

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HACİMLİ ESTERİK SÜBSTİTÜENTLER İÇEREN
FTALOSİYANİNLER**

DOKTORA TEZİ
Y. Kimyager M. Kasım ŞENER
(509992013)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 15 Nisan 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 07 Temmuz 2005

Tez Danışmanları : Prof.Dr. Makbule BURKUT KOÇAK

Prof.Dr. Ali CİHAN (Eş Danışman)

Diğer Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Ahmet GÜL (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Vefa AHSEN (G.Y.T.E.)

Prof.Dr. Hikmet SAVCI (M.Ü.)

Prof.Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN (İ.Ü.)

Doç.Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR (İ.T.Ü.)

TEMMUZ 2005

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, her türlü konuda bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK'a ve eş danışmanım Sayın Doç. Dr. Ali CİHAN'a;

Araştırmalarım sırasında gerekli olan her türlü imkanı sağlayan Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e;

Çalışmalarım sırasında bana her konuda destek ve yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Ali İhsan OKUR, Doç. Dr. İsmail YILMAZ, Doç. Dr. Esin HAMURYUDAN, Doç. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR, Yrd. Doç. Dr. Özgül SAĞLAM, Yrd. Doç. Dr. Şebnem SESALAN, Dr. Ergun GONCA, Dr. Ramazan ÖZTÜRK, Araş. Gör. İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Yasin ARSLANOĞLU, Araş. Gör. Hatice DİNÇER, Araş. Gör. Rabia KOBAK, Araş. Gör. H. Yasemin YENİLMEZ, Araş. Gör. Ayfer KALKAN, Araş. Gör. Hande R. PEKBELGİN KARAOĞLU'na;

Sentezlemiş olduğum bileşiklerin ESR ölçümelerini alan ve yorumlayan Sayın Sadık GÜNER'e, bileşiklerimin elektrokimyasal özelliklerini inceleyen Sayın Dr. Atıf KOCA'ya, dinitril türevlerimin GC-MS spektrumlarını alan Sayın Yüksek Kimyager Şerif CANSEVER'e;

Çalışmalarım sırasında her türlü konuda bilgi ve desteğini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ahmet ŞENER, Prof. Dr. Vefa AHSEN ve Prof. Dr. Ulvi AVCIATA'ya;

Ayrıca benden bir an bile olsun desteğini esirgemeyen değerli eşim Sevde Nur ŞENER, annem Hacer ŞENER, kardeşlerim Fatma ŞENER ve Şayeste Gül ŞENER'e teşekkür ederim.

Nisan 2005

M. Kasım ŞENER

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÖZET	xi
SUMMARY	xvi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Tetrapirel Makrohalkaları	3
2.2. Porfirinler	4
2.3. Porfirazinler	5
2.4. Hemiporfirazinler	6
2.5. Ftalosiyeninler	6
2.5.1. Ftalosiyeninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	7
2.5.2. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyeninlerin Sentez Yöntemleri	9
2.5.2.1. Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi	9
2.5.2.2. Metal İçeren Ftalosiyenin Sentezi	9
2.5.3. Ftalosiyeninlerin Saflaştırılması İçin Uygulanan Metodlar	10
2.5.4. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları	11
2.5.4.1. Boya	11
2.5.4.2. Katalizör	12
2.5.4.3. Fotodinamik Terapi	12
2.5.4.4. Elektrokromik Görüntüleme	13
2.5.4.5. Optik Veri Depolama	14
2.5.4.6. Kimyasal Sensör Yapımı	14
2.5.4.7. Sıvı Kristal	14
2.5.5. Ftalosiyenin Türleri	16
2.5.5.1. Subftalosiyeninler	16
2.5.5.2. Süperftalosiyeninler	17
2.5.5.3. Naftalosiyeninler	18
2.5.5.4. Asimetrik Ftalosiyeninler	19
2.5.5.5. Tetra Sübstitüe Ftalosiyeninler	20
2.5.5.6. Okta Sübstitüe Ftalosiyeninler	24
2.5.5.7. Polimerik Ftalosiyeninler	25
2.5.6. Ftalosiyeninlerin Reaksiyon Mekanizmaları	26
2.5.7. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri ve Etkileyen Faktörler	30
2.5.7.1. Merkez Metal Atomunun Niteliği ve Aksiyal Ligand Bağlanması	31
2.5.7.2. İndirgenme veya Yükseltgenme	32
2.5.7.3. π Konjugasyonu ve Simetri	32
2.5.7.4. Periferik veya Non-periferik Sübstitüsyon	34
2.5.7.5. Protonasyon	35

2.5.7.6. Exciton Coupling ve π - π Etkileşimi	35
2.6. Ester Grubu İçeren Ftalosiyeninler ve Uygulamaları	37
2.6.1. Oktıl ve Desiloksikarbonil Sübstitüe Ftalosiyeninler	37
2.6.2. 3,4-Disiyanofenilmalonik Esterlerin Sentezi ve Çözünür Ftalosiyeninlerin Elde Edilmesinde Kullanımı	15
2.6.3. Kanser Terapisinde Kullanılabilir Metalli Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu	39
2.6.4. Suda Çözünür Ftalosiyeninler	40
2.6.5. Dentritik Metalli Ftalosiyeninler	41
2.6.6. Taç Eter Sübstitüe Ftalosiyeninler	42
2.6.7. Dioksa-triaza Makrosiklik Halka Sübstitüe Ftalosiyeninler	43
2.6.8. Klor Alkil Sübstitüe Ftalosiyeninler	44
2.6.9. Sıvı Kristal Ftalosiyeninler	45
2.6.10. TiO_2 Elektrodların Hazırlanmasında Kullanılabilir Ftalosiyeninler	46
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	48
3.1. Malonik Ester Hakkında Genel Bilgiler	48
3.1.1. Malonik Esterin Alkillenmesi	48
3.2. 4-Nitroftalonitril Hakkında Genel Bilgiler	50
3.3. Çalışmanın Amacı	51
4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER	52
4.1. Kullanılan Cihazlar	52
4.2. Kullanılan Maddeler	52
5. DENEYSEL KISIM	53
5.1. Başlangıç maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi	53
5.1.1. 4-Nitro Ftalimid	53
5.1.2. 4-Nitro Ftalamid	53
5.1.3. 4-Nitro Ftalonitril	54
5.1.4. Dietil-(3,4-disiyanofenil)malonat	54
5.1.5. Dietil-(3,4-disiyanofenil)malonat'ın Potasyum Tuzu	55
5.1.6. 4-(1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalonitril	55
5.1.7. 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyaninato Palladyum (II)	56
5.1.8. 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyaninato Kobalt (II)	57
5.1.9. 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyaninato Bakır (II)	58
5.1.10. 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyaninato Çinko (II)	59
5.1.11. 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbpentoksi-etil))-ftalosiyenin	60
5.1.12. 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(dikarboaksi-etil))-ftalosiyaninato Palladyum (II)	61
5.1.13. 4-(1,1-dikarbetoksi-2-naftil-etil)-ftalonitril	62
5.1.14. 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil-etil))-ftalosiyaninato Palladyum (II)	63
5.1.15. 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil-etil))-ftalosiyaninato Kobalt (II)	64

5.1.16. 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyanimato Bakır (II)	65
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	66
KAYNAKLAR	75
EKLER	81
ÖZGEÇMİŞ	114



KISALTMALAR

DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMF	: N,N-Dimetilformamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
E.N.	: Erime noktası
H₂Pc	: Metalsiz ftalosiyanin
HOMO	: En yüksek dolu molekül orbitali
LUMO	: En düşük boş molekül orbitali
IR	: İnfra-red
LB	: Langmuir-Blodgett
MPc	: Metalli ftalosiyanin
NPc	: Naftalosiyanin
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
Pc	: Ftalosiyanin
UV-VIS	: Ultraviyole-Görünür
WORM	: Bir kere yazılıp çok kez okunan diskler
THF	: Tetrahidrofuran
Pz	: Porfirazin
H₂Pz	: Metalsiz porfirazin
MPc-<i>t</i>-tb	: Tetra- <i>tersiyer</i> -bütil metalli ftalosiyanin
H₂Pc-<i>t</i>-tb	: Tetra- <i>tersiyer</i> -bütil metalsiz ftalosiyanin
MPc-<i>t</i>-SO₃H	: Tetra sülfonik asit sübstitüe ftalosiyanin
MPc-<i>t</i>-CO₂H	: Tetra karboksilik asit sübstitüe ftalosiyanin
CH₂Cl₂	: Diklormetan
FAB-MS	: Hızlı atom bombardıman-kütle spektroskopisi
GC-MS	: Gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi
MCD	: Magnetic Circular Dichroism

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 5.1.	4-(1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalonitril bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	56
Tablo 5.2.	2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato palladyum (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	57
Tablo 5.3.	2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato kobalt (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	58
Tablo 5.4.	2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato bakır (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	59
Tablo 5.5.	2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato çinko (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	60
Tablo 5.6.	2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbpentoksi-etil))-ftalosiyanimato bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	61
Tablo 5.7.	2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(dikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato palladyum (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	62
Tablo 5.8.	4-(1,1-dikarbetoksi-2-naftil-etil)-ftalonitril bileşiğine ait elementel analiz sonuçları	62
Tablo 5.9.	2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi-2-naftil-etil))-ftalosiyanimato palladyum (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	63
Tablo 5.10.	2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi-2-naftil-etil))-ftalosiyanimato kobalt (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	64
Tablo 5.11.	2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi-2-naftil-etil))-ftalosiyanimato bakır (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	65

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanin	3
Şekil 2.2: Klorofil'in Yapısı	4
Şekil 2.3: Metalsiz Porfirazin Sentezi	5
Şekil 2.4: a) Hemiporfirazin b) Triazolohemiporfirazin	6
Şekil 2.5: Ftalosiyanin Molekülünün Geometrik Yapısı	8
Şekil 2.6: Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi	9
Şekil 2.7: Metalli Ftalosiyanin Sentezi	10
Şekil 2.8: Okta ve Tetra Sübstitüe Lutesyum Bisftalosiyanin	14
Şekil 2.9: Dodesiloksimetil Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sıvı Kristal Özellikleri ..	15
Şekil 2.10: Subftalosiyanin Sentezi	17
Şekil 2.11: Sübstitüe Süperftalosiyanin Sentezi	18
Şekil 2.12: Sübstitüe Naftalosiyanin Sentezi	18
Şekil 2.13: Tiyoalkil Sübstitüe Naftalosiyanin	19
Şekil 2.14: Subftalosiyanin Üzerinden Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi	20
Şekil 2.15: MPC- <i>t</i> -tb'nin sentezi	21
Şekil 2.16: Tetra Sübstitüe Ftalosiyaninin (MPC- <i>t</i> -tb) Yapısal İzomerleri	22
Şekil 2.17: Tetra Sübstitüe Ftalosiyanin Sentezi	23
Şekil 2.18: Tetra Sübstitüe MPCs Sentezi için Ftalik Anhidrit Metodu	24
Şekil 2.19: 15-crown-5 Sübstitüe Ftalosiyanin Sentezi	25
Şekil 2.20: Polimerik Ftalosiyaninlerin Sentezi	26
Şekil 2.21: Ftalosiyanin Oluşumunda Bir Ara Ürün	26
Şekil 2.22: Ftalosiyanin Sentezinde Oluşan Ara Ürünler	27
Şekil 2.23: Ftalosiyaninlerde Halka Oluşum Mekanizması	27
Şekil 2.24: Ftalosiyanin Reaksiyon Ortamından İzole Edilmiş Bir Ara Ürün	28
Şekil 2.25: Metalli Ftalosiyanin Sentezinde İzole Edilebilen Bazı Stabil Ara Ürünler	28
Şekil 2.26: 2,9,17,24-tetra- <i>tert</i> -bütil çinko(II) ftalosiyaninin Oluşum Mekanizması	29
Şekil 2.27: Ftalonitrilden Alkoksit Anyonu Varlığında H ₂ Pc Sentezi	29
Şekil 2.28: Ftalonitrilden DBU Varlığında Metalsiz Ftalosiyanin Oluşumu	30
Şekil 2.29: Konjuge Ftalosiyanin Türevleri	33
Şekil 2.30: Tetrakis(alkil-oksikarbonil)ftalosiyaninato-metal Komplekslerinin Sentezi	37
Şekil 2.31: Disiyanofenilmalonikester ve Ftalosiyanin Türevinin Sentezi	38
Şekil 2.32: <i>o</i> -karboran Grupları İçeren Kobalt Ftalosiyaninin Sentezlenmesi	39
Şekil 2.33: Boron Nötron Yakalama Terapisi için Boronlanmış Suda Çözünür Metalli Ftalosiyanin Sentezi	40
Şekil 2.34: Suda Çözünür Ftalosiyanin Sentezi	41
Şekil 2.35: Dentritik Ftalosiyanin	42
Şekil 2.36: Dietil-(3,4-disiyanofenil)asetoksibenzo(15-crown-5)malonatın Sentezi	43
Şekil 2.37: Okta Ester Sübstitüe Ftalosiyanin Sentezi	43

Şekil 2.38: Dioksa-triaza Makrosiklik Halkası İçeren Ftalosiyaninin Sentezi.....	44
Şekil 2.39: 1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksietil)benzen'in Sentezi	44
Şekil 2.40: Klor Alkil Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi	45
Şekil 2.41: 19 no'lu Bileşiğin Sentezi	45
Şekil 2.42: Sıvı Kristal Ftalosiyaninler	46
Şekil 2.43: n-Bütoksikarbonil Sübstitüe Ftalosiyaninler ve TiO ₂ Elektrod Yapımında Kullanımı	47
Şekil 5.1: 4-(1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalonitril'in Sentezi	55
Şekil 5.2: 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyaninato Palladyum (II).....	56
Şekil 5.3: 2,9,17,23- Tetra- ((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))- ftalosiyaninato Kobalt (II).....	57
Şekil 5.4: 2,9,17,23- Tetra- ((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))- ftalosiyaninato Bakır (II).....	58
Şekil 5.5 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyaninato Çinko (II).....	59
Şekil 5.6 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbpentoksi-etil))-ftalosiyanin.....	60
Şekil 5.7 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(dikarboksi-etil))-ftalosiyaninato Palladyum (II)	61
Şekil 5.8 : 4-(1,1-dikarbetoksi-2-naftil-etil)-ftalonitril'in Sentezi	62
Şekil 5.9 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil-etil))-ftalosiyaninato Palladyum (II)	63
Şekil 5.10 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil-etil))- ftalosiyaninato Kobalt (II)	64
Şekil 5.11 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil-etil))- ftalosiyaninato Bakır (II)	65
Şekil 6.1 : 4-(1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalonitril	66
Şekil 6.2 : 1 no'lu bileşiğe ait ¹ H NMR Spektrumu.....	68
Şekil 6.3 : 2 no'lu bileşiğe ait ¹ H NMR Spektrumu.....	68
Şekil 6.4 : 2 no'lu bileşiğin FAB-MS Spektrumu	69
Şekil 6.5 : Triester Sübstitüe Ftalosiyaninler	70
Şekil 6.6 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(dikarboksi-etil))-ftalosiyaninato palladyum (II).....	70
Şekil 6.7 : 7 Bileşiğinin Su İçerisinde Farklı pH'lardaki UV-VIS Spektrumları..	71
Şekil 6.8 : 4-(1,1-dikarbetoksi-2-naftil-etil)-ftalonitril	72
Şekil 6.9 : Naftil-malonik Ester Sübstitüe Ftalosiyaninler.....	73
Şekil 6.10 : 11 no'lu Bileşiğin MALDI-TOF MS Spektrumu	74
Şekil A.1 : 4-(1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalonitril'e ait FT-IR Spektrumu.....	81
Şekil A.2 : 4-(1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalonitril'e ait ¹ H-NMR Spektrumu.....	82
Şekil A.3 : 4-(1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalonitril'e ait GC-MS Spektrumu.....	83
Şekil A.4 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyaninato Palladyum (II)'ye ait FT-IR Spektrumu.....	84
Şekil A.5 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyaninato Palladyum (II)'ye ait ¹ H-NMR Spektrumu	85
Şekil A.6 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyaninato Palladyum (II)'ye ait FAB-MS Spektrumu	86
Şekil A.7 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyaninato Palladyum (II)'ye ait UV-VIS Spektrumu	87
Şekil A.8 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyaninato Kobalt (II)'ye ait FT-IR Spektrumu.....	88

Şekil A.9 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato Kobalt (II)'ye ait FAB-MS Spektrumu.....	89
Şekil A.10 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato Kobalt (II)'ye ait UV-VIS Spektrumu.....	90
Şekil A.11 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato Bakır (II)'ye ait FT-IR Spektrumu	91
Şekil A.12 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato Bakır (II)'ye ait UV-VIS Spektrumu.....	92
Şekil A.13 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato Çinko (II)'ye ait FT-IR Spektrumu	93
Şekil A.14 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato Çinko (II)'ye ait ¹ H-NMR Spektrumu.....	94
Şekil A.15 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato Çinko (II)'ye ait UV-VIS Spektrumu.....	95
Şekil A.16 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarpentoksi-etil))-ftalosiyanim'e ait FT-IR Spektrumu.....	96
Şekil A.17 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarpentoksi-etil))-ftalosiyanim'e ait ¹ H-NMR Spektrumu	97
Şekil A.18 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarpentoksi-etil))-ftalosiyanim'e ait UV-VIS Spektrumu	98
Şekil A.19 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(dikarboksi-etil))-ftalosiyanimato Palladyum (II)'ye ait FT-IR Spektrumu	99
Şekil A.20 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(dikarboksi-etil))-ftalosiyanimato Palladyum (II)'ye ait ¹³ C-NMR Spektrumu	100
Şekil A.21 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(dikarboksi-etil))-ftalosiyanimato Palladyum (II)'ye ait FT-IR Spektrumu	101
Şekil A.22 : 4-(1,1-dikarbetoksi-2-naftil-etil)-ftalonitril'e ait FT-IR Spektrumu.....	102
Şekil A.23 : 4-(1,1-dikarbetoksi-2-naftil-etil)-ftalonitril'e ait ¹ H-NMR Spektrumu.....	103
Şekil A.24 : 4-(1,1-dikarbetoksi-2-naftil-etil)-ftalonitril'e ait GC-MS Spektrumu.....	104
Şekil A.25 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyanimato Palladyum (II)'ye ait FT-IR Spektrumu	105
Şekil A.26 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyanimato Palladyum (II)'ye ait ¹ H-NMR Spektrumu.....	106
Şekil A.27 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyanimato Palladyum (II)'ye ait UV-VIS Spektrumu.....	107
Şekil A.28 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyanimato Kobalt (II)'ye ait FT-IR Spektrumu.....	108
Şekil A.29 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyanimato Kobalt (II)'ye ait UV-VIS Spektrumu	109
Şekil A.30 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyanimato Bakır (II)'ye ait FT-IR Spektrumu.....	110
Şekil A.31 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyanimato Bakır (II)'ye ait FAB-MS Spektrumu.....	111
Şekil A.32 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyanimato Bakır (II)'ye ait MALDI TOF-MS Spektrumu.....	112
Şekil A.33 : 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyanimato Bakır (II)'ye ait UV-VIS Spektrumu	113

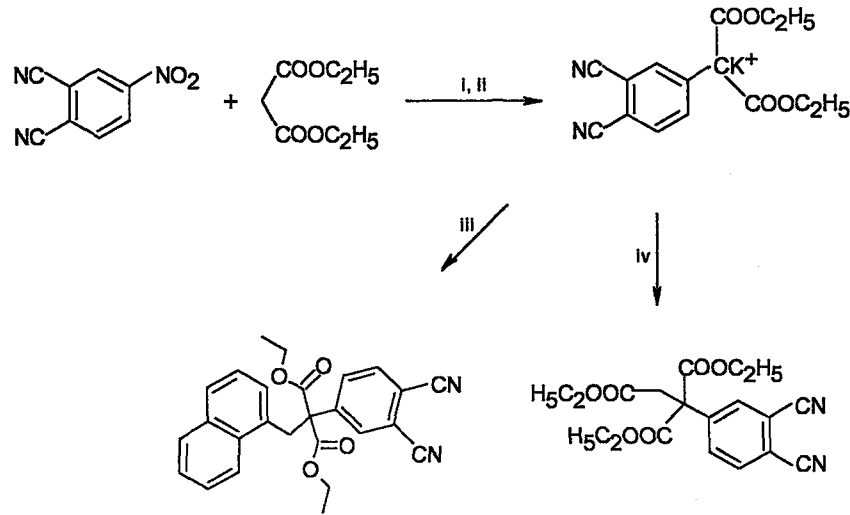
HACİMLİ ESTERİK SÜBSTİTÜENTLER İÇEREN FTALOSİYANİNLER

ÖZET

Tetrapirel türevleri olarak gruplandırabileceğimiz porfirinler, ftalosiyaninler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler son yıllarda hem temel bilim hem de uygulamalı çalışmalar için üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturmaktadır. Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyaninlerin boyarmadde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri depolanması, gaz sensör, sıvı kristal lazer teknolojisi için kızıl ötesi boyarmadde ve tek boyutlu metaller gibi pek çok uygulaması bulunmaktadır.

Ftalosiyanin ilk olarak 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından yüksek sıcaklıkta ftalimid ve asetik anhidritten *o*-siyano benamid sentezlenmesi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir. Fakat metalli ve metallsiz ftalosiyaninlerin yapısı tam olarak Linstead ve grubu tarafından 1934 yılında aydınlatılmıştır. Bundan sonra periyodik cetvelin hemen hemen tüm metal iyonlarını kullanarak çok sayıda metalli ftalosiyaninler hazırlanmıştır. Periferik sübstitüent içermeyen ftalosiyaninler genellikle organik çözücülerde çözünür değildirler. Periferik pozisyonlara hacimli grupların ilave edilmesi organik çözücülerdeki çözünürlüğünü artırmaktadır.

Bu çalışmada, triester grubu içeren ftalonitril türevini elde etmek için dietilmalonatdaki asidik -CH- protonlarının, ilk olarak 4-nitroftalonitrildeki nitro grubu ve daha sonra etilbromoasetat ile yer değiştirme potansiyeli kullanılmıştır. Bu amaçla 4-nitroftalonitril, malonik asit dietil esteri ile K_2CO_3 varlığında susuz DMF içerisinde reaksiyona sokulmuştur. Oluşan ürünün kuvvetli bir baz ile muamelesi ve ardından etilbromoasetat ile reaksiyonu sonucu 4-(1,1,2-karbetoksietil)ftalonitril (1) olarak adlandırdığımız triester grubu içeren istenilen ftalonitril türevine ulaşılmıştır (Şekil 1).



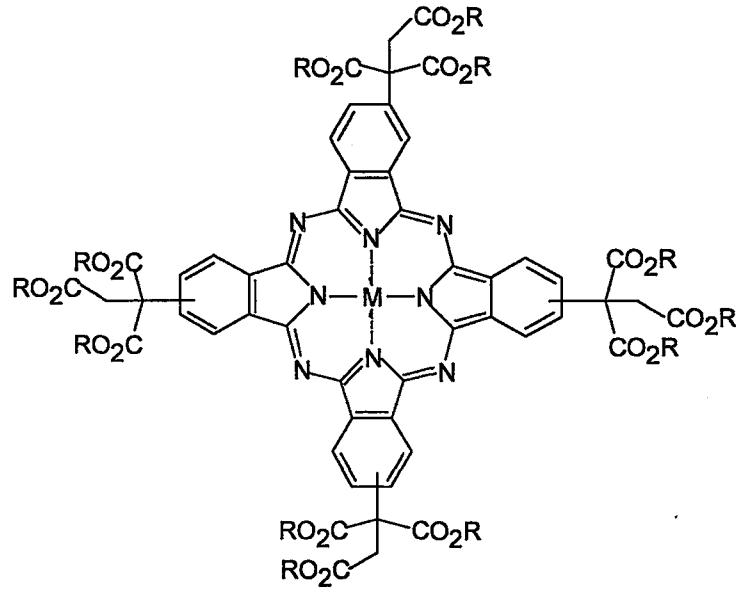
Şekil 1 Yeni Dinitril Türevlerinin Sentezi

Genellikle ftalonitril bileşiğinin ftalosiyanin türevlerine dönüşümü, yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler (n-pentanol, n-hekzanol) içerisinde N-donör bir baz (DBU, piridin) varlığında gerçekleştirilmektedir. Metalli ftalosiyaninler hazırlanırken ayrıca ilgili metal tuzu da ortamda bulunmalıdır. Fakat bu koşullarda transesterifikasyon reaksiyonu kaçınılmaz olduğundan 1 bileşiği için uygun bir metod değildir. Ftalosiyanin oluşumundan sonra triester gruplarını aynen muhafaza etmek için reaksiyon çözücüsüz ortamda gerçekleştirilmiştir. Pd(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) ftalosiyaninler (2-5) bu metoda göre hazırlanmasına karşılık metalsiz ftalosiyanin türevinde istikrarlı sonuçlar alınamamıştır. Sonuç olarak hem metalsiz ftalosiyanin türevini elde etmek hem de transesterifikasyon reaksiyonunu doğrulamak için 1 bileşiği DBU varlığında pentanol içerisinde 140 °C de 24 saat reaksiyona sokulmuştur. Oluşan ürün oniki pentil esteri içeren metalsiz ftalosiyanin türevidir. Her bir benzo ünitesi üzerinde tek bir sübstitüent bulunduğu için elde edilen ftalosiyanin türevleri (2-7) dört farklı yapısal izomerin karışımı şeklindedir (Şekil 2).

Literatürde yer alan sınırlı sayıdaki örnekte olduğu gibi periferel pozisyonlardaki grupların deesterifikasyonu oda sıcaklığında sodyum etoksitin aşırısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu proses esnasında dekarboksilasyon reaksiyonu da olduğundan suda çözünür 7 bileşiği periferel pozisyonlarda dört adet süksinik asit grubu içeren Pd(II) ftalosiyanin türevi olarak izole edilmiştir.

Elde edilen yeni bileşikler için önerilen yapılar elementel analiz, ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR, EI-MS, FAB-MS, UV-VIS gibi spektroskopik yöntemlerle elde edilen sonuçlarla uyum içerisinde. 1 bileşiğinde sırası ile $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gruplarına ait gerilme titreşimleri beklendiği gibi 2238 cm^{-1} , 1753 cm^{-1} ve 1740 cm^{-1} ve $1190-1115\text{ cm}^{-1}$ de çıkmıştır. Ayrıca alifatik gruplardan kaynaklanan CH gerilme titreşimleri $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmüştür. 1 bileşiğinin IR spektrumu ile 2, 3, 4, 5 bileşiklerine ait IR spektrumları birbirine benzemektedir. Tek fark $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimine ait pikin 2, 3, 4 ve 5 no'lu bileşiklerin spektrumlarında olmamasıdır.

1 bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda, aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 7.95-7.74 ppm aralığında çıkmıştır. CH_2 protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 4.31-3.35 ppm aralığında ve CH_3 protonları 1.31-1.18 ppm aralığında bulunmuştur. 1 bileşiğinin EI-MS yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda moleküler iyon piki 372 de gözlenirken, OC_2H_5 ($[\text{M}-45]^+$), $\text{OC}_2\text{H}_5+\text{COOC}_2\text{H}_5$ ($[\text{M}-118]^+$), 2 COOC_2H_5 ($[\text{M}-145]^+$), 3 COOC_2H_5 ($[\text{M}-219]^+$) gruplarının kopmasına karşılık gelen piklerde kolaylıkla tanımlanmıştır. 2 ve 5 bileşiklerine ait beklenen karakteristik kimyasal kaymalar ^1H NMR sonuçlarında görülmüştür. Öncelikle her iki bileşiğe ait ^1H NMR spektrumunda piklerin keskin bir şekilde olması hacimli grupların yüksek konsantrasyonlarda bile agregasyonu azaltıcı yönde bir etki meydana getirdiğini kanıtlamaktadır. FAB-MS sonuçlarına göre, 2 bileşiğine ait $[\text{M}+1]^+$ piki 1596'da, 3 bileşiğine ait $[\text{M}]^+$ piki ise 1548'de çıkmıştır.



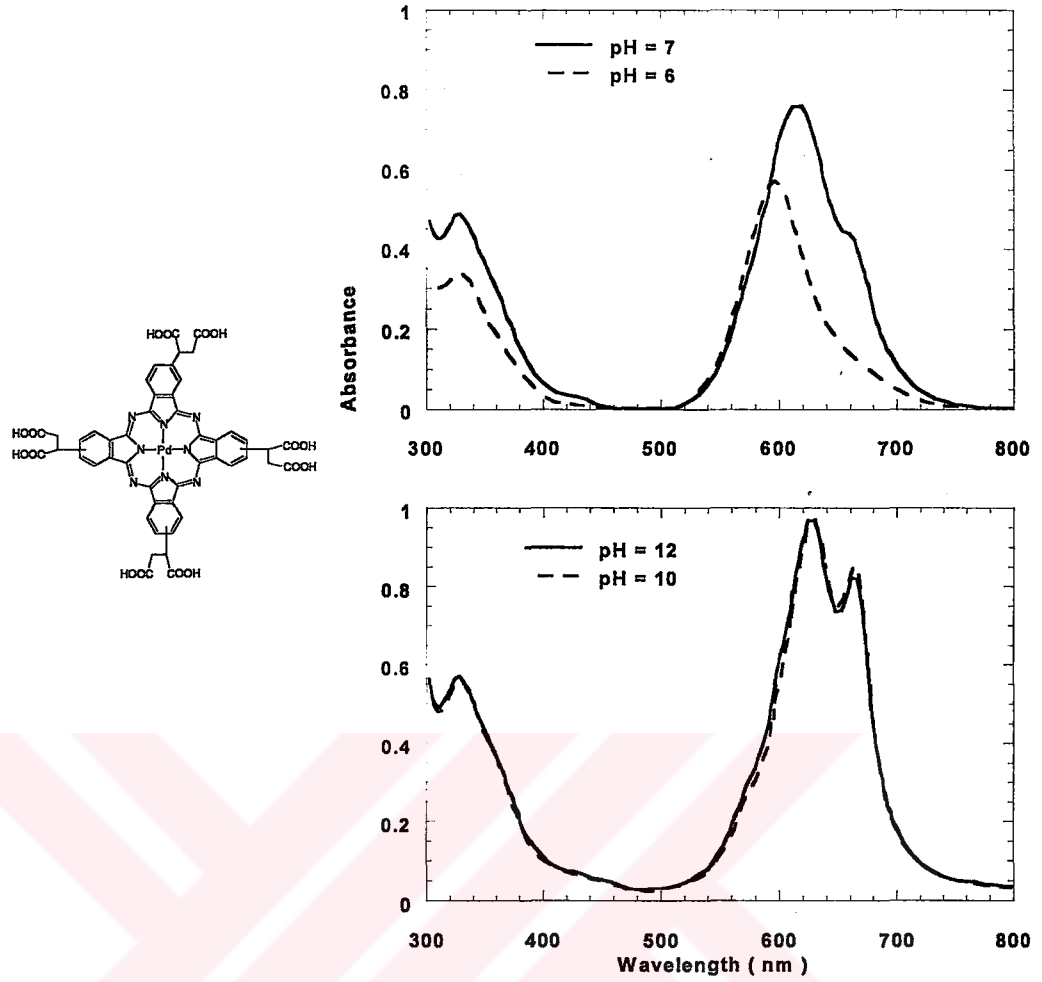
	M	R
2	Pd	C ₂ H ₅
3	Co	C ₂ H ₅
4	Cu	C ₂ H ₅
5	Zn	C ₂ H ₅
6	2H	C ₅ H ₁₁

Şekil 2 Triester Süstitüe Ftalosiyeninler

7 bileşiği DMSO gibi polar organik çözücülerde ve suda (pH $\geq$ 6) çok iyi çözünmektedir. 7 bileşinin ^{13}C NMR spektrumu DMSO- d_6 içerisinde alınmıştır. ^{13}C NMR spektrumunda, asit gruplarındaki karbon atomları beklenildiği gibi 174.48 ve 173.16 ppm'de çıkmıştır.

Ftalosiyaninlere (2-6) ait UV-VIS spektrumları bu bileşiklerin aggregasyon oluşumu yönündeki eğilimlerindeki azalmayı net bir şekilde göstermektedir. Bütün metalli ftalosiyaninler (2-5) 660-675 nm civarında keskin absorpsiyon pikine (Q bandı) sahiptirler ve yüksek enerjide çıkan aggregasyona uğramış türlere ait omuz hemen hemen yoktur. Q bandlarının molar absorptiviteeleri arasında ciddi bir farklılıkda görülmemektedir. 6 bileşiğine ait spektrumda Q bandında meydana gelen yarıлма (662 ve 698 nm) daha düşük simetriye sahip (D_{2h}) metallsiz ftalosiyaninin oluştuğunu göstermektedir.

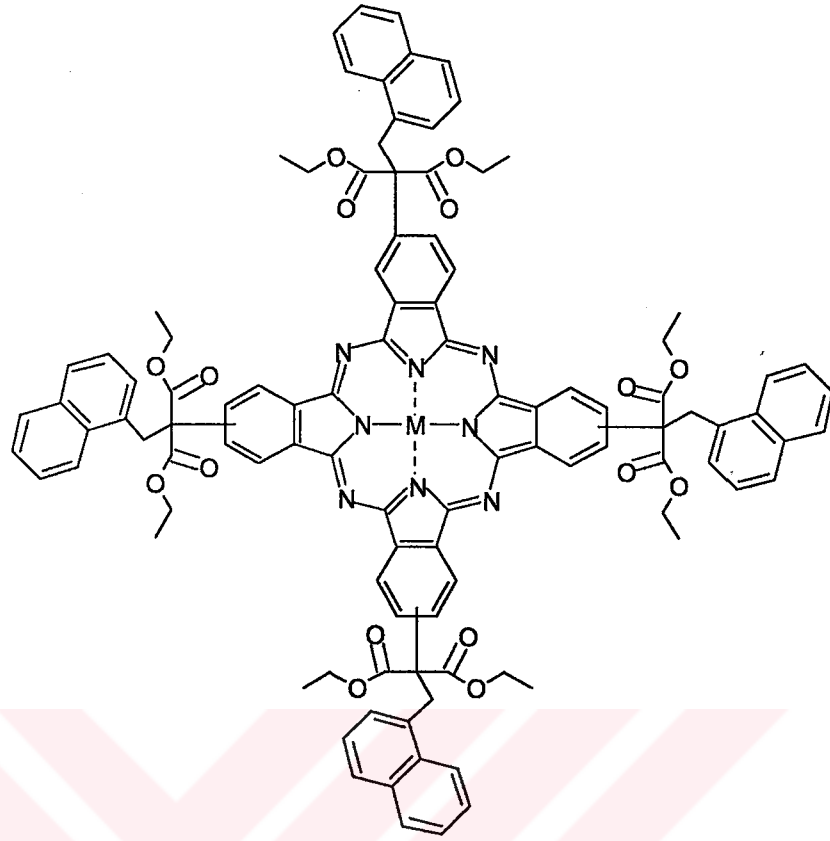
7 bileşiğine ait UV-VIS spektrumunda ilginç sonuçlar elde edilmiştir. DMSO içerisinde alınan UV-VIS spektrumunda 628 ve 661 nm'de kuvvetli iki adet absorpsiyon piki gözlenmiştir. Periferel pozisyonlarda karboksilli asitlerin varlığı beklenildiği gibi H- köprüsü bağ oluşumunu artırdığından, monomerik türlerin yanında dimerik türlerin oluşumuna da neden olmaktadır. UV-VIS spektrumunda düşük enerjideki pikin (661 nm) monomerik türe, yüksek enerjideki pikin (628 nm) dimerik türe ait olduğu kolaylıkla görülmektedir. 7 no'lu bileşiğin tersinir monomer/dimer oluşumu su içerisinde farklı pH 'larda da incelenmiştir (Şekil 3).



Şekil 3 7 bileşiğinin su içerisindeki UV-VIS Spektrumu

Naftil-malonikester sübstittüe ftalosiyanınleri elde etmek için 8 no'lu ftalonitril türevi ilk olarak 4-nitroftalonitril ile dietilmalonatın ve daha sonrada 1-(klorometil)naftalin'in yerdeğiştirme reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. İlgili ftalosiyanın türevleri (9-11) ftalonitril türevi (8) ile susuz metal tuzlarının katı katıya reaksiyonu sonucu hazırlanmıştır (Şekil 4).

Bu bileşikler FT-IR, ^1H NMR, UV-VIS ve Kütle spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. 8 no'lu bileşiğin IR spektrumunda, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gruplarına ait gerilme titreşimleri beklenildiği gibi sırasıyla 2238 cm^{-1} , 1753 cm^{-1} ve 1191 cm^{-1} de çıkmıştır. Ayrıca, alifatik CH gerilme titreşimleri $2920-2880\text{ cm}^{-1}$ ve aromatik CH gerilme titreşimleri 3004 cm^{-1} de görülmüştür. Karakteristik monosübstittüe naftalin grubuna ait pik 782 cm^{-1} de çıkmıştır. 8 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumunda, aromatik protonlara ait kimyasal kaymalar $7.80-7.73\text{ ppm}$ ve $7.42-7.06\text{ ppm}$ aralığında bulunmuştur. CH_2 protonlarına ait kimyasal kaymalar $4.33-4.12\text{ ppm}$ ve CH_3 protonlarına ait kimyasal kaymalar $1.29-1.24\text{ ppm}$ aralığında çıkmıştır. 8 bileşinin EI-MS yöntemi ile elde edilen kütle spektumunda moleküler iyon piki 426'da bulunmuştur. 9 bileşiğine ait ^1H NMR sonucu yapı için beklenen kimyasal kayma değerleri ile uyumludur. 11 no'lu bileşiğe ait MALDI TOF-MS ve FAB-MS spektrumlarında moleküler iyon piki 1769'da çıkmıştır.



M: Pd(II) (9), Co(II) (10), Cu(II) (11)

Şekil 4 Naftil-malonikester Sübstittüe Ftalosiyaninler

Elektronik spektroskopi (9-11) ftalosiyaninlerinin yapılarını doğrulamada özellikle yararlı olmuştur. Bütün ftalosiyaninler (9-11, kloroform içerisinde) 663-681 nm aralığında Q bandı ve yakın UV bölgesi olarak adlandırdığımız 340 nm civarında B bandı göstermiştir. Her iki band'da $\pi-\pi^*$ geçişinden kaynaklanmaktadır. Naftil sübstittüe ftalosiyaninlerin (9-11) elektronik spektrumları tetrasübstittüe ftalosiyaninlerin spektrumlarına benzemektedir. Fakat naftalin gruplarına ait $\pi-\pi^*$ geçişleri 290 nm'de ayrıca kuvvetli bir band olarak görülmektedir.

Sonuç olarak, bu çalışmada iki yeni ftalonitril türevi sentezlenerek bunlardan dokuz yeni ftalosiyanin bileşiği elde edilmiştir.

PHTHALOCYANINES WITH BULKY ESTER SUBSTITUENTS

SUMMARY

Recently porphyrins, phthalocyanines, tetrabenzoporphyrins and porphyrazines which are included as tetrapyrrole derivatives, take attention on themselves since they are used in both theoretical and practical sciences. Phthalocyanines that are completely synthetic materials are used in energy transfer, electrophotography, optic data collection, gas sensor, liquid crystal, laser technology, one-dimensional metals as well as dyes and pigments.

Phthalocyanine was first obtained in 1907 by Braun and Tcherniac, as a by-product of the preparation of *o*-cyanobenzamide from phthalimide and acetic anhydride at high temperature. The structures of the metal free and metallo phthalocyanines were illuminated exactly by Linstead and coworkers in 1934. Since that time and with almost all the metal ions in the periodic table, numerous metal phthalocyanines have been prepared. Unsubstituted phthalocyanines are generally insoluble in organic solvents. The introduction of bulky substituents on the peripheral position of the macrocycle increases their solubility in organic solvents.

In this study, we have made use of the potential for exchanging the acidic -CH- protons of diethyl malonate first with the nitro group of 4-nitrophthalonitrile and then in further reaction with ethylbromoacetate to obtain phthalonitrile precursor with a triester substituent. For this purpose, 4-nitrophthalonitrile was first treated with malonic acid diethyl ester in the presence of K_2CO_3 in anhydrous DMF. Treatment of the product with a strong base and subsequent addition of ethylbromoacetate afforded the desired 4-phthalonitrile derivative with triester groups namely 4-(1,1,2-tricarbethoxyethyl)phthalonitrile (Fig. 1).

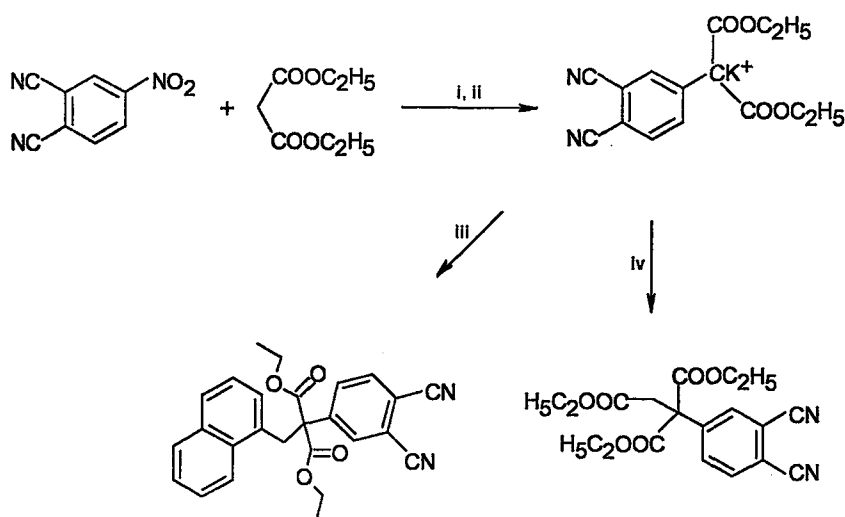


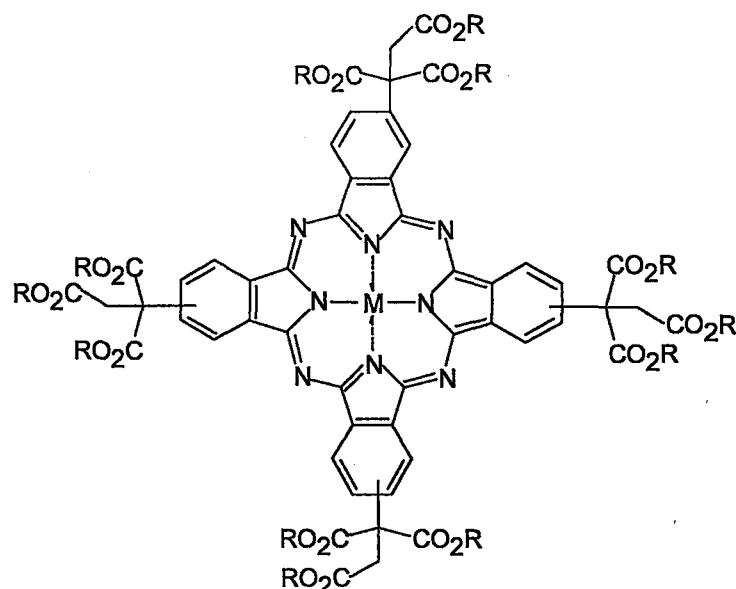
Figure 1 Synthesis of Novel Dinitrile Derivatives

The usual practice for conversion of phthalonitrile derivatives into phthalocyanines has been to carry out the cyclotetramerization reaction in a high-boiling alcohol (e.g. pentanol or hexanol) in the presence of catalytic amount of N-donor base (e.g. DBU, pyridine); anhydrous metal salt is added when metallophthalocyanine has been desired. However, this route is not applicable in the reaction of **1**, while a transesterification is inevitable under these reaction conditions. In order to preserve the triethylester functionality after phthalocyanine formation, the reaction was carried without using any solvent. Preparation Pd(II), Co(II), Cu(II) and Zn(II) phthalocyanines (**2-5**) was accomplished in this way, but the metal-free derivative could not be obtained reproducibly. Consequently, with the aim of both preparing metal-free derivative and, at the same time, confirming the transesterification reaction, **1** was reacted in pentanol in the presence of DBU at 140 °C for 24 h. The product was a metal-free phthalocyanine with all twelve ester groups converted into pentyl ester. As a naturel consequence of single substituent on each benzo group, the phthalocyanines **2-7** are all a mixture of four constitutional isomers (Fig. 2).

As reported in the case of limited examples, deesterification of peripheral substituents was realized by treatment with excess sodium ethoxide at ambient temperature. During this process, a decarboxylation reaction also occurred, so the water-soluble product **7** was a Pd(II) phthalocyanine with four succinic acid groups on the periphery.

Elemental analysis results and the spectral data (^1H and ^{13}C NMR, FT-IR, EI-MS, FAB-MS, UV-VIS) for all new products were consistent with the assigned formulations. In compound **1**, stretching vibrations of $\text{C}\equiv\text{N}$ (2238 cm^{-1}), $\text{C}=\text{O}$ (1753 cm^{-1} and 1740 cm^{-1}), $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ($1190\text{--}1115\text{ cm}^{-1}$) appeared at expected frequencies. At the same time, CH stretching vibrations at $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ are due to aliphatic groups. The IR spectrum of **1** and those of **2**, **3**, **4**, **5** were similar, the only difference being the disappearance of $\text{C}\equiv\text{N}$ vibration in the latter group.

In the ^1H NMR spectrum of **1**, the aromatic protons appear at 7.95–7.74 ppm. CH_2 protons are observed 4.31–3.35 ppm and CH_3 protons are observed 1.31–1.18 ppm. EI-MS spectrum of **1** the molecular ion peak appeared at m/z 372. In addition to the M^+ peak, fragments ions corresponding to the loss of OC_2H_5 ($[\text{M}-45]^+$), $\text{OC}_2\text{H}_5+\text{COOC}_2\text{H}_5$ ($[\text{M}-118]^+$), 2 COOC_2H_5 ($[\text{M}-145]^+$), 3 COOC_2H_5 ($[\text{M}-219]^+$) were easily identified. ^1H NMR investigations of compound **2** and **5** provided the characteristic chemical shifts for the structures expected. At the first glance, the general appearance of these two spectra with sharp peaks clearly showed the effect of bulky substituents which hindered aggregation encountered at high concentrations used in NMR spectra. In the FAB-MS spectrum, we observed a molecular ion peak at m/z 1548 for **3** and $[\text{M}+1]^+$ peak at 1596 for **2**.



	M	R
2	Pd	C ₂ H ₅
3	Co	C ₂ H ₅
4	Cu	C ₂ H ₅
5	Zn	C ₂ H ₅
6	2H	C ₅ H ₁₁

Figure 2 Triester Substituted Phthalocyanines

Compound **7** is highly soluble in polar organic solvents such as DMSO, and exhibits a good water solubility at pH $\geq$ 6. In order to identify the solution structure of the compound **7**, ^{13}C NMR spectra were recorded in DMSO- d_6 . In the ^{13}C NMR spectra, the carbon atoms of the acid group appear at 174.48 and 173.16 ppm.

The UV-VIS spectra of the phthalocyanines **2-6** provide additional data on the diminishing inclination of these compounds to form aggregates. All metallo-phthalocyanines (**2-5**) exhibit intense Q bands around 660-675 nm with a relatively sharp absorption peak and almost no shoulder on the higher energy side, which would correspond to aggregated species. There is almost no change in the molar absorptivities of the Q bands in the measurable range. The spectrum of compound **6** is somewhat different with a splitted Q band (662 and 698 nm) indicating the lower symmetry (D_{2h}) of the metal-free derivative.

The UV-VIS spectra of the carboxylic acid derivative **7** are especially interesting. Its spectrum in DMSO shows two intense peaks at 628 and 661 nm. Because of the carboxylic acids on the periphery, a higher tendency to H-bridge formation has been expected and this interaction leads to the formation of dimeric (and higher) species together with the monomeric ones. The spectrum clearly indicate the presence of these two species with two maxima; the one on the lower energy side (661 nm) corresponds to monomer and the other (628 nm) to dimer. Reversible monomer-dimer formation for **7** has been also investigated in aqueous medium with respect to changes in pH of the solution (Fig. 3).

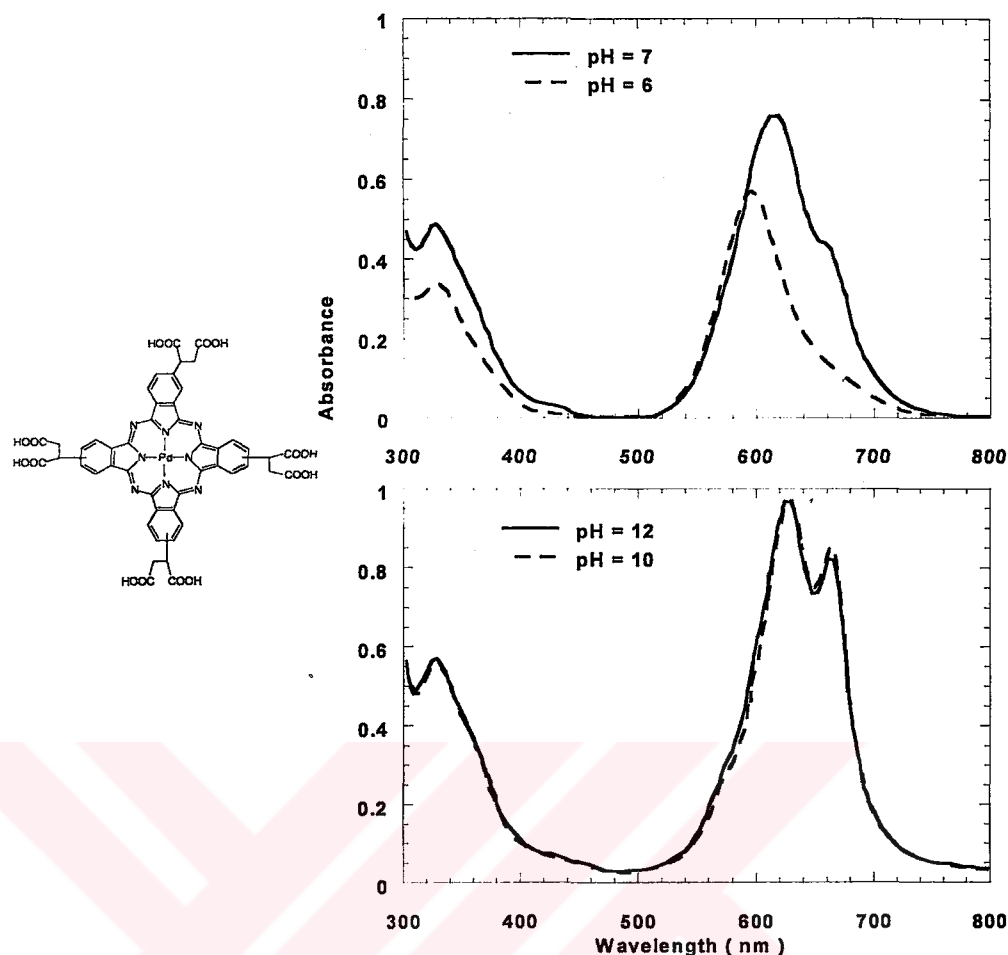
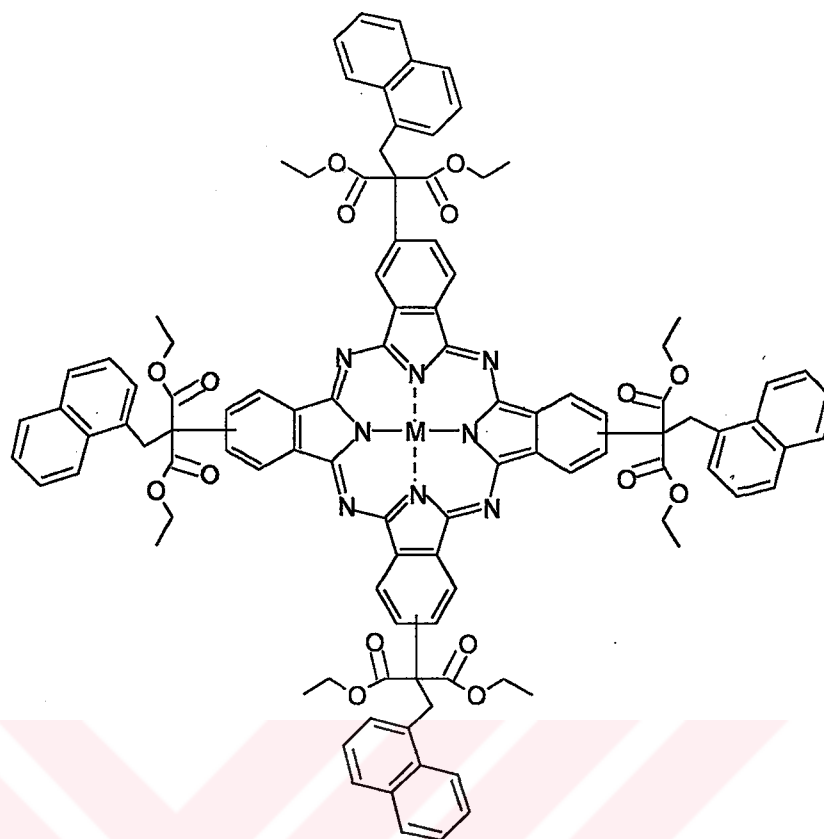


Figure 3 UV-VIS Spectrum of 7 in Water

In order to obtain naphthyl-malonate substituted phthalocyanines, the phthalonitrile derivative **8** was obtained through displacement reaction of 4-nitrophthalonitrile first with diethylmalonate and then in a further reaction with 1-(chloromethyl)naphthalene, respectively. Conversion of phthalonitrile derivative **8** into corresponding metallophthalocyanines (**9-11**) was accomplished by reaction with anhydrous metal salts in fused state (Fig. 4).

These compounds were characterized by FT-IR, ^1H NMR, UV-VIS and MASS spectroscopic techniques. In compound **8**, stretching vibrations of $\text{C}\equiv\text{N}$ (2238 cm^{-1}), $\text{C}=\text{O}$ (1753 cm^{-1}), $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (1191 cm^{-1}) appeared at expected frequencies. At the same time, aliphatic CH stretching vibrations are observed $2920\text{-}2880\text{ cm}^{-1}$ and aromatic CH stretching vibrations are observed 3004 cm^{-1} . Characteristic substituted naphthalene peak appeared 782 cm^{-1} . In the ^1H NMR spectrum of **8**, the aromatic protons appear at $7.80\text{-}7.73\text{ ppm}$ and $7.42\text{-}7.06\text{ ppm}$. CH_2 protons are observed $4.33\text{-}4.12\text{ ppm}$ and CH_3 protons are observed $1.29\text{-}1.24\text{ ppm}$. EI-MS spectrum of **8** the molecular ion peak appeared at m/z 426. ^1H NMR investigations of compound **9** provided the characteristic chemical shifts for the structures expected. In the MALDI TOF-MS and FAB-MS spectrum, we observed a molecular ion peak at m/z 1769 for **11**.



M: Pd(II) (9), Co(II) (10), Cu(II) (11)

Figure 4 Naphthyl-malonicester Substituted Phthalocyanines

Electronic spectra are especially useful to establish the structure of the phthalocyanines 9-11. All metallophthalocyanines (9-11 in chloroform) exhibit intense Q bands around 663-681 nm and the B bands in the near UV region, around 340 nm, both correlated to π - π^* transitions. Here, in the case of the phthalocyanines with appending naphthyl substituents the electronic spectra appear very similar to those of tetra substituted phthalocyanines, but additionally an intense absorption due to the π - π^* transition of naphthalene groups appeared for all these phthalocyanine derivatives 9-11 in the UV region at about 290 nm.

In conclusion, two novel phthalonitrile derivatives and corresponding nine phthalocyanines were obtained in this study.

1. GİRİŞ

Kimyada sadece valans teorisinin geçerli olduğu eski zamanlarda bazı maddeler kimyacılar için çok karışık geldiğinden bunlara kompleks bileşikler demişlerdir. Tarihi bir ilgi ve halen de bir gerçeğin ifadesi olduğundan bu deyim zamanımızda da kullanılmaktadır. Ancak zamanımızda böyle maddelere daha çok koordinasyon bileşikleri, bu bileşikleri inceleyen bilim dalına da 'koordinasyon kimyası' denmektedir [1].

Koordinasyon kimyası 70-80 yıldan beri hızlı bir gelişme temposu içine girmiştir. Bu bilim dalının zamanımızdaki gelişme hızı organik kimyanın gelişme hızıyla karşılaştırılabilir duruma gelmiştir.

Koordinasyon kimyasını valans teorisinin etkisinden kurtaran ilk bilim adamı Alfred Werner'dir. Werner 1893'de adıyla anılan bir teori ortaya atmıştır. O zamanın bilim adamları yirmi yıla yakın bir süre bu teori ile pek ilgilenmemişlerdi. Ancak Werner 1911'de teorisinin bir kısmının gereği olan bazı koordinasyon bileşiklerinin optik izomerlerinin varlığını da gösterince bilim adamları bu alana ilgi duymaya başlamışlar ve bunun sonucu olarak da Alfred Werner 1913 yılı Nobel ödülünü almıştır.

Werner teorisinden sonra koordinasyon kimyası alanında hızlı gelişmeler olmuştur. Lewis, Werner'in ileri sürdüğü esas valansa iyonik bağ, yardımcı valansa da koordinat kovalent bağ denmesini teklif etmiştir. Bu teklif N. V. Sidgwick tarafından hemen kabul edilmiş ve hatta birçok uygulamaları da yapılmıştır. Ancak koordinasyon kimyası alanında esas gelişme 1940'dan sonra olmuştur. Bunun başlıca nedenleri şöyledir:

- Kimyasal bağlar üzerinde ortaya atılan görüşlerin çoğalması (Pauling'in bağlar teorisi gibi)
- Instrumental analiz metodlarının gelişmesi ve koordinasyon kimyasında kullanılabilir hale gelmesi

- Roketlerin yapımlarında yeni ve daha saf maddelere ihtiyaç duyulması
- Susuz ortam reaksiyonlarının gelişmesi

Ftalosiyanimler ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından, South Metropolitan Gas Company'de çalışırken asetik anhidrit ve ftalimid'den *o*-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir. Bu süstitüe olmamış demir ftalosiyaniminin yapısı çeyrek yüzyıl sonra Linstead ve Robertson tarafından X-ışınları difraksiyon yöntemi ile aydınlatılmıştır [2]. Benzer şekilde de Diesbach ve Von der Weid 1927'de Fribourg Üniversitesinde *o*-dibromobenzen'in CuCN ile piridin içerisinde 200 °C'de ısıtılması esnasında % 23 verimle mavi renkli bir yan ürün elde etmiş fakat yapısını aydınlatamamışlardır [3]. 1930 yılına kadar Londra Üniversitesinde Linstead ve grubunun yapmış olduğu çalışmalar sonucunda ftalosiyanimlerin yapısı aydınlatılmıştır. Yine bu grup 1930 ve 1940 yılları arasında ise çeşitli ftalosiyanimlerin ve çok sayıda metal komplekslerinin sentez metodlarını geliştirmiştir [4].

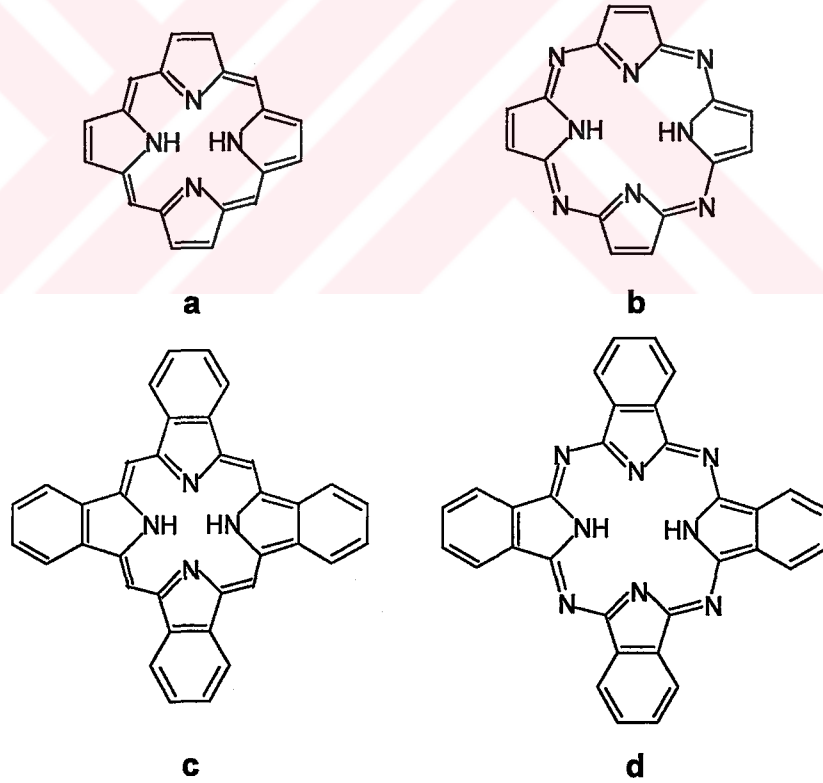
Ftalosiyanimler elektronikten tıbbı kadar teknolojinin çok geniş bir alanında kullanılmaktadırlar. Isıya, ışığa, yükseltgen olmayan asitlere ve bazlara karşı oldukça dayanıklı olan ftalosiyanimlerin periferel süstitüent içermeyenleri genellikle organik çözücülerde çözünmezler. Periferel pozisyonlara hacimli gruplar veya uzun zincirlerin ilave edilmesi bir taraftan çözünürlüğü artırırken diğer taraftan değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlayacaktır.

Bu çalışmada hacimli süstitüentlere yeni örnekler olmak üzere her bir benzo ünitesi üzerinde triester, diasit ve naftil grubu ihtiva eden dokuz farklı ftalosiyanim türevi hazırlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Tetrapirel Makrohalkaları

Makrosiklik bileşikler, dokuz veya daha fazla üyeli ve en az üç hetero atom içeren bileşiklerdir. Makrosiklik tetrapirel türevleri pek çok kimyasal mekanizmada yer alan porfirin türevleri ile yakın analogları olan porfirazin, ftalosiyanın ve tetrabenzoporfirinleri kapsarlar (Şekil 2.1). Sitokrom ve klorofil gibi doğal bileşiklerin kompleksleri porfirin ve korrin gibi makrosiklik halkaların komplekslerini içerdiklerinden çok ilgi çekmektedirler. Bu nedenle porfirin ve ftalosiyanınlarla ilgili çok sayıda çalışma vardır.



Şekil 2.1 a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanın

2.2 Porfirinler

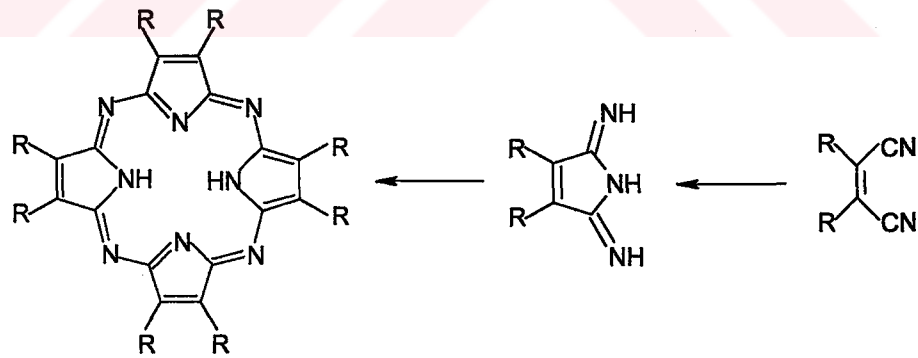
Chemical structure of a chlorophyll derivative, showing a central magnesium atom coordinated by four nitrogen atoms in a porphyrin-like ring. The structure includes various side chains: a vinyl group, a methyl group, an ethyl group, a phytyl ester chain, and a methyl group. Stereochemistry is indicated with wedges and dashes.

Şekil 2.2 Klorofil'in Yapısı

2.3 Porfirazinler

Porfirazinler, porfirinler ve ftalosiyaninler arasında özellikler taşır. Prol grubunun β -pozisyonları modifikasyona uygun tek pozisyon olduğundan porfirazin bileşiklerinin sayısı ftalosiyaninlerden daha azdır. 18 π -elektronuna sahip Pz halkası amfoter özellik gösterir. Asidik ortamda baz özelliği göstermesinin nedeni dört tane μ -azotuna sahip olmasıdır. Bazik ortamda asit özelliği göstermesi de imino grubunun iyonlaşmasından kaynaklanmaktadır. H_2Pz periyodik tablonun değişik metalleri ile kompleks yapabilmektedir [5,6].

Tetraazaporfirinler olarak da adlandırılan metalli porfirazinler D_{4h} simetrisine sahiptirler. Metalsiz porfirazinler süksinoimidinlerin klorbenzen, nitrobenzen gibi kaynama noktası yüksek çözücüler içerisinde ısıtılması veya magnezyum porfirazindeki magnezyumun asit kullanılarak uzaklaştırılması ile elde edilmektedirler [7,8]. Günümüzde ikinci yöntem yaygın olarak kullanılmaktadır. Magnezyum porfirazinler maleonitrillerin, magnezyum talaşının alkollerle ısıtılmasıyla oluşturulan magnezyum alkoksit ile ısıtılmasıyla ya da daha düşük bir verimle süksinoimidinlerin magnezyum format ile ısıtılmasıyla elde edilirler (Şekil 2.3). Metalli porfirazinlerde genellikle metalsiz porfirazin ile ilgili metal tuzunun reaksiyonundan elde edilmektedir.



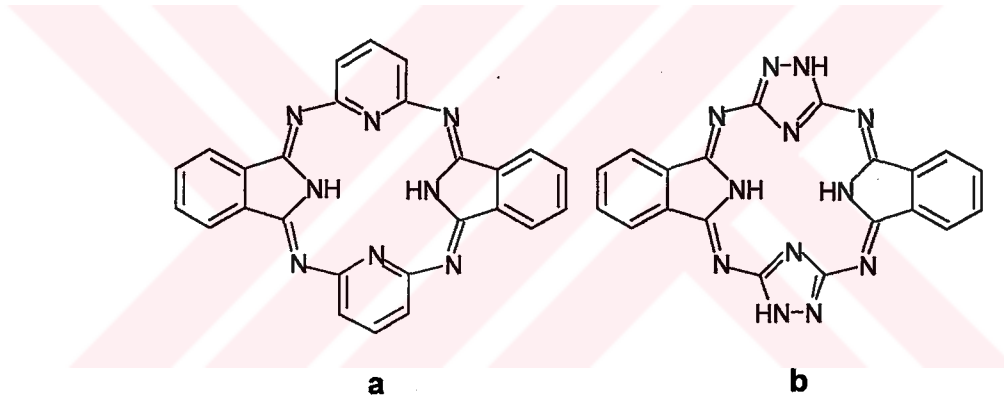
Şekil 2.3 Metalsiz Porfirazin Sentezi

Genel olarak porfirazinler fonksiyonel boya olarak kullanılırlar. Ayrıca radyoelektronikte, lazer teknolojisinde, mikro elektronikte kullanılmaktadırlar.

2.4 Hemiporfirazinler

Hemiporfirazinler birbirine azot atomları ile bağılı iki pirol ve iki heteroaromatik üniteden oluşan ftalosiyanin benzeri makrosiklik bileşiklerdir. İlk olarak 1952 yılında Elvidge ve Linstead tarafından 1,3-diiminoizindolin ve 2,6-diaminopiridinin kondenzasyonu sonucu elde edilmiştir (Şekil 2.4). Elde edilen bu yeni makrosiklik yapı 20 π elektronu içermekte ve ftalosiyaninden oldukça farklı özellikler göstermekteydi. İki yıl sonra Linstead diamino bileşiğini değiştirmek suretiyle literatüre birçok yeni hemiporfirazin örneği kazandırmıştır. Bu bileşikler termal olarak çok kararlı bileşiklerdir. Ayrıca iminik (Schiff Bazı) özelliklerinden dolayı asidik ortamda oldukça labil özellik göstermektedirler [9].

Hemiporfirazin konusunda yapılan çalışmalar ağırlıklı olarak bunların sentezlenmesi ve elektriksel iletkenlik, nonlinear optik özelliklerinin incelenmesi üzerinedir.



Şekil 2.4 a) Hemiporfirazin b) Triazolohemiporfirazin

2.5 Ftalosiyaninler

Ftalosiyanin (Pc) grubu maddelerin ilki 1907 yılında Londra' da ftalimid ve asetanhydritten *o*-siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmiş, kuvvetli oksitleyici reaktifler dışında ısı, ışık ve kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı araştırmacıları bu konuda çalışmaya itmiştir. Ftalosiyaninler kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400-500 °C ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C den önce bozunmaz. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Yalnızca kuvvetli yükseltgenlerin etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makro halka bozunur.

Ftalosiyaninleri süblimleştirmek kolaydır, böylece çok saf ürünler elde edilir. Ftalosiyaninler periyodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsiyle kompleks oluşturabilmektedirler. Metal iyonu türünün fizikokimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır.

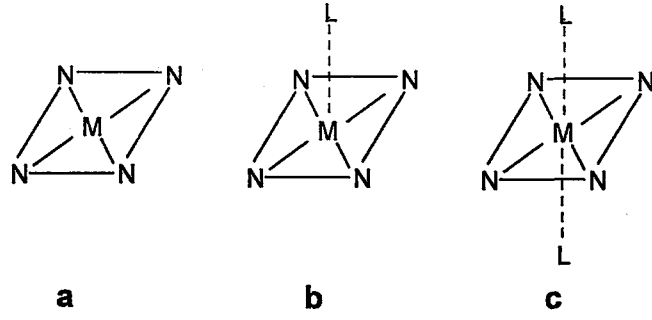
Ftalosiyaninlerin periferik pozisyonlarına çeşitli sübstitüentlerin takılmasıyla, farklı özellikler kazandırılmıştır. Prior tarafından yapılan bir inceleme sonucunda 134 uygulama alanı olduğu tespit edilmiştir. 1963- 1975 yılları arasında bu rakama 800 değişik uygulama alanı eklenmiş olması (Moser, 1983) günümüzde bu rakamın hangi boyutlara ulaştığının göstergesi olarak kabul edilebilir.

Mavi ve yeşil renklerin tonlarında elde edilen ftalosiyaninler ilk yıllarda olduğu gibi günümüzde de matbaa mürekkepleri, plastik, alüminyum, sentetik elyafın renklendirilmesinde, duvar boyacılığında tekstilde baskı boyamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Kükürdün ve hidrokarbonların yükseltgenmesinde, yakıt pillerinde, hidrojenasyon olaylarının katalizlenmesinde olduğu gibi katalitik uygulamaları yanında tıpta, yarı iletken olarak, sıvı kristal olarak, lazerlerde, yağlayıcı maddelerde ve benzeri alanlarda kullanılabilir olması ftalosiyanin bileşimini oldukça ilginç kılmaktadır.

2.5.1 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Metalli ftalosiyanin molekülü D_{4h} simetrisindedir. Çeşitli moleküllerin aksel olarak metale bağlanmasıyla kare düzlemsel yapı, beş koordinasyonlu piramit yapıya ya da altı koordinasyonlu sistemlere dönüşür (Şekil 2.5).

Ftalosiyaninlerin eldesinde aromatik *o*-dikarboksilli asitler ya da bu asitlerin amid, imid, nitril türevleri başlangıç maddeleri olarak kullanılır. Karboksil gruplarının doymamış aromatik gruba direkt bağlı olması, karboksil ve siyano gruplarını taşıyan karbon atomlarının arasında çift bağ bulunması gereklidir. Ftalosiyanin molekülü dört iminoizindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır.



Şekil 2.5 Ftalosiyanin Molekülünün Geometrik Yapısı

- a) Kare Düzlemsel, dört koordinasyonlu
- b) Kare Piramit, beş koordinasyonlu
- c) Oktahedral, altı koordinasyonlu

Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı 1.35 °A olan boşluk çapından büyük ya da küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır.

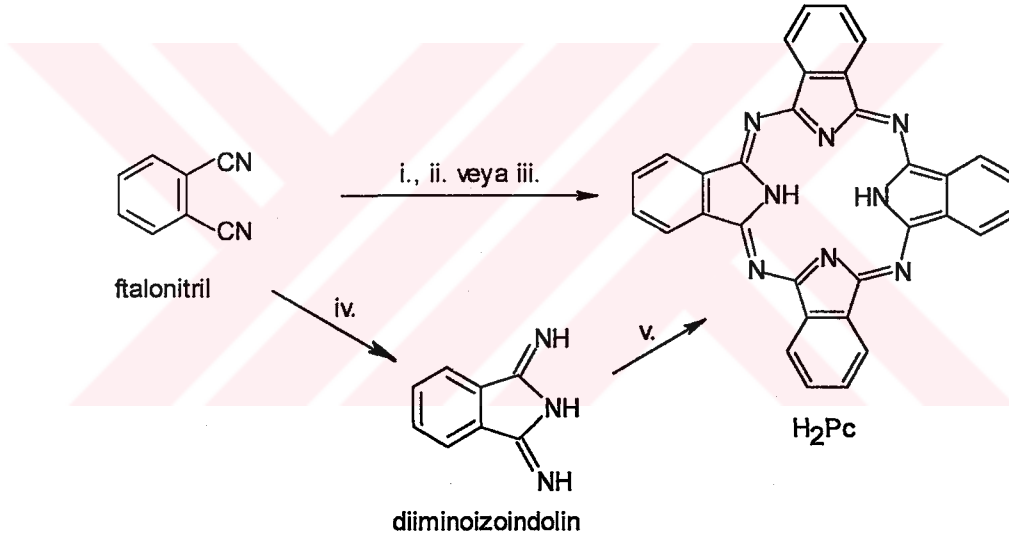
Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundurur ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyonu sonucunda metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Vakumda 400-500 °C de bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden HNO_3 dışında anorganik asitlerle reaksiyonunda bir değişiklik olmaz.

Bütün ftalosiyaninler HNO_3 ve KMnO_4 gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler. Metallik ftalosiyaninler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yaparlar.

2.5.2 Sübstitüe Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri

2.5.2.1 Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi

Ftalosiyanin sentezinde en yaygın olarak kullanılan çıkış maddesi ftalonitrildir (1,2-disiyanobenzen). Ftalonitrilin hidrokinonun erime noktasındaki siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) elde edilebilir. Benzer olarak ftalonitrilin n-pentanol içerisinde 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) varlığında siklotetramerizasyonu sonucu H_2Pc elde edilebilir. İlave olarak, metalsiz ftalosiyanin ftalonitrilin n-pentanol içerisinde çözünmüş lityum metali çözeltisi ile kaynatılması sonucu da elde edilebilir. Metalsiz ftalosiyanin elde edilmesinde kullanılan diğer bir çıkış maddesi de diiminoizoindolindir. Diiminoizoindolin ftalonitrilin amonyakla reaksiyonundan elde edilir. Diiminoizoindolinden H_2Pc 'ye daha ılımlı koşullarda geçilebilir (Şekil 2.6).

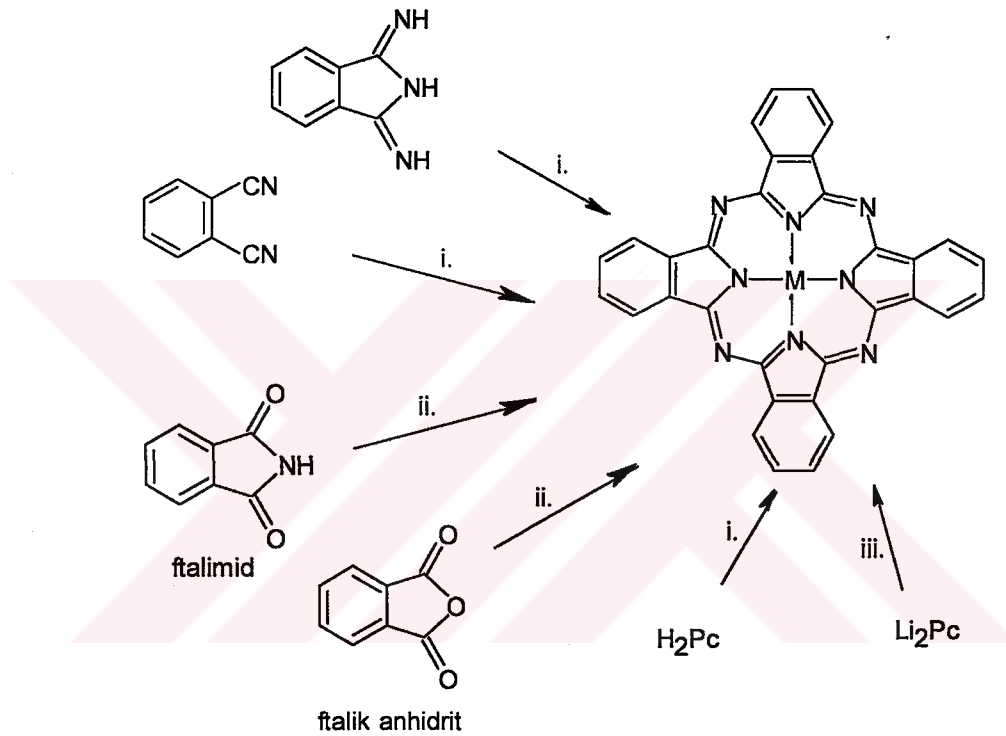


Şekil 2.6 Metalsiz Ftalosiyanin sentezi: i. lityum, pentanol ve hidroliz ii. hidrokinon ile eritme iii. DBU ile pentanolde kaynatma iv. amonyak, metanol, sodyum metoksit v. Yüksek kaynama noktasına sahip alkolde kaynatma.

2.5.2.2 Metal İçeren Ftalosiyanin Sentezi

Metal içeren ftalosiyaninler (MPc) ftalonitril veya diiminoizoindolin ile metal veya metal tuzlarının reaksiyonundan elde edilebilir. İlave olarak ftalik anhidrit veya ftalimidin, inert bir çözücü içerisinde amonyum molibdat katalizörü yardımıyla metal tuzu ve üre ile reaksiyonlarından sentezlenebilir. Alternatif olarak metalsiz ftalosiyaninlere metal ilavesi veya lityum gibi (Li_2Pc) metal içeren ftalosiyaninlerin

uygun şartlarda metalinin başka bir metalle yer değiştirmesinden metalli ftalosiyanimler elde edilir. Li_2Pc kompleksinin aseton ve etil alkolde çözünmesinden dolayı metalli ftalosiyanimin sentezi için kullanılması avantajlıdır ve çözünür olmayan metallo ftalosiyanim ürünü, metal-iyon yerdeğiştirme reaksiyonu tamamlanmasıyla kolayca elde edilir. Yukarıda belirtilen sentez yöntemlerinin hepsinde, reaksiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Çözücü olarak genellikle n-pentanol, n-hekzanol, kinolin gibi yüksek kaynama sıcaklığına sahip çözücüler kullanılmaktadır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Metalli Ftalosiyanimin Sentezi: i. yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerde (kinolin gibi) metal tuzları ile birlikte kaynatma ii. yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerde üre ve metal tuzları ile kaynatma iii. metal tuzlarıyla etanolde kaynatma.

2.5.3 Ftalosiyanimlerin Saflaştırılması İçin Uygulanan Metodlar

Süstitüe olmayan ftalosiyanimler süblimasyon veya konsantre sülfürik asit içerisinde çözme ve bunu takiben buzlu suda çöktürme ile saflaştırılabilir. Bu klasik metodlar ftalosiyanimlerin saflaştırılması için uygulanabilir, çünkü ftalosiyanimler asit ve ısıya

dayanıklıdır. Su ve organik çözücüler kullanılarak basit yıkama ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir.

Çözünürlüğü artırılmış sübstitüe ftalosiyaninlere diğer organik bileşiklere uygulanan daha yaygın saflaştırma yöntemleri uygulanabilir. Genellikle saflaştırma için alumina veya silikajelin sabit faz olarak kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği uygulanabilir. Kristallendirme ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir. Bazı durumlarda sübstitüe olmamış ftalosiyaninler için uygulanan metodlar da uygulanmasına rağmen molekül ağırlığı arttıkça termal kararlılık düşer ve süblimasyon yapmak zorlaşır. Sübstitüe ftalosiyaninlerin aside karşı dayanıklılıkları azaldığı için sülfürik asitle saflaştırma genellikle önerilmez.

2.5.4 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

Ftalosiyaninlerin ticari alandaki kaliteli bir ürün olmaları üç faktöre dayanır. Birincisi, güzel ve parlak mavi, yeşil renklere sahip olmaları; ikincisi, olağanüstü kimyasal kararlılıklarıdır. Bakır ftalosiyanin 580 °C de değişmeden süblimleşir ve konsantre sülfürik asitte bozunmadan çözünür. Ayrıca bu teknik ile saflaştırmada yapılır. Üçüncü faktör ise, ışığa karşı oldukça dayanıklı olmalarıdır. Ftalosiyanin bileşiklerinin başlıca uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

2.5.4.1 Boya

Imperial Chemical Industries çalışanları ilk bulunuş yıllarında ftalosiyaninin çok üstün pigment özelliği olduğunun hemen farkına varmışlardır. Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismiyle bakır ftalosiyanin ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfürik asitten yeniden çöktürme ile α - tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanin pigmentinin parlaklığı artırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β - tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyaninler kullanılmıştır. Kısa süre sonra sülfolanmış ftalosiyaninler suda çözünür boyalar olarak tekstilde kullanılmaya başlamıştır [10].

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyaninler tekstil dışında inkjet dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyarmadde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanin üretilmektedir.

2.5.4.2 Katalizör

Özellikle redoks aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyanınlar birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanın katalizörünün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyanın katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizörün geri kazanımının kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır.

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt pillerinin geliştirilmesi amacı ile oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrodları yerine metalli ftalosiyanın ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır [11].

Ftalosiyanın bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallerle ftalosiyanın oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyanınlar heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem MeroX işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanın bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyanınlar özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir [11].

Kobalt ftalosiyanınli elektrodlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbonmonokside daha sonra da karbonmonoksitin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, kalay ftalosiyanın ile kükürtdioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür sülfonik asit süstitüe demir ftalosiyanın kullanılarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır [11].

2.5.4.3 Fotodinamik Terapi

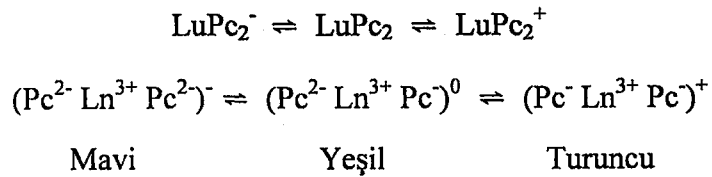
Fotodinamik tedavi, tümör teşhisi ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırııcı bir yöntemdir. Bu yöntemde süstitüe olmuş ftalosiyanın kompleksleri fotoalgılayıcı olarak kullanılır. Fotoalgılayıcı maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışını ile aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımakta iken uyarıldığında oluşan singlet oksijen spinleri birbirine zıt iki elektron bulundurur ve temel haldekinden daha yüksek enerjili ve kısa ömürlü olur.

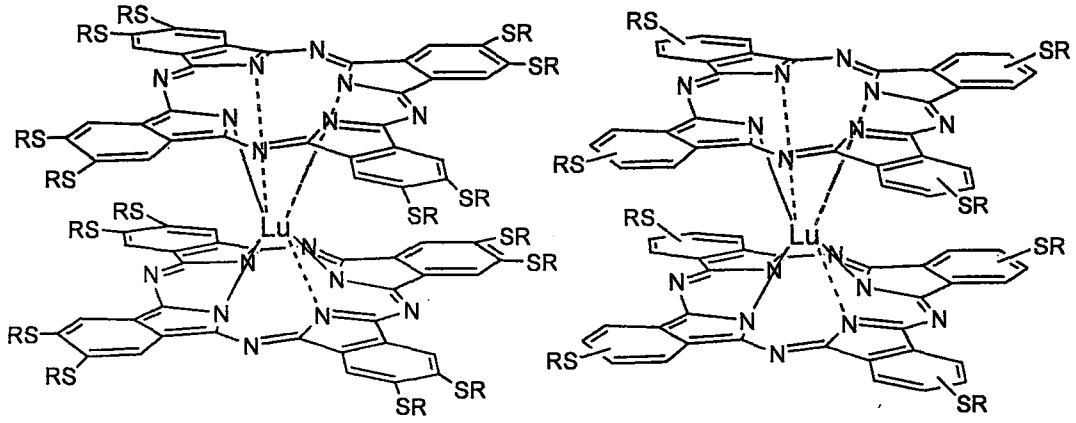
Porfirin ve ftalosiyenin absorpladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olması bazı sınırlamalar getirmektedir. Fototerapi uygulanan hastanın kendini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir. Vücuda verilen fotoalgılayıcı maddenin vücutta yayılmasını önlemek için isotiyosiyanat grupları bulunduran yeni fotoalgılayıcı maddeler sentezlenmiştir. Bu yeni tip maddeler kanser hücrelerine uygun olarak seçilen antikorun amin gruplarına bağlanmakta ve böylece fotoalgılayıcı antikor ile adreslenmektedir. Fotoalgılayıcı bağlanmış antikor vücuda verildiğinde bütün vücuda yayılmadan tümör hücrelerinde toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında oluşan singlet oksijen kanserli hücreleri yok eder. Böylece hasta güneş ışığı almış olsa bile diğer hücrelerde bir hasar olmaz [12].

2.5.4.4 Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir.

Ftalosiyenin türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyenler nadir toprak metallerinin (lantanidler) bisftalosiyenin bileşikleridir (Şekil 2.8). Bu komplekslerin direkt sentezleriyle genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 olan mavi bir ürün elde edilebilir. Bu nötral ürün LnPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgenme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{1-}]$ anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyenin halkasındaki π -elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde gösterilebilir [13]:





Şekil 2.8 Okta ve Tetra Sübstitüe Lutesyum Bisftalosiyanın

2.5.4.5 Optik Veri Depolama

Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır [14]. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile ftalosiyanınlar, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilen ftalosiyanın malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir [13].

2.5.4.6 Kimyasal Sensör Yapımı

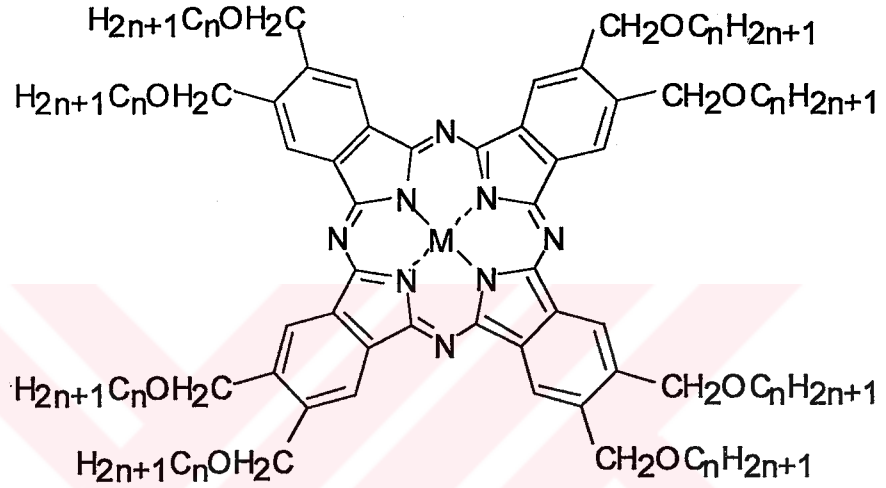
Ftalosiyanınlar ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azot oksitler (NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar [15].

2.5.4.7 Sıvı Kristal

Ftalosiyanın metal kompleksleri diskotik metallomezogenler arasında en fazla çalışılmış konulardan birisidir. Tetrakarboksilik asit sübstitüe ftalosiyanınin sodyum tuzunun liyotropik mezomorfizminin 1979 yılında rapor edilmiş olmasına rağmen bu sınıfın ilk termotropik bileşiği 1982 yılında J. Simon tarafından sentezlenmiştir [16]. Sıvı kristal ftalosiyanınlere olan ilgi bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma

potansiyellerinden kaynaklanmıştır (İletken zincirler diskotik mezofaz kolonlarından oluşturulabilir).

Ftalosiyaninler çok çeşitli metal iyonları ile kararlı kompleks oluşturabilme özelliğine sahiptirler. Sekiz dodesiloksimetil yan zinciri ile sübstitüe edilmiş, metalli veya metalsiz ftalosiyenin türevleri çok geniş sıcaklık aralıklarında mezofaz özellik gösterirler (Şekil 2.9) [16,17]. X-ışını kırınımı verileri bu moleküllerde merkez atomundan bağımsız olarak 31 Å° luk sabit tabaka parametreli iki boyutlu bir hekzagonal yapıyı gösterir.



M	n	Mezomorfik Özellikler (°C)		
2H	12	K	79	$D_{hd} \sim 260$ I
Cu	12	K	53	$D_{hd} > 300$ I
Zn	12	K	78	$D_{hd} > 300$ I
Mn	12	K	44	$D_{hd} \ 280$ I
Pb	12	K	-12	$D_{hd} \ 125$ I
Sn(OH) ₂	12	K	59	$D_{rd} \ 95$ (su kaybı) 114 (polimerizasyon)

Şekil 2.9 Dodesiloksimetil Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sıvı Kristal Özellikleri

Alkoksimetil ($CH_2OC_nH_{2n+1}$) sübstitüe ftalosiyeninato Pb(II) kompleksleri $n=8$ ve 12 olduğunda oda sıcaklığında kararlı olan bir hekzagonal kolonlar mezofaz oluştururlar. Bu nedenle kurşun iyonunun varlığı ciddi bir şekilde sıvı kristal ftalosiyeninlerin faz geçiş sıcaklıklarını düşürür [18]. X-ışını kırınımı verileri $n=12$

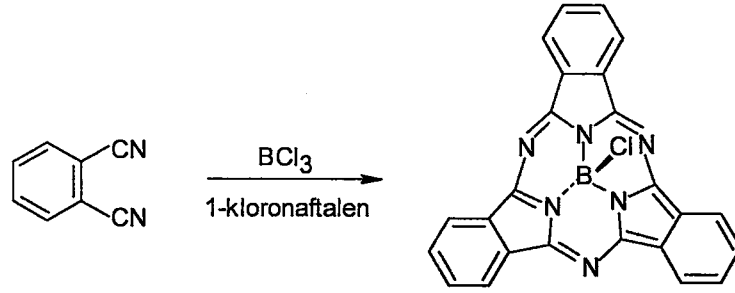
bileşiğı için kolonlar arası mesafenin 31 Å olduğunu göstermektedir. Bu veriler aynı zincire sahip diğer ftalosiyanın komplekslerinde bulunmuş kolonlar arası mesafelerle tam bir uyum içerisinde. Benzer Sn(II) kompleksleri kararlı değildir. Bu kompleksler havada direkt olarak dihidroksi kalay(IV) bileşiğine dönüşmektedir. Okside edilmiş bu bileşik saf olarak Sn(II) kompleksinin hidrojen peroksit ile reaksiyona sokulması ile elde edilmiştir [19]. Bu bileşik rektangular (dikdörtgen) kolonlar mezofazı ve daha yüksek sıcaklıklarda büyük ihtimalle su kaybına bağlanabilen başka bir faz gösterir. Değişik ftalosiyanın metal komplekslerinin geçiş sıcaklıkları karşılaştırılırken; erime noktaları (kristalden sıvı kristale geçiş) için $Pb < Mn < Cu < Sn(OH)_2 < Zn = 2H$ ve berraklaşma noktaları (sıvı kristalden sıvıya geçiş) için ise, $Sn(OH)_2 < Pb < 2H < Mn < Cu = Zn$ sıraları tespit edilmiştir.

2.5.5 Ftalosiyanın Türleri

2.5.5.1 Subftalosiyanınlar

Subftalosiyanınlar ilk defa 1972 yılında Meller ve Osska tarafından ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 2.10) [20]. Subftalosiyanınlar ftalosiyanınların en düşük homologlarıdır.

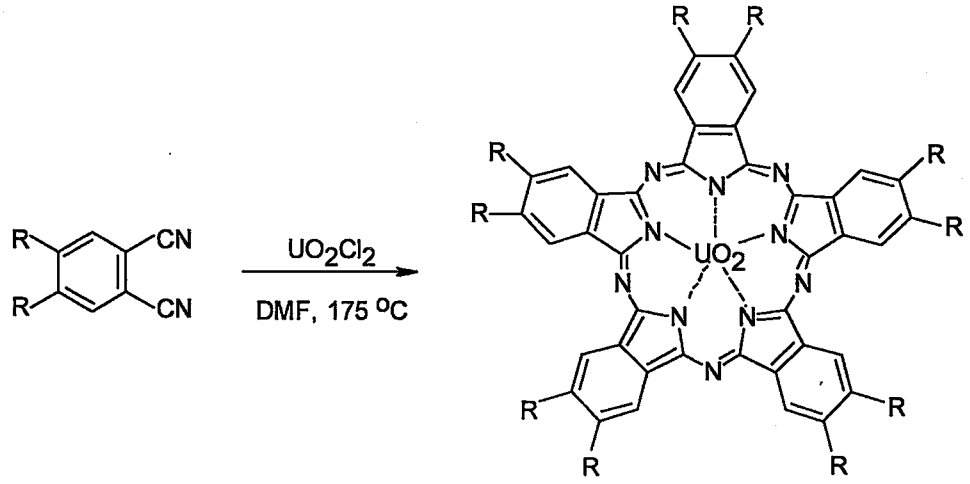
Subftalosiyanınlar delokalize olmuş 14- π elektronu ihtiva eden sistemler olduklarından UV-VIS bölgesinde şiddetli absorpsiyon pikleri verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır ve Soret ile Q bandına benzer absorpsiyon pikleridir. Subftalosiyanınların diğer bir türü de subnaftalosiyanınlardır. Subnaftalosiyanınlar delokalize olmuş 20- π elektronu içeren konjuge sistemlerdir. Subnaftalosiyanınlar de UV-VIS bölgesinde 276 ve 651 nm' de Soret ve Q bandı benzeri pikler verirler. Gerek subftalosiyanınlar gerekse de subnaftalosiyanınlar hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli maddelerdir. Subftalosiyanınların kristal yapıları aydınlatılmış olup 'kase' biçimindedir. Subftalosiyanınlar diğer ftalosiyanınlar gibi olağanüstü optik ve elektriksel özellikler gösterirler.



Şekil 2.10 Subftalosiyanin Sentezi

2.5.5.2 Süperftalosiyaninler

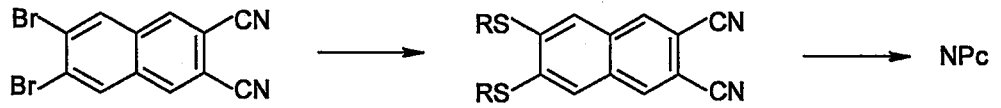
Susuz uranyum klorürün, ftalonitril ile olan reaksiyonu siklik yapıda dört alt birimli normal ftalosiyanin kompleksi oluşumuyla sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis (2-iminoizindol) kompleksi yani süperftalosiyanin elde edilir. Süperftalosiyaninler 22- π elektrona sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu tarz ftalosiyaninler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hekzagonal bipiramidal geometride azot atomlarıyla koordine olması ile oluşur. X-ışını kırınım çalışmaları, uranyum atomunun pentagonal bipiramidal yapıda ortalama 0.20 °A'luk bir sapma ile ftalosiyanin çekirdeğindeki beş azot atomu ile koordine halde bulunduğunu gösterir. Süperftalosiyaninlerin elektronik spektrumlarında 914 nm'de bir band, 810 nm'de bir omuz ve 420 nm'de tekrar bir band gözlenir. Bu bandlar diğer ftalosiyanin türlerinde gözlenen Soret ve Q bandlarının analoglarıdır. Sübstitüe süperftalosiyaninler, kuru DMF veya kinolin içerisinde sübstitüe ftalonitril ile susuz uranil klorürün siklopentamerizasyonu ile sentezlenebilir (Şekil 2.11). Ürün izomer karışım halinde elde edildiğinden reaksiyon verimi çok düşüktür.



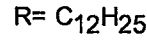
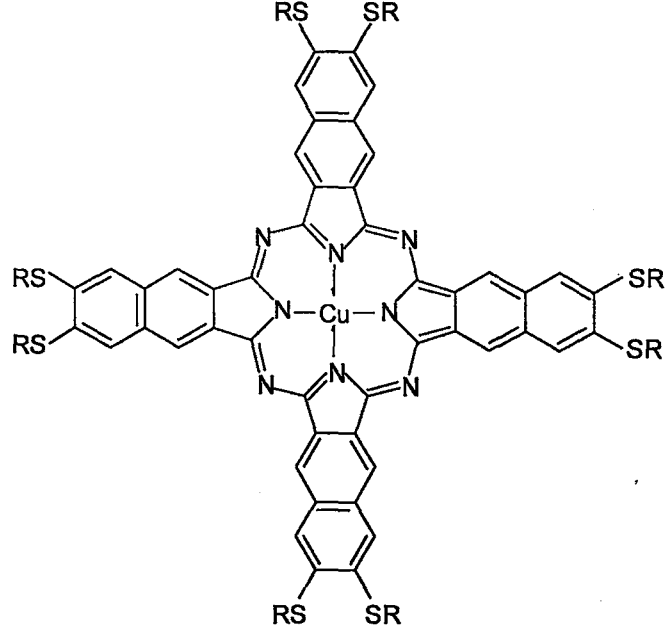
Şekil 2.11 Sübstitüe Süperftalosiyanin Sentezi

2.5.5.3 Naftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin diğ er bir türevi de naftalosiyaninlerdir (NPc) (Şekil 2.12) [21]. Naftalosiyaninler her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının ilave edilmesiyle oluşurlar ve elektronik spektrumunda yaklaşık 740-780 nm’de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. Naftalosiyaninler genellikle koyu yeş il renkte kristalin bileşiklerdir. Kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar. Naftalosiyaninler ilave π -elektron sistemleri nedeni ile oldukça ilgi çekici bileşiklerdir (Şekil 2.13). İlave π -elektron sitemi NPc’lerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, fotoiletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler [22,23].



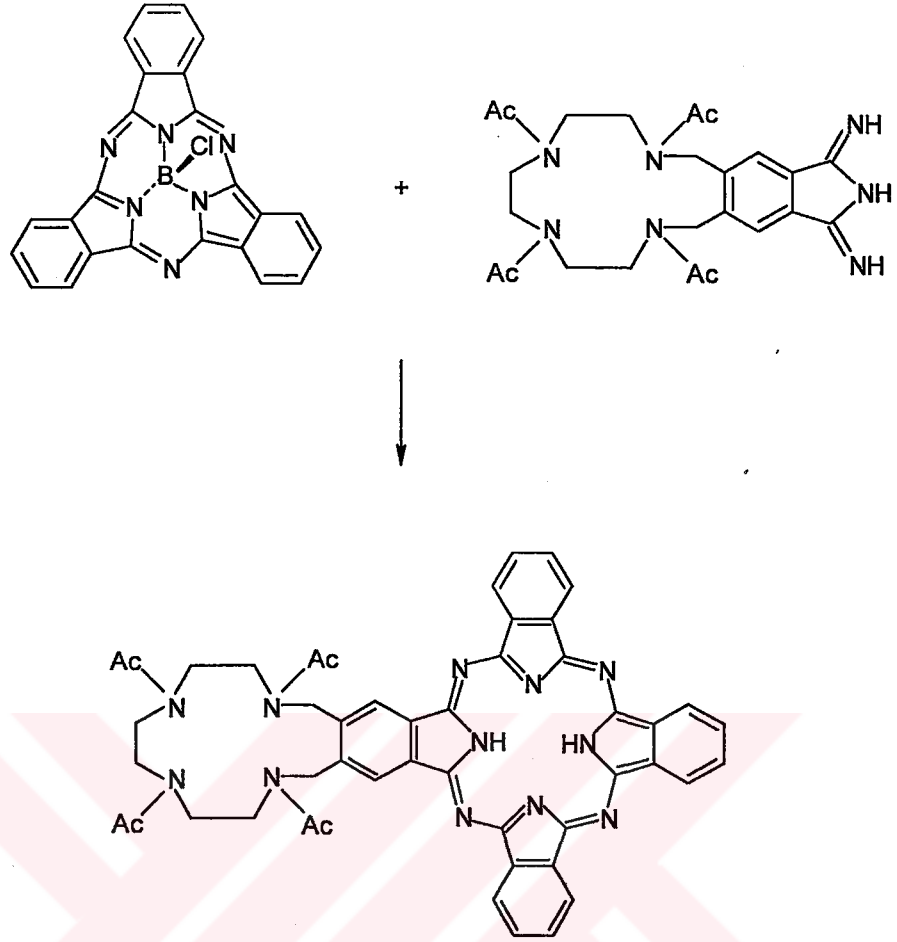
Şekil 2.12 Sübstitüe Naftalosiyanin Sentezi



Şekil 2.13 Tiyoalkil Sübstitüe Naftalosiyenin

2.5.5.4 Asimetrik Ftalosiyeninler

Asimetrik ftalosiyeninlerin non-lineer optik, fotodinamik terapi gibi alanlarda kullanımı, bu tip ftalosiyeninlerin son yıllarda önem kazanmasına ve üzerinde yoğun çalışmalar yapılmasına neden olmuştur. Asimetrik ftalosiyeninler iki veya daha fazla farklı ftalonitril türevlerinin kondenzasyonu ile izomer karışımları halinde elde edilirler. Ancak bu izomerleri birbirinden ayırmak oldukça güçtür. Genel olarak dört farklı sentez yöntemi vardır. İlk yöntem, iki farklı sübstitüe grup içeren ftalonitrilin veya iminoizoindolinin farklı oranlarda muamele edilerek reaksiyonun gerçekleştirilmesidir [24]. İkinci yöntemde asimetrik ftalosiyeninler, fonksiyonel grup içeren herhangi bir polimer zincirine bağlanan bir ftalonitril ile farklı bir fonksiyonel grup içeren diğer bir ftalonitrilin kondenzasyonu yoluyla oluşur. Oluşan ftalosiyeninler polimer zinciri üzerinde kalabildiği gibi, serbest hale getirmekte mümkün olabilmektedir [25]. Üçüncü yöntemde, ftalonitrilin bor halojenürler ile kondenzasyonu sonucu, bor atomunun üç ftalonitril ile halka oluşturmasıyla elde edilen ve subftalosiyenin adı verilen [20] bir makrosiklik molekül kullanılır. Örnek olarak subftalosiyenin tetraaza halkası içeren iminoizoindolin ile reaksiyonu verilebilir (Şekil 2.14) [26].



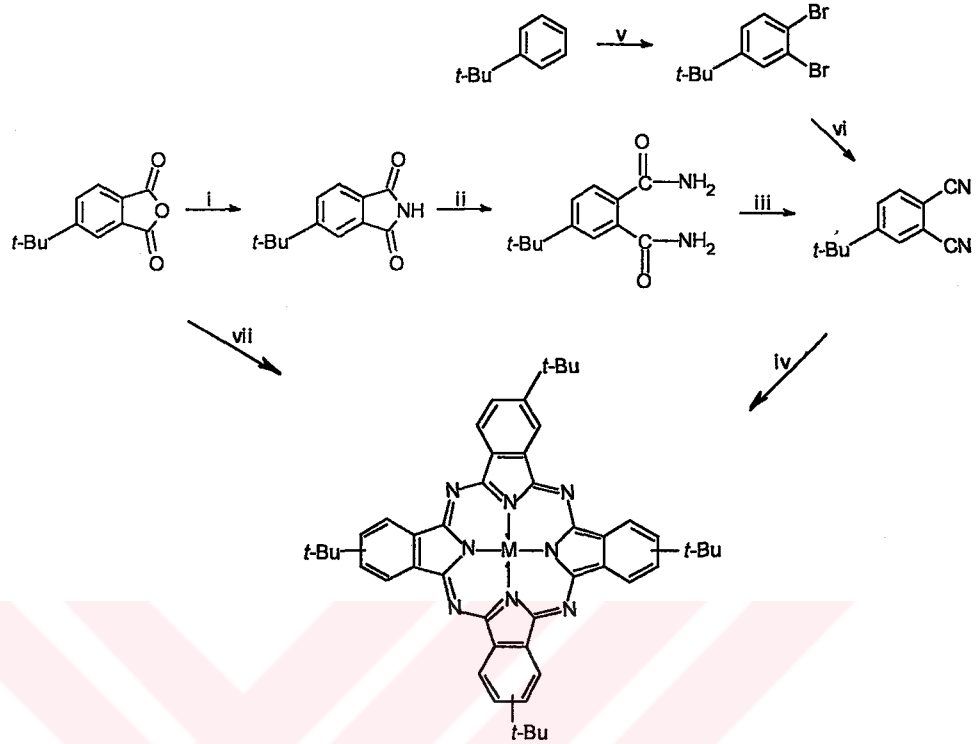
Şekil 2.14 Subftalosiyenin Üzerinden Asimetrik Ftalosiyenin Sentezi

Dördüncü asimetrik ftalosiyenin sentez yönteminde ise, herhangi bir iminoizoindolinin 1,3,3-trikloroizoindolin ile reaksiyonu sonucunda yarı simetrik bir ftalosiyenin sentezi gerçekleştirilir [27].

2.5.5.5 Tetra Sübstitüe Ftalosiyeninler

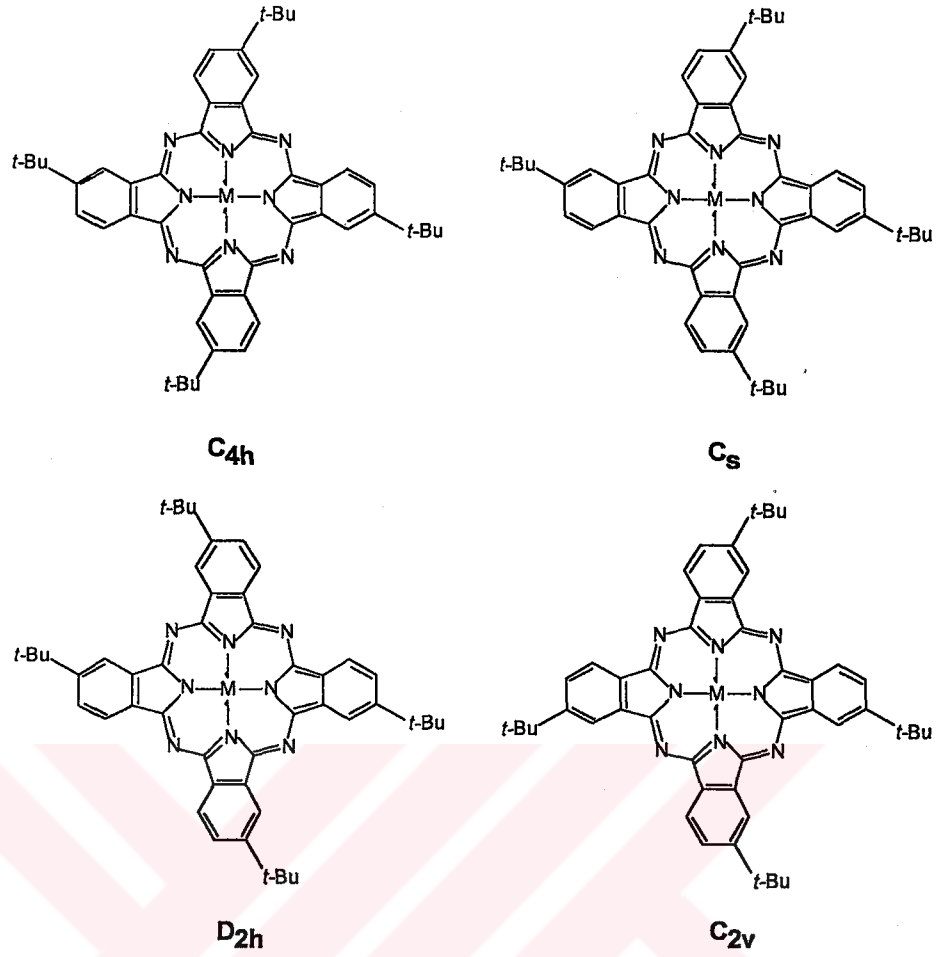
Tetra-*tersiyer*-bütil ftalosiyenin (MPc-*t*-tb) en yaygın çalışılan tetra sübstitüe ftalosiyenin türevidir. Bunun nedeni ise dört tane hacimli sübstitüent içermesinden dolayı organik çözücülerin çoğunda yüksek çözünürlüğe sahip olmalarıdır. İlave olarak, *tersiyer*-bütil grupları ftalosiyenin sisteminin moleküler davranışı üzerinde minimal elektronik etkiye sahiptir. İlk kez Şekil 2.15’de gösterilen sentez yolu kullanılarak Lukyanets’in grubu tarafından sentezlenmiş [28] ve bu sentezlere ilaveler 1982’de Hanack ve arkadaşları tarafından da yapılmıştır [29]. Alternatif

olarak daha kısa sentez yolu Şekil 2.15 v, vi ve vii'de verilmiştir [30,31]. 4-tertiyer-bütülfaloniitril, $H_2Pc-t-tb$ ve bazı metal türevleri ticari olarak da mevcuttur.



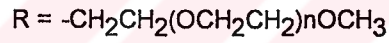
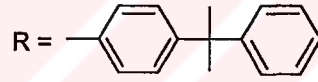
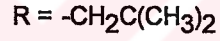
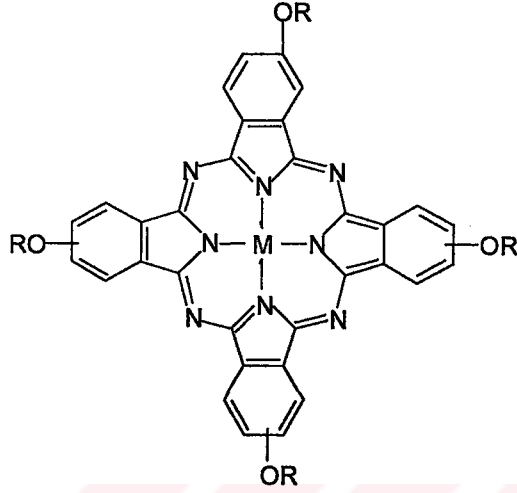
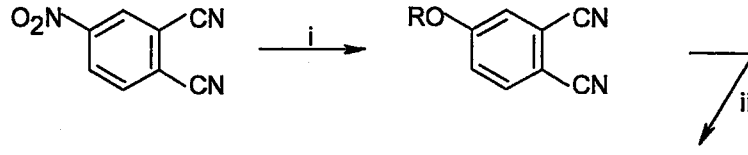
Şekil 2.15 $MPc-t-tb$ 'nin sentezi: i. Üre, ısı. ii. Amonyak. iii. Fosforpentaklorür kullanılarak dehidratasyon. iv. ftaloniitril siklotetramerizasyonu. v. Demir katalizör ve brom kullanılarak bromlama. vi. $CuCN$, DMF , kaynatma. vii. Metal tuzu ve üre ile eritme.

Genellikle $MPc-t-tb$ gibi tetra sübstitüe ftalosiyeninler D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} , ve C_s simetrilerinde dört izomer karışımı olarak sentezlenirler (Şekil 2.16). Bu izomerlerin ayrılması için kromatografi teknikleri kullanılarak düşük verimle saf maddeler elde edilebilir [32]. İzomerlerin varlığı kristal düzeninin dağılımını pozitif yönde etkiler ve dolayısıyla çözünürlüğü artırır; bununla birlikte eğer çok düzenli hacimli malzeme ya da ince film isteniyorsa dezavantajı vardır. İzomerik karışımlar 4-tertiyer-bütülfaloniitril gibi monosübstitüe başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonu esnasında oluşur, oysa simetrik 3,6- ve 4,5-disübstitüe ftaloniitriller tek izomerden oluşan sübstitüe ftalosiyenin ürünleri verirler.



Şekil 2.16 Tetra Sübstitüe Ftalosiyanınin (MPc-*t*-tb) Yapısal İzomerleri

Tetra sübstitüe ftalosiyanınlerin sentezinde kullanılan yaygın diğeri bir yol ise, ticari olarak mevcut 4-nitroftalonitrilin bir alkol ile yerdeğıştirme reaksiyonu (aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu) sonucu bir eter zinciri vasıtasıyla sübstitüe edilmiş ftalonitril hazırlanmasıdır (Şekil 2.17). Faydalı malzeme özelliklerine sahip pek çok tetra sübstitüe ftalosiyanınler bu yolla hazırlanır [33].

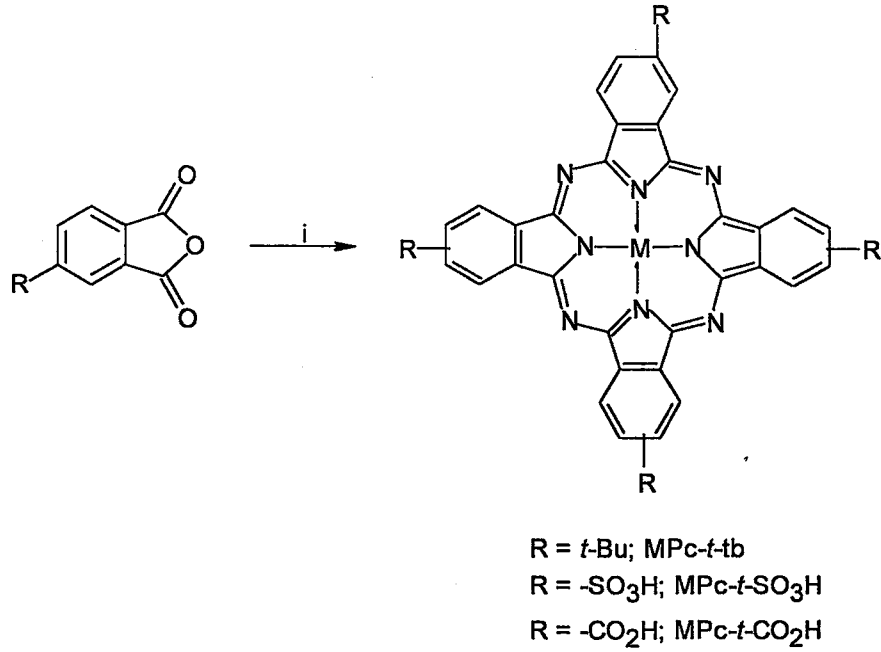


Şekil 2.17 Tetra Sübstitüe Ftalosiyenin Sentezi; Başlangıç Maddeleri ve Şartlar.

i. Alkol, susuz potasyum karbonat, DMF, 50 °C.

ii. Ftalonitril siklotetramerizasyonu.

Suda çözünen MPc-*t*-SO₃H ve MPc-*t*-CO₂H türevleri gibi tetra sübstitüe metal ftalosiyeninlerin sentezi için uygulanan bir başka yol ise sübstitüe edilmiş ftalik anhidritin template siklotetramerizasyonudur (Şekil 2.18) [34]. MPc-*t*-CO₂H uygun alkollerle esterleştirilebilir.

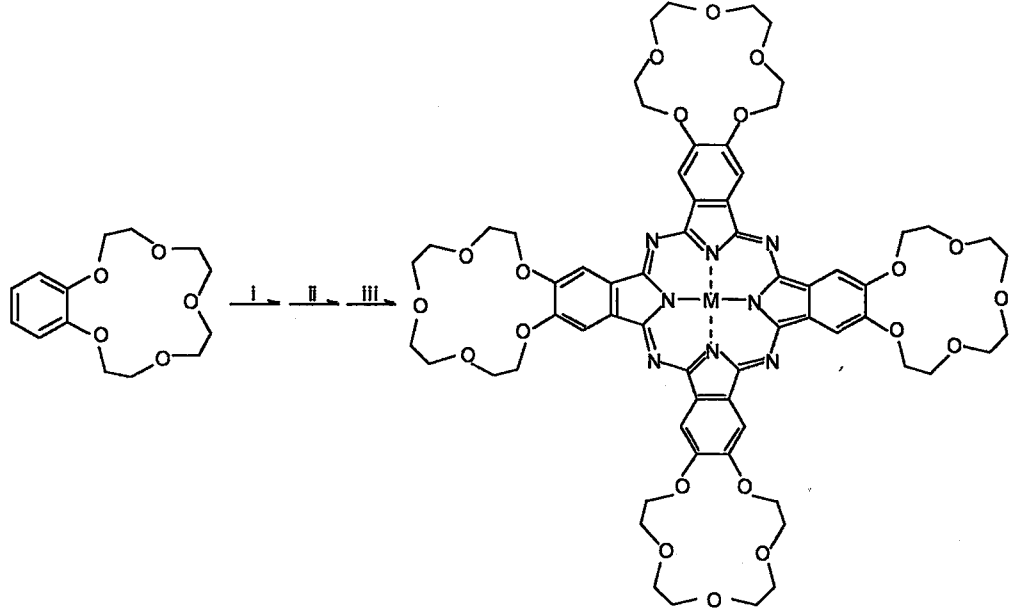


Şekil 2.18 Tetra Sübstitüe MPcs Sentezi için Ftalik Anhidrit Metodu; Başlangıç Maddeleri ve Şartlar. i. Üre ve metal tuzu ile eritme.

2.5.5.6 Okta Sübstitüe Ftalosiyeninler

Bu tek izomerli ftalosiyeninler 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilir. Bu tip ftalosiyeninlere ilginç bir örnek olarak sentezi ilk defa Prof. Dr. Özer Bekaroğlu ve grubu tarafından gerçekleştirilen taç eter sübstitüe ftalosiyeninler verilebilir (Şekil 2.19). Sentezlenen bu ftalosiyenin türevi bilinen ve çok kullanılan çözücülerde kolay çözünebilmektedir. Bu çözünürlük özelliği sayesinde spektrofotometrik ölçümleri de kolayca yapılabilmiştir. Taç eterli bakır ftalosiyenin aynı zamanda diskotik türde bir sıvı kristal fazına örnek oluşturmuştur [12,35-49].

Taç eter sübstitüe metalli ve metallsiz ftalosiyenin türevlerinin sentezi için benzo-15-crown-5'in dibromo türevinden yola çıkılmıştır. Taç eterlerin alkali metal tutma özelliklerinden faydalanılarak sulu fazdan organik faza metallerin geçiş ölçümleri yapılmış ve K^+ iyonunu seçimli olarak tuttuğu gözlenmiştir.



Şekil 2.19 15-crown-5 Süstitüe Ftalosiyanin sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar:

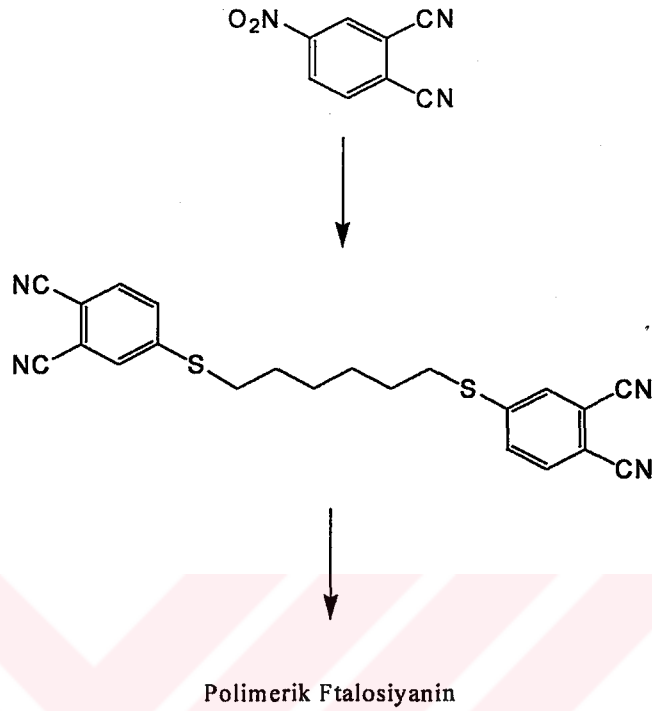
- i. Brom, CH_2Cl_2 , 0 °C. ii. CuCN , DMF, 150 °C.
- iii. Ftalonitril siklotetramerizasyonu.

2.5.5.7 Polimerik Ftalosiyaninler

Polimer tarzındaki ftalosiyaninlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyanin türlerine kıyasla oldukça büyüktür ve polimerik tarzdaki ftalosiyaninlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili yayınların sayısı da diğer ftalosiyanin türlerine oranla oldukça azdır (Şekil 2.20) [50].

Polisiklopolimerizasyon reaksiyonunun olabilmesi için 1,2,4,5-tetrasiyanoobenzen gibi bifonksiyonel tetrakarbonitriller çıkış maddesi olarak kullanılır. Böylece polimer tarzında ftalosiyaninler elde edilir. Bu polimerler yaklaşık 500 °C'ye kadar oldukça iyi termal kararlılık gösterirler. Polimerik ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünmezler. Ancak bazen konsantre sülfürik 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 çözeltileri ile muamele edilerek saflaştırılırlar. Tetrakarbonitrillerden polisiklopolimerizasyon reaksiyonu esnasında yan ürün olarak poliizindolin ve

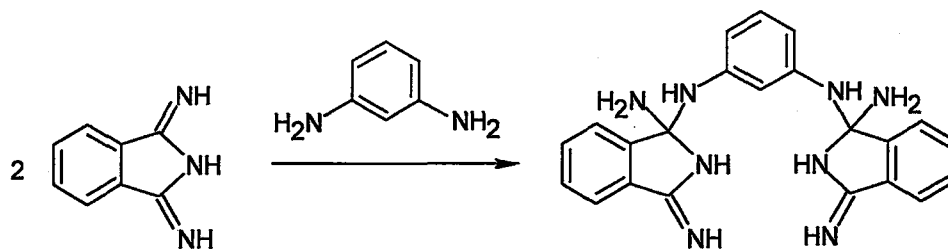
politriazin oluşabilir. Oluşan bu yan ürünler kovalent bağlarla ftalosiyanin yapısına alt birimler olarak bağlanır ve bu yapıdan ayrılamazlar.



Şekil 2.20 Polimerik Ftalosiyaninlerin Sentezi

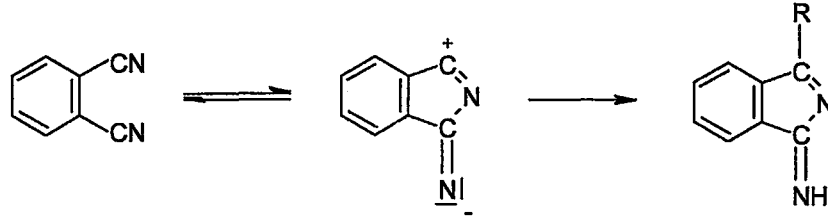
2.5.6 Ftalosiyaninlerin Reaksiyon Mekanizmaları

Ftalosiyaninlerin sentezlerinde kullanılan yöntemlerin bazılarında reaksiyon bilinen bir ara ürün üzerinden ilerlerken, çoğunda oluşum mekanizmaları net olarak bilinmemektedir. Ftalosiyanin oluşumunda model sayılabilecek bir ara ürün 1,3-diiminoizoidolin ile bir diaminin reaksiyonundan elde edilen stabil maddedir (Şekil 2.21).



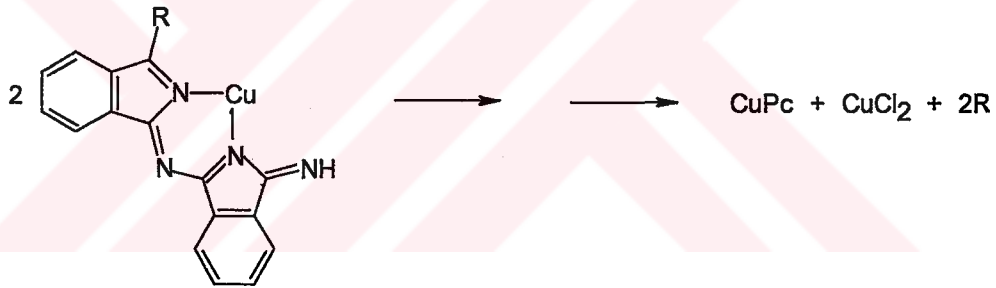
Şekil 2.21 Ftalosiyanin Oluşumunda Bir Ara Ürün

Gerek ftalonitrilden gerekse ftalikasitten üre ile ftalosiyanin sentezinde ara ürün olarak izoindolin ve poliizoindolinler oluşmaktadır. İlk kademede polar bir bileşikle dinitrilden bazik bir izoindolin oluşmaktadır (Şekil 2.22) [51].



Şekil 2.22 Ftalosiyanin Sentezinde Oluşan Ara Ürünler

Polar bileşik olarak amonyak, primer veya sekonder amin, karbonstülfür, hidrojenbromür veya alkoksit bileşikleri kullanılabilir. Daha sonra bu iminoizoindolinlerin bir metal varlığında kondenzasyonları sonucu halka sistemi oluşarak ftalosiyanin sentezi gerçekleşir (Şekil 2.23).

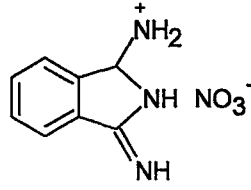


Şekil 2.23 Ftalosiyaninlerde Halka Oluşum Mekanizması

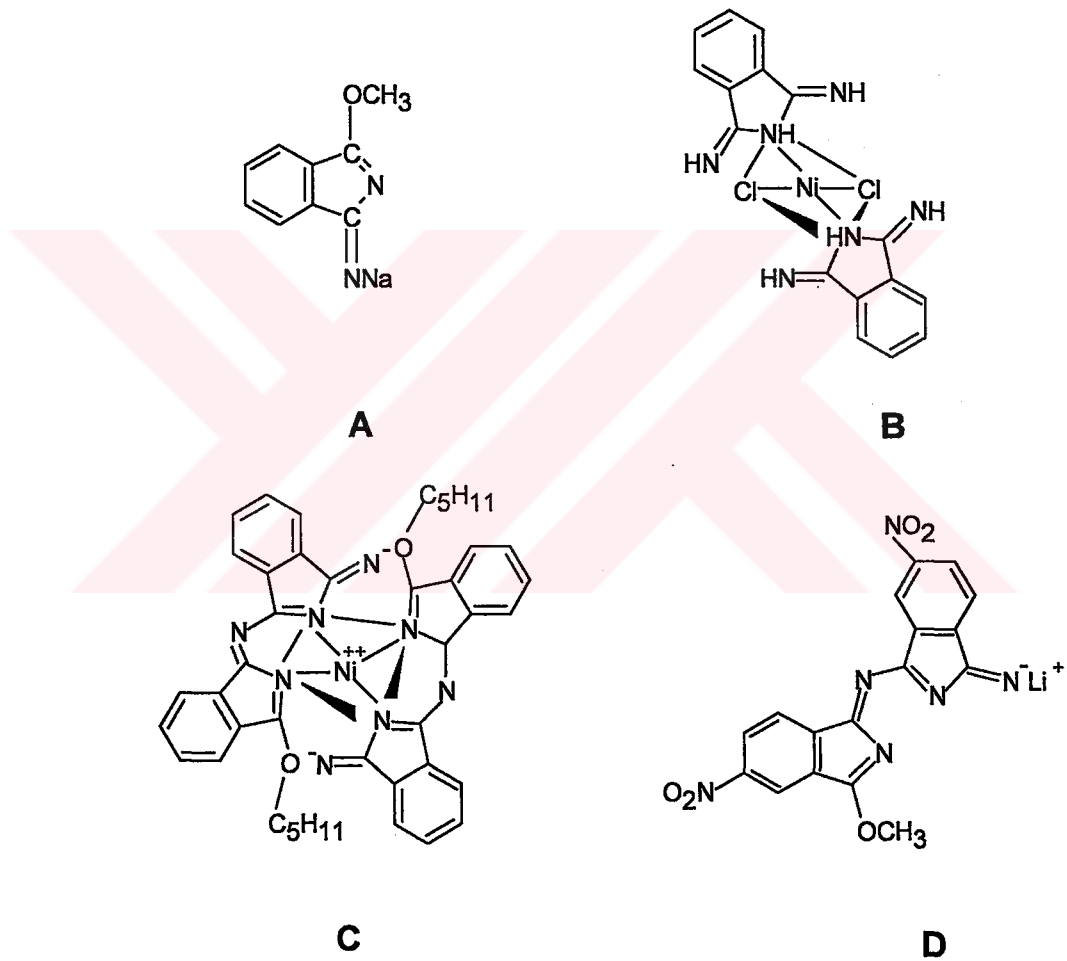
Yakın zamanda sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezinin 1,3-diiminoizoindolin ve sübstitüe ditiyoimid bileşiğinin kondenzasyonu sonucu oluşan bir ara ürün üzerinden yürüdüğü fikri ortaya atılmışsa da bu ara ürünler izole edilememiştir.

Bir ara ürün olan 1,3-diiminoizoindolinler nitrat tuzu olarak izole edilebilmektedirler (Şekil 2.24). Borodkin tarafından 1,3-diiminoizoindolin'in sıcak formamid içerisinde NiCl_2 ile nikelftalosiyaninin sentezinde ara ürün olarak metoksiiminoizoindolinin bir sodyum türevi izole edilmiştir (Şekil 2.25A). Daha sonra Hurley aynı reaksiyonda ara ürünler olarak nikel kompleksleri izole etmiştir (Şekil 2.25B,C). Son yıllarda ise

dimerik lityum tuzu (Şekil 2.25D) tetranitroftalosiyenin oluşumu için bir ara ürün olarak izole edilmiştir.

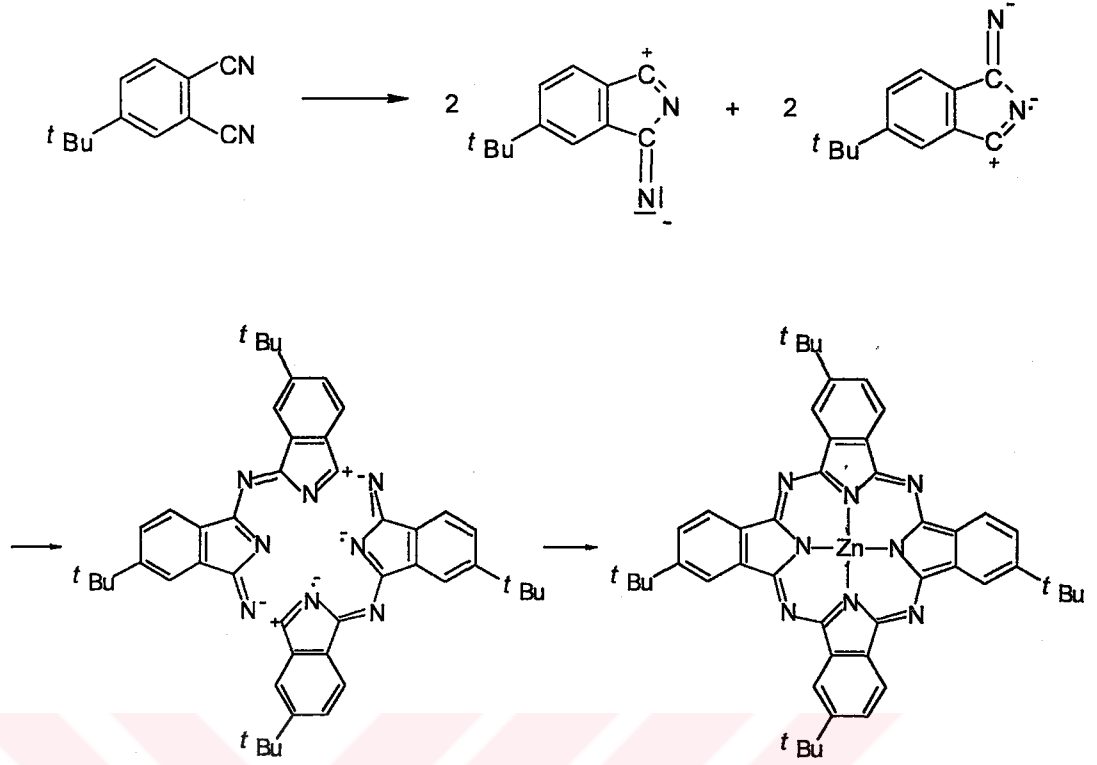


Şekil 2.24 Ftalosiyenin Reaksiyon Ortamından İzole Edilmiş Bir Ara Ürün



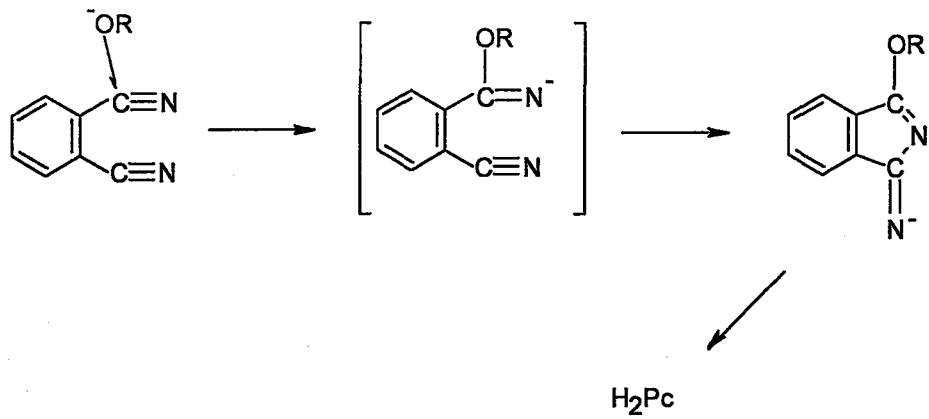
Şekil 2.25 Metalli Ftalosiyenin Sentezinde İzole Edilebilen Bazı Stabil Ara Ürünler

2,9,17,24-tetra-*tert*-bütil ftalosiyaninato çinko(II)' nin 4-*tert*-bütil ftalonitril ve çinko tozunun reaksiyonu ile sentezi esnasında oluşan ara ürünler Şekil 2.26'da açıklanmaktadır.



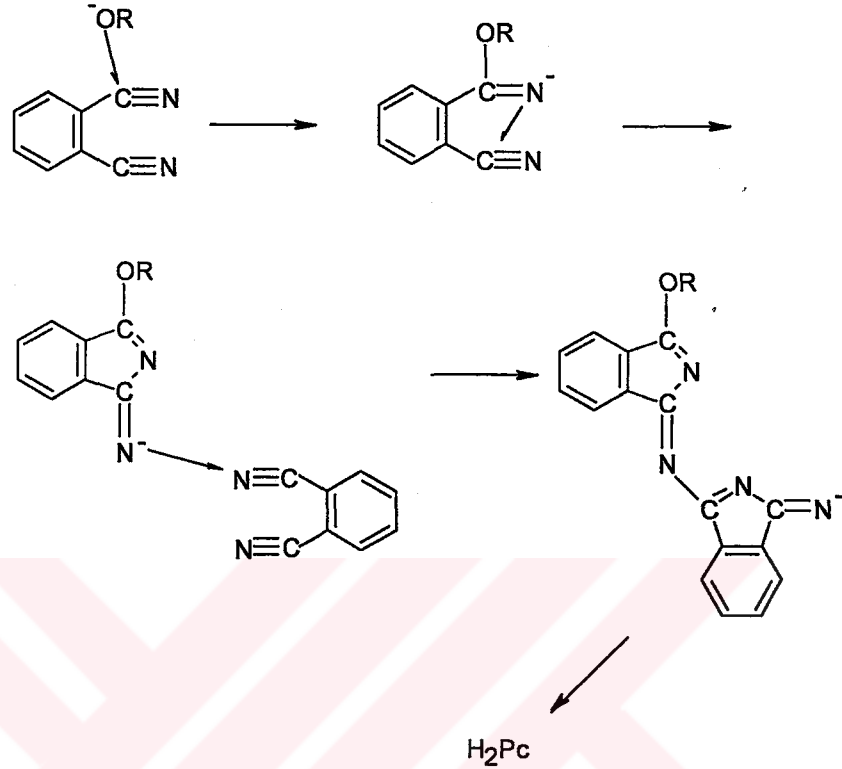
Şekil 2.26 2,9,17,24-tetra-*tert*-bütil çinko(II) ftalosiyanınin Oluşum Mekanizması

Yapılan birçok çalışma, ftalonitrilin alkollü çözelti içerisinde oda sıcaklığında dahi katalitik miktarda sodyum alkoksit varlığında metalsiz ftalosiyanın oluşturduğunu göstermiştir [52]. Ftalonitrilin nitril gruplarına alkoksit anyonunun nükleofilik atağı sonucu oluşan 1-alkoksi-3-iminoizoidolin (II) adlı ara ürün üzerinden metalsiz ftalosiyanın elde edilmektedir (Şekil 2.27).



Şekil 2.27 Ftalonitrilden Alkoksit Anyonu Varlığında H₂Pc Sentezi

DBU veya DBN gibi bazı organik kuvvetli bazlar kullanılarak metallsiz ftalosiyanin oluşum mekanizması (Şekil 2.28)'da görülmektedir. DBN'nin DBU'dan verim açısından iki kat daha etkili olduğu yapılan çalışmalarla bulunmuştur.



Şekil 2.28 Ftalonitrilden DBU Varlığında Metallsiz Ftalosiyanin Oluşumu

Ftalosiyanin sentezinde reaksiyon, kinetik açıdan oldukça yüksek termik aktivasyon yada fotokimyasal aktivasyon enerjisi gerektirmektedir. Yüksek reaksiyon ısısında ftalosiyanin oluşumunun çok hızlı olması, ara ürünlerin izole edilmesine engel olmakta ve reaksiyon mekanizması tam olarak aydınlatılamamaktadır.

2.5.7 Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri ve Etkileyen Faktörler [53]

Metalli ftalosiyaninler ve diğer tetraazaporfirinlerin spektral özelliklerini π - π^* geçişlerinden kaynaklanan Q bandı ağırlıklı olarak belirlemektedir. Q bandının yeri ve şiddeti yeni ftalosiyanin türevlerinin spesifik uygulamaları açısından çok önemlidir. Aggregasyon, merkez metal atomu, π konjugasyonu, molekülün simetrisi, ftalosiyanin halkasına bağlı gruplar (aksiyal, periferel ve non-periferel gruplar) ftalosiyaninin spektral özelliklerini etkileyen başlıca etkenlerdir. Ftalosiyaninlerin kimyasal ve elektronik özellikleri 16 üyeli halkanın sahip olduğu 18 π elektron

sisteminden kaynaklanmaktadır. Genel olarak ftalosiyaninlerin UV-VIS spektrumlarında 670 nm ve 340 nm'de Q ve B bandı olarak adlandırdığımız absorpsiyon pikleri görülür. Ayrıca bazı ftalosiyanin komplekslerinde merkez metal atomu ve halka arasında yük transfer geçişlerinden kaynaklanan bandlarda ek olarak gözlenebilir. Ftalosiyanin molekülünün rengini genellikle Q bandı belirler. Ftalosiyanin halkasının yükseltgenmesi veya indirgenmesi farklı ürünlerin oluşmasına neden olur. Oluşan bu yeni yükseltgenme veya indirgenme ürünlerinin spektrumları oluşan ürünün karakterizasyonunda kullanılabilir.

Q bandının özelliklerini yukarıda belirtilen merkez metal atomu, çözücü, agregasyon, konjugasyon genişlemesi, periferik veya non-periferik süstitüsyon, aksiyal olarak ligand bağlanması gibi faktörler etkilemektedir. Q bandının şeklini ise molekülün simetrisi belirler. Ftalosiyaninlerin belirli alanlarda kullanımı da molekülün spektral özelliklerine bağlıdır. Örnek olarak; ftalosiyanin molekülünün uzun dalga boyunda absorpsiyon yapabilmesi fotodinamik terapide fotoalgılayıcı olarak kullanım açısından bir avantaj iken agregasyon özelliği göstermesi dezavantajdır. Agregasyon molekülün fotoalgılayıcı özelliğini azaltıcı yönde bir etki göstermektedir. Ftalosiyanin molekülüne periferik ve aksiyal olarak grupların ilave edilmesi moleküller arasındaki mesafeyi artırdığından ve ayrıca solvasyon oluşumunu kolaylaştırdığından agregasyon azalır.

2.5.7.1 Merkez Metal Atomunun Niteliği ve Aksiyal Ligand Bağlanması

Ftalosiyanin molekülü periyodik sistemdeki birçok metalle kompleks verdiği için, çok çeşitli kompleksler için çok sayıda spektral veri bulunmaktadır. Birçok ftalosiyanin molekülü için merkez metal atomunun oksidasyon basamağı veya değişimi, aksiyal ligandların tipi veya sayısı Q bandının pozisyonunu önemli ölçüde değiştirmemiştir. Fakat merkez metal atomu veya aksiyal ligand birden fazla makrosiklik halkayı birbirine bağlamada köprü rolü üstleniyorsa veya aksiyal ligand büyük geçiş dipol momentine sahipse Q bandının pozisyonunu etkileyebilir. Grup 15 elementlerinin (fosfor, antimon, bizmut) komplekslerinde önemli ölçüde bir kırmızıya kayma gözlenmiştir. Ayrıca ftalosiyanin molekülünün düzlemselliğinden sapmasına neden olacak şekilde merkez metal atomuna bağlı olarak Q bandında kayma olabilir.

2.5.7.2 İndirgenme veya Yükseltgenme

İtalosiyenin komplekslerinde halka indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu oluşan türlerin elektronik spektrumları karakteristiktir. Özellikle Kobayashi ve Stillman italosiyenin indirgenme ve yükseltgenme türlerinin MCD spektrumları üzerine birçok çalışma yapmıştır. Genel olarak MCD spektroskopisi CD spektrumlarının manyetik alan altında ölçülmesi üzerine geliştirilmiş bir teknik olup italosiyenin veya porfirin gibi yüksek simetrik moleküllerin optik spektrumlarının açıklanmasında ve moleküldeki dejenerasyon hakkında bilgi vermektedir. Bu da italosiyenin komplekslerinin elektronik yapılarının tam olarak tanımlanması için gereklidir.

Metal merkezli redoks proseslerinin açıklanmasında genellikle Q bandındaki belirgin bir kaymadan dolayı UV-VIS spektrumları kullanılabilir. Metalli italosiyenlerde metal atomunun oksidasyon basamaklarının belirlenmesinde Q ve B bandları arasındaki yük transfer geçişleri genellikle kullanılır. Örneğin; $\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}$ 500 nm'de metalden liganda yük transfer geçişlerinden kaynaklanan bir pik verir. $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Pc}$ 'de ligandan metale yük transfer geçişlerinden dolayı aynı bölgede bir pik gözlenir. $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Pc}$ türleri çözeltide kahverengi ve koyu kırmızı renktedir. Her iki renkte $\text{Pc}(-2)$ molekülünün gösterdiği karakteristik renk değildir. Bu Q bandının yakın kırmızı ötesi bölgeye (NIR) kayması ile açıklanabilir. $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Pc}$ ' de ise ligandan metale yük transfer geçişi yoktur ve maviye kayma söz konusudur.

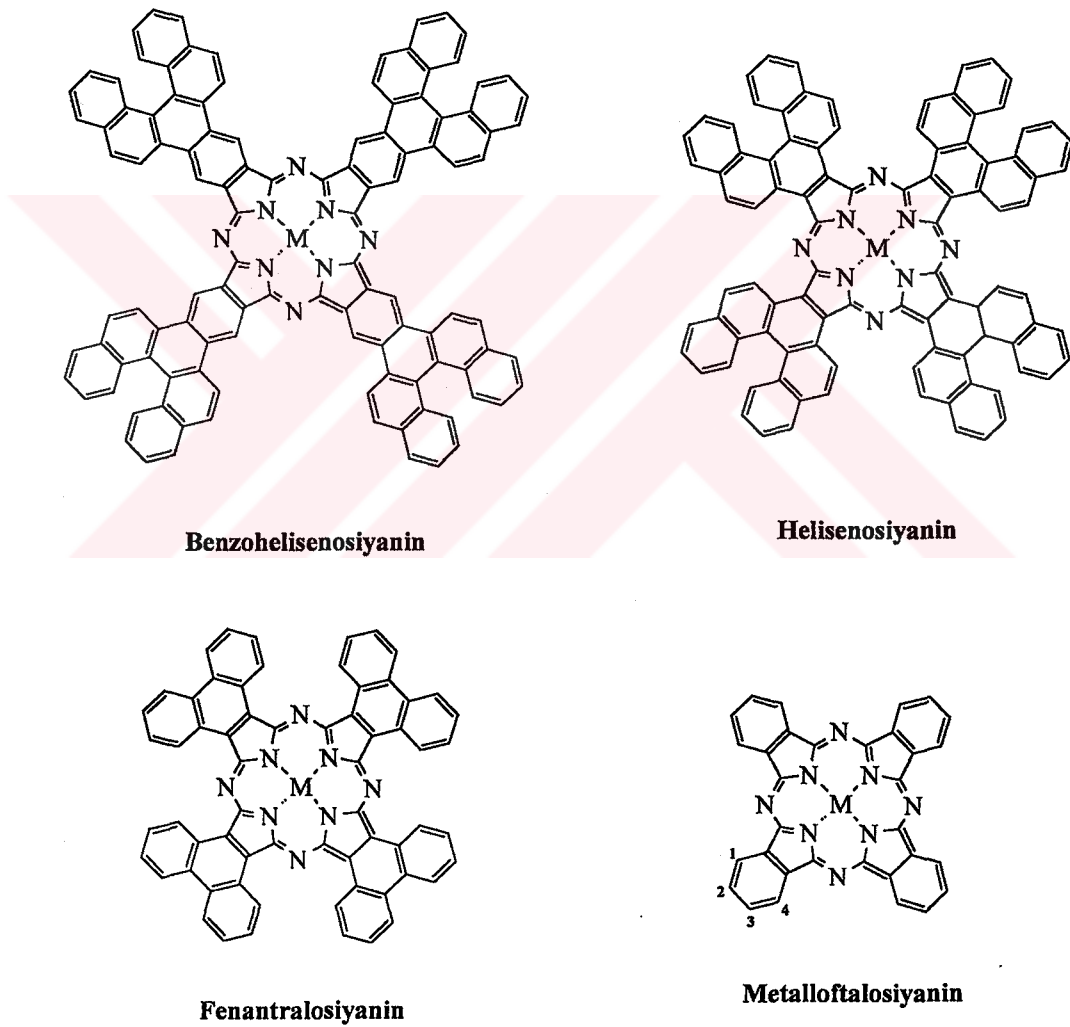
$[\text{FePc}(-2)]^-$ molekülünün yakın IR bölgesinde ekstra bandlar gözlenmiştir. Bu bandların triplet-multiplet (TM) geçişlerinden kaynaklandığı açıklanmıştır.

2.5.7.3 π Konjugasyonu ve Simetri

Bilindiği gibi italosiyenlerde π konjugasyonunun artması Q bandının kırmızıya kaymasına neden olmaktadır. Naftalosiyenler italosiyenlerle karşılaştırıldığında kırmızıya kayma söz konusudur.

Fenoksi MPc 'lerde çözelti ortamında fenil halkasının italosiyenin halkası ile eş düzlemlili olması π sisteminde genişlemeye neden olduğundan kırmızıya kayma gözlenir. Benzer şekilde italosiyenler, benzohelisenosiyenin (BHc) veya helisenosiyenin (Hc) ile kıyaslandığında BHc ve Hc'de kırmızıya kayma gözlenir.

Fakat helisenosiyaninde konjugasyonun devamlılığı naftil gruplarındaki bükülmeden dolayı kesildiği için kırmızıya kayma daha azdır. Ayrıca bu iki kompleks soğutma bandı bölgesinde uyarıldığı zaman 465 nm ve 900 nm’de beklenmedik şekilde iki emisyon piki verir (Şekil 2.29). Ftalosiyanin halkasındaki benzen halkalarının yerine tiyodiazol geçtiğinde Q bandında π eksikliğinden dolayı maviye kayma gözlenir. HOMO-LUMO arasındaki boşluk büyümektedir. Benzenlerden birinin yerine imidazol veya piridin halkası geçtiği takdirde ise imidazol ilave edilmiş üründe maviye kayma daha büyüktür. Ftalosiyanin halkasındaki benzenlerin yerine tiyofen geçtiğinde ise batokromik kayma gözlenir.



Şekil 2.29 Konjuge Ftalosiyanin Türevleri

Kobayashi, ftalosiyanin molekülünde bulunan benzen halkalarındaki C atomları yerine N atomları geçmesi halinde hem Q hem de B bandında daha düşük dalga

boylarına kaymanın gerçekleşeceğini göstermiştir. N atomlarının sayısı arttıkça π konjugasyonu azalmaktadır. Fakat benzende bir azot atomu varken ikinci azot atomu ile süstitüsyon ilki kadar etkili olmamaktadır. Benzen halkasında karbon atomu yerine azot atomu içeren porfirazinlerde kırmızıya kayma, S atomu içerenlerle karşılaştırıldığında 30-40 nm daha fazladır. Ftalosiyanin veya naftalosiyaninlerde π sisteminin simetrik genişlemesi Q bandını yarılmaya neden olmadan kırmızıya kaydırırken, simetrik olmayan genişlemelerde Q bandında yarıma gözlenir. Makrosiklik halkadaki yapısal değişimler, simetrinin azalması ftalosiyaninlerin veya porfirazinlerin spektrumlarında yarıma bazen de yayvanlaşma görülmesine neden olur. Ftalosiyanin halkasına bağlı gruplarda spektrumu etkilemektedir.

2.5.7.4 Periferel veya Non-periferel Süstitüsyon

Genellikle non-periferel süstitüsyonun Q bandının pozisyonu üzerindeki etkisi periferel süstitüsyona göre daha büyüktür. Özellikle 18 π elektron sistemine katılabilen amino, feniltiyo veya fenil gibi gruplar non-periferel pozisyonlara bağlandığında Q bandında kırmızıya kayma gözlenir. Non-periferel pozisyonda nitro grubu bağlandığında ise Q bandında kayma beklenmedik derecede küçüktür. Bu durum NO₂ grubu ile ftalosiyaninin benzen halkalarının aynı düzlemde olmamasından kaynaklanmaktadır. Non-periferel pozisyonda O-alkil grupları içeren GePc ve SiPc'nin absorpsiyon ve fluoresans spektrumlarında kırmızıya kayma gözlenir. Non-periferel pozisyonlara hacimli grupların ilave edilmesi ftalosiyanin halkasında bozunmaya neden olmaktadır. Bu nedenle Q bandında yüksek dalga boyuna kayma gözlenmiştir. Kobayashi ve grubu ayrıca süstitüe olmuş ftalosiyaninlerin elektronik spektrumlarını film olarak da incelemiştir. Periferel süstitüe ftalosiyaninler, non-periferel süstitüe ftalosiyaninlerle karşılaştırıldığında Q bandı periferel süstitüe ftalosiyaninde daha düşük dalga boyuna kayarken non-periferel süstitüe de yüksek dalga boyuna kaymaktadır. Film olarak veya çözelti ortamında alınan spektrumlarda Q bandının pozisyonundaki farklılıklar agregasyon ile açıklanabilir. Periferel süstitüent içeren ftalosiyaninler daha fazla agregasyon gösterme eğilimindedirler. Bu nedenle daha yayvan Q bandı gösterirler.

2.5.7.5 Protonasyon

Metalli azaporfirinler meso pozisyonlarında dört adet bazik N atomuna sahiptirler. Bu nedenle kuvvetli asidik ortamda asit-baz etkileşimine katılabilirler. Protonlanmamış ftalosiyeninler D_{4h} simetrisindedirler. Meso pozisyonundaki azotlardan birinin protonlanması halinde simetri D_{4h} 'dan C_{2h} 'a düşeceğinden Q bandında yarıma ve aynı zamanda batokromik kayma gözlenir. N atomlarının ikisinin veya üçünün protonlanması durumunda ise molekülün simetrisi sırasıyla C_{2v} ve D_{2h} 'a dönüşür. Dördüncü azot atomunun da protonlanması ise tekrar simetrisinin D_{4h} 'a dönmesine neden olur. Metalli ftalosiyeninlerin tetra katyon türevi Lewis asitleri ($AlCl_3$, $AlBr_3$) varlığında gerçekleşir. Lewis asidi olarak $TeCl_4$ ile ftalosiyenin molekülünün reaksiyonu sonucu oluşan yapı, $ZnPc$ türevleri ile 1:1 kompleks vermektedir. Kompleksin spektrumu tek protonlanmış ftalosiyenin spektrumuna benzemektedir. $H_2Pc-t-tb$, $TeCl_4$ ile kloroform içerisinde 1:1 oranında katılma ürünü verirken, toluen'de 1:3 ($Pc:TeCl_4$) oranında kompleks vermektedir. Her iki üründe benzer spektruma sahiptir. Ftalosiyenin halkasının protonasyonu floresans emisyonunda kırmızıya kaymaya neden olmaktadır.

2.5.7.6 Exciton Coupling ve $\pi-\pi$ Etkileşimi

Birden fazla ftalosiyenin halkası birbirine yaklaştığında, kimyasal bağ olsun veya olmasın geçiş dipol momentleri çiftleşebilir (exciton coupling) ve Q bandı bölgesinde büyük değişiklikler meydana gelir. Kromoforlar arasındaki konformasyona bağlı olarak Q bandında genellikle maviye kayma, yarıma veya yayvanlaşma gözlenebilir. Bu tip olaylar aggregasyona uğramış ftalosiyeninlerde, katı fazda ve multinükleer ftalosiyeninlerde görülür ve öncelikle exciton coupling ile açıklanır.

Suda tetra sulfonlanmış ftalosiyeninler gibi monomerlerin aggregasyonu kimyasal bağlarla değildir fakat gevşek olarak birleşmiş olarak bulunan bu monomerler organik solventlerde ayrılabilir bir yapıdadır. Monomer-dimer dengesini çözücü belirler. Kloroformla karşılaştırıldığında heksanda aggregasyon fazladır. Bunun nedeni heksanın düşük dielektrik sabitine sahip olması ve ftalosiyeninler arasında zayıf bir perdeleme etkisi göstermesidir. Q bandı diklormetan gibi polar çözücülerde maviye kayarken, benzen gibi polar olmayan çözücülerde kırmızıya kaymaktadır. Q bandı polar çözücülerde dimerik türlerden, apolar çözücülerde ise monomerik

türlerden dolayı gözlenebilir. Aggregasyona uğramış sistemlerde seyreltmenin Q bandının şeklini değiştirebileceği düşünülmektedir. Fakat sübstituent içeren fenantralosiyanın, antralosiyanın gibi moleküllerde, seyreltmenin Q bandının şekli üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Bu durum sübstituentlerin, kromoforun düzlemselliğinin bozulmasına neden olacak yönde bir sterik etki göstermesi ile açıklanmıştır.

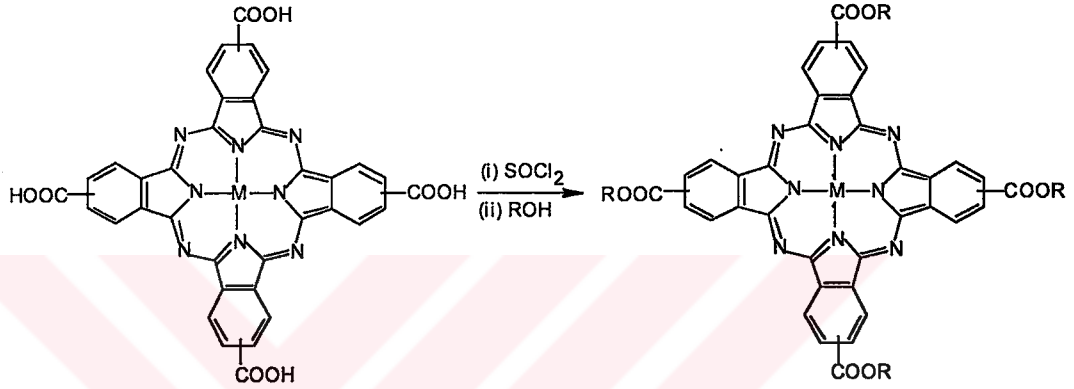
PcM-O-MPc (M: Si, Sn, Ge) şeklindeki dimerik yapıların spektrumları, ilgili monomerleri ile karşılaştırıldığında maviye kayma görülmektedir. (SiTSPc)₂ gibi dimerler çözelti içerisinde kimyasal bir bağ olmaksızın zayıf halde birleşmiş olarak gözlenirler ve kovalent olarak birbirine bağlı TSPcSi-O-SiTSPc dimeri ile benzer spektruma sahiptirler. Aksine, Q bandında kırmızıya kayma genellikle katı halde görülmektedir ve kromoforlar slipped-cofacial şeklinde düzenlenmiştir. MgPc tek kristali üzerine yapılmış optik çalışmalar, slipped-cofacial tarzda düzenlenmenin Q bandının yüksek dalga boylarına kaymasına neden olduğunu göstermiştir. Bu tip düzenlenme iyonik organik boyalarda J-Aggregasyonu olarak adlandırılmaktadır.

İki kromofor eğik bir şekilde düzenlendiğinde, teorik olarak Q bandında yarıma ve yayvanlaşma beklenmektedir. PcSi-O-SiPc üniteleri içeren moleküllerin Q bandındaki yarıma, Pc halkasının siloksan zincirine göre eğik bir şekilde düzenlenmesinden kaynaklanmaktadır. Sübstitüe olmuş PcSi-O-SiPc türevlerinin spektrumlarını çözücü etkilemektedir. Dimerin Q bandındaki yarıma diklormetan gibi aromatik olmayan çözücülerde daha fazla iken, benzen gibi aromatik çözücülerde azdır. Farklı çözücülerde absorpsiyon bandlarındaki bu değişim exciton coupling teorisi ve aromatik çözücüler ile makrosiklik halka arasındaki π - π etkileşimi ile açıklanmaya çalışılmıştır. Binükleer ftalosiyanın komplekslerindeki yarıma halkalardaki eğilme ile açıklanmaktadır. Binükleer H₂Pc türevleri alışılmışın dışında sadece bir Q bandı gösterirler.

2.6 Ester Grubu İçeren Ftalosiyaninler ve Uygulamaları

2.6.1 Oktil- ve Desiloksikarbonil Sübstitüe Ftalosiyaninler [54]

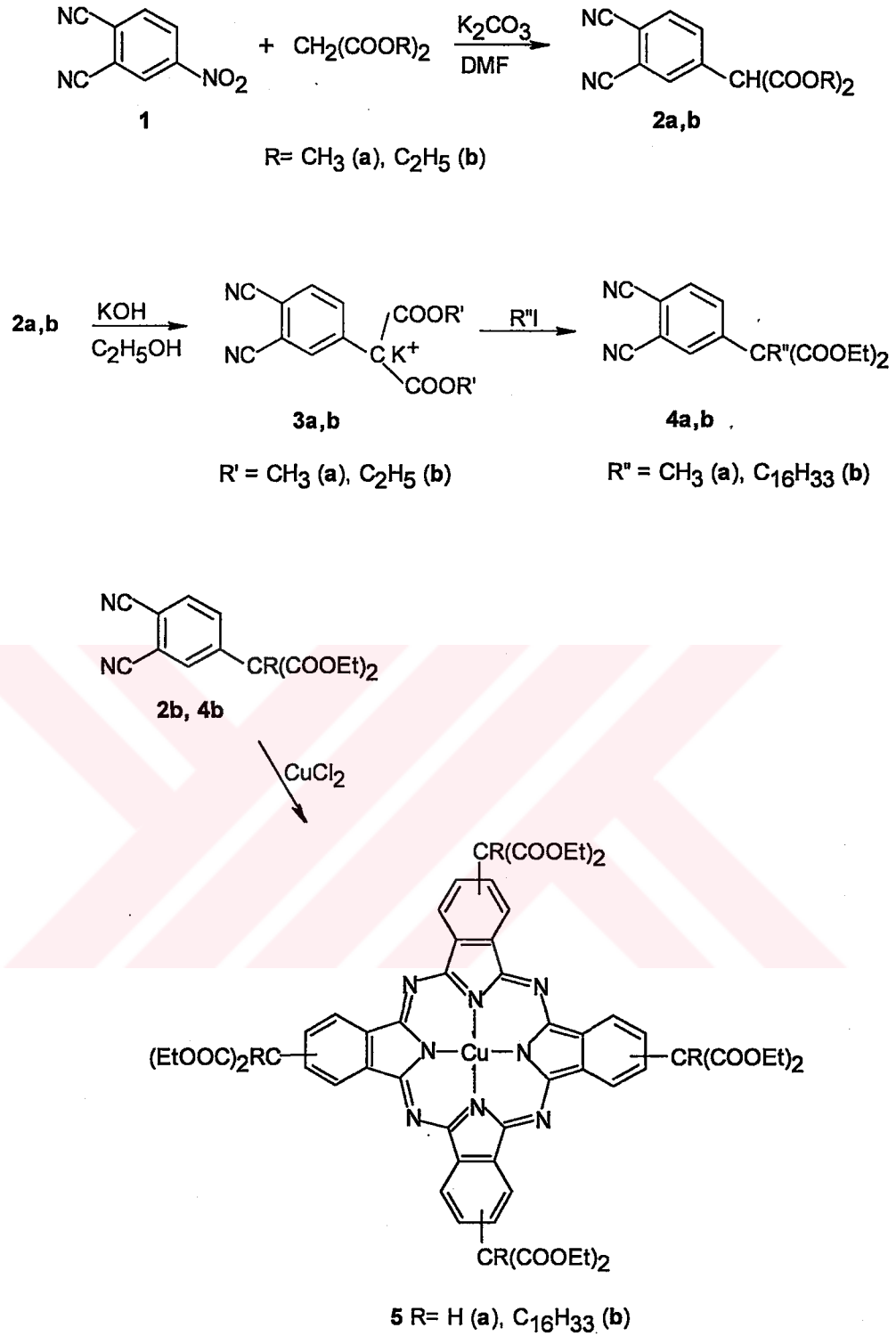
H. Itoh ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bu çalışmada uzun alkil zincirli ester grupları içeren ftalosiyaninler sentezlenmiş ve Langmuir-Blodgett filmleri hazırlanmıştır (Şekil 2.30). Bu çalışmada tetrakarboksiftalosiyaninatonikel(II) ve bakır(II) SOCl_2 ile muamele edilerek ilgili asit klorürlerine dönüştürülmüştür. Daha sonra bu ürünler oktan-1-ol ve dekan-1-ol gibi uzun alkil zincirli alkollerle reaksiyona sokularak ester sübstitüe ftalosiyaninler elde edilmiştir.



Şekil 2.30 Tetrakis(alkil-oksikarbonil)ftalosiyaninato-metal Komplekslerinin sentezi

2.6.2 3,4-Disiyanofenilmalonik Esterlerin Sentezi ve Çözünür Ftalosiyaninlerin Elde Edilmesinde Kullanımı [55]

Asidik -CH- grubu içeren dietilmalonat veya dimetilmalonat gibi maddelerin 4-nitroftalonitrildeki nitro grubu ile yerdeğiştirme yeteneği kullanılarak, 4-nitroftalonitril, dietilmalonat veya dimetilmalonat ile susuz DMF içerisinde potasyum karbonat ve faz transfer katalizörü olarak trietilbenzilamonyumklorür varlığında ilgili dinitril türevine dönüştürülmüştür. Dietil-(3,4-disiyanofenil)malonat veya dimetil-(3,4-disiyanofenil)malonatın CuCl_2 ile 200 °C de kuru kuruya reaksiyonu sonucu ftalosiyanin türevleri hazırlanmıştır. Ayrıca bu çalışmada dietil- ve dimetil-(3,4-disiyanofenil)malonatın potasyum tuzları hazırlanmış ve alkil iyodürler ile reaksiyonu sonucu alkil ve ester gruplarını birarada içeren dinitril türevine geçilmiştir. Oluşan bu ürünün siklotetramerizasyonu sonucunda ftalosiyanin türevi hazırlanmıştır (Şekil 2.31).

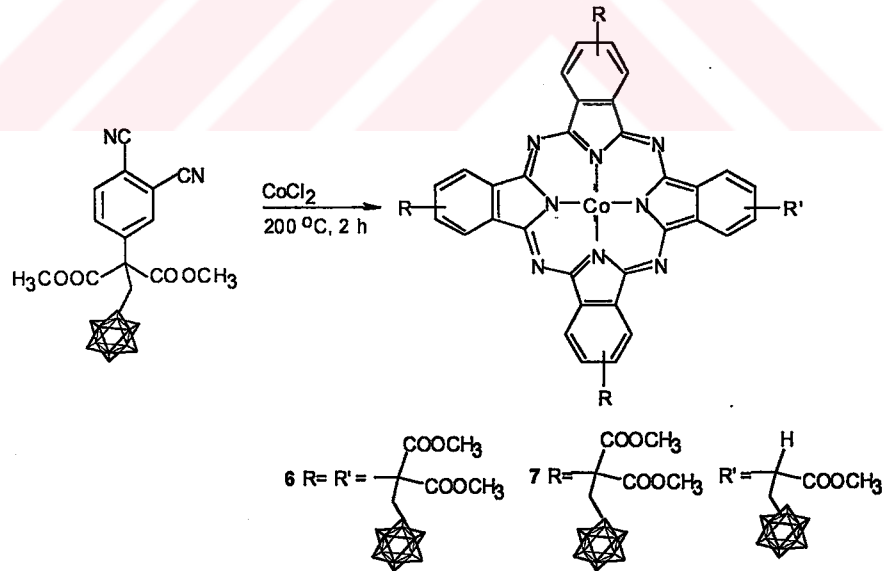


Şekil 2.31 Disiyanofenilmalonikester ve Ftalosiyanin Türevinin Sentezi

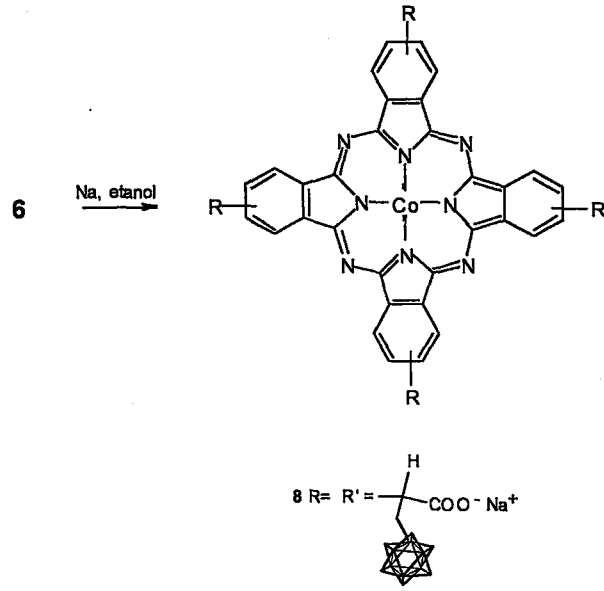
2.6.3 Kanser Terapisinde Kullanılabilir Metalli Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu [56]

Boron nötron yakalama terapisinde kullanabilmek amacı ile *o*-karboran ve ester gruplarını birarada içeren ilk boronlanmış metalli ftalosiyanınlar sentezlenmiştir. Daha sonra ester grupları hidroliz edilmek suretiyle suda çözünürlük özelliği de kazandırılmıştır.

İlk olarak 4-nitroftalonitril ve dimetilmalonatın reaksiyonundan dimetil-(3,4-disiyanofenil)malonat elde edilmiş daha sonra oluşan ürün KOH gibi kuvvetli bir bazla muamele edilerek potasyum tuzuna dönüştürülmüştür. Dimetil-(3,4-disiyanofenil)malonat potasyum tuzunun propargil bromür ile reaksiyonu sonucunda da %83 verim ile dimetil-(3,4-disiyanofenilpropargil)malonat elde edilmiştir. *o*-karboran kafesi dimetil-(3,4-disiyanofenilpropargil)malonatdaki alkil grubu ile dekarboranın ($B_{10}H_{14}$) asetonitril içerisindeki reaksiyonu sonucu elde edilmiştir (Şekil 2.32). Bu dinitrilin argon atmosferinde 200 °C de $CoCl_2$ ile kuru kuruya reaksiyonu sonucu kobalt ftalosiyanini hazırlanmış ve bir sonraki adım olarak da ester grupları hidroliz edilmiştir (Şekil 2.33). 40 tane boron atomu içeren bu ürün kanserle mücadelede etkin bir yöntem olan boron nötron yakalama terapisinde kullanılabilir.



Şekil 2.32 *o*-karboran Grupları İçeren Kobalt Ftalosiyanınların Sentezlenmesi

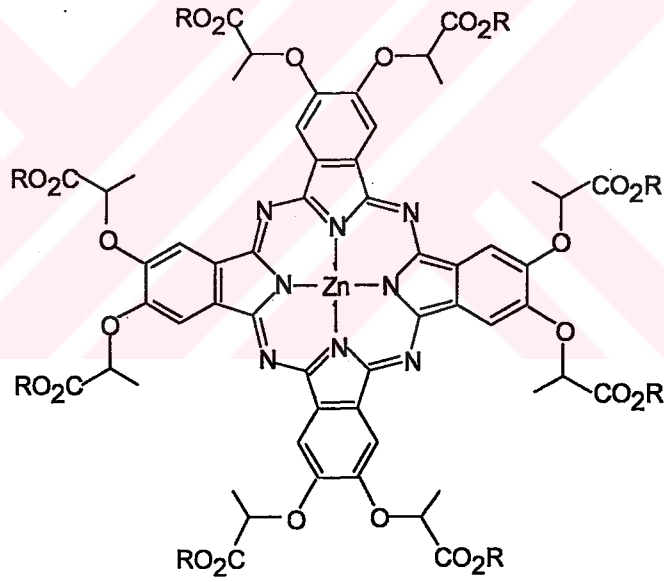
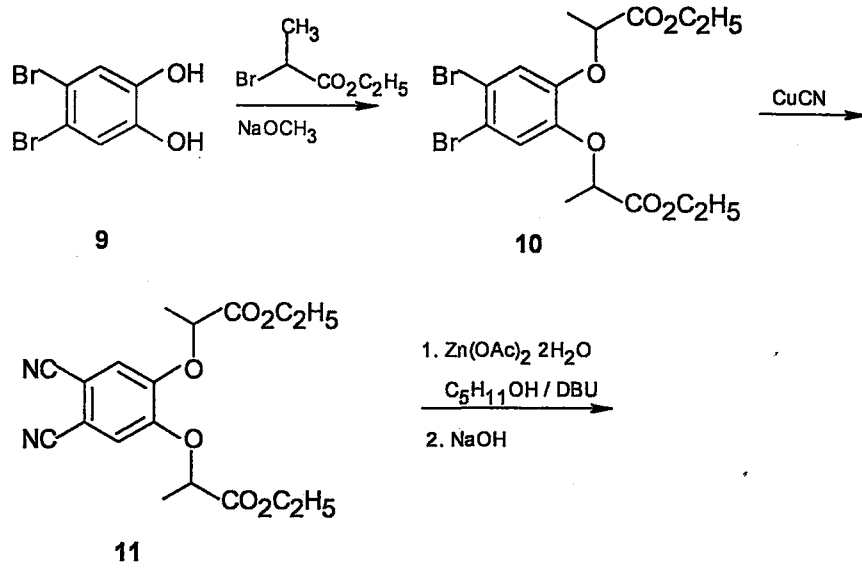


Şekil 2.33 Boron Nötron Yakalama Terapisi İçin Boronlanmış Suda Çözünür
Metalli Ftalosiyanin Sentezi

2.6.4 Suda Çözünür Ftalosiyaninler [57]

4,5-dibromokatekolden yola çıkılarak suda çözünür özelliğe sahip çinko ftalosiyaninler sentezlenmiş ve bunların fotodinamik terapide uygulanabilirliği araştırılmıştır (Şekil 2.34).

4,5-dibromokatekol ile etil-2-bromopropiyonatın DMF içerisinde sodyum metoksit gibi bir baz varlığındaki reaksiyonundan 4,4-Bis[1-(etiloksikarbonil)etiloksi]-1,2-dibromobenzen elde edilmiştir. Daha sonra bu ürün ilgili dinitril bileşiğine dönüştürülmüştür. Bu dinitril bileşiğinin n-pentanol içerisinde çinko asetat ve katalitik miktarda DBU varlığında reaksiyonundan ftalosiyanin türevi hazırlanmıştır. Bu şartlar altında etil gruplarının pentil gruplarına dönüştüğü yani transesterifikasyon reaksiyonunun gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Kromatografi yöntemi ile saflaştırma işleminden sonra ester grupları hidroliz edilerek karboksilik asit süstitüe ftalosiyanin türevine geçilmiştir. Elde edilen ürün polar organik çözücülerde ve pH $\geq$ 6 da suda çok iyi çözünmektedir. Ayrıca karboksilik asit süstitüe ftalosiyaninin in-vitro çalışmaları da gerçekleştirilmiştir.



12: $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{11}$

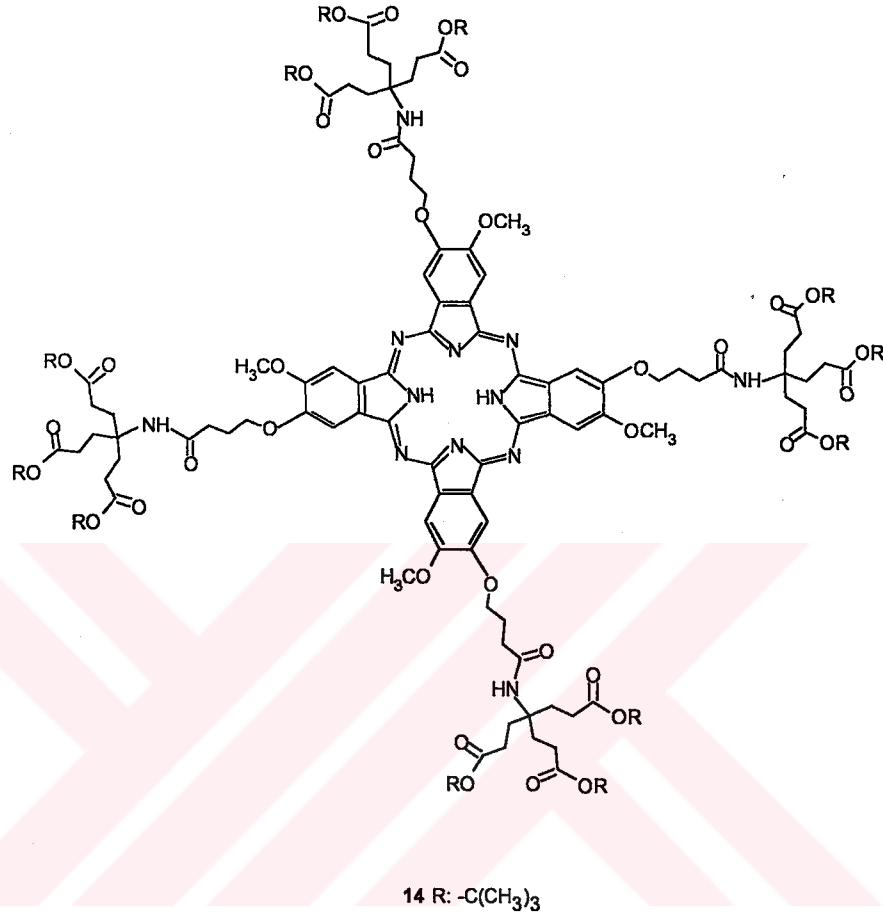
13: $\text{R} = \text{H}$

Şekil 2.34 Suda Çözünür Ftalosiyanın Sentezi

2.6.5 Dentritik Metalli Ftalosiyaninler [58]

M. Kimura ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bu çalışmada yeni dentritik metalloftalosiyaninler sentezlenmiştir (Şekil 2.35). Elde edilen ftalosiyaninlerin katalitik ve elektrokimyasal özellikleri de incelenmiştir. İlk olarak ester grubu içeren

ftalosiyanin sentezlenmiş ve ester grupları hidroliz edilerek asit süstitüe ftalosiyanin türevine geçilmiştir. Asit uçları DCC varlığında Behera's amini ile reaksiyona sokularak 14 bileşiği elde edilmiştir. Daha sonra bir sonraki jenerasyona geçilmiştir.



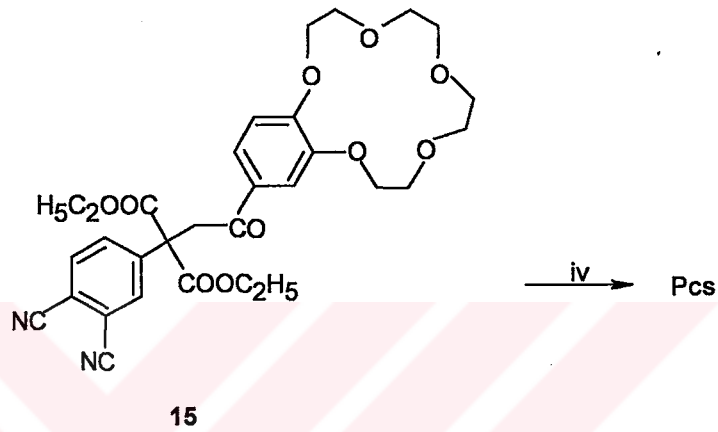
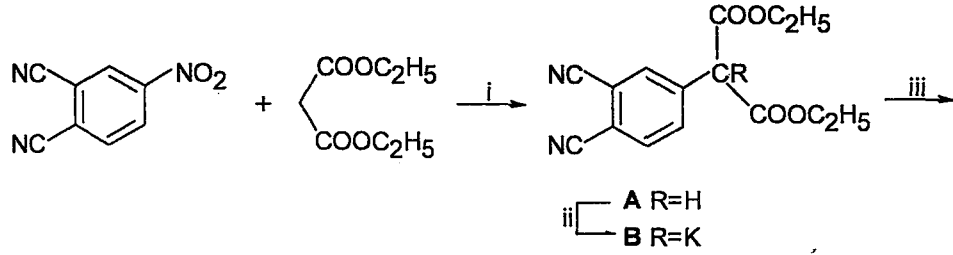
Şekil 2.35 Dentritik Ftalosiyanin

2.6.6 Taç Eter Süstitüe Ftalosiyaninler [59]

4-nitroftalonitrilden çıkılarak periferall pozisyonlarda ester ve taç eter gruplarını içeren ftalosiyaninler hazırlanmıştır (Şekil 2.36). Taç eterler alkali metal iyonları ile iyon-dipol etkileşimi sonucunda katılma ürünleri vermektedir. Bu çalışmada da alkali metal iyonları ile taç eter süstitüe ftalosiyaninler arasındaki etkileşim UV-VIS Spektrofotometresi ile incelenmiştir.

İlk olarak 4-nitroftalonitril ile dietilmalonatın reaksiyonundan dietil-(3,4-disiyanofenil)malonat elde edilmiş daha sonra buradaki diğer asidik -CH- grubunun 4'-(α -bromoasetil)benzo-15-crown-5 ile reaksiyonu sonucu yeni dinitril türevi

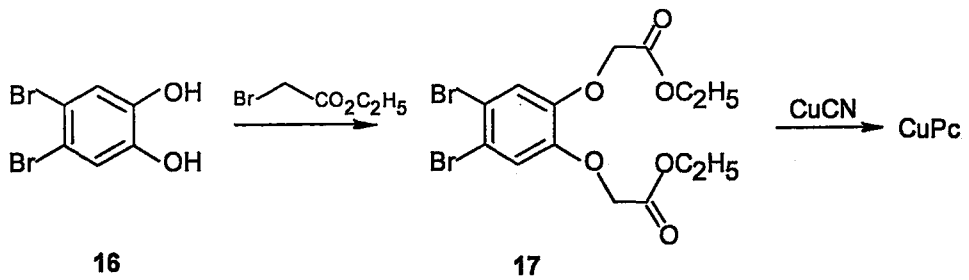
sentezlenmiştir. Bu dinitril bileşiğinin metal tuzları ile 160 °C de azot atmosferinde kuru kuruya reaksiyonu sonucu metalli ftalosiyanimler hazırlanmıştır.



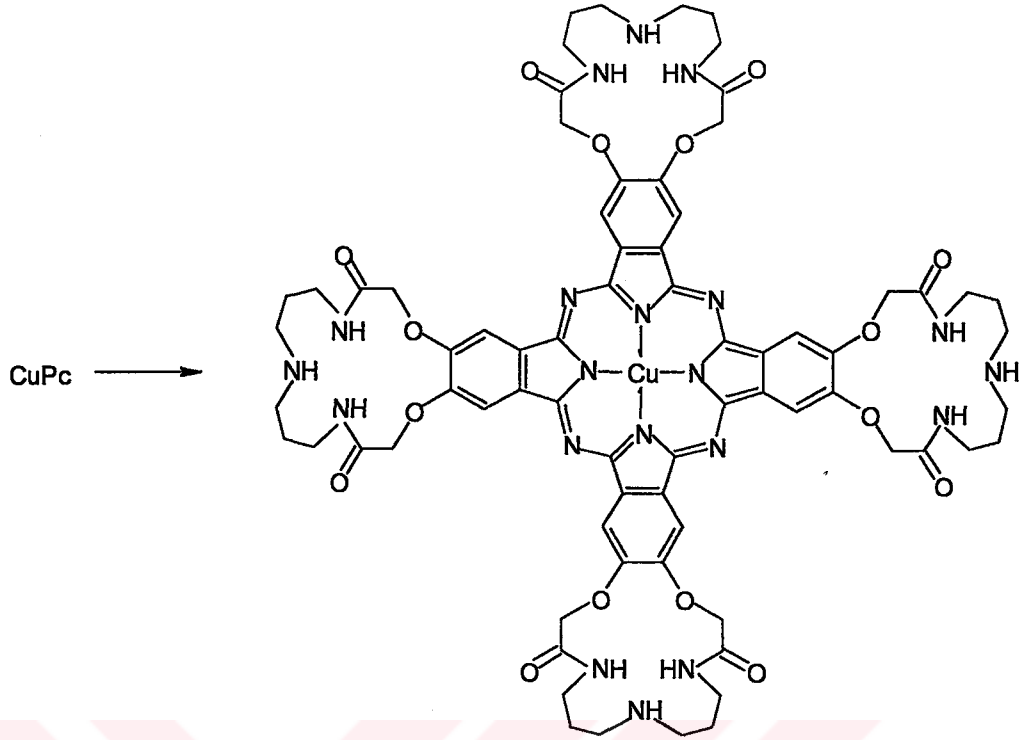
Şekil 2.36 Dietil-(3,4-disiyanofenil)asetoksibenzo(15-crown-5)malonatın Sentezi

2.6.7 Dioksa-triaza Makrosiklik Halka Sübstitüe Ftalosiyanimler [60]

Dibrom bileşiklerinden yola çıkılarak dioksa-triaza makrosiklik gruplar içeren ftalosiyanimler sentezlenmiştir. 4,5-dibromokatekol ile etilbromoasetatın reaksiyonundan 1,2-bis(etoksikarbonilmetoksi)-4,5-dibromobenzen elde edilmiştir. Daha sonra bu ürün ilgili dinitril bileşiğine dönüştürülmüştür. Bu dinitrilin siklotetramerizasyonu sonucu ester grubu içeren ftalosiyanim türevi hazırlanmıştır (Şekil 2.37). Ftalosiyanim türevinin 3,3'-diaminodipropilamin ile reaksiyonu sonucu dioksa-triaza makrosiklik halkası içeren ftalosiyanim sentezlenmiştir (Şekil 2.38).



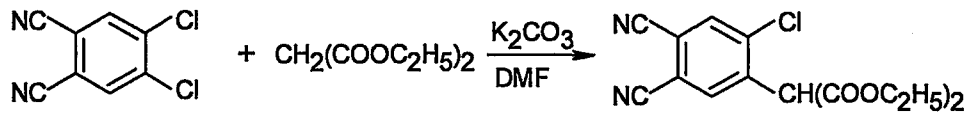
Şekil 2.37 Okta Ester Sübstitüe Ftalosiyanim Sentezi



Şekil 2.38 Dioksa-triaza Makrosiklik Halkası İçeren Ftalosiyaninin Sentezi

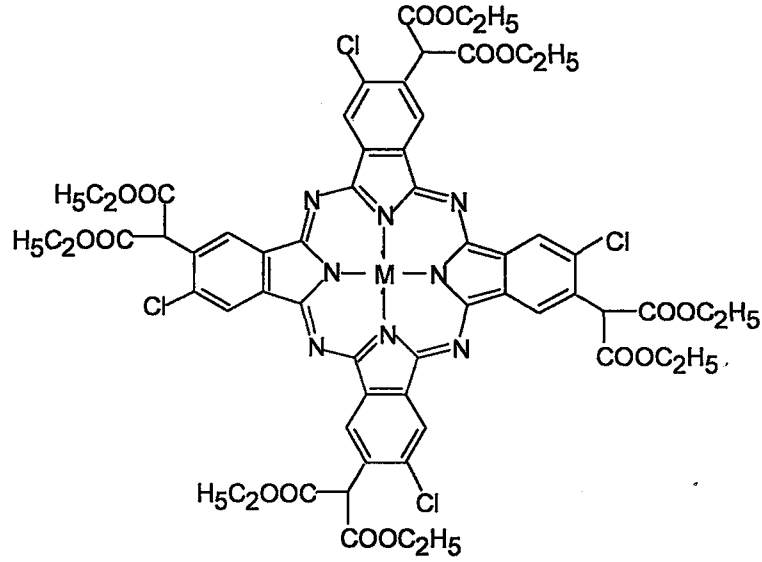
2.6.8 Klor Alkil Sübstitüe Ftalosiyaninler [61]

İlk olarak asidik -CH- protonlarına sahip dietilmalonat ile 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen reaksiyona sokularak 1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksimetil)benzen sentezlenmiştir (18) (Şekil 2.39). Bu dinitril türevinin metal tuzları ile azot atmosferinde kuru kuruya reaksiyonu sonucu metallo ftalosiyaninleri hazırlanmıştır (Şekil 2.40).



18

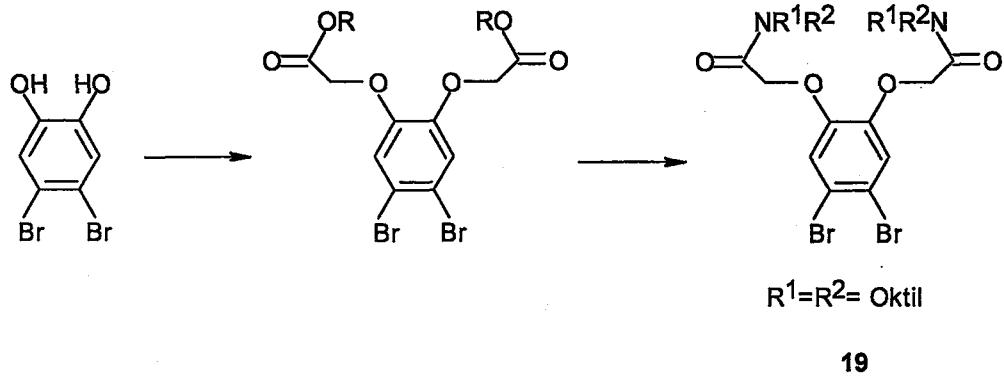
Şekil 2.39 1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksimetil)benzen'in Sentezi



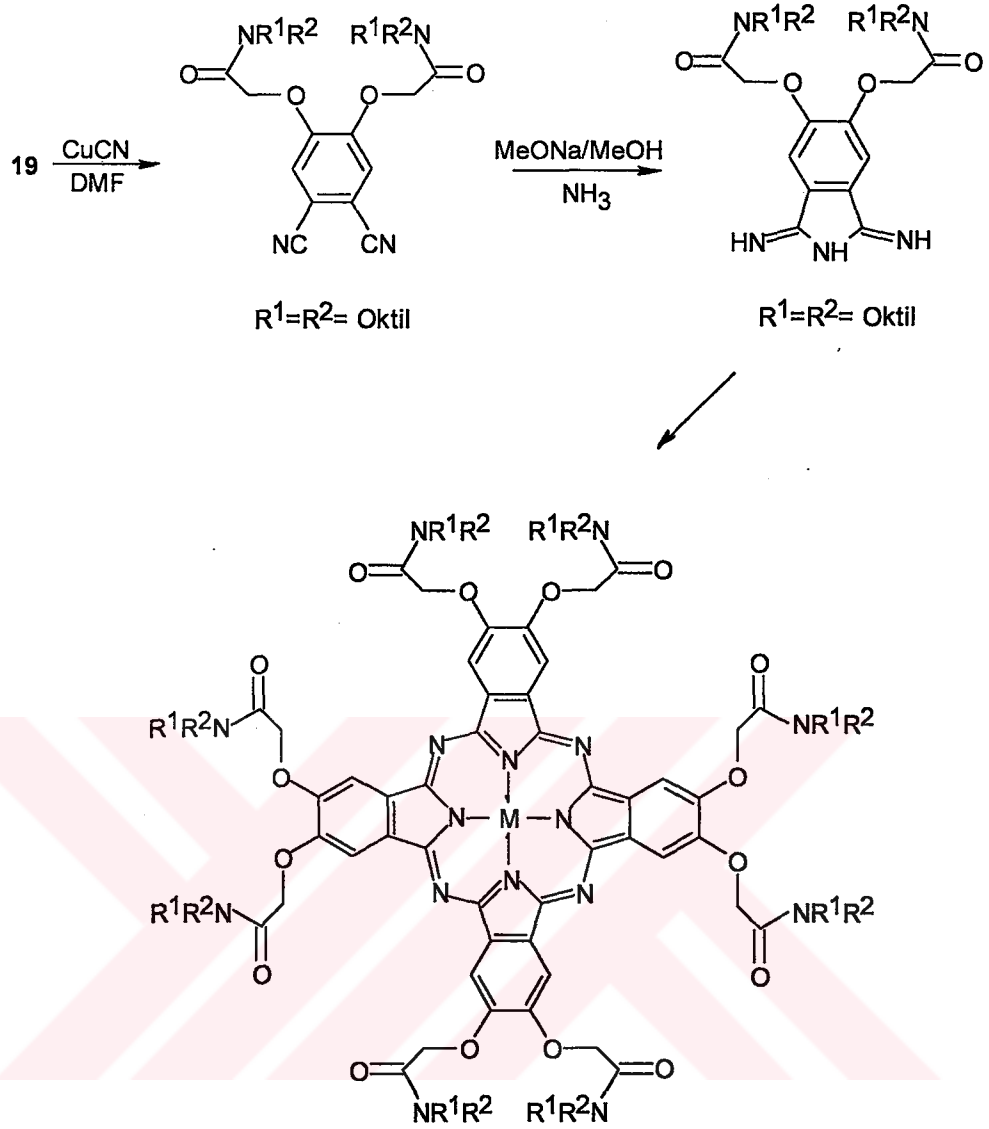
Şekil 2.40 Klor Alkil Süstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.6.9 Sıvı Kristal Ftalosiyaninler [62-65]

Periferal pozisyonlarda amid grupları içeren okta süstitüe ftalosiyaninler sentezlenmiş ve sıvı kristal özellikleri incelenmiştir. İlk olarak 4,5-dibromokatekol ile etilbromoasetatın reaksiyonundan 1,2-bis(etoksikarbonilmetoksi)-4,5-dibromobenzen elde edilmiştir. Daha sonra bu bileşiğin oktilamin ile reaksiyonu sonucu amid türevi sentezlenmiştir (19) (Şekil 2.41). Amid türevinin 1,3-diiminoizoidolin üzerinden siklotetramerizasyonu sonucu okta süstitüe ftalosiyaninler hazırlanmıştır. Ftalosiyanin türevlerinin sıvı kristal özellikleri polarize mikroskop, DSC ve X-ışınları kırınımı yöntemleri ile karakterize edilmiştir (Şekil 2.42).



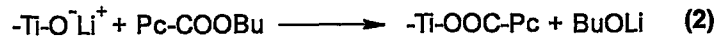
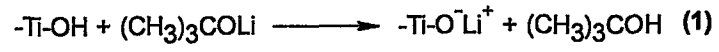
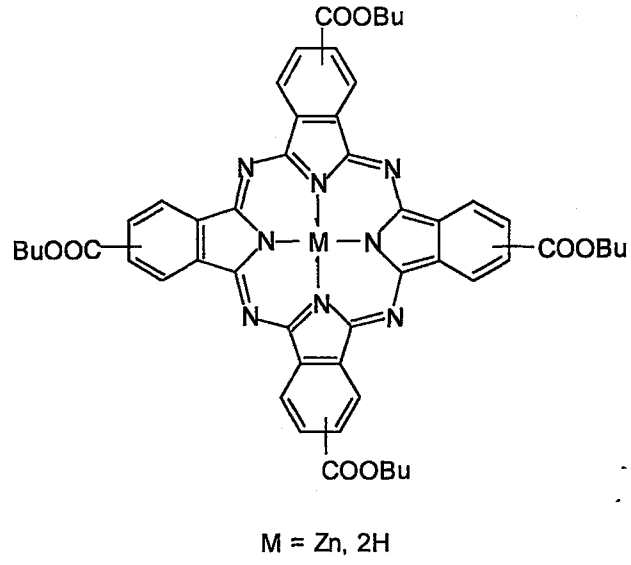
Şekil 2.41 19 no'lu Bileşiğin Sentezi



Şekil 2.42 Sıvı Kristal Ftalosiyeninler

2.6.10 TiO_2 Elektrodların Hazırlanmasında Kullanılabilir Ftalosiyeninler [66,67]

Yeni bir metod kullanılarak periferel pozisyonlarda ester grupları içeren ftalosiyeninler ile hassaslaştırılmış nano boyutlu TiO_2 elektrodlar hazırlanmıştır. Bu tip ftalosiyeninler TiO_2 film üzerine alışılmış metodlarla adsorbe olmazlar. Bu çalışmada ki yeni metod da TiO_2 film önce $(\text{CH}_3)\text{COLi}$ ile muamele edilerek film yüzeyindeki hidroksil grupları oksijen anyonuna dönüştürülüyor. Bu şekilde yüzey ester gruplarına karşı aktif hale getirilerek ftalosiyenin yüzeye tutunması sağlanmıştır (Şekil 2.43).



Şekil 2.43 n-Bütoksikarbonil Sübstitüe Ftalosiyeninler ve TiO_2 Elektrod Yapımında Kullanımı.

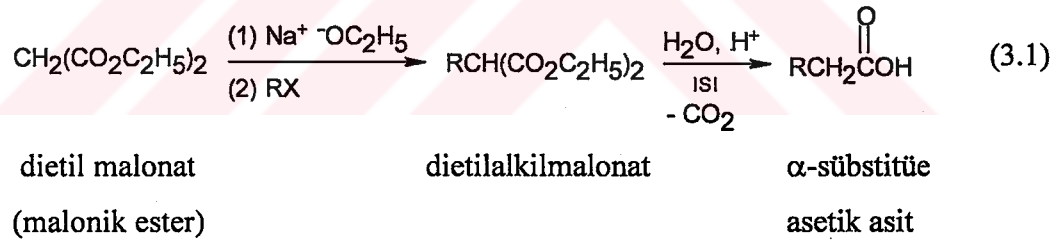
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

3.1 Malonik Ester Hakkında Genel Bilgiler [68]

3.1.1 Malonik Ester'in Alkillenmesi

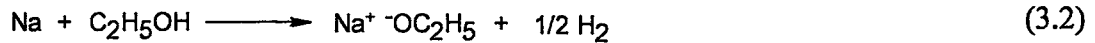
Genel olarak, malonik esterin alkilendirilmesindeki en son ürünler α -sübstütüe asetik asitlerdir. Malonik ester alkilasyonu dört ayrı tepkimeden ibarettir: (1) enolat hazırlanması; (2) gerçek alkilleme; (3) esterin hidrolizi; (4) meydana gelen β -dikarboksilli asitin dekarboksilasyonu. Bu etkileşmeler dizisinde birçok kimyasal tepkime olmakla birlikte, tek bir reaksiyon kabında gerçekleştirilmeleri nedeniyle laboratuvar işlemi oldukça basittir (Bazen son saflaştırma basamağını basitleştirmek için hidroliz ve dekarboksilasyon basamaklarından önce alkilenmiş ester , araürün, saflaştırılır).

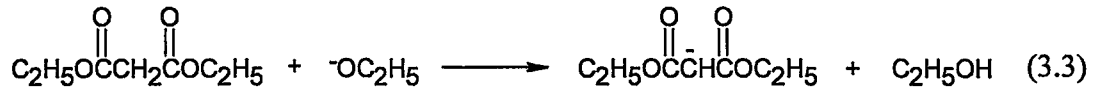
Genel:



Enolat Oluşumu:

Malonik ester enolatı, genellikle esteri susuz etanol içinde sodyum metalinin çözünmesiyle hazırlanan sodyum etoksitle etkileştirilmesinden elde edilir. Etanol'un aşırısı tepkimede çözücü olarak işlev görür. Sonra dietil malonat ilave edilir. Etoksit iyonu enolat iyonundan daha kuvvetli bazdır, bu yüzden asit-baz dengesi rezonansla kararlı kılınan enolat iyonundan yanadır.

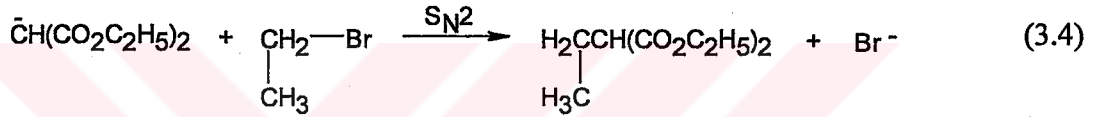




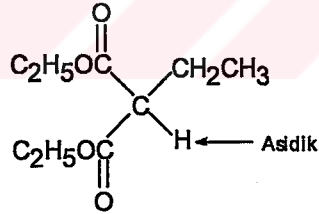
Enolat NaH ve benzen, dimetilformamit (DMF) veya 1,2-dimetoksietan gibi aprotik bir çözücü kullanılarak da elde edilebilir.

Alkilleme:

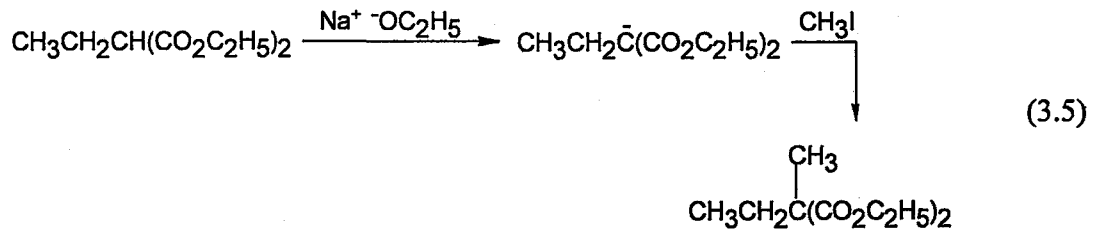
Alkilleme tipik bir S_N2 yerdeğiştirmesidir. Metil ve primer alkil halojenürler en yüksek verimi sağlarlar, sekonder alkil halojenürler yarışan ayrılma tepkimelerinden dolayı daha düşük ürün verirler (Tersiyer alkil halojenürler yalnızca ayrılma ürünlerini verir, aril halojenürler ise S_N2 koşullarında etkileşme vermezler).



Alkilleme ürünü de yine asidik bir hidrojen taşımaktadır:



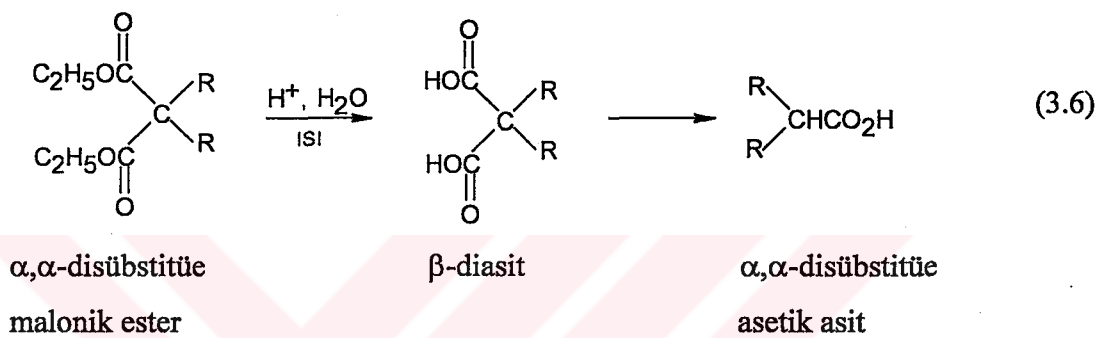
Bu ikinci hidrojen de bazla uzaklaştırılabilir ve ikinci bir R grubu malonik estere bağlanabilir. İkinci R grubu birinci ile aynı veya farklı olabilir.



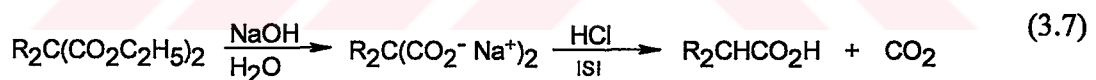
İkinci hidrojen birinci hidrojen kadar asidik değildir. Bu yüzden, ikinci yerdeğiştirme birinciden daha şiddetli tepkime koşulları gerektirir (Örneğin, NaH gibi daha kuvvetli bir baz kullanılmalıdır). Alkillenmemiş ester ve monoalkil ester arasındaki tepkime yatkınlığı farkından dolayı dietil malonat seçimli olarak mono ya da dialkillenebilir.

Hidroliz ve Dekarboksilasyon:

Malonik ester (alkilli ya da alkilsiz) asidik çözeltide hidroliz edilirse, meydana gelen ürün β -diasit dekarboksilasyona uğrayabilir.



Diesterlerin önce sabunlaştırılması, daha sonra da meydana gelen disodyum tuzunun sulu asitle ısıtılmasından karboksilli asitler bazen en iyi verimle elde edilirler.



3.2 4-Nitro ftalonitril Hakkında Genel Bilgiler [69]

Periferal tetra-süstitüe ftalosiyenin sentezinde kullanılan en yaygın çıkış maddesi olarak kullanılan 4-Nitro ftalonitril ftalimidden çıkılarak üç basamakta elde edilmektedir. Tetra-süstitüe ftalosiyenin sentezinde izlenen genel metod 4-Nitro ftalonitrilin DMF, DMSO gibi çözücüler içerisinde bir alkali metal karbonat (K_2CO_3 , Na_2CO_3) varlığında asidik protona sahip bileşikler ile ilgili dinitril türevine dönüştürülmesi ve bu dinitril türevinin siklotetramerizasyonu sonucu yeni ftalosiyenin türevinin hazırlanmasıdır. Genel olarak -OH, -SH gibi fonksiyonel gruplar içeren bileşikler asidik proton ihtiva eden bileşiklere örnek olarak verilebilir ve literatürde örnekleri ile sıkça karşılaşılmaktadır.

4-Nitro ftalonitrildeki nitro grubunun, DMF içerisinde fenol gibi asidik protona sahip bir bileşik ile reaksiyonu sonucu ariloksi grubuna süstitüsyonunda görünüşe göre süstitüsyon karbonat molekülünün yüzeyinde gerçekleşmektedir [70].

3.3 Çalışmanın Amacı

Anorganik kimyanın önemli bir dalı olan koordinasyon kimyası hızla gelişen bir alt disiplin halini almıştır. Koordinasyon bileşiklerinden olan ftalosiyeninler ve metal kompleksleri, günümüz teknolojik ürünleri arasında önemli bir yer tutmaktadır. Ftalosiyeninlerin fotovoltaiik pil, sıvı kristal, katalizör, kimyasal sensör ve fotodinamik terapide fotoalgılayıcı olarak kullanılması, bu maddelere olan ilgiyi daha da artırmıştır.

Periferal pozisyonda herhangi bir süstitüent içermeyen ftalosiyeninler oldukça zor çözünmektedirler. Periferal pozisyonlara hacimli süstitüentler katılması şeklindeki çözünürlüğü artırma çalışmaları son yıllarda oldukça hız kazanmıştır.

Bu çalışmada hacimli süstitüentlere yeni bir örnek olmak üzere her bir benzo ünitesi üzerinde triester veya naftil-diester gruplarını içeren iki farklı ftalosiyenin sentezi amaçlanmıştır. Bunun için asidik CH protonlarına sahip moleküllerin nitroftalonitrildeki NO₂ grubu ile yerdeğiştirme yeteneğinden yararlanılmıştır. İlk olarak 4-nitroftalonitril ve dietilmalonatın reaksiyonundan dietil-(3,4-disiyanofenil)malonat elde edilmiş [49], sonra buradaki CH grubunda bromoasetikasit etil esteri veya 1-(klorometil)naftalin ile reaksiyona sokulmasıyla iki farklı dinitril bileşiği sentezlenmiştir. Bu iki farklı dinitril türevinin siklotetramerizasyonu sonucu ilgili ftalosiyenin türevleri hazırlanmıştır. Naftil-diester grupları içeren ftalosiyenin türevleri fluoresans özellik gösterebilme potansiyeline sahiptir. Triester grubu içeren ftalosiyenin türevleri birçok organik çözücüde çok iyi çözünmektedir. Ayrıca ester grupları hidroliz edilerek suda çözünür asit süstitüe ftalosiyenin türevi ve transesterifikasyon reaksiyonu sonucu uzun alkil zinciri ihtiva eden ftalosiyenin türevi de sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapısı elementel analiz, FT-IR, UV-VIS, EI-MASS, FAB-MASS, MALDI TOF-MASS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

4.1 Kullanılan Cihazlar

Kırmızı Ötesi (İnfrared) Spektrometresi	: Ati-Unicam Mattson 1000 FTIR
Mor Ötesi (Ultraviyole) Spektrometresi	: Ati-Unicam UV-VIS Spektrometer UV2
NMR Spektrometresi	: Bruker-Spectrospin 250 MHz
Elementel Analiz	: Carlo-Erba 1106
Kütle Spektroskopisi	: VG Zabspec GC-MS, HP GC-MS

4.2 Kullanılan Maddeler

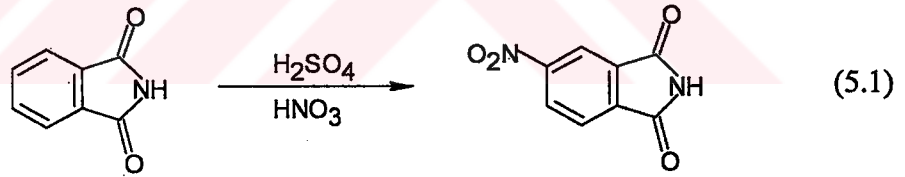
Sülfürik asit, dumanlı nitrik asit, ftalimid, %32'lik amonyak, tiyonil klorür, sodyum bikarbonat, potasyum karbonat, tetrabütil amonyum tetrafloroborat, potasyum hidroksit, dietilmalonat, etilbromoasetat, 1-(klorometil)naftalin, palladyum klorür, kobalt klorür, bakır klorür, çinko asetat, DBU, hidroklorik asit, n-pentanol, metanol, kloroform, aseton, asetonitril, n-hekzan, etanol, DMF, THF, Merck, Fluka , Aldrich ve J. T. Baker firmalarına ait saf çözücü ve kimyasal maddelerdir.

5. DENEYSEL KISIM

5.1 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

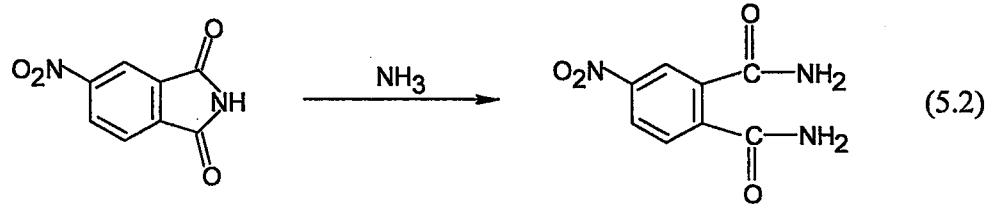
5.1.1 4-Nitro ftalimid [69]

200 ml sülfürik asit ve 50 ml dumanlı nitrik asit karışımı buz banyosunda soğutulurak 40 g (272 mmol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15 °C yi geçmeyecek şekilde 1-1.5 saat içerisinde katılır ve karıştırılır. 1/2 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-nitro ftalimid çöker, süzülür, çökelti 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. $C_8H_4N_2O_4$ Verim: 36.5 g (% 70) E.N. 195 °C



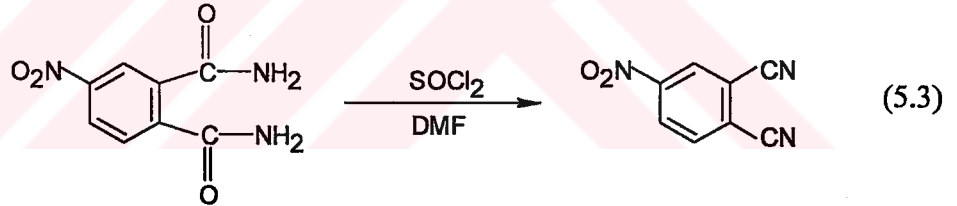
5.1.2 4-Nitro ftalamid [69]

30 g 4-nitro ftalimid 168 ml %32 lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır, süzülür, soğuk saf su ve THF ile yıkanır (Reaksiyon süresince 4-nitro ftalimidin rengi sarı iken 4-nitro ftalamid oluştuğunda beyazlaşır. Buradan da reaksiyonun gerçekleştiği anlaşılır). $C_8H_7N_2O_3$ Verim: 24 g (% 73) E.N. 197 °C



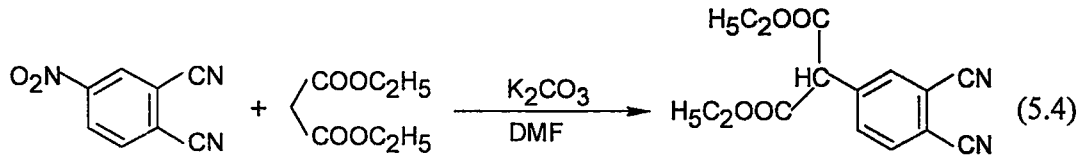
5.1.3 4-Nitro ftalonitril [69]

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 (48 mmol) 4-nitro ftalamid porsiyonlar halinde 0-5 °C arasında bu karışıma katılır. Buz banyosundaki karıştırmaya 1 saat daha devam edilir. Karışım 2 saat de 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. $\text{C}_8\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2$ Verim: 7.4 g (% 90) E.N. 141 °C



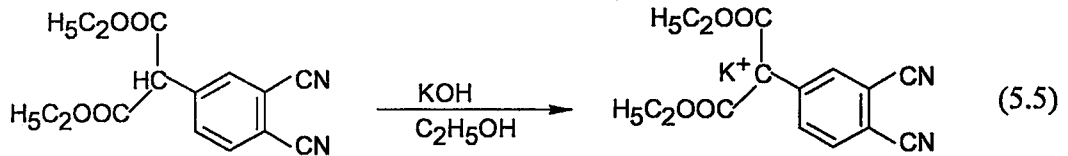
5.1.4 Dietil-(3,4-disiyanofenil)malonat [55]

1.5 g (7.5 mmol) 4-nitro ftalonitril, 1.8 g (13 mmol) potasyum karbonat ve 0.289 g (0.87 mmol) tetrabütül amonyum tetrafloroborat 20 ml kuru dimetil formamid içerisinde karıştırılır. Üzerine 3.5 ml (22 mmol) dietil malonat ilave edilir. Karıştırmaya bu sıcaklıkta azot altında 25 saat devam edilir. Daha sonra reaksiyon karışımı buzlu suya dökülür. Oluşan kahverengi ürün süzülür, önce suyla daha sonra hekzan ile yıkanır. Etil alkolden kristallendirilir. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ Verim: 1.25 g (% 50) E.N. 70-71 °C



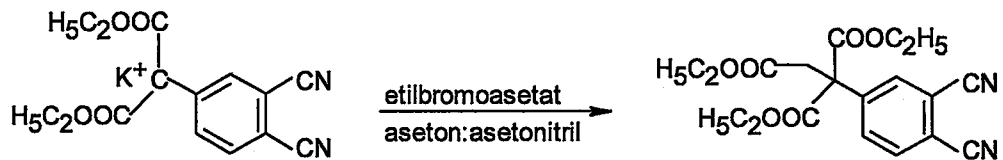
5.1.5 Dietil-(3,4-disiyanofenil)malonat' ın potasyum tuzu [49]

1 g dietil-(3,4-disiyanofenil)malonat 40 ml etil alkol içerisinde çözülür. Üzerine 30 ml etil alkol içerisinde çözülmüş 0.25 g KOH ilave edilir. Oluşan sarı renkli potasyum tuzu süzülür, soğuk etil alkol ile yıkanır. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4\text{K}$ Verim: 0.70 g (% 62)



5.1.6 4-(1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalonitril: (1)

1.26 g (3.8 mmol) dietil-(3,4-disiyanofenil)malonat' ın potasyum tuzu (2:1) aseton:asetonitril (180 ml) karışımında çözülür. Üzerine 0.5 ml (4.5 mmol) etilbromoasetat ilave edilir. Kaynama sıcaklığında reaksiyona 20 saat devam edildikten sonra süzülür ve çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Geriye kalan ham ürün buzlu suya dökülür. Elde edilen açık sarı renkli ürün önce suyla sonra hekzan ile yıkanır ve vakum etüvünde kurutulur. Ürün kloroform, etil alkol, aseton, diklormetan, THF, DMSO gibi birçok organik çözücüde çözünmektedir. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ Verim: 0.98 g (% 68) E.N. 58-60 °C. Bileşiğe ait IR, ^1H NMR, GC-MASS spektrumları ektedir.



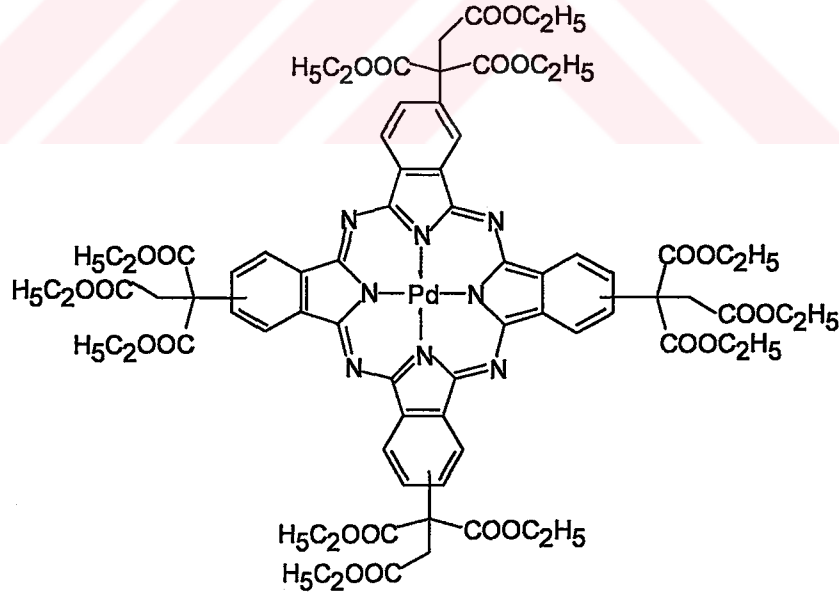
Şekil 5.1 4-(1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalonitril'in Sentezi

Tablo 5.1 4-(1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalonitril bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	61.28	5.41	7.52
Pratik	60.95	5.65	7.57

5.1.7 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato palladyum (II):
(2)

0.1 g (0.26 mmol) 4-(1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalonitril ve 0.012 g (0.06 mmol) PdCl_2 bir tüp içerisine konur. Karışım 170°C de, azot altında kuru kuruya 24 saat karıştırılır. Daha sonra oluşan ürün 100:1 kloroform:metanol karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Ürün kloroform, etil alkol, THF, toluen, dietileter gibi organik çözücülerde çözünmektedir. $\text{C}_{76}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{O}_{24}\text{Pd}$ (1595) Verim: 0.04 g (% 37). Bileşiğe ait IR, ^1H NMR, FAB-MASS, UV-VIS spektrumları ektedir.



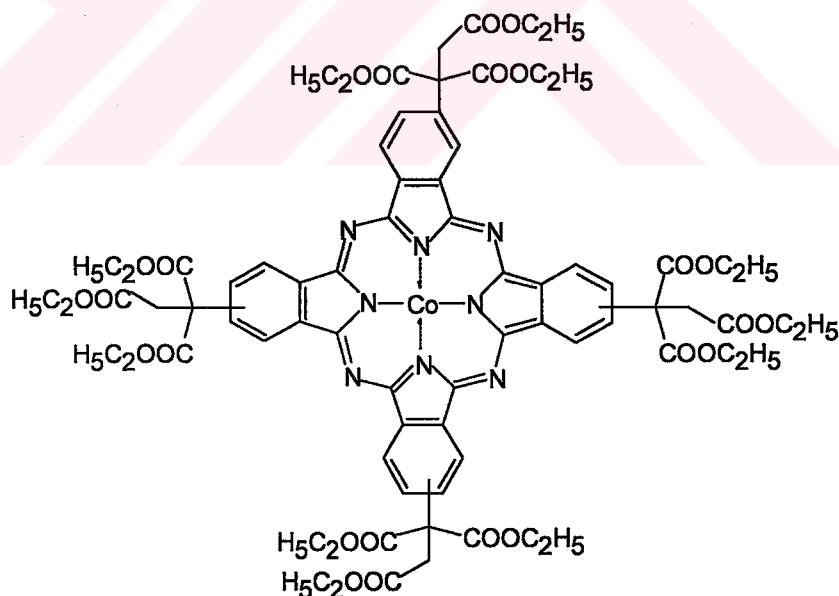
Şekil 5.2 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato Palladyum (II)

Tablo 5.2 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyaninato palladyum (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	57.19	5.05	7.02
Pratik	57.52	5.32	6.67

5.1.8 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyaninato kobalt (II):
(3)

0.1 g (0.26 mmol) 4-(1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalonitril ve 0.008 g (0,06 mmol) CoCl_2 bir tüp içerisine konur. Karışım 170°C de, azot altında kuru kuruya 24 saat karıştırılır. Daha sonra oluşan ürün 100:1 kloroform:metanol karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Ürün kloroform, etil alkol, THF, toluen, dietileter gibi organik çözücülerde çözünmektedir. $\text{C}_{76}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{O}_{24}\text{Co}$ (1548) Verim: 0.025 g (% 26). Bileşiğe ait IR, FAB-MASS, UV-VIS spektrumları ektedir.



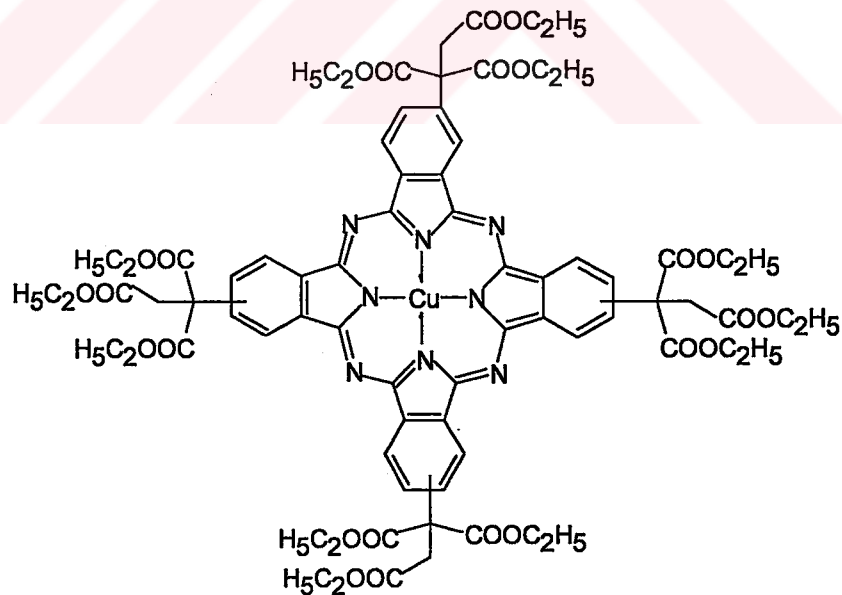
Şekil 5.3 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyaninato Kobalt (II)

Tablo 5.3 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyaninato kobalt (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	58.95	5.20	7.23
Pratik	59.21	5.45	7.05

5.1.9 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyaninato bakır (II):
(4)

0.1 g (0.26 mmol) 4-(1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalonitril ve 0.009 g (0.06 mmol) CuCl_2 bir tüp içerisine konur. Karışım 170°C de, azot altında kuru kuruya 24 saat karıştırılır. Daha sonra oluşan ürün 100:4 kloroform:THF karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Ürün kloroform, etil alkol, THF, toluen, dietileter gibi organik çözücülerde çözünmektedir. $\text{C}_{76}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{O}_{24}\text{Cu}$ (1553) Verim: 0.078 g (% 75). Bileşiğe ait IR, UV-VIS spektrumları ektedir.



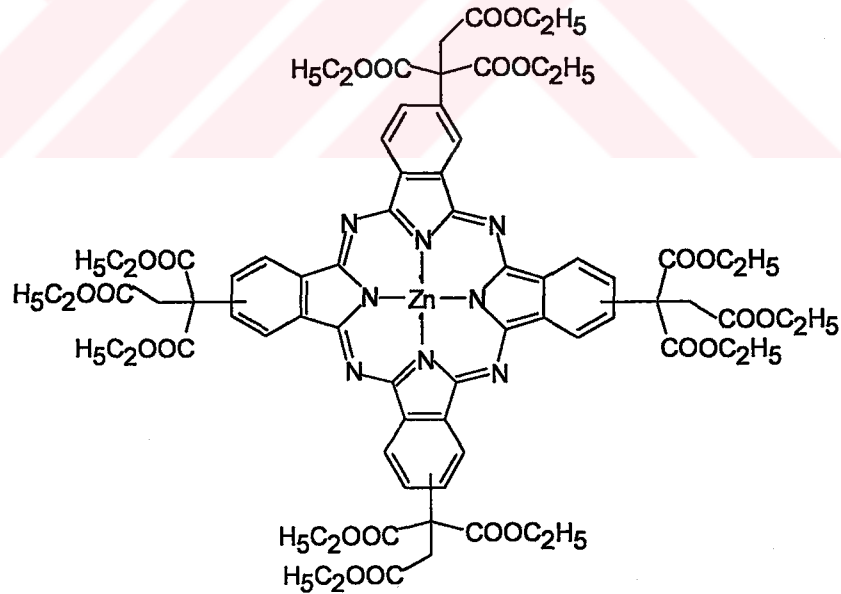
Şekil 5.4 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyaninato Bakır (II)

Tablo 5.4 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato bakır (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	58.77	5.19	7.21
Pratik	59.05	5.51	7.48

5.1.10 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato çinko (II):
(5)

0.1 g (0.26 mmol) 4-(1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalonitril ve 0.012 g (0.06 mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ bir tüp içerisine konur. Karışım 170°C de, azot altında kuru kuruya 24 saat karıştırılır. Daha sonra oluşan ürün 100:1 kloroform:metanol karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Ürün kloroform, etil alkol, THF, toluen, dietileter gibi organik çözücülerde çözünmektedir. $\text{C}_{76}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{O}_{24}\text{Zn}$ (1554) Verim: 0.008 g (% 8). Bileşiğe ait IR, ^1H NMR, UV-VIS spektrumları ektedir.



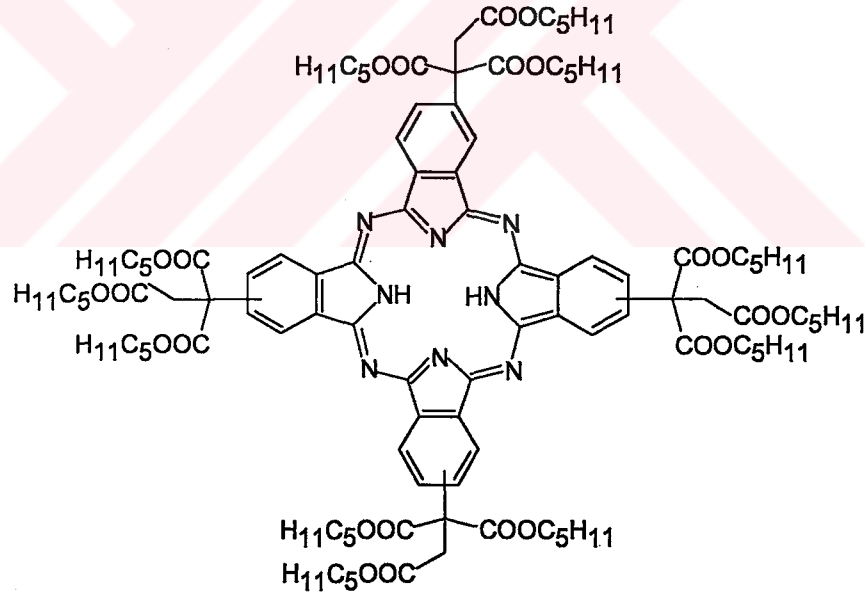
Şekil 5.5 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato Çinko (II)

Tablo 5.5 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato çinko (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	58.70	5.18	7.20
Pratik	58.85	5.34	7.55

5.1.11 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbpentoksi-etil))-ftalosiyanın: (6)

0.1 g (0.26 mmol) 4-(1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalonitril ve katalitik miktarda DBU 1 ml pentanol içerisinde 140 °C de azot altında 24 saat karıştırılır. Daha sonra çözücü evapore edilir ve oluşan ürün 100:1 kloroform:metanol karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Ürün THF, kloroform gibi organik çözücülerde çok iyi çözünmektedir. $C_{112}H_{154}N_8O_{24}$ (1996) Verim: 0.04 g (% 30). Bileşiğe ait IR, ^1H NMR ve UV-VIS spektrumları ektedir.



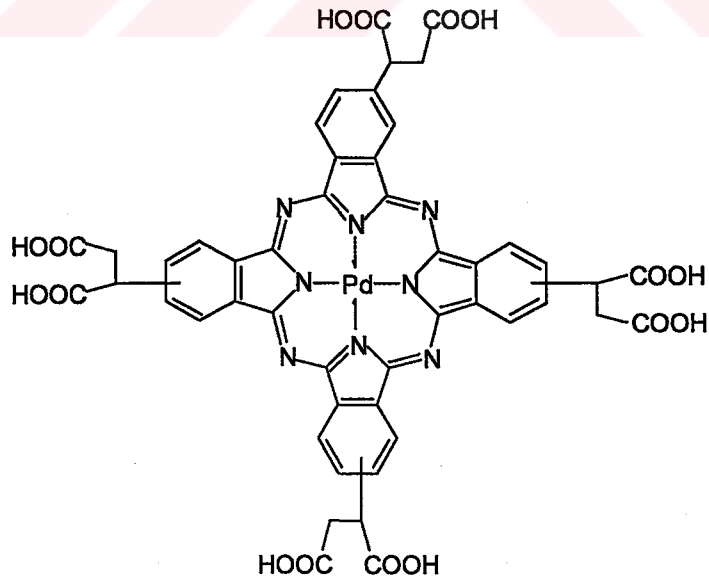
Şekil 5.6 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbpentoksi-etil))-ftalosiyanın

Tablo 5.6 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbentoksi-etil))-ftalosiyenin bileşimine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	67.38	7.77	5.61
Pratik	67.37	7.36	6.07

5.1.12 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(dikarboksi-etil))-ftalosiyeninato palladyum (II):
(7)

0.040 g (1.7 mmol) Na metali 5 ml etanol içerisinde azot atmosferinde çözülür. Na metali tamamen çözüldükten sonra 0.040 g (0.025 mmol) 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbentoksi-etil))-ftalosiyeninato palladyum (II) bileşiği ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında, azot altında 6 gün karıştırılır. Daha sonra çözücü evapore edilir ve oluşan ürün suda çözülür. Çözünmeyen parçacıklar süzülür. Suda kalan kısım 0.1 M HCl çözeltisi ile asitlendirilir. Çöken ürün süzülür önce biraz su daha sonra aseton ile yıkanır. Vakum etüvünde kurutulur. Ürün DMSO ve pH ≥ 6 da suda çok iyi çözünmektedir. $C_{48}H_{32}N_8O_{16}$ (1083) Verim: 0.012 g (% 44). Bileşiğe ait IR, ^{13}C NMR ve UV-VIS spektrumları ektedir.



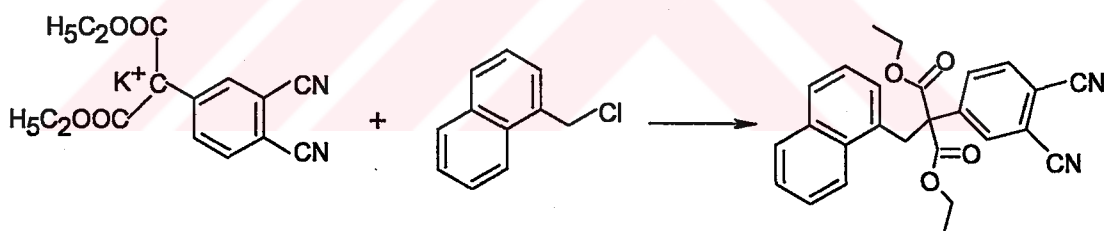
Şekil 5.7 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(dikarboksi-etil))-ftalosiyeninato Palladyum (II)

Tablo 5.7 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(dikarboksi-etil))-ftalosiyanimato palladyum (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	53.22	2.97	10.34
Pratik	53.00	2.79	10.21

5.1.13 4-(1,1-dikarbetoaksi-2-naftil-etil)-ftalonitril: (8)

0.995 g (3 mmol) dietil-(3,4-disiyanofenil)malonat' ın potasyum tuzu (2:1) aseton:asetonitril (150 ml) karışımında çözülür. Üzerine 0.618 g (3.5 mmol) 1-(klorometil)naftalin ilave edilir. Kaynama sıcaklığında reaksiyona 20 saat devam edildikten sonra süzülür ve çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Geriye kalan ham ürün su ile yıkandıktan sonra dietileterden veya etil alkolden kristallendirilir. Elde edilen beyaz renkli ürün kloroform, aseton, diklormetan, THF, DMSO gibi birçok organik çözücünde çözünmektedir. $C_{26}H_{22}N_2O_4$ Verim: 0.856 g (% 65) E.N. 110 °C. Bileşiğe ait IR, ^1H NMR, GC-MASS spektrumları ektedir.



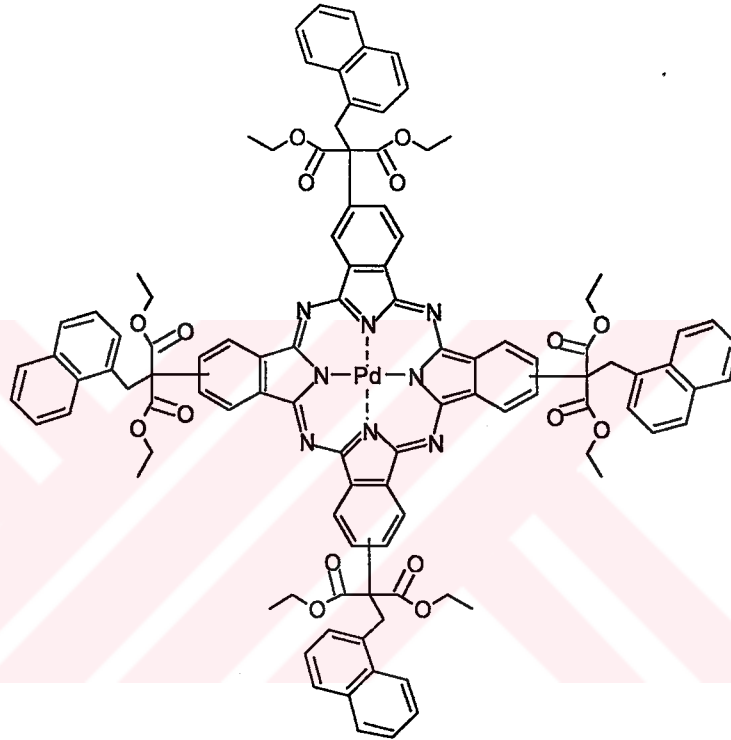
Şekil 5.8 4-(1,1-dikarbetoaksi-2-naftil-etil)-ftalonitril'in Sentezi

Tablo 5.8 4-(1,1-dikarbetoaksi-2-naftil-etil)-ftalonitril bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	73.22	5.19	6.56
Pratik	73.05	5.23	6.65

**5.1.14 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyanimato
palladyum (II): (9)**

0.1 g (0.23 mmol) 4-(1,1-dikarbetoksi-2-naftil-etil)-ftalonitril ve 0.010 g (0.056 mmol) PdCl₂ bir tüp içerisine konur. Karışım 180 °C de, azot altında kuru kuruya 24 saat karıştırılır. Daha sonra oluşan ürün 1:1 THF:hekzan karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Ürün kloroform, THF gibi organik çözücülerde çözünmektedir. C₁₀₄H₈₈N₈O₁₆Pd (1812) Verim: 0.015 g (% 15). Bileşiğe ait IR, ¹H NMR, UV-VIS spektrumları ektedir.



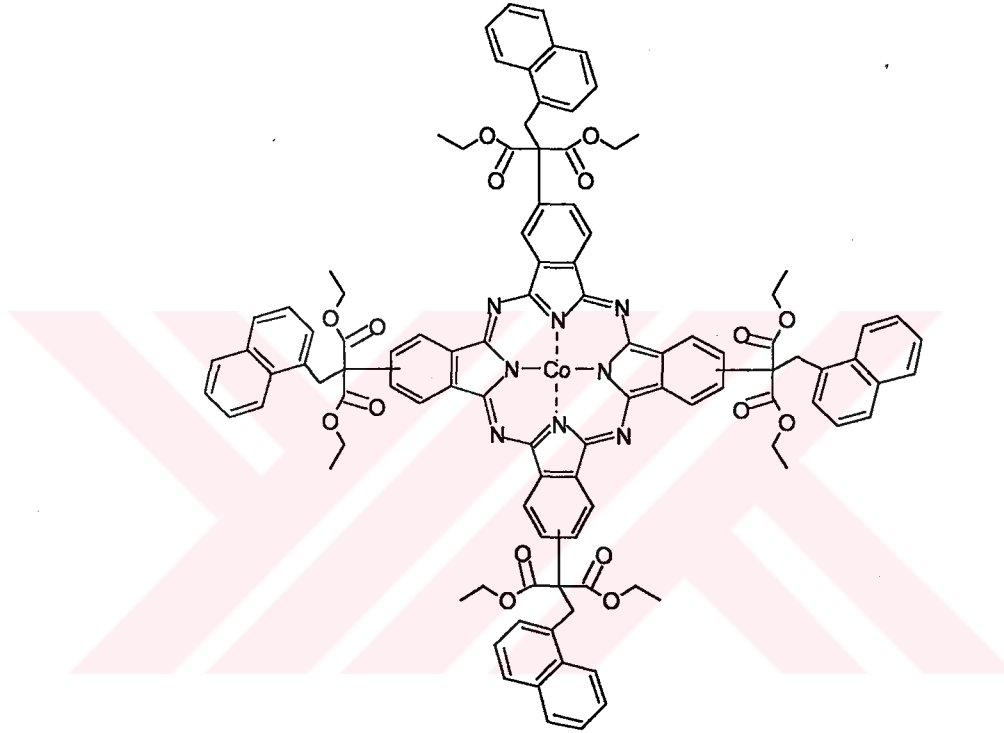
Şekil 5.9 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyanimato
Palladyum (II)

Tablo 5.9 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyanimato
Palladyum (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	68.92	4.89	6.18
Pratik	68.05	4.71	6.29

5.1.15 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyanimato kobalt (II): (10)

0.1 g (0.23 mmol) 4-(1,1-dikarbetoksi-2-naftil-etil)-ftalonitril ve 0.008 g (0.056 mmol) CoCl_2 bir tüp içerisine konur. Karışım 180°C de, azot altında kuru kuruya 24 saat karıştırılır. Daha sonra oluşan ürün 1:1 THF:hekzan karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Ürün kloroform, THF gibi organik çözücülerde çözünmektedir. $\text{C}_{104}\text{H}_{88}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Co}$ (1765) Verim: 0.034 g (% 33). Bileşiğe ait IR, UV-VIS spektrumları ektedir.



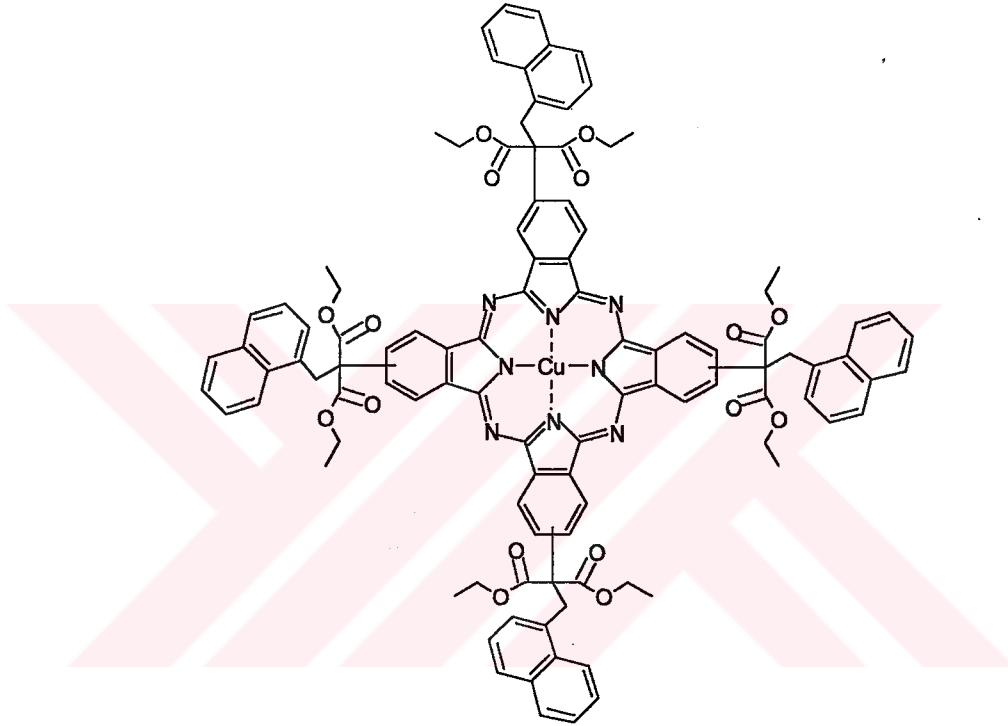
Şekil 5.10 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyanimato Kobalt (II)

Tablo 5.10 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyanimato Kobalt (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	70.78	5.02	6.34
Pratik	71.02	5.11	6.49

5.1.16 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyanimato bakır (II): (11)

0.1 g (0.23 mmol) 4-(1,1-dikarbetoksi-2-naftil-etil)-ftalonitril ve 0.008 g (0.056 mmol) CuCl₂ bir tüp içerisine konur. Karışım 180 °C de, azot altında kuru kuruya 24 saat karıştırılır. Daha sonra oluşan ürün 1:1 THF:hekzan eluenti kullanarak kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Ürün kloroform, THF gibi organik çözücülerde çözünmektedir. C₁₀₄H₈₈N₈O₁₆Cu (1769) Verim: 0.03 g (% 31). Bileşiğe ait IR, FAB-MS, MALDI TOF-MS ve UV-VIS spektrumları ektedir.



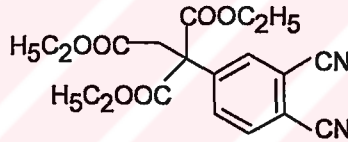
Şekil 5.11 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyanimato Bakır (II)

Tablo 5.11 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyanimato Bakır(II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	70.59	5.01	6.33
Pratik	70.45	4.98	6.41

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada hacimli sübstitüentlere yeni bir örnek olmak üzere her bir benzo ünitesi üzerinde triester grubu ihtiva eden yeni çözünür ftalosiyanınların sentezi amaçlanmıştır. Bunun için asidik CH protonlarına sahip moleküllerin nitroftalonitrildeki NO₂ grubu ile yerdeğiştirme yeteneğinden yararlanılmıştır. İlk olarak 4-nitroftalonitril [69] ve dietilmalonatın reaksiyonundan dietil-(3,4-disiyanofenil)malonat elde edilmiş [55], sonra buradaki CH grubunda bromoasetikasit etil esteri ile reaksiyona sokulmasıyla 4-(1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalonitril (1) (Şekil 6.1) elde edilmiştir.



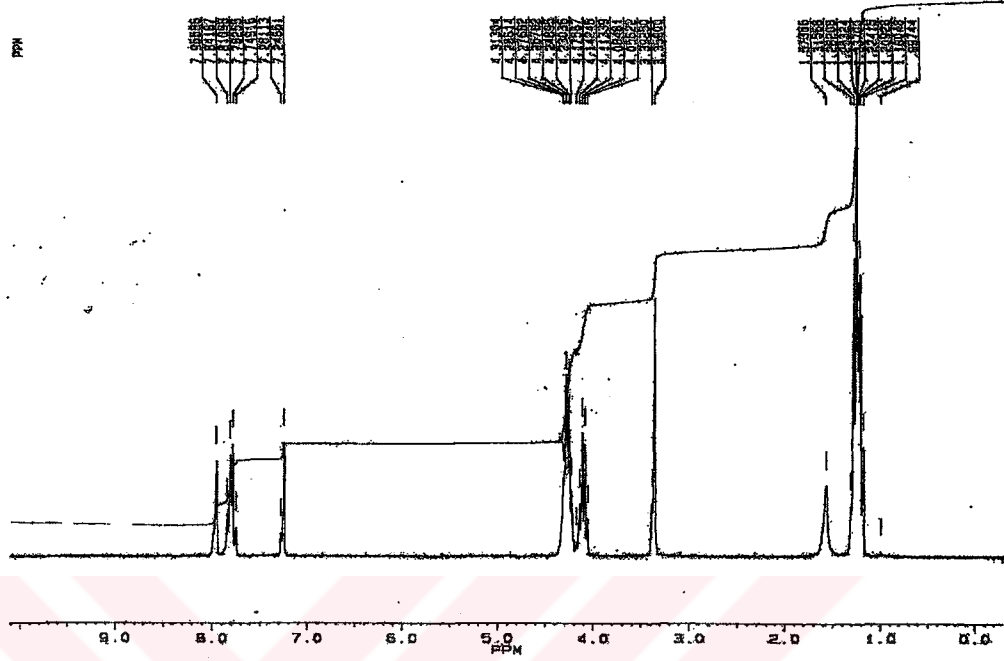
Şekil 6.1 4-(1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalonitril (1)

Genellikle ftalonitril bileşiğinin ftalosiyanın türevleri, yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler (n-pentanol, n-hekzanol) içerisinde N-donör bir baz (DBU, piridin) varlığında hazırlanmaktadır. Metalli ftalosiyanınlar hazırlanırken ayrıca ilgili metal tuzu da ortamda bulunmaktadır. 1 bileşiğinin ftalosiyanın türevleri (2-5) kuru kuruya sentezlendi [55,59]. Bunun nedeni n-pentanol, n-hekzanol gibi çözücüler kullanıldığında transesterifikasyon reaksiyonu gerçekleşmektedir 6 [57]. 7 bileşiği hariç diğer ftalosiyanın türevleri (2-6) kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. 7 bileşiği 2 bileşiğinin hidrolizi sonucu elde edilmiştir. Reaksiyon 2 bileşiği ile metalik sodyumun susuz etanol içerisinde oda sıcaklığında yedi gün karıştırılması, bunu takiben alkolü uzaklaştırdıktan sonra suda çözülüp 0.1 M HCl ile çöktürme şeklinde gerçekleştirilmiş ve bu koşullarda dekarboksilasyon ürününe ulaşılmıştır [56]. Bu bileşik DMSO gibi polar organik çözücülerde ve suda (pH ≥ 6) çok iyi çözünmektedir [57]. Yeni bileşiklerin yapıları ¹H NMR, FT-IR, EI-MS, FAB-MS, UV-VIS ve elementel analiz gibi spektral tekniklerle aydınlatılmaya çalışılmıştır.

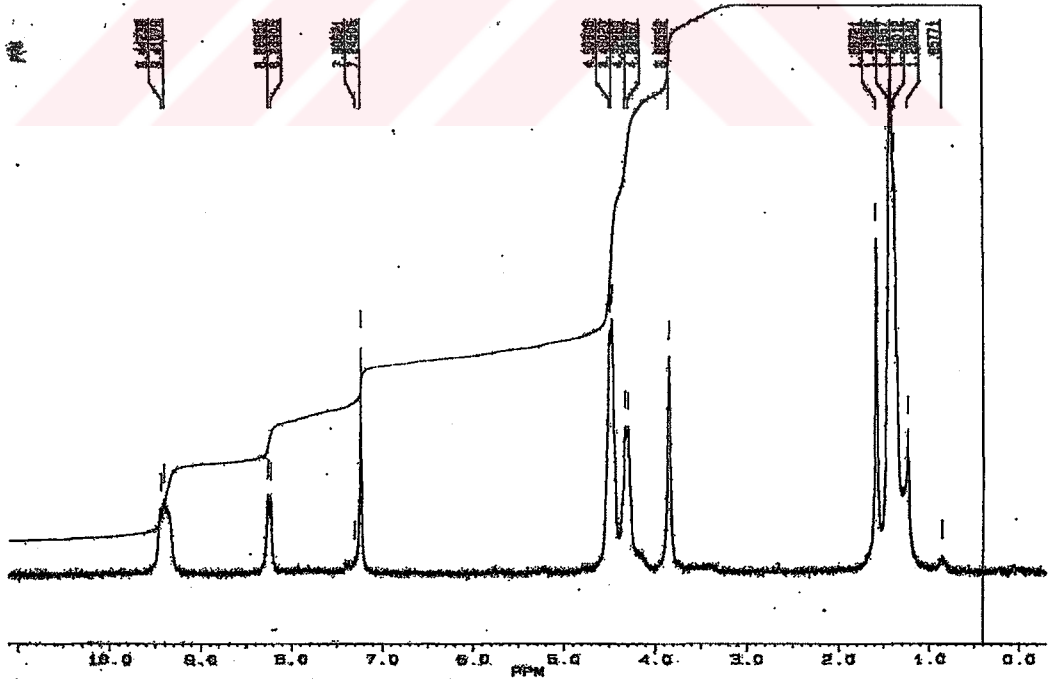
1 bileşiğinin IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik $C\equiv N$ gerilmesi 2238 cm^{-1} de tek pik halinde çıkarken, $C=O$ gerilmesi 1753 cm^{-1} ve 1740 cm^{-1} de C-O-C simetrik ve asimetrik gerilmeleri $1190\text{-}1115\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Ayrıca alifatik ve aromatik C-H gerilmeleri $3080\text{-}2880\text{ cm}^{-1}$ aralığında çıkmıştır. 1 bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda beklendiği şekilde aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri $7.95\text{-}7.74\text{ ppm}$ aralığında gözlenmiştir. Ayrıca CH_2 protonlarına ait kimyasal kayma değerleri $4.31\text{-}4.05\text{ ppm}$ aralığında multiplet ve 3.35 ppm 'de singlet olarak çıkarken, CH_3 protonlarına ait kimyasal kayma değerleri $1.31\text{-}1.18\text{ ppm}$ aralığında multiplet olarak gözlenmiştir (Şekil 6.2). Bu bileşiğin EI yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda ise moleküler iyon $[M]^+$ piki 372 de zayıf bir şekilde gözlenirken, $M-OC_2H_5$, $M-(OC_2H_5+COOC_2H_5)$, $M-2(COOC_2H_5)$ ve $M-3(COOC_2H_5)$ molekül bölünmelerine karşılık gelen piklerde gözlenmiştir. Son olarak, elementel analiz sonucu da beklenen yapıyı desteklemektedir.

Metalli ftalosiyeninler (2-5) azot atmosferinde dinitril bileşiği 1 ile ilgili metal tuzlarının kuru kuruya $170\text{ }^\circ\text{C}$ de 24 saat reaksiyonu sonucunda elde edilmiş ve kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Elde edilen ftalosiyeninler kloroform, THF, etanol, toluen, dietileter gibi polar ve apolar çözücülerde çok iyi çözünmektedir. Bu bileşiklerin IR spektrumları genel olarak 1 bileşiğine benzemekte, farklılık 2238 cm^{-1} de gözlenen $C\equiv N$ gerilmesinin kaybolması şeklinde ortaya çıkmaktadır. 2 ve 5 bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda, bu yapılar için beklenen karakteristik kimyasal kaymalar net bir şekilde gözlenmiştir. 2 bileşiğinin FAB yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda $[M+1]^+$ piki 1596 da gözlenmiş (Şekil 6.4), 3 bileşiği içinde yine aynı yöntemle alınan kütle spektrumunda $[M]^+$ piki 1548 de gözlenmiştir. Aromatik yapıda 18π elektronuna sahip ftalosiyeninler, UV-VIS bölgede gösterdikleri tipik elektronik geçişler yardımıyla etkin bir şekilde incelenebilmektedir. Başka bileşiklerin yapı analizinde çok az katkı sağladığı bilinen UV-VIS spektrumları, ftalosiyenin analizinde en önemli araçlardan biri olmuştur. Zira ftalosiyeninlerde $300\text{-}400\text{ nm}$ aralığında görülen B Bandı ve $600\text{-}700\text{ nm}$ arasında gözlenen Q Bandı bu bileşiklerin oluşumunun en önemli kanıtıdır. Q Bandı molekülün simetrisine bağlı olarak D_{4h} yapısındaki metallo ftalosiyeninlerde tek bir tane absorpsiyon piki şeklinde gözlenirken, D_{2h} simetrisindeki metalsiz ftalosiyeninler aynı aralıkta eşit şiddette iki pik şeklinde gözlenmektedir. 2, 3, 4 ve 5 bileşiklerinde karakteristik Q bandı $660\text{-}675\text{ nm}$ aralığında gözlenmiş ve yüksek enerji tarafındaki omuzun çok az

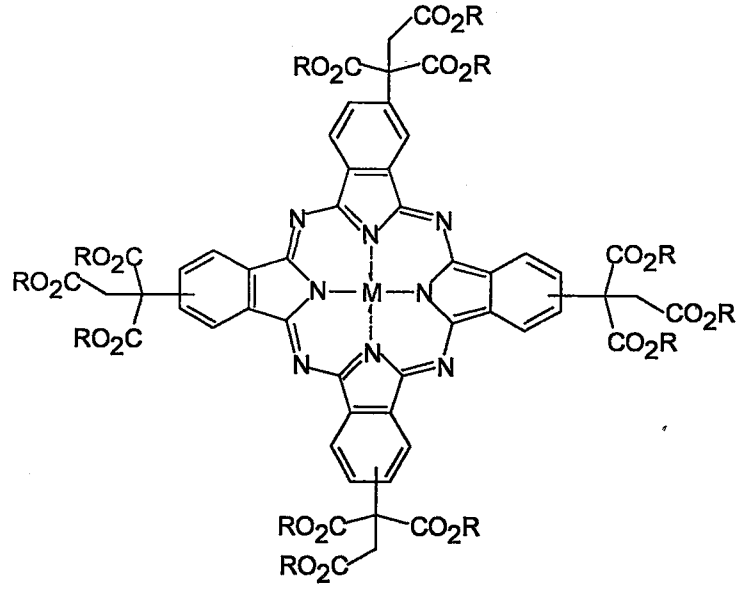
olması aggregasyonun çok az olduğunu göstermektedir [71]. Ayrıca 2 ve 5 bileşiklerinin ^1H NMR spektrumları da aggregasyonun hemen hemen hiç olmadığını desteklemektedir (Şekil 6.3).



Şekil 6.2 1 no'lu bileşiğe ait ^1H NMR Spektrumu (kloroform içerisinde)

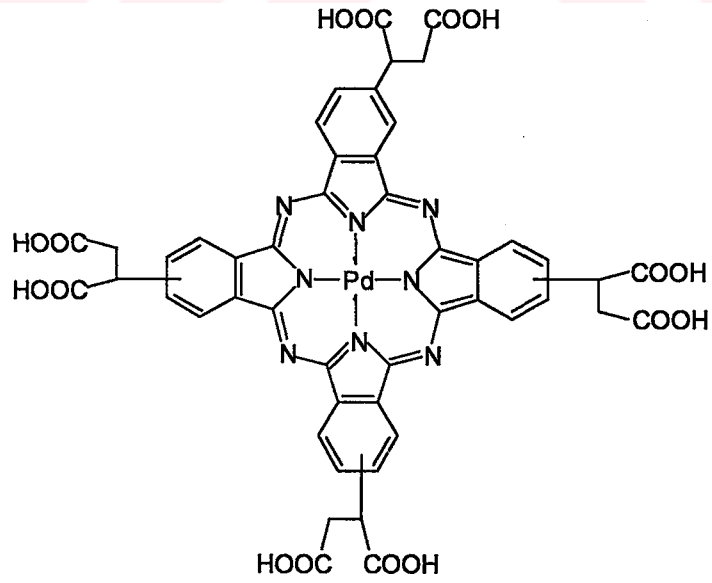


Şekil 6.3 2 no'lu bileşiğe ait ^1H NMR Spektrumu (kloroform içerisinde)



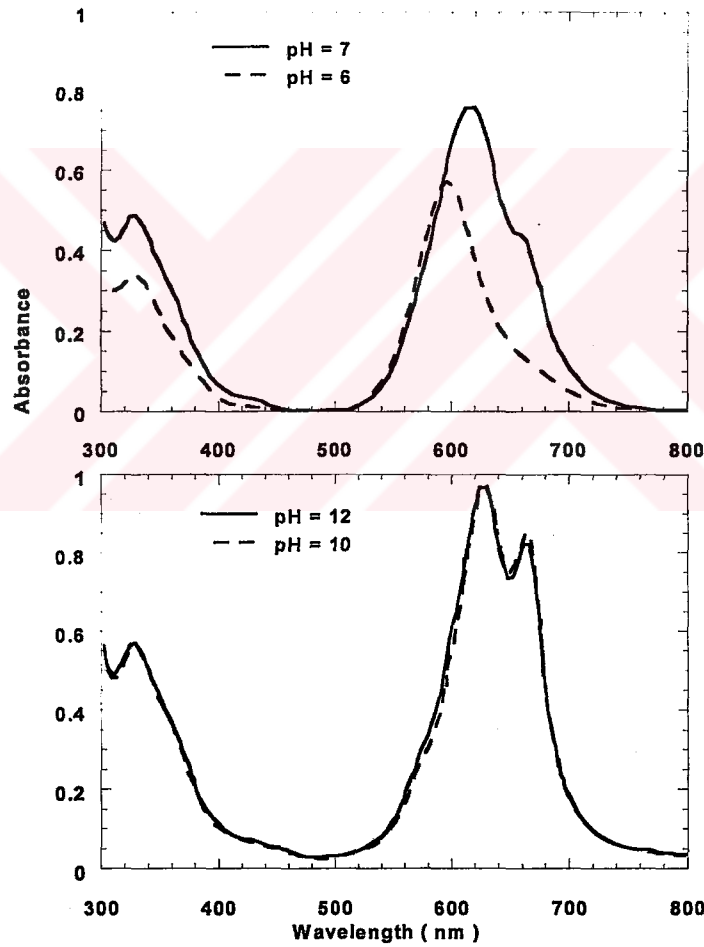
	M	R
2	Pd	C ₂ H ₅
3	Co	C ₂ H ₅
4	Cu	C ₂ H ₅
5	Zn	C ₂ H ₅
6	2H	C ₅ H ₁₁

Şekil 6.5 Triester Süstitüe Ftalosiyeninler



Şekil 6.6 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(dikarboksi-etil))-ftalosiyaninato palladyum (II) (7)

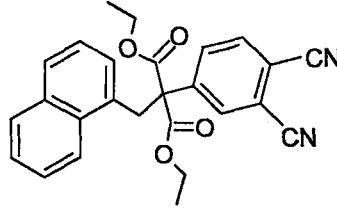
7 no'lu bileşiğin UV-VIS spektrumu farklı çözücü ve pH 'larda incelenmiştir (Şekil 6.7). Bu incelemeler sonucunda çok ilginç sonuçlar elde edilmiştir. Bu bileşiğin su içerisindeki farklı pH 'lardaki UV-VIS spektrumlarında Q bandı bölgesinde yüksek pH 'larda 661 ve 628 nm'de iki absorpsiyon piki gözlenmiş düşük pH larda ise 661 nm'deki pikin kaybolduğu gözlenmiştir. 661 nm'deki bandın monomerik yapıdan kaynaklandığı ve 628 nm'deki bandında dimerik yapıdan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır [72-74]. pH $\approx$ 6 da molekülün dimerik halde bulunduğu pH $\approx$ 12 de ise hem monomerik hem de dimerik halde bulunduğu gözlenmiştir. DMSO içerisinde alınan UV-VIS spektrumunda ise Q bandı bölgesinde 628 ve 661 nm'de kuvvetli iki adet absorpsiyon piki gözlenmiştir. Bu bileşiğin elementel analiz sonuçları beklenen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 6.7 7 Bileşiğinin Su İçerisinde Farklı pH'lardaki UV-VIS Spektrumları

Bu çalışmada ikinci olarak naftil ve diester gruplarını birlikte içeren yeni ftalonitril türevi ile bu dinitrilin siklotetramerizasyonu sonucu ilgili ftalosiyanın türevlerinin

sentezi amaçlanmıştır. Bunun için triester grubu içeren ftalonitril bileşiğinin sentezine benzer proses izlenmiştir. İlk olarak 4-nitroftalonitril ve dietilmalonatın reaksiyonundan dietil-(3,4-disiyanofenil)malonat elde edilmiş [55], sonra buradaki CH grubunun kuvvetli bir baz ile muamele edilerek potasyum tuzu hazırlanmıştır. Potasyum tuzunun 1-(klorometil)naftalin ile reaksiyona sokulması ile 4-(1,1-dikarbetoksi-2-naftil-etil)-ftalonitril (8) (Şekil 6.8) elde edilmiştir.



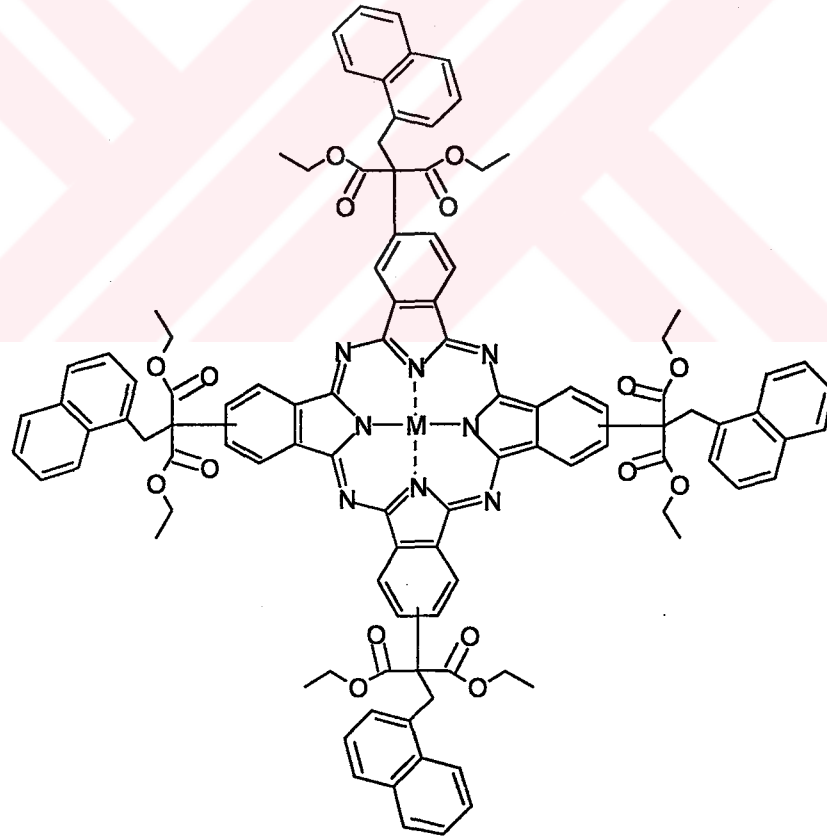
Şekil 6.8 4-(1,1-dikarbetoksi-2-naftil-etil)-ftalonitril (8)

8 bileşiğinin ftalosiyanın türevleri (9-11) n-pentanol, n-hekzanol gibi çözücüler kullanıldığında transesterifikasyon reaksiyonu gerçekleştiğinden dolayı kuru kuruya sentezlendi. Elde edilen bileşikler (1:1) THF:hekzan karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Yeni bileşiklerin yapıları ^1H NMR, FT-IR, EI-MS, FAB-MS, MALDI TOF-MASS, UV-VIS gibi spektral tekniklerle aydınlatılmaya çalışılmıştır. Sentezlenen yeni ftalosiyanın türevleri fluoresans özellik gösterebilme potansiyeline sahiptirler [75].

Sentezlenen 8 bileşiğinin IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi 2238 cm^{-1} de tek pik halinde çıkarken, $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi 1753 cm^{-1} de C-O-C simetrik ve asimetrik gerilmeleri $1191\text{-}1110\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Ayrıca alifatik ve aromatik C-H gerilmeleri $3004\text{-}2880\text{ cm}^{-1}$ aralığında çıkmıştır. α sübstitüe naftalin halkasına ait pik 782 cm^{-1} de görülmektedir [76]. 8 bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda beklendiği şekilde aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri $7.80\text{-}7.06\text{ ppm}$ aralığında çıkmıştır. CH_2 protonlarına ait kimyasal kayma değerleri $4.33\text{-}4.25\text{ ppm}$ aralığında quartet ve 4.12 ppm 'de singlet olarak gözlenmiştir. Ayrıca CH_3 protonlarına ait kimyasal kayma değerleri $1.29\text{-}1.24\text{ ppm}$ aralığında triplet olarak çıkmıştır. Bu bileşiğin EI yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda ise moleküler iyon $[\text{M}]^+$ piki 426 da çıkmıştır.

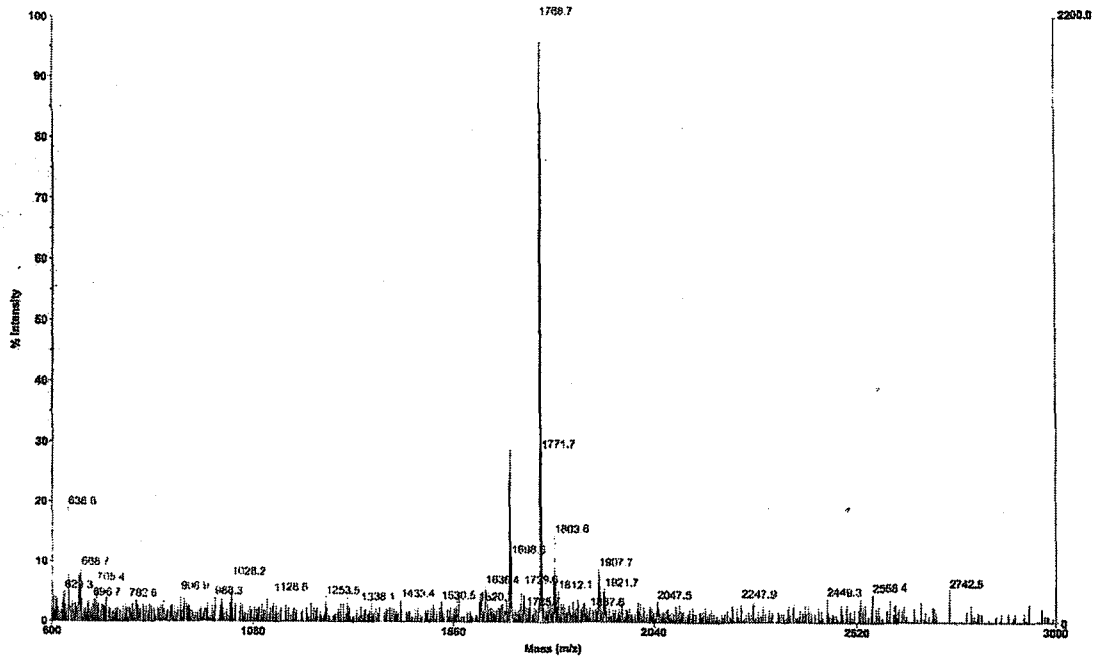
Metalli ftalosiyanınlar (9-11) (Şekil 6.9) azot atmosferinde dinitril bileşiği 8 ile ilgili metal tuzlarının kuru kuruya $180\text{ }^\circ\text{C}$ de 24 saat reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir.

Elde edilen ftalosiyeninler kloroform, THF, DMSO gibi çözücülerde çok iyi çözünmektedir. Bu bileşiklerin IR spektrumlarında 2238 cm^{-1} de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi kaybolmuştur. Bununla birlikte α süstitüe naftalin halkasına ait karakteristik pikin 779 ve 782 cm^{-1} de gözlenmesi siklotetramerizasyon esnasında naftalin halkasının kopmadığını desteklemektedir. **9** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda, bu yapı için beklenen karakteristik kimyasal kaymalar yayvan bir şekilde gözlenmiştir. Aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 9.24 - 9.12 ppm ve 7.60 - 7.01 ppm aralığında, CH_2 ve CH_3 protonlarına ait kimyasal kayma değerleri de sırasıyla 4.30 ve 1.27 ppm' de yayvan bir pik şeklinde çıkmıştır. **11** bileşiğinin FAB ve MALDI TOF yöntemleri ile elde edilen kütle spektrumunda $[\text{M}]^+$ piki sırasıyla 1769.1 ve 1768.7 de çıkmıştır (Şekil 6.10). **9**, **10** ve **11** bileşiklerinde karakteristik Q bandı 663 - 681 nm aralığında, karakteristik B bandı ise 329 - 343 nm aralığında görülmektedir. Ayrıca naftalin bileşiğine ait karakteristik band 287 nm'de çıkmıştır.



M: Pd(II) (**9**), Co(II) (**10**), Cu(II) (**11**)

Şekil 6.9 Naftil-malonik Ester Süstittüe Ftalosiyeninler



Şekil 6.10 11 no'lu Bileşiğin MALDI-TOF MS Spektrumu

Sonuç olarak bu çalışmada literatürde olmayan iki ftalonitril bileşiği ile dokuz farklı ftalosiyanın türevi sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyanın türevleri birçok organik çözücüde çok iyi çözünmektedir. Ayrıca asit süstitüe ftalosiyanın türevi suda ($\text{pH} \geq 6$) çok iyi çözünmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Gündüz, T.**, 1994. Koordinasyon Kimyası, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- [2] **Moser, F.H. and Thomas, A.L.**, 1983. The Phthalocyanines, Manufacture and Applications Vol II. CRC, Florida.
- [3] **De Diesbach, H. and Von der Weid, E.**, 1927. Quelques Sels Complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helvetica Chimica Acta*, **10**, 886-888.
- [4] **Linstead, R.P.**, 1934. Phthalocyanines. Part I. A New Type of Synthetic Colouring Matters, *Journal of the American Chemical Society*, 1016.
- [5] **Stuzhin, P.A. and Khelevina, O.G.**, 1996. Azaporphyrins Structure of the Reaction Properties, Centre and Reactions of Complex Formation, *Coord. Chem. Rev.*, **147**, 41-86.
- [6] **Kopranenkov, V.N. and Luk'yanets, E.A.**, 1995. Porphyrazines, Synthesis, Properties, Applications, *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.*, **12**, 2320-2336.
- [7] **Ficken, G.E. and Linstead, R.P.**, 1952. Conjugated Macrocycles, XXIII, Tetracyclohexenotetraazaporphine, *J. Chem. Soc.*, 4846-4854.
- [8] **Ficken, G.E. and Linstead, R.P.**, 1955. Heterocyclic Imines and Amines. IV. Imidines from 3,4,5,6-tetrahydrophthalic Acid and *cis*-hexahydrophthalicacid. An Unusual Dehydrogenation, *J. Chem. Soc.*, 3525-3529.
- [9] **Lazaro, F.F., Torres, T., Hauschel, B. and Hanack, M.**, 1998. Hemiporphyrazines as Targets for the Preparation of Molecular Materials: Synthesis and Physical Properties, *Chem. Rev.*, **98**, 563-575.
- [10] **McKeown, N.B.**, 1998. Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge.
- [11] **Thomas, A.L.**, 1990. Phthalocyanine Research and Applications, CRC, Boca Raton Florida.
- [12] **Philips, D.**, 1997. In Progress in Reaction Kinetics, **22**, 175.
- [13] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R.**, 1988. Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Reduced Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanine, *Inorganic Chemistry*, **27**, 1287-1291.
- [14] **Emmelius, M., Pavlowski, G., Vollmann, H.W.**, 1989. Materials for Optical-Data Storage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **28**, 1445-1471.
- [15] **Zhou, Z., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z., Bekaroğlu, Ö.**, 1996. Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, *Appl. Organomet. Chem.*, **10**, 557-577.

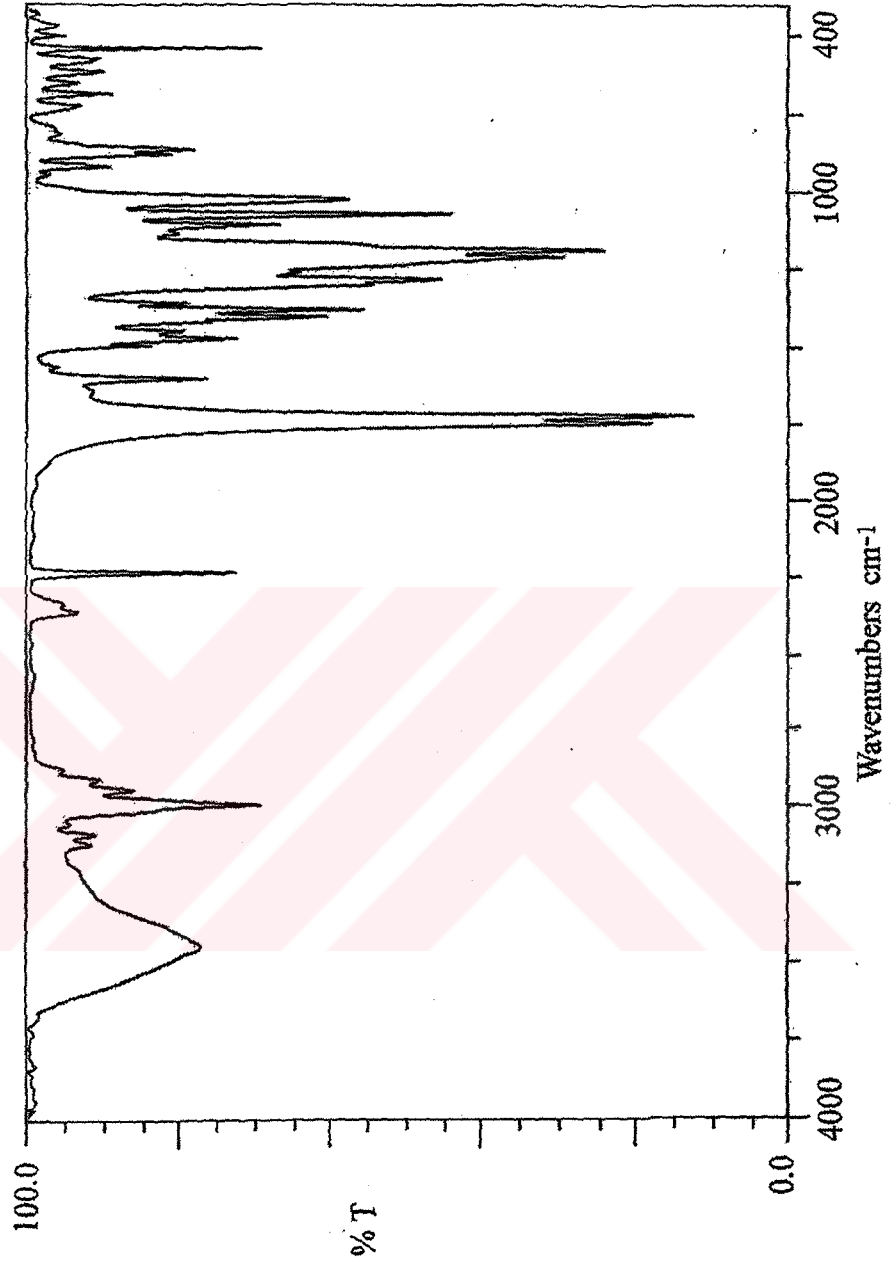
- [16] Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D., Weber, P., 1982. Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines-Toward Liquid Crystalline One Dimensional Conductors, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5245-5247.
- [17] Guillon, D., Weber, P., Skoulios, A., Piechocki, C., Simon, J., 1985. Columnar Mesophases from Metal and Metal-free Derivatives of Phthalocyanine, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **130**, 223-229.
- [18] Piechocki, C., Boulou, J. C., Simon, J., 1987. Annelides .22. discotic Mesogens Possessing an Electrical Dipole-moment Perpendicular to the Molecular Plane - synthesis and Mesomorphic Properties, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **149**, 115-120.
- [19] Sirlin, C., Bosio, L., Simon, J., 1987. Spinal Columnar Liquid-crystals – Polymeric Octasubstituted Mu-oxo-(phthalocyaninato)tin(IV), *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, **5**, 379-380.
- [20] Meller, A. and Ossko, A., 1972. Triisindolo[1,2,3-CD-1',2',3'-GH-1'',2'',3''-KL][2,3A,5,6A,8,9A,9B]-hena-azaboraphenalene, *Monatsh. Chem.*, **103**, 150-155.
- [21] Kitahara, K., Asano, T., Hamano, K., Tokita, S. and Nishi, H., 1990. Synthesis of 2,3,11,12,20,21,29,30-Octadodecylthio-2,3-naphthalocyanines, *J. Heterocyclic Chem.*, **27**, 2219-2220.
- [22] 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.
- [23] Ali, H. and Van Lier, J.E., 1999. Metal Complexes as Photo and Radiosensitizers, *Chem. Rev.*, **99**, 2379-2450.
- [24] Leznoff, C.C., and Lever A.B.P., 1989. Phthalocyanines Properties and Applications Vol 1, VCH, Weinheim.
- [25] Leznoff, C.C., and Hall, T.W., 1982. The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support, *Tetrahedron Letters*, **23**, 3023-3026.
- [26] Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A., and Bekaroğlu, Ö., 1992. Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent, *Chem. Ber.*, **125**, 2337-2339.
- [27] Idelson, E. M., 1967. *U.S. Pat.*, No: 4,961,654.
- [28] Ford, W.E., Rodgers, M.A.J., Rihter, B.D., Kenney, M.E., 1992. Synthesis and Photochemical Properties of Aluminum, Gallium, Silikon and Tin Naphthalocyanines, *Inorganic Chemistry*, **31**, 3371.
- [29] Mikhalenko, S.A., Barkanov, S.V., Lebedev, O.L., Luk'yanets E.A., 1971. Phthalocyanines and Related Compounds. 9. Synthesis and Electron Absorption Spectra of Tetra-4-Tert-Butyl-Phthalocyanines, *Zhurnal Obshchei Khimii*, **41**, 2735.

- [30] Hanack, M., Metz, J., Pavlowski, G., 1982. Soluble Trans-Di-1-Alkynyl(TetraAlkylPhthalocyaninato)Metal and Poly-Trans-Ethynyl(TetraAlkylPhthalocyaninato)Metal IVB Derivatives, *Chem. Ber.*, **115**, 2836-2853.
- [31] Koshev, E.I., Solev'eva, L.I., Mikhaleiko, S.A., Luk'yanets, E.A., 1976. Synthesis of Substituted Ortho Phthalonitriles by Rosenmund-Brown Reaction, *Mendeleeva (Mendeleev Chemistry Journal)*, **21**, 465-466.
- [32] Metz, J., Schneider, O., Hanack, M., 1984. Synthesis and Properties of Substituted (Phthalocyaninato)Iron and (Phthalocyaninato)Cobalt Compounds and their Pyridine Adducts, *Inorganic Chemistry*, **23**, 1065-1071.
- [33] Hanack, M., Meng, D.Y., Beck, A., Sommerauer, M., Subramanian, L.R., 1993. Separation of Structural Isomers of Tetra-Tert-Butylphthalocyaninatonicel(II), *Journal of The Chemical Society-Chemical Communications*, **1**, 58-60.
- [34] Marcuccio, S.M., Svirskaya, P.I., Greenberg, S., Lever, A.B.P., Leznoff, C.C., Tomer, K.B., 1985. Binuclear Phthalocyanines Covalently Linked Through 2-Atom and 4-Atom Bridges, *Canadian Journal of Chemistry*, **63**, 3057-3069.
- [35] Koray, A.R., Ahsen, V., Bekaroğlu, Ö., 1986. Preparation of A Novel, Soluble Copper Phthalocyanine with Crown-Ether Moieties, *Journal of The Chemical Society-Chemical Communications*, **12**, 932-933.
- [36] Vacus, J., 1994. Synthese et Etude de Phthalocyanines Luminescentes Pour Le Marquage Biologique, *These de Doctorat de L'universite Pierre et Marie Curie*, Paris.
- [37] Chan, W.S., Svensen, R., Phillips, D., Hart, I.R., 1986. Cell Uptake, Distribution and Response to Aluminum Chloro Sulfonated Phthalocyanine, A Potential Antitumor Photosensitizer, *Br. J. Cancer*, **53**, 255-263.
- [38] Singer, C.R.J., Linch, D.C., Bown, S.G., Huehns, E.R., Goldstone, A.H., 1988. Differential Phthalocyanine Photosensitization of Acute Myeloblastic-Leukemia Progenitor Cells-A Potential Purging Technique for Autologous Bone-Marrow, *Br. J. Heamatology*, **68**, 417-422.
- [39] Chatlani, P.T., Bedwell, J., MacRobert, A.J., Barr, H., Boulos, P.B., Krasner, N., Phillips, D., Bown, S.G., 1991. Comparison of Distribution and Photodynamic Effects of Di-sulfonated and Tetra-sulfonated Aluminum Phthalocyanines in Normal Rat Colon, *Photochemistry and Photobiology*, **53**, 745-751.
- [40] Brasseur, N., Ali, H., Wagner, R., Langlois, R., Rousseau, J., Van Lier, J.E., 1987. Biological Activities of Phthalocyanines.5. Photodynamic Therapy of EMT-6 Mammary-Tumors in mice with Sulfonated Phthalocyanines, *Photochemistry and Photobiology*, **45**, 581-586.

- [41] Berg, K., Bommer, J.C., Moan, J., 1989. Evaluation of Sulfonated Aluminum Phthalocyanines for Use in Photochemotherapy- A Study on the Relative Efficiencies of Photoinactivation, *Photochemistry and Photobiology*, **49**, 587-594.
- [42] Paquette, B., Ali, H., Langlois, R., Van Lier, J.E., 1988. Biological Activities of Phthalocyanines.8. Cellular Distribution in V-79 Chinese-Hamster Cells and Phototoxicity of Selectively Sulfonated Aluminum Phthalocyanines, *Photochemistry and Photobiology*, **47**, 215-220.
- [43] Ahsen, V., Yilmazer, E., Gürek, A., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., 1988. Synthesis and Characterization of Crown-Ether Containing Phthalocyanines with Group-IV-A Elements, *Helvetica Chimica Acta*, **71**, 1616-1621.
- [44] Ahsen, V., Gürek, A., Musluoğlu, E., Bekaroğlu, Ö., 1989. Novel Phthalocyanines with Aza Crown Ether Moieties, *Chem. Ber.*, **122**, 1073-1074.
- [45] Musluoğlu, E., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., 1991. Water Soluble Phthalocyanines Containing Aza-Crown Ether Substituents, *Chem. Ber.*, **124**, 2531-2536.
- [46] Gürek, A., Bekaroğlu, Ö., 1994. Oktakis(Alkylthio)-substituted Phthalocyanines and Their Interactions with Silver(I) and Palladium(II) Ions, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, **9**, 1419-1423.
- [47] Musluoğlu, E., Bekaroğlu, Ö., 1994. Phthalocyanines Substituted with Crown-Ethers Through Sulfanyl Bridges, *Journal of Chemical Research-S*, **11**, 420-421.
- [48] Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertas, M., Bekaroğlu, Ö., 1991. Synthesis and Characterization of Metal-free and Metal Derivatives of A Novel Soluble Crown-Ether-Containing Phthalocyanine, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, **2**, 401-406.
- [49] Koçak, M., Cihan, A., Okur, A.İ., Bekaroğlu, Ö., 1991. Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines Substituted with 4 Tetraaza Macrocycles, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, **8**, 577-578.
- [50] Ahsen, V., Özdemir, M., Öztürk, Z. Z., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., 1995. Synthesis and Electrical-properties of Alkanediyl-disulfanyl-bridged Polymeric Phthalocyanines, *Journal of Chemical Research-S*, **9**, 348-349.
- [51] Baumann, F., Bienert, B., Rosch, G., Vollmann, H., Wolf, W., 1956. Isoindolenines as Intermediate Products of Phthalocyanine Synthesis, *Angew. Chem.*, **68**, 133-168.
- [52] Tomoda, H., Hibiya, E., Nakamura, T., Ito, H., Saito, S., 1976. Participation of Light in Formation of Phthalocyanine, *Chemistry Letters*, **9**, 1003-1006.
- [53] Nyokong, T., Isago, H., 2004. The Renaissance in Optical Spectroscopy of Phthalocyanines and Other Tetraazaporphyrins, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **8**, 1083-1090.

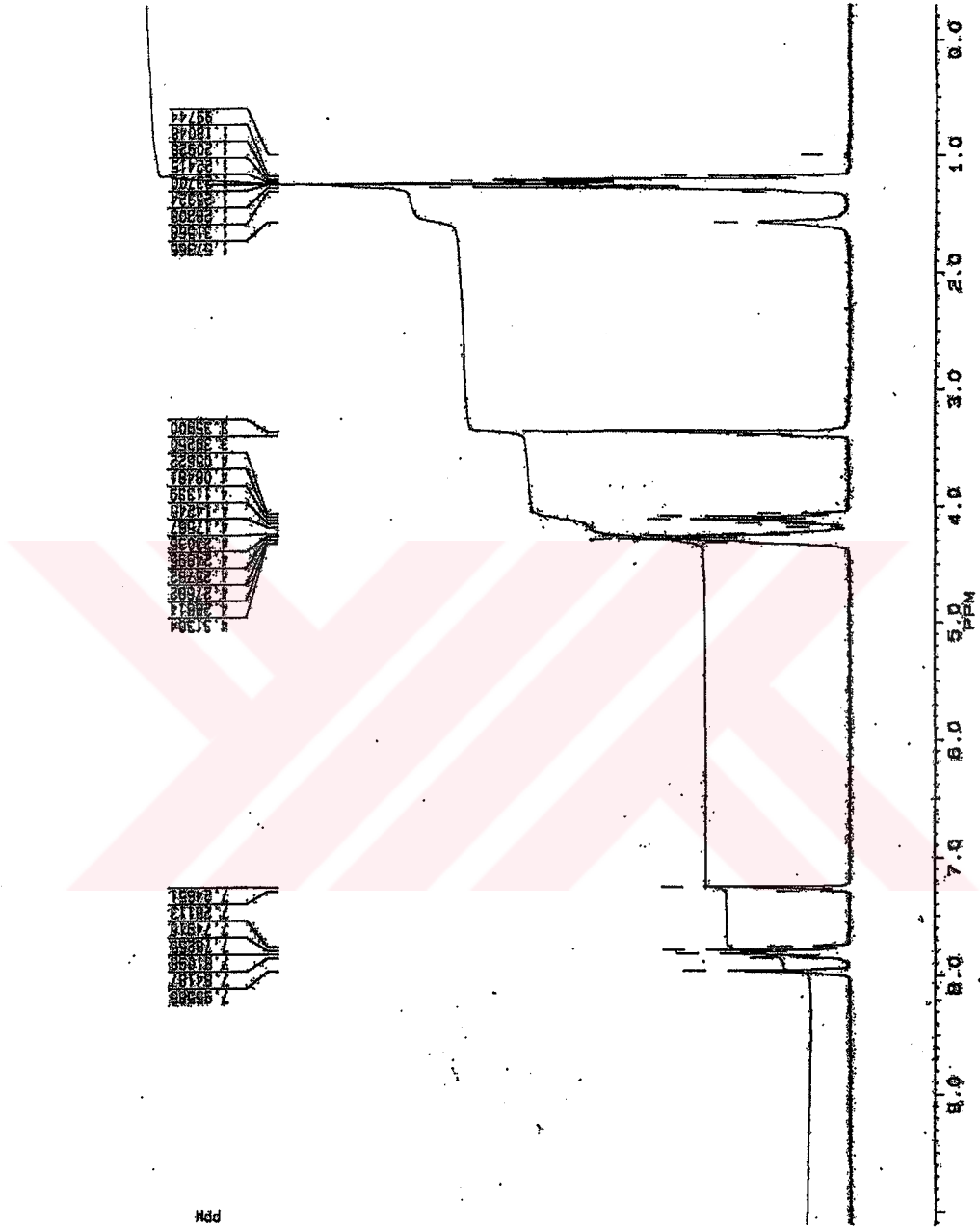
- [54] Itoh, H., Koyama, T., Hanabusa, K., Masuda, E., Shirai, H., Hayakawa, T., 1989. Functional Metallomacrocyclic Derivatives and Their Polymers. Part 23. Biaxially Orientated Langmuir-Blodgett Films of Substituted Metallophthalocyanines, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **8**, 1543-1546.
- [55] Roze, M.P., Berzin'sh, E.L., Neiland, O.Y., 1992. Synthesis of 3,4-Dicyanophenylmalonic esters and Their Use in the Production of Soluble Phthalocyanines, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, **28**, 827-830.
- [56] Kahl, S.B., Li, J., 1996. Synthesis and Characterization of A Boronated Metallophthalocyanine for Boron Neutron Capture Therapy, *Inorganic Chemistry*, **35**, 3878-3880.
- [57] Drechsler, U., Pfaff, M., Hanack, M., 1999. Synthesis of Novel Functionalised Zinc Phthalocyanines Applicable in Photodynamic Therapy, *European Journal of Organic Chemistry*, **12**, 3441-3453.
- [58] Kimura, M., Sugihara, Y., Muto, T., Hanabusa, K., Shirai, H., Kobayashi, N., 1999. Dendritic Metallophthalocyanines-Synthesis, Electrochemical Properties and Catalytic Activities, *Chemistry-A European Journal*, **5**, 3495-3500.
- [59] Koçak, M., Cihan, A., Okur, A.İ., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., 2000. Novel Crown Ether Substituted Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, **45**, 9-14.
- [60] Gök, Y., Yıldız, S.Z., 1997. The Synthesis and Characterization of Novel Copper(II) Phthalocyanines Substituted with Four 17-membered Macrocyclic Ionophores, *Polyhedron*, **16**, 2335-2339.
- [61] Dinçer, H.A., Gül, A., Koçak, M.B., 2004. A Novel Route to 4-chloro-5-alkylphthalonitrile and Phthalocyanines Derived from It, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **8**, 1204-1208.
- [62] Diaz-Garcia, M.A., Ledoux, I., Duro, J.A., Torres, T., Agullo-Lopez, F., Zyss, J., 1994. Third-Order Nonlinear Optical Properties of Soluble Octasubstituted Metallophthalocyanines, *J. Phys. Chem.*, **98**, 8761-8764.
- [63] Duro, J.A., Torres, T., 1993. Synthesis and Aggregation Properties in Solution of A New Octasubstituted Copper Phthalocyanine: {2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(dioctylaminocarbonyl)methoxy]phthalocyaninato}copper(II), *Chem. Ber.*, **126**, 269-271.
- [64] Duro, J.A., Torre, G., Torres, T., 1995. Synthesis and Different Aggregation Properties in Solution of Alkyl- and Dialkyl Amide Surrounded Phthalocyanines, *Tetrahedron Letters*, **36**, 8079-8082.
- [65] Duro, J.A., Torre, G., Barbera, J., Serrano, J.L., Torres, T., 1996. Synthesis and Liquid-Crystal Behaviour of Metal-Free and Metal-Containing Phthalocyanines Substituted with Long-Chain Amide Groups, *Chem. Mater.*, **8**, 1061-1066.
- [66] He, J., Hagfeldt, A., Lidquist, S., Grennberg, H., Korodi, F., Sun, L., Akermarck, B., 2001. Phthalocyanine Sensitized Nanostructured TiO₂ Electrodes Prepared by A Novel Anchoring Method, *Langmuir*, **17**, 2743-2747.

- [67] He, J., Benko, G., Korodi, F., Polivka, T., Lomoth, R., Akermark, B., Sun, L., Hagfeldt, A., Sundstrom, V., 2002. Modified Phthalocyanines for Efficient Near-IR Sensitization of Nanostructured TiO₂ Electrode, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4922-4932.
- [68] Fessenden, R.J., Fessenden, J.S., 1990. Organic Chemistry, Brooks/Cole Publishing Company, California.
- [69] Young, J.G., Onyebuagu, W., 1990. Synthesis and Characterization of Di-disubstituted Phthalocyanines, *Journal of Organic Chemistry*, **55**, 2155-2159.
- [70] Kaninskii, P.S., Abramov, I.G., Yasinskii, O.A., Mironov, G.S., Plakhtinskii, V.V., 1991. Substitution of the Nitro Group in 4-nitrophthalonitrile with the Phenol-Metal Carbonate System as Nucleophile, UDC 547.562.1, 964-967.
- [71] Kobayashi, N., Lever, A.B.P., 1987. Cation-Induced or Solvent-Induced Supramolecular Phthalocyanine Formation Crown-Ether Substituted Phthalocyanines, *Journal of the American Chemical Society*, **109**, 7433-7441.
- [72] Kobayashi, N., Nishiyama, Y., 1985. Catalytic Electroreduction of Molecular-Oxygen Using Iron or Cobalt 4,4',4'',4'''-tetracarboxyphthalocyanine, *J. Phys. Chem.*, **89**, 1167-1170.
- [73] Nevin, W.A., Liu, W., Melnik, M., Lever, A.B.P., 1986. Spectroelectrochemistry of Cobalt and Iron Tetrasulfonated Phthalocyanines, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **213**, 217-234.
- [74] Zelina, J.P., Njue, C.K., Rusling, J.F., Kamau, G.N., Masila, M., Kibugu, J., 1999. Influence of Surfactant-based Microheterogeneous Fluids on Aggregation of Copper Phthalocyanine Tetrasulfonate, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **3**, 188-195.
- [75] Yenilmez, H.Y., Özçeşmeci, İ., Okur, A.İ., Gül, A., 2004. Synthesis and Characterization of Metal-free and Metallo phthalocyanines with Four Pendant Naphthoxy-Substituents, *Polyhedron*, **23**, 787-791.
- [76] Erdik, E., 1998. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kitabevi, Ankara.

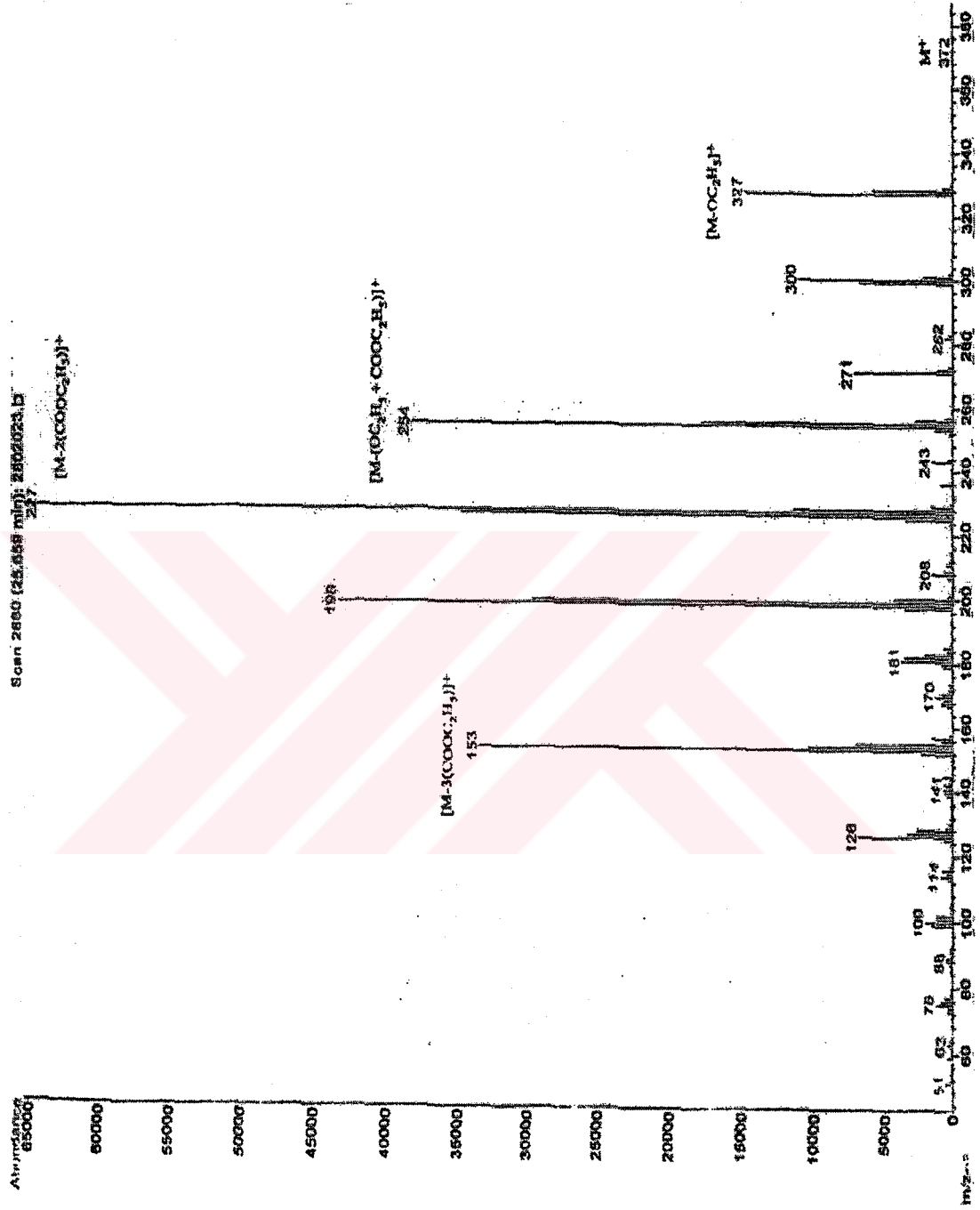


Şekil A.1 4-(1,1,2-trikarbetoxy-etil)-ftalonitril'e ait FT-IR Spektrumu

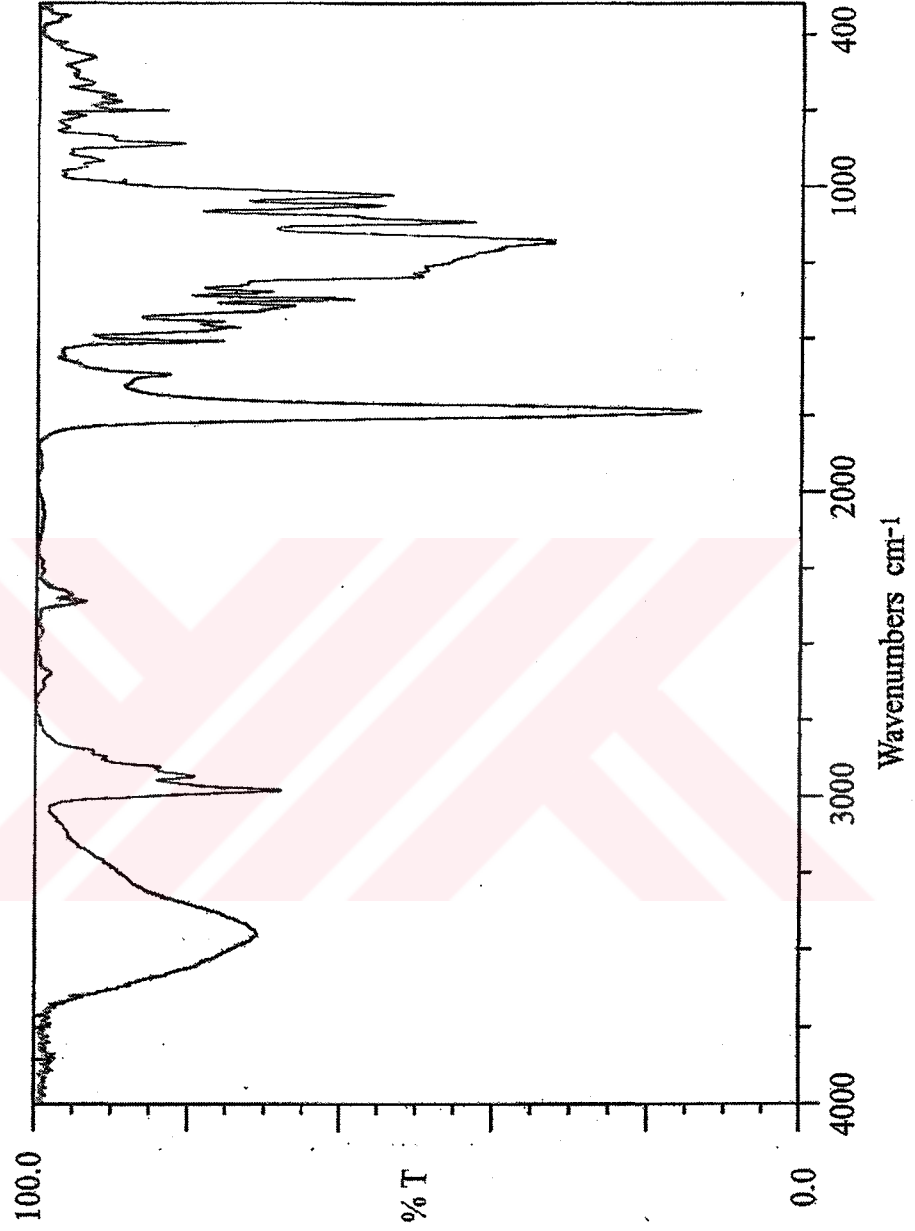
EK A2



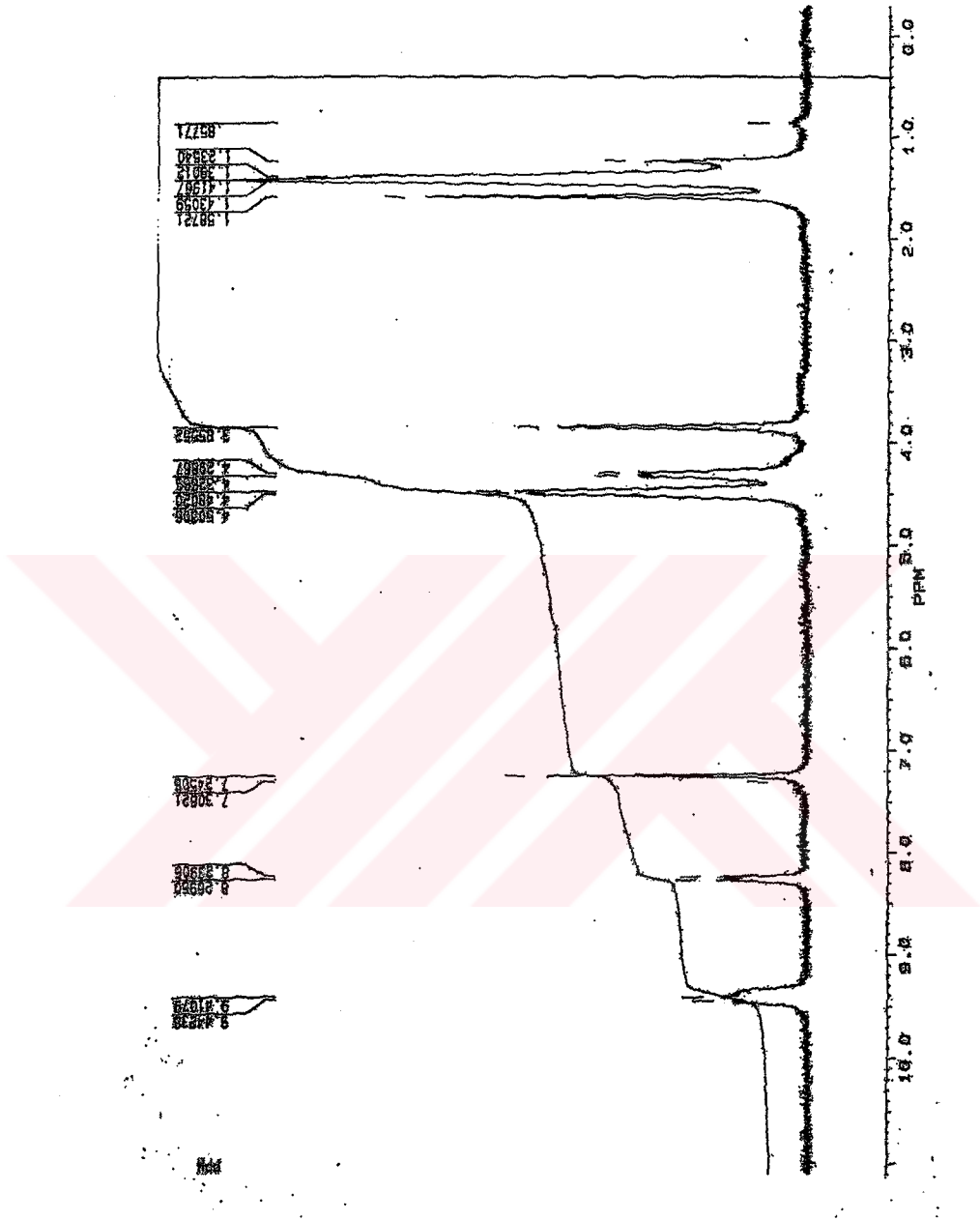
Şekil A.2 4-(1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalonitril'e ait ¹H-NMR Spektrumu



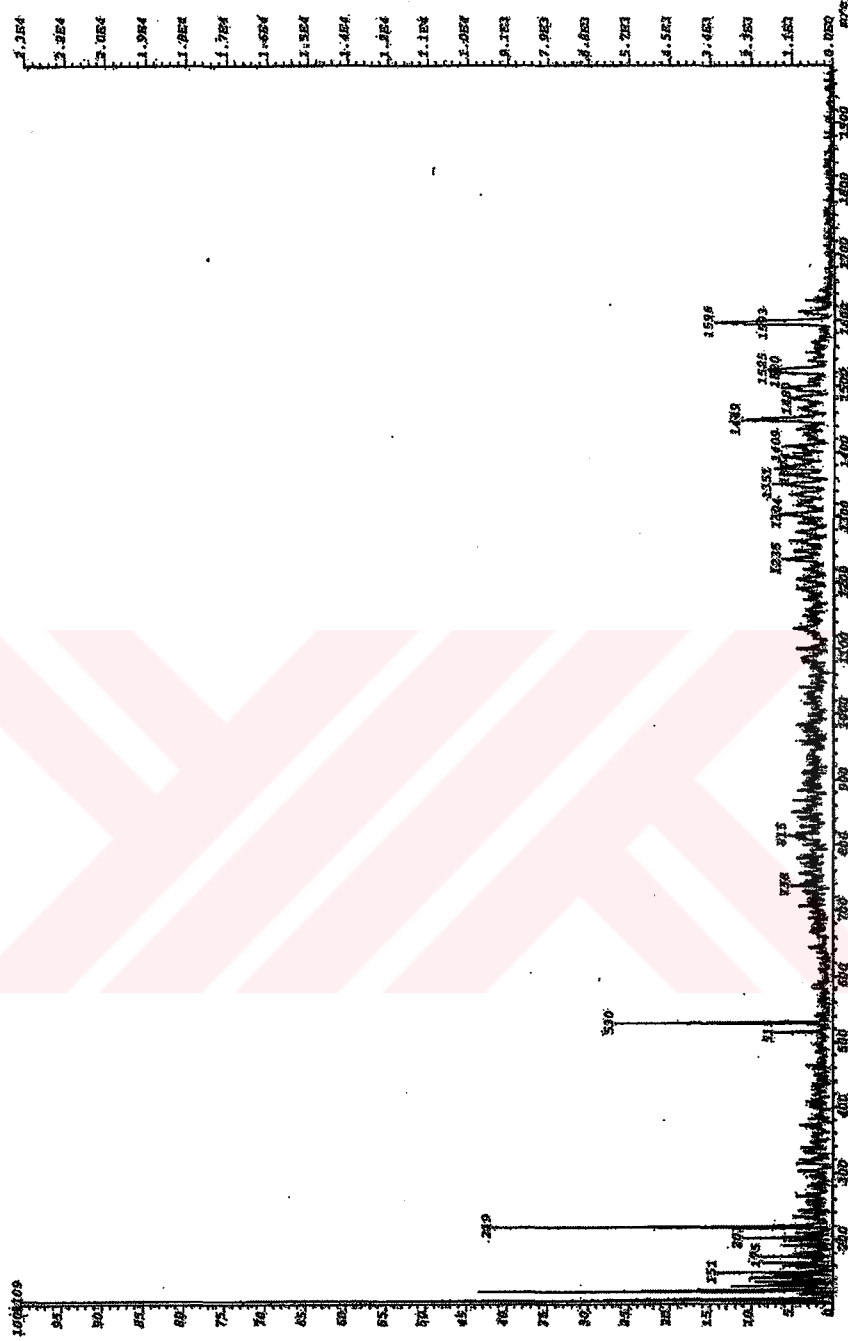
Şekil A.3 4-(1,1,2-trikarbetoksi-etil)-ftalonitril'e ait GC-MS Spektrumu



Şekil A.4 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyaninato Palladyum (II)'ye ait FT-IR Spektrumu

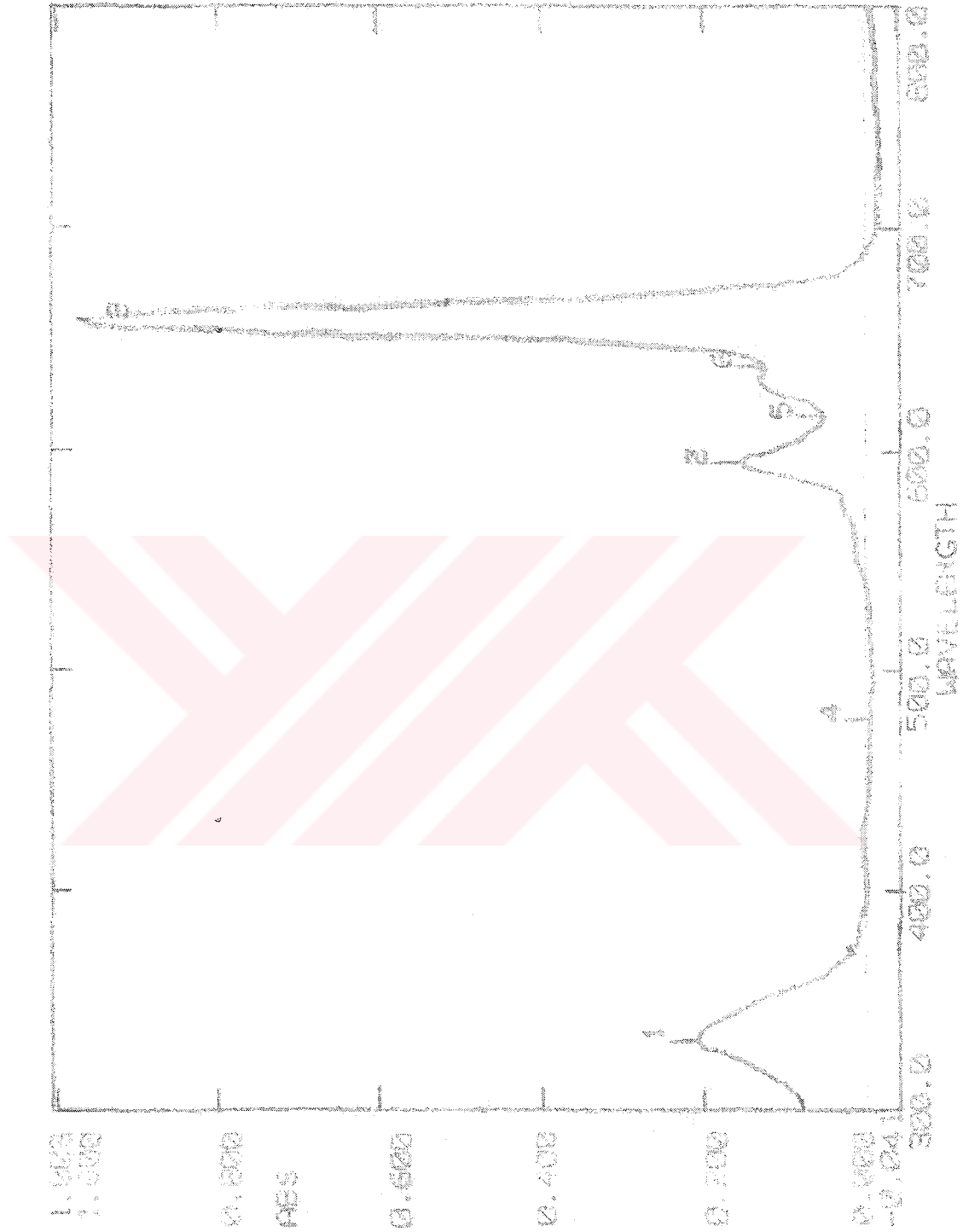


EK A6

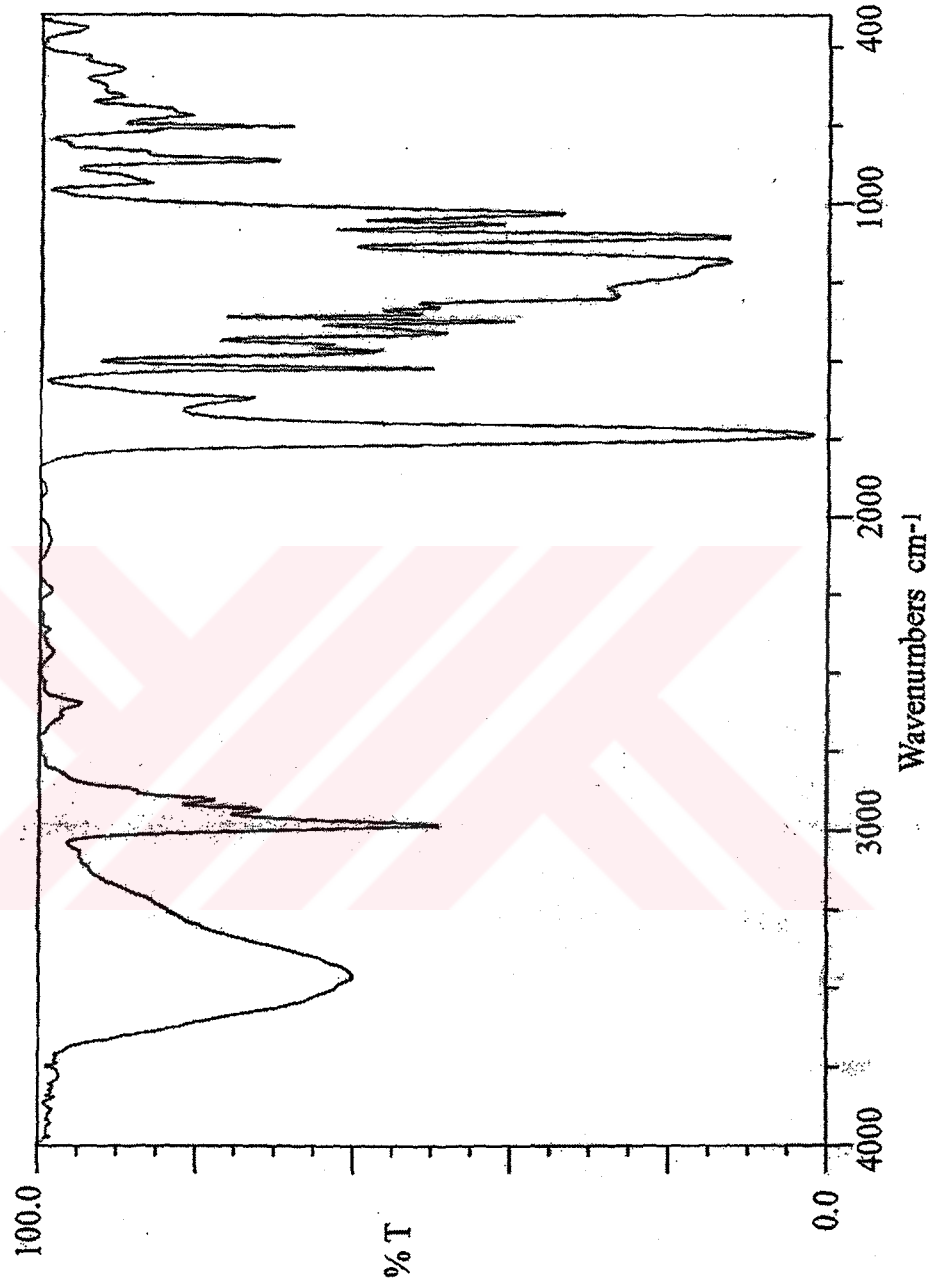


Şekil A.6 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoxy-etyl))-ftalosiyanimato Palladyum (II)'ye ait FAB-MS Spektrumu

EK A7



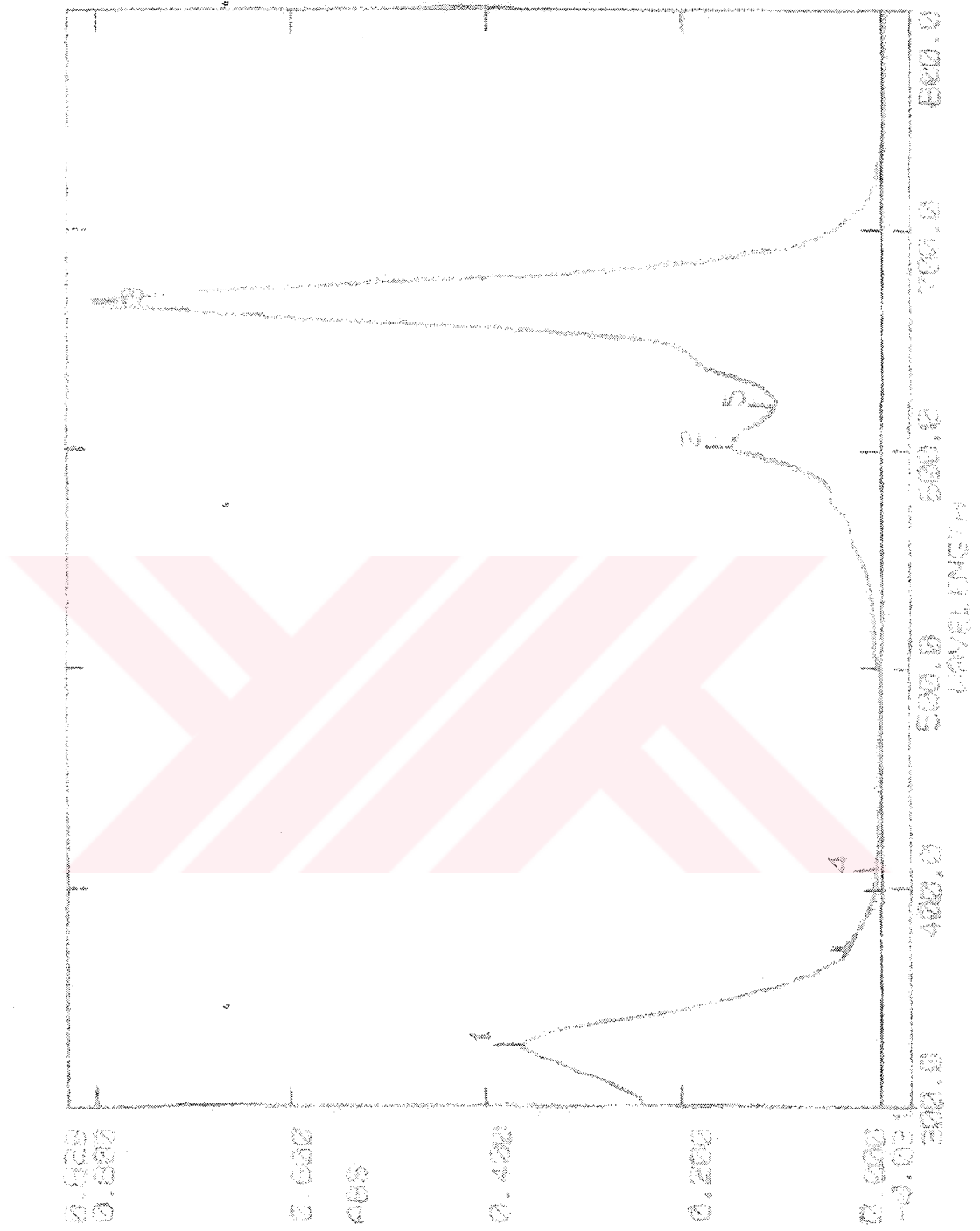
Şekil A.7 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato Palladyum (II)'ye ait UV-VIS Spektrumu (kloroform içerisinde)



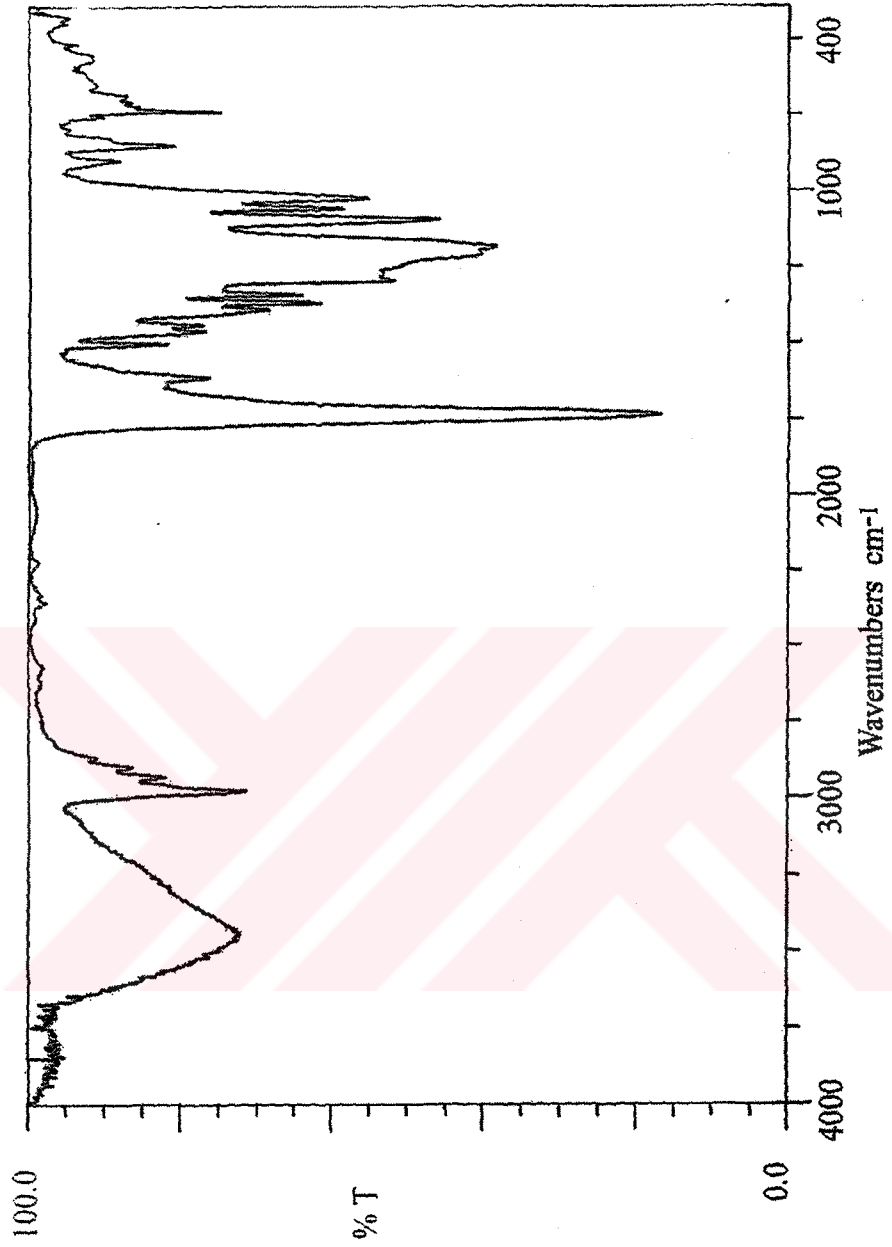
Şekil A.8 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato Kobalt (II)'ye ait FT-IR Spektrumu



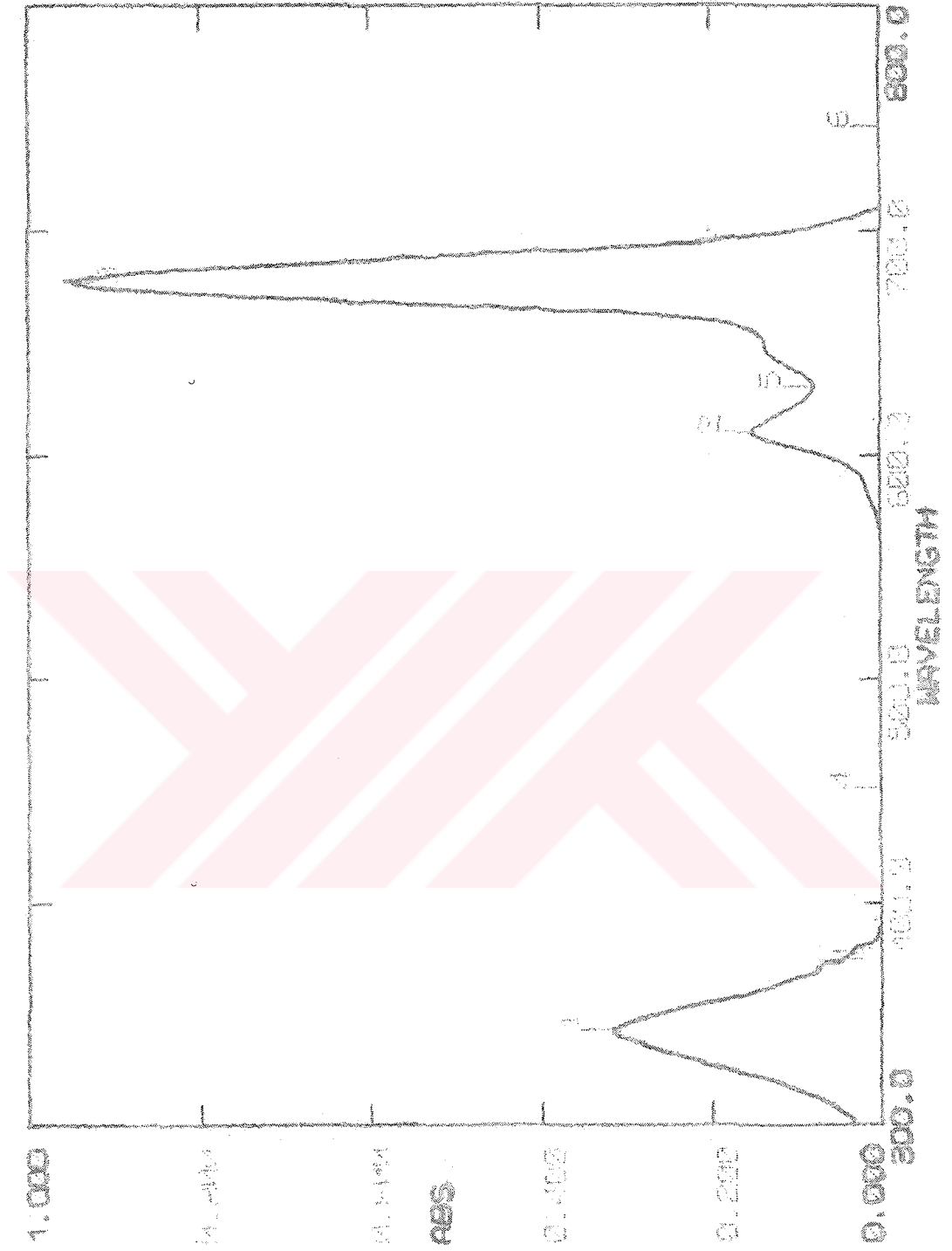
EK A10



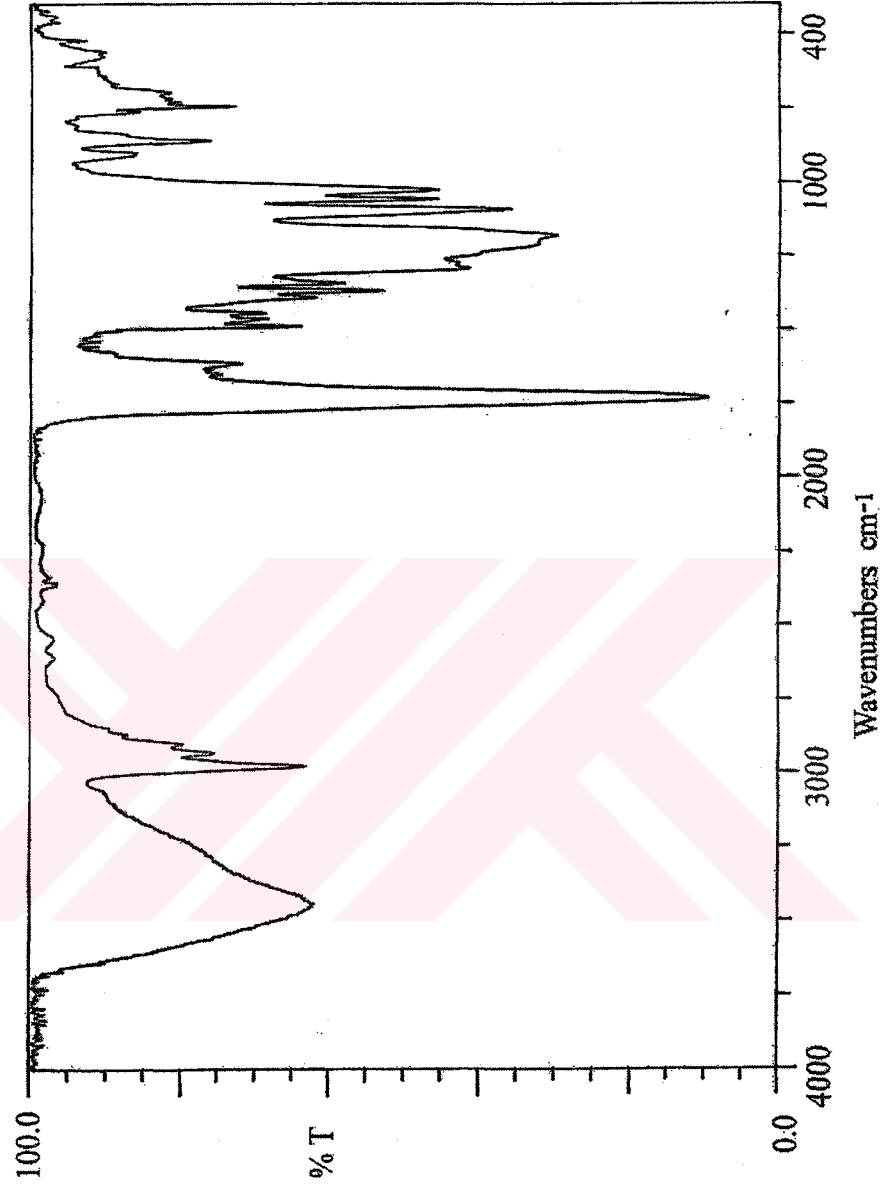
Şekil A.10 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato Kobalt (II)'ye ait UV-VIS Spektrumu (kloroform içerisinde)



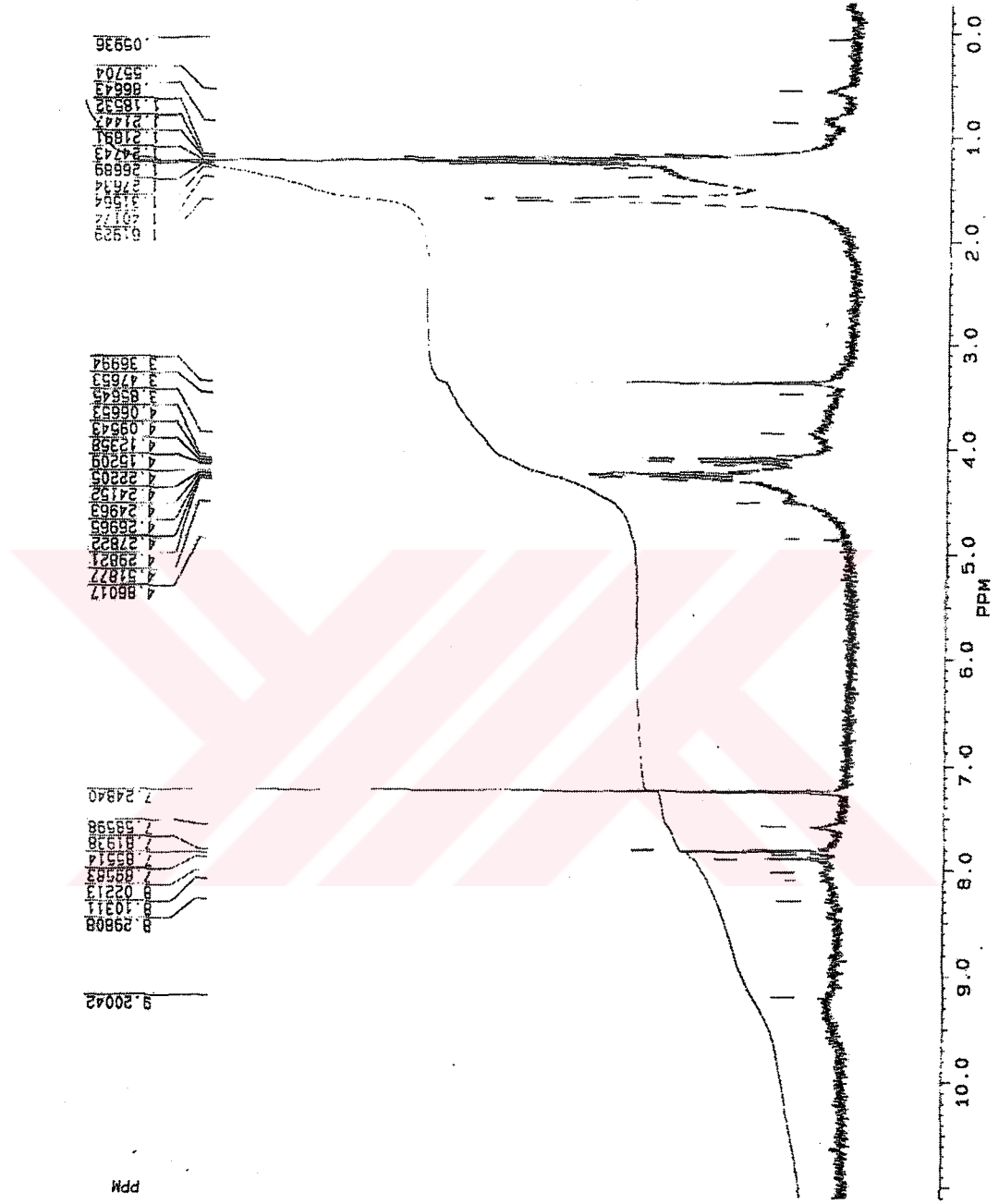
Şekil A.11 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato Bakır (II)'ye ait FT-IR Spektrumu



Şekil A.12 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoxy-ethyl))-ftalosiyanimato Bakır (II)'ye ait UV-VIS Spektrumu (kloroform içerisinde)

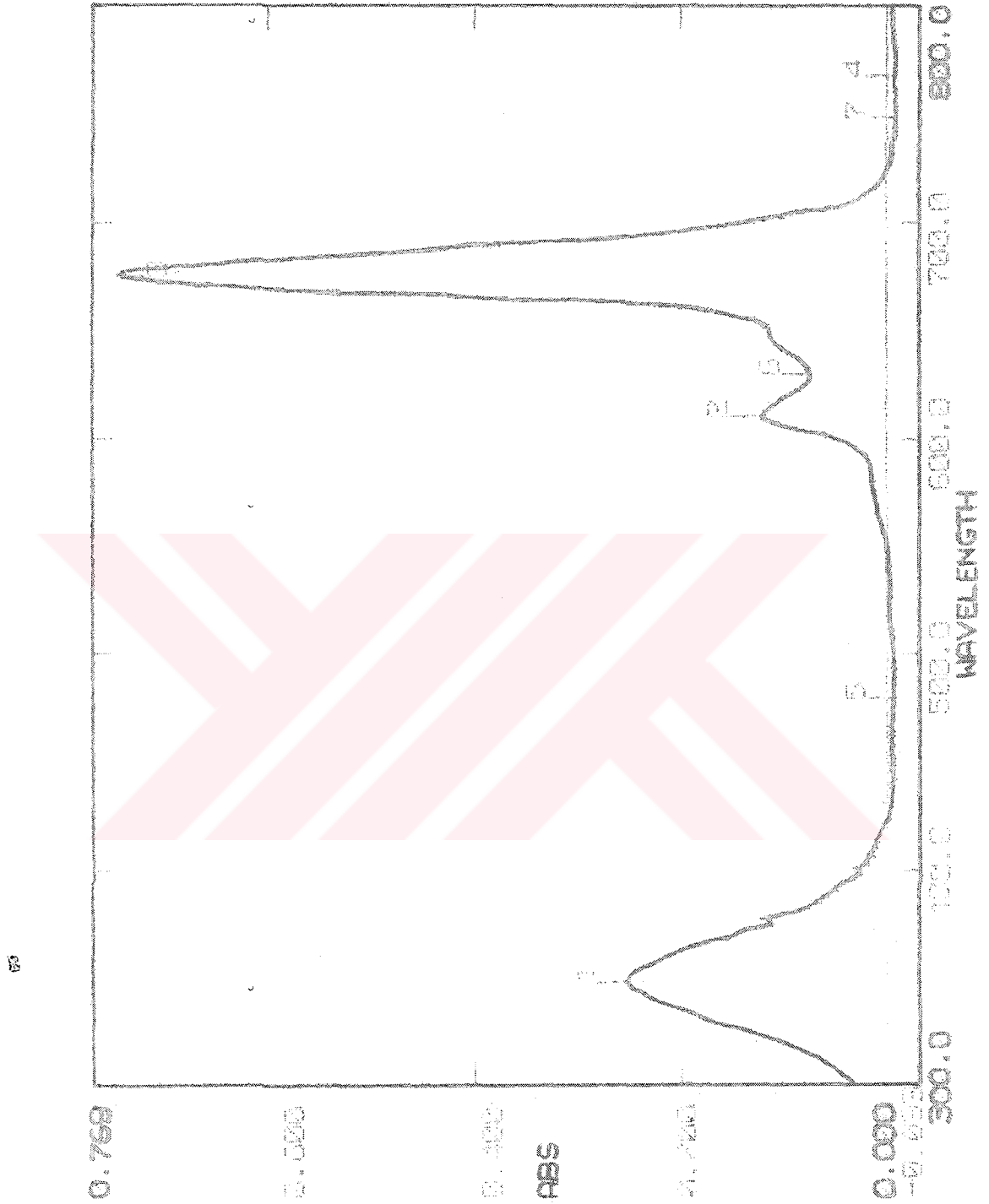


Şekil A.13 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyaninato Çinko (II)'ye ait FT-IR Spektrumu

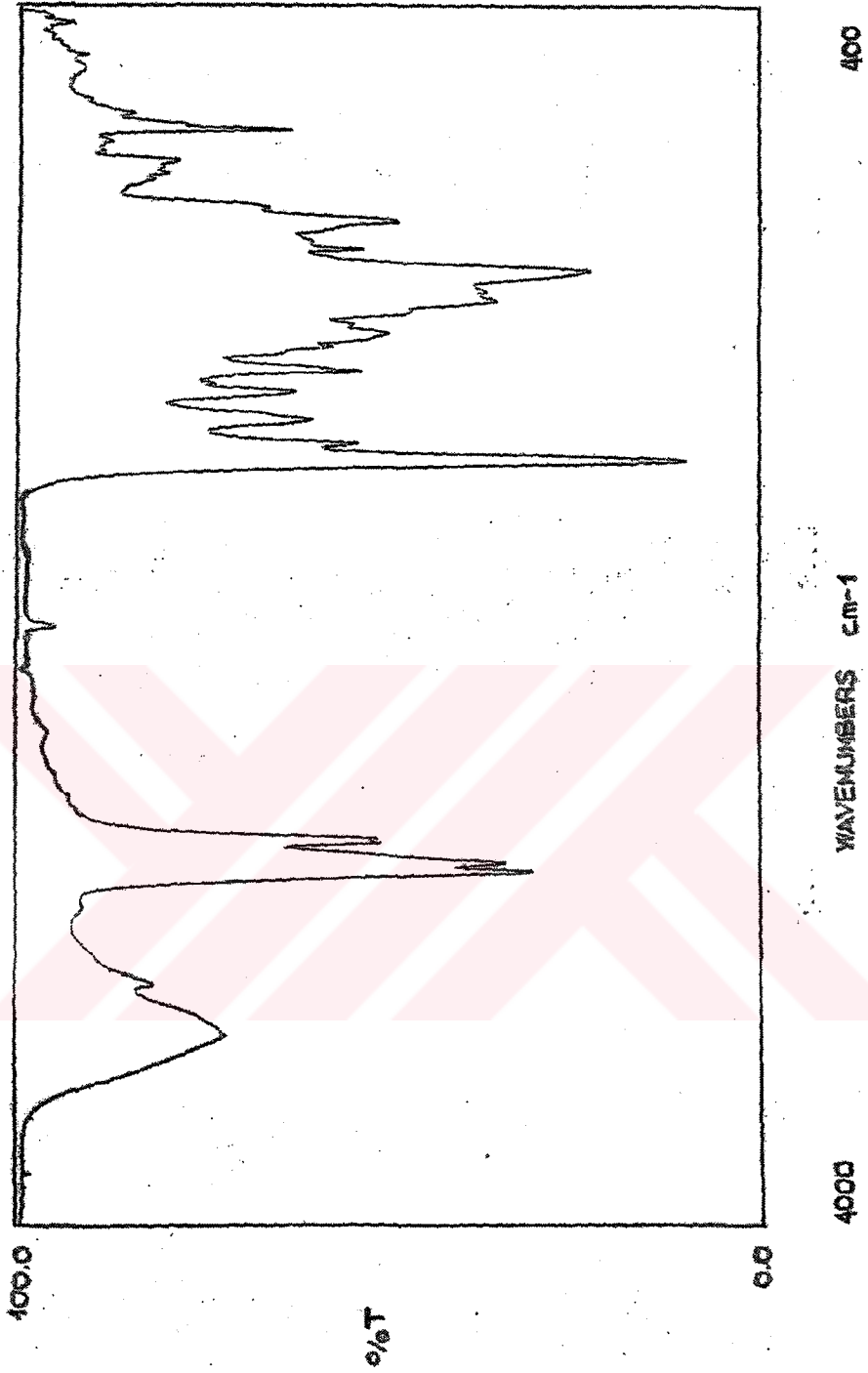


Şekil A.14 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyanimato Çinko (II)'ye ait ¹H-NMR Spektrumu

EK A15



Şekil A.15 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarbetoksi-etil))-ftalosiyaninato Çinko (II)'ye ait UV-VIS Spektrumu (kloroform içerisinde)



Şekil A.16 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarpentoksi-etil))-ftalosiyenin'e ait FT-IR Spektrumu

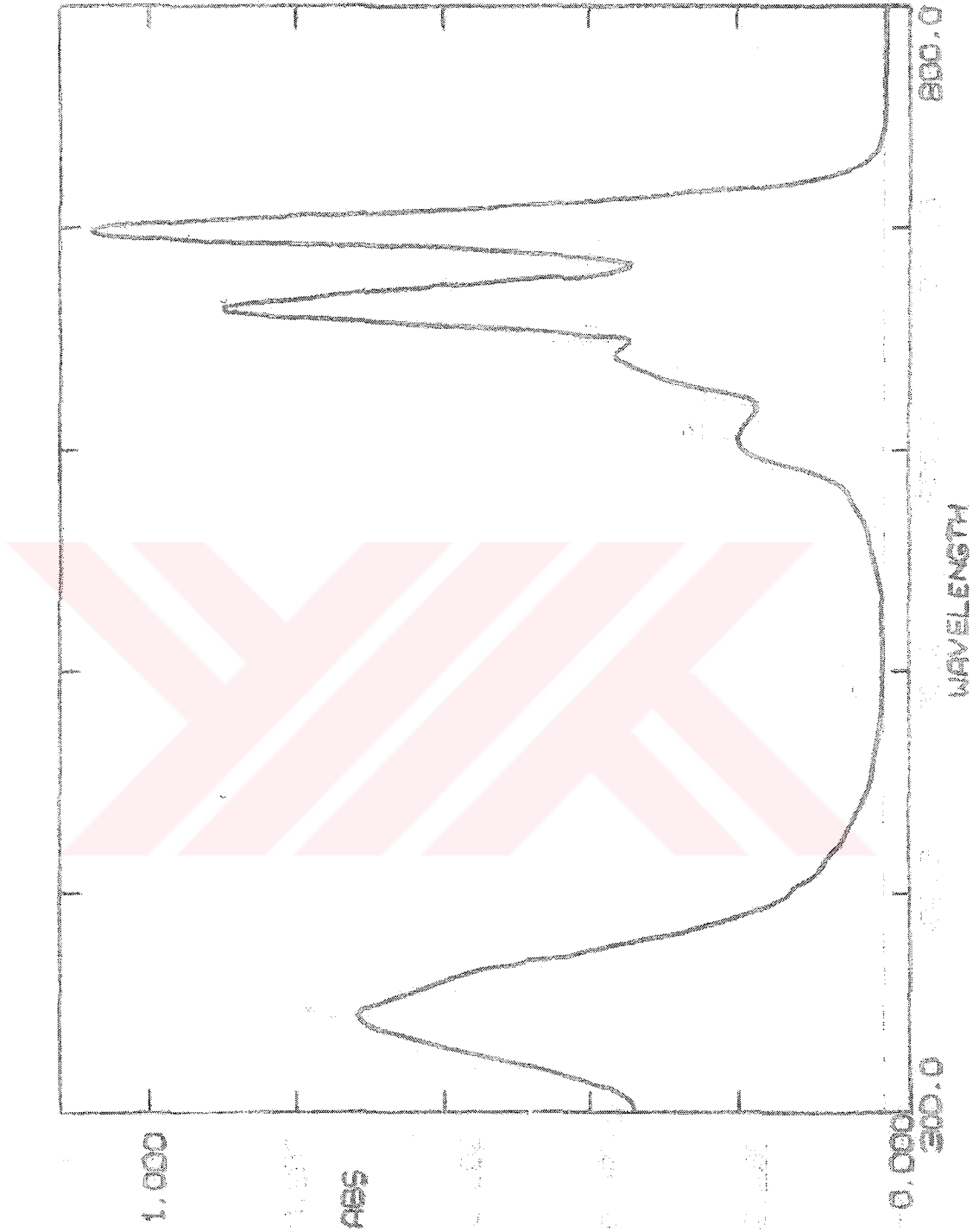
9.80388
8.13271
7.86525
7.78561
7.75561
7.47575
7.44755
7.00460
4.79452
4.67035
4.63971
4.27505
4.06525
3.76225
3.66453
3.32233
2.75550
2.69089
1.71317
1.57691
1.27093
1.23616
1.03816
0.73855
0.70834
0.70227
0.6738
-1.62892
-2.26456
-2.69340
-5.16820
-5.61594

PPM

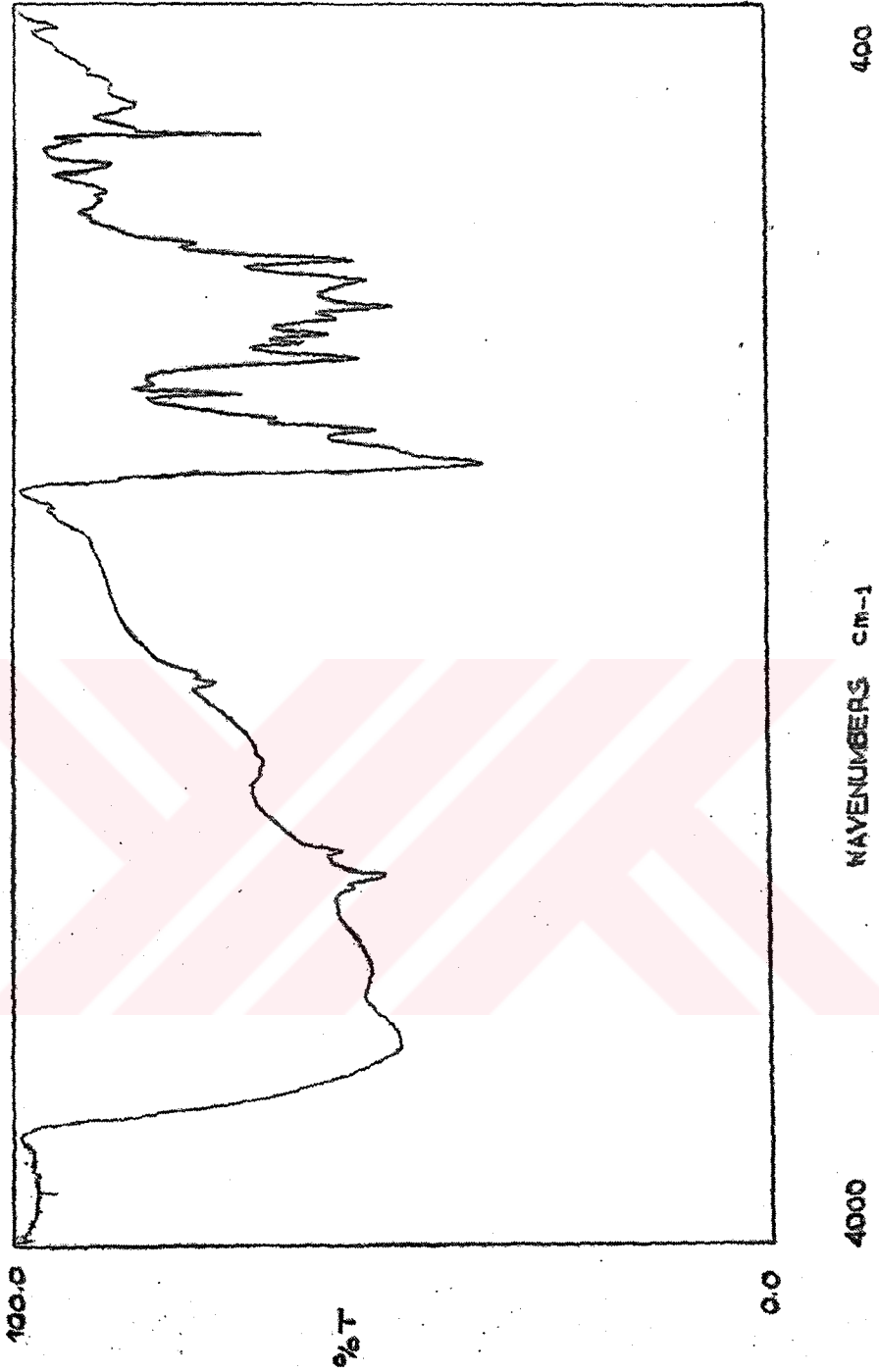
10.0 8.0 6.0 4.0 2.0 0 -2.0 -4.0

97

EK A18

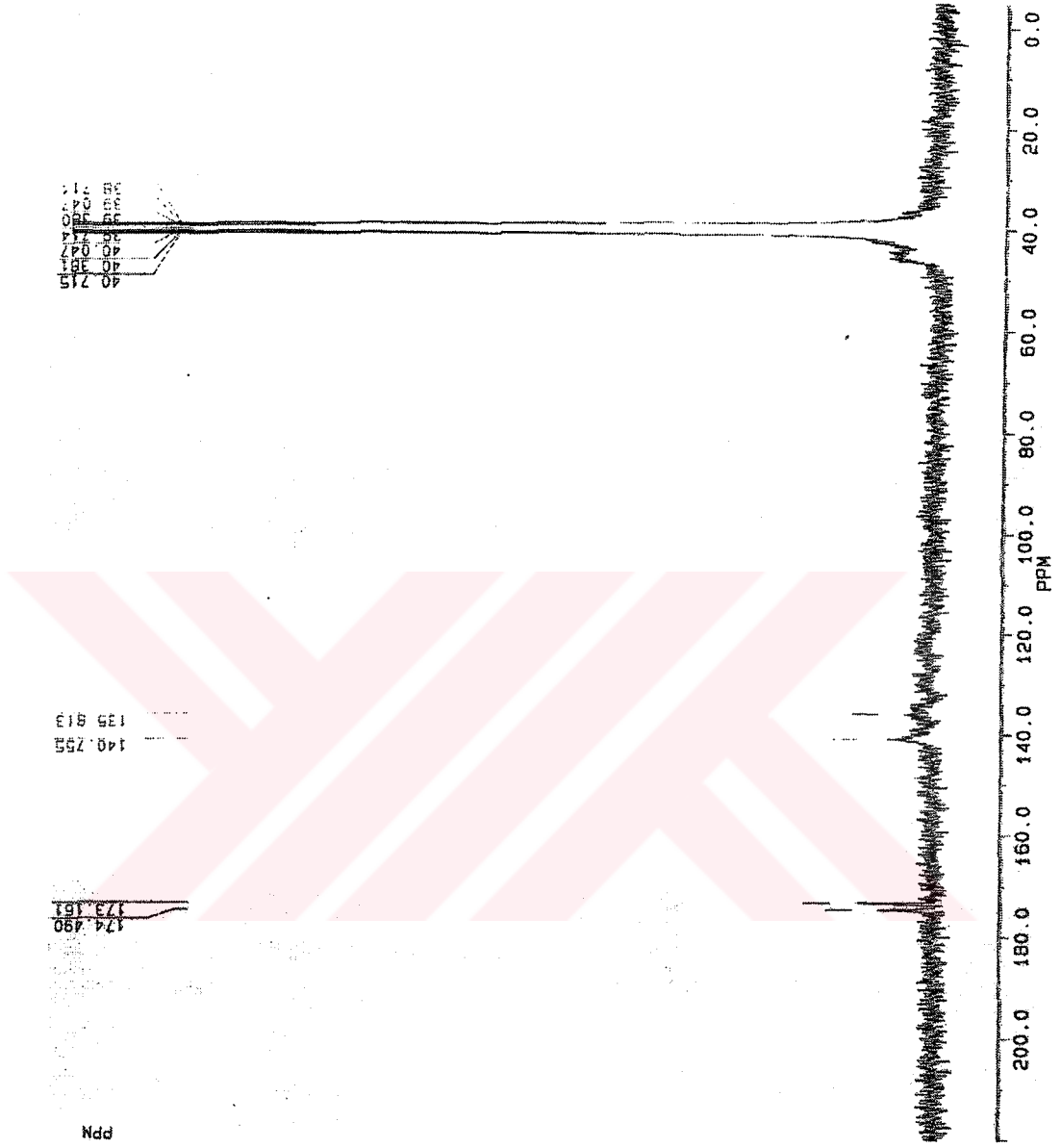


Şekil A.18 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(trikarpentoksi-etil))-ftalosiyanin'e ait UV-VIS Spektrumu (kloroform içerisinde)



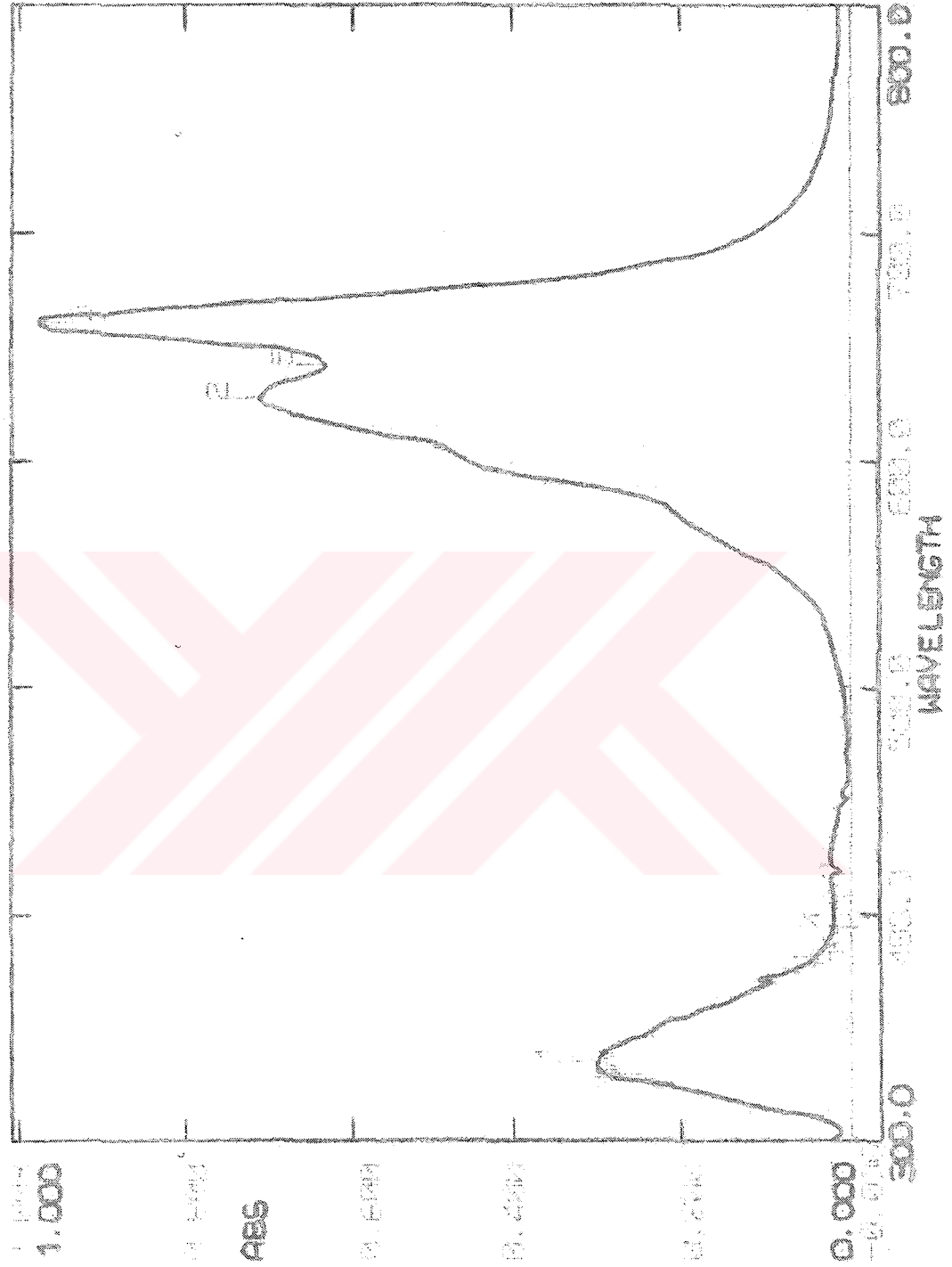
Şekil A.19 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(dikarboksi-etil))-ftalosiyanimato Palladyum (II)'ye ait FT-IR Spektrumu

EK A20

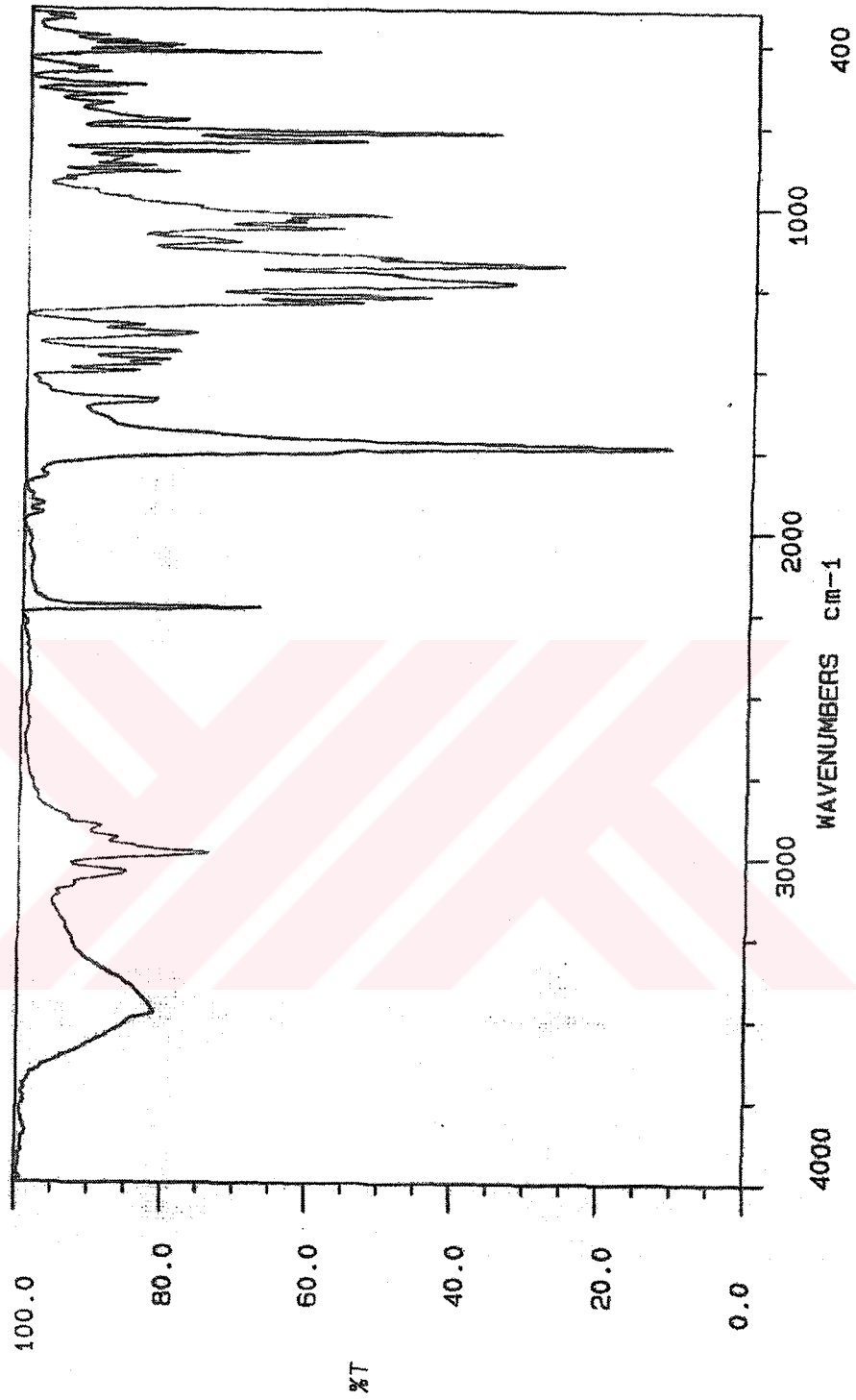


Şekil A.20 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(dikarboksi-etil))-ftalosiyanimato Palladyum (II)'ye ait ^{13}C -NMR Spektrumu

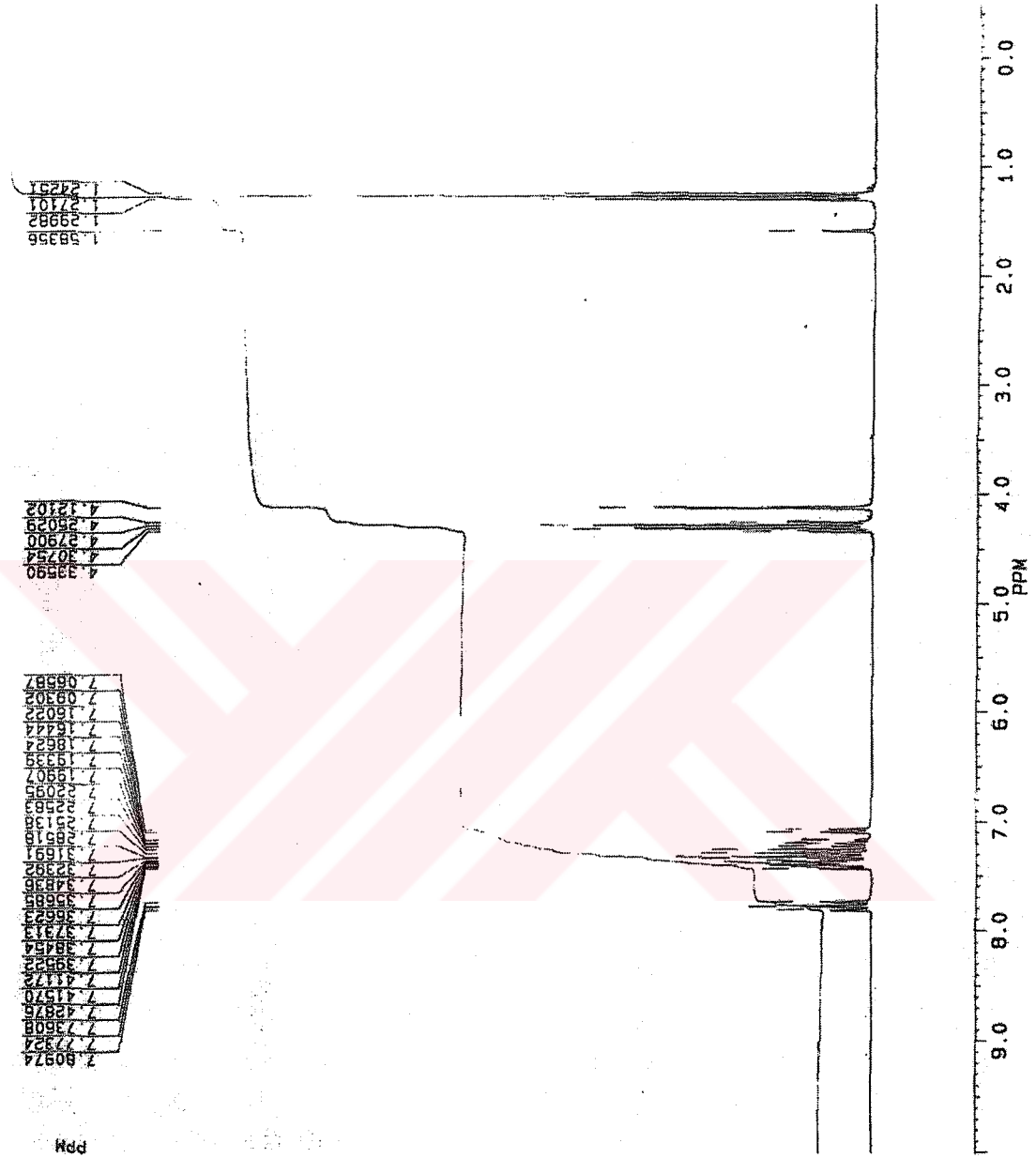
EK A21



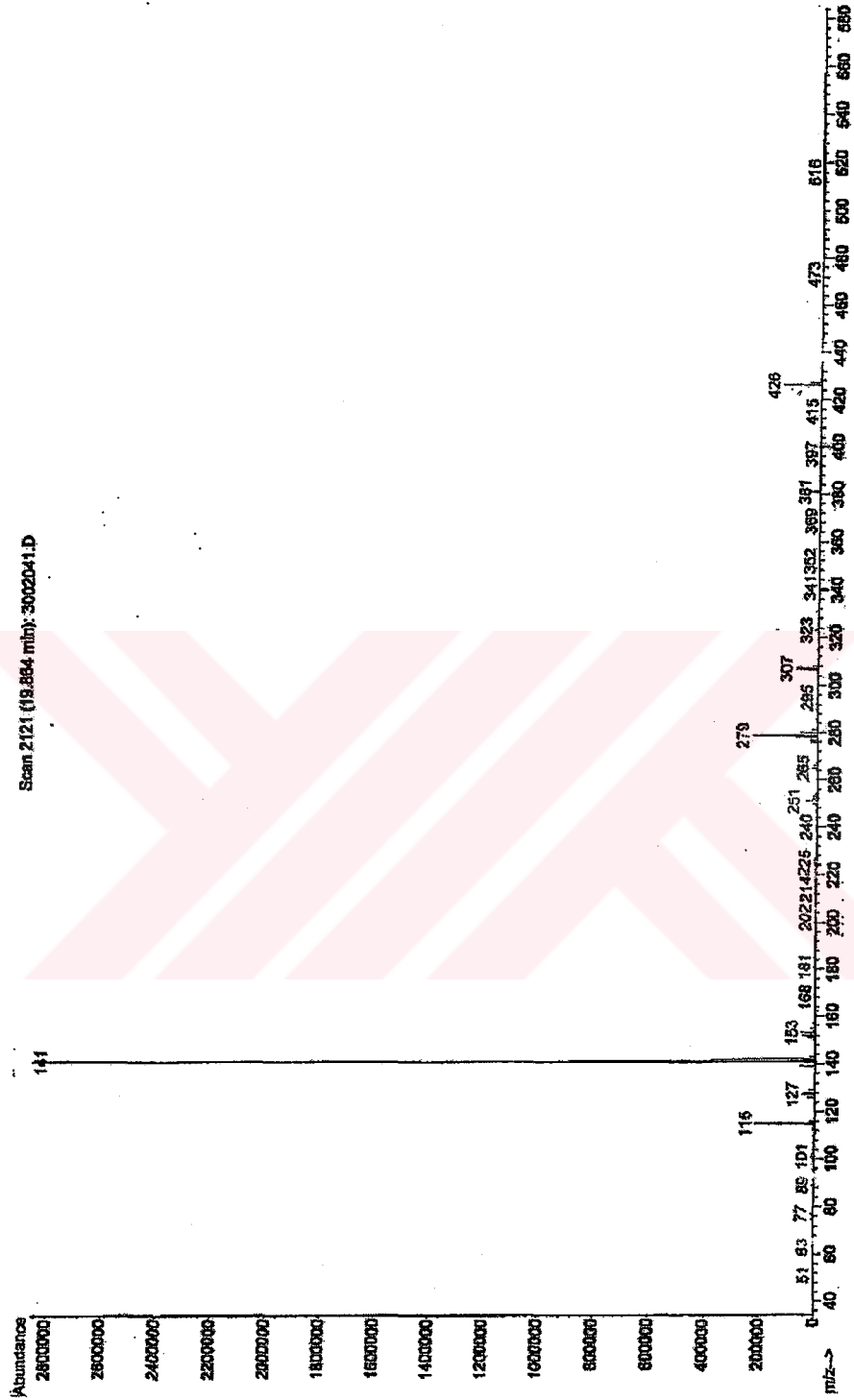
Şekil A.21 2,9,17,23-Tetra-((1,1,2-(dikarboksi-etil))-ftalosiyeninato Palladyum (II)'ye ait UV-VIS Spektrumu (DMSO içerisinde)



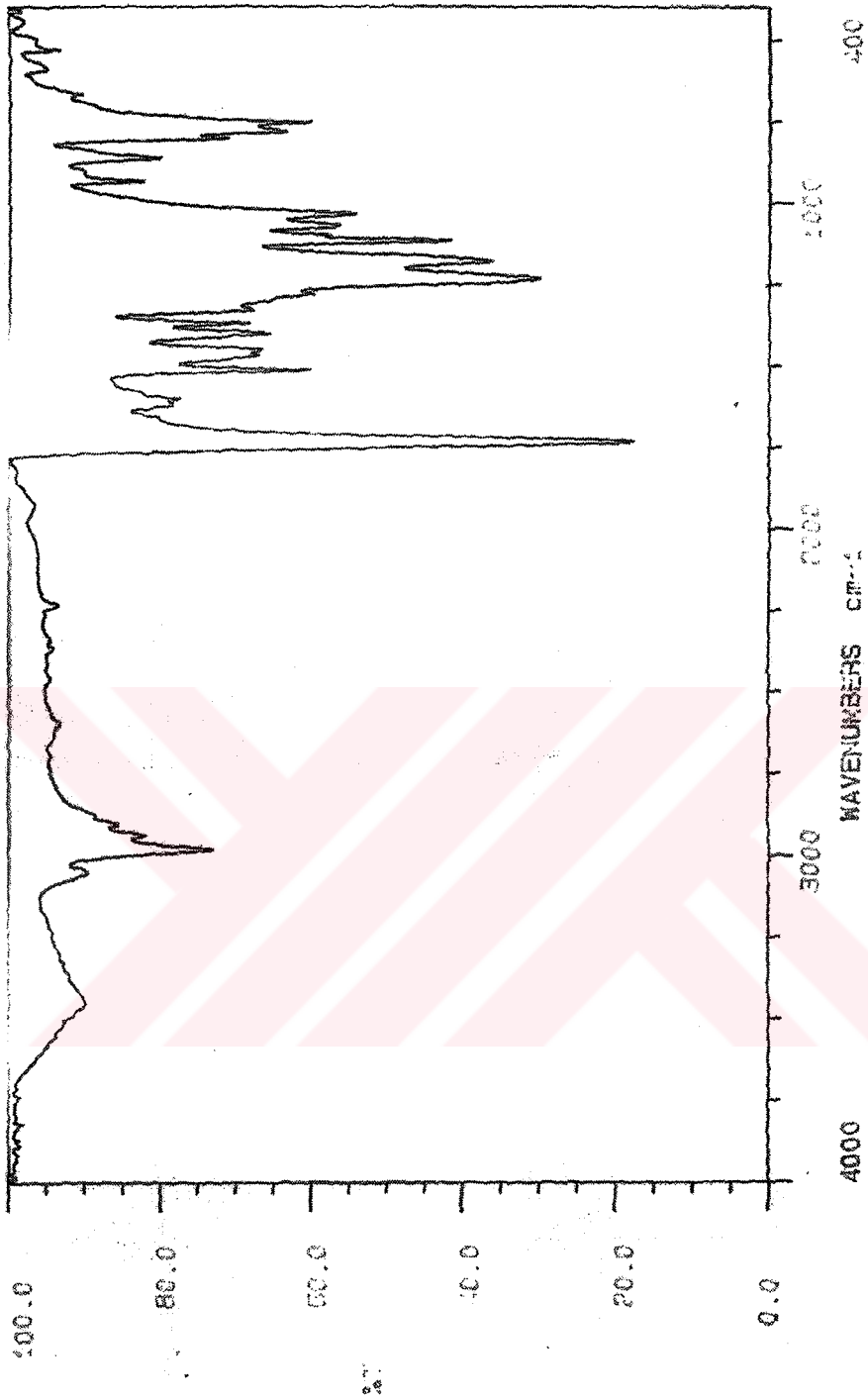
Şekil A.22 4-(1,1-dikarbetoaksi-2-naftil-etil)-ftalonitril'e ait FT-IR Spektrumu



Şekil A.23 4-(1,1-dikarbetoxy-2-naftil-etil)-ftalonitril'e ait ^1H -NMR Spektrumu

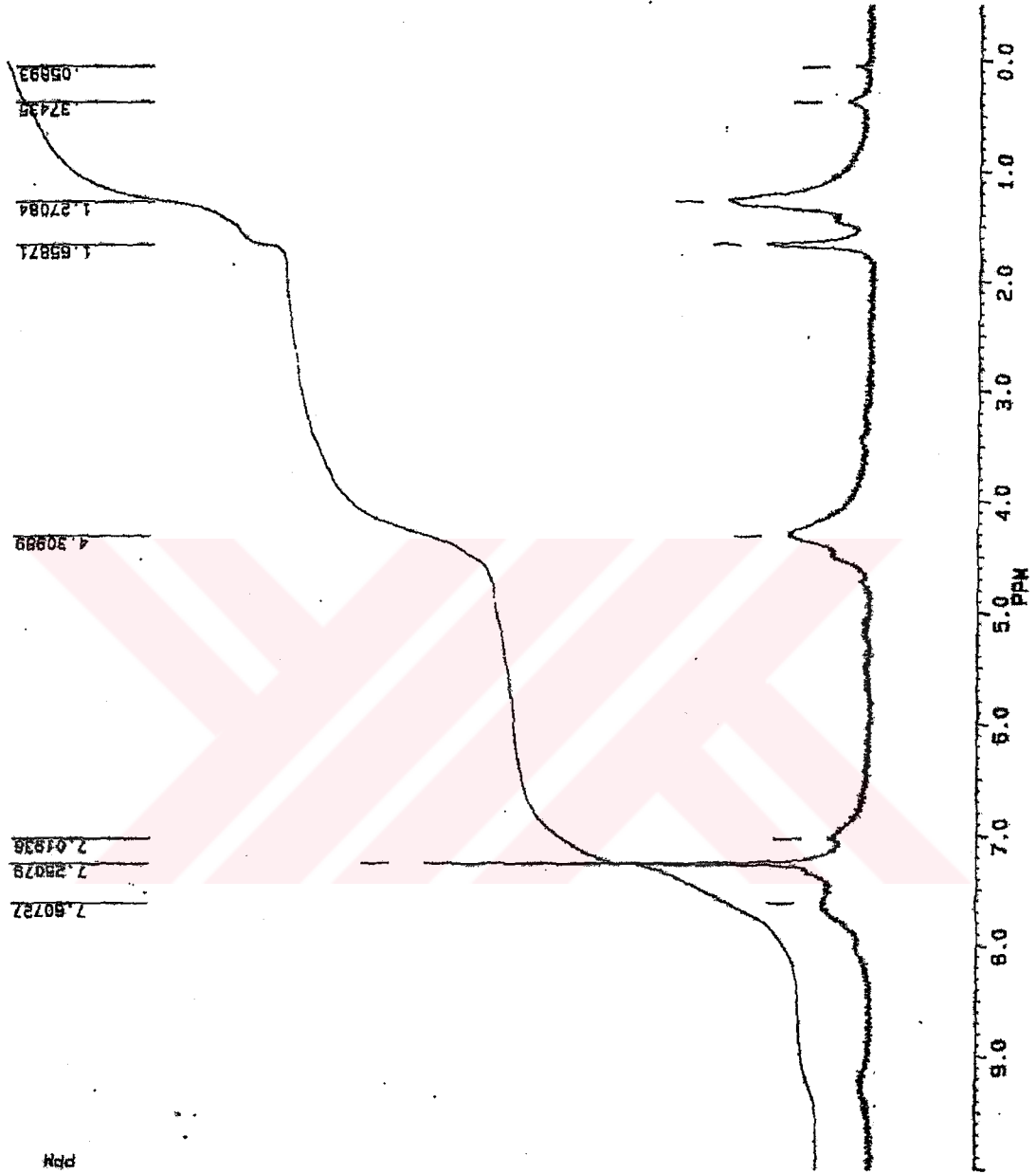


Şekil A.24 4-(1,1-dikarbetoksi-2-naftil-etil)-ftalonitril'e ait GC-MS Spektrumu



Şekil A.25 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyanimato Palladyum (II)'ye ait FT-IR Spektrumu

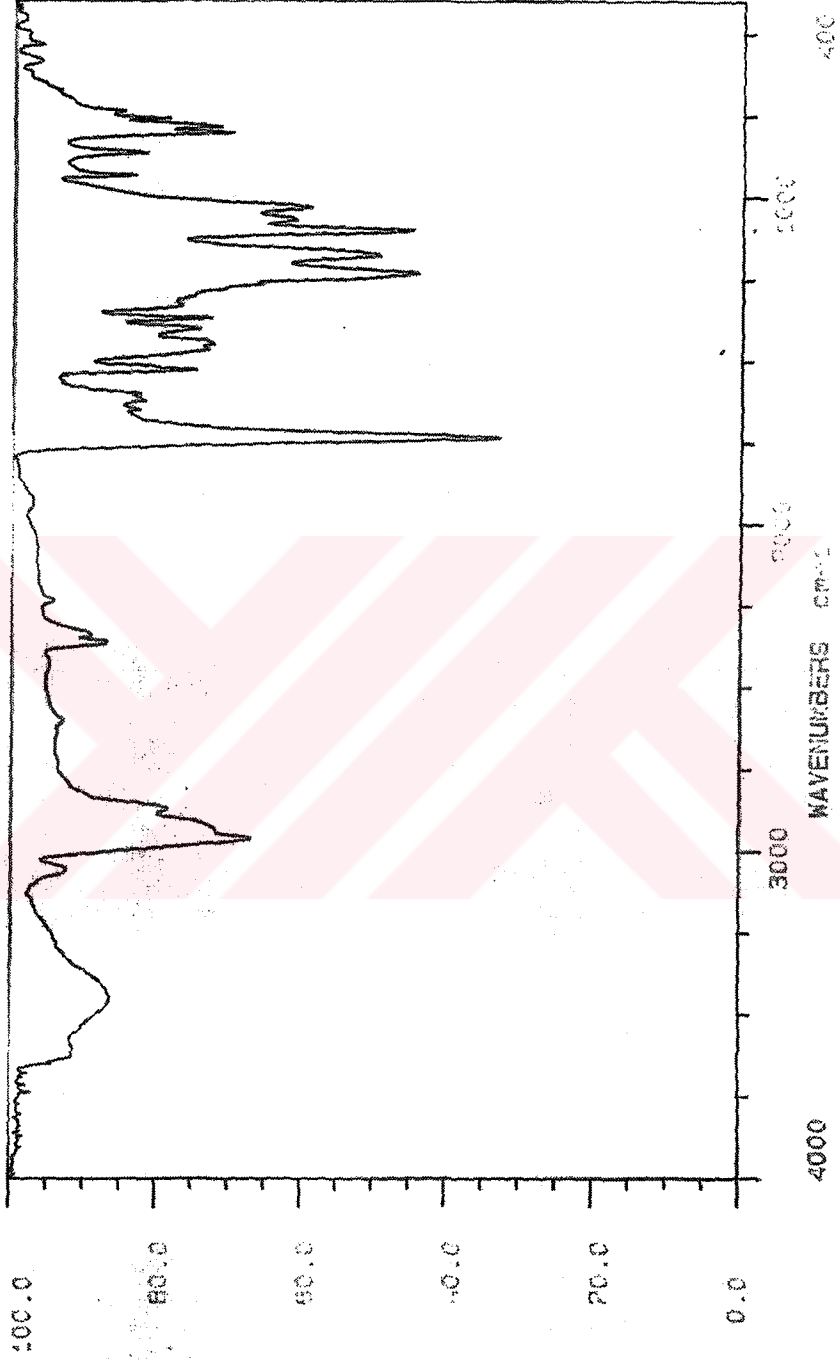
EK A26



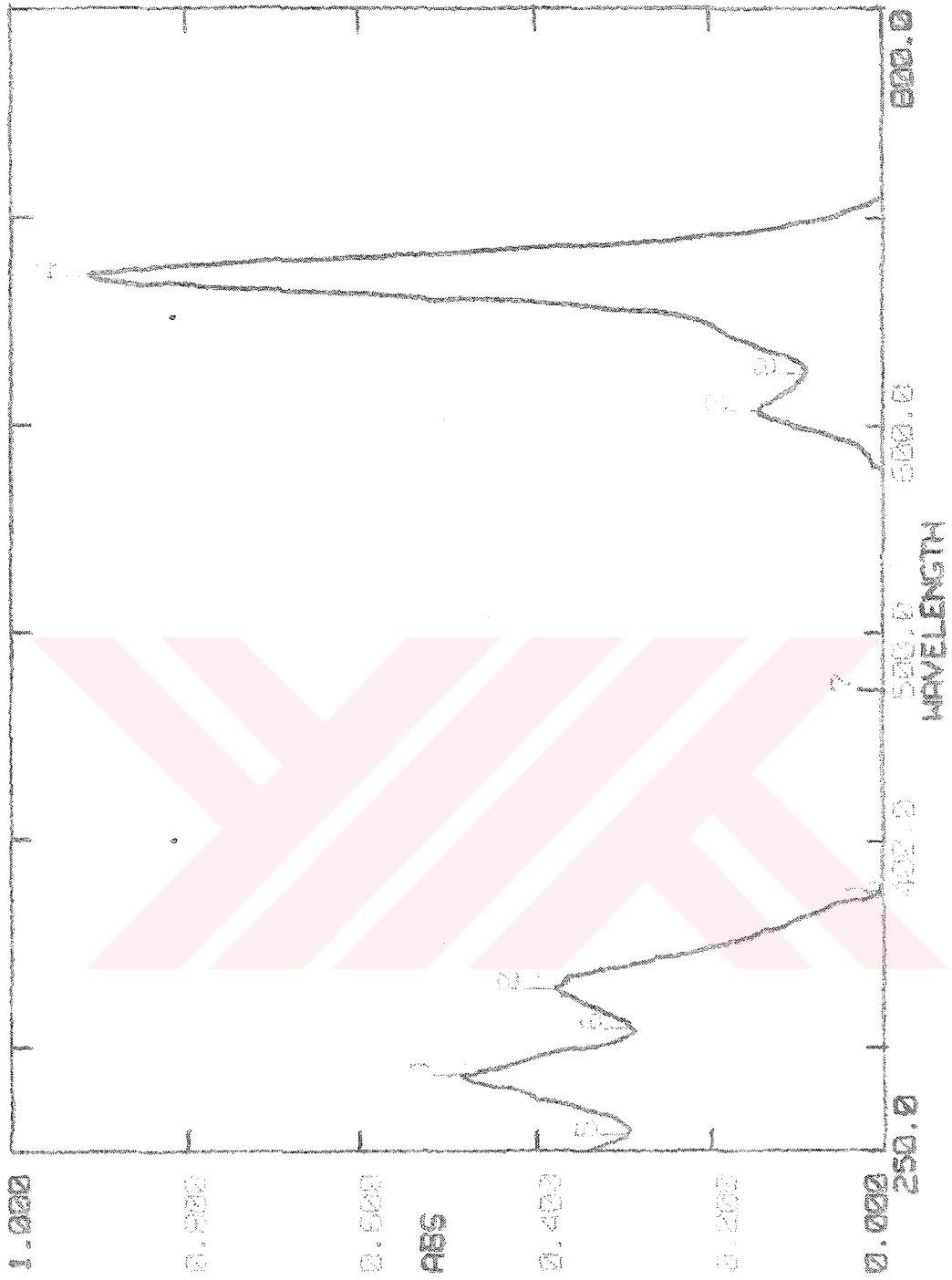
Şekil A.26 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyanimato Palladyum (II)'ye ait ^1H -NMR Spektrumu



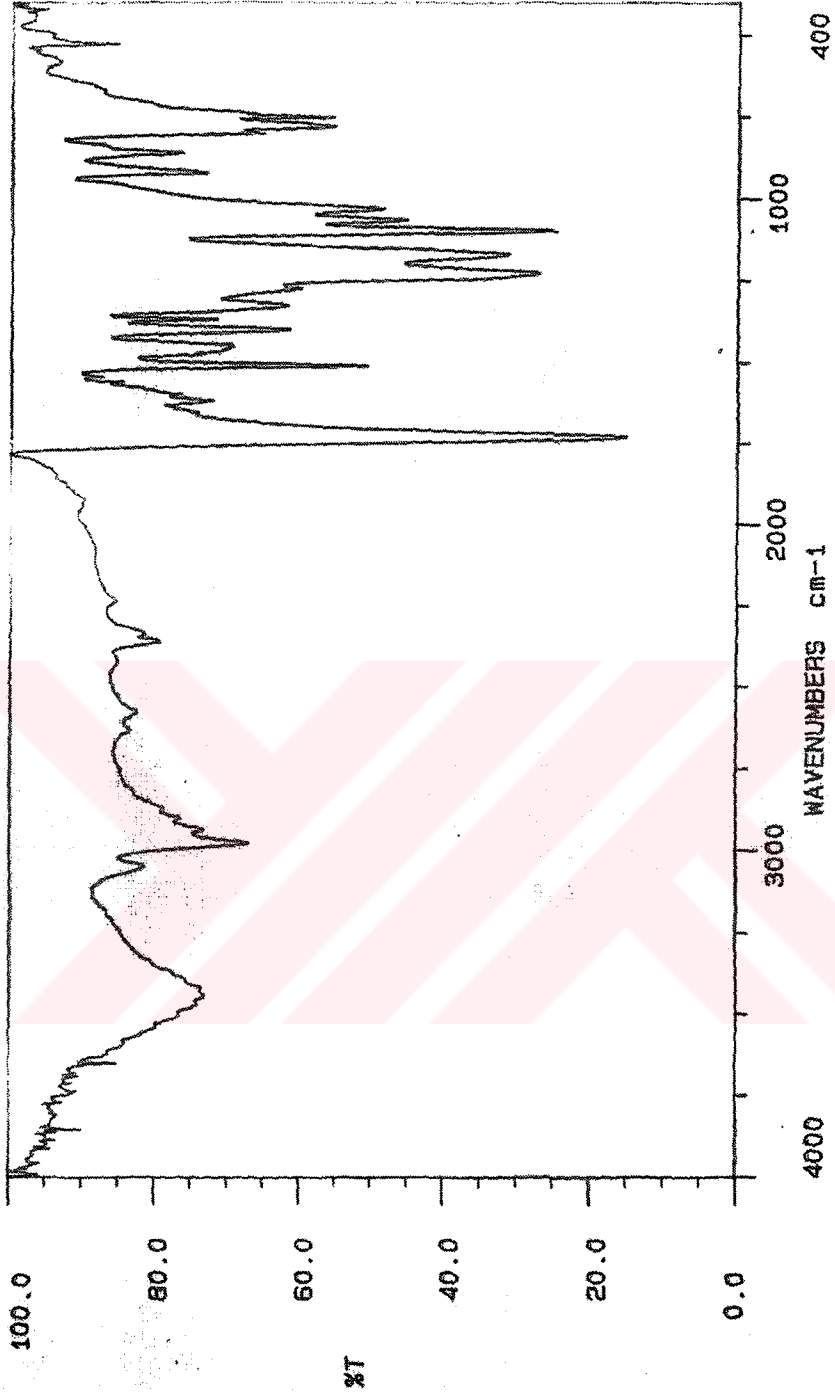
Şekil A.27 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyanimato Palladyum (II)'ye ait UV-VIS Spektrumu (kloroform içerisinde)



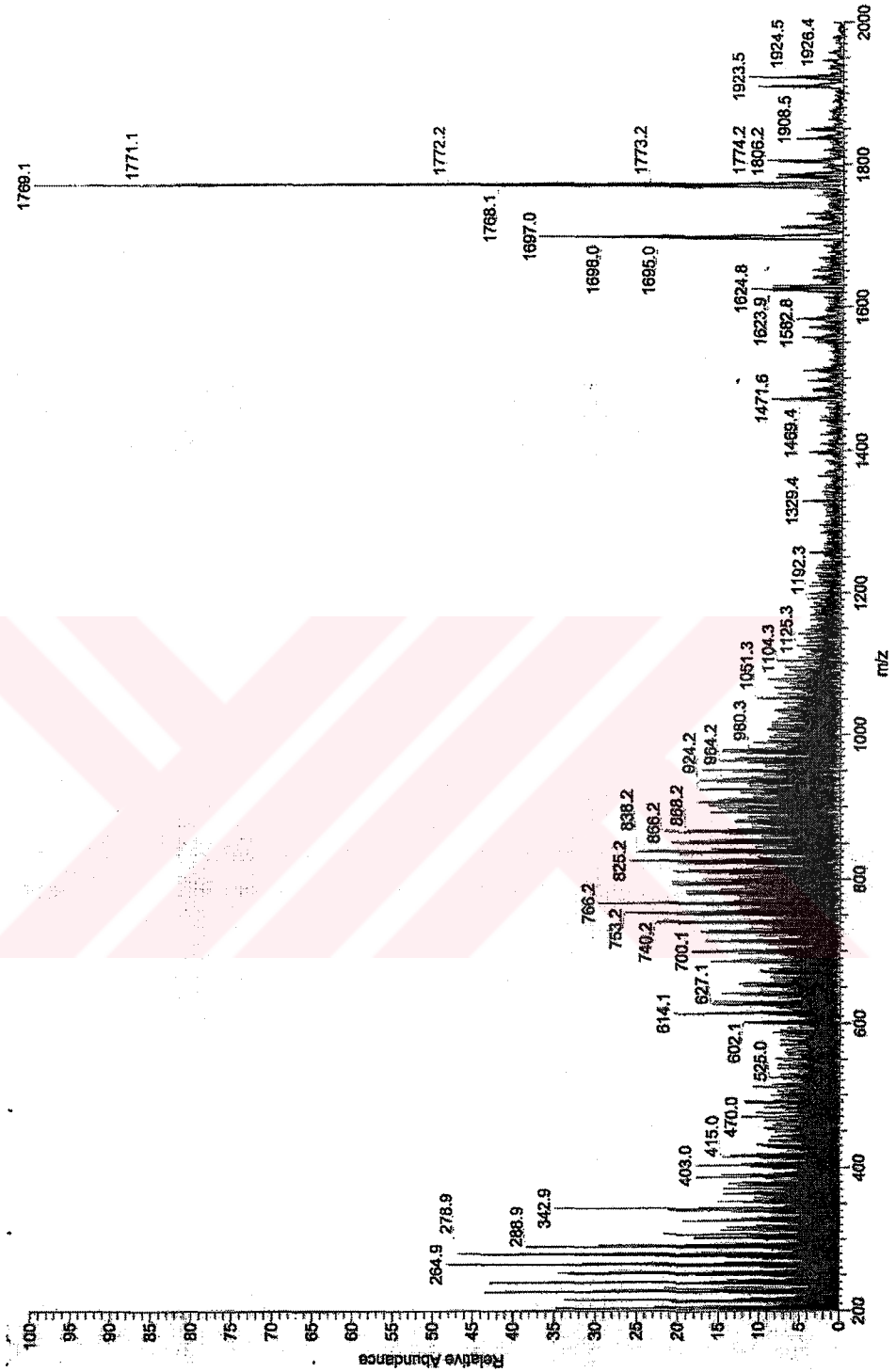
Şekil A.28 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyanimato Kobalt (II)'ye ait FT-IR Spektrumu



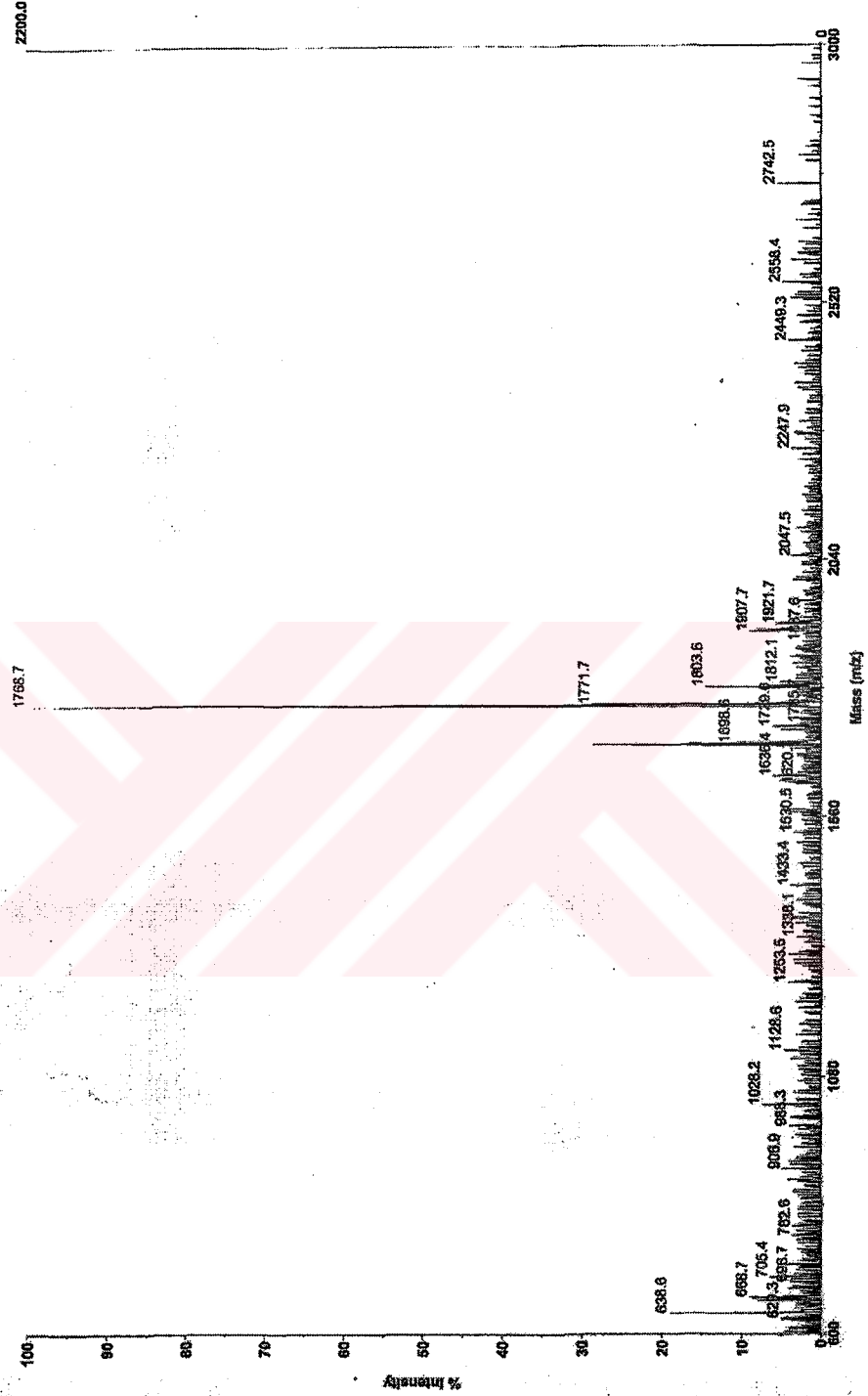
Şekil A.29 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyaninato
Kobalt (II)'ye ait UV-VIS Spektrumu (kloroform içerisinde)

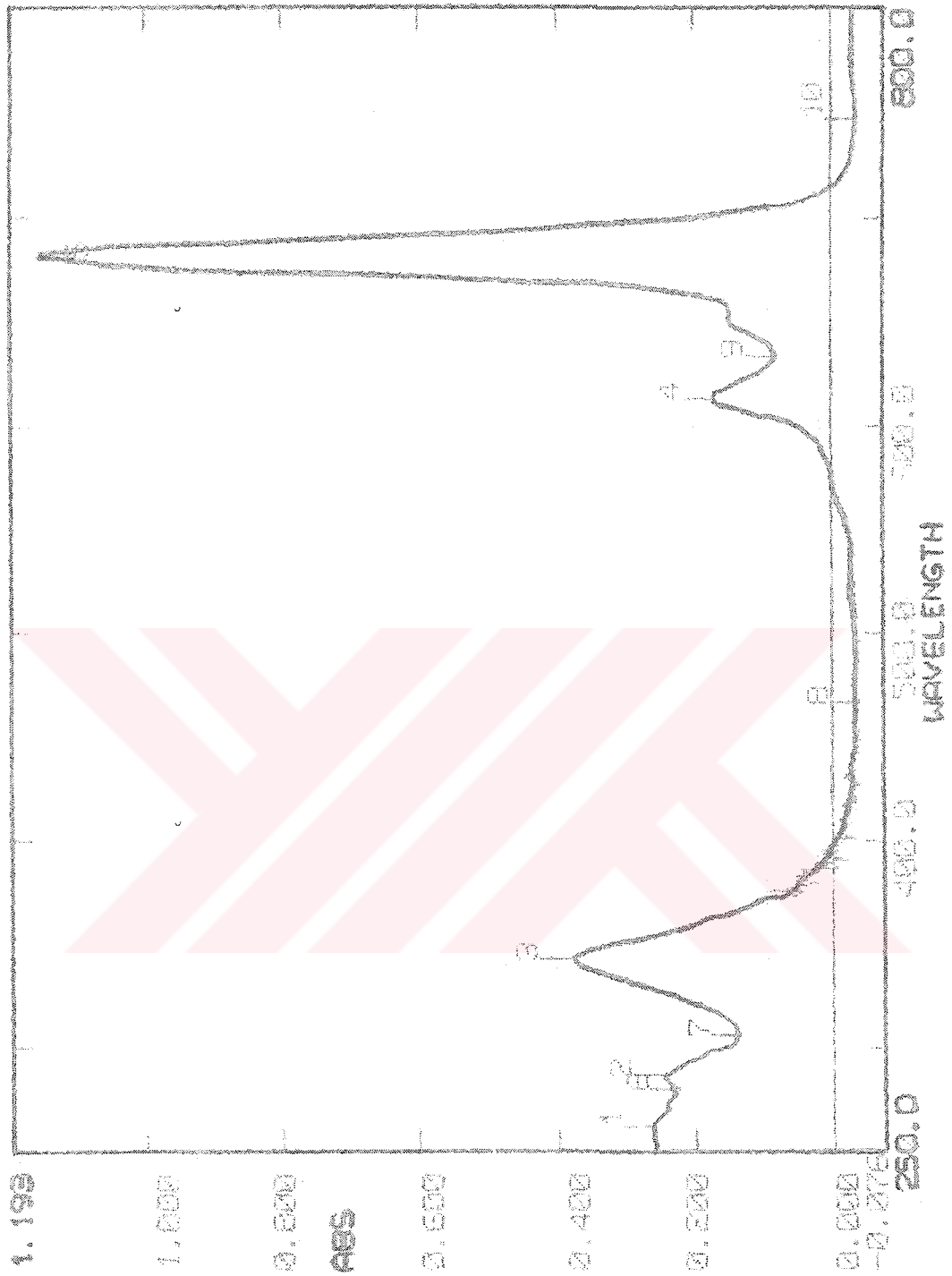


Şekil A.30 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyanimato Bakır (II)'ye ait FT-IR Spektrumu



Şekil A.31 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(naftil)-etil))-ftalosiyaninato Bakır (II)'ye ait FAB-MS Spektrumu





Şekil A.33 2,9,17,23-Tetra-((1,1-(dikarbetoksi)-2-(nafil)-etil))-ftalosiyaninato Bakır (II)'ye ait UV-VIS Spektrumu (kloroform içerisinde)

ÖZGEÇMİŞ

16.08.1976 yılında K.Maraş'da doğdu. 1993 yılında Van Atatürk Lisesi'nden mezun oldu. Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi ve 1997 yılında bu bölümden kimyager olarak mezun oldu. Yüksek Lisans öğrenimini 1999 yılında tamamladı. 2000-2001 yıllarında İstanbul Teknik Üniversitesi'nde İngilizce Hazırlık Okuluna devam ettikten sonra doktora öğrenimine başladı. Aynı zamanda İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde araştırma görevlisi olan M. Kasım Şener evli ve bir çocuk babasıdır.

Doktora çalışmasının bir kısmının yayınlandığı makale;

- **M. Kasım Şener, Ahmet Gül, Makbule Burkut Koçak**, 2003. Synthesis of tetra(tricarbethoxy)- and tetra(dicarboxy)- substituted soluble phthalocyanines, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 7, 617-622.