

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**α -NAFTİLOKSİ SÜBSTİTÜENTLİ YENİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Hacer Yasemin YENİLMEZ**

Anabilim Dalı : KİMYA

Programı : KİMYAGERLİK

OCAK 2004

**α -NAFTİLOKSİ SÜBSTİTÜENTLİ YENİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Hacer Yasemin YENİLMEZ
509001250**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16 Aralık 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Ocak 2004**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Ali İhsan OKUR
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Ahmet Gül (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Ulvi AVCIATA (Y.T.Ü.)**

OCAK 2004

ÖNSÖZ

Bu çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, engin bilgisini, deneyimlerini ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ali İhsan OKUR'a;

İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans araştırmamı yapabilmem için gerekli imkanları sağlayan Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e;

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

Arkadaşlığımız ve çalışmalarım süresince bana her konuda yardımcı olan sevgili arkadaşım Melek NAKŞİ'ye;

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

Ocak 2004

Hacer Yasemin YENİLMEZ

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	ix
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ftalosiyanın Eldesi	3
2.1.1. Ftalik Asit Türevleri Üzerinden	3
2.1.2. Ftalik Anhidrid Türevleri Üzerinden	4
2.1.3. Ftalimid Türevleri Üzerinden	4
2.1.4. 2-Siyanobenzamid Üzerinden	5
2.1.5. Ftalonitril Türevleri Üzerinden	6
2.1.6. Halka Büyümesi ile Beraber Subftalosiyanın Üzerinden	7
2.1.7. Halka Büzülmesiyle Süperftalosiyanın Üzerinden	8
2.1.8. 1,3-Diiminoizoindol Türevleri Üzerinden	9
2.1.9. 1,2-Dibromobenzen Türevleri Üzerinden	10
2.1.10. 1-İmino-3-metiltiyo-izoindolün Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi	10
2.2. Ftalosiyanın Saflaştırma Yöntemleri	11
2.3. Ftalosiyanın Türleri	12
2.3.1. Polimer Ftalosiyanın	12
2.3.2. Subftalosiyanın	13
2.3.3. Naftaftalosiyanın	15
2.3.4. Süperftalosiyanın	15
2.3.5. Çözünebilir Ftalosiyanın	17
2.3.6. Asimetrik Ftalosiyanın	18
2.4. Ftalosiyanın Reaksiyonları	19
2.4.1. Substituentlerle Olan Reaksiyonlar	19
2.4.2. Merkezi Metal Atomunun Oksidasyonu ile Olan Reaksiyonlar	19
2.4.3. Katalitik Reaksiyonlar	20
2.4.4. Polimerik Reaksiyonlar	20
2.5. Ftalosiyanın Elektronik Yapıları: Ftalosiyanın Monomer, Dimer ve Kristallerinin Optik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi	21
2.5.1. Giriş	21

2.5.2. Monomerik bileşikler: Metalsiz Ftalosiyanin ve Lityum Ftalosiyanin	23
2.5.3. Dimerik Bileşikler: Metalsiz Ftalosiyanin Dimeri ve Lütesyum Diftalosiyanin	28
2.5.4. Lityum Ftalosiyanin Kristali	33
2.6. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	35
3. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER	37
3.1. Kullanılan Cihazlar	37
3.2. Kullanılan Maddeler	37
4. DENEYSEL KISIM	38
4.1. 4-Nitro Ftalimid'in Sentezi	38
4.2. 4-Nitro Ftalamid'in Sentezi	38
4.3. 4-Nitro Ftalonitril'in Sentezi	39
4.4. 4- Nitroftalonitril ve α - Naftolun Sübstitüsyon Reaksiyonu	39
4.5. Kobalt Ftalosiyanin (CoPc) Eldesi	40
4.6. Nikel Ftalosiyanin (NiPc) Eldesi	42
4.7. Metalsiz Ftalosiyanin (H ₂ Pc) Eldesi	43
4.8. Çinko Ftalosiyanin (ZnPc) Eldesi	45
5. SONUÇLAR VE YORUMLAR	47
KAYNAKLAR	53
EKLER	62
ÖZGEÇMİŞ	74

KISALTMALAR

Pc	: Ftalosiyanin
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyanin
MPc	: Metalli Ftalosiyanin
NiPc	: Nikel Ftalosiyanin
CoPc	: Kobalt Ftalosiyanin
NPc	: Naftalen Ftalosiyanin
SPc	: Süper Ftalosiyanin
DBN	: 1,5-Diazabicyclo [4,3,0] non -5-ene (pyrolidine[1,2:a]1,4,5,6 TetrahydroPrimidine)
DBU	:1,8-Diazabicyclo [5,4,0] undec-7-ene (octahydropyrimido (1,2a) Azepine)
PcLi	: Lityum Ftalosiyanin
(PcH₂)₂	: Metalsiz ftalosiyanin dimeri
Pc₂Lu	: Lütesyum Diftalosiyanin
VEH	: Valens Etkili Hamiltonian
DMSO	: Dimetilsülfoksit
THF	: Tetrahidrofuran
DMF	: Dimetilformamid
CDCl₃	: Dötorokarbontetraklorür
HOMO	: En yüksek enerjili dolu orbital
LUMO	: En düşük enerjili boş orbital
IR	: Infra-red
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
UV-vis	: Ultraviyole – visible
FTIR	: Fourier Transform Infrared

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. PcH ₂ ve PcLi model sistemi için VEH elektronik geçişleri hesapları.....	26
Tablo 2.2. (PcH ₂) ₂ ve Pc ₂ Li model sistemi için VEH elektronik geçişleri hesapları.....	30
Tablo 4.1. 4 – [β-naftiloksi] ftalonitril bileşiğinin elementel analiz sonuçları.....	40
Tablo 4.2. CoPc bileşiğinin elementel analiz sonuçları.....	41
Tablo 4.3. NiPc bileşiğinin elementel analiz sonuçları.....	42
Tablo 4.4. H ₂ Pc bileşiğinin elementel analiz sonuçları.....	44
Tablo 4.5. ZnPc bileşiğinin elementel analiz sonuçları.....	45

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. 4-Sübstitue Ftalik Asit Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi.....	3
Şekil 2.2. 3-Sübstitue Ftalik Anhidrid Türevi Üzerinden Ftalosiyanin Eldesi.....	4
Şekil 2.3. Ftalimid Türevleri Üzerinden Ftalosiyanin Sentezi.....	5
Şekil 2.4. 2-Siyanobenzamid Üzerinden Ftalosiyanin Sentezi.....	6
Şekil 2.5. Ftalonitril Türevleri Üzerinden Ftalosiyanin Sentezi.....	7
Şekil 2.6. Subftalosiyaninler Üzerinden Ftalosiyanin Sentezi.....	8
Şekil 2.7. Süperftalosiyaninler Üzerinden Ftalosiyanin Sentezi.....	9
Şekil 2.8. 1,3-Diiminoizindol Türevleri Üzerinden Ftalosiyanin Sentezi.....	10
Şekil 2.9. 1,2-Dibromobenzen Türevleri Üzerinden Ftalosiyanin Sentezi.....	11
Şekil 2.10. 1,İmino-3-metiltiyo-izindolin Üzerinden Ftalosiyanin Sentezi.....	12
Şekil 2.11. Binükleer Subftalosiyanin İzomerlerinin Eldesi.....	14
Şekil 2.12. Sübstitüe Süperftalosiyanin Sentezi.....	16
Şekil 2.13. 1,4-Sübstitüe Ftalosiyanin ve 2,3-Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Gösterimi.....	17
Şekil 2.14. AAAB Tipinde Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi.....	18
Şekil 2.15. Ftalosiyaninlerin Sübstitüentlerle Olan Reaksiyonları.....	19
Şekil 2.16. Merkez İyonunun Oksidasyonu ile Olan Reaksiyonlar.....	20
Şekil 2.17. Metalsiz ftalosiyaninin moleküler yapısı.....	24
Şekil 2.18. PcH_2 ve $PcLi$ model sistemleri için yüksek dolu ve düşük boş moleküler orbitallerinin simetrileri ve VEH bir-elektron enerjileri (E_i).....	25
Şekil 2.19. $(PcH_2)_2$ ve Pc_2Li model sistemi için en yüksek dolu ve en düşük boş moleküler orbitallerinin simetrileri ve VEH bir-elektron enerjileri (E_i).....	29
Şekil 2.20. Lütisyum diftalosiyaninin optik absorpsiyon spektrumu.....	32

Şekil 2.21.	VEH bant yapısı.....	34
Şekil 4.1.	4-Nitro ftalimid'in sentezi.....	38
Şekil 4.2.	4-Nitro ftalamid'in Sentezi.....	39
Şekil 4.3.	4-Nitro ftalonitril'in sentezi.....	39
Şekil 4.4.	4 – [α-naftiloksi] ftalonitril eldesi.....	40
Şekil 4.5.	CoPc Türevinin Sentezi.....	41
Şekil 4.6.	NiPc Türevinin Eldesi.....	43
Şekil 4.7.	Metalsiz Ftalosiyanin Türevinin Sentezi.....	44
Şekil 4.8.	ZnPc Türevinin Sentezi.....	46
Şekil 5.1.	4 – [α -naftiloksi] ftalonitril.....	47
Şekil 5.2.	Metalsiz Ftalosiyanin.....	48
Şekil 5.3.	Nikel Ftalosiyanin.....	50
Şekil 5.4.	Kobalt Ftalosiyanin.....	51
Şekil 5.5.	Çinko Ftalosiyanin.....	52
Şekil A.1.	4 – [α-naftiloksi] ftalonitril Bileşiğine ait IR.....	62
	4 – [α-naftiloksi] ftalonitril Bileşiğine ait ¹ H-NMR Spektrumu.....	63
Şekil A.3.	CoPc Türevine ait IR Spektrumu Spektrumu.....	64
Şekil A.4.	CoPc Türevine ait UV Spektrumu Spektrumu.....	65
Şekil A.5.	H ₂ Pc Bileşiğine ait ¹ H-NMR Spektrumu.....	66
Şekil A.6.	H ₂ Pc Türevine ait IR Spektrumu Spektrumu.....	67
Şekil A.7.	H ₂ Pc Türevine ait UV Spektrumu Spektrumu.....	68
Şekil A.8.	NiPc Türevine ait IR Spektrumu Spektrumu.....	69
Şekil A.9.	NiPc Türevine ait UV Spektrumu Spektrumu.....	70
Şekil A.10.	ZnPc Bileşiğine ait ¹ H-NMR Spektrumu.....	71
Şekil A.11.	ZnPc Türevine ait IR Spektrumu Spektrumu.....	72
Şekil A.12.	ZnPc Türevine ait UV Spektrumu Spektrumu.....	73

α -NAFTİLOKSİ SÜBSTİTÜENTLİ YENİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

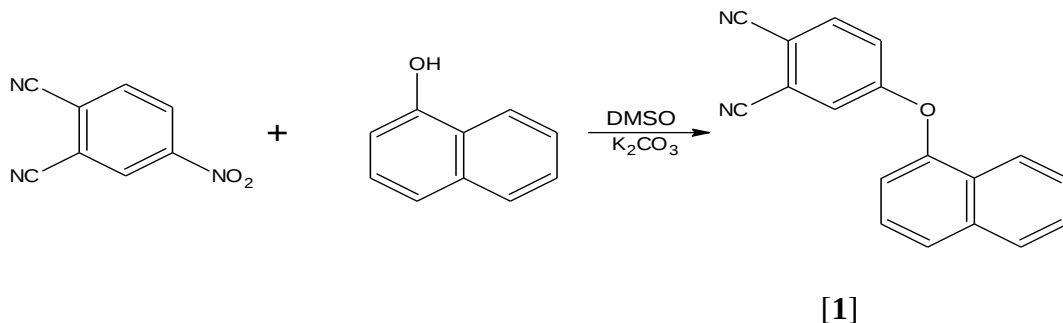
ÖZET

Tetrapirel türevlerinin kullanımı, boya ve pigment olarak genel kullanımları yanında PDT, elektrokromizm ve kimyasal sensörler gibi yeni teknolojik uygulamalarında daha önceleri gözlemlenmemiş özellikleri onları oldukça dikkat çeken ürün haline getirmesi nedeniyle son yıllarda hızlı bir artış göstermektedir. Periferel konumlara değişik grupların katılması veya farklı metal iyonlarının içine girmesiyle bu bileşiklerin özelliklerinin biçimlendirilmesi önemli mimari esneklik getirir. Uzun alkil, alkoksi veya alkiltiyo zincir substituentleri non-polar çözücülerde çözünürlüğün artırılması için genellikle ftalosiyanın periferel konumlarına bağlanırken, aynı konumda krown eter veya tetraazamakrosikliklerin varlığı sırasıyla alkali veya geçiş metal iyonlarına seçici bağlanma yapabilen ürünle elde edilir.

Multisiklik kaynaşmış aromatik halka içeren bileşikler (naftalen türevleri gibi) fotoemiyon çalışmalarında fonksiyonel grup olarak etkilidir. Elektronca zengin birimler olarak ftalosiyanın periferel konumunda naftalenil gruplarının varlığı temel haldeki molekül düzeninde değişim beklenmektedir.

Bu çalışmada metalli ve metalsiz, periferel konumda 4 adet α -naftol grubuna sahip ftalosiyanın sentezlenmesi amaçlanmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında, α -naftiloksi grubuna sahip 1,2-disiyano türevi [1], α -naftol ve 4-nitroftalonitril'in nükleofilik sübstitüsyonu sonucunda elde edilmiştir. (Şekil 1)



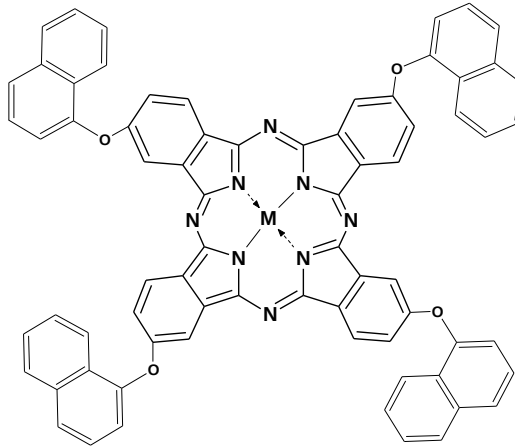
Şekil 1 4-[α -naftiloksi]ftalonitril [1] bileşiğinin sentezi

Bu çalışmanın ikinci kısmında, dinitril türevi CoCl_2 tuzuyla doğrudan reaksiyona sokularak CoPc [2] sentezlenmiştir. [2] bileşiği etanol ile yıkandıktan sonra kolon kromatografisinde silika jel içerisinde çözücü ve yürütücü olarak kloroform kullanarak ayrılmış ve saflaştırılmıştır.

DBU varlığında dinitril türevinin siklotetramerizasyonu yoluyla H_2Pc [3] sentezlenmiştir. Ayrıca, DBU varlığında 4-(α -naftoksi) ftalonitril [1] ile susuz NiCl_2 ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzlarıyla reaksiyona sokularak sırasıyla NiPc [4] ve ZnPc [5] elde edilmiştir. Pc türevleri [3-5] etanol ile yıkandıktan sonra kolon kromatografisinde silika jel içerisinde çözücü ve yürütücü olarak H_2Pc [3] ve ZnPc [5] için kloroform, NiPc [4] için ise kloroform:hekzan (100:1) çözücü karışımı kullanarak ayrılmış ve saflaştırılmıştır.

Bu orjinal bileşiklerin yapıları, elementel analiz, IR, UV-vis ve ^1H NMR spektral veriler kullanılarak aydınlatılmıştır. 4-(α -naftoksi) ftalonitril'in IR spektrumunda, aromatik etere ait C-O-C ve tek substitue naftalene ait gerilme titreşim pikleri sırasıyla 1268 ve 782 cm^{-1} 'de görülür ve 4-nitro ftalonitril'e ait $-\text{NO}_2$ gerilme titreşimi gözlenmemiştir. [1] bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu beklenen yapı için karakteristik kimyasal kaymaları 7.17-7.96 ppm'de vermiştir. Elementel analiz sonuçlarında $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ yapısı için hesaplanan değerler ile uyum içindedir.

Siyano türevinden ftalosiyanın oluşumunu belirleyen özellik IR spektrumunda keskin $\text{C}\equiv\text{N}$ titreşim bandının kaybolmasıdır. Metalli ve metallsiz ftalosiyanın türevlerinin [2,3,4,5] IR spektrumlarında Ar-H, Aromatik C-O-C ve mono substitue naftalene ait gerilme titreşim pikleri sırasıyla 1268 ve 782 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Metallsiz ftalosiyanın IR spektrumunda merkezdeki N-H gerilme titreşimleri 3310 cm^{-1} 'de görülmüştür. Ayrıca ^1H NMR ftalosiyanın çekirdeğinde yer alan protonlara ait kimyasal kayma $\delta = -7,12$ (2H, NH) ppm'de geniş bir pik olarak gözlenmiştir. UV spektrumu metalli ve metallsiz ftalosiyanınleri birbirinden ayırmakta kullanılabilir. Metallsiz ftalosiyanınde Q bandı 667-702 nm'de iki şiddetli pik verirken, kobalt, nikel, çinko ftalosiyanınlerde ise sırasıyla 664, 674, 680 nm'ler de şiddetli tek pikler gözlenmiştir. Ayrıca, bu bantlara ek olarak naftalen grubunun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri nedeniyle şiddetli absorpsiyon bütün ftalosiyanınlerin UV-vis spektrumunda 290 cm^{-1} civarında gözlenmiştir.



Şekil 2 Metalli ve Metallsiz Ftalosiyanın. M=Co[2], 2H [3], Ni[4], Zn [5]

THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NOVEL α -NAPHTHYLOXY-SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

SUMMARY

The use of tetrapyrrol derivatives has shown rapid increase in recent decades owing to their special features which make them extremely interesting products in new technological applications such as PDT, eletrochromism and chemical sensors, in addition to their traditional use as dyes and pigments. Tailoring of the properties of these compounds by either addition of various groups on the periphery or by insertion of different metal ions brings an outstanding architectural flexibility. While long chain alkyl, alkoxy, or alkylthio substituents have been often added on the periphery of phthalocyanines to improve solubility in nonpolar solvents, presence of crown ethers or tetraazamacrocycles at the same position results with products capable of selectively binding alkali or transtion metal ions, respectively.

Condensed multicyclic aromatic compounds (e.g. naphthalene derivatives) are functional groups effective in photoemission studies. As bulky electron rich units, the presence of naphthalenyl groups on the periphery of phthalocyanines is also expected to change the ordering of molecules in solid state.

In the present study, our aim has been to prepare symmetrical metal-free and metallo phthalocyanine containing four α -naphthol groups on the periphery.

The starting compound for the cyclotetramerization to phthalocyanines was 4- α -naphthyloxy-phthalonitrile [**1**] and it was obtained by nucleophilic substitution of 4-nitrophthalonitrile with α -naphthol.

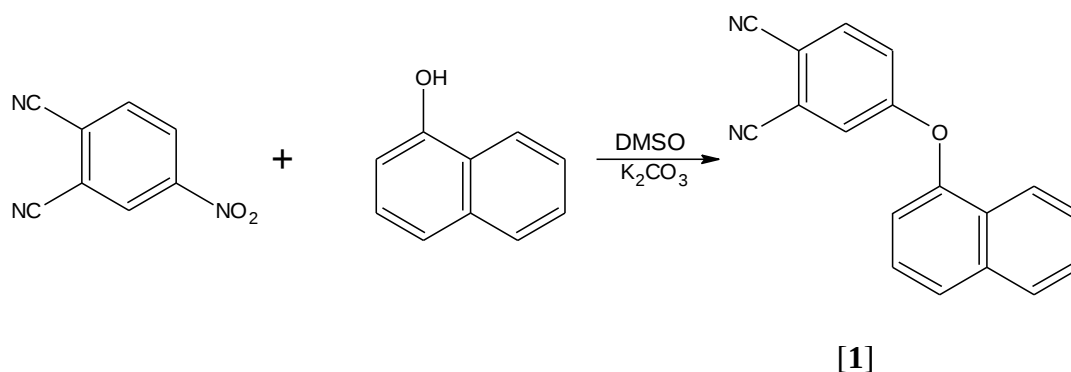


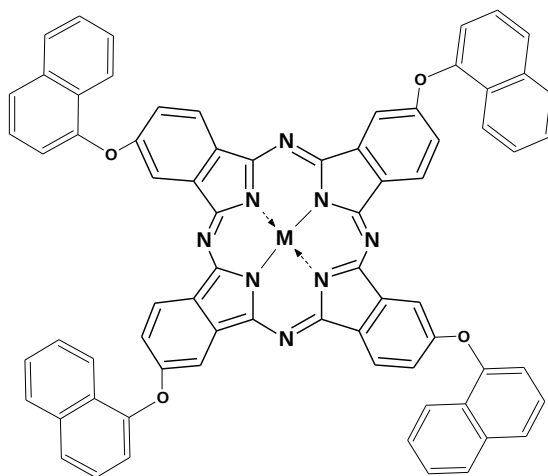
Figure 1 Synthesis of 4-[α -naphthyloxy] phtalonitrile [**1**]

In the second part of this work, the dicyano-derivative was directly converted into the CoPc [2] by its reaction with CoCl₂. Crude product was treated first with ethanol mixture and then purified on silicagel column with CHCl₃ as the eluent.

Cyclotetramerization of the dicyano-derivative to H₂Pc [3] was accomplished in the presence of DBU. In addition, the reaction of 4-(α -naphthoxy) phthalonitrile [1] with anhydrous NiCl₂, Zn(CH₃COO)₂ in the presence of DBU gave NiPc [4] ve ZnPc [5], respectively. Crude Pc products [3-5] were treated first with ethanol and then purified on silicagel column with CHCl₃ (for H₂Pc [3] ve ZnPc [5]) and CHCl₃: hexane (100:1) (for NiPc [4]) as the eluent.

The structures of all these original compounds were identified by using elemental analysis, IR, UV-vis and ¹H NMR spectroscopic data. In the 4-(α -naphthoxy) phthalonitrile's IR spectra, vibrations of aromatic C–O–C and a characteristic substituted naphthalene appears at 1268 and 782 cm⁻¹, and the –NO₂ stretching vibration of 4-nitro-phthalonitrile disappeared. In the ¹H-NMR spectrum chemical shifts corresponding to all aromatic protons appear around 7,17-7,96 ppm as expected. Elemental analysis results are also in accordance with the expected values.

A diagnostic feature of the phthalocyanine formation from the cyano derivatives is the disappearance of sharp intense C≡N vibration bands of the reactants in the IR spectrum. In the IR spectra of metal-free and metallo phthalocyanine derivatives [2,3,4,5], vibrations of aromatic C–O–C and a characteristic substituted naphthalene appear at 1268 and 782 cm⁻¹. In metal free phthalocyanine the N–H groups are observed through their stretching vibrations at 3310 cm⁻¹ in the IR spectrum. Moreover, the N–H protons of the metal-free phthalocyanine was also identified in the ¹H NMR spectrum with a broad peak at δ = -7.12 (2H, NH) ppm. Electronic spectra can be used in order simply to differentiate metal free and metallo phthalocyanines. While Q band absorptions are split in two intense peaks at around 667-702 nm in metal free phthalocyanine, the same absorption appear as a single intense peak at around 664, 674, 680 nm in Co, Ni, Zn- phthalocyanine. Additionally an intense absorption due to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition of naphthalene groups appeared for all these phthalocyanine derivatives in the UV region at about 290 nm.



Scheme 1 Metal Free and Metallo Phthalocyanines M=Co[2], 2H [3], Ni[4], Zn [5]

1. GİRİŞ

Modern koordinasyon kimyası en hızlı gelişen bilim dallarında biridir ve ilk adımları 1895 yılında Alfred Werner tarafından atılmıştır. Koordinasyon bileşiklerindeki bazı maddeler ilk zamanlarda kimyacılar çok karmaşık gelmiş ve bunlara kompleks bileşikler adını vermişlerdir. Ancak günümüzde bu maddelere daha çok "koordinasyon bileşikleri", bu bileşikleri inceleyen bilim dalına da "koordinasyon kimyası" denir. Koordinasyon kimyası, günümüzde organik ve anorganik kimya arasında bir ara kesit oluşturmuştur.

Koordinasyon kimyası son yıllarda oldukça hızlı bir gelişme süreci yaşamaktadır ve sentezlenip karakterize edilen bileşikler birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Koordinasyon bileşikleri biyolojik yapılar için de çok büyük önem arz etmektedir. Buna örnek olarak hemoglobin molekülündeki hem'in prostetik grubu ve klorofil molekülü verilebilir [1]. Hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerin oksijen üretmedeki fonksiyonları canlı yaşamı için son derece önemlidir. Özellikle Ti^{+} , Cd^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} gibi çok zehirli ağır metal katyonlarının sebep olduğu çevre kirliliğinin önlenmesinde koordinasyon bileşikleri özel bir öneme sahiptir.

Koordinasyon bileşiklerinin kullanım alanları bunlarla sınırlı değildir. Koordinasyon bileşikleri boyar madde ve ilaç sanayiinde, polimerizasyon endüstrisinde, makrosiklizasyon reaksiyonlarında, otooksidasyon katalizörlerinde, analitik reaktifler olarak, ilaç sanayiinde, su geçirmezlik ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, cevher zenginleştirme, metal ekstraksiyonunda ve biyolojik sistemlerde model bileşikler olarak kullanılmaktadır [1].

Ftalosiyeninler, hemoglobin, klorofil ve B₁₂ vitamini gibi porfirinlere yapısal olarak benzemelerine rağmen, doğada mevcut değildirler. Bu mavi pigment ilk olarak 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından o-siyanobenzamit'in, ftalimid ve asetik anhidridten sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir [2]. Keşiflerinden bu yana boyar madde ve pigment olarak kullanılmaktadırlar. Bunun yanında, katalitik, fotovoltajik ve elektrokromik özellikleri nedeniyle yaygın kullanım alanları vardır. Enerji dönüşümü, optik veri toplaması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızılötesi boyar madde, tümörlere karşı fotodinamik terapi uygulamaları gibi pek çok uygulama alanları vardır [3]. Son yıllarda ftalosiyeninler elektronik, elektrofotografik malzeme ve katalizör olarak da kullanılmaktadırlar. Öte yandan gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsel ve elektron dekolizasyonu nedeniyle ftalosiyeninler teorik kimyacılar ve spektroskopistler için önemli ilgi alanı oluşturmaktadır.

Ftalosiyeninlerin bu alanlarda kullanılabilmesi için çözünürlüklerinin olması gereklidir [4]. Ftalosiyeninlerin çözünürlüğü genel olarak ftalosiyenin çekirdeği etrafındaki periferik süstituentlerin uzun zincirli olmasıyla ya da büyük hacimli gruplar ihtiva etmesiyle ve metaloftalosiyeninlerde merkezi metal atomunun ekstenel ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine izin vermesi durumunda arttırılabilir [5]. Periferik süstitüsyon ftalosiyeninlerin çözünürlüğünü artırması yanında spektral ve elektrokimyasal özelliklerini de etkili bir şekilde değiştirir. [6]

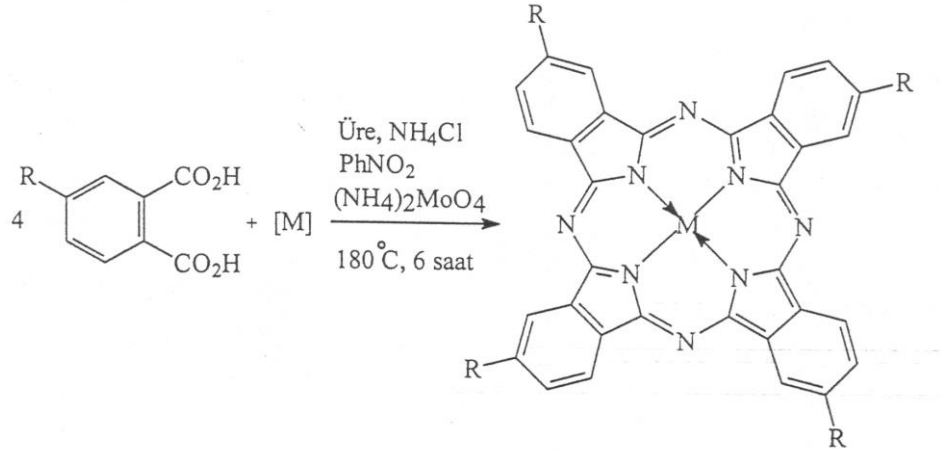
Bu çalışmada α -naftiloksi süstitüentli yeni tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin sentezi ve daha sonraki kullanımlar açısından incelenmesi hedeflenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyanınların Eldesi

Ftalosiyanınların ve türevlerinin hazırlanmasında ilk çalışmalardan günümüze kadar yapılan çalışmalarda çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

2.1.1 Ftalik Asit Türevleri Üzerinden



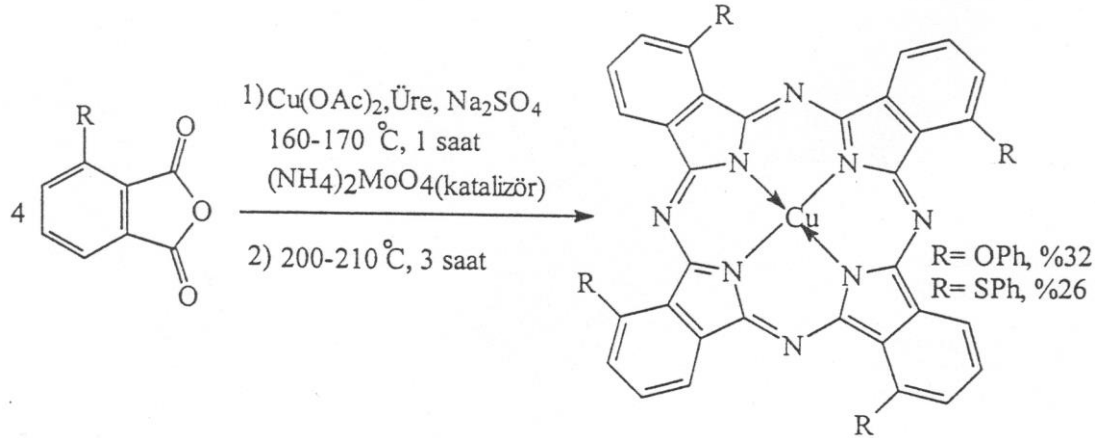
Şekil 2.1 4-Sübstitue Ftalik Asit Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi

4-Substitue ftalik asit türevi, kobalt(II) sülfat heptahidrat, üre, amonyum klorür ve amonyum molibdat(VI) nitrobenzen içerisinde 180°C’de 6 saat ısıtılır. Soğutulduktan sonra ham ürün süzülür ve nitrobenzen tamamen uzaklaşincaya kadar metanol ile yıkanır. Geriye kalan katı kısım NaCl ile doyurulmuş 1 M HCl çözeltisine ilave edilir vekısa süre ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulur ve süzülür. Katı kısım 0.1 M NaOH çözeltisinde 80°C’ de çözülür ve süzülür. Çözeltiye NaCl ilave edilerek 80°C’

de amonyak çıkışı tamamlanıncaya kadar ısıtılır. Bu işlemler birkaç kez tekrarlanarak saflaştırılır. Benzer şekilde diğer metaloftalosiyeninler de sentezlenebilir [7,8]. Reaksiyon (Şekil 2.1)'da gösterilmiştir.

