

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PERİFERAL SÜBSTİTÜE METALO-FTALOSİYANİNLERİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ebru ÖZKAN**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PERİFERAL SÜBSTİTÜE METALO-FTALOSİYANİNLERİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ebru ÖZKAN
(509081213)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 Mayıs 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Haziran 2010

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet GÜL (İTÜ)
Prof. Dr. Ulvi AVCIATA (YTÜ)**

HAZİRAN 2010

Aileme,

ÖNSÖZ

Bu çalışmamın başlangıcından itibaren bana her türlü yardım ve desteği sağlayan, çalışmalarım sırasında değerli önerileriyle yol gösteren ve yardımını esirgemeyen saygıdeğer hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN'a,

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

Laboratuvar çalışmalarım süresince her an yanımda bulunup değerli zamanını benim için harcayan bilgi ve birikimleriyle beni aydınlatan Araş. Gör. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ'ye,

Çalışmalarım sırasında bana her konuda destek ve yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR, Prof. Dr. Makbule KOÇAK, Prof. Dr. Ali CİHAN, Yrd. Doç. Dr. Ayfer KALKAN BURAT, Yrd. Doç. Dr. Özgül SAĞLAM, Yrd. Doç. Dr. Şebnem SESALAN, Yrd. Doç. Dr. Hatice Akın DİNÇER, Araş. Gör. İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Şennur ÖKSÜZ ÖZÇELİK, Araş. Gör. Yasin ARSLANOĞLU, Araş. Gör. Rabia Zeynep Uslu KOBAK, Araş. Gör. H. Yasemin YENİLMEZ AKKURT, Araş. Gör. Hande R. P. KARAOĞLU, Araş. Gör. Mert A. SEVİM, Araş. Gör. Ilgın NAR ve Uzman Barbaros AKKURT'a

Gerek öğrencilik hayatımda gerekse çalışmalarım sırasında hep yanımda olan ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Zafer GARİP'e

Beni bugünlere getiren, hayatım boyunca maddi ve manevi desteği ile hep yanımda olan canım annem Fatma ÖZKAN, babam Hasan ÖZKAN ve kardeşlerim Duygu ÖZKAN ve Cansu ÖZKAN'a

Sonsuz teşekkürler...

Haziran 2010

Ebru ÖZKAN
(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Ftalosiyaninlerin Tarihçesi	3
2.2 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması	6
2.3 Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri	6
2.4 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri	8
2.5 Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri	9
2.6 Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması.....	10
2.7 Ftalosiyaninlerde Agregasyon.....	11
2.8 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları.....	12
2.8.1 Pigment ve boyar madde	12
2.8.2 Optik veri depolama.....	13
2.8.3 Fotodinamik terapi	13
2.8.4 Kimyasal sensör yapımı	15
2.8.5 Katalizör.....	15
2.8.6 Nonlineer optik cihazlar.....	16
2.8.7 Sıvı kristal	17
2.8.8 Elektrokromik görüntüleme	18
2.8.9 Moleküler yarı iletken	19
2.8.10 Kromatografik ayırma.....	19
2.9 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri	20
2.9.1 Metalli fталosiyanin (MPc) sentezi	21
2.9.1.1 Fталonitrilden (nitril metodu) fталosiyanin eldesi	22
2.9.2 Metalsiz fталosiyanin (H ₂ Pc)sentezi	23
2.9.3 Sandviç fталosiyanin (MPc ₂) sentezi	24
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	25
4. KULLANILAN ALET VE MADDELER.....	27
4.1 Kullanılan Maddeler.....	27
4.2 Kullanılan Aletler	27
5. DENEYSEL KISIM.....	29
5.1 4- Nitro Fталimid Bileşiğinin (1) Sentezi [1].....	29
5.2 4-Nitro Fталamid Bileşiğinin (2) Sentezi [1]	29
5.3 4-Nitro Fталonitril Bileşiğinin (3) Sentezi [1]	30

5.4 4-(2',3',4',5',6' –pentaflorobenziloksi)ftalonitril Bileşığının (4) Sentezi [54]	30
5.5 4-(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi)ftalonitril Bileşığının (5) Sentezi	31
5.6 2, 9/10, 16/17, 23/24-tetrakis[(2', 3', 5', 6'-tetrafloro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi)ftalosiyanimato]kobalt(II) (6) Bileşığının Sentezi	31
5.7 2, 9/10, 16/17, 23/24-tetrakis[(2', 3', 5', 6'-tetrafloro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi)ftalosiyanimato]çinko(II) (7) Bileşığının Sentezi	32
5.8 2, 9/10, 16/17, 23/24-tetrakis[(2', 3', 5', 6'-tetrafloro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi)ftalosiyanimato]nikel(II) (8) Bileşığının Sentezi	33
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	35
KAYNAKLAR.....	39
EKLER.....	43

KISALTMALAR

CoPc	: Kobalt ftalosiyanin
CoCl₂	: Kobalt diklorür
NiPc	: Nikel ftalosiyanin
NiCl₂	: Nikel klorür
ZnPc	: Çinko ftalosiyanin
Zn(CH₃COO)₂	: Çinko asetat
K₂CO₃	: Potasyum karbonat
DMF	: N,N-Dimetilformamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
HREM	: Yüksek Çözünürlüklü Elektron Mikroskopisi
IR	: Kızılötesi (Infrared)
MPc	: Metalli Ftalosiyanin (Metallo Phthalocyanine)
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
Pc	: Ftalosiyanin (Phthalocyanine)
THF	: Tetrahidrofuran
UV	: Morötesi (Ultraviolet)
Vis	: Görünür bölge (Visible)
WORM	: Bir kez yazılıp çok kez okunan (write once read many times)
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
HPLC	: Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
H₂Pc	: Metalsiz ftalosiyanin

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : (a) Metalsiz ftalosiyanin (b) Metalli ftalosiyanin (c) Porfirin'lerin genel yapıları.....	3
Şekil 2.2 : Siyanobenzamid eldesi sırasında ftalosiyanin sentezi.....	4
Şekil 2.3 : (a) Metalsiz ftalosiyanin, (b) Metalli ftalosiyanin.....	5
Şekil 2.4 : Ftalosiyaninlerde periferel-nonperiferel konumlar.	5
Şekil 2.5 : Ftalosiyaninlerin adlandırılması.	6
Şekil 2.6 : Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı. (a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu, (b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu, (c) Oktahedral, altı koordinasyonlu.	7
Şekil 2.7 : α - ve β - kristal yapısındaki CuPc moleküllerinin dizilişi.	7
Şekil 2.8 : Metalli ftalosiyaninin basitleştirilmiş enerji diyagramı.....	10
Şekil 2.9 : Tetra ve okta süstitüe metalli ftalosiyaninlerde agregasyon eğilimi.	12
Şekil 2.10 : Bakır ftalosiyanin pigmentleri.....	13
Şekil 2.11 : NLO özellik gösteren indiyum ftalosiyanin.	16
Şekil 2.12 : Sıvı kristal özellik gösteren tetra süstitüe metalsiz ftalosiyanin.....	18
Şekil 2.13 : Elektrokromik özelliğe sahip bir malzeme.....	18
Şekil 2.14 : Lutesyum ftalosiyaninde elektrokromik dönüşümler.....	19
Şekil 2.15 : Ftalosiyanin sentezinde kullanılan temel başlangıç maddeleri	20
Şekil 2.16 : Metalli ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemleri	21
Şekil 2.17 : Simetrik süstitüe metalli ftalosiyaninlerin sentezi	22
Şekil 2.18 : Ftalonitril kullanılarak ftalosiyanin eldesi.....	22
Şekil 2.19 : H ₂ Pc'nin sentez şeması	23
Şekil 2.20 : Bir lantanit sandviç kompleksinin yapısı	24
Şekil 5.1 : 4-Nitro ftalimid sentezi	29
Şekil 5.2 : 4-Nitro ftalamid sentezi.....	30
Şekil 5.3 : 4-Nitro ftalonitril sentezi.....	30
Şekil 5.4 : 4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)ftalonitril sentezi.....	31
Şekil 5.5 : 4-(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi)ftalonitril sentezi.....	31
Şekil 5.6 : 2, 9/10, 16/17, 23/24-tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi)ftalosiyaninato]kobalt(II) (6) bileşiğinin sentezi.....	32
Şekil 5.7 : 2, 9/10, 16/17, 23/24-tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi)ftalosiyaninato]çinko(II) (7) bileşiğinin sentezi.....	33
Şekil 5.8 : 2, 9/10, 16/17, 23/24-tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi)ftalosiyaninato]nikel(II) (8) bileşiğinin sentezi.....	34
Şekil 6.1 : 4-(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi)ftalonitril	35
Şekil 6.2 : 5 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu..	35
Şekil 6.3 : 5 bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu...	36
Şekil 6.4 : 5 bileşiğinden metalo-ftalosiyaninlerin sentezi.....	37
Şekil 6.5 : 7 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu...	37
Şekil 6.6 : 6, 7 ve 8 bileşiklerinin UV-Vis spektrumları	38

Şekil A.1 : 4-(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi)ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu	44
Şekil A.2 : 4-(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi)ftalonitril bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	45
Şekil A.3 : 4-(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi)ftalonitril bileşiğinin ¹⁹ F NMR spektrumu	46
Şekil A.4 : 4-(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi)ftalonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	47
Şekil A.5 : 4-(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi)ftalonitril bileşiğinin ESI kütle spektrumu	48
Şekil A.6 : 6 bileşiğinin FT-IR spektrumu	49
Şekil A.7 : 6 bileşiğinin UV-vis spektrumu.....	50
Şekil A.8 : 7 bileşiğinin FT-IR spektrumu	51
Şekil A.9 : 7 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	52
Şekil A.10 : 7 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	53
Şekil A.11 : 8 bileşiğinin FT-IR spektrumu	54
Şekil A.12 : 8 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	55

PERİFERAL SÜBSTİTÜE METALO-FTALOSİYANİNLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Ftalosiyanimler 20. yüzyılın başlarında tesadüfen bulunmuş, ticari açıdan önemli olduğu için 1928 yılından sonra yapılarının aydınlatılmasına gidilmiştir. Uzun yıllar boyunca boyar madde ve pigment olarak kullanılmıştır.

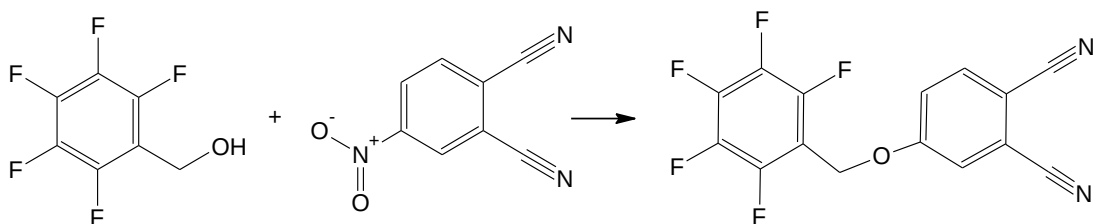
Sentetik bir tetrapirel türevi olan ftalosiyanimler dört izoindol biriminin 1,3 – konumlarından aza köprüleriyle birbirine bağlanmasıyla oluşan 18 π -elektronlu düzlemsel aromatik makrosiklik bileşiklerdir. Ftalosiyanimlerin zengin koordinasyon kimyası, özel ürünler sentezlenmesine uygundur. Bu yüzden boyar madde, katalizörler, fotodinamik tedavi, optik veri depolama sistemleri, kimyasal sensörler, sıvı kristal malzemeler ve non-lineer optik malzemeler gibi birçok alanda kullanılabilirler.

Ftalosiyanimlerin çözünürlükleri kimyasal ve fiziksel özelliklerini incelemek için çok önemlidir. Ftalosiyanimlerin çözünürlüğünü arttırmak için; alkil, alkoksi, fenoksi gibi çeşitli çözünürlük geliştirici sübstituentler, ftalosiyanimlerin periferik ve aksiyal pozisyonlarına eklenebilir.

Makrosiklik halkada florlu grupların varlığı katalitik aktivite ve kararlılığı arttırabilmekle birlikte; ftalosiyanimlerin reaktivitesi, elektronik yapısı ve uygulama alanları açısından önemli yer tutmaktadır. Flor-sübstitüe ftalosiyanimlerin çözünürlüğü yüksektir, polar aprotik solventlerde bile çözünmektedirler.

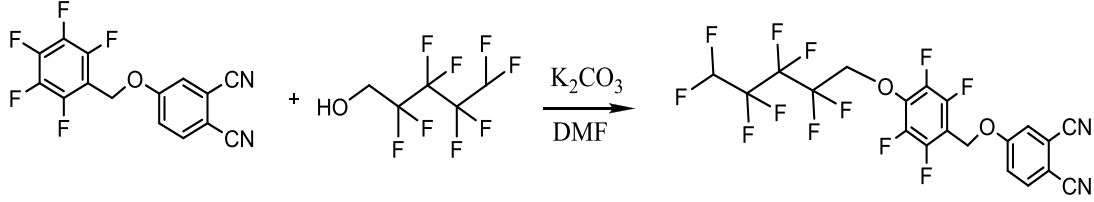
Pentaflorofenil gruplarında bulunan *p*-flor atomunun nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonlarına karşı reaktif olduğu bilinmektedir.

Bu çalışmada (2',3',5',6'-tetrafloro-4'-oktafloropentoksi)-benziloksi grupları içeren çözünür metali ftalosiyanimlerin (M: Co, Ni, Zn) sentezi amaçlanmıştır. Sübstituent olarak (2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)ftalonitril bileşiği (**4**) seçilmiştir. **4** bileşiği 2,3,4,5,6-pentaflorobenzil alkol ve 4- nitroftalonitrilin DMF içerisinde, susuz potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında oda sıcaklığında (nükleofilik sübstitüsyon) reaksiyonu ile elde edilmiştir (Şekil 1).



Şekil.1

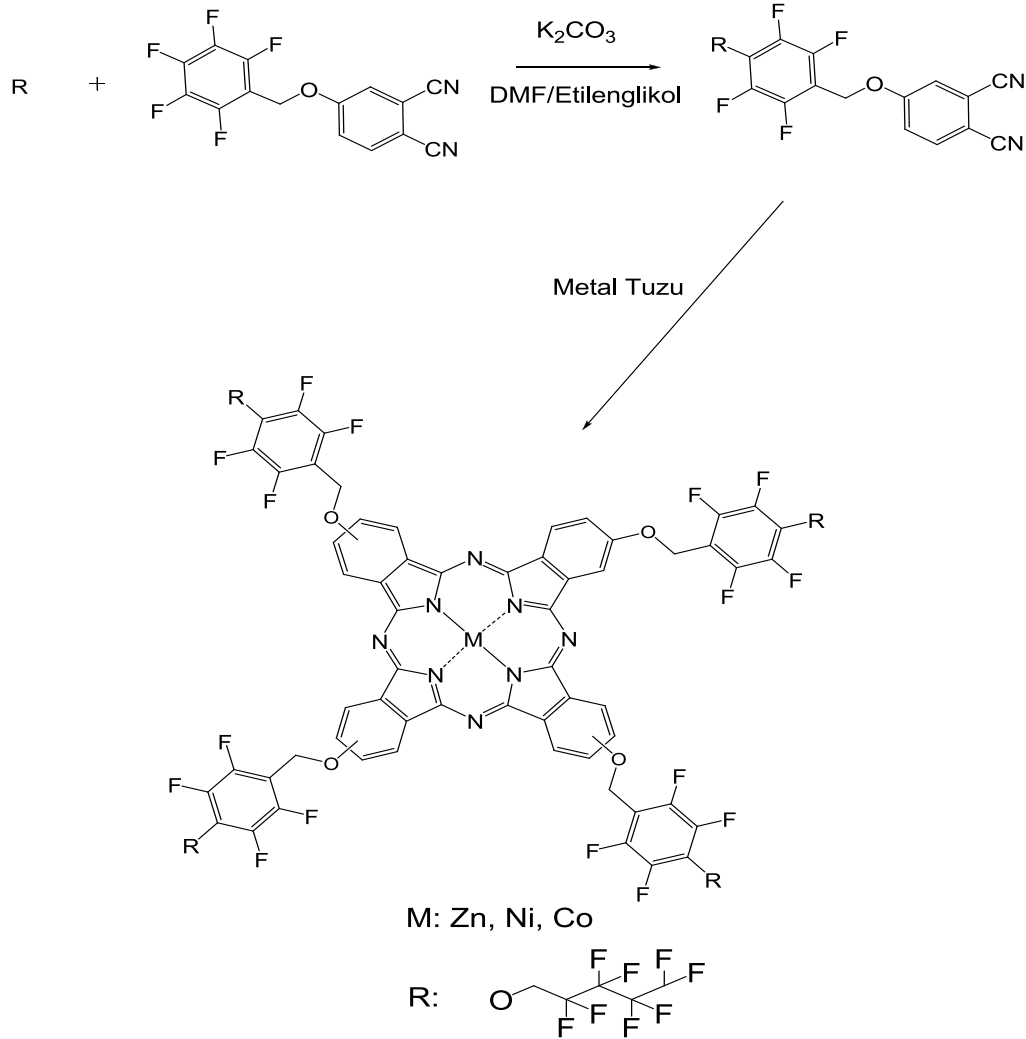
Çalışmanın ikinci kısmında ise **4** bileşiği, 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafloropentanol bileşiği ile muamele edilerek **5** bileşiği elde edilmiştir. Bu reaksiyon **4** bileşiğindeki *p*-flor atomunun K_2CO_3 varlığında DMF içerisinde seçici yerdeğiştirme reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2).



Şekil. 2

Çalışmanın 3. aşamasında ise elde edilen **5** bileşiği, iki değerlikli metal tuzları ($Zn(CH_3COO)_2$, $NiCl_2$ or $CoCl_2$) ile DMF veya etilenglikol içerisinde reaksiyona sokularak dört adet periferel floro-alkoksibenziloksi grup içeren yeni Co(II) (**6**), Zn(II) (**7**) ve Ni(II) (**8**) ftalosiyanimler sentezlenmiştir (Şekil 3).

Son aşamada ise elde edilen bileşiklerin yapıları UV-vis, FT-IR, 1H NMR, ^{19}F NMR, ^{13}C NMR ve kütle spektrumu teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.



Şekil. 3

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PERIPHERAL SUBSTITUTED METALO-PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Beginning of the 20th century, phthalocyanines were found by a chance, after the year 1928 structures that have been going to the enlightenment because it is commercially important. For many years, they have been used as dyes and pigments.

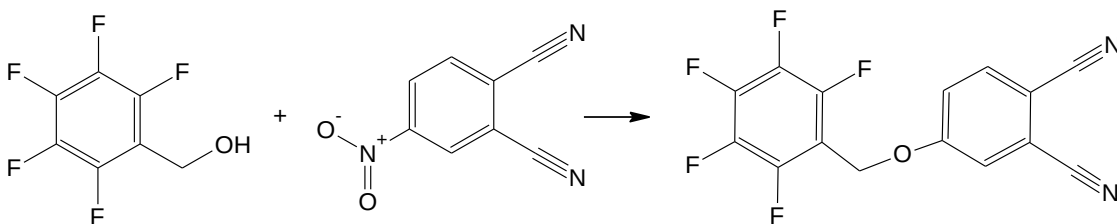
Phthalocyanines are synthetic tetrapyrrolic rings consisting of planar macrocycle with an 18 π -electron system and comprising four isoindole units linked together through their 1,3-positions by aza bridges. Rich coordination chemistry of phthalocyanines allows the synthesis of specific products. For these reason, they can be used in many areas like dyes, catalysts, photodynamic therapy, optical data storage systems, chemical sensors, liquid crystal materials and non-linear optical materials.

The solubility of Pcs is very important for the investigation of their chemical and physical characteristics. To increase the solubility of Pcs some different kinds of solubility-enhancing substituents like alkyl, alkoxy, phenoxy can be added to the peripheral and axial positions of the Pc ring.

However the presence of fluorinated groups on the macrocycle ring can increase the catalytic activity and stability, it takes place the important role of the reactivity, electronic structure and application areas on Pcs. Fluoro-substituted phthalocyanines have high solubility, they can be soluble even in polar aprotic solvents.

The para-fluorine of the pentafluorophenyl groups are known to be reactive toward nucleophilic substitution reactions.

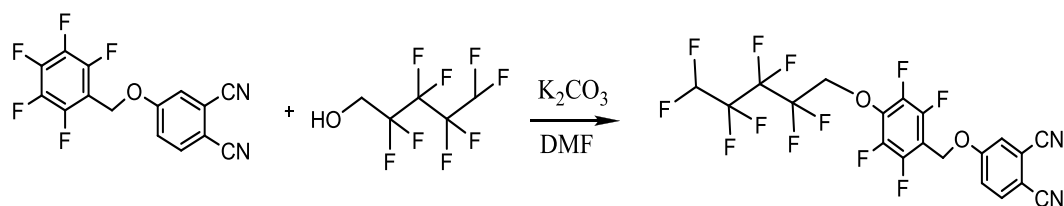
In this study, it is aimed to synthesize soluble metallo phthalocyanines (M: Co, Ni, Zn) containing 4-[2',3',5',6'-tetrafluoro-4'-(octafluoropentoxy)benzyloxy] groups. (2', 3', 4', 5', 6'-pentafluorobenzyloxy) phthalonitrile compound (**4**) is selected substituent. **4** compound was obtained by reaction (nucleophilic substitution) of 4-nitrophthalonitrile with 2,3,4,5,6-pentafluorobenzylalcohol in DMF at room temperature in the presence of anhydrous K_2CO_3 (Scheme 1).



Scheme. 1

In the second part of the study, **4** compound was treated with 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentanol compound to obtain **5** compound. This reaction was carried out

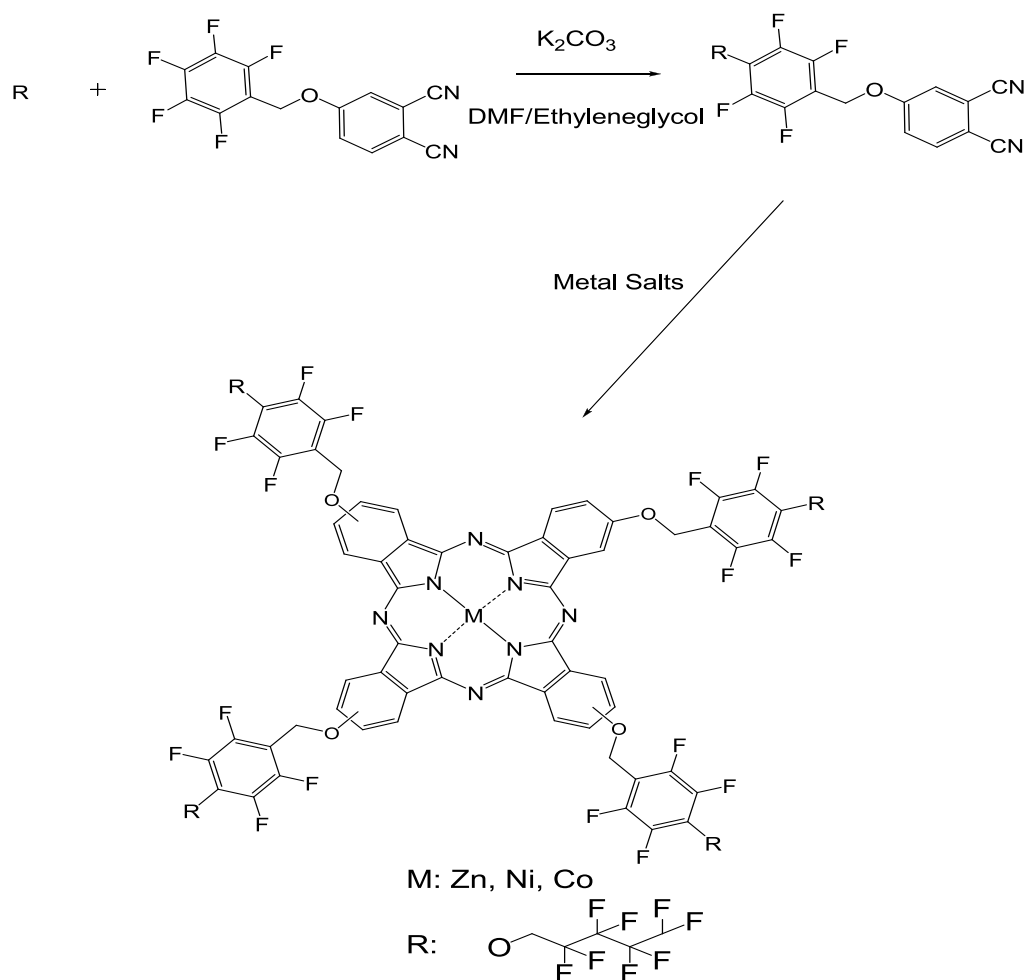
with the regioselective nucleophilic substitution reaction of the para-fluorine atom in **4** compound in dry DMF in the presence of K_2CO_3 (Scheme 2).



