

55772

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YARI SİMETRİK FTALOSİYANİN
VE KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Salih DABAK

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 Mart 1996

Tezin Savunulduğu Tarih : 8 Mayıs 1996

Tez Danışmanı

: Prof.Dr. Özer BEKAROĞLU

Diğer Jüri Üyeleri

: Prof.Dr. Ahmet GÜL

Prof.Dr. Tülay ESKİKAYA

Prof.Dr. Nurbay GÜLTEKİN

Doç.Dr. Ulvi AVCIATA

MAYIS 1996

ÖNSÖZ

TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi, Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü, Kimya Bölümünde çalışmaya başladığım 1991 yılından itibaren bana her türlü desteği sağlayan ve çalışmalarımda değerli önerileriyle yol gösteren tez yöneticim, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Özer Bekaroğlu'na;

Tez çalışmam süresince hiç bir konuda yardımlarını esirgemeyen başta Prof. Dr. Vefa Ahsen olmak üzere, Prof. Dr. Ahmet Gül'e Tübitak, Kimya Bölümü, Anorganik Kimya grubu çalışanlarına ve sentezi gerçekleştirilen maddelerin her türlü analizlerini yapmaktan kaçınmayan Enstrümental Analiz Laboratuvarı elemanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Gebze, 1996

Salih DABAK

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	vi
SUMMARY.....	vii
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Makrosiklik Bileşikler.....	5
2.2. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi.....	9
2.2.1. Seyreltik Çalışma Prensibi.....	9
2.2.2. Halka Kapamayı Kolaylaştıran Faktörler.....	11
2.2.2.1. Sabit Gruplar Prensibi.....	11
2.2.2.2. Template Etki.....	11
2.3. Ftalosiyeninler.....	12
2.3.1. Simetrik Ftalosiyeninlerin Sentezi.....	15
2.3.2. Asimetrik Ftalosiyeninlerin Sentezi.....	17
2.3.3. Ftalosiyeninlerin Reaksiyon Mekanizması.....	20
2.3.4. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri.....	22
2.3.5. Ftalosiyeninlerin Özellikleri.....	23
2.3.6. Ftalosiyeninlerin Redoks Reaksiyonları.....	27
2.3.6.1. Elektrokimyasal İncelemeler.....	27
2.3.6.2. Kimyasal İndirgenme ve Yükseltgenme.....	28
2.3.6.3. Ftalosiyeninlerde İletkenlik.....	30
2.3.7. Polimerik Ftalosiyeninler.....	31
2.4. Yeni Tip Ftalosiyeninler.....	33
2.5. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	40
BÖLÜM 3. KULLANILAN MADDE ve MALZEMELER.....	42
3.1. Maddeler.....	42
3.2. Aletler.....	42
BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM.....	43
4.1. 6/7-Nitro-1,3,3-triklorizoindolin.....	43
4.2. 4-(n-dodesilsulfanil) ftalonitril.....	44
4.3. 1,3-Dihidro-1,3-diimino-6-(n-dodesilsulfanil)- iminoizoindolin.....	44
4.4. 4-(2-Dimetilaminoetilsulfanil) ftalonitril.....	45
4.5. 1,3-Dihidro-1,3-diimino-6-(2-dimetilaminoetilsulfanil)-	

	iminoizoindolin.....	46
4.6.	2/3,16/17-di-(n-dodesilsulfanil)-9/19, 23/24-dinitro ftalosiyenin.....	47
4.7.	Nikel(II) ftalosiyenin.....	48
4.8.	Kobalt(II) ftalosiyenin.....	49
4.9.	Çinko(II) ftalosiyenin.....	49
4.10.	Di(n-dodesilsulfanil)-diaminoftalosiyenin.....	50
4.11.	Bis(n-dodesilsulfanil)-bis(ferrosenilimino) ftalosiyenin.....	51
4.12.	2/3, 16/17-di(4-dimetilaminoetilsulfanil)-9/10, 23/24- dinitroftalosiyenin.....	52
4.13.	4,4''-Bis(4-trimetilaminoetilsulfanil)-4',4'''- dinitroftalosiyenin di(metilsülfat).....	53
4.14.	4,4''-Bis(4-trimetilaminoetilsulfanil)-4',4'''- diaminoftalosiyenin di(metilsülfat).....	53
4.15.	4,4''-Bis(4-trimetilaminoetilsulfanil)-4',4'''- diizotiyosiyanatoftalosiyenin di(metilsülfat).....	54
BÖLÜM 5. SONUÇLAR ve YORUMLAR.....		56
5.1.	Ftalonitriller.....	56
5.1.1.	4-(n-Dodesilsulfanil) ftalonitril.....	57
5.1.2.	4-(2-Dimetilaminoetilsulfanil) ftalonitril.....	58
5.2.	İminoizoindolinler.....	59
5.2.1.	1,3-Dihidro-1,3-diimino-6-(n-dodesilsulfanil) iminoizoindolin.....	59
5.2.2.	1,3-Dihidro-1,3-diimino-6-(2-dimetilaminoetilsulfanil) iminoizoindolin.....	61
5.3.	46 ve 52 nolu Ftalosiyeninler.....	61
5.3.1.	IR Yorumu.....	62
5.3.2.	NMR Yorumu.....	63
5.3.3.	Kütle Spektrometresi Yorumu.....	65
5.3.4.	UV/Vis Yorumu.....	65
5.4.	Metallo Ftalosiyeninler.....	66
5.5.	Di(n-dodesilsulfanil) diaminoftalosiyenin.....	70
5.6.	Bis(n-dodesilsulfanil)-bis(ferrosenilimino) ftalosiyenin.....	71
5.7.	4,4''-Bis(trimetilaminoetilsulfanil)-4',4'''- dinitroftalosiyenin di(metilsülfat).....	73
5.8.	4,4''-Bis(trimetilaminoetilsulfanil)-4',4'''- diaminoftalosiyenin di(metilsülfat).....	74
5.9.	4,4''-Bis(trimetilaminoetilsulfanil)-4',4'''- diizotiyosiyanatoftalosiyenin di(metilsülfat).....	76
5.10.	Ftalosiyeninlerde İletkenlik.....	76
KAYNAKLAR.....		78
EKLER.....		89
ÖZGEÇMİŞ.....		91

KISALTMALAR

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
CI	Kimyasal İyonizasyon
DCI	Desorpsiyon Kimyasal İyonizasyon
DMSO	Dimetil sulfoksit
DBU	1.8-Diazabisiklo[4.3.0] non-5-ene(pirrolidino[1,2:a] 1,4,5,6-tetrahidropirimidin)
DMF	Dimetil formamid
d.c.	Doğru akım
ESR	Elektron Spin Rezonans
EI	Elektron Çarpması
FAB	Hızlı Atom Bombardmanı
GPC	Jel Geçirgenliği Kromatografisi
HPLC	Yüksek basınç sıvı Kromatografisi
HOMO	En Yüksek Enerjili dolu Molekül Orbitali
IR	Infra Red
LCAO	Moleküler Orbitalin Lineer Kombinasyonu
MO	Moleküler Orbital
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali
M, Mt	Metal
MNBA	<i>m</i> -Nitrobenzil alkol
NMR	Nukleer Manyetik Rezonans
PDT	Fotodinamik terapi
Pc	Ftalosiyenin
SubPc	Subftalosiyenin
TCB	1,2,4,5-Tetrasiyenobenzen

ÖZET

20. yüzyılın başlarında bulunan ftalosiyaninler uzun yıllar pigment ve boyar madde olarak kullanılmışlardır. Ftalosiyaninlerin, periferel pozisyonlarına taç eter, monoaza taç eter, tetraaza ve tetra tiya gibi makro halkalar ve diğer hacimli substitüentler takılmasıyla organik çözücülerde çözünür hale getirilmesi, kimyasal ve fiziksel özelliklerinde büyük değişiklikleri netice vermiştir. Ftalosiyaninler, bu nedenle son zamanlarda geniş uygulama alanı bulmuşlardır.

Bu çalışmada, 6-nitro-1,3,3-triklorizoindolin ve iki farklı iminoizoindolin kullanılarak iki ayrı ftalosiyanin sentezi gerçekleştirilmiştir. 2:2 katılma şeklindeki bu kondenzasyon reaksiyonda baz olarak trietilamin ve sodyum metoksit, indirgen olarakta hidrokinon kullanılmıştır.

Çalışmanın birinci bölümünde 6-nitro-1,3,3-triklorizoindolin ve 1,3-dihidro-1,3-diimino-6-(n-dodesilsulfanil)iminoizoindolin kullanılarak iki nitro ve iki dodesilsulfanil grup içeren, çapraz substitüe ftalosiyanin sentezlenmiştir. Nitro gruplarının amine indirgenmesi ve ferrosenil aldehit ile kondenzasyon reaksiyonunun gerçekleştirilmesi, yeni tip ftalosiyanini netice vermiştir. Ayrıca nitro gruplu ftalosiyaninin nikel, kobalt ve çinko kompleksleri de sentezlenmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise 6-nitro-1,3,3-triklorizoindolin ve 1,3-dihidro-1,3-diimino-6-(2-dimetilaminoetilsulfanil) iminoizoindolin kullanılarak yine çapraz substitüe farklı bir ftalosiyanin sentezlenmiştir. Nitro grupları amine indirgenen ftalosiyanin tiyofosgen ile reaksiyona tabi tutulmuştur. Elde edilen, izotiyosiyanat gruplu yeni ürün fotodinamik terapide kullanılır hale getirilmiştir.

Elde edilen yeni maddelerin yapıları, elementel analiz, IR, NMR, UV/Vis ve kütle spektrometresi ile aydınlatılmıştır.

SUMMARY

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SEMI-SYMMETRICAL PHTHALOCYANINES AND COMPLEXES

The first synthesis of a phthalocyanine was recorded in 1907 when Braun and Tscherniac heated *o*-cyanobenzamide at high temperature. The structure of this metal-free, unsubstituted phthalocyanine was determined only about a quarter of century later by the comprehensive researches of Linstead and x-ray diffraction analyses of Robertson, while examining both metal-free phthalocyanine and metallophthalocyanines.

Phthalocyanines and related macrocycles have found increasing interest as conductors and photoconductors, in photovoltaic and photoelectrochemical devices, as catalysts and photocatalysts and in the photodynamic therapy (PDT) of cancer.

Unsubstituted and symmetrically tetra- or octasubstituted phthalocyanines have been employed for these investigations. Recently, monosubstituted phthalocyanines have attracted attention in the field of nonlinear optics, liquid crystalline properties, and thin film formation. Monofunctional phthalocyanines with one reactive functional group have the advantage of polymer binding without the disadvantage of crosslinking reactions, and they form, after binding to biomolecules like monoclonal antibodies, an interesting new group of photosensitizers for the photodynamic therapy of cancer (PDT).

Therefore, it is necessary to find pathways for the synthesis of monosubstituted phthalocyanines. While symmetrical phthalocyanines are easily available by tetramerization of substituted 1,2-benzenedicarbonitriles, the synthesis of pure unsymmetrically substituted phthalocyanines remains a difficult problem. The simplest and the most frequently used way is the statistical tetramerization of two different substituted 1,2-benzene dicarbonitriles, always resulting in a mixture of different substituted phthalocyanines. Another way uses the polymer-supported route. In addition to a several step procedure, this route has the main disadvantage that only low amounts can be obtained due to the low capacity of the polymeric carrier.

At the beginning of this decade a new method, the ring enlargement reaction of subphthalocyanines, was described as a very promising route for the preparation of unsymmetrically substituted phthalocyanines. Reaction of chloro [7,12;14,19-diimino-21,5-nitrilo-5H-tribenzo- $[h,c,m]$ [1,16,1] triazacyclopentadecinato-(2-)-N²²,N²³,N²⁴]-boron (chloro-SubPc) with substituted 1,3-diisoimino-

indolenines resulted in monosubstituted metal-free phthalocyanines without formation of unsubstituted, di-, tri-, and tetrasubstituted phthalocyanines.

Chloro-SubPc was described first by Meller and Ossko in 1971 by trimerization of 1,2-benzenedicarbonitrile in the presence of BCl_3 . Tris-(1,1-dimethylethyl)- and hexakis(hexylthio)-substituted subphthalocyanines are also described.

Although crossed condensation of 1,3-diisoiminoindolenine derivate with 1,3,3-trichloroisindolenine has been reported as an interesting method to obtain phthalocyanines substituted with two different groups, no further evidence for the application of this method has been encountered.

In the present work soluble phthalocyanines peripherally substituted with two amines and two alkylsulfanyl groups crosswise has been synthesized and their reactivity has been exemplified.

In the first part of this work crosswise substituted phthalocyanines with two nitro and two dodecylsulfanyl-groups has been synthesized by 2:2 condensation of 1,3-dihydro-1,3-diimino-6-(n-dodecylsulfanyl)iminoisoindolenine with 6-nitro-1,3,3-trichloroisindolenine in the presence of sodium methoxide, hydroquinone and triethylamine.

The synthesis of the crosswise disubstituted phthalocyanines **48-53** is shown in the Scheme 1. The starting point for both of the precursors is 4-nitro-phthalimide. It is converted into 4-nitro-phthalonitrile and subsequently nucleophilic displacement of nitro group with n-dodecylmercaptane results with 4-(n-dodecylsulfanyl)-phthalonitrile **44**, which is reacted with ammonia in the presence of sodium methoxide to obtain the iminoisoindolenine derivative **45** as the first precursor. The second precursor, namely 6-nitro-1,3,3-trichloroisindolenine **43**, is prepared by chlorination of 4-nitro-phthalimide with PCl_5 in *o*-dichlorobenzene. Cyclotetramerization of these two reactants in 2:2 ratio is accomplished in THF in the presence of triethylamine and sodium methoxide as the bases and hydroquinone as the reductant. An interesting point to be noted about the above sequence concerns the reductive coupling of chloro compound **43** with the iminoisoindolenine derivate **45**. Reproducible yields of the phthalocyanines could not be obtained unless these acid acceptor and hydrogen donor are present.

The assignment of the product to 2:2 combination of the reactants was made based on the fact that elemental analysis and mass spectral results confirm the proposed structure. Also the high solubility of the pc **48** can be taken as an indication of 2:2 combination of the precursors while phthalocyanines with four nitro-substituents are extremely insoluble and the solubility of a phthalocyanine product with three nitro groups on the periphery cannot be sufficiently high even one dodecylsulfanyl-group is present.

With the desired anhydrous metal salts in hand, it became possible to convert the metal-free phthalocyanine **48** into metallo-derivatives. For these

purpose, chlorides of Ni(II) and Co(II) or acetate of Zn(II) have been used in a high boiling solvent (e.g. quinoline) to prepare the metallo-phthalocyanines **49-51**. After purification, the yields of these metallation reactions are found to be rather low for **49** and **50**, but sufficiently high in the case of Zn(II) derivative **51**.

Peripheral nitro-substituents on the phthalocyanine core offer a number of possibilities to obtain reactive binding sites; reduction to amine has been carried out as an example. For this purpose, sodium sulfide is preferred as the reductant as in the case of tetranitro-substituted phthalocyanines. In order to demonstrate the reactivity of amino groups in diamino-didodecylsulfanyl phthalocyanine **52**, its condensation with ferrocenylaldehyde was carried out to obtain a new phthalocyanine with two ferrocenylimino substituents together with two dodecylsulfanyl units.

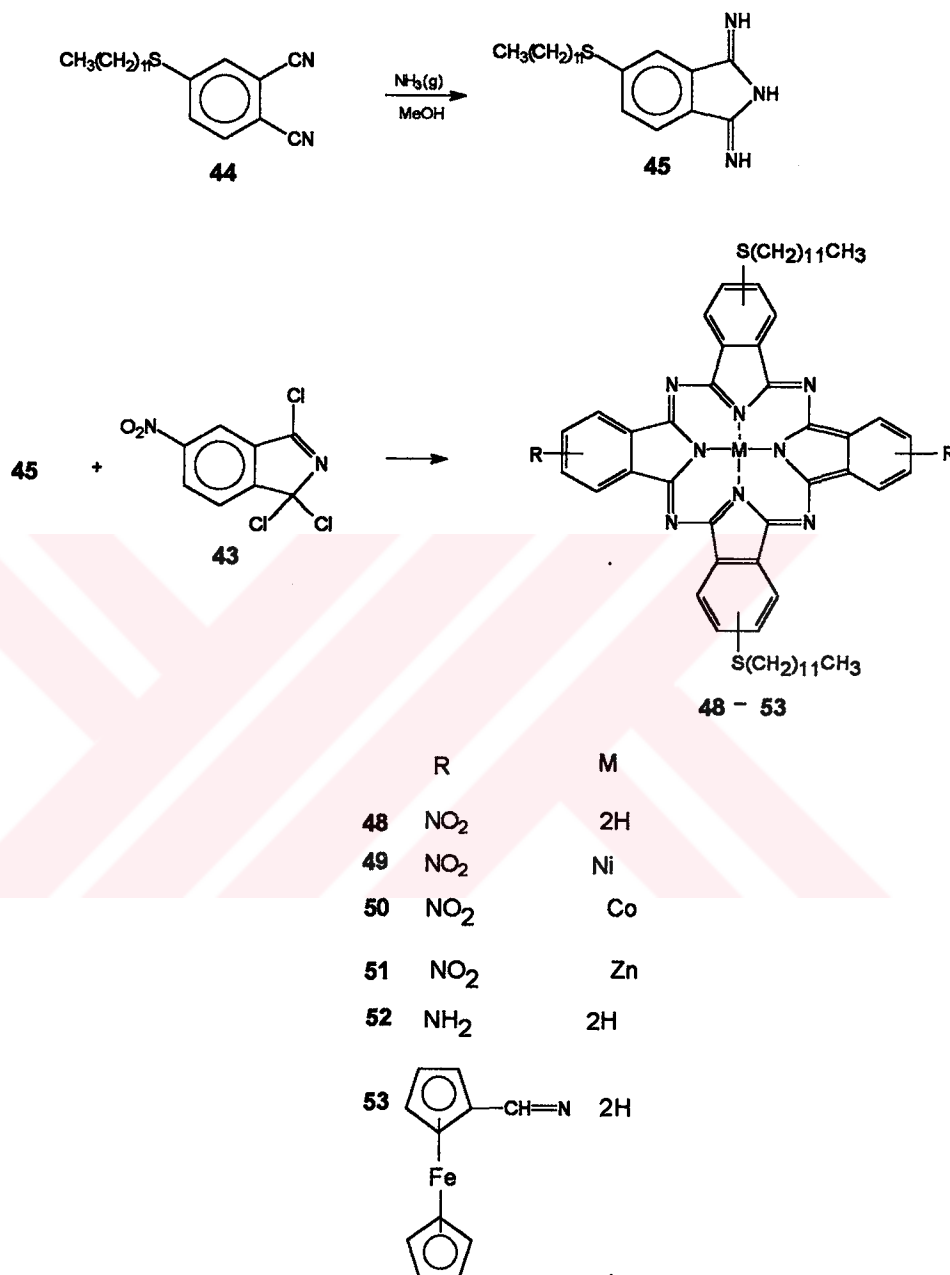
In addition to the elemental analysis results, the outcome of mass spectral analysis is critical in determining whether the ratio of the two precursors are 2:2 after cyclotetramerization reaction. The molecular ion peak at $m/z = 1005$ obtained by DCI technique for the metal-free phthalocyanine **48** provides a strong evidence for 2:2 condensation of the precursors. The fragment ion peaks also confirm the proposed structures. The metallo-phthalocyanines give reproducible mass spectra only by using FAB technique and here we observe the $M^+ + \text{MNBA}$ (*m*-nitrobenzyl alcohol, matrix) peak instead of molecular ions in **50** and **51** at $m/z = 1217$ and 1223 , respectively. The metal-free phthalocyanine **50** obtained by reduction of **48** gives the M peak at $m/z = 945.2$ by FAB method.

The $^1\text{H-NMR}$ data of the metal-free phthalocyanine **48** shows the typical shielding of inner core protons as a broad band around $\delta = -10.27$ ppm. These protons could not be observed for compound **52**. Chemical shifts due to the alkyl protons are the dominating signals in the spectra of **48**, **49**, **51** and **52**. The presence of positional isomers due to the singly substituted benzo units leads to broad signals for peripheral aromatic protons. Also aggregation of phthalocyanine molecules in the concentrations used for NMR measurements might cause the broadening of the aromatic signals.

The UV-Vis spectra of the metal-free phthalocyanines **48**, **52** and **53** are shown in Fig. 5.9. The splitted Q band absorption is present in the case of **48** with a small distortion, but the consequence of changing two nitro-substituents **48** to two amino groups **52** is evident. Although there is only a very small shift on the absorption maxima, the intensity of higher energy side of Q band has decreased, while the lower energy side has increased. When two bulky ferrocenylimino units are bound on the periphery of metal-free pc **53**, the Q band is no longer splitted and it appears to have three maxima of the same intensity at 712, 684 and 654 nm. For the metallo-pc **49** and **50**, the expected absorption appears around 670 nm in chloroform with an intense shoulder on its higher energy side. In the case of Zn-pc **51** another intense absorption at 709 nm is observed additionally.

The d.c. conductivities as thin films in air and in vacuum of the novel pcs described in the present work are given in Table.5.3. The σ -values are at the lower edge of the semiconductive range for all the pcs except **52**. A difference of

order three is encountered in the latter. Although one might expect this increase in air to be a result of hygroscopic nature of the amino-substituents in **52**, it has been proved not to be the case by comparable values obtained in vacuum.



Scheme 1. Synthesis of the phthalocyanines **48-53**.

In the second part of this work crosswise disubstituted metal-free-pcs carrying two trimethylaminoethylsulfanyl and two amino-groups on peripheral positions has been synthesized by 2:2 condensation of 1,3-dihydro-1,3-diimino-6-(2-dimethylamino ethylsulfanyl)iminoisoindolenine **47** and 6-nitro-1,3,3-trichloroisoindolenine **43** in presence of triethylamine, sodium methoxide and hydroquinone.

The required precursors to crosswise substituted pcs **54-57** are 1,3-dihydro-1,3-diimino-6-(2-dimethylaminoethylsulfanyl)iminoisoindolenine **47** and 6-nitro-1,3,3-trichloro-isoindolenine **43**. Starting from 4-nitro-phthalonitrile, displacement of the nitro group with the -SH function of dimethylaminoethanethiol gave the phthalonitrile derivate **46** as reported earlier. It was converted into the iminoisoindole compound **47** by treatment with ammonia in the presence of sodium methoxide. **43** was prepared by chlorination of 4-nitrophthalimide with PCl_5 in *o*-dichlorobenzene as given in the literature. The crosswise substituted pc **54** was prepared from the condensation of **47** and **43** in 2:2 ratio in the presence triethylamine, sodium methoxide and hydroquinone (Scheme 2.). Here triethylamine was mainly used to bind HCl formed during the condensation of **47** and **43** and sodium methoxide and hydroquinone were necessary for pc formation **54**.

Further efforts to prepare metallo-pc derivatives of **54** were unsuccessful. Desired compounds could be obtained neither by carrying out the condensation of **47** and **43** in the presence of a metal salt (NiCl_2 or CuCl) nor inserting the metal ion into the metal-free pc **54**.

In order to convert **54** into a water-soluble derivative, quaternarization with dimethyl sulfate in chloroform by refluxing for two hours was sufficient. Reduction of nitro group to amine was carried out at this step. Although sodium sulfide has been used to reduce the peripheral nitro-substituents into amines on number one of nitro-pcs, in the present case reproducible results could be obtained by using Raney-nickel catalysts with hydrazine hydrate.

The crytical point in characterizing the new pcs **54-57** is to verify the condensation of two precursors **47** and **43** in 2:2 ratio. In addition to the elemental analysis results, mass spectra will be definitive. Unfortunately, we could not observe the molecular ion peaks for **54** and **55**, although a number of ionization methods have been employed. However, the molecular ion peak at m/z 1003 has been found for **56** together with some reasonable fragments ion by CI technique. Since **56** is the last step among the three phthalocyanines **54-56**, it might be accepted as a confirmation of the proposed structures for the first two compounds.

$^1\text{H-NMR}$ spectra of the new phthalocyanines **54-56** in deuterated DMSO give rather broad peaks both as a consequence of aggregation of pc units and the presence of isomers resulting from the position of substituents with respect to each other; so it is difficult to differentiate between distinct protons. However, the ratio of aromatic to aliphatic protons appear to show that benzo groups with two different substituents are present in 2:2 ratio. Also the broad absorption around

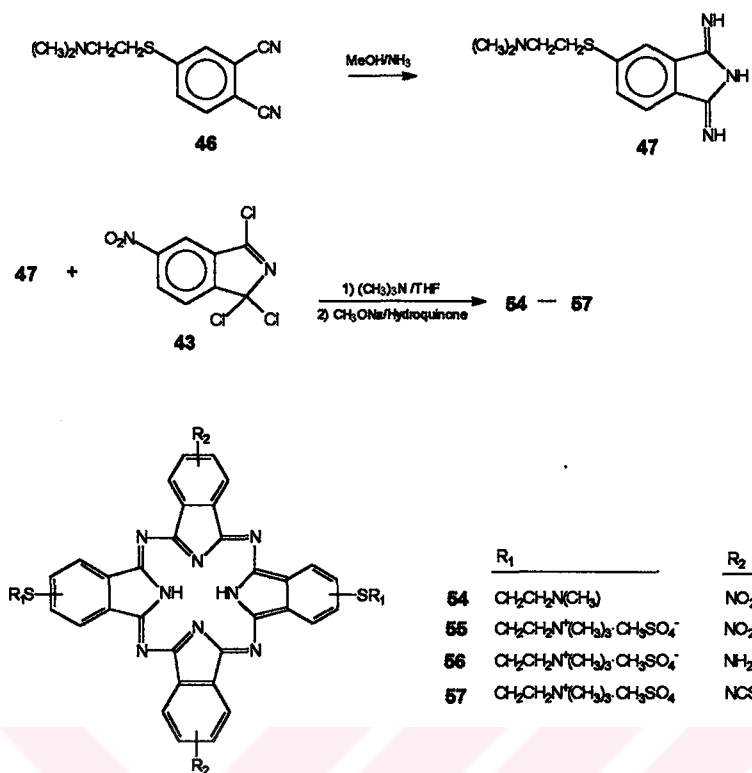
6.6 ppm in **56** can be easily ascribed to -NH_2 groups while it disappears by D_2O exchange. The inner core protons expected to appear in the strong field could be observed only in the case of **54** when deuterated chloroform is used as the solvent.

The IR spectra of the pcs indicates the presence of nitro groups by stretching vibrations at 1520 and 1340 cm^{-1} for **54** and **55**. After reduction, symmetric and asymmetric stretching vibrations of amino groups in **56** appear at 3420 and 3340 cm^{-1} as expected.

The visible absorption spectra of pcs **54-57** shown in Table 5.3 differs in some ways from other reported pc derivatives. The splitted Q band absorption expected for these metal-free derivatives is not present and we have a shoulder at higher energy side in organic solvents (e.g. CHCl_3 , DMSO). Especially for the quaternarized pcs **55**, **56** and **57** which are also very soluble in water, Q band absorptions are affected extremely by the nature of the solvent (Fig. 5.12). In an aprotic polar solvent (DMSO), the shift of Q bands from nitro-pc **55** to amino-pc **56** is 24 nm as expected (Table 5.3). In water, however, Q bands of both compounds show a blue shift to around 630 nm and the intensities are also lowered. Aggregation of pc units to form dimers, trimers, etc. in water is the main reason for these shifts in the spectra.

The d.c. conductivities as thin films in air and in vacuum for the crosswise disubstituted pcs **54-57** are given in Table 5.4. These values correspond to the semiconductive materials as encountered in number substituted pc derivatives. No appreciable difference between the values measured in air and in vacuum might be noted for **54** and **55**, but after reduction of nitro groups to amine in **56** a distinct difference of the order 10^6 was observed between the two measurements. Similar enhancement of conductivity in air was also encountered for another pc with alkylsulfanyl- and amine- substituents **52**.

In conclusion, we have synthesized novel species of water soluble pcs which are substituted crosswise with two reactive groups. It is expected that these compounds will be important in combining these photoactive groups with biological substrates.



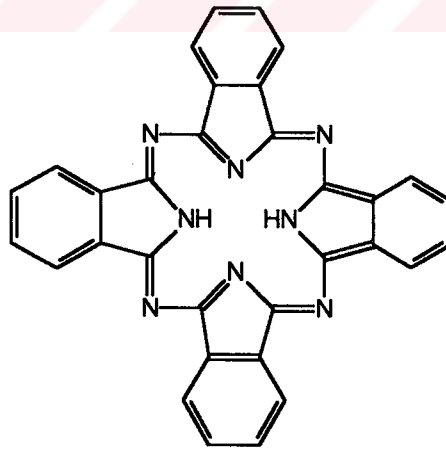
Scheme 2. Synthesis of the phthalocyanines 54-57.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

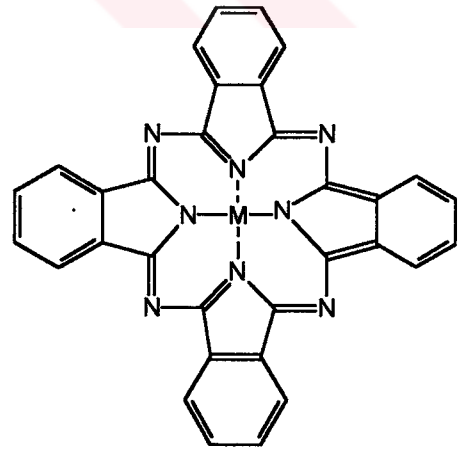
Günümüzün teknolojik ürünleri geçmişle karşılaştırıldığında, hacimce daha küçük, daha dayanıklı ve daha güvenli olabilmektedir. Gün geçtikçe bu tür teknolojik ürünlere ilgi daha da artmakta ve üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Geçmişte bir maddenin kimyasal ve fiziksel özellikleri, kendisinden yapılan malzemenin özelliğini de belirlerdi. Günümüzde aynı maddenin kimyasal yapısında bir takım değişiklikler yaparak, farklı özellikler gösteren malzemeler üretilmektedir.

Teknolojik amaçlı bir malzemenin istenilen vasıfta olabilmesi (optik, elektrik, iletkenlik, manyetik özellikler v.s.), hedefin önceden tesbit edilmesi ve başlangıç maddeleri seçiminin çok iyi belirlenmesine bağlıdır.



1



2

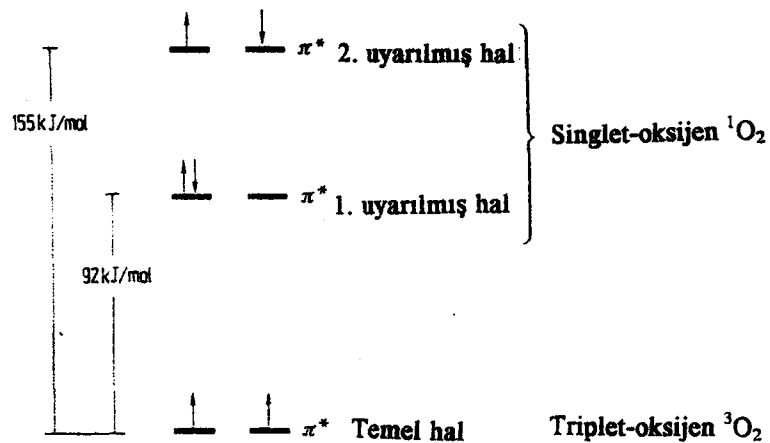
Şekil 1.1 Metalsiz ve metallo ftalosiyenin

Teknolojik ürünler sınıfına giren metallsiz ve metallo ftalosiyeninler de (1 ve 2) günümüzde çok önem kazanmıştır. Ftalosiyeninler 20. yüzyılın başlarında tesadüfen bulunmuş [1,2], 1930'lu yıllarda yapısı aydınlatılmış [3-10] ve uzun süre boyar madde ve pigment olarak kullanılmıştır.

Ftalosiyeninler periferel pozisyonndaki substitüe gruplar sayesinde [11-15] gaz sensör, moleküler elektronik, sıvı kristal, iyono elektronik, non-lineer optik ve fotodinamik terapi (PDT) alanında geniş bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır.

Fotodinamik terapi, tümör kontrolü ve tedavisinde kullanılan çok yeni ve ümit verici bir tadavi yöntemidir [16]. Bu yöntem, ftalosiyeninlerin *fotosenzitif* olarak kullanılmasını baz almaktadır. Fotosenzitifin tümörlü doku üzerine lokalize olması ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen, tümörlü dokuyu yok etmektedir.

Singlet oksijenin oluşumu ise şu şekilde olmaktadır: Temel halde, oksijen molekülü π^* -molekül orbitalinde, spinleri aynı yönde olan iki elektron içermektedir. Molekülün uyarılması sonucu, elektronlar antiparalel duruma gelmektedir. Oluşan singlet oksijenin enerjisi temel haldekenden daha yüksek ve ömrü kısadır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2 Singlet (1O_2) ve triplet (3O_2) oksijenin elektron düzeni ve enerji seviyeleri.

Fotosensitif olarak halihazırda dimer ve oligomer hematoporfirinlerin kompleksleri klinik deneylerde kullanılmaktadır.

Fotosensitif olarak kullanılan ftalosiyaninler ve komplekslerinin genel olarak 600-750 nm dalga boyları arasında Q-absorpsiyon bandları vardır. Bu nedenle ftalosiyanin ve komplekslerinin fotodinamik terapide kullanılması hususunda yoğun bir çalışma yapılmaktadır. Ftalosiyaninlerin suda çözünürlüklerinin olmaması fotosensitif olarak kullanılmalarını sınırlamaktadır [17]. Ftalosiyaninleri suda çözünür hale getirebilmek için, periferik pozisyonlarına sulfonik asit yada karbonik asit takılmıştır [18]. Bu tür bir sentez yöntemiyle elde edilen ftalosiyaninlerde ise izomer karışımları oluşmakta ve izomer ayırması da oldukça güç veya mümkün olamamaktadır [19]. İzomer karışımından etkilenmemek amacıyla, periferik pozisyonda herhangi bir grup içermeyen, fakat metal üzerinde aksiyal koordine olmuş, suda çözünürlük sağlayan gruplar içeren, ftalosiyaninlerin sentezi gerçekleştirilmiştir [20,21].

Porfirin ve ftalosiyanin türü fotosensitiflerin absorpladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olmaları bazı dezavantajları da beraberinde getirmektedir. Örneğin; tedavi uygulanan hastanın, kendisini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir [21]. Vücuda zerkedilen fotosensitifin bütün bedene veya belirli bölgeye yayılmasını önlemek için, *izotiyosiyanat* grupları içeren yeni tip fotosensitifler sentezlenmiştir [22]. İzotiyosiyanat grubu içeren fotosensitifler, kanser hücrelerine uygun olarak seçilen antikörün amin gruplarına bağlanmakta ve böylece fotosensör antikörle adreslenmiş olmaktadır. Fotosensör takılı antikör bedene zerkedildiğinde, bütün vücuda ya da bölgeye dağılmadan tümör hücrelerine toplanılması sağlanmakta ve bu bölgeye, uygun dalga boyunda lazer ışını uygulandığında, oluşan singlet oksijen kanserli hücreleri yok etmektedir. Böylece, hasta güneş enerjisine maruz kalmış olsa bile, diğer hücreler herhangi bir tahribata maruz kalmamaktadırlar.