2.1.2 Ftalik Anhidrid Türevleri Üzerinden

Ftalik anhidrid türevleri, ftalosiyenin sentezi için tipik başlatıcılar değildir. Bu tür maddelerin ftalosiyenin reaksiyonlarında kullanılmalarının nedeni, reaksiyon sırasında ftalimid ya da ftalonitril türevlerine dönüşerek reaksiyonun oluşan bu yeni türevler üzerinden yürümesidir. $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ veya NH_4VO_3 'ün mevcudiyetinde 3-substitue ftalik anhidrid, üre, sodyum sülfat ve bakır(II) asetat önce 160-170°C' de triklorobenzen içerisinde 1 saat daha sonra 200-210°C'de 3 saat ısıtılır. Daha sonra soğutulup süzülür. Metanol ile yıkanır. 80°C'de %3'lük HNO_3 ile muamele edilerek saflaştırılır. Bunu takiben sırasıyla seyreltik HCl ve NaOH ile ağırlığı değişmeyinceye kadar kaynatılır. Konsantre H_2SO_4 ile muamele edildikten sonra oluşan kompleks su ile çöktürülür. Oluşan ürün yapısal izomerlerinin karışımı halindedir [9]. Reaksiyon denklemi (Şekil 2.2)'de verilmiştir.

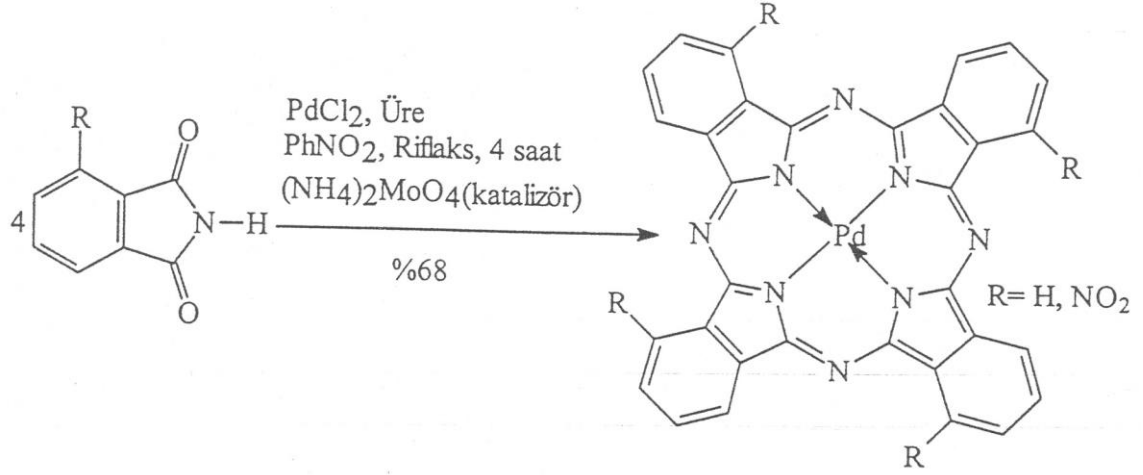


Şekil 2.2 3-Sübstitue Ftalik Anhidrid Türevi Üzerinden Ftalosiyenin Eldesi

2.1.3 Ftalimid Türevleri Üzerinden

Ftalimidler üzerinden ftalosiyenin sentezi pek yaygın değildir. Bunun nedeni, sentez sırasında yüksek sıcaklıklarda metallerle oksijenin metal-oksijen bağı oluşturmasından kaynaklanabilir [10]. Reaksiyon denklemi yukarıda (Şekil 2.3)'de

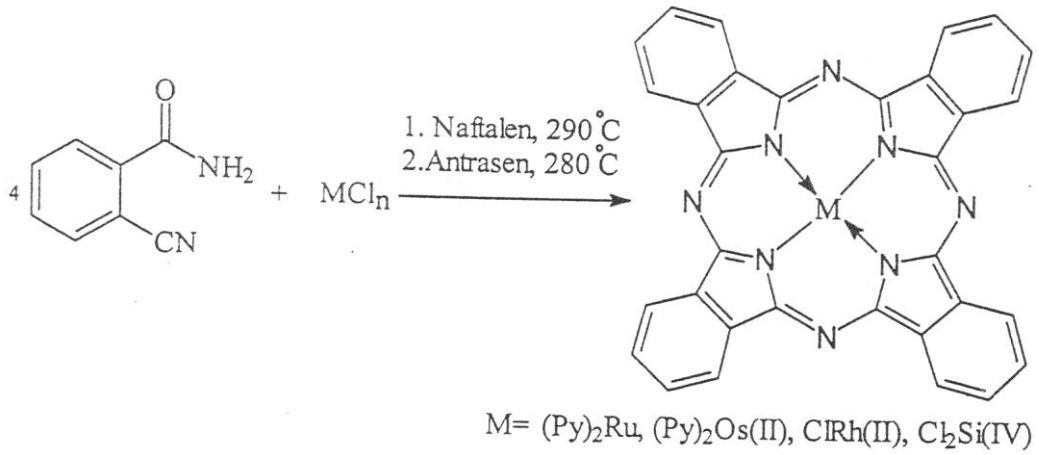
verilmiştir. Ftalimid, üre ve PdCl_2 (1:4:14 mol oranlarında), $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ katalizörlüğünde PhNO_2 içerisinde 4 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon sonunda elde edilen bileşik sırası ile propan-2-ol, %2-3'lük NaOH çözeltisi ve %2-3'lük HCl çözeltisi ile yıkanır. Elde edilen PdPc konsantre sülfirik asitten 4 kez kristallendirilerek saflaştırılır [11].



Şekil 2.3 Ftalimid Türevleri Üzerinden Ftalosiyanin Sentezi

2.1.4 2-Siyanobenzamid Üzerinden

Bilindiği gibi ilk ftalosiyanin CuPc , 2-siyanobenzamidin hazırlanışı sırasında tesadüfi bir şekilde elde edilmiştir. Bununla birlikte substituentsiz ftalosiyaninler sentezlenebilmiştir. Bu sentezlerde 2-siyanobenzamid ve farklı metal tuzları ($\text{MCl}_n = \text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{OsCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, SiCl_4 ve RhCl_3) kullanılarak, çeşitli metaloftalosiyaninler sentezlenmiştir. Naftalen, RhCl_3 ve 2-siyanobenzamid karışım 1 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Elde edilen mavi renkli katı derişik asetik asit ile renksiz bir çözelti oluşturuncaya kadar soxhlet cihazında sıcak ekstraksiyona tabii tutulur. Asetik asit fazlası 100°C 'de 12 h'de kurutulur. Reaksiyon denklemi (Şekil 2.4)'de gösterilmiştir [12,13].



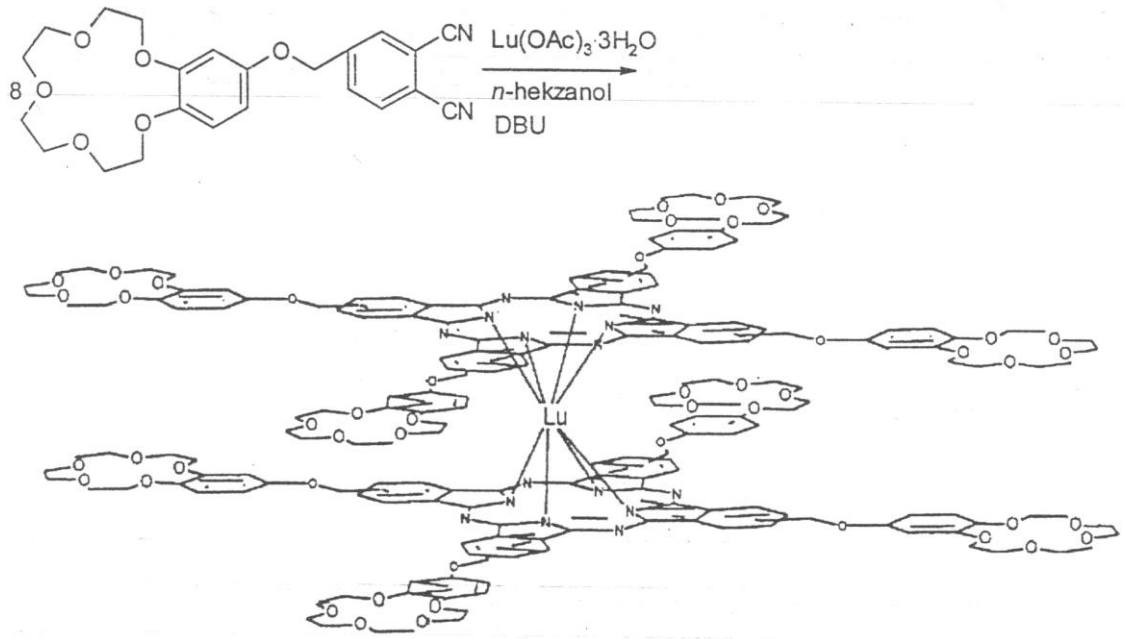
Şekil 2.4 2-Siyanobenzamid Üzerinden Ftalosiyanin Sentezi

2.1.5 Ftalonitril Türevleri Üzerinden

Substituentsiz ftalosiyaninler, metal tuzları, metal koordinasyon bileşikler, metaller ve alaşımlar ile ftalonitril'in reaksiyonundan sentezlenebilir. Bu tip reaksiyonlar çözücü kullanılmaksızın ftalonitril'in erime noktasında gerçekleştirilir [14].

Bu sentezlerde, 1-kloronaftalen ve kinolin (bazikliğinden dolayı) gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler de kullanılabilir [15].

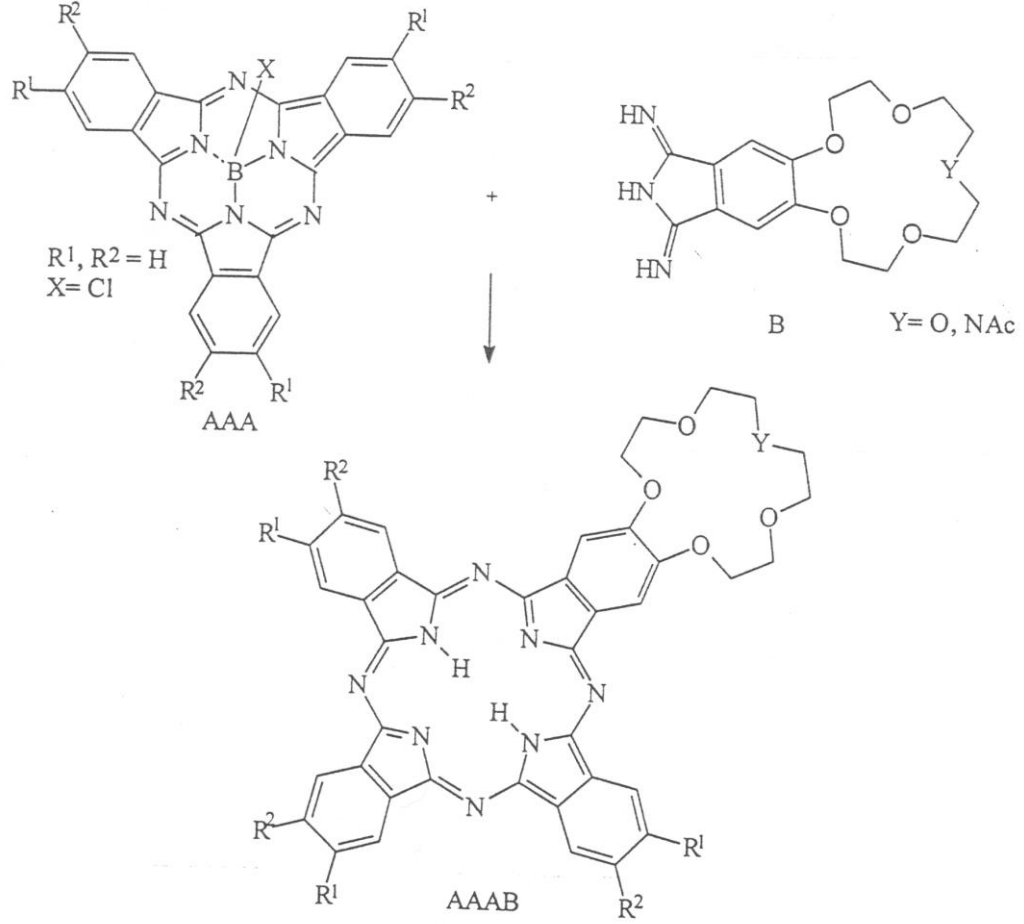
Diğer bir alternatif yöntem alkoller ve diğer protik çözücülerle 1,8-diazabisiklo [5.4.0] -undek-7-en ve 1,5-diazabisiklo [4.3.0] -non-5-en'nin kullanıldığı reaksiyonlardır. Bunlara bir örnek, Koçak'ın sentezlediği iki-katlı lutesyum ftalosiyanin verilebilir [16]. Bu sentezde dinitril türevi, $Lu(OAc)_3 \cdot H_2O$, DBU ve n-hekzanol azot gazı atmosferinde $170-175^\circ\text{C}$ 'de 24 saat süreyle reaksiyona sokulmuştur. Gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra yeşil iki-katlı lutesyum ftalosiyanin elde edilmiştir. Reaksiyon denklemi (Şekil 2.5)'de verilmiştir.



Şekil 2.5 Ftalonitril Türevleri Üzerinden Ftalosiyanin Sentezi

2.1.6 Halka Büyümesi ile Beraber Subftalosiyaninler Üzerinden

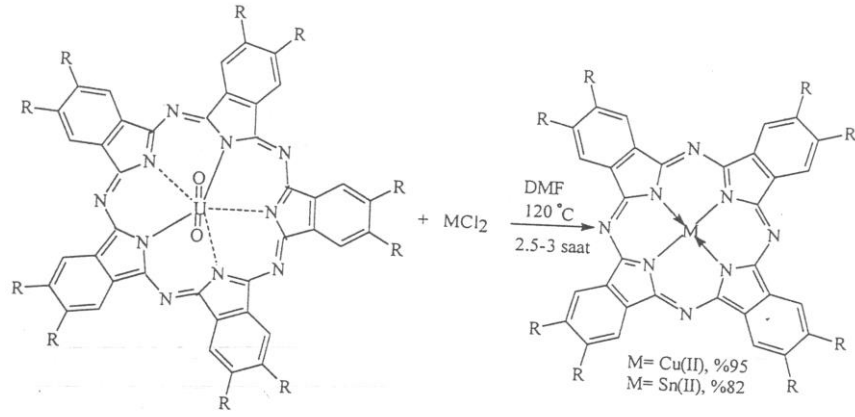
Kloroboron subftalosiyanin (AAA), diiminoizindolin (B), susuz 1-kloronaftalen ve susuz DMSO'dan oluşan bir karışım, argon atmosferinde 80°C'de 4 saat ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, karışım etanol ile yıkanır ve yarı katı madde ayrılır. Elde edilen katı, etanol ile ısıtılır ve safsızlıkları uzaklaştırmak için santrifüjlenir. Ele geçen gri renkli ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır [17]. Reaksiyon denklemi (Şekil 2.6)'de gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Subftalosiyaninler Üzerinden Ftalosiyanin Sentezi

2.1.7 Halka Büzülmesiyle Süperftalosiyaninler Üzerinden

Asit ya da diğer metal iyonlarının varlığında, beş üyeli bir süperftalosiyanin makrohalkası, metal ftalosiyaninler ya da metalsiz ftalosiyaninleri oluşturmak üzere büzülür. Kuru DMF’de çözünen susuz MCl₂ (CuCl₂ ve SnCl₂)’e dioksouranyum (VI) süperftalosiyanin ilave edilir ve karışım azot atmosferinde 120°C’de 3 saat ısıtılır. Bu süre sonunda, çözücü vakum altında uzaklaştırılır ve ele geçen katı sırasıyla su, aseton ve etanol ile yıkanır. Menekşe renkli mikrokristalin toz halindeki madde vakumda kurutulur [18]. Reaksiyon denklemi (Şekil 2.7)’da gösterilmiştir.

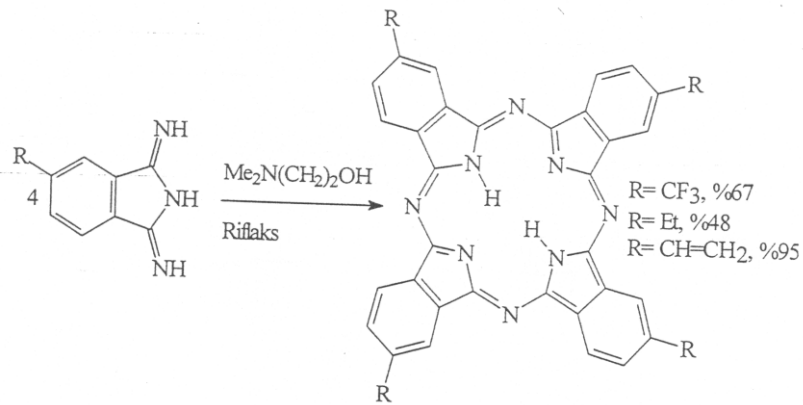


Şekil 2.7 Süperftalosiyeninler Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi

2.1.8 1,3-Diiminoizoidol Türevleri Üzerinden

Diiminoizoidol, ftalonitrilere sodyum metoksit ve metanollü ortamda amonyak (gaz geçirilerek) katılmasıyla elde edilebilir. Şayet sıcaklık yüksek olursa ilgili diğer reaktantlar olmadan kendiliğinden ftalosiyanine dönüşebilir [19]. Yüksek verimle ftalosiyanın elde etmenin en uygun yöntemlerinden birisidir. Diiminoizoidollerden ftalosiyanın elde etmek için, metal tuzları, kinolin, dimetilaminoetanol, 1,2-etoksietanol (DBU'lu ortamda) ve bunların karışımı gereklidir.

5-Substitue diiminoizoidol ve dimetilaminoetanol argon atmosferinde 7 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Soğutulduktan sonra su ile seyreltilir ve süzülür. Kalıntı metanolla renksiz oluncaya kadar yıkanır. Gece mavisi toz 110°C'de 1 saatde kurutulur [20]. Reaksiyon denklemi üstte (Şekil 2.8)'de verilmiştir.

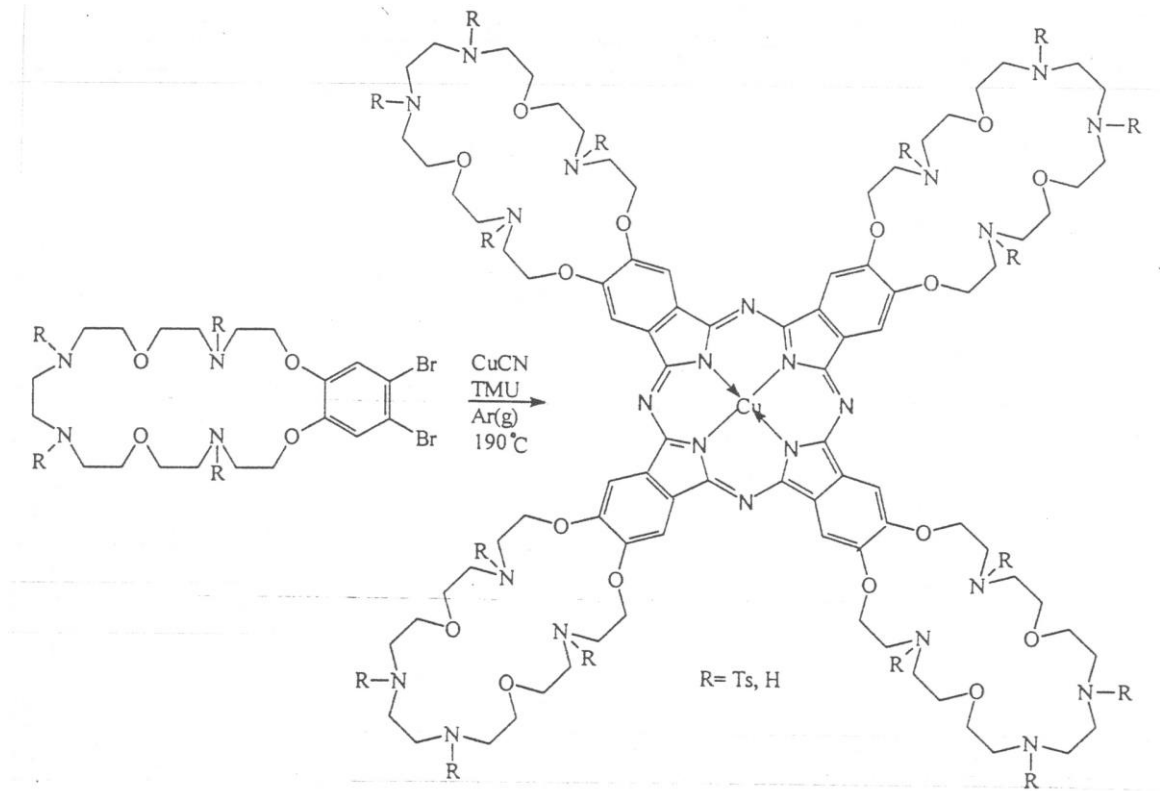


Şekil 2.8 1,3-Diiminoizoidol Türevleri Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi

2.1.9 1,2-Dibromobenzen Türevleri Üzerinden

Rosenmund-von Braun yöntemiyle ftalonitril sentezlerken bazen doğrudan doğruya Bakır(II) ftalosiyanın elde edilmektedir. Bu yan ürün bazen ana ürün olarak sentezlenebilir. Bu sentezlerde oratam olarak dibromo türevi ve CuCN yanında, kinolin, DMF, piridin ve tetrametilüre kullanılmaktadır [21,22].

Dibromobenzen türevi, CuCN ve kuru tetrametilüre argon atmosferinde 190°C’de 8 saat ısıtılır. Soğutulduktan sonra etanol ile seyreltilir ve süzülür. Katı kısım önce etilalkol sonra NaCN çözeltisiyle birkaç kez kaynatılır. Böylece reaksiyona girmeyen reaktantlar uzaklaştırılır. Daha sonra da kolon kromatografisiyle saflaştırılarak yeşil ürün elde edilir. Reaksiyon denklemi üstte (Şekil 2.9)’de verilmiştir [23].

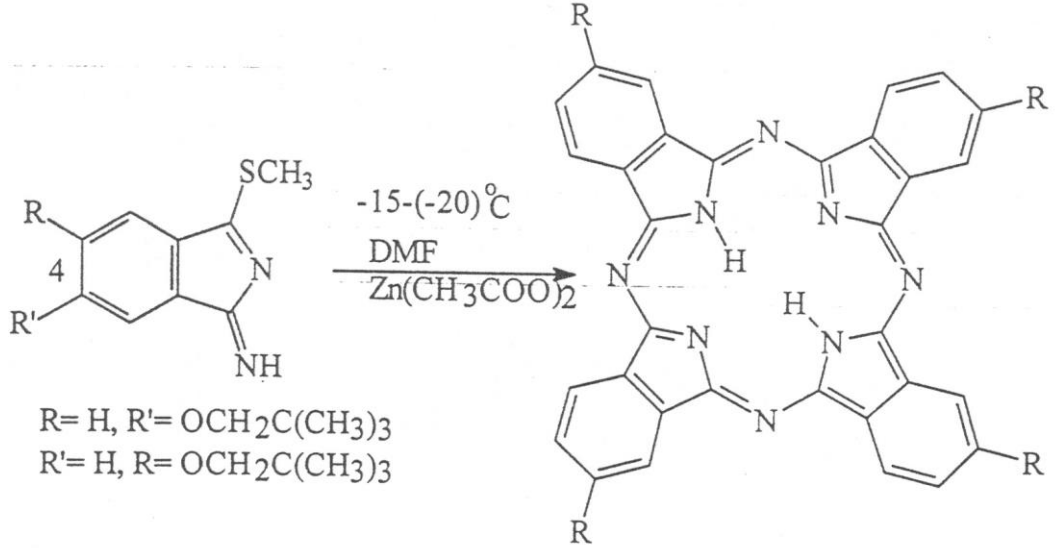


Şekil 2.9 1,2-Dibromobenzen Türevleri Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi

2.1.10 1-İmino-3-metiltiyo-izindolin Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi

Son yıllarda ftalosiyanınların -20°C 'ye kadar varan düşük sıcaklıklarda sentezlenebileceği ortaya çıkmıştır. 1-İmino-3-metiltiyo-6-neopentoksiizindolin veya 1- imino-3-metiltiyo-5-neopentoksiizindolin 'in $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 'de oda

sıcaklığında kondenzasyonundan 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyenin, %5-18' lik bir verimle elde edilir. Bu ürün, izomerlerin karışımından oluşur. Bu reaksiyon çinko asetat eşliğinde -15-(20)°C'de gerçekleştirilirse, %5-11 verimle tek izomer halinde 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyenato Zn(II) elde edilir (Şekil 2.10) [24].



Şekil 2.10 1,İmino-3-metiltiyo-izoindolin Üzerinden Ftalosiyenin Sentezi

2.2 Ftalosiyaninlerde Saflaştırma Yöntemleri

Substituentsiz ftalosiyenin türleri klasik yöntem olarak, süblimasyon veya derişik sülfirik asitte hazırlanan çözeltilerin su veya buz ile yeniden çöktürülmesiyle saflaştırılır. Ancak bu yöntemler, substitue ftalosiyaninler için fazla kullanılan yöntemler değildir. Çünkü bu bileşiklerin çoğu yüksek sıcaklıklarda veya sülfirik asitli ortamda bozunmaktadır [25]. Ayrıca bu tür bileşiklerin çözünme problemleri olması nedeniyle genel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile saflaştırmaları da mümkün olamamaktadır. Bununla birlikte çözünebilen ftalosiyaninler için ekstraksiyon kristallendirme ile saflaştınlmaları mümkündür [26].

Ftalosiyaninlerin çözünürlüğünü artıncı periferel grupların eklenmesiyle çeşitli saflaştırma yöntemleri uygulanabilmektedir. Bu yöntemler aşağıdaki gibi sıralanabilir: 1) Amino grubu ihtiva eden ftalosiyaninler derişik HCl'de sözüdür daha sonra seyreltik baz çözeltileriyle yeniden çöktürölerek mümkün olabilir. Bu

yöntemde, bazen safsızlıklar da çözünebilmektedir; 2) alümina kolondan uygun çözücülerle elüe etmek suretiyle; 3) silika jel doldurulmuş kolondan normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasıyla; 4) jel-permisyon yöntemi ile; 5) çeşitli çözücülerle yıkamak suretiyle; 6) sıcak ekstraksiyonla; 7) süblimasyon tekniğiyle; 8) yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) saflaştırılabilirler. Bu yöntemlerin uygulanmasında bazı zorluklar vardır. Kromatografik yöntemlerle yapılan saflaştırmalarda agregasyon olgusundan dolayı TLC ve kolonlarda bantların birbirine girmesine ve tatbik edilen maddelerin ilerlemesine engel olmaktadır. Böylece bu yöntemleri zorlaştırmaktadır. Vakumlu sıvı kromatografisi yöntemi en uygun yöntemlerden biridir, fakat yorucu ve elüasyon zamanı son derece yavaştır [67]. Jel-permisyon kromatografisinde ise polimerik ftalosiyanınların küçük molekül ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkaması mümkündür. Bu nedenle, bu yöntem uygulanmadan önce kolon kromatografisine tabii tutularak ön temizleme yapılmalıdır.

2.3 Ftalosiyanın Türleri

2.3.2 Polimer Ftalosiyanınlar

Polimer tarzındaki ftalosiyanınların molekül ağırlıkları diğer ftalosiyanın türlerine kıyasla oldukça büyüktür ve polimerik tarzındaki ftalosiyanınların sentezi ve özellikleriyle ilgili yayınların sayısı da diğer ftalosiyanın türlerine oranla oldukça azdır.

Polisiklopolimerizasyon reaksiyonunun olabilmesi için 1,2,4,5-tetrasiyanobenzen gibi bifonksiyonel tetrakarbonil monomerler; değişik türde -oksi, -arilendioksi ve -alkilendioksi grubu bağlı diftalonitril türevleriyle diğer nitril ve tetrakarboksilik asit türevleri, metal tuzları ya da metal varlığında kullanılır. Böylece polimer tarzında ftalosiyanınlar elde edilir. Bu polimerler yaklaşık 500°C'ye kadar oldukça iyi termal kararlılık gösterirler. Bu tarz yarı iletken polimerlerin iletkenliği düşük molekül ağırlıklı ftalosiyanınlarınkinden 10^{-7} - 10^{-2} Scm⁻¹ daha yüksektir. Ayrıca ince polimer filmler gelişmiş elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal özellikler gösterirler.

Polimerik ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünmezler. Ancak bazen konsantre sülfirik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarından ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden Soxhlet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileriyle muamele edilerek saflaştırılırlar. Tetrakarbonitrillerden polisiklopolimerizasyon reaksiyonu esnasında yan ürün olarak poli-izoindolin ve politriazin oluşabilir. Oluşan bu yan ürünler kovalent bağlarla ftalosiyanin yapısına alt birimler olarak bağlanır ve bu yapıdan ayrılamazlar. Polimerik ftalosiyaninler, reaktantların stokiometrik oranlarda, uygun reaksiyon şartlarında reaksiyona sokulmasıyla elde edilir. Bu reaksiyon bir redoks reaksiyonudur ve ftalosiyanin biriminin dianyonik formunu oluşturur [26].

