağıda verilmiştir.



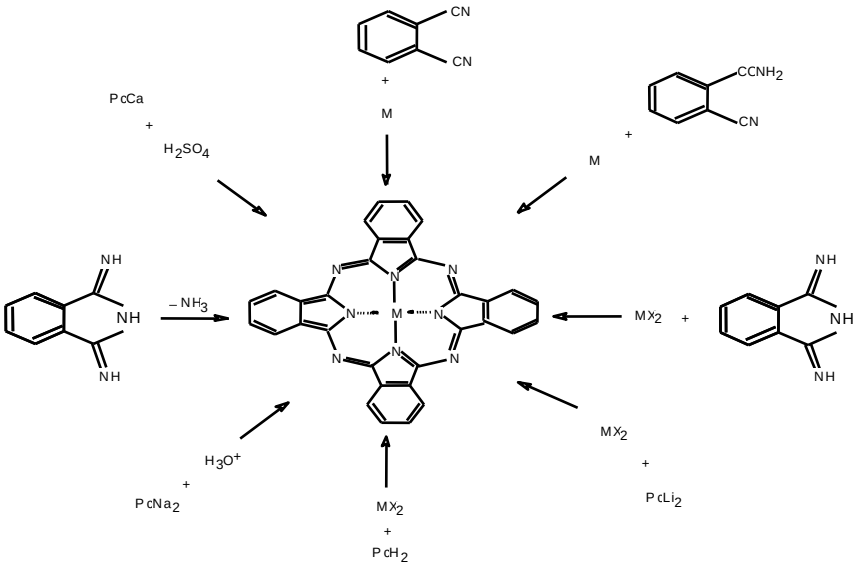
Şekil 2.7 : Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

2.9 Ftalosiyanin Genel Sentez Metotları

Metalsiz Pc'ler, ftalonitril ile alkali metal alkolatlar veya DBU, DBN gibi kuvvetli bazlar arasındaki reaksiyonlardan elde edilirler. Diğer bir sentez yöntemi olan, elektrokovalent metalli Pc'lerin komplekslerinden metalin çıkarılması, metalsiz Pc'lerin eldesinde en uygun yöntemdir [19]. Metal içeren Pc sentez yöntemlerini ise şu şekilde sıralamak mümkündür.

- o-dihalojenli aromatikler ile metal siyanürlerin reaksiyonundan,
- Ftalonitril ya da ftalonitrilin sübsitüsyon ürünleri ile metal ya da metal tuzlarının reaksiyonundan,
- Metalsiz ftalosiyaninlere metal ilavesi ile ya da MPc'lerin metalinin başka bir metal ile yer değiştirmesinden
- Ftalikanhidrit, ftalimid veya bunların sübstitüsyon ürünlerinin inert çözücü içinde amonyum molibdat katalizörü yardımıyla metay ya da metal tuzu ve üre olan reaksiyonundan.

Bu sentez yöntemlerinin hepsinin ortak özelliği, reaksiyonun birden fazla basamakta yürümesi ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesidir. Simetrik Pc'lerin sentez yöntemleri toplu halde (şekil 2.8)'de görülmektedir.



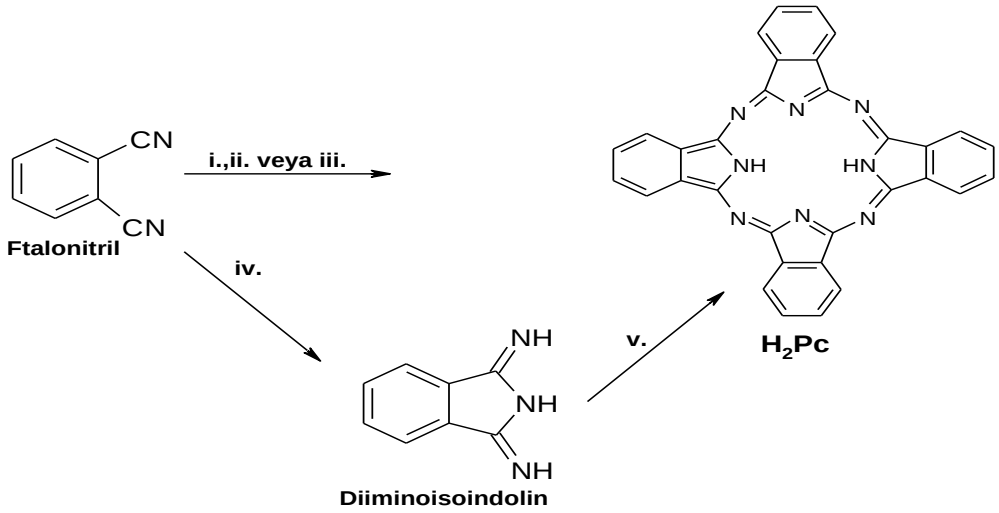
Şekil 2.8 : Simetrik Ftalosiyaninlerin sentezi

2.9.1 Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin sentezi

2.9.1.1 Metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc)

Pc'ler çeşitli ftalik asit türevlerinden elde edilebilirler, ancak endüstriyel yöntemde ftalik anhidritten elde edilmesi daha ekonomik olsa da ftalonitril kullanılarak bir laboratuarda daha saf ürünler daha kolay elde edilebilir. Bu nedenle, genelde ftalonitrilden (1,2-disiyanobenzen) ftalosiyanin sentezi yöntemi kullanılır.

Ftalonitrilden H_2Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır [20] (şekil 2.9). Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoisoindolin oluşumu başlar. [21]. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde ftalonitrilin (ağırlıkça 4:1 oranında) siklotetramerizasyonu ile de H_2Pc hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı oluşur [22], benzer şekilde 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ya da 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 [23]. Bir diğer metotta ise ftalonitrilin 135-140 °C'de n-pentanol veya diğer alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi disodyum ftalosiyanini verir. Elde edilen metallo ftalosiyanin derişik sülfirik asit ile direkt muamele edilince metalsiz Pc'ye geçilebilir.

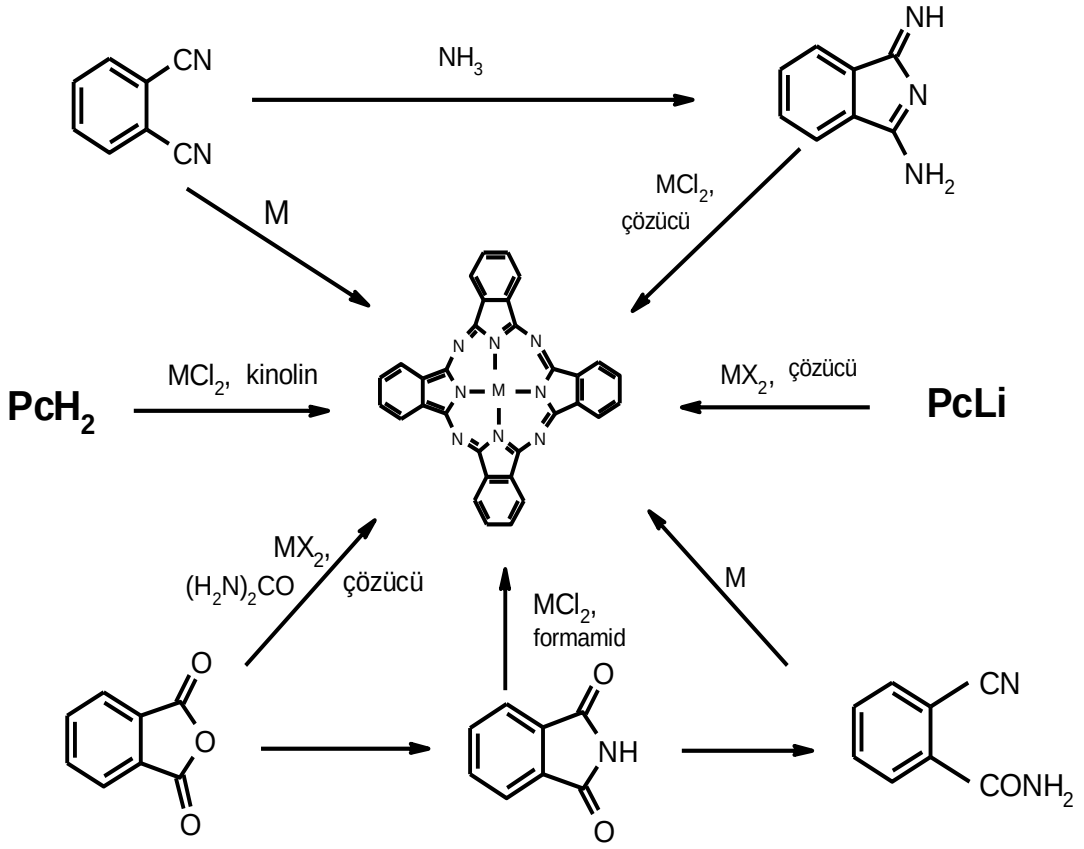


Şekil : **2.9** H_2Pc'nin sentez şeması; başlangıç maddeleri ve şartları, i.Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz, ii.Hidrokinonla eritme, iii. Pentanol çözücüsünde veya eriterek 1,8diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ile ısıtma, iv. Amonyak (NH_3), sodyum metoksid, metanolde geri soğutucu altında kaynatma, v. Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucuda kaynatma.

2.9.1.2 Metaloftalosiyanin (MPc)

Metalli ftalosiyanin, template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoisoindolinin siklotetramerizasyonu sonucu basit bir şekilde sentezlenebilir (Şekil 2.10). Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid

kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H_2Pc ya da Li_2Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc oluşturulabilir. Çoğu H_2Pc'nin organik çözücülerde çözünmemesi klornaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir.



Şekil 2.10 : MetaloFtalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri

2.9.2 Sübstitüe edilmiş ftalosiyaninlerin sentezi

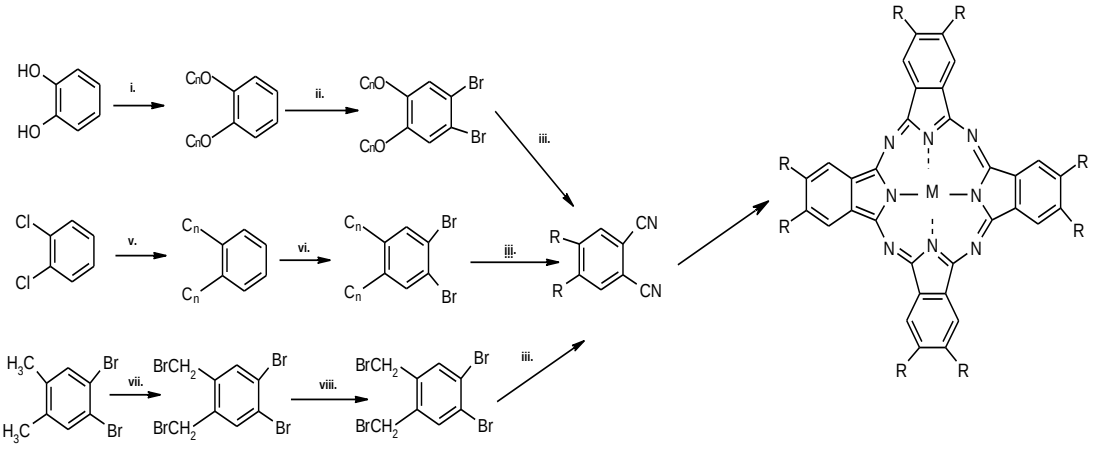
2.9.2.1 Benzo-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi

Benzen üzerinde sübstitüenti olmayan H_2Pc ve MPc genellikle pekçok organik çözücüde çözünmez. Pc'lerin 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) konumundaki 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 Pc'in elektronik özellikleri değiştirilebilir. Birçok durumda, sübstitüe Pc'ler, istenen sübstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilir.

2.9.2.2 Periferal okta(op)-sübstitüe ftalosiyaninler

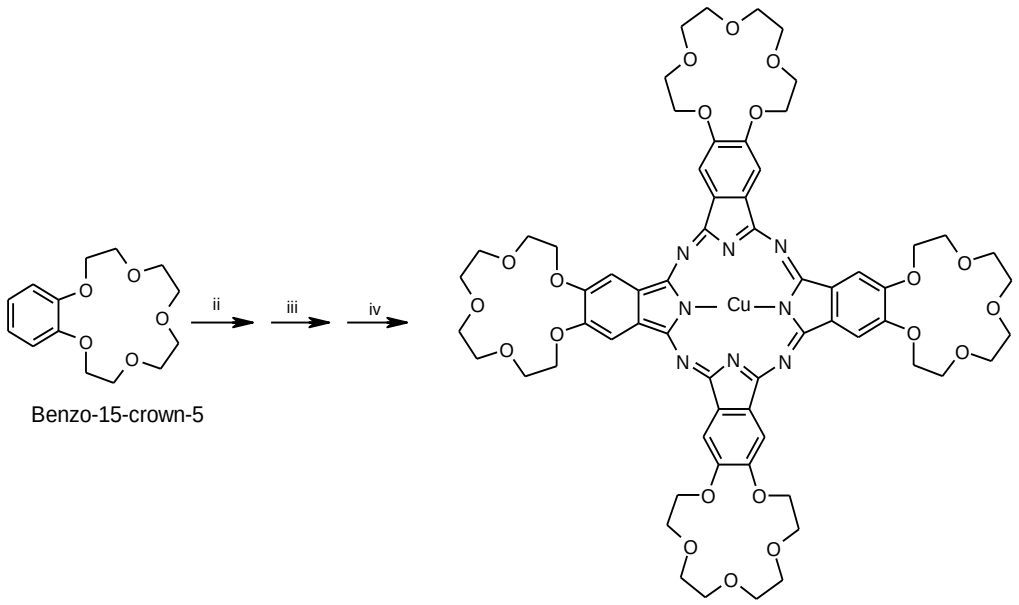
Bu tek izomerli Pc'ler 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilir [24]. Makul uzunlukta (genellikle pentilden daha uzun, $-C_5H_{11}$) alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücüde çözünür ve kolumnar sıvı kristal özellik gösterir. 4,5-dialkilftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok basit bir kovalent bağ (MPc-op-C_n), bir eter bağı (MPc-op-C_1O C_n) ya da bir oksimetilen kısmı (MPc-op- O C_n) olabilir. 1,2-dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır (I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirmesi ile ftalonitrile dönüştürülür. (şekil 2.11)

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 2.12) [25]. Bu yol poli(etilenoksi)- sübstitüe ftalosiyaninlerin [MPc-op-$O(EO)_nC_1$] sentezinde kullanılır[26].



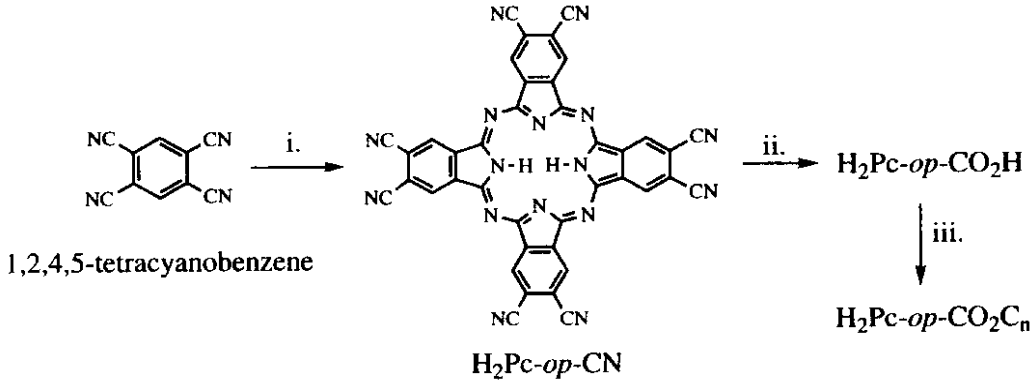
R= $-OC_nH_{2n+1}$; MPc-*op*-OC_n,, **R**= $-C_nH_{2n+1}$; MPc-*op*-C_n,, **R**= $-CH_2OC_nH_{2n+1}$; MPc-*op*-C_1OC_n,, **R**= $-O(CH_2CH_2O)_nCH_3$; MPc-*op*-$(OE)_nC_1$,

Şekil 2.11 : 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta sübstitüe Pc'lerin sentezi; başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Uygun alkil halojenür, potasyum hidroksit ve faz transfer katalizörü, 100°C. İi. Brom, diklormetan, 0°C. İii. Bakır(I)siyanür (CuCN), dimetilformamid, geri soğutucu altında kaynatma (150°C) iv. Ftalonitril siklotetramerizasyonu v. Uygun alkil grignard reaktifi, Ni katalizör, dietileter, geri soğutucu altında kaynatma, 48 saat vi. Brom, demir katalizörü, diklormetan, 24 saat vii. NBS, ışık, benzoil peroksit, kabrontetraklorür, vii. Uygun alkol, baz katalizör



Şekil 2.12 : 15-crown-5-sübstitüe Pc (MPc-op-CE)'nin sentezi ve yapısı. Reaksiyon şartları (ii, iii, iv) şekil 2.21 ile aynı

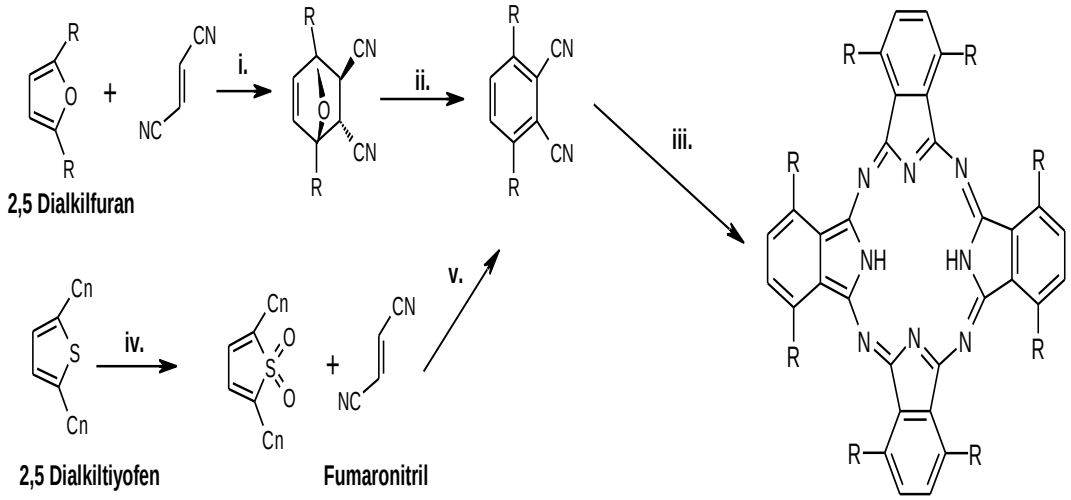
Uygun reaksiyon şartlarında 1,2,4,5-tetrasiyanobenzenden oligomerik yan ürünler olmadan okta-siyanoftalosiyanin (H_2Pc-op-CO_2N) hazırlanabilir [26,27]. H_2Pc-op-CN'nin tam hidrolizi suda çözünen H_2Pc~op-CO_2H'ı verir. Bu da basit bir ester oluşturma reaksiyonunda kullanılabilir. Sıvı kristal H_2Pc~op-CO_2C_n sistemi hazırlanabilir (şekil 2.13) [28].



Şekil 2.13 : H_2Pc-op-CN ve türevlerinin sentezi; başlangıç maddeleri ve şartlar: i.Lityum, propanol, kaynatma, ii. Sulu bazlar kullanılarak hidroliz, iii. Tiyonilklorür, bunu takiben uygun alkolle reaksiyon.

