

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALKİL ZİNCİRLERİ İLE SÜBSTİTÜE ASİMETRİK FTALOSİYANİN
SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nilgün ÖZGÜR

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

HAZİRAN 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALKİL ZİNCİRLERİ İLE SÜBSTİTÜE ASİMETRİK FTALOSİYANİN
SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Nilgün ÖZGÜR
(509101102)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN

HAZİRAN 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509101102 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Nilgün ÖZGÜR**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ALKİL ZİNCİRLERİ İLE SÜBSTİTÜE ASİMETRİK FTALOSİYANİN SENTEZİ** ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ahmet GÜL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **04 Mayıs 2012**
Savunma Tarihi : **06 Haziran 2012**

Aileme,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, bilgi ve tecrübelerinden yararlanma imkanı tanıyan, her konuda yardım ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN'a,

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

Çalışmalarım sırasında bana her konuda destek ve yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Makbule Burkut Koçak, Prof. Dr. Zehra Altuntaş BAYIR, Araş. Gör. Ilgın NAR , Araş. Gör. İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Yasin ARSLANOĞLU, Araş. Gör. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. H. Yasemin YENİLMEZ, Araş. Gör. Hande R. P. KARAOĞLU, Araş. Gör. Mert A. SEVİM, Araş. Gör. Şennur ÖKSÜZ, Araş. Gör. Armağan ATSAY, Uzman Barbaros AKKURT'a

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteği ile hep yanımda olan annem Mülkiye ÖZGÜR, babam Mehmet ÖZGÜR ve kardeşim Nalan ÖZGÜR'e
Sonsuz teşekkürler...

Haziran 2012

Nilgün Özgür
(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1 Ftalosiyaninlerin Tanımı ve Tarihçesi.....	5
2.2 Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri	7
2.3 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri	10
2.4 Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri	11
2.5 Ftalosiyaninlerin Agregasyon Özellikleri	104
2.6 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri	16
2.6.1 Sübstitüe olmamış fthalosiyaninlerin sentezi.....	20
2.6.1.1 Metalsiz fthalosiyaninler (H ₂ Pc).....	20
2.6.1.2 Metalli fthalosiyaninler (MPc).....	21
2.6.1.3 Sandviç türü fthalosiyaninler	21
2.6.2 Eksenel sübstitüe fthalosiyaninler.....	22
2.6.3 Benzo sübstitüe fthalosiyaninler	23
2.6.3.1 Tetra sübstitüe fthalosiyaninler	23
2.6.3.2 Okta sübstitüe fthalosiyaninler.....	26
2.6.4 Asimetrik fthalosiyaninler.....	28
2.6.4.1 İstatistiksel kondenzasyon yöntemi	28
2.6.4.2 Subfthalosiyanin yaklaşımı	30
2.6.4.3 Polimer destek yöntemi.....	32
2.6.4.4 Yarı simetrik fthalosiyaninler	33
2.7 Fthalosiyaninlerin Saflaştırılma Yöntemleri	33
2.8 Fthalosiyaninlerin Reaksiyonları.....	34
2.8.1 Sübstitüentler ile olan reaksiyonlar	34
2.8.2 Merkezi metal atomunun oksidasyonu ile olan reaksiyonlar	35
2.8.3 Katalitik reaksiyonlar	35
2.8.4 Polimerik reaksiyonlar	36
2.9 Fthalosiyaninlerin Kullanım Alanları.....	36
2.9.1 Boya ve tekstil.....	37
2.9.2 Katalizör	38
2.9.3 Kimyasal sensör	39
2.9.4 Optik veri depolama.....	41
2.9.5 Elektrografi	41
2.9.6 İnce filmler	41
2.9.6.1 Langmuir-Blodgett (LB) filmleri	42

2.9.7 Sıvı kristal	44
2.9.8 Fotodinamik terapi	46
2.9.9 Nonlineer optik cihazlar	47
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	49
4. DENEYSEL KISIM	51
4.1 Kullanılan Maddeler	51
4.2 Kullanılan Cihazlar.....	51
4.3 Sentezler	51
4.3.1 5,6-Dikloro-,3-izobenzofurandion	51
4.3.2 5,6-Dikloro-H-izoindol-,3-(2H)-dion.....	52
4.3.3 4,5-Dikloro-,2-benzendikarboksamid	52
4.3.4 4,5-Dikloro-,2-disiyanobenzen.....	52
4.3.5 4,5- Dihekziltiyo ftalonitril (1).....	53
4.3.6 4-Nitro ftalimid	54
4.3.7 4-Nitro ftalamid.....	54
4.3.8 4-Nitro ftalonitril	54
4.3.9 4-(2-hidroksietiltia)ftalonitril (2).....	55
4.3.10 2,3,9,0,6,7-Hekzakis(heksiltiyo)-23-hidroksietiltioftalosiyenin (3)	56
4.3.11 2,3,9,0,6,7-Hekzakis(heksiltiyo)-23-hidroksietiltio-ftalosiyeninato çinko (II) (4)	57
4.3.12 2,3,9,0,6,7-Hekzakis(heksiltiyo)-23-hidroksietiltio- ftalosiyeninato kobalt (II) (5)	58
5. SONUÇLAR VE YORUMLAR.....	59
KAYNAKLAR.....	69
EKLER.....	73
ÖZGEÇMİŞ	85

KISALTMALAR

Pc	: Ftalosiyanin
MPc	: Metalli ftalosiyanin
H₂Pc	: Metalsiz ftalosiyanin
Li₂Pc	: Lityum ftalosiyanin
SubPc	: Subftalosiyanin
DMF	: N, N-Dimetilformamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
HOMO	: En yüksek dolu molekül orbital
LUMO	: En düşük boş molekül orbital
FT-IR	: Fourier transform infra-red
H NMR	: Hidrojen nükleer manyetik rezonans
PDT	: Fotodinamik terapi
THF	: Tetrahidrofuran
UV-vis	: Ultraviyole-görünür
MLCT	: Metalden liganda yük geçişi
LMCT	: Ligandtan metale yük geçişi
MALDI-TOF	: Matris-destekli lazer desorpsiyon iyonizasyonu

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.1 : 1 Bileşiğine ait elementel analiz sonuçları	53
Çizelge 4.2 : 2 Bileşiğine ait elementel analiz sonuçları	55
Çizelge 4.3 : 3 Bileşiğine ait elementel analiz sonuçları	56
Çizelge 4.4 : 4 Bileşiğine ait elementel analiz sonuçları	57
Çizelge 4.5 : 5 Bileşiğine ait elementel analiz sonuçları	58

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Tetrapirrol türevi makrohalkalı bileşikler.....	1
Şekil 1.2 : Porfirazinin periferik konumları.....	3
Şekil 2.1 : Hemoglobin (a), Klorofil (b)'nin kimyasal yapısı.....	6
Şekil 2.2 : Ftalosiyanimlerde merkez atomu olarak kullanılabilen elementler.	6
Şekil 2.3 : Ftalosiyanimlerde periferik, nonperiferik ve mezo konumları.	7
Şekil 2.4 : (a) α -MPc ve (b) β -MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi.	8
Şekil 2.5 : Ftalosiyanim molekülünün geometrik yapısı	8
Şekil 2.6 : (SubPc), (SuperPc) bileşikleri.	9
Şekil 2.7 : Metalli ve metallsiz Pc'lerin UV absorpsiyon pikleri	12
Şekil 2.8 : MPc'lerin enerji diyagramı	12
Şekil 2.9 : Agregasyon olayının temsili gösterimi.	14
Şekil 2.10: Ftalosiyanimlerde olası agregasyon tipleri.	14
Şekil 2.11: Ftalosiyanim başlangıç maddeleri.	17
Şekil 2.12: Ftalosiyanimlerin genel sentez metodları	19
Şekil 2.13: H_2Pc 'nin sentez şeması	20
Şekil 2.14: Metalli ftalosiyanimlerin genel sentez metodları	21
Şekil 2.15: Lutesyum bisftalosiyanim	22
Şekil 2.16: Eksenel süstitüe ftalosiyanim	23
Şekil 2.17: 15-Crown-5 süstitüe ftalosiyanim sentezi	24
Şekil 2.18: H_2Pc -op- C_n ve türevlerinin sentezi	24
Şekil 2.19: Non-periferik okta süstitüe ftalosiyanim sentezi	25
Şekil 2.20: Non-periferik okta süstitüe ftalosiyanim ve naftalosiyanimler.....	25
Şekil 2.21: Tetra süstitüe ftalosiyanimin sentez şeması.	26
Şekil 2.22: Tetra süstitüe ftalosiyanimin yapısal izomerleri.....	27
Şekil 2.23: İki farklı başlangıç maddesinden asimetrik ftalosiyanim sentezi.....	29
Şekil 2.24: Subftalosiyanimlerin yapısal izomerleri.....	31
Şekil 2.25: Subftalosiyanim üzerinden asimetrik ftalosiyanim sentezi.	31
Şekil 2.26: Polimer destek yöntemi ile asimetrik ftalosiyanim sentezi.	32
Şekil 2.27: Yarı simetrik ftalosiyanim sentezi.....	33
Şekil 2.28: Ftalosiyanimlerin süstitüentler ile olan reaksiyonu	35
Şekil 2.29: Merkez iyonunun oksidasyonu ile olan reaksiyonlar	35
Şekil 2.30: Bakır ftalosiyanim pigmentleri.....	37
Şekil 2.31: Katalitik uygulamalara yönelik perfloro alkil grupları taşıyan metalli ftalosiyanimler.....	39
Şekil 2.32: Langmuir-Blodgett film	43
Şekil 2.33: Sıvı kristal özellik gösteren tetra süstitüe metallsiz ftalosiyanim.....	46
Şekil 2.34: Çinko tetrakarboksioktafloro ftalosiyanim (ZnC_4F_8Pc).	47
Şekil 2.35: NLO incelemelerinde kullanılan heksadekafloroftalosiyanim bileşikleri 48	

Şekil 4.1	: 5,6-dikloro-,3-izobenzofurandion.....	52
Şekil 4.2	: 5,6-dikloro-H-izoindol-,3-(2H)-dion.....	52
Şekil 4.3	: 4,5-dikloro-,2-benzendikarboksamid.	52
Şekil 4.4	: 4,5-dikloro-,2-disiyanobenzen.....	53
Şekil 4.5	: 4,5- Dihekziltiyo ftalonitril.....	53
Şekil 4.6	: 4-Nitro ftalimid.....	54
Şekil 4.7	: 4-Nitro ftalamid.....	54
Şekil 4.8	: 4-Nitro ftalonitril.	55
Şekil 4.9	: 4-(2-hidroksietiltia)ftalonitril.	55
Şekil 4.10	: 2,3,9,0,6,7-Hekzakis(hekziltiyo)-23-hidroksietiltioftalosiyenin.	56
Şekil 4.11	: 2,3,9,0,6,7-Hekzakis(hekziltiyo)-23-Hidroksietiltio- ftalosiyeninato çinko (II).....	57
Şekil 4.12	: 2,3,9,0,6,7-Hekzakis(hekziltiyo)-23-hidroksietiltio- ftalosiyeninato kobalt (II).....	58
Şekil 5.1	: 1 Bileşiğinin sentezi..	59
Şekil 5.2	: 1 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	59
Şekil 5.3	: 1 Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.	60
Şekil 5.4	: 2 Bileşiğinin sentezi.	60
Şekil 5.5	: 2 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	61
Şekil 5.6	: 2 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	61
Şekil 5.7	: 2 Bileşiğinin FAB-MASS spektrumu.....	62
Şekil 5.8	: 3 Bileşiğinin sentezi..	62
Şekil 5.9	: 3 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.	63
Şekil 5.10	: 3 Bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.....	63
Şekil 5.11	: 3 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	64
Şekil 5.12	: 4 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.	65
Şekil 5.13	: 5 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	65
Şekil 5.14	: 4 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	66
Şekil 5.15	: 5 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	66
Şekil A.1	: 1 Bileşiğinin FT-IR spektrumu ...	74
Şekil A.2	: 1 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	74
Şekil A.3	: 2 Bileşiğinin FT-IR spektrumu ...	75
Şekil A.4	: 2 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	75
Şekil A.5	: 2 Bileşiğinin FAB-MASS spektrumu ...	76
Şekil A.6	: 3 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	76
Şekil A.7	: 3 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	77
Şekil A.8	: 3 Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	77
Şekil A.9	: 3 Bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu ...	78
Şekil A.10	: 3 Bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki UV-Vis spektrumları.....	78
Şekil A.11	: 3 Bileşiğinin farklı solventlerdeki UV-Vis spektrumları ...	79
Şekil A.12	: 4 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu... ..	79
Şekil A.13	: 4 Bileşiğinin FT-IR spektrumu ...	80
Şekil A.14	: 4 Bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.....	80
Şekil A.15	: 4 Bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki UV-Vis spektrumları ...	81
Şekil A.16	: 4 Bileşiğinin farklı solventlerdeki UV-Vis spektrumları... ..	81
Şekil A.17	: 5 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu ...	82
Şekil A.18	: 5 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	82
Şekil A.19	: 5 Bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu ...	83
Şekil A.20	: 5 Bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki UV-Vis spektrumları.....	83
Şekil A.21	: 5 Bileşiğinin farklı solventlerdeki UV-Vis spektrumları ...	84

ALKİL ZİNCİRLERİ İLE SÜBSTİTÜE ASİMETRİK FTALOSİYANİN SENTEZİ

ÖZET

Tetrapirel türevleri olarak gruplandırabileceğimiz porfirinler, ftalosiyaninler, tetrabenzo porfirinler ve porfirazinler son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalar için üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturmaktadır. Tetrapirel makrohalkalarının iki önemli sınıfı olan porfirin (P) ve ftalosiyaninler (Pc), temelde birbirinden farklıdır, porfirinler porfin molekülünden oluşurlar. Ftalosiyaninler ise porfirinlerin yapısal tetraazatetrabenzo analoglarıdır. Ftalosiyaninler, porfirin iskeletindeki CH gruplarının yerine pirel halkalarının birbirlerine azot atomları ile bağlandığı porfirazin (Pz) türü bir merkeze sahiptirler. Porfirinler ya moleküler sistemlerde doğal olarak bulunmakta ya da orjinal sentetik ürünlerdir, ftalosiyaninler ise laboratuvar çalışmalarından elde edilen tamamen sentetik maddelerdir. Bu gruptan ftalosiyaninlerin üzerindeki 2-boyutlu π -elektron delokalizasyonu, endüstriden (katalizörler, fotoiletkenler) tıba (fotodinamik terapi, PDT) kadar pek çok farklı uygulamalarıyla sonuçlanan, nadir fiziki özelliklerinin büyük miktarda artışına sebep olmaktadır. Bu yüzden ftalosiyaninler, olağanüstü optik ve elektriksel davranışlar gösteren kimyasal ve termal olarak dayanıklı bileşiklerdir. Son yıllarda, periferik pozisyonundaki sübstitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılan asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyaninlerin non-lineer optik, fotodinamik terapi gibi alanlarda kullanımı bu konuda yoğun araştırmalara sebep olmaktadır.

Ftalosiyaninler, şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ bantları ile beraber düzlemsel heteroaromatik π -konjuge sisteminden dolayı genellikle mavi-yeşil renktedirler. Bu nedenle boya ve pigment olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ftalosiyaninlerin pek çok uygulamaları, onların karakteristik π -konjugasyonlarından kaynaklanmaktadır. Uygulama alanlarındaki spesifiklik, Pc halkasının modifikasyonu ile, merkezdeki metali veya ligandların değiştirilmesi ile artırılabilir. Ftalosiyaninlerin hazırlanması için pek çok yöntem keşfedilmesine rağmen, asimetrik ftalosiyaninlerin sentezlenmesinde çok daha az sayıda yöntem uygulanabilmektedir. Bu yöntemler sentezi hedeflenen ürünün türüne göre de farklılık göstermektedir. Farklı iki tür sübstitüent içeren A_3B tipi asimetrik ftalosiyanin sentezi için ise uygulanabilirliği en fazla olan yöntem bu sübstitüentleri barındıran başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonudur. Bu yöntemdeki en önemli problem, hedeflenen ftalosiyaninlerin tamamen benzer fiziksel ve kimyasal özellikler gösteren izomer karışımından ayrılmasındaki zorluktur. Başka bir deyişle, istatistiksel kondenzasyon yöntemi hedef Pc için seçimli bir sentez yöntemi değildir. Buna karşın, başlangıç maddelerinin oransal değişimi ile istenen asimetrik türün verimi artırılabilir.

Bu çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamasında üç benzen ünitesi üzerinde periferik heksiltilyo sübstitüentleri ile dördüncü benzende bir hidroksietiltia grubunun bulunduğu asimetrik metallsiz ftalosiyeninler sentezlenmiş ve ikinci aşamasında da metallsiz ftalosiyeninler farklı metal tuzları ile reaksiyona sokularak metalli ftalosiyeninlerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Birinci aşamada, 4,5- diheksiltilyo ftalonitril (1) ve 4-(2-hidroksietiltia)ftalonitril (2) başlangıç bileşenleri olarak seçilip Li metali varlığında -pentanol içerisinde öncelikle Li_2Pc sentezi gerçekleştirilmiş, daha sonra asetik asit ile asitlendirilerek metallsiz Pc'ye geçilmiştir. Sentez için istatistiksel kondenzasyon yöntemi tercih edilmiş ve 4,5- diheksiltilyo ftalonitril (1) ile 4-(2-hidroksietiltia)ftalonitril (2)' in 3:1 oranında reaksiyona girmesi sağlanmıştır.

Yüksek sıcaklıkta ve kapalı bir tüp içerisinde gerçekleştirilen reaksiyon sonunda farklı tipte simetrik ve asimetrik izomer karışımı elde edilmiştir. A_3B yapısındaki 3 nolu asimetrik Pc farklı elüent sistemlerinin kullanıldığı silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise, saf olarak elde edilen 3 nolu bileşiğin pentanol içerisinde farklı metal tuzları ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoCl_2) ile kondenzasyonundan metalli asimetrik ftalosiyeninler (4, 5) sentezlenmiştir. Son olarak da 3, 4, 5 bileşiklerinin yapısı elementel analiz, UV-vis, FT-IR, ^1H NMR ve kütle spektrumu teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

SYNTHESIS OF ALKYL CHAIN SUBSTITUTED UNSYMMETRICAL PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Porphyrins, phthalocyanines, tetrabenzoporphyrins and porphyrazines are tetrapyrrole derivatives receive extensive attention for both theoretical studies and applications in advanced materials science. Tetrapyrrole macrocycles are either original synthetic products or naturally occurring molecular systems, whereas porphyrazines and phthalocyanines derive exclusively from synthetic laboratory work. Phthalocyanines are distinguished from porphyrazines by the presence of benzo rings fused to the pyrrole rings in the former. Phthalocyanines (Pcs), as the most studied and best-known class of porphyrazines, have attracted considerable attention and present an important and active frontier, due to their interesting and useful biological, electronic, optical, catalytic, and structural properties. Due to extensive delocalized two-dimensional π -system of phthalocyanines gives them rare physical properties to afford usability in different applications from industry (catalyst, photoconductor) to medicine (photodynamic therapy). Therefore, phthalocyanines which display tremendous optical and electrical properties have great stability. Since then, their outstanding and tailorable properties such as liquid crystallinity, generation of singlet oxygen and redox properties have enhanced their use as efficient agents in several high technology applications including: photodynamic therapy a technique for which phthalocyanines are currently the most promising class of compounds for photodynamic antimicrobial chemotherapy as sensors including biosensors for non-linear optical applications dye sensitised photovoltaic production semiconductor materials oxidation or reduction catalysts and photocatalysts among others. Their combination with nanomaterials (quantum dots, nanotubes, liposomes, dendrimers) may efficiently enhance the desired properties. In recent years, unsymmetrical phthalocyanines which contain different groups on the peripheral positions are studied for applications in nonlinear optics, photodynamic therapy intensively. More recently, particular attention has been paid to the development of unsymmetrical phthalocyanines. This is because such chromophores possess a number of unique physicochemical properties and improved organization capabilities, which render these compounds valuable applications in materials science, in particular in photodynamic anticancer therapy and non-linear optics for optical limiting applications and optical signal detection techniques.

The intrinsic structure of these compounds makes them, when unsubstituted, insoluble in nearly all the solvents. However appropriate substitution pattern helps to overcome this problem. Indeed, the flexible points for a chemist aiming at synthesizing soluble phthalocyanines are the substitution pattern (macrocyclic and/or axial) as well as the choice of the metal. The introduction of one or two nitrogen atoms on the isoindole subunits (the corresponding tetrapyrrolineporphyrazine and pyrazinoporphyrazine derivatives being commonly designated as azaphthalocyanines is another point allowing for the tailoring of properties.

Water-solubility is a quest for many chemists in various fields, as several of the current applications of phthalocyanines are of biological interest and/or require environment friendliness, necessitating water-solubility in various concentration, pH, etc. ranges. This is the case of biological and medical applications such as photodynamic therapy. Another very important application of water-soluble phthalocyanines is the catalysis of reactions in aqueous media, the main one being the degradation of pollutants. Catalysis of reactions in aqueous media is currently becoming of major interest. Thus, when designing a phthalocyanine on demand for a specific application, or to get a precisely targeted property, its water-solubility may be a requirement.

Phthalocyanines are generally blue-green in color due to the intense $\pi \rightarrow \pi^*$ bands associated with the planar heteroaromatic π -conjugation system. As a result, phthalocyanines have been used extensively in dyes and pigments. Most of the applications of phthalocyanines stem from their characteristic π -conjugation systems. Specificity in the applications of phthalocyanines can be introduced by modification of the phthalocyanine ring or by changes in the central metal or ligands.

The symmetry of radially symmetric phthalocyanines with AAAA structures can be lowered by introducing structural modifications, which result in a folding of the π -system of the ligand. For example, slight deviations from planarity are often observed in X-ray structures of metal complexes when the central metal ion does not fit into the central cavity. Another potential source of nonplanarity is steric hindrance between peripheral substituents at the α and β positions.

Low symmetry phthalocyanine derivatives allow for the fine-tuning of many physical properties responsible for enhancing technological applications of phthalocyanines and have thus become of increasing interest in fields such as non-linear optics, photodynamic therapy (PDT) of cancer and in the development of ordered phthalocyanine Langmuir–Blodgett thin films.

Despite the variety of synthetic routes developed to prepare symmetrically substituted phthalocyanines, relatively few methods can be applied for preparing unsymmetrical ones. Synthesis via statistical condensation method is the most widely used strategy to prepare A_3B -type Pcs, the Pcs bearing three identical (A) and one different (B) isoindole subunits, and it usually affords a mixture of six compounds. Commonly, 3:1 to 9:1 ratios between A and B are employed, which favor the formation of the unsymmetrical Pcs but sometimes 10:1 and even higher ratios (i.e., 40:1) were also used, due to the different effects of substituents. Although this method has been widely used for the synthesis of A_3B -type Pcs, it is often laborious, due to difficulty in separating similar chemical structures. Synthesis via ring expansion of subphthalocyanine is the other method to prepare unsymmetrical phthalocyanines. Subphthalocyanines (SubPcs) are non-planar coned-shaped (saddle-shaped) aromatic molecules with 14π electrons and a trigonal geometry. One of the most important applications of SubPcs is to form the asymmetrically substituted phthalocyanine by ring expansion employing substituted phthalonitriles or diiminoisoindolines. Good yields were obtained when the SubPc was treated with phthalonitriles or diiminoisoindolines in the presence of a strong base, such as DBU, and a metal salt. However, its more widespread application was limited, due to its dependence on the solubility and reactivity of the reactants and the experimental conditions. Thus, there is still a lot of work to do in the search for favorable reaction parameters and to gain a better understanding of the mechanism of the ring-expansion approach. In 1982, a polymerization strategy approach (solid-phase synthesis) was developed for the selective preparation of A_3B type Pcs. In this

strategy, the reaction involves the introduction of the substituted phthalonitrile or diiminoisoindoline into an insoluble polymer, and then this starting polymer reacts with an excess of another different substituted phthalonitrile or diiminoisoindoline, affording the desired unsymmetrical A₃B-type Pc after liberation from the polymer. However, this method has not seen widespread application and only a few examples have been reported to date.

This work comes into being in two parts; in the first part, we report on the synthesis and characterisation of unsymmetrical H₂Pc which carry two peripheral hexylthio substituents on each of three of the benzenoid groups while the fourth one carries two phenylethynyl groups. In the second part, H₂Pc converts to metallo phthalocyanines by treating with metal salts.

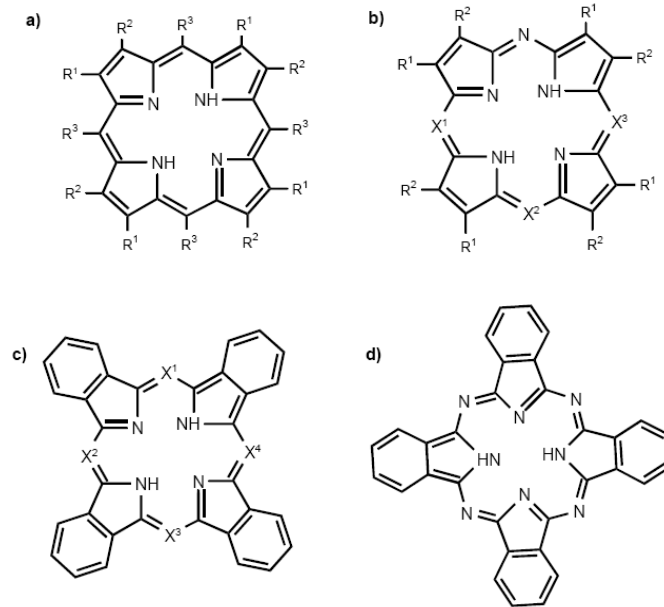
Firstly, a mixture of 4,5-di(hexylthio)phthalonitrile (**1**), 4-(2-hydroxyethylthio)phthalonitrile (**2**) and lithium metal in pentanol was heated and stirred to synthesis of Li₂Pc. The reaction mass was then treated with acetic acid and the Li₂Pc formed was converted into H₂Pc. Statistical reaction of 4,5-di(hexylthio)phthalonitrile (**1**) and 4-(2-hydroxyethylthio)phthalonitrile (**2**) in a 3:1 ratio was preferred to synthesis of this compound.

Different types of symmetric and unsymmetric isomer mixture was obtained by heating phthalonitrile derivatives in pentanol under N₂ atmosphere in a sealed tube. A₃B type (**3**) unsymmetrical Pc was gained by flash column chromatography with SiO₂ and gradient elution of CH₂Cl₂:CH₃OH.

In the second part of the study, metallo phthalocyanines were synthesized. New Zn (II) (**4**), Co (II) (**5**)phthalocyanines were synthesized by reaction with divalent metal salts (Zn(CH₃COO)₂ or CoCl₂). In the final part, the structures of obtained compounds were characterized by using UV-vis, FT-IR, ¹H NMR and mass techniques.

1. GİRİŞ

Birçok kimyasal mekanizmada rol alan makrosiklik halkalı bileşikler en az üç hetero atom içeren ve dokuz veya daha fazla üyeli yapılardır. Önemli koordinasyon bileşiklerinden olan porfirin ve korrin gibi tetrapiröl türevleri, sitokrom ve klorofil gibi doğal bileşiklerde bulunduklarından bilim adamlarının ilgisini çekmekte ve bunlarla ilgili yoğun bir şekilde pratik ve teorik çalışmalar yapılmaktadır [1]. Tüm yapılarda dikkat çeken ortak özellik 6 elektronlu konjuge, düz makrosiklik çekirdektir. Bu çekirdek, dört piröl ünitesinin birbirine metin (-CH=) köprüleriyle bağlanmasından meydana gelir ve oluşan yapıya porfirin denir. Porfirin yapısındaki metin köprülerinin (-CH=) aza fonksiyonel gruplarıyla (=N-) yer değiştirmesiyle elde edilen yapıya porfirazin, dört tane benzo yapısının piröl gruplarına eklenmesiyle oluşan yapıya tetrabenzoporfirin ve porfirazin yapısına bağlanan benzo gruplarıyla meydana gelen yapıya ise ftalosiyenin denir (Şekil 1.1). Porfirinler, ftalosiyeninler ve porfirazinler merkezi boşluklarında çok sayıdaki metal iyonlarını koordine edebilirler.



Şekil 1.1: Tetrapiröl türevi makrohalkalı bileşikler a)Porfirin b)Porfirazin c)Tetrabenzoporfirin d)Ftalosiyenin.

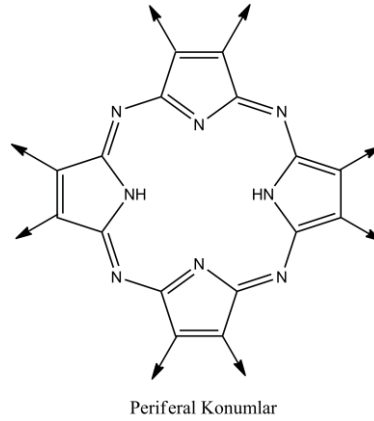
Kararlı yapılar olan tetrapirrol türevi makrosiklik bileşikler konjuge π -elektron sistemlerine, yüksek simetriye, düzlemselliğe ve elektron delokalizasyonuna sahip olduklarından elektrofotografi, optik veri toplaması, gaz sensörü, sıvı kristal, lazer teknolojisi için boyar madde olarak kullanımı gibi pek çok uygulama alanına sahiptir [2]. Düzlemsel geometriye sahip bu moleküllerin aromatik halkalarının hem verici (donör), hem alıcı (akseptör) olması çok değişik reaksiyonları katalizleme yeteneğini de ortaya çıkarmıştır.

Porfirin ve analogları, hiçbir elektron verici ve elektron alıcı gruplar içermeyen ve yapısal olarak annulenlere benzeyen polien kromojenler olarak sınıflandırılabilirler. Tetrapirrol türevleri bileşiklerin olağanüstü kimyası kimyacıları, biyolojicileri ve malzeme bilimcilerin ilgisini çekmişken, son yıllarda “genişlemiş porfirinler” olarak isimlendirilen yeni bir tip porfirin de ortaya çıkmıştır. Bu oligopirolik makrohalkaların özelliği doğal tetrapirrolde var olan ile karşılaştırıldığında daha büyük bir iç boşluğa sahip olmasıdır. Daha da belirgin bir şekilde, genişlemiş porfirinler doğrudan veya ara halkalar üzerinden pirol, furan veya tiyofen gibi heterohalkalı birimler içeren makrohalkalı bileşikler olup böylece içteki halka üzerinde en az 7 atom bulundurulur. Porfirinden daha fazla konjuge olmuş pirol makrohalkaları içeren genişlemiş porfirinler eşi görülmemiş uzak-infrared bölgesine oldukça yakın düşük-enerji bandları, oldukça büyük kesitli iki-foton absorpsiyonu, çoklu metal iyonu koordinasyonu ve elektronik π -sistemlerinde aromatik/aromatik olmayan iki-elektron üzerine redoks değişiminin kolaylığı gibi kimyasal aktiviteler gösterirler. Bu geleceği parlak özellikleri sayesinde genişlemiş porfirinler porfirin ailesinin gelişmesinde önemli bir artışa yol açmıştır.

Porfirazinler ve türevleri tetrapirrol çekirdeğine sahip makroheterosiklik yapılar olup hemoglobin, miyoglobin, sitokrom, klorofil gibi doğal maddelerin ana fonksiyonel kısmını oluştururlar. Porfirazin halkası ayrıca amfoter özellik gösterir. Asit ortamda baz özelliği göstermesinin sebebi dört tane mezo-azotuna sahip olmasıdır. Bazik ortamda asit özelliği göstermesi de imino grubunun iyonlaşmasına dayanır. Bu makrosiklik bileşikler, karedüzlem moleküler geometrileri, π -elektron sayıları, fiziksel özellikleri (çözünürlük özellikleri ve yüksek termal kararlılıkları) açısından incelendiklerinde ftalosiyanin benzeri sistemler olarak tanımlanabilirler [3]. Biyokimyasal yönü ayrıntılı olarak incelenen porfirinler ile boya ve pigment yanında değişik teknolojik kullanılabilirlikleri açısından ele alınan ftalosiyaninlerin tersine,

tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler üzerindeki çalışmalar daha sınırlıdır. Ftalosiyaninlerin ve porfirazinlerin elektronik karakteri ve zengin π -elektron sistemi periferel metal koordinasyonu ile birleştirildiği zaman oluşan yeni yapılar, spektroskopik, magnetik ve elektronik özellikleriyle çok farklı metalli komplekslerin birçok çeşidinin hazırlanmasına olanak sağlamıştır. Tetrapirrol türevleri arasında bulunan ftalosiyanin ve porfirinlerin yaklaşık 70 farklı metal iyonu ile oluşturdukları kompleksler çok iyi aydınlatılmalarına rağmen, metalli porfirazinler için benzer çalışmalar oldukça azdır. İlk sentezlendiğinden bu yana 50 yıl geçmesine rağmen araştırmacıların dikkatini çekmeyen porfirazinler doymamış 1,2-dinitril bileşiği sentezinde yeni yöntemlerin ortaya konması ile sentezi diğer tetrapirrol türevlerine paralel olarak artış göstermiştir. Son yıllarda bu sistemlerle önemli sayıda çalışmalar yapılmıştır. Katı hal etkileşimlerinde önemli bir rol oynayan yumuşak S donör atomları içeren Hoffman'ın oktakis porfirazin türevinden başlayarak, günümüze kadar fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından ftalosiyaninlerle karşılaştırılabilecek çok geniş bir porfirazin kimyası oluşmuştur.

Porfirazinlerde ftalosiyanin bileşiklerinden farklı olarak benzen halkaları bulunmadığı için yapıda yalnızca periferel konumlar vardır; pirol grubunun 3 ve 4 numaralı konumları (Şekil 1.2).



Şekil 1.2 : Porfirazinin periferel konumları.

Porfirazin sentezinde ftalosiyanin sentezinde de olduğu gibi dinitril bileşiği kullanılmaktadır. Burada kullanılan dinitril bileşiği maleonitril bileşiğidir. Porfirazin sentezinin ftalosiyanin sentezinden en büyük farkı, sentezde magnezyum iyonunun yönlendirici etkisinin şart olmasıdır. Bu da, farklı metaller kullanarak çeşitleme yapma olanağını zorlaştırmaktadır.