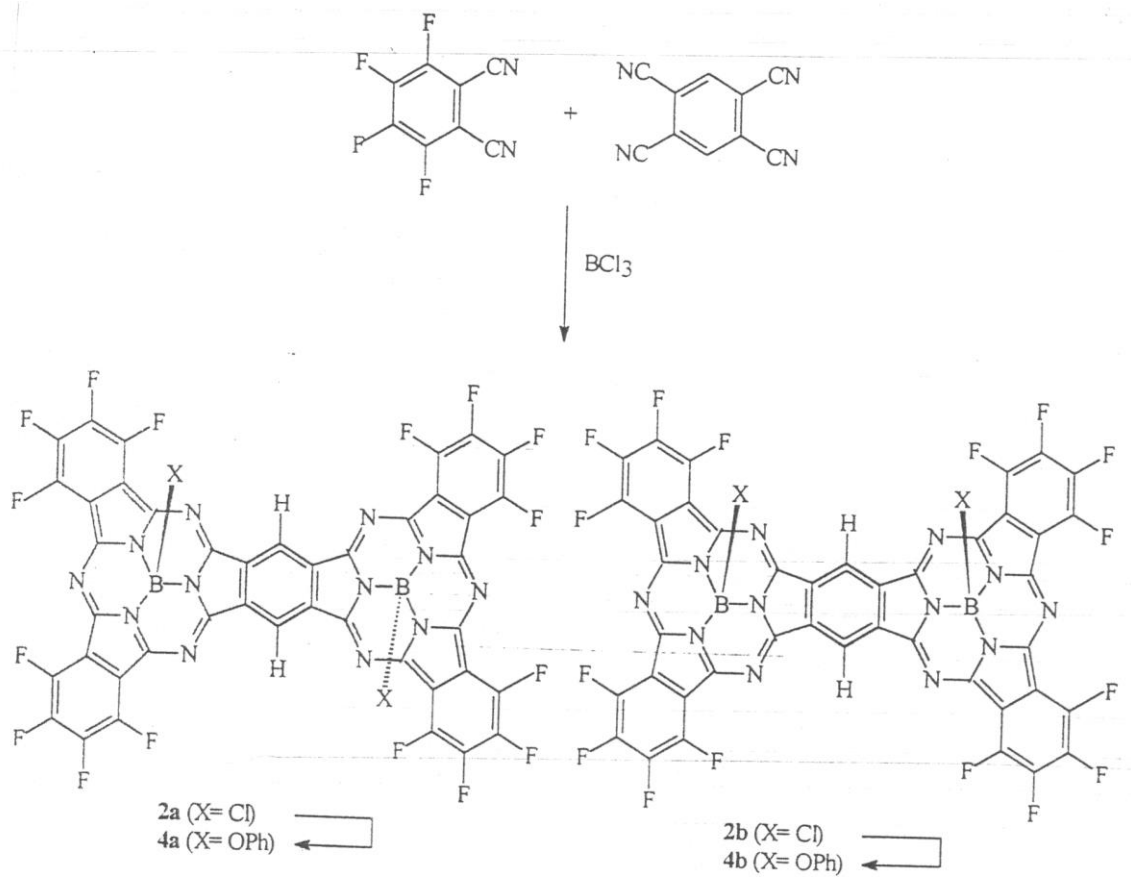
2.3.2 Subftalosiyaninler

Subftalosiyaninler ilk defa Meller ve Ossko tarafından 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilmiştir [27]. Subftalosiyaninler ftalosiyaninlerin en düşük homologlarıdır ve üç diiminoizoindolinin azot atomları ile bor atomuna bağlanan düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrohalkalardır [28].

Subftalosiyaninler delokalize olmuş 14- π elektronu ihtiva eden sistemlerdir, ve bu nedenle UV-Vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır ve Soret ile Q bandına benzer absorpsiyon pikleridir. Subftalosiyaninlerin diğer bir türü de subnaftaftalosiyaninlerdir. Subnaftaftalosiyaninler delokalize olmuş 20- π elektronu ihtiva eden konjuge sistemlerdir. Subnaftaftalosiyaninler de UV-vis spektrumunda 276 ve 651 nm'de Soret ve Q bandı Q benzeri pikler verirler. Gerek subftalosiyaninler gerekse de subnaftaftalosiyaninler hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli maddelerdir. Subftalosiyaninlerin kristal yapıları aydınlatılmış olup “kase” biçimindedir. Bu konformasyonda aksiyel konumdaki ligand kaseinin açık tarafından merkezdeki bor atomuna doğru uzanır.

Subftalosiyaninler diğer ftalosiyaninler gibi olağanüstü optik ve elektriksel özellikler gösterirler. Subftalosiyaninler, non-lineer optik özellikleri ve çok büyük absorpsiyon katsayısına sahip olmaları nedeniyle diğer ftalosiyaninler gibi ışıkla çalışan

cihazların yapımı için oldukça uygundur. Kaynaşmış subftalosiyanin dimerleri ilk kez Torres ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Şekil 2.11) [29]. Bu binükleer sistem başlıca iki izomerin karışımı olarak sentezlenmiş ve bunlar birbirinden ayrılmıştır. 2a ve 2b, üç ekivalent bor triklorürlü ortamda 10 ekivalent tetrafloroftalonitril ile bir ekivalent 1,2,4,5-benzentetrakarbonilin istatistiksel kondenzasyonundan sentezlenmiştir. Kolon kromatografisiyle silika jel üzerinden saflaştırıldıktan sonra parlak mavi dimerler 2a (trans-trans izomeri), 2b (syn-syn izomeri) ve çok az miktarda da syn-trans izomeri ayrılmıştır. Bunların UV-Vıs spektrumları da çok ilginçtir. Çünkü normal subftalosiyaninlerde Q bandları 600 nm civarında gözlenirken, bu dimerlerin 693 nm (trans-trans izomeri), 692 nm (syn-syn izomeri) ve 750 nm (syn-trans izomeri) gözlenir. Bu da çok kuvvetli konjugasyonun olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.11 Binükleer Subftalosiyanin İzomerlerinin Eldesi

Molekölün halka kısmındaki elektron verici (donör) bir grupla elektron çekici bir grup yer değiştirdiğinde elektronik özellikler çok az değişir. Sonuç olarak subftalosiyenin aksiyel pozisyonundaki ligandın değiştirilmesi elektronik özelliklerinde çok az değişliklere neden olur [30]. Subftalosiyenlere benzo gruplarının eklenmesiyle elde edilen subnaftaftalosiyenlerde $\lambda_{\max}$ 'ın 100 nm daha büyük olduğu görülür.

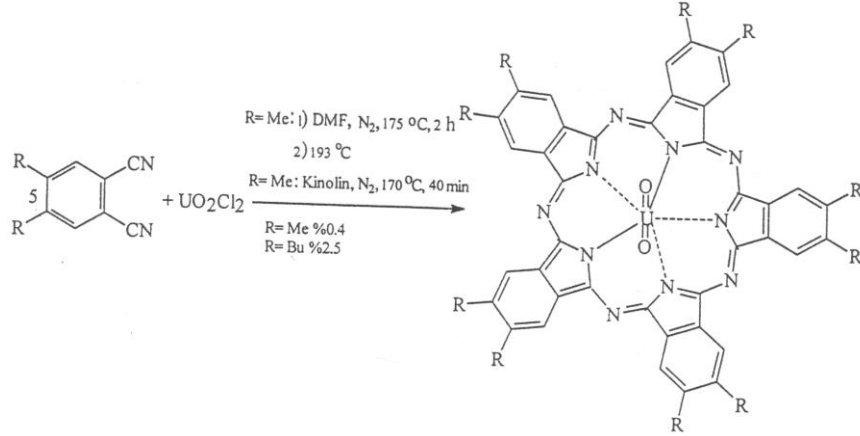
2.3.3 Naftaftalosiyenler

Ftalosiyenlerin diğer bir türevi de naftaftalosiyenlerdir. Naftaftalosiyenler herbir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar ve ışık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm'de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. Naftaftalosiyenler genellikle koyu yeşil renkte kristalin bileşiklerdir. Kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar. Naftaftalosiyenlerin 1,2-NPc ve 2,3-NPc olmak üzere iki ana sınıfının yapısı aydınlatılabilmiştir. Naftaftalosiyenler (NPc) ilave π -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İlave π -elektron sistemi NPc'lerin redoks potansiyellerinin, elektriksel iletkenliklerini, fotoiletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler [31,32].

2.3.4 Süperftalosiyenler

Susuz uranyum klorürün o-dişyanobenzen ile olan reaksiyonu siklik yapıda dört alt birimli normal ftalosiyenin kompleksi oluşumuyla sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis (2-iminoizoindol) kompleksi yani süperftalosiyenin (SPc) elde edilir. Süperftalosiyenler 22 π -elektrona ($4n+2$) sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu tarz ftalosiyenler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hekzagonal bipiramidal gometride ftalosiyenin çekirdeğindeki azot atomlarıyla koordine olmasıyla oluşur. Burada uranyum atomuyla azot atomu arasındaki bağ uzunluğu 2.5-2.6 Å ya da 1.85-2.05 Å'dür. X-ışını kırınım çalışmaları, uranyum atomunun pentagonal bipiramidal geometride ortalama 0.20 Å'luk bir sapma ile ftalosiyenin çekirdeğindeki beş azot atomu ile koordine halde bulunduğunu gösterir. Süperftalosiyenlerin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm'de yoğun bir band, 810 nm'de bir omuz ve 420 nm'de tekrar yoğun

bir band gözlenir. Bu bandlar diğer ftalosiyanin türlerinde gözlenen Soret ve Q bandlarının analoglarıdır. Süperftalosiyaninler, kuru DMF'li veya kuru kinolinli ortamda substitue ftalonitril ile susuz UO_2Cl_2 'in siklopentamerizasyonu ile sentezlenebilir. Bu reaksiyonlarda verim çok düşüktür (Şekil 2.12). Genellikle izomerlerin karışımı halinde elde edilirler.

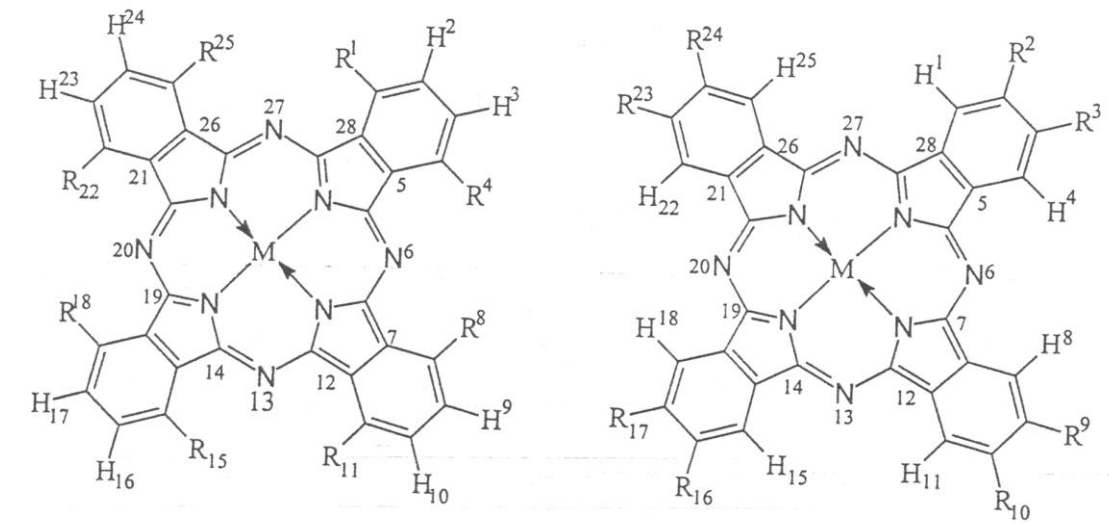


Şekil 2.12 Sübstitüe Süperftalosiyanin Sentezi

Süperftalosiyaninlerin asitlerle, metaloftalosiyaninlerin ve porfirin koordinasyon komplekslerinin kolayca demetalasyon (makrosiklik yapıdan metal iyonunun ayrılması) reaksiyonu verdiği şartlarda reaksiyona sokulması beklenmedik bir şekilde ftalosiyanin çekirdeğinin süperftalosiyaninden (beş tane iminoizoindol ihtiva eden makrosiklik yapı) dört tane iminoizoindol birimi ihtiva eden diğer ftalosiyanin türlerine büzülmesine neden olur. Uranyumdioksit süperftalosiyaninden uranyum iyonunun Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ya da Fe^{3+} ile yer değiştirme girişimleri benzer yapıları dört alt birimli metaloftalosiyanin türevlerinin elde edilmesine neden olur. Ayrıca daha büyük iyon çapına sahip Sn^{2+} ve Pb^{2+} ile yapılan denemeler de aynı sonucu vermiştir. Süperftalosiyaninlerin, dört alt birimli Pc türevlerine büzülme eğilimi bize uranyum iyonunun süperftalosiyaninlerin kararlılığını sağlamada ne kadar önemli bir rol oynadığını gösterir. Süperftalosiyaninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları diğer ftalosiyanin türlerine göre düzlemsellikten bir hayli uzaklaştığını gösterir [18,32,33].

2.3.5 Çözünabilir Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü genel olarak ftalosiyanin çekirdeği etrafındaki periferik substituentlerin uzun zincirli olmasıyla ya da büyük hacimli gruplar ihtiva etmesiyle ve metaloftalosiyaninlerde merkezi metal atomunun aksiyal ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine izin verilmesi durumunda artırılabilir [5]. 2,3,9, 10, 16, 17,23,24- veya 1,4,8,11,15,18,22,25- pozisyonlarındaki her bir substituentin lokalizasyonu nedeniyle tetra ve oksasubstitue ftalosiyaninler, 1,4- ve 2,3- substitue yapılar olarak isimlendirilirler (Şekil 2.13) [34]. Bu yapılar, 4-,4,5- ve 3,6- substitue ftalonitrillerden elde edilebilir. Bu genel tetra ve oktasubstitue ftalosiyaninler yanında 1,3,8,10,15,17,22,24-oktasubstitue ve 1,2,4,8,10,11,15,16,17, 18,22,23,24,25-hegzasubstitue ftalosiyaninler de sentezlenmiştir [35].

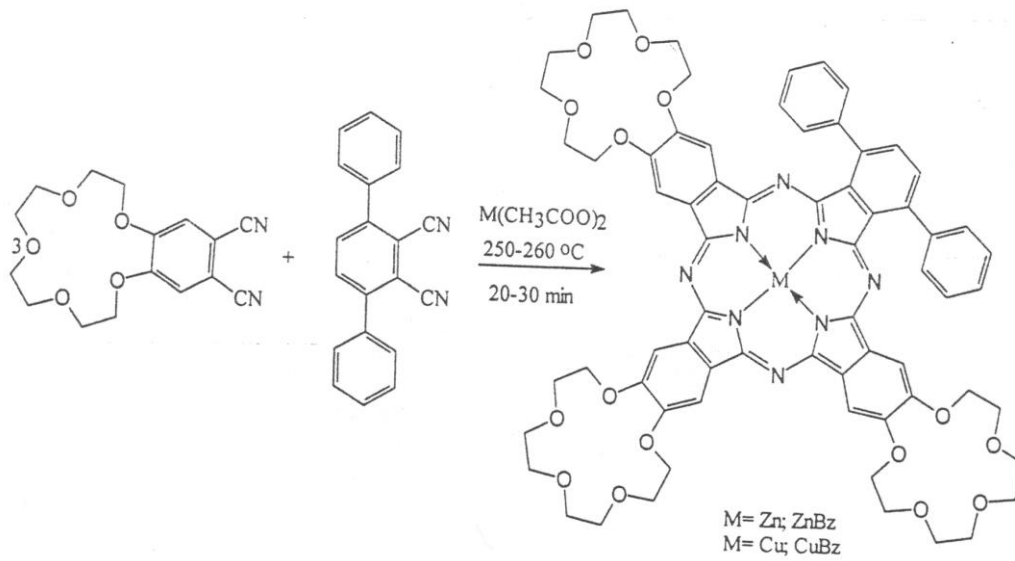


Şekil 2.13 1,4-Süstitüe Ftalosiyanin ve 2,3- Süstitüe Ftalosiyaninlerin Gösterimi

Periferik olarak en fazla araştırılmış substitue çözünür ftalosiyaninler, tetra ve oktasubstitue ftalosivaninlerdir. Genelde tetrasubstitue ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, okta substitue analoglarına göre daha fazladır. Bu davranışın ana sebebi, tetrasubstitue ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerin karışımı seklinde elde edilmesidir [99]. Aynı zamanda daha az simetrik izomerler daha yüksek dipol momente sahiptir. Bu dört yapısal izomer karışımından ayrılabilmiştir [36].

2.3.6 Asimetrik Ftalosiyaninler

Asimetrik ftalosiyaninler asimetrik substitue bir ftalonitril ile (3-, 4-, 3,4-, 3,5-, 3,4,5-, 3,4,6-substitue hali) ya da iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilir. İki farklı ftalonitril kullanıldığında AAAB' türünde tek bir ürünün sentezi, Kobayashi ve arkadaşlarınca yapılmıştır. Bu sentez iki ekivalent disiyanobenzo-15-crown-5, iki ekivalent 3,6-difenilftalonitril ve 0.5 ekivalent çinko(II) veya bakır(II) asetat 250-260°C'de 20-30 dakika ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Birkaç kez farklı çözücü sistemleriyle bazik alümina kolondan geçirilmiştir (Şekil 2.14) [37].



Şekil 2.14 AAAB Tipinde Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi

Asimetrik monosubstitue ftalonitriller tetrasubstitue ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerik karışımını oluştururlar.

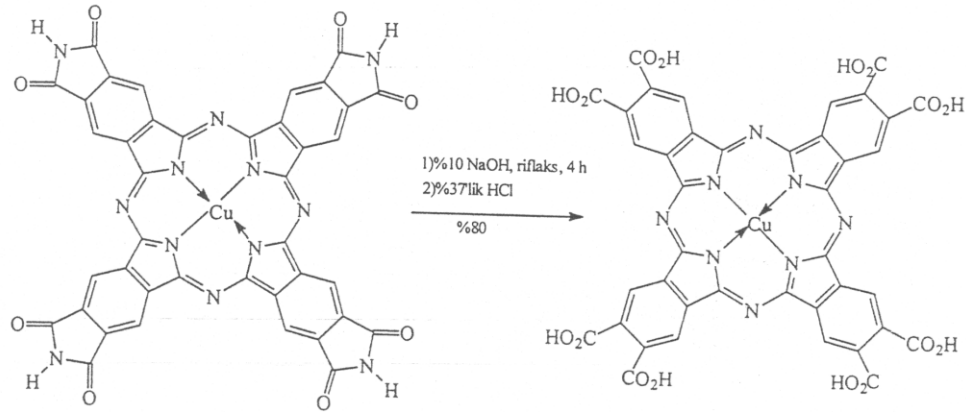
İki farklı izoindolin birimi ihtiva eden asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi için dört tane metod mevcuttur. Bunlar, polimer destek yöntemi [38], subftalosiyaninlerin büyümesi [17], diiminoizoindolin ve 1,3,3-trikloroizoindolin'in reaksiyonu ve ürünlerin ayrılmasını takip eden istatistiksel kondenzasyondur [39].

İlk iki metotla, periferel gruplardan üçü aynı olup dördüncüsü farklı olan tek bir ürün elde edilir. Üçüncü metotla, iki tane özdeş izoindolin birimi ihtiva eden D_{2h} simetrisinde doğrusal bir ürün elde edilir. Son yöntemde ise iki farklı ftalonitrilin birbiri ile kondenzasyonu ile altı farklı ftalosiyanin oluşur.

2.4 Ftalosiyeninlerin Reaksiyonları

Ftalosiyeninler oldukça kararlı bileşiklerdir. Bu sebeple bu bileşiklerin makrosiklik yapıları kimyasal reaksiyonlar sırasında korunur.

2.4.1 Substituentlerle Olan Reaksiyonlar

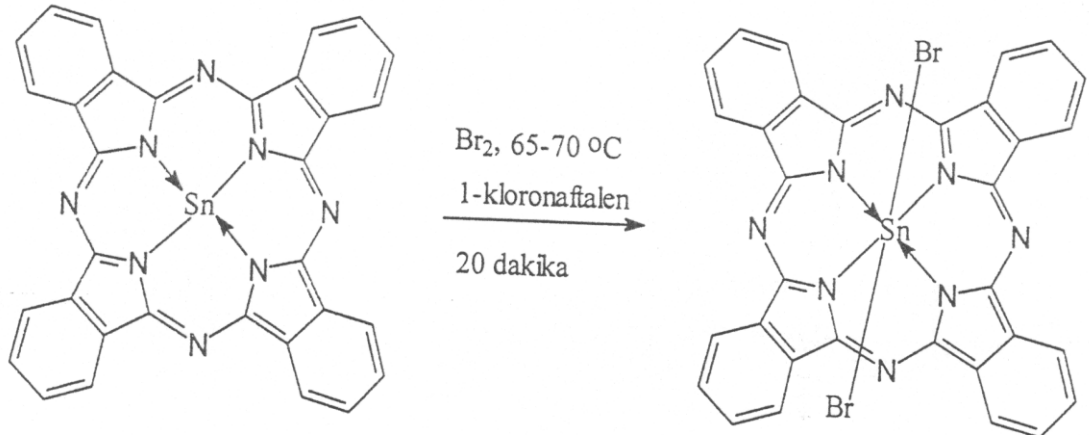


Şekil 2.15 Ftalosiyeninlerin Süstitüentlerle Olan Reaksiyonları

Ftalosiyeninler, sahip oldukları farklı fonksiyonel gruplu periferel substituentlerden dolayı birçok kimyasal reaksiyona ona maruz kalabilirler. Normalde yan gruplar ile olan reaksiyonlar eğer arzu edilen ürünler direkt olarak ftalik asit türevinden elde edilemiyor ya da reaksiyon ftalosiyanini ikinci bir moleküle katmak için kullanılıyorsa başarılılabilmektedir. Örneğin, imid birimleri içeren ftalosiyenin önce NaOH sonra HCl ile hidrolitik parçalanmasıyla okta karboksilik asit ftalosiyenin elde edilir (Şekil 2.15) [21].

2.4.2 Merkezi Metal Atomunun Oksidasyonu Olan Reaksiyonlar

Ftalosiyeninlerin oksidasyonu ve indirgenmesi hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilir. Kimyasal oksidasyon, oksijen, tıyonil klorür, halojenler ile mümkün olabilir. Merkez iyonuna, aksiyal ligandlara ve periferel substituentlere bağılı olarak oksidasyon değişmektedir. Merkez iyonunun oksidasyonu Q bandlarında hafif bir batokromik kaymaya neden olur. Örneğin, PcSn(II) ve Br_2 karışımı 1-kloronaftalenli ortamda 65-70°C’de 20 dakika ısıtılırsa parlak mavi toz ürün PcSn(IV) elde edilir (Şekil 2.16) [40].



Şekil 2.16 Merkez İyonunun Oksidasyonu ile Olan Reaksiyonlar

2.4.3 Katalitik Reaksiyonlar

Ftalosiyanimler düzlemsel π -elektron sistemlerinden dolayı enzimlere, B₁₂ vitaminine ve sitokrom P450'ye benzer. Bu sebeple hem katalitik hem de fotokatalitik özelliklere sahiptirler. İlave aksiyel ligandları bağlama yeteneğine sahip geçiş metal ve metal kompleksleri, oksijen yakalayıcılar olarak, epoksitletmelerin oksidasyon katalizörleri olarak, alkenlerin ketonlara oksidasyonlarında, aldehytlerin asitlere ya da peroksi asitlere oksidasyonunda, fenollerin ve tiollerin otooksidasyonunda, hidroperoksitlerin ayrışma katalizörleri olarak ve halojenlendirme için katalizör olarak kullanılırlar. Platin kompleksler gibi kapsamlı elektron kabuğuna sahip düzlemsel kompleksler de katalitik özellikler gösterirler [41-43].

2.4.4 Polimerik Reaksiyonlar

Bir polimer içerisine bir ftalosiyanın yerleştirilmesi ya da bir polimer ile bir ftalosiyanın birleşmesi ilginç özelliklere sahip maddelerin tasarımı için oldukça faydalı bir yoldur. Ftalosiyanın ihtiva eden polimerleri üretmek için birkaç alternatif vardır. En kolay yöntem, polistiren gibi bir polimer zincirine bir yan grup vasıtasıyla bir ftalosiyanın bağlanmasıdır. Yalnızca demir atomu, oksijen ile dimerik bir köprü oluştururken, pirazin, tetrazin, diizosyanobenzen ve siyanid gibi bidentat ligandlar ile polimer vermek üzere bazı diğer geçiş metallerine bağlanabilir [44,45]. Diğer bir

yöntem ise ftalosiyeninleri düzlemsel makrosikliklerin yoluyla polimerize etmektir. Ftalosiyenin polimerleri elde etmek için üçüncü bir yöntem ise taç eter ya da makrosiklikler arasındaki köprü üniteleri şeklinde dioksi-para-fenilen gibi diğer grupların kullanılmasıdır [46].

2.5 Ftalosiyeninlerin Elektronik Yapıları: Ftalosiyenin Monomer, Dimer ve Kristallerinin Optik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi

2.5.1 Giriş

Uzun yıllardır yarı iletken, foto iletken ve kimyasal aktiviteleri gibi nadir özelliklerinden dolayı ftalosiyenin bileşikler dikkat çekmiştir [47]. Örneğin, 1948’de Vartanyan ve grubu [48], ftalosiyeninlerin farklı α ve β polimorfirik formlarının foto iletkenliğini ölçmüştür. Ftalosiyeninler, çok iyi foto iletken özelliklerinin yanında görünür bölgede çok şiddetli optik absorpsiyonlarının olması, termal ve kimyasal bozulmaya karşı oldukça kararlı olması gibi önemli özelliklere sahiptirler. Yapısal olarak klorofile benzerliğiyle beraber bütün bu özellikleri yapay güneş enerjisi çevriminde uygulanması için araştırmalar yapılmasına neden olmaktadır [47]. Aynı zamanda, kimyasal sensörler ve elektrokromik göstergeler gibi moleküler elektronik aygıtlar için aktif madde olarak kullanılması beklenmektedir [49, 50]. Ayrıca ftalosiyenin bileşiklerine olan ilgi, kısmi yükseltgenmeden sonra “moleküler metal” oluşturdıklarının keşfinden sonra tekrar artmıştır [51-53]. Saf ftalosiyenin kristalleri, yalıtkanlık aralığında ($\sigma < 10^{-10}$ S/cm) iletkenlik (σ) gösterirken [51-53], oksitlenmiş iyot kristalleri oda sıcaklığında 10-1000 S/cm civarında iletkenlik göstermektedir [54,55].

Metalsiz ftalosiyeninlerin valens etkili Hamiltonian hesaplarını [54, 60] temel alarak morötesi ve x-ışını foto emisyon spektroskopisinden (sırasıyla UPS ve XPS) elde edilen verileri incelenmiştir [56]. Teori ve deney arasında nicel uyumun elde edilmesi deneysel olarak gözlenen özelliklerin tam olarak yorumlanmasına olanak sağlamıştır. Aynı zamanda, ftalosiyenin gibi makrosikliklerin elektronik yapıları üzerindeki çalışmalar için valens etkili Hamiltonian (VEH) yaklaşımının güvenilirliğini göstermiştir.

Optik absorpsiyon verileri incelenen üç ftalosiyanin bileşiminin serisi:

- (i) monomerik sistemler: metallsiz ftalosiyanin (PcH_2) ve lityum ftalosiyanin (PcLi);
- (ii) dimerik sistemler: metallsiz ftalosiyanin dimeri (PcH_2)₂ ve lütesyum diftalosiyanin (Pc_2Lu);
- (iii) PcLi kristali.

Organik yarı-iletkenler için Pc_2Lu ve PcLi 'nin uygun olduğu ilk olarak moleküler yarı-iletken oldukları bulunmasıyla tespit edilmiştir [56-63]. (Moleküler madde gibi moleküler yarı-iletken yani 10^{-6} - 10^{-1} S/cm aralığında kendiliğinden iletkenlik gösteren ve elektron donör ve akseptörler tarafından doplanabilen moleküler birimlerden oluşmuş bir madde olduğu Andre ve grubu tarafından tanımlanmıştır [56-64].) Oluşabilecek dış doplamadan korunmak için vakum altında PcLi [62] ve Pc_2Lu [65] kristalleri için oda sıcaklığında sırasıyla 2×10^{-3} ve 6×10^{-5} S/cm gibi yüksek iletkenlikler ölçülmüştür. Bu yüksek iletkenlik 10^{-12} S/cm'den daha düşük değerlerde olan PcH_2 [66, 67], PcCu [66, 67] veya PcNi [69] kristalleriyle karşılaştırılmıştır.

Valens etkili Hamiltonian (VEH) quantum-kimyasal tekniği yapılan hesapların iskeletini oluşturmaktadır. VEH metodu esasen moleküler yapılar için geliştirilmiş [70-71] ve sonra stereoregular polimerler için genişletilmiştir [72, 73]. Metot sadece valens elektronlarını hesaba katmaktadır ve ab initio hesaplarının sonuçlarını tekrar sağlaması için etkili Fock Hamiltonian parametresinin kullanımını esas alır. VEH metodu tamamen non-ampiriktir ve Hartree-Fock ab initio çift-zeta özelliği bir-elektron enerji seviyesini vermektedir. Bütün hesaplar karbon ve hidrojen atomları için oluşturulan yeni parametreler kullanılarak yapılmıştır. Azot atomu için önceden kullanılan VEH parametresi kullanılmıştır [51- 53]. Monomerik bileşikler için sonuçlar ikinci bölümde, dimerik bileşikler için olan sonuçlar üçüncü bölümde, PcLi kristali için sonuçlar dördüncü bölümde verilecektir.

2.5.2 Monomerik bileşikler: Metalsiz Ftalosiyanin ve Lityum Ftalosiyanin

Hoskins ve grubu tarafından [74] yayınlanmış nötron difraksiyon yapısı PcH_2 için başlangıç geometrisi olarak alınmıştır. Bu yapıda PcH_2 molekülü planar C_{2h} geometrisinde bulunmaktadır ve merkezdeki karşılıklı azotlardaki iki hidrojen yerleşmiştir. Bu hesaplamalar C_{2h} geometrisi ve D_{2h} yapı iskeletinin her ikisi içinde şekil 2.17’de gösterilmiştir. Her iki geometride aynı sonuçlara ulaşmıştır, bu yüzden sadece D_{2h} ’in sonuçları burada irdelenecektir.