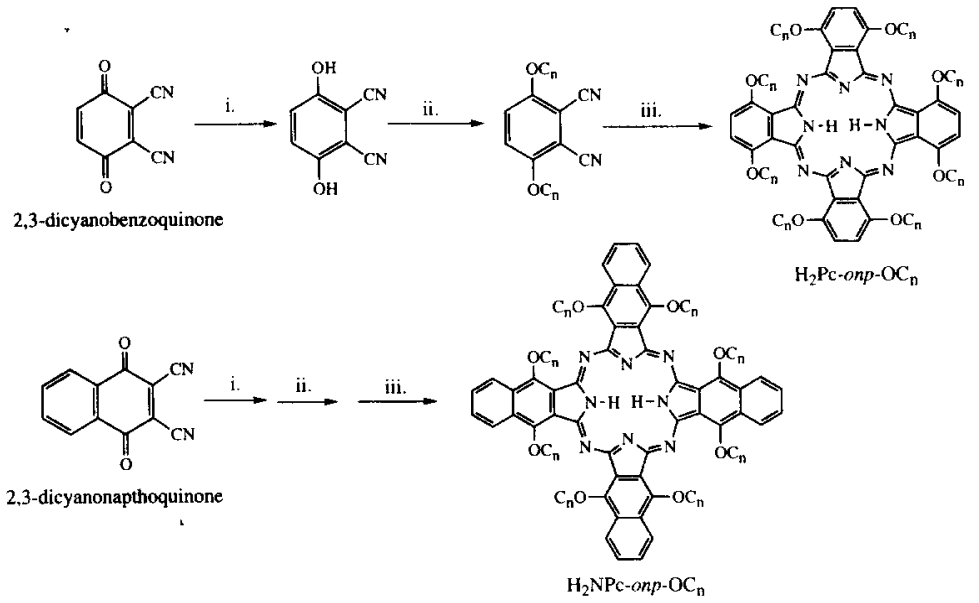
2.9.2.3 Non-periferal okta(onp)-sübstitüe ftalosiyaninler

Cook ve grubu sıvı kristal özellik gösteren non-periferal okta-alkil-sübstitüe ftalosiyaninleri (MPc-onp-C_n) sentezlemek için iki yeni metot geliştirdiler [29]. Sentezler için gerekli olan 2,5-dialkilfuran ya da tiyofen'den sentezlenir (şekil 2.14). 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 da etkilidir. Fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit ile alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir. Asimetrik Pc sentezinde de bu yol kullanılır. Furan yolu sıvı kristal MPc-onp-COC_n serisinin hazırlanmasında da kullanılır [30]. Aynı araştırma grubu MPc-onp-C_n serisinin sentezinde, başlangıç maddesi olarak 2,3-disiyano-1,4-benzokinon'un kullanıldığı etkili bir yol bulmuştur [31] (şekil 2.15).



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

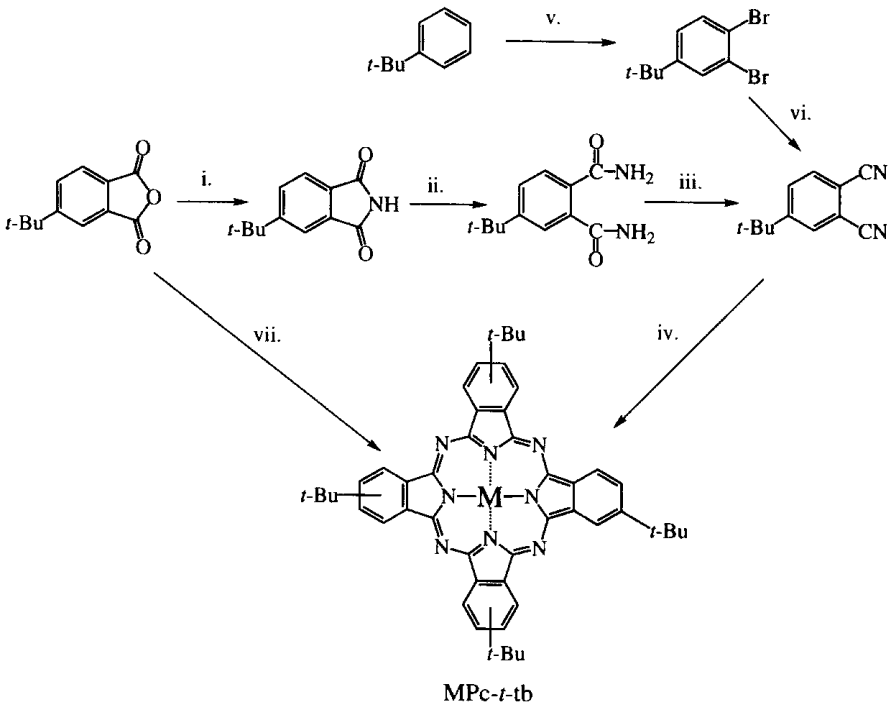
Şekil 2.14 : Non-periferal okta-sübstitüe Pc'lerin sentezi (H_2Pc-onp-CN); başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Asteon, 0°C ii. Lityum bis(trimetilsilil) amid, tetrahidrofuran, -78°C, sulu çalışma iii. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben sulu hidroliz iv. Klorbenzoik asit, diklormetan v. 200°C



Şekil 2.15 : Non-periferal okta-sübstitüe Pc'lerin sentezi 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

2.9.2.4 Tetra-sübstitüe ftalosiyaninler

Tetra- tersiyer- butil Pc (MPc – t – tb), üzerinde çok çalışmalar yapılan Pc türevlerindendir. Bu bileşikler, dört tane hacimli sübstitüente 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 üzerinde minimum elektronik etkiye sahiptir. Bu nedenle, MPc – t – tb sübstitüentsiz Pc'ler için iyi çözünen bir maddedir. Bu madde ilk kez Rus çalışma grubu olan Luk'yanets tarafından elde edilmiştir ve saflaştırılmıştır [32,33]. Alternatif ftalonitril başlangıç maddesinden, tersiyer – butilbenzen'den daha kısa bir elde yolu tanımlanmıştır [34]. Ayrıca, MPc – t – tb kompleksinin sentezi 4 – tersiyer – butil ftalik anhidritten başlayarak tek basamakla başarılabilir [35] (şekil 2.16). Bu sisteme ilgi duyulmasının sebebi 4 – tersiyer – butil ftalonitril, H_2Pc – t - tb ve çeşitli sayıdaki metal türevlerin ticari olarak elde edilebilirliğidir.

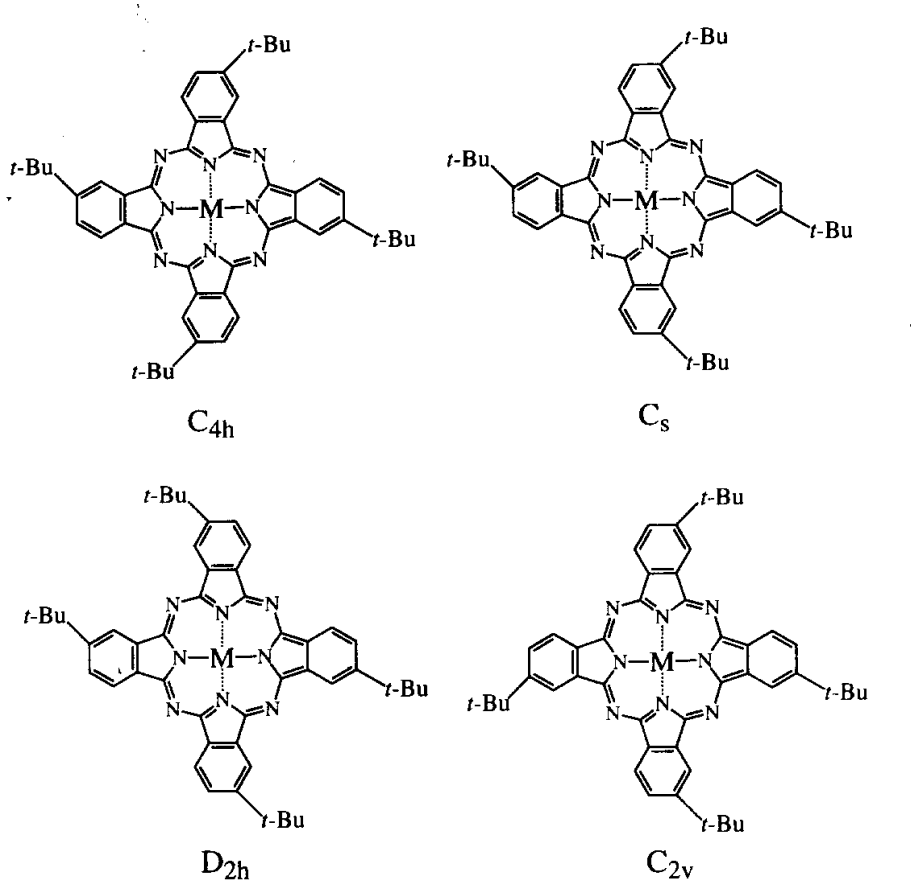


Şekil 2.16 : MPc – t – tb'nin sentezi; ayıraçlar ve koşullar; i. Üre, ısı ii. Amonyak iii. Fosfor pentaklorür kullanılarak dehidratasyon iv. Ftalonitril siklotetramerizasyonu v. demir katalizörü ve Br_2 kullanılarak brominasyon Vi. CuCN, DMF, geri soğutucuda kaynatma viiç Metal tuzları ve üre ile eritme.

Genellikle; MPc – t – tb, tetra sübstitüe D_{2h} , C_{4h} , C_{2h} , C_s simetrilerinde dört reioisomerik karışımı şeklinde hazırlanabilir. (şekil 2.17) Bu dört izomerin ayrımı küçük ölçekli kromatografik teknikler kullanılarak başarılabilir [36,37]. 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 disübstitüe ftalonitriller, tek izomer okta sübstitüe Pc ürünlerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır.

Tetra sübstitüe Pc eldesinde kullanılan metod, çok yaygın ve ticari açıdan da elde edilebilinen 4-nitroftalonitril ile alkolün aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonudur. Bu reaksiyon ile ftalonitriller eter bağı yolu ile sübstitüe olurlar. Çok

yararlı özellikleri olan çok sayıda tetra – sübstitüe Pc bu yolla hazırlanır [38]. Tetra sübstitüe 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, sübstitüe 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 formasyonunun reaksiyonu, NiPc – t – $CONC_{18}$ gibi suda çözünür Pc türevlerini verir.



Şekil 2.17 : Tetra Sübstitüe Ftalosiyaninlerin dört yapısal izomeri

2.9.3 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 ötürü bu tip bileşiklere optik ve optoelektronik özellikler 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 sübstitüe türevleri mevcuttur. Ayrıca uygun ligantlar

(piridin) çok sayıda metal iyonu ile koordinasyon bağı oluşturular [39]. Bu ligandların sayısı MPc'nin piridin ve kinolin içindeki çözünürlüğünü arttırır.

2.9.3.1 Oksotitanyum (IV) ve oksovanadyum (IV) pc'ler ve ilgili bileşikler

Al^{3+}, Sn^{4+}, Ti^{4+} ve Ta^{5+} gibi trivalent, tetravalent veya pentavalent metal iyonları, metal kompleksinin nötralitesini sağlamak üzere aksiyel ligandlara (*trans*- veya *cis*-koordine) gereksinim duyarlar. Bu metallerin bazıları (Ti, Nb, Ta vs...) büyük çaplarından dolayı makrosiklik boşluğa tam olarak yerleşemezler. Bundan ötürü Pc halka düzleminin üzerinde dururlar. Titanyum ftalosiyaninler (TiPcs), aksiyel ligandların durumuna bağlı olarak çeşitli koordinasyon geometrilerine sahip olabilirler. Aksiyel ligandın oksijen olduğu OTiPc, C_{4v} simetrisine sahip kare piramit geometrisindeyken, Cl_2TiPc D_{3H} simetrisine sahip trigonal prizma geometrisindedir.

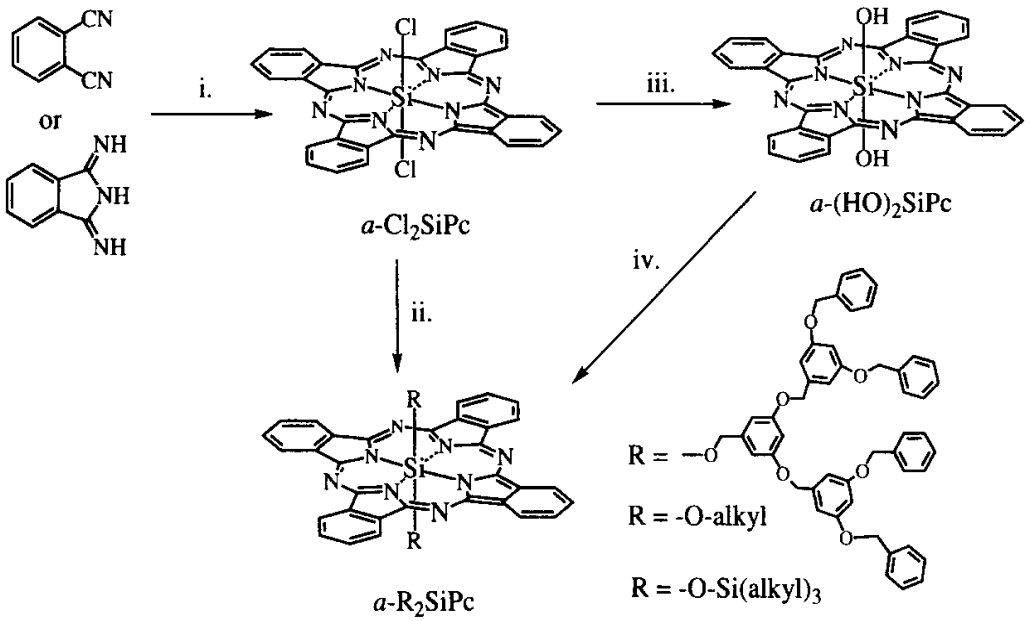
Oksotitanyum Pc, a –TiOPc, fotoiletken olarak ticari önemi olan ve üzerine çok sayıda çalışma yapılan bir maddedir [40-41]. Bu madde, ftalonitril veya diiminisoindolin ve titanyum üç klorür arasındaki reaksiyonla hazırlanır. Bu reaksiyonun hidroliz ve aynı anda sonuç a – ClTiPc kompleksinin oksidasyonu takip eder [42]. Aynı metod ile ilgili a –VOPc kompleksi de üretilir. Üzerine çok sayıda çalışma yapılan a – ClAlPc kompleksi, aluminyum triklorür ve ftalonitril arasındaki benzer reaksiyon ile hazırlanır. Bu bileşiklerin sulu asit veya baz hidrolizi a – HOAlPc'yi verir.

2.9.3.2 Eksenel sübstitüe SiPc, GePc ve SnPc

Ftalonitril veya diiminisoindolin, silisyumtetraklorür varlığında siklotetramerizasyona uğrarlar ve a – Cl_2SiPc ürünü elde edilir. Bu ürünün sulu sodyum hidroksit ile hidrolizi a – (HO)$_2$SiPc'yi verir [43]. 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 2.18). Bu bileşikler yaygın kullanılan organik çözücüler içerisinde çok büyük bir çözünürlük gösterirler ve katı halde açık moleküller arası sınır-sınır etkileşimi görüntü özelliğine sahiptirler. Bunun sebebi, yapıdaki eksenel sübstitüentin 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 [43]. Bu

oligomerik türlere terminal SiPc ünitelerinin eksenel sübstitüsyonu sayesinde organik çözücülerde çözünmeleri sağlanabilir.

Ayrıca aynı sentetik teknik metodu kullanarak eksenel sübstitüe naftalosiyaninler (NPc) hazırlanmıştır. Bazı eksenel sübstitüe SiPc ve SiNPc, günümüzde ticari amaçlı üretilmektedir. Eksenel sübstitüe GePc ve SnPc analog kimya kullanarak elde edilebilmektedir [44].



Şekil 2.18 : Eksenel Sübstitüe Sipc Sentezi: ayıraç ve koşullar ; i. Silikon tetra klorür ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücüde (kinolin) ısıtma ii. Katalizör olarak bir baz kullanarak, uygun alkol ile toluen içerisinde 80 °C'de reaksiyona sokulma iii. Asidik veya bazik şartlarda hidroliz iv. Uygun bir alkil veya silisyumklorür ile reaksiyona sokulması, kuru piridin içerisinde geri soğutucuda kaynatılması

2.10 Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması

Sübstitüe olmayan metalsiz ve metalli ftalosiyaninler yüksek sıcaklığa ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklı olduklarından süblimasyon metoduyla veya derişik sülfürik asit içinde çözüp takiben buzlu suda çöktürmekle saflaştırılabilirler. Sübstitüe olmayan ftalosiyaninlerin çözünme problemleri olması nedeniyle genel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile saflaştırılmaları da mümkün olamamaktadır.

Çözünürlüğü arttırılmış sübstitüe ftalosiyaninlere diğer organik bileşiklere uygulanan daha yaygın saflaştırma yöntemleri uygulanabilir. Genellikle saflaştırma için alümina veya silikajelin absorban olarak kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği uygulanabilir. Sübstitüe ftalosiyaninler için sübstitüe gruplar arasındaki olası dipol girişimlerden dolayı süblimasyon yöntemi uygun değildir. Ayrıca, bazı sübstitüe ftalosiyaninler asite karşı dayanıksız olduklarından sülfürik asitle saflaştırma yöntemi tercih edilmemektedir. Su ve organik çözücüler kullanılarak basit yıkama ve ekstraksiyon gibi işlemlerle de safsızlıklar uzaklaştırılabilir.

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Ftalosiyaninler, zengin koordinasyon kimyası ve çok çeşitli özellikleri sayesinde yüksek teknoloji malzemesi olabilme yetenekleri ile ilgi çekmektedirler. Malzeme biliminde kendine ciddi bir yer bulan ftalosiyaninler, katalizör, lazer, boya, kanser tedavisinde fotodinamik unsur, optik bilgi depolama, likit kristal malzemeler, fotokopi, kimyasal sensör, elektrokromik elemanlar gibi oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptirler.

Sübstitüe olmamış metalli ve metallsiz ftalosiyaninlerin çoğu organik çözücü içinde pratik olarak çözünmezler. Bu özellik ftalosiyaninlerin uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Ftalosiyaninler yapısındaki merkez atom ve çekirdeğe bağlı fonksiyonel gruplarla yani sübstitüye olmuş halleriyle çözünürlük özelliğine kavuşmakta ve kullanım alanları bu sayede oldukça geniş olabilmektedir. Bağlı grubun yapısında ve pozisyonunda küçük değişikler yapılarak da, ftalosiyaninlerin özellikleri istenilen doğrultuda değiştirilebilmektedir.

Son senelerde titanyum ve vanadyum türevli sentezlenen ftalosiyanin bileşikleri dikkat çekici bir hal almıştır. Bu tip bileşiklerin yakın IR bölgede absorbsiyon yapmaları ve fotoiletkenlik gibi özellikleri, ileri teknoloji malzemesi olarak kullanılabilme özelliği kazandırmaktadır. Aynı zamanda aksiyel ligandların varlığı aksiyel olarak sübstitüe oxotitanyum bileşiklerinin moleküler etkileşimlerinin şiddetini değiştirebilir ve hatta NLO özelliğe sahip bileşiklerin eldesi sağlanabilir.

Bu çalışmada nitroftalimid bileşiğinden yola çıkılarak alkil sübstitüe ftalodinitrillerin ve oxotitanyum ftalosiyanin türevlerinin sentezi ve bu bileşiklere eksenel sübstitüsyon amaçlanmıştır. Merkez metal atomu olarak titanyum seçilmiştir. Çalışmanın ilk kısmında 2-dimetilaminoetanol ve 4-nitroftalonitrilin DMF içinde, 4-(2-dimetilaminoetoksi)-1,2-disiyanobenzen (1) bileşiği elde edilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında dinitril bileşiği titanyum tetraizopropilat ile n-pentanol içerisindeki siklotetramerizasyon sonucunda 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2–dimetilaminoetoksi)

ftalosiyaninatooxotitanyum elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşiğin periferal substitüentleri üzerinde bulunan amin gruplarının metiliyodür ile kloroform içerisindeki reaksiyonu ile kuarternerleştirme işlemi yapılarak 2,9/10,16/17,23/24 - Tetrakis(2-trimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxotitanyum (IV) tetraiyodür elde edilmiştir. Bu çalışmanın son aşamasında ise 2,9/10,16/17,23/24-tetrakis(2–dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxotitanyum bileşiğine aksiyel konumlardan çeşitli katekol türevlerinin substitüsyonu gerçekleştirilmiştir. Tüm bu türevlerin yapısı IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR, kütle spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

4. KULLANILAN MADDELER VE ALETLER

4.1 Maddeler

Sülfirik asit (H_2SO_4), dumanlı nitrik asit (HNO_3), ftalimid, % 32'lik amonyak, tiyonil klorür ($SOCl_2$), sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$), potasyum karbonat (K_2CO_3), sodyum sülfat (Na_2SO_4), dimetil formamid (DMF), n-pentanol, kloroform ($CHCl_3$), diklormetan (CH_2Cl_2), karbon tetraklorür tetrahidrofuran (THF), aseton, etil alkol, metil alkol, THF, %25'lik amonyak çözeltisi, diklormetan, 2-dimetilaminoetantiyol, iyodometan, üre, toluen, n-pentanol, titanyumtetraizopropilat, hekzan, etil asetat, dihidroksi benzen (katekol), 2,3-dihidroksinaftalen, 3,4-dihidroksibenzaldehit ve 3,4-dihidroksibenzoik asit

4.2 Aletler

IR Spektrometre **:** Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer (ATR Sampling Accessory)

UV-Vis Spektrometresi **:** Scinco SD 1000

^{1}H-NMR Spektrometresi **:** Bruker AC-FT-NMR 200 MHz

^{13}C NMR Spektrometresi **:** Inova 500 Spec.