Porfirazin halkasının pirol iskeletlerinin 3,4-benzopirol veya izoindol olduğu durumda elde edilen bileşiklere ise tetrabenzotetraazaporfirin, veya ftalosiyanin denmektedir. Tetraazaporfirinlerin porfirinlerden farkı, meso pozisyonundaki azotun makrohalkanın karakterini değiştirmesidir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyaninlerin Tanımı ve Traihçesi

Ftalosiyanin kelimesi, “nafta (kaya yağı)” ve “siyanin (koyu mavi)” sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiş olup “ftalosiyanin” (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metalsiz ve metalli ftalosiyaninler ile bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır [4]. Ftalosiyaninler 20. yüzyılda keşfedilen ilk yeni kromofor türevleri olmalarıyla beraber ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından, South Metropolitan Gas Company’de çalışırken asetik anhidrit ve ftalimid’den *o*-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir. Bu süstitüe olmamış demir ftalosiyaninin yapısı çeyrek yüzyıl sonra Linstead ve Robertson tarafından X-ışınları difraksiyon yöntemi ile aydınlatılmıştır. Benzer şekilde de Diesbach ve Von Der Weid 1927’de Fribourg Üniversitesinde *o*-dibromobenzen’ in CuCN ile piridin içerisinde 200°C’de ısıtılması esnasında % 23 verimle mavi renkli bir yan ürün elde edilmiş fakat yapısı aydınlatılamamıştır[3]. 1930-1934 yılları arasında Londra Üniversitesinde Linstead ve grubunun yapmış olduğu çalışmalar sonucunda ftalosiyaninlerin yapısı ilk kez aydınlatılmıştır. Yine bu grup 1930 ve 1940 yılları arasında ise çeşitli ftalosiyaninlerin ve çok sayıda metal komplekslerinin sentez metodlarını geliştirmiştir.

Yapısal olarak doğada bulunmayan tamamen sentetik yollardan sentezi gerçekleştirilen ftalosiyaninler doğal olarak bulunan klorofil ve hemoglobin gibi porfirin içeren yapılara benzeyen makrosiklik yapılardır (Şekil 2.1).

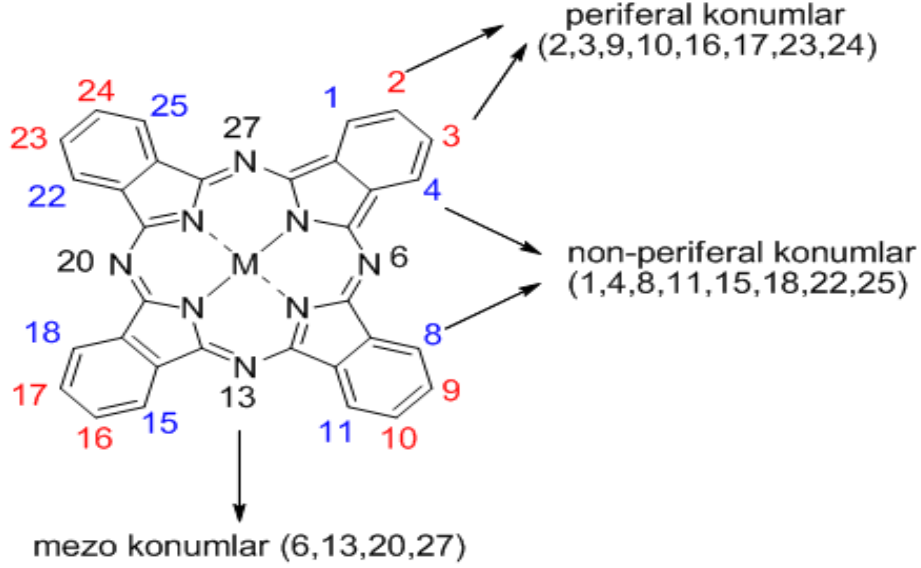
Robertson’un metalsiz ftalosiyanin üzerinde yaptığı çalışmalar ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak simetride meydana gelen bu değişimin sebebi mezo pozisyonunda bulunan azot atomlarının bağ açılarını değiştirmesidir. 6 üyeli iç makrohalkayı oluşturan bağlar porfirindeki bağlardan daha kısadır, yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü, bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ



nlr, halka bosluklarına metal iyonlarının hemen hepsini

[illegible][illegible]

Ftalosiyenin bileşiklerinde, benzen halkasının boşta kalan konumları çeşitli şekilde adlandırılmaktadır (Şekil 2.3). 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.



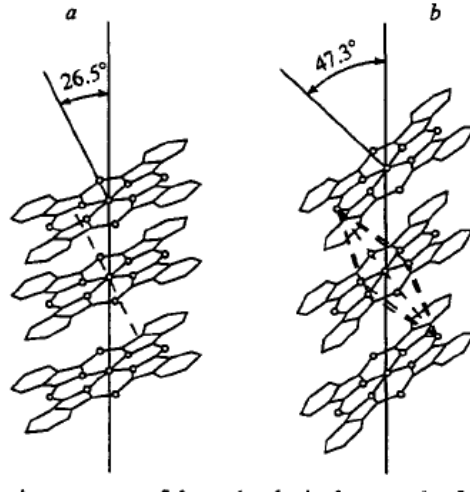
Şekil 2.3 : Ftalosiyenlerde periferal, nonperiferal ve mezo konumları.

2.2 Ftalosiyenlerin Fiziksel Özellikleri

Süstitüe olmamış ftalosiyenler α -formu, β -formu ve X-formu olmak üzere üç farklı formda bulunabilmektedir. Bu tür ftalosiyenlerin α ve β kristal yapıları düzlemsel moleküllerin üst üste istiflenme eğilimlerinden kaynaklanırken, buna bağlı olarak organik çözücülerde çözünürlükleri de düşüktür (Şekil 2.4).

β -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. α -formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyen moleküllerinden oluşmaktadır. Bu kristal yapılardan β -formu α -formundan termodinamik olarak daha karardır. En çok karşılaşılan yapı α -formu' dur ve sentez esnasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilirken, β -formu sentez esnasında organik çözücü kullanıldığında meydana gelir. Derişik sülfat asidi içinde çözünmüş ftalosiyenin hızla seyreltilmesi ile α -yapısının çökmesi sağlanabilir. Ayrıca α -yapısı 200 °C'ye veya daha yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılırsa ya da aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β -yapısı elde edilir. X-

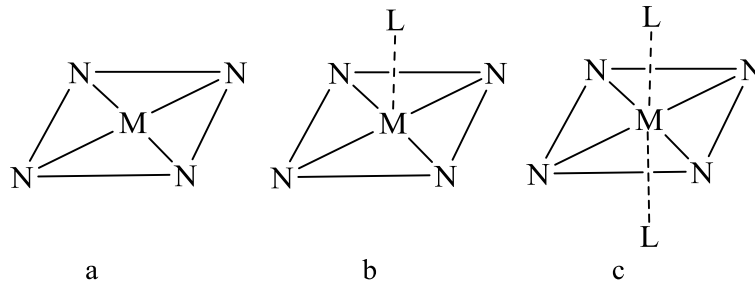
kristal sekli ise α -kristal yapının ögütülmesiyle elde edilir. Bu yapılar X-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilir.



Şekil 2.4 : (a) α -MPc ve (b) β -MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi.

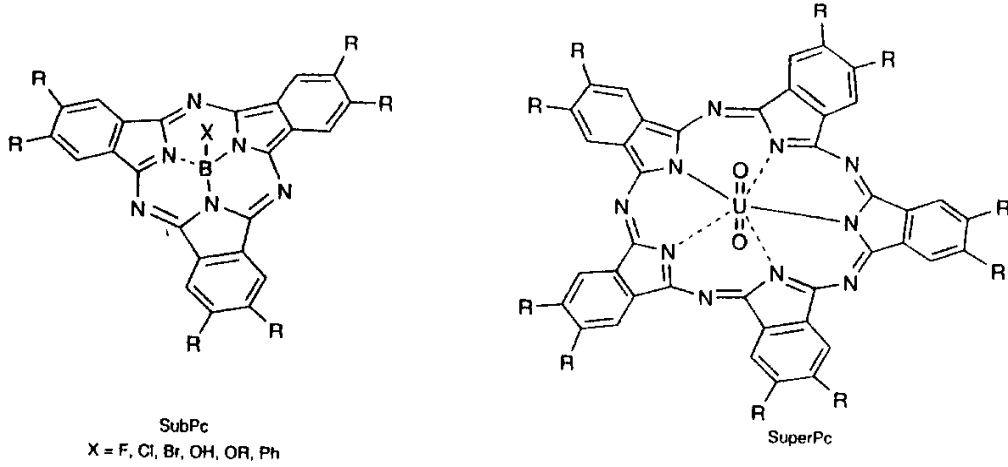
Rengi maviden yeşile kadar değişebilen ftalosiyanin pigmentleri, maddenin kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak koyu maviden metalik bronz yeşile kadar çeşitli renk skalası gösterir. Örneğin kobalt ftalosiyanin türevleri kırmızımsı ve daha az parlakken, bakır ftalosiyaninin rengi ise daha açık renkli ve daha parlaktır. Buna karşın, ftalosiyaninin kendisi, bakır ftalosiyaninin alfa formundan biraz daha yeşildir. Nikel ftalosiyanin ise bir dereceye kadar yeşildir. Kalay, alüminyum, kurşun ve demir türevleri bakır türevleri ile karşılaştırıldığında yeşil-kirli ya da yeşil-gri renk tonundadır.

Ftalosiyaninlerin çoğunda makrosiklik yapı düzlemseldir. Metalli ftalosiyaninler, örneğin Cu, Ni, Pt v.s. düzlemsel yapıda ve D_{4h} simetrisindedirler [6]. 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 (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 : Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı (a) kare düzlem, (b) kare piramit, (c) oktahedral.

Sıra dışı ftalosiyanin türevlerine örnek olarak, merkezde bor atomunun bulunduğu üç izoindolin ünitesinden oluşmuş subftalosiyaninler (SubPc) veya merkezde uranyumun bulunduğu beş izoindol biriminden oluşan süperftalosiyaninler (SuperPc) verilebilir (Şekil 2.6). Ftalonitrilin uranil iyonu varlığında kondenzasyonu beş izoindol birimi içeren ve süperftalosiyanin (SpcUO₂) adı verilen bir makro halka oluşumu ile sonuçlanır. Konjuge 18 π -elektron sistemine sahip ftalosiyaninlerden farklı olarak, süper ftalosiyaninler 22 π -elektron sistemine sahiptirler. Çoğu ftalosiyaninlerde metal-azot bağı uzunluğu yaklaşık 1.85-2.05 Å iken süperftalosiyaninlerde uranil-azot bağı uzunluğu 2.5-2.6 Å civarındadır.



Şekil 2.6 : (SubPc), (SuperPc) bileşikleri.

Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü periferik pozisyondaki süstitüentlerle değiştirilebilmektedir. Süstitüe grup içermeyen ftalosiyaninlerin suda ve genel organik çözücülerdeki çözünürlükleri azdır. COOH, CONHR, Cl gibi özel gruplar içeren ftalosiyaninler suda çözünebilirler. Ftalosiyaninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makro halkanın çevresel pozisyonlarına uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplar süstitüe ederek veya merkez atoma aksiyal ligandlar eklenerek artırılabilir. Bu süstitüentler makrosiklik yığınlar arasındaki uzaklığı artırır ve ftalosiyaninlerin çözünmelerini sağlar. Ftalosiyaninlerin birçok metalle yaptıkları kovalent metal bileşikler, konsantre sülfürik asit içerisinde çözünür ve az miktarda olmak kaydıyla kloronaftalen ve kinolinde de çözünürler. Ancak ftalosiyanin molekülünde eğer merkezi metal atomu, 1A ve 2A grubundan ise veya elektrokovalent bağlarla tutulan bir metal ise (örn. Sb, Cd) Pc bu durumda kloronaftalen ve kinolinde çözünmez ve süblimleşmez. Bu tip metaller sulu sistemde kuvvetli asitler ile H₂Pc oluşturularak uzaklaştırılabilir. Ftalosiyanin bileşiklerinin

çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakumda ve 500°C' nin üzerinde süblimleşirler. Bazı ftalosiyaninler vakum altında 900°C' de dahi stabildirler.

Ftalosiyaninlerin iletkenlikleri 10^{-15} ile 10^{-1} Scm⁻¹ arasında değişmektedir. Bu iletkenlik değerleri, intermoleküler yapıda değişiklik yapılarak ya da tetrasiyaniylen, 0-kloranil ve özellikle I₂ gibi elektron akseptörlerle doplanarak önemli ölçüde arttırılmaktadır. Bu sayede ftalosiyaninlerin iletkenlikleri 10³ Scm⁻¹'e kadar yükselebilmektedir.

2.3 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atom ya da hidrojen atomlarına bağlıdır. Birçok ftalosiyanin, metal türevlerine bağlı olarak 100°C ya da daha yüksek sıcaklıklarda atmosferik oksidasyona karşı stabil kalabilmektedir. Metal içeren ftalosiyaninlerin kararlılığı ise, ancak metal iyonu çapının, ftalosiyaninin ortasındaki oyuk çapına uygun olmasıyla gerçekleşir. Metallerin iyon çapı, ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı olan 1.3Å'dan önemli ölçüde büyük veya küçük olduğunda metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılabilir. Ftalosiyanin molekülünün merkezindeki isoindolin hidrojen atomları, metal iyonlarıyla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar. Metalli ftalosiyaninlerin eldesinde metal iyonunun template etkisi ürün verimini arttırdığından, metalli ftalosiyaninlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyaninlere göre daha yüksek olmaktadır.

Metalli ftalosiyaninler kovalent veya elektrovalent olmak üzere ikiye ayrılırlar. Kovalent ftalosiyaninler elektrovalent olanlara göre daha karardır. Bunlar vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması sayesinde HNO₃ dışında anorganik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Elektrovalent ftalosiyaninler ise genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyon sonucunda metal iyonu molekülden ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Lityum ftalosiyanin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin elde edilir. Ftalosiyaninler kolayca yükseltgenir veya indirgenebilirler. Yükseltgenme ve indirgenme metal

atomunda olabildiği gibi şartlara bağlı olarak ftalosiyanin halkasında da tersinir veya tersinmez olabilir. Bütün ftalosiyaninler HNO_3 ve KMnO_4 gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler [7].

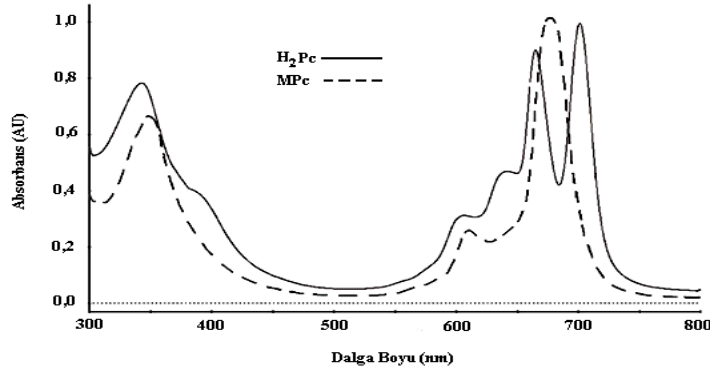
Ftalosiyaninlerin bozunması, artan H_2SO_4 konsantrasyonu ile artar. Maksimum %80 H_2SO_4 çözeltisinde ftalosiyaninin yarılanma zamanı 0°C 'de 1,1 saat ve 50°C 'de 0,0042 saattir. Asit konsantrasyonu daha fazla arttırılıyorsa bozunması hızla azalır. Örneğin; %98 H_2SO_4 'de 50°C 'de yarılanma zamanı 140 saattir. Metalli ftalosiyaninlerin dissiasiyonunda stabilite su sıraya göre artar:



2.4 Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

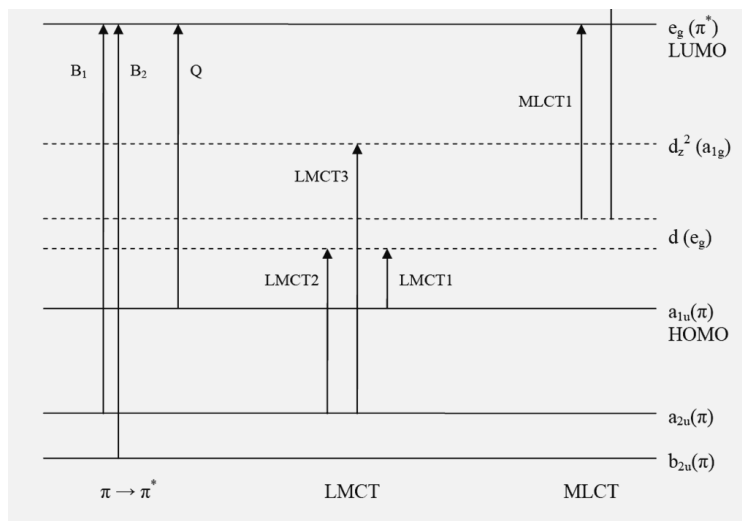
Ftalosiyaninler renkli maddeler olup görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyaninlerin, bilinen organik çözücülerde 10^{-4} - 10^{-5} M konsantrasyonlarda yapılan UV/vis ölçümlerinde, Q bandları olarak adlandırılan şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 600-700 nm aralığında görülmektedir. Aynı zamanda metalli ve metallsiz ftalosiyaninleri ayırt etmek için de karakteristik bir bölgedir. Metallsiz ftalosiyaninler 600-700 nm aralığında iki eşit band verirken, metalli ftalosiyaninler tek bir band verirler. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin şiddeti metal iyonuna göre değişir. 600 nm dolaylarındaki absorpsiyon pikleri Q bandının titreşim tonlarının sonucudur. Genellikle metalli ftalosiyaninlerin kloroform içinde alınan spektrumlarında 675-710 nm aralığında şiddetli bir bant, 640 nm'de bir omuz ve 610 nm'de zayıf band gözlenir. Q bandından başka, 320-400 nm arasında da B-bandı (ya da Soret bandı) denilen absorpsiyon bandı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanır, bileşiğin karakteristik şiddetli mavi (ya da mavimsi yeşil) renginin sonucudur (Şekil 2.7). UV-vis spektrumları üzerinde çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak da farklılıklar meydana gelmektedir. Konsantrasyon yeterince düşük olduğunda ($c < 10^{-5}$ M) sadece monomer yapı olmakta ve 680-710 nm civarında görülen absorpsiyon bandının şiddeti artmaktadır. Konsantrasyon artışı agregasyonu meydana getirdiğinden, dimer, trimer, vs. oluşumu sonucunda 600 nm civarındaki bandın şiddeti artmakta, diğeri azalmaktadır. Metanol gibi polar çözücüler kullanıldığında 680 nm civarındaki Q bandının şiddeti oldukça azalmakta 630-640 nm civarındaki omuz şeklinde görülen band, agregasyon sonucu şiddetlenmektedir [8].

Schaffer tarafından geliştirilmiş Hückel hesapları kullanılarak tipik bir metalli ftalosiyanın elektronik molekül yörünge yapısı haritalanmıştır. a_u simetrisindeki en yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO) e_g simetrisindeki en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO) $\pi-\pi^*$ geçişiyle Q-bandı absorpsiyonu oluşur. Düzlemsel metalli ftalosiyanın D_{4h} simetrisine göre daha düşük D_{2h} simetrisiyle metallsiz ftalosiyanın LUMO yörüngesi Q_x ve Q_y durumlarını oluşturur ve Q-bandı ikiye ayrılır. Tetrabütilamonyumhidroksit gibi kuvvetli bir baz kullanılarak metallsiz ftalosiyanın protonları uzaklaştırılıp D_{4h} simetrisinde Pc^{2-} anyonu oluştuğunda Q-bandının ikiye ayrılması yok olur. Metalli ftalosiyanın Q-bandının yeri de merkez metal iyonuna bağlı olarak biraz değişebilir.



Şekil 2.7 : Metalli ve metallsiz Pc'lerin UV absorpsiyon pikleri.

Spektrumda görülen diğer pikler Metal-Ligant (MLCT), Ligant-Metal (LMCT) yük transfer geçişlerinden ya da dimerik komplekslerin π sistemleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanabilir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 : MPc'lerin enerji diyagramı.

Ftalosiyeninlerin IR spektrumları görünüşte son derece karmaşık fakat birbirlerine benzerdir. Ftalosiyeninlerin ana çekirdeğine ait IR spektrumlarında görülen temel pikler, 3030 cm^{-1} ' deki aromatik C-H titreşim gerilme pikleri, 600 ve 475 cm^{-1} ' deki aromatik halka iskeletine ait C=C titreşim pikleri, $750\text{-}790\text{ cm}^{-1}$ arasındaki düzlem dışı C-H gerilme pikleridir. Bu piklerin hepsi aromatik ftalosiyenin halkasına aittir. Metallsiz ftalosiyeninler, metalli ftalosiyeninlerden 3298 cm^{-1} ' deki halka içi N-H grubuna ait gerilme titreşim piklerinin varlığı ile ayırabiliriz [9]. Farklı metalli ftalosiyeninlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı metalli ftalosiyeninlerin α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır.

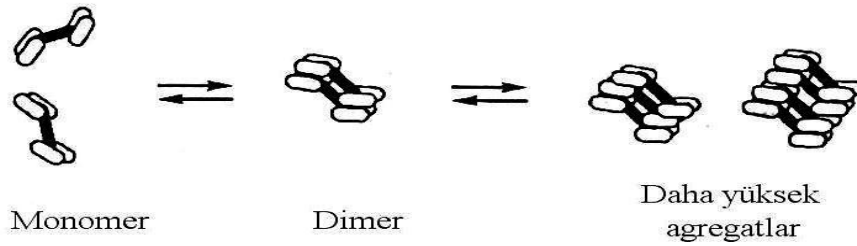
Çözünebilen ftalosiyeninlerin sentezi, NMR ölçümlerinin yapılabilmesini mümkün kılmıştır. Ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, makrosiklik π sisteminden dolayı geniş diamanyetik halka kayması gösterdiği bilinmektedir. Ftalosiyeninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda ortaya çıkarken ilave aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterir. Bu kayma uzaklığa ve makrosiklik protonlarının pozisyonlarına bağlıdır. $^1\text{H-NMR}$ sinyalleri simetrik ftalosiyeninlerde genellikle düşük alan bölgesinde ortaya çıkarlar. Bunun sebebi ftalosiyenin halkasının içinde yer alan indirgenmiş ikinci alanın perdelememe etkisidir. Periferik ve non-periferik hidrojen atomlarının dengeye gelmeleri, süstitüe grup içermeyen ftalosiyeninler için aynı şiddette gerçekleşmektedir. Tetra-süstitüe ftalosiyeninlerde $^1\text{H-NMR}$ sinyalleri genellikle geniş pikler şeklindedir. Çünkü tetra-süstitüe ftalosiyeninler izomer karışımı şeklinde bulunurlar. Okta-süstitüe ftalosiyeninler tek izomer şeklinde bulunduklarından dolayı daha düzgün ve dar pikleri içeren $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarına sahiptirler. Ftalosiyenin halkasının non-periferik kısmından herhangi bir grubun bağlanması durumunda $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki piklerde gözlenen kaymalar, halkanın periferik kısmından herhangi bir grubun bağlanmasına kıyasla daha büyük olmaktadırlar. Metallsiz ftalosiyeninlere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında halka içindeki N-H grubuna ait $^1\text{H-NMR}$ pikleri spektrumun eksi bölgesinde geniş ve yayvan bir pik olarak gözlenmektedir[10]. Bu olayın sebebi, ftalosiyenin halkasının aromatik yapısının bir kanıtı olarak, manyetik anizotropi sebebiyle halka içindeki N-H protonlarının kimyasal kaymaların düşük alan bölgesinde gözlenmesidir.

Ftalosiyeninlerin kütle spektrumlarından, molekül iyonlarının stabilitesi ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde metalli

ftalosiyenin spektrumları başlıca $[M(Pc)]^+$ ve $[M(Pc)]^{+2}$ molekül iyonlarını gösterirler. Metal; Pt(II), Zn(II), Co(II), Fe(II), La(II), Cu(II) ve Ni(II) olduğunda metallerin ayrılması ve Pc molekülünün parçalanması esas işlem değildir. Ancak $M=Mn(II)$ olduğunda parçalanma söz konusudur ve $[Mn(Pc)]^+$ ve $[Mn(Pc)]^{+2}$ iyonlarının stabil olmadığı da görülmektedir. Ayrıca bazı trivalent metal $[M=Al(III), Mn(III)]$ komplekslerinin kütle spektrumunda stabil moleküler iyonlar görülmektedir. Bunlar çeşitli değerlerdeki komplekslerin stabilitelerinin metale göre değiştiğini göstermektedir.

2.5 Ftalosiyenin Agregasyon Özellikleri

Agregasyon, aynı tip atomların veya moleküllerin bir sıvı içerisinde moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı bir araya gelip kümelenmeleridir. Bu kümelere agregat adı verilir (Şekil 2. 9).



Şekil 2.9 : Agregasyon olayının temsili gösterimi.

İki veya daha fazla ftalosiyenin halkası moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı yüz yüze (H tipi) veya yan yana (J tipi) istiflenerek dimer ya da poligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 : Ftalosiyenlerde olası agregasyon tipleri.

Daha önce yapılan ftalosiyenin çalışmalarının birçoğunda ftalosiyenin bileşiklerinin büyük bir kısmı iyi kristallenebilen ve çözünmeyen karakterde, az bir kısmı ise

(örneğin lityum veya magnezyum ftalosiyanin) çözünebilen ve kristal yapıya sahip olmayanlardır. Ftalosiyanin bileşikleri üzerine yapılan ilk molekül ağırlığı ölçümü çalışmaları Linstead'ın laboratuvarında naftalinde çözünen magnezyum ftalosiyaninin kaynama noktası artışı deneyi olarak yapılmıştır ve bu ölçüm monomerik formdaki magnezyum ftalosiyanin dihidrat yapısını doğrulamıştır. Çözünebilen ftalosiyanin bileşiklerinin elde edilmesi ve ftalosiyanin bileşiklerinin spektroskopik olarak incelenmesine kadar agregasyon olayından bahsedilmemiştir. İlk çözünebilen ftalosiyanin bileşikleri, periferel sülfonik asit süstitüsyonuyla suda çözünebilen ftalosiyaninlerdir. Bu gelişme ftalosiyaninleri 1900' lerin başlarından itibaren üzerinde çok sayıda çalışma yapılan ve agregasyon özellikleri bilinen iyonik boyalar ailesine dahil etmiştir. Ftalosiyaninlerin simetri, metal kompleks oluşumları ve görünür bölgede şiddetli ve uzun dalga boyunda elektronik geçişler yapmaları gibi eşsiz özellikleri agregasyon çalışmalarında incelenmelerine yardımcı olmuştur.

Agregasyon ftalosiyaninlerin uygulama alanlarında çeşitli engeller yaratabilir. Ayrıca agregasyon yapı analizleri için problem teşkil etmektedir. Agregasyon UV-vis. spektrumlarında absorpsiyon pikinin daha kısa dalga boyuna kaymasına (maviye kayma) ve genişlemesine yol açar. ¹H-NMR spektrumlarında ise agregasyon sonucu daha yayvan pikler meydana gelir ve eşleşmeler gözlenemez.

Ftalosiyaninlerde agregasyona neden olan başlıca sebepler:

Süstitüent Etkisi: Hidrofobik gruplarla süstitüe olmuş ftalosiyaninlerde hidrofobik iskeletin sulu ortamla temas etmekten kaçınma eğilimi, su içerisinde dimer oluşmasına sebep olabilir. Bu nedenle ftalosiyaninler genellikle su içerisinde çözüldüklerinde agregasyon yapmaktadırlar. Süstitüe gruplar nonperiferel konumlarda yerleştiklerinde, birbirlerinden uzaklaşarak istiflenme eğilimi azalacağı için agregasyonun azalması beklenir [11].

Metal Etkisi: Ftalosiyaninlerin merkezinde bulunan metal iyonu (Co, Zn, H₂, Bi, Mg, vb.), süstitüentlerin ve çözücünün de etkisiyle dimer molekül oluşturmaya elverişli ise agregasyona sebep olabilir. Ftalosiyanin molekülünde dimerleşmeyi önleyebilmek amacıyla, aksiyel ligant yerleştirme yoluna gidilebilir.

Çözücü Etkisi: Kullanılan çözücünün polar karakteri (solvasyon gücü) arttıkça ya da dielektrik sabiti büyüdükçe agregasyon artar. Polar çözücüler kullanılarak alınan

UV-Vis. spektrumunda monomer yapılı ftalosiyenin Q bandlarının şiddeti azalır ve maviye kayma olur.

Konsantrasyon Etkisi: Molekölün çözelti içindeki konsantrasyonunun artmasıyla, moleküller birbirine yaklaşacağı için agregasyon artabilir.

Sıcaklık Etkisi: Sıcaklık arttıkça moleküller birbirinden uzaklaşacağı için agregasyon azalır[12].

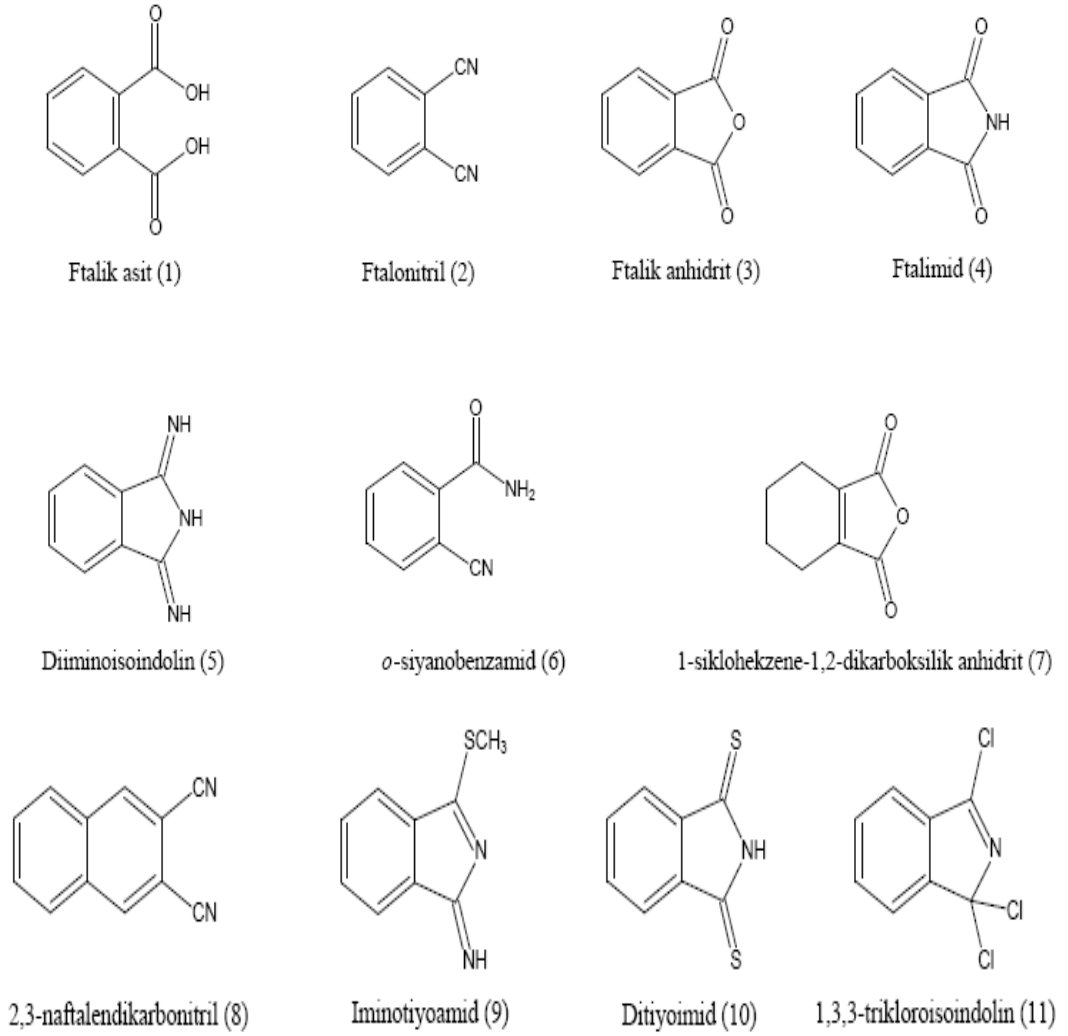
2.6 Ftalosiyenin Genel Sentez Yöntemleri

Ftalosiyenler genellikle ftalik asitler, ftalonitriller, ftalik anhidritler, ftalimidler, diiminoisindolinler ve o-siyanobenzamidler gibi orto dikarboksilik asit türevlerinin yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içinde veya doğrudan ısıtılmasıyla elde edilirler (Şekil 2.11). Metalsiz ftalosiyenler ftalonitril ve aminlerin, fenollerin veya alkali metal alkolatların arasındaki reaksiyonlardan elde edilir. Bir diğer yol ise elektrovalent metalli ftalosiyenlerin komplekslerinden metalin çıkarılması metodudur. Bu yol metalsiz ftalosiyenlerin eldesinde kullanılan en genel yöntemdir.

Metalli ftalosiyenlerin sentez yöntemleri ise şu şekilde özetlenebilir:

- 1- Ftalonitril veya bunun süstitüsyon ürünleri ile metal ve metal tuzlarının reaksiyonundan,
- 2- Ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların süstitüsyon ürünlerinin, inert çözücü içinde amonyum molibdat katalizörü yardımıyla metal veya metal tuzu ve üre ile reaksiyonundan,
- 3- o- Dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin reaksiyonlarından,
- 4- Metalsiz ftalosiyenlere metal ilavesi veya metalli ftalosiyenlerin uygun şartlarda metalin başka bir metalle yer değiştirmesinden.