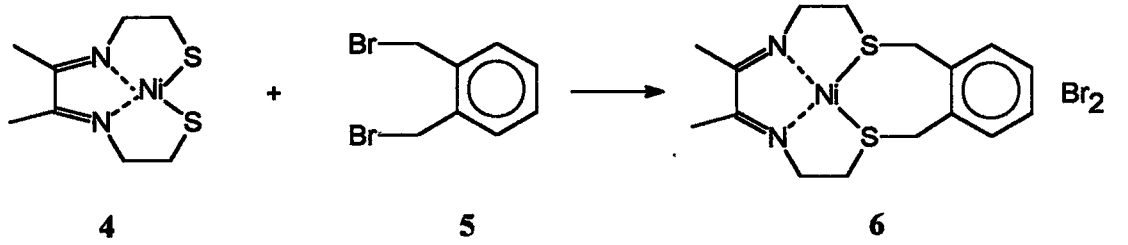
Bu amaçla kullanılmak üzere, periferik pozisyonlardan biri veya ikisinin izotiyosiyanat, diğerlerinin ise suda çözünürlüğü sağlamak üzere, kuaterner amin

olan yarı simetrik ftalosiyenin sentezi üzerinde İ.T.Ü., Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde Prof. Dr. Özer Bekâroğlu'nun grubunda çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.



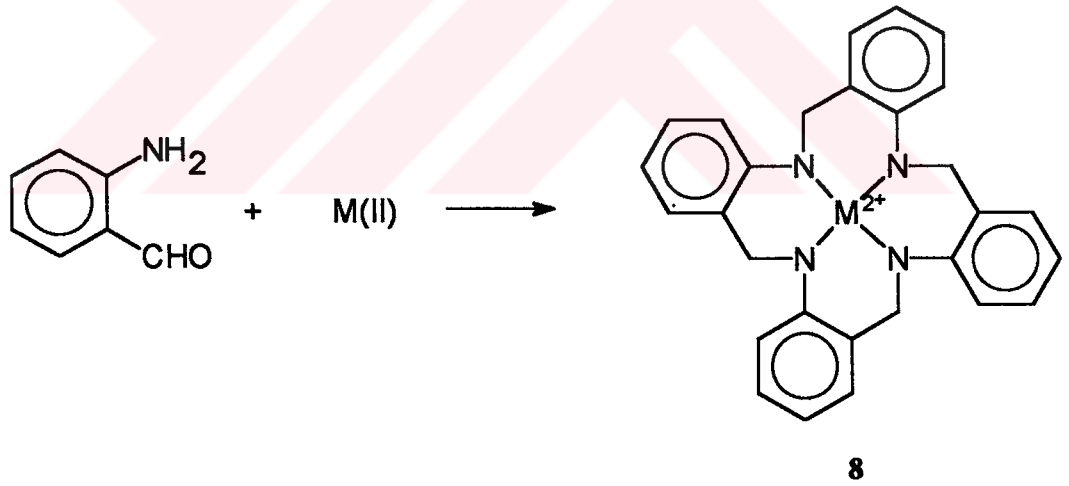
Şema 2.1 tris-etilendiaminonikel(II)perkloratın asetonla oluşturduğu makro halka.

Takriben aynı zamanlarda Amerika'da Thompson ve Busch yukarıdaki reaksiyonu örnek alarak, ilk defa önceden düşünülmüş, dizaynı yapılmış yeni tip bir makrosiklik bileşiğin sentezini gerçekleştirdiler 6 [32,33].



Şema 2.2 İki azot ve iki kükürt donör atomu içeren makrohalka.

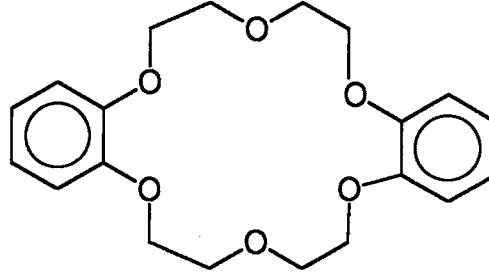
1954'te sentezi gerçekleştirilmiş, fakat farklı karakterize edilmiş olan *o*-amino benzaldehidin kondenzasyon reaksiyonu 8 [34], 1963'de yeniden gözden geçirilmiş ve yapısı aydınlatılmıştır [35].



Şema 2.3 *o*-aminobenzaldehidin metal(II) tuzu ile oluşturduğu makro halka.

1964'ten sonra makrosiklik bileşiklerin koordinasyon kimyası alanındaki çalışmalar çok hızlı bir gelişme göstermiştir. 1967 yılında Charles J. Pedersen [36] olefin oligomerizasyonunda kullanılacak bir katalizör üzerinde çalışma yaparken, ara ürün olarak renksiz, parlak bir ürün olan *dibenzo[18]-crown-6* 'yı 9 elde

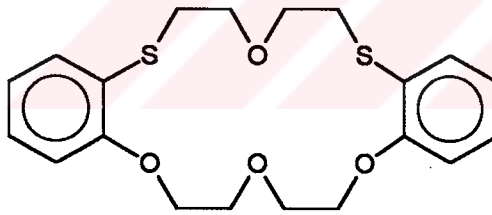
etmiştir. Alkali ve toprak alkali metaller ile çok sağlam kompleksler oluşturan bu bileşiğe, görünüşünden ve metal iyonu üzerine bir taç gibi oturmasından ötürü taç (crown) eter adını vermiştir [37].



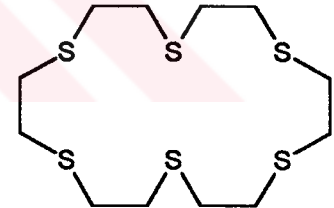
9

Şekil 2.1 Dibenzo-[18]-crown-6.

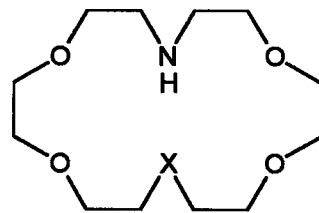
18 üyeli bu sentetik makrosiklik polieter bileşiğinin, Na^+ iyonlarının bulunduğu bir ortamda metanolde çözünmesi ve KMnO_4 'ün bazı polar olmayan organik çözücülerde çözünebilmesi, alkali ve toprakalkali metallerle kompleks yapabilecek yeni makrosiklik polieterler üzerindeki çalışmalara öncü olmuştur.



10

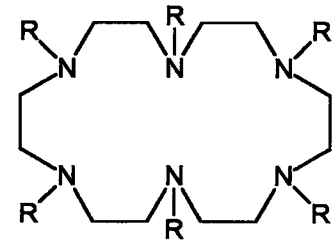


11



$\text{X} = \text{O}, \text{NH}$

12

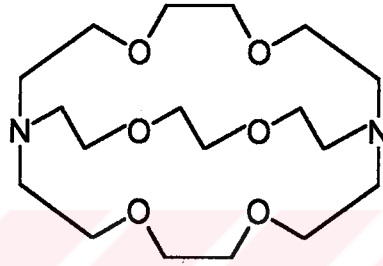


13

Şekil 2.2 Tiya ve aza bileşikleri 10, 11, 12, 13.

Taç eterlerdeki oksijenlerden bir veya daha fazlasının S yada N ile değiştirilmesiyle bir çok taç eter benzeri tiya [38-42] ve aza [43-47] bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.2).

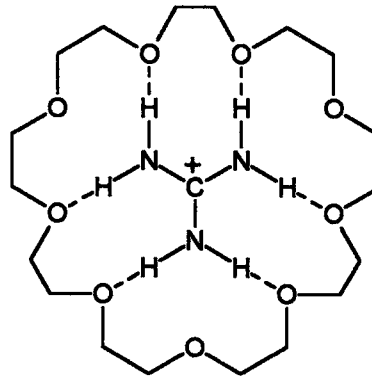
Daha sonra Lehn tarafından iki ve daha fazla halka içeren makrosiklik bileşikler olan kriptantların sentezi gerçekleştirilmiştir 14 [48-52]. Kriptantlar ve taç eterler, metal iyonlarıyla yaptıkları komplekslerle, onları *misafir* eden *ev sahibi* rolü oynayabilmektedirler.



14

Şekil 2.3 Bir Kriptant örneği.

Bahsi geçen makrosiklik polieterler sadece metal iyonu ile değil, aynı zamanda [27]-crown-9'da olduğu gibi bir çok organik moleküllerle de kompleksler oluşturabilmektedirler 15 [53].



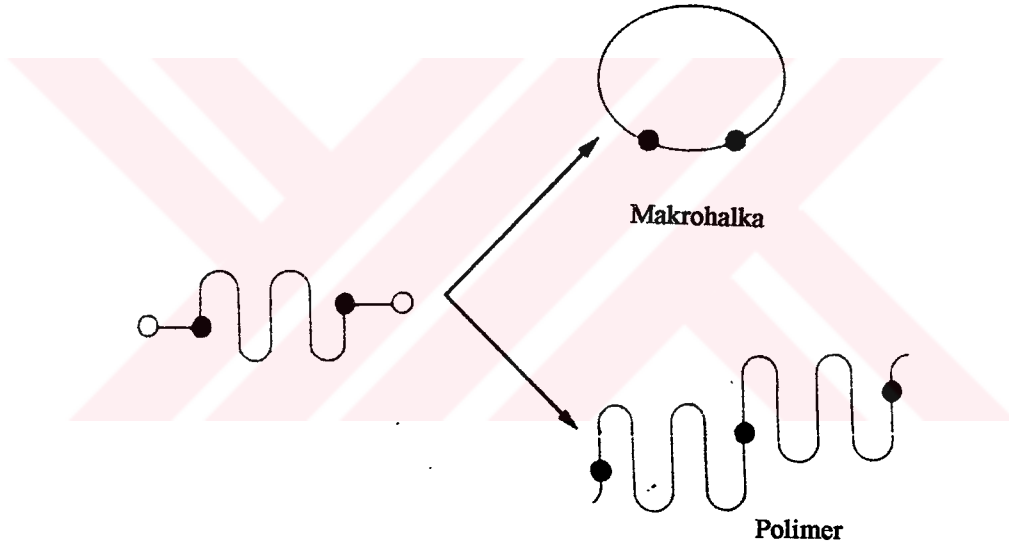
15

Şekil 2.4 [27]-Crown-9'un Guadinium iyonuyla kompleksi.

2.2 Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi

Halka kapama reaksiyonlarında verimi düşüren faktörlerden biri yan ürün oluşumu, diğeri de intermoleküler bağlanma sonucu oluşan oligomer ve polimerlerin oluşumudur (Şema 2.4). Halka oluşma reaksiyonunda yan ürün oluşmasını etkileyen başlıca beş etken vardır [54]:

- Zincir uzunluğu
- Zincir üyelerinin yapıları
- Halka kapamada kullanılan reaksiyon tipi
- Uç grupların tabiatları
- Reaksiyon tekniği



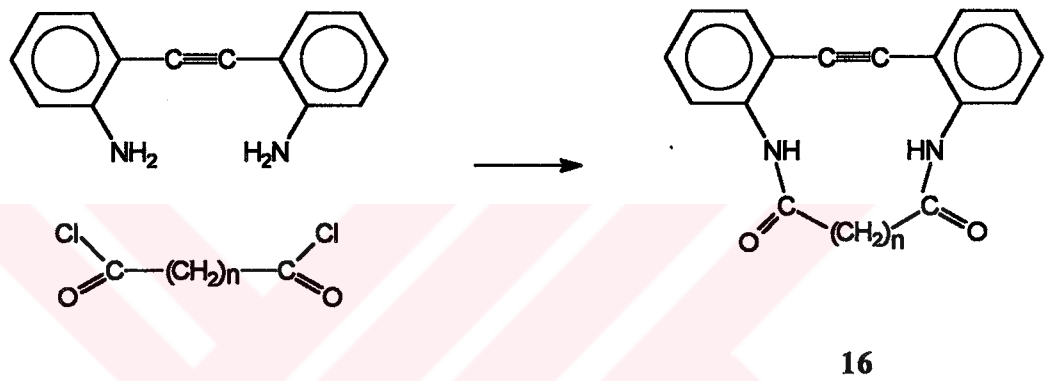
Şema 2.4 Zincirden makro halka veya polimer oluşumu.

Çok üyeli halka sisteminde başarılı bir sentez gerçekleştirebilmek için, halka oluşumunu kolaylaştıran preparatif önlemlerin veya yapısal etkilerin gözardı edilmemesi gerekir.

2.2.1. Seyreltik Çalışma Prensibi

Bir çözeltide, uçlarında birbirleriyle reaksiyona girebilecek fonksiyonel grup içeren zincir şeklinde bir bileşik bulunuyorsa, bu bileşikten intramoleküler

reaksiyon sonucu bir makro halka oluşabileceği gibi, intermoleküler bir bağlanma sonucu zincir (polimer) uzaması da olabilmektedir. İntramoleküler reaksiyon kademesinin hızı, başlangıç maddelerinin konsantrasyonu ile direkt orantılı olmasına karşın, bimoleküler bir bağlanma reaksiyonunun hızı, başlangıç maddelerinin konsantrasyonunun karesi ile orantılıdır. Böyle bir değerlendirme, *Ruggli-Ziegler* seyreltik çalışma prensibine dayanmaktadır [55,56]. Bu prensibe göre seyreltik çözeltide, yani düşük konsantrasyonda, intermoleküler reaksiyon oranı düşer, halka oluşumu artar (Örneğin: Siklik amidlerin oluşumu 16).



Şema 2.5 Karboksilik asitklorür ve diamidin kondenzasyonu sonucu siklikamid oluşumu.

Sentezin planlanmasında ve preparatif çalışmada aşağıdaki noktalara dikkat edilmesinde yarar vardır[57].

- Önemli miktarda çözücü gerektiren seyreltik çalışmada reaksiyon ortamının büyük tutulması, yerini reaksiyon süresinin uzun tutulmasına bırakabilir.
- Başlangıç maddelerinin reaksiyona girme hızı, halka oluşturmada kullanılan reaksiyona bağlıdır. Bimoleküler halka oluşmasını sağlayacak yeterli reaksiyon hızına uygun reaksiyon tipi seçilmelidir.
- Arzu edilmeyen bir reaksiyonun oluşmasını önlemek için reaktanlar çok iyi seçilmiş olmalıdır.

d. Öngörülen reaksiyon şartlarında oluşacak ürünler birbirleriyle, tekrar reaksiyona girmeyecek şekilde kararlı olmalıdır.

2.2.2 Halka Kapamayı Kolaylaştıran Faktörler

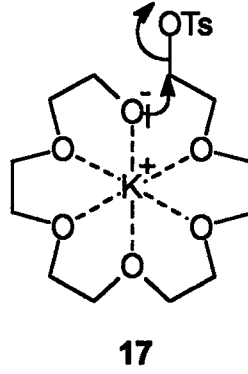
2.2.2.1 Sabit Gruplar Prensibi

Zincir bileşiklerinde üye sayısı arttıkça ve zincir uzadıkça tek bağlardaki serbest dönme hareketinden dolayı zincirin hareketi artar. Bu da zincirin halka oluşturmadaki sterik pozisyonunu olumsuz etkilemektedir.

Serbest hareket edebilen zincir üyeleri yerine molekülün hareketini azaltabilecek sabit gruplu moleküller tercih edildiğinde halkalı bileşiğin verimi oldukça artmaktadır. Bu da *sabit gruplar prensibi* ile formüle edilmiştir [58,59].

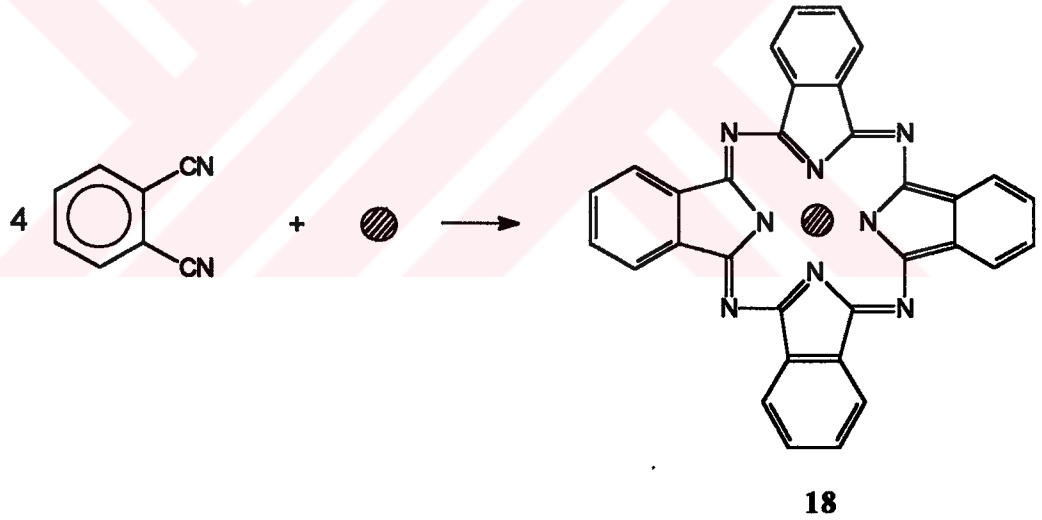
2.2.2.2 Template Etki

Makrosiklik halka oluşumunda reaktanların intermoleküler bir reaksiyon vermelerini önlemek için, daha önceleri sadece geçiş metal iyonlarında bilinen *Template-Effect*' ten yararlanılmıştır [60-64]. Bir metal iyonu, uygun ligandların donor atomlarıyla etkileşip, zincir şeklindeki ligandların fonksiyonel gruplarını halka kapamaya uygun bir pozisyona getirebiliyorsa, buna *kinetik template etki* denir. Alkalimetal iyonu ortamında, taç eter sentezinde template etki sonucu verimin artması, oluşacak halkaya uygun büyüklükte katyon içeren bir bazın varlığında gözlenebilmektedir. Örneğin: [18]- crown-6 17 sentezinde potasyum K^+ iyonunun zinciri nasıl yönlendirdiği aşağıda gösterilmektedir [65].



Şekil 2.5 [18]-crown-6 oluşumunda template etki.

Template etki sayesinde doğrudan doğruya metal kompleksleri elde edilebilmekte (ftalosiyanınlar), yüksek oranda seyreltik çalışılmaması, gereksiz yere çözücü kullanmayı önlemekte, reaksiyon verimleri artmakta, oluşan makrosiklik halkanın istenilen izomere yönlendirilmesi mümkün olabilmektedir.



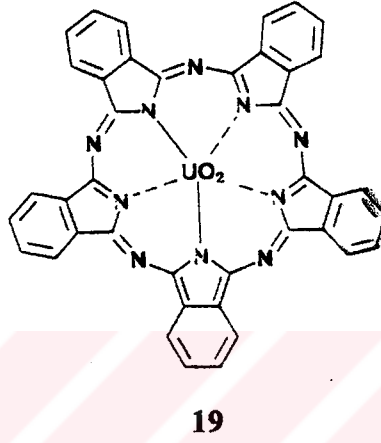
Şema 2.6 Ftalosiyanınlerde halka oluşumu.

2.3 Ftalosiyanınlar

Ftalosiyanınlar, ilk bulunduktan sonra uzun süre boyar maddeler içinde büyük bir grup teşkil etmişlerdir. Rengi maviden sarımsı yeşile kadar değişebilmektedir. Ftalosiyanın adı ilk defa 1933'de *R.P. Linstead* tarafından kullanılmıştır [66]. Ftalosiyanınlar, periyodik tablodaki metallerin hemen hemen

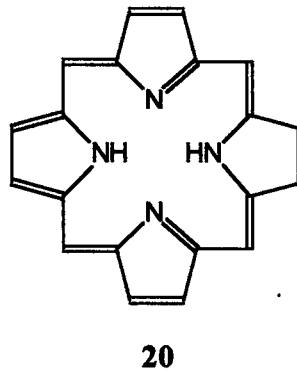
hepsiyle kompleks oluşturabilmektedirler [67]. Bir çok durumda, metal atomu müteakip ligandları bağlayarak koordinasyon sayısı sekize kadar varan koordinasyon bileşiği oluşturmaktadır.

Çapı büyük olan uranyum katyonu ligand ile makro halka oluşturarak, beş izoindol birimi içeren ftalosiyenin (süperftalosiyenin) oluşmaktadır [68].



Şekil 2.6 Uranil ftalosiyenin (Süperftalosiyenin).

Ftalosiyeninler yapı itibariyle *porfirin* 20 grubundandırılar. Porfirindeki metin grupları aza köprüleri ile yer değiştirmişlerdir.



Şekil 2.7 Porphirin.

Buna göre Ftalosiyeninler bir tetrabenzo tetraaza porfirindirler ve dört izoindol biriminin kondenzasyon ürünü olarak görülebilir.

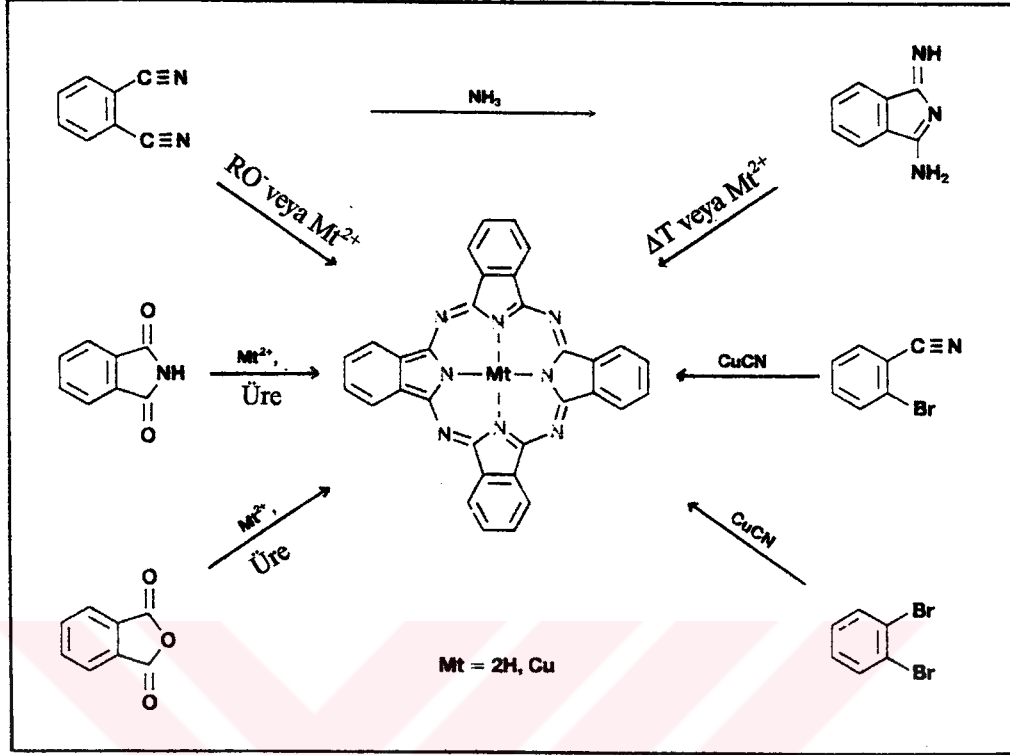
Ftalosiyeninler, ilk defa 1907 yılında Braun ve Tscherniac [1] tarafından tesadüfen yapılmıştır. O dönemde metalsiz olarak keşfi gerçekleştirilen ftalosiyenin, pek kimsenin ilgisini çekmemiştir. 1927'de De Diesbach ve Von der Weid [69], *o*-dibromoksilen ve dibromobenzeni, bakırsiyanür ile ısıttıklarında elde etmek istedikleri renksiz dinitril yerine koyu mavi bir bileşiğin oluştuğunu görmüşler. Asitlere, bazlara ve ısıya karşı olağan dışı bir dayanıklılık gösteren bu maddenin ilk etapta yapısı aydınlatılamamıştır.

Ftalosiyenin eldesinde bir başka çalışma da 1928 yılında Scottish Dyes LDT. şirketinin Grangemouth tesislerinde gerçekleştirilmiştir [70]. Emaye kaplama bir reaktörde ftalikanhidrit ve amonyaktan, ftalimit sentezi sırasında az miktarda mavi bir kirliliğin oluştuğu tesbit edilmiş. Analizler sonucu, reaktörün hasarlı bölümlerinden açığa çıkmış olan demir metali ile oluşan bir kompleks olduğu tesbit edilmiştir. Daha sonraları ftalosiyenin demir, nikel ve bakır komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Ftalosiyeninler pigment olarak çok kısa zamanda büyük ilgi çekmiş, ve bu alanda bir çok patent alınmıştır [71]. 1929 yılından itibaren de R.P. Linstead ve grubu tarafından yapısı aydınlatılmıştır [3-7]. 1935'li yıllardan sonra da bir çok fabrika tarafından endüstriyel üretimine başlanmıştır. [66,67].

Ftalosiyeninlerin periferik pozisyonlarına çeşitli substitüentlerin takılmasıyla, farklı özellikler kazandırılmıştır. Bunlara örnek olarak manyetik ve katalitik yükseltgenme ve indirgenme, fotoiletkenlik, fotokimyasal çözünürlük, dielektrik, yarı iletkenlik, nonlineer optik, sıvı kristal, gazsensör ve fotodinamik terapide kullanılmak üzere fotosensitif olarak kullanılması sayılabilir.

2.3.1 Simetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi



Şema 2.7 Simetrik ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri.

Ftalosiyaninlerin, tesadüfen eldesinde kullanılan *o*-siyanobenzamid'den eldesi haricinde, bir çok sentez yöntemi vardır (Şema 2.7).

I. Ftalonitrilden Ftalosiyanin sentezi:

Bu metotta, elementel metal, metalhalojenürler (MX_2) veya metaloksit ($M(OR)_2$) kullanılır. Reaksiyon yüksek kaynayan bir çözücünde 180°C 'de yapılabildiği gibi, reaktandların karıştırılarak 300°C 'de kızdırılmasıyla da olabilmektedir. Bu metotta, bir başka reaksiyon şekli de, ftalonitrilin 2-N,N-dimetilaminoetanolda çözüldükten sonra amonyak gazı geçirilmesidir. Bu tür reaksiyonda temizleme işlemine gerek kalmadan %90 verimle ürün alınabilmektedir.

II. 1,3-Diaminoizindolin'den Ftalosiyanin sentezi

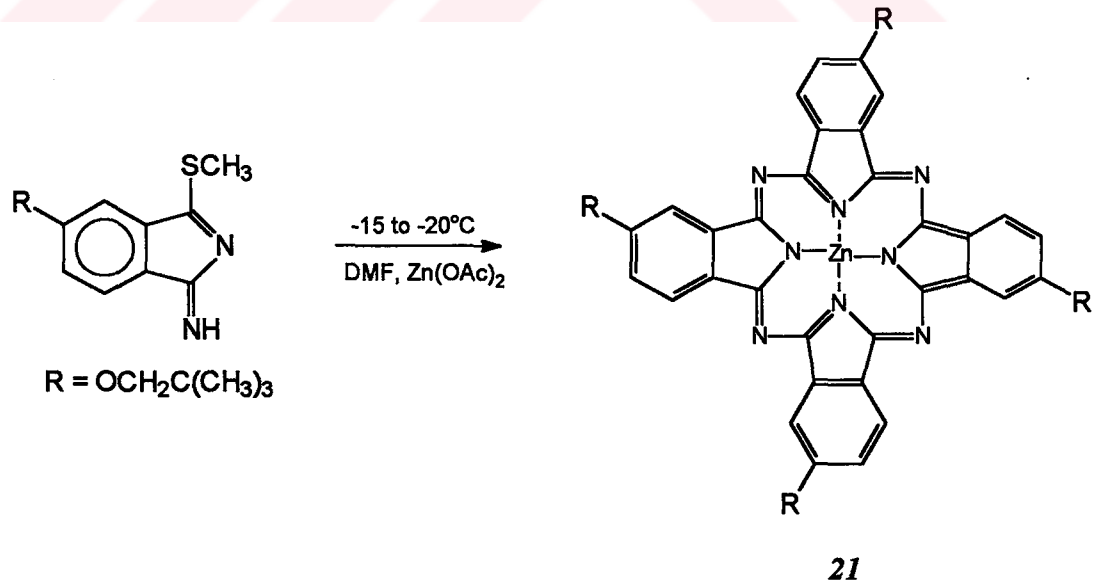
1,3-Diaminoizindolinin formamid gibi uygun çözücünde, metal tuzu varlığında, metallo ftalosiyanin verebildiği gibi, 2-N,N-dimetilaminoetanol ile metalsiz ftalosiyanin de verebilmektedir. Bu reaksiyon metodu ile de yüksek verimli substitüe ftalosiyaninler elde edilmektedir.

III. Ftalikasit, -anhidrit veya ftalimidden Ftalosiyanin sentezi

Nitrobenzen gibi çözücü, üre ve metal tuzları kullanılarak 180-200°C' de ftalosiyaninler sentezlenebilmektedir.

IV. Düşük sıcaklıkta Ftalosiyanin sentezi

1-amino-3-metiltiyo-6-neopentoksiizindolinin oda sıcaklığında 2-N,N-dimetilaminoetanol ile karıştırıldığında tetra substitüe ftalosiyanin sentezi %5-18 verimle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca aynı reaksiyon ortamına -20°C'de çinko ilave edildiğinde çinko ftalosiyanin **21** elde edilmiştir.

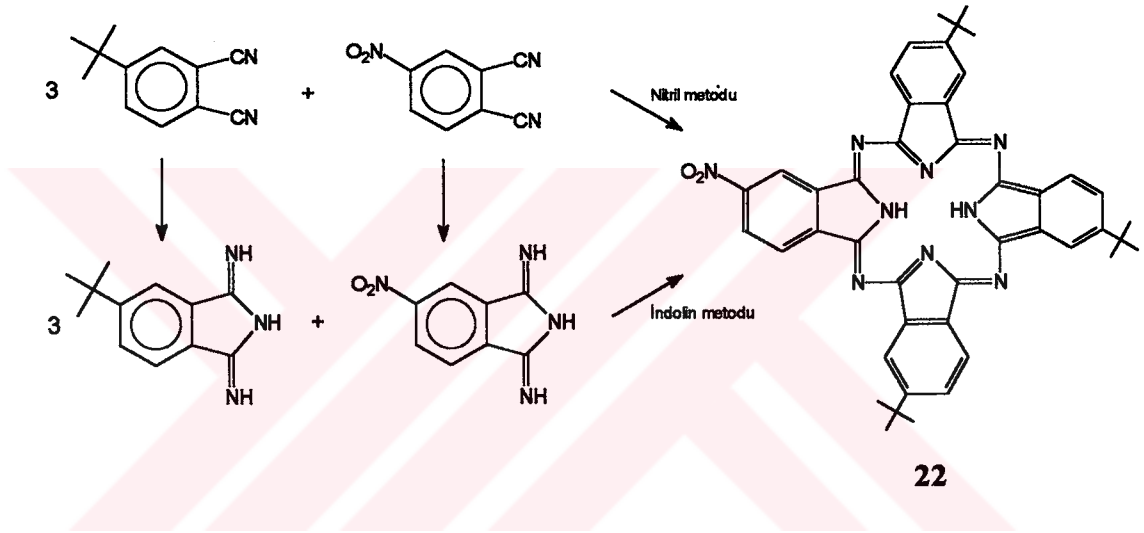


Şema 2.8 Düşük sıcaklıkta ftalosiyanin sentezi.

2.3.2 Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi

Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyaninler, periferik pozisyonlardaki substitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadırlar. Genel olarak dört farklı sentez yöntemi vardır.

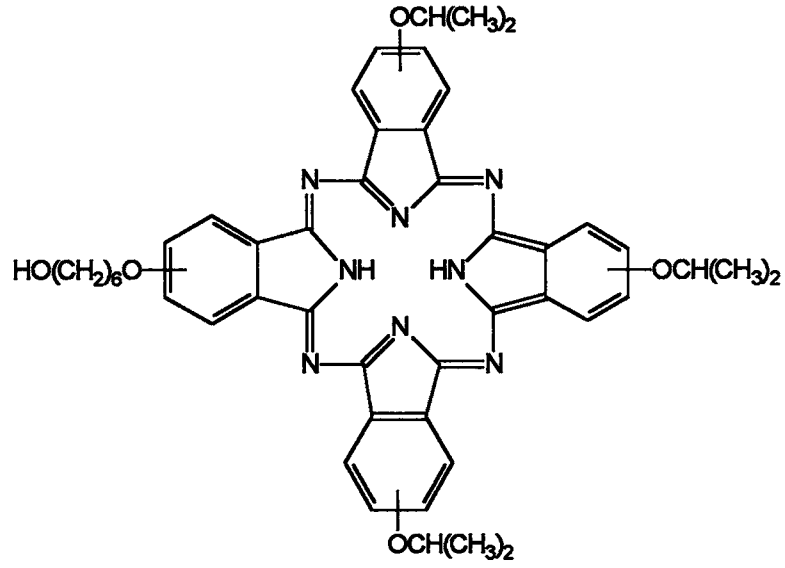
I. İki farklı substitüe grup içeren ftalonitrilin veya iminoizindolenin farklı oranlarda (1:3) karıştırılarak reaksiyonun gerçekleştirilmesi metodu [72]. Örneğin; mononitro tri-t-butil ftalosiyanin **22** sentezi [73].



Şema 2.9 Asimetrik ftalosiyanin sentezi.

Bu tür reaksiyonlarda en az altı adet farklı ftalosiyanin oluşmaktadır ve bunları kromatografik yöntemlerle ayırmak oldukça zor olmaktadır.

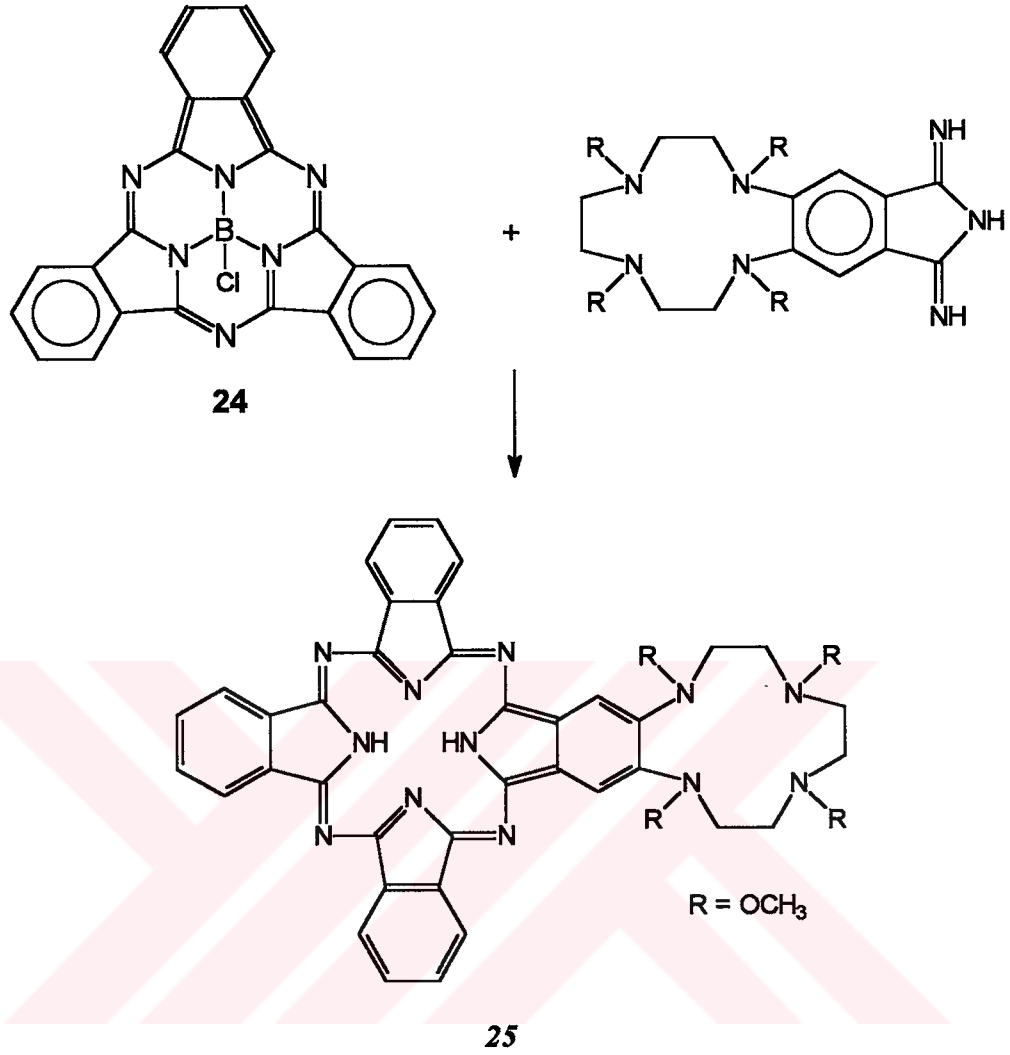
II. Fonksiyonel grup içeren herhangi bir polimer zincirine bağlanan bir ftalonitril grubu ile diğer farklı fonksiyonel grup içeren bir ftalonitrilin kondensasyonu ile oluşan asimetrik ftalosiyaninlerdir. Oluşan ftalosiyaninler polimer zinciri üzerinde kalabildiği gibi, serbest hale getirmek de mümkün olabilmektedir **23** [74].



23

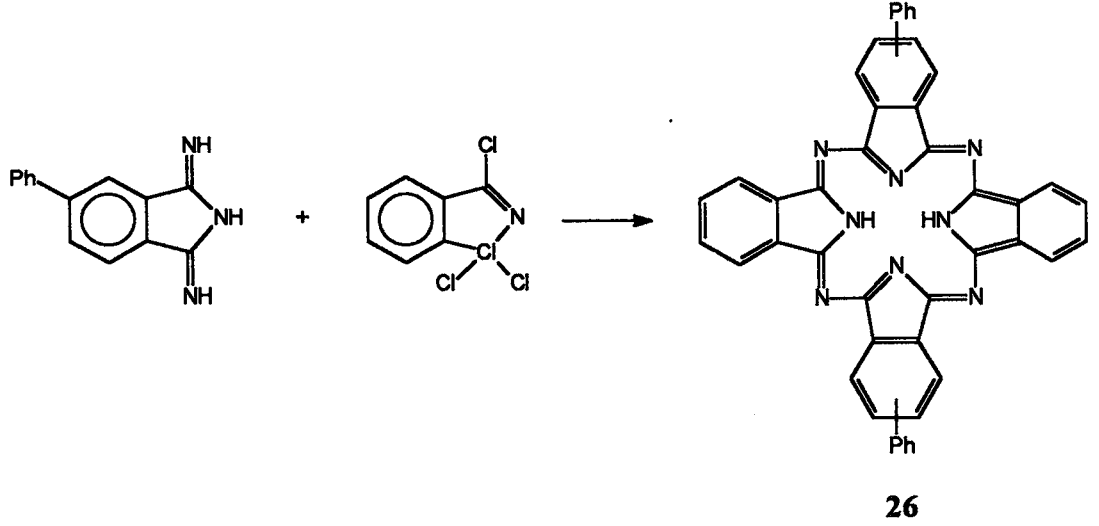
Şekil 2.8 Polimer üzerinden setezlenen asimetrik ftalosiyanin.

III. Ftalonitrilin bor halojenürler ile kondensasyonu sonucu, bor atomunun üç ftalonitril ile halka oluşturmasıyla oluşan ve *subftalosiyanin 24* [75] adı verilen bir makrosiklik molekül kullanılarak elde edilen asimetrik ftalosiyanindir 25. Subftalosiyanin ile birlikte farklı substitüe grup içeren bir iminoizoindolinin fazlası alınarak (yaklaşık yedi katı), Dimetilsulfoksit : α -klornaftalen (2 : 1) karışımında, 80-90°C'de karıştırılması sonucu asimetrik ftalosiyanin oluşur [76-80]. Buna örnek olarak subftalosiyaninlerin tetraaza halka veya monoaza taçeter grubu içeren iminoizoindolenin reaksiyonu verilebilir [77].



Şema 2.10 Subftalosiyanin üzerinden asimetrik ftalosiyanin sentezi.

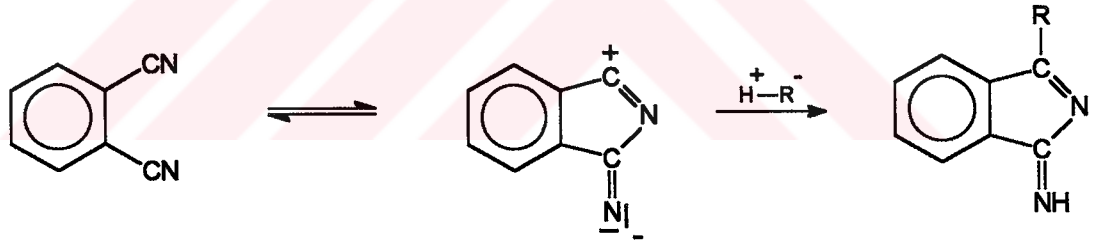
IV. Bir diğer asimetrik ftalosiyanin sentez yöntemi ise, herhangi bir iminoizoindolin ile 1,3,3-triklorizoindolinin kullanıldığı ve bu tez çalışmasının da konusunu teşkil eden yarı simetrik ftalosiyanin sentezidir. 5-fenil-1,3-diiminoizoindolin, trietilamin gibi bir asit reseptör varlığında, 1,3,3-triklorizoindolin ile oda ısısında muamele edildiğinde (baz olarak sodyum metoksit ve indirgen olarak hidrokinon kullanılır), difenilftalosiyanin **26** sentezi bu türe ilk örnek teşkil etmektedir [81].



Şema 2.11 Yarı simetrik ftalosiyanin sentezi.

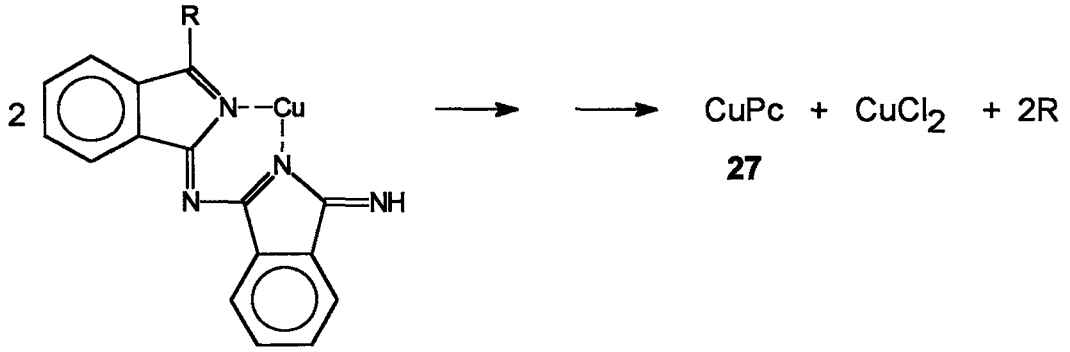
2.3.3 Ftalosiyaninlerin Reaksiyon Mekanizması

Gerek ftalonitrilden gerekse ftalikasitten üre ile ftalosiyanin sentezinde ara ürün olan izoindolin ve poliizoindolinler oluşmaktadır. İlk kademede polar bir bileşikle dinitrilden bazik bir izoindolin oluşmaktadır [82].



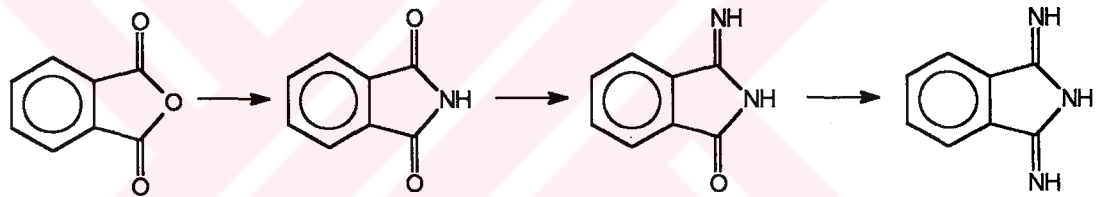
Şema 2.12 Ftalosiyanin sentezinde oluşan ara ürünler.

Polar bileşik olarak amonyak, primer veya sekonder amin, karbonsülfür, hidrojenbromür veya alkoksit bileşikleri kullanılabilir. Daha sonra bu iminoizoindolinlerin bir metal varlığında birbirleriyle kondenzasyonları sonucu halka sistemi oluşarak ftalosiyanin 27 sentezi gerçekleşmiş olur.



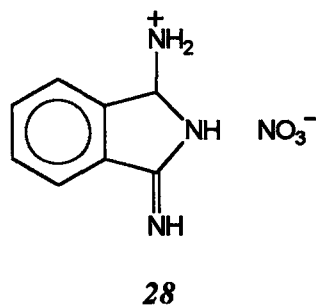
Şema 2.13 Ftalosiyaninlerde halka oluşum mekanizması.

Ftalikasit anhidritten ya da ftalikasit türevlerinden üre ile ftalosiyenin sentezinde, bir kaç kademe ara üründen sonra izole edilebilen 1,3-diiminoizindolinler ilk ana ara ürün olarak kabul edilmesi gerekmektedir.



Şema 2.14 Ftalikasit anhidrit üzerinden ftalosiyanin sentezinde oluşan ara ürünler.

Bir ana ara ürün olan 1,3-diiminoizindolinler nitrat tuzu **28** olarak izole edilebilmektedirler.



Şekil 2.9 Ftalosiyanin reaksiyon ortamından izole edilmiş bir ara ürün.

Ftalosiyenin sentezinde reaksiyon, genelde yüksek ısılarda yapıldığından (150-300°C), oluşum mekanizması tam olarak aydınlatılamamıştır. Reaksiyon, kinetik açıdan oldukça yüksek termik aktivasyon ya da fotokimyasal aktivasyon enerjisi gerektirmektedir. Örneğin; disiyanobenzenden bakır ftalosiyenin oluşumundaki enerji $\Delta H = -830 \text{ kJ/mol}$ 'dür.

Uygulanan yüksek reaksiyon ısısında ftalosiyenin oluşumunun çok hızlı olmasından, ara ürünlerin izole edilmesi mümkün olamamakta ve reaksiyon mekanizmasının aydınlatılması da oldukça zor olmaktadır.

2.3.4 Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Ftalosiyeninlerin saf olarak eldesi oldukça büyük bir problem teşkil etmektedir. Piyasada satılan, substitüe grup içermeyen, ticari metallo ftalosiyeninler çoğu zaman metalsiz ftalosiyenin de ihtiva etmektedirler. Herhangi bir substitüent içermeyen metallo ve metalsiz ftalosiyeninler organik çözücülerde çözünmediklerinden ya derişik sülfat asidinde çözüp, buzlu suya damlatmak suretiyle, yada ısıya karşı dayanıklı olmaları nedeniyle, sublimasyonla saflaştırılabilmektedirler.

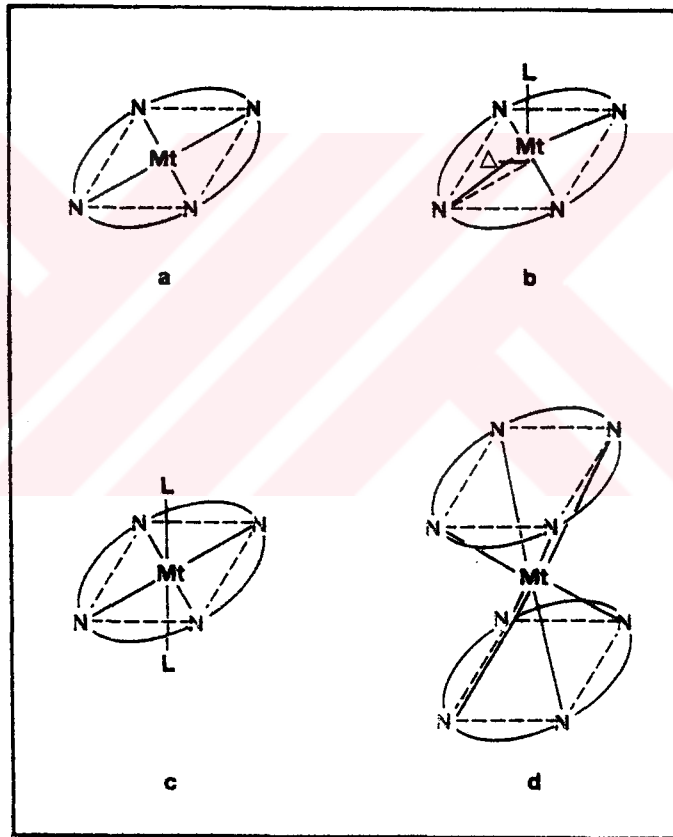
Substitüent içeren ftalosiyeninler bazen süblimasyon anında bozunabilmektedir. Bu tür çözünebilen ftalosiyeninler için saflaştırma yöntemi olarak aşağıdaki metodlar sıralanabilir.

- Derişik sülfat asidinde çözdükten ve süzdükten sonra, buzlu suya dökerek çöktürme
- Amin grubu içeren ftalosiyeninleri derişik hidroklorik asit ile suda çözünür hale getirip organik kirlilikleri ekstrakte ettikten sonra, seyreltik bazla çöktürme
- Aluminyum oksit ya da silikajel kullanarak kolon kromatografisi ile saflaştırma
- Gel permeasyon kromatografisi (GPC) ile temizleme
- Çözünürlüğü olmayan ftalosiyeninleri, farklı çözücülerle yıkayarak, çözünebilen safsızlıkları uzaklaştırmak

- f. Çözünürlüğü iyi olan ftalosiyaninleri farklı organik çözücülerle muamele ederek, çözünmeyen safsızlıkları süzerek uzaklaştırma
- g. Süblimasyon metodu
- h. Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ve ince tabaka kromatografisi (TLC) ile saflaştırma.

2.3.5 Ftalosiyaninlerin Özellikleri

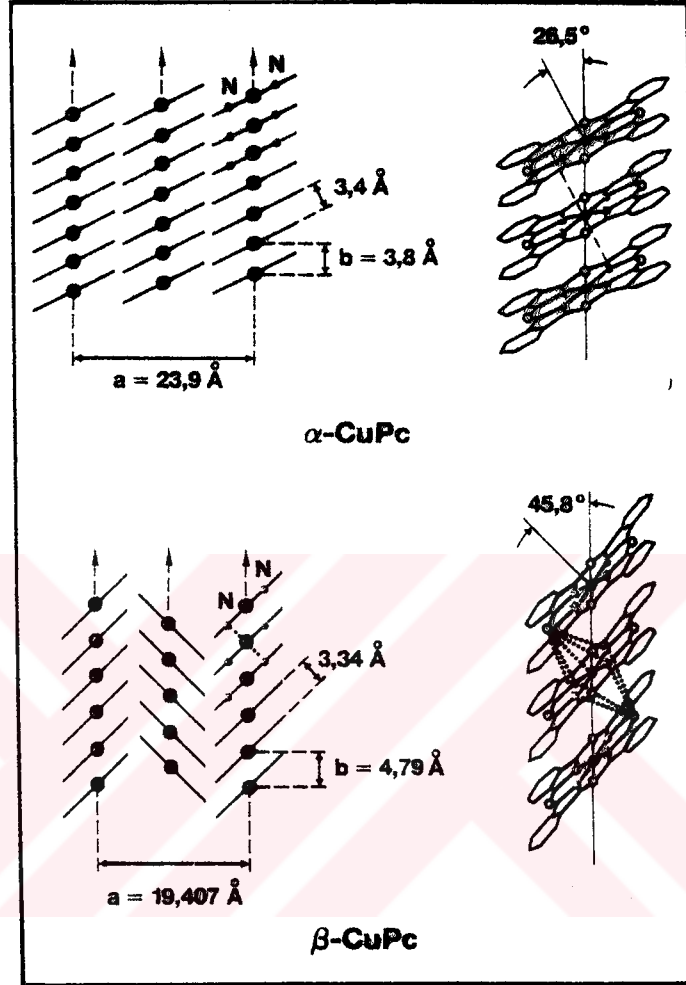
Metallo ftalosiyaninler, örneğin Cu, Ni, Pt v.s. düzlemsel yapıdadırlar. Kare düzlem yapıdaki bu şelatların koordinasyon sayısı dört'tür.



Şekil 2.10 Ftalosiyaninlerde geometrik yapı. a: kare düzlem KS 4, b: kare piramid KS 5, c: oktahedral (düzgün kare yüzlü) KS 6, d: KS 8.

Ftalosiyaninlerin üretim şekline göre bir çok kristal yapısı gözlenmiştir [83]. En önemli kristal yapılar α -formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan β -formudur. β -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak

üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. α -formu ise daha sık bir şekilde üstüste sıralanmış ftalosiyanın moleküllerinden oluşmaktadır.

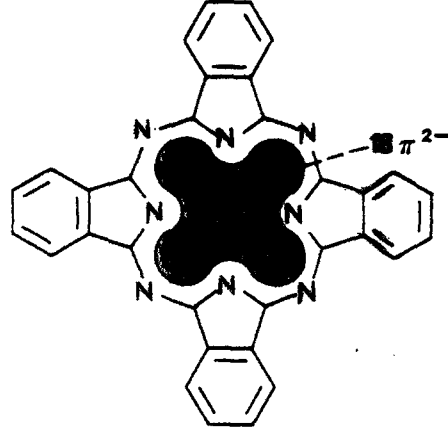


Şekil 2.11 α - ve β -kristal yapısındaki CuPc moleküllerinin dizilişi.

Ftalosiyanın çözünürlüğü, fiziksel ve kimyasal özellikleri periferale pozisyondaki substitüentlerle değiştirilebilmektedir. Bu yönde ilk ürünler, sanayide uzun süre kullanılmış olan sulfolama ve sulfoklorlamayla suda çözünür hale getirilen ftalosiyaninlerdir. İkinci bir yol ise, mono- veya di-substitüe ftalikasit türevlerinden metallo veya metallsiz ftalosiyanın sentezidir.

Porfirin [84] ve substitüent içermeyen kobalt ftalosiyanın (CoPc) [85,86] moleküllerinin röntgen yapı analizlerinde pirolük α,β -karbon bağının β,β -karbon bağından oldukça uzun olduğu tespit edilmiştir. Bu veriler, π -elektronlarınca

zengin olan ftalosiyanin ligandının rezonans durumları hakkında bilgi verir. Substitüent içermeyen ftalosiyaninlerde benzen halkaları benzenoid yapılarını korurlar.



29

Şekil 2.12 Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı.

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

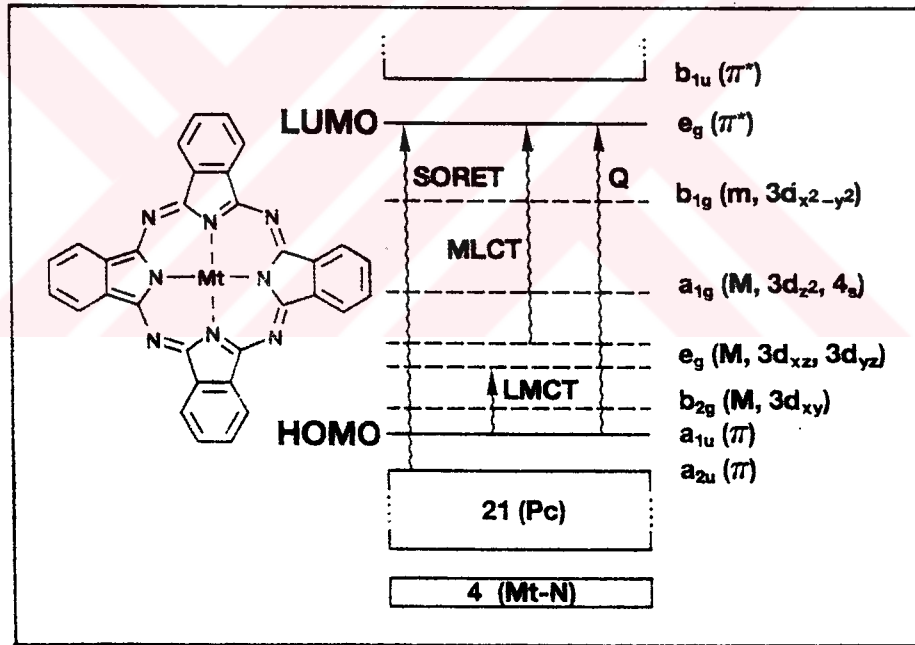
Ftalosiyaninlerin π -elektronca zengin olmaları nedeniyle UV/Vis bölgede farklı absorpsiyon pikleri verirler. Bunlar $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişleridir ve şu şekilde sıralanırlar:

- Q bandları 720-500nm
- B veya soret bandları 420-320nm
- N bandları 330-285nm
- L bandları 270-230 nm'dir.

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bandları ftalosiyaninlerin metallo veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verirler. Metalsiz ftalosiyaninler eşit çift band verirken, metallo ftalosiyaninler tek ve daha şiddetli bir band verirler. Q bandındaki pikler metal iyonu ve çözücülere göre farklılık gösterebilirler.

Ftalosiyenlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için molekül orbital enerji düzeyi diyagramında elektronların dizilişleri ve temel ve uyarılmış hallerinin anlaşılması önem kazanmaktadır. Metal iyonunun 9 s-, p- ve d-orbitalleri, merkezdeki azot atomlarının 4σ-hibrit orbitali ve makrohalkanın 40 π-orbitali kullanılarak basit bir LCAO-MO modeli oluşturmak suretiyle enerji şeması hakkında şunlar söylenebilir [84-86]:

Metal atomu ile azot atomları arasında 4 kuvvetli bağ yapan σ-orbitali ve 21 adet bağ yapan ve bağ yapmayan π-orbitali mevcuttur. HOMO-LUMO orbitalleri arasında 1.6 eV'luk bir enerji farkı vardır. Dikkate alınması gereken, metal iyonunun 3d-, 4s-kombinasyonundan oluşan ve enerji seviyesi HOMO seviyesi altında olan 5 orbital daha mevcuttur (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 Metallo ftalosiyenin basitleştirilmiş enerji diyagramı.

Şekil 2.13'de görüldüğü gibi ftalosiyenlerin Q ve Soret bandlarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri düzenlenebilmektedir. Bu geçişler çevre şartlarına (çözücü, aksiyal koordinasyon v.s.), substitüsyonlara, metal iyonunun büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyonuna bağlıdır.

2.3.6 Ftalosiyaninlerin Redoks Reaksiyonları

Ftalosiyaninlerin, elektrokimyasal ya da kimyasal indirgenme ve yükseltgenmedeki davranışları şu noktalar için önem kazanmaktadır [87]:

- Redoks potansiyelin enerji durumunun belirlenmesi,
- İndirgenmiş ya da yükseltgenmiş ftalosiyaninlerin preparatif kimyaya kazandırılması ve
- Aktif komponent olarak fotoredoks proseslerde kullanılması.

Ftalosiyaninlerin enerji diyagramına bakıldığında (Şekil 2.13), bir çok redoks proseslerinin gerçekleşebileceği beklenmektedir.



Elektrokimyasal ve kimyasal incelemeler göstermiştir ki, indirgenme tarafında bir çok tersinir elektron adımları mümkün olabilmektedir.

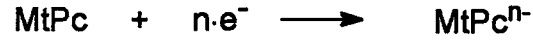
2.3.6.1 Elektrokimyasal İncelemeler

Elektrokimyasal ölçümler, redoks potansiyelinin kalitatif olarak tesbit edilmesi için yapılmaktadır [86]. Ölçümler, genelde ftalosiyaninlerin çözünürlüğüne göre organik çözücülerde veya suda yapılmaktadır. Metod olarak da, *siklik voltametri* veya *polarografi* kullanılmaktadır.

Elektrokimyasal indirgenme veya yükseltgenme ligandlarda ya da metal iyonlarında gerçekleşmektedir. Metallo ftalosiyaninlerde, metalin Mg(II), Al(III), Si(IV), Ni(II), Cu(II) ve V[O]Pc olması durumunda indirgenme ve yükseltgenme sadece ligandlarda olmaktadır. Fe(II), Co(II) ve Mn(II) ftalosiyaninlerinde ligand oksidasyonu ve redüksiyonu yanında metal oksidasyonu da gözlenmiştir.

2.3.6.2 Kimyasal İndirgenme ve Yükseltgenme

Alkali metaller gibi kuvvetli indirgen etkisi olan maddeler, ftalosiyaninleri indirgeyebilmektedirler. Tetrahidrofuran içinde sodyum veya lityum, ya da sodyumnaftalin veya dilitiyumstilben ile metallo ftalosiyaninler indirgenebilmektedirler.



Organik çözücülerde genellikle zor çözünen MtPc'lere karşı MtPcⁿ⁻ polar organik çözücülerde çok iyi çözünürler. Elektrokimyasal incelemelerde bahsi geçtiği üzere indirgeme ligandlarda olabildiği gibi metal iyonunda da olabilmektedir. Metal iyonunun Ni, Cu, Zn, Li v.s olması durumunda indirgeme ligandda olmakta, Cr, Mn, Fe, Co v.s olması durumunda ise metalde ve ligandda olmaktadır. İndirgeme kademelerinde oluşan maddelerin kendilerine has, karakteristik renkleri vardır. Ürünlerin karakterizasyonu UV/Vis, MÖSSBAUER spektroskopisi, ESR ve manyetik ölçümlerle yapılmaktadır.

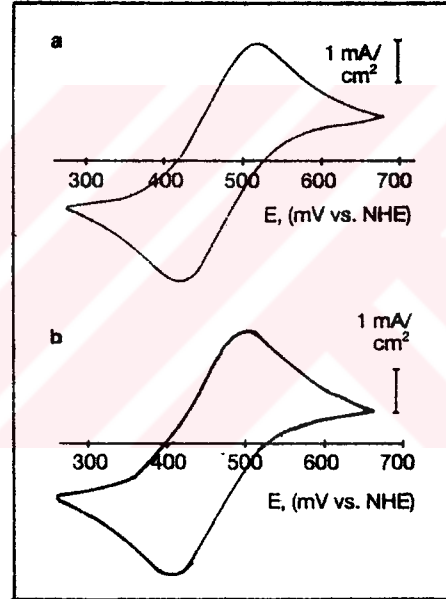
Fotoredoks sistemlerinde aktif klorofil ihtiva eden porfirinin sensitizer (uyarıcı) olarak kullanılmasından esinlenerek, bir porfirin türevi olan ftalosiyaninler de geniş şekilde incelenmiştir. Porfirinlerle ve uyarıcı özelliği çok iyi bilinen rutenyum-trisbipiridil Ru(bpy)₃²⁺ ile ftalosiyaninler karşılaştırıldığında, ftalosiyaninlerin daha iyi absorpsiyon karakteristiği gösterdiği gözlenmiştir [88-90]. Ftalosiyaninlerin Q bandının görünür dalga boyunda (600-750nm) absorpsiyon piki vermeleri, güneş ışığının bir enerji kaynağı olarak kullanılması çalışmalarına yönelik araştırmaları yoğunlaştırmıştır.

Ftalosiyaninlerin bir başka özelliği de, elektrokimyasal proseslerde, ftalosiyanin elektrodlarının elektron değişimi yapabilmeleridir. Elektrodlar, Au veya Pt gibi metaller üzerinde veya yarı iletkenler üzerinde ftalosiyaninlerin süblimasyonla bir tabaka oluşturmaları ile yapılmaktadır. Birden fazla tabaka

oluşturmada, substitüe ftalosiyaninlerin uygun çözücü (genellikle su) üzerinde yönlenmeleri sonucu yapılabilmektedir (Langmuir-Blodget-Tekniği) [91,92].

Bir başka film yapma tekniği de Cu ve Ti gibi metallerin yüzeyinde 1,2,4,5-tetrasiyano benzenin (TCB) 350-450°C'de polimerleştirilmesi ile gerçekleştirilmiştir [93,94].

Ftalosiyanin elektrodları, siklik voltametri (Şekil 2.14), ve impedans ölçümler gibi metodlarla incelenmiştir.



Şekil 2.14 Siklik voltagram a: Pt-elektrot, b: Titan üzerine PolyCuPc film kaplama ($C = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ M } K_3/K_4Fe(CN)_6$, $0.5 \text{ M } K_2SO_4$).

Ftalosiyanin elektrodları, redoks çifti ihtiva etmeyen bir eletrolit ile temas ettirildiğinde, ftalosiyanin filmleri elektron depolamaktadırlar. Bu konudaki çalışmalarda elde edilen sonuçlar, ftalosiyanin elektrodların, moleküler elektronik için ilk yapı taşı olabileceğini göstermektedir.



2.3.6.3 Ftalosiyeninlerde İletkenlik

Ftalosiyeninler, kristal modifikasyonlarının, metal iyonlarının, periferik ve aksiyal substituentlerinin değiştirilmeleri ve herhangi bir elektron akseptörle doplanmaları halinde, yarı iletken ve metalik iletken özellik göstermektedirler. İletkenlikler 10^{-15} ile 10^{-1} Scm^{-1} arasında değişmektedir (Tablo 2.1).

Tablo 2.1 Bazı ftalosiyeninlerin iletkenlikleri ve aktivasyon enerjileri.

Bileşik	σ_{298} [$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$]	ΔE_t [eV] ^{a)}
$\alpha\text{-H}_2\text{Pc}$	10^{-9}	1,42
$\beta\text{-H}_2\text{Pc}$	10^{-14}	1,74
$\alpha\text{-CuPc}$	10^{-7}	0,6
$\beta\text{-CuPc}^{b)}$	10^{-10}	1,7
$\alpha\text{-NiPc}$	10^{-8}	1,2
PbPc	10^{-2}	—
$\text{CuPc}(\text{CH}_3)_8$	10^{-8}	0,41
$\text{CuPc}(\text{CN})_8$	10^{-2}	0,1
polyCuPc ^{c)}	10^{-2}	0,15
$[\text{SiPcO}]_n$	10^{-7}	0,8
$[\text{Al}(\text{F})\text{Pc}]_n$	10^{-7}	—
$[\text{Fe}(\text{pyz})\text{Pc}]_n$	10^{-6}	—

a) $1 \text{ eV} = 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

b) $n = 10^6 \text{ (cm}^3\text{)}, \mu = 10^1 - 10^2 \text{ (cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec)}$

c) $n = 10^{16} - 10^{19} \text{ (cm}^3\text{)}, \mu = 1 - 10^1 \text{ (cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec)}$

Ftalosiyeninlerde, intermoleküler yapıda değişiklik yapılması, iletkenliği önemli derecede artırmaktadır [95,96]. Ftalosiyeninlerin iletkenliklerini önemli derecede artırma metodlarından biri de, tetrasiyankinodimetan, tetrasiyanetilen, o-kloranil ve özellikle I_2 gibi elektron akseptörlerle doplama metodudur. Bu sayede ftalosiyeninlerin iletkenlikleri 10^3 Scm^{-1} 'e kadar yükselebilmektedir (Tablo 2.2). Bu alanda ilk incelemeler 1962-65 yılları arasında yapılmıştır [97,98].

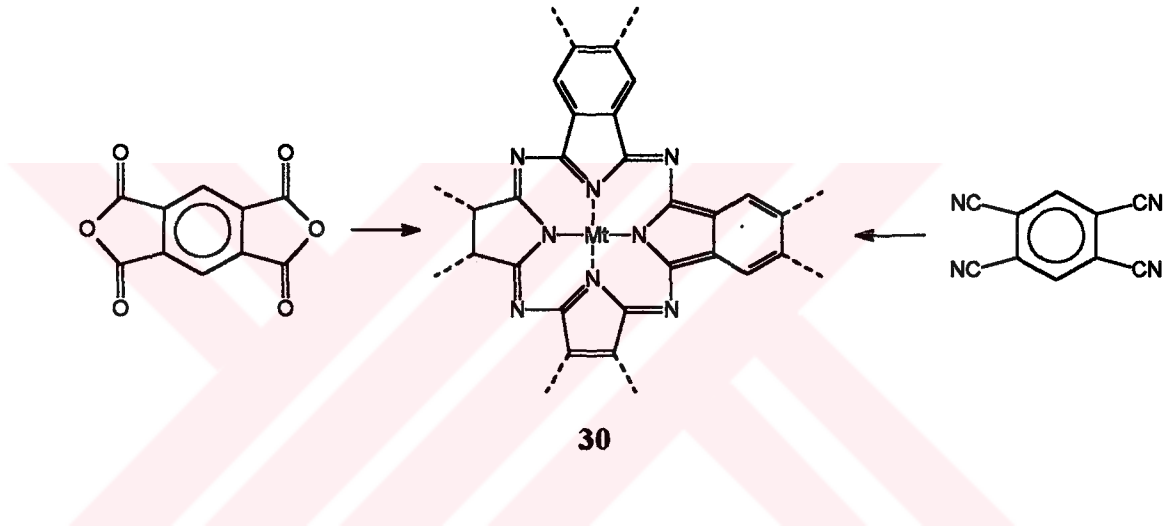
Tablo 2.2 Bazı ftalosiyeninlerde doplama sonrası iletkenlik.

Şelat	Akseptör	Mol oranı	σ_{298} [$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$]	ΔE_t [eV] ^{a)}
NiPc	I_2	1,0	$0,7^b \cdot 300 - 1000$	0,036 ^b
NiTBP	I_2	1,0	180 - 330	—
NiTBP $(\text{CH}_3)_8$	I_2	1,08	16	—
$[\text{SiPcO}]_n$	I_2	1,4	10^{-11}	0,04
$[\text{Al}(\text{F})\text{Pc}]_n$	I_2	2,4	0,63 ^b	0,03

2.3.7 Polimerik Ftalosiyeninler

Polimerik ftalosiyeninlerin çeşitli sentez yöntemleri vardır. Bunlardan bazıları şu şekilde sıralanabilir:

a. Ligandların başlangıç maddesi olması; bu metodla elde edilen polimerler, 1,2,4,5-Tetrasiyanobenzen veya diğer tetranitril türevlerinden sentezlenen iki boyutlu (network) polimerik ftalosiyeninlerdir. Çok farklı metal kullanılarak bu çeşit polimerler sentezlenmiştir [99-102].

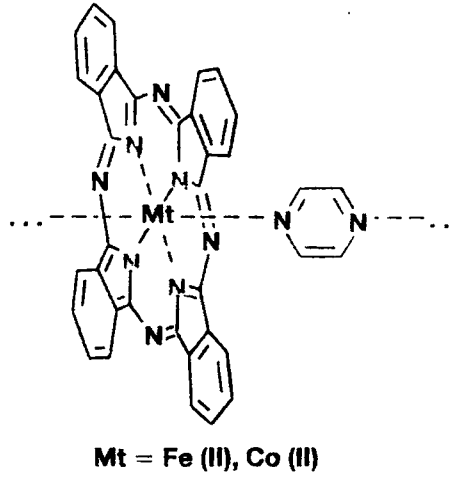


Şema 2.15 İki boyutlu polimerik ftalosiyenin.

Bu tür moleküllerin çözünürlüklerinin iyi olmaması, yapı tayinini oldukça zorlaştırmaktadır.

b. Metal atomunun polimer zincirinin oluşmasında rol alması durumunda, Fe(II) veya Co(II) gibi metal ftalosiyeninler pirazin gibi bifonksiyonel donor atomlarla aksiyal koordine olmuş polimerik ftalosiyeninler verirler [103]. Oluşan ftalosiyeninler tek boyutludur ve şiş kebab polimer adını alırlar.

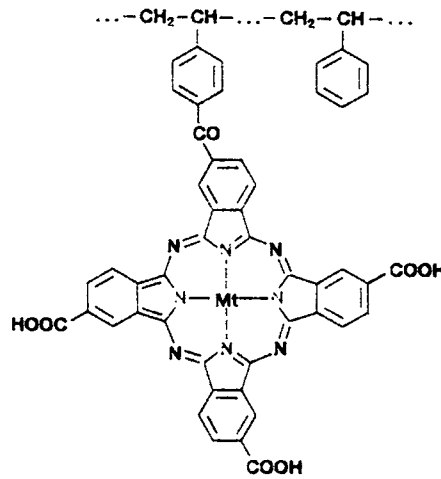
Bu tür polimerlerin uzun dalga boylarında (700-800 nm) absorbans vermeleri ftalosiyenin molekülleri arasında elektron transferi olduğunu göstermektedir.



31

Şekil 2.15 Metal iyonunun çift fonksiyonlu bir donör üzerinden oluşturduğu polimerik ftalosiyanın.

c. Polimer taşıyıcıya ligand üzerinden kovalent bağla oluşan polimerik ftalosiyanınlar ise, periferel substitüe ftalosiyanınlar, polimerle reaksiyona tabi tutulmaktadır. Buna örnek olarak $Mt(II)Pc(COCl_4)$ molekülünün Friedel-Crafts açılme ürününün lineer polistiren veya polivinilpiridin-co-stiren ile oluşturduğu polimerik ftalosiyanın verilebilir [104].



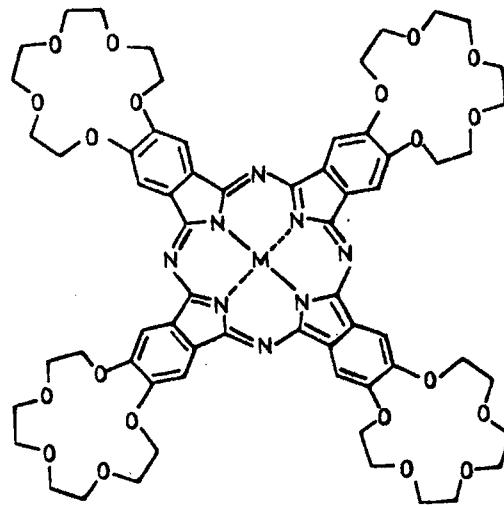
32

Şekil 2.16 Periferel substitüe ftalosiyanınların polimer ile reaksiyonu sonucu elde edilen polimerik ftalosiyanın.

2.4 Yeni Tip Ftalosiyeninler

Metalsiz ve metallo ftalosiyeninlerin, endüstriyel amaçla (pigment ve boyar madde) kullanılmalarının yanı sıra iletkenlik, katalitik, fotovoltaiik ve elektronik özelliklerinden dolayı, ileri teknoloji alanında kullanılmak üzere geniş araştırmalara konu olmaktadır.

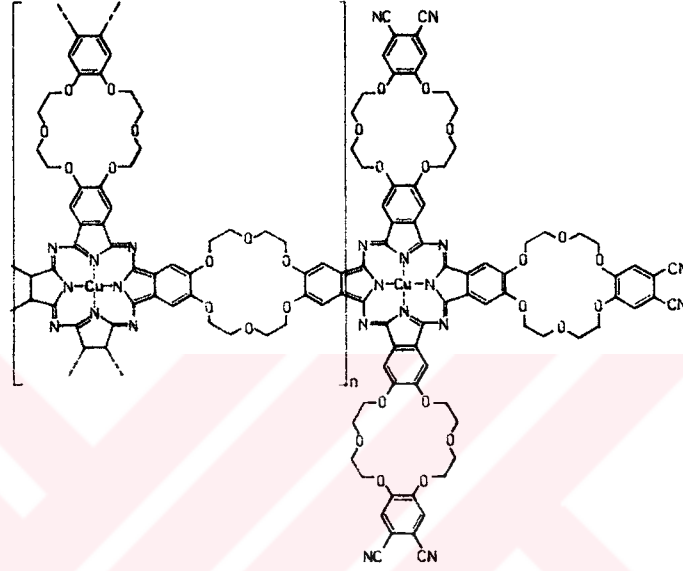
Ftalosiyeninlerin sülfat asidi, α -klor naftalen veya diklor benzen gibi yüksek kaynayan çözücülerde bile az oranda çözünür olmaları, teknolojik araştırmaların sınırlı kalmasına neden olmuştur. Bu dezavantajın aşılabilmesi, ftalosiyeninlerin periferel pozisyonuna çözünürlük sağlayacak makrosiklik gruplar, alifatik ve aromatik gruplar ve polar grupların substitüsyonu ile mümkün olabilmektedir. Bu tür ftalosiyeninlerin en ilginci, şüphesiz dört adet taç eter makrohalkası ile substitüe olmuş bakır ftalosiyenidir [105]. Bu bileşik diklormetan, kloroform gibi organik çözücülerde iyi çözünmekte ve taç eterlerin alkali metalleri tutma özelliklerinden yararlanılarak sulu fazdan organik faza metal iyonlarının geçişine imkan sağlamıştır. Ayrıca bu iyonların mevcudiyetinde agregasyon oluştuğu tespit edilmiştir [106]. Aynı zamanda bu ftalosiyeninlerin sıvı kristal özellik gösterdiği tesbit edilmiştir. Bu tür sıvı kristallere *diskotik mezofaz* adı verilmiştir ve yeni tip bir sıvı kristale örnek teşkil etmektedir.



33

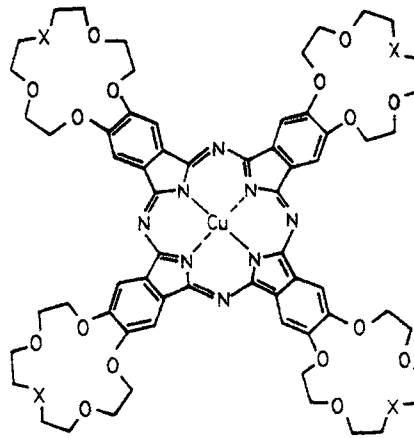
Şekil 2.17 Taç eter substitüe ftalosiyenin.

Bir diğ er ilginç ftalosiyenin ise, dibenzo-(18-crown-6) bileşi ğ i kullanarak sentezlenen polimerik ftalosiyeninlerdir [107,108]. Bu tür ftalosiyeninlerde, taç eter ü niteleri ftalosiyenin çekirdeklerini birbirlerine bağ layarak dü zlemsel bir ağ (network) oluş turmaktadırlar. Elde edilen polimerler yüksek ısı ya olduķ a dayanıklıdırlar fakat iletkenlikleri dü ř üktür.



34

Ş ekil 2.18 Taç eter substitüe polimerik ftalosiyenin.



X = NH

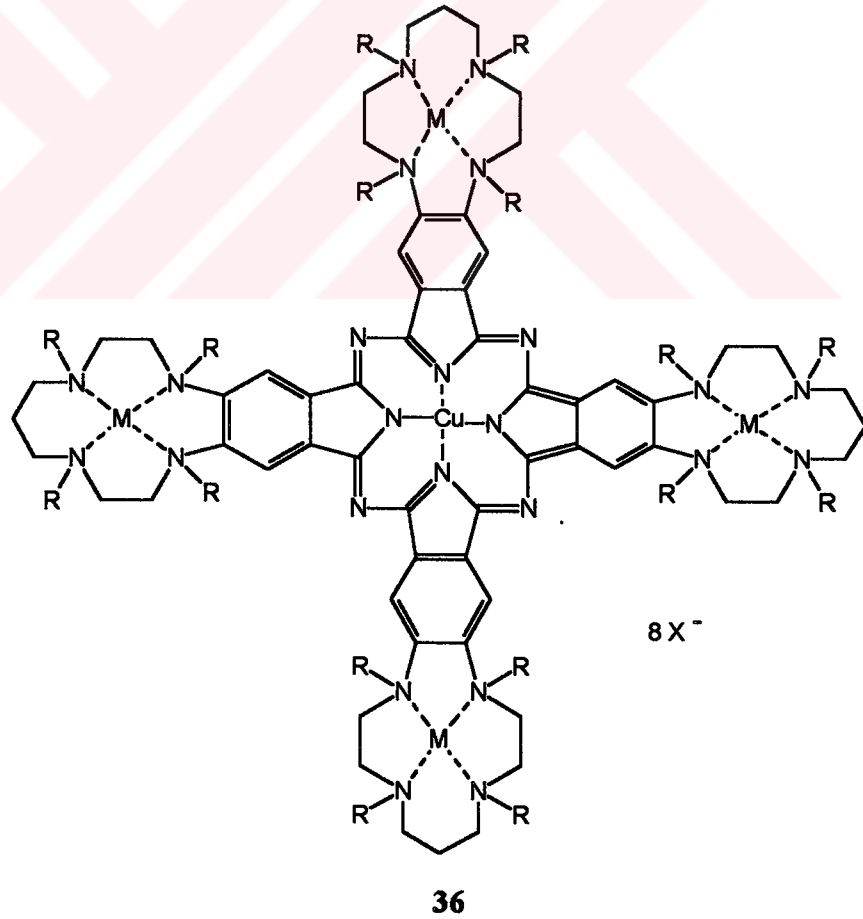
X = N⁺(CH₃)₂ · CH₃SO₃⁻

35

Ş ekil 2.19 Monaza taç eter substitüe ftalosiyenin.

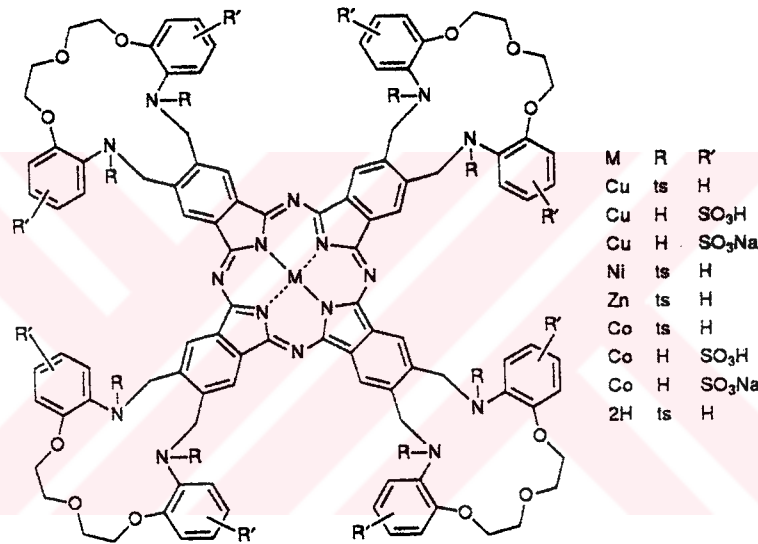
Dört monoaza taç eter substitüent içeren metallo (Pb, Ni, Cu, Lu) ve metalsiz ftalosiyeninler (Şekil 2.19), N-asetilmonoaza taçeter dinitrilinin hidrokinonlu ortamda siklotetramerizasyonu sonucu oluşmuştur [109,110]. N-asetil grubunun sülfat asidi ile kesilip, dimetilsülfat ile kuaternleştirilmesi sonucu geniş pH ($\text{pH} = 1-13$) aralığında çözünür ürünlerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

N-tosil substitüe dibromobenzotetraazasiklopentadekanın tetrametilüre içerisinde CuCN ile reaksiyonu, organik çözücülerde çok iyi çözünür bakır ftalosiyanini vermiştir **36** [111,112]. Periferel pozisyondaki aza gruplarındaki tosillerin koparılıp, dimetil sülfat ile kuaternleştirilmesi sonucu suda çok iyi çözünür ürün elde edilmiştir. Tetraaza halkalarının geçiş metalleri (Ni^{2+} , veya Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+}) ile metanolde kompleks oluşturması sonucunda pentanükleer kompleksler elde edilmiştir.



Şekil 2.20 Tetraaza taç eter substitüe ftalosiyenin.

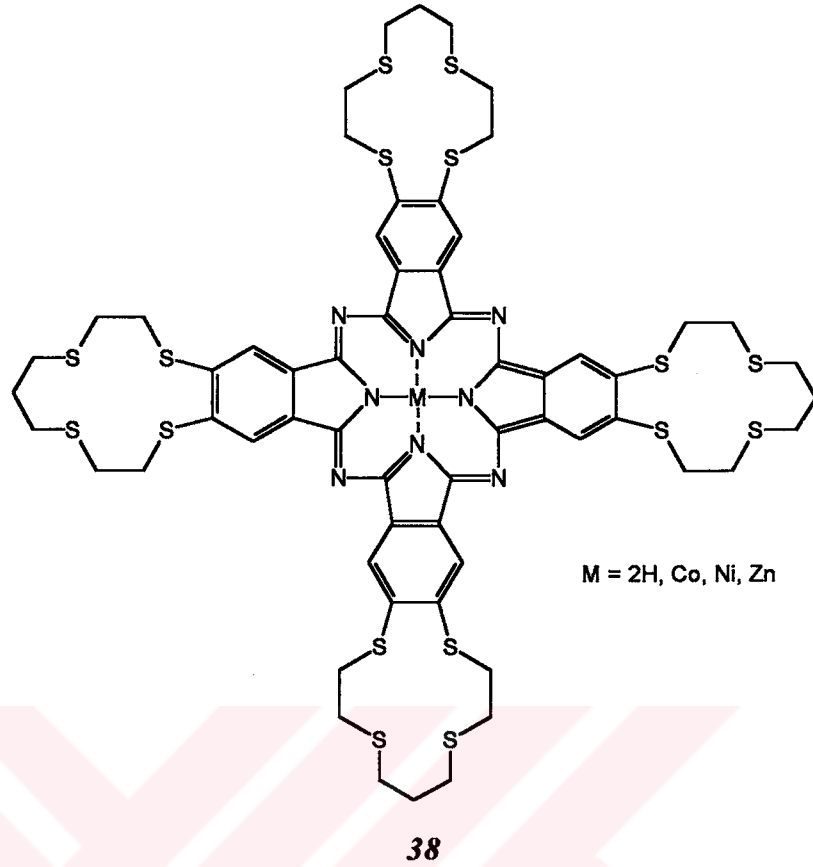
İki farklı d6n6r atom i7eren makrosiklik substit6ent olan trioksa diaza ta7 eter bileŖi7i kullanılarak, α -klornaftalende, PbO varlı7ında metalsiz ftalosiyanın sentezlenmiŖtir. Dibromtrioksadiaza ta7 eterin tetrametil6rede CuCN ile tetramerizasyonu sonucu bakır ftalosiyanın sentezi de ger7ekleŖtirilmiŖtir **37** [113]. Aza grupları 6zerindeki tosil grupları s6lfat asidi ile kesildi7inde herbir halkanın iki benzen grubuna birer tane s6lfat asidi ba7landığı g6zlenmiŖtir. SO₃H grupları NaOH ile n6trleŖtirme sırasında SO₃Na Ŗekline d6n6Ŗm6Ŗt6r. Bu polar grupların ilavesi, ftalosiyanini suda 7ok iyi 76z6n6r hale getirmiŖtir.



37

Ŗekil 2.21 Trioksa diaza ta7 eter substit6e ftalosiyanın.

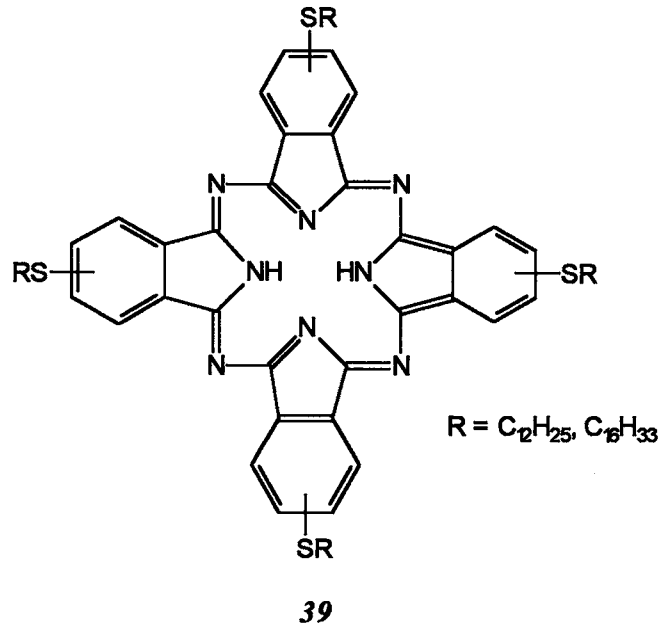
13 6yeli tetratiya makrosiklik substit6ent i7eren bir dinitrilin, 1-pentanolde ve kuvvetli bir organik baz varlı7ında (DBU) tetramerizasyonu sonucu metallo (Co(II), Ni(II), Zn(II)) ve metalsiz ftalosiyanınlar sentezlenmiŖtir **38** [114]. Bu ftalosiyanınlar, di7er ta7 eter substit6e ftalosiyanınlar gibi iyi 76z6nmemektedirler. Ancak piridin gibi bazik 76z6c6lerde 76z6nmektedirler.



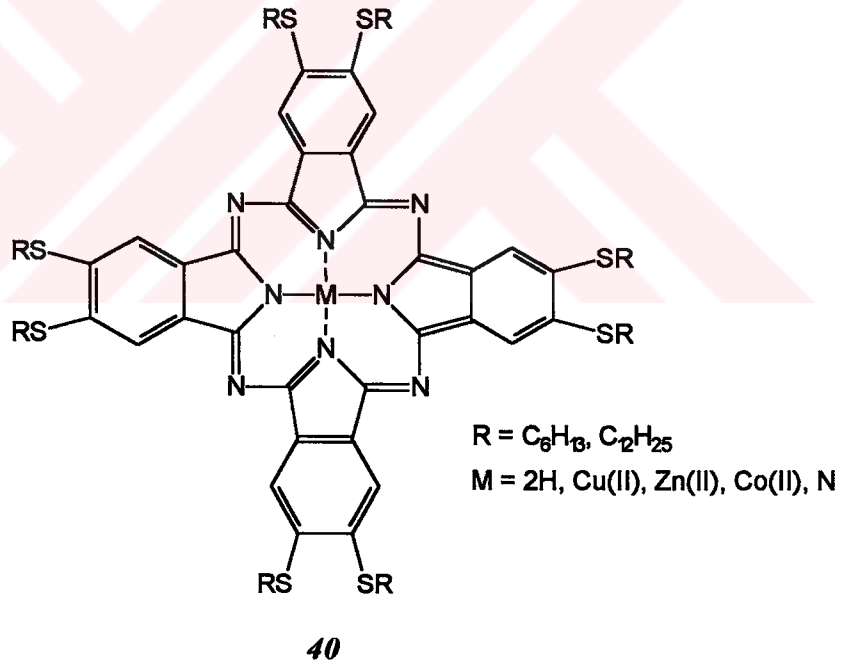
Şekil 2.22 Tetraalkil substitüe ftalosiyenin.

Periferal substitüe ftalosiyeninlerden bir grup da alkil tiya eter zincirleri içeren ftalosiyeninlerdir **39**, **40**. Monosubstitüe ftalonitrilin hidrokinonla ısıtılmasıyla gerçekleşen siklotetramerizasyonda metallsiz ftalosiyenin **39** oluşmaktadır, kinolinde Ni(II) tuzu ile nikel ftalosiyenin vermiştir [115]. Tetraalkil tiya substitüe ftalosiyeninler $[(RS)_4Pc]$ birer izomer karışımı olmaktadır.

Disubstitüe ftalonitrilin siklotetramerizasyonu sonucu ise metallsiz ve metallo (Cu(II), Co(II), Zn(II), Ni(II)) ftalosiyeninlerin **40** sentezi gerçekleştirilmiştir [116]. Her iki tip ftalosiyeninde de d6n6r grup olan S-atomları 6zerinden Ag(I) ve Pd(II) iyonları ile yaptıkları kompleksler incelenmiştir. Bu t6r uzun zincirli (C_6H_{13} , $C_{12}H_{25}$ veya $C_{16}H_{33}$) alkil tiya zincirli ftalosiyeninler organik 66z6c6clerde 6ok iyi 66z6nmektedirler.



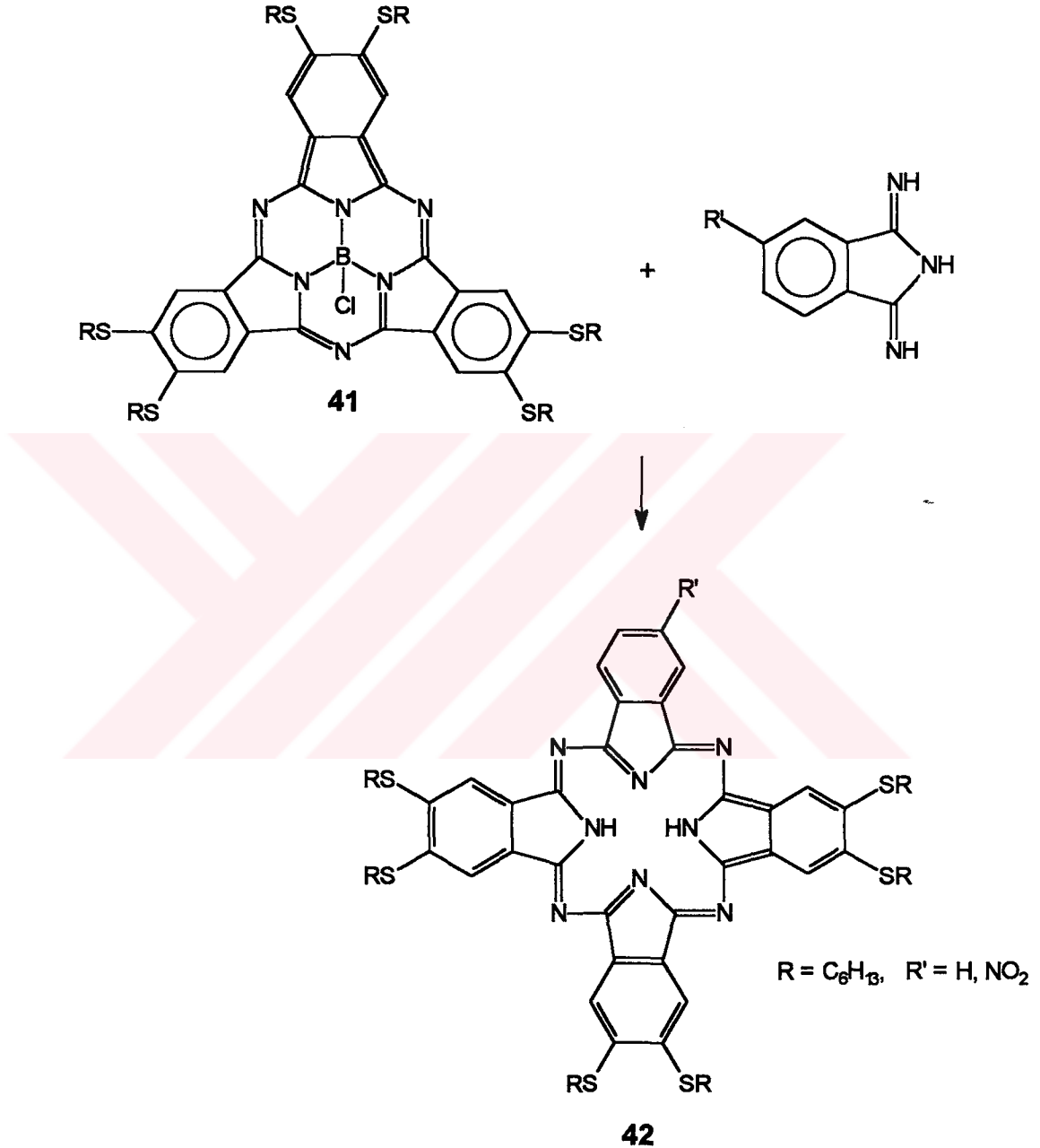
Şekil 2.23 Tetraalkil tiya substitüe ftalosiyanin.



Şekil 2.24 Oktaalkiltiya substitüe ftalosiyanin.

Bir diğer ftalosiyanin çeşidi de asimetrik ftalosiyaninlerdir. Üç ftalonitrilin, α -klornaftalen gibi yüksek kaynayan çözücülerde, bor halojenürlerle makro halka oluşturmasıyla elde edilen *subftalosiyaninin* **41**, farklı substitüe iminoizindolin ile

kondenzasyonu sonucu, asimetrik ftalosiyaninler elde edilir. Heksakis(heksiltiya) substitüe subftalosiyanınin **42**, nitroftalonitrilin ve substitüe olmamış ftalonitrilin iminoizindolini ile α -klornaftalen ve dimetilsufoksit karışımında (1:2), reaksiyonu sonucu asimetrik ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilmiştir [80].



Şema 2.16 Heksakis(heksiltiya) substitüe asimetrik ftalosiyanın.

Bu tür ftalosiyanınler, gösterdikleri non-lineer optik ve fotodinamik terapi (PDT) özellikleri nedeniyle, günümüzde oldukça önem kazanmışlardır ve bu tür maddeler üzerinde çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

2.5 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

İnorganik kimyanın önemli bir dalı olan koordinasyon kimyası hızla gelişen bir alt disiplin halini almıştır. Koordinasyon bileşiklerinden olan ftalosiyanimler ve metal kompleksleri, günümüz teknolojik ürünleri arasında önemli bir yer tutmaktadır. Ftalosiyanimlerin fotovoltaiik pil, optik disk, sıvı kristal, elektro katalizör, kimyasal sensör ve fotodinamik terapide fotosensitizer olarak kullanılması, bu maddelere olan ilgiyi daha da arttırmıştır.

Periferal pozisyonda her hangi bir substitüent ihtiva etmeyen ftalosiyanimler oldukça zor çözünmektedirler. Bu tür ftalosiyanimlerde çözünürlük, ya sulfolama ile ya da metal iyonuna aksiyal olarak bağlanan gruplar vasıtasıyla sağlanmaktadır. Periferal pozisyona substitüent katılması şeklindeki çözünürlüğü artırma çalışmaları ise son yıllarda oldukça hız kazanmıştır.

Bu amaçla yapılan bir çok çalışmada, çeşitli fonksiyonel gruplar ve makro halkalar içeren ftalosiyanimler ve metal komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Taç eter [105-108], monoaza taçeter [109, 110], diazatrioksa taçeter [113], tetraaza- [111, 112] ve tetratiya- makrohalkası [114] ile substitüe ftalosiyanimler ve asimetrik ftalosiyanimler [77, 80] bunlardan birkaçıdır.

Ftalosiyanimlerdeki çözünürlük probleminin aşılması, diğer alanlardaki çalışmalarla birlikte fotodinamik terapi alanındaki çalışmalara da hız kazandırmıştır. Özellikle suda çözünen asimetrik ftalosiyanimler, antikora bağlanarak tümörlü hücreye seçimli olarak yönelip bloke etmesi açısından önem kazanmıştır.

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak, 4-nitro-1,3,3-trikloriminoizoindolin, n-dodesilsulfanil ve dimetilaminoetilsulfanil grupları içeren iminoizoindolinler kullanılarak (2:2) katılma ile çapraz substitüe olmuş yarı simetrik ftalosiyanimlerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Ftalosiyanimler için triklorindolin ile diğer iki indolin ayrı ayrı kullanılarak iki farklı asimetrik

ftalosiyenin sentezlenmiştir 48, 54. Bu reaksiyonlarda trietilamin ve sodyummetoksit baz olarak, hidrokinon da indirgen olarak kullanılmıştır. n-Dodesilsulfanil gruplu 48 ftalosiyanın kinolinde, metal tuzları ile reaksiyonu sonucu Ni(II), Co(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlenmiş ve ayrıca nitro grupları amine indirgenerek, ferrosenil aldehid ile schiff bazı reaksiyonu yapılarak, bis(ferosenilimino) ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilmiştir. 54 nolu ftalosiyanın tersiyer amin grupları kuarternleştirilerek suda çözünürlüğü sağlanmış, buradan da diğer farklı iki grup olan nitro grupları raney nikel katalizörü ve hidrazin hidrat kullanılarak amine indirgenmiştir. Amin gruplu ftalosiyanın tiyofosgen ile reaksiyona tabi tutularak, izotiyosiyanat grubu içeren ftalosiyanın 57 sentezi gerçekleştirilmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen 57'nin, Tübitak, Marmara Araştırma Merkezi, Gen Mühendisliği ve Biyoteknoloji Araştırma Enstitüsünde (GMBAE) fotodinamik terapi (PDT) amaçlı deneysel çalışmaları yapılmış, fakat yetersiz ekipman ve malzeme nedeniyle olumlu bir sonuç alınamamıştır.

Sentezlenen başlangıç maddelerinin ve ftalosiyaninlerin yapıları, elementel analiz, IR, UV/Vis, ¹H-NMR ve kütle spektrometresi yardımı ile tespit edilmiştir AAS.

BÖLÜM 3. KULLANILAN MADDE VE MALZEMELER

3.1 Maddeler

Metanol, tetrahidrofuran, N,N-dimetilformamid, dimetilsulfoksit, kloroform, diklormetan, aseton, kinolin, dietileter, toluen, sodyum metoksit, trietilamin, hidrokinon, dimetilsülfat, hidrazinhidrat, raney-nikel, palladiumlu aktif kömür (Pd/C, % 10), sodyumsülfür nonahidrat, tiyofosgen, kalsiyum karbonat, hidroklorik asit, dimetilaminoetantiyol hidroklörür, nikel(II) klörür, kobalt(II) klörür, çinko(II) asetat ve *p*-toluen-4-sulfonik asit Merck ve Fluka firmalarından satın alınmıştır. 4/5-Nitroftalimid ve 4/5-nitroftalonitril literatüre göre hazırlanmıştır [117].

Kullanılan çözücülerin temizlenmesi ve kurutulması bilinen metodlarla gerçekleştirilmiştir [118].

3.2 Aletler

IR-Spektrofotometre: Spektrumlar film şeklinde ve KBr-tablet şeklinde alınmıştır.

UV/Vıs-spektrometre: Varian DMS 90

NMR-Spektrometre: Bruker AC-200 (200 MHz), çözücüler deneysel kısımda verilmiştir.

Elementel Analiz: C, H, N: Carlo Erba Elemental Analyser 1106.

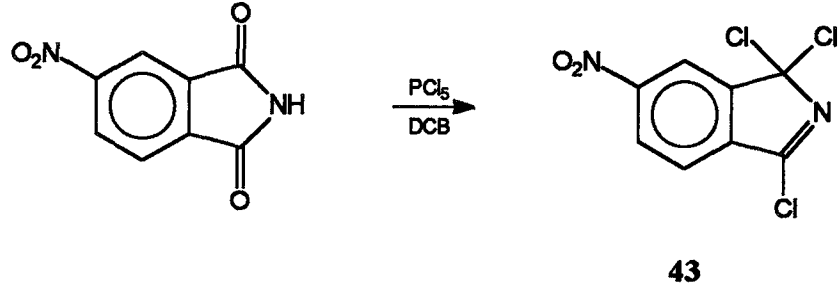
Atomik Absorpsiyon: 180-80 Hitachi

Kütle Spektrometre: VG-ZAB-SPEC- (FAB, EI, DCI)

İletkenlik ölçümü : Mikroskop lamı üzerinde, iç içe geçmiş taraklı yapı şeklinde olan altın elektrotların kaplaması "Varian R&D 3119 Kaplama Sistemi" ile yapılmış ve iletkenlikler Keithley 617 programlanabilir elektrometre ile ölçülmüştür.

BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM

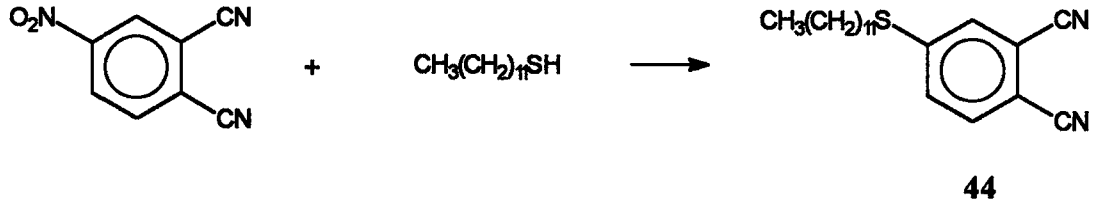
4.1 6/7- Nitro-1,3,3-triklorizoindolin [117], 43



Şema 4.1 6/7-nitro-1,3,3-triklorizoindolin.

9.6g (0.05 mol) 4-Nitroftalimid ve 22.0g (0.16 mol) fosfor penta klorür, argon atmosferinde balona alındıktan sonra, üzerine kuru diklorbenzen (40 ml) ilave edilir. Kuru ortam sağlandıktan sonra karışım 105°C'ye ısıtılır ve aynı ısıda bir hafta karıştırılır. Bu süre sonunda reaksiyon ürünü soğutulur, ortamda oluşan gazlar hafif vakum uygulanarak uzaklaştırılır ve diklorbenzen damıtılır. Geriye kalan ham ürün fraksiyon destilasyonu ile saflaştırılır. Destilasyon esnasında madde geri soğutucu içinde katılaştığından, soğutucu içerisinden sıcak su geçirmek suretiyle eritilerek toplama balonuna alınır. Elde edilen saf ürün açık havada bırakıldığında gaz çıkışıyla kanarya sarısı renkten kırmızıya dönüşerek bozunmaktadır. k.n.: 0,05 mbar'da 125°C, verim: 9,5g(%72), C₈H₃N₂O₂Cl₃.

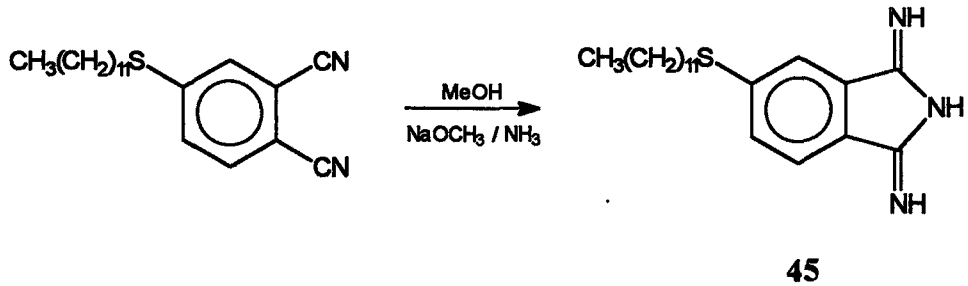
4.2 4-(n-Dodesilsulfanil) ftalonitril [115], 44



Şema 4.2 4-(n-dodesilsulfanil)ftalonitril

Argon atmosferinde 40 ml kuru dimetilsüfoksit bir balona alındıktan sonra, 6.28 g (7.4 ml, 0.031 mol) dodekantiyol ve 5.20 g (0.03 mol) 4-nitroftalonitril ilave edilir. Madde oda ısısında karıştırılırken 7.5g (0.054 mol) potasyum karbonat yaklaşık iki saatte porsiyonlar halinde ilave edilir. Reaksiyon oda sıcaklığında 16 saat karıştırıldıktan sonra üzerine 50 ml su ilave edilerek ayırma hunisine alınır ve diklormetan (3 × 25 ml) ile ekstrakte edilir. Organik fazlar toplanıp, önce % 5'lik sodyumkarbonat ile sonra da suyla çalkalandıktan sonra, sodyum sülfat ile kurutulur, çözücü rotevaporatörde uzaklaştırılarak, ürün izole edilir. E.N. 63°C, verim 6.11g (% 62), C₂₀H₂₈N₂S.

4.3 1,3-dihidro-1,3-diimino-6-(n-dodesilsulfanil)- iminoizoindolin 45



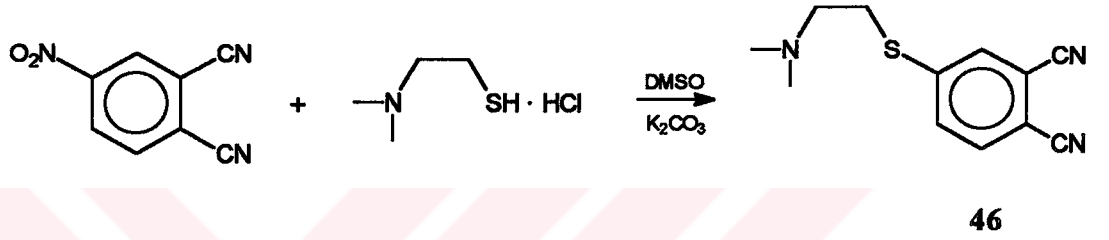
Şema 4.3 1,3-dihidro-1,3-diimino-6-(n-dodesilsulfanil)-iminoizoindolin.

150 ml kuru metanolde çözülen 3 g (9.15 mmol) 4-dodesilsülfanil ftalonitril çözeltisine argon altında 0.098 g (1.83 mmol) sodyum metoksit ilave edildikten sonra ısıtmaya başlanır. Çözelti kaynamaya başladığında, içinden 6 saat süreyle kuru amonyak gazı geçirilir. Bu arada ince tabaka kromatografisi ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı takip edilir. Reaksiyon tamamlandıktan

sonra, amonyak geçirme işlemine son verilir. Rotevaporatörde çözücü 50 ml kalana kadar azaltıldıktan sonra üzerine aseton ilave edilerek ürün temiz olarak çöktürülür. Elde edilen ürün açık yeşil renktedir, verim: 3 g (%95), $C_{20}H_{31}N_3S$ (345.55 g/mol).

Teorik (%)	C	69.52	H	9.04	N	12.16
Analiz (%)	C	68.97	H	8.71	N	11.49

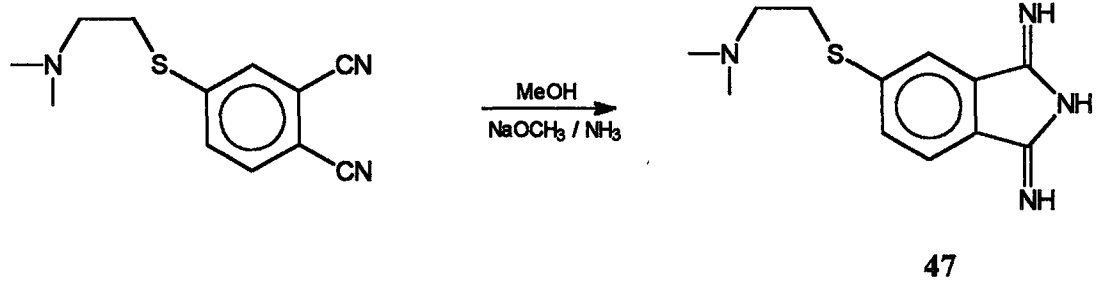
4.4 4-(2-dimetilaminoetilsulfanil) ftalonitril [119], 46



Şema 4.4 4-(2-dimetilaminoetilsulfanil) ftalonitril.

12 g (69 mmol) 4-nitroftalonitril 150 ml kuru dimetilsulfoksitde çözüldükten sonra, argon altında üzerine 10.8 g (76 mmol) 2-dimetilamino-etantiyol hidroklorür ilave edilir. 10 dakika karıştırdıktan sonra 14.3 g (104 mmol) potasyum karbonat, 2 saat içinde porsiyonlar halinde ilave edilir. Reaksiyon karışımı üç gün oda ısısında karıştırıldıktan sonra, çözücü çekilerek azaltılır. Üzerine 100 ml su ilave edilir ve diklormetanla (3×50 ml) ekstrakte edilir. Organik fazlar birleştirildikten sonra, önce iki defa % 5'lik sodyumbikarbonat çözeltisiyle, daha sonra bir defa da saf suyla çalkalandıktan sonra organik faz sodyumsülfat ile kurutulur, çözücü rotevaporatör de uzaklaştırılır. Ham ürün, metanolde kristallendirmek suretiyle saflaştırılır. Verim 11.3g (% 71) olup, E.N. 110-112°C'dir, $C_{12}H_{13}N_3S$.

4.5 1,3-dihidro-1,3-diimino-6-(2-dimetilaminoetilsulfanil) iminoizoindolin 47

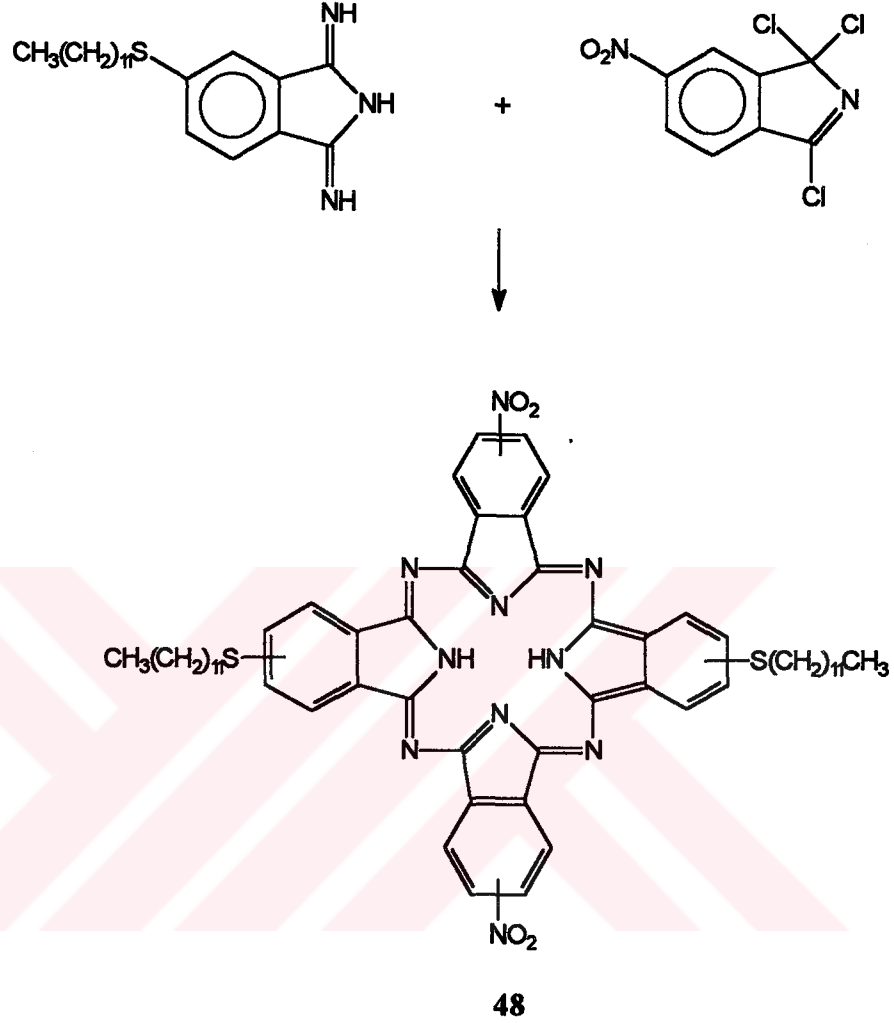


Şema 4.5 1,3-dihidro-1,3-diimino-6-(2-dimetilaminoetilsulfanil)iminoizoindolin.

1 g (4.32 mmol) 4-(2-dimetilaminoetilsulfanil)ftalonitril'in kuru metanoldeki (50 ml) çözeltisine 0.047 g (0.86 mmol) sodyum metoksit ilave edildikten sonra, kaynama başlayana kadar ısıtılır ve ortamdan 4 saat süreyle kuru amonyak gazı geçirilir. Reaksiyon, ince tabaka ile kontrol sonucu durdurulur ve çözücüsü rotevaporatörde uzaklaştırılır. Ham ürünün üzerine aseton ilave edilerek çöktürülür ve etüvde kurutulur. Verim 0.98 g (%89), E.N. 145°C (bozunma), $C_{12}H_{16}N_4S$ (248.32 g/mol):

Teorik (%)	C	58.04	H	6.49	N	22.55
Analiz (%)	C	57.98	H	6.39	N	21.82

4.6 2/3, 16/17-di-(n-dodesilsulfanil)-9/19, 23/24-dinitroftalosiyenin 48



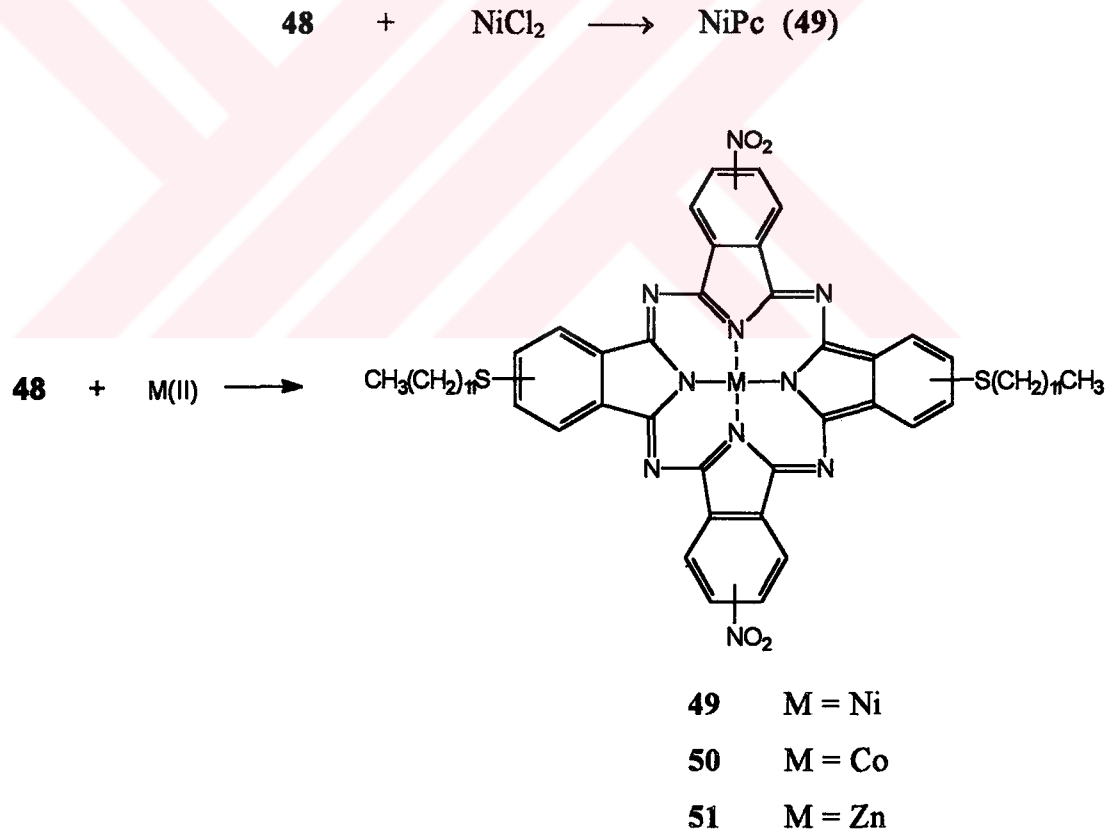
Şema 4.6 Di(n-dodesilsulfanil) dinitroftalosiyenin.

0.117 g (0.34 mmol) iminoizoindolin 45 taze destillenmiş kuru tetrahidrofuranda, argon atmosferinde çözüldükten sonra, 0.103 g (0.14 ml, 1.02 mmol) trietilamin ilave edilir. Karışım tuz-buz banyosunda soğutulur ve üzerine 10 ml kuru THF'de çözülmüş olan 0.09 g (0.34 mmol) triklorizoindolin 43 damlatılır. Yaklaşık bir saat kadar tuz-buz banyosunda karıştırıldıktan sonra, buz banyosu alınır, oda ısısında 16 saat karıştırılır. Oluşan çökteller argon atmosferinde süzüldükten sonra çözelti içine 0.037g (0.34 mmol) hidrokinon ve 0.055 g (1 mmol) sodyummetoksit ilave edilerek kaynatılmaya başlanır. Daha önce açık yeşil olan karışımın rengi bir müddet sonra karakteristik ftalosiyenin

rengi olan yeşil olur. 8 saat kaynatıldıktan sonra reaksiyon durdurularak soğutulur, oluşan çökeltiler süzülür. Karışımın çözücüsü rotaevaporatörde çekildikten sonra, bir kaç defa suyla kaynatılmak suretiyle, suda çözünen kirlilikler uzaklaştırılır. Daha sonra renk geçmeyene kadar metanolde kaynatılarak süzülür. Geriye kalan ham ürün kolon kromatografisi ile (Nötral Al_2O_3 , 20:1 / eter:toluen) saflaştırılır. Elde edilen ürün diklormetan, kloroform, dietileter gibi apolar çözücülerde çok iyi çözünürlük göstermektedir. Verim 0.045g (%26), $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{S}_2$ (1005.24 g/mol):

Teorik (%)	C	66.91	H	6.42	N	13.93
Analiz (%)	C	66.96	H	6.44	N	13.52

4.7 Nikel (II) Ftalosiyanın 49



Şekil 4.7 48 nolu ftalosiyanınin metal kompleksleri.

Bir şlenk tüpü içine argon atmosferinde 0.05 g (0.05mmol) metalsiz ftalosiyanin **48** ve 0.01 g (0.075 mmol) nikel(II) klorür alındıktan sonra 1 ml kinolin ilave edilir ve tüpün ağzı kapatılarak ısıtılmaya başlanır. 180°C'de 6 saat karıştırıldıktan sonra, reaksiyon durdurulur ve soğutulur. Çözelti üzerine 5 ml metanol ilave edilerek ürün çöktürülür, suyla yıkanır, tekrar metanol ile yıkanır ve kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Verim 0.01g (% 18), $C_{65}H_{62}N_{10}O_4S_2Ni$ (1061.94 g/mol) :

Teorik (%)	C	63.34	H	5.88	N	13.18	Ni	5.87
Analiz (%)	C	63.16	H	6.08	N	12.73	Ni	5.88

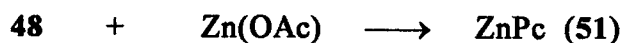
4.8 Kobalt (II) ftalosiyanin **50**



0.1 g (0.1 mmol) metalsiz ftalosiyanin, 0.013 g (0.1 mmol) susuz cobalt(II) klorür ve 1 ml kuru kinolin kullanılarak, nikel ftalosiyanin reaksiyonu şartlarına göre yapılmıştır. Kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Verim 0.02 g (%19), $C_{56}H_{62}N_{10}O_4S_2Co$ (1062.17 g/mol):

Teorik (%)	C	63.32	H	5.88	N	13.18	Co	5.54
Analiz (%)	C	62.91	H	5.72	N	13.07	Co	5.95

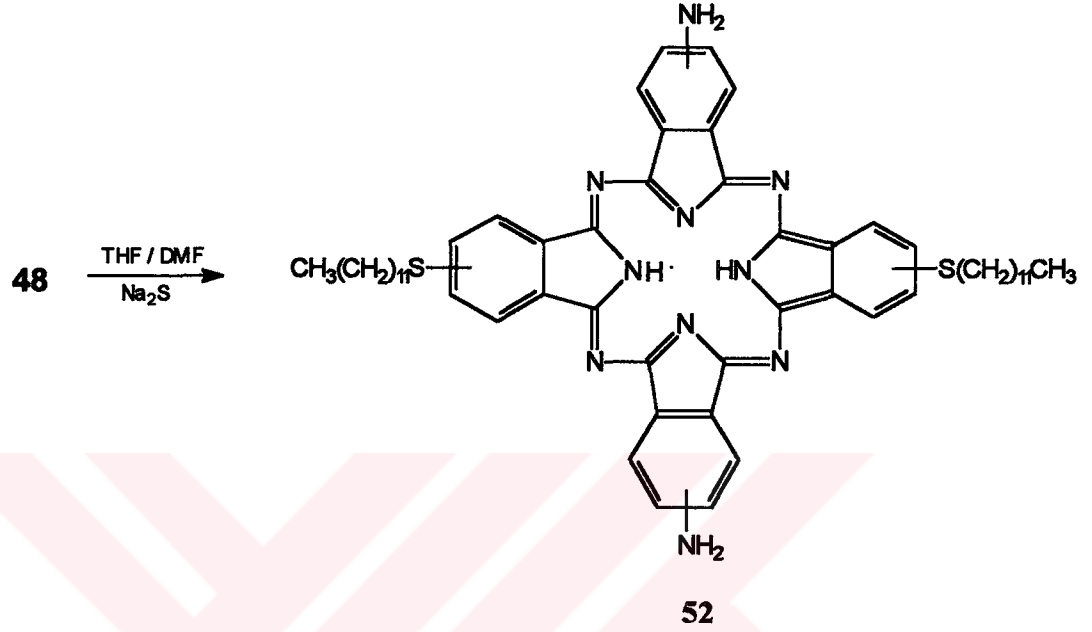
4.9 Çinko (II) ftalosiyanin **51**



0.1 g (0.1 mmol) metalsiz ftalosiyanin, 0.018 g (0.1 mmol) kuru çinko asetat ve 1 ml kuru kinolin kullanılarak, nikel ftalosiyanin reaksiyon şartlarına göre yapılmıştır. Ürün kolon kromatografisi yapılmadan, temiz olarak izole edilmiştir. Verim 0.075 g (% 70), $C_{56}H_{62}N_{10}O_4S_2Zn$ (1068.62 g/mol):

Teorik (%)	C	62.94	H	5.85	N	13.10	Zn	5.59
Analiz (%)	C	63.29	H	6.07	N	13.28	Zn	6.02

4.10 Di(n-dodesilsulfanil)- diaminoftalosiyenin 52

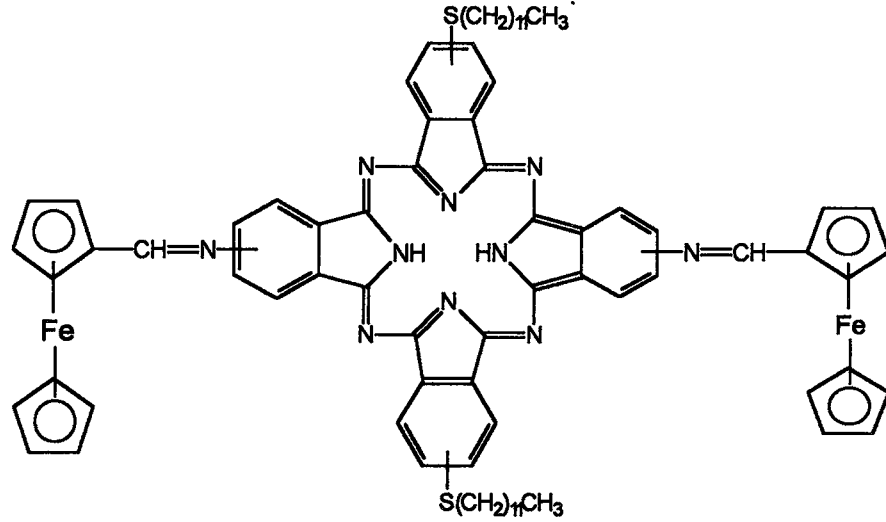


Şema 4.8 Di(n-dodesilsulfanil) diaminoftalosiyenin.

0.5 g (0.5 mmol) dinitro ftalosiyenin 48 THF (45 ml) / DMF (15 ml) karışımında çözüldükten sonra, üzerine 0.288 g (1.2 mmol) sodyum sülfür nonahidrat ilave edilir. 60°C'de 3 saat karıştırıldıktan sonra üzerine su ilave edilerek çöktürölüp süzülür. Önce metanolde daha sonra asetonda karıştırılarak süzülükten sonra kurutulur. Verim 0.35 g (% 74), $\text{C}_{56}\text{H}_{68}\text{N}_{10}\text{S}_2$ (1045.27 g/mol):

Teorik (%)	C	71.16	H	7.25	N	14.81
Analiz (%)	C	70.80	H	7.28	N	14.64

4.11 Bis(n-dodesilsulfanil)-bis(ferrosenilimino)-ftalosiyenin 53



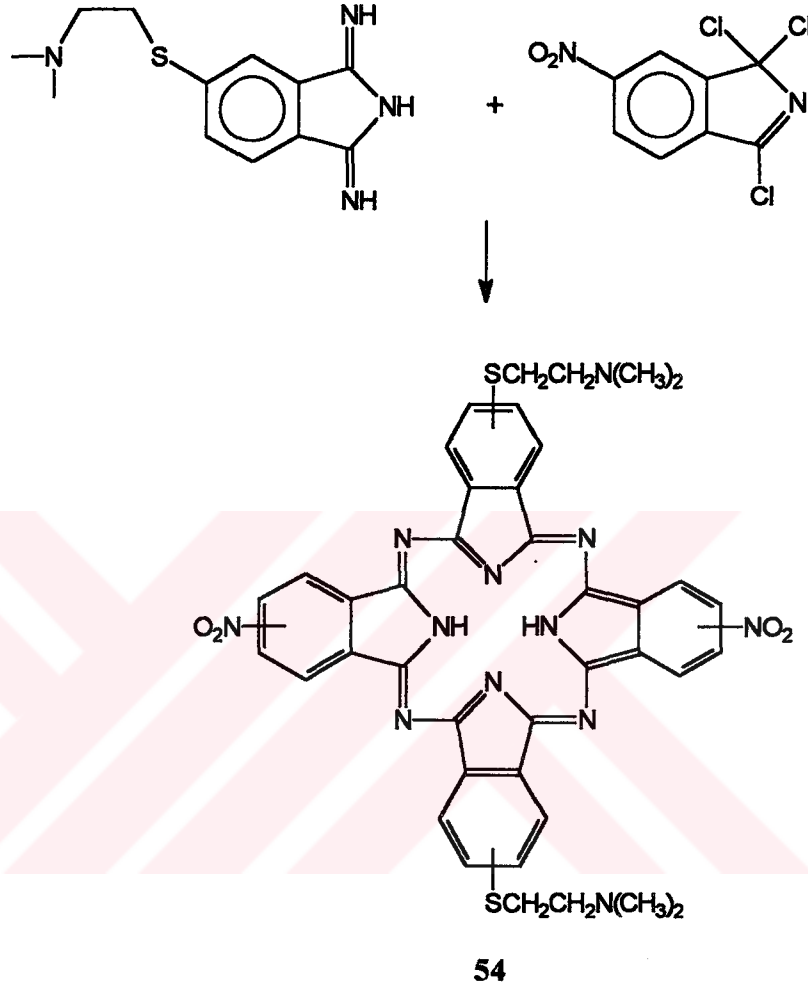
53

Şema 4.9 Di(n-dodesilsulfanil)-bis(ferrosenilimino) ftalosiyenin.

0.1 g (0.1 mmol) diaminoftalosiyenin 52 kuru toluende çözüldükten sonra ferrosen aldehyd 0.08 g (0.37 mmol) ve katalizör olarak *p*-toluen sulfonik asit ilave edilir. 3 saat kaynatıldıktan sonra reaksiyon durdurulur, soğutulur. Oluşan çökeltiler süzildükten sonra, çözücü rotevaporatörde uzaklaştırılır, metanol ve asetonla karıştırılıp süzildükten sonra kurutulur. Verim: 0.08 g (% 60), $C_{78}H_{84}N_{10}S_2Fe_2$ (1337.34 g/mol):

Teorik (%)	C	70.05	H	6.32	N	10.47	Fe	8.35
Analiz (%)	C	69.90	H	6.39	N	9.85	Fe	8.28

4.12 2/3, 16/17-di-(4-dimetilaminoetilsulfanil)-9/10, 23/24-dinitro ftalosiyenin 54

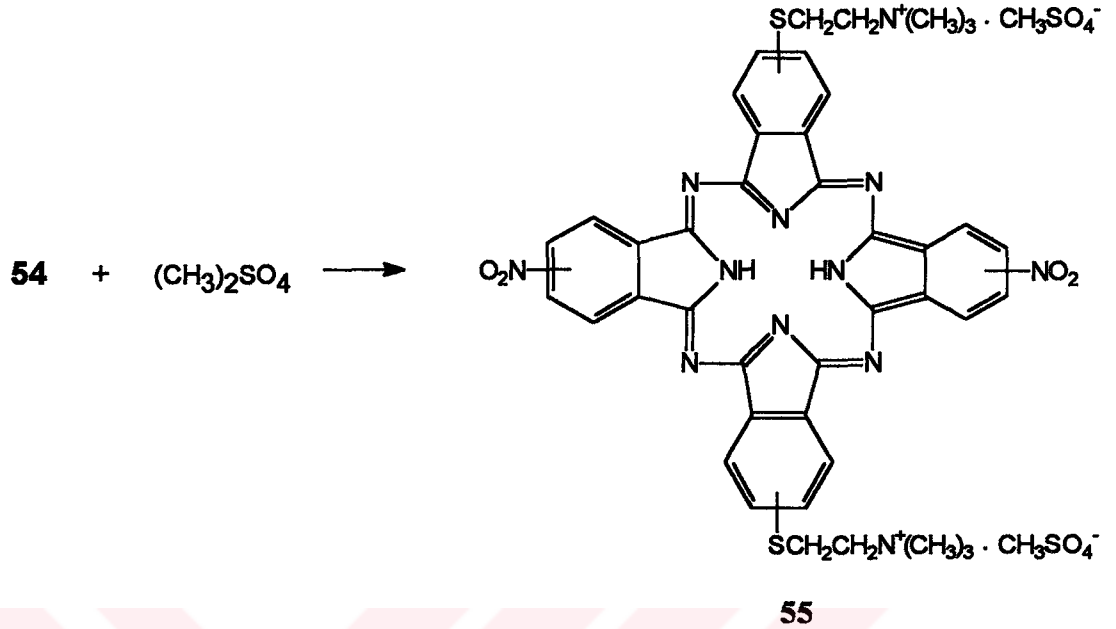


Şema 4.10 Bis(dimetilaminoetilsulfanil) dinitroftalosiyenin.

0.16 g (0.68 mmol) iminoizoindolin 47, 0.206 g (0.3 ml, 2.04 mmol) trietilamin, 0.18 g (0.68 mmol) triklorizoindolin 43, 0.075 g (0.68 mmol) hidrokinon ve 0.11 g (2.04 mmol) sodyummetoksit kullanılarak, dialkilsulfanil ftalosiyenin 48 reaksiyon metoduna göre yapılır. Verim: 0.085 g (% 30), $C_{40}H_{34}N_{12}S_2O_4$ (810.83 g/mol):

Teorik (%)	C	59.25	H	4.23	N	20.72
Analiz (%)	C	58.90	H	4.26	N	20.66

4.13 4,4''-Bis(4-trimetilaminoetilsulfanil) 4',4'''-dinitroftalosiyenin di(metilsülfat) 55



Şema 4.11 Bis(trimetilaminoetilsulfanil) dinitroftalosiyenin di(metilsülfat)

0.1 g (0.123 mmol) dimetilaminoetilsulfanil ftalosiyenin **54** 20 ml kloroformda çözüldükten sonra üzerine 0.06 ml (0.62 mmol) dimetilsülfat ilave edilir. 2 saat kaynatıldıktan sonra çöken madde santrifüjle ayrılır, kloroformla ve dietileter ile karıştırılarak süzülür ve kurutulur. Elde edilen ürün suda çok iyi çözünmekte, alkolde ise sıcakta çözünmektedir. Verim: 0.1 g (% 76), C₄₄H₄₆N₁₂S₄O₁₂ (1062.24 g/mol):

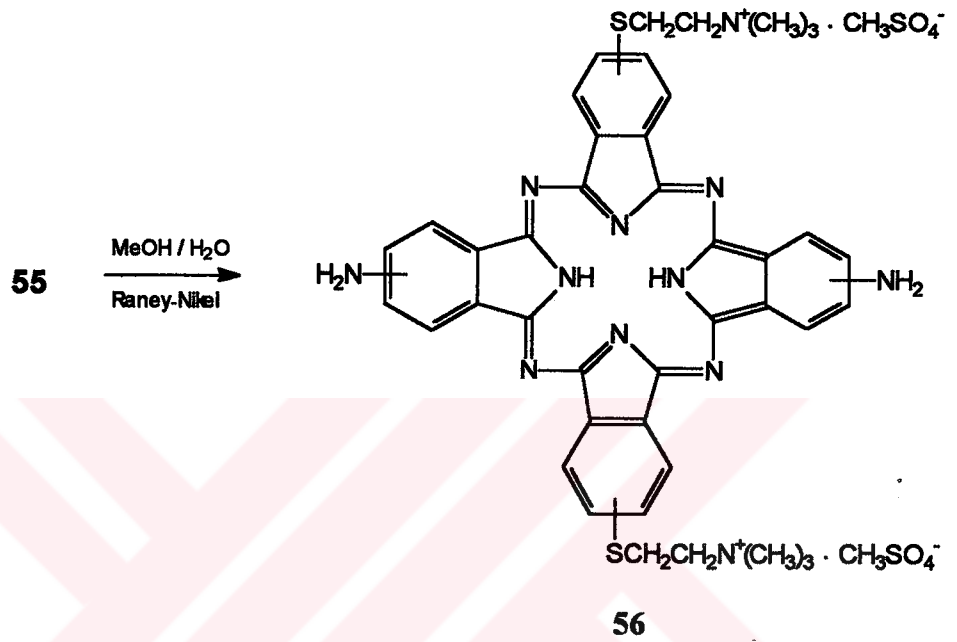
Teorik (%)	C	49.75	H	4.36	N	15.82
Analiz (%)	C	48.90	H	4.27	N	14.85

4.14 4, 4''-Bis(4-trimetilaminoetilsulfanil)-4', 4'''-diaminoftalosiyenin di(metilsülfat) 56

Metanol/su karışımında (6/2) çözülen 0.1 g (0.094 mmol) kuaterner amin substitüe ftalosiyanine 0.012 g (0.3 ml, 0.38 mmol) % 80'lik hidrazinhidrat ve 0.1g raney nikel ilave edilir. 3 saat kaynatıldıktan sonra raney nikel süzülür, çözücü karışımı rotevaporatörde uzaklaştırılır. Ürün içinde kalan çok az miktar

suyu uzaklaştırmak için sırasıyla tetrahidrofuran ve kloroformla karıştırılarak süzülür ve kurutulur. Verim: 0.05 g (% 53), $C_{44}H_{50}N_{12}S_4O_8$ (1003.12 g/mol):

Teorik (%)	C	52.68	H	4.98	N	16.75
Analiz (%)	C	52.95	H	4.71	N	16.37

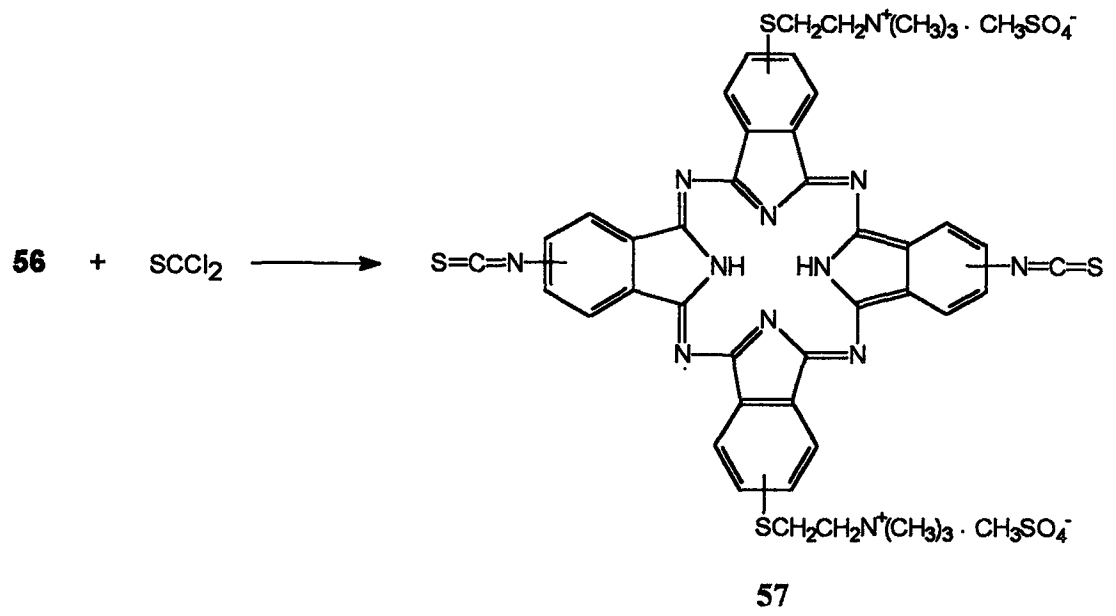


Şema 4.12 Bis(trimetilaminoetilsulfanil) diaminofталosiyanın di(metilsulfat)

4.15 4, 4''-Bis(4-trimetilaminoetilsulfanil)-4', 4'''-diizotiyosiyanato ftalosiyanın di(metilsulfat) 57

0.25 g (0.25 mmol) diaminofталosiyanın 55 15 ml suda çözüldükten sonra üzerine 1 ml HCl ve 0.25 ml tiyofosgen ilave edilir. Karışım, 5 saat oda ısısında karıştırılır, oluşan çökelti santrifüjlenir. Çökelti metanol içine alınır, metanolde çözünmeyen kısım tekrar santrifüjle çöktürülerek uzaklaştırılır, çözücü uçurulduktan sonra kurutulur. Verim: 0.170 g (% 63), $C_{46}H_{46}N_{12}S_6O_8$ (1087.23 g/mol):

Teorik (%)	C	50.82	H	4.26	N	15.45
Analiz (%)	C	50.33	H	4.66	N	15.69



Şema 4.13 Bis(trimetilaminoetilsulfanil) diizotiyosiyanatoftalosiyanın di(metilsülfat).

BÖLÜM 5. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Bu çalışmada 6/7-nitro-1,3,3-triklorizoindolin ve iki farklı iminoizoindolin kullanılarak iki tip yarı simetrik ftalosiyanın sentezine geçilmiştir. Her iki tip ftalosiyanın molekülünün içerdiği $-\text{NO}_2$ grupları uygun indirgen maddeler kullanılarak amin'e (NH_2) indirgenmiş ve buradan ftalosiyanın çekirdeğine farklı grupların takılması mümkün olmuştur. 48 nolu maddenin çeşitli metallerle (Co, Ni, Zn) kompleksleri sentezlendi ve nitro grupları amine indirgenerek ferrosenilaldehid ile reaksiyonu sonucu ferrosen substitüenti içeren ftalosiyanın elde edildi. 54 nolu maddenin ise, tersiyer amin grupları üzerinden suda çözünürlüğü sağlanarak, fotodinamik terapi (PDT)'de kullanılabilir hale getirildi.

Sentezi gerçekleştirilen maddelerin yapıları IR, elementel analiz, NMR, UV/Vis ve kütle spektrometresi ile aydınlatılmış, ayrıca iletkenlik ölçümleri de yapılmıştır.

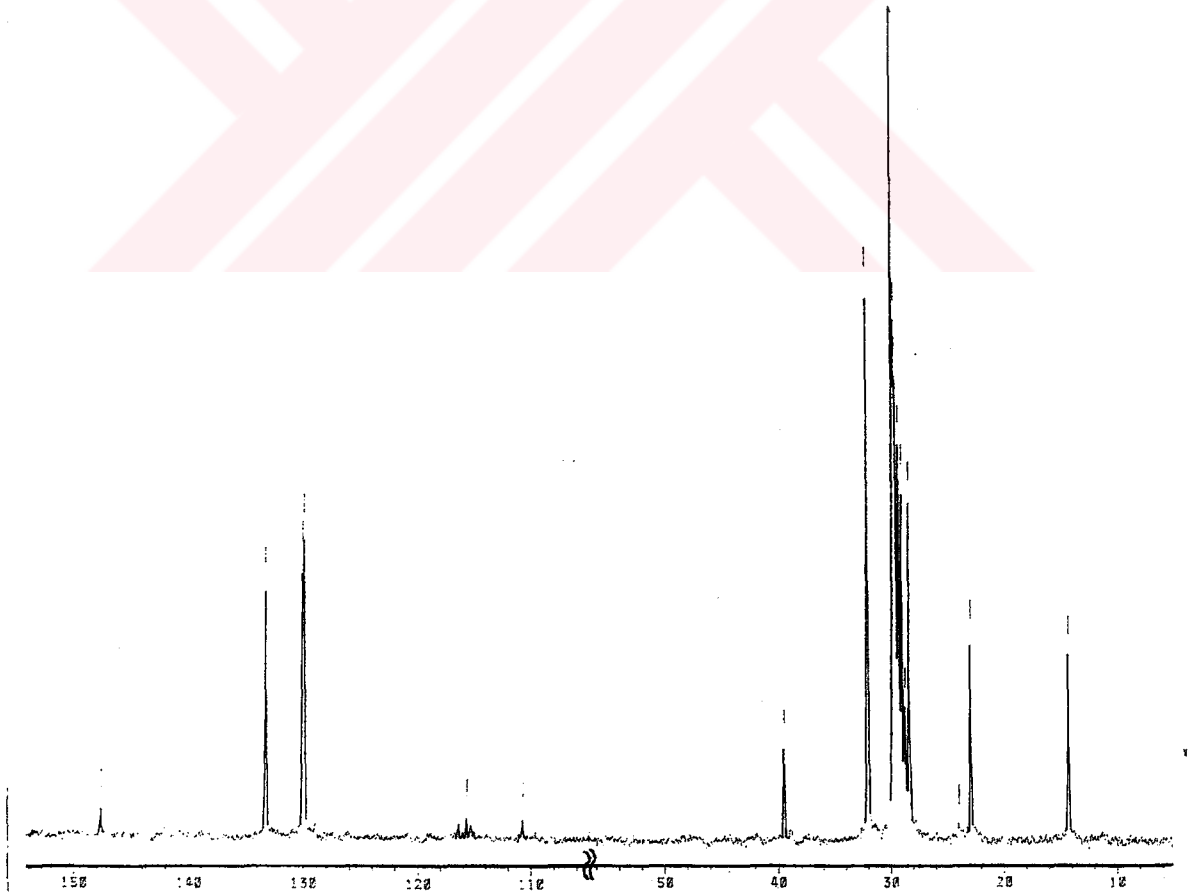
Başlangıç maddesi 6/7-nitro-1,3,3-triklorizoindolin literatüre [117] göre sentezlenmiş, verim literatür değerinin yaklaşık iki katına yakın (%65-70) arttırılmıştır.

5.1 Ftalonitriller

Dodesiltiyol ve dimetilaminoetantiyol substitüe ftalonitriller literatüre göre sentezlenmiştir [115, 119]. Reaksiyonda çözücü olarak CaH_2 üzerinde kurutulmuş dimetilsulfoksit ve baz olarak da, öğütülerek kurutulmuş potasyum karbonat kullanılmıştır.

5.1.1 4(n-dodesilsulfanil) ftalonitril 44

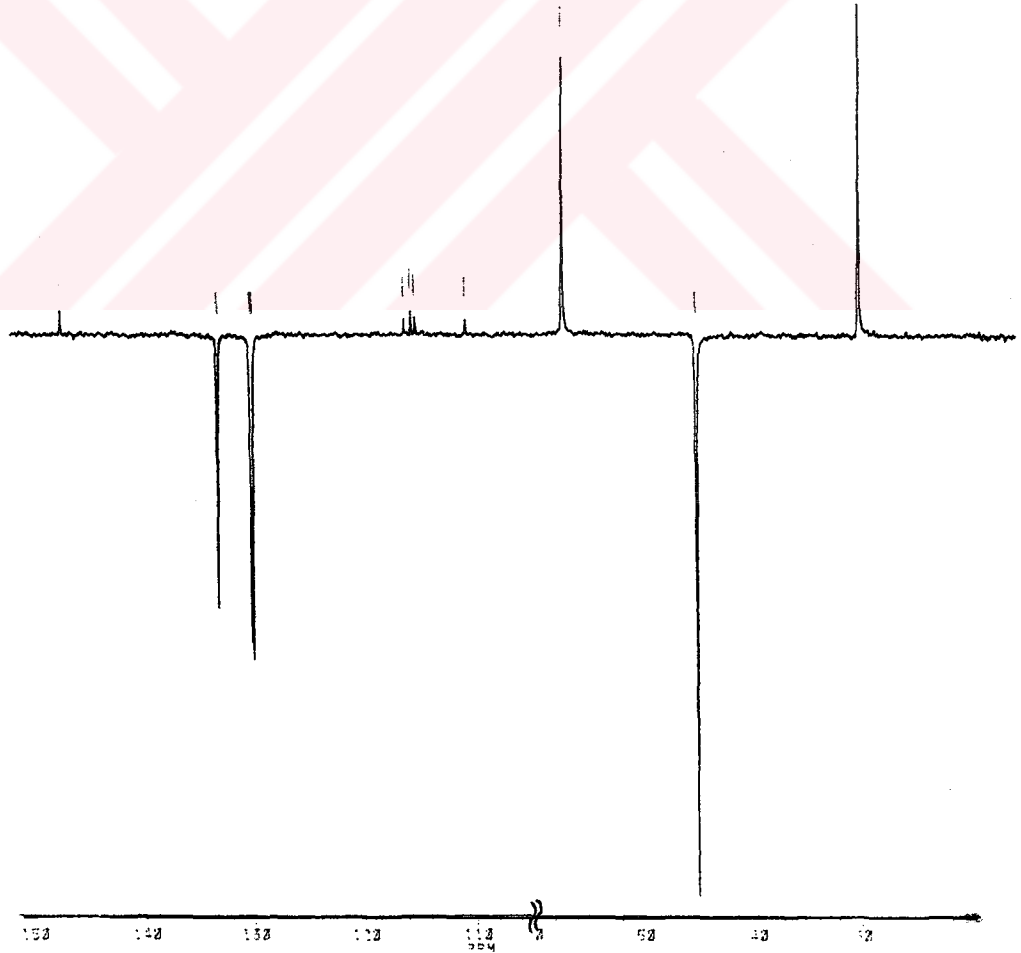
IR spektrumunda $2980-2870\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH pikleri, 2240 cm^{-1} 'de CN piki, $1590-1475\text{ cm}^{-1}$ arasında aromatik C=C pikleri gözlenmiştir. Bu bileşiğin CDCl_3 'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda: CH_3 grubuna ait 3 proton 0.87 ppm 'de triplet, kükürt atomuna komşu olmayan CH_2 gruplarına ait 18 proton 1.25 ppm 'de singlet, kükürt atomuna ikinci dereceden komşu olan CH_2 grubuna ait 2 proton 1.71 ppm 'de, kükürde direk komşu olan CH_2 grubuna ait 2 proton da triplet olarak 3.00 ppm 'de gözlenmiştir. Aromatik gruba ait 3 protonun pikleri de $7.65-7.45\text{ ppm}$ aralığında multipler olarak çıkmıştır. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise metil grubunun karbonu 14.1 ppm 'de, metilen gruplarının karbon pikleri $22.7-28.5\text{ ppm}$ aralığında, kükürde komşu olan metilen grubunun karbonu ise daha düşük alana kayarak 39.3 ppm 'de çıkmıştır. Aromatik karbonlar $115.1-147.5\text{ ppm}$ aralığında çıkarken, CN grubunun karbonu 110.6 ppm 'de gözlenmiştir.



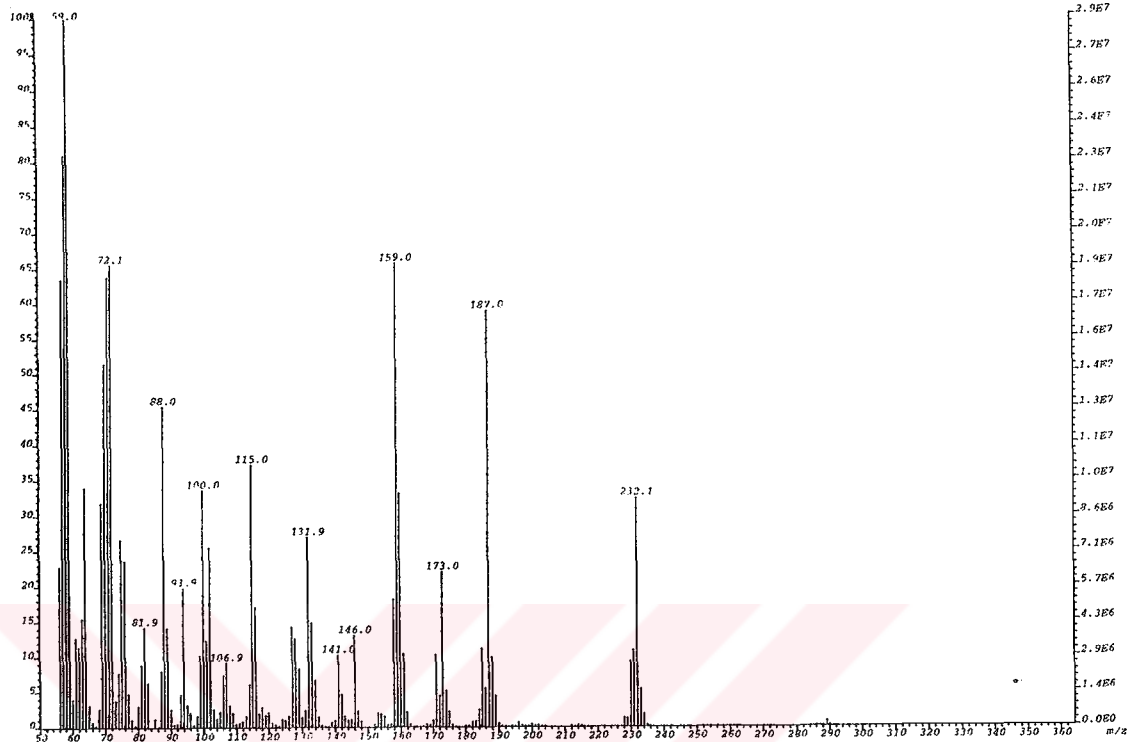
Şekil 5.1 n-Dodesilsulfanil ftalonitrile 44 ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

5.1.2 4-(2-dimetilaminoetilsulfanil) ftalonitril 46

IR spektrumunda 2880-2800 cm^{-1} 'de metil ve metilen pikleri, 2240 cm^{-1} 'de CN piki, 1600 ve 1480 cm^{-1} 'de aromatik C=C pikleri gözlenmiştir. ^1H -NMR spektrumunda CH_3 grubuna ait 6 proton 2.3 ppm'de singlet olarak, azot atomuna komşu olan CH_2 grubuna ait 2 proton 2.78-2.61 ppm aralığında triplet olarak, kükürt atomuna komşu olan CH_2 grubuna ait 2 proton 3.17-3.02 ppm'de triplet olarak ve aromatik proton'a ait 3 protonda 7.72-7.27 ppm aralığında dubletler şeklinde çıkmıştır. ^{13}C -NMR spektrumunda, azota bağlı metilen 30.27 ppm'de, metil karbonu 45.17 ppm'de, kükürde bağlı CH_2 karbonu 57.15 ppm'de aromatik karbonlar 110.65-133.11 ppm aralığında ve nitril grubu ise 147.27 ppm'de gözlenmiştir. Kütle spektrumunda ise mol piki M+1 şeklinde 232'de % 31 şiddette, [M-(CH_3)₂N] kopması 187'de, % 57 şiddette çıkmıştır.



Şekil 5.2 4-(2-dimetilaminoetilsulfanil) ftalonitrile 46 ait ^{13}C -NMR spektrumu.



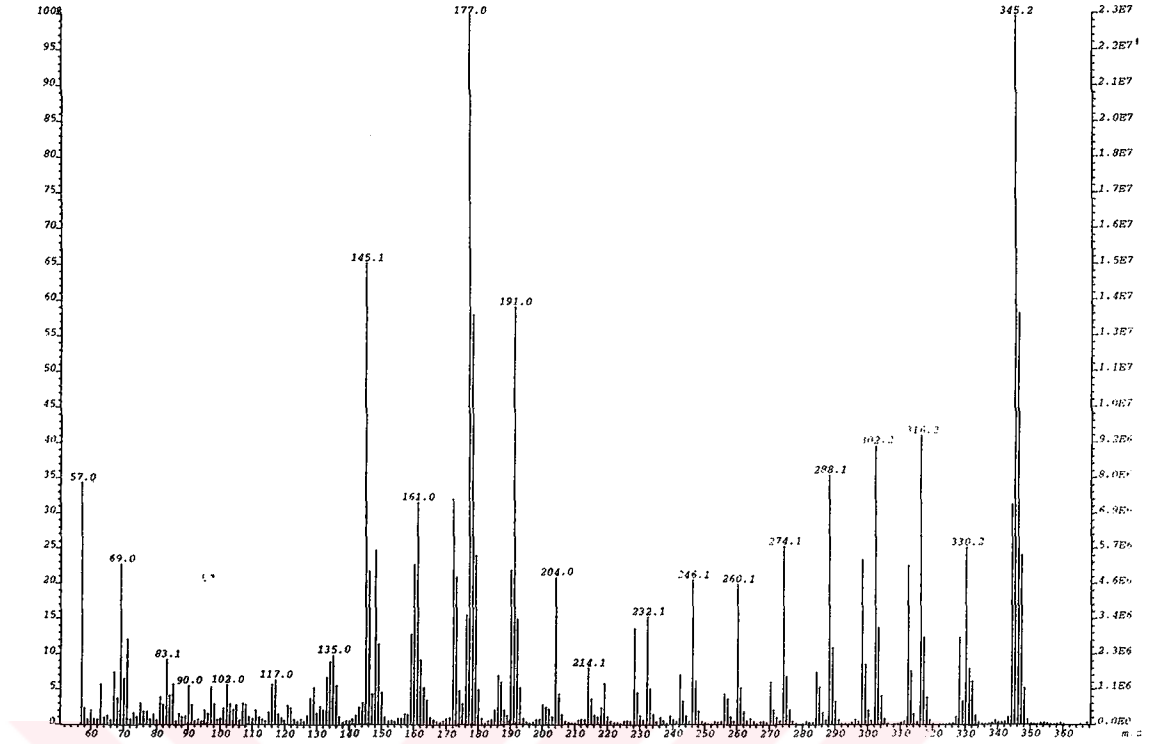
Şekil 5.3 4-(2-dimetilaminoetilsulfanil) ftalonitrilin 46 kütle spektrumu (EI).

5.2 İminoizindolinler

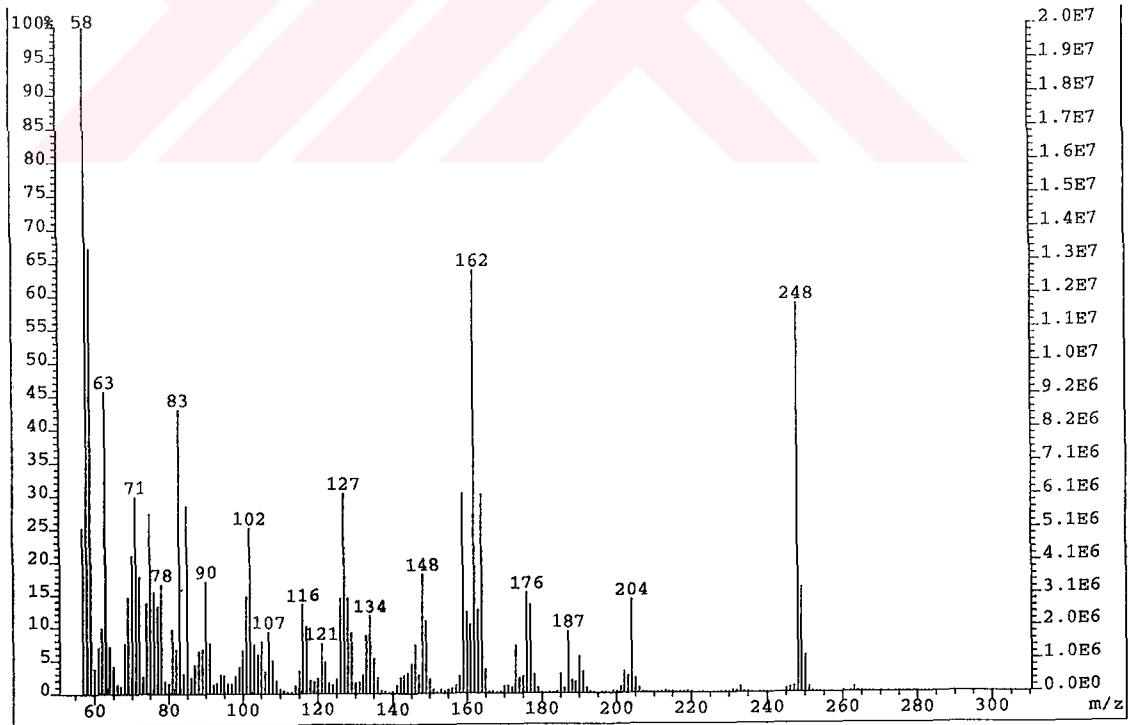
İndolinlerin sentezinde çözücü olarak kalsiyum oksit üzerinden kurutulmuş metanol, baz olarak da sodyum metoksit kullanılmıştır. Çözelti içinden geçirilen amonyak gazının kuru olmasına özen gösterilmiştir.

5.2.1 1,3-dihidro-1,3-diimino(n-dodesilsulfanil)-iminoizindolin 45

Bu maddenin IR spektrumunda da yine $3400-3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında N-H gerilme ve 1640 cm^{-1} 'de N-H bükülme pikleri, $2830-2790\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H titreşim pikleri gözlenmiştir. Başlangıç maddesinin nitril grubuna ait CN gerilmesi tamamen yok olmuştur. Kütle spektrumunda 346 'da % 28 şiddette mol piki çıkmıştır.



Şekil 5.4 1,3-dihidro-1,3-diimino-6(n-dodesilsulfanil)-iminoizoindolinin 45 kütle spektrumu (EI).



Şekil 5.5 1,3-dihidro-1,3-diimino-6-(2-dimetilaminoetilsulfanil)-iminoizoindolinin 47 kütle spektrumu (EI).

5.2.2 1,3-dihidro-1,3diimino-6-(2-dimetilaminoetilsulfanil)iminoizindolin 45

Bu maddenin IR spektrumunda 3400, 3275 ve 3190 cm^{-1} 'de imin grubunun karakteristik N-H gerilme pikleri ve 1640'da N-H bükülme piki, 2830-2790 cm^{-1} aralığında alifatik C-H titreşimleri gözlenmiştir. 2240 cm^{-1} 'de görülen ftalonitrilin CN gerilmesi kaybolmuştur. Kütle spektrumunda 248'de mol piki % 57 şiddette, 204'de ise % 14 şiddette $\text{M} - [\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ piki gözlenmiştir.

5.3 48 ve 54 nolu Ftalosiyaninler

48 ve 54 nolu ftalosiyaninlerin sentezi, triklorizindolin ve substitüe iminoizindolinlerin THF'da siklotetramerizasyonu sonucu oluşmuşlardır. Halka oluşmasında baz olarak trietilamin ve sodyum metoksit, indirgen olarak da hidrokinon kullanılmıştır. Reaksiyon esnasında açığa çıkan HCl, trietilamin ile tutulmuştur.

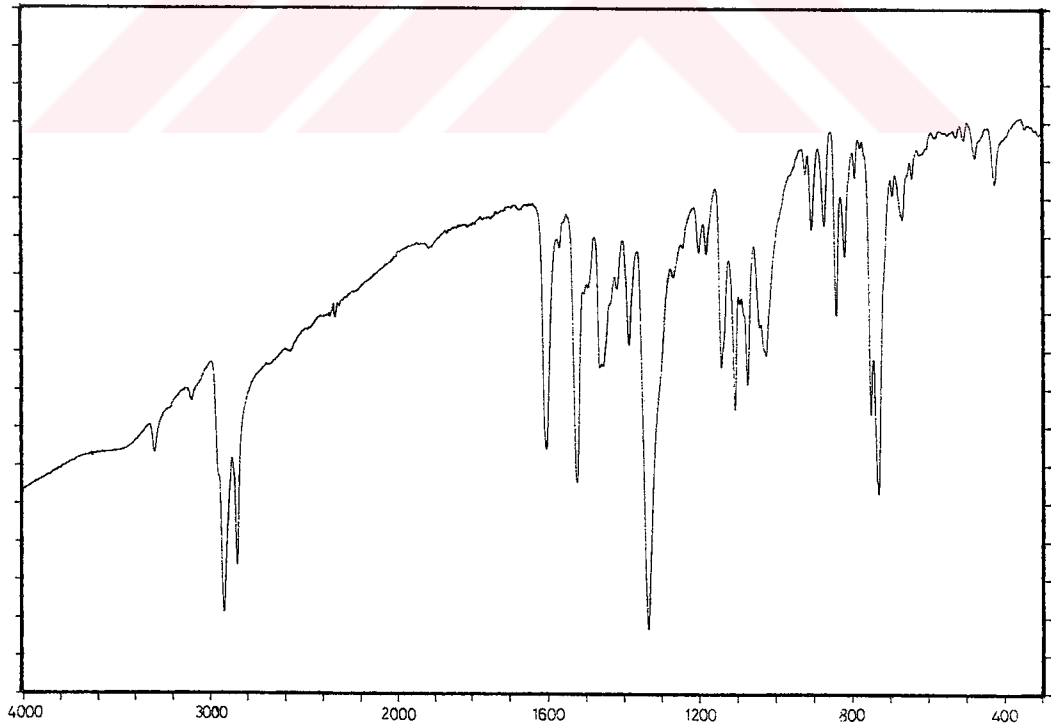
Genelde ftalosiyanin sentezi, yüksek ısılarda ($150-300^\circ\text{C}$) gerçekleştirilirken [87], 48 ve 54'ün sentezleri düşük ısıda (THF'ın kaynama noktası, 66°C) gerçekleştirilmiştir. 48, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , dietil eter, THF, toluen v.s. gibi çözücülerde çok iyi çözünmekte, MeOH, EtOH, DMF ve DMSO gibi polar çözücülerde çözünmemektedir. 54 ise CH_2Cl_2 , CHCl_3 , THF gibi çözücülerde çözündüğü gibi DMF ve DMSO'da da çözünmektedir. Her iki ftalosiyaninin de alkolde çözünmemesi ilk saflaştırma işlemlerini oldukça kolaylaştırmıştır. Saflaştırma, CH_2Cl_2 veya CHCl_3 da çözülerek alkolle çöktürme şeklinde olmuştur. 48'in sentezi anında az miktarda simetrik ftalosiyanin olduğu tesbit edilmiş ve bu safsızlık kolon kromatografisi ile uzaklaştırılmıştır.

Sentez anında inert atmosferde ve kuru madde ve çözücülerle çalışılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan cam malzemeler önceden bek alevinde kızdırılmak suretiyle kurutulmuş ve içinden argon geçirilerek soğutulmuştur. Kullanılan

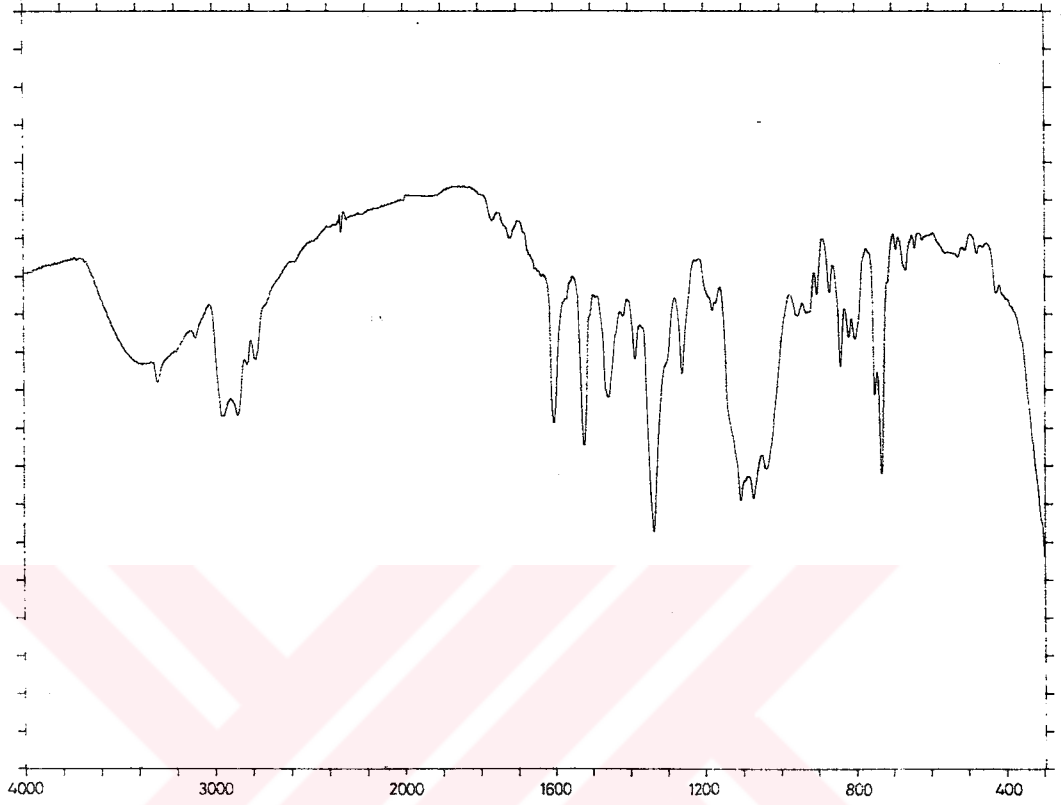
çözücü (THF) önce CaH_2 daha sonra Na üzerinden kurutulup taze damıtılarak kullanılmıştır.

5.3.1 IR Yorumu

48 ve 54 maddelerinin IR spektrumları incelendiğinde benzer absorpsiyon gösterdikleri gözlenir. Her ikisinde de, metallsiz ftalosiyanınların karakteristik bandı olan, molekül içi N-H titreşim bandı 3300 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1580 ve 1490 cm^{-1} 'de çıkan bükülme titreşimleri çok zayıf olduklarından gözlenememiştir. Alifatik C-H titreşimleri başlangıç maddelerinin değerleri ile benzerlik göstermektedir. 48'in C-H titreşimleri 54'e nazaran daha şiddetli ve daha dar aralıkta çıkmıştır. Ftalosiyaninlerdeki konjuge C-N titreşimleri ise 1600 cm^{-1} 'de belirgin bir şekilde görülmektedir. Periferel pozisyondaki NO_2 gruplarının titreşimleri ise 1520 cm^{-1} 'de NO_2 asimetrik gerilme, 1340 cm^{-1} 'de NO_2 simetrik gerilme şeklinde gözlenmiştir. $\sim 870\text{ cm}^{-1}$ 'de görünen C-N gerilmesi ise aromatiklerde zor görüldüğünden gözlenememiştir [120] (Şekil 5.6).



Şekil 5.6 48 nolu ftalosiyanınların IR spektrumları.



Şekil 5.7 54 nolu ftalosiyanınin IR spektrumu.

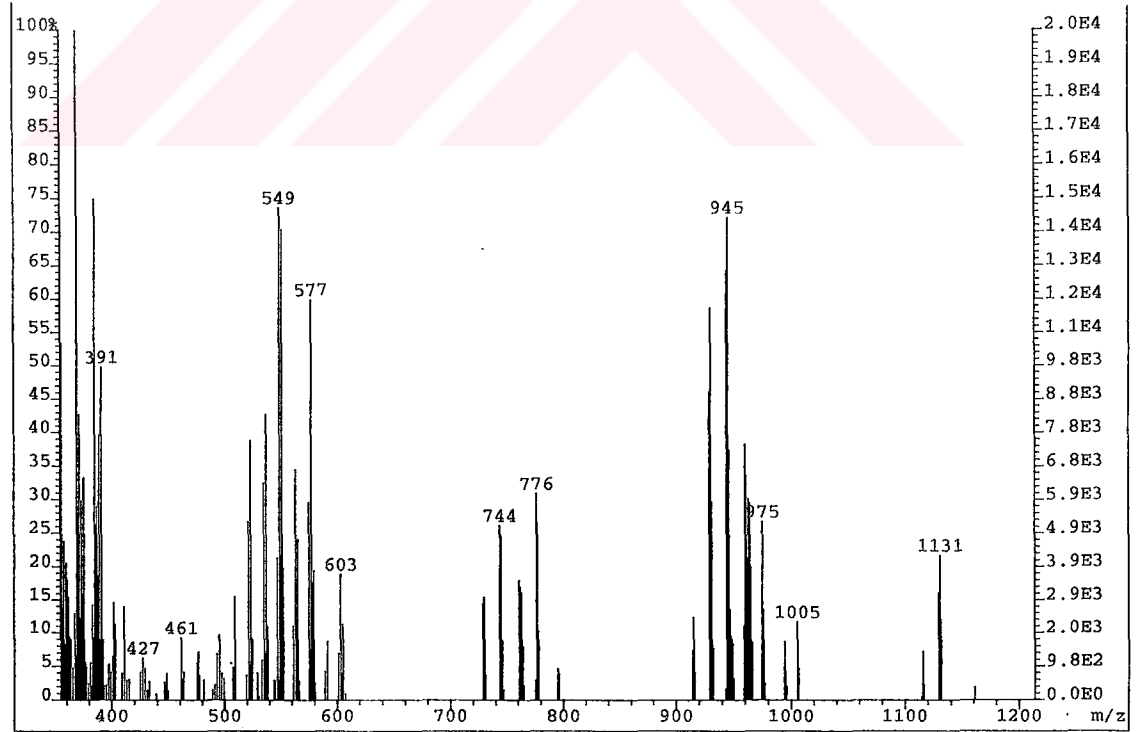
5.3.2 NMR Yorumu

48 ve 54'ün ^1H -NMR spektrumları CDCl_3 'de oda sıcaklığında alınmıştır (Ek 1,2). Her iki ftalosiyanınin internal N-H piki oldukça yüksek alana kayarak -10.8 ppm'de gözlenmiştir. Diğer metil ve metilen protonları ise 0.8-3.0 ppm aralığında çıkmıştır. Aromatik protonlar ise 5.3-7.2 ppm arasında gözlenmiştir (Tablo 5.1). Elde edilen ürünlerin, birer izomer karışımı olmaları ve agregasyon oluşması nedeniyle yarılmalara görülebilmiş, alifatik ve aromatik protonlar geniş çıkmışlardır. Yarılmalara belki gözlenebilir düşüncesiyle 48 nolu ftalosiyanınin dötöro benzende ^1H -NMR spektrumu alınmış, fakat herhangi bir değişiklik gözlenememiştir.

Tablo 5.1 48 ve 54 nolu ftalosiyanınların ^1H -NMR değerleri.

Madde no	48	54
	0.92 (t, 6H, CH_3)	1.74 (s, 12H, CH_3)
	1.32 (m, 40H, CH_2)	2.20 (t, 4H, NCH_2)
	1.53 (t, 4H, SCH_2CH_2)	2.42 (t, 4H, SCH_2)
	2.61 (b, 4H, SCH_2)	
	6.34 (b, 12H, ar.H)	5.60-7.20 (b, 12H, ar.H)
	-10.27 (b, 2H, NH)	-10.80 (b, 2H, NH)

^{13}C -NMR spektrumlarında ise sadece alifatik karbonların pikleri yüksek alanlara kaymış olarak gözlemlendi. Aromatik karbonlar ve heterosiklik yapıyı oluşturan karbon atomlarının pikleri gözlenemedi.



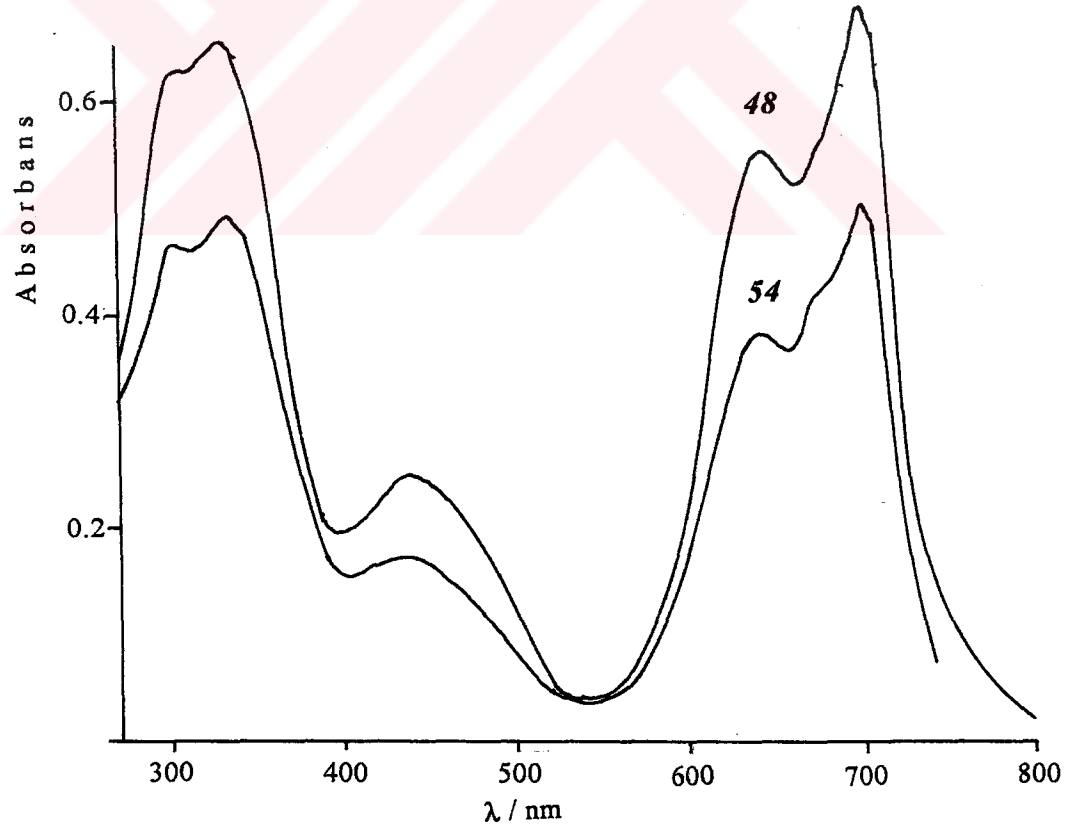
Şekil 5.8 Di(n-decylsulfanyl) dinitro ftalosiyanınin 48 kütle spektrumu(FAB).

5.3.3 Kütle Spektrometresi Yorumu

48 nolu maddenin kütle spektrometresinde mol piki 1005 olarak % 12 şiddette çıkmıştır (Şekil 5.8), fakat 54'nin kütle spektrometresinde mol piki gözlenememiştir.

5.3.4 UV/Vis Yorumu

Ftalosiyanimler π -elektronca zengin olmaları nedeniyle iki tip absorpsiyon pikleri gözlenir. Bunlar: $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 500-720 nm dalga boyu aralığında Q bandları ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişi, 320-420 nm aralığında B (Soret) bandlarıdır. 48'nin elektronik spektrumunda 705 ($\lg \epsilon = 4.818$) ve 643 ($\lg \epsilon = 4.719$) nm'de metallsiz ftalosiyanimlerin tipik çift bandı gözlenmiştir. 54'de ise Q bandlarının birisi 700 ($\lg \epsilon = 4.676$) nm'de çıkarken diğeri 673 ($\lg \epsilon = 4.594$) nm'de omuz şeklinde çıkmıştır (Şekil: 5.9).

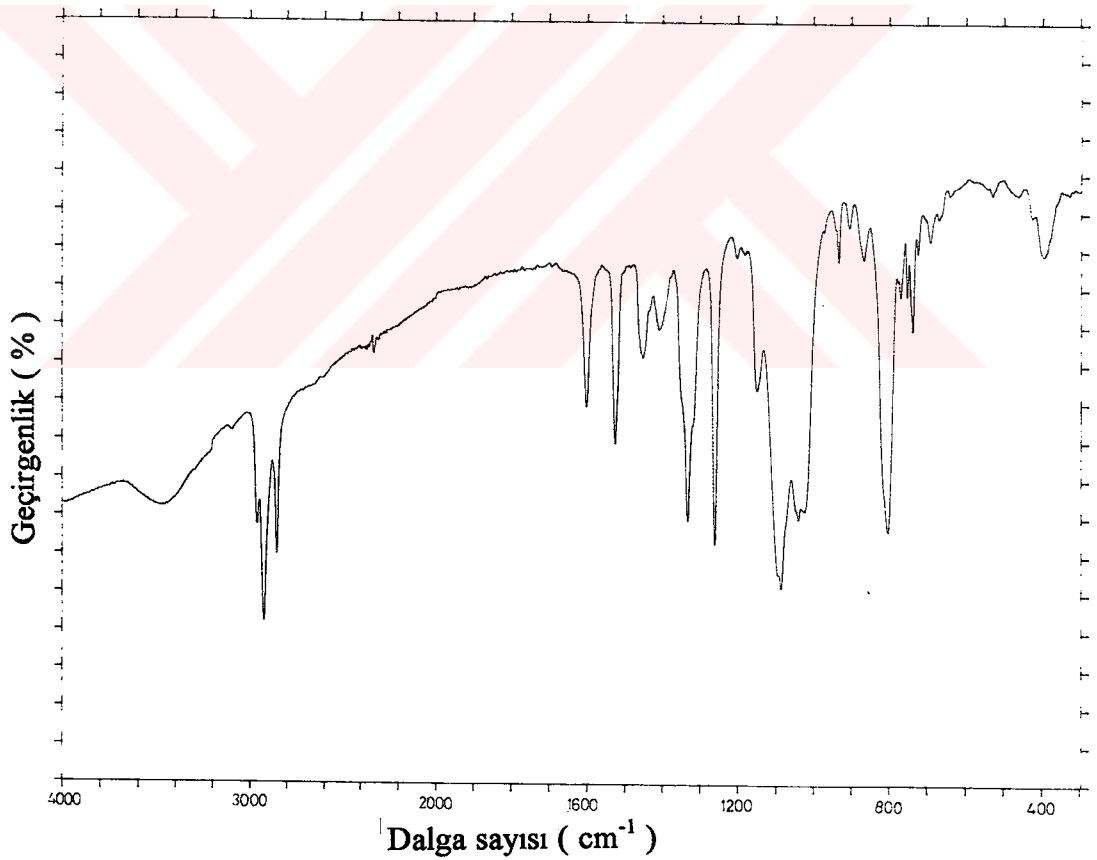


Şekil 5.9 Dialkilsulfanil dinitro substitüe ftalosiyanimlerin 48, 54 UV/Vis spektumları

5.4 Metallo Ftalosiyeninler (49, 50, 51)

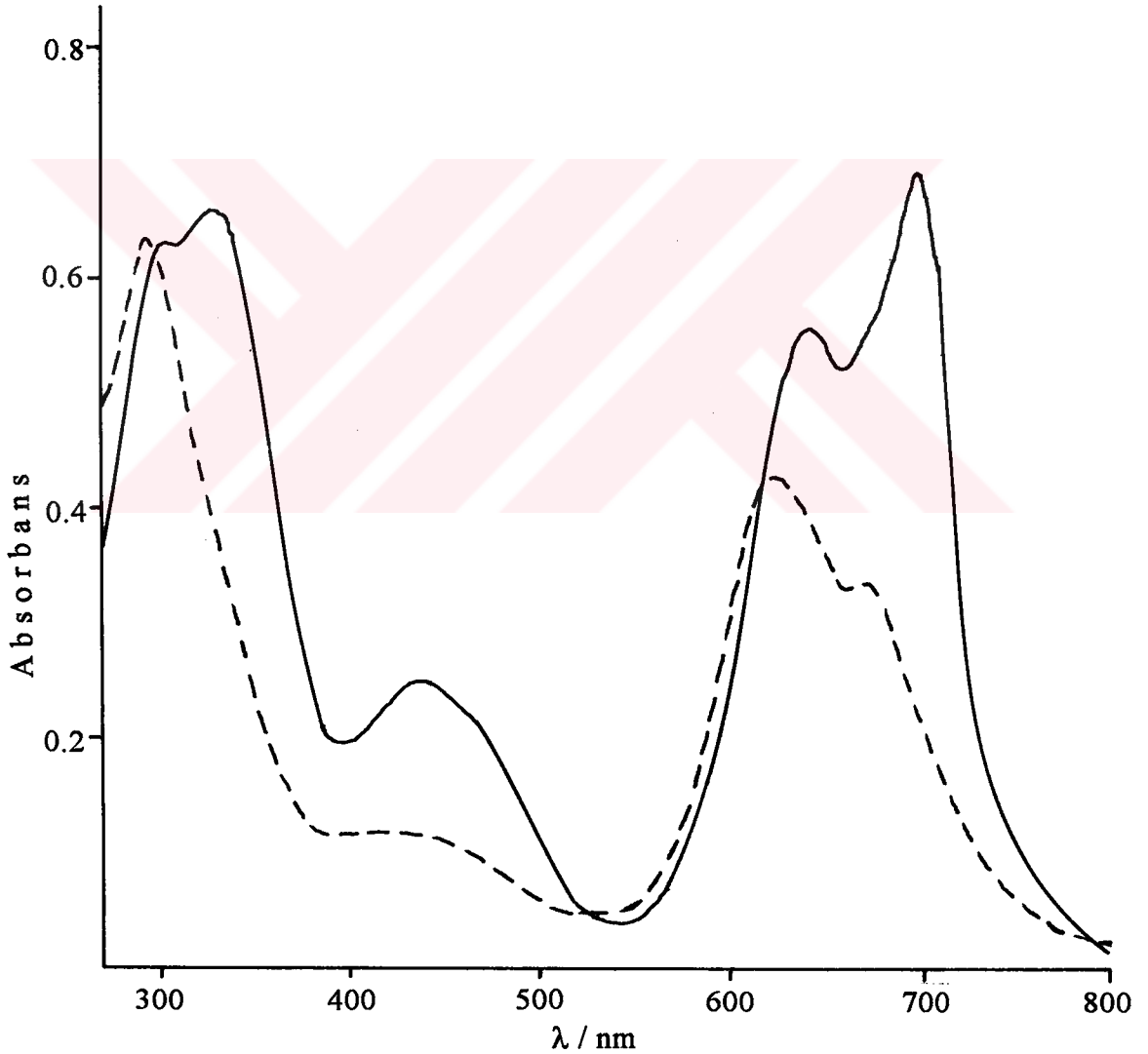
48 nolu maddenin, metal tuzları ile kinolinde 160-180°C de reaksiyonu sonucu sentezlenen Ni(II) ve Co(II) ftalosiyeninlerinin çözünürlüklerinde herhangi bir farklılık olmamıştır, fakat Zn(II) ftalosiyenin kloroformdaki çözünürlüğü azalmış, buna karşılık yüksek verim elde edilmiştir.

Metal ftalosiyeninlerin IR spektrumlarında 48'nin 3300 cm^{-1} 'deki internal N-H titreşimi haricindeki pikler benzerlik göstermektedir. İnternal azotlara bağlı hidrojenlerin yerini metal iyonu aldığından N-H titreşimi kaybolmuştur (Şekil 5.10).



Şekil 5.10 Nikel(II) ftalosiyenin 49 IR spektrumu.

Metallo ftalosiyeninlerin UV-görünür bölgedeki absorpsiyonları incelendiğinde kendisiyle 48 farklılık göstermektedir. 48'nin Q bandı bölgesindeki çift band metal ftalosiyenlerde tek band ve omuz şeklinde çıkmıştır. Ni(II) ve Co(II) ftalosiyenler 49, 50, kloroformda, 670 nm civarında çıkması beklenen absorpsiyonu, yüksek enerji tarafında omuzla birlikte gözlenmiştir. Zn(II) ftalosiyeninde 51 ise 709 nm'de yüksek enerjili bir pik daha gözlenmiştir (Şekil 5.11).



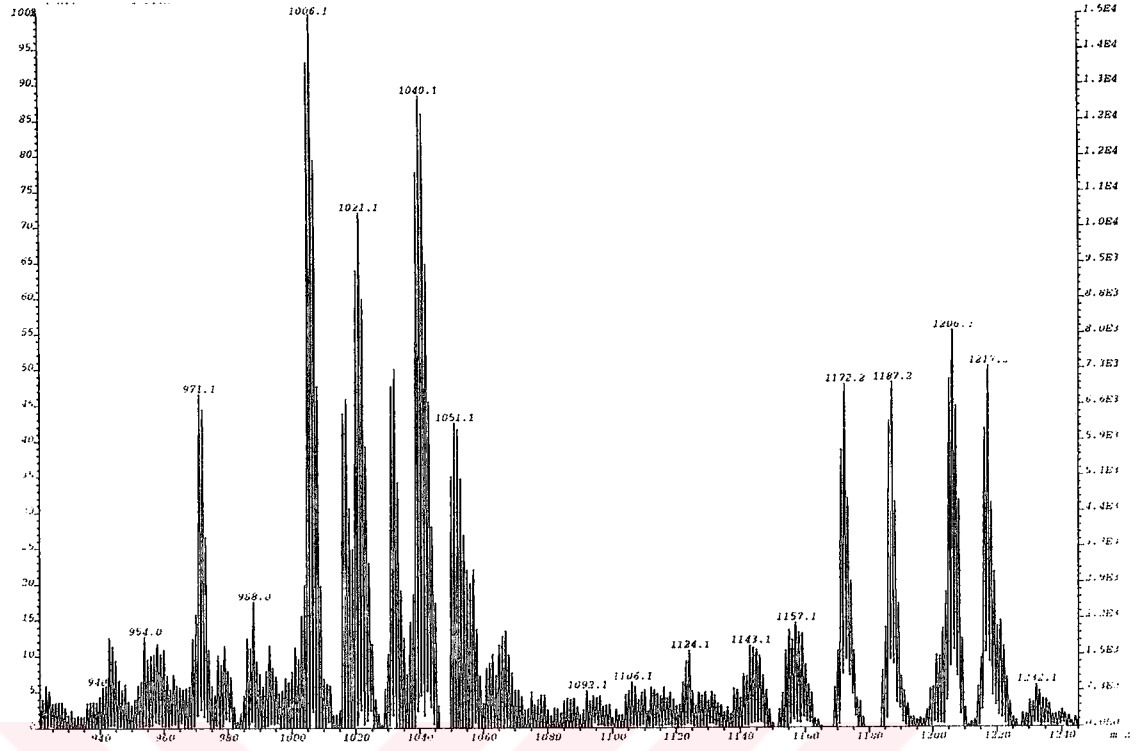
Şekil 5.11 Di(n-dodesilsulfanil) dinitroftalosiyenin ve Ni(II) kompleksinin UV/Vis spektrumları. 48 (—), 49 (----).

48'da, $\delta = -10.27$ ppm'de gözlenen internal protonların piki yok olmuştur. Alifatik protonların kimyasal kaymalarının baskın olmalarından, aromatik protonların pikleri geniş çıkmışlardır. Nikel ftalosiyaninde 49 kükürde komşu CH_2 piki daha düşük alana kaymıştır, fakat aynı kayma çinko ftalosiyaninde 51 gözlenememiştir (Tablo 5.2). Kobalt(II) paramanyetik olduğundan ^1H -NMR spektrumu alınamamıştır.

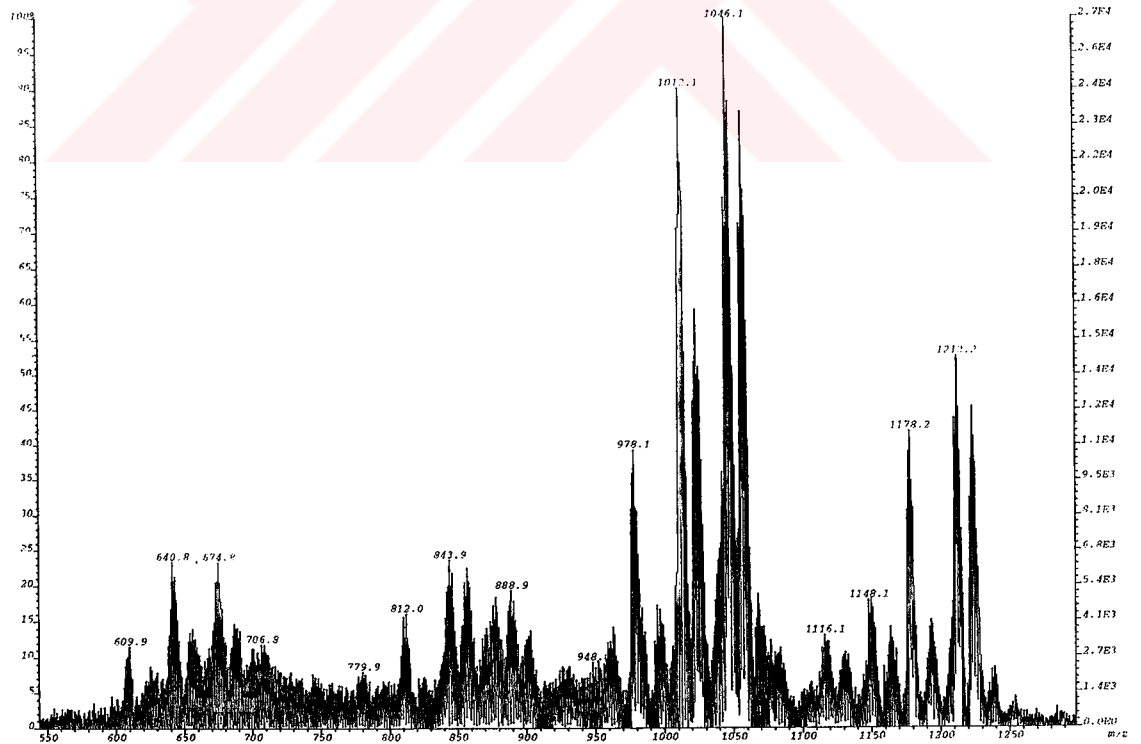
Tablo 5.2 Metallo ftalosiyaninlerin 49, 51 ^1H -NMR değerleri.

Madde	NiPc (49)	ZnPc (51)
	0.89 (t, 6H, CH_3)	0.89 (s, 6H, CH_3)
	1.28 (m, 44H, CH_2)	1.25 (m, 40H, CH_2)
	6.10 (b, 12H, ar.H)	1.52 (s, 4H, SCH_2)
		6.10-7.04 (b, 12H, ar.H)

Metal ftalosiyaninlerin FAB tekniği ile alınmış olan kütle spektrumlarında, nikel ftalosiyaninin mol piki gözlenememiştir. Cobalt ftalosiyaninin mol piki 1217'de, % 50 şiddette $\text{M} + \text{MNBA}$ (matriks, *m*-nitrobenzil alkol) şeklinde, çinko ftalosiyaninin ise 1223'de % 45 şiddette yine $\text{M}^+ + \text{MNBA}$ şeklinde çıkmıştır (Şekil 5.12, ve 5.13).



Şekil 5.12 Co(II) ftalosiyenin kütle spektrumu (FAB, Matriks: MNBA)



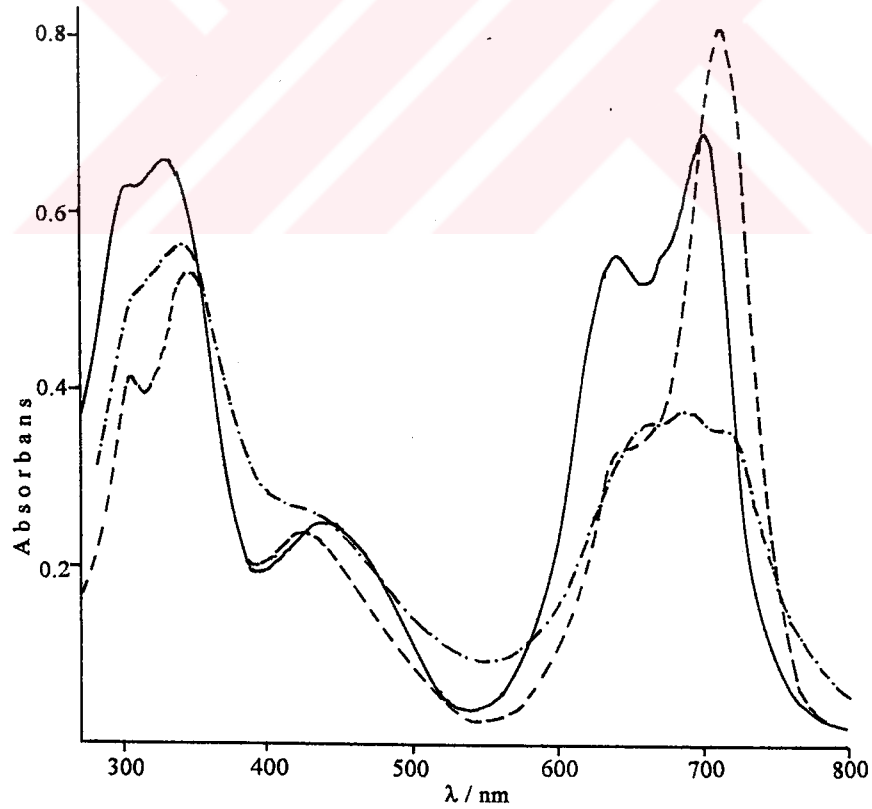
Şekil 5.13 Zn(II) ftalosiyenin kütle spektrumu (FAB, Matriks: MNBA)

5.5 Di (n-dodesilsulfanil)-diaminoftalosiyenin 52

Nitro gruplarının amine indirgenmesi alkol, toluen ve THF'da Na_2S ile denenmiş, fakat bir sonuç alınamamıştır. Daha sonra benzer bir çalışma [121] göz önüne alınarak THF/DMF (3/1) karışımında Na_2S ile indirgeme gerçekleştirildi.

Alınan IR spektrumunda 1520 ve 1340 cm^{-1} 'deki NO_2 piklerinin kaybolması, 3360 ve 3220 cm^{-1} 'de primer amin piklerinin çıkması diaminoftalosiyenin oluştuğunu göstermektedir.

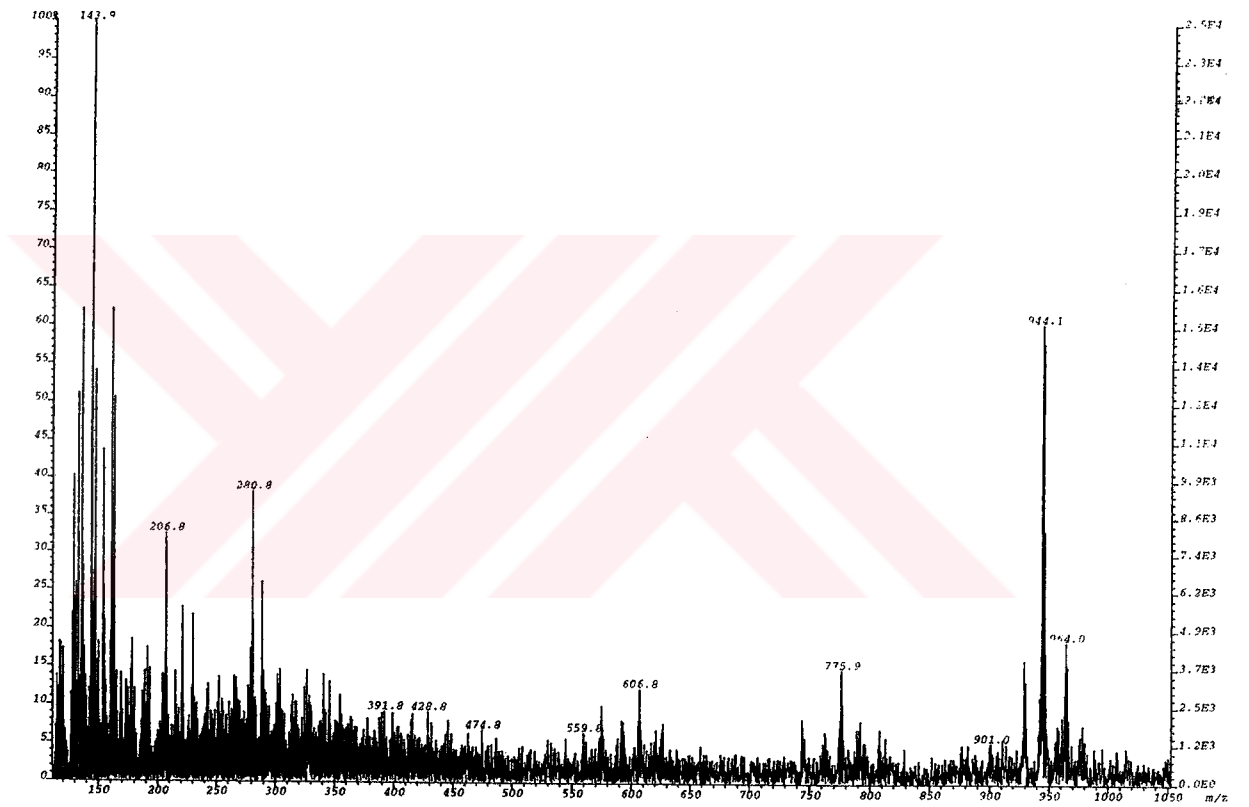
UV/Vis spektrumu (CHCl_3), 710 ($\lg \epsilon = 4.926$) ve 637 ($\lg \epsilon = 4.533$) nm'de çift band çıkmıştır. Nitro substitüe ftalosiyenin 48 ile karşılaştırıldığında, Q bandlarından yüksek enerji tarafında olan bandın yoğunluğunun azalması ve düşük enerji tarafındaki bandın yoğunluğunun artması nitro gruplarının amine indirgendiğini göstermektedir (Şekil 5.14).



Şekil 5.14 Dinitro- 48 (—) ve diamino- 52 (----) ve bisferrosenilimino- 53 (- - - -) ftalosiyeninlerin UV/Vis spektrumları.

CDCl_3 'de alınan ^1H -NMR spektrumunda ise 0.94 ppm'de triplet CH_3 piki, 1.35 ve 2.89 ppm'de metilen protonlarının pikleri, 3.7 ppm'de geniş amin piki ve 6.60-7.20 ppm aralığında aromatik protonların geniş piki çıkmıştır. 3.7 ppm'de görülen ve D_2O ilavesinden sonra alınan spektrumda bu pikin kaybolması, nitro gruplarının amine indirgendiğini teyit etmektedir.

FAB tekniği ile alınan kütle spektrumunda ise, mol piki M-1 şeklinde, % 14 yoğunlukta gözlenmiştir (Şekil 5.15).



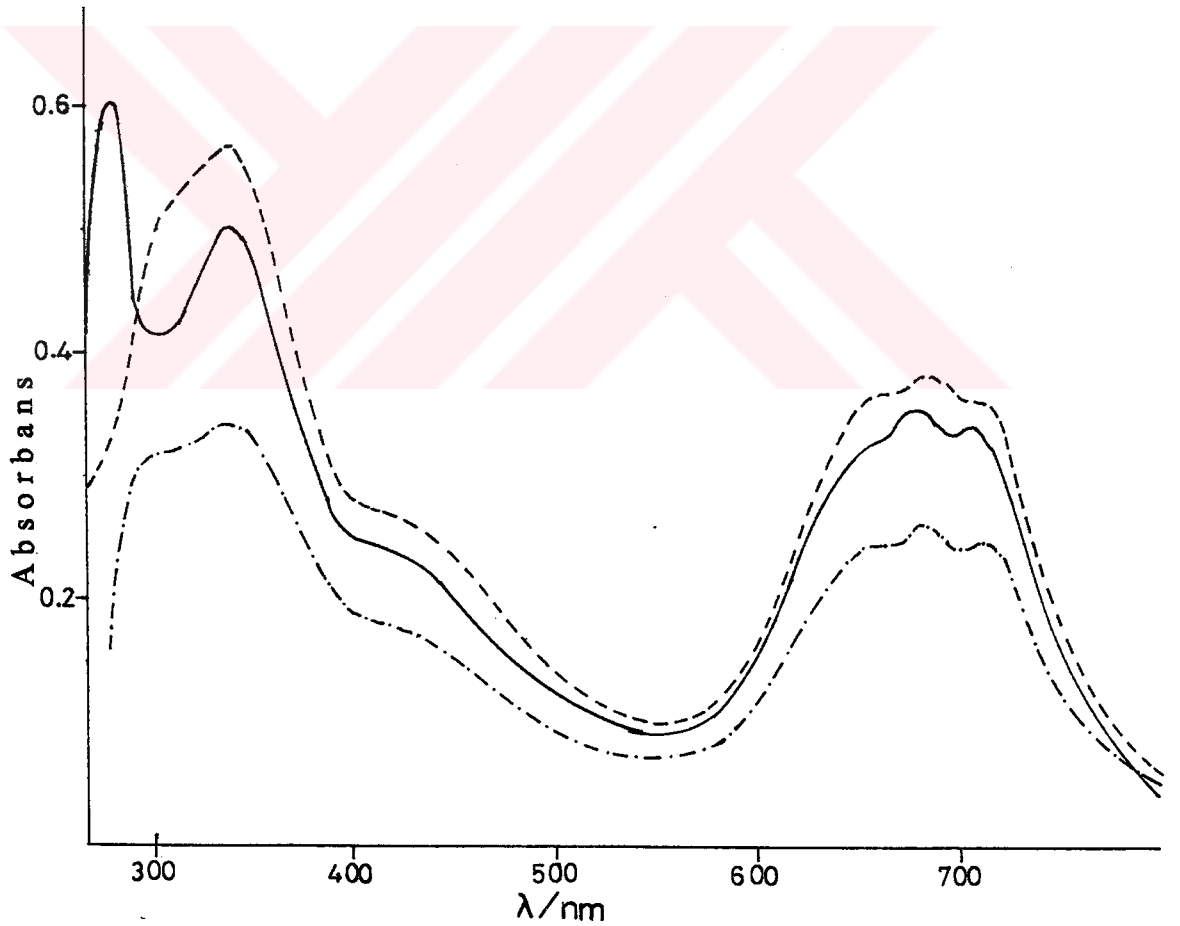
Şekil 5.15 Di(n-dodesilsulfanil) diaminoftalosiyenin 52 kütle spektrumu (FAB).

5.6 Bis(n-dodesilsulfanil)-bis(ferrosenilimino)-ftalosiyenin 53

Reaksiyonda kullanılan ferrosenilaldehid literatüre göre sentezlenmiştir [122]. Reaksiyon normal bir schiff bazı reaksiyonu olup, katalizör olarak az miktarda *p*-toluen sulfonik asit ilave edilmiştir.

Alınan IR spektrumunda primer aminlere ait pikler kaybolmuştur. Schiff bazı ürünlerinin $1640-1680\text{ cm}^{-1}$ 'de çıkan $\text{C}=\text{N}$ titreşimleri, genel olarak çok zayıf çıkmaları ve 1600 cm^{-1} civarında çıkan aromatik $\text{C}=\text{C}$ titreşimlerine yakın olmaları nedeniyle gözlenememiştir [123]. Ferrosenil grubunun $\text{C}-\text{H}$ titreşim pikleri ise parmak izi bölgesinde aromatik $\text{C}-\text{H}$ pikleri ile çakıştığından tesbit edilememiştir.

UV/Vis spektrumuna bakıldığında, Q bandının şiddetinin oldukça azaldığı ve üç maksimum pik (712, 684. ve 654 nm) şeklinde çıktığı görülmektedir (Şekil 5.14). B (soret) bandlarında ise herhangi bir değişiklik olmamıştır. Ftalosiyanın üzerindeki çözücü (CHCl_3 , THF, Toluen) etkisi incelendiğinde, çözücülerin absorpsiyon bandlarının yapısını değiştirdiği gözlenmiştir (Şekil 5.16).



Şekil 5.16 Bis(ferrosenilimino) ftalosiyanın 53 farklı çözücülerdeki UV/Vis spektrumları, THF (—), CHCl_3 (---), Toluene (- - -).

CDCl_3 'de alınan ^1H -NMR spektrumunda, alifatik CH_2 ve CH_3 pikleri diamino ftalosiyinin pikleriyle benzerlik göstermektedir. Aromatik protonlar yüksek alana kaymış, geniş olarak 7.37 ppm'de çıkmıştır. 4.24 ppm'de geniş 18 protonlu ferrosenil piki gözlenmiştir. İnternal protonlar, molekülün büyüklüğü nedeniyle gözlenememiştir.

Maddenin FAB tekniği ile alınan kütle spektrumunda mol piki gözlenememiştir.

5.7 4, 4''-Bis(4 - trimetilaminoetilsulfanil)- 4', 4'''- dinitroftalosiyinin di(metilsülfat) 55

Tersiyer amin grup içeren ftalosiyinin dimetilsülfat ile kuaternerleştirilmesi sonucu elde edilen ürün suda çok iyi çözünmekte, alkol, DMF ve DMSO'da ise sıcakta çözünmektedir. IR spektrumu, $1220\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki metil sülfat bandı haricinde bir önceki kademeye benzerlik göstermektedir.

UV/Vis spektrumunda değişiklikler gözlenmiştir. Q band absorpsiyonlarının şiddetleri ve dalga boyları çözücüye bağlı olarak değişmiştir. DMSO'da alınan elektronik spektrumda, Q bandı 54 ile benzerlik gösterirken, suda alınan spektrumda, absorpsiyon 630 nm civarına, mavi bölgeye kaymış ve şiddeti oldukça azalmıştır. Ftalosiyaninlerdeki dimer, trimer v.d. şeklindeki agregasyon bu değişikliklere neden olmuştur (Tablo 5.3).

Tablo 5.3 55, 56 ve 57'nin UV/Vis absorpsiyon değerleri

Madde	$\lambda_{\max}/\text{nm}$ ($10^4 \epsilon / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
55 ^a	625 (3.49), 398 (3.78)
55 ^b	693 (8.62), 654 (3.40), 426 (2.00), 332 (4.96)
56 ^a	632 (2.56), 320 (3.78)
56 ^b	717 (5.51), 665 (omuz)(3.60), 494 (omuz)(1.52), 344 (5.20)
57 ^a	630 (1.11), 320 (omuz)(1.56), 260 (8.78)

^a suda, ^b DMSO'da

Alınan kütle spektrumunda mol piki gözlenememiştir. DMSO-d₆'da alınan ¹H-NMR spektrumunda ise ftalosiyanınların birer izomer karışımı olması ve agregasyon nedeniyle geniş pikler gözlenmiştir.

5.8 4, 4''-Bis(4 - trimetilaminoetilsulfanil)-4', 4'''-diaminoftalosiyanın di(metilsülfat) 56

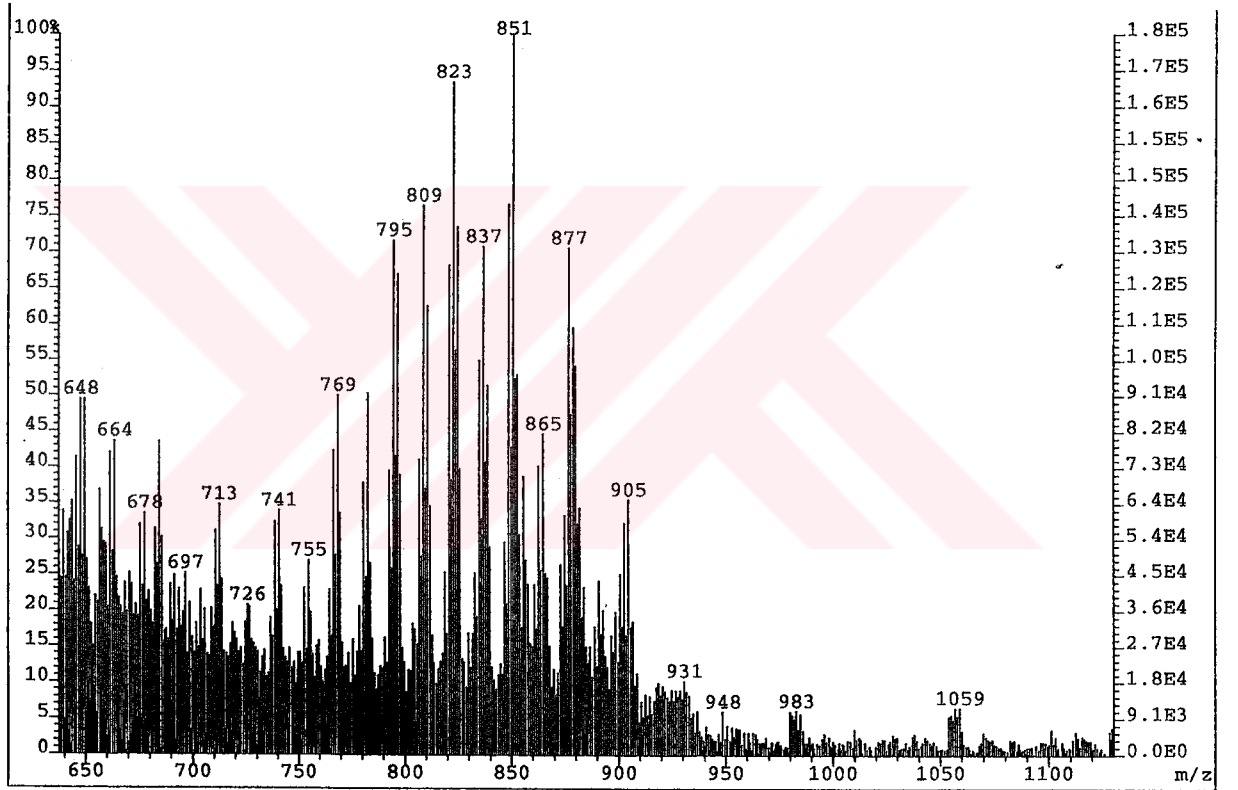
Dinitro ftalosiyanın indirgenmesi 52 nolu madde de olduğu gibi Na₂S ile gerçekleştirilememiştir. Na₂S'ün bozunma ürünleri amin gruplarının parçalanmasına neden olmaktadır. Bu nedenle indirgeme metanol/su karışımında raney-nikel katalizörlüğünde, hidrazinhidrat ile gerçekleştirilmiştir.

IR spektrumunda 3420 ve 3340 cm⁻¹'de, oluşan aminlerin NH₂-titreşimleri gözlenmektedir. 1520 ve 1340 cm⁻¹'de görünen NO₂ grubu piklerinin kaybolması nitro gruplarının amine indirgendiğini teyit etmektedir.

DMSO'da alınan UV/Vis spektrumunda Q bandının nitro gruplu ftalosiyaninden amin gruplu ftalosiyanine geçişte 24 nm'lik bir kayma olduğu gözlenmiştir. Suda alınan UV/Vis spektrumunda ise Q bandı absorpsiyonu nitro gruplu ftalosiyaninde olduğu gibi 630 nm'ye kaymış ve şiddeti oldukça azalmıştır (Tablo 5.3).

DMSO-d₆'da alınan ¹H-NMR spektrumunda ise aromatik proton pikleri geniş çıkmıştır. 6.60 ppm'de amin pikleri gözlenmiştir. Değişebilir NH₂ protonlarının D₂O ile döteryumlanması ile 6.60 ppm'deki pikin kaybolması nitro gruplarının amine indirgendiğini göstermektedir.

DCI tekniği ile alınan kütle spektrumunda ise 1003'de %2 şiddette mol piki, 877'de %70 şiddette M-(CH₃)₂SO₄, 664'te %44 şiddette M⁺ - 2x (CH₃)₃N⁺ CH₃SO₄⁻ pikleri gözlenmiştir (Şekil 5.17).



Şekil 5.17 Bis(trimetilaminoethylsulfanyl) diaminoftalosiyenin di(metilsülfat) 56 kütle spektrumu (DCI).

5.9 4, 4''- Bis(4 - trimetilaminoetilsulfanil) - 4', 4''' -diizotiyosiyanato ftalosiyanin di(metilsülfat) 57

Reaksiyon, başlangıç maddesi serbest amin halinde iken yapılabildiği gibi, ortama HCl ilave ederek amin gruplarını inorganik tuz haline getirdikten sonra da yapılabilmektedir[124]. Ortama zayıf bir baz olan CaCO_3 ilavesiyle nötralite sağlanmakta, aynı zamanda gaz çıkışıyla (CO_2) reaksiyonun süreci takip edilebilmektedir.

Alınan IR spektrumunda 56'deki amin piklerinin kaybolduğu, bunun yerine 2100 cm^{-1} 'de $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ titreşim pikinin çıktığı gözlenmiştir.

UV/Vis spektrumunda 630 nm'de çıkan Q bandının şiddetinin oldukça düşük, soğut bandının ise şiddetli ve dar bir band şeklinde çıktığı gözlenmiştir (Tablo 5.3).

İzotiyosiyanat gruplu ftalosiyaninin dötöro DMSO'da alınan ^1H -NMR ölçümlerinde pek sağlıklı bir sonuç elde edilememiştir. Çözünürlüğünün iyi olmaması, agregasyon ve karşı iyonların oldukça büyük olması, iyi bir spektrum alınamamasına neden olabilir.

5.10 Ftalosiyaninlerde İletkenlik

Sentezi gerçekleştirilen ftalosiyaninlerin 48-55 iletkenlikleri incelendi. Ölçümler, uygun çözücülerde çözülen ftalosiyaninlerin altın elektodlar üzerine film yapılmasıyla, havada ve vakumda gerçekleştirilmiştir (Tablo 5.4). İletkenlikler, amin grubu içeren ftalosiyaninlerin 52, 55 haricindekilerde beklenen düzeyde. Amin substitüe ftalosiyaninlerin iletkenliklerinin, nitro substitüe ftalosiyanininkilerden takriben bin katı daha fazla olduğu tesbit edilmiştir. 52 ve 55 nolu maddelerin iletkenliklerinin bu kadar yüksek olması, amin gruplarının higroskopik olmalarından kaynaklanmaktadır.

Tablo 5.4 48-52, 54-56 nolu ftalosiyeninlerin iletkenlikleri.

Madde No	İletkenlik σ (S/cm ⁻¹)	
	Havada	Vakumda
48	$5.82 \cdot 10^{-8}$	$8.20 \cdot 10^{-9}$
49	$5.69 \cdot 10^{-9}$	$1.84 \cdot 10^{-9}$
50	$3.00 \cdot 10^{-9}$	$2.50 \cdot 10^{-9}$
51	$1.46 \cdot 10^{-8}$	$2.80 \cdot 10^{-9}$
52	$2.29 \cdot 10^{-5}$	$2.18 \cdot 10^{-5}$
54	$1.03 \cdot 10^{-8}$	$2.36 \cdot 10^{-9}$
55	$1.17 \cdot 10^{-7}$	$6.20 \cdot 10^{-9}$
56	$5.44 \cdot 10^{-5}$	$6.38 \cdot 10^{-11}$

KAYNAKLAR

- [1] BRAUN, A, TCHERNIAK, J., Ber. Dtsch. Chem.Ges., 40, pp. 2709, (1907).
- [2] FOREST,W., Ullmanns Enzyklopedia der Technischen Chemie: Urban & Schwarzenberg, München, Bd.13, pp. 697, (1962).
- [3] BYRNE,G.T., LINSTEAD, R.P., LOWE, A.R., The Preparation of Phthalocyanine and some metallic derivatives from *o*-cyanobenzamide and Phthalimide, J. Chem. Soc., pp.1017-1022, (1934).
- [4] LINSTEAD, R.P., LOWE, A.R., Preliminary experiments on the preparation of Phthalocyanines from Phthalonitrile, J. Chem. Soc., pp. 1022-1027, (1934).
- [5] DENT, C.E., LINSTEAD, R.P., Copper Phthalocyanines, J. Chem. Soc., pp.1027-1031, (1934).
- [6] DENT, C.E., LINSTEAD, R.P., LOWE,A.R., The structure of Phthalocyanines, J. Chem. Soc., pp. 1033-1039, (1934).
- [7] ELVIDGE, J.A., LINSTEAD, R.P., J. Chem. Soc., pp. 3536, (1955).
- [8] ROBERTSON, J.M., An x-ray study of the structure of the Phthalocyanine. I. The metal-free, nickel, copper and platinum complexes, J. Chem. Soc., pp. 615-621, (1935).
- [9] ROBERTSON, J.M., An x-ray study of the phthalocyanines. II. Structure determination of the metal-free compound, J. Chem. Soc. pp. 1195-1209, (1936).
- [10] ROBERTSON, J.M., WOODWARD, I., An x-ray study of the phthalocyanines. III. Quantitative structure determination of nickelphthalocyanine, J. Chem. Soc., pp. 219-230, (1937).
- [11] MOSER, F.H., THOMAS, A.L., The Phthalocyanines, C.R.C. press, Boca Raton, (1983).
- [12] SKOTHEM, T., Handbook of Conducting Polymers, Marcel Dekker, New York etc., (1986).

- [13] ALCACER, L., Conducting Polymers Special Applications, RAIDEL, O., Publishing Company, Dordrecht, Holland, (1987).
- [14] SNOW, A.W., BARGER, W.R., "Phthalocyanines: Properties and Applications", ed. LEZNOFF, C.C., and LEWER, A.B.P., VCH, Weinheim, vol. 1, ch. 5, (1989).
- [15] ROSENTHAL, J., BEN-HUR, E., Phthalocyanines: Properties and Application, ed. LEZNOFF, C.C., and LEVER, A.B.P., VCH, Weinheim, ch.6, vol 1, (1989).
- [16] HENDERSON, B.W., van LIER, J.E., WILSON, B.D., MARCUS, S.L. and DOUGHERTY, T.J., in Cancer Therapy into the Twenty-First Century, ed. HUBER, B.S., Burroughs Wellcome Co.,
- [17] ROSENTHAL, Phthalocyanines as photodynamic sensitizers.I., Photochem. Photobiol., 53(6), pp.859-879, (1991).
- [18] DARWENT, J.R., DOUGLAS, P., HARRIMAN, A., PORTER, G. and RICHOUX, M.C., Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen, Coord. Chem. Rev., 44(1), pp. 83-126, (1982).
- [19] ALI,H., LANGLOIS,R., WAGNER,J.R., BRASSEUR,N., PAQUETTE, B. and van LIER, J.E., Biological activities of phthalocyanines. X. Synthesis and analysis of sulfonated phthalocyanines, Photochem.Photobiol., 47(5), pp. 713-717, (1988).
- [20] CHARLESWORTH,P., TRUSCOTT,T.G., BROOKS,R.C., WILSON,B.C., The photophysical properties of a ruthenium-substituted phthalocyanines, J. of Photochem. and Photobiol., B 26 (3), pp. 277, (1994).
- [21] ABRAMS, M.J., Ruthenium Phthalocyanines. Novel water soluble agents for photodynamic cancer therapy, Platinum Metals Rev., 39(1), pp.14-18,(1995).
- [22] BRECHBIEL, M.W., GANSOW, O.A., ATCHER, R.W., SCHLOM, J., ESTEBAN, J., SIMPSON, D.E., and COLCHER, D., Synthesis of 1-(p-isothiocyanatobenzyl) Derivatives of DDPA and EDTA. Antibody Labelling and Tumor-Imaging studies, Inorg. Chem., 25, 2772-2781, (1986).
- [23] LINSTED, R.P. and WHALLEY, M., Conjugated Macrocycles. XXII. Tetraazaporphine (porphyratine) and its metallic derivatives, J. Chem. Soc., pp. 4839-4846, (1952).

- [24] FICKEN, G.E. and LINSTED, R.P., Tetracyclohexenotetraazaporphine, J. Chem. Soc., pp. 4846-4854, (1952).
- [25] ELVIDGE, J.A. and LINSTED, R.P., A new type of cross-conjugated macrocycle, related to the azaporphines, J. Chem. Soc., pp. 5008-5012, (1952).
- [26] ELVIDGE, J.A., GOLDEN, J.H., Conjugated Macrocycles. XXVIII. Adducts from diiminoisoindolenine and *m*-arylene diamine, and a new type of cross-conjugated macrocycle with three-quarters of chromophore of phthalocyanine, J. Chem. Soc., pp. 700-709, (1957).
- [27] Van ALPHEN, J., Aliphatic polyamines, Rec. Trav. Chim., 55, pp. 835-840, (1936).
- [28] BOSNICH, B., POON, C.K., and TOBE, M.L., Complexes of cobalt(II) with a cyclic tetradentate secondary amine, Inorg. Chem. 4(8), pp.1102-1108, (1965).
- [29] BOSNICH, B., TOBE, M.L., and WEBB, G.A., Complexes of nickel(II) with a cyclic tetradentate secondary amine, Inorg. Chem. 4(8), pp. 1109-1112, (1965).
- [30] CURTIS, N.F., Transition metal complexes with aliphatic schiff bases. I. Nickel(II) complexes with N-isopropylideneethylenediamine schiff bases, J. Chem. Soc., pp.4409-4413, (1960).
- [31] CURTIS, N.F., and HOUSE, D.A., Structure of some aliphatic Schiff-base complexes of nickel(II) and copper(II), Chem. Ind. 42, pp. 1708, (1961).
- [32] THOMPSON, M.C., BUSCH, D.H., Reaction of Coordinated Ligeands. II. Nickel(II) complexes of Some Nowel Tetradentate, Chem. Eng. News., pp. 57, (1962).
- [33] THOMPSON, M.C., and BUSCH, D.H., Reaction of Coordinated Ligands. IX. Utilazation of the Template Hypothesis to synthesize Macrocycle Ligands *in Situ*, J. Am. Chem. Soc. 86, pp. 3651, (1964).
- [34] EICHHORN, G.L., and LATIF, R.A., The metal complexes of tris-anhydro-*o*-aminobenzaldehyde, J. Am. Chem. Soc. 76, pp. 5180-5182, (1954).
- [35] MELSON, G.A. and BUSCH, D.H., Cyclic tetramerization of *o*-aminobenzaldehyde in the presence of metal ions, Proc. Chem. Soc., pp. 223, (1963).

- [36] PEDERSEN, C.J., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J. Am. Chem. Soc. 89, pp. 7017, (1967).
- [37] PEDERSEN, C.J., 1,4- Benzodiazepines. Chemistry and some aspects of the structure activity relation, Aldrich Chemical Company Inc., Aldrichimica Acta 4(1), pp. 1-4, (1971).
- [38] PEDERSEN, C.J., Macrocyclic Polyether sulfides, J. Org. Chem. 36(2), pp. 254-257, (1971).
- [39] BLAC, D.St.C. and McLeam, I.A., Macrocyclic polythio ethers, Tetrahedron Lett., 45, pp. 3961-3964, (1969).
- [40] BRADSHAW, J.S., HUI, J.J., HAYMORE, B.L., CHRISTENSEN, J.J. and IZATT, R.M., Macrocyclic polyether sulfide syntheses. Preparation of thia-crown-3,4 and 5 compounds, J. Heterocycl. Chem., 10(1), pp. 1-4 (1973).
- [41] BRADSHAW, J.S., HUI, J.J., CHAN, J., HAYMORE, B.L., IZATT, R.M. and CHRISTENSEN, J.J., Macrocyclic polyether sulfide syntheses. Preparation of thia crown-5,6 and 7 compounds, J. Heterocycl. Chem., 11(1), pp. 45-49, (1974).
- [42] BRADSHAW, J.S., REEDER, R.A., THOMPSON, M.O., FLANDERS, E.D., CARRUTH, R.L., IZATT, R.M. and CHRISTENSEN, J.J., J. Org. Chem., 41(1), pp. 134-136, (1976).
- [43] [43a] GOKEL, G.W. and GARCIA, B.J., Crown-cation complex effects. III. Chemistry and complexes of monoaza-18-crown-6, Tetrahedron Lett. 4, pp. 317-320, (1977).
- [43b] BARTSCH, R.A. and ROBERTS, D.K., Self-solvating bases for 1,2-elimination reaction, Tetrahedron Lett. 4, pp. 321-322, (1977).
- [44] DIETRICH, B., LEHN, J.M. and SAUVAGE, J.P., Diaza-polyoxa-macrocyclic and macrobicyclic compounds, Tetrahedron Lett., pp. 2885-2889, (1969).
- [45] FRENSDORF, H.K., Stability constants of cyclic polyether complexes with univalent cations, J. Am. Chem. Soc., 93(3), pp. 600-606, (1971).
- [46] GREENE, R.N., 18-Crown-6. A strong complexing agent for alkali metal cations, Tetrahedron Lett. (18), pp. 1793-1796, (1972).
- [47] RICHMAN, J.E. and ATKINS, T.J., Nitrogen analogs of crown ethers, J. Am. Chem. Soc. 96(7), pp. 2268-2270, (1974).

- [48] DIETRICH, B., LEHN, J.M., SAUVAGE, J.P. and BLANZAT, J., Cryptates. X. Syntheses and physical properties of diazapolyoxa-macrobicyclic systems, Tetrahedron, 29(11), pp. 1629-1645, (1973).
- [49] DIETRICH, B., LEHN, J.M. and SAUVAGE, J.P., Cryptates. XI. Formation, structure, and properties of macrobicyclic complexes, Tetrahedron, 29, pp. 1647-1658, (1973).
- [50] [50a] LEHN, J.M., Cryptates. The chemistry of macropolycyclic inclusion complexes, Acc. Chem. Res., 11(2), pp. 49-57, (1978).
[50b] LEHN, J.M., Cryptates. Inclusion complexes of macropolycyclic receptor molecules, Pure Appl. Chem. 50(9-10), pp. 871-892, (1978).
- [51] VÖGTLE, F., WEBER, E., The Chemistry of the Ether Linkage (S. Patai), Willey, London-New York-Sydney, (1980).
- [52] LEHN, J.M. and MONTAVON, F., Cryptate. XIX. Polyaza-polyoxa macrobicyclic ligands: Syntheses and metal complexes, Helv. Chim. Acta 59(5), pp. 2566, (1976).
- [53] MADON, K. and CRAM, D.J., Guanidinium ion as a guest during and after formation of 2-crown-9 polyether hosts, J. Chem. Soc., Chem. Commun., pp.427-428, (1975).
- [54] ZIEGLER, K., Methoden der Organische Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Baskı, Bd. IV/2, pp. 729, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1955).
- [55] RUGGLI, P. and ZIEGLER, K., Ring-closure reaction, Chem. Ber. 67A, 142, Anm. 6 (1934).
- [56] CAROTHERS, W.H., Polymerization and ring formation. I. Introduction to the general theory of condensation polymers, J. Am. Chem. Soc. 51, pp. 2548-2559, (1929).
- [57] VOGTLE, F., *Chemiker- Ztg.* 96, pp. 396, (1972).
- [58] ELIEL, E.L., Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, tercüme edenler: Lüttringhaus und CRUSE, R., pp. 250, Verlag Chemie, Weinheim, (1966).
- [59] BAKER, W., Mc OMIE, J.F.W. and OLLIS, W.D., Eight- and higher membered ring compounds. I. General Introduction, J. Chem. Soc. pp. 200-201, (1951).

- [60] MELSON, G.A., BUSCH, D.H., Reaction of coordinated ligands. XI. The formation and properties of a tridentate macrocyclic ligand derived from *o*-aminobenzaldehyde, J. Am. Chem. soc., 87(8), pp. 1706, (1965).
- [61] BUSCH, D.H., Helv. Chim. Acta, pp.174, (1967).
- [62] GREEN, M., SMITH, J. and TASKER, P.A., Catalytic formation of catalytic Schiff's bases by metal ions. Template process, Inorg. Chim. Acta, 5(1), pp. 17-24, (1971).
- [63] TSUJI, T., Fortschr. Chem. Forsch., 28, pp. 41, (1972).
- [64] GOEDKEN, V.L. and PENG, S.M., Template condensation: Metal ion directed syntheses of macrocyclic, tricyclic and quadricyclic metal complexes from 2,3-butanediene dihydrozone and formaldehyde, J. Chem. Soc., Chem. Commun., pp. 62-63, (1973).
- [65] GREEN, R.N., Tetrahedron Lett., pp. 1793, (1972).
- [66] SAPPOK, R., Ullmans Enzyklöpedia der technischen Chemie, Urban & Schwarzenberg, München, Bd. 18, pp. 501, (1979).
- [67] LINSTAD, R.P., Br. Assoc. Adv. Sci. Rep., 465-466, (1933).
- [68] LEVER, A.B.P., The Phthalocyanines, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 7, pp. 30, (1965).
- [69] MARKS, T.J., J. Coatings Technol. 48, pp.53, (1976).
- [70] He DIESBACH, H., von der WEID, E., Helv. Chim. Acta 10, pp. 886, (1927).
- [71] Patent: Scottish Dyes Ltd, GB 322169, 1928; DT 586906, (1929).
- [72] LEZNOFF, C.C. and LEVER, A.B.P., Phthalocyanines: Properties and Applications, VCH, Weinheim, vol. 1, (1989).
- [73] LIU, Y., ZHU, D., WADA, T., YAMADA, A. and SASABE, H., J. Heterocyclic Chem., 31, pp. 1017, (1994).
- [74] LEZNOFF, C.C., HALL, T.W., The syntheses of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support, Tetrahedron Lett., 23(30), pp. 3023-3026, (1982).
- [75] MELLER, A., OSSKO, A., Phthalocyaninartige Bor-Komplexe, Monatsh. Chem. 103, pp.150-155, (1972).

- [76] KOBAYASHI, N., KONDO, R., OSA, T., New route to unsymmetrical phthalocyanine analogues by the use of structurally distorted subphthalocyanines, J. Am. Chem. Soc., 112, pp. 9640, (1990).
- [77] MUSLUOĞLU, E., GÜREK, A., AHSEN, V., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Unsymmetrical phthalocyanines with a single macrocyclic substituent, Chem. Ber., 125, pp. 2337-2339, (1992).
- [78] KASUGA, K., IDEHARA, T., HANDA, M., ISA, K., Preparation of unsymmetrical phthalocyanine by means of a ring expansion of subphthalocyanine, Inorg. Chim. Acta, 196, pp. 127, (1992).
- [79] KOBAYASHI, N., KONDO, R., ASHIDA, T., NAKAJIMA, S., OSA, T., J. Chem. Soc., Chem. Commun., pp. 1203, (1991).
- [80] DABAK, S., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Hexakis(alkylthio)-Substituted Unsymmetrical Phthalocyanines, Chem. Ber., 127, pp. 2009-2012, (1994).
- [81] IDELSON, E.M., U.S. Pat., 4,961,654, (1967); Chem. Abstr. 71(1969) 171797m.
- [82] BAUMANN, F., BIENERT, B., ROSCH, G., VOLLMANN, H., WOLF, W., Isoindolenines as intermediate products of phthalocyanine synthesis, Angew. Chem. 68, pp. 133-168, (1956).
- [83] HORN, D., HONIGMANN, B., Cong. FATIPEC 12, pp. 181, Verlag Chemie, Weinheim, (1974).
- [84] LEE, L.K., SABELLI, N.H., LeBRETON, P.R., Theoretical characterization of phthalocyanine, tetraazaporphirin, tetraazaporphirin and porphirin electronic spectra, J. Phys. Chem. 86, pp. 3926, (1982).
- [85] TAUBE, R., New aspects of the chemistry of transition metal phthalocyanine, Pure Appl. Chem. 38(3), pp. 427, (1974).
- [86] LEVER, A.B.P., LICOCCIA, S., MAGNELL, K., MINOR, P.C., RAMASWAMY, B.S., Mapping of the energy levels of metallophthalocyanines via electronic spectroscopy, electrochemistry and photochemistry, Adv. Chem. Ser. 201, pp. 237, (1982).
- [87] WOHRLE, D., und MEYER, G., Phthalocyanine- ein System ungewöhnlicher Struktur und Eigenschaften, Merck Kontakte, Teil 1, (1986).

- [88] LEVER, A.B.P., LICOCCHIA, S., RAMASWAMY, B.S., KANDIL, S.A., STYNES, D.V., Phthalocyanine-sensitized reduction of methyl viologen using visible light, Inorg. Chim. Acta, 51, pp. 169, (1981).
- [89] DARWENT, J.R., DOUGLAS, P., HARRIMAN, A., PORTER, G., RICHOU, M.-C., Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen, Coord. Chem. Rev., 44(1), pp.83-126, (1982).
- [90] TANNO, T., WOEHRLE, D., KANEKS, M., YAMADA, A., Ber. Bunsen Ges., Phys. Chem., 84, pp. 1032, (1980).
- [91] SNOW, A.W., JARVIS, N.L., Molecular association and monolayer formation of soluble phthalocyanine compounds, J. Am. Chem. Soc., 106, pp. 4706-4711, (1984).
- [92] SNOW, A.W., GRIFFITH, J.R., Marullo, N.P., Synthesis and characterization of heteroatombridged metal-free phthalocyanine network polymers and model compounds, Macromolecules 17, pp. 1614-1624, (1984).
- [93] WOEHRLE, D., BANNEHR, R., SCHUMANN, B., JAEGER, N., Polymeric phthalocyanines and their precursors. 4. Optimization of electrochemical properties of phthalocyanine modified titanium electrodes, Angew. Macromol. Chem., 117, pp. 103-115, (1983).
- [94] WOEHRLE, D., BANNEHR, R., SCHUMANN, B., MEYER, G., JAEGER, N., Synthesis and electrochemical and photoelectrochemical properties of phthalocyanine-coated electrodes, J. Mol. Catal., 21, pp. 255-263, (1983).
- [95] UKEI, K., TAKAMOTO, K., KANDA, E., Lead phthalocyanine. One-dimensional conductor, Phys. Lett. A, 45(4), pp. 345-346, (1973).
- [96] UKEI, K., Lead phthalocyanine, Acta Crystallogr., Sect. B, 29(Pt 10), pp. 2290-2292, (1973).
- [97] CURRY, J., CASSIDY, E., Effect of halogens on the resistance of single crystals of copper phthalocyanines, J. Chem. Phys. 37, pp. 2154-55, (1962).
- [98] MEIER, H., ALBRECHT, W., Z. Phys. Chem. 39, pp. 2145, (1962).
- [99] WOEHRLE, D., Polymer square planar metal chelates for science and industry. Synthesis, properties and application, Adv. Polym. Sci. 50, pp. 45-134, (1983).

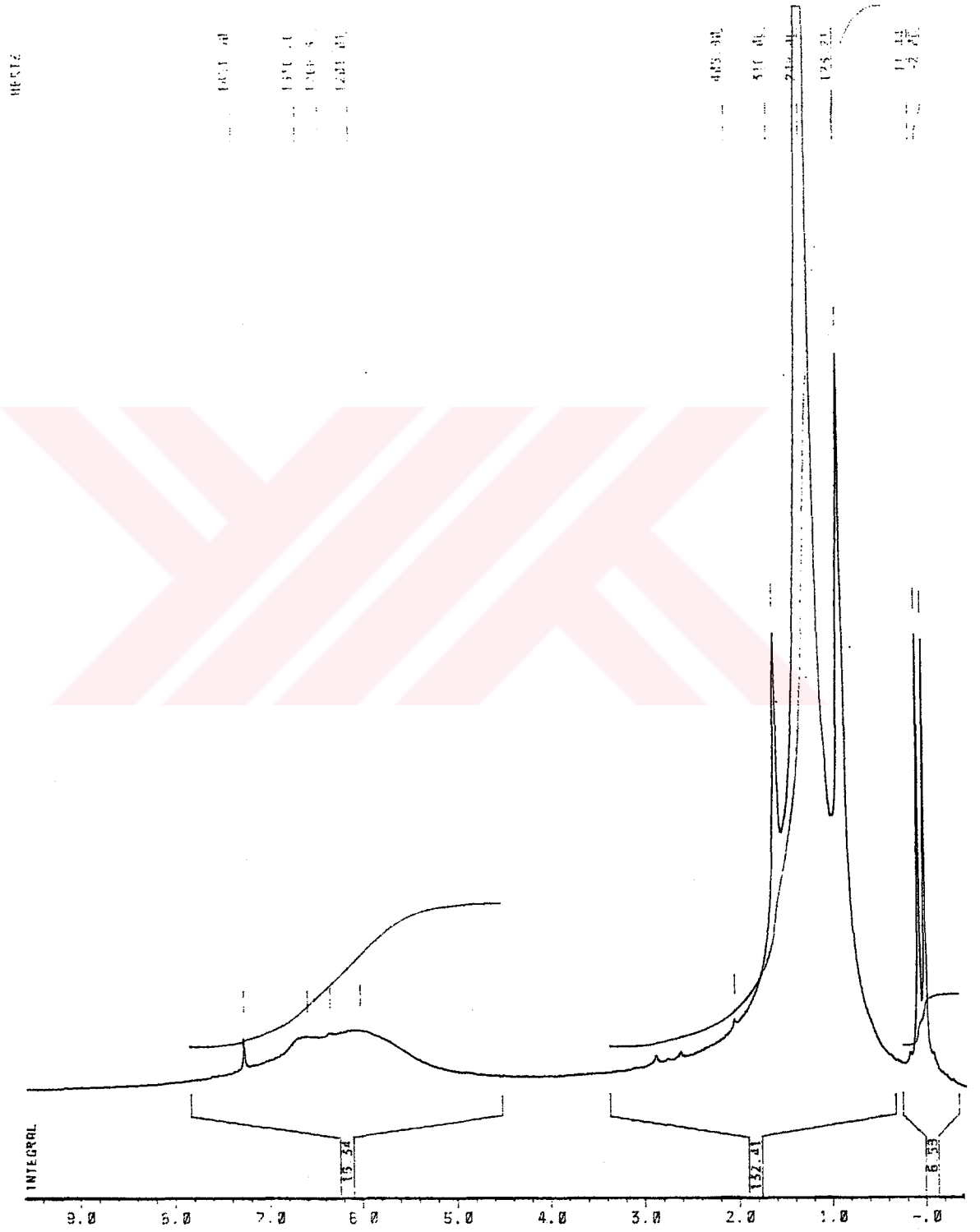
- [100] WOEHRLE, D., HUNDORF, U., Polymeric phthalocyanines and their precursors. 6. Synthesis and analytical characterization of some octasubstituted phthalocyanines, Macromol. Chem. 186(11), pp. 2177-2187, (1985).
- [101] WOEHRLE, D., Adv. Polymer Sci. 10, pp. 35, (1972).
- [102] BERLIN, A., SHERIE, A.I., Synthesis and properties of polymeric phthalocyanines and their metal derivatives, Inorg. Macromol. Rev. 1, pp. 235-271, (1971).
- [103] GAVILOV, V.I., TOMILOVA, L.G., SHELEPIN, I.V., LUK'YANETS, E.A., Elektrokhimiya 15, pp. 1058, (1979).
- [104] OBOU-OUF, A.A, TAHA, A.M., SAIDHOM, H.B., spectrophotometric analysis of primary aliphatic amines with dichlone, J. Pharm. Sci. 62(10), pp.1700, (1973).
- [105] KORAY, A.R., AHSEN, V., BEKAROĞLU, Ö., Preparation of a novel soluble copper phthalocyanine with crown ether moities, J. Chem. Soc., Chem. Commun., pp. 932-933, (1986).
- [106] SİRLİN, C., BOSIO, L., SIMON, J., AHSEN, V., YILMAZER, E., BEKAROĞLU, Ö., Ion channel containing mesophases. Structural characteristics of condensed phases of crown-ether substituted phthalocyanines, Chem. Phys. Lett., 139, pp. 362-364, (1987).
- [107] AHSEN, V., MUSLUOĞLU, E., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Prerparation of novel polymeric copper phthalocyanines containing crown ether moities and its alkali metal binding property, Macromol. Chem., Rapid Commun. 8, pp. 243-246, (1987).
- [108] AHSEN, V., YILMAZER, E., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and properties of (18-crown-6) bridged phthalocyanine network polymers, Macromol. Chem. 189, pp.2533-2543 (1988).
- [109] AHSEN, V., GÜREK, A., MUSLUOĞLU, Ö., Novel phthalocyanines with aza crown ether moities. Chem. Ber. 122, pp. 1073-1074, (1989).
- [110] MUSLUOĞLU, E., AHSEN, V., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Water soluble phthalocyanines containing aza-crown ether substituents, Chem. Ber. 124, pp. 2531-2536, (1991).
- [111] GÜREK, A., AHSEN, V., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and characterization of a now copper(II) phthalocyaninato substituted with four 5-membered tetraazamacrocycles and its water soluble pentanuclear complexes, J. Chem. Soc., Dalton Trans. pp. 3367, (1991).

- [112] KOÇAK, M., CİHAN, A., OKUR, A.İ., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and characterization of novel phthalocyanines substituted with four tetraaza macrocycles, J. Chem. Soc., Chem. Commun., pp. 577, (1991).
- [113] GÜMÜŞ, G., ÖZTÜRK, Z.Z., AHSEN, V., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis, characterization and electrical properties of phthalocyanines substituted with 17-membered trioxadiaz macrocycles, J. Chem. Soc., Dalton Trans. pp. 2485-2489, (1992).
- [114] GÜREK, A.G., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and characterization of new phthalocyanines peripherally fused to four 13-membered tetrathiamacrocycles, Helv. Chim. Acta, 77, pp. 1614-1622, (1994).
- [115] GÜROL, I., AHSEN, V., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis of tetraalkylthio substituted phthalocyanines and their complexation with Ag(I) and Pd(II), J. Chem. Soc., Dalton Trans., pp. 497-500, (1994).
- [116] GÜREK, A.G., BEKAROĞLU, Ö., Octakis(alkylthio)-substituted phthalocyanines and their interactions with silver(I) and Palladium(II) ions, J. Chem. Soc., Dalton Trans., pp. 1419-1423, (1994).
- [117] YOUNG, J.G., and ONYEBUAGU, W., synthesis and characterization of di-substituted phthalocyanines, J. Org. Chem. 55, pp. 2155-2159, (1990).
- [118] PERRIN, D.D., ARMAREGO, W.L.F., Purification of Chemicals, 2. ed., Pergamon Press, Oxford, (1988).
- [119] DABAK, S., GÜMÜŞ, G., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and properties of new phthalocyanines with tertiary- or quaternarized aminoethyl-sulfanyl substituents, J. Coord. Chem., baskıda.
- [120] ERDİK, E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, (1993).
- [121] KUDREVICH, S.V., ALİ, H., van LIER, J.E., Synthesis of monophirins via the Meerwein Reaction, J. Chem. Soc., Perkin Trans.1, pp. 2767, (1994).
- [122] ROSENBLUM, M., BANERJEE, A.K., DANIELI, N., FISH, R.W., SCHLATTER, W., J. Am. Chem. Soc. 85, pp.316, (1963).
- [123] WILLIAMS, D.H., FLEMING, I., Spektroskopische Methoden in der Organische Chemie, tercüme: Bernd Zech, 2. baskı, George Thieme Verlag, Stuttgart, (1971).

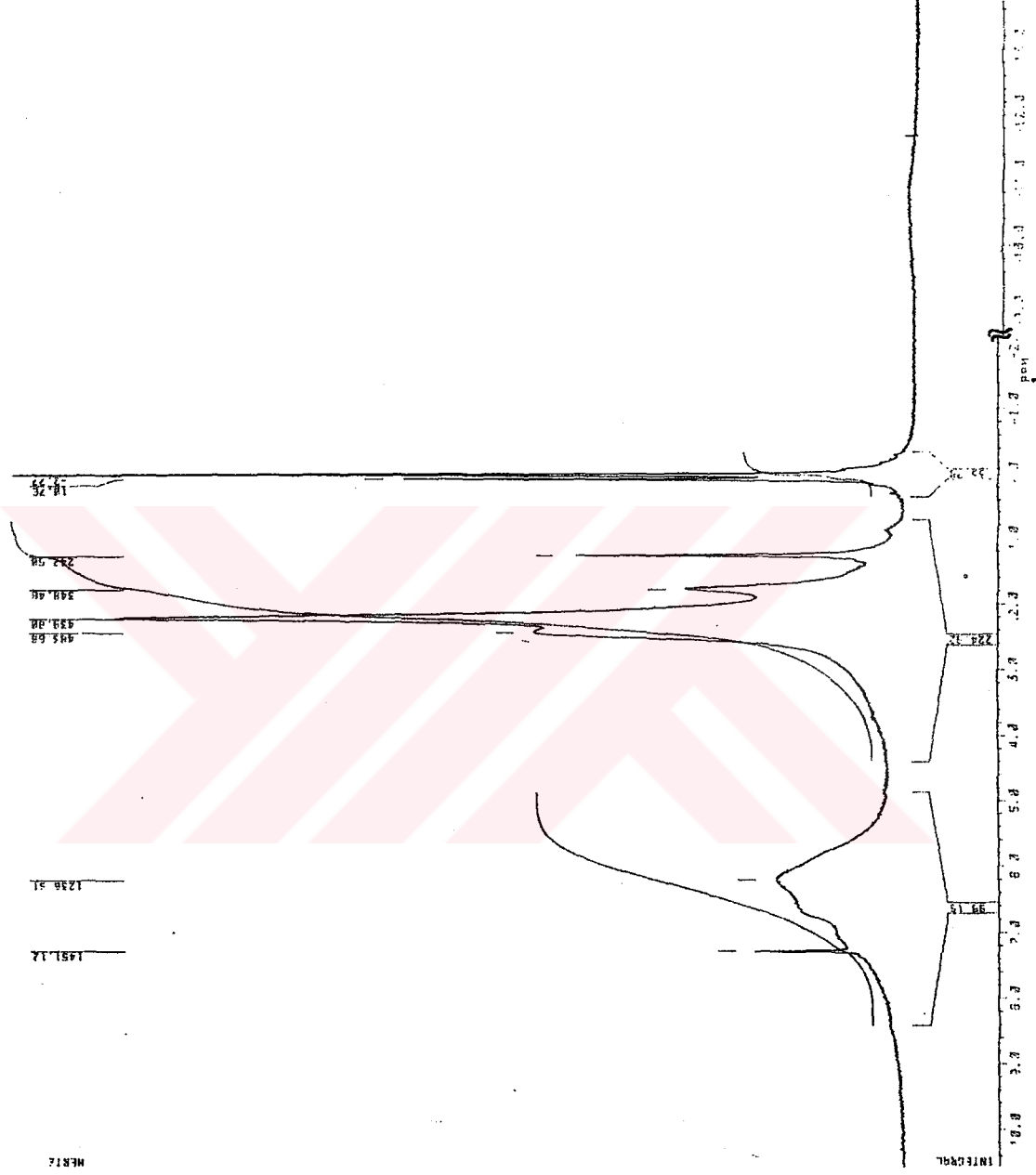
- [124] BOGEMANN, M., PETERSEN, S., SCHULTZ, O.E., und SOLL, H.,
Methoden der Organische Chemie (Houben-Weyl), Bd. IX, pp.867,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1955).



EKLER



Şekil EK 1. Di(n-dodesilsulfanil) dinitroftalosiyininin 48 ^1H -NMR spektrumu



Şekil EK 2. Di(4-dimetilaminoetil sulfenil) dinitrofluoreninin ^1H -NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1958 yılında Sivas'ta doğdu. İstanbul Davut Paşa Lisesinden mezun olduktan sonra 1980 yılında Almanya'ya gitti. 1982 yılında Berlin Teknik Üniversitesi Kimya Bölümüne girdi ve 1990 yılında Kimya Yüksek Mühendisi olarak mezun oldu. Aynı yıl Türkiye'ye döndükten sonra kısa dönem askerlik yaptı. Temmuz 1991 yılında TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezinde araştırmacı olarak işe başladı. 1993 yaz döneminde İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kimyagerlik Programında doktora çalışmasına başladı. Halen TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezinde araştırmacı olarak çalışmaktadır. Evli ve iki çocuk babasıdır.