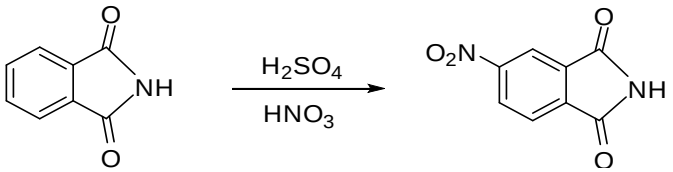
Elementel Analiz **:** Carlo-Erba 1106

Kütle Spektrometresi **:** Ultima Fourier Transform, Varian 711Spec.

5. DENEYSEL KISIM

5.1 4-Nitroftalimid Sentezi

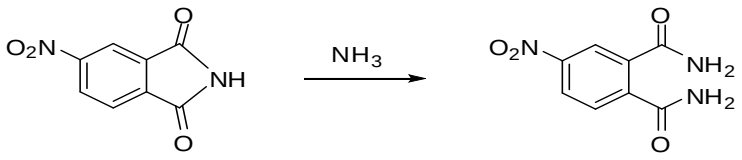
200 ml sülfirik asit ve 50 ml dumanlı nitrik asit karışımı buz banyosunda soğutularak ftalimid (40 g, 0.272 mol) porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15 ^{o}C' yi geçmeyecek şekilde 1-1.5 saat içerisinde katılır ve karıştırılır. Yarım saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35 ^{o}C' ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat bu sıcaklıkta karıştırılan reaksiyon karışımı 0 ^{o}C' ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkte çöken 4-nitroftalimid, önce süzülür nötralleşinceye kadar saf su ile yıkanır ve yaklaşık 850-900 ml etanolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkol ile yıkanır ve vakumda 80-90 ^{o}C' de kurutulur. Verim: 36.5 g (% 70), E.N. 195 ^{o}C, $C_8H_4N_2O_4$.



Şekil 5.1 : 4-Nitroftalimid Sentezi

5.2 4-Nitroftalamid Sentezi

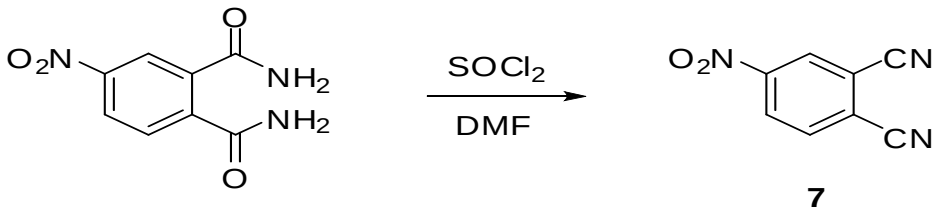
30 g 4-nitro ftalimid 168 ml % 32' lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Bu sürenin sonunda süzülür, soğuk saf su ve THF ile yıkanır (Reaksiyon süresince 4-nitro ftalimidin rengi sarı iken 4-nitro ftalamid oluştukça beyazlaşır. Buradan reaksiyonun gerçekleştiği anlaşılır). Verim: 24 g (% 73), E.N. 197 ^{o}C, $C_8H_7N_3O_4$.



Şekil 5.2 : 4-Nitroftalamid Sentezi

5.3 4-Nitroftalonitril Sentezi

70 ml kuru dimetil formamid (DMF) üç boyunlu bir balonda azot atmosferinde buz banyosunda 0 ^{o}C' ye soğutulur ve 7.3 ml tiyonil klorür ($SOCl_2$) iç sıcaklık 5 ^{o}C' yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir. Ekleme bittikten sonra azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür ($CaCl_2$) borusu takılır. Bu sırada renk sararır. 10 g (0.048 mol) 4-nitro ftalamid porsiyonlar halinde 0-5 ^{o}C arasında reaksiyon karışımına eklenir ve 1 saat süreyle buz banyosunda karıştırmaya devam edilir. Bu sürenin sonunda reaksiyon 2 saat süreyle de oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500 g buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün filtreden süzülür, önce saf suyla daha sonra 250 ml % 5' lik sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$) çözeltisiyle, son olarak yine saf suyla yıkanır ve 110-120 ^{o}C' de vakumda kurutulur. Verim: 7.4 g (% 90), E.N. 141 ^{o}C, $C_8H_3N_3O_2$.

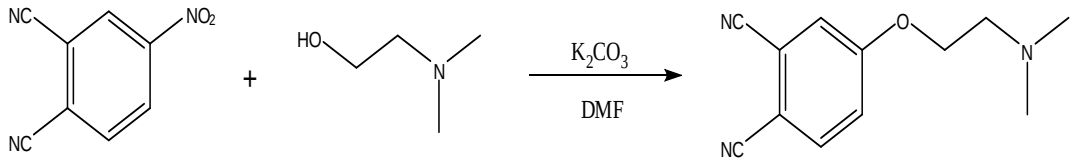


7

Şekil 5.3 : 4-Nitroftalonitril Sentezi

5.4 4-(2-dimetilaminoetoksi)-1,2-disiyanobenzen (1) Sentezi

4-Nitroftalonitril (12g, 69 mmol), kurutulmuş dimetilformamid (150 cm^3) içerisinde azot atmosferi altında çözülür ve ardından 2-dimetilaminoetanol (10.8g, 76mmol) karışıma ilave edilir. 15 dakika azot atmosferi altında karıştırılmaya devam edildikten sonra 2 saat içerisinde susuz K_2CO_3 (14.3 g, 104mmol) 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. Diklormetan(3x50 ml) ile ekstrakte edilir, önce sodyum karbonat çözeltisi (5%) ile ardından distile su ile muamele edip Na_2SO_4 ile kurutulur. Çözücüsü uçurulan kaba ürünün etanol(150 ml) ile kristalizasyonu ile saf ürün elde edilir. Sentezlenen ürün $CHCl_3$, THF, CH_2Cl_2, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 11.7 g, (%79), E.N. 111 ^{o}C. Bileşiğe ait IR, ^{1}H NMR ve UV-Vis spektrumları ektedir. $C_{12}H_{13}N_3O$ (215.11 g/mol).



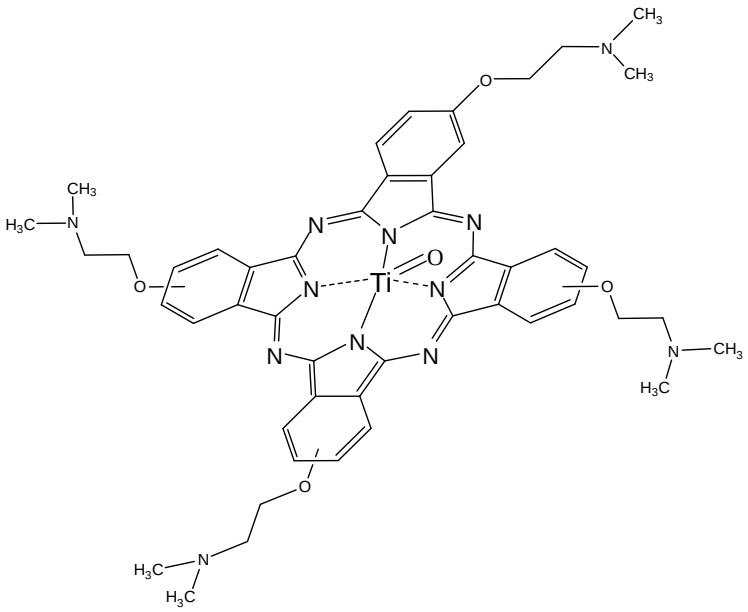
Şekil 5.4 : 4-(2-dimetilaminoetoksi)-1,2-disiyanobenzen sentezi

Çizelge 5.1 4-(2-dimetilaminoetoksi)-1,2-disiyanobenzen bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	66.96	6.09	19.52
Pratik	66.89	6.01	19.42

5.5 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2–dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninato-oxotitanyum (IV) (2) Sentezi

4-(2-dimetilaminoetoksi)-1,2-disiyanobenzen (0.23 g, 1 mmol) ve üre (0.03 g, 0.5 mmol) kurutulmuş n-pentanol içerisinde karıştırılır ve mikropipet vasıtasıyla titanyum tetraizopropilat (0.15 ml, 0.5 mmol) eklenir. Reaksiyon karışımı, azot atmosferi altında 140˚C sıcaklıkta 24 saat süre altında karıştırılır. Elde edilen ham ürün oda sıcaklığına soğutulduktan sonra reaksiyon karışımı su içerisine dökülür ve çökme gerçekleştikten sonra süzülür. Elde edilen reaksiyon karışımı nuçede süzülür ve önce sıcak suyla ardından soğuk etanolle yıkanır, vakumda kurutulur. Elde edilen bu koyu renkli madde silikajel üzerinden THF/MeOH (20:1) çözelti karışımı ile kolon kromotografisinde izole edilir. Kolondan yeşil band ayrılır ve çözücüsü uzaklaştırılarak ürünümüz saf olarak elde edilir. Elde edilen ürün; THF, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0.31g, 33%, E.N. >200 ^oC. Bileşiğe ait IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, Mass ve UV-Vis spektrumları ektedir. $C_{48}H_{52}N_{12}O_5Ti$ (924.37 g/mol). m/z: 924,37



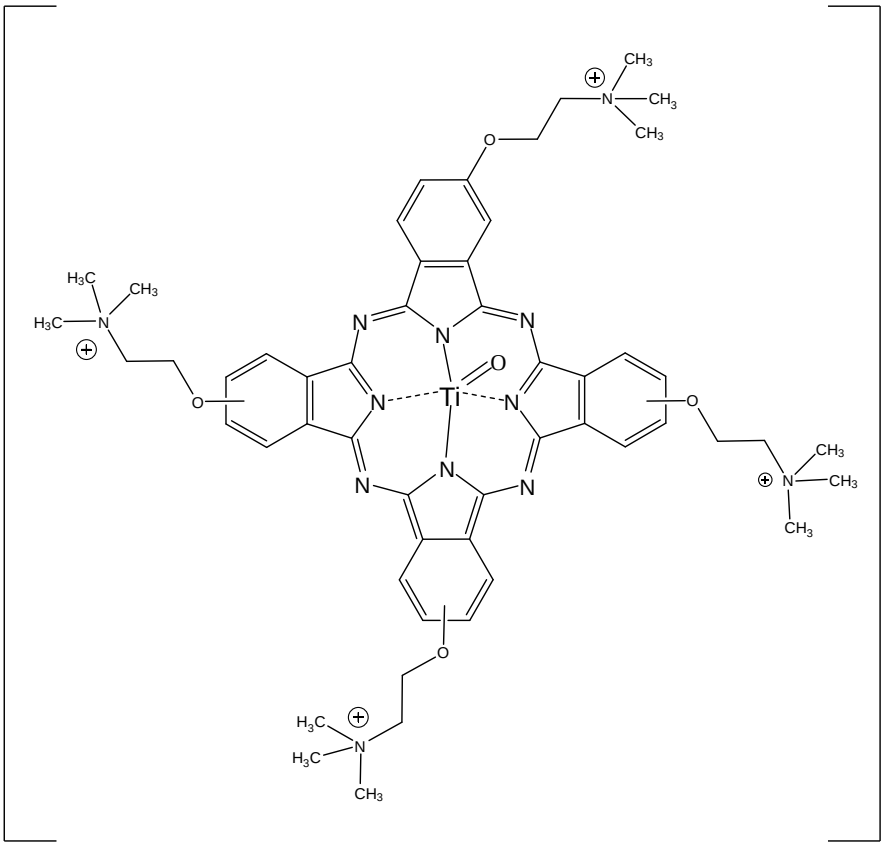
Şekil 5.5 : 2, 9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2–dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninato oxotitanyum (IV) sentezi

Çizelge 5.2 : 2,9/10,16/17,23/24Tetrakis(2dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxo titanyum (IV)bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	62.33	5.67	18.17
Pratik	62.22	5.58	18.08

5.6. 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2-trimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxotitanyum (IV) tetraiyodür (3) Sentezi

2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2–dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxotitanyum (IV) (0,093 g, 0,1 mmol) ve iyodometan (0.10 g 0,7 mmol) kloroform (10 ml) içerisinde kaynama sıcaklığında 3 saat boyunca karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra metanolle, kloroformla ve aseton ile yıkanarak saf ürün izole edilmiş olur. Elde edilen ürün; Su, DMF, DMSO gibi çözücülerde çözünmektedir. Verim: 0.57g, 59%, E.N. >200 ^{o}C. Bileşiğe ait IR ve UV-Vis spektrumları ektedir. $C_{52}H_{64}I_4N_{12}O_5Ti$ (1492.08 g/mol). m/z: 1492,08



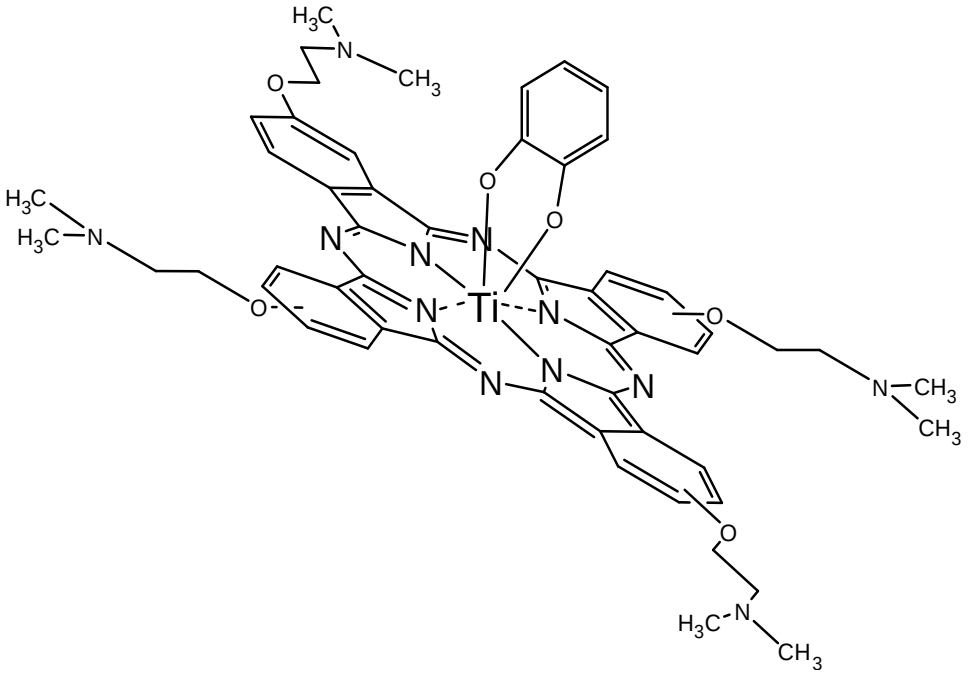
Şekil 5.6 : 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2-trimetilaminoetoksi)ftalosiyaninato oxotitanyum (IV) tetraiyodür sentezi

Çizelge 5.3 : 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2-trimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxo-titanyum (IV) tetraiyodür bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	41.84	4.32	11.26
Pratik	41.72	4.29	11.17

5.7. Katekolato-2,9/10,16/17,23/24-tetrakis(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninato titanyum (IV) (4) Sentezi

2 (0,10 g, 0,1 mmol) ve katekol (0.022 g, 0.2 mmol) karışımı kloroform (20 ml) içerisinde 3 saat boyunca kaynama sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözücüsü uçurulur. Ham ürün metanol ve kloroform ile yıkanır ve koyu yeşil renkli ürün vakumda kurutulur. Yeşilimsi metaloftalosiyanin silika jel üzerinde yürütücü olarak hekzan:toluen (1:9) kullanıldığı kolon kromotografisi ile izole edilir. Elde edilen ürün; THF, CH_2Cl_2, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0.08g, 78%, E.N. >200 ^oC. Bileşiğe ait IR, ^1H NMR ve UV-Vis spektrumları ektedir. $C_{54}H_{56}N_{12}O_6Ti$ (1016.4 g/mol). m/z: 1016.4



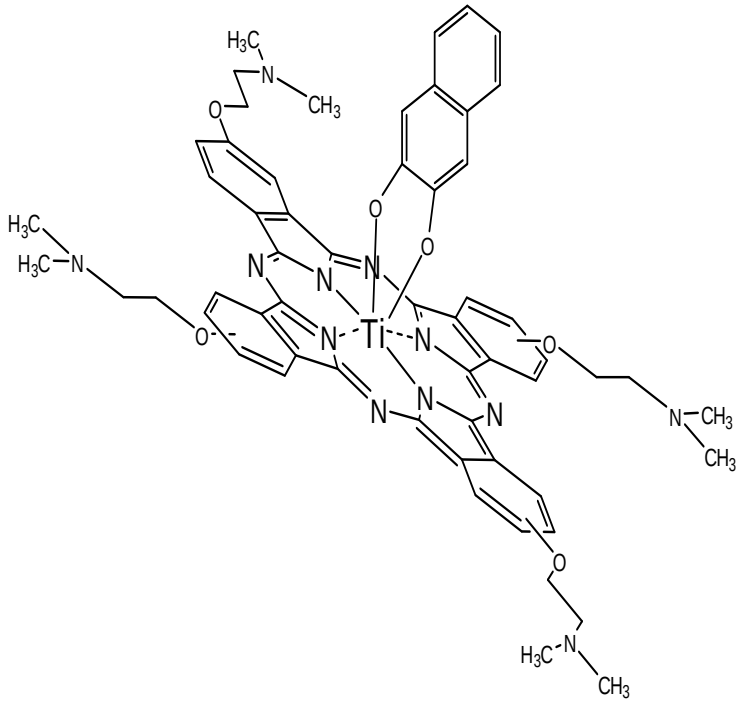
Şekil 5.7 : Katekolato-2,9/10,16/17,23/24-tetrakis(2-dimetilaminoetoksi) ftalosiyaninatotitanyum (IV) sentezi

Çizelge 5.4 : Katekolato-2,9/10,16/17,23/24-tetrakis(2-dimetilaminoetoksi)ftalo-siyaninatotitanyum (IV) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	63.78	5.55	16.53
Pratik	63.66	5.49	16.37

5.8. (2,3-Naftalendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum(IV) (5) Sentezi

2 (0,10 g, 0,1 mmol) ve 2,3-dihidroksinaftalen (0.032 g, 0.2 mmol) karışımı kloroform (20 ml) içerisinde kaynama sıcaklığında 1 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur ve çözücü uçurulur. Ürün diklormetan içerisinde metanolün eklenmesiyle kristallendirilir ve ardından çözücüsü uzaklaştırılarak saf ürünümüz elde edilir. Elde edilen ürün; THF, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0.03g, 60%, E.N. >200 ^{o}C. Bileşiğe ait IR, ^{1}H NMR ve UV-vis spektrumları ektedir. $C_{58}H_{58}N_{12}O_6Ti$ (1066.41 g/mol).