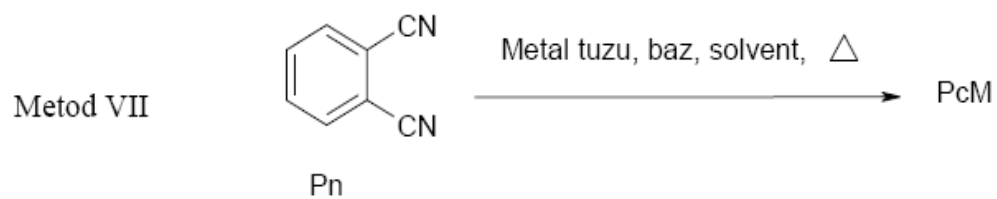
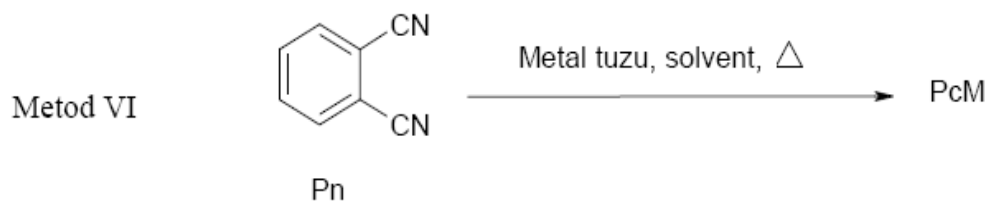
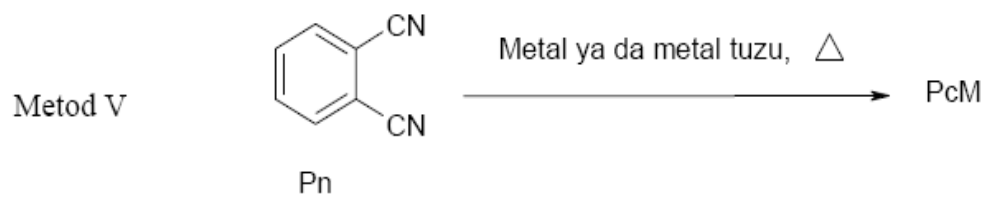
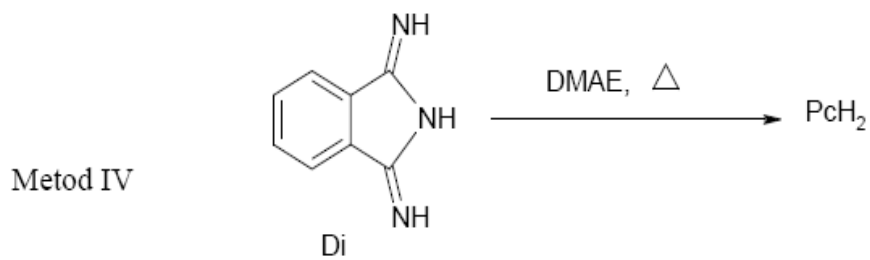
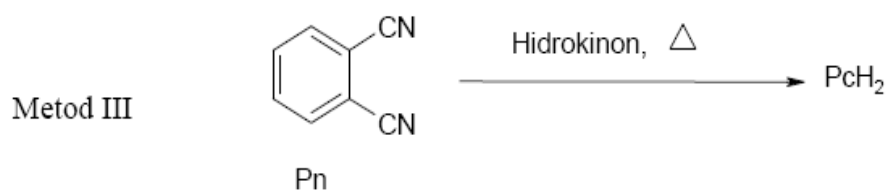
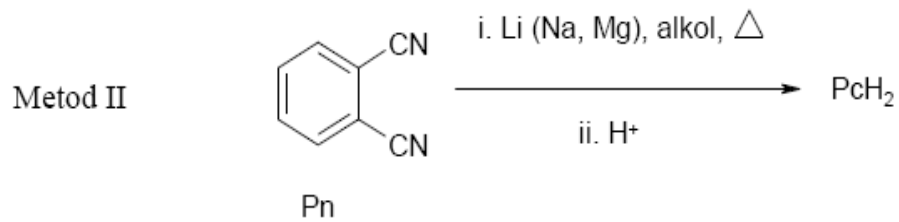
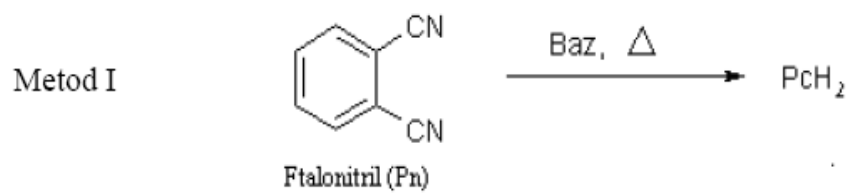
Bun sentez yöntemlerinin hepsinde reaksiyonlar birden fazla basamakta yürümekte ve genel olarak yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.

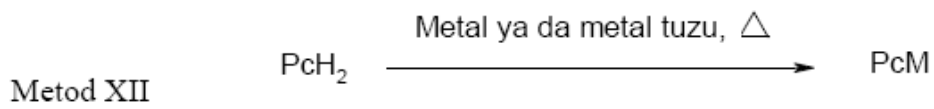
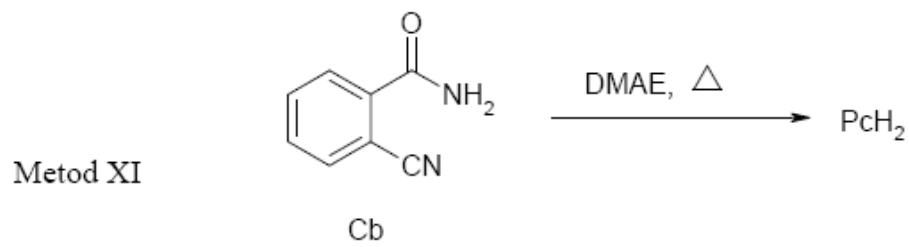
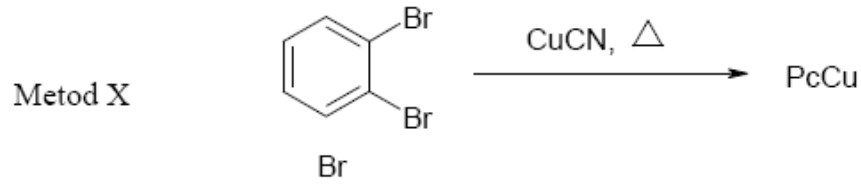
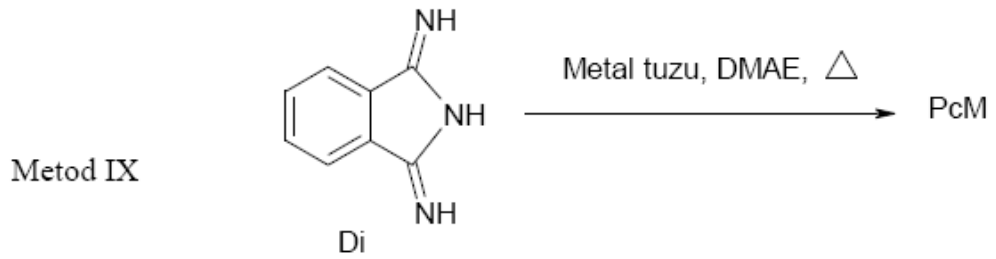
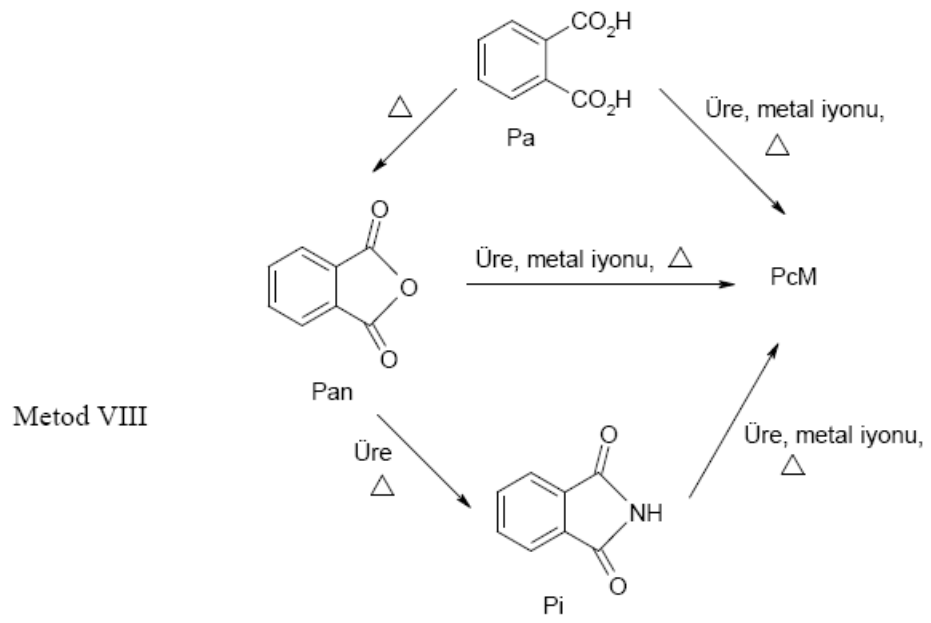


Şekil 2.11 : Ftalosiyanin başlangıç maddeleri.

Metalsiz ftalosiyaninler ftalonitril ve aminlerin, fenollerin veya alkali metal alkolatların arasındaki reaksiyonlardan elde edilir. Bir diğer yol ise elektrovalent metalli ftalosiyaninlerin komplekslerinden metalin çıkarılması metodudur. Bu yol metalsiz ftalosiyaninlerin eldesinde kullanılan en genel yöntemdir.

Ftalosiyanin sentezi için gerekli olan sınırlı ön şartlara rağmen, çok çeşitli başlangıç maddelerinin sentezi, ilginç ve faydalı fonksiyonel grupların ftalosiyanin halkasına eklenmesi ile ilgili pek çok gelişme olmuştur. Şekil 2.12’ de ftalosiyanin genel sentez metodları özetlenmiştir.





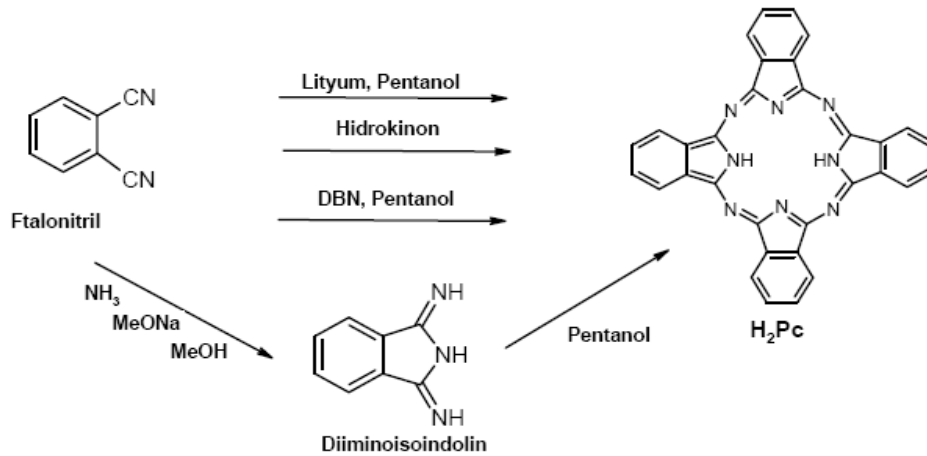
Metod XIII Daha önce sentezlenen ftalosiyanınların modifikasyonu ile ftalosiyanın sentezi

Şekil 2.12: Ftalosiyanınların genel sentez metodları.

2.6.1 Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin sentezi

2.6.1.1 Metalsiz ftalosiyaninler (H₂Pc)

Metalsiz ftalosiyanin (H₂Pc) elde etmek için, çok sayıda ftalonitrilin siklotetramerizasyon yöntemi vardır [14]. İlk olarak, ftalonitril ve amonyanın reaksiyonundan oluşan diiminoisoindolinin sentezlenip diisoiminoindolin uygun ortamlarda H₂Pc yapısına dönüştürülür. Ftalonitril için gerekli indirgeyici katkı maddesi olan hidrokinon (4:1) içinde siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanin (H₂Pc) hazırlanması sağlanır. Buna benzer örnek olarak, ,8-diazabisiklo(4,3,0)non-5-en (DBN) veya 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) 'nun baz olarak pentanol çözeltisi veya eriğinin içerisindeki ftalonitrilin siklotetramerizasyonu için etkili bir katkıdır. Buna ilave olarak H₂Pc, pentanol içinde çözünmüş ftalonitril geri soğutucu altında, lityum çözeltisi ile reaksiyona sokularak, uygun bir şekilde elde edilen Li₂Pc'in seyreltik sulu asit çözeltisiyle demetalizasyona uğratarak elde edilebilir (Şekil 2.13). Metalsiz ftalosiyaninleri elde etmek için alkali ve toprak alkali metaller kullanılır. Alkali ve toprak alkali ftalosiyaninler asitlere karşı hassas olup asitle muamele edildiklerinde, metal iyonu koparak asit protonuyla yer değiştirirler [15].

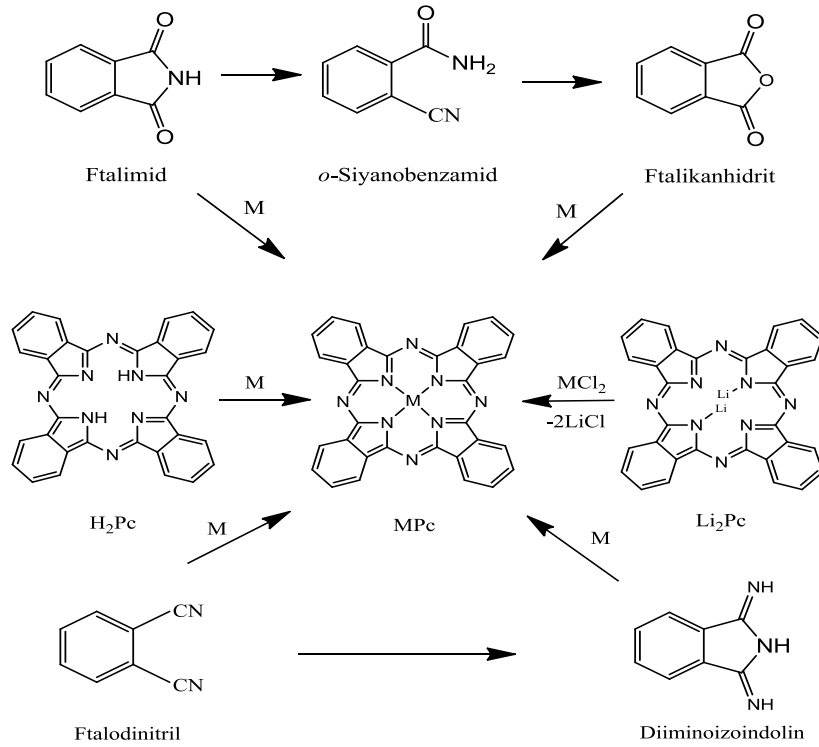


Şekil 2.13 : H₂Pc'nin sentez şeması.

Elektronik çalışmalarda, H₂Pc kullanılmaktadır. Bu alanda H₂Pc, ftalonitril veya hidrokinon'un politetrafloroetilen (PTFE) veya kuartz reaksiyon kabı içerisinde tekrar kristallendirilerek elde edilir. Çözünmeyen H₂Pc çeşitli çözücülerle yıkanarak sokslet ekstraksiyonunu kullanarak ve sonunda süblimasyon tekrarları ile saflaştırılır. Metal-iyon safsızlığı derecesi, elektron paramagnetik rezonans spektroskopisi (EPR) kullanarak ölçülebilir.

2.6.1.2 Metalli ftalosiyaninler (MPc)

Metalli-ftalosiyaninler (MPc), konjuge π elektronlara sahip bir çeşit makrosiklik bileşikler olup, ftalonitrilden ya da diiminoisoindolinden siklotetramerizasyon için tamamlayıcı etki gösteren metal iyonları kullanılarak sentezlenebilir. Geçiş metali kullanıldığında metal, sülfürik asit ile uzaklaştırılmaz. Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır (II) asetat ya da nikel (II) klorür) ve bir azot kaynağı (üre) varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H_2Pc ya da Li_2Pc ile metal tuzu arasındaki reaksiyonda MPc oluşur (Şekil 2.14). Ancak bu yol, H_2Pc 'nin çoğu organik çözücünde çözünmemesi klornaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir. Li_2Pc 'nin başlangıç maddesi olarak kullanılması daha uygundur çünkü bu kompleks aseton ve etanolde çözünebilir ve çözünmeyen MPc ürün metal değişim reaksiyonu tamamlandıktan sonra kolaylıkla ayrılır.



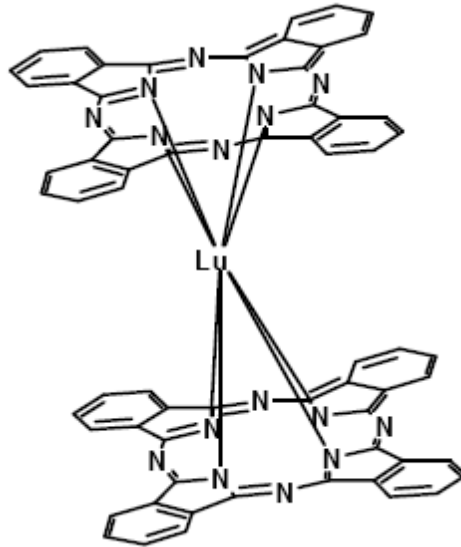
Şekil 2.14 : Metalli ftalosiyaninlerin genel sentez metodları.

2.6.1.3 Sandviç türü ftalosiyaninler

Nadir toprak elementleri içeren diftalosiyaninler yoğun araştırmaların odak noktası olmuştur. Nadir toprak diftalosiyanin bileşiklerine ait ligand π orbitallerinin karakteristik örtüşmeleri nedeniyle iki Pc halkası arasındaki elektronik etkileşim nedeniyle gözlenen ilginç elektronik özellikleri, bu bileşikler çok çeşitli

uygulamalara elverişli hale getirir. Lutesyum iyonu (Lu^{3+}) gibi lantanit (nadir toprak) metal iyonları aynı iyonu iki Pc halkasının bağlanmasıyla kompleks oluştururlar (Şekil 2.15). Bu kompleksler sandviç kompleksler olarak adlandırılır [16].

Sandviç kompleksler, DBU gibi kuvvetli bir baz ortamında, ftalonitril ile uygun lantanit asetat tuzunun eriyik fazda reaksiyonuyla hazırlanırlar. Ham ürün karışımında metal tuzu, MPc_2 , MPc bulunur. Monomerik ftalosiyenin lantanid komplekslerinin sentezinde, daha yüksek sıcaklık ve daha uzun reaksiyon süresi gözlenir. Pushkarev ve arkadaşlarının [17] yüksek verimle sentezledikleri, yapılarını X-Işını difraksiyon analizi, UV-Vis, ^1H NMR ve kütle spektrumu ile aydınlattıkları heteroleptik bis- ve trisftalosiyeninler, elektrokromik özellik göstermeleri ve iletkenlikleri nedeniyle eşsiz fiziksel, spektroskopik ve elektrokimyasal özellikler sergilemektedirler.



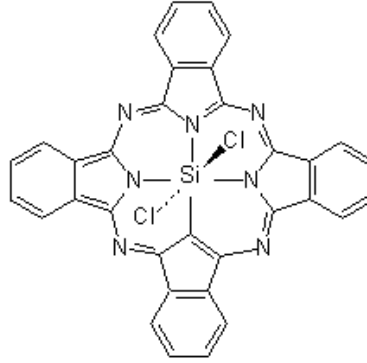
Şekil 2.15 : Lutesyum bisftalosiyenin.

Sandviç türü ftalosiyeninlerin X-Işını difraksiyon çalışmaları lantanid metal iyonu (M^{3+}) içeren sandviç tipli bileşiklerin Pc halkalarındaki isoindol azotlara koordine olmuş bağ sayısının 8 olduğunu göstermektedir.

2.6.2 Eksenel süstitüe ftalosiyeninler

Bir metalli ftalosiyenin merkez iyonuna eksenel ligandlar bağlanabilir. Bu şekilde yapılan eksenel süstitüsyon çözünürlüğü artırır ve yüz yüze moleküller arası etkileşimi azaltır. Böylece, ilginç optik ve optoelektronik özellikleri bulunan malzemeler ortaya çıkar. Merkez metal iyonları +3 ya da +4 değerlikli olursa eksenel ligandlar kovalent bağlarla bağlanır. SiPc, GePc ve SnPc türevleri bu bileşiklere

örnektir (Şekil 2.16). Bundan başka, uygun ligandlar birçok merkez metal iyonu ile koordinasyon bağları oluşturur. Böylece metali ftalosiyanın piridin ve kinolindeki çözünürlükleri artar.



Şekil 2.16 : Eksenel süstitüe ftalosiyanın (SiPc).

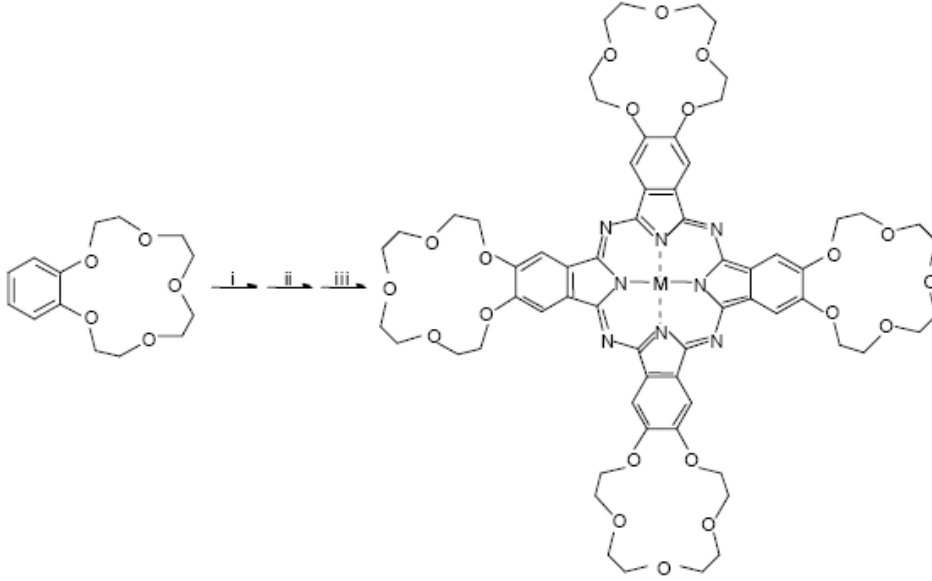
2.6.3 Benzo süstitüe ftalosiyanınlar

Benzen üzerinde süstitüenti olmayan H_2Pc ve MPc (bazı Li_2Pc , $MgPc$ ve aksiyal olarak süstitüe ftalosiyanınlar dışında), yaygın kullanılan organik çözücülerde çözünmezler. Bunlar sadece derişik sülfürik asit içerisinde protonlanmış halde veya 1-kloronaftalen gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücüde ısıtılarak çözünürler. Ftalosiyanınların çözünürlüğü, ftalosiyanın halkasındaki periferel ve non periferel konumdaki benzen kısımlarına süstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Süstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü artırır. Halkanın uygun süstitüsyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyanının elektronik özellikleri değıştirilebilir.

2.6.3.1 Okta süstitüe ftalosiyanınlar

Periferel okta(op)-süstitüye ftalosiyanınlar uygun uzunlukta genellikle pentilden ($-C_5H$) daha uzun, alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücüde çözünebilir ve çoğunlukla sıvı kristal özellik gösteren 4,5-disüstitüye ftalonitrilden hazırlanabilir yapılarıdır. 4,5-Dialkilftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok basit kovalent bağ ($MPc-op-C_n$), bir eter bağ ($MPc-op-COC_n$), ya da bir oksimetilen kısmı ($MPc-op-OC_n$) olabilir. Buna örnek olarak, 1,2-dibromobenzen türevinin DMF içerisinde bakır (I) siyanür kullanılarak bromun yer değıştirip bir ftalonitrile dönüşmesi verilebilir. İlginç diğel bir Pc türevinde dört taç eterin periferel konumlarına bağlanmış olduğı ftalosiyanınıdır

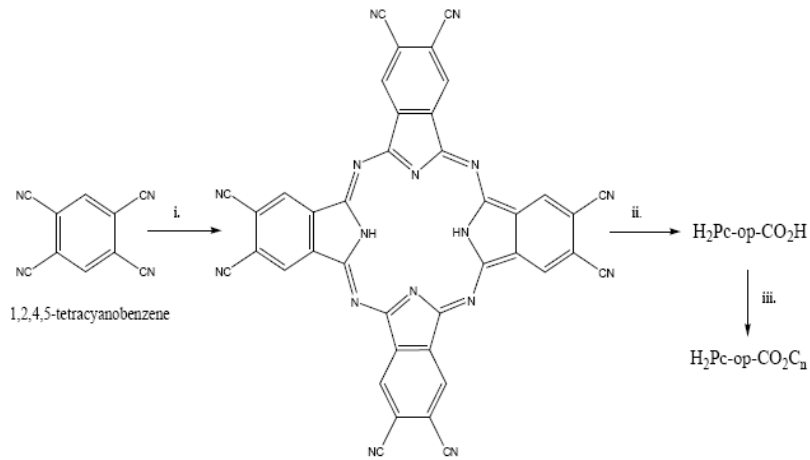
(MPc-op-CE). Başlangıç maddesi olarak benzo-15-crown-5' in kullanıldığı çok kademeli reaksiyonlar sonucunda Pc elde edilir (Şekil 2.17). Bu yol poli(etilenoksi)-süstitüye ftalosiyanınların [MPc-op-O(EO)NCI] sentezinde kullanılır.



Şekil 2.17 : 15-crown-5 süstitüye ftalosiyanın sentezi.

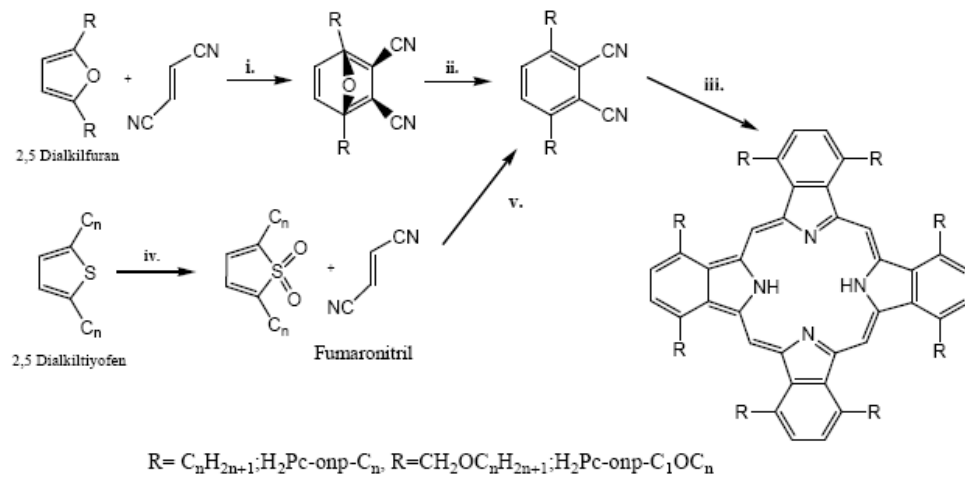
Başlangıç maddeleri ve şartlar: **i.** Brom, CH_2Cl_2 , 0 °C. **ii.** CuCN, DMF, 150 °C. **iii.** Ftalonitril siklotetramerizasyonu.

Uygun reaksiyon şartlarında 1,2,4,5-tetrasiyano benzenden oligomerik yan ürünler olmadan okta-siyanoftalosiyanın ($\text{H}_2\text{Pc-op-CN}$) hazırlanabilir. $\text{H}_2\text{Pc-op-CN}$ 'nin tam hidrolizi suda çözünen $\text{H}_2\text{Pc-op-CO}_2\text{H}$ 'ı verir (Şekil 2.18). Bu da basit ester oluşturma reaksiyonunda kullanılabilir sıvı kristal $\text{H}_2\text{Pc-op-CO}_2\text{C}_n$ sistemi hazırlanabilir.

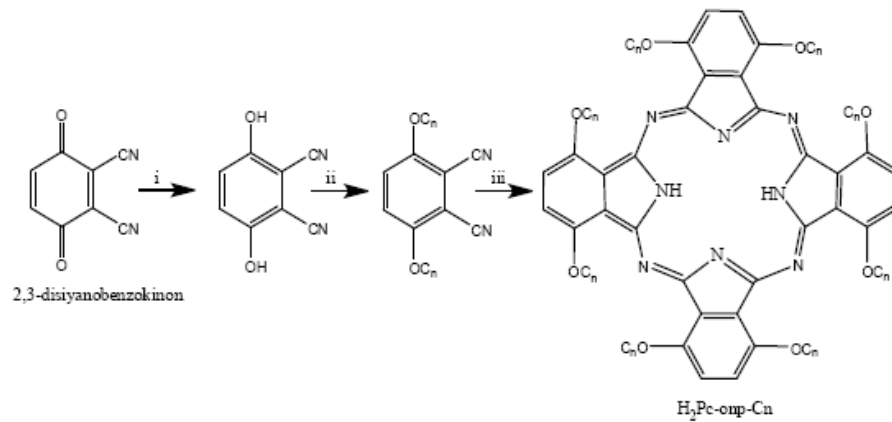


Şekil 2.18 : $\text{H}_2\text{Pc-op-C}_n$ ve türevlerinin sentezi.

Cook ve grubu sıvı kristal özellik gösteren okta-alkil-sübstitüye ftalosiyanimleri (MPc-onp-C_n) sentezlemek için gerekli olan iki yeni metod geliştirdiler. Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller uygun 2,5-dialkil furan ya da tiyofenden sentezlenir. Anahtar reaksiyon fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleştirilir. Tiyofen yolu basit MPc-onp-C_n'lerin sentezi için çok daha etkilidir ama furan yolu daha esnektir, fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir. Asimetrik ftalosiyanim sentezinde de bu yol kullanılır. Furan yolu sıvı kristal MPc-onp-COC_n serisinin hazırlanmasında da kullanılabilmektedir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19 : Non-periferal okta-sübstitüye ftalosiyanimlerin sentezi (H₂Pc-onp-C_n). Aynı araştırma grubu MPc-onp-C_n serisinin başlangıç maddesi olarak 2,3-disiyanobenzokininon'un kullanıldığı etkili bir yol bulmuştur (Şekil 2.20).

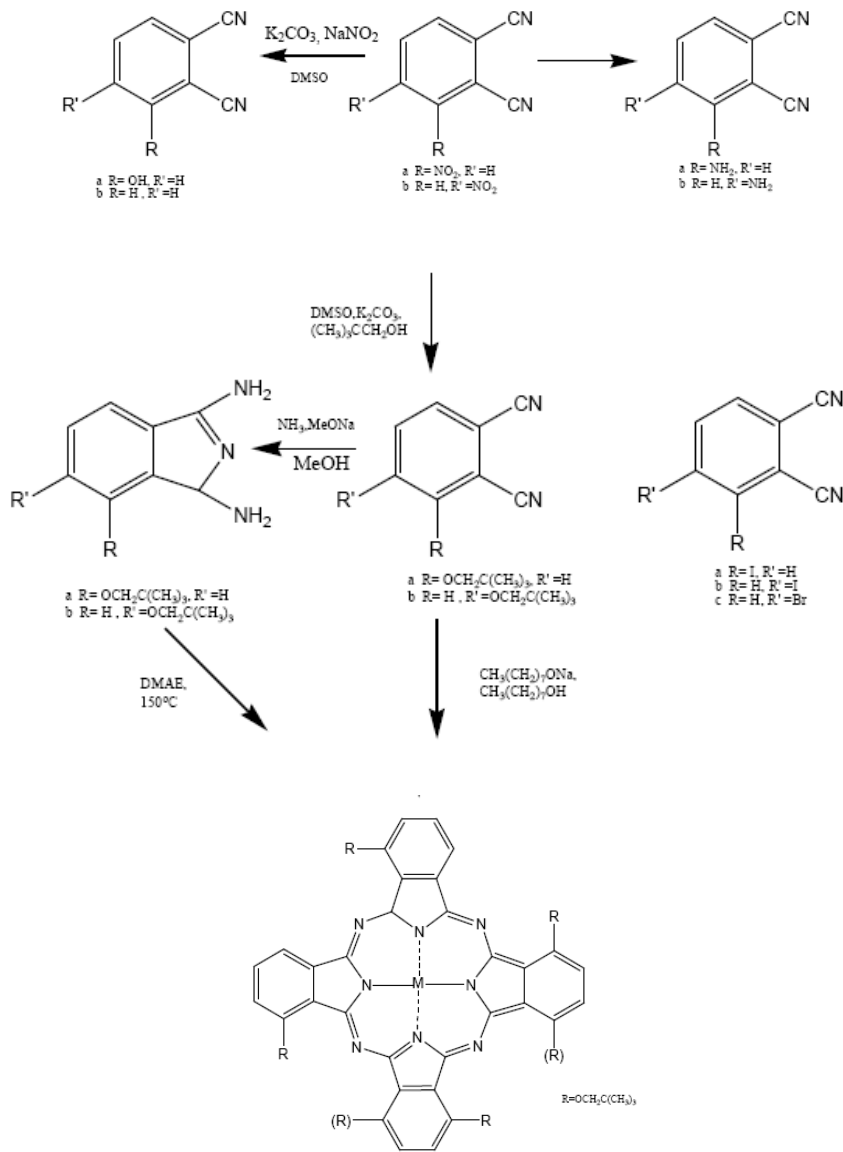


Şekil 2.20 : Non-periferal oktasübstitüe ftalosiyanimlerin ve naftalosiyanimlerin sentezi (H₂Pc-onp-C_n).

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Sulu çözeltide sodyum metabisülfitle indirgeme. ii. Uygun alkil halojenür, asetonla geri soğutucu altında kaynatma, potasyum karbonat. iii. Lityum, pentanolle geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben suyla hidroliz.

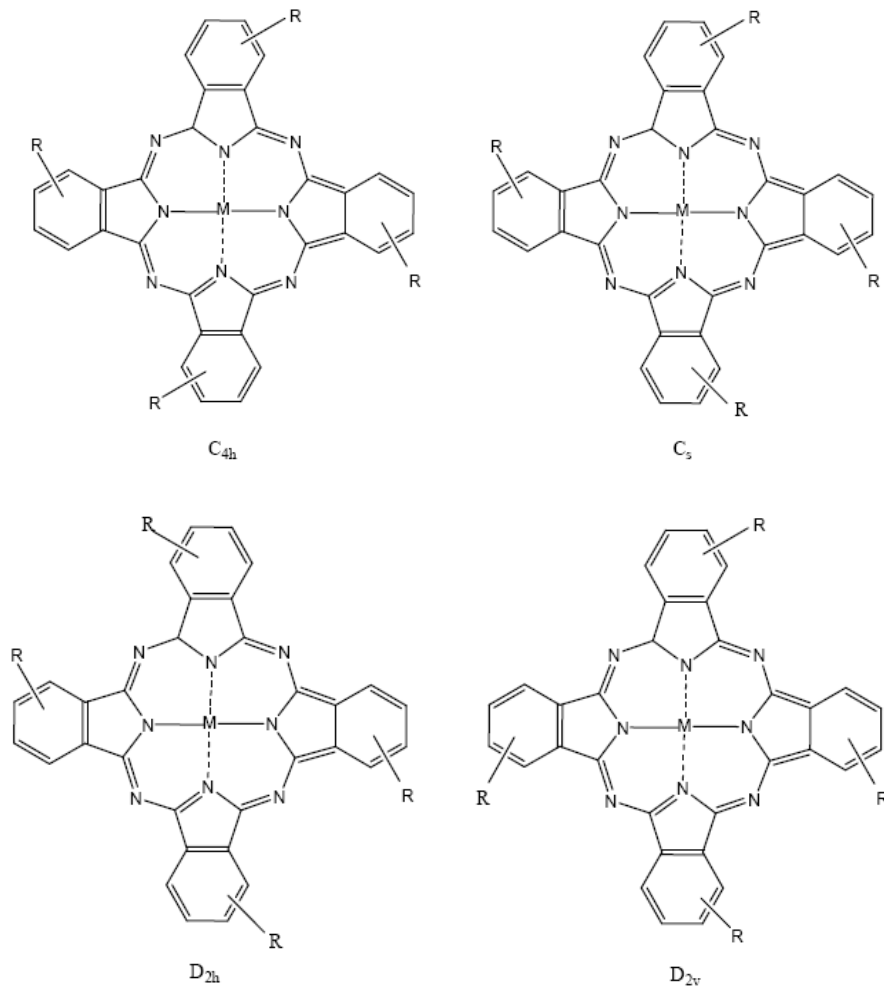
2.6.3.2 Tetra süstitüe ftalosiyeninler

Tetra süstitüe ftalosiyeninler elektrokimyasal, fiziksel kimya ve biyoloji alanlarında çok kullanılan maddelerdir. Tetra süstitüe ftalosiyeninler periferel ve non-periferel şeklinde süstitüentlerin makrosiklik yapıdaki pozisyonuna göre ikiye ayrılırlar. Periferel süstitüe ftalosiyeninler için başlangıç maddesi olarak 3-süstitüe ftalonitril türevleri kullanılır (Şekil 2.21).



Şekil 2.11 : Tetra süstitüe ftalosiyenin sentez şeması.

MPC-*t*-tb gibi tetra-sübstitüe ftalosiyeninler D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} ve C_s simetrilerinde dört izomer karışımı olarak sentezlenirken, istatistik olarak 4:2:1:1 oranında regioizomerik karışım şeklinde hazırlanabilirler (Şekil 2.22). Bu izomerlerin ayrılmasında kromatografik teknikler kullanılabilir. Bu izomerler kristal düzeni olumlu yönde etkileyerek çözünürlüğü artırır. Buna karşın çok düzenli hacimli malzeme ya da ince film oluşumu isteniyorsa izomer varlığı bir dezavantaj oluşturur. İzometrik karışımlar 4-tersiyer-bütülfalonitril gibi asimetrik başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonu sonucunda oluşur, bunun aksine, simetrik 3,6- ve 4,5-disübstitüe ftalonitriller tek izomerden oluşan sübstitüe ftalosiyenin ürünleri verirler.



Şekil 2.22 : Tetra sübstitüe ftalosiyenin yapısai izomerleri.

Tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin sentezinde yaygın olarak kullanılan bir diğeri yöntem de ftalonitrilden sentezlenme metodlarıdır. Ftalonitrilin 35-40 °C’de n-pentanol veya diğeri alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi disodyum ftalosiyanini verir. Faydalı malzeme özelliklerine sahip pek çok tetrasübstitüe

ftalosiyeninler bu yolla hazırlanırlar [18]. Elde edilen metalli ftalosiyaninden derişik H_2SO_4 ile direkt olarak metalsiz ftalosiyanine geçilebilir. Bu metotda ftalonitrilin, 2-N, N-dimetilaminoetanolda amonyak gazıyla muamelesiyle %90 verimle, asitle muameleye gerek kalmadan metalsiz ftalosiyanın elde edilebilmektedir.

2.6.4 Asimetrik ftalosiyeninler

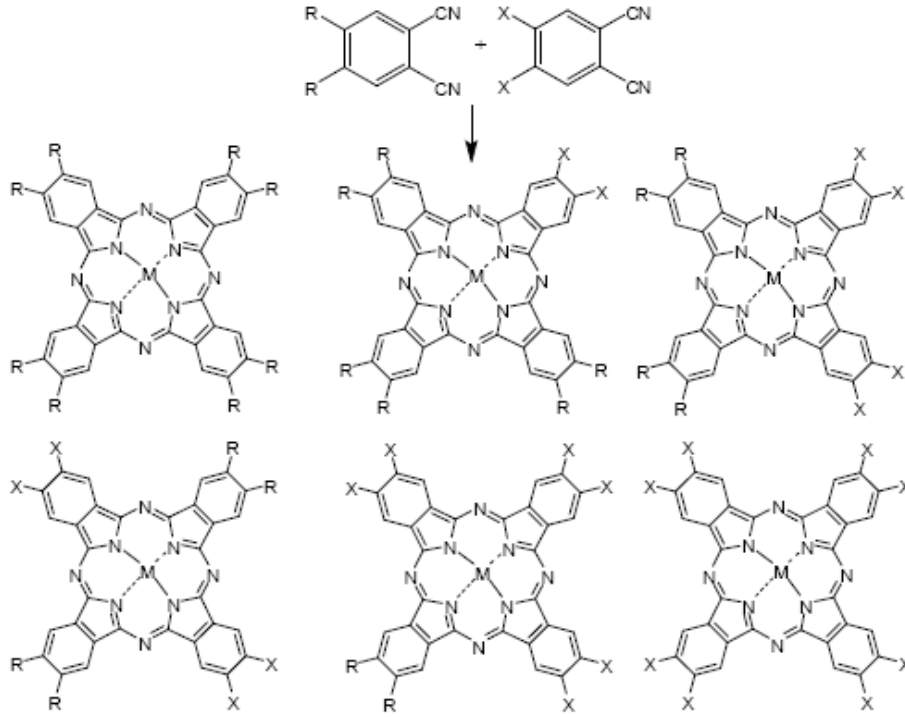
Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyeninler, periferik pozisyonlarındaki süstitüentlerin farklı olmasından dolayı bu şekilde adlandırılırlar. Bu tür asimetrik ftalosiyeninler kendi kendilerine düzenlenme özelliklerinden dolayı son derece ilgi çekmektedirler. Simetrik ftalosiyeninlerin sentezi incelenirken, reaksiyon verimlerinin düşük olması ve farklı süstitüe ürünlerin karışımının elde edilmesi nedeniyle asimetrik ftalosiyeninlerin sentezine daha az dikkat edilmistir. Son yıllarda yapılan araştırmalar göstermiştir ki; üzerinde farklı süstitüentler bulunduran asimetrik ftalosiyeninler, sıvı kristal, oligomer ve polimer sentezlerinde ve Langmuir-Blodgett (LB) film eldesinde, fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) ve nonlinear optikte kullanılmakta olduğundan araştırmacılar, asimetrik süstitüe ftalosiyeninlerin sentezinde seçici metodlar bulmak için çalışmalar yapmaya yönelenmiştirler [19].

Asimetrik yapılar genellikle iki farklı izoindol ünitesi (A ve B) içermektedirler. Hedeflenen ürünün türüne (A_3B , A_2B_2) göre spesifik yaklaşımlar uygulanabilmektedir. A_3B türü bir asimetrik ftalosiyenin sentezi için üç farklı yöntem vardır. Bunlar, istatistiksel kondenzasyon yöntemi, subftalosiyenin yaklaşımı ve polimer destekli sentez yöntemidir.

2.6.4.1 İstatistiksel kondenzasyon yöntemi

Simetrik süstitüe ftalosiyeninler genellikle ftalonitrillerin veya 1,3 - diiminoizoindolinlerin siklotetramerizasyon reaksiyonu ile sentezlenirler. Asimetrik ftalosiyeninler ise farklı süstitüentler taşıyan iki başlangıç maddesinin kondenzasyonundan elde edilirler. Temelde seçiciliği olmayan bu yöntemde altı farklı ürün elde edilmekte, istenilen makro halkayı ayırmak için kromatografik teknikler gerekmekte ve genellikle ftalosiyenin moleküllerinin agregasyon eğilimleri bu tip istatistiksel karışımların birbirinden ayrılmasını güçleştirmektedir (Şekil 2.23). Bu yöntem kullanılarak seçilmiş bir ürüne ulaşılmasına rağmen, hedeflenen ürünün verimini arttırmak için bazı yaklaşımlar geliştirilmiştir. İstatistiksel

kondenzasyon, genellikle bir farklı ve üç aynı izoindol birimlerini içeren (A_3B) ftalosiyenin hazırlanması için kullanılmaktadır [20]. Torres ve grubu tarafından üzerinde hem elektron verici (A) hem de elektron çekici (B) grupları taşıyan asimetrik ftalosiyenler sentezlenmiştir. Bu tür yapılar molekül üzerinde ikinci-derece NLO etkiye sahip asimetrik yük dağılımının oluşmasını sağlamaktadırlar.



Şekil 2.23 : İki farklı başlangıç maddesinden asimetrik ftalosiyen sentezi.

Ancak A_2B_2 türündeki (komşu AABB veya çapraz ABAB) yapıların sentezi için farklı yöntemler geliştirilmek zorunda kalınmıştır. İstatistiksel kondenzasyon yöntemi ile sentezlenen ve kromatografik yöntemlerle saflaştırılan bu tür yapılara ait çok az örnek bulunmaktadır.

Başlangıç maddelerinin (A ve B) miktarı kontrol edilerek istenilen A_3B türevinin verimi arttırılabilir. Aynı reaktiviteye sahip iki ftalonitril türevinin 3:1 oranı kullanılarak yapılan reaksiyondan A_4 33 %, A_3B 44 % ve diğer çapraz kondenzasyon ürünleri ise 23 % ile elde edilirler. Genellikle 3:1 molar oranı istenilen ürünün % 10-20 verimle elde edilmesini sağlamaktadır [21]. Bu tür istatistiksel kondenzasyon yöntemlerde hedeflenen yapının reaksiyon karışımından kromatografik yöntemlerle ayrılmasını kolaylaştırmak için, daha çok çözünürlük özellikleri ve reaktiviteleri birbirinden farklı olan başlangıç maddeleri tercih edilmektedir. 3,6-Pozisyonunda tert-butil grupları veya hidrokarbon zincirleri gibi grupları taşıyan başlangıç maddeleri, hem A_3B ürününün saflaştırılmasını kolaylaştırmakta hem de

ftalosiyenin çözünürlüğünü artırıp makrohalkanın agregasyonunu azaltmaktadır. Alkinil ve oligo(oksoetilen) gibi polariteleri birbirinden farklı süstitüentleri taşıyan asimetrik ftalosiyenler de kromotografik yöntemlerle oldukça başarılı bir şekilde ayrılabilirler. Aynı zamanda dendrik süstitüentlerde A_3B maddesini ayrılmasını kolaylaştıran gruplardır [22].

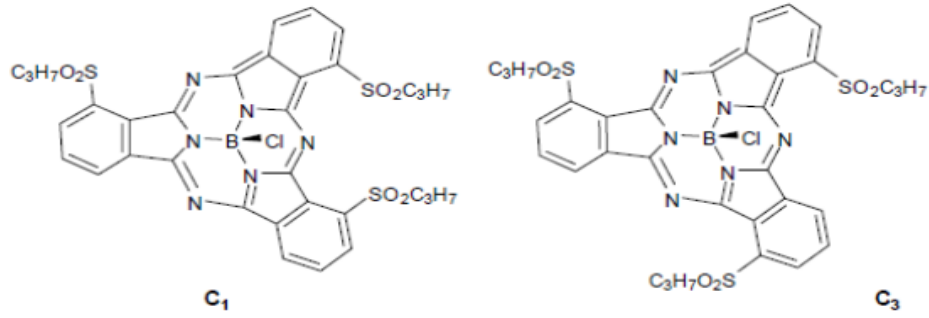
Cook ve grubu, 3,6-disüstitüe ftalonitril (A) ile başka bir ftalonitrili (B) 9:1 oranında kullanarak asimetrik ftalosiyenin sentezlemiştir. Her ne kadar bu oran simetrik (A_4) ürününün miktarını artırıp asimetrik (A_3B) ürününün miktarını azaltsa da, diğer çapraz kondenzasyon ürünlerinin oluşmaması,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

2.6.4.2 Subftalosiyenin yaklaşımı

Subftalosiyenler, Merkel ve Ossko [23] tarafından ilk kez 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerinin reaksiyonundan elde edilmiştir. Subftalosiyenler yapılarında üç diiminoizindolinin azot atomları ile bor atomuna bağlanan düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrosikliklerdir. Subftalosiyenler tıpkı diğer ftalosiyenler gibi optik ve elektriksel özellikler gösterirler. Non-lineer optik özellikleri ve oldukça büyük absorpsiyon katsayısına sahip olmaları sebebiyle diğer ftalosiyenler gibi ışıkla çalışan cihazların yapımı için oldukça kullanışlıdır.

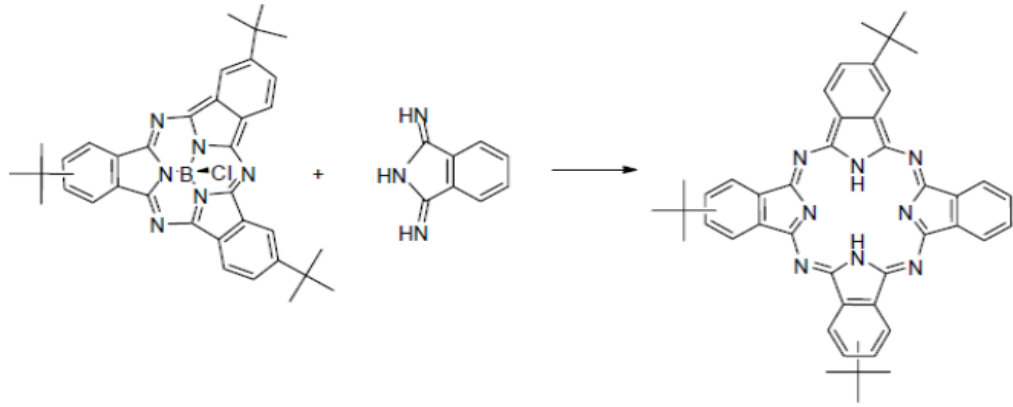
Subftalosiyenler ilginç fiziksel özellikler göstermekte olup, asimetrik süstitüe ftalosiyenlerin hazırlanmasında önemli başlangıç maddeleridir. 4 π - elektronuna sahip koni şeklindeki subftalosiyenler, ftalonitrillerden hazırlanırlar ve iki yapısal izomerin (C_1 ve C_3) karışımı halinde bulunurlar (Şekil 2.24). 1995 yılında Hanack ve grubu [24], tri-terbütilsüstitüe subftalosiyenin yapısal izomerlerini birbirinden ayırmayı başarmış ve bu izomerlerin 3:1 oranında (C_1/C_3) bulunduklarını tespit etmiştir. 3-propilsülfonil-1,2-disiyanobenzenin BCl_3 ile 1-kloronaftalen içindeki reaksiyonundan C_1 ve C_3 yapısal izomerlerinin istatistiksel değerin aksine 9:1 oranında oluştukları gözlenmiştir. Bu sonuç reaksiyonun dimerik bir ara ürün

üzerinden ilerlediği ve başlangıç maddesindeki sterik etki nedeniyle bu oranda gerçekleşmiş olabileceği yönündedir.



Şekil 2.24 : Subftalosiyenin yapısal izomerleri.

A₃B yapısındaki asimetrik ftalosiyenin seçimli sentezi ile ilgili bu yöntem ilk defa Kobayashi ve grubu tarafından 1990 yılında bulunmuştur. Geometrik olarak gergin olan subftalosiyenin çekirdeği diiminoisoindolin (veya süksinimid) türevinin varlığında hızlı bir şekilde açılmakta ve A₃B asimetrik yapısını oluşturmak için diiminoisoindolin ile halka genişlemesi reaksiyonu vermektedir (Şekil 2.25). Bu reaksiyon pek çok durumda oldukça seçici ve etkilidir. Ayrıca daha önce sentezlenemeyen ftalosiyenin sentezlenmesine de olanak sağlamıştır.



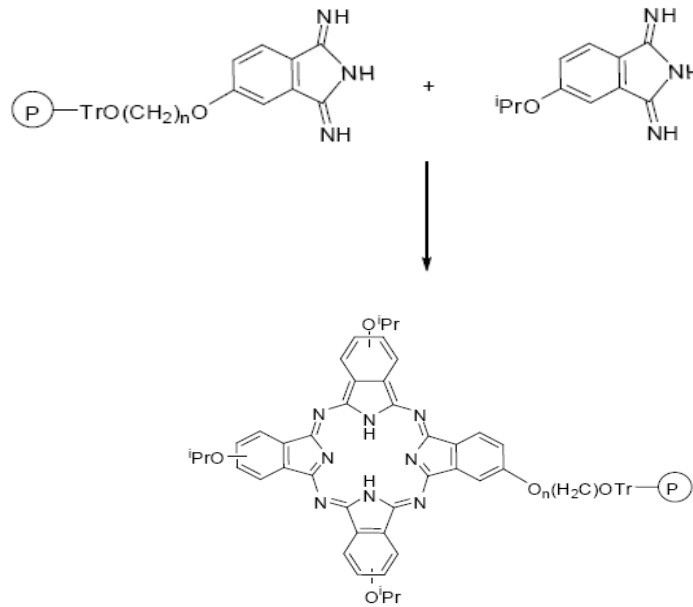
Şekil 2.25 : Subftalosiyenin üzerinden asimetrik ftalosiyenin sentezi.

Yapılan çalışmalar, bu sentetik yöntemin, hem reaksiyon koşullarına hem de başlangıç maddelerinin özelliklerine oldukça bağlı olduğunu göstermiştir. Örneğin, tipik bir halka genişlemesi diiminoisoindolin türevinin 6–9 molar ekivalent aşırısı kullanılarak subftalosiyenin DMSO/1-kloronaftalen veya diklorobenzen ya da (dimetilamino)etanol çözücülerinde 80–100 °C’de 5–12 saat aralığında bekletilmesiyle gerçekleşmektedir. Bu tür reaksiyonlarda istenilen asimetrik yapı 3–90 % verimle elde edilebilmektedir. Torres ve grubu [25] 1995 yılında yaptıkları çalışmalarıyla, kısmen veya tamamen subftalosiyenin halka açılması reaksiyonunun

başlangıç maddesi diiminoisoindolini de içeren altı farklı ürün karışımının oluşacağı bir reaksiyon olabileceğini ileri sürmüştür. Wöhrle ve grubu ise yaptıkları çalışmalarında metalin template etkisinin, hem A₃B maddesi hem de reaksiyon karışımındaki diğer ürünlerin verimlerini arttırdığını tespit etmişlerdir. Yine bu çalışmada, subftalosiyaninin kendisinden daha az reaktif bir ftalonitril türevi ile DBU gibi kuvvetli bir baz varlığında iyi bir verimle A₃B maddesini oluşturduğu görülmüştür. Subftalosiyanin yaklaşımı ile asimetrik ftalosiyanin sentezinde, en yüksek verimler ve en iyi seçicilik, subftalosiyaninin hiçbir süstitüent taşımadığı veya elektron çekici gruplar ile diiminoisoindolin türevinin elektron veren süstitüentlere sahip olması durumunda elde edilmiştir.

2.6.4.3 Polimer destek yöntemi

A₃B yapısındaki asimetrik ftalosiyaninlerin seçimli sentezi ile ilgili bu yöntem Leznoff ve Hall tarafından geliştirilmiştir [26]. Bu metotda, bir diiminoizoindolin veya ftalonitrilin (B) çözünmeyen bir polimere bağlanması sağlanıp farklı bir diiminoizoindolin (A) ile reaksiyonu gerçekleştirilir. Ardından ilk olarak simetrik ftalosiyanin (A₄) daha sonra hedeflenen asimetrik yapı polimer desteğinden kopartılır (Şekil 2.26).



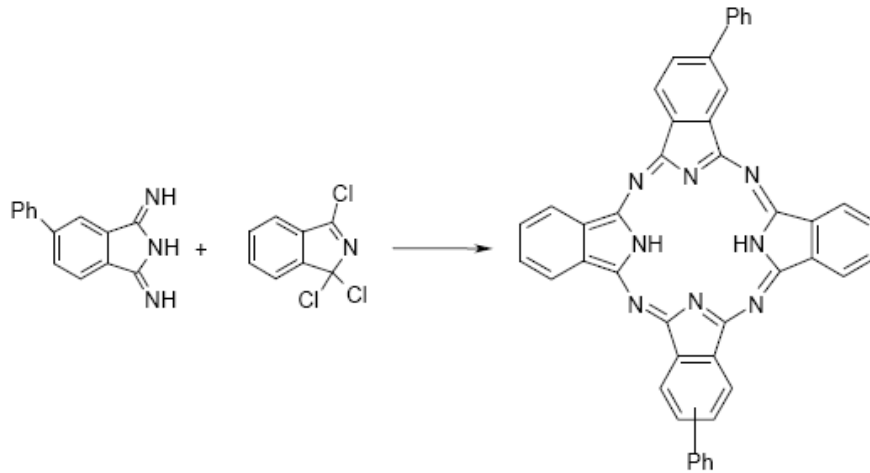
Şekil 2.26 : Polimer destek yöntemi ile asimetrik ftalosiyanin sentezi.

Bu yöntemde verimler yaklaşık 20 -25 % civarındadır. Modifiye edilmiş silika jeller, bu tür katı faz reaksiyonlarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu yöntemdeki en önemli kısıtlama ise kullanılacak olan ftalonitrillerdeki fonksiyonel

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

2.6.4.4 Yarı simetrik ftalosiyaninler

Bir diğer asimetrik ftalosiyanin sentez yöntemi ise, herhangi bir diiminoisoindolin ile 1,3,3- triklorisoindolinin kullanıldığı yarı simetrik ftalosiyanin sentezidir [27]. Bunlar karşılıklı benzo birimlerinde benzer grupları içeren asimetrik disüstitüe türevleri, triklorisoindolin ile diiminoisoindolin türevlerinin siklotetramerizasyonundan hazırlanır. Örneğin, 5-fenil-1,3- diiminoisoindolinin, trietilamin varlığında, 1,3,3-triklorisoindolin ile oda sıcaklığında muamele edildiğinde yarı simetrik ftalosiyanin ele geçer (Şekil 2.27).



Şekil 2.27 : Yarı simetrik ftalosiyanin sentezi.

2.7 Ftalosiyaninlerin Saflaştırılma Yöntemleri

Süstitüe grup içermeyen ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunun çözünürlüğünün az olması kristallendirme ve kromatografik yöntemlerin kullanılmasını sınırlandırmaktadır. Ftalosiyanin bileşiklerinde geleneksel saflaştırma yöntemlerinin kullanılabilirliği ise ftalosiyanin bileşiğinin kuvvetli asitlere ve yüksek sıcaklıklara dayanıklılığına bağlıdır. Süstitüe olmamış metallsiz ve metalli ftalosiyaninler süblimasyon metoduyla veya derişik sülfürik asit içinde çözüp, buzlu suda tekrar çöktürmeyle saflaştırılabilmektedirler. Süstitüe ftalosiyaninlerin molekül ağırlığında meydana gelen artış, süstitüe gruplar arasındaki dipol etkileşimleri arttıracğından bu tür ftalosiyaninlerin süblimasyon tekniğı ile saflaştırılmasını mümkün

kılmamaktadır [28]. Çözünürlüğü arttırılmış sübstitüye ftalosiyaninlere diğer organik bileşiklere uygulanan daha yaygın saflaştırma yöntemleri uygulanabilir. Genellikle saflaştırma için alümina veya silikajelin absorban olarak kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği uygulanabilir. Ftalosiyaninlerin kuvvetli agregasyon özelliğinden dolayı kromatografik yöntemler uygulanırken zorluklar yaşanmaktadır. Agregasyon olgusu TLC ve kolonlarda bantların birbirine girmesine ve tatbik edilen maddelerin ilerlemesine engel olmaktadır. Uygulanan en iyi yöntemlerden biri de vakumlu sıvı kromatografisidir. Fakat oldukça yorucu ve elüsyon zamanı yavaştır. Jel-permütasyon kromatografisi molekülleri büyüklüklerine göre ayırabilmektedir. Bu yöntemde karşılaşılan muhtemel sorun ise polimerik ftalosiyaninlerin küçük molekül ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkamasıdır. Çözünür olmayan sübstitüe ftalosiyaninler, çeşitli çözücüler ile yıkanarak saflaştırılabilirler. Ancak bu uygulamada çözünür olmayan safsızlıklarda madde ile birlikte kalacaktır. Çözünür sübstitüe ftalosiyaninler de çözücü ile yıkanarak veya ekstrakte edilerek saflaştırılabilirler. Fakat bu durumda da safsızlığın ftalosiyaninle birlikte çözünme olasılığı vardır.

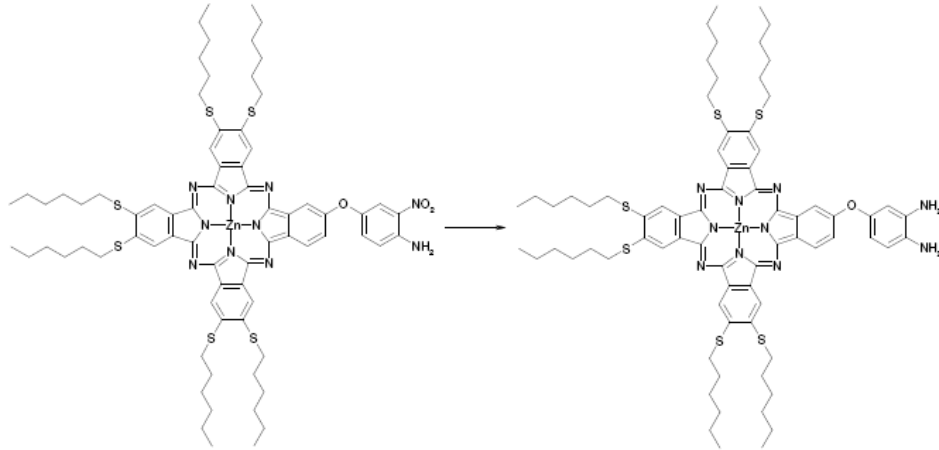
2.8 Ftalosiyaninlerin Reaksiyonları

Ftalosiyaninler, genellikle çok kararlı bileşiklerdir. Bu nedenle, bu bileşiklerin makrosiklik yapısı, kimyasal reaksiyonların çoğunda korunmaktadır. Eğer reaksiyon şartları makrosiklik yapının bağlarını kırmak için yeterince sert ise, genellikle elde edilen ürün miktarı az olur. Genellikle, ftalosiyaninler üzerine yapılan reaksiyonlar, diğer ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi olarak düşünülebilir.

2.8.1 Sübstitüentler ile olan reaksiyonlar

Ftalosiyaninler, yan gruplar olarak adlandırılan değişik fonksiyonel gruplar nedeniyle çeşitli kimyasal reaksiyonlara maruz kalmaktadırlar. Yan gruplardaki reaksiyonlar eğer istenen ürünler ftalik asit türevinden doğrudan elde edilemiyor ya da reaksiyon, ftalosiyanini ferrosen ve C₆₀ gibi ikinci bir moleküle, bir polimere ya da silikajel gibi inorganik bir substrata katmak için kullanılıyorsa, normal olarak gerçekleştirilmektedir. Örneğin, Bekaroğlu ve arkadaşları [29] 2-(4-amino-3-nitrofenoksi)-9,10,16,17,23,24- hekza(hekziltiyo)ftalosiyaninato çinko(II) bileşiği, hidrazin hidrat ve %10'luk Pd/C'nun dioksan içerisinde 18 saat kaynatılması ile ftalosiyaninin yan grubunda bulunan NO₂ grubunu NH₂ grbuna indirgemislerdir

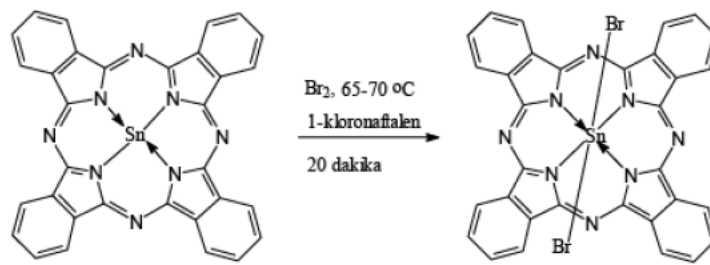
(Şekil 2.28). Reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan ve çözücü buharlaştırıldıktan sonra ham ürün silikajel kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır.



Şekil 2.28 : Ftalosiyaninlerin süstitüentler ile olan reaksiyonu.

2.8.2 Merkezi metal atomunun oksidasyonu ile olan reaksiyonlar

Ftalosiyanin bileşiklerinin yükseltgenmesi ve indirgenmesi hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilir. Kimyasal oksidasyon, oksijen, tityonil klorür, halojenler ve siyanojen ile mümkün olabilir. Merkez iyonuna, aksiyel ligandlara ve periferik süstitüentlere bağı olarak oksidasyon değişmektedir. Merkez iyonunun oksidasyonu Q bantlarında hafif bir batokromik kaymaya neden olur [30]. Örneğin, $PcSn(II)$ ve Br_2 karışımı - kloronaftalenli ortamda $65-70\text{ }^{\circ}C$ 'de 20 dakika ısıtılırsa parlak mavi toz ürün $PcSn(IV)$ elde edilir (Şekil 2.29).



Şekil 2.29 : Merkez iyonunun oksidasyonu ile olan reaksiyonlar.

2.8.3 Katalitik reaksiyonlar

Ftalosiyaninler, düzlemsel π -elektron sistemleri nedeniyle hem enzimi, B_2 vitamini ve sitokrom P450'ye benzer bileşiklerin bir sınıfını oluştururlar. Bu nedenle, ftalosiyaninlerin katalitik ve fotokatalitik özelliklerine ilgi artmıştır. İlave aksiyel ligandları bağlama kabiliyeti olan geçiş-metal (örneğin, kobalt, demir, rutenyum) ve

metal (örneğin, alüminyum) kompleksleri; oksijen taşıyıcıları olarak, epoksidasyonların oksidasyon katalizörü olarak, alkenlerin ketonlara oksidasyonlarında, aldehitlerin asitlere ya da peroksi asitlere oksidasyonlarında, fenol ve tiollerin otooksidasyonlarında, hidroperoksitlerin ayrışma katalizörü olarak ve halojenlendirme için katalizör olarak görev yaparlar. Bununla birlikte, platin ftalosiyanimler gibi kapalı elektron kabuklu düzlemsel kompleksler de katalitik özellik gösterirler [31].

2.8.4 Polimerik reaksiyonlar

Bir polimer ile bir ftalosiyanimin birleştirilmesi ya da bir polimer içerisine bir ftalosiyanim yerleştirilmesi ilginç özelliklere sahip maddelerin tasarımı için oldukça faydalı bir yoldur. Ftalosiyanimin ihtiva eden polimerleri üretmek için birkaç alternatif yöntem vardır. En kolay yöntem, polistiren gibi bir polimer zincirine bir yan grup vasıtasıyla bir ftalosiyanimin bağlanmasıdır. Yalnızca demir atomu, oksijen ile dimerik bir köprü oluştururken, pirazin, tetrazin, diisosiyanobenzen ve siyanid gibi bidentat ligandlar ile polimer vermek üzere bazı diğer geçiş metallerine bağlanabilir [32]. Diğer bir alternatif yöntem ise ftalosiyanimleri düzlemsel makrosiklikleri yoluyla polimerize etmektir. Ftalosiyanim polimerleri elde etmek için üçüncü bir yöntem ise taç eter ya da makrosiklikler arasındaki köprü üniteleri şeklinde dioksi-para-fenilen gibi diğer grupların kullanılmasıdır.

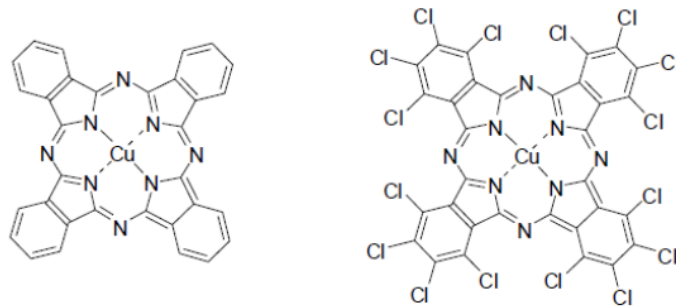
2.9 Ftalosiyanimlerin Kullanım Alanları

Ftalosiyanimler 1900' lerin başlarında keşfedilip yapısının aydınlatılmasından beri, son derece yoğun mavi-yeşil rengi, yüksek boyama gücü, ışığa karşı dayanıklılığı, pek çok çözücüdeki çözünürlüğü ve kimyasal kararlılığı nedeniyle boyar madde ve pigment, baskı, tekstil ve kağıt endüstrisinde oldukça fazla kullanılmaktadır. Bakır ftalosiyanim bileşiği günümüzde en çok üretilen sentetik renklendiricilerden biridir. Ayrıca ftalosiyanimler birçok kimyasal reaksiyonlar için katalizör olarak bilinirler. Aslında ftalosiyanimler endüstriyel katalizör olarak benzindeki sülfür bileşiklerinin oksidasyonu için Meroks Yöntemi'nde kullanılan tek tetrapirrol türevidir. Son zamanlarda ftalosiyanimler elektrofotografi, mürekkep püskürtmeli baskı, fotokopi aletlerindeki fotoiletken ajanlar gibi ileri teknoloji uygulamalarında yer almaktadırlar. Ayrıca, ftalosiyanimlerin önemi ve potansiyeli diğer birçok alanda da hızla artmaktadır. Bunlar arasında kimyasal sensörler, elektrokromizm, sıvı kristaller,

Langmuir-Blodgett filmler, fotodinamik tedavi, nonlinear optik uygulamalar, infrared radyasyon absorplayıcıları, moleküler yarı-iletkenler, optik veri depolama ve kromatografik ayırma bulunmaktadır.

2.9.1 Boya ve tekstil

Ftalosiyaninlerin temel kullanım alanlarından bir tanesi de endüstriyel renklendiricilerdir. Renk vericiler, başlıca boyalar ve pigmentler olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Boya ile pigment arasındaki temel fark şudur; boya su veya diğer çözücülerde çözünebilen organik renk vericilerdir. Pigment ise çözünmeyen organik veya inorganik renk vericilerdir. Ftalosiyaninler renklendiricilerin ikinci en önemli sınıfıdır ve bakır ftalosiyanin en çok satılan renklendiricidir [33]. Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismi ile bakır ftalosiyanin ilk kez 1953 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır (Şekil 2.30). Sülfürik asitten yeniden çöktürme ile α -tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanin pigmentinin parlaklığı artırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β -tipi taneciklere dönüşmesini engellemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyaninler kullanılmıştır. Bakır ftalosiyaninin çözünürlüğünü arttırmak için bir veya daha fazla sülfü grubu içeren türevleri sentezlenmiştir. Sülfonik asit grubuna sahip bakır ftalosiyaninlerin amin tuzları ise solvent boyalar olarak adlandırılmaktadırlar. Çünkü bu tür ftalosiyaninler pek çok solventte oldukça yüksek çözünürlüğe sahiptirler.



Şekil 2.30 : Bakır ftalosiyanin pigmentleri.

Ftalosiyaninlerin ticari önemi üç temel faktöre bağlıdır; maviden yeşile kadar uzanan hoş berrak renklere sahip olmaları, kimyasal yönden son derece kararlı olmaları, ışığa karşı mükemmel dayanıklılıklarıdır. Diğer renklencilerde bu özelliklerin tümünü bir arada bulmak güçtür. Klorofil ve hemoglobin gibi doğal boyalarla karşılaştırıldıklarında, klorofil ve hemoglobin ışıkla, ısıyla ve ılımlı koşullarda bile kimyasallarla kolaylıkla bozunmaktadırlar. Ftalosiyaninler eşsiz özelliklere

sahiptirler. Çok pahalı olmalarına rağmen bunların renk koyulukları ve özellikle dayanıklı olmaları maliyetlerini azaltmaktadır. Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyaninler; tekstilde, inkjet dolma kalem mürekkeplerinde, plastiklerde ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Günümüzde, endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanin üretilmektedir [34]. Spor arabalar başta olmak üzere, arabaların boyanmasında mavi ve yeşil pigmentler kullanılmaktadır. Bakır ftalosiyaninler başlı başına mavi pigmentlerdir. Bilindiği gibi bunlar pek çok polimorfik formlara sahiptirler. Bunlardan α - ve β -formları daha önemlidir. Orta derecede kararlı kızıl mavi α -formu daha çok yağlı boyamada tercih edilirken, daha kararlı yeşilimsi mavi β -formu bandrollerde kullanılan mürekkeplerde tercih edilmektedir. Boya sensörlü güneş pilleri üzerine yapılan çalışmalarda, ftalosiyanin ve türevleri önemli bir yer tutmaktadır. Bu çalışmalarda, ilgili tetrapirel metal kompleksleri ve ftalosiyaninlerin uygulamaları incelenmektedir. Bağladıkları grupların pozisyonları ve türlerine göre simetrik, asimetrik ve eksenel süstitüe olarak ayrı ayrı incelenmektedirler.

