

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBOKSİLİK ASİT SÜBSTİTÜENTLERİ İÇEREN FTALOSİYANİNLER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Cidal İLGÜN
(509991408)**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet GÜL

ARALIK 2009

ÖNSÖZ

İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans araştırmamı yapabilmem için gerekli imkanları sağlayan, bu çalışmanın gerçekleşmesinde bana yol gösteren, ilgi ve anlayışıyla bana yardımcı olan ve her türlü konuda bilgi ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof.Dr. Ahmet GÜL'e;

Çalışmalarım süresince bana daima yardımcı olan Anorganik Anabilim Dalı çalışanlarına, özellikle Altuğ Mert SEVİM, Barbaros AKKURT, Ayfer KALKAN, ve İbrahim ÖZÇEŞMECİ'ye;

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

Aralık 2009

Cidal İLGÜN
İngilizce Öğretmeni

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	xi
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Ftalosiyanınlar	3
2.2 Ftalosiyanınların Adlandırılması	8
2.3 Ftalosiyanınların Fiziksel Özellikleri	9
2.4 Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri	11
2.5 Ftalosiyanınların Başlıca Kullanım Alanları	12
2.5.1 Fotodinamik terapi	12
2.5.2 Kimyasal sensör yapımı	13
2.5.3 Pigment ve boyar madde	14
2.5.4 İnce filmler	14
2.5.5 Elektrokromik görüntüleme	16
2.5.6 Ftalosiyanınların katalizör olarak kullanımı	16
2.5.7 Fotovoltaik alet yapımı	17
2.5.8 Optik veri depolama	17
2.5.9 Elektrofotografi	18
2.5.10 Moleküler yarıiletkenler	18
2.5.11 Ftalosiyanınların optik uygulamaları	18
2.5.12 Ftalosiyanınların sıvı kırılma olarak kullanımı	19
2.6 Ftalosiyanınların Genel Sentez Yöntemleri	19
2.6.1 Sübstitüe olmamış ftalosiyanın sentezi	21
2.6.2 Sübstitüe sandviç ftalosiyanın sentezi	23
2.6.3 Sübstitüe ftalosiyanınların sentezi	24
2.6.3.1 Eksenel sübstitüe ftalosiyanınlar	24
2.6.3.2 Benzo-sübstitüe ftalosiyanınlar	25
2.6.3.3 Tetrasübstitüe ftalosiyanınların sentezi	26
2.6.3.4 Periferik tetrasübstitüe ftalosiyanınlar	29
2.6.3.5 Non-periferik tetrasübstitüe ftalosiyanınlar	32
2.6.3.6 Oktasübstitüe ftalosiyanınlar	32
2.6.3.7 Asimetrik sübstitüe ftalosiyanınların sentezi	34
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	37
4. KULLANILAN MADDELER VE ARAÇLAR.....	39
4.1 Kullanılan Maddeler	39
4.2 Kullanılan Cihazlar	39
5. DENEYSEL KISIM.....	41

5.1 4-Nitroftalimid [46]	41
5.2 4-Nitroftalamid [46]	41
5.3 4-Nitroftalonitril [46].....	42
5.4 4-(Karboksimetilsülfanil)-ftalonitril (1)	42
5.5 2,9,16,23-Tetrakis(karboksimetilsülfanil)-ftalosiyenin (2)	43
5.6 2,9,16,23-Tetrakis(karboksimetilsülfanil)-ftalosiyeninato çinko (3)	44
5.7 2,9,16,23-Tetrakis(karboksimetilsülfanil)-ftalosiyeninato kobalt(II) (4).....	44
5.8 2,9,16,23-Tetrakis(karboksimetilsülfanil)-ftalosiyeninato nikel (5)	45
5.9 2,9,16,23-Tetrakis (karboksimetilsülfanil)-ftalosiyeninato bakır(II) (6).....	46
6. SONUÇLAR VE YORUMLAR	47
6.1 4-(Karboksimetilsülfanil)-ftalonitril	47
6.2 2,9,16,23-Tetrakis(karboksimetilsülfanil)-ftalosiyenin (2)	48
6.3 Metalli Ftalosiyeninler.....	48
KAYNAKLAR.....	51
EKLER.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	75

KISALTMALAR

THF	: Tetrahidrofuran
DMF	: Dimetilformamid
IR	: Infra-Red
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
Pc	: Ftalosiyenin
P	: Porfirin
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür
PDT	: Fotodinamik Kanser Terapisi
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
SubPc	: Subftalosiyenin
SuperPc	: Superftalosiyenin
DBN	: 1,8-diazabisiklo(4,3,0)non-5-en
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
Li₂Pc	: Lityum Ftalosiyenin
LB	: Langmuir-Blodgett
WORM	: Bir kere yazılıp çok kere okunan diskler
DMSO	: Dimetilsülfoksit
R	: Alkil
M_A	: Molekül Ağırlığı

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Metalsiz Ftalosiyanin ve Porfirin Bileşiklerinin Moleküler Yapıları.....	3
Şekil 2.2: SiPc' nin Cl ₂ , H ₂ O ve alkil (R) ile aksiyel sübstitüsyonu	5
Şekil 2.3: Dihidroksi silisyum ftalosiyaninden Polisiloksin sentezi, [α -OSiPc] _n	5
Şekil 2.4: Kiral şiş-kebab polimerlerinin şematik gösterimi.	5
Şekil 2.5: Lantanit metal sandviç kompleksinin yapısı.	6
Şekil 2.6: Subftalosiyanin (SubPc) ve Süperftalosiyanin (SüperPc).	6
Şekil 2.7: Naftalosiyanin, Antrasenftalosiyanin ve Fenantroftalosiyaninler	7
Şekil 2.8: Ftalosiyaninlerin adlandırılması	9
Şekil 2.9: Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı (a) kare düzlemsel; dört koordinasyonlu, (b) kare piramit; beş koordinasyonlu, (c) oktahedral; altı koordinasyonlu.	10
Şekil 2.10: Langmuir-Blodgett Film	15
Şekil 2.11: Langmuir-Blodgett Film Türleri	16
Şekil 2.12: Lutesyum ftalosiyaninde elektrokromik dönüşümler	16
Şekil 2.13: Temel ftalosiyanin başlangıç maddeleri	20
Şekil 2.14: Ftalosiyanin siklotetramerizasyonuna uygun olmayan başlangıç maddeleri	20
Şekil 2.15: Dilyumlu ftalosiyaninden MPc sentezi	21
Şekil 2.16: H ₂ Pc 'nin sentez şeması.	22
Şekil 2.17: MPc' nin sentez şeması.	23
Şekil 2.18: Lutesyum Sandviç Kompleksi	24
Şekil 2.19: Eksenel sübstitüe edilmiş SiPc' lerin sentezi.	25
Şekil 2.20: Pc' nin sübstitüsyon yapılabilen atomlarının numaralandırılması	26
Şekil 2.21: Tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi	26
Şekil 2.22: Tetra Sübstitüe Pc' nin (MPc-t-tb) Yapısal İzomerleri. 4-terciyer-butil ftalonitrilin siklotetramerizasyonundan oluşan ürünlerin istatistiksel oranları C _{4h} : D _{2h} : C ₂ : C _s = 1:1:2:4.	27
Şekil 2.23: Tetra Sübstitüe Ftalosiyanin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar. i. Alkol, susuz potasyum karbonat, dimetiiformamit, 50°C. ii. Ftalonitril siklotetramerizasyonu.	28
Şekil 2.24: Tetra Sübstitüe MPc Sentezi İçin Ftalik Anhidrit Yolu.	28
Şekil 2.25: MPc-t-tb' nin sentezi.	29
Şekil 2.26: 2(3)-tetrasübstitüe ftalosiyaninlerde C ₂ ve C _{4h} simetrileri gösteren yapısal izomerler	30
Şekil 2.27: 2(3)-tetrasübstitüe ftalosiyaninlerde D _{2h} ve C _s simetrisi gösteren	30
Şekil 2.28: Periferal Tetrasübstitüe Ftalosiyanin Sentezi.	31
Şekil 2.29: Periferal Tetrasübstitüe MPc Sentezi İçin Ftalik Anhidrit Yolu.	31
Şekil 2.30: Periferal olmayan tetrasübstitüe Ftalosiyaninlerin Yapısal İzomerleri ...	32
Şekil 2.31: 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktasübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi	33
Şekil 2.32: H ₂ Pc-op-CN ve Türevlerinin Sentezi.	34
Şekil 2.33: İki farklı başlangıç maddesinden asimetric ftalosiyaninlerin sentezi.	34
Şekil 2.34: Subftalosiyanin yöntemi ile asimetric ftalosiyanin sentezi.	35

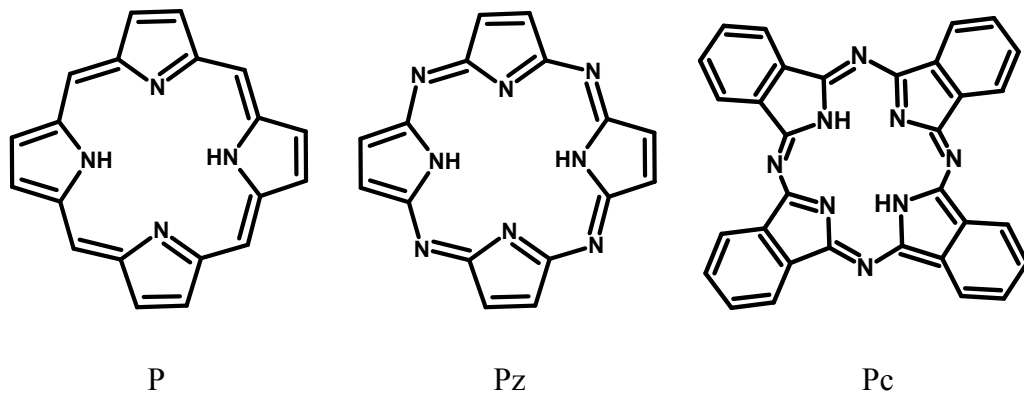
Şekil 2.35: Polimer destek yöntemiyle asimetrik süstitüe ftalosiyanın sentezi.	36
Şekil 5.1: 4-Nitro ftalimid Sentezi	41
Şekil 5.2: 4- Nitro ftalamid Sentezi	42
Şekil 5.3: 4-Nitro ftalonitril Sentezi	42
Şekil 5.4: 4-(karboksimetilsülfanil)-ftalonitril sentezi.....	43
Şekil 5.5: 2,9,16,23-Tetrakis (karboksimetilsülfanil)-ftalosiyanın.....	43
Şekil 5.6: 2,9,16,23-Tetrakis(karboksimetilsülfanil)-ftalosiyanınato çinko	44
Şekil 5.7: 2,9,16,23-Tetrakis (karboksimetilsülfanil)ftalosiyanınato kobalt(II)	45
Şekil 5.8: 2,9,16,23-Tetrakis (karboksimetilsülfanil)-ftalosiyanınato nikel	45
Şekil 5.9: 2,9,16,23-Tetrakis (karboksimetilsülfanil)-ftalosiyanınato bakır(II)	46
Şekil A. 1: 4-Nitroftalonitril bileşiğinin IR spektrumu.....	57
Şekil A. 2: 1 bileşiğinin IR spektrumu	58
Şekil A. 3: 1 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	59
Şekil A. 4: 1 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	60
Şekil A. 5: 1 bileşiğinin Kütle spektrumu.....	61
Şekil A. 6: 2 bileşiğinin IR spektrumu	62
Şekil A. 7: 2 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	63
Şekil A. 8: 2 bileşiğinin UV-Vis spektrumu	64
Şekil A. 9: 3 bileşiğinin IR spektrumu	65
Şekil A. 10: 3 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	66
Şekil A. 11: 3 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	67
Şekil A. 12: 4 bileşiğinin IR spektrumu	68
Şekil A. 13: 4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	69
Şekil A. 14: 5 bileşiğinin IR spektrumu	70
Şekil A. 15: 5 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	71
Şekil A. 16: 6 bileşiğinin IR spektrumu	72
Şekil A. 17: 4 bileşiğinin boyama numunesi	73

KARBOKSİLİK ASİT SUBSTİTÜENLERİ İÇEREN FTALOSİYANİNLER

ÖZET

Sonradan ftalosiyanin (Pc) olarak adlandırılan makro moleküller orto-(1,2)-di-substitüe benzen türevlerinin üretimi sırasında tesadüfen sentezlendiler. Pc nafta (mineral yağı) ve siyanin (koyu mavi) sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir. Ftalosiyanin ismi ilk kez 1933 yılında Reginald P. Linstead tarafından bu anorganik bileşikler grubunu tanımlamak için kullanılmıştır.

Tetrapirrol makrosiklik sistemlerin iki ana yapısı porfirinler (P) ve ftalosiyaninler (Pc) dir. Porfirinler, porfirin molekülünden oluşurken, ftalosiyaninler porfirinlerin tetraazatetrabenzo analoglarıdır. Porfirinler moleküler sistemlerde doğal olarak bulunabilecekleri gibi sentetik olarak ta üretilirler. Fakat Pc' ler tamamen sentetiktirler. Porfirinler ve ftalosiyaninler ile ilgili birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen porfirazinslere ilgi ancak günümüzde artmıştır. Heteroatomik sistemler olan Pc' ler yüksek boyama özellikleri, termal kararlılıkları, kimyasal dirençleri, elektriksel, optik ve sıvı kristal özelliklerinden dolayı çok geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Öyle ki günümüzde dünya çapında yüzlerce ton Pc üretilerek, endüstrinin mavi ve yeşil renkli boyar madde ihtiyacı karşılanmaktadır. Bu sentetik ürünler (Pc ler) ftalonitril, ftalimid, ftalik anhidrit, diiminoizoidolin ve ftalik asit türevleri kullanılarak sentezlenirler (Şekil 1).

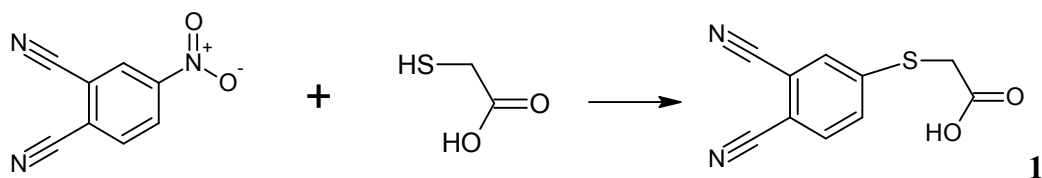


Şekil 1 : Porfirin (P), Porfirazin (Pz), Ftalosiyanin (Pc)

Pc halkası içerisinde iki hidrojen atomu bulunur. Bu hidrojen atomlarının yerine bilinen 70' ten fazla element bağlanabilir. Pc' ler yüksek koordinasyon sayılı metaller ile koordine edildiklerinde kare piramit veya oktahedral yapılarla sonuçlanırlar. Bu durumda merkezi atom ligandlarla koordine olabilir. Pc'ler lantanitler ve aktinitler ile sandviç yapılı bileşikler oluştururlar. Bu yapıda iki Pc halkasının sekiz azot atomu ve merkezde bir metal atomu bulunur.

Bu çalışmanın amacı periferik konumlardan sülfanilasetik asit süstitüe edilmiş, literatürde bulunmayan metalli Pc sentezidir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları UV-VIS, IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Kütle spektroskopisi yardımıyla aydınlatılmıştır. Bu çalışmanın ilk bölümünde 4- Nitroftalonitril ve tiyoglikolik asit kullanılarak 4-(karboksimetilsülfanil)-ftalonitril sentezlenmiştir (**1**) (Şekil 2).

1 bileşiğinin IR spektrumunda aromatik C – H, $\text{C} \equiv \text{N}$ ve $\text{C} = \text{O}$ titreşim pikleri sırasıyla 3058, 2226, ve 1709 cm^{-1} de gözlenmiştir. 4- Nitroftalonitril bileşiğinin IR spektrumunda gözlenen karakteristik 4-Nitro piki ($1350\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$) **1** bileşiğinde kaybolmuştur. **1** bileşiğinin aseton içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda aromatik protonlar δ 8.01 – 7.82 ppm aralığında gözlenmiştir. Asidin CH_2 protonları ise δ 4.12 ppm de gözlenmiştir. Bu bileşiğin DMSO- d_6 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumunda $\text{C}=\text{O}$ grubuna ait pik δ 169.90 ppm 'de, $\text{C} \equiv \text{N}$ grubunun piki δ 115.05 ve δ 116.27 ppm aralığında gözlenmiştir. δ 146.06 – δ 109.98 ppm'de diğer aromatik karbon atomlarının pikleri ve δ 31.28 – δ 35.79 ppm'de ise alifatik karbon atomlarının pikleri gözlenmiştir.



Şekil 2 : 4-(Karboksimetilsülfanil)-ftalonitril (1**)**

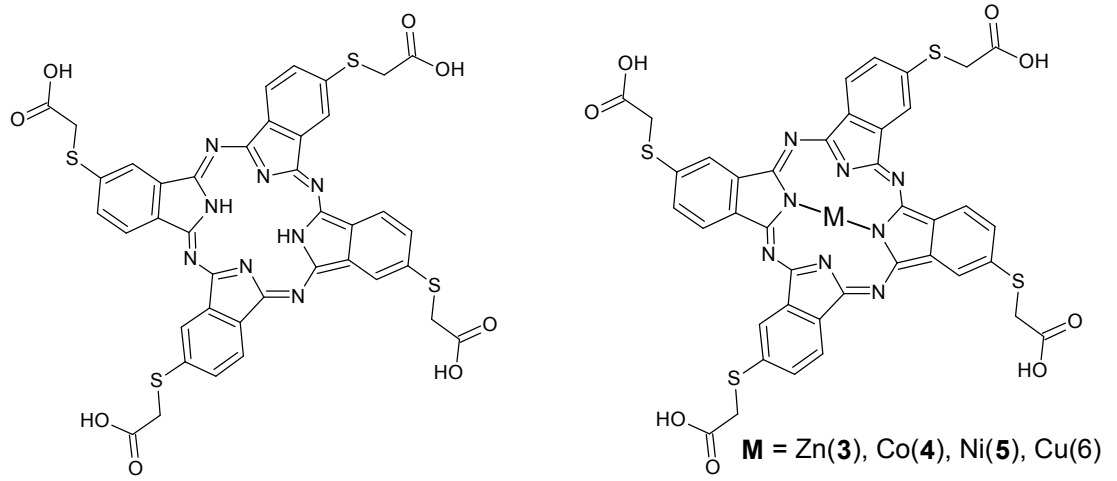
1 nolu bileşik 1-pentanol içerisinde lityum ile tepkimeye girerek metallsiz ftalosiyanini (**2**) oluşturur. **2** bileşiğinin IR spektrumunda, başlangıç maddesine ait 2226 cm^{-1} 'deki $\text{C} \equiv \text{N}$ pikinin kaybolduğunun gözlenmesi siklotetramerizasyonun gerçekleştiğini gösterir. Bu bileşiğin IR spektrumunda 3305 cm^{-1} civarında OH, $2900\text{-}2926\text{ cm}^{-1}$ ve civarında alifatik CH_2 , 1702 cm^{-1} de asit gruplarına ait ($\text{C}=\text{O}$) karbonil grubunun gerilme titreşimleri gözlenmiştir. IR spektrumundaki alifatik CH_2 gruplarına ait gerilme titreşimlerinin bulunması ftalosiyaninde sülfanilasetik asidin mevcut olduğunu gösterir. DMSO- d_6 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda -6,53 ppm de merkezdeki NH, 6,65-8,32 ppm aralığında aromatik CH titreşimleri, 13,21 ppm' de asit OH'ı, 4,18 ppm'de alifatik CH gerilmesi gözlenmiştir. UV spektrumunu incelediğimizde metallsiz ftalosiyaninlerin en önemli göstergesi olan Q bandının ikiye yarılması spektrumda 708 nm ve 676 nm 'de görülmüştür. Ayrıca B bandı olarak isimlendirilen karakteristik Soret bandı 340 nm'de gözlenmiştir. (Şekil 3)

Metalli ftalosiyaninler, **1** bileşiği 1-pentanolde çözülerek azot atmosferinde 140°C ısıtılır ve uygun metal tuzları (çinko asetat, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; kobalt klorür, CoCl_2 ; bakır klorür, CuCl_2 ; nikel klorür, NiCl_2) eklenerek ve 48 saat karıştırılarak siklotetramerizasyonun oluşması beklenir. **3**, **4**, **5** ve **6** bileşiklerinin IR spektrumlarında **1** bileşiğine ait $\text{C} \equiv \text{N}$ titreşimlerinin metalli ftalosiyaninlerde kaybolduğu gözlenmiştir. Aynı bileşiklerin UV spektrumları incelendiğinde, **2** bileşiğinin aksine **3**, **4**, **5** ve **6** bileşiklerinde Q bandının beklendiği gibi ikiye yarılmadığı görüldü.

3 bileşiğinin IR spektrumunda, başlangıç maddesine ait 2226 cm^{-1} 'deki $\text{C} \equiv \text{N}$ pikinin kaybolduğunun gözlenmesi siklotetramerizasyonun gerçekleştiğini gösterir. **3** bileşiğinin IR spektrumunda 2921 cm^{-1} de alifatik CH_2 , 1713 cm^{-1} de asit gruplarına

ait (C=O) karbonil grubunun gerilme titreşimleri gözlenmiştir. **3** bileşiğinin UV spektrumunu incelediğimizde 684 nm de Q bandı ve 355 nm’de B bandı görülmüştür. **4** bileşiğinin IR spektrumunda 2956 cm⁻¹ de alifatik CH₂, 1717 cm⁻¹ de asit gruplarına ait (C=O) karbonil grubunun gerilme titreşim pikleri gözlenmiştir. **4** bileşiğinin UV spektrumunu incelediğimizde 679 nm de Q bandı ve 325 nm’de B bandı tespit edilmiştir. **5** bileşiğinin IR spektrumunda 3358 cm⁻¹ de OH, 2921 cm⁻¹ de alifatik CH₂, 1708 cm⁻¹ de asit gruplarına ait (C=O) karbonil grubunun gerilme titreşimleri gözlenmiştir. **5** bileşiğinin UV spektrumunu incelediğimizde 680 nm de Q bandı ve 360 nm’de B bandı görülmüştür. **6** bileşiğinin IR spektrumunda 3355 cm⁻¹ de OH, 2901 cm⁻¹ de alifatik CH₂, 1713 cm⁻¹ de asit gruplarına ait (C=O) karbonil grubunun gerilme titreşimleri gözlenmiştir. (Şekil 3)

Metalli ftalosiyanınların UV-Vis spektrumlarında **3,4** ve **5** bileşiklerinin Q bantlarının solunda agregasyon pikleri 648 nm, 650 nm, 647 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 3 : (a) H₂Pc (**2**), (b) ZnPc (**3**), CoPc (**4**), NiPc(**5**) ve CuPc (**6**)

CARBOXYLIC ACID SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

SUMMARY

The compounds which were later called phthalocyanines (Pc), were observed as a by-product during the production of ortho-(1,2)-di-substituted benzene derivatives in the beginning of the 20th century. Reginald P. Linstead used the name phthalocyanine to define this group of inorganic compounds. He conceived the name phthalocyanine as a combination of prefix phthalo, originally from Greek naphtha (rock oil), and cyanine (blue).

Two main classes of the tetrapyrrolic macrocycles are porphyrins (P) and phthalocyanines (Pc). Porphyrins (P) are derived from the porphyrin molecule, however phthalocyanines are synthesized from tetraazatetrabenzo analogues of porphyrin. Porphyrins are either naturally occurring molecular systems or in original synthetic products, whereas phthalocyanines are derived from synthetic laboratory work. There are many studies related to porphyrins and phthalocyanines. Interest on porphyrins has increased nowadays. Due to their thermal and chemical stability, electrical, optical or liquid crystalline properties. Phthalocyanines, which are heteroatomic systems, have considerable importance in industrial applications and theoretical studies. Today, hundreds of tons of colorant Pcs are produced to meet the industrial needs of blue and green color all around the world every year. These synthetic products (Pcs) are synthesized from phthalonitriles, phthalimides, phthalic anhydrides, diiminoisoindolines and phthalic acids (Figure 1)

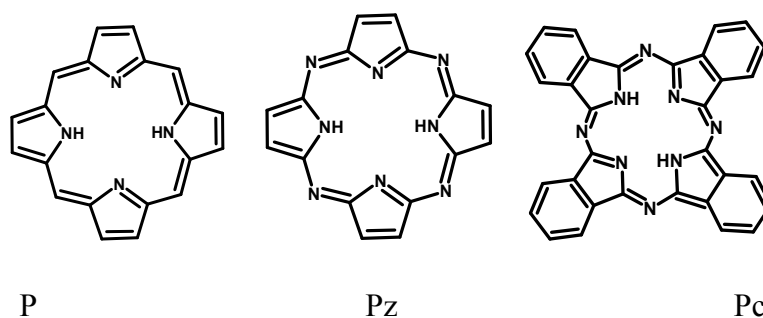


Figure 1 : Porphyrin (P), Porphyrazine (Pz), Phthalocyanine (Pc)

Phthalocyanines can accommodate two hydrogen atoms or one metal atom in their central cavity. More than seventy different elements have been used to produce metallo phthalocyanines. Phthalocyanines coordinated by the metals having higher coordination number can result in square pyramidal or octahedral structures. In such cases central metal atom can be coordinated with axial ligands like Cl and H₂O. Lanthanide and actinide metal ions form sandwich complexes, in which two Pc rings form the complex with the same metal ion.

The purpose of this study is to synthesize peripheral (sulfanylacetic acid) substituted metallophthalocyanines, which are not available in literature. All new compounds were characterized by ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR, UV-Vis and mass spectroscopies.

4-(carboxymethylsulfanyl)-phthalonitrile (**1**) was chosen as the starting material. **1** was prepared from 4-nitrophthalonitrile and thioglycolic acid by nucleophilic substitution in DMF at room temperature in the presence of anhydrous K_2CO_3 (Figure 2).

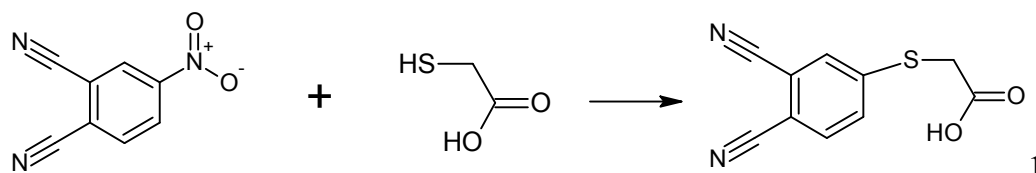


Figure 2 : 4-(Carboxymethylsulfanyl)-phthalonitrile (**1**)

In the IR spectrum of compound **1** stretching vibrations of aromatic C–H, $\text{C}\equiv\text{N}$ and $\text{C}=\text{O}$ appear at 3058 cm^{-1} , 2226 cm^{-1} and 1709 cm^{-1} . Also, in the IR spectrum of **1** absorption band, corresponding to (NO_2) , disappears after nucleophilic substitution reaction. In the ^1H -NMR spectrum of **1** in acetone- d_6 , aromatic protons appear at δ 8.01- δ 7.82 ppm, aliphatic C-H at δ 4.12 ppm. In the ^{13}C -NMR spectrum of **1** in $\text{DMSO}-\text{d}_6$ $\text{C}=\text{O}$ carbon atom appeared at δ 169.90 ppm. $\text{C}\equiv\text{N}$ signals were observed at δ 115.05 and δ 116.27 ppm. Alkyl carbons (CH_2) appeared in the range of δ 146.06- δ 109.98 ppm.

In the second part of the study, H_2Pc , ZnPc , CoPc , NiPc , and CuPc were synthesized with the cyclotetramerization of **1** in the presence of Li metal or metal salts ($\text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2$, CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2) (Figure 3). In the IR spectrum of **1** the intense absorption band at 2226 cm^{-1} , corresponding to $\text{C}\equiv\text{N}$ vibration, disappears after its conversion into the Pcs.

The cyclization of **1** by using Li metal in 1-pentanol and then acidification with HCl resulted with the formation of metal free phthalocyanines (**2**). In the IR spectrum of **2**, stretching vibrations indicated the presence of aliphatic CH_2 group by stretching band at 2900 cm^{-1} - 2926 cm^{-1} . In the same spectrum, aromatic C-H and $\text{C}=\text{O}$ stretching vibration peaks observed at 3305 cm^{-1} and 1702 cm^{-1} respectively. In the ^1H -NMR spectrum of **2**, NH protons appeared at δ 6.53 ppm, aromatic CH protons appeared in the range of δ 6.65- δ 8.35 ppm. COOH proton and aliphatic CH appeared at δ 13.21 ppm and δ 4.18 ppm respectively. The electronic absorption of **2** exhibits a Q band absorption at 708 nm and 676 nm. B band of this phthalocyanine was observed at 340 nm in the UV region (Figure 3).

The cyclotetramerization of **1** by using $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2$, CoCl_2 , NiCl_2 and CuCl_2 in 1-pentanol resulted with the formation of metallophthalocyanines (**3,4,5,6**). IR spectra of all phthalocyanines **3-6** showed aliphatic C-H and $\text{C}=\text{O}$ peaks at around 2921 cm^{-1} and 1713 cm^{-1} , respectively. UV-Vis spectra of **3,4** and **5** exhibited intense single Q band absorption of the $\pi\rightarrow\pi^*$ transition at 648 nm, 679 nm, 680 nm. B bands of these phthalocyanines appeared at 360-325 nm in the UV region. Moreover, in the UV-Vis spectra of **3,4** and **5** exhibited aggregation peaks at 648 nm, 650 nm and 647 nm.

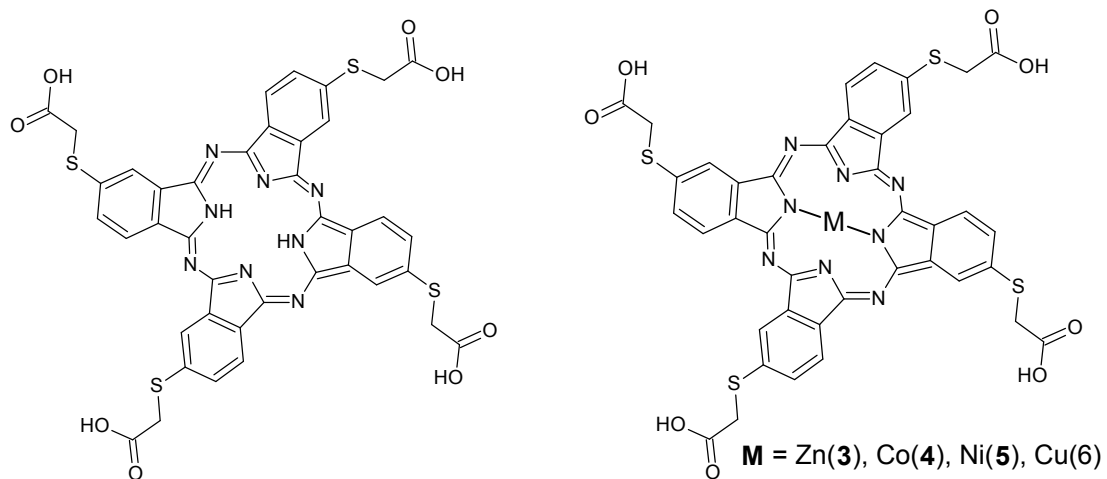


Figure 3 : (a) H₂Pc (2), (b) ZnPc (3), CoPc (4), NiPc(5) ve CuPc (6)

1. GİRİŞ

1928 yılında Scottish Dyes Ltd şirketinin Grangemouth fabrikasında, ftalimitten ftalik anhidritin (Cronshaw, 1942) endüstriyel üretimi esnasında kazara mavi – yeşil renkli bir madde oluştu. Pigment olarak kullanılabilme ihtimali, şirketin mavi– yeşil renkli maddeyi araştırmasını sağladı ve şirket 1929 yılında patent haklarını aldı. Sonraki yıllarda yapılan araştırmalarla ftalosiyaninlerin yapıları X-Ray difraksiyon tekniğiyle aydınlatıldı [1].

Koordinasyon bileşiklerinde, metal iyonu elektron verici (donör) gruplarla bağ oluşturmaktadır. Bu şekilde meydana gelen maddeye kompleks ya da koordinasyon bileşiği denir. Koordinasyon bileşikleri, anorganik bileşiklerden ve organik bileşiklerin anorganik bileşiklerle olan reaksiyonları sonucunda oluşurlar. Koordinasyon bileşiklerinin veya metal komplekslerinin, genellikle merkezinde bir metal atomu bulunur ve iyonlar veya moleküller bu metal atomunu çevreler.

Tetrapirrol türevleri olarak adlandırılan porfirinler, ftalosiyaninler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler, geçen yüzyılın son çeyreğinde hem temel bilimlerde hem de uygulamalı çalışmalarda üzerinde önemle durulan konulardan biri olmuştur [2]. Bu gruptan porfirinler biyolojik açıdan önem taşımakla beraber zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamalarıyla da ilgi çekmektedirler [3].

Tamamen sentetik ürün olan ftalosiyaninler genellikle uygun başlangıç maddelerinden, bir metalin template etkisi ile elde edilirler. Ftalosiyaninlerin özelliklerini geliştirmek amacıyla çeşitli sübstitüentler eklenir. Ftalosiyaninlere sübstitüent bağlamaktansa, sübstitüe edilmiş başlangıç maddelerinden ftalosiyanin üretmek daha kolaydır. Metalsiz ftalosiyaninler, alkali veya toprak alkali ftalosiyaninlerin metallerinin çıkarılmasıyla elde edilirler.

Ftalosiyaninlerin halka boşluklarına 70’ ten fazla element bağlanabilir. Ayrıca ftalosiyanin halkasına geniş bir sübstitüent karışımı bağlanarak organik çözücülerdeki çözünürlüğü artırılır. Ayrıca hibrid halkaları oluşturularak da ürünün özellikleri değiştirilir. Periferal konumlara sübstitüentlerin bağlanması

ftalosiyenin çözünürlüğünü arttırması yanında spektral ve elektrokimyasal özelliklerini de önemli ölçüde değiştirmektedir [4].

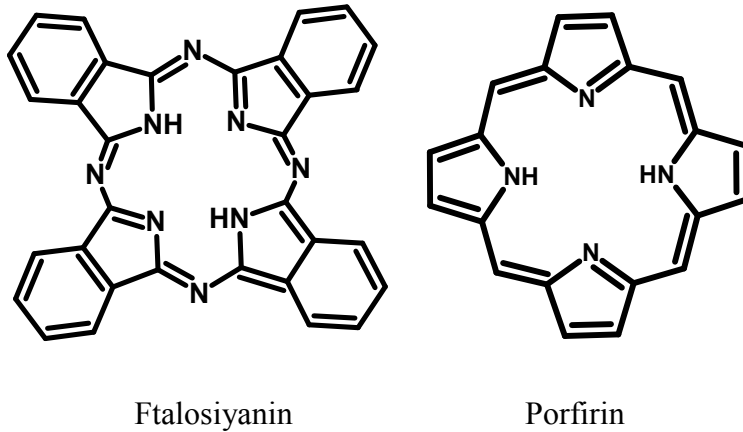
Günümüzde ftalosiyenler ilaç sanayinde, metal ekstraksiyonunda, elektrik ve elektronik sanayinde, suların sertliğinin giderilmesinde, stabilizatör maddelerin sentezinde, boyar madde olarak tekstil sanayinde, katalizör olarak polimerizasyon reaksiyonlarında, antioksidant ve dezenfektan olarak kullanılmaktadırlar.

Ftalosiyenlerin elektronik, optik, yapısal ve koordinasyon özellikleri ve bu özelliklerin amaca göre modifiye edilebilmesi onlara klasik kullanımlarının dışında oldukça farklı uygulama alanları yaratmıştır. Bu uygulama alanlarına, bilgi teknolojisi, yarı iletkenler [5], elektrokromik araçlar [6], gaz sensörler [7], sıvı kristal malzemeler [8], moleküler materyaller ve non-lineer optik malzemeler [9], Langmuir-Blodgett filmler [10] ve pek çok katalitik proses örnek verilebilir [11]. Ayrıca ftalosiyenlerin son yıllarda en çok dikkat çeken uygulama alanlarından biri de, fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) fotoalgılayıcı olarak kullanılmalarıdır [12]. Ancak ftalosiyenlerin fotodinamik kanser tedavisinde kullanımı sudaki çözünürlükleri ile sınırlıdır. Ftalosiyenlerin sudaki çözünürlüğünü artırmak için ftalosiyenindeki benzen halkası üzerine hidrofilik karakterli sülfonat [13], karboksilat [14], kuaternize amino grubu [15] ve fosfonat [16] gibi gruplar içeren süstitüentler bağlanır. Suda çözünür ftalosiyenin eldesi için bir başka yol da hidrofilik grubun eksenel pozisyonda ftalosiyenin halkası içindeki metale koordine olması ile olur [17].

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyaninler

Koordinasyon bileşiklerinin geniş bir ailesini oluşturan ve porfirinler gibi tetrapirrol türevi olan ftalosiyaninler, ilk kez 1907 yılında Londra’da South Metropolitan Gas Company’ de araştırmacı olan A.Braun ve J.Tcherniac tarafından , ftalimid ve asetik anhidritten, yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid ürettikleri bir anda çözünür olmayan mavi bir madde gözlemlemişlerdir [18]. Yirmi yıl sonra Fribourg Üniversitesi’nde H. De Diesbach ve E.von der Wied, o-dibromobenzen ve bakır siyanür ile, benzenin dinitril türevini yapmaya çalıştıkları bir anda mavi renkli bir ürün sentezlediler [19]. Bir diğer çalışma da 1928’ de Scottish Dyes şirketinin tesislerinde, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid üretildiği sırada mavi-yeşil bir maddenin sentezlendiği görülmüştür. Safsızlık sanılan maddenin daha sonra reaktörün cam astarında bulunan çatlaktan sızan ftalimidin reaktörün demir gövdesiyle girdiği tepkime sonucu oluşan kompleks olduğu Dunsworth ve Drescher tarafından kanıtlanmıştır. Bütünüyle rastlantısal olarak ortaya çıkan bu madde sonradan ftalosiyanin olarak adlandırılmıştır. 1933 yılına gelindiğinde, Linstead’ın incelemeleri ve Robertson’un X-ışını çalışmaları sonucu ftalosiyaninlerin yapısı aydınlatılmıştır [20-21](Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Metalsiz Ftalosiyanin ve Porfirin Bileşiklerinin Moleküler Yapıları

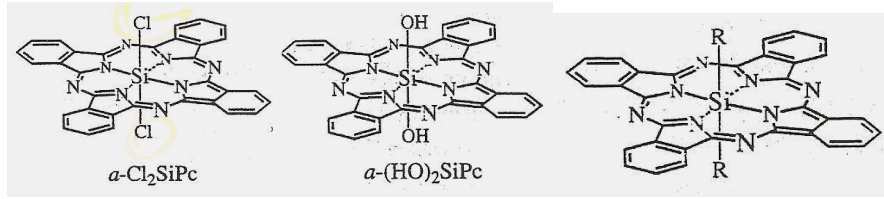
Oldukça sağlam yapıda makrosiklik bileşikler olan ftalosiyaninlerin renkleri koyu mavi ile koyu yeşil arasında değişmektedir. Pigment olarak kullanılmalarından dolayı

kısa bir zamanda büyük ilgi çekmişlerdir. 1935 yılında Imperial Chemical Industries tarafından ftalik anhidrid, üre ve metal tuzlarından bakır ftalosiyanınların endüstriyel üretimine başlanmıştır. 1936 yılında Almanya’da I.G.Farben Endüstrisi ve 1937 yılında Du Pont şirketi bakır ftalosiyanın üretimine başlamıştır. Ftalosiyanınların en önemlilerinden biri olan ve manastır mavisi olarak isimlendirilen CuPc, şu an tüm dünyada üretilmektedir. Işığa, kimyasallara ve ısıya dayanıklılığı gibi uygun özelliklerinden dolayı CuPc, plastik ve tekstil endüstrisinin de boyar madde ve de baskı mürekkebi olarak kullanılmaktadır. Periferik konumlarda, hidrojenin klor ve bromla yer değiştirmesiyle ftalosiyanın (yeşil pigment) elde etmek mümkündür [22].

Ftalosiyanınlar yapısal olarak porfirinlere benzer olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A, ve vitamin B₁₂ gibi doğal olarak bulunmazlar. Bu sentetik 18 π -elektron sistemine sahip düzlemsel aromatik makrosiklik yapıların porfirinlerden farklı dört benzo birimi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Bu yüzden tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılırlar. Robertson’un metallsiz ftalosiyanın üzerinde yaptığı çalışmalar ftalosiyanın molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Ftalosiyanınların simetrisinin porfirinlerden farklı olmasının nedeni mezo pozisyonunda bulunan azot atomlarının bağ açılarını değiştirmesidir. 16 üyeli iç makrohalkayı oluşturan bağlar, porfirindeki bağlardan daha kısadır. Yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları yapıyı önemli ölçüde küçültmüştür. Bağ uzunlukları ve açılardaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre daha küçük olmasına neden olmaktadır. İç oyğunun çapı 1.35 Å olan ftalosiyanın molekülünün kalınlığı ise yaklaşık 3.4 Å’ dur [23]. Elektronca zengin (18- π elektron) olmaları nedeniyle UV-vis bölgede şiddetli absorpsiyon pikleri verirler. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan bu bantlar 500-720 nm aralığında Q, 320-420 nm aralığında B veya Soret ile 330-230 nm aralığında ise N ve L bantları şeklindedir [24-27]. Ftalosiyanınlar için karakteristik olan Q bandı bölgesi molekülün metalli veya metallsiz olduğu hakkında bilgi vermektedir. Metalli ftalosiyanınlar D_{4h} simetrisine sahip iken metallsiz ftalosiyanınlar D_{2h} simetrisine sahiptir. Bu yüzden metalli ftalosiyanınların Q bandı şiddetli tek bir pik olarak görülürken metallsiz ftalosiyanınların Q bandı ise aynı bölgede yaklaşık olarak eşit bir çift pik olarak görülür.

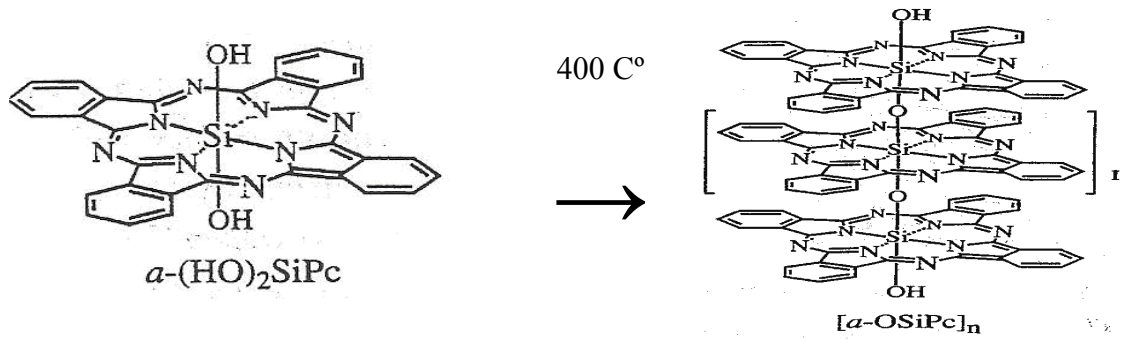
Ftalosiyanınların, halka boşluklarına 70’ten fazla metal atomu koordine olabilmekte ve genellikle dört koordinasyonlu kare düzlem kompleksler oluşturmaktadır [28-30].

Yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metallerle kare piramit veya oktahedral kompleksler oluştururlar. Bu metal atomlarını içeren ftalosiyanimler H_2O ve Cl gibi ligandlar ile aksiyel olarak bir veya iki ligandlı koordinasyon bileşikler oluştururlar (Şekil 2.2). Aksiyel pozisyonlardaki süstitüsyon çözünürlüğü arttırabilmekte ve moleküller arası etkileşimi azaltabilmektedir. Bu durum, molekülün optik ve optoelektronik özelliklerini değiştirebilmesine olanak sağlar. Bir metalli ftalosiyanimin aksiyel süstitüsyonunun olabilmesi için oksidasyon seviyesinin +3 veya +4 olması gerekir [1].



Şekil 2.2: SiPc' nin Cl_2 , H_2O ve alkil (R) ile aksiyel süstitüsyonu

Örneğin, dihidroksosilisyum ftalosiyanim, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta dehidrasyona uğratarak aksiyel konumlardan polimerleştirilir (Şekil 2.3). Bu şekilde oluşan polimerler ise şiş kebab polimerleri (Şekil 2.4) olarak işimlendirilir ve kiral özellik gösterirler.

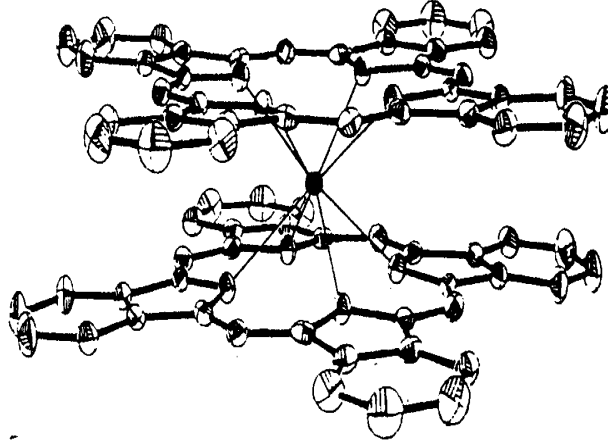


Şekil 2.3: Dihidroksi silisyum ftalosiyaniminden Polisiloksin sentezi, $[a-OSiPc]_n$.



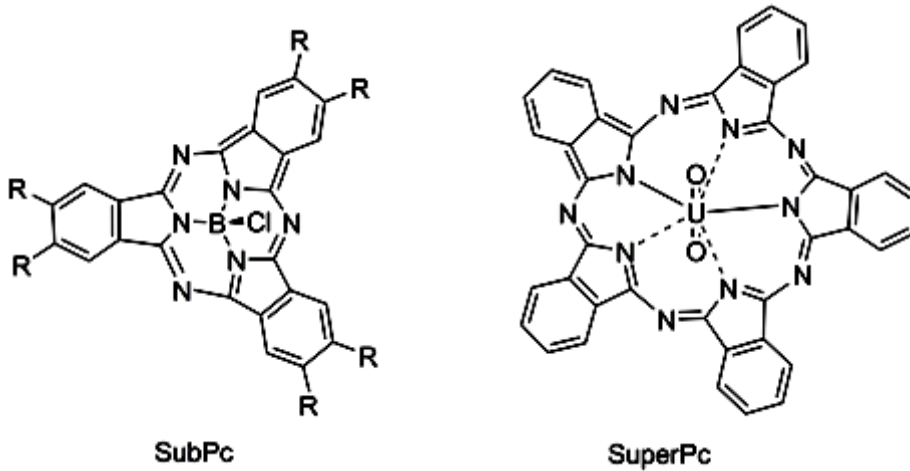
Şekil 2.4: Kiral şiş-kebab polimerlerinin şematik gösterimi.

Lantanitler ile sandviç türü kompleksler oluşturlar. Bu komplekslerde bir lantanit iyonu iki ftalosiyanın halkasıyla koordinasyon bileşikleri oluşturabilir. (Şekil 2.5) Ayrıca ftalosiyanınlar birbirlerine kovalent bağlarla bağlı ağ tipi yapılar polimerik yapılar, ko-fasial veya yan süstitüentlerle birbirine bağlı zincir polimerler oluşturabilmektedirler.



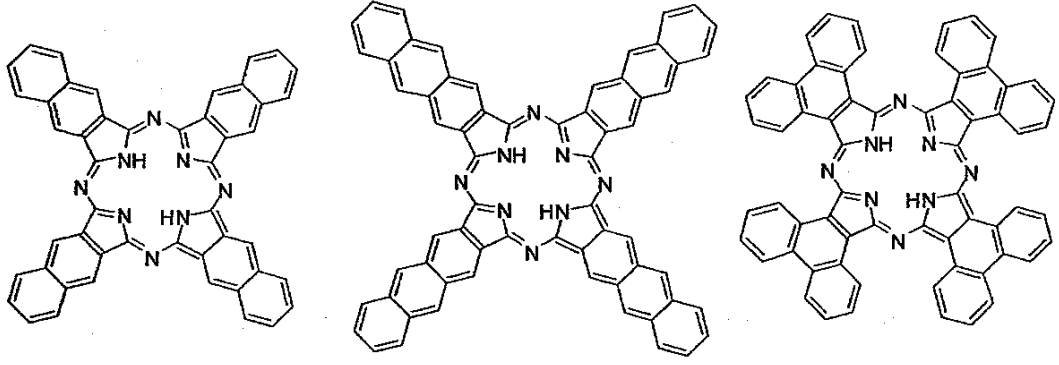
Şekil 2.5: Lantanit metal sandviç kompleksinin yapısı.

Merkezde bor atomunun bulunduğu üç izoindolin ünitesinden oluşmuş subftalosiyanınlar (SubPc) veya merkezde uranyumun bulunduğu beş izoindol biriminden oluşan süperftalosiyanınlar (SüperPc) sıradışı ftalosiyanın halkalarıdır (Şekil 2.6). Ftalonitrilin uranil iyonu varlığında kondenzasyonu beş izoindol birimi içeren ve süperftalosiyanın (SüperPcUO₂) adı verilen bir makro halka oluşumu ile sonuçlanır. Konjuge 18 π -elektron sistemine sahip ftalosiyanınlardan farklı olarak, süper ftalosiyanınlar 22 π -elektron sistemine sahiptirler.



Şekil 2.6: Subftalosiyanın (SubPc) ve Süperftalosiyanın (SüperPc).

İtalosiyeninlerin benzen çekirdeği yerine genişletilmiş π -sistemleri içeren bazı türevleri de vardır. Örneğin Naftalen, Antrasen (2,3-Ac) ve Fenantren (9,10-Phc) içeren italosiyenler de mevcuttur (Şekil 2.5). Naftalen sistemi için iki tip makrohalka, 1,2-naftalosiyenin (1,2-Nc) ve 2,3-naftalosiyenin (2,3-Nc) bilinmektedir (Şekil 2.7).



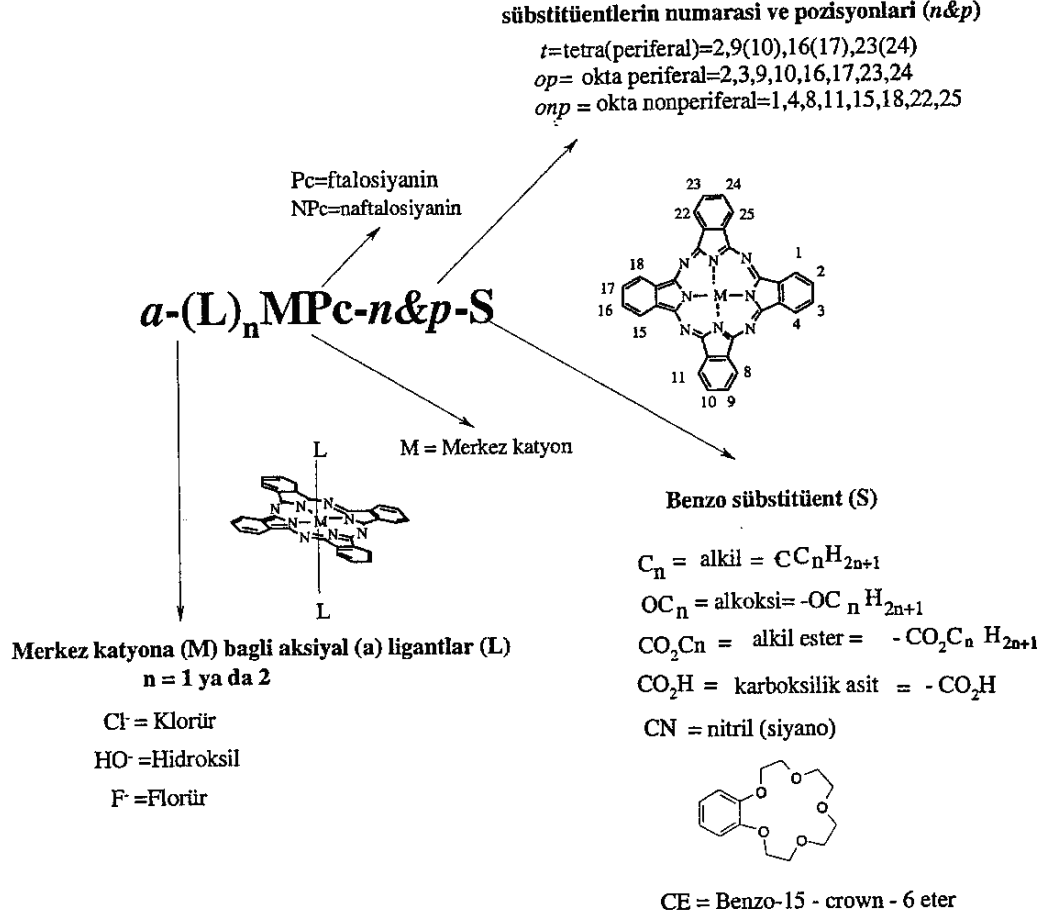
Şekil 2.7: Naftalosiyenin, Antrasenitalosiyenin ve Fenantroitalosiyenler

İtalosiyenler, başlangıç maddeerinin bir veya iki süstitüent içermesi durumunda tetra veya okta süstitüe italosiyenler ve bu grupların aynı veya farklı olmasına göre simetrik veya asimetrik süstitüe italosiyenler diye adlandırılırlar. Tetra süstitüe italosiyenler genellikle birbirinden nadiren ayrılabilen dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilirler. Ancak tetra süstitüe italosiyenler organik çözücülerde çoğunlukla okta süstitüe italosiyenlerden daha yüksek çözünürlük gösterirler. Bu davranış izomer karışımından dolayı katı haldeki düşük düzenli yapı ve süstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmelerinden kaynaklanan yüksek dipol moment ile açıklanır. Uzun tetra veya okta alkil, alkoksi veya alkiltiyo süstitüentlerinin periferel pozisyonlarda italosiyenlere bağlanması bu bileşiklerin polar olmayan çözücülerdeki çözünürlüğünü artırmaktadır [31-37]. Sülfo ve kuarterner amonyum grupları ise italosiyenlerin geniş bir pH aralığında suda çözünmesini sağlamaktadır [38-40].

2.2 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Şekil 2.8 Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılmasını göstermektedir. Makrosiklik süstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferel (p) ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları periferel olmayan (np) yerlerdir. t- kısaltması dört izomerden oluşan periferel olarak tetra-süstitüte bir Pc'yi ifade eder. Örneğin metallsiz tetra-tersiyer-butil Pc, H₂Pc-t-tb olarak kısaltılır. Makrohalkaya bağlanmış olan süstitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Bir sentez yöntemi kurulmasına rağmen, periferel olmayan tetra-süstitüte Pc'lerin özellikleri ile ilgili veriler kısıtlıdır. Bununla beraber, periferel ve periferel olmayan süstitüentlerin her ikisini de taşıyan okta (o)-süstitüte ftalosiyaninlerden oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla *op* ve *onp* kısaltmalarıyla gösterilirler. Örneğin 1,4,8,11,15,18,22,25-oktaheksilftalosiyaninato Nikel (II), NiPc-nop-C₆ olarak kısaltılır ve C₆ her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferel olmayan alkil süstitüentlerini gösterir[1].

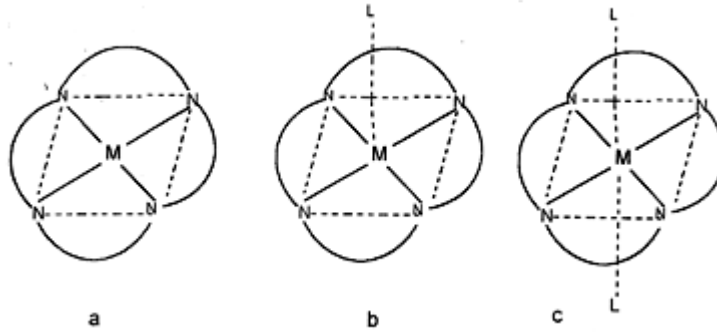
Merkez metal atomuna bağlı her eksenel ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yazılır. Örneğin 2,3,9,10,16,17,23,24-oktadesiloksiftalosiyaninatosilisyum (IV) dihidroksit, a-(HO)₂S : Pc-op-OC12. Ftalosiyaninlerin şematik adlandırılmaları aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.8: Ftalosiyeninlerin adlandırılması

2.3 Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyeninlerin çoğunda, makrosiklik yapı düzlemseldir. Metalli ftalosiyeninler düzlemsel yapıdadırlar ve koordinasyon sayısı dördür. Su veya amonyak gibi ligandların bir veya iki tanesinin ilavesiyle 5 veya 6 koordinasyon sayılı kare piramidal, tetrahedral veya oktahedral yapılar oluşur [41-42] (Şekil 2.9). Ftalosiyeninlerin çoğunun erime noktası yoktur. Vakumda 400- 500 °C'de bozunmadan süblimleşirler. Bazı ftalosiyenin molekülleri 900 °C'de dahi kararlıdır.



Şekil 2.9: Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı (a) kare düzlemsel; dört koordinasyonlu, (b) kare piramit; beş koordinasyonlu, (c) oktahedral; altı koordinasyonlu.

Ftalosiyaninlerin kristal yapısı üretim farklılıklarına göre değişir. En önemli kristal yapılar α -formu ve termodinamik kararlılığı yüksek olan β -formudur. β -formunda metal atomu, ikisi komşu molekülün azotları olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. α -formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanin moleküllerinden oluşur. Ftalosiyaninlerin rengi kimyasal ve kristal yapısına göre çeşitlilik gösterir. Porfirin [43] ve sübstituent içermeyen kobalt ftalosiyanin (CoPc) [44] moleküllerinin röntgen yapı analizlerinde pirrolük α,β - karbon bağının β,β - karbon bağından oldukça uzun olduğu tespit edilmiştir. Bu veriler, π - elektronlarınca zengin olan ftalosiyanin ligandının rezonans durumları hakkında bilgi verir. Bu makrohalka 16 atomu ve 18 π -elektron sistemiyle *Hückel* kuralına göre aromatik yapıdadır. Halkaya iki proton veya metal iyonu bağlanmasıyla bileşik nötralleşir. Ftalosiyaninlerin π -elektronlarına sahip olmaları, UV-Vis bölgede farklı absorpsiyon değerlerine sahip olmasını sağlar. Q bantları olarak adlandırılan şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 600 – 700 nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metalli ve metallsiz Pc'leri ayırt etmek için kullanılır. Metallsiz Pc'ler bu bölgede iki eşit bant oluştururken metalli Pc'ler şiddetli tek bir bant verirler. Metalli Pc'lerde $\pi \rightarrow \pi^*$ çözücü konsantrasyonu, polarite ve merkezi metal atomuna bağlı olarak spektrum üzerinde farklılıklar meydana gelmektedir. 420-320 nm arasında B-bandı denilen absorpsiyon bandı, 330-285 nm aralığında N-bandı ve 270-230 nm aralığında L-bandı gözlenir.

2.4Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyeninlerin eldesinde başlangıç maddesi olarak o-dikarboksilli asitler ya da bu asitlerin amid, imid ve nitril türevleri kullanılır. Karboksil gruplarının doymamış aromatik gruba direkt bağlı olması ftalosiyeninlerin sentezi için gereklidir. Ayrıca, karboksil ve siyano gruplarını taşıyan karbon atomlarının arasında çift bağ bulunmalıdır.

Ftalosiyeninler dört iminoizoindol biriminden oluşan oldukça gergin yapıdaki moleküllerdir. Ftalosiyenin molekülünün merkezini oluşturan isoindolin hidrojen atomları ve metal iyonlarıyla kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyeninlerin oluşumunu sağlar.

Metalli ftalosiyeninlerin eldesinde metal iyonunun template etkisi ürün verimini arttırdığından, metalli ftalosiyeninlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyenlere göre daha yüksek olmaktadır.

Metal atomunun ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri üzerindeki önemi büyüktür. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygunsa, molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından büyük ya da küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyeninlerden daha kolay ayrılır.

Metalli ftalosiyeninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere ikiye ayrılırlar. Elektrovalent ftalosiyeninler genellikle alkali veya toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyon sonucunda metal iyonu molekülden ayrılarak metalsiz ftalosiyenin elde edilir. Lityum ftalosiyenin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyenin elde edilir. Kovalent ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Bunlar vakumda 400-500°C sıcaklıkta bozulmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyenin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden nitrik asit dışında anorganik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Ftalosiyeninlerin hepsi nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiklerinde, yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler. Metallik ftalosiyeninler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak görev yaparlar.

2.5 Ftalosiyeninlerin Başlıca Kullanım Alanları

2.5.1 Fotodinamik terapi

Işığın, tek başına veya kimyasal bir madde ile birlikte olan faydalı ve terapik etkisi olduğu bilinmektedir. Fotodinamik etki ilk olarak Raab tarafından 1900 yılında keşfedilmiştir. Finsen'in fototerapi ile ilgili çalışmaları ışığın modern tıpta da kullanılabileceğinin bir kanıtı olmuştur [45]. Bu temel üzerine Diamond ve grubu hassaslaştırılmış tümörlere görünür ışık ile zarar verilebileceğini tespit etmişlerdir. 1976 yılında ilk klinik uygulamalara başlanmıştır. Doksanlı yıllardan sonra fotofirin Kanada, Amerika, Japonya ve bazı Avrupa ülkelerinde, çeşitli kanser türlerinin tedavisi için kullanılmaktadır. Günümüzde daha etkili fotohissedicilerin keşfi için çalışmalar devam etmektedir.

Fotodinamik terapi (PDT), kanser tedavisi için bir seçenek sunmaktadır. Seçici olarak tümörün dokusunu yok eden, fotouyarıcının bir laser ışık kaynağı ile kullanılmasıdır. İdeal bir fotohissedici kolay sentezlenebilmeli, sadece ışığın varlığında toksik etki göstermeli, kısa bir süre içinde normal hücrelerle kıyaslandığında hastalıklı hücrelere daha fazla seçicilik göstermeli ve sağlıklı hücrelerden çok kısa bir sürede temizlenebilmelidir. Tercih edilen fotohissedici yüksek fotodinamik etkiye ve fotostabiliteye sahip olmalıdır. PDT' de görünür spektrumun kırmızı bölgesi kullanılmaktadır, çünkü kırmızı ışık diğer ışıklara göre dokuya daha derinden etki etmektedir. Kullanılan ışık, ilacı kimyasal olarak aktif hale getirip, sağlıklı hücrelere en az zararı veren; kanserli hücreleri ise yok eden oksijenin toksik halinin oluşmasını sağlamaktadır.

PDT, diğer cerrahi, radyoterapi ve kemoterapi yöntemlerinden daha avantajlıdır. Çünkü ışıkla tedaviyi içeren bu yöntemde yan etkiler yoktur. Ancak tek dezavantajı fotohissedici sağlıklı hücrede yerleşebileceği için hastanın tedaviden sonra belirli bir süre karanlıkta kalması gerekmektedir.

Fotodinamik terapi uygulamaları, kanda ve çeşitli kan bileşiklerindeki gram negatif bakteri ve virüslerin (HIV gibi) çeşitli fotouyarıcılar kullanılarak inaktivasyonu ile genişletilmiştir. PDT'de genellikle porfirin türü malzemeler kullanılmaktadır. Aromatik kararlılıkları, singlet oksijen kuantum verimlerinin yüksek olması, kırmızı bölgede (630 nm den daha uzun dalga boylarında) absorpsiyon yapmaları ve hasarlı

dokulara karşı seçici olmaları bu bileşiklerin avantajlarıdır. Porfirin araştırmalarının ilk zamanlarında hematoporfirinler fotouyarıcı olarak kullanılmıştır. Bu bileşikler 590-680 nm arasında maksimum absorbanza sahiptir. Dokulara nüfuz etme derinliğini geliştirmek için daha uzun dalga boylarında absorpsiyon yapan bileşikler araştırılmıştır.

Sentezlenmekte olan yeni sensörlerin pek çoğu, porfirin türü bileşikler ftalosiyaninler, teksapirinler ve porfirinlerden oluşmaktadır. Ftalosiyanin bileşikleri bu uygulamalar için ümit verici malzemelerdir. Ftalosiyaninlerin çözelti içindeki agregasyon eğilimleri onların hissedici kabiliyetlerini azaltmaktadır. Bu sorunu çözebilmek için silisyum, germanyum veya kalay Pc'lere ekstenel pozisyonlarından belirli ligandlar veya periferel pozisyonlarından hacimli süstitüentler bağlanmaktadır [46]. Kloroamonyum ftalosiyaninin sülfonik asit türevleri ve çinko ftalosiyanin detaylı bir şekilde incelenmekte, sülfonik asit türevi optimum değerler göstermektedir.

Ftalosiyaninlerin PDT'de ışığa duyarlı materyal özelliği göstermeleri çoğunlukla merkezdeki metal atomuna bağlıdır. Al ve Zn gibi diamagnetik metalleri içeren Pc'ler fotobiyolojik olarak aktif iken, Fe, Co, Cu veya Ni gibi paramagnetik metal Pc'leri aktif değildirler. Fotohissedici olarak kullanılacak olan bileşiklerin vücutta daha kolay taşınabilmesi için su ve yağda çözünmesi gerekir. Bu yüzden son yıllarda asimetrik süstitüe ftalosiyaninler üretilmektedir.

2.5.2 Kimyasal sensör yapımı

Ftalosiyaninler elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında modifiye edilebilmesi nedeniyle sensör uygulamaları için oldukça ilginç malzemelerdir [47]. Farklı molekülerin neden olduğu bu değişim değişik metotlarla incelenip kaydedilebilmektedir [48-52]. İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyaninler en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi olması ftalosiyaninlerin en büyük avantajıdır. Özellikle elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Ftalosiyaninlerin ısıya ve kimyasallara dayanıklı olmaları, mikroelettronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir-Blodgett filmleri oluşturabilmeleri de ayrıca sensör uygulamalarında kullanılmalarını sağlayan diğer özellikleridir [50-52]. Farklı metal

atomu veya eksenel pozisyonda ligandlar bulunan, simetrik ve asimetrik ftalosiyanin makromolekölünün sentezi mümkündür. Bu sübstitüentler Pc'nin özelliklerini değiştirir ve farklı uygulama alanlarında kullanılacak yeni meteryallerin sentezlenmesi mümkündür. Özellikle sandviç tipi ftalosiyaninler bu uygulamalar için çok daha uygun bileşiklerdir. [46]

Çevresel etmenlerden dolayı meydana gelen küçük değişiklikler dahi gerçek yarı iletkenlikleri, zengin elektrokimyasal ve elektrokromik davranışlarından dolayı kolaylıkla ölçülebilmektedir. Günümüzde dirençli gaz sensörleri, optik gaz sensörleri, elektrokimyasal sensörler ve kütle sensörleri üretilmektedir.

2.5.3 Pigment ve boyar madde

Bakır ftalosiyaninler önemli boya ve pigmentler olarak bilinirler. Imperial Chemical Industries çalışanları ftalosiyaninlerin ilk bulunduğu yıllarda bunların çok üstün pigment ve boyar madde özellik taşıdıklarının farkına varmışlardır. Monastral Blue (Manastır Mavisı) ticari ismiyle 1935 yılında ilk kez bakır ftalosiyanin üretilmeye başlanmıştır. Sülfürik asitten yeniden çöktürmeyle α -tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanin pigmentlerinin parlaklığı artırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β -tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyaninler kullanılmıştır.

Ftalosiyaninler pigment olarak kullanıldığı gibi boyar maddelerin pek çok çeşidinde de kullanılırlar. Direkt ve reaktif boyalar, fiziksel ve kimyasal bağlarla bağlanan suda çözünen boyalar, azo reaktif boyalar, reaktif olmayan azo boyaları, sülfür boyaları ve vat boyaları bunlara örnek olarak verilebilir. Çeşitli ftalosiyanin pigmentler, boyaları renklendirmede, baskı mürekkeplerinde, plastikler ve tekstil boyalarında kullanılır. Bakır ftalosiyanin pigmentleri, deterjanların, sabunların ve diğer temizleyicilerin renklendirilmesinde; dokunmuş veya dokunmamış cam elyafın üzerine kaplanan polimerlerin renklendirilmesinde kullanılır. Yakın bir zamanda Kodak tarafından piyasaya sürülen alüminyum ftalosiyanin mürekkep sisteminde cyan, renklendirici olarak kullanılmaktadır.

2.5.4 İnce filmler

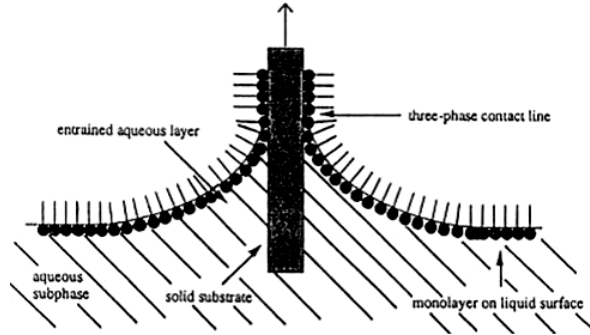
İnce filmler yaklaşık 1 μm kalınlığındaki malzeme tabakalardır ve genellikle elektronik yarı iletken aletlerde ve optik kaplamalarda kullanılmaktadırlar. Bilgisayar

hafızası gibi bazı alanlarda ise özellikle ferromanyetik ince filmler tercih edilmektedir. İnce film yapımında, vakumda ince film oluşturma, spin kaplama, sol-jel ve Langmuir-Blodgett gibi farklı teknikler kullanılabilmektedir.

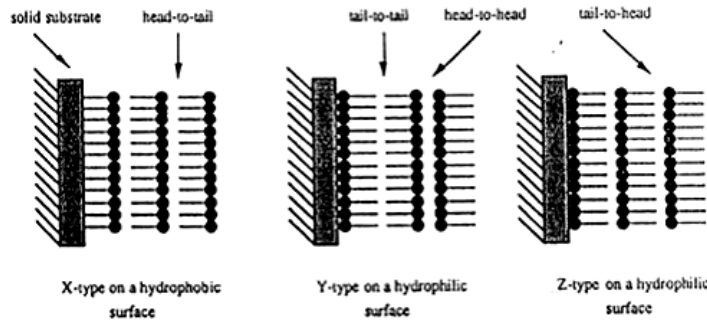
Kimyasal buhar deposition (CVD) yönteminde, substrat düşük basınçlı bir ortamda istenilen yapıyı oluşturacak şekilde kendisiyle reaksiyona girebilen uçucu bir maddeye maruz bırakılır, yüksek saflıkta ve performansta katı malzemeler üretilir.

Kolloidal bir süspansiyon olan sol-jellere doplama yapılarak farklı özellikler kazandırılmaktadır. Bu yöntem seramik üretim proseslerinde veya metal oksitlerin ince filmlerinin yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca bu malzemeler optik, elektronik, uzay ve sensör gibi pek çok alanda da kullanılabilmektedir.

Düz yüzeylerde ince filmler oluşturmak için Spin kaplama yöntemi kullanılır. Sıvının merkezkaç kuvvetinin etkisi ile yayılabilmesi için substrat belirli bir hızda döndürülür. Döndürme işlemine, uçucu çözücüyle birlikte taşınan substratın filmin yüzeyinde istenilen kalınlığa ulaşınca kadar devam edilir. Yüksek hızda dönme ile filmin kalınlığı da azalır. Filmin kalınlığını çözeltinin konsantrasyonu ve çözücü de etkiler. Bu ince filmlerin yapıları yüksek çözünürlüklü X-ray difraksiyon cihazları ile incelenir. Ftalosiyanın ince filmlerinin yapımında en çok Langmuir-Blodgett (LB) tekniği kullanılmaktadır.[1]



Şekil 2.10: Langmuir-Blodgett Film

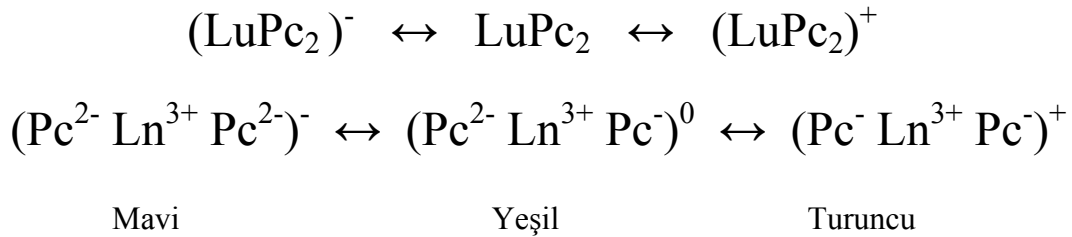


Şekil 2.11: Langmuir-Blodgett Film Türleri

2.5.5 Elektrokromik görüntüleme

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

Ftalosiyanın türevlerinin redoks özellikleri olduğu bilinmektedir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyanınlar nadir toprak metallerinin (lantanitler) bisftalosiyanın bileşikleridir. 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 özellikler kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanın halkasındaki π -elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden kaynaklanır. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri Şekil 2.12' deki gibi olur[52].



Şekil 2.12: Lutesyum ftalosiyaninde elektrokromik dönüşümler

2.5.6 Ftalosiyanınların katalizör olarak kullanımı

Redoks aktif metal iyonlarını içeren ftalosiyanınlar birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizlemektedir. Bu katalitik işlemlerde reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanın (MPc) katalizörü çözeltisi homojen veya heterojen olabilir. MPc

katalizörünün katı fazda olduğu heterojen çözeltilerde, katalizörün geri kazanımı kolaydır. Yakıt pillerinin geliştirilmesi amacı ile oksijenin indirgenmesinde katalitik özellikleri araştırılmaktadır. Lever ve grubu tarafından pahalı platin elektrotların yerine MPc ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır [53].

Ftalosiyanimler pek çok oksidasyon reaksiyonunu katalizlemektedirler. Uygun metaller ftalosiyanim oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artmaktadır. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında, kristal demir veya kobalt ftalosiyanimler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Bu yöntem, Merox işlemi olarak bilinir ve yöntemin daha da iyileştirilmesi için çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanim bağlanmakta ve silika jelden oluşan kolloidal tanecikler kullanılmaktadır. Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyanimler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidirler [53].

Heterojen reaksiyonlara örnek olarak, kobalt ftalosiyanimli elektrotlar kullanılarak karbon dioksitin önce karbon monoksitine daha sonra da karbon monoksitin metanole indirgenmesi, kükürt dioksitin kalay ftalosiyanim ile yükseltgenmesi ve klorlu aromatiklerin sülfonik asit gruplarına sahip suda çözünür demir ftalosiyanim ile yok edilmesi verilebilir.

2.5.7 Fotovoltaik alet yapımı

Yüksek konsantrasyondaki camsı katı film içerisinde rastgele yönelmiş ftalosiyanim moleküllerinin serbest dağılma özelliklerinin incelenmesi, optik çalışmaların odak noktasını oluşturmaktadır. Bir ftalosiyanim ile inorganik ya da moleküler yarı iletkenin birleşmesi ile oluşmuş karma maddelerin oluşum ve özelliklerini anlamak fotovoltaik aletlerin dizaynı için oldukça önemlidir. Özellikle ardışık çok tabakalı yapılar ileriki çalışmalar için caziptir. Lazer yazıcılarda ve güneş pillerinde yaygın kullanımları teknolojik önemlerini gösterebilir.

2.5.8 Optik veri depolama

Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağırılmasıdır. Bilgisayar destekli araçlarda bilgiler manyetik disketlerde ve bantlarda depolanabilirler. Son yıllarda kompakt diskler üzerine yüksek yoğunlukta optik veri

depolanması mümkün olmuştur. Kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diyot lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile ftalosiyaninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında kullanışlı malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirtilebilen ftalosiyanin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu maddeyi noktasal olarak süblimleştirmekte ve bu şekilde ortaya çıkan delikler de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işlemi gerçekleştirilmektedir [53].

2.5.9 Elektrofotografi

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

Amorf selenyum metali elektrofotografik baskı işlemlerinde fotoiletken olarak kullanılmaktaydı. Ancak üretimindeki zorluklardan ve yüksek toksikliğinden dolayı yerini organik fotoiletken malzemelere bırakmıştır. Daha sonraki yıllarda titanyum ftalosiyaninler bu pazarda oldukça önemli yer elde etmişlerdir. Günümüzde yeni tip fotoiletken ftalosiyaninler piyasaya sunulmuştur.

2.5.10 Moleküler yarıiletkenler

Bir ftalosiyanin makrohalkasının, komşu atomların geniş π -sistemi içinde birbirleriyle etkileşim içinde oldukları ve böylelikle daha küçük boyutlu olabildikleri kümeler yapma eğilimi vardır. Normalde saf haldeki ftalosiyaninlerin temel olarak 2 eV'luk band aralığı vardır, yani yalıtıkandırlar. İstenen π - π etkileşimi (iyi iletkenlik) için gerekli kümeleşmeye sahip olmaları, kimyasal veya elektrokimyasal yollarla iletkenlik veya valens bandına fazladan elektron veya boşluk ekleyerek yapılır.

Moleküler yarı iletkenler, elektronik aletlerin imalatında gittikçe önem kazanmaktadırlar. Elektron transferinde heksadekafluoro bakır ftalosiyanin gibi metal kompleks pigmentler potansiyel olarak gösterilmektedir.

2.5.11 Ftalosiyaninlerin optik uygulamaları

Non-lineer optik (NLO) özellik gösteren organik ve organometalik bileşikler, sahip oldukları geniş nonlineerlikleri, kendilerine özgü cevaplama sürelerinin hızlı olması oldukça geniş bir bant spektrumunda cevap vermeleri ve oluşumlarının kolay olması

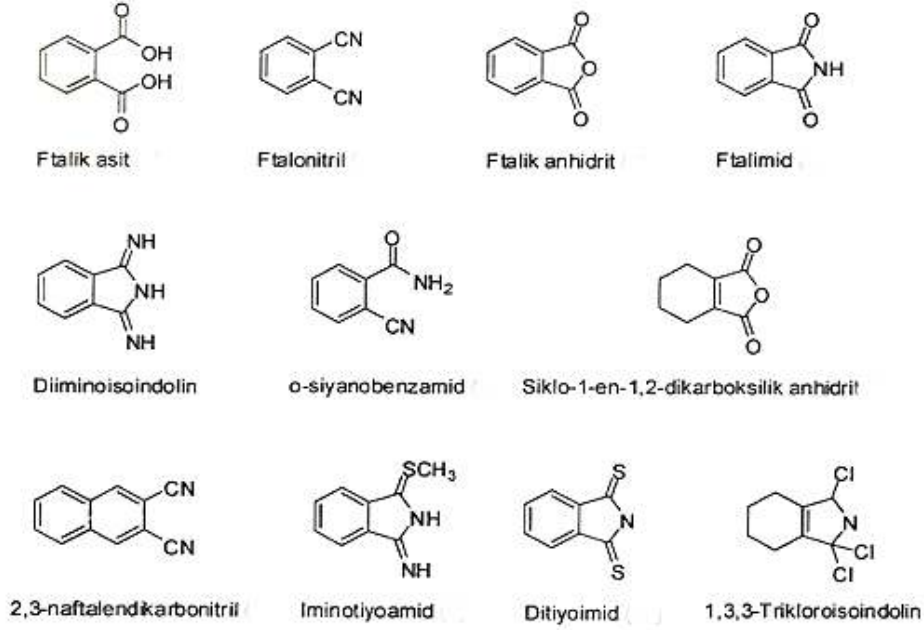
nedeniyle lazer ışığının şiddetinin azaltılmasında kullanılmaktadırlar. Porfirinler, ftalosiyeninler, fullerenler ve organometalik bileşikler NLO malzemeler olarak kullanılırlar. Özellikle porfirin ve ftalosiyeninler, birtakım yapısal modifikasyonlarla NLO özellikleri değiştirilebildiği, hızlı cevaplama süreleri absorpsiyon kayıplarının az olması, dielektrik sabitlerinin düşük olması, ısıya ve çevre koşullarına dayanıklı olmaları nedeniyle çok daha kullanışlıdır.

2.5.12 Ftalosiyeninlerin sıvı kristal olarak kullanımı

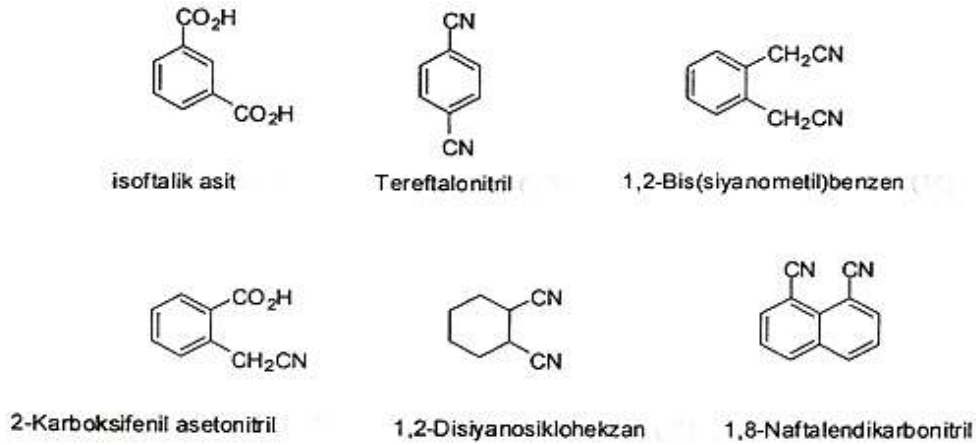
Ftalosiyeninlerin periferik pozisyonlarına farklı süstitüentler bağlanarak bu bileşiklerin termotropik sıvı kristal özellik kazanmaları sağlanır. Katı haldeki sıvı kristal maddeler sıcaklık arttıkça önce opak renkli bir sıvıya, sıcaklık daha da arttıkça opak renkli sıvı berrak bir hale dönüşür. Bu opak renkli faza sıvı kristal faz adı verilir. Elektriksel bir yük uygulanması halinde sıvı kristal, içerisinde geçirilmekte olan ışığın özelliklerini değiştirir. Bu maddeler katı ve sıvı fizikokimyasal özellikler gösterebilmektedirler. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde havacılık sanayinde, bilgisayar ekranları üretiminde, otomotiv sektöründe, kalite kontrol cihazlarının ekranlarında ve daha pek çok sektörde kullanılmaktadır.

2.6 Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Yöntemleri

Ftalosiyeninler ftalik asit, ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoisindolin ve o-siyenobenzamid gibi orto-dikarboksilik asit türevlerinden sentezlenirler (Şekil 2.17). Başlangıç ürününün orto-süstitüe olması gereklidir. Bu fonksiyonel grupları taşıyan atomlar arasında çift bağ olmalı ya da kondenzasyon reaksiyonu sırasında çift bağın oluşumuna imkan sağlayan bir düzenlenme olmalıdır. Çünkü karboksilik asit veya diğer fonksiyonel grup, aromatik sistemden bir doymuş ya da doymamış grupla ayrılmaz. Isoftalik asit, tereftalonitril, 1,2-bis(siyanometil)benzen, 2-karboksifenilasetonitril ve 1,2-disiyanosikloheksan gibi bileşikler ftalosiyenin sentezlemek için uygun başlangıç maddeleri değildir (Şekil 2.18). Ftalosiyenin sentezi için gerekli olan sınırlı ön şartlara rağmen, çok çeşitli başlangıç maddelerinin sentezi, ilginç ve faydalı fonksiyonel grupların ftalosiyenin halkasına eklenmesi ile ilgili pek çok gelişme olmuştur.



Şekil 2.13: Temel ftalosiyanın başlangıç maddeleri

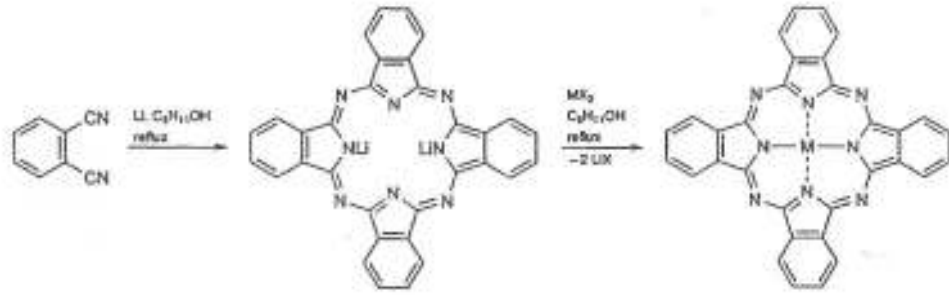


Şekil 2.14: Ftalosiyanın siklotetramerizasyonuna uygun olmayan başlangıç maddeleri

Yüksek sıcaklıkta oluşan zincir reaksiyonları sonucunda metalli ftalosiyanınlar sentezlenir. Ftalonitril veya ftalonitrilin süstitüsyon ürünlerinin, metal veya metal tuzları ile reaksiyonundan sentezlenirler. Ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların süstitüsyon ürünlerinin inert çözücü içinde amonyum molibdat katalizörü varlığında metal veya metal tuzu ve üre ile olan reaksiyonundan, o-dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin reaksiyonundan, metalsiz ftalosiyanınların veya Li_2Pc 'nin metal tuzları ile reaksiyonundan (Şekil 2.18) sentezleri de bilinmektedir. Ancak metalsiz ftalosiyanınların çoğu organik solventlerde çözünmediği için metal

takılabilmesi amacıyla genellikle kinolin veya klornaftalen gibi yüksek kaynama noktalı aromatik çözücülerin kullanılması gerekmektedir. Lityum ftalosiyanınların çözünürlüğü daha iyi olduğu için MPc sentezinde kullanılması daha uygundur. Metalli ftalosiyanınların metalinin, uygun şartlarda başka bir metalle yer değiştirmesiyle de sentez mümkündür. Yukarıda bahsedilen tüm yöntemlerde, siklotetramerizasyon için metal iyonunun template etkisinden faydalanılmaktadır.

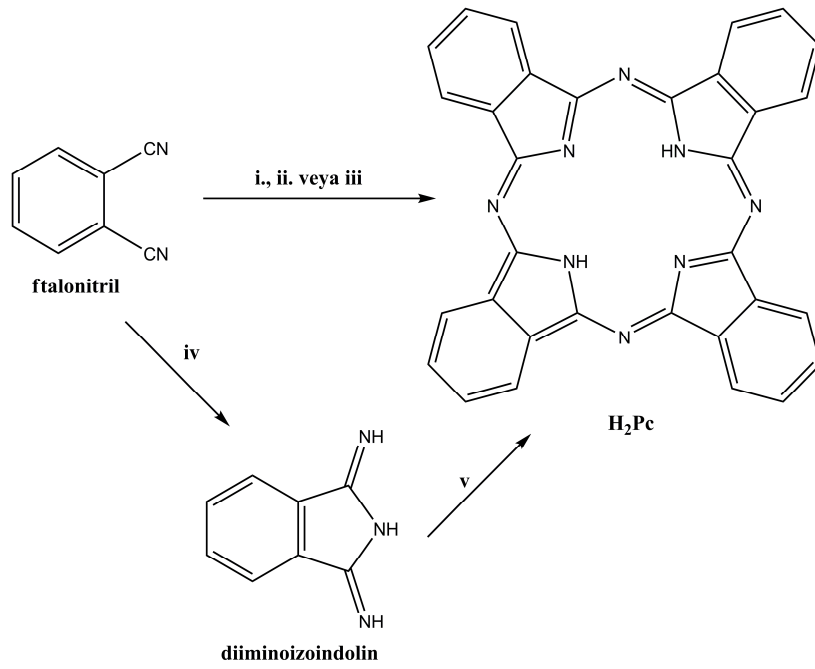
Süstitüe olmamış ftalosiyanınlar süblimleşme veya derişik sülfürik asit içerisinde çözme ve ardından buzlu suda çöktürme ile saflaştırılabilirler. Süstitüentsiz ftalosiyanınlar aside ve ısıya dayanıklı oldukları için basit yıkama işlemleri uygulanabilmektedir. Çözünürlüğü fazla süstitüentli ftalosiyanınlar ise alümina veya silikajelin sabit faz olarak kullanıldığı kolon kromatografisi tekniğı ile saflaştırılabildikleri gibi kristallendirme veya ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilmektedir.



Şekil 2.15: Dilyumlu ftalosiyanıninden MPc sentezi

2.6.1 Süstitüe olmamış ftalosiyanın sentezi

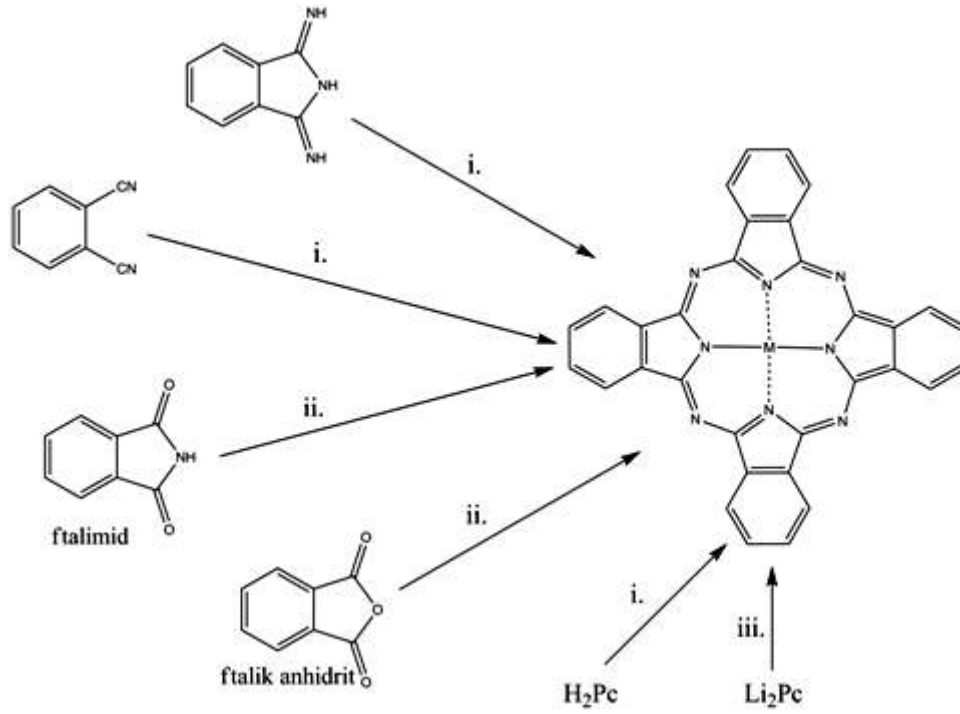
Ftalosiyanın sentezinde yaygın kullanılan çıkış maddesi ftalonitrildir (1,2-disiyanobenzen). Ftalonitrilin hidrokinonun erime noktasındaki siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanın (H_2Pc) elde edilir. Benzer olarak ftalonitrilin n-pentanol içerisinde 1-8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBU) siklotetramerizasyonu sonucu H_2Pc elde edilebilir. İlave olarak, metalsiz ftalosiyanın, ftalonitrilin n-pentanol içerisinde lityum pentoksit çözeltisi ile kaynatılması sonucu da elde edilebilir. Metalsiz ftalosiyanın elde edilmesinde kullanılan diğer bir çıkış maddesi de diiminoisoindolindir. Diiminoisoindolin ftalonitrilin amonyakla reaksiyonundan elde edilir. Diiminoisoindolinden H_2Pc 'ye daha ılımlı koşullarda geçilebilir (Şekil 2.19).



Şekil 2.16: H₂Pc 'nin sentez şeması.

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz, ii. Hidrokinonla eritme, iii. Pentanol çözücüsünde veya eriterek DBN varlığında ısıtma, iv. Amonyak (NH₃), sodyum metoksid, metanolde geri soğutucu altında kaynatma, v. Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma.

Metalli ftalosiyenin, template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoisoindolinin siklotetramerizasyonu sonucu basit bir şekilde sentezlenebilir (Şekil 2.20). Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H₂Pc ya da Li₂Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc oluşturulabilir. Metalsiz ftalosiyenin organik çözücülerde çözünmemesi kloronaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir.

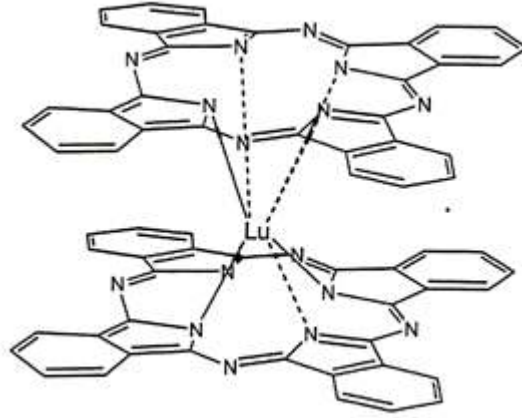


Şekil 2.17: MPC'nin sentez şeması.

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde (kinolin gibi) ısıtma, ii. Üre ve metal tuzu varlığında yüksek kaynama noktasına sahip solvent ile ısıtma, iii. Metal tuzu ile etanolde ısıtma.

2.6.2 Sübstitüe sandviç ftalosiyanin sentezi

Lantanit metal iyonları (lutesyum, Lu^{3+} gibi) iki ftalosiyanin halkalı kompleks oluşturur. Bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılırlar (Şekil 2.21) ve kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler. Uygun lantanit asetat tuzları ile ftalonitrilin türevleninden erime reaksiyonu ile sandviç kompleksler hazırlanabilir. Ham ürün, MPC_2 , H_2Pc ve bir miktar üçlü ftalosiyanin kompleksi (M_2Pc_3) içerir.



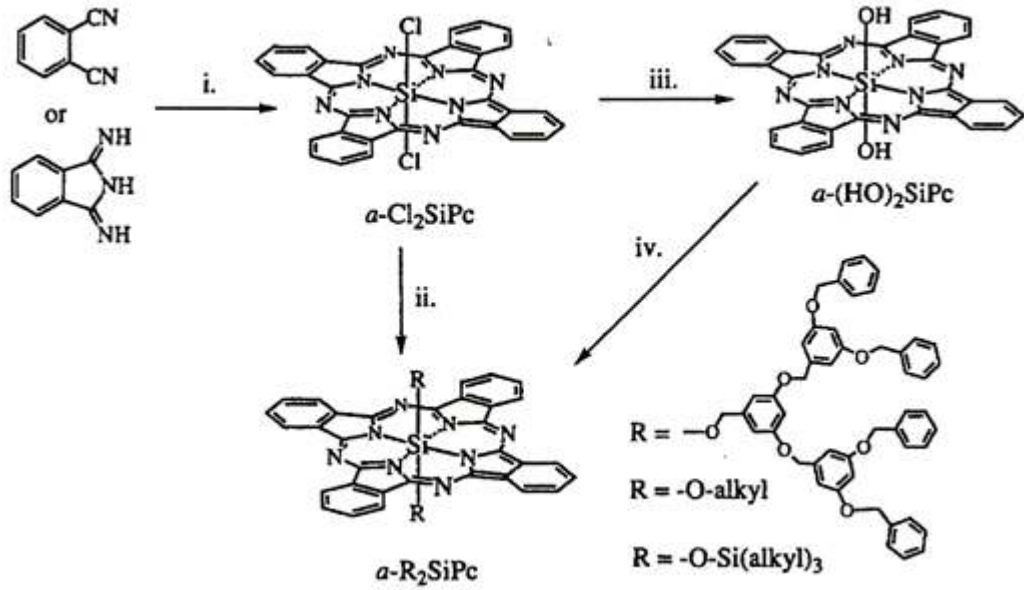
Şekil 2.18: Lutesyum Sandviç Kompleksi

2.6.3 Sübstitüe ftalosiyenin sentezi

2.6.3.1 Eksenel sübstitüe ftalosiyenler

MPc'nin merkezindeki iyonun eksen konumuna ligandların bağlanması mümkündür. Eksenel sübstitüsyon, çözünürlüğü artırır ve karşılıklı moleküllerin moleküller arası etkileşimini azaltır. Bu sebeplerden dolayı bu tip bileşiklere optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilgi duyulmaktadır. Genellikle kovalent bağlı eksenel ligandlar merkez iyonunun oksidasyon basamağının +3 veya +4 olmasını gerektirir. SiPc, GePc ve SnPc'nin çok sayıda eksenel sübstitüe türevleri mevcuttur. Ayrıca metal iyonu, uygun ligandlar ile çok sayıda koordinasyon bağı oluşturabilir. Bu ligandların sayısı MPc'in çözünürlüğünü artırır.

Oksotitanyum Pc, α -OTiPc, foto iletken olarak ticari önemi olan ve üzerinde çalışmalar yapılan bir ftalosiyanindir. Bu Pc, ftalonitril veya diiminoisoindolin ve titanyum(III) klorür arasındaki reaksiyonla hazırlanır. Bu reaksiyonu hidroliz ve aynı anda α -ClTiPc kompleksin oksidasyonu takip eder. Benzer metod ile α -ClAlPc ve α -OVPC kompleksi de üretilir. Ayrıca silisyum tetraklorür varlığında ftalonitril veya diiminoisoindolin bileşiğinin siklotetramerizasyonu ile α -Cl₂SiPc elde edilir (Şekil 2.22) [53]. α -Cl₂SiPc'nin sulu sodyum hidroksitle hidrolizi α -(OH)₂SiPc'yi verir. α -(OH)₂SiPc, Pc-polisiloksi [α -OSiPc] oluşumu için başlangıç maddesidir. α -Cl₂SiPc'nin alkol, alkil halojenür ve klorosilanlarla reaksiyonu sonucu farklı özelliklere sahip yeni bileşikler oluşur (α -R₂SiPc) [54-55]. Bu kompleksler pek çok organik çözücüde çözünür. Eksenel sübstitüentleri farklı SiPc'ler de hazırlanabilir. Eksenel sübstitüe GePc ve SnPc de üretilmiştir.

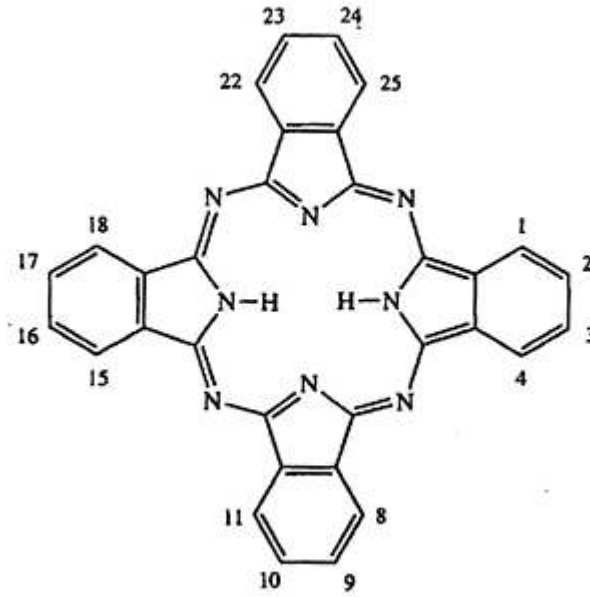


Şekil 2.19: Eksenel süstitüe edilmiş SiPc'lerin sentezi.

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Silisyum tetraklorürle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücünde ısıtma. ii. Katalizör olarak uygun bir baz kullanılarak uygun bir alkolle toluen içerisinde 80 °C' de reaksiyon. iii. Asidik veya bazik şartlarda hidroliz. iv. Uygun alkil veya silil klorürle kuru piridin içerisinde kaynatma.

2.6.3.2 Benzo-süstitüe ftalosiyeninler

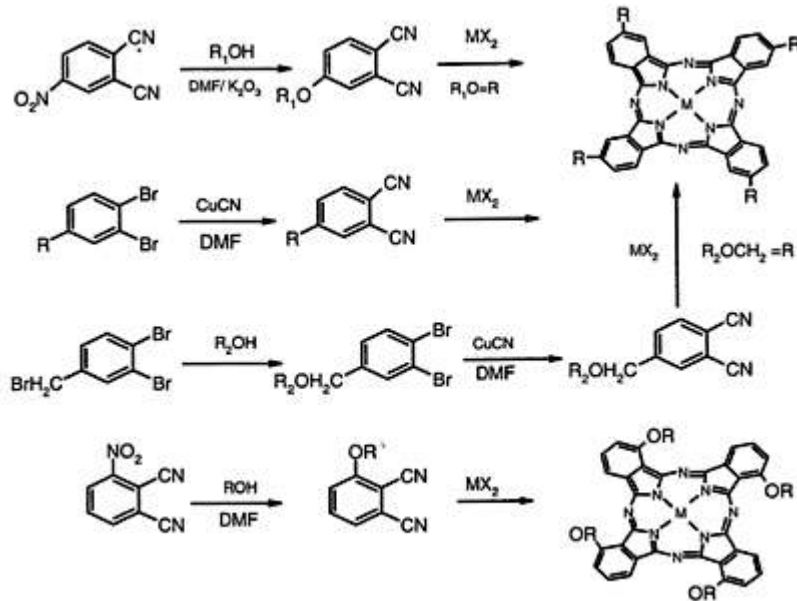
Benzen üzerinde süstitüenti olmayan H₂Pc ve MPc genellikle organik çözücülerde çözünmez (eksenel olarak süstitüe olmuş ftalosiyeninler ve bazı Li₂Pc, MgPc dışında). Bunlar sadece konsantre sülfürik asit içerisinde protonlanmış halde veya yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücünde ısıtılarak çözünürler. Ftalosiyeninlerin çözünürlüğü, ftalosiyenin halkasındaki periferale (p=2,3,9,10,16,17,23,24) ve periferale olmayan (np=1,4,8,11,15,18,22,25) konumdaki benzen karbon atomlarına (Şekil 2.23) süstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Süstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü artırırlar. Halkanın uygun süstitüsyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyenin elektronik özellikleri değiştirilebilir. Birçok durumda, süstitüe ftalosiyeninler istenen süstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilirler.



Şekil 2.20: Pc'nin süstitüsyon yapılabilen atomlarının numaralandırılması

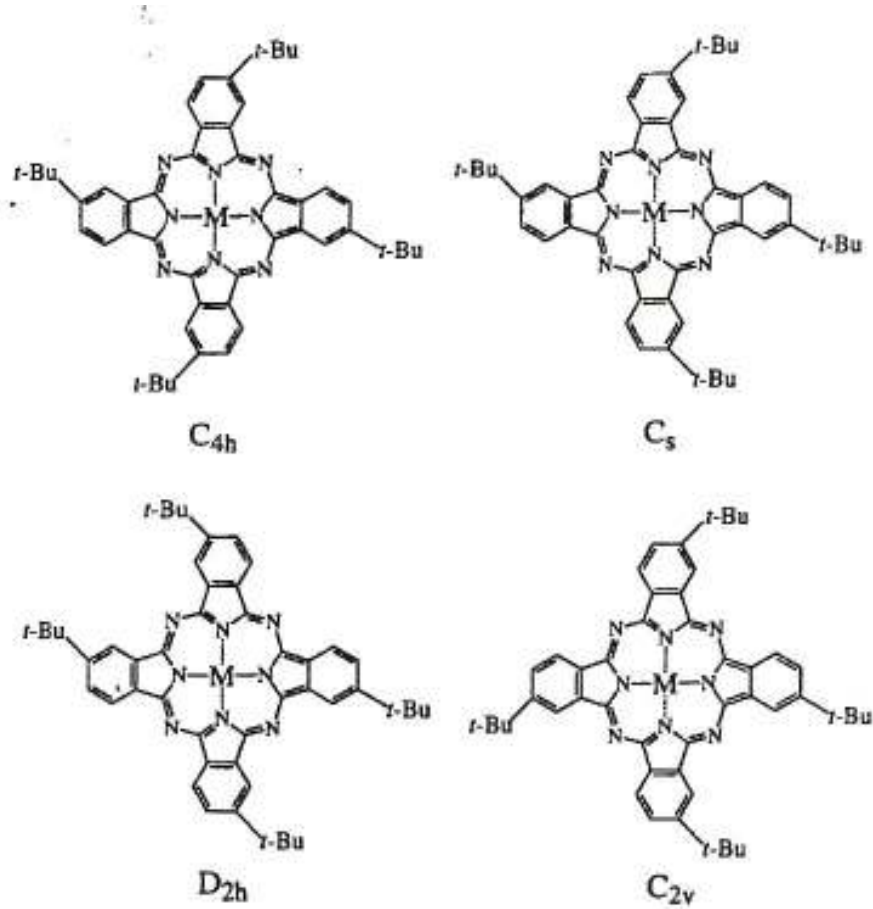
2.6.3.3 Tetrasüstitüe ftalosiyenin sentezi

Tetrasüstitüe ftalosiyeninler süstitüentlerin makrosiklik yapı üzerindeki pozisyonlarına göre periferel ve non-periferel olmak üzere iki gruba ayrılırlar: Periferel süstitüe ftalosiyeninler 4-süstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken non-periferel süstitüe ftalosiyeninler 3-süstitüe ftalonitril türevleri kullanılarak sentezlenirler (Şekil 2.24). [1]



Şekil 2.21: Tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

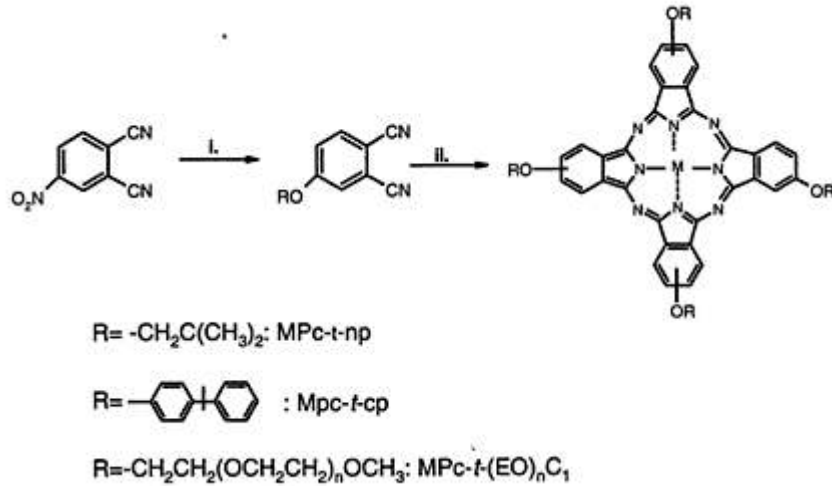
Genellikle MPc-t-tb gibi tetra-sübstitüe ftalosiyeninler D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} ve C_s simetrilerinde dört izomer karışımı olarak sentezlenirler (Şekil 2.25). Bu izomerlerin ayrılması için kromatografi teknikleri kullanılarak küçük miktarlarda saf maddeler elde edilebilir. İzomerlerin varlığı kristal düzeninin dağılımını pozitif yönde etkiler ve dolayısıyla çözünürlüğü artırır. Bununla birlikte, çok düzenli hacimli malzeme ya da ince film isteniyorsa dezavantajı vardır. İzomerik karışımlar 4-terciyer-butilftalonitril gibi asimetrik başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonu esnasında oluşur, oysa simetrik 3,6- ve 4,5-disübstitüe ftalonitriller tek izomerden oluşan sübstitüe ftalosiyenin ürünleri verirler.



Şekil 2.22: Tetra Sübstitüe Pc'nin (MPc-t-tb) Yapısal İzomerleri. 4-terciyer-butil ftalonitrilin siklotetramerizasyonundan oluşan ürünlerin istatistiksel oranları $C_{4h} : D_{2h} : C_2 : C_s = 1:1:2:4$.

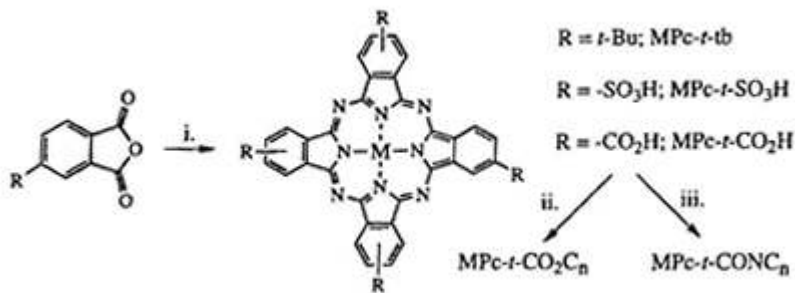
Tetra-sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezinde kullanılan bir diğer yaygın yol ise, ticari olarak mevcut 4-nitroftalonitrilin bir alkol ile yer değiştirme reaksiyonu (aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu) sonucu bir eter zinciri vasıtasıyla sübstitüe edilmiş ftalonitril hazırlanmasıdır (Şekil 2.26). Faydalı malzeme özelliklerine sahip

tetra-süstitüe ftalosiyaninler bu yolla hazırlanır [56]. Özellikle tetrakümilfenoksi ftalosiyaninler (MPc-t-cp) ve tetra-neopentoksi ftalosiyaninlerin (MPct-np) ileri teknoloji malzemeler alanında önemleri büyüktür.



Şekil 2.23: Tetra Süstitüe Ftalosiyanin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar. i. Alkol, susuz potasyum karbonat, dimetiiformamit, 50°C. ii. Ftalonitril siklotramerizasyonu.

Suda çözünen MPc-t-SO₃H ve MPc-t-CO₂H türevleri gibi tetra-süstitüe metal ftalosiyaninlerin (M=Cu, Ni, Fe, Zn, vb) sentezi için uygulanan bir başka yol ise süstitüe edilmiş ftalik anhidritin template siklotetramerizasyonudur (Şekil 2.27) [57]. MPc-t-CO₂H uygun alkollerle esterleştirilebilir.

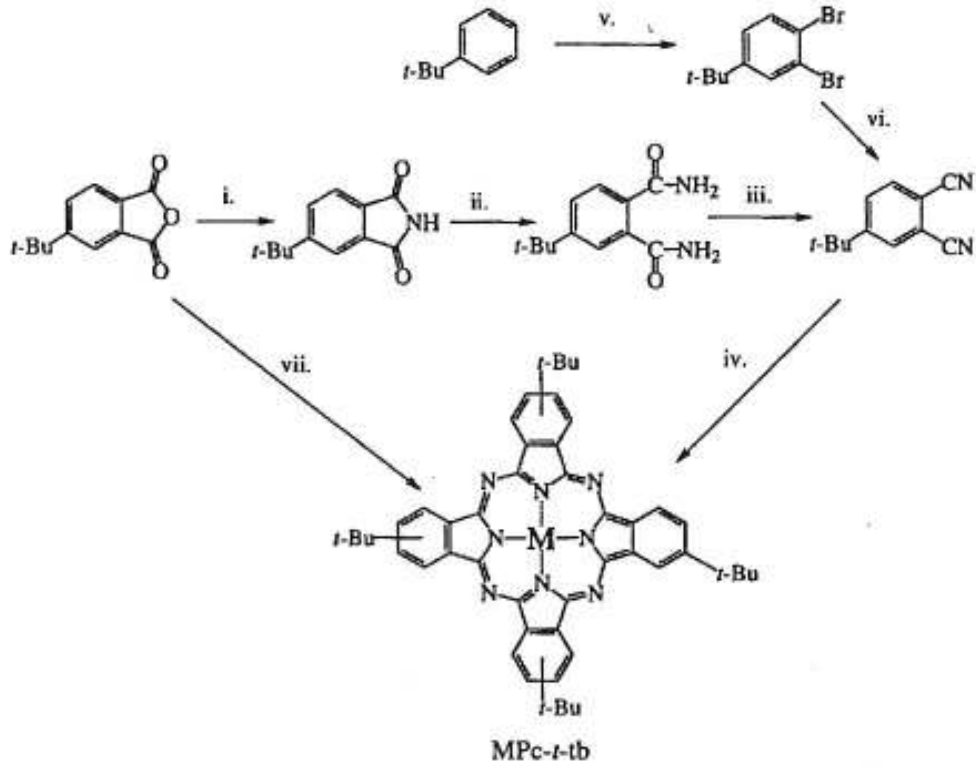


Şekil 2.24: Tetra Süstitüe MPc Sentezi İçin Ftalik Anhidrit Yolu.

Başlangıç maddeleri ve şartlar. i. Üre ve metal tuzu ile eritme ii. Asit klorür oluşturmak için tiyonil klorür bunu takiben uygun alkol ile reaksiyon. iii. Asit klorür yapmak için tiyonil klorür, bunu talciben uygun alkil aminle reaksiyon

2.6.3.4 Periferel tetrasübstitüe ftalosiyaninler

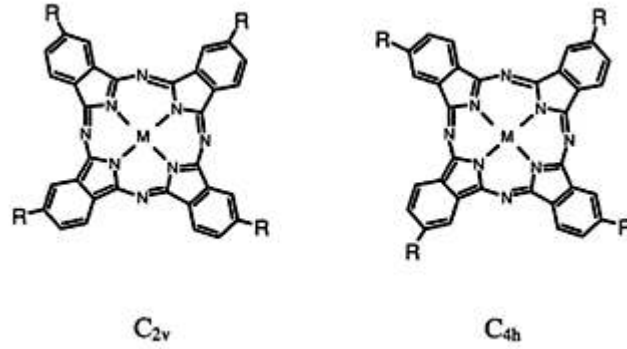
Tetra-tertiyer-butil ftalosiyanin (MPc-t-tb) en yaygın çalışılan ftalosiyanin türevidir. Bunun nedeni ise dört tane hacimli sübstüentlerinden dolayı organik çözücülerin çoğunda yüksek çözünürlüğe sahip olmalarıdır. Ayrıca terciyer-butil grupları ftalosiyanin sisteminin moleküler davranışı üzerinde minimal elektronik etkiye sahiptir. MPc-t-tb ilk kez Şekil 2.24'te gösterilen sentez yolu kullanılarak sentezlenmiştir [58] ve bu sentezlere ilaveler 1982'de Hanack ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [59]. Alternatif olarak daha kısa sentez yolu (Şekil 2.28) terciyer-butil-benzenden ftalonitril ve ftalonitrilden de ftalosiyanin sentezi şeklinde verilmiştir [58]. Ayrıca 4-terciyer-butilftalik anhidritten de MPc-t-tb'nin sentezi yapılmaktadır (Şekil 2.28) [59].



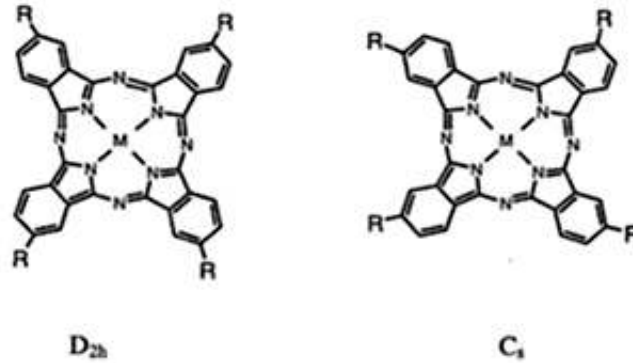
Şekil 2.25: MPc-t-tb'nin sentezi.

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Üre, ısı, ii. Amonyak. iii. Fosfor pentaklorür kullanılarak dehidrasyon iv. Ftalonitril tetramerizasyonu. v. Demir katalizör ve brom kullanılarak bromlama. vi. CuCN, DMF, kaynatma. vii. Metal tuzu ve üreyle eritme.

MPC-t-tb'nin yapısı dört yapısal izomer karışımından oluşmaktadır (Şekil 2.29,30). İzomerik karışımlar 4-terciyer-butylftalonitril gibi asimetrik başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonu esnasında oluşur, oysa simetrik 3,6- ve 4,5-disüstitüe ftalonitriller tek izomerden oluşan süstitüe ftalosiyenin ürünleri verirler.



Şekil 2.26: 2(3)-tetrasüstitüe ftalosiyeninlerde C_2 ve C_{4h} simetrileri gösteren yapısal izomerler

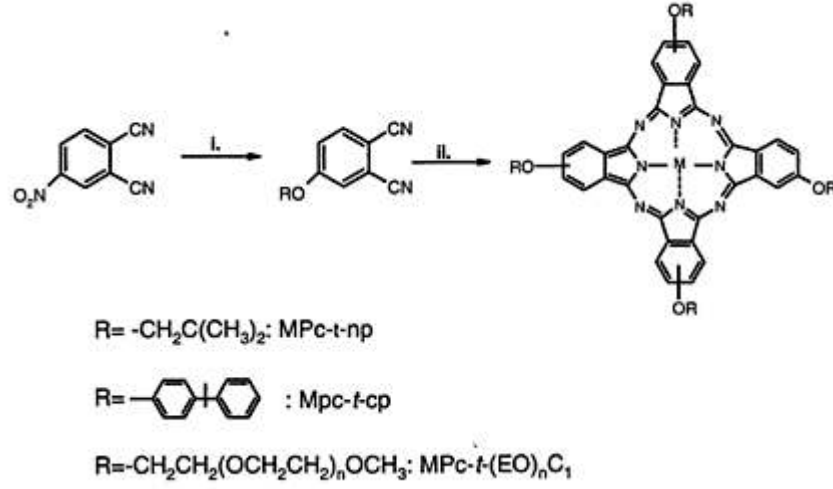


Şekil 2.27: 2(3)-tetrasüstitüe ftalosiyeninlerde D_{2h} ve C_s simetrisi gösteren

yapısal izomerler. 2(3)-tetrasüstitüe bileşiklerde dört yapısal izomer oranları %12,5 C_{4h} , %25 C_{2v} , %50 C_s ve %12,5 D_{2h} 'dır.

Tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin sentezinde kullanılan diğer yaygın bir yol ise, ticari olarak mevcut 4-nitroftalonitrilin bir alkol ile yer değiştirme reaksiyonu (aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu) sonucu bir eter zinciri vasıtasıyla süstitüe edilmiş ftalonitril hazırlanmasıdır (Şekil 2.31). İleri teknoloji malzemesi özelliklerine sahip tetra-süstitüe ftalosiyeninler bu yolla hazırlanır. Özellikle tetrakümilfenoksi

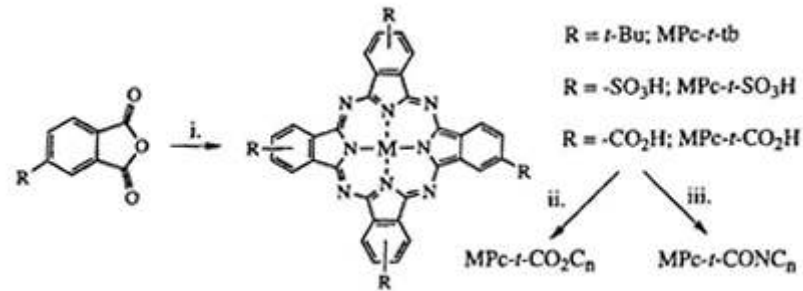
ftalosiyeninler (MPc-t-cp) ve tetra-neopentoksi ftalosiyeninlerin (MPc-t-np) ileri teknoloji malzemeler alanında önemleri büyüktür.



Şekil 2.28: Periferel Tetrasübstitüe Ftalosiyenin Sentezi.

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Alkol, susuz potasyum karbonat, dimetiiformamit, 50°C. ii. Ftalonitril siklotetramerizasyonu.

Suda çözünen MPc-t-SO₃H ve MPc-t-CO₂H türevleri gibi tetrasübstitüe metal ftalosiyeninlerin (M=Cu, Ni, Fe, Zn, vb) sentezi için uygulanan bir başka yol ise sübstitüe edilmiş ftalik anhidritin template siklotetramerizasyonudur (Şekil 2.32) [60]. MPc-t-CO₂H uygun alkollerle esterleştirilebilir.

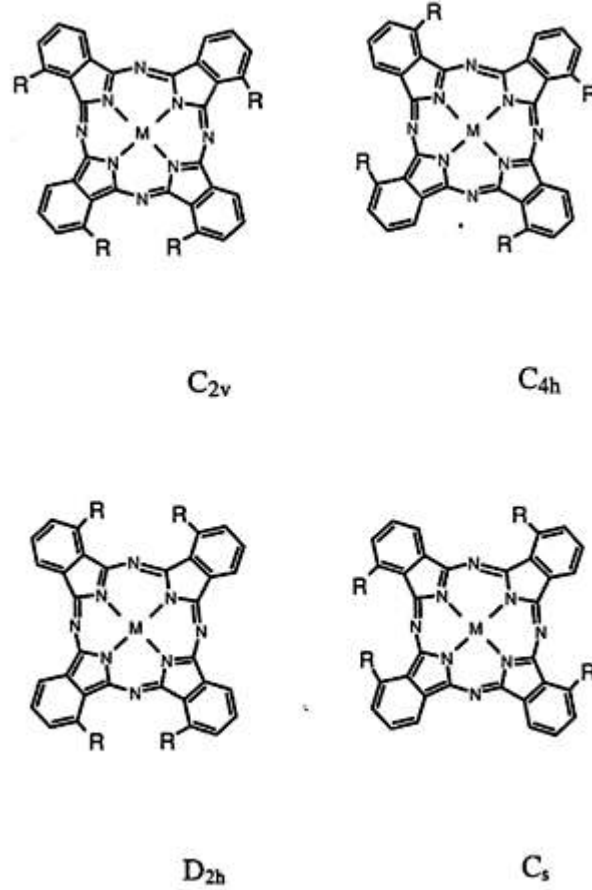


Şekil 2.29: Periferel Tetrasübstitüe MPc Sentezi İçin Ftalik Anhidrit Yolu.

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Üre ve metal tuzu ile eritme ii. Asit klorür oluşturmak için tiyonil klorür, bunu takiben uygun alkol ile reaksiyon. ili. Asit klorür yapmak için tiyonil klorür, bunu takiben uygun alkil aminle reaksiyon.

2.6.3.5 Non-periferal tetrasübstitüe ftalosiyaninler

Non-periferal tetrasübstitüe ftalosiyaninler de dört yapısal izomer olarak elde edilirler. (Şekil 2.33). Burada izomer oranı merkez metal iyonuna ve periferal sübstitüentlerin yapısına bağlıdır.



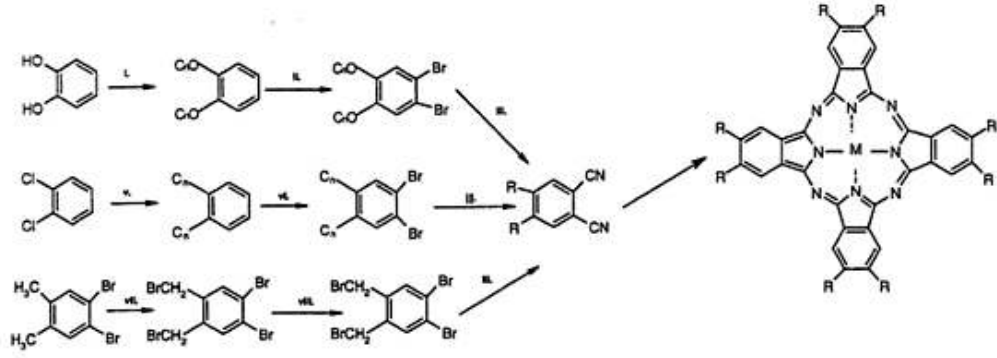
Şekil 2.30: Periferal olmayan tetrasübstitüe Ftalosiyaninlerin Yapısal İzomerleri

Non-periferal tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin analitik olarak bütün izomerlerine tamamen ayrılması nitrofenil ile modifiye edilmiş silikajel kolon kullanarak HPLC yardımıyla yapılabilmektedir.

2.6.3.6 Oktasübstitüe ftalosiyaninler

Tek-izomerli ftalosiyaninler olan periferal okta(op)-sübstitüe ftalosiyaninler 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilirler [61]. Uygun uzunlukta (genellikle pentilden, -C₅H₁₁, daha uzun,) alkil zincirli türevleri bir çok organik çözücude çözünür ve sıvı kristal özellik gösterir. 4,5-Dialkilftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok

basit bir kovalent bağ (MPc-op-C_n), bir eter bağı (MPc-op-C₁OC_n ya da bir oksimetilen kısmı (MPc-op-OC_n) olabilir. 1,2-Dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır(I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirmesi ile ftalonitrile dönüştürülür (Şekil 2.34).

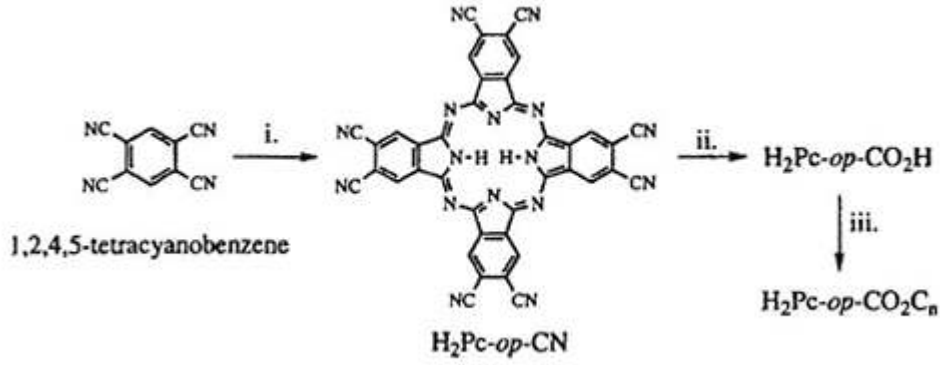


R = -OC_nH_{2n+1}; MPc-op-OC_n, R = -C_nH_{2n+1}; MPc-op-C_n, R = -CH₂OC_nH_{2n+1}; MPc-op-C₁OC_n, R = -O(CH₂CH₂O)_n CH₃; MPc-op-(OE)_nC₁

Şekil 2.31: 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktasüstitüe Ftalosiyanın Sentezi.

Başlangıç maddeleri ve şartlar. i. Uygun alkil halojenür, potasyum hidroksit ve faz transfer katalizörü, 100°C. ii. Brom, diklormetan, 0°C. iii. Bakır(I)siyanür (CuCN), DMF, geri soğutucu altında kaynatma (150°C). iv. Ftalonitril siklotetramerizasyonu.v. Uygun alkil grignard reaktifi, nikel katalizör, dietileter, geri soğutucu altında kaynatma, 48 saat. vi. Brom, demir katalizörü, diklormetan, 24 saat. vii. N-bromsüksinimid, ışık, benzoil peroksit, karbontetraklorür. viii. Uygun alkol, baz katalizör.

Uygun reaksiyon şartlarında 1,2,4,5-tetrasiyano benzenden oligomerik yan ürünler olmadan okta-siyanoftalosiyanın (H₂Pc-op-CN) hazırlanabilir (Şekil 2.35) [62]. H₂PC-op-CN'nin tam hidrolizi suda çözünen H₂Pc-op-CO₂H'ı verir. Bu da basit bir ester-oluşturma reaksiyonunda kullanılabilir.

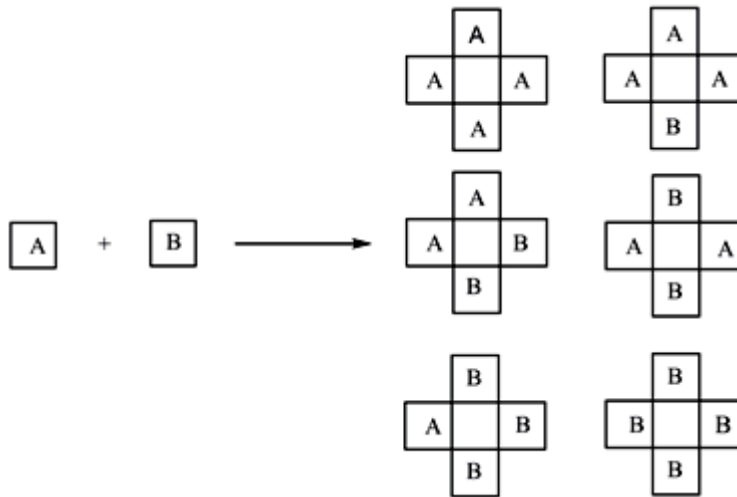


Şekil 2.32: $H_2Pc-op-CN$ ve Türevlerinin Sentezi.

Başlangıç maddeleri ve şartlar.i. Lityum, propanol, kaynatma. ii. Sulu baz kullanılarak hidroliz. iii.Tiyonil klorür, bunu takiben uygun alkolle reaksiyon.

2.6.3.7 Asimetrik süstitüe ftalosiyenin sentezi

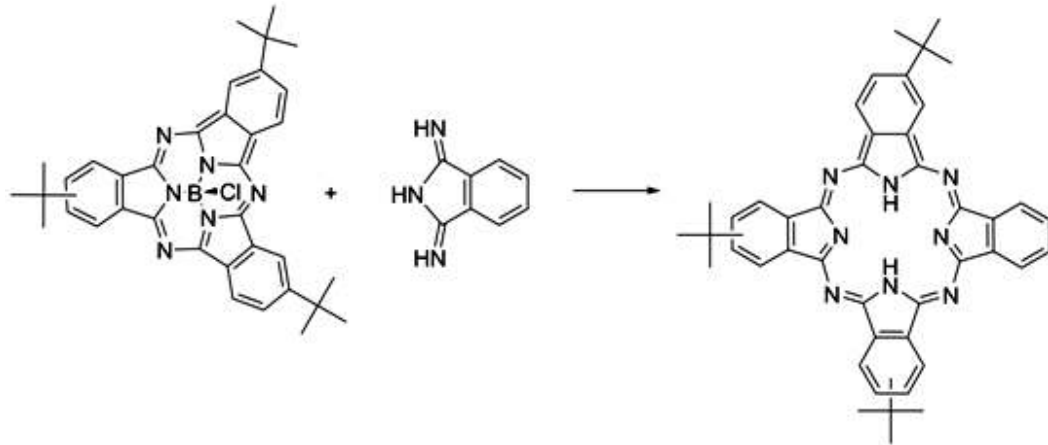
Asimetrik ftalosiyenin sentezinde genellikle A ve B gibi iki farklı başlangıç maddesinden çıkılır. AAAA, AABB, AB BB, ABAB, AAAB ve AB BB gibi iki farklı izoindolin ünitesi içeren altı farklı madde karışımı oluşur. (Şekil 2.36) Hedeflenen ürünün türüne göre örneğin AAAB tipinde bir ftalosiyenin sentezi için farklı sentez yöntemleri vardır. Bunlar, istatistiksel kondenzasyon yöntemi, subftalosiyenin yaklaşımı ve polimer destekli sentez yöntemidir.



Şekil 2.33: İki farklı başlangıç maddesinden asimetrik ftalosiyenin sentezi.

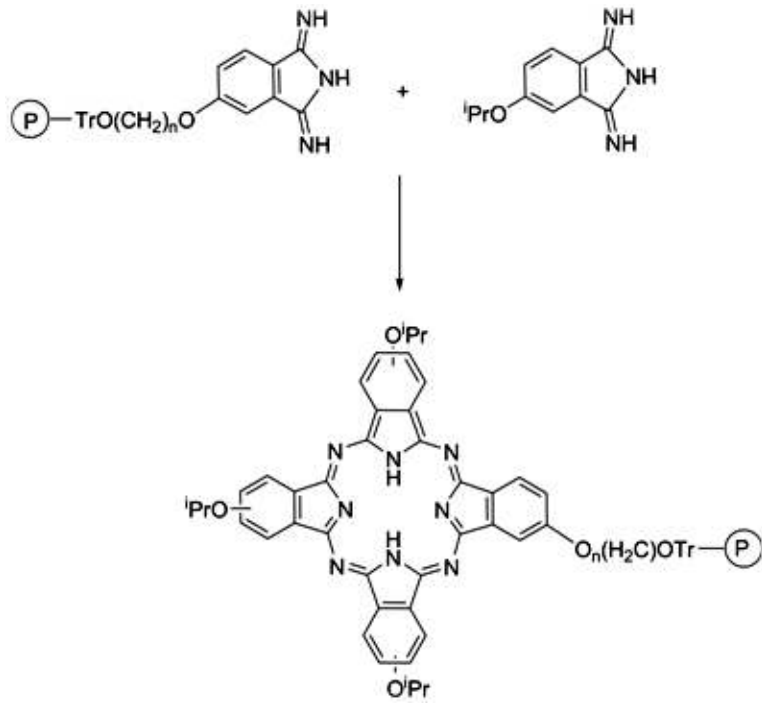
Temelde seçiciliği olmayan istatistiksel kondenzasyon yöntemiyle altı farklı ürün elde edilmekte, istenilen makro halkayı ayırmak için kromatografik teknikler kullanılmaktadır. Bu yöntem kullanılarak seçilmiş bir ürüne ulaşılamaz, ancak hedeflenen ürünün verimi arttırılmaya çalışılır. İstatistiksel kondenzasyon, genellikle bir farklı ve üç aynı izoindol birimlerini içeren (AAAB veya BAAA) ftalosiyanınların hazırlanması için kullanılmaktadır [63]. Bu tür yapılar molekül üzerinde ikinci-derece NLO etkiye sahip asimetrik yük dağılımının oluşmasını sağlamaktadırlar. Literatürde istatistiksel kondenzasyon yöntemi ile sentezlenen ve kromatografik yöntemlerle saflaştırılan örnek sayısı azdır. [64].

Asimetrik süstitüe ftalosiyanınların hazırlanmasında kullanılan önemli başlangıç maddelerinden biride subftalosiyanınlardır [65]. AAAB yapısındaki asimetrik ftalosiyanınların seçimli sentezi ile ilgili bu yöntem ilk defa Kobayashi ve grubu tarafından 1980 yılında bulunmuştur [66] (Şekil 2.37).



Şekil 2.34: Subftalosiyanın yöntemi ile asimetrik ftalosiyanın sentezi.

AAAB yapısındaki asimetrik ftalosiyanınların seçimli sentezi ile ilgili bu yöntem Leznoff ve Hall tarafından geliştirilmiştir [67] (Şekil 2.38). Bu yöntemde, bir diiminoizoindolin veya ftalonitrilin (B) çözünmeyen bir polimere bağlanması sağlanıp farklı bir diiminoizoindolin (A) ile reaksiyonu gerçekleştirilir. Ardından hedeflenen asimetrik yapı polimer desteğinden kopartılır. Bu yöntemde verimler yaklaşık 20-25 % civarındadır.



Şekil 2.35: Polimer destek yöntemiyle asimetrik süstitüe ftalosiyanin sentezi.

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Ftalosiyanimler ve türevlerinin kullanım alanları, gelişen teknolojiye paralel olarak her geçen gün artmakta ve uygulama alanlarından dolayı büyük ilgi görmektedir. Ftalosiyanimlerin endüstriyel amaçlı kullanılabilirliği, gösterdikleri üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Özellikle sıvı kristal katalizör, kimyasal sensör, non-lineer optik özellikleri ve fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde kullanmaya uygunlukları nedeniyle son yıllarda yoğun olarak çalışılmaktadır.

Boyar madde ve pigment olmaları yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri depolanması, gaz sensör, lazer teknolojisi için kızılötesi boyar madde gibi birçok uygulamaları da bulunmaktadır. Değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni türlerin eldesi için ftalosiyanimlerin periferel ve non-periferel pozisyonlarına amaca uygun çeşitli sübstitüentler eklenir. Ayrıca, merkezdeki metal iyonunun farklı olması, uygulama alanlarındaki çeşitliliği arttıran faktörlerden biridir. Bu şekilde ftalosiyanimlerin çözünürlüğü arttırılabildiği gibi ısısal kararlılık elektriksel iletkenlik ve redoks potansiyelleri gibi uygulama alanları açısından önemli özelliklerinin oluşması ve genişletilmesi sağlanabilir.

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak 4-(Karboksimetilsülfanil)-ftalonitril (**1**) kullanılmıştır. Bu bileşik 4-nitrobenzen-1,2-dikarbonitril ve tiyoglikolik asidin kuru DMF içerisinde çözülerek, K_2CO_3 varlığında azot atmosferindeki reaksiyonundan, sentezlenmiştir. **1** bileşiğinin 1-pentanol içerisinde Zn, Ni, Cu ve Co metal tuzları varlığında metalli ve Li metali kullanarak metalsiz periferel konumlarda sülfanilasetik asit grubu bulunan ftalosiyanimler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşikler IR, 1H -NMR, UV-Vis ve kütle spektrometrisi teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

4. KULLANILAN MADDELER VE ARAÇLAR

4.1 Kullanılan Maddeler

Sülfürik asit (H_2SO_4), dumanlı nitrik asit (HNO_3), ftalimid, %32'lik amonyak, tiyonil klorür ($SOCl_2$), sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$), potasyum karbonat (K_2CO_3), sodyum karbonat (Na_2CO_3), petrol eteri, dietileter, formamid, % 25' lik amonyum hidroksit, etanol, metanol, dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), hidroklorik asit (HCl), metalik lityum, 1-pentanol, 1-heksanol, trietilamin, heksan, kloroform ($CHCl_3$), diklorometan (CH_2Cl_2), karbon tetraklorür (CCl_4), çinko(II) asetat, kalsiyum klorür ($CaCl_2$), kobalt (II) klorür, nikel (II) klorür, bakır (II) klorür, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undek-7-en (DBU), tetrahidrofuran (THF), aseton, asetik asit (CH_3COOH), sülfanilasetik asit ($HSCH_2COOH$).

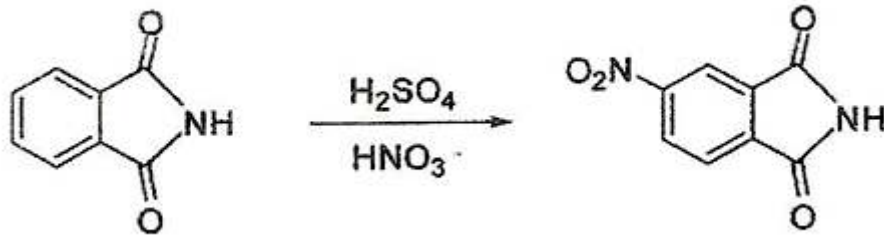
4.2 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometresi	: Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR (ATR sampling accessory)
Ultraviyole-Visible Spektrofotometresi	: Scinco Neosys 2000
1H NMR Spektrometresi	: Bruker- Spectrospin 250 MHz AC Aspect 3000,
^{13}C NMR Spektrometresi	: Bruker- Spectrospin 250 MHz AC Aspect 3000,
Kütle Spektrometresi	: Clarus 500 GC-MS

5. DENEYSEL KISIM

5.1 4-Nitroftalimid [46]

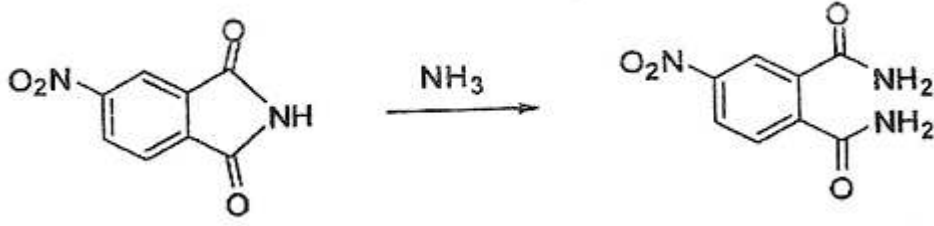
200 ml sülfürik asit ve 50 mL dumanlı nitrik asit karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (0,272 mol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15 °C' yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içerisinde katılır ve karıştırılır. 30 dakika buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35 °C' ye yükseltilir. Bu arada ftalimid çözünür. 1 saat bu sıcaklıkta karıştırılan reaksiyon karışımı 0 °C' ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkte çöken 4-nitroftalimid, önce süzülür ve asitliği giderilip nötralleşinceye kadar saf su ile yıkanır ve yaklaşık 850-900 mL etanolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkol ile yıkanır ve vakumda 80-90 °C' de kurutulur [46]. Verim: 36,5 gr (% 70), E.N. 195 °C, C₈H₄N₂O₄, M_A:192,13 g.



Şekil 5.1: 4-Nitro ftalimid Sentezi

5.2 4-Nitroftalamid [46]

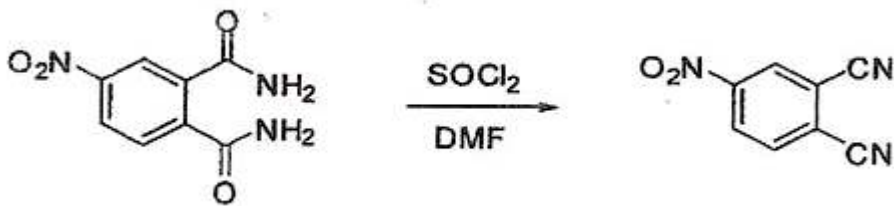
30 g 4-nitro ftalimid 168 mL % 32' lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Bu sürenin sonunda süzülür, soğuk saf su ve THF ile yıkanır (4-nitro ftalimidin sarı rengi, 4-nitro ftalamid oluşukça beyazlaşır. Buradan reaksiyonun gerçekleştiği anlaşılır) [46]. Verim:24 g (% 73), E.N. 197 °C, C₈H₇N₃O₄, M_A:209,16 g/mol.



Şekil 5.2: 4- Nitro ftalamid Sentezi

5.3 4-Nitroftalonitril [46]

70 mL kuru dimetil formamid (DMF) üç boyunlu bir balonda azot atmosferinde buz banyosunda 0 °C' ye soğutulur ve 7,3 mL tiyonil klorür (SOCl_2) iç sıcaklık 5 °C' yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir. Ekleme bittikten sonra azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür (CaCl_2) borusu takılır. Bu sırada renk sararır. 10 g (0,048 mol) 4-nitro ftalamid porsiyonlar halinde 0-5 °C arasında reaksiyon karışımına eklenir ve 1 saat süreyle buz banyosunda karıştırılmaya devam edilir. Bu sürenin sonunda reaksiyon 2 saat süreyle de oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500 g buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün süzülür, önce saf suyla daha sonra 250 mL % 5' lik sodyum bikarbonat (NaHCO_3) çözeltisiyle, son olarak yine saf suyla yıkanır ve 110-120 °C' de vakumda kurutulur. 300-350 mL metanolden kristallendirilir [46]. Verim: 7,4 g (% 90), E.N. 141 °C, $\text{C}_8\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2$, M_A :173,13 g/mol. Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil A-1' de gösterilmiştir.

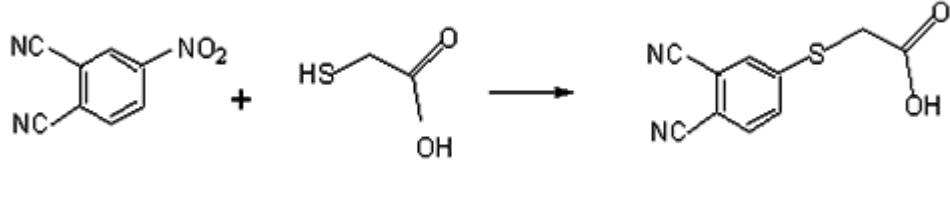


Şekil 5.3: 4-Nitro ftalonitril Sentezi

5.4 4-(Karboksimetilsülfanil)-ftalonitril (1)

0.5 g 4-nitroftalonitril (2,89 mmol) ve 0.5 mL sülfanilasetik asit (5,8 mmol) 15 mL kuru DMF içerisinde çözülür. 1,59 g (11,56 mmol) susuz K_2CO_3 ilk yarım saatte reaksiyon karışımına porsiyonlar halinde ilave edilir. Reaksiyon oda sıcaklığında azot atmosferi altında 2 saat devam ettirilir. Bu sürenin sonunda 100 mL buzlu suya

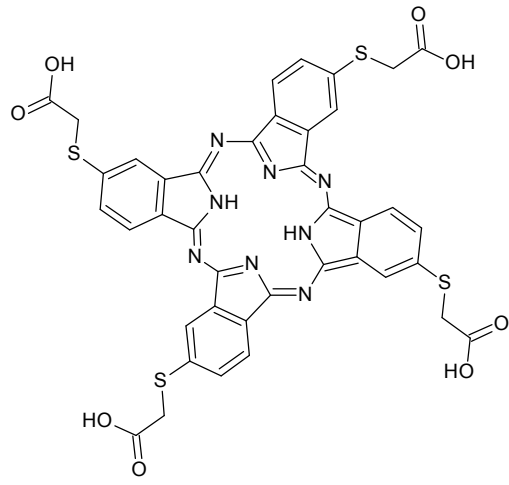
dökülen karışıma hidroklorik asit eklenerek pH değeri 1 'e ayarlanır. Oluşan çökelti önce süzülür ve nötralleşinceye kadar önce saf su daha sonra sırasıyla heksan ve eter ile yıkanır ve kurutulur. Elde edilen ürün polar organik çözücülerde çözünmektedir. Verim : 0,585 g (%92,8), E.N. = 132 ° C . C₁₀H₆N₂O₂S, M_A:218,2 g/mol. Bileşiğe ait IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektrumları sırasıyla Şekil A.2-A.5'te gösterilmiştir.



Şekil 5.4: 4-(karboksimetilsülfanil)-ftalonitril sentezi

5.5 2,9,16,23-Tetrakis(karboksimetilsülfanil)-ftalosiyenin (2)

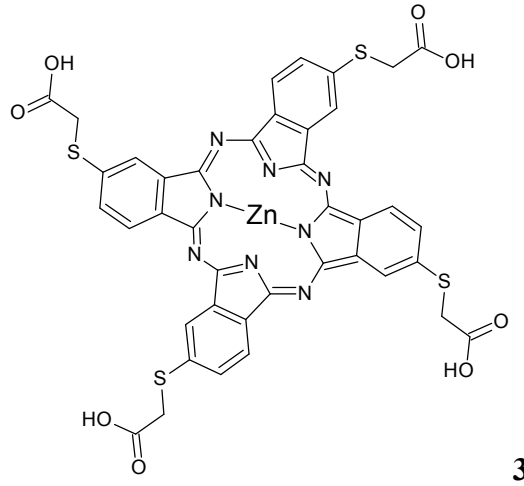
0,5 g (2,291 mmol) 4- (karboksimetilsülfanil) ftalonitril (**1**), 6 mL kuru 1-pentanol içerisinde N₂ atmosferi altında 140 ° C de karıştırılır. 15 dakika sonra reaksiyon ortamına 0,122 g (16,05 mmol) elementel lityum ilave edilir. 1 saat geri soğutucu altında kaynatılan reaksiyon karışımı daha sonra ilk olarak oda sıcaklığına soğutulur ardından hidroklorik asit eklenerek asitlendirilir. Oluşan çökelti süzülerek su ile yıkanır ve ardından üzerinden soğuk metanol ve heksan geçirilerek kurutulur. Mavi-yeşil renkli madde DMF, DMSO ve THF'de iyi çözünmektedir. Verim: 0,165 g (%32,9), E.N. >200 °C. Bileşiğe ait IR, ¹H-NMR ve UV-Vis spektrumları sırasıyla Şekil A.6-A.8'de verilmiştir. C₄₀H₂₆N₈O₈S₄, M_A: 874,94 g/mol.



Şekil 5.5: 2,9,16,23-Tetrakis (karboksimetilsülfanil)-ftalosiyenin

5.6 2,9,16,23-Tetrakis(karboksimetilsülfanil)-ftalosiyanimato çinko (3)

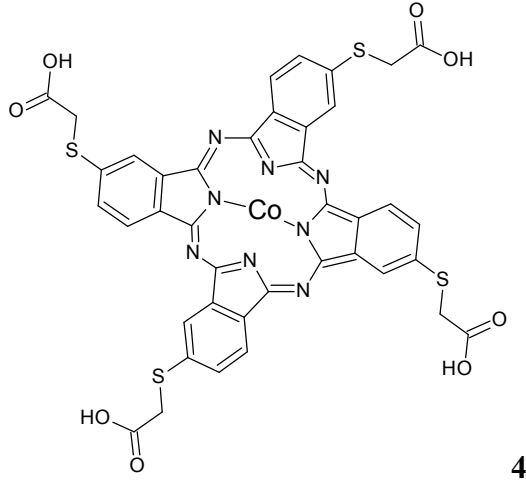
0,5 g (2,291 mmol) 4- (karboksimetilsülfanil)-ftalonitril (1), 6 mL kuru 1-pentanol içerisinde N₂ atmosferi altında 140 °C de karıştırılır. 15 dakika sonra reaksiyon ortamına 2,5 g (13,6 mmol) çinko asetat ilave edilir. 48 saat geri soğutucu altında kaynatılan reaksiyon karışımı ilk olarak oda sıcaklığına kadar soğutulur, ardından hidroklorik asit eklenerek asitlendirilir. Oluşan çökelti süzülerek su ile yıkanır ve ardından üzerinden soğuk metanol ve heksan geçirilerek kurutulur. Yeşil renkli madde DMF, DMSO ve THF’de iyi çözünmektedir. Verim: 0.145 g (%27), E.N. >200 °C. Bileşiğe ait IR, UV-Vis ve ¹H-NMR spektrumları sırasıyla Şekil A.9-A.11’de verilmiştir. C₄₀H₂₄N₈O₈S₄Zn, M_A:938,34 g/mol.



Şekil 5.6: 2,9,16,23-Tetrakis(karboksimetilsülfanil)-ftalosiyanimato çinko

5.7 2,9,16,23-Tetrakis(karboksimetilsülfanil)-ftalosiyanimato kobalt(II) (4)

0,5 g (2,291 mmol) 4- (karboksimetilsülfanil)-ftalonitril (1), 6 mL kuru 1-pentanol içerisinde N₂ atmosferi altında 140 °C de karıştırılır. 15 dakika sonra reaksiyon ortamına 1,75 g (13,48 mmol) kobalt(II) klorür ilave edilir. 48 saat geri soğutucu altında kaynatılan reaksiyon karışımı ilk olarak oda sıcaklığına kadar soğutulur, ardından hidroklorik asit eklenerek asitlendirilir. Oluşan çökelti süzülerek su ile yıkanır ve ardından üzerinden soğuk metanol ve heksan geçirilerek kurutulur. Yeşil renkli madde DMF, DMSO ve THF’de iyi çözünmektedir. Verim: 0.181g (%34), E.N. >200 °C. Bileşiğe ait IR ve UV-Vis spektrumları sırasıyla Şekil A.12 ve A.13’te verilmiştir. C₄₀H₂₄N₈O₈S₄Co M_A: 931.86 g/mol.

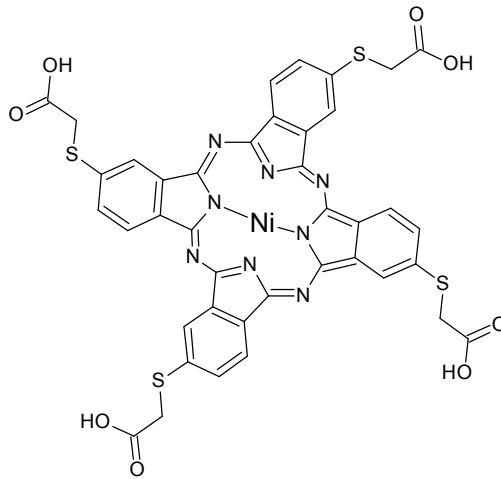


4

Şekil 5.7: 2,9,16,23-Tetrakis (karboksimetilsülfanil)ftalosiyanimato kobalt(II)

5.8 2,9,16,23-Tetrakis(karboksimetilsülfanil)-ftalosiyanimato nikel (5)

0,5 g (2,291 mmol) 4- (karboksimetilsülfanil)-ftalonitril (1), 6 mL kuru 1-pentanol içerisinde N_2 atmosferi altında $140^\circ C$ de karıştırılır. 15 dakika sonra reaksiyon ortamına 1,75 g (13,50 mmol) nikel klorür ilave edilir. 48 saat geri soğutucu altında kaynatılan reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulur ve ardından hidroklorik asit eklenerek asitlendirilir. Oluşan çökelti süzülerek su ile yıkanır ve ardından üzerinden soğuk metanol ve heksan geçirilerek kurutulur. Yeşil renkli madde DMF ve DMSO ve THF’de iyi çözünmektedir. Verim: 0.168 g (%31,5), E.N. $>200^\circ C$. Bileşiğe ait IR ve UV-Vis spektrumları sırasıyla Şekil A.14 ve A.15’te verilmiştir. $C_{40}H_{24}N_8O_8S_4Ni$, M_A : 931,62 g/mol.

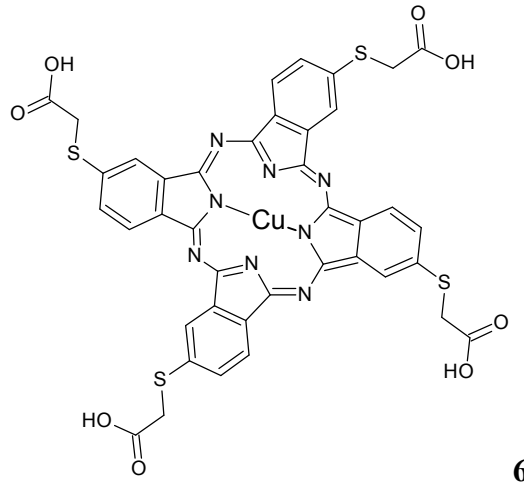


5

Şekil 5.8: 2,9,16,23-Tetrakis (karboksimetilsülfanil)-ftalosiyanimato nikel

5.9 2,9,16,23-Tetrakis (karboksimetilsülfanil)-ftalosiyanimato bakır(II) (6)

0,5 g (2,291 mmol) 4-(karboksimetilsülfanil)-ftalonitril (1), 6 mL kuru 1-pentanol içerisinde N₂ atmosferi altında 140 °C de karıştırılır. 15 dakika sonra reaksiyon ortamına 1,8 g (13,40 mmol) bakır(II) klorür ilave edilir. 48 saat geri soğutucu altında kaynatılan reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra hidroklorik asit eklenerek asitlendirilir. Oluşan çökelti süzülerek su ve soğuk metanol ile yıkanır, ardından üzerinden heksan geçirilerek kurutulur. Yeşil renkli madde DMSO'da az çözünmektedir. Verim: 0,157 g (%29,3), E.N. >200 °C. Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil A.16'da verilmiştir. C₄₀H₂₄N₈O₈S₄Cu, M_A :936,47 g/mol.



6

Şekil 5.9: 2,9,16,23-Tetrakis (karboksimetilsülfanil)-ftalosiyanimato bakır(II)

6. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmada periferik konumlarında asit grubu bulunduran yeni ftalosiyanınların sentezlenmesi amaçlanmıştır. 4- (sülfanilasetik asit)-ftalonitril (**1**) bileşiği başlangıç maddesi olarak seçilmiştir (Şekil 4.4).Ftalimid'den bir dizi reaksiyon ile 4-nitro ftalonitril sentezlenmiştir (Şekil 4.1-3). **1** numaralı ftalonitril bileşiği, susuz K₂CO₃ varlığında 4-nitro ftalonitril bileşiği ile sülfanilasetik asitin kuru DMF içerisindeki reaksiyonundan literatüre göre hazırlanmıştır [46].

Hazırlanan **1** numaralı bileşik ve istenilen alkali metal veya metal tuzlarıyla hedeflenen 2,9,16,23-tetrakis (karboksimetilsülfanil)-ftalosiyanın (**2**), 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(karboksimetilsülfanil)ftalosiyanınato çinko (**3**), 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(karboksimetilsülfanil)ftalosiyanınato kobalt(II) (**4**), 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(karboksimetilsülfanil)ftalosiyanınato nikel (**5**) ve 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(karboksimetilsülfanil)ftalosiyanınato bakır (II) (**6**) sentezlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapısı IR, UV-Vis, EI(+)-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrumları alınarak aydınlatılmıştır.

6.1 4-(Karboksimetilsülfanil)-ftalonitril

Çalışmanın ilk kısmında sülfanilasetik asit ve 4-nitro ftalonitril azot atmosferinde DMF içerisinde çözülerek, üzerine oda sıcaklığında susuz potasyum karbonat eklenmiştir. Bu çözeltiden nükleofilik süstitüsyon sonucu 4-(karboksimetilsülfanil) ftalonitril (**1**) sentezlenmiştir. 2 saat sonra karışım buzlu suya dökülmüş ve HCl ilave edilerek çöktürülmüştür. Oluşan çökelti süzülerek nötralleşinceye kadar su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Yaklaşık % 92 verimle elde edilen bu bileşiğin erime noktası 132 ° C'dir. Bu bileşiğin (**1**) IR spektrumunda (Şekil A.2), aromatik C–H, C≡N ve C=O titreşim pikleri sırasıyla 3058, 2226 ve 1709 cm⁻¹ de gözlenmiştir. **1** bileşiğinin aseton-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil A.3) aromatik protonlar δ 8,01 – 7,82 ppm aralığında gözlenmiştir. Asidin CH₂ grubuna ait protonlar ise 4,12 ppm'de gözlenmiştir. Bu bileşiğin DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹³C-

NMR spektrumunda C=O gruplarına ait δ 169,90 ppm'de bir pik, C $\equiv$ N gruplarına ait pikler δ 115,05 ve δ 116,27 ppm aralığında gözlenmiştir. δ 146,06 - δ 109,98 diğer aromatik karbon atomlarına ait pikler ve alifatik karbonlar δ 31,28- δ 35,79 ppm'de tespit edilmiştir (Şekil A.4).

6.2 2,9,16,23-Tetrakis(karboksimetilsülfanil)-ftalosiyenin (2)

1 nolu bileşik 1-pentanol içerisinde lityum ile tepkimeye girerek metallsiz ftalosiyanini (**2**) oluşturur. **2** bileşiğinin IR spektrumunda (Şekil A.6), başlangıç maddesine ait 2226 cm⁻¹'deki C $\equiv$ N pikinin kaybolduğunun gözlenmesi siklotetramerizasyonun gerçekleştiğini gösterir. Bu bileşiğin IR spektrumunda 3305 cm⁻¹ civarında OH, 2900-2926 cm⁻¹ civarında alifatik CH₂, 1702 cm⁻¹ de asit gruplarına ait (C=O) karbonil grubunun gerilme titreşimleri gözlenmiştir. IR spektrumundaki alifatik CH₂ gruplarına ait gerilme titreşimlerinin bulunması ftalosiyaninde sülfanilasetik asidin mevcut olduğunu gösterir. DMSO-d₆ içerisinde alınan H¹-NMR spektrumunda -6,53 ppm de NH , 6,65-8,32 ppm aralığında aromatik CH titreşimleri, 13,21 ppm de asit OH'ı, 4,18 ppm'de alifatik CH titreşimi gözlenmiştir (Şekil A.7). UV spektrumunu incelediğimizde, metallsiz ftalosiyaninlerin en önemli göstergesi olan Q bandının ikiye ayrılması, spektrumda 708-676 nm 'de görülmüştür. Ayrıca B bandı olarak isimlendirilen karakteristik soret bandı 340 nm'de gözlenmiştir (Şekil A.8).

6.3 Metalli Ftalosiyaninler

Metalli ftalosiyaninlerin sentezinde, **1** bileşiği 1-pentanolde çözülerek azot atmosferinde 140 C^o 'ye ısıtılır ve uygun metal tuzları (çinko asetat Zn(CH₃COO)₂, kobalt(II) klorür CoCl₂, bakır(II) klorür CuCl₂, nikel klorür NiCl₂) eklenerek 48 saat karıştırılarak siklotetramerizasyonun oluşması beklenir. **2-6** bileşiklerinin IR spektrumlarında, **1** bileşiğine ait C $\equiv$ N titreşimlerinin metalli ftalosiyaninlerde kaybolduğu gözlemlendi (Şekil A.6, A.9, A.12, A.14, A.16). Aynı bileşiklerin UV spektrumları incelendiğinde, **2** bileşiğinin aksine (Şekil A.8), **3-6** bileşiklerinde Q bandının ikiye ayrılmadığı görüldü (Şekil A.10, A.13, A.15).

3 bileşiğinin IR spektrumunda, başlangıç maddesine ait 2226 cm⁻¹'deki C $\equiv$ N pikinin kaybolduğunun gözlenmesi siklotetramerizasyonun gerçekleştiğini gösterir. **3**

bileşiminin IR spektrumunda 2921 cm^{-1} de alifatik CH_2 , 1713 cm^{-1} de asit gruplarına ait ($\text{C}=\text{O}$) karbonil grubunun gerilme titreşimleri gözlenmiştir (Şekil A.9). **3** bileşiminin UV spektrumunu incelediğimizde (Şekil A.10), 684 nm de Q bandı ve 355 nm de B bandı görüldü. **4** bileşiminin IR spektrumunda (Şekil A.12), 2956 cm^{-1} de alifatik CH_2 , 1717 cm^{-1} de asit gruplarına ait ($\text{C}=\text{O}$) karbonil grubunun gerilme titreşimleri gözlenmiştir. **4** bileşiminin UV spektrumunu incelediğimizde (Şekil A.13) 679 nm de Q bandı ve 325 nm de B bandı görüldü. **5** bileşiminin IR spektrumunda (Şekil A.14), 3358 cm^{-1} de OH, 2921 cm^{-1} de alifatik CH_2 , 1708 cm^{-1} de asit gruplarına ait ($\text{C}=\text{O}$) karbonil grubunun gerilme titreşimleri gözlenmiştir. **5** bileşiminin UV spektrumunu incelediğimizde (Şekil A.15), 680 nm de Q bandı ve 360 nm 'de B bandı görüldü. **6** bileşiminin IR spektrumunda (Şekil A.16) 3355 cm^{-1} de OH, 2901 cm^{-1} de alifatik CH_2 , 1713 cm^{-1} de asit gruplarına ait ($\text{C}=\text{O}$) karbonil grubunun gerilme titreşimleri gözlenmiştir.

Metalli ftalosiyanınların UV-Vis spektrumlarında (Şekil A.10, A.13, A.15), **3,4** ve **5** bileşiklerinin Q bantlarının solundaki agregasyon pikleri sırasıyla 648 nm , 650 nm , 647 nm 'de gözlenmiştir.

4 bileşiği pamuk elyafı boyamada kullanılmıştır. Deney sonucunda başarılı bir boyama gerçekleştiği Şekil A 17'de görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **McKeown, N.B.**, 1998. Phthalocyanine Materials: Synthesis, structure and function , Cambridge University Pres., Cambridge.
- [2] **Leznoff, C. C., Lever, A.B.P.**, 1989. Phthalocyanines: Properties and Application, **1**, VCH, Weinheim.
- [3] **Berezin, B.D.**, 1981. Coordination Coumpouns of Porphyrins and Phthalocyanines, Wiley,New York.
- [4] **Eberhardt, W. and Hanack, M.**, 1998. Synthesis of hexadecaalkyl-substituted metal phthalocyanines, *Synthesis*, 1760-1764.
- [5] **Hanack, M., Lang, M.**, 1994. Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related Compounds, *Adv. Mater.*, **6**, 819-833.
- [6] **Schlettwein, D., Wöhrle, D., Jaeger, N.I.**, 1989. Reversible Reduction and Reoxidation of Thin-Films of Tetrapyrazinotetraazaporphyrins, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2882-2886.
- [7] **Dogo, S., Germain, J.P., Maleysson, C., Pauly, A.**, 1992. Interaction Of NO₂ with Copper Phthalocyanine Thin-Films .2. Application to Gas Sensing, *Thin Solid Films*, **219**, 251-256.
- [8] **Simon, J., Sirlin, C.**, 1989. Mesomorphic Molecular Materials for Electronics, Optoelectronics, Iono-Electronics - Octaalkyl-Phthalocyanine Derivatives, *Pure Appl Chem.*, **61**, 1625-1629.
- [9] **Torre, de la, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F., Torres, T.**, 1998. Phthalocyanines and Related Compounds: Organic Targets for Nonlinear Optical Applications, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1671-1683.
- [10] **Cook, M.J., McKeown, N.B., Simmons, J.M., Thomson, A.J., Daniel, M.F., Harrison, K.J., et al**, 1991. Spectroscopic and X-Ray-Diffraction Study of Langmuir-Blodgett Films of Some 1,4,8,11,15,18-Hexaalkyl-22,25-Bis(Carboxypropyl)-Phthalocyanines, *J. Mater. Chem.*, **1**, 121-127.
- [11] **Lin, W., Jensen, T.J., Fronczek, F.R., Hammer, R.P., Smith, K.M., Vicente, M.G.H.**, 2005. Synthesis and Cellular Studies of Nonagregated Water-Soluble Pthalocyanines, *J. Med. Chem.*, **48**,1033-1041
- [12] **Boyle, R. W., Leznoff, C. C., Van Lier, J. E.**, 1993. Biological-Activities of Phthalocyanines.16.Tetrahydroxy- and Tetraalkylhydroxy Zinc Phthalocyanines - Effect of Alkyl Chain-Length on In vitro and In vivo Photodynamic Activities, *Br. J. Cancer*, **67**, 1177-1181.
- [13] **Ogunsipe, A., Nyokong, T.**, 2005 Photophysical and photochemical studies of sulphonated non-transition metal phthalocyanines in aqueous and non-aqueous media.*J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **173**, 211-220.

- [134] **Kahl, S. B., Li, J.**, 1996 Synthesis and Characterization of a Boronated Metallophthalocyanine for Boron Neutron Capture Therapy, *Inorg. Chem.*, **35**, 3878-3880.
- [15] **Filippis, M. P., Dei, D., Roncucci G.**, 2000. Synthesis of a new water-soluble octacationic pthalocyanine derivative for PDT, **41**, 9143-9147.
- [16] **Sharman, W. M., Kudrevich, S. V., van Lier, J. E.**, 1996 Novel water-soluble phthalocyanines substituted with phosphanate moieties on the benzo ring, **37**, 5831-5834.
- [17] **Zhu, Y. J., Huang, J. D., Jiang, X. J., Sun J. C.**, 2006. Novel silicon phthalocyanines axially modified by morpholine: Synthesis, complexation with serum protein and in vitro photodynamic activity, **9**, 473-477.
- [18] **Moser F.H., Thomas, A.L.** The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, CRC. Vol. II, Boca Raton: Florida, 1983.
- [19] **De Diesbach, H. ve Von der Weid, E.** 1927. Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helv. Chim. Acta*, **10**, 886-888.
- [20] **Linstead, R.P.**, 1934. Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters, *J. Chem. Soc.*, **28**, 1016-1017.
- [21] **Linstead, R.P. and Lowe, A.R.**, 1934. Pthalocyanines V. The Molecular Weight of Magnesium Pthalocyanine, *J. Chem. Soc.*, **28**, 1031-1033.
- [22] **Ger. Patent 2 504 150**, 1975; Geren, H.; Fabian, W. (BASF AG); 1976. Chem. Abstr. 85, 178982.
- [23] **Robertson, J.M.**, 1935. An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds, *J. Chem. Soc.*, **29**, 615-621.
- [24] **Koçak, M., Cihan, A., Okur, A.İ., Gul, A., Bekaroğlu, Ö.**, 2000. Novel Crown Ether-Substituted Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, **45**, 9-14.
- [25] **Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Bekaroğlu, Ö.**, 1999. Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Four 11-Membered Triaza Macrocycles, *J. Chem. Res.*, (S), **12**, 702-703.
- [26] **Dinçer, H.A., Gül, A., Koçak, M.B.**, 2007. Tuning of phthalocyanine absorption ranges by additional substituents, *Dyes and Pigments*, **74**, 540-550.
- [27] **Dinçer, H.A., Gül, A., Koçak, M.B.**, 2004. A novel route to 4-chloro-5-alkyl-phthalonitrile and phthalocyanines derived from it, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **8**, 1204-1208.
- [28] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1989. Phthalocyanines: Properties and Applications, Vol 1, VCH, Weinheim.
- [29] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1993. Phthalocyanines: Properties and Applications, Vol 2, VCH, Weinheim.

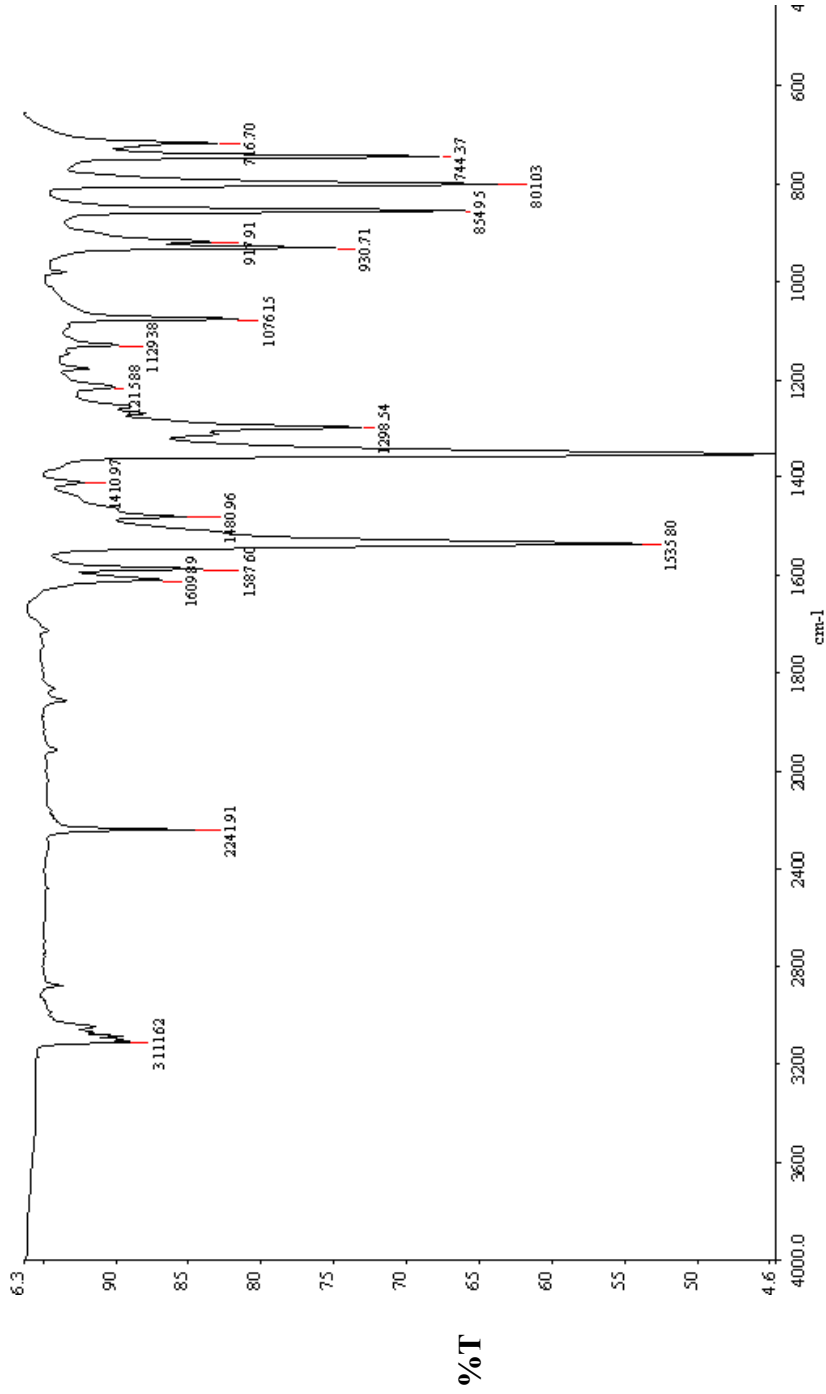
- [30] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1993. Phthalocyanines: Properties and Applications, Vol 3, VCH, Weinheim.
- [31] **Clarkson, G.J., McKeown, N.B., Treacher, K.E.**, 1995. Synthesis and Characterization of Some Novel Pthalcyanines Containing Both Oligo (Ethyleneoxy) and Alkyl or Alkoxy Side-chains – Novel Unsymmetrical Discotic Mesogens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, **14**, 1817-1823.
- [32] **Duro, J.A., Torre de la, 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.
- [33] **Kalkan, A., Bayır, Z.A.**, 2003. Synthesis and Characterization Of Unsymmetrical Porphyrazines Containing Bis(hydroxyethylthio) Substituents, *Monatsh. Chem.*, **60**, 1555-1560.
- [34] **Hamuryudan, E., Bayır, Z.A., Bekaroğlu, Ö.**, 1999. Dioxadiaza Macrocycle-Substituted Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, **43**, 77-81.
- [35] **Calvete, M., Hanack, M.**, 2003. A Binuclear Phthalocyanine Containing Two Different Metals, *Eur. J. Org. Chem.*, **11**, 2080-2083.
- [36] **Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Gürek, A.G., Bekaroğlu, Ö.**, 1997. Synthesis and Characterization of Octakis(Hydroxyl-ethylthio)-Substituted Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 349-353.
- [37] **Öztürk, R., Güner, S., Aktaş, B., Gül, A.**, 2005. Synthesis , Charecterization and EPR Studies of Supramolecular Porphyrazines, *Supramol. Chem.*, **17**(3), 233-241.
- [38] **Dinçer, H.A., Gül, A., Koçak, M.B.**, 2004. A Novel Route to 4-chloro-5-alkyl Phthalonitrile and Phthalocyanines Derived from it, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **8**, 1204-1208.
- [39] **Choi, C.F., Tsang, P.T., Huang, J.D., Chan, E.Y.M., Ko, W.H., Fong, W.P., Ng, D.K.P.**, 2004. Synthesis and in Vitro Photodynamic Activitiy of New Hexadeca-Carboxy Phthalocyanines, *Chem. Commun.*, **19**, 2236-2237.
- [40] **Bayır, Z.A.**, 2005. Synthesis and Charecterization of Novel Soluble Octa-Cationic Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, **65**, 235-242.
- [41] **Templeton, D.H., Fischer M.S., Zalkin, A. and Calvin, M.**, 1971. Structure and chemistry of the porphyrins. The crystal and molecular structure of the monohydrated dipyridinated phthalocyanine complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**(11), 2622-2628.
- [42] **Mooney, J.R., Choy, C.K., Knox, K. and Kenney, M.**, 1975. Determination of the SiPc-O-SiMe bond angle common to the shift reagent compounds $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{PcSiO})_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ($x=1-5$) by an induced shift technique and determination of the structure of $\text{PcSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ by X-ray crystallography, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**(11), 3033-3038.

- [43] **Lever, A.B.P., Licoccia, S., Magnell, K., Minor, P.C. and Ramaswamy, B.S.,** 1982. Mapping of the energy levels of metallophthalocyanines via electronic spectroscopy, electrochemistry and photochemistry, in *ACS Symp. Series*, **201**, 237-252.
- [44] **Hush, N.S., and Woolsey, I.S.,** 1971. The electronic absorption spectra of phthalocyanine monomers and dimers, *Mol. Phys.*, **21**, 465.
- [45] **Finsen, N.R.,** 1901. Phototherapy Arnol: London, English Translation: Sequeira, J.H.
- [46] **Kalkan, A., Bayır, Z.A.,** 2008. Bifenil Süstitüentler İçeren Ftalosiyeninler, *İTÜ Dergisi*, **6-1**, 86-97.
- [47] **Rodriguez-Mendez, M. L.,** in Grimes, C.A., Dickey, E.C., Pishko, M.V. (Eds), *Encyclopedia of Sensors*. American Scientific Publishers, New York.
- [48] **Roberts, G. G.,** 1990. Langmuir-Blodgett Films, Plenum Press, New York.
- [49] **Capone, S., Mongelli, S., Rella, R., Siciliano, P., Valli, L.,** 1999. Gas Sensitivity Measurements on NO₂ Sensors Based on Copper(II) Tetrakis(N-Butylaminocarbonyl)Phthalocyanine LB Films, *Langmuir*, **15**, 1748-1753.
- [50] **Souto, J., de Saja, J. A., Gobernado, M. I., Rodriguez-Mendez, M. L., Aroca, R.,** 1993. NO(X) Gas-Detection with Langmuir-Blodgett Monolayers of Tetra-Tert-Butyl Phthalocyanine Complexes, *Sens. Actuators B Chem.*, **16**, 306-311.
- [51] **Campbell, D., Collins, R. A.,** 1995. Spectral Response of Monoclinic and Triclinic Lead Phthalocyanine to Nitrogen-Dioxide, *Thin Solid Films*, **261**, 311-316.
- [52] **Souto, J., Aroca, R., de Saja, J. A.,** 1994. Gas-Adsorption and Electrical-Conductivity of Langmuir-Blodgett-Films of Terbium Bisphthalocyanine, *J. Phys. Chem.*, **98**, 8998-9001.
- [53] **Thomas, A.L.,** 1990. *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, Boca Raton, Florida.
- [54] **Krüger, C. and Kenney, M.E.,** 1962. Dialkoxyphtalocyaninosilicon Derivatives, *J. Org. Chem.*, **28**, 3379-3381.
- [55] **Joyner, R.D. and Kenney, M.E.,** 1962. Phthalocyaninosilicon Compounds. *Inorg. Chem.*, **1**, 236-238.
- [56] **Hanack, M., Meng, D.Y., Beck, A., Sommerauer, M. and Subramanian, L.R.,** 1993. Separation of structural isomers of tetra-tert-butylphthalocyaninatonicel(II), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 58.
- [57] **Yang, C.H. and Chang, C.,** 1982. Complexes derived from phthalonitrile , the intermediates to nickel phthalocyanine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2539-2540.
- [58] **Hanack, M., Metz, J. und Pawlowski, G.,** 1982. Lösliche trans-di-1-alkinyl- und polytrans-ethinyl(tetraalkylphthalocyaninato) metall-IVB-Derivate, *Chem. Ber.*, **115**, 2836.

- [59] **Rodriguez Morgade, S. and Hanack, M.**, 1997. Synthesis, Separation and Characterization of the Structural Isomers of Octa-tertbutylphthalocyanines and Dienophilic Phthalocyanine Derivatives, *Chem.: Eur. J.*, **3**, 1042-1051.
- [60] **Yang, Y.C., Ward, J.R. and Seirders, R.P.**, 1985. Dimerization of Cobalt(II) Tetrasulfonated Phthalocyanine in Water and Aqueous Alcoholic Solutions, *Inorg. Chem.*, **24**(12), 1765-1769.
- [61] **Koray, A.R., Ahsen, V. and Bekaroğlu, Ö.**, 1986. Preparation of novel, soluble phthalocyanine with crown ether moieties, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **127**, 932-933.
- [62] **Lehn, J.M., Rees, C.W.**, 1985. Molecular Semiconductors, Springer, Berlin.
- [63] **Aoudia, M., Cheng, G. Z., Kennedy, V. O., Kenney, M. E., Rodgers, M. A. J.**, 1997. Synthesis of a Series of Octabutoxy- and Octabutoxybenzophthalocyanines and Photophysical Properties of Two Members of the Series, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6029-6039.
- [64] **De La Torre, G., Torres, T.**, 1997. Synthesis and Characterization of Highly Conjugated Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 221-226.
- [65] **Kobayashi, N.**, 1999. Synthesis, Optical Properties, Structures and Molecular Orbital Calculations of Subazaporphyrins, Subphthalocyanines Subnaphthalocyanines and Related Compounds, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **3**, 453-467.
- [66] **Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S. I., Osa, T.**, 1990. New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogs by the Use of Structurally Distorted Subphthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9640-9641.
- [67] **Leznoff, C. C., Hall, T. W.**, 1982. The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3023-3026.

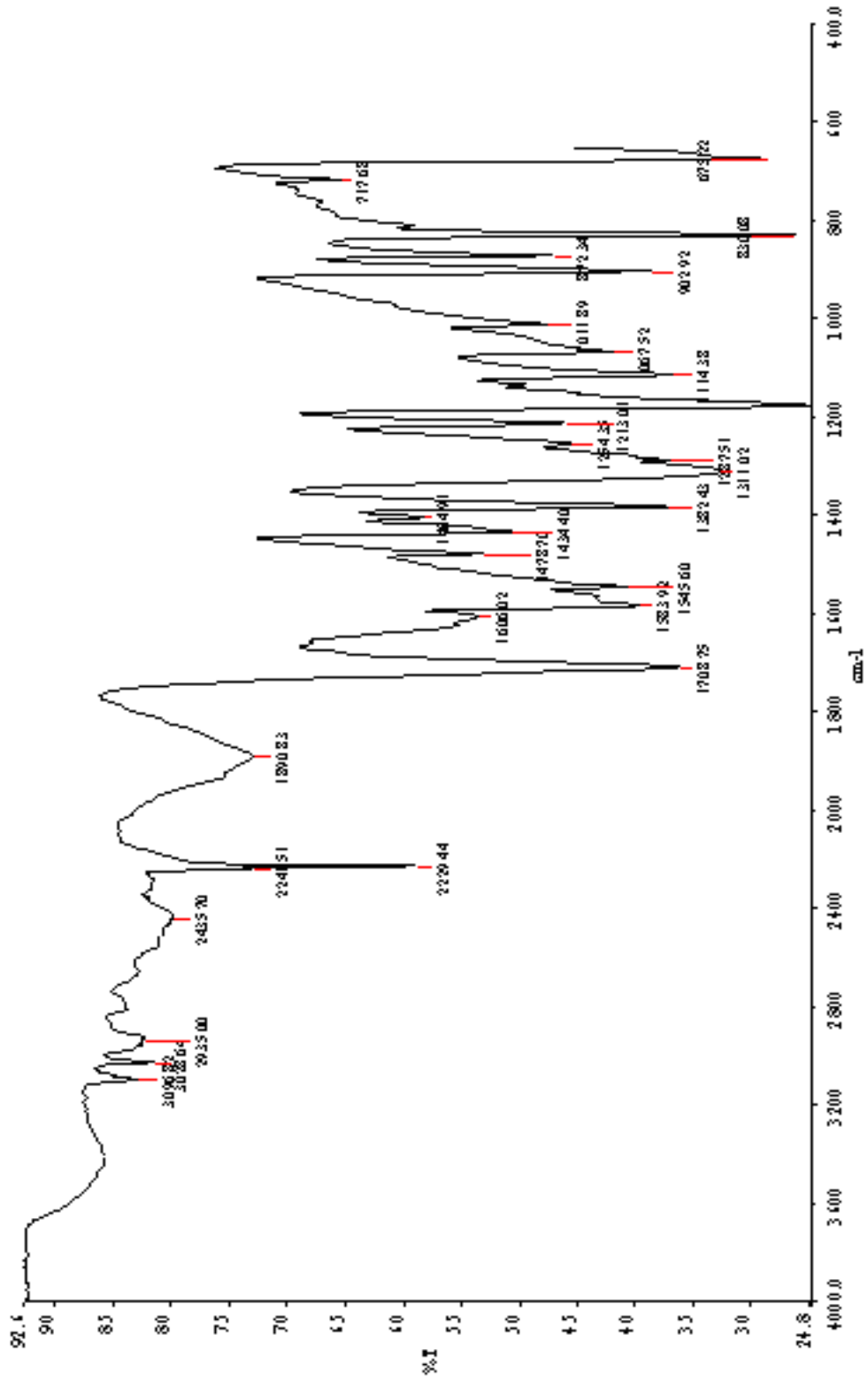
EKLER

EK A 1



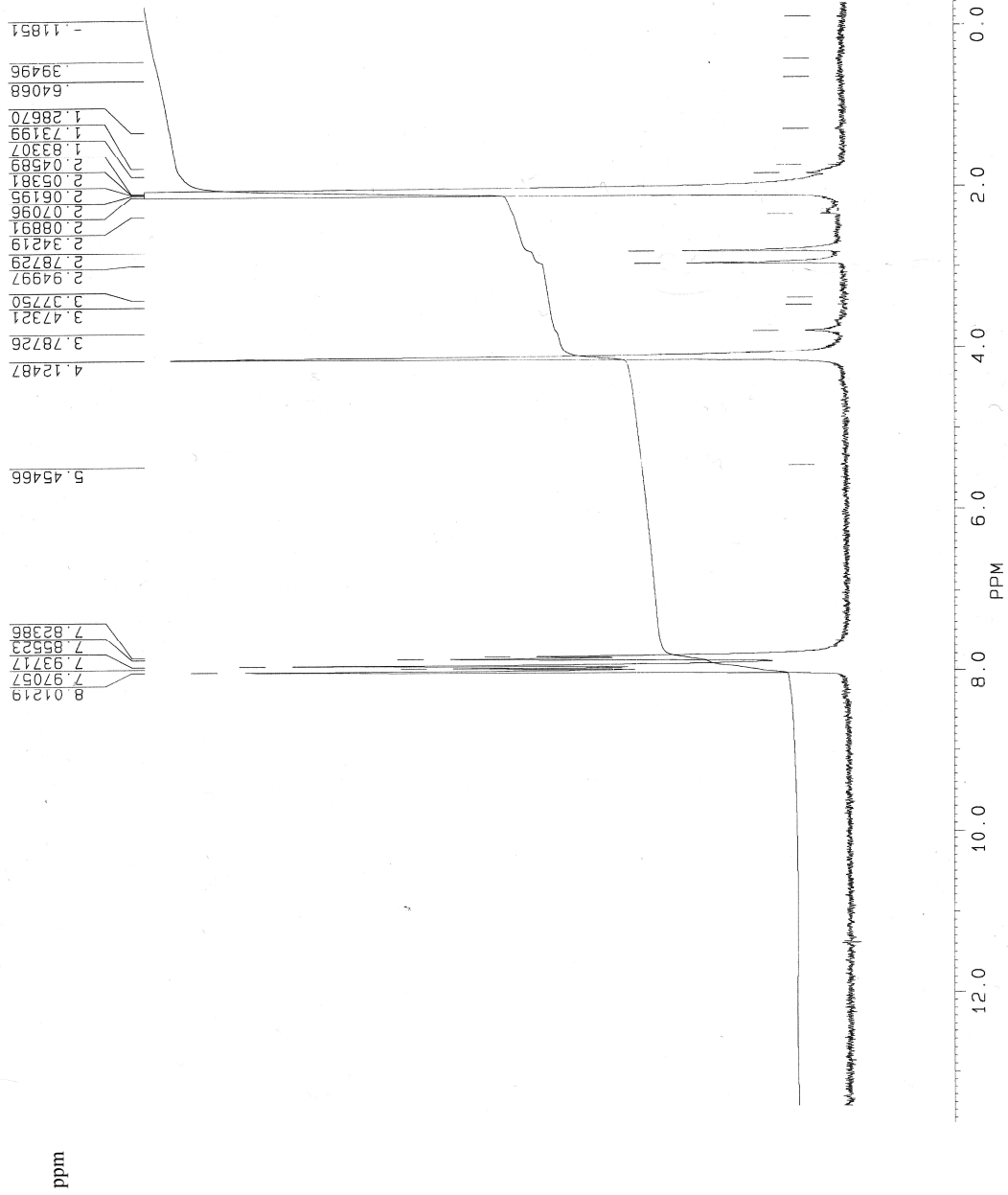
Wavenumbers

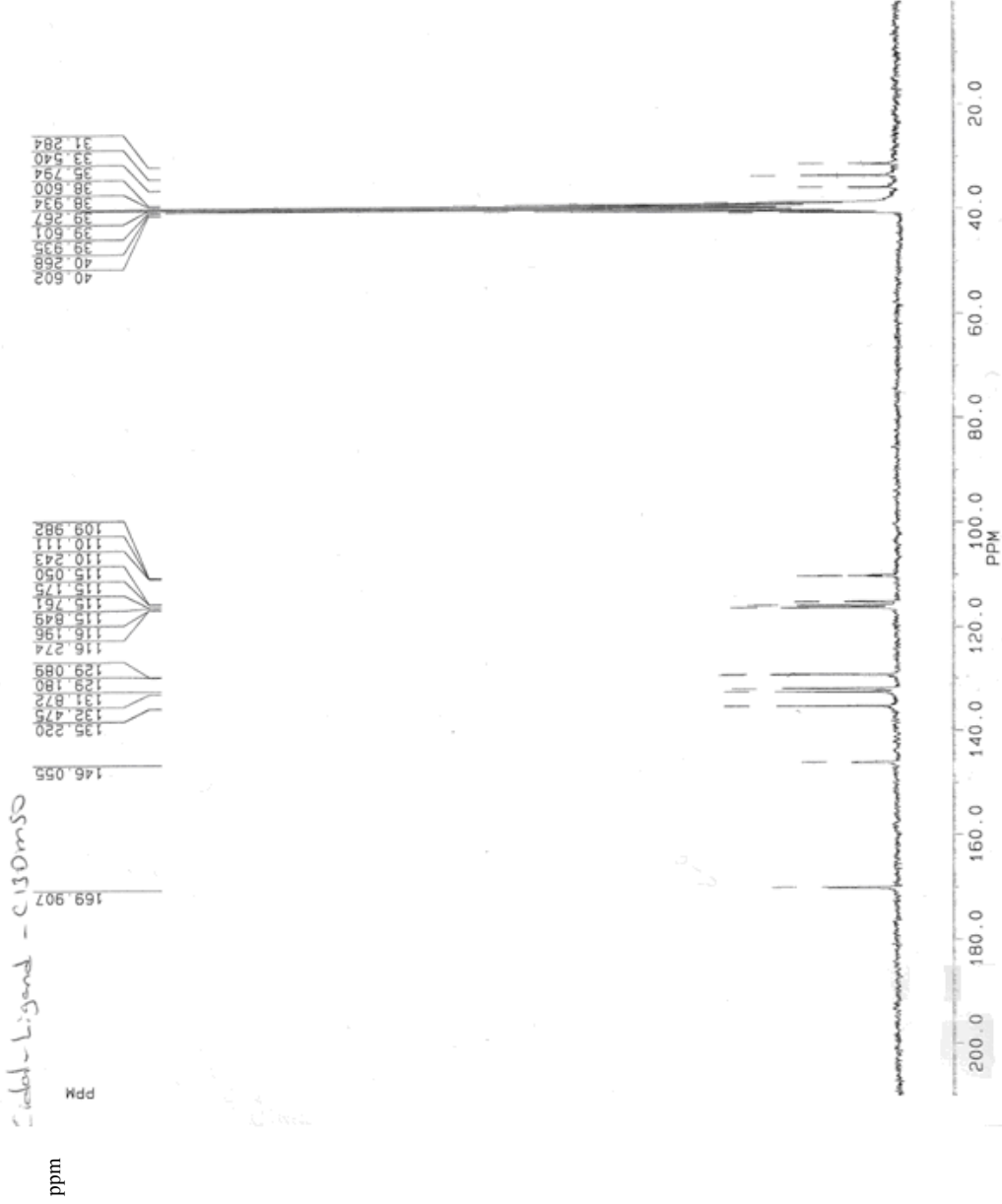
Şekil A. 1: 4-Nitroftalonitril bileşiğinin IR spektrumu



Wavenumbers

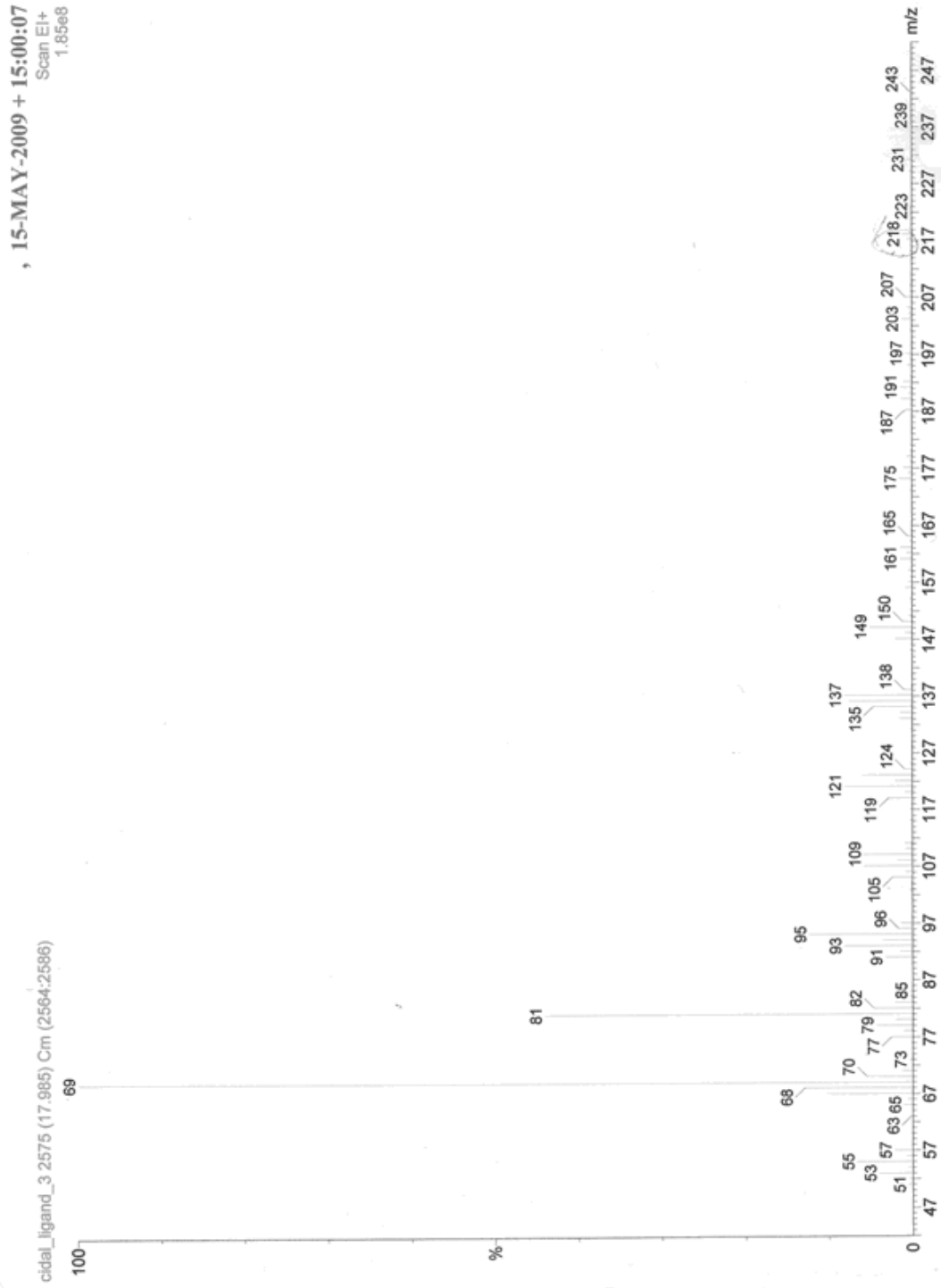
Şekil A. 2: 1 bileşiğinin IR spektrumu

Şekil A. 3: 1 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

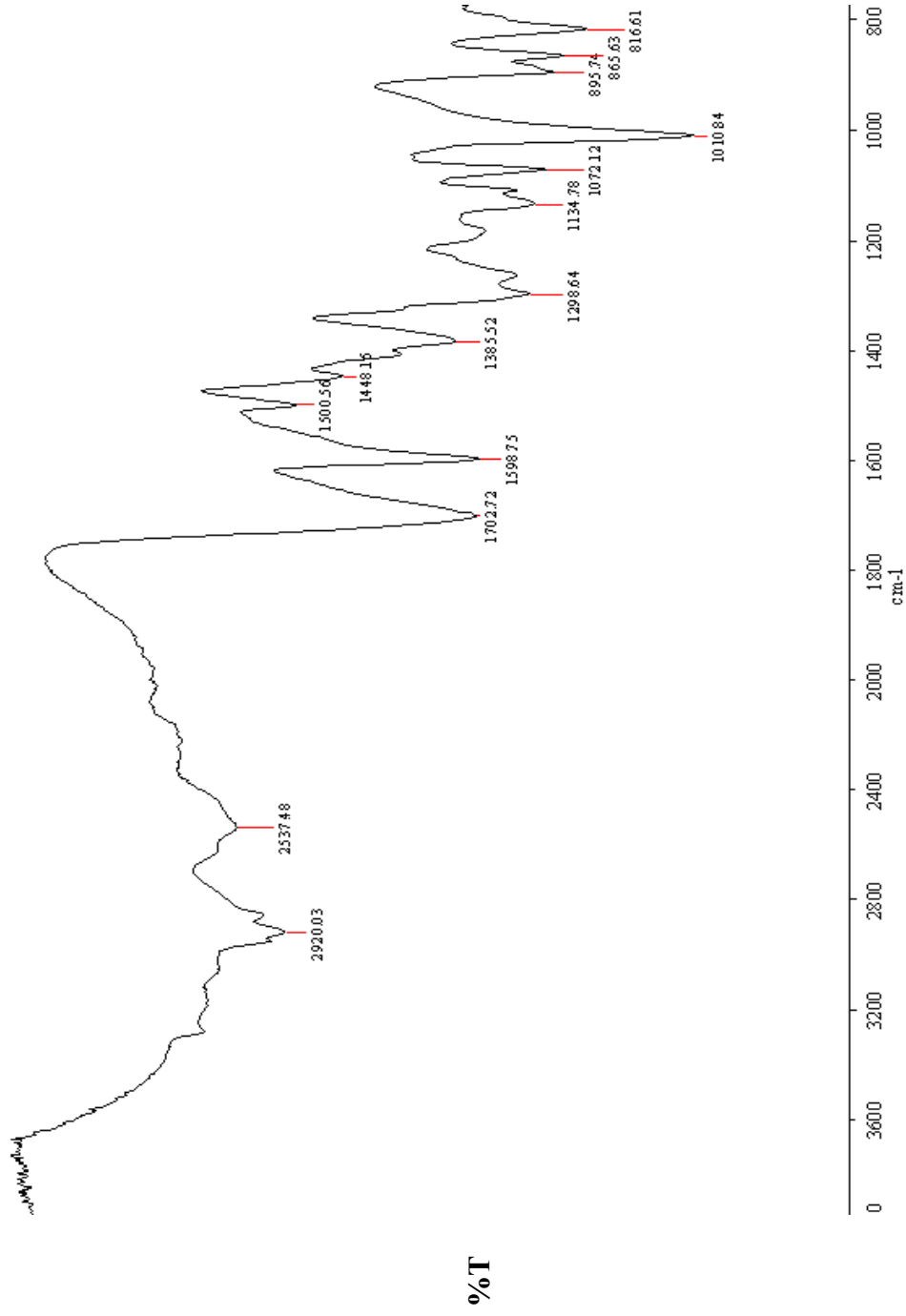


Şekil A. 4: 1 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

EK A 5

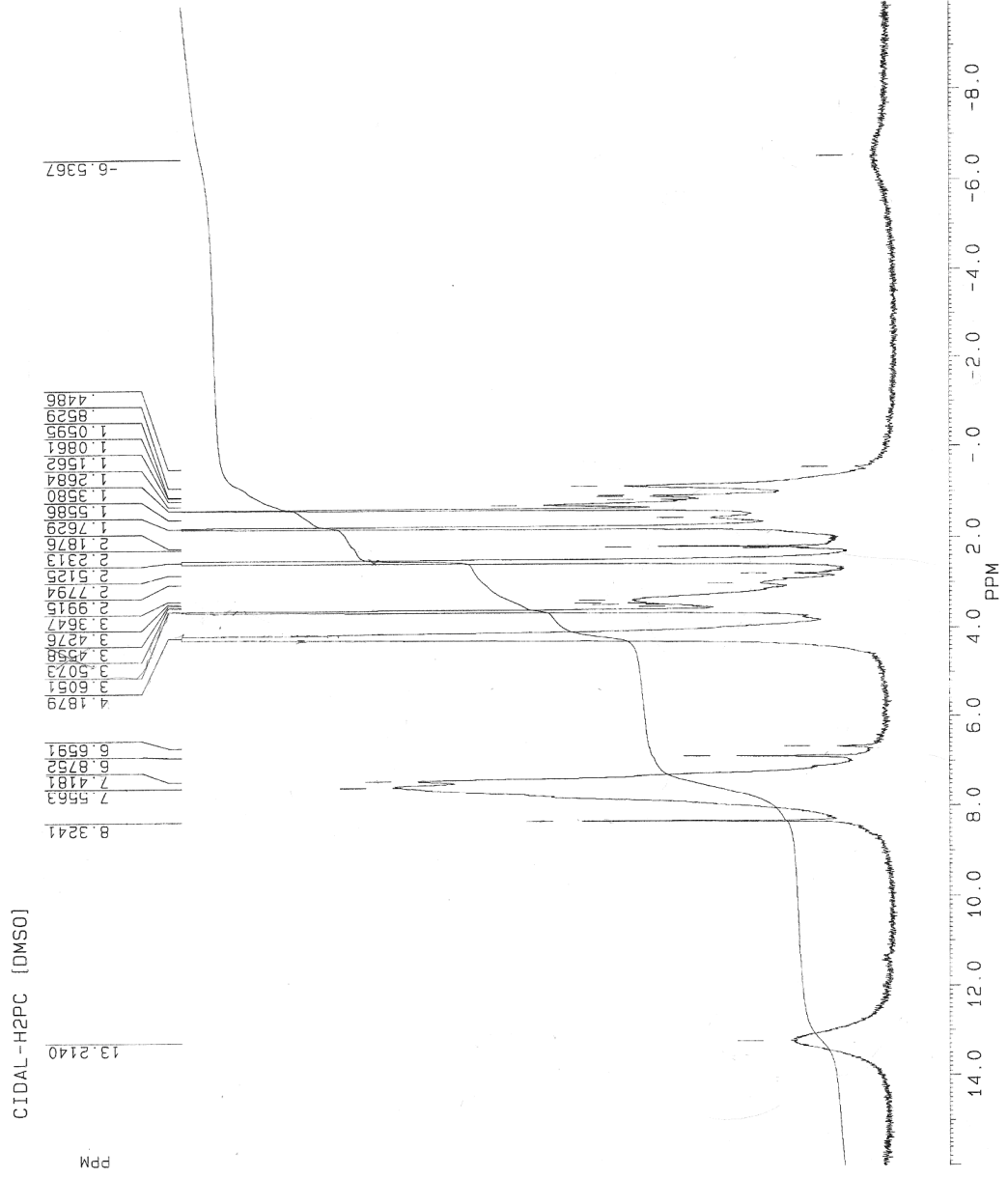


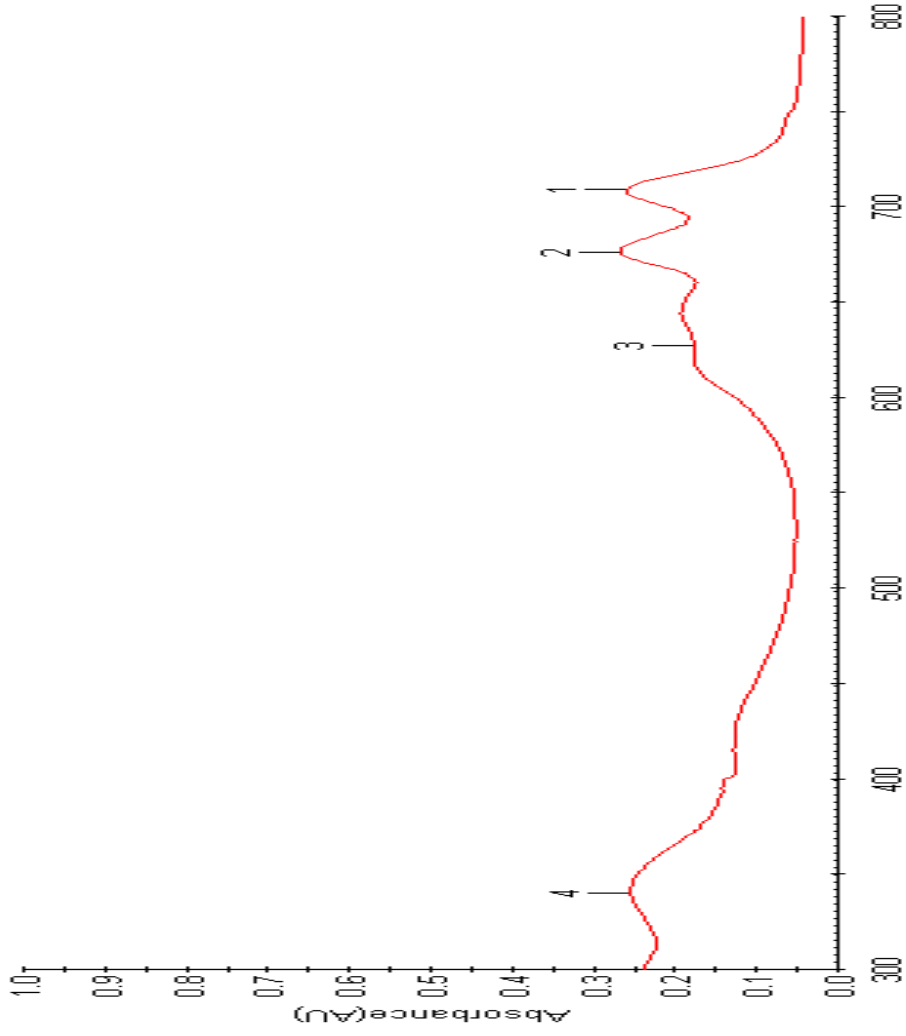
Şekil A. 5: 1 bileşiğinin Kütle spektrumu



Wavenumbers

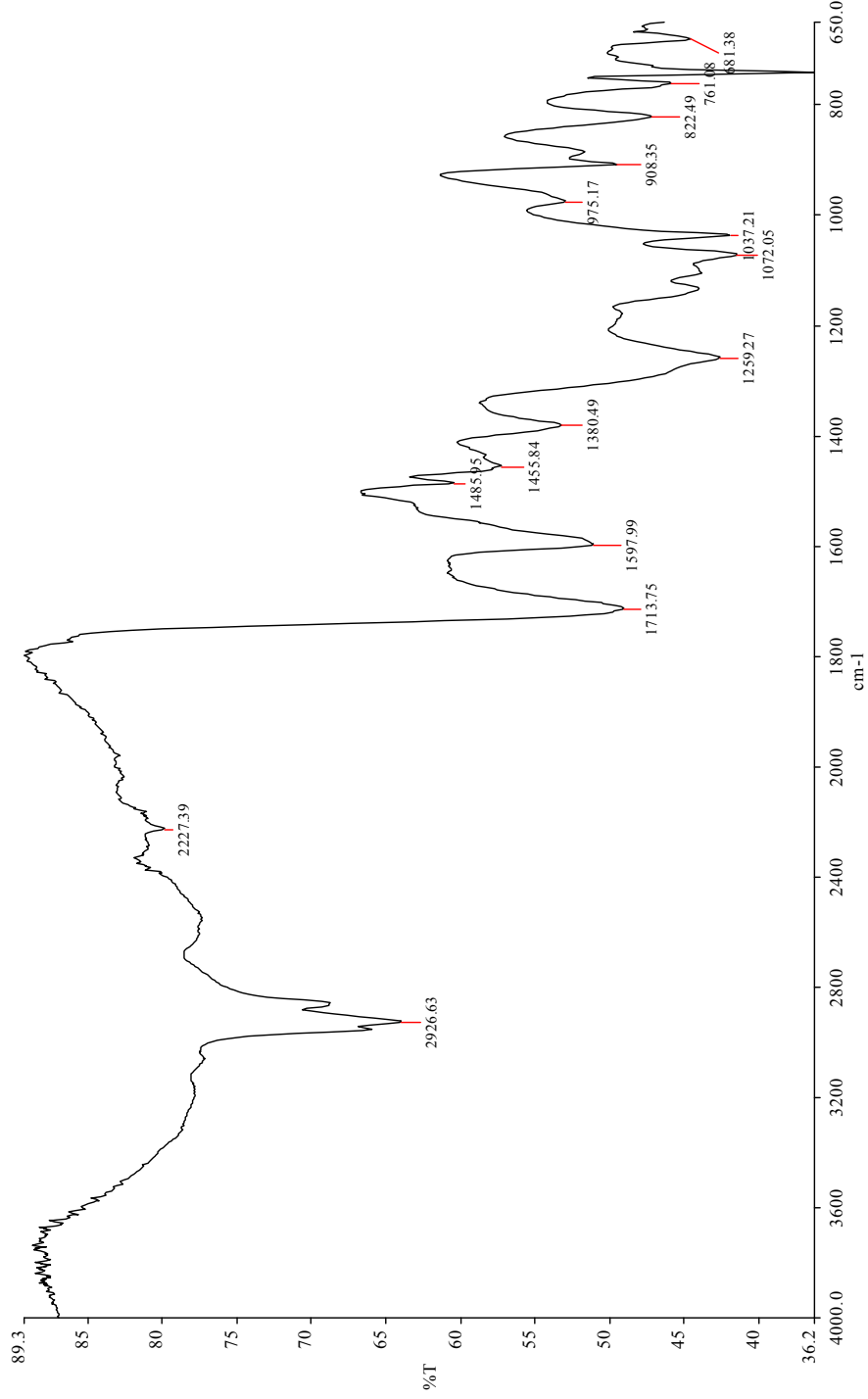
Şekil A. 6: 2 bileşiğinin IR spektrumu

Şekil A. 7: 2 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



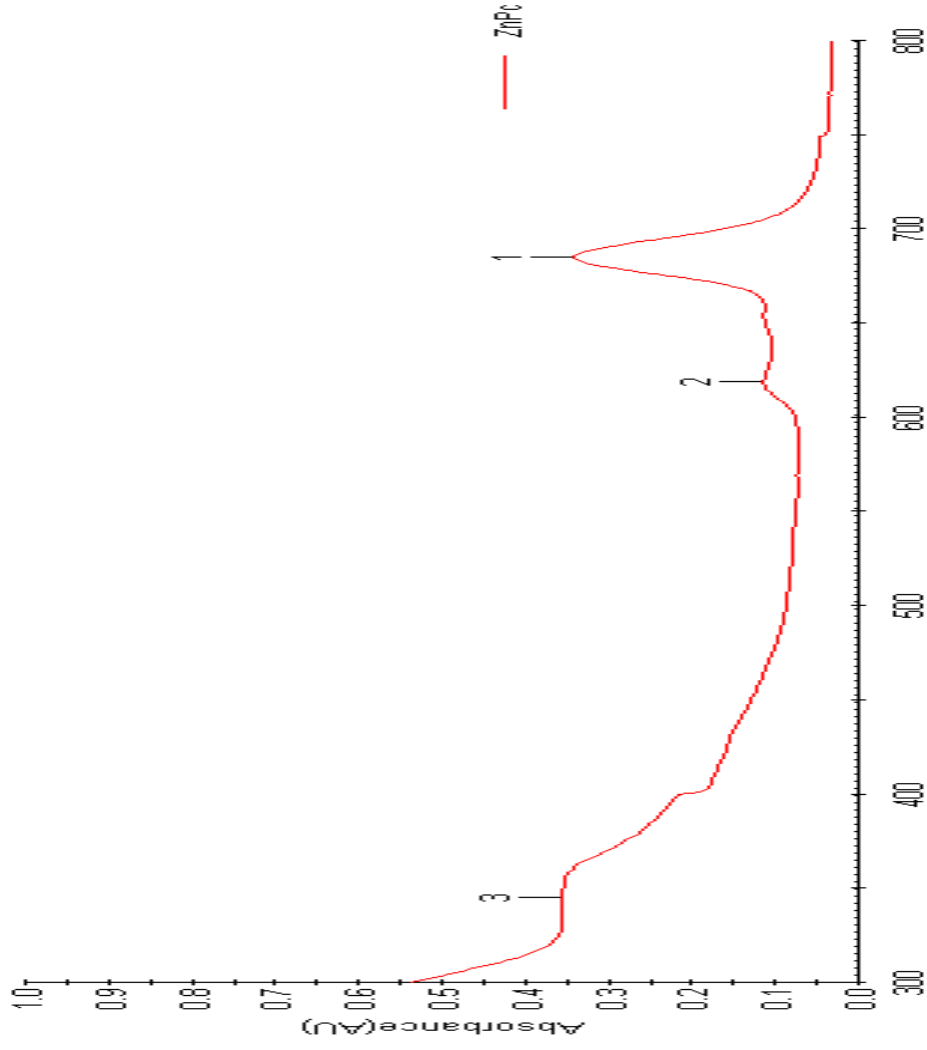
Wavelength (nm)

Şekil A. 8: 2 bileşiğinin UV-Vis spektrumu



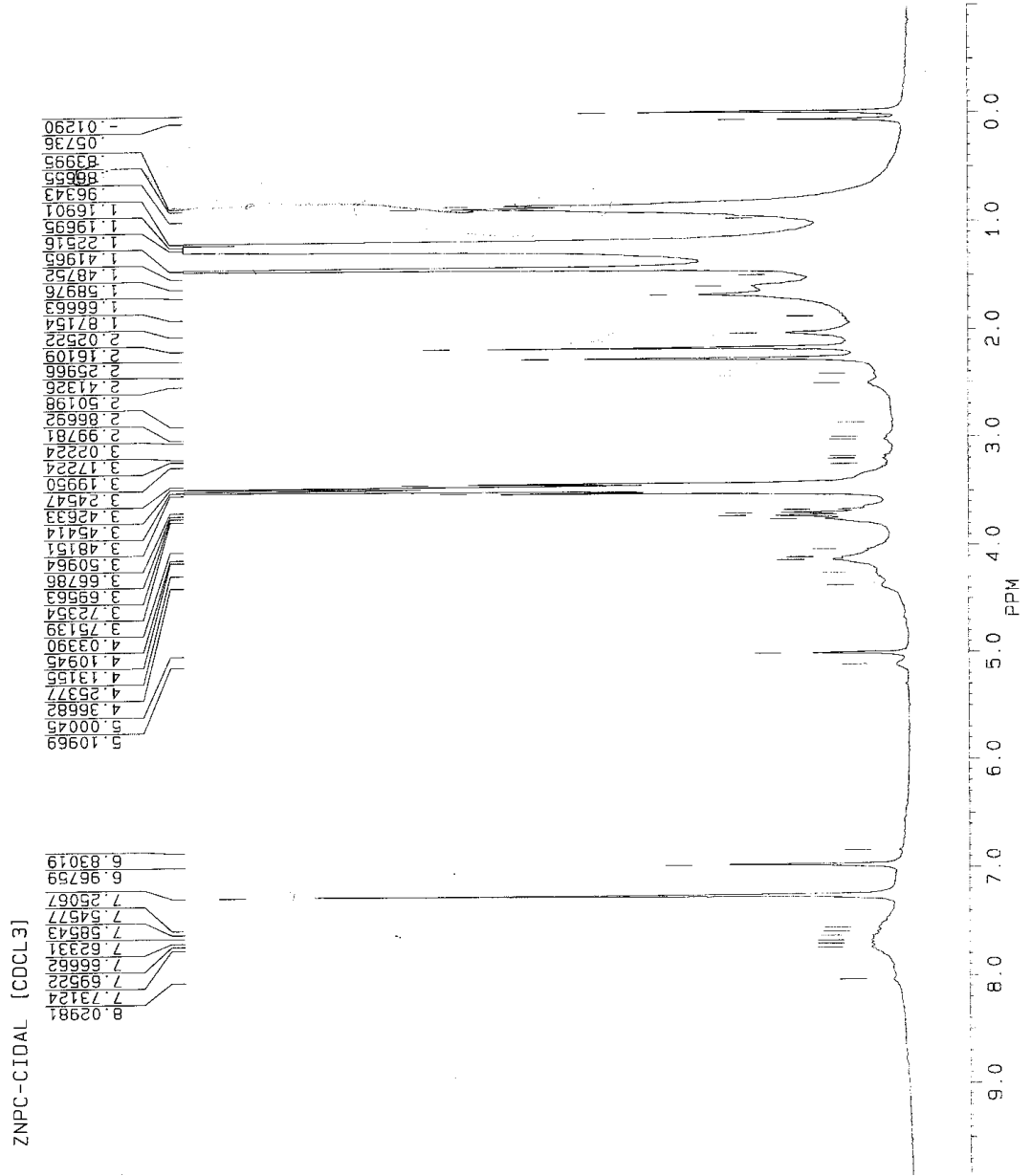
Wavenumbers

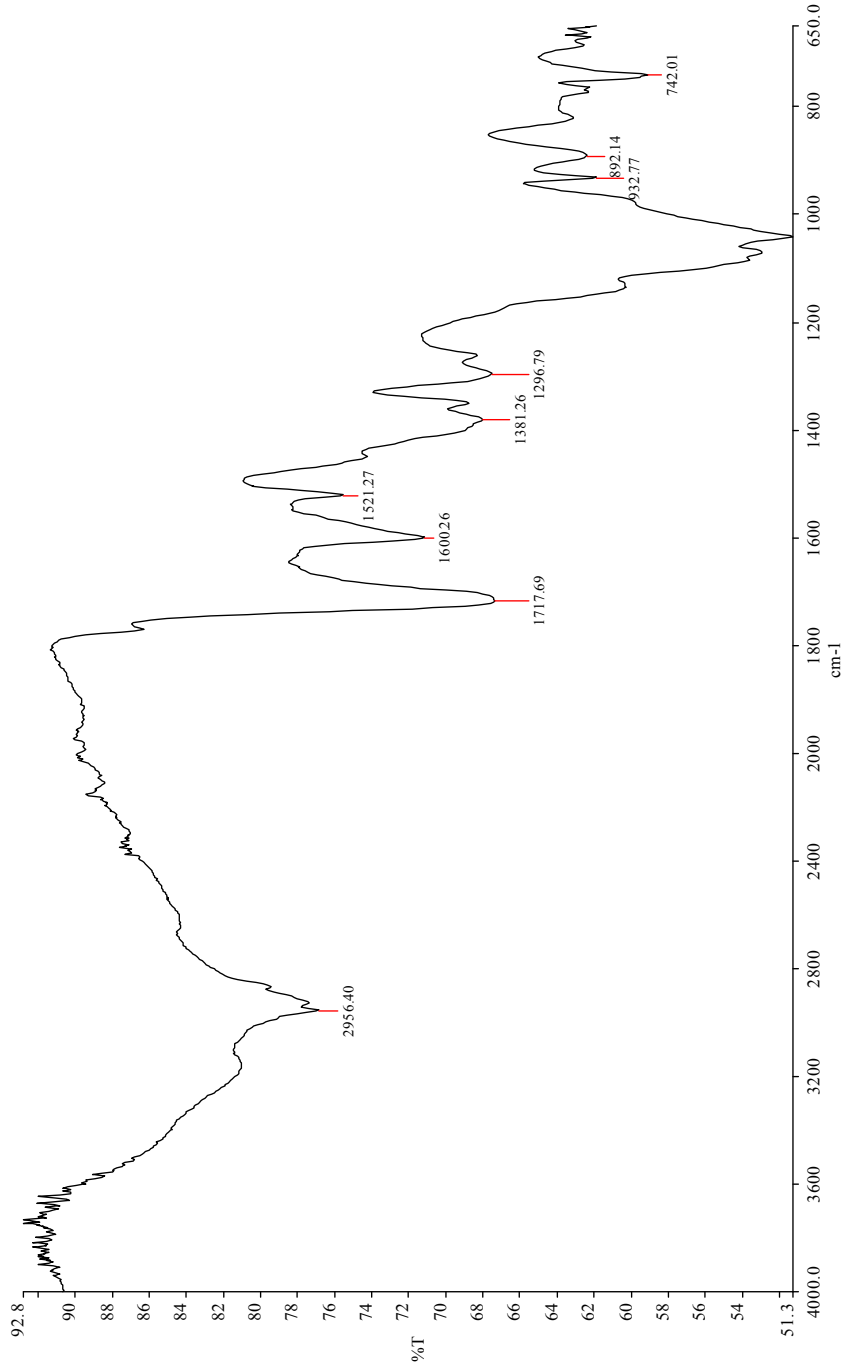
Şekil A. 9: 3 bileşiğinin IR spektrumu



Wavelength (nm)

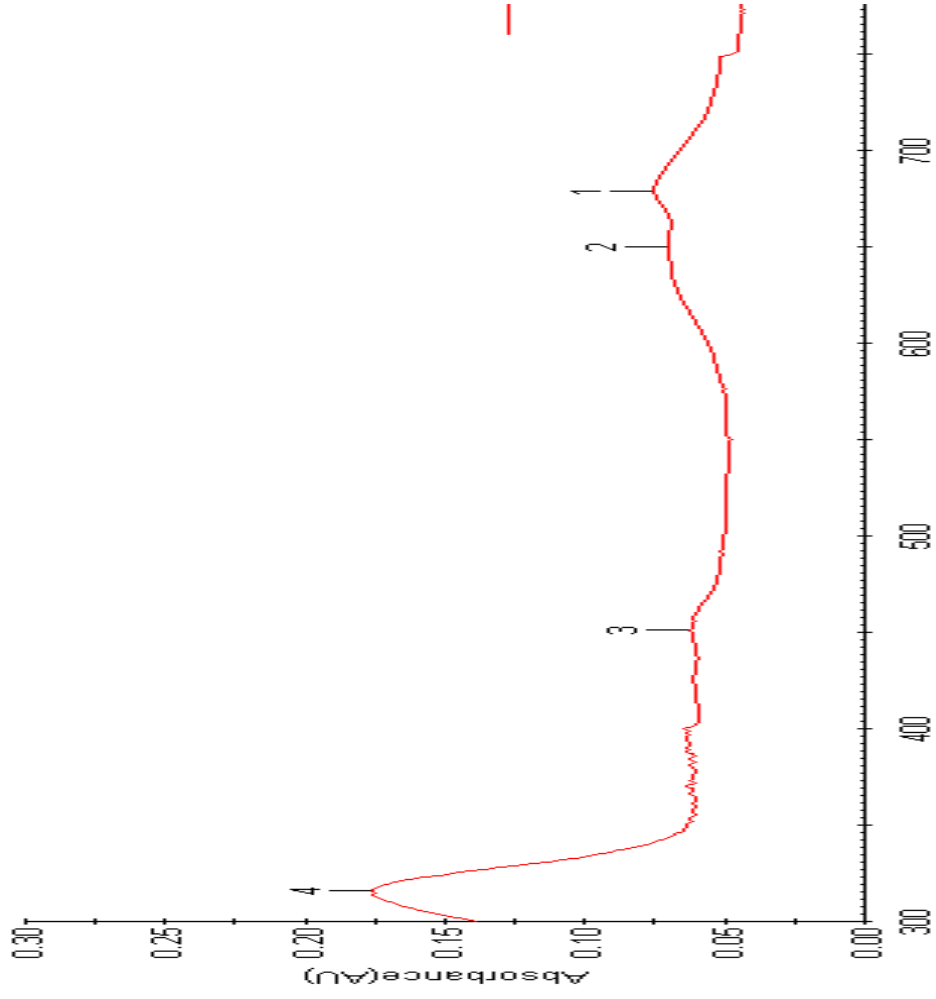
Şekil A. 10: 3 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

Şekil A. 11: 3 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



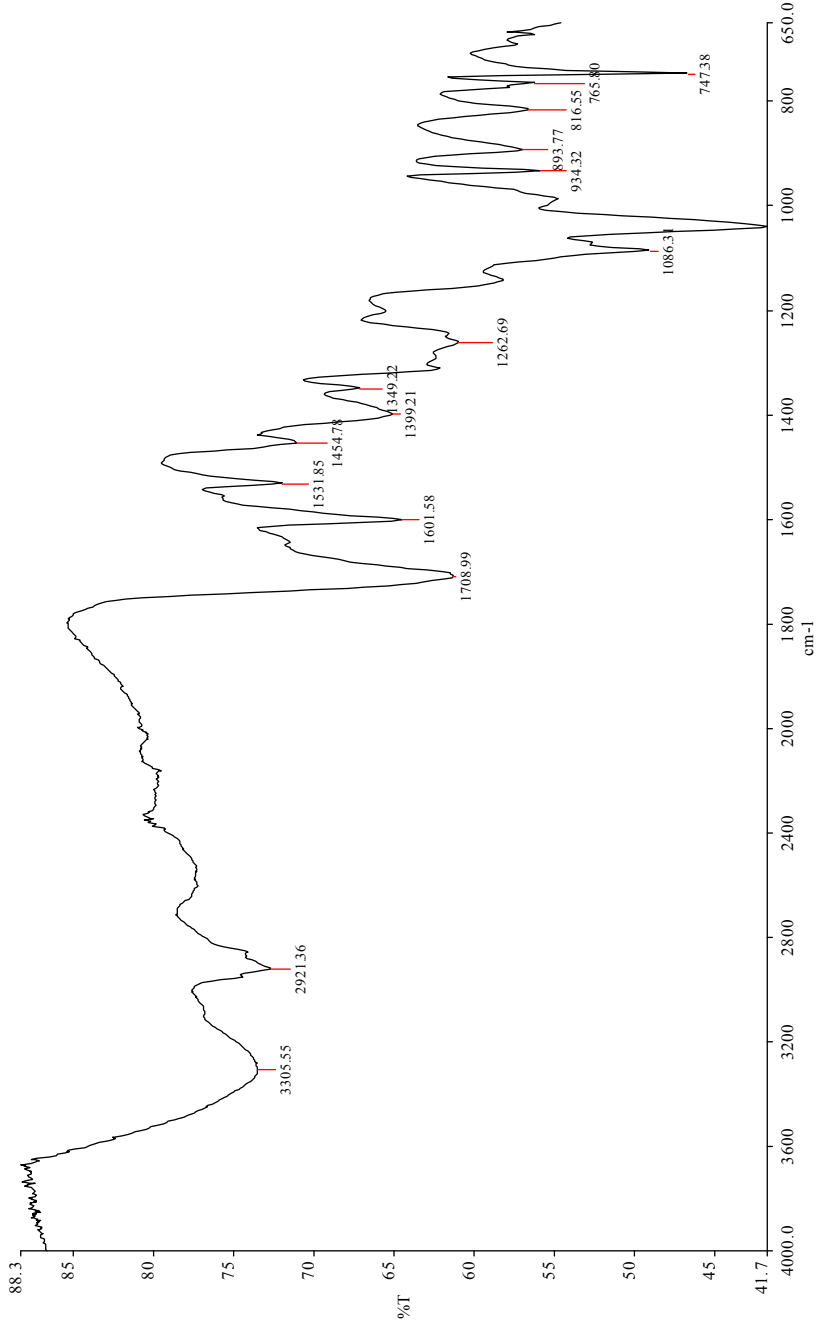
Wavenumbers

Şekil A. 12: 4 bileşiğinin IR spektrumu



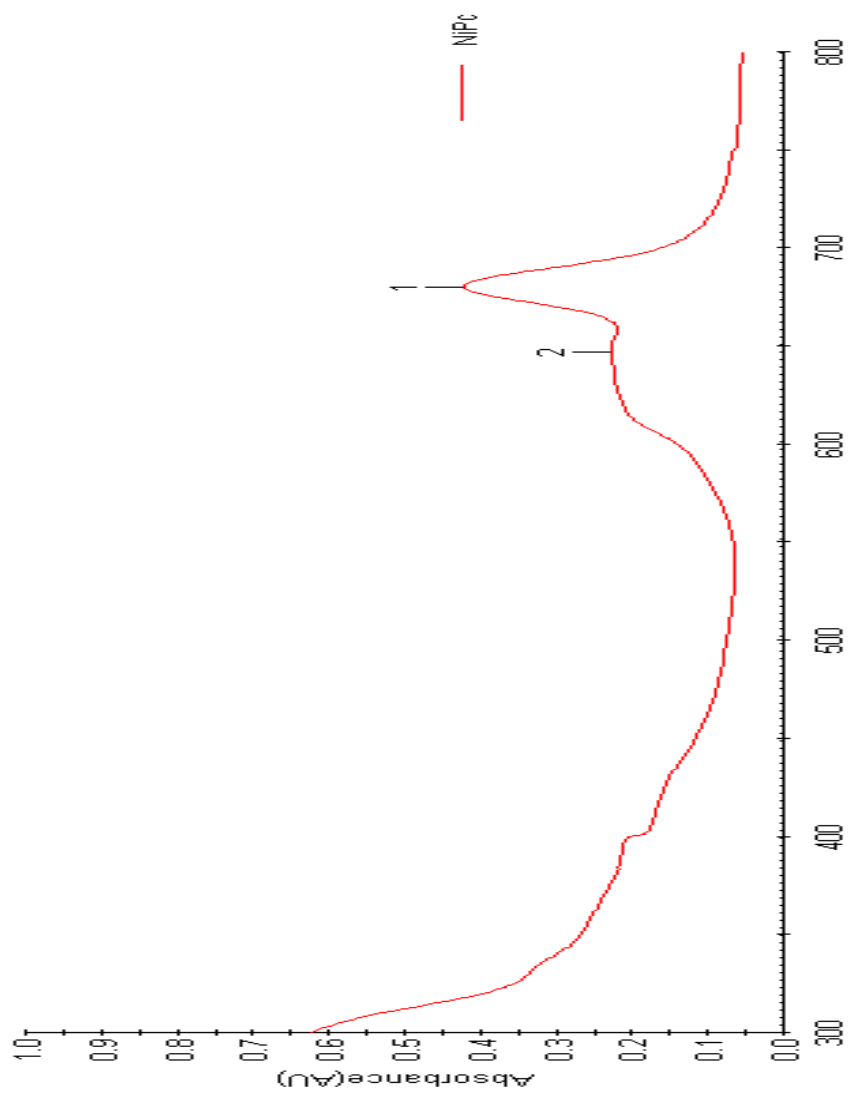
Wavelength (nm)

Şekil A. 13: 4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu



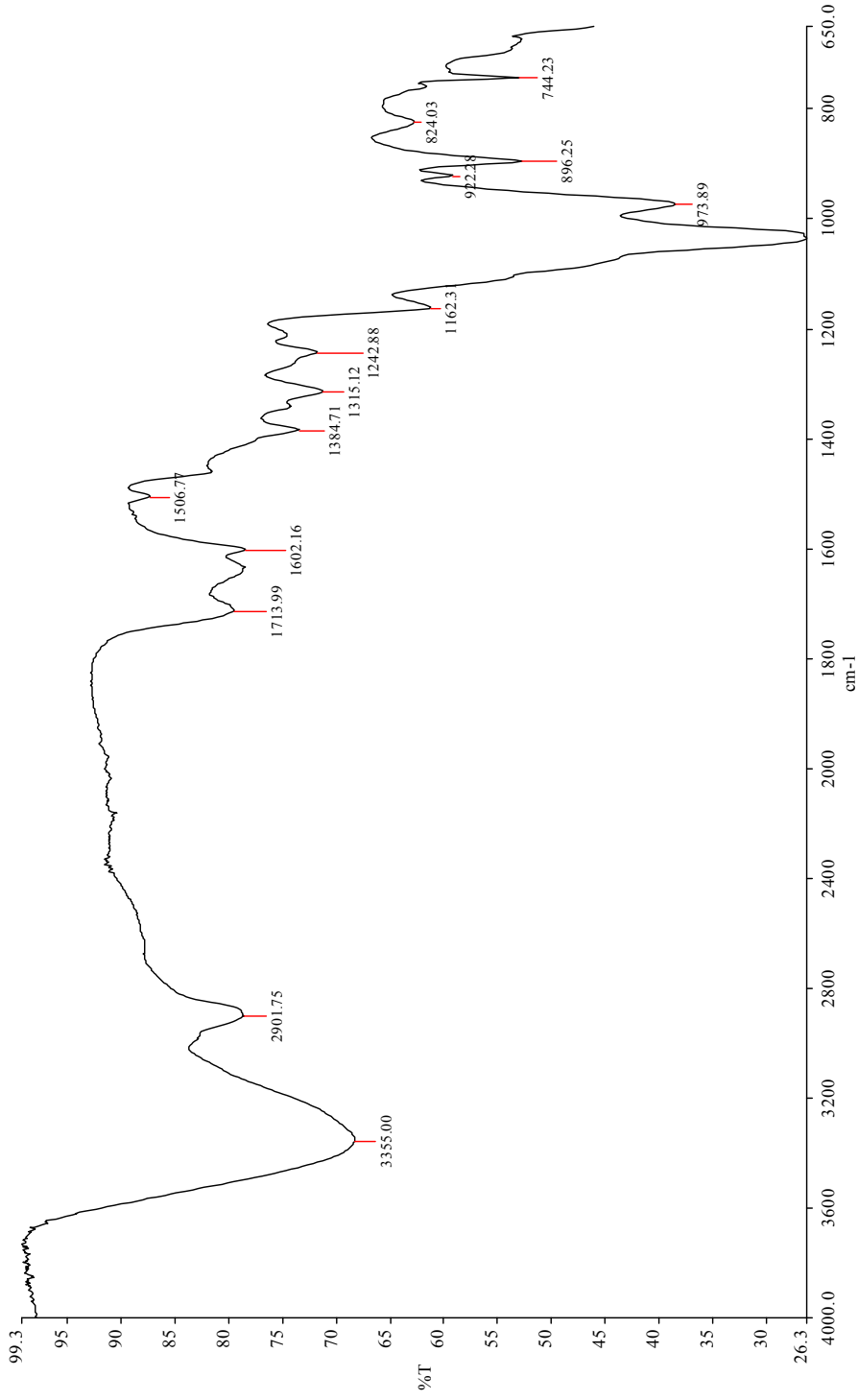
Wavenumbers

Şekil A. 14: 5 bileşiğinin IR spektrumu



Wavelength (nm)

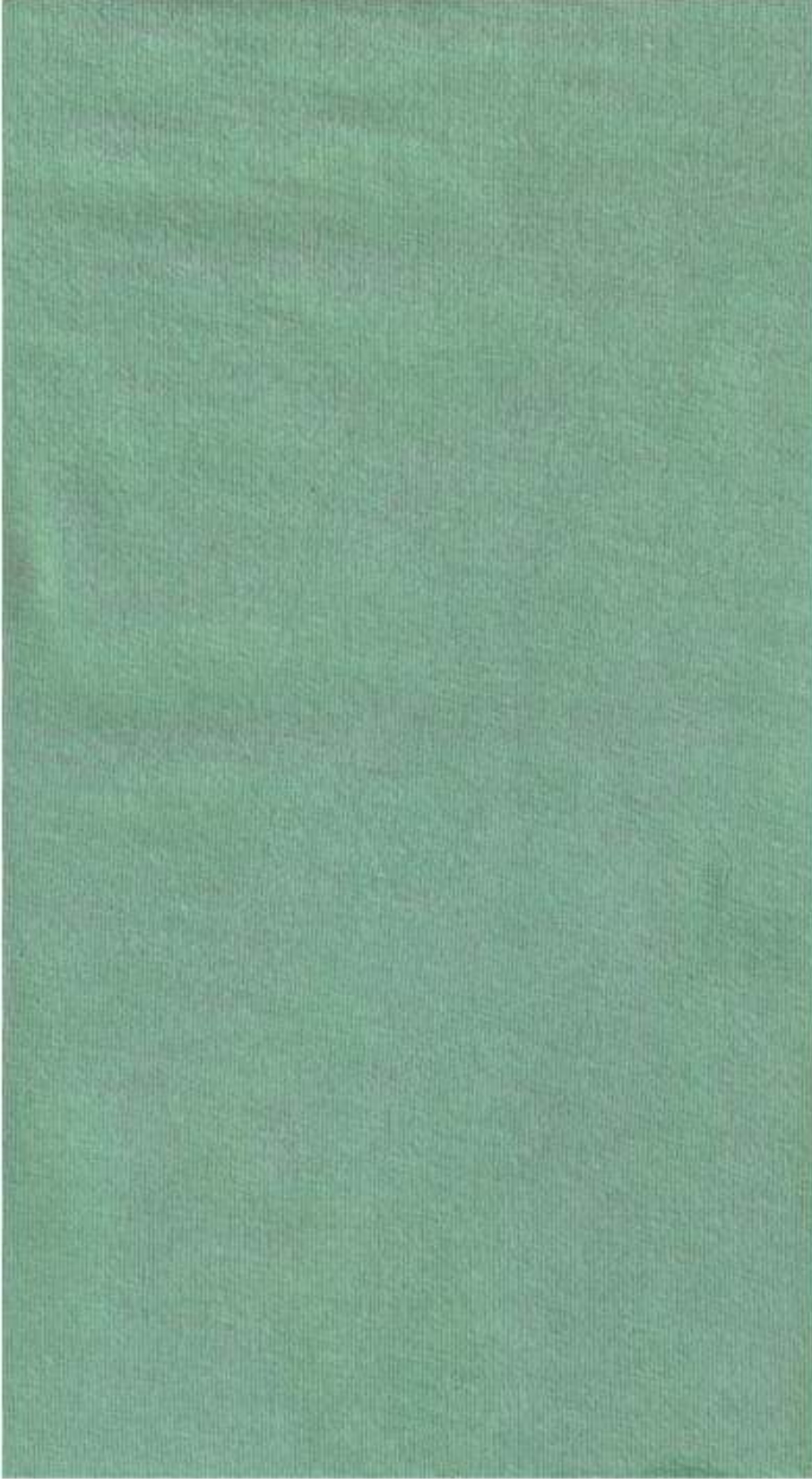
Şekil A. 15: 5 bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Wavenumbers

Şekil A. 16: 6 bileşiğinin IR spektrumu

EK A 17



Şekil A. 17: 4 bileşiminin boyama numunesi

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Cidal İLGÜN

Doğum Yeri ve Tarihi: Pertek – 01.01.1974

Adres: Kurtuluş İlköğretim Okulu Feriköy, Şişli-İSTANBUL

Öğrenim Bilgileri

Lisans Üniversite: Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Öğretmenliği, 1999.