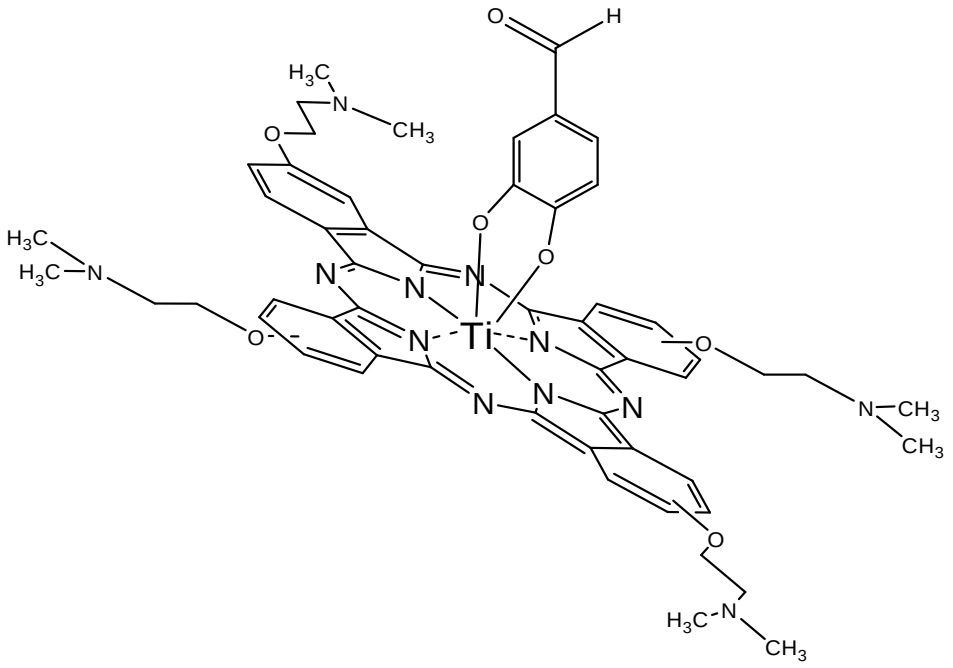
Şekil 5.8 : (2,3-Naftalendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato) titanyum(IV) sentezi

Çizelge 5.5 : (2,3-Naftalendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum(IV) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	65.29	5.48	15.75
Pratik	65.16	5.41	15.67

5.9. (4-Formilkatekolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum (IV) (6) Sentezi

2 (0,10 g, 0,1 mmol) ve 3,4-dihidroksibenzaldehit (0.028 g, 0.2 mmol) karışımı kloroform (30 ml) içerisinde 5 saat boyunca kaynama sıcaklığında karıştırılır. Elde edilen reaksiyon karışımı metanol ile yıkanır ve koyu yeşil renkli ürün vakumda kurutulur. Metaloftalosiyanin silika jel üzerinde yürütücü olarak hekzan:toluen (1:9) kullanıldığı kolon kromotografisi ile izole edilir. Elde edilen ürün; THF, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0.08g, 76%, E.N. >300 ^{o}C. Bileşiğe ait IR, ^{1}H NMR ve UV-Vis spektrumları ektedir. $C_{55}H_{56}N_{12}O_7Ti$ (1044.39 g/mol). m/z: 1044,39



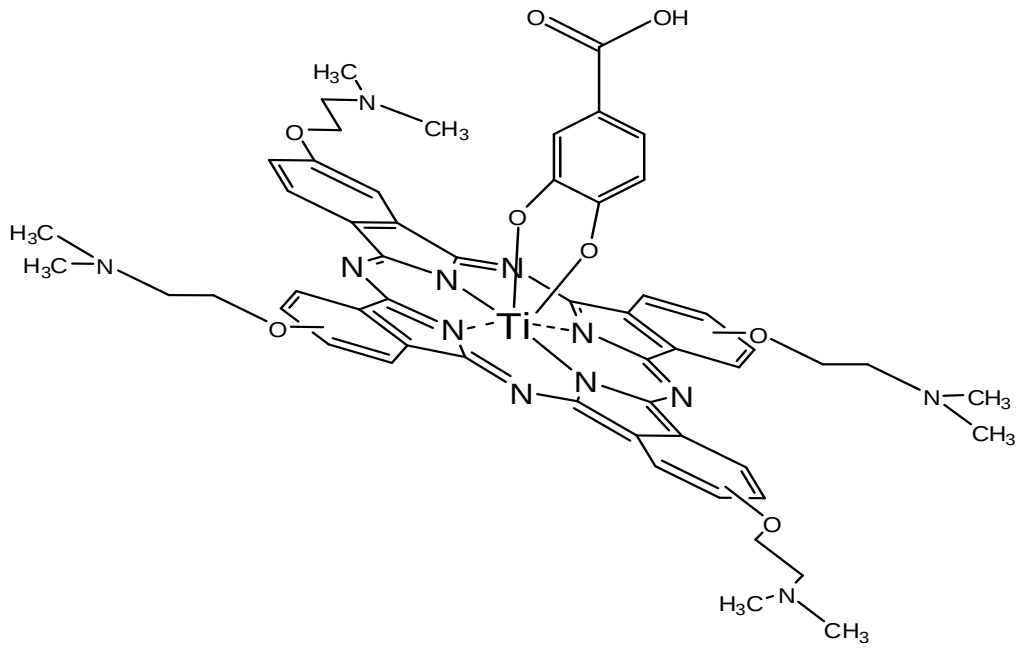
Şekil 5.9 : (4-Formilkatekolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum(IV) sentezi

Çizelge 5.6 : (4-Formilkatekolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum(IV) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	63.22	5.40	16.08
Pratik	63.06	5.19	16.03

5.10. (4-karboksi-1,2-benzendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksi ftalosiyaninato)titanyum(IV) (7) Sentezi

2 (0,10 g, 0,1 mmol) ve 3,4-dihidroksibenzoik asit (0.032 g, 0.2 mmol) karışımı kloroform (50 ml) içerisinde 65˚C sıcaklıkta 1 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur ve çözücü uçurulur. Ürün sıcak metanol, kloroform ve diklormetan ile yıkanmasının ardından vakumda kurutularak saf ürünümüz elde edilir. Elde edilen ürün; THF, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0.03g, 60%, E.N. >200 ^{o}C. Bileşiğe ait IR, ^{1}H NMR ve UV-vis spektrumları ektedir. $C_{55}H_{56}N_{12}O_8Ti$ (1060.41 g/mol).



Şekil.5.10 : (4-karboksi-1,2-benzendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksi ftalosiyaninato)-titanyum(IV) sentezi

Çizelge 5.7 : (4-karboksi-1,2-benzendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksi ftalosiyaninato)-titanyum(IV) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	62.26	5.32	15.84
Pratik	62.16	5.21	15.77

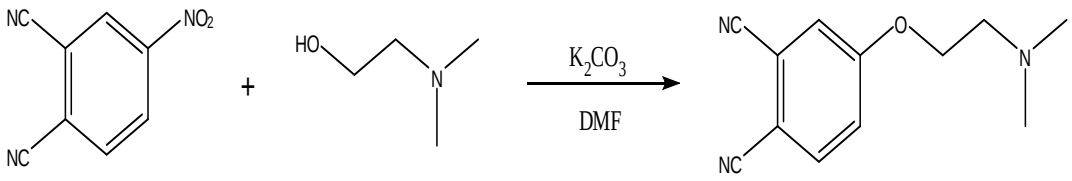
6. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmada, periferal konumda dört adet dimetilaminoetoksi grubuna sahip titanyum metalli ftalosiyanin sentezi ve spektroskopik olarak karakterizasyonu amaçlanmıştır. Çalışmanın ilk kısmında 2-dimetilaminoetanol ve 4- nitroftalonitrilin DMF içerisinde, susuz potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında 72 saat boyunca oda sıcaklığında (25°C) nükleofilik sübstitüsyonu sonucu dimetilaminoetoksi grubuna sahip 1,2-disiyano türevi **(1)** elde edilmiştir (Şekil 1).

Çalışmanın ikinci kısmında titanyum metalli ftalosiyanin türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. TiOPc ftalosiyanin bileşiği (**2**) (Şekil 2), titanyum tetraizopropilat varlığında **1** bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu oluşmuştur. Sonraki aşamada ise **2** bileşiğinin kuarterner amonyum tuzu sentezlenerek suda çözünür TiOPc elde edilmiştir. **2** bileşiği ve iyodometan, kloroform içerisinde 3 saat boyunca riflaks sonucu elde edilen ham ürün metanolle yıkanıp ardından vakum etüvünde kurutularak saf **3** bileşiği elde edilmiştir. Bu çalışmanın son aşamasında ise **2** bileşiğine aksiyel konumundan dihidroksi benzen (katehol), 2,3-dihidroksinaftalen, 3,4-dihidroksibenzaldehit ve 3,4-dihidroksibenzoik asit ile substitüsyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. **2** bileşiği ve aksiyel ligandlar kloroform içerisinde azot atmosferi altında kaynama sıcaklığındaki reaksiyonu sonucunda **4, 5, 6 ve 7** bileşikleri elde edilmiştir. Çalışmada elde edilen yeni bileşiklerin yapıları elementel analiz, FT-IR, ^{1}H NMR ^{13}C NMR, kütle ve UV-Vis gibi spektral teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır.

Yaklaşık % 79 verimle elde edilen **1** bileşiği, erime noktası 111 ˚C olan bu dinitril türevinin IR spektrumunda aromatik C-H, alifatik C-H, C≡N ve C-O-C titreşim pikleri sırasıyla 3092, 3002-2779, 2228 ve 1249 cm^{-1}'de gözlenmiştir. 4-nitroftalonitril bileşiğinin IR spektrumunda gözlenen $–NO_2$ piki kaybolmuştur. Maddenin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda aromatik yapıya ait protonlara ait üç proton 7.17-7.69 ppm arasında, CH_2 gruplarına ait iki proton

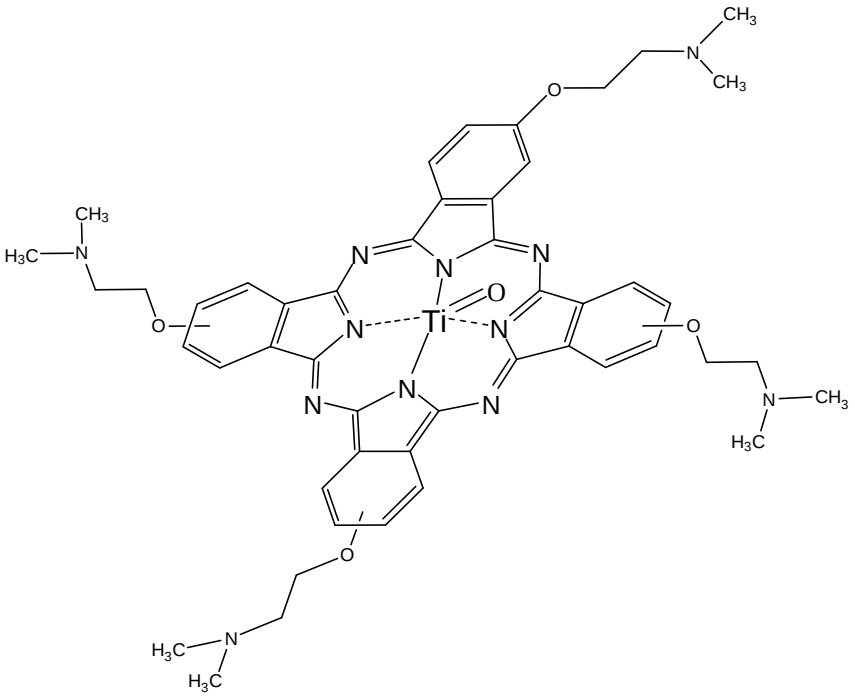
sırasıyla 4.13 ve 2.75 ppm'de ve CH_3 gruplarına ait protonlar 2.31 ppm'de gözlenmiştir.



Şekil 1

Yaklaşık % 33 verimle elde edilen **2** bileşiği, dinitril bileşiğinin (**1**), n-pentanol içerisinde 150°C'de üre varlığında titanyum tetraizopropilat ile 140˚C sıcaklıkta 24 saat süre altında DMF içerisindeki siklotetramerizasyonu sonucunda elde edilmiştir. [**2**] bileşiği önce sıcak suyla ardından soğuk etanolle yıkanarak bazı safsızlıkları giderilmiştir. Daha ileri bir saflaştırma kolon kromatografisinde silika jel içerisinde yürütücü olarak THF/MeOH (20:1) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

[**1**] bileşiğinin, 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis(2–dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninato - oxotitanyum (IV) [**2**] bileşiğine dönüştüğüne ait en önemli kanıt IR spektrumunda C≡N gerilme titreşimlerinin kaybolmasıdır. Ayrıca ftalosiyanin çekirdeğindeki Ti=O' e ait gerilme titreşimi 967 cm^{-1}'de ortaya çıkmıştır. **2** bileşiğinin IR spektrumundaki alifatik C-H, C-O-C'ye ait titreşim pikleri ise sırasıyla 2937-2767, 1228 cm^{-1}'de gözlenmiştir. **2** bileşiğinin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde aromatik protonlara ait pikler 8.94-7.58 ppm arasında, $–CH_2$ gruplarına ait pikler sırasıyla 4.56 ve 3.10 ppm'de ve $–CH_3$ gruplarına ait protonlar 2.6 ppm'de gözlenmiştir. Aynı bileşiğin $CDCl_3$ içinde alınan ^{13}C NMR (APT) spektrumunda, aromatik gruba ait karbon pikleri sırasıyla 161.7, 138.85, 129.85, 124.57, 120.44, 105.5 ppm de, dimetilaminoetoksi gruplarının karbonları ise sırasıyla 67.13, 58.0 ve 46.41 ppm de çıkmıştır. [**2]** bileşiğinin UV-Vis bölge spektrumu incelendiğinde, ftalosiyanin yapıları için karakterislik olan B ve Q bandları gözlenmektedir. Bu bileşiğin kloroform'da alınan UV–Vis spektrumunda B bandı 346 nm'de, Q bandı da 703 nm'de gözlenmiştir. [**2**] bileşiğinin FAB yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda moleküler iyona ait (M^+) piki 925'de gözlenmiştir. Bu değer teorik değer ile uyum içersindedir. Elementel analiz sonuçları da beklenen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 2

Elde edilen **2** bileşiğinin periferal substitüentleri üzerinde bulunan amin gruplarının metiliyodür ile kloroform içerisindeki reaksiyonu ile kuarternerleştirme işlemi yapılarak, sonuç ürün olarak suda çözünebilen kuarternize gruplar taşıyan TiOPc+.4I- (**3**) elde edilmiştir. Oxotitanyum ftalosiyaninin UV–Vis spektrumları kloroform içerisinde alınırken , kuarternize oksotitanyum ftalosiyaninin UV – Vis spektrumu suda alınmıştır. **2** bileşiğine ait spektrumda 346 nm ve 703 nm'de görülen B ve Q bandları, molekül kuarternize olduğunda 317 ve 691 nm'de gözlenmiştir. **3** bileşiğinin IR spektrumu **2** bileşiğine ait spektruma benzemektedir.

Bu çalışmanın son aşamasında ise **2** bileşiğine aksiyel konumundan substituent bağlanması, dihidroksi benzen (katehol), 2,3-dihidroksinaftalen, 3,4-dihidroksibenzaldehit ve 3,4-dihidroksibenzoik asit ile substitüsyon reaksiyonu sonucu gerçekleştirilmiştir. **2** bileşiği ve uygun aksiyel ligandlar ile kloroform içerisinde azot atmosferi altında kaynama sıcaklığındaki reaksiyon sonucunda **4, 5, 6** ve **7** bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen bileşikler yürütücü olarak hekzan:toluen, (1:9) çözelti karışımının seçildiği silika jel malzeme kullanılan kolon kromotografisi ile saflaştırılmıştır.

Eksenel Sübstitüe TiOPc ‘lerde IR spektrumunda görülen Ti=O bağının titreşimine ait olan 967 cm^{-1} ‘de gözlenen pik yok olmaktadır. Katekolato-2,9/10,16/17,23/24-tetrakis(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatotitanyum (IV) (**4**), (2,3-Naftalendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum(IV) (**5**), (4-Formilkatekolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilamino etoksiftalosiyaninato) titanyum(IV) (**6**),(4-karboksi-1,2-benzendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum(IV) (**7**) bileşiklerinin IR spektrumları benzerlik göstermektedir. Her dört ftalosiyaninde alifatik C-H ve C-O-C gruplarına ait titreşim pikleri yaklaşık olarak 3057-2856, ve 1230 cm^{-1}’de gözlenmiştir.

UV-Vis spektrumunda eksenel olarak sübstitüe TiOPc ‘lerde önemli bir değişiklik meydana gelmemekle beraber **5** bileşiğinde 310 nm’de naftalene ait karakteristik pik gözlenmiştir. **4**-**7** bileşiklerinin UV-Vis spektrumlarında Q bantları sırası ile 706, 707, 709 ve 707, nm de gözlenirken B bantları ise 346-348 nm aralığında görülmektedir.

D6-DMSO içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda **2** bileşiğinin aromatik protonlara ait olan 7.75, 7.34 ve 7.39 ppm’de sırasıyla alifatik protonlara ait olan 4.62, 4.25 ve 2.75 ppm’de gözlenen piklerine ilave olarak **4** bileşiğinde katekol grubuna ait 5.99 ve 6.23 ppm’de, **5** bileşiğinde naftalen grubuna ait 6.32, 6.91 ve 7.88 ppm’de, **6** bileşiğinde formil katekolato grubuna ait pikler 5.96, 6.25, 6.45 ve 9.70 ppm’de ve **7** bileşiğinde benzoksi katekolato grubuna ait pikler 6.06, 6.57, 6.8 ve 11.20 ppm’de gözlenmişlerdir.

KAYNAKLAR

[1] Braun, A. and Tcherniac, J., 1907. Uberdie Producte der Einwirkung Von Acetanhydrid auf Phtalamid, Ber. Deutsch Chem. Ges., 40, 2709-2714.

[2] Byrne, G.T., Linstead, R.P and Lowe, A.R., 1934. Phthalocyanines. Part I.A. New type of syntetic colouring matter, *Journal Of The Chemical Society*, 1016-1017.

[3] Ger. Patent 2 504 150, 1975; Geren, H.; Fabian, W. (BASF AG);1976.Chem. Abstr. 85, 178982.

[4] Turek, P.; Petit, P.; Adre, J.-J.; Simon, J.; Even, R.; Boudjema, B.; Guillaud, G.; Maitrot, M. J. 1987. *Am. Chem. Soc.* 109, 5119.

[5] Andre, J.-J.; Holczer, K.; Petit, P.; Riou, M.-T.; Clarisse, C.; Evn, R.; Fourmigue, M.; Simon, 1985. *J. Chem. Phys*. Lett. 115, 463.

[6] Meller, A.; Ossko, A. 1972. *Monatsh. Chem*. 103, 150.

[7] Marks, T. J.; Stojakovic, D. R. 1978. *J. Am. Chem. Soc*. 97, 4519.

[8] Brown, C. J. 1968. *J. Chem. Soc*. 2488.

[9] Brown, C. J. 1968. *J. Chem. Soc*. 2494.

[10] Lever, A.B.P 1965. *Adv. Inorg. Radiochem*. 7, 27.

[11] McKeown, N.B., 1998. Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, *Cambridge University Pres.*Cambridge.

[12] Rodriguez-Mendez, M.L., In, grimes, C.A., Dickey, E.C., Pishko, M.V. editors. Enscyclopedia of Sensors. America Scientific Publishers, New York.

[13] Jiang, J., Kasuga, K., Arnold, D.P. In: Nalva H.S. editor, 2001. Supramolecular Photoactive and Electroactive Materials, Academic Pres, New York.

[14] Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z., Bekaroğlu, Ö., 1996. Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, *Appl. Organomet. Chem.*, **10**, 557-577.

[15] Petty, M.C., 1996. Langmuir-Blodgett Films, Canbridge University Pres., Cambridge.

[16] Roberts, G.G., 1990. Langmuir-Blodgett Films, Plenum Pres, New York.

[17] Thomas, A.L., 1990. Phthalocyanine Research and Applications, CRC, Boca Raton, Florida.

[18] Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R., 1988. Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Protonated Forms of Lutetium diphthalocyanines, *Inorganic Chemistry*, **27**, 1287-1291.

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

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

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

[22] 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.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[32] 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.

[33] 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.

[34] 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.

[35] 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.

[36] 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.

[37] 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.

[38] 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.

[39] 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

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

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

[42] 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.