Tekstil baskı mürekkepleri için reçinelerin geliştirilmesiyle birlikte, ftalosiyanin pigmentleri, bu tür tekstil uygulamalarında artan bir kullanım alanı bulmuştur. Demir ftalosiyanin ya da onun sülfonatu, tekne boyları için baskı yardımcısı olarak kullanılmaktadırlar. Tekstil baskı mürekkeplerinin pek çok formülasyonu, ftalosiyanin pigmentlerini genellikle, % 10, % 20 ya da daha fazla pigment içeren, “pat” ya da “hamur” olarak adlandırılan, sulu dispersiyonlar halinde kullanılmaktadır. Sulu dispersiyon halindeki ftalosiyanin pigmentleri, reçine emülsiyonları ile birlikte, kâğıt boyamada da kullanılmaktadır. Ftalosiyaninlerde büyük ve rijit makrosiklik grupların bulunması selüloz (pamuk ve kâğıt) gibi açık zincirli yapılara sahip substratların boyanabilmesine olanak sağlamaktadır [35].

2.9.2 Katalizör

Ftalosiyanin bileşikleri birçok metalle koordinasyon yapabilir ve kullanılan metalin özelliklerine göre kataliz etkisi gösterebilir. Özellikle redoks aktif metal iyonlarını içeren ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizlemektedir (Şekil 2.31). Oksijenin reaktifliği, uygun bir MPc ile kompleksleşmesi ile artırılır. Bu yüzden ftalosiyaninler sayısız oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Ticari önemi olan ham petrol içinde bulunan kokulu tiyollerin uzaklaştırma işlemi bir heterojen oksidatif

uygulamalarında sıkça kullanılmaktadırlar [36]. Ftalosiyanimler tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında halojen (Cl_2 , Br_2 ve I_2), ozon (O_3) ve azotoksit (NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar [37]. İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyanimler en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi ve farklı organik yarı iletkenlere sahip ftalosiyanimlerin hazırlanabilmesi, ftalosiyanimlerin en büyük avantajıdır.

Ftalosiyanimlerin optik özelliklerindeki değişimlere dayanan sensörler de yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Elektron veren veya alan gazlara maruz bırakılmış ftalosiyanim ince filmlerinin UV-vis spektrumları değişebilmektedir. Bu değişimler, optik gaz sensörlerin tasarımında kullanılmaktadır. Gazların elektronik absorpsiyon spektrumunda meydana getirdiği bu değişimler, metalli ftalosiyanimlere kıyasla nadir toprak elementlerinin bisftalosiyanimlerinde daha belirgindir. Bu tür komplekslerin ince filmleri NO_2 , SO_2 , CO ve NH_3 gibi zehirli, patlayıcı ve organik gazlardan etkilenmektedir. Organometalik komplekslerin çok geniş bir sınıfını oluşturan geçiş metalli ftalosiyanimlerle elektrot yüzeylerinin kimyasal modifikasyonu elektrokimyasal sensörlerin ilerlemesinde önemli bir adım olmuştur. Ftalosiyanimler ile modifiye edilmiş elektrotlar, pek çok inorganik, organik, endüstriyel ve biyolojik bileşiğin saptanmasında ümit verici sonuçlar göstermiştir. Bu nedenle bazı ftalosiyanimler özellikle kobalt ftalosiyanim (CoPc) ve türevleri redoks sistemlerinin geniş bir aralığında yeterli elektrokatalitik etkiye sahiptirler [38]. Ayrıca ftalosiyanimler, iyon seçici elektrotlarda da kullanılabilmektedirler. Bu durumda ftalosiyanim-doplu membranın potansiyometrik cevabı, analizlenecek olan anyonun ftalosiyanim molekülünün merkezindeki metale aksiyal pozisyonundan koordinasyonuna dayanmaktadır.

Birkaç mm uzunluğunda ve birkaç mikron genişliğinde bir seri esnek kolun mono veya bisftalosiyanimlerle kaplandığı karbon nanotüp esaslı kütle sensörler çalışılmıştır. Bu şekilde küçük boyuttaki sensörlerin birçok gaza karşı hassasiyeti artmaktadır. Ftalosiyanimlerin, ısıya ve kimyasallara dayanıklı olmaları, mikroelektronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir-Blodgett filmleri oluşturabilmeleri de ayrıca sensör uygulamalarında kullanılmalarını sağlayan diğer özellikleridir.

2.9.4 Optik veri depolama

Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağırılmasıdır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde, hem de bantlarda depolanmaktadır. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyaninler, WORM üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilen ftalosiyanin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir [39].

2.9.5 Elektrografi

Kopyalama ve yazma için elektrofotografi günümüzün lider yöntemidir. Önceleri amorf selenyum metali, elektrofotografik baskı işlemlerinde foto iletken olarak kullanılmaktaydı. Üretim zorluklarından ve yüksek toksikliğinden dolayı yerini organik foto iletken malzemelere bıraktı. Bunu takip eden on yıl içinde titanil(okso titanyum) ftalosiyaninler pazarda en önemli yeri aldılar. Titanil ftalosiyanin iki kristal yapısının olduğu bilinmesine rağmen X-ışını difraksiyon spektrumunda farklılık gösteren bir çok yeni kristal modifikasyon keşfedilmiştir. Birçok titanil ftalosiyaninler arasında Konica tarafından geliştirilen Y-formu en duyarlısı olarak belirtilmiştir. Bir süre önce Orient Chemicals pazara galyum ftalosiyanin ve alüminyum μ -okso dimer gibi yeni foto iletken ftalosiyaninler sunmuştur. Bu ürünlerin ticari isimleri OPTRON'dur. Galyum ftalosiyanin dimeri 820 nm'nin altında titanil ftalosiyaninin Y formundan biraz daha az duyarlıdır. Fakat 850 nm civarında oldukça iyi duyarlılığa sahiptir. Alüminyum ftalosiyaninin dimeri 600-650 nm arasında foto duyarlıdır ve kısa dalga boylarında oldukça avantajlıdır ve görüntülemenin çözünürlüğünü geliştirmektedir [40].

2.9.6 İnce filmler

İnce filmler yaklaşık μ m kalınlığındaki malzeme tabakalarıdır ve genellikle elektronik yarıiletken aletlerde ve optik kaplamalarda kullanılmaktadırlar. Bilgisayar hafızası gibi bazı alanlarda ise özellikle ferromanyetik ince filmler tercih edilmektedir. İnce film yapımında, vakumda ince film oluşturma, spin kaplama, sol-jel ve Langmuir-Blodget gibi farklı teknikler kullanılabilir.

Kimyasal buhar deposition (CVD), yüksek saflıkta ve performansta katı malzemelerin elde edilmesinde kullanılan bir prosestir. Bu yöntemde substrat, istenilen yapıyı oluşturacak şekilde kendisiyle reaksiyona girebilen uçucu bir maddeye maruz bırakılır. Bu temas sırasında istenmeyen uçucu yan ürünlerde oluşmaktadır. Oluşan yan ürünler reaksiyon ortamından geçirilen gaz akışıyla uzaklaştırılır. CVD yöntemi, atmosfer basıncında, düşük basınçta ve ultra yüksek vakumda yapılabilmektedir.

Kolloidal bir süspansiyon olan sol-jeller, katı oluşturabilen jellerdir. Sıvıdan katı yapıya geçişi içeren bu yöntemde, gözenekli jel saf oksit malzemeler ile yüksek sıcaklıkta yakılmakta ve kimyasal olarak saflaştırılmaktadır. Doplama yapılarak jellere farklı özellikler kazandırılabilinmektedir. Bu yöntem seramik üretim proseslerinde veya metaloksitlerin ince filmlerinin yapımında kullanılmaktadır. Sol-jel esaslı malzemeler ayrıca optik, elektronik, uzay ve sensör gibi pek çok alanda da kullanılabilmektedir.

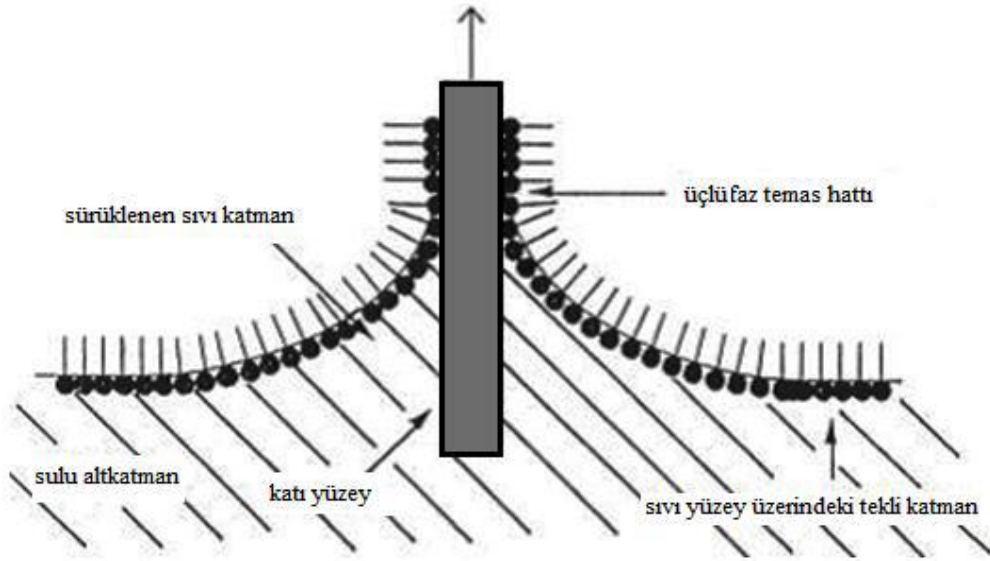
Spin kaplama, düz yüzeyler üzerinde ince filmlerin oluşturulduğu bir yöntemdir. Bu teknikte substratın üzerinde genellikle çözücünün aşırısı bulunur. Sıvının, merkezkaç kuvvetinin etkisi ile yayılabilmesi için substrat belirli bir hızda döndürülür. Bu işlem için spinner adı verilen cihazlar kullanılır. Döndürme işlemine film istenilen kalınlığa ulaşıncaya kadar devam edilir. Uygulanan çözücü uçucudur ve spinner ne kadar yüksek hızda döndürülürse filmin kalınlığıda o kadar ince olur. Çözeltinin konsantrasyonu ve çözücü, filmin kalınlığını etkileyen diğer faktörlerdir.

Değişik kalınlığa ve tanecik boyutuna sahip ftalosiyanin ince filmleri hazırlanabilmektedir. Bu tür ince filmlerin yapısal değişimleri, yüksek çözünürlüğe sahip X-ışını difraksiyonu ile incelenebilmektedir. Ftalosiyanin ince filmlerinin yapımında en çok Langmuir-Blodgett (LB) tekniği kullanılmaktadır.

2.9.6.1 Langmuir-Blodgett (LB) filmleri

Langmuir -Blodgett terimi, bilim adamı Irving Langmuir ve onun asistanı Katherine Blodgett'in adlarından gelmektedir. Bu iki araştırmacı 1900'lü yılların başında ince filmlerin benzersiz özelliklerini keşfetmişlerdir. Langmuir'in orijinal çalışması tekli tabakaların sıvı fazdan katı faza transferini içermekteydi. Birkaç yıl sonra Blodgett, Langmuir'in çalışmalarını genişletmiş ve çoklu tabakalar halinde filmlerin katı üzerine transfer etmeye çalışmıştır. Yağlar, polimerler ve diğer suda çözünmeyen atom veya moleküller hava/su ara yüzeyinde oldukça ince ve düzenli tekli tabakalar

oluşturabilmektedirler. Bu filmler katı üzerine düzenli çoklu tabakalar şeklinde transfer edilebilmektedir ve bu yapılara LB filmler denmektedir (Şekil 2.32). Bu şekilde birkaç nanometre kalınlığındaki tekli tabakalardan yüzlercesini içeren çoklu yapılar üretilebilmektedir. Bu teknikte genellikle amfifilik moleküller içeren çözelti temiz bir su yüzeyine yayılmaktadır. Çözücünün uçurulmasının ardından, kalan moleküller bir bariyer kullanılarak sıkıştırılmaktadırlar. Bu sıkıştırma moleküllerin, ara yüzeyde düzenli tekli tabakalar oluşturacak şekilde yönlendirmelerini sağlamaktadır. Oluşan tabakalar, suyun ara yüzeyine dik bir şekilde daldırılan katıya transfer edilmektedirler.



Şekil 2.32 : Langmuir-Blodgett film.

LB tekniği moleküler düzeyde yapıyı kontrol eden düzenli tekli tabakaların elde edilmesinde kullanılmaktadır [41]. Bu tür filmler çeşitli fotokimyasal ve elektrokimyasal özellikler göstermektedirler. Hazırlanacak olan LB filmin türüne etki eden değişik parametreler vardır. Yayılan filmin yapısı, arafazın bileşimi ve sıcaklık, kullanılan katının yapısı, katının üzerinde filmin oluşturulma süresi en önemli faktörlerdir. Aynı madde üzerinde farklı türde LB filmler oluşturulabilmektedir. Bunlardan en yaygın olanı tekli tabakaların katı üzerinde hem aşağı hem de yukarı yönde yönlendiği Y-tipidir. Eğer tekli tabakalar sadece yukarı doğru yönlenmiş ise Z-tipi, aşağı doğru yönlenmiş ise X-tipi olarak adlandırılmaktadırlar. Bu teknikte kullanılacak ftalosiyanınların, pek çok organik çözücüde çözünmesi ve amfifilik dereceleri oldukça önemlidir. Aksi takdirde hava/su ara yüzeyinde kararlı tekli tabakalar oluşturamazlar. Genellikle süstitüe olmayan ftalosiyanınlar organik çözücülerde çözünmedikleri için LB film yapımında kullanılamazlar. Bu nedenle

çözünürlüklerini arttıracak grupların ftalosiyanın halkasına bağlanması gerekmektedir.

2.9.7 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. Ancak uzun yıllar bu konu ile ilgili bir çalışma yapılmamıştır. 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 malzemelerin 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.

Ftalosiyaninler çeşitli özellikleri sebebiyle değişik bilimsel ve teknolojik dalların ilgisini çekmektedirler. Ftalosiyaninlerin periferik pozisyonlarına alkil, alkoksi, oligo yan zincirleri hatta taç eterler bağlanarak bu bileşiklere termotropik sıvı kristal özellik kazandırılabilir. Sıvı kristal ftalosiyaninlere olan ilginin nedeni bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarıdır. Ftalosiyanın metal kompleksleri diskotik metallomezojenler arasında en fazla çalışılmış konulardan birisidir. Tetrakarboksilik asit süstitüe ftalosiyaninin sodyum tuzunun liyotropik mezomorfizminin 1979 yılında rapor edilmiş olmasına rağmen bu sınıfın ilk termotropik bileşiği 1982 yılında J. Simon tarafından sentezlenmiştir [42].

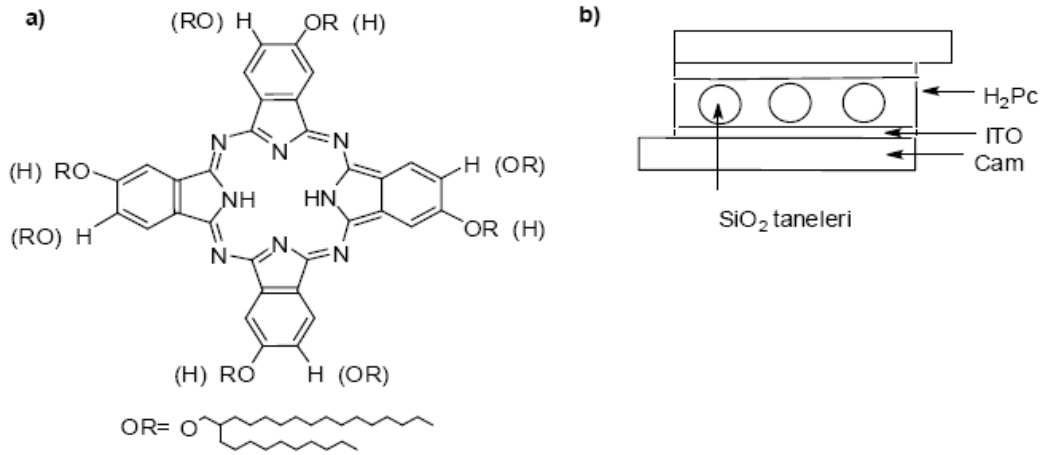
Kolon içindeki sıvı kristal malzemeler, genellikle periferik pozisyonlarında alkil zincirleri taşıyan disk şeklindeki rijit aromatik bir molekülden oluşmaktadırlar. Bu tür malzemeler ısıtıldıkları zaman kendiliğinden düzenlenerek moleküler kolonlar oluşturmaktadırlar. Bu durum özellikle elektronik yükün veya ışık enerjisinin anizotropik transferi için önemlidir. Dolayısıyla bu tür malzemeler, yarı iletken

aletlerde, transistorlerde, güneş hücrelerinde veya ışık yayan diyotlarda kullanılabilmektedirler.

Ftalosiyanın türevlerine dayanan kolon şeklindeki sıvı kristaller, 300-800 nm aralığında şiddetli absorpsiyon yapmaları ve HOMO-LUMO barajlarının (1,5-2,0 eV) düşük olması nedeniyle özellikle ilgi çekmektedirler. Bu tür ftalosiyanınler çok geniş sıcaklık aralığında (>200 °C) kolon şeklinde mezofazlar oluşturabilmektedirler [43]. Merkezdeki π - orbitalleri elektronları delokalize etmekte ve disk düzlemine dikey halde uzamasını sağlamaktadır. π -orbitalleri komşu moleküllerin maksimum şekilde girişim yapma eğilimi, molekül yığınlarının kendi kendine düzenlenmesine neden olmakta, kolon eksenleri boyunca yük taşınmasını arttırmakta ve bilginin tek boyutlu yarı iletken bir telden geçmesini sağlamaktadır. Molekülleri alifatik zincirler, yalıktakn bir kılıf oluşturacak şekilde yarı iletken telin etrafını çevrelemektedirler.

Non-periferal pozisyonlarında dodesil grupları taşıyan çinko ftalosiyanın dimer ve trimeri ısıtıldıklarında kolon şeklinde sıvı kristaller oluşturmaktadırlar.

Tetra sübstitüe metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin ($H_2Pc(OC_{14,10})_4$) (Şekil 2.33a), diferansiyel kolorimetri yöntemi ile yapılan incelemelerinde, oda sıcaklığının üzerinde iki faz geçişinin olduğu gözlenmiştir. Bunlardan birincisi 333 K'de dikdörtgen kolonlar şeklindeki sıvı kristal halden hekzagonal kolon fazına geçiş, ikincisi ise 453 K'de izotropik faza geçiştir. Molekülün kolon şeklindeki sıralanışı, izotropik erime sıcaklığına kadar ısıtılıp ardından oda sıcaklığına yavaşça soğutulması ile tespit edilebilmektedir. Bir yüzeyleri indiyum-kalay oksit (ITO) ile kaplanmış olan cam levhalar birbirlerinden 3 veya 5 μm çapındaki SiO_2 taneleri kullanılarak ayrılmış ve diskotik sıvı kristal özellik gösteren H_2Pc bu basit hücrenin köşelerine uygulanmıştır. Sıcaklığın 456 K izotropik faza çıkartılması kapiler bir etki yaratmış ve sıvı $H_2Pc(OC_4, 0)_4$ ITO maddeleri arasındaki boşluğu doldurmuştur. Ardından sıcaklık 426 K'e kadar dakikada 1 K olacak hızla daha sonra oda sıcaklığına kadar dakikada 20 K olacak şekilde düşürülmüştür. Polarize optik mikroskopla yapılan incelemede, ITO plakaları arasında diskotiklerin homeotropik şekilde sıralandığı tespit edilmiştir (Şekil 2.33b). Mikrografi çalışmasında ayrıca, homeotropik sıralanmaya özgü çizgi şeklinde kusurlar ve SiO_2 boşlukları görülmüştür.



Şekil 2.33 : Sıvı kristal özellik gösteren tetra sübstitüe metallsiz ftalosiyanın.

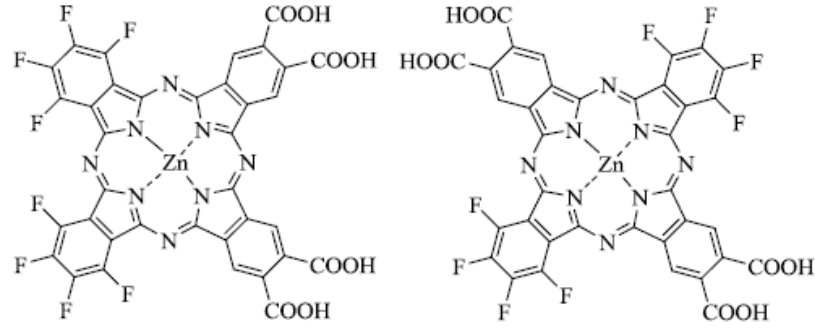
2.9.8 Fotodinamik terapi

Ultraviyole (UV), görünür ya da görünüre yakın bölgedeki ışığın tedavi edici olarak kullanıldığı tüm uygulamalar fototerapi olarak adlandırılır. Işığa duyarlı bir fotokemoterapotik ajanın kullanıldığı fototerapi uygulamaları için fotokemoterapi terimi kullanılmaktadır. Fotodinamik terapi (PDT) fotokemoterapinin bir alt dalıdır [44]. Fototerapiyi bilimsel bir yöntem olarak ilk kez kullanan ise Niels Finsen olmuştur. 9. yüzyılın sonlarında, güneşten elde ettiği UV ışığı kullanarak lupus vulgaris (deri tüberkülozu)'i tedavi etmeyi başararak, bu çalışmasıyla Nobel Ödülü almıştır. 1903 yılında ise Herman von Tappeiner ve A. Jesionek cilt tümörlerini beyaz ışık kullanarak tedavi etmeyi başarmışlardır. Işık, ışığa duyarlı bir madde ve oksijen varlığında gerçekleşen kimyasal reaksiyonları ifade etmek üzere fotodinamik etki (photodynamic action) terimini ilk defa kullanan da von Tappeiner olmuştur.

Fotodinamik tedavi (PDT), tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırıcı bir yöntem niteliğinde olup kanserin cerrahi müdahaleye gerek kalmadan, minimum zarar ile tedavi edilebileceği alternatif bir yoldur. 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 [45].

2000 yılında Kazuo Oda ve grubunun yapmış olduğu bir çalışmada suda çözünür flor sübstitüe çinko ftalosiyanin sentezlenmiş ve fotodinamik terapi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada agregasyon problemini aşmak için flor sayısı sınırlı tutulmuş, sudaki çözünürlüğü sağlamak için ise yapıya karboksil gurupları ilave edilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda singlet oksijen üretiminde ZnC_4F_8Pc ' in aktivitesinin ZnC_8Pc ve ZnS_4Pc ' den fazla ZnF_6Pc 'den ise az olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.34).



Şekil 2.34 : Çinko tetrakarboksioktafloro ftalosiyanin (ZnC_4F_8Pc).

PDT' de genellikle porfirin türü bileşikler, ftalosiyaninler, teksapirinler ve porfisinlerden oluşmaktadır. Bu tür bileşikler aromatik kararlılıkları, singlet oksijen kuantum verimlerinin yüksek olması ve kırmızı bölgede absorpsiyon yapabilmeleri nedeniyle avantajlıdır.

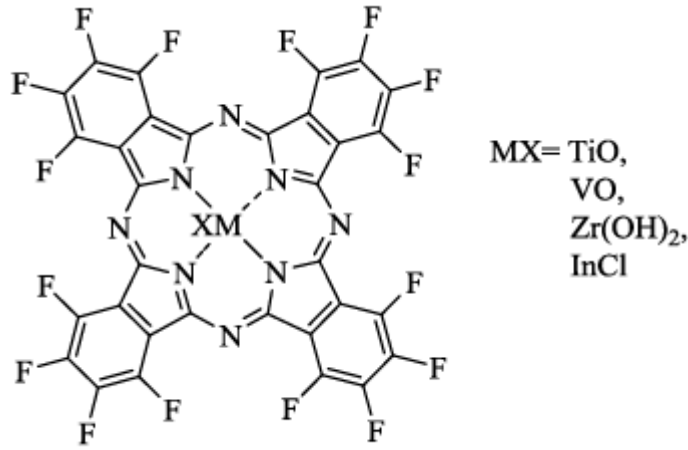
2.9.9 Nonlineer optik cihazlar

Lineer optik sistemdeki geçişlerin yüksek sayısı yanında, ftalosiyaninler; kolaylıkla polarize edilebilen, oldukça konjüge -elektronları ağının varlığı nedeniyle non-lineer optik (NLO) özellikler de sergilerler.

NLO sistemde, ftalosiyaninlerin optik özellikleri materyalle etkileşen ışımının yoğunluğuyla değişir ve böyle bir olay, fotonları işleyen fotonik cihazların kavranmasında aynı fonksiyonların daha hızlı algılanması için elektronların yerine faydalı bir şekilde kullanılabilir.

Hekzaadekafluoroftalosiyanin bileşiklerinin (F_6PcTiO , F_6PcVO , $F_6PcZr(OH)_2$, ve $F_6PcInCl$) optik sınırlayıcı etkisi üzerine Danilo Dini ve Michael Hanack'ın yaptığı ortak bir çalışmada değişik sübstitüentler taşıyan benzer ftalosiyanin bileşikleriyle

florlu ftalosiyanin bileşiklerinin optik özellikleri karşılaştırılmıştır (Şekil 2.35). Bu incelemeler sonucunda flor gibi elektron çekici atomların varlığının, ftalosiyanin bileşiklerinin optik sınırlayıcı etkileri üzerine belirgin bir ilerleme sağladıkları tespit edilmiştir. Bu ilerleme, optik sınırlayıcı etkiyi sağlayan elektronik geçişler içerisindeki uyarılmış haller ile ilişkili olan geçiş dipol momentinin büyümesi ile ilişkilendirilmiştir. Ftalosiyanin halkasına flor gibi elektron çekici atomların bağlanması ile 532 nm'deki optik sınırlandırılma sürecinde, çeşitli büyüklüklerde ve moleküler dipol momentin yönelimlerinde artış kaydedilmiştir [46].



Şekil 2.35 : NLO incelemelerinde kullanılan hekzadekafloroftalosiyanin bileşikleri.

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyeninler boyar madde ve pigment olarak uzun yıllardır değerlendirilmeleri yanında sahip oldukları yüksek simetri, elektron delokalizasyonu, termal kararlılık, kimyasal direnç, elektriksel, optik veya sıvı kristal gibi özelliklerinden dolayı pek çok uygulama alanına sahiptirler.

Süstitüe olmamış ftalosiyeninlerin organik çözücülerde çözünürlüğünün bulunmaması, bu bileşiklerin özelliklerinin incelenmesini ve farklı uygulama alanlarında kullanılmalarını engellemektedir. Bu nedenle araştırmaların en önemli hedefi çözünür ürünler elde etmek olmuştur. Ftalosiyenin halkasının periferel veya non periferel konumlarına uygun süstitüentler eklenmesi ve merkezde farklı metal iyonlarının kullanılması ile önemli ölçüde çözünürlükleri arttırılabilmekte, özellikleri amaca uygun olarak geliştirilebilmektedir.

Asimetrik ftalosiyeninlerin sıvı kristal, nonlinear optik ve fotodinamik terapi gibi birçok alanda umut verici sonuçlar göstermesi bu yöndeki çalışmaların artmasına neden olmaktadır.

Bu çalışmada, fonksiyonel bir uç grup üzerinden, farklı reaktif gruplarla bağlanabilecek, çözünür asimetrik ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

Çalışmanın ilk bölümünde çözünen ftalosiyenin türevine geçebilmek amacıyla 4,5-dihekziltiyo ftalonitril (1) bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bunun için 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen ile 1-hekzantiyol potasyum karbonat varlığında reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 12 saat süre ile karıştırılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında A₃B kombinasyonunda asimetrik ftalosiyenin türevinin eldesi için fonksiyonel uç hidroksi grupları içeren 4-(2-hidroksietiltia)ftalonitril (2) bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bunun için merkaptetanöl bileşiğindeki –SH grubunun 4-nitroftalonitril’deki nitro grubu ile yerdeğiştirme yeteneğinden yararlanılmıştır. İlk olarak 4-nitroftalonitril ve merkaptetanöl bileşiğinin aromatik nükleofilik reaksiyonundan 4-(2-hidroksietiltia)ftalonitril (2) bileşiği elde edilmiştir.

Bu reaksiyonda baz olarak Na_2CO_3 kullanılırken, çözelti oda sıcaklığında 6 saat boyunca karıştırılmıştır.

Çalışmanın son aşamasında ise metalli ve metalsiz asimetric ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, (1) ve (2) dinitril bileşiklerinin 3:1 oranında istatistikselkondenzasyon yöntemi ile azot atmosferi altında 140°C ' de Li metali varlığında kapalı bir kap içerisinde Li_2Pc elde edilmiş, bu bileşiğin asetik asit ile muamele edilmesi sonucu metalsiz Pc türevine geçilmiştir. Sentezlenen H_2Pc ile uygun metal tuzlarının ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoCl_2) kapalı tüpte pentanol içerisinde 140°C 'de gerçekleştirilen reaksiyonundan ZnPc ve CoPc bileşiklerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yeni tip bileşiklerin yapıları elementel analiz, FT-IR, UV-vis, ^1H -NMR, ve kütle spektroskopisi teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

4. DENEYSEL KISIM

4.1 Kullanılan Maddeler

Sülfürik asit, dumanlı nitrik asit, ftalimid, etil alkol, THF, DMF, tiyonil klorür, metil alkol, sodyum bikarbonat, 1-hekzantiyol, 2-merkaptetanol, toluen, lityum, pentanol, hekzan, potasyum karbonat, kloroform, asetik asit, diklorometan, dietileter, $Zn(CH_3COO)_2$ ve $CoCl_2$.

4.2 Kullanılan Cihazlar

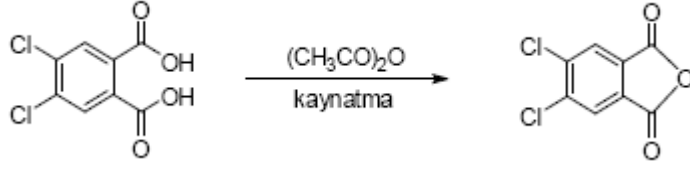
Infrared Spektrometresi	: Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR
Ultraviyole-Vis. Spektrometresi	: Scinco UV/ Vis spektrometre
1H NMR Spektrometresi	: Bruker-Spectrospin 250 MHz
Kütle Spektrometresi	: Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS spek.

4.3 Sentezler

Deneyisel bölümde öncelikle 4,5-dihekziltiyoftalonitril (**1**) ve 4-(2-hidroksietiltia) ftalonitril (**2**) sentezlenmiş, daha sonra bu ligandlardan metalsiz ve metalli ftalosiyanın bileşikleri elde edilmiştir.

4.3.1 5, 6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion

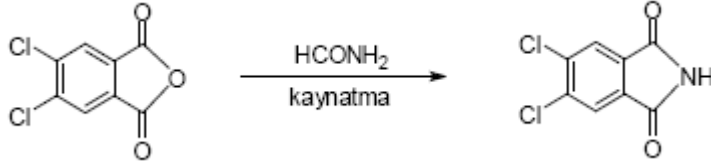
30 g (0.127mol) 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit ile 70 ml asetik anhidrit 12 saat süreyle yağ banyosunda geri soğutucu altında kaynatılır. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımında oluşan çökelti süzülüp önce petrol eteri daha sonra dietil eter ile yıkanır. Elde edilen beyaz renkli ürün 100°C'de vakumda kurutulur. Verim: 25.7g (%93) E.N: 184-186 °C, $C_8H_2Cl_2O_3$ (217,00 g/mol).



Şekil 4.1 : 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion.

4.3.2 5, 6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion

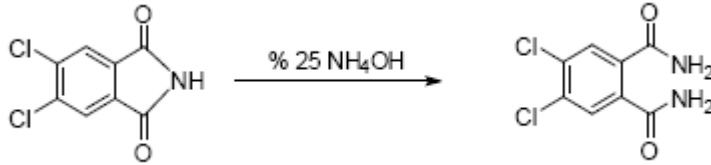
22 g (0.1 mol) 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandion 30 ml formamid içerisinde yaklaşık 160°C sıcaklıkta 6 saat süreyle geri soğutucu altında karıştırılır. Elde edilen çökelti oda sıcaklığına kadar soğutulup bol su ile yıkanır. Beyaz renkli ürün 100°C’de vakumda kurutulur. Verim:21,2 g (% 98), E.N: 193-195 °C, C₈H₃Cl₂NO₂ (216,02 g/mol).



Şekil 4.2 : 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion.

4.3.3 4, 5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid

21 g (0.1 mol) 5,6-dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion, 300 ml % 25’lik amonyum hidroksit içerisinde oda sıcaklığında 48 saat süreyle karıştırılır. Oluşan açık sarı renkli çökelti süzülüp nötral oluncaya kadar saf su ile yıkanır. Çökelti etanolden kristallendirilerek beyaz renkli kristaller 100°C’ de vakumda kurutulur. Verim: 18 g (%77), E.N: 245-247 °C, C₈H₆Cl₂N₂O₂ (233,05 g/mol).

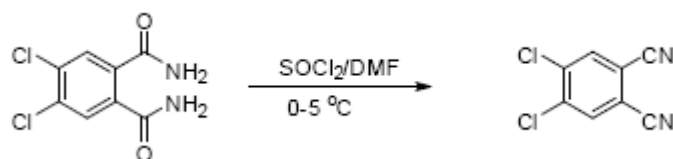


Şekil 4.3 : 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid.

4.3.4 4, 5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen

Tuz- buz banyosunda 0 °C’ye kadar soğutulan 100 ml kuru N,N- dimetil formamid (DMF) içerisine 70 mL tiyonil klorür (SOCl₂), azot atmosferi altında damla damla ilave edilir. Daha sonra reaksiyon karışımına 20 g (0.086 mol) 4,5-dikloro-1,2-

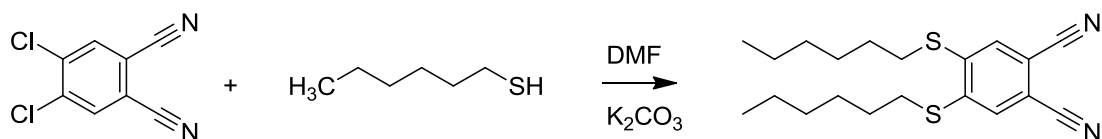
benzendikarboksamid 2 saat süreyle iç sıcaklık 5°C'yi geçmeyecek şekilde porsiyonlar halinde ilave edilir. Reaksiyon karışımı önce 0-5°C' de 5 saat daha sonra da oda sıcaklığında 12 saat süre ile karıştırılır. Karışım buzlu suya yavaş yavaş dökülerek çökmesi sağlanır. Oluşan çökelti süzülür, nötral oluncaya kadar saf suyla yıkanıp metanolden kristallendirilir. Beyaz renkli kristalize ürün 100°C' de vakum etüvünde kurutulur. Verim: 13 g (%76), E.N: 182- 184 °C, C₈H₆Cl₂N₂ (201,05 g/mol).



Şekil 4.4 : 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen.

4.3.5 4, 5- Dihekziltiyo ftalonitril (1)

7 g (0,06 mol) 1-hekzantiyol 35 ml kuru N,N-dimetilformamid içinde azot atmosferi altında çözülür. 6 g 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen eklenerek 15 dakika süreyle karıştırılır. 15 g potasyum karbonat (K₂CO₃) porsiyonlar halinde 2 saat boyunca azar azar eklenip oda sıcaklığında 12 saat karıştırmaya devam edilir. Karışım 300 ml buzlu suya dökülüp çökmeye bırakılır. Oluşan çökelti etil alkolden kristallendirilip vakum etüvünde 40°C'de 12 saat kurutulur. Verim: 8 g (%74), E.N. : 70°C, C₂₀H₂₈N₂S₂ (360,58 g/mol). Bileşiğe ait FT-IR, ¹H NMR, FAB-MASS spektrumları ekteedir.



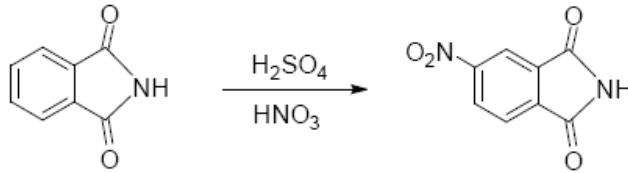
Şekil 4.5 : 4,5- Dihekziltiyo ftalonitril.

Çizelge 4.1: 1 Bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel analiz	C	H	N
Teorik	66,62	7,83	7,77
Pratik	66,65	7,79	7,71

4.3.6 4- Nitro ftalimid

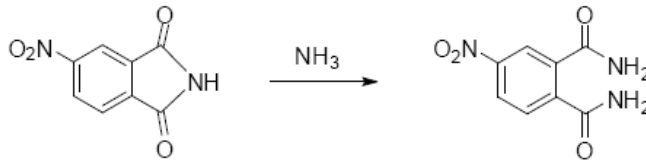
200 ml sülfürik asit ve 50 ml dumanlı nitrik asit karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (272 mmol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15 C°' yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içerisinde eklenerek karıştırılır. 1/2 saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35 C°' ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat süresince de bu sıcaklıkta karıştırılıp karışım 0 C°' ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkli 4-nitro ftalimid çöker, süzülür, çökelti asitliği gidip nötraleşene kadar saf suyla yıkanır ve yaklaşık 850-900 ml etil alkolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkolle yıkanır ve vakum etüvünde 80-90 C°' de kurutulur. Verim: 36,5 g (% 70) , E.N. 195 C°, C₈H₄N₂O₄ (192,13 g/mol).



Şekil 4.6 : 4-Nitro ftalimid.

4.3.7 4- Nitro ftalamid

30 g (0,156 mol) 4-nitro ftalimid 168 ml %32 lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon süresince 4-nitro ftalimidin rengi sarı iken 4-nitro ftalamid oluştuğunda renk beyazlaşır. Karıştırma işleminden sonra amonyaklı çözelti süzülür, nötraleşinceye kadar soğuk saf su ve THF ile yıkanır. Verim: 24 g (% 73) E.N. 197 C°, C₈H₇N₃O₄ (209,16 g/mol).

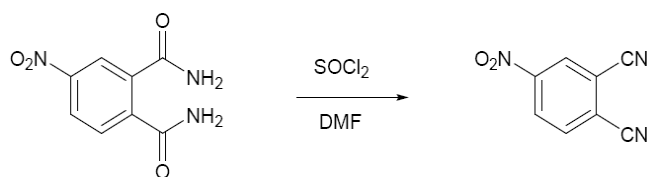


Şekil 4.7 : 4-Nitro ftalamid.

4.3.8 4- Nitro ftalonitril

70 ml kuru dimetil formamid üç boyunlu bir balonda azot gazı verilerek buz banyosunda 0 C°'ye soğutulur. 7,3 ml tiyonil klorür iç sıcaklık 5 C°' yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir ve azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum

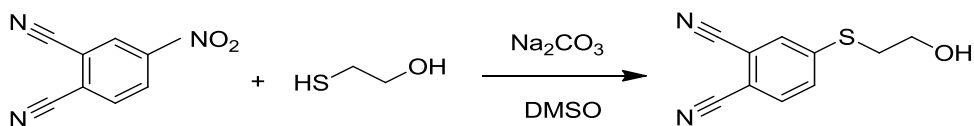
klorür borusu takılır. Bu sırada renk sararır. Daha sonra 10 g (48 mmol) 4-nitro ftalamid porsiyonlar halinde 0-5 C° arasında bu karışıma katılır. Buz banyosundaki karıştırmaya 1 saat daha devam edilir. Karışım 2 saat de oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500 g buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün süzildükten sonra, önce suyla sonra 250 ml %5 lik sodyum bikarbonat çözeltisiyle, son olarak yine suyla yıkanır ve 110-120 C°' deki vakum etüvünde kurutulur. Verim: 7,4 g (% 90), E.N. 141 C°, C₈H₃N₃O₂ (173,129 g/mol).



Şekil 4.8 : 4-Nitro ftalonitril.

4.3.9 4-(2-hidroksietiltiya)ftalonitril (2)

1 g (0,6 mmol) 4-nitro ftalonitril ve 1 ml (1 g, 1,2 mmol) 2-merkaptöetanol 20 ml kuru DMSO içersinde, azot atmosferi altında oda sıcaklığında karıştırılır. Yaklaşık 10 dakika karıştırıldıktan sonra, çözeltiye porsiyonlar halinde 3,0 g (2,8 mmol) kuru Na₂CO₃ 2 saat içersinde ilave edilir. Bu işlemten sonra çözelti 6 saat daha iyi bir şekilde karıştırılır. Karıştırma işleminden sonra çözelti yaklaşık 200 ml buzlu suya dökülerek çöktürülür. Çökelti süzildükten sonra suyla yıkanır. Elde edilen turuncu renkli ürün 25 ml toluen ile kristallendirilir. Kristallendirme işlemi ile elde edilen beyaz iğnemsî kristaller, önce soğuk hekzan ve arkasından soğuk dietileter ile yıkanır ve vakum etüvünde kurutulur. Verim: 1,55 g (% 76), E.N. 92 C°, C₈H₈N₂OS (204,25 g/mol). Bileşiğe ait FT-IR, ¹H NMR, FAB-MASS spektrumları ektedir.



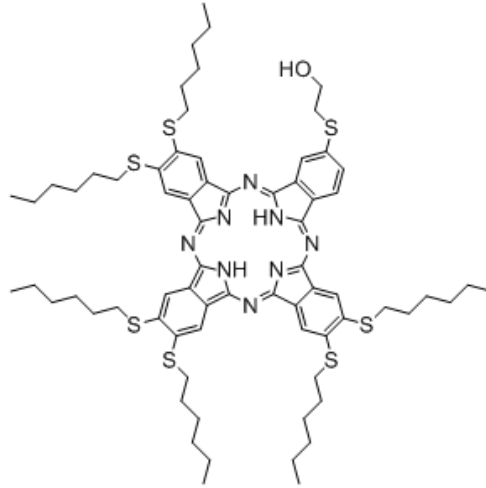
Şekil 4.9 : 4-(2-hidroksietiltia)ftalonitril.

Çizelge 4.2 : 2 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel analiz	C	H	N
Teorik	58,80	3,95	13,72
Pratik	58,92	3,86	13,55

4.3.10 2, 3,9,0,6,7-Hekzakis(heksiltiyo)-23-hidroksietiltioftalosiyenin (3)

0,6 g (0,6 mmol) 4,5- diheksiltiyo ftalonitril (1) ve 0,1 g (0,2 mmol) 4-(2-hidroksietiltia) ftalonitril (2) 3 ml pentanol içerisinde 80°C sıcaklıkta 15 dakika karıştırılır. Karışıma 0,003 g (0,4 mmol) lityum ilave edilerek sıcaklık 140°C 'ye çıkartılır. Reaksiyon karışımı kapalı bir tüp içerisinde azot atmosferi altında 4 saat daha karıştırmaya devam edilir. Yeşil renkli ürün oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol içerisinde çözülür ve 0,5 ml asetik asit eklenip çöktürülerek Li₂Pc metalsız Pc' ye dönüştürülür. Çökelti defalarca metanolle yıkanır. Elde edilen ürün silikajel ile doldurulmuş kolonda farklı oranlarda hazırlanan diklorometan:metanol karışımı ile saflaştırılır. Saflaştırma aşamasında öncelikle 150:1 diklorometan:metanol çözücü sistemi ile izomer karışımından simetrik oktakis(heksiltiyo)ftalosiyenin uzaklaştırılır. Ardından, 100:1 diklorometan:metanol çözücü sistemi kullanılarak hedef ürün olan 3 bileşiği saf olarak elde edilir. Ürün THF, CHCl₃, CH₂Cl₂, DMF, DMSO gibi pek çok çözücünde çözünmektedir. Verim: 0,09 g (% 12), E.N. >200 °C, C₇₀H₉₄N₈OS₇. (1288,00 g/mol). Bileşiğe ait FT-IR, ¹H NMR ve UV-vis, MALDI-TOF kütle spektrumları ektedir.



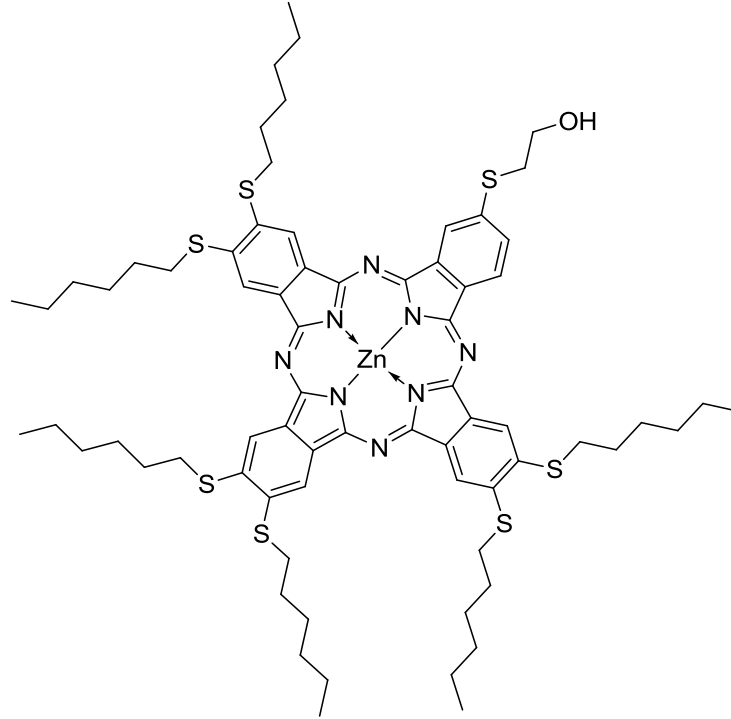
Şekil 4.10 : 2,3,9,10,16,17-Hekzakis(heksiltiyo)-23-hidroksietiltioftalosiyenin.

Çizelge 4.3 : 3 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel analiz	C	H	N
Teorik	65,28	7,36	8,70
Pratik	65,17	7,45	8,73

4.3.11 2,3,9,10,16,17-Hekzakis(hekziltiyo)-23-hidroksietiltio-ftalosiyanimato çinko (II) (4)

0,1 g (0,08 mmol) 2,3,9,10,16,17-hekzakis(hekziltiyo)-23-hidroksietiltioftalosiyanim (3) ve 0,02 g (0,08 mmol) susuz çinko asetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) 1,5 ml pentanol içerisinde N_2 atmosferi altında kapalı bir tüpte 140°C ’ de 4 saat boyunca karıştırılır. Elde edilen ham ürün oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 100 ml buz-su karışımına dökülerek çöktürülür. Yeşil katı çökelti süzülüp sırası ile sıcak etanol, aseton ve hekzan ile yıkanıp vakum altında kurutulur. Ürün THF, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , DMF, DMSO gibi pek çok çözücude çözünmektedir. Verim: 0,09 g (% 83), E.N. $>200^\circ\text{C}$, $\text{C}_{70}\text{H}_{92}\text{ZnN}_8\text{OS}_7$ (1351,37 g/mol). Bileşiğe ait FT-IR, ^1H NMR ve UV-vis spektrumları ektedir.



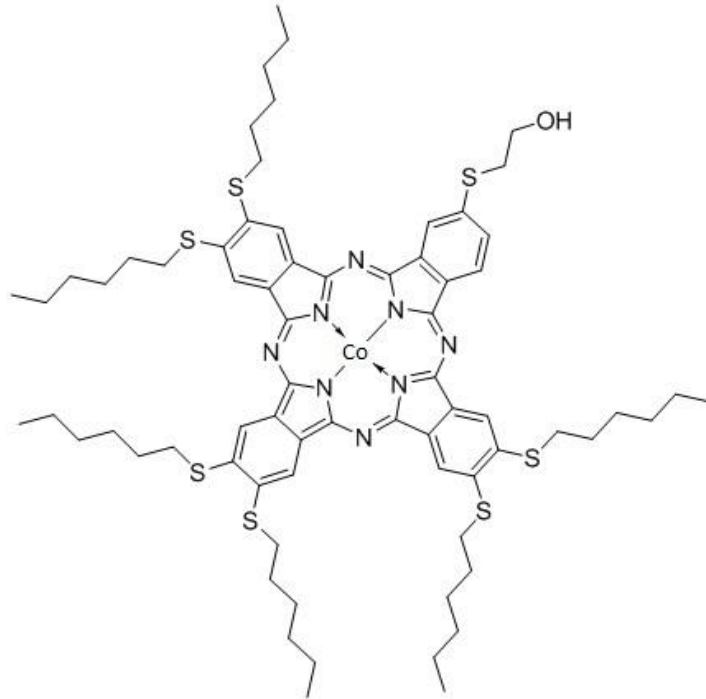
Şekil 4.11 : 2,3,9,10,16,17-Hekzakis(hekziltiyo)-23-Hidroksietiltio- ftalosiyanimato çinko (II).

Çizelge 4.4 : 4 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel analiz	C	H	N
Teorik	62,21	6,86	8,29
Pratik	62,25	6,83	8,32

4.3.12 2,3,9,10,16,17-Hekzakis(hekziltiyo)-23-hidroksietiltio-ftalosiyanimato kobalt (II) (5)

0,04 g (0,08 mmol)2,3,9,10,16,17-hekzakis(hekziltiyo)-23-hidroksietiltioftalosiyanim (3) ve 0,01 g (0,08 mmol) susuz kobalt(II) klorür (CoCl_2) 1 ml pentanol içersinde N_2 atmosferi altında kapalı bir tüpte 140°C ' de 4 saat boyunca karıştırılır. Elde edilen ham ürün oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözelti 100 ml buz-su karışımına dökülerek çöktürülür. Yeşil katı çökelti süzülüp sırası ile sıcak etanol, aseton ve hekzan ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutulur. Ürün THF, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0,03 g (% 77), E.N. $>200^\circ\text{C}$, $\text{C}_{70}\text{H}_{92}\text{CoN}_8\text{OS}_7$ (1344,92 g/mol). Bileşiğe ait FT-IR, ^1H NMR ve UV-vis spektrumları ektedir.



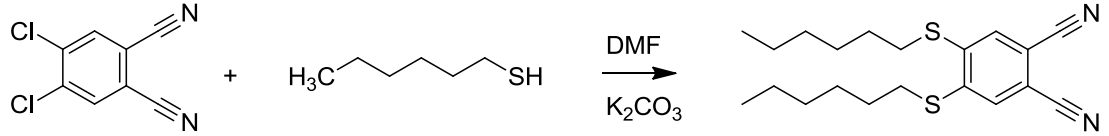
Şekil 4.12 : 2,3,9,10,16,17-Hekzakis(hekziltiyo)-23-hidroksietiltio- ftalosiyanimato kobalt (II).

Çizelge 4.5 : 5 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel analiz	C	H	N
Teorik	62,51	6,89	8,33
Pratik	62,55	6,87	8,30

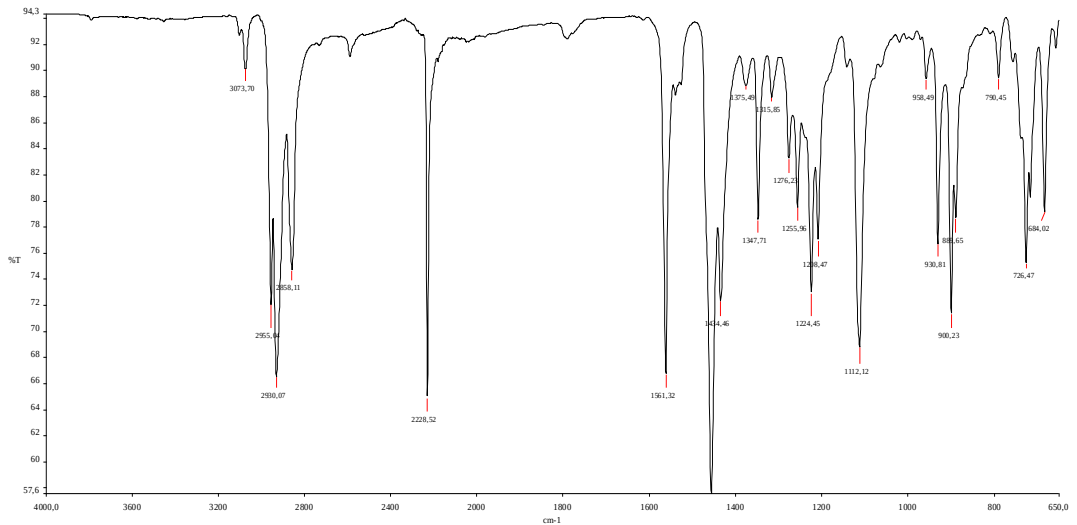
5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmada ilk olarak sahip olduğu reaktif uç grup üzerinden başka fonksiyonel gruplar bağlanabilecek ve supramoleküler yapıya sahip farklı özellikte ftalosiyanınların sentezi için olanak sağlayabilecek, üç benzen ünitesi üzerinde periferik heksiltiyol süstitüentleri ile dördüncü benzende bir hidroksietiltia grubunun bulunduğu yeni asimetrik metallsiz ve metalli ftalosiyanınlar sentezlenip karakterize edilmiştir. İlk olarak, 4,5-di(heksiltiyol) ftalonitril bileşiği (1), 4,5-dikloro ftalonitril heksantiyol ile K₂CO₃ varlığında kuru DMF içerisindeki reaksiyonundan literatüre uygun olarak sentezlenip yapısı elementel analiz, FT-IR ve ¹H NMR gibi teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır [14].



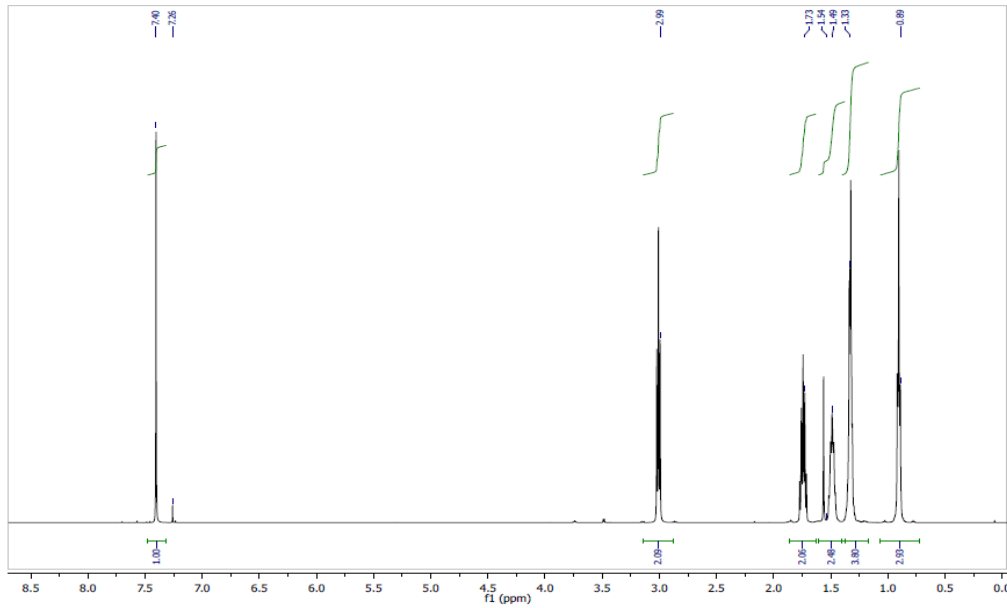
Şekil 5.1 : 1 Bileşiğinin sentezi.

1 Bileşiğinin yapısı çeşitli spektroskopik yöntemlerle kanıtlanmıştır. 1 Bileşiğinin FT-IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik C≡N gerilmesi 2230 cm⁻¹ de tek bir band halinde gözlenmiştir. Uzun alkil zincirlerine ait -CH₂ titreşimleri de yine sırsıyla 2960, 2930 ve 2860 cm⁻¹ de görülmektedir.



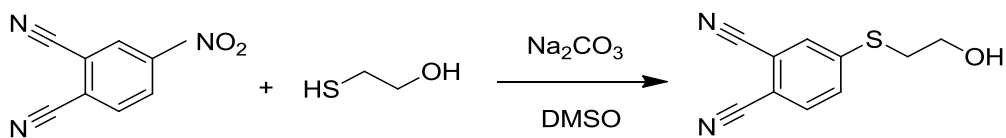
Şekil 5.2 : 1 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

1 Bileşiminin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda beklendiği şekilde aromatik protonlara ait kimyasal kayma değeri 7,40 ppm' de singlet olarak gözlenmiştir. Ayrıca metil protonlarına ait kimyasal kayma değeri 0,89 ppm' de singlet olarak çıkarken, (SCH_2) protonlarına ait kimyasal kayma değeri 2,99 ppm' de triplet, (S-C-CH_2) protonları 1,73 ppm' de multipler halinde, $(\text{C-CH}_2\text{-C})$ protonları da 1,33-1,49 ppm arasında multipler olarak görülmektedir. Bunlara ek olarak elementel analiz sonuçları da yapıyı desteklemektedir.



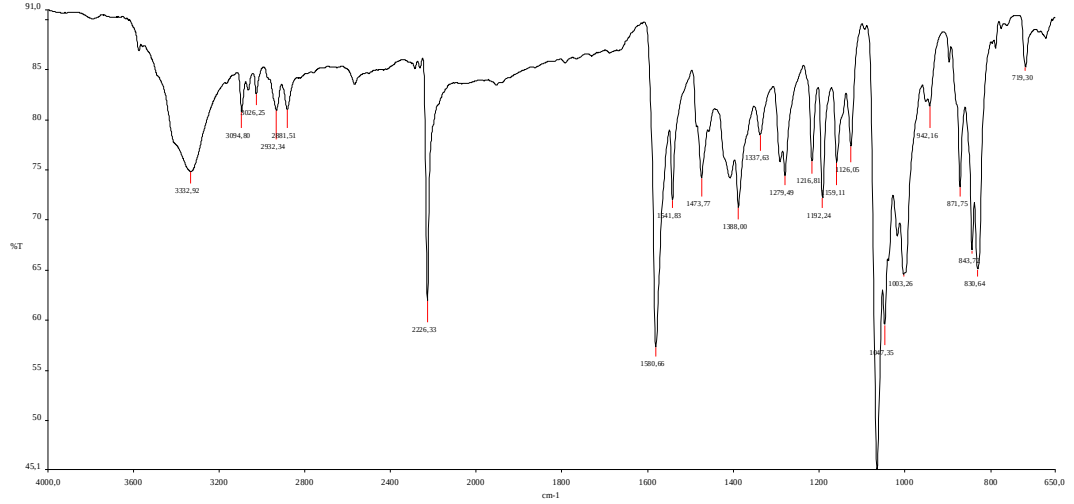
Şekil 5.3 : 1 Bileşiminin ^1H NMR spektrumu.

İkinci aşamada ise 4-(2-hidroksietiltia) ftalonitril (2) bileşiği merkaptetanoller bileşiğindeki $-\text{SH}$ grubunun 4-nitroftalonitrildeki nitro grubu ile yer değiştirme yeteneğinden yararlanarak, Na_2CO_3 varlığında kuru DMSO içerisinde aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonuna göre sentezlenmiştir [15]. Baz katalizli aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonunları eter veya tiaeter süstitüe ftalonitril bileşiklerinin hazırlanmasında kullanılan en temel reaksiyondur [16]. Bu bileşik toluenden kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Elde edilen ftalonitril bileşiğinin yapısı elementel analiz, FT-IR, ^1H NMR ve FAB MASS gibi spektral teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır.



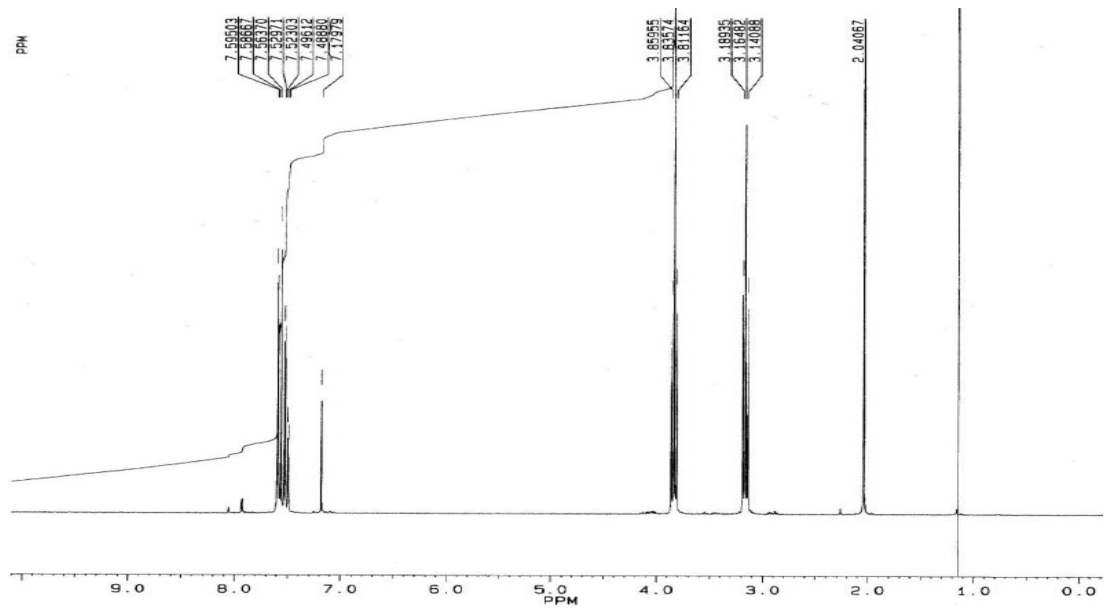
Şekil 5.4 : 2 Bileşiminin sentezi.

2 bileşiğinin FT-IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik $C\equiv N$ gerilmesi 2225 cm^{-1} de tek bir band halinde gözlenmiştir. Ayrıca $-OH$ gerilmeleri 3330 cm^{-1} de, aromatik ve alifatik $C-H$ gerilmeleri $3095-2880\text{ cm}^{-1}$ aralığında, $Ar-S-C$ gerilmeleri 1050 cm^{-1} de ortaya çıkmıştır.



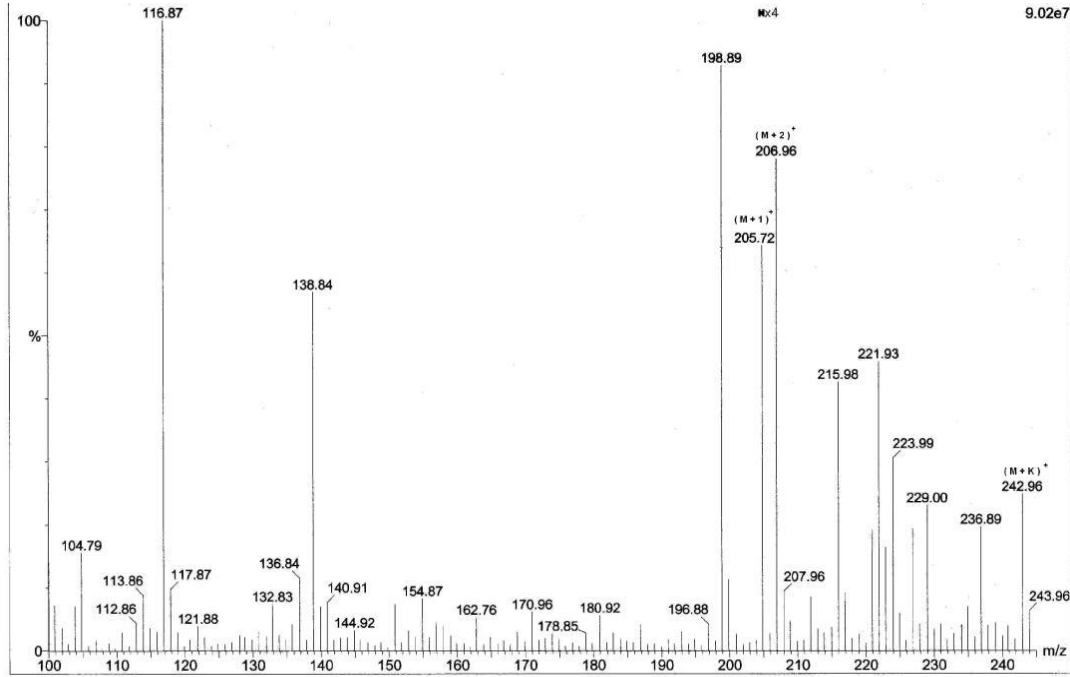
Şekil 5.5 : 2 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

2 bileşiğinin $CDCl_3$ içerisinde alınan 1H -NMR spektrumunda beklendiği şekilde aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 7,59 (d, H, Ar-H), 7,52 (d, H, Ar-H), 7,49 (d, H, Ar-H) ppm aralıklarında gözlenmiştir. Ayrıca CH_2 protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 3,83 (t, 2H, OCH_2), 3,6 (t, 2H, SCH_2), ppm değerlerinde triplet olarak gözlenirken, $-OH$ protonlarına ait kimyasal kayma değeri 2,04 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



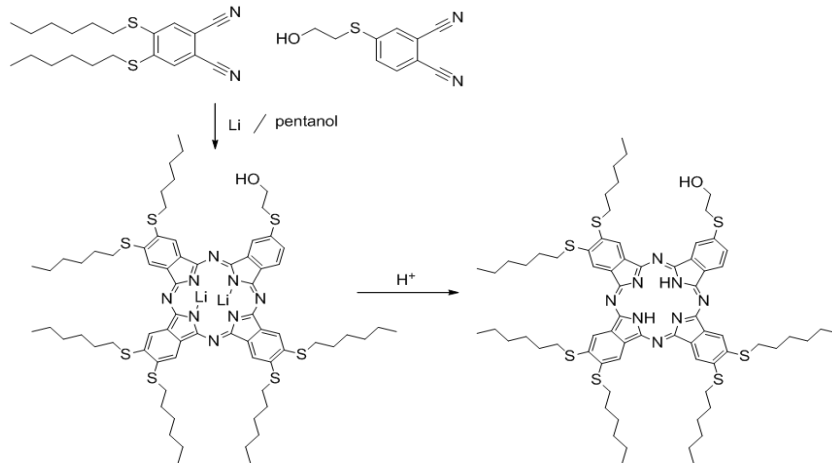
Şekil 5.6 : 2 Bileşiğinin 1H -NMR spektrumu.

Bu bileşiğin FAB-MASS yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda ise moleküler iyon $[M+1]^+$ piki 205 ve $[M+2]^+$ piki 206 da belirgin bir şekilde gözlenmiştir. Son olarak, elementel analiz sonucu da beklenen yapıyı desteklemektedir.



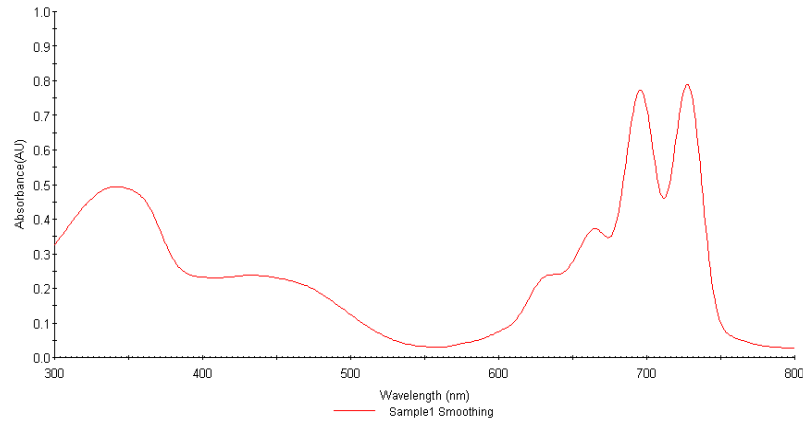
Şekil 5.7 : 2 Bileşiğinin FAB-MASS spektrumu.

Başlangıç maddesi olarak seçilen 4,5-di(heksiltiyo) ftalonitril (1) ve 4-(2-hidroksietiltia) ftalonitril (2) sentezinin ardından bunların 3:1 oranında istatistiksel kondenzasyonundan metalsız ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilmiştir. Bunun için, 1 ve 2 bileşiklerinden Li metali varlığında 1-pentanol içerisinde öncelikle Li_2Pc sentezi gerçekleştirilmiş, daha sonra asetik asit ile asitlendirilerek metalsız Pc (3)'ye geçilmiştir. Sonraki aşamada da bileşiğin yapısı UV-vis, FT-IR, 1H NMR ve kütle spektrumu teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.



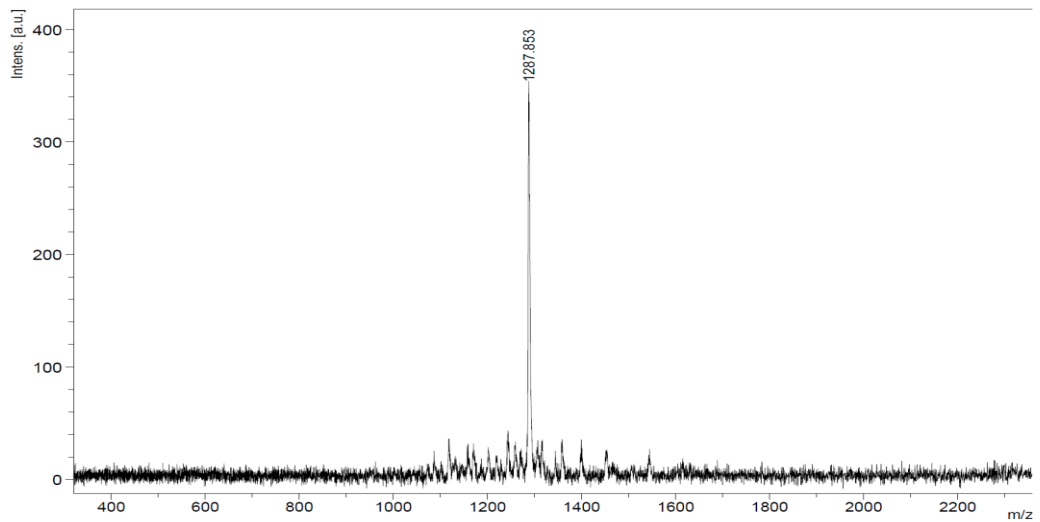
Şekil 5.8 : 3 Bileşiğinin sentezi.

Başka bileşiklerin yapı analizinde çok az katkı sağladığı bilinen UV-vis spektrumları, ftalosiyanın analizinde en önemli araçlardan biri olmuştur. Zira ftalosiyanın 300-400 nm aralığında görülen B bandı ve 600-700 nm arasında gözlenen Q bandı bu bileşiklerin oluştuğunun en önemli kanıtıdır. Q bandı molekülün simetrisine bağlı olarak D_{4h} yapısındaki metalloftalosiyanın tek bir tane absorpsiyon piki şeklinde gözlenirken, D_{2h} simetrisindeki metallsiz ftalosiyanın aynı aralıkta eşit şiddette iki pik şeklinde gözlenmektedir. 3 bileşiğinin DCM içerisinde alınan UV-vis spektrumunda karakteristik Q bandı 691 ve 729 nm’ de iki ayrı pik olarak gözlenirken, B bandı ise yaklaşık 340-350 nm civarında UV bölgesinde ortaya çıkmıştır.



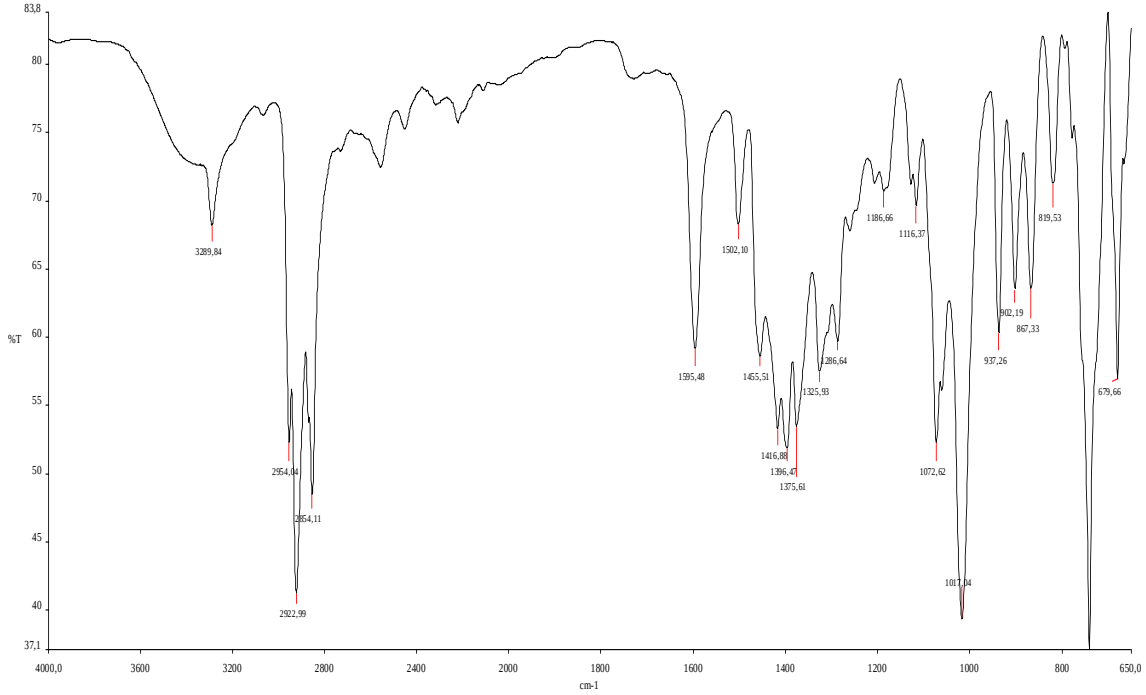
Şekil 5.9 : 3 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.

3 Bileşiğinin yapısını kanıtlamak için kullanılan bir diğer yöntem de MALDI-TOF yöntemidir. Bu yöntemle bileşiğin molekül ağırlığı tespit edilebilmektedir. Molekül ağırlığı $[M + 1]^+$ piki 287,853 olarak bulunmuştur ve önerilen yapıyla uyumludur.



Şekil 5.10 : 3 Bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.

3 bileşiğinin FT-IR spektrumunda, öncelikle 1 ve 2 bileşiklerinde 2200 cm^{-1} civarında ortaya çıkan $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait titreşim pikinin kaybolduğu göze çarpmaktadır. Bu da siklotetramerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca 3290 cm^{-1} ' de -OH ve -NH gruplarına ait bandlar gözlenirken $2950\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ de alifatik -CH gruplarına ait titreşim bandları belirlenmiştir. FT-IR spektrumunda alifatik CH gruplarına ait gerilme titreşimlerinin bulunması, ftalosiyaninde uzun hekziltiyi gruplarının mevcut olduğunu doğrulamaktadır.

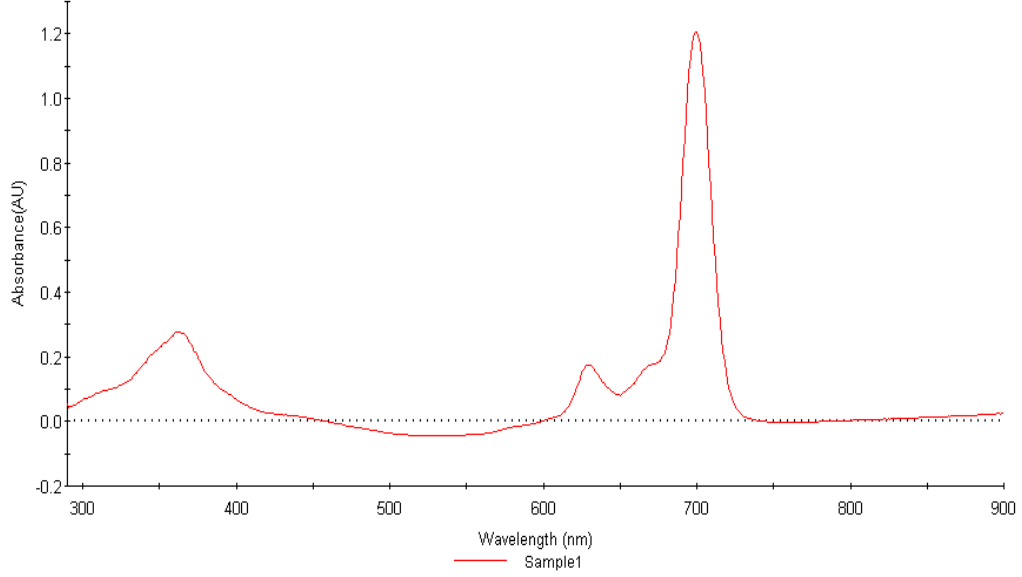


Şekil 5.11 : 3 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

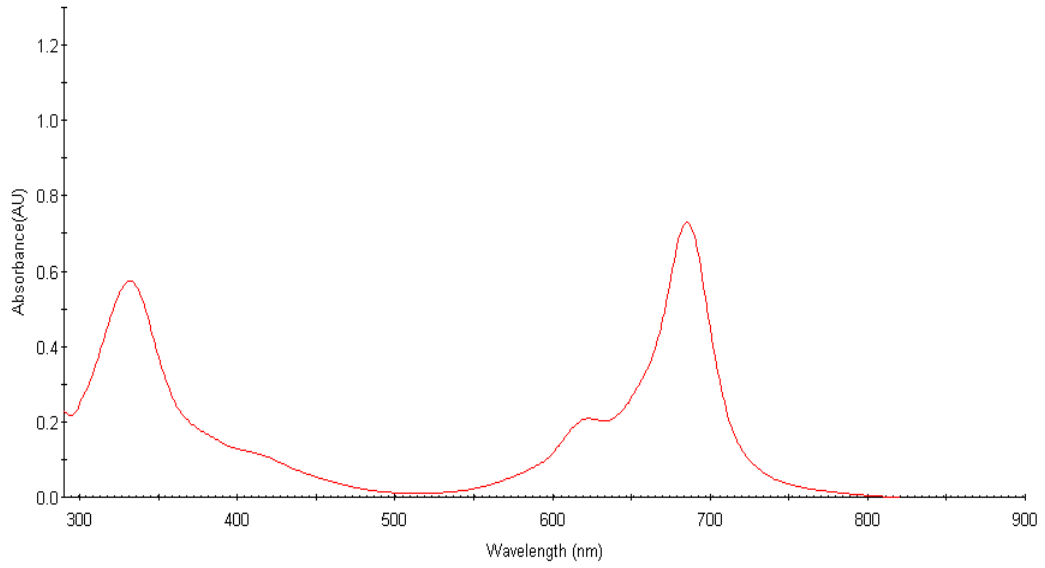
Metalli ftalosiyaninler, genellikle ftalonitril bileşiğinin yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler (1-pentanol, 1-hekzanol gibi) içerisinde N-donör bir baz (DBU, piridin) ve uygun metal tuzunun varlığında sentezlenmektedirler. Diğer bir yöntem ise metalsiz ftalosiyaninin metal tuzu ile uygun bir çözücü içindeki reaksiyonudur. Bu çalışmada son yöntem kullanılmış ve 3 bileşiğinin metal tuzları ile ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve CoCl_2) susuz pentanol içerisinde azot atmosferindeki reaksiyonundan metalli ftalosiyaninler (4, 5) elde edilmiştir. Ayrıca bu bileşiklerin FT-IR, UV-vis ve kütle spektrumları ile yapıları kanıtlanmıştır.

Ftalosiyaninlerin ultraviyole ve görünür bölgede çözelti içinde alınan absorpsiyon spektrumlarında $650\text{-}750\text{ nm}$ 'de görülen Q bandı; metalsiz ftalosiyaninlerde eşit çift Q bantları, metalli ftalosiyaninlerde ise tek ve daha şiddetli bir bant şeklinde olarak görülür. Bu nedenle, 4 ve 5 bileşiklerinin UV-vis spektrumlarında 700 ve 685 nm 'de

tek ve keskin birer pik olarak gözlenmesi yapıların metalli olduğunun en büyük kanıtıdır. Bunun yanında B bantları da 4 bileşiği için 355 nm’de 5 bileşiği için de 330 nm’de gözlenmiştir.

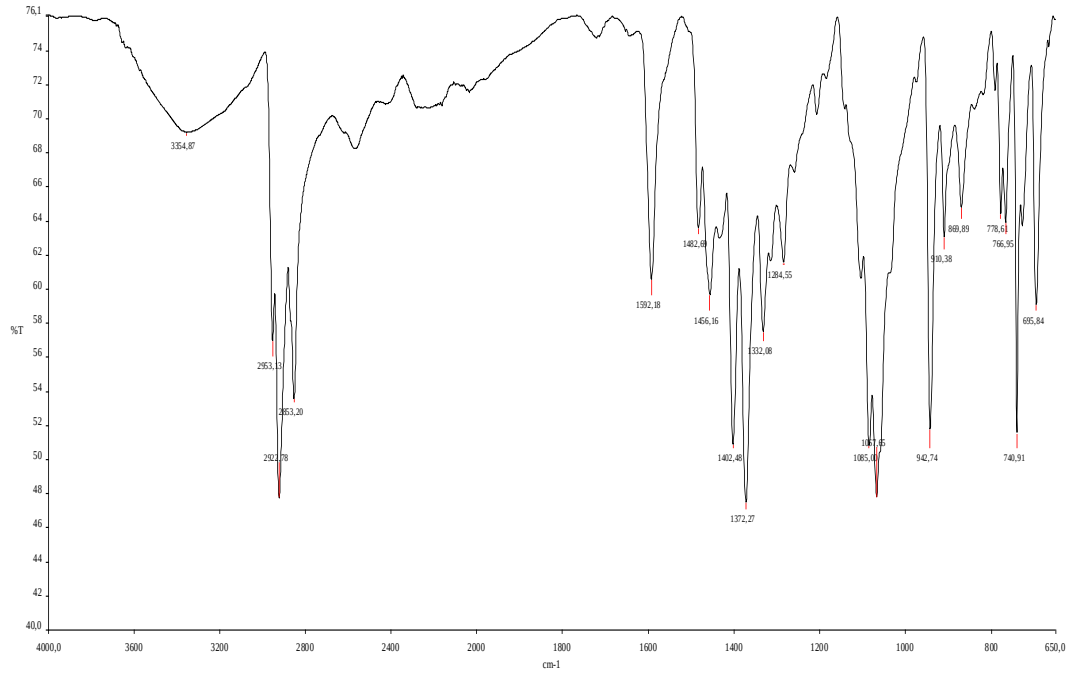


Şekil 5.12 : 4 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.

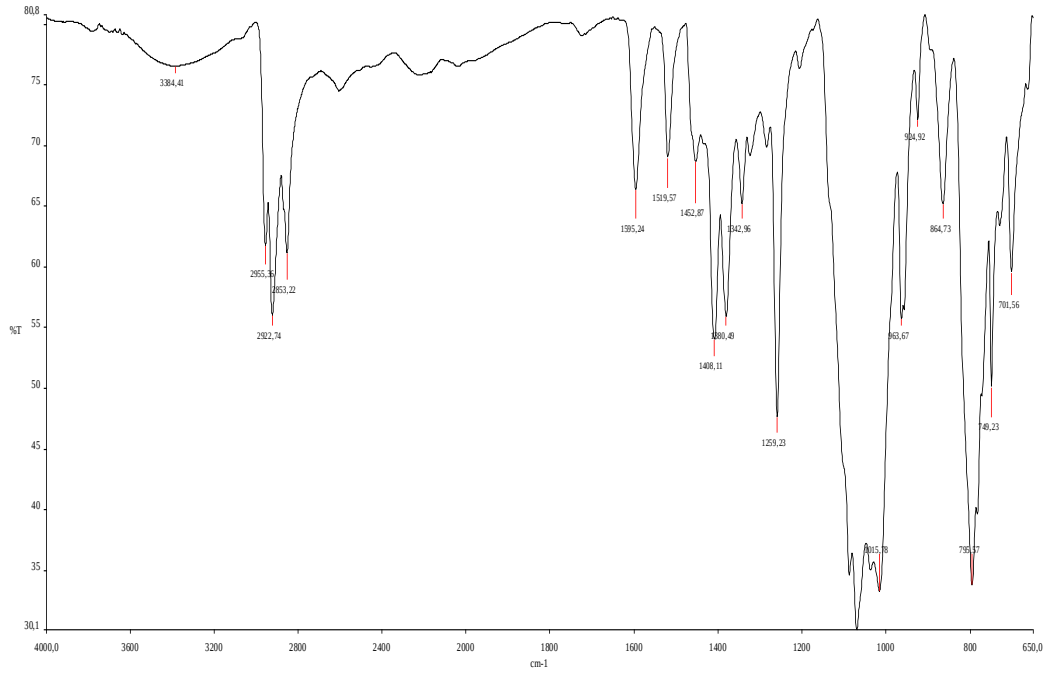


Şekil 5.13 : 5 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.

4 ve 5 metalli ftalosiyanınların FT-IR spektrumları bir metallsiz ftalosiyanın bileşiği olan 3 bileşiğinin spektrumuna çok benzemektedir. Aralarındaki tek fark, 3 bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3290 cm^{-1} ‘ de görülen NH gerilme bandının 4 ve 5 bileşiklerinin FT-IR spektrumlarında gözlenmemesidir.



Şekil 5.14 : 4 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil 5.15 : 5 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Ftalosiyanın bileşiklerinin çözücü içersindeki agregasyon davranışları, ftalosiyanın bileşikleri ile aromatik makrosiklik yapılar arasındaki etkileşimlerin iyi bir göstergesidir ve absorpsiyon çalışmaları ile etkili bir şekilde takip edilebilir. Çalışmanın bu kısmında, 3, 4, 5 bileşiklerinin kloroform içersindeki agregasyon davranışı, farklı konsantrasyonlar için araştırılmıştır. Kloroform içersinde

konsantrasyon azaldıkça, paralel olarak Q bandının absorpsiyon şiddetinde de azalma olduğu ve agregasyon türlerinden ötürü hiçbir yeni bandın oluşmadığı gözlenmiştir. Bu incelemede 3 ve 5 bileşiklerinin 14×10^{-6} ve 4×10^{-6} M konsantrasyon aralığında; 4 bileşiğinin ise 12×10^{-6} ve 2×10^{-6} M konsantrasyon aralığında Lambert-Beer kanununa uyduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca 3 ve 5 nolu bileşiklerin kloroform, diklorometan, tetrahidrofur, etilasetat ve N,N-dimetilformamid; 4 bileşiğinin ise kloroform, tetrahidrofur, diklorometan, etilasetat ve aseton gibi farklı organik çözücülerde içersindeki elektronik spektrumları da incelenmiştir. Bu incelemede açıkca Q bandının pozisyonunun çözücü ile değiştiği görülmüştür.

Sonuç olarak, bu tez kapsamında fonksiyonel bir uç grup üzerinden, farklı reaktif gruplarla bağlanabilecek, çözünür yeni asimetrik ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Gündüz, T.** (1994). Koordinasyon Kimyası, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- [2] **Moser, F.H. ve Thomas, A.L.** (1983). The Phthalocyanines, Manufacture and Applications Vol II. CRC, Florida.
- [3] **Kalkan, A.** (2002). Yeni Bir Ftalosiyanın-Porfirazin Hibrit Bileşiğinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [4] **Lloyd, D.** (1990). The chemistry of conjugated cyclic compounds, Lloyd, D. Ed., 77, John Wiley & Sons: Chichester.
- [5] **Sessler, J.L. ve Tomat, E.** (2007). Transition Metal Complexes of Expanded Porphyrins, *Acc Chem. Res.*, **40**(5), 371-379.
- [6] **Yasuhide, I., Zin, S.Y., Dongho, K. ve Atsuhiko, O.** (2007). meso-Aryl Substituted Subporphyrins: Synthesis, Structures, and Large Substituent Effects on Their Electronic Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**(15), 4747-4761.
- [7] **Lee, H. K., Song, K., Seo, H. R., Choi, Y. K. ve Jeon, S.** (2004). Lead(II) selective electrodes based on tetrakis(2-hydroxy-1-naphthyl) porphyrins: The effect of atropisomers, *Sensors and Actuators B*, in press.
- [8] **Stuzhin, P.A.** (1999). Azaporphyrins and Phthalocyanines as Multicentre Conjugated Amphiphiles, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines.*, **3**, 500-513.
- [9] **Nolte, R.J.M. ve Nostrum, C.F.V.** (1996). Functional Supramolecular Materials: Self-Assembly of Phthalocyanines and Porphyrazines, *J. Chem. Commun.*, **21**, 2385-2392.
- [10] **Özçesmeci, İ.**, 2010. Tetrakis(Hidroksietiltia)Ftalosiyanın'den Yeni Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [11] **Thomas, A.L.** (1990). Phthalocyanine Research and Applications, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- [12] **Van der Pol, J.F., Neeleman, E., Van Miltenburg, J.C., Zwikker, J.W., Nolte, R.J.M. ve Drenth, W.** (1990). A Polymer with the Mesomorphic Order of Liquid Crystalline Phthalocyanine, *Macromolecules*, **23**(1), 155-162.
- [13] **Acar, I., Bıyıkhoğlu, Z., Koca, A. ve Kantekin, H.** (2010). Synthesis, Electrochemical, in Situ Spectroelectrochemical and in Situ Electrocolorimetric Characterization of New Metal-Free and Metallophthalocyanines Substituted with 4 {2-[2-(1-Naphthyloxy)ethoxy]ethoxy} Groups, *Polyhedron*, **29**(5), 1475-1484.
- [14] **Darwent, J.R., Douglas, P., Harriman, A., Porter, G. ve Richoux, M.C.**(1982). Metal Phthalocyanines and Porphyrins as Photosensitizers for Reduction of Water to Hydrogen, *Coord. Chem. Rev.*, **44**, 83-126.

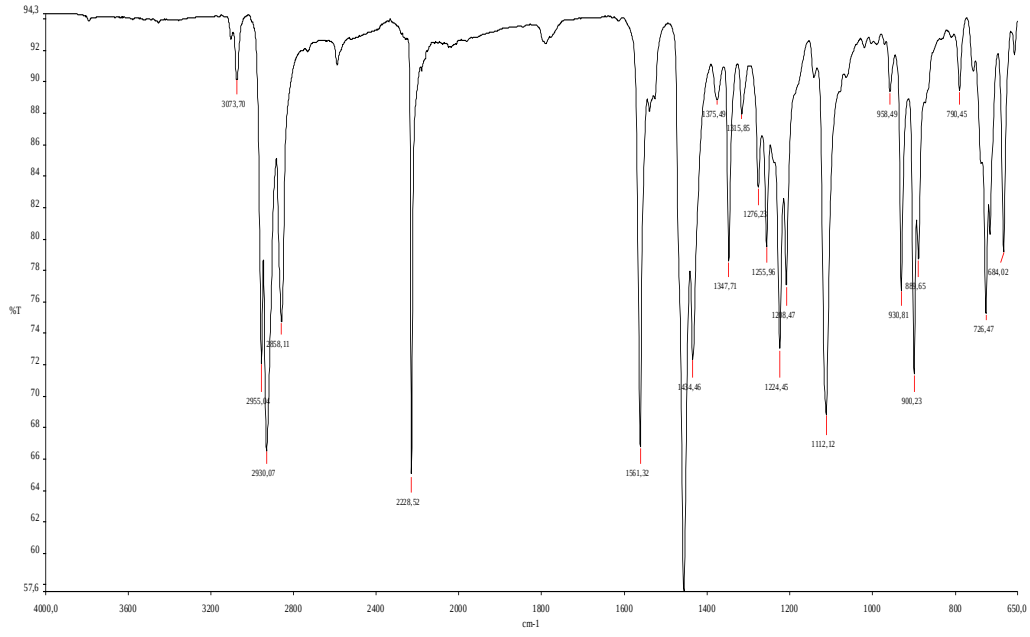
- [15] **Koçak, M., Cihan, A., Okur, A.İ., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö.** (2000). Novel Crown Ether-Substituted Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, **45**, 9-14.
- [16] **Sesalan F. U. ve Okur, A.İ.** (1999). Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines with four 17-Membered Diazadithiamonooxa Macrocycles, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **29**, 1525.
- [17] **Linstead, R.P.** (1934). Phthalocyanines. Part I. A New Type of Synthetic Colouring Matters, *Journal of the American Chemical Society*, 1016.
- [18] **Berezin, B.D.** (1981). *Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines*, John Wiley and Sons Ltd., New York.
- [19] **Templeton, D.H., Fischer, M.S., Zalkin, A. ve Calvin, M.** (1971). Structure and Chemistry of The Porphyrins. The Crystal and Molecular Structure of The Monohydrated Dipyrrolylated Magnesium Phthalocyanine Complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **93(11)**, 2622-2628.
- [20] **Gregory, P.** (1991). *High Technology Applications of Organic Colorants*; Plenum.Ed., Vol. 59, Chapter 7, New York.
- [21] **Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P.** (1993). *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol. 2, VCH, Weinheim.
- [22] **Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P.** (1996). *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol. 4, VCH, Weinheim.
- [23] **Leznoff, C.C. ve Lever, A. B. P.** (1989). *Phthalocyanines: Properties and Applications*, VCH, Weinheim, Germany, 21-67.
- [24] **Huang, T.H., Reickhoff K.E. ve Voight, E.M.** (1982). Shpol'skii Effect and Vibronic Spectra of the Phthalocyanines, *J. Chem. Phys.*, **77**, 3424.
- [25] **Kroenke, W.J. ve Kenney, M.E.** (1964). The Infrared Spectra of Some Tin and Lead Phthalocyanines, *Inorg. Chem.*, **3(5)**, 696-698.
- [26] **Ceyhan, T.** (1997). Substitüe Yeni Ni(II) ve Zn(II) Ftalosiyeninlerin Sentezi (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [27] **Lever, A. B. P.** (1965). *Adv. Inorg. Radiochem*, 7 – 27.
- [28] **Tau, P. ve Nyokong, T.** (2006). Synthesis, Electrochemical and Photophysical Properties of Phthalocyaninato Oxotitanium(IV) Complexes Tetra-Substituted at The A and B Positions with Arylthio Groups, *Dalton Trans.*, **37**, 4482-4490.
- [29] **Gürek, A.G. ve Bekaroğlu, Ö.** (1994). Octakis(Alkylthio)-Substituted Phthalocyanines and Their Interactions with Silver(I) and Palladium(II) Ions, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **9**, 1419-1423.
- [30] **Snow A. W.** (2003). *The Porphyrin Handbook, phthalocyanines: Properties and Materials*, (Eds. Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R.) vol 17, pp 129, Academic press, USA.
- [31] **Köç M.** (2011). Asimetrik Amfifilik Çinko Ftalosiyeninler, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [32] **Kadish K.M., Smith K.M. ve Guillard R.** (2003). *The Porphyrin Handbook*, vol. 15 / Phthalocyanines: Synthesis, 61. Academic Press, San Diego.
- [33] **Selçukoğlu, M.** (2005). Florlu Gruplar İçeren Ftalosiyeninler, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [34] **Day, V.W., Marks, T.J. ve Wachter, W.A.** (1975). Large Metal Ion-Centered Template Reactions. A Uranyl Complex of Cyclopentakis(2-iminoisoindoline), *J. Am. Chem. Soc.*, **97(16)**, 4519-4527.

- [35] **Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J. ve Schmid, S.** (1991). Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-naphthalocyaninato)iron Compounds and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, *J. Org. Chem.*, **56**, 3501-3509.
- [36] **Kobayashi, N. ve Lever, A.B.P.** (1987). Cation or Solvent-Induced Supramolecular Phthalocyanine Formation: Crown Ether Substituted Phthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, **109 (24)**, 7433–7441.
- [37] **Young, J.G. ve Onyebuagu, W.** (1990). Synthesis and Characterization of Disubstituted Phthalocyanines, *J. Org. Chem.*, **55(7)**, 2155-2159.
- [38] **Terekhov, D.S., Nolan, K.J.M., McArthur, C.R. ve Leznoff, C.C.** (1996). Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-Octaalkynylphthalocyanines and the Effects of Concentration and Temperature on Their ¹H NMR Spectra, *J. Org. Chem.*, **61(9)**, 3034-3040.
- [39] **Cook, M.J. ve Heeney, M.J.** (2000). Phthalocyaninohydroannulenes, *Chem. Eur. J.*, **6(21)**, 3958-3967.
- [40] **Selçukoğlu M. ve Hamuryudan E.** (2006). Novel Phthalocyanines with Pentafluorobenzyloxy-Substituents, *Dyes and Pigments*, **74**, 17-20.
- [41] **Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. ve Yamada, A.** (1993). A Simple Synthesis of 4,5-Disubstituted-1,2-Dicyanobenzene and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted Phthalocyanines, *Synthesis*, **2**, 194-196.
- [42] **Jiang, J., Kasuga, K. ve Arnold, D.P.** In: Nalva H.S. editor, (2001). Supramolecular Photoactive and Electroactive Materials, Academic Press, New York.
- [43] **Hu, W.P., Liu, Y.Q., Xu, Y., Liu, S.G., Zhou, S.Q. ve Zeng, P.J., et al.** (1999). The Gas Sensitivity of Langmuir-Blodgett Films of a New Asymmetrically Substituted Phthalocyanine, *Sens. Actuators B Chem.*, **56**, 228-233.
- [44] **Souto, J., Rodriguez-Mendez, M.L., de Saja-Gonzalez, J. ve de Saja, J.A.** (1996). Ac Conductivity of Gas-Sensitive Langmuir-Blodgett Films of Ytterbium Bisphthalocyanine, *Thin Solid Films*, **285**, 888-890.
- [45] **De La Torre, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F. ve Torres, T.** (1998). Phthalocyanines and Related Compounds: Organic Targets for Nonlinear Optical Applications, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1671-1683.
- [46] **Sonogashira, K.**, 2002. In Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis 493-529. Negishi, E. ed. Wiley-Interscience, New York.

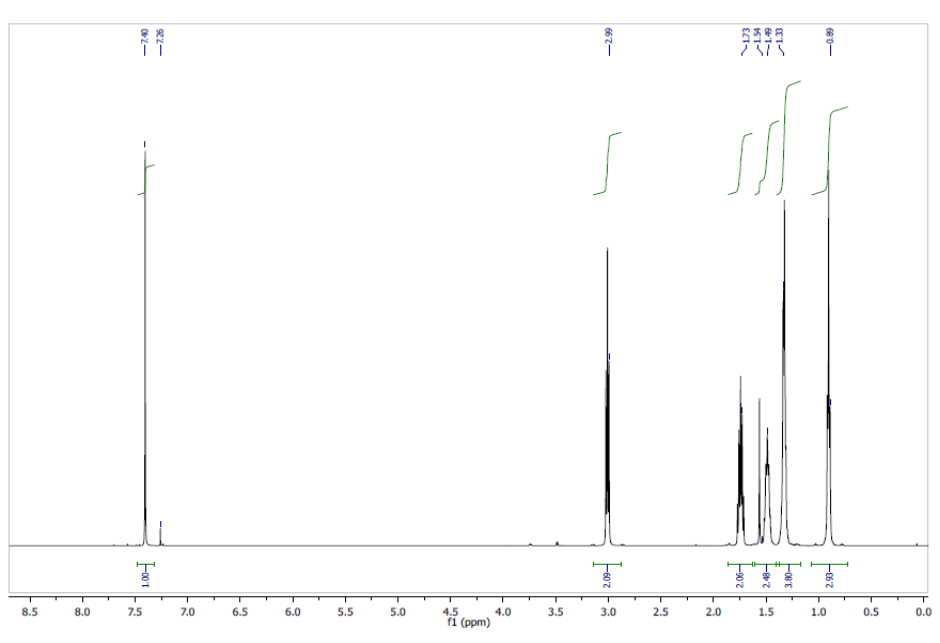
EKLER

EK A: Sentezlenen bileşiklere ait yapısal analiz spektrumları.

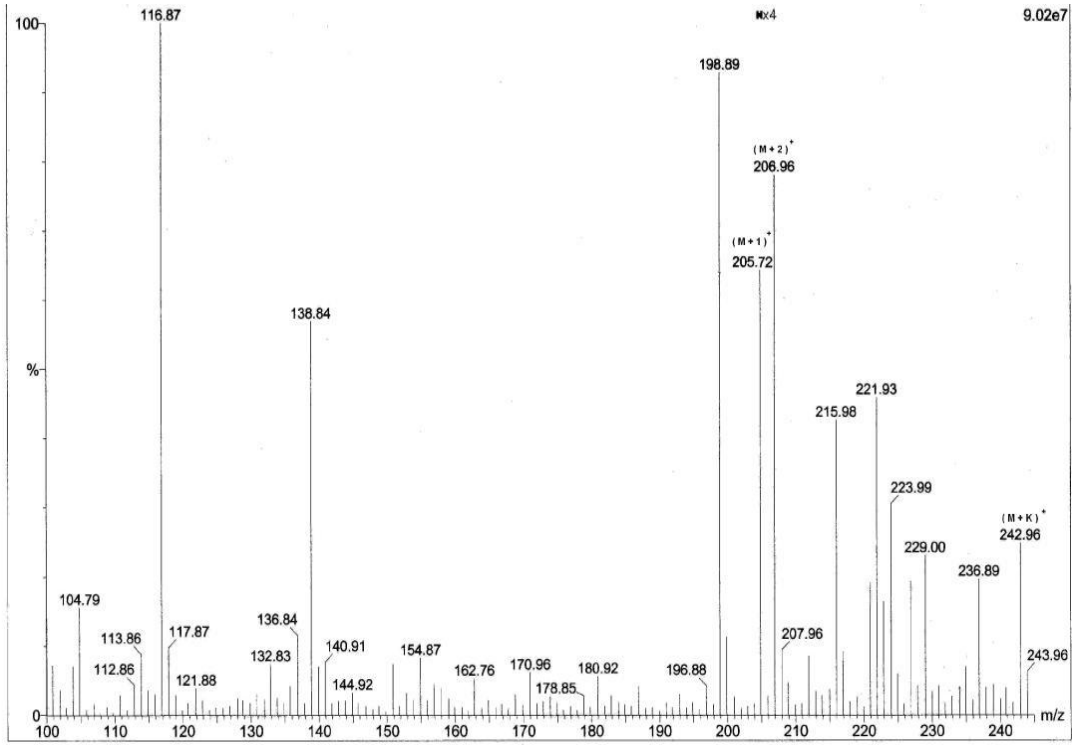
EK A



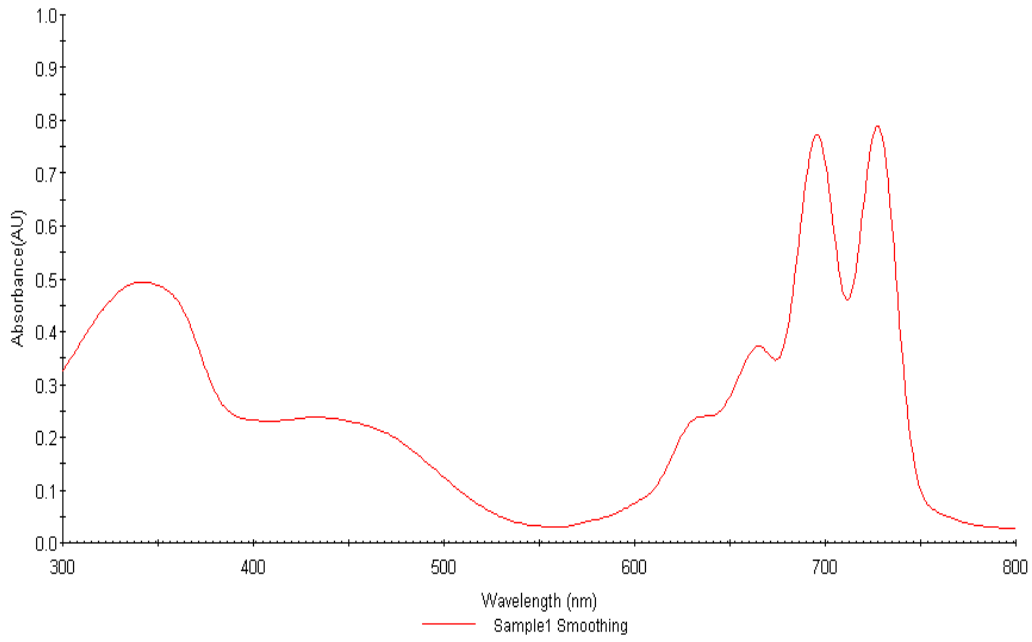
Şekil A.1 : 1 Bileşiğinin FT-IR spektrumu



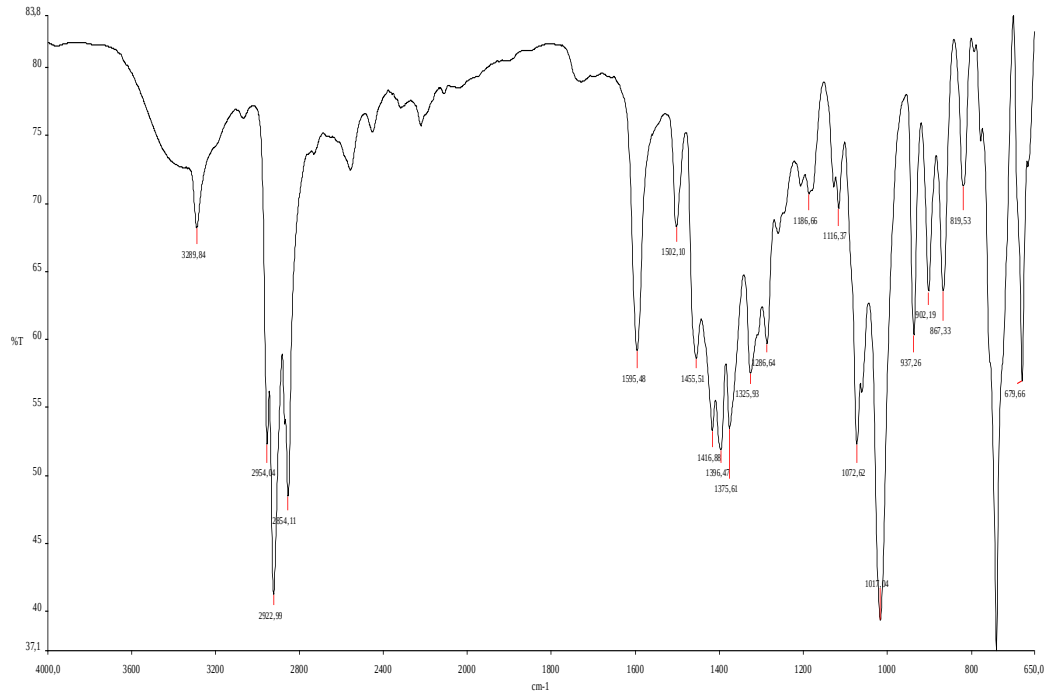
Şekil A.2 : 1 Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.