Scheme. 2

In the third part of the study, new Co(II) (**6**), Zn(II) (**7**) and Ni(II) (**8**) phthalocyanines containing four peripheral fluoro-alkoxybenzyloxy group were synthesized by reaction of **5** compound with divalent metal salts ($Zn(CH_3COO)_2$, $NiCl_2$ or $CoCl_2$) in DMF or ethyleneglycol (Scheme 3).

In the final part, the structures of obtained compounds were characterized by using UV-vis, FT-IR, 1H NMR, ^{19}F NMR, ^{13}C NMR and mass techniques.



Scheme. 3

1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyası, Anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dalıdır. Koordinasyon kimyasının kurucusu olan Alfred Werner ile başlayan ve bugün dünyanın her tarafında geniş ölçüde çalışılan koordinasyon bileşiklerine ilginin önemi yüksek teknolojik uygulama alanlarından gelmektedir [1]. Koordinasyon bileşiklerindeki bir metal iyonu, bir elektron verici (donör) grup ile bağ oluşturmaktadır. Bu şekilde meydana gelen maddeye kompleks ya da koordinasyon bileşiği denir. Bu bileşikler, inorganik bileşiklerden ve organik bileşiklerinin inorganik bileşiklerle olan reaksiyonlarından oluşmaktadırlar.

Bir koordinasyon bileşiği olan ftalosiyanınler; 20. yüzyılın başlarında tesadüfen bulunmuş [2-3], 1930'lu yıllarda da yapıları aydınlatılmıştır. Ftalosiyanın (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metalsiz ve metalli ftalosiyanınler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır [4].

Ftalosiyanınler 1935 yılında ilk kez büyük ölçüde üretilerek piyasaya verilmiştir. İlk olarak mavi ve yeşil boyar madde olarak üstünlükleri tespit edilmiş boya ve pigment olarak matbaa mürekkeplerinde (1987'de 45.000 ton) ve daha birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır [5].

Makrohalkalar arasındaki molekül içi etkileşimler nedeniyle pek çok organik çözücünde çözünürlüklerinin olmaması, kullanım alanlarını oldukça kısıtlamaktadır [6-10]. Periferik pozisyonlara süstitüentlerin ilave edilmesi, ftalosiyanınlerin konjuge 18- π elektron sistemleri arasındaki mesafeyi arttırmakta ve çözünürlüklerini kolaylaştırmaktadır.

Geçmişte bir maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri kendisinden yapılan malzemenin özelliğini belirlerken, günümüzde aynı maddenin kimyasal yapısında bir takım değişiklikler yaparak farklı özellikler gösteren malzemeler üretilebilmektedir.

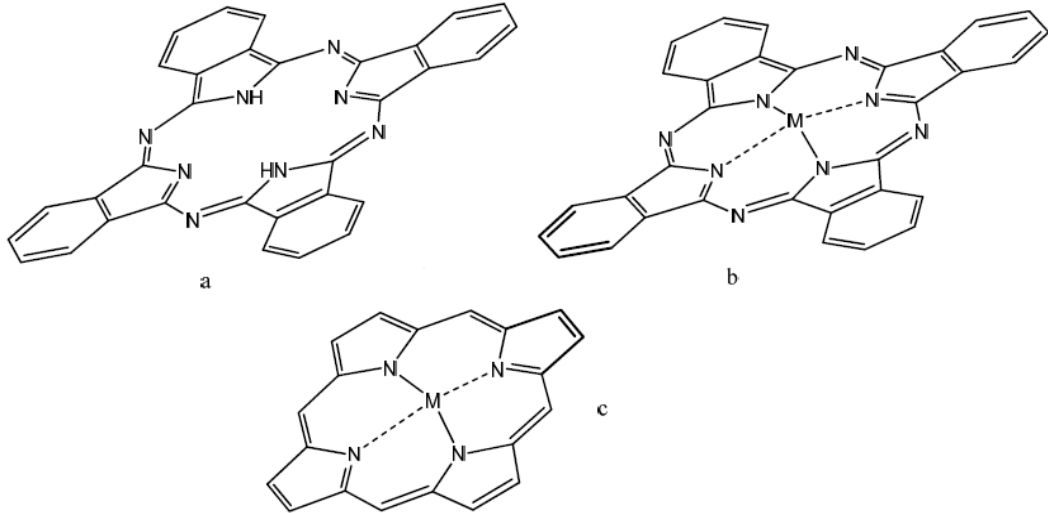
Ftalosiyanınlerin merkezlerine 70'den fazla metal atomuna ev sahipliği yaparak ve makrosiklik halkanın periferik ve aksiyel konumlarına farklı gruplar bağlayarak,

ftalosiyeninler üzerinde birçok modifikasyonlar yapılabilir ve özellikleri istenilen amaca göre şekillendirilerek kullanım alanları arttırılabilmektedir. Bu uygulama alanlarına, bilgi teknolojisi, yarı iletkenler [11], fotohissediciler [12-14], elektrokromik araçlar [15], gaz sensörler [16], likit kristal malzemeler [17], moleküler materyaller ve non-lineer optik malzemeler [18], Langmuir-Blodgett filmler [19] ve pek çok katalitik proses örnek olarak verilebilir [20]. Ancak ftalosiyeninlerin son yıllarda en çok dikkat çeken uygulama alanı, fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) fotohissedici olarak kullanılmalarıdır [21].

Son yıllarda ftalosiyenin kimyasının temel özelliklerini araştıran laboratuvarların sayısında büyük bir artış görülmektedir. Yeni tip çözünür ve asimetric ftalosiyeninlerin sentezleri; polinükleer, köprüleşmiş ve polimerik maddelerin sentezlerinde yeni yaklaşımların geliştirilmesi; elektronik yapıları ve redoks özellikleri, elektro- ve fotokatalitik reaktiflikleri ilgi odağı olmayı sürdürmektedir [2].

2. GENEL BİLGİLER

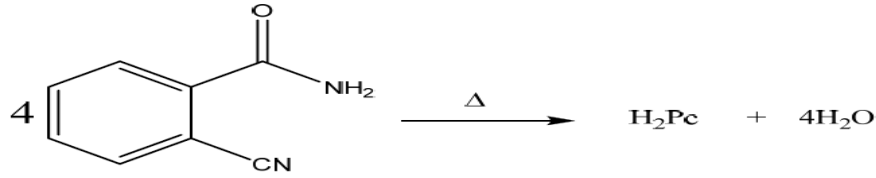
Orijinal adı Yunanca'daki mineral yağı anlamındaki 'naphtha' ve koyu mavi anlamındaki 'cyanine' kelimelerinin birleşiminden oluşan ftalosiyaninler tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılmaktadır. Dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünleri olan ve 18 π elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşan ftalosiyaninlerin (Pc) renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilmektedir. Porfirinlerle benzer yapıda olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B₁₂ gibi doğal olarak bulunmazlar, tamamen sentetik ürünlerdir. Dört benzo birimi ve mezo konumunda bulunan dört azot (tetrabenzotetraazaporfirinler) atomu ftalosiyaninleri porfirin yapısından ayıran en önemli özelliktir [22]. Porfirindeki metin grupları azo köprüleriyle yer değiştirmiştir.



Şekil 2.1: (a) Metalsiz ftalosiyanin (b) Metalli ftalosiyanin (c) Porfirin'lerin genel yapıları

2.1 Ftalosiyaninlerin Tarihçesi

Ftalosiyaninler ilk kez 1907'de A.Braun ve J.Tcherniac tarafından Güney Metropolitan Gaz Şirketi (Londra)'nde asetik anhidrit ve ftalimit'den orto-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak tesadüfen elde edilmiştir [23].

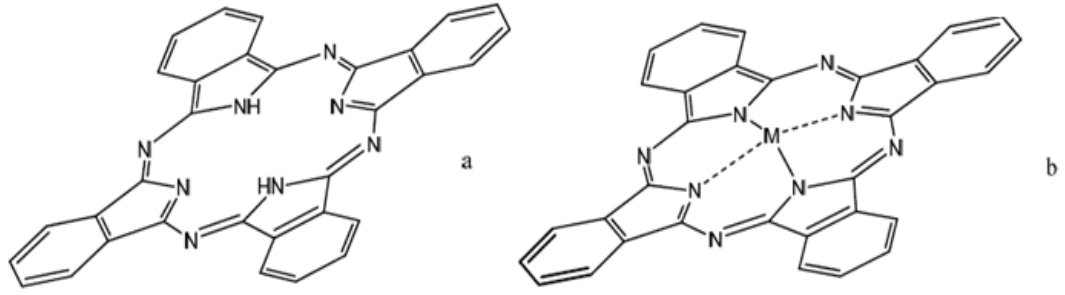


Şekil 2.2: Siyanobenzamid eldesi sırasında ftalosiyanin sentezi

1927 yılında Diesbach ve von der Weid, Fribourg Üniversitesinde orto-dibromobenzen'nin bakır siyanürle piridin içerisinde ısıtılması esnasında mavi renkli bir ürün olarak ftalosiyanin elde etmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır [24]. Diğer bir ftalosiyanin eldesi ise 1928 yılında Scottish Dyes şirketinin tesislerinde, ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid eldesi sırasında ortaya çıkan mavi-yeşil renkli maddedir. Daha sonra bu maddenin; reaktörün cam astarında bulunan çatlaktan sızan ftalimidin reaktörün demir gövdesiyle reaksiyona girmesi sonucu oluştuğu anlaşılmıştır [25].

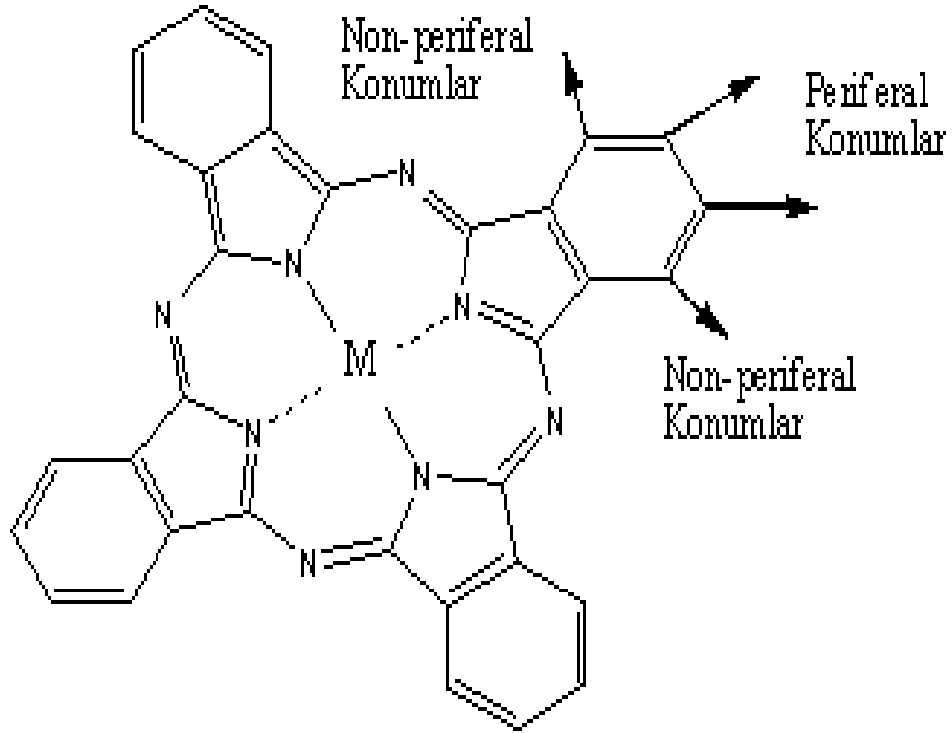
Ftalosiyaninlerin yapısı ise 1929 - 1933 yılları arasında Linstead ve grubunun yapmış olduğu çalışmalar sonucunda aydınlatılmıştır. Linstead'in ftalosiyaninler üzerine yaptığı çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle yapıları doğrulanmıştır ve X- ışını veya elektron mikroskobu gibi metotlarla bu makrosiklik sistemlerin düzlemselliği tespit edilmiştir [26-27].

1934 yılında Linstead ve grubu tarafından metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin yapısı aydınlatılmıştır. Periyodik cetvelin hemen hemen tüm metal iyonları kullanılarak çok sayıda metalli ftalosiyaninler hazırlanmıştır. Makrohalkalar arasındaki molekül içi etkileşimler nedeniyle pek çok organik çözücude çözünürlüklerinin olmaması, kullanım alanlarını oldukça kısıtlamaktadır [6-10]. Periferel pozisyonlara süstituentlerin ilave edilmesi, ftalosiyaninlerin konjuge 18- π elektron sistemleri arasındaki mesafeyi arttırmakta ve çözünürlüklerini kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle zenginleştirilmiş özelliklere sahip yeni ftalosiyaninlerin sentezi için çok fazla çaba harcanmaktadır.



Şekil 2.3: (a) Metalsiz ftalosiyanın, (b) Metalli ftalosiyanın

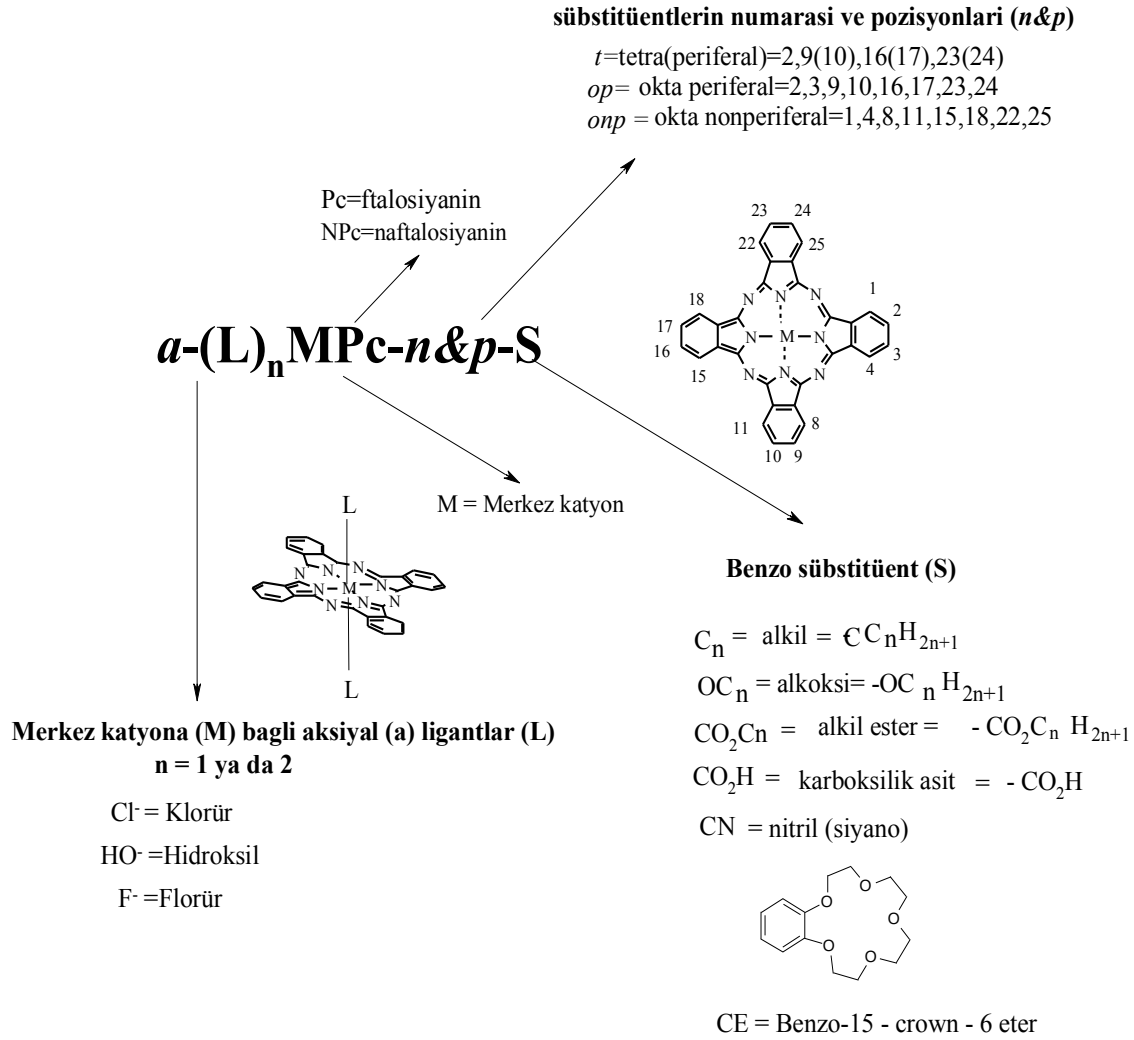
Ftalosiyanın bileşiklerinde, benzen halkasının boşta kalan konumları çeşitli şekilde adlandırılmaktadır. Bunlardan, nitril gruplarına göre alfa konumlarında kalan karbonlara non-periferal, beta konumlarında kalan karbonlara ise periferal karbonlar denir. Non-periferal konumlardaki gruplar birbirlerine sterik engelleme oluşturabilirler, periferal konumlar da ise böyle engelleme olmamaktadır.



Şekil 2.4: Ftalosiyanınlerde periferal-nonperiferal konumlar

2.2 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

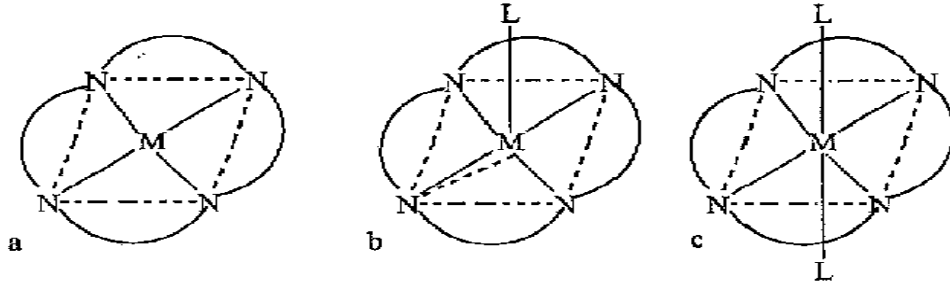
Ftalosiyanin bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.5: Ftalosiyaninlerin adlandırılması

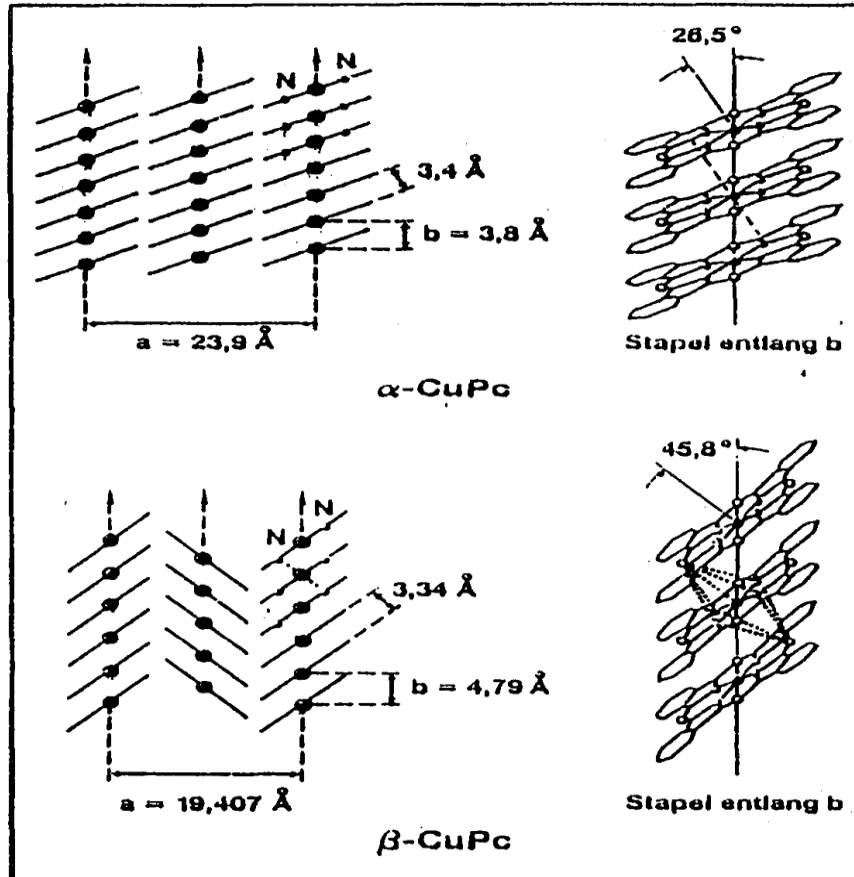
2.3 Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyaninlerin çoğunda makrosiklik yapı düzlemseldir. Metalli ftalosiyaninler, örneğin Cu, Ni, Pt v.s. düzlemsel yapıda ve D_{4h} simetrisindedirler. Kare düzlem yapıdaki bu şelatların koordinasyon sayısı dördür. Su veya amonyak gibi ligandların bir veya iki tanesinin ilavesiyle 5 veya 6 koordinasyon sayılı kare piramidal veya oktahedral yapılar oluşur [28].



Şekil 2.6: Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı. (a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu, (b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu, (c) Oktahedral, altı koordinasyonlu

Üretim şekillerine göre birçok kristal yapı ftalosiyaninler gözlenmiştir [29]. Bunların en önemlileri α -formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan β -formudur. β -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. α -formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanin moleküllerinden oluşmaktadır.



Şekil 2.7: α - ve β - kristal yapısındaki CuPc moleküllerinin dizilişi

Birçok ftalosiyaninin rengi, kimyasal ve kristal yapısına göre çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyaninin rengi yüzeydeki süstitüye klor atomlarının sayısının artmasıyla maviden yeşile kayar.

Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, fiziksel ve kimyasal özellikleri periferel pozisyonadaki süstitüentlerle değıştirilebilmektedir.

2.4 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyanin bileşiklerinin eldesinde başlangıç maddesi olarak o-dikarboksilli asitler ya da bu asitlerin amid, imid ve nitril türevleri kullanılır. Ftalosiyaninlerin sentezi için; karboksil gruplarının doymamış aromatik gruba direkt bağı olması ve karboksil - siyano gruplarını taşıyan karbon atomlarının arasında çift bağı bulunması gerekmektedir.

Ftalosiyaninler dört iminoizindol biriminden oluşan oldukça gergin yapıdaki molekülüdür. Ftalosiyanin molekülünün merkezindeki isoindolin hidrojen atomları, metal iyonlarıyla yer değıştirerek metal içeren ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar.

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

Metal atomu ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinde önemli bir rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygunsa molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından büyük ya da küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır.

Metalli ftalosiyaninler kovalent ve elektrovalent olmak üzere ikiye ayrılırlar. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitlerin, sulu alkol ve su ile verdikleri reaksiyon sonucunda metal iyonu molekülden ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Lityum ftalosiyanin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları etkileştirildiğinde, lityum ile tuzun katyonu yer değıştirir ve yeni bir ftalosiyanin elde edilir. Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Vakumda 400-500°C sıcaklıkta bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyanin arasındaki bağı çok

sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden nitrik asit dışında anorganik asitlerle etkileştiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz.

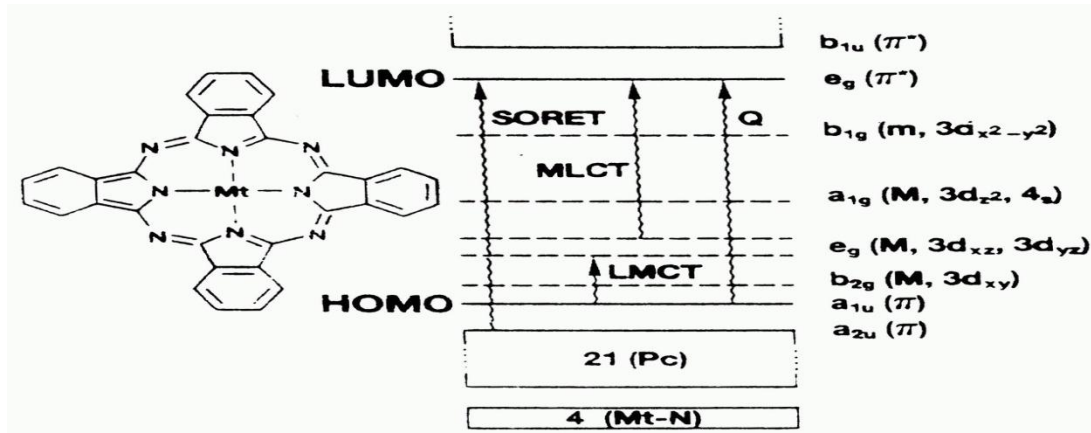
Ftalosiyaninler potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler.

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

2.5 Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

Ftalosiyanin bileşikleri π -elektronlarınca zengindir, bu yüzden elektronik spektrumunda (UV) iki adet karakteristik pik gözlenir [30]. Bunlar $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir. UV işlemi ftalosiyanin bileşiğinin oluşup oluşmadığını kontrol etmek veya ftalosiyanin bileşiğinin metalsiz mi yoksa metalli mi olduğunu anlamak için kullanılabilir. Birinci pik, 350 nm civarında çıkmakta olup B bandı (Soret bandı) adını alır. İkinci pik ise 650-700 nm arasında çıkar ve Q bandı olarak bilinir. Q bandının özelliği, molekülün simetrisine göre biçimlenmesidir. Örneğin D_{4h} simetrisindeki molekülde tek bir pik gözlenirken, D_{2h} simetrisinde ikili pik gözlenir. B ve Q bantlarının ftalosiyanin bileşiğinin kompleks özelliğinden başka kendisine ait olduğunu belirtir, çünkü metal-atom etkileşiminde oluşan d-d geçişlerinin soğurma değerleri en fazla 1000 dolaylarında olmaktadır. Gözlenen bu bantlar, çok daha yüksek soğurma değerleri vermeleri nedeniyle $\pi-\pi^*$ geçişlerinden ileri gelmektedir.

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bantlarında metalsiz ftalosiyaninler eşit çift bant verirken, metalli ftalosiyaninler tek ve daha şiddetli bir bant verirler. Bunun nedeni; metalli ftalosiyaninlerden metalsiz ftalosiyaninlere geçişte simetrinin azalması (D_{4h} 'dan D_{2h} 'e geçiş) ve LUMO da dejenerasyon olması sonucu metalsiz ftalosiyaninlerde Q bandında yarıлма gözlenmesidir. Metalli ftalosiyaninlerde 650-750 nm'de Q bandı vermekte olup bu da HOMO $\rightarrow$ LUMO geçişine karşılık gelmektedir.



Şekil 2.8: Metalli ftalosiyenin basitleştirilmiş enerji diyagramı

Şekil 2.8’de görüldüğü gibi ftalosiyenlerin Q ve Soret bantlarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri düzenlenebilmektedir. Bu geçişler çevre şartlarına (çözücü, aksiyal koordinasyon v.s.), süstitüsyonlara, metal iyonunun büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyonuna bağlıdır.

2.6 Ftalosiyenlerin Saflaştırılması

Süstitüe olmayan metalsiz ve metalli ftalosiyenler süblimasyon veya derişik sülfürik asit içerisinde çözme ve bunu takiben buzlu suda çöktürme ile saflaştırılabilir. Su ve organik çözücüler kullanılarak basit yıkama ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir. Süstitüe olmayan ftalosiyenlerin çözünme problemleri olması nedeniyle genel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile saflaştırılmaları mümkün olamamaktadır.

Çözünürlüğü arttırılmış süstitüe ftalosiyenlere diğer organik bileşiklere uygulanan daha yaygın saflaştırma yöntemleri uygulanabilir. Genellikle saflaştırma için alumina veya silikajelin sabit faz olarak kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği uygulanır.

Kristallendirme ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir. Süstitüe ftalosiyenler için süstitüe gruplar arasındaki olası dipol girişimlerden dolayı süblimasyon yöntemi uygun değildir. Ayrıca, bazı süstitüe ftalosiyenler asite karşı dayanıksız olduklarından sülfürik asitle saflaştırma yöntemi tercih edilmemektedir.

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

2.7 Ftalosiyeninlerde Agregasyon

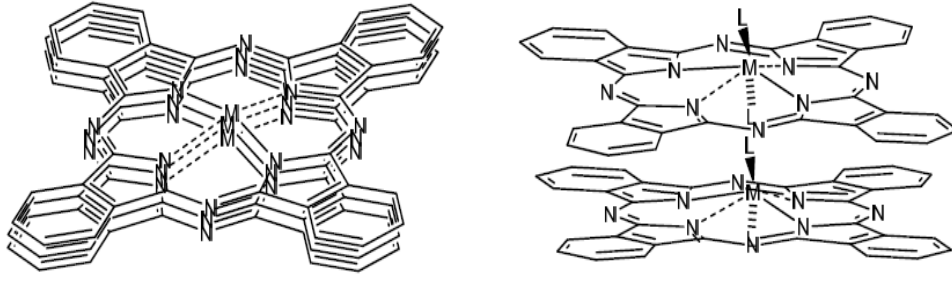
Monomer yapılardan dimer ve büyük kompleks yapılara Pc halkalarının üst üste istiflenmesi ile Pc agregasyonu oluşur. Pc halkalarındaki bu etkileşim kimyasal bağlar oluşmadan gerçekleşir. Agregasyon absorpsiyon spektrumunda Q bandının maviye kayması (hipsokromik kayma), bandın yarılması ve genişlemesi şeklinde açığa çıkar. Altı koordinasyonlu MPc komplekslerinde aksiyel ligantlardan dolayı agregasyon gözlenmezken, dört koordinasyonlu komplekslerinde ise agregasyonla sıklıkla karşılaşılır (Şekil 2.9).

Agregasyon özellikle fotodinamik terapi çalışmaları için ciddi bir problemdir. Hidrofilik gruplarla süstitüe olmuş ftalosiyeninler düzleme dik bir şekilde istiflenirler. Agregasyon için bu itici kuvvet hidrofobik karakterdedir ve su ile temas etmeye meyilli değildir. Bu yüzden ftalosiyeninler daha yüksek sıralanmış kümeler oluştururlar [31].

Metallerin agregasyon sıralaması $Cu > H > Fe > VO > Zn > Co \geq Al$ şeklindedir. Fotodinamik terapide fotouyarıcıların birikmesiyle oluşan fotodinamik reaksiyonların neden olduğu istenmeyen yan etkilerden kaçınmak gerekmektedir. Ftalosiyenin molekülleri fotouyarıcı olarak kullanılabilir ama agregasyon yapan ftalosiyeninler inaktiftir.

Agregasyon önlenmesi;

- Pc halkalarının merkezindeki metal iyonunun oktahedral koordinasyon yapması agregasyonu azaltır ve periferel olarak süstitüe olmamış Pc bileşiklerine çözünürlük olanağı sağlar.
- α konumunda periferel grup süstitüsyonu Pc halkasının düzlemsellikten sapmasına neden olur ve süstitüent yapısı dikkatlice seçildiğinde agregasyonda belirgin bir azalma sağlanabilir.
- Bağlanma noktasının yakınında sterik kalabalık oluşturma, esnek zincire sahip uzun süstitüentler, kapatıcı (capping) gruplar ve dendrimer süstitüentler gibi yaklaşımlar, β -konumundaki periferel grup süstitüent gruplarıyla agregasyonu azaltmak için geliştirilebilir.



Şekil 2.9: Tetra ve okta süstitüe metalli ftalosiyaninlerde agregasyon eğilimi

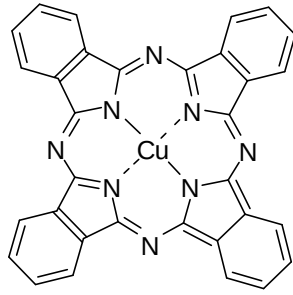
2.8 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

2.8.1 Pigment ve boyar madde

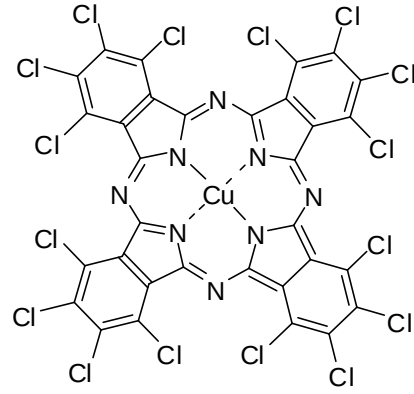
Bakır ftalosiyaninler önemli boya ve pigmentler olarak bilinirler. Imperial Chemical Industries çalışanları ftalosiyaninlerin ilk bulunduğu yıllarda bunların çok üstün pigment ve boyar madde özellik taşıdıklarının farkına varmışlardır. Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismiyle 1935 yılında ilk kez bakır ftalosiyanin üretilmeye başlanmıştır. Sülfirik asitten yeniden çöktürme ile α -tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanin pigmentinin parlaklığı artırılmıştır (Şekil 2.10). Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β -tipi taneciklere dönüşmesini engellemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyaninler kullanılmıştır. Suda çözünebilen ftalosiyanin boyaları normalde hem sülfonik hem de sülfonamid grupları içermelerine rağmen sadece sülfonik asit içerebilirler. Bunlar kağıt için direkt boya ve pamuk için reaktif boya olarak kullanılırlar. Ayrıca, tekstilde mürekkep püskürtmeli baskılarda kullanılırlar.

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

Mükemmel mavi ve yeşil renklere sahip ftalosiyaninler tekstil dışında inkjet, dolmakalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde ve kağıt endüstrisinde kullanılmaktadır.



Phthalocyanine Blue BN



Phthalocyanine Green G

Şekil 2.10: Bakır ftalosiyenin pigmentleri

2.8.2 Optik veri depolama

Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağırılmasıdır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde, hem de bantlarda depolanmaktadır. Son yıllarda kompakt diskler üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması, bilgisayar ve müzik endüstrisi için önemli bir gelişme olmuştur. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile ftalosiyaninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilebilen ftalosiyanin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu maddeyi noktasal olarak süblimleştirmekte ve bu şekilde ortaya çıkan delikler de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işlemi gerçekleştirilmektedir [32,33].

2.8.3 Fotodinamik terapi

Işığın, tek başına veya kimyasal bir madde ile birlikte olan faydalı ve terapik etkisi insanoğlu tarafından uzun yıllardır bilinmektedir. Örneğin solaryum, eski Yunan ve Roma yerli mimarisinin bir örneğidir. Hindistan da ise furokomarin adlı kimyasal maddeyi içeren bitkiler güneş ışığı altında vitiligo denilen bir cilt hastalığının tedavisinde kullanılmaktaydı [34]. Finsen'in fototerapi ile ilgili çalışmaları ışığın modern tıpta da kullanılabileceğinin bir kanıtı olmuştur [35]. Fotodinamik etki ilk olarak Raab tarafından 1900 yılında keşfedilmiştir. 1913 yılında Meyer Betz, fotodinamik etkiyi insan vücudunda gözleyebilmek için kendine 200 mg hematoporfirin enjekte edip güneş ışığına çıktığında yüzünde ve ellerinde birtakım zararların oluştuğunu gözlemiştir.

Auler ve Banzer 1942 yılında, porfirin verilmiş denek hayvanını UV ışık altına incelemişlerdir. Daha sonraki yıllarda Diamond ve grubu hassaslaştırılmış tümörlere görünür ışık ile zarar verilebileceğini tespit ederken, 1976 yılında ilk klinik uygulamalara başlanmıştır. 1993 yılından itibaren fotofirin Kanada, Amerika, Japonya ve bazı Avrupa ülkelerinde, çeşitli kanser türlerinin tedavisi için kullanılmaktadır. Günümüzde daha etkili fotohissedicilerin keşfi için çalışmalar devam etmektedir.

Tıp alanında bir devrim niteliğinde olan fotodinamik terapi (PDT), kanserin cerrahi müdahaleye gerek kalmadan, minimum zarar ile yapılabileceği alternatif bir tedavi yoludur. PDT'nin temelinde, belirli bir dalga boyundaki ışık ile aktif hale gelen bir fotohissedici bulunmaktadır. Kullanılacak olan ilaç (fotohissedici) kolay sentezlenebilmeli, sadece ışığın varlığında toksik etki göstermeli, kısa bir süre içinde normal hücrelerle kıyaslandığında hastalıklı hücrelere daha fazla seçicilik göstermeli ve sağlıklı hücrelerden çok kısa bir sürede temizlenebilmelidir. Tercih edilen ilaç yüksek fotodinamik etkiye ve fotostabiliteye sahip olmalıdır. PDT' de görünür spektrumun kırmızı bölgesi kullanılmaktadır çünkü kırmızı ışık diğer ışıklara göre dokuya daha derinden etki etmektedir. Kullanılan ışık, ilacı kimyasal olarak aktif hale getirip, sağlıklı hücrelere en az zararı veren kanserli hücreleri ise yok eden oksijenin toksik halinin oluşmasını sağlamaktadır.

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

Fotouyarıcılar dokulara toksik olmamalıdır, 630 nm den daha uzun dalga boylarında absorpsiyon yapabilmeli, hasarlı dokulara karşı seçiciliği olmalı ve yüksek verimlilikle singlet oksijen oluşturmalıdır. Ftalosiyanın bileşikler bu uygulamalar için ümit verici malzemelerdir.

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

2.8.4 Kimyasal sensör yapımı

Ftalosiyanimler elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında modifiye edilebilmesi nedeniyle sensör uygulamaları için oldukça ilginç malzemelerdir [36]. Farklı moleküllerin neden olduğu bu değişim değişik metotlarla incelenip kaydedilebilmektedir [37-40]. İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyanimler en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi ftalosiyanimlerin en büyük avantajıdır.

Ftalosiyanimler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksit (NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar [41].

2.8.5 Katalizör

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyanimler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizlemektedir. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanim (MPc) katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bunların yanında, metalli ftalosiyanimin katı fazda olduğu heterojen işlemler, katalizörün geri kazanımının ve geri dönüşümünün kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır.

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt pillerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrodları yerine metalli ftalosiyanim ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır [33].

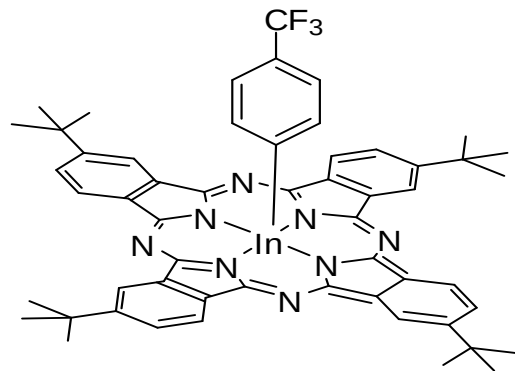
Ftalosiyanim bileşikleri pek çok oksidasyon reaksiyonunu katalizlemektedir. Uygun metaller seçilerek ftalosiyanim oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kobalt ya da kristal demir ftalosiyanimler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu işlem, Merox Yöntemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesi için çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanim bağlanmakta ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılmaktadır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyanimler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir [33].

Heterojen reaksiyonlara örnek olarak, kobalt ftalosiyanınli elektrotlar kullanılarak karbondioksitin önce karbonmonoksitde daha sonra da karbonmonoksitin metanole indirgenmesi, kükürtdioksitin kalay ftalosiyanın ile yükseltgenmesi ve klorlu aromatiklerin sülfonik asit gruplarına sahip suda çözünür demir ftalosiyanın ile yok edilmesi verilebilir.

2.8.6 Nonlinear optik cihazlar

Optiğin bir dalı olan non-lineer optik, ışığın nonlinear ortamdaki davranışını incelemektedir. 1960'lı yıllarda lazer mekanizmasına dayanan şiddetli ışık kaynaklarının icadı, optik sensörlerin ve insan gözünün lazerlerden korunması için araştırma yapılmasını zorunlu kılmıştır [42,43].

Yakın zamanda bu konu ile ilgili bazı malzemeler ve cihazlar geliştirilmiştir. Bu yeni malzemeler içerisinde, NLO özellik gösteren organik ve organometalik bileşikler, sahip oldukları geniş nonlinearlikleri, kendilerine özgü cevaplama sürelerinin hızlı olması, oldukça geniş bir bant spektrumunda cevap vermeleri ve oluşumlarının kolay olması nedeniyle lazer ışığının şiddetinin azaltılmasında oldukça uygun adaylardır. Bu tür malzemelere örnek olarak porfirinler, ftalosiyanınler, fullerenler ve organometalik bileşikler verilebilir. Ftalosiyanın bileşikleri yüksek oranda konjüge makrohalkanın içindeki iki boyutlu dekolize π elektronlarından kaynaklanan yüksek nonlinearite gösterirler. Özellikle porfirin ve ftalosiyanınler, birtakım yapısal modifikasyonlarla NLO özellikleri değiştirilebildiği, hızlı cevaplama süreleri, absorpsiyon kayıplarının az olması, dielektrik sabitlerinin düşük olması, ısıya ve çevre koşullarına dayanıklı olmaları nedeniyle çok daha kullanışlıdır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11: NLO özellik gösteren indiyum ftalosiyanın

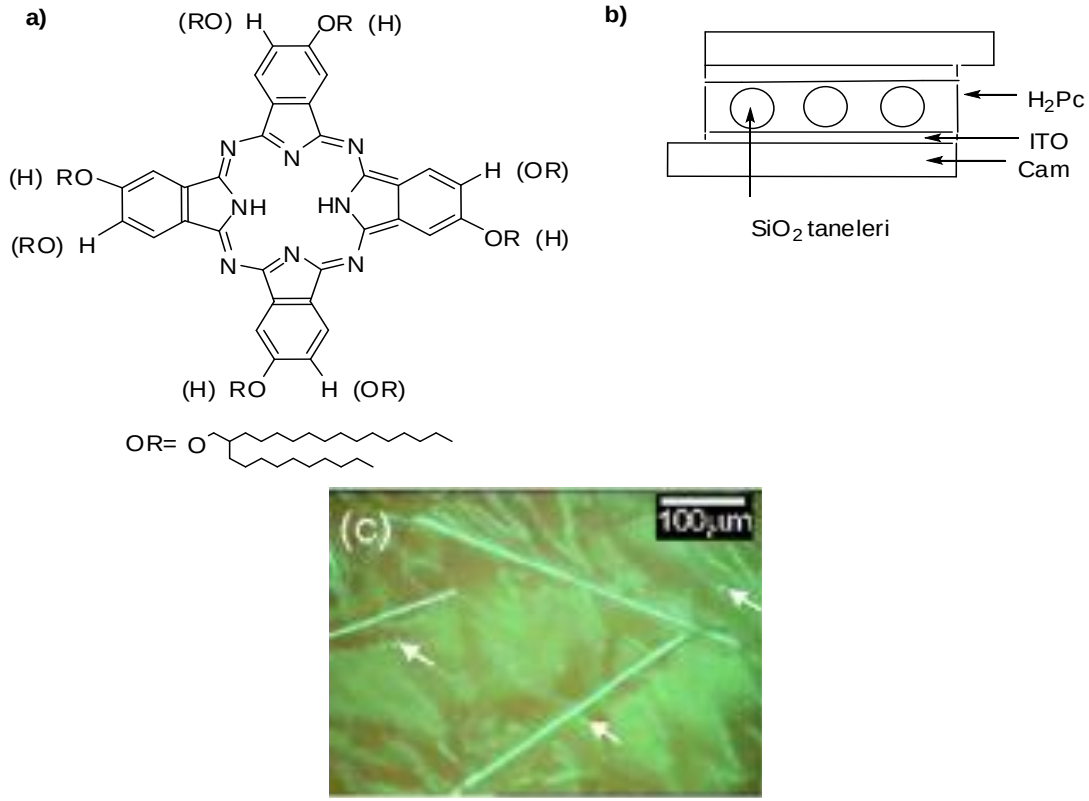
Nonlinear optiklerin gelişimi elektronik bilgisayarların teorik limitlerinin aşılmasına olanak sağlamıştır. Organik nonlinear optik malzemelerin, inorganik malzemelerin verdiği yanıtta daha hızlı yanıt vermesi beklenmektedir. Çünkü organik malzemelerin optik nonlinearitesi π elektronlarından kaynaklanmaktadır.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

2.8.7 Sıvı kristal

1888 yılında Avusturyalı bir botanist olan Friedrich Reinitzer, kolesteril benzoat isimli bir madde üzerinde çalışırken maddenin iki farklı erime noktasına sahip olduğunu tespit etmiştir. Katı haldeki madde sıcaklık arttıkça önce opak renkli bir sıvıya, sıcaklık daha da arttıkça opak renkli sıvının berrak bir hale dönüştüğünü keşfetmiştir. Bilim adamı bu opak renkli faza sıvı kristal faz adını vermiştir. Keşfinden 80 yıl sonra 1960'lı yılların ortalarında bilim adamları, elektriksel bir yük uygulaması altında sıvı kristalin, içerisinden geçirilmekte olan ışığın özelliklerini değiştirdiğini tespit etmişlerdir. Bu keşif sıvı kristal malzemenin görüntü oluşturma denemelerinde kullanılmasına neden olmuştur. Bu maddeler aynı anda katının ve sıvının fizikokimyasal özelliklerini gösterebilmektedirler. Ancak onları sıradan sıvılardan farklı kılan özellik moleküllerin yapısıdır. Sıvı kristallerin molekülleri uzun ve incedir. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, havacılık sanayinde, bilgisayar ekranları üretiminde, otomotiv sektöründe, kalite kontrol cihazlarının ekranlarında ve daha pek çok sektörde kullanılmaktadırlar.

Ftalosiyeninler çeşitli özellikleri sebebiyle değişik bilimsel ve teknolojik dalların ilgisini çekmektedirler. Ftalosiyeninlerin periferik pozisyonlarına alkil, alkoksi, oligo yan zincirleri hatta taç eterler bağlanarak bu bileşiklere termotropik sıvı kristal özellik kazandırılabilir. Sıvı kristal ftalosiyeninlere olan ilginin nedeni bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarıdır.

Ftalosiyeninler çok çeşitli metal iyonlarıyla kararlı kompleks oluşturabilme özelliğine sahiptirler. Değişik ftalosiyenin metal komplekslerinin geçiş sıcaklıkları karşılaştırılırken; erime noktaları (kristalden sıvı kristale geçiş) için, $Pb < Mn < Cu < Sn(OH)_2 < Zn = 2H$ ve berraklaşma noktaları (sıvı kristalden sıvıya geçiş) için ise, $Sn(OH)_2 < Pb < 2H < Mn < Cu = Zn$ sıraları tespit edilmiştir.



Şekil 2.12: Sıvı kristal özellik gösteren tetra sübstitüe metallsiz ftalosiyanin

2.8.8 Elektrokromik görüntüleme

Elektrokromizm, elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir (Şekil 2.13).

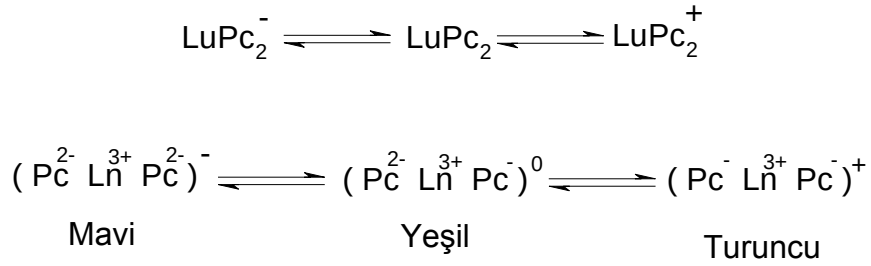
Elektrokromik malzemeler pencerelerden geçen ışığın ve ısıнын miktarını kontrol etmek için kullanıldıkları gibi, otomobil endüstrisinde farklı hava koşullarında aynaların renginin otomatik olarak değişiminde de kullanılmaktadırlar.



Şekil 2.13: Elektrokromik özelliğe sahip bir malzeme

Ftalosiyanin türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme

yapımında kullanılmaktadırlar. En çok bilinen elektrokromik ftalosiyanimler, nadir toprak metallerinin (lantanitler) bisftalosiyanın bileşikleridir. Bu komplekslerin sentezleri sonucunda genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 olan mavi bir ürün elde edilebilir. Bu nötral ürün LnPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgenme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]$ anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanın halkasındaki π -elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde gösterilebilir [32].



Şekil 2.14: Lutesyum ftalosiyaninde elektrokromik dönüşümler

2.8.9 Moleküler yarı iletken

Saf haldeki ftalosiyanimler temel olarak 2 eV'luk bant aralığı ile yalıtkan malzemelerdir. Ancak geniş π -sistemi nedeniyle küçük boyutlu kümeler yapabilmektedirler. İstenen π - π etkileşimi (iyi iletkenlik) için gerekli kümeleşme yeteneğine sahip olmaları, kimyasal ve elektrokimyasal yollarla iletkenlik veya değerlik bandına fazladan elektron veya boşluk eklenerek yapılmaktadır.

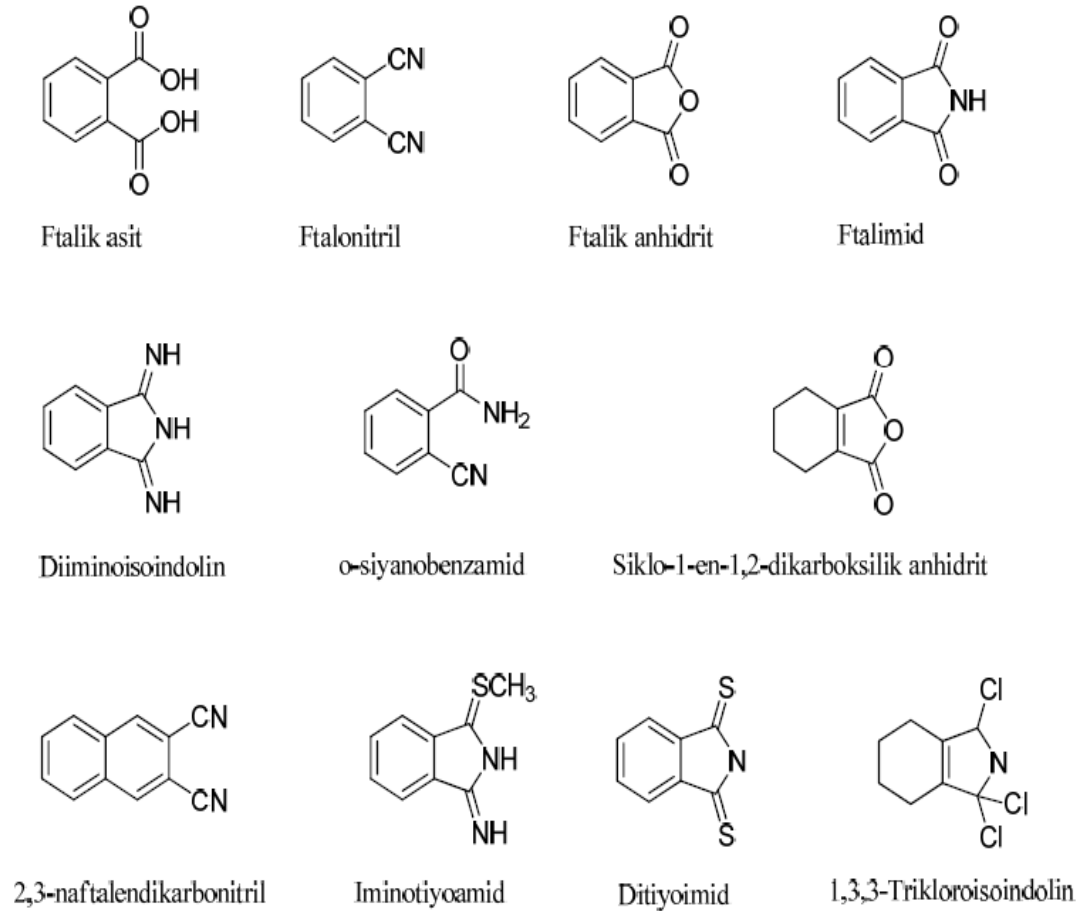
Moleküler yarı iletkenler, elektronik aletlerin imalatında gittikçe önem kazanmaktadırlar. Elektron transferinde heksadekafluoro bakır ftalosiyanın gibi metal kompleks pigmentler potansiyel olarak gösterilmektedir.

2.8.10 Kromatografik ayırma

Aromatik bileşikler, ftalosiyanimler üzerine çok iyi adsorplanırlar. Bu özelliklerinden yararlanılarak silikajel ftalosiyanimlerle kaplanır ve oluşturulan sabit faz üzerinde aromatik bileşikler kromatografik yöntemle rahatça ayrılır.

2.9 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri

Ftalosiyaniinlerin sentezleri istenilen ürüne göre farklı metotlar uygulanarak gerçekleştirilebilir. Kullanılan yöntemlerin bazılarında reaksiyonu bilinen bir ara ürün üzerinden gidilirken, çoğunda oluşan mekanizmaları net olarak bilinmemektedir. Ftalosiyaniinler koordinasyon boşluklarına periyodik tablodaki hemen hemen bütün metalleri bağlayarak kompleks oluşturabilirler. Bunun için ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, siyanobenzamid, ftalonitril, isoindolindiimin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinden biri, bir metal tuzu varlığında ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde kullanılan metalin ftalosiyaniin türevini oluşturur. Bunların içinde ftalonitril yüksek verimle birlikte kolay ve temiz bir süreç sağlar [44].

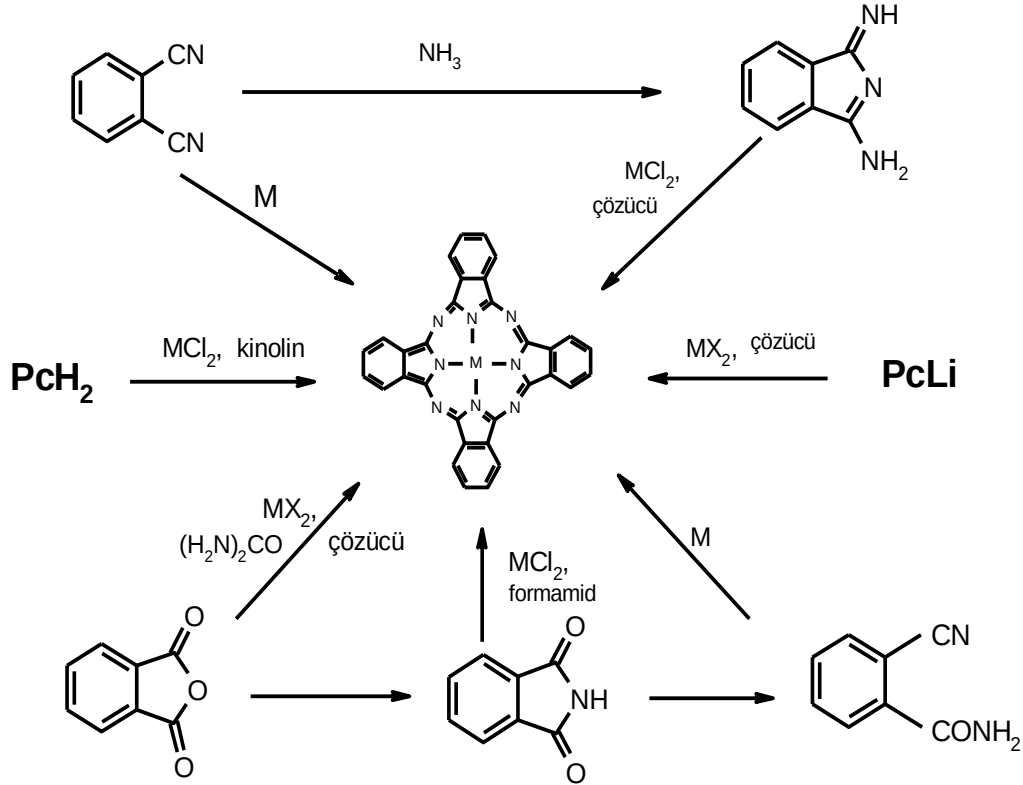


Şekil 2.15: Ftalosiyaniin sentezinde kullanılan temel başlangıç maddeleri

Aşağıda çeşitli ftalosiyeninler hazırlamak için uygun sentez yöntemleri belirtilmiştir.

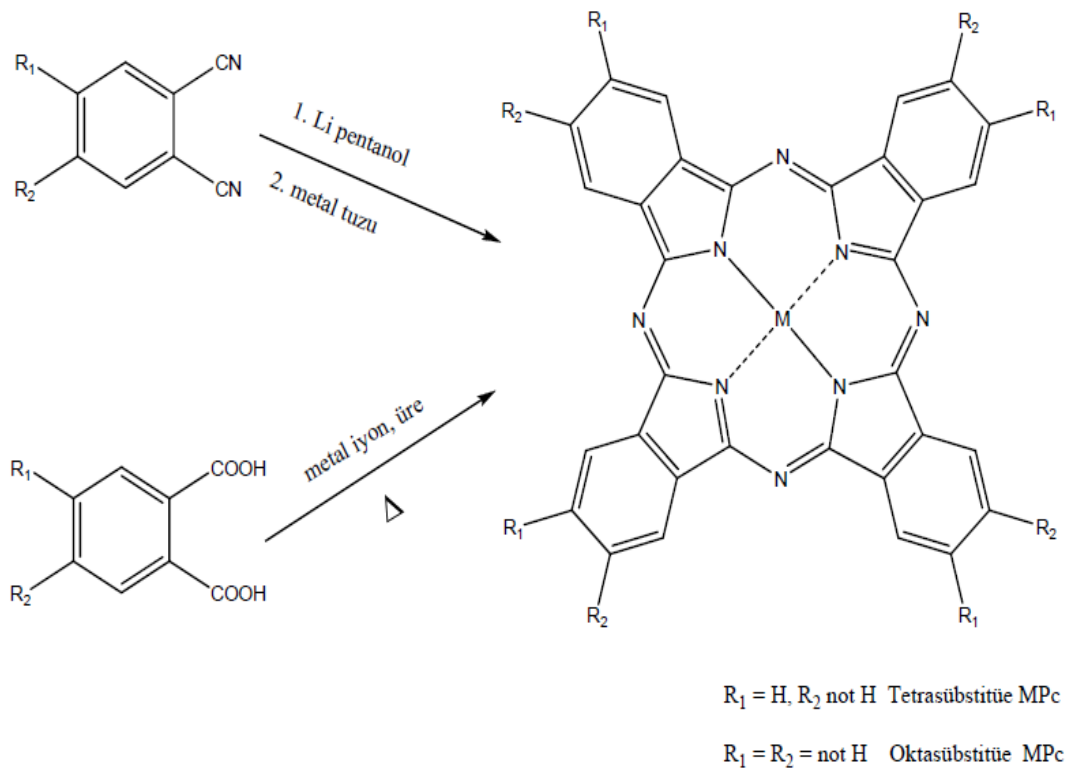
2.9.1 Metalli ftalosiyenin (MPc) sentezi

Metalli ftalosiyenin, template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoisoindolinin siklotetramerizasyonu sonucu basit bir şekilde sentezlenebilir (Şekil 2.16). Bundan başka MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Diğer bir yöntem olarak da, H₂Pc ya da Li₂Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc oluşturulabilir. H₂Pc'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir.



Şekil 2.16: Metalli ftalosiyeninlerin genel sentez yöntemleri

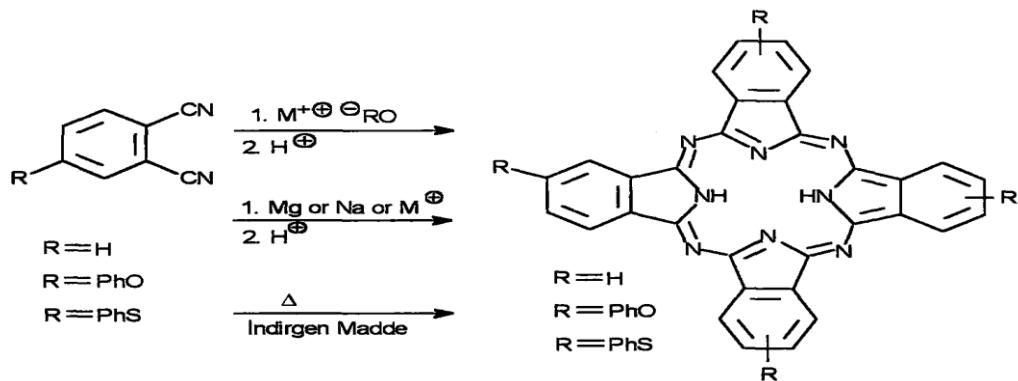
Ftalonitrilin mono ve di sübstitüe türevlerinin ya da ftalik asit gibi diğer başlatıcıların sübstitüe türevlerinin kullanılmasıyla da simetrik sübstitüe ftalosiyeninler sentezlenebilir (şekil 2.17).



Şekil 2.17: Simetrik süstitüe metalli ftalosiyaninlerin sentezi

2.9.1.1 Ftalonitrilden (nitril metodu) ftalosiyanin eldesi

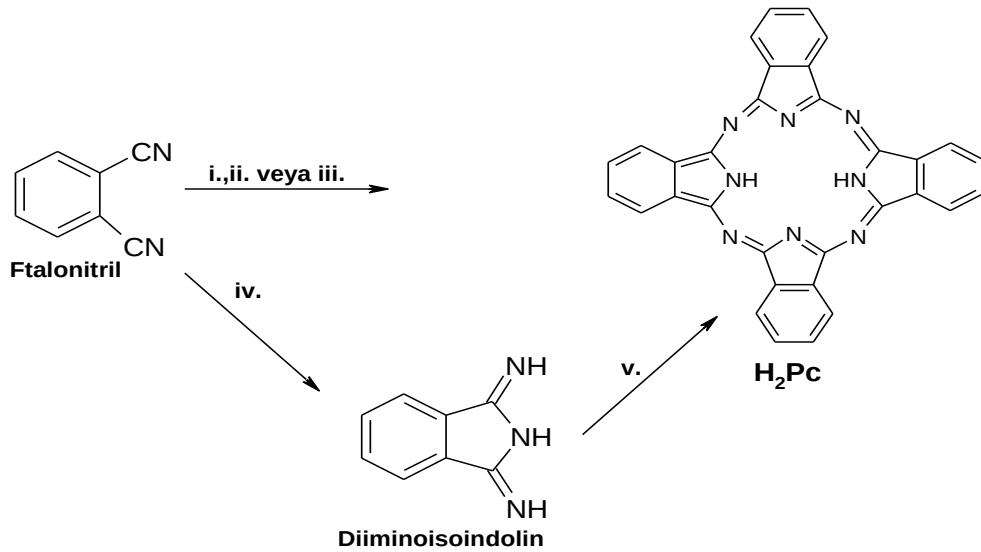
Bu metodla yüksek verimle ftalosiyanin elde edilir. Ftalonitrilin sodyum ve lityum pentoksit ile n-pentanol veya diğer alkoller içinde 135-140°C' de reaksiyonundan disodyumftalosiyanin elde edilir. Metalin derişik H_2SO_4 ile tepkimesiyle H_2Pc oluşur (Şekil 2.18 metod 2). Yine aynı metodla 2-N,N-dimetilaminoetanol içinden amonyak gazı geçirilerek, asitle muamele etmeden %90 verimle metalsiz ftalosiyanin elde edilebilmektedir (şekil 2.18 metod 3).



Şekil 2.18: Ftalonitril kullanılarak ftalosiyanin eldesi

2.9.2 Metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) sentezi

Ftalosiyanin sentezi için laboratuarlarda çoğunlukla ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Ftalonitrilden H_2Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon yöntemleri vardır [23] (şekil 2.19). Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoisoindolin oluşumu başlar. Diiminoisoindolin H_2Pc 'yi oluşturur [45]. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin (ağırlıkça 4:1 oranında) siklotetramerizasyonu ile de H_2Pc hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı oluşur [46]. Benzer şekilde 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bir baz da kullanılabilir. Bu baz ftalonitrilin pentanol çözücüsü içerisinde veya eriterek siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir [47]. Diğer bir yöntem de pentanolde çözünen lityum metalinin çözeltisine yani lityumpentanolat çözeltisine ftalonitril katılıp kaynatılmasıdır ve böylece Li_2Pc hazırlanabilir. Bu Li_2Pc 'nin sulu asit çözeltisi kullanılarak demetalizasyonu sonucu H_2Pc hazırlanabilir [48].

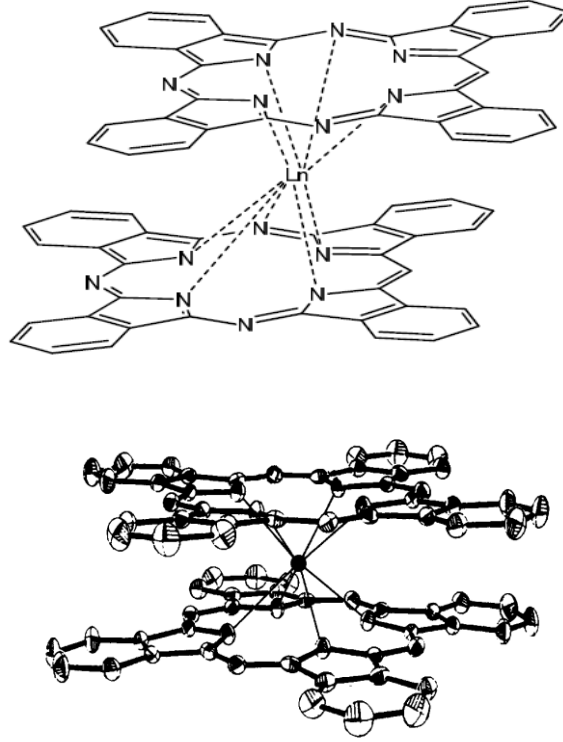


Şekil 2.19: H_2Pc 'nin sentez şeması

Başlangıç maddeleri ve şartlar, i. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz, ii. Hidrokinonla eritme, iii. Pentanol çözücüsünde veya eriterek 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ile ısıtma, iv. Amonyak (NH_3), sodyum metoksit, metanolde geri soğutucu altında kaynatma, v. Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma [49].

2.9.3 Sandviç ftalosiyanin (MPc₂) sentezi

Lantanit metal iyonları iki ftalosiyanin halkalı kompleks oluşturur. Bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılır ve kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki elektronik etkileşimden dolayı farklı elektronik özelliklere sahiptirler.



Şekil 2.20: Bir lantanit sandviç kompleksinin yapısı

Sandviç kompleksler uygun lantanit asetat tuzları ile ftalonitrilin türevlerinden erime reaksiyonu ile hazırlanabilir. Ham ürün, MPc₂, H₂Pc ve bir miktar üçlü ftalosiyanin kompleksi (M₂Pc₃) içerir.

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Periyodik cetvelde en elektronegatif element olan flor, Scheele tarafından 1771’de keşfedilmiş ve Moissan tarafından 1886’ da elementel olarak elde edilmiştir.

Florlu organik bileşikler ise 19.yy’ın sonlarından itibaren bilinmektedir. 1927 yılında Balz ve Schiemann tarafından aromatik bir halka içindeki florun tanınması için ilk pratik yöntem geliştirilmiştir [50]. Florokarbonlar, hidrokarbonlara göre yüksek termal ve kimyasal kararlılık ve düşük moleküller arası çekim kuvvetlerine sahip olduklarından dikkat çekmektedir [51].

Yarı iletken organik maddeler olarak da bilinen ftalosiyanınlerin elektriksel özellikleri, π -elektron halkasına süstitüent grup olarak elektron verici veya elektron alıcı grupların ilavesiyle değişebilir. Florlanmış metal ftalosiyanınler ilginç elektron transfer özellikleri nedeniyle oldukça ilgi çeken koordinasyon bileşikleridir.

Makrosiklik halka üzerinde florlu grupların varlığı, pozisyonu ve sayısı kararlılık ve katalitik aktiviteyi artırabilir.

Farklı uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni türler elde etmek için ftalosiyanın ve porfirin gibi tetrapirel türevlerine uygun çeşitli süstitüentler eklenerek kullanım alanları artırılabilir.

Sugimori ve arkadaşlarının 1998 yılında yaptığı çalışmada süstitüent gruplardaki flor atomlarının elektron çekici etkisinin yapının elektrokimyasal özellikleri üzerindeki önemi değerlendirilmiştir. Ayrıca bu çalışmada yer alan floroalkil-süstitüe bileşiklerin polar solventlerdeki çözünürlüğünün yüksek oluşu, flor atomunun diğer elementlere göre elektronegatifliğinin en yüksek oluşu ve hidroksi grubundaki oksijen atomu ile izoelektronik yapıya sahip oluşu ile açıklanmıştır [52].

Ftalosiyanın ince filmlerine ve ilgili moleküler yarı iletkenlere karşı elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı yoğun bir ilgi bulunmaktadır. İnce filmlerin, elektronik ve gaz duyarlılığı gibi pek çok kullanım alanı bulmaktadır. Günümüzde ise farklı fonksiyonel gruplara sahip florlu bileşikler yüzey aktif madde, polimer ve ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır.

İstenilen sübstitüentleri içeren ftalosiyanimler genellikle uygun dinitril türevinin siklotetramerizasyonu ile sentezlenmektedirler.

Bu çalışmada şimdiye kadar literatüre geçmemiş ve orijinal olan 2',3',5',6'-tetrafloro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi grupları içeren çözünür metalli ftalosiyanimlerin (M: Co, Ni, Zn) sentezi amaçlanmıştır. Bundan sonraki aşamada fonksiyonlandırılmış florlu gruplar içeren bu yeni tip ftalosiyanimlerin karakterizasyonu yapılacak ve yapısı aydınlatılacaktır.

4. KULLANILAN ALET VE MADDELER

4.1 Kullanılan Maddeler

Sülfat asidi, dumanlı nitrat asidi, ftalimid, etil alkol, amonyak çözeltisi, THF, DMF, tiyonil klorür, kalsiyum klorür, sodyum karbonat, 2,3,4,5,6-pentaflorobenzil alkol, 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafloro-1-pentanol, hidroklorik asit, metil alkol, aseton, diklorometan, etil asetat, dietil eter, toluen, petroleteri, kloroform, DMSO, n-heksan, etilen glikol $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NiCl_2 ve CoCl_2 .

4.2 Kullanılan Aletler

UV : Scinso SD 1000

^1H -NMR : Brunker AC-FT-NMR 200 Mhz

^{13}C -NMR : Brunker AC-FT-NMR 200 Mhz

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

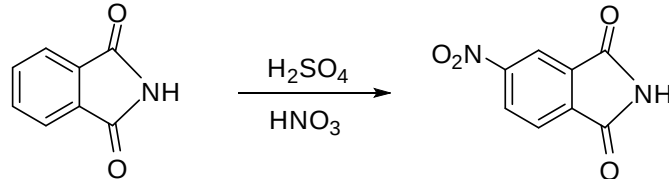
^{19}F -NMR : Varian UNITY INOVA 470 MHz

MALDI-MS : Bruker Microflex LT

5. DENEYSEL KISIM

5.1 4- Nitro Ftalimid Bileşiğinin (1) Sentezi [53]

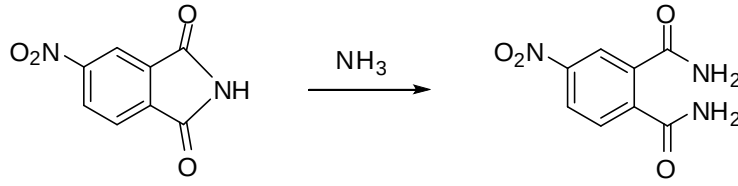
Buz banyosu içerisinde 200 ml sülfirik asit ve 50 ml dumanlı nitrik asit karışımı soğutulur. 40 g (0,272 mol) ftalimid iç sıcaklık 10-15 °C' yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içerisinde porsiyonlar halinde ilave edilir ve ½ saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra sarı taneciklerin çözünmesi için sıcaklık 35 °C' ye yükseltilir. 1 saat bu sıcaklıkta karıştırılan reaksiyon karışımı 0 °C' ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. 4-nitroftalimid sarı renkte çöker, çökelti süzülür ve asitliği giderilip nötralleşinceye kadar saf su ile yıkanır. Etanolden kristallendirildikten sonra oluşan parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkol ile yıkanır ve vakumda 80-90 °C' de kurutulur. Verim: 36,5 g (% 70), E.N. 195 °C, C₈H₄ N₂O₄.



Şekil 5.1: 4-Nitro ftalimid sentezi

5.2 4-Nitro Ftalamid Bileşiğinin (2) Sentezi [53]

30 g 4-nitro ftalimid, 168 ml % 32' lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Karışma işleminin ardından çözelti süzülür, soğuk saf su ve THF ile yıkanır. 4-nitro ftalimidin rengi sarıdır, 4-nitro ftalamid oluştuğça renk beyazlaşır. Buradan reaksiyonun gerçekleştiği anlaşılır). Verim: 24 g (% 73), E.N. 197 °C, C₈H₇ N₃O₄.



Şekil 5.2: 4-Nitro ftalamid sentezi

5.3 4-Nitro Ftalonitril Bileşiğinin (3) Sentezi [53]

Üç boyunlu bir balona koyulan 70 ml kuru dimetil formamid (DMF) buz banyosuna yerleştirilerek azot atmosferi altında 0 °C' ye soğutulur. 7,3 ml tanyonil klorür (SOCl₂) iç sıcaklık 5 °C' yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş reaksiyon ortamına ilave edilir. Ekleme işlemi bittikten sonra azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür (CaCl₂) borusu takılır. Bu sırada renk sararır. Sıcaklık 0-5 °C arasında kalacak şekilde 10 g (0,048 mol) 4-nitro ftalamid porsiyonlar halinde reaksiyon karışımına eklenir ve 1 saat süreyle buz banyosunda karıştırılmaya devam edilir. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 2 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500 g buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün süzülerek, önce saf suyla daha sonra 250 ml % 5' lik sodyum bikarbonat (NaHCO₃) çözeltisiyle, son olarak yine saf suyla yıkanır ve 110-120 °C' de vakumda kurutulur. Verim: 7,4 g (% 90), E.N. 141 °C, C₈H₃ N₃O₂.

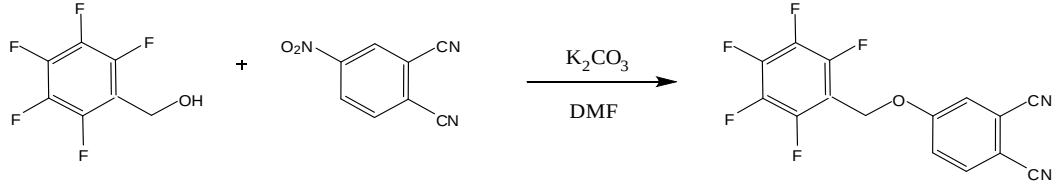


Şekil 5.3: 4-Nitro ftalonitril sentezi

5.4 4-(2',3',4',5',6' –pentaflorobenziloksi)ftalonitril Bileşiğinin (4) Sentezi [54]

1 g (5,78 mmol) 4-nitroftalonitril üç boyunlu bir balonda 7 mL kuru DMF ile azot gazı geçirilerek karıştırılır. Su banyosundaki sıcaklık 30°C 'ye ayarlanır. Daha sonra 1,44 g (5,78 mmol) pentaflorobenzilalkol ilave edilir. Reaksiyon bir süre karıştırıldıktan sonra 1,6 g (11,56 mmol) K₂CO₃ 1,5 saat içerisinde porsiyonlar halinde ilave edilir. Azot atmosferinde reaksiyon 48 saat boyunca sürdürülür, bu süre sonunda 200 mL buz/su karışımına dökülür ve çökmenin tamamlanması için buzdolabında bekletilir. Elde edilen çökelti süzülür, nötralleşene kadar saf suyla, sonra soğuk etanolle yıkanır ve kurutulur. Verim: 0,96 g (%51), E.N. 137°C, C₁₅H₅F₅N₂O.

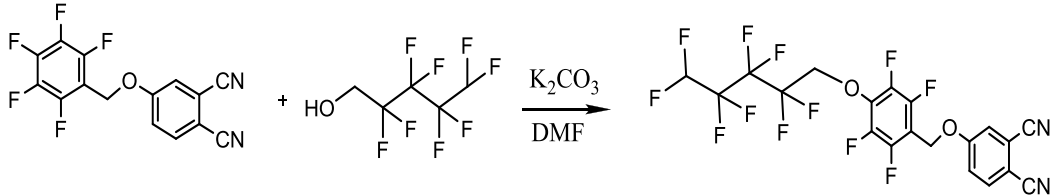
Madde aseton, kloroform, diklorometan, etil asetat ve THF’de iyi, etanol ve dietileterde ise sıcakta çözünmektedir.



Şekil 5.4: 4-(2', 3', 4', 5', 6'-pentaflorobenziloksi)ftalonitril sentezi

5.5 4-(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi)ftalonitril Bileşiğinin (5) Sentezi

0,150 g (0,463 mmol) 4 bileşiği, 0,110 g (0,463 mmol) 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafloro-1-pentanol üç boyunlu bir balonda 5 mL kuru DMF ile azot atmosferinde karıştırılır. 0,130 g (0,926 mmol) Susuz K_2CO_3 1,5 saat içerisinde porsiyonlar halinde karışıma ilave edilir. Azot gazı altında reaksiyon 48 saat boyunca sürdürülür. Bu süre sonunda 200 mL buz/su karışımına dökülerek, çökmenin tamamlanması için buzdolabında bekletilir. Elde edilen çökelti süzülür ve kloroformla ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilip $MgSO_4$ ile kurutulduktan sonra kloroform, vakumda uzaklaştırılır. Elde edilen yağmsı madde silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak kloroform karışımı kullanılarak saflaştırılır. Verim: 0,154 g (%62), $C_{20}H_8F_{12}N_2O_2$.

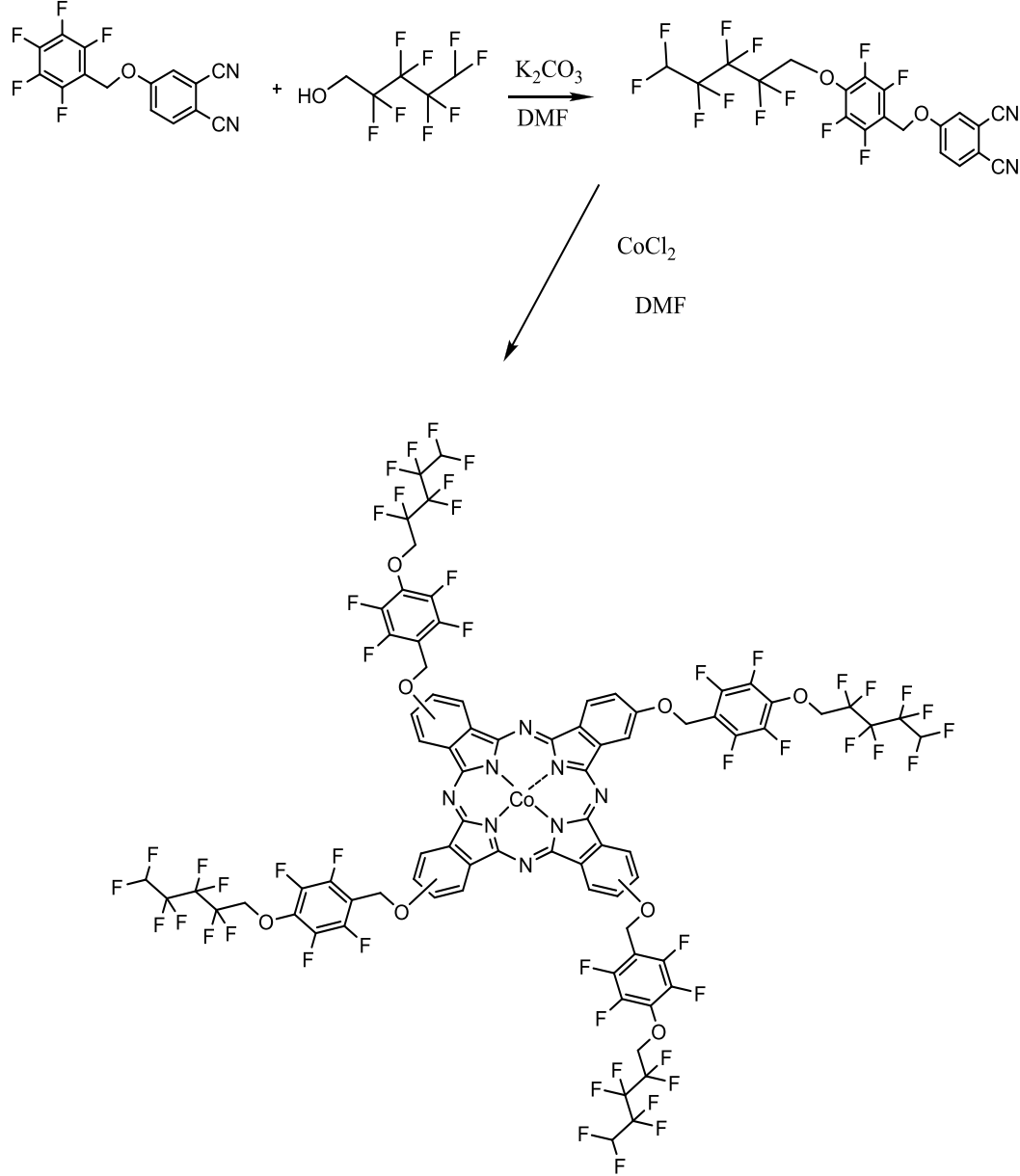


Şekil 5.5: 4-(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi)ftalonitril sentezi

5.6 2, 9/10, 16/17, 23/24-tetrakis[(2', 3', 5', 6'-tetrafloro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi)ftalosiyaninato]kobalt(II) (6) Bileşiğinin Sentezi

0,200 g (0,373 mmol) 5 bileşiği, 0,012 g (0,0932 mmol) kuru $CoCl_2$ ve 1 mL susuz DMF şilifli bir tüpte azot gazı altında 80 °C' ye kadar ısıtılır. Tüp kapatılarak, sıcaklık 150° C' ye ayarlanır ve azot atmosferinde 24 saat karıştırılır. Oluşan koyu yeşil renkli reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 100 ml buzlu suya döküldü ve kloroform çözeltisi ile 4 kez ekstrakte edilir. Elde edilen organik faz $MgSO_4$ ile kurutulduktan sonra silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile ilk önce yürütücü olarak 1:2 aseton/toluen ardından 1:50 petroleteri/etilasetat karışımları

kullanılarak saflaştırılır. Döner buharlaştırıcıda (rotaryde) çözücüsü uçurulan madde vakumda kurutulur. Elde edilen saf ürün CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF ve asetonunda çok iyi bir çözünürlüğe sahiptir. Verim:0,075 g (% 36), $\text{C}_{82}\text{H}_{38}\text{CoF}_{48}\text{N}_8\text{O}_8$.



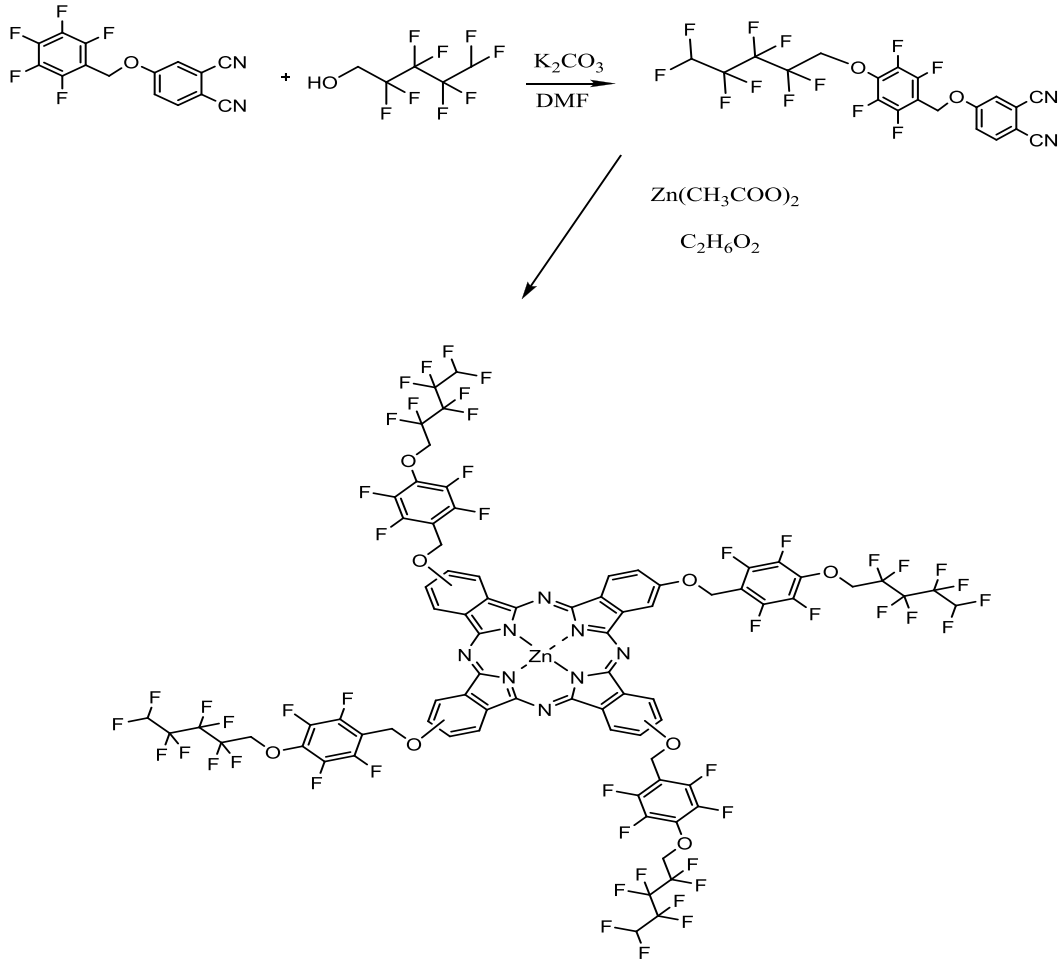
Şekil 5.6: 2,9/10,16/17,23/24-tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafluoro-4'-oktafloropentoksi benziloksi)ftalosiyaniminato]kobalt(II) (6) bileşiğinin sentezi

5.7 2, 9/10, 16/17, 23/24-tetrakis[(2', 3', 5', 6'-tetrafluoro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi)ftalosiyaniminato]çinko(II) (7) Bileşiğinin Sentezi

0,130 g (0,242 mmol) 5 bileşiği, 0,011 g (0,0606 mmol) kuru $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve 1 mL susuz etilenglikol şilifli bir tüpte azot atmosferinde 80°C 'ye kadar ısıtılır. Tüp kapatılarak, sıcaklık 185°C 'ye ayarlanır ve azot gazı altında 24 saat karıştırılır.

Oluşan koyu yeşil reaksiyon karışımı soğutulup buzlu su içerisine dökülür. Çöken kısım süzülerek vakumda kurutulur. Elde edilen ham ürün dolgu maddesi olarak silikajel, yürütücü olarak 1:4 kloroform/etilasetat karışımı kullanılan kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Döner buharlaştırıcıda çözücüsü uçurulan madde vakumda kurutulur.

Elde edilen ürün CH_2Cl_2 , THF ve asetonda çok iyi bir çözünürlüğe sahiptir. Verim: 0,041 g (% 30), $\text{C}_{82}\text{H}_{38}\text{ZnF}_{48}\text{N}_8\text{O}_8$.

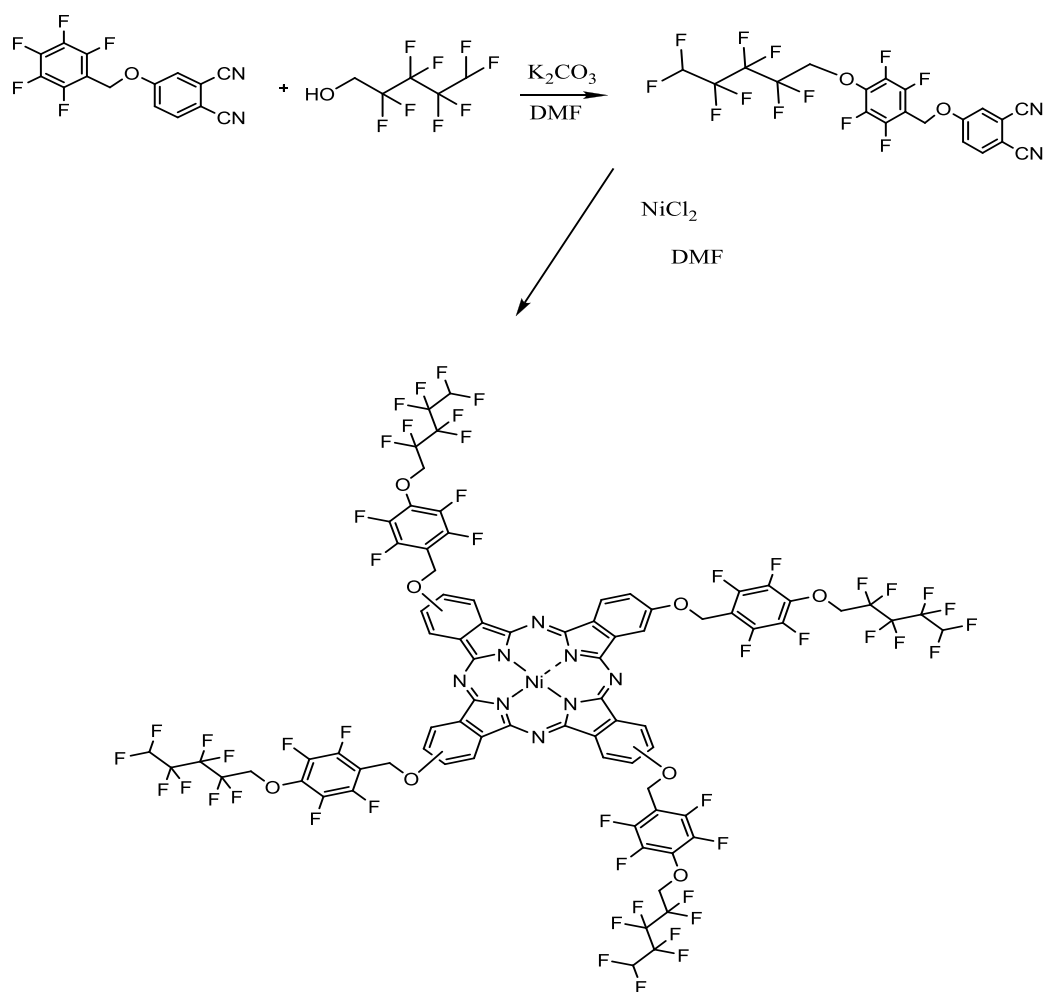


Şekil 5.7: 2,9/10,16/17,23/24-tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafluoro-4'-oktafloropentoksi)benziloksi]ftalosiyanimato]çinko(II) (7) bileşiğinin sentezi

5.8 2, 9/10, 16/17, 23/24-tetrakis[(2', 3', 5', 6'-tetrafluoro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi)ftalosiyanimato]nikel(II) (8) Bileşiğinin Sentezi

Şilifli bir tüpte 0,500 g (0,932 mmol) 5 bileşiği, 0,030 g (0,233 mmol) kuru NiCl_2 , 1 mL susuz DMF içerisinde azot gazı altında 80°C ' ye kadar ısıtılır. Tüp kapatılarak, sıcaklık 150°C ' ye ayarlanır ve azot atmosferinde 24 saat karıştırılır. Oluşan koyu yeşil renkli reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 100 ml buzlu

Elde edilen ürün CH_2Cl_2 , THF ve aseton da çok iyi bir çözünürlüğe sahiptir.



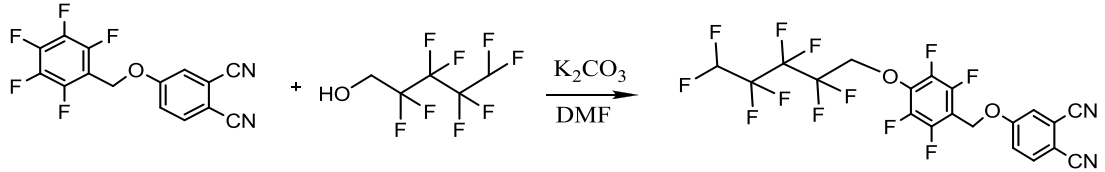
34

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada periferik konumlarda 2',3',5',6'-tetrafloro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi grupları içeren çözünür metalli ftalosiyanınların (M: Co, Ni, Zn) sentezi amaçlanmıştır.

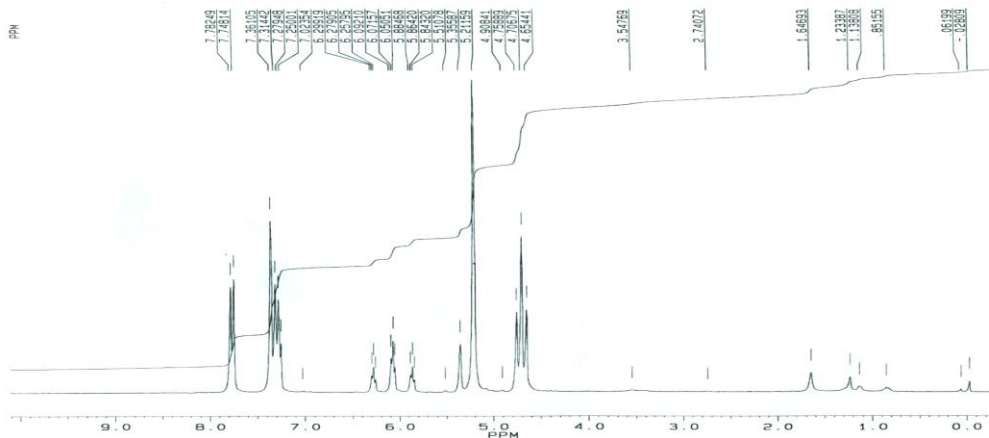
İlk aşamada ftalimid'den başlayarak 1, 2, 3 ve 4 bileşikler literatüre göre sentezlenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında ise 4 bileşiği, 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafloropentanol bileşiği ile muamele edilerek 5 bileşiği elde edilmiştir. Bu reaksiyon 4 bileşiğindeki p-flor atomunun K_2CO_3 varlığında DMF içerisinde seçici nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.1).



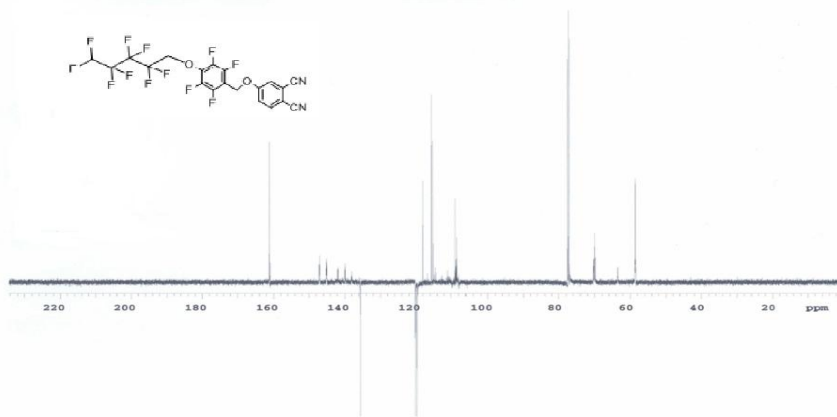
Şekil 6.1: 4-(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi)ftalonitril

5 bileşiğine ait IR spektrumunda 2234 cm^{-1} de $C\equiv N$ gruplarına ait karakteristik gerilme titreşimleri, 1252 cm^{-1} de C-O-C gruplarına ait pikler ve $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ de alifatik C-H gerilim bantları gözlenmiştir. 5 bileşiğinin $CDCl_3$ içerisinde alınan 1H NMR spektrumunda aromatik protonlar ile, $-OCH_2$, $-OCH_2$, $-CHF_2$ gruplarına ait protonlar sırası ile 7,74-7,36; 5,01; 4,71; 6,07 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 6.2).



Şekil 6.2: 5 bileşiğine ait 1H NMR spektrumu

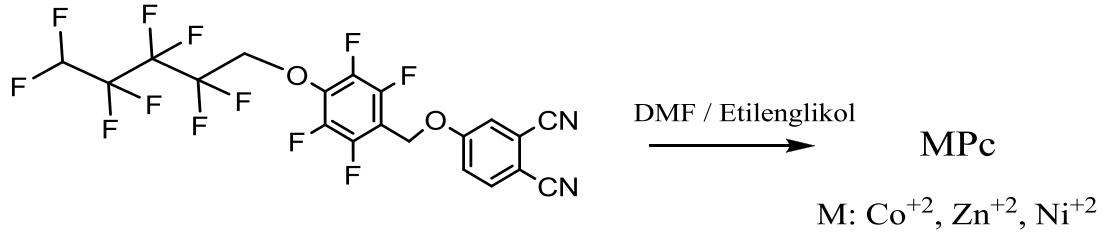
5 bileşiğindeki florlu grupların karakterizasyonu amacıyla CDCl_3 içerisinde alınan ^{19}F NMR spektrumunda alkil zincirindeki flor atomlarına ait pikler sırasıyla δ - 121,025; -125,204; -129,968 ve -137,355 ppm' de, meta pozisyonundaki flor atomlarına ait pikler -155,551 ppm'de, orto pozisyonundaki flor atomlarına ait pikler ise -142,635 ppm'de gözlenmiştir. Daha önce **4** bileşiği için alınan ^{19}F NMR spektrumunda -151 ppm civarında para pozisyonundaki flor atomunun piki gözlenmiştir, fakat **5** bileşiğindeki spektrumda bu pik yoktur. Pikin olmaması bize para pozisyonundaki flor atomu yerine farklı bir grup bağlandığını göstermektedir. **5** bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınan APT (^{13}C NMR) spektrumunda $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarına ait pikler 115,516 ve 115,546 aromatik karbonlara ait pikler sırası ile 108,589; 116,633; 119,608; 120,081; 135,635; 161,128 ppm, flor grupları içeren aromatik gruba ait pikler ise sırasıyla 108,795; 135,616; 135,616; 137,980; 141,810; 141,932 ppm'dir. $-\text{OCH}_2$ gruplarına ait pikler 58,565 ve 70,056 ppm'de, alifatik zincir üzerindeki karbonlara ait pikler ise 114,577; 115,176; 117,983 ve 120,123 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 6.3).



Şekil 6.3: **5** bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu

5 bileşiğinin ESI-MS yöntemiyle alınan kütle spektrumunda m/z : 535,40 $[\text{M}-1]$ mol piki gözlenmiştir.

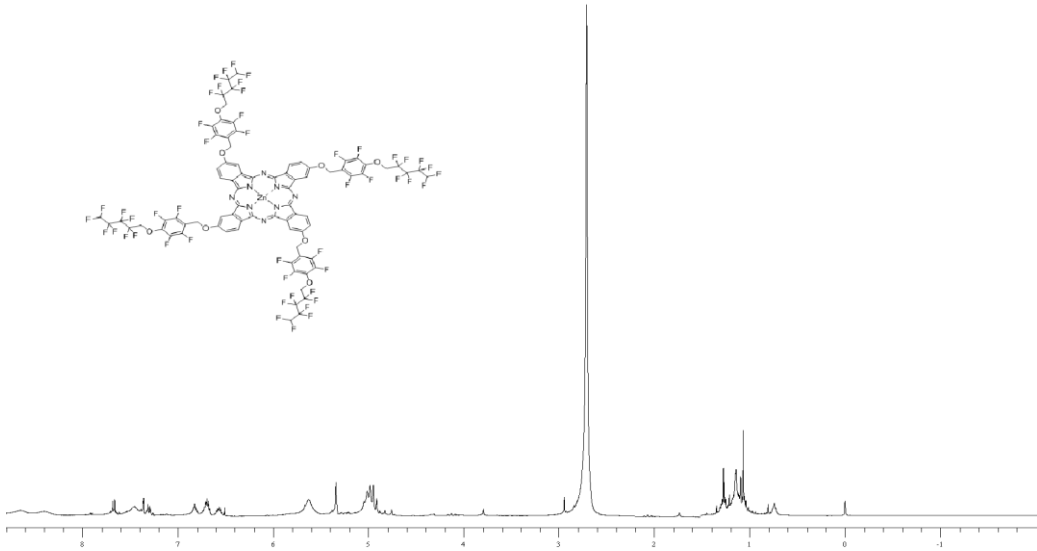
Çalışmanın 3. aşamasında ise elde edilen **5** bileşiği, iki değerlikli metal tuzları ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NiCl_2 or CoCl_2) ile DMF veya etilenglikol içerisinde reaksiyona sokularak dört periferel floro-alkoksibenziloksi grup içeren yeni Co(II) (**6**), Zn(II) (**7**) ve Ni(II) (**8**) ftalosiyaninler sentezlenmiştir (Şekil 6.4).



Şekil 6.4: 5 bileşiğinden metalo-ftalosiyeninlerin sentezi

6, 7 ve 8 bileşiklerinin IR spektrumlarında siklotetramerizasyon sonrası kaybolması beklenen, **5** başlangıç maddesine ait 2234 cm⁻¹ deki C≡N pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. 3000-2800 cm⁻¹ aralığında alifatik CH gruplarına ait gerilme titreşimleri, 1230 cm⁻¹ civarında C-O-C gruplarına ait pikler gözlenmiştir. IR spektrumlarında alifatik CH gruplarına ait gerilme titreşimlerinin bulunması, ftalosiyeninlerde uzun alkil gruplarının mevcut olduğunu doğrulamaktadır.

7 bileşiğinin CDCl₃ içerisinde alınan ¹H NMR spektrumunda 7,7-6,5 ppm aralığında aromatik protonlara ait pikler; 1,213-0,742 ppm' de iki aromatik grup arasında kalan -OCH₂ protonunun piki, 1,929-1,908 ppm arasında diğer -OCH₂ protonlarına ait pikler ve CF₂H protonlarına ait pikler ise 5,7-4,9 aralığında gözlenmiştir(Şekil 6.6).

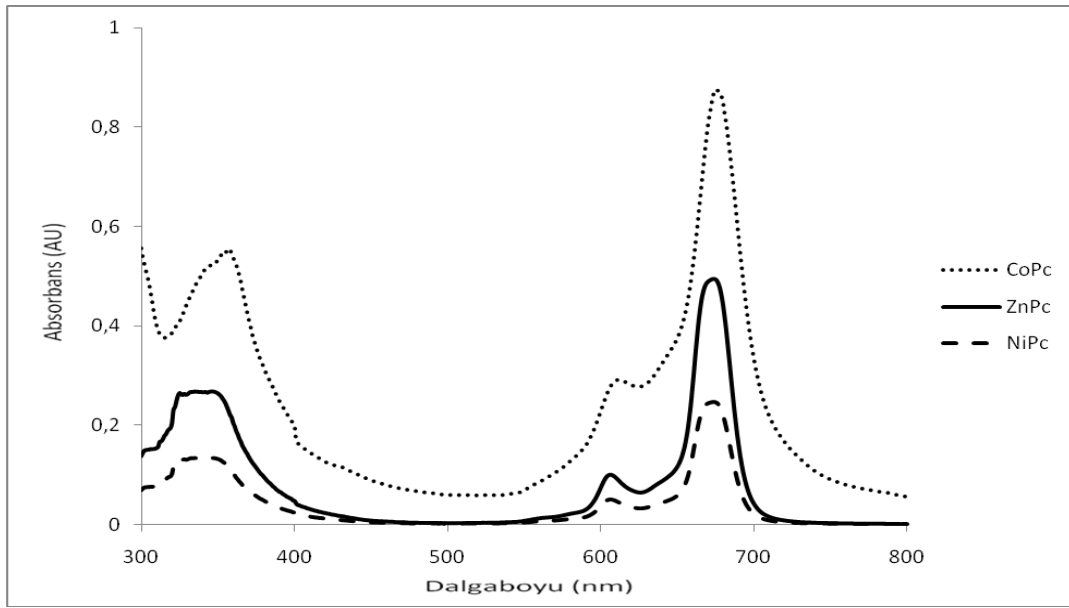


Şekil 6.5: 7 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu

Aromatik yapıda 18 π elektronuna sahip ftalosiyeninler, UV-Vis bölgede gösterdikleri tipik elektronik geçişler yardımıyla etkin bir şekilde incelenebilmektedir. UV-Vis spektrumları bilindiği gibi ftalosiyeninlerin karakterizasyonunda önemli bir araçtır. Ftalosiyeninler için 300-400 nm aralığında gözlenen B bandı ve 600-700 nm aralığında gözlenen Q bandı bu bileşiklerin oluşumunun en önemli kanıtıdır. Q bandının özelliği, molekülün simetrisine göre

biçimlenmesidir. Örneğin D_{4h} simetrisindeki metalli ftalosiyanimlerde tek ve şiddetli bir pik gözlenirken, D_{2h} simetrisindeki metallsiz ftalosiyanimlerde eşit çift band verirler. Bunun nedeni; metalli ftalosiyanimlerden metallsiz ftalosiyanimlere geçişte (D_{4h} 'dan D_{2h} 'e geçiş) simetrisinin azalmasıdır.

6, 7 ve 8 bileşiklerinin aseton içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarında B bantları sırasıyla 353, 346 ve 343 nm'de, Q bantları ise 675, 674 ve 669 nm'de tek ve şiddetli bir band olarak gözlenmiştir (Şekil 6.6) Periferal pozisyonlara süstitüent grupların eklenmesiyle agregasyon azaltılabilmektedir Sentezlenen tüm bileşiklerin UV-Vis spektrumunda agregasyonun önemli ölçüde engellendiği gözlenmiştir.



Şekil 6.6: 6, 7 ve 8 bileşiklerinin UV-Vis spektrumları

KAYNAKLAR

- [1] **Purcell, K. F., Kotz, J.C.**, 1977. Inorganic Chemistry, *W.B. Saunders Co.* Philadelphia,
- [2] **Braun, A., Tcherniak, J.**, 1907. *Ber. Dtsch. Chem. ges*, **40**, pp. 2709
- [3] **Forest, W.**, 1962. *Ullmanns Enzyklopedia der Technischen Chemie*; *Urban & Schwarzenberg*, München, Bd, **13**, pp. 697
- [4] **Thomas, A. L.**, 1990, "Phthalocyanine Research and Applications", *CRC Press*, Florida.
- [5] **Dandridge, A.G., Dunworth, S.W., Drescher, H.A.E and Thomas, A.L. (ICI)**, 1929. *Scottish Dyes, United Kingdom Patent*, No: GB322169.
- [6] **Michael, J.C., Adrian, J.D., Steven D.H., Andrew, J.T., Kenneth, J.H.**, 1988. Octa-Alkoxy Phthalocyanine and Naphthalocyanine Derivatives: Dyes with Q-Band Absorption in the Far Red or Near Infrared, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 2453-2458.
- [7] **Sugimori, T., Okamoto, S., Kotoh, N., Handa, M., Kasuga K.**, 2000. Phthalocyanine Obtained from Phthalocyanines with Phenyl Derivatives: A New Method for the Synthesis of the Phthalonitriles by Use of Suzuki-Coupling Reaction, *Chem. Lett.*, **10**, 1200-1201.
- [8] **Kobayashi, N., Muranaka, A.**, 2000. A Mutually Perpendicular Phthalocyanine Pentamer Obtained by a One-Step Reaction, *Chem. Commun.*, **19**, 1855-1856.
- [9] **Muto, T., Tema, T., Kimura, M., Hanabusa, K., Shiria, H.**, 2000. A new Phthalocyanine Derivative Having Peripheral 2-tyienyl Substituents, *Chem. Commun.*, **17**, 1649-1650.
- [10] **VanderPol, J.F., Neeleman, E., Van Miltenburg, J.C., Zwikker, J.W., Nolte, R.J.M., Drenth, W.**, 1990. A Polymer with the Mesomorphic Order of Liquid Crystalline Phthalocyanine, *Macromolecules*, **23**, 155-162.
- [11] **Hannack, M., Lang, M.**, 1994. Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related-Compounds, *Adv. Mater.*, **6**, 819-833.
- [12] **Kudrevich, S., Brasseur, N., LaMadeleine, C., Gilbert, S., Van Lier, J.E.**, 1997. Synthesis and Photodynamic Activities of Novel Trisulfonated Zinc Phthalocyanine Derivatives, *J. Med. Chem.*, **40**, 3897-3904.

- [13] **Ali, H., Van Lier, J.E.**, 1999. Metal Complexes as Photo- and Radiosensitizers, *Chem. Rev.*, **99**, 2379-2450.
- [14] **Liu, W., Jensen, T.J., Fronczek, F.R., Hammer, R.P., Smith, K.M., Vicente, M.G.H.**, 2005. Synthesis and Cellular Studies of Nonaggregated Water-Soluble Phthalocyanines, *J. Med. Chem.*, **48**, 1033-1041.
- [15] **Schlettwein, D., Wöhrle, D., Jaeger, N.I.**, 1989. Reversible Reduction and Reoxidation of Thin-Films of Tetrapyrazinotetraazaporphyrins, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2882-2886.
- [16] **Dogo, S., Germain, J.P., Maleysson, C., Pauly, A.**, 1992. Interaction Of NO₂ with Copper Phthalocyanine Thin-Films .2. Application to Gas Sensing, *Thin Solid Films*, **219**, 251-256.
- [17] **Simon, J., Sirlin, C.**, 1989. Mesomorphic Molecular Materials for Electronics, Optoelectronics, Iono-Electronics - Octaalkyl-Phthalocyanine Derivatives, *Pure Apply Chem.*, **61**, 1625-1629.
- [18] **Torre de la, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F., Torres, T.**, 1998. Phthalocyanines and Related Compounds: Organic Targets for Nonlinear Optical Applications, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1671-1683.
- [19] **Cook, M.J., McKeown, N.B., Simmons, J.M., Thomson, A.J., Daniel, M.F., Harrison, K.J., et al**, 1991. Spectroscopic and X-Ray-Diffraction Study of Langmuir-Blodgett-Films of Some 1,4,8,11,15,18-Hexaalkyl-22,25-Bis(Carboxypropyl)-Phthalocyanines, *J. Mater. Chem.*, **1**, 121-127.
- [20] **Lever, A.B.P., Hempstead, M.R., Leznoff, C.C., Liu, W., Melnik, M., Nevin, W.A., et. al**, 1986. Recent Studies in Phthalocyanine Chemistry, *Pure Apply Chem.*, **58**, 1467-1476.
- [21] **Boyle, R.W., Leznoff, C.C., Van Lier, J.E.**, 1993. Biological-Activities of Phthalocyanines.16.Tetrahydroxy- and Tetraalkylhydroxy Zinc Phthalocyanines - Effect of Alkyl Chain-Length on Invitro and Invivo Photodynamic Activities, *Br. J. Cancer*, **67**, 1177-1181.
- [22] **Ağırtaş, S., Ion, R.M., Bekaroğlu, Ö.**, 2000, Spectral Study Of The Supromolecular Assemblies Porphyrins-Phthalocyanines, *Mat. Sct. Eng. C*, **7**, 105-110.
- [23] **Moser, F.H.**, 1983. The Phthalocyanines, *Properties*. CRC. Boca Raton, Florida, pp. 1-20.
- [24] **De Deisbach, H. and Von der Weid, E.**, 1927. Quelques Sels Complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helvetica Chimica Acta*, **10**, 886-888.
- [25] **Soppok, R.**, 1979. Ullmans Enzyklöpedia der technischen Chemie, *Urban&Schwarzenberg*, München, Bd. **18**, pp. 501
- [26] **Linstead, R.P.**, 1934. Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters, *J. Chem. Soc.*, **28**, 1016-1017.

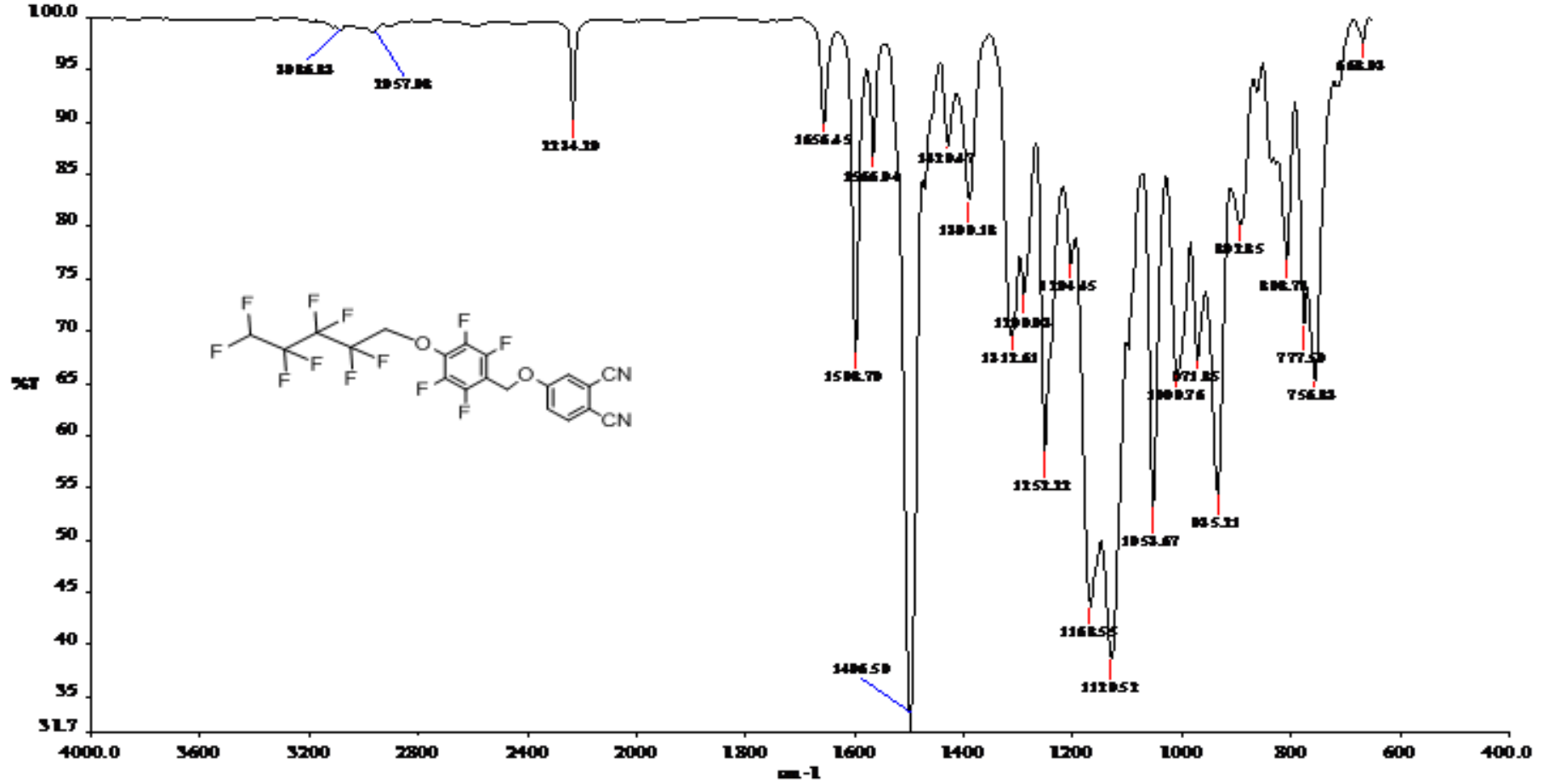
- [27] **Linstead, R.P. and Lowe, A.R.**, 1934. Phthalocyanines V. The Molecular Weight of Magnesium Phthalocyanine, *J. Chem. Soc.*, **28**, 1031-1033.
- [28] **Templeton, DH., Fischer, M.S., Zalkin, A. and Calvin, M.**, 1971. Structure and chemistry of the porphyrins. The crystal and molecular structure of the monohydrated dipyridinated magnesium phthalocyanine complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**(11), 2622-2628.
- [29] **Durmuş, M.**, 2004. Yeni tip non-periferel alkoksi süstitüe ftalosiyenin türevlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, *Doktora Tezi*, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Kocaeli.
- [30] **McKeown, N.B.**, 1998. Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, *Cambridge University Pres.*Cambridge.
- [31] **Robertson, J.M.**, 1935. An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds, *J. Chem. Soc.*, **29**, 615-621.
- [32] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R.**, 1988. Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Protonated Forms of Lutetium diphthalocyanines, *Inorganic Chemistry*, **27**, 1287-1291.
- [33] **Thomas, A.L.**, 1990. Phthalocyanine Research and Applications, *CRC*, Boca Raton, Florida.
- [34] **Bonnet, R.**, 1995. Photosensitizers of the Porphyrin and Phthalocyanine Series for Photodynamic Therapy, *Chem. Soc. Rev.*, **1**, 19-33.
- [35] **Finsen, N.R.**, 1901. Phototherapy, Arnol: London, english Translation : Sequeira, *J.H.*
- [36] **Rodriguez-Mendez, M.L.**, In, grimes, C.A., Dickey, E.C., Pishko, M.V. editrors. *Enscyclopedia of Sensors*. America Scientific Publishers, New York.
- [37] **Jiang, J., Kasuga, K., Arnold, D.P.**, 2001. In: Nalva H.S. editor. Supramolecular Photoactive and Electroactive Materials, *Academic Pres*, New York.
- [38] **Armstrong, N.R.**, 2000. Phthalocyanines and Porphyrins as Materials, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 414-417.
- [39] **Lever, A.B.P.**, 1999. The Phthalocyanines - Molecules of Enduring Value; a Two-Dimensional Analysis of Redox Potentials, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **3**, 488-499.
- [40] **Guillaud, G., Simon, J., Germain, J.P.**, 1998. Metallophthalocyanines - Gas Sensors, Resistors and Field Effect Transistors, *Coord. Chem. Rev.*, **178**, 1433-1484.
- [41] **Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z., Bekaroğlu, Ö.**, 1996. Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, *Appl. Organomet. Chem.*, **10**, 557-577.
- [42] **Maiman, T.H.**, 1960. Stimulated Optical Radiation in Ruby, *Nature*, **187**, 493-494.

- [43] **Anderberg, B., Wolbarsht, M.L.**, 1992. Laser weapons: The Dawn of a New Military Age, *Plenum Pres*, New York.
- [44] **P. Yiru, H. Fenghua, L. Zhipeng, C. Naisheng and H. Jinling.**, 2004. Synthesis and characterization of an unsymmetrical dimide-disulfonato phthalocyaninatozinc dipotassium salt, *Inorg. Chem. Commun*, **7**, 967.
- [45] **Leznoff, C.C. and Hall, T.W.**, 1982. The Synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support, *Tetrahedron Lett.*, **23**(30), 3023-3026.
- [46] **Thompson, S.A., Murata, K., Miller, D.C., Stanton, J.L., Broderick, W.E., Hofmann, B.M. and Ibers, J.A.**, 1993. Synthesis of High-Purity Phthalocyanines (pc): High Intrinsic Conductivities in the Molecular Conductors H₂(pc)I and Ni(pc)I, *Inorg. Chem.*, **32**(16), 3546-3553.
- [47] **Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. and Yamada, A.**, 1993. A simple synthesis of 4,5-disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines, *Synthesis*, **1993**(2), 194-197.
- [48] **McKeown, N.B., Chambrier, I. and Cook, M.J.**, 1990. Synthesis and characterisation of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octaalkyl and 1,4,8,11,15,18,hexaalkyl-22,25 bis(carboxypropyl)phthalocyanines, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, 1169-1177.
- [49] **Arslanoğlu, Y.**, 2004. Yeni tip çözünür titanyum ftalosiyeninlerin sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [50] **Becker, A.**, 1996. Inventory of industrial fluoro-biochemicals, *Eyrolles*, Paris.
- [51] **Mueller, A., Kowalewski, T. and Wooley, K.L.**, 1998. Synthesis, Characterization, and Derivatization of Hyperbranched Polyfluorinated Polymers, *Macromolecules*, **31**(3), 776-786.
- [52] **Sugimori, T., Horike, S.-I., Handa, M. and Kasuga, K.**, 1998. Preparation and some properties of perfluoroalkoxy-substituted phthalocyanine complexes of iron(III), nickel(II) and zinc(II), *Inorg. Chim. Acta*, **278**, 253-255.
- [53] **Young, J., Onyebuagu, W.**, 1990. Synthesis and Characterization of Di-Substituted Phthalocyanines, *J. Org. Chem.*, **55**, 2155-2159.
- [54] **Selçukoğlu, M., Hamuryudan, E.**, 2007. Novel Phthalocyanines with pentafluorobenzyloxy-substituents, *Dyes and Pigments.*, **74**(2), 17-20.

EKLER

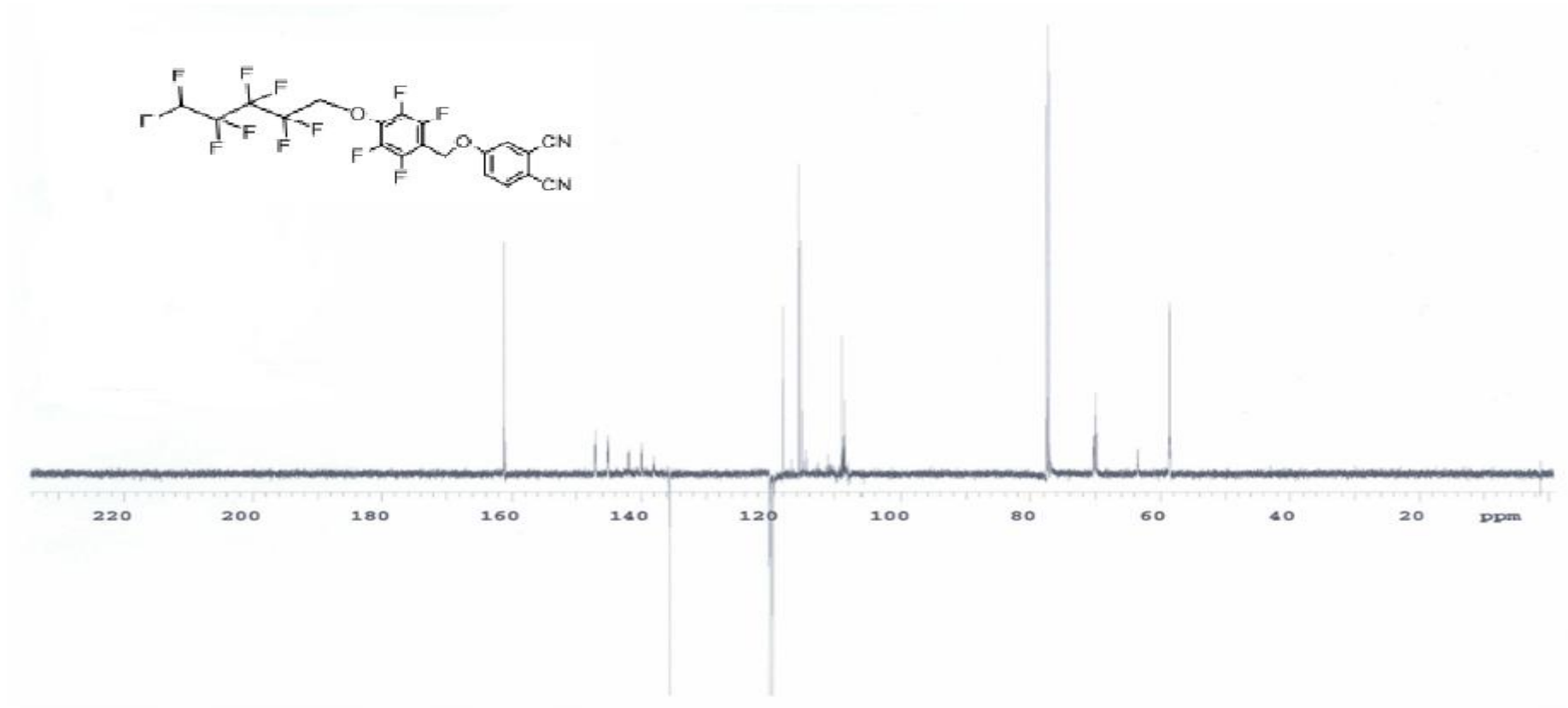
EK A.1 : Spektrumlar

EK A.1



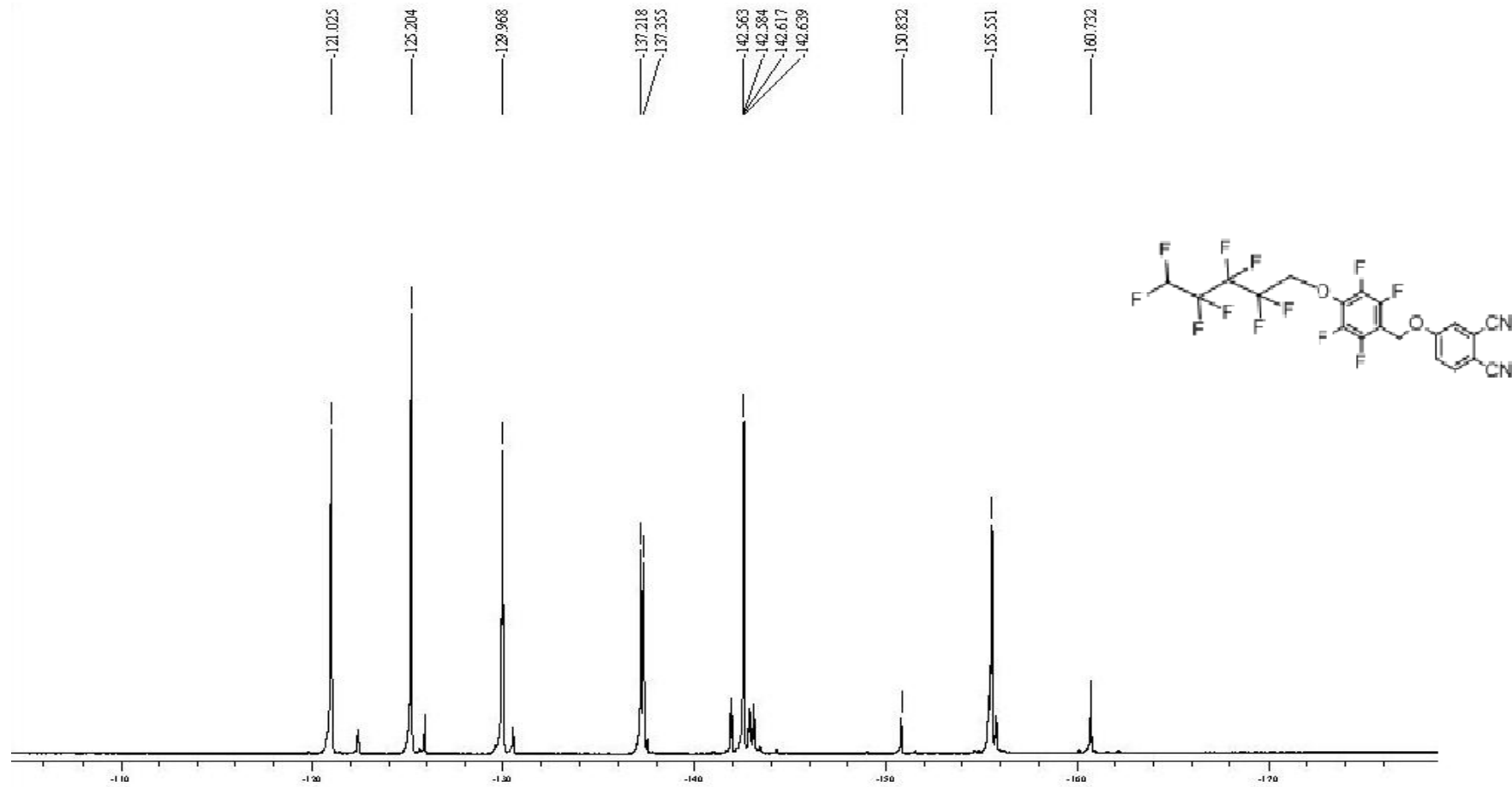
Şekil A.1: 4-(2',3',5',6'-tetrafluoro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi)ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu

EK A.2



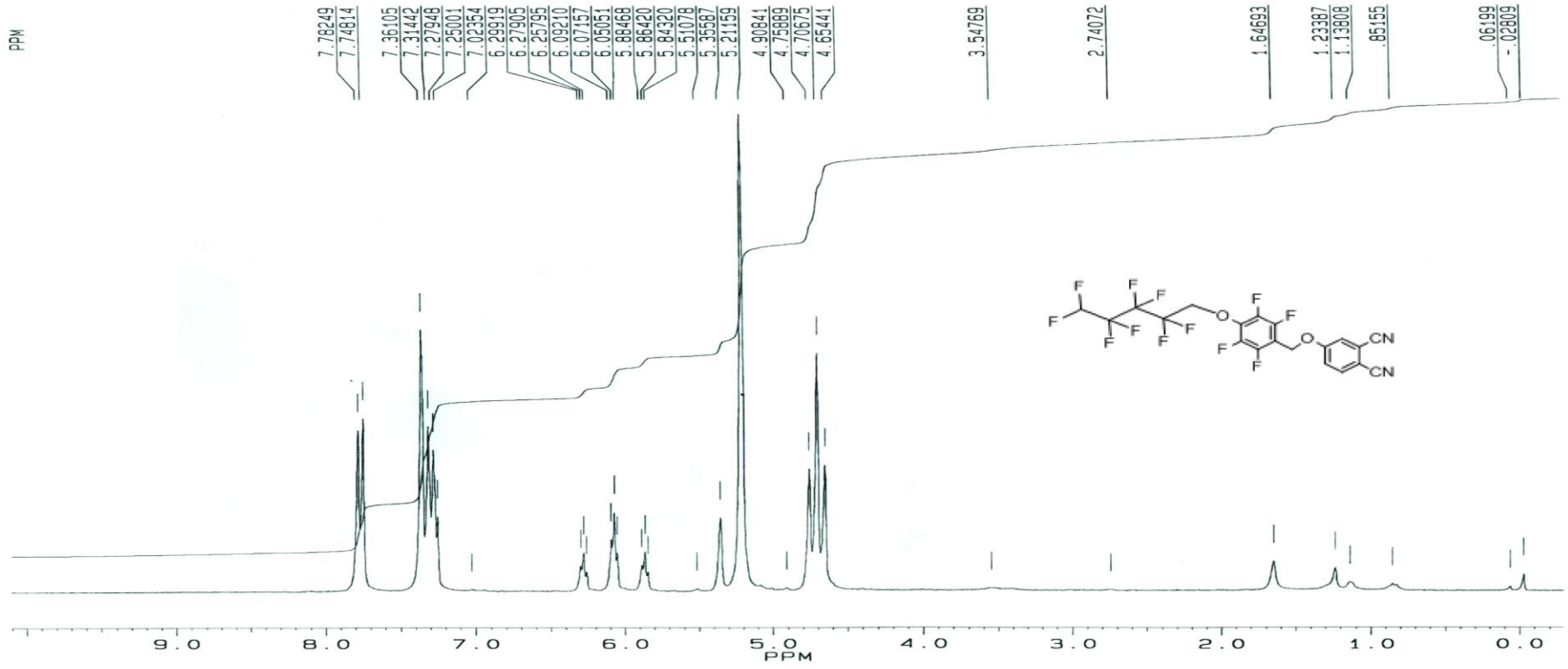
Şekil A.2: 4-(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi)ftalonitril bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

EK A.3



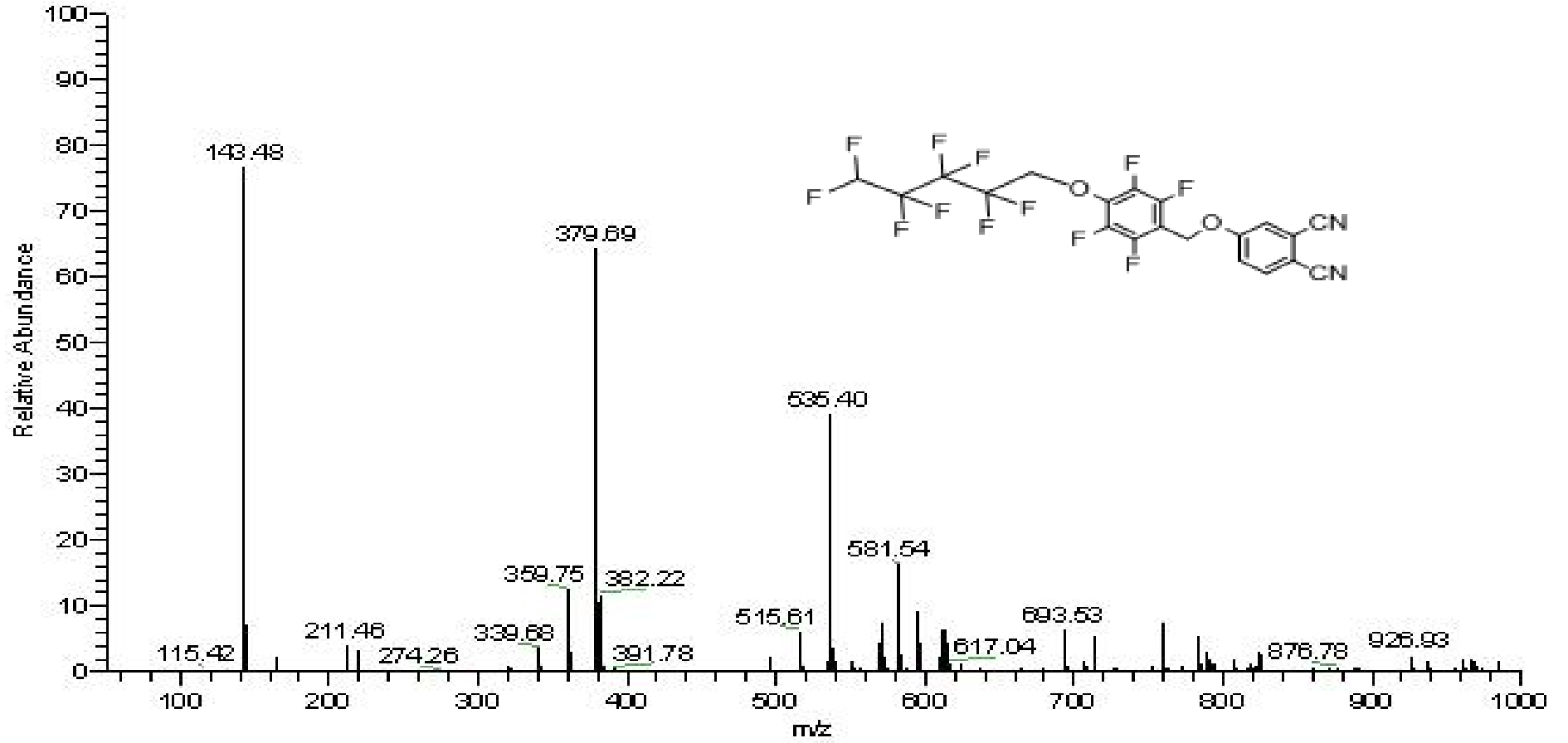
Şekil A.3: 4-(2',3',5',6'-tetrafluoro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi)ftalonitril bileşiğinin ^{19}F NMR spektrumu

EK A.4



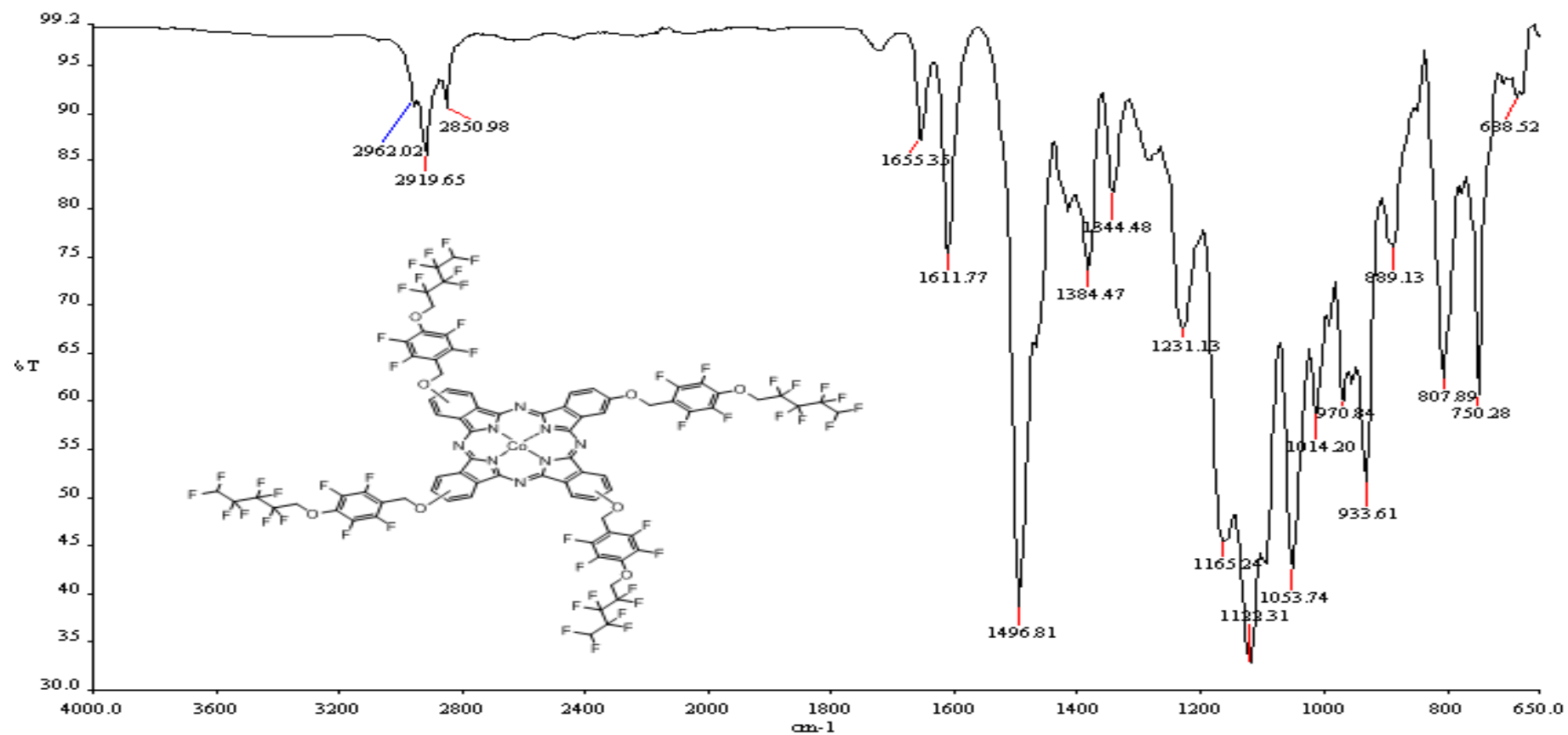
Şekil A.4: 4-(2',3',5',6'-tetrafluoro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi)ftalonitril bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

EK A.5



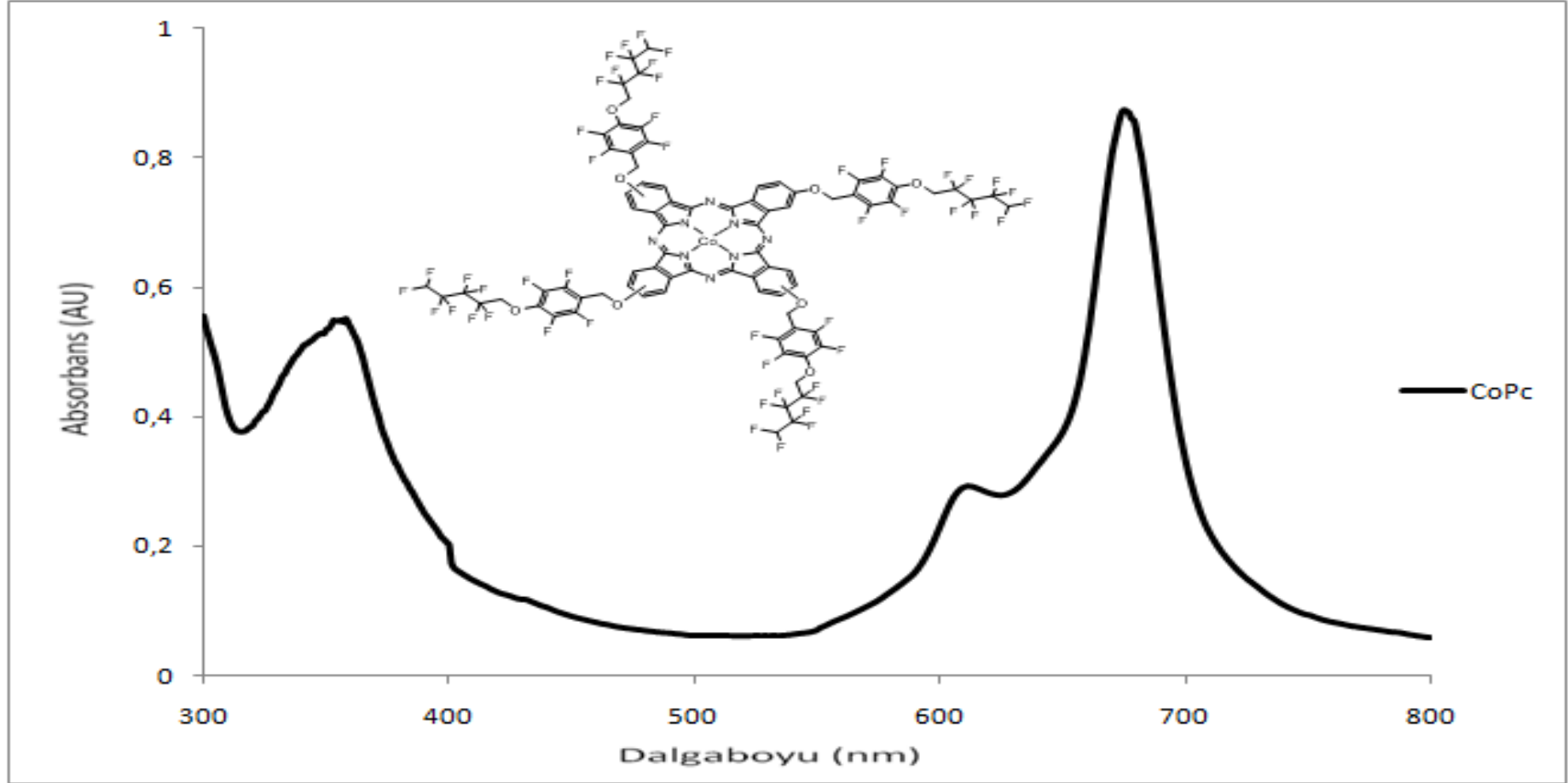
Şekil A.5: 4-(2', 3', 5', 6'-tetrafluoro-4'-oktafloropentoksi-benziloksi)ftalonitril bileşiğinin ESI Kütle spektrumu

EK A.6



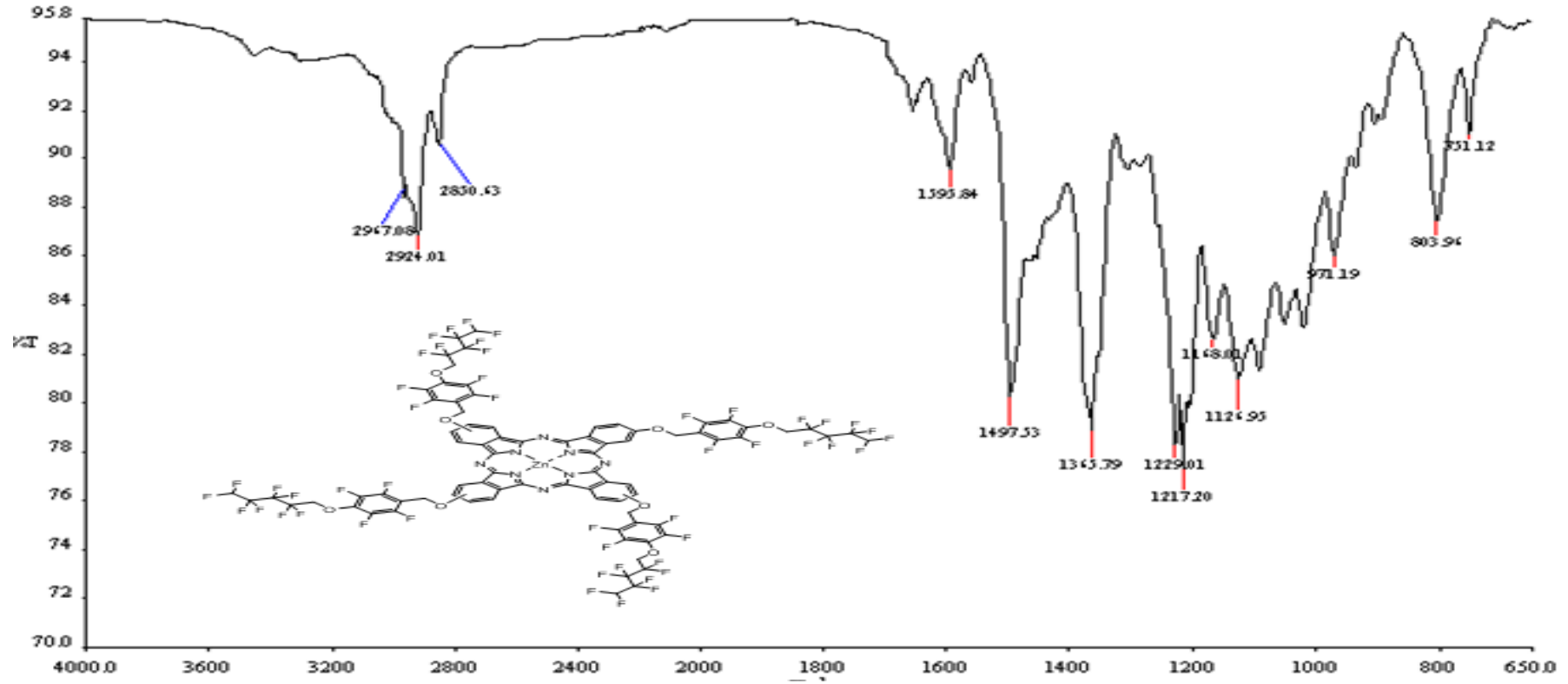
Şekil A.6: 6 bileşiğinin FT-IR spektrumu

EK A.7

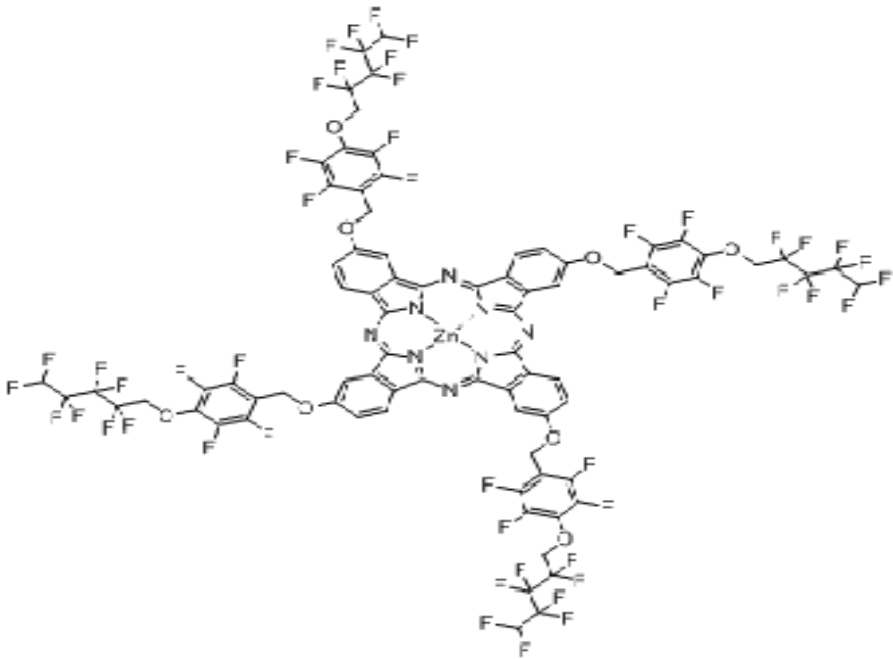


Şekil A.7: 6 bileşiğinin UV-vis spektrumu

EK A.8

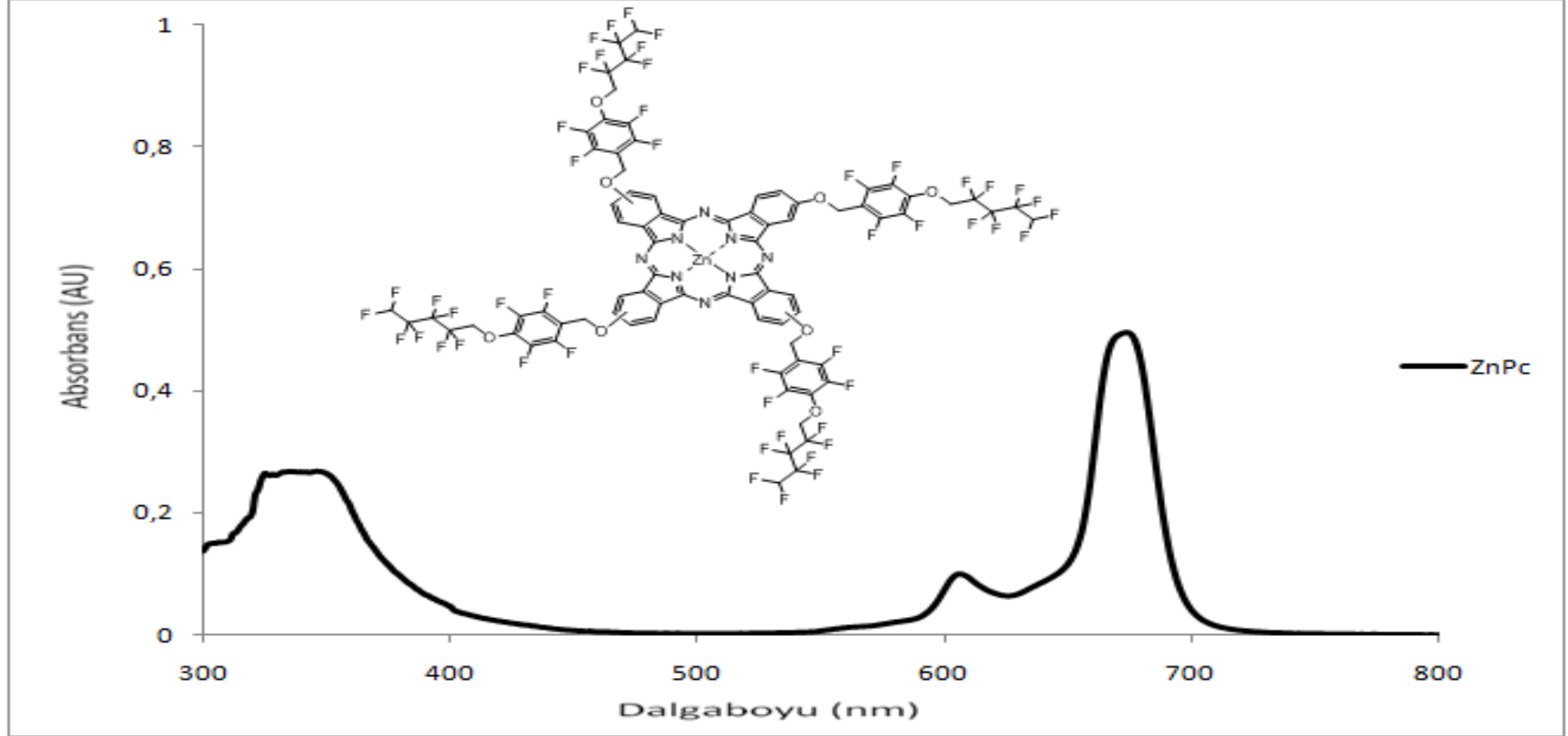


Şekil A.8: 7 bileşiğinin FT-IR spektrumu



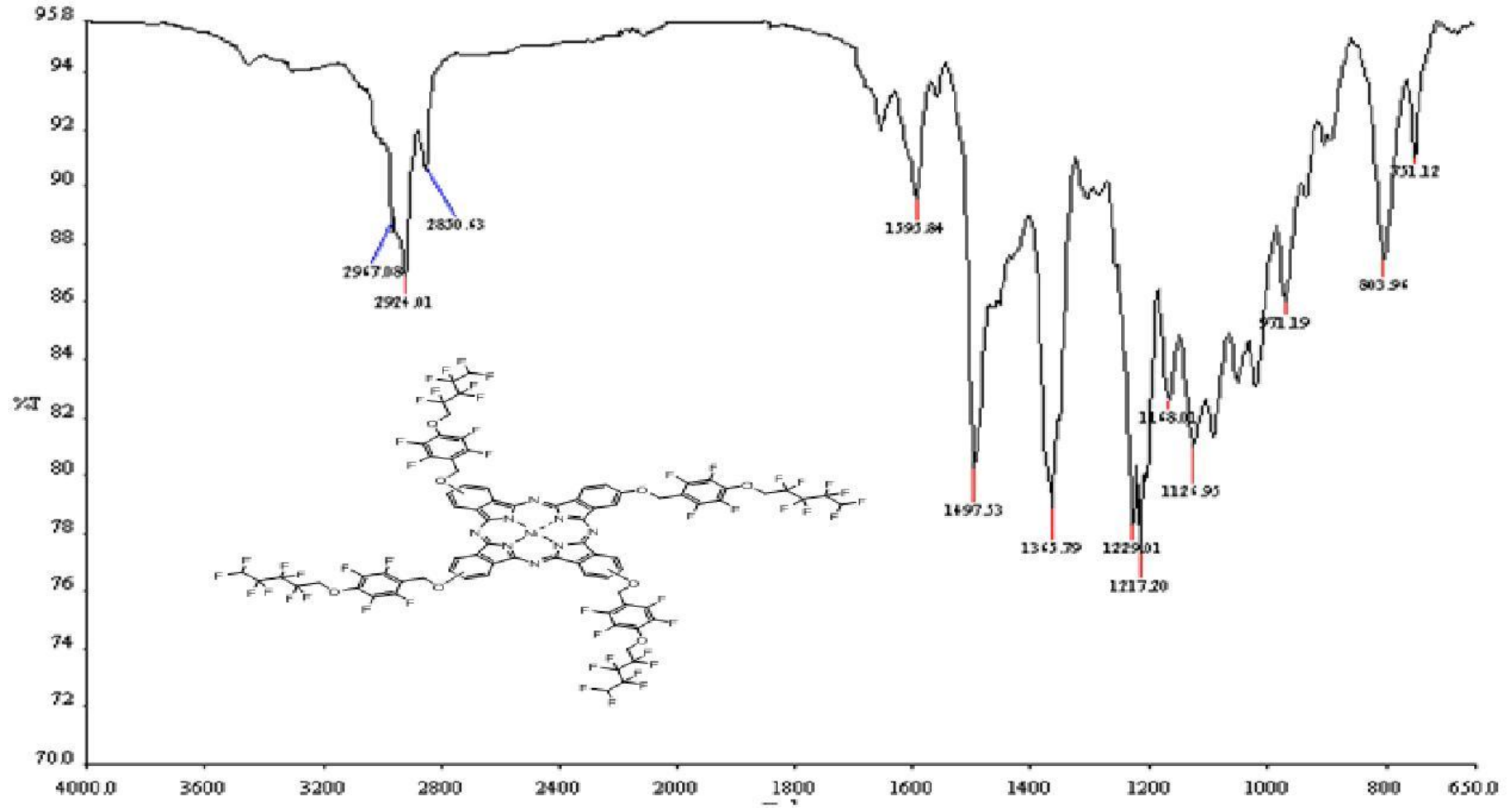
Şekil A.9: 7 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

EK A.10



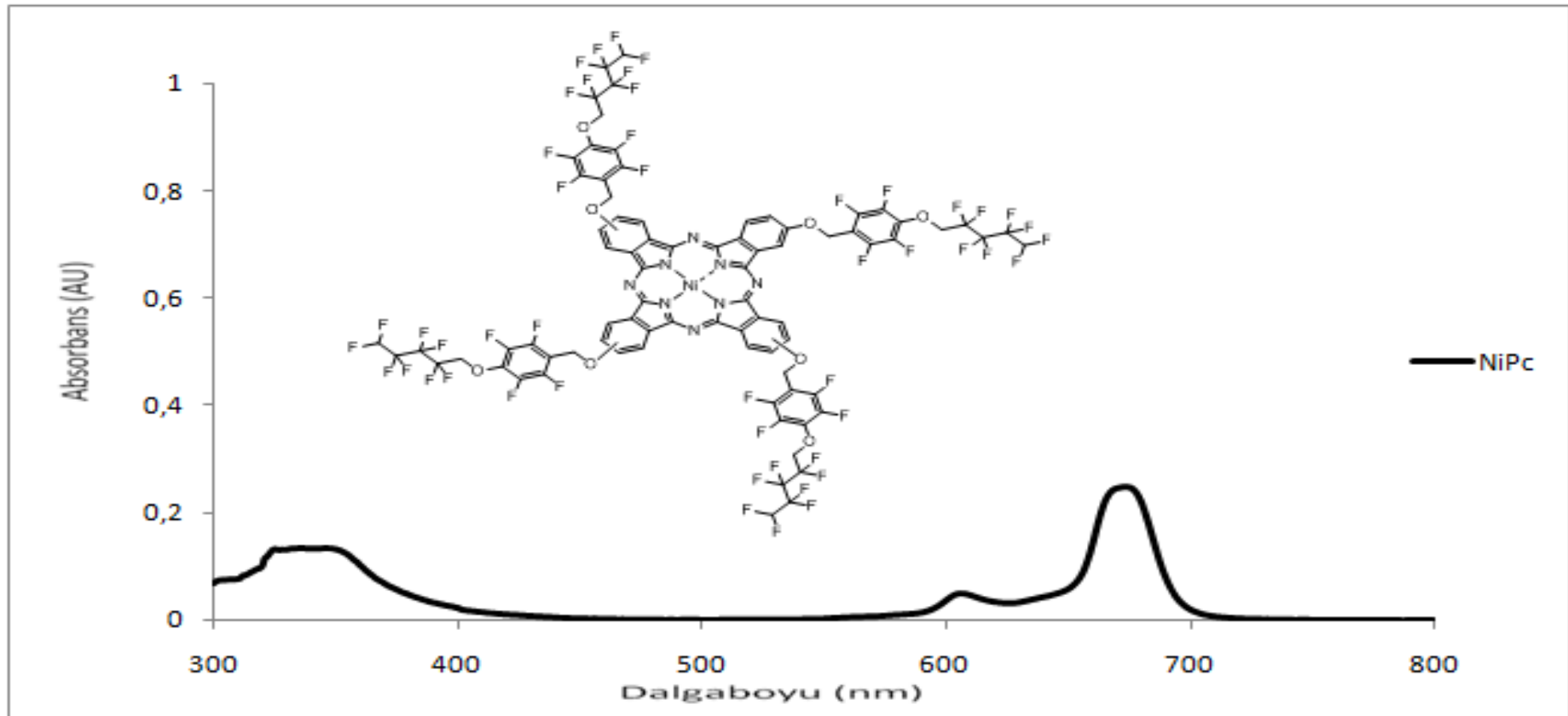
Şekil A.10: 7 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

EK A.11



Şekil A.11: 8 bileşiğinin FT-IR spektrumu

EK A.12



Şekil A.12: 8 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Ebru ÖZKAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Tekirdağ / 29.04.1985

Adres: Mecidiyeköy Mahallesi Kuyu Sokak Emek Apartmanı No:19/11
Mecidiyeköy Şişli/İSTANBUL

Lisans Üniversitesi: İstanbul Teknik Üniversitesi

Yayın Listesi:

- Hamuryudan E., Özçeşmeci M., **Özkan E.**, 2009: Synthesis of Functionalized Phthalocyanines, *ESOC- 16th European Symposium on Organic Chemistry*, Prague-Czech Republic.