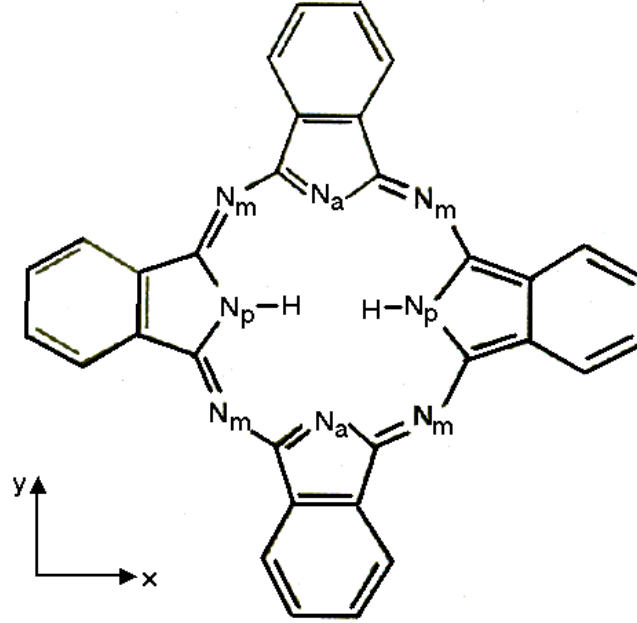
Şekil 2.18 PcH_2 için oluşturulan VEH bir-elektron enerji seviye dağılımını göstermektedir. PcH_2 molekülü 186 valens elektronu içerdiğinden 93. moleküler orbital HOMO olmaktadır. Bu MO π tipindedir ve azot atomlarının katılımı olmaksızın a_u simetrisine sahiptir. Burada PPP [75] ve CNDO [76] kullanarak yarı ampirik metotları oluşturuldu ve daha yaklaşık sonuçlar elde eden Hückel tekniği [77] ve bir-elektron Hartree-Fock-Slater metodunu [78] kullanarak yapılan hesaplamalarla mukayese edilmiştir.

Şekil 2.18’de gösterilen bütün moleküler orbitaller π tipindedir, sadece ilk dolan – 10,38 eV enerjide bulunan orbital σ orbitalidir. $4a_u$ HOMO, PcH_2 ’nin gaz-faz UPS spectrumundan elde edilen birinci iyonlaşma enerjisine (6,41 eV) yakın bir değer olan –6,32 eV’ta bulunmaktadır [54, 55]. HOMO’dan daha düşük enerjili dolu moleküler orbital serisinin başındaki $7b_{1u}$ MO ile HOMO’nun enerji aralığı (3 eV) önemlidir. Bu aralık deneysel UPS verileriyle uyumludur [54, 55].

LUMO şekil 2.18’deki $6b_{2g}$ (π^*) moleküler orbitaline karşılık gelmektedir. Pirel azotları (Şekil 2.17’de N_p) sıfır dışında bir katsayıya sahiptir. $6b_{3g}$ (π^*) moleküler orbitali en yüksek enerjidedir ve pirel aza azotları Şekil 2.17’de N_a) yine sıfır dışında bir katsayıya sahiptir. Bu iki orbitalin yarı dejenerasyonu (enerji farkı sadece 0,17 eV) bütün izoindol parçalarının yarı benzer geometride olmasını sağlar. Bu özellik karbon-azot π -elektron sistemini etkiliyerek D_{4h} simetrisine zorlar.

Optik spektrumda 4,5 eV (275 nm)’den daha düşük enerjilerin elektronik geçişleri için hesaplanan enerjiler ve titreşim şiddetleri tablo 2.1’de verilmektedir. VEH metodu ile deneysel verilerin uyuşması için dolu valens seviyelerinde büzülme yapılmıştır. VEH metodu PcH_2 molekülü için saptanan ilk optik geçiş enerjisini (1,81

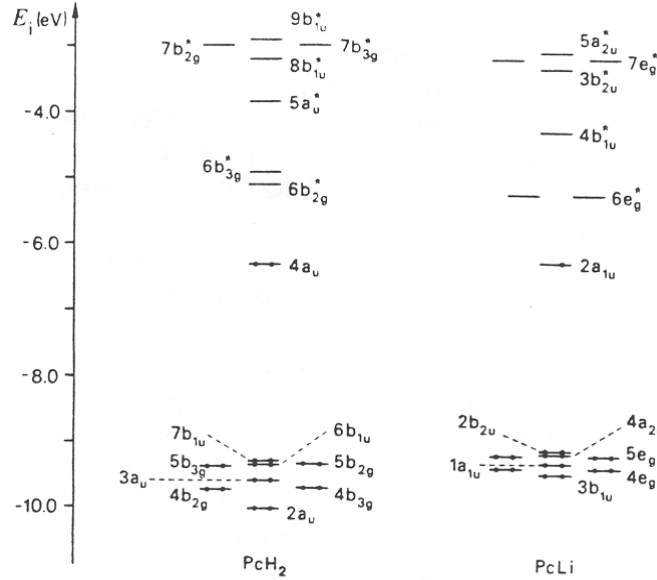
eV) [79] 0,59 eV düşük hesaplanarak 1,22 eV olan HOMO-LUMO enerji aralığını vermektedir. Bu nedenle, dolu seviyelerin 1,3'lük büzülme ve bütün boş seviyelerin daha yüksek enerjiye 0,59'luk kaymasından sonra şekil 2.18'de gösterilen temel hal seviyelerinden oluşturulan bir-elektron enerji dağılımı tablo 2.1'de gösterilmiştir. Bu ayarlama, anlamlı karşılaştırmayı sağlamak için incelenen bütün diğer sistemlerde de kullanılmıştır.



Şekil 2.17 Metalsiz ftalosiyanınin moleküler yapısı. N_p pirol nitrojenlerini ve N_a ve N_m sırasıyla pirol aza ve mesoköprülerindeki aza nitrojenlerini belirtmektedir.

Tablo 2.1'deki teorik veriler, sırasıyla 1,81 eV (685 nm) ve 1,98 eV (625 nm)'de görünür bölgede iki şiddetli optik geçiş ve 300 nm civarında UV bölgesine yakın daha az şiddetli geçiş serisi olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar 145-2500 nm aralığında PcH_2 için Edwards ve Gouterman tarafından [79] yapılan gaz absorpsiyon spektrumuyla uyuşmaktadır. Deneysel veriler 700 nm'nin üzerinde hiçbir elektronik geçişin olmadığını, görünür bölgede 686 nm(Q_x) ve 622 nm (Q_y) (Q bandını oluştururlar)'de iki keskin pik, 340 nm'de (Soret veya B bandı olarak adlandırılır) daha az şiddetli geniş bant ve 280 nm'nin altında diğer bantların (N, L ve C) olduğunu göstermektedir. Görünürdeki Q bandı $4a_u \rightarrow 6b^*_{3g}$ (1,98 eV) elektronik geçişlerine karşılık gelmektedir. Bu bandın yarılmaması (0,18 eV) ve her bir pikin birbirine yakın şiddetleri (Q_y 'den Q_x daha şiddetli) teorik hesaplar ile uyumludur. Genel bir davranış olarak daha düşük enerjili Q bandı her hangi bir yönlendirme

belirtmeksizin Q_x olarak belirtilir. Şekil 2.17’de gösterilen merkezi iki hidrojen yönünde yönelmiş eksen x olarak kabul edildiğinde daha düşük enerjili Q_x bandı y eksenini (tablo 2.1’de görüldüğü gibi) boyunca yani H-H eksenine dik yönelmiştir.



Şekil 2.18 PcH_2 ve $PcLi$ model sistemi için yüksek dolu ve düşük boş moleküler orbitallerinin simetrileri ve VEH bir-elektron enerjileri (E_i) hesaplandı. Bütün orbitaller π tipindedir.

Tablo 2.1’de görüldüğü gibi daha düşük enerjili teorik geçiş 4,12 eV’luk $7b_{1u} \rightarrow 6b_{2g}^*$ uyarılmasına karşılık gelmektedir. Bu geçiş 3,90 eV’taki $4a_u \rightarrow 7b_{2g}^*$ uyarılması ile başlayan yakın enerjili geçiş grubunu oluşturmaktadır ve bu geçiş 3,3-4,1 aralığında ve merkez noktası 3,65 olan geniş banda karşılık gelmektedir [79]. VEH hesabı B bandına karşılık gelen elektronik geçiş enerjisini yüksek hesaplamasına rağmen tek-konfigürasyon yaklaşımıyla çalışıldığı ve aynı simetrlili elektronik geçişlerin yakın enerjilere yerleştğinde önemli konfigürasyon etkileşimi beklenmesi gerektiği unutulmamalıdır. Bu konfigürasyon karışımı uyarılma durumu enerjisine önemli etki edebilmektedir. Bu nedenle, Weiss ve grubu [80] tarafından önerilen dört orbital modelinin belirsiz teorik ayrılma ihtimali ve bu banda birkaç elektronik geçiş gerektirmesi nedeniyle PcH_2 ’deki B bandının sebebini açıklamada yetersiz olduğuyla sonuçlanmıştır. B bandının karmaşık özelliği PcH_2 için önerilen magnetik dönüşümlü dikromizim spektrumuna dayanmaktadır [81]. Bu spektrum π -moleküler orbitallerinin üstünde B bölgesinde en az üç farklı seviyenin bulunduğunu önermektedir.

Dört orbital modeli metallsiz porfirin (PH₂) çalışmaları için tanımlanmıştır [80]. Bu model sadece en yüksek MO_s (a_u ve b_{1u}) ve en düşük iki boş MO_s (b_{2g}* ve b_{3g}*)'yi göz önünde bulundurarak Q ve B bantlarını açıklamaktadır. Başlangıçtaki PH₂ için VEH hesapları, 5b_{1u} MO'nun 2a_u HOMO'dan 0,5 eV ve PcH₂ için bulunan konuma ters olarak dolu orbitallerinden 2 eV farklı olduğunu göstermiştir. Bu özellik, 5b_{1u} ve daha düşük enerji seviyelerden elektronik geçişler arasında hiçbir yüksek şekil karışımının beklenmediğini gösterir. Bu yüzden, dört orbital modeli, 5b_{1u}→b_g* geçişini temel alan B bandı olan PH₂ için geçerli olmaktadır fakat ftalosiyaninleri kapsamamaktadır.

Tablo 2.1 PcH₂ ve PcLi model sistemi için VEH elektronik geçişleri hesaplandı. 4,5 eV'tan yüksek enerjideki geçişler veya 0,1'den daha düşük ossilator şiddetleri kapsam dışı tutuldu. Enerjiler eV cinsindendir (parantez içindekiler nm).

	Geçiş	Enerji ^a	Ossilator Şiddeti	Polarizasyon ^b
PcH ₂	4a _u → 6b _{2g} *	1,81 (685)	5,1	y
	4a _u → 6b _{3g} *	1,98 (625)	4,7	x
	4a _u → 7b _{2g} *	3,90 (318)	0,4	y
	4a _u → 7b _{3g} *	3,91 (317)	0,3	x
	7b _{1u} → 6b _{2g} *	4,12 (301)	1,6	x
	6b _{1u} → 6b _{3g} *	4,32 (287)	0,3	y
	3a _u → 6b _{2g} *	4,38 (283)	1,2	y
PcLi	2a _{1u} → 6e _g *	1,62 (764)	5,6	x, y
	5e _g → 2a _{1u}	2,30 (538)	1,2	x, y
	4e _g → 2a _{1u}	2,42 (512)	1,6	x, y
	3e _g → 2a _{1u}	3,01 (411)	1,5	x, y
	2b _{2u} → 6e _g *	3,91 (317)	0,3	x, y
	4a _{2u} → 6e _g *	3,92 (316)	1,5	x, y
	1a _{1u} → 6e _g *	3,98 (311)	0,9	x, y
	3b _{1u} → 6e _g *	4,05 (306)	1,2	x, y

^a Bütün boş seviyelerin daha yüksek enerjilere 0,59 eV'luk kayma ve dolu seviyeler için enerji skalasının büzülmesi (1,3'lük faktör ile) kullanılarak zayıf optik geçişler ayarlandı.

^b Eksenler Şekil 2.17'deki gösterildiği gibidir.

Sugimoto ve grubu [82] tarafından önerilen x-ışını kristallografik yapı PcLi molekülü için başlangıç geometrisi olarak kabul edilmiştir. VEH hesapları lityum atomunu hesaba katmaksızın ftalosiyanın halkasını oluşturulmuştur. Metalin etkisinin sadece Pc halkası geometrisinin bozulduğu düşünüldüğünde bu yaklaşımın doğruluğu anlaşılmaktadır. Li atomu, kararlı monoanyon radikali (Pc^-) olan Pc halkasına bir elektron verir. Bir elektron enerji seviyesi dağılımı, karşılaştırma amacıyla PcH_2 'inkiyle beraber Şekil 2.18'de gösterilmiştir. PcLi moleküler geometrisi düzlemselliğinden önemli sapma göstermesine rağmen, D_{4h} simetrisine çok yakın kalmıştır ve bu simetri grubuna uyan moleküler orbitaller Şekil 2.18'de sınıflanmıştır.

Şekil 2.18'den görüleceği gibi PcLi modelinin moleküler orbital dağılımı PcH_2 için olana çok benzemektedir. PcLi ve PcH_2 arasındaki ana farklılık ftalosiyanın halkasının temel niteliği nedeniyle PcLi için $2a_{1u}$ HOMO'da tek elektron bulunmasıdır. PcH_2 'deki $6b^*_{2g}$ ve $6b^*_{3g}$ MO's yarı-dejenerasyonun bozulmuş $6e^*_g$ MO'ya yükselmesi için PcLi'de neredeyse kaybolması dikkat çeker. Ayrıca LUMO seviyesi, PcH_2 'dekinden PcLi'deki HOMO'ya 0,19 eV daha yakındır. Bu özelliğin bir sonucu olarak, PcLi'de daha düşük dolu seviyeler ve $2a_{1u}$ HOMO arasında ilave elektronik geçişler olur ve HOMO→LUMO geçişi çok uzun olmayan iki pike ayrılır. PcLi molekülünün elektronik geçişleri için oluşturulan enerji ve osilatör titreşimleri Tablo 2.1'de özetlenmiştir. Geçiş enerjileri PcH_2 'la aynı yolla hesaplanmıştır.

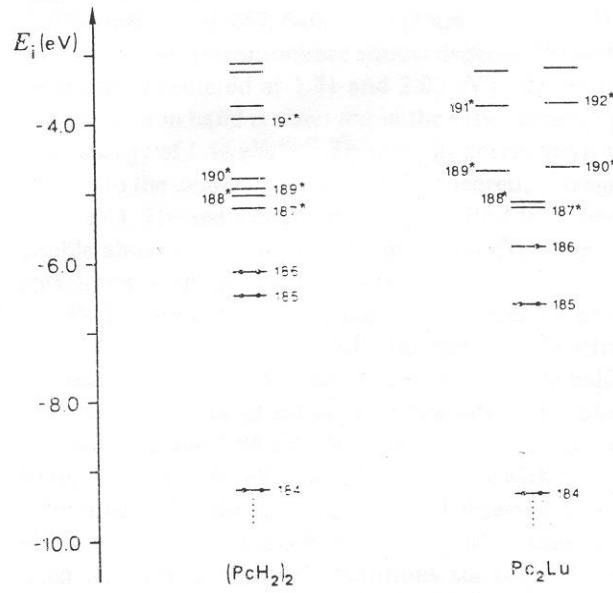
1-kloronaftalen çözeltisinde PcLi için Turek ve grubu [83] tarafından yapılan deneysel optik spectrumda 1,32 eV (940 nm), 1,53 eV (810 nm), 1,79 eV (690 nm), 2,62 eV (473 nm), 2,90 eV (427 nm) ve 3,35 eV (370 nm)'de absorpsiyonlar belirlenmiştir. Bu spektrum Tablo 2.1'deki teorik geçişler ile karşılaştırıldığında aşağıdaki özellikler bulunmuştur:

- (i) 1,32 eV'un yakınında geniş bant ve 1,79 eV'daki bandın sırasıyla agregasyondan ve PcH_2 safsızlıklarından kaynaklandığı düşünülebilir. Bu enerjilerde PcLi model sistemi için hiçbir elektronik geçiş hesaplanmamıştır.

- (ii) 1,53 eV'taki absorpsiyon bandı, 1,62 eV enerjiye sahip olduğu hesaplanan elektronik HOMO ($2a_{1u}$)→LUMO ($6e^*_g$) geçişine karşılık gelmektedir. Bu yüzden, bu bant PcH_2 'de gözlenen Q bandına karşılık gelmektedir, fakat ikiye ayrılmamıştır ve LUMO seviyesinin kararlılığı nedeniyle daha düşük enerjiye kaymaktadır.
- (iii) 2,62 eV'taki absorpsiyon bandı birbirlerine yakın elektronik geçişler $5e_g \rightarrow 2a_{1u}$ ve $4e_g \rightarrow 2a_{1u}$ 'dan gelmektedir ve 2,90 eV'taki bant $3e_g \rightarrow 2a_{1u}$ geçişinden meydana gelmektedir. Bu iki bant PcH_2 'de olmamıştır çünkü PcH_2 için dolu olan yarı-dolu HOMO seviyesine bir elektronun uyarılmasına karşılık gelir.
- (iv) Turek ve grubu [74] tarafından 3,35 eV'ta gözlenen bant Soret veya B bandı olarak düşünülmüştür ve (tablo 2.1'de görüldüğü gibi) 3,9-4,1 eV civarında bulunan $6e^*_g$ LUMO'ya elektronik geçişe karşılık gelmektedir. PcH_2 için olduğu gibi bu bandın enerjisi VEH hesabıyla yüksek hesaplanmasına rağmen deneysel olarak gözlenen batokromik kaymayla uyuşan PcH_2 'nin geçişinde olduğu gibi kırmızıya kayma VEH metoduyla tahmin edilebilmiştir. B bandı ve Cr(III) ve Fe(III) ftalosiyanınların nötral türleri karşılaştırıldığında dahi batokromik kayma gözlenmiştir [84].

2.5.3 Dimerik Bileşikler: Metalsiz Ftalosiyanın Dimeri ve Lütesyum Diftalosiyanın

PcH_2 dimeri, z eksenini boyunca metalsiz ftalosiyanın istiflenmiş iki düzlemsel D_{2h} halkasından oluşur. Halkalar arası mesafe (3,32 Å) ve halka-halka istiflenme açısının (36,6°) teorik hesaplamaları yapısal, fotoelektrik ve optik veriler için uygun olan silikon ftalosiyanın dimeri için Ciliberto ve grubu tarafından yapılmıştır [85, 86]. Pc_2Li için De Cian ve grubu [87] tarafından oluşturulan x ışını kristalografik moleküler yapısı VEH hesaplamaları için kullanıldı. Bu yapıda her halka diğer halkadan 45° dönmüştür ve her iki halkanın düzlemselliği çok az bozulmuştur. Her iki makrohalkanın 4 izoindol azotları tarafından oluşturulan iki düzlem arasındaki ana ayırım sadece 2,69°'dir. Hesaplar, lütesyum atomu hesaba katılmaksızın Pc^{3-} radikali için oluşturulmuştur.



Şekil 2.19 $(PcH_2)_2$ ve Pc_2Lu model sistemi için en yüksek dolu ve en düşük boş moleküler orbitallerinin simetrisi ve VEH bir-elektron enerjileri (E_i) hesaplandı. Bütün orbitaller π tipindedir.

$(PcH_2)_2$ ve Pc_2Lu model sistemi için oluşturulan bir-elektron enerji seviye dağılımı Şekil 2.19’te gösterilmektedir. HOMO seviyesi, Pc_2Lu radikali olduğu takdirde sadece bir elektron bulunan 186 sayılı orbitale karşılık gelmektedir. Her iki halkanın arasındaki etkileşim nedeniyle monomerikten (Şekil 2.18) dimerik (Şekil 2.19) ftalosiyanine geçildiğinde moleküler orbitallerde ayrıntılı ayrışma gözlenir.

Moleküler orbital 185 ve 186 (Şekil 2.19) ftalosiyanın monomerinin $4a_u$ π -HOMO’nun ayrılmasıyla oluşur. $(PcH_2)_2$ için VEH hesapları, fotoelektron spektral verilerini baz alan Hush (0,32 eV) [86] ve Ciliberto (0,29 eV) [85] tarafından yapılan deneysel verilere yakın 0,35 eV’luk ayrılmayı tahmin etmiştir. Ftalosiyanın halkaları arasındaki yakın etkileşim nedeniyle Pc_2Lu modeli için 0,83 eV’luk bir ayrılma hesaplanmıştır. Pc_2Lu için herhangi bir fotoemisyon olmamasına rağmen hesaplanan ayrılma diklorometan çözeltisinde Pc_2Lu ’nun kızılötesi elektronik spectruma yakın 0,90 eV’ta gözlenen absorpsiyon bandı ile uyushmaktadır [88]. $(PcH_2)_2$ ve Pc_2Lu ’daki moleküler orbital çiftleri izinli elektronik geçişlerin sayısını artırır. Tablo 2.2, 4 eV’tan küçük geçişler arasında en önemli olanlarını özetlemiştir. Geçiş enerjilerinin PcH_2 içinde aynı yolla oluşturulmuş, yani bütün boş seviyelerin daha yüksek enerjilere 0,59 eV’luk kayma ve dolu seviyeler için enerji skalasının büzülmesi (1,3’lük faktör ile) kullanılarak zayıf optik geçişler ayarlanmıştır.

Tablo 2.2 (PcH₂)₂ ve Pc₂Lu model sistemi için VEH elektronik geçişleri hesaplanmıştır. 4 eV'tan yüksek enerjideki geçişler veya 0,5'den daha düşük ossilator şiddetleri kapsam dışı tutulmuştur. Enerjiler eV cinsindendir (parantez içindekiler nm).

	Geçiş	Enerji ^a	Ossilator Şiddeti	Polarizasyon ^b
(PcH ₂) ₂	186 → 187*	1,50 (827)	1,2	x
	186 → 188*	1,67 (742)	0,5	y
	186 → 189*	1,77 (700)	4,8	y
	185 → 187*	1,86 (667)	4,7	y
	186 → 190*	1,92 (646)	4,4	x
	185 → 188*	2,03 (611)	4,5	x
	185 → 190*	2,28 (544)	1,1	y
	184 → 187*	3,94 (315)	1,4	x
Pc ₂ Lu	185 → 186	0,83 (1494)	3,0	z
	186 → 189*	1,69 (734)	3,6	x, y
	186 → 190*	1,72 (721)	3,4	x, y
	185 → 187*	1,98 (626)	3,4	x, y
	185 → 188*	2,06 (602)	3,4	x, y
	178 → 186	2,80 (443)	1,1	x, y
	184 → 187*	3,89 (319)	0,6	x, y

^a Bütün boş seviyelerin daha yüksek enerjilere 0,59 eV'luk kayma ve dolu seviyeler için enerji skalasının büzülmesi (1,3'lük faktör ile) kullanılarak zayıf optik geçişler ayarlandı.

^b Eksenler Şekil 2.17'deki gösterildiği gibidir.

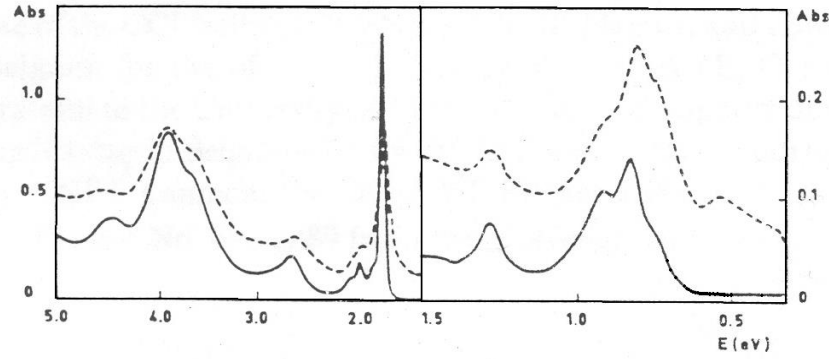
^c Bu geçiş 2,74 eV'tan başlayarak grubun en şiddetlisidir.

Tablo 2.2'deki daha düşük enerjili geçiş, Pc₂Lu'daki yarı dolu HOMO'ya MO sayısı 185'ten bir elektronun uyarılmasına karşılık gelir. Yukarıda bahsedildiği gibi bu geçiş 0,83 eV enerjiye sahiptir ve 0,90 eV'taki Pc₂Lu için gözlenen kızılötesine en yakın banda karşılık gelmektedir [88]. Bu bant z eksenini boyunca yönlendirilmiştir ve iki ftalosiyanın halkası arasında molekül içi yük transferi olarak düşünülebilir. Pc₂Lu model molekülü 1,37 eV'ta kızılötesi bölgeye yakın başka bir absorpsiyon bandı daha gösterir [88]. Markovitsi, bu bandı HOMO seviyesine daha içteki elektronların uyarılması olarak düşünmüştür [88]. Fakat hesaplamalar bu elektronların çok düşük enerjili olduğunu düşündürmüştür ve 1,20 eV civarı olan oldukça zayıf (ossilator

titreşimi $\approx 0,2$) $186 \rightarrow 187^*$, 188^* HOMO-LUMO geçişleri bu deneysel bant ile uyushmaktadır. Bu iki kızılötesi bant $(PcH_2)_2$ için gözlenmez çünkü HOMO'da iki elektron bulunmaktadır ve HOMO-LUMO aralığı Pc_2Lu 'dan daha büyüktür.

$(PcH_2)_2$, 1,7 eV'dan daha düşük enerjide iki oldukça zayıf geçiş göstermektedir (tablo 2.2'de görüldüğü gibi). Bu geçişler $186 \rightarrow 187^*$, 188^* HOMO-LUMO uyarılmasına karşılık gelmektedir ve silikon ftalosiyanın dimerlerinin ana Q bandı piklerinin daha düşük enerjili tarafında gözlenen omuzlar ile uyushur [89]. Daha düşük enerjili geçiş ($186 \rightarrow 187^*$), PcH_2 monomerinin (1,81 eV) HOMO-LUMO uyarılmasına karşılık gelen 0,31 eV daha düşük enerjide 1,50 eV hesaplandı. Batakromik kayma, HOMO-LUMO enerji aralığının azlığını saptlayan a_u ve e_g seviyelerinin ayrılmasından oluşan monomerden dimere gidişte bu geçiş için gözlendi. Bu kırmızıya kayma, $186 \rightarrow 187^*$ geçişin düşük şiddeti nedeniyle optik spektrumdan açıkça görülememiştir fakat deneysel elektro kimyasal veriler ile uyumludur [90-91]. Yükseltgenme, HOMO'dan bir elektronun uzaklaşmasını, indirgenme ise LUMO'ya bir elektron katılmasını gerektirir. Bu, önemli bir rol oynamayan elektron karşılıklı etkileşimin sağladığı HOMO ve LUMO enerjileri ve deneysel redoks potansiyelleri arasında belirgin bir bağlantı beklenilmesini sağlar. Silikon ftalosiyanın bileşikleri için siklikvoltametri verileri (DKE'a karşı) $PcSi(OR)_2$ monomeri ve $Ro(PcSiO)_2R$ dimeri için sırasıyla 1,00 ve 0,71 V yükseltgenme potansiyeli ve -0,90 ve -0,81 V indirgenme potansiyeli beklenmektedir. Bu verilerle alakalı iki önemli nokta vurgulanmalıdır. İlk olarak, monomerin yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri arasında ölçülen 1,90 V aralığı monomer için deneysel olarak ölçülen ve hesaplanan HOMO-LUMO enerji aralığı (1,81 eV) ile çok iyi örtüşmektedir. İkinci olarak, yükseltgenme-indirgenme aralığı $(PcH_2)_2$ dimeri için 1,50 eV enerjiye sahip olan daha düşük enerjili HOMO-LUMO geçişi için VEH hesaplamaları tarafından tahmin edilen batakromik kaymayı (0,31 eV) kanıtlayan monomerden (1,90 eV) dimere (1,51 eV) geçişte 0,38 V azalır. Dört şiddetli geçişin benzer serisi -yani 1,7-2,1 eV (tablo 2.2'de görüldüğü gibi) dizisi- $(PcH_2)_2$ ve Pc_2Lu model sistemlerinin her ikisi içinde oluşturulur. Bu geçişler $186 \rightarrow 189^*$, 190^* ve $185 \rightarrow 187^*$, 188^* uyarılmalarıyla uyushmaktadır ve monomerler için gözlenen kuvvetli Q bandı absorpsiyonuyla ilgilidir. Bu bandın güçlülüğü, monomerden dimere geçerken HOMO ve LUMO seviyelerinin tam dolu olmasından kaynaklanmaktadır ve metalsiz ftalosiyanın dimerlerinin 600-700 nm bölgesinde gösterdiği çoklu pik

yapısıyla çok iyi çakışır [92]. Örneğin, $-\text{OCH}_2\text{C}(\text{Me})(\text{Et})\text{CH}_2\text{O}$ grubu tarafından bir benzen halkasıyla bağlı iki ftalosiyanın birimi içeren dimer oda sıcaklığında toluen/etanol çözeltisinde 708, 673, 641 ve 620 nm'deki absorpsiyon pikleriyle geniş bir Q bandı göstermektedir. Bu piklerin pozisyonu $(\text{PcH}_2)_2$ için hesaplanan dört teorik geçiş ile çok iyi uyum halindedir ve (Tablo 2.2'de görüldüğü gibi) 700, 667, 647 ve 611 nm'de bulunmaktadır. Pc_2Lu için dört geçiş neredeyse iki-iki dejenere olmuştur. (Geçişler 1,71 ve 2,02 eV'ta merkezleşmiştir.) Fakat, deneysel spektrumda absorpsiyon bandı 1,88 eV enerjide gözlenir [88, 93]. Bu enerji teorik geçişlerin (1,87 eV) ağırlık merkeziyle tam olarak uyuşmaktadır. $\text{Pc}_2\text{Lu}(\text{Pc}_2\text{Lu}^-)$ indirgenmiş formu teorik sonuçlarla tam olarak uyuşan 1,77 ve 2,00 eV'ta çift absorpsiyon pikleri gösterir.



Şekil 2.20 Lütisyum diftalosiyanınin optik absorpsiyon spektrumu: (i) diklorometan çözeltisinde (—): ve (ii) kuartz lamda sublimleşmiş ince film (--)

Pc_2Lu 'da 2,70 eV'ta görünür bölgede başka bir absorpsiyon bandı bulunur [88, 93]. PcLi 'deki gibi bu bant daha derin seviyelerden yarı-dolu HOMO'ya elektronik geçişleri göstermektedir. Bu şiddetli geçiş serisi 2,70 ve 2,98 eV arasında hesaplanmıştır. En büyük osilatör şiddeti, deneysel verilerle 2,80 eV bulunmuştur ve bu deneysel verilerle çok iyi uyumludur. Sonuç olarak, Soret bandı $((\text{PcH}_2)_2$ [81, 92] için 3,75 eV ve Pc_2Lu [88, 93] için 3,92 eV civarında gözlenmiştir.) $(\text{PcH}_2)_2$ ve Pc_2Lu 'un her ikisi içinde $184 \rightarrow 187^*$ geçişi ile $\approx 3,9$ eV'ta başlar. Teorik geçişler ile uyuşan lütisyum atomunu hesaba katmadan yapılan hesaplamalar Şekil 2.20'de gösterildiği gibi diklorometan çözeltisinde Pc_2Lu optik spektrumuyla oldukça iyi uyuşmaktadır. Bu sonuçlardan metal elektronik yapılarının rolünün diftalosiyanınin elektronik yapısında birinci öncelikli olmadığı sonucuna varıla bilinir; Pc_2Lu ($4f^{14}$

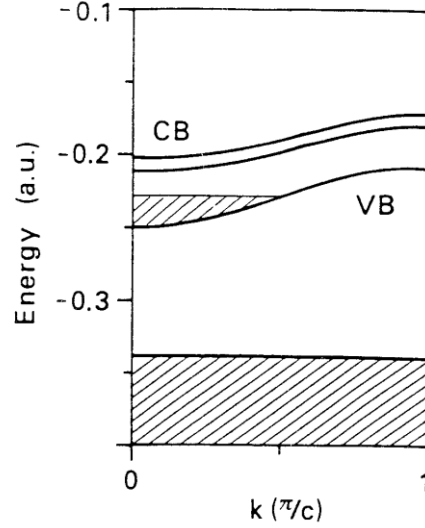
Lu^{3+} katyonu) ve Pc_2Y 'nin ($3d^{19} 4s^2 4p^6 \text{Y}^{3+}$ katyonu) optik spektrumu, görünür ve kızıl-ötesi bölgelerine yakın aynı enerjide olan absorpsiyon bantları göstermektedir [93]. Bu iki metal için genel parametre, iki makrohalka arasındaki mesafeyi bunun sonucu olarak da π -orbitallerinin üst üste çakışmasını belirleyen iyonik yarı çaplardır ($0,93^\circ\text{A}$). Benzer sandviç yapısı olan lantanid oktaetilporfirin dimer kompleksindeki yakın IR absorpsiyon bant gelişimi gözleminden benzer sonuç çıkartılabilir [94]. Bu bant lantanid ($3+$) katyonunun iyonik yarıçapın azalmasına paralel olarak aynı oranda metalin atomik sayısı artarken batokromik kayma gözlenir. Bu özellik hesaplar için takip edilen yaklaşımı doğrulamaktadır, çünkü metalin rolünün iki ftalosiyanin halkası arasındaki mesafeye bağlı olduğunu yeniden kanıtlamıştır.

Çözeltide yapılan Pc_2Lu film (şekil 2.20) spektrumu $0,6 \text{ eV}$ 'ta ilave bir bandı göstermiştir. Bu bant, izole Pc_2Lu molekülü için teorik hesaplamalarla uyushmaktadır. Fakat, bu bandın iki ftalosiyanin halkası arasındaki molekül içi yük transferinden değil moleküller arası geçişten oluştuğu tahmin edilmektedir [95].

2.5.4 Lityum Ftalosiyanin Kristali

PcLi kristali için VEH bandı yapı hesapları Sugimoto ve grubu [82] tarafından yapılan kristal yapısı baz alınarak yapılmıştır. Bu kristalde ftalosiyanin halkaları $3,245^\circ\text{A}$ düzlemler arası mesafede c eksenı boyunca üst üste istiflenmiştir. $38,7^\circ$ olması gereken bükölme açısı yerine yaklaşık olarak 40° lık sapma açısı kullanılmıştır. Yine lityum atomu hesaplara katılmamıştır.

C istiflenme eksenı boyunca PcLi kristal modelinin VEH elektronik bant yapısı hesapları şekil 2.21'de şematik olarak çizilmiştir. Bu yapı daha önce doplanmış ftalosiyanin kristalleri için gözlenenle aynı ana özellikleri göstermektedir [96]. Valens bant $-8,0 \text{ eV}$ 'un altında öteki 92 tane dolu bandın üstünde bulunur (enerjinin $-0,3$ atomik birimi) ve lityum ftalosiyanin monomerlerinin $2a_{1u}$ (D_{4h} simetrisindeki) π orbitallerinin üst üste girişiminden meydana gelmektedir. Bu bant, $2a_{1u}$ HOMO'da tek elektron bulunması nedeniyle yarı doludur. İletkenlik bandı, $6e_g^*$ moleküler orbitalinin üst üste çakışması sonucu ve paralel olan iki yakın dejenere bant tarafından oluşturulur. Bu bant D_{4h} simetrisinden dejenere olmuştur.



Şekil 2.21 VEH bant yapısı c istiflenme eksenine boyunca model PcLi kristalinde hesaplanmıştır. VB ve CB sırasıyla valens ve iletkenlik bantlarını belirtmektedir. VB sadece yarı doludur.

Valens ve iletkenlik bantlarının oldukça geniş oldukları hesaplanmıştır ve bu da istiflenme eksenine boyunca iyi elektron delokalizasyonunu sağlamaktadır. Valens bant için oluşturulan genişlik Andre ve grubunun [97] spin dinamik ölçümlerini baz alan ≈ 1 eV'luk hesabıyla uyuşmamaktadır. Bu bantın sadece yarı-dolu olması nedeniyle istiflenme eksenine boyunca elektriksel iletkenlik için hiçbir enerji aralığı bulunmamaktadır. Turek ve grubunun [62], kristal kusurları (elektronlar arasındaki kolombik itme) nedeniyle elektrik iletkenliği için 0,2 eV'luk çok küçük aktivasyon enerjisi bildirilmiştir. 0,99 eV'luk toplam genişlik dejenere iletkenlik bandı için oluşmuştur.

Birinci optik absorpsiyon, üstteki yarı dolu bant içindeki bant-içi geçiş ile uyuşmaktadır. Birinci direkt bant-içi geçiş 1,50 eV enerji değeriyle $k=\pi/2c$ 'de olduğu tahmin edilmektedir. Bu değer PcLi kristali için 806 nm'de (1,54 eV) ölçülen absorpsiyon bandıyla uyuşmaktadır. PcLi kristalinin absorpsiyon spektrumu PcLi molekülü için gözlenen gibi bir model göstermektedir ve ayrıca PcLi molekülü için yukarıda açıklananla benzer absorpsiyon bantları beklenmektedir. Spektrum, 1,65 eV enerjiye sahip $k=0$ 'da VB→CB elektronik geçişleriyle alakalı olabilecek 270 nm'de (1,72 eV) ilave bir absorpsiyon piki göstermiştir.

Monomerik sistemlerde en düşük optik geçiş, ilk boş seviyenin karalılığı nedeniyle PcH_2 'ye nazaran $PcLi$ 'de gözlenmiştir. Soret ve B bandının porfirinin elektronik yapısını baz alan Goutermen ve grubunun önerdiği 4-orbital modelinden beklenenden çok daha karmaşıktır. Ftalosiyanin için bu modelin yetersizliği ftalosiyanin ve porfirinler arasındaki yüksek iki dolu seviyenin yerleşimindeki önemli farklılıktan dolaydır.

Dimerlerde, ftalosiyanin halkasının enerji seviyelerinde kayma oluşmuştur. Metalsiz bileşik için HOMO seviyesinin kayması 0,35 eV'tur. Lütesyum diftalosiyaninde kayma neredeyse üç defa daha büyüktür çünkü ftalosiyanin halkaları arasındaki ayırım $0,63^\circ A$ 'luk şiddetle azalmaktadır. İlk optik geçiş HOMO seviyesinin yarı-dolu olması nedeniyle 0,9 eV'ta gözlenmiştir. 0,6 eV'taki ilave geçiş lütesyum ftalosiyanin filmlerinde ölçölmüştür. Bu geçişin nedeni bulunamamıştır ve dimerin VEH hesaplamaları tarafından tahmin edilememiştir. Bu yüzden bu ilave iki dimer arasındaki molekül-içi yük-transfer geçişlerinden ileri geldiği düşünölmektedir.

2.6 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Ftalosiyanin bileşiklerinin zengin koordinasyon kimyası endüstriden (katalizör, fotoiletken gibi) biyotıpa (fotodinamik terapi, PDT) kadar değişik alanlarda yüksek teknolojik uygulamalara uygun özelliklerde çeşitli bileşiklerin sentezini mümkün kılmıştır. Merkez iyonu ve periferel sübtitüentler değiştirilerek istenen özellikteki - özellikle çözönebilir- ftalosiyaninler elde edilebilmektedir.

Elektriksel, optik, katalitik ve mesojenik özelliklerdeki maddelerde kullanılabilmelerinden dolayı çözünür ftalosiyaninler ilgi çekmektedirler. Sübtitüe olmamış ftalosiyaninlerin organik çözöcülerde çözünür olmamalarında dolayı yapılan alışamaların amacı çözünür ftalosiyaninlerin elde edilmesi yönündedir. Ftalosiyaninlerin çözönlöğü genel olarak ftalosiyanin çekirdeği etrafındaki periferel sübtitüentlerin uzun zincirli olmasıyla ya da büyük hacimli gruplar ihtiva etmesiyle ve metaloftalosiyaninlerde merkezi metal atomunun aksiyel ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine izin vermesi durumunda arttırılabilir.

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmanın amacı floresans özelliği gösteren çözünür ftalosiyanin sentezini gerçekleştirmektir. Multisiklik aromatik halka içeren bileşikler (naftalen türevleri gibi) fotoemisyon çalışmalarında fonksiyonel grup olarak etkilidir. Büyük elektronca zengin birimler olarak ftalosiyaninin periferel konumunda naftalenil gruplarının bulunması temel haldeki molekül düzeninde değişim beklenmektedir. Bu amaçla çalışmalar ftalosiyanin çekirdeğinin üzerinde α -Naftol sbtitenti içeren yeni türevlerin sentezi yönünde olmuştur. Bu grup hem ftalosiyanin çekirdeğinin çözünürlüğünü artırmış hem de bazı ftalosiyanin türevlerinin floresans özellik göstermesine sebep olmuştur.

Bu alışmada, α -Naftol sbtitentleri içeren kobalt, çinko, nikel ve metalsiz ftalosiyanin türevleri sentezlenmiş ve bu türevlerin yapısı IR, UV, ^1H -NMR ve elementel analiz yöntemleri ile incelenmiştir.

3. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

3.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometre	: Ati-Unicam Mattson 1000 FTIR
Ultraviyole-visible Spektrometre	: Ati-Unicam UV/Vis Spectrometer UV2
NMR Spektrometresi	: Bruker – Spectrospin 250 MHz
Element Analiz	: Carlo-Erba 1106

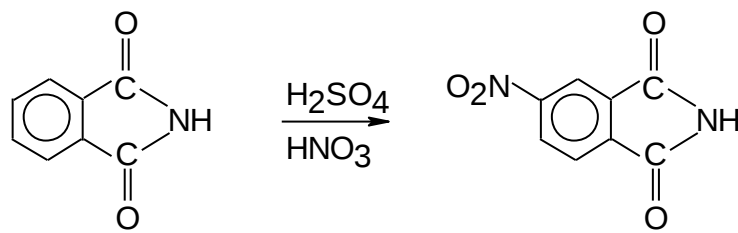
3.2 Kullanılan Maddeler

Potasyum karbonat, kloroform, etil alkol, THF (tetrahidrofuran), kobalt klorür, nikel klorür, çinko asetat, hekzanol, DBU, DMSO, sülfürik asit, dumanlı nitrat asidi, ftalimid, tiyonil klorür, sodyum bikarbonat, Merck, Fluka ve Aldrich firmalarına ait saf çözücü ve kimyasal maddelerdir.

4. DENEYSEL KISIM

4.1 4-Nitro Ftalimid'in Sentezi

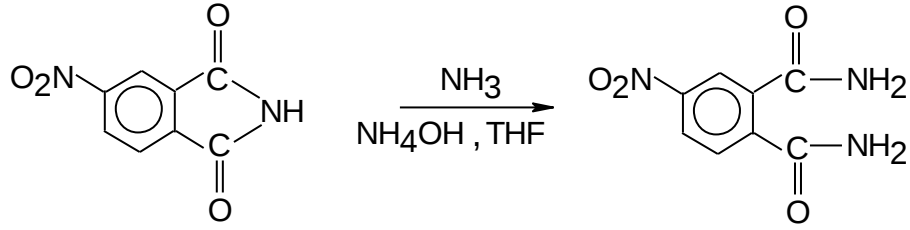
200 ml sülfat asidi 50 ml dumanlı nitrat asidi karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (0,272 mol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15 °C yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içinde katılır ve karıştırılır. Yarım saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35 °C ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat süresince de bu sıcaklıkta karıştırılıp karışım 0 °C ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkli 4-nitroftalimid çöker, süzülür, çözelti asitliği gidip nötralleşene kadar saf suyla yıkanır ve yaklaşık 850-900 ml etil alkolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkolle yıkanır ve vakum etüvünde 80-90 °C de kurutulur. C₈H₄N₂O₄ verim: 36,5 g (%70) E.N. 195°C



Şekil 4.1 4-Nitro ftalimid'in sentezi

4.2 4-Nitro Ftalamid'in Sentezi

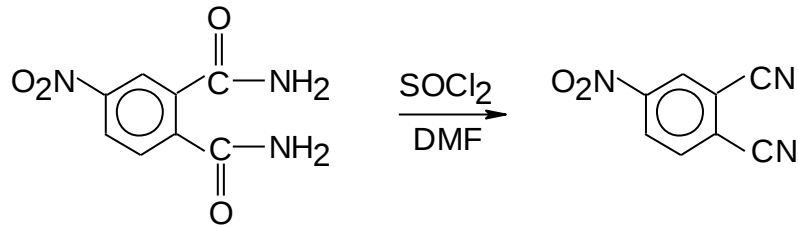
30 g 4-nitro ftalimid 168 ml %32 lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır, süzülür, soğuk saf su ile yıkanır, daha sonra da THF ile yıkanır (Reaksiyon süresince ftalimidin rengi sarı iken amid oluştuğça beyazlaşır. Buradan da reaksiyonun gerçekleştiği anlaşılır). C₈H₇N₃O₄ verim: 24 g (%73) E.N. 197 °C



Şekil 4.2 4-Nitro ftalamid'in Sentezi

4.3 4-Nitro Ftalonitril'in Sentezi

70 ml kuru dimetil formamid üç boyunlu bir balonda azot gazı verilerek buz banyosunda 0 °C ye soğutulur ve 7,3 ml tiyonil klorür iç sıcaklık 5 °C yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir ve azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür borusu takılır. Bu sırada renk sararır. Daha sonra 10 g (0,048 mol) 4-nitroftalamid porsiyonlar halinde 0-5°C arasında bu karışıma katılır. Buz banyosundaki karıştırmaya 1 saat daha devam edilir. Karışım 2 saatte oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500 g buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün filtreden süzülür, önce suyla, sonra 250 ml %5 lik sodyum bikarbonat çözeltisiyle, son olarak yine suyla yıkanır ve 110-120 °C deki vakum etüvünde kurutulur. $C_8H_3N_3O_2$ verim: 7,4 g (%90) E.N. 141 °C



Şekil 4.3 4-Nitro ftalonitril'in sentezi

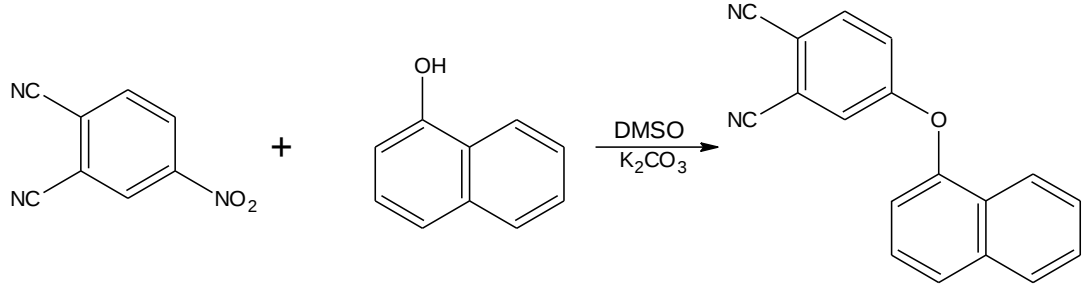
4.4 4- Nitroftalonitril ve α - Naftolun Sübstitüsyon Reaksiyonu

50 ml üç boyunlu bir balona azot ortamında 30 ml susuz DMSO ilave edilerek, bu ortamda bir saat beklenildi. Bu işlemten sonra ortama, azot gazı altında 2,88 g (2 mmol) α - naftol ve 3,46 g (2 mmol) 4-nitroftalonitril ilave edildi. Reaksiyon çözeltisinin rengi kırmızı bir renk aldı. Bu ilave işleminden 10 dakika sonra ortama

usuz K_2CO_3 ilavesine başlandı. Toplam 4 g K_2CO_3 porsiyonlar halinde 2 saat içersinde balona ilave edildi. Bu esnada reaksiyon karışımının rengi kahverengi bir renk aldı. K_2CO_3 ilavesinden sonra belli sürelerde reaksiyonun ilerlemesi TLC metodu ile kontrol edildi. 28 saat sonrası bütün başlangıç maddelerin reaksiyona girdiği tespit edildi ve reaksiyon durduruldu. Bu süre zarfında reaksiyonun rengi koyu kahverengi-siyah bir renk aldı. Bundan sonraki işlem çözeltinin 500 ml buzlu suya dökülerek çöktürülmesi işlemi oldu. Elde edilen ürün, bol su ile yıkandıktan sonra vakum desikatöründe bir gece kurutuldu. Kurutma işleminden sonra 200 ml etil alkol-su karışımında ürün kristallendirilerek süzüldü. Elde edilen açık sarı renkli saf ürün soğuk etil alkol ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen miktar 4,104 g Verim %76 E.N. 101 °C. Bileşiğe ait IR ve 1H NMR spektrumları ektedir (Şekil A.1-A.3).

Tablo 4.1 4 – [α -naftiloksi] ftalonitril bileşiğinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	79,99	3,79	10,36
Pratik	79,47	3,68	10,12



Şekil 4.4 4 – [α -naftiloksi] ftalonitril eldesi

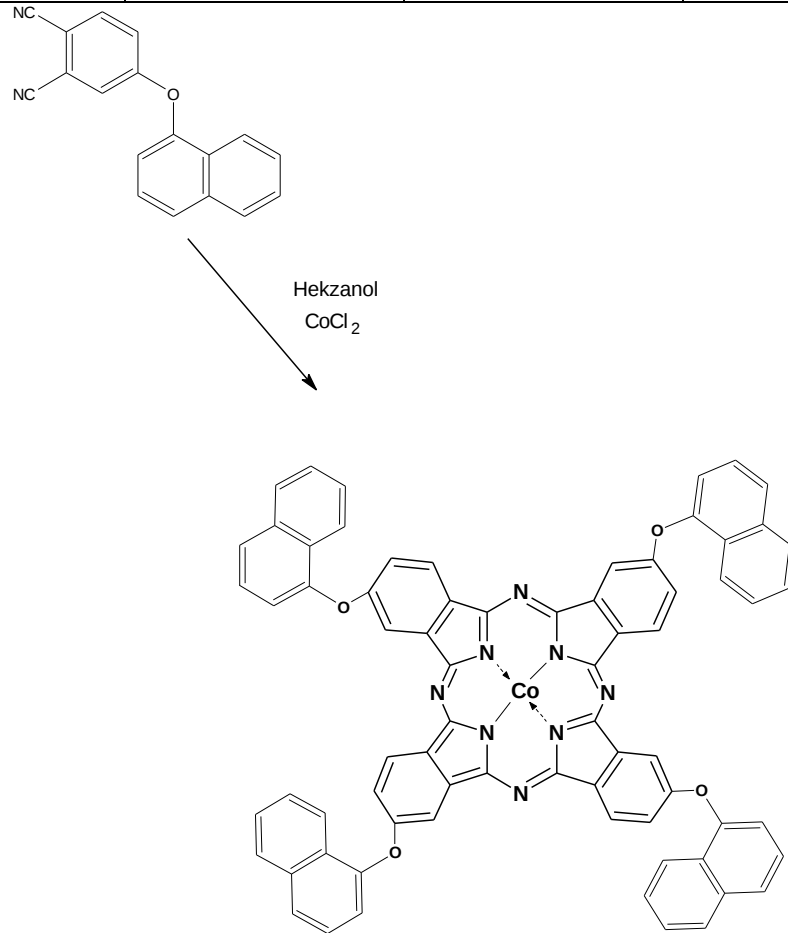
4.5 Kobalt Ftalosiyanın (CoPc) Eldesi

1,5 ml n-hekzanol azot altında şilifli bir tüpe kondu. Bu çözücü içersine 0,135 g (0,5 mmol) 4-[α -naftiloksi] ftalonitril ve 0,0163 g (0,125 mmol) kobalt klorür ($CoCl_2$) ilave edildi ve yağ banyosunda ısıtılmaya başladı. Ortamın sıcaklığı 100 – 110 C°'ye ulaşınca azot gazı kesilerek tüpün ağzı kapatıldı. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 160 C°'de tutularak reaksiyona 24 saat boyunca devam edildi. Başlangıçta

çözeltinin rengi açık sarı olup, sıcaklık arttıkça koyu mavi bir renk aldı. 24 saat sonra ısıtılma işlemine son verilerek, yaklaşık 20 ml etil alkol ile çözelti çöktürüldü ve süzüldü. Bu işlemden sonra çökelti etil alkol ile kaynatılarak süzüldü. Bu işleme süzüntünün rengi sarı renkten, açık saydam bir renge dönünceye kadar devam edildi. Süzüntü'ye kolon kromatografisi uygulandı. Bu işlemde dolgu olarak silika jel, çözücü ve yürütücü olarak kloroform kullanıldı. Önden gelen mavi faz toplandı. Çözücüsü uçurulup vakum etüvde kurutularak mavi renkli ürün elde edildi. Elde edilen ürün : 58 mg Verim = % 40,9. Bileşiğe ait IR spektrumu ve UV-görünür bölge spektrumları ektedir (Şekil A.3-A.4).

Tablo 4.2 CoPc bileşiğinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	79,86	3,54	9,83
Pratik	79,91	3,20	9,31



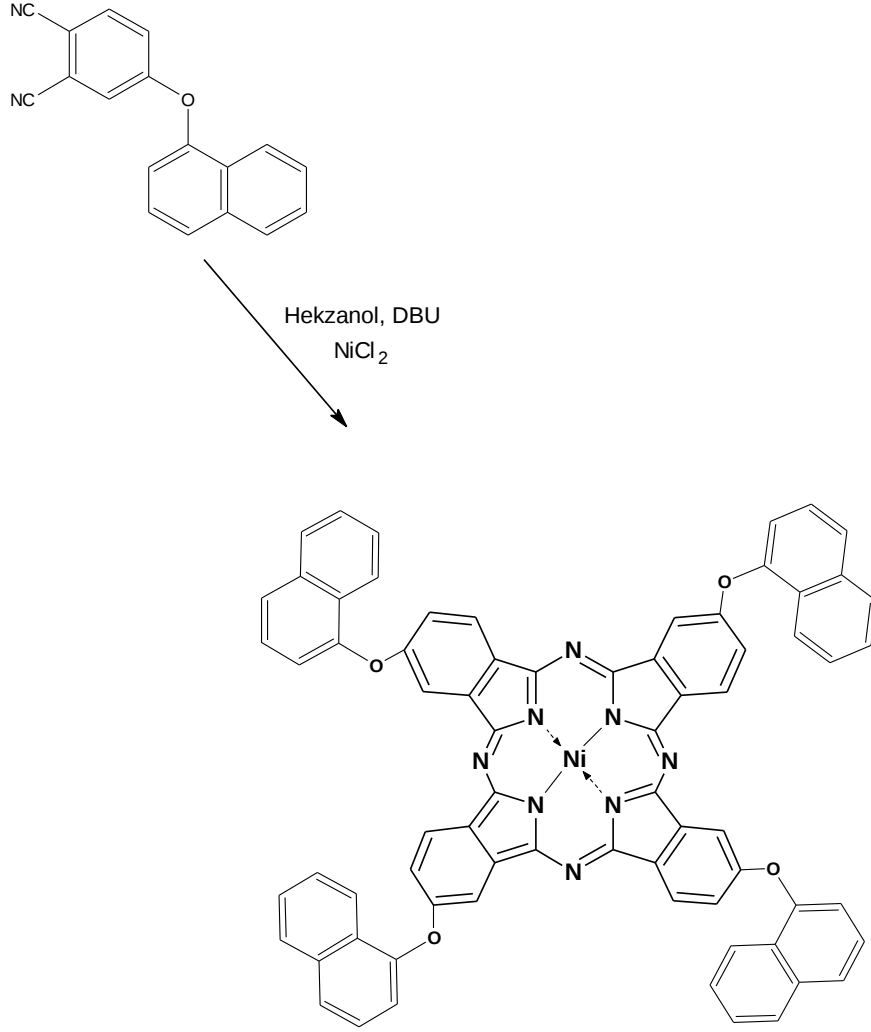
Şekil 4.5. CoPc Türevinin Sentezi

4.6 Nikel Ftalosiyenin (NiPc) Eldesi

1,5 ml n-hekzanol azot ortamında şilifli bir tüpe kondu. Bu çözücü içersine 0,135 g (0,5 mmol) 4-[α -naftiloksi] ftalonitril ve 0,0162 g (0,125 mmol) nikel klorür (NiCl_2) ilave edildi. İlave işleminden sonra çözeltiye 2 damla DBU (1,8-diazobisiklo-(5,4,0)unde-7-ene konuldu ve yağ banyosunda ısıtmaya başladı. Ortamın sıcaklığı 100 – 110 C° 'ye ulaşınca azot gazı kesilerek tüpün ağzı kapatıldı. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 180 C°'de tutularak reaksiyona 24 saat boyunca devam edildi. Başlangıçta çözeltinin rengi açık sarı olup yaklaşık on dakika sonra açık yeşil bir renge, zaman içersinde koyu yeşil bir renk aldı. 24 saat sonra ısıtılma işlemine son verilerek, yaklaşık 20 ml etil alkol ile çözelti çöktürüldü ve süzüldü. Bu işlemden sonra çökelti etil alkol kaynatılarak organik safsızlıklar uzaklaştırılınca kadar yıkandı. Bu işleminden sonra kolon kromatografisi uygulandı. Bu işlemde dolgu olarak silika jel, çözücü ve yürütücü olarak kloroform:n-hekzan (100:1) karışımı kullanıldı. Önden gelen yeşil faz toplandı. Çözücüsü uçurulup vakum etüvde kurutularak yeşil renkli ürün elde edildi. Elde edilen ürün : 22 mg Verim = % 15,5. Bileşiğe ait IR ve UV-görünür bölge spektrumları ektedir (Şekil A.8-A.9).

Tablo 4.3 NiPc bileşiğinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	75.87	3,54	9,83
Pratik	75,32	3,10	9,85



Şekil 4.6 NiPc Türevinin eldesi

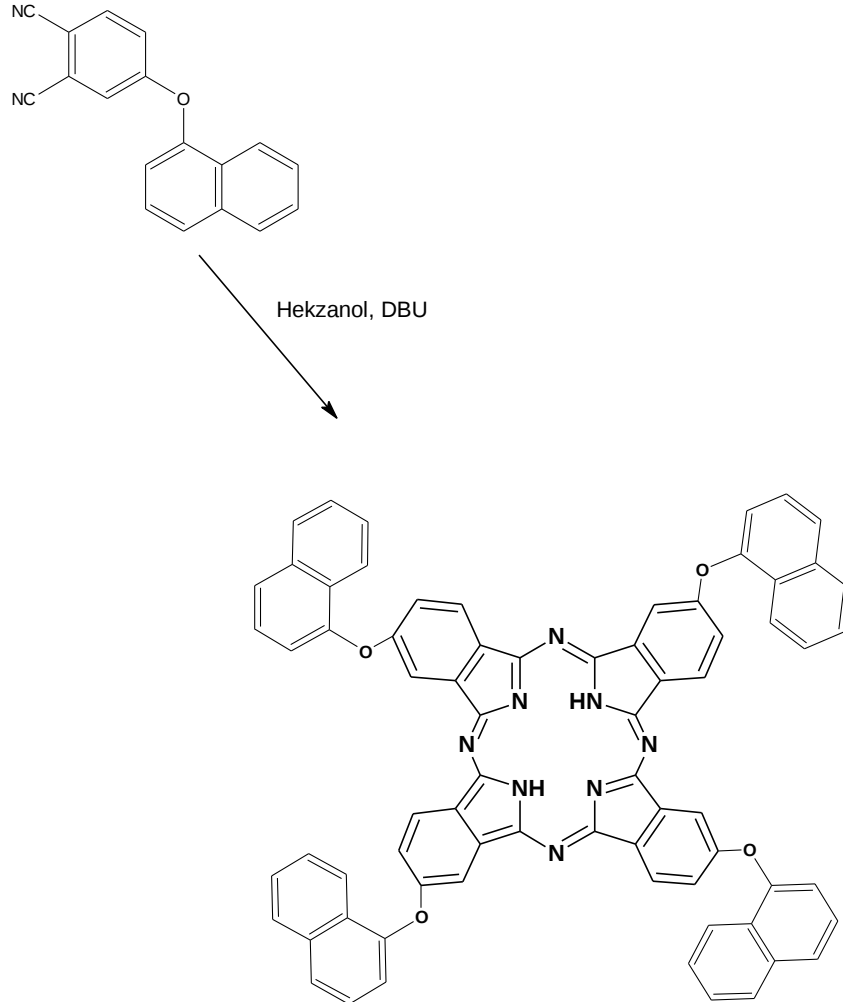
4.7 Metallsız Ftalosiyenin (H₂Pc) Eldesi

1,5 ml n-hekzanol azot ortamında şilifli bir tüpe kondu. Bu çözücü içersine 0,135 g (0,5 mmol) 4-[β-naftiloksi] ftalonitril ilave edildi. Bu işlemler sırasında sistemden azot gazı geçirilmektedir. İlave işleminden sonra çözeltiye 5-6 damla DBU [1,8-diazobisiklo-(5,4,0)unde-7-ene] konuldu ve yağ banyosunda ısıtılmaya başladı. Ortamın sıcaklığı 100–110 C°'ye ulaşınca azot gazı kesilerek tüpün ağzı kapatıldı. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 160 C°'de sabitlenerek reaksiyona 24 saat boyunca devam edildi. Başlangıçta çözeltinin rengi açık sarı olup, DBU ilavesi ile yeşile dönmeye başladı ve zamanla koyu yeşil bir renk aldı. 24 saat sonra ısıtılma işlemine son verilerek yaklaşık 20 ml etil alkol ile çözelti çöktürüldü ve süzüldü. Bu işlemde

sonra çöktelti etil alkol organik safsızlıklar uzaklaşınca kadar kaynatılarak yıkandı ve süzüldü. Bu işlemten sonra ürün kloroform ile çözülerek, kolon kromatografi yöntemi ile dolgu maddesi olarak silika jel, yürütücü ve çözücü olarak kloroform kullanarak önden gelen yeşil faz toplandı Çözücüsü uçurulup vakum etüvde kurutularak açık yeşil renkli ürün elde edildi. Elde edilen ürün=38 mg Verim=% 28. Bileşiğe ait IR, ¹H NMR ve UV-görünür bölge spektrumları ektedir (Şekil A.5-A.7).

Tablo 4.4 H₂Pc bileşiğinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	79.84	3.91	10.35
Pratik	79.60	4.12	10.52



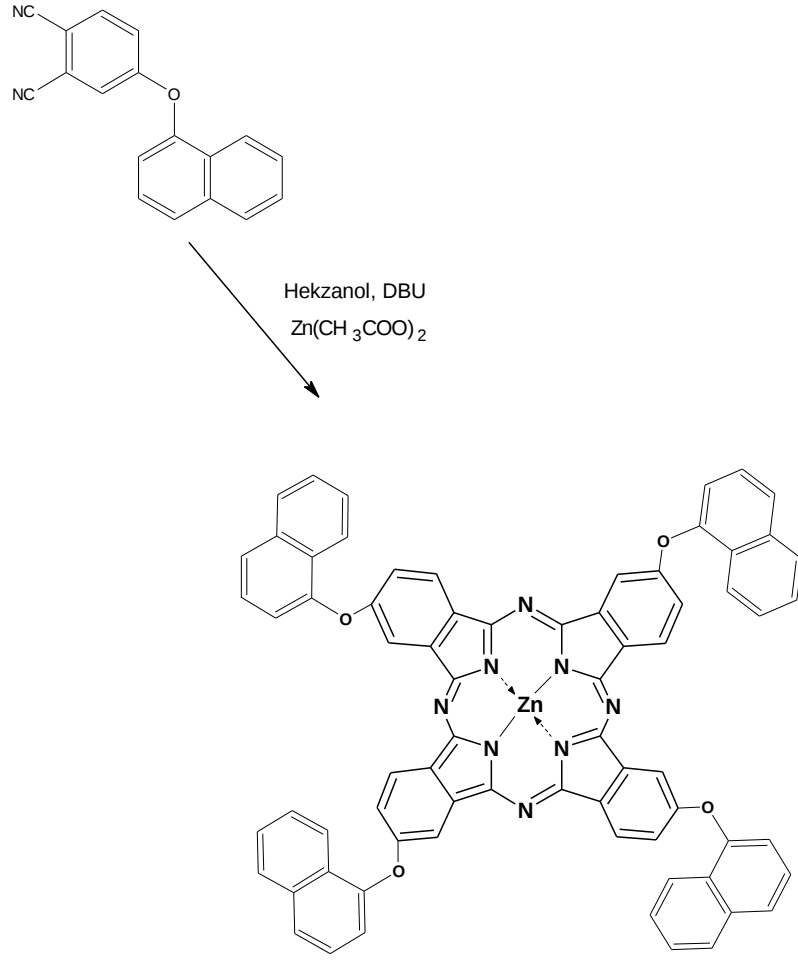
Şekil 4.7 Metalsız Ftalosiyanın Türevinin Sentezi

4.8 Çinko Ftalosiyenin (ZnPc) Eldesi

1,5 ml n-hekzanol azot ortamında şilifli bir tüpe kondu. Bu çözücü içersine 0,135 g (0,5 mmol) 4-[α -naftiloksi] ftalonitril ve 0,0162 g (0,125 mmol) çinko asetat $Zn(CH_3COO)_2$ ilave edildi. Bu işlemler sırasında sistemden azot gazı geçirilmektedir. İlave işleminden sonra çözeltiye 2 damla DBU konuldu ve yağ banyosunda ısıtılmaya başladı. Ortamın sıcaklığı 100 – 110 C°'ye ulaşınca azot gazı kesilerek tüpün ağzı kapatıldı. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 160 C°'de sabitlenerek reaksiyona 24 saat boyunca devam edildi. Başlangıçta çözeltinin rengi açık sarı olup, DBU ilavesi ile yeşile dönmeye başladı ve zamanla koyu yeşil bir renk aldı. 24 saat sonra ısıtılma işlemine son verilerek yaklaşık 20 ml etil alkol ile çözelti çöktürüldü ve süzüldü. Bu işlemten sonra çökelti etil alkol ile organik safsızlıklar uzaklaşınca kadar kaynatılarak yıkandı ve süzüldü. Bu işlemten sonra kolon kromatografisi yöntemi ile dolgu maddesi olarak silika jel, yürütücü ve çözücü olarak kloroform kullanarak önden gelen yeşil faz toplandı. Çözücüsü uçurulup vakum etüvde kurutularak açık yeşil renkli ürün elde edildi. Elde edilen ürün=30 mg Verim=% 21. Bileşiğe ait IR, 1H NMR ve UV-görünür bölge spektrumları ektedir (Şekil A.10-A.12).

Tablo 4.5 ZnPc bileşiğinin elementel analiz sonuçları

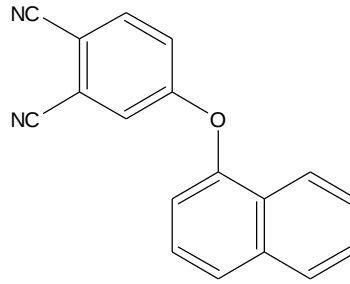
Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	75.43	3.52	9.77
Pratik	75.05	3.81	10.12



Şekil 4.8 ZnPc Türevinin Sentezi

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

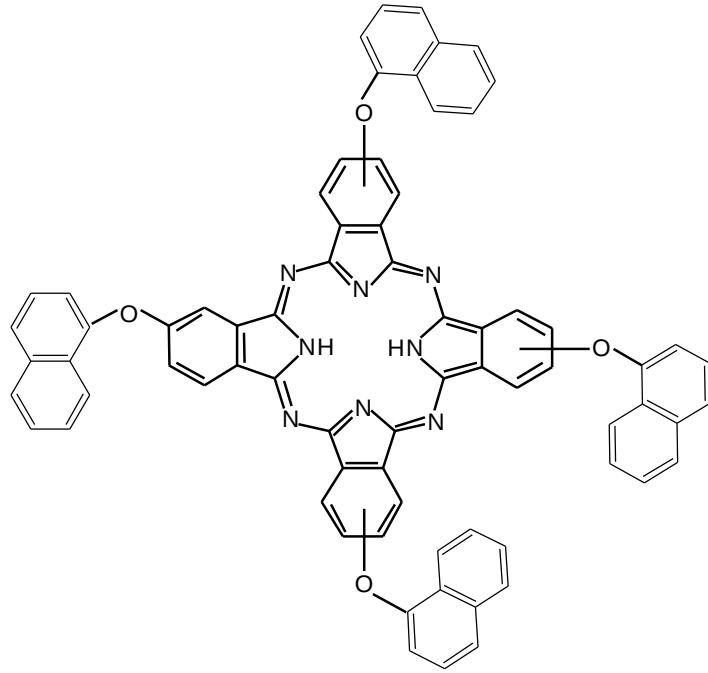
Bu çalışmada fonksiyonel gruplarla süstitüe olmuş çözünür yeni ftalosiyaninlerin sentezi amaçlanmıştır. Süstitüent olarak hacimli 1-naftiloksi grubu seçilmiştir. Süstitüe ftalosiyanin sentezindeki genel prosedüre uygun şekilde önce süstitüe ftalonitril türevinin hazırlanması gerekmektedir. Bu amaçla 4 – nitroftalonitril ile α -naftol DMSO içersinde K_2CO_3 varlığında oda sıcaklığında 28 saat boyunca 1:1 oranında reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyon sırasında 4-nitroftalonitril bileşiğindeki nitro grubu ile α -naftol bileşiğindeki hidroksi grubunun aromatik nükleofilik süstitüsyonu gerçekleşmiş ve 4-[α -naftiloksi] ftalonitril [**1**] bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşik suda çöktürölüp, etil alkol-su karışımında kristallendirilmiş ve %76 verim ile elde edilmiştir. (E.n:101°C)



Şekil 5.1 4 – [α -naftiloksi] ftalonitril [**1**]

Bu bileşiğin yapısı IR, 1H -NMR ve elementel analiz verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Sentezlenen [**1**] bileşiğinin IR spektrumunda, 4-nitroftalonitril bileşiğinin 1548 cm^{-1} 'deki $-NO_2$ titreşimine ait bandın kaybolması eter bağının oluşumunu desteklemektedir. Yine bu bileşiğe ait aromatik C-O-C düzlem içi ve düzlem dışı titreşim pikleri 1268 cm^{-1} ve 1242 cm^{-1} 'de ve α süstitüe naftalen

halkasına ait pik 782 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. [1] bileşiğinin IR spektrumunda karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimleri 2238 cm^{-1} 'de tek pik halinde çıkarken, naftalen halkasına ait gerilme titreşimleri 3080 cm^{-1} ve aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimleri 1570 cm^{-1} ve 1470 cm^{-1} 'de çıkmıştır. [1] bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda beklendiği şekilde aromatik protonlara ait kimyasal kaymalar 7,17-7,96 ppm aralığında gözlenmiştir. Son olarak, elementel analiz sonuçları beklenen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5.2 Metalsiz Ftalosiyanın (H_2Pc) [2]

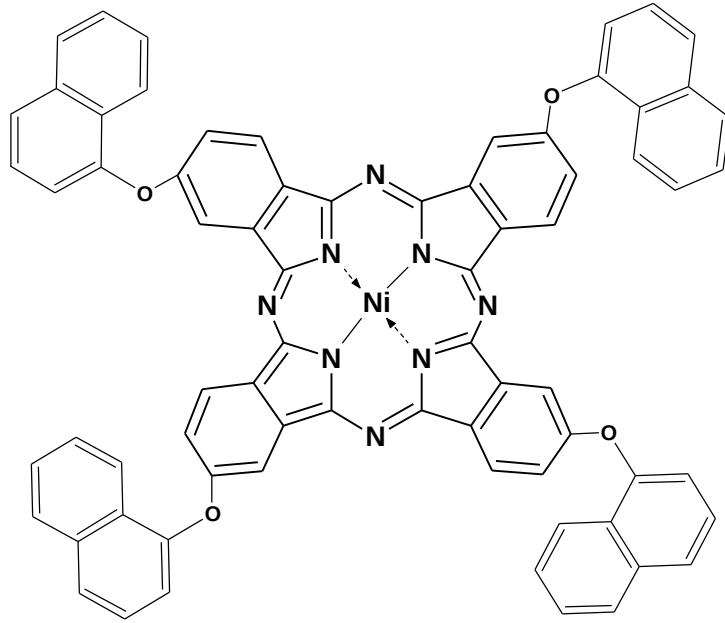
[1] bileşiği hekzanol içersinde DBU varlığında azot gazı atmosferinde kaynama sıcaklığında siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanın (2) 24 saatte %14 verimle elde edilmiştir. Bu aşamadan sonra elde edilen çözelti etil alkol ile çöktürüldükten sonra ürün etil alkol bazı safsızlıkları giderilmiştir. Daha ileri bir saflaştırma kolon kromatografisi (silika jel, kloroform) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

4-[α -naftiloksi] ftalonitril bileşiğinin, tetra(α -naftiloksi) ftalosiyanine [2] dönüştüğüne IR spektrumunda $C\equiv N$ gerilme titreşimlerinin kaybolmasından anlayabiliriz. [2] bileşiğinin ait IR spektrumunda $C\equiv N$ gerilme titreşimlerine ait pik kaybolmuş durumdadır. Ayrıca ftalosiyanın çekirdeğindeki N-H grubuna ait gerilme titreşimleri 3310 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Aromatik halkaya ait gerilme titreşimleri 3080 cm^{-1} ve aromatik $C=C$ gerilme titreşimleri 1600 cm^{-1} ve 1470 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Yine bu bileşiğe ait aromatik C-O-C düzlem içi ve düzlem dışı titreşim pikleri 1268 cm^{-1} ve 1114 cm^{-1} 'de, α süstitüe naftalen halkasına ait karakteristik pik 782 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bütün bunlar tetramerizasyon sırasında naftalen halkasının kopmadığını desteklemektedir.

Aromatik yapıda $18-\pi$ elektrona sahip ftalosiyanimler, UV ve görünür bölgede gösterdikleri tipik elektronik geçişler yardımıyla etkin bir şekilde incelenebilmektedir. Başka bileşiklerin yapı analizinde çok az katkı sağladığı bilinen UV- Görünür Bölge spektrumları, ftalosiyanın analizinde en önemli araçlardan biri olmuştur. Zira ftalosiyanimlerde $300-400\text{ nm}$ bölgesinde görülen B bandı ve $600-700\text{ nm}$ arasında ortaya çıkan Q bandı bu bileşiklerin oluşumunun en önemli kanıtıdır. Molekülün simetrisine bağlı olarak D_{4h} yapısındaki metallo-ftalosiyanimlerde tek bir tane kuvvetli absorpsiyon piki gösterirlerken, D_{2h} simetrisindeki metalsiz ftalosiyanimler aynı aralıkta eşit şiddette iki pike yarılmaktadır. Ftalosiyanimlerdeki absorpsiyon şiddeti için molar absorplama katsayısı ϵ 'nin 10^4-10^5 mertebesinde olduğunu belirtirsek aynı bölgede geçiş metali komplekslerinde görülen $d \rightarrow d$ geçişlerinden ne kadar farklı olduğu kolayca anlaşılabilir.

[2] bileşiğinin UV- görünür bölge spektrumu incelendiğinde, ftalosiyanın yapıları için karakterislik olan B ve Q bandları gözlenmektedir. Ayrıca metalsiz ftalosiyanimlere has bir özellik olarak Q bandının ikiye yarılması [2] bileşiğinin oluştuğunun kanıtıdır. Bu bileşiğin diklorometan'da alınan UV – spektrumunda B bandı 339 nm 'de [ϵ ; $5,37 \times 10^4\text{ lt.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$] , Q bandı da 667 nm 'de [ϵ ; $7,94 \times 10^4\text{ lt.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$] ve 702 nm 'de [ϵ ; $8,91 \times 10^4\text{ lt.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$] gözlenmiştir. Ayrıca naftalen bileşiğine ait karakteristik bant 290 nm 'de gözlenmiş ve IR spektrumundan sonra UV- görünür bölge spektrumunda da naftalen halkasının tetramerizasyon sırasında kopmadan ftalosiyanın halkasının oluştuğunu kanıtlamıştır. [2] bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, aromatik C-H protonları $\delta = 6,56 - 8,81\text{ ppm}$ aralığında

ortaya çıkarken, ftalosiyanin çekirdeğinde yer alan protonlara ait kimyasal kayma $\delta = -7,12$ broad (2H, NH) ppm'de gözlenmiştir. Bu veri bize ftalosiyanin çekirdeğinde yer alan protonların rezonans halinde bulunduğunu gösterir. Ayrıca ftalosiyanin çekirdeğine ait iki protonun D₂O ilavesiyle döteryumla yer değiştirdiği belirlenmiştir. Ayrıca elementel analiz sonuçlarında beklenen yapıyı desteklemektedir. NiPc türevinin eldesi için [1] bileşiği, azot altında NiCl₂ ile çözücü olarak n-hekzanol kullanarak DBU varlığında 24 saat 180 °C ' de ısıtılır. Elde edilen çözelti etil alkol ile çöktürüldükten sonra etil alkol ile yıkanarak, kloroform'da çözülüp kolon kromatografisi (silikajel, kloroform:hekzan 100:1) yöntemiyle saflaştırılmıştır.



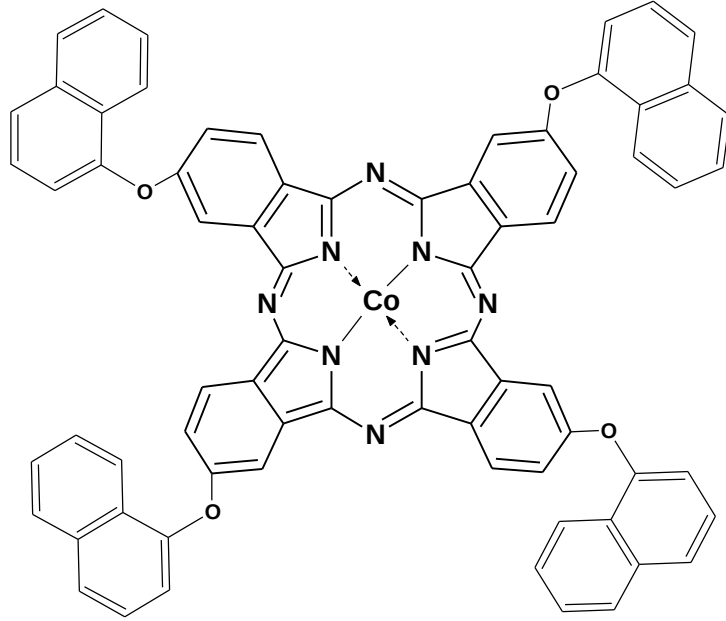
Şekil 5.3 Nikel Ftalosiyanin (NiPc) [3]

NiPc bileşiğine [3] ait IR spektrumunda C≡N gerilme titreşimlerinin ait pik kaybolmuş durumdadır. Aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimleri 3055 cm⁻¹ ve aromatik C=C gerilme titreşimleri 1600 cm⁻¹ , 1520 cm⁻¹ ve 1470 cm⁻¹'de çıkmıştır. Yine bu bileşiğe ait aromatik C-O-C düzlem içi ve düzlem dışı titreşim pikleri 1268 cm⁻¹ ve 1114 cm⁻¹' de gözlenmiştir. [3] bileşiğinin UV- görünür bölge spektrumları incelendiğinde, ftalosiyanin yapıları için karakterislik olan B ve Q bandları gözlenmektedir. Ayrıca D_{4h} simetrisindeki metalli ftalosiyaninlere has bir özellik olarak Q bandının tek pik halinde olması [3] bileşiğinin UV-görünür bölge spektrumlarında diğer bir beklenen olaydır. Bu bileşiğin kloroform'da alınan UV –

spektrumunda B bandı 343 nm'de [ϵ ; $8,32 \times 10^4$ lt.mol⁻¹.cm⁻¹], Q bandı da 664 nm'de [ϵ ; $10,96 \times 10^4$ lt.mol⁻¹.cm⁻¹] gözlenmiştir. Ayrıca naftalen bileşiğine ait karakteristik bant 299 nm'de gözlenmiştir. Çözünürlüğü çok az olduğu için bu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu alınamamıştır.

CoPc 'nin türevinin eldesi için [1] bileşiği, azot altında CoCl₂ ile çözücü olarak n-hekzanol kullanarak DBU varlığında 24 saat 160⁰C'de ısıtılmıştır. Elde edilen çözelti etil alkol ile çöktürüldükten sonra etil alkol ile yıkanarak, kloroform'da çözülüp kolon kromatografisi (silikajel, kloroform) yöntemiyle saflaştırılmıştır.

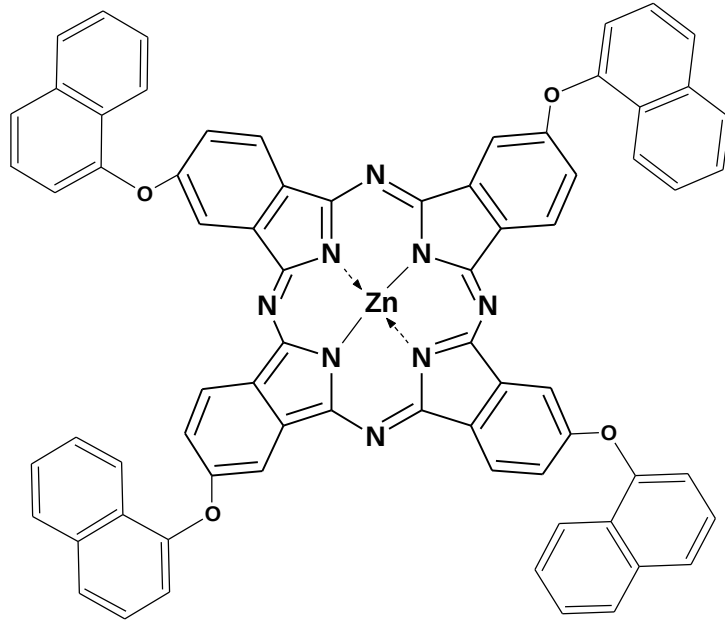
CoPc bileşiğine [4] ait IR spektrumunda C≡N gerilme titreşimlerinin ait pik kaybolmuş durumdadır. Aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimleri 3055 cm⁻¹ ve aromatik C=C gerilme titreşimleri 1625 cm⁻¹, ve 1470 cm⁻¹ de çıkmıştır. Yine bu bileşiğe ait C-O-C düzlem içi ve düzlem dışı titreşim pikleri 1268 cm⁻¹ ve 1140 cm⁻¹ de gözlenmiştir. [4] Bileşiğinin UV- görünür bölge spektrumları incelendiğinde, ftalosiyanin yapıları için karakterislik olan B ve Q bandları gözlenmektedir. Bu bileşiğin THF'de alınan UV – spektrumunda B bandı 327 nm'de [ϵ ; $7,24 \times 10^4$ lt.mol⁻¹.cm⁻¹], Q bandı da 664 nm'de [ϵ ; $10,72 \times 10^4$ lt.mol⁻¹.cm⁻¹] gözlenmiştir. Paramanyetik olan bu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu alınamamıştır. Ayrıca elementel analiz sonuçları beklenen yapıyıda desteklemektedir.



Şekil 5.4 Kobalt Ftalosiyanin (CoPc) [4]

ZnPc ‘nin türevinin eldesi için [1] bileşiği, azot altında $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ile çözücü olarak n-hekzanol kullanarak DBU varlığında 24 saat 160°C ’ de ısıtılmıştır. Elde edilen çözelti etil alkol ile çöktürüldükten sonra etil alkol ile yıkanarak, kloroform’da çözülüp kolon kromatografisi (silikajel, kloroform) yöntemiyle saflaştırılmıştır.

ZnPc bileşiğine [5] ait IR spektrumunda $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimlerinin ait pik kaybolmuş durumdadır. Aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimleri 3055 cm^{-1} ve aromatik C=C gerilme titreşimleri 1625 cm^{-1} , ve 1470 cm^{-1} ’ de çıkmıştır. Yine bu bileşiğe ait C-O-C düzlem içi ve düzlem dışı titreşim pikleri 1268 cm^{-1} ve 1140 cm^{-1} ’ de gözlenmiştir. [5] Bileşiğinin UV- görünür bölge spektrumları incelendiğinde, ftalosiyanin yapıları için karakteristik olan B ve Q bandları gözlenmektedir. Bu bileşiğin kloroform’da alınan UV – spektrumunda B bandı 343 nm ’de [ϵ ; $2,63 \times 10^4\text{ lt.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$], Q bandı da 680 nm ’de [ϵ ; $7,89 \times 10^4\text{ lt.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$] gözlenmiştir. [5] bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, aromatik C-H protonları $\delta = 6,87 - 8,00\text{ ppm}$ aralığında ortaya çıkmıştır.



Şekil 5.5 Çinko Ftalosiyanin (ZnPc) [5]

KAYNAKLAR

- [1] **Schauzer, G.N. and Kohnle, J.**, 1964. Coenzym B₁₂-Modelle, *Chem. Ber.*, **97**, 3056-3064.
- [2] **Braun, A. and Tcherniac, J.**, 1907. Über die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phtalimid, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **40**, 2709-2714.
- [3] **Haoyun, A.N.**, 1994. Bis and oligo (benzocrownether)s, *Chem. Rev.*, **94**, 939-991.
- [4] **Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P.**, 1996. Phthalociyanines: Properties and Applications, Vol:4, Pp.2, VCH, New York.
- [5] **Kennedy, B. J., Murray, K.S., Zwack, P.R., Homborg, H. and Kalz, M.**, 1986. Spin States in Iron (III) Phthalocyanines Studied By Mössbauer, Magnetic Susceptibility and ESR Measurements, *Inorg. Chem.*, **25**, 2539-2545.
- [6] **Eberhardt, W. and Hanack, M.**, 1998. Synthesis of hexadecaalkyl-substituted metal phthalociyanines, *Synthesis*, 1760-1764.
- [7] **Weber, J.H. and Busch, D.H.**, 1965. Complexes Derived from Strong Field Ligands. XIX. Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4, 41, 411, 4IIITetrasulfophthalocyanine, *Inorg. Chem.*, **4**, 469-471.
- [8] **Rollman, LD. and Iwamoto, RT.**, 1968. Electrochemistry, electron paramagnetic resonance, and visible spectra of cobalt, nickel, copper, and metal-free phthalocyanines in dimethyl sulfoxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1455-1463.
- [9] **Derkacheva, V.M. and Luk'yanets, E.A.**, 1980. Phthalocyanines and Related Compounds. XVIII. Phenoxy-and(Phenylthio)-Substituted Phthalocyanines, *J. Gen. Chem. USSR(Engl. Transl.)*, **50**, 1874-1878.
- [10] **Kempa, A. and Dobrowolski, J.**, 1988. Palladium Phthalocyanine and its Polymorphic Form, *Can. J. Chem.*, **66**, 2553-2555.

- [11] **Negrimovski, V.M., Derkacheva, V.M., Kaliya, O.L. and Luk'yanets, E.A.,** 1991. E.A., Phthalocyanines and Related Compounds. XXXII. Synthesis and Some Properties of Tetra and Octa-Nitro- Substituted Phthalocyanines, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, **61**, 419-428.
- [12] **Nyokong, T.,** 1994. Cyclic Voltammetry and Spectroelectrochemistry of Rhodium Phthalocyanines, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1359-1336.
- [13] **Farrell, N.P., Murray, A.J., Thombaek, J.R., Dolphin, D.H. and James, B.R.,** 1978. Phthalocyanine complexes of ruthenium(II), *Inorg. Chim. Acta*, **28**, LI44-LI46.
- [14] **Kasuga, K., Ando, M. and Morimoto, H.,** 1986. The Radical Formation of Diphthalocyanine Complexes of Lanthanum(III), Neodymium(III) and Yttrium(III) with p-BenzoQuinone, *Inorg. Chim. Acta*, **112**, 99-101.
- [15] **Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertaş, M. and Bekaroğlu, Ö.,** 1988. Synthesis and Characterization of Metal-free and Metal Derivatives of a Novel Soluble Crown-ether-containing Phthalocyanine, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 401-406.
- [16] **Koçak, M.,** 2000. Double-decker lutetium(III) diphthalocyanine with eight crown ether substituents, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 742-744.
- [17] **Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. and Bekarolu, Ö.,** 1992. Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent, *Chem. Ber.*, **125**, 2337-2339.
- [18] **Marks, T.J. and Stojakovic, D.R.,** 1978. Large metal ion-centered template reactions. Chemical and Spectral Studies of the "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis (1-iminoisoindolino) uranium (IV) and Its Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1695-1705.
- [19] **MacCragh, A. and Koski, W.S.,** 1965. The Phthalocyanine of Gold, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2496-2497.
- [20] **Burghard, M., Schmelzer, M., Roth, S., Haisch, P. and Hanack, M.,** 1994. Langmuir Blodgett Film Formation of a Series of Peripherally Octasubstituted Metallo Phthalocyanines, *Langmuir*, **10**, 4265-4269.
- [21] **Solov'eva, L.I. and Luk'yanets, R.A.,** 1980. Phthalocyanines and Related Compounds XVII. Phthalocyanine- Tetra-4-and Octa-4,5-Carboxylic Acids and Their Functional Derivatives, *J. Gen. Chem. USSR(Engl. Transl.)*, **50**, 907-915.

- [22] **Sarıgül, S. and Bekaroğlu, Ö.**, 1989. Synthesis and Properties of a (Phthalocyaninato) copper (II) Complexes Symmetrically Substituted with Eight Crown Ethers, *Chem. Ber.*, **122**, 291-292.
- [23] **Yıldız, S.Z., Kantekin, H. and Gök, Y.**, 2001. Synthesis and characterization of novel metalfree and metallophthalocyanines peripherally fused to 24-membered tetraoxatetraaza macrocycles, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **5**, 367-375.
- [24] **Young, J.G. and Onyebuagu, W.**, 1990. Synthesis and characterization of Di-disubstituted Phthalocyanines, *J. Argo Chem.*, **55**, 2155-2159.
- [25] **Barret, P.A., Dent, C.E. and Linstead, R.P.**, 1936. Phthalocyanines Part VII, Phthalocyanine as a Coordinating Group A General Investigation of The Metallic Derivatives, *J. Chem. Soc.*, 1719-1736.
- [26] **Wöhrle, D., Benders, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, O., Trombach, N. and Rai, T.B.**, 2000. Synthesis of Structually Uniform Polymeric Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 491-497.
- [27] **Meller, A. and Ossko, A.**, 1972. Phthalocyaninaitige Bor Komplexe, *Monatsh. Chem.*, **103**, 150-155.
- [28] **Claessens, C.O., Oonzalez-Rodriguez, D. and Torres, T.**, 2002. Subphthalocyanines: Singular Nonplanar Aromatic Compounds-Synthesis, Reactivity, and Physical Properties, *Chem. Rev.*, **102**, 835-853.
- [29] **Claessens, C.O. and Torres, T.**, 2002. Synthesis, Separation, and Characterization of the Topoisomers of Fused Bicyclic Subphthalocyanine Dimers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2561-2565.
- [30] **Zyskowski, C.D. and Kennedy, Y. O.**, 2000. Compounds in the Series from Boron Subphthalocyanine to Boron Subphthalocyanine, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 707-712.
- [31] **Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J. and Schmid, S.**, 1991. Synthesis and Characterization of Substituted (1,2- Naphthalocyaninato)iron Compounds and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, *J. Org. Chem.*, **56**, 3501-3509.
- [32] **Ali, H. and Van Lier, J.E.**, 1999. Metal Complexes as Photo-and Radiosensitizers, *Chem. Rev.*, **99**, 2379-2450.
- [33] **Day, V.W., Marks, T.J. and Wachter, W.A.**, 1975. Large metal ion-centered template reactions. Uranyl complex of cyclopentakis (2-iminoisoindoline), *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4519-4527.
- [34] **Pawlowski, G. and Hanaek, M.**, 1980. A Convenient Synthesis of Octasubstituted Phthalocyanines, *Synthesis*, 287-289.

- [35] **Eberhardt, W. and Hanack, M.**, 1997. Synthesis of Hexadecaalkoxy-Substituted Nickel and Iron Phthalocyanines, *Synthesis*, 95-100.
- [36] **Sommerauer, M., Rager, C. and Hanack, M.**, 1996. Separation of 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) - Tetrasubstituted Phthalocyanines with Newly Developed HPLC Phases, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10085-10093.
- [37] **Kobayashi, N., Togashi, M., Osa, T., Ishii, K., Yamauchi, S. and Hino, H.**, 1996. Low Symmetrical Phthalocyanine Analogues Substituted with Three Crown Ether Yoids and Their Cation-Induced Supramolecules, , *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1073-1085.
- [38] **Leznoff, C.C., Svirskaya, P.I., Khouw, B., Cerny, R.L., Seymour, P. and Lever, A.B.P.**, 1991. Syntheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanines and a Pentanuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methods, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 82-90.
- [39] **LinBen, T.G. and Hanack, M.**, 1994. Synthesis, Separation and Characterization of Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, *Chem. Ber.*, **127**, 2051-2057.
- [40] **Kroenke, W.J. and Kenney, M.E.**, 1964. A Series of Phthalocyanine Complexes, *Inorg. Chem.*, **3**, 251-254.
- [41] **Hanabusa, K., Shirai, H., Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P.**, 1993. In *Phthalocyanines Properties and Applications 2*, pp. 197-222, YCH, New York.
- [42] **Capobianchi, A., Paoletti, A.M., Penesi, G., Rossi, G., Caminiti, R. and Ercolini, C.**, Ruthenium Phthalocyanine: Structure, Magnetism, Electrical Conductivity Properties, and Role in Dioxygen Activation and Oxygen Atom Transfer to 1-Octene, *Inorg. Chem.*, **33**, 4635-4640.
- [43] **Türk, H. and Ford, W.T.**, 1989. Autoxidation of 2,6-Di-tert-buthylphenol in Water Catalyzed by Cobalt Phthalocyaninetetrasulfonate Bound to Polymer Colloids, *J. Org. Chem.*, **53**, 460-462.
- [44] **Ercolini, C., Floris, B., Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P.**, 1993. In *Properties and Applications 2*, pp. 1-42, YCH, New York.
- [45] **Drechsler, D., Hanack, M., Atwood, J. L., Davies, J.E.D., Macnicol, D.D. and Vögtle, F.**, 1996. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, **9**, 283-312, Pergamon, Oxford.
- [46] **Ahsen, V., Yilmazer, E. and Bekaroğlu, Ö.**, 1988. Synthesis and Properties of (18-crown-6) Bridged Phthalocyanine Network Polymers, *Makromol. Chem.*, **189**, 2533-2534.

- [47] **Simon, J. and Andre, J.-J.**, 1985. *Molecular Semiconductors*, Chap. III, Springer, Berlin.
- [48] **Vartanyan, A.T.**, 1948. Semiconductor Properties of Dye (I) Phthalocyanines, *Zh. Fiz. Khim.* **22**, 769.
- [49] **Lever, A.B.P., Hemptead, M.R., Leznoff, C.C., Lin, W., Melnik, M., Nevin, W.A. and Seymour, P.**, 1986. Recent Studies in Phthalocyanines Chemistry, *Pure Appl. Chem.*, **58**, 1467.
- [50] **Collins, R.A. and Mohammed, K.A.**, 1988. Gas Sensitivity Of Some Metal Phthalocyanines, *J. Phys. D.*, **21**, 154.
- [51] **Hoffman, B.M. and Ibers, J.A.**, 1983. Porphyrinic Molecular Metals, *Acc. Chem. Res.*, **16**, 15.
- [52] **Marks, T.J.**, 1985. Electrically Conductive Metallomacrocyclic Assemblies, *Science*, **227**, 881.
- [53] **Palmer, S.M., Stanton, J.L., Martinsen, J., Ogawa. M.Y., Heuer, W.B., Van Wallendael, S.E., Hoffman, B.M. and Ibers. J.A.**, 1985. Porphyrinic Molecular Metals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **125**, 1.
- [54] **Gutmann, F., and Lyons, L.E.**, 1967. *Organic Semiconductors*, Wiley, New York.
- [55] **Meier, H.**, 1974. *Organic Semiconductors*, Verlag Chemie, Weinheim.
- [56] **Orti, E., and Bredas, J.L.**, 1988. Electronic Structure of Metal-Free Phthalocyanines- A Valence Effective Hamiltonian Theoretical Study, *J. Chem. Phys.*, **89**, 1009.
- [57] **Berkowitz, J.**, 1979. Photoelectron-Spectroscopy of Phthalocyanine Vapors, *J. Chem. Phys.*, **70**, 2819.
- [58] **Höchst, H., Goldmann, A., Hüfner, S. and Malter, H.**, 1976. X-ray Photoelectron Valence Band Studies on Phthalocyanine Compounds, *Phys. Status Solidi B*, **76**, 559.
- [59] **Battye. F.L., Goldmann, A. and Kasper, L.**, 1977. UV Photoelectron Valence Band Studies on Phthalocyanine Compounds, *Phys. Status Solidi B*, **80**, 425.
- [60] **Tegeler, E., Iwan. M. and Koch, E.-E.**, 1981. Electronic-Structure of the Valence bands of H₂Pc, MgPc and PtPc deduced from Soft-x-ray Emission and Photoelectron Emission Spectra, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **22**, 297.

- [61] **Maitrot, M., Guillaud, G., Boudjema, B., Andre, J.-J., Strzelecka, H., Simon, J. and Even, R.,** 1987. Lutetium Bisphthalocyanine- The 1st Molecular Semiconductor- Conduction Properties of Thin-Films of p-doped and n-doped Materials, *Chem. Phys. Lett.*, **133**, 59.
- [62] **Turek, Ph., Petit, P., Andre. J.-J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G. and Maitrot, M.,** 1987. A New Series of Molecular Semiconductors- Phthalocyanine Radicals. 2, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5119.
- [63] **Turek, Ph., Petit, P., Andre, J.-J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G. and Maitrot, M.,** 1988. Two Examples of Molecular Semiconductors- Phthalocyanine Complexes of Lithium and Lutetium, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **161**, 323.
- [64] **Simon, J., Tournilhac, F. and Andre, J.-J.,** 1987. Molecular Materials 2. Towards Electronics Finalities, *New. J. Chem.*, **11**, 383.
- [65] **Petit, P., Holczer, K. and Andre, J.-J.,** 1987. Low Dimensional Molecular Semiconductor- The Radical bis- Phthalocyaninato Lutetium $\text{Pc}_2\text{Lu} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, *J. Phys.*, **48**, 1363.
- [66] **Usov, N.N. and Benderski, V.A.,** 1970. Photoeffect in Metal-free Phthalocyanine Crystals, *Phys. Status Solidi B*, **37**, 535.
- [67] **Cox, G.A. and Knight, P.C.,** 1973. Electrical-Conduction Mechanism and Carriers Trapping in Beta-Metal-Free Phthalocyanine Single-Crystals, *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 1655.
- [68] **Hamann, C., Starke, M. and Wagner, H.,** 1973. Influence of an Impurity on Energetic Trap Distribution of Copper Phthalocyanine, *Phys. Status Solidi A*, **16**, 463.
- [69] **Hamann, C. and Storbeck, I.,** 1963. Electrical and Thermoelectric Properties of Phthalocyanines, *Naturwissenschaften*, **50**, 327.
- [70] **Nicolas, G. and Durand, P.,** 1979. New General Methology for Deriving Transferable atomic Potentials in Molecules, *J. Chem. Phys.*, **70**, 2020.
- [71] **Nicolas, G. and Durand, P.,** 1980. New General Methology for Deriving effective Potentials in the Hydrocarbon Series, *J. Chem. Phys.*, **72**, 453.
- [72] **Andre, J.M., Burke., L.A., Delhalle. J., Nicolas, G. and Durand. Ph.,** 1979. A Nonempirical Model Potential Technique For Calculations of Band Structures of Polymers, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **13**, 283.

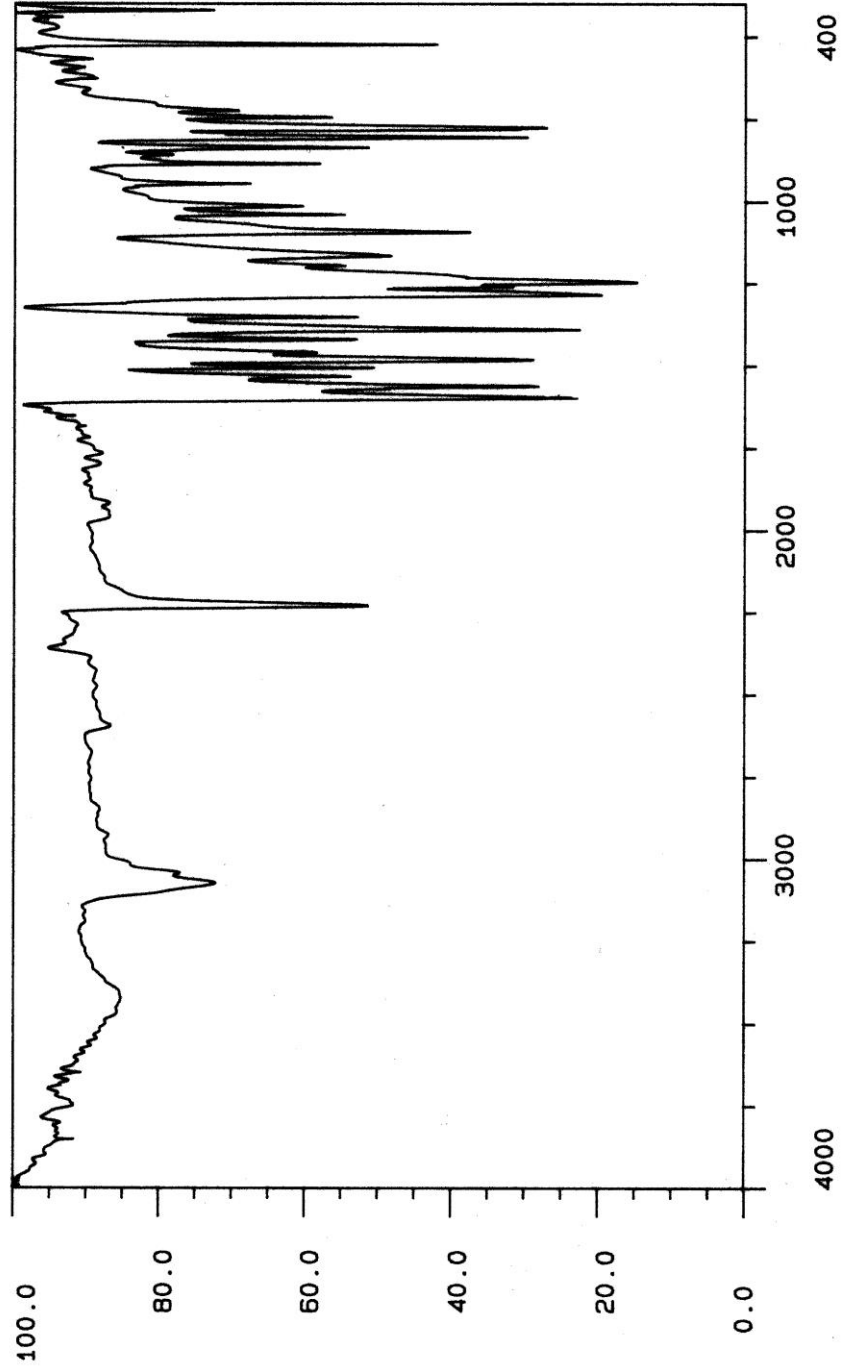
- [73] **Bredas, J.L. , Chance, R.R., Silbey, R., Nicolas, G. and Durand. Ph.,** 1981. A Non-empirical Effective Hamiltonian Technique For Polymers Application of Polyacetylene and Polydiacetylene, *J. Chem.Phys.*, **75**, 255.
- [74] **Hoskins, B.F., Mason, S.A. and White, J.C.B.,** 1969. Location of the Inner Hydrogen Atoms of Phthalocyanine: A Neutron Diffraction Study, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 554.
- [75] **Henriksson, A. and Sundbom, M.,** 1972. Semiempirical Molecular-Orbital Studies of Phthalocyanines 1. Electronic Structure and Excited-States of Phthalocyanine, H₂Pc, *Theor. Chim. Acta*, **27**, 213.
- [76] **Lee, L.K., Sabelli, N.H. and LeBreton, P.R.,** 1982. Theoretical Characterization of Phthalocyanine, Tetraazaporphyrin, Tetrabenzoporphyrin and Porphyrin Electronic-Spectra, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3926.
- [77] **Schaffer, A. M. and Gouterman, M.,** 1972. Porphyrins 25. Extended Huckel Calculations on Location and Spectral Effects of Free Base Protons, *Theor. Chim. Acta*, **25**, 62.
- [78] **Berkovitchyellin, Z. and Ellis, D.E.,** 1981. Electronic-Structure of Free-Base and Transition-metal Tetraaza- Porphyrins, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6066.
- [79] **Edwards, L. and Gouterman, M.,** 1970. Porphyrins 15. Vapor Absorption Spectra and Stability Phthalocyanines, *J. Mol. Spectrosc.*, **33**, 292.
- [80] **Weiss, C., Kobayashi, H. and Gouterman, M.,** 1965. *J. Mol. Spectrosc.* **16**, 415.
- [81] **Martin, K.A., and Stillman, M.J.,** 1979. Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectra of Metal-Free of Metal-Free Phthalocyanine in Ultraviolet Transparent Solvents, *Can. J. Chem.*, **57**, 1111.
- [82] **Sugimoto, H., Mori, M., Masuda, H. and Taga, T.,** 1986. Synthesis and Molecular-Structure of a Lithium Complex of the Phthalocyanine Radical, *J. Chem. Sac. Chem. Commun.*, 962.
- [83] **Turek, Ph., Andre, J.-J., Giraudeau, A. and Simon, J.,** 1987. Preparation and Study of a Lithium Phthalocyanine Radical-Optical and Magnetic-Properties, *Chem. Phys. Lett.*, **134**, 471.
- [84] **Minor, P.C., Goutennan, M. and Lever, A.B.P.,** 1985. Electronic Spectra of Phthalocyanine Radical-Anions and Cations, *Inorg. Chem.* **24**, 1894.

- [85] **Ciliberto, E., Doris, K.A., Pietro, W.J., Reisner, G.M., Ellis, D.E., Fragala, I., Herbstein, F.H., Ratner, M.A. and Marks, T.J.**, 1984. Pi-Pi Interactions and Bandwidths in Molecular-Metals- A Chemical, Structural, Photoelectron Spectroscopic and Hartree-Fock-Slates Study of Monomeric and Cofacially Joined Dimeric Silicon Phthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7748.
- [86] **Hush, N.S. and Cheung, A.S.**, 1977. Study of Valence –Level Splitting in a porphyrin-Type Pi-Cation Dimer bu HE(I) Photoelectron-spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.*, **47**, 1.
- [87] **DeCian, A., Moussavi, M.J. and Weiss, R.**, 1985. Synthesis, Structure and Spectroscopic and Magnetic-Properties of Lutetium (III) Phthalocyanine Derivatives, $\text{LuPc}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ and $[\text{LuPc}(\text{Oac})(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{OCH}_3\text{OH}$, *Inorg. Chem.*, **24**, 3162.
- [88] **Markovitsi, D., Tran- Thi, T.-H., Even, R. and Simon J.**, 1987. Near-Infrared Absorption-Spectra of Lanthanide Bis Phthalocyanines, *Chem. Phys. Lett.*, **137**,107.
- [89] **Hush, N. S. and Woolsey, LS.**, 1971. Electrinoc Absorption Spectra of Phthalocyanine Monomers and Dimers, *Mol. Phys.*, **21**, 465.
- [90] **Wheeler, B.L., Nagasubramanian, G., Bard, A.J., Schechtman, L.A., Dininny, D.R. and Kenney, M.E.**, 1984. A Silicon Phthalocyanine and a Silicon Naphthalocyanine- synthesis, electrochemistry and electrogenerated chemiluminescence, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7404.
- [91] **Mezza, T.M., Armstrong, N.R., Ritter II, G.W., Iafelice, J.P. and Kenney, M.E.**, 1982. Electrochemical Studies on Stacked-Ring Silicon Phthalocyanines, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrechem.*, **137**, 227.
- [92] **Dodsworth, E.S., Lever, A.B.P., Seymaur, P. and Leznoff, C.C.**, 1985. Intramolecular Coupling in Metal-Free Binuclear Phthalocyanines, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5698.
- [93] **Clarisse, C. and Riou, M.T.**, 1987. Synthesis and Characterizaation of Some Lanthanide Phthalocyanines, *Inorg. Chim. Acta*, **130**, 139.
- [94] **Buchler, J.W. and Scharbert, B.**, 1988. Metal-Complexes with Tetrapyrrole Ligands 50. Redox Potentials of Sandwich-Like Metal Bis(octaethylporphyrinates) and Their Correlation with Ring Ring Distances, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4272.
- [95] **Even, R., Simon, J. and Markovitsi, D.**, 1989. Optical-Properties of Thin-Films of Molecular Semiconductors, *Chem. Phys. Lett.* **156**, 609.

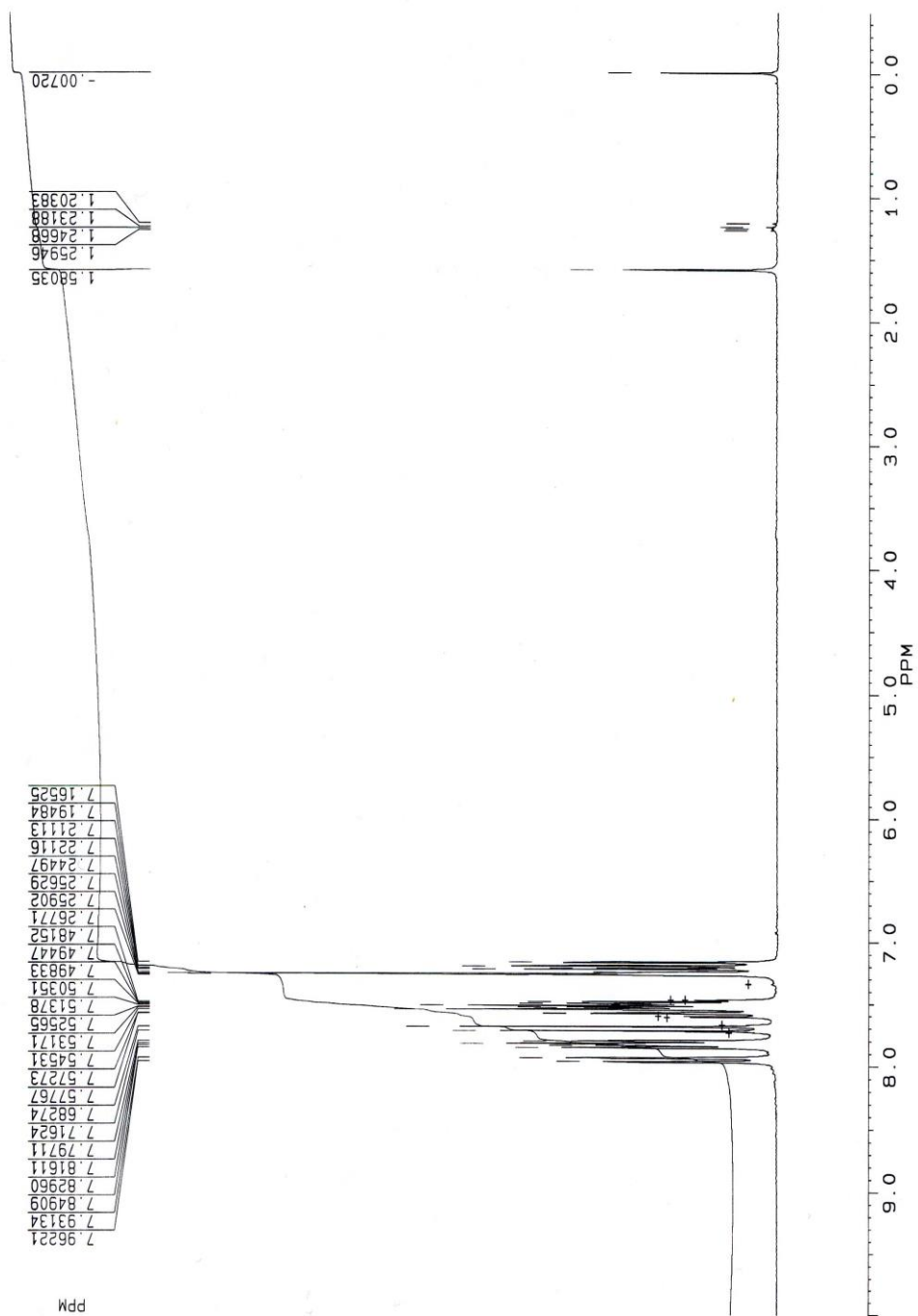
- [96] **Orti, E. and Bredas, J.L.**, 1989. Theoretical Approach to the Electronic-Structure of Phthalocyanine- From the Molecule to the Crystal, *Synth. Met.*, **29**, F115.
- [97] **Andre, J.J., Holczer, K., Petit, P., Riou, M.-T., Clarisse, C., Even, R., Fourmigue, M. and Simon, J.**, 1985. Electrical and Magnetic-Properties of Thin-Films and Single-Crystals of Bis(phthalocyaninato) Lutetium, *Chem. Phys. Lett.*, **115**, 463.

EKLER

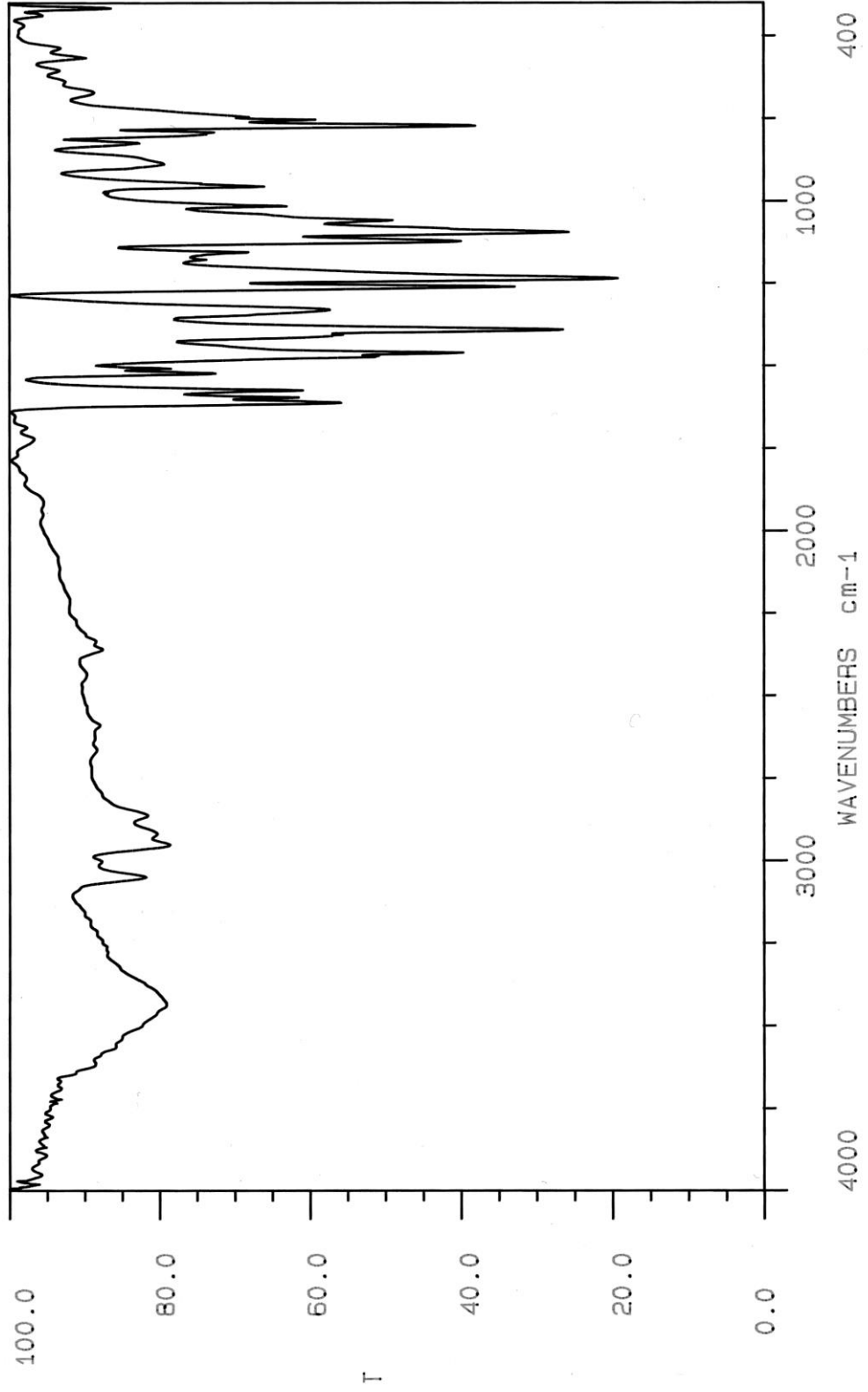
EK A



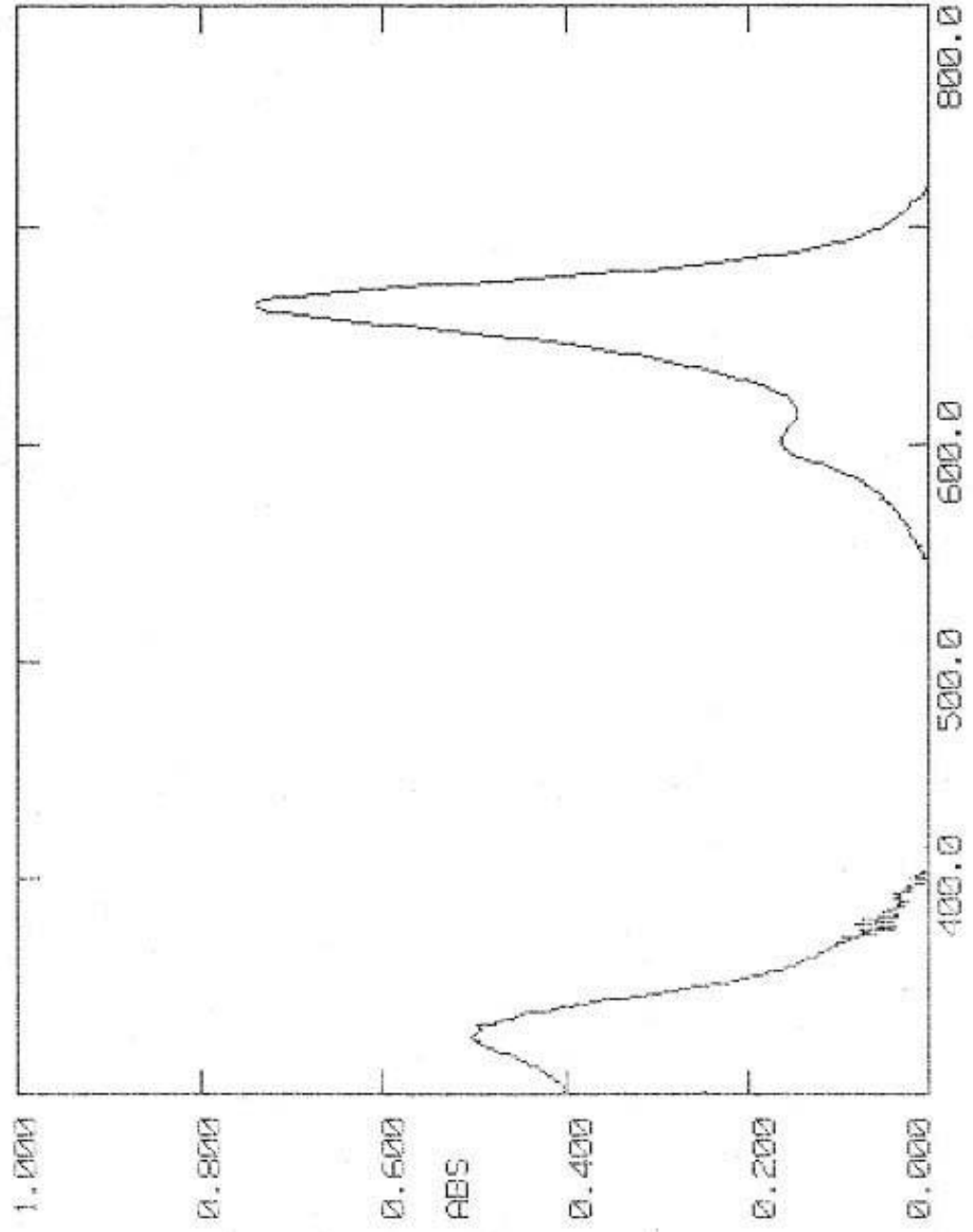
Sekil A.1 : 4 – [α-naftiloksi]ftalonitril Bilesiğine ait IR



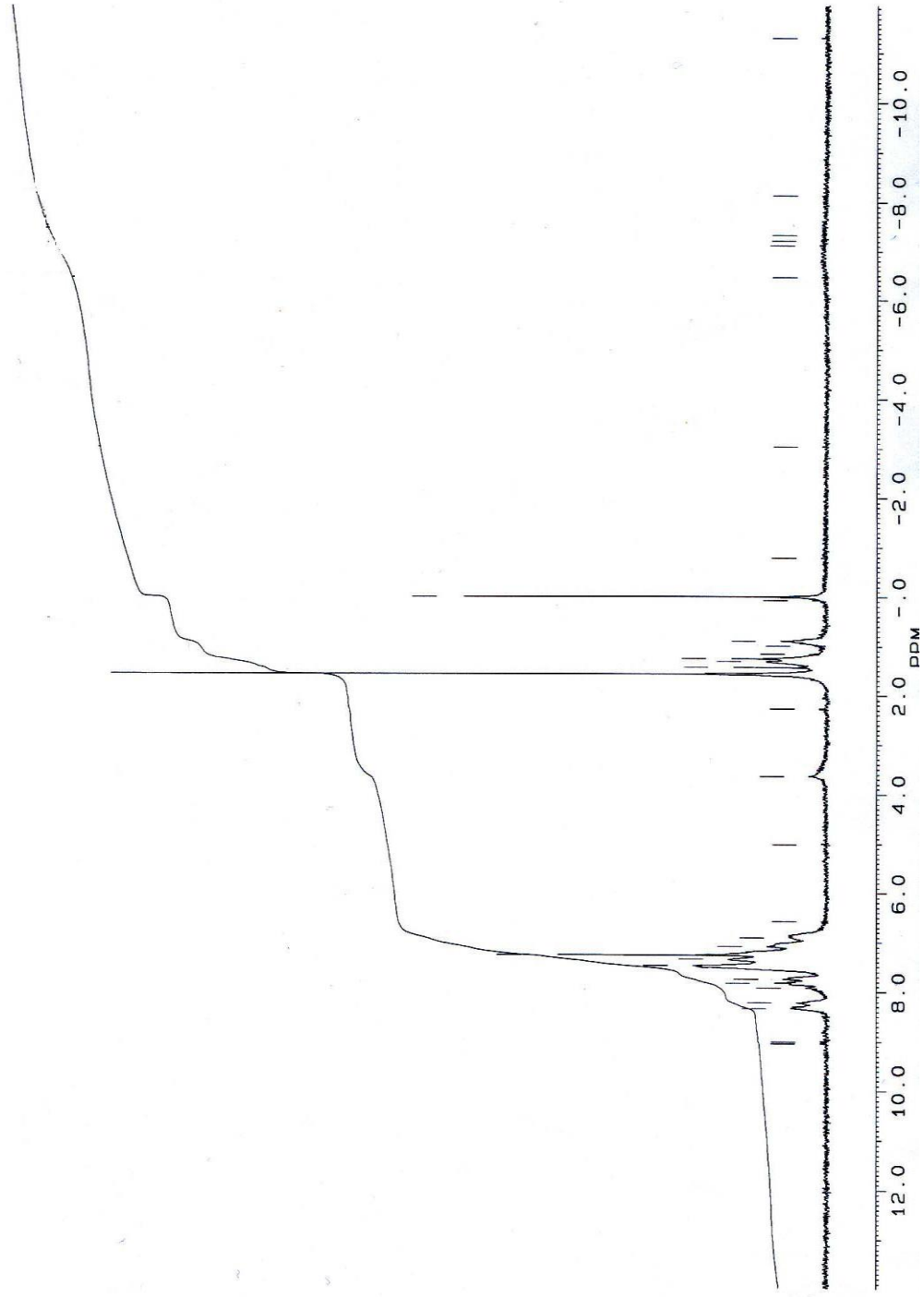
Sekil A.2 : 4 – [α-naftiloksi] ftalonitri Bilesigine ait ¹H-NMR Spektrumu



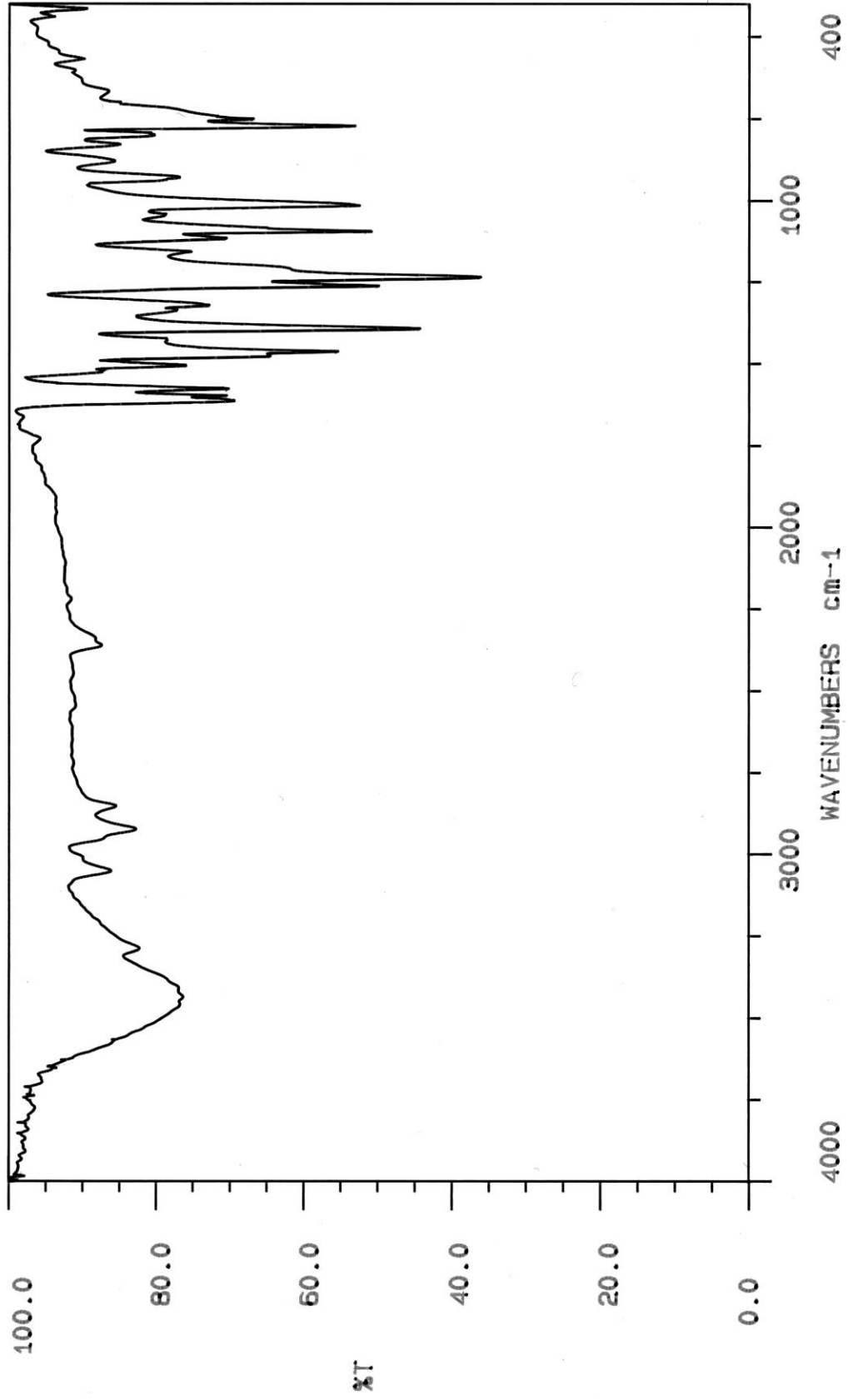
Şekil A.3 : CoPe Türevine ait IR Spektrumu Spektrumu



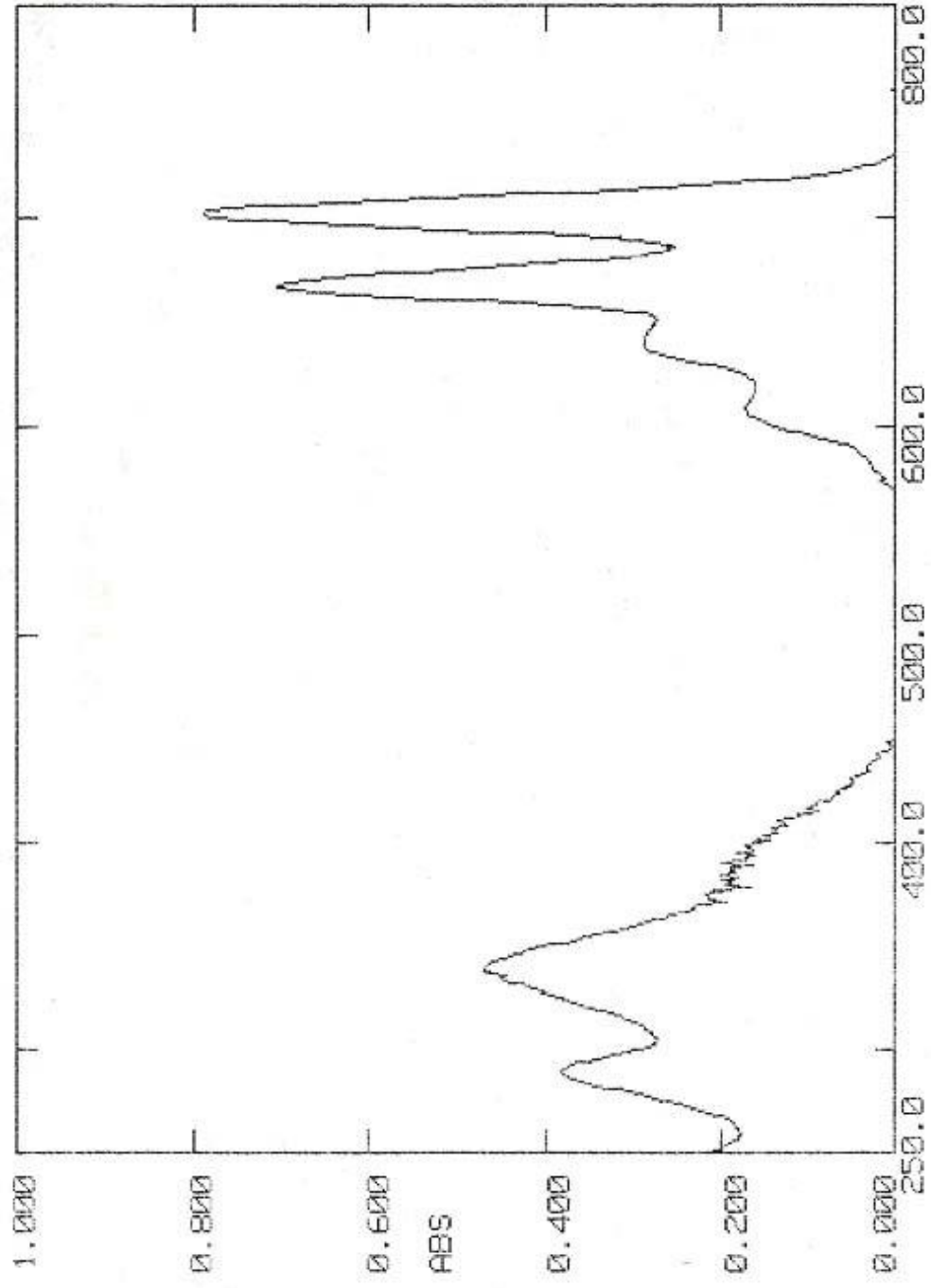
Şekil A.4 : CoPc Türevine ait UV Spektrumu Spektrumu



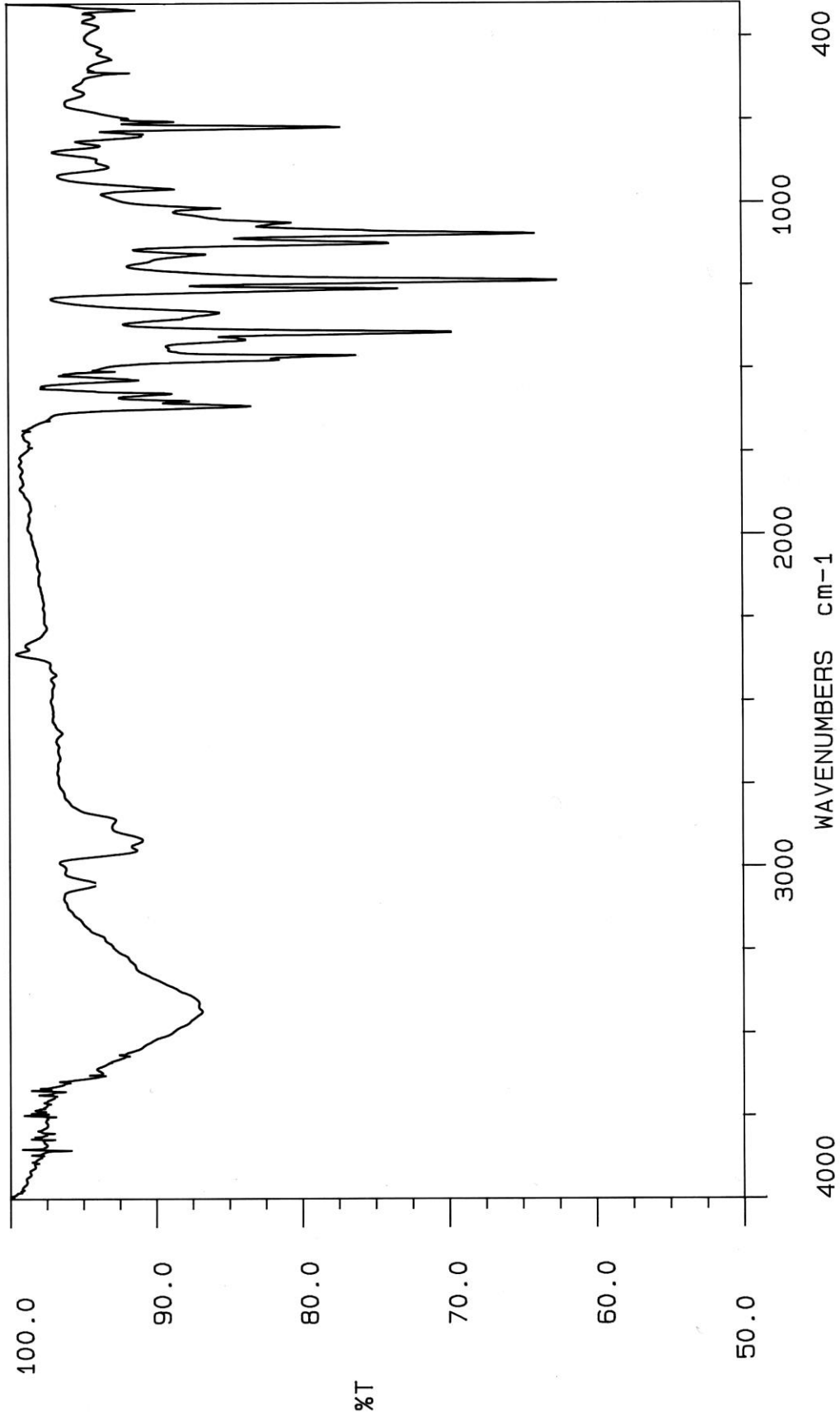
Şekil A.5 : H_2Pc Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu



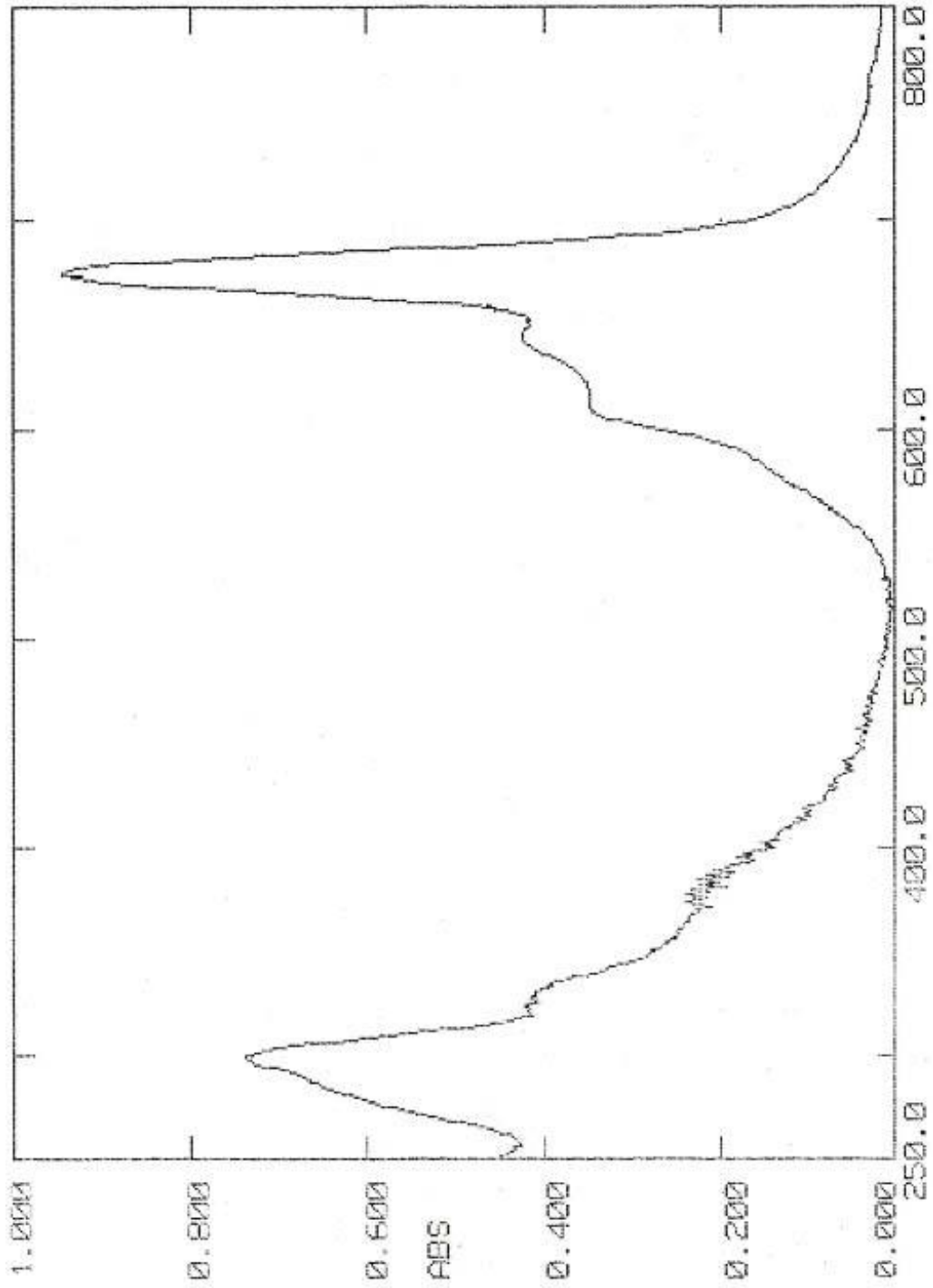
Şekil A.6 : H₂Pc Türevine ait IR Spektrumu Spektrumu



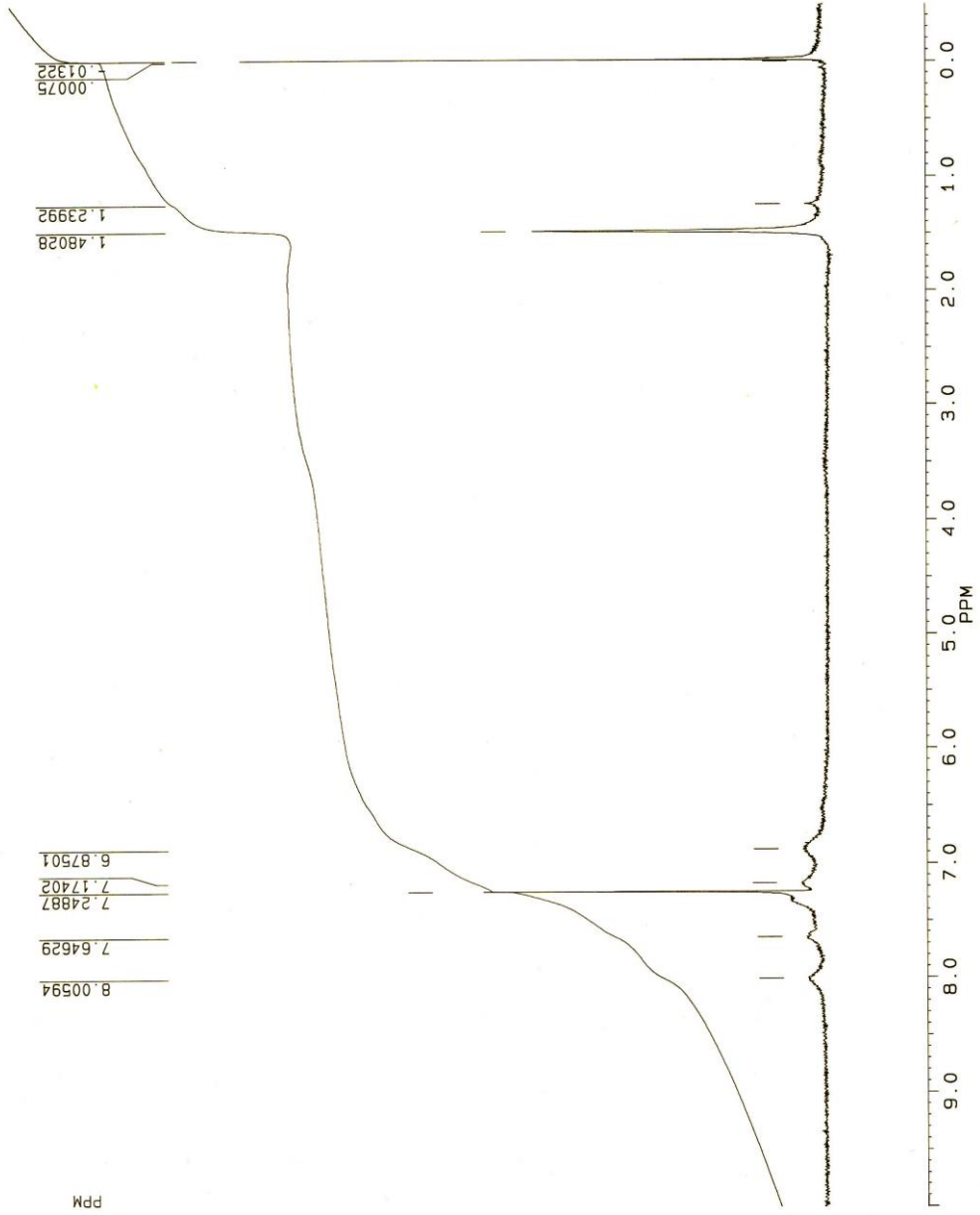
Şekil A.7 : H₂Pc Türevine ait UV Spektrumu Spektrumu



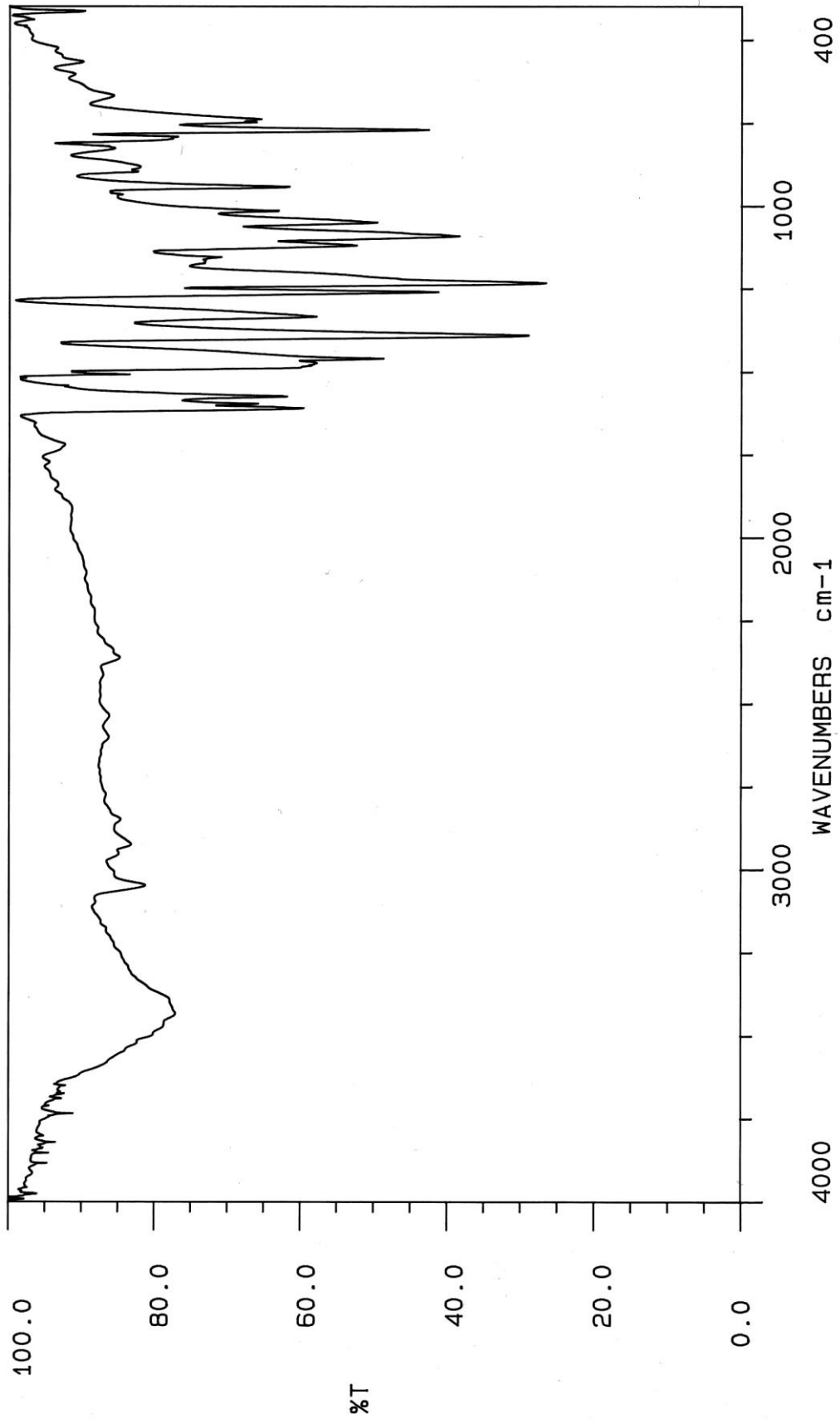
Şekil A.8 : NiPc Türevine ait IR Spektrumu Spektrumu



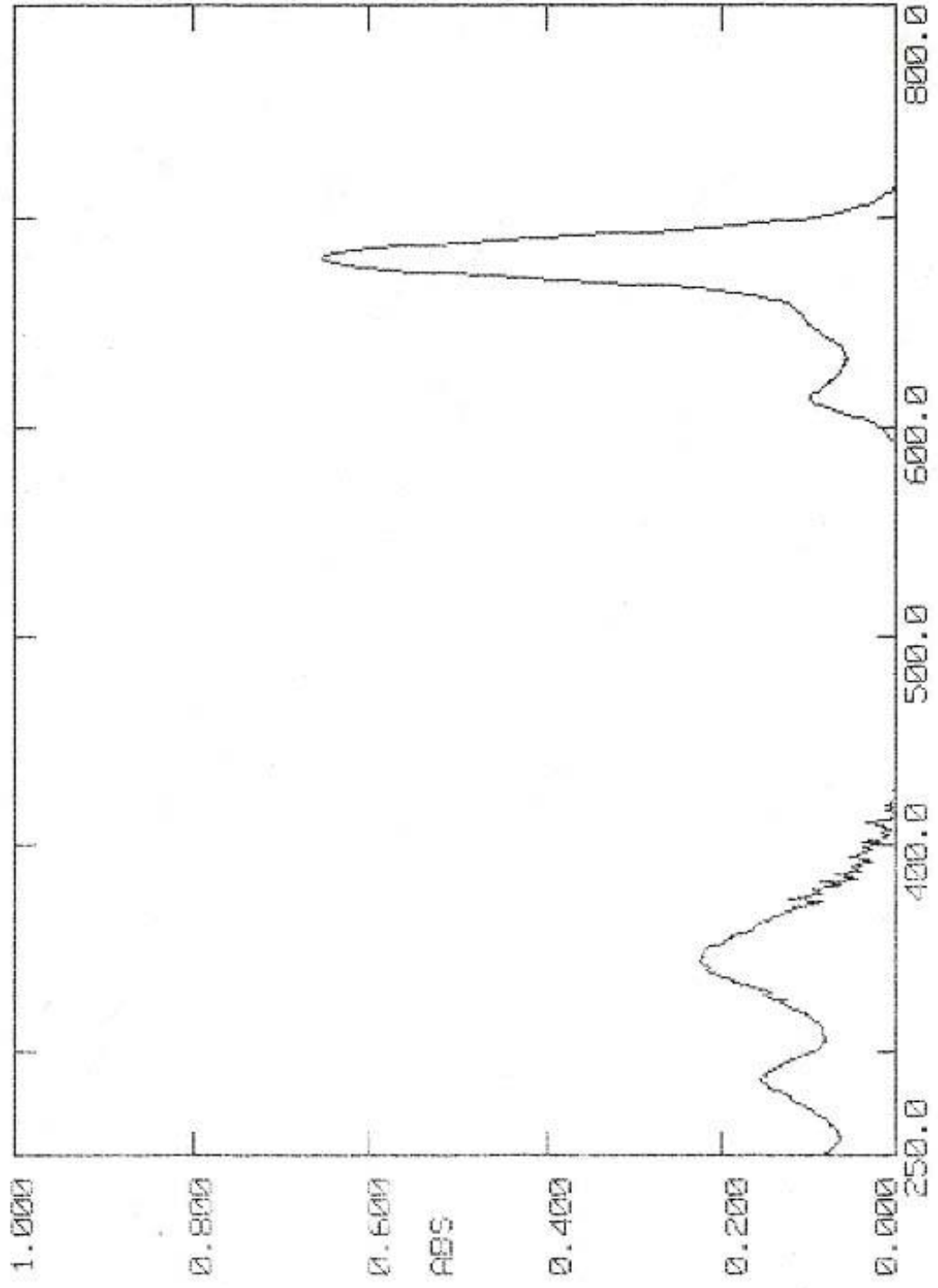
Şekil A.9 : NiPe Türevine ait UV Spektrumu Spektrumu



Şekil A.10 : ZnPc Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu



Şekil A.11 : ZnPc Türevine ait IR Spektrumu



Şekil A.12 : ZnPc Türevine ait UV Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Hacer Yasemin Yenilmez, 12.10.1977 yılında İstanbul'da doğdu. 1995 yılında Pertevniyal Lisesi'nden mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girip, 2000 yılında kimyager olarak mezun oldu. Bir yıl hazırlık okuduktan sonra yine aynı bölümde yüksek lisans çalışmasına başladı. Şubat 2003 tarihinden itibaren İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.