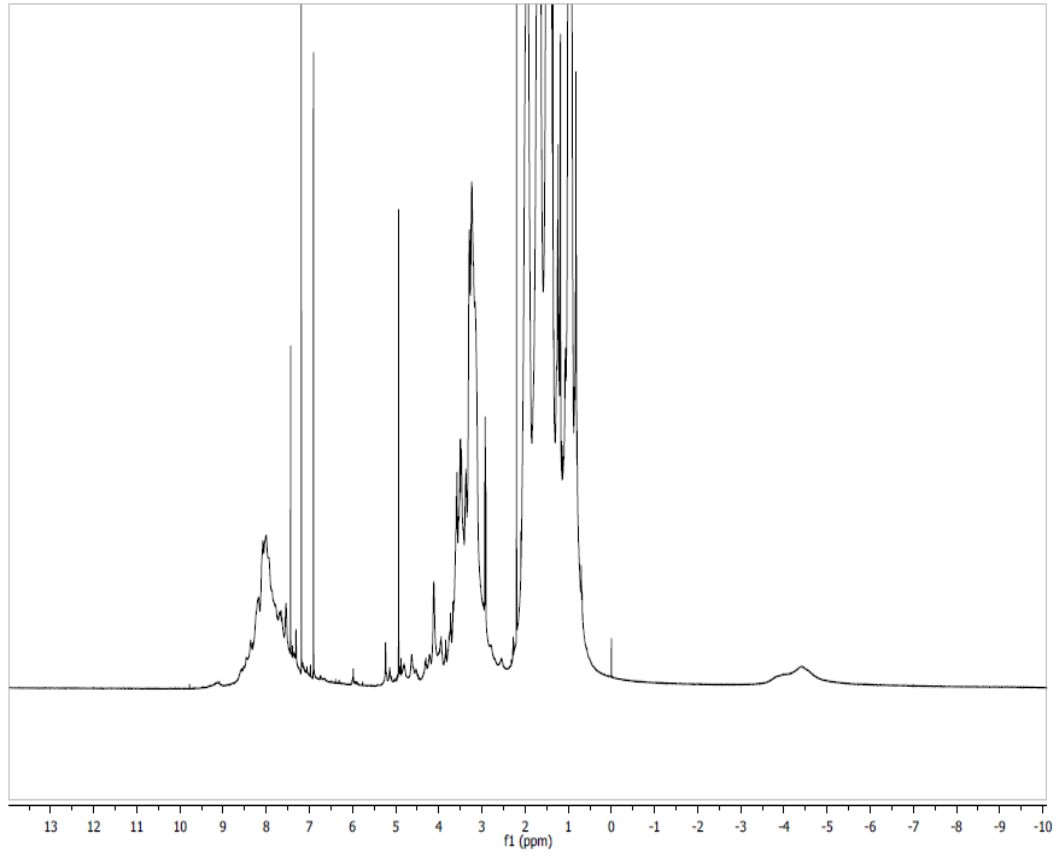
Şekil A.5 : 2 Bileşiğinin FAB-MASS spektrumu.



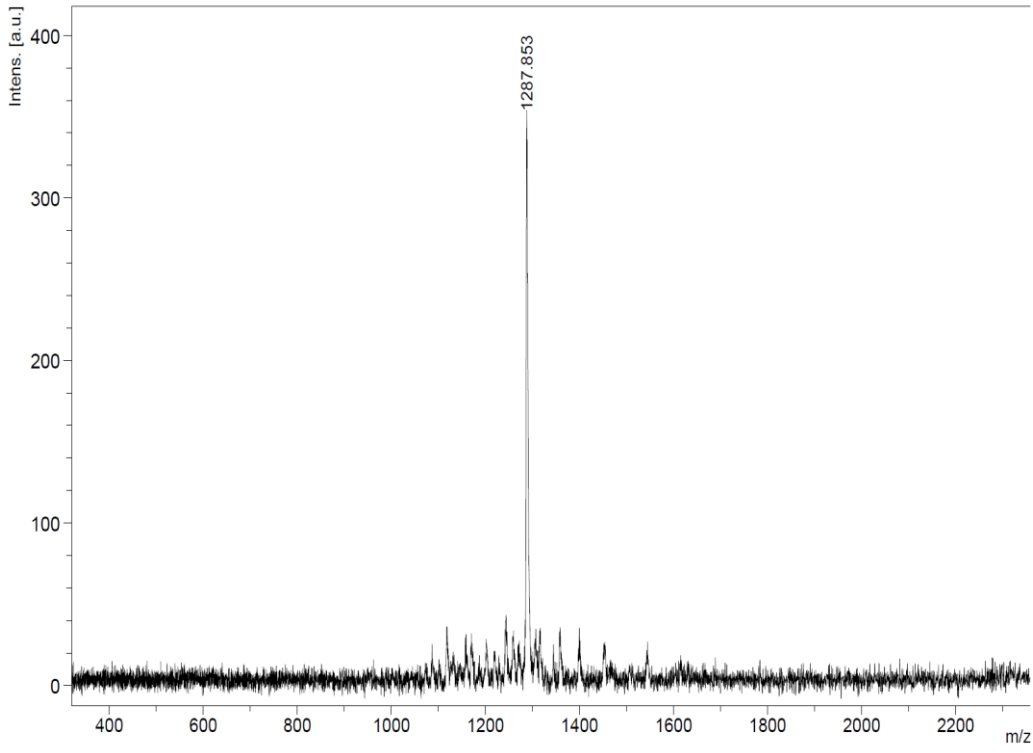
Şekil A.6 : 3 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



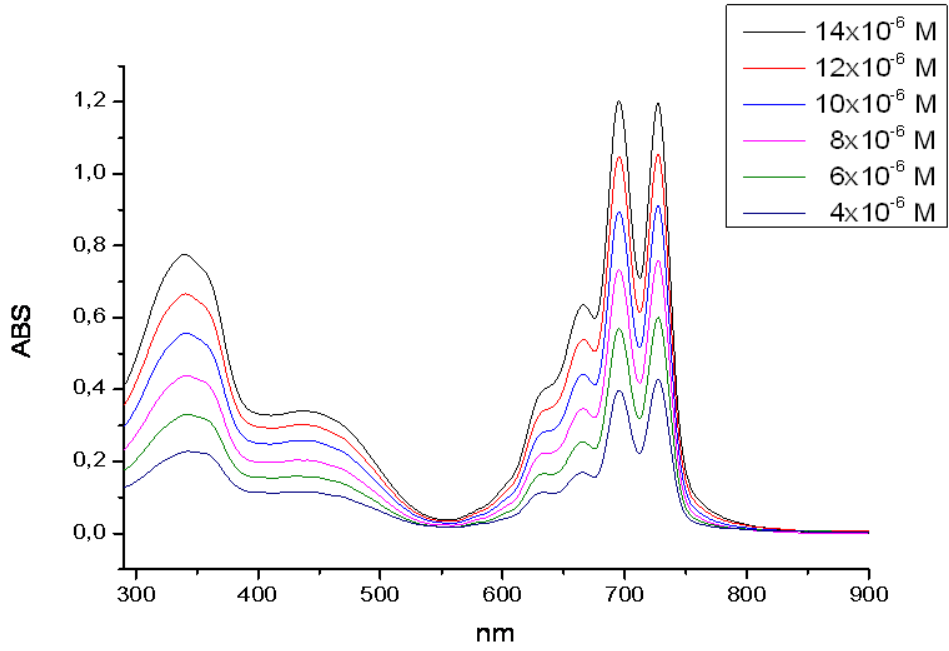
Şekil A.7 : 3 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



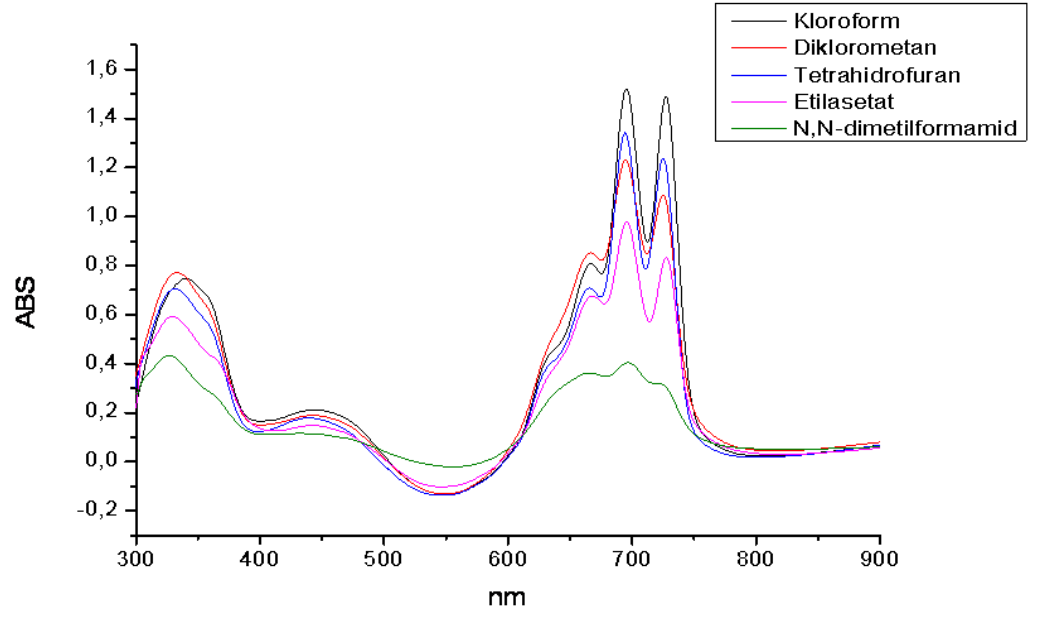
Şekil A.8 : 3 Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.



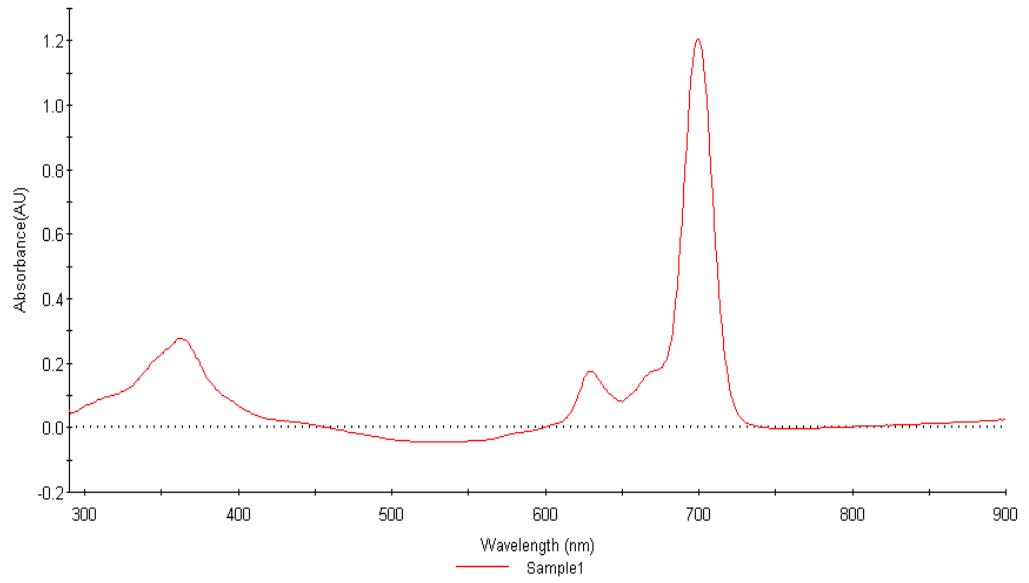
Şekil A.9 : 3 Bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.



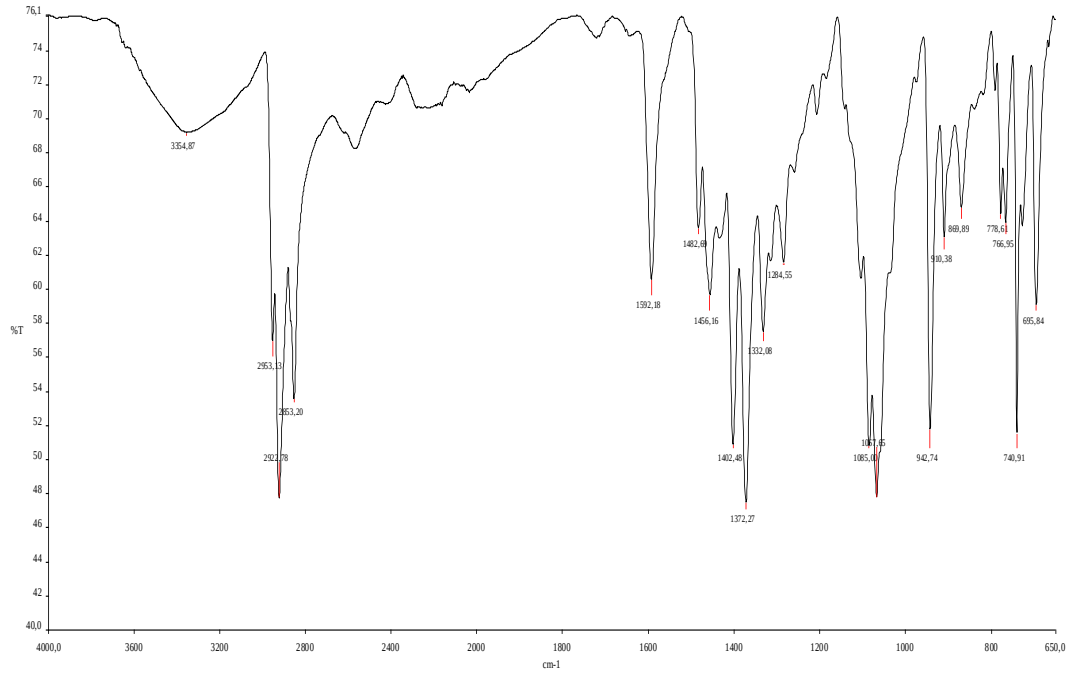
Şekil A.10 : 3 Bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki UV-Vis spektrumları.



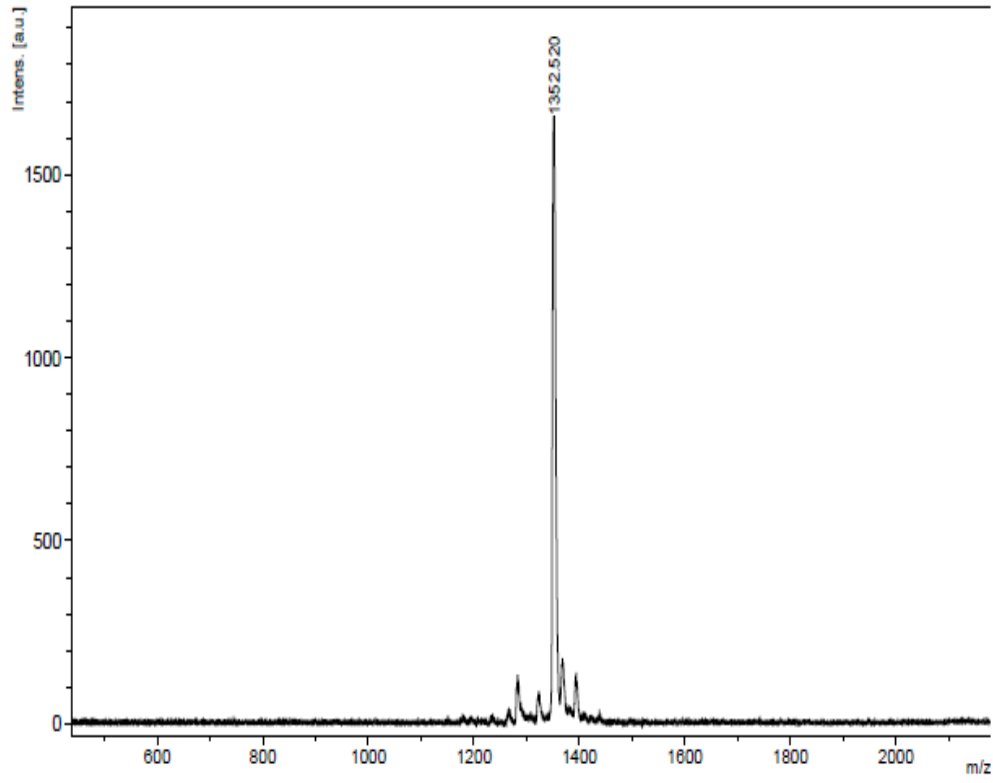
Şekil A.11 : 3 Bileşiğinin farklı solventlerdeki UV-Vis spektrumları.



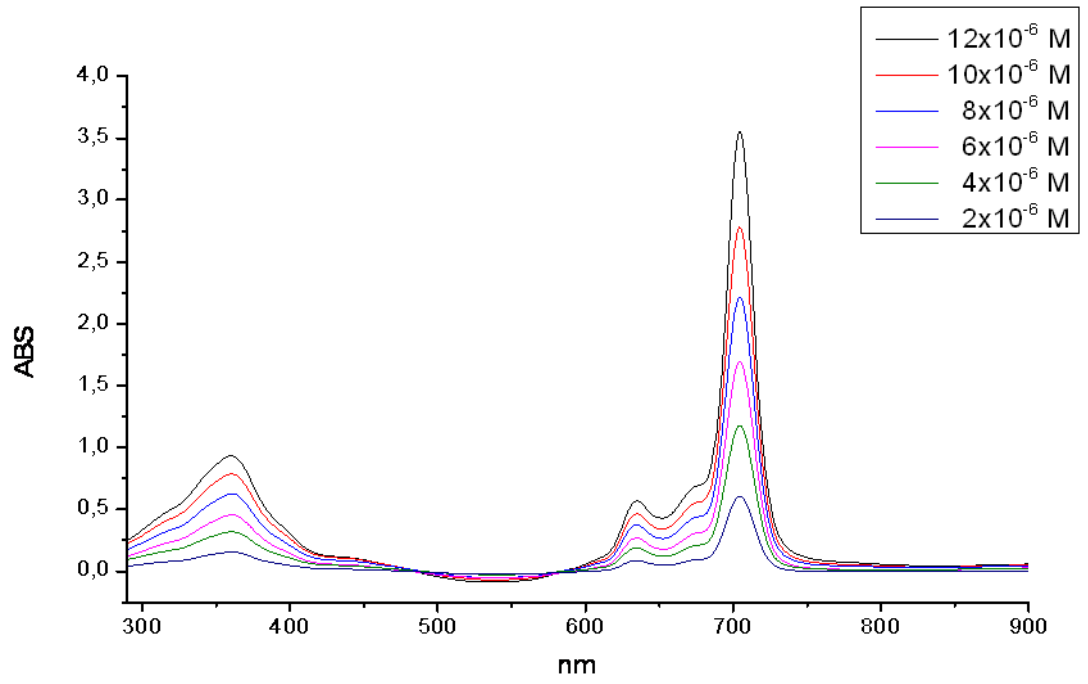
Şekil A.12 : 4 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



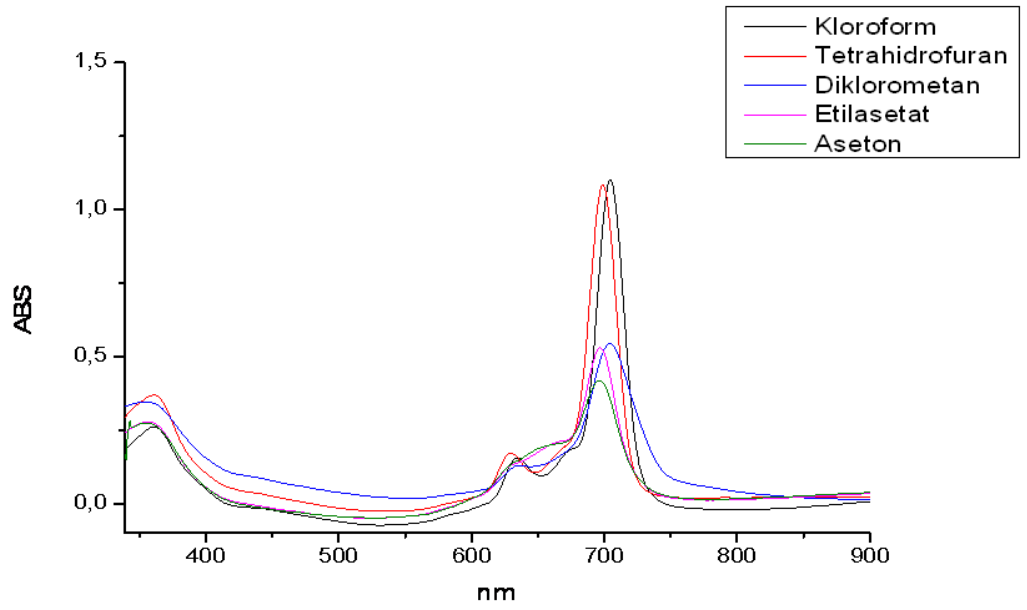
Şekil A.13 : 4 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



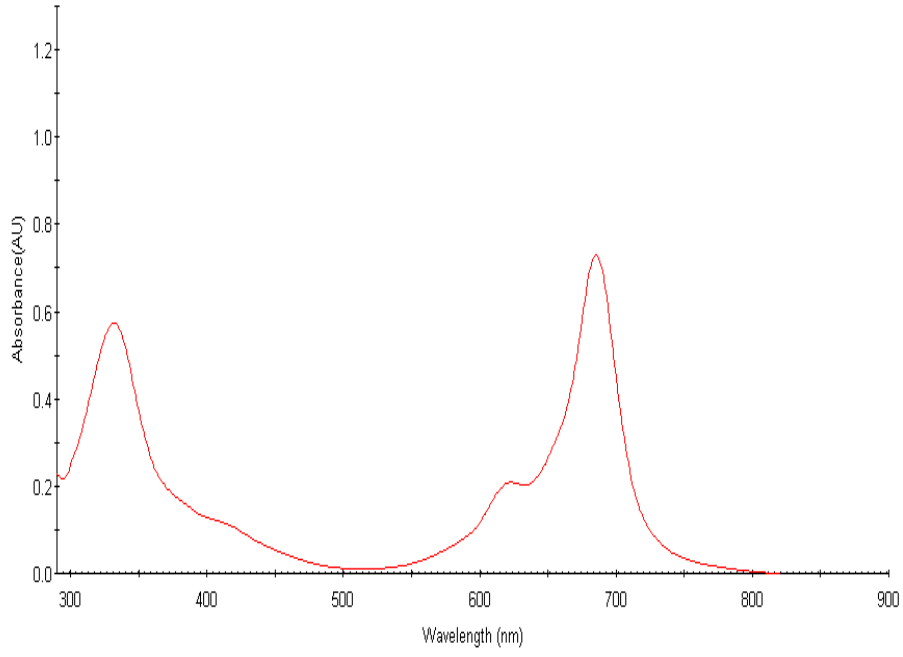
Şekil A.14 : 4 Bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.



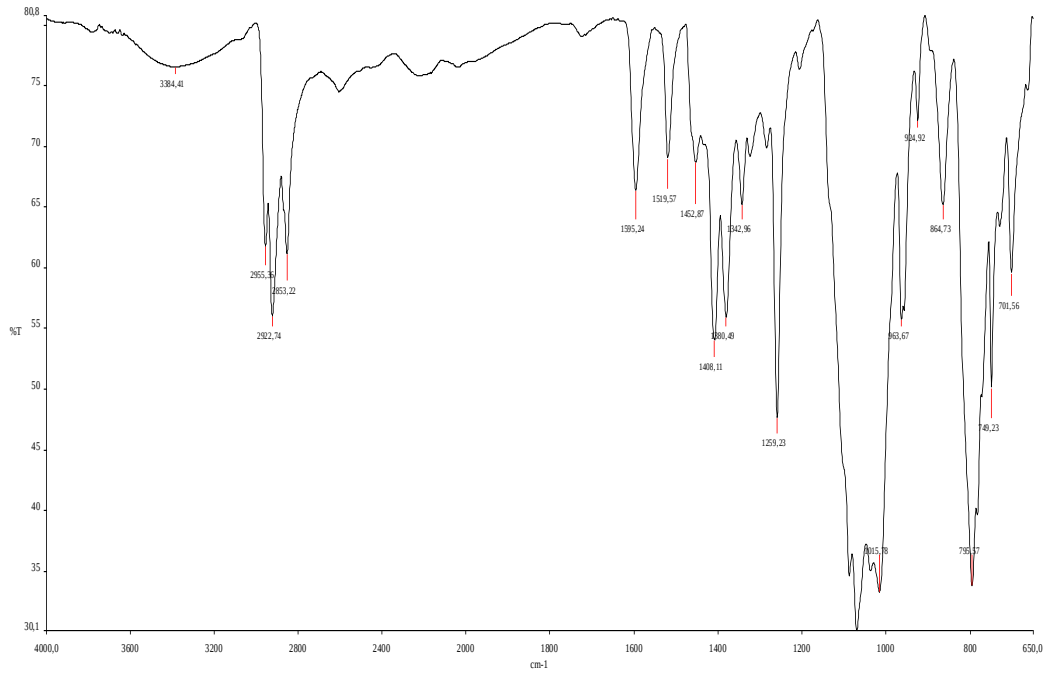
Şekil A.15 : 4 Bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki UV-Vis spektrumları.



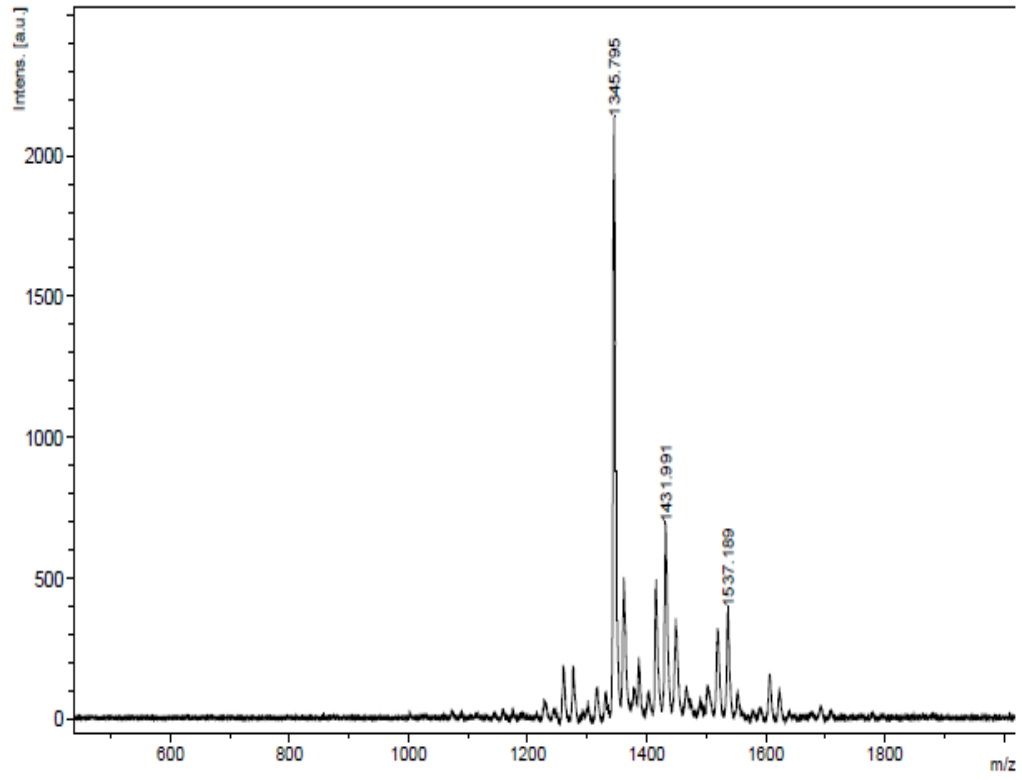
Şekil A.16 : 4 Bileşiğinin farklı solventlerdeki UV-Vis spektrumları.



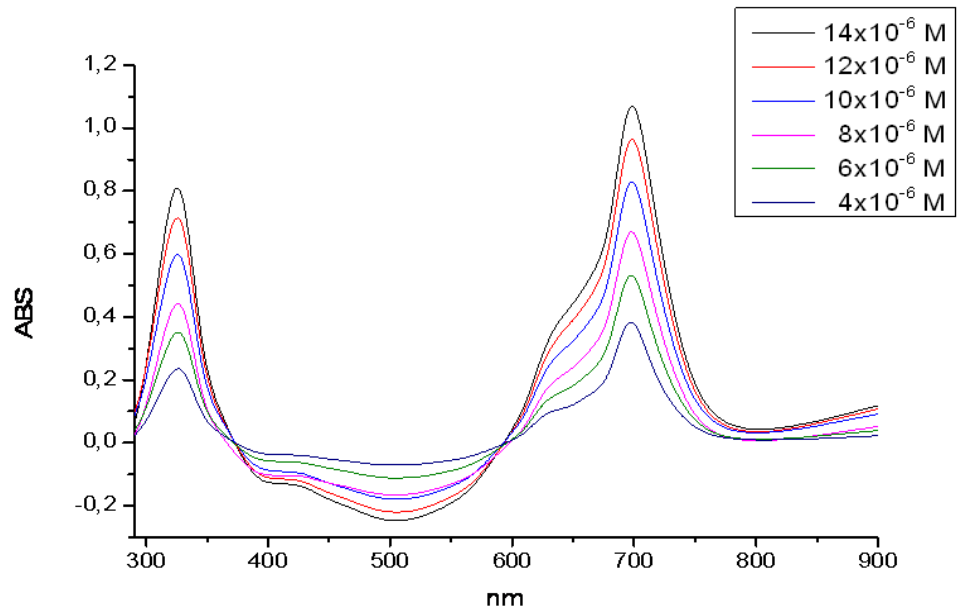
Şekil A.17 : 5 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



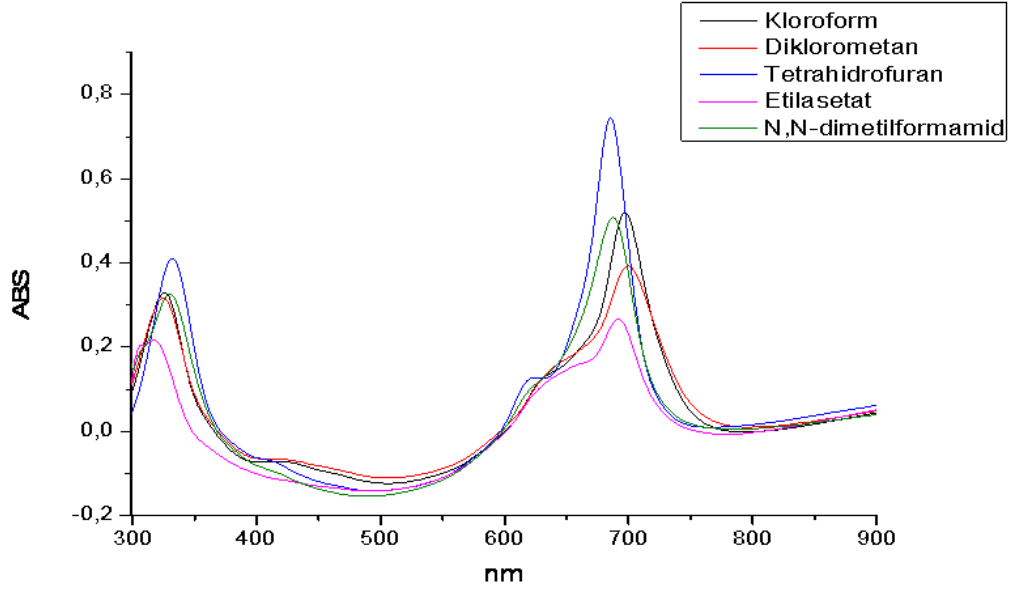
Şekil A.18 : 5 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil A.19 : 5 Bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.



Şekil A.20 : 5 Bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki UV-Vis spektrumları.



Şekil A.21 : 5 Bileşiğinin farklı solventlerdeki UV-Vis spektrumları.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Nilgün Özgür

Doğum Yeri ve Tarihi: Çorlu / Tekirdağ, 17.03.1986

E-Posta: ozgurni@itu.edu.tr

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü