

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

RİJİD GRUPLAR İÇEREN FTALOSİYANİNLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Ayşe AYTEKİN

Anabilim Dalı : KİMYA

Programı : KİMYAGERLİK

HAZİRAN 2006

RİJİD GRUPLAR İÇEREN FTALOSİYANİNLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Ayşe AYTEKİN
(509041207)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 08 Mayıs 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 15 Haziran 2006

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Zehra Altuntaş BAYIR
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Makbule Burkut KOÇAK (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Ulvi AVCIATA (Y.T.Ü.)

HAZİRAN 2006

ÖNSÖZ

Bu çalışmamın başlangıcından itibaren bana her türlü desteği sağlayan ve çalışmalarında değerli önerileriyle yol gösteren saygıdeğer hocam ve tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR'a,
Çalışmalarım süresince hiçbir konuda yardımlarını esirgemeyen ve her türlü imkanı sağlayan Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e,
Gerek çalışmalarım sırasında, gerekse tezin yazımı aşamasında gösterdiği büyük özveriden dolayı okulumuz değerli asistanlarından Ayfer KALKAN'a
Çalışmalarım esnasında benden yardımlarını esirgemeyen Anorganik Kimya Bölümü asistanlarından Rabia Zeynep USLU, Hande R. PEKBELGİN, İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Yasemin YENİLMEZ ve diğer Anorganik Kimya Anabilim Dalı Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma,
Hayatım boyunca bana gösterdikleri her türlü özveriden ve verdikleri maddi-manevi destekten dolayı sevgili aileme,
Çalışmalarım esnasında göstermiş olduğu özveri ve destekten dolayı sevgili eşime teşekkür ederim.

Mayıs 2006

Ayşe AYTEKİN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	ix
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ftalosiyanimler	3
2.2. Ftalosiyanimlerin Tarihi	8
2.3. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması	8
2.4. Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri	10
2.5. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Özellikleri	12
2.6. Ftalosiyanimlerin Genel Sentez Yöntemleri	14
2.6.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyanimlerin Sentezi	14
2.6.1.1. Metalsiz fталosiyanim (H_2Pc) sentezi	14
2.6.1.2. Metalli fталosiyanim (MPc) sentezi	16
2.6.1.3. Sandviç fталosiyanim (MPc_2) sentezi	16
2.6.2. Sübstitüe Olmuş Ftalosiyanimlerin Sentezi	17
2.6.2.1. Eksenel Olarak Sübstitüe Olmuş Ftalosiyanimler	17
I. Oksotitanyum (IV) ve Oksovanadyum (IV) Pc 'ler ve İlgili Bileşikler	17
II. Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş $SiPc$, $GePc$ ve $SnPc$	18
2.6.2.2. Benzo Sübstitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi	19
2.6.2.3. Tetrasübstitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi	19
I. Periferel Tetrasübstitüe Ftalosiyanimler	23
II. Non-periferel Tetrasübstitüe Ftalosiyanimler	26
2.6.2.4. Oktasübstitüe Ftalosiyanimler	27
I. Periferel Okta (op) Sübstitüe Ftalosiyanimler	27
2.6.2.5. Asimetrik Ftalosiyanimler	29
2.7. Ftalosiyanimlerin Yeni Sentez Yöntemleri	32
2.8. Ftalosiyanimlerin Oluşum Mekanizması	34
2.9. Ftalosiyanimlerin Saflaştırılması İçin Uygulanan Yöntemler	35
2.10. Ftalosiyanimlerin Başlıca Kullanım Alanları	36
2.10.1. Fotodinamik Etki	36

2.10.2. Kimyasal Sensör Yapımı	37
2.10.3. Nonlineer Optik Cihazlar	37
2.10.4. Pigment ve Boyar Madde	37
2.10.5. Elektrofotografi	38
2.10.6. Optik Veri Depolama	38
2.10.7. Elektrokromik Görüntüleme	39
2.10.8. Katalizör	39
2.10.9. Fotovoltaik Alet Yapımı	40
2.10.10. Moleküler Yarı İletken	41
2.10.11. Sıvı Kristal	41
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	45
4. KULLANILAN MADDELER VE ALETLER	46
4.1. Kullanılan Maddeler	46
4.2. Kullanılan Aletler	46
5. DENEYSEL KISIM	
5.1. 5-Nitro-1H-izindol-1,3(2H)-dion bileşiğinin-sentezi	47
5.2. 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid bileşiğinin sentezi	47
5.3. 4-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril bileşiğinin sentezi	48
5.4. 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (1) bileşiğinin sentezi	49
5.5. 4-(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (2) bileşiğinin sentezi	50
5.6. Çinko (II) Ftalosiyanın (3) bileşiğinin sentezi	51
5.7. Kobalt (II) Ftalosiyanın (4) bileşiğinin sentezi	52
5.8. Bakır (II) Ftalosiyanın (5) bileşiğinin sentezi	53
6. SONUÇLAR VE YORUMLAR	
6.1. 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (1)	54
6.1. 4-(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (2)	55
6.2. Çinko (II) ftalosiyanın (3)	56
6.3. Kobalt (II) ftalosiyanın (4)	56
6.4. Bakır (II) ftalosiyanın (5)	57
KAYNAKLAR	58
EKLER	62
ÖZGEÇMİŞ	79

KISALTMALAR

Ac	:Antrasen
ATR	:Attenuated Total Reflectance
DBU	:1,8-diazabisiklo[5.4.0]undes-7-en
DMSO	:Dimetil sülfoksit
E.N.	:Erime noktası
FET	:Field-Effect Transistor
H₂Pc	:Metalsiz ftalosiyanin
HIV	:Human immunodeficiency virus
HOMO	:En yüksek dolu molekül orbitali
HP	:Hematoporfirin
HPLC	:Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
IR	:İnfra-red
LB	:Langmuir-Blodgett
LUMO	:En düşük boş molekül orbitali
MPc	:Metalli ftalosiyanin
MW	:Mikrodalga
Nc	:Naftalosiyanin
NMR	:Nükleer manyetik rezonans spektrometri
Pc	:Ftalosiyanin
Phc	:Fenantren
Sub-Pc	:Subftalosiyanin
Super-Pc	:Süperftalosiyanin
PP	:Protoporfirin
THF	:Tetrahidrofuran
UV-Vis	:Ultraviyole-Görünür
WORM	:Bir kere yazılıp çok kez okunan diskler

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1. DSC ile ölçülen transisyon sıcaklık değerleri.....	44
--	----

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1	: Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc)	3
Şekil 2.2	: Metalli Ftalosiyanin (MPc)	3
Şekil 2.3	: Bir Lantanit Sandviç Kompleksinin Yapısı	6
Şekil 2.4	: Subftalosiyanin ve Süperftalosiyanin	6
Şekil 2.5	: Naftaloftalosiyanin, Antrasenftalosiyanin ve Fenantroftalosiyaninler	7
Şekil 2.6	: Ftalosiyaninlerin Adlandırılması	9
Şekil 2.7	: Metalli Ftalosiyaninin Basitleştirilmiş Enerji Diyagramı	12
Şekil 2.8	: Dilyumlu Ftalosiyaninden MPc Sentezi	14
Şekil 2.9	: Metalsiz Ftalosiyaninden H_2Pc Sentezi	15
Şekil 2.10	: Metalli Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri	16
Şekil 2.11	: Lutesyum Sandviç Kompleksi	17
Şekil 2.12	: Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş SiPc' lerin Sentezi	18
Şekil 2.13	: Pc'nin Sübstitüsyon Yapılabilen Atomlarının Numaralandırılması	19
Şekil 2.14	: Tetrasübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi	20
Şekil 2.15	: 1(4)-tetrasübstitüe Ftalosiyaninlerin Yapısal İzomerleri	21
Şekil 2.16	: Tetrasübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi	22
Şekil 2.17	: Tetrasübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi için Ftalik Anhidrit yolu	22
Şekil 2.18	: MPc- <i>t</i> -tb'nin Sentezi	23
Şekil 2.19	: 2(3)-tetrasübstitüe ftalosiyaninlerde C_{2v} ve C_{4h} simetrileri gösteren yapısal izomerler	24
Şekil 2.20	: 2(3)-tetrasübstitüe ftalosiyaninlerde D_{2h} ve C_s simetrisi gösteren yapısal izomerler	24
Şekil 2.21	: Periferal Tetrasübstitüe Ftalosiyanin Sentezi	25
Şekil 2.22	: Periferal Tetrasübstitüe MPc Sentezi İçin Ftalikanhidrit Yolu	26
Şekil 2.23	: 1(4)-tetrasübstitüe Ftalosiyaninlerin Yapısal İzomerleri	27
Şekil 2.24	: 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktasübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi	28
Şekil 2.25	: H_2Pc - <i>op</i> -CN ve Türevlerinin Sentezi	29
Şekil 2.26	: Ftalonitril Karışımının Siklotetramerizasyonu ile Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi	30
Şekil 2.27	: Asimetrik Sıvı Kristal Ftalosiyaninler	31
Şekil 2.28	: Yarı Simetrik Ftalosiyanin Sentezi	32
Şekil 2.29	: Mikrodalga (MW) Reaksiyonunun Şematik Gösterimi	33
Şekil 2.30	: Mikrodalga Enerjisi ile Ftalosiyanin Sentezi	33
Şekil 2.31	: Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizması	34
Şekil 2.32	: Lutesyum ftalosiyaninde elektrokromik dönüşümler	39
Şekil 2.33	: 2,3,9,10,16,17,23, 24-Oktakis(oktilaminokarbonil)metoksilftalosiyanatobakır (II)	42
Şekil 2.34	: Bakır Ftalosiyanine ait 70°C de polarize ışık altında gözlenen mezofaz	43
Şekil 5.1	: 5-Nitro-1 <i>H</i> -izoindol-1,3(2 <i>H</i>)-dion sentezi	47

Şekil 5.2	: 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid sentezi	48
Şekil 5.3	: 4-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril sentezi	48
Şekil 5.4	: 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (1) sentezi.....	49
Şekil 5.5	: 4-(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (2) sentezi.....	50
Şekil 5.6	: Çinko (II) ftalosiyenin (3)	51
Şekil 5.7	: Kobalt (II) ftalosiyenin (4)	52
Şekil 5.8	: Bakır (II) ftalosiyenin (5)	53
Şekil A.1	: 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (1) bileşiğine ait IR spektrumu	62
Şekil A.2	: 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (1) bileşiğine ait UV spektrumu	63
Şekil A.3	: 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (1) bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu	64
Şekil A.4	: 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (1) bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	65
Şekil A.5	: 4-(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (2) bileşiğine ait IR spektrumu.....	66
Şekil A.6	: 4-(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (2) bileşiğine ait UV spektrumu.....	67
Şekil A.7	: 4-(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (2) bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	68
Şekil A.8	: 4-(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (2) bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	69
Şekil A.9	: Çinko (II) ftalosiyenin (3) bileşiğine ait IR spektrumu	70
Şekil A.10	: Çinko (II) ftalosiyenin (3) bileşiğine ait UV spektrumu	71
Şekil A.11	: Çinko (II) ftalosiyenin (3) bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu	72
Şekil A.12	: Kobalt (II) ftalosiyenin (4) bileşiğine ait IR spektrumu	73
Şekil A.13	: Kobalt (II) ftalosiyenin (4) bileşiğine ait UV spektrumu	74
Şekil A.14	: Kobalt (II) ftalosiyenin (4) bileşiğine ait Mass spektrumu	75
Şekil A.15	: Bakır (II) ftalosiyenin (5) bileşiğine ait IR spektrumu	76
Şekil A.16	: Bakır (II) ftalosiyenin (5) bileşiğine ait UV spektrumu	77
Şekil A-17	: Bakır (II) ftalosiyenin (5) bileşiğine ait Mass spektrumu.....	78

RİJİD GRUPLAR İÇEREN FTALOSİYANİNLER

ÖZET

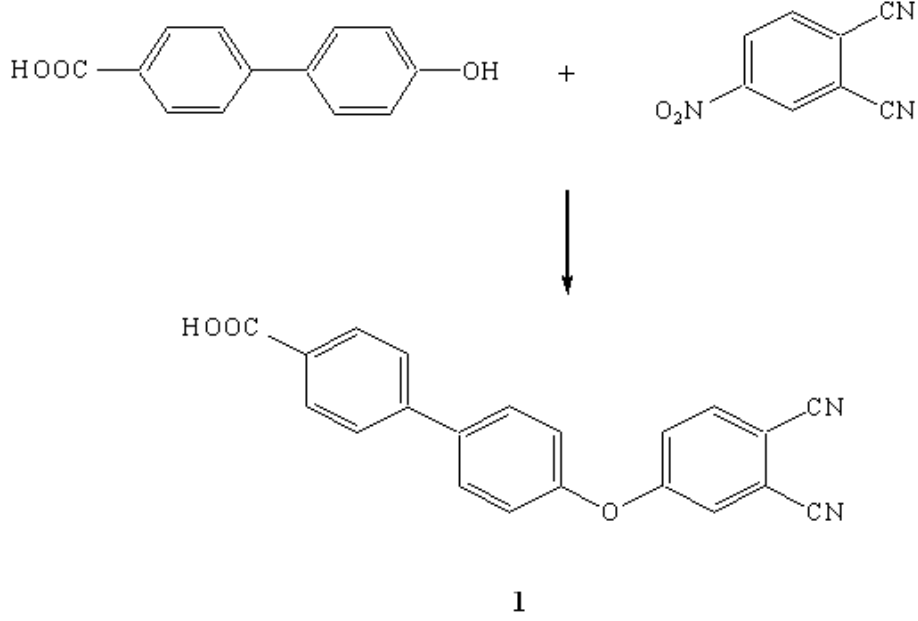
Ftalosiyanın ilk kez 1907 yılında, o-siyanobenzamidin sentezi sırasında yan ürün olarak raslantı sonucu bulunmuşlardır. Ftalosiyanın sözcüğü naphtha (mineral yağı) ve cyanine (koyu mavi) sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir. Ftalosiyanın ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Koleji'nde çalışan Reginald P. Linstead tarafından bu yeni organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır.

Heteroatomik sistemler olan ftalosiyanınlar, termal kararlılıkları, kimyasal dirençleri, elektriksel, optiksel veya sıvı-kristal özelliklerinden dolayı sadece teorik alanda değil, uygulama alanındada da büyük öneme sahiptirler. Ftalosiyanınlar boya ve pigment olarak kullanımlarının yanında kimyasal sensör, likid kristal, optik veri depolama, lazer yazıcıları ve fotodinamik kanser tedavisi gibi birçok kullanım alanı için potansiyel bileşiklerdir.

Doğada bulunmayan ftalosiyanınlar, tamamen sentetik ürünlerdir. Laboratuarda başlangıç maddesi olarak ftalonitril, ftalimit, ftalik anhidrit, diiminoisindolin ve ftalik asit türevleri kullanılarak sentezlenirler. Ftalosiyanın molekülünün merkezinde iki hidrojen atomu veya bir metal atomu yer almaktadır. Ftalosiyanın makrohalkasındaki dört benzen halkası üzerinde bulunan onaltı hidrojen atomundan herbiri uygun bir süstitüent ile yerdeğıştirebilir. Bugüne kadar ftalosiyanınlar merkez atom olarak 70'den fazla farklı element kullanılmıştır. Ftalosiyanın ligandı metallerin hemen hepsiyle koordine edilebilir. Kare düzlem ftalosiyanın halkasının koordinasyon sayısı dördtür. Ftalosiyanınların daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallerle birleşmesi kare piramit, kare düzlem ya da oktahedral yapılarla sonuçlanır. Böyle durumlarda merkez metal atomu klorür, su ya da piridin gibi ligandlarla eksenel olarak koordine olur. Ftalosiyanınlar lantanit ve aktinitler ile sandviç yapı kompleksi oluştururlar. Bu yapıda iki ftalosiyanın halkasının sekiz azot atomu ile koordine edilmiş bir merkez metal atomu bulunur.

Bu çalışmada, periferik konumda amid grupları ihtiva eden, literatürde olmayan metalli ftalosiyanın sentezi amaçlanmıştır. Elde edilen bileşiklerin yapıları UV-Vis, IR, ¹H-NMR, FAB-MASS, ¹³C-NMR (APT) teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

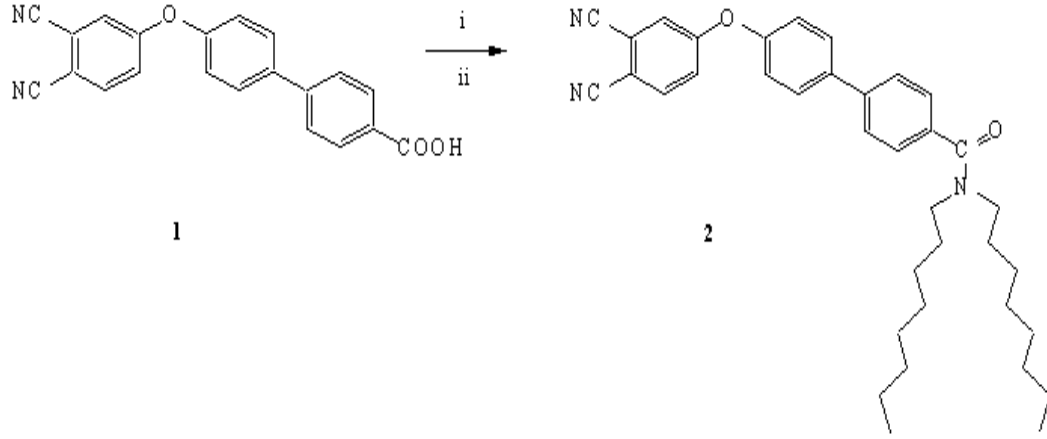
Çalışmanın ilk kısmında 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (**1**), 4-nitroftalonitrilin 4'-hidroksi-4-bifenilkarboksilik asit ile DMF içerisinde oda sıcaklığında (30°C), K₂CO₃ varlığındaki reaksiyonundan sentezlenmiştir (Şekil 1).



Şekil 1: 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril sentezi (**1**)

1 bileşiğinin IR spektrumunda aromatik C-H, C≡N, C=O ve C-O-C titreşim pikleri sırasıyla 3055, 2238, 1681 ve 1240 cm⁻¹'de gözlenmiştir. 4-nitroftalonitril bileşiğinin IR spektrumunda gözlenen –NO₂ piki kaybolmuştur. **1** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda asit grubuna ait proton δ 13.03 ppm'de, aromatik protonlar ise δ 8.14-7.34 ppm aralığında gözlenmiştir.

4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitrilin (**1**) SOCl₂ içerisinde, pridin varlığında, N₂ altında, 24 saatlik reaksiyonu sonucunda elde edilen ürün saflaştırılmadan diğer kademeye geçilmiştir. Elde edilen ürünün, dioktilamin ile trietilamin varlığında diklorometan içerisindeki reaksiyonundan 4-(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (**2**) sentezlenmiştir (Şekil 2). **2** nolu bileşiğin IR spektrumunda aromatik C-H, alifatik C-H, C≡N, C=O ve C-O-C titreşim pikleri sırasıyla 3038, 2925-2854, 2232, 1627 and 1270 cm⁻¹'de gözlenmiştir. ¹H-NMR spekturumunda aromatik gruba ait protonlar δ 7.75-7.16 ppm aralığında gözlenirken, δ 3.23 ppm'de NCH₂ grubuna ait protonlar ve δ 1.53-0.9 ppm aralığındada alifatik protonlar tespit edilmiştir.

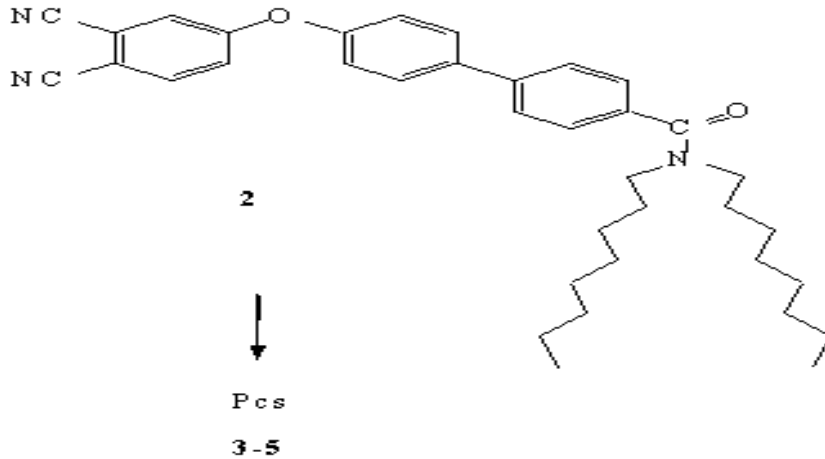


Şekil 2: 4-(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (2) sentezi

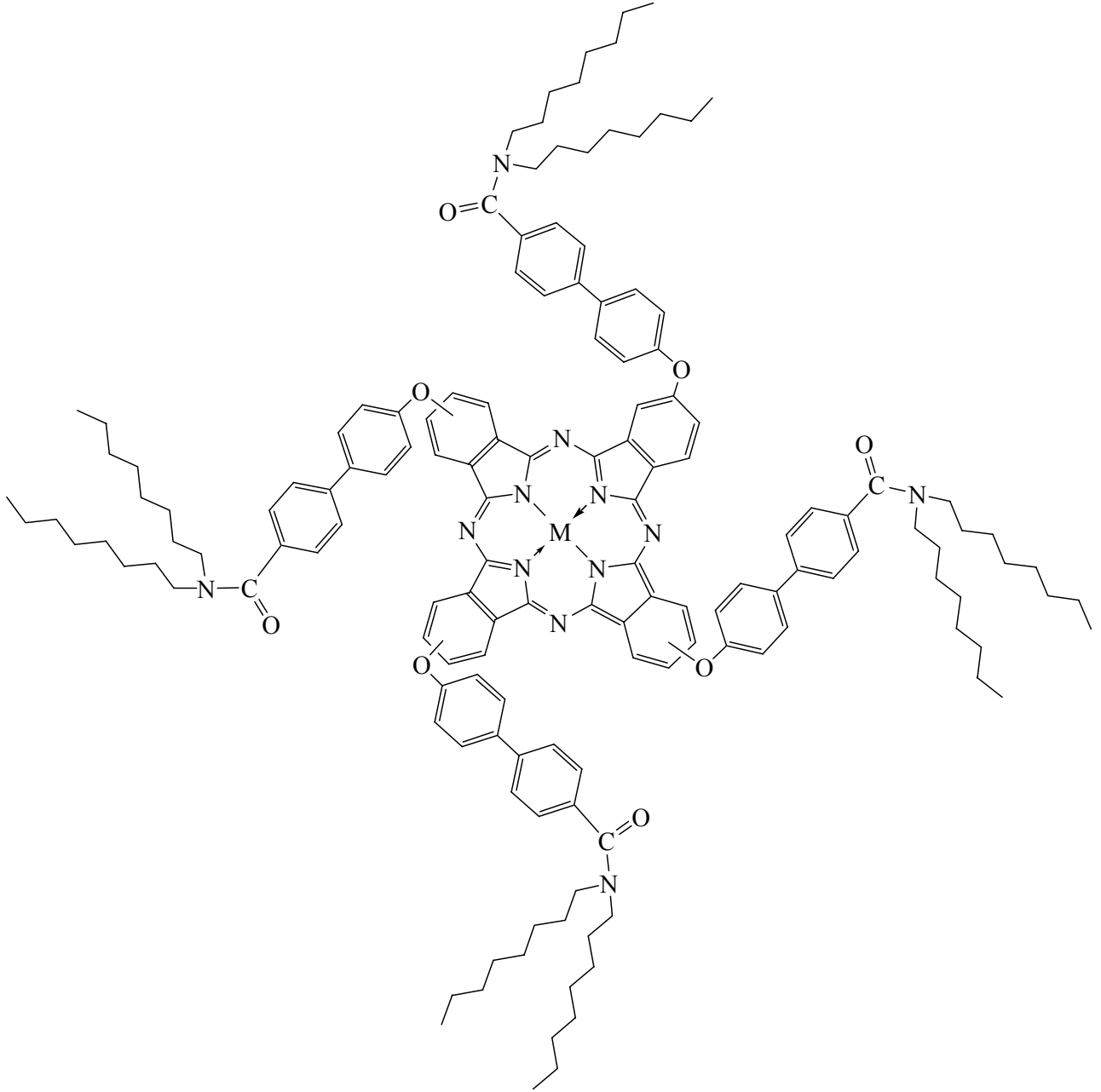
i: SOCl_2 , piridin, ii: trimetilamin, diklorometan, dioktilamin

Çalışmanın ikinci kısmında metalli ftalosiyanın türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Zn(II) , Co(II) ve Cu(II) ftalosiyanın türevleri olan **3**, **4** ve **5**, karşılık gelen metal tuzları olan $\text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2$, CoCl_2 ve CuCl_2 tuzlarının varlığında **2** bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu oluşmuşlardır (Şekil 3). Ftalonitril türevinden ftalosiyanın oluşumunu belirleyen özelliklerden biride IR spektrumunda keskin $\text{C}\equiv\text{N}$ titreşim bandının kaybolmasıdır. Elde edilen ftalosiyanınlerde bu bandın kaybolduğu görülmüştür.

ZnPc (**3**), CoPc (**4**), CuPc (**5**)'ün IR spektrumlarında alifatik C-H titreşim pikleri $2922\text{--}2852\text{ cm}^{-1}$, bu bileşiklere ait C-O-C piki 1230 cm^{-1} 'de, C=O gerilme titreşim piki ise 1630 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. **3** nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik protonlar δ 7.94-7.47 ppm aralığında alifatik protonlar δ 1.73-0.91 ppm aralığında ve NCH_2 grubuna ait protonlar δ 4.22 ppm'de gözlenmiştir.



Şekil 3: ZnPc (**3**), CoPc (**4**), CuPc (**5**) sentezi



Şekil 4: MPc (M = Zn, Co, Cu)

PHthalOCYANINES WITH RIGID GROUP SUBSTITUENTS

SUMMARY

Phthalocyanines, which were discovered by accident in 1907, as a minor during the synthesis of o-cyanobenzamide by Braun and Tcherniac. The meaning of phthalocyanine from the Greek for naphtha (rock oil) and cyanine (dark blue), was first used by Reginald P. Linstead of Imperial College of Science and Technology in 1933 to describe this new class of organic compounds.

The phthalocyanines which are heteroatomic systems due to their thermal and chemical stability, electrical, optical or liquid-crystal properties have considerable importance not only in theoretical field, but also in many different area of application.

Phthalocyanines are chemically and thermally stable compounds that exhibit exceptional optical and electrical behavior. For these reasons, they find wide application in area of materials science.

Phthalocyanines are synthetic materials which are not found in nature. Phthalocyanines have been prepared in the laboratory from phthalonitriles, phthalimides, phthalic anhydrides, diiminoisoindolines, and phthalic acids as the starting material. The center of the phthalocyanine system may consist of two hydrogen atoms or a metal center. On the phthalocyanine macrocycle, there are sixteen hydrogen atoms on the four benzene rings; each hydrogen atom may be replaced by another substituent. To date, more than seventy different elements, have been used as central atoms in Pcs. Pc ligand can be coordinated to nearly all of the metals. The coordinated number of square planar Pc ring is four. The phthalocyanines coordinated to the metals which prefer higher coordination number, result square pyramidal or octahedral structures. In such cases, central metal atom is coordinated to ligands like chloro, aqua or pyridine in axial positions. Pcs form sandwich complexes with lanthanides and actinides. In their structures, one central atom, coordinated to eight nitrogen atoms of Pc ring, is present.

In this work, , it is aimed to synthesize metal phthalocyanines containing four amid groups in peripheral positions.

The starting compound for the cyclotetramerization to phthalocyanines was 4-(4'-carboxybiphenyloxy)phthalonitrile (**1**) and it was obtained by nucleophilic substitution of 4-nitrophthalonitrile with 4-hydroxy-4-biphenylcarboxylic acid in DMF at room temperature (30°C) in the presence of anhydrous K₂CO₃ (Figure 1).

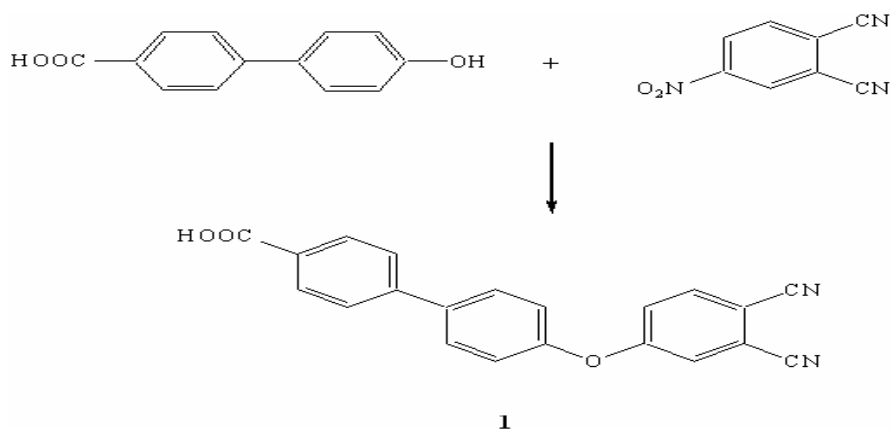


Figure 1: 4-(4'-carboxybiphenyloxy)phthalonitrile (**1**) synthesis

In the IR spectrum of compound **1**, stretching vibrations of aromatic C-H, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$ and C-O-C appear at 3055, 1681 and 1240 cm^{-1} . In the ^1H -NMR spectrum of compound **1**, protons of aromatic and protons of acid appear at δ 8.14-7.34 ppm and δ 13.03 ppm.

Next, to synthesize the 4-(4'-dioctylaminocarbonylbiphenyloxy)phthalonitrile (**2**), 4-(4'-carboxybiphenyloxy)phthalonitrile was suspended (**1**) in thionylchloride with 3 drops of pyridine. The reaction was lasted 24 h under N_2 . Without purification that crude product was used in the next step. 4-(4'-dioctylaminocarbonylbiphenyloxy)phthalonitrile was obtained (**2**) by reaction of dioctylamine triethylamine, in dichloromethane.

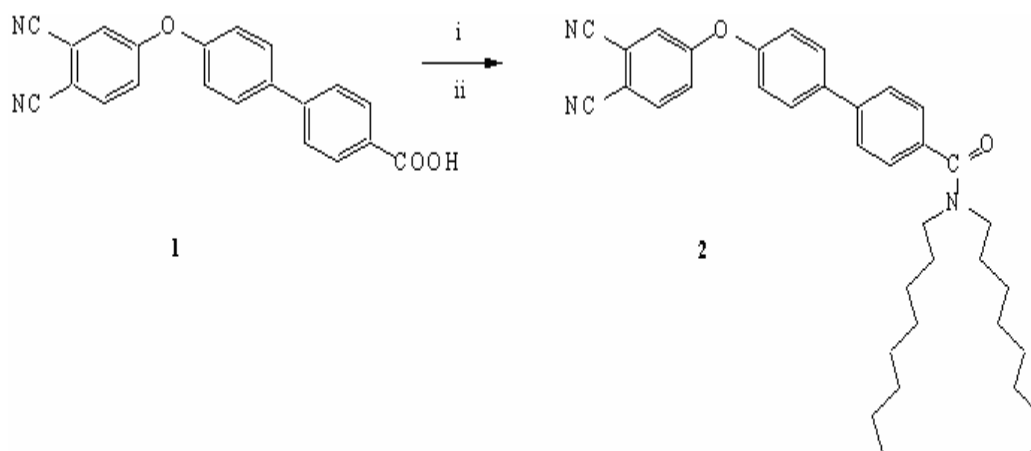


Figure 2: 4-(4'-dioctylaminocarbonylbiphenyloxy)phthalonitrile (**2**) synthesis

In the IR spectrum of compound **2**, stretching vibrations of aromatic C-H, C≡N, C=O and C-O-C appear at 3038, 2232, 1627 and 1270 cm^{-1} . In the ^1H -NMR spectrum of compound **2**, protons of aromatic, protons of NCH_2 and protons of aliphatic C-H appear at δ 7.75-7.16 ppm, δ 3.23 ppm, δ 1.53-0.9 ppm.

In the second part of this work, metal phthalocyanines derivatives were synthesized. Zn(II), Co(II) and Cu(II) phthalocyanine derivatives **3**, **4** ve **5** were prepared by the cyclotetramerisation of **1** in the presence of the corresponding metal-salt $\text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2$, CoCl_2 and CuCl_2 .

In the IR spectrum of ZnPc (**3**), CoPc (**4**) and CuPc (**5**) stretching vibrations of aliphatic C-H, C=O, C-O-C appeared at 2922-2852 cm^{-1} , 1630, 1230 cm^{-1} . In the ^1H -NMR spectrum of ZnPc (**3**), protons of aromatic, protons of NCH_2 and protons of aliphatic C-H appear at δ 7.94-7.47 ppm, δ 4.22 ppm, δ 1.73-0.91 ppm.

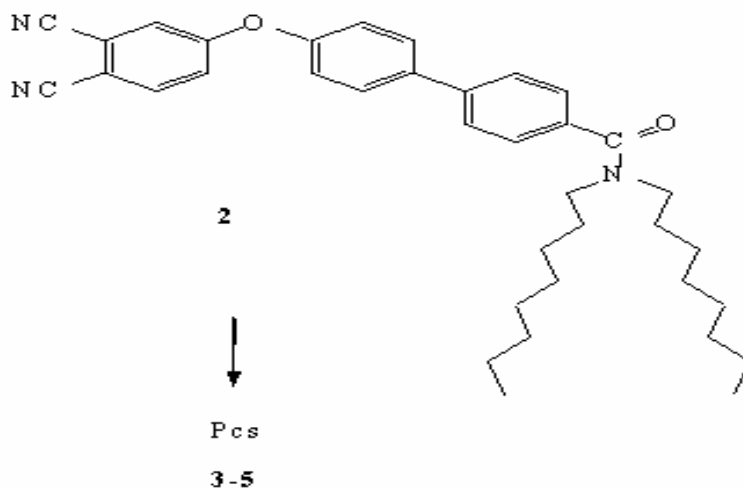


Figure 3: ZnPc (**3**), CoPc (**4**) CuPc (**5**) synthesis

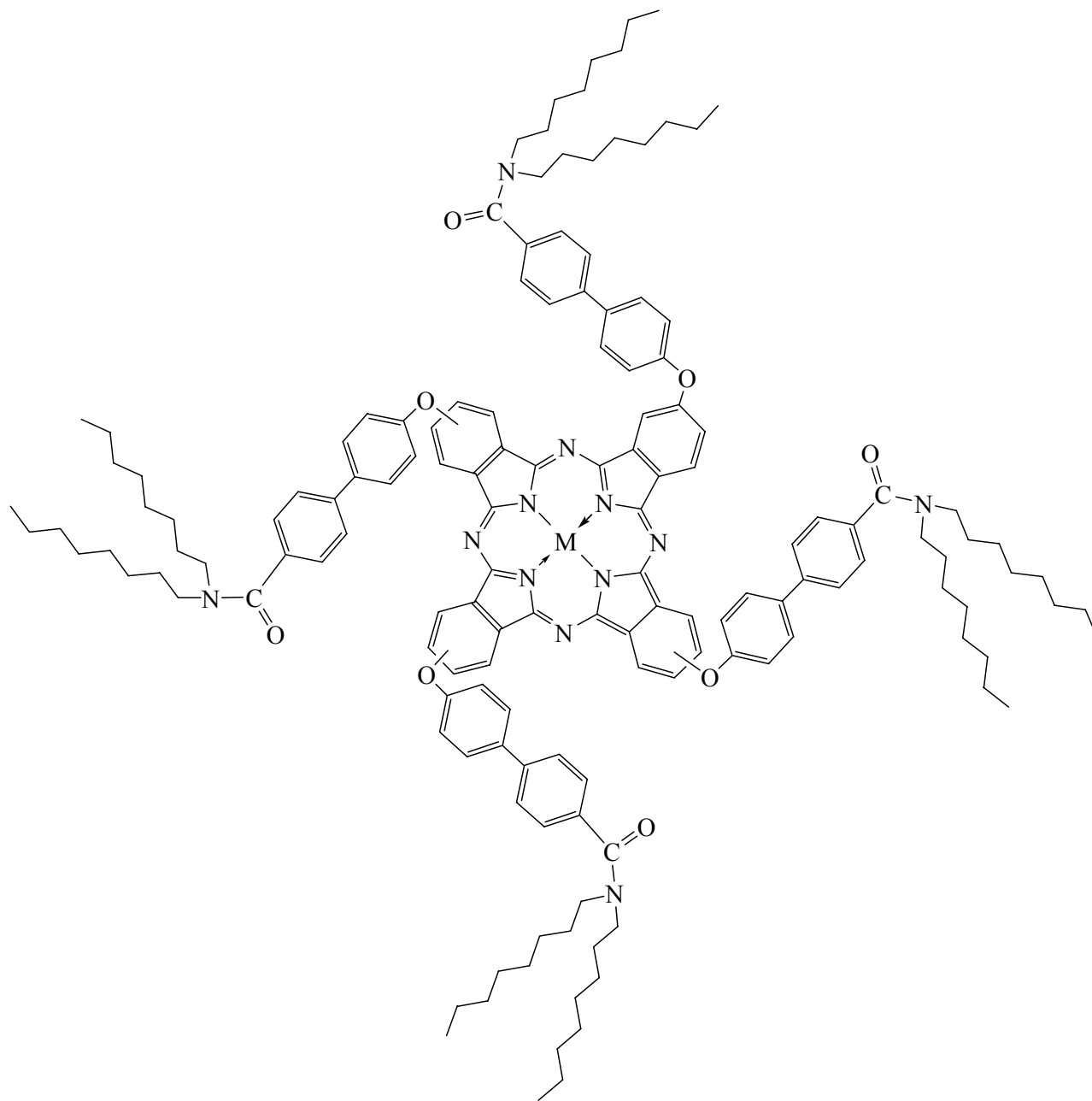


Figure 4: MPc (M = Zn, Co, Cu)

1 GİRİŞ

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen dalı koordinasyon kimyasıdır. Koordinasyon bileşikleri ile ilgili ilk modern çalışmalar Alfred Werner ve Sophus Meds Jorgensen ile başlar.

Koordinasyon bileşikleri veya metal kompleksleri genellikle merkez atomu olarak bir metal içeren ve iyonlar veya moleküllerin bu metal atomunu çepeçevre sardığı bileşiklerdir. Kompleks, çözücünde kısmi bir dissosiasyona uğramasına rağmen bozulmaz. Bu nedenle koordinasyon bileşikleri pek çok alanda yer almaktadır. İlaç sanayisinde, metal ekstraksiyonunda, elektrik ve elektronik sanayisinde, suların sertliğinin giderilmesinde, stabilizatör maddelerin sentezinde, tekstil sanayisinde boyar madde, polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör, antioksidat ve dezenfektan aracı olarak kullanılmaktadır. Bütün biyolojik yapılarda da koordinasyon bileşiklerinin önemi bilinmektedir. Hayatın devamı için gerekli olan hemin prostatik grubu bunlara örnektir. Bitkilerdeki fotosentez olayını katalize eden ve hayati öneme sahip olan yeşil pigment klorofil maddesi bir magnezyum pirol şelatıdır. Bu sebepten dolayı bu maddelerin de birer koordinasyon bileşiği olması nedeniyle koordinasyon bileşikleri biyokimya ile de ilgilidir. Tetrapirel türevleri olarak gruplandırılabilen porfirinler, ftalosiyeninler, tetrabenzo porfirinler ve porfirazinler, son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalar için üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturmaktadır. Bu gruptan olan porfirinler sadece biyoloji açısından önem taşımakla kalmayıp, zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile de ilgi çekmektedir [1]. Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyeninlerin artık boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri depolanması, gaz sensör, Langmuir-Blodgett filmlerde sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızıl ötesi boyar madde ve tümörlere karşı fotodinamik terapi uygulamaları gibi pek çok kullanım alanları vardır [2].

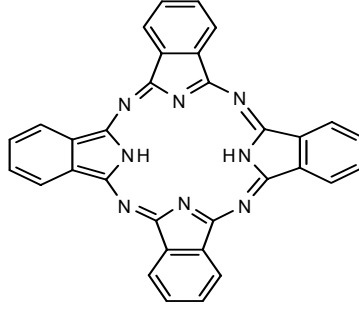
Ftalosiyaninler diskotik sıvı kristaller gibi değişik çeşitli kondense faz oluşturabilme yeteneğine sahiptirler. Ftalosiyaninlerin periferel pozisyonlarına alkil [3], alkoksi [4] , oligo (etilenoksi) [5] yan zincirleri hatta crown eterler [6,7] bağlanarak, bu bileşiklere termotropik sıvı kristal özellik kazandırılabilir.

2 GENEL BİLGİLER

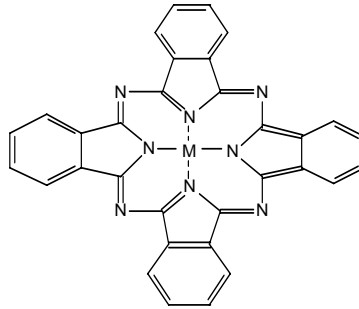
2.1 Ftalosiyeninler

Ftalosiyenin (kısaca Pc) Yunanca *naphtha* (mineral yağı) ve *cyanine* (koyu mavi) kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır. Renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen metallsiz ve metalli fталosiyeninler (Şekil 2.1 ve 2.2) teknolojik ürünler sınıfına girmektedirler.

Ftalosiyeninler dört izoindolin biriminin 1,3-konumlarından azo köprüleriyle bağlanması sonucu oluşan 18 π elektronlu düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadır.



Şekil 2.1: Metallsiz Fталosiyenin (H_2Pc)



Şekil 2.2: Metalli Fталosiyenin (MPc)

Fталosiyeninler yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B_{12} gibi doğal olarak bulunmazlar, tamamen sentetik

ürünlerdir. Ftalosiyeninlerin porfirin yapısından farkı; dört benzo birimi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Ftalosiyeninler tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılmaktadırlar.

Ftalosiyeninler pigment olarak çok kısa zamanda büyük ilgi çekmiş ve 1935’li yıllardan sonra birçok fabrika tarafından endüstriyel olarak üretilerek piyasaya sunulmuştur. Suda çözünen ilk ftalosiyenin boyası ftalosiyeninlerin polisulfonatlarıdır. Diğer türevleri, piridil ftalosiyenin türevlerinin amonyum tuzları ve sulfonil klorürlü olanlarıdır. Günümüzde ftalosiyeninler yazıcı mürekkebi, boya, plastikler ve tekstilde renklendirici olarak kullanılmaktadır. Özellikle yazıcı mürekkeplerinde bakır ftalosiyenin kullanımı oldukça önemli yer tutar. Yeşilimsi mavi renk tonuna sahip bakır ftalosiyenin renkli yazıcılar için uygundur. Işığa, ısıya ve çözücülere karşı dayanıklı olduklarından plastiklerde ve boyalarda mavi pigment olarak kullanılmaktadır. Klorlu ve bromlu türevleri yeşil organik boyar madde olarak çok önemlidir. Ayrıca yüksek kaliteli mürekkeplerin üretiminde (tükenmez kalemelerde, ink jetlerde v.b) ve tekstil boyası olarak kullanılmaktadırlar [8].

Metalsiz ve metalli ftalosiyeninlerin boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında son zamanlarda malzeme biliminde de çeşitli uygulamaları bulunmaktadır. Örneğin, nonlinear optik malzeme olarak [9,10], sıvı kristal olarak [11-12], moleküler yarı iletken olarak [13], elektrofotografide [14], optik veri depolamada, fotodinamik kanser tedavisinde [15], yakıt hücrelerinde, fotoelektrokimyasal hücrelerde [16], fotovoltaiik hücrelerde [17], gaz sensör cihazlarda algılayıcı olarak [18], elektrokromik madde olarak [19] ve fotosensitizer olarak [20] ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı ileri teknoloji malzemelerinin yapımında geniş bir şekilde kullanılmaktadırlar. Öte yandan gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle ftalosiyeninler ilgi çekmeye devam etmektedir.

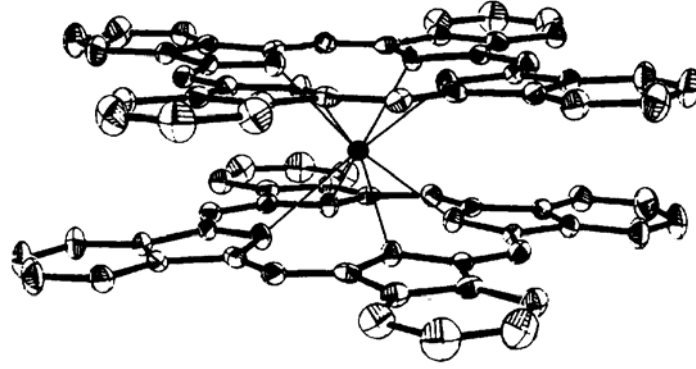
Ftalosiyeninlerin üzerindeki belirli iki boyutlu π -elektron delokalizasyonu fiziksel özelliklerinin artmasına neden olur. Bu nedenle ftalosiyeninler, kimyasal ve termal olarak sağlam, olağanüstü optik ve elektriksel davranışlar gösteren bileşiklerdir. Kullanım alanlarını arttıran diğer dikkate değer özellikleri çok yönlülükleri ve özelliklerinin amaca göre değiştirilebilirliğidir; birçok kimyasal modifikasyonlar Pc halkasına uygulanabilmektedir. Bu suretle fiziksel özelliklerinde istenilen

değişiklikler yapılabilir. Ftalosiyanimler, halka boşluklarına 70'ten fazla metal ve ametal katyonları birleştirme kabiliyetine sahiptirler. Ayrıca, sistemin elektronik yapısını değiştiren geniş bir süstitüent karışımını makrosiklik yapısına bağlamak mümkündür. Bu gruplar hacimli veya uzun zincirli hidrofobik kısımlıysa ftalosiyanimlerin belirli organik çözücülerde çözünürlüğünün artmasına yardımcı olur. Ftalosiyanimlerin önemli özelliklerini değiştirmekte kullanılan yaklaşım ise moleküler yapılarındaki rasyonel değişimlerdir. Böylece çeşitli benzer ftalosiyanimlere öncülük eden halkaya birçok yapısal değişiklikler kazandırılır. En çok bilinen yaklaşımlar π -sisteminin büyümesi, izoindol ünitelerinin sayısının değişimi ve bazı izoindol ünitelerinin diğer heterosiklik kısımlarla değişimidir [21].

Süstitüe olmamış ftalosiyanim bileşiklerinin suda ve organik çözücülerde çözünürlüklerinin çok düşük olması, yapılacak araştırmalar ve kullanım alanları açısından engel teşkil etmektedir. Bu amaçla periferel pozisyonlara hacimli gruplar veya uzun zincirlerin ilave edilmesi çözünürlük problemini ortadan kaldırırken farklı uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlayacaktır. Bu açıdan başka metal iyonlarını bağlayabilecek donör grupları taşıyan makrohetero halkalı gruplar özellikle yararlıdır. Donör grup olarak yalnız oksijen içeren taç eterler, alkali ve toprak alkali metalleri ile etkileşirken, aza eterli geçiş metalleri ile kompleks oluşturur.

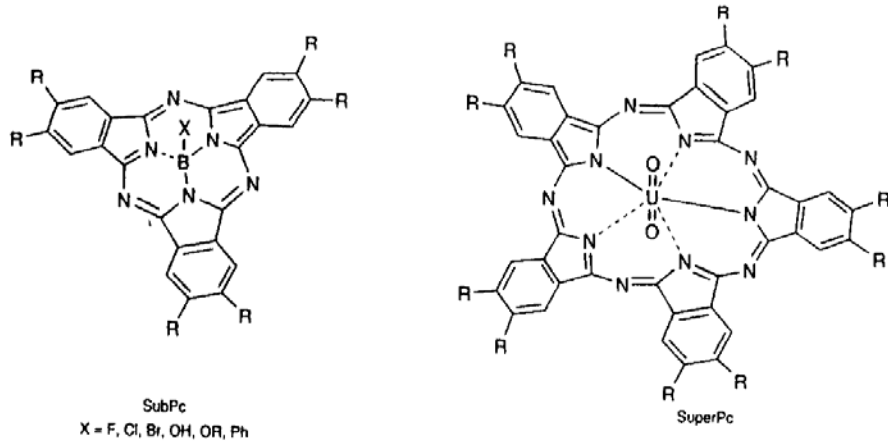
Ftalosiyanim ligandı metallerin hemen hepsiyle koordine edilebilir. Karedüzlem ftalosiyanim halkasının koordinasyon sayısı dördür. Ftalosiyanimlerin daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallerle birleşmesi kare piramit ya da oktahedral yapılarla sonuçlanır. Böyle durumlarda merkez metal atomu klor, su ya da piridin gibi iki ya da bir eksensel ligand ile koordine edilir. Eksensel süstitüsyon çözünürlüğü artırır ve moleküllerarası etkileşimleri azaltır bu da molekülleri optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilginç yapar.

Lantanit ve aktinitlerle beraber iki ftalosiyanim halkası sandviç yapı kompleksini oluştururlar (Şekil 2.3). Bunlar kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler.



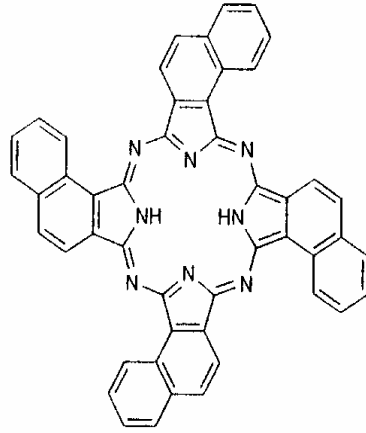
Şekil 2.3: Bir Lantanit Sandviç Kompleksinin Yapısı

Merkezde bor ile oluşmuş üç izoindolin birimli subftalosiyeninler (SubPc) [22] ve merkezde uranyum bulunan beş izoindolin birimli süperftalosiyeninler (SüperPc) [23,24] diğer sıra dışı ftalosiyenin halkaları arasındadırlar (Şekil. 2.4).

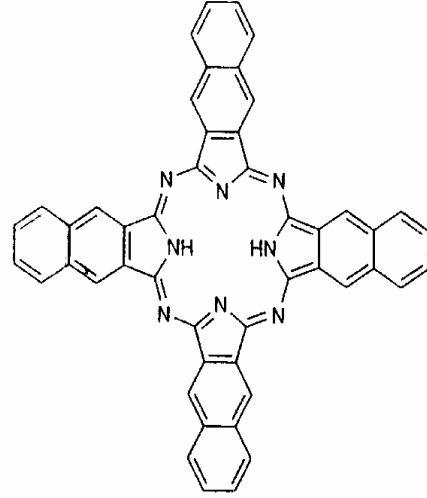


Şekil 2.4: Subftalosiyenin ve Süperftalosiyenin

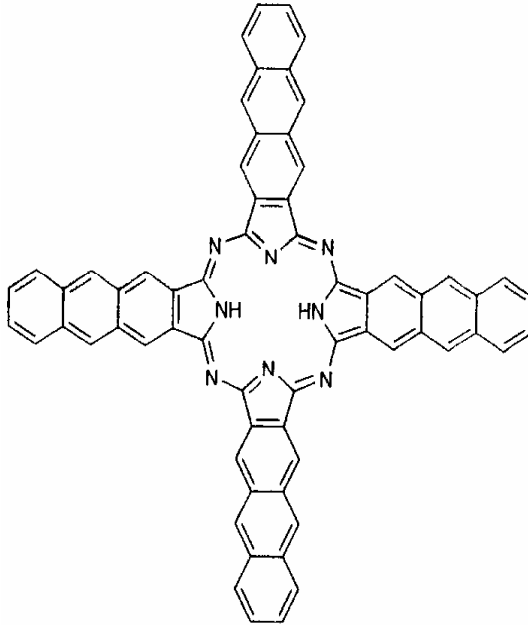
Benzen çekirdeğinin yerine genişletilmiş π -sistemleri içeren bazı ilave türevleri naftalenPc, antrasen (2,3-Ac) ve fenantren (9,10-Phc)Pc de ftalosiyenin ailesine dahildir. Naftalen sistemi için iki tip makro halka, 1,2-naftolasiyenin (1,2-Nc) ve 2,3-naftalosiyenin (2,3-Nc) bilinmektedir (Şekil 2.5).



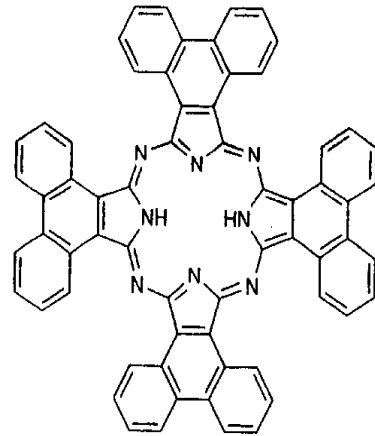
1,2-Nc (C_{4H} isomer)



2,3-Nc



2,3-Ac



9,10-Phc

Şekil 2.5: Naftaloftalosiyenin, Antrasenftalosiyenin ve Fenantroftalosiyeninler

2.2 Ftalosiyeninlerin Tarihi

İlk ftalosiyenin 1907'de Braun ve Tcherniac tarafından, South Metropolitan Gaz Company (Londra)'da asetik asit ve ftalimit'den *orto*-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde de Diesbach ve von der Weid 1927'de Fribourg üniversitesinde *orto*-dibromobenzen'nin bakır siyanürle piridin içerisinde 200°C de ısıtılması esnasında %23 verimle mavi renkli CuPc elde etmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır [25]. Üçüncü bir ftalosiyenin gözlemi Scottish Dyes'da 1929 yılında yapılmıştır [26]. Ftalik anhidrit ve amonyaktan emaye bir kaptaki ftalimit üretilirken yeşilimsi mavi renkte bir yan ürün gözlemlenmiştir. Dunsworth ve Drescher bu bileşiği bir ön elemeden geçirdikten sonra bunun emayenin çizilmiş bölgesinde oluşan bir demir bileşiği (CuPc) olduğu sonucuna varmışlardır. 1929'dan 1930'a kadar, Londra Üniversitesinde Linstead ve grubunun yapmış olduğu çalışmalar sonucunda ftalosiyeninlerin yapısı aydınlatılmıştır. Yine bu grup 1930 ve 1940 yılları arasında çeşitli ftalosiyeninlerin ve çok sayıda metal komplekslerinin sentez yöntemlerini geliştirmiştir .

Linstead'in çalışmaları baz alınarak ftalosiyeninlerin yapıları çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle doğrulanmıştır. X-ışını veya elektron mikroskop gibi yöntemlerle bu makrosiklik sistemlerin düzlemselliği tespit edilmiştir. 1930 ile 1950 yılları arasında ftalosiyeninlerin polimorfizm, absorpsiyon spektral, magnetik ve katalitik özellikleri, yükseltgenme ve indirgenme, fotoiletkenlik, yarı iletkenlik, çözünürlük özellikleri ve fotokimyası araştırılmıştır.

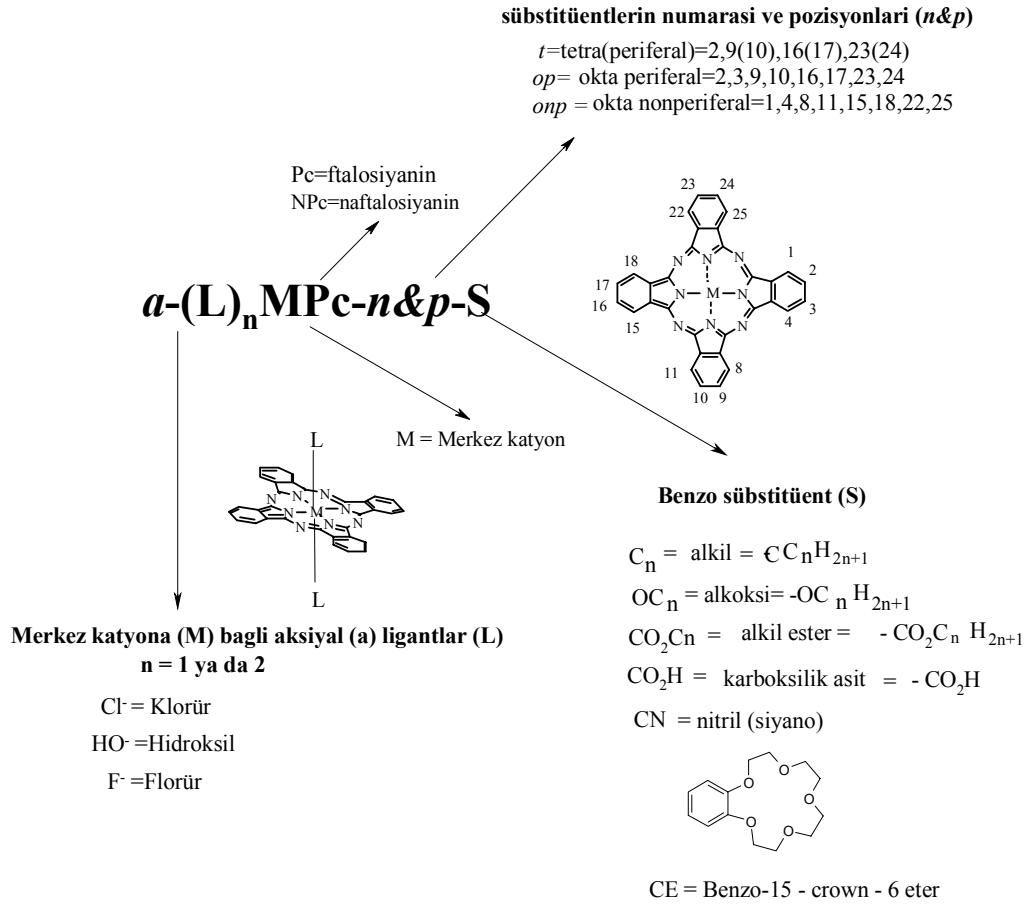
2.3 Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Şekil 2.4 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) yerlerdedir. t- kısaltması genellikle dört izomerden oluşan periferel olarak tetra-süstitüte bir Pc'yi ifade eder. Örneğin metalsiz tetra-tersiyer-butil Pc, H₂Pc-t-tb olarak kısaltılır. Makrohalkaya bağlanmış olan süstitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Bir sentez yöntemi kurulmasına rağmen, periferel olmayan tetra-süstitüte Pc'lerin madde özellikleriyle ilgili rapor yoktur. Buna karşit olarak, periferel ve periferel olmayan

sübstitüentlerin her ikisini de taşıyan okta (o)- sübstitüe ftalosiyeninlerden oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla O_p ve O_{np} kısaltmaları ile gösterilirler. Örneğin 1,4,8,11,15,18,22,25-oktaheksilftalosiyeninato Nikel (II), $NiPc-onp-C_6$ olarak kısaltılır ve C_6 her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferel olmayan alkil sübstitüentini gösterir (örneğin heksil, $-C_6H_{13}$).

Merkez metal atomuna bağlı her eksenel ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yer alır. Örneğin 2,3,9,10,16,17,23,24 oktadesiloksiftalosiyenatosilisyum (IV) dihidroksit, $a-(HO)_2S : Pc-op-OC_{12}$.].

Ftalosiyenin bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.6: Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

2.4 Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyeninlerin çoğunda makrosiklik yapı düzlemseldir. Metalli ftalosiyeninler, örneğin Cu, Ni, Pt v.s. düzlemsel yapıdadırlar. Kare düzlem yapıdaki bu şelatların koordinasyon sayısı dördür. Su veya amonyak gibi ligandların bir veya iki tanesinin ilavesiyle 5 veya 6 koordinasyon sayılı kare piramidal veya oktahedral yapılar oluşur [27,28]. Düzlemsellikten sapma 0.3 Å'dur. Ftalosiyenin molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak 3.4 Å'dur. Molekülün simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır.

Ftalosiyeninlerin üretim şekline göre bir çok kristal yapısı gözlenmiştir. En önemli kristal yapılar α -formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan β -formudur. β -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. α -formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyenin moleküllerinden oluşmaktadır.

Ftalosiyeninlerin çözünürlüğü, fiziksel ve kimyasal özellikleri periferel pozisyondaki substitüentlerle değiştirilebilmektedir. Bu yönde ilk ürünler, sanayide uzun süre kullanılmış olan sülfolama ve sülfoklorlamayla suda çözünür hale getirilen ftalosiyeninlerdir. İkinci bir yol ise, mono- veya di-süstitüe ftalikasit türevlerinden metalli veya metallsiz ftalosiyenin sentezidir.

Porfirin [29] ve süstitüent içermeyen kobalt ftalosiyenin (CoPc) [30] molekülünün röntgen yapı analizlerinde pirolük α,β -karbon bağının β,β -karbon bağından oldukça uzun olduğu tespit edilmiştir. Bu veriler, π -elektronlarınca zengin olan ftalosiyenin ligandının rezonans durumları hakkında bilgi verir.

Bu makrosiklik halka 16 atomu ve 18 π -elektron sistemiyle *Hückel* kuralına göre aromatik bir yapıdadır. Makro halkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallik sağlanmaktadır.

Ftalosiyeninlerin π -elektronca zengin olmaları nedeniyle UV-Vis bölgede farklı absorpsiyon pikleri verirler. Bunlar $\pi \rightarrow \pi^*$ şu şekilde sıralanırlar:

-Q bantları 720-500 nm

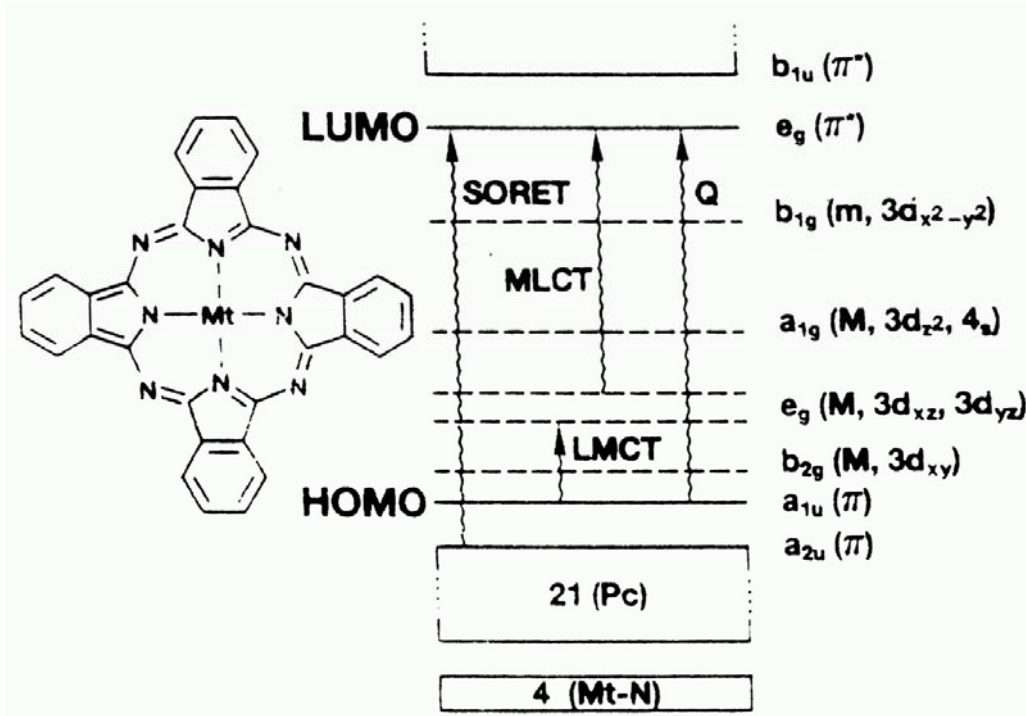
-B veya soiret bantları 420-320 nm

-N bantları 330-285 nm

-L bantları 270-230 nm'dir.

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bantları ftalosiyeninler metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verirler. Metalsiz ftalosiyeninler eşit çift bant verirler, metalli ftalosiyeninler tek ve daha şiddetli bir bant verirler. Bunun nedeni; metalli ftalosiyeninlerden metalsiz ftalosiyeninlere geçişte simetrisinin azalması (D_{4h} 'dan D_{2h} 'e geçiş) ve LUMO da dejenerasyon olması sonucu metalsiz ftalosiyeninlerde Q bandında yarıma gözlenmesidir. Metalli ftalosiyeninlerde 650-750 nm'de Q bandı vermekte olup bu da HOMO $\rightarrow$ LUMO geçişine karşılık gelmektedir. Q bandındaki pikler metal iyonu ve çözücülere göre farklılık gösterebilir.

Ftalosiyeninlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için molekül orbital enerji düzeyi diyagramında elektronların dizilişleri ve temel ve uyarılmış hallerinin anlaşılması önem kazanmaktadır. Metal iyonunun toplam 9 adet orbitali (s-, p- ve d), merkezdeki azot atomlarının 4 σ -hibrit orbitali ve makro halkanın 40 π -orbitali kullanılarak basit bir LCAO-MO modeli oluşturmak suretiyle hazırlanan enerji şemasına göre, metal atomu ile azot atomları arasında 4 kuvvetli bağ yapan σ -orbitali ve 21 adet bağ yapan ve bağ yapmayan π -orbitali mevcuttur. HOMO-LUMO orbitalleri arasında 1.6 eV'luk bir enerji farkı vardır. Dikkate alınması gereken, metal iyonunun 3d-, 4s-kombinasyonundan oluşan ve enerji seviyesi HOMO seviyesi altında olan 5 orbital daha mevcuttur.



Şekil 2.7: Metalli Ftalosiyenin Basitleştirilmiş Enerji Diyagramı

Şekil 2.7’de görüldüğü gibi ftalosiyaninlerin Q ve Soret bantlarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri düzenlenebilmektedir. Bu geçişler çevre şartlarına (çözücü, aksiyal koordinasyon v.s.), substitüsyonlara, metal iyonunun büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyonuna bağlıdır.

2.5 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

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

Ftalosiyaninler dört iminoizindol biriminden oluşan oldukça gergin yapıdaki moleküllerdir. Ftalosiyanin molekülünün merkezini oluşturan isoindolin hidrojen atomları, metal iyonlarıyla kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar.

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

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

Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere ikiye ayrılırlar. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyon sonucunda metal iyonu molekülden ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Lityum ftalosiyanin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin elde edilir. Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Bunlar vakumda 400-500°C sıcaklıkta bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden nitrik asit dışında anorganik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz.

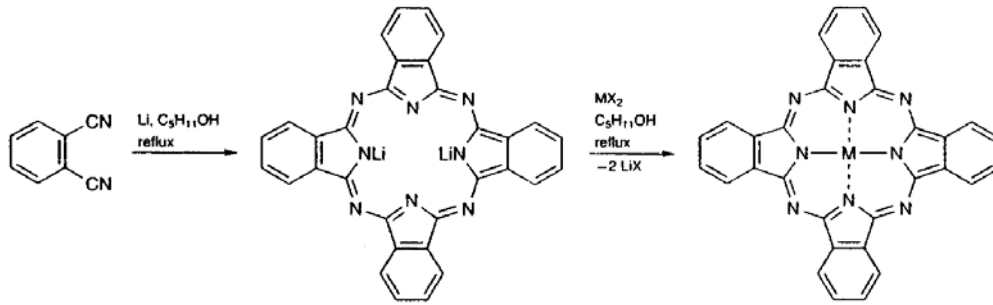
Ftalosiyaninlerin hepsi nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiklerinde, yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler.

Metalli ftalosiyaninler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak görev yaparlar. Alkanlar, olefinler ve aromatikler, alkoller, aldehytler, alkil aromatikler, fenoller, aminler, kümenler, polimerler ve şekerler, demir, bakır veya kobalt ftalosiyanin ortamında moleküler oksijen ile yükseltgenirler. Ayrıca, hidrojenasyon, dehidrojenasyon, polimerizasyon, izomerizasyon, redüktif dehalojenasyon, hidrojenatif termal kraking (kırma), otooksidasyon, epoksidasyon, dekarboksilasyon ve Fischer-Tropsch sentezi ftalosiyaninler tarafından katalizlenen reaksiyonlar arasındadır.

2.6 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri

Ftalosiyaninlerin periyodik tablodaki hemen her metalle kompleksleri sentezlenebilir. Örneğin ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, siyanobenzamid, ftalonitril, isoindolindiimin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinden biri, bir metal tuzu varlığında ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde kullanılan metalin ftalosiyanin türevini oluşturur.

Alkali-metal ftalosiyaninlerden de metal değişimiyle metalli ftalosiyaninler (MPc) sentezlenebilir. Örneğin dilyumlanmış ftalosiyaninler değişik metal tuzlarıyla metalli ftalosiyanin verirler (Şekil 2.8). Bu sentez genellikle bir çözücü içerisinde gerçekleştirilir. Eğer alkali-metal ftalosiyaninli reaksiyon karışımına hidroklorik asit, su veya metanol gibi proton vericiler eklenirse metalsiz ftalosiyaninler (H_2Pc) oluşur.



Şekil 2.8: Dilyumlu Ftalosiyaninden MPc Sentezi

Ftalosiyanin sentezindeki önemli bir husus da reaksiyona girmemiş başlangıç maddesi ve yan ürünleri ortamdan dikkatli bir şekilde uzaklaştırmaktır. Sentez süresince istemeyerek de olsa metal-iyon safsızlıklarının olması, ftalosiyaninin elektronik davranışını etkiler.

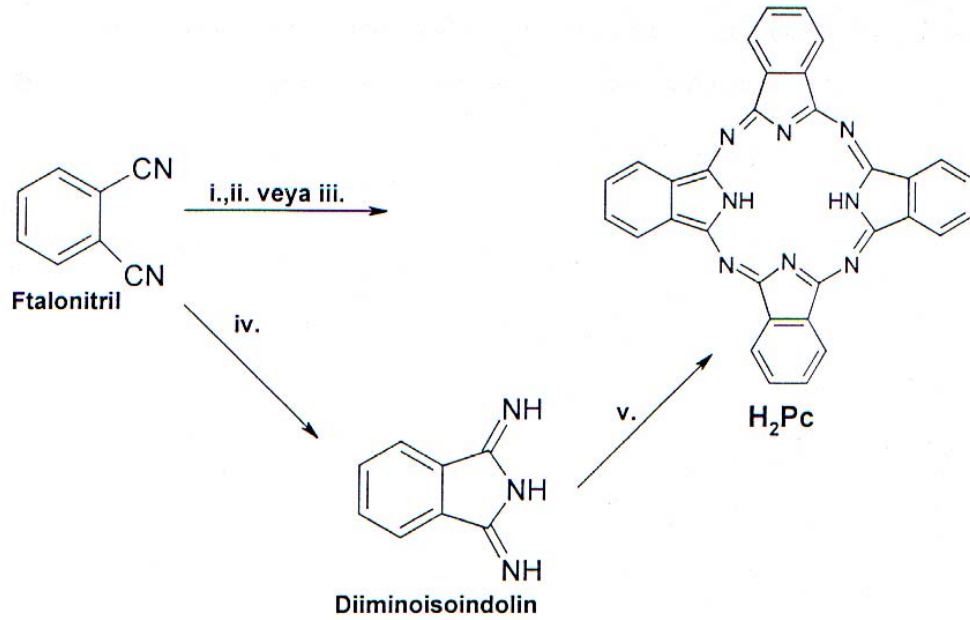
Aşağıda çeşitli ftalosiyaninler hazırlamak için uygun sentez yöntemleri belirtilmiştir

2.6.1 Sübstitüe Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.6.1.1 Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc) Sentezi

Ftalosiyanin sentezinde en yaygın olarak kullanılan çıkış maddesi ftalonitrildir. (1,2-disiyanobenzen). Ftalonitrilin hidrokinonun erime noktasındaki

siklotetramerizasyonu ile metallsiz ftalosiyenin (H_2Pc) elde edilir. Benzer olarak ftalonitrilin n-pentanol içerisinde 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBU) siklotetramerizasyonu sonucu H_2Pc elde edilebilir. İlave olarak, metallsiz ftalosiyenin ftalonitrilin n-pentanol içerisinde çözünmüş lityum metali çözeltisi ile kaynatılması sonucu da elde edilebilir. Metallsiz ftalosiyenin elde edilmesinde kullanılan diğer bir çıkış maddesi de diiminoisoindolindir. Diiminoisoindolin ftalonitrilin amonyakla reaksiyonundan elde edilir. Diiminoisoindolinden H_2Pc 'ye daha ılımlı koşullarda geçilebilir (Şekil 2.9).

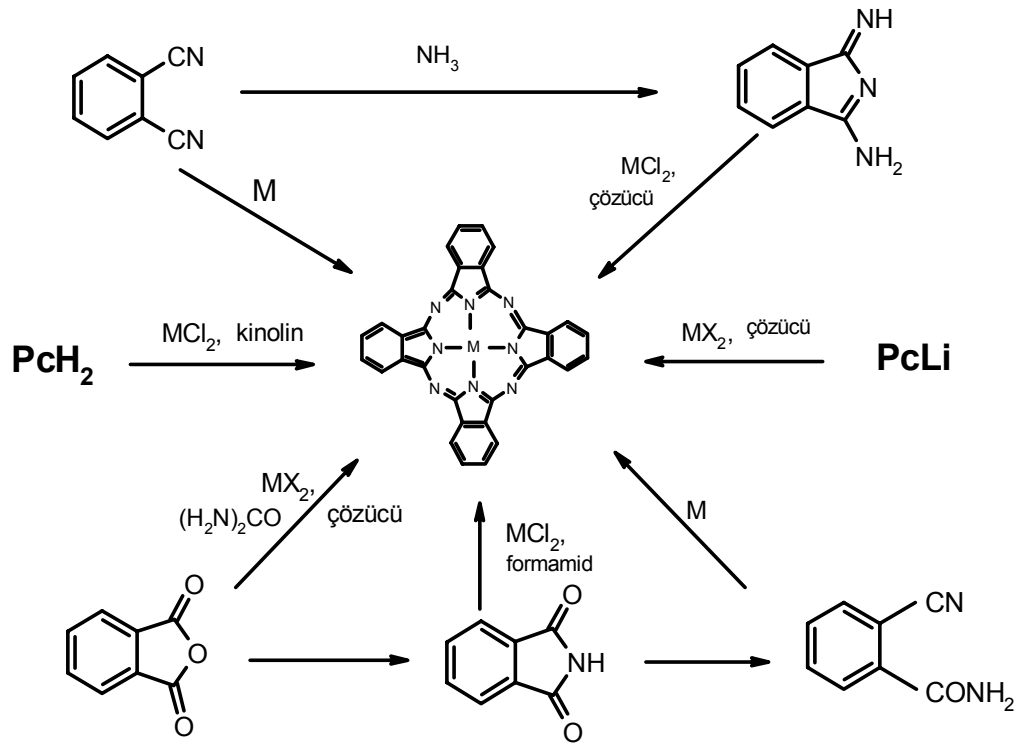


Şekil 2.9: H_2Pc 'nin sentez şeması

Başlangıç maddeleri ve şartlar, i. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz, ii. Hidrokinonla eritme, iii. Pentanol çözücüsünde veya eriterek 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ile ısıtma, iv. Amonyak (NH_3), sodyum metoksid, metanolde geri soğutucu altında kaynatma, v. Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma.

2.6.1.2 Metalli Ftalosiyanin (MPc) Sentezi

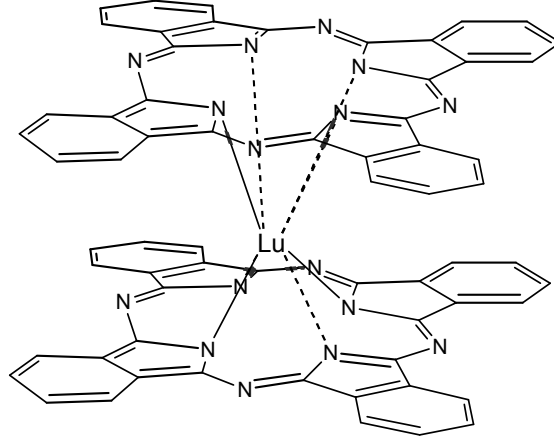
Metalli ftalosiyanin, template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoisoindolinin siklotetramerizasyonu sonucu basit bir şekilde sentezlenebilir (Şekil 2.7). Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H_2Pc ya da Li_2Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc oluşturulabilir. H_2Pc 'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir.



Şekil 2.10: Metalli Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri

2.6.1.3 Sandviç Ftalosiyanin (MPc₂) Sentezi

Lantanit metal iyonları (lutesyum, Lu^{3+} gibi) iki ftalosiyanin halkalı kompleks oluşturur. Bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılırlar (Şekil 2.11) ve kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler.



Şekil 2.11: Lutesyum Sandviç Kompleksi

Uygun lantanit asetat tuzları ile ftalonitrilin türevlerinden erime reaksiyonu ile sandviç kompleksler hazırlanabilir. Ham ürün, MPc_2 , H_2Pc ve bir miktar üçlü ftalosiyanın kompleksi (M_2Pc_3) içerir.

2.6.2 Sübstitüe Olmuş Ftalosiyanınların Sentezi

2.6.2.1 Eksenel Olarak Sübstitüe Ftalosiyanınlar

MPc 'nin merkezindeki iyonun eksen konumuna ligandların bağlanması mümkündür. Eksenel sübstitüsyon, çözünürlüğü artırır ve yüz-yüze moleküller arası etkileşimi azaltır. Bu sebeplerden dolayı bu tip bileşiklere optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilgi duyulmaktadır. Genellikle kovalent bağlı eksenel ligandlar merkez iyonunun oksidasyon basamağının +3 veya +4 olmasını ister. $SiPc$, $GePc$ ve $SnPc$ 'nin çok sayıda eksenel sübstitüe türevleri mevcuttur. Ayrıca uygun ligandlar (piridin) çok sayıda metal iyonu ile koordinasyon bağı oluştururlar. Bu ligandların sayısı MPc 'in piridin ve kinolin içindeki çözünürlüğünü artırır.

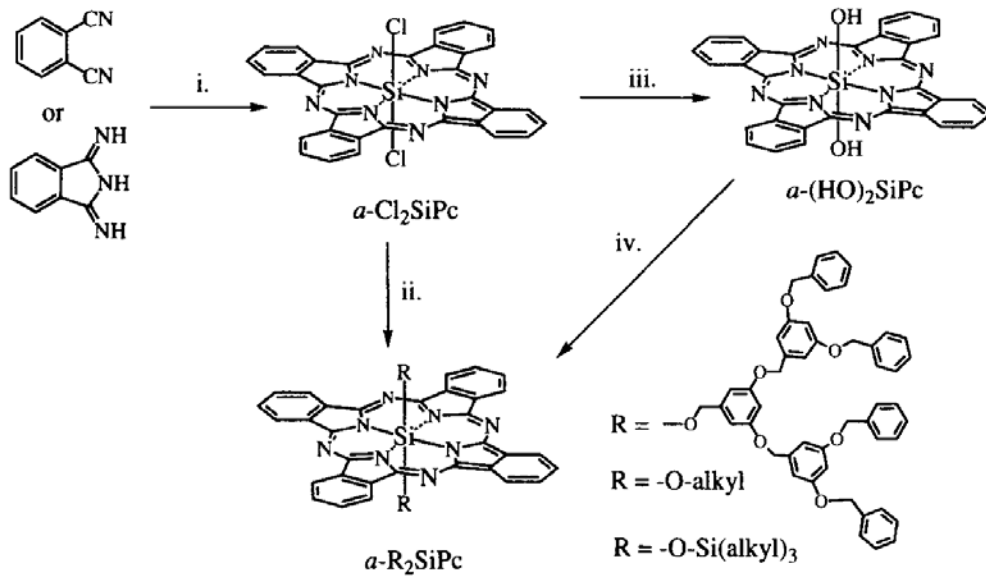
I) Oksotitanyum (IV) ve Oksovanadyum (IV) Pc 'ler ve İlgili Bileşikler

Oksotitanyum Pc , α - $OTiPc$, foto iletken olarak ticari önemi olan ve üzerine çok sayıda çalışma yapılan bir maddedir. Bu madde, ftalonitril veya diiminoisoindolin ve titanyum üç klorür arasındaki reaksiyonla hazırlanır. Bu reaksiyonu hidroliz ve aynı anda sonuç α - $ClTiPc$ kompleksinin oksidasyonu takip eder. Benzer metod ile ilgili α - $OVPC$ komplekside üretilir. Üzerine çok sayıda çalışma yapılan α - $ClAlPc$

kompleksi, alüminyum triklorür ve ftalonitril arasındaki benzer reaksiyon ile hazırlanır. Bu bileşiklerin, sulu asit veya baz ile hidrolizi *a*-HOAlPc'yi verir.

II) Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş SiPc, GePc ve SnPc:

Silisyum tetraklorür varlığında ftalonitril veya diiminoisoindolin siklotetramerizasyonu ile *a*-Cl₂SiPc elde edilir [32]. *a*-Cl₂SiPc'nin sulu sodyum hidroksitle hidrolizi *a*-(OH)₂SiPc'yi verir. *a*-(OH)₂SiPc, Pc-polisiloksan [*a*-OSiPc]_n oluşumu için başlangıç maddesidir. *a*-Cl₂SiPc'nin alkol, alkil halojenür ve klorosilanlarla reaksiyonu sonucu ilginç maddeler oluşur (*a*-R₂SiPc, Şekil 2.12) [31,32]. Bu kompleksler pek çok organik çözücünde çözünür. Eksenel substitüentleri farklı SiPc'ler de hazırlanabilir.

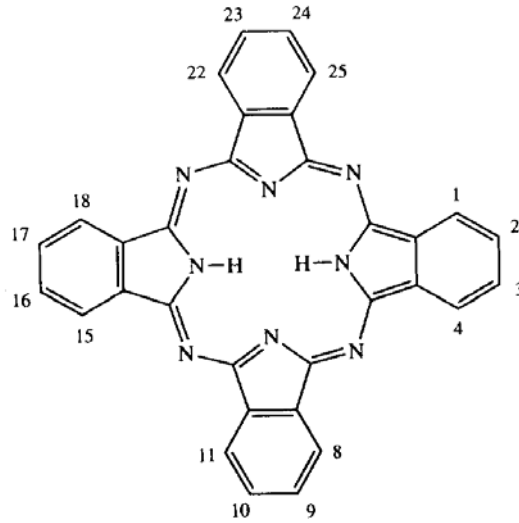


Şekil 2.12: Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş SiPc' lerin Sentezi

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

2.6.2.2 Benzo-Süstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

Benzen üzerinde süstitüenti olmayan H_2Pc ve MPc genellikle pek çok organik çözücünde çözünmez (aksiyal olarak süstitüe olmuş ftalosiyaninler ve bazı Li_2Pc , $MgPc$ dışında). Bunlar sadece konsantre sülfürik asit içerisinde protone olmuş halde veya yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücünde ısıtılarak çözünürler. Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, ftalosiyanin halkasındaki periferel (p=2,3,9,10,16,17,23,24) ve periferel olmayan (np=1,4,8,11,15,18,22,25) konumdaki benzen kısımlarına (Şekil 2.13) süstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Süstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü arttırırlar. Halkanın uygun süstitüsüyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyaninin elektronik özellikleri değıştirilebilir.



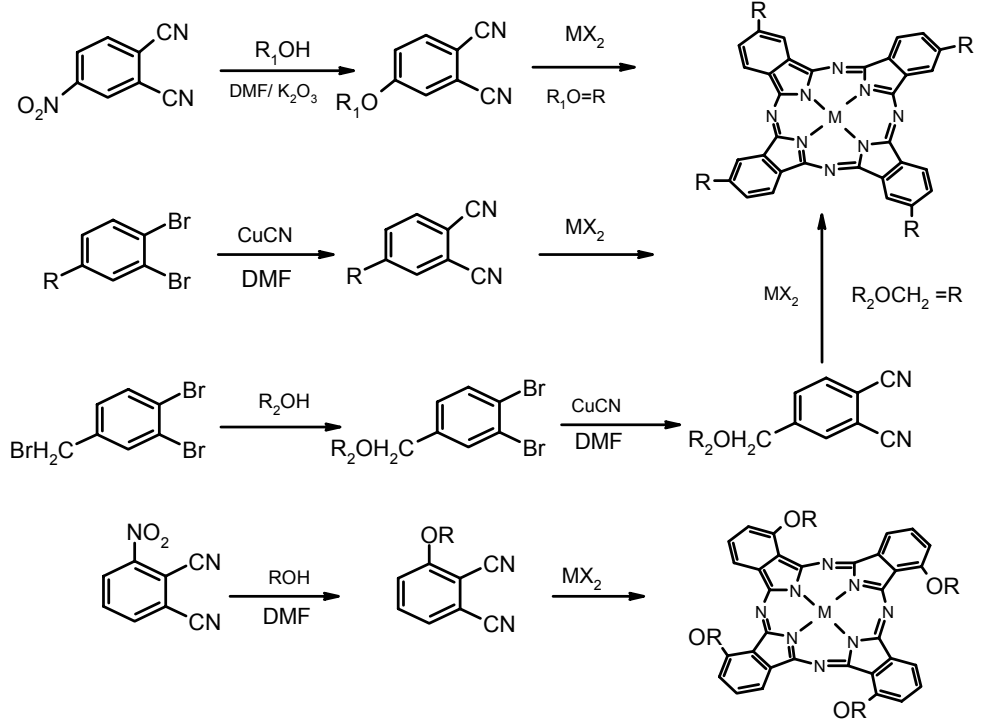
Şekil 2.13: Pc'nin Süstitüsüyon Yapılabilen Atomlarının Numaralandırılması

Bir çok durumda, süstitüe ftalosiyaninler istenen süstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilirler.

2.6.2.3 Tetrasüstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

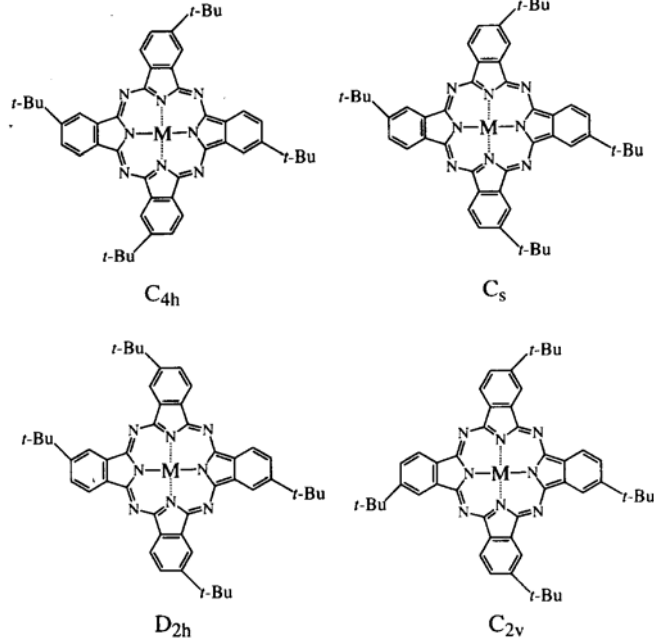
Tetrasüstitüe ftalosiyaninler süstitüentlerin makrosiklik yapı üzerindeki pozisyonlarına göre periferel ve non-periferel olmak üzere iki gruba ayrılırlar:

Periferal süstitüe ftalosiyaninler 4-süstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken non-periferal süstitüe ftalosiyaninlerde başlangıç maddesi olarak aşağıda belirtildiği gibi 3-süstitüe ftalonitril türevleri kullanılır.



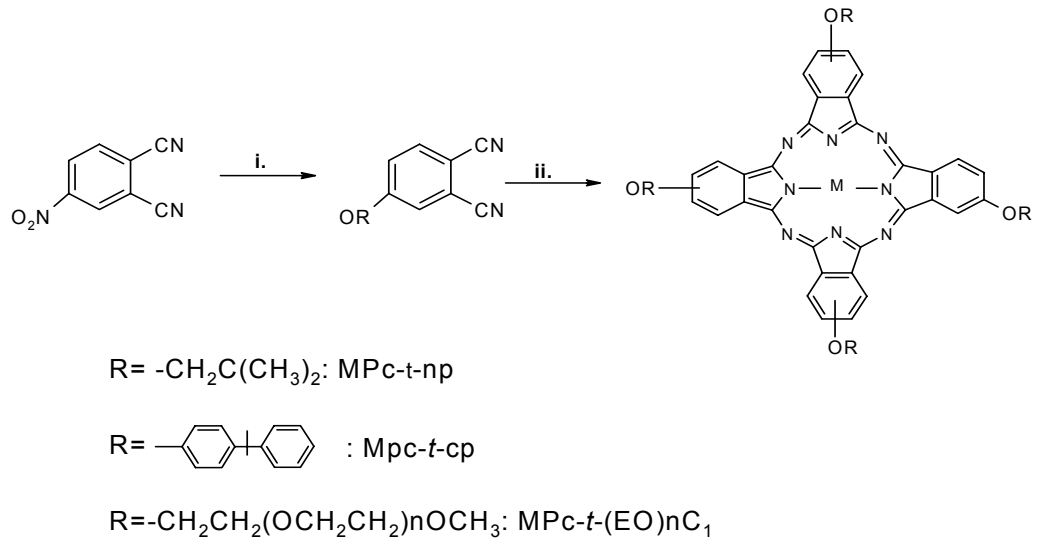
Şekil 2.14: Tetrasüstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

Genellikle MPc-*t*-tb gibi tetra-substitüted ftalosiyaninler D_{2h}, C_{4h}, C_{2v} ve C_s simetrilerinde dört izomer karışımı olarak sentezlenirler (Şekil 2.15). Bu izomerlerin ayrılması için kromatografi teknikleri kullanılarak küçük miktarlarda saf maddeler elde edilebilir. İzomerlerin varlığı kristal düzeninin dağılımını pozitif yönde etkiler ve dolayısıyla çözünürlüğü artırır; bununla birlikte eğer çok düzenli hacimli malzeme ya da ince film isteniyorsa dezavantajı vardır. İzomerik karışımlar 4-*tersiyer*-bütilftalonitril gibi asimetrik başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonu esnasında oluşur, oysa simetrik 3,6- ve 4,5-disüstitüe ftalonitriller tek izomerden oluşan süstitüe ftalosiyanin ürünleri verirler.



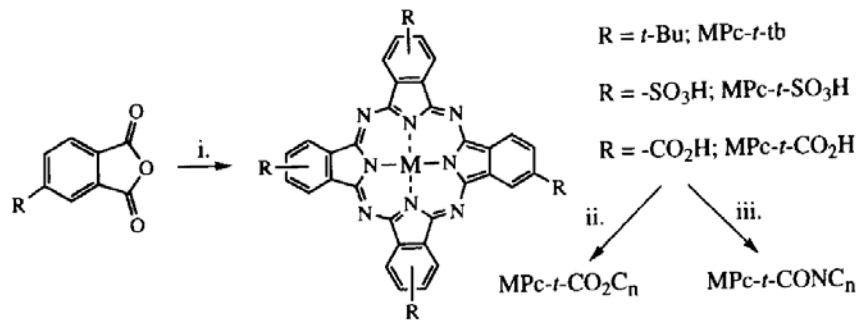
Şekil 2.15: Tetra Sübstitüe Pc'nin (MPC-*t*-tb) Yapısal İzomerleri. 4-*tersiyer*-bütil ftalonitrilin siklotetramerizasyonundan oluşan ürünlerin istatistiksel oranları C_{4h} : D_{2h}: C_{2v}: C_s = 1:1:2:4.

Tetra-sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezinde kullanılan yaygın diğer bir yol ise, ticari olarak mevcut 4-nitroftalonitrilin bir alkol ile yer değiştirme reaksiyonu (aromatik nükleofilik sübstütisyon reaksiyonu) sonucu bir eter zinciri vasıtasıyla sübstitüe edilmiş ftalonitril hazırlanmasıdır (Şekil 2.16). Faydalı malzeme özelliklerine sahip pek çok tetra-sübstitüe ftalosiyeninler bu yolla hazırlanır [33]. Özellikle, tetra-kümülfenoksi ftalosiyeninler (MPC-*t*-cp) ve tetra-neopentoksi ftalosiyeninlerin (MPC-*t*-np) ileri teknoloji malzemeler alanında önemleri büyüktür.



Şekil 2.16: Tetra Süstitüe Ftalosiyanın Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar. i. Alkol, susuz potasyum karbonat, dimetilformamit, 50⁰C. ii. Ftalonitril siklotramerizasyonu.

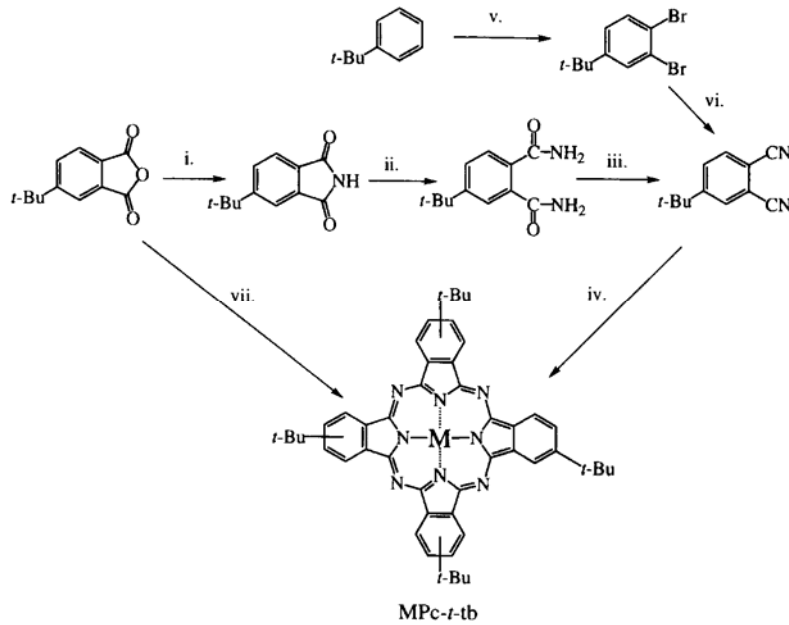
Suda çözünen MPc-*t*-SO₃H ve MPc-*t*-CO₂H türevleri gibi tetra-süstitüe metal ftalosiyanınların (M=Cu, Ni, Fe, Zn, vb) sentezi için uygulanan bir başka yol ise süstitüe edilmiş ftalik anhidritin template siklotetramerizasyonudur (Şekil 2.17) [41]. MPc-*t*-CO₂H uygun alkollerle esterleştirilebilir.



Şekil 2.17: Tetra Süstitüe MPCs Sentezi İçin Ftalik Anhidrit Yolu; başlangıç maddeleri ve şartlar. i. Üre ve metal tuzu ile eritme ii. Asit klorür oluşturmak için tiyonül klorür bunu takiben uygun alkol ile reaksiyon. iii. Asit klorür yapmak için tiyonül klorür, bunu takiben uygun alkil aminle reaksiyon.

I) Periferel Tetrasübstitüe Ftalosiyeninler

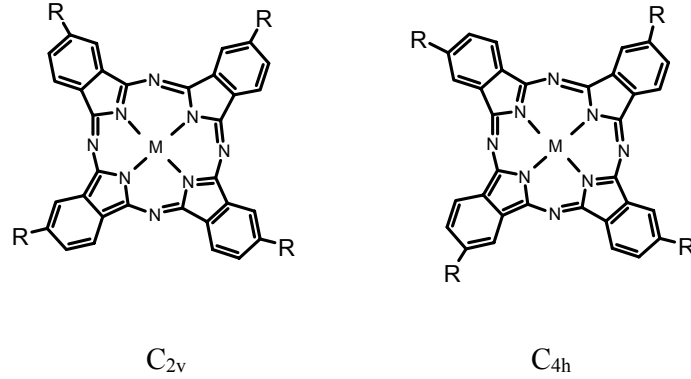
Tetra-*tersiyer*-butil ftalosiyenin (MPc-*t*-tb) en yaygın çalışılan ftalosiyenin türevidir. Bunun nedeni ise dört tane hacimli sübstitüentlerinden dolayı organik çözücülerin çoğunda yüksek çözünürlüğe sahip olmalarıdır. Ayrıca, *tersiyer*-butil grupları ftalosiyenin sisteminin moleküler davranışı üzerinde minimal elektronik etkiye sahiptir. MPc-*t*-tb ilk kez Şekil 2.14'te gösterilen sentez yolu kullanılarak sentezlenmiştir [34] ve bu sentezlere ilaveler 1982'de Hanack ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [35]. Alternatif olarak daha kısa sentez yolu (Şekil 2.18 v ve vi) *tersiyer*-butil-benzenden ftalonitril ve ftalonitrilden de ftalosiyenin sentezi şeklinde verilmiştir [34]. Ayrıca 4-*tersiyer*-butilftalik anhidritten de MPc-*t*-tb'nin sentezi yapılmaktadır (Şekil 2.18) [35].



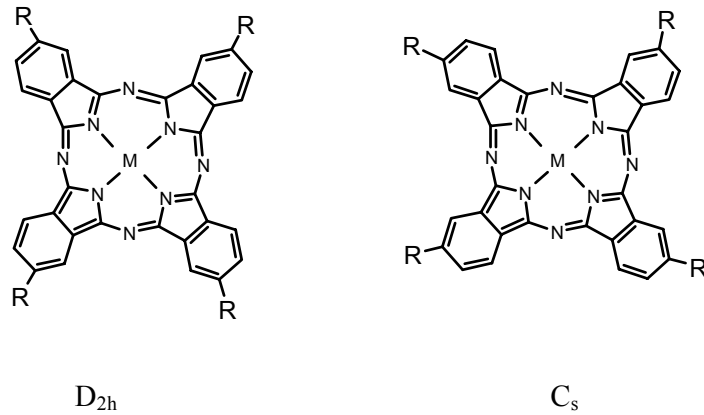
Şekil 2.18: MPc-*t*-tb'nin Sentezi

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

MPC-*t*-tb'nin yapısı dört yapısal izomer karışımından oluşmaktadır (Şekil 2. 19,20) İsoimerik karışımlar 4-*tersiyer*-butilftalonitril gibi asimetrik başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonu esnasında oluşur, oysa simetrik 3,6- ve 4,5-disübstitüe ftalonitriller tek izomerden oluşan sübstitüe ftalosiyanin ürünleri verirler.



Şekil 2.19: 2(3)-tetrasübstitüe ftalosiyaninlerde C_{2v} ve C_{4h} simetrileri gösteren yapısal izomerler

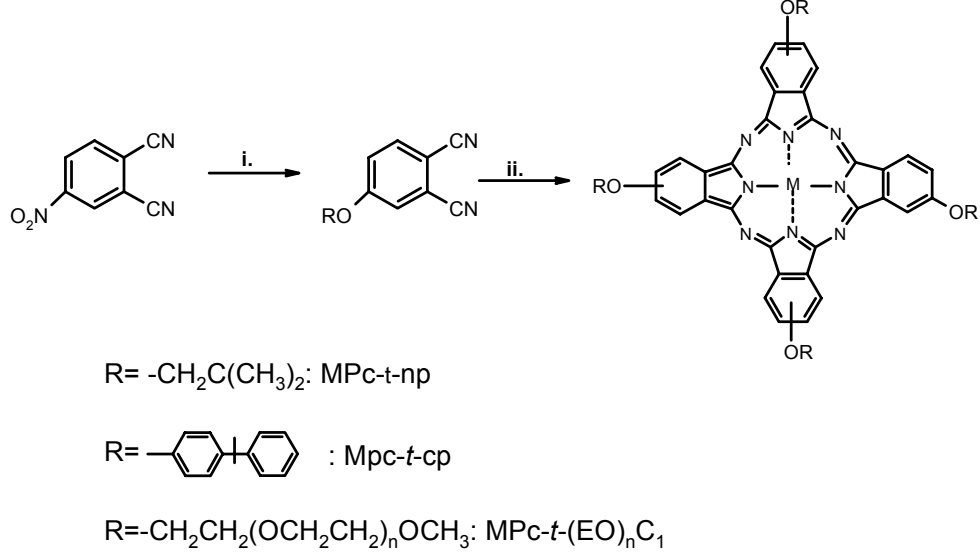


Şekil 2.20: 2(3)-tetrasübstitüe ftalosiyaninlerde D_{2h} ve C_s simetrisi gösteren yapısal izomerler

2(3)-tetrasübstitüe bileşiklerde dört yapısal izomer oranları %12.5 C_{4h} , %25 C_{2v} , %50 C_s ve %12.5 D_{2h} 'dir.

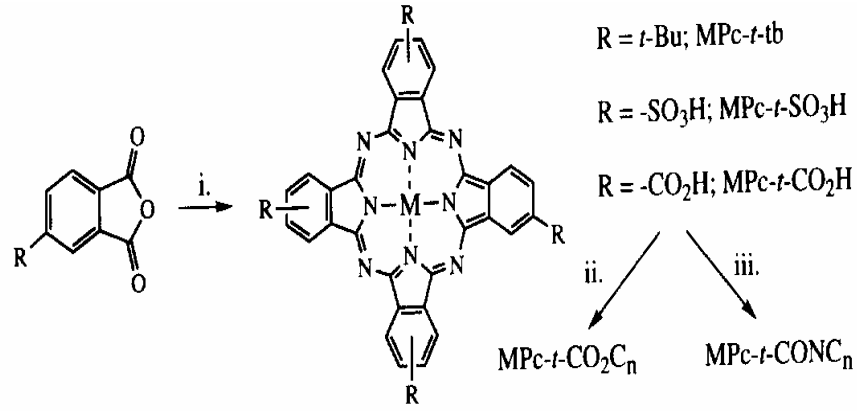
Tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılan diğer yaygın bir yol ise, ticari olarak mevcut 4-nitroftalonitrilin bir alkol ile yer değiştirme reaksiyonu (aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu) sonucu bir eter zinciri vasıtasıyla sübstitüe edilmiş ftalonitril hazırlanmasıdır (Şekil 2.21). İleri teknoloji malzemesi özelliklerine

sahip pek çok tetra-süstitüe ftalosiyaninler bu yolla hazırlanırlar. Özellikle, tetra-künilfenoksi ftalosiyaninler (MPc-*t*-cp) ve tetra-neopentoksi ftalosiyaninlerin (MPc-*t*-np) ileri teknoloji malzemeler alanında önemleri büyüktür.



Şekil 2.21: Periferel Tetrasüstitüe Ftalosiyanin Sentezi: Başlangıç maddeleri ve şartlar: **i.** Alkol, susuz potasyum karbonat, dimetilformamit, 50°C. **ii.** Ftalonitril siklotetramerizasyonu.

Suda çözünen MPc-*t*-SO₃H ve MPc-*t*-CO₂H türevleri gibi tetrasüstitüe metal ftalosiyaninlerin (M=Cu, Ni, Fe, Zn, vb) sentezi için uygulanan bir başka yol ise süstitüe edilmiş ftalik anhidritin template siklotetramerizasyonudur (Şekil 2.22) [36]. MPc-*t*-CO₂H uygun alkollerle esterleştirilebilir.

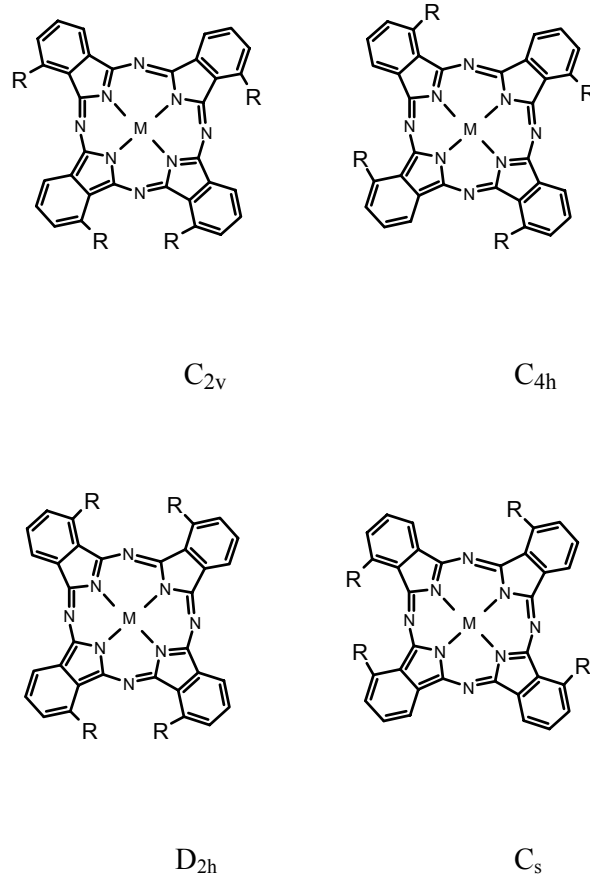


Şekil 2.22: Periferal Tetrasübstitüe MPc Sentezi İçin Ftalik Anhidrit Yolu

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

II- Non-Periferal Tetrasübstitüe Ftalosiyeninler

Non-periferal tetrasübstitüe ftalosiyeninler de dört yapısal izomer olarak elde edilirler. (Şekil 2.23). Burada izomer oranı merkez metal iyonuna ve periferal sübstitüentlerin yapısına bağlıdır.



Şekil 2.23: 1(4)-tetrasüstitüe Ftalosiyaninlerin Yapısal İzomerleri

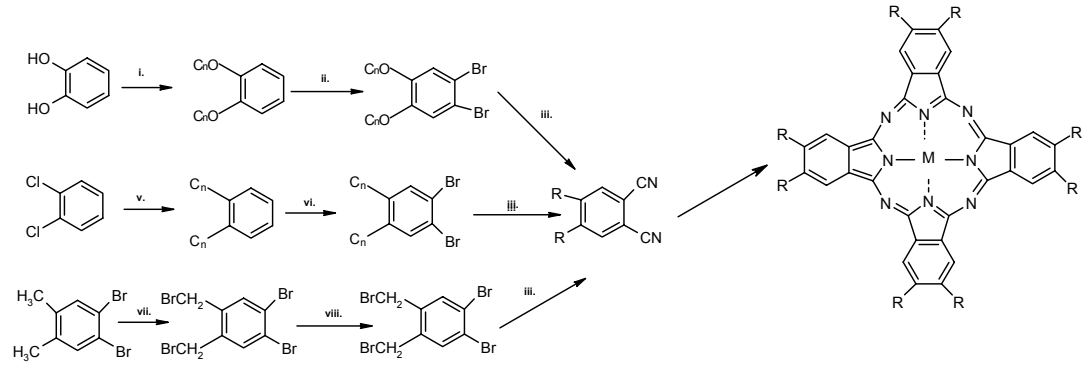
Non-periferal tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin analitik olarak bütün izomerlerine tamamen ayrılması nitrofenil ile modifiye edilmiş silikajel kolon kullanarak HPLC yardımıyla yapılabilmektedir.

2.6.2.4 Oktasüstitüe Ftalosiyaninler

I- Periferal Okta(op)-Süstitüe Ftalosiyaninler

Tek-izomerli ftalosiyaninler olan periferal okta(op)-süstitüe ftalosiyaninler 4,5-disüstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilirler [37]. Uygun uzunlukta (genellikle pentilden daha uzun, -C₅H₁₁) alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücünde çözünür ve kolumnar sıvı kristal özellik gösterir. 4,5-Dialkilftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok basit bir kovalent bağ (MPc-op-C_n), bir eter bağı (MPc-op-C₁OC_n) ya da bir oksimetilen kısmı (MPc-op-OC_n) olabilir. 1,2-Dibromobenzen türevi DMF

içerisinde bakır(I) siyanür kullanılarak bromun yer değıştirmesi ile ftalonitrile dönüştürölür (Şekil 2.24).



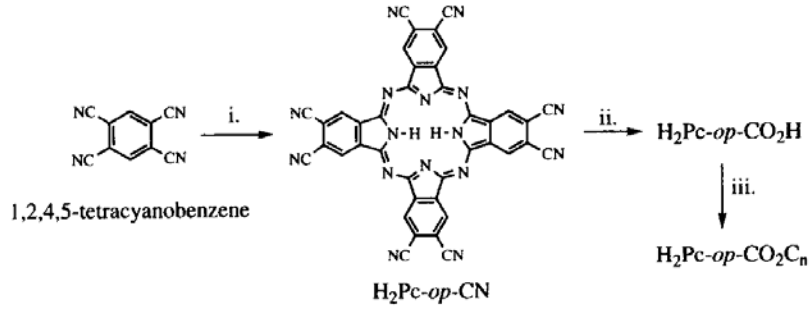
$R = -OC_nH_{2n+1}$; $MPc-op-OC_n$, $R = -C_nH_{2n+1}$; $MPc-op-C_n$, $R = -CH_2OC_nH_{2n+1}$; $MPc-op-C_1OC_n$,

$R = -O(CH_2CH_2O)_nCH_3$; $MPc-op-(OE)_nC_1$

Şekil 2.24: 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktasüstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi

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

Uygun reaksiyon şartlarında 1,2,4,5-tetrasiyano benzenden oligomerik yan ürünler olmadan okta-siyanoftalosiyenin ($H_2Pc-op-CN$) hazırlanabilir (Şekil 2.25) [38]. $H_2Pc-op-CN$ 'nin tam hidrolizi suda çözünen $H_2Pc-op-CO_2H$ 'ı verir. Bu da basit bir ester-oluşturma reaksiyonunda kullanılabilir.

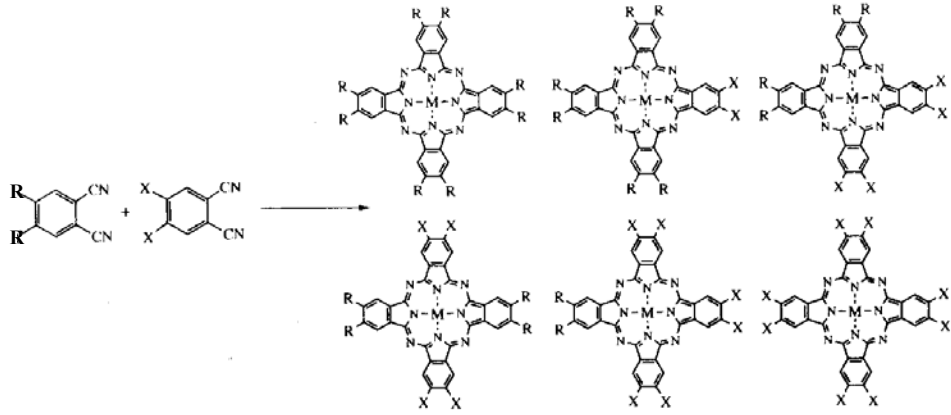


Şekil 2.25: $H_2Pc-op-CN$ ve Türevlerinin Sentezi

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

2.6.2.5 Asimetrik Ftalosiyanınlar

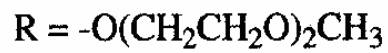
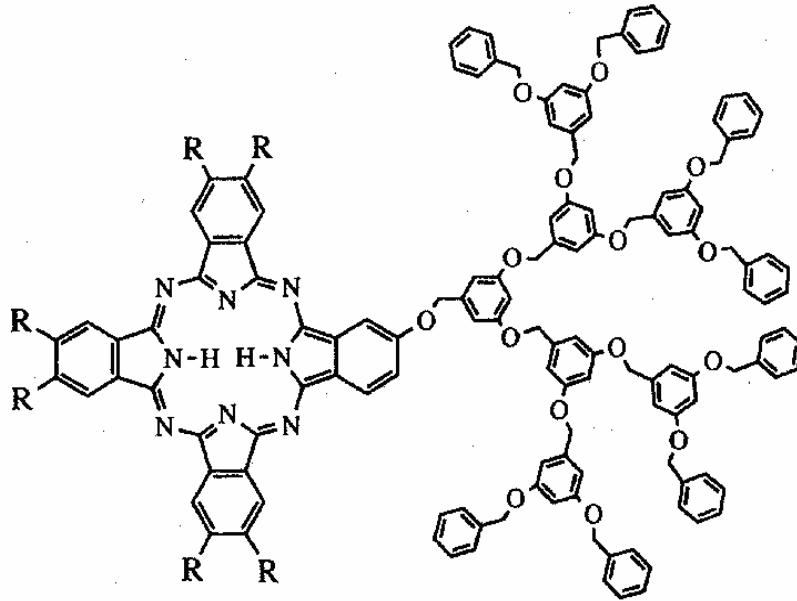
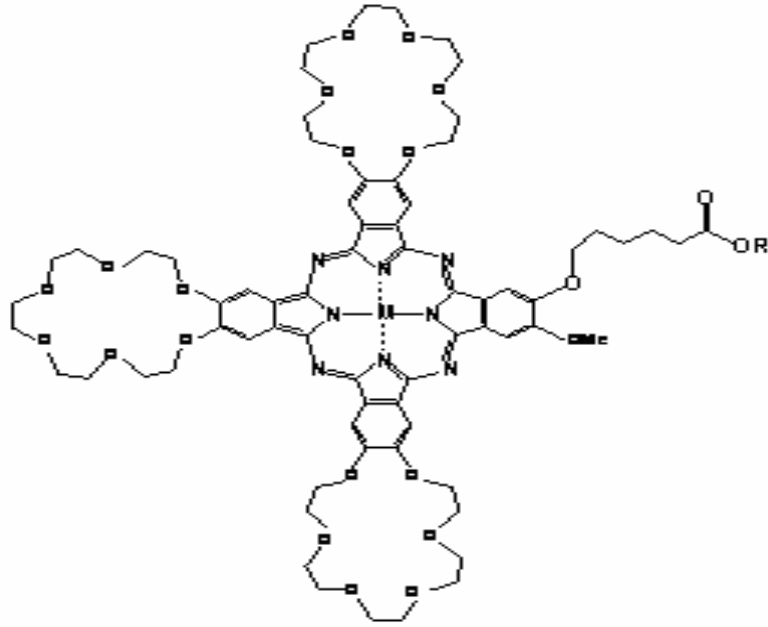
Düzensiz olarak süstitüe olmuş ftalosiyanınların, oligomer ve polimer sentezlerinde ve Langmuir-Blodgett(LB) film eldesinde uygulamaları vardır (Şekil 2.26). Pek çoğu sıvı kristal davranış gösterir. Asimetrik ftalosiyanın sentezinde kullanılan en yaygın yol ftalonitril veya diiminoizoidolin karışımının siklotetramerizasyonudur. Teorik olarak iki farklı ftalonitril'den altı farklı ftalosiyanın oluşur (Şekil 2.26). Başlangıç maddelerinin miktarları kontrol edilerek istenen asimetrik ftalosiyanın verimi artırılabilir. Bununla birlikte pratikte ftalonitril karışımının reaksiyonu önemli miktarlarda en az iki ftalosiyanın verir. İstenen ftalosiyanın bunların arasından kromatografik yöntemle ayrılır. Böylece, iki farklı tip süstitüent (X ve R, Şekil 2.26), içeren ftalosiyanınlar arasından farklı kromatografik özellik gösteren çözünür ftalosiyanınların seçilmesi gerekmektedir.



Şekil 2.26: Ftalonitril Karışımının Siklotetramerizasyonu ile Asimetrik Ftalosiyanınların Sentezi

Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyanınlar, periferik pozisyonlardaki substitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadırlar.

İlave olarak , düzensiz substitüe ftalosiyanınlar dört benzo biriminin birisinde farklı substitüent içerirler ve sub-BPc'nin halka genişlemesi reaksiyonu ile hazırlanabilir. Şekil 2.27 asimetrik ftalosiyanınlar için spesifik örnekleri göstermektedir.

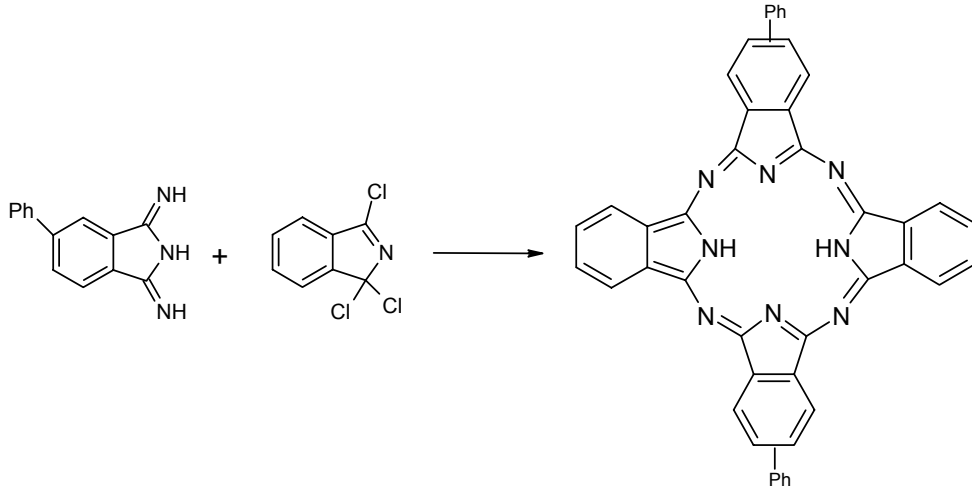


Şekil 2.27: Asimetrik Sıvı Kristal Ftalosiyeninler

Bir diğer asimetrik ftalosiyenin sentez yöntemi ise, herhangi bir iminoizoindolin ile 1,3,3-triklorizoindolinin kullanıldığı yarı simetrik ftalosiyenin sentezidir. Bunlar

karşılıklı benzo birimlerinde benzer grupları içeren asimetrik disüstitüe türevleri, trikloroizoindolin ile diiminoizoindolin türevlerinin siklotetramerizasyonundan hazırlanır [39].

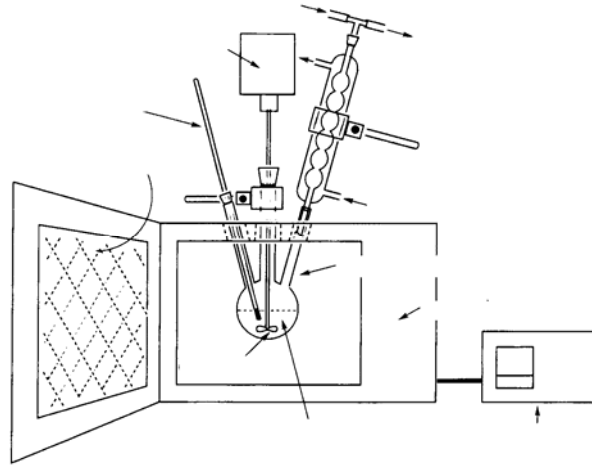
5-fenil-1,3-diiminoizoindolinin, trietilamin varlığında, 1,3,3-trikloroizoindolin ile oda sıcaklığında muamele edildiğinde yarı simetrik bir ftalosiyanin ele geçer (Şekil 2.28).



Şekil 2.28: Yarı Simetrik Ftalosiyanin Sentezi

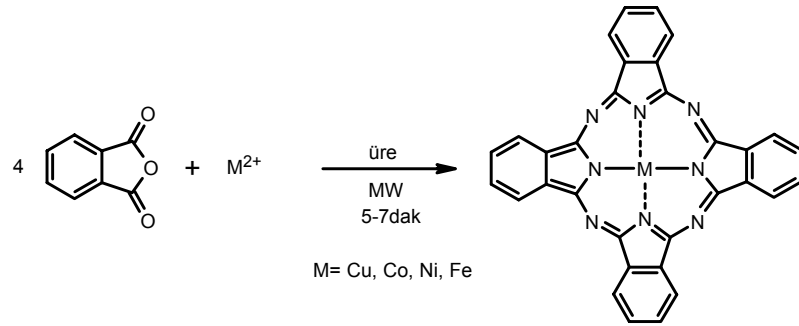
2.7 Ftalosiyaninlerin Yeni Sentez Yöntemleri

Ftalosiyanin bileşiklerinin bilinen klasik sentez yöntemlerinin yanısıra yeni sentez yöntemleri geliştirmek için yapılan çalışmalar giderek hız kazanmaktadır. Geliştirilen bu yeni yöntemlerle daha kolay, daha ekonomik, daha kısa sürede ve daha verimli reaksiyonlar geliştirmek amaçlanmaktadır. Bu yöntemlerin başında MW enerjisi kullanılarak yapılan reaksiyonlar gelmektedir. Mikrodalga enerjisi kullanılarak kimyasal reaksiyonlar daha kısa sürede ve verimli olmaktadır. Ayrıca bu reaksiyonlar genellikle solventsiz ortamda gerçekleştiğinden daha temiz şartlar altında oluşmakta ve oluşan ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir.



Şekil 2.29: Mikrodalga (MW) Reaksiyonunun Şematik Gösterimi

1998 yılında yapılan bir çalışmada, ftalik anhidrit ile metal tuzları üre varlığında çözücü kullanmadan kuru şartlarda mikrodalga enerjisi uygulayarak reaksiyona sokulmuştur. Bu yöntemle klasik yöntemlere nazaran çok daha kısa bir sürede ve yüksek verimle ftalosiyanın sentezi yapılmıştır. Bu çalışmada sübstitüe olmamış Cu, Co, Ni ve Fe ftalosiyanın türevlerinin sentezleri yapılmıştır [40].

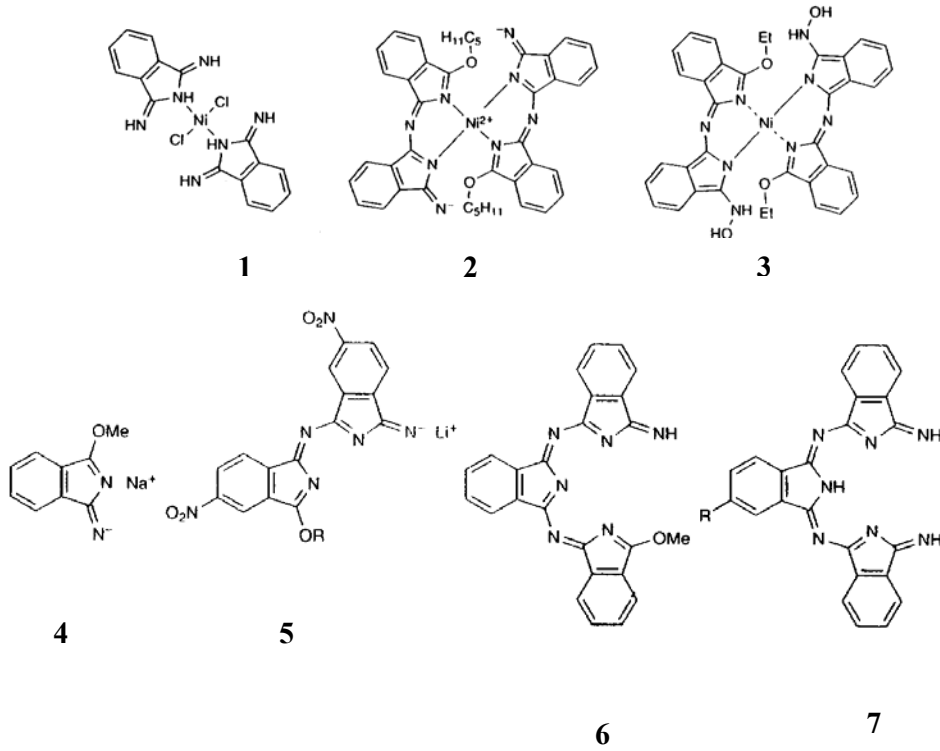


Şekil 2.30: Mikrodalga Enerjisi ile Ftalosiyanın Sentezi

2001 yılında J. Silver ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, diiminoisoindolen kinolin varlığında SiCl_4 ile mikrodalga enerjisi altında etkileştirilerek SiPcCl_2 bileşiği sentezlenmiştir. Klasik yöntemle %71 olan reaksiyon verimi bu reaksiyonda %91'dir. Ayrıca klasik yöntemde reaksiyon saatlerce kaynatılırken mikrodalga enerjisi yardımıyla reaksiyon 5 dakikada tamamlanmıştır [40].

2.8 Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizması

Ftalosiyaninlerin reaksiyon mekanizmasının detaylı analizini yapmak zordur. Çünkü kullanılan başlangıç maddeleri ve uygulanan reaksiyon şartları çok çeşitlidir ve genellikle reaksiyon yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Buna rağmen oluşum mekanizması için öneriler vardır ve ftalonitril gibi ftalik asitlerin üre ile eritilerek ftalik anhidrite dönüşmesiyle olan mekanizma kabul edilmiştir ama tam olarak anlaşılamamıştır. Örneğin pentan-1-ol'de nikel (II) klorür ve izoindolin reaksiyonunda gözlenen ara ürünler 1 ve 2'nin [42] veya karşılaştırmalı bir elektro kimyasal metotla gözlenen 3'ün oluşumu [43] genelleştirilemez (Şekil 2.31).



Şekil 2.31: Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizması

Özellikle metalsız ftalosiyaninlerde, reaksiyonda template etki gözlenmez ve izole edilmiş 4, 5, 6 ve varsayılan 7 numaralı ara ürünleri üzerinden gerçekleşmektedir [44].

Eğer aynı reaksiyon şartları uygulandıysa metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin oluşum mekanizmalarındaki fark tartışılabilir. Bazı olarak kendi alkoksit'ini içeren bir alkol çözeltisi içerisindeki ftalonitril türevinden başlayarak ftalosiyenin oluşumu reaksiyonu çalışılmış [45-46]. Son zamanlarda önerilen husus ise ftalosiyeninleri oluşturacak ilk ara ürünün (5 numaralı bileşik gibi bir dimerik tür) oluşumu sırasında metal atomu varlığında bile template etkinin olmamasıdır [47,48]. Daha sonra metal atomu dimerik tür için ve ftalonitril moleküllerine saldırmak için koordinasyon merkezi olarak hareket eder, bu da reaksiyonu destekleyen uzaysal bir yakınlık sağlar. Son zamanlara kadar büyük sübstitüentli simetrik olmayan ftalosiyeninlerden başlayan ftalosiyeninlerin oluşumunda farklı ürün karışımlarını açıklayabilmek için template etki kullanılıyordu. Bunlara örnek olarak 3,5-di-tert-ftalonitril [55], 3-[2-etilhekziloksi)-ftalonitril ve 3-(4-bütilbenziloksi)ftalonitril [48] verilebilir. Metalli ftalosiyeninler aşağı yukarı beklenen istatistiksel ürün karışımını gösterirken, metal template etkisi olmayan bir reaksiyon çoğunlukla en az sterik engelli izomeri verir. D_{4h} simetrisindeki 1,8,15,22-(2-etilhekziloksi)ftalosiyenin izomeri buna örnektir. 3,5-di-tert-bütilftalonitrilin oktan-1-ol içerisinde lityum oktanolat ile reaksiyona sokulursa hiç ftalosiyenin oluşmaz. Sadece sterik engel değil elektronik etki de ftalonitrillerin siklokondenzasyonunda önemli bir etkidir.

2.9 Ftalosiyeninlerin Saflaştırılması İçin Uygulanan Yöntemler

Sübstitüe olmayan metalsiz ve metalli ftalosiyeninler yüksek sıcaklığa ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklı olduklarından süblimasyon metoduyla veya derişik sülfürik asit içinde çözüp takiben buzlu suda çöktürmekle saflaştırılabilirler. Sübstitüe olmayan ftalosiyeninlerin çözünme problemleri olması nedeniyle genel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile saflaştırılmaları da mümkün olamamaktadır.

Çözünürlüğü arttırılmış sübstitüe ftalosiyeninlere diğer organik bileşiklere uygulanan daha yaygın saflaştırma yöntemleri uygulanabilir. Genellikle saflaştırma için alümina veya silikajelin absorban olarak kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği uygulanabilir. Sübstitüe ftalosiyeninler için sübstitüe gruplar arasındaki olası dipol girişimlerden dolayı süblimasyon yöntemi uygun değildir. Ayrıca, bazı sübstitüe

ftalosiyaninler asite karşı dayanıksız olduklarından sülfürik asitle saflaştırma yöntemi tercih edilmemektedir.

Su ve organik çözücüler kullanılarak basit yıkama ve ekstraksiyon gibi işlemlerle de safsızlıklar uzaklaştırılabilir

2.10 Ftalosiyaninlerin Başlıca Kullanım Alanları

2.10.1 Fotodinamik Etki

Fotodinamik terapi, kanser tedavisi için bir seçenek sunmaktadır. Seçici olarak tümörün dokusunu yok eden, fotouyarıcı olarak adlandırılan bir ilacın ve lazer ışığının kombinasyonu kullanılır. İdeal bir fotouyarıcı tümör dokusunun etrafına yerleşir, normal dokuya toksik olmaz , ışıkla aktive edildiğinde hem tümöre hem de tümör içeren normal dokulara yoğun bir şekilde nüfuz eder ve cytotoxic ajan üretiminde fotokimyasal olarak etkindir. Ne ışık ne de fotouyarıcı tek başına bir cytotoxic tür oluşturmayacağı için, hem hastalıklı hem de normal doku birlikte aynı ışık dozuna maruz kalabilir.

Fotodinamik terapi uygulamaları, kanda ve çeşitli kan bileşiklerindeki gram negatif bakteri ve virüslerin (HIV gibi) çeşitli fotouyarıcılar kullanılarak inaktivasyonu ile genişletilmiştir.

Porfirin araştırmalarının ilk zamanlarında hemotoporfirinler fotouyarıcı olarak kullanılmıştır. Bu bileşikler 590-680 nm arasında maksimum absorbansa sahiptir. Dokulara nüfuz etme derinliğini geliştirmek için daha uzun dalga boylarında absorpsiyon yapan bileşikler araştırılmıştır.

Fotouyarıcılar elbette dokulara toksik olmamalıdır, 630 nm den daha uzun dalga boylarında absorpsiyon yapabilmeli, hasarlı dokulara karşı seçiciliği olmalı ve yüksek verimlilikle singlet oksijen oluşturmalıdır. Ftalosiyanin bileşikleri bu uygulamalar için ümit verici malzemelerdir. Kloroamonyum ftalosiyaninin sulfonik asit türevleri ve çinko ftalosiyanin detaylı bir şekilde incelenmektedir. Sülfonik asit türevi optimum değerler göstermektedir. Çinko ftalosiyanin için disülfonik asit en etkilidir. Bir çok durumda, bu malzemeler porfirinlerden daha seçici ve daha duyarlıdır.

Ftalosiyaninlerin fotodinamik kanser terapisinde ışığa duyarlı materyal özelliği göstermeleri çoğunlukla merkezdeki metal atomuna bağlıdır. Al ve Zn gibi diamagnetik metalleri içeren ftalosiyaninler fotobiyolojik olarak aktif iken, Fe, Co, Cu veya Ni gibi paramagnetik metalleri içerenler için aktivite gözlenmemiştir.

2.10.2 Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyaninler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksit (NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar [49].

2.10.3 Nonlineer Optik Cihazlar

Günümüzde nonlineer optik cihazların gelişiminde yarı iletken kuantum yapıları cihazlar baskın olmasına rağmen ftalosiyaninli cihazlar da yavaş yavaş artmaktadır. Ftalosiyanin bileşikler yüksek oranda konjüge makrohalkanın içindeki iki boyutlu dekolize π elektronlarından kaynaklanan yüksek nonlineerite gösterirler.

Nonlineer optiklerin gelişimi elektronik bilgisayarların teorik limitlerinin aşılmasına olanak sağlamıştır. Organik nonlineer optik malzemelerin inorganik malzemelerin verdiği yanıtta daha hızlı yanıt vermesi beklenmektedir. Çünkü organik malzemelerin optik nonlineeritesi π elektronlarından kaynaklanmaktadır. Bunlar elektrik alandaki değişikliklere nonlineeritesi kafes elektronlarına dayanan inorganik malzemelerden daha hızlı cevap vermektedirler.

2.10.4 Pigment ve Boyar Madde

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

sülfonik asit içerebilirler. Bunlar kağıt için direkt boya ve pamuk için reaktif boya olarak kullanılırlar. Ayrıca, tekstilde mürekkep püskürtmeli baskılarda kullanılırlar.

Yazıcı mürekkeplerinde renklendirme için asit boyaları kullanılmasına rağmen, ftalosiyanın pigmentler bu boyaların yerini almaktadır. Yakın bir zamanda Kodak tarafından piyasaya sürülen alüminyum ftalosiyanın mürekkep sisteminde cyan renklendirici olarak kullanılmaktadır.

2.10.5 Elektrofotografi

Elektrofotografi, ışığı ve elektriği bir kopya üretmek için kullanan önemli bir teknolojidir. Ftalosiyanınlar hem fotokondaktörde kopya oluşum prosesi, hem de substrat görünen kopya üretiminde görev yapan oldukça önemli kimyasal maddelerdir.

Amorf selenyum metali elektrofotografik baskı işlemlerinde fotoiletken olarak kullanılmaktaydı. Üretim zorluklarından ve yüksek toksikliğinden dolayı yerini organik fotoiletken malzemelere bıraktı. Bunu takip eden on yıl içinde titanil(oksotitanyum) ftalosiyanınlar pazarda en önemli yeri elde ettiler. Bunlar arasında y-formu en duyarlısı olarak belirtilmiştir. Bir süre önce galyum ftalosiyanın ve alüminyum μ -okso dimer gibi yeni fotoiletken ftalosiyanınlar piyasaya sunuldu.

Galyum ftalosiyanınin dimeri 820 nm'nin altında titanil ftalosiyanınin y-formundan biraz daha az duyarlıdır. Fakat 850 nm civarında oldukça iyi duyarlılığa sahiptir. Alüminyum ftalosiyanınin dimeri 600-650 nm arasında foto duyarlıdır ve kısa dalga boylarında oldukça avantajlıdır ve görüntülemenin çözünürlüğünü geliştirmektedir.

2.10.6 Optik Veri Depolama

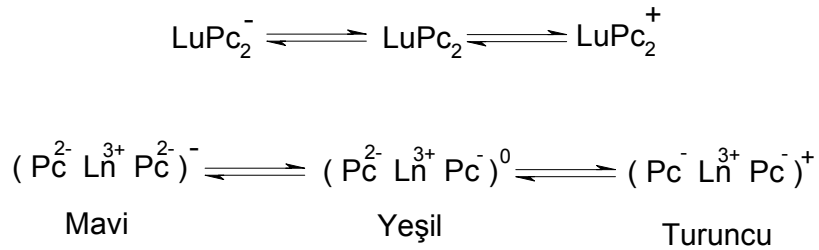
Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağırılmasıdır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde, hem de bantlarda depolanmaktadır. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanınlar, WORM üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilen ftalosiyanın malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde

ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir [50].

2.10.7 Elektrokromik Görüntüleme

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

Ftalosiyanın türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyanınlar nadir toprak metallerinin (lantanitler) bisftalosiyanın bileşikleridir. Bu komplekslerin direkt sentezleriyle genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 olan mavi bir ürün elde edilebilir. Bu nötral ürün LnPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgenme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]$ anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanın halkasındaki π -elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde gösterilebilir [50].



Şekil 2.32: Lutesyum ftalosiyaninde elektrokromik dönüşümler

2.10.8 Katalizör

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

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Pahalı platin metal elektrodları yerine metalli ftalosiyanın ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır [51].

Ftalosiyanın bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallere ftalosiyanın oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyanınlar heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox Yöntemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanın bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. FePc ve CoPc'nin hidrojen sülfür elimine etmesi ile ilgili yetenekleri, evde kullanılan deodorantların yapımı için yol gösterici olmuştur. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyanınlar özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir [51].

Kobalt ftalosiyanınli elektrodlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbon monokside daha sonra da karbonmonoksitin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, kalay ftalosiyanın ile kükürtdioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-*t*-SO₃H kullanılarak giderilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır [51].

2.10.9 Fotovoltaik Alet Yapımı

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

2.10.10 Moleküler Yarı İletken

Bir ftalosiyanın makrohalkasının, komşu atomların geniş π -sistemi içinde birbirleriyle etkileşim içinde oldukları ve böylelikle daha küçük boyutlu olabildikleri kümeler yapma eğilimi vardır. Normalde saf haldeki ftalosiyanınların temel olarak 2

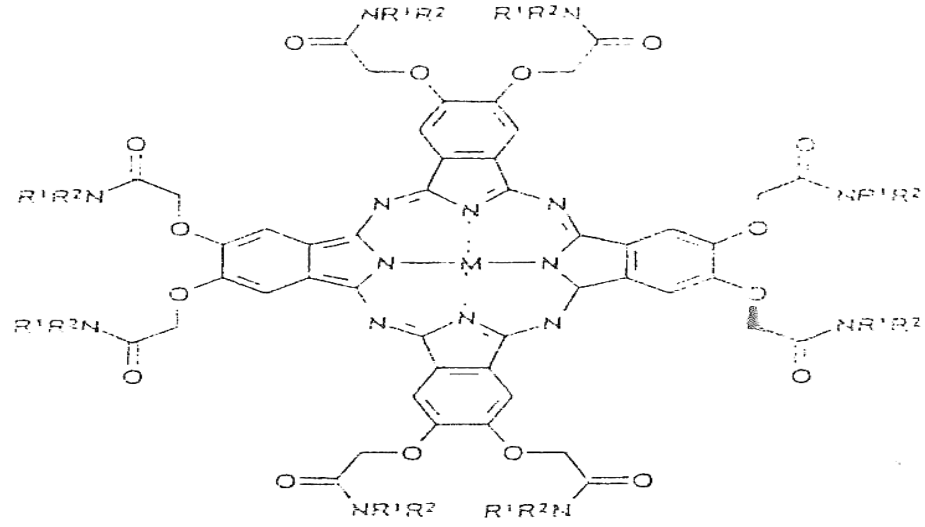
eV'luk band aralığı vardır yani yalıtkandırlar. İstenen π - π etkileşimi (iyi iletkenlik) için gerekli kümeleşmeye sahip olmaları, kimyasal veya elektrokimyasal yollarla iletkenlik veya valens bandına fazladan elektron veya boşluk ekleyerek yapılır.

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

2.10.11 Sıvı Kristal

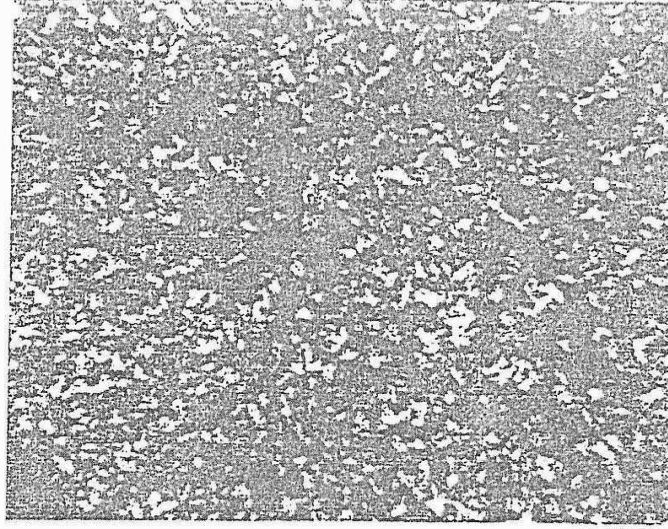
Ftalosiyanınlar çeşitli özellikleri sebebiyle değişik bilimsel ve teknolojik dalların ilgisini çekmektedirler. Bu bileşiklerin organik solventlerde çözünmeyen kristal veya polikristal bileşenlere sahip olması en önemli özelliklerinden birisidir. Ftalosiyanınların periferel pozisyonlarına alkil, alkoksi, oligo yan zincirleri hatta crown eterler bağlanarak, bu bileşiklere termotropik sıvı kristal özellik kazandırılabilir. Sıvı kristal ftalosiyanınlere olan ilginin nedeni bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarıdır (İletken zincirler diskotik mezofaz kolonlarından oluşturabilirler).

2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(oktilaminokarbonil)metoksilftalosiyanatobakır(II) (Şekil 2.33) gruplarına sahip olan ftalosiyanınların sıvı kristal özellikleri incelenmiş ve mikroskopik çalışmaları yapılmıştır. Polarize mikroskopta **1-3** nolu ftalosiyanınler benzer özellikler göstermişlerdir. Bu 3 maddede oda sıcaklığında yağimsı halde oldukları için polarize ışık altında herhangi bir karakteristik yapı göstermemişlerdir. Isıtma sırasında bu yağimsı maddelerin daha akışkan hale geçtikleri ve sonunda 100°C'nin altında isotropik sıvı fazın oluştuğu gözlenmiştir. Soğutma sırasında anisotropik faza keskin geçiş gözlenememiştir (Şekil 2.34). **4-7** nolu ftalosiyanınler, **1-3** nolu ftalosiyanınlerden tamamen farklı ısısal özellik göstermişlerdir. Oda sıcaklığında bu bileşikler toz halindedirler. Isıtma sırasında bu bileşikler bazı durumlarda gözlenmesi çok zor da olsa 200°C civarında yavaş anisotropik faz geçişi göstermişlerdir. Yüksek sıcaklıkdaki faz son derece viskozdur ve hiçbir karakteristik yapı gözlenmez.



- 1 $M = H_2, R^1 = R^2 = Octyl$
- 2 $M = Cu, R^1 = R^2 = Octyl$
- 3 $M = Ni, R^1 = R^2 = Octyl$
- 4 $M = Cu, R^1 = Octadecyl, R^2 = H$
- 5 $M = H_2, R^1 = Octyl, R^2 = H$
- 6 $M = Cu, R^1 = Octyl, R^2 = H$
- 7 $M = Ni, R^1 = Octyl, R^2 = H$

Şekil 2.33: 2,3,9,10,16,17,23,24-
Oktakis(oktilaminokarbonil)metoksilftalosiyanatobakır (II)



Şekil 2.34: Bakır Ftalosiyanine ait 70°C de polarize ışık altında gözlenen mezofaz

Tablo 1’de, 1-7 bileşiklerine ait DSC termogramlarından elde edilen geçiş sıcaklıkları gözlenmektedir. DSC sonuçları mikroskobik sonuçlarla kıyaslanacak olunursa , metallsiz ftalosiyanın (1) için 91°C’de tek bir maksimum gözlenmiştir. Bu da mikroskopla gözlenen isotropik sıvı geçişine tekabül etmektedir. Nikel kompleksi için 3 21°C ve 81°C’de maksimumlar gözlenmiştir. 81°C deki pik mikroskop ile saptanan sıcaklıkla uyum içindedir. Bakır (2) fatlosiyaninin 2 için 21 83°C ve 95°C’de maksimumlar gözlenmiştir. 95°C’deki pik isoropik sıvı geçişini göstermektedir. Bu bileşiğin 21°C ve 83°C’deki geçişi ve 3 nolu bileşiğin 21°C’deki geçişi mikroskopta gözlenmez. 4-7 bileşiklerinin DSC değerleri mikroskopta gözlenen sıcaklık geçişleriyle uyum içindedir. 4 nolu bileşiğin 223°C’deki ve 104°C’deki değerleri mikroskopta gözlenmez. Bakır kompleksi 6 oda sıcaklığı ve 250°C aralığında hiç DSC piki vermez (Tablo 1).

Tablo 1: DSC ile ölçülen transisyon sıcaklık değerleri

Bileşik	Transisyon sıcaklık değerleri	Transisyon Entalpisi
1	91	0.3
2	21	1.0
	83	0.14
	95	1.1
3	21	0.2
	81	0.6
4	191	18.4
	223	1.3
6	212	0.3

3 ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen dalı koordinasyon kimyasıdır. Ftalosiyanimler ve türevlerinin kullanım alanları, gelişen teknolojiye paralel olarak her geçen gün artmaktadır. Uygulama alanlarından dolayı büyük ilgi görmektedir. Ftalosiyanimlerin endüstriyel amaçlı kullanılabilirliği, gösterdikleri üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Özellikle sıvı kristal, katalizör, kimyasal sensör, non-lineer optik özellikleri ve fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde kullanmaya uygunlukları nedeniyle son yıllarda oldukça fazla çalışılmaktadır.

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

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (**1**) [52] bileğinden yola çıkılarak tiyonil klorür içerisinde, piridin eklenip çözülerek oluşan reaksiyon karışımı saflaştırılmadan, dioktilamin ile trietilamin varlığında, diklorometan içerisindeki reaksiyonu sonucunda amid grupları içeren ftalonitril (**2**) elde edilmiştir. **2** bileğinin 2-dimetilaminetanol içerisinde çeşitli metal tuzlarıyla muamelesi sonucu literatürde olmayan yeni ftalosiyanimler sentezlenmiştir.

Elde edilen bu yeni bileşikler IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR (APT), UV-Vis, Mass spektral teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

4 KULLANILAN MADDELER VE ALETLER

4.1 Kullanılan Maddeler

Sülfat asidi, dumanlı nitrat asidi, ftalimid, etil alkol, amonyak çözeltisi, THF, DMF, tiyonil klorür, kalsiyum klorür, potasyum karbonat, HCl, pridin, diklorometan, trietilamin, dioktilamin, aseton, çinkoasetat, metanol, hekzan, kobaltklorür, 2-dimetilaminoetanol, bakırklorür ve kloroform.

4.2 Kullanılan Aletler

IR: Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer (ATR sampling accessory)

UV: ATI-UNICAM UV-2

¹H-NMR: Bruker AC-FT-NMR 200 Mhz

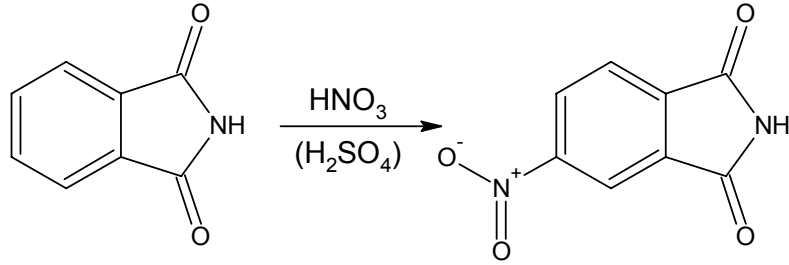
MASS: Varan-711

¹³C-NMR: INOVA-500

5 DENEYSEL KISIM

5.1 5-Nitro-1*H*-izoindol-1,3(2*H*)-dion bileşiğinin-sentezi

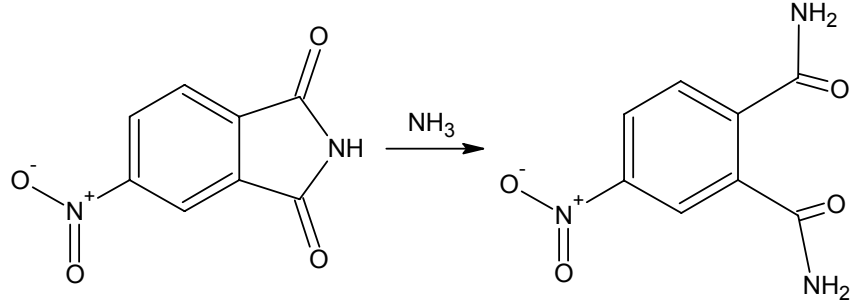
200 mL sülfat asidi ve 50 mL dumanlı nitrat asidi karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (0.272 mol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15°C yi geçmeyecek şekilde 1-1.5 saat içinde katılır ve karıştırılır. 30 dakika buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35°C ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat süresince de bu sıcaklıkta karıştırılıp karışım 0°C ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkli 4-nitroftalimid (5-nitro-1*H*-izoindol-1,3(2*H*)-dion) çöker, süzülür, çözelti asitliği gidip nötralleşene kadar saf suyla yıkanır ve yaklaşık 900 mL etanolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etanolle yıkanır ve vakum etüvünde 80-90°C de kurutulur. C₈H₄N₂O₄ Verim: 26.19 g (%50), E.N. 194°C.



Şekil 5.1: 5-Nitro-1*H*-izoindol-1,3(2*H*)-dion sentezi

5.2 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid bileşiğinin sentezi

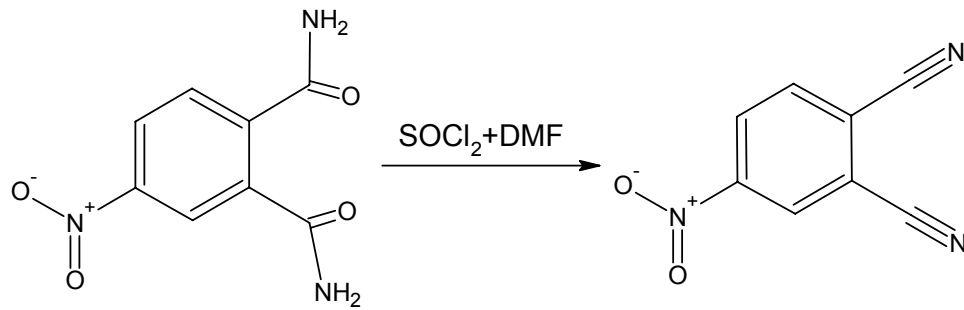
26.19 g 4-nitroftalimid 147 mL %32'lik amonyak çözeltisi içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımı buzdolabında çökmeye bırakılır. Çökelti önce saf su ile nötralleşene kadar, sonra THF ile iyice yıkanır. Beyaz 4-nitrobenzen-1,2-dikarboksamid vakum etüvünde 110-120°C de kurutulur. C₈H₇N₃O₄ Verim: 28.51 g (%53), E.N. 197°C.



Şekil 5.2: 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid sentezi

5.3 4-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril bileşiğinin sentezi

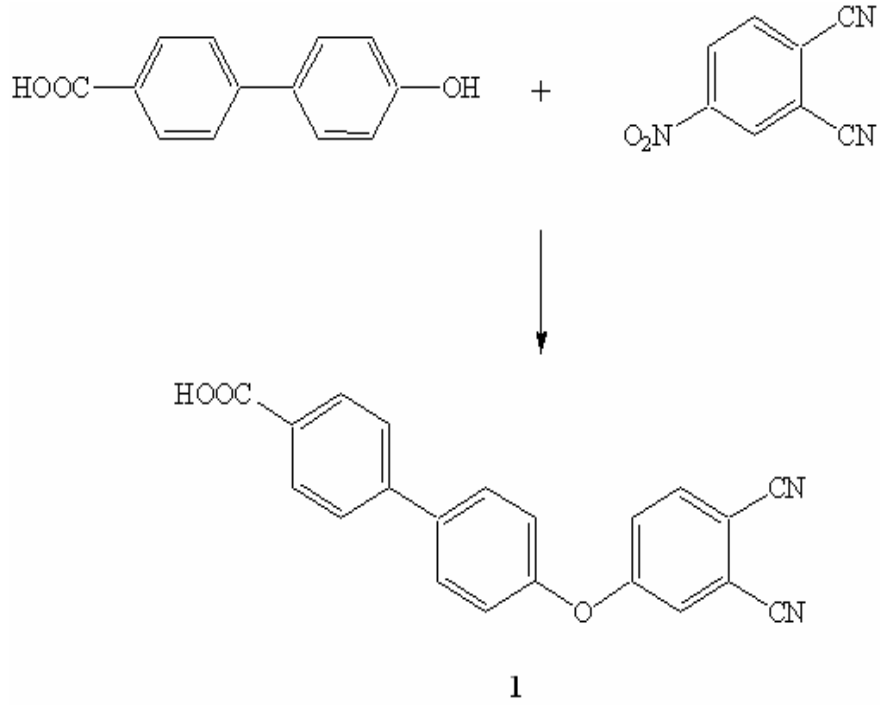
107 mL DMF üç boyunlu bir balonda azot gazı verilerek buz banyosunda 0°C ye soğutulur ve 12 mL tiyonil klorür iç sıcaklık 5°C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir ve azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür borusu takılır. Bu sırada renk sararır. Daha sonra 15.23 g (0.073 mol) 4-nitroftalamid porsiyonlar halinde 0-5°C arasında bu karışıma ilave edilir. Buz banyosundaki karıştırmaya 1 saat kadar devam edilir. Karışım 2 saat de oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 800 mL buzlu suya dökülür. Çökmenin tamamlanması için karışım buzdolabına konur. Çöken beyaz 4-nitrobenzen-1,2-dikarbonitril filtreden süzülür, önce suyla, sonra %5'lik sodyum bikarbonat çözeltisiyle, son olarak yine suyla yıkanır ve 110-120°C deki vakum etüvünde kurutulur. $C_8H_3N_3O_2$ Verim: 9.96 g (%79), E.N. 140°C.



Şekil 5.3: 4-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril sentezi

5.4 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (1) [52]

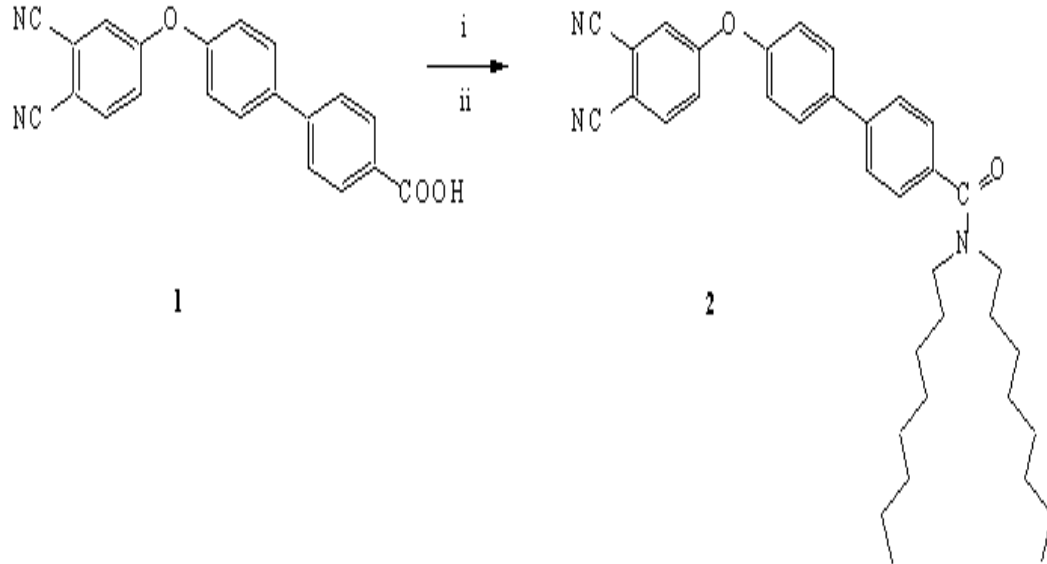
0.5 g (2.89 mmol) 4-nitroftalonitril ve 1.24 g (5.78 mmol) 4-hidroksi-4-bifenilkarboksilikasit 10 ml kuru DMF çözülür. 1.59 g (11.56 mmol) susuz K_2CO_3 2 saat süresince porsiyonlar halinde ilave edilir. Reaksiyon oda sıcaklığında N_2 atmosferinde 48 saat karıştırıldıktan sonra 100 ml buzlu suya dökülür. pH=1 oluncaya kadar ortama HCl eklenir. Oluşan çökelti süzildükten sonra su ile yıkanarak nötralleştirilir. Bej renkli ürün metanol su karışımından kristallendirilir. $C_{21}H_{12}N_2O_3$ Verim: 0.54 g (%55), E.N > 200°C



Şekil 5.4: 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril sentezi

5.5 4-(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (2)

0.5 g (1.47 mmol) 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril, 25 ml tiyonil klorür içerisinde, 2-3 damla piridin eklenerek çözülür. Reaksiyon karışımı 24 saat, N₂ atmosferi altında karıştırılır. Açık sarı renkli bir ürün oluşur. Reaksiyon karışımının çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra geride kalan katı madde 15 ml diklorometan içerisinde çözülür. 1.1 ml (3.67 mmol) dioktilamin ve 0.61 ml (4.41 mmol) trietilaminin 15 ml diklorometan içerisindeki çözeltisi reaksiyon ortamına eklenir ve 60°C de, N₂ atm altında, 48 saat reaksiyon devam ettirilir. Bu sürenin sonunda karışım 100 ml buzlu suya dökülür, oluşan çökelti süzülür ve suyla yıkanır. Açık sarı renkli ürün Etil asetat:Hekzan (5:1) kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır. C₃₇H₄₅N₃O₂ Verim : 0.45 g (%65), E.N: 59°C

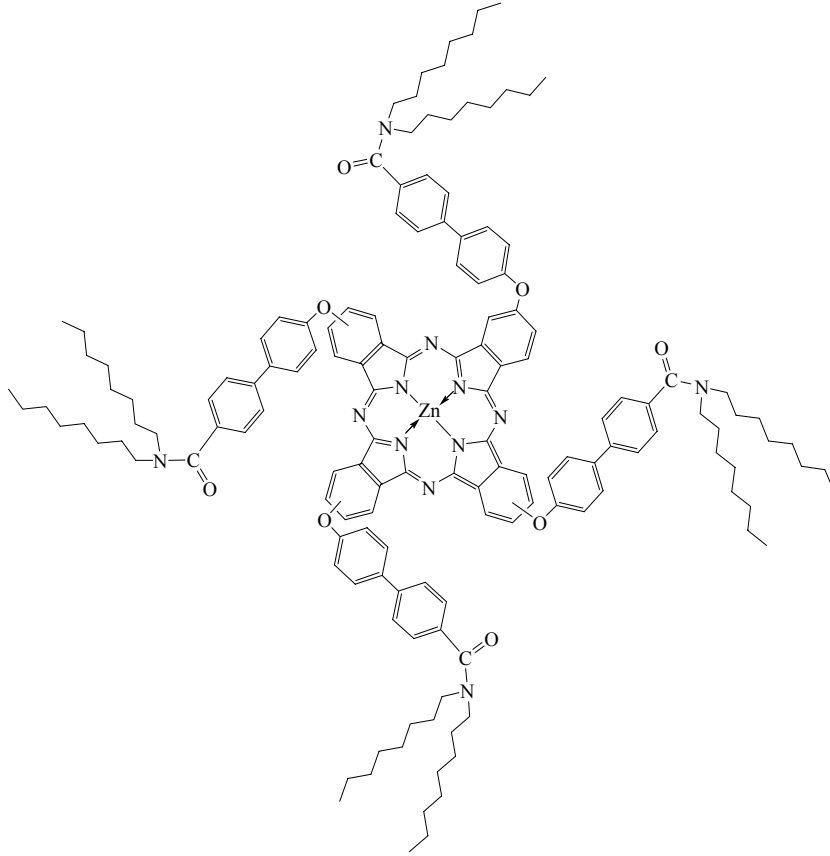


Şekil 5.5: 4-(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (2) sentezi

i: SOCl₂, piridin, ii: trimetilamin, diklorometan, dioktilamin

**5.6 2,9,16,23-tetrakis(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)-
ftalosiyanoçinko (II) (3)**

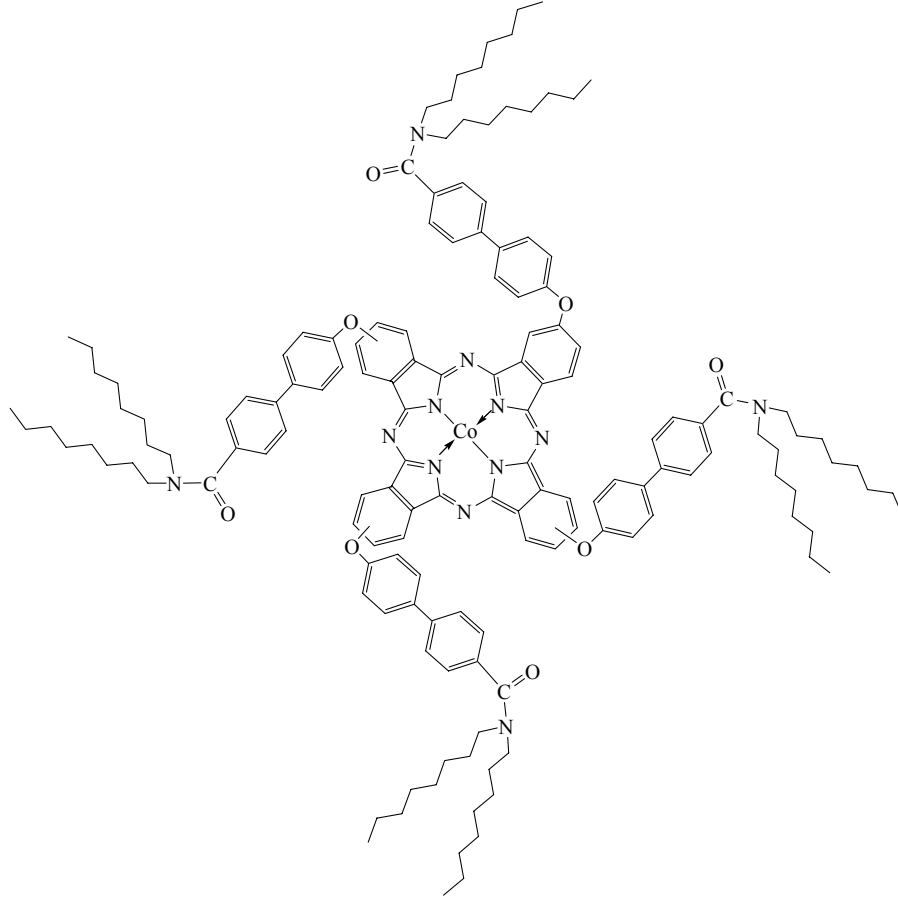
0.250 g (0.44 mmol) 4-(4'- dioktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (**2**) ve 0.02 g (0.11 mmol) çinko asetat, 1.6 ml 2-dimetilaminoetanol içerisinde 145°C de 24 saat N₂ atm altında karıştırılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol ilave edilerek ürün çöktürülür. Oluşan çökelti süzildükten sonra metanol ve aseton ile yıkanır. Mavimsi-yeşil ürün CHCl₃:MeOH (1:1) karışımı ile kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır. C₁₄₈H₁₈₀N₁₂O₈Zn Verim : 0.10 g (%39), E.N> 200°C.



Şekil 5.6: Çinko (II) ftalosiyanın (3)

**5.7 2,9,16,23-tetrakis(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)-
ftalosiyanatokobalt (II) (4)**

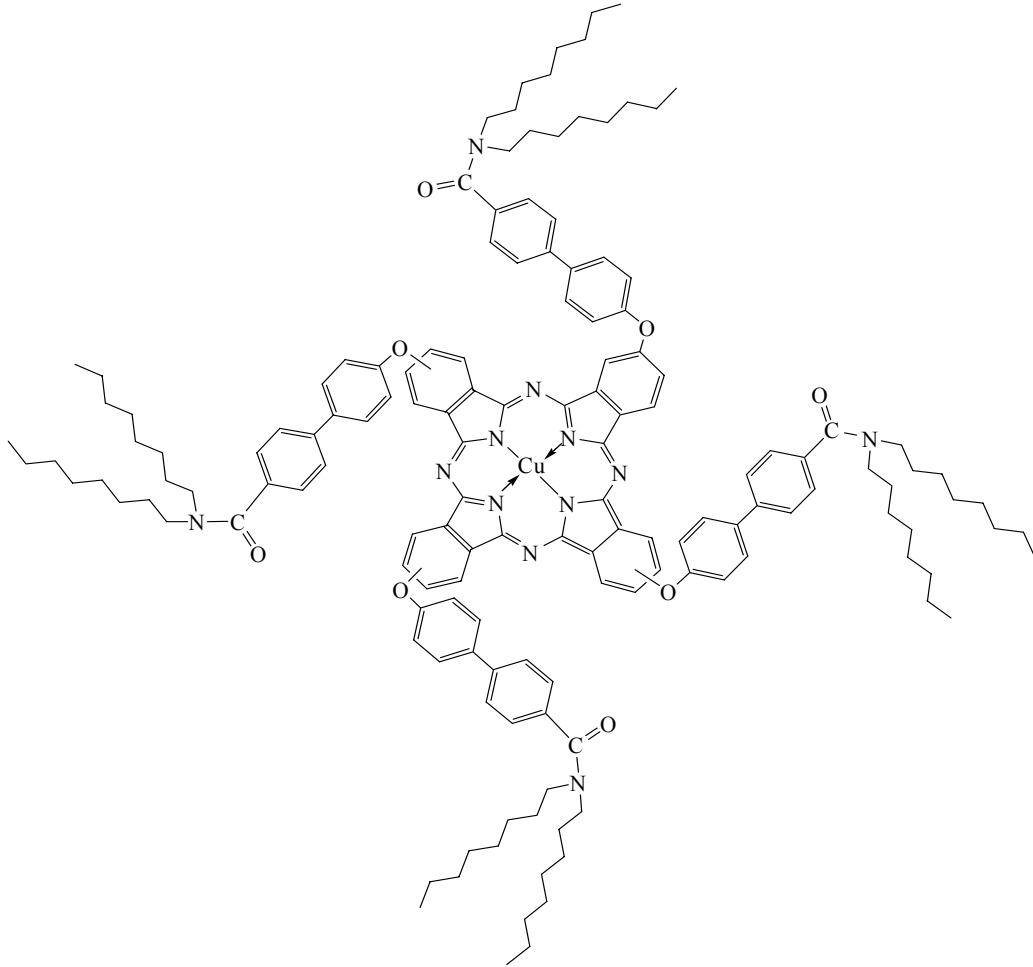
0.200 g (0.36 mmol) 4-(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (**2**), 0.01 g (0.09 mmol) CoCl₂ ve 2-dimetilaminetanol 145°C de 24 saat N₂ atm altında karıştırılır. Karışıma 10 ml metanol eklenerek katı halde çökmesi sağlanır. Süzülen katı metanol ile yıkanarak vakumda kurutulur. Mavi renkli ürün Hekzan:THF (2:1) karışımı ile kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır. C₁₄₈H₁₈₀N₁₂O₈Co Verim : 0.072 g (%35), E N>200°C



Şekil 5.7: Kobalt (II) ftalosiyanin (4)

**5.8 2,9,16,23-tetrakis(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)-
ftalosiyanatobakir (II) (5)**

0.300 g (0.53 mmol) 4-(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (**2**), 2 ml dimetilaminoetanol, 0.02 g (0.13 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot \text{N}_2$ atm altında, 145°C de, 24 saat karıştırılır. Karışıma 10 ml metanol eklenerek çöktürülür ve ardından etanol ile yıkanır. Mavi renkli ürün MeOH:Diklorometan (3:1) ile kolon kromatografi yöntemiyle saflaştırılır. $\text{C}_{148}\text{H}_{180}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Cu}$ Verim: 0.1g (%32), E.N> 200°C



Şekil 5.8: Bakır (II) ftalosiyanın (**5**)

6 SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmada periferik konumlarında 4 amid grubu bulunduran yeni tip çözünür metalleri ftalosiyaniinlerin sentezi amaçlanmıştır. Bu nedenle ilk olarak 4-nitroftalonitrilden yola çıkılarak 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (**1**) [52] bileşiğı hazırlanmış, bu bileşiktende hedeflenen 4-(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (**2**) sentezlenmiştir. Hazırlanan ftalonitril türevinin uygun metal tuzlarıyla siklotetramerizasyonundan hedeflenen ftalosiyaniinlere geçilmiştir.

4-(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (**2**), 4-nitroftalonitrilden birkaç basamaklı reaksiyon ile elde edilir. İlk olarak 4-nitroftalonitrilin 4'-hidroksi-4-bifenilkarboksilik asit ile DMF içerisinde K_2CO_3 varlığında 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril elde edilmiştir [52]. 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (**1**) tiyonil klorür ile birkaç damla piridin varlığında karıştırılıp, ardından klor gruplarının diklorometan içerisinde 60°C de dioktilamin ile yer değıştirmesiyle ftalonitril türevi (**2**) oluşmuştur. Ftalonitril türevinin metalftalosiyaniine dönüşmesi (**3-5**) susuz metal tuzlarının ($Zn(COOCH_3)_2$, $CoCl_2$ ve $CuCl_2$) 2-dimetilaminoetanol içerisinde azot atmosferi altında reaksiyonu sonucu oluşmuştur. Elde edilen bütün ftalosiyaniinler (**3-5**) kloroform, diklorometan, THF'de çözünmektedirler. Sentezlenen bileşiklerin yapısı IR, UV-Vis, Mass, 1H -NMR, ^{13}C -NMR (APT) spektral teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

6.1 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (**1**) [52]

Çalışmanın ilk kısmında 4'-hidroksi-4-bifenilkarboksilik asit ve 4-nitroftalonitrilin DMF içinde, azot atmosferinde yaklaşık 30°C'de, baz olarak susuz potasyum karbonat varlığında nükleofilik süstitüsyon sonucunda bifenilkarboksilik asit grubuna sahip 1,2-disiyano türevi (**1**) elde edilmiştir. 48 saat süre sonunda reaksiyon karışımı buzlu suya dökülmüş HCl ilavesi ile asitlendirilmiştir. Oluşan çökelti süzüldükten sonra nötralleşinceye kadar suyla yıkanmış ve kurutulmuştur. Yaklaşık % 55 verimle elde edilen, erime noktası 200°C'nin üzerinde olan bu dinitril türevinin

(1) IR spektrumunda 2238 cm^{-1} 'de $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarına ait gerilme titreşimleri, 3055 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilim bandları, $\text{C}=\text{O}$ grubuna ait gerilme titreşime 1681 cm^{-1} 'de ve C-O-C gruplarına ait pikler 1240 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1 bileşiğinin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde karboksilik asit grubuna ait proton δ 13,03 ppm'de tek pik olarak gözlenirken, aromatik gruplara ait protonlarda sırasıyla δ 8,14, 8,05, 7,85, 7,49, 7,46, ve 7,34 ppm'de ikili pikler olarak gözlenmişlerdir. 1 nolu bileşiğin DMSO içerisinde alınan ^{13}C -NMR (APT) spektrumunda $\text{C}=\text{O}$ grubuna ait δ 167.58 ppm'de bir pik, $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarına ait δ 116.37 ve 115.85 ppm'de birer pik gözlenmiştir. Diğer aromatik karbon atomlarına ait pikler δ 161.24-108.93 ppm'de tespit edilmiştir. Bu ftalonitril bileşiğinin THF içerisinde alınan UV-vis spektrumunda 291 nm'de yapıya ait absorpsiyon piki görülmüştür.

6.2 4-(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (2)

4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (1) bileşiğinin, 2-3 damla piridin varlığında tiyonül klorür içerisindeki reaksiyonu N_2 atmosferi altında 24 saat karıştırılmıştır. Karışımın solventi uzaklaştırıldıktan sonra geride kalan kısım saflaştırılmadan bir sonraki kademeye geçilmiştir. Bu aşamada elde edilen katı madde diklorometan içerisinde çözüldükten sonra, dioktilamin ve trietilaminin diklorometan içerisindeki çözeltisi üzerine eklenmiştir. 48 saat sürenin ardından karışım buzlu suya dökülerek, çöktürülmüş, ardından suyla yıkanmıştır. Yaklaşık %65 verimle elde edilen ve erime noktası 59°C olan ftalonitril bileşiğinin (2) IR spekturumunda, 2232 cm^{-1} 'de $\text{C}\equiv\text{N}$, 1627 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{O}$, 1270 cm^{-1} 'de C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Bileşiğe ait aromatik ve alifatik gerilme titreşimleri ise sırasıyla 3038, 2925-2854 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 2 nolu bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda aromatik protonlara ait pikler δ 7.75-7.16 ppm aralığında, NCH_2 grubuna ait pik δ 3.23 ppm'de ve alifatik protonlara ait pikler δ 1.53-0.9 ppm aralığında gözlenmiştir. Bu bileşiğe ait ^{13}C -NMR (APT) spekturumunda, δ 171.43 ppm'de $\text{C}=\text{O}$, δ 115.54, 115.13 ppm'de nitril grubuna ait pikler bulunurken, δ 161.92-109.34 ppm aralığında aromatik yapıya ait karbonlar, δ 45.09-14.03 ppm aralığında da alifatik yapıya ait karbonlar yer almaktadır. Bu bileşiğin THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 290 nm'de bir absorpsiyon gözlenmiştir.

6.3 Çinko (II) ftalosiyanin (3)

Çinko ftalosiyanin (3), 2 bileşiğinin susuz çinko asetat ile 2-dimetilaminoetanol içerisinde azot atmosferinde 24 saat karıştırılmasıyla %39 verimle elde edilmiştir. Reaksiyon 135⁰C’de 24 saat devam ettirilmiştir, ardından karışımına önce metanol eklenerek ürünün çökmesi sağlanmış daha sonra süzülerek aseton ile yıkanmıştır. Hedeflenen ürün Metanol:Kloroform (1:1) karışımı ile kolon kromatografisi (silikajel) yöntemiyle saflaştırılmıştır. 3 bileşiğinin IR spektrumunda nitril gruplarının karakteristiği olan 2232 cm⁻¹ ‘deki keskin pikin gözlenmemesi ftalosiyanin oluşumunu için en önemli veridir. Ayrıca, 2922-2852 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme bantları, 1230 cm⁻¹ ‘de C-O-C gruplarına ait pikler, 1630 cm⁻¹ ‘de C=O ve 3040 cm⁻¹’de aromatik C-H gerilim bandlarını gözlenmiştir.

3 nolu bileşiğin CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumunda δ 7.94-7.47 ppm aralığında aromatik protonlara ait pikler multiplet, δ 4.22 ppm’de NCH₂ gruplarına ait protonlar triplet, δ 1.73-1.34 ppm aralığında CH₂ gruplarına ait protonlar multiplet ve δ 0.91 ppm’de CH₃ gruplarına ait protonlarda triplet olarak tespit edilmiştir.

Çinko ftalosiyanin bileşiğinin UV-vis spekturumu incelendiğinde ftalosiyanin yapıları için karektristik bölge olan B ve Q bantları gözlenmiştir. Bileşiğin THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 287, 352 nm’de B bandı, 609, 675 nm’de ise Q bandına ait absorbsiyon pikleri belirlenmiştir.

6.4 Kobalt (II) ftalosiyanin (4)

Kobalt ftalosiyanin (4), 2 bileşiğinin azot atmosferinde susuz kobalt klorür varlığında 2-dimetilaminoetanol içerisinde siklotetramerizasyonuyla %35 verimle elde edilmiştir. Reaksiyon 135 °C sıcaklıkta, yaklaşık 24 saat sürdürülmüştür. Elde edilen ürün. Hekzan:THF (2:1) yürütücüsü ile kolon kromatografisiyle (silikajel) saflaştırılmıştır. Benzer şekilde 4 bileşiğinin IR spektrumunda da 2232 cm⁻¹’deki nitril gruplarına ait keskin pikin gözlenmemesi ftalosiyanin oluşumunu desteklemektedir. Diğer gruplara ait pikler 3 nolu bileşik ile benzer yerlerde

gözlenmiştir. Bileşiğin THF içerisinde alınan UV-vis spektrumunda sırasıyla 283, 329, 601 ve 663 nm’de absorbsiyon pikleri gözlenmiştir.

Ftalosiyanin yapılarının aydınlatılmasında Mass spektroskopisi oldukça etkili bir yöntemdir. 4 nolu bileşiğin FAB-Mass spektrumunda 2314.04’de bileşiğe ait moleküler iyon piki gözlenmiştir.

6.5 Bakır (II) ftalosiyanin (5)

2 nolu bileşiğin, bakır klorür ile 2-dimetilaminoetanol içerisinde, azot atmosferi altında 24 saatlik reaksiyonundan bakır (II) ftalosiyanin (5) %32 verimle elde edilmiştir. Mavi renkli ürün, Metanol:Diklorometan (3:1) yürütücüsü ile kolon kromatografisi (silikajel) yöntemiyle saflaştırılmıştır. 5 bileşiğinin IR spektrumunu 3 ve 4 numaralı bileşiklerin IR spektrumları ile benzerlik göstermektedir. Bileşiğin THF içerisinde alınan UV-vis spektrumunda sırasıyla 280, 347, 609 ve 676 nm’de absorbsiyon pikleri gözlenmiştir. 5 nolu bileşiğin FAB-Mass spektrumunda 2318.60’da bileşiğe ait moleküler iyon piki gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Kalkan, A., Koca A., Z.A. Bayir**, 2004. *Polyhedron*, **23**, 3155-3156.
- [2] **Haoyun, A.N.**, 1994. Bis and Oligo(benzocrownether)s, *Chem. Rev.*, **94**, 939-991.
- [3] **K. Ohta, L. Jacquemin, C. Sirlin, L. Bosio, J. Simon**, 1988. *Nouv. J. Chim.*, **12**, 751-754.
- [4] **D. Masurel, C. Sirlin and J. Simon**, 1987. *Nouv. J. Chim.*, **11**, 455-456.
- [5] **D. Guillon, A. Skoulios, C. Piechocki, J. Simon, P. Weber**, 1987. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **100**, 275-276.
- [6] **C. Sirlin, L. Bosio, J. Simon, V. Ahsen, E. Yilmazer, Ö. Bekaroğlu**, 1987. *Chem. Phys. Letter*, **139**, 362-365.
- [7] **C.F. van Nostrum, S.J. Picken, A.J. Schouten, R.J.M. Nolte** 1995. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9957-9960.
- [8] **Casstevens, M.K., Samoc, M., Pfeleger, J. and Prasad, P.N.**, 1990. Dynamics of third-order nonlinear optical processes in Langmuir-Blodgett and evaporated films of phthalocyanines, *J. Chem. Phys.*, **92(3)**, 2019-2024.
- [9] **Simon, J., Bassoul, P. and Norvez, S.**, 1989. Molecular Materials. 3. Towards Optoelectronics Finalities, *New J. Chem.*, **13**, 13-15.
- [10] **Van der Pol, J.F., Neeleman, E., Zwikker, J.W., Nolte, R.J.M., Drenth, W., Aerts, J., Visser, R. and Picken, S.J.**, 1989. Homologous series of liquid-crystalline metal free and copper octa n-alkoxyphthalocyanines, *Liquid Crystals*, **1989(6)**; 577-592.
- [11] **Simon, J. and Sirlin, C.**, 1989. Mesomorphic molecular materials for electronics, opto-electronics, iono-electronics: Octaalkyl phthalocyanine derivatives, *Appl. Chem.*, **1989(61)**, 1625-1629.
- [12] **Engel, M.K., Bassoul, P., Bosio, L., Lehmann, H., Hanack, M. and Simon, J.**, 1993. Mesomorphic Molecular Materials. Influence of Chain Length on the Properties of Octa-alkyl substituted Phthalocyanines, *Liquid Crystals*, **1993(15)**, 709-711.
- [13] **Lehn, J.M., Rees, C.W.**, 1985. *Molecular Semiconductors*, **Springer, Berlin**.
- [14] **Gregory, P.**, 1991. *High Technology Applications of Organic Colorants*, **Plenum, New York**.

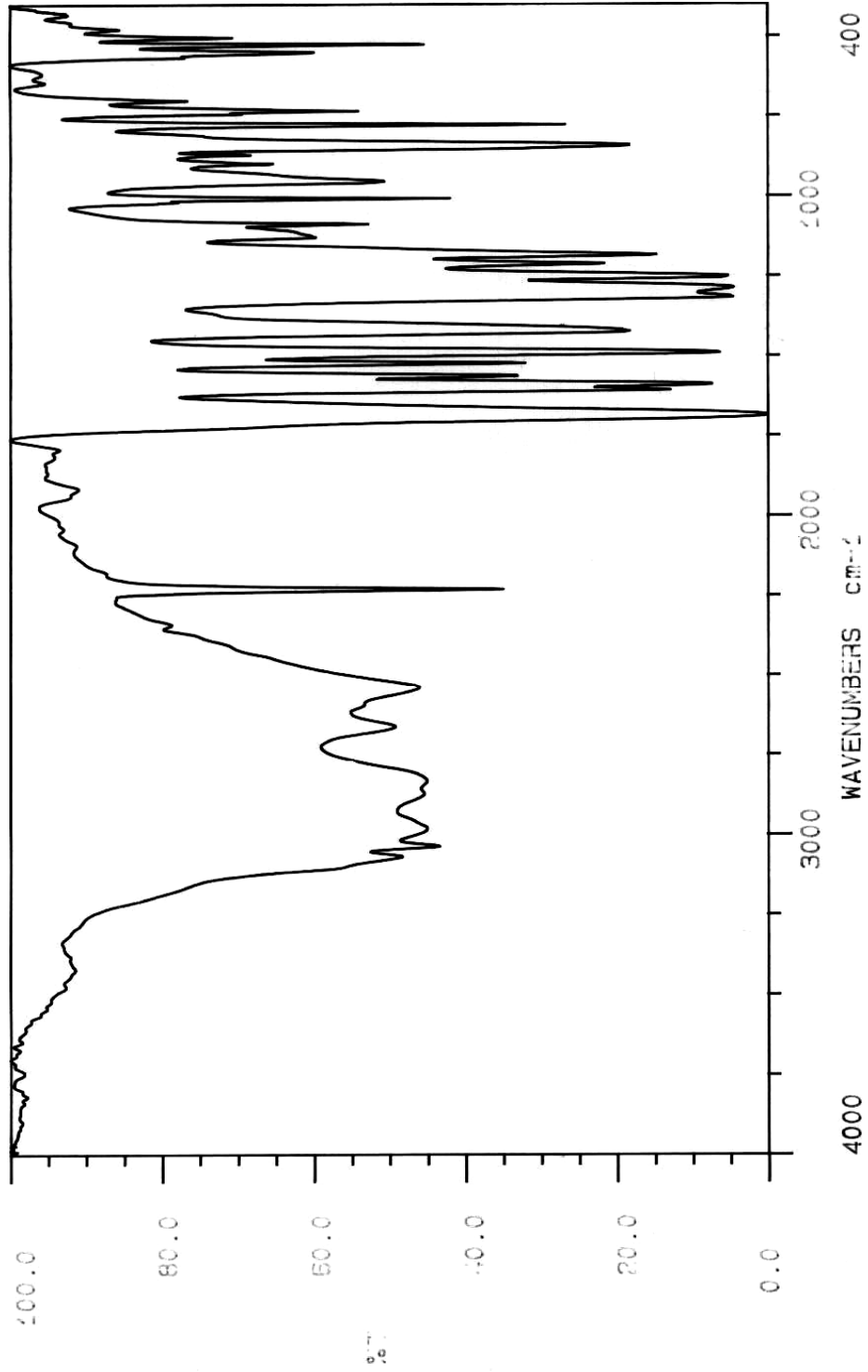
- [15] **Wöhrle, D., Shopova, M., Müller, S., Milev, A.D., Mantareva, V.N. and Krastev, K.K.,** 1993. Liposome-delivered Zn(II)-2,3-Naphthalocyanines as Potential sensitizers for PDT: Synthesis, Photochemical, Pharmacokinetic and Phototherapeutic Studies, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **21**, 155-165.
- [16] **Schlettwein, D., Kaneko, M., Yamada, A., Wöhrle, D. and Jaeger, N.I.** 1991. Light-Induced Dioxygen Reduction at Thin Film Electrodes of Various Porphyrins, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1745-1755.
- [17] **Wöhrle, D. and Meissner, D.** 1991. Organic Solar Cells, *Adv. Mater.*, **3**, 129-138.
- [18] **Law, K.-Y.** 1993. Organic Photoconductive Materials: Recent Trends and Developments, *Chem. Rev.*, **93**, 449-486.
- [19] **Battenberg, A., Breidt, V.F. and Vahrenkamp, H.** 1996. Synthesis and Test of organometallic materials as sensitive layers on quartz microbalance devices, *Sensors and Actuators B: Chem.*, **30(1)**, 29-34.
- [20] **Collins, R. A. and Mohamed, K. A.,** 1988. Gas sensitivity of some metal phthalocyanines, *J. Phys. D*, **21**, 154-161.
- [21] **Torre, G.D.L., Claessens, C.G. and Torres, T.,** 2000. Phthalocyanines: The need for selective synthetic approaches, *Eur. J. Org. Chem.* **2000(16)**, 2821-2830.
- [22] **Geyer, M., Plenzig, F., Rauschnabel, J., Hanack, M., del Rey, B., Sastre, A. and Torres, T.,** 1996. Subphthalocyanines: Preparation, Reactivity and Physical Properties, *Synthesis*, **1996(9)**, 1139-1152.
- [23] **Day, V.W., Marks, T.J. and Wachter, W.A.,** 1975. Large Metal Ion-Centered Template Reactions. A Uranyl Complex of Cyclopentakis(2-iminoisoindoline), *J. Am. Chem. Soc.*, **97(16)**, 4519-4527.
- [24] **Marks, T.J. and Stojakovic, D.R.,** 1977. Large Metal Ion-Centered Template Reactions. Chemical and Spectral Studies of the "Superphthalocyanine" Dicyclopentakis(1-iminoisoindolinato)uranium(VI) and Its Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **100(6)**, 1695-1705.
- [25] **De Diesbach, H. et Von der Weid, E.,** 1927. Quelques sels complexes des o-nitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helv. Chim. Acta*, **10(1)**, 886-888.
- [26] **Dandridge, A.G., Dunworth, S.W., Drescher, H.A.E. and Thomas, A.L. (ICI),** 1929. Scottish Dyes, *United Kingdom Patent*, No: GB322169.
- [27] **Templeton, DH., Fischer, M.S., Zalkin, A. and Calvin, M.,** 1971. Structure and chemistry of the porphyrins. The crystal and molecular structure of the monohydrated dipyridinated magnesium phthalocyanine complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **93(11)**, 2622-2628.

- [28] **Mooney, J.R., Choy, C.K., Knox, K. and Kenney, M.,** 1975. Determination of the SiPc-O-SiMe bond angle common to the shift reagent compounds $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{PcSiO})_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ($x = 1-5$) by an induced shift technique and determination of the structure of $\text{PcSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ by x-ray crystallography, *J. Am. Chem. Soc.*, **97(11)**, 3033-3038.
- [29] **Lever, A.B.P., Licoccia, S., Magnell, K., Minor, P.C. and Ramaswamy, B.S.,** 1982. Mapping of the energy levels of metallophthalocyanines via electronic spectroscopy, electrochemistry and photochemistry. In: *ACS Symp. Series*, **201**, 237-252.
- [30] **Hush, N.S. and Woolsey, I.S.,** 1971. The electronic absorption spectra of phthalocyanine monomers and dimers, *Mol. Phys.*, **21**, 465-467.
- [31] **Joyner, R.D. and Kenney, M.E.,** 1962. Phthalocyaninosilicon Compounds. *Inorg. Chem.*, **1**, 236-238.
- [32] **Krüger, C. and Kenney, M.E.,** 1962. Dialkoxyphtalocyaninosilicon Derivatives, *J. Org. Chem.*, **28**, 3379-3381.
- [33] **Hanack, M., Meng, D.Y., Beck, A., Sommerauer, M. and Subramanian, L.R.,** 1993. Separation of structural isomers of tetra-tert-butyl-phthalocyaninatonicel(II), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 58-60.
- [34] **Hanack, M., Metz, J. und Pawlowski, G.,** 1982. Lösliche trans-di-1-alkinyl- und polytrans-ethinyl(tetraalkylphthalocyaninato)metall-IVB-Derivate, *Chem. Ber.*, **115**, 2836-2840.
- [35] **Rodríguez Morgade, S. and Hanack, M.,** 1997. Synthesis, Separation and Characterization of the Structural Isomers of Octa-tert-butylphthalocyanines and Dienophilic Phthalocyanine Derivatives, *Chem.: Eur. J.*, **3**, 1042-1051.
- [36] **Yang, Y.C., Ward, J.R. and Seirders, R.P.,** 1985. Dimerization of Cobalt(II) Tetrasulfonated Phthalocyanine in Water and Aqueous Alcoholic Solutions, *Inorg. Chem.*, **24(12)**, 1765-1769.
- [37] **Koray, A.R., Ahsen, V. and Bekaroğlu, Ö.,** 1986. Preparation of novel, soluble phthalocyanine with crown ether moieties, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **127**, 932-933.
- [38] **Lehn, J.M., Rees, C.W.,** 1985. *Molecular Semiconductors*, Springer, Berlin.
- [39] **Davies, D.A., Schnick, C., Silver, J., Sosa-Sanchez, J.L. and Riby, P.G.,** 2001. A High Yield, Microwave Heated, Method For the Preparation of [(Phthalocyaninato)Bis(Chloro)Silicon(IV)], *J. Porph. Phthaloc.*, **5**, 376-380.
- [40] **Hurley, T.J., Robinson, M.A. and Trotz, S.I.,** 1967. Complexes derived from 1,3-diiminoisindoline-containing ligands. II. Stepwise formation of nickel phthalocyanine, *Inorg. Chem.*, **6(2)**, 389-392.

- [41] **Yang, C.H. and Chang, C.**, 1982. Complexes derived from phthalonitrile , the intermediates to nickel phthalocyanine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2539-2540.
- [42] **Leznoff, C.C., Greenberg, S., Khouw, B. and Lever, A.B.P.**, 1987. The Syntheses of Mono and Disubstituted Phthalocyanines Using a Dithioamide, *Can. J. Chem.*, **65**, 1705-1713.
- [43] **Rodríguez Morgade, S. and Hanack, M.**, 1997. Synthesis, Separation and Characterization of the Structural Isomers of Octa-tert-butylphthalocyanines and Dienophilic Phthalocyanine Derivatives, *Chem.: Eur. J.*, **3**, 1042-1051.
- [44] **Leznoff, C.C., Hu, M., McArthur, C.R., Qin, Y. and van Lier, J.E.**, 1994. The Syntheses of 2,9,16-23- and 1,8,15,22-Tetrahydroxyphthalocyanines, *Can. J. Chem.*, **72**, 1990-1998.
- [45] **Leznoff, C.C., Hu, M. and Nolan, K.J.M.**, 1996. The Synthesis of Phthalocyanines at Room Temperature, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1245-1246.
- [46] **Hanack, M., Renz, G., Strahle, J. and Sichmid, S.**, 1991. Synthesis and characterization of substituted (1,2-naphthalocyaninato)iron compounds and bisaxially coordinated isocyanide complexes, *J. Org. Chem.*, **56(11)**, 3501-3509.
- [47] **Oliver, S.W. and Smith, T.P.**, 1987. Oligomeric cyclization of dinitriles in the synthesis of phthalocyanines and related compounds, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1579-1582.
- [48] **Zhou, Z., Jasse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z. and Bekaroğlu, Ö.**, 1996. Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, *Appl. Organomet. Chem.*, **10**, 557-560.
- [49] **Moussavi, M., De Cian, A., Fischer, J. and Weiss, R.**, 1988. Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine, *Inorg. Chem.*, **27(7)**, 1287-1291.
- [50] **Thomas, A.L.**, 1990. , *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, Boca Raton, Florida.
- [51] **Dandridge, A.G., Dunworth, S.W., Drescher, H.A.E. and Thomas, A.L. (ICI)**, 1929. Scottish Dyes, *United Kingdom Patent*, No: GB322169.
- [52] **A. Kalkan, Z.A. Bayır**, 2006. Phtalocyanines with rigid carboxylic acid containing pendant arms, *Polyhedron*, **25**, 39-42.

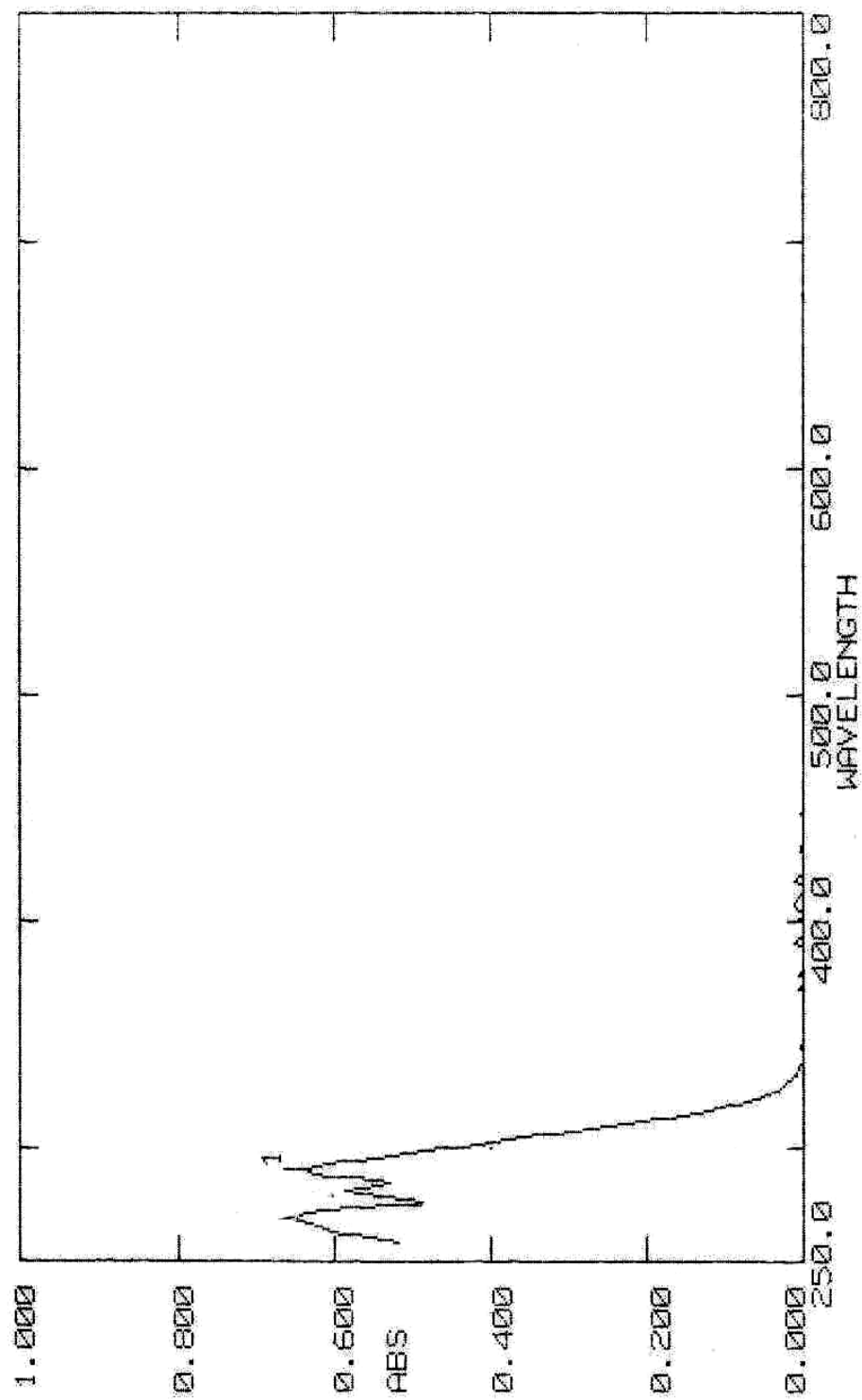
EKLER

A.1



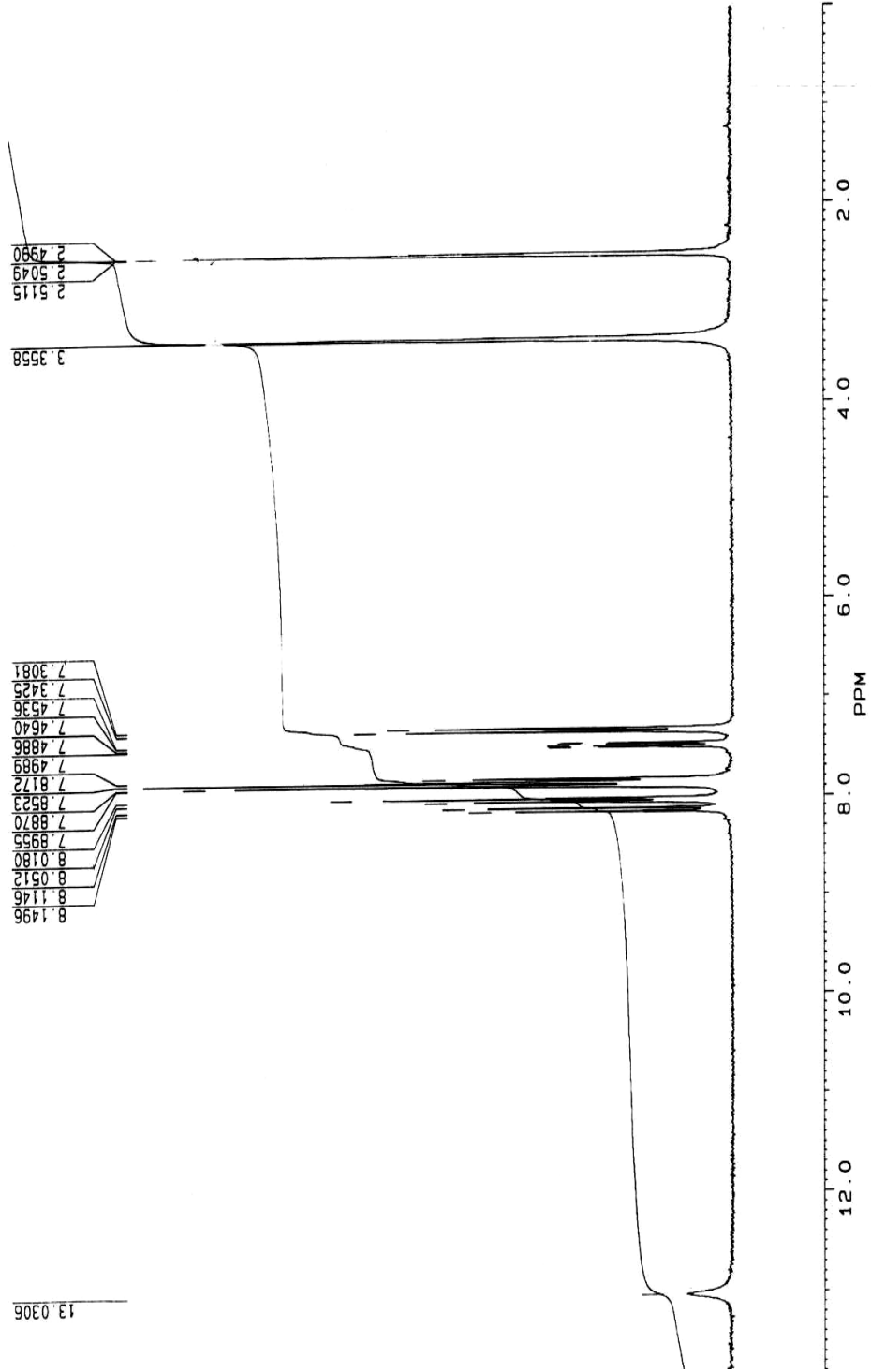
Şekil A.1 4-(4'-karboksibifeniloksi) ftalonitril (1) bileşiğine ait IR spektrumu

A.2



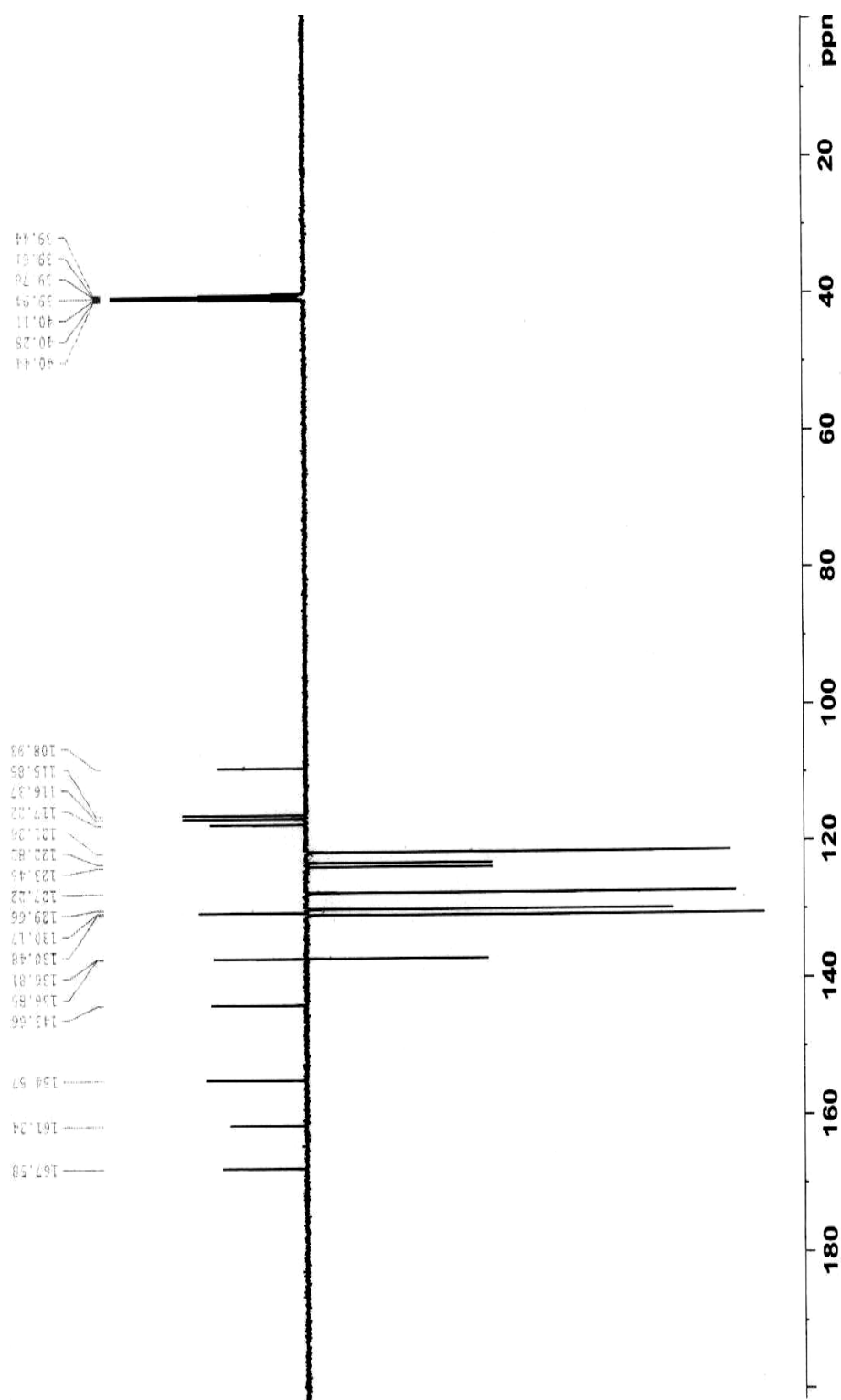
Sekil A.2 4-(4'-karboksibifeniloksi) ftalonitril (1) bileşiğine ait UV spektrumu

A.3

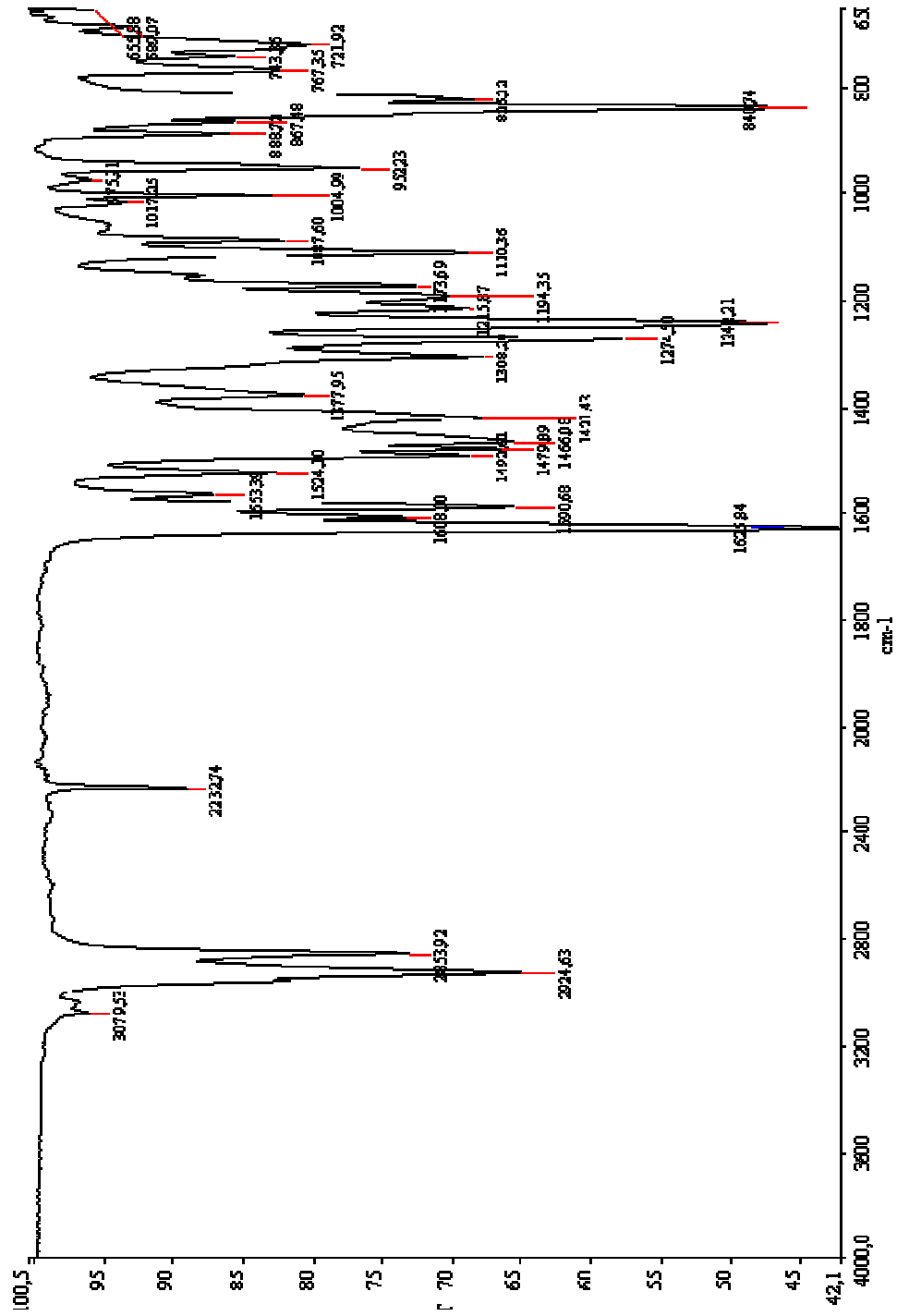


Şekil A.3 4-(4'-karboksibifeniloksi) ftalonitril (1) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu

A.4

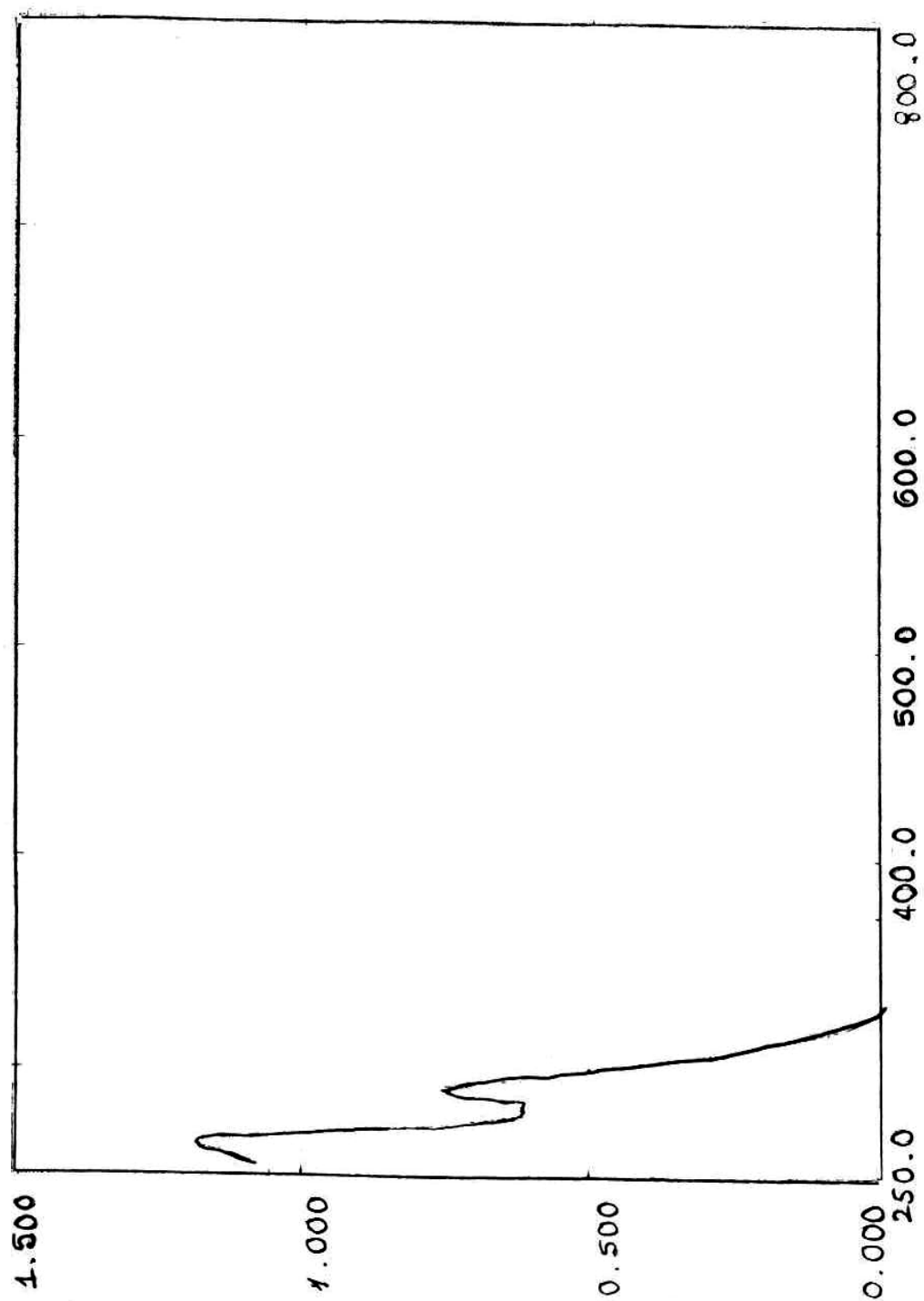


Sekil A.4 4-(4'-karboksibifeniloksi) ftalonitril (1) bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu



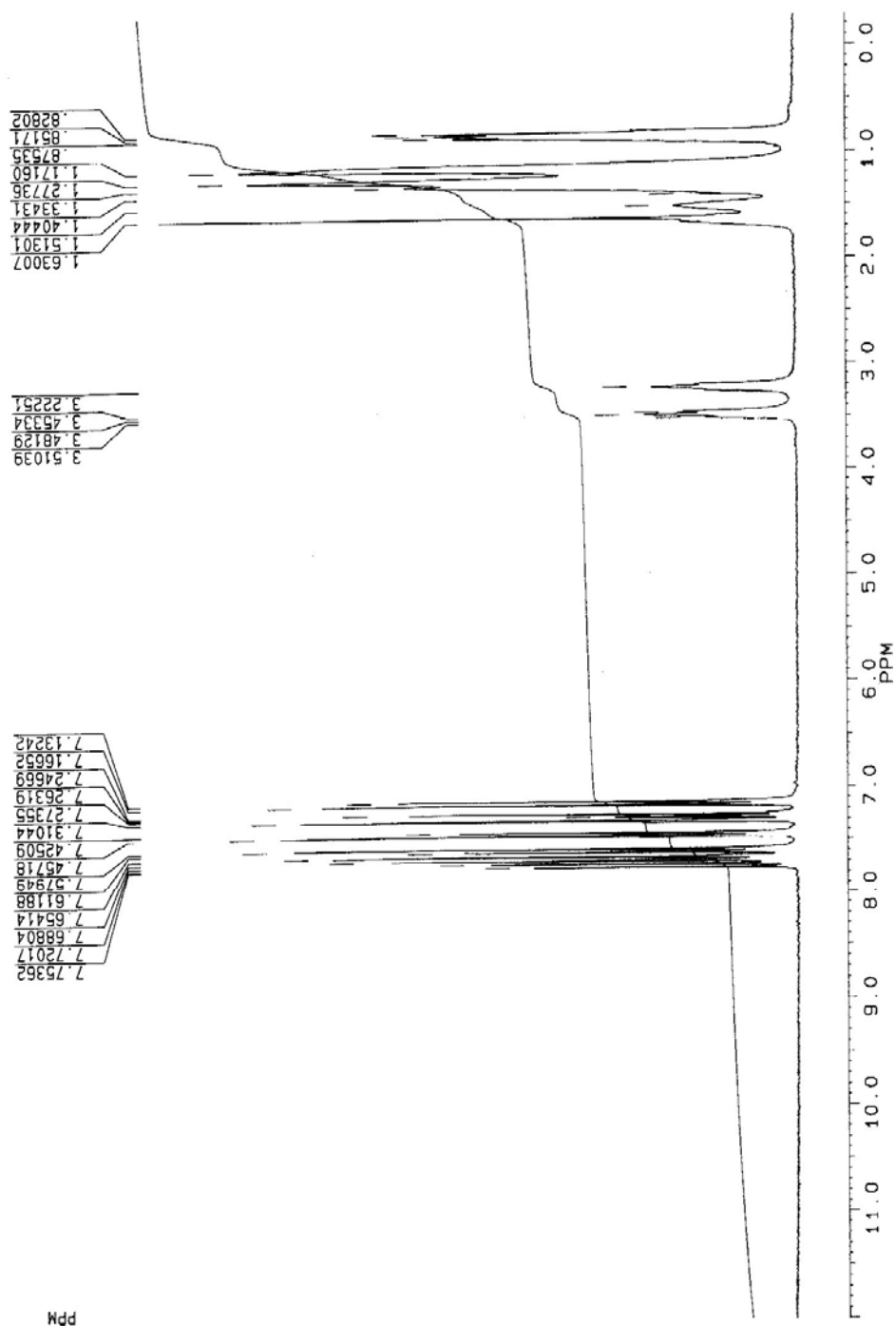
Şekil A.5 4-(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (2) bileşiğine ait IR spektrumu

A.6



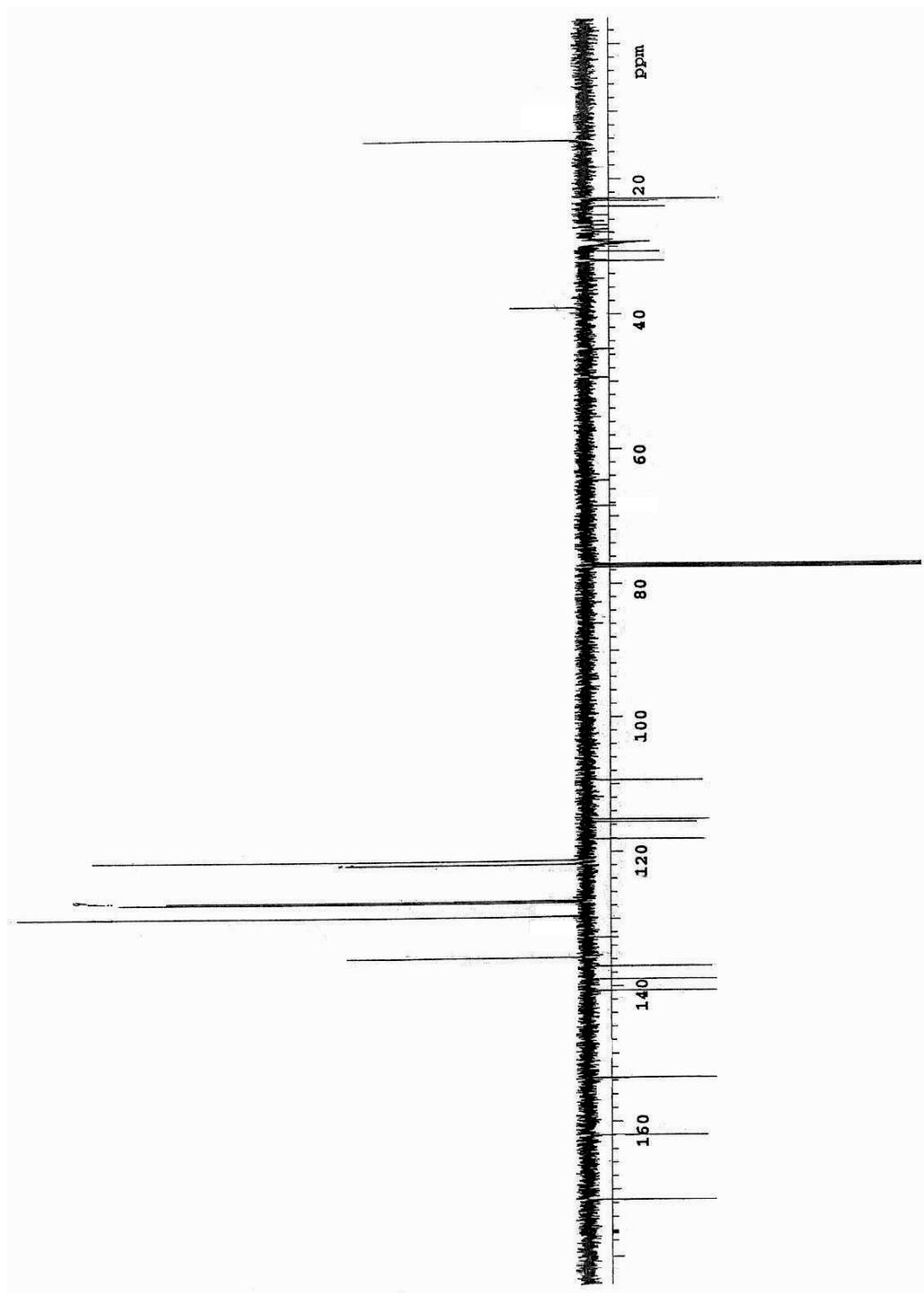
Sekil A.6 4-(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (2) bileşiğine ait UV spektrumu

A.7



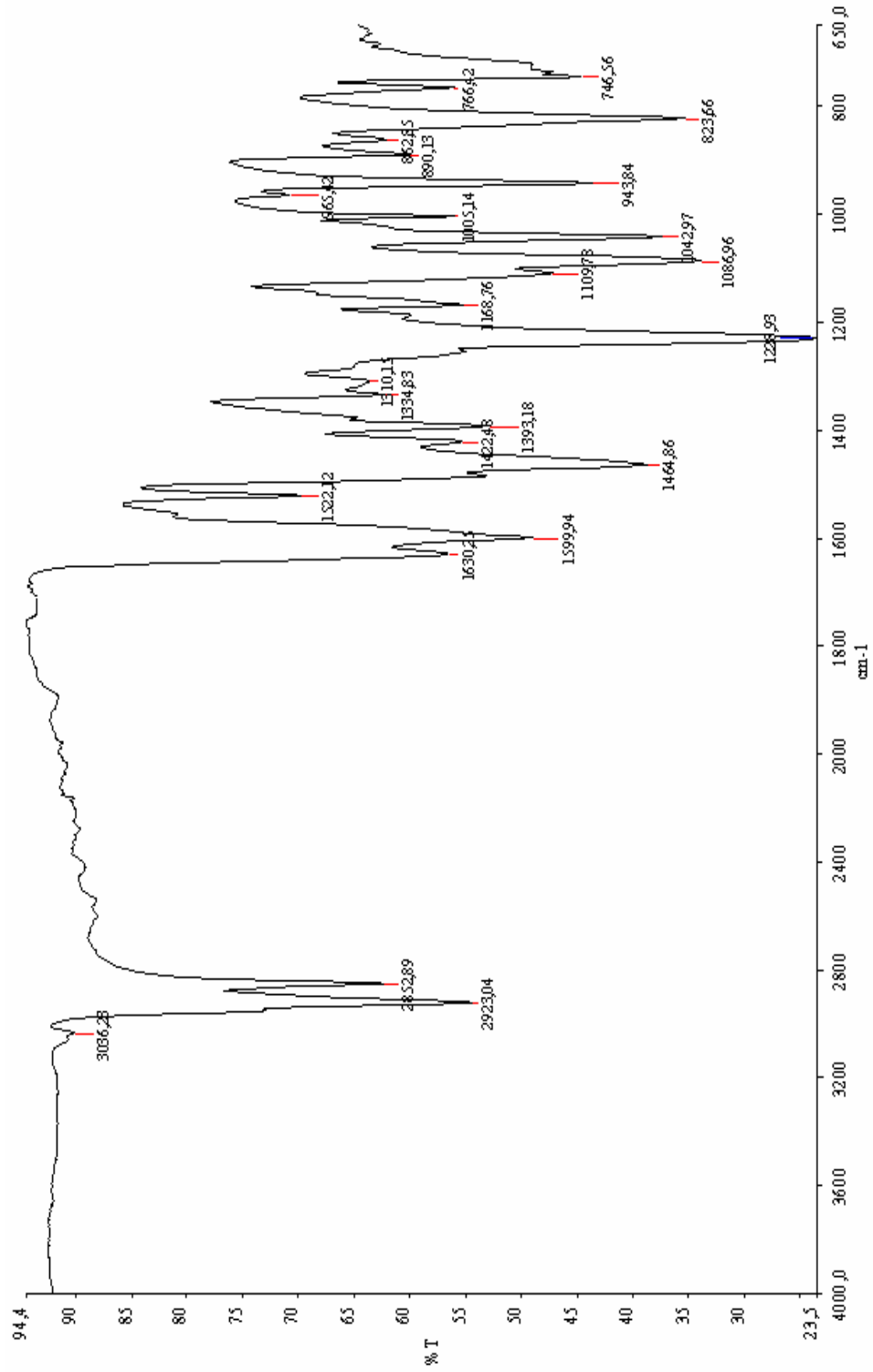
Sekil A.7 4-(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (2) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu

A.8



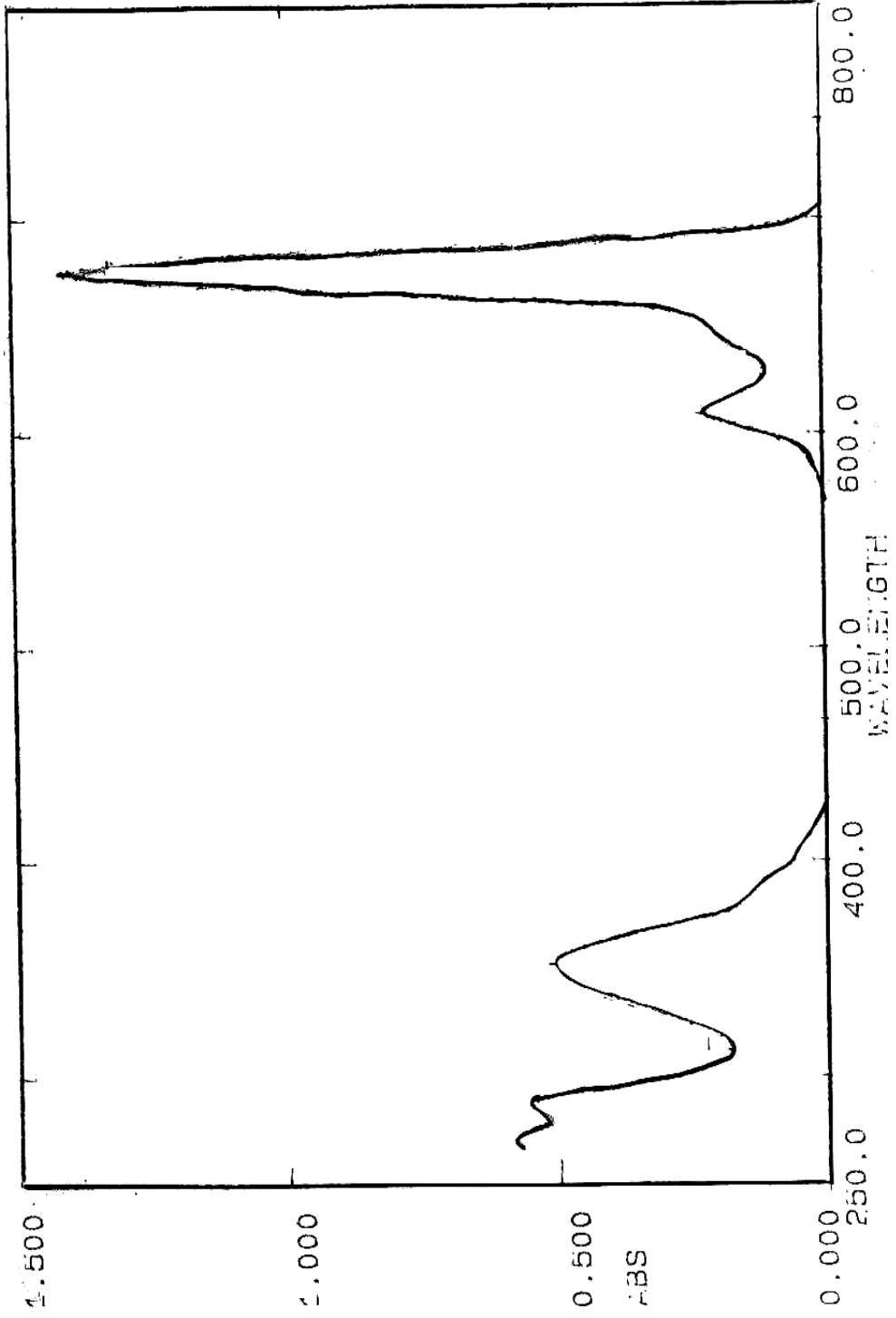
Sekil A.8 4-(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (2) bilesigine ait ^{13}C -NMR spektrumu

A.9



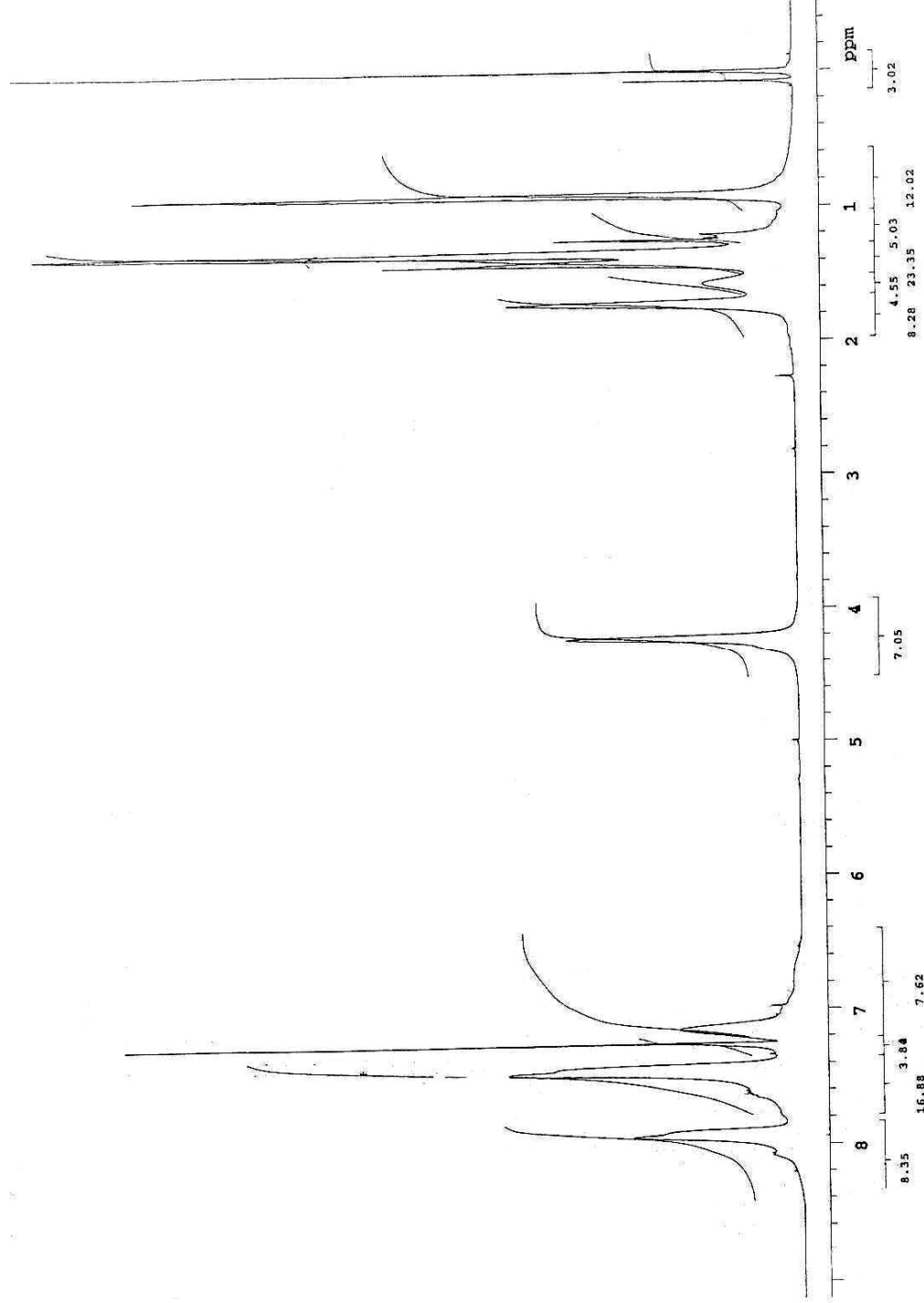
Şekil A.9 2,9,16,23-tetrakis(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)-ftalosivanatoçinko(II) (3) bileşiğine ait IR spektrumu

A.10



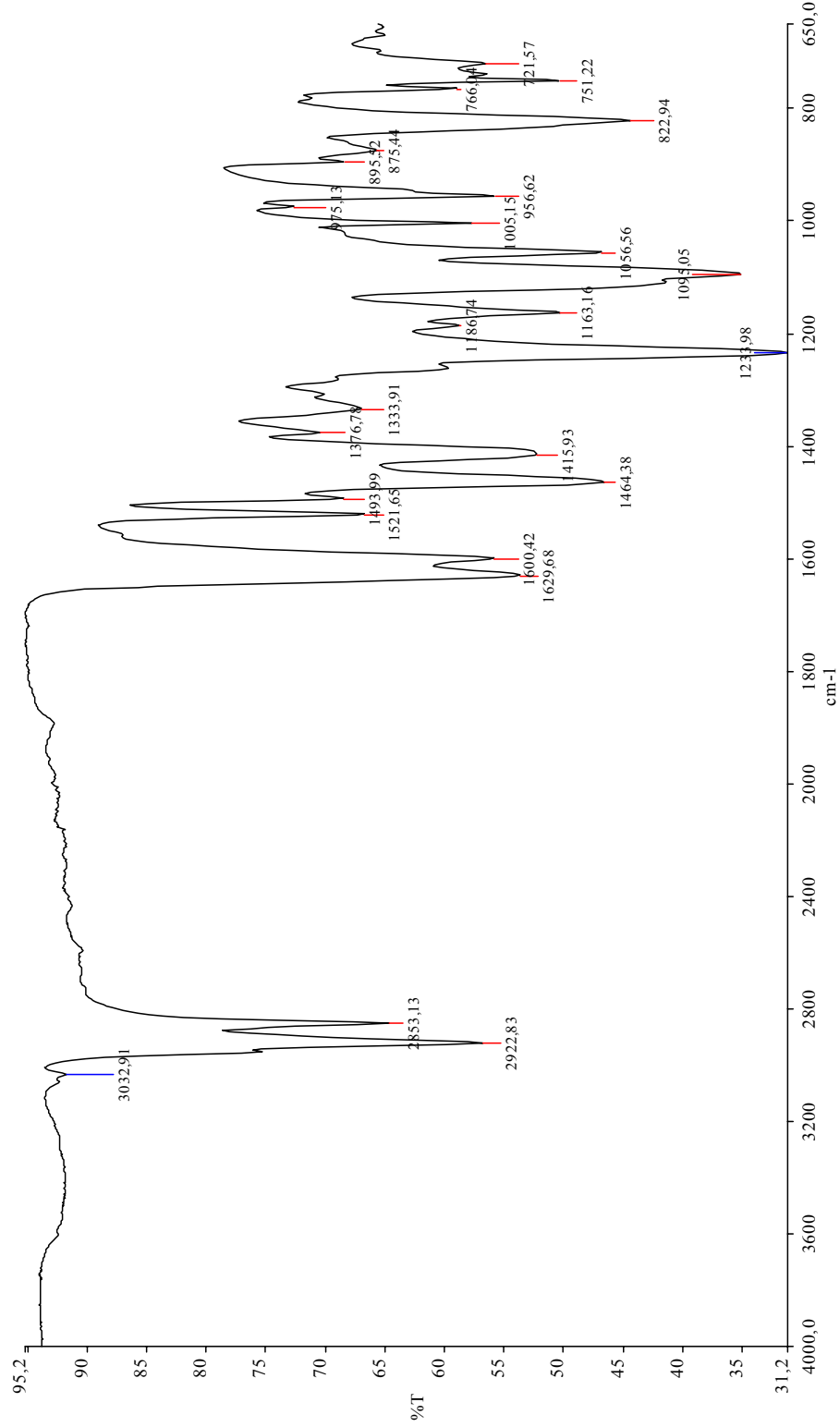
Şekil A.10 2,9,16,23-tetrakis(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)-ftalosiyanoçoçinko(II) (3) bileşiğine ait UV spektrumu

A.11



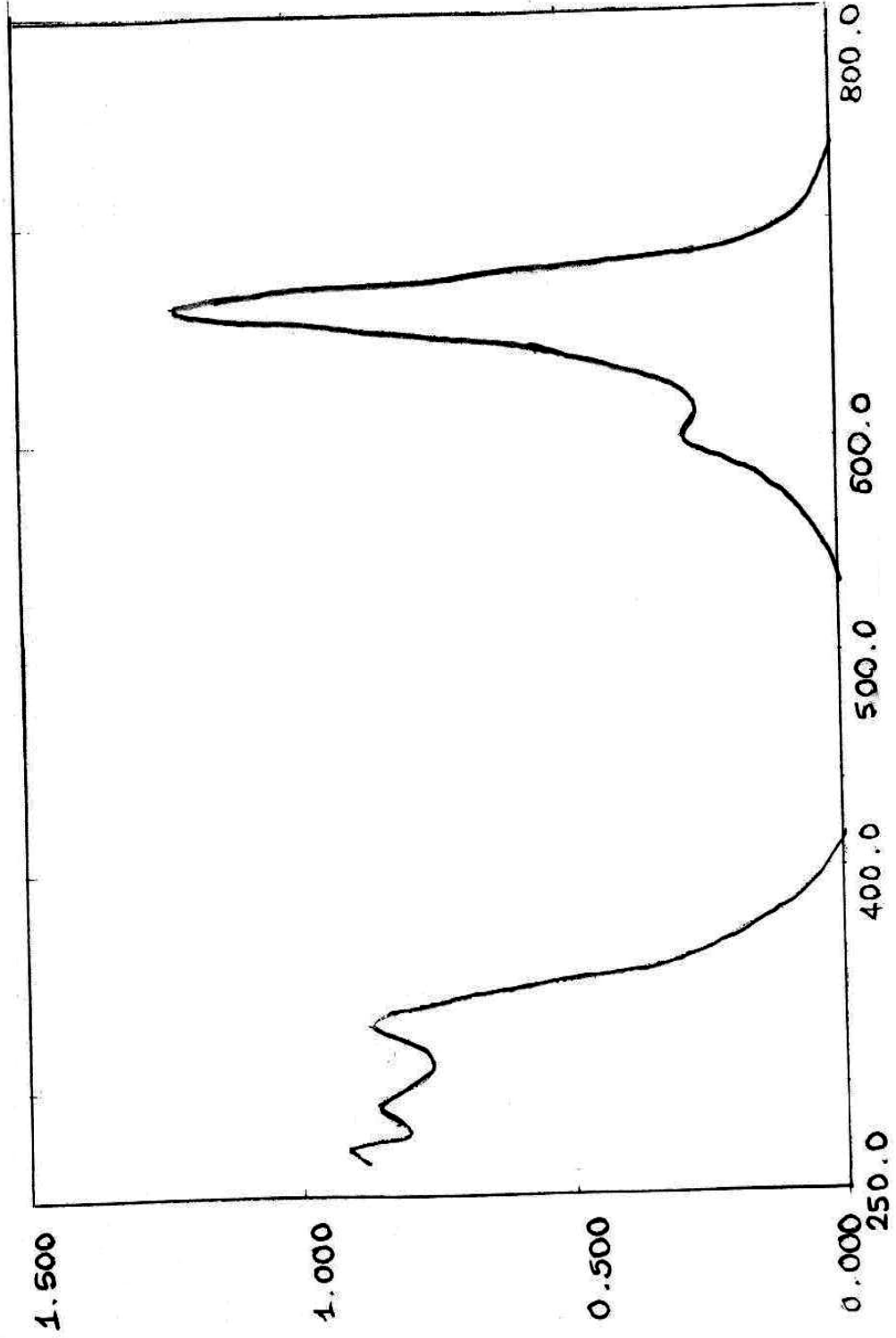
Şekil A.11 2,9,16,23-tetrakis(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)-ftalosiyanoçinko(II) (3) bileşiğine ait ¹H-NMR

A.12

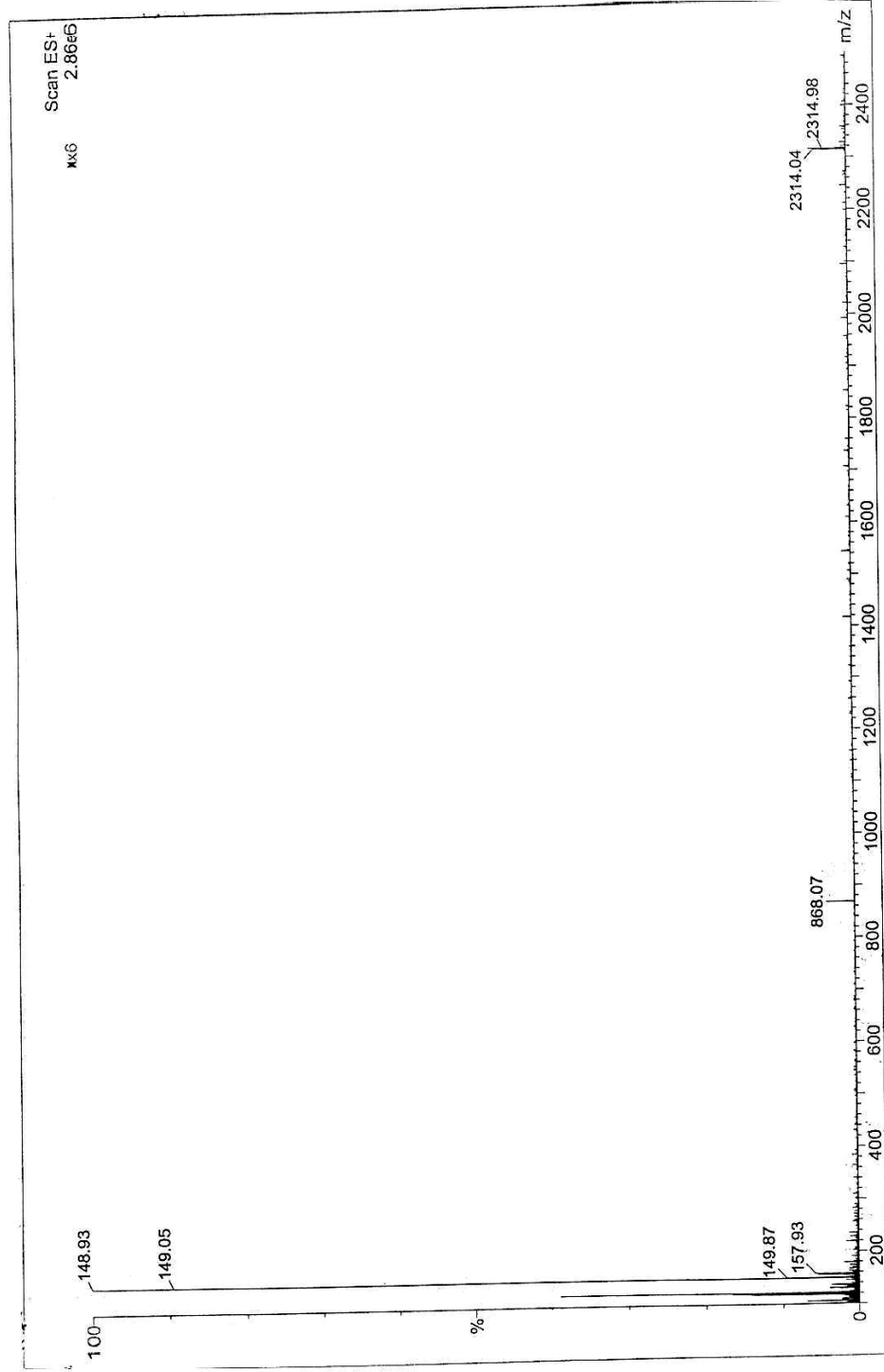


Şekil A.12 2,9,16,23-tetrakis(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)-flaosiyanatokobalt (II) (4) bileşiğine ait IR spektrumu

A.13

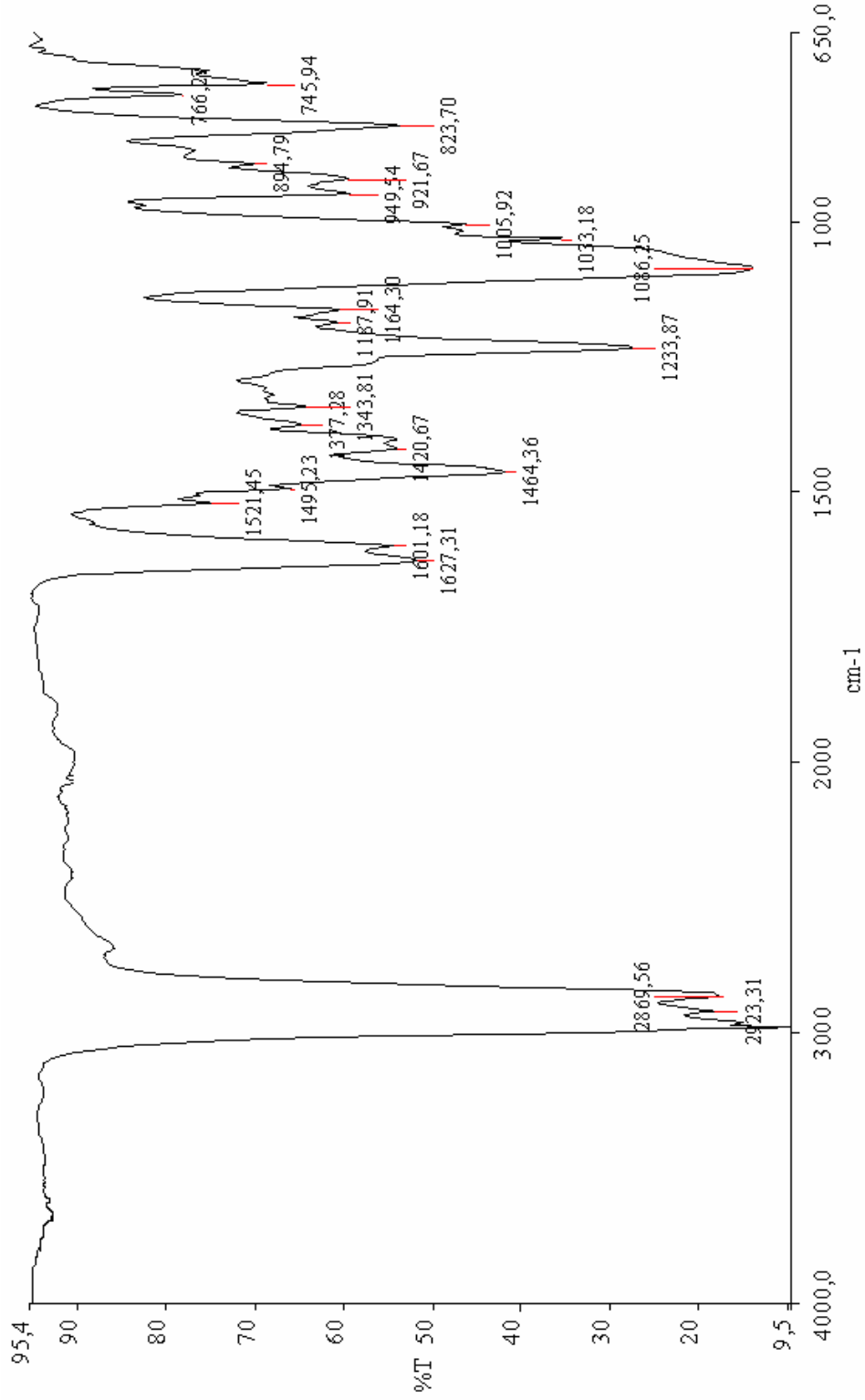


Şekil A.13 2,9,16,23-tetrakis(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)-ftalosiyanatokobalt (II) (4) bileşiğine ait UV spektrumu



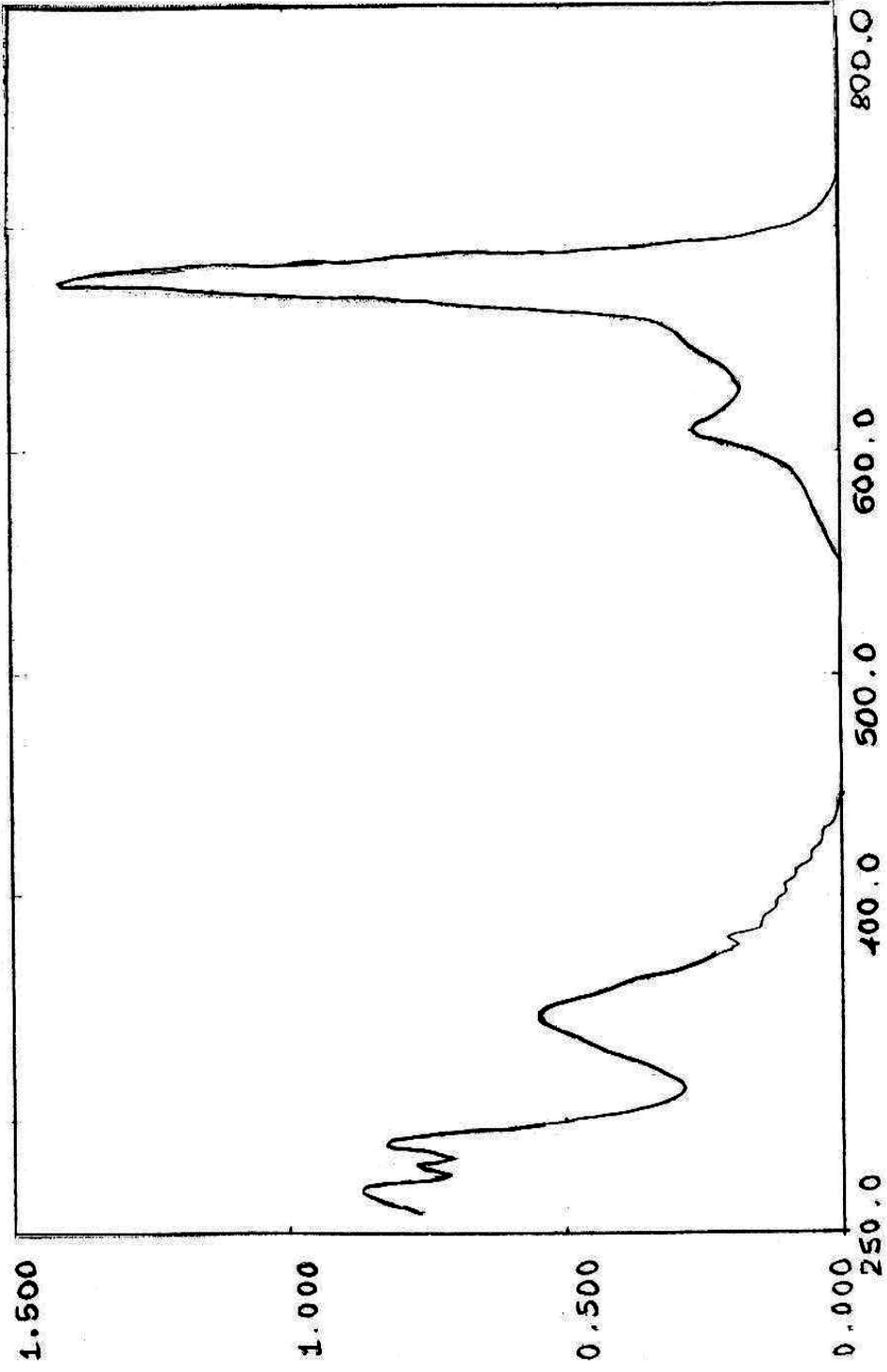
Şekil A.14 2,9,16,23-tetrakis(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)-ftalosiyanatokobalt (II) (4) bileşiğine ait Mass spektrumu

A.15



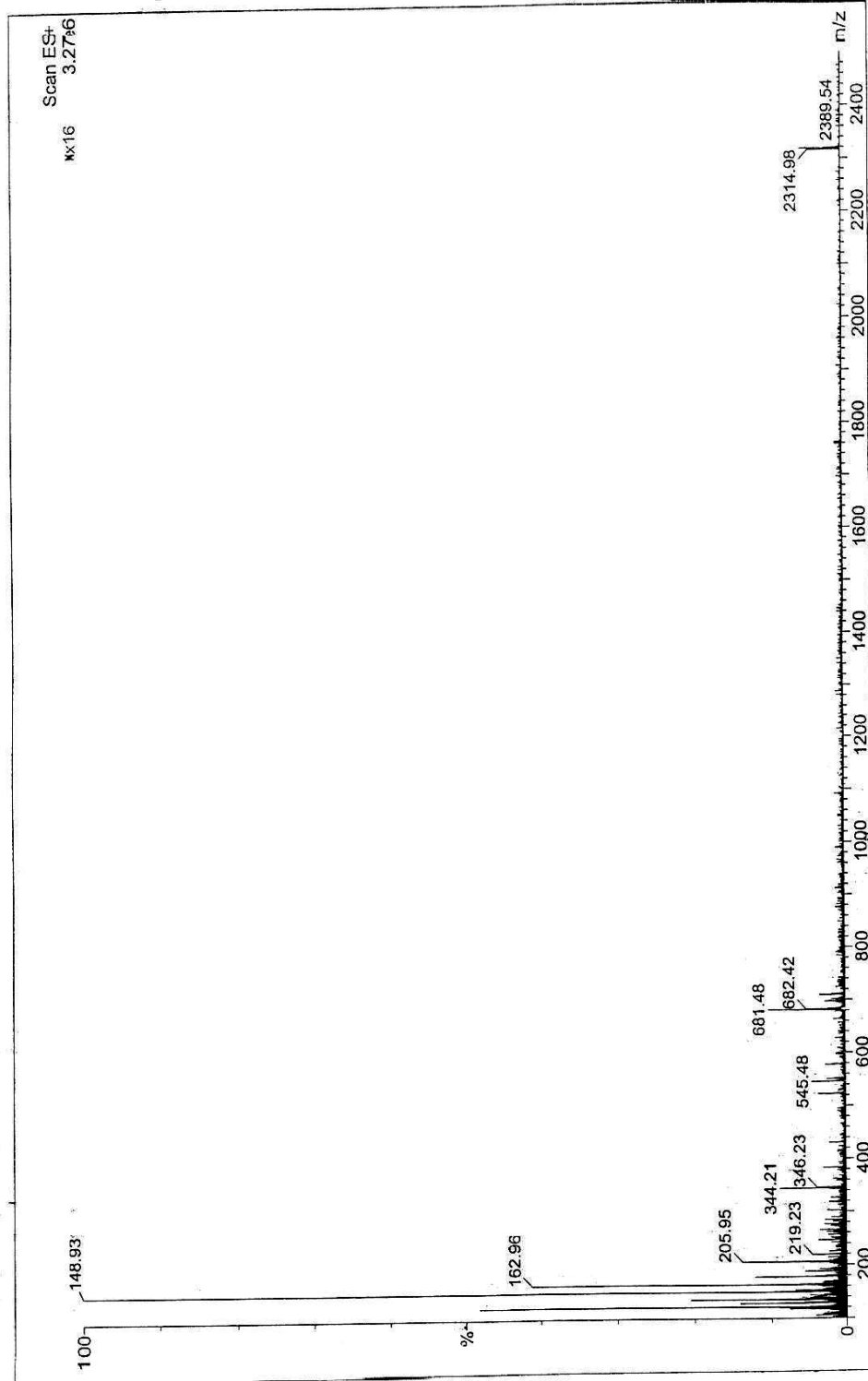
Şekil A.15 2,9,16,23-tetrakis(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)-ftalosivanatobakır (II) (5) bileşiğine ait IR spektrumu

A.16



Şekil A.16 2,9,16,23-tetrakis(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)-ftalosiyanatobakır (II) (5) bileşiğine ait UV spektrumu

A.17



Şekil A.17 2,9,16,23-tetrakis(4'-dioktilaminokarbonilbifeniloksi)-ftalosiyanatobakır (II) (5) bileşiğine ait Mass spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Bursa’de doğdu. 1998 yılında Bursa Çınar Lisesi’nden mezun oldu. 1999 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ne girip 2003 yılında kimyager olarak mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü’ne girip 2004 yılında Anorganik Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen aynı bölümde yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.