

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÜLKÜ YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA
TEMMUZ 2003

13116A
T.C. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALATYA KURULU
KURULU BAŞKANLIĞI

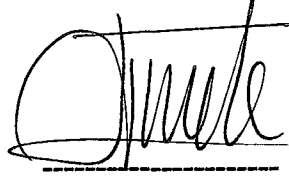


Aileme

**Y.C. KONSEKUTIF
DOKUMENTASYON**

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Ahmet METE

Başkan



Prof. Dr. Hasan KÜÇÜKBAY

Üye



Yrd. Doç. Dr. Mustafa KARAKAPLAN

Üye

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

28.1.8.2003



Doç. Dr. Ali ŞAHİN
Enstitü Müdürü

YÜKSEK ÖĞRETİM
KÜLTÜR VE TURİZM BAKANLIĞI
MÜHÜR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ülkü YILMAZ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

75 + xii sayfa

2003

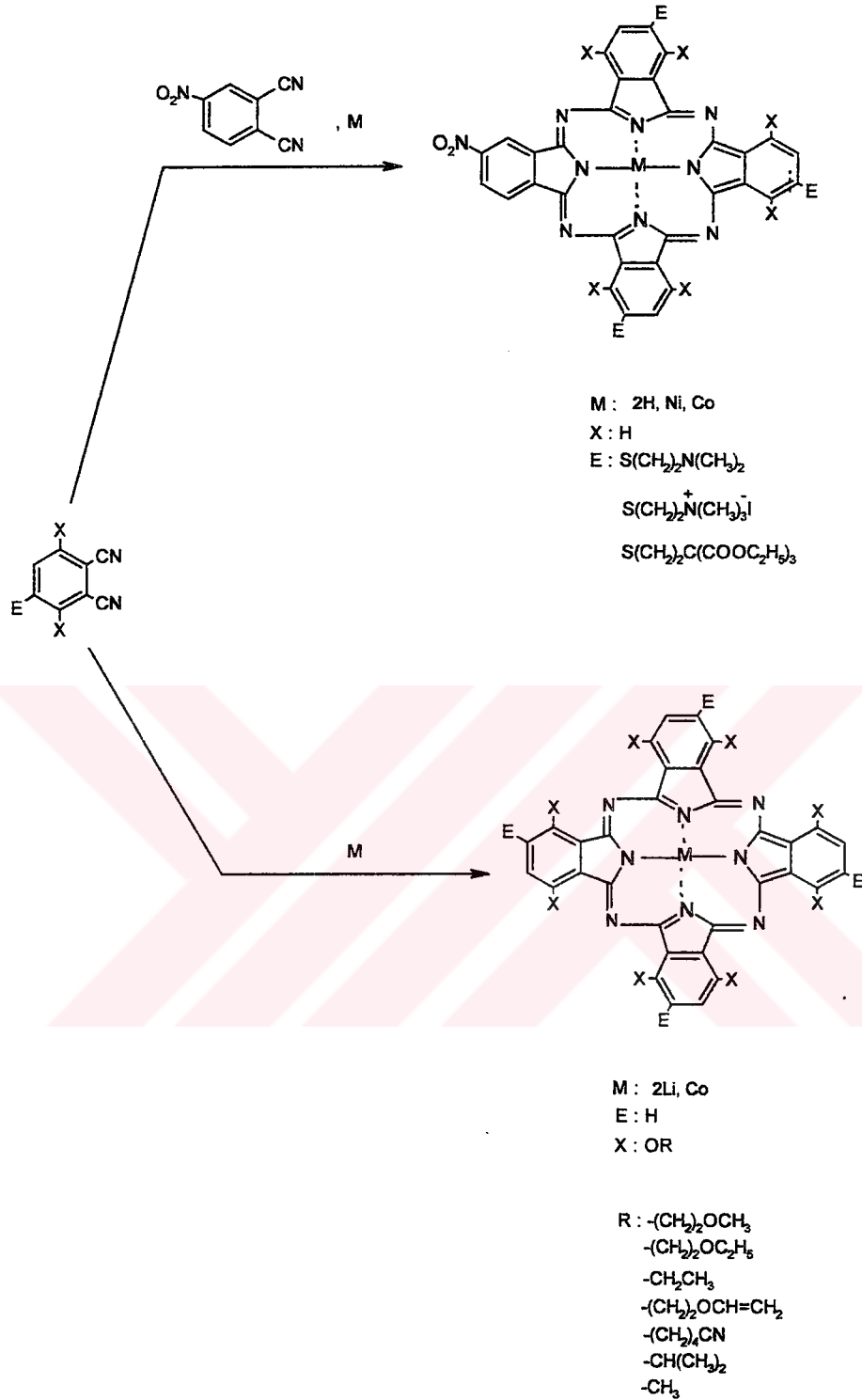
Danışman : Prof. Dr. Hasan KÜÇÜKBAY

Bu tez üç kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda, ftalosiyaninlerle ilgili başkalarınınca yapılmış çalışmalar değerlendirilmiştir.

İkinci kısımda, sentezlenen yeni ftalosiyaninler ve bazı türevlerinin sentez metodları verilmiştir. Bu çalışmada sentezlenmiş ftalosiyanin ve türevleri şema 1 de görülmektedir.

Son kısım bileşiklerin ¹H-NMR, UV-VIS, FT-IR, kütle spektrumları, mikroanaliz (elementel analiz) ve erime noktası sonuçlarını içermektedir. Elde edilen sonuçların bazılarının tartışması da bu kısımda yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyaninler, Asimetrik ftalosiyaninler, Simetrik ftalosiyaninler,



Şema 1 : Sentez edilen ftalosiyanın bileşikleri ve türevleri

ABSTRACT

Master Thesis

THE SYNTHESIS OF SOME PHTHALOCYANINES DERIVATIVES AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

Ülkü YILMAZ

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

75 + xii pages

2003

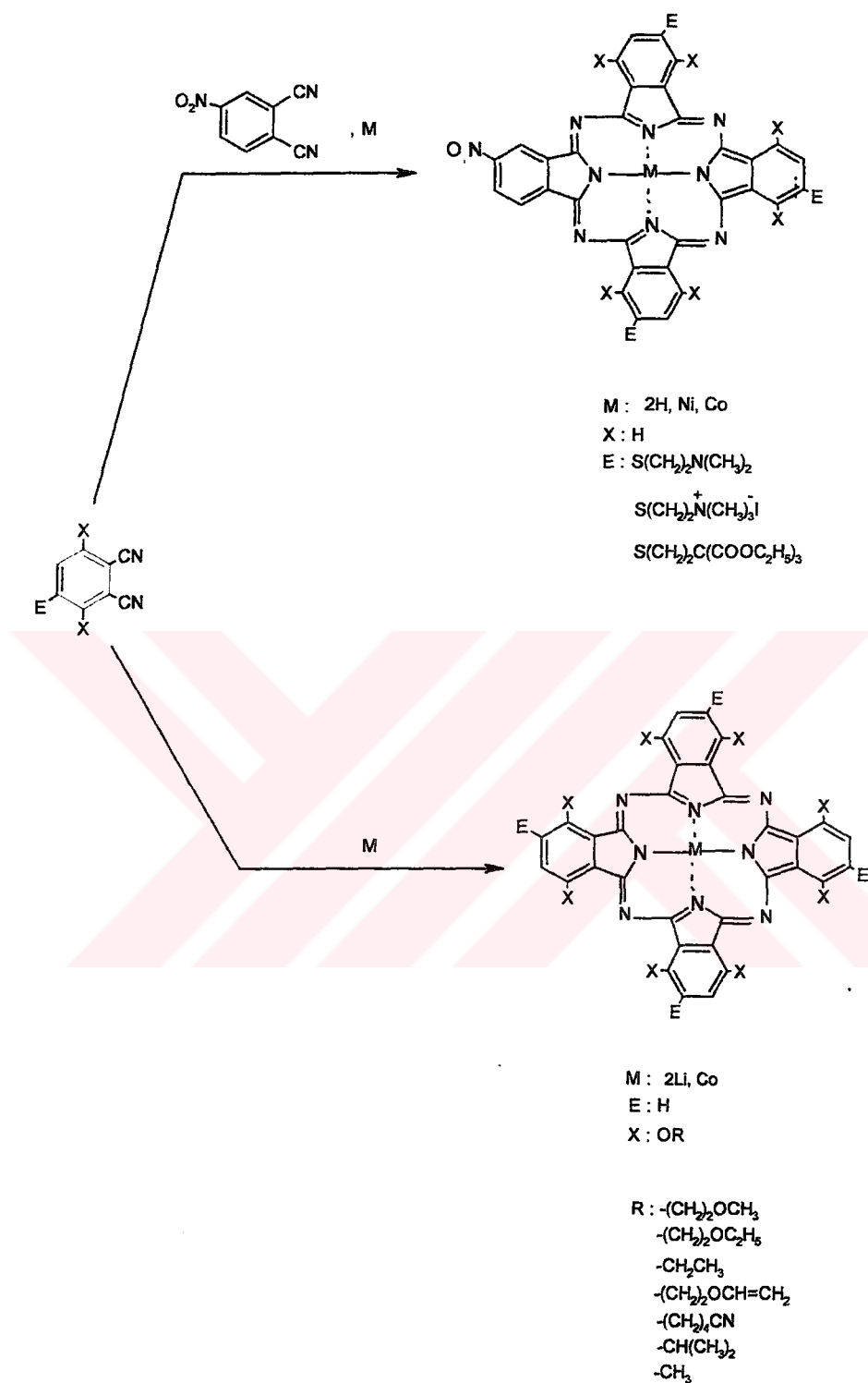
Supervisor : Prof. Dr. Hasan KÜÇÜKBAY

This thesis consist of three parts. In the first part, work with related phthalocyanines done by previous researchers is considered.

In the second part, the synthesis methods of the newly synthesised phthalocyanines and their some derivatives. The phthalocyanines synthesised in this work are shown in scheme 1.

The last part contains $^1\text{H-NMR}$, UV-VIS, FT-IR, mass spectrums, micro analysis (elemental analysis) and melting point data of the compounds. The discussion of the some results obtained have also been made in this part.

Key Words: Phthalocyanines, Asimetric phthalocyanines, Simetric phthalocyanines



Scheme 1 : Synthesised phthalocyanine compounds and their derivatives

TEŐEKKÜR

Bu çalışmanın her aőamasında yakın ilgi, hoőgörü, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, beni yönlendiren değerli hocam sayın Prof. Dr. Hasan KÜÇÜKBAY' a en içten teőekkürlerimi sunarım.

UV-VIS spektrumları alınması sırasında yardımcı olan sayın Yrd. Doç. Dr. Zehra KÜÇÜKBAY'a ve FT-IR spektrumları alınması sırasında yardımcı olan sayın Arő. Grv. Süleyman KÖYTEPE' ye teőekkür ederim. Çalıőmalarım sırasında bana destek olan sevgili aileme teőekkür ederim.

Bu çalıőmaya (2002/25) desteğinden dolayı İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimine teőekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ.....	1
1.1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1.1. Adlandırma	4
1.1.2. Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri.....	5
1.1.3. Oluşum Mekanizmaları.....	6
1.2. FTALOSİYANİNLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ.....	8
1.2.1. Bir metal tuzunun varlığında eritilmiş ftalik anhidrit ya da ftalimit içinden amonyak gazı geçirilmesinden.....	8
1.2.2. Metalik tuzlar ya da metaller ile <i>o</i> -siyanobenzamitler ya da ftalonitrillerin ısıtılmasından.....	8
1.2.3. Ftalik anhidrit yada ftalimitin üre ve bir metalik tuz ile ısıtılmasından.....	9
1.3. FTALOSİYANİNLERİN KULLANIM ALANLARI.....	10
1.4. BAZI FTALOSİYANİN TÜRLERİ.....	11
1.4.1. Makrohalkalar İçeren Ftalosiyanimler.....	11
1.4.2. 2-Dimetil ya da 2-Trimetilaminoetil-yo Sübstitüentleri Taşıyan Ftalosiyanimler.....	16
1.4.3. Polimerik Ftalosiyanimler.....	18
1.4.4. Asimetrik Ftalosiyanimler.....	20
1.5. Çalışmanın Amacı.....	21
2. DENEYSEL BÖLÜM.....	22
2.1. Genel Bilgiler.....	22
2.2. Ftalosiyanim ve Türevlerinin Sentezi.....	23
2.3. 4-Nitroftalimit, 1, Sentezi.....	24
2.4. 4-Nitroftalamit, 2, Sentezi.....	24
2.5. 4-Nitroftalonitril, 3, Sentezi.....	25
2.6. 4-(2-Dimetilamino)etil-yo-ftalonitril, 4, Sentezi.....	25
2.7. 2-Nitro-9,16,23-tri(2-dimetilamino)etil-yo-ftalosiyanimato Kobalt (II) , 5, Sentezi.....	26
2.8. 2-Nitro-9,16,23-tri(2-dimetilamino)etil-yo-ftalosiyanimato Nikel (II) , 6, Sentezi.....	27
2.9. 2-Nitro-9,16,23-tri(2-dimetilamino)etil-yo-ftalosiyanimato Nikel (II) triyodür	

, 7, Sentezi.....	28
2.10. 2-Nitro-9,16,23-tri(2-dimetilamino)etiltiyoftalosiyenin, 8, Sentezi.....	28
2.11. 2-Nitro-9,16,23-tri(2-dimetilamino)etiltiyoftalosiyenin triiyodür, 9, Sentezi.....	29
2.12. 2-Nitro-9,16,23-tris(2-trikarbetoksimetan)etiltiyoftalosiyenin, 10, Sentezi.....	30
2.13. 3,6-Dietoksiftalonitril, 11, Sentezi.....	30
2.14. 3,6-Di(2-etoksietoksi)ftalonitril, 12, Sentezi.....	31
2.15. 3,6-Di(2-feniletoksi)ftalonitril, 13, Sentezi.....	31
2.16. 3,6-Di(2-viniletoksi)ftalonitril, 14, Sentezi.....	32
2.17. 3,6-Di(2- <i>p</i> -metoksifeniletoksi)ftalonitril, 15, Sentezi.....	32
2.18. 3,6-Di(3-siyanopropoksi)ftalonitril, 16, Sentezi.....	33
2.19. 3,6-Di(- <i>p</i> -klorbenziloksi)ftalonitril, 17, Sentezi.....	33
2.20. 3,6-Di(- <i>p</i> -nitrobenziloksi)ftalonitril, 18, Sentezi.....	34
2.21. 3,6-Di(2-metoksietoksi)ftalonitril, 19, Sentezi.....	34
2.22. 3,6-Dimetoksiftalonitril, 20, Sentezi.....	35
2.23. 3,6-Diizopropoksiftalonitril, 21, Sentezi.....	35
2.24. 1,4,8,11,15,18,22,25-Oktaizopropoksiftalosiyenin Lityum, 22, Sentezi.....	36
2.25. 1,4,8,11,15,18,22,25-Oktametoksiftalosiyenin Lityum, 23, Sentezi.....	36
2.26. 1,4,8,11,15,18,22,25-Okta(3-siyanopropoksi)ftalosiyenin Lityum , 24, Sentezi.....	37
2.27. 1,4,8,11,15,18,22,25-Okta(2-viniloksietoksi)ftalosiyenin Lityum , 25, Sentezi.....	37
2.28. 1,4,8,11,15,18,22,25-Okta(2-metoksietoksi)ftalosiyenin Lityum , 26, Sentezi.....	38
2.29. 1.4.8.11.15.18.22.25-Oktaetoksiftalosiyeninato Kobalt (II), 27, Sentezi.....	38
2.30. 1,4,8,11,15,18,22,25-Okta(2-etoksietoksi)ftalosiyeninato Kobalt (II) , 28, Sentezi.....	39
2.31. 1,4,8,11,15,18,22,25-Okta(2-metoksietoksi)ftalosiyeninato Kobalt (II) , 29, Sentezi.....	39

3.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	41
3.1.	Süstitüye Ftalosiyanın Sentezi.....	41
3.2.	3 Nolu Bileşiğin Sentezi.....	43
3.3.	4 Nolu Bileşiğin Sentezi.....	44
3.4.	5 Nolu Bileşiğin Sentezi.....	45
3.5.	6 Nolu Bileşiğin Sentezi.....	46
3.6.	7 Nolu Bileşiğin Sentezi.....	48
3.7.	8 Nolu Bileşiğin Sentezi.....	49
3.8.	9 Nolu Bileşiğin Sentezi.....	50
3.9.	10 Nolu Bileşiğin Sentezi.....	52
3.10.	11 Nolu Bileşiğin Sentezi.....	54
3.11.	12 Nolu Bileşiğin Sentezi.....	55
3.12.	13 Nolu Bileşiğin Sentezi.....	56
3.13.	14 Nolu Bileşiğin Sentezi.....	57
3.14.	16 Nolu Bileşiğin Sentezi.....	58
3.15.	17 Nolu Bileşiğin Sentezi.....	59
3.16.	19 Nolu Bileşiğin Sentezi.....	60
3.17.	21 Nolu Bileşiğin Sentezi.....	61
3.18.	22 Nolu Bileşiğin Sentezi.....	62
3.19.	23 Nolu Bileşiğin sentezi.....	63
3.20.	24 Nolu Bileşiğin Sentezi.....	65
3.21.	25 Nolu Bileşiğin Sentezi.....	66
3.22.	26 Nolu Bileşiğin Sentezi.....	67
3.23.	27 Nolu Bileşiğin Sentezi.....	68
3.24.	28 Nolu Bileşiğin Sentezi.....	69
3.25.	29 Nolu Bileşiğin Sentezi.....	70
4.	KAYNAKLAR.....	72
	ÖZGEÇMİŞ.....	75

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1	3 Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	43
Şekil 3.2	4 Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	44
Şekil 3.3	5 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	46
Şekil 3.4 (a)	6 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	47
Şekil 3.4 (b)	6 Bileşiğine ait kütle spektrumu.....	47
Şekil 3.5 (a)	7 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	48
Şekil 3.5 (b)	7 Bileşiğine ait UV-VIS spektrumu.....	49
Şekil 3.6	8 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	50
Şekil 3.7 (a)	9 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	51
Şekil 3.7 (b)	9 Bileşiğine ait UV-VIS spektrumu.....	51
Şekil 3.8 (a)	10 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	53
Şekil 3.8 (b)	10 Bileşiğine ait UV-VIS spektrumu.....	53
Şekil 3.8 (c)	10 Bileşiğine ait kütle spektrumu.....	54
Şekil 3.9	11 Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	55
Şekil 3.10	12 Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	56
Şekil 3.11	13 Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	57
Şekil 3.12	14 Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	58
Şekil 3.13	16 Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	59
Şekil 3.14	17 Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	60
Şekil 3.15	19 Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	61
Şekil 3.16	21 Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	62
Şekil 3.17	22 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	63
Şekil 3.18 (a)	23 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	64
Şekil 3.18 (b)	23 Bileşiğine ait kütle spektrumu.....	64
Şekil 3.19	24 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	65
Şekil 3.20	25 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	66
Şekil 3.21	26 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	67
Şekil 3.22	27 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	68
Şekil 3.23 (a)	28 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	69
Şekil 3.23 (b)	28 Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	70
Şekil 3.24 (a)	29 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	71
Şekil 3.24 (b)	29 Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	71

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 2.1 Sentezlenen Ftalosiyanimler ve Türevlerinin Şematik Gösterimi.....	23
---	----



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1 Sentezlenen bileşiklere ait renk, erime noktası (E.N.), % verim ve elementel analiz sonuçları.....	41
--	----



SİMGELER VE KISALTMALAR

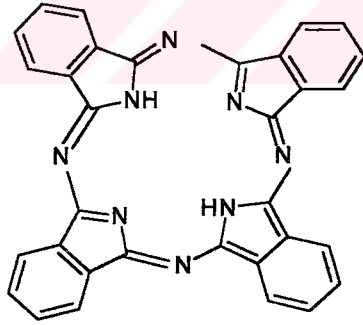
Pc	: Ftalosiyenin
Et	: Etil
Me	: Metil
DBU	: 1,8-diazobisiklo[5.4.0]-7-undesen
TFA	: Trifluorasetik asit
DMF	: N,N-dimetilformamit
DMSO	: Dimetil sülfoksit
FTIR	: Fourier Transform Infrared
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
UV-VIS	: Morötesi-görünür (Ultraviolet-Visible)
e.n.	: Erime noktası

1. GİRİŞ

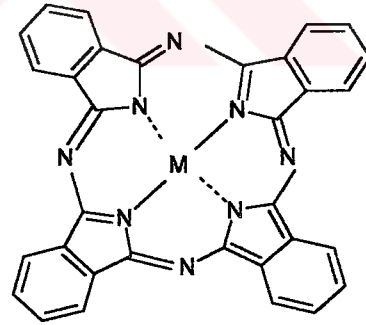
Ftalosiyanimler (Pc) organik boyalar ve pigmentlerin çok önemli bir sınıfıdır. Mavi-yeşil arası renklere sahiptirler. Genellikle renk olarak yeşil ve tonları hakimdir. Ftalosiyanim boyaları ilk olarak tesadüfen 1928'de keşfedildi. Bu olay, demir bir boru içerisindeki erimiş ftalik anhidrit ya da ftalimit üzerinden amonyak gazı geçirilmesi ile gerçekleşmiştir.[1]

Oluşan bu maddenin yapısı 1929'da başlayan uzun bir çalışma sonrasında 1934'de Linstead ve yardımcıları tarafından saptandı. Ayrıca Robertson tarafından da X-ışını difraksiyonu analizi ile tayin edildi.[2-5]

İlk ticari ftalosiyanim boyası bir bakır ftalosiyanimidir. Metalli ftalosiyanimlerin renkleri içerdiği metale bağlıdır. Bu ftalosiyanimler direk klorlama ya da bromlama ile daha yeşil tonlarda elde edilebilirler. Metalli ftalosiyanimler suda çözünmezler ve pigment olarak kullanılırlar. Sülfonasyon ile suda çözünür hale getirilebilirler. Bu suda çözünen tuzlar boya olarak kullanılırlar. Metalli ftalosiyanimler büyük ısı kararlılığına sahiptirler ve genellikle 550°C civarında erimeden süblimleşirler. Bundan daha yüksek sıcaklıklarda bozunma gerçekleşir. Metalli ve metallsiz ftalosiyanim yapıları aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



Metallsiz ftalosiyanim
(metallsiz Pc)

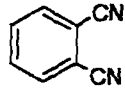


(Metalli Pc)

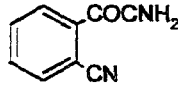
1.1. GENEL BİLGİLER

Yapılan analizler, ftalosiyanimlerin deneysel formüllerinin $C_{32}H_{16}N_8M$ olduğunu gösterir ve buradaki M; Cu^{+2} , Mg^{+2} gibi iki değerlikli bir metali göstermektedir. Linstead ftalosiyanimlerin, ftalonitril (a), o-siyanobenzamit (b), ftalimit (c) ve bir metal arasındaki reaksiyondan elde edilebileceğini göstermiştir.

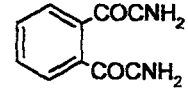
Ancak tereftalonitril (*p*-disiyanobenzen) (*d*), homoftalonitril (*e*) ya da *o*-ksilendisyanür (*f*) gibi bileşiklerden ftalosiyanın oluşmaz. Çünkü (*d*) yapısındaki CN grupları *para* pozisyonundadır. Oysa ftalosiyanın oluşumu için önce izoindol yapısına dönüşüm gerçekleşir. Bu nedenle CN (siyanür) grupları *orto* pozisyonunda olmalıdırlar. (*e*) ve (*f*) yapıları ise oluşturacakları halka 5 üyeliden fazla olacağı için sterik etkiden dolayı uygun yapı olmamaktadır.



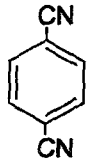
a: ftalonitril



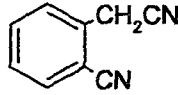
b: *o*-siyanobenzamit



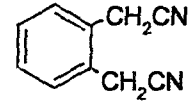
c: ftalamit



d: tereftalonitril

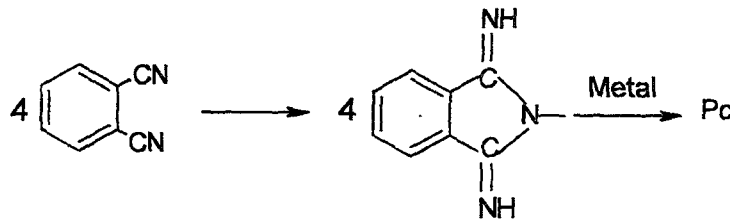


e: homoftalonitril



f: *o*-ksilen disiyanür

Böylece 4 tane $C_8H_4N_2$ birimi, herbiri izoindol (*g*) yapısında birleşerek ftalosiyanın oluştururlar.

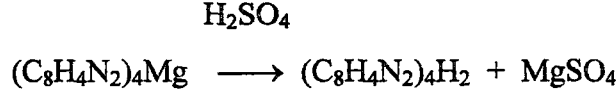


Ftalonitril

g: İzoindol

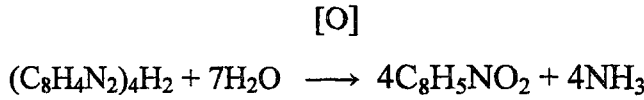
Ftalosiyanınların sıcak nitrik asit (HNO_3) ya da soğuk asit, permanganat ile oksidasyonu ftalimit ve metal tuzlarını verir. Bu arada 4 izoindol birimi ftalimite dönüşür.

Bu birimlerin birbirine nasıl bağlandığı araştırılmıştır. Magnezyumlu ftalosiyanın süfrik asit ile etkileştirilince Mg atomu 2 H atomu ile yer değiştirmiştir.



Bu reaksiyona göre, ftalosiyanimlerde metalin iki tane imino hidrojeni ile yerdeğiştirdiği anlaşılmaktadır.

Ftalosiyanimler için en uygun yapı 4 tane izoindol biriminin azot atomları arasında birbirlerine bağlanmasıyla bir halkalı yapı oluşmasıdır. Ftalosiyanimlerin seyreltik süfirik asit içinde seryum sülfat ile oksidasyonu aşağıdaki denkleme göre yürümektedir.



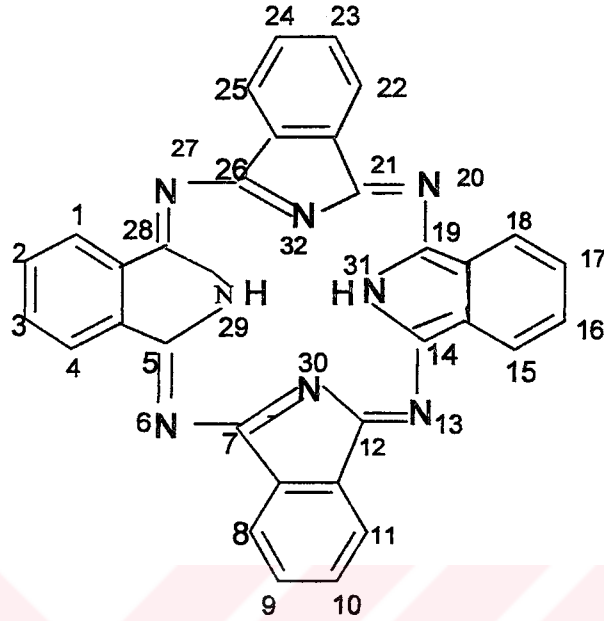
En yaygın ftalosiyanim metalleri iki değerlikli olanlardır. Bunun yanında merkez atomun 3 ya da 4 değerliğe sahip olmasıda mümkündür, bu durumda metale iki anyon bağlanır. Örneğin bromo aliminyum ve diklorokalay ftalosiyanimleri bu tiplerdendir. İki alkali metal iyonu içeren ftalosiyanimler de hazırlanmıştır (herbir metal atomu bir pirolün N atomuna bağlanmaktadır). Fakat bu yapı seyreltik asit ile kolaylıkla hidroliz olur ve metalsiz ftalosiyanimler ele geğer. Metalli ftalosiyanimlerde metaller 0 değerlikli (metalik halde) de olabilirler. Özellikle CuPc'lerde Cu'nun değerliği 0,+1 ve +2 olabilir.

Metal ftalosiyanimlerde de rezonans mümkündür, böylece 4 azot atomuda metale eşit olarak bağlanabilmektedir.[6]

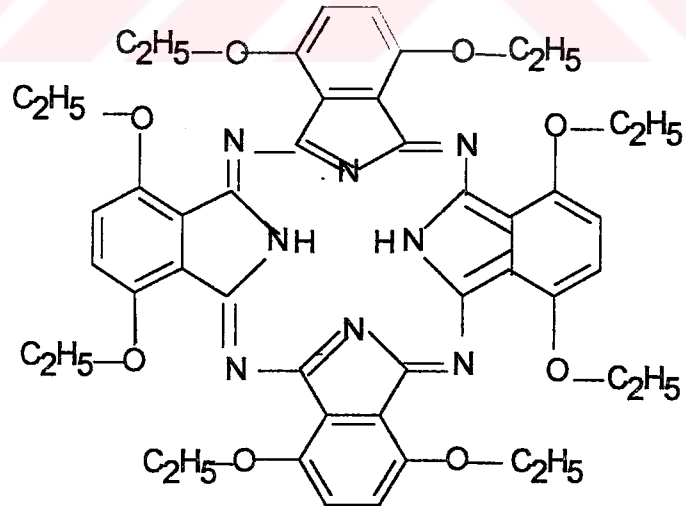
Ftalosiyanim molekülleri iki boyutlu bir π -elektron konjuge sistemine (18π -e⁻ lu bir aromatik sistem) sahiptir.[7] Robertson 1936'da X-ışınları analizi ile C-N bağlarının uzunluklarının eşit olduğunu gösterdi. Bu da rezonansın varlığını açık bir şekilde kanıtlamaktadır.[8-10]

Ftalosiyanimler katalizör olarak da rol oynayabilirler. Örneğin hidrojen ve oksijenin birleşip su oluşturmasını, hidrojen peroksidin bozunmasını ve dimetil maleatın dimetil fumarat'a izomerleşmesini katalizler.

1.1.1. Adlandırma

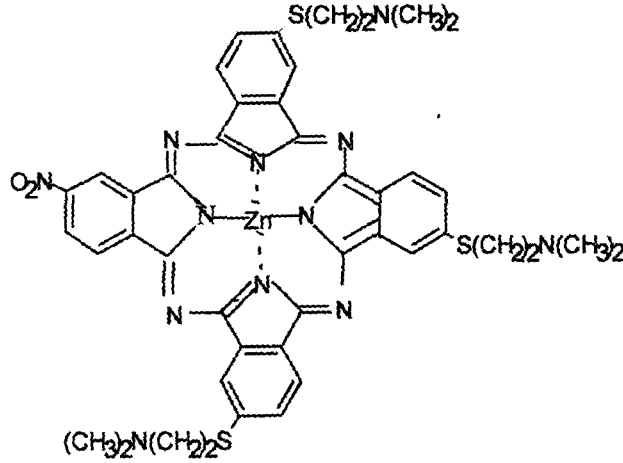


Ftalosiyandeki benzen halkalarının pirolitik halkaya bağlandığı karbonlar hariç diğer karbonlar numaralandırılır ayrıca azot atomları da numaralandırılır bağlanacak olan süstitüentler buna göre belirlenir.[11]



1,4,8,11,15,18,22,25-Oktaetoksiftalosiyenin

Metalsiz ftalosiyeninler de benzer şekilde adlandırılırlar.



2-Nitro-9,16,23-tris(2-dimetilamino)etiltiyofalosiyano çinko(II)

1.1.2. Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyanimler oluşumları zaman alan, yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler içerisinde saatlerce geri soğutucu altında kaynatma işlemi sonucu oluşan büyük molekül ağırlıklı bileşiklerdir.

Dört mol ftalonitril türevi bileşiğin birleşmesi sonucu bir mol ftalosiyanim oluşur. Oluşan bu yapının merkezinde 18 elektronluk bir konjugasyon sonucu bileşik iyice aromatiklik kazanır ve yine bu hat safhadaki konjugasyon sonucu bileşik en büyük dalgaboylu görünür ışığı soğurarak (kırmızı) tamamlayıcısı olan rengi (yeşil) yansıtır.

Çözünürlükleri merkezde metal içerip içermemelerine bağlı olarak değişir. Aynı sübstitüentleri taşımaları şartıyla eğer ftalosiyanim metalsizse çözünürlük daha fazla, metal içeriyorsa daha azdır. Bunun sebebi merkeze yerleşen metallerin yapıyı daha kararlı hale getiriyor olmasıdır. Ftalosiyanine bağlı olan sübstitüentler değiştikçe çözünürlük özellikleride değişir. Örneğin dıştaki benzen halkalarına uzun alkil zincirleri bağlıysa bu ftalosiyanimler genelde apolar organik çözümlerde iyi çözünürlükler. Eğer sübstitüentlerle sülfolama yada kuaternizasyon sonucu iyonik yapılar (tuz) oluşturulursa, bu ftalosiyanimlerde suda çözümlenebilirler. Ftalosiyanimlerin sübstitüentleri -OH, -Cl, -NO₂ gibi inorganik gruplar içeriyorsa polar çözümlerde daha iyi çözünürlükler.

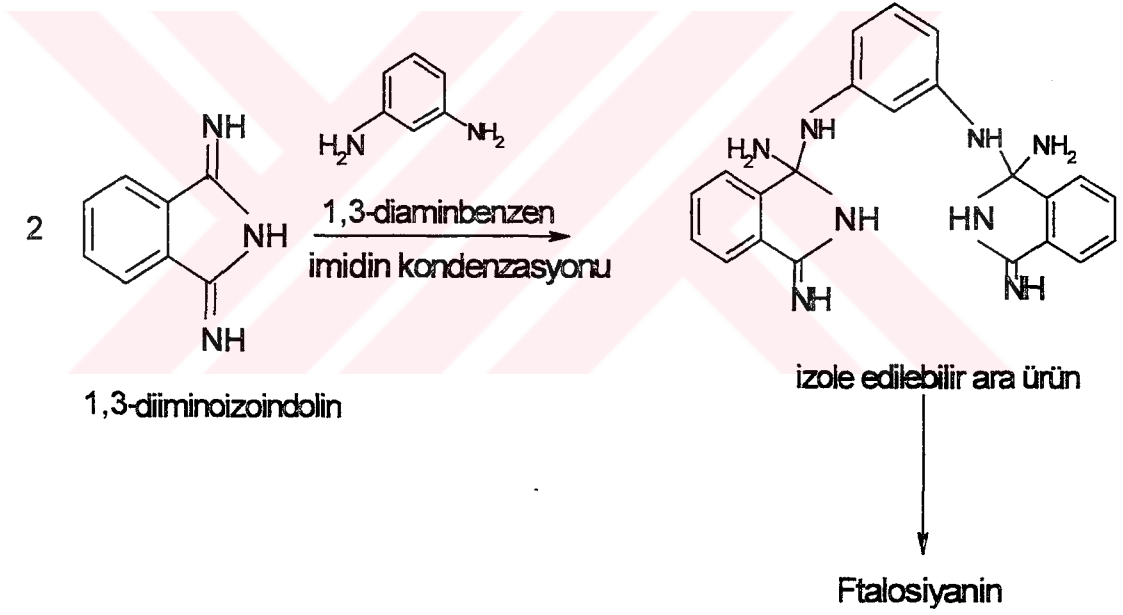
Ftalosiyanimlerin renk tonlarının değişimi de yine metal varlığına göre değişir. Merkezde metal varsa daha koyu yeşil renkler hakim olur. Hatta Sn, Co gibi metallerle oluşturulan bazı sübstitüye ftalosiyanimlerin rengi siyaha yakın yeşildir.

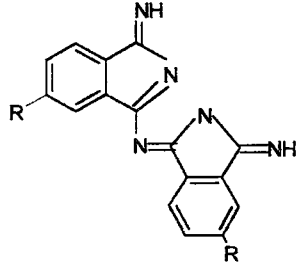
Ftalosiyanimlerin erime noktalarıda oldukça yüksektir. Bu özellikleri ftalosiyanimin oluşumu hakkında bilgi verir fakat hangi ftalosiyanim olduğu hakkında tam bilgi veremez. Çünkü hemen hemen tüm ftalosiyanimlerin erime noktaları 200 °C' nin üzerindedir. Yine metalli ftalosiyanimlerin erime noktaları metallsizlere göre daha yüksektir. Uygun süstitüyant ve metallerle ftalosiyanimin kararlılığı artırıldıkça erime noktası yüksekliği de artar ve bu değer 500-550 °C' ye kadar yüksek olabilir

Ftalosiyanimler kararlı ve kompleks bileşiklerdir.[12]

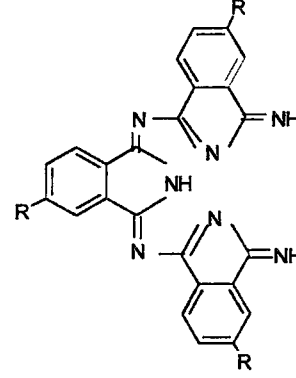
1.1.3. Oluşum Mekanizmaları

Ftalosiyanimler oluşurken bir takım ara ürünler vererek oluştuıkları gözlenmiştir. Bu ara ürünlerin oluşumu aşağıdaki gibidir;





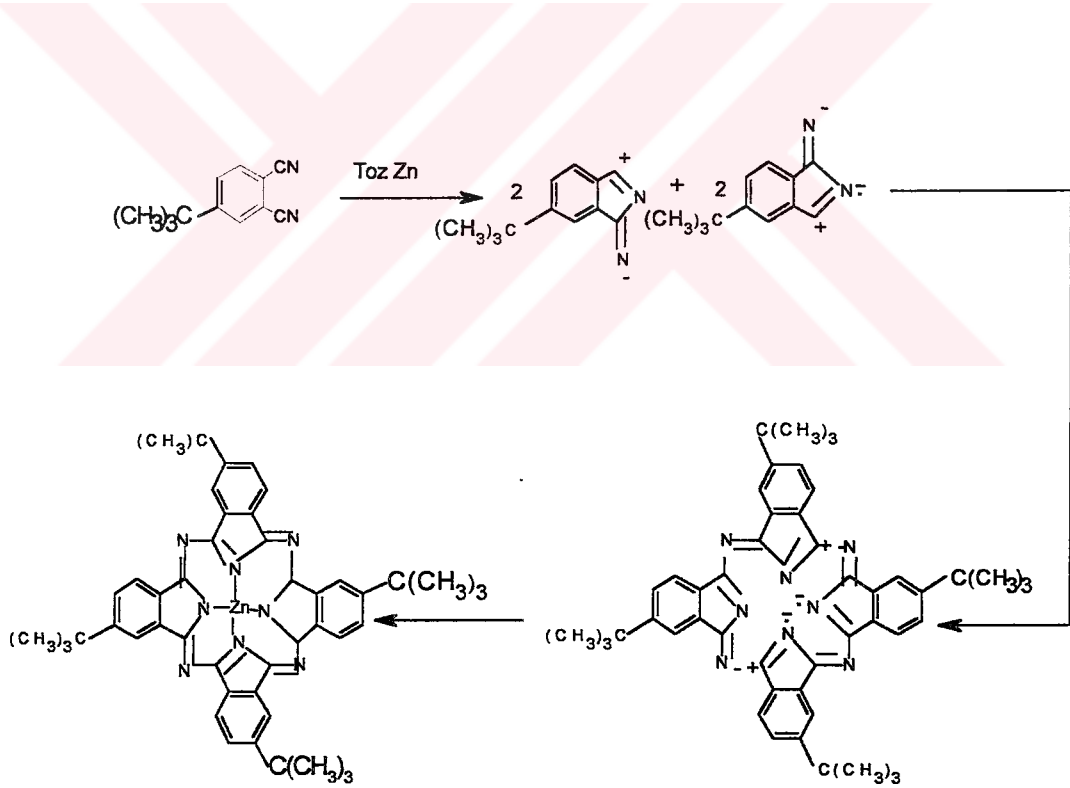
R=H ya da $\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$



R=H ya da $\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Bu duruma göre ftalosiyanimler oluşmadan önce dört ftalonitril yapısı sırasıyla; dimer, trimer, tetramer (Pc) yapılarını oluştururlar. Oluşum sırasında bu ara ürünlerin bir kısmı kanıtlanabilmiştir. Bazılarının oluşumu ise ispatlanamamıştır.

Çinkolu, tersiyerbütül süstitüentli ftalosiyanim oluşumu sırasındaki mekanizma ise aşağıdaki gibidir;

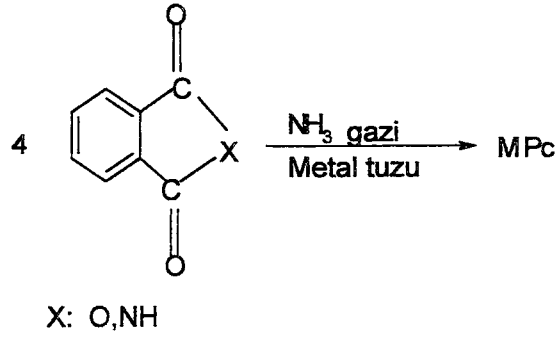


Bu mekanizmaya göre ftalonitriller, pozitif yük yoğunluğunun karbon ve negatif yük yoğunluğunun azot atomunun da toplandığı ara ürünleri içeren prezoindolik yapılara dönüştürler. Sonrada merkezde bulunacak olan metale saldırarak oluşum hızını artırırılar. [13]

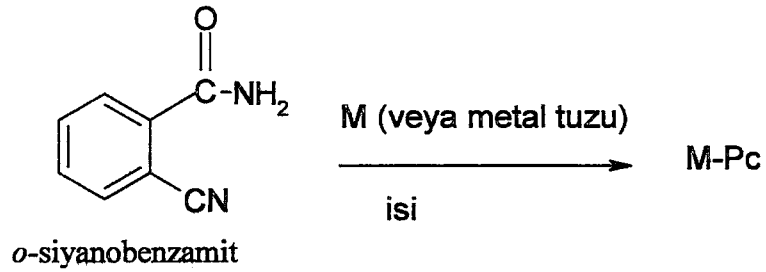
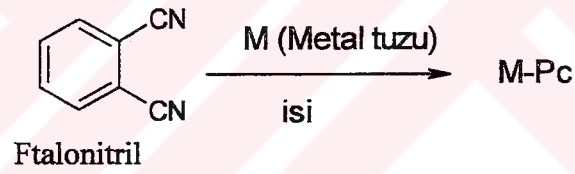
1.2. FTALOSİYANİNLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

Metalli ftalosiyanimler aşağıda belirtilen yöntemlerle hazırlanabilirler.

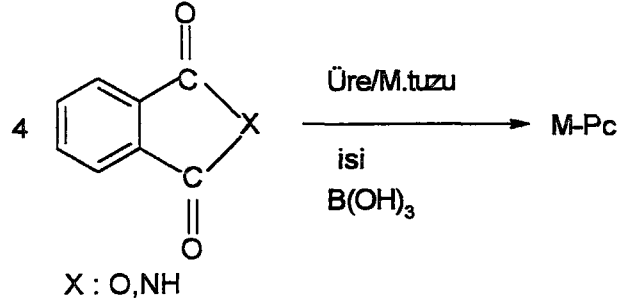
1.2.1. Bir metal tuzunun varlığında eritilmiş ftalik anhidrit ya da ftalimit içinden amonyak gazı geçirilmesiyle,



1.2.2. Metalik tuzlar ya da metaller ile *o*-siyanobenzamitler ya da ftalonitrillerin ısıtılmasından,

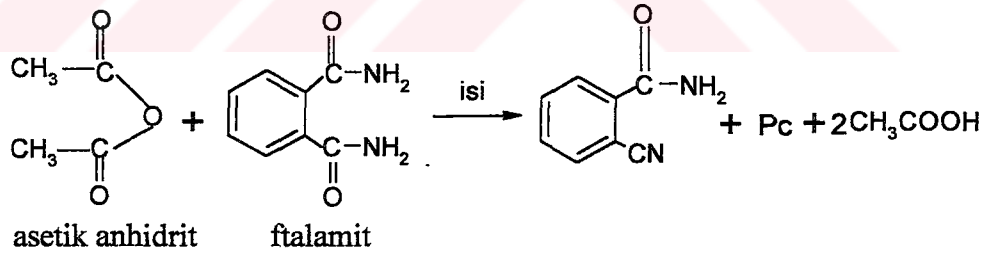


1.2.3. Ftalik anhidrit ya da ftalimitin üre ve bir metalik tuz ile ısıtılmasından,

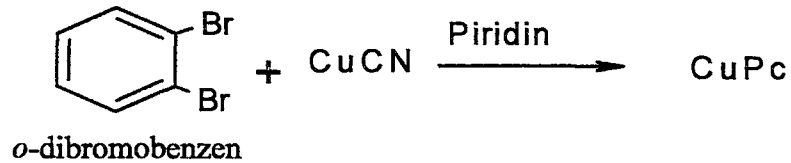


Bu tepkimede katalizör olarak borik asit kullanılmaktadır.

Literatürde, Braun ve Tcherniac tarafından yüksek sıcaklıkta asetik anhidrit ve ftalamitden *o*-siyanobenzamit'in hazırlanması sırasında yan ürün olarak bir ftalosiyanın oluştuğu belirtilmektedir.[14]



Ayrıca ftalosiyanın Cu kompleksi (CuPc) 1927'de *o*-dibromobenzen ve CuCN'nin piridindeki reaksiyonu ile Diesbach ve Von der Weid tarafından elde edilmiştir.[15]



1.3. FTALOSİYANİNLERİN KULLANIM ALANLARI

Ftalosiyanimler ilk defa boya olarak kullanılmışlardır. Daha sonra birçok farklı kullanım alanları buldular ve günümüzde de farklı alanlarda kullanılabilmeleri için üzerlerinde araştırmalar yapılmaktadır. Ftalosiyanimler ışığa, ısıya, asitlere ve alkalilere karşı dayanıklıdırlar.

- Yaygın olarak mükemmel mavi ve yeşil boya maddeleri olarak kullanılmaktadırlar.
- Tükenmez kalem mürekkeplerinde ticari olarak kullanılmaktadırlar.
- Plastik ve metal yüzeyler için renklendirici (boya maddesi) ve endüstride boya maddesi olarak kullanılmaktadırlar. (Her yıl 50000 tonun üzerinde ftalosiyanim üretilmektedir.)

Ayrıca,

- Fotokopi makinalarında ışık iletici maddeler olarak [16,17],
 - Kimyasal sensör (algılayıcı) olarak,
 - Elektrokromik görüntüleme maddesi olarak,
 - Kanser terapileri için fotodinamik (ışığa karşı duyarlı) ayırıcılar olarak ve diğer tıp uygulamaları için,
 - Optik bilgisayar okuma–yazma diskleri için ve bunlarla ilgili bilgi depolama sistemleri için,
 - Bilgisayarlarda lazer yazıcılarda kullanılırlar (bilgisayarlarda lazer yazıcılardaki fotoreseptörlerin % 90'ından fazlası ftalosiyanimlerdir.),
 - Fotovoltaik pil elementleri olarak,
 - Sülfür atıklarının kontrolü için,
 - Düşük sıcaklıkta doymuş hidrokarbonların yükseltgenmesi için,
 - Benzinin oktan sayısını artırmak için katalizör olarak kullanılmaktadırlar.[18]
- Elektriksel izolasyonun olduğu çevrelerde kullanım için de ideal optiksensörlerdir.

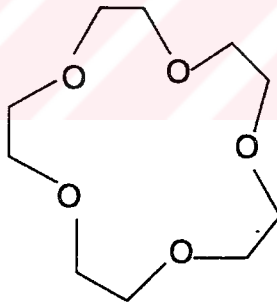
1.4. BAZI FTALOSİYANİN TÜRLERİ

1.4.1. Makrohalkalar İçeren Ftalosiyanimler

Ftalosiyanimlerin çözümlülükleri benzen halkalarına çeşitli grupların takılması ile ya da makrohalkalı polieterler ile kompleksleştirilip disodyum ve dipotasyum ftalosiyanimlerinin oluşmasıyla artırılabilir.[19,20]

Çoğu makrohalkalı polieterler, poliaminler, politiyoeterler ve benzeri moleküller merkezi hidrofilik boşluklar ile ya elektronegatif ya da elektropozitif bağlayıcı atomlar içerirler. Bu makrohalkaların dıştaki esnek iskeletleri de hidrofobik davranışlar gösterirler. Ftalosiyanimler hem alkali hem toprak-alkali metal iyonları (sert katyonlar) ve hem de geçiş-metali iyonlarının (yumuşak katyonlar) bir çoğu ile bağlanmaya uygundur. Çoğu hallerde bağlanma sırasında konformasyonel değişikliğe uğrarlar.

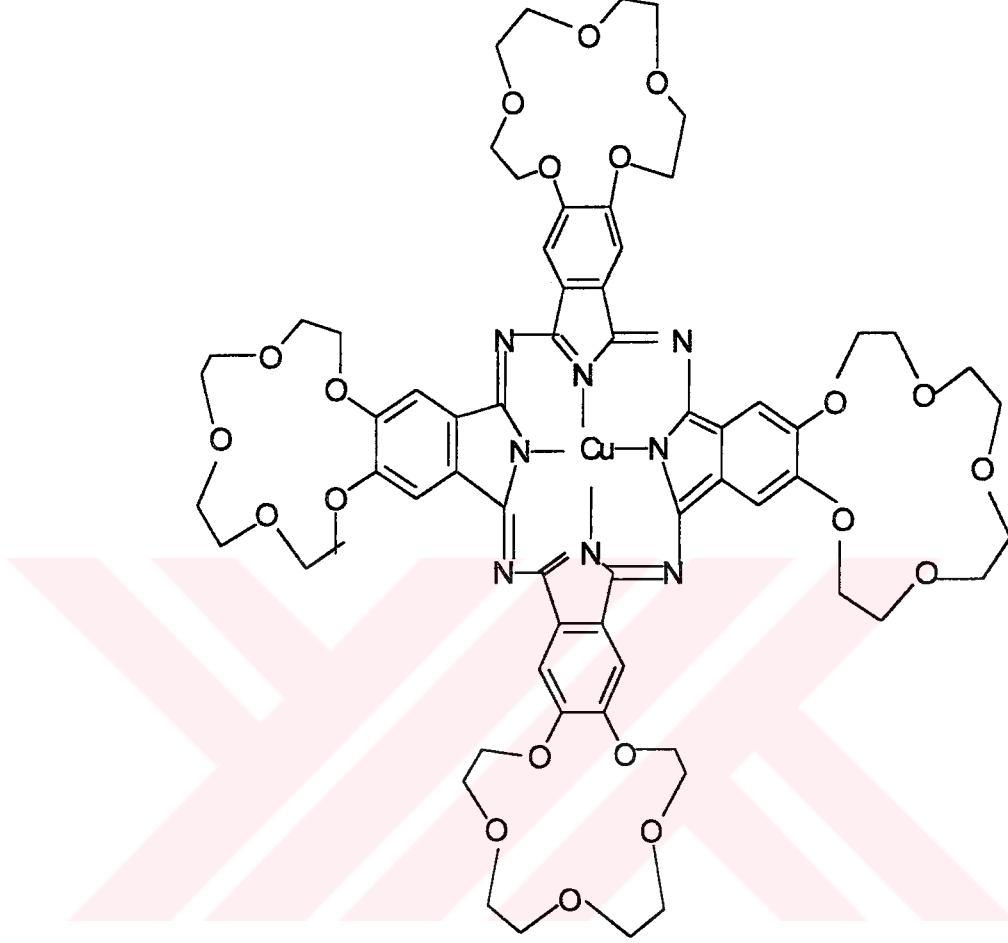
Dış yüzeylerindeki hidrofobik karakterleri onlara susuz çözümlerde çözümlenebilen iyonik yapılara dönüşmelerine ve zarlardan geçmelerine (iletimlerinin sağlanmasına) izin verir. Bu katyonların seçici olarak bağlanması, onların hem biyolojik sistemlerde aktif iyon taşıma olgusu çalışmalarında taşıyıcı moleküller olarak kullanılmasına hem de diğer uygulamalarda kullanılmasına sebep olmaktadır.



Bir taç eter (15-taç-5)

Ftalosiyanimlerin taç eter türevi makrohalkalı bileşiklerle birleşmelerinden yeni ftalosiyanim sınıfları oluşur. Bu ftalosiyanimler yumuşak ve sert metal katyonlarına bağlanabilirler ve homo ya da hetero polinükleer kompleksler oluştururlar. Bu yapılar ftalosiyanimlerin hem elektronik ve geometrik özelliklerini hem de kimyasal ve fiziksel özelliklerini etkiler.

Makrohalka olarak 15-taç-5 gupları içeren; ilk çözümler ftalosiyanın, bakır içeren bir ftalosiyandır.[21-23]



Tetrakis(benzo-15-taç-5)ftalosiyaninato bakır(II)

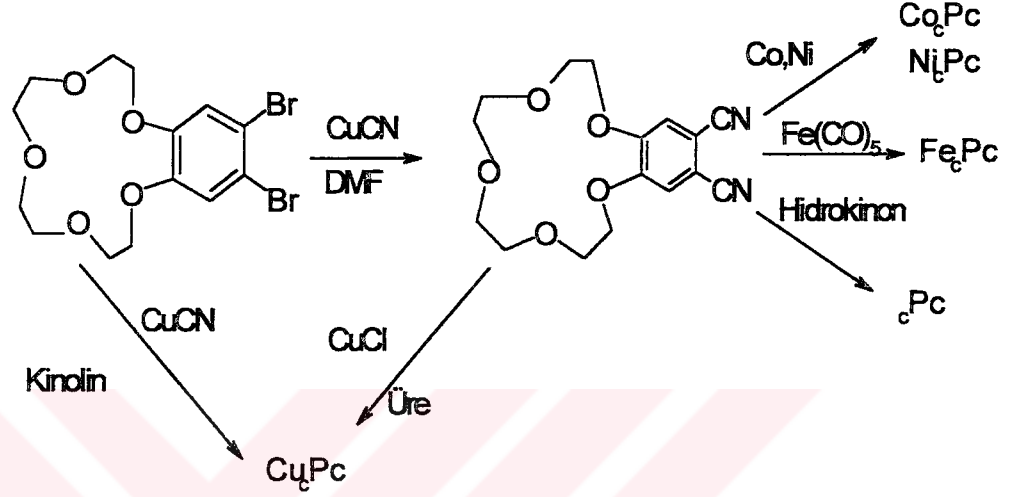
kısaca "Cu₂Pc"

Bu bileşik, 220°C'de kapalı bir tüpde çözücü olarak piridin kullanılarak CuCN ve 4,5-dibromobenzo-15-taç-5' in 8 saat kinolinde kaynatılması ile hazırlanmaktadır. Bu bileşik diklorometan, kloroform, aseton, etanol, metanol, piridin, dimetil sülfoksit ve dimetil formamitde kolayca çözünmektedir.

Cu₂Pc'nin bir sodyum kompleksi NaSCN ile metanol içindeki karışımından elde edilmektedir.[24] Cu₂Pc'nin Na⁺ ve K⁺ iyonlarına bağlanma kapasitelerini ölçmek için diklorometan içinde Cu₂Pc'ler ile potasyum ve sodyum pikratların sıvı-sıvı ekstraksiyonu uygulanmıştır. Sonuç olarak K⁺ iyonunun ekstraksiyon sabiti Na⁺ iyonununkinin iki katı olarak bulunmuştur. Potasyum iyonunun daha yüksek seçiciliğinin sebebi genelde

potasyum kompleksinin 2:1 oranında yüksek ekstrakte edilebilir olmasıdır.[25] Bu halde iki Cu_2Pc ve 4 tane potasyum iyonu arasında bir sandviç kompleks olduğu farz edilmiştir.

Metalsiz taç-eterli ftalosiyanın kompleksleri, disiyanobenzo-15-taç-5 ile hidrokinonun kapalı bir tüpte ısıtılmasıyla sentezlenebilmektedir.[26]



Benzo-15-taç-5 içeren metalli ve metalsiz ftalosiyanınların sentez yöntemleri

Geçiş-metal kompleksleri de yüksek kaynama noktalı çözücü içinde disiyano bileşiklerinden karşılık gelen metaller ile ya da karbonil kompleksleri ile hazırlanabilmektedir.

cPc ve metalli- cPc 'lerin IR spektrumları çok benzerdir. (Metaller: Cu, Ni, Co, Fe) Tek fark metalsiz- cPc 'lerin NMR spektrumlarındaki $\delta(NH)$ ve IR spektrumlarındaki $\nu(NH)$ titreşimleridir. Bu pikler metalli- cPc 'lerin spektrumlarında yoktur. Taç eter gruplarından dolayı da absorpsiyonlarda küçük değişimler vardır.

cPc 'nin ^1H-NMR spektrumunda aromatik protonlar ($\delta-8,3$ ppm) de alifatik eter protonları ($\delta 3,9-3,2$ ppm) de ve iç NH grupları protonları da ($\delta 4,8$ ppm) de görünmektedir. NH protonlarının daha yüksek alana kayması ftalosiyanın halkasının $18-\pi e^-$ sisteminin bir sonucudur.

NH protonlarının tersine, aromatik protonlar da ftalosiyanın merkezinin π -elektron halka akımından dolayı daha düşük alana kaymaktadır.

Metal- cPc komplekslerinin çeşitli organik çözücülerde çözünebilmesi bu bileşiklerin elektronik spektrumlarının araştırılmasına imkan vermiştir. Bu spektrumlar

670 nm de bir $\pi \rightarrow \pi^*$ Q-band geçişi ve 340 nm civarında $\pi \rightarrow \pi^*$ K bandları göstermektedir. Ta eterler diğerlerine nazaran kararlı sandviç tipi kompleksler oluştururlar. Potasyum ya da sodyum katyonları bulunduğu zaman dimerizasyon daha kolay gerçekleşmektedir.

cPc ve metal-cPc komplekslerinde ta eterlerin alkali metallere bağlanma yeteneği de araştırılmıştır. Bu araştırmaya ait sonuçlar Tablo 1 de grlmektedir. [27]

Tablo 1. 25° C’de organik faz içinde (kloroform) alkali-metal pikratların ekstaksiyon sonucunda elde edilme yüzdeleri

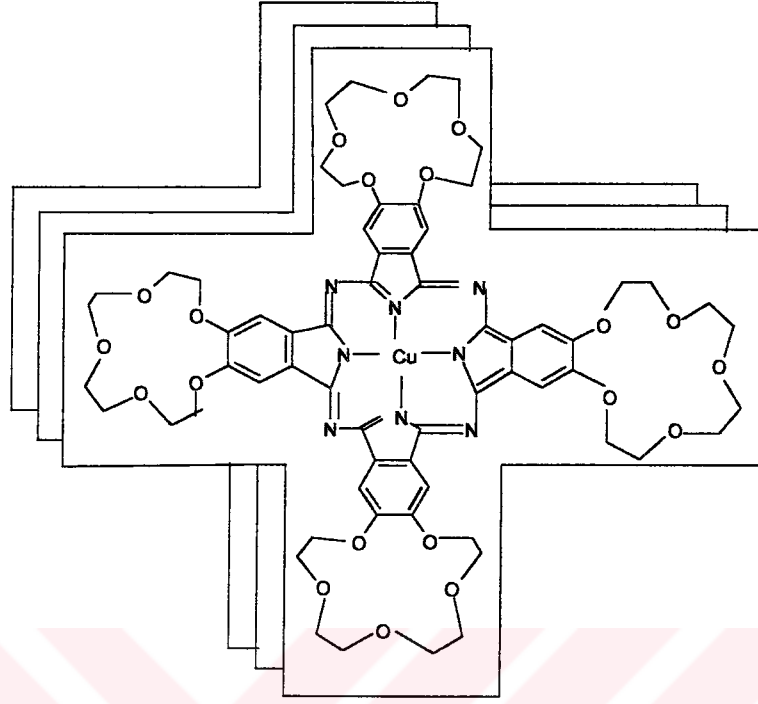
Kompleksler	K ⁺	Li ⁺	Na ⁺
Benzo-15-ta-5	18,2	33,7	0,9
cPc	12,3	90,5	4,8
CucPc	17,9	73,6	7,3
CocPc	5,4	89,3	2,8
NicPc	7,2	92,4	2,6
FecPc	13,8	90,4	6,5

Tüm bileşikler en yüksek ilgiyi K⁺a göstermektedirler ve CocPc’nin seçiciliği potasyum için en yüksektir.

Termogravimetrik analiz (TGA) ve Diferansiyel termal analiz (DTA) kullanılarak cPc ve metal-cPc komplekslerinin termal kararlılıkları araştırıldığında ilk bozunma sıcaklığının H₂>Co>Fe>Ni sırasında azaldığı grlmektedir.

Metal-cPc komplekslerinin molekül kütlelerinin bağlı yksekliliğine rağmen, yüksek vakumda bozunmadan sblimleştirilebilirler. Bu da ta eterlerin ftalosiyaninlerle birleşmeleri sonucu daha kararlı moleküller oluştuğunu kanıtlar.[28]

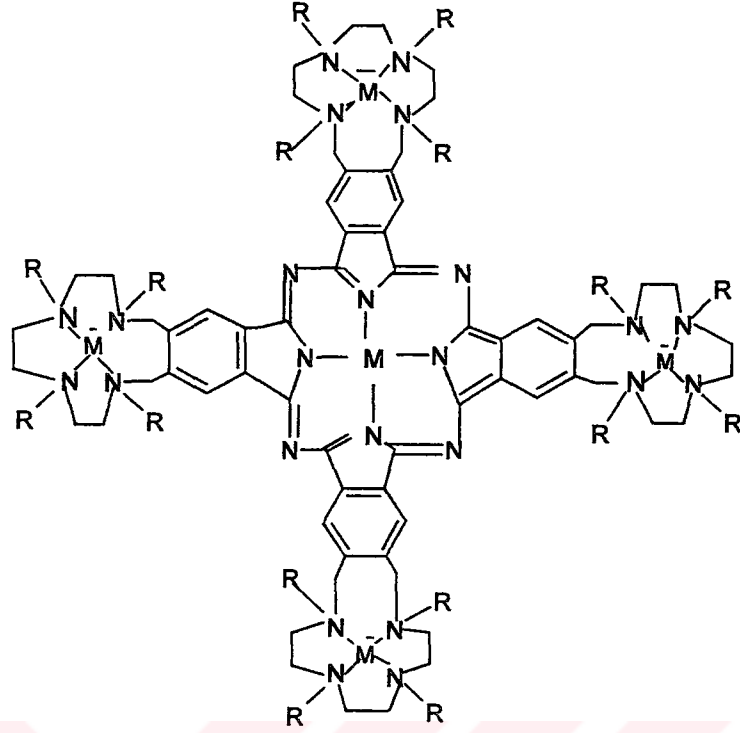
CucPc ve cPc’nin her ikisi de iyon kanalları içeren mezofazlar oluşturmaktadır. Bu zellik X-ışınları yöntemi ile kanıtlanmıştır. Metalsiz-cPc ve CucPc ftalosiyaninleri için katı fazlar ortorombik yapıdadırlar. Bu formlarda iki boyutlu dikdörtgen şeklindeki düzlemleri sübstitüye ftalosiyaninlerin aşağıda grldğu gibi oluklu düzlem oluşturmaşına yol açmaktadır.[29]



Mezofazlarda ftalosiyanın halkaları ve taç eter makrohalkaları yaklaşık olarak aynı düzlemedirler. Şaşırtıcı şekilde taç eter halkaları ve Pc türevleri aynı hizaya gelmektedirler. Mezofazlarda iyon kanalları oluşur fakat taç eterlerin ara uzaklıkları kristal formdan daha geniştir. “Kristal” ve “Mezomorfik” formların her ikisi de iyon kanalları ile toprak alkali ve alkali katyonlarının göçlerine müsade eder şekilde oluşur. Bu bir boyutlu iyon göçü bilgi depolama ve iyonoelektronik yayılıma yol açmaktadır. [30,31]

* 4A gurubu metal-cPc komplekslerinin termal kararlılığı onlara karşılık gelen geçiş metal cPc türevlerinden daha fazladır. Bu ftalosiyanınlar yarı iletken özellik gösterirler.

Makrohalkalar içeren ftalosiyanınlar ile makrohalkalar arasına da metaller bağlanabilir ve aşağıda görüldüğü gibi polimerkezli kompleksler oluşturulabilir.



R: H, Ts

M: Cu, Ni, Co

M': Ni

R, guruplarının Ts olması halinde Pc'nin çözünürlüğü artar.

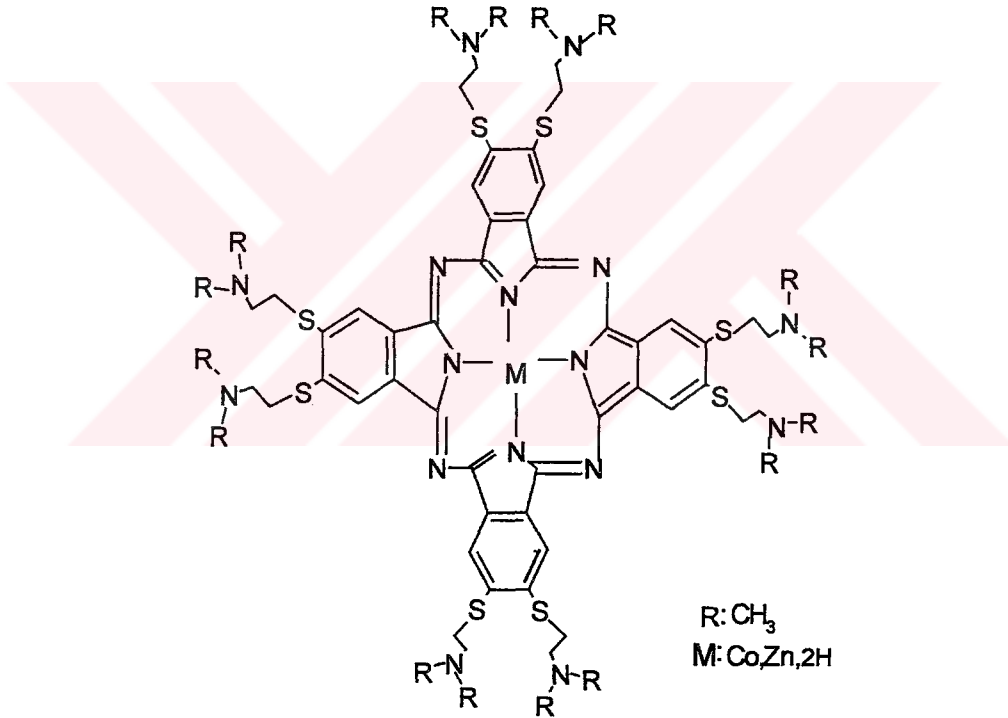
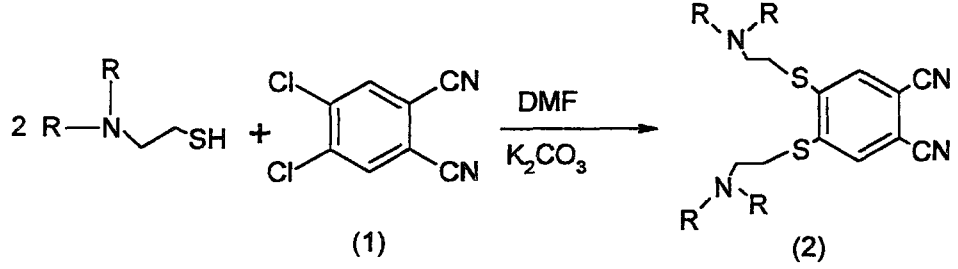
1.4.2. 2-Dimetil ya da 2-Trimetilaminoetiltiltiyo Sübstitüyentleri Taşıyan Ftalosiyeninler

Ftalosiyeninlerin genel organik çözücülerde çözünmüyor oluşu çoğu uygulamalar için güçlükler neden olur. Bu nedenle çözünebilen ftalosiyenin türevlerinin sentezi önemlidir.

Oysa hacimli guruplar [32] ya da uzun alkil zincirleri [33] ile çevresel sübstitüsyon (ftalosiyenindeki benzen halkalarına) ftalosiyenin ürünlerinin apolar çözücülerde çözünmesine yol açar. Sülfonil [34], karboksil [35] ya da amino [36] guruplarının eklenmesiyle suda çözünebilen türevler hazırlanmaktadır. Kuaternize amonyum gurupları geniş bir pH aralığında çözünürlük sağlamak için özellikle uygun olmaktadır. [37,38]

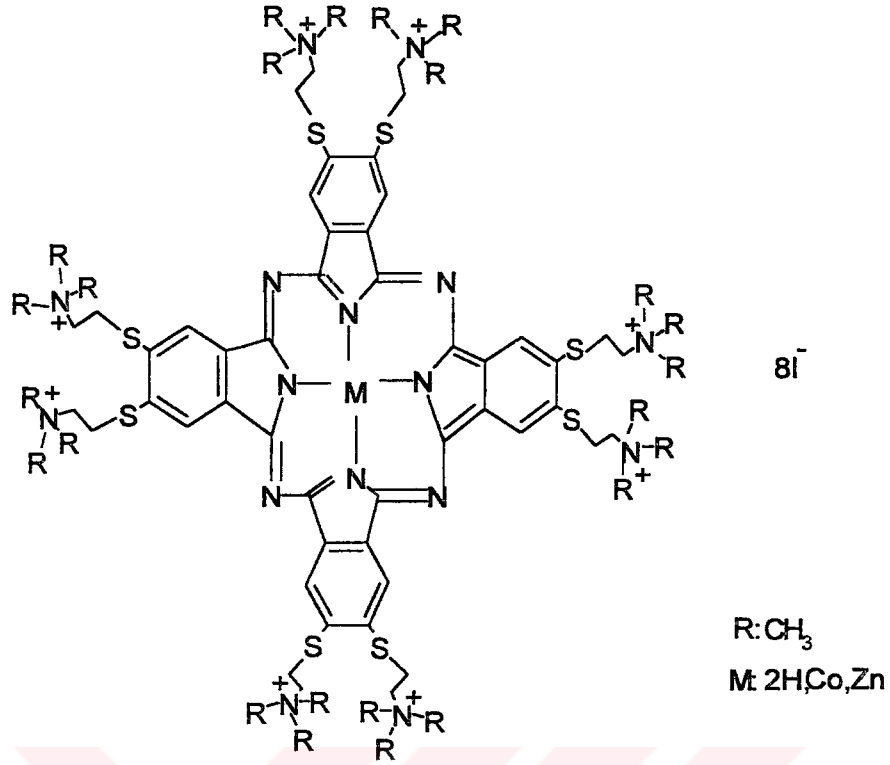
Bu amaçla, 1,2-dikloro-4,5-disiyanobenzen (1), baz katalizörlü nükleofilik aromatik yer değiştirme [39,40] ile 4,5-disübstitüeftalonitril türevleri hazırlamak için

kullanılmaktadır. (1) ve 2-dimetilamino etantiyolden 1,2-bis-(2-dimetilamino)etiltiyolo-4,5-disiyanobenzen (2) aşağıdaki yöntemle hazırlanmaktadır. Tepkime kuru DMF de 50 °C'de N₂ atmosferi altında yapılmaktadır. Tepkime süresince K₂CO₃ 'ın aşırısı eklenerek amino gruplarının tamamen nötralize edilmesi sağlanmıştır.



Oktakis-(2-dimetilamino)etiltiyofthalosiyanimato metal(II)

Benzen halkasında, sülfonyum ya da kuaterner amonyum gruplarının bulunması ftalosiyanimin türevlerinin suda çözünmesini sağlar. Ftalosiyaniminde M= 2H, Co ve Zn olduğu zaman kloroform içinde metil iyodür ile etkileştirilirse, hirsoskopik Pc'ler üretilir.

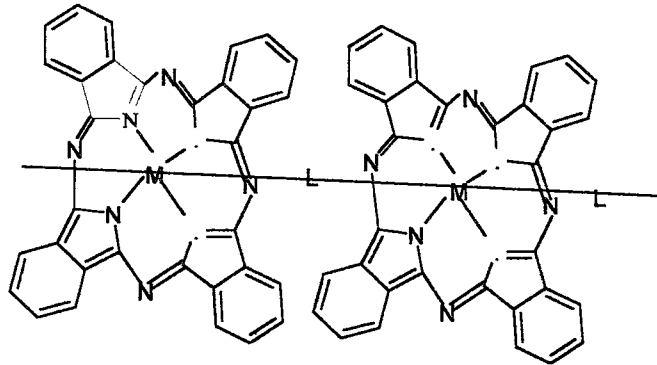


Oktakis-[(2-trimetilamino)etiltiyoftalosiyanimato metal(II)] oktaiyodür.

1.4.3. Polimerik Ftalosiyanimler

Ftalosiyanimler çoğunlukla iki tip polimer oluşturabilirler. Bunlardan birisi “yüz-yüze yönelmiş polimerler”dir.

Bu polimerler diğer bifonksiyonel organik ve inorganik ayıraçlar ile metal-Pc’lerin reaksiyonundan elde edilebilirler.



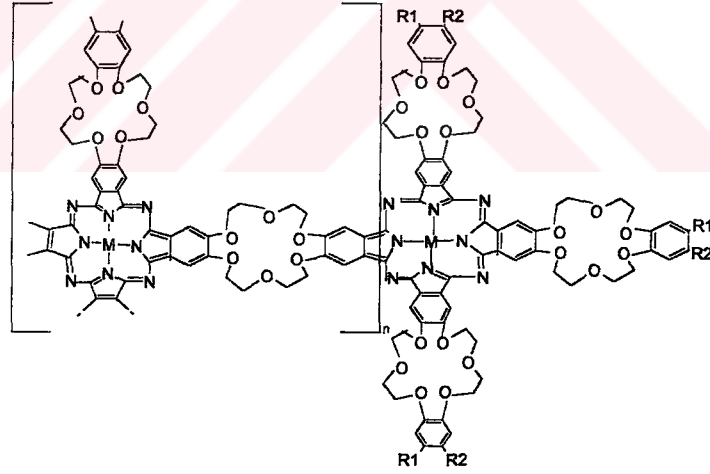
*yüz-yüze bir ftalosiyanim polimeri.

Ftalosiyanimlerdeki metaller genellikle Si, Ge, Sn dır. Halojenlerle güçlendirilmiş bu polimerlerin elektrik iletkenliği artırılmıştır.

Ftalosiyanim polimerlerinin ikinci tipi “ađ polimerler”dir. Böyle polimerler ideal olarak bis(ftalonitril) monomerlerinden oluşur. Bu polimerizasyon ilk olarak 3,3',4,4'-tetrasiyanodifenil eter kullanılarak bir heterojen füzyon reaksiyonundan gerçekleştirilmiştir.[41] Bis(ftalonitril)'lerin metalsiz-Pc polimerlerine dönüştürülmesinde hidrokinoon gibi bir proton verici indirgen kullanılmaktadır.[42]

Ta eterlerle ilgili metalsiz ve metal içeren ađ polimer ftalosiyanimlerin ilk örnekleri tetrabromodibenzo-18-ta-6 [43-45] den sentezlenmiştir. Polimerizasyon tepkimeleri kapalı bir tp içinde çözücü olarak piridin ile gerçekleşmektedir. Polimerizasyon derecesine tetrabromo / CuCN oranının etkisini görmek için üç farklı oran uygulanmış ve izole edilen polimerlerin verimlerinin CuCN'n artmasıyla arttığı gözlenmiştir.

Ftalosiyanimlerin alkalilere bağlanma özellikleri de araştırılmış ve dibenzo-18-ta-6 birimlerinin kompleks oluşturmak için K⁺a gösterdiği eğilimin Na⁺a gösterdiğinden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.[46]



*ađ polimer

M: 2H, Cu, Ni, Co, Fe R1, R2: CN

1.4.4. Asimetrik Ftalosiyanimler

Klasik ftalosiyanimler arasında, simetrik olmayanların sentezlenmesi yeni metodların gelişmesinde önemli amaçlardandır.

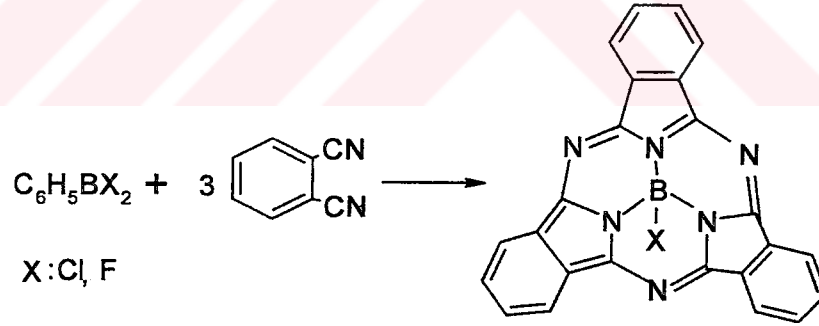
Üç metodla simetrik olmayan ftalosiyanimler hazırlanabilir.

i) Polimer destekli yol, bu simetrik olmayan Pc'lerin hazırlanmasında uygun bir yöntem değildir.[47-50]

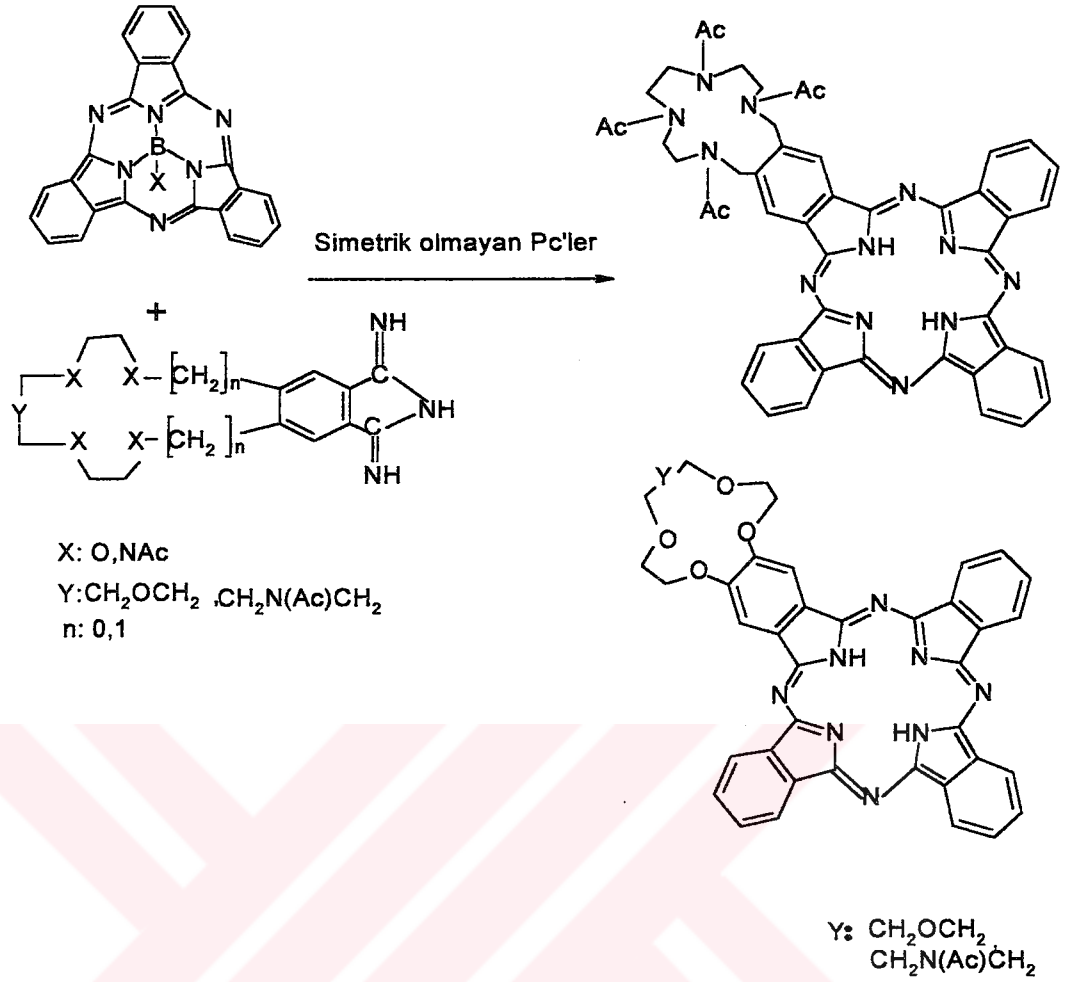
ii) Homojen karışımli kondensasyon yolu, farklı ftalonitrillerin kondensasyonu ile simetrik olmayan ftalonitrillerin oluşumunun normal metodudur. Ftalosiyanim karışımı kromatografik yöntemlerle ayrılır.[51,52,53]

iii) İkincil ftalosiyanim yolu (subftalosiyanim), alkoksi süstitüyentli ftalosiyanimlerin hazırlanması için uygun değildir.[54]

15-taç-5, monoaza-15-taç-5 ve tetraza-siklotetradekan'ın iminoizindolin türevleri ile boran kompleksinin tepkimesinden bir tek makrohalka süstitüyenti içeren simetrik olmayan ftalosiyanimler sentezlenmiştir.[55]



* Heksazaboran kompleksinin sentezi



1.5. Çalışmanın Amacı

Çok değişik amaçlarla kullanım alanı bulmuş ftalosiyanimler için en istenmeyen özellikleri normal çözücülerdeki çözünürlüklerinin azlığıdır. Bu tür bileşiklerin çözünürlüklerinin artırılması için ya uzun alkil zincirleri ya da moleküldeki simetriyi bozmak gerekmektedir.

Bu nedenle hem asimetric ftalosiyanimler hem de simetrik ancak alkil grupları bulunan ftalosiyanimlerin sentezlenmesi amaçlanmıştır.

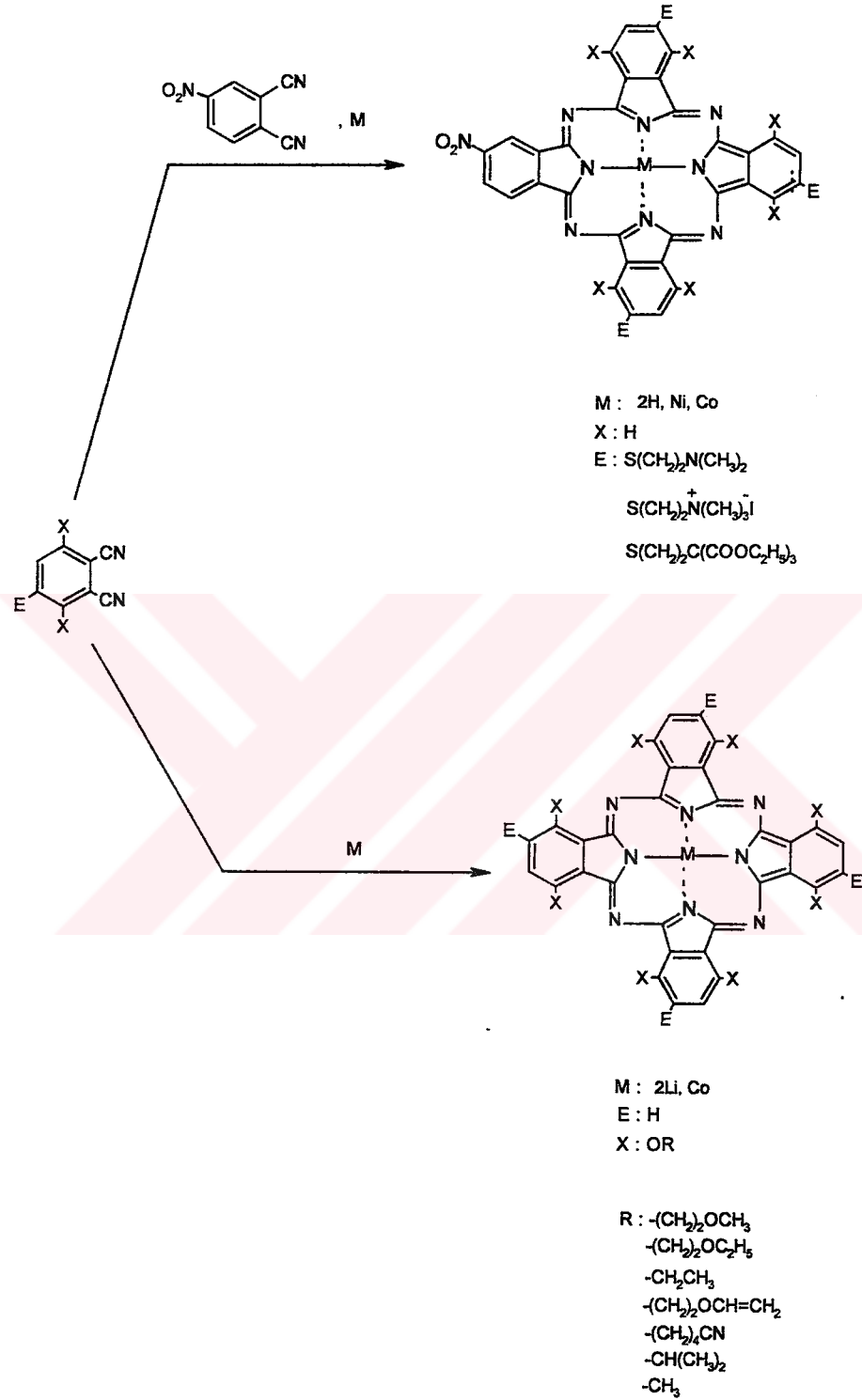
2. DENEYSEL BÖLÜM

2.1. Genel Bilgiler

İlk önce ftalosiyanın sentezinde kullanılacak olan ftalonitril türevleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu ftalonitrillerden yola çıkılarak ftalosiyaninler hazırlanmıştır. Ftalosiyaninlerin hazırlanması sırasındaki çalışmalar inert atmosferde gerçekleştirilmiştir. Bunu sağlamak için cam malzemeler kullanılmadan önce sıcak halde vakumlanarak havası boşaltılmış ve argon gazı ile doldurulmuştur. Reaktif ve çözücüler literatür yöntemlerinden yararlanılarak kurutulmuştur.[56]

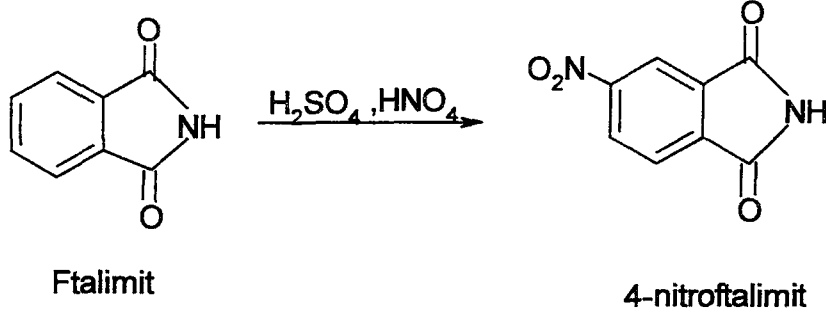
Bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları, trifluorasetik asit (TFA), döterokloroform (CDCl_3) veya dimetil sülfoksit (DMSO-d_6) içerisinde alınmıştır. Örneklerin FT-IR spektrumları, Mattson 1000 cihazında KBr ile disk haline getirilerek, UV-VIS spektrumları da Shimadzu UV-1601 model spektrofotometre cihazında alınmıştır. Elementel analizler TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarı, Fırat Üniversitesi (LECO CHM-S 932) veya İnönü Üniversitesi (LECO CHM-S 932) laboratuvarlarında yaptırılmıştır. Bazı bileşiklerin kütle spektrumları TÜBİTAK-MAM (Marmara Araştırma Merkezi) da yaptırılmıştır. Bileşiklerin Erime Noktaları, Elektrotermal 9200 Elektrikli erime noktası cihazında alınmış ve düzeltilmemiştir.

2.2. Ftalosiyenin ve Türevlerinin Sentezi



Şema 2.1 : Sentez edilen ftalosiyaninler ve türevlerinin şematik gösterimi.

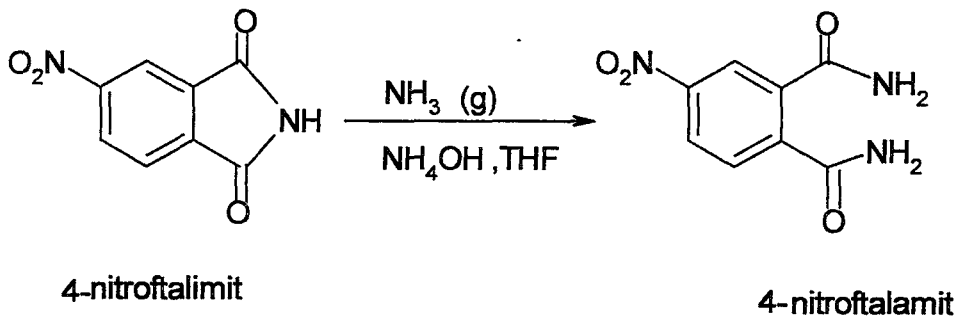
2.3. 4-Nitroftalimit, 1, Sentezi



Dumanlı HNO_3 (25 mL) ve H_2SO_4 (100 mL) karışımına sıcaklık 15-20 °C geçmeyecek şekilde azar azar ftalimit (20 g; 136 mmol) eklendi. Ekleme yaklaşık 1 saat sonunda tamamlandı. Bu esnada karışımın renginin sarardığı gözlemlendi. Ftalimidin çözünme işlemi bitince karışım 0 °C' ye soğutulup 500 g buzlu su üzerine dökülerek çöktürüldü. Çöken sarı renkli ürün vakum yardımıyla süzüldü ve çözelti asitliği giderilinceye kadar su ile yıkama işlemine devam edildi. Asitliğin giderildiği turnusol kağıdı ile kontrol edildi. Ham ürün 450 mL C_2H_5OH de kristallendirilerek saflaştırıldı.

Verim: 14,9 g %57 e.n: 195 °C

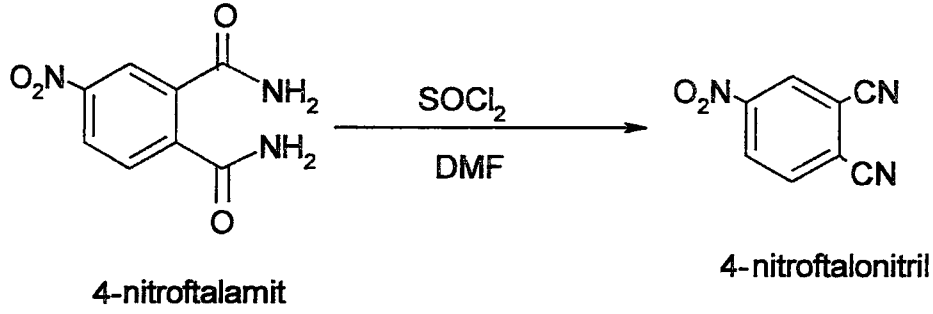
2.4. 4-Nitroftalamit, 2, Sentezi



4-nitroftalimit (10 g; 260 mmol) 100 mL THF da çözüldü. Karıştırılarak 40 °C'ye kadar ısıtılan çözeltiye 72 mL % 25' lik amonyak çözeltisi eklendi. Bu arada sarı renkli çökelti oluşumu gözlemlendi. Karışımın içinden amonyak gazı geçirildi. Buzdolabında bekletilen karışımdan sarı renkli ham ürün çöktürüldü. Süzülerek ayrılan sarı renkli katı saf su ve etanolde yıkanarak etüvde 110-120 °C de kurutuldu.

Verim: 6 g %55 e.n: 197 °C

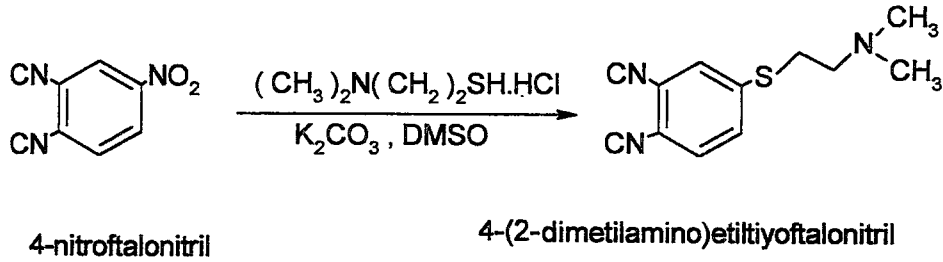
2.5. 4-Nitroftalonitril, 3, Sentezi



İki boyunlu bir tepkime kabına kurutulmuş DMF (45 mL) konarak argon atmosferinde 0 °C' ye soğutuldu. Basınç dengeli damlatma hunisi ile SOCl₂ (4,4 mL) iç sıcaklık 5 °C' yi geçmeyecek şekilde damla damla eklendi. Bu sırada çözeltinin renginde sararma gözlemlendi. 4-nitroftalamit (6 g; 28,7 mmol) azar azar bu karışıma eklendi. Tuz-buz banyosunda karışım bir saat karıştırıldı. Karışım iki saatte oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra yaklaşık 300 g buzlu suya dökülerek çöktürüldü. Çöken beyaz renkli ham ürün vakum yardımıyla süzüldü ve önce saf suyla sonra 150 mL %5' lik NaHCO₃ çözeltisiyle ve tekrar saf suyla yıkanarak kurutuldu.

Verim: 3.7 g %75 e.n: 141 °C

2.6. 4-(2-Dimetilamino)etilftalonitril, 4, Sentezi

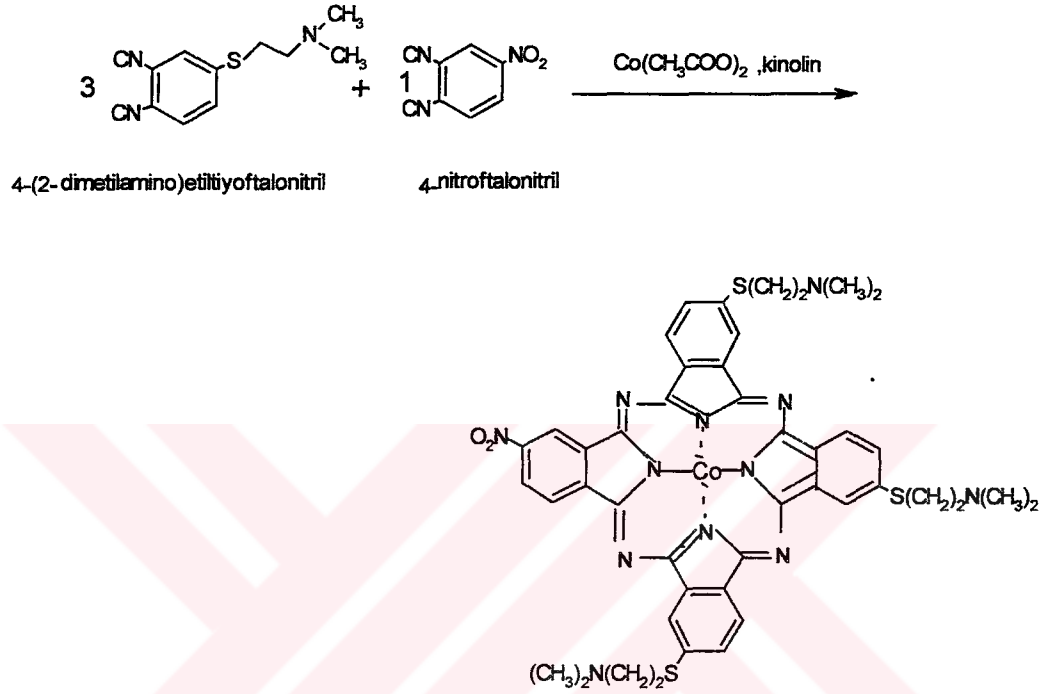


4-Nitroftalonitril (3,6 g; 21 mmol) susuz DMSO (45 mL)da çözüldü. Ar gazı altında 2-dimetilaminoetantiyol hidroklorür (3,24 g; 22,9 mmol) eklendi ve 10 dakika karıştırıldıktan sonra ince öğütülmüş susuz K₂CO₃ (4,3 g; 31,2 mmol) etkili bir karıştırma ile 2 saat boyunca azar azar eklendi. Bu arada rengin bordo olduğu gözlemlendi. Bu karışım oda sıcaklığında 72 saat boyunca karıştırıldıktan sonra çözücü su banyosunda 100 °C' de düşük basınç altında uçuruldu. Üzerine 30 mL su eklendi. Su fazı diklormetan ile ekstrakte edildi (3x15 mL). Ekstraktlar birleştirilip % 15' lik

NaHCO₃ çözeltisi ile yıkandı ve Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Ham ürün etanolde (15 mL) kristallendirildi.

Verim: 2,4 g %49 e.n: 112 °C

2.7. 2-Nitro-9,16,23-tri(2-dimetilamino)etiltiyofalosiyanimato kobalt (II), 5, Sentezi

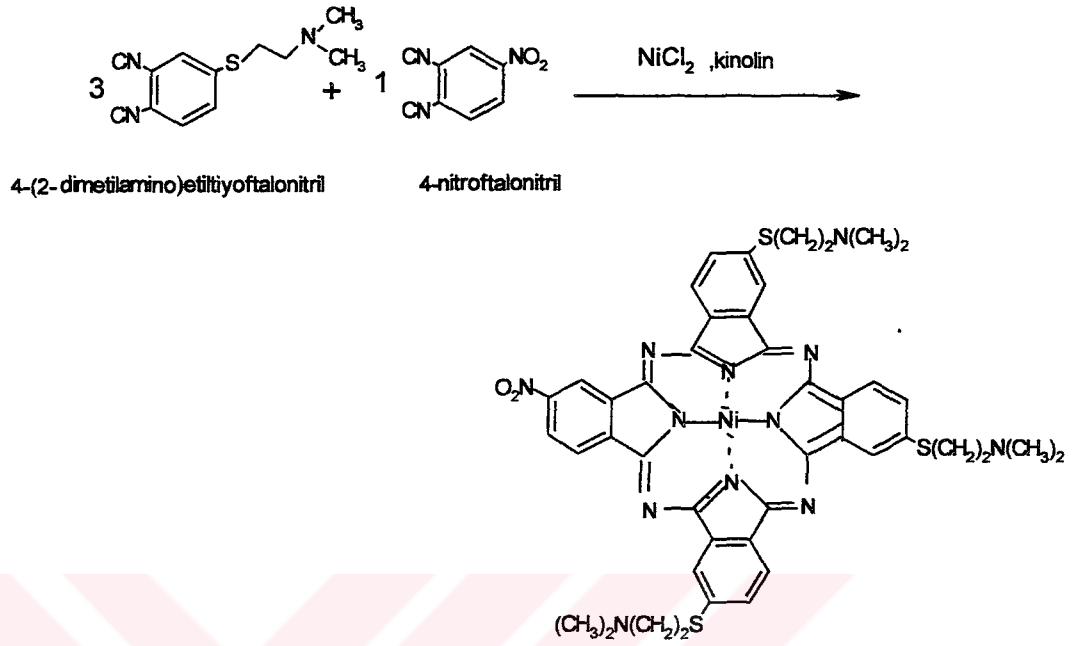


4-(2-dimetilamino)etiltiyofalonitril (0,2 g; 0,87 mmol), 4-nitroftalonitril (0,05 g; 0,29 mmol), kuru Co(CH₃COO)₂ (0,052 g; 0,29 mmol) ve kinolin (0,6 mL) 155 –160 °C de tepkime kabı içinde 6 saat argon gazı altında etkili bir karıştırma ile beraber geri soğutucu altında kaynatılarak ftalosiyanine dönüştürüldü.

Tepkime kabı içindeki karışım aseton kullanılarak çöktürüldü. Ham ürün 10 saat etanolde kaynatılıp süzöldükten sonra kurutuldu.

Verim: 0, 145 g % 54 e.n: >300 °C

**2.8. 2-Nitro-9,16,23-tri(2-dimetilamino)etiltiyofalosiyanimato nikel(II), 6,
Sentezi**



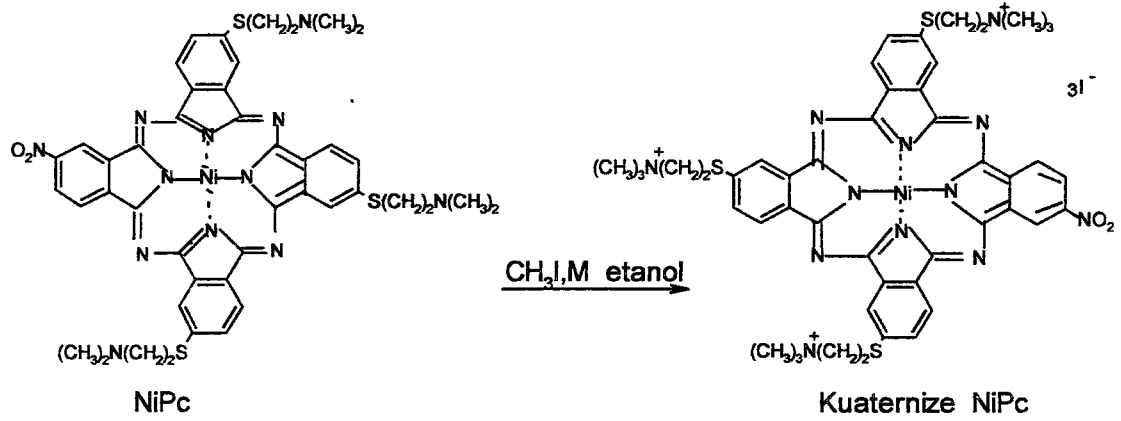
4-(2-dimetilamino)etiltiyofaloniitril (0,2 g; 0,87 mmol), 4-nitroftaloniitril (0,05 g; 0,29 mmol), kuru NiCl₂ (0,07 g; 0,29 mmol) ve kinolin (2 mL) 155-160 °C' de argon atmosferinde geri soğutucu altında 6 saat kaynatıldı. Koyu yeşil renkli çözelti içine aseton eklenerek ftalosiyanınin çökmesi sağlandı. Çöken ftalosiyanın (NiPc) süzülerek kurutulduktan sonra 20 mL etanolde 10 saat kaynatılarak süzüldü ve tekrar kurutuldu.

Verim: 0,2 g

%74

e.n: >300 °C

2.9. 2-Nitro-9,16,23-tri(2-trimetilamino)etiltiyofalosiyaninato nikel(II) triiyodür, 7, Sentezi



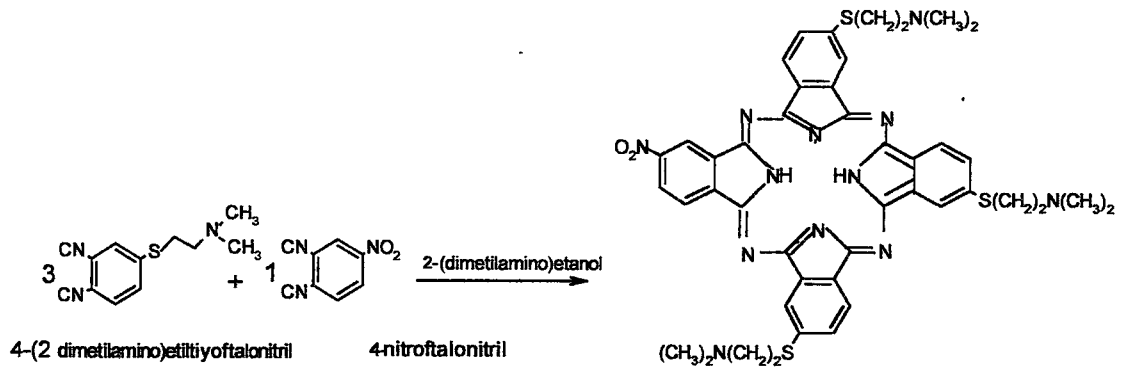
NiPc (0,2 g; 0,2 mmol), CH_3I (0.036 mL; 0,6 mmol), mutlak (20 mL) etanol argon atmosferinde geri soğutucu altında ve 4 saat kaynatıldı. Oluşan çökelti süzülerek ayrıldı ve etanolde yıkandı. Daha sonra birkaç saat etanolde kaynatılarak süzülüp kurutuldu.

Verim: 0,153 g

% 57

e.n.: >300 °C

2.10. 2-Nitro-9,16,23-tri(2-trimetilamino)etiltiyofalosiyanın, 8, Sentezi



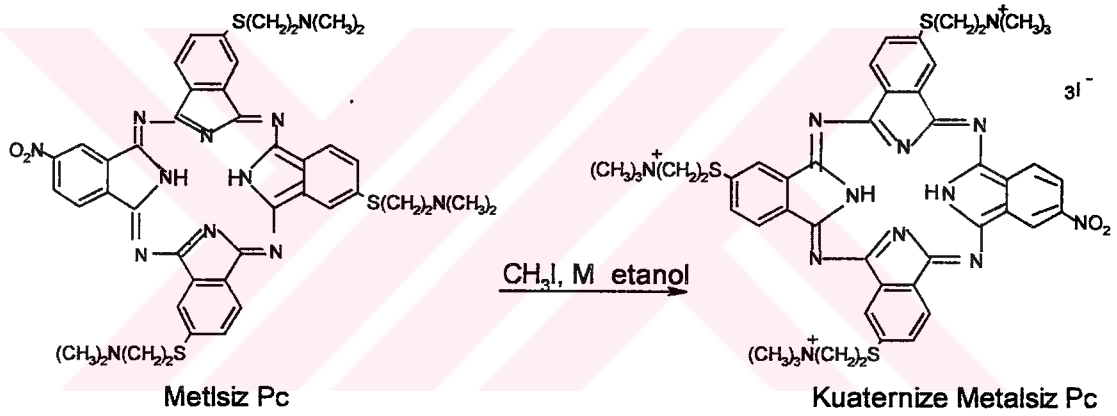
4-(2-dimetilamino)etiltiyofalonitril (0,5 g; 2,16 mmol), 4-nitroftalonitril (0,13 g; 0,72 mmol) ve 2-(dimetilamino)etanol (2 mL) tepkime kabı içerisinde konularak argon atmosferinde geri soğutucu altında 30 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli ftalosiyanın başlangıç safsızlıklarını uzaklaştırmak için alkolde çözülerek aseton içerisinde damla damla eklendi ve tekrar çöktürüldü. Bu çökelti süzülerek kurutuldu. Kurutulan ftalosiyanın (metalsiz Pc) (3:2) C₂H₅OH/CH₂Cl₂ karışımıyla silikajel üzerinden kolondan geçirildi.

Verim: 0,105 g

% 17

e.n: >300 °C

2.11. 2-Nitro-9,16,23-tri(2-trimetilamino)etiltiyoftalosiyanın triiyodür, 9, Sentezi



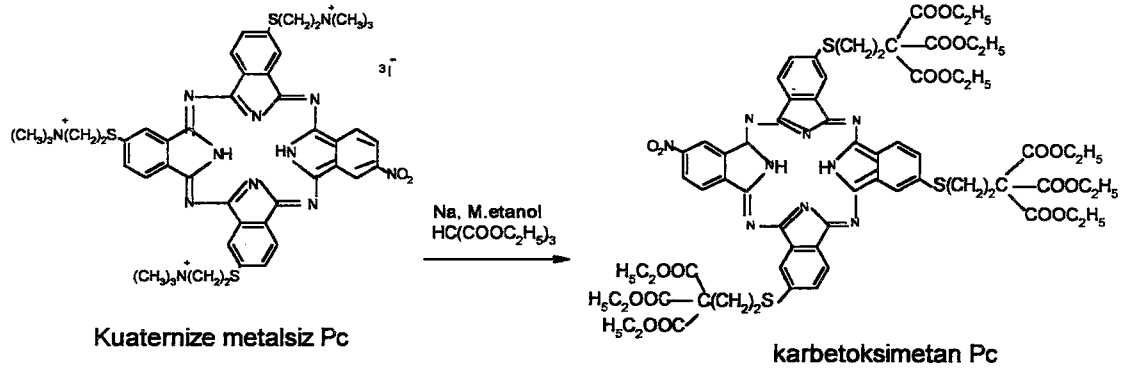
Metalsiz Pc (0,4 g; 0,46 mmol), CH₃I (0,1 mL; 1,62 mmol) ve mutlak etanol (20 mL) tepkime kabı içerisinde konuldu. Argon atmosferinde geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Karışım soğuduktan sonra süzülüp etanolle yıkanarak kurutuldu.

Verim: 0,2 g

% 34

e.n: >300 °C

2.12. 2-Nitro-9,16,23-tris(2-trikarbetsimetan)etiltiyofalosiyenin, 10, Sentezi



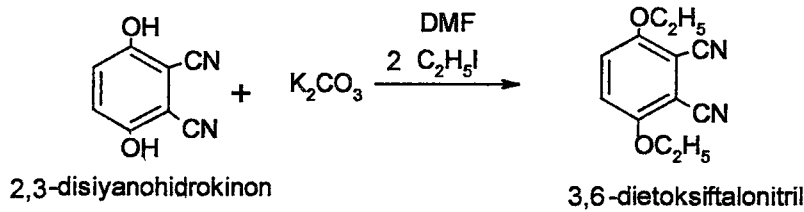
Tepkime kabı içerisinde mutlak (30 mL) alkol ve Na metali (2,5 g; 0,11 mmol) konuldu. Çözünme esnasında aşırı ısınma olduğundan deney kabının etrafı soğuk su banyosu ile soğutuldu. Çözünme tamamlandıktan sonra deney kabı soğutulduktan sonra içerisine kuaternize metalsiz Pc (0,2 g; 0,155 mmol) ve trikarbetsimetan (0,11 mL; 0,51 mmol) eklendi ve geri soğutucu altında 1,5 saat kaynatıldı. Bu süre içerisinde hızlı bir gaz çıkışı gözlemlendi. Trimetilamin, gazı tepkime ortamından uzaklaştırıldı. Kaynama devam ederken önce 5 mL su on dakika sonra 5 mL % 40' lık NaOH çözeltisi eklendi. Bu şekilde ısıtma ve karıştırma işlemi 2 saat daha sürdürüldü. Bu süre boyunca yine gaz çıkışı gözlemlendi. Karışım deriştirilerek 2 kere dietil eter (2x15 mL) ile ekstrakte edildi. Eterde çözünen kısım derişik HCl eklenerek asitlendirildi. Çöken ftalosiyenin süzülerek ayrıldı. Kurutulduktan sonra (1:2) oranında C₂H₅OH/CHCl₃ çözücü karışımı ile silikajel üzerinden kolon uygulanarak saflaştırıldı.

Verim: 0,031 g

% 14

e.n: >300 °C

2.13. 3,6-Dietoksiftalonitril, 11, Sentezi

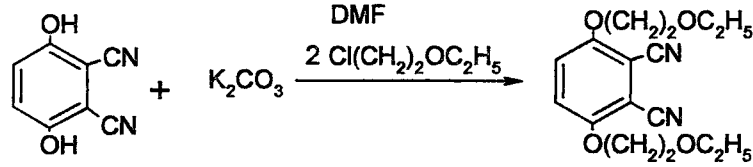


Uygun bir balon içerisinde 2,3-disiyanohidrokinon (0,5 g; 3,13 mmol), K₂CO₃ (1,8 g; 13 mmol) ve 5 mL DMF konuldu. Karışım 80 °C de geri soğutucu altında 1 saat karıştırılarak çözüldü. Bu süre sonunda balon içerisinde etil iyodür (0,51 mL; 6,34 mmol

) eklendi. Bu karışım 80 °C' de geri soğutucu varlığında 6 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına getirilen balonun içerisine 100 mL su eklenerek ürünün çöktürülmesi sağlandı. Çökelti süzüldü. Süzülen madde 20 mL etanol içinde kristallendirildi.

Verim: 0,57 g % 85 e.n: 209-211 °C

2.14. 3,6-Di(2-etoksietoksi)ftalonitril, 12, Sentezi



2,3-disiyanohidrokinon

3,6-di(2-etoksietoksi)fatolnitril

Uygun bir balon içerisine 2,3-disiyanohidrokinon (0,5 g; 3,13 mmol), K_2CO_3 (1.8 g; 13 mmol) ve 5 mL DMF konuldu. Karışım 80 °C de geri soğutucu altında 1 saat karıştırılarak çözüldü. Sonra balon içerisine 2-kloretil etil eter (0,7 mL; 6,26 mmol) eklendi ve karışım aynı şekilde 6 saat karıştırıldı. Balon soğutulduktan sonra içine 100 mL su eklendi. Oluşan çökelti süzülerek 20 mL alkolde kristallendirildi.

Verim: 1,3 g % 68 e.n: 205-207 °C

2.15. 3,6-Di(2-feniletoksi)ftalonitril, 13, Sentezi



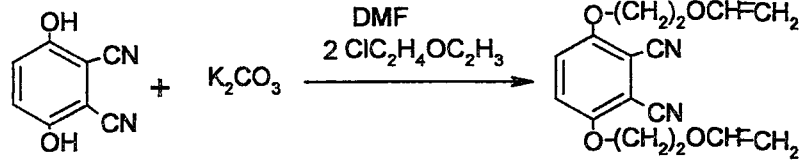
2,3-disiyanohidrokinon

3,6-(2-feniletoksi)ftalonitril

Uygun bir balon içerisine 2,3-disiyanohidrokinon (0,5 g; 3,13 mmol), K_2CO_3 (1.8 g; 13 mmol) ve 5 mL DMF konuldu. Karışım 80 °C de geri soğutucu altında 1 saat karıştırılarak çözüldü. Sonra balon içine 2-feniletıl bromür (0,9 mL; 6,26 mmol) eklendi ve karışım 6 saat karıştırıldı. Karışım soğutulularak içine 100 mL su eklendi. Oluşan çökelti süzülerek 20 mL etanolde kristallendirildi.

Verim: 0,6 g % 52 e.n: 184-186 °C

2.16. 3,6-Di(2-viniloksietoksi)ftalonitril, 14, Sentezi



2,3-disiyanohidrokinon

3,6-di(2-viniloksietoksi)ftalonitril

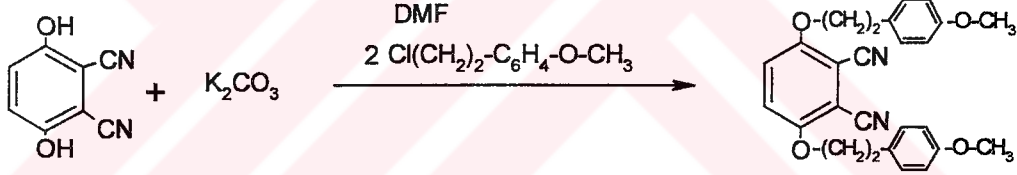
Uygun bir balon içerisine 2,3-disiyanohidrokinon (0,5 g; 3,13 mmol), K_2CO_3 (1.8 g; 13 mmol) ve 5 mL DMF konuldu. Karışım 80 °C de geri soğutucu altında 1 saat karıştırılarak çözüldü. Sonra balon içerisine 2-kloretil vinil eter (0,7 mL; 6,26 mmol) eklendi. Karışım aynı sıcaklıkta 6 saat karıştırıldı. Ardından balon içine 100 mL su eklendi. Oluşan çökelti süzüldü. Katı 20 mL etanolde kristallendirildi.

Verim: 0,7 g

% 75

e.n: 158-160 °C

2.17. 3,6-Di[2-(*p*-metoksifenil)]etoksiftalonitril, 15, Sentezi



2,3-disiyanohidrokinon

3,6-di[2-(*p*-metoksifenil)]etoksiftalonitril

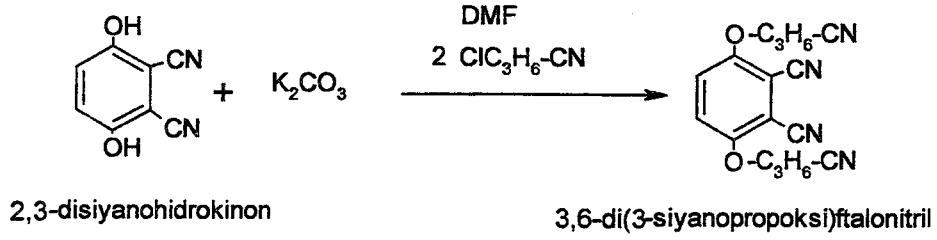
Uygun bir balon içerisine 2,3-disiyanohidrokinon (0,5 g; 3,13 mmol), K_2CO_3 (1.8 g; 13 mmol) ve 5 mL DMF konuldu. Karışım 80 °C de geri soğutucu altında 1 saat karıştırılarak çözüldü. Sonra balon içerisine 2-(4-metoksifenil)etil klorür (0,95 mL ; 6,26 mmol) eklendi. Karışım aynı sıcaklıkta 6 saat karıştırıldıktan sonra balon soğutuldu. İçerisine 100 mL su eklenerek oluşturulan çökelti süzülüp 20 mL etanolde kristallendirildi.

Verim: 0,4 g

% 30

e.n: 160-161 °C

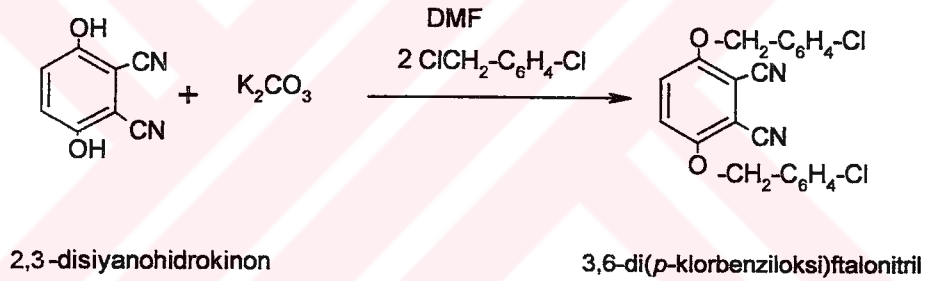
2.18. 3,6-Di(3-siyanopropoksi)ftalonitril, 16, Sentezi



Uygun bir balon içerisine 2,3-disiyanohidrokinon (0,5 g; 3,13 mmol), K_2CO_3 (1.8 g; 13 mmol) ve 5 mL DMF konuldu. Karışım 80 °C de geri soğutucu altında 1 saat karıştırılarak çözüldü. Sonra balon içerisine 4-klorbütironitril (0,7 mL; 6,26 mmol) eklendi. Karışım aynı sıcaklıkta 6 saat karıştırıldıktan sonra balon soğutuldu. İçerisine 100 mL su eklenerek oluşturulan çökelti 20 mL etanolde kristallendirildi.

Verim: 0,46 g % 46 e.n: 223-225 °C

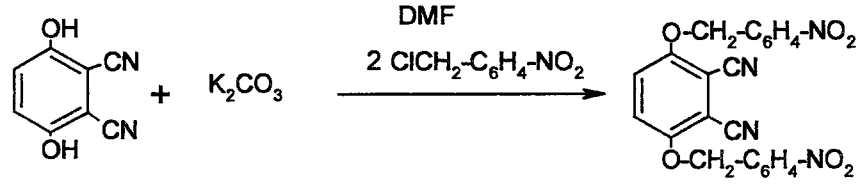
2.19. 3,6-Di(*p*-klorbenziloksi)ftalonitril, 17, Sentezi



Uygun bir balon içerisine 2,3-disiyanohidrokinon (0,5 g; 3,13 mmol), K_2CO_3 (1.8 g; 13 mmol) ve 5 mL DMF konuldu. Karışım 80 °C de geri soğutucu altında 1 saat karıştırılarak çözüldü. Bu süre sonunda balon içerisine *p*-klorbenzil klorür (1,02 g; 6,26 mmol) eklendi. Karışım aynı sıcaklıkta 6 saat karıştırıldıktan sonra balon soğutuldu. İçerisine 100 mL su eklendi. Oluşan çökelti 20 mL etanolde kristallendirildi.

Verim: 0,903 g % 71 e.n: 261-263 °C

2.20. 3,6-Di(*p*-nitrobenziloksi)ftalonitril, 18, Sentezi



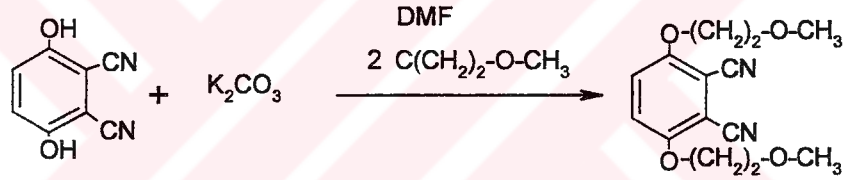
2,3-disiyanohidrokinon

3,6-di(*p*-nitrobenziloksi)ftalonitril

Uygun bir balon içerisine 2,3-disiyanohidrokinon (0,5 g; 3,13 mmol), K₂CO₃ (1.8 g; 13 mmol) ve 5 mL DMF konuldu. Karışım 80 °C de geri soğutucu altında 1 saat karıştırılarak çözüldü. Bu süre sonunda balon içerisine *p*-nitrobenzil klorür (1,08 g ; 6,26 mmol) eklendi. Karışım aynı sıcaklıkta 6 saat karıştırıldıktan sonra balon soğutularak içine 100 mL su eklendi. Oluşan çökelti 20 mL etanolde kristallendirildi.

Verim: 0,65 g % 49 e.n: >260 °C

2.21. 3,6-Di(2-metoksietoksi)ftalonitril, 19, Sentezi



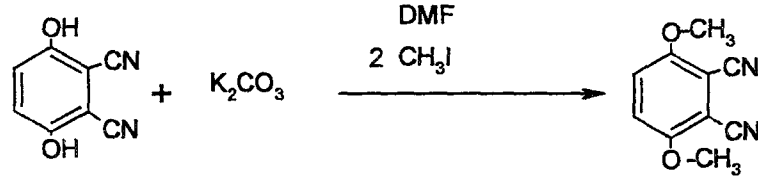
2,3-disiyanohidrokinon

3,6-di(2-metoksietoksi)ftalonitril

Uygun bir balon içerisine 2,3-disiyanohidrokinon (0,5 g; 3,13 mmol), K₂CO₃ (1.8 g; 13 mmol) ve 5 mL DMF konuldu. Karışım 80 °C da geri soğutucu altında 1 saat karıştırılarak çözüldü. Bu süre sonunda balon içerisine metil 2-kloretil eter (0,6 mL ; 6,26 mmol) eklendi. Karışım aynı sıcaklıkta 6 saat karıştırıldıktan sonra balon soğutularak içine 100 mL su eklendi. Oluşan çökelti 20 mL etanolde kristallendirildi.

Verim: 0,123 g % 14 e.n: 158-160 °C

2.22. 3,6-Dimetoksiftalonitril, 20, Sentezi



2,3-disiyanohidrokinon

3,6-dimetoksiftalonitril

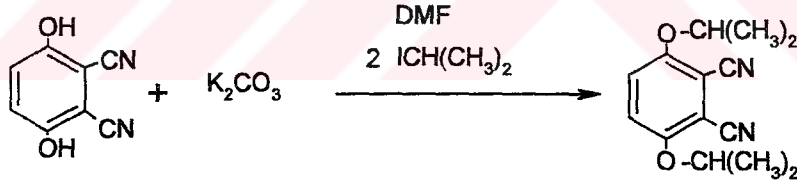
Uygun bir balon içerisine 2,3-disiyanohidrokinon (1,5 g; 9,4 mmol), K_2CO_3 (5,2 g; 37,5 mmol) ve 10 mL DMF konuldu. Karışım $80\text{ }^\circ\text{C}$ da geri soğutucu altında 1 saat karıştırılarak çözüldü. Bu süre sonunda balon içerisine iyodometan (1,3 mL; 20 mmol) eklendi ve bu oda sıcaklığında 2 saat ardından da 4 saat $80\text{ }^\circ\text{C}$ da ısıtıldı. Soğutulan balon içine su ilave edilerek oluşturulan katılar süzülür. Alkolle yıkandıktan sonra kurutuldu.

Verim: 1,4 g

% 79

e.n: $293\text{-}294\text{ }^\circ\text{C}$

2.23. 3,6-Diizopropoksiftalonitril, 21, Sentezi



2,3-disiyanohidrokinon

3,6-diizopropoksiftalonitril

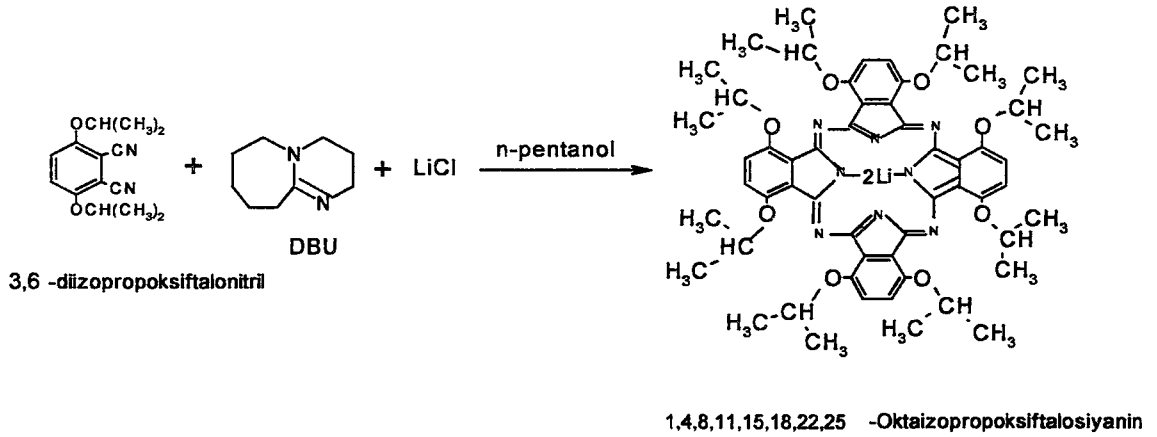
Uygun bir balon içerisine 2,3-disiyanohidrokinon (1,2 g; 7,48 mmol), K_2CO_3 (4,25 g; 30,1 mmol) ve 4 mL DMF konuldu. Karışım $80\text{ }^\circ\text{C}$ da geri soğutucu altında 1 saat karıştırılarak çözüldü. Bu süre sonunda balon içerisine izopropil klorür (1,17 g; 15 mmol) eklenerek 2 saat ısıtma işlemi sonunda balon soğutuldu ve içine 100 mL su eklendi. Oluşan katı süzülerek ayrıldı. Katı 30 mL etanolde kristallendirildi.

Verim: 1,6 g

% 88

e.n: $188\text{-}190\text{ }^\circ\text{C}$

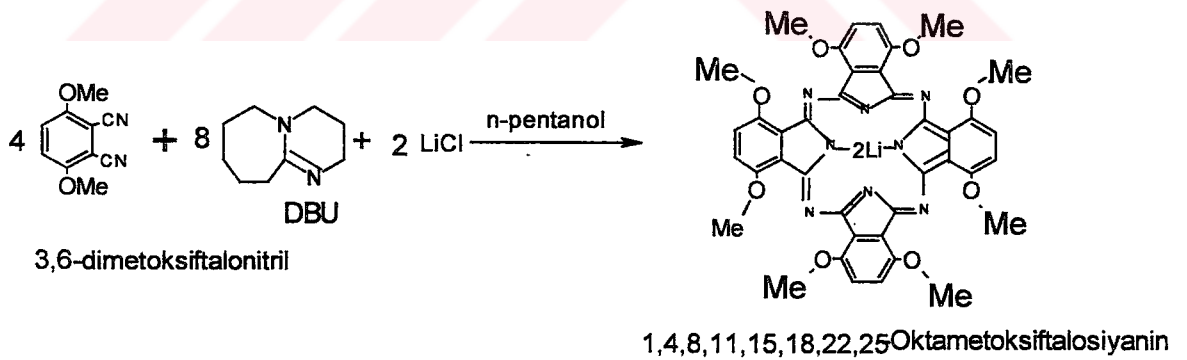
2.24. 1,4,8,11,15,18,22,25-Okta(izopropoksi)ftalosiyenin Lityum, 22, Sentezi



Tepkime kabı içerisinde 3,6-diizopropoksiftalonitril (0,4 g; 1,65 mmol), DBU (0,5 mL; 3,3 mmol), LiCl (35 mg; 0,83 mmol) ve n-pentanol (5 mL) eklendi. Deney kabı alüminyum folyo ile kaplanarak ışık almaması sağlandı. Geri soğutucu altında ve inert atmosferde bu karışım 30 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oluşan yeşil renkli karışım etanol ve su ilavesi ile çöktürüldü. Çökelti alkol ile yıkanarak etüvde kurutuldu.

Verim: 0,2 g % 50 e.n: >300 °C

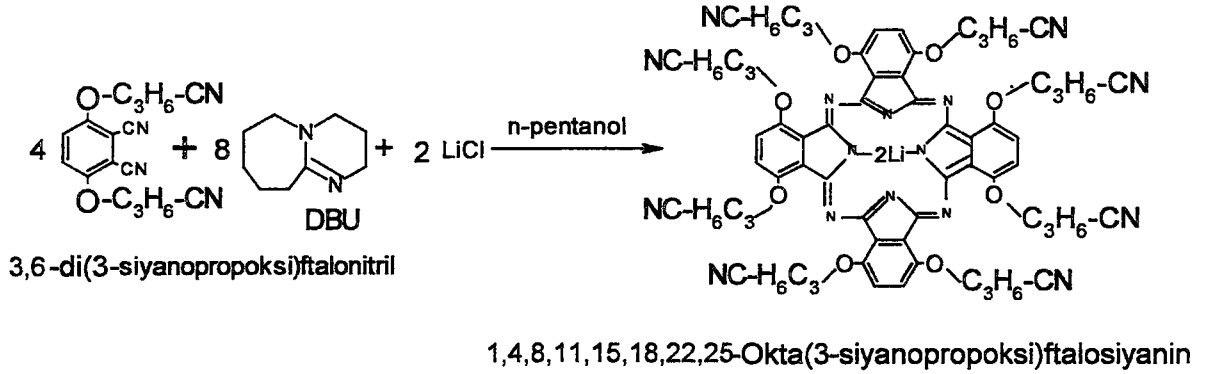
2.25. 1,4,8,11,15,18,22,25-Oktametoksiftalosiyenin Lityum, 23, Sentezi



Tepkime kabına 3,6-dimetoksiftalonitril (0,4 g; 2,13 mmol), DBU (0,64 mL; 4,26 mmol), LiCl (55,8 mg; 1,13 mmol) ve n-pentanol (5 mL) konuldu. Tepkime kabı argon atmosferinde geri soğutucu altında alüminyum folyo ile kaplanarak kaynatılmaya başlandı. Yaklaşık 2 saat sonra yeşil rengin oluştuğu gözlemlendi. Tepkime 30 saat sonra tamamlandı. Tepkime kabı soğutulduktan sonra katı, etanol ile çöktürüldü ve eter ile yıkandı. Parlak siyah renkli ftalosiyenin kurutuldu.

Verim: 0,283 g % 69 e.n: >300 °C

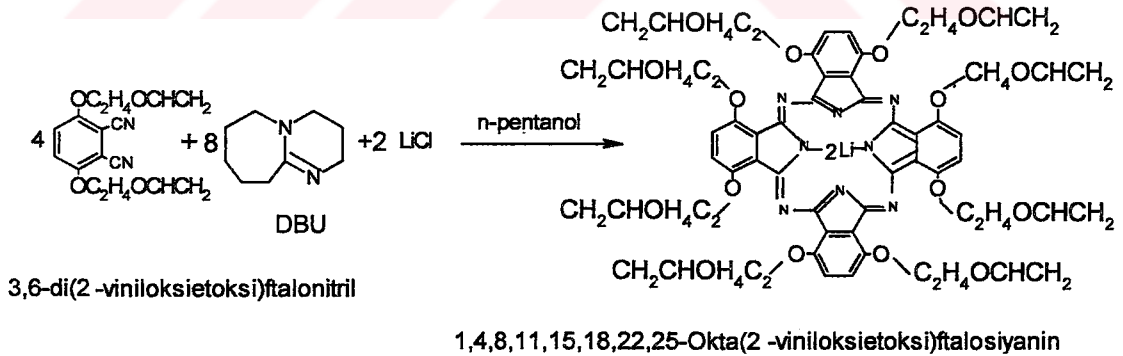
2.26. 1,4,8,11,15,18,22,25-Okta(3-siyanopropoksi)ftalosiyenin Lityum, 24, Sentezi



Tepkime kabına 3,6-di(3-siyanopropoksi)ftalonitril (0,125 g; 0,4 mmol), DBU (0,25 mL; 0,8 mmol), LiCl (8,5 mg; 1,26 mmol) ve n-pentanol (4 mL) eklendi. Tepkime kabı aliminyum folyo ile kaplandı. Karışım argon atmosferinde geri soğutucu altında 48 saat kaynatıldı. Tepkime kabı soğutulduktan sonra etanol eklenerek yeşil renkli katı çöktürüldü. Katı, eterle yıkandı ve kurutuldu.

Verim: 0,085 g % 65 e.n: >300 °C

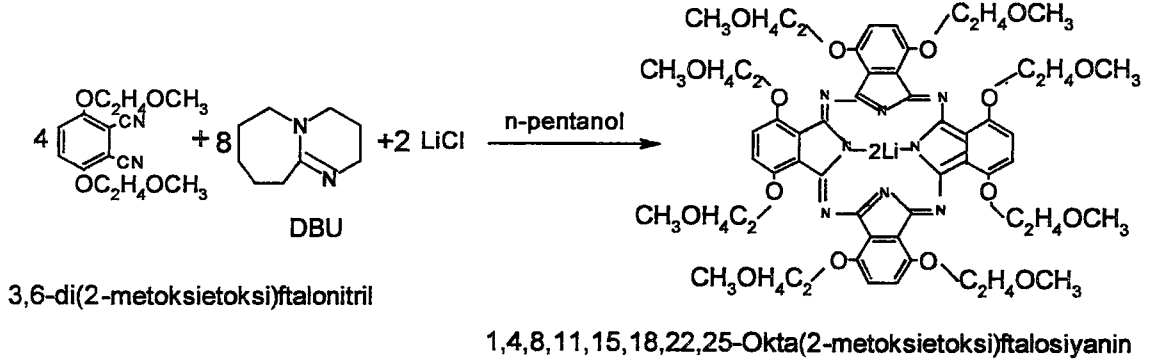
2.27. 1,4,8,11,15,18,22,25-Okta(2-viniloksietoksi)ftalosiyenin Lityum, 25, Sentezi



Tepkime kabına 3,6-di(2-viniloksietoksi)ftalonitril (0,35 g; 1,16 mmol), DBU (0,75 mL; 2,3 mmol), LiCl (0,025 g; 0,58 mmol) ve n-pentanol (2 mL) eklendi. Tepkime kabı aliminyum folyo ile kaplandı. Karışım argon atmosferinde geri soğutucu altında 2 gün kaynatıldı. Tepkime kabında siyah renkte katı oluştuğu gözlemlendi. Bu karışım asetonla çöktürülüp süzüldü ve asetonla yıkanarak kurutuldu.

Verim: 0,3 g % 85 e.n: >300 °C

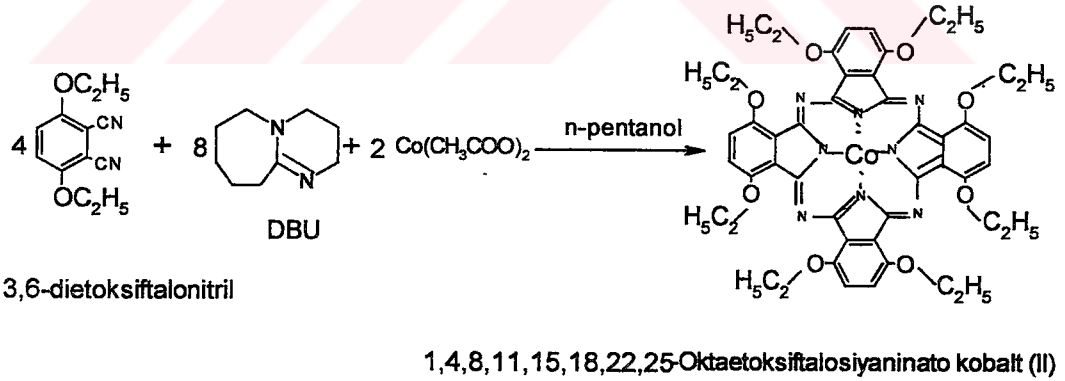
2.28. 1,4,8,11,15,18,22,25-Okta(2-metoksietoksi)ftalosiyenin Lityum, 26, Sentezi



Tepkime kabına 3,6-di(2-metoksietoksi)ftalonitril (0,03 g; 0,12 mmol), DBU (0,07 mL; 0,22 mmol), LiCl (2,6 mg; 0,06 mmol) ve n-pentanol (0,5 mL) eklendi. Tepkime kabı aliminyum folyo ile kaplandı. Tepkime argon atmosferinde geri soğutucu altında 30 saat kaynatıldı. Tepkime kabı soğutularak oluşan katı süzüldü, etanolla yıkandı ve kurutuldu.

Verim: 0,031 g % 91 e.n: >300 °C

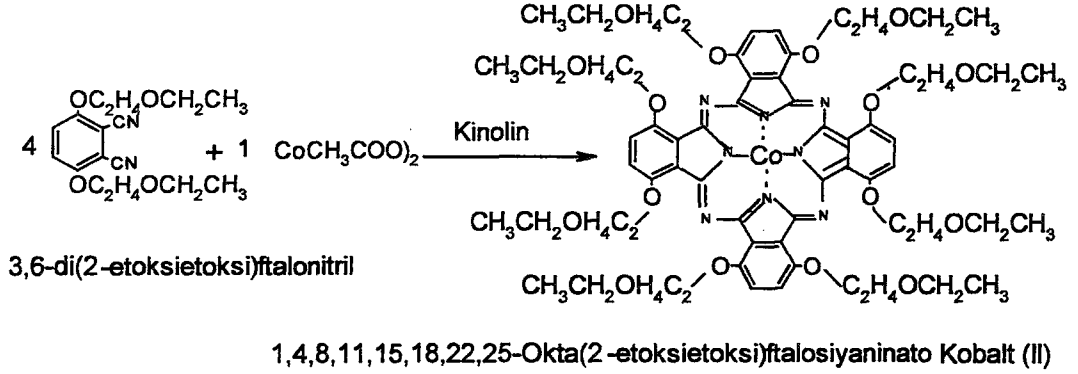
2.29. 1,4,8,11,15,18,22,25-Oktaetoksiftalosiyeninato Kobalt (II), 27, Sentezi



Tepkime kabına 3,6-dietoksiftalonitril (0,5 g; 2,32 mmol), DBU (1,41 mL; 4,64 mmol), Co(CH₃COO)₂ (0,1 g; 1,16 mmol) ve n-pentanol (4 mL) konuldu. Tepkime kabı aliminyum folyo ile kaplanarak argon atmosferinde geri soğutucu altında 25 saat kaynatıldı. Tepkime kabı soğutularak içerisine petrol eteri eklendi. Yeşil renkte çözünen kısımlar oluşan siyah renkteki katı kısımdan ayrıldı. Ayrılan yeşil çözelti çözücülerini uçurularak kurutuldu.

Verim: 0,25 g % 47 e.n: >300 °C

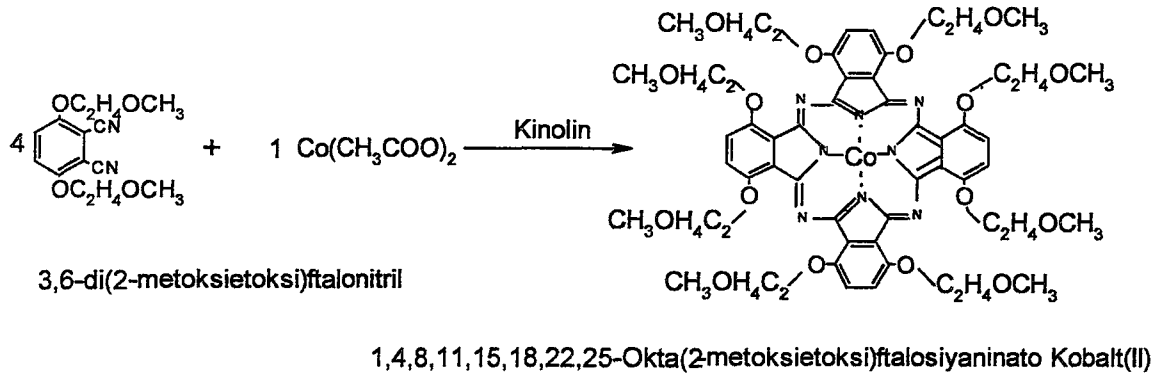
**2.30. 1,4,8,11,15,18,22,25-Okta(2-etoksietoksi)ftalosiyanimato Kobalt(II), 28,
Sentezi**



Tepkime kabı içerisine 3,6-dietoksietoksiftalonitril (0,14 g; 0,46 mmol), $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,02 g; 0,12 mmol) ve kinolin (1 mL) konuldu. Tepkime kabı aliminyum folyo ile kaplandı ve karışım argon atmosferinde geri soğutucu altında 30 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil karışım soğutulduktan sonra içerisine eter ve aseton eklendi. Anında siyah bir katı çöktü. Çözünürlüğü olmayan bu kısım süzülerek ayrıldı. Daha canlı yeşil renge sahip olan süzütünün çözücüleri uçurularak kurutuldu. Katının çözünürlüğünün oldukça yüksek olduğu gözlemlendi.

Verim: 0,11 g % 73 e.n: 199 °C

**2.31. 1,4,8,11,15,18,22,25-Okta(2-metoksietoksi)ftalosiyanim Kobalt (II), 29,
Sentezi**



Tepkime kabı içerisine 3,6-dimetoksietoksiftalonitril (0,15 g; 0,55 mmol), $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,024 g; 0,136 mmol) ve kinolin (1 mL) eklendi. Tepkime kabı aliminyum folyo ile kaplanarak ışık alması engellendi. Karışım argon atmosferinde geri

soğutucu altında 30 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil karışım soğutulduktan sonra içerisine eter ve aseton eklendi ve anında siyah bir katı çöktü. Bu kısım süzülerek ayrıldı. Yeşil renkli süzüntü çözümleri uçurularak kurutuldu. Bu katının kloroform, alkol ve aseton gibi çoğu organik çözümlerde çözünebildiği gözlemlendi.

Verim: 0,1 g

% 63

e.n: 200 °C



3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Sübstitüye Ftalosiyanın Sentezi

Bu çalışmada bazı simetrik ve asimetrik ftalosiyanın türleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyanalara ait elementel analiz, UV-VIS, FT-IR, MS ve ¹H-NMR sonuçları bu bölümde verilmiş ve tartışılmıştır.

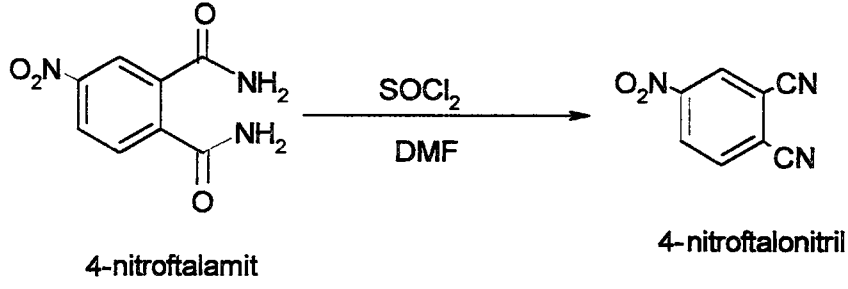
Bu bileşiklere ait fiziksel veriler ile verim ve elementel analiz sonuçları Tablo 3.1 de görülmektedir.

Tablo 3.1 : Bileşiklere ait renk, erime noktası (E.N), % verim ve elementel analiz sonuçları

Bileşik No	Renk	E.N (°C)	% Verim	Bulunan (Hesaplanan)			
				C	H	N	S
5	Koyu yeşil	>300	54	57.12 (57.77)	4.50 (4.36)	18.23 (16.12)	10.40 (9.23)
7	Koyu yeşil	>300	57	41.80 (43.37)	3.81 (3.46)	12.43 (12.90)	7.13 (8.79)
9	Koyu yeşil	>300	34	43.60 (40.05)	4.10 (4.22)	13.00 (8.25)	7.42 (6.21)
10	Yeşil	>300	14	57.10 (60.07)	4.97 (5.37)	8.82 (6.93)	6.72 (6.31)
11	Beyaz	209-211	85	66.67 (65.12)	5.56 (5.46)	12.96 (12.88)	
12	P.açık sarı	205-207	68	63.20 (60.42)	6.61 (6.40)	9.22 (8.72)	
13	Açık sarı	184-186	52	78.31 (77.84)	5.40 (5.51)	7.60 (7.58)	
14	Sarı	158-160	75	64.00 (63.39)	5.31 (5.38)	9.32 (9.52)	
15	Açık sarı	160-161	30	72.91 (72.91)	5.60 (5.60)	6.54 (6.50)	
16	Açık sarı	223-225	46	67.08 (64.60)	5.60 (4.90)	17.40 (16.12)	
17	Açık sarı	261-263	71	65.91 (64.60)	4.12 (3.70)	6.40 (6.30)	
18	Kiremit kırmızısı	>260	49	61.40 (59.70)	3.26 (3.32)	13.02 (12.40)	
19	P.açık sarı	158-160	14	60.87 (58.58)	5.80 (5.71)	10.15 (9.76)	

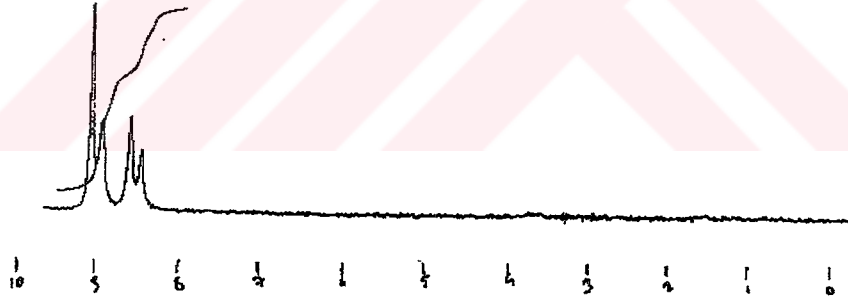
20	Beyaz	293-294	79	63.80 (62.74)	4.26 (4.17)	14.90 (14.64)	
21	Sarı	188-190	88	68.91 (67.23)	6.56 (6.66)	11.50 (11.22)	
22	Koyu yeşil	>300	50	68.37 (66.68)	6.51 (6.76)	11.40 (10.89)	
24	Yeşil	>300	65	65.55 (65.47)	5.46 (6.20)	16.20 (15.15)	
25	K.rengi -Siyah	>300	85	63.26 (60.94)	5.27 (6.71)	9.23 (8.66)	
26	Siyah	>300	91	60.11 (64.19)	5.72 (6.67)	10.02 (9.83)	
27	Yeşil	>300	47	62.40 (62.81)	5.20 (6.84)	12.13 (12.13)	
28	Yeşil	199	73	60.20 (58.58)	6.30 (6.09)	8.80 (6.88)	
29	Yeşil	200	63	57.20 (56.19)	5.50 (4.96)	9.63 (7.15)	

3.2. 4-Nitroftalonitril, 3, Sentezi



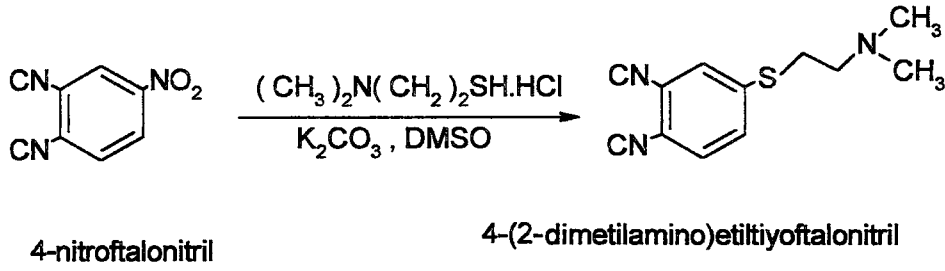
3 Bileşiği, 4-nitroftalamidin SOCl_2 ile düşük sıcaklıkta etkileşmesi sonucu sentezlenmiştir. Bileşik erime noktası $141\text{ }^\circ\text{C}$ olan sarı renkli bir katıdır.

3 Bileşiğinin şekil 3.1'de TFA içerisinde alınmış $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz) spektrumunda $\delta=8.4-9.1$ ppm de aromatik H lara ait iki dubletler dubleti ile tek aromatik H e ait pik $\delta=9.1$ ppm de singlet olarak görölmektedir.



Şekil 3.1 : 3 Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu. (Çözücü: TFA)

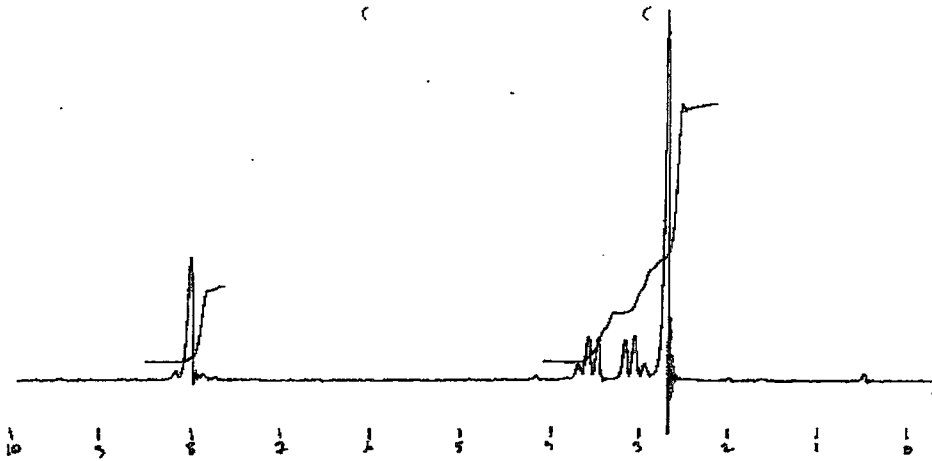
3.3. 4-(2-Dimetilamino)etiltiyofalonitril, 4, Sentezi



4 Bileşiği 4-nitroftalonitril, $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{SH.HCl}$, K_2CO_3 ve DMSO nun oda sıcaklığında 72 saat karıştırılması sonucu sentezlenmiştir. Bileşik erime noktası $112\text{ }^\circ\text{C}$ olan kahverengi bir katıdır.

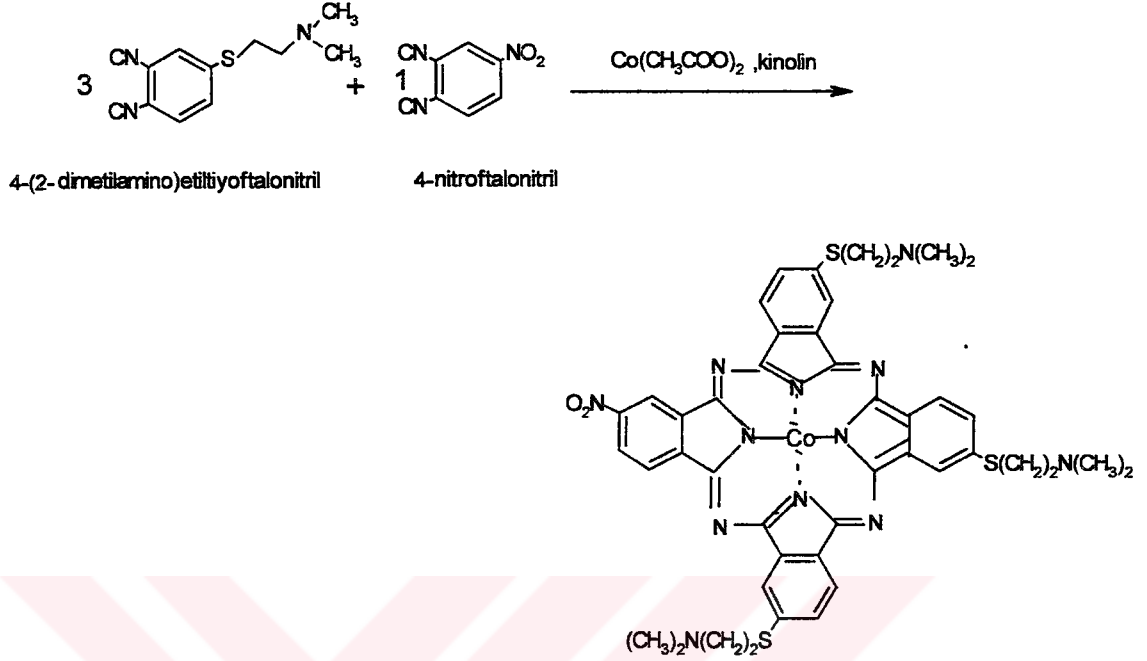
4 Bileşiğinin Şekil 3.2 'de CDCl_3 içerisinde alınmış $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz) spektrumu incelendiğinde $\delta=2.7$ ppm de 6H'a karşılık $-\text{N}(\text{Me})_2$ protonları singlet, $-\text{CH}_2\text{N}-$ metilen protonları $\delta=3.1$ ppm de triplet olarak, $-\text{S}-(\text{CH}_2)-$ protonları $\delta=3.5$ ppm de triplet ve aromatik protonlarda $\delta=8.1$ ppm de singlet olarak grlmektedir. Protonların integral oranları birbiri ile uyum içindedir.

Bileşiğin aromatik H' larının 3 bileşiğine göre yüksek alana kaymış olması 3 bileşiğinde ki NO_2 grubunun yerine daha az elektronegatifliği olan kükürt grubunun geemesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.2 : 4 Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu. (zc: CDCl_3)

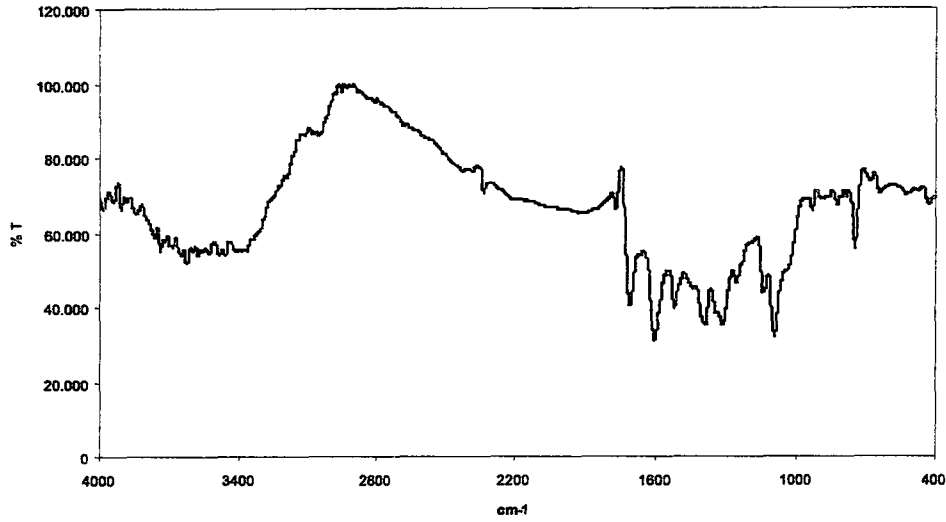
3.4. 2-Nitro-9,16,23-tri(2-dimetilamino)etiltiyofталosiyaninato kobalt (II), 5, Sentezi



5 Bileşiği 4-(2-dimetilamino)etiltiyofталonitril, 4-nitroftalonitril, kuru $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve kinolinin $155 - 160^\circ\text{C}$ de 6 saat argon gazı altında etkili bir şekilde karıştırılıp kaynatılması sonucu sentezlenmiştir.

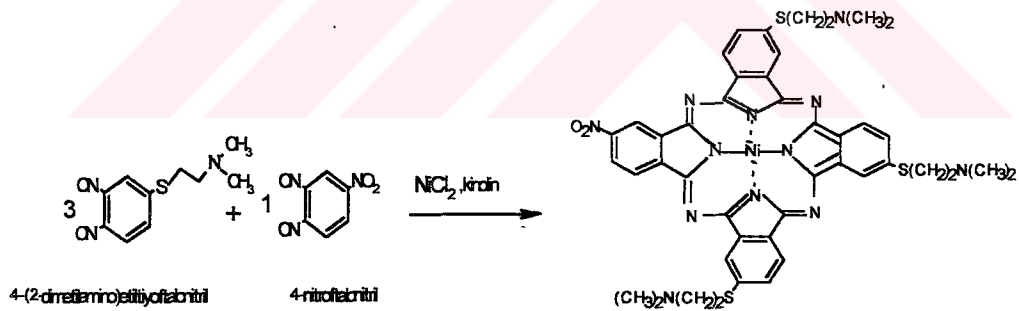
Bileşik erime noktası 300°C ' den bryk olan koyu yeşil renkli bir katıdır.

5 Bileşiğinin şekil 3.3 de FT-IR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma gbre $3100-3600\text{ cm}^{-1}$ civarında aromatik CH pikleri ve tersiyer amin pikleri birbirlerini perdelemektedir. Ar- NO_2 gurubundan dolayı 1524 cm^{-1} de orta şiddetli keskin bir pik gbrulmektedir.



Şekil 3.3 : 5 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

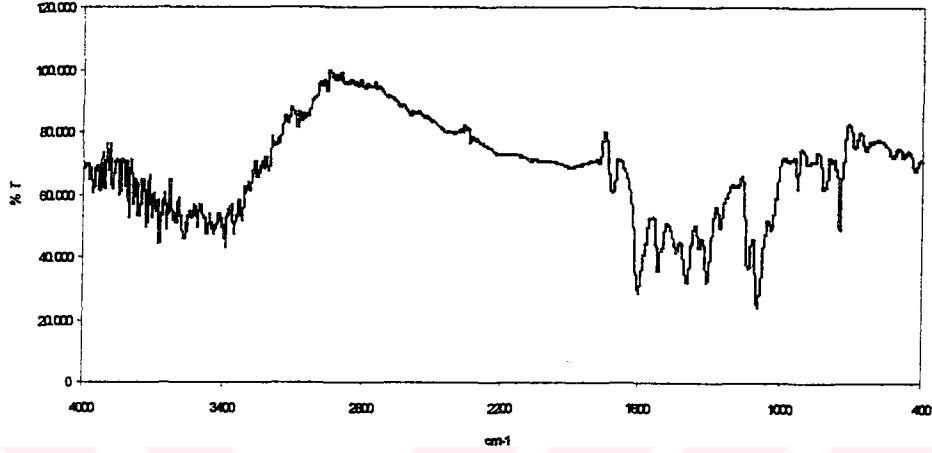
3.5. 2-Nitro-9,16,23-tri(2-dimetilamino)etiltiyoftalosiyanimato nikel(II), 6, Sentezi



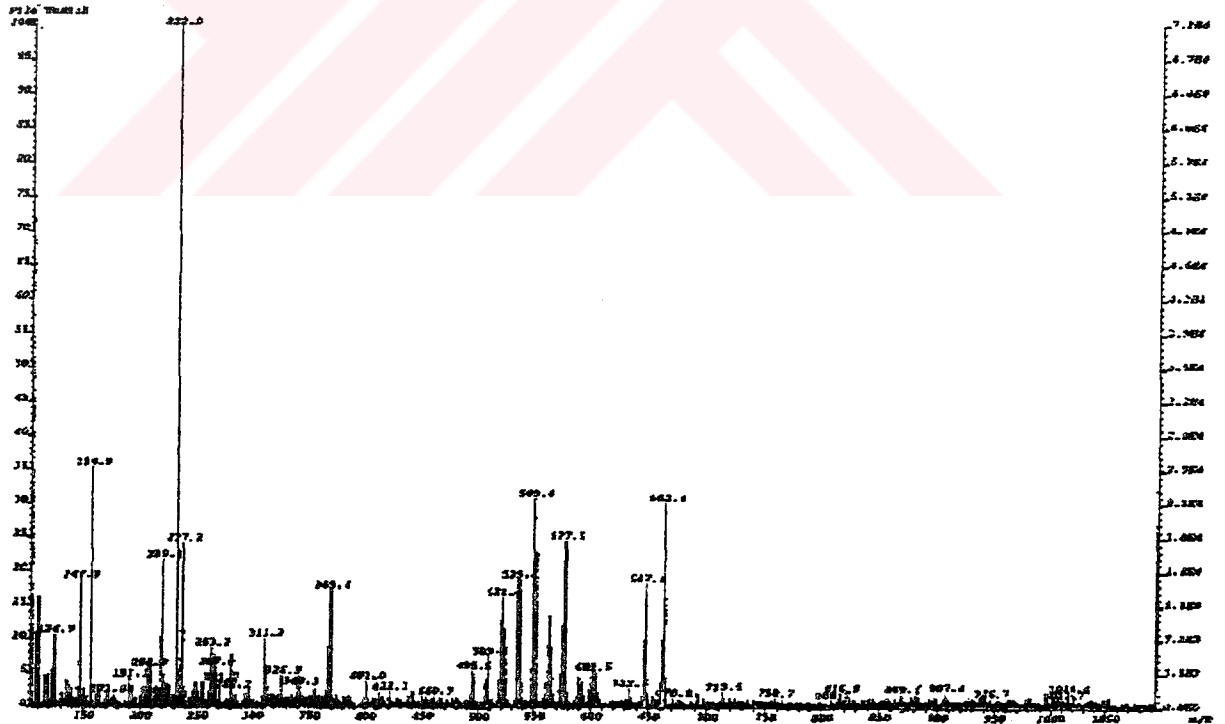
6 Bileşiği 4-(2-dimetilamino)etiltiyofalitril, 4-nitroftalitril, kuru NiCl₂ ve kinolinin geri soğutucu altında 6 saat kaynatılması sonunda sentezlenmiştir. Bileşik erime noktası 300 °C' den büyük olan koyu yeşil renkli bir katıdır.

6 Bileşiğinin şekil 3.4 (a) da FT-IR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre 3100 cm⁻¹ civarında aromatik CH pikleri ve 2800-2900 cm⁻¹ civarında da alifatik CH pikleri görülmektedir. Ayrıca 1525 cm⁻¹ de orta şiddetli keskin pik Ar-NO₂ gurubundan kaynaklanmaktadır.

6 Bileşiminin şekil 3.4 (b) de kütle spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre; m/z: 232 de $(CN)_2C_6H_3S(CH_2)_2N(CH_3)_2$ grubundan kaynaklanan pik, 509 da metallsiz ve sübstitüyentsiz ftalosiyenin merkezinden kaynaklanan pik görülmektedir.

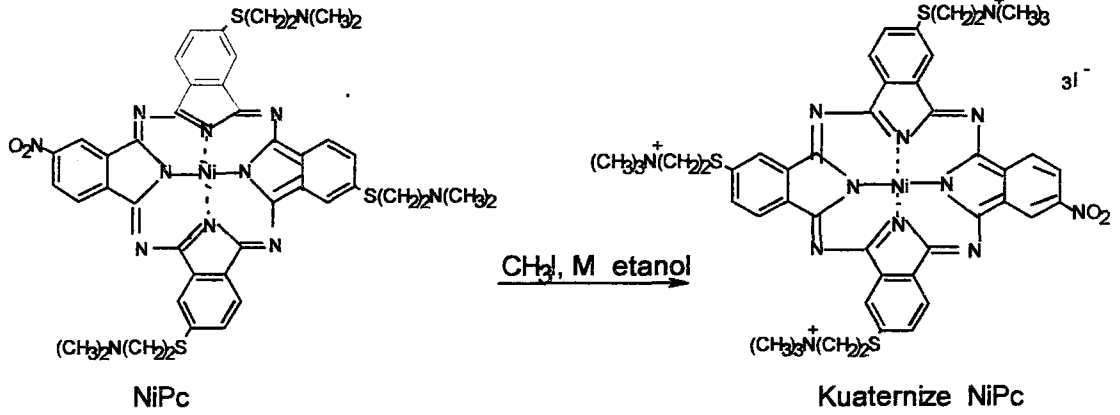


Şekil 3.4 (a) : 6 Bileşimine ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.4 (b) : 6 Bileşimine ait kütle spektrumu

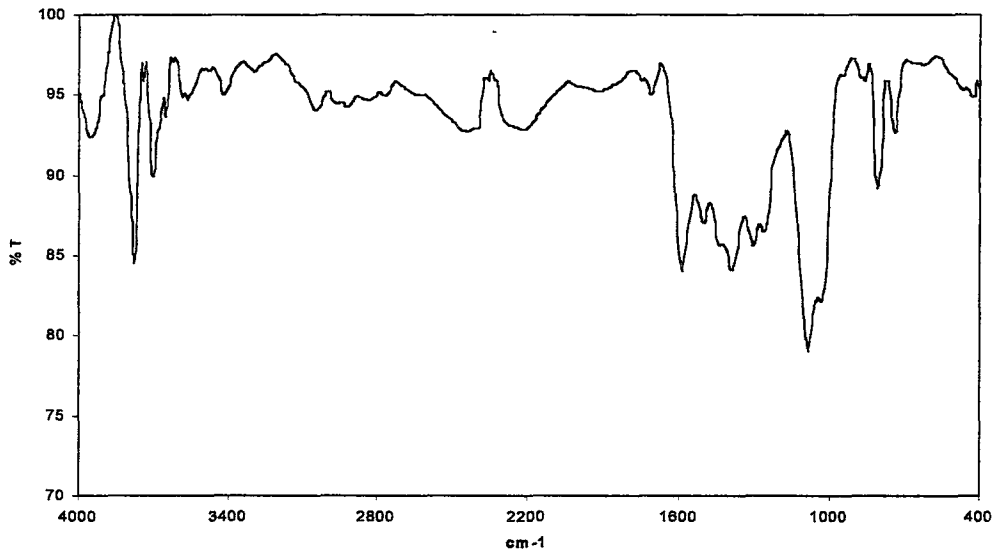
3.6. 2-Nitro-9,16,23-tri(2-trimetilamino)etiltiyofalosiyaninato nikel(II) triyodür, 7, Sentezi



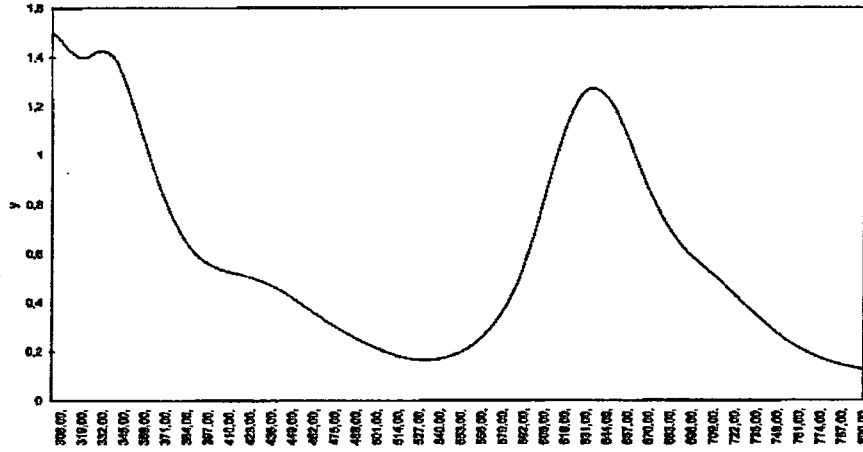
7 Bileşiği NiPc, CH₃I, mutlak etanolün geri soğutucu altında ve inert atmosferde 4 saat kaynatılması sonucu sentezlenmiştir. Bileşik erime noktası 300 °C’ den büyük olan koyu yeşil renkli bir katıdır.

7 bileşiğinin şekil 3.5 (a) da FT-IR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre 3100-3700 cm⁻¹ arasındaki keskin şiddetli pikler kuaterner amin gruplarının varlığını gösterir. Yine 3100 cm⁻¹ civarında aromatik CH pikleri ve 2800-2900 cm⁻¹ civarında da alifatik CH pikleri görülmektedir. Ayrıca 1519cm⁻¹ de orta şiddetli keskin pik Ar-NO₂ gurubundan kaynaklanmaktadır.

7 Bileşiğinin şekil 3.5 (b) de UV-VIS spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre 650-700 nm civarında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden dolayı pik gözlenmektedir. Bu pikin yarılmamış olması ftalosiyaninin merkezinde metal içerdiğini göstermektedir.

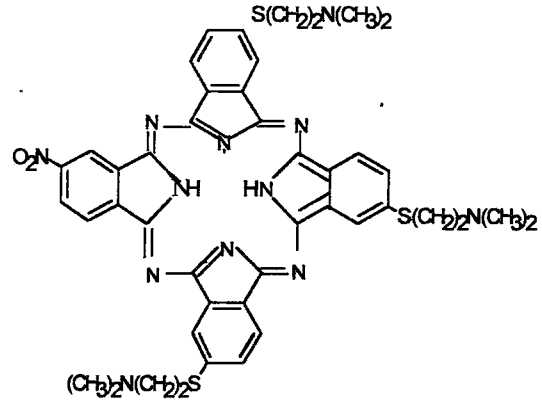
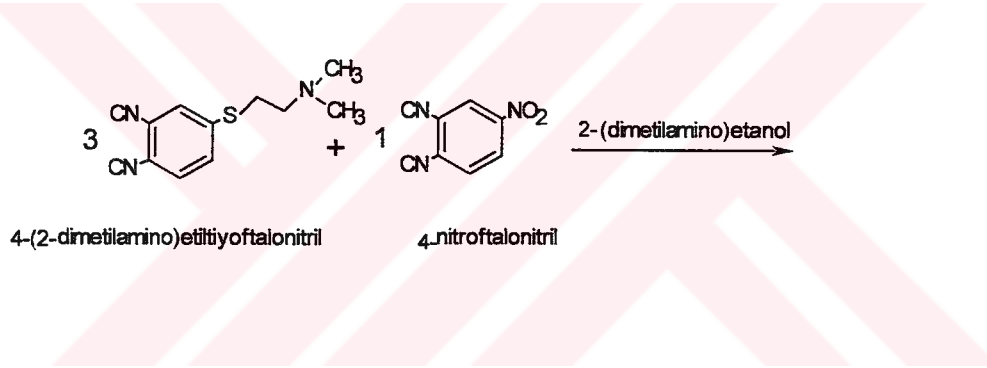


Şekil 3.5 (a) : 7 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu



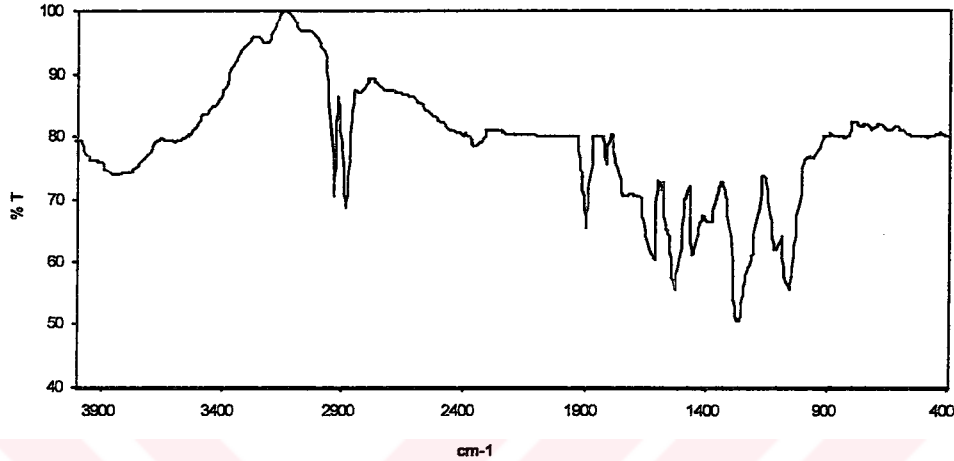
Şekil 3.5 (b) : 7 Bileşiğine ait UV-VIS spektrumu

3.7. 2-Nitro-9,16,23-tri(2-dimetilamino)etiltiyofalosiyanın, 8, Sentezi



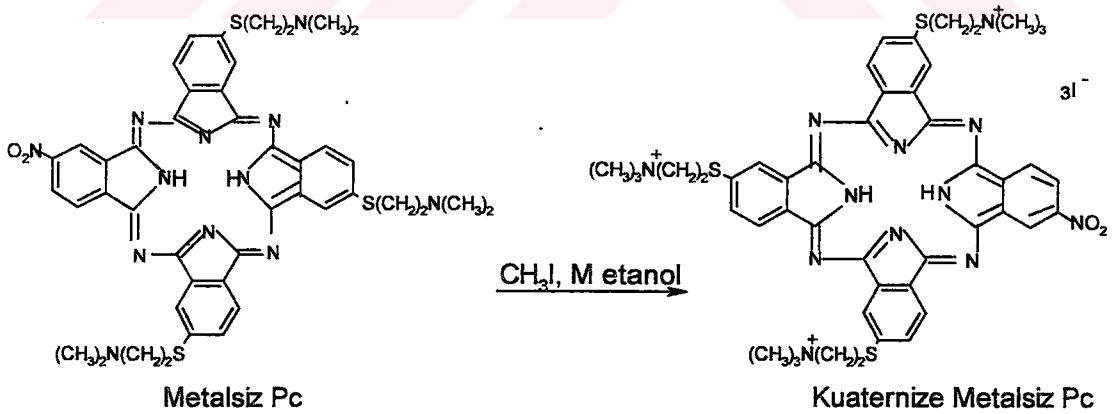
8 Bileşiği 4-(2-dimetilamino)etiltiyofalonitril, 4-nitroftalonitril ve 2-(dimetilamino)etanolün inert atmosferde geri soğutucu altında 30 saat kaynatılması sonucu sentezlenmiştir. Bileşik erime noktası 300 °C' den büyük olan yeşil renkli vaks bir maddedir.

8 Bileşğinin şekil 3.6 da FT-IR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre 3100 cm^{-1} civarında aromatik CH pikleri ve 2800-2900 cm^{-1} civarında da alifatik CH pikleri görölmektedir. Ayrıca 1525 cm^{-1} de orta şiddetli keskin pik Ar-NO₂ gurubundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.6 : 8 Bileşğine ait FT-IR spektrumu

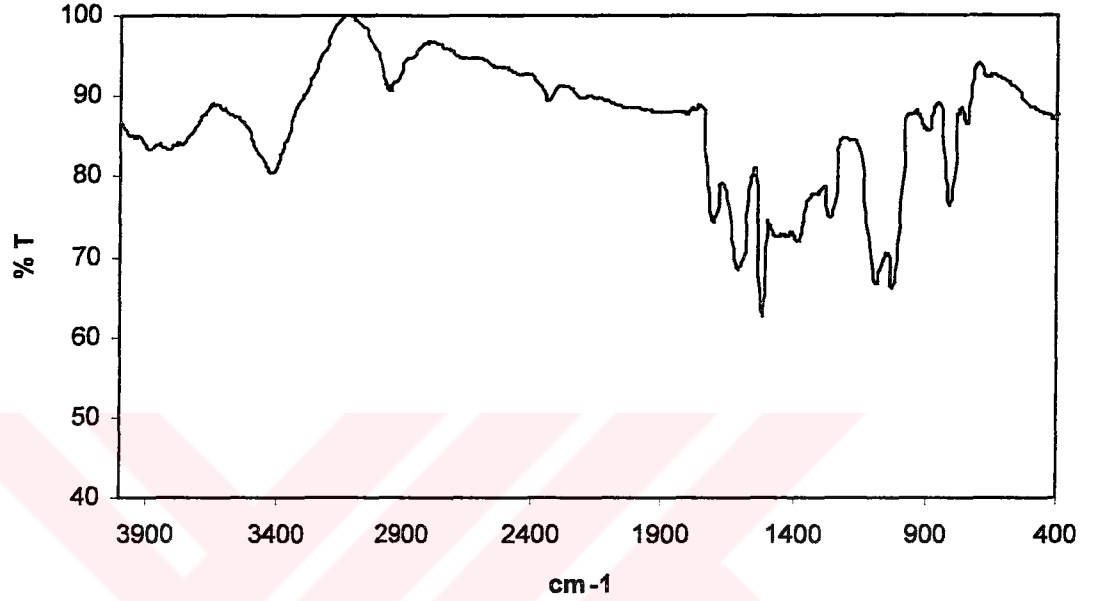
3.8. 2-Nitro-9,16,23-tri(2-trimetilamino)etiltiyoftalosiyanın triiyodür, 9, Sentezi



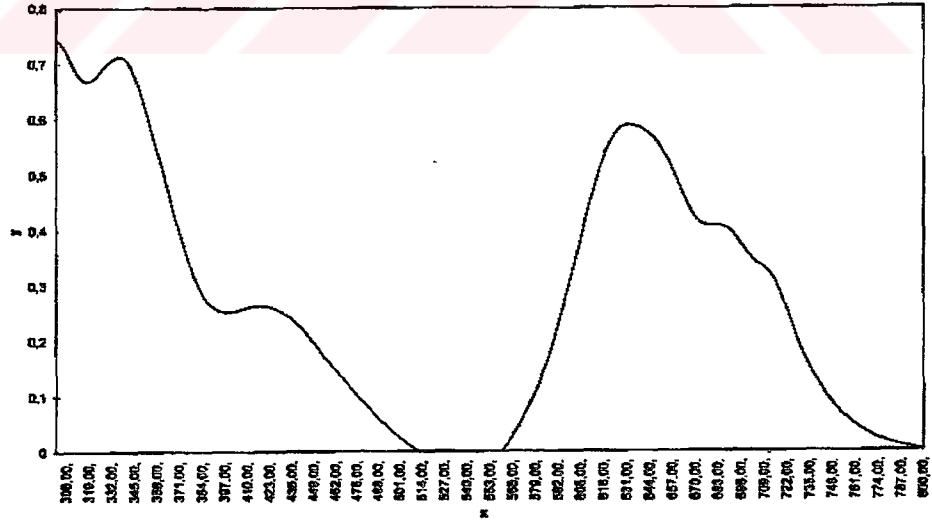
9 Bileşği metalsiz Pc (8), CH₃I ve mutlak etanolün inert atmosferde geri soğutucu varlığında 3 saat kaynatılması sonucunda sentezlenmiştir. Bileşik erime noktası 300 °C' den büyük olan koyu yeşil renkli bir katıdır.

9 Bileşiminin şekil 3.7 (a) da FT-IR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre 3000 cm^{-1} civarındaki pikler aromatik CH gruplarından kaynaklanmaktadır. Yine 1520 cm^{-1} de Ar-NO₂ grubundan kaynaklanan orta şiddetli keskin pik görülmektedir.

9 Bileşiminin şekil 3.7 (b) de UV-VIS spektrumu verilmiştir. Bu spektrumun metal içeren ftalosiyaninlere ait spektrumdan farkı yarılma olmasıdır.

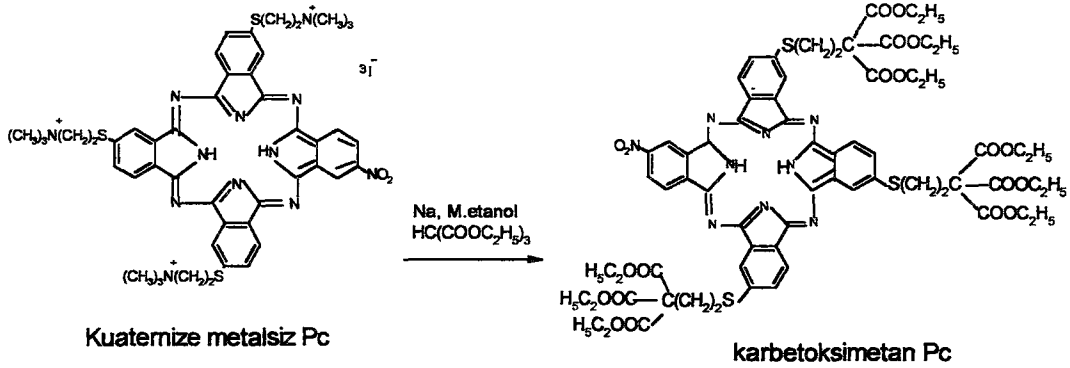


Şekil 3.7 (a) : 9 Bileşimine ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.7 (b) : 9 Bileşimine ait UV-VIS spektrumu

3.9. 2-Nitro-9,16,23-tris(2-trikarbetoksümetan)etiltiliyftalosiyanın, 10, Sentezi

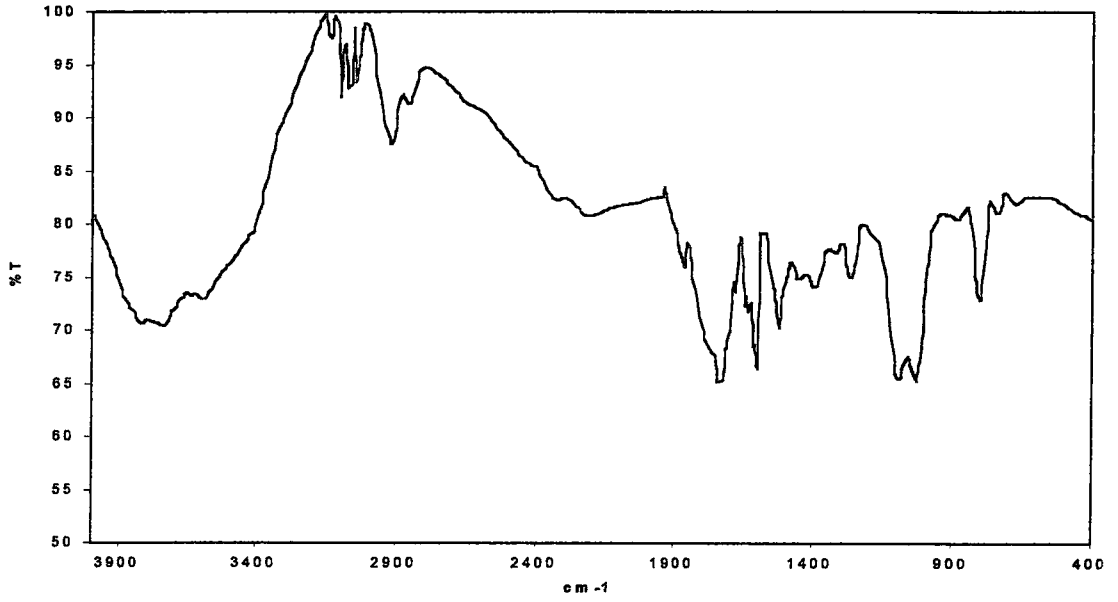


10 Bileşiği mutlak etanol, metalik Na, kuaternize metalsız Pc ve trikabetoksümetanın geri soğutucu altında 1,5 saat kaynatılması ile hazırlandı. (1:2) oranında C₂H₅OH/CHCl₃ çözücü karışımı ile silikajel üzerinden kolon uygulanarak saflaştırıldı. Ele geçen ürün erime noktası 300 °C' den büyük, yeşil renkli bir katıdır.

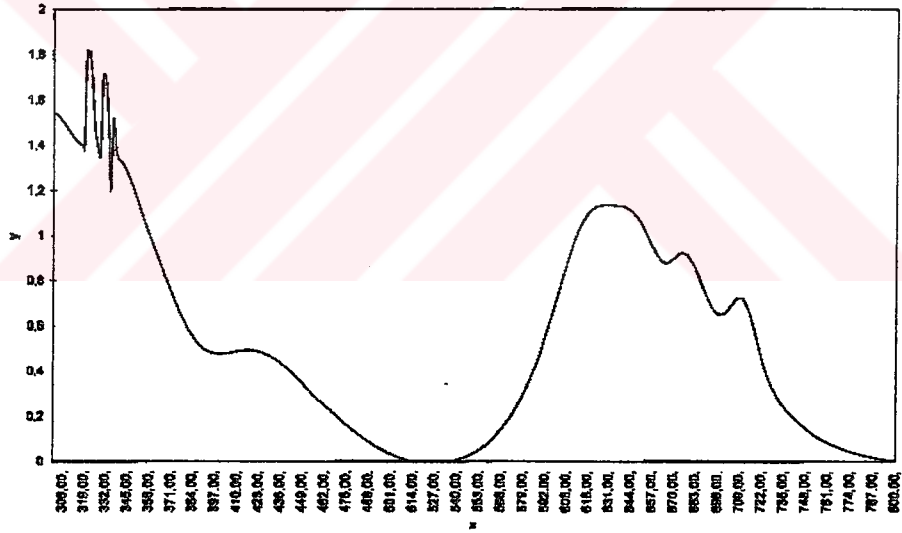
10 Bileşiğinin şekil 3.8 (a) da FT-IR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre, 3000-3100 cm⁻¹ civarındaki keskin pikler aromatik CH, 2800-2900 cm⁻¹ civarındaki pikler ise alifatik CH piklerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca 1740 cm⁻¹ deki şiddetli ve keskin pik ester karbonil grubundan, 1519 cm⁻¹ deki orta şiddetli keskin pik ise Ar-NO₂ grubundan kaynaklanmaktadır.

10 Bileşiğinin şekil 3.8 (b) de UV-VIS spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre, ftalosiyanın metal içermediği için pik yine yarılmaya uğramıştır. Molekül daha büyük ve daha çok izole oksokrom gruplar içerdiği için pik yarılmaması biraz daha etkili olmaktadır.

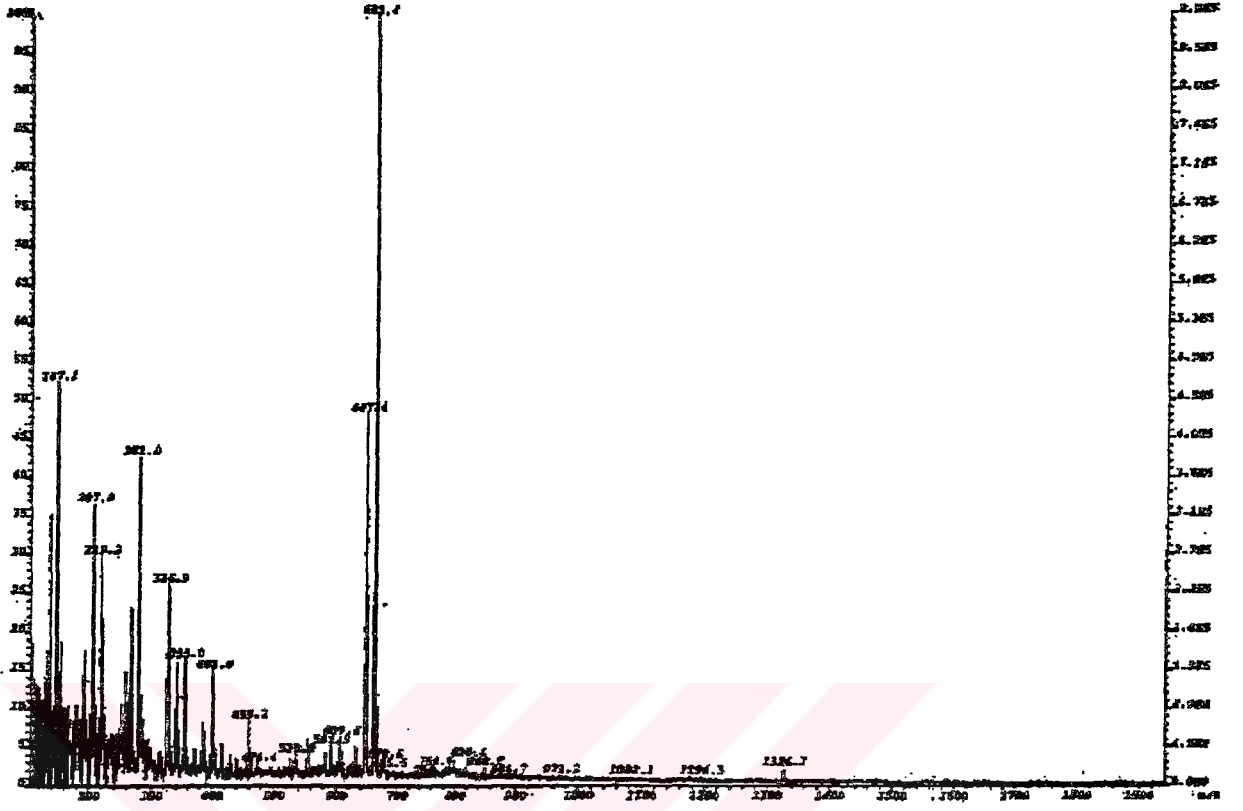
10 Bileşiğinin şekil 3.8 (c) de kütle spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre, [M]⁺-(-COO-Et + Et) = 1326 dır ve m/z: 1326.3 de pik görölmektedir. Yine molekülün yarısının parçalanmasıyla oluşan grubun molekül ağırlığı 1326/2= 663 dır. Bunu m/z: 663.4 de görölen pik kanıtlamaktadır.



Şekil 3.8 (a) : 10 Bileşiğine ait FT-IR spektrum

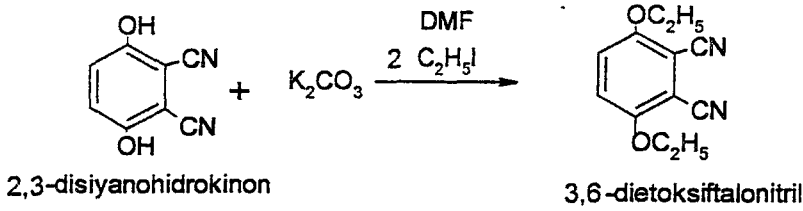


Şekil 3.8 (b) : 10 Bileşiğine ait UV-VIS spektrumu



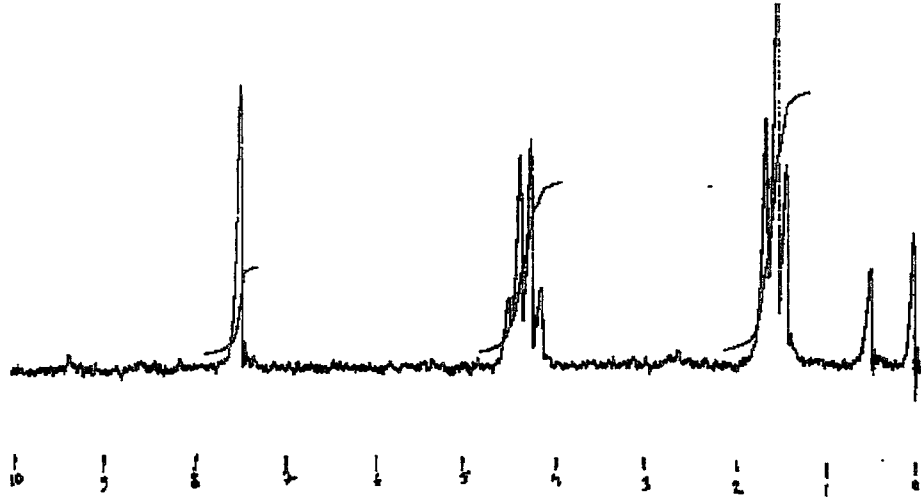
Şekil 3.8 (c) : 10 Bileşiğine ait kütle spektumu

3.10. 3,6-Dietoksiftalonitril, 11, Sentezi



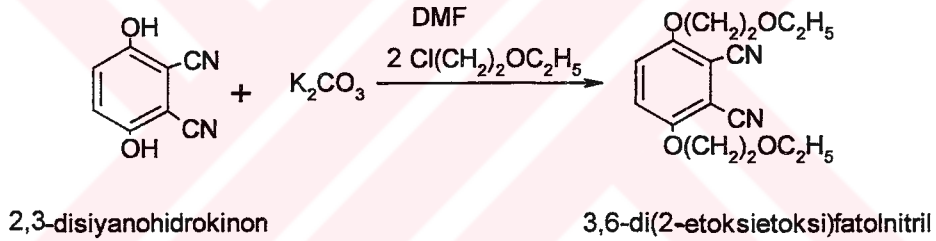
11 Bileşiği 2,3-disiyanohidrokinon, K_2CO_3 , etil iyodür ve DMF' nin 80 °C de geri soğutucu altında 6 saat ısıtılması sonucunda sentezlenmiştir. Bileşik erime noktası 209-211 °C olan beyaz renkli bir katıdır.

11 Bileşiğinin şekil 3.9 de $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz) spektumu verilmiştir. Bu spektruma göre $\delta=1.7$ ppm de etil grubuna ait $-\text{CH}_3$ protonları triplet, $\delta=4.4$ ppm de etil grubunun metilen protonları multiyet ve $\delta=7.6$ ppm de 2 H'a karşılık aromatik protonlar singlet olarak görülmektedir.



Şekil 3.9 : 11 Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu (Çözücü: TFA)

3.11. 3,6-Di(2-etoksietoksi)ftalonitril, 12, Sentezi



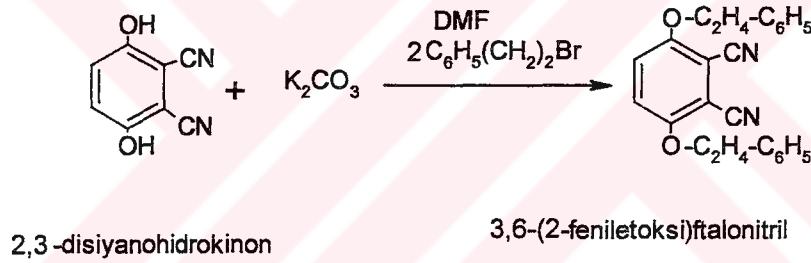
12 Bileşiği 2,3-disiyanohidrokinon, K_2CO_3 , 2-kloretil etil eter ve DMF' nin 80°C de geri soğutucu altında 6 saat karıştırılması sonucunda sentez edilmiştir.

12 Bileşiğinin şekil 3.10 da TFA içerisinde alınmış ^1H -NMR (60 MHz) spektrumu incelendiğinde, $\delta=0.9$ ppm de etil grubunun $-\text{CH}_3$ protonları triplet, $\delta=3.2$ - 4.1 ppm de 12 H'a karşılık $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ ve $\text{O}-\text{CH}_2-$ protonları multiyet ve $\delta=7$ ppm de 2 H'a karşılık aromatik protonların piki singlet olarak görülmektedir.



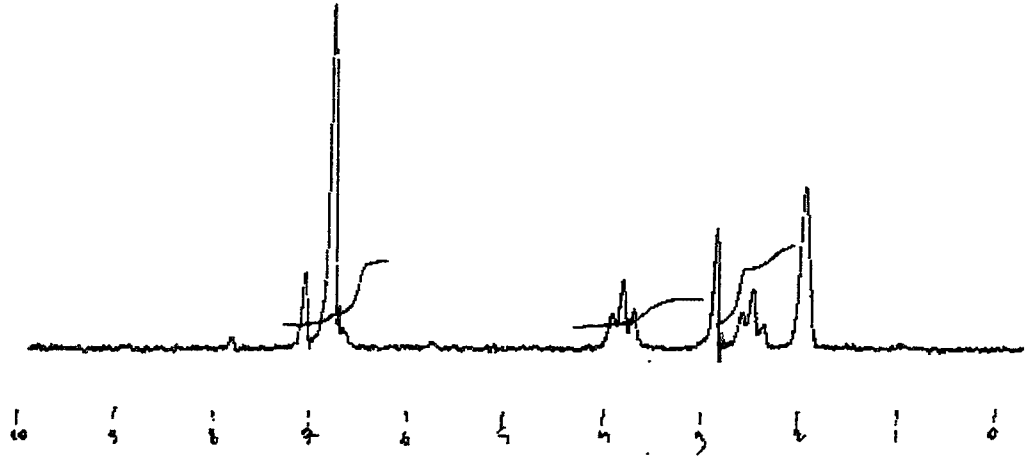
Şekil 3.10 : 12 Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Çözücü: TFA)

3.12. 3,6-Di(2-feniletoksi)ftalonitril, 13, Sentezi



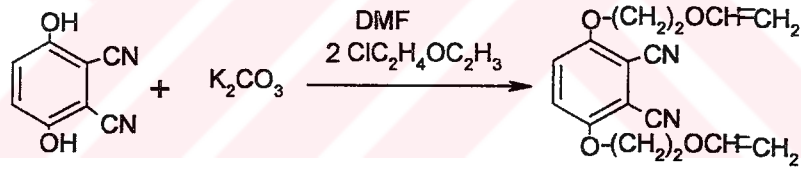
13 Bileşiği 2,3-disiyanohidrokinon, K_2CO_3 , 2-feniletıl bromür ve DMF' nin 80 °C de geri soğutucu altında 6 saat karıştırılması sonucunda sentezlendi. Bileşik erime noktası 184-186 °C olan açık sarı renkli bir katıdır.

13 Bileşiğinin şekil 3.11 de DMSO içerisinde alınmış olan $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz) spektrumu incelendiğinde, $\delta=2.5$ ppm de 4 H'a karşılık $-\text{CH}_2-$ protonları triplet, $\delta=3.8$ ppm de 4 H'a karşılık O-CH_2- protonları triplet, $\delta=6.8$ ppm de 10 H'a karşılık aromatik protonlar singlet ve $\delta=7.1$ ppm de 2 H'a karşılık aromatik protonlar singlet olarak görülmektedir.



Şekil 3.11 : 13 Bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu (Çözücü: DMSO)

3.13. 3,6-Di(2-viniloksietoksi)ftalonitril, 14, Sentezi

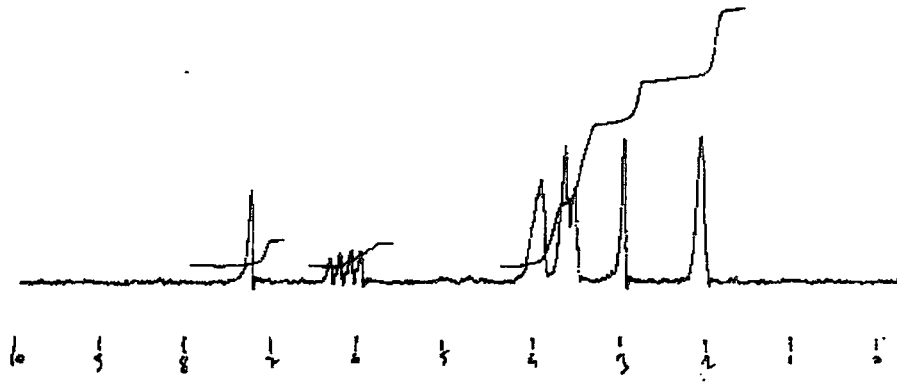


2,3-disiyanohidrokinon

3,6-di(2-viniloksietoksi)ftalonitril

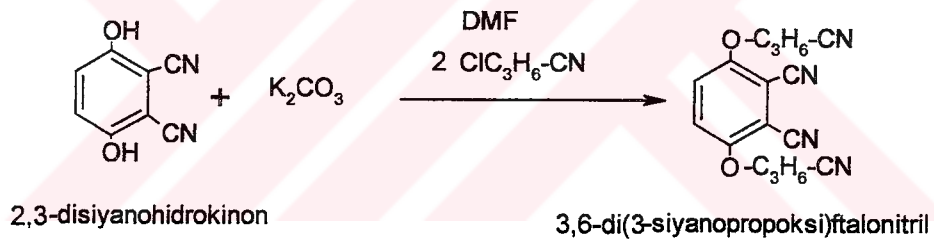
14 Bileşiği 2,3-disiyanohidrokinon, K₂CO₃, 2-kloretil vinil eter ve DMF' nin 80 °C de geri soğutucu altında 6 saat karıştırılması sonucunda sentezlenmiştir. Ele geçen bileşik erime noktası 158-160 °C olan sarı renkli bir katıdır.

14 Bileşiğinin şekil 3.12 de DMSO içerisinde alınmış olan ¹H-NMR (60 MHz) spektrumu incelendiğinde, δ=3.6 ppm de 8 H'a karşılık –CH₂-CH₂- protonları triplet, δ=4.0 ppm de 4 H'a karşılık =CH₂ protonları singlet, δ=6.1 ppm de 2 H'a karşılık –CH= protonları multipler ve δ=7.3 2 H'a karşılık aromatik protonlar singlet olarak görülmektedir.



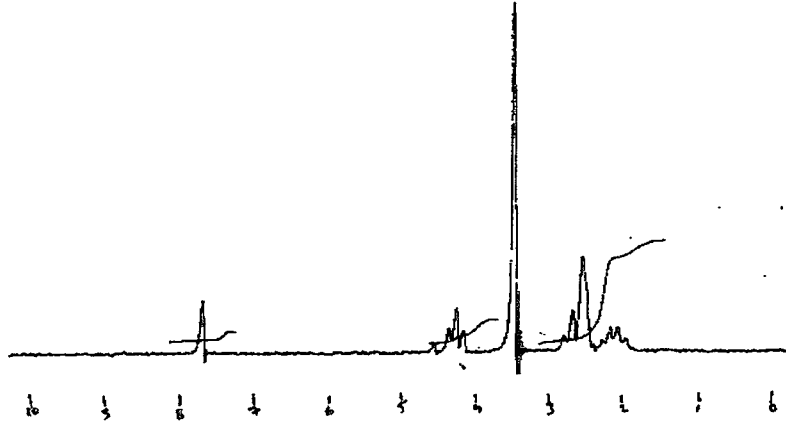
Şekil 3.12 : 14 Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu (Çözücü : DMSO)

3.14. 3,6-Di(3-siyanopropoksi)ftalonitril, 16, Sentezi



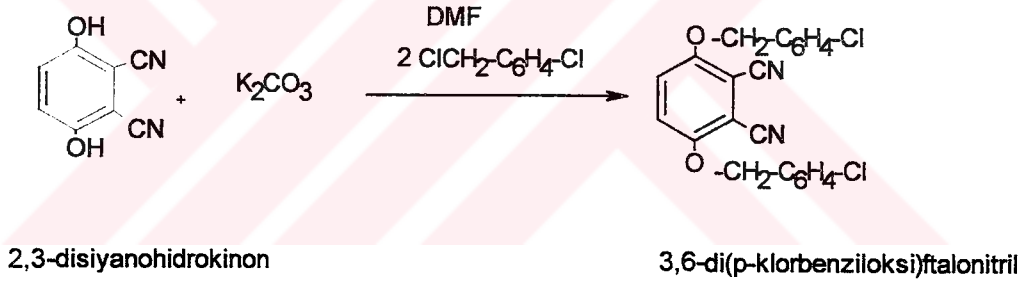
16 Bileşiği, 2,3-disiyanohidrokinon, K_2CO_3 , 4-klorbütironitril ve DMF' nin 80 °C de geri soğutucu altında 6 saat karıştırılması sonucunda hazırlanmıştır. Bileşik 223-225 °C olan açık sarı renkli bir katıdır.

16 Bileşiğinin şekil 3.13 de DMSO içerisinde alınmış olan ^1H -NMR (60 MHz) spektrumu incelendiğinde, $\delta=2.1$ ppm de 4 H'a karşılık $-\text{CH}_2-$ protonları multiyet, $\delta=2.7$ ppm de 4 H'a karşılık $-\text{CH}_2\text{-CN}$ protonları triplet, $\delta=4.3$ ppm de 4 H'a karşılık O-CH_2- protonları triplet, $\delta=7.8$ ppm de 2 H'a karşılık aromatik protonlar ise singlet olarak görülmektedir.



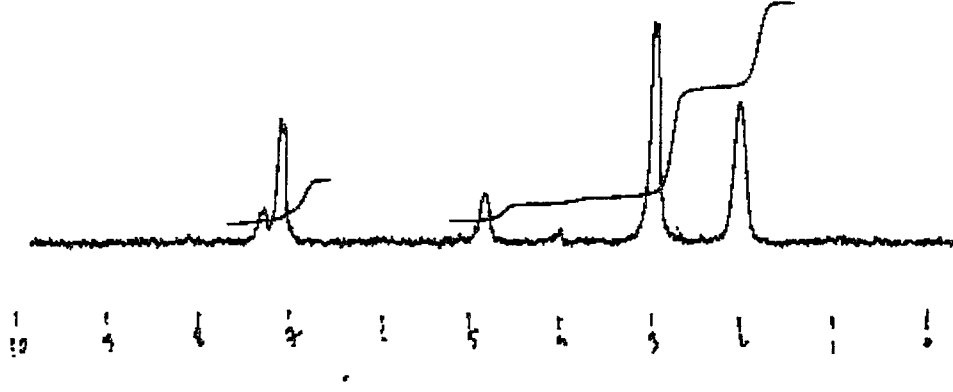
Şekil 3.13 : 16 Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu (Çözücü: DMSO)

3.15. 3,6-Di(*p*-klorbenziloksi)ftalonitril, 17, Sentezi



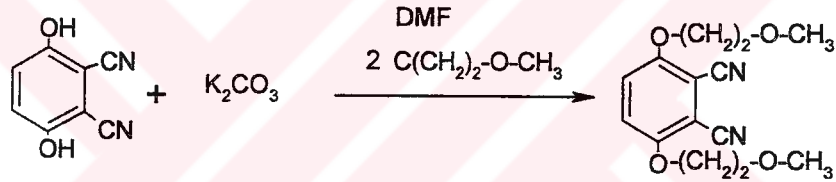
17 Bileşiği, 2,3-disiyanohidrokinon, K_2CO_3 , *p*-klorbenzil klorür ve DMF' nin 80 °C de geri soğutucu altında 6 saat karıştırılması sonucunda sentezlenmiştir. Bileşik erime noktası 261-263 °C olan açık sarı renkli bir katıdır.

17 Bileşiğinin şekil 3.14 de DMSO içerisinde alınmış olan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, $\delta=4.9$ ppm de 2 H'a karşılık $-\text{CH}_2-$ protonları singlet, $\delta=7.1$ ppm de 4 H'a karşılık aromatik protonlar dublet, $\delta=7.4$ ppm de 2 H'a karşılık aromatik protonlar singlet olarak görülmektedir.



Şekil 3.14 : 17 Bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu (Çözücü: DMSO)

3.16. 3,6-Di(2-metoksietoksi)ftalonitril, 19, Sentezi

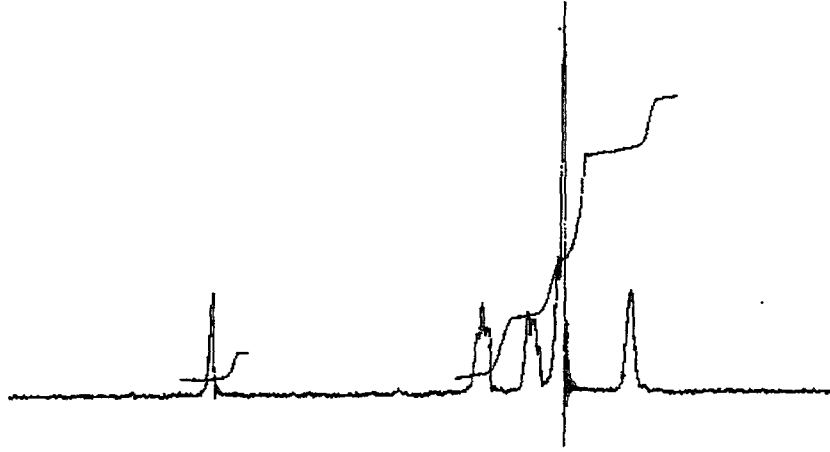


2,3-disiyanohidrokinon

3,6-di(2-metoksietoksi)ftalonitril

19 Bileşiği, 2,3-disiyanohidrokinon, K₂CO₃, 2-kloretil metil eter ve DMF' nin 80 °C de geri soğutucu altında 6 saat karıştırılması sonucunda sentezlenmiştir. Ele geçen ürün erime noktası 158-160 °C olan parlak açık sarı renkli bir katıdır.

19 Bileşiğinin şekil 3.15 de DMSO içerisinde alınmış ¹H-NMR (60 MHz) spektrumu incelendiğinde, δ=3.1 ppm de 6 H'a karşılık O-CH₃ protonları singlet, δ=3.5 ppm de 4 H'a karşılık -CH₂-O- protonları triplet, δ=4.1 ppm de 4 H'a karşılık -O-CH₂- protonları triplet, δ=7.4 ppm de 2 H'a karşılık aromatik protonlar singlet olarak görülmektedir.



Şekil 3.15 : 19 Bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu (Çözücü: DMSO)

3.17. 3,6-Diizopropoksiftalonitril, 21, Sentezi

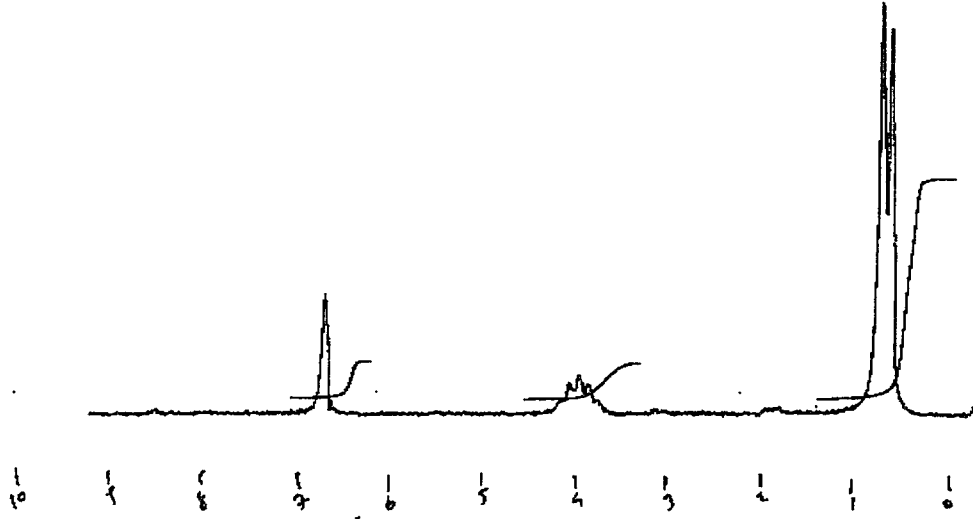


2,3-disiyanohidrokinon

3,6-diizopropoksiftalonitril

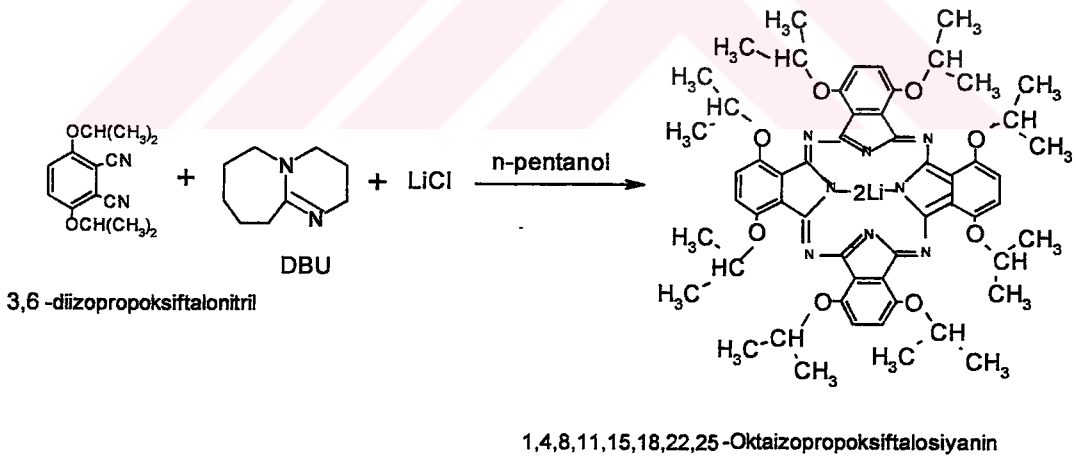
21 Bileşiği 2,3-disiyanohidrokinon, K₂CO₃ izopropil klorür ve DMF' nin 80 °C de geri soğutucu altında 6 saat karıştırılması sonucunda sentezlenmiştir. Bileşik erime noktası 188-190 °C olan sarı renkli bir katıdır.

21 Bileşiğinin şekil 3.16 de TFA içerisinde alınmış ¹H-NMR (60 MHz) spektrumu incelendiğinde, δ=0.9 ppm de 12 H'a karşılık -CH₃ protonları dublet, δ=4.0 2 H'a karşılık gelen -CH- protonları multipllet, δ=6.8 ppm de 2 H'a karşılık aromatik protonlar singlet olarak görülmektedir.



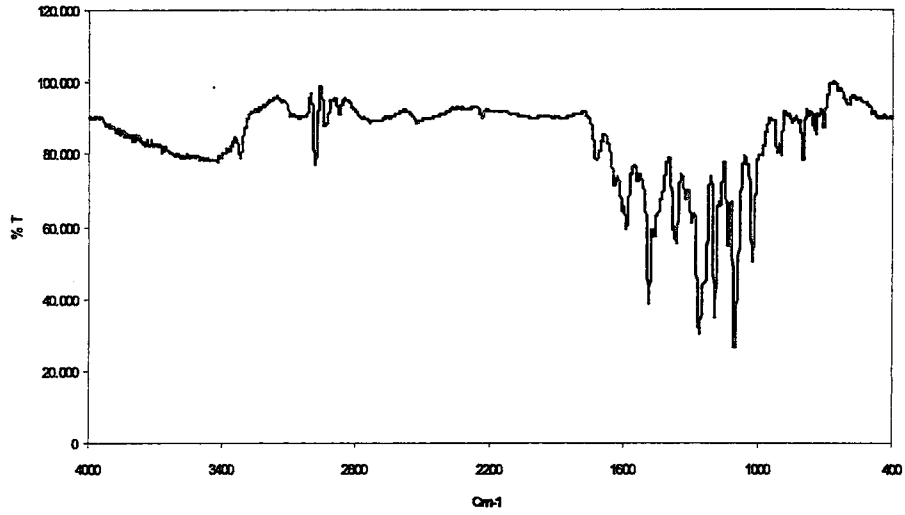
Şekil 3.16 : 21 Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Çözücü: TFA)

3.18. 1,4,8,11,15,18,22,25-Oktaizopropoksiftalosiyenin Lityum, 22, Sentezi



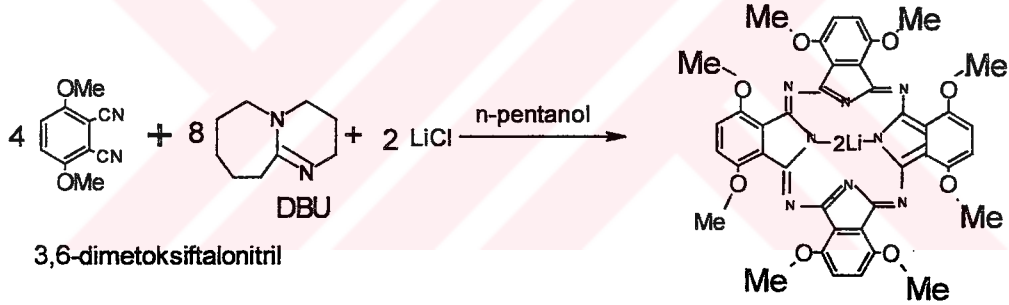
22 Bileşiği 3,6-diizopropoksiftalonitril, DBU, LiCl ve n-pentanolün geri soğutucu altında, inert atmosferde 30 saat kaynatılması sonucunda sentez edildi. Ele geçen ürün erime noktası $300\text{ }^\circ\text{C}$ ' den büyük olan koyu yeşil renkli bir katıdır.

22 Bileşiğinin şekil 3.17 (a) de FT-IR spektrumu verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde, 2900 cm^{-1} civarındaki pikler alifatik CH gruplarından, 1384 cm^{-1} deki orta şiddetli keskin pik $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ grubundaki C-H eğilmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.17 : 22 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

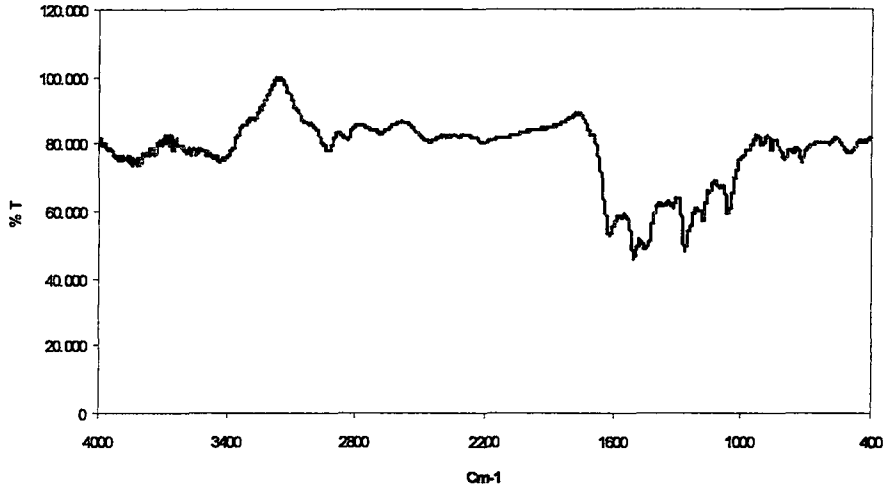
3.19. 1,4,8,11,15,18,22,25-Oktametoksifthalosiyanın Lityum, 23, Sentezi



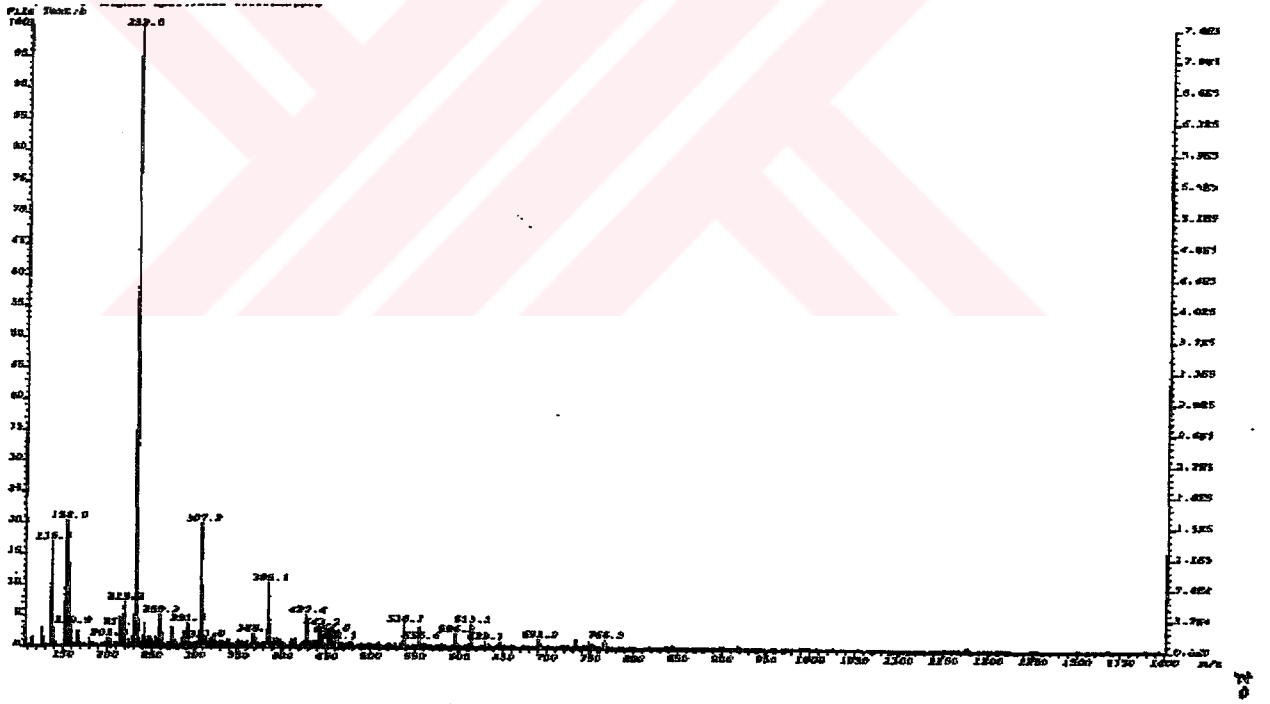
23 Bileşiği 3,6-dimetoksifthalonitril, DBU, LiCl ve n-pentanolün geri soğutucu altında 30 saat kaynatılması sonucunda sentezlenmiştir. Bileşik erime noktası 300 °C' den büyük olan siyah renkli bir katıdır.

23 Bileşiğinin şekil 3.18 (a) da FT-IR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde, 2900 cm⁻¹ civarında alifatik CH gruplarından kaynaklanan pikler görülmektedir.

23 Bileşiğinin şekil 3.18 (b) de kütle spektrumu verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde [M]⁺ piki m/z: 766.3 de, molekülün yarılanmasına ait pik m/z: 385.1 de görülmektedir.

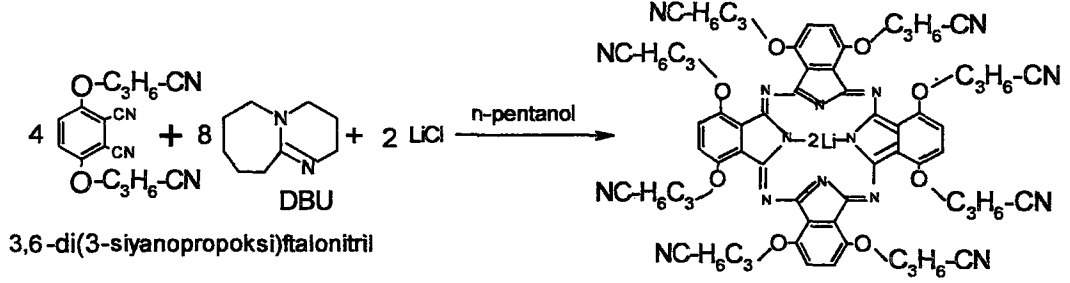


Şekil 3.18 (a) : 23 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.18 (b) : 23 Bileşiğine ait kütle spektrumu

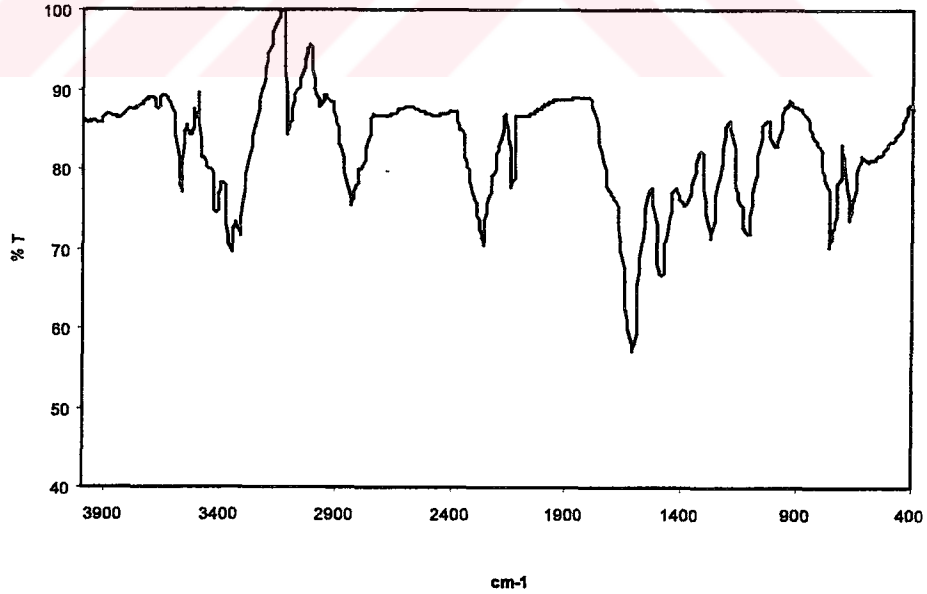
**3.20. 2,1,4,8,11,15,18,22,25-Okta(3-siyanopropoksi)ftalosiyenin Lityum, 24,
Sentezi**



1,4,8,11,15,18,22,25 -Okta(3-siyanopropoksi)ftalosiyenin

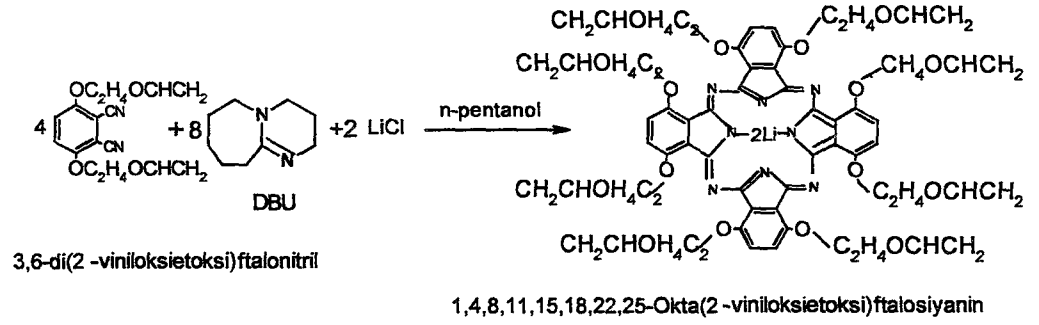
24 Bileşiği 3,6-di(4-siyanobütoksi)ftalonitril, DBU, LiCl ve n-pentanolün geri soğutucu altında 48 saat kaynatılması sonucunda sentezlendi. Bileşik erime noktası 300 °C den büyük olan yeşil renkli bir katıdır.

24 Bileşiğinin şekil 3.19 da FT-IR spektrumu verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde, 3100 cm^{-1} civarındaki pikler aromatik CH, 2900 cm^{-1} civarındaki pikler alifatik CH gruplarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca R-CN grubundan dolayı 2260 cm^{-1} de pik gözlenmektedir.



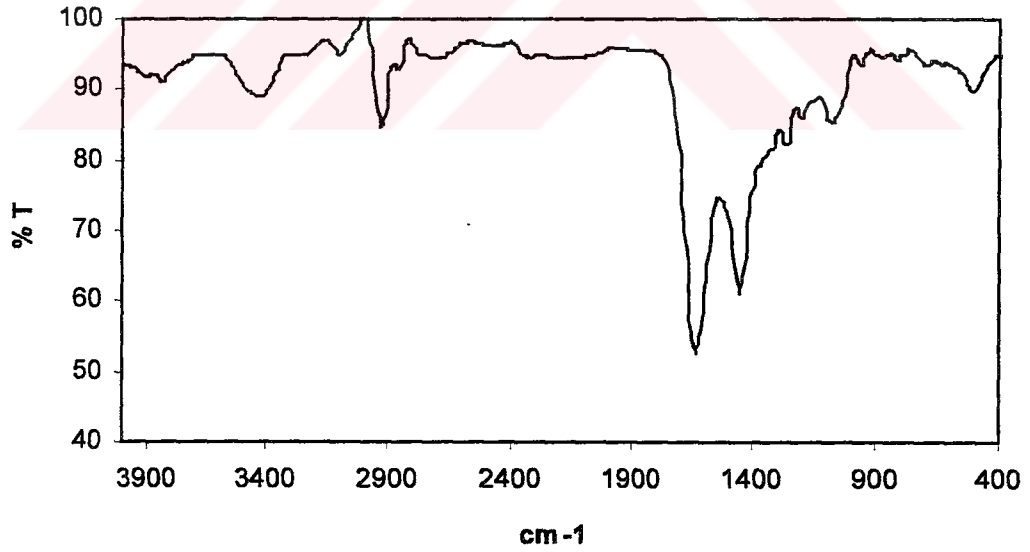
Şekil 3.19 : 24 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

3.21. 1,4,8,11,15,18,22,25-Okta(2-viniloksietoksi)ftalosiyenin Lityum, 25, Sentezi



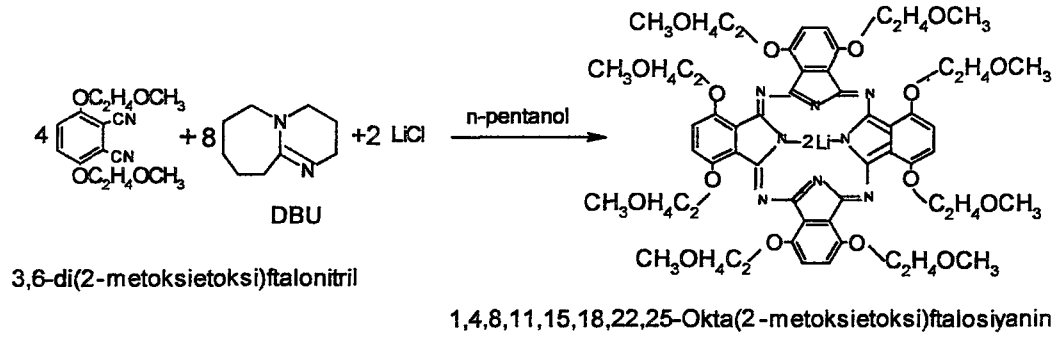
25 Bileşiği 3,6-di(2-viniloksietoksi)ftalonitril, DBU, LiCl ve n-pentanolün geri soğutucu altında 2 gün kaynatılması sonusunda sentezlendi. Bileşik erime noktası 300 °C den büyük olan kahverengi-siyah renkli bir katıdır.

25 Bileşiğinin şekil 3.20 de FT-IR spektrumu verilmiştir. Bu spektrum incelendiğine, 2900 cm^{-1} civarında alifatik CH gruplarından dolayı pikler gözlenmektedir.



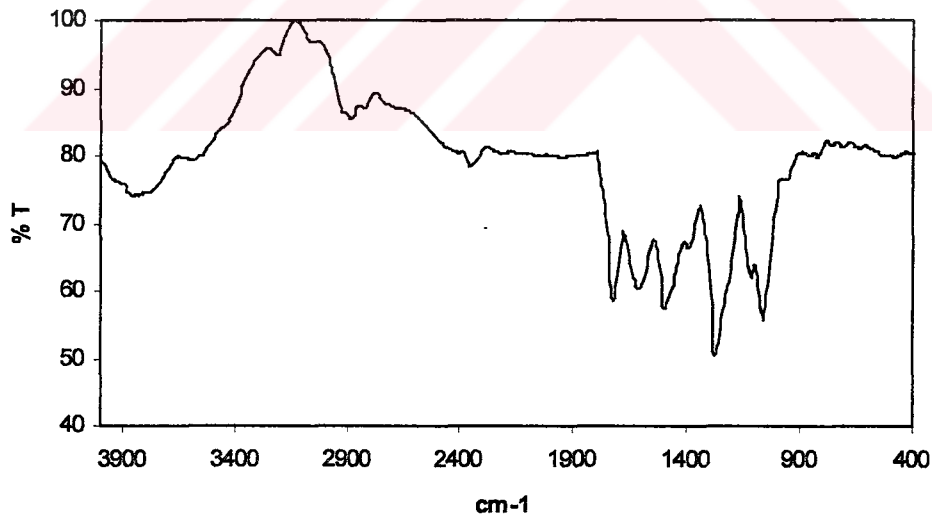
Şekil 3.20 : 25 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

3.22. 1,4,8,11,15,18,22,25-Okta(2-metoksietoksi)ftalosiyanın Lityum, 26, Sentezi



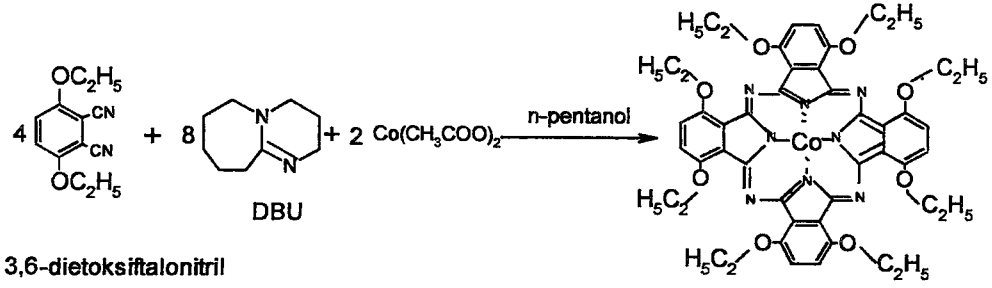
26 Bileşiği, 3,6-di(2-metoksietoksi)ftalonitril, DBU, LiCl ve n-pentanolün geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 30 saat ısıtılması sonucunda sentezlenmiştir. Ele geçen ürün erime noktası 300 °C den büyük olan siyah renkli bir katıdır.

26 Bileşiğinin şekil 3.21 de FT-IR spektrumu verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde, 2900 cm^{-1} civarındaki pikler alifatik CH gruplarından ve 1600 cm^{-1} civarındaki şiddetli pik C=C gruplarından kaynaklanmaktadır.



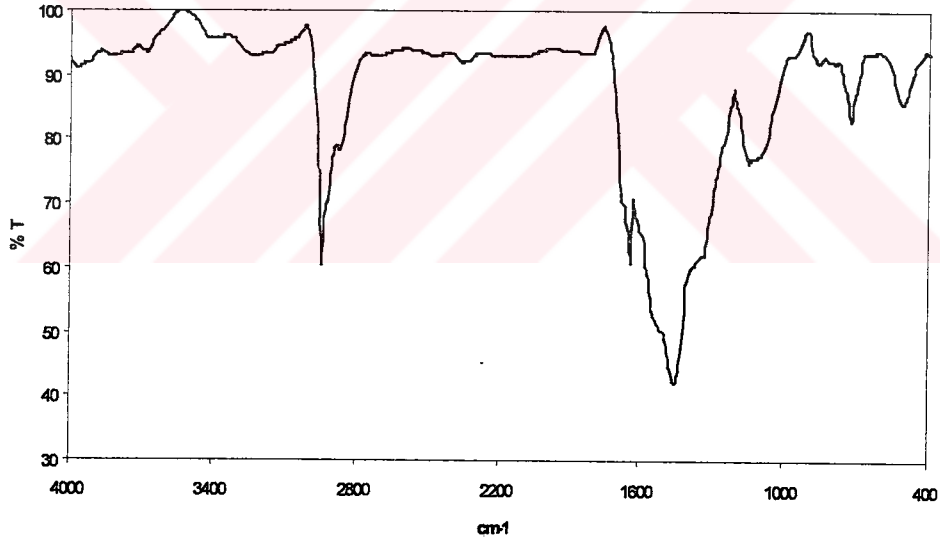
Şekil 3.21 : 26 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

3.23. 1,4,8,11,15,18,22,25-Oktaetoksifitalosiyanimato Kobalt (II), 27, Sentezi



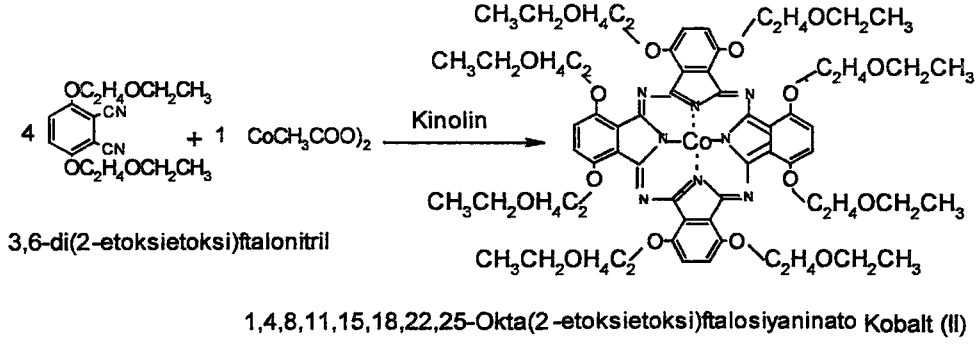
27 Bileşiği, 3,6-dietoksifitalonitril, DBU, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve n-pentanolün geri soğutucu altında 25 saat kaynatılması sonucunda sentezlenmiştir. Bileşik erime noktası $300\text{ }^\circ\text{C}$ den büyük olan yeşil renkli bir katıdır.

27 Bileşiğinin şekil 3.22 de FT-IR spektrumu verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde, 2900 cm^{-1} de alifatik CH ve 1400 cm^{-1} de yine CH gruplarından kaynaklanan pikler gözlenmektedir.



Şekil 3.22 : 27 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

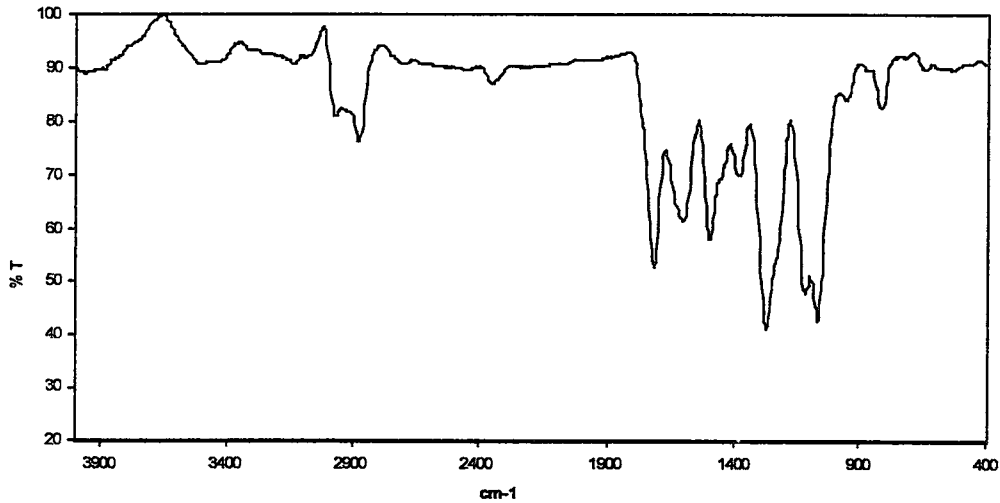
3.24. 1,4,8,11,15,18,22,25-Okta(2-etoksietoksi)ftalosiyanimato Kobalt (II), 28, Sentezi



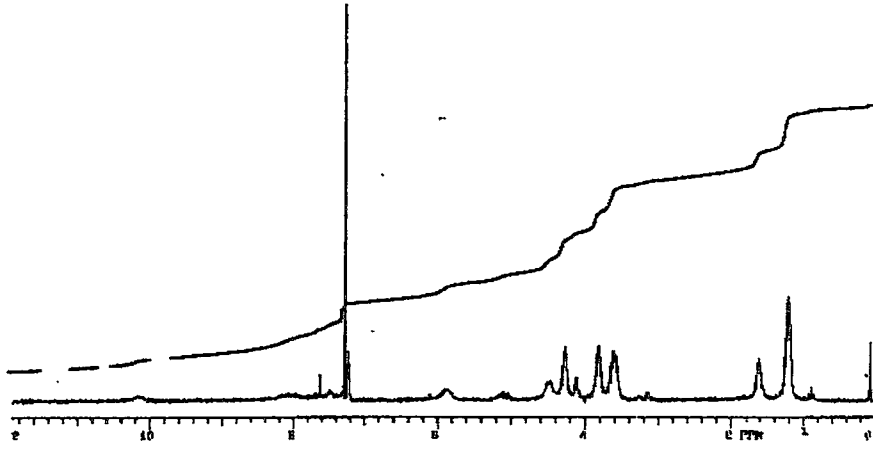
28 Bileşiği 3,6-dietoksietoksiftalonitril, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve kinolinin argon atmosferinde, geri soğutucu altında 30 saat kaynatılması sonucunda sentezlenmiştir. Bileşik erime noktası $199\text{ }^\circ\text{C}$ olan yeşil renkli bir katıdır.

28 Bileşiğinin şekil 3.23 (a) da FT-IR spektrumu verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde, 2900 cm^{-1} civarında aifatik CH grubundan kaynaklanan pikler gözlenmektedir.

28 Bileşiğinin şekil 3.23 (b) de CDCl_3 içerisinde alınmış olan $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) spektrumu incelendiğinde, $\delta=1.2\text{ ppm}$ de 24 H'a karşılık $-\text{CH}_3$ protonları triplet, $\delta=3.6\text{ ppm}$ de 16 H'a karşılık $-\text{O}-\text{CH}_2-$ protonları multiyet, $\delta=3.8\text{ ppm}$ de 16 H'a karşılık $-\text{CH}_2-\text{O}-$ protonları singlet, $\delta=4.3\text{ ppm}$ de 16 H'a karşılık $-\text{CH}_2-$ protonları singlet ve $\delta=7.2\text{ ppm}$ de 8 H'a karşılık aromatik protonlar singlet olarak gözlenmektedir.



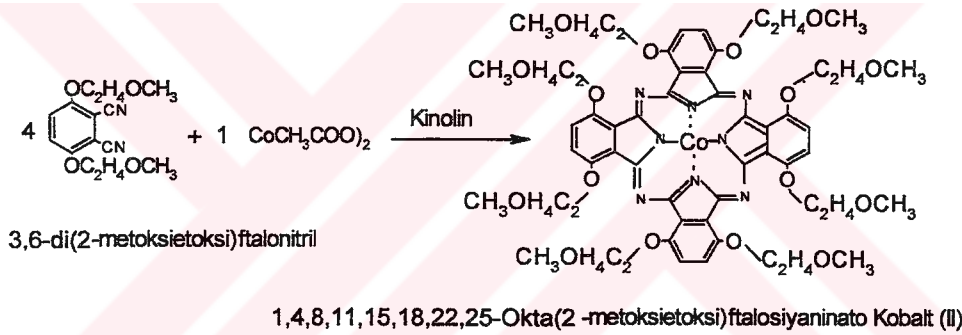
şekil 3.23 (a) : 28 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.23 (b) : 28 Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

3.25. 1,4,8,11,15,18,22,25-Okta(2-metoksietoksi)ftalosiyanimato Kobalt (II), 29,

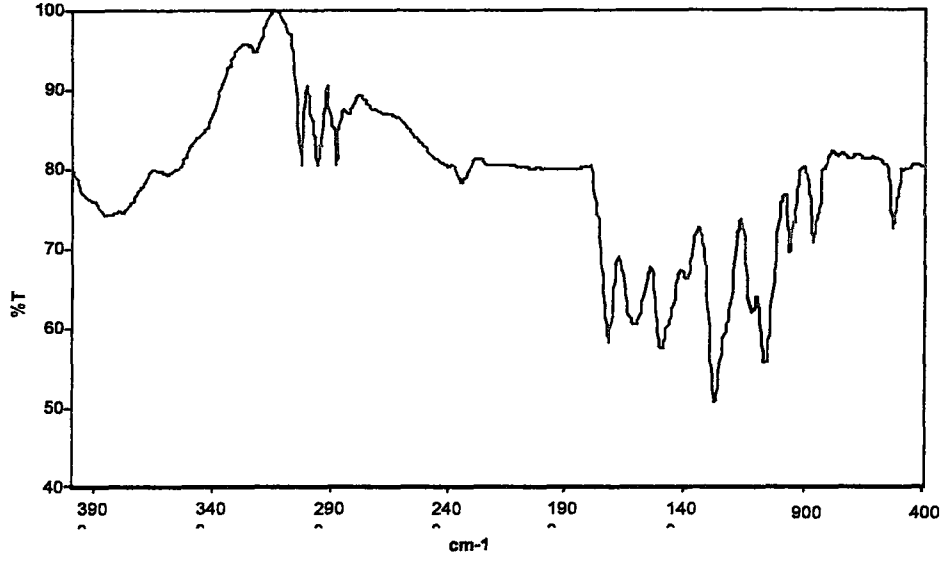
Sentezi



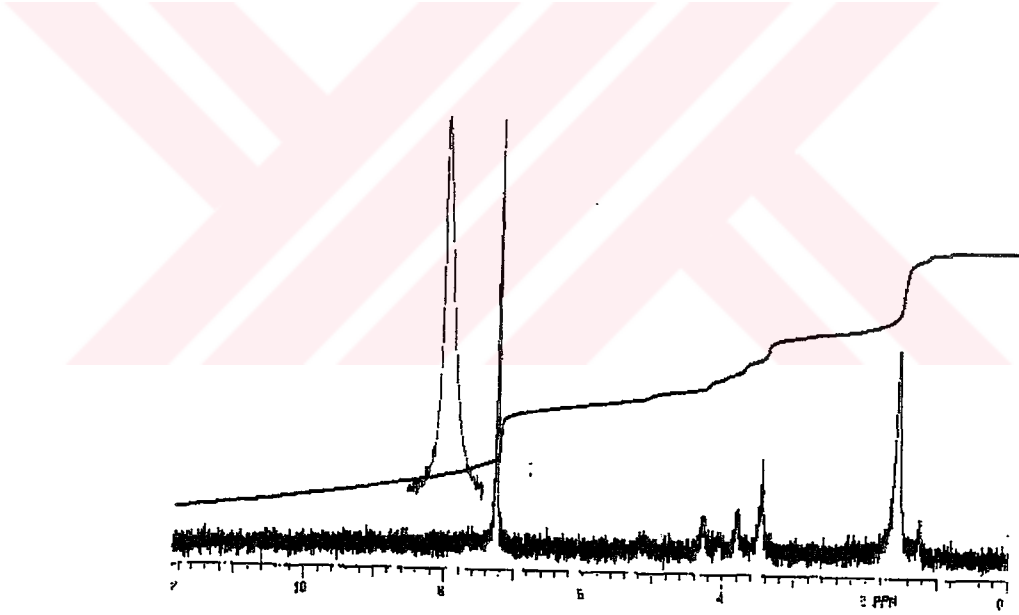
29 Bileşiği, 3,6-dimetoksietoksiftalonitril ve $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ' in kinolin içinde geri soğutucu altında tepkime 30 saat kaynatılması sonucunda sentezlendi. Ele geçen ürün erime noktası $200\text{ }^\circ\text{C}$ olan yeşil renkli bir katıdır.

29 Bileşiğinin şekil şekil 3.24 (a) da FT-IR spektrumu verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde, 3023 cm^{-1} de aromatik, 2900 cm^{-1} civarındada alifatik CH grubundan kaynaklanan pikler gözlenmektedir.

29 Bileşiğinin şekil 3.24 (b) de CDCl_3 içerisinde alınmış $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde, $\delta=3.5\text{ ppm}$ de 24 H'a karşılık O- CH_3 protonları singlet, $\delta=3.8\text{ ppm}$ de 16 H'a karşılık $-\text{CH}_2\text{-O}$ protonları triplet, $\delta=4.3\text{ ppm}$ de 16 H'a karşılık O- CH_2 protonları triplet ve $\delta=7.3\text{ ppm}$ de 8 H'a karşılık aromatik protonlar çözücü piki ile çakışmış durumda singlet olarak gözlenmektedir. $\delta=1.6\text{ ppm}$ de gözlenen pik çözücü safsızlığından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.24 (a) : 29 Bileşiğine ait FT-IR spektrum



Şekil 3.24 (b) : 29 Bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu

KAYNAKLAR

- [1] Finar I.L. (1973) Org. Chem. Vol. 1 pp. 899
- [2] Byrne GT, Linstead RP, Lowe AR (1934) J. Chem. Soc. 1017
- [3] Linstead RP, Lowe AR (1934) J. Chem. Soc. 1022
- [4] Dent CE, Linstead RP (1934) J. Chem. Soc. 1027
- [5] Dent CE, Linstead RP, Lowe AR (1934) J. Chem. Soc. 1033
- [6] Finar IL (1981) Org. Chem. Vol. 2 pp. 910-912
- [7] Hassan AK, Ray AK, Travis JR, Ghassemlooy Z, Cook MJ, Abass A, Collins RA (1998) Sens Actuators B B49: 235
- [8] Robertson JM (1935) J. Chem. Soc. 615
- [9] Robertson LM (1936) J. Chem. Soc. 1195
- [10] Robertson JM, Woodward I (1937) J. Chem. Soc. 219
- [11] Leznoff CC, Shentesis of Methalless Sübstitüe Phthalocyanines. 1,2.
- [12] Braun A, Tcherniac J (1907) J. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40, 2709.
- [13] De Diesbach H, Weid VD (1927) Helv. Chim. Acta 10, 886
- [14] Leznoff CC, Lever ABP (1989) Phthalocyanines Properties and Applications, Vol. I, VCH, weinheim
- [15] Gregory P (1991) High-Technology Applications of Organic colorants, plenum press, New York.
- [16] Shabonov AL, Hamidow AF, Hasanova UA, Musluoğlu E, Bekaroğlu Ö, unpublished work.
- [17] Ziolo RF, Extine M (1981) Inorg. Chem. 20, 2079
- [18] Ziolo RF, Gunther WHH, Troup JM (1981) J. Am. Chem. Soc. 103, 4629.
- [19] Koray AR, Ahsen V, Bekaroğlu Ö (1986) J. Chem. Soc. Chem. Commun. 932
- [20] Kobayashi N, Nishiyama Y (1986) J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1462
- [21] Hedriks R, Sielcken DE, Direnth W, Nolte RJM (1986) J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1464
- [22] Pedersen CJ (1979) J. Am. Chem. Soc. 92, 386
- [23] Kimura K, Maeda T, Shono T (1979) Talanta 26,945
- [24] Ahsen V, Yilmazer E, Ertaş M, Bekaroğlu Ö (1988) J. Chem. Soc. , Dalton Trans. 401
- [25] Haines AH, Hodgkisson I, Smith C (1983) J. Chem. Soc., Perkin Trans.1, 311

- [26] Bardin M, Bertounesque E, Plichon V, Simson J, Ahsen V, Bekaroğlu Ö (1989) J. Electroanal. Chem. 271, 173
- [27] Sirlin C, Bosio L, Simson J., Ahsen V, Yilmazer E, Bekaroğlu Ö (1987) Chem. Phys. Lett. 139, 362
- [28] Simson J., Sirlin C. (1989) Pure Appl. Chem. 61, 1625
- [29] Toupance T., Ahsen V, Simson J (1994) J. Am. Chem. Soc. 116, 5352
- [30] Ahsen V, Yilmazer E, Ertas M, Bekaroğlu Ö (1988) J. Chem. Soc. Dalton Trans 401
- [31] Hanak M, Gül A, Hirsch A, Mandal BK, Subramanian LR, Witke E (1990) Mol. Cryst. Liq. Cryst. 187:365
- [32] Weber JH, Busch DH (1965) Inorg . Chem. 4:469
- [33] Kobayashi N, Shirai H, Hojo N, (1984) J. Chem. Soc. Dalton Trans 207
- [34] Derkacheva VM, Bundina NI, Mekhryakova NG, Kaliya OL, Gulinat TY, Lukyanest EA (1981) Russ J. Inorg. Chem. Engl. Ed. 26:911
- [35] Musluoğlu E, Ahsen V, Gül A, Bekaroğlu Ö (1991) Chem. Ber. 124:2531
- [36] Dabak S, Gümüş G, Gül A, Bekaroğlu Ö (1996) J. Coord. Chem. 38:287
- [37] Polat M, Gül A (200) Dyes and Pigments 45:195
- [38] Matsuda H, Okada S, Masaki A, Nakanishi H, Suda Y, Shigara K, Yamada A (1990) Proc. SPIE-Int Soc. Opt. Eng. 105:1337
- [39] Yamada A, Matsuda H, Okada S, Masaki A, Nakanishi H (1991) Proc SPIE-Int Soc. Opt. Eng. 75: 1560
- [40] Wörhle D, Eskes M, Shigehara K, Yamada A (1993) Synthesis 194
- [41] Marvel CS, Martin MM (1958) J. Am. Chem. Soc. 80,6600
- [42] Morullo NP, Snow AW (1982) American Chemical Society, ACS Symp. Ser. No. 195, Washington DC, p. 325
- [43] Ahsen V, Yilmazer E, Gül A, Bekaroğlu Ö (1987) Makromol. Chem. Rapid Commun. 8, 243
- [44] Ahsen V, Yilmazer E, Bekaroğlu Ö (1988) Makromol. Chem. 189, 2533
- [45] Bradshaw JS, Izatt RM, Yan Z (1994) Chem. Rev. 94, 939
- [46] Wörhle D, Schumann B, Schmidtsn V (1987) Makromol. Chem., Makromol. Symp . 8, 195
- [47] Hall TW, Greenberg S, McArthur CR, Khonw B, Leznoff CC (1982) Nouv. J. Chim. 6, 653
- [48] Wörhle D, Krawczyk G (1986) Polym. Bull. 15,193

- [49] Leznoff CC, Svirskaya PI, Khonw B, Cerny RL, Seymour P, Lever ABP (1991) J. Org. Chem. 56, 82
- [50] Leznoff CC, McArthur CR, Quin Y (1993) Can. J. Chem. 71, 1319
- [51] Achar BN, Fohlen GM, Parker JA (1984) J. Polym. Sci., Poly. Chem. Ed. 22, 319
- [52] Cook MJ, Daniel MF, Harrison KJ, McKeown NB, Thomson AJ (1987) J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1148
- [53] Ikeda Y, Konami H, Hatano M, Mochizuki K (1992) Chem. Lett. 763
- [54] Meller A, Ossko A (1972) Monats. Chem. 103, 150
- [55] Musluoğlu E, Gürek A, Ahsen V, Gül A, Bekaroğlu Ö (1992) Chem. Ber. 25, 21337
- [56] Perrin DD., Armarego WF., Perrin DR. (1986) "Purification of Laboratory Chemicals"



ÖZGEÇMİŞ

01.01.1978 tarihinde Malatya’ da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Malatya’ da tamamladı. 1995 yılında İnönü Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya öğretmenliği Bölümünü kazandı. 1999 yılında bu bölümden mezun oldu. Eylül 2000’ de İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı. Ekim 2002 tarihinden itibaren Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.