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

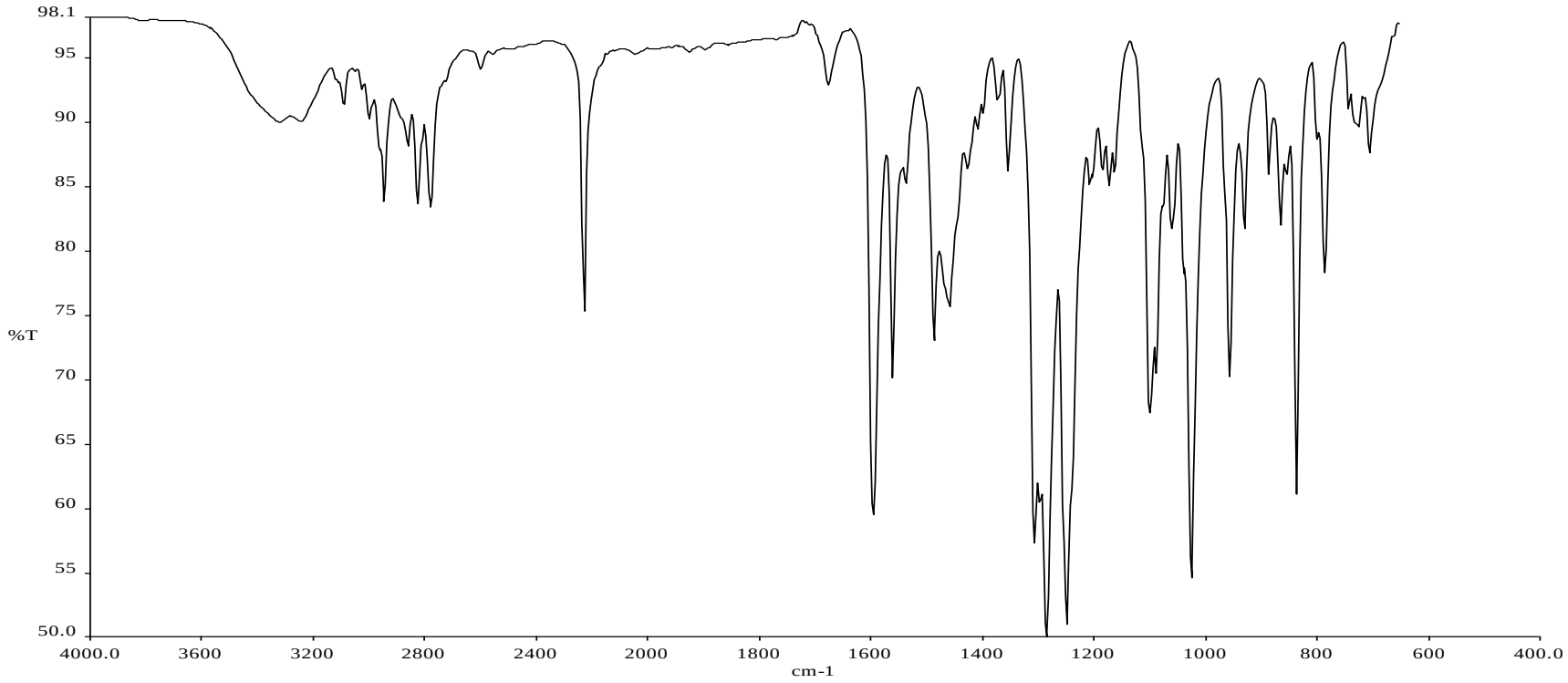
[44] Ciliberto, E., Doris, K.A., Pietro, W.J., Reisner, G.M., Ellis, D.E., Fragala, I., Herbstein, F.H., Rather, M.A. and Marks, T.J., 1984. π-π interactions and bandwidths in molecular metals: a chemical, Structural, Photoelectron spectroscopic, and Hartree-Fock-Slateer study of monomeric and cofacially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

EKLER

EK A.1 : 4-(2-dimetilaminoetoks)-1,2-disiyanobenzen bileşiğinin IR spektrumu
EK A.2: 4-(2-dimetilaminoetoksi)-1,2-disiyanobenzen bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu
EK A.3 : 2,9/10,16/17,23/24 –Tetrakis(2–dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxo titanyum (IV) bileşiğinin IR Spektrumu
EK A.4 : 2,9/10,16/17,23/24 –Tetrakis(2–dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxo titanyum (IV) bileşiğinin UV-Vis Spektrumu
EK A.5 : 2,9/10,16/17,23/24 –Tetrakis (2–dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninato oxotitanyum (IV) bileşiğinin ^{1}H-NMR Spektrumu
EK A.6 : 2,9/10,16/17,23/24 –Tetrakis (2–dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninato oxotitanyum (IV) bileşiğinin ^{13}C-NMR (APT) Spektrumu
EK A.7 : 2,9/10,16/17,23/24 –Tetrakis(2–dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninato oxotitanyum (IV) bileşiğinin Mass spektrumu
EK A.8 : 2,9/10,16/17,23/24 –Tetrakis (2-trimetilaminoetoksi)ftalosiyaninato oxotitanyum (IV) tetraiyodür bileşiğinin IR Spektrumu
EK A.9 : 2,9/10,16/17,23/24–Tetrakis (2-trimetilaminoetoksi)ftalosiyaninato oxotitanyum(IV)tetraiyodür bileşiğinin UV Spektrumu
EKA.10 : Katekolato-2,9/10,16/17,23/24-tetrakis(2-trimetilaminoetoksi) ftalosiyaninatotitanyum (IV) bileşiğinin IR Spektrumu
EK A.11 : Katekolato -2,9/10,16/17,23/24-tetrakis(2-dimetilaminoetoksi) ftalosiyaninatotitanyum (IV) bileşiğinin UV Spektrumu
EK A.12 : Katekolato -2,9/10,16/17,23/24-tetrakis(2-dimetilaminoetoksi) ftalosiyaninatotitanyum (IV) bileşiğinin ^{1}H-NMR Spektrumu
EK A.13 : (2,3-Naftalendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato titanyum(IV) bileşiğinin IR Spektrumu
EK A.14 : (2,3-Naftalendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksi ftalosiyanin ato)titanyum (IV) bileşiğinin UV Spektrumu
EK A.15 : (2,3-Naftalendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato titanyum(IV) bileşiğinin ^{1}H-NMR Spektrumu
EK A.16 : (4-Formilkatekolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato titanyum(IV) bileşiğinin IR Spektrumu
EK A.17 : (4-Formilkatekolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksi ftalosiyanin ato)titanyum(IV) bileşiğinin UV Spektrumu
EK A.18 : (4-Formilkatekolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksi ftalosiyanin ato)titanyum(IV) bileşiğinin ^{1}H-NMR Spektrumu
EK A.19 : (4-karboksi-1,2-benzendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksi ftalosiyaninato)-titanyum(IV) bileşiğinin IR Spektrumu
EK A.20 : (4-karboksi-1,2-benzendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksi ftalosiyaninato)-titanyum(IV)bileşiğinin UV Spektrumu
EK A. 21 : (4-karboksi-1,2-benzendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksi ftalosiyaninato)titanyum(IV)bileşiğinin ^{1}H-NMR Spektrumu

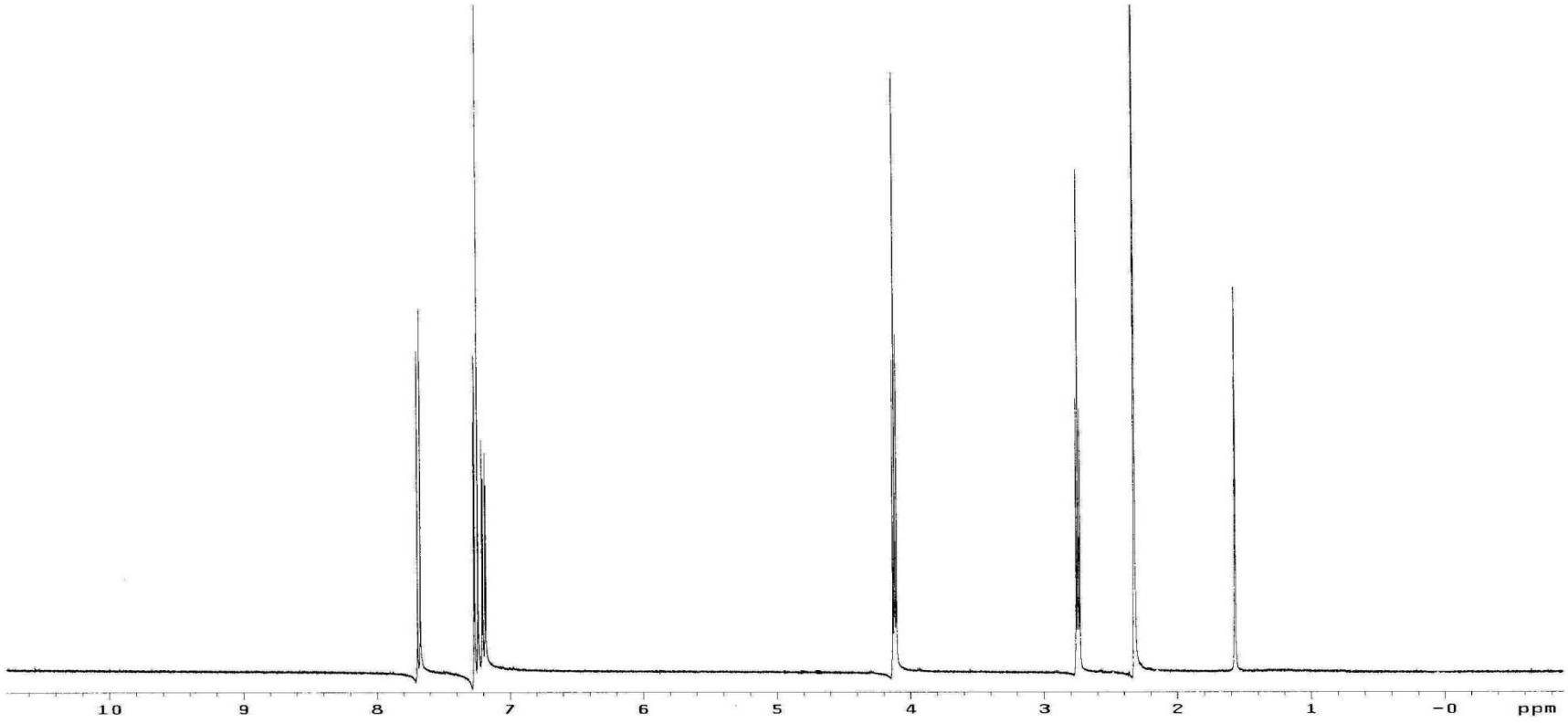
EKLER

EK A1



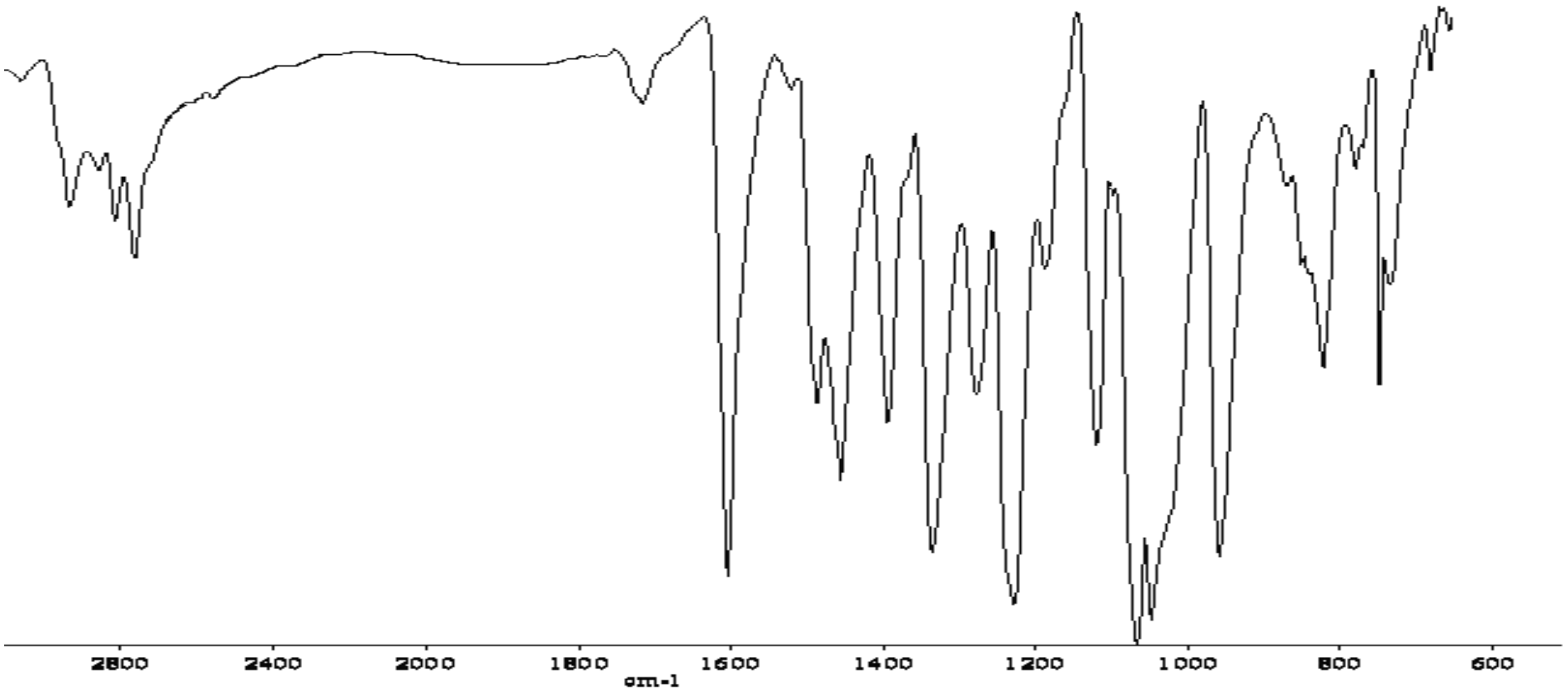
Şekil A.1 : 4-(2-dimetilaminoetoksi)-1,2-disiyanobenzen bileşiğinin IR Spektrumu

EK A2



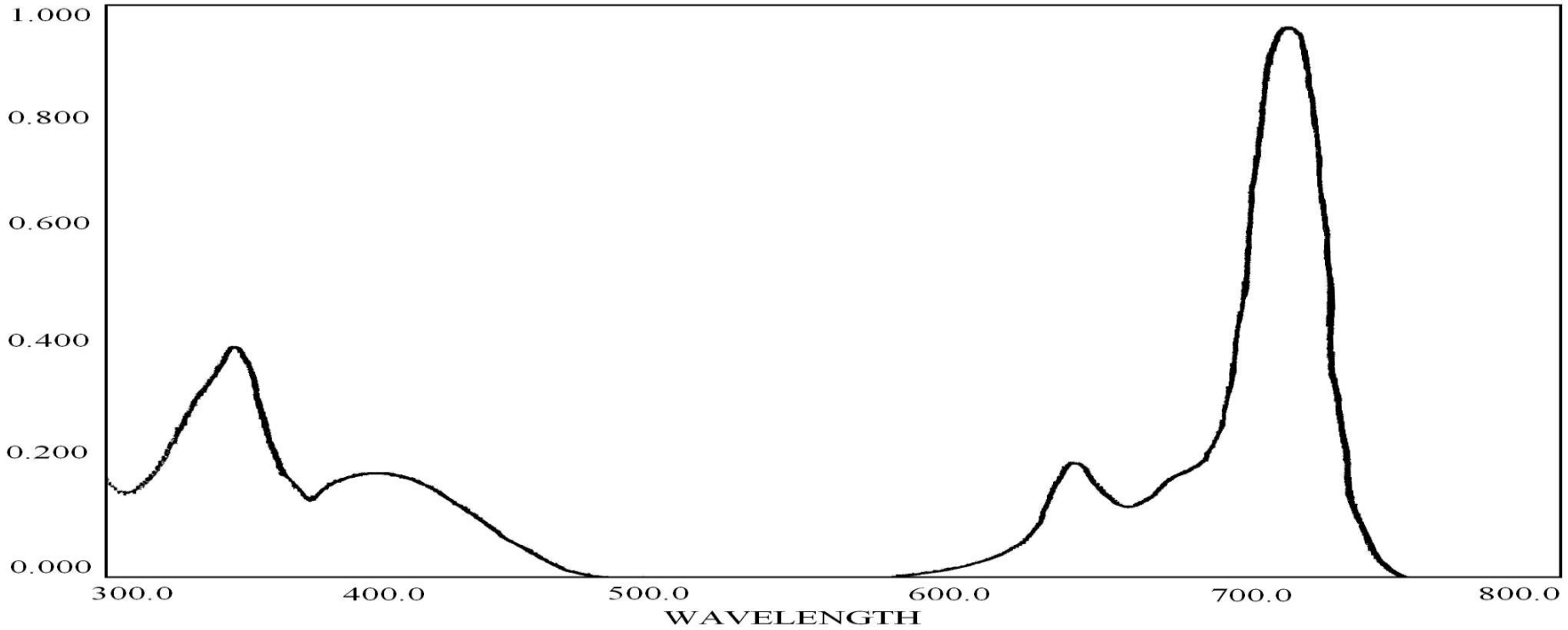
Şekil A.2 : 4-(2-dimetilaminoetoksi)-1,2-disiyanobenzen bileşiğinin ^{1}H-NMR Spektrumu

EK A3



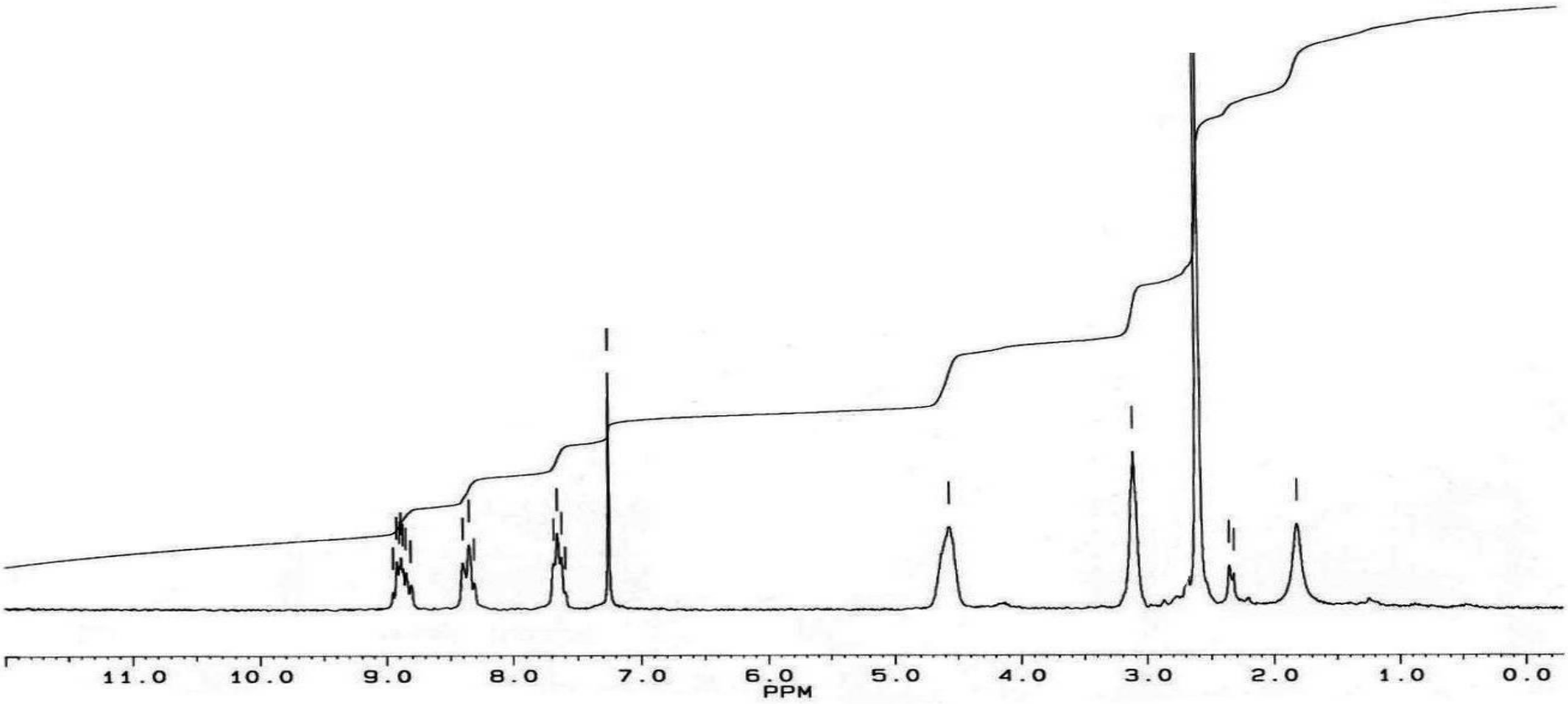
Şekil A.3 : 2,9/10,16/17,23/24 –Tetrakis(2–dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxotitanyum (IV) bileşiğinin IR Spektrumu

EK A4



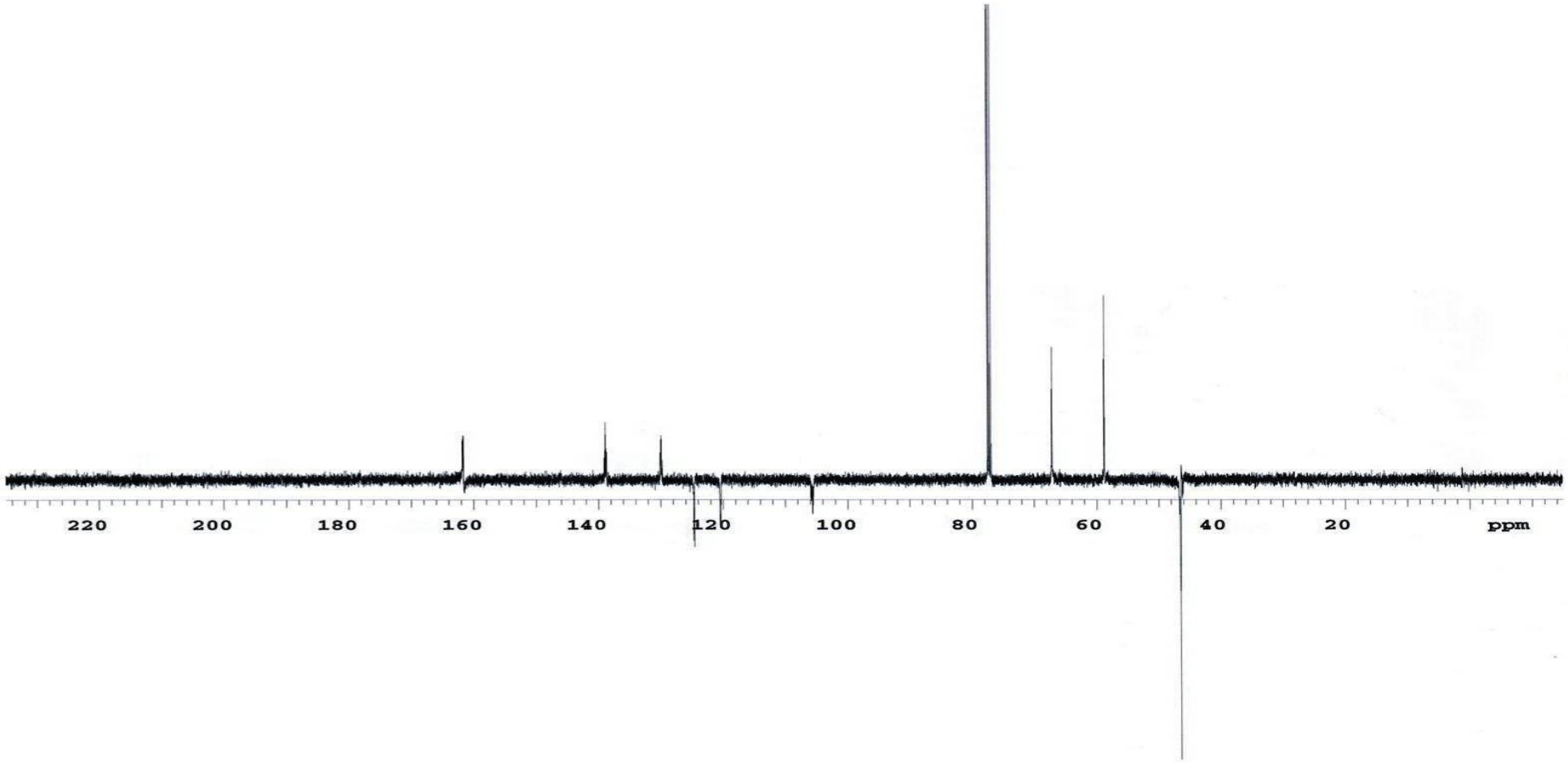
Şekil A.4 : 2,9/10,16/17,23/24 –Tetrakis(2–dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxotitanyum (IV) bileşiğinin UV-Vis Spektrumu

EK A5



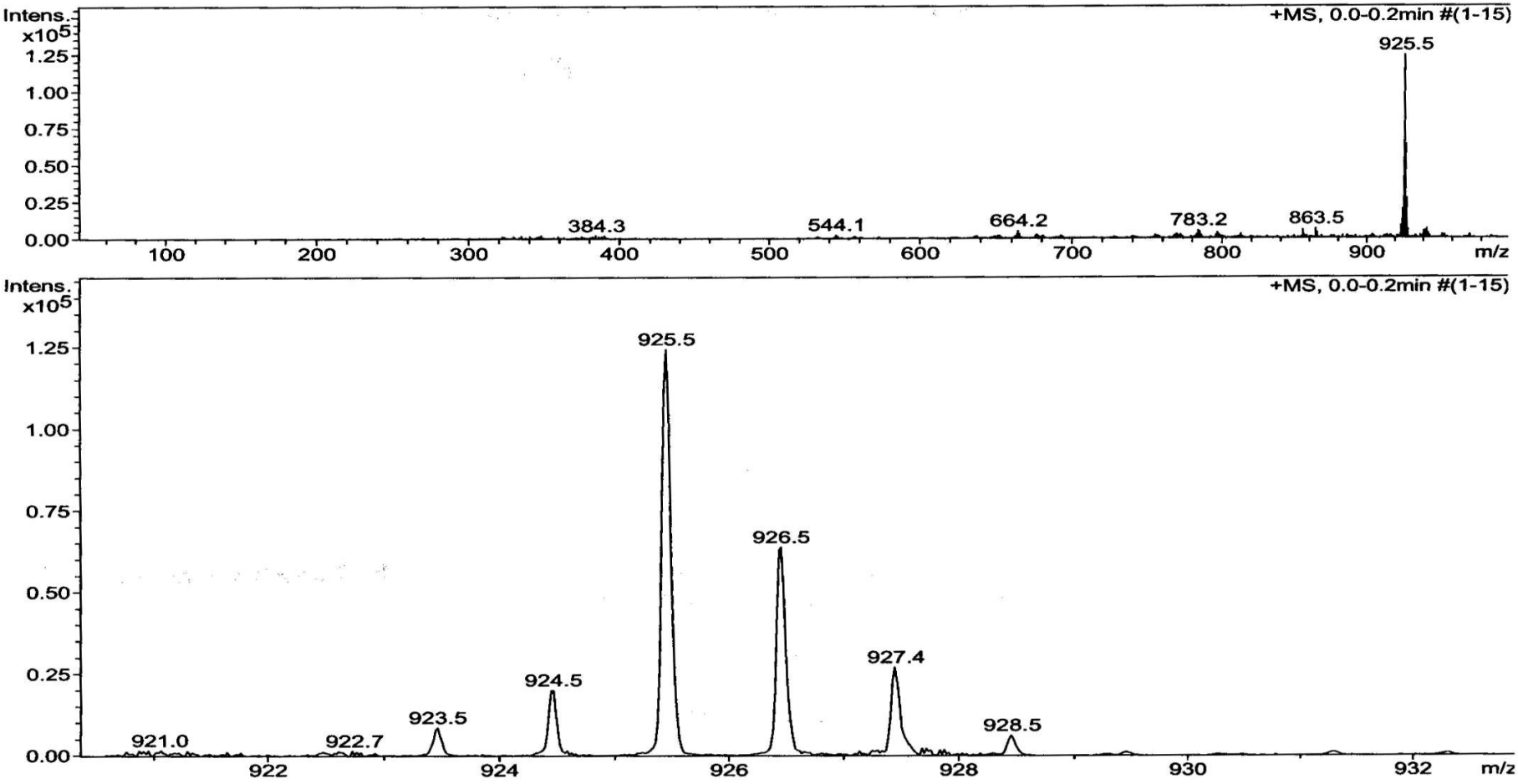
Şekil A.5 : 2,9/10,16/17,23/24 –Tetrakis (2–dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxotitanyum (IV) bileşiğinin ^{1}H-NMR Spektrumu

EK A6



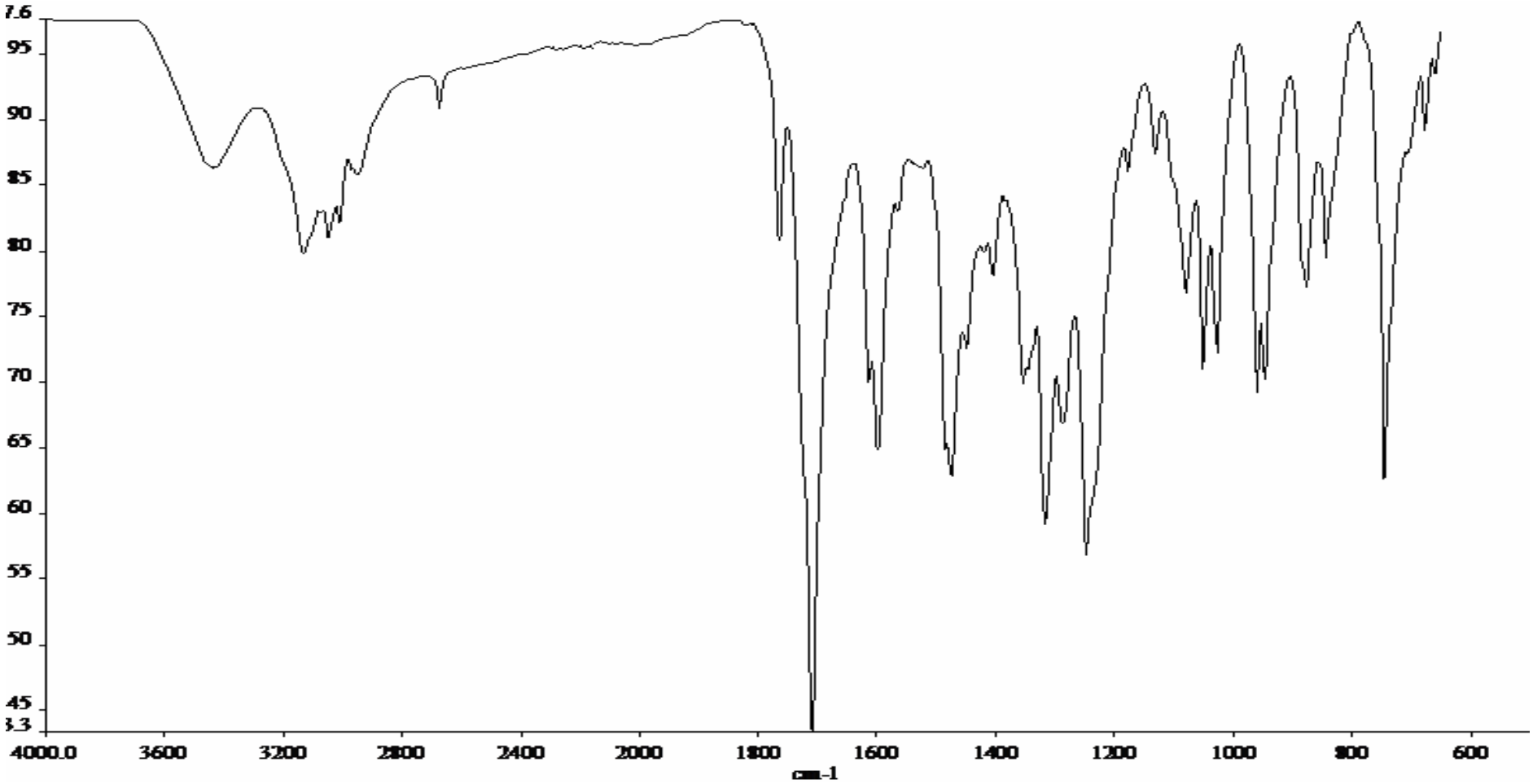
Şekil A.6 : 2,9/10,16/17,23/24 –Tetrakis (2–dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxotitanyum (IV) bileşiğinin ^{13}C-NMR (APT) Spektrumu

EK A7



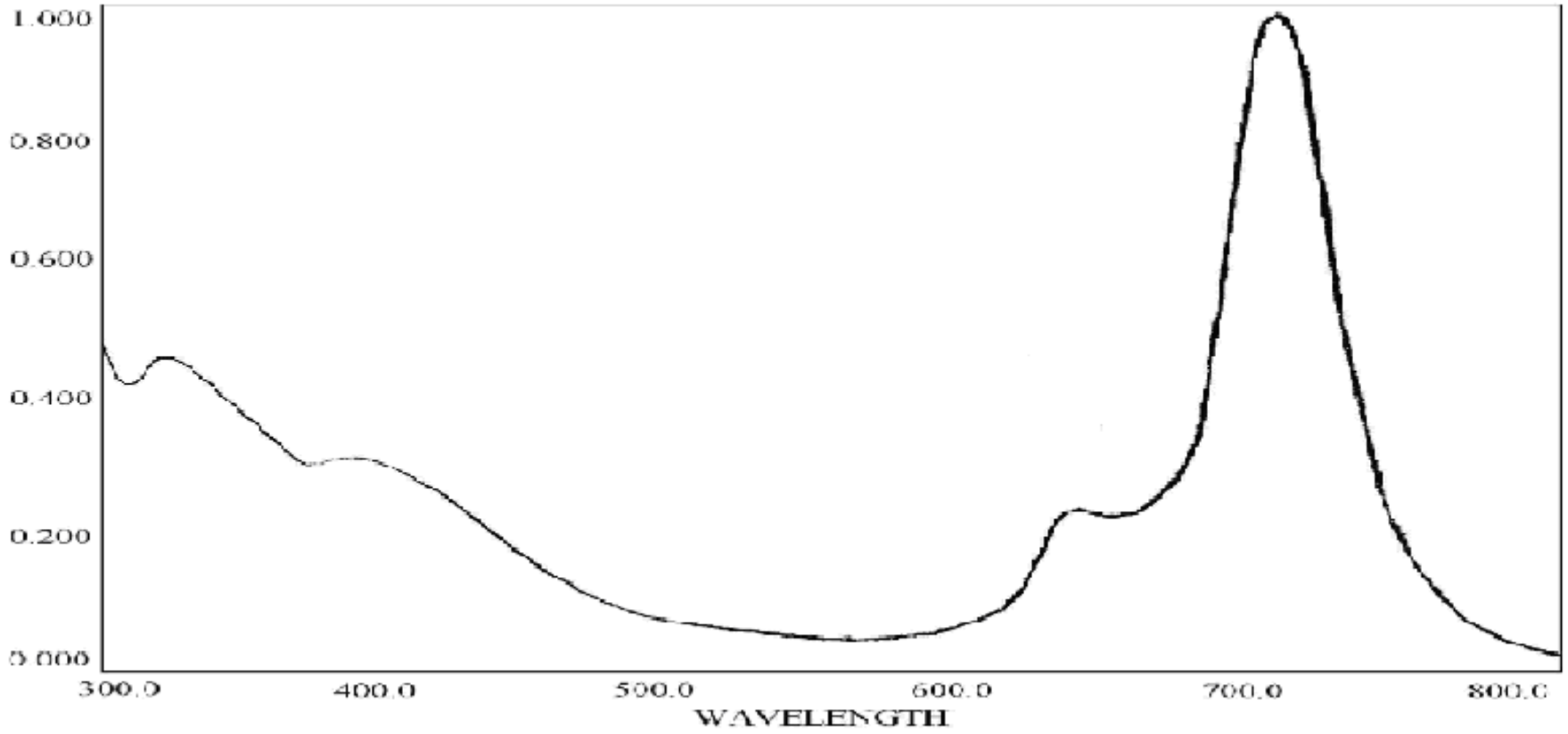
Şekil A.7 : 2,9/10,16/17,23/24 –Tetrakis(2–dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxotitanyum (IV) bileşiğinin Mass spektrumu

EK A8



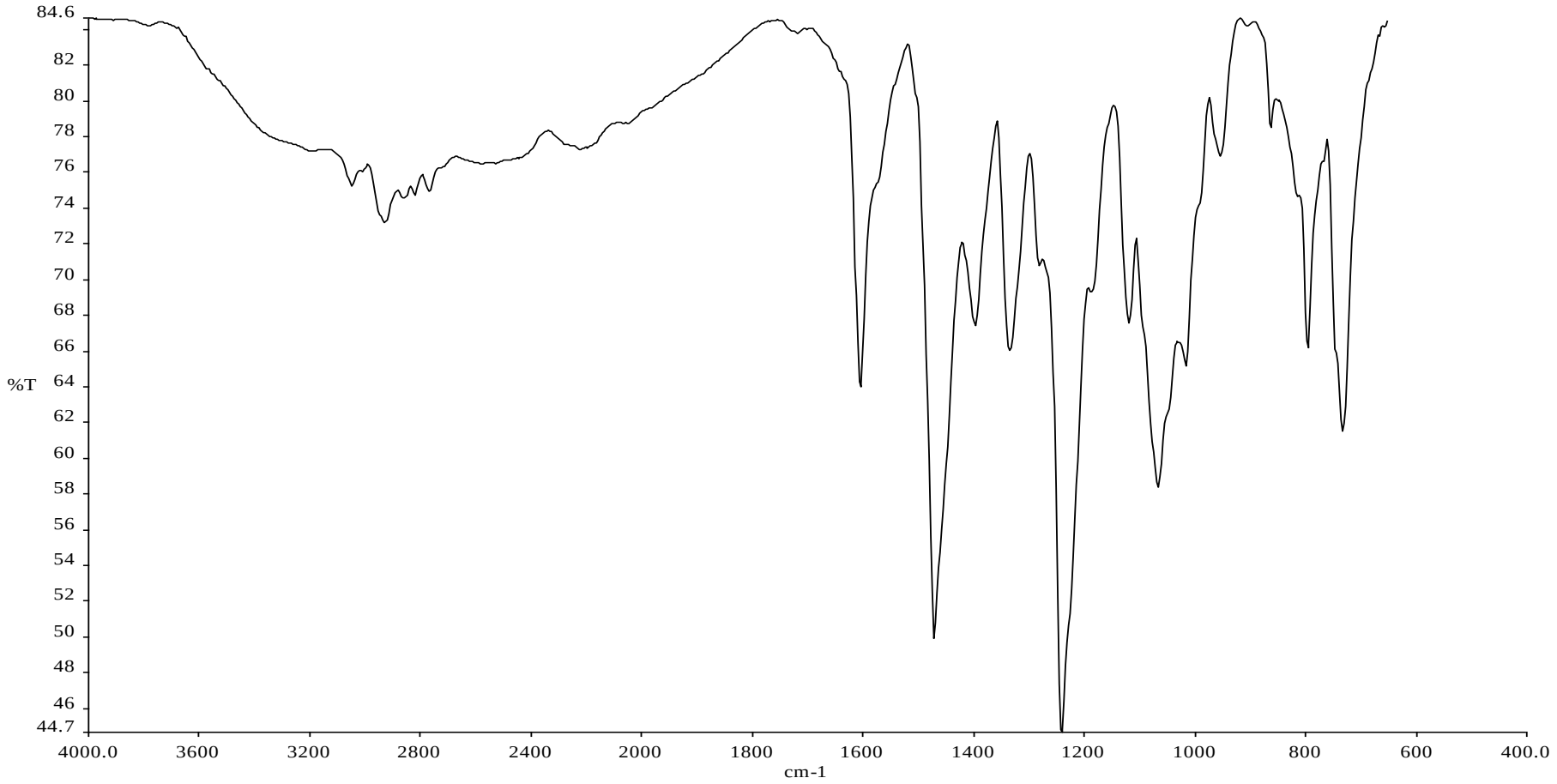
Şekil A.8 : 2,9/10,16/17,23/24 –Tetrakis (2-trimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxotitanyum (IV) tetraiyodür bileşiğinin IR Spektrumu

EK A9



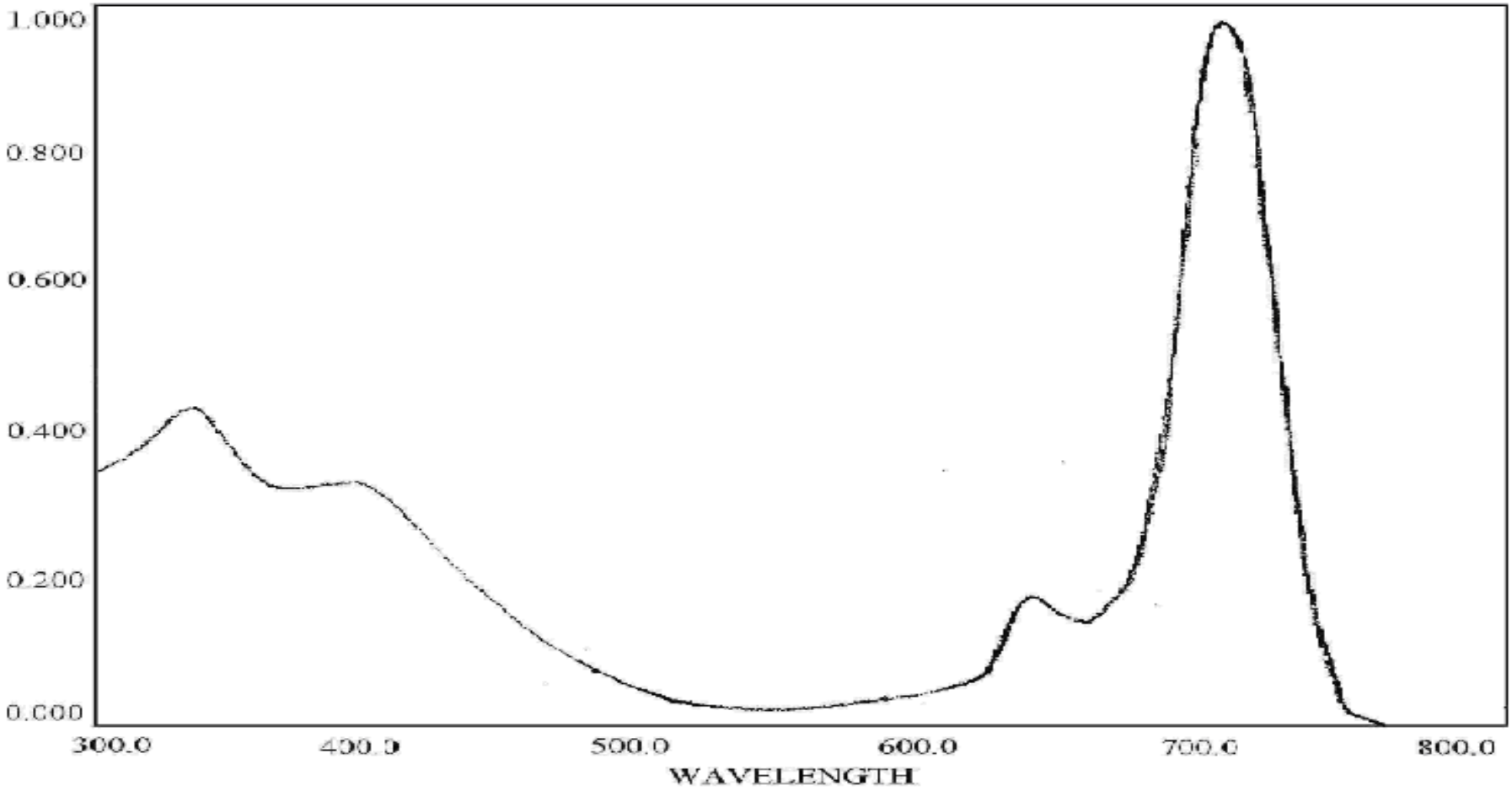
Şekil A.9 : 2,9/10,16/17,23/24–Tetrakis (2-trimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatooxotitanyum(IV)tetraiyodür bileşiğinin UV Spektrumu

EK A10



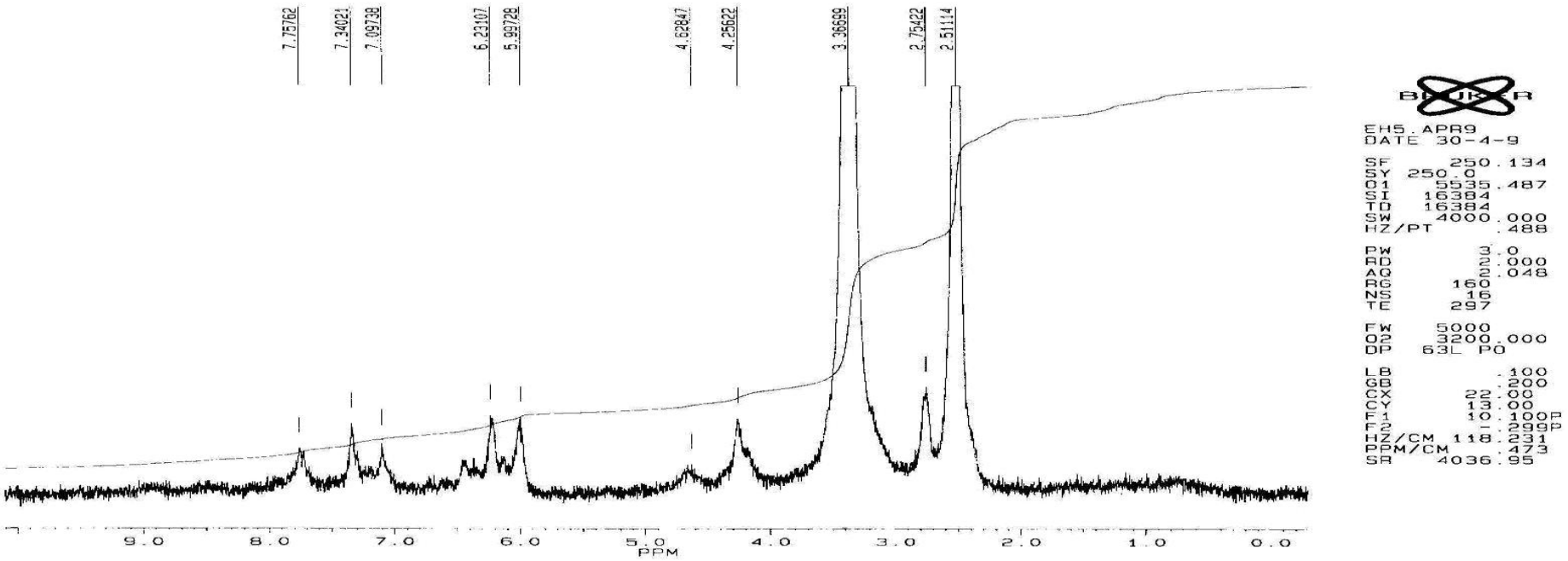
Şekil A.10 : Katekolato-2,9/10,16/17,23/24-tetrakis(2-trimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatotitanyum (IV) bileşiğinin IR Spektrumu

EK A11



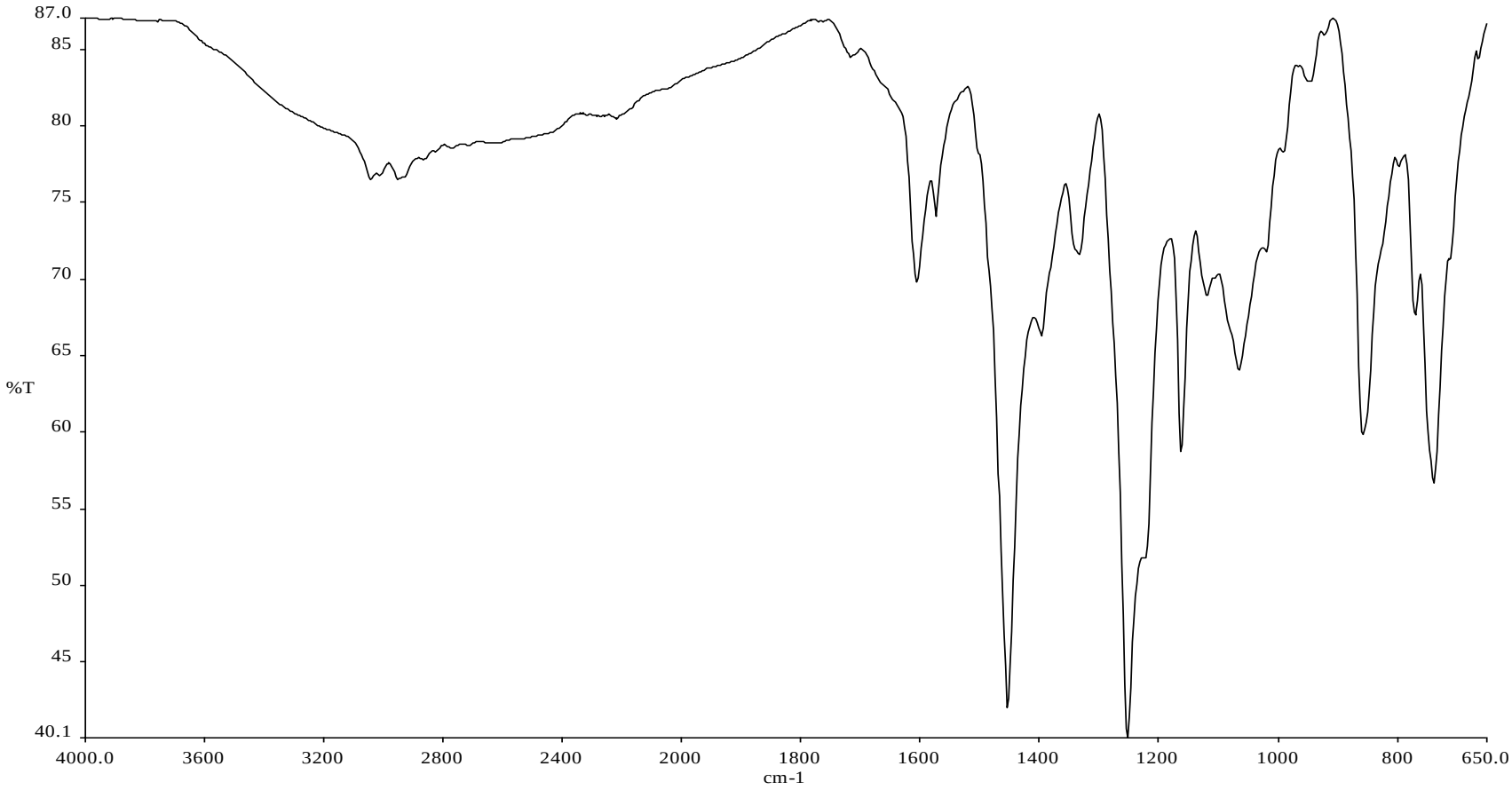
Şekil A.11 : Katekolato -2,9/10,16/17,23/24-tetrakis(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatotitanyum (IV) bileşiğinin UV Spektrumu

EK A12



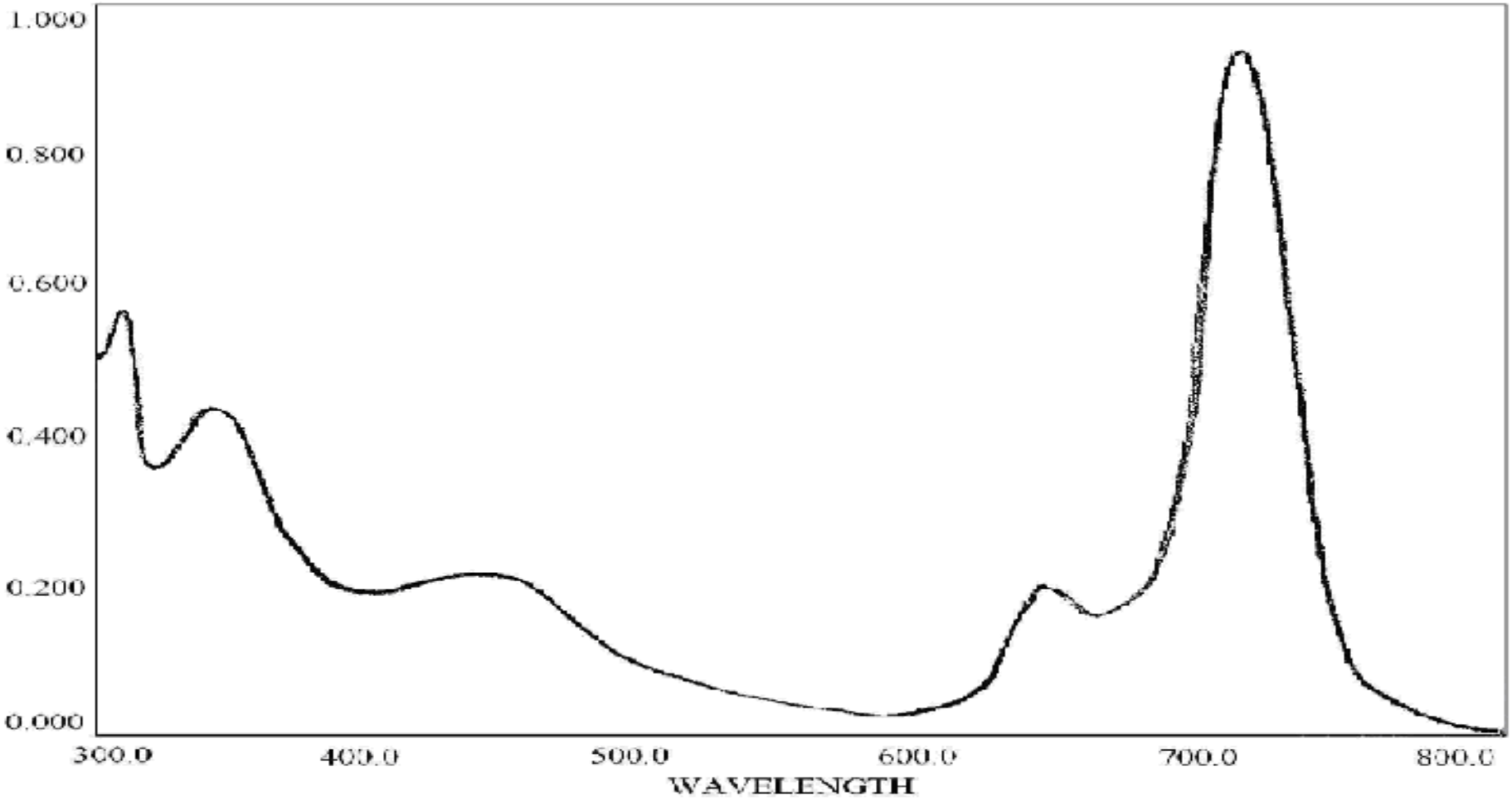
Şekil A.12 : Katekolato -2,9/10,16/17,23/24-tetrakis(2-dimetilaminoetoksi)ftalosiyaninatotitanyum (IV) bileşiğinin ^{1}H-NMR Spektrumu

EK A13



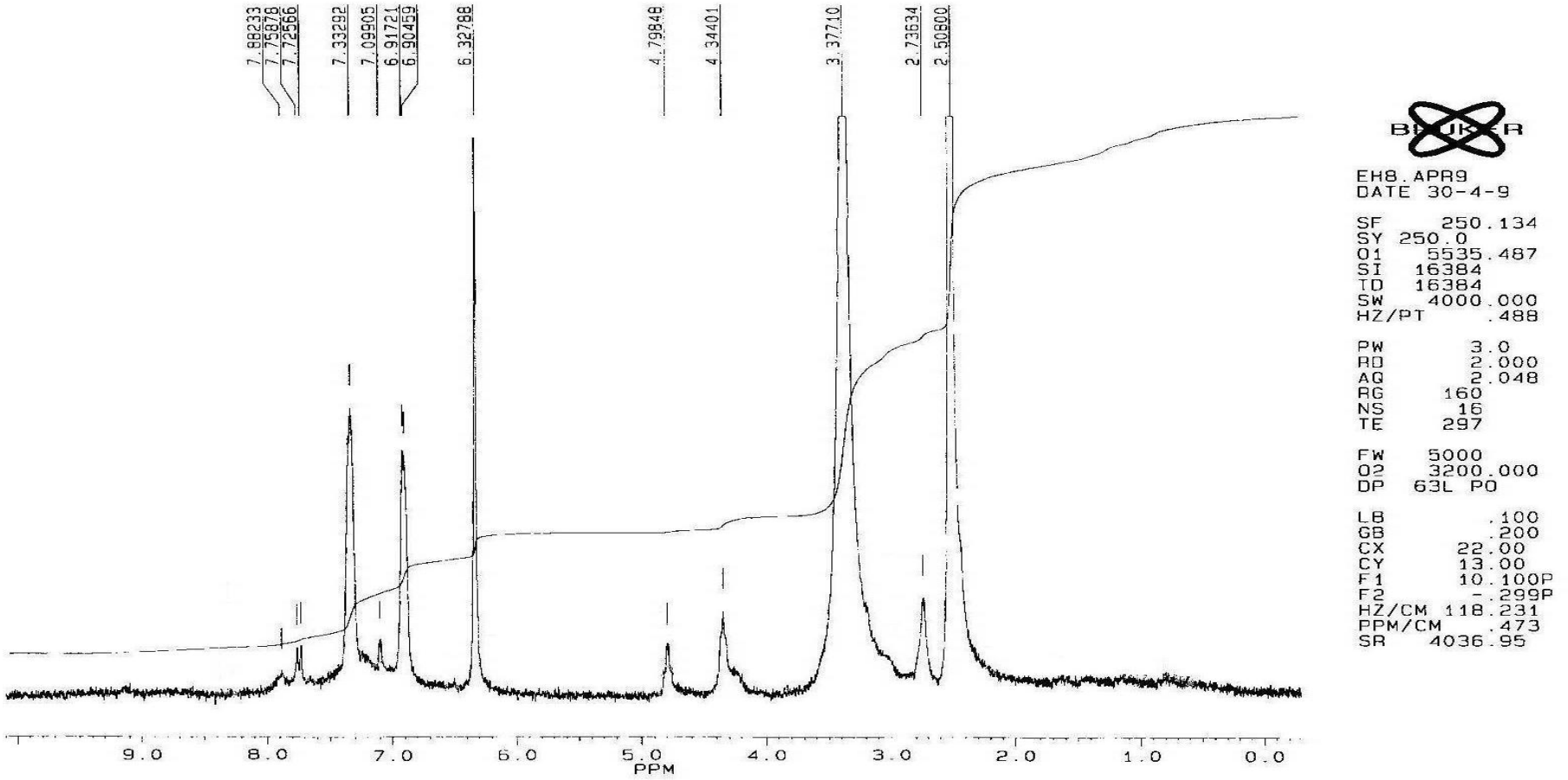
Şekil A.13 : (2,3-Naftalendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum(IV) bileşiğinin IR Spektrumu

EK A14



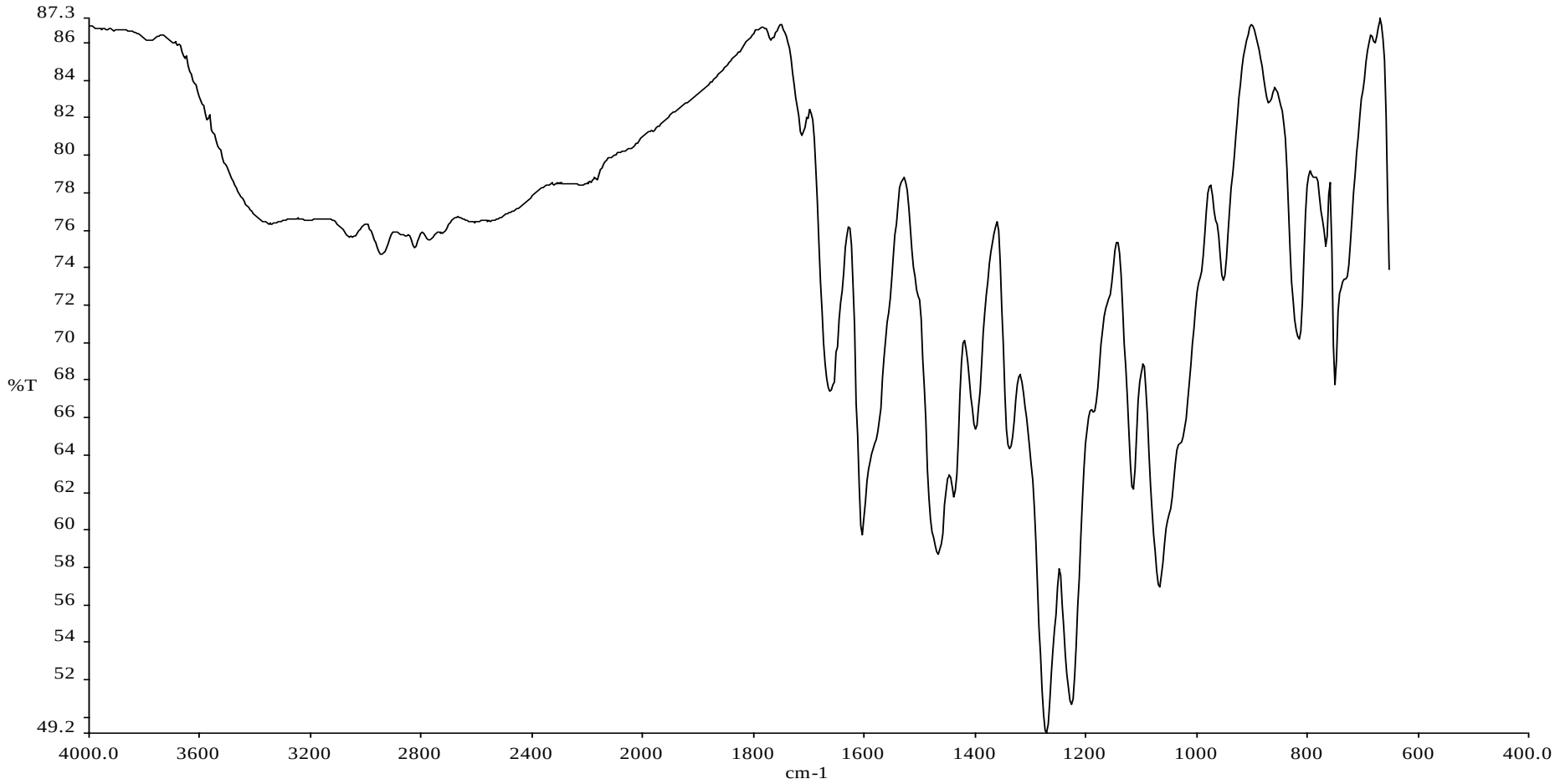
Şekil A.14 : (2,3-Naftalendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum (IV) bileşiğinin UV Spektrumu

EK A15



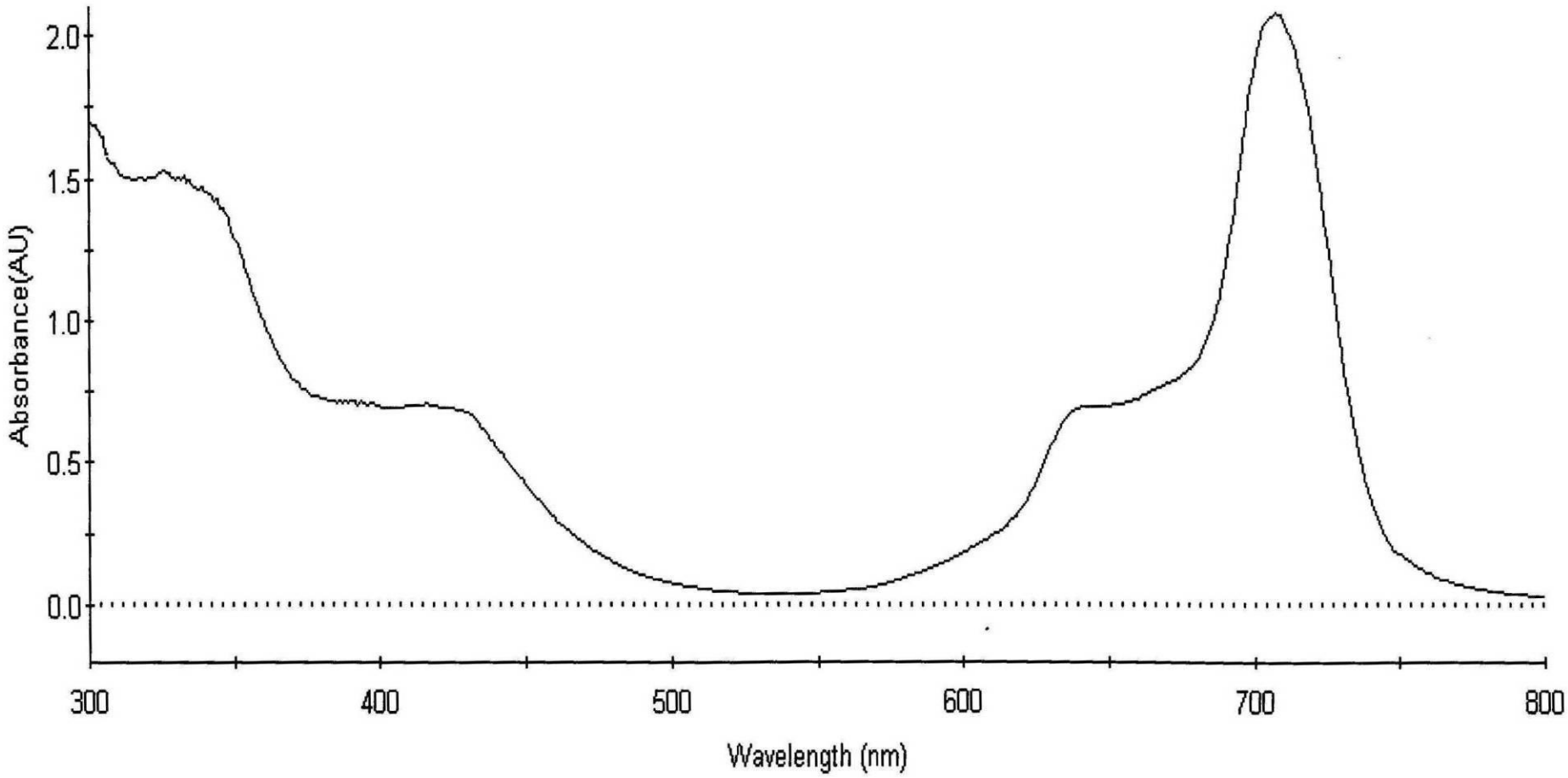
Şekil A.15 : (2,3-Naftalendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum(IV) bileşiğinin ^{1}H-NMR Spektrumu

EK A16



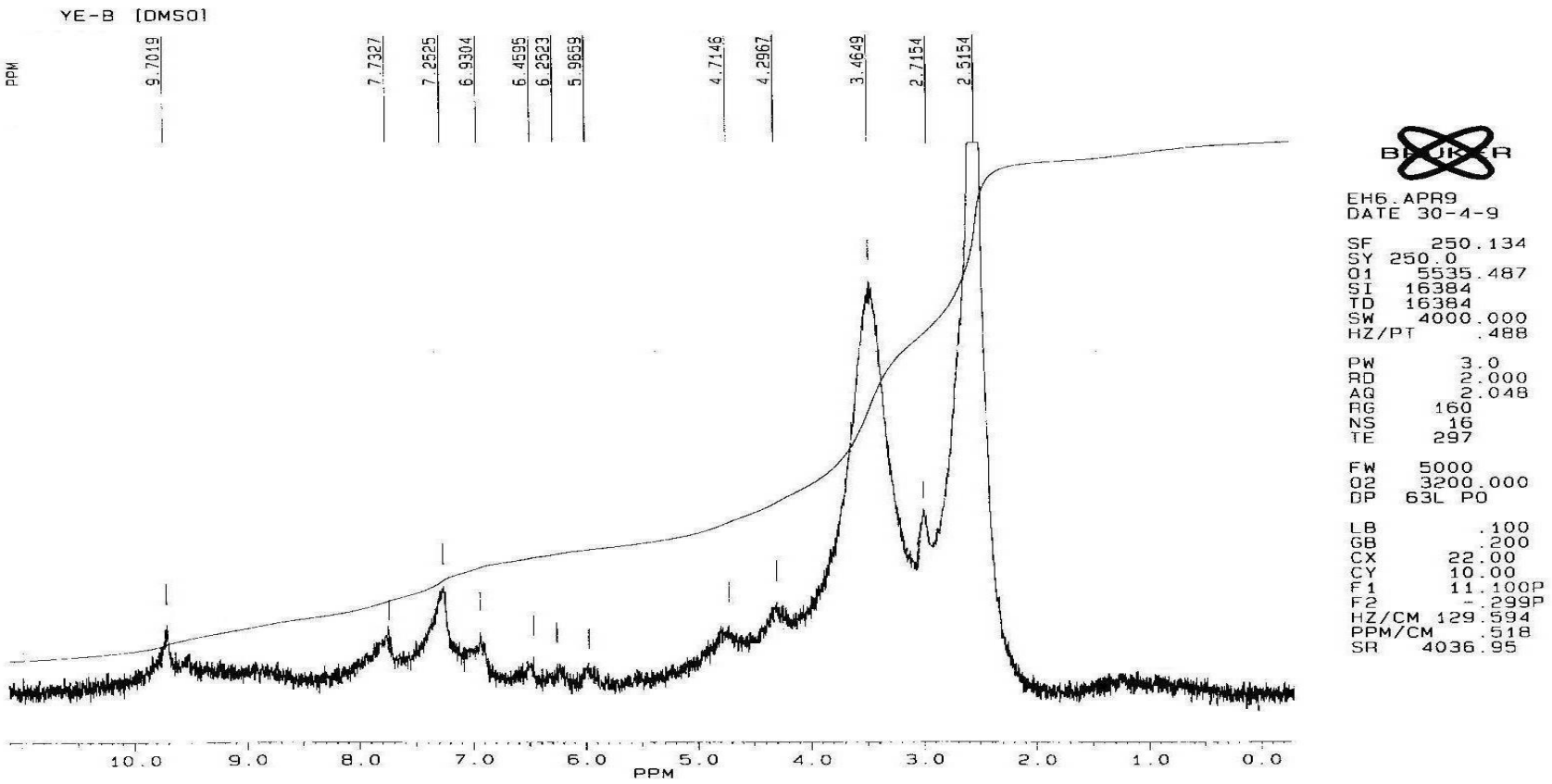
Şekil A.16 : (4-Formilkatekolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum(IV) bileşiğinin IR Spektrumu

EK A17



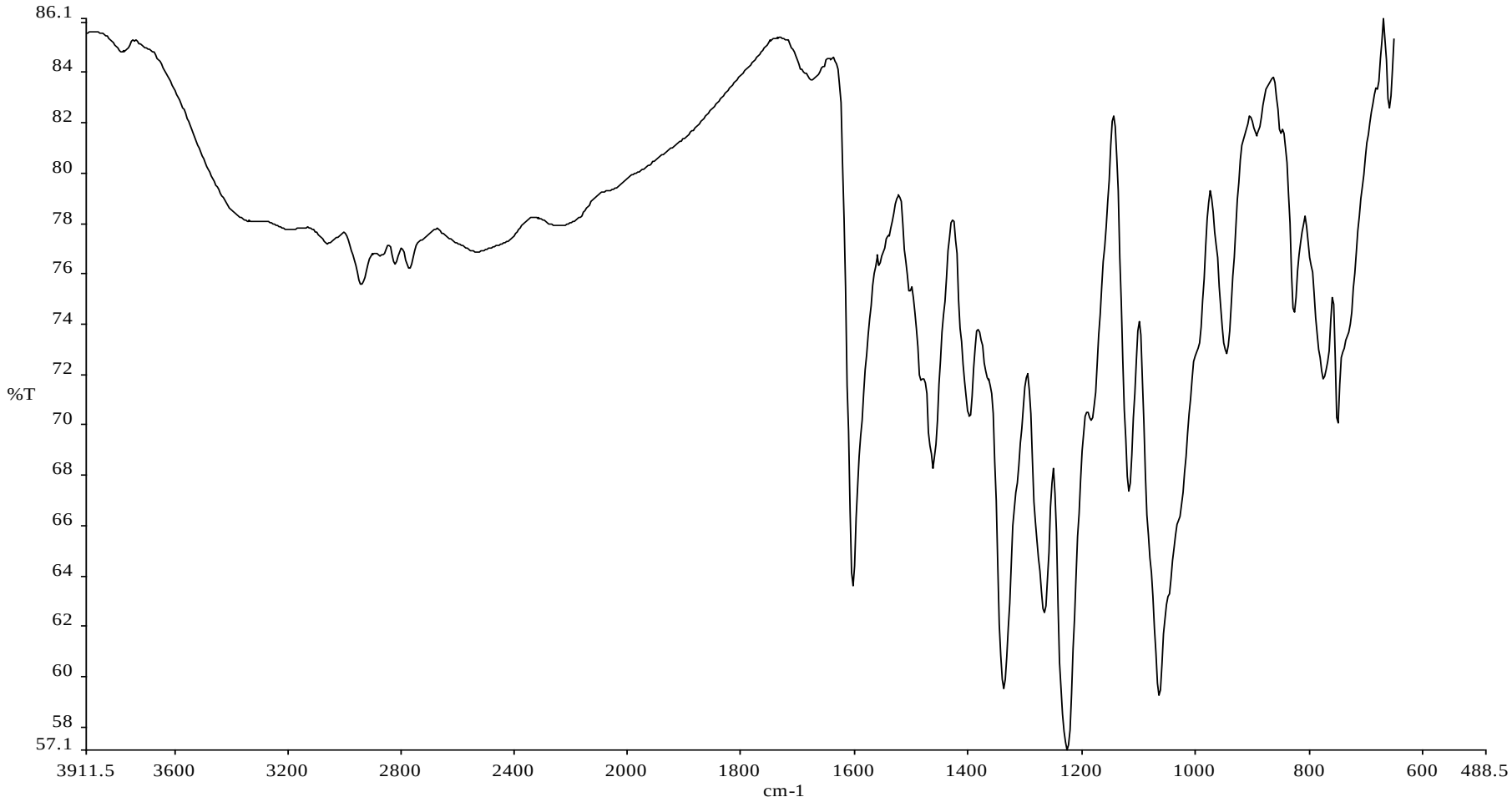
Şekil A.17 : (4-Formilkatekolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum(IV) bileşiğinin UV Spektrumu

EK A18



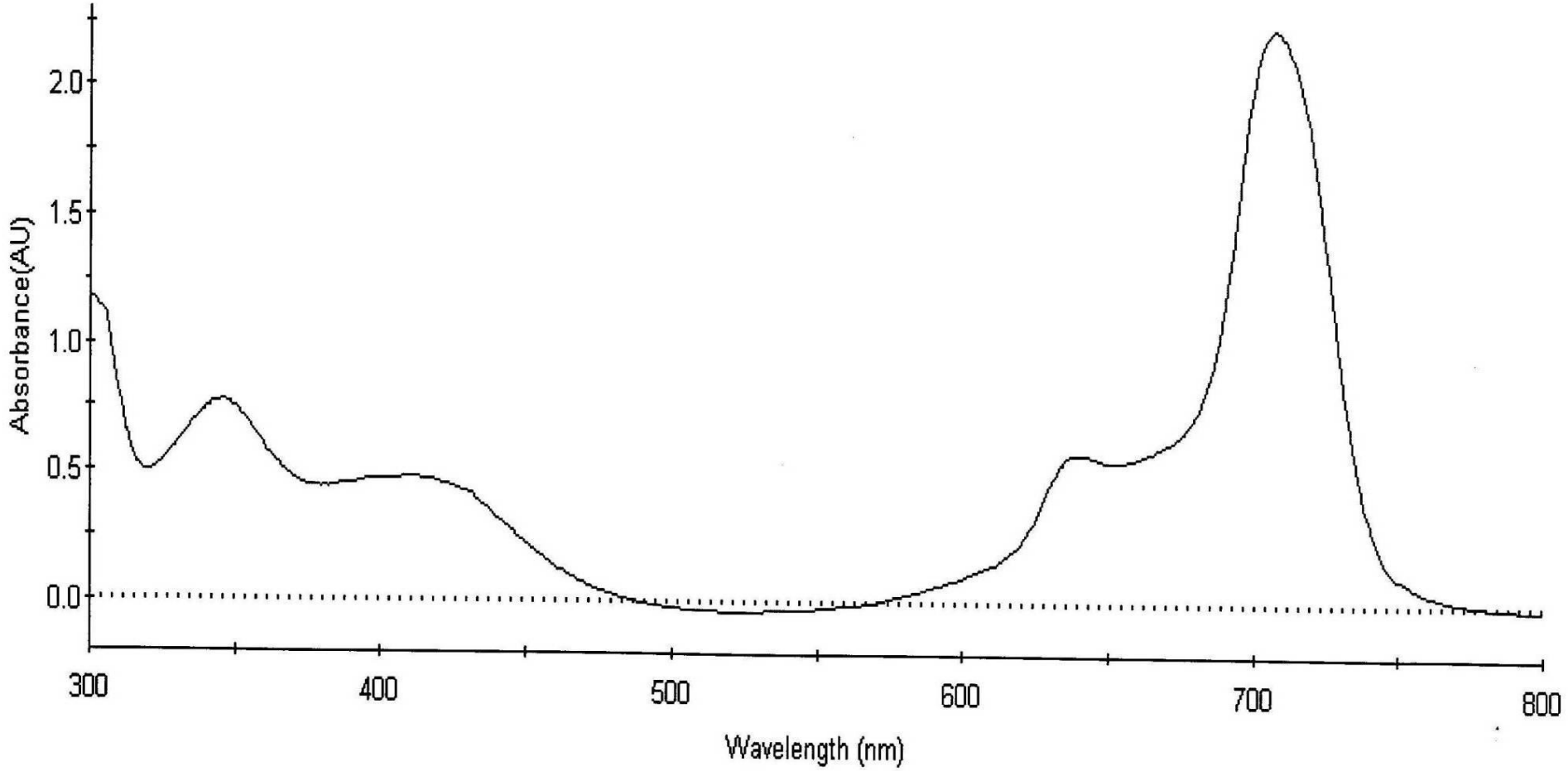
Şekil A.18 : (4-Formilkatekolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum(IV) bileşiğinin ^{1}H-NMR Spektrumu

EK A19



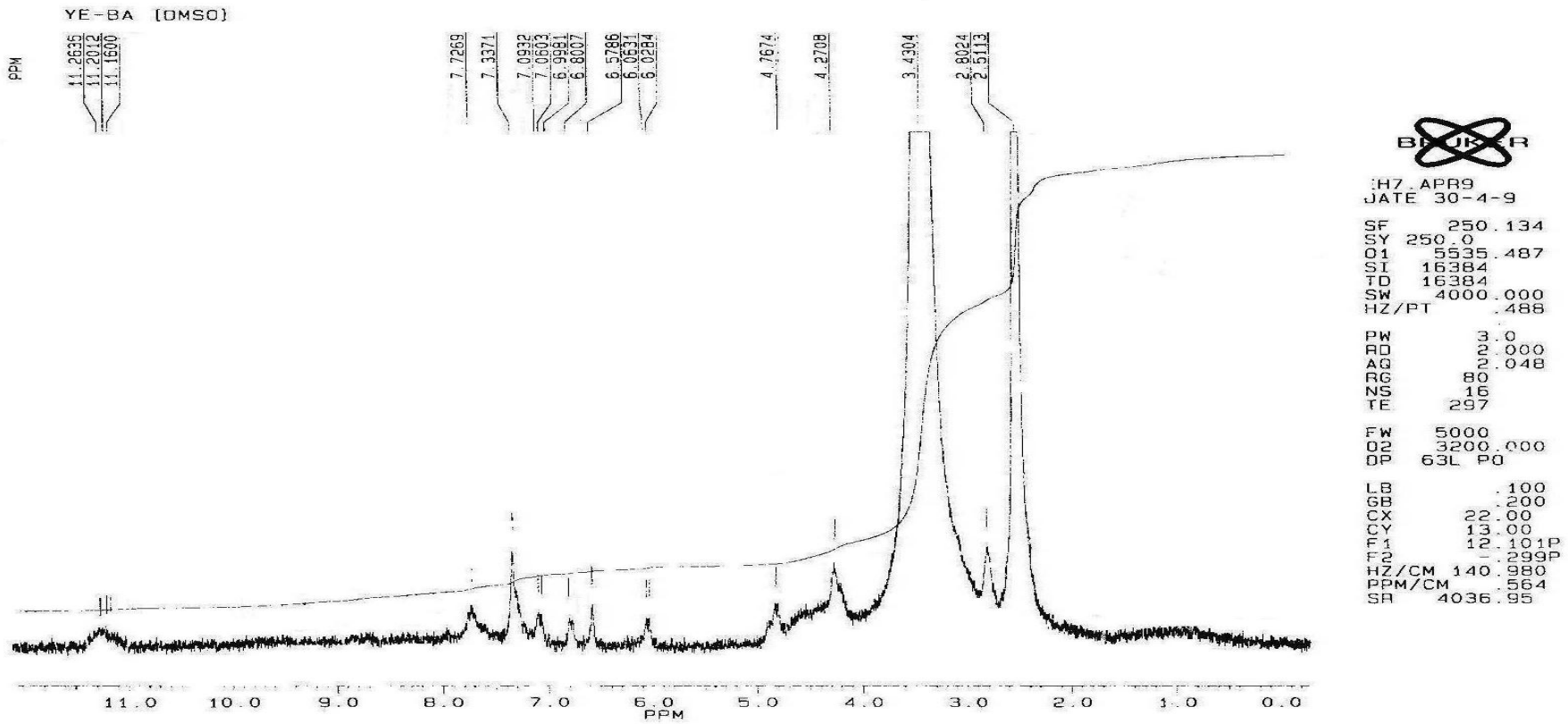
Şekil A.19 : (4-karboksi-1,2-benzendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum(IV) bileşiğinin IR Spektrumu

EK A20



Şekil A.20 : (4-karboksi-1,2-benzendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum(IV)bileşiğinin UV Spektrumu

EK A21



Şekil A.21 : (4-karboksi-1,2-benzendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetoksiftalosiyaninato)-titanyum(IV)bileşiğinin ^{1}H-NMR Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Ersin HAYRAN

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 06.10.1978

Lisans Üniversite: İTÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü