

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ★FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

**YENİ SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

100698

DOKTORA TEZİ
Y.Kimyager Süleyman Gürsoy
(509940009012)

100698

EC YÜREKİ
DOKÜMANI
14.06.1999

Tezin Enstitüye Veriliş Tarihi :21 Nisan 1999
Tezin savunulduğu tarih :14 Haziran 1999

Tez danışmanı : Prof.Dr.Özer Bekaroğlu
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr.Ahmet Gül (İTÜ)
Prof.Dr.Çakıl Erk (İTÜ)
Prof.Dr.Ulvi Avcıata (YTÜ)
Doç.Dr.Bahri Ülküseven (İÜ)

HAZİRAN 1999

ÖNSÖZ

İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde çalışma hayatına başladığımdan itibaren gerekli imkanları sağlayan, önerileriyle yol gösteren tez yönetici hocam Sayın Prof.Dr.Özer BEKAROĞLU'na ;

Çalışmalarım sırasında bilgilerinden yararlandığım Sayın Prof.Dr.Ahmet GÜL, Sayın Prof.Dr.Ali İhsan OKUR, Sayın Doç.Dr. Makbule KOÇAK, Sayın Doç.Dr.Ali CİHAN ve tüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı elemanlarına ;

Beni yetiştiren ve her zaman yanımda olan aileme ;

Tezin yazımında büyük özveri gösteren eşim Sayın Fatma GÜRSOY'a teşekkür ederim.

İstanbul, 1999

Süleyman GÜRSOY

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 .Ftalosiyaninler	3
2.1.1. Ftalosiyaninlerin Keşfi ve Yapılarının Aydınlatılması	3
2.1.2. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması	5
2.1.3. Pc Molekülünün Fiziksel yapısı	5
2.1.4. Ftalosiyanin Sentezi	7
2.1.4.1. Sübstitüe Olmamış Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentezi	7
2.1.4.2. Metal İyonu İçeren Sübstitüe Olmamış Pc'ler (MPc)	8
2.1.4.3. Pc Sandviç Kompleksleri (MPc ₂)	10
2.1.4.4. Aksiyel Olarak Sübstitüe Ftalosiyaninler	10
2.1.4.5. Okso-Titanyum (IV) Pc ve İlgili Bileşikler	11
2.1.4.6. Aksiyel Olarak Sübstitüe SiPc, GePc ve SnPc	11
2.1.4.7. Tetra-Sübstitüe Ftalosiyaninler	13
2.1.4.8. Periferel okto(op)-Sübstitüe Ftalosiyaninler	15
2.1.4.9. Periferel Olmayan okta (onp)- Sübstitüe Pc'ler	17
2.1.4.10. Asimetrik Olarak Sübstitüe Ftalosiyaninler	18
2.1.4.11. Naftalosiyaninler (Npc'ler)	20
2.1.5. Makrosiklik Gruplar Taşıyan Pc'lerin Sentezi	20
2.1.5.1. O _n Makrosik Grup Taşıyan Pc'ler	20
2.1.5.2. Oksijen ve Kükürt Köprülü (On) Makrosiklik İçeren Ftalosiyaninler	22
2.1.5.3. (O _n N _n) Makrosiklikleri İçeren Ftalosiyaninler	24
2.1.5.4. (N _n) Makrosiklikleri İçeren Ftalosiyaninler	26
2.1.5.5. (S _n) Makrosikliklerini İçeren Ftalosiyaninler	27
2.1.5.6. (N _n) ve (O _n) Makrosikliklerinin Herikiside İçeren Ftalosiyaninler	28
2.1.5.7. Makrosik Gruplar Taşıyan Polimerik Ftalosiyaninler	29
2.1.5.8. Makrosiklik Gruplar İçeren Asimetrik Ftalosiyaninler	31
2.1.6. Ftalosiyanin Saflaştırma Yöntemleri	32
2.1.7. Ftalosiyaninlerin Reaksiyon Mekanizmaları	33
2.1.8. Ftalosiyanin Malzemelerinin Çeşitli Özellikleri ve Kullanımları	37
2.1.8.1. Heterojen Katalizler	37
2.1.8.2. Suyun ve Oksijenin İndirgenmesi	37
2.1.8.3. Diğer Pc Katalitik Prosesler	38
2.1.8.4. Pc Homojen Katalizlerinden Beklentiler	39
2.1.8.5. Adsorpsiyon Özellikleri	39

2.1.8.6. Manyetik Özellikleri	39
2.1.8.7. Nükleer Kimyada Uygulamaları	40
2.1.9. Ftalosiyanınların Sıvı Kristal Özellikleri	40
2.1.9.1. Polimerik Olmayan Ftalosiyanın Sıvı Kristalleri	41
2.1.9.2. Termotropik Düşük Molekül Ağırlıklı Sıvı Kristaller	41
2.1.9.3. Liyotropik Düşük Molekül Ağırlıklı Sıvı Kristaller	43
2.1.10. Ftalosiyanınların Elektrokromizm Özellikleri	43
2.1.11. Metal Ftalosiyanınların Elektronik Yapısı	45
2.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	47
3. KULLANILAN MADDE ve ALETLER	49
3.1. Maddeler	49
3.2. Aletler	49
4. DENEYSEL KISIM	50
4.1. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi	50
4.1.1. 5,6-Dikloro-1,3-İzobenzofurandion	50
4.1.2. 5,6-Dikloro-1H-İzoindol-1,3(2H)-dion	50
4.1.3. 4,5-Dikloro-1,2-benzen dikarboksamid	50
4.1.4. 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen	51
4.1.5. 1,2-Bis (hidroksietilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen	51
4.1.6. 1,2-Di(hekziltiyo)-4,5-disiyanobenzen (1)	52
4.1.7. 1,2-Bis (2-asetiloksietilmerkapt)- 4,5-disiyanobenzen (2)	52
4.1.8. [Asimetrik Ftalosiyanınato] Zn(II) (3)	53
4.1.9. 1,2-Bis (hidroksietoksibenzen)	54
4.1.10. 1,2-Bis (2-kloroetoksibenzen)	54
4.1.11. 1,2-Bis (2-kloroetoksi)-4,5-dibromobenzen	54
4.1.12. 1,2-Bis (2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen	55
4.1.13. Dioksaditiya Makrosiklik Sentezi (4)	55
4.1.14. Dioksaditiya Makrosiklik Sentezi (5)	56
4.1.15. (Tetrakis-Makrosiklik-Ftalosiyanınato) Zn (II) (6)	56
4.1.16. (Tetrakis-Makrosiklik-Ftalosiyanınato) Co (II) (7)	56
4.1.17. Lutesyum Bis (Ftalosiyanın) (8)	58
5. SONUÇLAR VE YORUMLAR	59
5.1. 1,2-Bis(2-asetiloksietilmerkapt)4,5-disiyanobenzen (2)	59
5.2. [Asimetrik Ftalosiyanınato]Zn(II) (3)	60
5.3. Dioksaditiya Makrosikliği (4)	61
5.4. Dioksaditiya Makrosikliği (5)	61
5.5. Çinko (II) Ftalosiyanın (6)	62
5.6. Kobalt (II) Ftalosiyanın (7)	62
5.7. Lutesyum Bis(ftalosiyanın) (8)	62
5.8. Ftalosiyanınların (3,7 ve 8) UV-VIS Spektrumları	63
KAYNAKLAR	64
EKLER	74
ÖZGEÇMİŞ	93

KISALTMALAR

Pc	: Ftalosiyenin
MPc	: Metal ftalosiyenin
H₂Pc	: Serbest ftalosiyenin
LuPc₂	: Lutesyum bis(ftalosiyenin)
H₂Pc-t-tb	: Metalsiz tetra-tersiyer-butil ftaosiyenin
HREM	: Yüksek ayırmalı elektron mikroskobu
LEED	: Düşük enerji elektron difraksiyonu
DBU	: 1.8-diazabicyclo [4.3.0]non-5-en
EPR	: Elektron paramanyetik rezonans
ESR	: Elektron spin rezonans
MPc₂	: Ftalosiyenin sandviç kompleksi
Li₂Pc	: Dilityum ftalosiyenin
MPc-op-Cn	: Periferal okta-alkil-sübstittüe ftalosiyeninler
LB	: Langmuir-Blodgett film
CPc	: Crown-eter ftalosiyenin
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMF	: Dimetilformamid
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
GPc	: Gel geçirgen kromatografisi
DBN	: 1.5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-en(pyrrolidiino)[1.2:a]1,4,5,6 tetrahydropyrimidine.
HOPC	: Oldukça yönelmiş pirolitik grafit
EDTA	: Etilendiamintetraasetikasit
FAB	: Fast atom borbardment
g	: Spektroskopik yarılmı faktörü
G	: Manyetik alan
ΔH	: Çizgi genişliği
IR	: Infra-red
MS	: Kütle spektroskopisi
NMR	: Nükleer magnetik rezonans
THF	: Tetrahidrofuran
UV-VIS	: Ultraviyole/Visible
μ_{eff}	: Efektif manyetik moment.

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Ftalosiyanin molekülünün yapısı	4
Şekil 2.2 : Porfirin molekülünün yapısı	5
Şekil 2.3 : Ftalosiyanin alt-moleküler-ayırma resimleri	7
Şekil 2.4 : Sübstitüe olmamış metalsiz ftalosiyanin sentezi	8
Şekil 2.5 : Sübstitüe olmamış MPc sentezi	9
Şekil 2.6 : Lantanit metal sandviç komplekslerinin yapısı	10
Şekil 2.7 : Aksiyel olarak sübstitüe SiPc'lerin sentezi	12
Şekil 2.8 : Tetra-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi	13
Şekil 2.9 : Tetra-sübstitüe ftalosiyaninlerin dört yapısal izomeri	14
Şekil 2.10 : 4-nitroftalonitril kullanarak tetra-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi	15
Şekil 2.11 : Ftalik anhidrit yoluyla tetra-sübstitüe MPc'lerin Sentezi	15
Şekil 2.12 : 15-crown-5 sübstitüe'li ftalosiyaninlerin sentezi	16
Şekil 2.13 : Okta-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi	17
Şekil 2.14 : Okta-siyano ftalosiyanin sentezi	17
Şekil 2.15 : Periferol olmayan okta-sübstitüe ftalosiyaninlerin Sentezi	18
Şekil 2.16 : Periferol olmayan okta-alkoksi-sübstitüe ftalosiyaninler ve naftalosiyaninler sentezi	18
Şekil 2.17 : LB tekniği için özel olarak dizayn edilmiş asimetric ftalosiyanin türevlerinin molekül yapısı	19
Şekil 2.18 : Karışık ftalonitrillerin siklotetramerizasyonu ile asimetric olarak sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi	19
Şekil 2.19 : Naftalosiyaninlerin sentezi	20
Şekil 2.20 : Benzo-15-crown-5 içeren metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin sentezi	21
Şekil 2.21 : Crown-eter sübstitüe 4-A grubu ftalosiyaninlerin sentez şeması	21
Şekil 2.22 : Dört esnek -CH ₂ -O- köprüsü üzerinden crown-eter sübstitüe ftalosiyaninler	22
Şekil 2.23 : Sekiz esnek -CH ₂ -O- köprüsü üzerinden crown-eter sübstitüe bakır ftalosiyanin	23
Şekil 2.24 : Dört S köprüsü üzerinden crown-eter sübstitüe Ftalosiyaninler	23
Şekil 2.25 : Dört tane 16-üyeli diazadioksa-makrosiklik gruplar içeren bakır ftalosiyanin	24
Şekil 2.26 : Diazatrioksa halkaları ile sübstitüe ftalosiyaninler	25
Şekil 2.27 : N-asetil Pc ₂ Lu ve N-kuaternize Pc ₂ Lu	25
Şekil 2.28 : Dört tane 14-üyeli tetraaza- makrosiklik içeren ftalosiyaninler	26

Şekil 2.29	: Dört tane 15-üyelı tetraaza- makrosiklik içeren Ftalosıyanınler	27
Şekil 2.30	: Tetratiya süstitüe ftalosıyanınler	28
Şekil 2.31	: Herbiri 15-crown-5 ünitesine bağlanmış 4-tane 14-üyelı tetraaza makrosiklik içeren ftalosıyanınler	29
Şekil 2.32	: Crown-eter içeren polimerik ftalosıyanınler	30
Şekil 2.33	: Monoazacrown-eter içeren polimerik ftalosıyanınler	31
Şekil 2.34	: 15-crown-5 ve monoaza-15-crown-5 içeren asimetrik ftalosıyanınler	32
Şekil 2.35	: Ftalosıyanın oluşumunda bir ara ürün	33
Şekil 2.36	: Ftalosıyanın sentezinde oluşan ara ürünler	34
Şekil 2.37	: Ftalosıyanınlerde halka oluşum mekanizması	34
Şekil 2.38	: Metal ftalosıyanın sentezinde izole edilebilen bazı stabil ara ürünler	35
Şekil 2.39	: 2,9,17,24-tetra-t-butıl çinko(II) ftalosıyanın oluşum mekanizması	35
Şekil 2.40	: Ftalonitrilden alkoksit anyonu varlığında H ₂ Pc sentezi	36
Şekil 2.41	: Ftalonitrilden DBU varlığında H ₂ Pc oluşumu	36
Şekil 2.42	: Uzun periferel süstitüentler içeren Ftalosıyanınler	41
Şekil 2.43	: Termotropik sıvı-kristal özellik gösteren süstitüe ftalosıyanınler	42
Şekil 4.1	: Asimetrik olarak süstitüe Zn(II) ftalosıyanın	53
Şekil 4.2	: Dioksaditiya-makrohalkaları içeren ftalosıyanınler	57
Şekil 4.3	: Lutesyum bis(ftalosıyanın)	58

YENİ SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Makrosiklik ligandlar içeren koordinasyon bileşikleri bu yüzyılın başından beri bilinmektedirler; ancak, son zamanlara kadar bu bileşiklerin sayısı ve çeşidi sınırlı idi. Porfirin, korrin ve ftalosiyanin kompleksleri doğal olarak bulunan hem, stokrom ve klorofille ilgili oldukları ve pigment ve boya olarak potansiyel bir kullanıma sahip olduklarından dolayı incelenmişlerdir.

Ftalosiyanin ilk defa bazı orto -(1,2)-disübstitüe benzen türevlerinin kimyasal dönüşümünde oldukça renkli bir yan ürün olarak gözlenmiştir. Braun ve Therniac asetik asit ve ftalonitrilden orto-siyano benzamid hazırlanması sırasında koyu çözünmeyen bir madde gözlemlemişlerdir.

Benzer olarak, de Diesback ve von Der Weid orto-dibromobenzen ile bakır siyanürün riflaks sıcaklığındaki piridin içerisindeki reaksiyonu sırasında %23 verimle oldukça kararlı mavi bir madde elde etmişlerdir. Bu yan ürünler sırasıyla serbest ve bakır ftalosiyanin olarak yorumlamışlardır. Bu ftalosiyaninlerin yapısı çeyrek yüzyıl sonra Robertson'un X-ışını difraksiyonu analizi ve Linstead'in kapsamlı araştırmalarıyla belirlenmiştir, bundan sonra periyodik cetvelin hemen hemen tüm metal iyonlarını kullanarak çok sayıda metal ftalosiyanin hazırlanmıştır.

Son zamanlarda fotokopi makinelerinde fotoiletken madde olarak, kimyasal sensörlerde hassas element olarak, elektrokromik display aygıtı olarak, kanserin tedavisinde fotodinamik maddeler olarak ve diğer tıbbi uygulamalarda kullanılmışlardır. Ayrıca optiksel bilgisayarlarda okuma-yazma diski ve ilgili bilgi depolama sistemlerinde, lazer boyaları olarak, sıvı kristallerin renkli display uygulamalarında, fotovoltanik hücre elementlerinde, sülfür akışlarının kontrolünde kataliz olarak, doymuş hidrokarbonların düşük sıcaklıkta oksidasyonunda, benzinin oktan oranının yükseltilmesinde kullanılırlar. Teknolojinin bir çok alanındaki bu potansiyel kullanımları muhtemelen etkili bir şekilde artacaktır.

Ftalosiyaninler, metalftalosiyaninler ve periferik olarak okta ve hekzadeka sübstitüe ftalosiyaninler normal olarak uygun ftalonitril veya diiminoizoindolinlerden başlanarak sentezlenirler. Tetra ve simetrik olarak okta sübstitüe türevleri non-lineer optikte, Langmuir-Blodgett(LB) filmler olarak ve de organik yarı iletkenler olarak kullanılırlar.

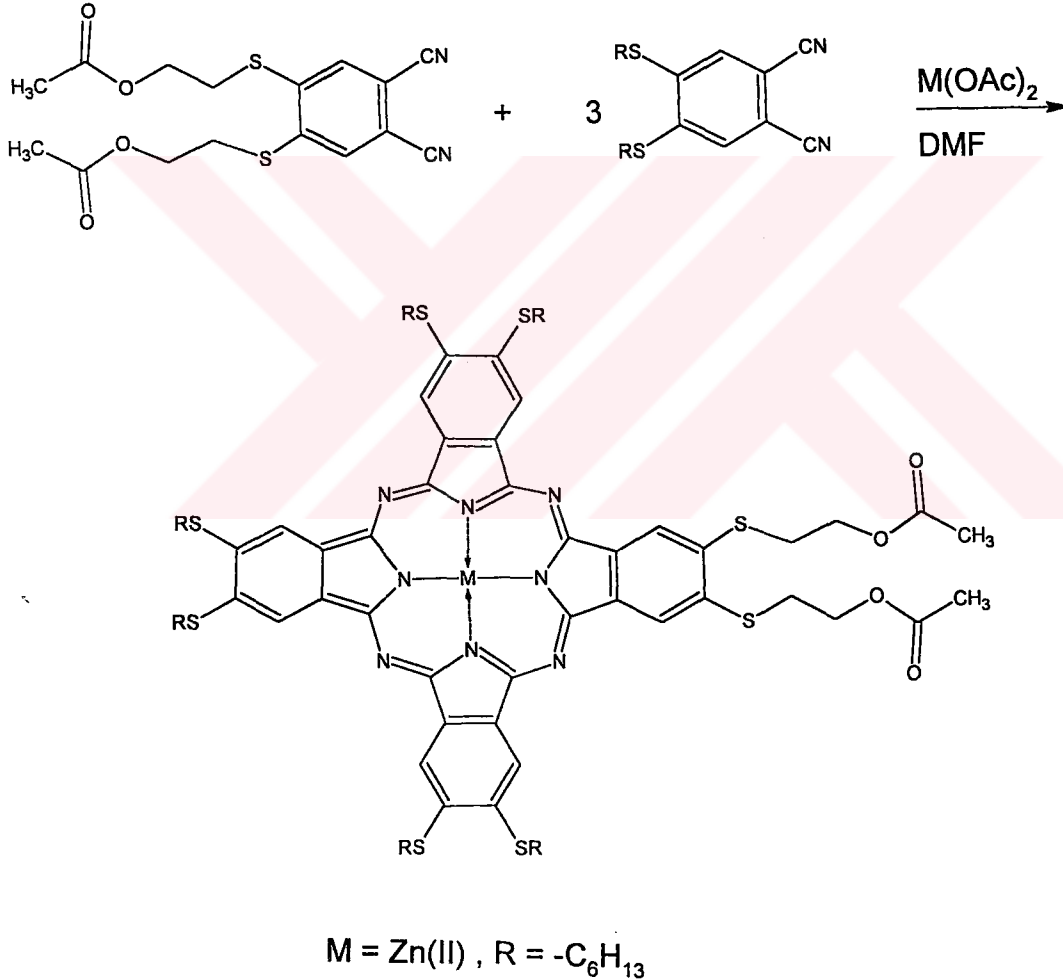
Oktasübstitüe sistemlere karşıt olarak tetrasübstitüe ftalosiyaninler mono sübstitüe ftalonitril veya türevlerinden yola çıkılarak dört yapısal isomerin istatistik karışımı olarak elde edilirler. Saf izomerlerin elde edilmesi için prensip olarak iki yöntem mümkündür: İstatistik karışımın kromotografik olarak ayrılması ve tek izomerin seçici olarak sentezi.

Son birkaç yıldır diğer bir sübstitüe ftalosiyanin türü ilgi çekmiştir: farklı tür isoindolin üniteleri içeren asimetrik olarak sübstitüe ftalosiyaninler. Bu bileşikler non-lineer optikte bile ilginç özellikler göstermekte ve LB filmleri için önemli

ftalosiyaninlerin sentezi ve saflaştırılması sentez kimyacıları için hala bir problem olarak durmaktadır. Şimdiye kadar değişik gruplar tarafından geliştirilmiş üç sentez yöntemi vardır: polimer destekli yöntem, subftalosiyanin yöntemi ve istatistik kondenzasyon yöntemi. Sonuncu yöntem iyi geliştirilmiş kromatografik teknikler ve de belirli yapıda başlangıç maddelerini gerektirmektedir.

Bu çalışmanın ilk kısmında, iki asetiloksietiltiyo ve altı alkiltiyo grubu içeren asimetrik olarak süstitüe çinko ftalosiyanin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır.

Asimetrik çinko ftalosiyanin **3**, 1,2-di(hekziltiyo)-4,5-disiyanobenzen **1** (3mmol) ve 1,2 -bis(2-asetiloksietilmerkpto)-4,5-disiyanobenzen **2** (1mmol)'in DMF içerisinde 170-180°C 'de susuz çinko asetat varlığında istatistik kondenzasyon yoluyla elde edilmiştir (Şema 1). Bu ftalosiyanin bileşiği diğer ftalosiyaninlerden mobil faz olarak önce CCl₄ / THF ve sonra kloroform kullanarak silikajel kolon 'dan ayrılmıştır. Yeni sentez edilen ftalosiyanin kloroform, diklormetan, THF, DMSO, DMF gibi organik solventlerde çözünmektedir. Yeni çinko ftalosiyanin üzerinde yapılan spektral incelemeler ileri sürülen yapıyı doğrulamaktadır.

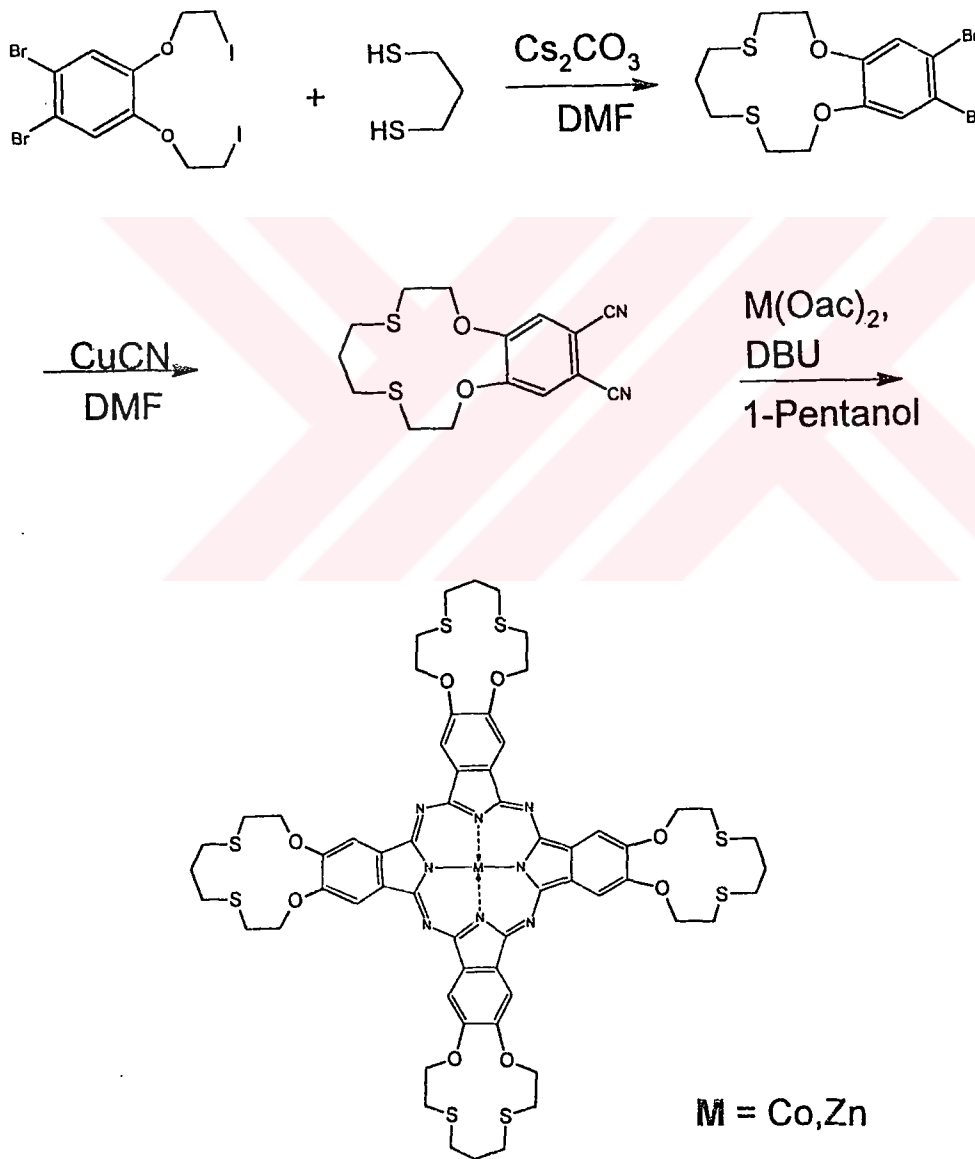


Şema 1 : Asimetrik olarak süstitüe yeni Zn(II) ftalosiyanin sentezi.

Siyano türevinden ftalosiyanin oluşumunu belirleyen özellik IR spektrumunda keskin CN titreşim bandının kaybolmasıdır. Elementel analiz sonuçları hesaplanan değerler ile uygunluk içindedir. **3** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu beklenen yapı için karakteristik kimyasal kaymaları vermiştir. FAB mass spektrumu m/z =1510 mol

pikini vermiştir. Asimetrik çinko ftalosiyanin UV-görünür bölgede karakteristik Q bandı absorpsiyonu 709 nm'de ve B bandı 364 nm'de çıkmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında 13-üyeli simetrik dioksaditiya makrosikliği ve bundan yola çıkılarak Co ve Zn ftalosiyaninler sentez edilmiştir. 1,2-bis(2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen ve 1,3-propanditiol'den yola çıkılarak yeni ftalosiyaninlerin sentezi yöntemi Şema 2'de gösterilmektedir. 1,2-bis(2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen 1,3-propanditiol ile DMF içerisinde sezyum karbonat bazı varlığında reaksiyona sokularak 13-üyeli simetrik dioksaditiya makrosikliği 4 elde edilmiştir. Bu iki fonksiyonel maddeler arasındaki halka kaynatma reaksiyonunun verimi oldukça yüksektir. Tabiki, 1:1 kondenzasyonu geliştirmek için iki başlatıcının ekivalent miktarda kullanılması gerekir. 4 bileşiği bütün çalışmalara rağmen Cu(II) ftalosiyanine dönüştürülemedi. 4 bileşiğinin Rosenmund von Braun reaksiyonu ile DMF içerisinde yüksek sıcaklıkta bakır siyanür ile 12 saat muamele edilmesi ile siyano türevi 5'e dönüştürülmesi başarılmıştır.



Şema 2 : Periferal olarak dört tane 13-üyeli dioksaditiya makrosikliği ile süstitüe yeni ftalosiyaninlerin sentezi.

4 bileşiğinin 5'e dönüştüğü IR spektrumunda 640 cm^{-1} 'de aromatik brom bandının kaybolması ve 2238 cm^{-1} yeni CN bandının görülmesiyle açık bir şekilde ispat edilir. Spektrumun kalan kısmı 4 bileşiğinin spektrumuna oldukça benzerdir. 4 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda, beklendiği gibi aromatik protonlar 7.09 ppm'de singlet ve alifatik protonlar 4.16-2.19 ppm ppm'de üç triplet ve bir pentet olarak görülmüştürler. 4'ün ^{13}C -NMR spektrumunda beklendiği gibi aromatik protonlar 148.16-114.8 ppm arasında üç farklı sinyal olarak görülür. Alifatik karbon atomları simetrik yapının sonucu olarak 70.13 ve 30.53 ppm arasında dört farklı sinyal verirler. 5 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu 4 bileşiğinkine oldukça benzerdir. 5 bileşiğinin mass spektrumunda mol piki $m/z = 320$ 'de gözlenmiştir.

Metal ftalosiyaninlerin eldesi için genel sentez yöntemi uygulanmıştır. 5 bileşiğinin DBU gibi kuvvetli baz varlığında 1-pentanol içerisindeki reaksiyonu monomerik ftalosiyaninleri($M=\text{Zn,Co}$) vermiştir. Ürünlerin verimi diğer hacimli gruplar taşıyan ftalosiyaninlerde olduğu gibi düşüktür.

Ftalosiyanin 6, 7'nin tetraaza ve crown-eter sübstütüe ftalosiyaninlere karşıt olarak belirleyici bir özelliği çok kullanılan organik solventlerde çözünür olmamalarıdır. Sadece 7 DMSO'da belirli bir dereceye kadar çözünmektedir. 7'nin DMSO'da alınan VIS spektrumunda 674 nm.'de kuvvetli Q bandı absorpsiyonu göstermektedir.

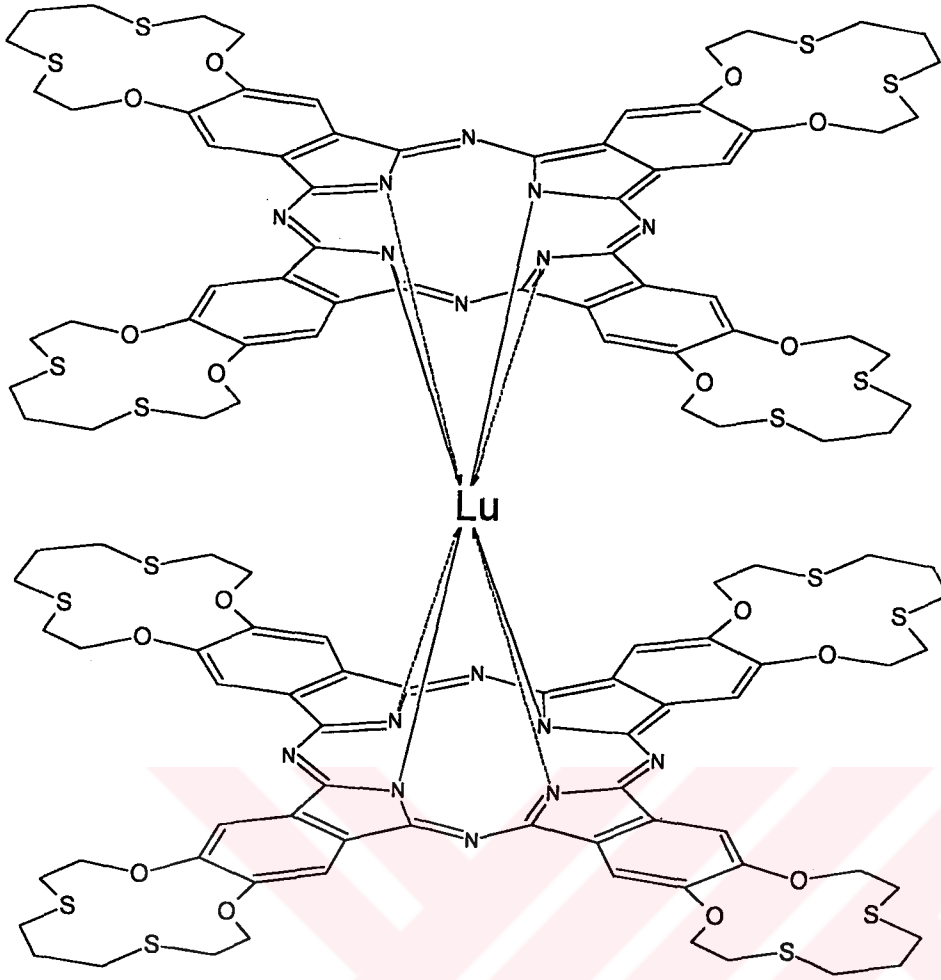
Bu çalışmanın son kısmında, lutesyum bis(ftalosiyanin) [LuPc_2] 8, dinitril türevi 5'in lutesyum asetat ile 1-hekzanol içerisinde DBU gibi kuvvetli baz varlığında 20 saat riflaks edilmesiyle sentez edilmiştir (Şema 3). Bu bileşik DMSO'da çözünmektedir.

Maddenin IR spektrumunda LuPc_2 için karakteristik olan band 1465 cm^{-1} de gözlenmiştir. 8 bileşiğinin paramanyetik yapıya sahip olması ve organik solventlerde çözünürlüğünün az olmasından dolayı tatmin edici NMR spektrumu vermemiştir.

8'in elektronik spektrası 679 nm de Q bandını, 344 nm de B bandını ve radikal ftalosiyanin anyonu için karakteristik olan 340 nm de bir omuz içermektedir.

Elektron spin rezonans verisi yeşil lutesyum kompleksinin serbest-radikal yapısını doğrulamaktadır. 8'in ESR spektrumunda $g=2.007$ deki sinyal ortaklanmamış spini ve ftalosiyaninin radikalik olarak bulunduğunu ispat etmektedir. LuPc_2 'nin manyetik susseptibilitesi de ölçülmüştür. 8 için etkin manyetik moment, μ_{eff} , 13.39 BM bulunmuştur.

Sonuç olarak, iki farklı yapıda ftalosiyanin sentezini başardık. Alkiltiyo ve asetiloksi-etilmerkaptto zincirleri içeren ilk ftalosiyanin yaygın olarak kullanılan solventlerde çözünmektedir. Simetrik dioksaditiya makrosiklik sübstitüentli ikinci ftalosiyanin çözünür değildir.



Şema 3: Lutesyum Bis(ftalosiyanin)

THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NEW SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Coordination compounds containing macrocyclic ligands have been known and studied since beginning of the century ; however, until quite recently, the number and variety of these compounds was limited. Complexes of porphyrins, corrins, and phthalocyanines have been investigated because of their relation to important naturally occurring species containing macrocycles such as heme, cytochromes, or chlorophyll, or because of their potential as dyestuffs or pigments.

The phthalocyanine was first observed as a highly coloured by-product in the chemical conversion of some ortho-(1,2)-disubstituted benzene derivatives. Braun and Tcherniac observed a dark insoluble material during the preparation of ortho-cyano benzamide from phthalonitrile and acetic acid.

Similarly, de Diesbach and von der Weid obtained a 23 % yield of an exceptionally stable, blue material during the reaction of ortho-dibromobenzene with copper cyanide in refluxing pyridine. These by-products are interpreted as being metal-free and copper (II) Pc, respectively. The structures of these phthalocyanines were determined only about a quarter of century later by the comprehensive researches of Linstead and x-ray diffraction analyses of Robertson, since that time, and with almost all the metal ions in the Periodic Table, numerous metal phthalocyanines have been prepared.

Recently they have been used as photoconducting agents in photocopying machines, as sensing elements in chemical sensors, as electrochromic display devices, as photodynamic reagents for cancer therapy and for other medical applications. Other applications include uses for optical computer read-write disc and related information storage systems, as laser dyes, in liquid-crystal colour display applications, in photovoltaic cell elements, as catalysts for control of sulphur effluents, for oxidizing saturated hydrocarbons at low temperature, and for increasing the octane rate of gasoline, this suggests that their potential usage in many fields of technology is likely to increase significantly.

Phthalocyanines, metal phthalocyanines, and peripherally substituted, for example tetra-, octa-, and hexadeca-substituted, phthalocyanines are normally synthesized starting from the appropriate phthalonitriles or diiminoisoindolines. Tetra- and symmetrically octasubstituted derivatives are useful compounds in nonlinear optics as Langmuir-Blodgett (LB) films as well as organic semiconductors.

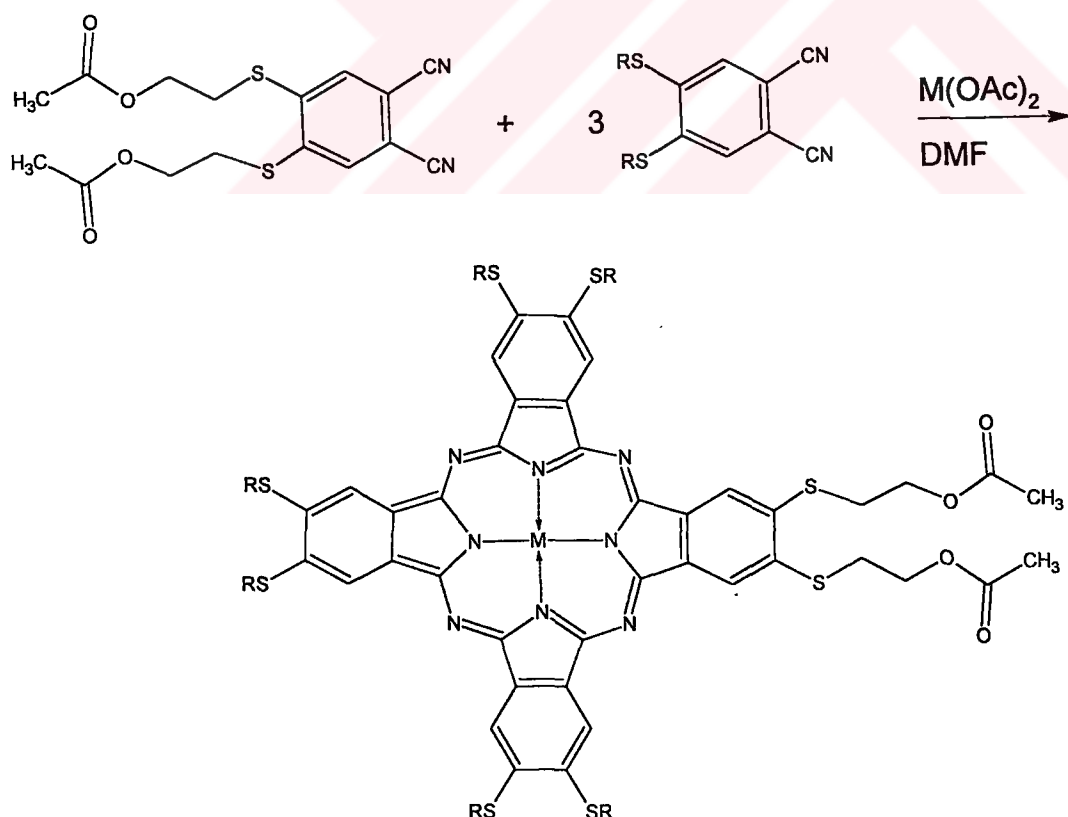
In contrast to octasubstituted systems tetrasubstituted phthalocyanines are obtained as a mixture of four constitutional isomers by statistical synthesis starting from monosubstituted phthalonitriles or their derivatives. To obtain pure isomers two methods are in principle possible: the chromatographic separation of the statistical mixture and the selective synthesis of one isomer.

In the last few years, another class of substituted phthalocyanines has attracted interest: unsymmetrically substituted phthalocyanines which contain different kinds of isoindolenin units.

These compounds also show interesting properties in non-linear optics and are important materials for LB films. Moreover their zinc and aluminium derivatives are proposed to be well suitable for application in the photodynamic therapy of cancer. However, the synthesis and isolation of asymmetrically substituted phthalocyanines still remains a challenge for synthetic chemists. Until now three strategies have been developed by various groups to obtain them: the polymer support route, the subphthalocyanine route, and the statistical condensation route. The last one requires well developed chromatographical methods as well as definite structural preconditions of the precursor molecules.

In the first part of this work, we report on the synthesis and characterization of a new asymmetrically substituted zinc phthalocyanine containing six alkylthio and two acetyloxy-ethylthio groups.

The asymmetrical zinc phthalocyanine **3** was obtained statistical condensation of 1,2-Di(hexylthio)4,5-dicyanobenzene **1** (3 mmol) and 1,2-bis(2-acetyloxyethylmercapto)-4,5-dicyanobenzene **2** (1 mmol) in DMF at 170-180°C in the presence of anhydrous zinc (II) acetate (1 mmol) (Scheme 1). The phthalocyanine zinc compound **3** was separated from other phthalocyanines by column chromatography on silica gel with CCl₄ / THF and then CHCl₃ as the mobile phases. The newly synthesized phthalocyanine is soluble in common organic solvents, e.g. chloroform, dichlorometan, THF, DMSO, DMF etc. Spectral investigations on the new zinc phthalocyanine **3** is in accord with the proposed structure.



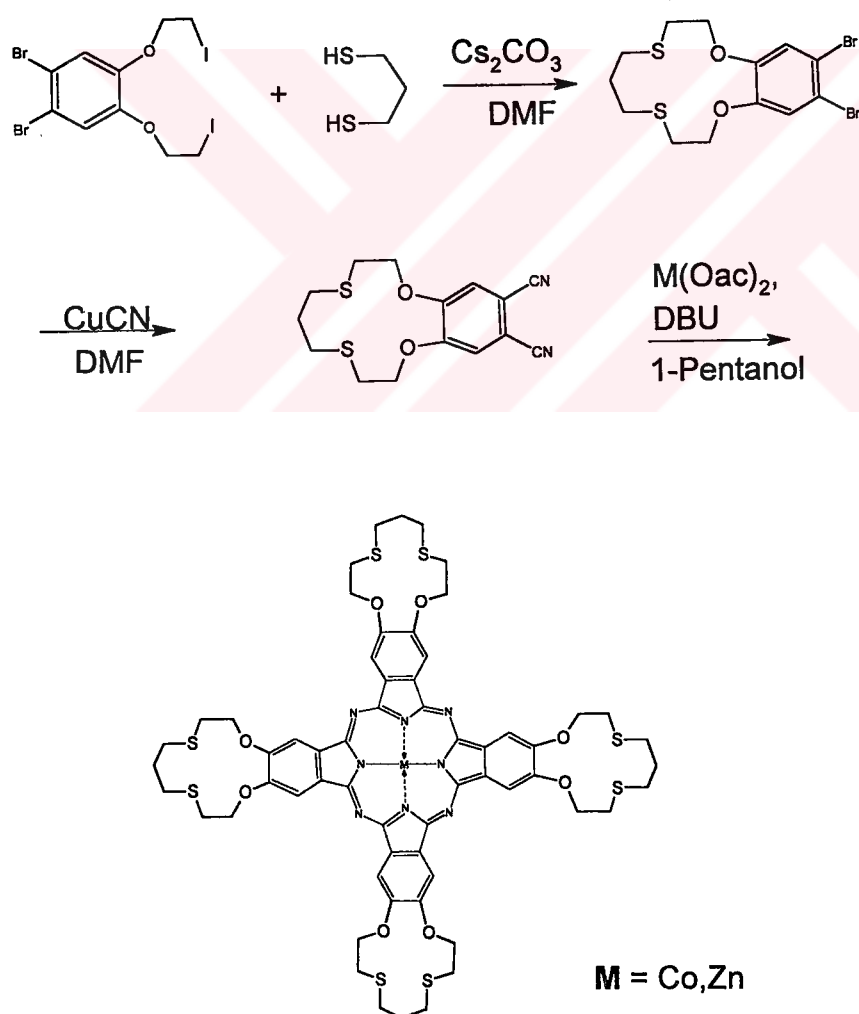
Scheme 1: Synthesis of a new asymmetrically substituted Zn (II) phthalocyanine.

A diagnostic feature of the phthalocyanine formation from the cyano derivatives is the disappearance of sharp intense $C \equiv N$ vibration bands of the reactants in the IR spectrum.

Elemental analysis results closely follow the values calculated for $C_{76}H_{100}N_8O_4S_8Zn$. 1H -NMR investigation **3** has provided the characteristic chemical shifts for the structure expected. The FAB mass spectrum of **3** gave the molecular ion peak at $m/z=1510$. The asymmetrical zinc phthalocyanine shows typical electronic spectra with two strong absorption regions, one of them in visible portion at 709 nm (Q band) and other in the UV region at 364 nm (B band).

In the second part of this work, we synthesized a 13-membered symmetrical dioxadithia macrocycle and metal phthalocyanines ($M = Co, Zn$) derived from it.

Starting from 1,2-bis(2-iodoethoxy)-4,5-dibromobenzene and 1,3-propanedithiol, the general route for the synthesis of new phthalocyanines has been illustrated in Scheme 2. 1,2-bis(2-iodoethoxy)-4,5-dibromobenzene reacted with 1,3-propanedithiol under cesium carbonate base conditions in DMF to form the 13-membered symmetrical dioxadithia macrocycle **4**. The yield of this ring closure reaction between two bifunctional reactants is relatively high. Of course, it was necessary to use equivalent amounts of the two reagents to promote a 1:1 condensation.



Scheme 2: Synthesis of new phthalocyanines peripherally substituted with four 13-membered dioxadithia macrocycles.

All our efforts to convert **4** into the copper (II) phthalocyanine were unsuccessful. Conversion of **4** into the cyano derivative **5** was accomplished by the Rosenmund von Braun reaction by the treatment with CuCN in DMF at elevated temperature for 12h. Comparison of the IR spectral data of **4** and **5** clearly indicates the conversion of the aromatic bromo groups into cyano derivatives by the disappearance of the C-Br band at 640 cm^{-1} in **4** and the appearance of a new $\text{C}\equiv\text{N}$ band at 2238 cm^{-1} in **5**. The rest of the spectrum is closely similar to that of **4**. In the ^1H -NMR spectrum (CDCl_3) of **4**, aromatic protons appear as a singlet at 7.09 ppm and aliphatic proton as three triplets and a pentate at 4.16 – 2.19 ppm as expected. ^{13}C -NMR spectrum of **4** shows three different signals between 148.16 – 114.8 ppm for aromatic C-atoms as expected. As a consequence of the symmetric structure, the aliphatic C-atoms also give 4 different signals between 70.13 and 30.53 ppm. The ^1H -NMR spectrum of **5** is closely similar to that of **4**. The mass spectrum of **5** gave molecular ion peak at $m/z = 320$.

The usual synthetic route was applied to obtain phthalocyanine metals. The reaction of **5** in 1-pentanol with the presence of a strong base such as 1.8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene (DBU) gave the monomeric phthalocyanines ($\text{M}=\text{Zn}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$). The yields of the products are low, as encountered for phthalocyanine with other bulky groups.

A common feature of the phthalocyanines **6-7** in contrast to the tetraaza-macrocyclic or crown-ether substituted analogues, is their insolubility in the usual solvent. Only **7** is soluble in DMSO to a certain extent. The VIS spectra of the phthalocyanine **7** in DMSO shows the intense Q band at 674 nm.

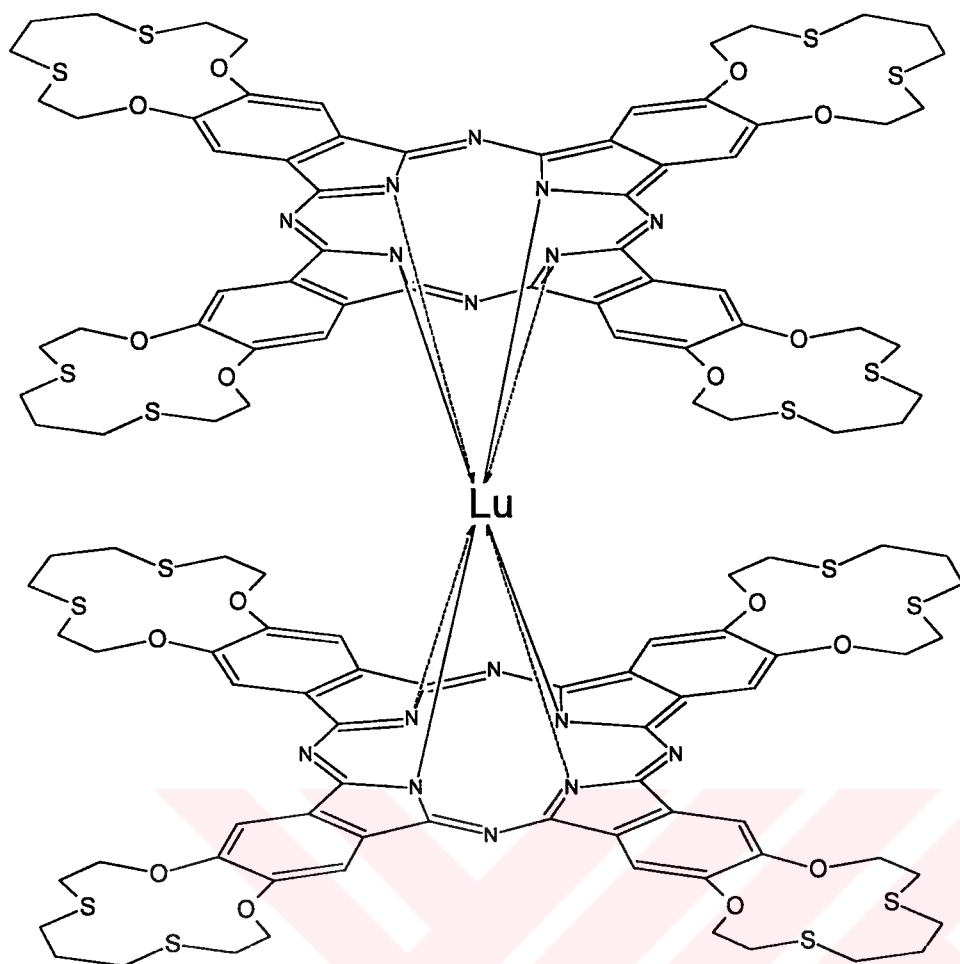
In the last step of this work, lutetium bis(phthalocyanine) [LuPc_2] **8** was synthesized from reaction of dinitrile derivative **5** with $\text{Lu}(\text{Oac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in the presence of 1.8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene (DBU) in 1-hexanol at reflux temperature for 20 h (Scheme 3). This compound is only soluble in DMSO.

In the IR spectrum **8**, the characteristic band of LuPc_2 at 1465 cm^{-1} is observed. Compound **8** didn't give satisfactory NMR spectra because of its paramagnetic nature associated with unpaired electron in one of the Pc rings, and its limited solubility in common organic solvents.

The electronic spectra of **8** contained a Q band at 679 nm, a Soret band at 344 nm and a typical radical phthalocyanine anion band as a shoulder at 430 nm.

Electron spin resonance data for LuPc_2 confirmed the free-radical nature of the green LuPc_2 complex. The ESR spectrum of **8**, which shows a strong signal at $g=2.007$ confirms the presence of an unpaired spin and is consistent with the occurrence of a phthalocyanine radical. We also measured magnetic susceptibility of **8**. The effective magnetic moment, μ_{eff} , of LuPc_2 is 13.39 BM.

In conclusion, I have accomplished to synthesize two different types of phthalocyanines. The first one with long alkyl-thio and acetyloxy-ethylmercapto chains on the periphery is highly soluble in common organic solvents. The second group with four symmetrical dioxadithia macrocycle substituents is not soluble.



Scheme 3. Lutetium Bis(phthalocyanine)

1. GİRİŞ

Bu yüzyılın başında sentezlenen ftalosiyanimler mavi ve yeşil boyalar olarak bilinmektedir. Önemli endüstriyel ürün olan ftalosiyanimler, 1987 yılında 45.000 ton olarak üretilmişlerdir ve öncelikle mürekkep (özellikle tükenmez kalemelerde), plastiklerin ve metal yüzeylerinin ve de diğer giysilerin renklendirilmesinde kullanılmışlardır. Gelecek on yılda, ticari kullanımları daha geniş alanlara yayılacaktır.

Ftalosiyanimlerin gelecekte potansiyel kullanımları için yapılan son çalışmalar (I) kimyasal hassaslaştırıcılarda hassas elementler, (II) elektrokromik display cihazlar, (III) kanserin fotodinamik terapisi ve diğer tıbbi uygulamalar, (IV) optiksel bilgisayarda okuma/yazma disklerindeki ve ilgili bilgi depolama sistemlerindeki uygulamaları, (V) yakıt hücresi uygulamalarında elektrokataliz, (VI) enerji üretiminde fotovoltanik hücre elementleri, (VII) lazer boyaları, (VIII) kırmızıya hassas yeni fotokopi uygulamaları, (IX) sıvı-kristal renkli display uygulamaları ve (X) moleküler metaller ve iletken polimerleri içermektedir.

Son zamanlarda ftalosiyanim kimyasının temel akademik beklentilerini keşfetmek için kurulan laboratuvarların sayısı artmaktadır. Yapılan çalışmalar çözünür yeni tiplerin ve asimetric ftalosiyanimlerin sentezi, polinükleer köprü ve polimerik yapıların sentezine yeni yaklaşımların geliştirilmesi, elektronik yapıları ve redoks özellikleri, elektro ve fotokatalitik reaktivitesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Ftalosiyanim kimyası üzerinde yapılan çalışmaların en önemli amaçlarından biri çeşitli solventlerde çözünürlüklerini artırmaktır [1].

Ftalosiyanimlerin periferik pozisyonlarına hacimli grupların süstitüsüonu organik solventlerde çözünürlüklerini artırmıştır. Bundan dolayı tetra ve oktasüstitüe ftalosiyanimler çok geniş bir biçimde çalışılmışlardır. Özellikle tetrasüstitüe ftalosiyanimler oktasüstitüentlere nazaran daha yüksek çözünürlük gösterirler [2]. Periferik süstitüsyon ftalosiyanimlerin çözünürlüğünü artırması yanında spektral ve elektrokimyasal özelliklerindeki etkili bir şekilde değiştirir [3].

Süstitüe ftalosiyeninlerin diğeri bir sınıfı, farklı türde isoindolin üniteleri içeren asimetrik olarak süstitüe ftalosiyeninlerdir. Bu bileşikler non-lineer optikte ilginç özellikler gösterirler ve Langmuir-Blodgett film ve merdiven polimerler için önemli malzemelerdir.

Ayrıca çinko ve alüminyum türevlerinin kanserin fotodinamik terapisinde uygulamaları için uygun oldukları saptanmıştır [4].



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyaninler

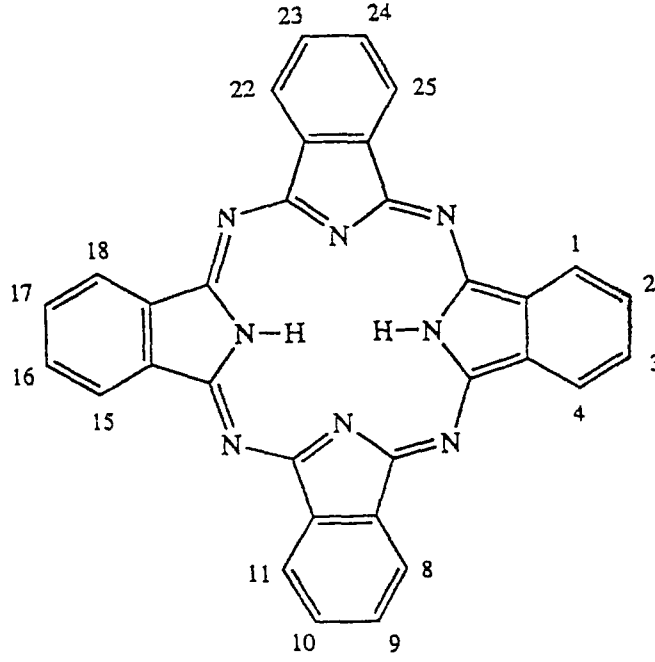
2.1.1 Ftalosiyaninlerin Keşfi ve Yapılarının Aydınlatılması

Ftalosiyanin olarak adlandırılan bileşik ilk olarak bazı orto-1,2-disübstitüe benzen türevlerinin kimyasal dönüşümünde oldukça renkli yan ürün olarak gözlenmiştir. Braun ve Tcherniac ftalimid ve asetik asitten orta-siyano benzamid'in hazırlanması sırasında koyu, çözünür olmayan bir madde gözlemlemişlerdir. Benzer olarak De Diesbach ve Von der Weid, orto-dibromo benzen ile bakır siyanürün riflaks sıcaklığındaki piridin içerisindeki reaksiyonu sırasında % 23 verimle oldukça kararlı mavi madde elde etmişlerdir [5,6]. Hintsight bu yan ürünleri sırasıyla metalsiz ve Cu (II) ftalosiyanin olarak yorumlamıştır.

Ftalosiyanin yapısının tam değerlendirilmesine varan olaylar zinciri İskoçya'da 1928 yılında ftalik anhidritten ftalimidin endüstriyel olarak hazırlanmasında başlamıştır. Cam kablı reaksiyon kabındaki çatlaktan dış çelik kısma sızan reaksiyon karışımı mavi-yeşil bir maddenin oluşumuna neden olmuştur. İskoçya boyalarının iş ilgilerinden dolayı, bu madde Dandridge ve Dunsworth isimli iki çalışan tarafından incelenmiştir. Bu ikilinin ilk çalışmaları demir içeren bu yan ürünü oldukça kararlı ve çözünür olmayan pigment olarak bir potansiyele sahip olduğunu göstermişlerdir. Bu maddenin hazırlanması ve özelliklerini içeren bir patent 1929 yılında alınmıştır [7].

İmperial Kimya Endüstrileri (ICI) 1928 yılında İskoçya boyalarını satın almıştır. ICI ve Linstead arasındaki ortak çalışma ftalosiyaninin yapısı ve bazı metal türevlerinin sentezini tanımlayan altı makalenin Journal of the Chemical Society'de yayınlanmasıyla son noktaya ulaşmıştır [8-12].

Linstead serbest ftalosiyaninin doğru yapısına ulaşmak için elementel analiz, ebiliyoskopik moleküler kütle belirlenmesi ve yüksekgeyici parçalanmayı (ftalimid verir) içeren bir kombinasyonu kullanmıştır (Şekil 2.1).



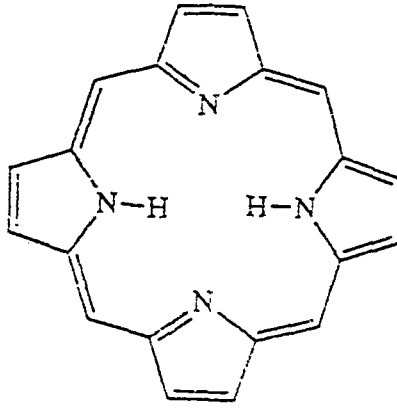
Şekil 2.1: Ftalosiyanin molekülünün yapısı.

Ftalosiyanin çeşitli metal iyonlarının girmesini sağlayan uygun büyüklükte merkezi kaviteye sahip 4-iminoizindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makrosiklidir. Bu yapı daha sonra X-ışını difraksiyonu teknikleriyle ispatlanmıştır.

Ftalosiyanin yapısı doğal olarak bulunan porfirin halka sistemine oldukça benzerdir, farklılıklar 4-benzo-alt üniteleri ve meso pozisyonunda bulunan dört azot atomudur (Şekil 2.2). Bu yüzden ftalosiyanin genellikle tetrabenzotetraaza porfirin olarak adlandırılır.

Yapısal tanımlamaya ilave olarak Linstead'ın ftalonitril'den ftalosiyaninlerin hazırlanması ile ilgili deneysel detayları içeren ilk çalışmaları hala ftalosiyanin sentezi için en iyi başlangıç maddesi olarak gözönünde bulundurulmaktadır.

İmperial Kolej'de ikinci dünya savaşına kadar devam eden ftalosiyanin araştırma programı, naftalosiyaninlerin sentezini, 24 farklı metal iyonu ile kompleks yapabilen ftalosiyaninlerin gerçekleştirilmesi, heterosiklik birimler içeren 1,2-disiyano türevlerinden ftalosiyanin analoglarının sentezini ve ftalosiyanin halka sistemleri ile porfirin arasındaki ilişkinin incelenmesini içermekte idi.



Şekil 2.2: Porphirin molekülünün yapısı.

2.1.2. Ftalosiyanınların Adlandırılması

Şekil 2.1 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 ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları periferel olmayan (np) yerlerdirler. t-kısaltması genellikle dört izomerden oluşan periferel olarak tetra-süstitüe bir Pc'yi ifade eder. Örneğin metalsiz tetra-terciyer-butil Pc, $H_2Pc-t-tb$ olarak kısaltılır. Makrosikliğe bağlanmış olan süstitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Bir sentez yöntemi kurulmasına rağmen, periferel olmayan tetra-süstitüe Pc'lerin madde özellikleriyle ilgili rapor yoktur [13]. Buna karşıt olarak, periferel ve periferel olmayan süstitüentlerin her ikisinde taşıyan okta(o)-süstitüe ftalosiyanınlerden oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla O_p ve O_{np} kısaltmaları ile gösterirler. Örneğin 1,4,8,11,15,18,22,25-oktaheksilftalosiyanınatoNikel(II), $NiPc-onp-C_6$ olarak kısaltılır ve C_6 herbiri altı karbon atomu içeren sekiz periferel olmayan alkil süstitüentini gösterir (örneğin hekzil, $-C_6H_{13}$).

Merkez metal atomuna bağlı her aksiyel ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yer alır. Örneğin 2,3,9,10,16,17,23,24 oktadodesiloksiftalosiyanınatosilisyum (IV) dihidroksit, $a-(HO)_2SiPc-op-OC_{12}$ olarak kısaltılır.

2.1.3. Pc Molekülünün Fiziksel Yapısı

Ftalsiyanınların dikkate değer kararlılığı, moleküler fizikte birçok dönüm noktası deneylerde kullanılmalarına sebep olmuştur. Ftalsiyanınlar çoğu yeni deneysel teknikler için, orijinal teknik geliştirmekten kullanılan kristal inorganik malzemeler

(örneğin metaller ve iyonik kristaller) ile bunların moleküler malzemelere uygulamaları arasındaki boşlukta bir köprü vazifesi görürler.

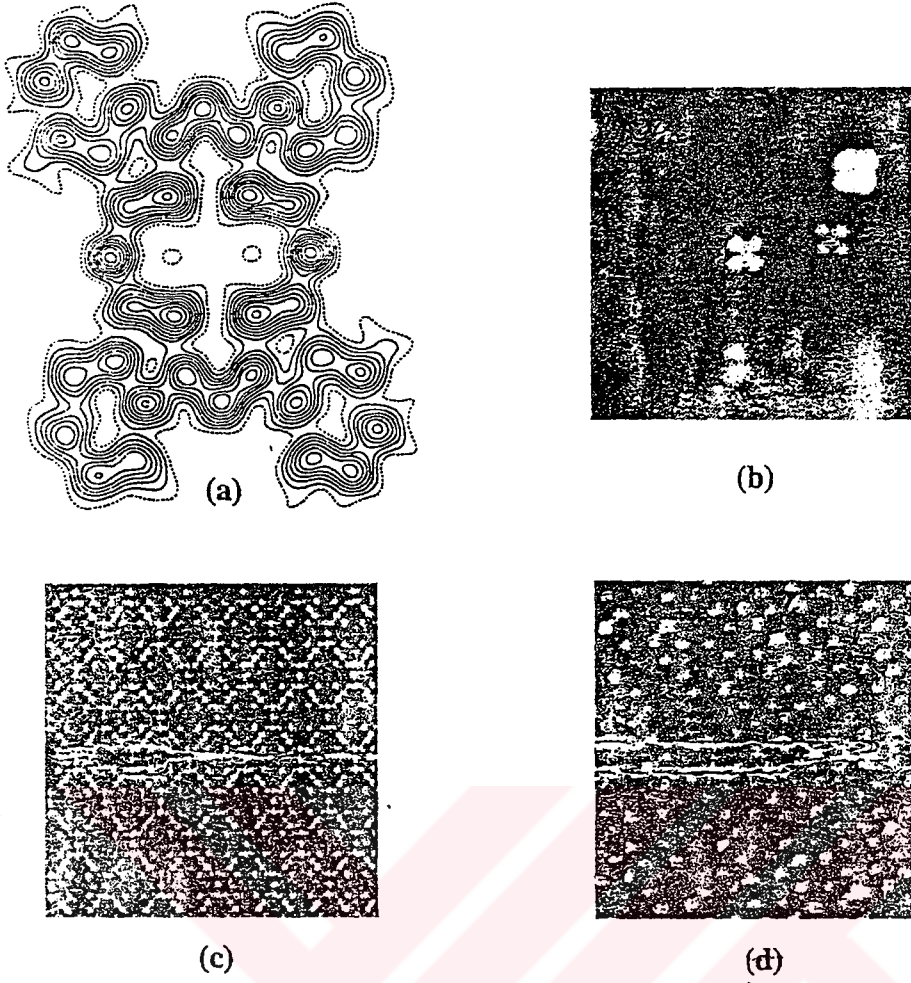
Linstead H_2Pc ve çoğu MPc 'lerin vakumda süblimasyonla büyük single kristal oluşturarak saflaştırılabileceklerini göstermiştir. Robertson bilinen organik moleküllerin kristal yapıda düzenlenmeleri belirlemek için teknikler geliştirmiştir. Ftalosiyanimler, planar aromatik hidrokarbon olan naftalen ve antrasenin single kristal çalışmalarından elde edilen Robertson teknikleri ile oldukça uygunluk içindedirler [14]. Böylece H_2Pc kesin olarak direk X-ışını analiz sonucu veren ilk organik yapı olmuştur [15]. Elde edilen yapılar Linstead tarafından ileri sürülen yapıyı doğrulamış ve aromatik karakterden dolayı Pc π -elektron sisteminin elektronik delokalizasyonunu göstermiştir (Şekil 2.3a).

Müller alan-emisyon mikroskobunu kullanarak ilk defa direk resmini rapor etmiştir [16]. Vakumda ve sıvı azot sıcaklığında bulunan iyi bir platin elektrot üzerine süblime edilen $CuPc$ molekülleri, yüksek voltajda floresanlı ekran üzerine bir model vermişlerdir. Molekülün klasik "dört yaprak yonca" biçimi resimden kolaylıkla ayırt edilebilir (Şekil 2.3b). Detaylı kristallografik yapı tesbiti için uygun olan ve genellikle daha uygulanabilir direk resim tekniği, yüksek ayırmalı elektron mikroskobudur (HREM).

Uyeda ve çalışma grubu klorlanmış Pc 'nin ilk HREM moleküler resmini elde etmiştir [17]. Bu bileşiğin beklenmedik kararlılığı, benzer yüksek ayırmalar için gerekli olan kuvvetli elektron ışığı ile maddenin yapısının parçalanmasından önce resminin alınmasını sağlamıştır. Son olarak, minimum-poz teknikleri ftalosiyanim filmlerinde moleküllerin düzenlenmelerinin süper resimlerini sağlamıştır (Şekil 2.3c) [18].

Son zamanlarda geliştirilen elektron mikroskobu tekniğinde metal yüzeylere absorbe olmuş bazı ftalosiyanimlerin ilgi çekici moleküler resimlerini vermiştir (Şekil 2.3d) [19,20]. Bu resimler filmlerin yapı belirlenmesi için faydalıdır. İlave olarak, metal yüzeylerine süblime olmuş ftalosiyanimler, düşük-enerji elektron difraksiyonu (LEED) ile organik maddelerin ilk incelemelerinin biri için seçilmiştir [21].

Kristal ftalosiyanimler kullanarak organik malzemelerin ilk elektronik iletkenlikleri çalışılmıştır. Ftalosiyanimler hala en iyi çalışılmış moleküler elektronik malzemeler olma özelliklerini devam ettirmektedirler.



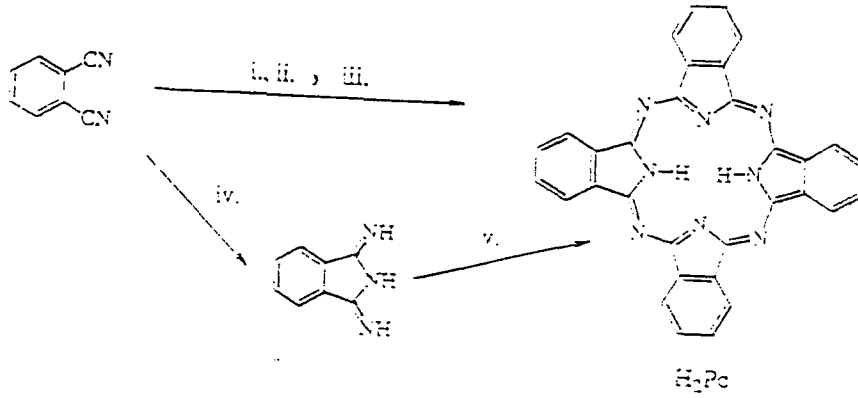
Şekil 2.3: Ftalosiyenin alt-moleküler-ayırma resimleri ; a) Robertson'un H_2Pc için elde ettiği elektron yoğunluk haritası, b) $CuPc$ 'nin alan-emisyon mikroskopi resmi c) Kloro- $CuPc$ 'nin yüksek-ayırma elektron mikro grafiği d) Sublime $CuPc$ filminin elektron mikroskopi ile alınan resmi.

2.1.4.Ftalosiyenin Sentezi

Ftalosiyenin sentezinin en önemli kısmı, yan ürünleri ve reaksiyona girmemiş başlangıç maddelerini uzaklaştırmak için dikkatlice yapılan saflaştırma yöntemini içerir. Sentez sırasında bilmeyerek ilave edilen metal-iyonu safsızlıkları ftalosiyenin maddelerinin elektronik davranışlarını etkiler. Bu yüzden ultra-saf ftalosiyenin hazırlanması için uygun metodlar tanımlanmıştır.

2.1.4.1. Substitüe Olmamış Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi

Çok sayıda orto-disüstitüe benzen türevleri Pc başlangıç maddesi olarak davranabilmektedirler, fakat çoğu sentez laboratuvarlarında ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: Sübstitüe olmamış metallsiz ftalosiyanin sentezi ; i.) Lityum, pentanol ve hidroliz, ii.) Hidrokinon ile eritme, iii.) DBU ile pentanol’de kaynatma, iv.) NH_3 , NaOCH_3 , metanol, v) Yüksek kaynamalı alkolde riflaks

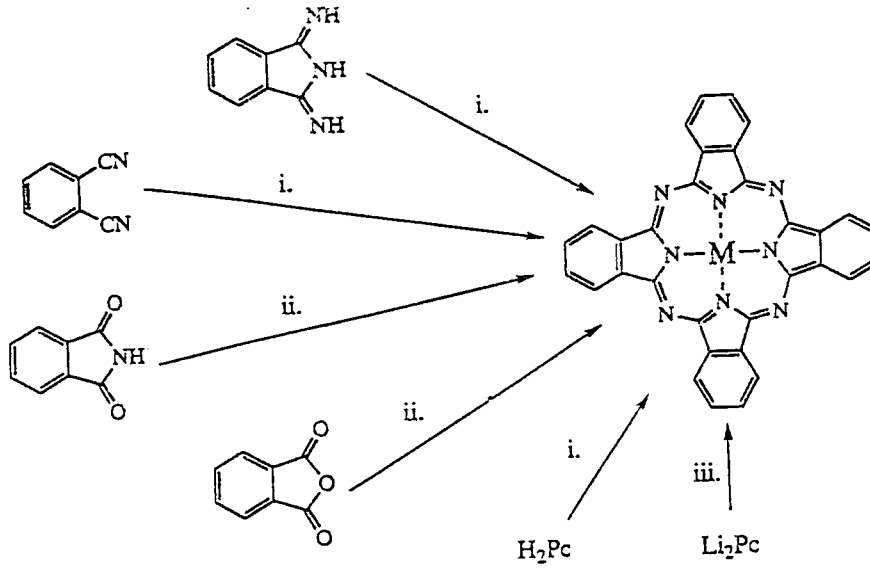
Ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile H_2Pc hazırlanmasıyla ilgili birçok metod vardır [22]. Buna ftalonitrilin amonyak ile reaksiyonundan diiminoisoindolin oluşumu dahildir. Diiminoisoindolinin metallsiz ftalosiyanin vermesi daha ılımlı koşullarda gerçekleşir [23].

Ftalonitrilin hidrokinonun erime noktasındaki siklotetramerizasyonu ile de H_2Pc elde edilir [24]. Benzer olarak, 1,8-diaza bicyclo [4.3.0] non-5-en(DBU) gibi nükleofilik olmayan engellenmiş baz, ftalonitrilin erime noktasında veya pentanol çözeltisinde siklotetramerizasyonu için etkili maddedir [25]. İlave olarak, serbest ftalosiyanin ftalonitrilin pentanol içerisinde çözünmüş lityum metali çözeltisi ile riflaks edilmesiyle elde edilir [26].

H_2Pc ticari kaynaklardan elde edilebilir, elektronik çalışmalar için H_2Pc ’nin kristalize edilmiş ftalonitril ve hidrokinonun PTFE kuarz (metal iyonu kirliliğini camdan uzaklaştırılması için) reaksiyon kabından elde edilmesi tavsiye edilir [24]. Çözünür olmayan H_2Pc , soksilet ekstraksiyonu kullanarak çeşitli solventlerle yıkanmasıyla ve son olarak tekrar süblimasyon ile saflaştırılır. Metal iyonu safsızlıklarının seviyesi elektron paramagnetik rezonans (EPR) spektroskopisi ile ölçülebilir. Fakat bu malzemeler geniş ölçüde MPc safsızları içerirler ve bu safsızlıklar süblimasyonla uzaklaştırılamazlar.

2.1.4.2. Metal İyonu İçeren Sübstitüe Olmamış Pc’ler (MPc)

Çoğu basit MPc’ler, siklotetramerizasyon için template etki gösteren metal iyonu kullanarak ftalonitril veya diiminoizoindolin’den direk olarak elde edilir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5: Süstitüe olmamış MPc sentezi ; i.) Metal tuzu ile yüksek kaynamalı solventte ısıtma ii.) Üre ve metal tuzu ile yüksek kaynamalı solventte ısıtma iii.) Metal tuzu ile etanolde ısıtma.

İlave olarak, ftalik anhidrit ve ftalimid metal tuzu (örneğin, bakır (II) asetat veya nikel (II) klorür) ve azot kaynağı (üre) varlığında bir başlatıcı olarak kullanılabilirler. Alternatif olarak, uygun metal iyonunun H_2Pc veya Li_2Pc ile reaksiyonundan metal ftalosiyeninler elde edilir. Ne yazık ki, H_2Pc 'lerin çoğu organik solventlerde çözünür olmaması, metallenmenin tamamlanmasını sağlamak için kinolin veya klornaftalen gibi yüksek kaynamalı aromatik solventlerin kullanımını gerektirir. Li_2Pc kompleksinin aseton ve etanolde çözünmesinden dolayı metalli ftalosiyenin sentezi için kullanılması daha yararlıdır ve çözünür olmayan metal ftalosiyenin ürünü, metal-iyon-yer değiştirme reaksiyonu tamamlanmasıyla kolayca elde edilir.

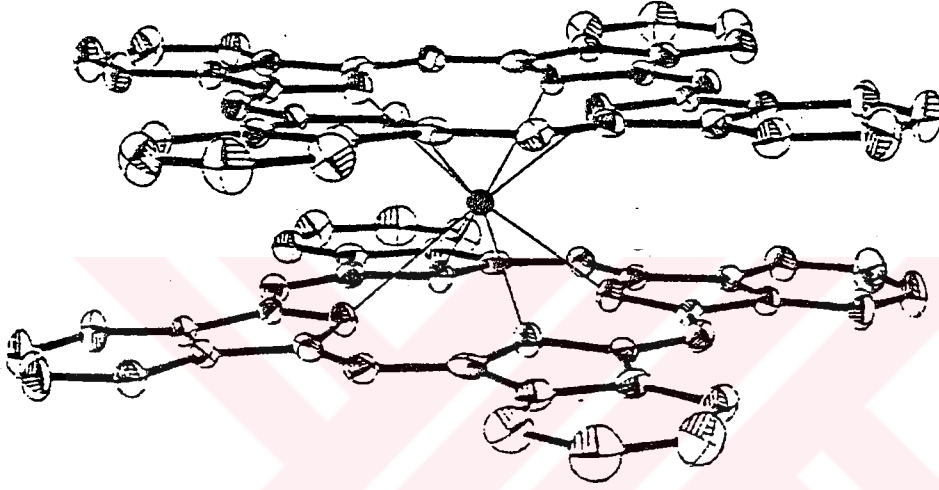
Ticari olarak elde edilebilen metal ftalosiyeninlerin çoğu elektronik çalışmalar için yeterince saf değildir.

Saf Ni-ftalosiyenin hazırlanması üzerine son zamanlarda yapılan çalışmaların esası, istenilen metal ftalosiyenin, saf metal tuzunu içeren kinolin:1-klornaftalen (1:10) karışımı içerisinde serbest ftalosiyenin riflaks sıcaklığında çözülmesiyle elde edilebileceğini göstermektedir [24]. Metal ftalosiyenin safsızlıklarını uzaklaştırmak için reaksiyon kuarz yada PTFE'den yapılmış kap içerisinde yürütülmelidir. İstenilen metal ftalosiyenin, daha önce serbest ftalosiyenin için tanımlanan süblimleşme ve yıkama yoluyla saflaştırılır. Ard arda süblimasyonu kullanan kesin bir saflaştırma metodu, optoelektronik çalışmalarda kullanılan ftalosiyenin malzemeleri için tavsiye

edilmiştir. Bu proses H_2Pc , $PbPc$, $CuPc$, $MgPc$ ve $a-OvPc$ için etkili olduğu ispatlanmıştır.

2.1.4.3. Pc Sandviç Kompleksleri (MPc_2)

Lantanid (nadir toprak metalleri) metal iyonları (örneğin Lu^{+3}) iki ftalosiyanin halkası içeren kompleksler oluştururlar. Sandviç kompleksler olarak adlandırılan bu bileşikler kararlı nötral radikal durumları ve sıkı bağlı iki ftalosiyanin halkası arasındaki elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler (Şekil 2.6).



Şekil 2.6: Lantanid metal sandviç komplekslerinin yapısı.

İlave olarak, bunlar çoğunlukla elektrokromik ftalosiyanin malzemeler olarak çalışılmışlardır. Sandviç kompleksler ftalonitril ile uygun lantanid asetat tuzunun erime reaksiyonuyla hazırlanabilirler. Saf olmayan ürün karışımı metal tuzu, metal ftalosiyanin, serbest ftalosiyanin ve bazı triftalosiyanin kompleksini (M_2Pc_3) bile içerir. Süblimasyon ile yapılan saflaştırma kısmi başarılı olmasına rağmen örnek hala serbest ftalosiyanin safsızlığını içerir. Çok kullanılan organik solventlerde çözünür olmalarından dolayı, kromatografik saflaştırma ve önceki süblimasyon istenilen sandviç kompleksini, M_2Pc_3 ve serbest ftalosiyanin yan ürünlerinden ayırır.

2.1.4.4. Aksiyel Olarak Sübstitüe Ftalosiyaninler

Aksiyel ligandların metal ftalosiyaninin metal iyonuna bağlanması mümkündür. Aksiyel sübstitüsyon çözünürlüğü artırılabilir ve yüzey-yüzey inter moleküler etkileşimi azaltır, buda ilginç optiksel ve optoelektronik özelliklere sahip malzemeleri oluşturur. Genel olarak kovalent olarak bağlı aksiyel ligandlar merkez

metal iyonlarını +3 veya +4 oksidasyon kademesinde olmasını isterler. Aksiyel olarak süstitüe çok sayıda SiPc, GePc ve SnPc türevleri vardır. İlave olarak uygun ligandlar (örneğin piridinler) çok sayıda merkez metal iyonları ile koordinasyon bağları yaparlar [28]. Bu, metal ftalosiyanınların piridin ve kinolin içerisinde çözünürlüğünün artmasını açıklar.

2.1.4.5. Okso-Titanyum (IV)Pc ve İlgili Bileşikler

Foto iletken olarak ticari öneme sahip olan okso titanyum, a-OTiPc, ftalonitril veya diiminoizoindolinin titanyum üç klorür ile reaksiyonunu takip eden hidroliz ve eş zamanlı olarak sonuç a-CITiPc kompleksinin oksidasyonu yoluyla hazırlanır [29]. Benzer metod ilgili a-OVPc kompleksinin hazırlanmasında kullanılabilir. Çok çalışılmış a-ClAlPc kompleksi ftalonitril ve alüminyum klorür arasındaki benzer reaksiyonla hazırlanır. Bu bileşiğin sulu asit veya baz ile hidrolizi a-HOAlPc'yi verir.

2.1.4.6. Aksiyel olarak süstitüe SiPc, GePc, SnPc ve Benzo Süstitüe Ftalosiyanınler

Ftalonitril veya diiminoizoindolinin silisyumtetra-klorür varlığında siklotetramerizasyonu a-Cl₂SiPc verir. Sulu sodyum hidroksitle hidrolizi ara ürün başlatıcısı olan a-(HO)₂SiPc'yi verir [30]. A-Cl₂SiPc ve a-(HO)₂SiPc'nin alkoller, alkil halojenürler ve klorosilanlar ile aksiyel süstitüsyon reaksiyonları çok sayıda ilginç malzemeler verirler (Şekil 2.7) Bu kompleksler çok kullanılan organik solventlerde artan çözünürlük gösterirler. İki farklı aksiyel süstitüent ile farklı şekilde süstitüe olmuş SiPc'ler hazırlanabilir. İlave olarak, (HO)₂SiPc'nin kontrollü dehidratasyonu oksijen köprü atomları ile bağlı eş-yüzeyli dimerik veya oligomerik SiPc'ler verir [31]. Bu oligomerik kısımlar, terminal SiPc birimlerinin aksiyel süstitüsyonuyla organik solventlerde çözünürlüğün artmasına yardımcı bulunabilirler.

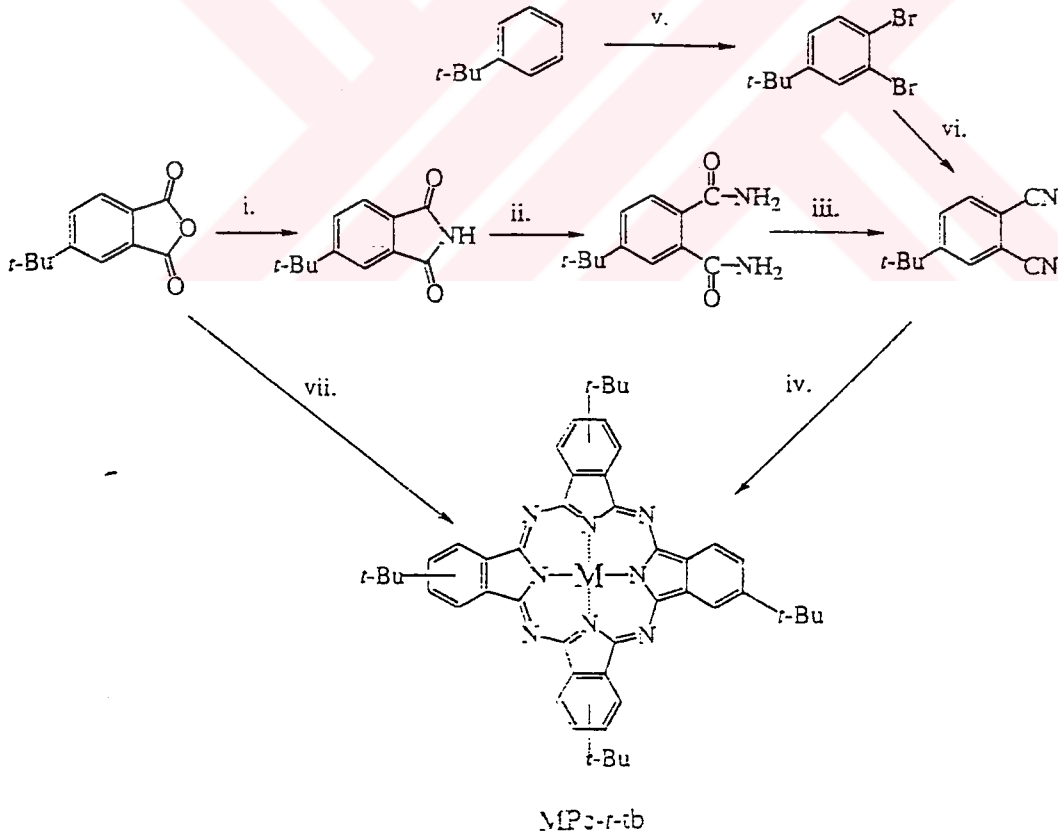
İlave olarak, bu sentez tekniği aksiyel olarak süstitüe naftalosiyanınların hazırlanmasında uygulanmıştır. Son zamanlarda aksiyel olarak süstitüe bazı SiPc'ler ve SiNPc'ler ticari olarak elde edilebilirler. Aksiyel olarak süstitüe GePc ve SnPc analog kimya kullanarak başarılabılır [32].

Benzo süstitüentleri içermeyen H₂Pc ve MPc'ler çok kullanılan organik solventlerde genellikle çözünür değildir (bazı istisnalar Li₂Pc, MgPc ve aksiyel olarak süstitüe Pc'lerdir).



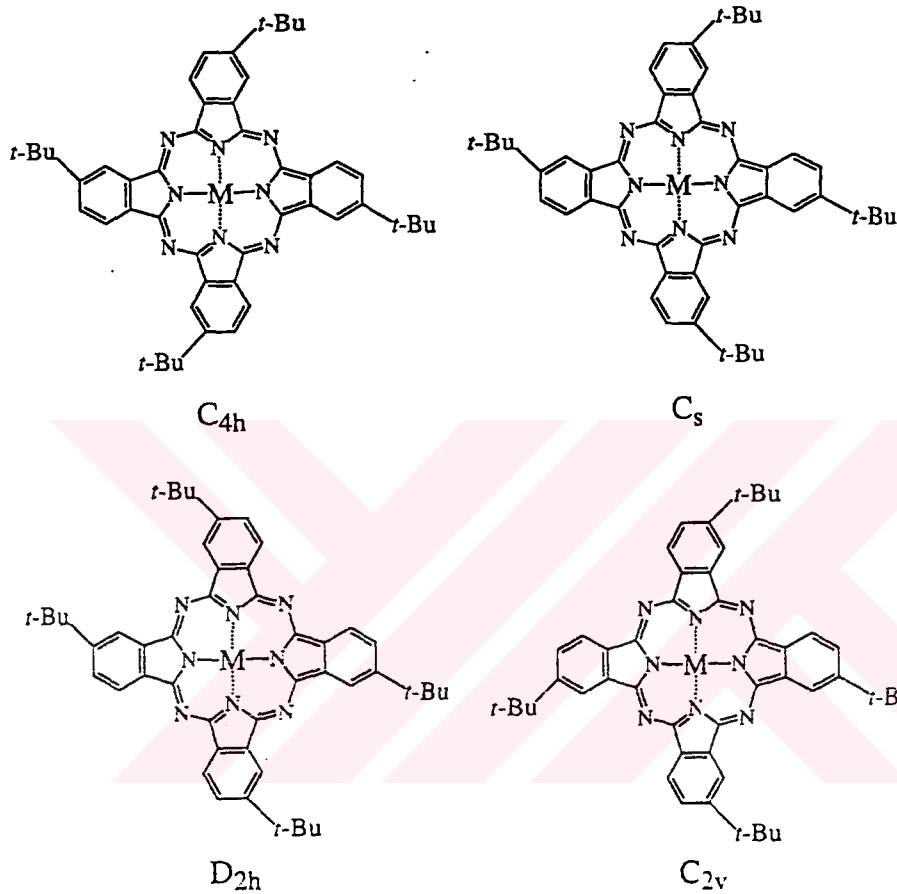
2.1.4.7. Tetra-Substitüe Ftalosiyeninler

Tetra-terziyer-butil Pc, çok kullanılan organik solventlerde çözünür olmalarından dolayı en çok çalışılan Pc türevlerinden biridir. Organik solventlerde çözünürlüğü dört hacimli sübstitüent sağlar. İlave olarak, terziyer butil gruplar, ftalosiyenin sisteminin çözelti elektrokimyası ve görünür absorpsiyon spektrumu gibi elektronik etkiye sahiptirler. Bu yüzden, tetra-terziyerbutil metalftalosiyenin sübstitüe olmamış ftalosiyeninler için iyi çözünen bir modeldir. İlk defa bir Rus araştırma grubu tarafından sentez edilmiştir ve bu sentezin genişletilmiş hali rapor edilmiştir (Şekil 2.8 i-iv) [34,35]. Terziyer butil benzenden başlayarak ftalonitril başlatıcısının hazırlanmasındaki alternatif sentetik yol tanımlanmıştır (Şekil 2.8 v-vi) [36]. İlave olarak, terziyer-butil metalftalosiyenin kompleksleri tek kademede elde edilebilirler (Şekil 2.8 vii) [37]. Bu sisteme ilgiden dolayı, 4-terziyer butil ftalonitril, tetra-terziyer serbest ftalosiyenin ve çok sayıda metal türevleri ticari olarak elde edilebilirler.



Şekil 2.8: Tetra-sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi ; i.) Üre, ısıtma, ii.) Amonyak, iii.) PCl_5 ile dehidratasyon, iv.) Siklotetramerizasyon, v.) Bromlama, vi.) CuCN , DMF, riflaks, vii.) Metal tuzu ve üre ile eritme.

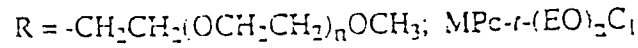
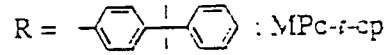
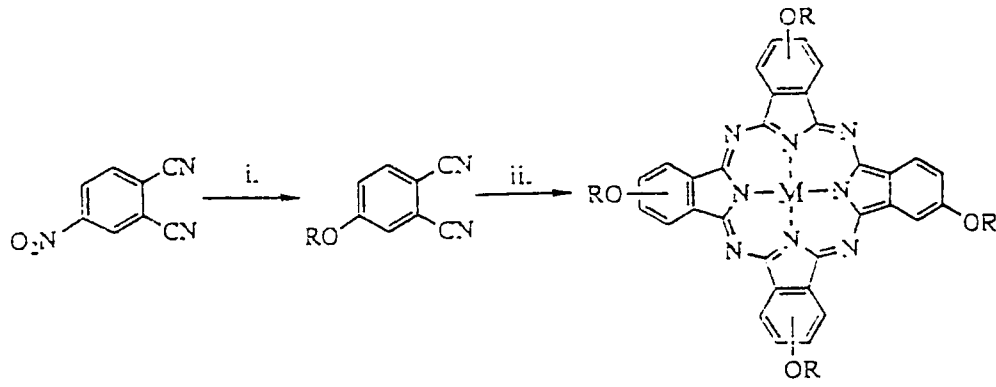
Genel olarak, tetra-terciyer-butil metalftalosiyenin gibi tetra-sübstitüe ftalosiyeninler D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} ve C_s simetrilerinin dört regioisomerleri karışımı olarak hazırlanırlar (Şekil 2.9.). Bu izomerler kromatografik teknikler kullanılarak ayrılmalari başarilabilir [38,39]. İzomerlerin varlığı kristal yapı sırasının bozulmasına sebep olur ve böylece çözünürlük artar; ancak kristal sıranın bozulması ince film oluşumu için bir dezavantajdır.



Şekil 2.9: Tetra-sübstitüe ftalosiyeninlerin dört yapısal isomerleri.

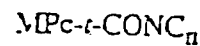
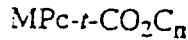
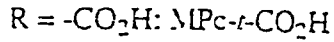
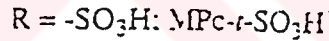
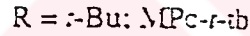
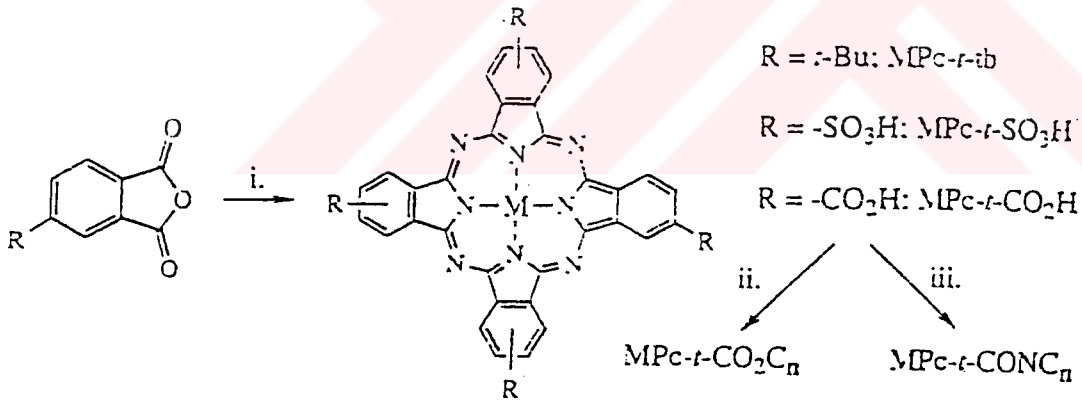
Isomerik karışımlar, 4-terciyer-butil ftalonitril gibi asimetrik başlatıcıların siklotetramerizasyonu sırasında hazırlanırlar, halbuki simetrik 3,6 ve 4,5 disübstitüe ftalonitriller tek-isomer olan okta-substitüe ftalosiyenin ürünlerini verirler.

Tetra-sübstitüe ftalosiyeninlerin hazırlanmasından çok kullanılan ve en verimli olan yöntem, ticari olarak elde edilebilen 4-nitroftalonitrilin bir alkolle (aromatik sübstitüsyon reaksiyonu) nitro yer değıştirme reaksiyonu ile eter bağı sübstitüe ftalonitrilin hazırlanmasıdır (Şekil 2.10.). Çoğu tetra-sübstitüe ftalosiyeninler bu yolla hazırlanırlar [40].



Şekil 2.10: 4-nitroftalonitril kullanarak tetra-sübstitüe ftalosiyenin sentezi ; i.) Uygun alkol, K_2CO_3 , DMF, $50^\circ C$, ii.) Ftalonitrilin siklotetramerizasyonu.

Suda çözünen tetra-sülfonil metalftalosiyenin ve tetra-karboksilikasit metal ftalosiyenin türevlerinin dahil olduğu tetra-substitüe metalftalosiyeninlerin hazırlanmasında sübstitüe ftalik anhidritlerin template siklotetramerizasyonu yararlı bir sentez yöntemidir (Şekil 2.11) [41,42].



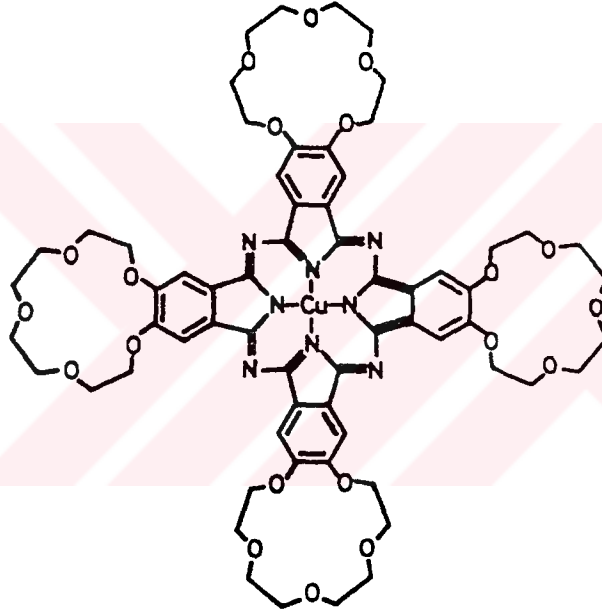
Şekil 2.11: Ftalik anhidrit yoluyla tetra-sübstitüe MPc'lerin sentezi ; i.) Üre ve metal tuzu ile eritme, ii.) $SOCl_2$ ile asitklorür ara ürününün oluşturma, sonra alkolle reaksiyon, iii.) $SOCl_2$ ile asitklorür ara ürününü oluşturma ve sonra uygun alkil amin ile reaksiyon.

2.1.4.8. Periferal okta(op)-substitüe ftalosiyeninler

Bu tek-izomer ftalosiyeninler uygun 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden hazırlanırlar [43]. Makul uzunlukta (genellikle beşten büyük alkil grubu, $(-C_5H_{11})$) olan alkil yan zincirlerine sahip türevler çok kullanılan organik solventlerde çözünürler ve kolon şeklinde sıvı kristaller oluşturlar. 4,5-dialkilftalonitril başlatıcıların sentez metodu,

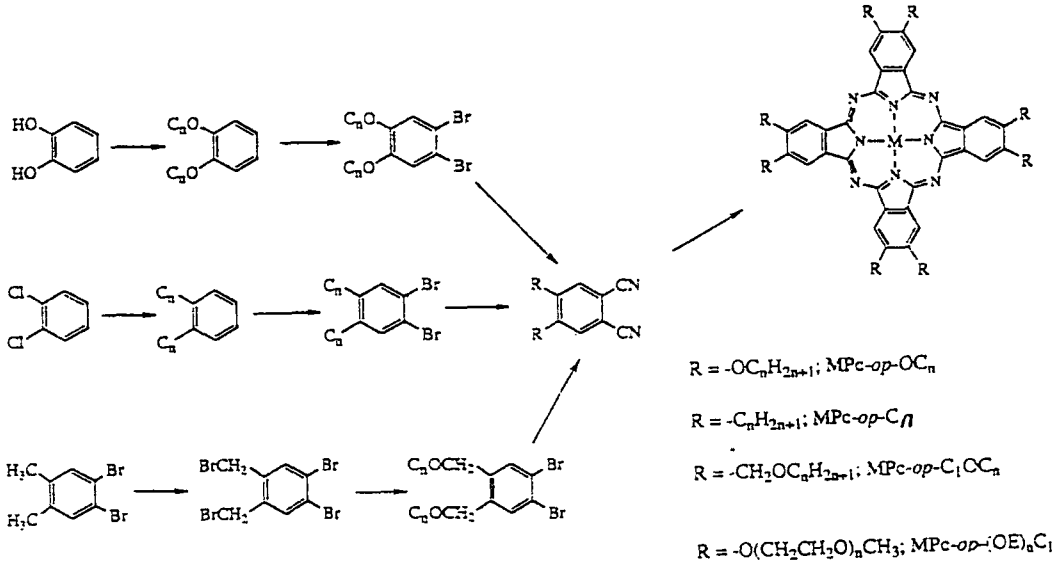
şeklinde sıvı kristaller oluşturlar. 4,5-dialkilftalonitril başlatıcıların sentez metodu, aromatik halka ile esnek alkil zinciri arasındaki bağlantı grubu ile ilgilidir. Bu, basit bir kovalent bağ (MPc-op-C_n), bir eter bağı (MPc-op-OC_n) veya bir oksimetilen kısmı (MPc-op-C₁OC_n) olabilir. Herbir durumda, en yaygın ara ürün 1,2-dibromo benzen türevidir. Buda, riflaks sıcaklığındaki DMF içerisinde bakır(I) siyanür kullanılarak ftalonitril türevine dönüştürülür. Elde edilen, 4,5-disübstitüe ftalonitril türevi dikkatli olarak saflaştırılmaz ise, bakır safsızlıkları ftalosiyanin oluşumunu engelleyebilir.

Periferal herbiri benzo kısımlarına bağlı dört crown-eter grubu taşıyan ftalosiyanin sentezi başarılmıştır (Şekil 2.12) [44]. İlave olarak, poli(etilenoksi)-sübstitüe ftalosiyaninler, MPc-op-O(EO)_nC₁ 'de hazırlanmıştır (Şekil 2.13) [45].

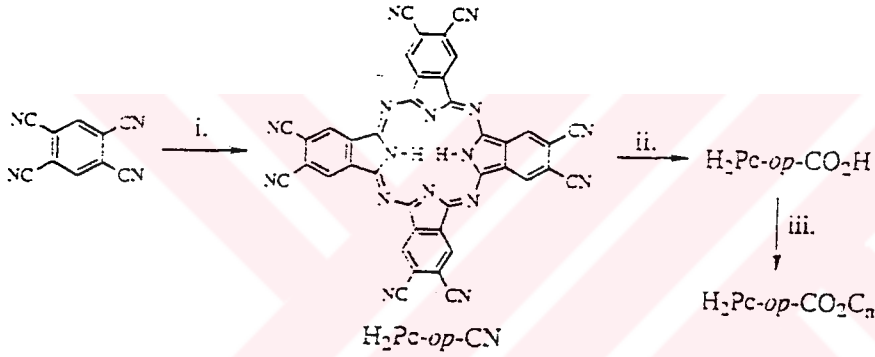


Şekil 2.12 : 15-crown-5 sübstitüeli ftalosiyanin sentezi.

Daha ılımlı koşullar altında, 1,2,4,5-tetrasiyanobenzen kullanılarak oligomerik yan ürünler oluşmadan okta-siyanoftalosiyanin (H₂Pc-op-CN) hazırlanabilir (Şekil 2.14.) [46].



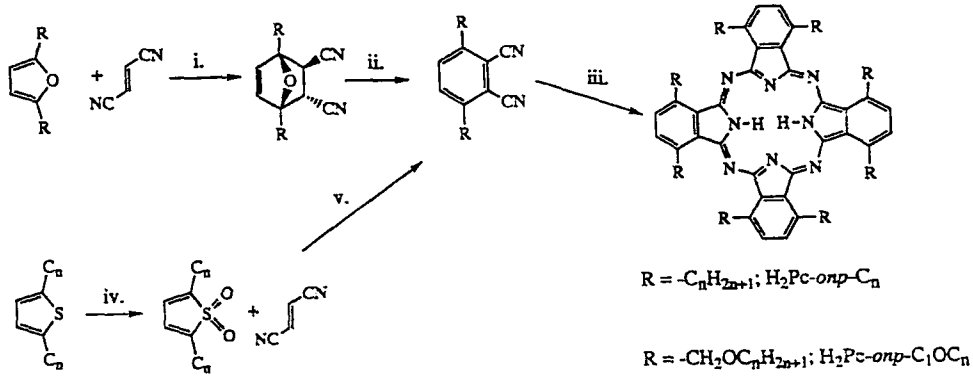
Şekil 2.13: Okta-Süstitüe ftalosiyenin sentezi



Şekil 2.14: Okta-siyano ftalosiyenin ($H_2Pc-op-CN$) sentezi ; i.) Li, propanol, riflaks, seyreltik çalışma, ii.) Bazla hidroliz, iii.) $SOCl_2$ ile asitklorürü ve uygun alkol ile reaksiyon.

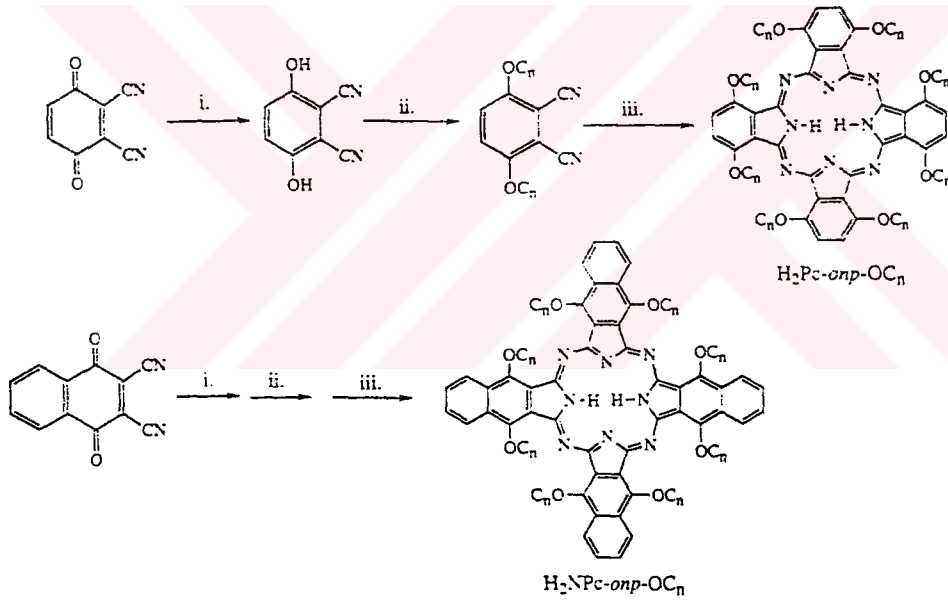
2.1.4.9. Periferal olmayan okta(onp)-süstitüe Pc'ler

Cook ve çalışma grubu sıvı-kristal özelliğe sahip periferol olmayan okta-alkil-süstitüe ftalosiyeninlerin (MPc-onp- C_n) sentezi için iki sentetik yol geliştirmiştir [26]. 3,6-dialkilftalonitril başlatıcıları uygun 2,5-dialkilfuran (veya tiyofen)'den yola çıkılarak sentez edilir (Şekil 2.15). Esas reaksiyon 5 üyeli heterosiklik ile fumaronitril arasındaki Dies-Alder sikloadisyon reaksiyonunu içerir. Tiyofen yöntemi basit MPc-onp-Pc türevleri için daha etkilidir, fakat furan yöntemi, asimetrik ftalosiyeninlerin sentezinde kullanılan uygun bir şekilde korunmuş karboksilikasit veya alkol fonksiyonel gruplarını içeren ftalonitrillerin hazırlanmasını sağlayacak kadar esnektir. Furan yöntemi sıvı kristal özellik gösteren MPc-onp-COC $_n$ serilerinin hazırlanmasında dahi kullanılır [47].



Şekil 2.15: Periferal-olmayan okta-sübstitüe ftalosiyanınların sentezi , i.) Aseton, 0°C, ii.) Lityum bis(trimetilsilil)amid, THF, Su iii.) Lityum, pentanol (riflaks), hidroliz, iv.) 3-klorperbenzoik asit, 200°C.

Aynı araştırma grubu kolaylıkla elde edilebilen başlangıç maddesi 2,3-disiyano-1,4-benzokinondan yola çıkarak MPc-onp-OC_n serisinin sentezi için daha etkili bir yöntem bulmuşlardır (Şekil 2.16) [48] .



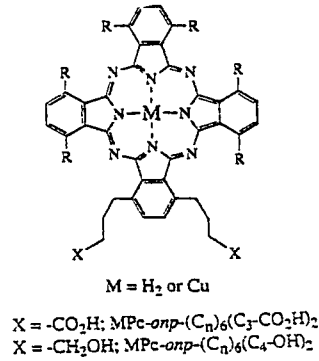
Şekil 2.16: Periferal-olmayan okta-alkoksi-sübstitüe ftalosiyanınlar ve naftalosiyanınlar ; i. Sodyum metabisülfid ile indirgeme ii.) Uygun alkil halojenür, K₂CO₃, aseton, iii.) Lityum, pentanol (riflaks), hidroliz.

Benzer bir sentez yöntemi okta-sübstitüe NPcs'lerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

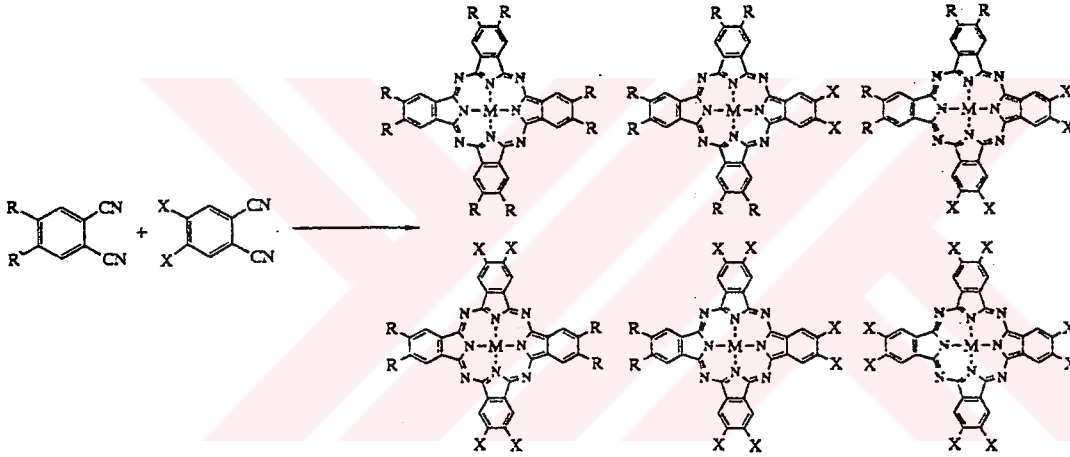
2.1.4.10. Asimetrik Olarak Sübstitüe Ftalosiyanınlar

Asimetrik olarak sübstitüe ftalosiyanınlar oligomer ve polimerlerin sentezinde ve Langmuir-Blodgett (LB) film fabrikasyonunda kullanılırlar (Şekil 2.17). Çoğu sıvı kristal özellik gösterirler. Asimetrik ftalosiyanınların sentezinde kullanılan en yaygın

yöntem karışık ftalonitril (veya diiminoizindolin) türevlerinin siklotetramerizasyonunu içerir. İki farklı ftalonitril türevi kullanıldığı zaman teorik olarak altı ürünün elde edilmesi mümkündür (Şekil 2.18) [39,49].



Şekil 2.17:LB tekniği için özel olarak dizayn edilmiş asimetrik ftalosiyenin türevlerinin moleküler yapısı.



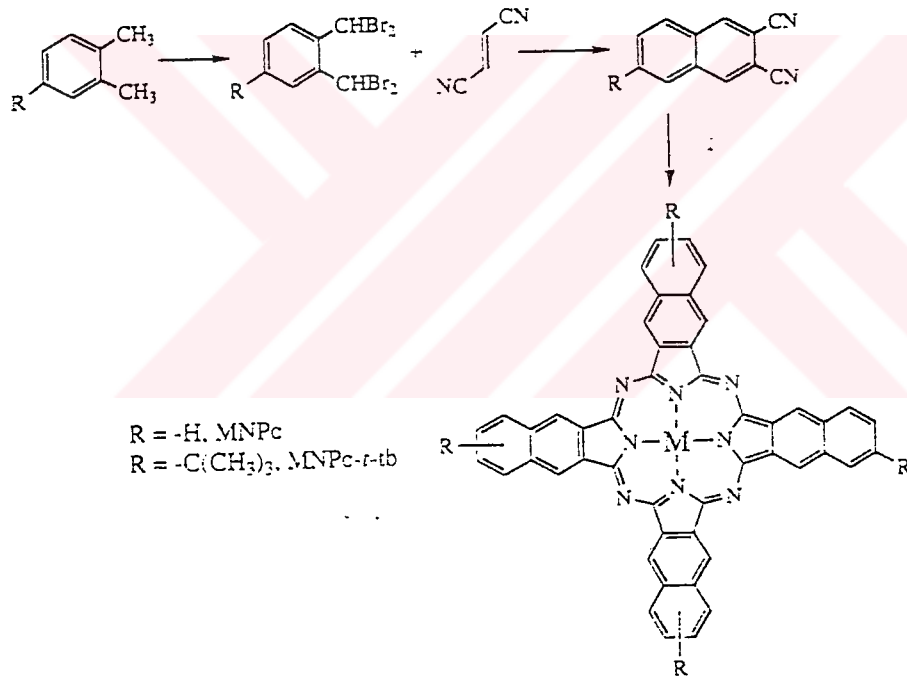
Şekil 2.18: Karışık ftalonitrillerin siklotetramerizasyonu ile asimetrik olarak sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi.

Bazı durumlarda, istenilen asimetrik ftalosiyenin verimi iki başlangıç maddesinin relatif miktarlarının kontrol edilmesiyle artırılabilir. Ancak karışık ftalonitril reaksiyonları pratik olarak herzamam en az iki ftalosiyenin oluşturur ve bu ftalosiyeninler kromatografik yöntemle ayrılırlar. Böylece elde edilen çözünür ftalosiyeninlerin farklı kromatografik özelliklere sahip olmaları (örneğin polariteler) için iki farklı tip sübstitüentin seçilmesi gerekir. Karışık ftalonitril reaksiyonları hem oligoetenoksi hemde alkil yan zincirleri içeren ftalosiyeninleri oluştururlar. Dendritik ve polietilenoksi gibi makromoleküller alt ünitelerine bağlı ftalosiyeninler , asimetrik sıvı kristal ftalosiyeninler ve periferolmayan sübstitüe ftalosiyeninler LB film oluşumu için dizayn edilmişlerdir. İlave olarak, dört benzen alt ünitelerinin biri

üzerinde farklı süstitüentler içeren asimetrik olarak süstitüe ftalosiyaninler, subftalosiyaninin (sub-BPc) halka açılması reaksiyonu ile sentezlenmiştir [50]. Karşı benzen alt üniteleri üzerinde benzer gruplar içeren asimetrik disüstitüe ftalosiyaninler, diiminoizindolinin türevlerinin triklorizindolinin karışımının siklotetramerizasyonu ile hazırlanırlar [51].

2.1.4.11. Naftalosiyaninler (NPc'ler)

Infrared bölgesinde, 800 nm. dalga boyundaki ışınları absorbe eden konjuge yapılar sahip olması özelliği ile naftalosiyaninler fotoelektronik malzeme olarak ilgi çekici maddelerdir. İlk olarak naftalosiyanin sentezinde izlenen yol Luk'yanets ve çalışma grubu tarafından belirtilmiştir (Şekil 2.19). Bu yöntemle çözünürlüğü fazla olan ve periferik olarak süstitüe naftalosiyaninler sentezlenmiştir. Şekil 2.16 da belirtilen sentez yöntemi, 2,3-disiyan-1,4-naftalokinon başlangıç maddesi süstitüe NPcs sentezinde kullanılmıştır [48].



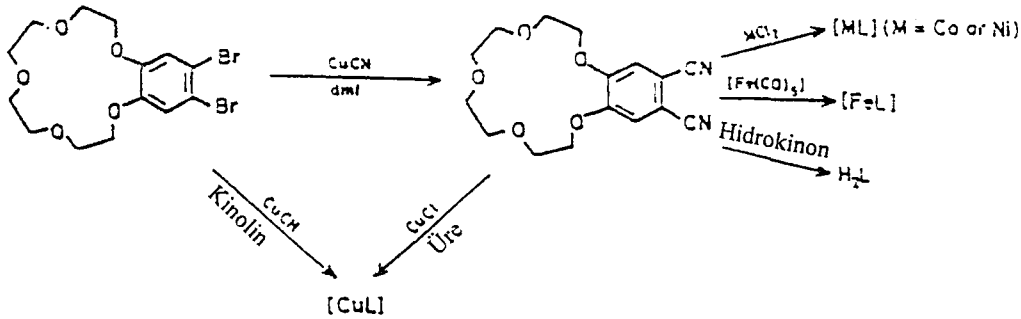
Şekil 2.19: Naftalosiyaninlerin sentezi.

2.1.5. Makrosiklik Gruplar Taşıyan Pc'lerin Sentezi

2.1.5.1. O_n Makrosiklik Grup taşıyan Pc'ler

15-crown-5 grubu taşıyan CuPc'lerin sentezi birbirinden bağımsız olarak çalışan üç ayrı grup tarafından kısa zaman aralıklarında sentez edilip yayınlanmıştır. Dört tane

benzo-15-crown grubu taşıyan molekül çözünür ftalosiyanın yeni bir sınıfının ilk örneğidir. Bu bileşik diklormetan, kloroform, aseton, etanol, metanol, piridin, DMSO ve DMF' de kolaylıkla çözünmektedir (Şekil 2.20) [52].

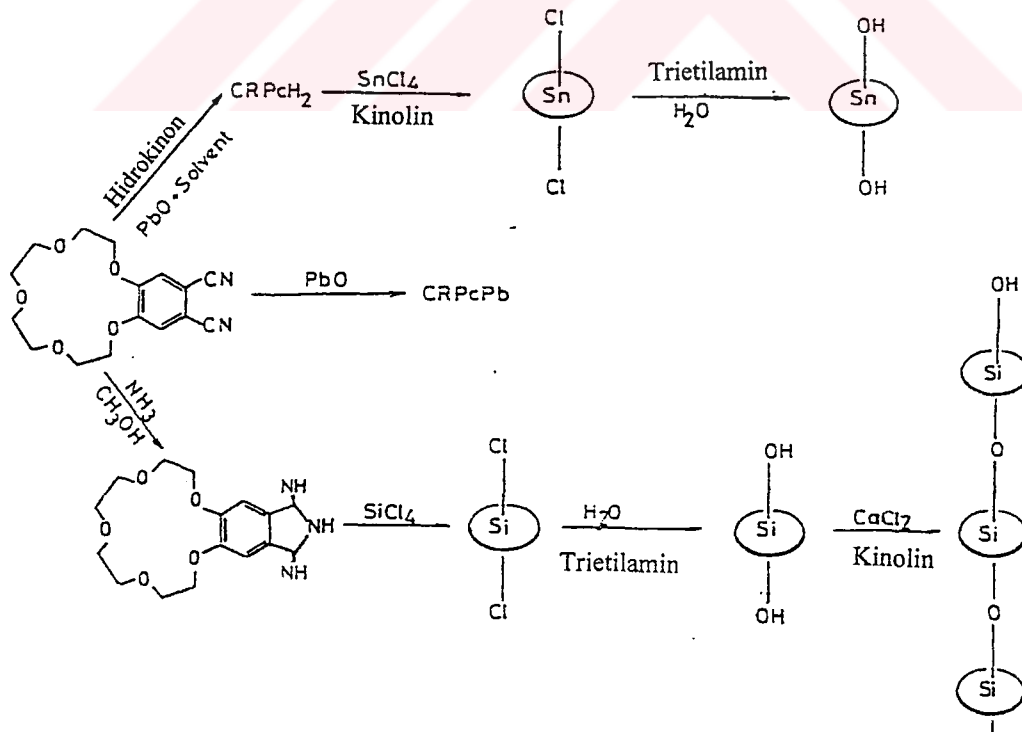


Şekil 2.20: Benzo-15-crown-5 içeren metalli ve metallsiz ftalosiyanın sentezi.

Crown-eter grubu taşıyan metallsiz ftalosiyanın (cpc), disiyanobenzo-15-crown-5 türevinin hidrokinon ile kapalı tüp içerisinde ısıtılmasıyla elde edilir (Şekil 2.21).

Crown-eter grubu taşıyan metalli ve metallsiz ftalosiyanın alkali-metal bağlama özellikleri alkali tuzlarının sudan kloroform fazına ekstraksiyonuyla incelenmiştir. Bütün bileşikler en yüksek eğilimi potasyum iyonuna karşı göstermişlerdir.

Ayrıca crown-eter grubu içeren 4A grubu metal ftalosiyanın sentez edilmiştir.

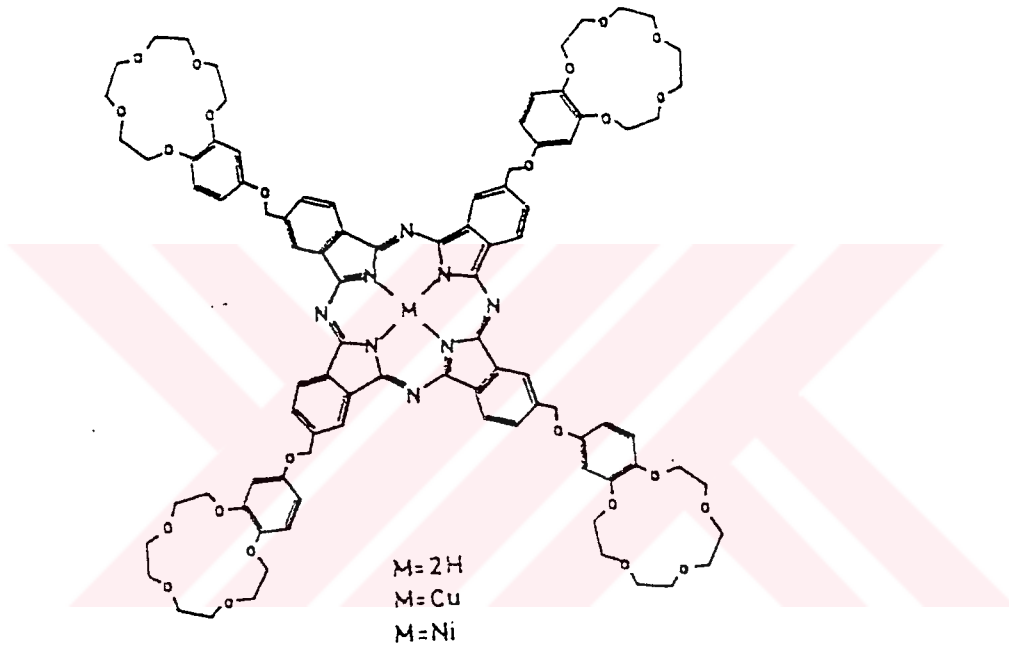


Şekil 2.21: Crown-eter süstitüe IV-A Grubu ftalosiyanın sentez şeması.

2.1.5.2. Oksijen ve Kükürt Köprülü (O_n) Makrosiklik İçeren Ftalosiyaninler

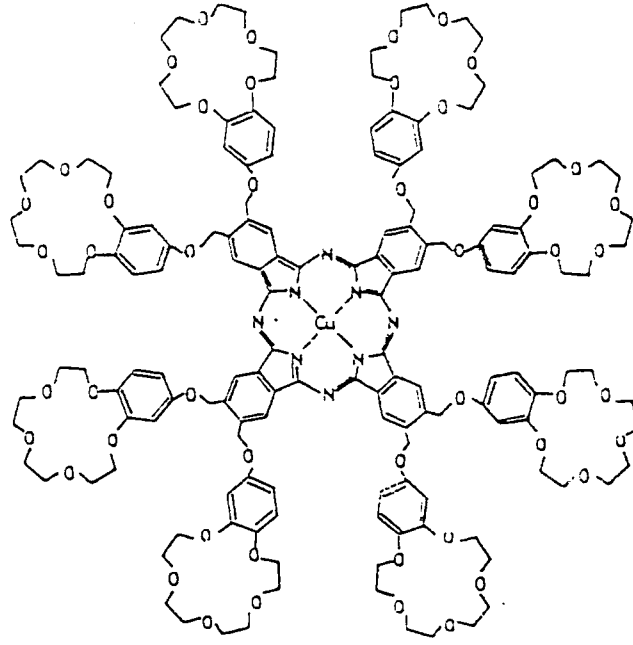
Bu tip bileşiklerde crown-eter halkası esnek $-\text{CH}_2\text{-O}-$ köprüleri vasıtasıyla ftalosiyanin çekirdeğine bağlanmıştır.

1-bromometil-3,4-dibromobenzen ve 4-hidroksi-(benzo-15-crown-5)'den başlayarak crown-eter makrosiklikleri taşıyan serbest, bakır ve nikel ftalosiyaninler hazırlanmıştır (Şekil 2.22) [53]. Bu ftalosiyaninlerin alkali iyon bağlama kabiliyetlerinin ölçümleri K iyonuna karşı en yüksek affiniteyi gösterdikleri gözlenmiştir ve $\text{CuPc} > \text{NiPc} > \text{H}_2\text{Pc}$ sırasını takip eden kararlılıkta moleküllerarası sandviç kompleksler oluştururlar.



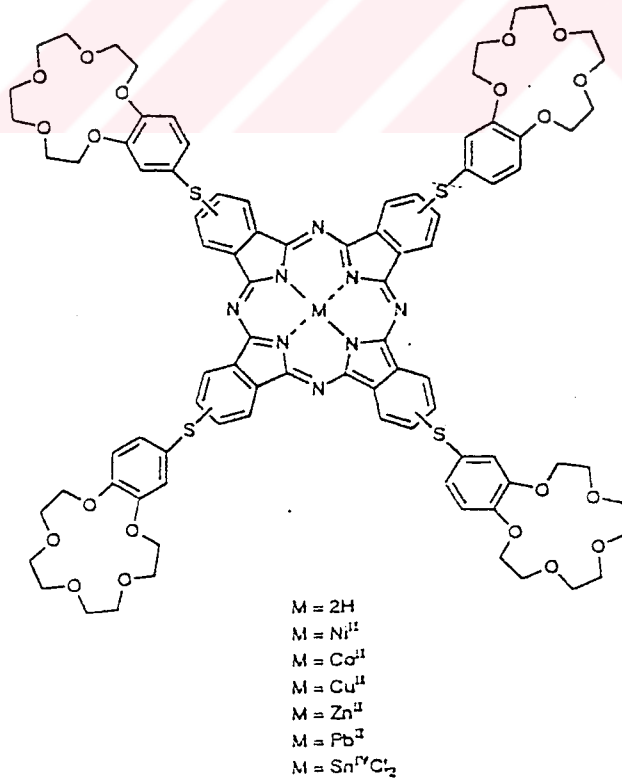
Şekil 2.22: Dört esnek $-\text{CH}_2\text{-O}-$ köprüsü üzerinde crown-eter süstitüe ftalosiyaninler.

$-\text{CH}_2\text{-O}-$ zincirleriyle bağlı sekiz crown-eter grubu içeren bakır ftalosiyaninlerde sentez edilmiştir (Şekil 2.23) [54]. Alkali metal iyonu varlığında UV-Vis spektrumlarının değerlendirilmesi, bu ftalosiyanindeki taç eter gruplarının alkali metaller ile molekül içi kompleksleşme yaptığı ve ftalosiyanin çekirdeğinin agregasyona yol açacak moleküller arası etkileşimin meydana gelmediğini ortaya koymuştur.



Şekil 2.23: Sekiz esnek $-\text{CH}_2\text{-O}$ köprüsü üzerinden crown-eter süstitüe bakır ftalosiyanin.

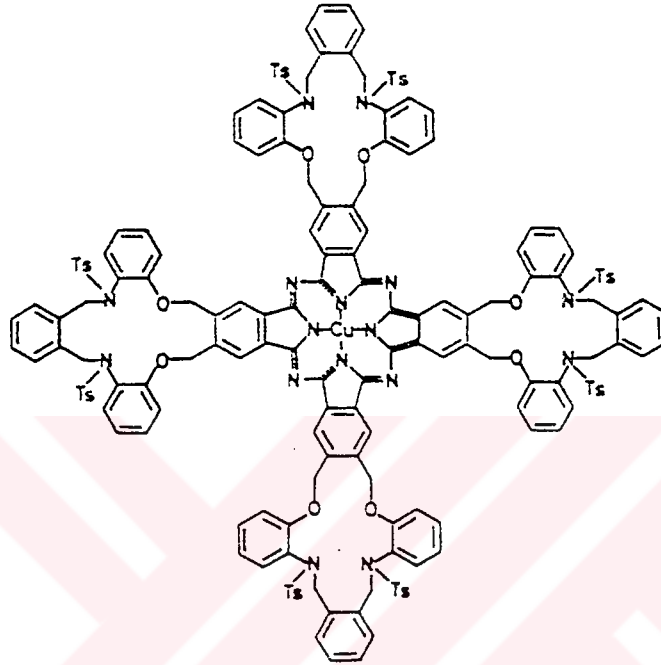
Son zamanlarda, sulfonil köprüleri üzerinden dört crown-eter grubu ile birleşmiş nikel(II), bakır(II), kobalt(II), çinko(II), kurşun(II) ve kalay (IV) ftalosiyanin kompleksleri hazırlanmıştır (Şekil 2.24) [55]. Tüm bu ftalosiyaninler diğer crown-eter ftalosiyaninler gibi çoğu organik solventlerde çözünürler.



Şekil 2.24: Dört S köprüsü üzerinden crown-eter süstitüe ftalosiyaninler.

2.1.5.3. (O_nN_n) Makrosiklikleri İçeren Ftalosiyanimler :

o-nitrofenol'den yola çıkılarak 16-üyelı simetrik tetrabenzodiazadiokza makrosiklik grubu içeren bakır ftalosiyanim sentez edilmiştir (Şekil 2.25) [56]. Bu ftalosiyanim kloroform, diklormetan, DMF'te çözünmektedir. Çeşitli yöntemler kullanılmasına rağmen tosıl grubunun hidrolizi mümkün olmamıştır ve bu yüzden dizadiokza makrosiklik gruplarının geçiş-metali kompleksleri hazırlanamamıştır.



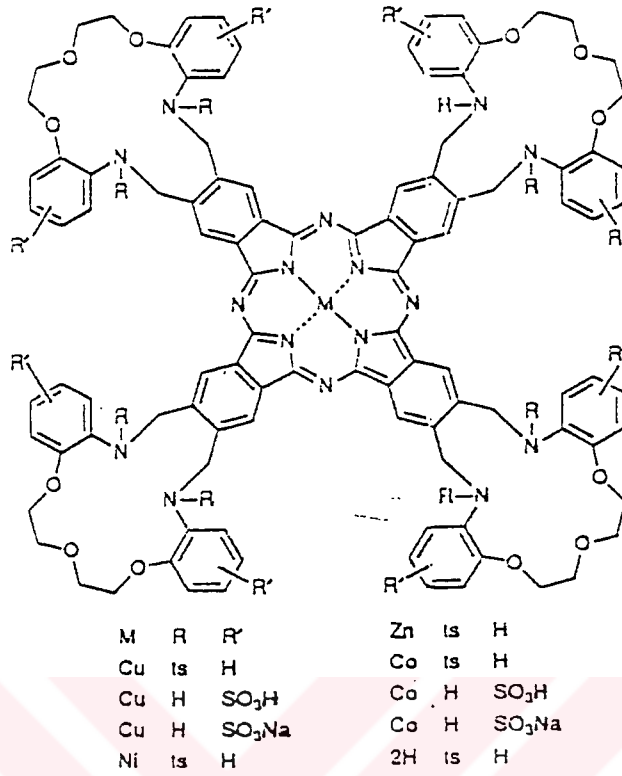
Şekil 2.25: Dört tane 16-üyelı diazadioksa-makrosiklik gruplar içeren bakır ftalosiyanim.

17-üyelı diazatrioksa-makrosiklik içeren ftalosiyanim kompleksleride hazırlanmıştır (Şekil 2.26) [57]. Metal iyonuna bağılı olarak elde edilen ftalosiyanimlerin verimi düşüktür. N-tosıl türevleri çoğu organik solventlerde çözünmektedirler.

Tosıl gruplarını hidrolizi yüksek sıcaklıkta sülfirik asit kullanarak başarılmıştır. Ancak, bu makrosiklik grubun aromatik halkalarının sülfolanmasına neden olmuştur. Bu polar gruplardan dolayı, ftalosiyanimler suda çözünmektedir. Sekiz –SO₃H grubunun NaOH ile –SO₃Na'ya dönüştürülmesi, suda oldukça çözünür ürünlerin oluşmasını sağlamıştır. Bu yüzden alkali-metal bağlama özellikleri incelenememiştir. Triokzadiaza-makrosiklik gruplarının geçiş-metali kompleksleri izole edilememiştir.

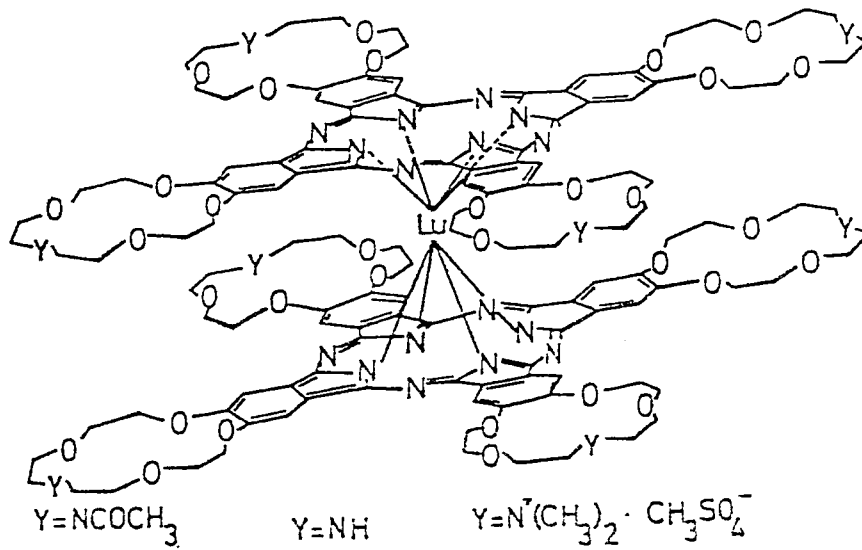
Dibromo bileşiğı ve CuCN ile başlanarak monoazabenzo-15-crown-5 (acpc) grubu taşıyan ftalosiyanimin dimetilsülfat ile metilasyonu kuaternize bakır ftalosiyanim

oluşturan kuaternize amonyum tuzunu vermiştir. Bu iki ftalosiyanın sırasıyla DMSO ve suda çözünmektedir.



Şekil 2.26: Diazatrioksa halkaları ile süstitüe ftalosiyanın.

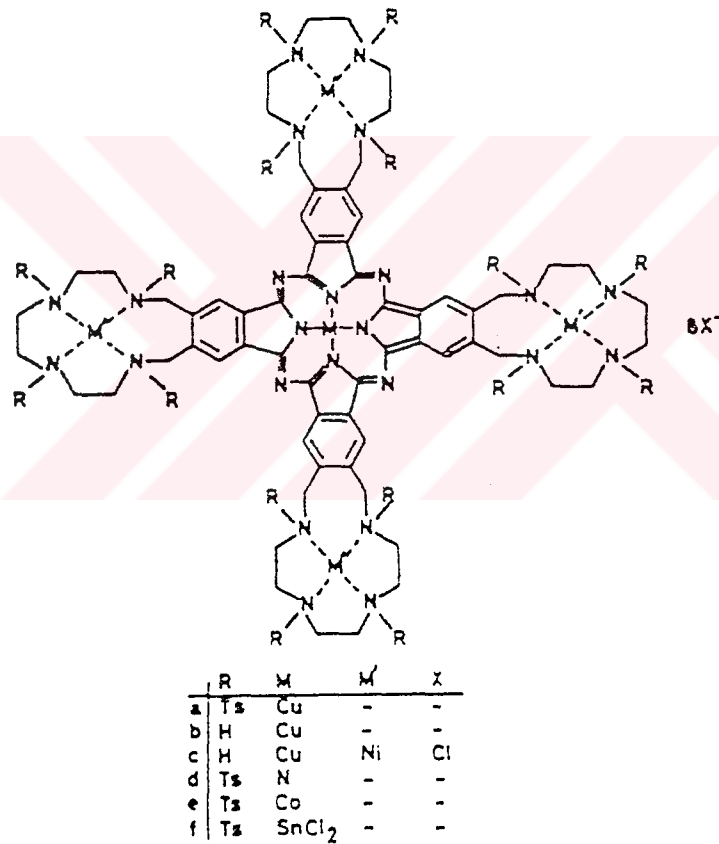
Suda çözünen ilk lutesyum (acpc)₂ dahi sentez edilmiştir (Şekil 2.27) [58]. Lu(acpc)₂ komplekslerinin çözelti renkleri (kloroform ve suda) yeşildir, bu durum komplekslerinin nötral Lu(III) formunda olduğunu gösterir.



Şekil 2.27: N-asetil Pc₂Lu ve N-kuaternize Pc₂Lu.

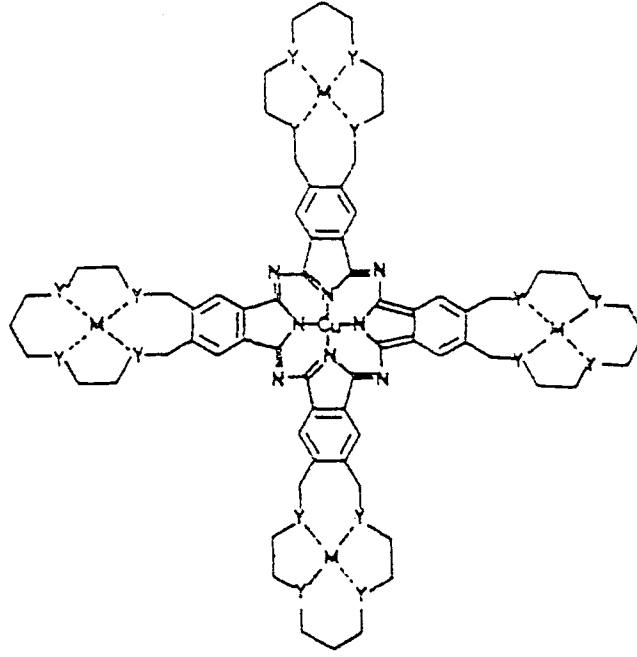
2.1.5.4. (N_n) Makrosiklikleri İçeren Ftalosiyaninler :

Dibrom bileşiklerinden yola çıkılarak 14 ve 15 üyeli tetraaza-makrosiklik gruplar içeren Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Sn(IV) ftalosiyaninlerin sentezi gerçekleştirilmiştir [59-60]. Poliaza-makrosiklik grupları içeren ftalosiyaninler homo ve hetero-penta nükleer geçiş metali kompleksleri oluşturabilirler. Tetraaza-dibrombenzenin CuCN varlığında TMÜ içerisinde kapalı tüpte siklotetramerizasyonu dört tetra-azamakrosiklik içeren bakır ftalosiyanini vermiştir (Şekil 2.28). Bu ftalosiyanindeki tosil grupları 100°C H₂SO₄ ile muamele sonucunda hidroliz edilmiştir. Bu bakır ftalosiyanin NaOH ile nötralizasyonundan sonra stokiyometrik oranda NiCl₂ ile etanolde muamele edilmesiyle pentanükleer kompleks elde edilmiştir. Bu kompleks suda çözünmektedir.



Şekil 2.28: Dört tane 14-üyeli tetraaza-makrosiklik içeren ftalosiyaninler.

Dört tane 15-üyeli tetraaza-makrosiklik grupları ile süstitüe olmuş ftalosiyanin takdirinde (Şekil 2.29), pentanükleer kompleksler içeren Cu(II) ve Zn(II) sentezlenmiştir.

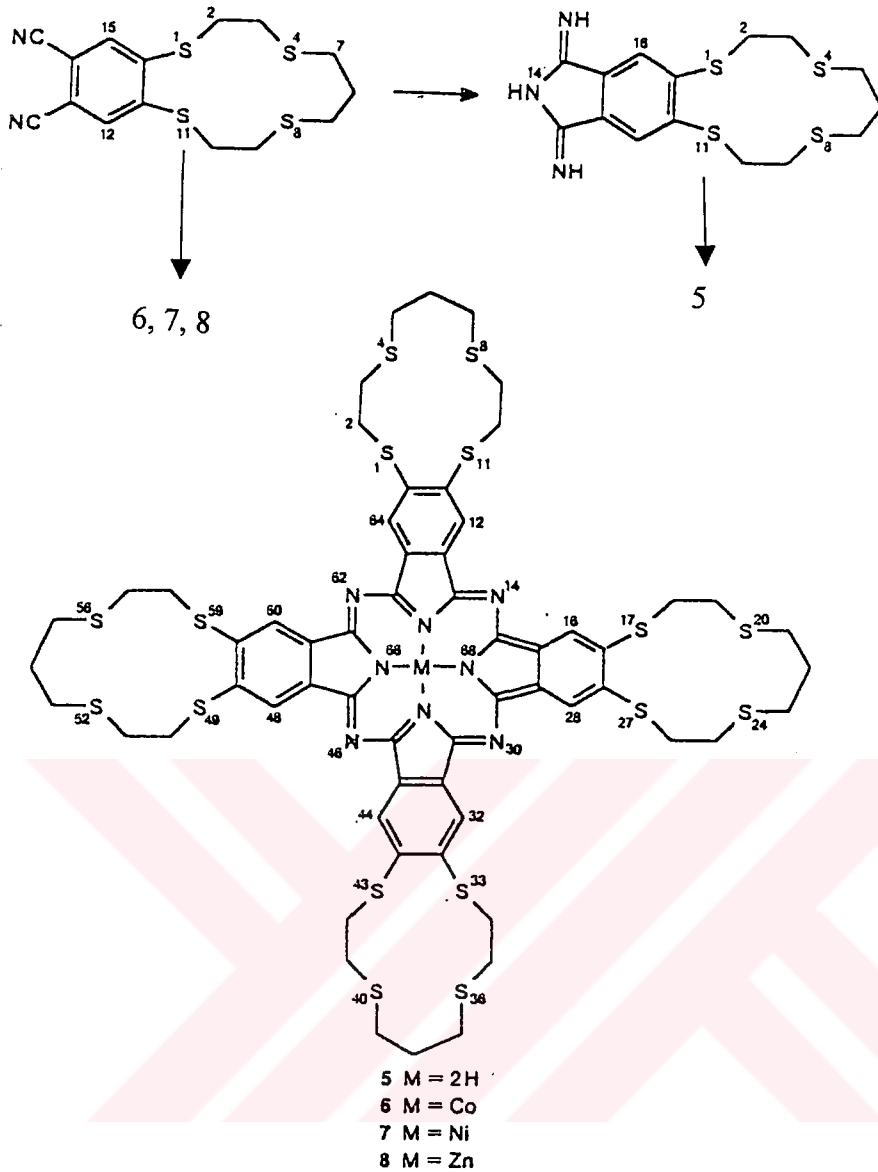


	Y	M	X
a	K(Ts)	-	-
b	NH	-	-
c	NH ₂ ⁺ SO ₄ ²⁻	-	-
d	NMe ₂ ⁺ , MeOSO ₃ ⁻	-	-
e	NMe ₂ ⁺ , ClO ₄ ⁻	-	-
f	NH	Co ²⁺	Cl
g	NH	Co ²⁺	ClO ₄
h	NH	Ni ²⁺	Cl
i	NH	Ni ²⁺	ClO ₄
j	NH	Cu ²⁺	Cl
k	NH	Cu ²⁺	ClO ₄
l	NH	Zn ²⁺	Cl

Şekil 2.29: Dört tane 15-üyeli tetraazamakrosiklik içeren ftalosiyanimler.

2.1.5.5. (S_n) Makrosikliklerini İçeren Ftalosiyanimler

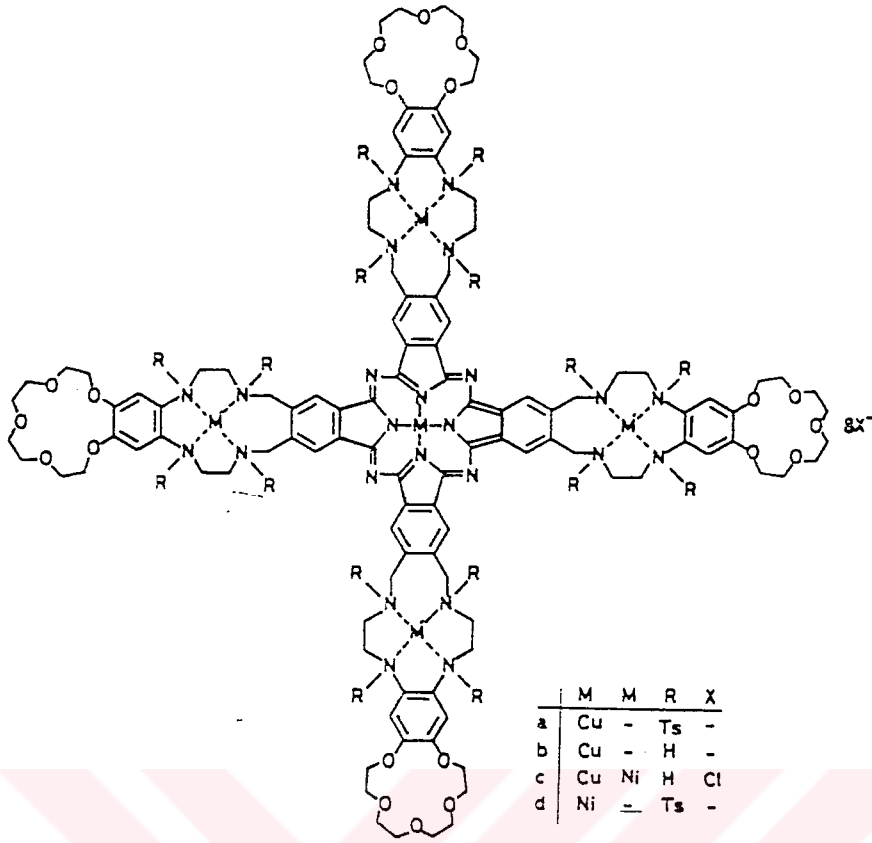
Son yapılan çalışmalarda tetratiya makrosiklik gruplar taşıyan ftalosiyanim türevi sentez edilmiştir. Bu ftalosiyanim için kullanılan sentez yöntemi diğer makrosiklik grup taşıyan ftalosiyanim sentezinden farklıdır. Dibrom türevi yüksek kaynamalı solvent kullanarak kapalı tüpte ftalosiyanimine dönüştürülemediği gibi, Rosenmund Von Braun yöntemini kullanarak dinitril türevine dönüştürülemediği. Tetratiya makrosiklik gruplar taşıyan ftalosiyanim, 4,5-dikloroftalonitril ile bir ditiyol arasındaki nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile elde edilmiştir (Şekil 2.31) [61]. Tetraaza makrosiklik crown-eter substitüe analoglarıyla karşılaştırıldığında elde edilen bu ftalosiyanim türevi yaygın olarak kullanılan organik solventlerde çözünmemektedir.



Şekil 30: Tetratiya süstitüe ftalosiyaninler.

2.1.5.6. (N_n) ve (O_n) Makrosikliklerinin Herikisinide İçeren Ftalosiyaninler :

Bu çalışmaların ileriki bir adımında, herbiri bir 15-crown-5 ünitesine bağlanmış 4 tane 14-üyeli tetraaza-makrosiklikleri taşıyan ftalosiyanin sentezlenmiştir (Şekil 2.31) [62]. Bu iki makrosiklik grubun kombinasyonu, hem geçiş metali hemde alkali-metal iyonlarıyla iyonik yapıda bileşikler oluşturan ve çözünürlükleri farklı olan ftalosiyaninler vermiştir.



Şekil 2.31: Herbiri 15-crown-5 ünitesine bağlanmış 4 tane 14-üyeli tetraaza-makrosiklik içeren ftalosiyeninler.

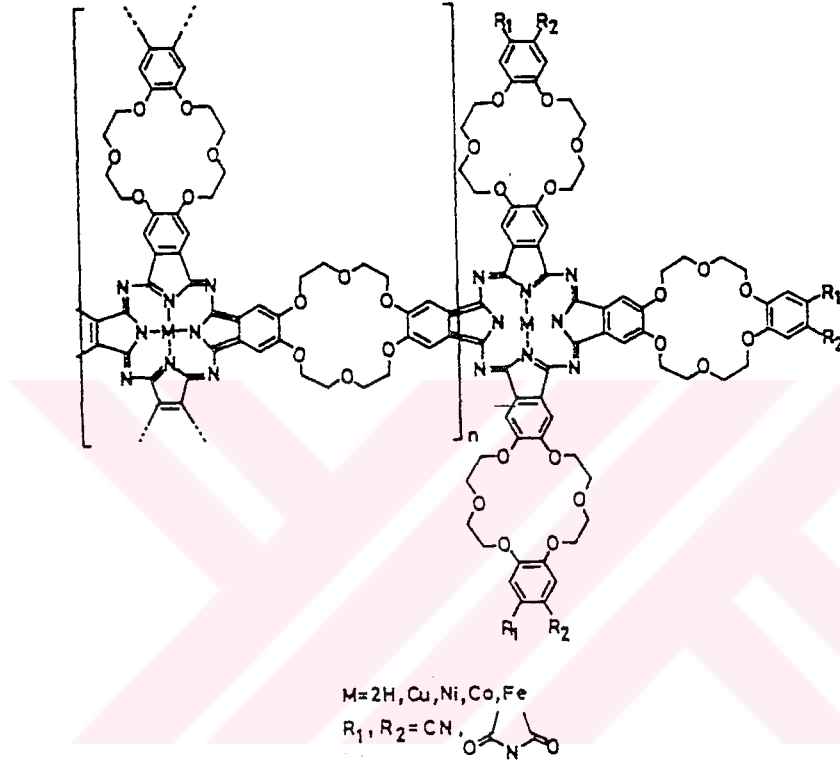
Bakır ftalosiyenin türevinin crown-eter grupları alkali metal pikratlarıyla etkileşimi kloroformda yapılmıştır. Alkali metal iyonları arasında en yüksek affinitenin K^+ iyonuna karşı olduğu gözlenmiştir. Bu durum, crown-eter üniteleri ile K^+ iyonu arasında sandviç tipi kompleksin oluşumuna atfedilebilir. Tosil gruplarının H_2SO_4 ile hidrolizinden sonra elde edilen kompleksin halojenlenmiş solventlerde çözünürlüğü çok düşük olmasına rağmen, metanol ve etanolde çözünürlüğü artmıştır. Tosil grubu içermeyen bu bileşiğin pentanükleer kompleksi, $NiCl_2$ ile absolu metanol içerisinde muamele edilmesiyle elde edilmiştir.

2.1.5.7. Makrosiklik Gruplar Taşıyan Polimerik Ftalosiyeninler

Ftalosiyeninler esas olarak iki tip polimer oluşturabilirler : Biri yüzden-yüze yönelmiş eş yüzeyli polimerlerdir. Bu üstüste yığılmış ve köprü oluşturmuş ftalosiyenato-metal kompleksler, metal-ftalosiyeninler ile diğer organik ve inorganik difonksiyonel maddelerin reaksiyonuyla elde edilebilirler.

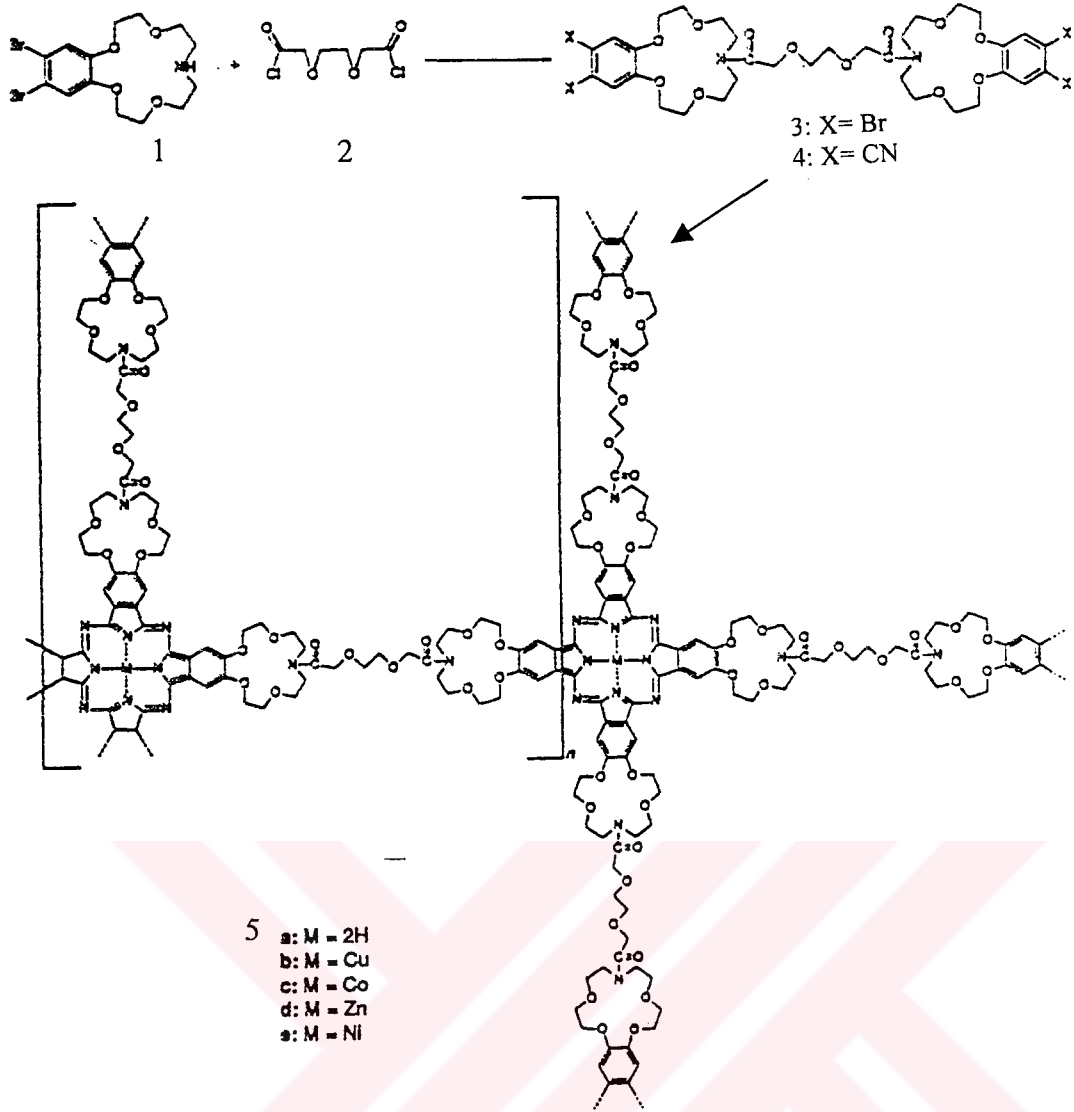
İkinci tip ftalosiyenin polimeri network polimerleridir ; Bu polimerler ideal olarak bis(ftalonitril) monomerlerinden elde edilirler.

Crown-eter grubu içeren network polimer tipinde ftalosiyanınların ilk örneği tetrabromodibenzo-18-crown-6'dan yola çıkılarak sentez edilmiştir. Polimerleşme reaksiyonları solvent olarak piridin kullanılarak kapalı tüp içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.32) [63,64]. Alkali-metal iyonları ile bağ yapma özellikleri polar solvent olan THF içerisinde yapılmıştır. Bu ölçümlerin sonuçları dibenzo-18-crown-6 ünitelerinin Na^+ iyonuna nazaran K^+ iyonuna karşı daha yüksek bir eğilim gösterdiklerini ispat etmiştir.



Şekil 2.32: Crown-eter içeren polimerik ftalosiyanınlar.

Monoaza-15-crown-5 bileşiğinin dibrom türevi ile bis(asitklorür) türevlerinden yola çıkılarak iki boyutlu network polimerler elde edilmiştir (Şekil 2.33) [65]. Bu ftalosiyanınların havada ve oda sıcaklığında elektriksel iletkenlikleri ölçülmüş, ve hacimli gruplar içeren ftalosiyanınlardan daha düşük değerlere sahip oldukları bulunmuştur [66-70].



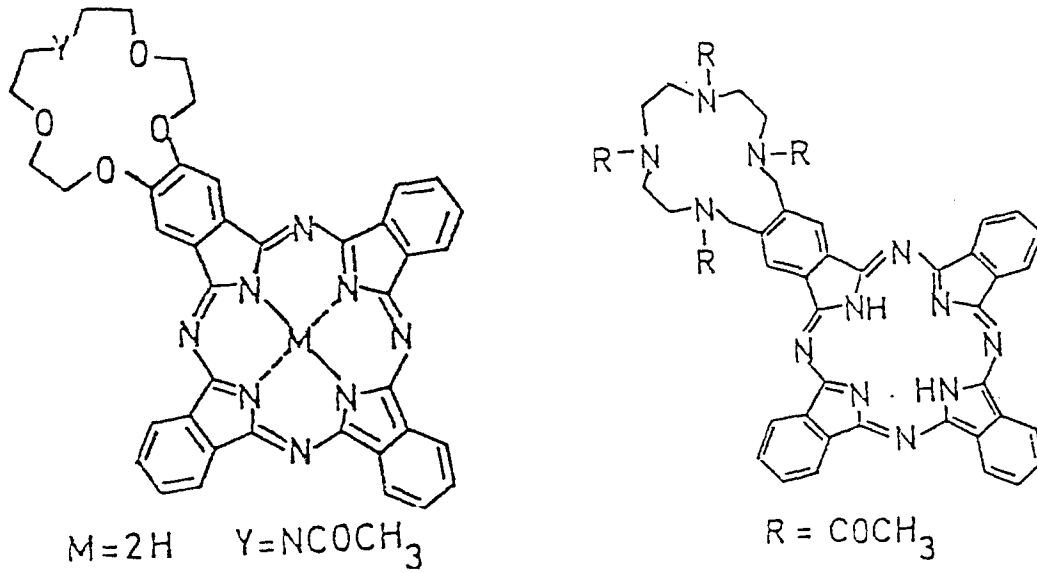
Şekil.2.33: Monoaza crown-eter içeren polimerik ftalosiyaninler.

2.1.5.8. Makrosiklik Gruplar İçeren Asimetrik Ftalosiyaninler

Subftalosiyanin ve iminoizoindol bileşiklerinden yola çıkarak, dimetilsülfoksit, klorbenzen, o-diklorbenzen, 1-klornaftalen veya 2-klornaftalen solvent karışımında ve 80°C de bazı yeni asimetrik ftalosiyaninler sentez edilmiştir [71].

Tek bir makrosiklik grup taşıyan asimetrik ftalosiyaninler bor kompleksleri ile 15-crown-5, monoaza-15-crown-5 ve iminoizoindol türevleri ve tetraaza-siklodekan ile reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 2.34) [72].

Tüm bu asimetrik ftalosiyaninler DMSO:1-Klornaftalen ortamından su ilave edilerek çöktürülmüş ve filtrasyon ile izole edilmiştir. Bu ftalosiyaninlerin çözünürlüğü aynı grupları taşıyan tetra-sübstitüe ftalosiyaninlere nazaran daha düşüktür.



Şekil 2.34: 15-crown-5 ve monoaza-15-crown-5 içeren asimetric ftalosiyeninler.

2.1.6. Ftalosiyeninlerin Saflaştırılma Yöntemleri

Süstitüe olmamış ftalosiyenin ve metalli türevlerinde; Süblimasyonla ve derişik asitte çözüp buzda çöktürme ile saflaştırma yapılmaktadır. Bu klasik saflaştırma yöntemlerinin uygulanabilirliği ftalosiyenin bileşiklerinin kuvvetli asitlere karşı olan dayanıklılığına ve yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldıklarında ($500^{\circ}C$ 'nin üstü) gösterdikleri kararlılığa bağlıdır. Bunlara ilave olarak bu maddelerin çoğunun çözünürlüklerinin çok az olması yeniden kristallendirme ve kromatografik yöntemlerinin kullanmasını imkansız kılmaktadır. Bu tür bileşikler için süblimasyon ve H_2SO_4 'de çözüp çöktürme işlemleride uygulanamadığından sadece suyla ve organik solventlerle yıkanarak saflaştırma yapılabilmektedir.

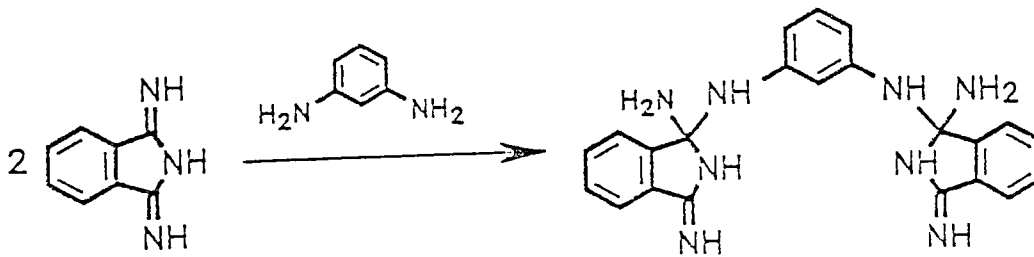
Süstitüe ftalosiyeninler için öngörülen saflaştırma yöntemleri aşağıda sıralanmıştır [73].

- a. Derişik H_2SO_4 'de çözdükten ve süzdükten sonra, soğuk suda veya buzlu suda yeniden çöktürme,
- b. Amino süstitüe ftalosiyeninleri derişik hidroklorik asit ile suda çözünür hale getirip organik kirlilikleri ekstrakte ettikten sonra, seyreltik bazla çöktürme,
- c. Alümina üzerinden kolon kromatografisi ve çözücünün uçurulması veya yeniden kristallendirme,

- d. Normal, flaş ya da vakum metodlarını kullanarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi yapıldıktan sonra çözücünün uçurulması ya da yeniden kristallendirme,
- e. Jel geçiren kromatografisi (GPC),
- f. Safsızlıkları uzaklaştırıp, saflaştırılmış ftalosiyaninleri elde etmek üzere çözünmeyen sübstitüe ftalosiyaninleri çeşitli çözücülerle yıkama,
- g. Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için çözünen sübstitüe ftalosiyaninlerin çeşitli çözücülerle ekstraksiyonu ve çözücünün uçurulması ya da ekstrakte edilmiş sübstitüe ftalosiyanin yeniden kristallendirilmesi,
- h. Süblimasyon yöntemleri,
- i. İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC).

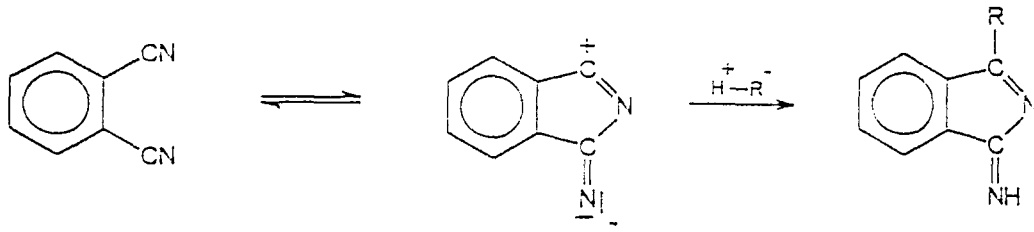
2.1.7. Ftalosiyaninlerin Reaksiyon Mekanizmaları

Ftalosiyaninlerin sentezlerinde kullanılan yöntemlerin bazılarında reaksiyonu bilinen bir ara ürün üzerinden ilerlerken, çoğunda oluşan mekanizmaları net olarak bilinmemektedir. Ftalosiyanin oluşumunda model sayılabilecek bir ara ürün 1,3-diiminoisoindolin ile bir diaminin reaksiyonundan elde edilen stabil bir maddedir (Şekil 2.35).



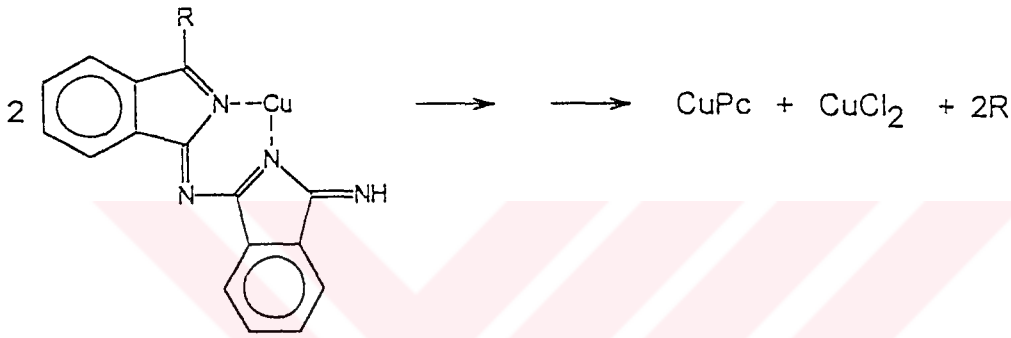
Şekil 2.35: Ftalosiyanin oluşumunda bir ara ürün.

Gerek ftalonitrilden gerekse ftalikasitten üre ile ftalosiyanin sentezinde ara ürün olan isoindolin ve poliisoindolinler oluşmaktadır. İlk kademede polar bir bileşikle dinitrilden bazik bir isoindolin oluşmaktadır (Şekil 2.36) [74].



Şekil 2.36: Ftalosiyenin sentezinde oluşan ara ürünler.

Polar bileşik olarak amonyak, primer veya sekonder amin, karbonsülfür, hidrojenbromür veya alkoksit bileşikleri kullanılabilir. Daha sonra bu iminoisindolinlerin bir metal varlığında kondenzasyonları sonucu halka sistemi oluşarak ftalosiyenin sentezi gerçekleşir (Şekil 2.37).

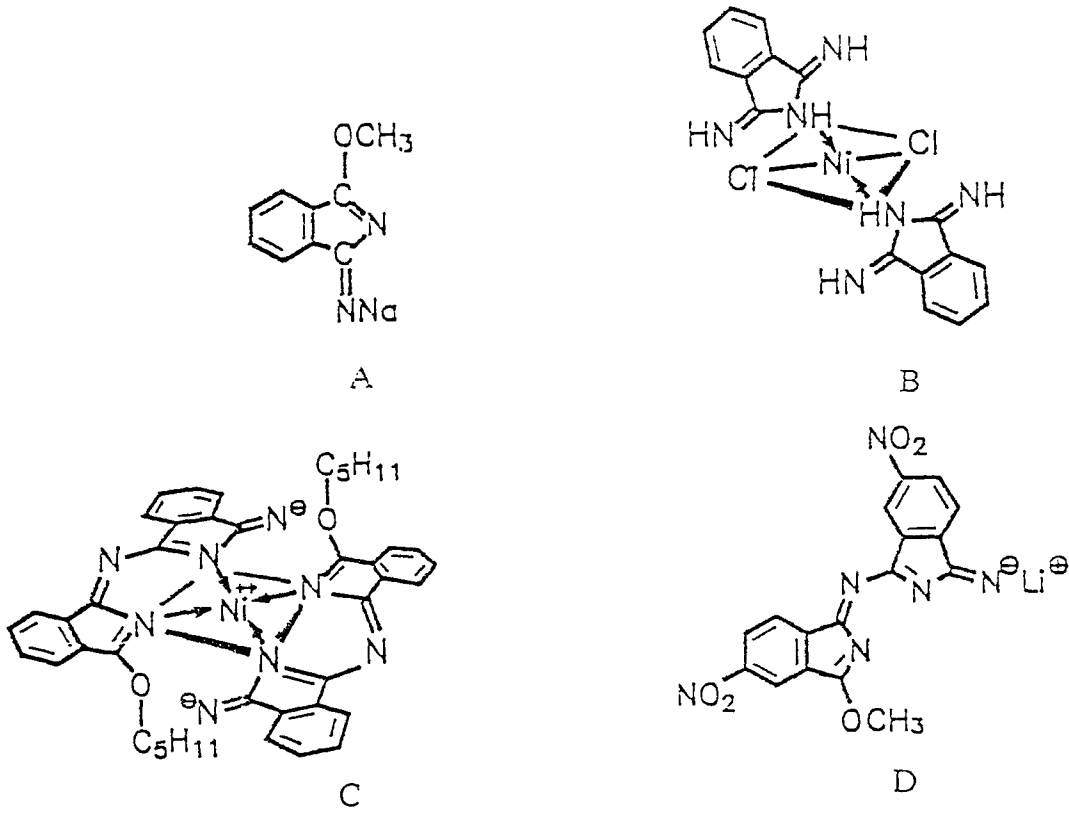


Şekil 2.37: Ftalosiyenlerde halka oluşum mekanizması.

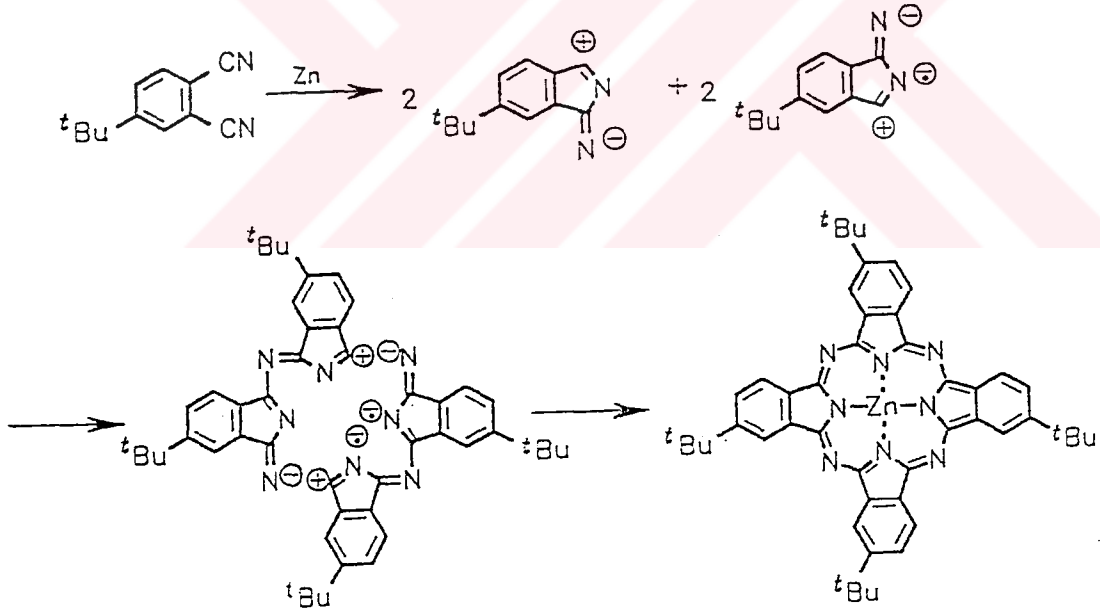
Yakın zamanlarda sübstitüe ftalosiyenlerin sentezinin 1,3-diiminoisindolin ve sübstitüe ditiyoimid bileşiğinin kondenzasyonu sonucu oluşan bir ara ürün üzerinden yürüdüğü fikri ortaya atılmışsa da bu ara ürünler izole edilememiştir.

Boradkin tarafından 1,3-diiminoisindolin'in sıcak formamid içinde NiCl_2 ile nikelftalosiyenin sentezinde ara ürün olarak metoksiiminoisindolinin bir sodyum türevi izole edilmiştir (Şekil 2.38A). Daha sonra Hurley aynı reaksiyonda ara ürünler nikel kompleksler izole etmiştir (Şekil 2.38B,C). Son yıllarda ise dimerik lityum tuzu (Şekil 2.38D) tetranitroftalosiyenin oluşumu için bir ara ürün olarak izole edilmiştir.

2,9,17,24-tetra-t-butil ftalosiyaninatoçinko(II)'nin 4-t-butil ftalonitril ve çinko tuzunun reaksiyonuyla sentezinde, farklı bir tetra-sübstitüe ftalosiyenin izomeri elde edilir. Bu ftalosiyenin oluşumu sırasında görüle ara ürünler oluşum mekanizmasını açıklamaktadır (Şekil 2.39).

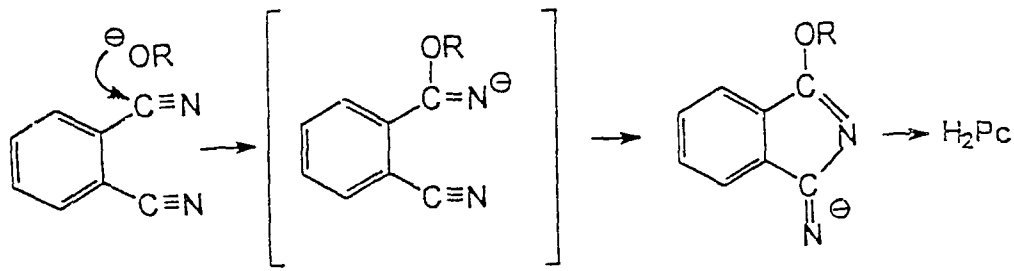


Şekil 2.38: Metal ftalosiyanın sentezinde izole edilebilen bazı stabil ara ürünler.



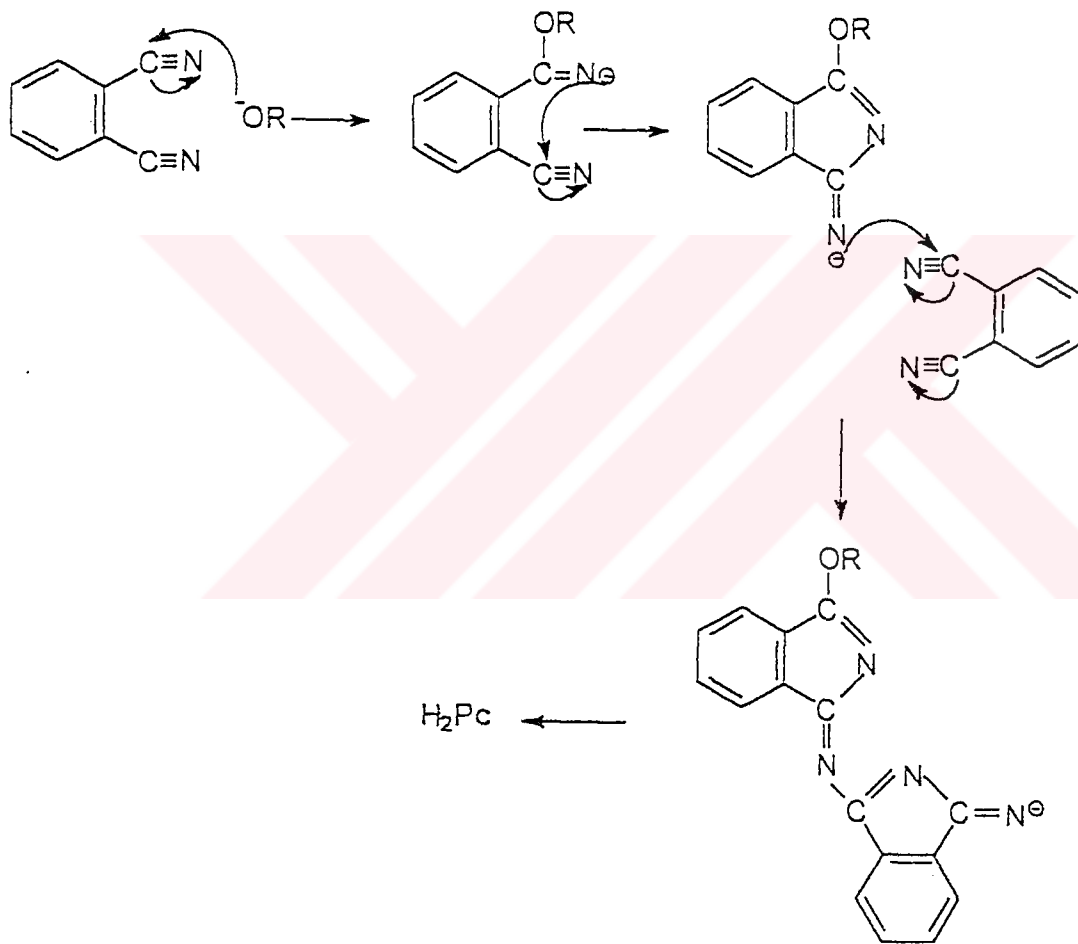
Şekil 2.39: 2,9,17,24-tetra-*t*-butil çinko (II) ftalosiyanın oluşum mekanizması.

Yapılan birçok çalışma, ftalonitrilin alkollü çözelti içinde oda sıcaklığında dahi, katalitik miktarda sodyum alkoksit varlığında metalsiz ftalosiyanın oluşturduğunu göstermiştir [75]. Ftalonitrilin nitril gruplarına nükleofilik atak yapan alkoksit anyonunun oluşturduğu, 1-alkoksi-3-iminoisoindolin (II) adlı ara ürün üzerinden ftalosiyanın elde edilmektedir (Şekil 2.40).



Şekil 2.40: Ftalonitrilden alkoksit anyonu varlığında H_2Pc sentezi.

DBU veya DBN gibi bazı organik kuvvetli bazlar kullanılarak metallsiz ftalosiyanın oluşum mekanizması (Şekil 2.41)'de görülmektedir. DBN'nin DBU'dan verim açısından 2 kat daha etkili olduğu yapılan çalışmalarla bulunmuştur.



Şekil 2.41: Ftalonitrilden DBU varlığında H_2Pc oluşumu.

Ftalosiyanın sentezinde reaksiyon, kinetik açıdan yüksek termik aktivasyon yada fotokimyasal aktivasyon enerjisi gerekmektedir. Yüksek reaksiyon ısısında ftalosiyanın çok hızlı olması, ara ürünlerin izole edilmesine engel olmakta ve reaksiyon mekanizması tam olarak aydınlatamamaktadır.

2.1.8. Ftalosiyanin Malzemelerinin Çeşitli Özellikleri ve Kullanımları

Ftalosiyaninlerin çoğu önemli uygulamaları çözelti-bazlı özelliklerdir

2.1.8.1. Heterojen Katalizler

Özellikle redoks-aktif merkezi metal iyonlar içeren ftalosiyaninler, çoğu önemli kimyasal reaksiyonları katalizledikleri bilinmektedir ve sık sık stokrom p450 gibi biyolojik olarak çok önemli metalo-enzim içeren porfirinlerle karşılaştırılırlar [76]. Buna rağmen katalitik proseslerin çoğu homojendir (örneğin ,hem reaktanlar hemde Mpc kataliz çözeltidedir), katı halde bulunan metal ftalosiyaninlerdeki heterojen metodlara, katalizin iyileştirilmesi ve yeniden devrinin çok kolay olmasından dolayı büyük ilgi duyulmaktadır.

2.1.8.2. Suyun ve Oksijenin İndirgenmesi

Maliyet-etkili yakıt hücrelerinin geliştirilmesiyle ilgili heterojen katalitik sistemlerin en iyi çalışılmışı oksijenin elektroindirgenmesidir. Bu proses elektrik enerjisini direk olarak kataliz edilmiş reaksiyondan serbest bırakır. Pahalı platin metal elektrodun metal ftalosiyanin kataliz ile kaplanmış ucuz, oldukça yönelmiş pirolitik grafit(HOPC) ile değiştirilmesi incelenmiştir. Ne yazık ki, çoğu ftalosiyaninlerin su oluşumunu sağlayan daha yararlı dört elektron indirgenmesini katalizlemeden ziyade sadece oksijenin peroksit üreten iki-elektronlu indirgenmesini kataliz eder. Oksijenin dört-elektron indirgenmesini yapan eşyüzeyli porfirin dimerlerinden oluşmuş makrosiklik kataliz örnekleri vardır. Bu çalışma, metal ftalosiyaninlerin moleküler yapı ve kendiliğinden-birleşme özellikleri kontrol edildiğinde artan stabilite ile ftalosiyanin bazlı katalizlerin elde edilebileceğini ileri sürmektedir. Son yapılan çalışmalar, bazı periferel süstitüe CoPc ve FePc türevlerinin dört- elektron indirgenme prosesini kataliz edebileceklerini göstermiştir. Örneğin, crown-eter süstitüeli CoPc ve FePc'nin HOPG elektrotlar üzerinde artan absorplanma eğilimlerinden dolayı özellikle iyi davranış sistemleri üretirler [77]. Karşılaşılan sonuçlar süstitüe olmamış a-ClRhPc için dahi elde edilmiştir [78].

Oldukça polar polimer poli(viniliden florür) içinde dağılmış ve geçirgen indiyum-kalay oksit elektrot üzerine depolanmış çinko ftalosiyanin oksijenin indirmesi için etkili bir katalizdir.

Bir yüzey aktif madde kullanarak sulu ortamda küçük partiküller halinde dağılmış fotoaktif X-polimorf serbest ftalosiyenin (H_2Pc), EDTA gibi indirgeyici madde varlığından yine oksijenin hidrojenperoksit indirgenmesini kolaylıkla fotokatalizlerler. Ancak, bu prosesin rapor edilen kuantum verimi (Gelen her fotonun indirgediği oksijen molekülü sayısı) sadece % 0.05 dir [79].

Metal ftalosiyenler (MPc) yararlı bir yakıt olan hidrojenin suyun indirgenmesiyle elde edilmesinde fotohassaslaştırıcılar olarak tavsiye edilmişlerdir. Bu reaksiyonu başarmak için gerekli kompleks sulu sistem, suda-çözünen bir metal ftalosiyen (örneğin, MPc-t-SO₃H), bir elektron donörü olan metil violojen ve platin metalinden oluşur [80]. Metal ftalosiyen, elektron donörü olarak etkili sistein veya EDTA varlığında elektrokimyasal olarak metil violojen dikatyonunu monokatyona indirger. Metil violojen katyonu, platin yüzey üzerindeki suyun hidrojene indirgenmesini katalizler. Ancak bu çözelti-bazlı sistemler güneş enerjisinden yakıt elde edilmesinde çok yetersiz bir metoddur.

Gelişmeler, polimer-bağlı ftalosiyenler ve sadece EDTA varlığında hidrojen oluşumunu fotokatalizlediği rapor edilmiş olan platin-kaplı bakır ftalosiyen ($CuPc$) partikülleri kullanarak araştırılmıştır. Elektrod yüzeyinde depolanmış a-ClGaPc ince filmi dahi sulu çözeltiye daldırıldığı zaman hidrojenin oluşumunu fotokatalizler. Ne yazık ki, bu sistemlerin enerji-dönüşüm verimleri düşüktür. Buna rağmen, güneş enerjisinden faydalanarak sudan hidrojen elde etmek için ftalosiyen malzemelerinin kullanımının kabulü, son yıllarda ftalosiyenlerin fotoaktivitesinden anlaşılmasında yapılan dikkate değer ilerlemelerden dolayı tekrar değerlendirilmesi gerekir.

2.1.8.3. Diğer Pc Katalitik Prosesler

Oksijenin reaktivitesi uygun bir metal ftalosiyen ile kompleks oluşturması ile artırılır. Bu yüzden ftalosiyen malzemeleri çok sayıda yüksekgenme reaksiyonu katalizler. Saf olmayan yağda bulunan pis kokulu tiollerin uzaklaştırılması heterojen yüksekgeyici katalizler olan kristal CoPc ve FePc'lerin kullanılması ile başarılır. Bu "Merox" prosesi olarak adlandırılır [81]. Merox prosesindeki değişiklikler MPc'nin çözünür olmayan polimerlere bağlanmasını ve silikajel'le birleşmiş kolloidal partiküllerin kullanımını içerir. Hidrojen sülfid'in eliminasyonunda benzer davranışlar gösteren FePc ve CoPc'ler deodorant malzemeleri olarak kullanılırlar [82].

Zeolit- içine hapsedilmiş ftalosiyaninler heterojen katalizde önemli bir gelişmedir. Bu malzemeler MPC'lerin kendiliğinden yükseltgenmesini engellediğinden dolayı özellikle yüksekgeyici reaksiyonlar için önemlidirler. Zeolit- içine hapsedilmiş FePc'ler alkanların yükseltgenmesinde kullanılırlar ve homojen sistemlerle karşılaştırıldığında artan bir spesifiklik gösterirler [83].

Faydalı heterojen reaksiyonlara diğer örnekler karbondioksitin elektrokimyasal olarak karbonmonoksit indirgenmesini içerirler ve daha ileri bir adımda karbonmonoksit metanol'e indirgenir. Her iki indirgemede CoPc kullanımı ile başarılmıştır.

2.1.8.4. Pc Homojen Katalizlerinden Beklentiler

Homojen MPC katalizleri yerine yeni homojen MPC katalitik sistemleri geliştirmek için büyük potansiyel vardır. Buna RhPc ile Hidrokarbonun aktivasyonu, SnPc'ler ile kükürtdioksitin yükseltgenmesi ve çevresel öneme sahip klorlanmış aromatiklerin suda çözünen FePc-t-SO₃H kullanarak yükseltgenip parçalanması örnek gösterilebilir. İlave olarak sodyum bor hidrür kullanarak aromatik nitro bileşiklerinin aminlere dönüşümü gibi çok sayıda indirgenme reaksiyonu CoPc kullanarak başarılmıştır [84]. Pc homojen katalizindeki diğer potansiyel iyileştirmeler zeolit-içine hapsedilmiş malzemelerin geliştirilmesini içerir.

2.1.8.5. Adsorpsiyon Özellikleri

Çoğu poliaromatik hidrokarbonlar kalsinojeniktir. Sıradan reaktif boya metodolojisi kullanarak Pc boyalarının kovalent olarak pamuğa bağlanması bu sınıf bileşiklere adsorplama özelliği kazandırır ve su kirliliğinin analizinde kullanılırlar [85].

Aromatik bileşiklerin tercihen Pc adsorplama kabiliyetleri ftalosiyaninler ile kaplı silika-jel substratlarının kromatografide kullanılması ile keşfedilmiştir. Fiziksel olarak adsorbe edilmiş ve kovalent olarak bağlı ftalosiyaninlerin her ikisi de kompleks ftalosiyanin karışımlarının dahil olduğu aromatik bileşiklerin kromatografik ayrılmasında sabit faz olarak kullanılmışlardır [86]. Sabit Pc fazları son zamanlarda C₆₀ ve C₇₀ fullerenlerin reaksiyon sırasında oluşan karışımda kromatografik ayrılmasında başarılı bir şekilde kullanılmışlardır.

2.1.8.6. Manyetik Özellikleri

Moleküler malzemeler üzerine kurulmuş ferro manyetlerin geliştirilmesine dikkate değer bir ilgi vardır [87]. Komşu radikal kısımlar içeren polimerler ve çok sayıda

organometalik kompleksler dahil birçok sistem incelenmiştir. Bazı paramanyetik MPc'lerin katı halde ferromanyetik moleküller arası etkileşimler gösterdikleri rapor edilmiştir. MnPc ve tetrasiyanoeten ferromanyetik yük-transfer kompleksi oluştururlar.

β -CuPc kristal istiflerinde tek-boyutlu manyetik etkileşimler incelenmiştir [88]. Benzer olarak, tek boyutlu ferromanyetik zincirler sandviç YPc₂ komplekslerinde incelenmiştir, fakat sadece kristal formda kristalizasyon solventi olarak diklormetan içerir. Kısmi olarak proliz olmuş MnPc, FePc ve CoPc gibi sodyum metali ile indirgenmiş Pc'ler büyük ölçüde manyetik özellikler gösterirler [89]. MnPc, FePc ve CoPc malzemeler diğer benzer organik-bazlı sistemlerle karşılaştırıldığında yüksek kritik sıcaklıklar gösterirler fakat yapıları tam olarak anlaşılamamıştır. Elde edilen moleküller manyetlerin ve devam eden araştırmalar amacı, çözünürlük, optiksel geçirgenlik gibi sıradan metalik sistemlerin sahip olduğu özelliklerden farklı malzemeler ile kombine olmuş manyetizm oluşturmaktır.

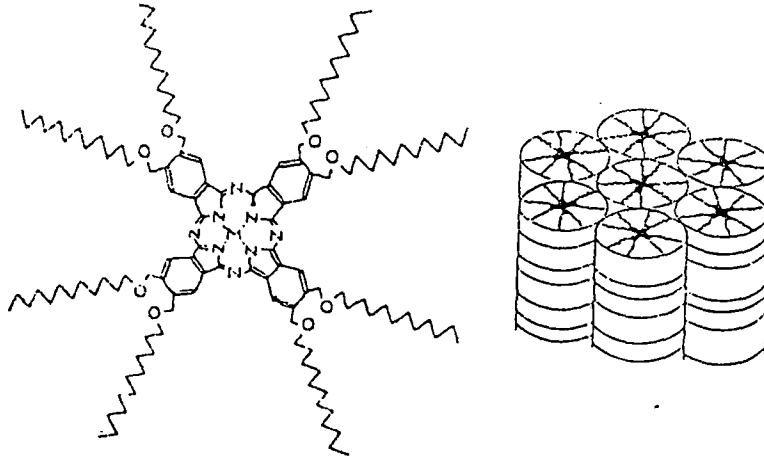
2.1.8.7. Nükleer Kimyada Uygulamaları

Pc malzemelerinin iyonlaşma radyasyonuna karşı mükemmel kararlılığından dolayı nükleer kimyada çok sayıda kullanıma sahiptirler. MPc'lerin nötronlarla yayılması zenginleşmiş radyonükleotidlerini üretirler (örneğin ⁶⁴Cu, ⁶⁰Co ve ⁹⁹Mo). Elde edilen radyonükleotidler artık Pc ile şelat oluşturmaz ve filtrasyonla reaksiyona girmemiş MPc ayrılır. Zenginleştirilmiş radyonükleotidler sulu ortamdadır. Bu "Szilard-Chalmers Prosesi" olarak bilinir [90].

Bu tekniği kullanarak çok sayıda farklı nükleotidler üretmek mümkündür, fakat bu tekniğin daha başarılı olması için MPc'nin sülfürik asit içinde metal iyonunu kaybetmemesi gerekir. Çeşitli asidik ortamlar, ZnPc gibi asit etiketli MPc'lerden radyoisotopların hazırlanması için incelenmişlerdir [91].

2.1.9. Ftalosiyanınların Sıvı Kristal Özellikleri

Pc metal komplekslerinde periferik pozisyonlara uzun zincirli sübtitüentlerin girmesi ile diskotik sıvı-kristallerin elde edilmesi mümkündür (Şekil 2.42) [92,93].



Şekil 2.42: Uzun periferel sübstütüentler içeren ftalosiyanin.

2.1.9.1. Polimerik Olmayan Ftalosiyanin Sıvı-Kristalleri:

Polimerik olmayan sıvı-kristaller termotropik ve liyotropik sıvı-kristaller olmak üzere ikiye ayrılırlar. Çözeltide sıvı-kristal özellik gösteren bileşikler liyotropik sıvı kristal olarak adlandırılırlar. Burada solvent miktarı en önemli değişkendir.

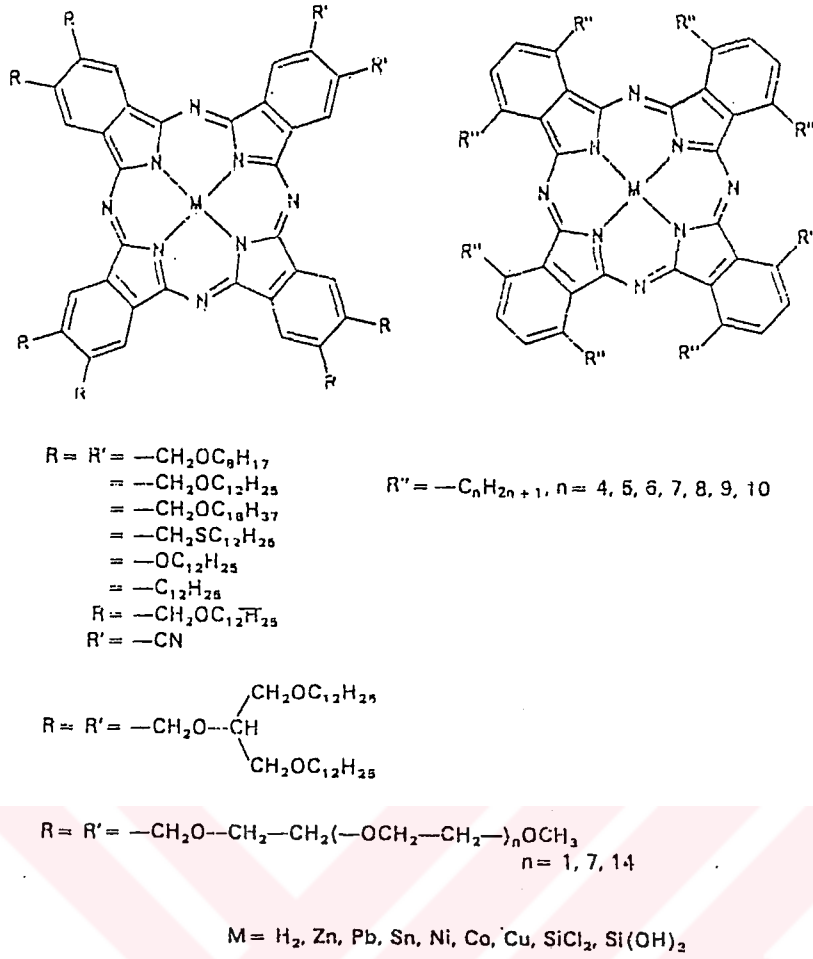
2.1.9.2. Termotropik Düşük Molekül Ağırlıklı Sıvı-Kristaller :

Çeşitli sübstütüent ve merkezi metal atomu içeren ftalosiyaninlerin termotropik sıvı-kristal özellik gösterdikleri bulunmuştur. Bazı örnekler şekil 2.43'de gösterilmektedir. İstenilen sıvı kristaller genellikle sübstitüe orto-dibromobenzen'den elde edilirler. Dibromo türevi Rosenmund von Braun reaksiyonu ile dinitril bileşiğine dönüştürülür. Amonyakla isoindolin oradan sübstitüe ftalosiyanin elde edilir. Kolesterik faz nematik fazın özel bir halini temsil eder. Kolesterik termotropik sıvı-kristal ftalosiyaninlerde bilinmektedir.

(+)-2,3,9,10,11,6,17,23,24-oktakis[4-(dedosiloksi)-2-oksapentil] ftalosiyanin kolesterik fazlar için tipik bir örgü gösterir. Bu bileşik 160°C de sıvı izotropik faz verir. Soğutmaya bağlı olarak anisotropik faz 153°C'de görülür. Diskotik kolesterik maddeler hariç sıvı fazlar sıvı-kristal ftalosiyaninler olarak gözlenmemiştir.

Ftalosiyaninler üzerine kurulu polimerik olmayan, termotropik, kristal yapılu sıvıların bazı özellikleri DSC-ölçümleri ve IR spektra yoluyla incelenir.

DSC ölçümleri sıvı-kristal ftalosiyaninler için endotermik geçiş değişimlerini gösterirler. Maddeler sıvı-kristal bölgesinden başlayarak soğutulduklarında, faz değişim sıcaklıklarında sık sık bir azalma olayı gözlenir [94].



Şekil 2.43: Termotropik sıvı-kristal özellik gösteren süstitüe ftalosiyeninler.

Geçiş sıcaklıklarının periferel süstitüentlerin zincir uzunluklarının artmasıyla azaldığı dikkate değerdir. Uzun zincirler için moleküller arası dispersiyon kuvvetleri daha büyüktür. Bu tip bileşiklerde sıvı-kristal katı hale daha benzerdir. Bu yüzden kısa zincir içeren moleküllere zıt olarak mezofaz daha düşük bir sıcaklığa erişir. Entalpi değerlerini göz önüne alarak katıdan sıvı-kristal hale geçişte esnek zincirlerin erime noktasının etkili olduğu sonucu çıkartılabilir. Ancak simetrik malzemeler için değerler daha küçüktür [95].

Daha uzun alkil zincirleri içeren R'' -süstitüe ftalosiyeninlerin geçiş sıcaklıkları daha düşük olur.

Ftalosiyeninlerin assosiasyonu U.V.spektroskopisi ile incelenirler. Çözünür ftalosiyeninler özellikle sıvı-kristal ftalosiyenin bileşikler agregasyon oluşturmaya karşı hassastırlar [96].

Bu, görünür bölgedeki maksimum absorpsiyonda dikkate değer bir kaymaya ve piklerin yayvanlaşmasına sebep olur. Agregasyon derecesi, agregasyon özelliğine

sahip tetrakis (kumilfenoksi)-ftalosiyainde incelenmesiyle gösterildiği gibi merkez metal atomunun yapısınada bağlıdır. Oluşan denge hali monomerler, dimerler ve oligomerleri içerir. Bu durum konsantrasyona, ftalosiyainin üzerindeki süstitüentlere ve de merkez metal atomuna bağlıdır. Merkez metal atomu olarak Ni, Pd veya Pt içeren ftalosiyainler ikiden fazla molekülle asosiye olmuş agregasyon oluşturmaya eğimlidirler. Bu d^8 -elektron konfigürasyonuna sahip merkez metallere kaynaqlanır. Agregasyon oluşumunu ispat etmek için 2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1-dodesiloksümetil)-29H, 31H ftalosiyainin emisyon spektrası kullanılmıştır [97].

Emisyonun konsantrasyon değişimine karşı hassas olmasından dolayı luminesans incelenmesi özellikle bu tür araştırmalar için uygundur. Bu ölçümler emisyon-özelliklerinin konsantrasyona kuvvetli olarak bağlı olduğunu gösterir. 2,3,9,10,16,17,23,24-okta(1-dodesiloksümetil)-29H,31H ftalosiyainin için 5.10^{-4} mol/l konsantrasyonunda 755 nm ve 796 nm’de iki tane luminesans bandı gözlenir. Daha seyreltik durumda kırmızıya doğru küçük bir kayma meydana gelir. Aksi halde, spektrum süstitüe olmamış bileşiginkine benzer. Ancak, solvent olarak benzen kullanıldığında sıcaklığa bağımlılık daha fazla olarak gözlenir. Burada tüm luminesans genlikleri sıcaklığın yükselmesiyle artar. Özellikle luminesans spektrasının konsantrasyona bağlı olmasından yola çıkarak agregasyonun muhtemelen oluşacağı kabul edilir, 755 ve 796 nm’deki bantlar agregasyonlara atfedilir.

2.1.9.3. Liyotropik Düşük Molekül Ağırlıklı Sıvı Kristaller :

4,4',4'',4''', tetrakarboksi bakır ftalosiyainin Li^+ ve Na^+ karşı iyonları bulunduğu durumda liyotropik sıvı kristal fazlar oluşturur [98].

Bununla birlikte, incelenen ftalosiyainlerden sadece bakır kompleksi bu liyotropik davranışı gösterir. Aynı şekilde karboksilat gruplarının sulfo grupları ile yer değiştirmesiyle sıvı-kristal özellikleri kaybolur.

2.1.10.Ftalosiyainlerin Elektrokromizm Özellikleri

Nadir-toprak metallerinin diftalosiyainleri katı film yüzeylerinde elektrokimyasal olarak ortaya çıkan çok renkli bu değişimlerin ilk tanımı 1970 yılında Moskalev ve Kirin tarafından yapılmıştır [99]. Bu kişiler 0.1 M’lık KCl çözeltisi içerisinde, potansiyel gerilimin doymuş kalomel elektroda göre $-0.9 - +0.9$ V arasında değiştirerek saydam ve yarı iletken kalay oksit üzerindeki lutesyum diftalosiyaininin

maviden yeşile ve tarçın rengine dönüşümünü gözlemişlerdir. Bu davranış operasyonel bakış açısı ile elektrokromizm olarak tanımlanmıştır. Birçok absorpsiyon spektrumları Neodyum, europium ve itriyum diftalosiyaninleri için incelendiğinde de benzer sonuçlar kaydedilmiştir. 1972 yılında aynı araştırmacılar lutesyum bileşiği için ilave bir data hazırlamışlar ve bu renk değişimlerini açıklamak için bazı kimyasal reaksiyonlar öne sürmüşlerdir [100].

Birkaç yıl sonra Moskalev ve Kirin'in gözlemlerinden başlayarak Nicholson ve Galiardi adlı iki araştırmacı lantanid diftalosiyaninlerin elektriksel bilgi displaylerinde kullanımı için çalışmalara başlamışlardır [101].

Günümüzde elektrokromik diftalosiyaninler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Sovyet araştırmacılar, daha çok sentez, karakterizasyon, fizikokimyası, ve elektrokimyası üzerinde çalışırken; Amerikalılar, İngilizler, Fransız ve Japonlar, prensip olarak elektrokromik display uygulamalarında yoğun olarak çalışılmaktadır.

Katı hal elektrokromizmi otuzdan fazla metalle oluşturulan ftalosiyanin bileşiklerinde gözlenmiştir. Özellikle lantanid ve aktanidler ve lantanyum, itriyum ve skandium gibi grup (III) elementlerinin sandviç tipi diftalosiyaninleri arasında baskın bir biçimde gözlenmiştir. Bu durum kalay, zirkonyum ve hafnium gibi grup (IV) elementleri ile oluşturulan diftalosiyaninlerde de görülmektedir. Tek-halka elektrokromik ftalosiyaninler metallsiz ve magnezyum elementleri içerdikleri gibi geçiş elementleri de (demir, cobalt, nikel, bakır, çinko ve molibden) içerirler. İletkenliği düşük olan maddelerde bu renk değişimlerinin gözlenmesi daha zordur.

Elektrokromizme dayalı pekçok kimyasal çalışmalar, çözünürlüğü artırmak için değişik süstitüe gruplar içeren ftalosiyaninlerin çözeltilerinde de yapılmıştır. Çözünürlüğü artırıcı gruplar, sülfonik asit, tersiyer butil, dodesil gibi gruplardır. Süstitüe ftalosiyaninler (çok büyük gruplar içererseler bile) çözücüsüz ortamda bile elektrokromizm özelliği gösterirler. Bu tip ftalosiyaninler arasında tersiyer butil, propoksi grupları, siyano grupları, oktametil grupları ve dodesiloktametil grupları içeren lantanid ftalosiyaninleri önemli bir yer tutmaktadır. Crown-eter süstitüe grup içeren lutesyum diftalosiyaninleri üzerinde yapılan son çalışmalar bunların elektrokromik davranış sergilediklerini göstermiştir [102].

Bütün ftalosiyaninler aslında potansiyel olarak elektrokromik özellik gösterirler. Çünkü ftalosiyaninlerin farklı görünür spektrumlarına karşılık gelen birçok yüksekgenme sayıları vardır.

Diftalosiyeninler büyük madde gruplarını içerirler. Kirin ve Moskalev adlı araştırmacılar 1971 yılına kadar bilinen 20 elementin oluşturduğu diftalosiyeninleri listelediler ve toplam olarak bu tip kompleksleri oluşturabilen 41 elementin bulunabileceği tahminini yapmışlardır [103]. Bu konuda temel nokta ftalosiyenin ligandı içindeki uygun olan 1,35 Å° luk koordinasyon boşluğundan metal atomunun yarı çapının büyük olmasıdır. Böylece metal iyonu iki makrosiklik arasında yerleşebilir. Daha düşük iyonlar halkaya koordine olur ve monoftalosiyeninleri oluşur bu durumda elektrokromizm olayı kolayca gözlenemez.

2.1.11. Metal Ftalosiyeninlerin Elektronik Yapısı

Metal ftalosiyeninler D_{4h} nokta grubuna aittirler. MPc'lerin elektronik yapısı Gouterman ve çalışma grubu tarafından tanımlanmış Stillman ve Nyokang tarafından geniş olarak tartışılmıştır [104]. HOMO seviyesi $1a_{1u}$, sonraki düşük dolu orbital $1a_{2u}$ 'dır. LUMO orbital $1eg(\pi^*)$ ve sonraki $1b_{1u}(\pi^*)$ dır. Dolu üst iki π orbitalinden $1eg(\pi^*)$ orbitaline geçiş Q (600-750 nm) ve Soret (veya B) $\pi \rightarrow \pi^*$ (300-450 civarı) olarak adlandırılan geçişleri oluşturur. Bunların herikisi $1E_u$ uyarılmış halini içerirler. Fakat $1a_{1u}$ ve $1a_{2u}$ orbitalleri arasındaki enerji farkından dolayı etkili olarak karışmazlar (Bu durum porfirin serisindekine benzemez). Ana grup Pc'lerin redoks aktiviteleri HOMO, $1a_{1u}$ 'dan elektronun başarılı uzaklaştırılması sonucu olan yüksekgenme ile direk olarak ilgilidir. Dört elektronun $1eg(LUMO)$ 'ya kolaylıkla ilave olmasından dolayı (indirgenme) Pc(-5) ve Pc(-6) serilerini oluşturan Pc(-3), Pc(-4), Pc(-5) ve Pc(-6) halka indirgenmeleri sırasıyla $(a_{1u})^2eg S=1/2$; $(a_{1u})^2(eg)^2 S=0$, $(a_{1u})^2(eg)^3 S=1/2$; ve $(a_{1u})^2(eg)^4 S=0$ temel hal elektron konfigürasyonlarına sahiptirler. Tek sayıda elektrona sahip Pc(-5) ve Pc(-3) iyonları ftalosiyenin ligandının serbest radikal anyonları gibi g faktörü serbest-elektroninkine yakın yerde paramanyetizm gösterirler. Pc(-4) kısımlarının temel halinin triplet olacağı beklenebilir fakat deneysel çalışmalar onun singlet olduğunu göstermiştir [105]. Mg(II), Ni(II) gibi diamanyetik merkez iyonları ile Pc(-4) kısımları ESR spektrumu göstermezler fakat Co(II) ve Cu(II) gibi paramanyetik kısımlar ile merkez iyonu için karakteristik olan ESR spektrumu gözlenir. Eğer Pc(-4) kısımları gerçekte $S=1$ fragmentinde ise, örneğin Cu(II) merkezi ile kaplingden sonra $S=3/2$ kısımlarını verebilir (Cu(II) tipi bir spektrum vermez). Böylece Pc(-4) kısımları için muhtemelen $S=0$ dır. Ancak, bazı metal iyonları için başarılı indirgenme proseslerinin olduğu birkaç anormal halde Pc(-4) için her zaman $S=0$ olmayacağı söylenebilir. Fakat bazı

metal iyonları durumunda $S=1$ olabilir. İlk iki indirgenme prosesi yaklaşık $0.4 - 0.5$ V ile ayrılır.

Hidrojen ve Magnezyum gibi elektro pozitif merkez iyonları için üçüncü indirgenme 0.8 V olarak oluşur ve ikinci indirgenmeden daha negatiftir. Ancak, daha polarize merkez metal iyonları ile ayırma $Zn(II)$ için yaklaşık $0.5 - 0.6$ V'dan daha küçüktür. $Ni(II)$ ve $Cu(II)$ için yaklaşık 0.8 V kadar yükselir. Dördüncü indirgenme genellikle $0.4 - 0.5$ V ve üçüncü prosesden negatif olarak gözlenir.

Geçiş metali ftalosiyaninlerin redoks özellikleri ana grup metalin d enerji seviyelerinin ftalosiyanin ligandının HOMO (π) ve LUMO (π^*) orbitalleri arasında yer alabileceğinden dolayı ana grup metal ftalosiyaninlerin redoks özelliklerinden farklıdır.

Bu bir veya daha fazla sayıda metal'den liganda veya ligand'dan metala yük transfer geçişlerinin görünür veya yakın-infrared bölgesinde gözlenebileceği sonucu elde edilir.

Metalin yüksekgenmesi veya indirgenmesi, halkanın yüksekgenme veya indirgenmesine benzer potansiyellerde oluşabildiği redoks sonucu elde edilir.

Benzer metal redoks prosesleri büyük ölçüde halkanın redoks potansiyellerini etkilediğinin bile farkına varılması önemlidir. Böylece, örneğin $Co(II)$ $Pc(-2)$ 'nin $(Co(II) Pc(-1))^+ + e$ gibi kısımların halka yüksekgenmesi ile ftalosiyanin halkasının polarizasyonundan dolayı $[Co(III)Pc(-2)]^+$ nin daha az pozitif potansiyel olacaktır.

Diyamanyetik merkezi metal ve ligandda tek sayıda elektron içeren yüksekgenmiş veya indirgenmiş ftalosiyaninleri paramanyetizmden dolayı ESR sinyalleri verirler bu yüzden ESR spektroskopisi ile incelenebilirler. Benzer yapılar genellikle organik serbest radikaller için karakteristik olan serbest elektronun g değeri civarında $g \approx 2$ 'de bir sinyal verirler. Örneğin, $Pc(-1)$ yapıları $(1a_{1u})^1$ konfigürasyonuna sahiptir. Agregasyondan kaynaklanan relaksasyon ve ftalosiyanin halkası üzerindeki spin yoğunluğunun geniş delokalizasyonundan dolayı genellikle aşırı iyi yapı gözlenemez.

ESR spektroskopisi ile Pc anyon veya katyon radikallarının karakterizasyonunda, serbest radikalın ESR sinyallerinin çok iyi değerlendirilmesi gerekir. Çünkü çoğu diamanyetik ftalosiyanin bileşikleri nötral formda (indirgenmemiş veya yüksekgenmemiş) katı halde ve bazen çözelti halinde $g = 2$ 'de zayıf bir sinyal

verirler. Bu ftalosiyeninlerin ESR sinyalinin orjini, safsızlık terimleri ve π - bağlarının kırılması veya eksik yapılar göz önüne alınarak değerlendirilmiştir [106]. Diyamanyetik MPc'de serbest yapıların sayısının bağımlılığı ve moleküler oksijen varlığında ESR sinyalinin genliği, paramanyetizm oluşumuna O₂ ile ftalosiyenin molekülü arasında yük-transfer reaksiyonun neden olduğuna inanılır. Böylece MPc ve H₂Pc H'ler için ESR sinyalleri, ftalosiyenin halkasının kısmi olarak yükseklenmesine atfedilir.

2.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu yüzyılın başında sentezlerinden bugüne kadar bir çok alanda kullanılmakta olan ftalosiyeninlerin önemi her geçen gün daha da artmaktadır. Endüstriyel olarak büyük öneme sahip ftalosiyeninler ilk olarak mürekkep, plastiklerin ve metal yüzeylerinin ve giysilerin renklendirilmesinde kullanılmışlardır. Ftalosiyeninlerin boya, optik ve elektriksel malzemeler olarak ticari kullanım alanlarının yanında yakıt pilleri, kimyasal hassaslaştırıcılar, solar piller, fotodinamik kanser terapi, lazer boyaları, sıvı-kristal renkli display gibi yüksek teknolojik kullanım alanlarına uygulamalarında her geçen gün artmaktadır. Sübstitüe olmamış ftalosiyeninlerin organik çözücülerde çözünür olmamalarından dolayı yapılan çalışmaların amacı çözünür ftalosiyeninlerin elde edilmesidir.

Amaca uygun sübstitüe grupların ftalosiyenin halkasının periferel veya periferel olmayan pozisyonlara bağlanması ftalosiyeninlerin çözünürlüğü yanında termal kararlılık, elektriksel iletkenlik ve redoks potansiyelleri gibi uygulamada önemli ek faktörler iyi yönde geliştirmesi sağlanabilir [107,108]. Bu amaçla grubumuz tarafından crown-eter, monoaza, tetraaza ve diazatrioksa makrosiklik gruplar içeren ftalosiyeninlerin sentezi başarılmış. Bu gibi makrosiklik gruplar çözünürlüğü artırması yanında ilave olarak değişik türde iyonlarla bağ yapma özelliği de kazandırmıştır.

Döner olarak tiyoeter grupları ile oksa ve aza- grupları arasında alkali ve geçiş metal iyonlarıyla kompleks oluşturma eğilimi karşılaştırılabilir [109]. Daha önce yayınlanmış çalışmalarda, alkiltiyo-sübstitüe ftalosiyeninlerin Q bandı absorpsiyonlarının daha düşük enerji bölgesine kaydığı görülmektedir [110,111,112].

Bu çalışmanın ilk aşamasında farklı ftalodinitril türevlerinden yola çıkarak asimetrik olarak sübstitüe çinko(II) ftalosiyenin sentezlenmiştir. Altı tane uzun zincirli alkiltiyo

grubu taşıyan bu ftalosiyanin yaygın olarak kullanılan organik solventlerde oldukça iyi çözünmektedir.

İkinci aşamada dört adet periferel olarak 13-üyeli dioksaditiya makrohalkaları içeren yeni tip ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Bu amaçla, katehol'den yola çıkılarak ele edilen dioksaditiya makrosiklik türevinden (5) kobalt ve çinko ftalosiyaninler sentez edilmiştir.

(5) bileşiğinin 1-hekzanol içerisinde kuvvetli baz olan DBU varlığında susuz $\text{Lu}(\text{Oac})_2$ ile reaksiyona sokularak Lutesyum Bis(ftalosiyanin) bileşiği de elde edilmiştir.

Ftalosiyaninlerin ve ara ürünlerin önerilen yapıları, elementel analiz, IR, ^1H -NMR, UV/VIS, MS, ESR ve atomik absorpsiyon spektrumları, yardımıyla tesbit edilmiştir.



3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

3.1. Maddeler

4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit, asetik asit, asetik anhidrit, 40-60 petrol eteri, dietil eter, formamid, amonyum hidroksit (% 25), etil alkol, metil alkol, tiyonil klorür, dimetil formamid, 2-merkapt etanol, asetil klorür, piridin, diklormetan, kloroform, sodyum sülfat, dimetil sülfoksit, tetrahidrofuran, potasyum karbonat, n-pentanol, katehol, 2-kloretanol, sodyum hidroksit, benzen, brom, sodyum iyodür, 1,3-propan ditiyol, sezyum karbonat, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undek-7-ene(DBU), cobalt (II) asetat, çinko (II) asetat, bakır siyanür, merck, fluka ve aldrich firmalarının kimyaca saf çözücü ve kimyasal maddeleridir.

3.2. Aletler

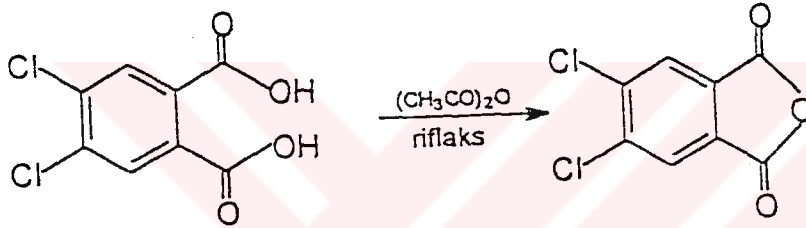
Infrared spektrofotometresi	: Mattson 1000 FTIR
Ultraviole-visible spektrofotometresi	: Unicam UV/VIS
Elementel Analiz	: Carlo-Erba 1106
NMR Spektrometresi	: Bruker AC-200 MHz
Kütle Spektrometresi	: VG ZAB Spec
Elektron Spin Rezonans Spektrometresi	: Bruker 380 EMX
Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	: 180 - 80 Hitachi

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

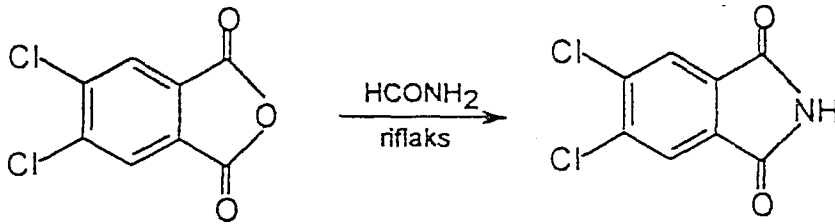
4.1.1. 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion [113] :

30 gr (0.127 mol) 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit, 70 ml asetik anhidrit ile 12 saat süreyle yağ banyosu üzerinde geri soğutucu altında kaynatılır ve oluşan asetik asit yavaş olarak kuruluğa yakın olacak şekilde destillenir. Geriye kalan açık bej renkli çökelti soğutulur ve önce petrol eteri ve daha sonra dietileterle yıkanır. Vakumda 100°C de kurutulur. Verim : 25.7 gr (% 93), E.N. : 184-186°C.



4.1.2. 5,6-Dikloro-1H-izindol-1,3(2H)-dion [113] :

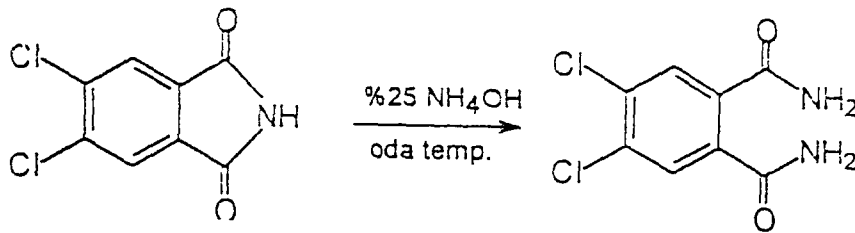
22 gr (0.1 mol) 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandion 30 ml formamid içerisinde 6 saat süreyle reflaks edilir. Karışım oda sıcaklığına soğutulur oluşan çökelti bol su ile yıkanır. Elde edilen beyaz ürün 100°C'de vakumda P₂O₅ üzerinden kurutulur. Verim 21.2 gr (% 98), E.N. : 193-195°C.



4.1.3. 4,5-Dikloro-1,2-benzen dikarboksamid [113] :

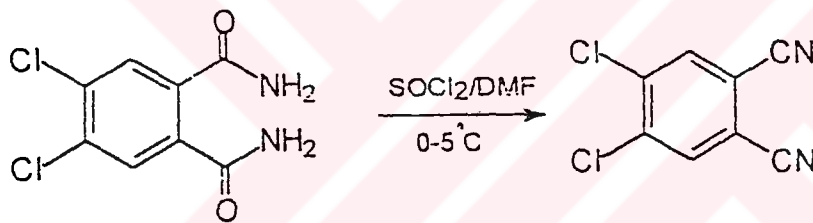
22 gr (0.1 mol) 5,6-dikloro-1H-izindol-1,3(2H)-dion 300 ml % 25'lik amonyum hidroksit içinde oda sıcaklığında 48 saat karıştırılır. Oluşan sarı renkli çökelti süzülür

ve nötral olana kadar saf suyla yıkanır. Etanolden kristallendirilir. Verim 18 gr (% 77), E.N. : 245-247°C.



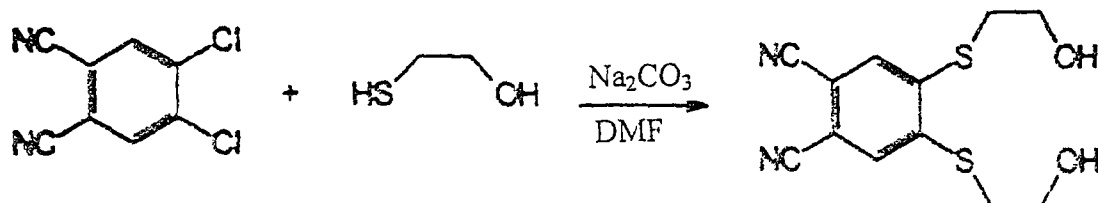
4.1.4. 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen [113] :

70 ml tiyonil klorür (SOCl_2) 0°C 'ye soğutulmuş susuz dimetil formamid (100 ml) içine argon altında damla damla ilave edilir. Daha sonra bu karışıma 20 gr (0.086 mol) 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksamid 2 saat süreyle ilave edilir. Karışım 5 saat $0-5^\circ\text{C}$ arasında daha sonra 12 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon karışımı 700 ml buzlu suya yavaş yavaş ilave edilir. Oluşan çökeltiler süzülür bol suyla yıkanır ve metanolden kristallendirilir. Verim 13 gr (% 76), E.N.: $182-184^\circ\text{C}$.



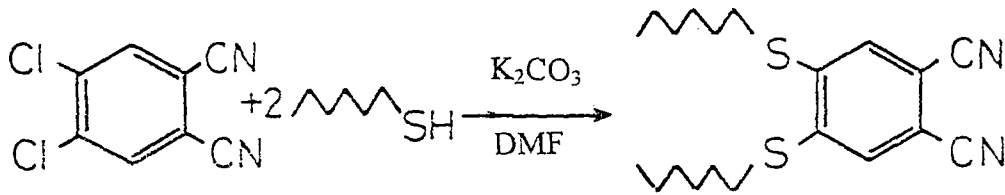
4.1.5. 1,2-Bis(hidroksietilmerkapt)-4,5-disiyanobenzen [114] :

4.46 gr (57.08 mmol) 2-merkaptoetanol 35 ml kuru dimetilformamid içinde azot altında çözülür ve 5 gr (25.40 mmol) 1,2-dikloro-4,5-disiyanobenzen katı olarak ilave edilir. 50°C 'de 15 dakika süreyle karıştırılan çözeltiye 9.40 gr (98.7 mmol) sodyum karbonat porsiyonlar halinde 2 saat içinde ilave edilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 48 saat karıştırılır. Sarı renkli reaksiyon karışımı 500 ml buzlu suya dökülür ve 2 saat karıştırılır. Oluşan katı madde süzülür bol suyla yıkanarak nötralleştirilir. Metanolden kristallendirilir. Verim: 4.7 gr (% 66), E.N. : $162-164^\circ\text{C}$.



4.1.6. 1,2-Di(hekziltiyö)-4,5-disiyanobenzen (1) [115] :

7.165 gr (60.6 mmol) heksantiyöl 35 ml kuru dimetilformamid içerisinde azot altında çözölür ve 5.91 gr (30 mmol) 1,2-dikloro-4,5-disiyanobenzen ilave edilir. 15 dakika karıştırıldıktan sonra 15 gr (109 mmol) potasyum karbonat porsiyonlar halinde 2 saat içerisinde ilave edilir. Reaksiyon karışımı azot altında oda sıcaklığında 12 saat karıştırılır. 300 gr buzlu suya dökölür oluşan sarı renkli katı madde süzölür. Bol suyla yıkanarak nötraleştirilir. Etanolden kristallendirilir. Verim 12.61 gr (% 80), E.N. : 58°C.

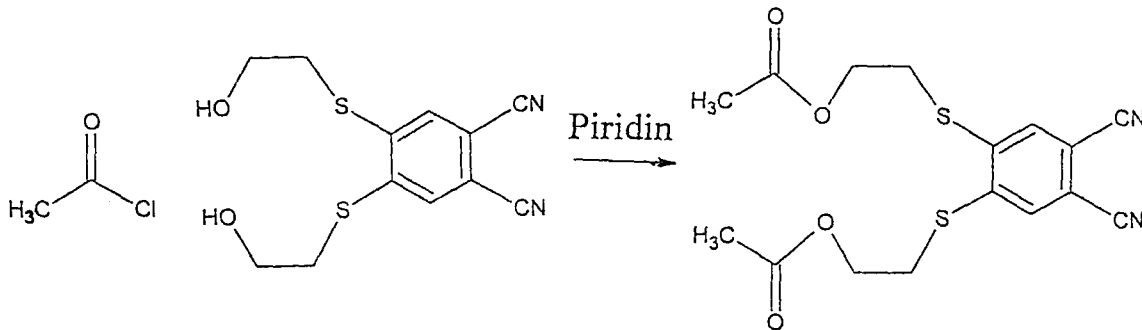


4.1.7. 1,2-Bis(2-asetiloksi-etilmerkaptö)-4,5-disiyanobenzen (2) [116] :

0.560 gr (2 mmol) 1,2-Bis-(hidroksietilmerkaptö)-4,5-disiyanobenzen 5 ml kuru piridinde azot altında çözölür ve 0°C'ye soğutulur. 0.345 gr (4.39 mmol) asetil klorür damla damla ilave edilir. 2 saat 0 °C'de ve sonra 12 oda sıcaklığında karıştırılır oluşan sarı renkli karışım 100 gr buzlu suya dökölür ve oluşan katılar süzölür etanolden kristallendirilir, $C_{16}H_{16}N_2O_4S_2$ Verim 0.51 gr (% 78.46), E.N. : 89-91°C.

Madde dimetil sülfoksit, tetrahidrofuran, aseton, dimetil formamid ve sıcakta etanolde çözölür.

Teorik	(%)	C 52.74	H 4.39	N 7.69
Analiz	(%)	C 52.61	H 4.33	N 7.60



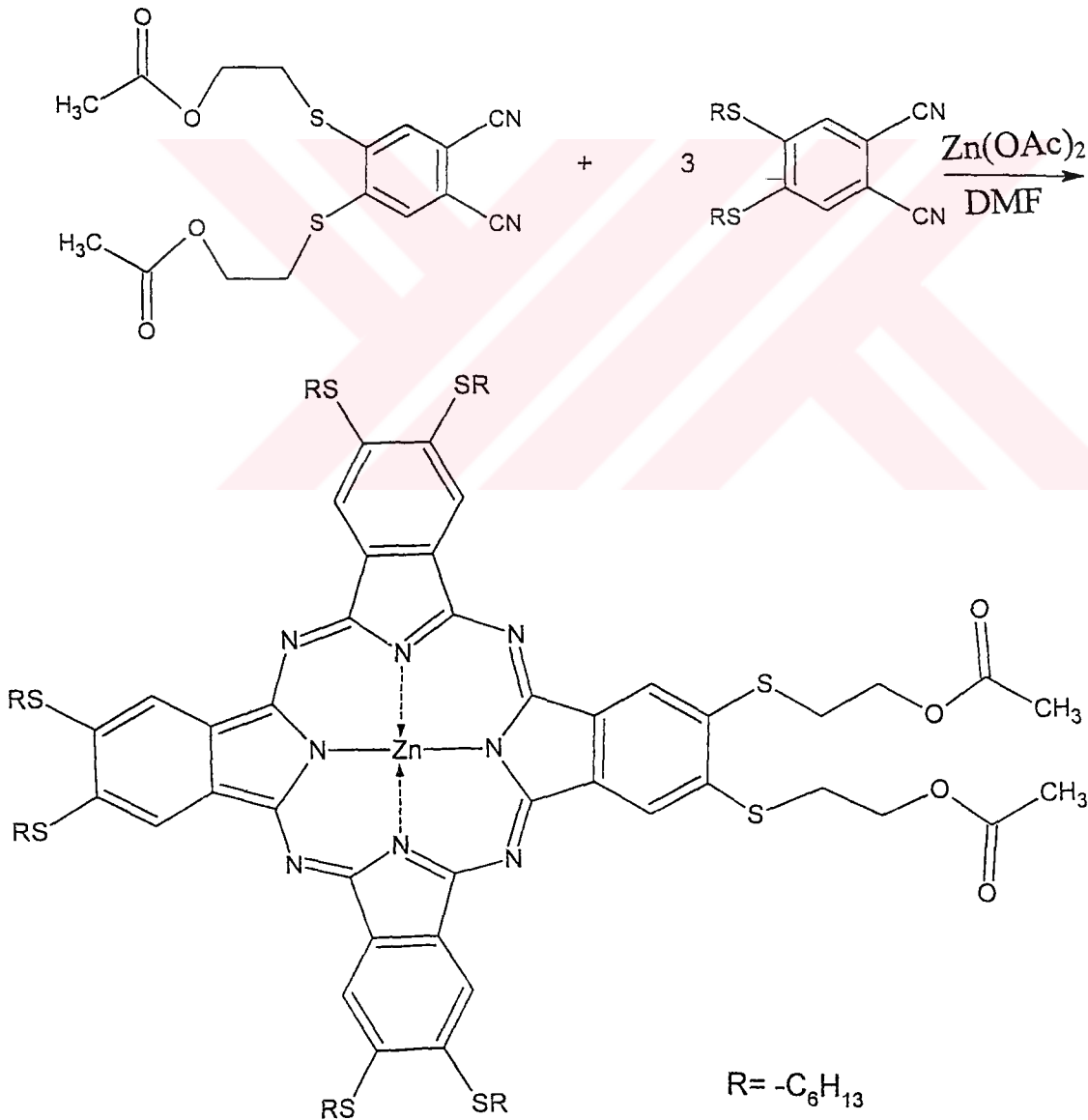
4.1.8. [Asimetrik Ftalosiyanimato] Zn (II) (3) [117] :

0.050 gr (0.137 mmol) 2 , 0.148 gr (0.412 mmol) 1 ve (0.017 gr, 0.137 mmol) susuz çinko (II) asetat 1.25 ml kuru dimetil formamid içerisinde azot atmosferinde 170°C'de 12 saat ısıtılarak karıştırılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığında soğutulur. 5 ml etanol ile seyreltilir, oluşan çökeltiler süzülerek ayrılır. Koyu yeşil renkli ürün kolon kromatografisi (silikajel, önce 1:10/ karbontetraklorür : Tetrahidrofuran, sonra kloroform) ile saflaştırılır. $C_{76}H_{100}N_8O_4S_8Zn$ Verim : 0.032 gr (% 14.14).

Madde kloroform, diklormetan, tetrahidrofuran, dimetilformamid'de çözünür.

Teorik (%) C 60.47 H 7.42 N 6.41 Zn 4.33

Analiz (%) C 60.55 H 6.41 N 7.35 Zn 4.20



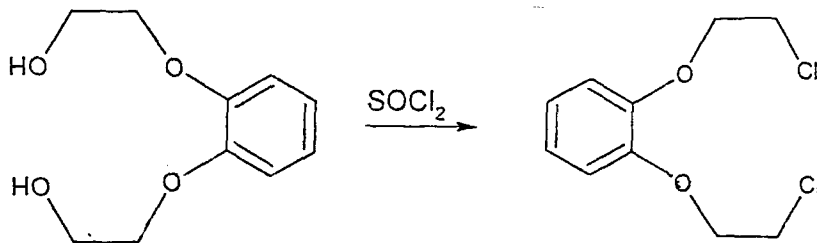
Şekil 4.1 : Asimetrik olarak süstitüe Zn (II) ftalosiyanın.

4.1.9. 1,2-Bis(hidroksietoksibenzen) [118] :

27.5 gr (0.25 mol) katahol 250 ml etilakol de azot altında çözülür ve 50°C'ye ısıtılır. Bu çözeltiye 25.2 gr (0.6 mol) sodyum hidroksit toz haline getirilerek ilave edilir. Sodyum hidroksitin çözünmesini sağlamak için 10 ml su ilave edilir. Çözünme tamamlandıktan sonra 48 gr (0.6 mol) 2-kloretanol bir damlatma hunisi yardımıyla yarım saat içinde damla damla ilave edilir. Sonra reaksiyon karışımı riflaks sıcaklığına getirilir ve bu sıcaklıkta 20 saat tutulur. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım oda sıcaklığına soğutulur oluşan tuz süzülüp ayrılır. Süzüntü evaporatorde çekilir. Ele geçen yağimsı madde 750ml kloroformda çözülür, 1 M 100 ml sodyum hidroksit çözeltisi ve bunu takiben iki kez 200 ml'lik porsiyonlar halinde suyla yıkanır. Kloroform fazı sodyum sülfatla kurutulur. Kloroform evaporatorde uzaklaştırılır geriye beyaz madde kalır. Verim : 15.86 gr (% 46), E.N. : 78°C.

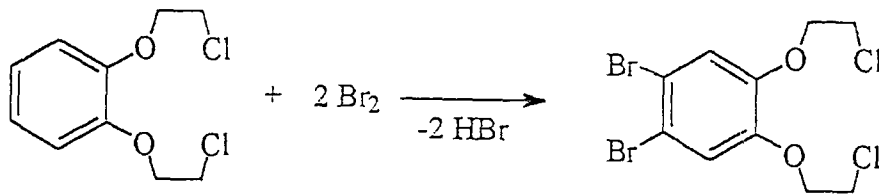
4.1.10. 1,2-Bis(2-kloroetoksibenzen) [118,119] :

15.86 gr (0.080 mol) 1,2-Bis(hidroksietoksibenzen) 14 ml piridin (0.17 mol) ve 70 ml benzen karışımı riflaks sıcaklığında çözülür. Çözeltiye 20.25 gr (12.3 ml) tıyonil klorür 3 saat içinde ilave edilir. İlave edildikten sonra 16 saat riflaks edilir. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına 1.75 ml derişik HCl'nin 7.5 ml sudaki çözeltisi 15 dakikada ilave edilir. Reaksiyon karışımı ayırma hunisine alınır. Ürünü içeren üst faz (benzen fazı) ayrılır ve sodyum sülfatta kurutulur. Benzen evaporatorda uzaklaştırılır. Kristalimsi madde elde edilir. Verim : 15 gr (% 82) E.N. : 64°C.



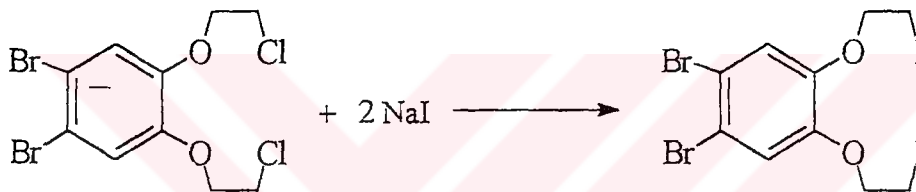
4.1.11. 1,2-Bis(2-kloroetoksi)-4,5-dibromobenzen [120] :

12,5 gr (0.053 mol) 1,2-Bis(2-kloroetoksi)benzen 30 ml soğuk asetik asitte çözülür. 16 gr (0.100 mol ; 5.16 ml) moleküler brom 85 ml asetik asitte çözülerek yaklaşık 4 saat içinde ilave edilir. İlave bittikten sonra oda sıcaklığında 2 gün karıştırılır. Reaksiyon karışımı 500 gr buzlu suya dökülür ve 2 saat karıştırılır. Oluşan beyaz çökelti süzülür bol suyla yıkanır. Etanolden kristallendirilir. Verim : 16.72 (% 80), E. N. : 81°C



4.1.12. 1,2-Bis(2-İyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen [121] :

7 gr (0.017 mol) 1,2-Bis(2-kloroetoksi)-4,5-dibromobenzen ve 10.6 gr (0.071 mol) sodyum iyodür 180 ml asetonla çözülerek iki gün süreyle riflaks edilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında soğutulup oluşan tuz süzülür asetonla yıkanır. Süzüntü ve yıkama çözeltileri birleştirilerek evaporatörde buharlaştırılır. Kalan yağimsı madde 100 ml kloroformda çözülüp iki kez 100 ml'lik suyla yıkanır. Kloroform fazı sodyum sülfatla kurutularak evaporatörde buharlaştırılır. Kalan yağimsı madde etanolden kristallendirilir. Verim : 6.8 gr (% 67), E.N. : 73°C.

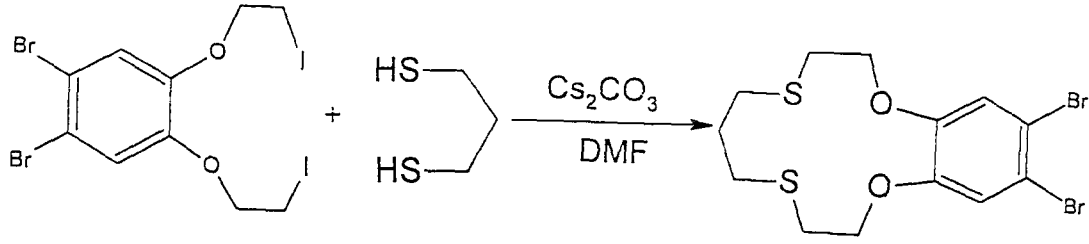


4.1.13. Dioksaditiya Makrosiklik Sentezi (4) [61] :

6.52 gr (20.04 mmol) Cs₂CO₃ içeren kuru DMF (190 ml) azot altında karıştırılarak 50°C'ye ısıtılır. Bu karışıma 9.63 gr (16.7 mmol) 1,2-Bis(2-iodoetoksi)-4,5-dibromobenzen ve 1.80 gr (16.7 mmol ; 1.67 ml) 1,3-propanditiyol'ün 90 ml DMF'deki çözeltisi 6 saat süreyle damla damla ilave edilir. Karışım 48 saat aynı sıcaklıkta karıştırılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra 750 gr buzlu suya ilave edilir. Oluşan beyaz çökeltiler süzülür, suyla yıkanarak nötralleştirilir. 200 ml kloroform içine alınır ve çözünmeyen kısımlar süzülerek ayrılır. Kloroform fazı sodyum sülfat ile kurutulur. Kloroform evaporatörde buharlaştırılır. Kalan beyaz madde kloroform-dietileter karışımından (10:12 ; Kloroform:dietileter) kristallendirilir. C₁₃H₁₆Br₂O₂S₂ Verim: 4.25 gr (% 59), E.N.: 142-145°C.

Madde kloroform, diklormetan, tetrahidrofuran, aseton, DMF'de çözünmektedir.

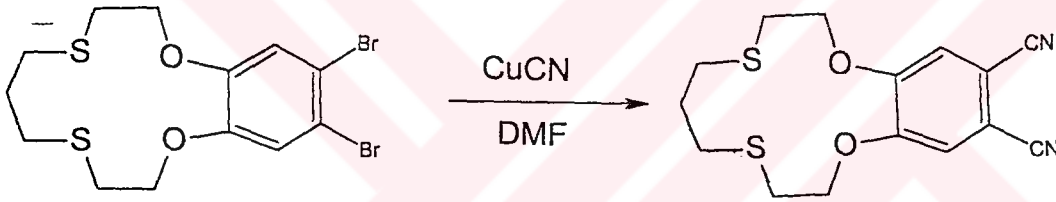
Teorik (%)	C 36.43	H 3.73
Analiz (%)	C 36.12	H 3.40



4.1.14. Dioksaditiya Makrosiklik Sentezi (5) [120] :

4 gr (9.34 mmol) 4 bileşiği ve 4.18 gr (46.7 mmol) CuCN azot altında 40 ml kuru DMF içerisinde 160°C de 12 saat süreyle karıştırılır. Reaksiyon bitiminde oda sıcaklığına soğutulur ve 235 ml amonyak (% 25'lik) içerisine dökülür. İçerisinden 4 saat süreyle hava geçirilir. Oluşan çökeltiler süzülür, bol suyla yıkanarak nötrleştirilir. Etanolden kristallendirilir. $C_{15}H_{16}N_2O_2S_2$ Verim : 2.98 gr, (% 56.4), E.N > 230°C

Teorik (%)	C 56.22	H 5.03	N 8.74
Analiz (%)	C 56.04	H 4.62	N 7.60



4.1.15. (Tetrakis-Makrosiklik-Ftalosiyeninato) Zn (II) (6) [122] :

0.150 gr (0.46 mmol) 5, 0.021 gr (0.117 mmol) susuz çinko (II) asetat ve 27.4 µl (0.117 mmol) DBU 1.2 ml susuz 1-pentanol içerisinde azot altında 6 saat süreyle reflaks edilir. Oda sıcaklığında soğutulan karışım etanol (5 ml) ile seyreltilir, oluşan koyu yeşil renkte çökeltiler süzülür. Etanol, metanol, THF, kloroform, toluen ile defalarca kaynatılarak süzülür. Daha sonra DMF ile son olarak sıcak etanol ve dietileterle yıkanıp vakumda kurutulur. $C_{60}H_{64}N_8O_8S_8Zn$, Verim : 60 mg, (% 38.21)

Teorik (%)	C 53.51	H 4.71	N 8.32	Zn 4.86
Analiz (%)	C 53.40	H 4.30	N 7.25	Zn 4.22

Koyu yeşil renkli madde organik solventlerde çözünmemektedir.

4.1.16. (Tetrakis-Makrosiklik-ftalosiyeninato) Co (II) (7) [122] :

0.150 gr (0.46 mmol) 5, 0.032 g (0.117 mmol) susuz kobalt (II) asetat ve 7.4 µl (0.117 mmol) DBU 1,2 ml kuru 1-pentanol içerisinde, azot altında 6 saat reflaks edilir. Karışım soğutulduktan sonra etanol (5 ml) ile seyreltilir, oluşan koyu yeşil renkte

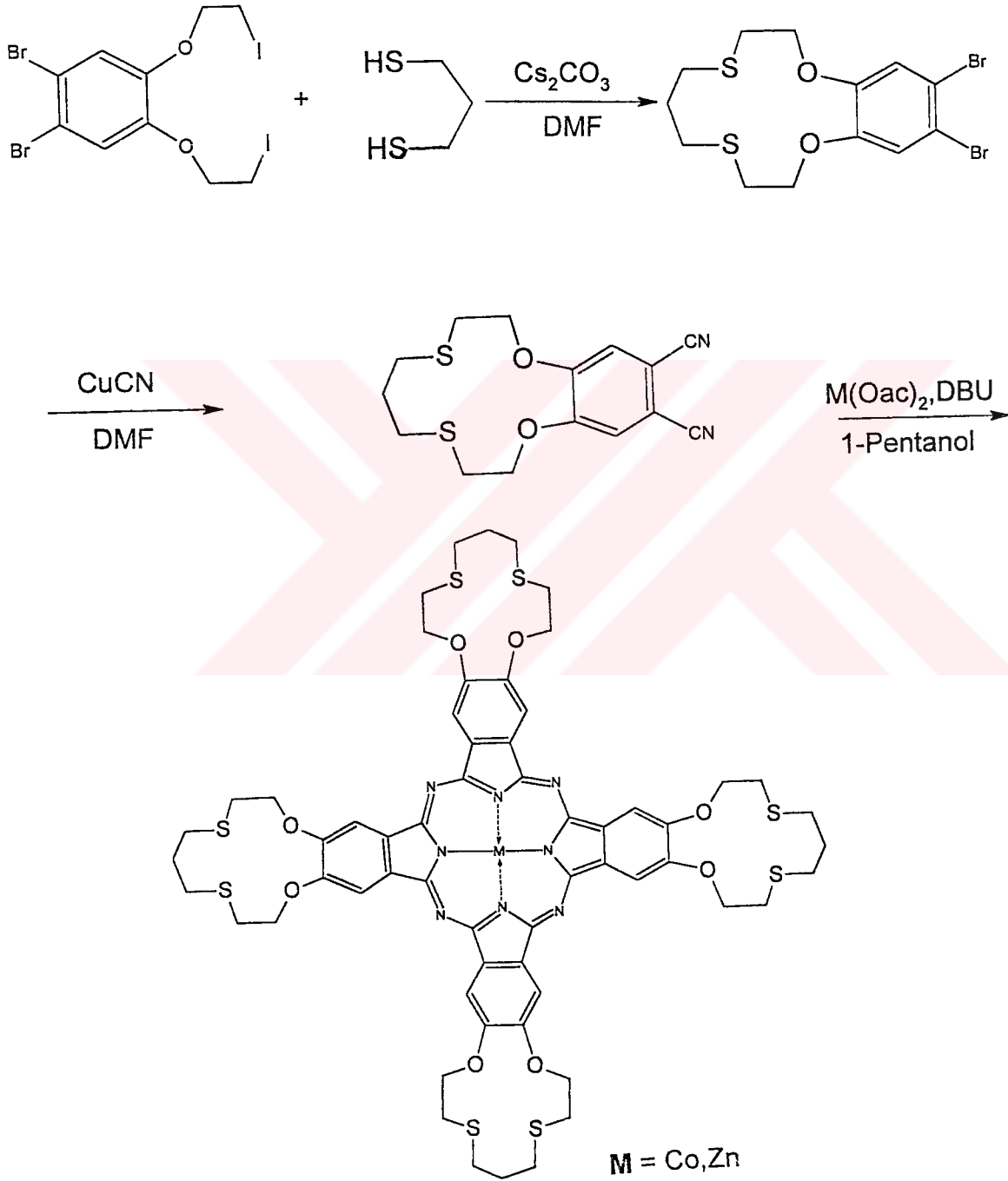
çökeltiler süzülür. Ham ürün etanol, metanol, THF, etilasetat, kloroform ile defalarca kaynatılıp süzülür. Son olarak dietileterle yıkanıp vakumda kurutulur.

$C_{60}H_{64}N_8O_8S_8Co$, Verim : 55 mg, (% 35.25),

Teorik (%) C 53.77 H 4.77 N 8.36 Co 4.40

Analiz (%) C 52.05 H 4.20 N 7.62 Co 4.15

Koyu yeşil madde DMSO'da çözünmektedir.



Şekil 4.2 : Dioksaditiya makrohalkaları içeren ftalosiyanınlar.

4.1.17. Lutesyum Bis(ftalosiyenin) (8) [58] :

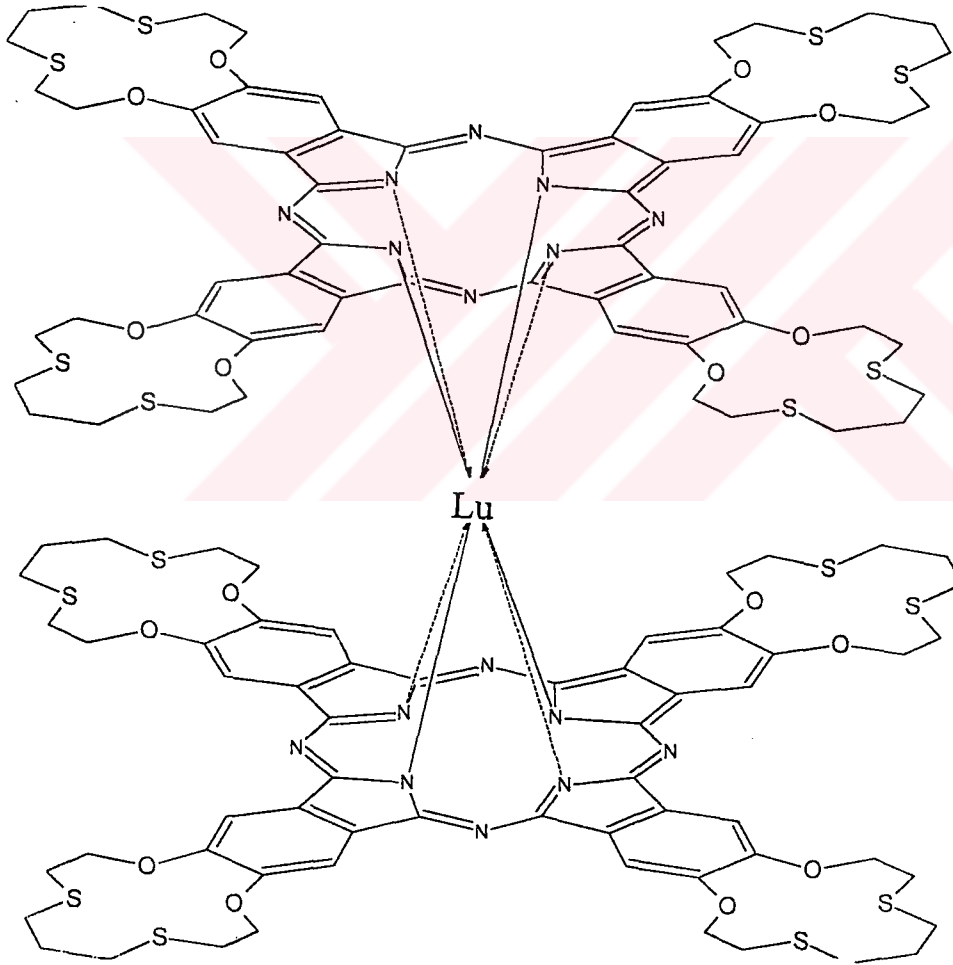
0.150 gr (0.46 mmol) 5, 0.021 gr (0.061 mmol) susuz lutesyum (III) asetat, 35 µl (0.92 mmol) DBU ve 1.25 ml kuru 1-hekzanol karışımı azot altında 20 saat riflaks edilir. Çözelti soğutulduktan sonra etanol 5 ml ilave edilir. Elde edilen koyu yeşil renkli ham ürün etanol, metanol, THF, etilasetat, toluen, kloroform ile defalarca kaynatılıp süzülür. Geri kalan koyu yeşil ürün DMSO'da çözülüp, su ilave edilir ve bir gece bekletilmek suretiyle temiz olarak ayrılır.

$C_{120}H_{128}N_{16}O_{16}S_{16}Lu$, Verim : 40 mg (% 24).

Teorik (%) C 52.65 H 4.68 N 8.33

Analiz (%) C 51.40 H 4.30 N 7.40

Madde DMSO'da çözünmektedir.



Şekil 4.3 : Lutesyum bis(ftalosiyenin)

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Grubumuz tarafından daha önce yapılan çalışmalarda tetra-alkiltiyo [110], simetrik olarak süstitüe oktaalkitiyo [115] ve asimetrik olarak süstitüe hekzaalkitiyo [123] süstitüe ftalosiyanınların sentezi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca N ve O donör atomlarını bir arada içeren diazadioksa [56], N ve S donör atomlarını birarada içeren diazaditiya [111], sadece S donör atomlarını bir arada içeren tetratiya [61] makrosiklik halkalı süstitüe ftalosiyanınlerde sentez edilmiştir.

Bu çalışmanın ilk aşamasında farklı ftalodinitril türevlerinin istatistik karışımından (1:3) yola çıkılarak asimetrik olarak süstitüe çinko ftalosiyanın sentezlenmiştir.

Diğer çalışmada kateholden yola çıkılarak 13 üyeli dioksaditiya makrosiklik halkaları 4 ve 5 sentezlenmiştir. Bu makrosiklik bileşiklerinden de yola çıkılarak mono nükleer ftalosiyanınler ve lantanid metali (Lu) kullanarak bis(ftalosiyanın) sentezlenmiştir. Beklenen yapılar IR, elementel analiz, NMR, UV-VIS ve kütle Spektrometresi ile aydınlatılmıştır.

5.1. 1,2-Bis(2-asetiloksietilmerkpto)4,5-disiyanobenzen (2) :

Reaksiyon -OH gruplarının bilinen koruma reaksiyonudur. Sentezi daha önce grubumuz tarafından yapılan 1,2-Bis(hidroksietilmerkpto)-4,5-disiyanobenzen asetilklorür ile kuru piridinde reaksiyonu sokularak (2) bileşiği elde edilmiştir.

Bileşiğin IR spektrumunda ; 3055 cm^{-1} de aromatik C-H gruplarına ait titreşimler, 2950-2875 cm^{-1} arasında alifatik C-H grubuna ait titreşimler, 2238 cm^{-1} de $\text{C}\equiv\text{N}$ (nitril) gruplarına ait titreşimleri ve 1727 cm^{-1} de karbonil grubuna ait karakteristik pikler olarak gözlenmiştir (ŞekilA.1).

Maddenin dötero kloroform'dan alınan ^1H -NMR spektrumunda aromatik protonlara 7.67 ppm'de singlet, (OCH_2) gruplarına ait dört proton 4.33 ppm'de triplet, aromatiğe komşu $(\text{S}-\text{CH}_2)$ gruplarına ait dört proton 3.31 ppm'de triplet, karbonile komşu $(-\text{CH}_3)$ gruplarına ait protonlar 2.08 ppm'de singlet olarak çıkmışlardır (ŞekilA.2).

5.2. [Asimetrik ftalosiyanimato] Zn(II) (3) :

Asimetrik çinko ftalosiyanın sentezi en çok kullanılan yöntem olan farklı ftalodinitril türevlerinin istatistik karışımından hazırlanmıştır. Bunun için (2) bileşiği ve yine daha önce grubumuz tarafından sentezlenen (1) ile 1:3 oranında kuru DMF içerisinde, azot atmosferinde susuz çinko asetat kullanarak 160-170°C de 12 saat karıştırılmasıyla asimetrik olarak süstitüe çinko ftalosiyanın sentezlenmiştir. Asimetrik ftalosiyanın (3) bileşiği iki defa kolan kromatografisi (silikajel, ilk olarak 10:1 ; CCl₄: THF ve sonra kloroform) yapılarak saflaştırılmıştır. % 14.14 verimle elde edilen koyu yeşil renkli ürün kloroform, diklormetan, THF, DMF, DMSO'da çözünmektedir.

(3) bileşiğine ait IR spektrumunda ; Aromatik CH gruplarına ait titreşimler 3020 cm⁻¹'de, alifatik C-H gruplarına ait titreşimler 2959-2855 cm⁻¹'de ve ester grubuna ait C=O titreşimleri 1727 cm⁻¹ de karakteristik pikler olarak gözlenmiştir. Ayrıca ftalosiyanın oluşumu ile 2238 cm⁻¹'deki C≡N (nitril) gruplarına ait titreşim bandının kaybolduğuda gözlenmiştir (ŞekilA.3).

(3) bileşiğinin dötero-kloroformda alınan ¹H-NMR spektrumunda aromatik protonlar 7.55 ppm'de singlet, (OCH₂) grubuna ait protonlar 4.21 ppm'de triplet, aromatiğe komşu (SCH₂) protonları 3.42 ppm'de triplet, karbonile komşu (-CH₃) gruplarına ait protonlar 2.17 ppm'de singlet, uzun zincirli alkiltiyo grubuna ait (SCH₂) protonları 3.02 ppm'de triplet, (SCCH₂) protonları 1.78 ppm'de multiplet, (CCH₂C) gruplarına ait protonlar 1.77-1.85 ppm'de kuartet, alkiltiyo zincirinin uzundaki (-CH₃) gruplarına ait protonlar 0.90-1.02 ppm'de triplet olarak çıkmıştır (ŞekilA.4).

(3) maddesinin FAB yöntemiyle alınan MS spektrumunda 1510(M⁺) mol piki görülmektedir (ŞekilA.5).

5.3. Dioksaditiya Makrosikliği (4) :

Bu maddenin sentezi sülfürlerin alkil halojenürlerle reaksiyonu esas alınarak literatür [61]'e benzer şekilde yapılmıştır. Reaksiyon azot atmosferinde ve kuru solvent kullanılarak yapılmıştır. Nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonuyla 1,2-bis(iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen, 1,3-propanditiyol ile Cs₂CO₃ içeren kuru DMF'de reaksiyona sokularak dioksaditiya halkası içeren dibrom türevi (4) sentezlenmiştir. Makrohalka oluşumu sırasında oluşan yan ürünler (2:2 katılma veya polimer gibi) ham maddenin kloroform-dietileter karışımından kristallendirilmesiyle,

kolon kromatografisine gerek kalmadan uzaklaştırılmış ve 4 bileşiği saf olarak elde edilmiştir.

4 maddesinin IR spektrumunda ; 3055 cm^{-1} 'de aromatik C-H gruplarına ait titreşimler, 2953-2876 cm^{-1} arasında alifatik C-H grubuna ait titreşimler ve 655 cm^{-1} 'de C-Br titreşimlerine ait karakteristik pikler olarak gözlenmişlerdir (ŞekilA.6).

Maddenin dötero kloroform'da alınan ^1H -NMR spektrum önerilen yapı ile uygunluk içindedir. Aromatik protonlar 7.01 ppm'de singlet, aromatik halkaya komşu (O-CH₂) gruplarına ait dört proton 4.14 ppm'de triplet, alifatik (SCH₂) protonları aromatik halkaya yakınlıklarına göre sırasıyla 3.14 ppm'de triplet ve 2.88 ppm'de triplet halkanın ucundaki propil grubuna ait-(CH₂)- grubu 2.14 ppm'de bir pentet olarak çıkmışlardır (ŞekilA.7). Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda beklenen yapıya uygun pikler gözlenmektedir. Aromatik protonlar sırasıyla 148.16 ppm (C-OCH₂), 118.76 ppm (C-C-OCH₂) ve 116.54 ppm (C-Br)'de üç ayrı pik olarak çıkmışlardır. Alifatik carbon atomları 70.13 ve 30.53 ppm arasında dört farklı pik halinde ortaya çıkmaktadırlar (ŞekilA.8).

5.4. Dioksaditiya Makrosikliği (5) :

Simetrik ftalosiyanınlar genellikle dibrom ve dinitril türevlerinden sentezlendikleri için, dibrom türevi 4 CuCN ile Rosenmund von Braun reaksiyonuna göre dinitril türevi 5'e dönüştürülmüştür. Reaksiyon kuru DMF içerisinde azot altında 160°C'de 12 saat tutularak yapılmıştır. Etanolden kristallendirilerek % 56.4 verimle elde edilmiştir.

5 bileşiğine ait IR spektrumunda ; 3030 cm^{-1} 'de aromatik C-H gruplarına ait titreşimler, 2953-2851 cm^{-1} arasında alifatik C-H gruplarına ait titreşimler, 2238 cm^{-1} 'de nitril (C $\equiv$ N) gruplarına ait titreşimler görülmüştür. Ayrıca 4 bileşiğinde görülen C-Br titreşimlerine ait pikler 5 maddesinde görülmemektedir (ŞekilA.9).

Maddenin dötero kloroform'da alınan ^1H -NMR spektrumunda aromatik protonlar 7.09 ppm'de singlet, aromatiğe komşu (OCH₂) gruplarına ait 4 proton 4.24 ppm'de triplet, alifatik (SCH₂) gruplarına ait protonlar aromatik halkaya uzunluklarına göre sırasıyla 3.01 ppm ve 2.79 ppm'de triplet ve halkanın ucundaki propil grubuna ait protonlar 2.24 ppm'de pentet olarak çıkmışlardır (ŞekilA.10).

Maddenin EI yöntemiyle elde edilen MS spektrumunda 320 (M⁺)'de mol piki görülmektedir (ŞekilA.11).

5.5 Çinko (II) Ftalosiyanin (6) :

Çinko (II) ftalosiyanin 6, 5 ile susuz çinko asetat ve 1-pentanol azot atmosferinde DBU varlığında riflaks edilmesiyle elde edilmiştir. Koyu yeşil renkli ürün çeşitli organik solventlerle kaynatılıp süzülerek temizlenmiştir. Madde organik solventlerde çözünmemektedir.

6'nın IR spektrumunda, dinitril türevinin siklotetramerizasyonu sonucu $-C\equiv N$ bandının kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca süstitüe dioksaditiya-makrohalkalarındaki $(-CH_2)$ gruplarına ait titreşimler $2953-2851\text{ cm}^{-1}$ arasında ortaya çıkmaktadır (ŞekilA.12).

5.6. Kobalt (II) Ftalosiyanin (7) :

Co(II) ftalosiyanin 7, dinitril türevi 5 ile susuz kobalt asetat ve 1-pentanol azot atmosferinde DBU varlığında riflaks edilmesiyle elde edilmiştir. Koyu yeşil renkli ürün DMSO'da çözünmektedir. Fakat madde paramanyetik olduğu için NMR spektrumları alınamamıştır.

Bu ftalosiyanin IR spektrumunda ftalosiyanin oluşumuyla $-C\equiv N$ gruplarına ait bandın kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca istenilen yapıda yer alan makrohalkalar üzerindeki $-CH_2$ gruplarına ait piklerde $2972-2850\text{ cm}^{-1}$ arasında görülmektedir (ŞekilA.13).

5.7. Lutesyum Bis(ftalosiyanin) (8)

8'in sentezi, azot atmosferinde ve susuz ortamda 5'in Lutesyum (III) asetat tuzu ile 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) gibi kuvvetli bir baz varlığında 1-hekzanol içerisinde kaynatılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Lutesyum (III) asetat ile dinitril türevlerinin DBU gibi organik bir baz varlığında reaksiyondan yayınlanmış bir çok makalede genellikle lutesyum bis(ftalosiyanin)'lerin sentezi ile sonuçlanmaktadır [124,125].

Lutesyum bis(ftalosiyanin) 8, mono-kompleksleri 6 ve 7'ye benzer olarak yaygın olarak kullanılan organik solventlerde çözünmemektedir. Sadece DMSO içerisinde çözünürlüğü vardır.

8'in IR spektrumunda makrohalkadaki CH_2 grupları ait titreşimler $2976-2850\text{ cm}^{-1}$ arasında ortaya çıkmıştır. Simetrik olmayan süstitüe bis(ftalosiyanin)'lerde 1452-

1472 cm⁻¹ bölgesinde çeşitli şiddetlerde görülen band ise genellikle merkez metal iyonu –ligand titreşimlerine karşılık gelmektedir (ŞekilA.14).

8, Lutesyum bis (ftalosiyenin) türevlerinin yeşil renkli bütün nötral formlarında olduğu gibi, radikallik yapıdan dolayı paramanyetiktir. 8'in DMSO (D₆)'da alınan ¹H-NMR spektrumu paramanyetizm ve düşük çözünürlükten dolayı tatmin edici değildir (ŞekilA.15).

Yeşil renkli lutesyum bis(ftalosiyenin) komplekslerinin serbest radikal yapısı elektron spin rezonans spektrumu ile doğrulanır. 8'in oda sıcaklığında alınan X-bandı elektron spin rezonans spektrumunda gözlenen spektroskopik yarıma faktörü g=2.007 ve çizgi genişliği ΔH=10 gauss değerine sahip kuvvetli bir sinyal ftalosiyenin radikallik yapısını karakterize etmekte ve çiftleşmemiş bir spinin varlığını doğrulamaktadır (ŞekilA.16).

5.8. Ftalosiyeninlerin (3,7 ve 8) UV-VIS Spektrumları :

π- elektronlarınca zengin olan ftalosiyeninler iki tip absorpsiyon piki verirler. Bunlardan π →π* (HOMO→LUMO) geçişleri 500-720 nm dalga boyu aralığında olup Q bandına karşılık gelir. n→π (π→LUMO) geçişleri 320-420 nm aralığında olup B(Soret) bandlarıdır. D_{2h} simetrisine sahip metallsiz ftalosiyeninler 700 nm civarında şiddetli iki absorpsiyon bandı göstermesine rağmen D_{4h} simetrisine sahip metalli ftalosiyeninler bu bölgede sadece tek band verirler.

Periferal pozisyonlarda alkiltiyo grupları taşıyan ftalosiyeninler 700 nm'nin üzerinde şiddetli Q-bandı absorpsiyonu verirler.

Uzun alkiltiyo grupları içeren çinko (II) ftalosiyenin 3 kloroformda alınan UV-VIS spektrumu beklenildiği gibi 709 nm'de Q bandı absorpsiyonu vermiştir. Soret (B) bandı ise 364 nm'de ortaya çıkmıştır (ŞekilA.17).

Dioksaditiya-makrohalkaları içeren kobalt (II) ftalosiyenin 7 'nın DMSO'da alınan UV-VIS spektrumunda 674 nm'de Q bandı absorpsiyonu görülmektedir (ŞekilA.18).

Litesyum bis (ftalosiyenin) 8'in DMSO'da alınan UV-VIS spektrumunda Q bandı absorpsiyonu 679 nm'de gözlenmiştir. Lutesyum bis (ftalosiyenin)'ler için karakteristik olan serbest radikal bandı 430 nm'de bir omuz şeklinde ortaya çıkmıştır (ŞekilA.19).

KAYNAKLAR

- [1] **Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P.**, 1996. Phthalocyanines: Properties and applications, Vol:4. pp.2, VCH, New York.
- [2] **Polley, R., Heekmann, H. and Hanack, M.**, 1997 In Houben-weyl ; 4 th ed., Vol.E9, ., pp. 718-742, Thieme, Stuttgart.
- [3] **Eberhardt, W. and Hanack, M.**, 1998. Synthesis of hexadecaalkyl-substituted metal phthalocyanines, *Synthesis*, 1760-1764..
- [4] **Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P.**, 1996. Phthalocyanines ; properties and applications, Vol:4, pp.6, VCH ,New York.
- [5] **Braun, A. and Tcherniac, J.**, 1907. Über die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **40**, 2709-2714.
- [6] **De Diesbach, H. and von der Weid, E.**, 1927. Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre la pyridine, *Helvetica Chimica Acta*, **10**, 886-887.
- [7] **Dandridge, A.G., Drescher, H.A.E and Thomas, J.**, 1929. Dyes. *British Patent* ,No:322 dated 16.09.1929.
- [8] **Linstead, R.P.**, 1934. Phthalocyanines. Part I.A new type of synthetic colouring matter, *Journal of the Chemical Society*, 1016-1017.
- [9] **Linstead, R.P. and Lowe, A.R.**, 1934. Phthalocyanines. Part III. Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile, *Journal of the Chemical Society*, 1022-1027.
- [10] **Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., Mackay, K., Friend, R.H., Burns, P.H. and Holmes, A.B.**, 1990. Light-emitting-diodes based on conjugated polymers., *Natures*, **347**, 539-541.
- [11] **Dent,C.E. and Linstead, R.P.**, 1934. Phthalocyanines part IV.Copper phthalocyanine, *Journal of the Chemical Society*, 1027-1031.
- [12] **Dent, C.E. and Linstead, R.P.**, 1934. Phthalocyanines. Part VI.The structure of the phthalocyanines, *Journal of the Chemical Society*, 1033-1037.
- [13] **George, R. and Snow, A.W.**, 1995. Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra- α -substituted phthalocyanines, *Journal of the Heterocyclic Chemistry*, **32**, 495-498.

- [14] **Arnott, S. and Robertson, J.M.**, 1994. Synthesis of a New Phthalosiyanine, *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society*, **39**, 351-352.
- [15] **Robertson, J.M.**, 1935. A x-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper and platinum complexes, *Journal of the Chemical Society*, 615-621.
- [16] **Müller, M., Frauenheim, T. and Hamann, C.**, 1985. Peierls transition and fluctuation conductivity in thin lead phthalocyanine films, *Physica Status Solidi A*, *Applied Research*, **89**, K 89-94.
- [17] **Uyeda, N., Kobayashi, T., Ishizuka, K. and Fujiyoshi, Y.**, 1972. Molecular image resolution in electron microscopy, *J.Ame.Chem.Soc.* **43**, 5181-5189.
- [18] **Kobayashi, T. and Isoda, S.**, 1993. Lattice images and molecular images of organic materials, *Journal of Materials Chemistry*, **3**, 1-14.
- [19] **Gimzewski, J.K., Stoll, E. and Schlitter, R.R.**, 1987. Scanning tunneling microscopy of individual molecules of copper phthalocyanine adsorbed on polycrystalline silver surfaces, *Surface Science*, **181**, 267-277.
- [20] **Lu, X., Hipps, K.W, Wang, X.D. and Mazur, U.**, 1996. Scanning tunneling microscopy of metal phthalocyanines: d₇ and d₉ cases, *Journal of the American Chemical Society*, **118**, 7197-7202.
- [21] **Buchholz, J.C and Somorjai, G.A.**, 1977. The surface structures of phthalocyanines monolayers and vapour grown films: a low-energy electron diffraction study, *The Journal of Chemical Physics*, **66**, 573-580.
- [22] **Moser, F.H. and Thomas, A.L.**, 1983. The Phthalocyanines, Volume 1: Properties, Boca Raton, CRC Press, Florida
- [23] **Leznoff, C.C. and Hall, T.W.**, 1982. The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support, *Tetrahedron Letters*, **23**, 3023-3026.
- [24] **Thompson, J.A., Murata, K., Miller, D.C., Stanton, J.L., Broderick, W.E., Hoffman, B.M. and Ibers, J.**, 1993. Synthesis of high purity phthalocyanines conductors H₂(Pc)I and Ni(Pc)I., *Inorganic Chemistry*, **32**, 3546-3553.
- [25] **Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. and Yamada, A.**, 1993. A simple synthesis of 4,5-disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines, *Synthesis*, 194-196.
- [26] **McKeown, N.B., Chambrier, I. and Cook, M.J.**, 1990. Synthesis and characterization of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octaalkylphthalocyanines and 1,4,8,11,15,18-hexaalkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1169-1177.

- [27] **De Cian, A., Moussavi, M., Fischer, J. and Weiss, R.,** 1985. Synthesis, Structure, spectroscopic and magnetic properties of lutetium (III) phthalocyanine derivatives: $\text{LuPc}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ and $[\text{LuPc}(\text{Oac})(\text{H}_2\text{O}_2)_2]\text{H}_2\text{O}$, *Inorganic Chemistry*, **24**, 3162-3167.
- [28] **Cariati, F., Galizzioli, D., Morazzoni, F., and Busetto, C.,** 1975. New adducts of phthalocyanine cobalt (II) with pyridine and 4-methylpyridine and their vibrational, magnetic and electronic properties I. Reactivity towards oxygen. , *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 556-561.
- [29] **Ghosez, P., Cote, R., Gastonguay, L., Veilleux, G., Denes, G. and Dodelet, J.P.,** 1993. Characterization of a photoactive molecular semiconductor: oxititanium phthalocyanine, *Chemistry of Meterials*, **5**, 1581-1590.
- [30] **Lowery, M.K., Staarshak, A.J., Esposito, J.N., Krueger, P.C., and Kenney, M.E.,** 1965. Dichloro(phthalocyanato) silicon, *Inorganic Chemistry*, **4**, 128.
- [31] **Ciliberto, E., Doris, K.A., Pietro, W.J., Reisner, G.M., Ellis, D.E. Fragala, I., Herbstein, F.H., Rather, M.A. and Marks, T.J.,** 1984. π - π interactions and bandwidths in molecular metals: a chemical, structural, photoelectron spectroscopic, and Hartree-Fock-Slater study of monomeric and cofacially joined dimeric silicon phthalocyanines, *Journal of the American Chemical Society*, **106**, 7748-7771.
- [32] **Ford, W.E., Rodgers, M.A.J., Schechtman, L.A., Sounik, J.R., Rihter, B.D., and Kenney, M.E.,** 1992. Synthesis and photochemical properties of aluminum, gallium, silicon, and tin naphthalocyanines, *Inorganic Chemistry*, **31**, 3371-3377.
- [33] **Jackson, A.H.** 1977. Azaporphyrins In the porphyrins, Volume 1. Ed. D.Dolphin. pp. 365-811. Academic Press, New York.
- [34] **Mikhalenko, S.A., Barknova, S.V., Lebedev, O.L. and Luk'yanets, E.A.,** 1971. Phthalocyanines and related compounds IX. Synthesis and electronic absorption spectra of tetra-t-butylphthalocyanines, *Zhurnal Obshchei Khimii*, **41**, 2735-2739.
- [35] **Hanack, M., Metz, J. and Pawlowski, G.,** 1982. Lösliche trans-di-l-alkinyl und Poly-trans-ethinyl(tetraalkylphthalocyaninato)metal IVB Derivative, *Chemische Berichte*, **115**, 2836-2853.
- [36] **Kovshev, E., Puchnova, V.A. and Luk'yanets, E.A.,** 1971. Phthalocyanines and related compounds VI.Synthesis of dinitriles of substituted naphthalene-2,3-dicarboxylic acids, *Zhurnal Organisch Khimii*, **7**, 369-371.
- [37] **Metz, J., Schneider, O. and Hanack, M.,** 1984. Synthesis and properties of substituted (phthalocyaninato) iron and (phthalocyaninato)cobalt compounds and their pyridine adducts, *Inorganic Chemistry*, **23**, 1065-1071.

- [38] **Hanack, M., Meng, D.Y., Beck, A., Sommerauer, M. and Subramanian, L.R.,** 1993. Separation of structural isomers of tetra-tert-butylphthalocyaninatonicel(II), *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 58-60.
- [39] **Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M. and Hanack, M.,** 1996. Synthesis and chromatographic separation of tetrasubstituted and unsymmetrically substituted phthalocyanines. In *Phthalocyanines: Properties and Applications* Volume 4, ed.C.C.Leznoff and A.B.P.Lever, pp.83-181, VCH., New York:
- [40] **Marcucio, S.M., Svirskaya, P.I., Greenberg, S., Lever, A.B.P. Leznoff, C.C. and Tomer, K.B.,** 1985. Binuclear phthalocyanines covalently linked through two-atom and four-atom bridges, *Canadian Journal Of Chemistry*, **63**, 3057-3069.
- [41] **Yang, Y.C., Ward, J.R. and Seiders, R.P.,** 1985. Dimerization of cobalt(II) tetrasulfonated phthalocyanines in water and aqueous alcoholic solutions, *Inorganic Chemistry*, **24**, 1765-1769.
- [42] **Ogawa, K., Kinoshita, S., Yonehara, H., Nakahara, H. and Fukuda, K.,** 1989. Highly ordered monolayer assemblies of phthalocyanine derivatives, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 477-479.
- [43] **Pawlowski, G and Hanack, M.,** 1980. A convenient synthesis of octasubstituted phthalocyanines, *Synthesis*, 287-289.
- [44] **Koray, A., Ahsen, V. and Bekaroğlu, Ö.,** 1986. Preparation of a novel soluble copper phthalocyanine with crown ether moieties., *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, 932-933.
- [45] **Clarkson, G.J., Hassan, B.M., Maloney, D.R. and McKeown, N.B.,** 1996. Thermotropic and lyotropic mesophase behaviour of some novel phthalocyanine-centered poly(oxyethylene)s, *Macromolecules*, **29**, 1854-1856.
- [46] **Wöhrle, D. and Hündorf, U.,** 1985. Polymeric phthalocyanines and their precursors 6. Synthesis and analytical characterization of some octasubstituted phthalocyanines, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2177-2187.
- [47] **Cambridge, A.N., Cook, M.J.Harrison, K.J. and McKeown, N.B.,** 1991. Synthesis and characterization of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa(alkoxymethyl)phthalocyanines: a new series of discotic liquid crystals, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 3053-3058.
- [48] **Cook, M., Dunn, A.J.Howe, S.D., Thomson, A.J. and Harrison, K.J.,** 1988. Octa-alkoxyphthalocyanine and naphthalocyanine derivatives: dyes with Q-band absorption in the far red or near-infrared, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 2453-2458.

- [49] **Clarkson, G.J., McKeown, N.B. and Treacher, K.E.**, 1995. Synthesis and characterization of some novel phthalocyanines containing both oligo(ethyleneoxy) and alkyl or alkoxy side-chains: novel unsymmetrical discotic mesogens, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1817-1823.
- [50] **Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S. and Osa, T.**, 1990. New route to unsymmetrical phthalocyanine analogues by the use of structurally distorted subphthalocyanines, *Journal of the American Chemical Society*, **112**, 9640-9641.
- [51] **Young, J.G. and Onyebuagu, W.**, 1990. Synthesis and characterization of disubstituted phthalocyanines, *Journal of Organic Chemistry*, **55**, 2155-2159.
- [52] **Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertas, M. and Bekaroğlu, Ö.**, 1988. Synthesis and characterization of metal-free and metal derivatives of a novel soluble crown ether containing ftalosiyaniinate, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 401-406.
- [53] **Okur, A.I., Gül, A., Cihan, A., Tan, N. and Bekaroğlu, Ö.**, 1990. Synthesis and properties of phthalocyanines substituted with four crown ethers, *Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem.*, **20**, 1399-1412.
- [54] **Sarıgül, S. and Bekaroğlu, Ö.**, 1989. Synthesis and properties of a (phthalocyaninato) copper (II) complex, *Chem.Ber.*, **122**, 291-292.
- [55] **Musluoğlu, E. and Bekaroğlu, Ö.**, 1994. Phthalocyanines substituted with crown ether through sulfanyl bridges, *J.Chem.Soc., Chem. Res. (S)* , 420 ; (M) 2364.
- [56] **Hamuryudan, E. and Bekaroğlu, Ö.** 1993. Synthesis and characterization of a novel copper (II) phthalocyanine substituted with four 16-membered diazadioxa macrocycles, *J.Chem.Soc., Chem.Res. (S)*., 460-461.
- [57] **Gümüş, G., Öztürk, Z.Z., Ahsen, V., Gül, A. Bekaroğlu, Ö.**, 1992. Synthesis characterization and electrical properties of phthalocyanines substituted with 17-membered trioxadiaz macrocycles, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 2485-2489.
- [58] **Musluoğlu, E., Ahsen, V., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö.**, 1991. Water-soluble phthalocyanines containing aza-crown ether substituents, *Chem. Ber.*, **124**, 2531-2536.
- [59] **Koçak, M., Cihan, A., Okur, A. İ. and Bekaroğlu, Ö.**, 1991. Synthesis and characterization of novel phthalocyanines substituted with four tetraaza macrocycles, *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, 577-578.
- [60] **Koçak, M., Gürek, A., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö.**, 1994. Synthesis and characterization of phthalocyanines containing four 14-membered tetraaza macrocycles, *Chem.Ber.*, **127**, 355-358.

- [61] **Gürek, A.G. and Bekaroğlu, Ö.**, 1994. Synthesis and characterization of new phthalocyanines peripherally fused to four 13-membered tetrathiamacrocycles, *Helv.Chim.Acta*, **77**, 1616-1622.
- [62] **Koçak, M., Okur, A.I. and Bekaroğlu, Ö.**, 1994. Novel two-fold-macrocycle-substituted phthalocyanines, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, 323-326.
- [63] **Ahsen, V., Yilmazer, E., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö.**, 1987. Preparation of novel polymeric copper phthalocyanine containing crown ether moieties and its alkali metal binding property, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **8**, 243-246.
- [64] **Ahsen, V., Yilmazer, E. and Bekaroğlu, Ö.**, 1988. Synthesis and properties of (18-crown-6)-bridged phthalocyanine network polymers, *Makromol. Chem.*, **189**, 2533.-2543
- [65] **Musluoğlu, E., Öztürk, Z.Z., Ahsen, V., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö.**, 1993. Synthesis and properties of network polymers of monoazacrown ether substituted phthalocyanines, *J.Chem.Soc., Chem.Res. (S)* 6-7 ; (M) 0140-0154.
- [66] **Öztürk, Z.Z., Musluoğlu, E., Ahsen, V., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö.**, 1992. Electrical properties of monoazacrown eter substituted phthalocyanines, *J.Material Science*, **27**, 6183-6186.
- [67] **Gürek, A.G, Ahsen, V., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö.**, 1991. Synthesis and characterization of a new copper (II) phthalocyaninate substituted with four 15-membered tetraazamacrocycles and its water-soluble pentanuclear complexes, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 3367.
- [68] **Koçak, M., Gürek, A., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö.**, 1994. Synthesis and characterization of phthalocyanines containing four 14-membered tetraaza macrocycles, *Chem.Ber.*, **127**, 355-358.
- [69] **Smierciak, R., Passariello, J. and Blinn, E.L.**, 1977. Synthesis of New Asymmetrically Substituted Phthalosiyanyines, *Inorg.Chem.*, **16**, 2646.
- [70] **Öztürk, Z.Z., Altındal, A.G, Gürek, A.G. and Bekaroğlu, Ö.**, 1992. Electrical properties of tetraazamacrocycle-substituted phthalocyanines, *Synth.Metals*, **52**, 291-297.
- [71] **Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S. and Osa, T.**, 1990. The Conductivity of Phthalosiyanyines, *J.Am.Chem.Soc.* **112**, 9640.
- [72] **Musluoğlu, E., Gürek, A.G., Ahsen, V., Gül.A. and Bekaroğlu, Ö.**, 1992. Unsymmetrical phthalocyanines with a single macrocyclic substituent, *Chem.Ber.*, **125**, 2337-2339.
- [73] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1993. Phthalocyanines properties and applications, Vol:2, VCH, Weinheim.

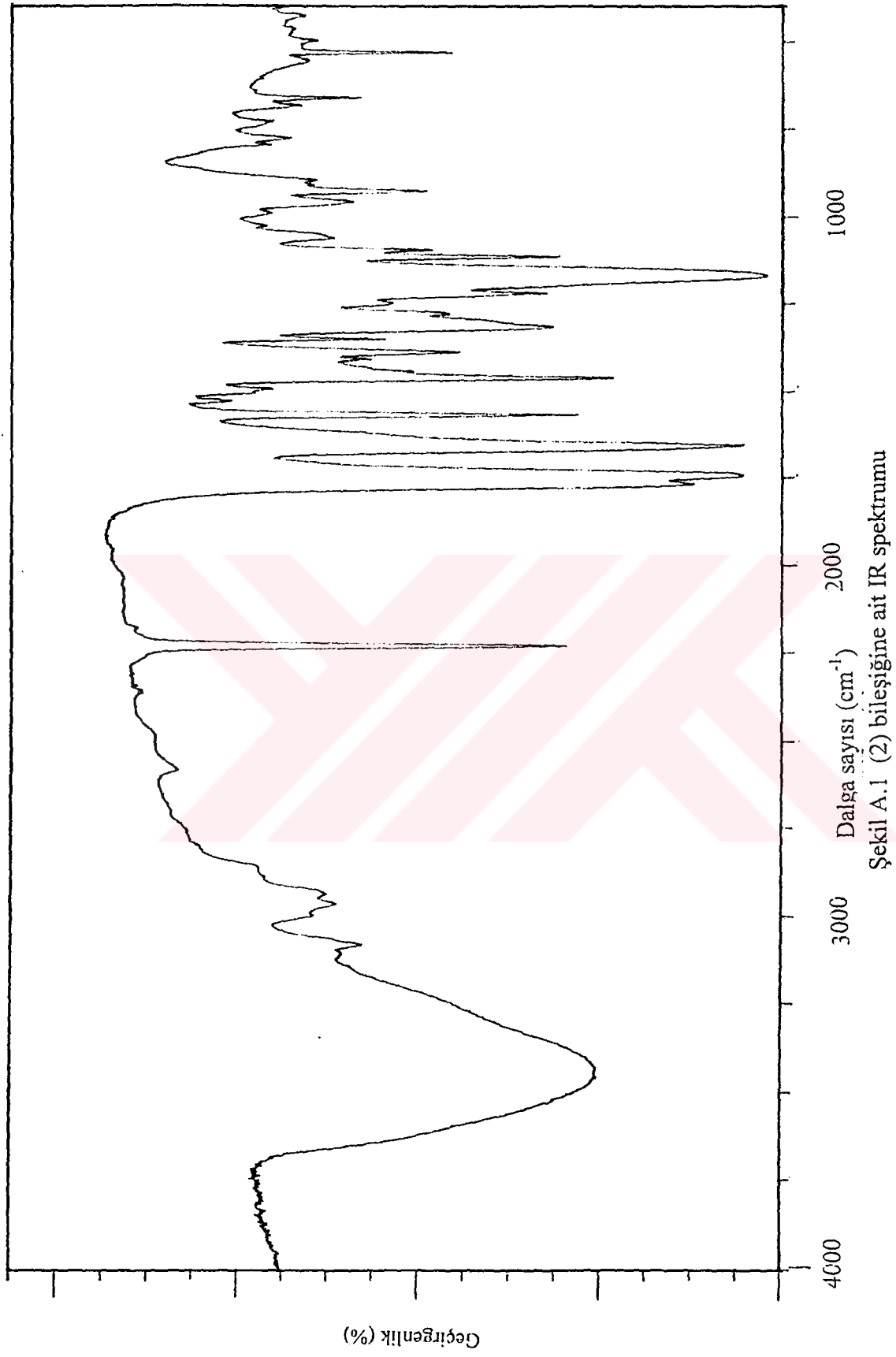
- [74] **Baumann, F., Bienert, B., Rosch, G., Vollmann, H. and Wolf, W., 1965.** Isoindolenines as intermediate products of phthalocyanine synthesis, *Angew.Chem.*, **68**, pp.133-168.
- [75] **Tomada, H. and Saito, S., Hibiya, E., 1976.** Synthesis and Characterization of New Phthalosiyonines, *Chem.Lett.*, 1003.
- [76] **Parton, R.F., Vankelecom, I.F.J., Casselman, M.J.A., Bezoukhanova, C.P., Uytterhoeven, J.B.R. and Jacobs, P., 1994.** An efficient mimic of cytochrome-p450 from a zeolite iron complex in a polymer membrane, *Nature*, **370**, 541-544.
- [77] **Kobayashi, N., Janda, P. and Lever, A.B.P., 1992.** Cathodic reduction of oxygen and hydrogen peroxide at cobalt and iron crowned phthalocyanines adsorbed on highly oriented pyrolytic graphite electrodes, *Inorganic Chemistry*, **31**, 5172-5177.
- [78] **Tse, Y.H., Seymour, P., Kobayashi, N., Lam, H., Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P., 1991.** Surface electrochemistry of chloro(phthalocyaninato) rhodium(III) species and oxygen reduction electrocatalysis: formation of a dimeric species, *Inorganic Chemistry*, **30**, 4453-4459.
- [79] **Harbour, J.R., Trumps, J. and Hair, M.L., 1980.** Photochemistry in organic pigment dispersions: phthalocyanine mediated photoproduction of hydrogen peroxide, *Journal of the American Chemical Society*, **102**, 1874-1876.
- [80] **Darwent, J.R., Douglas, P., Harriman, A., Porter, G. and Richoux, M.C., 1982.** Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen, *Coordination Chemistry Reviews*, **44**, 83-126.
- [81] **Borisenkova, S.A., 1991.** New aspects of the heterogeneous catalysis of thiol oxidation by phthalocyanines, *Petroleum Chemistry*, **31**, 379-398.
- [82] **Enmanj, K., Nishiyama, I., Takahashi, K. and Sanoh, M., 1991.** Addition effect of NaF on the deodorant efficiency of an iron phthalocyanine derivative, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **64**, 3213-3214.
- [83] **Herron, N., Stucky, G.D. and Tolman, C.A., 1986.** Shape selectivity in hydrocarbon oxidations using zeolite encapsulated iron phthalocyanine catalysts, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1521-1522.
- [84] **Eckert, H. and Kiesel, Y., 1981.** Stable metal phthalocyanines as poison resistant catalysts in homogeneous catalysis : reduction of organic compounds with NaBH₄, *Angewandte Chemie International Edition*, **20**, 473-475.
- [85] **Sayato, Y., Nakamuro, K., Ueno, H. and Goto, R., 1990.** Mutagenicity of adsorbates to a copper phthalocyanine derivative recovered from municipal river water. *Mutation Research*, **242**, 313-317.

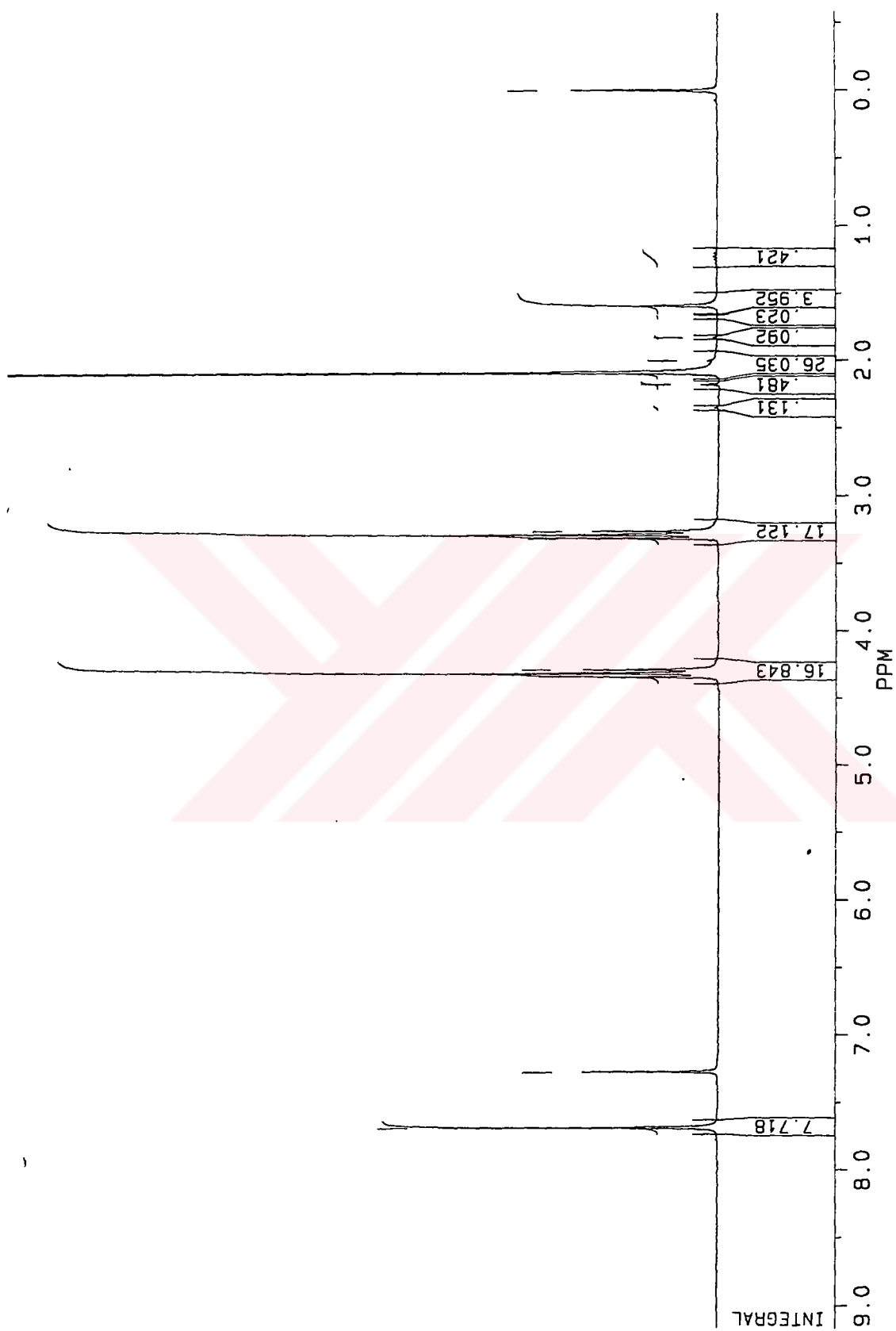
- [86] **Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P.**, 1993. Phthalocyanines: Properties and Applications. Volume 2, VCH, New York..
- [87] **Miller, J.S. and Epstein, A.J.**, 1996. Molecular and polymeric magnets. *Chemistry and Industry*, 49-53.
- [88] **Lee, S., Yudkowsky, M., Halperin, W.P. Ogawa, M.Y., and Hoffman, B.M.**, 1987. One-dimensional magnetism in copper phthalocyanine. *Physical Review B. Condensed Matter*. **35**. 5003-5007.
- [89] **Nath, A., Kopalev, N., Tyagi, S.D., Chechersky, V. and Wei, Y.**, 1993. A Novel class of ferro-magnetic materials, *Materials Letters*, **16**, 39-44.
- [90] **Conte, P., Vemaire, J. and Plissonnier, M.**, 1979. New preparation of ^{64}Cu with high specific activity by treatment of irradiated copper phthalocyanine, *Radiochemical and Radioanalytical Letters*, **39**, 61-70.
- [91] **Jardim, I.C.S.F., Collins. K.E. and Collins, C.H.**, 1986. Liquid-solid extraction of high specific activity radionucleotides from reactor irradiated metal phthalocyanines, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Letters*, **106**, 327-332.
- [92] **Piechocki, C. and Simon, J.**, 1985. Synthesis of New Phthalosiymanines *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, 259-260.
- [93] **Gregg, B.A., Fox, M.A. and Bard, A.J.**, 1989. New Derivatives Of Phthalosiymanines, *J.Am.Chem.Soc.*, **111**, 3024.
- [94] **Vauchier, C., Zann, A., Le Barny, P. Dubols JC.**, 1981. Liquid Crystal properties of Phthalocyanines, *Mol Cryst Liq Cryst*, **66**, 103.
- [95] **Seurin, P., Guillon, D. and Shoulis, A.**, 1981. Liquid Crystal Properties of New asymmetrical Phthalocyanines, *Mol.Cryst.Liq.Cryst*, **65**, 85.
- [96] **Nevin, W.A., Liu, W. and Melnik, M.**, 1985. Photodynamic Therapy of Phthalocyanines, *J.Photochemistry*, **29**, 445.
- [97] **Knosel, R., Piechocki, C. and Simon, J.**, 1985. Photodynamic Properties of Zn(II) Phthalocyanine, *J.Photochemistry*, **29**, 445.
- [98] **Gaspard, S., Hochapfel, A. and Viovy, R.**, 1979. CR Hebd Seances, *Acad.Sc.Ser.*, 289 (15), 387.
- [99] **Moskalev, P.N and Kirin, I.S.**, 1970. Spectroscopic Properties of Phthalocyanines , *Opt.Spektrosk.*, **29**, 414.
- [100] **Moskalev, P.N. and Kirin, I.S.**, 1972. Bis Phthalocyanines, *Russ.J.Phys.Chem.*, **46**, 1019.
- [101] **Nicholson, M.M. and Galiardi, R.V.**, 1978. Phthalocyanines and Related Macrocycles, *IX. SID Symp.Dig.*, 1978 , 24 (USA).

- [102] **Bardin, M., Pilchon, V., Simon, J., Ahsen, V. and Bekaroğlu, Ö.**, 1989. Electrochemistry of lutetium Crowned Ether Diphthalocyanine Film, *J. Electroanal. Chem.*, **271**, 171-173.
- [103] **Kirin, I.S. and Moskalev, P.N.**, 1971. Rare-Earth DÍ (Phthalocyanines), *Russ. J. Inorg. Chem.*, **16**, 1687.
- [104] **Stillman, M.J. and Nyokong, T.**, 1989. Phthalocyanines, Properties and Applications. Vol.1, p.133, VCH, New York.
- [105] **Clack, D.W., Hush, S. and Yandle, J.R.**, 1967. Electronic Structure of Metal Phthalocyanines, *Chem. Phys. Lett.*, **1**, 157.
- [106] **Ingram, D.J.E. and Bennett, J.E.**, 1954. *J. Chem. Phys.*, **22**, 1136 ; Sharoyan, E.G., Tikhomirova, N.N. and Blumenteld, L.A., 1965. Electron Spin Resonance of Bis(phthalocyaninates), *Zh. Strukt. Khim.*, **6**, 843.
- [107] **Schultz, H., Lehmann, H., Rein, M., Hanack, M.**, 1991. Phthalocyaninatometal and related complexes with special electrical and optical properties, *Structure and Bonding*, **74**, pp 41-46.
- [108] **Duro, J.A. and Torres, T.**, 1993. Synthesis and aggregation properties in solution of a new octasubstituted copper phthalocyanines {2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis-[(dioctylamino-carbonyl) methoxy] phthalocyaninato}, *Chem. Ber.*, **126**, pp.269-271.
- [109] **Murray, S.G. and Hartley, F.R.**, 1981. Coordination chemistry of thioethers, selenoethers, and telluroethers in transition-metal complexes, *Chem. Rev.*, **81**(4), 365-414.
- [110] **Gürol, I., Ahsen, V. and Bekaroğlu, Ö.**, 1994. Synthesis of tetraalkylthia-substituted phthalocyanines and their complexation with Ag^I and Pd^{II}, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 497-500.
- [111] **Yılmaz, İ. and Bekaroğlu, Ö.**, 1996. Synthesis and characterization of Novel phthalocyanines with four 16-membered diazadithia macrocycle. *Chem. Ber.*, **129**, 967-971.
- [112] **Matsuda, H., Okada, S., Masaki, A., Nakanishi, H., Suda, Y., Shigehara, K. and Yamada, A.**, 1990. Molecular structural view on the large third order nonlinearity of phthalocyaninate derivatives, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **1337**, 105-113.
- [113] **Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. and Yamada, A.**, 1993. A simple synthesis of 4,5-disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines, *Synthesis*, 194-196.
- [114] **Gürek, A.G. and Bekaroğlu, Ö.**, 1997. Tetrathia macrocycle-bridged dimeric with hexakis (alkylthio) substituents and network polymer, *Journal of porphyrins and phthalocyanines*, **1**, 227-237.

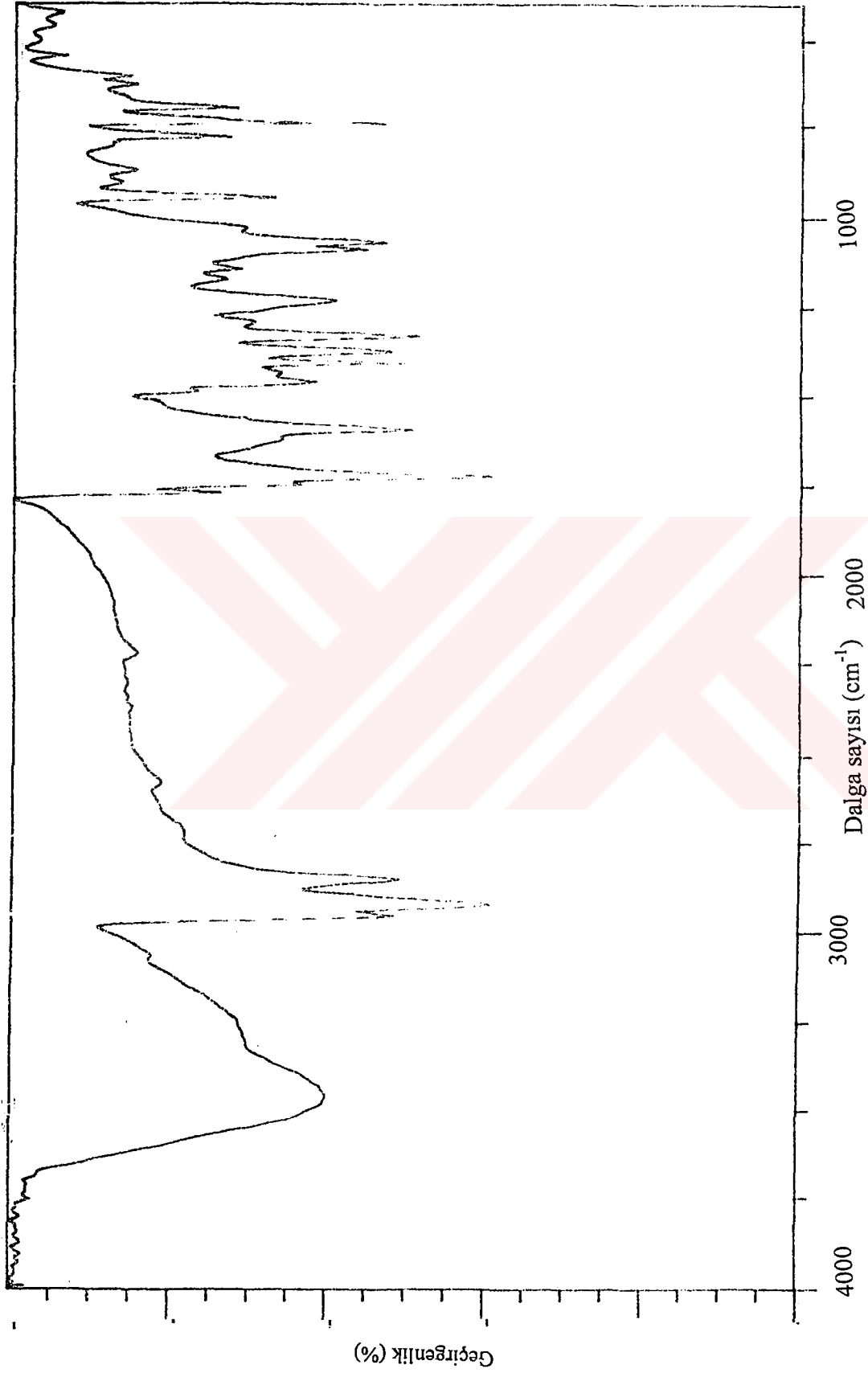
- [115] **Gürek, A.G. and Bekaroğlu, Ö.**, 1994. Octakis(alkylthio)-substituted phthalocyanines and their interactions with silver (I) and palladium (II) ions, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, 1419-1423.
- [116] **Gümüş.G., Gül, A. and Bekaroğlu,Ö.**, 1994. Synthesis and characterization of a new metal-free phthalocyanine with aminoethylsulfanyl substituents, *J.Chem.Research (S)*, 430-431.
- [117] **Vacus, J., Memetzidis, G., Doppelt., P and Jimon, S.**, 1994. The synthesis of Unsymmetrical functionalized platinum and zinc phthalocyanine complexes, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 697-698.
- [118] **Landin, D., Montanari, F. and Rolla, F.**, 1978. Phase-Transfer Catalysts: Synthesis and catalytic activity of tricyclohexyl [2.2.2] cryptand (perhydodibenzohexaoxadi-aza [8.8.8] e:cosane), *Synthesis*, 223-225.
- [119] **Gansow, O.A., Kansar, A.R. and Triplett, B.**, 1981. Synthesis and characterization of some bifunctional 2B:2.1 cryptands, *J.Heterocyclic Chem.*, **18**, 297-302.
- [120] **Cornelus, F., Nostrum, V. Picken, S.J., Jan Schuten, A. and Nolte, R.J.M.**, 1995. Synthesis and supramolecular chemistry of novel liquid crystalline crown ether-substituted phthalocyanines ; toward molecular wires and molecular ionic electronics, *Journal of the American Chemical Society*, **117**, 9957-9965..
- [121] **Martin, J. and Dale, J.**, 1982, 1,4,7-trioxa-10-azacyclododecane and some N-substituted derivatives ; Synthesis and cation complexing, *Acta Chemica Scandinavica B* **36**, 241-247.
- [122] **Eberhardt, W. and Hanack, M.**, 1998, Synthesis of hexadecaalkyl-substituted metal phthalocyanines, *Synthesis*, 1760-1764.
- [123] **Dabak, S., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö.**, 1994. Hexaalkylthia-substituted unsymmetrical phthalocyanines, *Chem.Ber.*, 2009-2012.
- [124] **Moussavi, M., Decian, A., Fisher, J. and Weiss, N.**, 1988.Synthesis and Characterization of Lutetium Bis (phthalocyanines) with DBU. *R. Inorg.Chem.*, **27**, 1287.
- [125] **Subbotin, N.B., Tomilova, L.G., Kostromina, N.A. and Luk'yanets, E.A.**, 1986. Synthesis and electrochemistry of Lutetium Bis(phthalocyanine). *Zhurnal Obshchei Khimii*, **56**, (2), 397-400.

EKLER

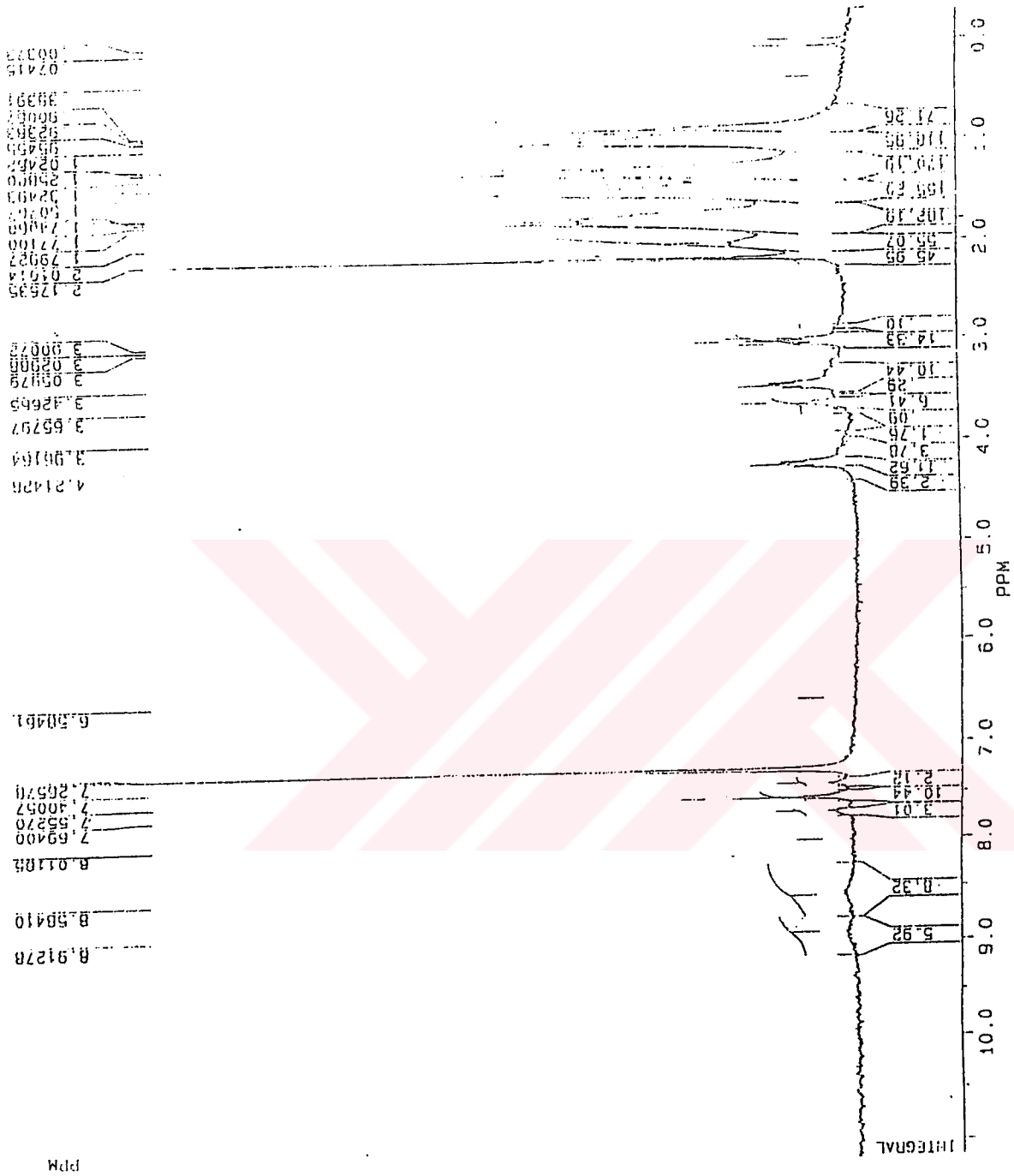




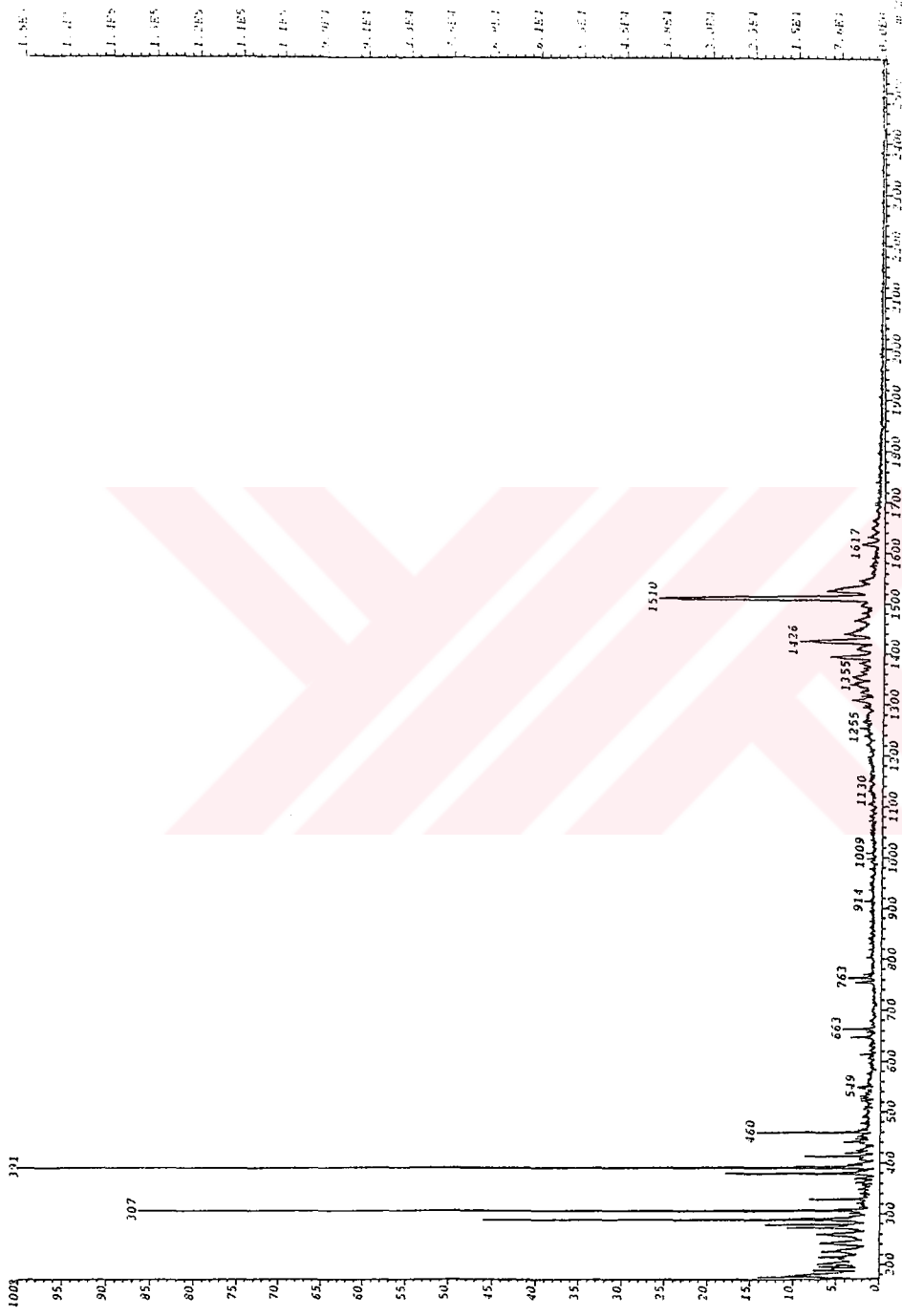
Şekil A.2 (2) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu.



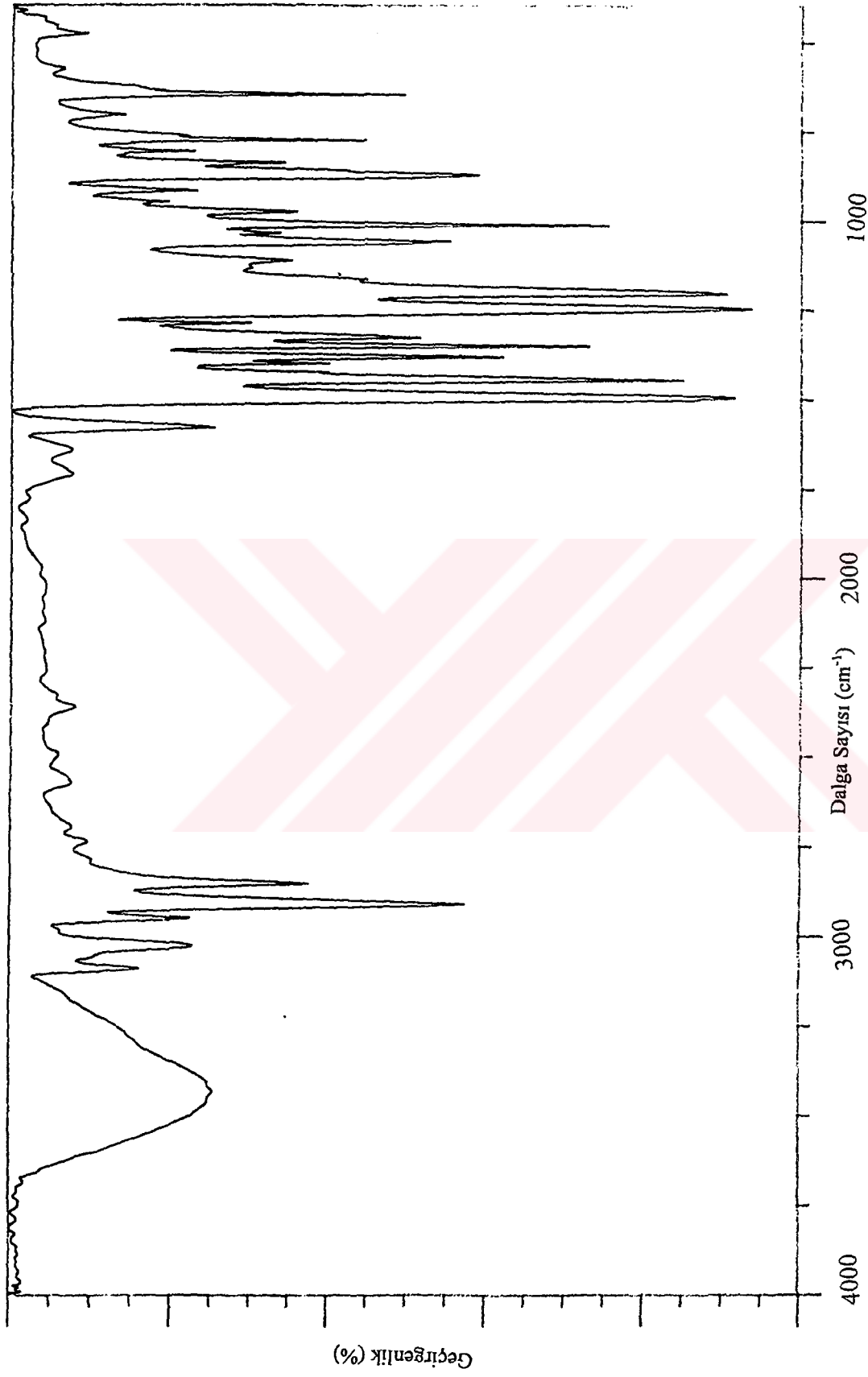
Şekil A.3 (3) bileşiğine ait IR spektrumu



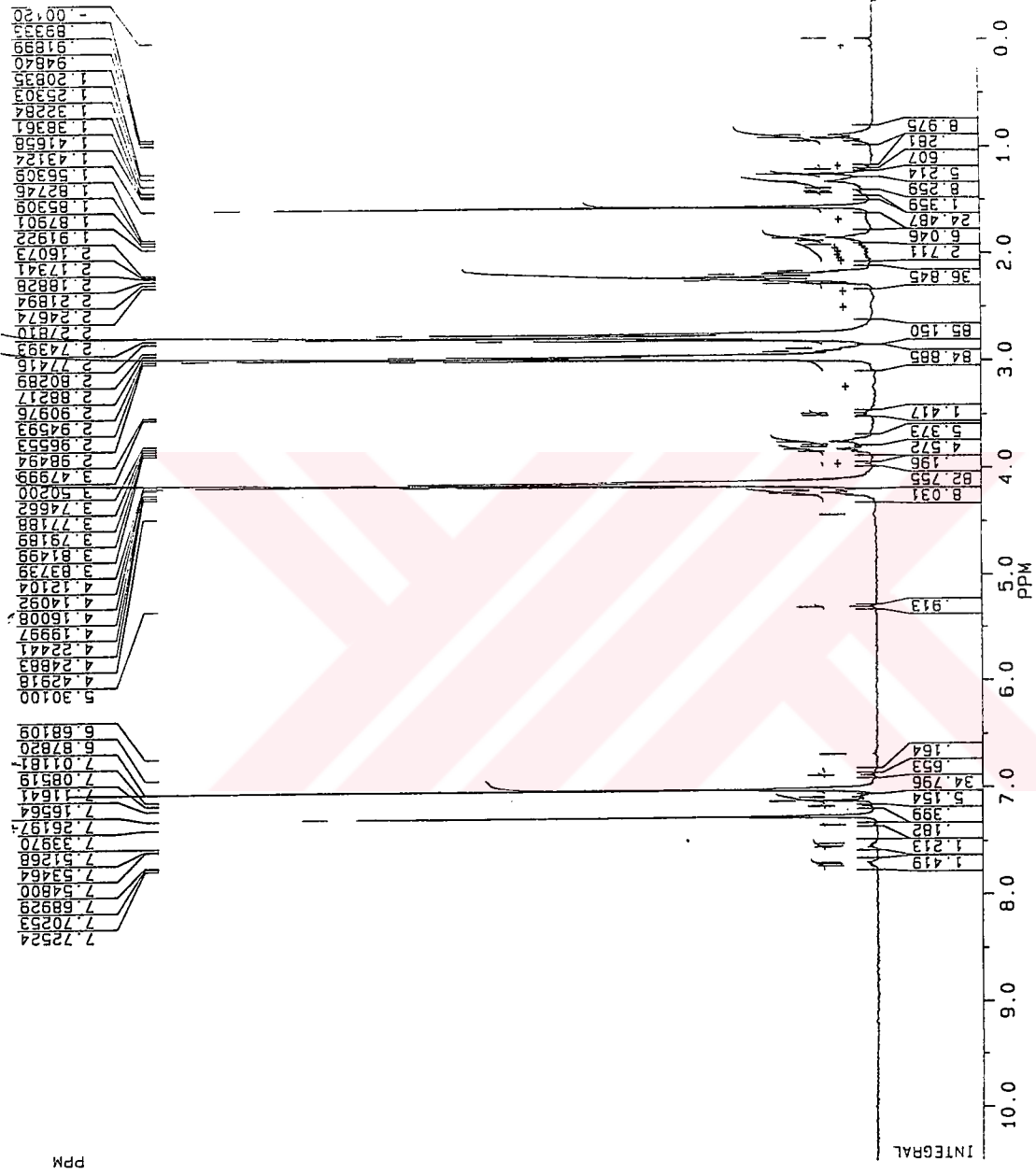
Şekil A.4 (3) bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu



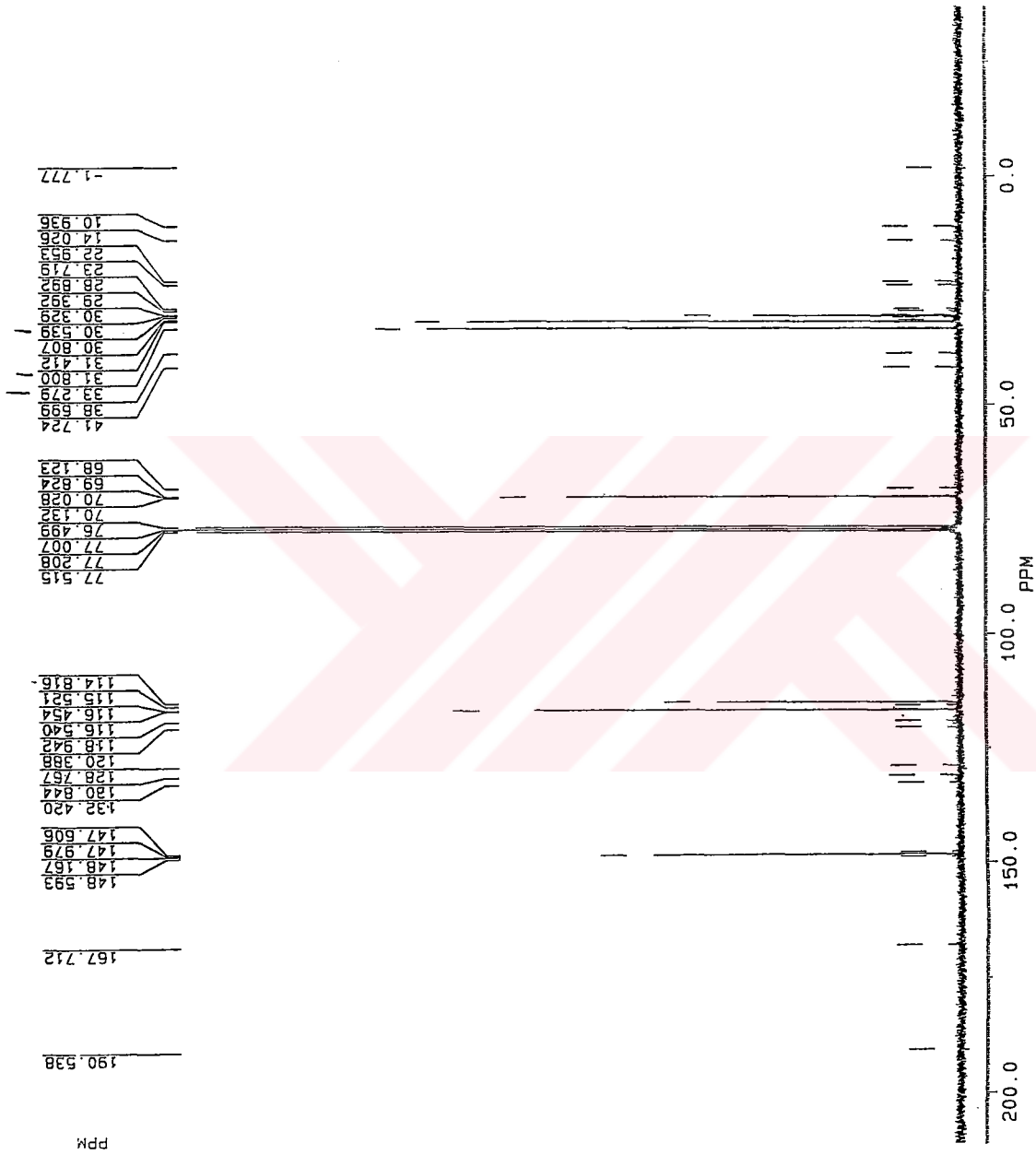
ŞekilA.5 (3) bileşiğine ait MS spektrumu.



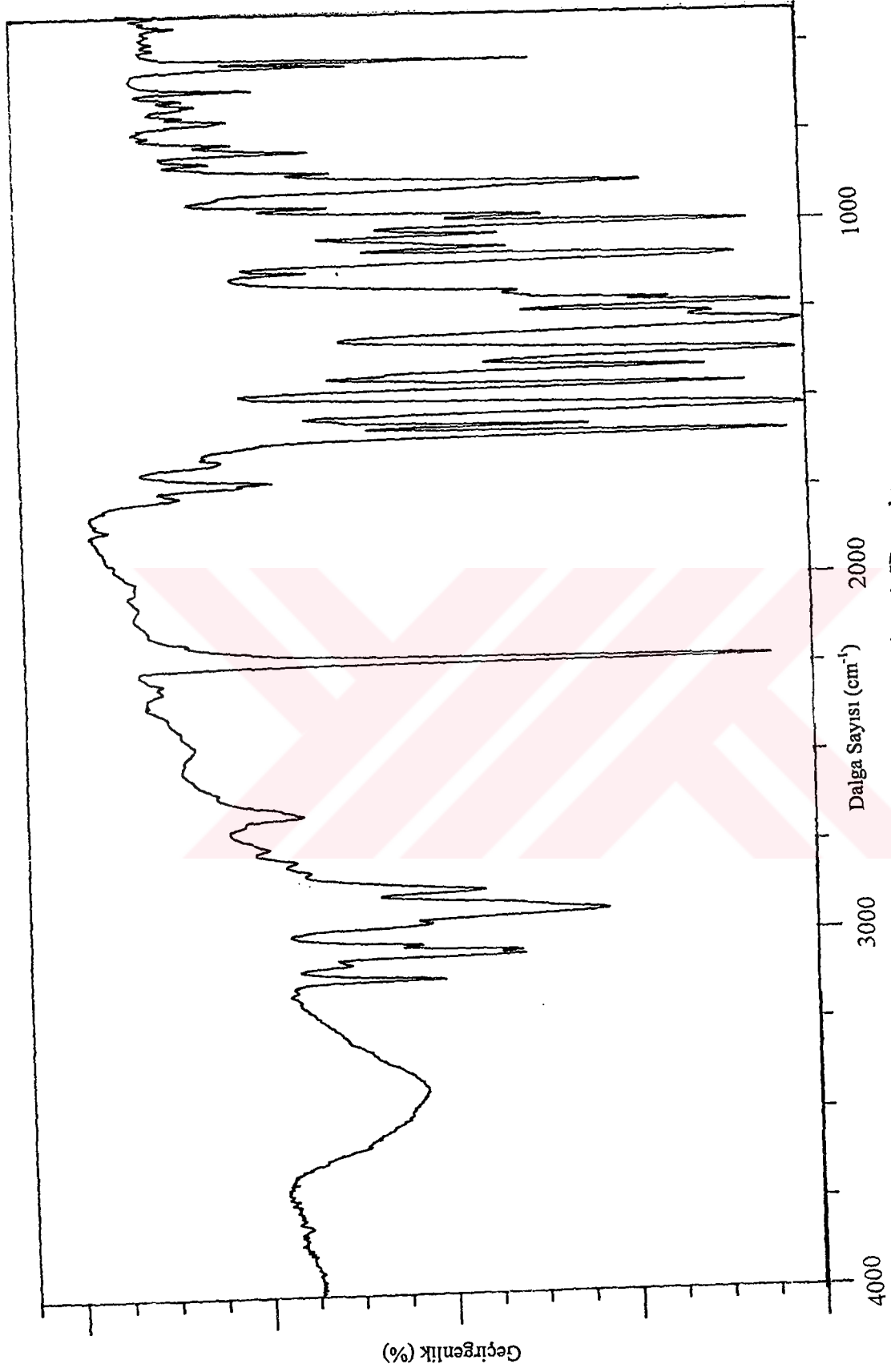
Şekil A.6 (4) bileşiğine ait IR spektrumu.



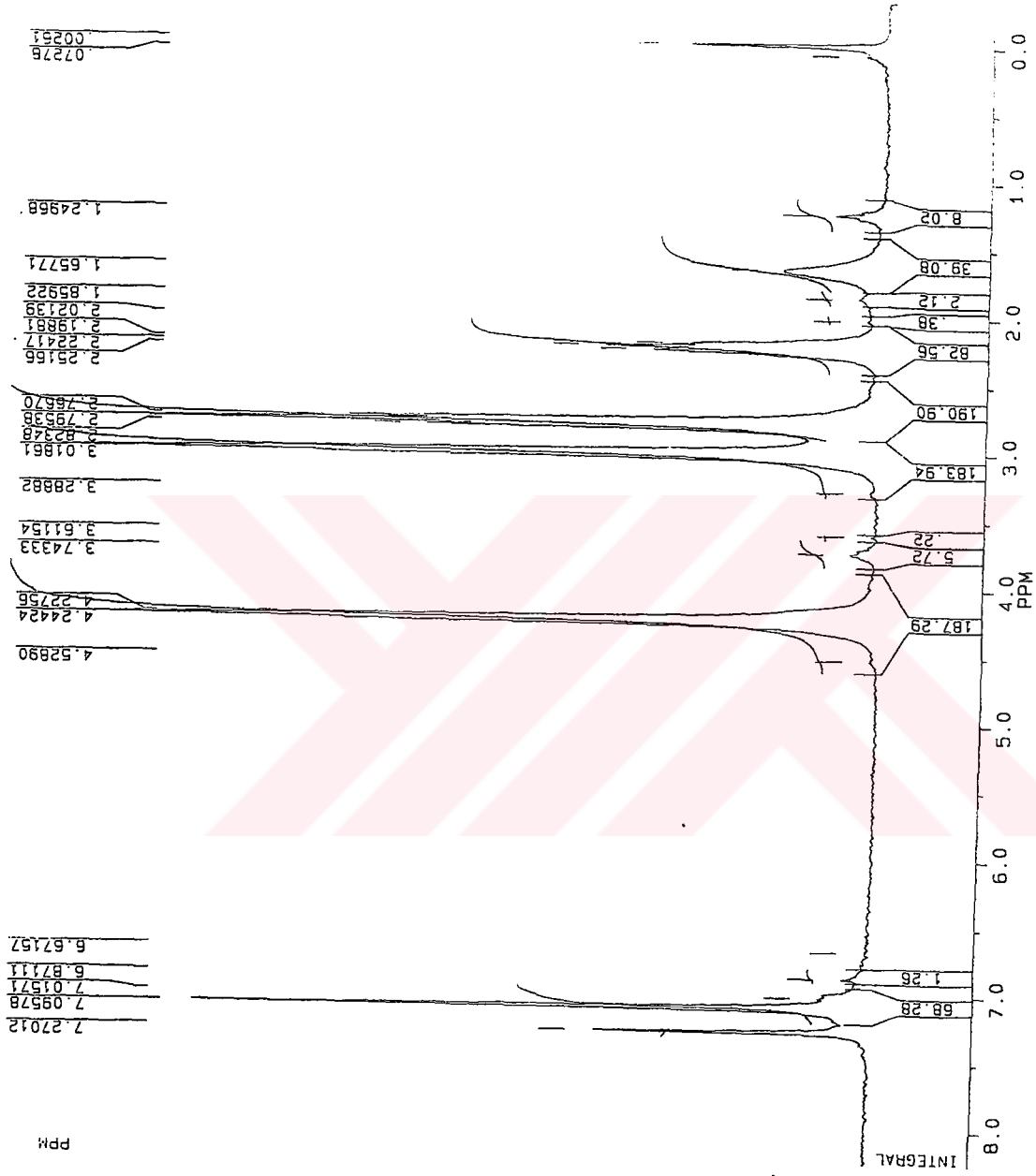
Şekil A.7 (4) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu.



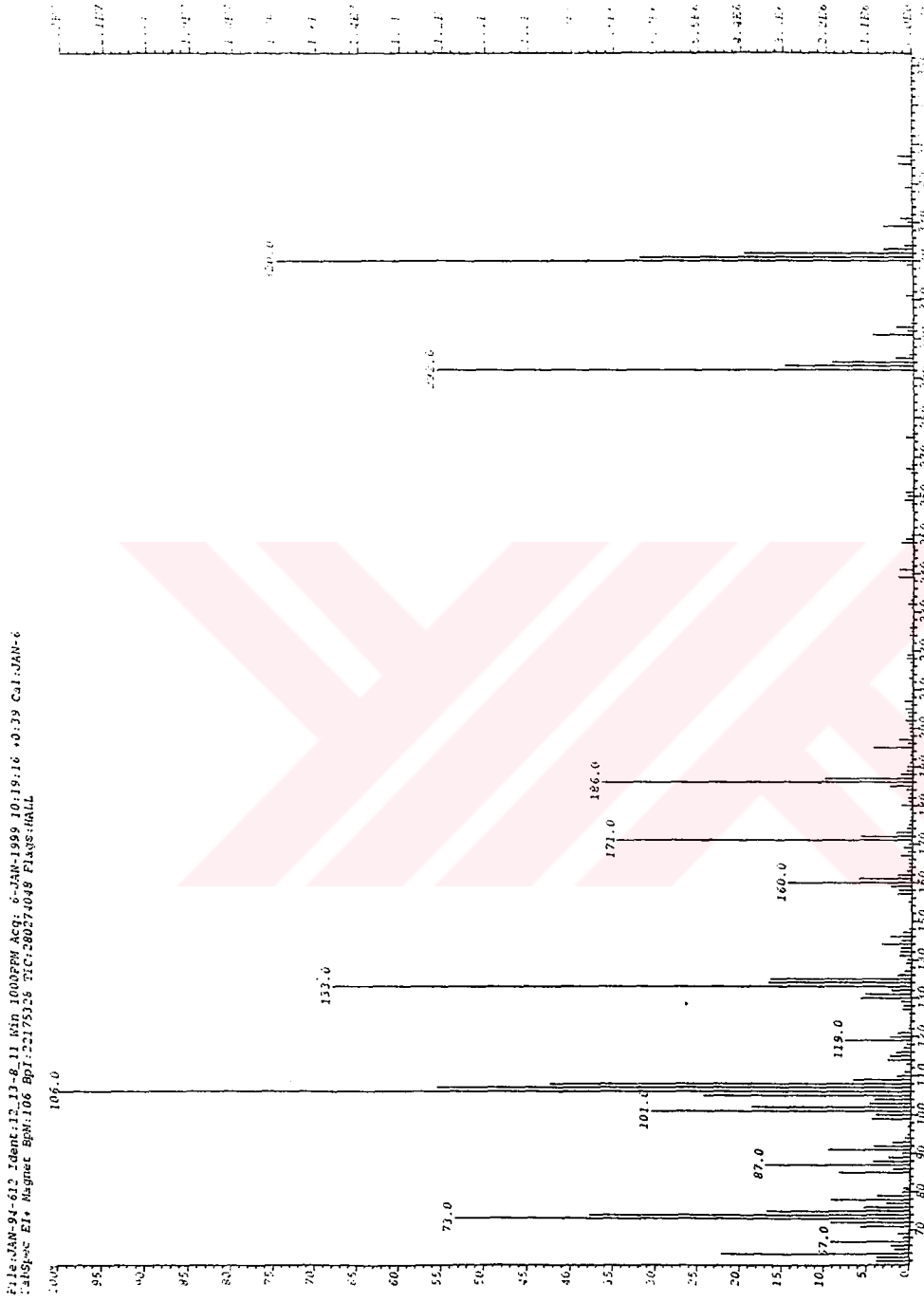
Şekil A.8 (4) bileşiğine ait ^{13}C spektrumu.



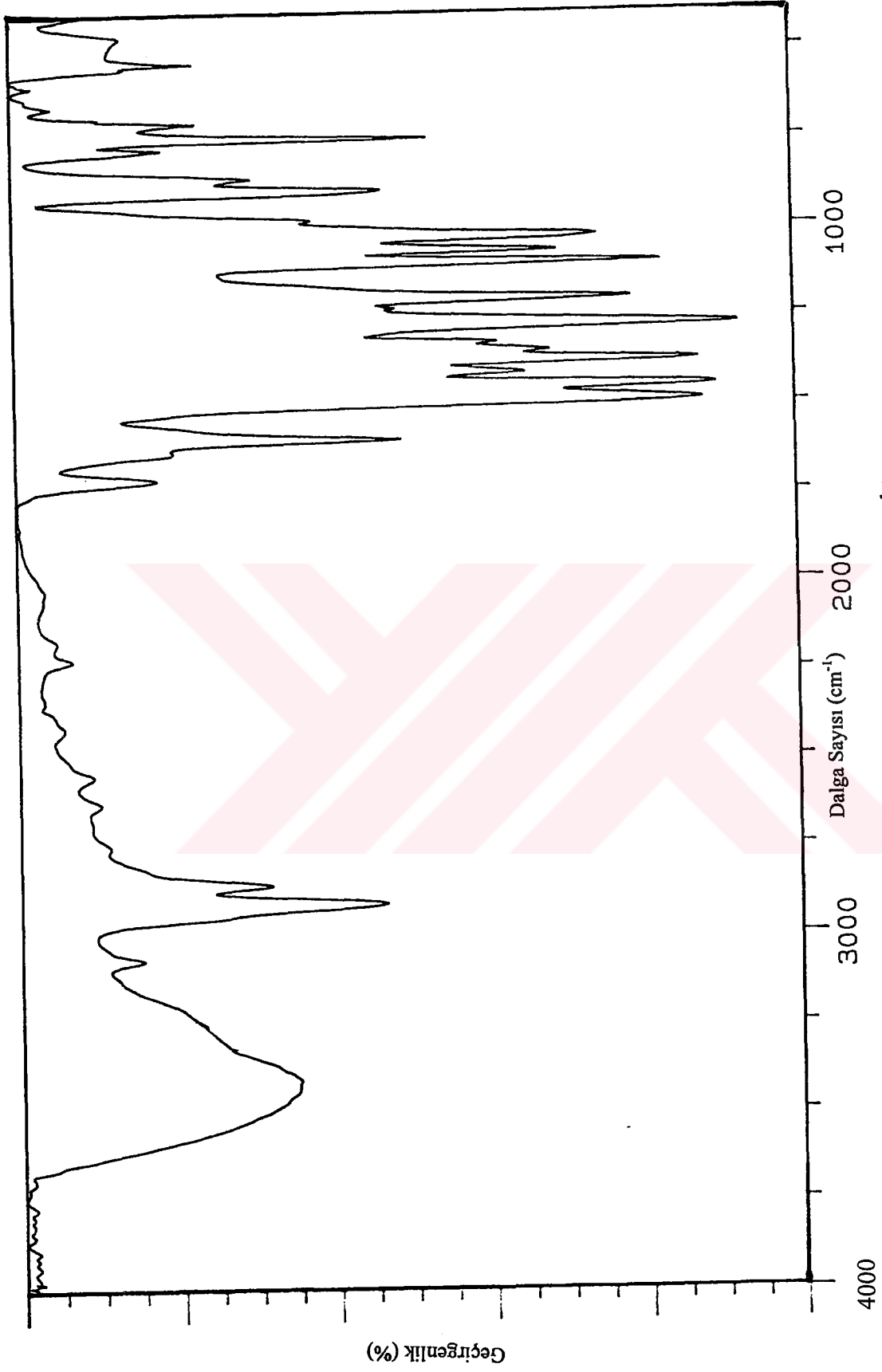
Şekil A.9 (5) bileşiğine ait IR spektrumu.



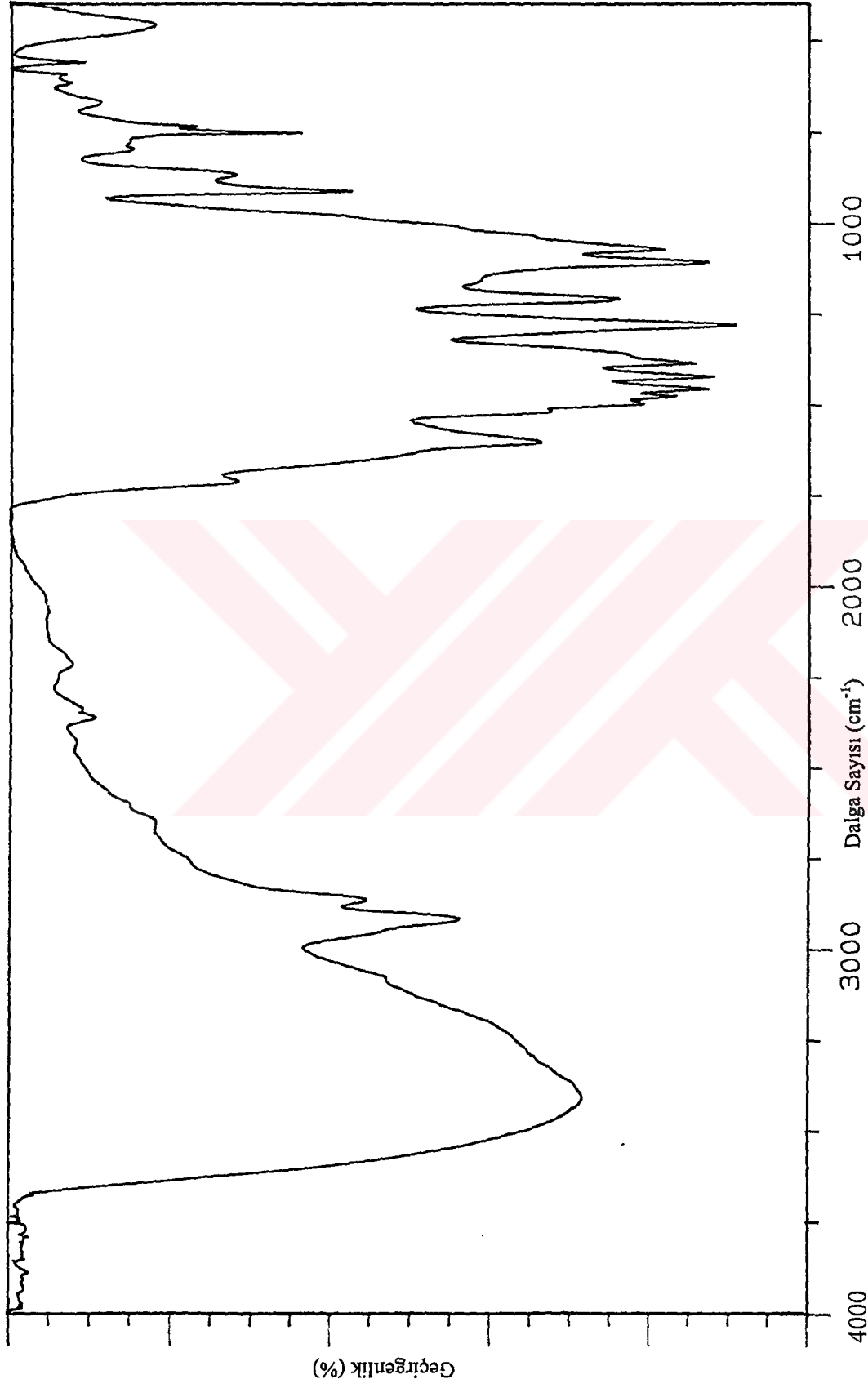
Şekil A.10 (5) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu.



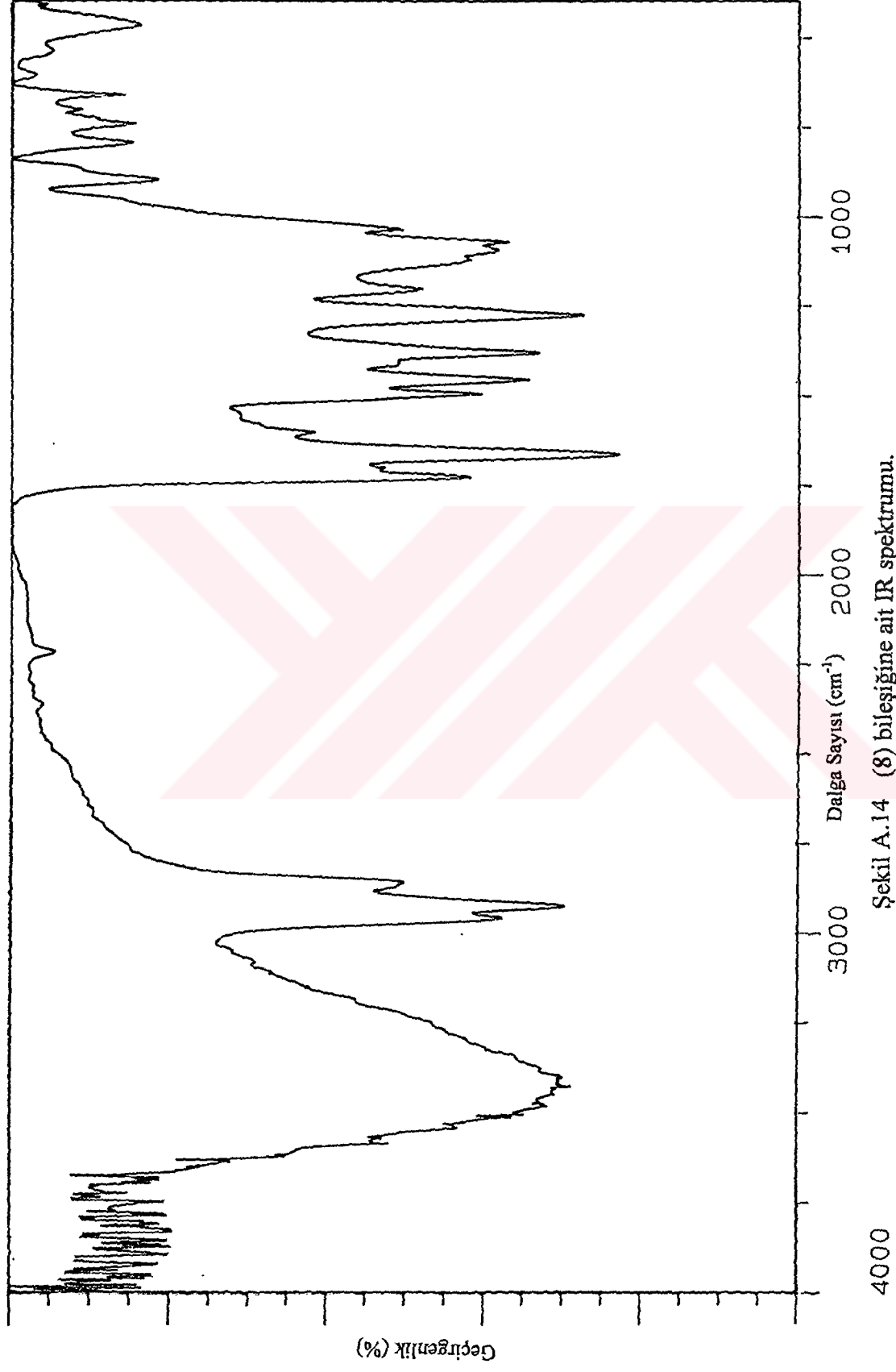
Şekil A.11 (5) bileşiğine ait MS spektrumu.



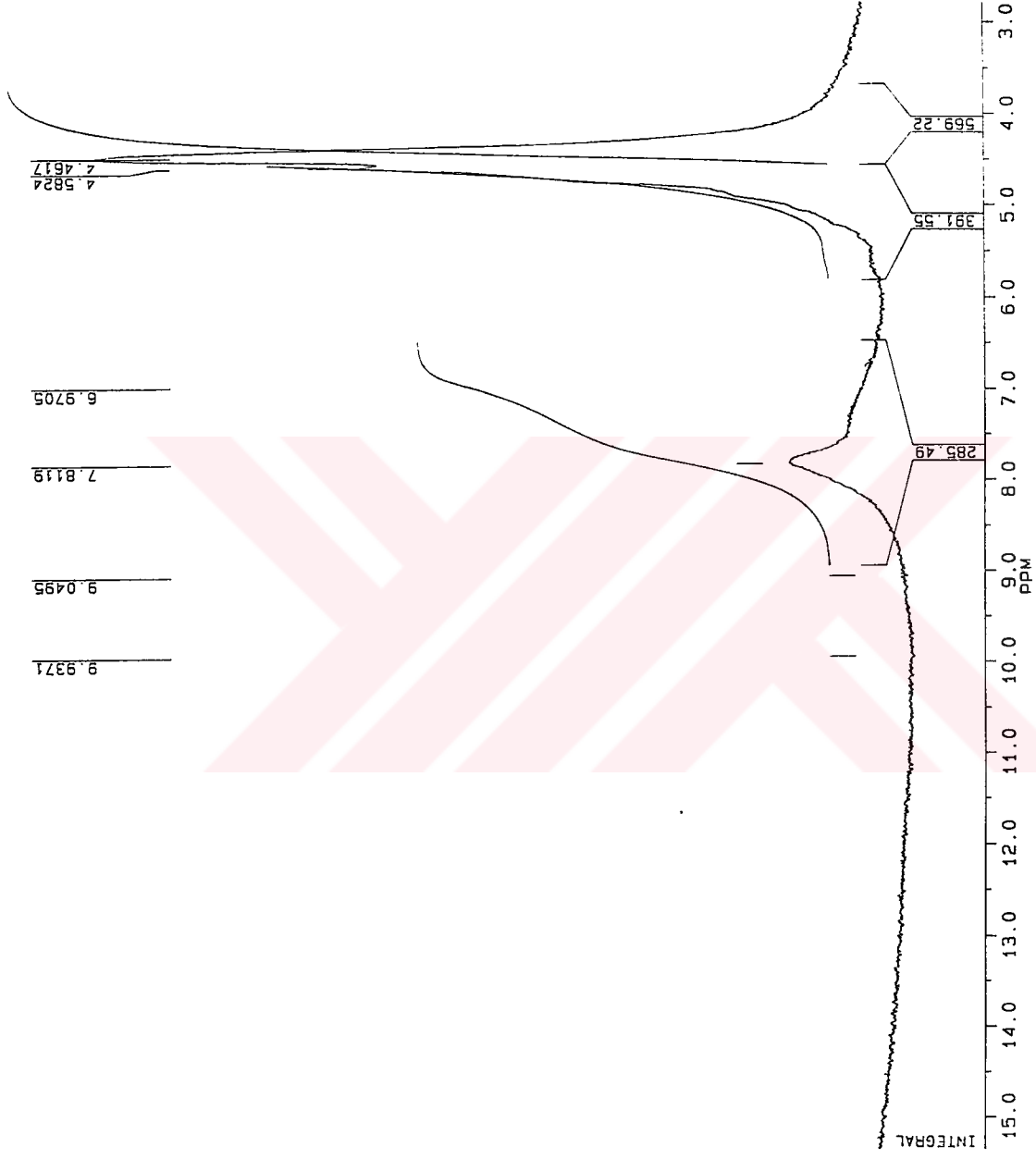
Şekil A.12 (6) bileşiğine ait IR spektrumu.



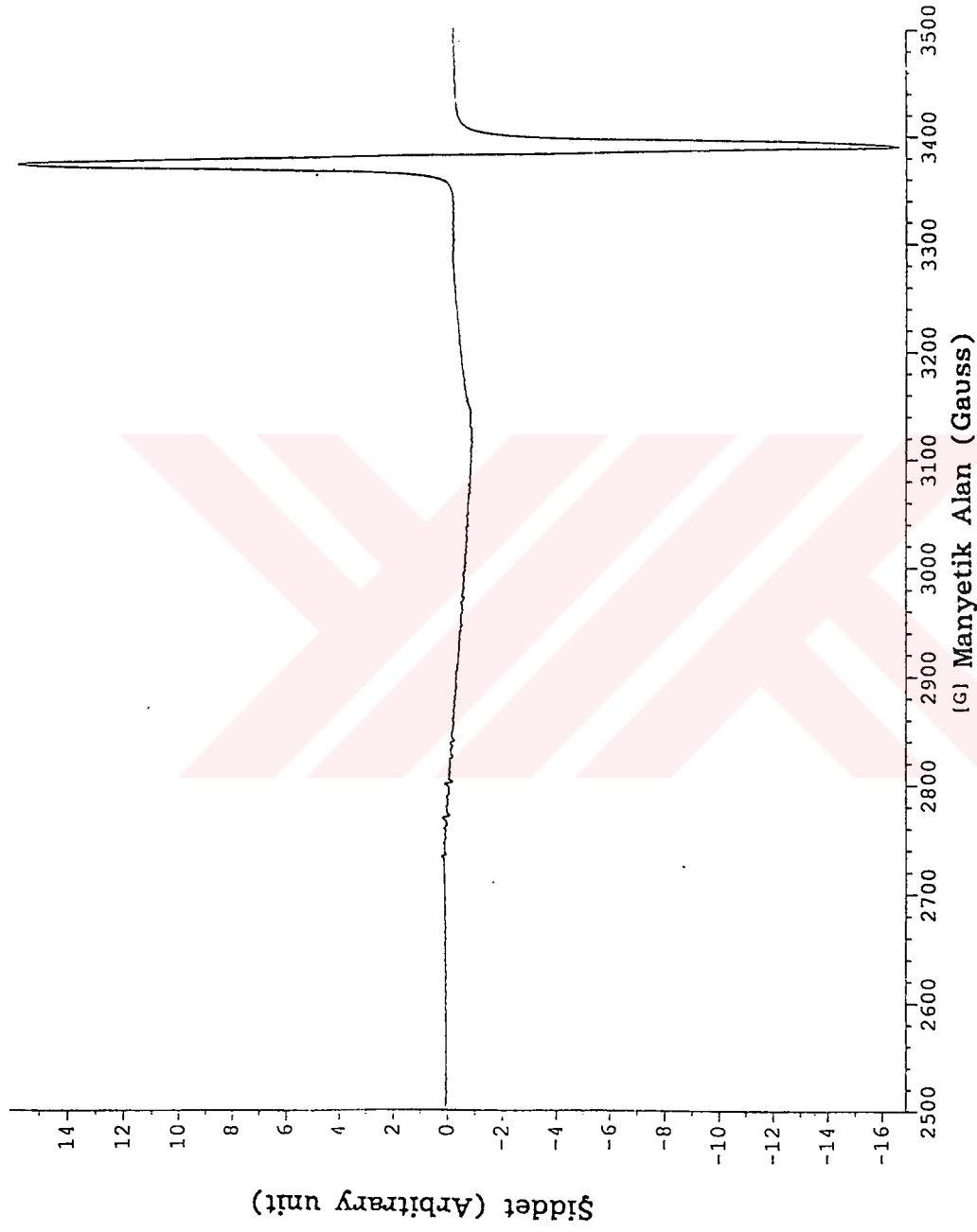
Şekil A.13 (7) bileşiğine ait IR spektrumu.



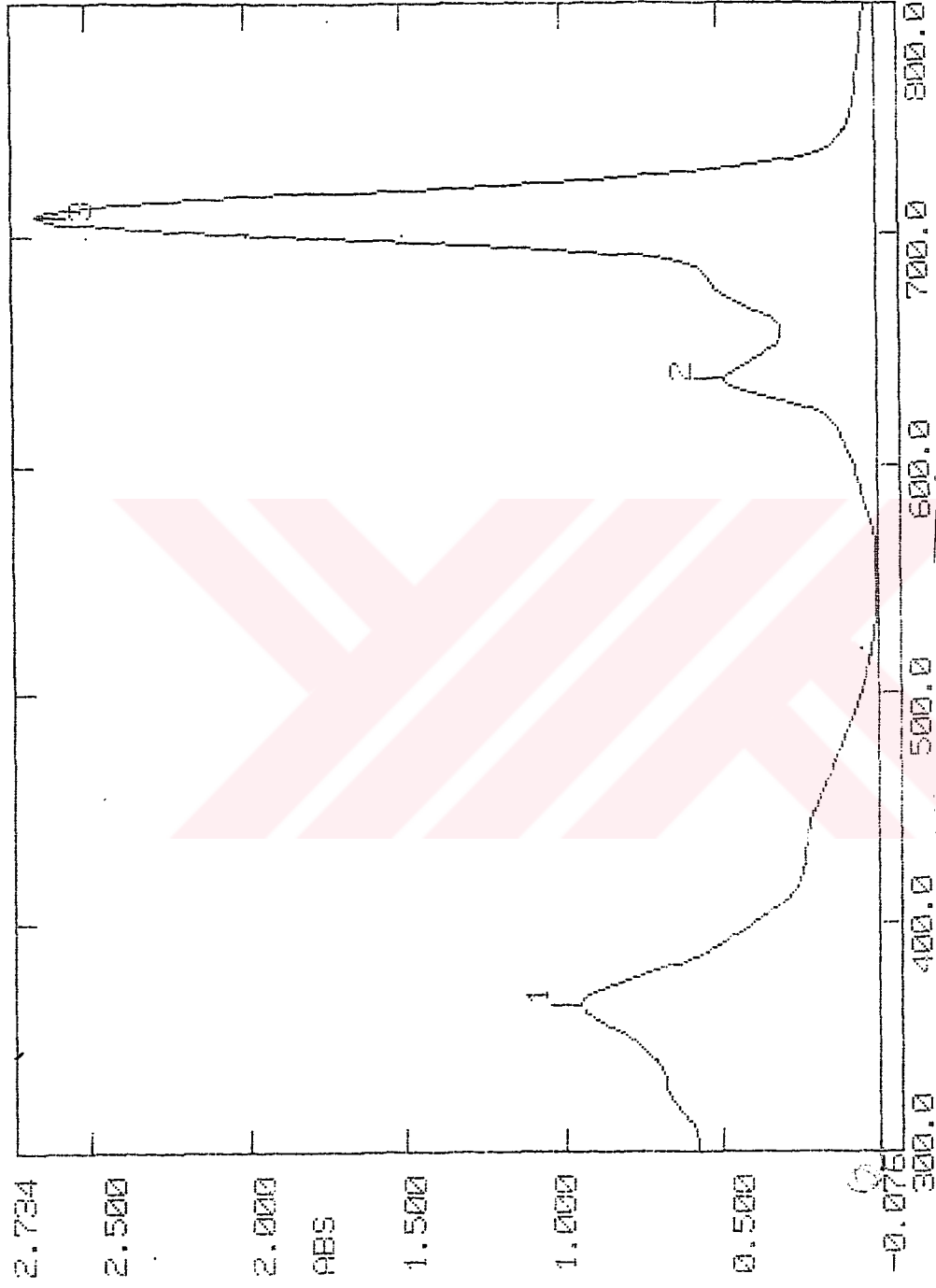
Şekil A.14 (8) bileşiğine ait IR spektrumu.



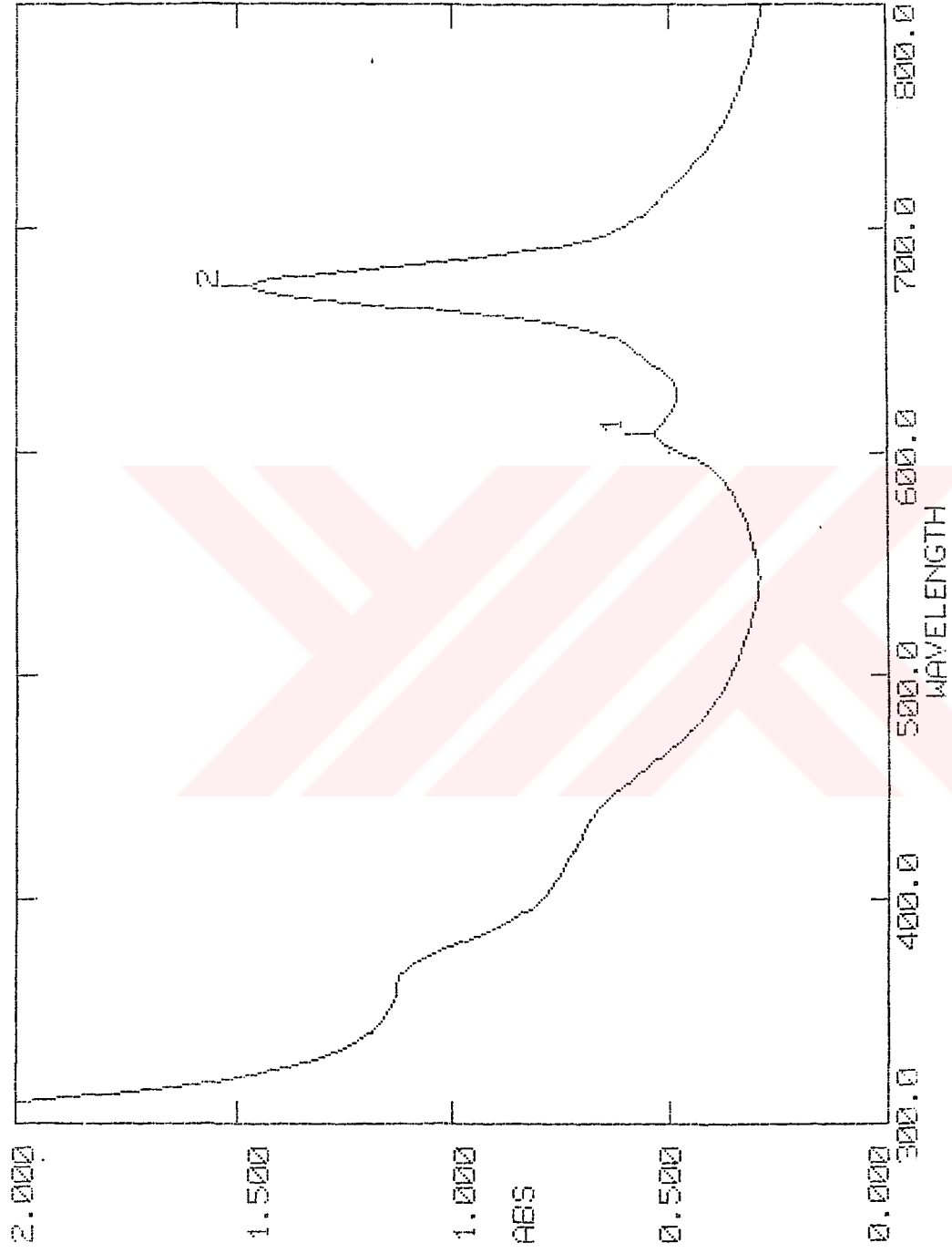
Şekil A.15 (8) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu.



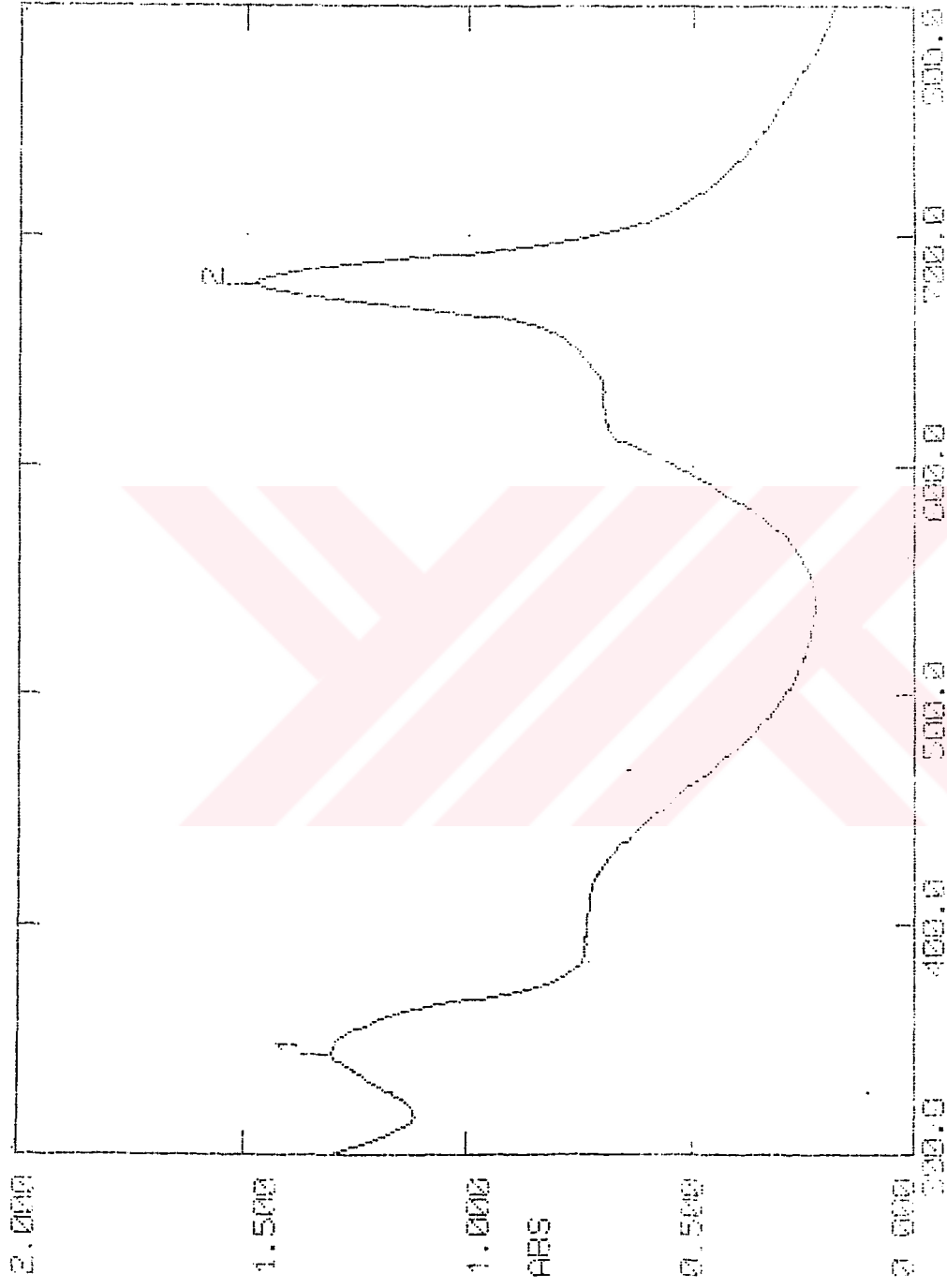
Şekil A.16 (8) bileşiğine ait X-band ESR spektrumu.



Şekil A.17 Asimetrik Zn (II) ftalosiyanin UV-VIS spektrumu.



Şekil A.18 Co (II) fialosiyani UV-VIS spektrumu..



Şekil A.19 Lutesyum bis(ftalosiyenin)'e ait UV-VIS spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ

1968 yılında Trabzon'da doğdu. 1986 yılında Arsin Lisesi'nden mezun oldu. 1987 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi. 1988-1989 Öğretim Yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne yatay geçiş yaptı. 1991 yılında aynı fakülteden Kimyager olarak mezun oldu. 1992 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Kimyagerlik programında Yüksek Lisansa başlayıp 1994 yılında bitirdi. Aynı yıl ve aynı programda doktora çalışmasına başladı. Temmuz 1992 tarihinden itibaren İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak görevini sürdürmektedir. Evlidir.

