

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TİP FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ekrem KAPLAN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

MAYIS 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TİP FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ekrem KAPLAN
(509121009)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN

MAYIS 2014

Geleceğime,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, her türlü konuda bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN'a;

Gerek tez çalışmalarımda gerekse öğrencilik hayatımda bana yardımcı olan ve her türlü imkanı sağlayan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e,

Çalışmam süresince her an yanımda olan, desteğini ve tecrübesini benden esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Yasin ARSLANOĞLU'na;

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan ve bana her türlü imkanı sağlayan değerli hocalarım, Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR, Prof. Dr. Ali CİHAN, Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK, Prof. Dr. Ozan Sanlı ŞENTÜRK, Doç. Dr. Şebnem SESALAN, Doç. Dr. Ayfer KALKAN, Yrd. Doç. Dr. Özgül SAĞLAM, Araş. Gör. Dr. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Dr. İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Dr. Rabia Zeynep Uslu KOBAK, Araş. Gör. Dr. H. Yasemin YENİLMEZ, Araş. Gör. Dr. Hande R. P. KARAOĞLU, Araş. Gör. Dr. Mert A. SEVİM, Uzman Dr. Barbaros AKKURT, Araş. Gör. Armağan ATSAY, Araş. Gör. Ilgın NAR'a;

Her zaman yanımda olup beni destekleyen Dr. Nihat ÖZCAN, Dr. Argun Talat GÖKÇEÖREN ve Dr. Serdar SÜRGÜN'e;

Laboratuar çalışmalarım boyunca her daim yanımda olan değerli arkadaşlarım Başak Sezgi BİLEN, Z. Neslihan EROL, Sibel ARIKAN ve Didem EVREN'e;

Hayatım boyunca maddi manevi desteği ile her daim yanımda olan babam İbrahim KAPLAN'a, annem Meral KAPLAN'a, ablalarım Hatice YAVUZ ve Elif SONER'e sonsuz teşekkürler.

Mayıs 2014

Ekrem KAPLAN
Kimyager

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Ftalosiyaninler	3
2.2 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması.....	6
2.3 Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri	7
2.4 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri	8
2.5 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları.....	10
2.5.1 Boya	10
2.5.2 Sensör Yapımı	11
2.5.3 İnce Filmler	11
2.5.4 Fotodinamik Terapi	13
2.5.5 Sıvı Kristal.....	15
2.5.6 Optik veri Depolama	15
2.5.7 Katalizör	16
2.5.8 Ftalosiyaninlerin Optik Uygulamaları.....	16
2.5.9 Elektrofotografi	17
2.6 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri	17
2.6.1 Metal İçeren Ftalosiyaninlerin Sentezi.....	17
2.6.2 Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi	19
2.6.3 Tetra Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi	19
2.6.4 Okta Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi	21
2.6.5 Asimetrik Sübstitüe Ftalosiyanin Sentezi	23
2.6.5.1 Subftalosiyanin Yaklaşımı	23
2.6.5.2 Polimerik Destek Yöntemi	24
2.6.5.3 İstatistiksel Kondenzasyon Yöntemi.....	25
2.6.6 Mikrodalga Yöntemiyle Ftalosiyanin Sentezi.....	27
2.7 Ftalosiyanin Karakterizasyonu	29
2.7.1 Ftalosiyaninlerin UV-Vis Spektrumları	29
2.7.2 Ftalosiyaninlerin ¹ H NMR Spektrumları	31
2.7.3 Ftalosiyaninlerin IR Spektrumları.....	32
2.8 Taç Eterler	32
2.9 Taç Eterli Ftalosiyaninler	34
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	39
4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER	41
4.1 Kullanılan Cihazlar	41
4.2 Kullanılan Maddeler.....	41

5. DENEYSEL KISIM	43
5.1 4-Nitroftalimid	43
5.2 4-Nitroftalamid.....	43
5.3 4-Nitroftalonitril (1)	44
5.4 4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit (2)	44
5.5 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(karboksifenoksi)ftalosiyanimato kobalt (II) (3)	45
5.6 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(karboksifenoksi)ftalosiyanimato bakır (II) (4)	46
5.7 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(karboksifenoksi)ftalosiyanimato çinko (II) (5)	47
5.8 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(karboksifenoksi)ftalosiyanimato mangan (III) klorür (6)	48
5.9 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (4-okso-benzo-15-crown-5-4-oksibenzoat)ftalosiyanimato kobalt (II) (7)	49
5.10 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (4-okso-benzo-15-crown-5-4-oksibenzoat)ftalosiyanimato bakır (II) (8)	50
5.11 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (4-okso-benzo-15-crown-5-4-oksibenzoat)ftalosiyanimato çinko (II) (9)	51
5.12 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (4-okso-benzo-15-crown-5-4-oksibenzoat)ftalosiyanimato mangan (III) klorür (10).....	52
6. SONUÇLAR VE YORUMLAR.....	53
6.1 4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit	53
6.2 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(karboksifenoksi)ftalosiyanimato	55
6.3 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (4-hidroksi-benzo-15-crown-5-4-oksibenzoat)ftalosiyanimato	58
KAYNAKLAR	61
EKLER.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	87

KISALTMALAR

Pc	: Ftalosiyanin
MPc	: Metalli Ftalosiyanin
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyanin
Li₂Pc	: Lityum Ftalosiyanin
LnPc₂	: Lantanit Ftalosiyanin
NPc	: Naftoftalosiyanin
Pc₂M	: Çift Katlı Ftalosiyanin
Pc₃M₂	: Üç Katlı Ftalosiyanin
p	: Periferel
np	: Nonperiferel
CVD	: Kimyasal Buhar Depozisyonu
NLO	: Non-Lineer Optik
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DCM	: Diklorometan
HOMO	: En Yüksek Dolu Molekül Orbital
LUMO	: En Düşük Boş Molekül Orbital
FAB-MS	: Hızlı Atom Bombardıman Kütle Spektrometresi
FT-IR	: Fourier Transform Infra Red
¹H NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
¹³C NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
PDT	: Fotodinamik Terapi
THF	: Tetrahidrofuran
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür
LB	: Langmuir-Blodgett
MW	: Mikrodalga
MLCT	: Metalden Liganda Yük Geçişi
LMCT	: Ligandan Metale Yük Geçişi
MALDI-TOF	: Matris Destekli Lazer Desorpsiyon İyonizasyonu
WORM	: Bir Kere Yazılıp Çok Kez Okunan Diskler
PTSA	: <i>para</i> -toluensülfonik asit
DCCI	: Disikloheksilkarbodiimid
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Metalsiz Ftalosiyanin (a) ve Porphirin (b) Bileşiklerinin Moleküler Yapıları	3
Şekil 2.2: Ftalosiyaninlerde merkez atomu olarak kullanılabilen elementlerin gösterimi.....	5
Şekil 2.3: Sandviç türü çift katlı (Pc_2M) ve üç katlı (Pc_3M_2) kompleksinin yapısı.....	6
Şekil 2.4: Ftalosiyaninlerin adlandırılması	7
Şekil 2.5: Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı (a) kare düzlemsel; dört koordinasyonlu, (b) kare piramit; beş koordinasyonlu, (c) oktahedral; altı koordinasyonlu.....	7
Şekil 2.6: Langmuir-Blodgett film eldesi.	12
Şekil 2.7: Langmuir-Blodgett film türleri.....	13
Şekil 2.8: Aksiyel pozisyonlarında süstitüent taşıyan fotohissedici ftalosiyaninler.....	14
Şekil 2.9: Fotoalgılayıcı çinko ftalosiyaninler.....	15
Şekil 2.10: Temel ftalosiyanin başlangıç maddeleri.....	18
Şekil 2.11: Tetra süstitüe ftalosiyanin bileşiklerinin yapısal izomerleri (i).....	20
Şekil 2.12: Tetra süstitüe ftalosiyanin sentezi.	21
Şekil 2.13: 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktasüstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi.....	22
Şekil 2.14: 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.....	23
Şekil 2.15: Subftalosiyanin yöntemi ile asimetrik ftalosiyanin sentezi.....	24
Şekil 2.16: Subftalosiyaninlerin yapısal izomerleri.....	24
Şekil 2.17: Polimer destek yöntemiyle asimetrik süstitüe ftalosiyanin sentezi.....	25
Şekil 2.18: İki farklı başlangıç maddesinden asimetrik Pc Sentezi.....	26
Şekil 2.19: Elektron çekici ve elektron verici gruplara sahip asimetrik Pc.....	26
Şekil 2.20: Mikrodalga sentez yöntemiyle ftalosiyanin sentezi.....	28
Şekil 2.21: MPc' lerin Enerji Diyagramı.....	30
Şekil 2.22: Metalli ve Metalsiz Pc' lerin UV Absorpsiyon Pikleri	31
Şekil 2.23: Dibenzo-18-Crown-6	33
Şekil 2.24: Taç Eterli Ftalosiyanin	35
Şekil 2.25: Benzo-15-crown-5 içeren ftalosiyanin	36
Şekil 2.26: Zn Ftalosiyaninin absorbans spektrumundaki değişim (a) NaSCN çözeltisi ilavesi ile (b) KSCN çözeltisi ilavesi ile.....	37
Şekil 2.27: Asimetrik ftalosiyaninler (3-6) makrosiklik yapılarının sentezi.....	38
Şekil 5.1: 4-Nitroftalimid Sentezi.....	43
Şekil 5.2: 4-Nitroftalamid Sentezi	44
Şekil 5.3: 4-Nitroftalonitril Sentezi	44
Şekil 5.4: 4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit Senztezi.....	45
Şekil 5.5: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(karboksifenoksi)ftalosiyaninato kobalt (II)	45
Şekil 5.6: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(karboksifenoksi)ftalosiyaninato bakır (II)	46

Şekil 5.7: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(karboksifenoksi)ftalosiyanimato çinko (II)	47
Şekil 5.8: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(karboksifenoksi)ftalosiyanimato mangan (III) klorür	48
Şekil 5.9: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (4-hidroksi-benzo-15-crown-5-4-oksibenzoat)ftalosiyanimato kobalt (II)	49
Şekil 5.10: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (4-hidroksi-benzo-15-crown-5-4-oksibenzoat)ftalosiyanimato bakır (II)	50
Şekil 5.11: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (4-hidroksi-benzo-15-crown-5-4-oksibenzoat)ftalosiyanimato çinko (II)	51
Şekil 5.12: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (4-hidroksi-benzo-15-crown-5-4-oksibenzoat)ftalosiyanimato mangan (III) klorür	52
Şekil 6.1: Ftalonitril Türevinin Sentezi	53
Şekil 6.2: 2 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	54
Şekil 6.3: 2 bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu (DMSO-d ₆)	54
Şekil 6.4: 2 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	55
Şekil 6.5: Karboksilik asit süstitüe ftalosiyanimlerin (3-6) sentezi	56
Şekil 6.6: 5 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	57
Şekil 6.7: Ftalosiyanim (3-6) bileşiklerinin UV-Vis spektrumları	57
Şekil 6.8: Taç Eter Süstitüe Ftalosiyanim (7-10) bileşikleri.....	58
Şekil 6.9: 9 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	59
Şekil 6.10: 7-10 bileşiklerinin UV-Vis spektrumları.....	59
Şekil A.1: 4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit bileşiğinin IR spektrumu	70
Şekil A.2: 4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	71
Şekil A.3: 4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	72
Şekil A.4: 3 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	73
Şekil A.5: 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu	74
Şekil A.6: 4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	75
Şekil A.7: 4 bileşiğinin FT-IR spektrumu	76
Şekil A.8: 5 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	77
Şekil A.9: 5 bileşiğinin FT-IR spektrumu	78
Şekil A.10: 5 bileşiğinin ¹ H NMR spekturumu	79
Şekil A.11: 6 bileşiğinin UV-Vis spekturumu.....	80
Şekil A.12: 6 bileşiğinin FT-IR spektrumu	81
Şekil A.13: 7 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	82
Şekil A.14: 8 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	83
Şekil A.15: 9 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	84
Şekil A.16: 9 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	85
Şekil A.17: 10 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	86

YENİ TİP FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Ftalosiyanın sözcüğü naphtha (mineral yağı) ve cyanine (koyu mavi) sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir. Ftalosiyanın ilk olarak 1907 yılında tesadüfen sentezlenmiştir. Ftalosiyanın kelimesi de ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Koleji'nde çalışan Reginald P. Linstead tarafından bu yeni organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır.

Sentetik bir tetrapirel türevi olan ftalosiyaninler dört izoindol biriminin 1,3-konumlarından aza köprüleriyle birbirine bağlanmasıyla oluşan 18- π elektronlu düzlemsel aromatik makrosiklik bileşiklerdir. Ftalosiyaninlerin zengin koordinasyon kimyası araştırmacıların yüksek teknoloji malzemesi olarak uygulamaları için istenilen özellikleri verecek özel ürünler tasarlayıp sentezlemelerine olanak sağlamaktadır. Bu sebepten dolayı malzeme biliminde geniş uygulama alanı bulmaktadırlar. Bunlara örnek olarak katalizörler, kanser tedavisinde foto dinamik eleman, optik bilgi depolama sistemleri, kimyasal sensörler, sıvı kristal malzemeler, non-lineer optik malzemeler, Langmuir-Blodgett filmleri gibi uygulama alanları verilebilir.

Kullanım alanlarını arttıran dikkate değer özellikleri çok yönlülükleri ve özelliklerinin amaca göre şekillendirilebilmesidir. Birçok kimyasal modifikasyon ftalosiyanın halkasına uygulanabilmektedir ve bu surette özelliklerinde istenilen değişiklikler yapılabilmektedir. Bu düzenlemelerden en basit ve en iyi araştırılmış olanı merkezdeki metal iyonunun değiştirilmesidir. Ftalosiyaninler, halka boşluklarında 70'ten fazla metal ve ametal katyonu bulundurma kabiliyetine sahiptir. Bir diğer düzenleme de halka sistemine substitüent grupların ilave edilebilmesidir.

Bu çalışmada periferik konumlardan taç eter sübsitüte edilmiş literatürde bulunmayan metali Pc sentezi amaçlanmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapıları UV-Vis, IR ve ^1H -NMR yardımıyla aydınlatılmıştır. Bu çalışmanın ilk bölümünde 4-nitroftalonitril (**1**) ve 4-hidroksikarboksilik asit kullanılarak 4-(3,4-disiyanoftenoksi)benzoik asit sentezlenmiştir (**2**).

2 bileşiğinin IR spektrumunda aromatik C-H, C=O, C $\equiv$ N ve C-O-C titreşim pikleri sırasıyla 3088-3039, 1672, 2231 ve 1250 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. **2** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda aromatik protonlara ait protonlar 8.15-7.25 ppm arasında, karboksilik asit protonu 13.03 ppm'de gözlenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında metali ftalosiyanın türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Co(II), Cu(II), Zn(II) ve Mn(III) ftalosiyanın türevleri olan **3**, **4**, **5** ve **6**, karşılık gelen metal tuzları olan CoCl_2 , CuCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve MnCl_2 ve tuzlarının varlığında **2** bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu oluşmuşlardır.

Siyano türevinden ftalosiyanın oluşumunu belirleyen özelliklerden biri de IR spektrumunda keskin C $\equiv$ N titreşim bandının kaybolmasıdır. Elde edilen ftalosiyaninlerde bu bandın kaybolduğu görülmüştür.

Çalışmanın son kısmında ise karboksilik asit uçlu ftalosiyaninler (**3-6**) ile 4-hidroksi-benzo-15-crown-5'den, uygun şartlar altında disiklohekzilkarbodiimid, paratoluensülfonik asit ve kuru piridin varlığında esterleşme reaksiyonu sonucunda yeni tip ftalosiyaninler elde edilmiştir (**7-10**).

9 bileşiğinin döterokloroform içinde alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde aromatik protonlara ait kimyasal kaymalar 7.81-6.81 ppm arasında, $-\text{CH}_2$ gruplarına ait protonlar ise 4.18-3.76 ppm'de gözlenmiştir.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Phthalocyanine word derived from naphtha, the word means mineral oil and cyanine (dark blue) in Greek. Phthalocyanine was first synthesized in 1907 by coincidence. The first time phthalocyanine word was used by Reginald P. Linstead working at Imperial College of Science and Technology in order to describe new class of organic compounds.

Phthalocyanines are synthetic tetrapyrrolic rings consisting of a planar macrocycle with an 18- π electron system and comprising four isoindole units linked together through their 1,3-positions by aza bridges. Rich coordination chemistry of phthalocyanines allows researchers to use these designed and synthesized as a high technology material. For these reasons, they find wide application in materials science as catalyst, as photosensitizers, in cancer therapy, in optical-data storage systems, in chemical sensors, as liquid crystals, in nonlinear optics and as Langmuir-Blodgett films.

Phthalocyanines are versatile molecules. Their properties can be changed according to purpose. There are many different types of modifications that can be done to the macrocycle by either adding functional groups at the peripheral or non-peripheral sides of benzene ring or by introduction of different metallic or nonmetallic central ions more than seventy.

The purpose of this study is synthesizing peripheral crown ether substituted metallo phthalocyanines, which are not available in literature. All new compounds were characterized by $^1\text{H-NMR}$, IR and UV-VIS.

4-(3,4-dicyanophenoxy)benzoic acid (**2**) was chosen as starting material. **2** was prepared from 4-nitrophthalonitrile (**1**) and 4-hydroxybenzoic acid by nucleophilic substitution in DMF at room temperature in the presence of anhydrous K_2CO_3 .

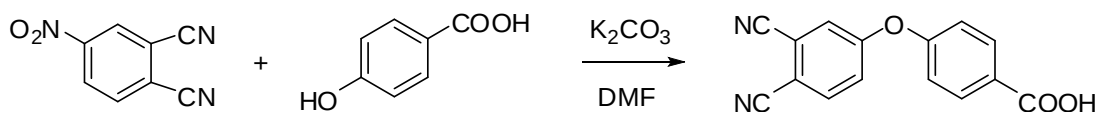


Figure 1 : Synthesize of 4-(3,4-dicyanophenoxy)benzoic acid

In the IR spectrum of compound **2**, stretching vibrations of aromatic C-H, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ and C-O-C appear at 3088-3039, 1672, 2231 and 1250 cm^{-1} . In the $^1\text{H-NMR}$ spectrum of compound **1**, aromatic protons were observed at 8.15-7.25 ppm, while carboxylic acid proton was found at 13.03 ppm.

In the second part of this work, we synthesized metal phthalocyanines derivatives. Co(II), Cu(II), Zn(II) and Mn(III) phthalocyanine derivatives **3**, **4**, **5** ve **6** were

prepared by the cyclotetramerisation of **2** in the presence of the corresponding metal-salt CoCl_2 , CuCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and MnCl_2 .

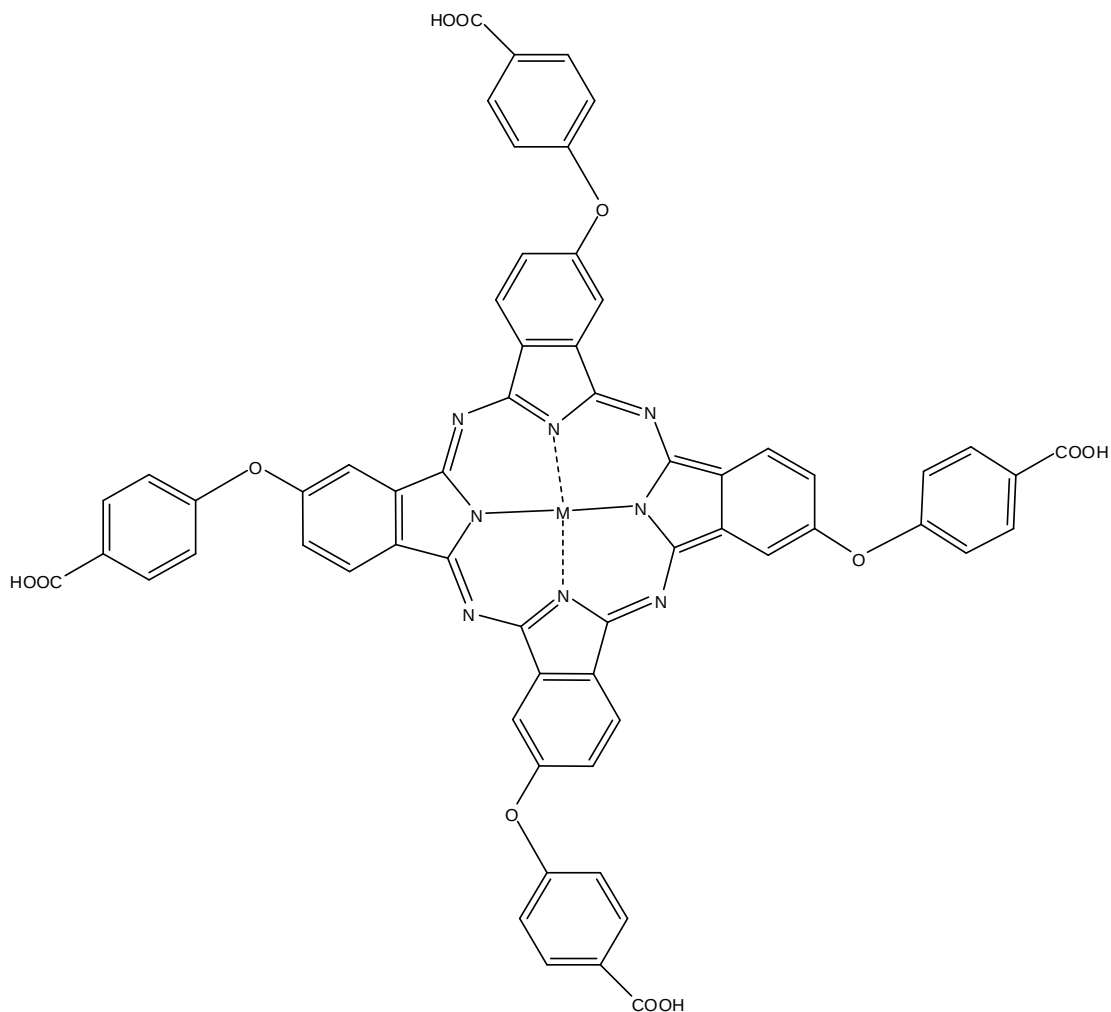


Figure 2 : 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(carboxyphenoxy)phthalocyaninato metal (II)

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

In the ^1H -NMR spectrum of ZnPc (**5**), aromatic protons were observed at 8.02-7.09 ppm, while carboxylic acid proton was found at 13.56 ppm.

In the last part of this work, we synthesis the novel phthalocyanines (**7**, **10**) with esterification reaction from Pcs bearing carboxylic acid groups (**3**, **6**) and 4-hydroxybenzo-15-crown-5 in the presence of dicyclohexylcarbodiimide, paratoluensulfonic acid and dry pyridine.

^1H -NMR spectrum of compound **9** in deuterochloroform showed aromatic protons between δ 7.81-6.81 ppm, while $-\text{CH}_2$ protons were at δ 4.18-3.76 ppm.

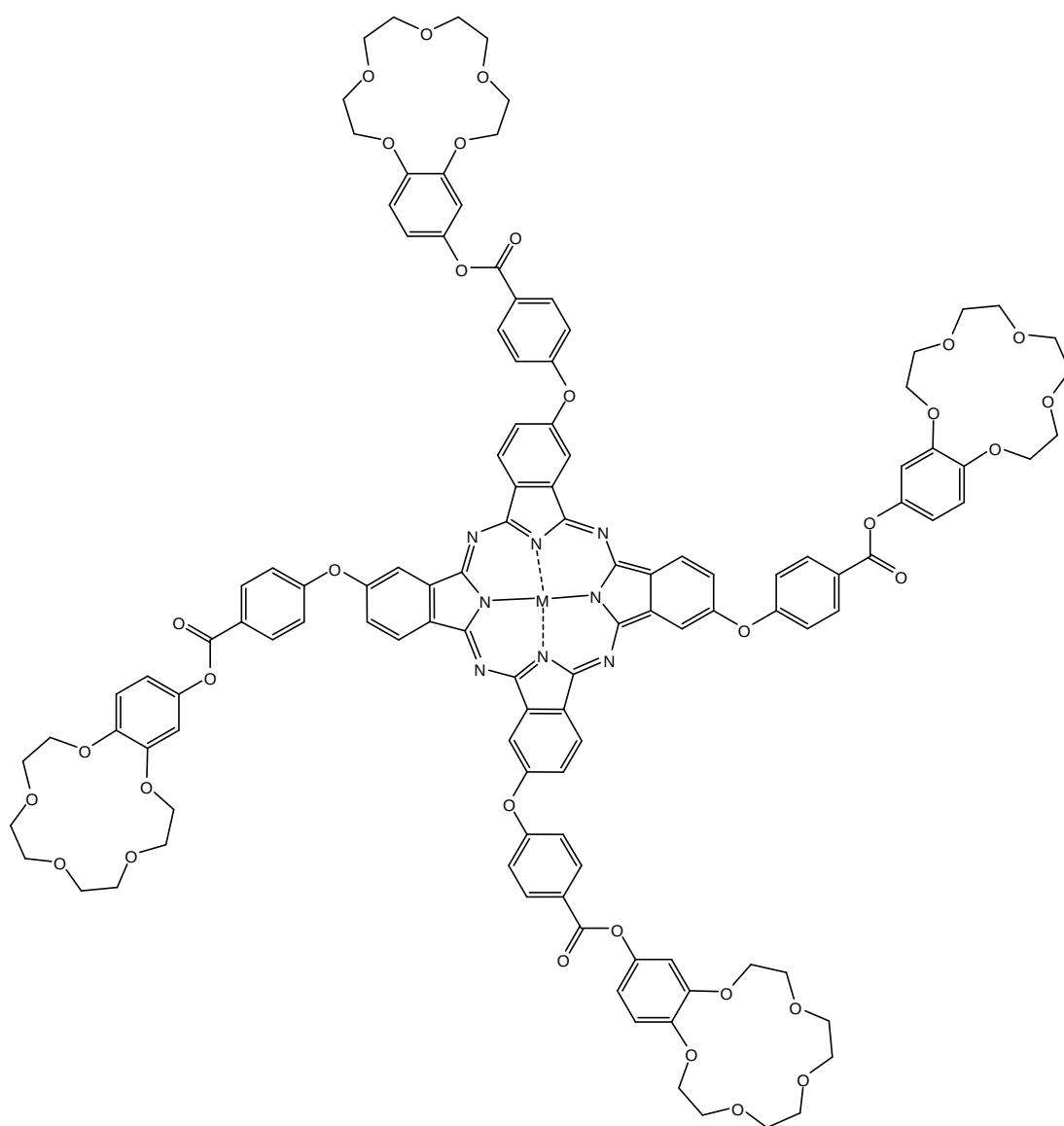


Figure 3 : 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (4-oxo-benzo-15-crown-5-4-oxybenzoat)phthalocyaninato metal (II)

1. GİRİŞ

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

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

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

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

Ftalosiyaninlerin halka boşluklarına 70’ ten fazla metal ve ametal katyonu bağlanabilir. Ayrıca ftalosiyanin halkasına uygun bir süstitüent bağlanarak organik

çözücülerdeki çözünürlüğü arttırılır. Periferel ve non-periferel konumlara süstitüentlerin bağlanması ftalosiyaninlerin çözünürlüğünü arttırması yanında spektral ve elektrokimyasal özelliklerini de önemli ölçüde değiştirmektedir [4].

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

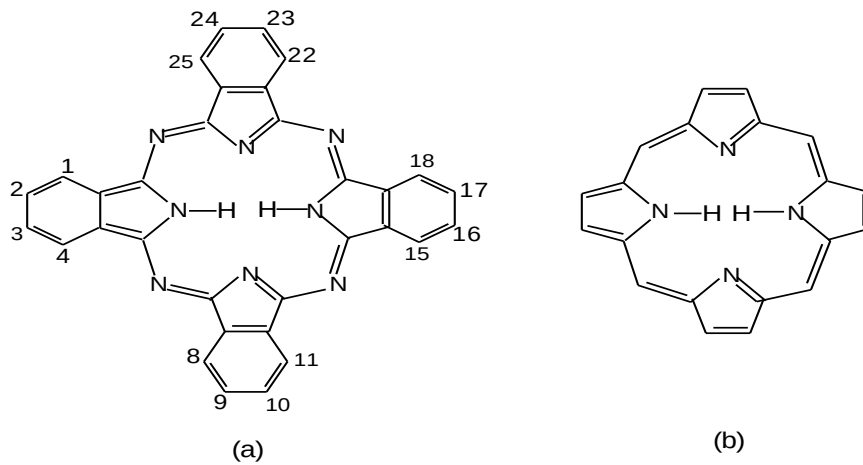
Ftalosiyaninlerin elektronik, optik, yapısal ve koordinasyon özellikleri ve bu özelliklerin amaca göre modifiye edilebilmesi onlara klasik kullanımlarının dışında oldukça farklı uygulama alanları yaratmıştır. Bu uygulama alanlarına, bilgi teknolojisi, yarı iletkenler [5], elektrokromik araçlar [6], gaz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

Karboksilik asit taşıyan ftalosiyanin türevleri üzerine de son zamanlarda çok yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Fotodinamik kanser tedavisinde, pH-hassas boyaların üretiminde, yakıt ve güneş hücrelerinde katalizör olarak ve özellikle son yıllarda kötü kokuların giderilmesinde de katalizör olarak kullanılabilmeleri bu ilginin temel sebebidir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyaninler

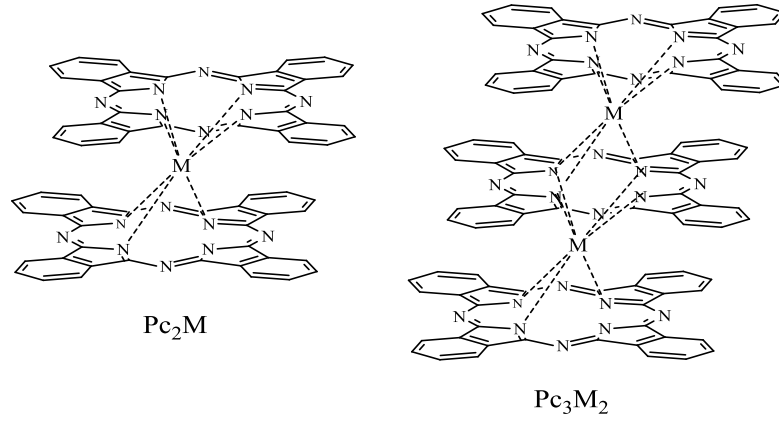
Koordinasyon bileşiklerinin geniş bir ailesini oluşturan ve porfirinler gibi tetrapirel türevi olan ftalosiyaninler, ilk kez 1907 yılında Londra’da South Metropolitan Gas Company’ de araştırmacı olan A.Braun ve J.Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten, yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid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



Şekil 2.1: Metalsiz Ftalosiyanin (a) ve Porphirin (b) Bileşiklerinin Moleküler Yapıları

Ftalosiyeninler, başlangıç maddelerinin bir veya iki süstitüent taşımalarına göre tetra veya okta süstitüe olarak sınıflandırıldıkları gibi taşıdıkları grupların aynı veya farklı olmasına göre de simetrik veya asimetrik süstitüe olarak da ayrılmaktadırlar. Tetra süstitüe ftalosiyeninler genellikle birbirinden nadiren ayrılabilen dört yapısal izomerin bir karışımı olarak elde edilirler. Ancak tetra süstitüe ftalosiyeninler organik çözücülerde çoğunlukla okta süstitüe ftalosiyeninlerden daha yüksek çözünürlük gösterirler. Bu davranış izomer karışımından dolayı düşük düzenli yapı ve süstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmelerinden kaynaklanan yüksek dipol moment ile açıklanır. Uzun tetra veya okta alkil, alkoksi veya alkiltiyo süstitüentlerinin periferel pozisyonlarda ftalosiyeninlere bağlanması bu bileşiklerin polar olmayan çözücülerdeki çözünürlüğünü artırmaktadır. Sülfö ve kuarternler amonyum grupları ise ftalosiyeninlerin geniş bir pH aralığında sulu çözeltilerde çözünürlüğünü sağlamaktadır. Ftalosiyeninler periferel konumlarında pentaoksa, tetraaza, tetraoksamonoaza, tetratiya ve diazaditiya gibi ilave makro halkalar bulundurmaları durumunda değişik metal iyonları ile multinükleer yapılar oluşturabilmektedirler [22-27].

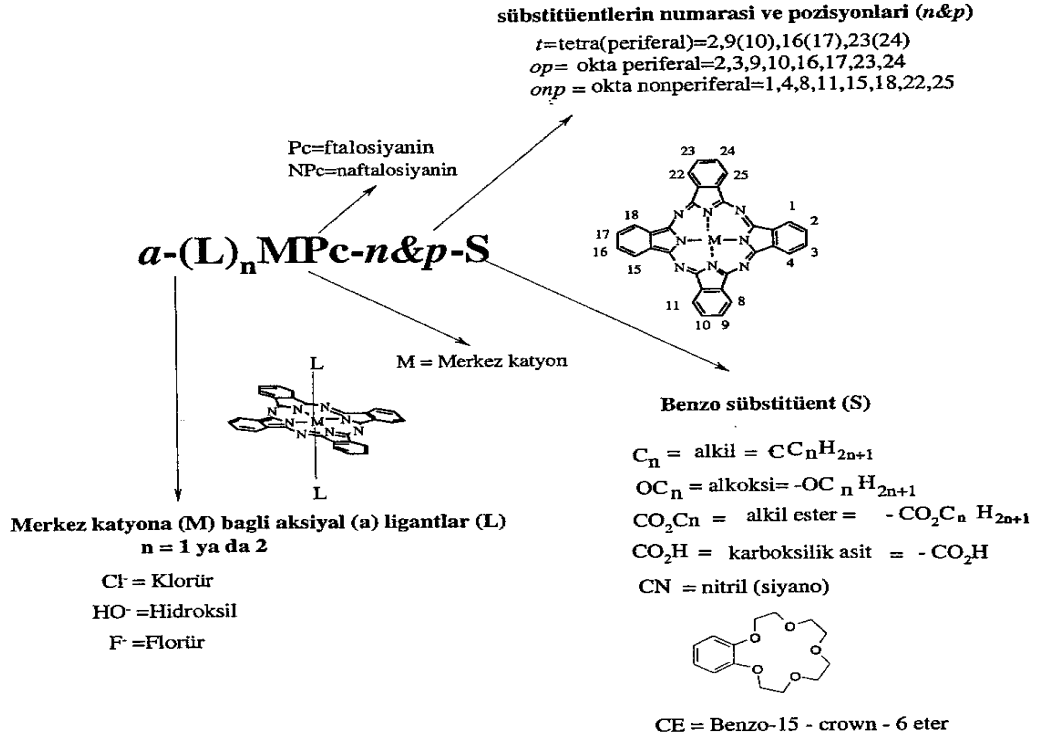
Ftalosiyeninler yapısal olarak porfirinlere benzer olmalarına rağmen porfirin türevleri hemoglobin klorofil A, ve vitamin B₁₂ gibi doğal olarak bulunmazlar. Bu sentetik 18- π elektron sistemine sahip düzlemsel aromatik makrosiklik yapıların porfirinlerden farkı dört benzo birimi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Bu yüzden tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılırlar. Robertson'un metalsiz ftalosiyenin üzerinde yaptığı çalışmalar ftalosiyenin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Ftalosiyeninlerin simetrisinin porfirinlerden farklı olmasının nedeni mezo pozisyonunda bulunan azot atomlarının bağ açılarını değiştirmesidir. 16 üyeli iç makrohalkayı oluşturan bağlar porfirindeki bağlardan daha kısadır. Yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçültmüştür. Bağ uzunlukları ve açılardaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre daha küçük olmasına neden olmaktadır. İç oyuğunun çapı 1.35 Å° olan ftalosiyenin molekülünün kalınlığı ise yaklaşık 3.4 Å° dur . Elektronca zengin (18- π elektron) olmaları nedeniyle UV-Vis bölgede şiddetli absorpsiyon pikleri verirler. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan bu bantlar 500-720 nm aralığında Q, 320-420 nm



Şekil 2.3: Sandviç türü çift katlı (Pc_2M) ve üç katlı (Pc_3M_2) kompleksinin yapısı.

2.2 Ftalosiyanınların Adlandırılması

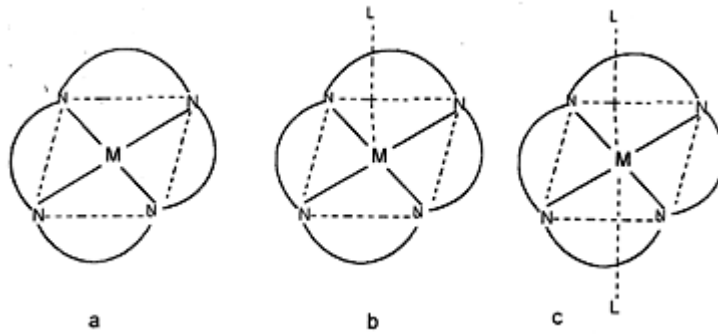
Makrosiklik süstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferel (p) ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları periferel olmayan (np) yerlerdir. t- kısaltması dört izomerden oluşan periferel olarak tetra-süstitüte bir Pc'yi ifade eder. Örneğin metallsiz tetra-tersiyer-butil Pc, $H_2Pc-t-tb$ olarak kısaltılır. Makrohalkaya bağlanmış olan süstitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Bir sentez yöntemi kurulmasına rağmen, periferel olmayan tetra-süstitüte Pc'lerin özellikleri ile ilgili veriler kısıtlıdır. Bununla beraber, periferel ve periferel olmayan süstitüentlerin her ikisini de taşıyan okta (o)-süstitüte ftalosiyanınlardan oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla *op* ve *onp* kısaltmalarıyla gösterilirler. Örneğin 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzilftalosiyanınato Nikel(II), $NiPc-nop-C_6$ olarak kısaltılır ve C_6 her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferel olmayan alkil süstitüentlerini gösterir.



Şekil 2.4: Ftalosiyeninlerin adlandırılması

2.3 Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyeninlerin çoğunda, makrosiklik yapı düzlemseldir. Metalli ftalosiyeninler düzlemsel yapıdadırlar ve koordinasyon sayısı dördtür. Su veya amonyak gibi ligandların bir veya iki tanesinin ilavesiyle 5 veya 6 koordinasyon sayılı kare piramidal, tetrahedral veya oktahedral yapılar oluşur [31-32], (Şekil 2.5). Ftalosiyeninlerin çoğunun erime noktası yoktur. Vakumda 400-500 °C'de bozunmadan süblimleşirler. Bazı ftalosiyenin molekülleri 900 °C'de dahi kararlıdır.



Şekil 2.5: Ftalosiyenin molekülünün geometrik yapısı (a) kare düzlemsel; dört koordinasyonlu, (b) kare piramit; beş koordinasyonlu, (c) oktahedral; altı koordinasyonlu.

Ftalosiyeninlerin kristal yapısı üretim farklılıklarına göre farklı formda olabilirler. En önemli kristal yapılar α -formu ve termodinamik kararlılığı yüksek olan β -formudur. β -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküllerin azotları olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. α -formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyenin molekülerinden oluşur. Ftalosiyeninlerin rengi kimyasal ve kristal yapısına göre çeşitlilik gösterir. Porfirin ve sübstitüent içermeyen kobalt ftalosiyenin (CoPc) [33,34] moleküllerinin röntgen yapı analizlerinde pirolik 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 $18-\pi$ elektron sistemiyle *Hückel* kuralına göre aromatik yapıdadır. Halkaya iki proton veya metal iyonu bağlanmasıyla bileşik nötralleşir. Ftalosiyeninlerin π elektronlarına sahip olmaları, UV-Vis bölgede farklı absorpsiyon değerlerine sahip olmasını sağlar. Q bantları olarak adlandırılan şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 600 – 700 nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metalli ve metallsiz Pc'leri ayırt etmek için kullanılır. Metallsiz Pc'ler bu bölgede iki eşit bant oluştururken metalli Pc'ler şiddetli tek bir bant verirler. Metalli Pc'lerde $\pi \rightarrow \pi^*$ çözücü konsantrasyonu, polarite ve merkezi metal atomuna bağlı olarak spektrum üzerinde farklılıklar meydana gelmektedir.

2.4 Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyeninler aromatik o-dikarboksili asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden hazırlanabilirler. Eğer karboksil grupları doymamış aromatik gruba doğrudan bağlı değilse ftalosiyenin sentezi mümkün değildir. Ayrıca ftalosiyenin sentezi için gerekli diğer bir şart ise karboksil ya da siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunmasıdır. Ftalosiyenin molekülü oldukça gergin bir yapıda olup, dört iminoizoidol çekirdeğinden oluşmuştur. Metal içeren ftalosiyeninlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun kalıp etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenle metallsiz ftalosiyeninlerin eldesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyeninlere kıyasla daha düşüktür. Ftalosiyenin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonu çarpının ftalosiyenin ortasındaki oyuk çapına uygun olması kararlılığı etkiler. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül karardır. Metal iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından küçük ya da büyük

olduğunda ise metal atomları kolaylıkla ayrılır. Örneğin ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı 1.35 Å, buna karşılık kurşunun çapı 1.75 Å, magnezyumun çapı ise 1.18 Å'dur. Metal içeren ftalosiyaninler genel olarak iki bölümde toplanabilirler; elektrovalent ve kovalent. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metal ftalosiyaninleri içerirler ve organik solventlerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Lityum ftalosiyanin diğerlerinden farklı olarak oda sıcaklığında alkol içinde çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin oluşur. Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır, 1-klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Bazı türleri inert ortamda, vakumda 400–500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi; metal ile ftalosiyanin molekülü arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün pseudo (yalancı) aromatik karakter taşımasıdır. Ancak berilyum, kalay, kurşun, mangan ve magnezyum metallerini içeren ftalosiyaninler kararlı değildirler.

Ftalosiyaninler genel olarak suda çözünmezler. Bu ürünler periferik pozisyondaki süstitüe gruplar sayesinde, sülfonik asit veya karbonik asit gibi gruplarla suda çözünür hale getirilirler. Bu tür bir sentez yöntemiyle elde edilen ftalosiyaninlerde ise izomer karışımları oluşmakta ve izomer ayırması da oldukça güç veya mümkün olamamaktadır. İzomer karışımından etkilenmemek amacıyla, periferik pozisyonda herhangi bir grup içermeyen, fakat metal üzerinde aksiyal koordine olmuş, suda çözünürlük sağlayan gruplar içeren, ftalosiyaninlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bütün ftalosiyaninler, nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler. Bakır ftalosiyanin seryum sülfatlı ortamda kolaylıkla yükseltgenir. Bu özellik bakır ftalosiyaninlerin kantitatif analizlerinde kullanılır. Metal ftalosiyaninler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yapar. Örneğin; demir ftalosiyanin varlığında benzaldehit hava ile benzoik aside oksitlenebilir. Kobalt ftalosiyanin, sülfid atıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleme aracı olarak kullanılır. Demir, kobalt,

vanadyum ftalosiyaninler benzin içindeki kükürdün giderilmesi işleminde sülfürü oksitleyerek kolayca uzaklaştırılmasını sağlar. Ftalosiyaninler kolayca sülfolanabilir, fakat nitrik asitle bozunduklarından nitrolanamazlar. Bunun nedeni, ftalosiyaninlerin kuvvetli oksitleyici reaktiflerle kolaylıkla yükseltgenerek ftalimide dönüşmeleridir. Ftalosiyaninlerin nitro türevlerinin eldesinde en iyi yöntem, nitroftalonitril veya nitroftalimidin uygun çözücü içinde metal tuzu ile ısıtılmasıdır. Nitroftalosiyaninlerin pigment olarak fazla önemleri yoktur, ancak aminoftalosiyanin eldesinde aminoftalimid veya aminoftalonitril kullanılmaz. Bunun yerine nitroftalosiyanin asitli ortamda kalay(II)klorür, sodyum sülfür veya sodyum hidrojen sülfür ile indirgenerek aminoftalosiyanin elde edilir. Aminoftalosiyaninler kuvvetli asitlerle kuaterner tuzu oluştururlar. Ftalosiyaninlerin birçoğunun rengi, kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Bağlanan metaller ya da süstitüe gruplar ftalosiyaninlerin farklı renklere sahip olmasına neden olmaktadır. Örneğin; bakır ftalosiyanin mavi renkli, klorlanmış-bakırftalosiyanin yeşil renkli, sülfolanmış-bakırftalosiyanin ise yeşil renkte sentezlenmiştir. Ftalosiyaninlerin, yapı olarak yeşil yapraklı bitkilerin pigmenti olan klorofil ve kana renk veren hemin ile yakın benzerliği vardır.

2.5 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

2.5.1 Boya

Bakır ftalosiyaninler önemli boya ve pigmentler olarak bilinirler. Imperial Chemical Industries çalışanları ftalosiyaninlerin ilk bulunduğu yıllarda bunların çok üstün pigment ve boyar madde özellikleri taşıdıklarının farkına varmışlardır. Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismiyle 1935 yılında ilk kez bakır ftalosiyanin üretilmeye başlanmıştır. Sülfürik asitten yeniden çöktürmeyle α -tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanin pigmentlerinin parlaklığı artırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β -tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyaninler kullanılmıştır. Ftalosiyaninler pigment olarak kullanıldığı gibi boyar maddelerin pek çok çeşidinde de kullanılırlar. Direkt ve reaktif boyalar, fiziksel ve kimyasal bağlarla bağlanan suda çözünen boyalar, azoreaktif boyalar, reaktif olmayan azo boya, sülfür boya ve vat boya bunlara örnek olarak verilebilir. Çeşitli ftalosiyanin pigmentler, boya renklendirme, baskı mürekkeplerinde, plastikler ve tekstil boyalarında kullanılır.

Bakır ftalosiyenin pigmentleri, deterjanların, sabunların ve diğer temizleyicilerin renklendirilmesinde; dokunmuş veya dokunmamış cam elyafın üzerine kaplanan polimerlerin renklendirilmesinde kullanılır.

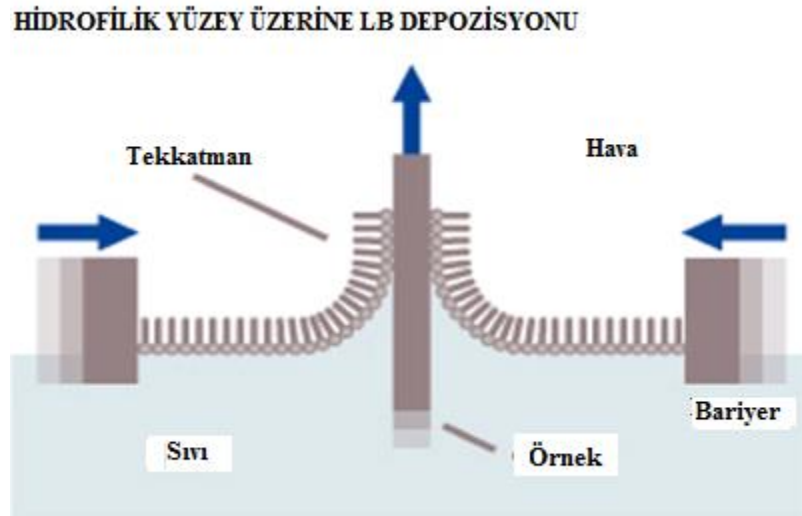
2.5.2 Sensör Yapımı

Ftalosiyenler elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında modifiye edilebilmesi nedeniyle sensör uygulamaları için oldukça ilginç malzemelerdir [35]. Farklı molekülerin neden olduğu bu değişim değişik metotlarla incelenip kaydedilebilmektedir [36-40]. İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyenler en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi ftalosiyenlerin en büyük avantajıdır. Özellikle elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ftalosiyenlerin ısıya ve kimyasallara dayanıklı olmaları, mikroelektronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir-Blodgett filmleri oluşturabilmeleri de ayrıca sensör uygulamalarında kullanılmalarını sağlayan diğer özellikleridir [41-43]. Merkezdeki metal atomu veya aksiyel pozisyonda bulunan ligandlar ftalosiyenin molekülünün kimyasal özelliklerini etkileyebilmektedir. Ayrıca pek çok simetrik ve asimetrik ftalosiyenin molekülünün sentezi mümkündür. Değişik özelliklere sahip ftalosiyenlerin sentezlenebiliyor olması, hassas malzeme için test edilen bileşik sayısının da artmasını sağlamaktadır. Geniş ftalosiyenin ailesi içinde özellikle double-decker ftalosiyenler, eşsiz fizikokimyasal özellikleri nedeniyle bu uygulamalar için çok daha uygun bileşiklerdir. Kendi gerçek yarı iletkenlikleri, zengin elektrokimyasal ve elektrokromik davranışları, çevrenin onların fizikokimyasal özelliklerinde meydana getirebileceği en ufak bir değişikliğin bile kolaylıkla ölçülebilmesini sağlamaktadır.

2.5.3 İnce Filmler

İnce filmler yaklaşık 1 µm kalınlığındaki malzeme tabakalarıdır ve genellikle elektronik yarı iletken aletlerde ve optik kaplamalarda kullanılmaktadırlar. Bilgisayar hafızası gibi bazı alanlarda ise özellikle ferromanyetik ince filmler tercih edilmektedir. İnce film yapımında, vakumda ince film oluşturma, spin kaplama, sol-jel ve Langmuir-Blodgett gibi farklı teknikler kullanılabilmektedir. Kimyasal buhar depozisyonu (CVD), yüksek saflıkta ve performansta katı malzemelerin elde edilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde substrat, düşük basınçlı bir

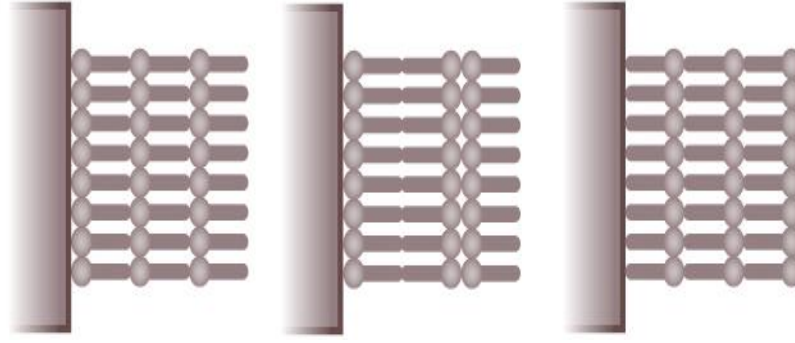
ortamda istenilen yapıyı oluşturacak şekilde kendisiyle reaksiyona girebilen uçucu bir maddeye maruz bırakılır, yüksek saflıkta ve performansta katı malzemeler üretilir. Kolloidal bir süspansiyon olan sol-jellere doplama yapılarak farklı özellikler kazandırılmaktadır. Bu yöntem seramik üretim proseslerinde veya metaloksitlerin ince filmlerinin yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca bu malzemeler optik, elektronik, uzay ve sensör gibi pek çok alanda da kullanılabilir. Düz yüzeylerde ince filmler oluşturmak için spin kaplama yöntemi kullanılır. Sıvının merkezkaç kuvvetinin etkisi ile yayılabilmesi için substrat belirli bir hızda spinner içerisinde döndürülür. Döndürme işlemine uçucu çözücüyle birlikte taşınan substratın, filmin yüzeyinde istenilen kalınlığa ulaşmasına kadar devam edilir. Spinner'ın yüksek hızda çalışmasıyla oluşan filmin kalınlığı da azalır. Filmin kalınlığını çözeltinin konsantrasyonu ve çözücü de etkiler. Bu ince filmlerin yapıları yüksek çözünürlüklü X-ray difraksiyon cihazları ile incelenir. Ftalosiyanın ince filmlerinin yapımında en çok Langmuir-Blodgett (LB) tekniği kullanılmaktadır.



Şekil 2.6: Langmuir-Blodgett film eldesi.

Hazırlanacak olan LB filmin türüne etki eden değişik parametreler vardır. Yayılan filmin yapısı, ara fazın bileşimi ve sıcaklık, kullanılan katının yapısı, katının üzerinde filmin oluşturulma süresi en önemli faktörlerdir. Aynı madde üzerinde farklı türde LB filmler oluşturulabilmektedir (Şekil 2.7).

Z-Tipi Hidrofobik Yüzey Y-Tipi Hidrofobik Yüzey X-Tipi Hidrofobik Yüzey



Şekil 2.7: Langmuir-Blodgett film türleri.

2.5.4 Fotodinamik Terapi

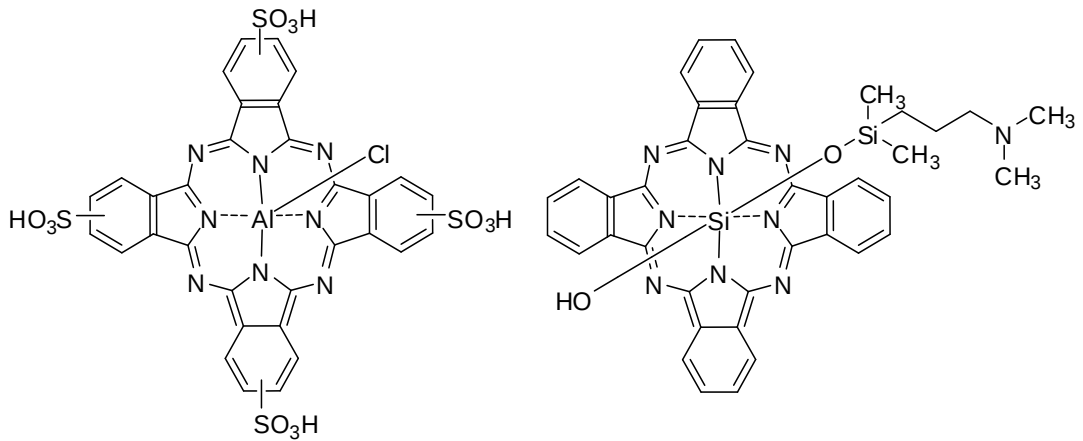
Işık, tek başına veya kimyasal bir madde ile birlikte olan faydalı ve terapik etkisi olduğu bilinmektedir. Fotodinamik etki ilk olarak Raab tarafından 1900 yılında keşfedilmiştir. Finsen'in fototerapi ile ilgili çalışmaları ışığın modern tıpta da kullanılabileceğinin bir kanıtı olmuştur [44]. Bu temel üzerine Diamond ve grubu hassaslaştırılmış tümörlere görünür ışık ile zarar verilebileceğini tespit etmişlerdir. 1976 yılında ilk klinik uygulamalara başlanmıştır. Doksanlı yıllardan sonra fotofirin Kanada, Amerika, Japonya ve bazı Avrupa ülkelerinde, çeşitli kanser türlerinin tedavisi için kullanılmaktadır. Günümüzde daha etkili fotohissedicilerin keşfi için çalışmalar devam edilmektedir.

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

PDT; diğer cerrahi, radyoterapi ve kemoterapi yöntemlerinden daha avantajlıdır. Çünkü ışıkla tedaviyi içeren bu yöntemde yan etkiler yoktur. Ancak tek dezavantajı,

fotohissedici sağlıklı hücreye de yerleşebileceği için hastanın tedaviden sonra belirli bir süre karanlıkta kalması gerekmektedir.

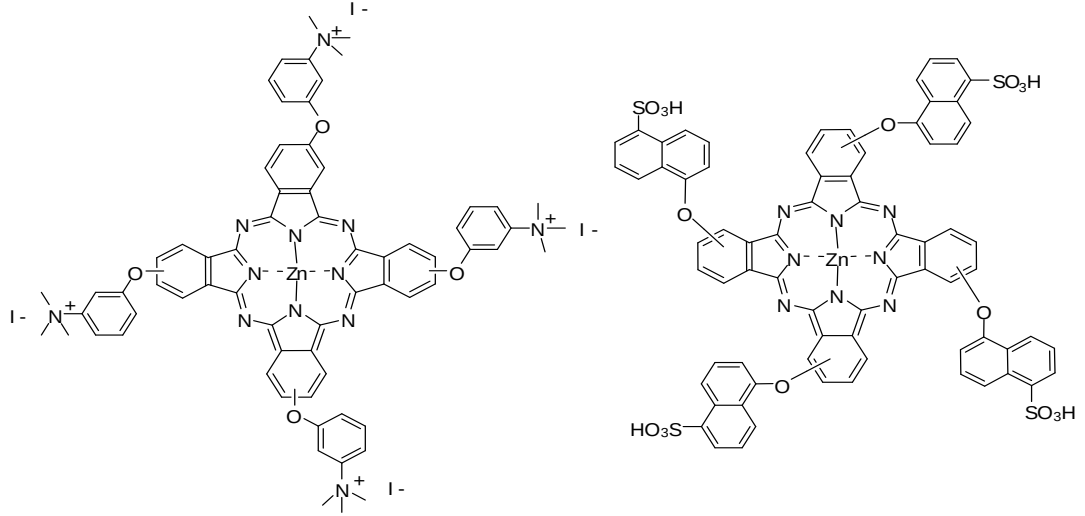
Fotodinamik terapi uygulamaları, kanda ve çeşitli kan bileşiklerindeki gram negatif bakteri ve virüslerin (HIV gibi) çeşitli fotouyarıcılar kullanılarak inaktivasyonu ile genişletilmiştir. PDT’de genellikle porfirin türü malzemeler kullanılmaktadır. Aromatik kararlılıkları, singlet oksijen kuantum verimlerinin yüksek olması, kırmızı bölgede (630 nm den daha uzun dalga boylarında) absorpsiyon yapmaları ve hasarlı dokulara karşı seçici olmaları bu bileşiklerin avantajlarıdır. Porfirin araştırmalarının ilk zamanlarında hematoporfirinler fotouyarıcı olarak kullanılmıştır. Bu bileşikler 590-680 nm arasında maksimum absorbansa sahiptir. Dokulara nüfuz etme derinliğini geliştirmek için daha uzun dalga boylarında absorpsiyon yapan bileşikler araştırılmıştır. Sentezlenmekte olan yeni sensörlerin pek çoğu, porfirin türü bileşikler, ftalosiyaninler, teksapirinler ve porfirinlerden oluşmaktadır. Ftalosiyanin bileşikleri bu uygulamalar için ümit verici malzemelerdir. Ftalosiyaninlerin çözelti içindeki agregasyon eğilimleri onların sensör kabiliyetlerini azaltmaktadır. Bu sorunu çözebilmek için silikon, germanyum veya kalay Pc’lere aksiyel pozisyonlarından belirli ligandlar bağlanmakta veya periferel pozisyonlarından hacimli süstitüentler bağlanmaktadır [45].



Şekil 2.8: Aksiyel pozisyonlarında süstitüent taşıyan fotohissedici ftalosiyaninler.

Ftalosiyaninlerin PDT’de ışığa duyarlılık göstermeleri çoğunlukla merkezdeki metal atomuna bağlıdır. Al ve Zn gibi diamanyetik metalleri içeren Pc’ler fotobiyolojik olarak aktif iken, Fe, Co, Cu veya Ni gibi paramanyetik metal Pc’leri aktif değildir. Fotohissedici olarak kullanılacak olan bileşiklerin vücutta daha kolay

taşınabilmesi için su ve yağda çözünmesi gerekir. Bu yüzden son yıllarda asimetrik süstitüe ftalosiyeninler üretilmektedir.



Şekil 2.9: Fotoalgılayıcı çinko ftalosiyeninler.

2.5.5 Sıvı Kristal

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

2.5.6 Optik veri Depolama

Kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerler kullanılmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır [46]. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile ftalosiyeninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilen ftalosiyenin 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.

2.5.7 Katalizör

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

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

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

Kobalt ftalosiyanınli elektrodlar üzerinde yapılan karbondioksidin önce karbonmonokside sonra metanole elektrokimyasal indirgenmesi, kalay ftalosiyanın ile kükürtdioksidin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin, suda çözünür sülfonik asit süstitüe demir ftalosiyanın kullanılarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır [47].

2.5.8 Ftalosiyanınların Optik Uygulamaları

Non-lineer optik (NLO) özellik gösteren organik ve organometalik bileşikler, sahip oldukları geniş nonlinearlikleri, kendilerine özgü cevaplama sürelerinin hızlı olması oldukça geniş bir bant spektrumunda cevap vermeleri ve oluşumlarının kolay olması nedeniyle lazer ışığının şiddetinin azaltılmasında kullanılmaktadırlar. Porfirinler,

ftalosiyaninler, fullerenler ve organometalik bileşikler NLO malzemeler olarak kullanılırlar. Özellikle porfirin ve ftalosiyaninler, birtakım yapısal modifikasyonlarla NLO özellikleri değiştirilebilmesi, hızlı cevaplama süreleri absorpsiyon kayıplarının az olması, dielektrik sabitlerinin düşük olması, ısıya ve çevre koşullarına dayanıklı olmaları nedeniyle çok daha kullanışlıdır.

2.5.9 Elektrofotografi

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

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

2.6 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri

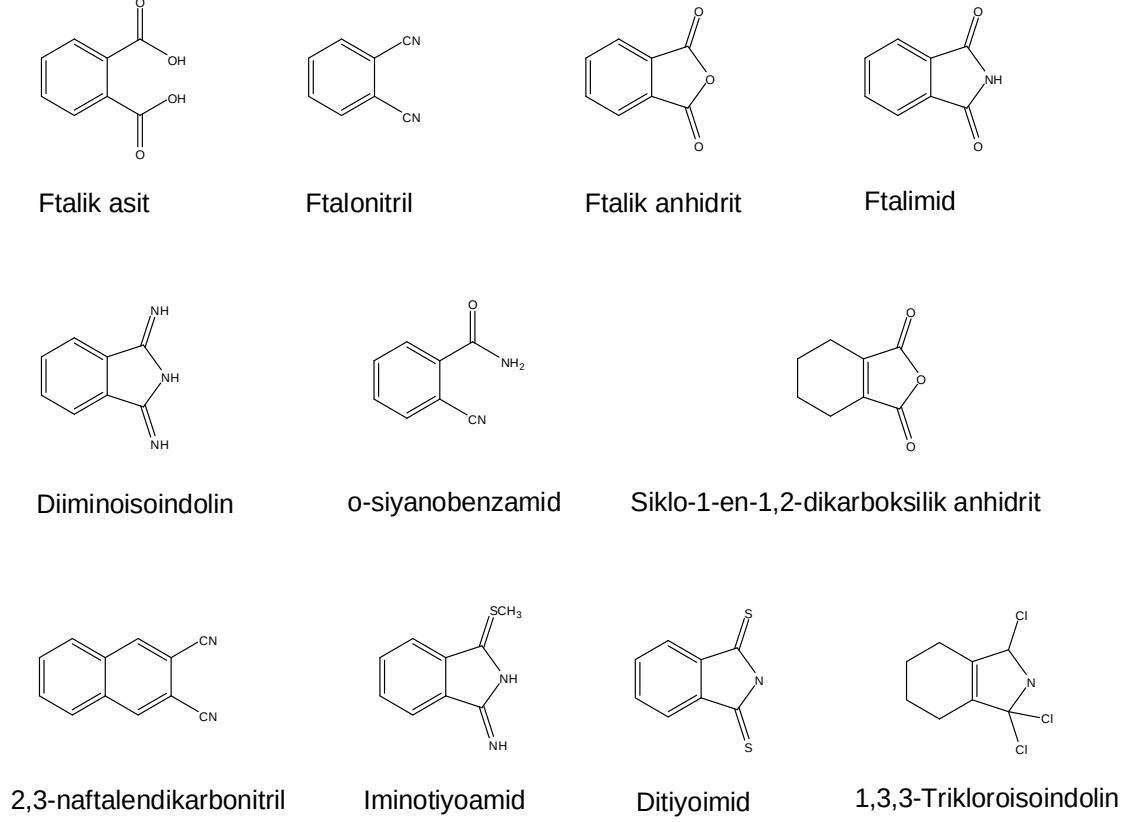
2.6.1 Metal İçeren Ftalosiyaninlerin Sentezi

Süstitüe olmamış ftalosiyaninler, genellikle ftalik asitten türetilen başlangıç materyalinin tek basamaklı kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenir. Ftalosiyanin sentezinde kullanılan diğer türevler ise o-siyanobenzamid, ftalik anhidrit, ftalimid, o-dibromobenzen, diiminoisoindolin ve ftalonitril gibi ortodikarboksilik asit türevlerinden elde edilirler (Şekil 2.10).

Ftalik asit türevleri, yüksek sıcaklık, yüksek basınç veya katalizör kullanımı gibi sert koşullar gerektirmesine rağmen maliyetlerinin düşük olmasından ötürü endüstriyel ölçeklerde Pc sentezinde kullanılmaktadırlar. Laboratuvar ölçekli çalışmalarda ise çoğunlukla ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Ftalonitrilin; metal tuzu, baz ve yüksek kaynama noktasına sahip bir solvent varlığında siklotetramerizasyonu sonucu yüksek verimlerde metalli ftalosiyaninler sentezlenmiştir [5].

Metalli ftalosiyanin kompleksi, template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoisoindolinin siklotetramerizasyonu sonucu basit bir şekilde sentezlenebilir. 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 kloronaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir.



Şekil 2.10: Temel ftalosiyenin başlangıç maddeleri.

Ftalonitrilden H_2Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon yöntemleri vardır. Metalsiz ftalosiyenin genellikle 1930'larda Linstead tarafından kullanılan metodlardan biri ile hazırlanır. Bu metotta, ftalonitril bileşiğinin siklotetramerizasyonu alkol (1-pentanol, 1-oktanol, vb...) içerisinde çözünen lityum, sodyum veya magnezyum metalinin çözeltisine katılıp kaynatılması ile gerçekleştirilir. Oluşan bu ftalosiyaninlerin sulu asit çözeltisi kullanılarak demetalizasyonu sonucu H_2Pc türevleri hazırlanabilir [48]. Baumann ve grubu, ftalonitril bileşiğinin siyano grubuna alkoksit anyonunun nükleofilik atağı sonucu oluşan 1-alkoksi-3-iminoizoidolenin ara bileşiğinin indirgenip ardından halkalaşmasıyla ftalosiyenin bileşiğinin eldesi metodunu önermişlerdir [49].

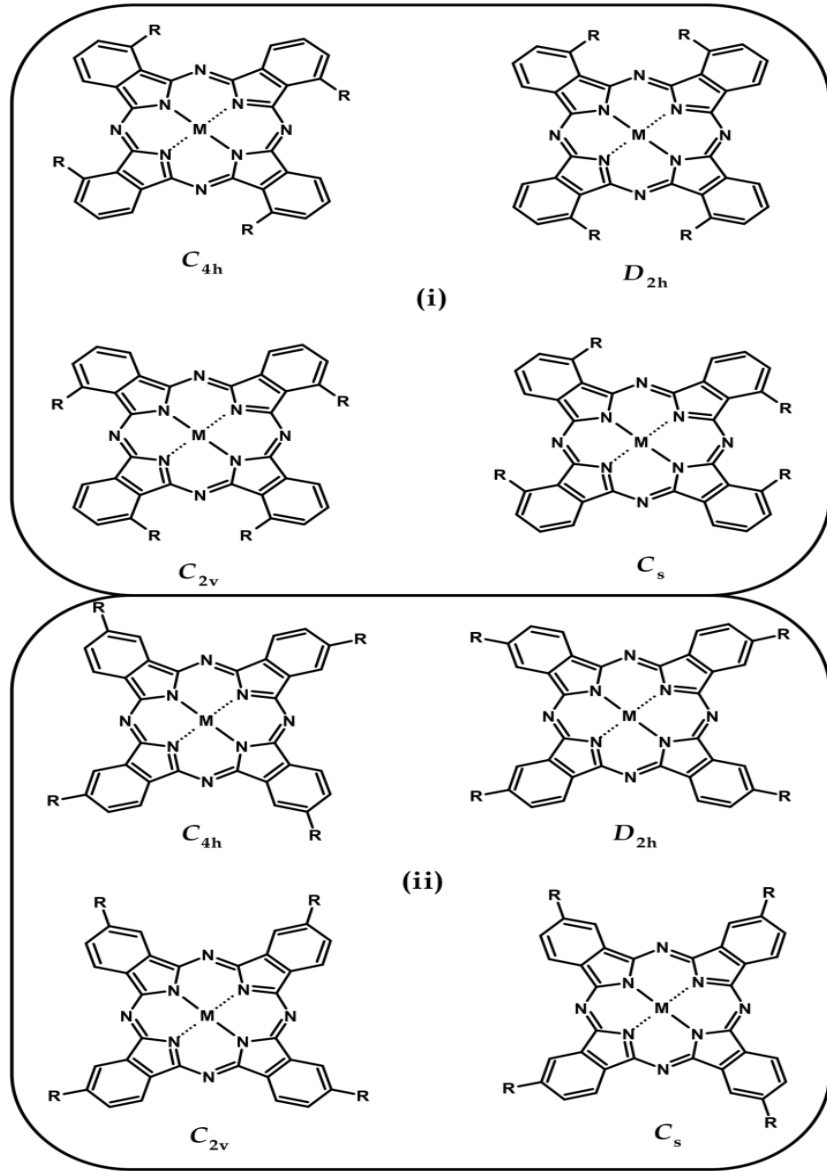
Sübstitüe olmamış ftalosiyaninler çoğu organik çözücü içerisinde düşük çözünürlüğe sahiptirler. Bundan ötürü, bu materyallerin soxhlet ekstraksiyonu, vakum altında tekrarlı süblimasyonu veya sülfürik asit ve sudan kristallendirilmesi ile çok yüksek verimlerde saf ftalosiyaninler elde edilebilmektedir. Bunun yanında, benzen halkasının periferik ve non-periferik pozisyonlarına sübstitüentlerin eklenmesiyle çözünürlük artırılabilir.

2.6.2 Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, ftalosiyanin halkasındaki periferik (p=2,3,9,10,16,17,23,24) ve periferik olmayan (np=1,4,8,11,15,18,22,25) konumdaki benzen kısımlarına sübstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Sübstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü artırırlar. Halkanın uygun gruplar ile sübstitüsyonu sonucu sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyaninin elektronik özellikleri değiştirilebilir. Birçok durumda, sübstitüe ftalosiyaninler istenen sübstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilirler.

2.6.3 Tetra Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

Sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi için iki temel metod vardır. Bunlar Pc halkasına sübstitüsyon ve uygun sübstitüe başlangıç maddesinin (genellikle ftalonitril) kondenzasyonu metodlarıdır. İlk metod, sübstitüe edilmemiş Pc'lerin sırasıyla 20-30% oleum ve klorosülfonik asit ile sülfolanması [50] veya klorosülfolanmasında [51] başarıyla uygulanmakla beraber istenilen ürünün saflaştırılması ve izolasyonu neredeyse imkânsızdır. Bunun sebebi değişen derecelerde sübstitüsyona sahip izomerik kompleks karışımların oluşmasıdır. 3- veya 4- pozisyonuna çeşitli grupların sübstitüsyonu ile kontrollü olarak istenilen ürünlerin sentezlenebildiği ftalonitril bileşikleri bu yüzden tercih edilmektedir. İlk metoda göre çok az da olsa tetrasübstitüe Pc bileşiğinin yapısal izomerleri oluşmaktadır. 3- pozisyonuna mono sübstitüsyon sonucu (C_{4h}) 1,8,15,22-, (D_{2h}) 1,11,15,25-, (C_{2v}) 1,11,18,22- ve (C_s) 1,8,18,22-tetrasübstitüe kompleksleri oluşurken 4- pozisyonuna mono sübstitüsyon sonucu (C_{4h}) 2,9(10),16(17),23(24)-, (D_{2h}) 2,10,16,24-, (C_{2v}) 2,9,17,24- ve (C_s) 2,9,16,24- tetra sübstitüe komplekslerinin izomer karışımı oluşur (Şekil 2.11).

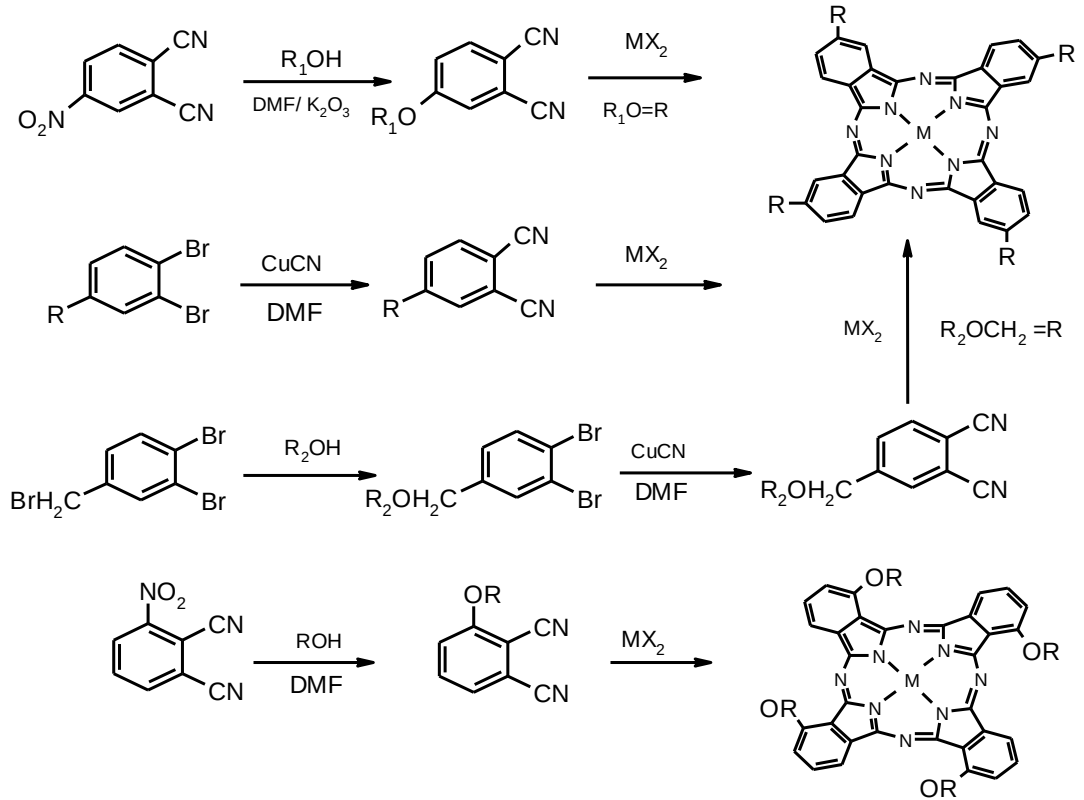


Şekil 2.11: Tetra süstitüe ftalosiyenin bileşiklerinin yapısal izomerleri (i)

1,(4)- ve (ii) 2,(3)-.

Bu dört izomer karışımının ayrımı çok zor olmasına karşın HPLC gibi kromatografik teknikler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Tetra süstitüe ftalosiyenin bileşiklerinin yapısal izomerleri hem α - hem de β - pozisyonu için 12.5 % (C_{4h}), 12.5 % (D_{2h}), 25.0% (C_{2v}) ve 50.0 % (C_s) izomer karışımı oranına sahip olduğu gözlenmiştir [52,53]. C_{4h} izomeri düşük çözünürlüğe sahip olmasından ötürü saf olarak izolasyonu kolaylıkla gerçekleştirilmektedir [54]. Bu izomerlerin varlığı, kristal düzenin dağılımına pozitif etki yapar ve böylece çözünürlük artarken yüksek düzene sahip hacimli malzemeler veya ince film hazırlanırken bu izomer varlığı dezavantaj oluşturur [55-57].

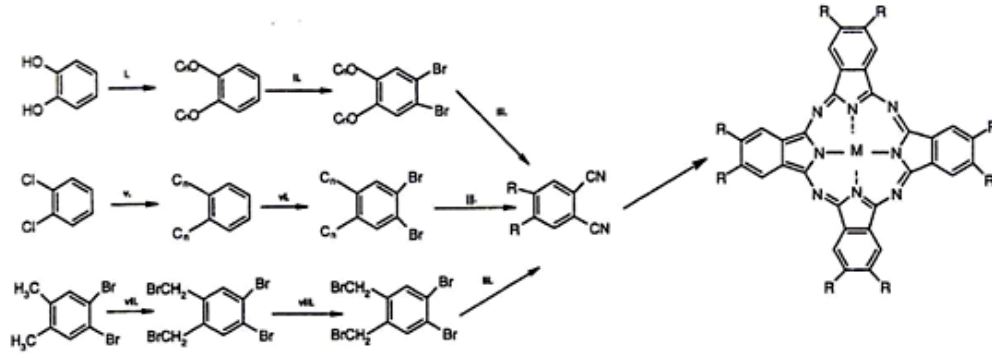
Periferal sübstitüe ftalosiyaninler 4-sübstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken non-periferal sübstitüe ftalosiyaninlerde başlangıç maddesi olarak aşağıda belirtildiği gibi 3-sübstitüe ftalonitril türevleri kullanılır. Tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılan yaygın yol, ticari olarak mevcut 4-nitroftalonitrilin bir alkol ile yer değiştirme reaksiyonu (aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu) sonucu bir eter zinciri vasıtasıyla sübstitüe edilmiş ftalonitril hazırlanmasıdır (Şekil 2.12). Önemli özelliklere sahip pek çok tetra sübstitüe ftalosiyaninler bu yolla hazırlanır [58-61].



Şekil 2.12: Tetra sübstitüe ftalosiyanin sentezi.

2.6.4 Okta Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

Tek-izomerli ftalosiyaninler olan periferal okta(op)-sübstitüe ftalosiyaninler 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilirler. Uygun uzunlukta (genellikle pentilden daha uzun, $-C_5H_{11}$) alkil zincirli türevleri bir çok organik çözücünde çözünür ve sıvı kristal özellik gösterir. 4,5-dialkilftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok basit bir kovalent bağ (MPc-op- C_n), bir eter bağı (MPc-op- C_1OC_n ya da bir oksimetilen kısmı (MPc-op- OC_n) olabilir. 1,2-Dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır (I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirmesi ile ftalonitrile dönüştürülür (Şekil 2.13).

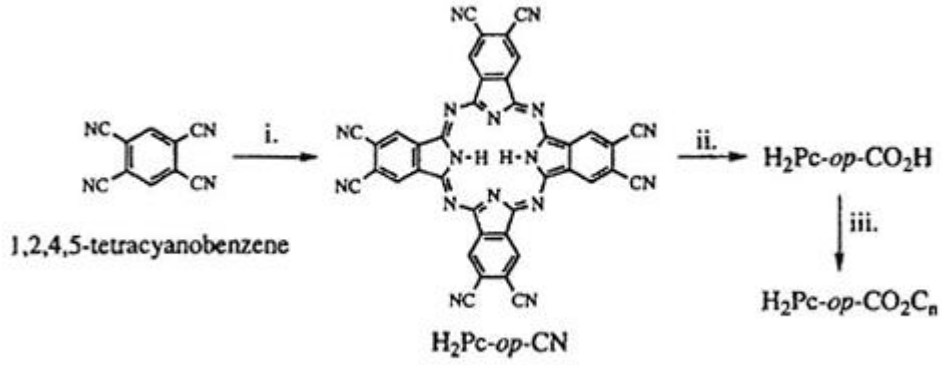


Şekil 2.13: 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktasüstitüe Ftalosiyanın Sentezi.

$R = -OC_nH_{2n+1}$; 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) $_nC_1$

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

Uygun reaksiyon şartlarında 1,2,4,5-tetrasiyano benzenden oligomerik yan ürünler olmadan okta-siyanoftalosiyanın ($H_2Pc-op-CN$) hazırlanabilir (Şekil 2.14). $H_2Pc-op-CN$ 'nin tam hidrolizi suda çözünen $H_2Pc-op-CO_2H$ 'ı verir. Bu da basit bir ester oluşturma reaksiyonunda kullanılabilir.



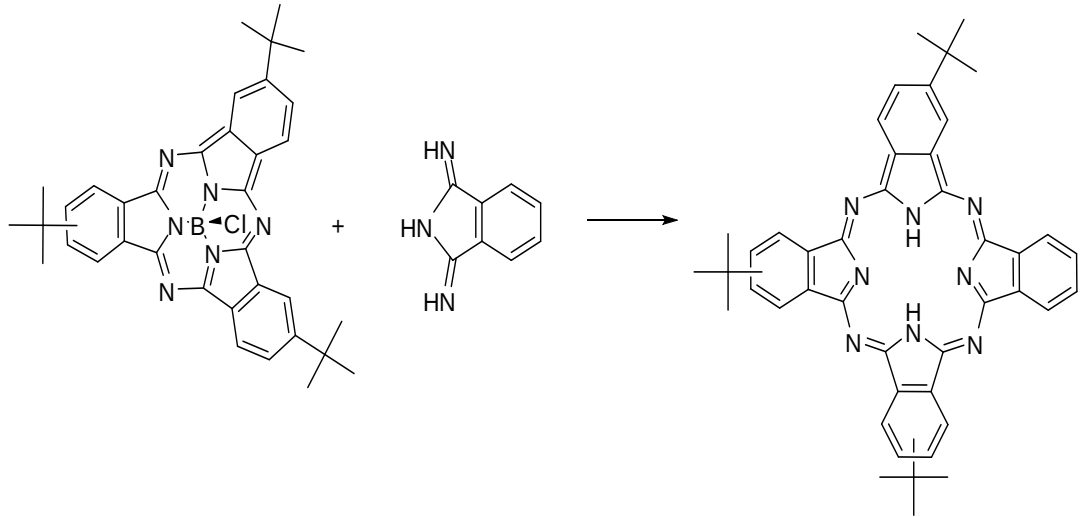
Şekil 2.14: $H_2Pc-op-CN$ ve Türevlerinin Sentezi Başlangıç maddeleri ve şartlar. i. Lityum, propanol, kaynatma. ii. Sulu baz kullanılarak hidroliz. iii. Tiyonil klorür, bunu takiben uygun alkolle reaksiyon.

2.6.5 Asimetrik Sübstitüe Ftalosiyanin Sentezi

Son yıllarda araştırmacılar, asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezinde seçici metodlar bulmak için gayret etmektedirler. Asimetrik yapılar genellikle iki farklı izoindol ünitesi (A ve B) içermektedirler. Hedeflenen ürünün türüne göre spesifik yaklaşımlar uygulanabilmektedir. A_3B türü bir asimetrik ftalosiyanin sentezi için üç farklı yöntem vardır.

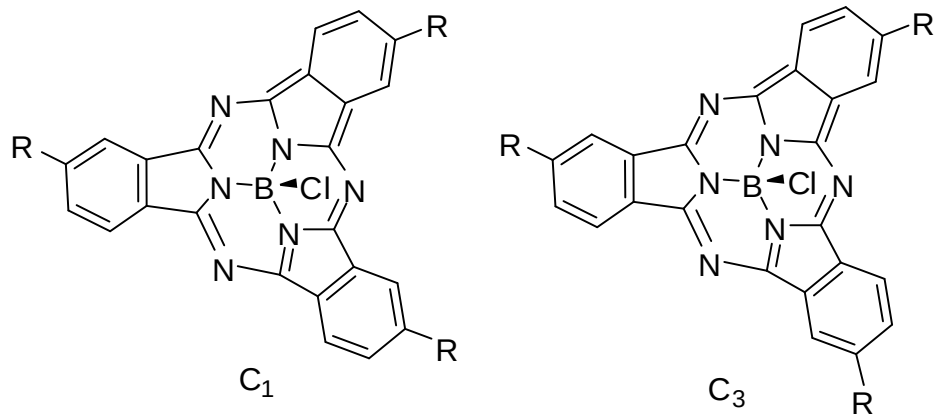
2.6.5.1 Subftalosiyanin Yaklaşımı

Asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerin hazırlanmasında kullanılan yöntemlerden biri de subftalosiyanin yöntemidir [62]. AAAB yapısındaki asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi için kullanılan bu yöntem ilk defa Kobayashi ve grubu tarafından 1990 yılında uygulanmıştır (Şekil 2.15) [63]. Geometrik olarak gergin olan subftalosiyanin çekirdeği diiminoizoindolin (veya süksinimid) türevinin varlığında hızlı bir şekilde açılmakta ve A_3B asimetrik yapısını oluşturmak için diiminoizoindolin ile halka genişlemesi reaksiyonu vermektedir. Bu reaksiyon pek çok durumda oldukça seçici ve etkilidir. Ayrıca daha önce sentezlenemeyen ftalosiyaninlerin sentezlenmesine de olanak sağlamıştır.



Şekil 2.15: Subftalosiyanin yöntemi ile asimetrik ftalosiyanin sentezi.

14- π elektronuna sahip koni şeklindeki subftalosiyaninler, ftalonitrillerden hazırlanırlar ve iki yapısal izomerin (C_1 ve C_3) karışımı halinde bulunurlar (Şekil 2.16).

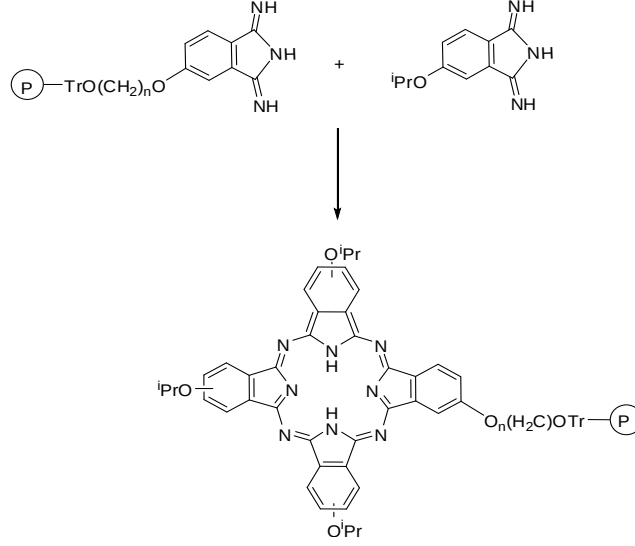


Şekil 2.16: Subftalosiyaninlerin yapısal izomerleri.

2.6.5.2 Polimerik Destek Yöntemi

A_3B yapısındaki asimetrik ftalosiyaninlerin seçimli sentezi ile ilgili bu yöntem Leznoff ve Hall tarafından geliştirilmiştir [64] (Şekil 2.17). Bu metotta, bir diiminoizoindolin veya ftalonitrilin (B) çözünmeyen bir polimere bağlanması sağlanıp farklı bir diiminoizoindolin (A) ile reaksiyonu gerçekleştirilir. Ardından ilk olarak simetrik ftalosiyanin (A_4) daha sonra hedeflenen asimetrik yapı polimer desteğinden kopartılır. Bu yöntemde verimler yaklaşık 20-25 % civarındadır. Modifiye edilmiş silika jeller, bu tür katı faz reaksiyonlarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu yöntemdeki en önemli kısıtlama ise kullanılacak olan

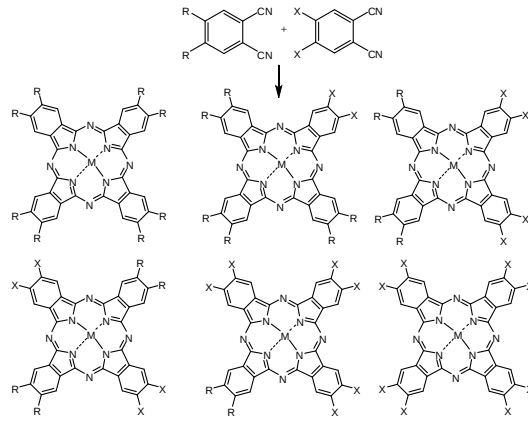
ftalonitrillerdeki fonksiyonel grupların polimere bağlanıp daha sonra yine polimerden ayrılacak gruplar olması gerektiğidir. Ancak son yıllarda gerek katı-faz teknolojisindeki ilerlemeler ve gerekse pek çok katı fazın ticari olarak yaygın bir şekilde bulunabilmesi bu yöntem ile asimetrik ftalosiyanınların sentezinde oldukça ümit verici bir gelişme olmuştur.



Şekil 2.17: Polimer destek yöntemiyle asimetrik süstitüe ftalosiyanın sentezi.

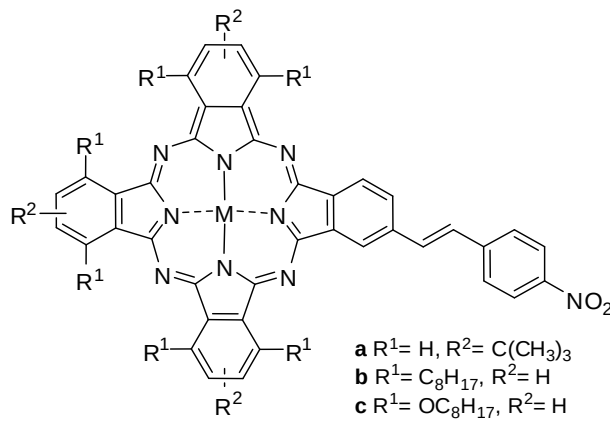
2.6.5.3 İstatistiksel Kondenzasyon Yöntemi

Simetrik süstitüe ftalosiyanınlar genellikle ftalonitrillerin veya 1,3-diiminoizoidinlerin siklotetramerizasyon reaksiyonu ile sentezlenirler. Asimetrik ftalosiyanınlar ise farklı süstitüentler taşıyan iki başlangıç maddesinin kondenzasyonundan elde edilirler. Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyanınlar periferik pozisyonlarındaki süstitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadırlar. Temelde seçiciliğ olmayın bu yöntemde altı farklı ürün elde edilmekte, istenilen makro halkayı ayırmak için kromatografik teknikler gerekmekte ve genellikle ftalosiyanın moleküllerinin agregasyon eğilimleri bu tip istatistiksel karışımların birbirinden ayrılmasını güçleştirmektedir (şekil 2.18). Bu yöntem kullanılarak seçilmiş bir ürüne ulaşılmasına rağmen, hedeflenen ürünün verimini arttırmak için bazı yaklaşımlar geliştirilmiştir.



Şekil 2.18: İki farklı başlangıç maddesinden asimetrik Pc Sentezi.

İstatistiksel kondenzasyon, genellikle bir farklı ve üç aynı izoindol birimlerini içeren (A_3B) ftalosiyanınların hazırlanması için kullanılmaktadır [65]. Torres ve grubu tarafından üzerinde hem elektron verici (A) hem de elektron çekici (B) grupları taşıyan asimetrik ftalosiyanınlar sentezlenmiştir [66] (şekil 2.19). Bu tür yapılar molekül üzerinde ikinci-derece NLO etkiye sahip asimetrik yük dağılımının oluşmasını sağlamaktadırlar. Bununla beraber, A_2B_2 türündeki (komşu AABB veya çapraz ABAB) yapıların sentezi için farklı yöntemler geliştirilmek zorunda kalınmıştır. İstatistiksel kondenzasyon yöntemi ile sentezlenen ve kromatografik yöntemlerle saflaştırılan bu tür yapılara ait çok az örnek bulunmaktadır [67].



Şekil 2.19: Elektron çekici ve elektron verici gruplara sahip asimetrik Pc.

Başlangıç maddelerinin (A ve B) miktarı kontrol edilerek istenilen A_3B türevinin verimi arttırılabilir. Aynı reaktiviteye sahip iki ftalonitril türevinin 3:1 oranı kullanılarak yapılan reaksiyondan A_4 33 %, A_3B 44 % ve diğer çapraz kondenzasyon

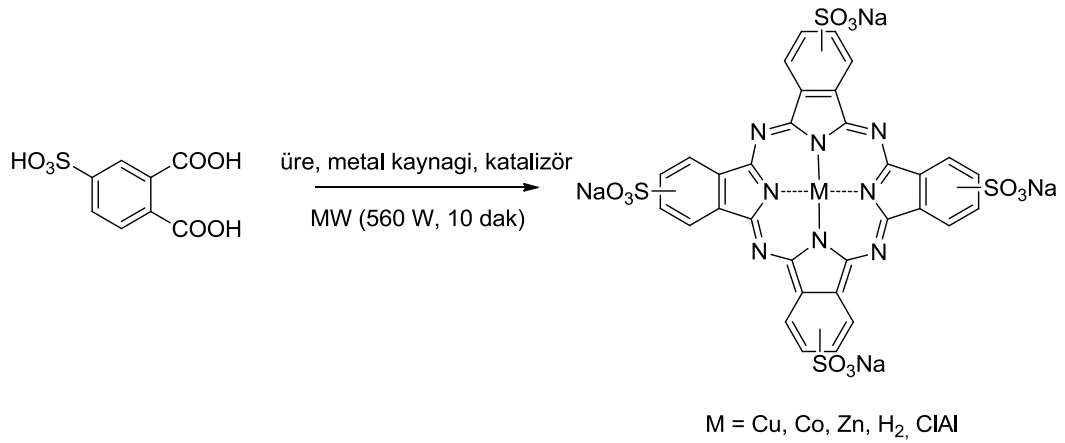
ürünleri ise 23 % ile elde edilirler. Genellikle 3:1 molar oranı istenilen ürünün 10-20 % verimle elde edilmesini sağlamaktadır [65]. Bu tür istatistiksel kondenzasyon yöntemlerinde hedeflenen yapının reaksiyon karışımından kromatografik yöntemlerle ayrılmasını kolaylaştırmak için, daha çok çözünürlük özellikleri ve reaktiviteleri birbirinden farklı olan başlangıç maddeleri tercih edilmektedir. 3,6-pozisyonunda tert-butil grupları veya hidrokarbon zincirleri gibi grupları taşıyan başlangıç maddeleri, hem A_3B ürününün saflaştırılmasını kolaylaştırmakta hem de ftalosiyanın çözünürlüğünü artırıp makrohalkanın agregasyonunu azaltmaktadır. Alkinil ve oligo(oksoetilen) gibi polariteleri birbirinden farklı süstitüentleri taşıyan asimetrik ftalosiyaninler de kromatografik yöntemlerle oldukça başarılı bir şekilde ayrılabilirler [68]. Aynı zamanda dendrik süstitüentlerde A_3B maddesini ayrılmasını kolaylaştıran gruplardır [69].

Cook ve grubu, 3,6-disüstitüe ftalonitril (A) ile başka bir ftalonitrili (B) 9:1 oranında kullanarak asimetrik ftalosiyanın sentezini gerçekleştirmişlerdir. [70]. Her ne kadar bu oran simetrik (A_4) ürününün miktarını artırıp asimetrik (A_3B) ürününün miktarını azaltsa da, diğer çapraz kondenzasyon ürünlerinin oluşmaması, istenilen asimetrik yapının saflaştırılmasını kolaylaştırmıştır. Ayrıca bu oran B'nin reaktivitesinin A'dan daha fazla olması durumunda oldukça uygundur, çünkü birden fazla B süstitüenti taşıyan ürünün oluşması ihtimalini de azaltmış olmaktadır. Bununla beraber olası ftalosiyaninlerin sayısını azaltmanın bir diğer yolu da, 3,6-pozisyonunda makrohalkanın agregasyonunu azaltacak hacimli veya rijit süstitüentler (fenil gibi) taşıyan A maddesi ile hacimli gruplar taşımayan B maddesini kullanmaktır [71].

2.6.6 Mikrodalga Yöntemiyle Ftalosiyanın Sentezi

Son yıllarda ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi için bilinen klasik sentez yöntemlerinin yanı sıra yeni sentez yöntemleri geliştirmek için yapılan çalışmalar hız kazanmaktadır. Daha kolay, daha ekonomik, daha kısa sürede ve daha verimli reaksiyonlar geliştirmek amacıyla yeni yöntemler araştırılmaktadır. Mikrodalga (MW) enerjisi kullanılarak yapılan reaksiyonlar bu yöntemlerin başında yer almaktadır. Mikrodalga enerjisi 1980'li yılların ortalarından itibaren kimyasal reaksiyonlarda kullanılmaktadır ve bu şekilde kimyasal reaksiyonlar daha kısa sürede ve verimli olarak gerçekleştirilmektedir. Ayrıca mikrodalga enerjisinin kullanıldığı

yöntemle reaksiyonlar çözücüsüz ortamda gerçekleştirilebilmekte ve böylece oluşan ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir. Bu yüzden bu tip reaksiyonlar temiz kimya (Green Chemistry) sınıfına girmektedirler [72-74]. Aleksandra Burczyk ve çalışma arkadaşları tarafında 2005 senesinde bir çalışmada, çözücüsüz ortamda 1.2-ftalonitrilden ya da ftalik anhidrit ve üreden bakır ve kobalt ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.20). Klasik yöntemlerle bakır ftalosiyanın bileşiği 15 dakikada %20 verimle sentezlenirken, mikrodalga enerjisinin kullanıldığı yöntemle bakır ftalosiyanın bileşiği aynı sürede %88 verimle elde edilmiştir. Düşük reaksiyon süresi, yüksek verim ve daha kolay prosedür nedeniyle mikrodalga sentez yöntemi klasik yöntemlere göre tercih edilmektedir [75].



Şekil 2.20: Mikrodalga sentez yöntemiyle ftalosiyanın sentezi.

Mikrodalga yöntemiyle gerçekleşen reaksiyonlarda ısıtma işlemi, bilinen diğer klasik yöntemlere göre çok daha hızlıdır ve ısıtma hızı kolaylıkla değiştirilebildiğinden kontrolü diğer yöntemlere göre daha kolaydır.

Mikrodalga yöntemiyle ısıtmanın avantajları şu şekilde sıralanabilir:

1. Bilinen diğer yöntemlerle dıştan içe bir sıcaklık farkı oluşurken mikrodalga ile reaksiyon ortamında homojen bir ısınma sağlanmaktadır.
2. Sadece ısıtılması istenen reaksiyon karışımı ısıtıldığından, ısıtma sisteminin çeperlerinde ısı kaybı olmamaktadır. Reaksiyon kabı ısınmadığından, sistem etrafında izolasyon veya soğutma gerekmemektedir.
3. Proses kontrolü, diğer yöntemlere göre daha hızlı yapılabilir. Reaksiyon sıcaklığına anında müdahale edilebilmekte ve değiştirilebilmektedir.

4. Heterojen karışımlarda seçici ısıtma yapılabilir. Elektromanyetik alan sadece çözücü veya sıvıyı etkilediğinden iletkenlikle ısıtma az miktarda olmaktadır.
5. Reaksiyon karışımı yüzeyden ısıtılmadığından aşırı ısınmalara veya yanmalara neden olmamaktadır.
6. Bazı kimyasal reaksiyonlar ve fiziksel işlemler hızlandırılabilir. Mikrodalga ile ısıtma kurutma, eritme, jelleşme ve benzeri reaksiyonlar için idealdir.
7. Mikrodalga ile yapılan reaksiyonlarda sıcak hava sirkülasyonu, infrared ve vakum sistemleri ile birlikte çalışma imkânı bulunmaktadır. Sirküle eden sıcak havayla yüzeye yakın olan suyun kütleden uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Reaksiyon karışımının ortasında serbest hale gelen su buharının dışarıya difüzyonu daha kolay olmaktadır.

2.7 Ftalosiyenin Karakterizasyonu

Organik bileşiklerin karakterizasyonunda kullanılan elementel analiz, IR ve UV-vis gibi klasik yöntemler ftalosiyenlerin karakterizasyonunda da kullanılmaktadır. Özellikle görünür bölgede Q-bandının pozisyonu süstituentler ve merkez metal atomundan etkilenmektedir. Bu yüzden bu teknik ftalosiyenlerin karakterizasyonunda önemli bir rol oynamaktadır.

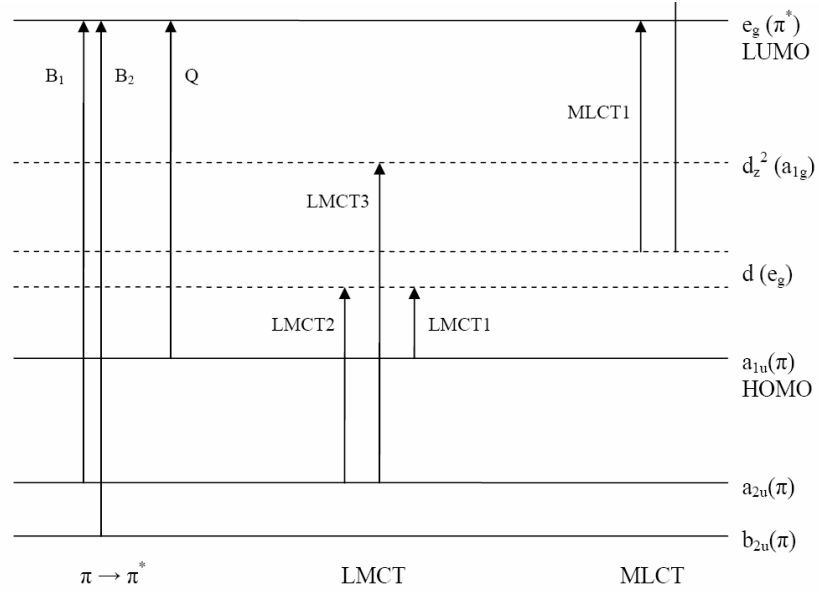
NMR spektroskopisi çözünür ftalosiyenin türevleri için kullanışlı bir tekniktir. Ancak ftalosiyenin bileşiklerinin çözeltide kuvvetli agregasyon yapma eğilimlerinden dolayı NMR spektrumunda genişlemeye neden olmakta ve iyi bir spektrum eldesini engellemektedir.

Kütle spektrometresiyle ilgili son gelişmeler ftalosiyenlerin karakterizasyonunu kolaylaştırmaktadır. Özellikle, hızlı atom bombardımanı (FAB), ve matris-destekli lazer desorpsiyon iyonizasyonu (MALDI), yüksek molekül kütlesine sahip ftalosiyenlerin karakterizasyonunda önemli bir yer teşkil etmeye başlamıştır.

2.7.1 Ftalosiyenlerin UV-Vis Spektrumları

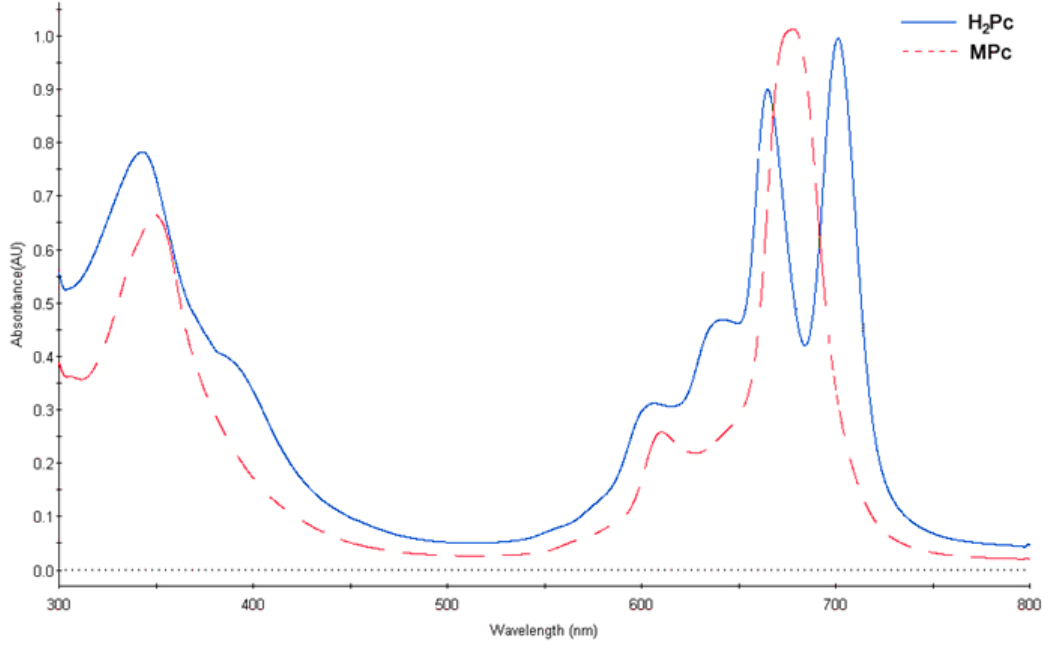
Ftalosiyenler UV-Vis bölgede karakteristik pikler verirler. 650-720 nm arasında şiddetli Q bandı, 300-400 nm arasında genellikle daha düşük şiddette B (SORET)

bandı görülür. Şiddetli Q bandı temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki $\pi-\pi^*$ geçişinden kaynaklanır. B (SORET) bandı ise a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile e_g orbitali arasındaki geçişten kaynaklanır (Şekil 2.21). Spektrumda görülen diğer pikler Metal-ligant (MLCT), Ligant-Metal (LMCT) yük transfer geçişlerinden ya da dimerik komplekslerin π sistemleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanabilir [76].



Şekil 2.21: MPC'lerin Enerji Diyagramı

Q bandının şekli molekülün simetrisiyle yakından ilgilidir. D_{4h} simetrisindeki metalli Pc'lerde tek bir absorpsiyon piki görünürken, indirgenmiş D_{2h} moleküler simetriye sahip metallsiz Pc'lerde Q bandı x ve y yönünde polarize olduğundan ikiye yarılr [77] (Şekil 2.22).



Şekil 2.22: Metalli ve Metalsız Pc' lerin UV Absorpsiyon Pikleri

Q bandının yeri ve şiddeti kullanılan çözücüye, konsantrasyona, merkezdeki metale ve periferik olmayan konumdaki süstitüentlere göre değişebilir. Daha polar çözücüler kullanıldığında yada konsantrasyon yüksek tutulduğunda agregasyon (yumaklaşma) arttığından Q bandının solunda bir omuz oluşur dolayısıyla şiddetinde belirgin bir azalma görülür. Benzer şekilde halkanın geometrisi de bandın şiddetini değiştirebilir 4 koordinasyonlu sitemlerde agregasyon sıklıkla görülürken 6 koordinasyonlu komplekslerde sterik engelden dolayı agregasyon görülmez. Süstitüenler ise bandın şiddetini den çok yerini değiştirir. Periferik olmayan konumdaki süstitüenlerin elektron verici grupları Q bandında batokromik kaymaya (kırmızıya kayma) neden olur. Periferik konumdaki süstitüenler eğer NPc'lerde olduğu gibi π konjugasyonunu genişletmiyorsa Q bandının konumunu pek etkilemez, bilindiği gibi Pc'lerde π konjugasyonunun artması Q bandının kırmızıya kaymasına neden olur.

2.7.2 Ftalosiyeninlerin ^1H NMR Spektrumları

Süstitüe olmamış MPc' in periferik ve non-periferik pozisyonundaki H atomlarının sinyalleri eşit şiddettedir. Okta süstitüe Pc'ler düzgün spektrumlar verirken tetra süstitüe Pc'lerin sinyalleri genellikle yayvandır. Bunun nedeni okta süstitüe ftalosiyeninler tek bir izomerden oluşurken tetra süstitüe Pc'lerin izomer karışımı halinde bulunmalarıdır.

Halkaya eklenen sübstitüentler ve aksiyel konumdaki ligantlar metalli ftalosiyanınların ^1H -NMR spektrumunu daha da karmaşık yapar. Sübstitüentlerin yapısına ve yerine göre manyetik alan sinyalleri düşük alana ya da yüksek alana kayabilir. Genel olarak elektron sunan guruplar sinyalleri düşük alana kaydırırken, elektron çekici guruplar tersi etki yapar. Bir diğer nokta ise elektron verici non-periferal sübstitüentler içeren MPC'lerin ^1H -NMR spektrumlarının aynı gurupları içeren periferel sübstitüe analoglarına göre genellikle daha düşük alana kaymasıdır.

Metalsiz ftalosiyaninlere ait ^1H -NMR spektrumlarında halka içindeki N-H grubuna ait ^1H -NMR pikleri spektrumun eksi bölgesinde geniş ve yayvan bir pik olarak gözlenmektedir. Bu olayın sebebi, ftalosiyanın halkasının aromatik yapısının bir kanıtı olarak, manyetik anizotropi sebebiyle halka içindeki N-H protonlarının kimyasal kaymaların düşük alan bölgesinde gözlenmesidir [78].

2.7.3 Ftalosiyanınların IR Spektrumları

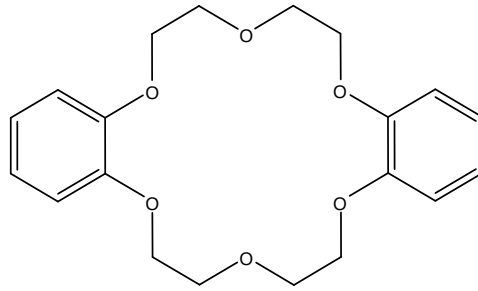
Metalli ftalosiyanınların IR spektrumları kısmen karmaşık olmakla birlikte benzerdir. Aromatik halkadan kaynaklanan karakteristik bantlardan C-H gerilme bandı 3030 cm^{-1} de, C-C gerilme titreşim bandı 1600 cm^{-1} ve 1475 cm^{-1} civarında, düzlem dışı C-H eğilme bantları $750\text{-}790\text{ cm}^{-1}$ arasında görülür. Metalsiz Pc'ler 3298 cm^{-1} civarında görülen N-H gerilme titreşim bandı ile metalli türevlerinden ayrılır. MPC'lerin kükürt içeren türevlerinde baskın olan bant aril C-S gerilme titreşim bandı olup $715\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ arasında görülür.

2.8 Taç Eterler

Son yıllarda oldukça önem kazamnaya başlayan makrosiklik eterlerle ilk kez 1937 yılında Luttringhaus çalışmaya başlamıştır. Yapısında hetero atom olarak oksijen içeren tek halkalı polieterlerle (taç eterler) çalışan ve bu bileşiklerin çeşitli alkali ve toprak alkali metallerle kararlı kompleksler oluşturduğunu bulan ise Amerikalı C.J. Pedersen'dir. Bu yıllarda aromatik vicinal diollerden türeyen halkada 9'dan 60 karbona ve 3'ten 20'ye kadar oksijen içeren 33 adet siklik polieter sentezlenmiştir. Bu bileşiklerden 15 tanesi katalitik olarak hidrojenlenerek doymuş siklik polieterlere dönmüştür. Bunların birçoğu Li, Na, NH_4 , K, Rb, Cs, Ag(I), Au(I), Ca, Sr, Ba, Cd, Hg(I), Hg(II), La(III), Tl(I), Ce(III), Pb(II) tuzlarıyla çok stabil kompleksler

vermiştir [79]. Bu durum polieter halkasındaki negatif yüklü oksijen atomlarının katyonla arasındaki iyon-dipol etkileşmesiyle açıklanmakta ve böylece polieter-tuz kompleksleri oluşmaktadır. Polieterlerin bazıları böyle kompleksler oluşturarak KOH, KMnO₄ gibi inorganik tuzları aromatik hidrokarbonlarda çözünür kılmaktadırlar.

1967 yılında Pedersen tarafından beyaz, ipliksi kristaller şeklinde sentezlenen Dibenzo-18-crown-6 (Şekil 2.23) da birçok alkali ve toprak alkali metallerle sağlam kompleksler yapmaktadır.



Şekil 2.23: Dibenzo-18-Crown-6

Ayrıca Luttringhaus ve Ziegler resorsinolden, Adams ve Whitehill hidrokinondan türeyen siklik polieterler sentezlemişlerdir [80]. Makrosiklik polieterlerin çoğunun isimleri uzun ve zordur, bu nedenle bu bileşikler için kısaltılmış isimler uygun görülmüştür. Örneğin 1967 yılında ilk kez sentezlenen şekildeki bileşik için crown eter bileşikleri denmiştir. İsimlendirmede dikkate alınan hususlar şunlardır [81].

- 1- Hidrokarbon halkalarının çeşidi ve sayısı
- 2- Polieter halkasındaki atom sayısı
- 3- Sınıf ismi
- 4- Polieter halkasındaki oksijen atomu sayısı

Hidrokarbon zincirlerinin ve oksijen atomlarının yeri birçok durumda, alabildiği kadar simetriktir, bu duruma uymayanlar asym- olarak gösterilir. 4-t-butyl “butyl”, 2,3-naphtho ve 2,3-decalyl “naphtho” ve “decalyl” olarak kısaltılır.

Dibenzo-18-crown-6 oda sıcaklığında metanolde çok az çözünür. Hiçbir fenolik veya asidik grup içermediği halde bu bileşiğin metanoldeki çözeltisine sodyum hidroksit ilavesiyle çözünürlüğünün büyük ölçüde artması şaşırtıcıdır. Bu durum alkali veya toprak alkali metallerinin metanolde çözünür olan tuzlarının aynı etkiyi göstermesiyle çözülmüştür. Sadece hidroksil iyonu bu çözünürlüğü sağlayamaz, polieterle kompleks yapıcı katyonlarda bu durumdan sorumludur. Örneği dibenzo-18-crown-6 ile baryum ve tüm alkali metaller (lityum dışında) stabil kompleksler oluştururlar. Lityum, magnezyum ve kalsiyumun düşük kompleks yapma güçleri bu iyonların solvate olma eğilimlerinin çok kuvvetli olmasından olabilir. K_2SO_4 kompleks yapmaz. Çünkü metanolde çözünmez. Cu(I), Zn, Cd ve cıva klorürleri de kompleks yapmazlar. Çünkü halojenlerle ve/veya solventlerle eterle olandan daha kuvvetli kompleksler yaparlar.

Polieter halkasının delik çapına bağlı olarak, polieter : katyon mol oranları 1 : 1, 3 : 2, 2 : 1, olan kompleksler elde edilebilir [82]. 2 : 1 ve 3 : 2 kompleksler muhtemelen “sandviç” yapısındadır. Polieter metal kompleksleri birkaç değişik metodla yapılabilir. Oluşan komplekslerin erime noktaları beklenen yapılara uygundur.

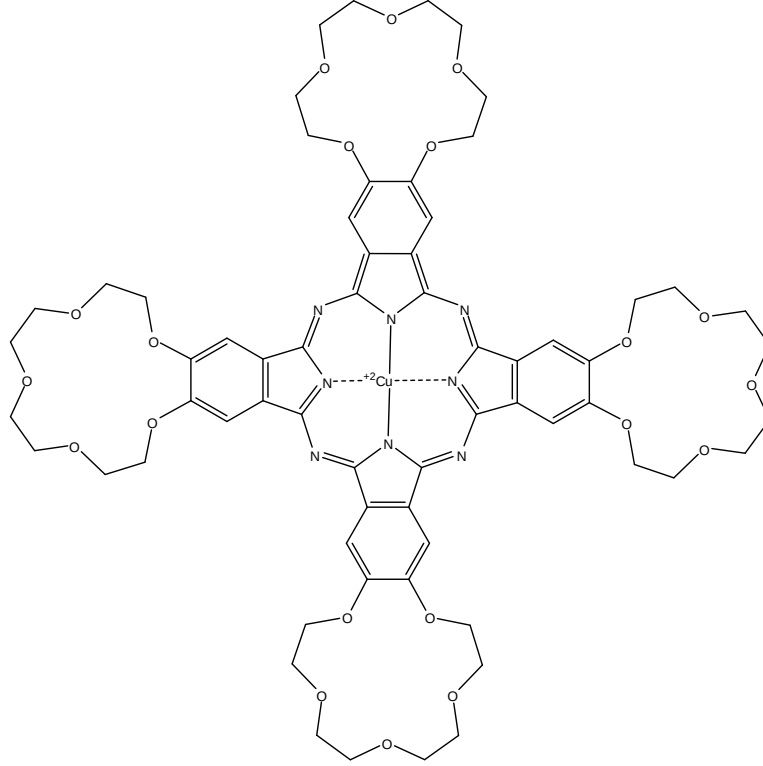
2.9 Taç Eterli Ftalosiyaninler

Metal ftalosiyanin bileşikleri, pigment olarak kullanıldıkları endüstri alanlarından başka ilginç iletkenlik, katalitik, fotovoltaiik ve elektrokromik özelliklerinden dolayı da üzerlerinde geniş ölçüde çalışılan madde gruplarıdır. Diğer bir ilginç madde grubu da alkali ve toprak alkali metallerle çok stabil kompleksler yapan, biyolojik model olarak kullanılan taç eter bileşikleridir.

Ftalosiyanin bileşiklerinin bu üstün özelliklerinin yanısıra tek dezavantajı çözünürlüğünün çok az olmasıdır. Ancak sülfat asidi, 1-klornaftalen, diklor benzen gibi yüksek kaynayan çözücülerde az oranda çözünebilmektedir. Ftalosiyaninlere çözünürlük kazandırmak ancak aromatik halkaya t-Bu, NR_2 , OR, COOH, CF_3 , SO_3H , CN gibi grupların süstitüsüyonu ile mümkün olabilmektedir.

Taç eter grubuyla süstitüe olmuş ftalosiyaninler bilinen çözücülerde örneğin diklorometan, kloroform çok kolay çözülebilmektedir. Ayrıca taç eterlerin ftalosiyanin molekülüne sağladığı üstün çözünürlük özelliği, (10^{-3} mol/L) dolayısıyla spektrofotometrik ölçümleri de kolayca yapılabilir. Taç eterli bakır

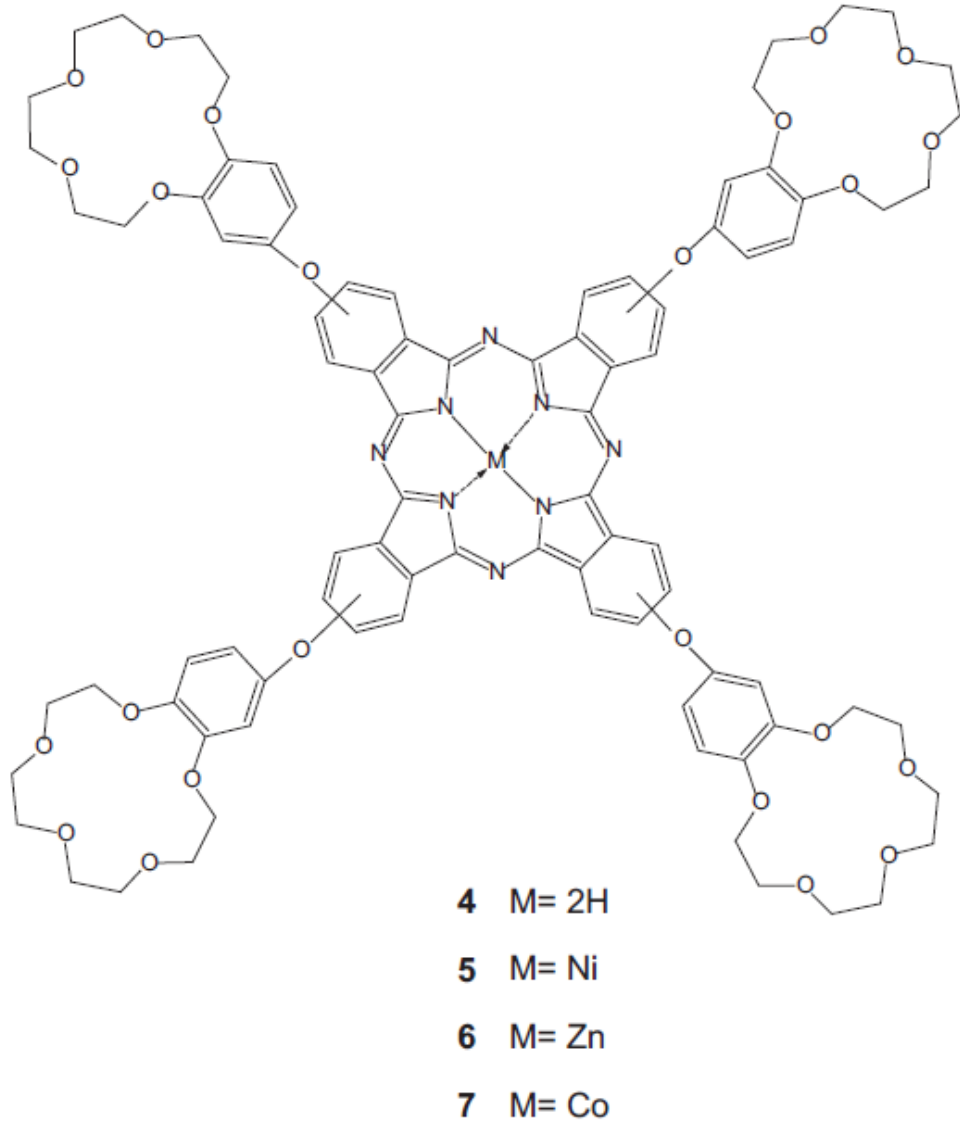
ftalosiyanin aynı zamanda “diskotik mezofaz” adıyla bilinen yeni tip bir likid kristal türüne örnek oluşturmuştur.



Şekil 2.24: Taç Eterli Ftalosiyanin

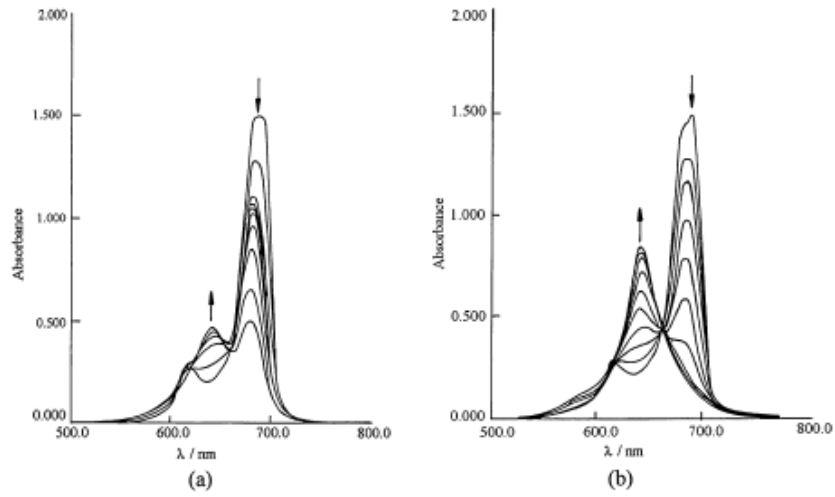
Taç eterli ftalosiyanin türevlerinin sentezi için benzo-15-crown-5’in dibrom türevinden yola çıkarak CuCN ve DMF ile dinitril sentezine geçilmiş, buradan da çeşitli metal tuzları [NiCl₂, CoCl₂, Zn(CH₃COO)₂, PbO, Fe(CO)₅] ve yüksek kaynayan solventler (kinolin etilen glikol vb) kullanılmıştır. Ayrıca metalsiz ftalosiyanin sentezi için de hidrokinon kullanılmıştır [83].

2006 yılında Esin Hamuryudan tarafından yapılan çalışmada oksijen köprüsü ile bağlanmış dört tane benzo-15-crown-5 yapısı içeren ftalosiyanin, çeşitli metaller varlığında ve metalsiz olarak alkali metal etkileşimlerinin ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi amacıyla sentezlenmiştir.



Şekil 2.25: Benzo-15-crown-5 içeren ftalosiyanın

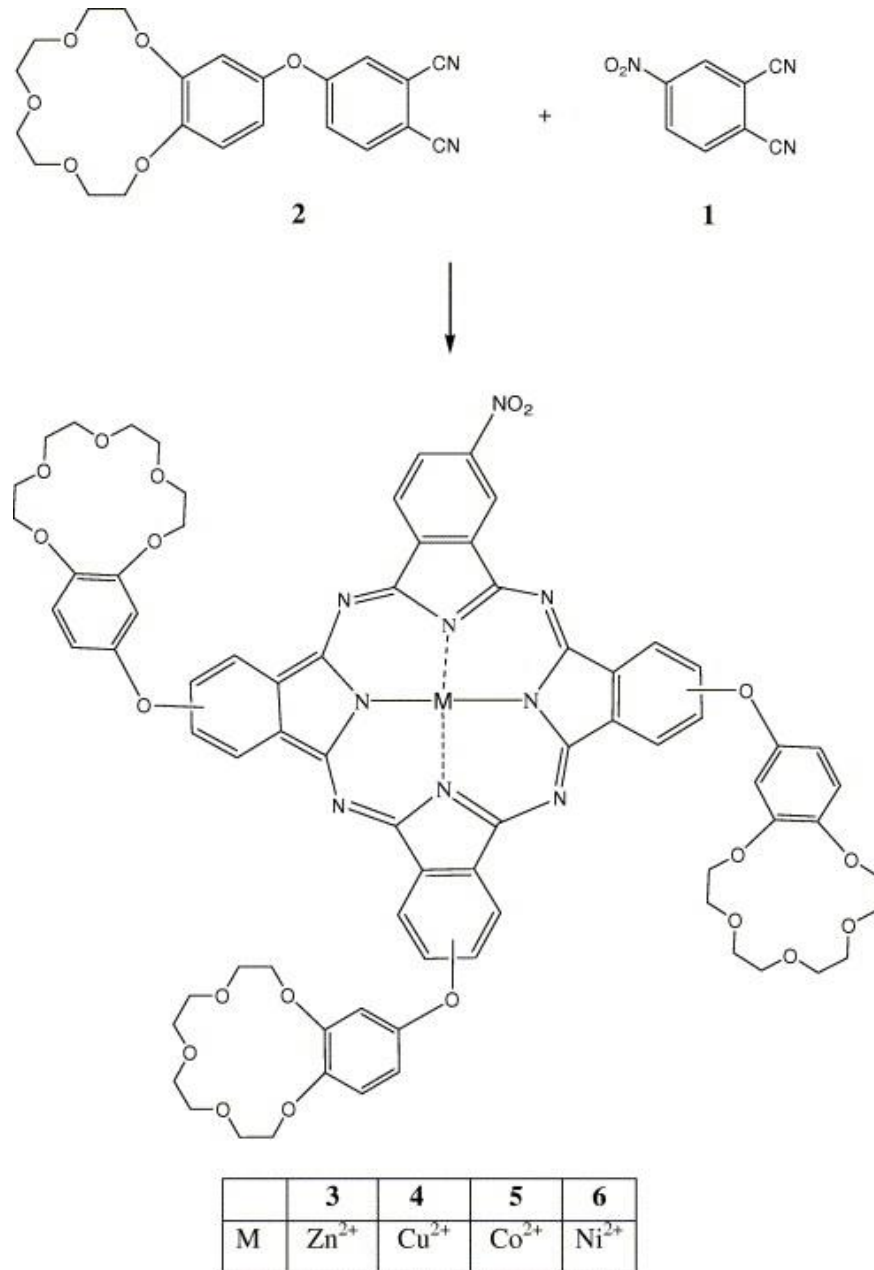
Taç eter içeren ftalosiyanınin alkali metaller ile olan etkileşimi UV-Vis ölçümleri sayesinde gözlenmiştir. Zn ftalosiyanınin kloroform ortamında çözeltisi hazırlanarak içerisine NaSCN ve KSCN tuzlarının porsiyonlar halinde eklenmesiyle absorbans grafikleri elde edilmiştir.



Şekil 2.26: Zn Ftalosiyenin absorbans spektrumundaki değişim (a) NaSCN çözeltisi ilavesi ile (b) KSCN çözeltisi ilavesi ile

Elde edilen spektrumlar sonucunda yapıdaki taç eter bileşiğinin K^+ iyonu üzerinde seçiciliği net bir şekilde gözlemlenmiştir [84].

Gerçekleştirilen bir diğer çalışmada çok ilginç özelliklere sahip makrosiklik bir yapı olan taç eter bileşikleri grubumuz tarafından gerçekleştirilmiştir [85]. Taç eterler alkali metal iyonları yapısında seçici olarak bağlayabilen biyolojik modellerdir. Metal bileşikleri ile yaptıkları kompleksler elektriksel iletkenlik vb gibi özelliklerde yaptığı değişiklikler sensör cihazlarının yapımında etkin yapı blokları olarak kullanılabilir. Sentezlenmesi ve saflaştırılması oldukça güç olan asimetrik ftalosiyaninler, simetrik türevlerine göre daha az çalışılmış olmalarına rağmen gösterdikleri ilginç özelliklerden ötürü ilgi çekmektedirler. Bu bileşikler, 2. ve 3. derece nonlineer optik özellikler, yüksek termal kararlılık, Langmuir–Blodgett film yapımında, gaz sensör, güneş pillerinin yapımında ve çeşitli biyolojik özelliklerinden yararlanılarak ilaç olarak kullanılmaktadırlar. Bu çalışmada üç adet taç eter ve bir nitro grubu içeren asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi, karakterizasyonu, spektral özellikleri incelenmiş ve elektrokimyasal özellikleri döngülü voltametri diferansiyel atım voltametrisi yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.27: Asimetrik ftalosiyeninler (**3-6**) makrosiklik yapılarının sentezi.

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Sentetik bir tetrapirel türevi olan ftalosiyanimler dört izoindol biriminin 1,3-konumlarından aza köprüleriyle birbirine bağlanmasıyla oluşan 18- π elektronlu düzlemsel aromatik makrosiklik bileşiklerdir. 1907’de Braun ve Tcherniac tarafından tesadüfen bir yan ürün olarak sentezlenmesinden beri ftalosiyanimler tekstil, polimer ve boya endüstrisinde pigment olarak uzun yıllardır kullanılmaktadır. Parlaklık, solmazlık, ısı, ışık gibi çevresel etkenlere karşı dayanıklılık gibi kendine has özelliklere sahiptirler.

Son yıllarda malzeme bilimindeki birçok araştırmaya konu olan bu çok yönlü makrosiklik bileşikler bugün birçok alanda kendine uygulama alanı bulmaktadır. Bunlara likit kristal malzemeler, Langmuir-Blodgett filmleri, moleküler ve organik yarı iletkenler, gaz sensörler, non lineer optik malzemeler, yakıt hücreleri, foto- ve elektro-kimyasal hücreler, fotovoltaiik hücreler, optik bilgi depolama ve son yıllarda en çok dikkat çeken uygulama alanı olan fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) foto hissedici olarak kullanılmaları örnek olarak verilebilir. Bu çalışmada, organik çözücülerde oldukça iyi çözünürlüğe sahip taç eter bileşikleri ile ftalosiyanim bileşiklerini bir araya getirerek yüksek çözünürlüğe sahip ftalosiyanimler sentezlemeyi amaçladık. Aynı zamanda taç eterlerin sahip olduğu, metallere kararlı kompleks oluşturabilme özelliğinin ftalosiyanimler ile birleştirilerek ftalosiyanimlere farklı kullanım alanlarının kazandırılması hedeflenmiştir.

Çalışmanın ilk kısmında 4-nitroftalonitril (**1**) bileşiğinin potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında, DMF içerisinde oda sıcaklığında azot atmosferi altında 4-hidroksibenzoik asit ile reaksiyonu sonucu 4-(3,4-disiyanoftenoksi)benzoik asit (**2**) bileşiği sentezlendi.

Çalışmanın ikinci kısmında **2** bileşiğinin azot (N_2) atmosferi altında DBU ilave edilerek, 150 °C sıcaklıkta, metal tuzu varlığında ($CoCl_2$, $CuCl_2$, $Zn(CH_3COO)_2$, $MnCl_2$) DMF içerisindeki siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu tetra süstitüe karboksilik asit fonksiyonel grubu içeren Co(II) (**3**), Cu(II) (**4**), Zn(II) (**5**), Mn(II) (**6**) ftalosiyanim türevleri sentezlendi. Kolayca çeşitli gruplarla reaksiyona girebildikleri

ve farklı özellikteki çözücülerde çözünebildikleri için karboksilik asit fonksiyonel grup olarak seçilmiştir.

Çalışmanın son kısmında taç eter ihtiva eden ftalosiyanınler, 4-hidroksi-benzo-15-crown-5 ile karboksilik asit fonksiyonel grupları içeren ftalosiyanın türevlerinin (**3-6**) *p*-toluensülfonik asit (PTSA) ve disikloheksilkarbodiimid (DCCI) varlığında kuru piridin içerisinde 60 °C sıcaklıkta meydana gelen esterleşme reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştirler. Yapıya daha çok organik karakter katmak ve organik çözücülerdeki çözünürlüğünü arttırarak kullanım alanlarını genişletmek amacıyla esterleştirme yapılmıştır.

Elde edilen bileşiklerin yapıları elementel analiz, UV-Vis, FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

4.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometresi : Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR

Ultraviyole-Vis. Spektrometresi : Scinco UV/ Vis spektrometre

^1H NMR ve ^{13}C NMR : Varian Unity Inova 500 MHz Spektrometresi

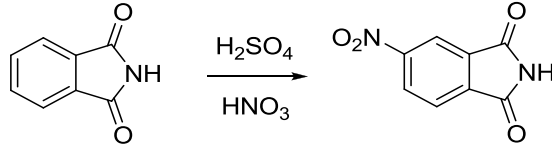
4.2 Kullanılan Maddeler

Sülfürik asit (H_2SO_4), dumanlı nitrik asit (HNO_3), ftalimid, tiyonil klorür (SOCl_2), % 32' lik amonyak, sodyum bikarbonat (NaHCO_3), kalsiyum klorür (CaCl_2), potasyum karbonat (K_2CO_3), sodyum sülfat (Na_2SO_4), magnezyum sülfat (MgSO_4), etanol, metanol, dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), kloroform (CHCl_3), diklormetan (CH_2Cl_2), çinko(II)asetat, kobalt(II)klorür, bakır(II) klorür, mangan(II) klorür, tetrahidrofuran (THF), aseton, etil asetat, hidroklorik asit (HCl), 1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undec-7-en (DBU), 4-hidroksibenzoik asit, 4-hidroksibenzo-15-crown-5, *p*-toluensülfonik asit (PTSA), disikloheksilkarbodiimid (DCCI), piridin, sodyum karbonat (Na_2CO_3).

5. DENEYSEL KISIM

5.1 4-Nitroftalimid [86]

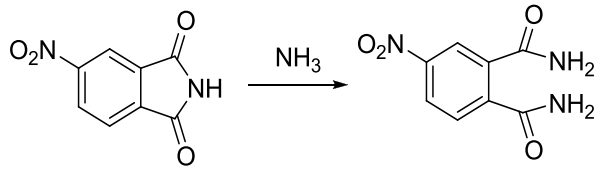
200 mL sülfürik asit ve 50 mL dumanlı nitrik asit karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (272 mmol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15 °C yi geçmeyecek şekilde 1-1.5 saat içerisinde katılır ve karıştırılır. 1/2 saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35 °C' ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat süresince de bu sıcaklıkta karıştırılıp karışım 0 °C' ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkli 4-nitroftalimid çöker, süzülür, çökelti asitliği gidip nötraleşene kadar saf suyla yıkanır ve yaklaşık 850-900 mL etil alkolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkolle yıkanır ve vakum etüvünde 80-90 °C de kurutulur. $C_8H_4N_2O_4$ Verim: 36,5 g (% 70) E.N. 195 °C



Şekil 5.1: 4-Nitroftalimid Sentezi

5.2 4-Nitroftalamid [86]

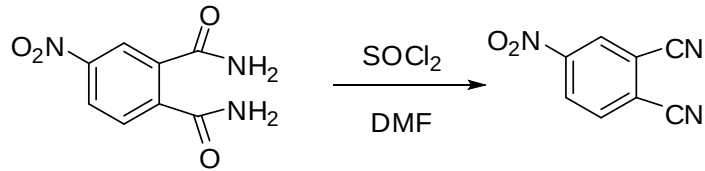
30 g 4-nitroftalimid 168 mL %32 lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon süresince 4-nitroftalimidin rengi sarı iken 4-nitroftalamid oluşukça renk beyazlaşır. Karıştırma işleminden sonra amonyaklı çözelti süzülür, nötralleşinceye kadar soğuk saf su ve tetrahidrofuran (THF) ile yıkanır $C_8H_7N_2O_3$ Verim: 24 g (% 73) E.N. 197 °C



Şekil 5.2: 4-Nitroftalamid Sentezi

5.3 4-Nitroftalonitril [86] (1)

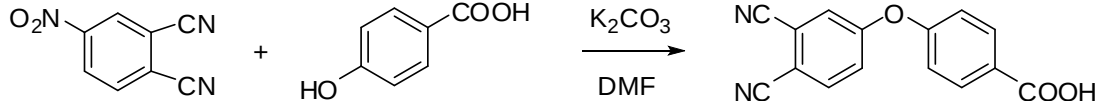
70 mL kuru dimetilformamid (DMF) üç boyunlu bir balonda azot gazı verilerek buz banyosunda 0 °C ye soğutulur ve 7,3 mL tiyonil klorür iç sıcaklık 5 °C yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir ve azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür borusu takılır. Bu sırada renk sararır. Daha sonra 10 gr (0.048 mol) 4-nitroftalamid porsiyonlar halinde 0-5 °C arasında bu karışıma katılır. Buz banyosundaki karıştırmaya 1 saat daha devam edilir. Karışım 2 saatte oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500 gr buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün filtreden süzülür, önce suyla, sonra 250 mL %5'lik sodyum bikarbonat çözeltisiyle, son olarak yine suyla yıkanır ve 110-120 °C deki vakum etüvünde kurutulur. $C_8H_3N_3O_2$ verim: 7.4 gr (%90) E.N. 141 °C



Şekil 5.3: 4-Nitroftalonitril Sentezi

5.4 4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit [87] (2)

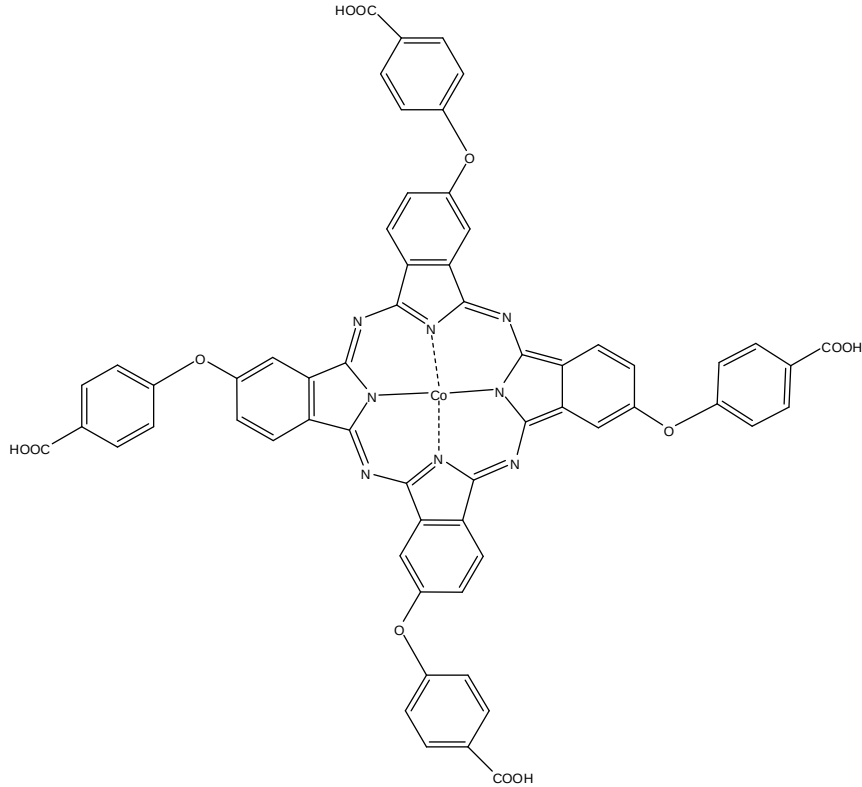
4-nitroftalonitril (1.73 g, 10,0 mmol) ve 4-hidroksibenzoik asit (1.38 g, 10,0 mmol) 20 mL kuru DMF içine ilave edilip bir süre karıştırılır. Daha sonra karışıma kuru potasyum karbonat (2.76 g, 20,0 mmol) ilave edilir. Krem renkli karışım oda sıcaklığında 1 gün boyunca karıştırılır. Oluşan ürün, buz-su karışımına dökülür ve üzerine pH=1 olana kadar hidroklorik asit damla damla ilave edilir. Bu esnada krem renkli katıların çökmesi gerçekleşir. Bir saat kadar bekledikten sonra bu kısım süzülür, su ile nötr olana kadar yıkanır. Etüvde kurutulan ürün diklorometan-hekzan ile tekrar kristallendirilir. Oluşan krem renkli ürün tekrar süzülüp kurutulur. $C_{15}H_8N_2O_3$ Verim: 1.60 g (%61) E.N. 201°C.



Şekil 5.4: 4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit Senztezi

5.5 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(karboksifenoksi)ftalosiyanimato kobalt (II) (3)

4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit (0.265 g, 1,0 mmol) ve susuz kobalt klorür (0.032 g, 0,25 mmol), 1,8-diazabisikloundek-7-ene (DBU) varlığında azot atmosferi altında 2 mL DMF içerisine ilave edilir. Karışım, azot atmosferinde 150 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca karıştırılır. 24 saat sonunda karışım metanol:su (1:1) ile çöktürülür sonra çöken yeşil kısımlar süzülür. Yeşil renkli katı kısım asetik asit, kloroform, THF, hekzan ve dietileter ile yıkanır ve kurutulur. Elde edilen koyu yeşil renkli ürün etüvde kurutulur. $C_{60}H_{32}N_8O_{12}Co$ Verim: 0,10 g (%36). E.N > 300 °C .

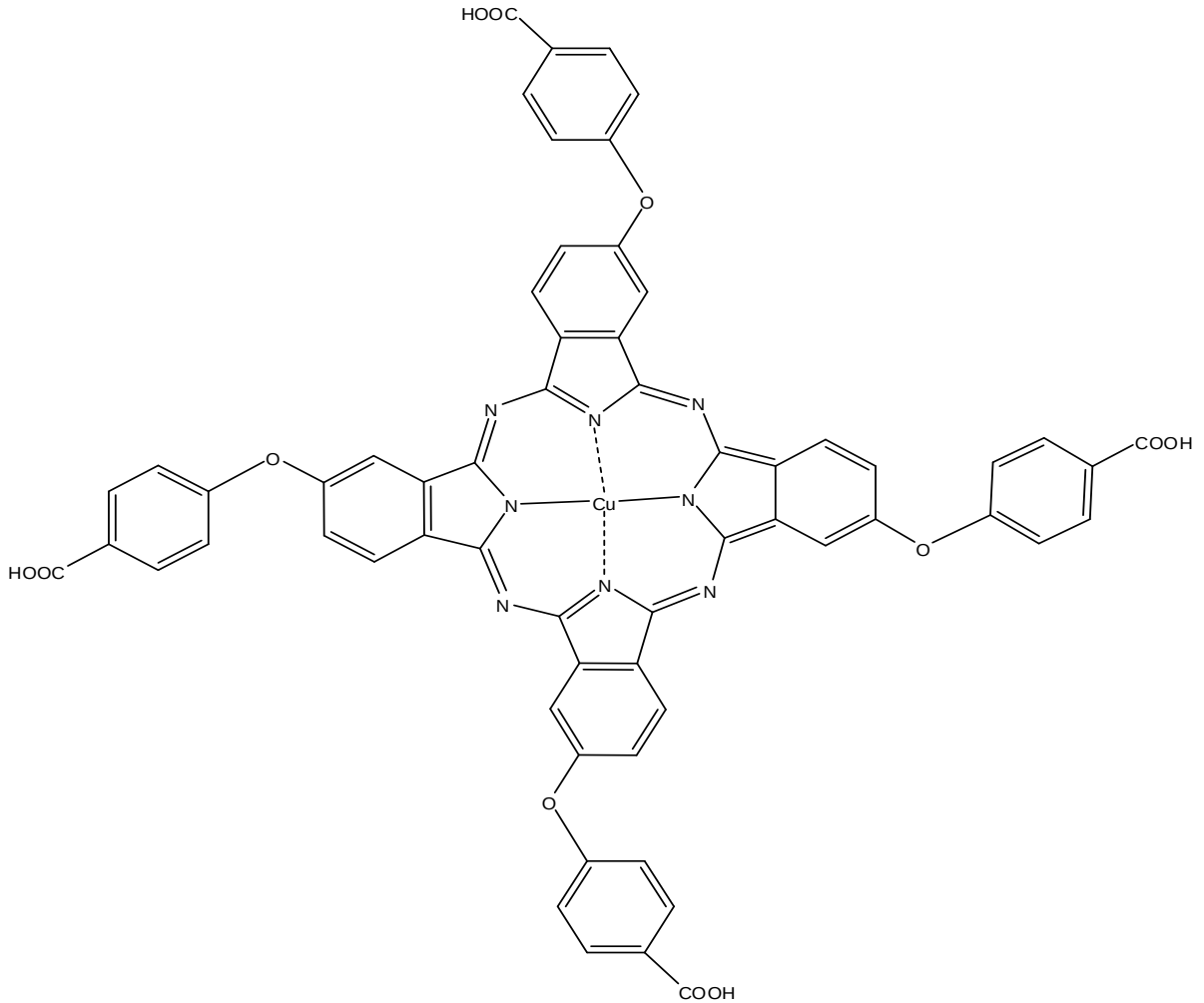


Şekil 5.5: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(karboksifenoksi)ftalosiyanimato kobalt
(II)

5.6 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(karboksifenoksi)ftalosiyaninato bakır (II) (4)

4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit (0,265 g, 1,0 mmol) ve susuz bakır klorür (0,046 g, 0,25 mmol) DBU varlığında 2 mL DMF içinde ve kapalı bir tüpte azot atmosferi altında 150 °C' ye ısıtılır. 24 saat süren reaksiyon oda sıcaklığına soğutulur. Oluşan yeşil süspansiyon metanol/su (1:1) karışımına ilave edilerek çöktürülür. Ürün santrifüjle çöktürüldükten sonra asetik asit, su, soğuk metanol ve dietileterle yıkanıp vakum etüvünde kurutulur. Yeşil renkli bileşik dimetilsülfoksit (DMSO) ve DMF'de çözünmektedir.

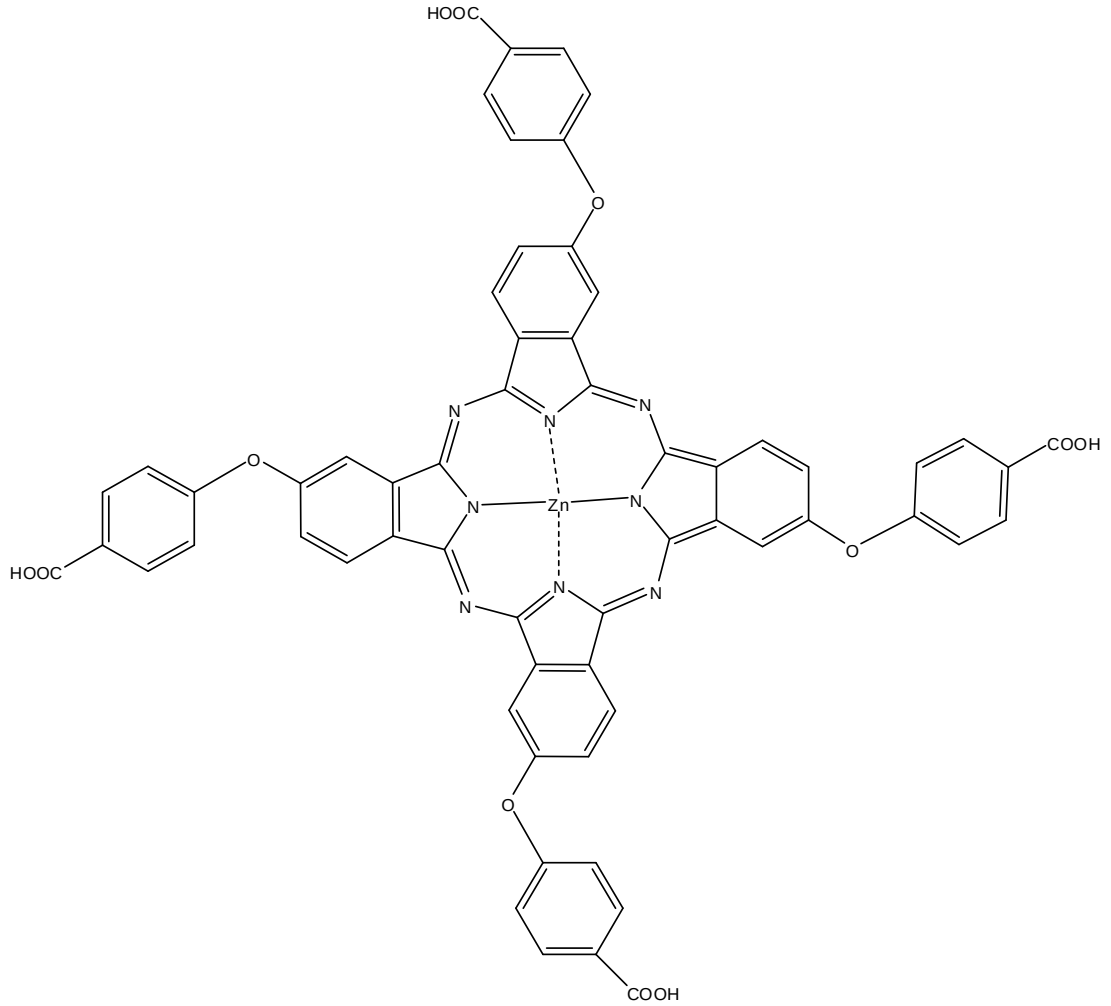
C₆₀H₃₂N₈O₁₂Cu Verim: 0,09 g (% 32). EN. > 300 °C.



Şekil 5.6: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(karboksifenoksi)ftalosiyaninato bakır (II)

5.7 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(karboksifenoksi)ftalosiyanimato çinko (II) (5)

4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit (0,265 g, 1,0 mmol) ve susuz çinko asetat (0,045 g, 0,25 mmol) azot atmosferi altında DBU ile birlikte 2 mL DMF içerisine ilave edilir. Karışım, azot atmosferinde 150 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca karıştırılır. 24 saat sonunda karışım metanol:su (1:1) ile çöktürülür sonra çöken yeşil kısımlar süzülür. Yeşil renkli katı kısım asetik asit, kloroform, THF, hekzan ve eter ile yıkanır ve kurutulur. Elde edilen koyu yeşil renkli ürün etüvde kurutulur. $C_{60}H_{32}N_8O_{12}Zn$
Verim: 0,095 g (%34). E.N > 300 °C .

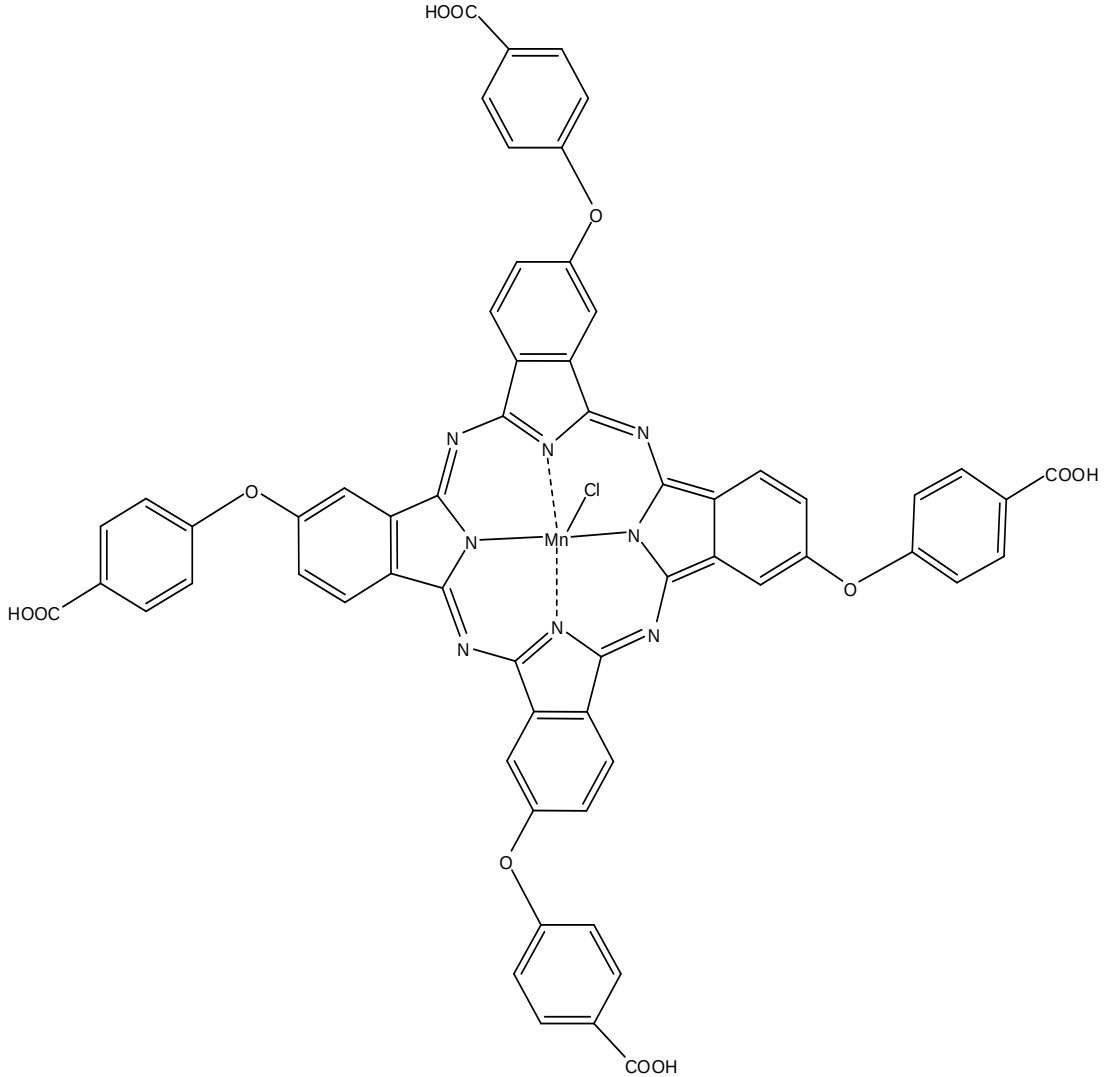


Şekil 5.7: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(karboksifenoksi)ftalosiyanimato çinko (II)

5.8 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(karboksifenoksi)ftalosiyanimato mangan (III) klorür (6)

4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit (0,265 g, 1,0 mmol) ve susuz mangan klorür (0,046 g, 0,25 mmol) DBU varlığında 2 mL DMF içinde ve kapalı bir tüpte azot atmosferi altında 150 °C' ye ısıtılır. 24 saat süren reaksiyon oda sıcaklığına soğutulur. Oluşan yeşil süspansiyon metanol/su (1:1) karışımına ilave edilerek çöktürülür. Ürün santrifüjle çöktürüldükten sonra asetik asit, su, soğuk metanol ve dietileterle yıkanıp vakum etüvünde kurutulur. Yeşil renkli bileşik DMSO ve DMF'de çözünmektedir.

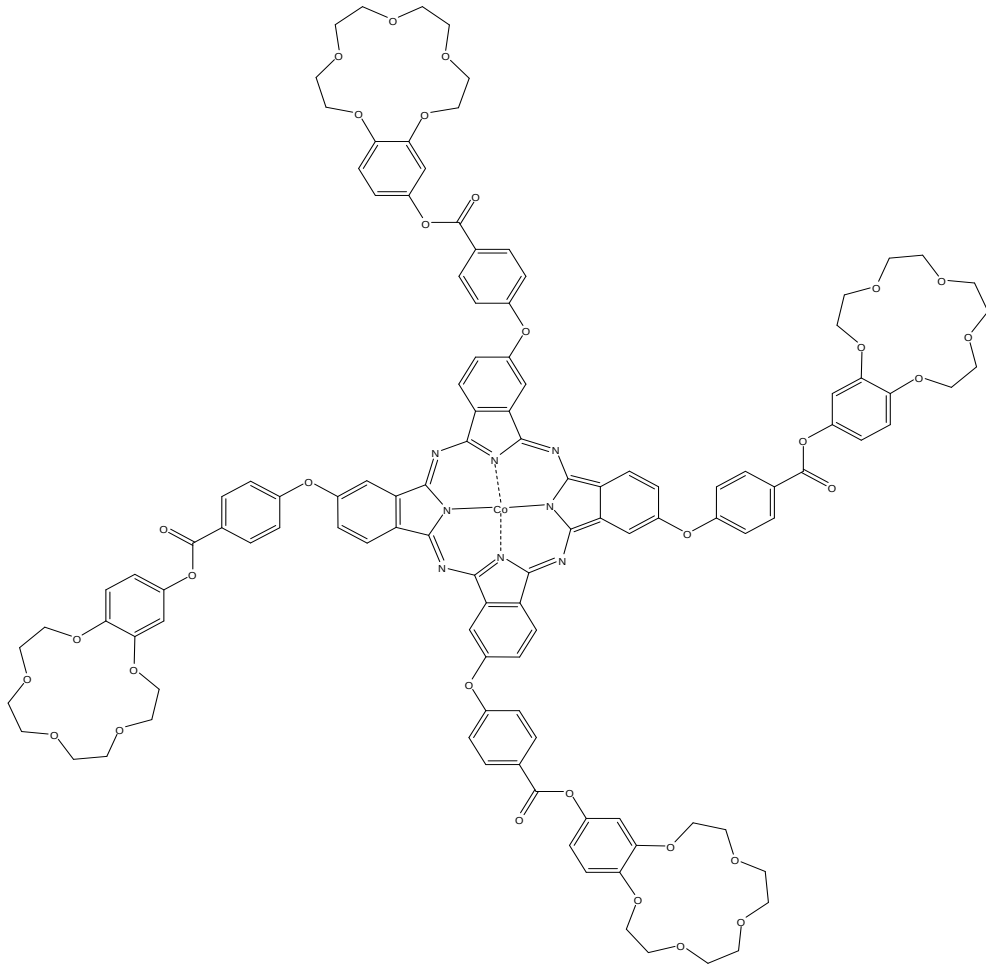
C₆₀H₃₂N₈O₁₂MnCl Verim: 0,09 g (% 31). EN. > 300 °C.



Şekil 5.8: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(karboksifenoksi)ftalosiyanimato mangan (III) klorür

5.9 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (4-okso-benzo-15-crown-5-4-oksibenzoat)ftalosiyanimato kobalt (II) (7)

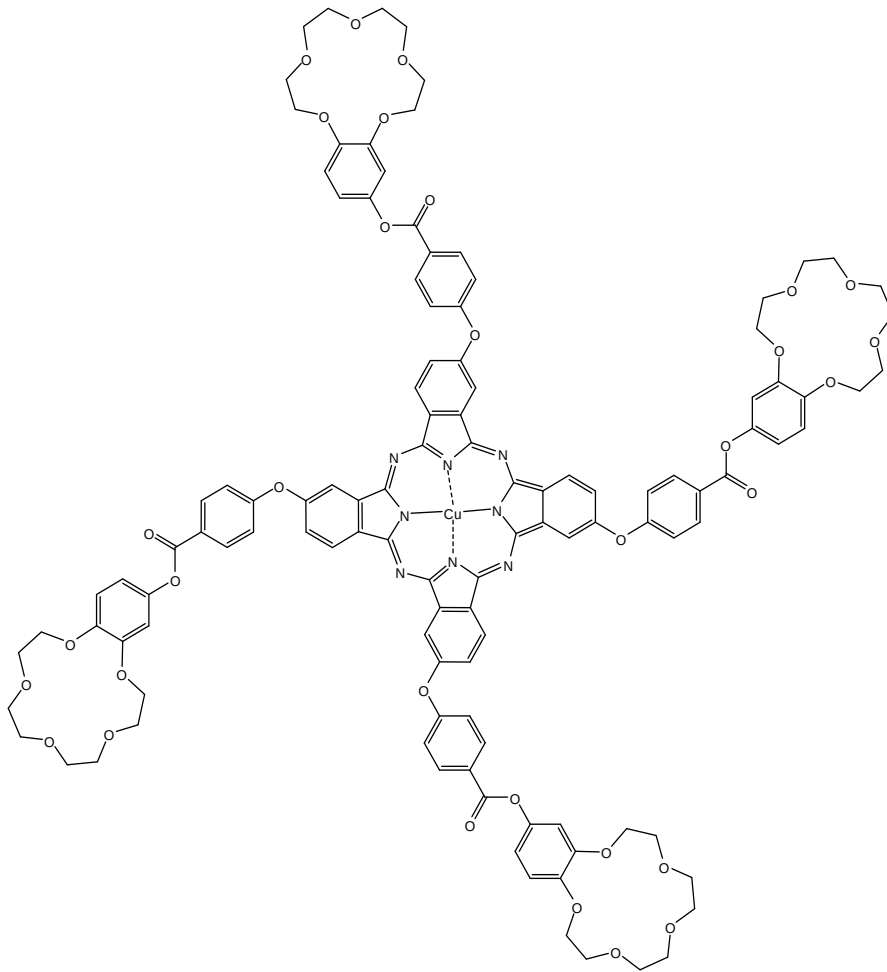
2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(karboksifenoksi)ftalosiyanimato kobalt(II) (0,090 g, 0,08 mmol) , disikloheksilkarbodiimid (DCCI) (0,165 g, 0,8 mmol), *p*-toluensülfonik asit (PTSA) (0,014 g, 0,08 mmol) ve 4-hidroksi-benzo-15-crown-5 (0,114 g, 0,4 mmol) 15 mL kuru piridin içerisinde azot atmosferi altında 60 °C’de 120 saat karıştırılır. Süzme işleminden sonra çözeltinin çözücüsü uzaklaştırılır. Elde edilen ürün 20 mL diklorometanda (DCM) çözülerek 50 mL %10’luk sodyum karbonat ve sonrasında su ile ekstrakte edilip sodyum sülfat ile kurutulur. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra buz banyosunda 20 mL soğuk etanol ile 6 saat karıştırılır. Ürün süzülerek asetonitril, metanol, hekzan ve dietileter ile yıkanır ve sabit faz olarak silika seçilen kolondan saflaştırılır. C₁₁₆H₁₀₄CoN₈O₃₂ Verim: 0,075 g (%43). E.N. > 300 °C.



Şekil 5.9: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (4-hidroksi-benzo-15-crown-5-4-oksibenzoat)ftalosiyanimato kobalt (II)

5.102(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (4-okso-benzo-15-crown-5-4-oksibenzoat)ftalosiyanimato bakır (II) (8)

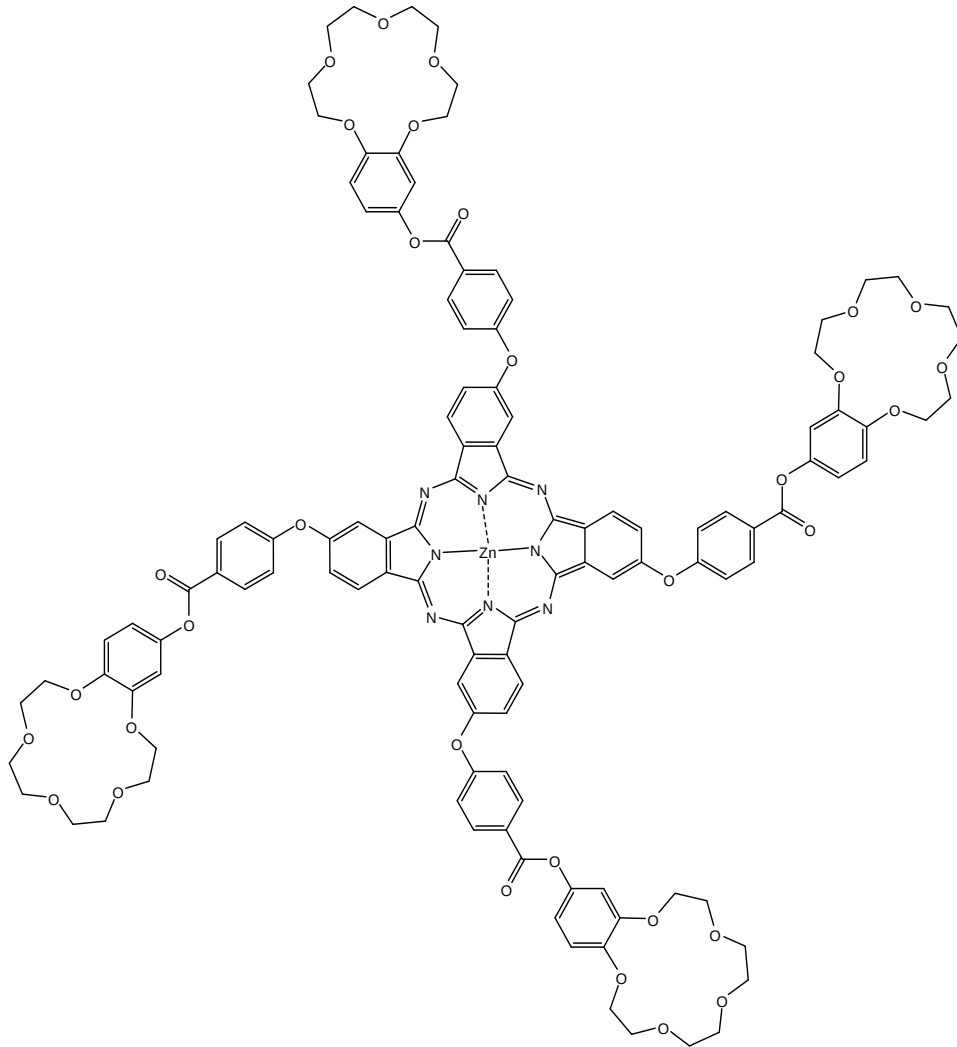
2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(karboksifenoksi)ftalosiyanimato bakır(II) (0,090 g, 0,08 mmol) , disikloheksilkarbodiimid (DCCI) (0,165 g, 0,8 mmol), *p*-toluensülfonik asit (0,014 g, 0,08 mmol) ve 4-hidroksi-benzo-15-crown-5 (0,114 g, 0,4 mmol) 15 mL kuru piridin içerisinde azot atmosferi altında 60 °C’de 120 saat karıştırılır. Süzme işleminden sonra çözeltinin çözücüsü uzaklaştırılır. Elde edilen ürün 20 mL diklorometanda (DCM) çözülerek 50 mL %10’luk sodyum karbonat ve sonrasında su ile ekstrakte edilip sodyum sülfat ile kurutulur. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra buz banyosunda 20 mL soğuk etanol ile 6 saat karıştırılır. Ürün süzülerek asetonitril, metanol, hekzan ve dietileter ile yıkanır ve sabit faz olarak silika seçilen kolondan saflaştırılır. C₁₁₆H₁₀₄CuN₈O₃₂ Verim: 0,070 g (%40). E.N. > 300 °C.



Şekil 5.10: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (4-hidroksi-benzo-15-crown-5-4-oksibenzoat)ftalosiyanimato bakır (II)

5.112(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (4-okso-benzo-15-crown-5-4-oksibenzoat)ftalosiyanimato çinko (II) (9)

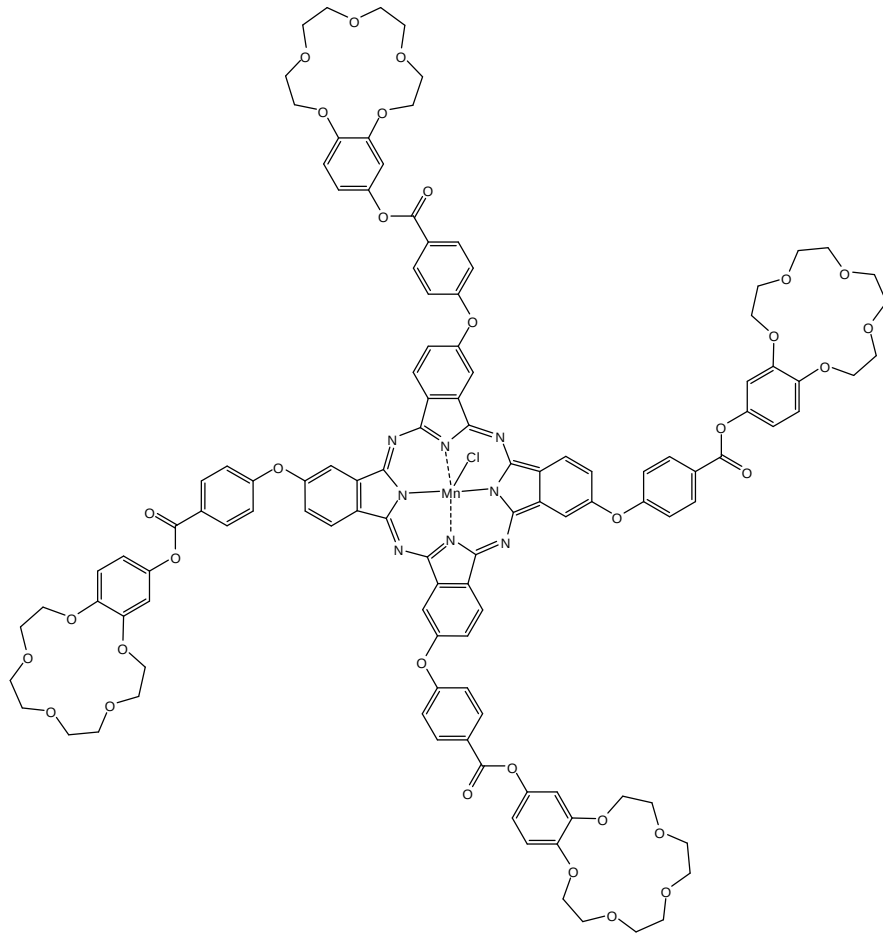
2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(karboksifenoksi)ftalosiyanimato çinko(II) (0,090 g, 0,08 mmol) , disikloheksilkarbodiimid (DCCI) (0,165 g, 0,8 mmol), *p*-toluensülfonik asit (0,014 g, 0,08 mmol) ve 4-hidroksi-benzo-15-crown-5 (0,114 g, 0,4 mmol) 15 mL kuru piridin içerisinde azot atmosferi altında 60 °C’de 120 saat karıştırılır. Süzme işleminden sonra çözeltinin çözücüsü uzaklaştırılır. Elde edilen ürün 20 mL diklorometanda (DCM) çözülerek 50 mL%10’luk sodyum karbonat ve sonrasında su ile ekstrakte edilip sodyum sülfat ile kurutulur. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra buz banyosunda 20 mL soğuk etanol ile 6 saat karıştırılır. Ürün süzülerek asetonitril, metanol, hekzan ve dietileter ile yıkanır ve sabit faz olarak silika seçilen kolondan saflaştırılır. C₁₁₆H₁₀₄ZnN₈O₃₂ Verim: 0,075 g (%43). E.N. > 300 °C.



Şekil 5.11: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (4-hidroksi-benzo-15-crown-5-4-oksibenzoat)ftalosiyanimato çinko (II)

5.122(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (4-okso-benzo-15-crown-5-4-oksibenzoat)ftalosiyanimato mangan (III) klorür (10)

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(karboksifenoksi)ftalosiyanimato mangan(III) klorür (0,090 g, 0,08 mmol) , disikloheksilkarbodiimid (DCCI) (0,165 g, 0,8 mmol), *p*-toluensülfonik asit (0,014 g, 0,08 mmol) ve 4-hidroksi-benzo-15-crown-5 (0,114 g, 0,4 mmol) 15 mL kuru piridin içerisinde azot atmosferi altında 60 °C’de 120 saat karıştırılır. Süzme işleminden sonra çözeltinin çözücüsü uzaklaştırılır. Elde edilen ürün 20 mL diklorometanda (DCM) çözülerek 50 mL %10’luk sodyum karbonat ve sonrasında su ile ekstrakte edilip sodyum sülfat ile kurutulur. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra buz banyosunda 20 mL soğuk etanol ile 6 saat karıştırılır. Ürün süzülerek asetonitril, metanol, hekzan ve dietileter ile yıkanır ve sabit faz olarak silika seçilen kolondan saflaştırılır. $C_{116}H_{104}MnN_8O_{32}Cl$ Verim: 0,065 g (%37). E.N. > 300 °C.



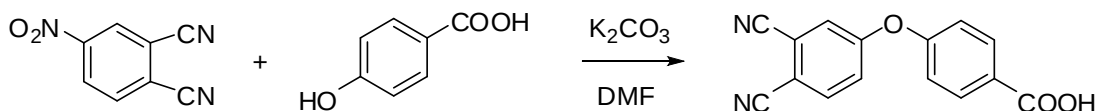
Şekil 5.12: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (4-hidroksi-benzo-15-crown-5-4-oksibenzoat)ftalosiyanimato mangan (III) klorür

6. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Tez çalışması üç kısımdan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk kısmında karboksilik asit uçlu sübstitüent içeren dinitril türevi (2) baz katalizli ortamda aromatik nükleofilik yer değiştirme reaksiyonundan faydalanılarak sentezlenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında metal tuzu varlığında başlangıç ligandı kullanılarak siklotetramerizasyon reaksiyonları ile simetrik ftalosiyaninler (3-6) elde edilmiştir. Son aşamada ise elde edilen ftalosiyaninler ve uygun alkol fonksiyonelli bileşikler ile ester türevleri (7-10) sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapısı IR, UV-Vis, ^1H NMR, ^{13}C NMR spektrumları alınarak aydınlatılmıştır.

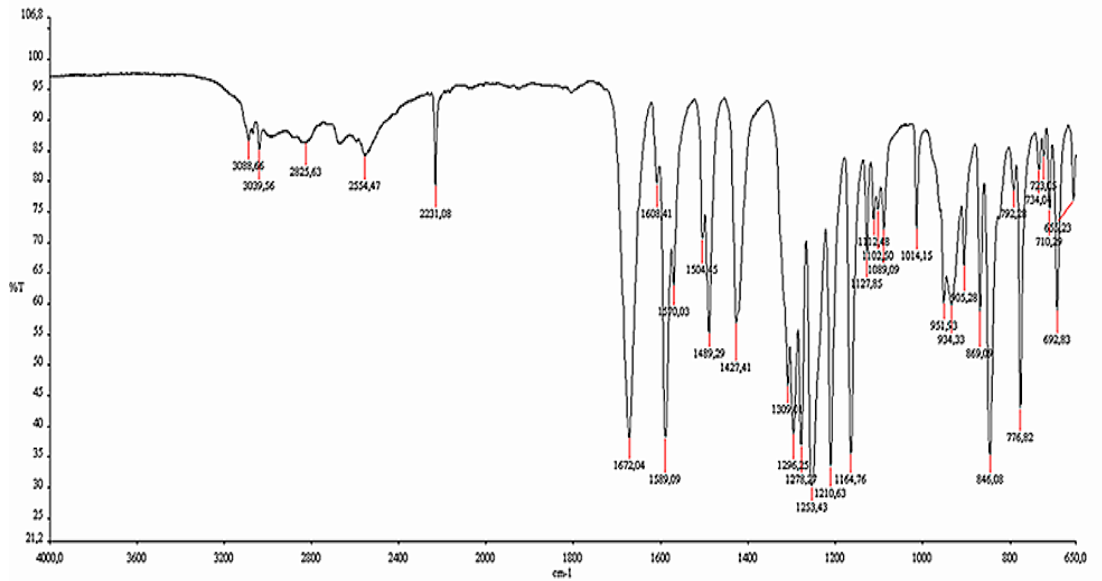
6.1 4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit

4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit (2) bileşiği, 4-nitroftalonitril bileşiğinin nitro grubunun potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında azot atmosferi altında DMF içerisinde 4-hidroksibenzoik asit bileşiğinin $-\text{OH}$ grubu ile seçici nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir.



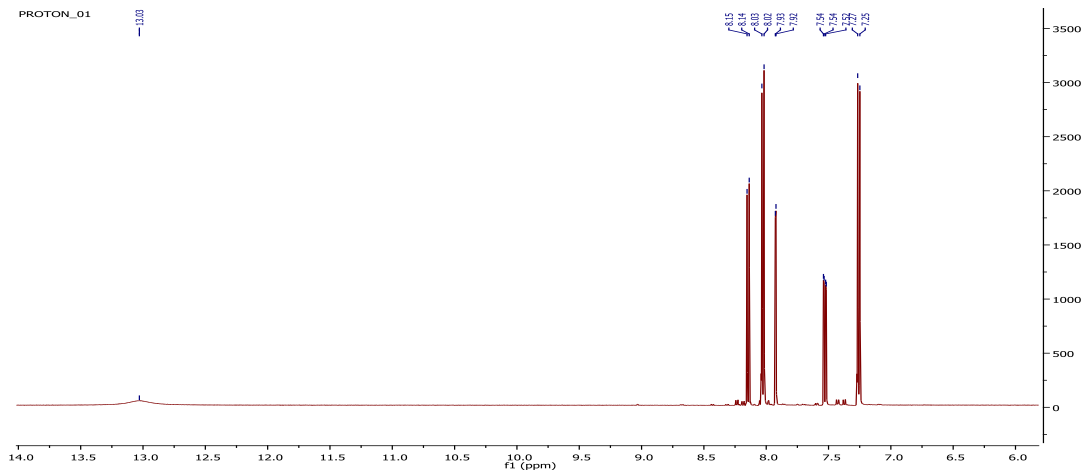
Şekil 6.1: Ftalonitril Türevinin Sentezi

Bu bileşiğin (2) FT-IR spektrumunda karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi 2231 cm^{-1} de tek pik halinde gözlenmiştir. Aromatik C-H gerilmeleri $3088\text{--}3039\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Karbonil grubuna ($-\text{C}=\text{O}$) ait pik 1672 cm^{-1} de, C-O-C bağına ait titreşim pikleri ise $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir.



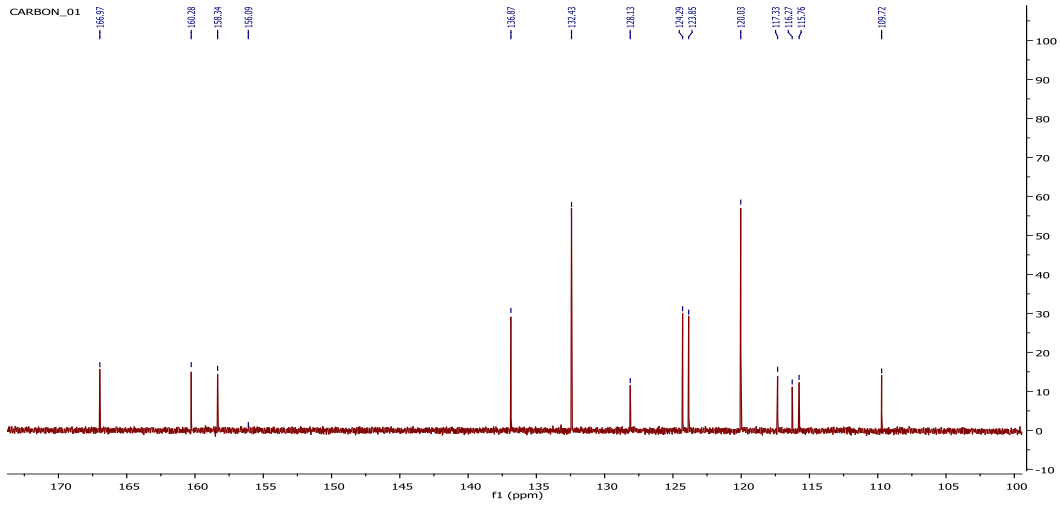
Şekil 6.2: 2 bileşiğinin FT-IR Spektrumu

2 bileşiğinin d_6 -DMSO içinde alınan 1H NMR spektrumunda karboksilik asit protonuna ait kimyasal kayma değeri 13.03 ppm’de singlet olarak görülmektedir. Aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri ise 8.15 – 7.25 ppm aralığında gözlenmiştir.



Şekil 6.3: 2 bileşiğinin 1H NMR Spektrumu ($DMSO-d_6$)

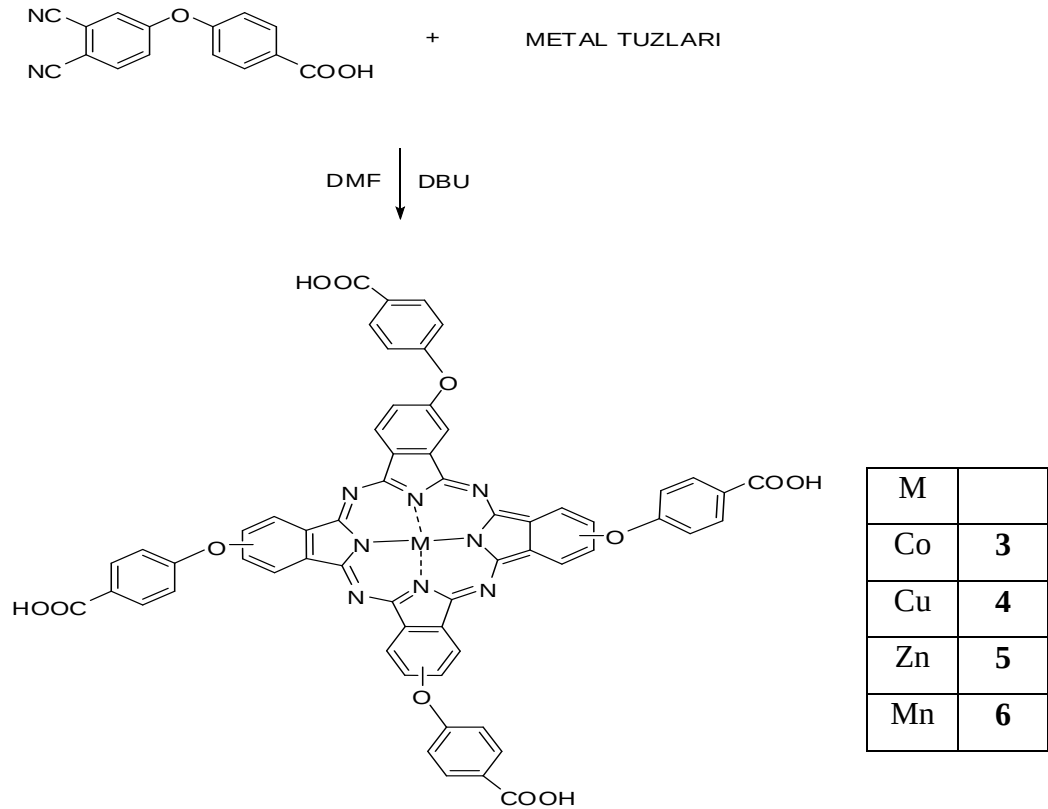
2 bileşiğinin $DMSO-d_6$ içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumunda $C=O$ grubuna ait kimyasal kayma 166.97 ppm’de, $C\equiv N$ gruplarına ait kimyasal kayma 116.27 ppm’de bulunmaktadır. Aromatik karbonlara ait kimyasal kaymalar ise 160.28-109.72 ppm arasındadırlar.



Şekil 6.4: 2 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (DMSO- d_6)

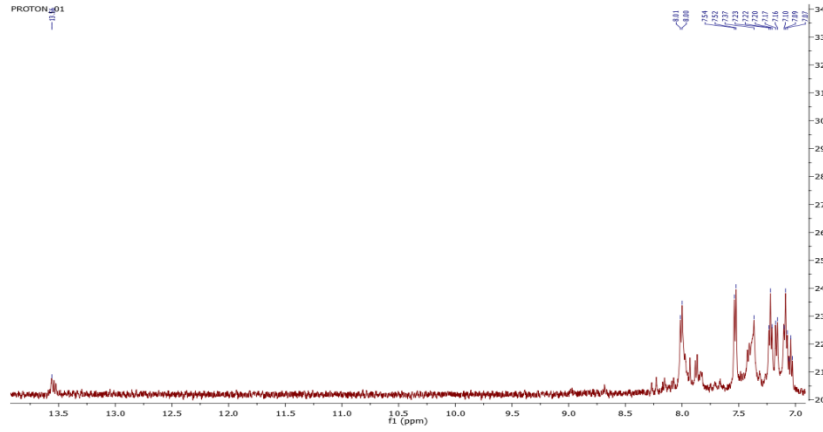
6.2 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(karboksifenoksi)ftalosiyenin

Metalli ftalosiyeninler, genellikle ftalonitril bileşiğinin yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler içerisinde N-donör bir baz (DBU, piridin gibi) ve uygun metal tuzunun varlığında sentezlenmektedirler. Bu çalışmada sentezlenen ftalonitril türevinin (2) ilgili metal tuzlarıyla (kobalt klorür, bakır klorür, çinko asetat ve mangan klorür) azot atmosferi altında DMF içerisinde DBU varlığında 140 °C de kaynatılmasıyla karboksilik asit grubu içeren metaloftalosiyenin türevleri sentezlenmiştir (3-6) (Şekil 6.5). Bu bileşiklerin FT-IR spektrumlarındaki temel farklılık 2231 cm^{-1} de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait titreşim pikinin kaybolmasıdır. Bu da siklotetramerizasyonun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır.



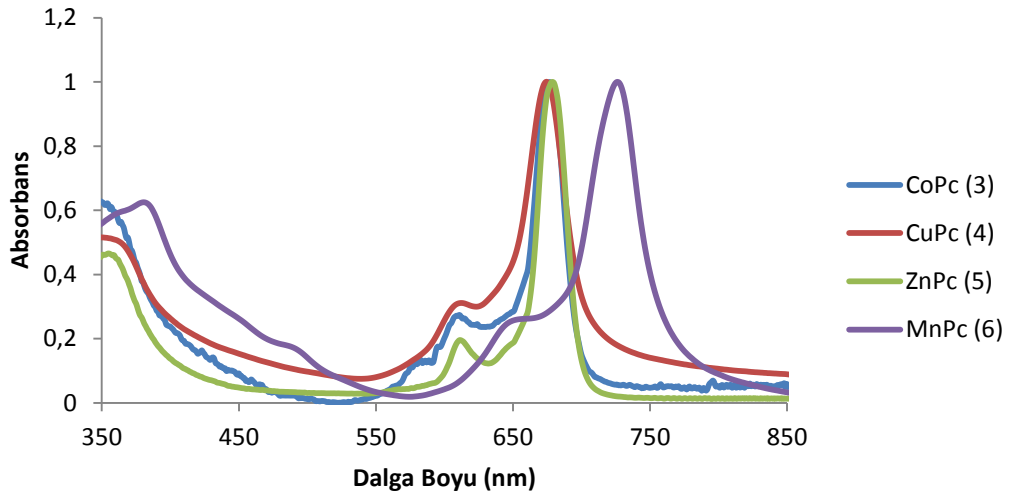
Şekil 6.5: Karboksilik asit süstitüe ftalosiyeninlerin (3-6) sentezi

5 bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda aromatik protonlar 8.02-7.09 ppm aralığında geniş yayvan bir pik olarak, karboksilik asit grubu protonu ise 13.56 ppm 'de tek pik olarak gözlenmiştir (Şekil 6.6). ^1H -NMR spektrumları ftalonitril türevleriyle karşılaştırıldığında aromatik protonlara ait kimyasal kayma piklerinin yayvan olarak gözlenmesinin nedeni reaksiyondan elde edilen ürünlerin birbirinden nisbeten farklı kimyasal kayma gösteren pozisyon izomerlerinin karışımı olarak elde edilmesidir.



Şekil 6.6: 5 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6)

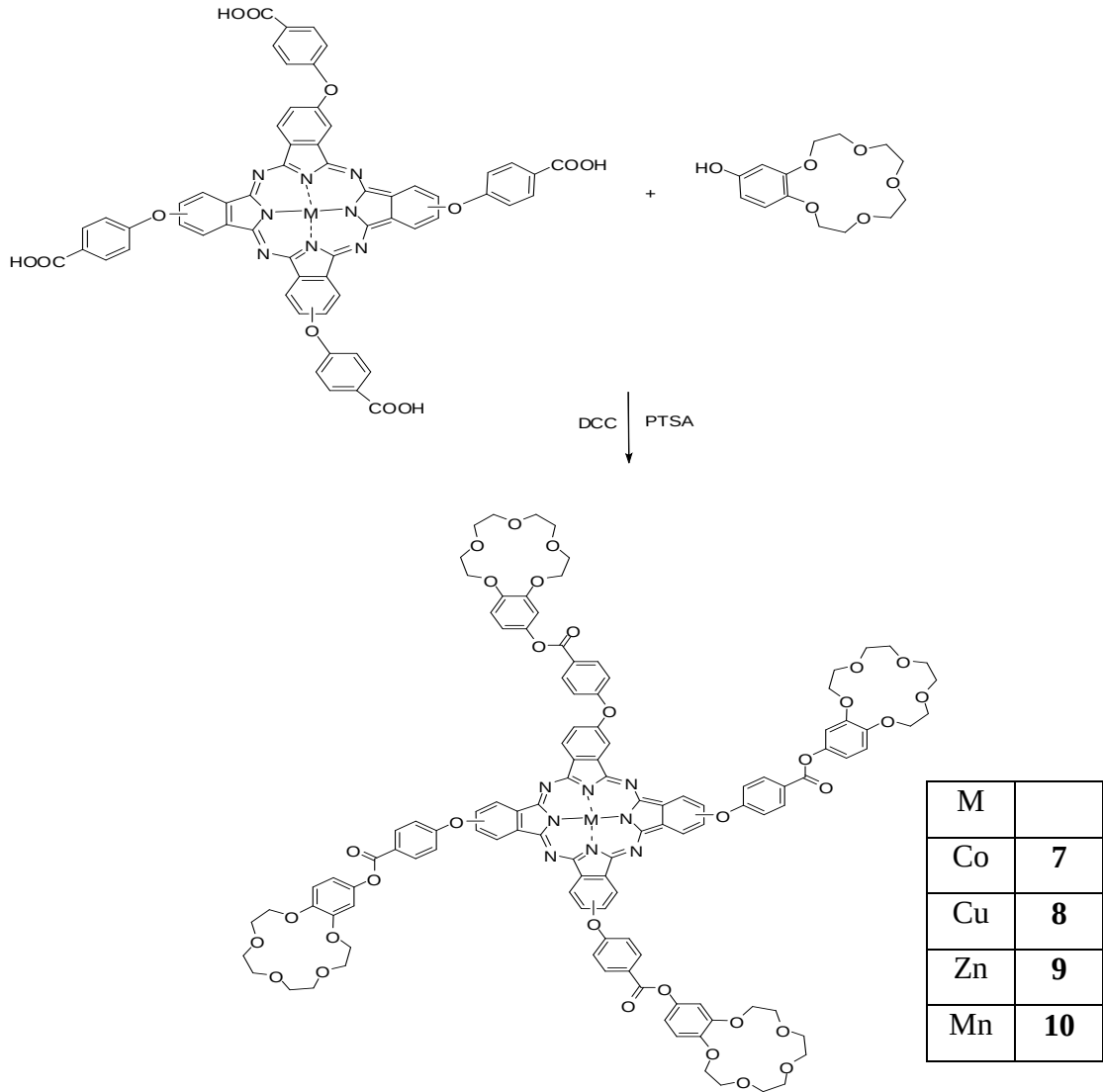
18- π elektronuna sahip ftalosiyanimler, UV-Vis bölgede gösterdikleri tipik elektronik geçişler yardımıyla etkin bir şekilde incelenebilmektedir. Diğer bileşiklerin yapı analizinde çok az katkı sağladığı bilinen UV-Vis spektrumları, ftalosiyanimlerin analizinde en önemli araçlardan biri olmuştur. Ftalosiyanimler için 300-400 nm aralığında gözlenen B bandı ve 600-700 nm aralığında gözlenen Q bandı bu bileşiklerin oluşumunun en önemli kanıtıdır. **3-6** bileşiklerinin UV-Vis spektrumları DMSO içerisinde çekilmiştir ve Q bandları sırasıyla 668, 677, 679 ve 726 nm'dirler. Tüm bileşiklerin B bandı 350 nm civarındadır.



Şekil 6.7: Ftalosiyanim (**3-6**) bileşiklerinin UV-Vis spektrumları

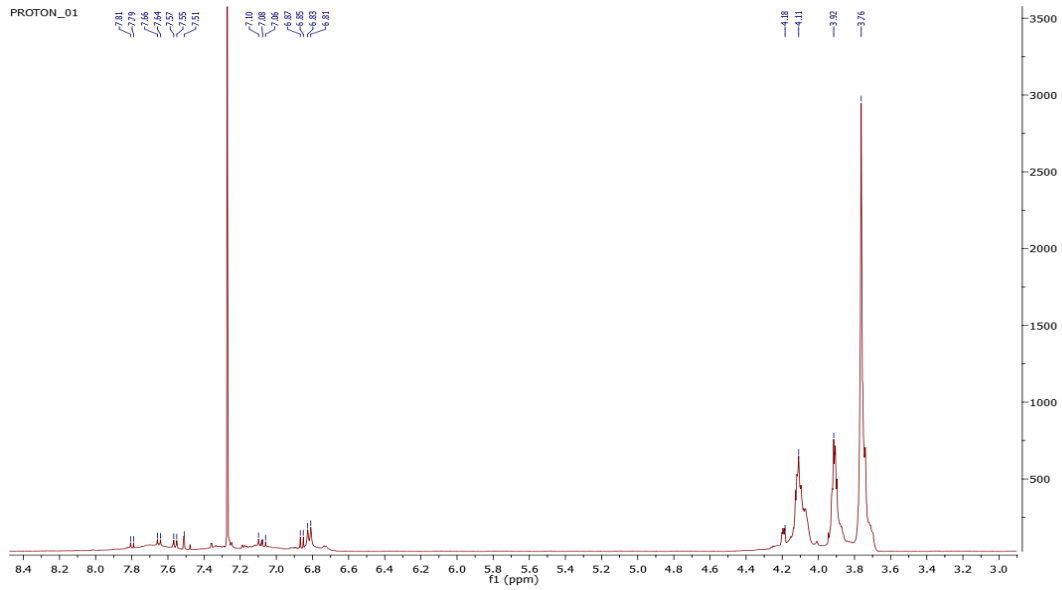
6.3 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (4-hidroksi-benzo-15-crown-5-4-oksibenzoat)ftalosiyenin

3-6 bileşikleri ile -OH uçlu taç eter bileşiğinin disikloheksilkarbodiimid, paratoluensülfonik asit ve kuru piridin ile uygun şartlar altında esterleşme reaksiyonu sonucunda yeni ftalosiyenin bileşikleri (**7-10**) elde edilmiştir (Şekil 6.8).



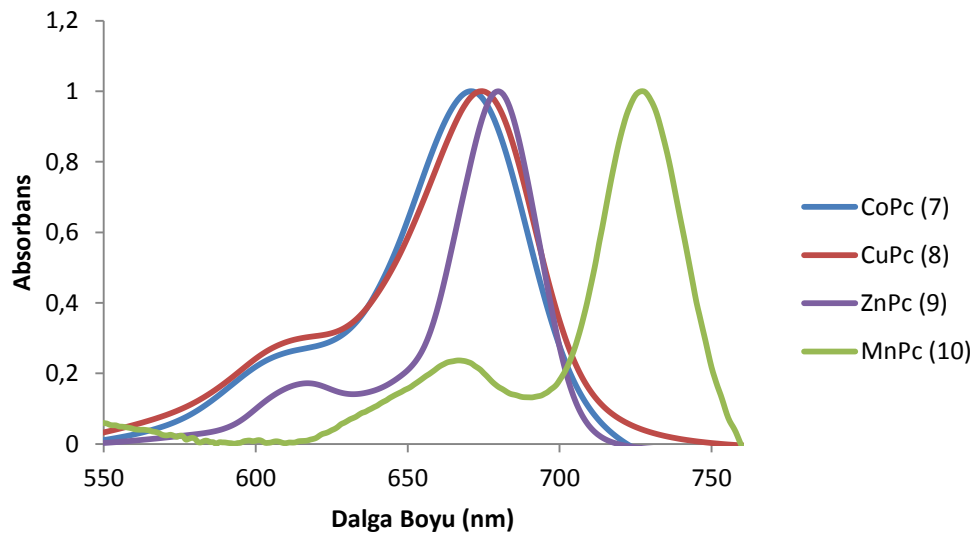
Şekil 6.8: Taç Eter Süstitüe Ftalosiyenin (**7-10**) bileşikleri

9 bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda aromatik protonlar 7.81-6.81 ppm aralığında, taç eterlerdeki alkil protonları ise 4.18-3.76 ppm aralığında gözlenmiştir (Şekil 6.9).



Şekil 6.9: 9 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

7-10 bileşiklerinin DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarında Q bandları sırasıyla 671, 674, 680 ve 727 nm'dirler. Bileşiklerin B bandları ise 350 nm civarındadır (Şekil 6.10). Yapılan örnek çalışmalarda da ftalosiyanın fonksiyonel gruplarında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu ve merkezde kullanılan farklı metaller ile Q bandında yüksek dalga boyuna doğru bir kayma meydana geldiği gözlemlenmiştir [88, 89].



Şekil 6.10: 7-10 bileşiklerinin UV-Vis spektrumları

KAYNAKLAR

- [1] **McKeown, N.B.**, 1998. Phthalocyanine Materials: Synthesis, strucyure and function , *Cambridge University Pres.Cambridge*.
- [2] **Leznoff, C. C., Lever, A.B.P.**, 1989: Phthalocyanines Properties and Application, **1**, VCH, Weinheim.
- [3] **Berezin, B.D.**, 1978. Coordination Coumpouns of Phorphyrins and Phthalocyanines, Newyork.
- [4] **Eberhardt, W. and Hanack, M.**, 1998. Synthesis of hexadecaalkyl-substituted metal phthalocyanines, *Synthesis*, 1760-1764.
- [5] **Hannack, M., Lang, M.**, 1994. Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related-Compounds, *Adv. Mater.*, **6**, 819-833.
- [6] **Schlettwein, D., Wöhrle, D., Jaeger, N.I.**, 1989. Reversible Reduction and Reoxidation of Thin-Films of Tetrapyrazinotetraazaporphyrins, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2882-2886.
- [7] **Dogo, S., Germain, J.P., Maleysson, C., Pauly, A.**, 1992. Interaction Of NO₂ with Copper Phthalocyanine Thin-Films .2. Application to Gas Sensing, *Thin Solid Films*, **219**, 251-256.
- [8] **Simon, J., Sirlin, C.**, 1989. Mesomorphic Molecular Materials for Electronics, Optoelectronics, Iono-Electronics - Octaalkyl-Phthalocyanine Derivatives, *Pure Apply Chem.*, **61**, 1625-1629.
- [9] **Torre, de la, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F., Torres, T.**, 1998. Phthalocyanines and Related Compounds: Organic Targets for Nonlinear Optical Applications, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1671-1683.
- [10] **Cook, M.J., McKeown, N.B., Simmons, J.M., Thomson, A.J., Daniel, M.F., Harrison, K.J., et al**, 1991. Spectroscopic and X-Ray-Diffraction Study of Langmuir-Blodgett-Films of Some 1,4,8,11,15,18-Hexaalkyl-22,25-Bis(Carboxypropyl)-Phthalocyanines, *J. Mater. Chem.*, **1**, 121-127.
- [11] **Lin, W., Jensen, T.J., Fronczek, F.R., Hammer, R.P., Smith, K.M., Vicente, M.G.H.**, 2005. Synthesis and Cellular Studies of Nonagregated Water-Soluble Pthalocyanines, *J. Med. Chem.*, **48**,1033-1041
- [12] **Boyle, R. W., Leznoff, C. C., Van Lier, J. E.**, 1993. Biological-Activities of Phthalocyanines.16.Tetrahydroxy- and Tetraalkylhydroxy Zinc Phthalocyanines - Effect of Alkyl Chain-Length on Invitro and Invivo Photodynamic Activities, *Br. J. Cancer*, **67**, 1177-1181.
- [13] **Ogunsipe, A., Nyokong, T.**, 2005 Photophysical and photochemical studies of sulphonated non-transition metal phthalocyanines in aqueous and non-aqueous media *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **173**, 211-220.

- [14] **Kahl, S. B., Li, J.**, 1996 Synthesis and Characterization of a Boronated Metallophthalocyanine for Boron Neutron Capture Therapy, *Inorg. Chem.*, **35**, 3878-3880.
- [15] **Filippis, M. P., Dei, D., Roncucci G.**, 2000. Synthesis of a new water-soluble octacationic pthalocyanine derivative for PDT, *Tetrahedron Letters*, **41**, 9143-9147.
- [16] **Sharman, W. M. , Kudrevich, S. V. , van Lier, J. E. ,** 1996 Novel water-soluble phthalocyanines substituted with phosphanate moieties on the benzo ring, *Tetrahedron Letters*, **37**, 5831-5834.
- [17] **Zhu, Y. J. , Huang, J. D., Jiang, X. J., Sun J. C.,** 2006. Novel silicon phthalocyanines axially modified by morpholine: Synthesis, complexation with serum protein and in vitro photodynamic activity, **9**, 473-477.
- [18] **Moser F.H., Thomas, A.L.** The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, CRC. Vol. II, Boca Raton: Florida, 1983.
- [19] **De Diesbach H. ve von der Weid E. ,** 1927. Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helv. Chim. Acta*, **10**, 886.
- [20] **Linstead, R.P.**,1934. Pthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters , *J. Chem. Soc.*,**28**, 1016-1017.
- [21] **Linstead, R.P. and Lowe, A.R. ,** 1934. Pthalocyanines V. The Molecular Weight of Magnesium Pthalocyanine, *J. Chem. Soc.*,**28**, 1031-1033.
- [22] **Clarkson, G.J., McKeown, N.B., Treacher, K.E.,** 1995. Synthesis and Characterization of Some Novel Phthalocyanines Containing Both Oligo(Ethyleneoxy) and Alkyl or Alkoxy Side-Chains – Novel Unsymmetrical Discotic Mesogens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, **14**, 1817-1823.
- [23] **Duro, J.A. , Torre de la, G. , Barbera, J. , Serrano, J.L. , Torres, T.,** 1996. Synthesis and Liquid Crystal Behaviour of Metal-Free and Metal Containing Phthalocyanines Substituted with Long-Chain Amide Groups, *Chem. Mater.*, **8**, 1061-1066.
- [24] **Arslandoğlu, Y., Hamuryudan, E.,** 2007. Synthesis and Derivatization of near-IR Absorbing Titanylphthalocyanines with Dimethylaminoethylsulfanyl Substituents, *Dyes and Pigments*, **75**, 150-155.
- [25] **Hamuryudan, E., Bayır, Z.A., Bekaroğlu, Ö.,** 1999. Dioxadiazia Macrocyclic Substituted Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, **43**, 77-81.
- [26] **Calvete, M., Hanack, M.,** 2003. A Binuclear Phthalocyanine Containing Two Different Metals, *Eur. J. Org. Chem.*, **11**, 2080-2083.
- [27] **Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Gürek, A.G., Bekaroğlu, Ö.,** 1997. Synthesis and Characterization of Octakis(Hydroxyl-ethylthio)-Substituted Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 349-353.

- [28] Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Bekaroğlu, Ö., 1999. Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Four 11-Membered Triaza Macrocycles, *J. Chem. Res.*, (S), **12**, 702-703.
- [29] Gürsoy, S., Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Bekaroğlu, Ö., 2000. Synthesis and Characterization of New Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, *Monatsh. Chem.*, **131**, 287-292.
- [30] Koçak, M., Cihan, A., Okur, A.İ., Gul, A., Bekaroğlu, Ö., 2000. Novel Crown Ether-Substituted Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, **45**, 9-14.
- [31] Templeton, D.H., Fischer M.S., Zalkin, A. and Calvin, M., 1971. Structure and chemistry of the porphyrins. The crystal and molecular structure of the monohydrated dipyridinated phthalocyanine complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**(11), 2622-2628.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] Hush, N.S., and Woolsey, I.S., 1971. The electronic absorption spectra of phthalocyanine monomers and dimers, *Mol. Phys.*, **21**, 465.
- [35] Hesse, K., Schlettwein, D., 1999. Spectroelectrochemical investigations on the reduction of thin films of exadecafluorophthalocyaninatozinc (F_{16}PcZn), *Journal of Electroanalytical Chemistry* **476**, 148-158
- [36] Zhu R-Y., Chen Y., Zhou, J., Li B., Liu, W-M., Qian S-X., Hanack M., Araki Y., Ito, O., 2004. Ultrafast dynamics of the excitons in a series of axially and bridged substituted phthalocyanine thin films, *Chemical Physics Letters*, **398**, 308–312.
- [37] Maruszewski, K., Strk, W., Jasierski, M., Dere, P., Ziembik, Z. , Czerniak, I., Czernia, E., Wacawek, W., 2000. Spectroscopic and electrochromical properties of metallophthalocyanines in silicate bulks and thin films prepared by the sol–gel method, *Journal of Molecular Structure*, **519**, 125-130.
- [38] Wang, B., Zuo, X., Wu, Y., Chen, Z., Li, Z., 2005. Preparation, characterization and gas sensing properties of high soluble metal (II) phthalocyanine thin films by spin-coating method, *Materials Letters*, **59**, 3073-3077.
- [39] Petty, M.C., 1996. Langmuir-Blodgett Films, Canbridge University Pres., Cambridge.
- [40] Mukhopadhyay, S., Hogarth, C.A., 1994. Gas-Sensing Properties of Phthalocyanine Langmuir-Blodgett-Films, *Adv. Mater.*, **6**, 162-164.
- [41] Roberts, G.G., 1990. *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York.

- [42] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R.**, 1988. Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Protonated Forms of Lutetium diphthalocyanines, *Inorg.Chem.*, **27**, 1287-1291.
- [43] **Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D., Weber, P.**, 1982. Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines-Toward Liquid Crystalline One Dimensional Conductors, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5245-5247.
- [44] **Finsen, N.R.**, 1901. Phototherapy Arnol: London, English Translation: Sequeira, J.H.
- [45] **Kalkan, A., Bayır, Z.A.**, 2008. Bifenil Süstitüentler İçeren Ftalosiyannler, *İTÜ Dergis.*, **6-1**, 86-97.
- [46] **Emmelius, M., Pavlowski, G., Vollmann, H.W.**, 1989. Materials for Optical-Data Storage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **28**, 1445-1471.
- [47] **Thomas, A.L.**, 1990. *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, Boca Raton, Florida.
- [48] **Cook, M.J., Dunn, A.J., Howe, S.D., Thomson, A.J., Harrison, K.J.**, 1988. Octa-alkoxy phthalocyanine and naphthalocyanine derivatives: dyes with Q-band absorption in the far red or near infrared, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2453-2458.
- [49] **Baumann, F. , Bienert, B., Rösch, G., Vollmann, H., Wolf, W.**, 1956. Isoindolenine als Zwischenprodukte der Phthalocyanin-Synthese, *Angew. Chem.*, **68**, 133-150.
- [50] **Linstead, R. P., Weiss F. T.**, 1950. Phthalocyanines and related compounds. Part XX. Further investigations on tetrabenzporphin and allied substances, *J. Chem. Soc.*, 2975-298.
- [51] **Monahan, A.R., Brado, J.A., DeLuca, A.F.**, 1972. Dimerization of a copper(II)- phthalocyanine dye in carbon tetrachloride and benzene, *J. Phys. Chem.*, **76**, 446-449.
- [52] **Hanack, M., Schmid, G., Sommerauer M.**, 1993. Chromatographic Separation of the Four Possible Structural Isomers of a Tetrasubstituted Phthalocyanine: Tetrakis(2- thylhexyloxy)phthalocyaninatonicel(II), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 1422-1424.
- [53] **Sommerauer, M., Rager, C., Hanack, M.**, 1996, Separation of 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) tetrasubstituted phthalocyanines with newly developed HPLC Phases, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10085-10093.
- [54] **Brewis, M., Clarkson, G.J., Humberstone, P., Makhseed, S., McKeown, N.B.**, 1998. The Synthesis of Some Phthalocyanines and Naphthalocyanines Derived from Sterically Hindered Phenols, *Chem. Eur. J.*, **4**, 1633-1640.
- [55] **Beck, A., Mangold, K.-M., Hanack, M.**, 1991. Lösliche (Tetraethyl phthalocyaninato)eisen(II)- und -cobalt(II)-Verbindungen *Chem. Ber.*, **124**, 2315-2321.

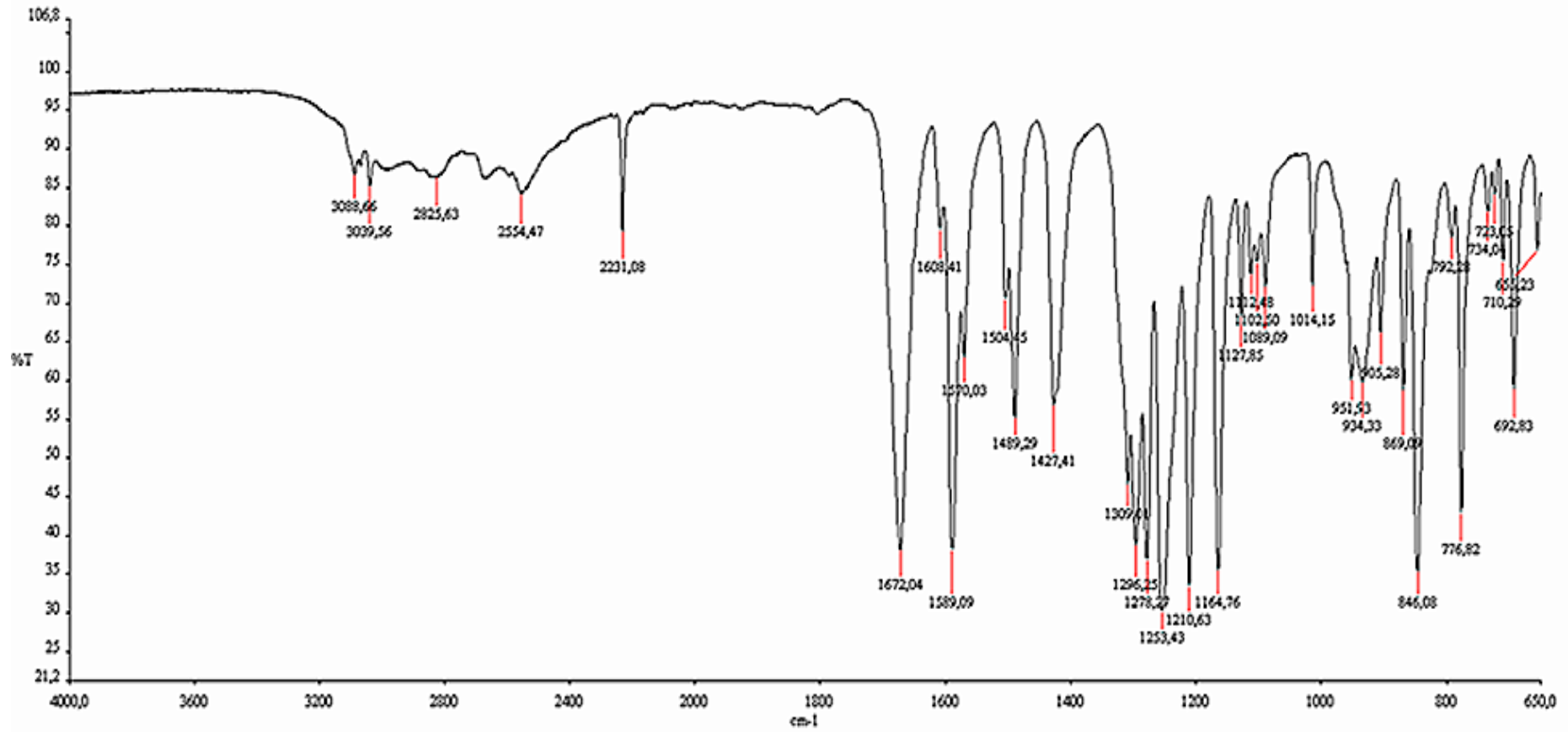
- [56] **Eberhardt, W., Hanack, M.**, 1997. Synthesis of Hexadecaalkoxy-Substituted Nickel and Iron Phthalocyanines, *Synthesis*, **1**, 95-100.
- [57] **Leznoff, C.C., Marcuccio, S.M., Greenberg, S., Lever, A.B.P., Tomer, K.B.**, 1985. Metallophthalocyanine dimers incorporating five-atom covalent bridges, *Can. J. Chem.*, **63**, 623-631.
- [58] **Hanack, M., Meng, D.Y., Beck, A., Sommerauer, M. and Subramanian, L.R.**, 1993. Separation of structural isomers of tetra-tert-butylphthalocyaninatonicel(II), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 58.
- [59] **Kornblum, N., Cheng, L., Kerber, R.C., Kestner, M.M., Newton, B.N., Pinnick, H.W., Smith, R.G., Wade, P.A.**, 1976. Displacement of the nitro group of substituted nitrobenzenes-a synthetically useful process, *J. Org. Chem.*, **41**, 1560-1564.
- [60] **Mauleon, D., Granados, R., Minguillon, C.**, 1983. 4-Alkoxybenzonitriles from O-alkyl-4-nitrobenzaldoximes: an elimination-aromatic substitution reaction. *J. Org. Chem.*, **48**, 3105-3106.
- [61] **Beck, J.R.**, 1972. Direct synthesis of benzo[b]thiophene-2- arboxylate esters involving nitro displacement, *J. Org. Chem.*, **37**, 3224-3226.
- [62] **Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S.I., Osa, T.**, 1990. New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogs by the Use of Structurally Distorted Subphthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9640-9641.
- [63] **Sastre, A., Torres, T., Hanack, M.**, 1995. Synthesis of Novel Unsymmetrical Monoaminated Phthalocyanines, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 8501-8504.
- [64] **Leznoff, C.C., Hall, T.W.**, 1982. The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3023-3026.
- [65] **Aoudia, M., Cheng, G.Z., Kennedy, V.O., Kenney, M.E., Rodgers, M.A.J.**, 1997. Synthesis of a Series of Octabutoxy- and Octabutoxybenzophthalocyanines and Photophysical Properties of Two Members of the Series, *J. Am.Chem.Soc.*, **119**, 6029-6039.
- [66] **De La Torre, G., Torres, T.**, 1997. Synthesis and Characterization of Highly Conjugated Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 221-226.
- [67] **Polley, R., Linssen, T.G., Stihler, P., Hanack, M.**, 1997. Synthesis, Seperation and Characterization of Naphthobenzo-Condensed Porphyrazinato Nickel(II) Complexes, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 169-179.
- [68] **Clarkson, G.J., Cook, A., McKeown, N.B., Treacher, K.E., Ali-Adib, Z.**, 1996. Synthesis and Characterization of Mesogenic Phthalocyanines Containing a Single Poly(Oxyethylene) Side Chain: an Example of Steric Disturbance of The Hexagonal Columnar Mesophase, *Macromolecules*, **29**, 913-917.
- [69] **Brewis, M., Clarkson, G.J., Holder, A.M., McKeown, N.B.**, 1998. Phthalocyanines Substituted with Dendritic Wedges: Glass-Forming Columnar Mesogens, *Chem. Commun.*, **9**, 969-970.

- [70] **McKeown, N.B., Chambrier, I., Cook, M.J.**, 1990. Synthesis and Characterization of Some 1,4,8,11,15,18,22,25-Octa-Alkyl-22,25-Bis(Carboxypropyl)Phthalocyanines and 1,4,8,11,15,18-Hexa-Alkyl-22,25-Bis(Carboxypropyl)Phthalocyanines, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, **4**, 1169-1177.
- [71] **Kobayashi, N., Ashida, T., Osa, T.**, 1992. Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry, and Spectroelectrochemistry of a Zinc Phthalocyanine with D(2h) Symmetry, *Chem. Lett.*, **10**, 2031-2034.
- [72] **Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Laberge, L., Rousell, J.**, 1986. The use of microwave-ovens for rapid organic-synthesis, *Tetrahedron Letters*, **27**, 3, 279-282.
- [73] **Valencia, C. U., Lemp, E., Zanoeco, A. L.**, 2003. Quantum yields of singlet molecular oxygen, O-2((1)Delta(g)), produced by antimalaric drugs in organic solvents, *Journal of the Chilean Chemical Society*, **48**, 4, 17-21.
- [74] **Burczyk, A., Loupy, A., Bogdal, D., Petit, A.**, 2005. Improvement in the synthesis of metallophthalocyanines using microwave irradiation, *Tetrahedron*, **61**, 1, 179-188.
- [75] **Topal, T.**, 2008. *Mikrodalga Enerjisi ile Yeni Ftalosiyanimlerin Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [76] **Leznoff C. C., Lever A. B. P.**, *Phthalocyanines Properties and Applications Vol. 3.*, VCH Publishers, New York, **1993**
- [77] **E. Orti, J. L. Bredas, C. Clarisse**, 1990. Electronic structure of phthalocyanines: Theoretical investigation of the optical properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals, *J. Chem. Phys.*, **92**, 1228
- [78] **Kalkan, A.**, 2003. Yeni bir Ftalosiyanimin Porfirazin Hibrit Bileşiminin Sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [79] **Pedersen, C.J.**, 1967. Macrocyclic Polyethers, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol 89, pp 2495-2500.
- [80] **Pedersen, C.J.**, 1967. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol 89, pp 7017-7036.
- [81] **Patai, J.**, 1980. *The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and Their Sulphur Analogues*, Part I, NY.
- [82] **Melson, G.A.**, 1979. *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Virginia Commonwealth University, pp 170-178.
- [83] **Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertaş, M., Bekaroğlu, Ö.**, 1988. Synthesis and Characterization of a Novel Soluble Crown-Ether Containing Phthalocyanine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, pp 401-406.
- [84] **Hamuryudan, E.**, 2006. Synthesis and solution properties of phthalocyanines substituted with four crown ethers, *Dyes and Pigments*, pp 151-157, **68**.

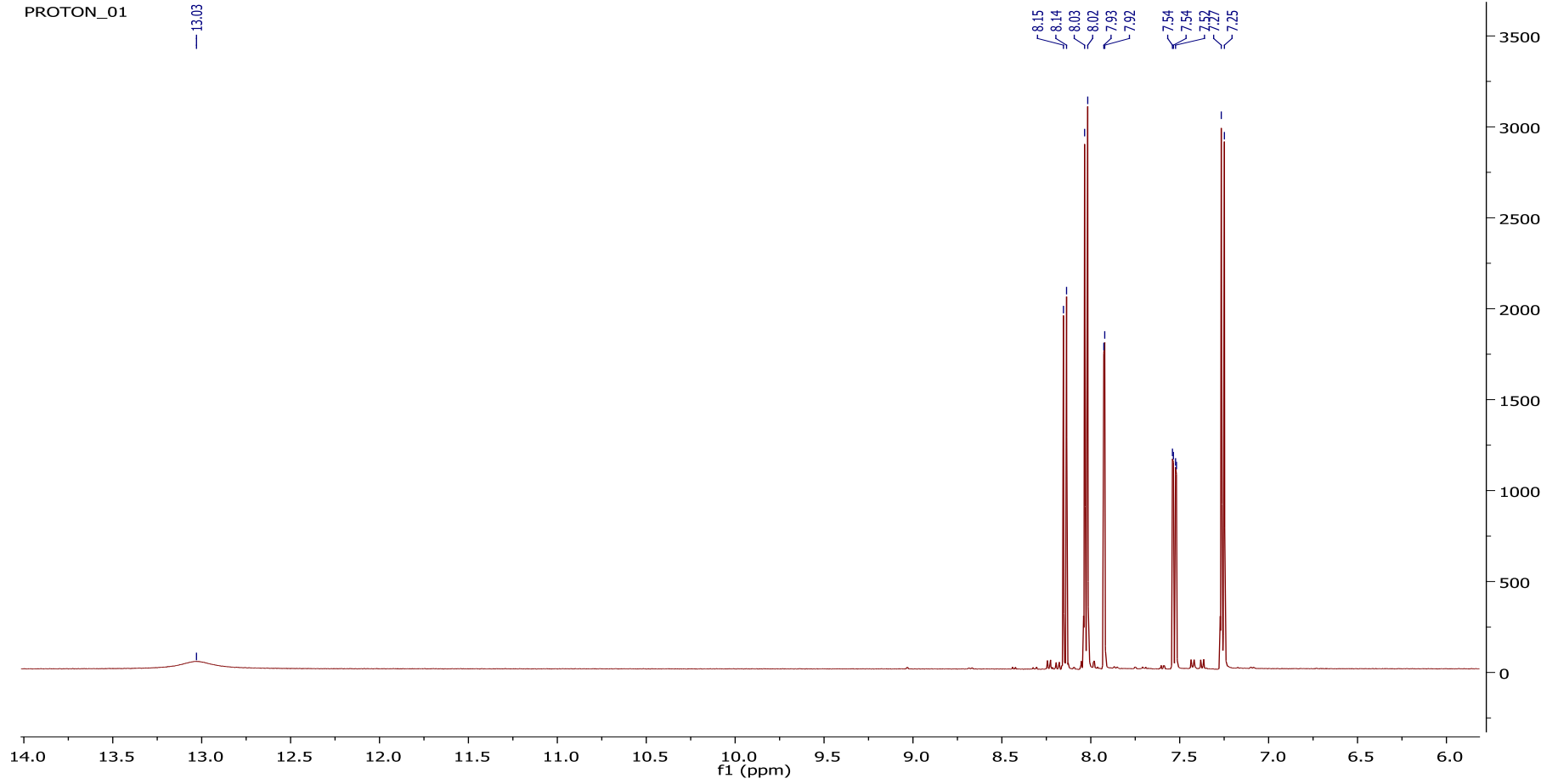
- [85] **Arslanoğlu, Y., Koca, A., Hamuryudan, E.**, 2007. Synthesis of novel unsymmetrical phthalocyanines substituted with crown ether and nitro groups, *Polyhedron*, pp 891-896, **26**.
- [86] **Young, J., Onyebuagu, W.**, 1990. Synthesis and Characterization of Di-Substituted Phthalocyanines, *J. Org. Chem.*, **55**, 2155-2159.
- [87] **Chidawanyika, W. , Nyokong, T. ,** 2009. The synthesis and photophysicochemical properties of low-symmetry zinc phthalocyanine analogues, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, **206**, 169.
- [88] **Akkurt, B., Hamuryudan, E.**, 2008. Enhancement of solubility via esterification: Synthesis and characterization of octakis (ester)-substituted phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, pp 153-158, **79**.
- [89] **Günsel, A., Bilgiçli, A. T., Kandaz, M., Orman, E. B., Özkaya, A. R.**, 2014. Ag(I) and Pd(II) sensing, H- or J-aggregation and redox properties of metal-free, manganese(III) and gallium(III) phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, pp 169-179, **102**.

EKLER

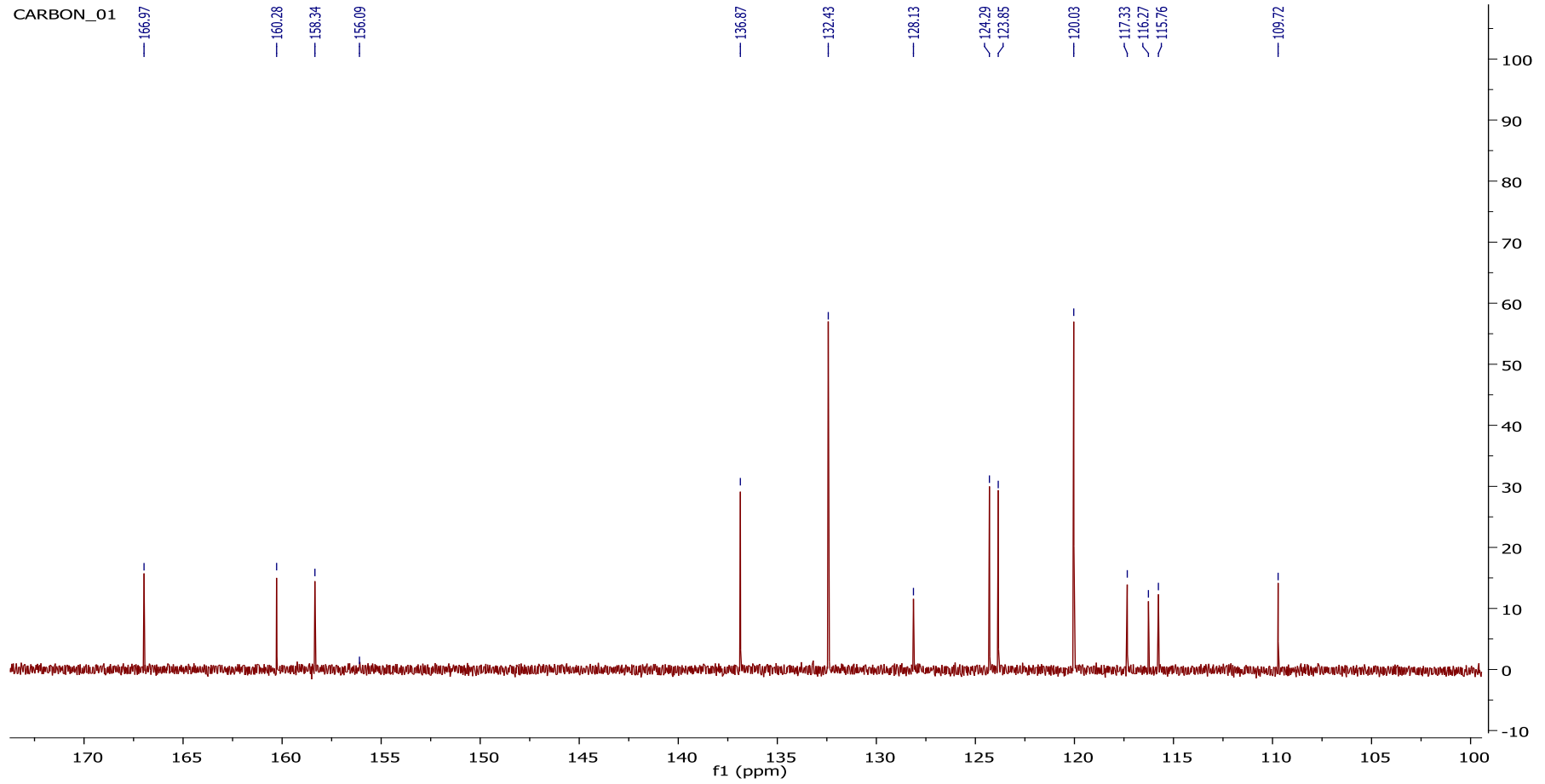
EK A: Sentezlenen bileşiklere ait yapısal analiz spektrumları



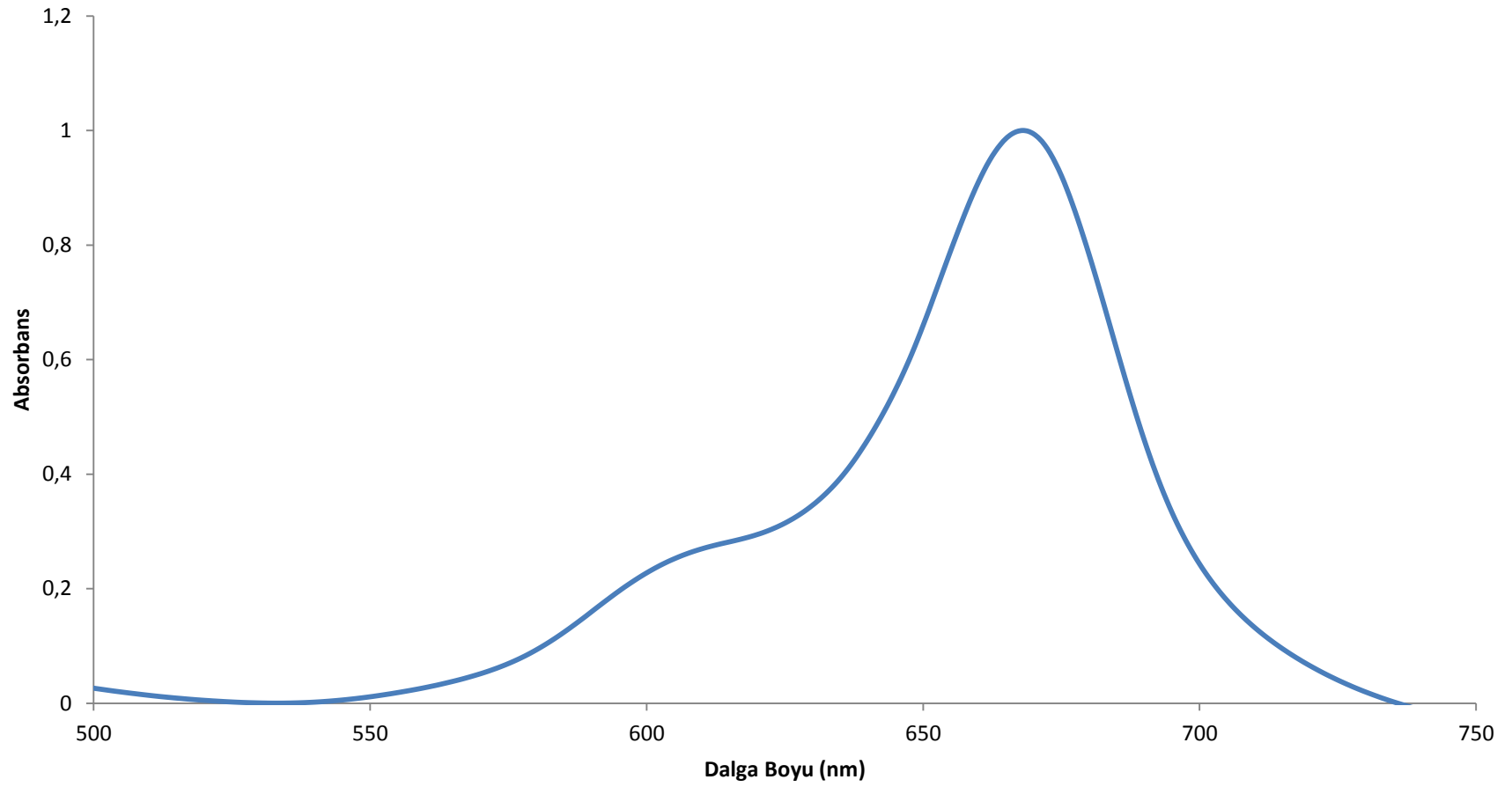
Şekil A.1: 4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit bileşiğinin IR spektrumu



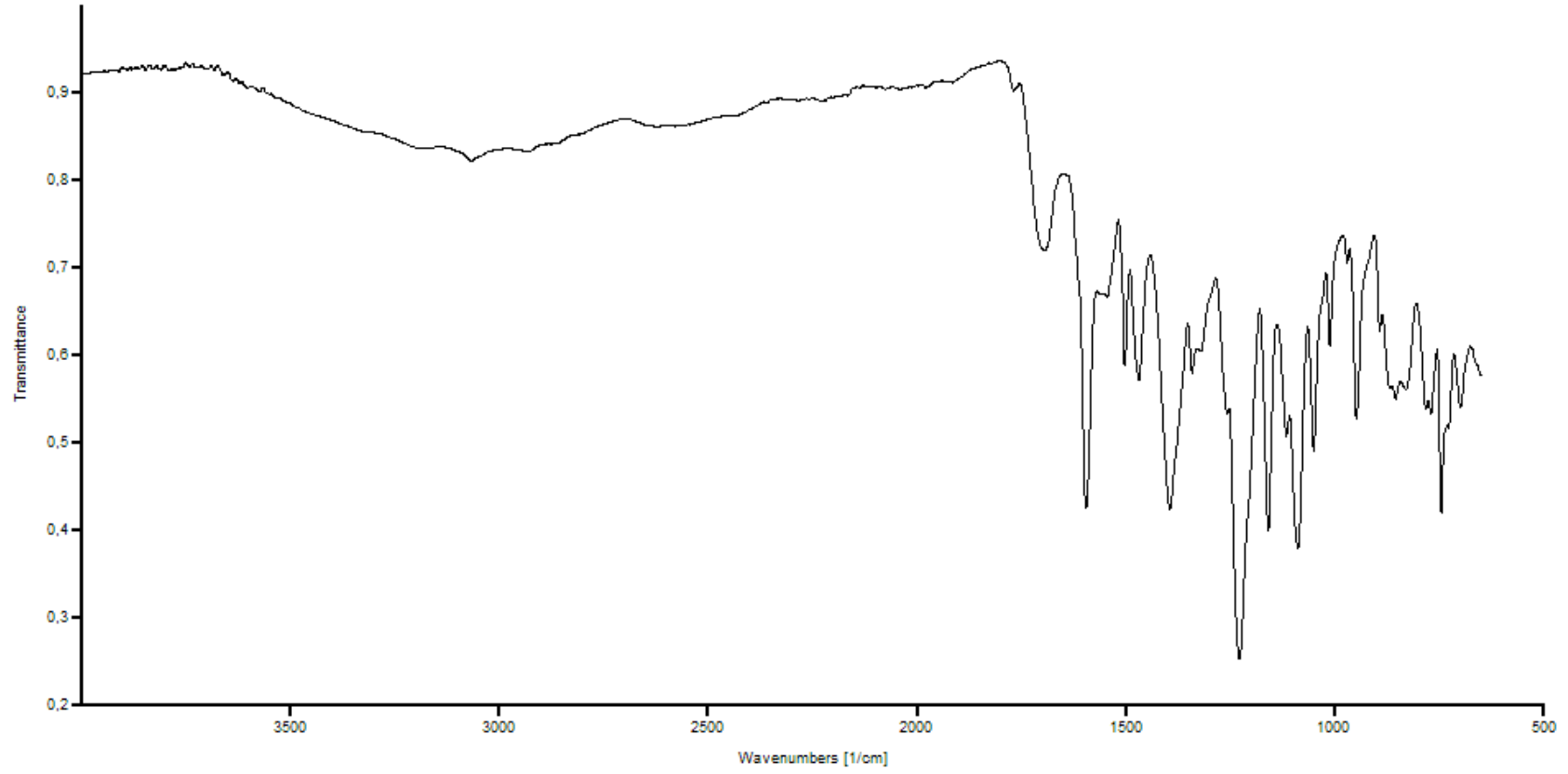
Şekil A.2: 4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



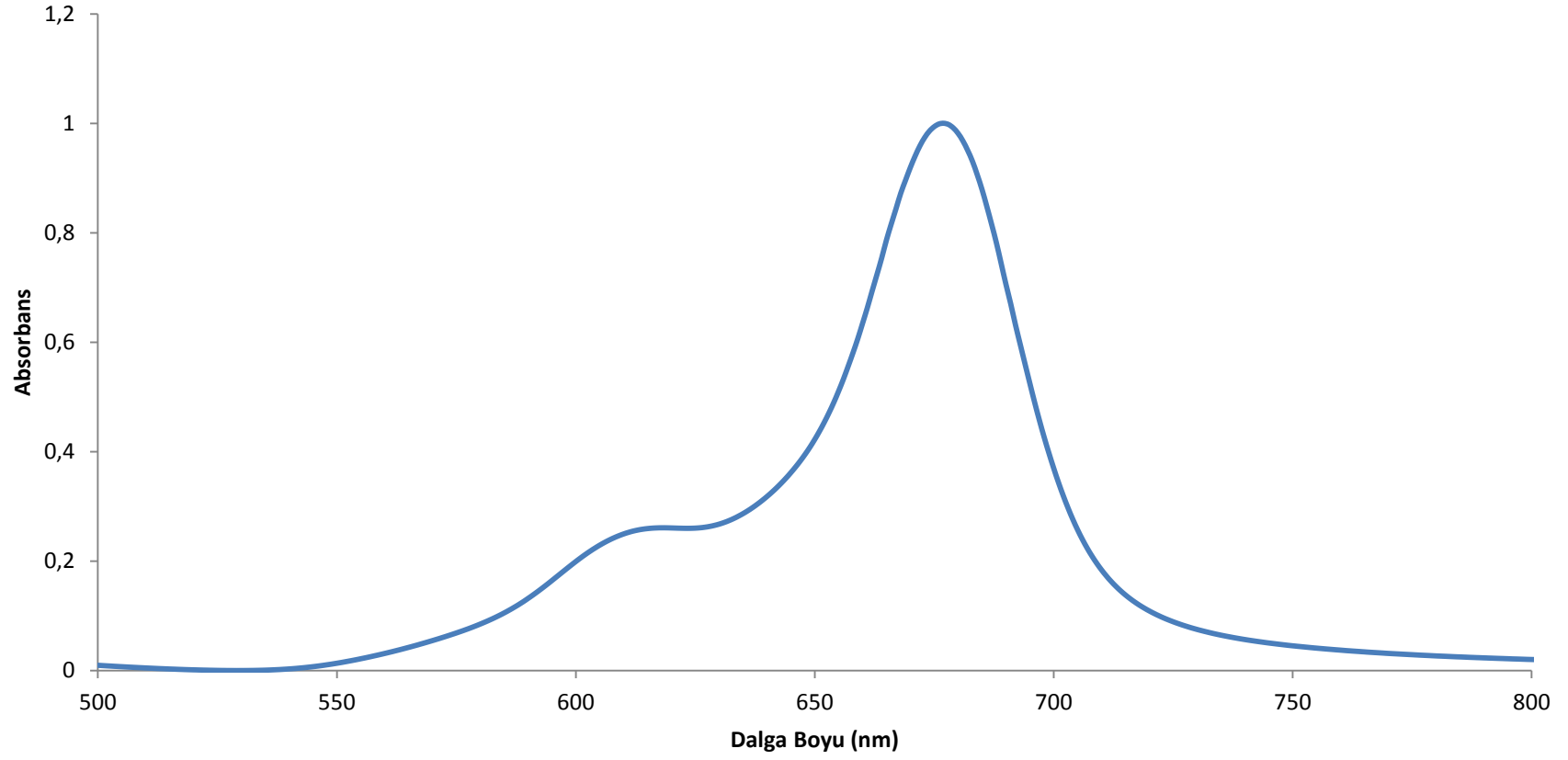
Şekil A.3: 4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



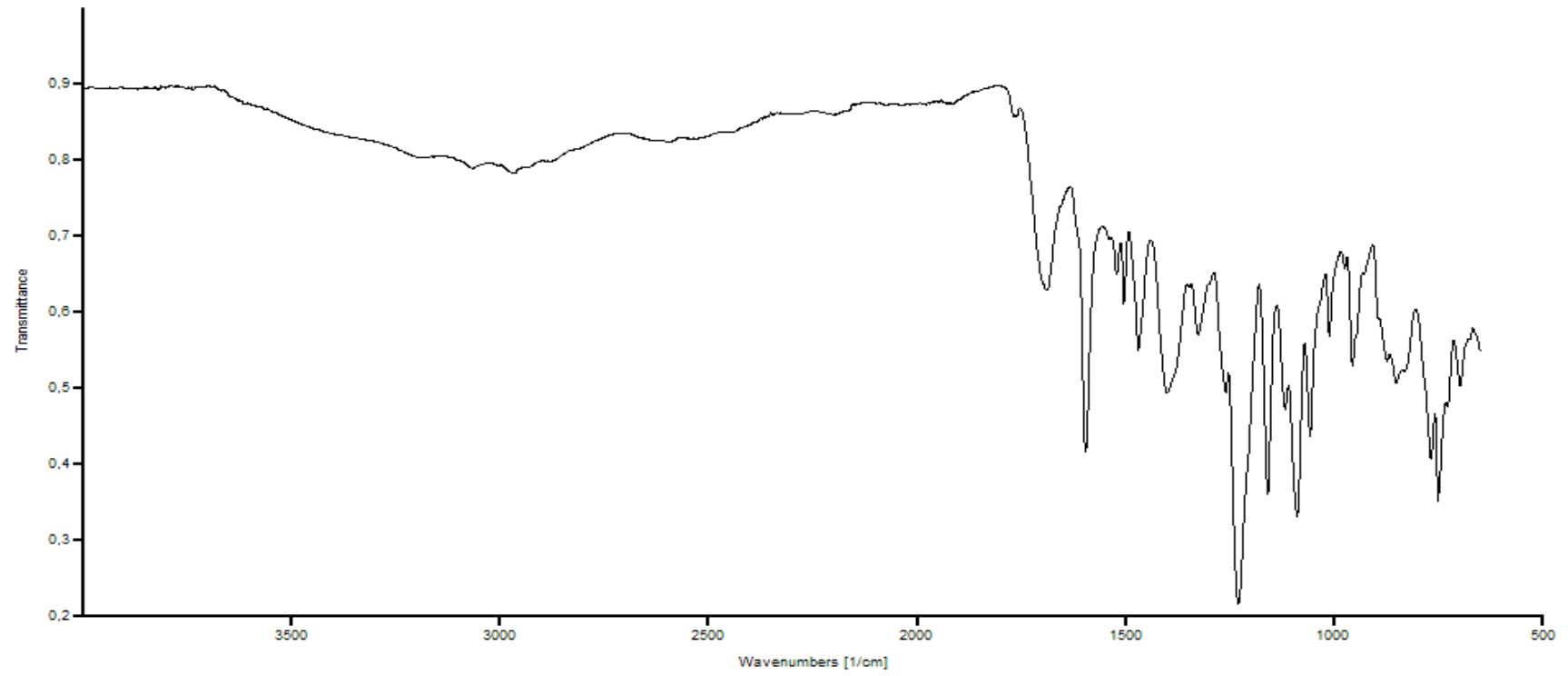
Şekil A.4: 3 bileşiğinin UV-Vis spektrumu



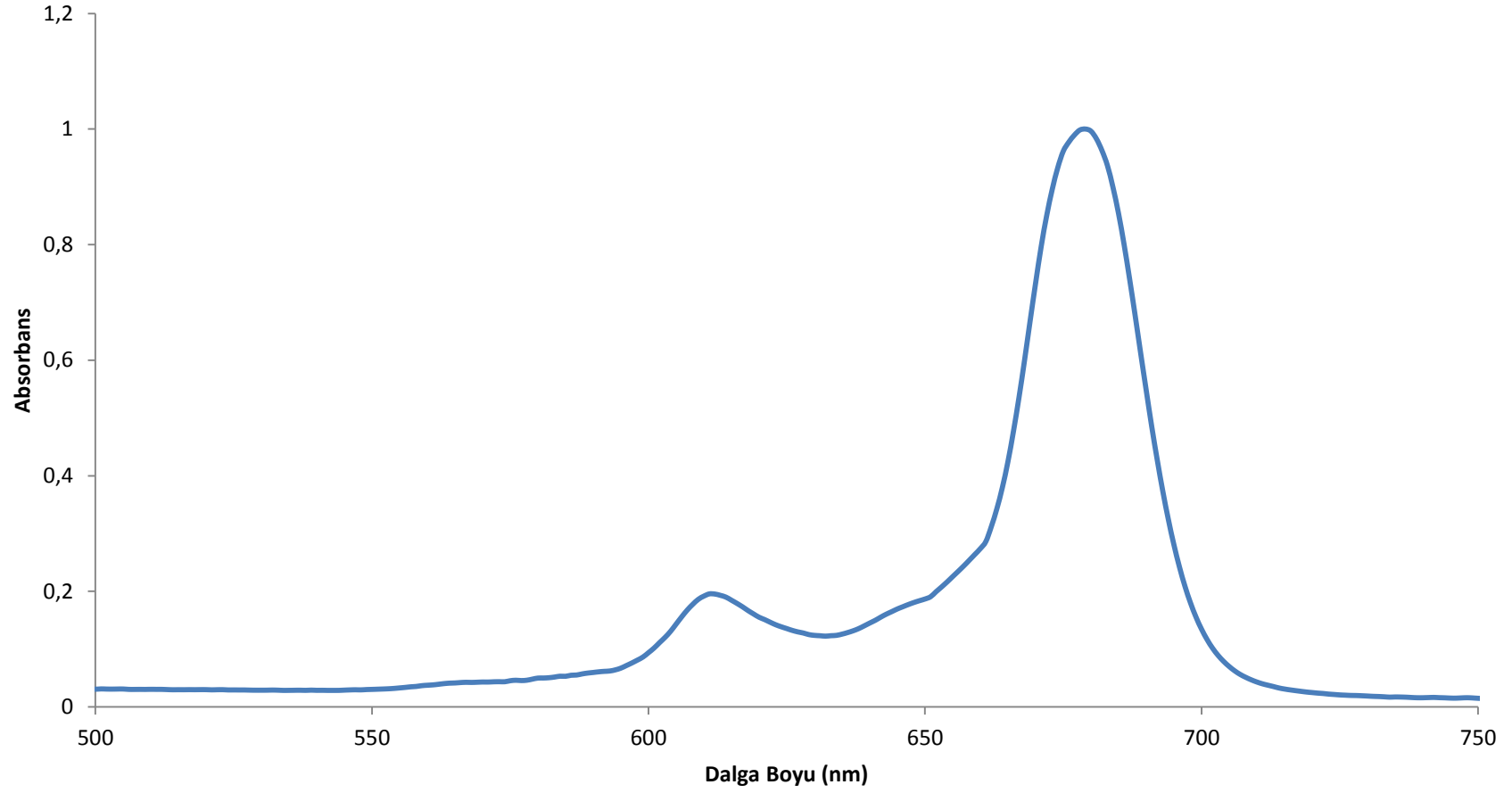
Şekil A.5: 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu



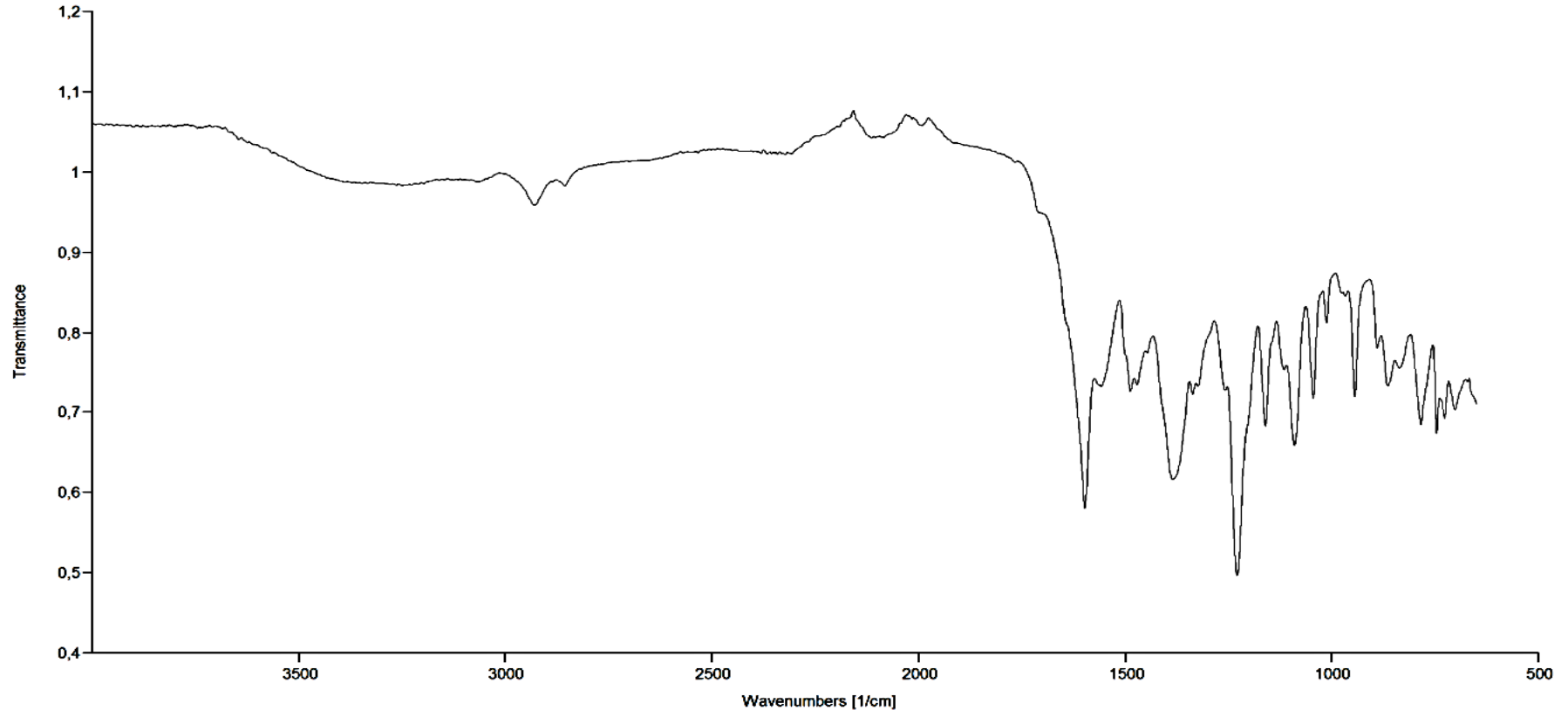
Şekil A.6: 4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu



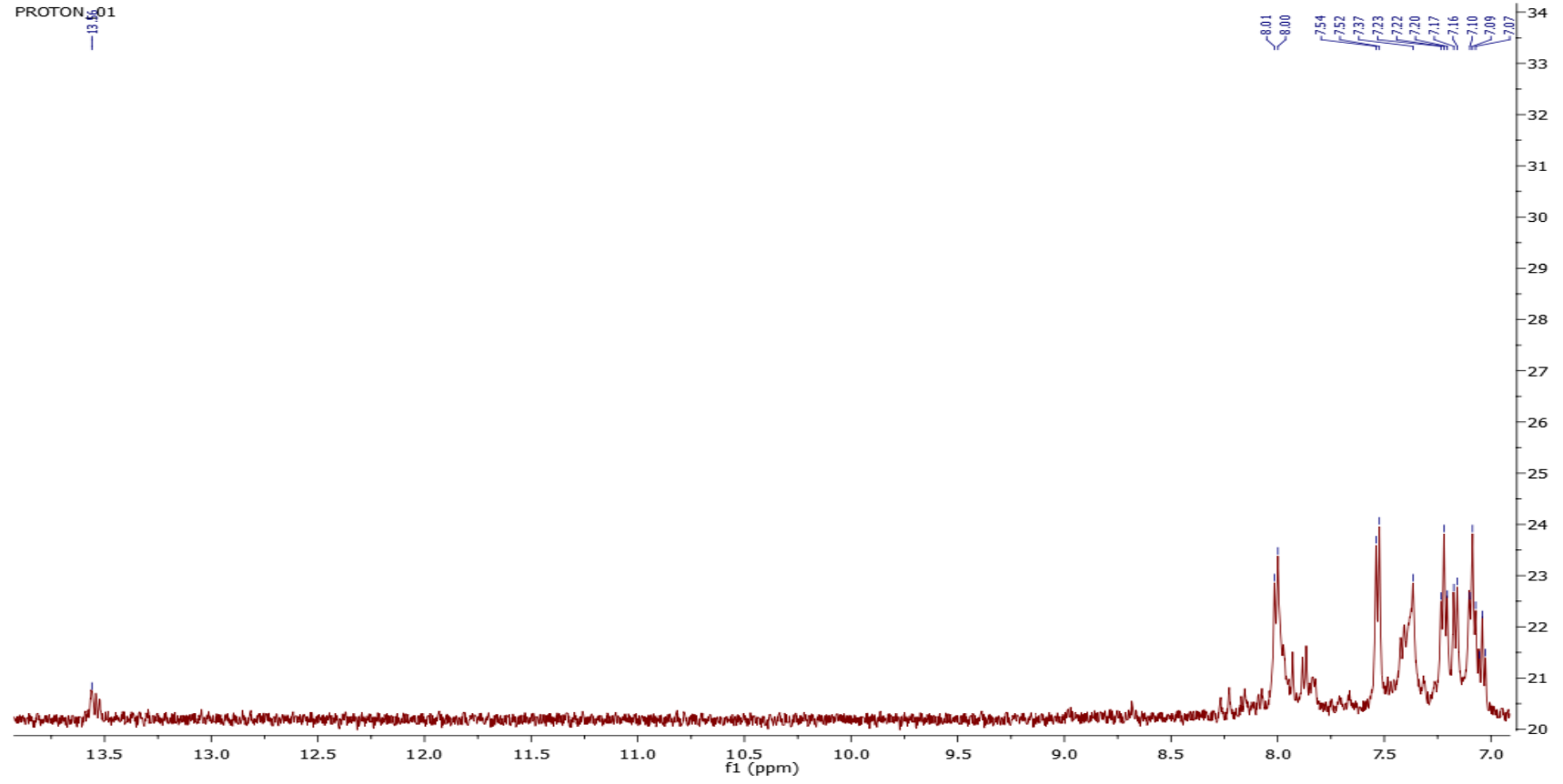
Şekil A.7: 4 bileşiğinin FT-IR spektrumu



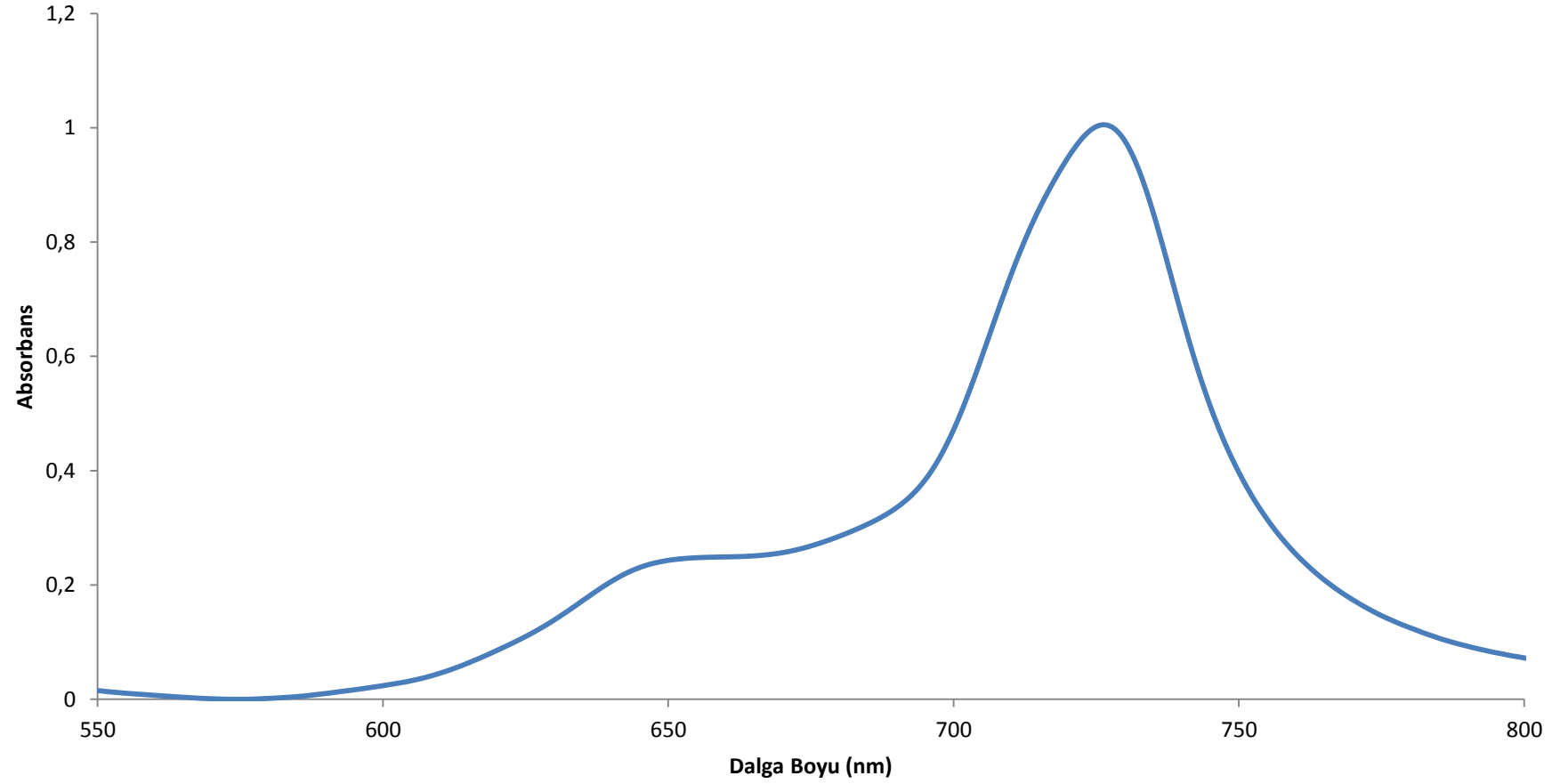
Şekil A.8: 5 bileşiğinin UV-Vis spektrumu



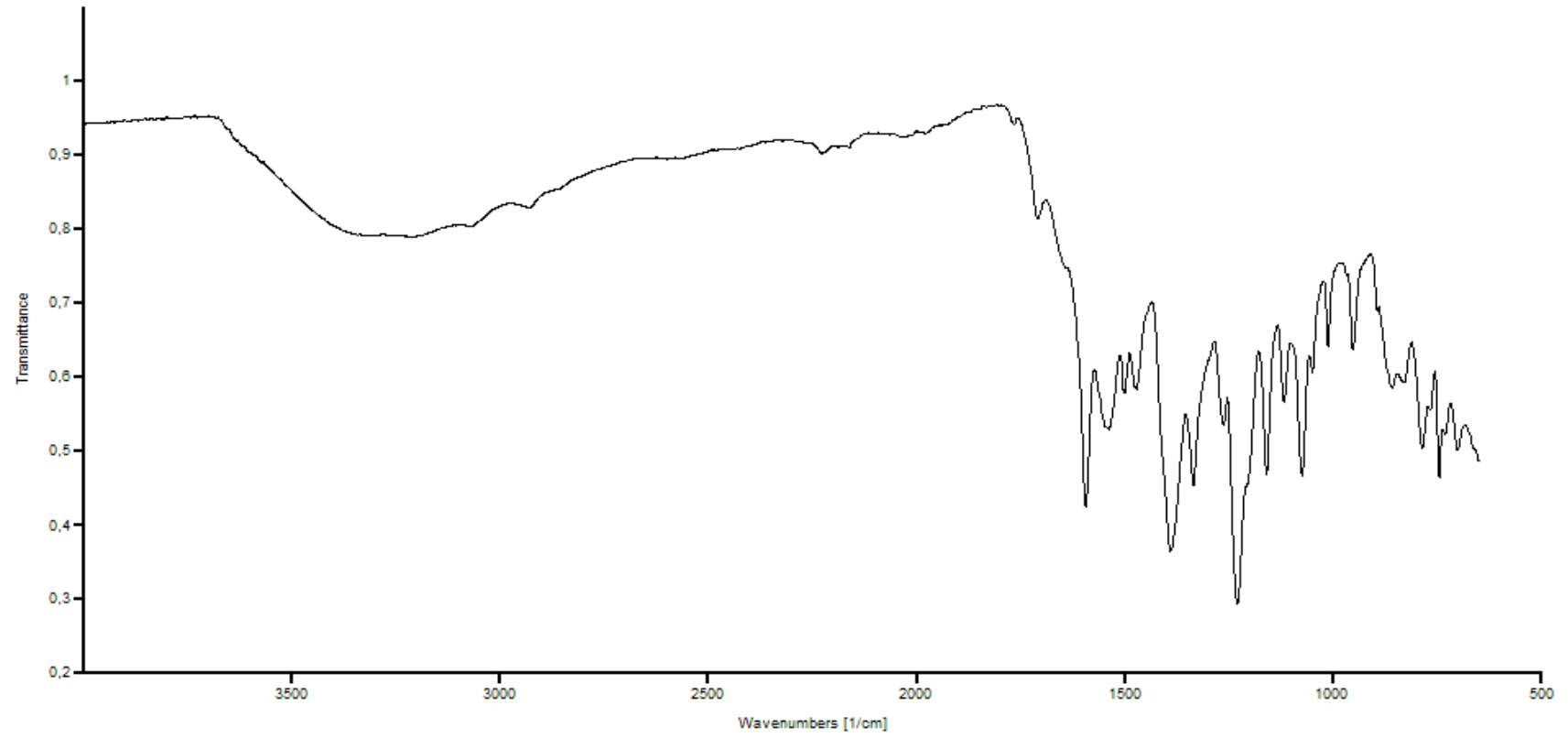
Şekil A.9: 5 bileşiğinin FT-IR spektrumu



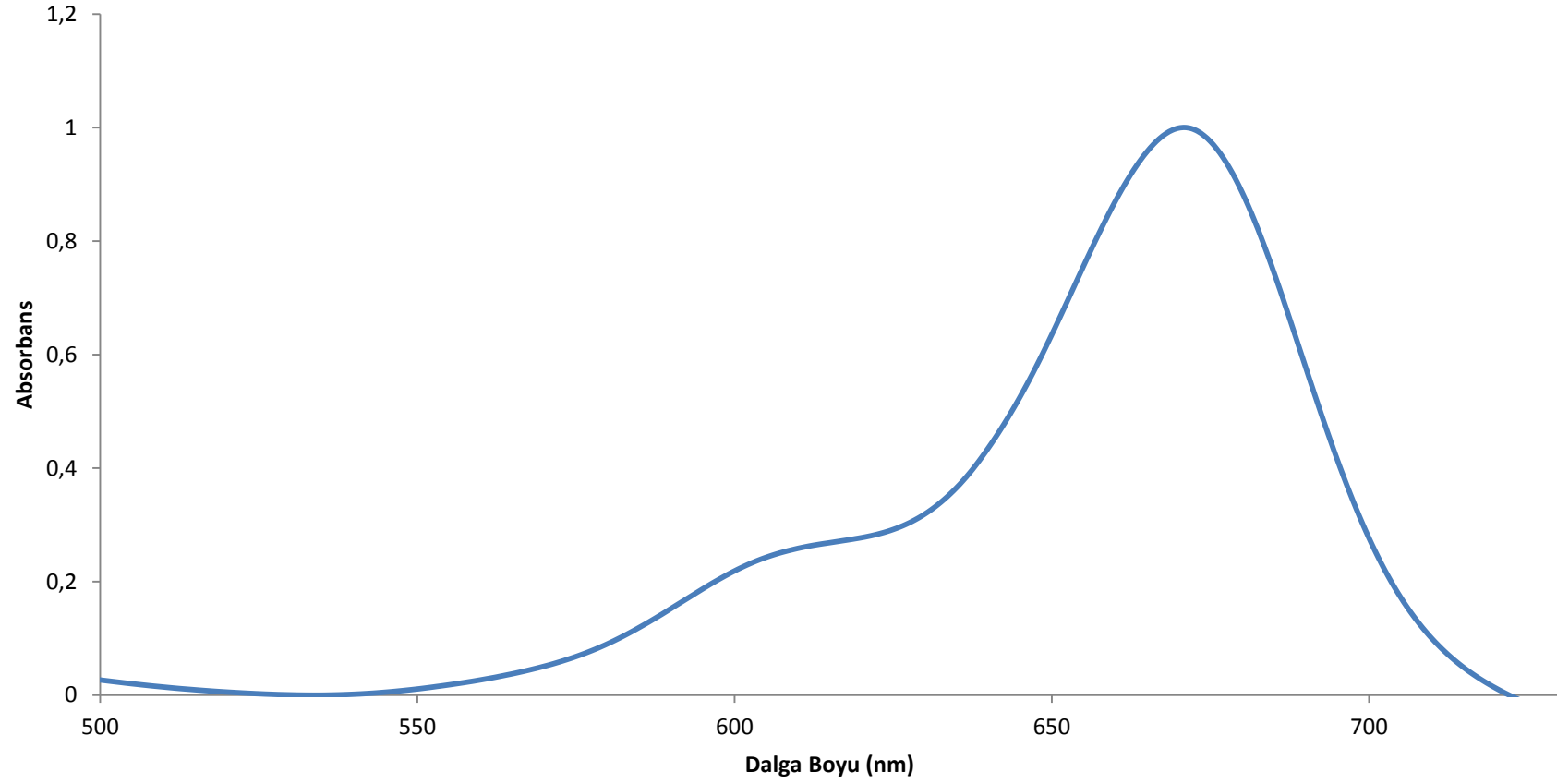
Şekil A.10: 5 bileşiğinin ^1H NMR spekturumu



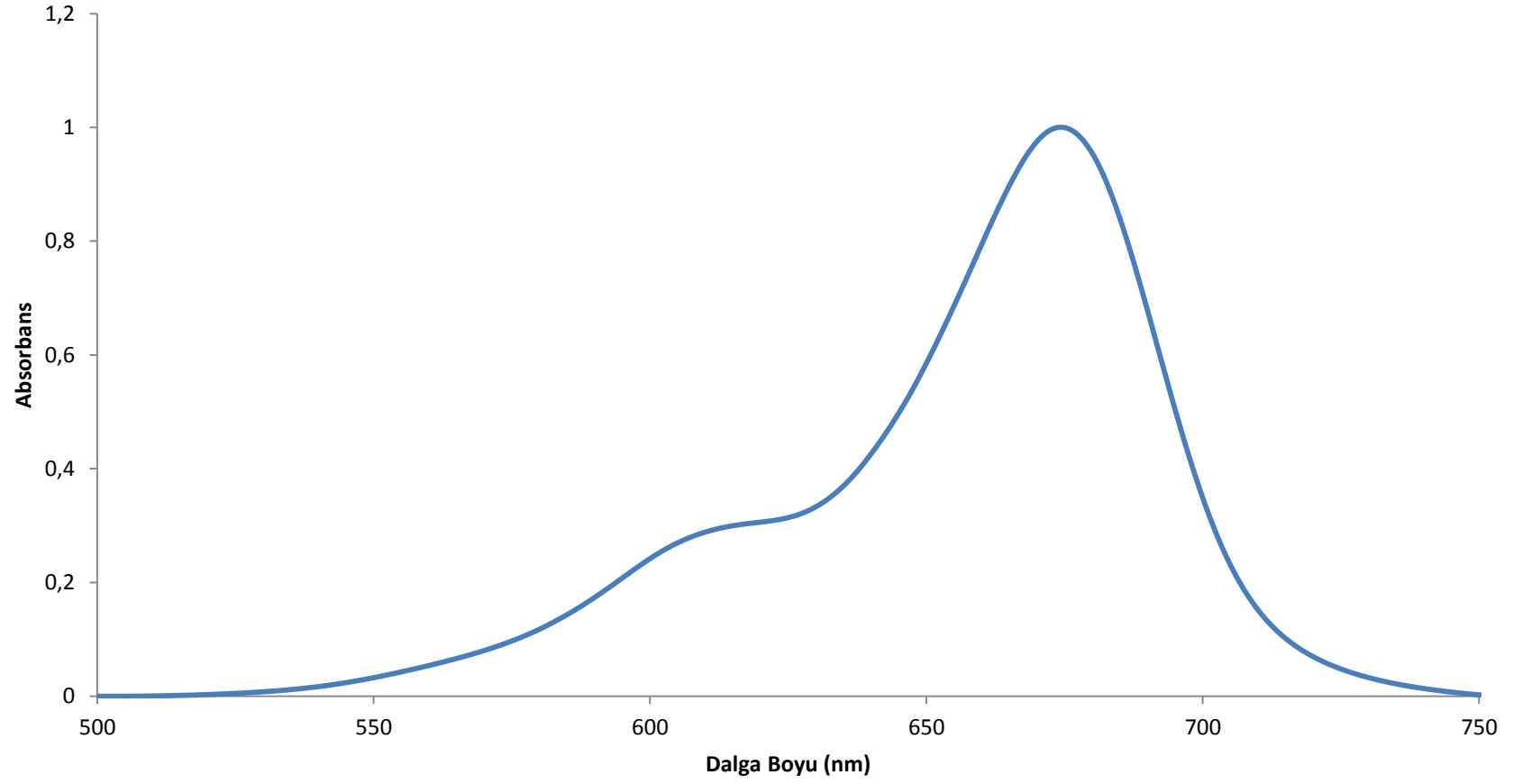
Şekil A.11: 6 bileşiğinin UV-Vis spekturumu



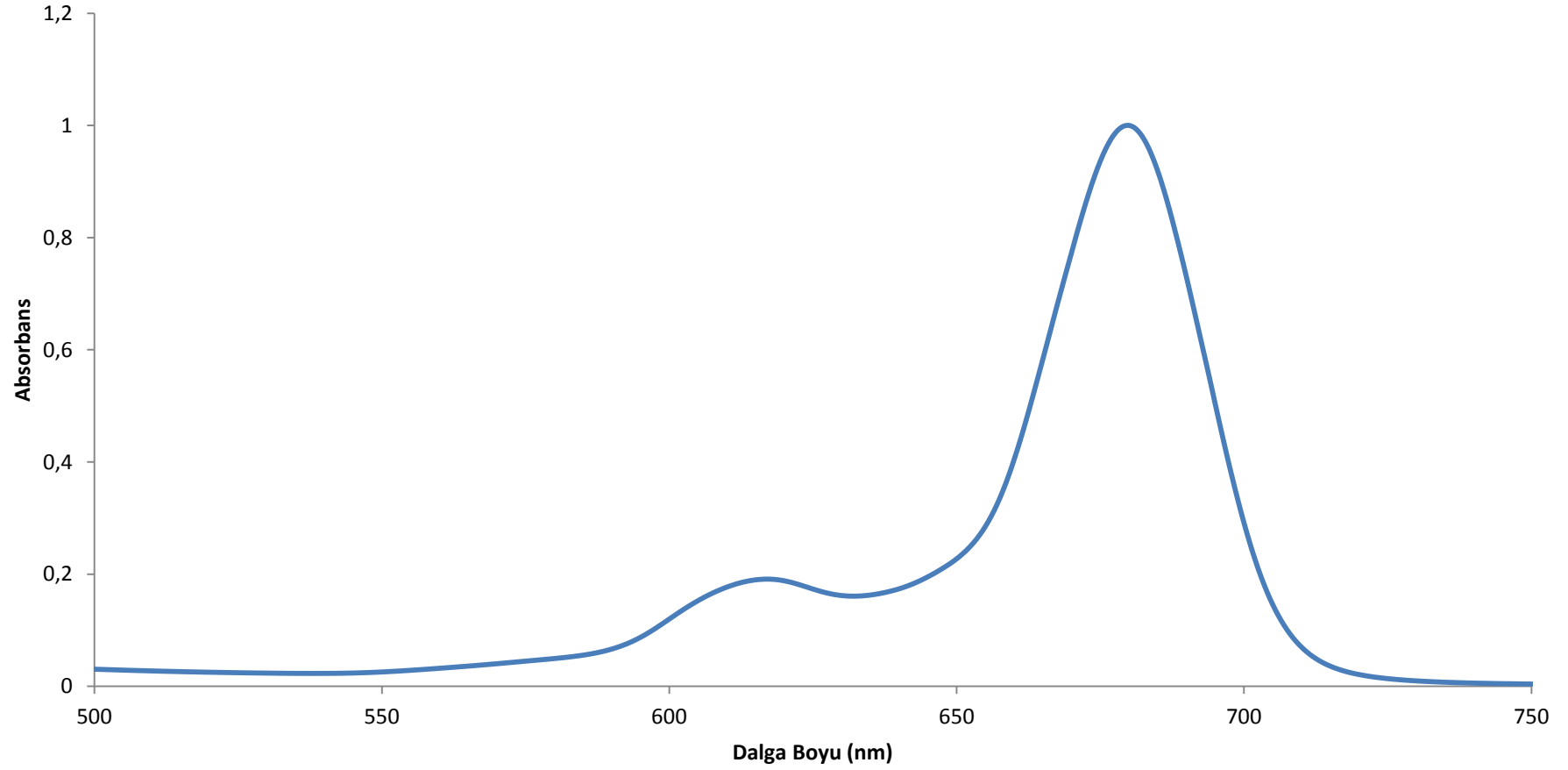
Şekil A.12: 6 bileşiğinin FT-IR spektrumu



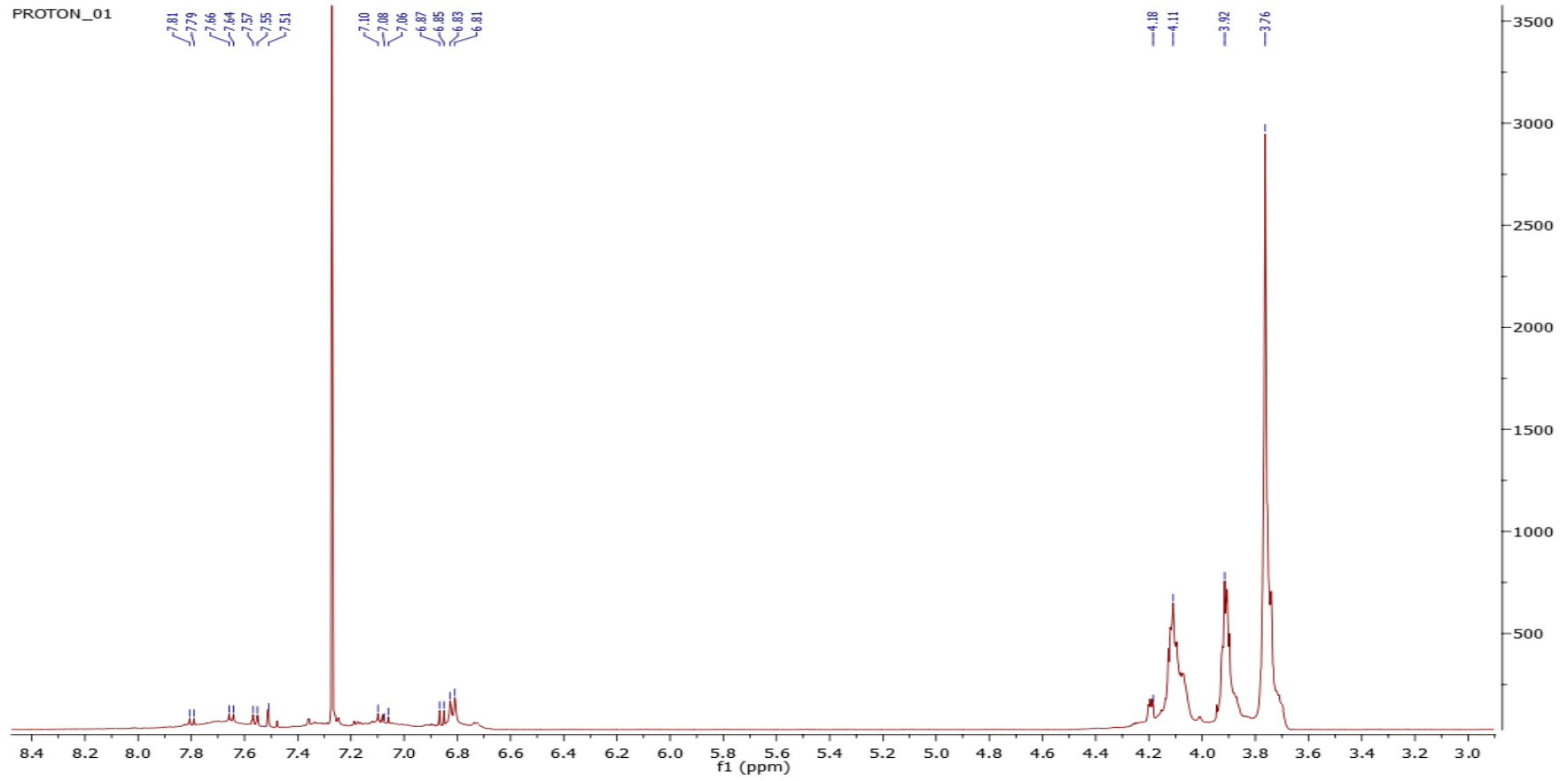
Şekil A.13: 7 bileşiğinin UV-Vis spektrumu



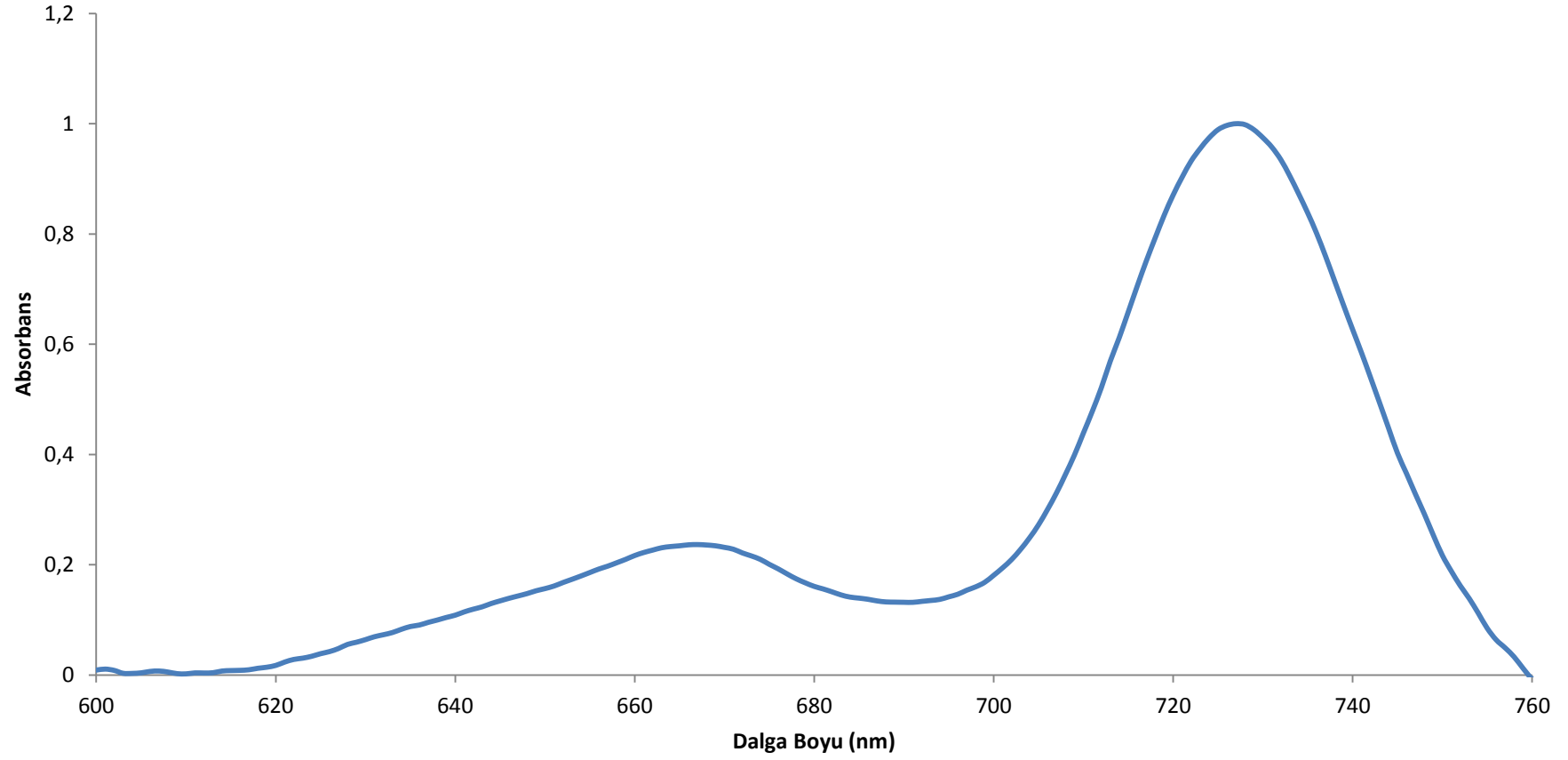
Şekil A.14: 8 bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Şekil A.15: 9 bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Şekil A.16: 9 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil A.17: 10 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Ekrem KAPLAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Osmangazi – 01.09.1989

Adres: Dr. Nihat Raşit Sok. 16/10 İstinye/Sarıyer/İSTANBUL

E-Posta: ekremkaplan89@gmail.com

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü

BİLDİRİ

Ekrem KAPLAN, Yasin ARSLANOĞLU, Esin HAMURYUDAN

“Synthesis and Electrochemical Studies of Carboxylic Acid Functionalized Phthalocyanines”

18th European Symposium on Organic Chemistry, 7 – 12 July 2013, Marseille, France.

ÖDÜL

New Journal of Chemistry Student Bursary Award on 18th European Symposium on Organic Chemistry (ESOC) 2013