

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİMETRİK VE ASİMETRİK FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

DOKTORA TEZİ
Yasin ARSLANOĞLU

Anabilim Dalı : KİMYA

Programı : KİMYA

NİSAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİMETRİK VE ASİMETRİK FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

DOKTORA TEZİ
Yasin ARSLANOĞLU
(509032214)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 Şubat 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 01 Nisan 2010

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet GÜL (İTÜ)

Prof. Dr. Sabiha MANAV YALÇIN (YTÜ)

Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR (İTÜ)

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA (YTÜ)

NİSAN 2010

ÖNSÖZ

Akademik çalışmalarında yol gösteren, bilgi ve tecrübelerinden yararlanma imkanı tanıyan, her konuda yardım ve desteğini benden esirgemeyen, lider kişiliğinin yanında sabır ve tevazusuyla akademik tecrübemin oluşmasında en büyük pay sahibi değerli hocam tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN'a

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

Çalışmalarım sırasında bana her konuda destek olan Sayın Prof. Dr. Ali İhsan OKUR, Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK, Prof. Dr. Ali CİHAN, Prof. Dr. Zehra Altuntaş BAYIR, Prof.Dr. İsmail YILMAZ, Prof.Dr. Ozan Sanlı ŞENTÜRK, Doç.Dr. Mustafa ÖZCAN, Yrd. Doç. Dr. Özgül SAĞLAM, Yrd. Doç. Dr. Şebnem SESALAN, Yrd. Doç. Dr. Hatice Akın DİNÇER ve değerli dostum Yrd. Doç. Dr. Ayfer KALKAN'a,

Tez çalışmalarım sırasında yardımını ve değerli yorumlarını benden hiç esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Sabiha MANAV YALÇIN'a,

Başta Uzm.Dr.Barbaros AKKURT olmak üzere tüm Anorganik Kimya ABD'nin değerli araştırma görevlilerine,

Dost kavramının içini dolduran değerli arkadaşlarım Dr. Nihat ÖZCAN, Ersin HAYRAN, Fatih TUNCAY, Halis EKİNCİ, Yrd.Doç.Devrim TARHAN, Dr. Vedat TAVAS, Birol ÇİVİCİ, Dr. Argun Talat GÖKÇEÖREN, Dr. Bünyamin KARAGÖZ, Dr. Volkan KUMBARACI, Ayşenur GÜL, Serdar SÜRGÜN, Jale CEYLAN, Öykü ERKAN, Ali ERDOĞMUŞ, Orhan DESTANOĞLU'na, değerli ablam Müge ERKAN'a ve eşi Erhan ERKAN'a, değerli abim Korhan DEMİRKOL'a

Çalışmalarım sırasında her türlü konuda bilgi ve desteğini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ulvi AVCIATA, Prof. Dr. Vefa AHSEN ve Doç. Dr. Atıf KOCA'ya;

Her zaman maddi ve manevi desteği ile hep yanımda olan Değerli Annem, Babam, kardeşlerim ve sevgili eşim Birgül ARSLANOĞLU'na

Sonsuz teşekkürler...

Nisan 2010

Yasin ARSLANOGLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xxi
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1 Ftalosiyanın, Keşfi ve Tarihçesi.....	1
1.2 Ftalosiyanın Yapısı ve Adlandırılmaları	2
1.3 Ftalosiyanın Genel Sentez Yöntemleri	4
1.3.1 Sübstitüe Edilmemiş Ftalosiyanın Sentezi.....	4
1.3.2 Sübstitüe Ftalosiyanın Sentezi	7
1.3.3 Suda Çözünür Ftalosiyanın Sentezi	12
1.3.4 Titanyum Ftalosiyanın	13
1.3.4.1 Diklorotitanyumftalosiyanın (TiPcCl ₂).....	15
1.3.4.2 Titanilftalosiyanın (TiOPc)	15
1.3.5 Asimetrik Sübstitüe Ftalosiyanın Seçimli Sentezleri	17
1.3.6 İstatistiksel Kondenzasyon Yöntemi.....	17
1.3.7 Subftalosiyanın Yaklaşımı	20
1.3.8 Polimerik Destek Yöntemi.....	22
1.4 Ftalosiyanın Uygulama Alanları	23
1.4.1 Boya	23
1.4.2 Sensör Yapımı.....	24
1.4.3 İnce Filmler	25
1.4.4 Langmuir-Blodgett (LB) Filmleri	26
1.4.5 Elektrokromik Görüntüleme	28
1.4.6 Sıvı Kristal	28
1.4.7 Fotodinamik Terapi.....	31
1.4.8 Katalizör.....	34
1.4.9 Optik Veri Depolama	35
1.4.10 Elektrofotografi	36
1.4.11 Ftalosiyanın Optik Uygulamaları	36
2. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	39
3. KULLANILAN ALET VE MALZEMELER.....	43
3.1 Kullanılan Aletler	43
3.2 Kullanılan Malzemeler	43
4. DENEYSEL KISIM.....	45
4.1 4-Nitroftalimid [133].....	45

4.2 4-Nitroftalamid [133]	45
4.3 4-Nitroftalonitril (1) [133].....	46
4.4 4-(2-dimetilaminoetilsulfanil)-1,2-disiyanobenzen (2) [134]	46
4.5 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-dimetilaminoetilsulfanil)ftalosiyanimato oksotitanyum (IV) (3).....	47
4.6 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-trimetilaminoetilsulfanil)ftalosiyanimato oksotitanyum (IV) tetraiyodür (4)	48
4.7 Katekolato-2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(2-dimetilaminoetilsulfanil) ftalosiyanimatooksotitanyum (IV) (5)	49
4.8 (2,3-Naftalendiolo)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetilsulfanilftalosiyanimato)- titanyum(IV) (6)	50
4.9 1-[(Benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}ftalonitril (7) [135]	51
4.10 2-Nitro-9,16,23-tri{[(benzo-15-crown-5)-4'- il]oksi}ftalosiyanimatoçinko(II) (8)	52
4.11 2-Nitro-9,16,23-tri{[(benzo-15-crown-5)-4'- il]oksi}ftalosiyanimatonikel(II) (9)	53
4.12 2-Nitro-9,16,23-tri{[(benzo-15-crown-5)-4'- il]oksi}ftalosiyanimatokobalt(II) (10)	54
4.13 2-Nitro-9,16,23-tri{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}- ftalosiyanimatobakır(II) (11)	55
4.14 2-Amino-9,16,23-tri{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}-ftalosiyanimato bakır(II) (12).....	56
4.15 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion [137]	57
4.16 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion [137]	58
4.17 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid [137]	58
4.18 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen (13) [137]	58
4.19 1,2 – Bis(hekziltiyo) – 4,5 – disiyanobenzen (14) [138].....	59
4.20 2-[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}-9,10,16,17,23,24- heksakis(hekziltiyo)ftalosiyanimatoçinko(II) (15).....	60
4.21 2-[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}-9,10,16,17,23,24- heksakis(hekziltiyo) ftalosiyanimatonikel (II) (16)	61
4.22 2-[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}-9,10,16,17,23,24-heksakis(hekziltiyo) ftalosiyanimatokobalt (II) (17)	62
5. SONUÇLAR	65
5.1 Sentez ve Karakterizasyon	65
5.2 TiOPc Bileşiğinin (3) Voltametik ve spektroeletrokimyasal Ölçümleri.....	76
5.3 Asimetrik Süstitüe Metaloftalosiyanim (11) Bileşiğinin elektrokimyasal Ölçümü	79
5.4 Asimetrik Süstitüe Metaloftalosiyanim (15, 16) Bileşiklerinin Voltametik ve Spektroeletrokimyasal Ölçümleri	81
5.5 Asimetrik Süstitüe Metaloftalosiyanim (15, 16) Bileşiklerinin Alkali Metal İyonlarıyla Potansiyometrik Titrasyonu	84
KAYNAKLAR.....	87
EKLER.....	99
ÖZGEÇMİŞ.....	139

KISALTMALAR

P	: Porfirin
Pc	: Ftalosiyanin
Pz	: Porfirazin
MPc	: Metalli Ftalosiyanin
SubPc	: Subftalosiyanin
LnPc₂	: Lantanit bisftalosiyanin
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyanin
Li₂Pc	: Lityum Ftalosiyanin
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMF	: N,N-Dimetilformamid
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
HOMO	: En Yüksek Dolu Molekül Orbitali
LUMO	: En Düşük Boş Molekül Orbital
FAB-MS	: Hızlı Atom Bombardımanı-Kütle Spektroskopisi
NLO	: Non-Lineer Optik
SHG	: İkinci Derece Harmonik Jenerasyon
THG	: Üçüncü Derece Harmonik Jenerasyon
LB	: Langmuir-Blodgett
NIR	: Yakın İnfra-Red
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
PDT	: Foto Dinamik Terapi
THF	: Tetrahidrofuran
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür
WORM	: Bir Kere Yazılıp Çok Kez Okunan Diskler

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : 2 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	47
Çizelge 4.2 : 3 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	48
Çizelge 4.3 : 4 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	49
Çizelge 4.4: 5 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	50
Çizelge 4.5 : 6 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	51
Çizelge 4.6 : 7 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	52
Çizelge 4.7: 8 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	53
Çizelge 4.8 : 9 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	54
Çizelge 4.9 : 10 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	55
Çizelge 4.10 : 11 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	56
Çizelge 4.11 : 12 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	57
Çizelge 4.12 : 15 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	61
Çizelge 4.13 : 16 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	61
Çizelge 4.14 : 17 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	63

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Ftalosiyanin bileşiğinin şematik gösterimi.	1
Şekil 1.2 : Tetrapirolik makrosiklik bileşikler.	3
Şekil 1.3 : A-) Heterosiklik ve B-) Makrosiklik sisteme göre IUPAC isimlendirmesi.	3
Şekil 1.4 : Metaloftalosiyaninlerin tipik başlangıç materyallerinden sentezi.	5
Şekil 1.5 : Ftalonitril bileşiğinin CN grubuna alkoksit grubunun nükleofilik atağı sonucu H_2Pc oluşumu.	6
Şekil 1.6 : H_2Pc 'nin Sentez Şeması. i. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz. ii. Hidrokinonla eritme. iii. Pentanol çözücüsünde veya eriterek 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ile ısıtma. iv. Amonyak (NH_3), sodyum metoksid, metanolde geri soğutucu altında kaynatma. v. Yüksek kaynama.	6
Şekil 1.7 : Tetra sübstitüe ftalosiyanin bileşiklerinin yapısal izomerleri (i) 1,(4)- ve (ii) 2,(3)-.	8
Şekil 1.8 : Tetra sübstitüe ftalosiyanin sentezi.	9
Şekil 1.9 : 4,5-disübstitüe ftalonitrilden oktasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi.	10
Şekil 1.10 : 15-crown-5 sübstitüe ftalosiyanin sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Brom, CH_2Cl_2 , 0 °C. ii. $CuCN$, DMF, 150 °C. iii. Ftalonitril siklotetramerizasyonu.	10
Şekil 1.11 : Non-periferal okta-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi.	11
Şekil 1.12 : Non-periferal Okta-sübstitüe ftalosiyaninlerin ve naftalosiyaninlerin Sentezi (H_2Pc -onp- C_n); Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Sulu çözeltide sodyum metabisülfitle indirgeme ii. Uygun alkil halojenür, asetonla geri soğutucu altında potasyum karbonat varlığında kaynatma iii. Lityum, pentanolla geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben suyla hidroliz.	12
Şekil 1.13 : 4-sülfonik asitten tetra-sülfone MPc sentezi.	13
Şekil 1.14 : Tetrapiridoporfirazin sentezi.	13
Şekil 1.15 : $TiPcCl_2$ bileşiğinin sentezi.	15
Şekil 1.16 : $TiOPc$ bileşiğinin sentezi.	16
Şekil 1.17 : $PcTiO$ bileşiğinin oluşum mekanizması.	16
Şekil 1.18 : Çözünür periferal olarak sübstitüe $PcTiO$ bileşikler.	17
Şekil 1.19 : İki farklı başlangıç maddesinden asimetrik Pc Sentezi.	18
Şekil 1.20 : Elektron çekici ve elektron verici gruplara sahip asimetrik Pc	19
Şekil 1.21 : Subftalosiyaninlerin yapısal izomerleri.	20
Şekil 1.22 : Subftalosiyanin yaklaşımı ile asimetrik ftalosiyanin sentezi.	21
Şekil 1.23 : Polimer destek yöntemiyle asimetrik sübstitüe ftalosiyanin sentezi.	23
Şekil 1.24 : Bakır ftalosiyanin pigmentleri.	24
Şekil 1.25 : Langmuir-Blodgett film.	27
Şekil 1.26 : Langmuir-Blodgett film türleri.	27
Şekil 1.27 : Sıvı kristal özellik gösteren tetra sübstitüe metalsiz ftalosiyanin.	31

Şekil 1.28 : Tip 1 ve Tip 2 mekanizmaları için modifiye Jablonski diyagramı (P= porfirin).	32
Şekil 1.29 : Bazı ikinci jenerasyon fotohissediciler.	33
Şekil 1.30 : Aksiyel pozisyonlarında süstitüent taşıyan fotohissediciler ftalosiyanınlar.	34
Şekil 1.31 : Fotohissediciler çinkoftalosiyanınlar.	34
Şekil 1.32 : NLO özellik gösteren indiyum ftalosiyanın.	37
Şekil 1.33 : a) Dimerik nikelftalosiyanın b) Şiş-Kebap polimerin şematik gösterimi.	38
Şekil 4.1 : 4-Nitroftalimid sentezi.	45
Şekil 4.2 : 4-Nitroftalamid sentezi.	45
Şekil 4.3 : 4-Nitroftalonitril sentezi.	46
Şekil 4.4 : 4-(2-dimetilaminoetilsulfanil)-1,2-disiyanobenzen sentezi.	47
Şekil 4.5 : 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-dimetilaminoetil sulfanil)ftalosiyanınatooksotitanyum(IV).	48
Şekil 4.6 : 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-trimetilaminoetilsulfanil) ftalosiyanınatooksotitanyum (IV) tetraiyodür sentezi.	49
Şekil 4.7 : Katekolato-2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-dimetilaminoetil sulfanil)ftalosiyanınatooksotitanyum (IV) sentezi.	50
Şekil 4.8 : (2,3-Naftalendiolo)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetilsulfanil ftalosiyanınato)titanyum(IV) sentezi.	51
Şekil 4.9 : 1-[(Benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}ftalonitril sentezi.	52
Şekil 4.10 : 2-Nitro-9,16,23-tri{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi} ftalosiyanınatoçinko(II).	53
Şekil 4.11 : 2-Nitro-9,16,23-tri{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi} ftalosiyanınatonikel(II).	54
Şekil 4.12 : 2-Nitro-9,16,23-tri{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}ftalosiyanınato kobalt(II).	55
Şekil 4.13 : 2-Nitro-9,16,23-tri{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}- ftalosiyanınatobakır(II).	56
Şekil 4.14 : 2-Amino-9,16,23-tri{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}- ftalosiyanınatobakır(II).	57
Şekil 4.15 : 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion sentezi.	58
Şekil 4.16 : 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion sentezi.	58
Şekil 4.17 : 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarbokamid sentezi.	58
Şekil 4.18 : 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen sentezi.	59
Şekil 4.19 : 1,2 – Bis(hekziltiyo) – 4,5 – disiyanobenzen sentezi.	59
Şekil 4.20 : 2-{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}-9,10,16,17,23,24-hekzakis(hekziltiyo)ftalosiyanınatoçinko(II).	60
Şekil 4.21 : 2-{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}-9,10,16,17,23,24-hekzakis(hekziltiyo)ftalosiyanınatonikel(II).	62
Şekil 4.22 : 2-{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}-9,10,16,17,23,24-hekzakis(hekziltiyo)ftalosiyanınatokobalt(II) (17).	63
Şekil 5.1 : 4-(2-dimetilaminoetilsulfanil)-1,2-disiyanobenzen (2)	66
Şekil 5.2 : 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-dimetilaminoetilsulfanil) ftalosiyanınatooksotitanyum (IV) (3)	66
Şekil 5.3 : TiOPc bileşiğinin (3) ¹ H NMR spektrumu	67
Şekil 5.4 : 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-trimetilaminoetilsulfanil) ftalosiyanınato oksotitanyum (IV) tetraiyodür (4)	68

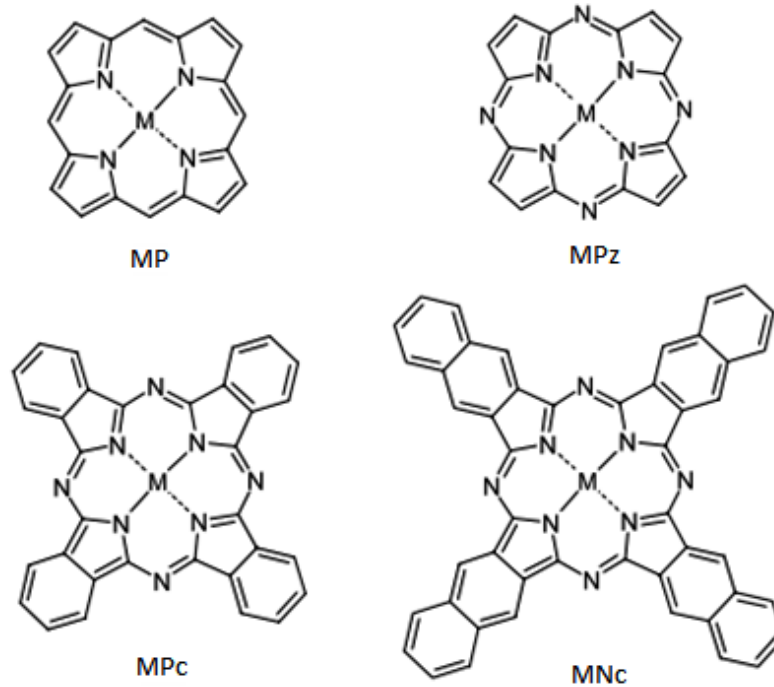
Şekil 5.5 : Katekolato-2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(2-dimetilaminoetilsulfanil) ftalosiyanimato oksotitanyum (IV) (5)	68
Şekil 5.6 : (2,3-Naftalendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetilsulfanil ftalosiyanimato)titanyum(IV) (6)	69
Şekil 5.7 : 4-Nitroftalonitril(1) ve 1-{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}ftalonitril (7) 70	
Şekil 5.8 : Asimetrik Sübstitüe Metaloftalosiyanimler.....	71
Şekil 5.9 : -----Benzo-15-crown-5 sübstitüe simetrik ZnPc, — Asimetrik ZnPc (3) bileşiklerinin UV-Vis Spektrumu	72
Şekil 5.10 : 8 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	73
Şekil 5.11 : Asimetrik Sübstitüe ftalosiyanim (12).....	73
Şekil 5.12 : Asimetrik Sübstitüe ftalosiyanim (12) bileşiğinin Mass spektrumu	74
Şekil 5.13 : 1-{[(Benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}ftalonitril (7) ve 4,5-dihekziltiyo ftalonitril (14).....	74
Şekil 5.14 : Asimetrik Sübstitüe Metaloftalosiyanimler.....	75
Şekil 5.15 : Asimetrik sübstitüe metaloftalosiyanim (16) bileşiğinin Mass Spektrumu	76
Şekil 5.16 : 3 bileşiğinin DCM/TBAP içerisinde Pt elektrotta çeşitli tarama hızlarında alınan CV ve DPV voltamogramları	77
Şekil 5.17 : 3 bileşiğinin DCM/TBAP içerisinde Pt elektrotta 100mVs ⁻¹ tarama hızında alınan CV ve DPV voltamogramları sırasındaki elektropolimerizasyonu.....	78
Şekil 5.18 : 3 bileşiğinin nötral ve elektrokimyasal olarak üretilmiş komplekslerinin UV-Vis spektrumu.....	78
Şekil 5.19 : 11 bileşiğinin (5.0 10 ⁻⁴ moldm ⁻³) DCM/TBAP elektrolit sistemi içerisinde Pt elektrotta 0.100 mVs ⁻¹ tarama hızında alınan CV ve DPV voltamogramları	80
Şekil 5.20 : 16 bileşiğinin(5.0 10 ⁻⁴ moldm ⁻³) DCM/TBAP içerisinde Pt elektrotta çeşitli tarama hızlarında alınan: A) CV ve B) DPV voltamogramları....	82
Şekil 5.21 : 16 bileşiğinin, <i>in situ</i> UV-vis spektral değişimleri A) E _{app} = -0.90 V B) E _{app} = 1.15 V.....	83
Şekil 5.22 : 15 bileşiğinin, <i>in situ</i> UV-Vis spektral değişimleri A) E _{app} = -1.00 V B) E _{app} = 1.00 V.....	84
Şekil 5.23 : DCM/TBAP içerisinde platin üzerinde 100 mVs ⁻¹ tarama hızında A) 16, B) 15 bileşiğinin (5.0 10 ⁻⁴ moldm ⁻³) K ⁺ iyonları (5.0 10 ⁻³ moldm ⁻³) ile titrasyonu sonucu değişen CV'si	85
Şekil A.1: 2 bileşiğinin IR spektrumu	100
Şekil A.2: 2 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	101
Şekil A.3: 3 bileşiğinin IR spektrumu	102
Şekil A.4: 3 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	103
Şekil A.5: 3 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	104
Şekil A.6: 4 bileşiğinin IR spektrumu	105
Şekil A.7: 4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	106
Şekil A.8: 4 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	107
Şekil A.9: 5 bileşiğinin IR spektrumu	108
Şekil A.10: 5 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	109
Şekil A.11: 5 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	110
Şekil A.12: 6 bileşiğinin IR spektrumu	111
Şekil A.13: 6 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	112
Şekil A.14: 6 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	113
Şekil A.15: 7 bileşiğinin IR spektrumu	114

Şekil A.16: 7 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	115
Şekil A.17: 8 bileşiğinin IR spektrumu	116
Şekil A.18: 8 bileşiğinin UV-Vis spektrumu	117
Şekil A.19: 8 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	118
Şekil A.20: 9 bileşiğinin IR spektrumu	119
Şekil A.21: 9 bileşiğinin UV-Vis spektrumu	120
Şekil A.22: 9 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	121
Şekil A.23: 10 bileşiğinin IR spektrumu	122
Şekil A.24: 10 bileşiğinin UV-Vis spektrumu	123
Şekil A.25: 11 bileşiğinin IR spektrumu	124
Şekil A.26: 11 bileşiğinin UV-Vis spektrumu	125
Şekil A.27: 11 bileşiğinin Mass spektrumu	126
Şekil A.28: 12 bileşiğinin IR spektrumu	127
Şekil A.29: 12 bileşiğinin UV-Vis spektrumu	128
Şekil A.30: 12 bileşiğinin Mass spektrumu	129
Şekil A.31: 15 bileşiğinin IR spektrumu	130
Şekil A.32: 15 bileşiğinin UV-Vis spektrumu	131
Şekil A.33: 15 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	132
Şekil A.34: 16 bileşiğinin IR spektrumu	133
Şekil A.35: 16 bileşiğinin UV-Vis spektrumu	134
Şekil A.36: 16 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	135
Şekil A.37: 17 bileşiğinin IR spektrumu	136
Şekil A.38: 17 bileşiğinin UV-Vis spektrumu	137

SİMETRİK VE ASİMETRİK FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

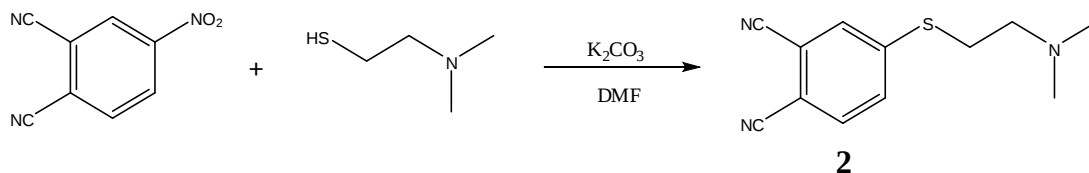
ÖZET

Ftalosiyaninler; tekstil, polimer ve boya endüstrisinde pigment olarak yıllardır kullanılmaktadırlar. Çevresel faktörlere karşı kararlılık, parlaklık ve ışığa dayanıklılık gibi çok önemli özelliklere sahiptirler. 18 π -elektronlu düzlemsel bir makro halka olan ftalosiyaninler dört izoindolin biriminin 1,3-konumlarından azo köprüleriyle bağlanması sonucu oluşmuş çok kararlı moleküllerdir. Bu makrosiklik yapıların özellikle boyarmadde olma gibi özelliklerinin yanısıra birçok uygulama alanı üzerinde yıllardır titiz çalışmalar yapılmaktadır. Son zamanlarda ise araştırmalar malzeme bilimindeki çeşitli uygulamalar üzerine yoğunlaşmıştır. Örneğin, sıvı kristal olarak, Langmuir-Blodgett filmlerde, moleküler yarı iletken olarak, elektrofotografik uygulamalarda, optik veri depolamada, fotodinamik kanser tedavisinde, yakıt hücrelerinde, fotoelektrokimyasal hücrelerde, fotovoltaiik hücrelerde, gaz sensör cihazlarda algılayıcı olarak ve nonlineer optik malzeme olarak ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı ileri teknoloji malzemelerinin yapımında geniş bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen hemoglobin, vitamin B₁₂ ve klorofil gibi doğal olarak bulunmazlar, tamamen sentetik ürünlerdir. Şekil 1’de çeşitli tetrapirel türevlerine ait metal kompleks örnekleri verilmiştir.



Şekil 1 : Porfirin (MP), porfirazin (MPz), ftalosiyanin (MPc) ve naftalosiyanin (MNc) metal kompleksleri.

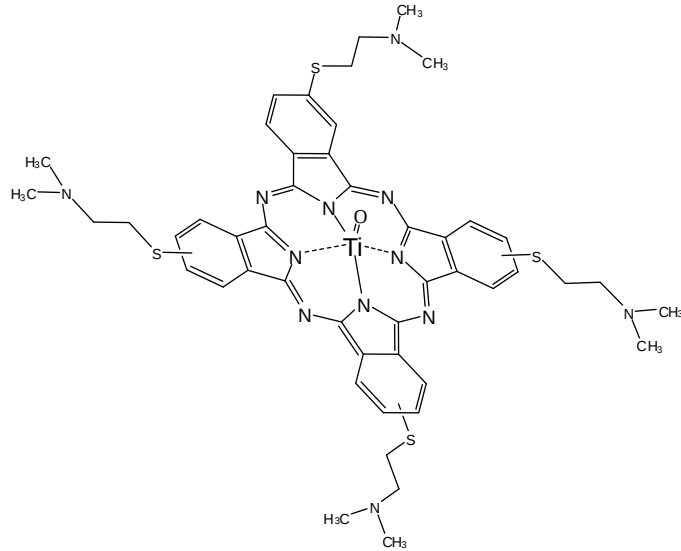
Tez kapsamında farklı gruplarla süstitüe edilmiş simetrik ve asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmış ve bu doğrultuda çalışmanın ilk bölümünde, özellikle organik çözücülerde çözünen alkil zincirlerle süstitüe simetrik titanyum ftalosiyanin sentezi ve bu bileşiğin aksiyel pozisyonuna süstitüsyon gerçekleştirilmiştir. Farklı süstitüentler ihtiva eden yeni ftalosiyaninlerin sentezinde genellikle uygulanan yöntem söz konusu süstitüenti içeren dinitril türevinden yola çıkılarak ftalosiyaninlerin elde edilmesidir. Bu çalışmada başlangıç materyali olarak seçilen 4-(2-dimetilaminoetilsulfanil)-1,2-disiyanobenzen (2) bileşiği 4-nitroftalonitril (1) ile 2-dimetilaminoetantiyol karışımının azot atmosferi altında susuz DMF içerisinde K_2CO_3 varlığındaki nükleofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonu sonucu hazırlanmıştır (Şekil 2). Simetrik süstitüe oksotitanyum ftalosiyaninlerin sentezi için 4-(2-dimetilaminoetilsulfanil)-1,2-disiyanobenzen (2) bileşiğinin uygun şartlarda siklotetramerizasyonu ile titanyum metalli ftalosiyanin türevine (3) geçilmiştir (Şekil 3). Hazırlanan TiOPc bileşiğinin iyodometan ile reaksiyonu ile suda çözünür kuarterner türevi (4) elde edilmiş, en son olarak titanyum ftalosiyaninin aksiyel pozisyonlarının uygun ligandlarla süstitüsyonuyla aksiyel süstitüe oksotitanyum ftalosiyaninlerin (5,6) sentezi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2 : 4-(2-dimetilaminoetilsulfanil)-1,2-disiyanobenzen sentezi.

Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapıları; IR, UV-Vis, 1H NMR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. 2 nolu bileşiğin IR spektrumunda 2238 cm^{-1} civarında gözlenen $C\equiv N$ gerilme titreşimine ait pikin kaybolması ile birlikte $Ti=O$ gerilimine ait pikin 963 cm^{-1} de gözlenmesi siklotetramerizasyon işleminin gerçekleştiğini ve 3 bileşiğinin sentezlendiğini gösterir. 4 bileşiğinin IR spektrumu 3 bileşiğinin spektrumuna benzer olmakla beraber, 5-6 bileşiklerinde aksiyel ligandın bağlanması ile 963 cm^{-1} de gözlenen $Ti=O$ gerilimine ait pik yok olmuştur. Bu bileşiklerin IR spektrumlarında dimetilaminoetantiyol gruplarından dolayı, $2987\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$ de şiddetli alifatik C-H gerilmeleri saptanmıştır. Ftalosiyaninlerin (3-6), 1H NMR spektrumları önerilen yapılar ile uyum içindedir. 3 bileşiğinin $CDCl_3$ solventi içerisinde alınan 1H NMR spektrumunda, bu yapı için beklenen kimyasal kaymalar tam olarak gözlenmiştir. Aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri $8.62\text{--}7.47\text{ ppm}$ aralığında, S- CH_2 , N- CH_2 ve CH_3 protonlarına ait kimyasal kayma değerleri de sırasıyla 3.50 , 2.89 ve 2.47 ppm de çıkmıştır. 4 nolu bileşiğin 1H NMR spektrumu 3 nolu bileşiğe ait spektruma benzemektedir. 5-6 bileşiklerinin $CDCl_3$ içerisinde alınan 1H NMR spektrumlarında 3 bileşiğine ait piklerin yanı sıra beklendiği üzere aksiyel ligandların aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerlerine ait yeni pikler gözlenmiştir. Bu değerler katekol grubu için 5.25 ve 4.02 ppm iken naftalendiolato grubu için ise 6.35 ve 4.85 ppm dir.

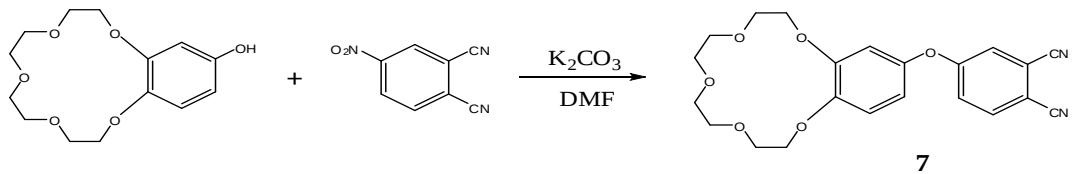
Tetrapirel sistemleri için en uygun veriler çözeltideki elektronik spektrumları ile elde edilmektedir. 3, 5, 6 bileşiklerinin $CHCl_3$ içerisinde alınan elektronik absorpsiyon spektrumlarında Q bandları 720 nm civarında gözlenmektedir. Bu ftalosiyaninlerin B bandları ise 340 nm civarında tespit edilmiştir. 4 bileşiğinin su içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda Q bandı 680 nm de gözlenirken B bandı 350 nm civarında gözlenmiştir.



Şekil 3 : 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-dimetilaminoetilsulfanil)ftalosiyanimato oksotitanyum (IV) (3).

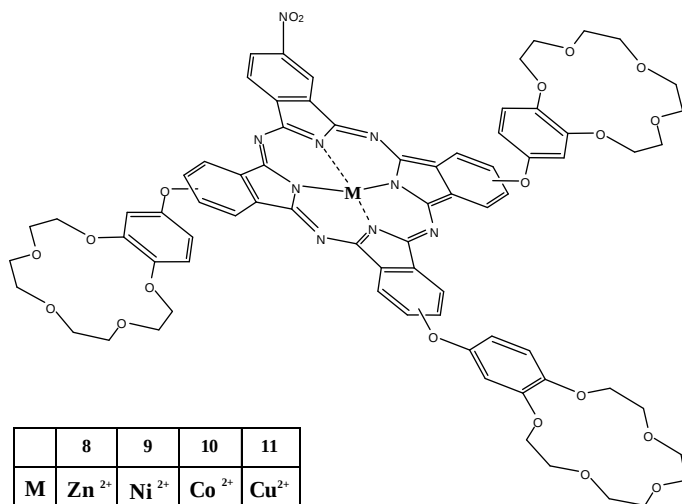
Çalışmanın ikinci bölümünde ise farklı sayıda taç eter grupları taşıyan asimetrik ftalosiyanimlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Simetrik süstitüe ftalosiyanimlerin hazırlanması için pek çok sentetik yol keşfedilmesine rağmen, asimetrik türlerin hazırlanmasında birkaç yöntem uygulanabilmektedir. Farklı süstitüentler taşıyan ftalosiyanimlerin hazırlanmasında en kolay yöntem, değişik gruplar taşıyan iki başlangıç maddesinin siklotetramerizasyonu yöntemi olarak bilinen istatistiksel kondenzasyon yöntemidir. Bu yöntemdeki en önemli problem, hedeflenen ftalosiyanimlerin tamamen benzer fiziksel ve kimyasal özellikler gösteren reaksiyon karışımından ayrılmasındaki zorluktur. İkinci bir yöntem, Leznoff ve Hall tarafından geliştirilen polimer destekli sentezdir. Bu metotta, bir diiminoizindolin veya ftalonitrilin çözünmeyen bir polimere bağlanması sağlanıp farklı bir diiminoizindolin ile reaksiyonu gerçekleştirilir. Simetrik ftalosiyanim uzaklaştırılmasından sonra asimetrik yapının polimer desteğinden ayrılması sağlanır. Üçüncü yöntem Kobayashi ve grubu tarafından tanımlanmıştır ve bu metod subftalosiyanimin (SubPc) farklı bir süstitüent taşıyan ftalonitril ile halka genişlemesi reaksiyonundan ftalosiyanim oluşumunu içermektedir. Bu çalışmada istatistiksel kondenzasyon yöntemi tercih edilmiştir.

Bu bölümün ilk kısmında üç benzo ünitesi üzerinde taç eter bileşiği ve dördüncü benzo ünitesi üzerinde elektron çekici nitro grubunun bulunduğu asimetrik süstitüe metalli ftalosiyanimlerin (MPc) sentezi gerçekleştirilmiştir. 4-Nitroftalonitril (1) ve 1-{[(Benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}ftalonitril (7) başlangıç maddeleri olarak seçilmiştir. 1 numaralı ftalonitril bileşiği ftalimid başlangıç materyali kullanılarak hazırlanmıştır 7 numaralı bileşik ise, 4'-Hidroksibenzo-15-crown-5 ve 4-nitroftalonitril karışımının azot atmosferi altında susuz DMF içerisinde K_2CO_3 varlığındaki reaksiyon ile hazırlanmıştır (Şekil 4).



Şekil 4 : 1-{[(Benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}ftalonitril sentezi.

7 ve 1 no'lu bileşikler uygun metal tuzları ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NiCl_2 , CoCl_2 , CuCl_2) varlığında 3:1 oranındaki istatistiksel kondenzasyon sonucu asimetrik çinko, nikel, kobalt ve bakır komplekslerini (**8-11**) vermiştir (Şekil 5). Ftalosiyanın halkasına farklı fonksiyonel gruplar kazandırmak amacıyla nitro grubunun amine indirgenmesi ve ardından çok önemli özelliklere sahip ferrosen bileşikleri ile reaksiyona sokulmasıyla yeni tipte ftalosiyanın sentezi amaçlanmıştır. **11** bileşiğinin, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ varlığında THF/DMF çözeltisi karışımı içerisinde 60 °C de 3 saat ısıtılması sonucu indirgenme ürünü olan **12** bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen bileşikler kromatografik yöntemler kullanılarak saflaştırılmıştır.



Şekil 5 : Asimetrik süstitüe metalli ftalosiyaninler.

8-11 numaralı ftalosiyanın bileşiklerinin IR spektrumlarında siklotetramerizasyon sonrası yok olması beklenen başlangıç maddelerine ait 2230 cm^{-1} civarındaki $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolduğu gözlenmiş ve 3080 cm^{-1} 'de aromatik CH gruplarına, $2952\text{-}2868\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik CH gruplarına, $1255\text{-}1216\text{ cm}^{-1}$ aralığında Ar-O-C grubuna ve $1128\text{-}1085\text{ cm}^{-1}$ aralığında ise C-O-C simetrik ve asimetrik gerilmeleri tespit edilmiştir. **12** bileşiğinin IR spektrumunda diğer ftalosiyaninlerden (**8-11**) farklı olarak $3346\text{-}3225\text{ cm}^{-1}$ aralığında N-H gerilme titreşimleri gözlenmiştir. **8-12** bileşiklerinin karakteristik Q bandı $696\text{-}675\text{ nm}$ aralığında, B bandı ise yaklaşık 338 nm civarında UV-Vis bölgede tespit edilmiştir. **8-12** bileşiklerinin FAB yöntemi ile elde edilen kütle spektrumlarında $[\text{M}]^+$ piki sırasıyla 1467, 1466, 1462, 1461 ve 1437'de gözlenmiştir. **8** ve **9** bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumlarında beklenildiği üzere aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 7.71-7.64 ppm, 7.53-7.49 ppm ve 6.82-6.35 aralıklarında gözlenmiştir. Ayrıca taç etere ait OCH_2 protonlarına ait kimyasal kayma değerleri de 4.26-3.73 ppm aralığında gözlenmiştir.

Asimetrik süstitüe ftalosiyanın sentezinin ikinci kısmında ise 1-{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}ftalonitril (**7**) ve 4,5-dihekziltiyo ftalonitril (**14**) dinitril bileşiklerinin istatistiksel kondenzasyonu ile asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. **14** numaralı ftalonitril bileşiği, 4,5-dikloro ftalonitrilin hekzantiyol ile K_2CO_3 varlığında kuru DMF içerisindeki reaksiyonu sonucu hazırlanmıştır.

7 ve **14** nolu bileşiklerin uygun metal tuzları ile ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NiCl_2 ve CoCl_2) kuru DMF içerisindeki istatistiksel kondenzasyonu ile elde edilen asimetrik ftalosiyaninler (**15-17**) kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır (Şekil 7). Bileşiklerin

	M
15	Zn⁺²
16	Ni⁺²
17	Co⁺²

xix

SYNTHESIS OF SYMMETRICALLY AND UNSYMMETRICALLY SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Phthalocyanines are widely used as pigments in textiles, polymers and paints. They exhibit remarkable qualities like lightfastness, brightness and stability towards environmental influences. Pc's consist of a planar macrocycle with an 18 π -electron system comprising four isoindole units linked together through their 1,3-positions by aza bridges, which mainly confers this known stability. For many years, these macrocycles have been the target of meticulous investigation, particularly considering their properties as dyes. In recent times, research has been retargeted for applications in materials science, including, phthalocyanines as liquid crystals, as Langmuir-Blodgett films, as molecular semi-conductors, in electrophotographic applications, in optical-data storage, in cancer therapy, in fuel cells, in photoelectrochemical cells, in photovoltaic cells, in gas-sensing devices, as organic semi-conductors, as photosensitizers, and in nonlinear optics. Phthalocyanines do not occur in nature, but they are structurally related to porphyrins such as haemoglobin, vitamin B₁₂ and chlorophyll. Metal complexes of some tetrapyrrole derivatives are shown in Figure 1.

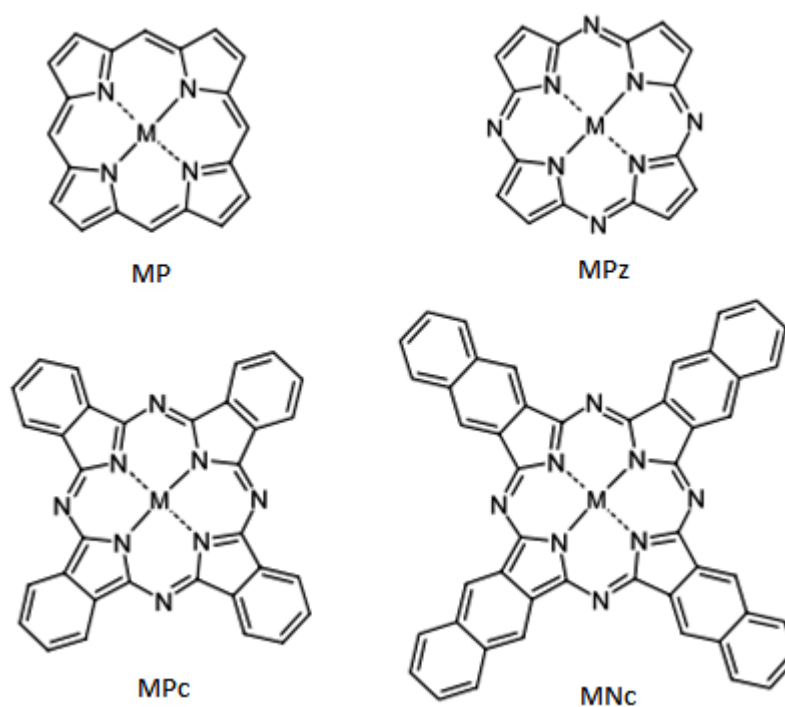


Figure 1 : Porphyrin (MP), porphyrazine (MPz), phthalocyanine (MPc) and naphthalocyanine (MNc) complexes.

In this study, it was aimed to synthesize and characterize symmetrical and unsymmetrical phthalocyanines substituted with different groups. In the first part, oxotitanium(IV) phthalocyanines substituted with alkyl chains, which are soluble in common organic solvents, were synthesized and further substituted them in their axial positions. In the synthesis of novel phthalocyanines containing different substituents, a generally preferred method is to use a dinitrile derivative, which contains the required substituent. In this study, the phthalocyanine precursor, namely, 4-(2-dimethylaminoethylsulfanyl)-1,2-dicyanobenzene (**2**) was prepared according to the literature method, by using the well-known nucleophilic aromatic displacement reaction between 4-nitrophthalonitrile (**1**) and 2-dimethylaminoethanethiol in dry DMF with K_2CO_3 as the base. Symmetrically substituted oxotitanium (IV) phthalocyanine (**3**) was prepared by cyclotetramerization of compound **2**. The reaction of **3** with iodomethane yielded the quaternary ammonium derivative (**4**), which is highly soluble in water. Lastly, axially substituted oxotitanium phthalocyanines (**5,6**) were synthesized by reacting the phthalocyanines with suitable axial ligands.

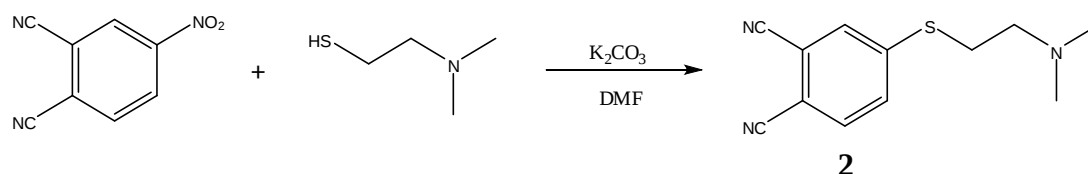


Figure 2 : Synthesis of 4-(2-dimethylaminoethylsulfanyl)-1,2-dicyanobenzene (**2**).

Structures of these newly synthesized compounds were elucidated by elemental analyses, FT-IR, UV-Vis and 1H -NMR. FT-IR spectrum of **2** showed that, the absence of CN stretching vibration at around 2230 cm^{-1} , along with the observation of $Ti=O$ vibration at 963 cm^{-1} , are definite indicators of successful cyclotetramerization to compound **3**. Although the FT-IR spectrum of **4** is similar to that of **3**, those of compounds **5** and **6** are different; absence of the peak system at 963 cm^{-1} is indicative of axial ligation. All the compounds have strong C-H stretchings at $2987\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$ because of dimethylaminoethanethiol groups. 1H -NMR spectra of the phthalocyanines (**3-6**) are in perfect agreement with the proposed structures. 1H -NMR spectrum of compound **3** in $CDCl_3$ yielded the expected chemical shifts for the structure. Aromatic protons were observed between 8.62–7.47 ppm, whereas the shifts for S- CH_2 , N- CH_2 and CH_3 protons were observed respectively at 3.50, 2.89 and 2.47 ppm. 1H -NMR spectrum of compound **4** is similar to that of compound **3**. 1H -NMR spectra of compounds **5** and **6** showed expected peaks for titanylphthalocyanine (**3**), along with novel peaks due to the aromatic protons of axial ligands, namely, catechol (5.25 and 4.02 ppm), naphthalenediolato (6.35 and 4.85 ppm).

Electronic spectra in the solution gives very useful information for tetrapyrrolic macrocycles. Electronic absorption spectra of compounds **3**, **5** and **6** in chloroform yielded the Q bands at around 720 nm, while the B bands were observed at around 340 nm. UV-Vis spectrum of compound **4** in water yielded a Q band at 680 nm and a B band at 350 nm.

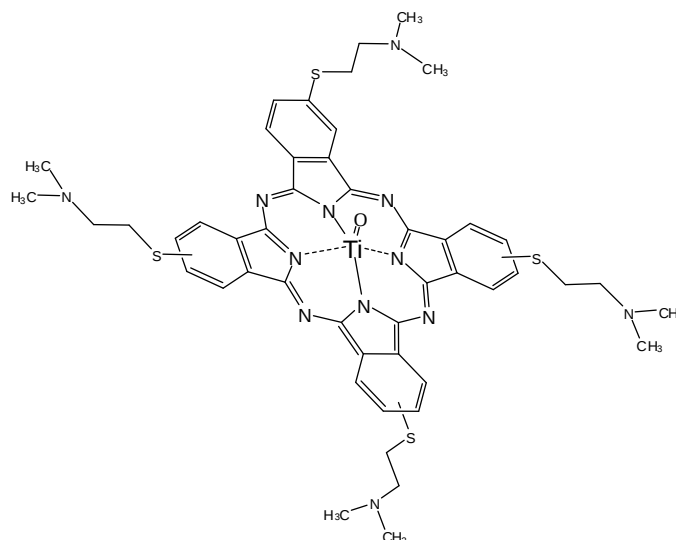


Figure 3 : 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-dimethylaminoethylsulfanyl)phthalocyaninatooxotitanium(IV) (3).

In the second part of this study, unsymmetrical substituted metallophthalocyanines bearing different numbers of benzo-15-crown-5 units were synthesized. Despite the variety of synthetic routes developed to prepare symmetrically substituted phthalocyanines, relatively few methods can be applied for preparing unsymmetrical ones. The most simple approach to the preparation of phthalocyanines bearing different substituents is a mixed cyclization of two precursors with different substituents as known as statistical condensation. The main problem with this method is the isolation of the desired phthalocyanines from a product mixture made up of components with similar physical and chemical properties. The second method is synthesis on a polymeric support developed by Leznoff and Hall, which consists in attaching a diiminoisoindoline or phthalonitrile to an insoluble polymer, making it react with a different diiminoisoindoline and, after removal of the symmetric phthalocyanine, releasing the unsymmetrical phthalocyanine from the polymer support. A third method has been described by Kobayashi and co-workers and involves the ring expansion of a subphthalocyanine (SubPc) to a phthalocyanine using a phthalonitrile unit which bears a different type of substituent to that on the subphthalocyanine. Statistical condensation method was preferred in this study.

First part of unsymmetrical phthalocyanine synthesis aimed to report on the synthesis and characterization of unsymmetrical metallophthalocyanines (MPc) which there are three crown ether moieties and an electron-withdrawing nitro group. For the synthesis of unsymmetrical phthalocyanine, 4-nitrophthalonitrile (**1**) and 1-{[(Benzo-15-crown-5)-4'-il]oxy}phthalonitrile (**7**) were chosen as starting materials.

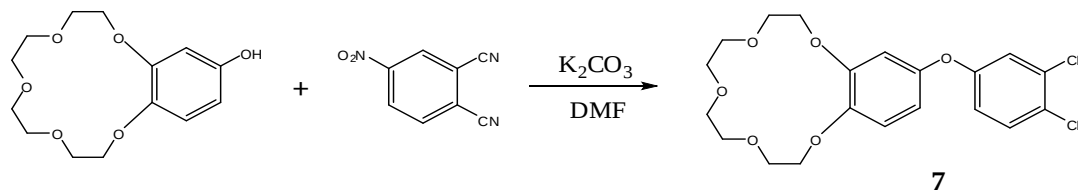


Figure 4 : Synthesis of 1-{[(Benzo-15-crown-5)4'-il]oxy}phthalonitrile (7).

Compound **7** was prepared from the reaction between 4'-hydroxybenzo-15-crown-5 and 4-nitrophthalonitrile under nitrogen atmosphere in dry DMF, utilizing potassium carbonate as the base (Figure 4). Statistical condensation of 3:1 ratio was performed by reacting precursors **7** and **1** with divalent metal salts, namely zinc acetate, nickel chloride, cobalt(II) chloride and copper(II) chloride as compounds **8-11**, respectively (Figure 5). Newly synthesized compounds were purified by using chromatographic methods.

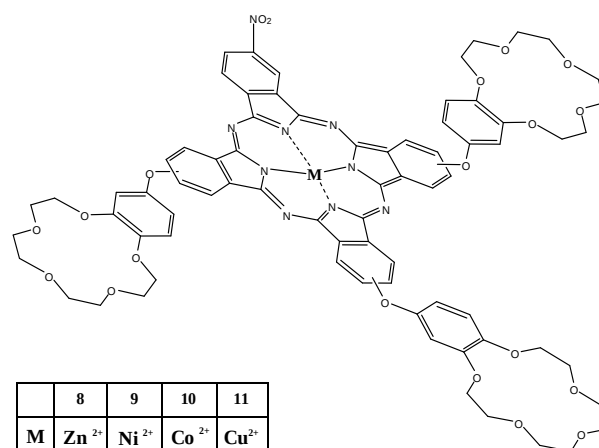


Figure 5 : Unsymmetrically substituted metallophthalocyanines (**8-11**).

The unsymmetrically substituted metallophthalocyanines (**8-11**) were characterized by IR, UV-Vis, ¹H NMR, elemental analyses and FAB mass spectroscopy. The most notable indication in the IR spectroscopy for unsymmetrical phthalocyanines, like the symmetrical counterparts, is the absence of C≡N vibration which was observed at around 2230 cm⁻¹ for the precursor. Aromatic CH stretchings were appeared at 3080 cm⁻¹, while aliphatic CH groups were seen at 2952-2868 cm⁻¹, Ar-O-C at 1255-1216 cm⁻¹, and C-O-C at 1128-1085 cm⁻¹. In the UV-Vis absorption of compounds **8-11**, the characteristic Q band were observed at 696-675 nm, and the B band at 338 nm. FAB-Mass spectroscopy for compounds **8-11** yielded the expected [M]⁺ peaks at 1467, 1466, 1462 and 1461 m/z. As expected from the ¹H-NMR spectra of the macrocycles **8** and **9**, aromatic protons were observed at 7.71-7.64 ppm, 7.53-7.49 ppm and 6.82-6.35 ppm for both compounds. In addition, chemical shifts for OCH₂ protons due to the crown etheral moieties were observed at 4.26-3.73 ppm. In order to introduce new functional groups to the phthalocyanine periphery, it was aimed to synthesize a new type of phthalocyanine containing ferrocene moieties, which have very important features, provided that the nitro group is reduced to amine. Reaction of compound **11** with sodium sulfide nonahydrate in THF/DMF mixture at 60°C for 3 hours yielded compound **12**. Compound **12** have a unique FT-IR signal at 3346-3225 cm⁻¹, indicating the presence of N-H vibrations. UV-Vis spectrum of the same structure showed B and Q bands at 343 and 685 nm, respectively. FAB-MS showed the molecular ion peak at m/z 1437. The resulting macrocycle is very soluble in organic solvents like tetrahydrofuran, chloroform, dichloromethane, dimethylsulfoxide, and N,N-dimethylformamide.

In the second part of unsymmetrical synthesis, unsymmetrical phthalocyanine synthesized from 1-[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oxy}phthalonitrile (**7**) and 4,5-bis(hexylsulfanyl)-1,2-dicyano benzene (**14**) by utilizing the statistical condensation

method. The precursor **14** was prepared from the reaction between 4,5-dichlorophthalonitrile and 1-hexanethiol, in dry DMF with potassium carbonate as the base.

Unsymmetrical synthesis approach, by using suitable metal salts ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NiCl_2 ve CoCl_2) in dry DMF, yielded unsymmetrical phthalocyanine compounds (**15-17**) which were purified by column chromatography (Figure 6). FT-IR spectrum of compounds **15-17** showed the absence of $\text{C}\equiv\text{N}$ at around 2230 cm^{-1} which belongs to phthalonitriles. While aromatic CH at 3080 cm^{-1} , aliphatic CH at $2953\text{-}2854\text{ cm}^{-1}$, Ar-O-C group at $1256\text{-}1219$ and C-O-C groups at $1130\text{-}1099$ (sym and asym, respectively) were observed. The presence of long alkyl chains led to strong peaks in IR spectrum due to aliphatic carbon-hydrogen stretchings. UV-Vis spectra of these compounds yielded typical B and Q band absorptions at 331 nm and $702\text{-}719\text{ nm}$, respectively. FAB mass spectrometry of the compounds **15-17** showed the molecular ion peak at m/z 1557, 1550 and 1551, respectively. ^1H NMR spectra which recorded in CDCl_3 of the compounds **15** and **16** were exhibited aromatic protons at around $8.25\text{-}7.34$ and $7.08\text{-}6.97\text{ ppm}$, O- CH_2 protons belongs to crown ether groups at $4.24\text{-}3.81\text{ ppm}$, and S- CH_2 protons at 3.24 ppm .

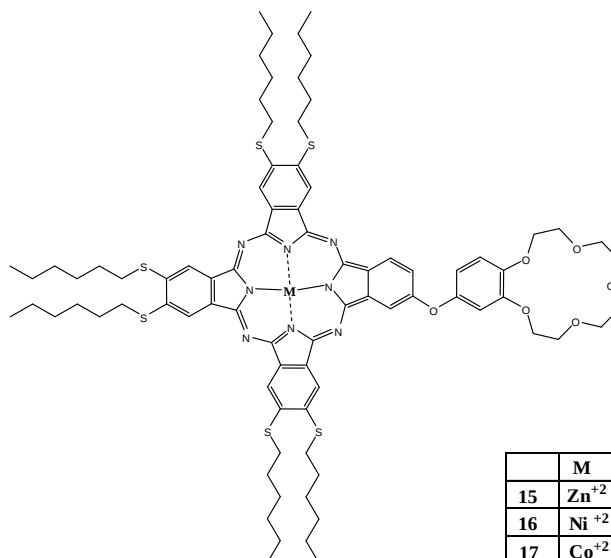


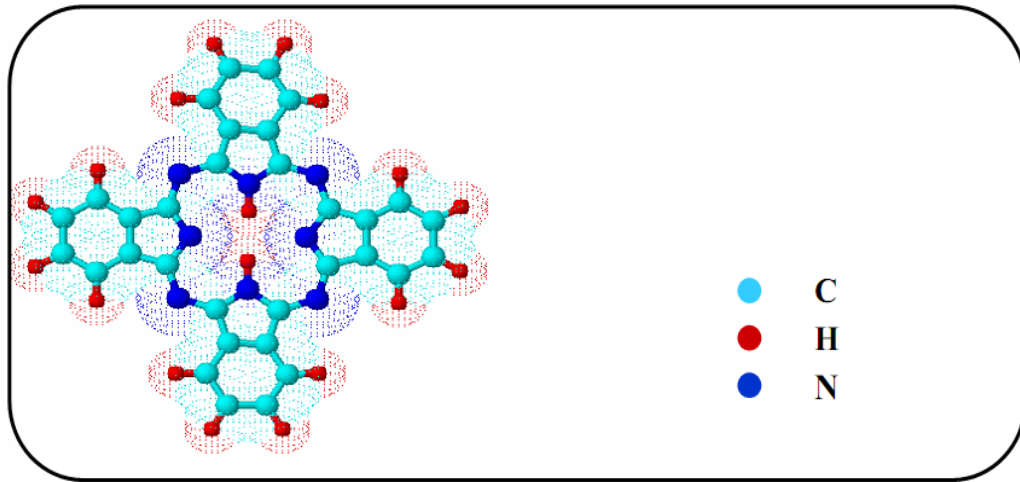
Figure 6 : Unsymmetrically substituted metallophthalocyanines (**15-17**).

In the last part of this study, electrochemical characterizations of synthesized phthalocyanines were studied in detail. Cyclic and differential pulse voltammetry of the complexes show a well-defined ligand and/or metal-based oxidation and reduction processes recorded for the complexes, and they are in harmony with the metallophthalocyanines in literature. Peak-to-peak separation and HOMO–LUMO gap of the complex are in harmony with the common phthalocyanine complexes. According to cyclic and differential pulse voltammetry of the complexes which utilized three electrode system; **3** shows two metal-based and one ligand-based reduction couples featuring diffusion-controlled reversible one-electron transfer. **11** gives three ligand-centered redox processes indicating quasi-reversible peak behaviors. The complex **15** shows very similar voltammetric behavior with **16** accompanied by the small difference because of different metal center. Due to the presence of electro-inactive metal center, all of these processes are attributed to successive removal of electrons from, or addition of electrons to, the macrocyclic orbitals.

1. GENEL BİLGİLER

1.1 Ftalosiyanin, Keşfi ve Tarihçesi

Ftalosiyanin ilk kez 1907’de Braun ve Tcherniac tarafından, South Metropolitan Gas Company (Londra) ‘da asetik asit ve ftalimit’den *o*-siyanobenzamid sentezi sırasında tesadüfen koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir[1]. Benzer şekilde Diesbach ve Von der Weid 1927’de Fribourg üniversitesinde *o*-dibromobenzen’in bakır siyanürle piridin içerisinde 200⁰C de ısıtılması esnasında mavi renkli bir ürün olarak ftalosiyanin bileşiğini elde etmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır [2]. Ftalosiyanin eldesi ile ilgili bir başka çalışma da 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketi Grangemounth tesislerinde emaye kaplama bir reaktörde, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında gerçekleşmiş ve safsızlık olarak nitelendirilen maddenin reaktörün hasarlı bölümlerinden açığa çıkmış olan demir metali ile oluşan bir kompleks olduğu Dunsworth ve Drescher tarafından kanıtlanmıştır. 1929 yılında aynı firma ftalik anhidrit, amonyak ve metal tuzundan ftalosiyanin sentezinin patentini almıştır [3].



Şekil 1.1 : Ftalosiyanin bileşiğinin şematik gösterimi.

1929’dan 1933’e kadar, Londra Üniversitesinde Linstead ve grubunun yapmış olduğu çalışmalar sonucunda metalsiz ftalosiyaninin yapısı aydınlatılmış ve ftalosiyaninin moleküler yapısını tanımlamışlardır (Şekil 1.1) [4-9]. Ana bileşik 16

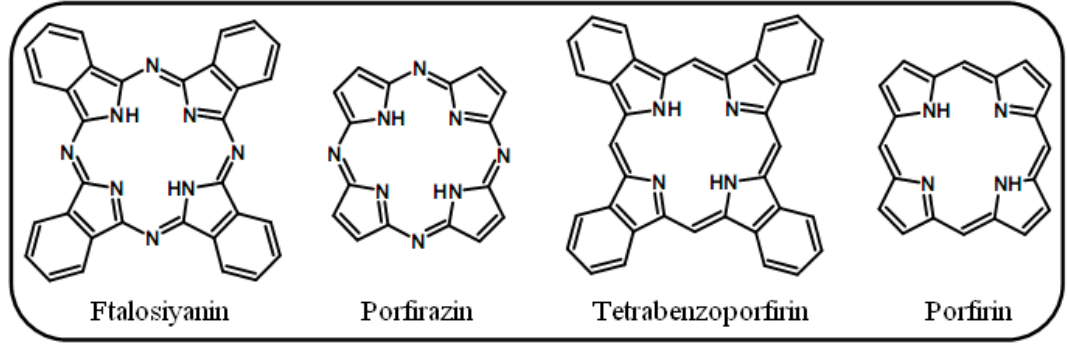
hidrojen tarafından çevrelenmiş ve çekirdek merkezinde 2 adet hidrojen atomunun bulunduğu $C_{32}H_{18}N_8$ veya $(C_8H_4N_2)_4H_2$ gibi kimyasal formüllere sahiptir. Linstead, orijinal adı Yunancadaki mineral yağı anlamındaki *naphtha* ve koyu mavi anlamındaki *cyanine* kelimelerinin birleşiminden oluşan ftalosiyanin kelimesini ilk defa kullanmıştır. Bu büyük organik molekülün kristal yapısı substitüe olmamış demir ftalosiyanin üzerine yapılan X-ışını difraksiyon yöntemiyle Robertson tarafından aydınlatılmıştır [10-12].

Ftalosiyaninler, başlangıç maddelerinin bir veya iki substitüent taşımalarına göre tetra veya okta substitüe olarak ayrıldıkları gibi taşıdıkları grupların aynı veya farklı olmasına göre de simetrik veya asimetrik substitüe olarak da ayrılmaktadırlar. Tetra substitüe ftalosiyaninler genellikle birbirinden nadiren ayrılabilen dört yapısal izomerin bir karışımı olarak elde edilirler. Ancak tetra substitüe ftalosiyaninler organik çözücülerde çoğunlukla okta substitüe ftalosiyaninlerden daha yüksek çözünürlük gösterirler. Bu davranış izomer karışımından dolayı katı haldeki düşük düzenli yapı ve substitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmelerinden kaynaklanan yüksek dipolmoment ile açıklanır. Uzun tetra veya okta alkil, alkoksi veya alkiltiyo substitüentlerinin periferik pozisyonlarda ftalosiyaninlere bağlanması bu bileşiklerin polar olmayan çözücülerdeki çözünürlüğünü arttırmaktadır. Sülfü ve kuartermer amonyum grupları ise ftalosiyaninlerin geniş bir pH aralığında sulu çözeltilerde çözünürlüğünü sağlamaktadır. Ftalosiyaninler periferik konumlarında pentaoksa, tetraaza, tetraoksamonoaza, tetratiya ve diazaditiya gibi ilave makro halkalar bulundurmaları durumunda değişik metal iyonları ile multi nükleer yapılar oluşturabilmektedirler [13-18].

1.2 Ftalosiyaninlerin Yapısı ve Adlandırılmaları

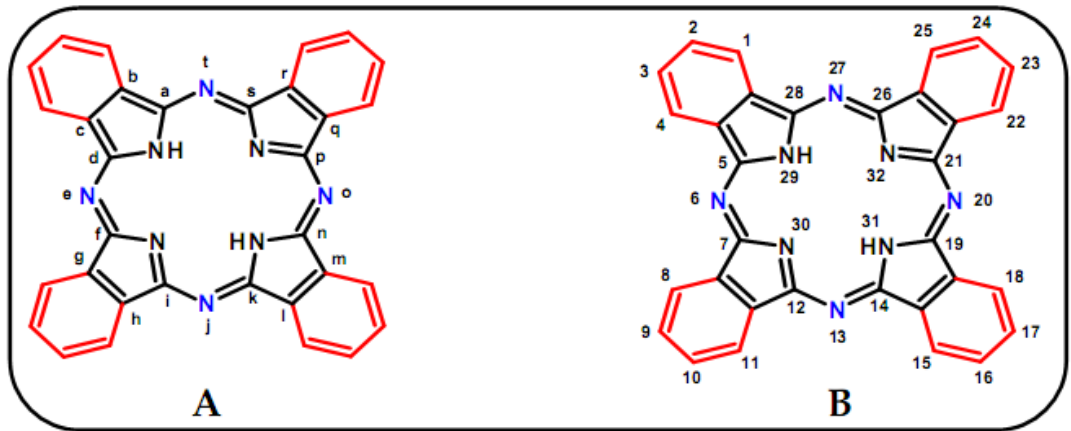
Makrosiklik bileşikler, dokuz veya daha fazla üyeli ve en az üç hetero atom içeren bileşiklerdir. Tetrapireol grubu içeren makrohalkalı bileşiklerden ftalosiyanin, tetraazaporfirin olarakta bilinen porfirazin, tetrabenzoporfirin ve porfirinler bu ailenin en önemli üyeleridir (Şekil 1.2). Makrosiklik yapılar birbirine benzemekle beraber ftalosiyanin ve porfirazin bileşikleri azometin (- N=) köprüleri olarak bilinen her dört mezo pozisyonunda imino azot atomları içerirken tetrabenzoporfirin ve porfirin bileşikleri metin köprülerine sahiptir. İminoizindolin ünitelerini bağlayan köprülerin cinsi iç boşluğu belirler ve dolayısıyla metan köprülerine

nazaran azametinin köprülerine sahip makrosiklik yapıların iç boşluğu daha küçüktür [19,20]. Porphirinlerin yapısal tetraazatetrabenzo analogları olan ftalosiyaninlerde, porfirin iskeletindeki CH grupları yerine azot köprüleri bulunur. Porfirazinler (Pz), ftalosiyanin yapılarının benzen halkası içermeyen türevleridir. Porphirinler biyolojik sistemlerde az ya da çok değişmiş veya hiç değişmemiş şekilde bulunurken, ftalosiyaninler laboratuvar çalışmalarından elde edilen tamamen sentetik maddelerdir.



Şekil 1.2 : Tetrapirolik makrosiklik bileşikler.

Ftalosiyaninler 1,3 pozisyonunda azot köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π -elektron sistemine sahip aromatik makrohalkalı yapılardır. Bu özelliklerinden ötürü ftalosiyaninler, olağanüstü optik ve elektriksel davranışlar gösteren kimyasal ve ısı olarak çok dayanıklı bileşiklerdir. Genişletilmiş konjugasyon bu tip makrohalkaların mavi-yeşil renginin sebebidir. IUPAC (Union of Pure and Applied Chemistry) tetrapirrol isimlendirmesine göre porfirin türevleri olan ftalosiyaninler resmi olarak tetrabenzo[b,g,l,q][5,10,15,20]tetraazaporfirinler olarak bilinirler (Şekil 1.3) [21].



Şekil 1.3 : A-) Heterosiklik ve B-) Makrosiklik sisteme göre IUPAC isimlendirmesi.

Makrosiklik süstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferel ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları non-periferel (np) konumlardır. t- kısıltması genellikle dört izomerden oluşan periferel olarak tetra-süstitüte bir Pc'yi ifade eder. Örneğın metalsız tetra-tersiyer-butıl Pc, H₂Pc-t-tb olarak kısıltılır. Makrohalkaya bağlanmış olan süstitüentler Pc kısıltma formundan sonra yer alırlar. Periferel ve periferel olmayan süstitüentlerin her ikisini de taşıyan okta (o)-süstitüte ftalosiyeninler sırasıyla O_p ve O_{np} kısıltmaları ile gösterilirler. Örneğın 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzılftalosiyeninatonikel(II), NiPc-onp-C₆ olarak kısıltılır ve C₆ her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferel olmayan alkıl süstitüentini gösterir (örneğın hekzıl, -C₆H₁₃). Merkez metal atomuna bağlı her eksenel ligand kısıltılmış yapıdaki iyondan önce yer alır. Örneğın 2,3,9,10,16,17,23,24 oktadesiloksiftalosiyeninatosilisyum (IV) dihidroksit, a-(HO)₂SiPc-op-OC₁₂.

1.3 Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Yöntemleri

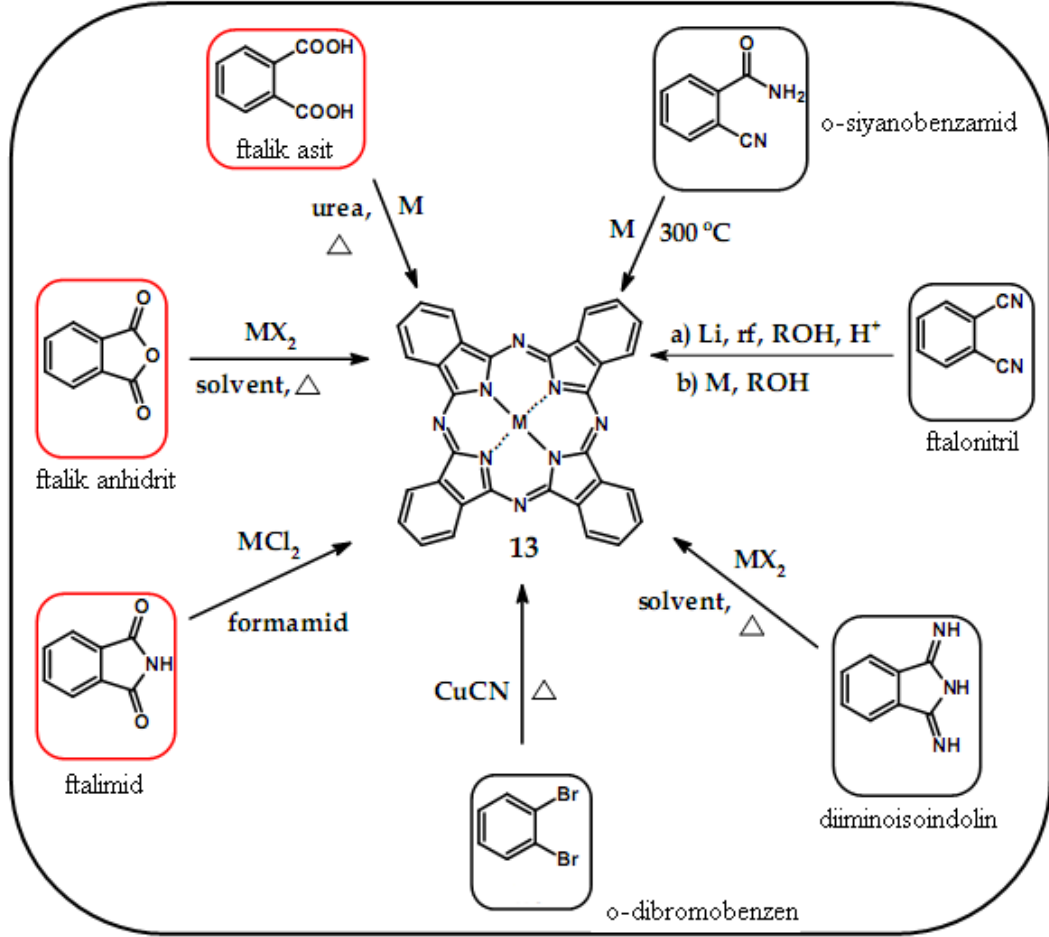
1.3.1 Süstitüe Edilmemiş Ftalosiyeninlerin Sentezi

Süstitüe olmamış ftalosiyeninler, genellikle ftalik asitten türetilen başlangıç materyalinin tek basamaklı kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenir. Ftalosiyenin sentezinde kullanılan diğır türevler ise o-siyanobenzamid, ftalik anhidrit, ftalimid, o-dibromobenzen, diiminoisoindolin ve ftalonitril gibi orto-dikarboksilik asit türevlerinden elde edilirler (şekil 1.4).

Ftalik asit türevleri, yüksek sıcaklık, yüksek basınç veya katalizör kullanımı gibi sert koşullar gerektirmesine rağmen maliyetlerinin düşük olmasından ötürü endüstriyel ölçeklerde Pc sentezinde kullanılmaktadırlar. Laboratuar ölçekli çalışmalarda ise çoğunlukla ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Ftalonitrilin; metal tuzu, baz ve yüksek kaynama noktasına sahip bir solvent varlığında siklotetramerizasyonu sonucu yüksek verimlerde metalli ftalosiyeninler sentezlenmiştir [22].

Metalli ftalosiyenin kompleksi, template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoisoindolinin siklotetramerizasyonu sonucu basit bir şekilde sentezlenebilir. Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğın bakır(II)

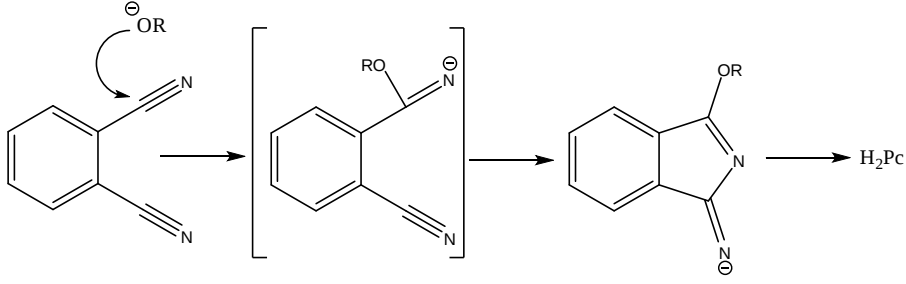
asetat ya da nikel(II) klorür) ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H₂Pc ya da Li₂Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc oluşturulabilir. H₂Pc'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir.



Şekil 1.4 : Metaloftalosiyenin tipik başlangıç materyallerinden sentezi.

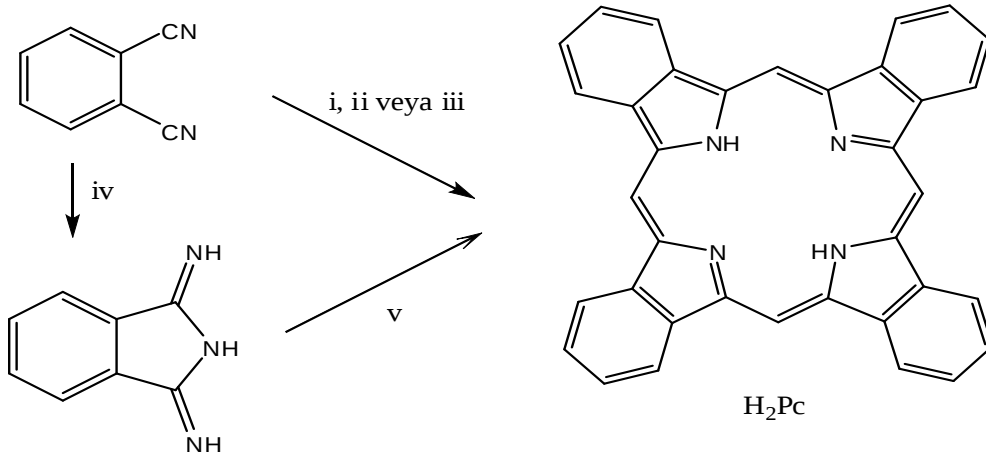
Ftalonitrilden H₂Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon yöntemleri vardır. Metalsiz ftalosiyenin genellikle 1930'larda Linstead tarafından kullanılan metodlardan biri ile hazırlanır. Bu metotta, ftalonitril bileşiğinin silotetramerizasyonu alkol (1-pentanol, 1-oktanol) içerisinde çözünen lityum, sodyum veya magnezyum metalinin çözeltisine katılıp kaynatılması ile gerçekleştirilir [4]. Oluşan bu ftalosiyenin sulu asit çözeltisi kullanılarak demetalizasyonu sonucu H₂Pc türevleri hazırlanabilir [23]. Baumann ve grubu, ftalonitril bileşiğinin siyano grubuna alkoksit anyonunun nükleofilik atağı sonucu oluşan 1-alkoksi-3-iminoizoindolenin ara bileşiğinin indirgenip ardından

halkalaşmasıyla ftalosiyanin bileşiğinin eldesi metodunu önermişlerdir [24] (Şekil 1.5).



Şekil 1.5 : Ftalonitril bileşiğinin CN grubuna alkoksit grubunun nükleofilik atağı sonucu H₂Pc oluşumu.

H₂Pc sentezi için diğer metodlar; ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoisoindolin oluşumu ile H₂Pc oluşumu [25]. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile H₂Pc sentezi [26]. Tomoda metodu olarak bilinen, ftalonitrilin pentanol çözücüsü içerisinde veya eriterek nükleofilik olmayan bir baz olan 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) kullanımı ile siklotetramerizasyonu genellikle farklı bazların kullanıldığı metodlara göre daha az yan ürünün oluştuğu etkili bir yöntemdir [27] (Şekil 1.6).



Şekil 1.6 : H₂Pc'nin Sentez Şeması. i. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz. ii. Hidrokinonla eritme. iii. Pentanol çözücüsünde veya eriterek 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ile ısıtma. iv. Amonyak (NH₃), sodyum metoksid, metanolde geri soğutucu altında kaynatma. v. Yüksek kaynama.

Süstitüe olmamış ftalosiyaninler çoğu organik çözücü içerisinde düşük çözünürlüğe sahiptirler. Bundan ötürü, bu materyallerin soxhlet ekstraksiyonu, vakum altında tekrarlı süblimasyonu veya sülfürik asit ve sudan

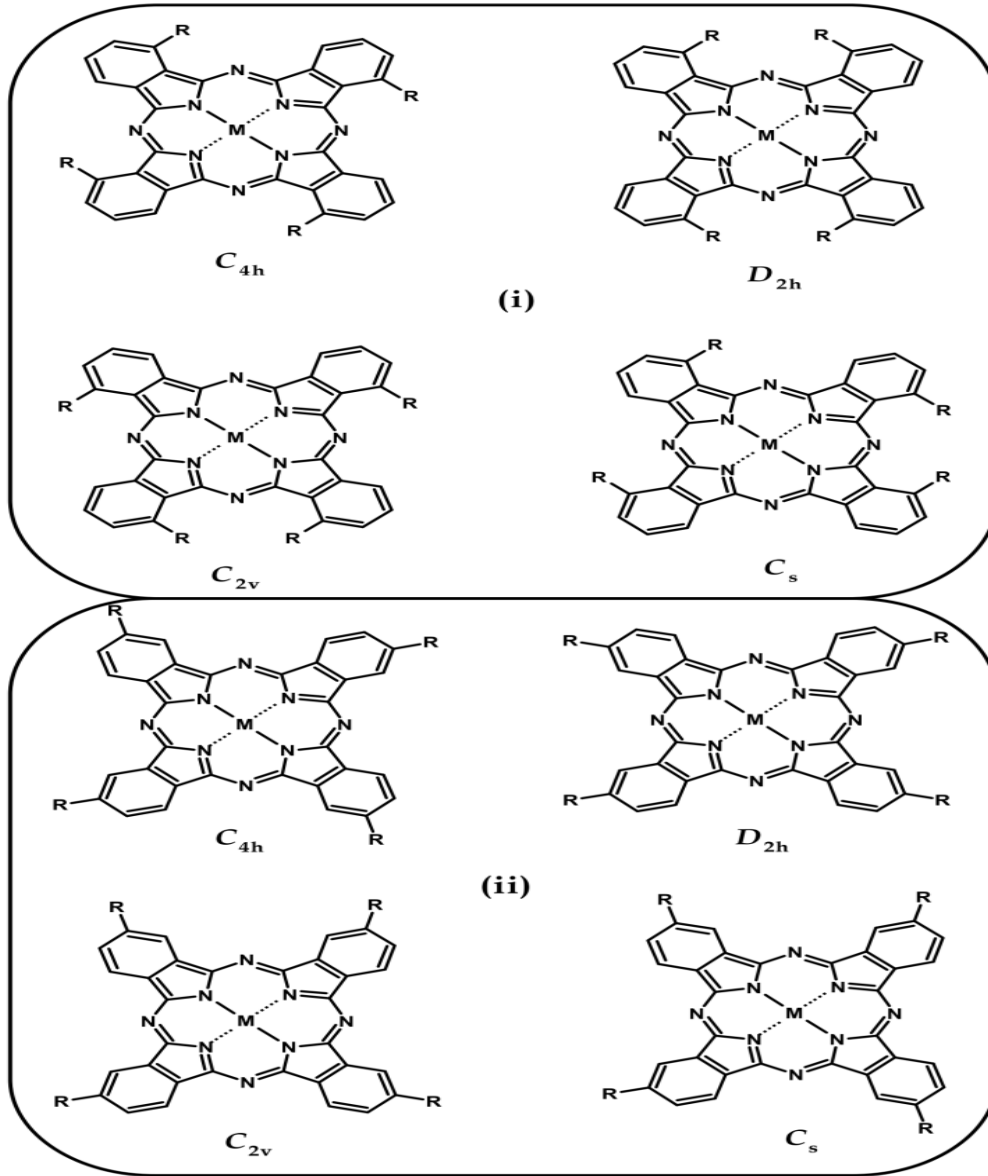
kristallendirilmesi ile çok yüksek verimlerde saf ftalosiyanimler elde edilebilmektedir. Bunun yanında, benzen halkasının periferik ve non-periferik pozisyonlarına süstituentlerin eklenmesiyle çözünürlük artırılabilir.

1.3.2 Süstitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi

Benzen üzerinde süstitüenti olmayan H_2Pc ve MPc genellikle pek çok organik çözücüde çözünmez (aksiyel olarak süstitüe olmuş ftalosiyanimler ve bazı Li_2Pc , $MgPc$ dışında). Bunlar sadece konsantre sülfürik asit içerisinde protone olmuş halde veya yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücüde ısıtılarak çözünürler. Ftalosiyanimlerin çözünürlüğü, ftalosiyanim halkasındaki periferik ($p=2,3,9,10,16,17,23,24$) ve periferik olmayan ($np=1,4,8,11,15,18,22,25$) konumdaki benzen kısımlarına süstituentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Süstituentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü artırırlar. Halkanın uygun gruplar ile süstitüsyonu sonucu sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyanimin elektronik özellikleri değiştirilebilir. Birçok durumda, süstitüe ftalosiyanimler istenen süstituentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilirler.

1.3.2.1 Tetra Süstitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi

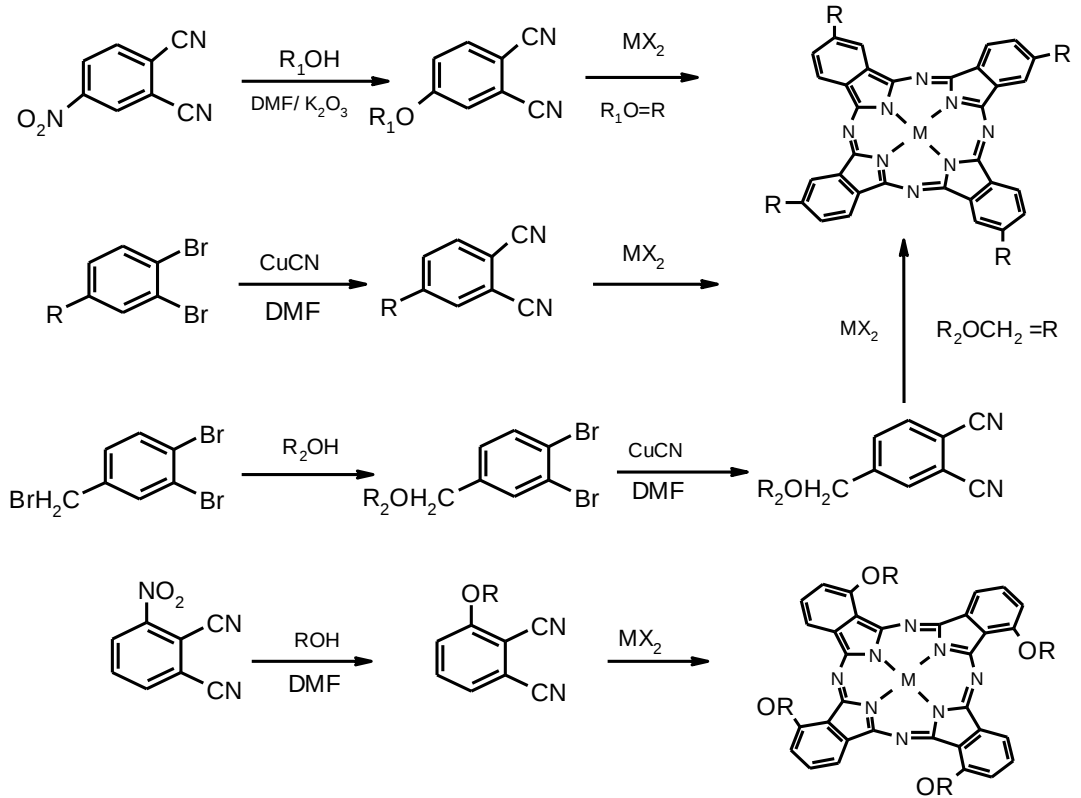
Süstitüe ftalosiyanimlerin sentezi için iki temel metod vardır. Bunlar Pc halkasına süstitüsyon ve uygun süstitüe başlangıç maddesinin (genellikle ftalonitril) kondenzasyonu metodlarıdır. İlk metod, süstitüe edilmemiş Pc 'lerin sırasıyla 20-30% oleum ve klorosülfonik asit ile süfolanması [28] veya klorosüfolanmasında [29] başarıyla uygulanmakla beraber istenilen ürünün saflaştırılması ve izolasyonu neredeyse imkânsızdır. Bunun sebebi değişen derecelerde süstitüsyona sahip izomerik kompleks karışımların oluşmasıdır. 3- veya 4- pozisyonuna çeşitli grupların süstitüsyonu ile kontrollü olarak istenilen ürünlerin sentezlenebildiği ftalonitril bileşikler bu yüzden tercih edilmektedir. İlk metoda göre çok az da olsa tetrasüstitüe Pc bileşiğinin yapısal izomerleri oluşmaktadır. 3- pozisyonuna mono süstitüsyon sonucu (C_{4h}) 1,8,15,22-, (D_{2h}) 1,11,15,25-, (C_{2v}) 1,11,18,22- ve (C_s) 1,8,18,22-tetrasüstitüe kompleksleri oluşurken 4- pozisyonuna mono süstitüsyon sonucu (C_{4h}) 2,9(10),16(17),23(24)-, (D_{2h}) 2,10,16,24-, (C_{2v}) 2,9,17,24- ve (C_s) 2,9,16,24-tetra süstitüe komplekslerinin izomer karışımı oluşur (Şekil 1.7).



Şekil 1.7 : Tetra süstitüe ftalosiyenin bileşiklerinin yapısal izomerleri (i) 1,(4)- ve (ii) 2,(3)-.

Bu dört izomer karışımının ayrımı çok zor olmasına karşın HPLC gibi kromatografik teknikler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Tetra süstitüe ftalosiyenin bileşiklerinin yapısal izomerleri hem α - hemde β - pozisyonu için 12.5 % (C_{4h}), 12.5 % (D_{2h}), 25.0% (C_{2v}) ve 50.0 % (C_s) izomer karışımı oranına sahip olduğu gözlenmiştir [30,31]. C_{4h} izomeri düşük çözünürlüğe sahip olmasından ötürü saf olarak izolasyonu kolaylıkla gerçekleştirilmektedir [32]. Bu izomerlerin varlığı, kristal düzenin dağılımına pozitif etki yapar ve böylece çözünürlük artarken yüksek düzene sahip hacimli malzemeler veya ince film hazırlanırken bu izomer varlığı dezavantaj oluşturur[33-35].

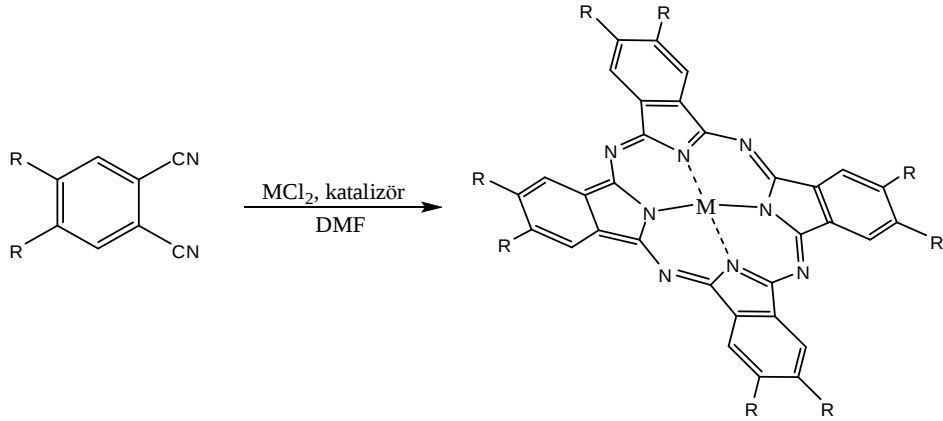
Periferal sübstütüe ftalosiyaninler 4-sübstütüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken non-periferal sübstütüe ftalosiyaninlerde başlangıç maddesi olarak aşağıda belirtildiği gibi 3-sübstütüe ftalonitril türevleri kullanılır. Tetra sübstütüe ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılan yaygın yol, ticari olarak mevcut 4-nitroftalonitrilin bir alkol ile yerdeğiştirme reaksiyonu (aromatik nükleofilik sübstütüsyon reaksiyonu) sonucu bir eter zinciri vasıtasıyla sübstütüe edilmiş ftalonitril hazırlanmasıdır (Şekil 1.8). Önemli özelliklere sahip pek çok tetra sübstütüe ftalosiyaninler bu yolla hazırlanır [36-39].



Şekil 1.8 : Tetra sübstütüe ftalosiyanin sentezi.

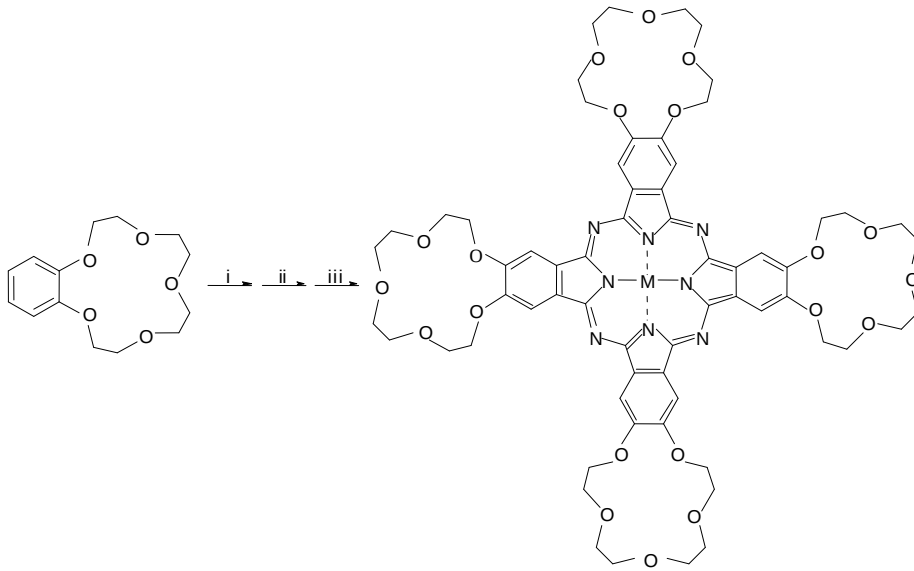
1.3.2.2 Okta Sübstütüe Ftalosiyaninler

Başlangıç maddesinin sübstütüsyon konumuna bağılı olarak 1,4,8,11,15,18,22,25-(non-periferal) veya 2,3,8,10,16,17,23,23-(periferal) okta sübstütüe ftalosiyanin bileşikleri elde edilebilir. Oktasübstütüe ftalosiyaninlerin sentezindeki en önemli avantaj tetra sübstütüe ftalosiyaninlere göre daha az ve saf izomer oluşumu dolayısıyla saflaştırılmalarının daha kolay olmasıdır. Okta sübstütüe ftalosiyaninler, 4,5-disübstütüe ftalonitrillerin siklotetramerizasyonları ile hazırlanabilirler. Okta sübstütüe ftalosiyaninler özellikle likit kristal [40] ve non-lineer optik [41] uygulamalarında kullanılmaktadırlar(Şekil 1.9).



Şekil 1.9 : 4,5-disübstitüe ftalonitrilden oktasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi.

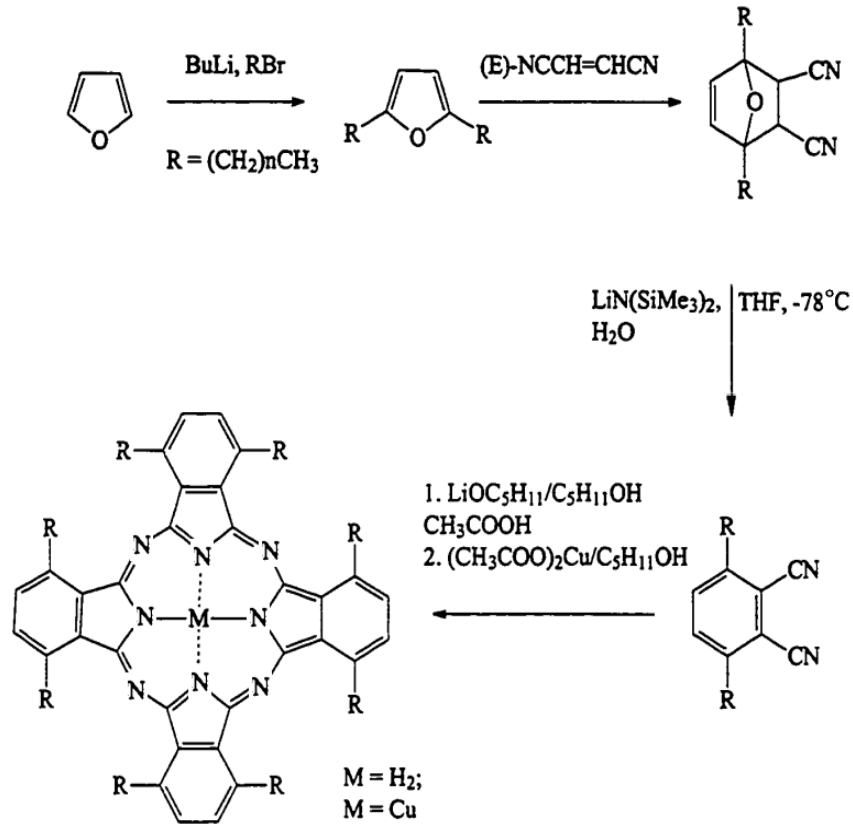
Bu tip ftalosiyaninlere ilginç bir örnek olarak sentezi ilk defa Prof. Dr. Özer Bekaroğlu ve grubu tarafından gerçekleştirilen taç eter sübstitüe ftalosiyaninler verilebilir (Şekil 1.10). Sentezlenen bu ftalosiyanin türevi bilinen ve çok kullanılan çözücülerde kolay çözünebilmektedir. Bu çözünürlük özelliği sayesinde spektrofotometrik ölçümleri de kolayca yapılabilmiştir. Taç eterli bakır ftalosiyanin aynı zamanda diskotik fazda bir sıvı kristal özelliği göstermiştir.



Şekil 1.10 : 15-crown-5 sübstitüe ftalosiyanin sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Brom, CH_2Cl_2 , 0 °C. ii. CuCN , DMF, 150 °C. iii. Ftalonitril siklotetramerizasyonu.

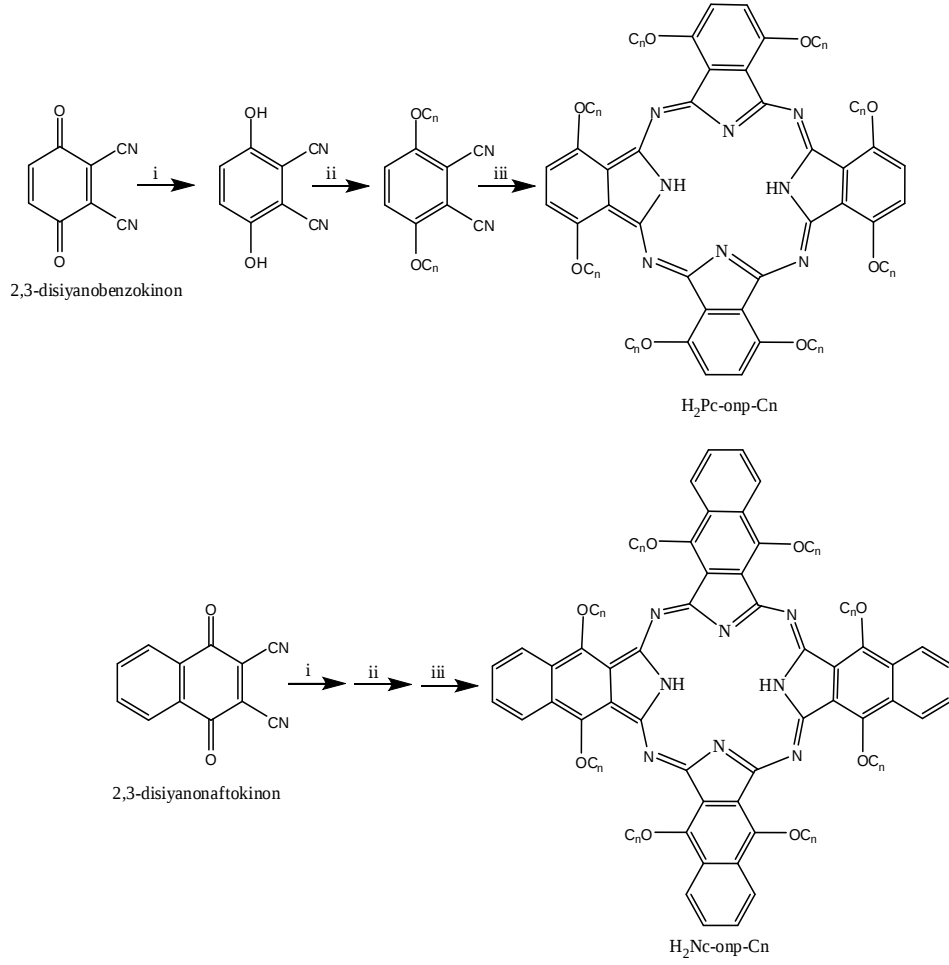
Taç eter sübstitüe metalli ve metalsiz ftalosiyenin türevlerinin sentezi için benzo-15-crown-5'in dibromo türevinden yola çıkılmıştır. Taç eterlerin alkali metal tutma özelliklerinden faydalanılarak sulu fazdan organik faza metallerin geçiş ölçümleri yapılmış ve K^+ iyonunu seçimli olarak tuttuğu gözlenmiştir. [42-47].

Sıvı kristal özellik gösteren non-peripheral okta-alkil-sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi Cook ve grubu tarafından geliştirilen (MPc-*onp*-C_n) metodla sentezlenmiştir.



Şekil 1.11 : Non-periferal okta-sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi.

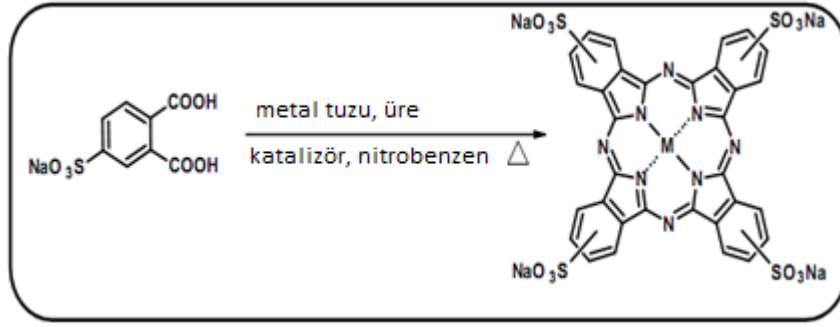
Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller, uygun 2,5-dialkilfuran ya da tiyofen'den sentezlenir (Şekil 1.12). Anahtar reaksiyon fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleşir. Tiyofen yolu basit MPc-*onp*-C_n'lerin sentezi için çok daha etkilidir ama furan yolu daha esnektir, fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir. Asimetrik ftalosiyenin sentezinde de bu yol kullanılır. Furan yolu sıvı kristal MPc-*onp*-COC_n serisinin hazırlanmasında da kullanılır [48-50].



Şekil 1.12 : Non-periferal Okta-süstitüe ftalosiyaninlerin ve naftalosiyaninlerin Sentezi ($H_2Pc-onp-C_n$); Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Sulu çözeltide sodyum metabisülfitle indirgeme ii. Uygun alkil halojenür, asetonla geri soğutucu altında potasyum karbonat varlığında kaynatma iii. Lityum, pentanolle geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben suyla hidroliz.

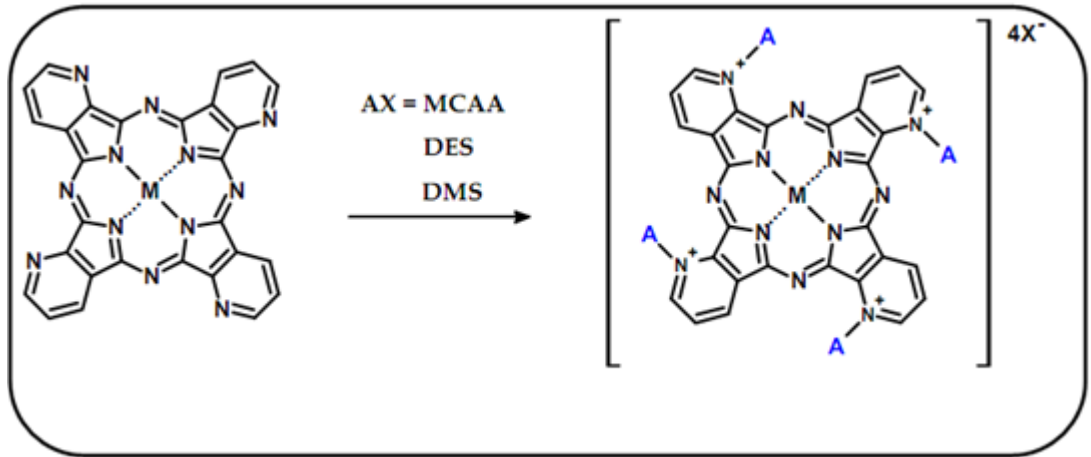
1.3.3 Suda Çözünür Ftalosiyaninlerin Sentezi

Makrosiklik halkanın periferal konumlarına sulfo- [51] karboksi- [52] veya fosfono- [53,54] gibi süstitüentlerin ilavesiyle suda çözünür Pc türevleri elde edilebilir. 1921 yılında süstitüe ftalosiyaninlerin ilk örneklerinden olan sülfolanmış CuPc sentezlenmiştir [3]. Tetrasülfone MPc, sülfonik asitin monosodyum tuzu ile metal tuzunun üre ve katalizör olarak amonyum molibdat varlığında nitrobenzende ısıtılması olan Weber ve Busch metoduna [51] göre sentezlenirler (Şekil 1.13). Amonyum molibdat; borik asit, molibden oksit, zirkonyum ve titanyum tetraklorürü bileşiklerine göre daha etkili bir katalizördür [55].



Şekil 1.13 : 4-sülfonik asitten tetra-sülfone MPc sentezi.

Suda çözünür Pc eldesinde bir diğer metotta kuarternizasyon işlemidir. Benzenoid halkalarının elektron-çekici piridin halkaları ile yer değiştirilmesi ve piridin halkasındaki azot atomunun kuarternizasyonu ile suda çözünür tetrakasyonik Pc elde edilir. Linstead ve grubu [56]; monokloroasetik asit (MCAA), dietilsülfat (DES) ve dimetilsülfat(DMS) gibi bileşiklerle kuarternize edilen tetrapiridoporfirazinleri ilk defa olarak sentezlemişlerdir [57,58] (Şekil 1.14). Bu bileşiklerin tetrasülfone Pc lere göre avantajı suda fotokimyasal aktiviteleri engelleyen agregasyonun çok daha az olmasıdır [59].



Şekil 1.14 : Tetrapiridoporfirazin sentezi.

1.3.4 Titanyum Ftalosiyeninler

Son yıllarda sentezlenen titanyum ftalosiyenin bileşikleri ile ilgili gelişmeler oldukça ilgi çekicidir. Titanyum, vanadyum gibi okso – metal ftalosiyeninler yüksek fotoiletken özellikleri ilginç non – lineer optik özellikleri ve yakın IR bölgede absorpsiyon yapımları ileri teknoloji malzemesi olarak kullanımlarını sağlamaktadır. Titanyum ftalosiyeninler eksenel olarak süstitüsyon için elverişli olmaları diğer bir özellikleridir. Genellikle süstitüe grupları bulunmayan metalsiz ve metalli

ftalosiyeninlerin çoğu organik çözücüde çözünmediği veya çözünürlüğünün çok az olması uygulamalardaki en önemli sorundur. Makrohalkaya periferel pozisyondaki süstitüsyon halkalar arasındaki kuvvetli etkileşimi düşürür ve hem sulu ortamda hemde çoğu organik çözücüdeki çözünürlüğünü arttırmasının yanında absorpsiyon bandının dalgaboyunu ayarlamak için de uygun bir yoldur. Periferel pozisyona sülfanil fonksiyonun eklenmesi Q-band absorpsiyonunun daha uzun dalgaboylarına kaymasına sebebiyet verir ve böylece IR absorblayıcı ve ışığa hassas maddeler gibi birçok uygulamarda kullanılabilir [60-62].

Bu çalışmada fotokataliz, elektrokataliz ve yakın-IR boyar madde gibi uygulamalarda kullanılmak amacıyla titanilftalosiyeninler sentezlenmiştir. İyi bilinen yakın-IR fotoiletken boyar maddelerden biri olan süstitüe olmamış oksotitanyumftalosiyenin ($TiOPc$), ilk olarak 1963 yılında Taube [63] tarafından sentezlenmiştir. Saf $TiOPc$ üretimi için daha sonra uygun yöntemler geliştirilmiştir [64]. Benzer şekilde, süstitüe olmamış dikloro(ftalosiyeninato)titanium(IV) bileşiği ilk olarak 1965'te bildirilmiştir [65]. Yaygın organik çözücüler içerisinde $TiOPc$ ve $TiPcCl_2$ bileşiklerinin kötü çözünürlüğe sahip olmalarından ötürü spektroskopik verileri son derece sınırlı olmuştur bu yüzden çözünürlüğün arttırılması için çeşitli çalışmalarda süstitüentler eklenmiştir. İlk sentezlendiğinden itibaren ilgi çeken bu bileşiğin kimyasal özelliklerinin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Cl_2TiPc kompleksi neme karşı oldukça hassastır ve $TiOPc$ bileşiğine dönüşür. Cl_2TiPc ve $TiOPc$ komplekslerinin aksiyel ligandları, okzalik asit, katekol veya 1,2-ditiyokatekol gibi 1,2-düzenlenmesine sahip kuvvetli şelatlama özelliği gösteren oksijenli ve kükürtlü iki dişli ligandlarla yer değiştirebilirler. Eksenel olarak süstitüe Titanium ftalosiyeninler yüksek fotoiletkenlik ve mükemmel nonlinear optik özellikler gösterebilirler [66-68].

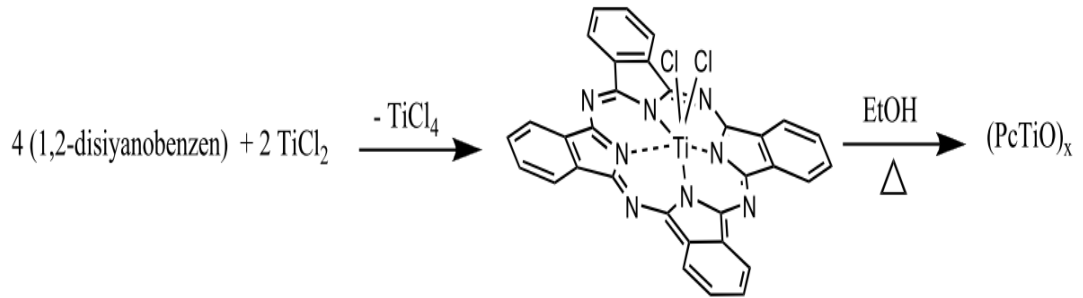
Titanil ftalosiyeninler, makrosiklik halkaya dik konumda titanil grubunun ($Ti=O$) etkisiyle düzlemsel olmayan moleküllerdir [69]. Aksiyel pozisyona süstitüsyon, ftalosiyenin simetri merkezli yapısını bozar. Bundan ötürü dipol momentin artmasıyla molekülün oktipolar karakteri artar. Sonuç olarak, çok ilginç non-lineer özelliklere sahip ftalosiyenin bileşikler elde edilebilir [70].

Titanil ftalosiyeninlerin özellikleri diğer birinci sıra geçiş elementlerine göre daha az incelenmiştir. Bununla beraber kompleksleri özellikle ince film halindeki elektriksel

özellikleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır [71,72]. Bu yüzden bu bileşiklerin kimyası ve uygulamaları alanında büyük bir potansiyel vardır.

1.3.4.1 Diklorotitanyumftalosiyenin (TiPcCl₂)

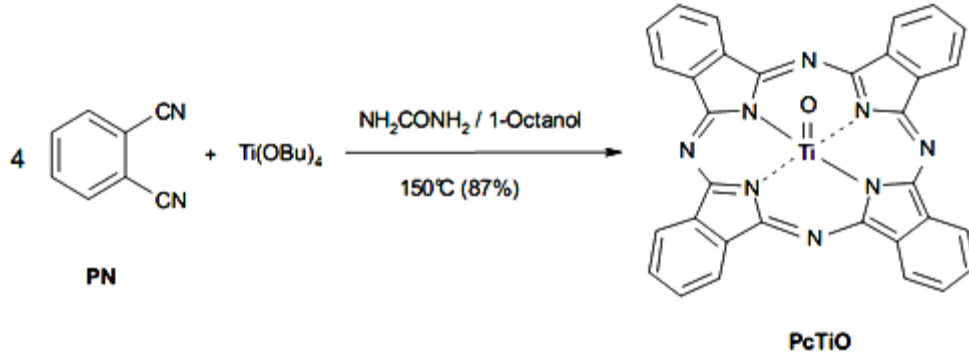
TiPcCl₂ bileşiği Taube [63] tarafından TiCl₃ ile Li₂Pc nin reaksiyonu ve ardından oksidasyonu ile elde edilmiştir. Block ve grubu [64] daha güvenilir bir metod olan 1,2- disiyanobenzen ile TiCl₃ 'ün reaksiyonu sonucu TiPcCl₂ bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 1.15). Bu reaksiyonun daha uygun olmasının sebebi 1,2- disiyanobenzen bileşiğinin Pc anyonuna dönüşümü için gereken 2 elektronun Ti(III)' den sağlanması ve TiCl₄'ün buharlaştırılarak kolaylıkla uzaklaştırılmasıdır. Goedken ve grubu [73], 1,2- disiyanobenzen ile TiCl₄ 'ün 1-klornaftalen içerisinde reaksiyonu ile sentezlenen PcTiCl₂ bileşiğinin X-ışını saçılması yöntemi ile kristal yapısını aydınlatmıştır. Cl atomları ile koordine Ti atomu N₄ düzleminin 0.84 Å üzerindedir. İki adet klor atomu cis konfigürasyonunda konumlanmıştır. Aynı grubun yaptığı diğer bir çalışmada ise PcTiCl₂ bileşiğinin klorür iyonlarının başka gruplarla sübsitüsyon reaksiyonu ile yeni tip aksiyel sübstitüe titanyum ftalosiyenin bileşikleri sentezlenmiştir.



Şekil 1.15 : TiPcCl₂ bileşiğinin sentezi.

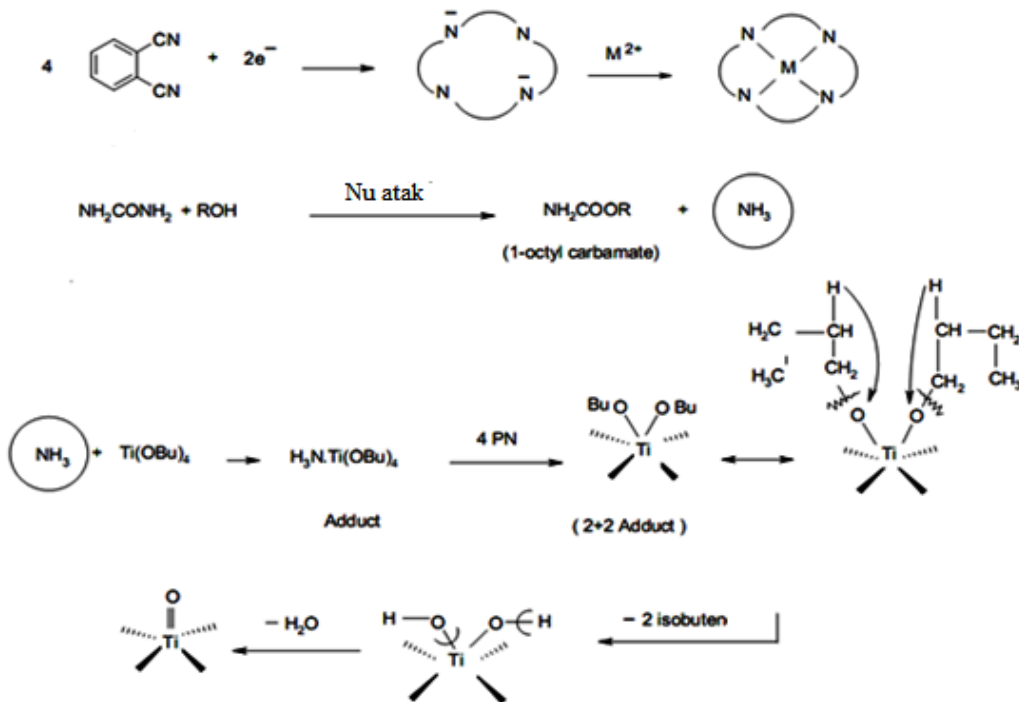
1.3.4.2 Titanilftalosiyenin (TiOPc)

Titanilftalosiyenin elektrofotografik baskıda en hassas organik fotoalıcılardan biri olarak ticari kullanıma sahiptir [74]. TiOPc bileşiğinin endüstriyel üretimi aprotik çözücüler içerisinde 210 °C üzerindeki sıcaklıklarda 1,2- disiyanobenzen ile TiCl₄'nin reaksiyonu ile gerçekleştirilir [75]. Saf TiOPc bileşiğinin yüksek verimlilikte sentezi 1,2- disiyanobenzen, Ti(IV)butoksit ve üre karışımının 1-oktanol içerisinde 210 °C'de 6 saatlik reaksiyonu ile gerçekleştirilir (Şekil 1.16) [76].



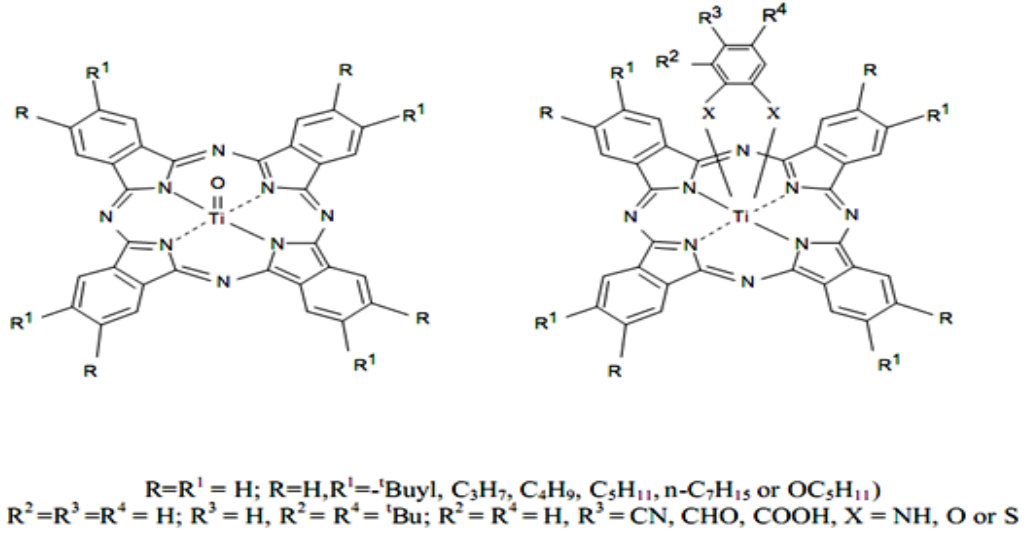
Şekil 1.16 : TiOPc bileşiğinin sentezi.

İki elektron özellikle ftalonitrilden Pc^{2-} makrohalkasının oluşturulmasında gereklidir. Klornaftalen gibi amonyağında aprotik çözücülerde üretimi 150 °C’de yavaş ve sadece termal olduğundan amonyak elektron kaynağı olamayacağından $[Ti(OBu)_4]$ bileşiği elektron kaynağı olarak hareket eder. Reaksiyon mekanizması uygun kararlı hal konsantrasyonunda amonyak üretimini sağlayacak kolaylıkta 1-oktanol’ün nükleofilik atağını içermesini önerir. [2+2] bileşiminin oluşumu ile çözelti ortamında amonyak üretimi $[Ti(OBu)_4]$ bileşiğini aktive eder. Bis(butoksit) kompleksi kararlı değildir ve kolaylıkla dihidroksi kompleksini vermek üzere moleküllerarası düzenlemede 2-isobüten ünitelerini kaybeder. Daha sonra oluşan molekül su kaybederek PcTiO bileşiğinin oluşumu gerçekleşir (Şekil 1.17).



Şekil 1.17 : PcTiO bileşiğinin oluşum mekanizması.

Periferal olarak süstitüe ftalosiyaninler (Şekil 1.18) organik çözücülerde çözünlükleri süstitüe olmamış analoglarına göre çok daha yüksektir. Periferal konumlarda hacimli süstitüentler normalde yanyana kümelenen Pc molekülünün moleküler kümelenmesini arttırır. TiOPc ile donör atom olarak kükürt veya oksijen içeren şelatlaştırmacı ajanların reaksiyonu ile aksiyel süstitüe PcTiX 'nin (X = katekol, ditiyokatekol, ve dihidroksinaftalen) oluşumu gerçekleştirilmiştir. Bu yeni bileşiklerin PcTiO analoglarına göre çözünlükleri artmıştır. Okso grubunun çift dişli ligandlarla yer değıştirmesi sonucu IR spektrumunda Ti=O gerilim bandları ($\nu_{\text{Ti=O}} = 970 \text{ cm}^{-1}$) yok olurken UV-Vis spektrumunda önemli bir değışiklik meydana gelmez[77-81].



Şekil 1.18 : Çözünlükleri periferik olarak süstitüe PcTiO bileşikleri.

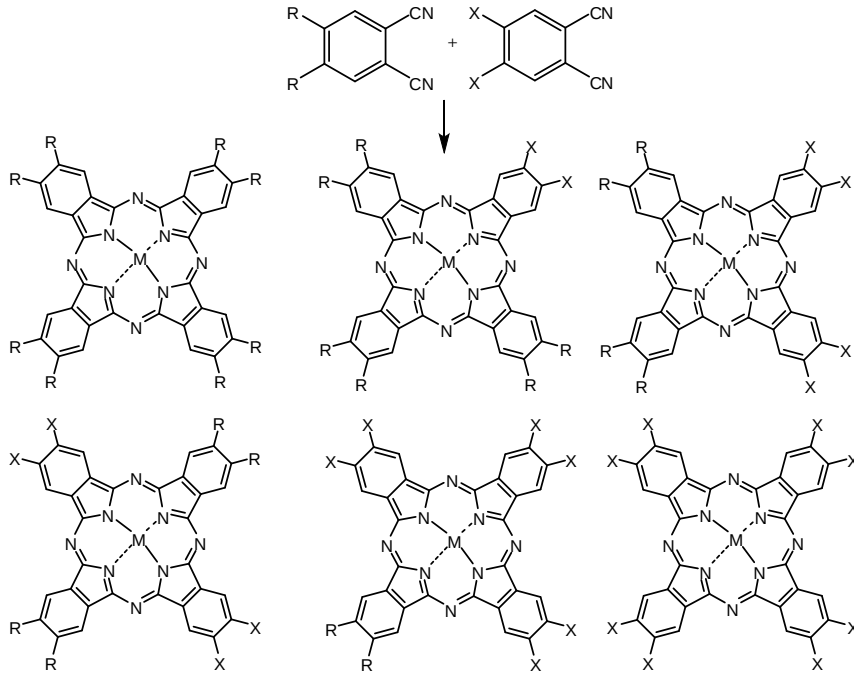
1.3.5 Asimetrik Süstitüe Ftalosiyaninlerin Seçimli Sentezleri

Son yıllarda araştırmacılar, asimetrik süstitüe ftalosiyaninlerin sentezinde seçici metodlar bulmak için gayret etmektedirler. Asimetrik yapılar genellikle iki farklı izoindol ünitesi (A ve B) içermektedirler. Hedeflenen ürünün türüne göre spesifik yaklaşımlar uygulanabilmektedir. A₃B türü bir asimetrik ftalosiyanin sentezi için üç farklı yöntem vardır. Bunlar, istatistiksel kondenzasyon yöntemi, subftalosiyanin yaklaşımı ve polimer destekli sentez yöntemidir.

1.3.6 İstatistiksel Kondenzasyon Yöntemi

Simetrik süstitüe ftalosiyaninler genellikle ftalonitrillerin veya 1,3-diiminoizoindolinlerin siklotetramerizasyon reaksiyonu ile sentezlenirler.

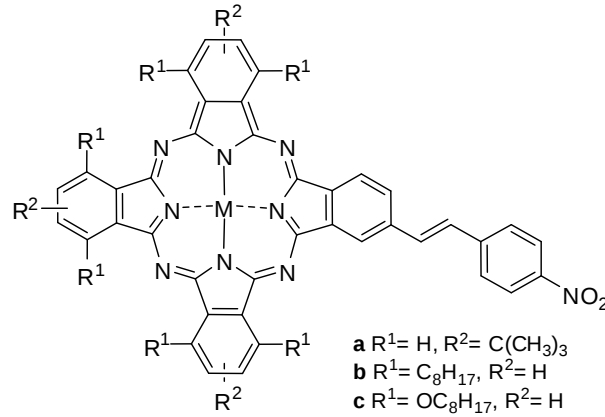
Asimetrik ftalosiyeninler ise farklı süstitüentler taşıyan iki başlangıç maddesinin kondenzasyonundan elde edilirler. Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyeninler periferel pozisyonlarındaki süstitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadırlar. Temelde seçiciliği olmayan bu 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 1.19). Bu yöntem kullanılarak seçilmiş bir ürüne ulaşılmasına rağmen, hedeflenen ürünün verimini arttırmak için bazı yaklaşımlar geliştirilmiştir.



Şekil 1.19 : İki farklı başlangıç maddesinden asimetrik Pc Sentezi.

İstatistiksel kondenzasyon, genellikle bir farklı ve üç aynı izoindol birimlerini içeren (A_3B) ftalosiyeninlerin hazırlanması için kullanılmaktadır [82]. Torres ve grubu tarafından üzerinde hem elektron verici (A) hem de elektron çekici (B) grupları taşıyan asimetrik ftalosiyeninler sentezlenmiştir [83] (Şekil 1.20). Bu tür yapılar molekül üzerinde ikinci-derece NLO etkiye sahip asimetrik yük dağılımının oluşmasını sağlamaktadırlar. Bununla beraber, A_2B_2 türündeki (komşu AABB veya çapraz ABAB) yapıların sentezi için farklı yöntemler geliştirilmek zorunda kalınmıştır. İstatistiksel kondenzasyon yöntemi ile

sentezlenen ve kromatografik yöntemlerle saflaştırılan bu tür yapılara ait çok az örnek bulunmaktadır [84].



Şekil 1.20 : Elektron çekici ve elektron verici gruplara sahip asimetrik Pc.

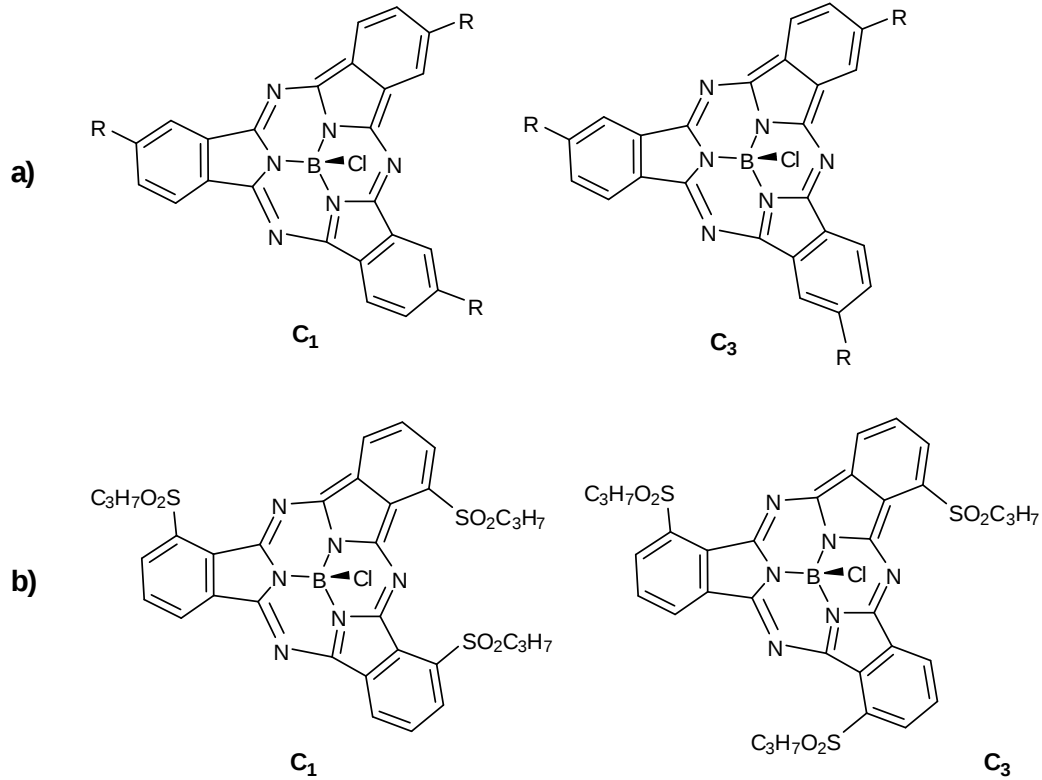
Başlangıç maddelerinin (A ve B) miktarı kontrol edilerek istenilen A₃B türevinin verimi arttırılabilir. Aynı reaktiviteye sahip iki ftalonitril türevinin 3:1 oranı kullanılarak yapılan reaksiyondan A₄ 33 %, A₃B 44 % ve diğer çapraz kondenzasyon ürünleri ise 23 % ile elde edilirler. Genellikle 3:1 molar oranı istenilen ürünün 10-20 % verimle elde edilmesini sağlamaktadır [82]. 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 A₃B ürününün saflaştırılmasını kolaylaştırmakta hem de ftalosiyaninin çözünürlüğünü arttırıp makrohalkanın agregasyonunu azaltmaktadır. Alkinil ve oligo(oksoetilen) gibi polariteleri birbirinden farklı sübstitüentleri taşıyan asimetrik ftalosiyaninler de kromatografik yöntemlerle oldukça başarılı bir şekilde ayrılabilirler [85]. Aynı zamanda dendrik sübstitüentlerde A₃B maddesini ayrılmasını kolaylaştıran gruplardır [86].

Cook ve grubu, 3,6-disübstitüe ftalonitril (A) ile başka bir ftalonitrili (B) 9:1 oranında kullanarak asimetrik ftalosiyanin sentezini gerçekleştirmişlerdir. [87]. Her ne kadar bu oran simetrik (A₄) ürününün miktarını arttırıp asimetrik (A₃B) ürününün miktarını azaltsa da, diğer çapraz kondenzasyon ürünlerinin oluşmaması, istenilen asimetrik yapının saflaştırılmasını kolaylaştırmıştır.

Ayrıca bu oran B'nin reaktivitesinin A'dan daha fazla olması durumunda oldukça uygundur, çünkü birden fazla B süstitüenti taşıyan ürünün oluşması ihtimalini de azaltmış olmaktadır. Bununla beraber olası ftalosiyaninlerin sayısını azaltmanın bir diğer yoluda, 3,6-pozisyonunda makrohalkanın agregasyonunu azaltacak hacimli veya rijit süstitüentler (fenil gibi) taşıyan A maddesi ile hacimli gruplar taşımayan B maddesini kullanmaktır [88].

1.3.7 Subftalosiyanin Yaklaşımı

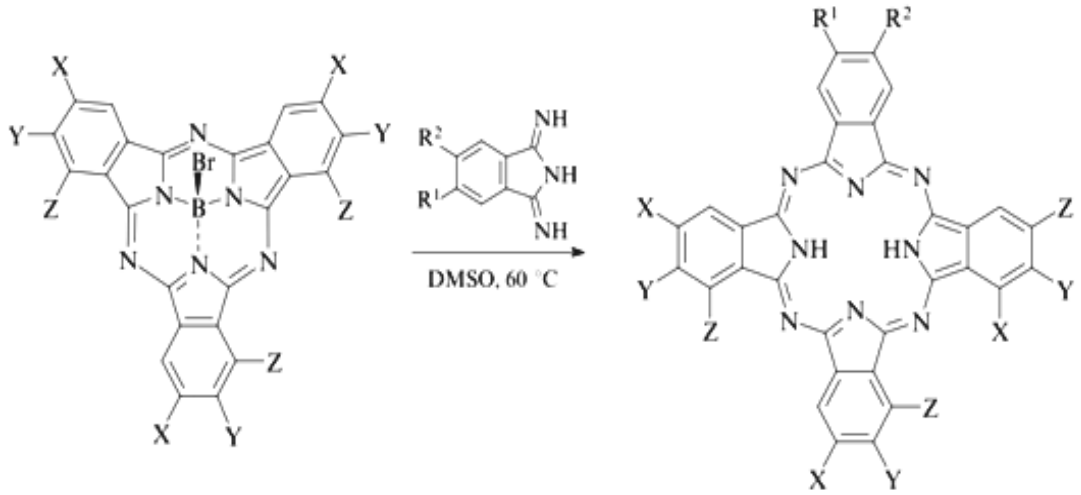
Subftalosiyaninler, asimetrik süstitüe ftalosiyaninlerin hazırlanmasında önemli başlangıç maddeleridir [89]. 14 π -elektronuna sahip koni şeklindeki subftalosiyaninler, ftalonitrillerden hazırlanırlar ve iki yapısal izomerin (C_1 ve C_3) karışımı halinde bulunurlar. Subftalosiyaninler ilginç fiziksel özellikler göstermelerine rağmen daha yüksek analogları ile kıyaslandıklarında onlarla ilgili araştırmalar henüz başlangıç aşamasındadır. 1995 yılında Hanack ve grubu, tri-ter-butilsüstitüe subftalosiyaninin yapısal izomerlerini birbirinden ayırmayı başarmış ve bu izomerlerin 3:1 oranında (C_1/C_3) bulunduklarını tespit etmiştir [90] (Şekil 1.21a).



Şekil 1.21 : Subftalosiyaninlerin yapısal izomerleri.

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 (Şekil 1.21b). Bu sonuç reaksiyonun dimerik bir ara ürün üzerinden ilerlediği ve başlangıç maddesindeki sterik etki nedeniyle bu oranda gerçekleşmiş olabileceği yönündedir. Şu ana kadar asimetrik süstitüe subftalosiyanin sentezi ile ilgili çok az örnek bulunmaktadır. Yapılan çalışmaların ışığında henüz bu tür bileşiklerin sentez mekanizması ve verimleri ile ilgili bir şey söylemek için henüz çok erkendir.

A_3B yapısındaki asimetrik ftalosiyaninlerin seçimli sentezi ile ilgili bu yöntem ilk defa Kobayashi ve grubu tarafından 1980 yılında bulunmuştur [91] (Şekil 1.22). Geometrik olarak gergin olan subftalosiyanin çekirdeği diiminoizindolin (veya süksinimid) türevinin varlığında hızlı bir şekilde açılmakta ve A_3B asimetrik yapısını oluşturmak için diiminoizindolin ile halka genişlemesi reaksiyonu vermektedir. Bu reaksiyon pek çok durumda oldukça seçici ve etkilidir. Ayrıca daha önce sentezlenemeyen ftalosiyaninlerin sentezlenmesine de olanak sağlamıştır [92].



Şekil 1.22 : Subftalosiyanin yaklaşımı ile asimetrik ftalosiyanin sentezi.

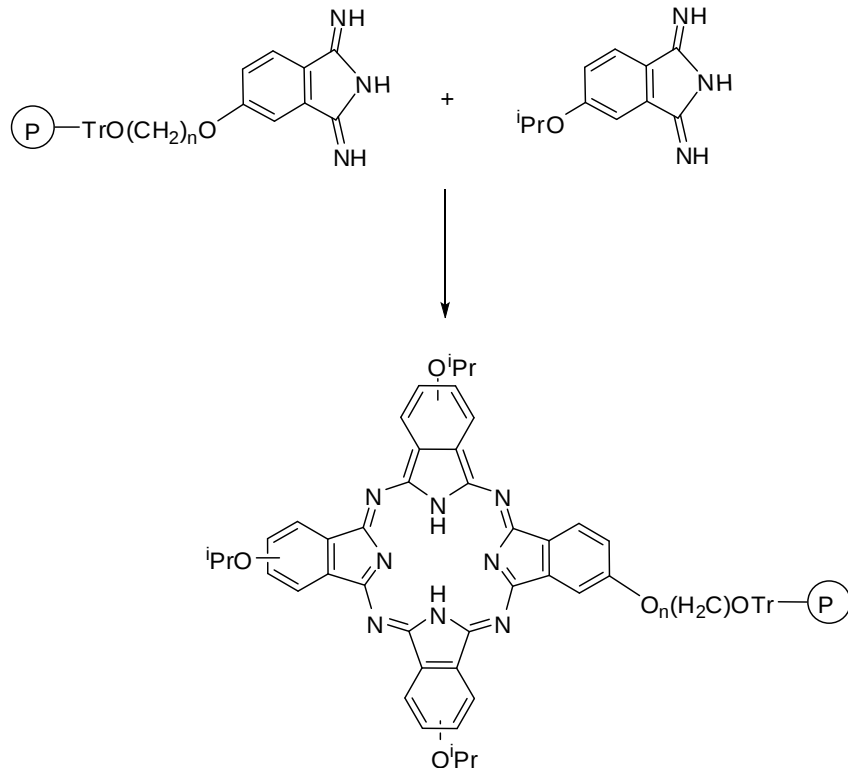
Son yıllarda yapılan çalışmalar bu sentetik yöntemin, hem reaksiyon koşullarına hem de başlangıç maddelerinin özelliklerine oldukça bağlı olduğunu göstermiştir [93,94]. Örneğin, tipik bir halka genişlemesi diiminoizindolin türevinin 6-9 molar ekivalent aşırısı kullanılarak subftalosiyaninin DMSO/1-kloronaftalen 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 1995 yılında yaptıkları çalışmalarıyla, kısmen veya tamamen subftalosiyenin halka açılması reaksiyonunun başlangıç maddesi diiminoizindolini de içeren altı farklı ürün karışımının oluşacağı bir reaksiyon olabileceğini ileri sürmüştür [92]. Wöhrle ve grubu ise yaptıkları çalışmalarında metalin template etkisinin, hem A_3B maddesi hem de reaksiyon karışımındaki diğer ürünlerin verimlerini arttırdığını tespit etmişlerdir. Yine bu çalışmada, subftalosiyenin kendisinden daha az reaktif bir ftalonitril türevi ile DBU gibi kuvvetli bir baz varlığında iyi bir verimle A_3B maddesini oluşturduğu görülmüştür [95]. Subftalosiyenin yaklaşımı ile asimetrik ftalosiyenin sentezinde, en yüksek verimler ve en iyi seçicilik, subftalosiyenin hiçbir süstitüent taşımadığı veya elektron çekici gruplar ile diiminoizindolin türevinin elektron veren süstitüentlere sahip olması durumunda elde edilmiştir.

1.3.8 Polimerik Destek Yöntemi

A_3B yapısındaki asimetrik ftalosiyeninlerin seçimli sentezi ile ilgili bu yöntem Leznoff ve Hall tarafından geliştirilmiştir [96] (Şekil 1.23). Bu metotda, bir diiminoizindolin veya ftalonitrilin (B) çözünmeyen bir polimere bağlanması sağlanıp farklı bir diiminoizindolin (A) ile reaksiyonu gerçekleştirilir. Ardından ilk olarak simetrik ftalosiyenin (A_4) daha sonra hedeflenen asimetrik yapı polimer desteğinden kopartılır. Bu yöntemde verimler yaklaşık 20-25 % civarındadır.

Modifiye edilmiş silika jeller, bu tür katı faz reaksiyonlarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu yöntemdeki en önemli kısıtlama ise kullanılacak olan ftalonitrillerdeki fonksiyonel grupların polimere bağlanıp daha sonra yine polimerden ayrılabilen 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 ftalosiyeninlerin sentezinde oldukça ümit verici bir gelişme olmuştur.



Şekil 1.23 : Polimer destek yöntemiyle asimetrik süstitüe ftalosiyanin sentezi.

1.4 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

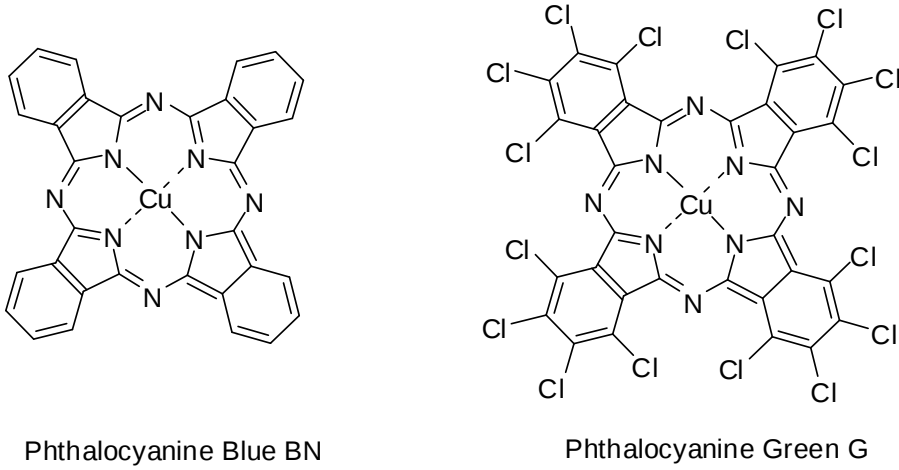
1.4.1 Boya

İlk defa 1907 yılında iki Alman kimyacı A. Braun ve J.Tcherniac tarafından bulunan mavi renkli bilinmeyen bir madde olan ftalosiyaninden sonra, 1927 yılında İsviçre de iki araştırmacı çalışmaları sırasında kazara bakır ftalosiyanin, bakırnaftalosiyanin ve oktametil bakır ftalosiyanin bileşiklerini sentezlemişlerdir. Ancak bu renkli maddenin gerçek keşfi sadece beyaz renkli ürünün oluşması beklenen reaksiyon balonunda mavi renkli bir maddenin oluşması ile Scottish Dyes şirketi tarafından yapılmıştır. Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismi ile bakır ftalosiyanin ilk kez 1953 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır.

Sülfürik asitten yeniden çöktürme ile α -tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanin pigmentinin parlaklığı artırılmıştır (Şekil 1.24). Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β -tipi taneciklere dönüşmesini engellemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyaninler kullanılmıştır. Kısa süre sonra bakır ftalosiyaninin çözünürlüğünü arttırıcı bir veya daha fazla sülfü grubu içeren türevleri sentezlenmiştir [97]. Örneğin Direct Blue 86 sülfonik asit grubu

taşıyan bakır ftalosiyaninin sodyum tuzu iken Direct Blue 199 ise amonyum tuzudur. Sülfonik asit grubuna sahip bakır ftalosiyaninlerin amin tuzları ise solvent boyalar olarak adlandırılmaktadırlar. Çünkü bu tür ftalosiyaninler pek çok solventte oldukça yüksek çözünürlüğe sahiptirler. Örneğin Solvent Blue 38 ve Solvent Blue 48 bu tür ftalosiyaninlere örnek olarak verilebilir. Phthalogen Dye IBN ise amin grubu taşıyan kobalt ftalosiyanin türevidir.

Mükemmel mavi ve yeşil renklere sahip ftalosiyaninler tekstil dışında inkjet, dolmakalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde ve kağıt endüstrisinde kullanılmaktadır. Günümüzde endüstrinin gittikçe artan talebini karşılamak üzere yılda binlerce ton ftalosiyanin mavi ve yeşil boyar madde olarak üretilmektedir.



Şekil 1.24 : Bakır ftalosiyanin pigmentleri.

1.4.2 Sensör Yapımı

Ftalosiyaninler elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında modifiye edilebilmesi nedeniyle sensör uygulamaları için oldukça ilginç malzemelerdir [98]. Farklı molekülerin neden olduğu bu değişim değişik metotlarla incelenip kaydedilebilmektedir [99-103]. İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyaninler en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi ftalosiyaninlerin en büyük avantajıdır. Özellikle elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ftalosiyaninlerin ısıya ve kimyasallara dayanıklı olmaları, mikroelektronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir-Blodgett filmleri

oluşturabilmeleride ayrıca sensör uygulamalarında kullanılmalarını sağlayan diğer özellikleridir [104-106]. Merkezdeki metal atomu veya aksiyal pozisyonda bulunan ligandlar ftalosiyanın molekülünün kimyasal özelliklerini etkileyebilmektedir. Ayrıca pek çok simetrik ve asimetrik ftalosiyanın molekülünün sentezi mümkündür. Değişik özelliklere sahip ftalosiyanın sentezlenebiliyor olması, hassas malzeme için test edilen bileşik sayısının artmasını sağlamaktadır. Geniş ftalosiyanın ailesi içinde özellikle double-decker ftalosiyanınler, eşsiz fizikokimyasal özellikleri nedeniyle bu uygulamalar için çok daha uygun bileşiklerdir. Kendi gerçek yarı iletkenlikleri, zengin elektrokimyasal ve elektrokromik davranışları, çevrenin onların fizikokimyasal özelliklerinde meydana getirebileceği en ufak bir değişikliğin bile kolaylıkla ölçülebilmesini sağlamaktadır.

1.4.3 İnce Filmler

İnce filmler yaklaşık 1µm 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 kullanılabilmektedir [97].

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 ultrayüksek vakumda yapılabilmektedir [98,99].

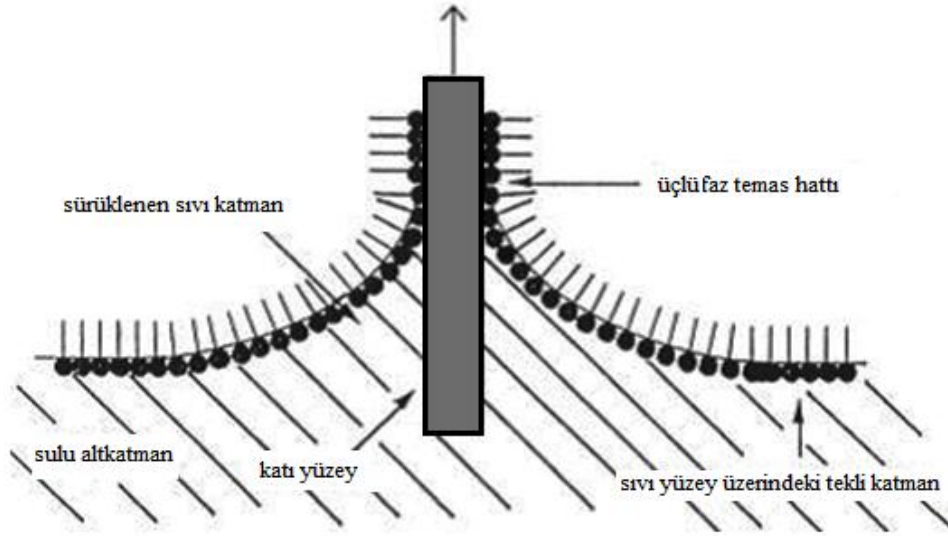
Kolloidal bir süspansiyon olan sol-jeller, katı oluşturabilen jellerdir. Sıvıdan katı yapıya geçişi içeren bu yöntemde, gözenekli jel saf oksit malzemeler ile yüksek sıcaklıkta yakılmakta ve kimyasal olarak saflaştırılmaktadır. Doplama yapılarak jellere farklı özellikler kazandırılabilinmektedir. Bu 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 [100].

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 ulaşınca kadar devam edilir. Uygulanan çözücü uçucudur ve spinner ne kadar yüksek hızda döndürülürse filmin kalınlığı da o kadar ince olur. Çözeltinin konsantrasyonu ve çözücü, filmin kalınlığını etkileyen diğer faktörlerdir [101].

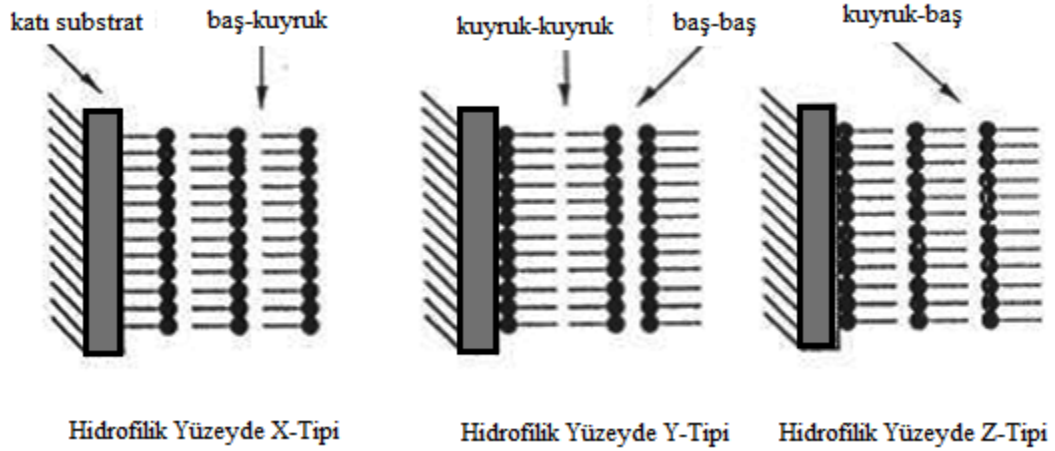
1.4.4 Langmuir-Blodgett (LB) Filmleri

Langmuir-Blodgett terimi, bilim adamı Irving Langmuir ve onun asistanı Katherine Blodgett'in adlarından gelmektedir. Bu iki araştırmacı 1900'li yılların başında ince filmlerin benzersiz özelliklerini keşfetmişlerdir. Langmuir'in orijinal çalışması tekli tabakaların sıvı fazdan katı faza transferini içermektedir. 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. 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 yönelmelerini sağlamaktadır. Oluşan tabakalar, suyun ara yüzeyine dik bir şekilde daldırılan katıya transfer edilmektedirler (Şekil 1.25). LB tekniği moleküler düzeyde yapıyı kontrol eden düzenli tekli tabakaların elde edilmesinde kullanılmaktadır [102-104]. Bu tür filmler çeşitli fotokimyasal ve elektrokimyasal özellikler göstermektedirler.



Şekil 1.25 : Langmuir-Blodgett film.

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 (Şekil 1.26).



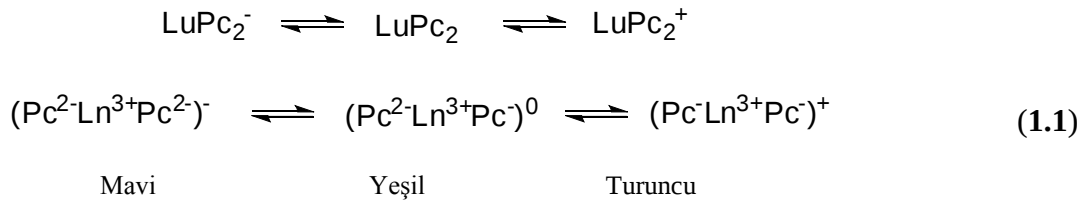
Şekil 1.26 : Langmuir-Blodgett film türleri.

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 ftalosiyanınlerin, pek çok organik çözücünde çözünebilmesi ve amfifilik dereceleri oldukça önemlidir. Aksi takdirde hava/su ara yüzeyinde kararlı tekli tabakalar oluşturamazlar. Genellikle süstitüe olmayan ftalosiyanınler organik çözücülerde çözünmedikleri için LB

film yapımında kullanılamazlar. Bu nedenle çözünürlüklerini arttıracak grupların ftalosiyanin halkasına bağlanması gerekmektedir.

1.4.5 Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alan uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Elektrokromik malzemeler pencerelerden geçen ışığın ve ısıнын miktarını kontrol etmek kullanıldıkları gibi, otomobil endüstrisinde farklı hava koşullarında aynaların renginin otomatik olarak değişiminde de kullanılmaktadırlar. Elektrokromik özellik gösteren ftalosiyaninler, görüntü panolarında ve akıllı malzemelerin yapımında kullanılmaktadırlar. En çok kullanılan elektrokromik ftalosiyaninler, nadir toprak elementlerinin bisftalosiyanin bileşikleridir. LnPc_2 genel formülüyle gösterilen nötral yeşil renkli üründen, LnHPc_2 formülü ile gösterilen mavi renkli diğer bir ürüne geçilebilir. Bisftalosiyaninin indirgenme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{LnPc}^{1-}]$ oldukça ilginç spectral, elektrokromik, elektrokimyasal ve manyetik özellikler göstermektedir. Bu özellikler, molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanin halkasının π -elektron sistemleri arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde gösterilebilir [105]:



1.4.6 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 malzemenin görüntü oluşturma denemelerinde kullanılmasına neden olmuştur. Bu maddeler aynı anda katının ve sıvının fizikokimyasal özelliklerini gösterebilmektedirler. Ancak onları sıradan sıvılardan farklı kılan özellik moleküllerin yapısıdır. Sıvı kristallerin molekülleri uzun ve incedir. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, havacılık sanayinde, bilgisayar ekranları üretiminde, otomotiv sektöründe, kalite kontrol cihazlarının ekranlarında ve daha pek çok sektörde kullanılmaktadırlar.

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. Ftalosiyanin 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 [106].

Kolon şeklindeki sıvı kristal malzemeler, genellikle periferik pozisyonlarında alkil zincirleri taşıyan disk şeklindeki rijit aromatik bir molekülden oluşmaktadırlar [107-109]. Bu tür malzemeler ısıtıldıkları zaman kendiliğinden düzenlenerek moleküler kolonlar oluşturmaktadırlar. Bu durum özellikle elektronik yükün veya ışık enerjisinin anizotropik transferi için önemlidir [110,111]. Dolayısıyla bu tür malzemeler, yarı iletken aletlerde, transistörlerde, güneş hücrelerinde veya ışık yayan diyotlarda kullanılabilirler [112,113]. Ftalosiyanin 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 ftalosiyaninler çok geniş sıcaklık aralığında (> 200 °C) kolon şeklinde mezofazlar oluşturabilmektedirler [106,114,115]. Merkezdeki π -orbitalleri elektronları delokelize 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. Moleküllerdeki alifatik zincirler, yalıtkan bir kılıf oluşturacak şekilde yarı ilkten telin etrafını çevrelemektedirler.

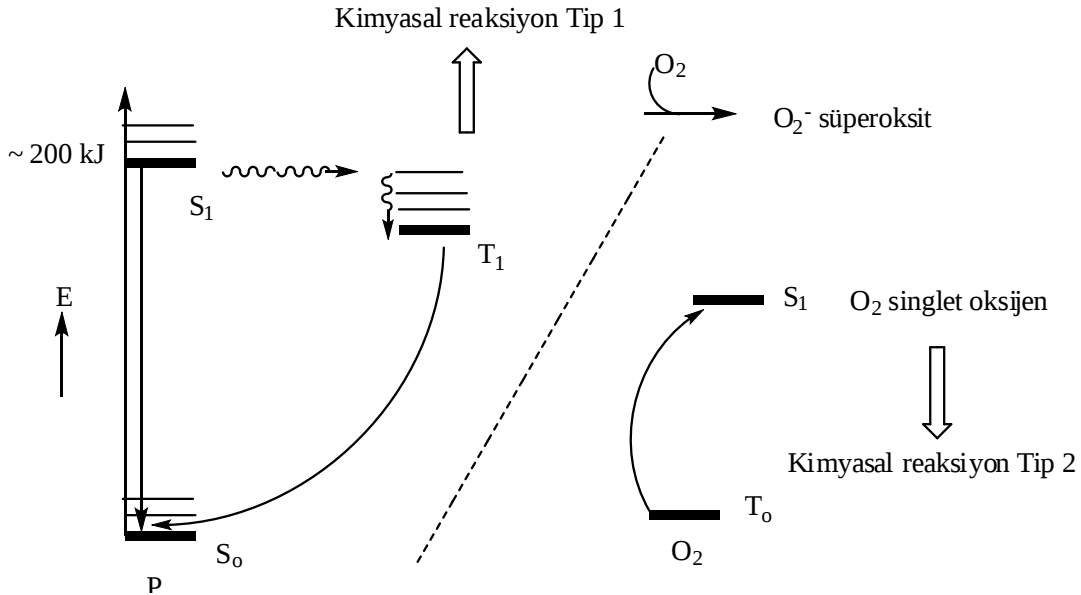
Non-periferal pozisyonlarında dodesil grupları taşıyan çinko ftalosiyanın dimer ve trimeri ısıtıldıklarında kolon şeklinde sıvı kristaller oluşturmaktadırlar (Şekil 1.27). [116]. Kolon şeklinde mezofazlarının oluşumunu arttırmak için merkez atom olarak çinko seçilmiştir [115]. Dimer ve trimer, polarize optik mikroskop ile incelendiklerinde, makrodiskotik malzemelerde olduğu gibi, her ikisinin de oldukça geniş bir sıcaklık aralığında (100 °C ile bozunma sıcaklıklarının > 300 °C arasında) hekzagonal kolonlar şeklinde mezofazlar oluşturduğu gözlenmiştir.

Düzlemsel Ftalosiyaninlerden Oluşan Makrodiskotik Sıvı Kristaller Tetra süstitüe metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin ($H_2Pc(OC_{14},10)_4$) (Şekil 1.27a) diferansiyel kolorimetri yöntemi ile yapılan incelemelerinde, oda sıcaklığının üzerinde iki faz geçişinin olduğu gözlenmiştir [117]. 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 (Şekil 1.27b). Sıcaklığın 456 K izotropik faza çıkartılması kapiler bir etki yaratmış ve sıvı $H_2Pc(OC_{14},10)_4$ ITO maddeleri arasındaki boşluğu doldurmuştur. Ardından sıcaklık 426 K’e kadar dakikada 1K 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 1.27). Mikrografi çalışmasında ayrıca, homeotropik sıralanmaya özgü çizgi şeklinde kusurlar [118] ve SiO_2 boşlukları görülmüştür (bunlardan bazıları şekil üzerinde gözle görünürken, bazıları oklarla gösterilmiştir).

süre içinde normal hücrelerle kıyaslandığında hastalıklı hücrelere daha fazla seçicilik göstermeli ve sağlıklı hücrelerden çok kısa bir sürede temizlenebilmelidir. Tercih edilen ilaç yüksek fotodinamik etkiye ve fotostabiliteye sahip olmalıdır. PDT’ de görünür spektrumun kırmızı bölgesi kullanılmaktadır çünkü kırmızı ışık diğer ışıklara göre dokuya daha derinden etki etmektedir. Kullanılan ışık, ilacı kimyasal olarak aktif hale getirip, sağlıklı hücrelere en az zararı veren kanserli hücreleri ise yok eden oksijenin toksik halinin oluşmasını sağlamaktadır.

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

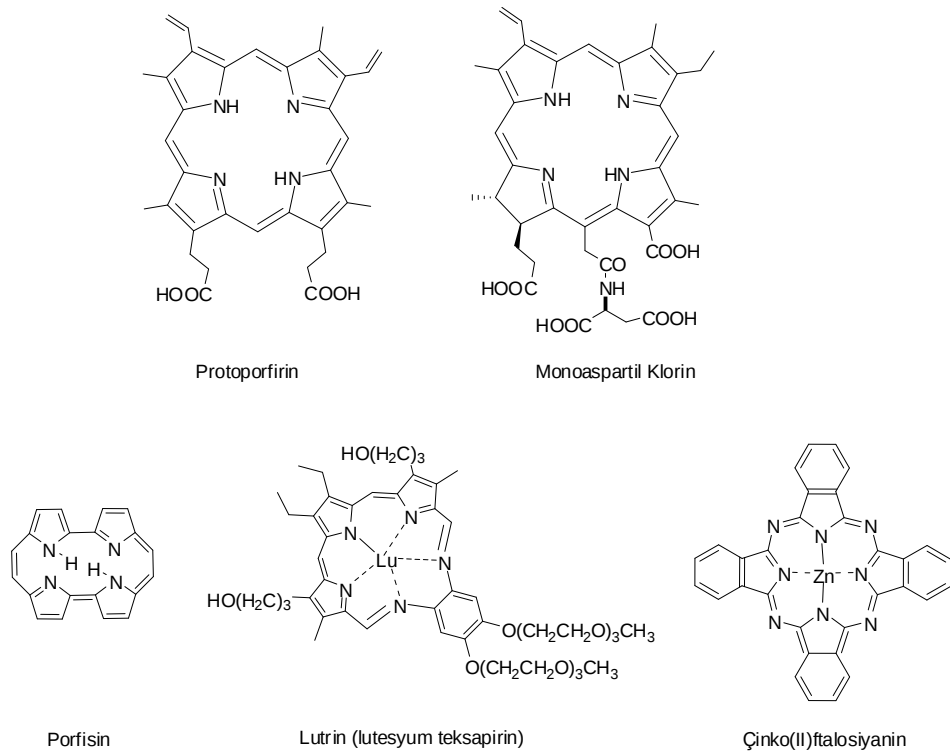
Dokunun yıkımı için Tip 1 ve Tip 2 olmak üzere iki oksidatif mekanizma bulunmaktadır [121]. Bunlardan Tip 1’de fotohissedici, biomolekülle (veya oksijen) etkileşime girmekte ve hidrojen atomu (veya elektron) radikaller oluşturmak için transfer olmaktadır. Tip 2’de ise fotohissedicinin triplet uyarılmış halinden dioksijen molekülünün triplet ($^3\Sigma_g$) temel haline enerji transferi sonucunda singlet oksijen ($^1\Delta_g$) üretilmektedir (Şekil 1.28).



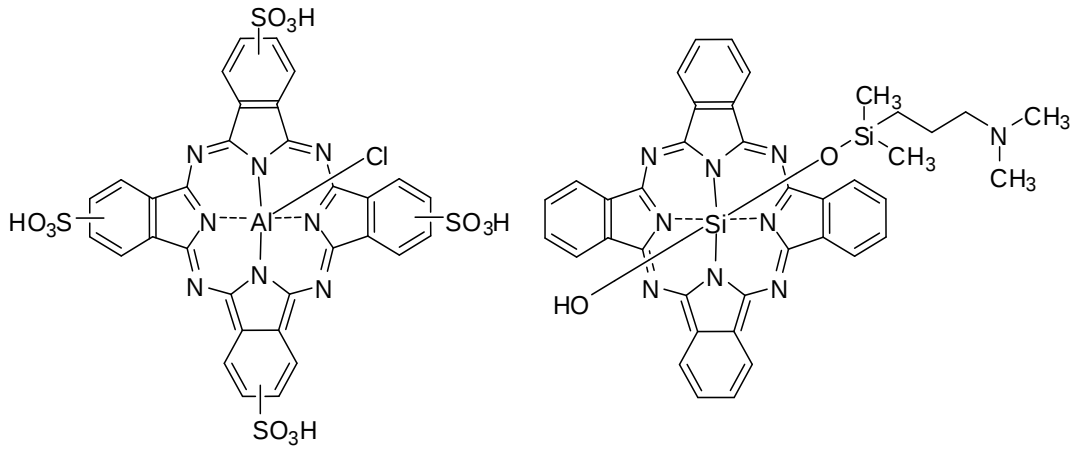
Şekil 1.28 : Tip 1 ve Tip 2 mekanizmaları için modifiye Jablonski diyagramı (P= porfirin).

PDT’de genellikle porfirin türü malzemeler kullanılmaktadır. Bu tür bileşikler aromatik kararlılıkları, singlet oksijen kuantum verimlerinin yüksek olması ve kırmızı bölgede absorpsiyon yapabilmeleri nedeniyle avantajlıdır. Hematoporfirin (HpD) ve onun daha saf versiyonları olan fotofirin, fotosan ve fotohem gibi birinci jenerasyon olarak adlandırılan bileşikler PDT’de kullanılan ilk maddelerdir. Bu tür birinci jenerasyon fotohissedicilerin üç dezavantajı vardır. Seçiciliklerinin düşük olması, kırmızı bölgede zayıf absorpsiyon yapmaları (dolayısıyla derinlerde bulunan tümörlerin iyileştirilmesi daha zordur) ve fotohissedicilerin kompleks karışımları halinde bulunmasıdır.

Sentezlenmekte olan yeni hissedicilerin pek çoğu, porfirin türü bileşikler, ftalosiyaninler, teksapirinler ve porfisinlerden oluşmaktadır (Şekil 1.29). Bu grupta yer alan bileşiklerde ikinci jenerasyon fotohissedicilerdir. Ftalosiyaninlerin, çözelti içindeki agregasyon eğilimleri onların fotohissedici kabiliyetlerini azaltmaktadır. Bu sorunu çözebilmek için silikon, germanyum veya kalay ftalosiyaninlere aksial pozisyonlarından belirli ligandlar bağlanmakta veya periferel pozisyonlarından hacimli süstitüentler eklenmektedir (Şekil 1.30).

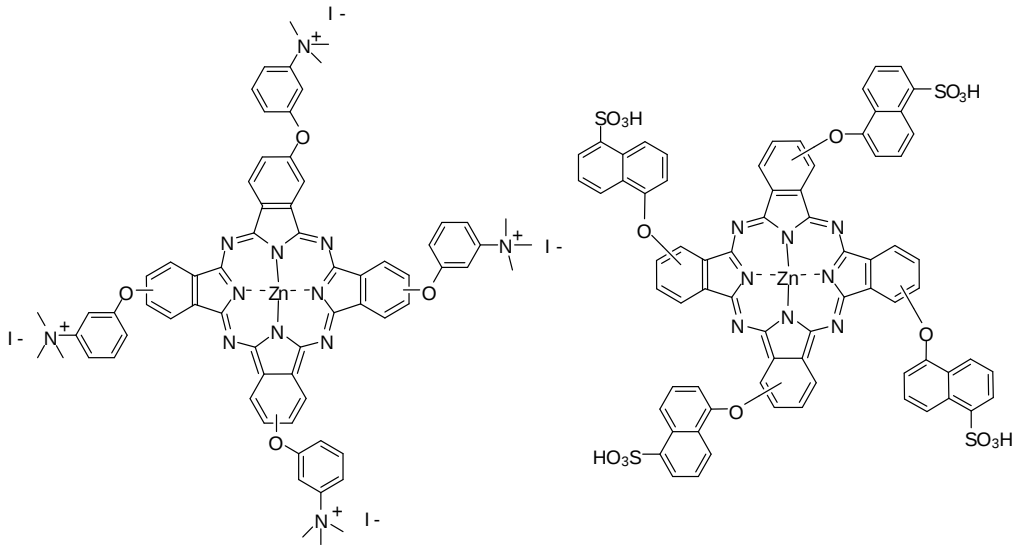


Şekil 1.29 : Bazı ikinci nesil fotohissediciler.



Şekil 1.30 : Aksiyel pozisyonlarında süstitüent taşıyan fotohissedici ftalosiyeninler.

Ayrıca çinko ve aliminyum gibi diamanyetik metaller PDT’de daha fazla tercih edilmektedir (Şekil 1.31). Fotohissedici olarak kullanılacak olan bileşiklerin vücutta daha kolay taşınabilmesi için hem suda hem de yağda çözünbilmesi gerekir. Son yıllarda bu amaca yönelik olarak asimetrik süstitüe ftalosiyeninler sentezlenmektedir.



Şekil 1.31 : Fotohissedici çinkoftalosiyeninler.

1.4.8 Katalizör

Özellikle redoks aktif metal iyonlarını içeren ftalosiyeninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizlemektedir. Pek çok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyenin (MPc) katalizörünün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Ayrıca, MPc’lerin katı fazda olduğu heterojen işlemler, katalizörün geri kazanımının kolay olması nedeniyle oldukça kullanışlıdır.

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt pillerinin geliştirilmesi amacı ile oksijenin indirgenmesidir. Lever ve grubu tarafından pahalı platin elektrotların yerine MPc ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır. Ftalosiyaninler pek çok oksidasyon reaksiyonunu katalizlemektedirler. Uygun metaller ftalosiyanin oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artmaktadır. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir veya kobalt ftalosiyaninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Bu yöntem, Merox işlemi olarak bilinir ve yöntemin daha da iyileştirilmesi için çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanin bağlanmakta ve silikajelden oluşan kolloidal tanecikler kullanılmaktadır. Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidirler [122].

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

1.4.9 Optik Veri Depolama

Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağırılmasıdır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde, hem de bantlarda depolanmaktadır. Son yıllarda kompakt diskler üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması, bilgisayar ve müzik endüstrisi için önemli bir gelişme olmuştur. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile ftalosiyaninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirtilebilen ftalosiyanin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu maddeyi noktasal olarak süblimleştirmekte ve bu şekilde ortaya çıkan delikler de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işlemi gerçekleştirilmektedir [105].

1.4.10 Elektrofotografi

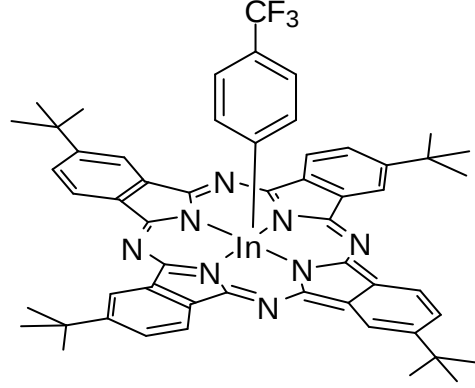
Fotokopi devrimini 1938 yılında, Chester Carlsol ilk Xerografik görüntüyü yaratarak başlatmıştır. 1944 yılında “elektrofotografi” adını verdiği projesini daha da geliştiren Carlsol, üç yıl sonra ABD’li Haloid şirketi ile kendi teknolojisini kullanarak kopyalama makinalarının geliştirilmesi ve pazarlanması için bir lisans anlaşması imzalanmıştır. “Elektrofotografi” teriminin, işlemin tamamlanmasında “Xerografi” ve ürünün tanımlanmasında da “Xerox” olarak benimsenmesi ise 1948 yılında gerçekleşmiştir. Elektrofotografi, ışığı ve elektriği bir kopya üretmek için kullanan önemli bir teknolojidir. Ftalosiyeninler hem fotokondaktörde kopya oluşum prosesi, hem de substrat kopya üretiminde görev yapan oldukça önemli kimyasal maddelerdir.

Amorf selenyum metali elektrofotografik baskı işlemlerinde fotoiletken olarak kullanılmaktaydı. Ancak üretimindeki zorluklardan ve yüksek toksikliğinden dolayı yerini organik fotoiletken malzemelere bırakmıştır. Daha sonraki yıllarda titanyum ftalosiyeninler bu pazarda oldukça önemli yer elde etmişlerdir. Yakın zamanda ise galyum ve aliminyum- μ -okso dimer gibi yeni tip fotoiletken ftalosiyeninler piyasaya sunulmuştur. Galyum ftalosiyenin dimeri 850 nm civarında oldukça iyi bir duyarlılığa sahipken aliminyum ftalosiyenin dimeri ise 600-650 nm’deki duyarlılığı ile kısa dalga boyundaki çalışmalar için avantajlıdır.

1.4.11 Ftalosiyeninlerin Optik Uygulamaları

Optiğin bir dalı olan non-lineer optik, ışığın nonlineer ortamdaki davranışını incelemektedir. 1960’lı yıllarda lazer mekanizmasına dayanan şiddetli ışık kaynaklarının icadı, optik sensörlerin ve insan gözünün lazerlerden korunması için araştırma yapılmasını zorunlu kılmıştır [123,124]. Yakın zamanda bu konu ile ilgili bazı malzemeler ve cihazlar geliştirilmiştir. Bu yeni malzemeler içerisinde, NLO özellik gösteren organik ve organometalik bileşikler, sahip oldukları geniş nonlineerlikleri, kendilerine özgü cevaplama sürelerinin hızlı olması, oldukça geniş bir bant spektrumunda cevap vermeleri ve oluşumlarının kolay olması nedeniyle lazer ışığının şiddetinin azaltılmasında oldukça uygun adaylardır. Bu tür malzemelere örnek olarak porfirinler, ftalosiyeninler, fullerener ve organometalik bileşikler verilebilir. Özellikle porfirin ve

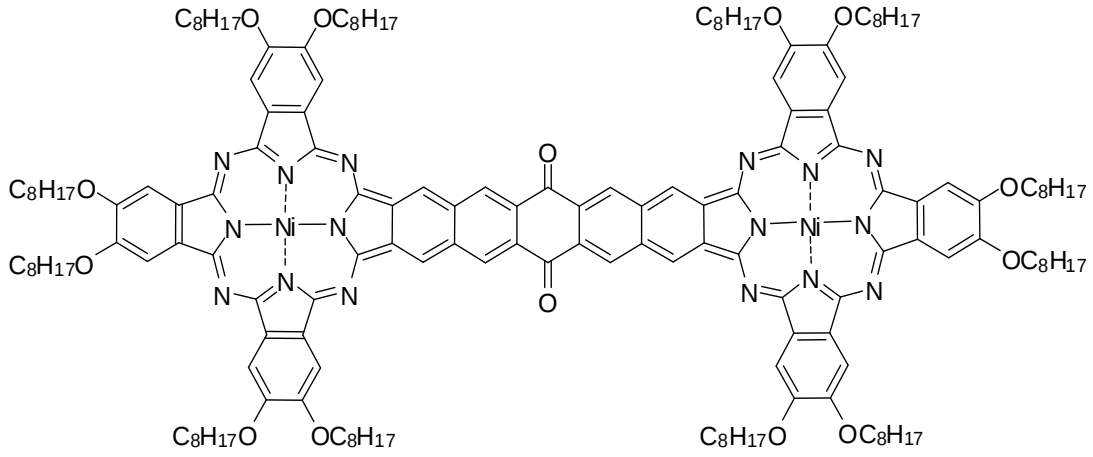
ftalosiyaninler, birtakım yapısal modifikasyonlarla NLO özellikleri değiştirilebildiği, hızlı cevaplama süreleri, absorpsiyon kayıplarının az olması, dielektrik sabitlerinin düşük olması, ısıya ve çevre koşullarına dayanıklı olmaları nedeniyle çok daha kullanışlıdır (Şekil 1.32).



Şekil 1.32 : NLO özellik gösteren indiyum ftalosiyanin.

Son yıllarda ftalosiyaninler, ikinci harmonik jenerasyon (SHG), üçüncü harmonik jenerasyon (THG) ve optiksel azaltıcı cihazlar da kullanım için incelenmişlerdir [125-129]. Ftalosiyaninler simetri merkezine sahip oldukları düşünüldüğü için, NLO çalışmalarının pek çoğu üçüncü derece uygulamalarla ilgili olmuştur. Ancak simetri merkezi bulunmayan ftalosiyaninlerin sentezi daha zor olduğundan, SHG özelliklerini incelemek için daha az çaba harcanmıştır. Düşük simetriye sahip ftalosiyaninler, özellikle ikinci derece NLO özellikler gösterdiklerinden daha çok telekomünikasyon sistemlerinde, data üretiminde ve yüksek hızlı elektrooptik düğmelerde kullanılmaktadırlar. Düşük simetrik ftalosiyaninler, ya makro halkaya, elektron iten veya elektron çeken sübstüentlerin bağlanması ile sentezlenirler ya da subftalosiyanin ve triazolhemiporfirazinler simetriyi azaltmak için kullanılırlar. Simetri merkezi olmayan bileşikler (subftalosiyaninler, triazolhemiporfirazinler gibi) sahip oldukları zengin yük-akış yapıları ile farklı derecelerde NLO cevaplar verebilmektedirler [130,131]. Konjugasyonun ve kendi kendine düzenlenmenin ikinci ve üçüncü derece NLO özelliklere etkisini incelemek için ise daha çok ftalosiyanin esaslı merdiven veya şiş-kebab türü polimerler kullanılmaktadır (Şekil 1.33) [132].

a)



b)



Şekil 1.33 : a) Dimerik nikelftalosiyanın b) Şiş-Kebap polimerin şematik gösterimi.

2. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Heteroatomik sistemler olan ftalosiyaninler, termal kararlılıkları, kimyasal dirençleri, elektriksel, optiksel veya sıvı-kristal özelliklerinden dolayı sadece teorik alanda değil, uygulamada da büyük öneme sahiptirler. Ftalosiyaninler, mükemmel boya ve pigment özelliklerinden dolayı uzun yıllardır kullanılmaktadırlar. Yarıiletkenler, katalizörler, kimyasal sensörler, sıvı kristaller ve non-lineer optikler gibi daha birçok alanda kullanımları da mevcuttur. Günümüze kadar simetrik ftalosiyaninler hakkında ayrıntılı çok sayıda çalışma yapılmışken sentezi ve saflaştırılması çok zor olan asimetrik ftalosiyaninler hakkında daha az bilgi bulunmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar ise asimetrik ftalosiyaninlerin likit kristaller, Langmuir-Blodgett (LB) filmleri yapımı, fotodinamik terapi ve ikinci derece non-lineer optikler gibi çeşitli alanlarda ilginç özelliklere sahip olduğunu göstermektedirler.

Doğada bulunmayan ftalosiyaninler, tamamen sentetik ürünlerdir. Laboratuarda başlangıç maddesi olarak ftalonitril, ftalimit, ftalik anhidrit, diiminoisoindolin ve ftalik asit türevleri kullanılarak sentezlenirler. Ftalosiyanin molekülünün merkezinde iki hidrojen atomu veya bir metal atomu yer almaktadır. Ftalosiyanin makrohalkasındaki dört benzen halkası üzerinde bulunan onaltı hidrojen atomundan herbiri uygun bir süstitüent ile yerdeğiştirebilir. Ftalosiyanin halkasının içine 70'ten fazla değişik metal atomunu bağlayarak ya da periferel, non-periferel veya aksiyal konumlara çok çeşitli yan gruplar ekleyerek, çok sayıda değişik özelliklere sahip ftalosiyanin türevleri hazırlamak mümkündür. Süstitüe edilmemiş ftalosiyaninlerin organik çözücüler ve sudaki çözünürlüğü çok düşüktür. Bu durum ftalosiyaninlerin kullanımını kısıtlamaktadır. Makrosiklik yapının periferel konumlarına ya da şayet merkez atomu üzerine ilave aksiyal ligandlar eklenebilme fırsatını veriyorsa bu konumlara, hacimli veya uzun zincirli ligandlar eklenerek bu sorun giderilebilir. Diğer bir ilginç madde grubu da alkali ve toprak alkali metallerle çok stabil kompleksler yapabilen taç eter bileşiklerdir. Taç eter ünitelerinin ftalosiyanin halkasına süstitüsyonu ile çözünür ftalosiyanin türevlerinin eldesi mümkündür. Asimetrik ftalosiyaninler asimetrik olmayan ftalosiyaninlere nazaran sentezlenmesi

zor olmasına karşın modern uygulamalardaki yüksek potansiyelinden ötürü her zaman ilgi çekici bir materyaldir. Bu materyallerin faz transfer katalizörü, iyon seçiciliği, iyonoelektronikler alanlarında kullanım potansiyeline sahip oldukları bilinmektedir. Bu iki potansiyel birimin birleştirilmesiyle ilginç özelliklere sahip yeni ürünler elde edilmektedir

Tez kapsamında farklı gruplarla süstitüe edilmiş simetrik ve asimetrik ftalosiyanınların sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda çalışmanın ilk bölümünde simetrik süstitüe ftalosiyanın sentezi amaçlanmış ve merkez metal iyonu olarak komplekse non-lineer optik özellik kazandırmasının yanında kompleksin absorpsiyonunu zayıf alana kaydırarak (Batokromik kayma) yakın-IR absorblayıcı olmasını sağlayan titanyum metali seçilmiştir. Titanyum metalinin seçilmesindeki bir diğer amaç ise TiOPc ile donor atom olarak kükürt veya oksijen içeren şelatlaştırıcı ajanların reaksiyonu ile aksiyel sbstitüe PcTiX 'nin (X = katekol, ditiyokatekol, ve dihidroksinaftalen) oluşumunu gerçekleştirmektir. Bu sayede yeni bileşiklerin PcTiO analoglarına göre çözünürlüklerinin artması ve önemli uygulamalarda engelleyici rol oynayan agregasyonun önlenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada seçilen süstitüsyon grubunun kuarternleştirilerek PDT uygulamalarında kullanım potansiyeline sahip suda çözünür ftalosiyanınların sentezi amaçlanmıştır.

Bu amaçla simetrik süstitüe oksotitanyumftalosiyanınların sentezi için dimetilaminoetilsulfanil süstitüenti içeren dinitril türevi (2) hazırlanmış ve bu bileşiklerin uygun şartlarda siklotetramerizasyonları ile titanyum metalli ftalosiyanın türevlerine geçilmiştir (3-6). Hazırlanan TiOPc bileşiğinin iyodometan ile reaksiyonu ile suda çözünür kuartern tuzu (4) elde edilmiştir. En son olarak titanyum ftalosiyanınin aksiyel pozisyonlarına uygun ligandlarla reaksiyona girmesiyle aksiyel süstitüe oksotitanyumftalosiyanınların (5,6) sentezi gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise farklı sayıda taç eter grupları taşıyan asimetrik ftalosiyanınların sentezi amaçlanmıştır. Langmuir-Blodgett (LB) film yapımı, likit kristal, fotodinamik terapi ve ikinci derece non-lineer optik malzeme gibi çeşitli alanlarda kullanım potansiyeli bulunan asimetrik ftalosiyanınların özellikle alkali ve toprak alkali metallerle çok stabil kompleksler yapabilen ve bu sayede organik ve anorganik katyon, anyon, nötr molekül reseptörler, faz transfer katalizör olarak kullanılabilen taç eter bileşikleri ile süstitüsyonu ile önemli özelliklere sahip komplekslerin sentezi amaçlanmıştır. Özellikle bu bölümün ilk kısımda yan grup

olarak reaktif nitro grubunun seçilmesinin sebebi elektron çekici özelliğinin elektron verici taç eter bileşikleriyle aynı komplekste toplanmasıyla push-pull tipi ftalosiyanınların elde edilmesi ve nitro grubunun indirgenmesi sonucu amin grubuna sahip monofonksiyonel ftalosiyanın elde edilmesidir. Bu indirgenmiş kompleks; yeni tip mononükleer, binükleer ve polinükleer ftalosiyanın sentezi için önemli bir ara üründür.

Bu amaçla asimetrik süstitüe ftalosiyanın sentezinin ilk kısmında, üç benzo ünitesi üzerinde taç eter bileşiği ve dördüncü benzo ünitesi üzerinde elektron çekici nitro grubunun bulunduğu asimetrik süstitüe metalli ftalosiyanınların sentezi için farklı süstitüentler içeren dinitril türevleri (**1**, **7**) hazırlanmış ve bu hazırlanan bileşiklerin uygun şartlarda istatiksel kondenzasyonları ile ftalosiyanın türevlerine geçilmiştir (**8-12**). İlk olarak 4-nitroftalonitrilin (**1**), 4'-Hidroksibenzo-15-crown-5 ile reaksiyonundan 1-{[(Benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi} ftalonitril bileşiği (**7**) sentezlenmiştir. Sonraki aşamada hedeflenen 1-{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi} ftalonitril (A) ve 4-nitroftalonitril (B) bileşiklerinin 3:1 oranında uygun susuz metal tuzları ($Zn(CH_3COO)_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $CuCl_2$) ile uygun çözücü ortamındaki istatiksel kondenzasyon reaksiyonundan A_3B yapısındaki asimetrik süstitüe metalli ftalosiyanınların sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Birçok uygulamada karşılaşılan en büyük problem olan düşük çözünürlüğün artırılması ve komplekse likit kristal özellik kazandırılması amacıyla uzun alkil zincir gruplarına sahip ftalosiyanınların sentezlenmesi amaçlanmıştır. Asimetrik süstitüe ftalosiyanın sentezinin ikinci kısmında ise, üç benzo ünitesi üzerinde ikişer adet hekziltiyo süstitüentleri ile dördüncü benzo ünitesi üzerinde taç eter grubunun bulunduğu asimetrik süstitüe metalli ftalosiyanınların sentezi gerçekleştirilmiştir. Asimetrik süstitüe metalli ftalosiyanınların sentezi için öncelikle dinitril türevleri (**7**, **14**) hazırlanmış ve bu hazırlanan bileşiklerin uygun şartlarda siklotetramerizasyonları ile ftalosiyanın türevlerine geçilmiştir (**15-17**).

Sentezlenen tüm ftalonitril ve ftalosiyanın bileşiklerinin yapıları, elementel analiz, IR, UV-Vis, 1H NMR ve kütle spektroskopisi gibi spektral teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır.

Çalışmanın son aşamasında, sentezlenen bileşiklerin çoğunun elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal çalışmaları yapılarak çeşitli uygulamalarda kullanım

potansiyelinin varlığının araştırılması amaçlanmıştır. Yapılan elektrokimyasal çalışmalar sonucu elde edilen ölçümlerin literatürdeki metaloftalosiyenin çalışmalarıyla uyumlu olduğu gözlenmiştir. Komplekslerin pik ayrımları ve HOMO-LUMO aralıkları, yaygın ftalosiyenin komplekslerinde rastlandığı gibidir. üç elektrotlu sistem ile yapılan döngülü voltametri ve diferansiyel puls voltametri ölçümlerine göre; **3** bileşiği, iki adet metal kaynaklı ve bir adet ligand kaynaklı, difüzyon kontrollü tersinir tek elektron iletim karakteri gösteren indirgenme çiftine sahiptir. **11** bileşiği, üç adet ligand merkezli redoks prosesi göstermekte olup yarı-tersinir pik davranışı mevcuttur. **15** kompleksi **16** ile çok yakın bir voltammetrik davranış göstermiş olmasına rağmen yalnızca farklı metal merkezinden kaynaklanan küçük bir farklılık gözlenmiştir. **15** ve **16** kompleksleri, elektrokimyasal olarak aktif olmayan metal merkezleri içermesinden ötürü bütün prosesler makrohalka orbitallerine elektron katılması veya orbitallerden elektron çıkması olarak yorumlanmıştır.

3. KULLANILAN ALET VE MALZEMELER

3.1 Kullanılan Aletler

Infrared Spektrometre	: Ati-Unicam Mattson 1000 FTIR, Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR (ATR sampling accessory)
Ultraviyole-Visible Spektrometre	: Ati-Unicam UV/ Vis Spectrometer UV2
¹ H NMR Spektrometresi	: Bruker- Spectrospin 250 MHz, Inova 500 Spec.
Elementel Analiz	: Carlo-Erba 1106
Kütle Spektrometresi	: Ultima Fourier Transform, Varian 711Spec.

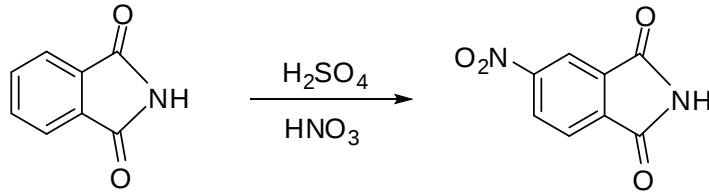
3.2 Kullanılan Malzemeler

Sülfürik asit (H₂SO₄), dumanlı nitrik asit (HNO₃), ftalimid, % 32'lik amonyak, tiyonil klorür (SOCl₂), sodyum bikarbonat (NaHCO₃), potasyum karbonat (K₂CO₃), sodyum karbonat (Na₂CO₃), sodyum sülfat (Na₂SO₄), 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit, asetik anhidrit, petrol eteri, dietileter, formamid, % 25' lik amonyum hidroksit, etanol, metanol, dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), 1-hekzantiyol, 1-pentanol, 1-hekzanol, bakır(I)iyodür, hekzan, sikloheksan, kloroform (CHCl₃), diklormetan (CH₂Cl₂), titanyumtetraizopropilat, çinko(II)asetat, kobalt(II) klorür, nikel(II) klorür, bakır(II) klorür, 2,3-dihidroksinaftalen, katekol, Na₂S.9H₂O tetrahidrofuran (THF), aseton.

4. DENEYSEL KISIM

4.1 4-Nitroftalimid [133]

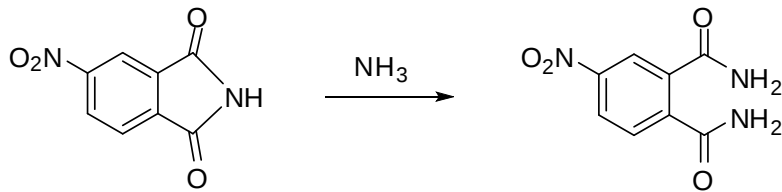
200 ml Sülfürik asit ve 50 ml dumanlı nitrik asit karışımı buz banyosunda soğutulur. ftalimid (40 g; 0,272 mol) porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15 °C' yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içerisinde katılır ve karıştırılır. Yarım saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35 °C' ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat bu sıcaklıkta karıştırılan reaksiyon karışımı 0 °C' ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkte çökelti önce süzülür nötralleşinceye kadar saf su ile yıkanır ve yaklaşık 750 ml etil alkolden kristallendirilir. Sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkol ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Verim: 39 g, %75, E.N. 194-196 °C, C₈H₄N₂O₄ (192,13 g/mol).



Şekil 4.1 : 4-Nitroftalimid sentezi.

4.2 4-Nitroftalamid [133]

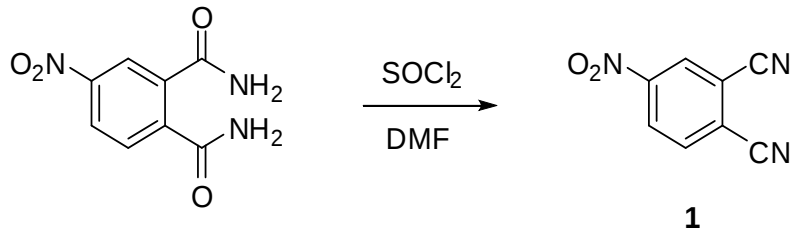
30 g 4-nitroftalimid 175 ml % 32' lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Bu sürenin sonunda süzülür, saf su ve soğuk THF ile yıkanır (Reaksiyon süresince 4-nitroftalimidin rengi sarı iken 4-nitroftalamid oluştuğça beyazlaşır). Verim: 24 g, %73, E.N. 197 °C, C₈H₇N₃O₄ (209,16 g/mol).



Şekil 4.2 : 4-Nitroftalamid sentezi.

4.3 4-Nitroftalonitril (1) [133]

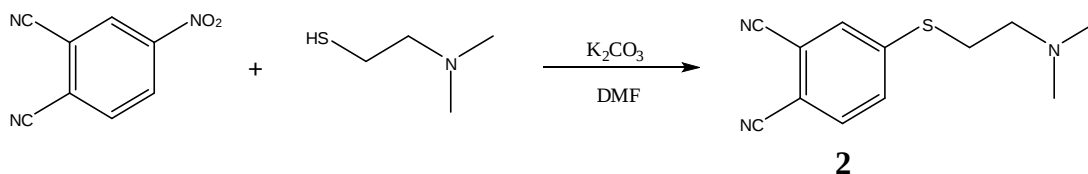
70 ml kuru dimetilformamid (DMF) üç boyunlu bir balonda azot atmosferinde buz banyosunda 0 °C' ye soğutulur ve 7,3 ml tiyonil klorür (SOCl₂) iç sıcaklık 5 °C' yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir. Bu sırada renk sararır. 4-nitroftalamid (10 g, 0,048 mol) porsiyonlar halinde 0-5 °C arasında reaksiyon karışımına eklenir ve 1 saat süreyle buz banyosunda karıştırmaya devam edilir. Bu sürenin sonunda reaksiyon 2 saat süreyle de oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500 g buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün filtreden süzülür, önce saf suyla daha sonra 250 ml % 5' lik sodyum bikarbonat (NaHCO₃) çözeltisiyle, son olarak yine saf suyla yıkanır ve 110-120 °C' de vakumda kurutulur. Verim: 7,4 g, %90, E.N. 141 °C, C₈H₃N₃O₂ (173,13 g/mol).



Şekil 4.3 : 4-Nitroftalonitril sentezi.

4.4 4-(2-dimetilaminoetilsulfanil)-1,2-disiyanobenzen (2) [134]

4-Nitroftalonitril (1) (12 g, 69 mmol), 150 ml kuru DMF içerisinde azot atmosferi altında çözülür ve ardından 2-dimetilaminoetantiyol (10,8g; 76mmol) karışıma ilave edilir. 15 dakika azot atmosferi altında karıştırılmaya devam edildikten sonra 2 saat içerisinde porsiyonlar halinde susuz K₂CO₃ (14,3 g; 104mmol) ilavesi yapılır. Reaksiyon karışımı 72 saat boyunca oda sıcaklığında azot atmosferi altında karıştırılır, 250 ml buzlu suya ilave edilir. Bekletilen karışım süzülür elde edilen süzüntü nötralleşene kadar destile suyla yıkanır. Diklormetan (50 ml x 3) ile ekstrakte edilir, önce %5'lik sodyum karbonat çözeltisi ile ardından distile su ile tekrar ekstrakte edilir. Organik fazın kaba suyunu almak için Na₂SO₄ eklenir. Çözücüsü uçurulan kaba ürünün etanol (150 ml) ile kristalizasyonu ile saf ürün elde edilir. Verim: 12,5 g, %79 m.p. 111 °C. Sentezlenen ürün CHCl₃, THF, CH₂Cl₂, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Bileşiğe ait IR ve ¹H NMR spektrumları ektedir. C₁₂H₁₃N₃S (231,31 g/mol).



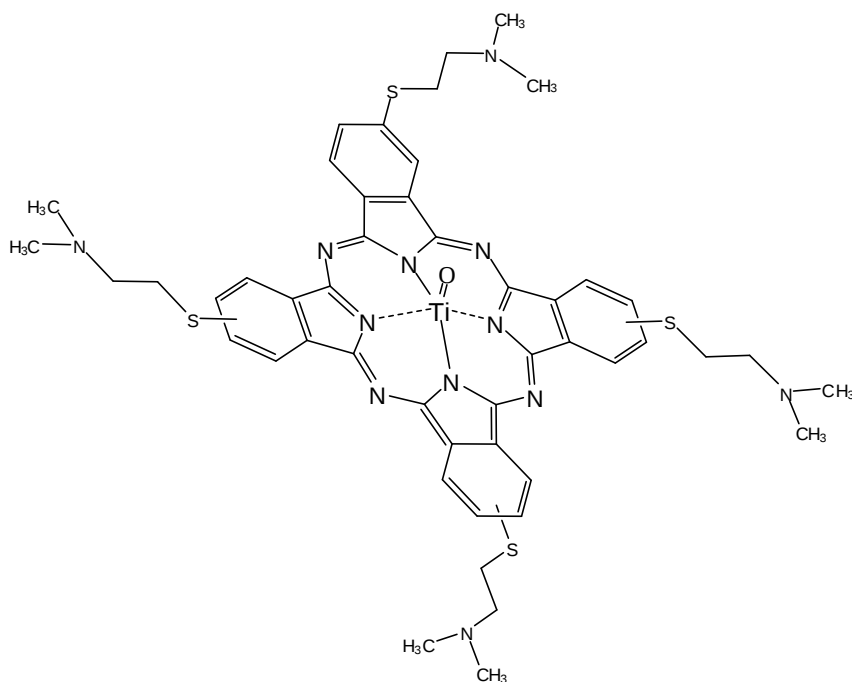
Şekil 4.4 : 4-(2-dimetilaminoetilsulfanil)-1,2-disiyanobenzen sentezi.

Çizelge 4.1 : 2 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	62.31	5.66	18.17
Pratik	62.39	5.51	18.02

4.5 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2–dimetilaminoetilsulfanil)ftalosiyanimato oksotitanyum (IV) (3)

4-(2-dimetilaminoetilsulfanil)-1,2-disiyanobenzen (2) (0,23 g; 1 mmol) ve üre (0,03 g; 0,5 mmol) kurutulmuş n-pentanol içerisinde karıştırılır ve mikropipet vasıtasıyla titanyumtetraizopropilat (0,15 ml; 0,5 mmol) eklenir. Reaksiyon karışımı, azot atmosferi altında 140°C sıcaklıkta 24 saat süre altında karıştırılır. Elde edilen ham ürün oda sıcaklığına soğutulduktan sonra reaksiyon karışımı su içerisine dökülür ve çökme gerçekleştikten sonra süzülür. Elde edilen siyahımsı karışım nuçede süzülür ve önce sıcak suyla ardından soğuk etanolle yıkanır, vakumda kurutulur. Elde edilen bu koyu renkli madde nötral alümina üzerinden THF/MeOH (20:1) çözelti karışımı ile kolon kromatografisinde izole edilir. Kolondan siyah – kahverengi band ayrılır ve çözücüsü uzaklaştırılarak ürünümüz saf olarak elde edilir. Elde edilen ürün; THF, CHCl₃, CH₂Cl₂, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0.11g, %18, E.N. >200 °C. Bileşiğe ait IR, UV-Vis ve ¹H NMR spektrumları ektedir. C₄₈H₅₂N₁₂OS₄Ti (989,13 g/mol).



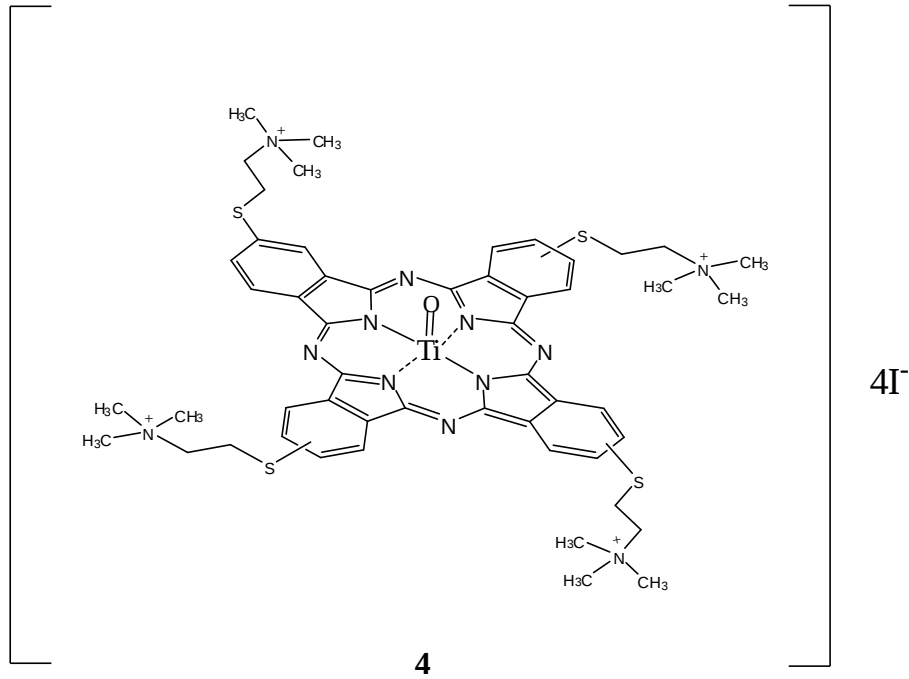
Şekil 4.5 : 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-dimetilaminoetil sulfanil)ftalosiyaniatooksotitanyum(IV).

Çizelge 4.2 : 3 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	58.28	5.30	16.99
Pratik	58.16	5.19	16.87

4.6 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-trimetilaminoetilsulfanil)ftalosiyaniato oksotitanyum (IV) tetraiyodür (4)

3 bileşiği (0,10 g, 0,1 mmol) ve iyodometan (0,07g; 0,5 mmol) 10 ml kloroform içerisinde kaynama sıcaklığında 3 saat boyunca karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra sıcak metanolla, kloroformla ve aseton ile yıkanarak saf ürün izole edilir. Elde edilen ürün; Su, DMF, DMSO gibi çözücülerde çözünmektedir. Verim: 0,57g, %59, E.N. >200 °C. Bileşiğe ait IR, UV-Vis ve ¹H NMR spektrumları ektedir. C₅₂H₆₄I₄N₁₂OS₄Ti (1555,99 g/mol).



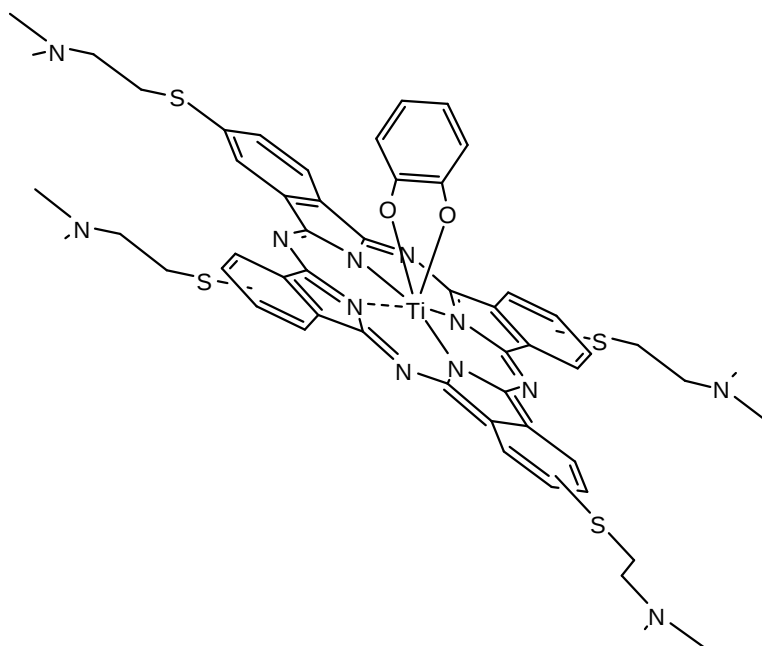
Şekil 4.6 : 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-trimetilaminoetilsulfanil) ftalosiyaniatooksotitanyum (IV) tetraiyodür sentezi.

Çizelge 4.3 : 4 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	40.12	4.14	10.80
Pratik	40.01	4.09	10.67

4.7 Katekolato-2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(2-dimetilaminoetilsulfanil) ftalosiyaniatooksotitanyum (IV) (5)

TiOPc (**3**) (0,10 g; 0,1 mmol) ve katekol (0,011 g; 0,1 mmol) karışımı 20 ml kloroform içerisinde 3 saat boyunca kaynama sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözücüsü uçurulur. Ham ürün metanol ile yıkanılır ve koyu renkli ürün vakumda kurutulur. Yeşilimsi siyah metaloftalosiyenin silika jel üzerinden yürütücü olarak hekzan/toluen (1:9) çözelti karışımının kullanıldığı kolon kromatografisi ile izole edilir. Elde edilen ürün; THF, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0.08g, %78, E.N. >200 °C. Bileşiğe ait IR, UV-Vis ve ^1H NMR spektrumları ektedir. $\text{C}_{54}\text{H}_{56}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{S}_4\text{Ti}$ (1080,30 g/mol).



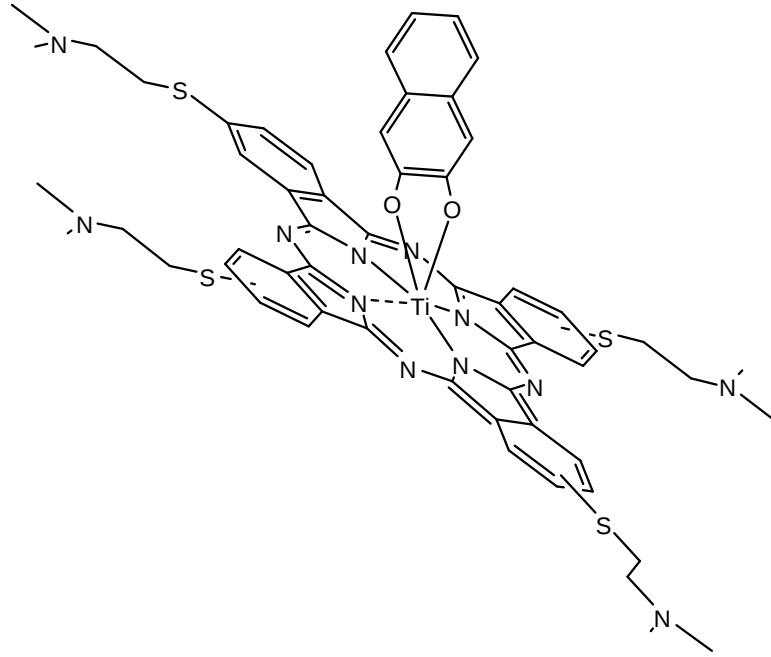
Şekil 4.7 : Katekolato-2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-dimetilaminoetil sulfanil)ftalosiyanimatooksotitanyum (IV) sentezi.

Çizelge 4.4: 5 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	59.99	5.22	15.55
Pratik	59.86	5.09	15.37

4.8 (2,3-Naftalendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetilsulfanilftalosiyanimato)-titanyum(IV) (6)

3 bileşiği (0,10 g; 0,1 mmol) ve 2,3-dihidroksinaftalen (0,032 g; 0,2 mmol) karışımı 20 ml kloroform içerisinde 50°C sıcaklıkta 1 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur ve çözücü uçurulur. Ürün diklormetan içerisinde metanolün eklenmesiyle kristallendirilir ve ardından çözücüsü uzaklaştırılarak saf ürünümüz elde edilir. Elde edilen ürün; THF, CHCl₃, CH₂Cl₂, DMF gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0,03g, %60, E.N. >200 °C. Bileşiğe ait IR, UV-Vis ve ¹H NMR spektrumları ektedir. C₅₈H₅₈N₁₂O₂S₄Ti (1130,32 g/mol).



Şekil 4.8 : (2,3-Naftalendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetilsulfanil ftalosiyanimato)titanyum(IV) sentezi.

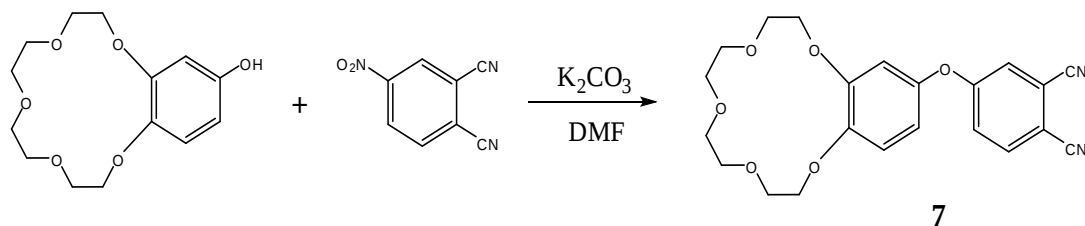
Çizelge 4.5 : 6 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	61.58	5.17	14.86
Pratik	61.46	5.01	14.77

4.9 1-[(Benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}ftalonitril (7) [135]

4'-Hidroksibenzo-15-crown-5 [136] (1,642 g; 5,78 mmol) ve **1** bileşiği (1,0 g; 5,78 mmol) azot atmosferi altında 6 ml susuz DMF içerisinde 10 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra 4 saat içerisinde susuz potasyum karbonat (1,19 ; 8,67 mmol) etkili bir karıştırma ile ilave edilir. Reaksiyon karışımı azot atmosferi altında 30 °C de 48 saat daha karıştırıldıktan sonra yavaşça buzlu suya dökülür. Sulu faz, kloroform (10 ml × 3) ile ekstrakte edilir. Birleştirilmiş ekstraktlar öncelikle %5'lik sodyum karbonat çözeltisi ile ardından distile su ile ve en son kalan suyu almak üzere susuz sodyum sülfat ile muamele edilir. Çözücü uçurulur ve ham ürün dietil eter ile yıkanır. Son olarak, saf ürün alümina üzerinden yürütücü olarak MeOH/CHCl₃ (1:50 v/v) karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile elde edilir.

Verim: 1,78 g, %75,1, E.N. 123 °C. Bileşiğe ait IR ve ¹H NMR spektrumları ektedir. C₂₂H₂₂O₆N₂ (410 g/mol).



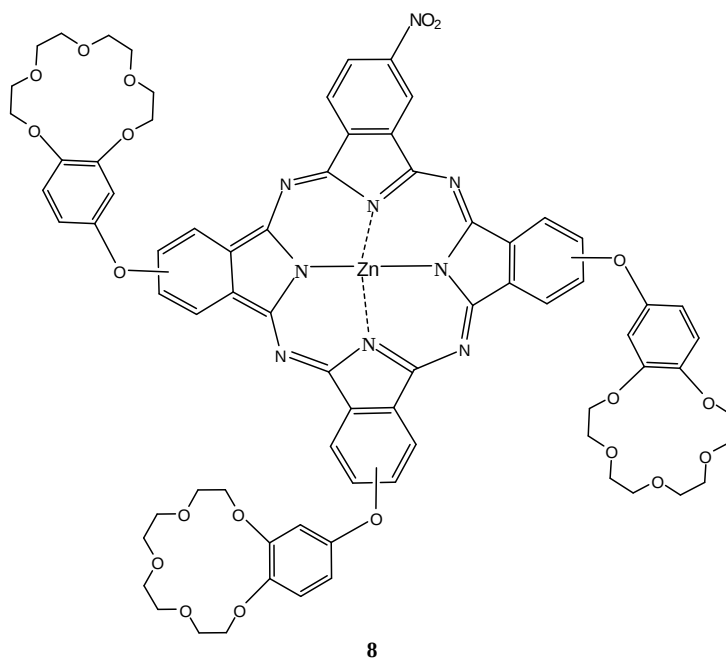
Şekil 4.9 : 1-[[(Benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}ftalonitril sentezi.

Çizelge 4.6 : 7 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	64.39	5.36	6.83
Pratik	64.01	5.45	6.75

4.10 2-Nitro-9,16,23-tri[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}ftalosiyaninatoçinko(II) (8)

1 (0,084 g; 0,48 mmol) ve **7** (0,59 g; 1,44 mmol) bileşikleri, susuz Zn(CH₃COO)₂ (0,02 g; 0,12 mmol) varlığında 1,5 ml susuz DMF içinde kapalı tüpte N₂ atmosferi altında kaynama sıcaklığında ısıtılır. Isıtmaya azot gazı altında 145°C'de 18 saat devam edilir. Oluşan koyu yeşil karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol ilavesiyle çöktürülür ve süzülür. Çökelti sıcak metanol ve etanolla yıkanır ve ardından vakumda kurutularak safsızlıklar kısmen uzaklaştırılır. Koyu renkli ürün, yürütücü olarak CHCl₃ 'ün kullanıldığı alümina üzerinden kolon kromatografisi ile öncelikle simetrik taç eter süstitüe ftalosiyanın fraksiyonunun ardından istenilen ürünün bulunduğu 2. fraksiyonun ayrımı gerçekleştirilir. Ürünümüzün daha ileri saflaştırma aşamasında ise alümina üzerinden CHCl₃/MeOH (6:1) yürütücüsünün kullanıldığı ikinci bir kolon kromatografisi ile istenilen ürün saf olarak elde edilir. Ürün CHCl₃, THF, CH₂Cl₂, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0,10g, %15, E.N. >200 °C. Bileşiğe ait IR, UV-Vis ve ¹H NMR spektrumları ektedir. C₇₄H₆₉N₉O₂₀Zn (1469,78 g/mol).



Şekil 4.10 : 2-Nitro-9,16,23-tri{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}ftalosiyanimatoçinko(II).

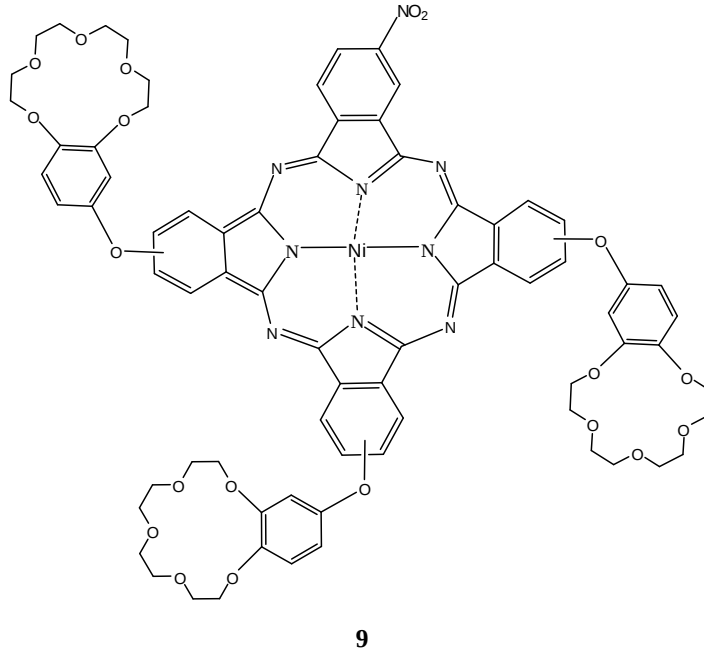
Çizelge 4.7: 8 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	60.47	4.73	8.58
Pratik	60.21	4.69	8.45

4.11 2-Nitro-9,16,23-tri{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}ftalosiyanimatonikel(II) (9)

1 (0,084g; 0,48 mmol) ve **7** (0.59 g, 1.44 mmol), susuz NiCl_2 (0,016 g; 0,12 mmol) varlığında 1,0 ml susuz DMF içinde kaynama sıcaklığında 150°C 'de 30 saat kapalı tüpte N_2 atmosferi altında karıştırılır. Oluşan koyu yeşil karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra karışım metanol ile seyreltilir. Ham ürün süzildükten sonra çökelti birkaç defa sıcak metanolle ve ardından etanolle yıkanır ve vakumda kurutulur. Saf ürün, önce kloroform, ardından $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (6:1) karışımının yürütücü olarak kullanıldığı alümina üzerinden kolon kromatografisi ile izole edilir. Sentezlenen ürün CHCl_3 , THF, CH_2Cl_2 , DMF, DMSO gibi pek çok çözücude

çözünmektedir. Verim: 0,04g, %6, E.N. >200 °C. Bileşiğe ait IR, UV-Vis ve ¹H NMR spektrumları ekte dir. C₇₄H₆₉N₉O₂₀Ni (1463,08 g/mol).



Şekil 4.11 : 2-Nitro-9,16,23-tri{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}ftalosiyanimatonikel(II).

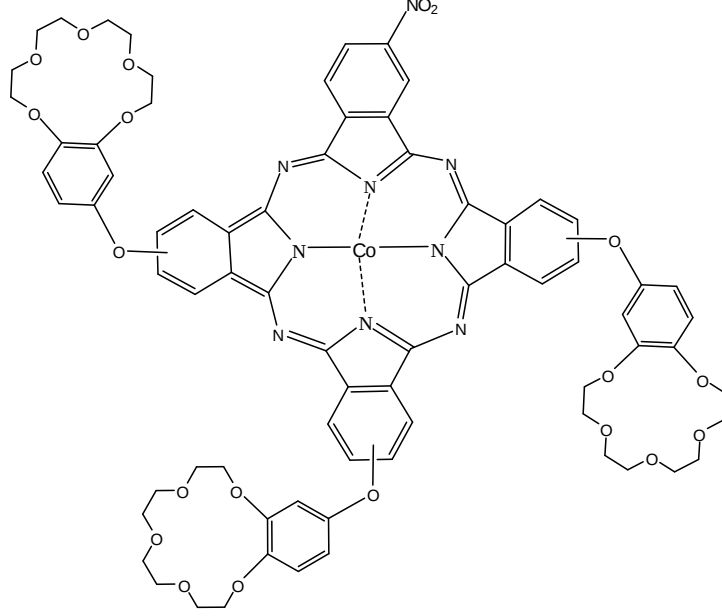
Çizelge 4.8 : 9 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	60.75	4.75	8.62
Pratik	60.39	4.61	8.32

4.12 2-Nitro-9,16,23-tri{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}ftalosiyanimatokobalt(II) (10)

1 (0,084g; 0,48 mmol), **7** (0,59 g; 1,44 mmol) ve susuz CoCl₂ (0,016 g; 0,12 mmol) karışımı 1,5 ml susuz DMF içinde kaynama sıcaklığında 32 saat kapalı tüpte N₂ atmosferi altında karıştırılır. Oluşan mavi-yeşil karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra su:metanol (1:1) karışımı ilavesiyle çöktürülür ve santrifüjlenerek süzildükten sonra çökelti sıcak metanolle yıkanır ve vakumda kurutulur. Saf ürün, önce kloroform, ardından CHCl₃/MeOH (6:1) karışımının yürütücü olarak kullanıldığı alümina üzerinden kolon kromatografisi ile izole edilir.

Elde edilen ürün CHCl_3 , THF, CH_2Cl_2 , DMF, DMSO gibi pek çok çözücünde çözünmektedir. Verim: 0,07g, %10, E.N.>200 °C. Bileşiğe ait IR ve UV-Vis spektrumları ektedir. $\text{C}_{74}\text{H}_{69}\text{N}_9\text{O}_{20}\text{Co}$ (1463,32 g/mol).



10

Şekil 4.12 : 2-Nitro-9,16,23-tri{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}ftalosiyaniminato kobal t(II).

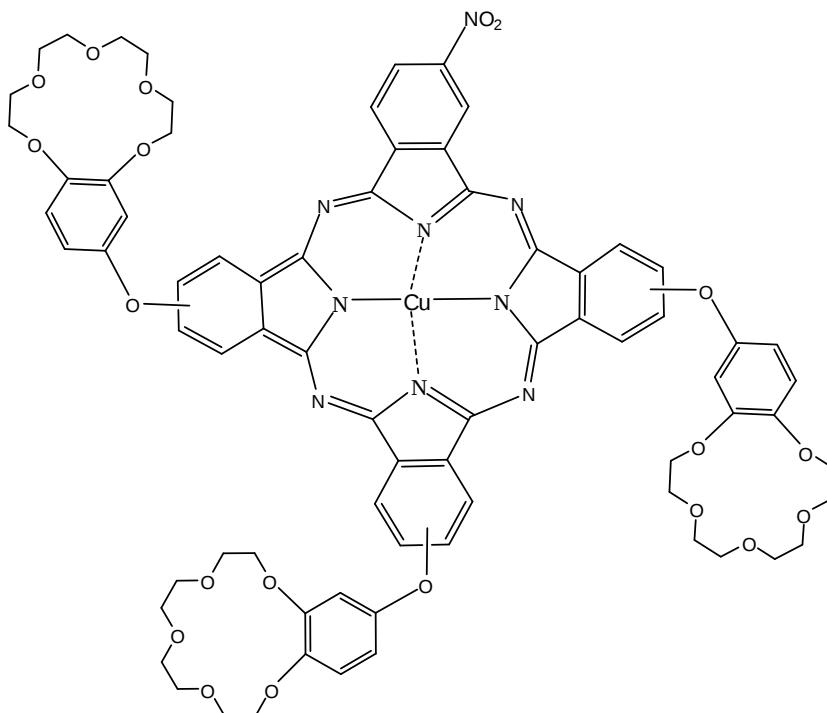
Çizelge 4.9 : 10 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	60.74	4.75	8.61
Pratik	60.43	4.71	8.46

4.13 2-Nitro-9,16,23-tri{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}-ftalosiyaniminatobakır(II) (11)

7 (0,79 g; 1,92 mmol), 1 (0,112 g; 0,64 mmol) ve susuz CuCl_2 (0,02 g; 0,16 mmol) karışımı 1 ml susuz DMF içinde kapalı tüpte N_2 atmosferi altında kaynama sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Oluşan koyu yeşil karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol ilavesiyle çöktürülüp süzülür. Çökelti sıcak etanolle yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırıldıktan sonra vakumda kurutulur. Koyu renkli ürün,

önce CHCl_3 ardından $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (6:1) karışımının yürütücü olarak kullanıldığı alümina üzerinden kolon kromatografisi ile saf olarak izole edilir. Ürün CHCl_3 , THF, CH_2Cl_2 , DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0,20g, %22, E.N. $>200^\circ\text{C}$. Bileşiğe ait IR, UV-Vis ve Mass spektrumları ektedir. $\text{C}_{74}\text{H}_{69}\text{N}_9\text{O}_{20}\text{Cu}$ (1467,93 g/mol).



11

Şekil 4.13 : 2-Nitro-9,16,23-tri{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}-ftalosiyaniatobakır(II).

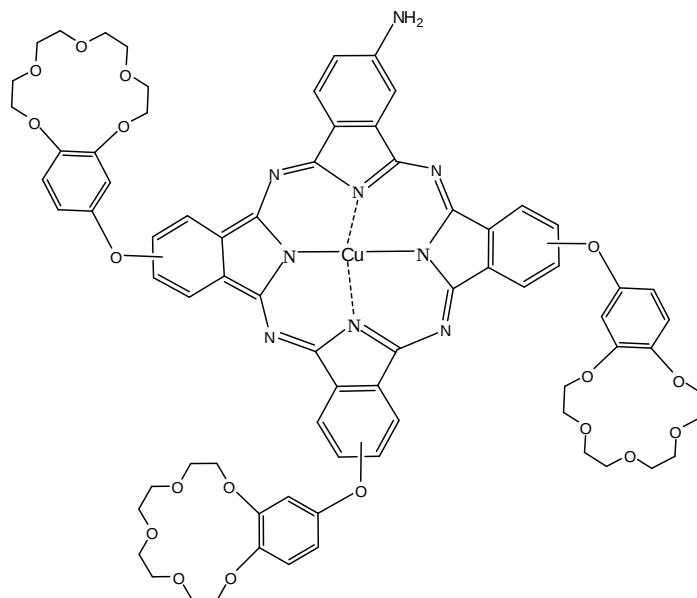
Çizelge 4.10 : 11 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	60.55	4.74	8.59
Pratik	60.32	4.67	8.28

4.14 2-Amino-9,16,23-tri{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}-ftalosiyaniato bakır(II) (12)

11 bileşiği (146mg; 0,1 mmol) THF(45 ml)/DMF(15 ml) çözelti karışımı içerisinde çözülür ve üzerine $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,288g; 1,2mmol) ilave edilir. 60°C 'de 3 saat

kariştırıldıktan sonra üzerine su ilave edilerek çöktürölüp süzölür. Önce metanolde sonra asetonda kariştırılarak süzölüdükten sonra kurutulur. Ürün THF, DMF ve DMSO gibi pek çok çözücölde çözünmektedir. Verim: 0,10g, %73, E.N. >200 °C. Bileşiğe ait IR, UV-Vis ve Mass spektrumları ektedir. C₇₄H₇₁N₉O₁₈Cu (1437,95 g/mol).



12

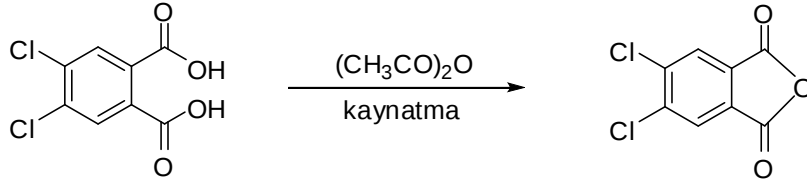
şekil 4.14 : 2-Amino-9,16,23-tri{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}-ftalosiyanatobakır(II).

Çizelge 4.11 : 12 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	62.23	5.63	8.48
Pratik	62.12	5.57	8.28

4.15 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion [137]

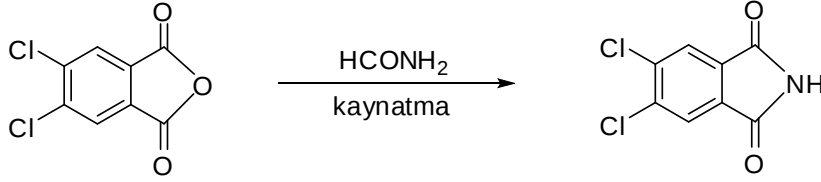
4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit (30g; 0,127 mol), 70 ml asetik anhidrit ile 12 saat süreyle yağ banyosunda geri soğutucu altında kaynatılır. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karişımında oluşan çökelti süzölür, önce petrol eteri daha sonra dietil eter ile yıkanır. Beyaz ürün vakumda kurutulur. Verim: 25,7 g, %93, E.N. 184-186 °C, C₈H₂Cl₂O₃ (217,01 g/mol).



Şekil 4.15 : 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion sentezi.

4.16 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion [137]

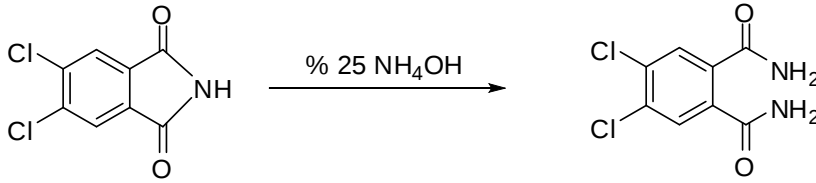
5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion (22 g; 0,1 mol), 30 ml formamid içerisinde 6 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatılır. Karışım soğutulunca oluşan çökelti bol suyla yıkanır. Elde edilen beyaz renkli ürün 100 °C’ de vakumda kurutulur. Verim: 21,2 g, %98, E.N. 193-195 °C, $C_8H_3Cl_2NO_2$ (216,02 g/mol).



Şekil 4.16 : 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion sentezi.

4.17 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid [137]

5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion (21g; 0,1 mol), 300 ml % 25’lik amonyum hidroksit içerisinde oda sıcaklığında 48 saat süreyle karıştırılır. Oluşan açık sarı renkteki çökelti süzülür ve nötralleşinceye kadar saf su ile yıkanır. Çökelti etanolden kristallendirilir ve vakumda kurutulur. Verim: 18 g, %77, E.N. 245-247 °C, $C_8H_6Cl_2N_2O_2$ (233,05 g/mol).

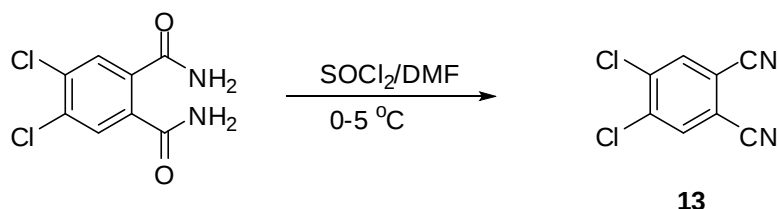


Şekil 4.17 : 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid sentezi.

4.18 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen (13) [137]

70 ml tanyonil klorür ($SOCl_2$), 0 °C’ ye soğutulmuş kuru DMF içerisine yavaşça ilave edilir ve sistem tümüyle azot altında tutulur. Daha sonra reaksiyon karışımına 4,5-

dikloro-1,2-benzendikarboksamid (18 g; 0,086 mol) 2 saat süreyle iç sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde ilave edilir. Karışım 5 saat 0-5 °C arasında, daha sonra 12 saat süreyle de oda sıcaklığında karıştırılır. Sarı renkli çökeltilerin bulunduğu reaksiyon karışımı 700 ml buzlu suya yavaş yavaş ilave edilir. Çökelti süzülür, bol suyla yıkanır ve metanolden kristallendirilir ve ürün vakumda kurutulur. Verim: 13 g, %76, E.N. 182-184 °C, C₈H₆Cl₂N₂ (197,02 g/mol).



Şekil 4.18 : 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen sentezi.

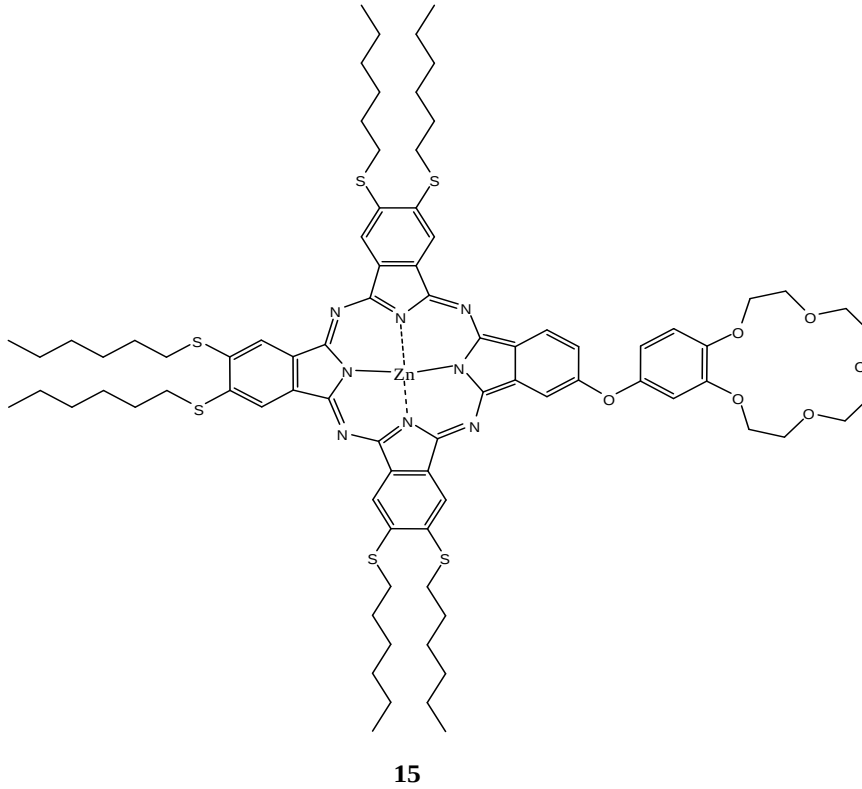
4.19 1,2 – Bis(hekziltiyo) – 4,5 – disiyanobenzen (14) [138]

Hekzantiyol (7,165 g; 60,6mmol), 35 ml kuru DMF içerisinde azot atmosferi altında çözülür ve ardından 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen (5,91 g; 30mmol) karışıma ilave edilir. 15 dakika azot atmosferi altında karıştırılmaya devam edildikten sonra 2 saat içerisinde susuz K₂CO₃ (15 g; 109mmol) ilavesi yapılır. Reaksiyon karışımı 12 saat boyunca oda sıcaklığında azot atmosferi altında karıştırılır, 100 ml buzlu suya ilave edilir ve kloroform (50 ml x 3) ile ekstraksiyon yapılır. Birleştirilen organik fazlar önce %5'lik Na₂CO₃ ile muamele edilip daha sonra sodyumsülfat üzerinden kurutulur. Solventi uçurulan yağimsı madde etanolden kristallendirilir. Beyaz renkli iğne şeklindeki kristaller vakumda kurutulur. Verim: 8,55 g, %79, E.N. 70 °C, C₂₀H₂₈N₂S₂ (360,17 g/mol).

Şekil 4.19 : 1,2 – Bis(hekziltiyo) – 4,5 – disiyanobenzen sentezi.

4.20 2-{{(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}-9,10,16,17,23,24-hekzakis(hekziltiyo)ftalosiyanimatoçinko(II) (15)

1-{{(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}ftalonitril (7) (0,21 g; 0,5 mmol), 4,5-bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen (14) (0,54 g; 1,5 mmol) ve susuz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,10 g; 0,5 mmol) 1.5 ml kuru DMF karışımı içerisinde 24 saat boyunca azot atmosferi altında kapalı bir tüpte 150°C ' de reaksiyona sokulur. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına gelene kadar soğumaya bırakılır ve 200 ml $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (2:1) çözelti karışımı içerisine yavaşça dökülür. Yeşil çökelti santrifüjle ayrılır ve metanolla birkaç defa yıkanır. Kaba ürün kurutulur ve yapılan ardarda iki alumina kolon üzerinden ayrılır. İlk kolonda yürütücü olarak metanol kullanılır. İstenilen ZnPc türevi ilk ayırmadan elde edilir. İkinci kolonda ise $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (20:1) yürütücüsü kullanılarak 2.fraksiyondan istenilen ürün toplanır. Toplanan fraksiyonun çözücüsü uçurulur sonra metanol ile tekrar yıkama işleminden sonra kurutularak istenilen saf ürün elde edilir. Koyu yeşil renkteki bileşik CH_2Cl_2 , CHCl_3 , THF, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0,17g, %12, EN.>200 $^\circ\text{C}$. Bileşiğe ait IR, UV-Vis ve ^1H NMR spektrumları ektedir. $\text{C}_{82}\text{H}_{106}\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_6\text{Zn}$ (1557,55 g/mol).



Şekil 4.20 : 2-{{(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}-9,10,16,17,23,24-hekzakis(hekziltiyo)ftalosiyanimatoçinko(II).

Çizelge 4.12 : 15 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

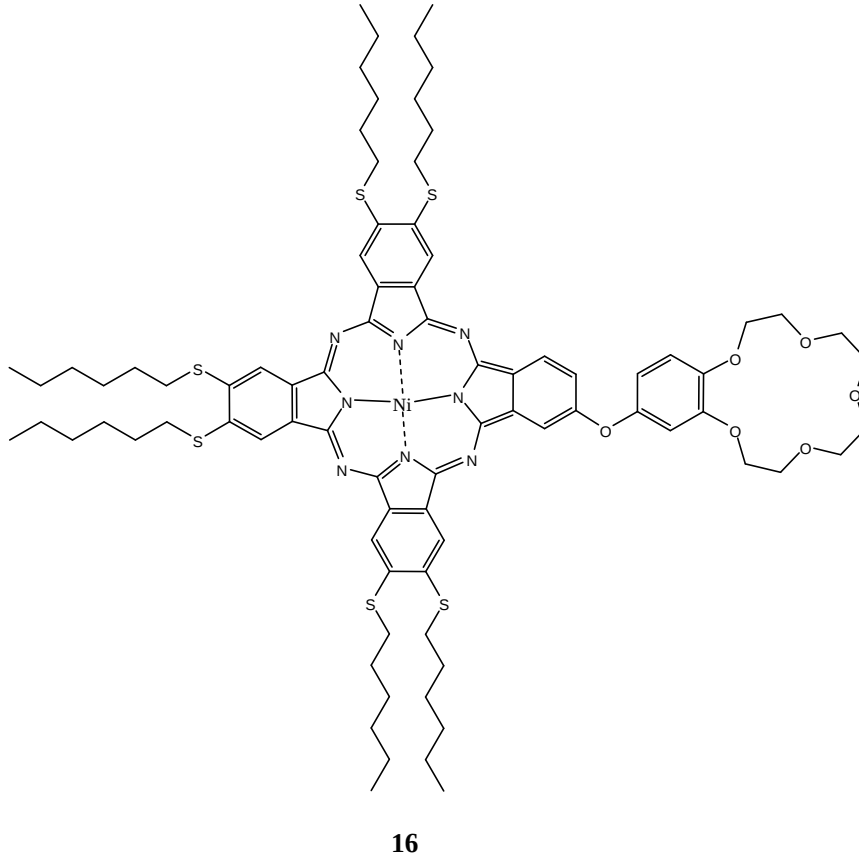
Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	63.23	6.86	7.19
Pratik	63.21	6.79	7.05

4.21 2-{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}-9,10,16,17,23,24- hekzakis(hekziltiyo) ftalosiyanimatonikel (II) (16)

1-{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}ftalonitril (1) (0,16 g; 0,4 mmol), ve 4,5-bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen (2) (0,38 g; 1,2 mmol) susuz NiCl₂ (0,061 g; 0,48 mmol), varlığında 1,5 ml susuz DMF içerisinde kaynama sıcaklığında 30 saat kapalı tüpte N₂ atmosferi altında karıştırılır. Oluşan koyu yeşil karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra ham ürün MeOH/H₂O, 1:1 çözeltisinde çöktürülür ve santrifüjlenerek süzildükten sonra çökelti birkaç defa sıcak metanolle ve ardından etanolle yıkanır ve vakumda kurutulur. Saf ürün, önce metanol ardından CHCl₃ / MeOH (15:1) karışımının yürütücü olarak kullanıldığı alümina üzerinden kolon kromatografisi ile izole edilir. Sentezlenen bileşik CH₂Cl₂, CHCl₃, THF, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0.05g, %8, EN.>200 °C. Bileşiğe ait IR, UV-Vis ve ¹H NMR spektrumları ektedir. C₈₂H₁₀₆N₈O₆S₆Ni (1555,85 g/mol).

Çizelge 4.13 : 16 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	63.51	6.89	7.23
Pratik	63.49	6.73	7.16

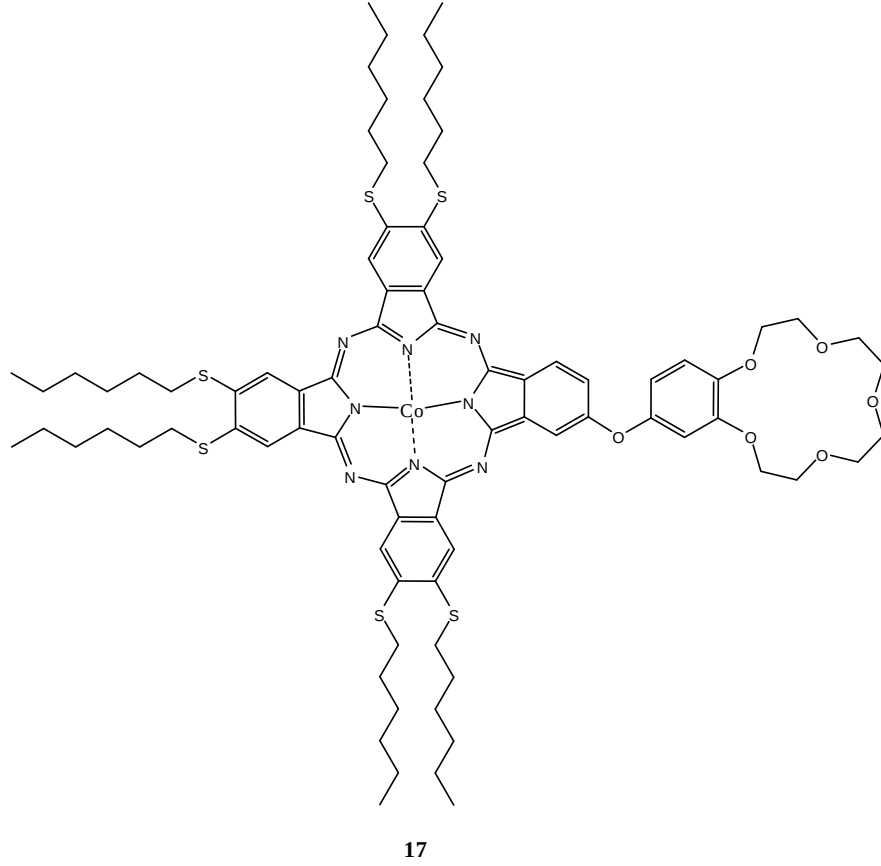


Şekil 4.21 : 2-{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}-9,10,16,17,23,24-hekzakis(hekziltiyo)ftalosiyanimatonikel(II).

4.22 2-{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}-9,10,16,17,23,24-hekzakis(hekziltiyo)ftalosiyanimatokobalt (II) (17)

1-{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}ftalonitril (**1**) (0,14 g; 0,3 mmol), 4,5-bis(hekziltiyo)-1,2-disiyano benzen (**2**) (0,29 g; 0,9 mmol) karışımı susuz CoCl_2 (0,063 g; 0,48 mmol) varlığında 1 ml susuz DMF içinde çözölen karışım kaynama sıcaklığında 160°C 'de 20 saat kapalı tüpte N_2 atmosferi altında karıştırılır. Reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra reaksiyona girmemiş materyallerden kurtulmak için su ve metanolle bolca yıkanır ve karışımdan istenilen ürünü izole etmek için nötral alümina üzerinden sırasıyla başlangıç maddelerini ve istenmeyen ftalosiyanın türevlerini ayırmak için önce metanolün yürütücü olarak kullanıldığı ilk kolonun ardından ikinci yeşil banttı saf ürünümüzü elde etmek için CHCl_3 / CH_3OH (7:1) çözöcü karışımının kullanıldığı ikinci kolon uygulanır. Elde edilen ürün CHCl_3 , THF, CH_2Cl_2 , DMF, DMSO gibi pek çok çözöcöde çözönmektedir. Verim: 0,05g,

%10, E.N. >200 °C. Bileşiğe ait IR ve UV-Vis spektrumları ektedir.
 $C_{82}H_{106}N_8O_6S_6Co$ (1551,09 g/mol).



Şekil 4.22 : 2-{[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}-9,10,16,17,23,24-hekzakis(hekziltiyo)ftalosiyaniatokobalt(II) (17).

Çizelge 4.14 : 17 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	63.50	6.89	7.22
Pratik	63.43	6.79	7.17

5. SONUÇLAR

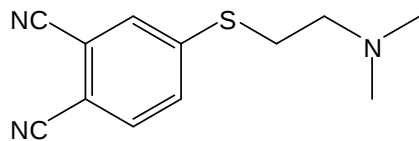
5.1 Sentez ve Karakterizasyon

Bu çalışmada simetrik ve asimetrik olarak süstitüe ftalosiyaninlerin sentezi amaçlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak simetrik süstitüe ftalosiyanin sentezi kısmında merkez metal iyonunun titanil grubu, periferel substitüentlerinde 2-(dimetilamino)etantiyol grubu olarak seçilmesi sonucunda organik çözücülerde ve kuarternize edildiğinde suda çözülebilen simetrik yapıda tetra-süstitüe ftalosiyaninler sentezlenmiş ve elektronik spektra uzun dalga boyuna kayarak yakın IR bölgesinde absorbsiyon yapan yeni maddeler literatüre kazandırılmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında, iki yeni tip asimetrik süstitüe metaloftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Asimetrik ftalosiyaninlerin ikinci ve üçüncü derece non-lineer optik özellikler, yüksek termal kararlılık, Langmuir–Blodgett film yapımı ve yarı iletken özelliklerinin metal iyon bağlama özelliğine sahip taç eter gruplarıyla birleştirilmesiyle yeni potansiyel özelliklere sahip ftalosiyaninlerin sentezi amaçlanmıştır. Taç eter süstitüe asimetrik ftalosiyaninler, sentezi için farklı süstitüentler içeren ftalonitril bileşiklerinin (1, 7, 14) 3:1 oranındaki istatikselsel kondenzasyonu ile uygun metal tuzları varlığında sentezlenmişlerdir.

Çalışmanın ilk kısmında, simetrik süstitüe oksotitanyumftalosiyaninlerin sentezi için dimetilaminoetilsulfanil süstitüenti içeren dinitril türevi (2) hazırlanmış ve bu bileşiklerin uygun şartlarda siklotetramerizasyonları ile titanyum metalli ftalosiyanin türevlerine geçilmiştir (3-6). Hazırlanan TiOPc bileşiğinin iyodometan ile reaksiyonu ile suda çözünür kuarternel tuzu (4) elde edilmiştir. En son olarak titanyum ftalosiyaninin aksiyel pozisyonlarına uygun ligandlarla reaksiyona girmesiyle aksiyel süstitüe oksotitanyumftalosiyaninlerin (5,6) sentezi gerçekleştirilmiştir. Çalışma süresince elde edilen yeni bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR, UV-Vis ¹H-NMR ve kütle spektroskopisi gibi spektral teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır.

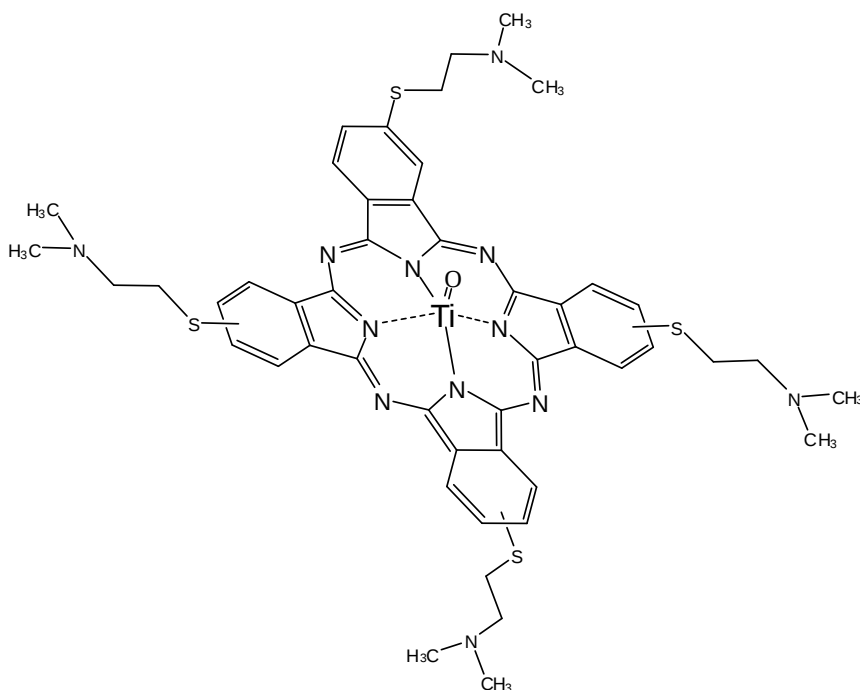
Başlangıç materyali olarak seçilen 4-(2-dimetilaminoetilsulfanil)-1,2-disiyanobenzen (2) bileşiği (Şekil 5.1) 4-nitroftalonitril ile 2-dimetilaminoetantiyol karışımının azot

atmosferi altında susuz DMF içerisinde K_2CO_3 varlığındaki nükleofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonundan literatüre göre hazırlanmıştır [134].



Şekil 5.1 : 4-(2-dimetilaminoetilsulfanil)-1,2-disiyanobenzen (2).

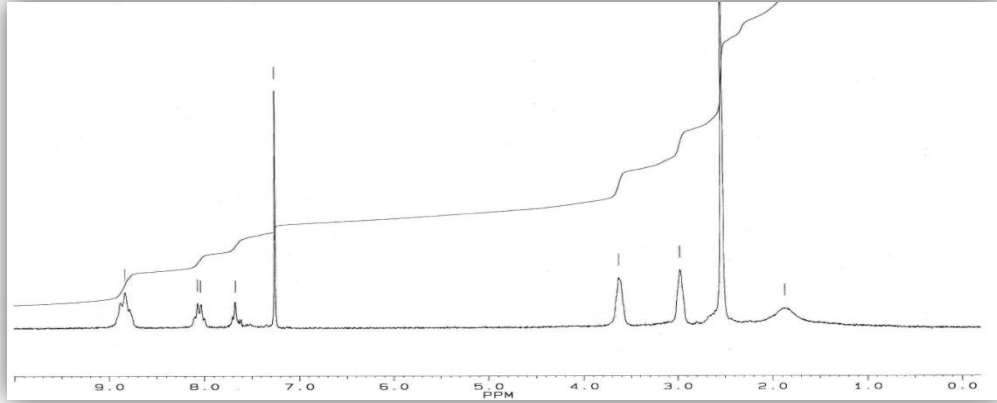
Yakın IR bölgede absorpsiyon yapan titanyum ftalosiyanınların kükürt içeren alkil gruplarla süstitüsüonu sonucu elektronik spektra uzun dalga boyuna kaymış ve bu maddelerin yakın IR bölgede absorpsiyon yapan boyar maddelerin sentezinde kullanılabileceği kanıtlanmıştır [61]. Bu amaçla **2** bileşiğinin titanyum tuzu varlığında, n-pentanol içerisinde 140 °C de 24 saat reaksiyonu sonucunda yeni tip okso-titanyum ftalosiyanın türevinin (**3**) (Şekil 5.2) sentezi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.2 : 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-dimetilaminoetilsulfanil) ftalosiyanatooksotitanyum (IV) (**3**).

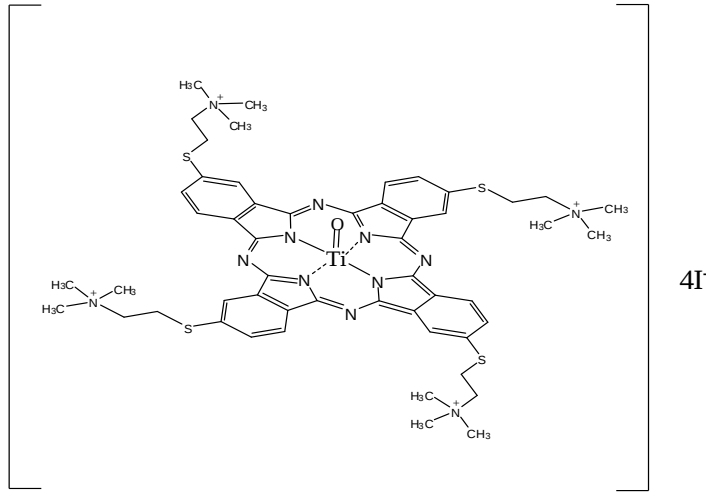
Bu bileşiğin IR spektrumunda 2238 cm^{-1} de gözlenen $C\equiv N$ gerilmesinin kaybolması ile birlikte $Ti=O$ gerilimine ait pikin 963 cm^{-1} de gözlenmesi siklotetramerizasyon işleminin gerçekleştiğini göstermektedir. **3** bileşiğinin ftalosiyaninlere ait karakteristik Q bandı 723 nm de, karakteristik B bandı ise 344 nm'de gözlenmiştir. Bileşiğin FAB yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda $[M]^+$ piki 989,16' da

gözlenmiştir. **3** Bileşiğinin CDCl_3 solventi içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda, bu yapı için beklenen kimyasal kaymalar tam olarak gözlenmiştir. Aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 8.62-7.47 ppm aralığında, S- CH_2 , N- CH_2 ve CH_3 protonlarına ait kimyasal kayma değerleri de sırasıyla 3.50, 2.89 ve 2.47 ppm’ de çıkmıştır (Şekil 5.3).



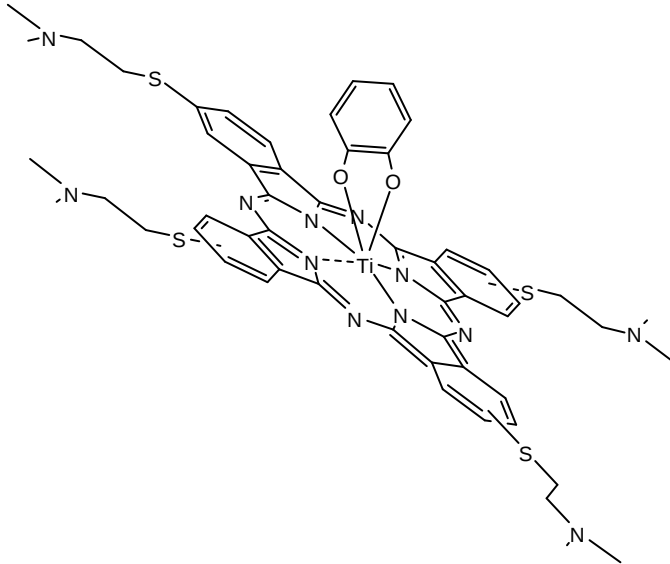
Şekil 5.3 : TiOPc bileşiğinin(**3**) ^1H NMR spektrumu.

Birçok alanda kullanım potansiyeli bulunan ftalosiyaninlerin, yakın-IR bölgede absorpsiyon yapabilen ve suda çözünür türevleri özellikle fotodinamik terapide kullanıma potansiyelleri çok yüksektir. Genellikle, ftalosiyanin komplekslerinin suda çözünürlükleri yoktur. Ftalosiyanin makrohalkasına hidrofilik inorganik veya organik grupların ilavesi apolar çözeltilerde ftalosiyanin bileşiklerinin çözünürlüğünü artırır. Bu amaçla elde edilen bu metaloftalosiyaninin (**3**) kaynama sıcaklığında kloroform içerisinde iyodometan ile reaksiyonunun ardından kuarterner amonyum gruplarına sahip hidrofilik türevleri elde edilerek suda çözünür ftalosiyanin türevinin (**4**) (Şekil 5.4) sentezi %59 verimle gerçekleştirilmiştir. Bileşiğin IR, UV-Vis ve ^1H NMR spektrumları **3** bileşiğine benzerdir. Su içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda Q bandı 680 nm’ de B bandı 350 nm civarında gözlenmiştir. Bileşiğin FAB yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda $[\text{M}]^+$ piki 1556,89 da gözlenmiştir. DMSO içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda, bu yapı için beklenen aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 9.61-7.78 ppm aralığında yayvan bir pik şeklinde, S- CH_2 , N- CH_2 ve CH_3 protonlarına ait kimyasal kayma değerleri de sırasıyla 4.06, 3.88 ve 3.37 ppm’ de çıkmıştır.



Şekil 5.4 : 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(2-trimetilaminoetilsulfanil) ftalosiyanimato oksotitanyum (IV) tetraiyodür (4).

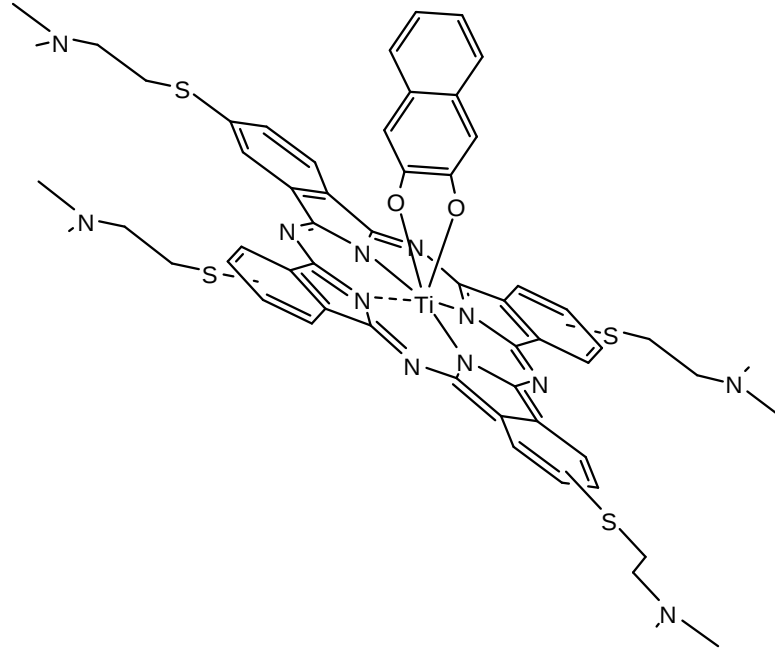
Aksiyel süstitüe titanyum(IV)ftalosiyanınler yüksek çözünürlük göstermelerinin yanında hacimli aksiyel ligandların varlığından kaynaklanan sterik engelden dolayı düşük agregasyon eğilimi gösterdiklerinden sentezleri üzerine büyük önem verilmektedir. Bu amaçla titanyum metalinin aksenel konumlarına ligand bağlayabilme özelliğinden yararlanılarak 3 bileşiğinin kloroform çözücüsü içerisinde sırasıyla katekol ve 2,3-dihidroksinaftalen ile reaksiyonu sonucunda aksenel süstitüe 5 (Şekil 5.5) ve 6 (Şekil 5.6) bileşikler elde edilmiştir.



Şekil 5.5 : Katekolato-2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(2-dimetilaminoetilsulfanil) ftalosiyanimato oksotitanyum (IV) (5).

3 bileşiğinin IR spektrumundan farklı olarak 963 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{Ti} = \text{O}$ gerilmesine ait karakteristik pik 5 ve 6 bileşiklerinde gözlenmemiştir. Bunun sebebi

TiOPc'deki Ti = O çifte bağının koparak ardından iki adet Ti – O tekli bağının olduğu yeni tip aksiyel süstitüe oksotitanyum(IV) ftalosiyaninlerin elde edilmiş olmasıdır. Bu iki bileşiğin UV-Vis spektrumunda ise Q bandı 720 nm civarında iken B bandı 331-340 nm aralığında gözlenirken **6** bileşiğinin naftalen grubuna ait 280 nm civarında yeni bir pik gözlenmiştir. FAB yöntemi ile elde edilen kütle spektrumlarında $[M]^+$ piki **5-6** bileşikler için sırasıyla 1081 ve 1131 de gözlenmiştir. $CDCl_3$ içerisinde alınan 1H NMR spektrumlarında **3** bileşiğine ait piklerin yanı sıra beklendiği üzere aksiyel ligandların aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerlerine ait yeni pikler gözlenmiştir. Bu değerler katekol grubu için 5.25 ve 4.02 ppm iken naftalendiolato grubu için ise 6.35 ve 4.25 ppm'dir.

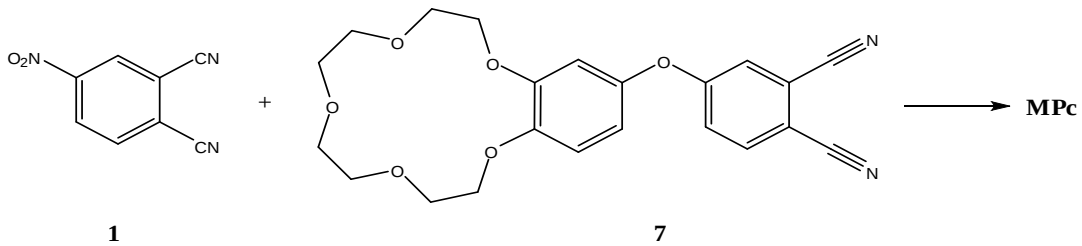


Şekil 5.6 : (2,3-Naftalendiolato)-2,(3)-(tetra-2-dimetilaminoetilsulfanil ftalosiyaninato)titanium(IV) (**6**).

Ftalosiyaninler, mükemmel boya ve pigment özelliklerinden dolayı uzun yıllardır kullanılmaktadırlar. Yarı iletkenler, katalizörler, kimyasal sensörler, sıvı kristaller ve non-lineer optikler gibi daha birçok alanda kullanımları da mevcuttur. Günümüze kadar simetrik ftalosiyaninler hakkında ayrıntılı çok sayıda çalışma yapılmışken sentezi ve saflaştırılması çok zor olan asimetric ftalosiyaninler hakkında daha az bilgi bulunmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar ise asimetric ftalosiyaninlerin likit kristal, Langmuir-Blodgett (LB) film yapımı, fotodinamik terapi ve ikinci derece non-lineer optik malzeme gibi çeşitli alanlarda ilginç özelliklere sahip olduğunu göstermektedirler.

İlk bulunuşlarından itibaren taç eterler pek çok alanda, özellikle, organik ve anorganik katyon, anyon, nötr molekül reseptörleri olarak kullanılmaktadır. Özellikle alkali ve toprak alkali metallerle çok stabil kompleksler yapabilmesi ve alkali metallerin (Na^+ , K^+) iç oyuğa girmesi ile biyolojik sistemlerde membranlar boyunca iyon taşınımı mümkün kılmıştır. Çeşitli özellikleri sayesinde metaloenzim uygulamaları, supramoleküler ve anti-kanser özellikler gösteren metal kompleksler gibi farklı alanlarda kullanıma uygun çok çeşitli taç eterler sentezlenmiştir. Hidrofobik dış çerçeveleri, pek çok iyonik bileşiğin organik çözücülerde çözünmesini sağlar. Taç eter ünitelerinin ftalosiyanın halkasına süstitüsüyonu ile çözünür ftalosiyanın türevlerinin eldesi mümkündür.

Asimetrik süstitüe metalli ftalosiyanınların sentezi için farklı süstitüentler içeren dinitril türevleri (**1**, **7**, **14**) hazırlanmış ve bu hazırlanan bileşiklerin uygun metal tuzları ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NiCl_2 , CoCl_2 , CuCl_2) varlığında 3:1 oranındaki istatistiksel kondenzasyon sonucu ile ftalosiyanın türevlerine geçilmiştir (**8-12,15-17**). Çalışmanın ilk kısmında üç benzo ünitesi üzerinde taç eter bileşiği ve dördüncü benzo ünitesi üzerinde elektron çekici nitro grubunun bulunduğu asimetrik süstitüe metalli ftalosiyanınların sentezi gerçekleştirilmiştir. Asimetrik ftalosiyanın sentezinin ikinci kısmında ise üç benzo ünitesi üzerinde ikişer adet hekziltiyo süstitüentleri ile dördüncü benzo ünitesi üzerinde taç eter grubunun bulunduğu asimetrik süstitüe metalli ftalosiyanınların sentezi gerçekleştirilmiştir.

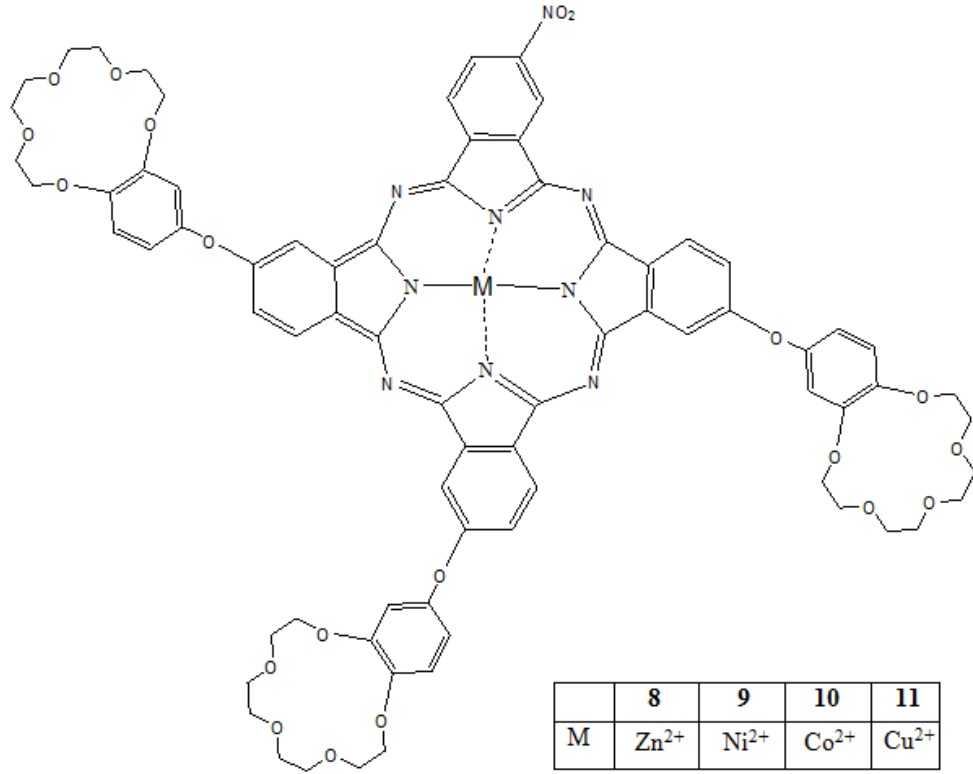


Şekil 5.7 : 4-Nitroftalonitril(**1**) ve 1-[[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksiftalonitril(**7**).

Asimetrik ftalosiyanın sentezinin ilk kısmında 4-nitroftalonitril (**1**) ve 1-[[[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksi}ftalonitril (**7**) başlangıç maddeleri olarak seçilmiştir (Şekil 5.7). **1** numaralı ftalonitril bileşiği ftalimid başlangıç materyali kullanılarak literatüre göre hazırlanmıştır [133]. **7** numaralı bileşik ise, 4'-Hidroksibenzo-15-crown-5 [136] ve 4-nitroftalonitril karışımının azot atmosferi altında susuz DMF içerisinde K_2CO_3 varlığındaki reaksiyonundan literatüre göre hazırlanmıştır [135]. Elde edilen krem

renkli bu dinitril bileşiği (7), kromatografik yöntemlerle saflaştırılmış ve %75 verimle elde edilmiştir.

7 (A) ve 1 (B) bileşiklerinin azot atmosferi altında 3:1 oranında susuz metal tuzları ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2) ile uygun çözücü ortamındaki istatistiksel kondenzasyonundan A_3B yapısındaki metalli ftalosiyeninler elde edilmiştir (8-11) (Şekil 5.8). Elde edilen reaksiyon karışımları çeşitli çözeltilerle yıkama ve ardından yapılan kolon kromatografisi işlemleri ile saflaştırılmışlardır. Her iki ftalonitrilin çözünürlük özellikleri birbirinden farklıdır ve bu sayede istenilen asimetrik ftalosiyenin (A₃B) reaksiyon karışımından ayırmak nispeten daha kolaydır. Periferik konumlardaki taç eter grupları A₃B maddesinin çözünürlüğünü arttırmakta iken nitro grubu ters yönde etki yapmaktadır.

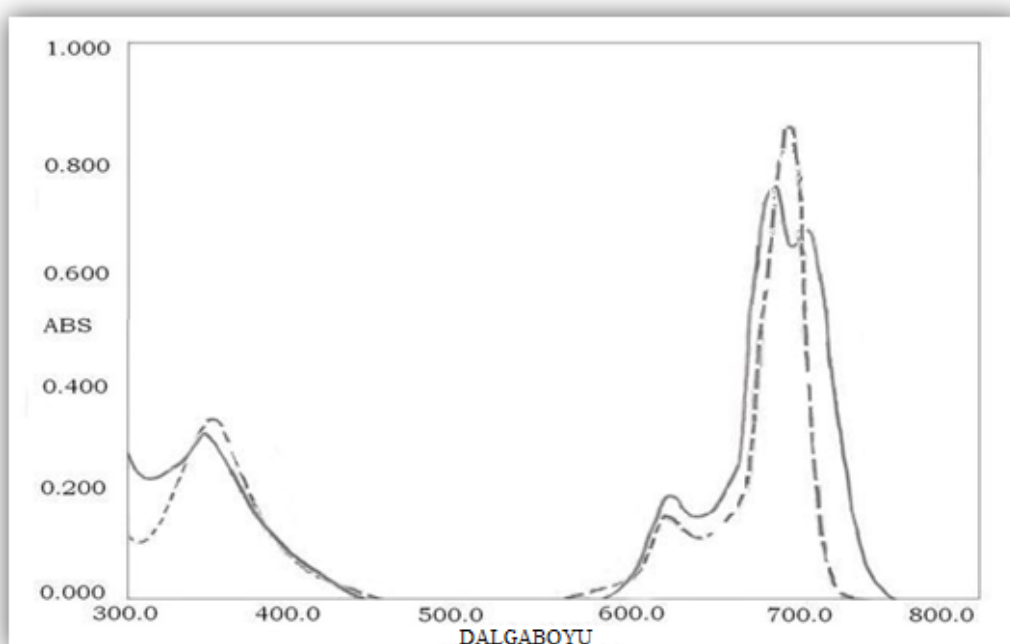


Şekil 5.8 : Asimetrik süstitüe metaloftalosiyeninler.

8-11 ftalosiyenin bileşiklerinin IR spektrumlarında siklotetramerizasyon sonrası yok olması beklenen başlangıç maddelerine ait 2230 cm^{-1} civarındaki $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolduğu gözlenmiş ve 3080 cm^{-1} 'de aromatik CH gruplarına, $2952\text{-}2868\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik CH gruplarına, $1255\text{-}1217\text{ cm}^{-1}$ aralığında Ar-O-C grubuna ve

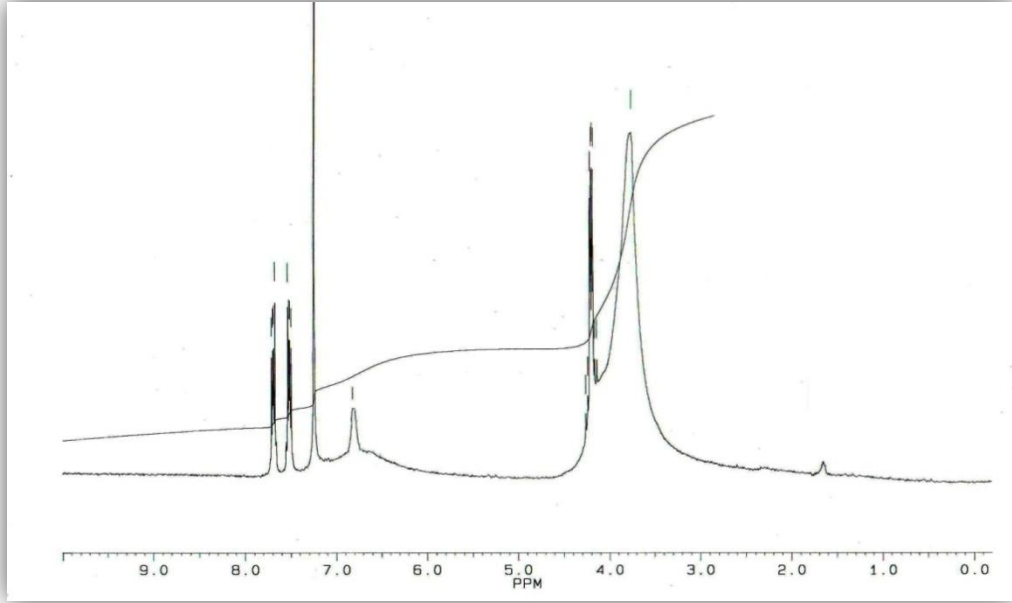
1119-1081 cm^{-1} aralığında ise C-O-C simetrik ve asimetrik gerilmeleri tespit edilmiştir.

Ftalosiyanimler, aromatik yapılarında 18 π elektronuna sahip olmalarından ötürü UV-Vis bölgede gösterdikleri tipik elektronik geçişler olan 300-400 nm aralığında gözlenen B bandı ve 600-700 nm aralığında gözlenen Q bandı bu bileşiklerin oluşumunun en önemli kanıtıdır. Q bandı molekülün simetrisine bağlı olarak D_{4h} yapısındaki metaloftalosiyanimlerde tek bir tane absorpsiyon piki gözlenirken, D_{2h} simetrisindeki metalsiz ftalosiyanimler aynı aralıkta eşit şiddette iki pik gözlenmektedir (Şekil 5.9).



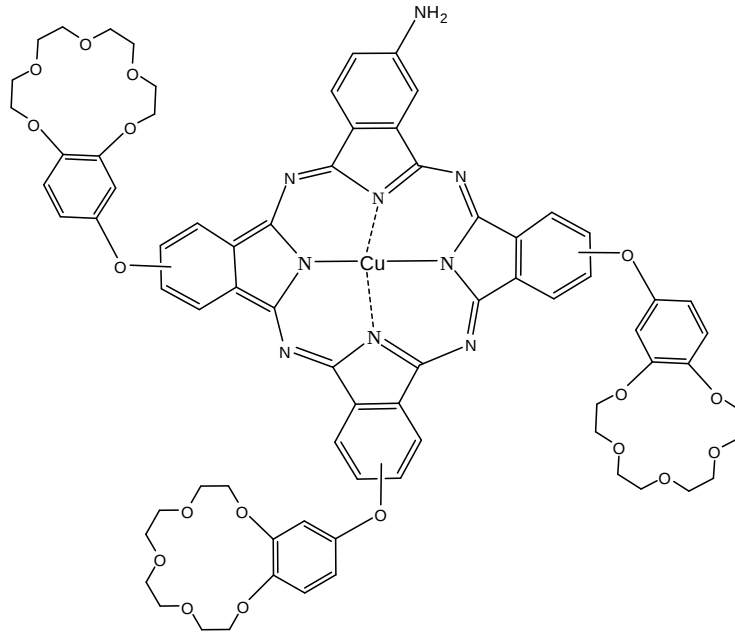
Şekil 5.9 : ----Benzo-15-crown-5 süstitüe simetrik ZnPc, — Asimetrik ZnPc (3) bileşiklerinin UV-Vis Spektrumu.

8-11 bileşiklerinin karakteristik Q bandı 696-675 nm aralığında görünür bölgede, B bandı ise yaklaşık 350 nm civarında UV bölgede tespit edilmiştir. **8-11** bileşiklerinin FAB yöntemi ile elde edilen kütle spektrumlarında $[M]^+$ piki sırasıyla 1469, 1463, 1463 ve 1467 de gözlenmiştir. **8** ve **9** bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumlarında beklenildiği üzere aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 7.71-7.67 ppm, 7.53-7.49 ppm ve 6.82-6.38 aralıklarında gözlenmiştir. Ayrıca taç etere ait OCH_2 protonlarına ait kimyasal kayma değerleri de 4.26-3.75 ppm aralığında gözlenmiştir (Şekil 5.10).



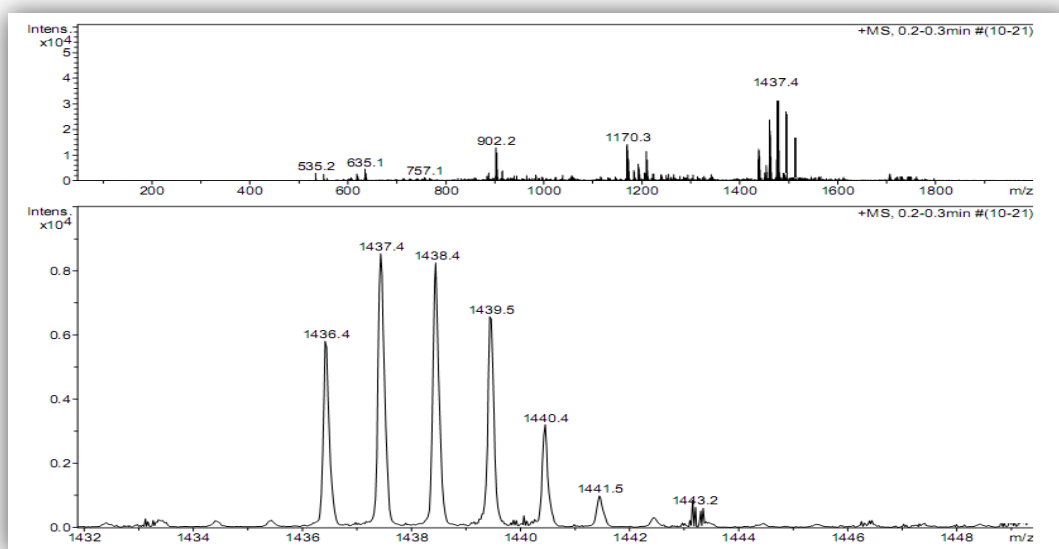
Şekil 5.10 : 8 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

Ftalosiyanin halkasına farklı fonksiyonel gruplar kazandırmak amacıyla nitro grubunun amine indirgenmesi ile birçok yeni mononükleer, binükleer ve polinükleer ftalosiyaninlerin ara kademesi olarak kullanılarak önemli özelliklere sahip ftalosiyaninler sentezlenebilir. **11** bileşiğinin, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ varlığında THF/DMF çözeltisi karışımı içerisinde 60°C de 3 saat ısıtılması sonucu indirgenme ürünü olan **12** bileşiği (Şekil 5.11) elde edilmiştir.



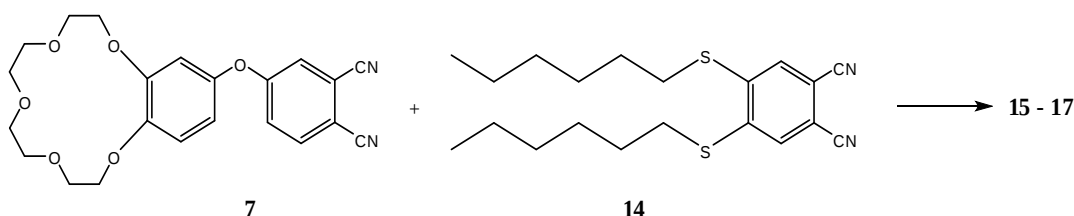
Şekil 5.11 : Asimetrik süstitüe ftalosiyanin (12).

12 bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde diğer ftalosiyeninlerden (**8-11**) farklı olarak 3346-3225 cm^{-1} aralığında N-H gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Bu bileşiğin UV-Vis spektrumu incelendiğinde, ftalosiyenin yapıları için karakteristik olan 343 nm de B ve 685 nm de ise Q bandları gözlenmektedir. FAB yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda $[\text{M}]^+$ piki 1437'de gözlenmiştir (Şekil 5.12). Bu bileşik THF, kloroform, diklormetan, DMSO, DMF gibi organik çözücülerde çok iyi çözünmektedir.



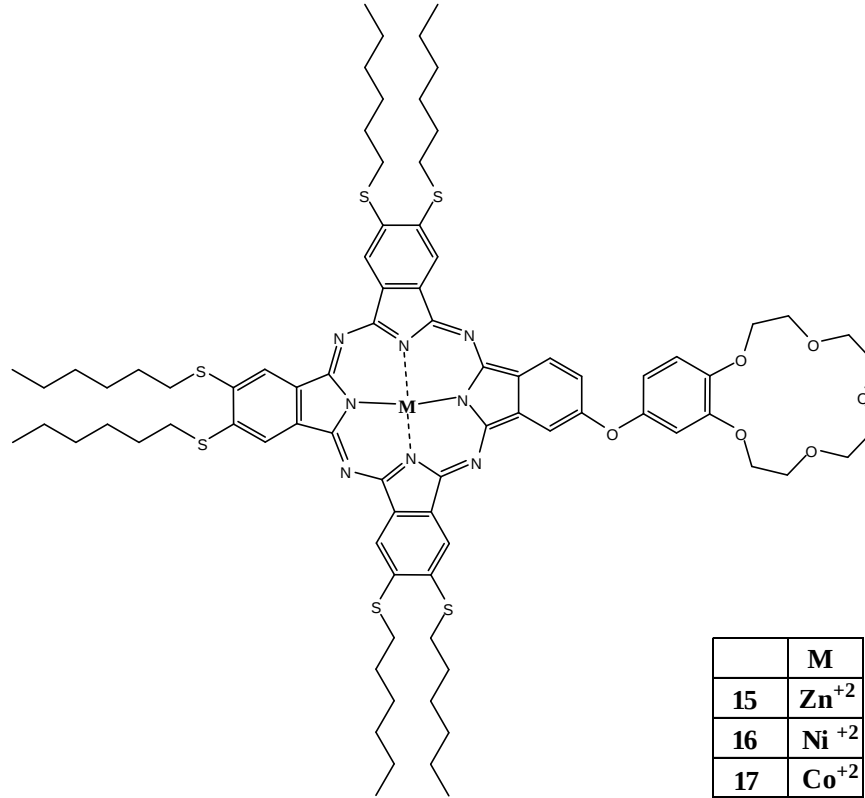
Şekil 5.12 : Asimetrik süstitüe ftalosiyenin (**12**) bileşiğinin Mass spektrumu.

Asimetrik ftalosiyenin sentezinin ikinci kısmında ise 1-[[*(benzo-15-crown-5)*-4'-il]oksi]ftalonitril (**7**) ve 4,5-dihekziltiyo ftalonitril (**14**) dinitril bileşiklerinin (Şekil 5.13) istatistiksel kondenzasyonu ile asimetrik ftalosiyeninlerin sentezlenmFAB amaçlanmıştır. **14** numaralı ftalonitril bileşiği, 4,5-dikloro ftalonitrilin hekzantiyol ile K_2CO_3 varlığında kuru DMF içerisindeki reaksiyonundan literatüre göre hazırlanmıştır [138].



Şekil 5.13 : 1-[[*(Benzo-15-crown-5)*-4'-il]oksi]ftalonitril (**7**) ve 4,5-dihekziltiyo ftalonitril (**14**).

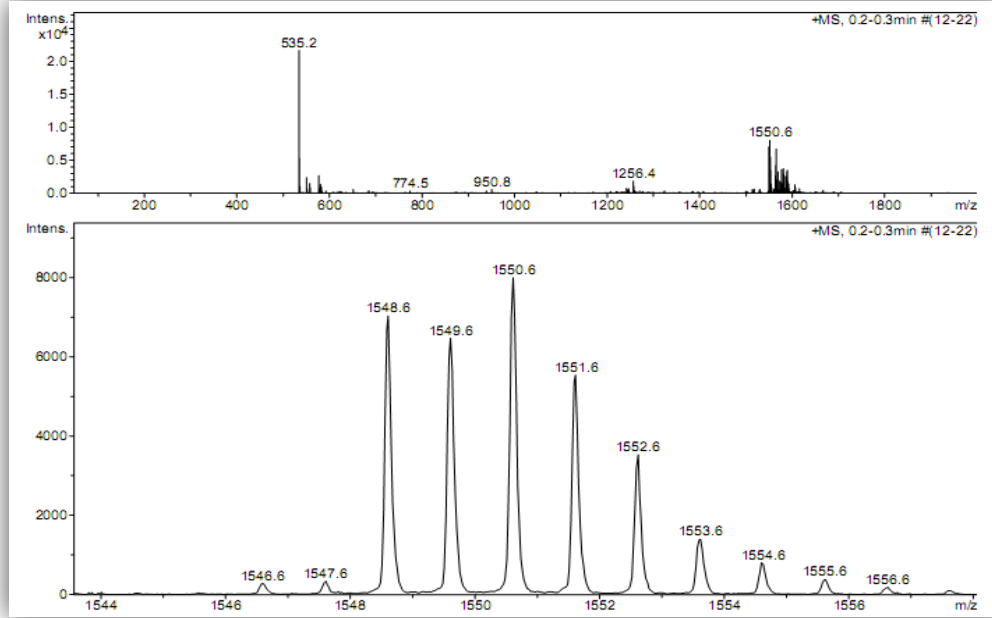
7 ve 14 nolu bileşiklerin uygun metal tuzları ile ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NiCl_2 ve CoCl_2) kuru DMF içerisindeki istatistiksel kondenzasyonu ile elde edilen asimetrik ftalosiyeninler (15-17) (Şekil 5.14) kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Bileşiklerin IR spektrumunda, başlangıç maddelerine ait 2228 cm^{-1} 'deki $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. 15-17 bileşiklerinin IR spektrumunda 3080 cm^{-1} 'de aromatik CH gruplarına, $2953\text{-}2854\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik CH gruplarına, $1256\text{-}1219\text{ cm}^{-1}$ aralığında Ar-O-C grubuna ve $1130\text{-}1099\text{ cm}^{-1}$ aralığında ise C-O-C simetrik ve asimetrik gerilmeleri tespit edilmiştir. IR spektrumlarında alifatik CH gruplarına ait gerilme titreşimlerinin bulunması, ftalosiyaninde uzun heksiltiyo gruplarının mevcut olduğunu doğrulamaktadır. Bileşiklerin UV-vis bölge spektrumları incelendiğinde, ftalosiyanın yapıları için karakteristik olan B ve Q bandları gözlenmektedir. Bileşiklerin kloroformda alınan UV-vis spektrumlarında B bandı 331 nm civarında Q bandı da $702\text{-}719\text{ nm}$ aralığında gözlenmiştir.



Şekil 5.14 : Asimetrik süstitüe metaloftalosiyeninler.

15-17 bileşiklerinin FAB yöntemi ile elde edilen kütle spektrumlarında $[\text{M}]^+$ piki sırasıyla 1557 , 1550 ve 1551 de gözlenmiştir (Şekil 5.15). 15-16 bileşiklerinin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumlarında beklendiği şekilde aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla $8.25\text{-}7.34\text{ ppm}$ ve $7.08\text{-}6.97\text{ ppm}$ aralıklarında,

taç etere ait O-CH₂ protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 4.24-3.81 ppm aralığında S-CH₂ protonlarına ait kimyasal kayma değeri 3.24 ppm de alifatik zincire ait protonların değerleri de 1.98-0.99 ppm aralıklarında gözlenmiştir.



Şekil 5.15 : Asimetrik süstitüe metaloftalosiyenin (16) bileşiğinin Mass spektrumu.

5.2 TiOPc Bileşiğinin (3) Voltametrik ve spektroeletrokimyasal Ölçümleri

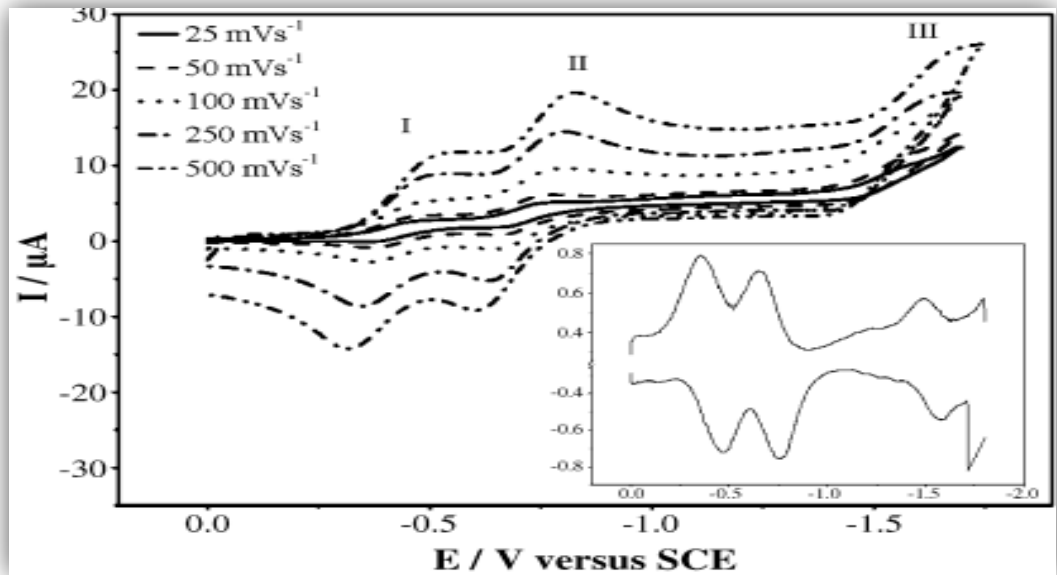
Titanilftalosiyenin türevlerinin detaylı elektrokimyasal özellikleri ZnPc, CuPc ve CoPc gibi metaloftalosiyeninlerin elektrokimyasal çalışmaları kadar yoğunlukta çalışılmamıştır. Silver ve ekibi, TiOPc kompleksinin ince filminin voltametrik davranışları üzerine çalışmışlardır. TiOPc kompleksi ile kaplı ITO elektrot iki halka indirgenme prosesi göstermiş ve oksidasyon işlemi boyunca bozunmuştur [139]. Nyokong ve grubu titanil ftalosiyenin türevlerinin çözelti elektrokimyasını çalışmış ve bu komplekslerin üç indirgenme prosesi verdiğini bunların sırasıyla $Ti^{IV}OPc^{2-} \rightarrow Ti^{III}OPc^{2-}$ (merkez metalin indirgenmesi), $Ti^{III}OPc^{2-} \rightarrow Ti^{III}OPc^{3-}$ (ligandın indirgenmesi), $Ti^{III}OPc^{3-} \rightarrow Ti^{II}OPc^{3-}$ (merkez metalin indirgenmesi) ve son olarak $Ti^{II}OPc^{3-} \rightarrow Ti^{II}OPc^{4-}$ (ligandın indirgenmesi) oldukları şeklinde yorumlanmıştır[140].

Daha önceki literatür verileri ışığında TiOPc komplekslerinin tek elektronlu ligand indirgenme temelli redoks prosesi gösterdikleri bilinmesine rağmen, 3 kompleksi için CV, DPV, CPC ve SE ölçümlerinde $Ti^{IV}OPc^{2-} \rightarrow Ti^{III}OPc^{2-}$ ve $Ti^{III}OPc^{2-} \rightarrow Ti^{II}OPc^{2-}$ merkez metal indirgenme ve son olarak $Ti^{II}OPc^{2-} \rightarrow Ti^{II}OPc^{3-}$ ligand indirgenme

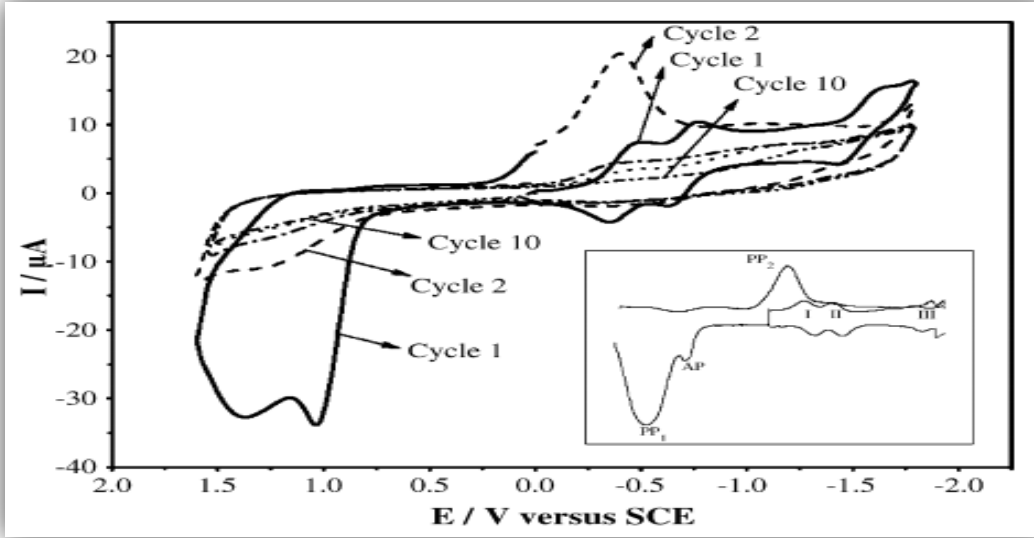
prosesleri açıkça gözlenmiştir [141,142]. Bu çalışmada ve Nyokong ile grubunun çalışmalarında [140], TiOPc komplekslerindeki TiO^{2+} merkezinin redoks aktif tabiatı ispatlanmıştır. CV ve DPV ölçümlerindeki pozitif potansiyel tarama sırasında, komplekslerin elektrot yüzeyinde elektrokimyasal polimerizasyonu gözlenmiştir.

Tetra ve okta süstitüe TiOPc bileşiklerinin elektrokimyasal davranışları birbirine benzemekle beraber tek fark tetra süstitüe TiOPc bileşiğine (3) göre okta süstitüe TiOPc bileşiğinin redoks potansiyellerinin negatif potansiyele yaklaşık 0.030 V luk kaymasıdır. Ftalosiyanın halkasının periferel pozisyonlarındaki 2-dimetilaminoetilsulfanil süstitüentlerinin dörtten sekize artması iki redoks işlemi arasındaki potansiyel farkın değişmeden kalmasına rağmen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin negatif yönde kaymasına sebep olur. Bu sonuçlar açıkça ftalosiyanın halkasının periferel pozisyonlarındaki 2-dimetilaminoetilsulfanil grubunun elektron verme özelliğini ispat etmektedir.

3 bileşiği için tipik CV ve DPV voltamogramları gözlenmiştir (Şekil 5.16). Pozitif potansiyel tarama olmadan yapılan anodik potansiyel tarama süresince üç redoks prosesi gözlenmiştir. Bunun ötesinde, tersinirlik, düz ve ters DPV taramalarındaki benzerlikten de anlaşılmaktadır (Şekil 5.17) [143].

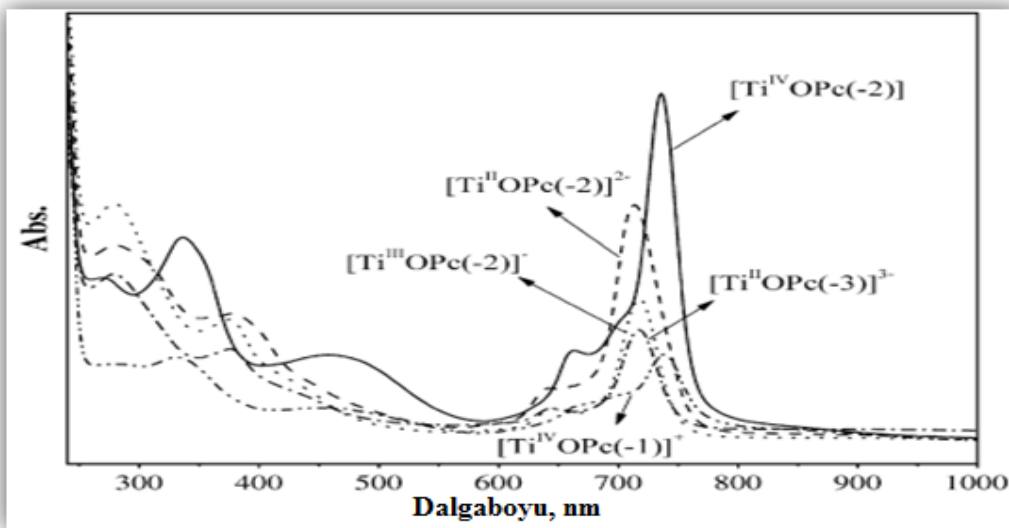


Şekil 5.16 : 3 bileşiğinin DCM/TBAP içerisinde Pt elektrotta çeşitli tarama hızlarında alınan CV ve DPV voltamogramları.



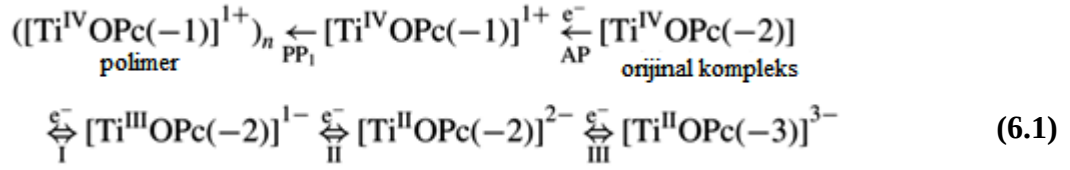
Şekil 5.17 : 3 bileşiğinin DCM/TBAP içerisinde Pt elektrotta 100mVs^{-1} tarama hızında alınan CV ve DPV voltamogramları sırasındaki elektropolimerizasyonu.

Spektroelektrokimya, CV'lerdeki bazı yorumların doğruluğunun tespiti için kullanılmıştır. Deneyler optikçe geçirgen ince kuvars elektrokimyasal hücre kullanılarak yapılmıştır. 3 bileşiğinin yükseltgenme/indirgenme proseslerinin ardından nötral ve elektrokimyasal olarak oluşturulmuş türlerine ait UV-Vis spektrumları görülmekte olup, $\text{TiOPc}(2-)$ kompleksinin kontrollü potansiyel indirgenmesi sırasında, komplekslerin spektroelektrokimyasal davranışını göstermektedir (Şekil 5.18).



Şekil 5.18 : 3 bileşiğinin nötral ve elektrokimyasal olarak üretilmiş komplekslerinin UV-Vis spektrumu.

CV, CPC ve SEC verilerine dayanarak, aşağıda belirtilen mekanizma önerilmiştir:

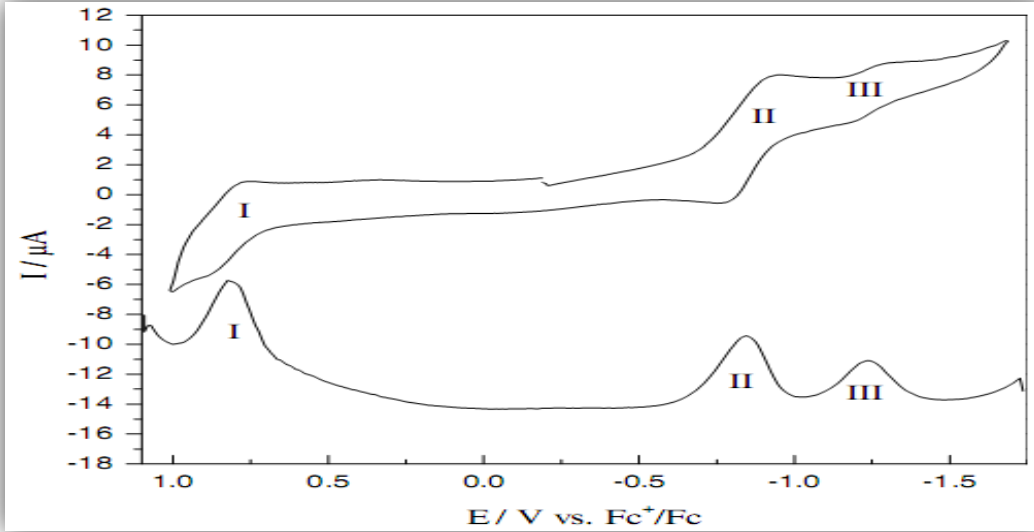


Sonuç olarak, **3** bileşiğinin döngülü ve diferansiyel puls voltammogramı iki adet metal kaynaklı ve bir adet ligand kaynaklı, difüzyon kontrollü tersinir tek elektron iletim karakteri gösteren indirgenme çiftine sahiptir. **3** kompleksi, pozitif potansiyel taraması sırasında çalışma elektrodu üzerinde elektrokimyasal olarak polimerleşmektedir. Yükseltgenme prosesi sırasında, çalışma elektrodunun yüzeyinde oluşan elektrokimyasal polimerleşme, kahverengi bir ürün oluşturmakta olup ve çalışma elektrodunun temizlenmesine kadar orijinal indirgenme çiftlerinin kaydedilmesine engel olmaktadır. Kompleksin elektrokimyasal polimerleşmesinin ardından orijinal indirgenme çiftlerinin kaybolması, polimerin elektrokimyasal olarak yalıtkan karakterini ortaya koymaktadır. Redoks çiftlerinin redoks potansiyellerinde gerçekleştirilen SEC ölçümleri, redoks çiftlerinin metal ve ligand kaynaklı olmasına ilişkin yorumları desteklemektedir.

5.3 Asimetrik Sübstitüe Metaloftalosiyanın (11) Bileşiğinin elektrokimyasal Ölçümü

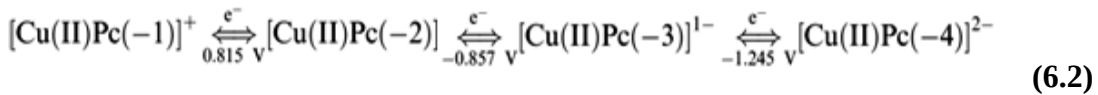
11'in elektrokimyasal özellikleri döngülü voltammetri (CV) ve diferansiyel puls voltammetrisi (DPV) yöntemleriyle farklı tarama hızlarında çalışılmıştır [144]. Kompleksin CV'leri katodik tarama esnasında -0.857 ve -1.245 V'de iki indirgenme, anodik tarama sırasında 0,815 V'de bir yükseltgenme prosesi göstermektedir. Değerler, TBAP/DCM çözücü sisteminin potansiyel aralığı içinde kalınarak 100 mV/s tarama hızıyla, ferrosen çifti referans alınarak bulunmuştur (Şekil 5.19).

DPV'ler CV ile kaydedilen redoks proseslerini desteklemektedir. Metaloftalosiyanın türevlerinin indirgenme ve yükseltgenme davranışı, ftalosiyanın halkası ile merkez metal iyonu arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Geçiş metalinin 1_{alu} (HOMO) – 1_{eg} (LUMO) aralığı içinde kalmak kaydı ile müsait d orbitali yok ise, redoks kimyası redoks inaktif metaloftalosiyanınlerinkine çok benzemesi beklenir.



Şekil 5.19 : **11** bileşiğinin ($5.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) DCM/TBAP elektrolit sistemi içerisinde Pt elektrotta 0.100 mVs^{-1} tarama hızında alınan CV ve DPV voltamogramları.

Bakır iyonu bu şekilde davranmakta olup CuPc birimi yükseltgenir veya indirgenirken Cu(II) merkez iyonu değişmeden kalmaktadır [145-148]. Bu çalışmalar, söz konusu bütün proseslerin ftalosiyanın halka elektron iletimi olarak düşünülebileceğini ortaya koymaktadır. Bu çalışmalara göre, **11**'ün redoks prosesleri aşağıdaki eşitlikte görüldüğü gibidir. Üç adet benzo-15-taç-5 birimi ve bir adet nitro grubu taşıyan **11** bileşiğinin voltammogramı, grubumuzun bir önceki çalışmasında incelenen, dört adet benzo-15-taç-5 birimi içeren ZnPc bileşiğinin voltammogramı [135] ile karşılaştırıldığı zaman, elektron çekici karakterdeki bir adet nitro grubu içeren **11** bileşiğinde elektrokimyasal prosesler yaklaşık 200 mV kadar pozitif potansiyele kaymıştır.



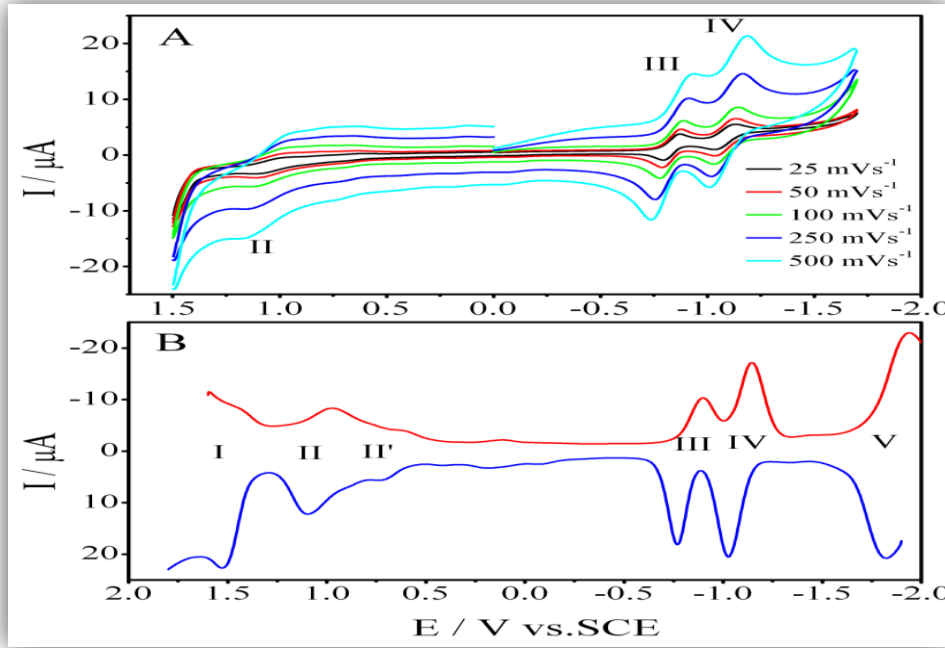
Şekil 5.19'da I, II ve III olarak isimlendirilen bütün redoks çiftleri, ΔE_p değerleri 100 mV/s tarama hızında 96, 115 ve 90 mV olan ve tarama hızı arttıkça artan tersinir benzeri pik karakterine sahiptir. $I_p/v^{1/2}$ grafiği için gözlenen sabit değerler, bütün redoks prosesleri için difüzyon kontrollü elektron iletim mekanizmasının geçerli olduğunu anlatmaktadır. Bütün prosesler için I_{pc} / I_{pa} oranları yaklaşık olarak 1 civarında olup tarama hızıyla ciddi ölçüde değişmemektedir. Bundan ötürü

kompleksin difüzyon kontrollü olarak kütle transfer mekanizmasına sebep olduğu anlaşılmaktadır. II ve III proseslerinin pik ayrımı 388 mV olup, elektrokimyasal olarak inaktif metal merkezleri içeren metalloftalosiyeninler için rastlanan bir durumdur. Birinci indirgenme ile birinci yükseltgenme arasındaki yarı dalga potansiyellerinin ortalama değeri sırasıyla -0.857 ve 0.815 V ve kompleks için HOMO-LUMO aralığını 1,672 V olarak vermektedir, böylelikle buna yakın değerlere sahip olan metalloftalosiyeninlerin elektrokimyasal olarak inaktif olduğu söylenebilir. Sonuç olarak, döngülü voltammogram ve diferansiyel puls voltametik ölçümlerine göre **11** bileşiği üç adet ligand merkezli redoks prosesi göstermekte olup tersinir benzeri pik davranışları mevcuttur. Kompleksin pik ayrımları ve HOMO-LUMO aralıkları, yaygın ftalosiyenin komplekslerinde rastlandığı gibidir.

5.4 Asimetrik Sübstitüe Metalloftalosiyenin (15, 16) Bileşiklerinin Voltametik ve Spektroelektrokimyasal Ölçümleri

15 (ZnPc) ve **16** (NiPc) komplekslerinin elektrokimyasal davranışları, DCM içinde ve platin çalışma elektrodu üzerinde CV ve DPV yöntemleri ile incelenmiştir. **15** ve **16** bileşikler, küçük potansiyel farklılıkları ve komplekslerin farklı agregasyon eğilimiyle beraber birbirine çok benzer voltametik davranışlar göstermektedir. Bu yüzden, komplekslere ait örnek CV ve DPV diyagramı olarak **16** bileşiğinin diyagramı seçilmiştir (Şekil 5.20). TBAP/DCM sisteminin elektrokimyasal penceresi içinde, **16** bileşiği 100 mV/s tarama hızında SCE'ye karşı 1,03 ve 1,53 V'de iki adet tersinir benzeri tek elektronlu yükseltgenme ve -0,82, -1,09 ve -1,53 V'de üç adet tersinir benzeri tek elektronlu indirgenme prosesine uğramaktadır. Kompleksin DPV diyagramı, kaydedilen redoks proseslerini açıkça onaylamaktadır. Tersinirlik, ileri ve geri DPV taramalarındaki benzerlik ile ispatlanmaktadır (Şekil 5.20B). CV ve DPV, kompleksin agregasyon karakterini ortaya koymaktadır. III ve IV çiftleri için, artan tarama hızlarına karşılık anodik/katodik pik ayrımları (ΔE_p) 70-150 mV değerleri arasında değişmekte ve tersinir benzeri elektron transferini desteklemektedir. I_{pa} / I_{pc} oranı, kompleksler için III ve IV çiftleri bakımından 1'e yakın olup 10-500 mV/s arasındaki tarama hızlarının kare kökü ile pik akımı doğrusal şekilde artmaktadır, böylelikle türlerin difüzyon kontrollü kütle transferi ispatlanmış olmaktadır. Birinci yükseltgenme çifti, pozitif potansiyel taraması sırasında agregasyon / agregasyon bozulması dengesinden ötürü iki dalgaya yarılmaktadır. Agregasyon nedeniyle,

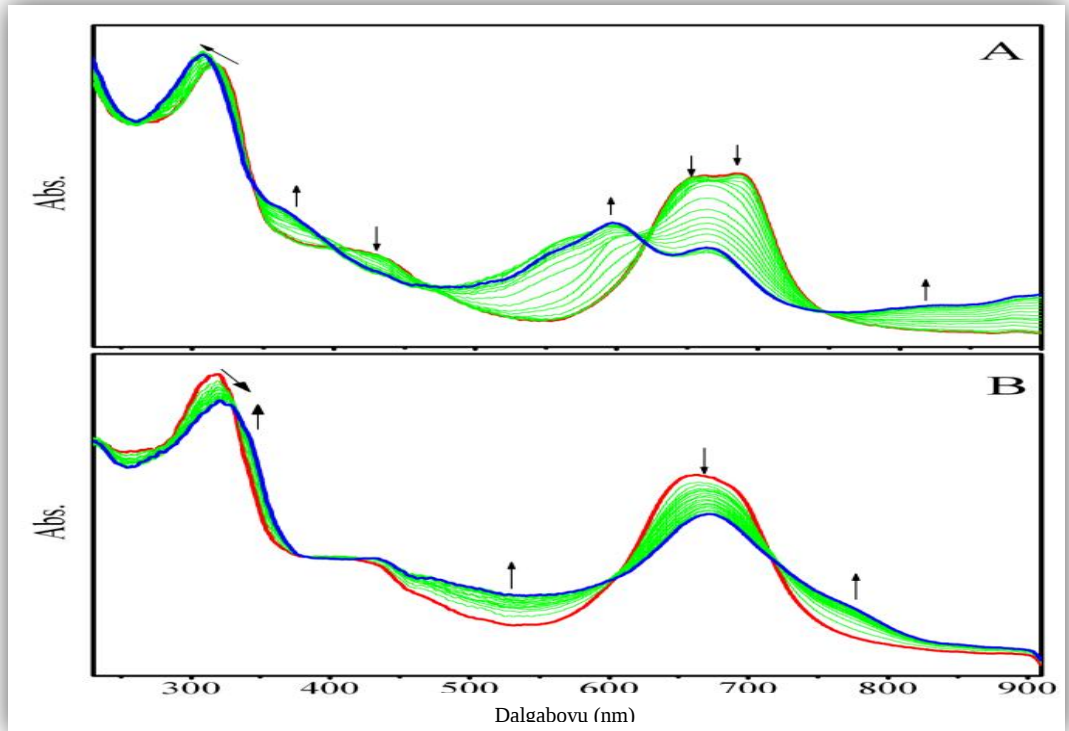
yükseltgenme proseslerinin analizi yapılamamıştır. Komplekste bulunan redoks-inaktif nikel ve çinko merkezinden dolayı, bütün bu prosesler makrohalka orbitallerine elektron katılması ve orbitallerden elektron eksilmesi olarak düşünülmektedir [149]. Birinci ve ikinci halka indirgenmeleri arasındaki ayrılma, kompleks için 0,27 V olarak bulunmuştur. Metalloftalosiyanın komplekslerinde redoks prosesleri için bildirilen ayrılma değerleri ile çalışmada bulunan HOMO-LUMO aralık değeri (1,56 V) iyi bir uyum içindedir.



Şekil 5.20 : **16** bileşiğinin ($5.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) DCM/TBAP içerisinde Pt elektrotta çeşitli tarama hızlarında alınan: A) CV ve B) DPV voltamogramları.

Spektroelektrokimya tekniği, **16** bileşiğinin CV'sinde yapılan değerlendirmelerin bir kısmının doğrulanması amacıyla kullanılmıştır (Şekil 5.21). Kompleksin agregasyonundan dolayı, prosesin başında Q bandı yayvandır. **16**'nın SCE'ye karşı -0,90 V'de kontrollü potansiyelde indirgenmesi sonucunda, 684 nm'deki Q bandı ile 652 nm'deki omzu şiddet olarak azalmakta ve 595 ile 820 nm'de bulunan bantlar (MLCT) şiddet olarak artmaktadır. Bunun ötesinde, B bandı maviye kayarak (316 nm'den 307 nm'ye) şiddetini artırırken, 366 nm'de yeni bir bant ortaya çıkmaktadır (Şekil 5.21A). Q bandının kayma göstermeden azalması ve 595 ile 820 nm'deki MLCT bantlarının gözlenmesi, III çiftinin ligand temelli bir proses olduğunu ve $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Pc}^{-2}] / [\text{Ni}^{\text{II}}\text{Pc}^{-3}]^{-1}$ şeklinde düşünülebileceğine işaret etmektedir. Elektrokimyasal indirgeme sırasında, 263, 313, 345, 400, 467, 620 ve 747 nm'de

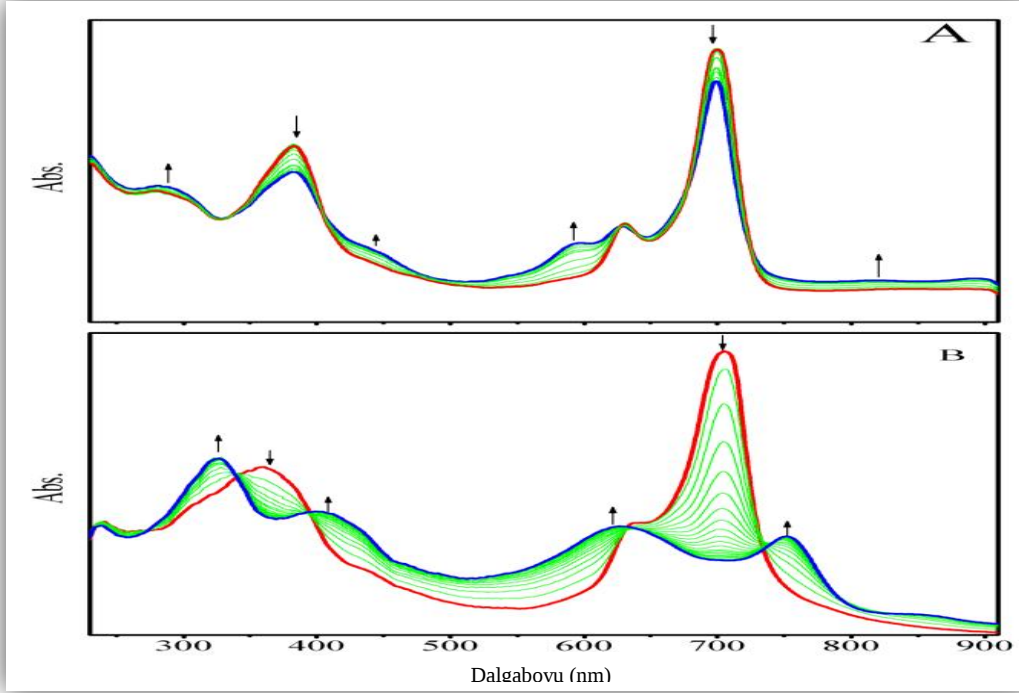
gözlenen iyi tanımlanmış izosbestik noktalar, oksijen içermeyen DCM içinde indirgenme prosesinin gayet net bir şekilde Ni(I) türünü verdiğini göstermektedir (Şekil 5.21A). **16** bileşiğinin SCE'ye karşı 1,15 V'de kontrollü potansiyelde indirgenmesi sırasında (Şekil 5.21B), 684 nm'deki Q bandının soğurması şiddet olarak azalırken 773 nm'deki MLCT bölgesinde yeni bir bant ortaya çıkmaktadır, ayrıca 525 nm'deki MLCT pikinin şiddeti artmaktadır. Bu değişimler, MPc komplekslerinin halka esaslı indirgenmesinin karakteristik özelliklerini göstermektedir. Bu proses 275, 330, 415, 602 ve 720 nm'deki açık izosbestik noktalar ile kendini göstermektedir.



Şekil 5.21 : **16** bileşiğinin, *in situ* UV-vis spektral değişimleri A) $E_{app} = -0.90$ V B) $E_{app} = 1.15$ V.

15'in CV'sindeki bazı yorumları doğrulamak için *in-situ* spektroeletrokimyasal ölçümler yapılmıştır (Şekil 5.22). SCE'ye karşı, -1,00 V'de **15** bileşiğinin kontrollü potansiyelde indirgenmesi ve 1,00 V'de yükseltgenmesi sırasında gözlenen spektral değişimler, bu prosesler boyunca komplekslerin halka kaynaklı elektron iletimi gösterdiğine işaret etmektedir. İndirgenme sırasındaki spektral değişimler Şekil 5.23 A'da gösterilmiş olup Q bandının kayma göstermeksizin azalması ve 593 nm'de yeni bir bandın (MLCT) gözlenmesi, söz konusu prosesin ligand kaynaklı indirgenme prosesi olduğunu belirtmektedir. Proses, 326, 406, 487, 626 ve 727 nm'de belirgin

izosbestik noktalar vermektedir. **15** bileşiğinin kontrollü potansiyelde yükseltgenmesi sırasında (Şekil 5.22 B), 670 nm'deki Q bandı soğurmasının şiddet olarak artmasına karşılık, 625 ve 752 nm'de iki yeni MLCT bandı gözlemlendiği bulunmuştur. Bu değişimler MPc kompleksleri için halka kaynaklı yükseltgenmeler için karakteristiktir. Bu proses, 274, 340, 394, 633 ve 735 nm'deki belirgin izosbestik noktalarla kendini göstermektedir.

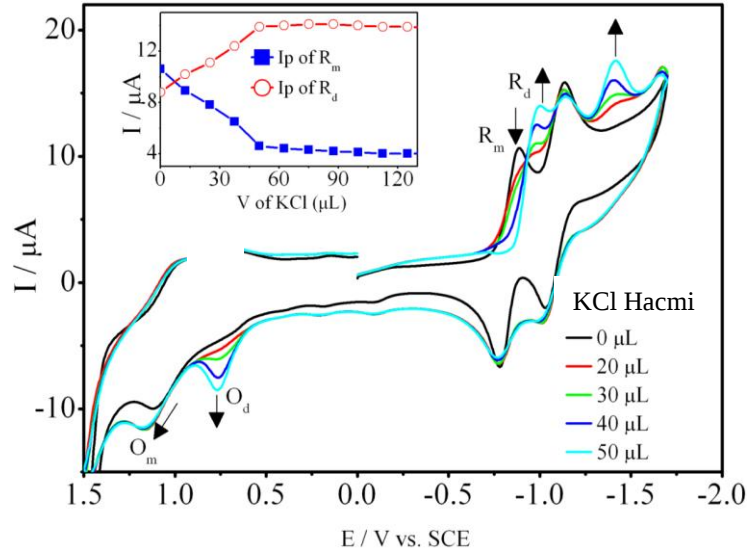


Şekil 5.22 : **15** bileşiğinin, *in situ* UV-Vis spektral değişimleri A) $E_{app} = -1.00$ V B) $E_{app} = 1.00$ V.

5.5 Asimetrik Sübstitüe Metaloftalosiyanın (15, 16) Bileşiklerinin Alkali Metal İyonlarıyla Potansiyometrik Titrasyonu

MPc 'nin alkali metal iyonlarıyla kompleks oluşturması ve ardından bir alkali katyonun ilavesiyle döngülü voltammogramlarındaki değişimlerin gözlenmesi taç eter sübstitüentlerinin kompleksleşme davranışını karakterize etmek için etkin bir yol ortaya koymaktadır. Taç eterli ftalosiyanınlar ve porfirazinler gibi tetrapirrolik makrohalkalara oksa-, aza- veya tiya-taç eterlerin ilave edilmesi ile taç eter donörlerinin türü ve sayısını değiştirmek suretiyle metal iyon seçiciliğinin ve kompleks kararlılığının artmasını sağlamaktadır.

Söz konusu bileşikler çözücüye ve metal iyonuna bağlı olarak agregasyon davranışı sergilemekte veya çözeltide supramoleküler yapı oluşturmak üzere düzenlenmeye uğrayabilmektedir. Günümüze kadar, komplekslerin metal iyonuna bağlı agregasyon davranışı spektroskopik titrasyon yöntemi ile gözlenmiştir. Bu sebeple, komplekslerin metal iyonu etkileşimlerini incelemek amacıyla **16** bileşiği sırası ile K^+ ve Na^+ iyonları ile potansiyometrik olarak titre edilmiştir.



Şekil 5.23 : DCM/TBAP içerisinde platin üzerinde 100 mVs-1 tarama hızında A) **16**, B) **15** bileşiğinin ($5.0 \cdot 10^{-4}$ moldm⁻³) K^+ iyonları ($5.0 \cdot 10^{-3}$ moldm⁻³) ile titrasyonu sonucu değişen CV'si.

Şekil 5.23'te görüldüğü üzere, kompleks oluşumundan ötürü, komplekse ait monomer indirgenme çiftinin katodik pik akımı azalırken indirgenme proseslerinden hemen sonra iki yeni pik ortaya çıkmaktadır. Bu yeni piklerin, komplekslerin K^+ iyonları ile kompleksleşmesi sonucu oluşan agregasyon türlerinin indirgenmesinden oluştuğu düşünülmektedir. Bunun dışında, kompleksleşmenin bir sonucu olarak yükseltgenme çiftleri iki pike yarılmaktadır. Na^+ iyonu ile kompleksleşmede de benzer voltammetrik davranışlar gözlenmiştir. Potansiyometrik titrasyon sonuçları, K^+ ve Na^+ iyonları ile **16** kompleksinin 2:1 oranında kompleksleşmeye uğradığını göstermektedir. Özellikle sandviç türü kompleksler oluşturmak üzere bir eğilime sahip olanlar için, Pc birimlerinin alkali metal iyonlarının varlığında dimerleşmesi komplekslerin elektron çekme yeteneğine dolayısıyla redoks proseslerinin potansiyellerine karşı bir etkide bulunmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] **Braun, A. And Tcherniac, J.**, 1907. Über die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phatamid, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **40**, 2709-2714.
- [2] **De Deisbach, H. and Von der Weid, E.**, 1927. Quelques Sels Complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helvetica Chimica Acta*, **10**, 886-888.
- [3] **Dandridge, A.G., Dunworth, S.W., Drescher, H.A.E and Thomas, A.L. (ICI)**, 1929. Scottish Dyes, *United Kingdom Patent*, **No: GB322169**.
- [4] **Linstead, R.P.**, 1934. Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters, *J. Chem. Soc.*, **28**, 1016-1017.
- [5] **Byrne, G.T., Linstead, R.P., A.R. Lowe**, 1934. Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide, *J. Chem. Soc.*, 1017-1022.
- [6] **Linstead, R.P., Lowe, A.R.**, 1934. Phthalocyanines. Part III. Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile, *J. Chem. Soc.*, 1022-1027.
- [7] **Dent, C.E., Linstead, R.P.**, 1934. Phthalocyanines. Part IV. Copper phthalocyanines, *J. Chem. Soc.*, 1027 -1031.
- [8] **Linstead, R.P., Lowe, A.R.**, 1934. Phthalocyanines. Part V. The molecular weight of magnesium phthalocyanine, *J. Chem. Soc.*, 1031-1033.
- [9] **Dent, C.E. Linstead, R.P.**, 1934. Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines, *J. Chem. Soc.*, 1033-1037.
- [10] **Robertson, J.M.**, 1935. An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds, *J. Chem. Soc.*, **29**, 615-621.
- [11] **Robertson, J.M.**, 1936. An X-ray study of the phthalocyanines. Part II. Quantitative structure determination of the metal-free compound, *J. Chem. Soc.*, 1195-1209.
- [12] **Robertson, J.M., Woodward I.**, 1937. An X-ray study of the phthalocyanines. Part III. Quantitative structure determination of nickel phthalocyanine, *J. Chem. Soc.*, 219- 230.
- [13] **Clarkson, G.J., McKeown, N.B., Treacher, K.E.**, 1995. Synthesis and Characterization of Some Novel Phthalocyanines Containing Both Oligo(Ethyleneoxy) and Alkyl or Alkoxy Side-Chains - Novel Unsymmetrical Discotic Mesogens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, **14**, 1817-1823.

- [14] **Duro, J.A., Torre de la, G., Barbera, J., Serrano, J.L., Torres, T.**, 1996. Synthesis and Liquid Crystal Behaviour of Metal-Free and Metal-Containing Phthalocyanines Substituted with Long-Chain Amide Groups, *Chem. Mater.*, **8**, 1061-1066.
- [15] **Arslanoğlu, Y., Hamuryudan, E.**, 2007. Synthesis and derivatization of near-IR absorbing titanylphthalocyanines with dimethylaminoethylsulfanyl substituents, *Dyes and Pigments*, **75**, 150-155.
- [16] **Hamuryudan, E., Bayır, Z.A., Bekaroğlu, Ö.**, 1999. Dioxadiaza Macrocyclic-Substituted Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, **43**, 77-81.
- [17] **Calvete, M., Hanack, M.**, 2003. A Binuclear Phthalocyanine Containing Two Different Metals, *Eur. J. Org. Chem.*, **11**, 2080-2083.
- [18] **Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Gürek, A.G., Bekaroğlu, Ö.**, 1997. Synthesis and Characterization of Octakis(Hydroxyl-ethylthio)-Substituted Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 349-353.
- [19] **Webb, L.E., Fleischer, E.B.**, 1965: Crystal Structure of Porphine, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3100-3101.
- [20] **Fischer, M.S., Templeton, D.H., Zalkin, A., Calvin, M.**, 1975. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2676.
- [21] **Moss, G.P.**, 1987: Nomenclature of tetrapyrroles, *Pure Appl. Chem.*, **59**, 779-832.
- [22] **Hannack, M., Lang, M.**, 1994. Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related-Compounds, *Adv. Mater.*, **6**, 819-833.
- [23] **Cook, M.J., Dunn, A.J., Howe, S.D., Thomson, A.J., Harrison, K.J.**, 1988. Octa-alkoxy phthalocyanine and naphthalocyanine derivatives: dyes with Q-band absorption in the far red or near infrared, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2453-2458.
- [24] **Baumann, F., Bienert, B., Rösch, G., Vollmann, H., Wolf, W.**, 1956. Isoindolenine als Zwischenprodukte der Phthalocyanin-Synthese, *Angew. Chem.*, **68**, 133-150.
- [25] **Gregory, P.**, 2000: Industrial applications of phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 432-437.
- [26] **Thompson, S.A., Murata, K., Miller, D.C., Stanton, J.L., Broderick, W.E., Hofmann, B.M. and Ibers, J.A.**, 1993. Synthesis of High-Purity Phthalocyanines (pc): High Intrinsic Conductivities in the Molecular Conductors H₂(pc)I and Ni(pc)I, *Inorg. Chem.*, **32**, 3546-3553.
- [27] **Tomoda, A., Saito, S., Ogawa, S., Shiraishi, S.**, 1980. Synthesis of phthalocyanines from phthalonitrile with organic strong bases, *Chem. Lett.*, 1277-1280.
- [28] **Linstead, R. P., Weiss F. T.**, 1950. Phthalocyanines and related compounds. Part XX. Further investigations on tetrabenzporphyrin and allied substances, *J. Chem. Soc.*, 2975-298.
- [29] **Monahan, A.R., Brado, J.A., DeLuca, A.F.** 1972. Dimerization of a copper(II)-phthalocyanine dye in carbon tetrachloride and benzene, *J. Phys. Chem.*, **76**, 446-449.

- [30] **Hanack, M., Schmid, G., Sommerauer M.**, 1993. Chromatographic Separation of the Four Possible Structural Isomers of a Tetrasubstituted Phthalocyanine: Tetrakis(2-ethylhexyloxy)phthalocyaninatonicel(II), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**,1422-1424.
- [31] **Sommerauer, M., Rager, C., Hanack, M.**, 1996, Separation of 2(3), 9(10),16(17),23(24) tetrasubstituted phthalocyanines with newly developed HPLC Phases, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10085–10093.
- [32] **Brewis, M., Clarkson, G.J., Humberstone, P., Makhseed, S., McKeown, N.B.**, 1998. The Synthesis of Some Phthalocyanines and Napthalocyanines Derived from Sterically Hindered Phenols, *Chem. Eur. J.*, **4**,1633-1640.
- [33] **Beck, A., Mangold, K.-M., Hanack, M.**, 1991. Lösliche (Tetraethyl phthalocyaninato)eisen(II)- und -cobalt(II)-Verbindungen *Chem. Ber.*, **124**, 2315-2321.
- [34] **Eberhardt, W., Hanack, M.**, 1997. Synthesis of Hexadecaalkoxy-Substituted Nickel and Iron Phthalocyanines, *Synthesis*, **1**, 95-100.
- [35] **Leznoff, C.C., Marcuccio, S.M., Greenberg, S., Lever, A.B.P., Tomer, K.B.**, 1985. Metallophthalocyanine dimers incorporating five-atom covalent bridges, *Can. J. Chem.*, **63**, 623-631.
- [36] **Hanack, M., Meng, D.Y., Beck, A., Sommerauer, M. and Subramanian, L.R.**, 1993. Separation of structural isomers of tetra-tert-butyl-phthalocyaninatonicel(II), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 58.
- [37] **Kornblum, N., Cheng, L., Kerber, R.C., Kestner, M.M., Newton, B.N., Pinnick, H.W., Smith, R.G., Wade, P.A.**,1976. Displacement of the nitro group of substituted nitrobenzenes-a synthetically useful process, *J. Org. Chem.*, **41**, 1560-1564.
- [38] **Mauleon, D., Granados, R., Minguillon, C.**, 1983. 4-Alkoxybenzonitriles from O-alkyl-4-nitrobenzaldoximes: an elimination-aromatic substitution reaction. *J. Org. Chem.*, **48**, 3105–3106.
- [39] **Beck, J.R.**, 1972. Direct synthesis of benzo[b]thiophene-2-carboxylate esters involving nitro displacement, *J. Org. Chem.*, **37**, 3224-3226.
- [40] **Clarkson, G.J., McKeown, N.B., Treacher, K.E.**, 1995. Synthesis and Characterization of Some Novel Phthalocyanines Containing Both Oligo(Ethyleneoxy) and Alkyl or Alkoxy Side-Chains - Novel Unsymmetrical Discotic Mesogens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, **14**, 1817-1823.
- [41] **Shirk JS, Pong RGS, Flom SR, Heckmann H, Hanack M.** 2000. Effect of Axial Substitution on the Optical Limiting Properties of Indium Phthalocyanines *J. Phys. Chem. A*, **104**,1438–1449.
- [42] **Koray, A.R., Ahsen, V., Bekaroğlu, Ö.**, 1986. Preparation of A Novel Soluble Copper Phthalocyanine with Crown-Ether Moieties, *Chemical Communications*, **12**, 932-933.
- [43] **Ahsen, V., Yilmazer, E., Gürek, A., Gül, A., Bekaroğlu, Ö.**, 1988. Synthesis and Characterization of Crown-Ether Containing Phthalocyanines with Group-IV-A Elements, *Helvetica Chimica Acta*, **71**, 1616-1621.

- [44] **Musluoğlu, E., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroğlu, Ö.,** 1991. Water Soluble Phthalocyanines Containing Aza-Crown Ether Substituents, *Chem. Ber.*, **124**, 2531-2536.
- [45] **Gürek, A., Bekaroğlu, Ö.,** 1994. Oktakis(Alkylthio)-substituted Phthalocyanines and Their Interactions with Silver(I) and Palladium(II) Ions, *Dalton Transactions*, **9**, 1419-1423.
- [46] **Musluoğlu, E., Bekaroğlu, Ö.,** 1994. Phthalocyanines Substituted with Crown-Ethers Through Sulfanyl Bridges, *Journal of Chemical Research*, **11**, 420-421.
- [47] **Koçak, M., Cihan, A., Okur, A.İ., Bekaroğlu, Ö.,** 1991. Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines Substituted with 4 Tetraaza Macrocycles, *Chemical Communications*, **8**, 577-578.
- [48] **Cambridge, A.N., Cook, M.J., Harrison, K.J., and McKeown, N.B.,** 1991. Synthesis and characterisation of some octa(alkoxymethyl)-phthalocyanines; a new series of discotic liquid crystals, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3053-3058.
- [49] **McKeown, N.B., Chambrier, I. and Cook, M.J.,** 1990. Synthesis and characterisation of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octaalkyl and 1,4,8,11,15,18,hexaalkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines, *J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1*, 1169-1177.
- [50] **Cambridge A.N., Tseng, C.-H., Chambrier, I., Hughes, D.L., Cook M.J.,** 2009. Phthalocyanines bearing bulky cycloalkylmethyl substituents on non-peripheral sites, *Tetrahedron Letters*, **50**, 5254-5256.
- [51] **Weber, J.H., Busch, D.H.,** 1965. Complexes Derived from Strong Field Ligands. XIX. Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4,4',4'',4'''-Tetrasulfophthalocyanine Complexes Derived from Strong Field Ligands. XIX. Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4,4',4'',4'''-Tetrasulfophthalocyanine, *Inorg. Chem.*, **4**, 469-471.
- [52] **Kudrevich, S.V., Galpern, M.G., van Lier, J.E.,** 1994. Synthesis of Octacarboxytetra(2,3-pyrazino)porphyrine: Novel Water Soluble Photosensitizers for Photodynamic Therapy, *Synthesis*, 779-781.
- [53] **Boyle, R.W., Van Lier, J.E.,** 1993. Synthesis of Novel Water Soluble Phthalocyanines for Use in the Photosensitized Inactivation of Cancer Cells and Viruses, *Synlett*, 351-352.
- [54] **Sharman, W.M., Kudrevich S.V., van Lier, J.E.,** 1996. Novel water-soluble phthalocyanines substituted with phosphonate moieties on the benzo rings, *Tetrahedron Letters*, **37**, 5831-5834.
- [55] **A. Riley, ICI Ltd.,** 1937. Improved manufacture of phthalocyanines, **GB476243**.
- [56] **Linstead, R.P., Noble, E.G., Wright, J.M.,** 1937. Phthalocyanines. Part IX. Derivatives of thiophen, thionaphthen, pyridine, and pyrazine, and a note on the nomenclature, *J. Chem. Soc.*, 911-921.

- [57] **Yokote, M., Shibamiya, F.**, 1959. Cu Bz-azaphthalocyanine, *J. Chem. Soc., Jpn. Ind. Chem. Sect.*, **62**, 224-227.
- [58] **Sakamoto, K., Shibamiya, F.**, 1986. Studies on phthalocyanine type compounds. II. Reaction of copper dibenzodipyridinoporphyrazine with diethyl sulfate, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **59**, 517-524.
- [59] **Smith, T.D., Livorness, H., Taylor, H., Pilbrow, J.R., Sinclair, G.R.**, 1983. Physico-chemical study of copper(II) and cobalt(II) chelates of tetra-2,3-pyridinoporphyrazine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **7**, 1391-1400.
- [60] **Law, W.F. Liu, R.C.W. Jiang, J. Ng, D.K.P.**, 1997. Synthesis and spectroscopic properties of octasubstituted (phthalocyaninato)titanium(IV) complexes, *Inorganica Chimica Acta*, **256**, 147-150.
- [61] **Arslanoğlu, Y., Sevim, A.M., Hamuryudan, E., Gül, A.**, 2006: Near-IR absorbing phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, **68**, 129-132.
- [62] **Arslanoğlu, Y., Hamuryudan, E.**, 2007: Synthesis and derivatization of near-IR absorbing titanylphthalocyanines with dimethylaminoethylsulfanyl substituents, *Dyes and Pigments*, **75**, 150-155.
- [63] **Taube, R.**, 1963. Titanium phthalocyanines, *Z. Chem.*, **3**, 194.
- [64] **Yao, J., Yonehara, H., Pac, C.**, 1995. A convenient synthetic method for pure oxo(phthalocyaninato)titanium(IV) and application to other metal phthalocyanines, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 1001-1005.
- [65] **Block, B.P., Meloni, E.G.**, 1965. Chemistry of dichloro(phthalocyaninato(2-)) titanium(IV), *Inorg. Chem.*, **4**, 111-112.
- [66] **Barthel, M., Hanack, M.**, 2000. Axially substituted titanium(IV) phthalocyanines, *J Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 635 – 638.
- [67] **Keppeler, U., Kopel, W., Sichel, H., Hanack, M.**, 1985. (Phthalocyaninato) iron(II)- and -ruthenium(II) compounds with isocyanides as axial ligands, *Chem Ber.*, **118**, 2095-2104.
- [68] **Maskasky, J.E., Mooney, J.R., Kenney M.E.**, 1972. Iron(II) phthalocyanines as nuclear magnetic resonance shift reagents for amines, *J Am Chem Soc.*, **94**, 2132-2133.
- [69] **Mizuguchi, J., Rihs, G., Karfunkel, H.R.**, 1995. Solid-State Spectra of Titanylphthalocyanine As Viewed from Molecular Distortion, *J. Phys. Chem.*, **99**, 16217-16227.
- [70] **Zyss, J., Ledoux, I.**, 1994. Nonlinear optics in multipolar media: theory and experiments, *Chem. Rev.*, **94**, 77-105.
- [71] **Liu, C.J., Wang, S.Y., Hsieh, J.C., Ju, Y.H.**, 2000. Gas sensing properties of vacuum-deposited titanyl phthalocyanine film, *Sens. Actuators B: Chem.*, **65**, 371-374
- [72] **Brinkmann, M., Wittmann, J.-C., Barthel, M., Hanack, M., Chaumont, C.**, 2002. Highly Ordered Titanyl Phthalocyanine Films Grown by Directional Crystallization on Oriented Poly(Tetrafluoroethylene) Substrate, *Chem. Mater.*, **14**, 904-914.

- [73] **Goedken, V., Dessy, G., Ercolani, C., Fares, V., Gastaldi, L.,** 1985. Synthesis, reactivity, and x-ray crystal structure of dichloro(phthalocyaninato) titanium(IV), *Inorg. Chem.*, **24**, 991-995.
- [74] **Law, K.Y.,** 1993. Organic photoconductive materials: recent trends and developments, *Chem. Rev.* **93**, 449-486.
- [75] **Moser, F.H., Thomas, A.L.,** 1983. In: The Phthalocyanines Vol. I and II, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida.
- [76] **Yao, J., Youehara, H., Pac, C.,** 1995. A convenient synthetic method for pure oxo(phthalocyaninato)titanium(IV) and application to other metal phthalocyanines, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 1001-1005.
- [77] **Mikhalenko, S., Barkanova, S., Lebedev, V., Luk'yanets, E.,** 1971. Phthalocyanines and related compounds. IX. Synthesis and electron absorption spectra of tetra-4-tert-butylphthalocyanines, *Zh. Obshch. Khim.* **41**, 2735-2739.
- [78] **Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M., Hanack, M.,** 1996, in Phthalocyanines, Properties And Applications, Vol. 4 (Eds.: C. C. Leznoff, A. B. P. Lever), VCH: New York, USA. p. 1-18.
- [79] **Haisch, P., Winter, G., Hanack, M., Lürer, L., Egelhaaf, H., Oelkrug, D.,** 1997. Soluble alkyl- and alkoxy-substituted titaniumoxo phthalocyanines. Synthesis and photoconductivity *Adv. Mater.*, **9**, 316-321.
- [80] **Hanack, M., Schmid, G., Sommerauer M.,** 1993. Chromatographic separation of the four possible constitutional isomers of a tetrasubstituted phthalocyanine: tetrakis[(2-ethylhexyl)oxy]phthalocyaninatonicel(II) *Angew. Chem.* **105**, 1540-1542.
- [81] **Barthel, M., Dini, D., Vagin, S., Hanack, M.,** 2002. An easy route for the synthesis of new axially substituted titanium(IV) phthalocyanine, *Eur. J. Org. Chem.*, 3756-3762.
- [82] **Aoudia, M., Cheng, G.Z., Kennedy, V.O., Kenney, M.E., Rodgers, M.A.J.,** 1997. Synthesis of a Series of Octabutoxy- and Octabutoxybenzophthalocyanines and Photophysical Properties of Two Members of the Series, *J. Am.Chem.Soc.*, **119**, 6029-6039.
- [83] **De La Torre, G., Torres, T.,** 1997. Synthesis and Characterization of Highly Conjugated Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 221-226.
- [84] **Polley, R., Linssen, T.G., Stihler, P., Hanack, M.,** 1997. Synthesis, Seperation and Characterization of Naphthobenzo-Condensed Porphyrazinato Nickel(II) Complexes, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 169-179.
- [85] **Clarkson, G.J., Cook, A., McKeown, N.B., Treacher, K.E., Ali-Adib, Z.,** 1996. Synthesis and Characterization of Mesogenic Phthalocyanines Containing a Single Poly(Oxyethylene) Side Chain: an Example of Steric Disturbance of The Hexagonal Columnar Mesophase, *Macromolecules*, **29**, 913-917.

- [86] **Brewis, M., Clarkson, G.J., Holder, A.M., McKeown, N.B.**, 1998. Phthalocyanines Substituted with Dendritic Wedges: Glass-Forming Columnar Mesogens, *Chem. Commun.*, **9**, 969-970.
- [87] **McKeown, N.B., Chambrier, I., Cook, M.J.**, 1990. Synthesis and Characterization of Some 1,4,8,11,15,18,22,25-Octa-Alkyl-22,25-Bis(Carboxypropyl)Phthalocyanines and 1,4,8,11,15,18-Hexa-Alkyl-22,25-Bis(Carboxypropyl)Phthalocyanines, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, **4**, 1169-1177.
- [88] **Kobayashi, N., Ashida, T., Osa, T.**, 1992. Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry, and Spectroelectrochemistry of a Zinc Phthalocyanine with D(2h) Symmetry, *Chem. Lett.*, **10**, 2031-2034.
- [89] **Kobayashi, N.**, 1999. Synthesis, Optical Properties, Structures and Molecular Orbital Calculations of Subazaporphyrins, Subphthalocyanines Subnaphthalocyanines and Related Compounds, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **3**, 453-467.
- [90] **Hanack, M., Geyer, M.**, 1994. Synthesis and Separation of Structural Isomers of Tri-Tert-Butylsubphthalocyaninatophenylboron(III), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **19**, 2253-2254.
- [91] **Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S.I., Osa, T.**, 1990. New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogs by the Use of Structurally Distorted Subphthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9640-9641.
- [92] **Sastre, A., Torres, T., Hanack, M.**, 1995. Synthesis of Novel Unsymmetrical Monoaminated Phthalocyanines, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 8501-8504.
- [93] **Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroğlu, Ö.**, 1992. Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent, *Chem. Ber.*, **125**, 2337-2339.
- [94] **Dabak, S., Gül, A., Bekaroğlu, Ö.**, 1994. Hexakis(Alkylthio)-Substituted Unsymmetrical Phthalocyanines, *Chem. Ber.*, **127**, 2009-2012.
- [95] **Weitemeyer, A., Kliesch, H., Wöhrle, D.**, 1995. Unsymmetrically Substituted Phthalocyanine Derivatives via a Modified Ring Enlargement Reaction of Unsubstituted Subphthalocyanine, *J. Org. Chem.*, **60**, 4900-4904.
- [96] **Leznoff, C.C., Hall, T.W.**, 1982. The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3023-3026.
- [97] **Cook, M. J.**, 1999: Phthalocyanine thin films, *Pure Appl. Chem.*, **71**, 2145-2151.
- [98] **Hesse, K., Schlettwein, D.**, 1999: Spectroelectrochemical investigations on the reduction of thin films of hexadecafluorophthalocyaninatozinc (F₁₆PcZn), *Journal of Electroanalytical Chemistry* **476**, 148-158
- [99] **Zhu R-Y., Chen Y., Zhou, J., Li B., Liu, W-M., Qian S-X., Hanack M., Araki Y., Ito, O.**, 2004: Ultrafast dynamics of the excitons in a series of axially and bridged substituted phthalocyanine thin films, *Chemical Physics Letters*, **398**, 308-312.

- [100] **Maruszewski, K., Strk, W., Jasiorski, M., Dere, P., Ziembik, Z. , Czerniak, I., Czernia, E., Wacawek, W.,** 2000, Spectroscopic and electrochromical properties of metallophthalocyanines in silicate bulks and thin films prepared by the sol-gel method, *Journal of Molecular Structure*, **519**, 125-130.
- [101] **Wang, B., Zuo, X., Wu, Y., Chen, Z., Li, Z.,** 2005: Preparation, characterization and gas sensing properties of high soluble metal (II) phthalocyanine thin films by spin-coating method, *Materials Letters*, **59**, 3073-3077.
- [102] **Petty, M.C.,** 1996. Langmuir-Blodgett Films, Canbridge University Pres., Cambridge.
- [103] **Mukhopadhyay, S., Hogarth, C.A.,** 1994. Gas-Sensing Properties of Phthalocyanine Langmuir-Blodgett-Films, *Adv. Mater.*, **6**, 162-164.
- [104] **Roberts, G.G.,** 1990. *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York.
- [105] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R.,** 1988. Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Protonated Forms of Lutetium diphthalocyanines, *Inorg.Chem.*, **27**, 1287-1291.
- [106] **Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D., Weber, P.,** 1982. Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines-Toward Liquid Crystalline One Dimensional Conductors, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5245-5247.
- [107] **Chandrasekhar, S., Sadashiva, B.K., Suresh, K.A.,** 1977. Liquid-Crystals of Disc-Like Molecules, *Pramana*, **9**, 471-480.
- [108] **Herwig, P., Kayser, C.W., Müllen, K., Speiss, H.W.,** 1996. Columnar Mesophases of Alkylated Hexa-Peri-Hexabenzocoronenes with Remarkably Large Phase Widths, *Adv. Mater.*, **8**, 510-513.
- [109] **Fox, M.A., Vincent, J.R., Melamed, D., Torimoto, T., Liu, C.Y., Bard, A.,** 1998. Effect of Structural Variation on Photocurrent Efficiency in Alkyl-Substituted Porphyrin Solid-State Thin Layer Photocells, *Chem. Mater.*, **10**, 1771-1776.
- [110] **Van De Craats, A.M., Warman, J.M., Müllen, K., Geerts, Y., Brand, J.,** 1998. Rapid Charge Transport Along Self-Assembling Graphitic Nanowires, *Adv. Mater.*, **10**, 36-38.
- [111] **Liu, C.Y., Pan, H.L., Tang, H., Fox, M.A., Bard, A.J.,** 1995. Effect of Structural Order on the Dark Current and Photocurrent in Zinc Octakis(Beta-Decoxyethyl)Porphyrin Thin-Layer Cells, *J. Phys. Chem.*, **99**, 7632-7636.
- [112] **Schmidt-Mende, L., Fechtenkötter, A., Müllen, K., Moons, E., Friend, R.H., MacKenzie, J.D.,** 2001. Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics, *Science*, **293**, 1119-1122.
- [113] **Boden, N., Bushby, R.J., Clements, J., Movaghar, B.,** 1999. Device Applications of Charge Transport in Discotic Liquid Crystals, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2081-2086.

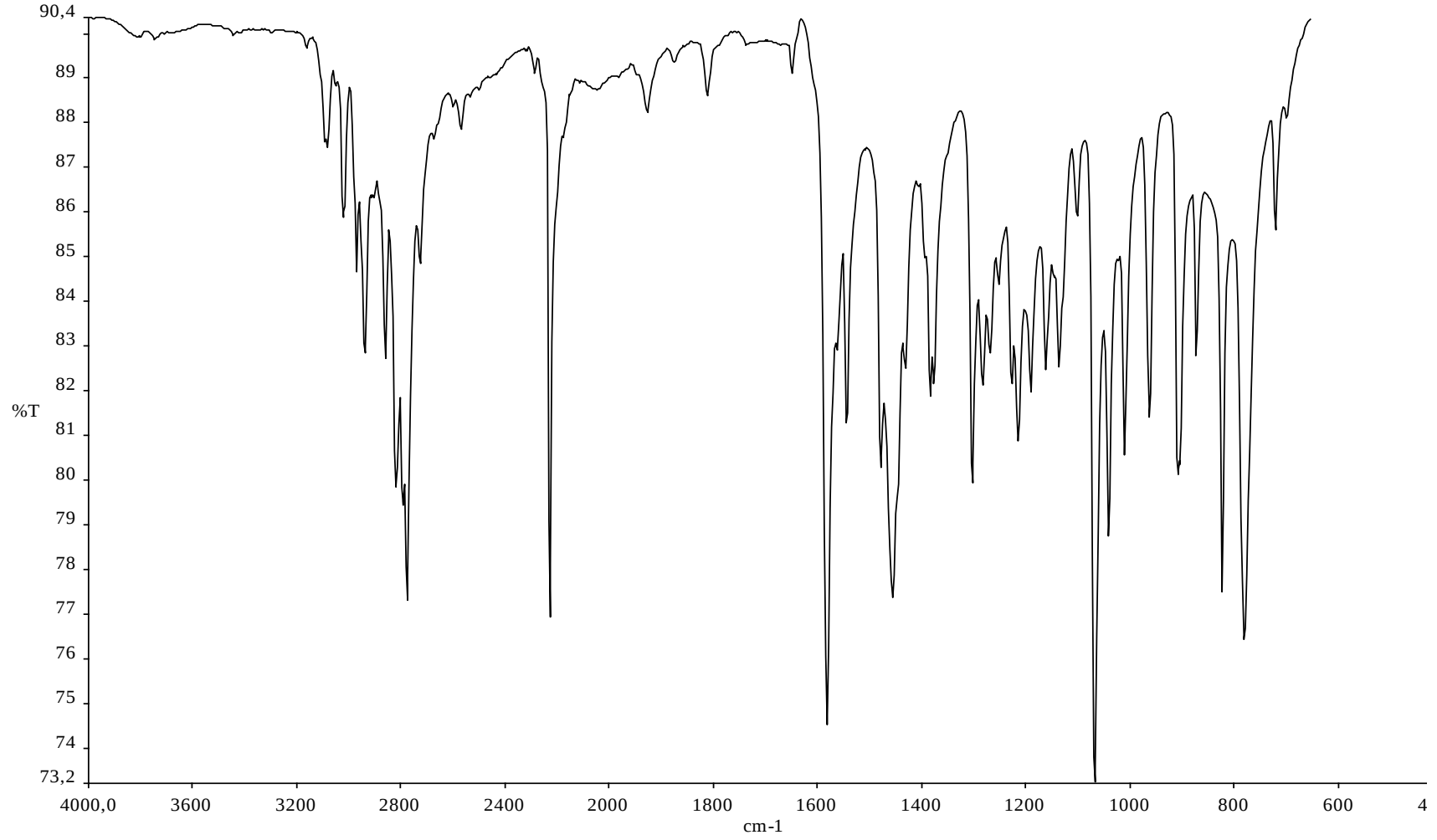
- [114] **Liu, C.Y., Pan, H.L., Fox, M.A., Bard, A.J.**, 1997. Reversible Charge Trapping/Detrapping in a Photoconductive Insulator of Liquid Crystal Zinc Porphyrin, *Chem. Mater.*, **9**, 1422-1429.
- [115] **McKeown, N.B.**, 1998. *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Pres., Cambridge.
- [116] **Makhseed, S., Bumajdad, A., Ghanem, B., Msayib, K., McKeown, N.B.**, 2004. Macrodiscotic Liquid Crystals Derived from Planar Phthalocyanine Oligomers, *Tetrahedron Letters*, **45**, 4865-4868.
- [117] **Diebel, C., Janssen, D., Heremans, P., De Cupere, V., Geerts, Y., Benkhedir, M.L., Adriaenssens, G.J.**, 2006. Charge Transport Properties of a Metal-Free Phthalocyanine Discotic Liquid Crystal, *Organic Electronics*, **7**, 495-499.
- [118] **Van Der Pol, J.F., Neeleman, E., Zwikker, J.W., Nolte, R.J.M., Drenth, W., Aerts, J., Visser, R., Picken, S.J.**, 1989. Homologous Series of Liquid-Crystalline Metal Free and Copper Octa-Normal-Alkoxyphthalocyanines, *Liq. Cryst.*, **6**, 577-592.
- [119] **Bonnet, R.**, 1995. Photosensitizers of the Porphyrin and Phthalocyanine Series for Photodynamic Therapy, *Chem. Soc. Rev.*, **1**, 19-33.
- [120] **Finsen, N.R.**, 1901. Phototherapy, English Translation : Sequeira, J.H (ed.), Arnol: London.
- [121] **Bonnet, R.**, 2000. Chemical Aspects of Photodynamic Therapy, Gordon and Breach Science, Amsterdam.
- [122] **Thomas, A.L.**, 1990. Phthalocyanine Research and Applications, CRC, Boca Raton, Florida.
- [123] **Maiman, T.H.**, 1960. Stimulated Optical Radiation in Ruby, *Nature*, **187**, 493-494.
- [124] **Anderberg, B., Wolbarsht, M.L.**, 1992. *Laser weapons: The Dawn of a New Military Age*, Plenum Press, New York.
- [125] **Rojo, G., Martin, G., Agullo-Lopez, F., Torres, T., Heckmann, H., Hanack, M.**, 2000. Second-harmonic generation from axially substituted indium phthalocyanines *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7066-7070.
- [126] **Henari, F., Davey, A., Blau, W., Haisch, P., Hanack, M.**, 1999. The Electronic and Non-Linear Optical Properties of Oxo-Titanium Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **3**, 331-338.
- [127] **Nalwa, H.S., Miyata, S.**, 1997. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. Chemical Rubber Corp, Boca Raton, Florida.
- [128] **De La Torre, G., Torres, T., Agullo-Lopez, F.**, 1997. The Phthalocyanine Approach to Second Harmonic Generation, *Adv. Mater.*, **9**, 265-269.
- [129] **De La Torre, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F., Torres, T.**, 1998. Phthalocyanines and Related Compounds: Organic Targets for Nonlinear Optical Applications, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1671-1683.

- [130] **Del Rey, B., Keller, U., Torres, T., Rojo, G., Agullo-Lopez, F., Nonell, S., Marti, C., Brasselet, S., Ledoux, I., Zyss, J.,** 1998. Synthesis and Nonlinear Optical, Photophysical, and Electrochemical Properties of Subphthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12808-12817.
- [131] **Fernandez-Lazaro, F., Torres, T., Hauschel, B., Hanack, M.,** 1998. Hemiporphyrazines as Targets for the Preparation of Molecular Materials: Synthesis and Physical Properties, *Chem. Rev.*, **98**, 563-575.
- [132] **Engelkamp, H., Van Nostrum, C.F., Nolte, R.J.M., Picken, S.J.,** 1998. Shish Kebab-Like Chirality, *Chem. Commun.*, **9**, 979-980.
- [133] **Young, J., Onyebuagu, W.,** 1990. Synthesis and Characterization of Di-Substituted Phthalocyanines, *J. Org. Chem.*, **55**, 2155-2159.
- [134] **Dabak, S., Gül, A., Bekaroğlu, Ö.,** 1994. Hexakis(Alkylthio)-Substituted Unsymmetrical Phthalocyanines, *Chem. Ber.*, **127**, 2009-2012.
- [135] **Hamuryudan, E.,** 2006. Synthesis and solution properties of phthalocyanines substituted with four crown ethers, *Dyes and Pigments*, **68**, 151-157.
- [136] **Wada, F., Arata, R., Goto, T., Kikukawa, K., Matsuda, T.,** 1980. New Application of Crown Ethers. III. Synthesis of 4'-Hydroxybenzocrown Ethers and Their Bis(benzocrown ether)s Linked by Poly(oxyethylene) Chain, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **53**, 2061-2063.
- [137] **Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., 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.
- [138] **Gürek, A.G., 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.
- [139] **Silver, J., Lukes, P., Hey, P., Ahmet, M.T.,** 1991. Electrochromism in titanyl and vanadyl phthalocyanine thin films, *J. Mater. Chem.* **5**, 881-888.
- [140] **Tau, P., Nyokong T.,** 2006. Synthesis and electrochemical characterisation of α - and β -tetra-substituted oxo(phthalocyaninato) titanium(IV) complexes, *Polyhedron*, **25**, 1802-1810.
- [141] **Koca A, Özkaya AR, Arslanoğlu Y, Hamuryudan E.** 2007. Electrochemical and spectroelectrochemical characterization of the phthalocyanines with pentafluorobenzyloxy substituents, *Electrochim. Acta*, **52**, 3216-3221.
- [142] **Koca, A., Arslanoğlu, Y., Hamuryudan, E.,** 2008. Voltammetric and spectroelectrochemical properties of titanylphthalocyanines bearing catecholato and naphthalenediolato moieties, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **616**, 107-116.
- [143] **Bard, A.J., Faulkner, L.R.,** 2001. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd ed., Wiley, New York.

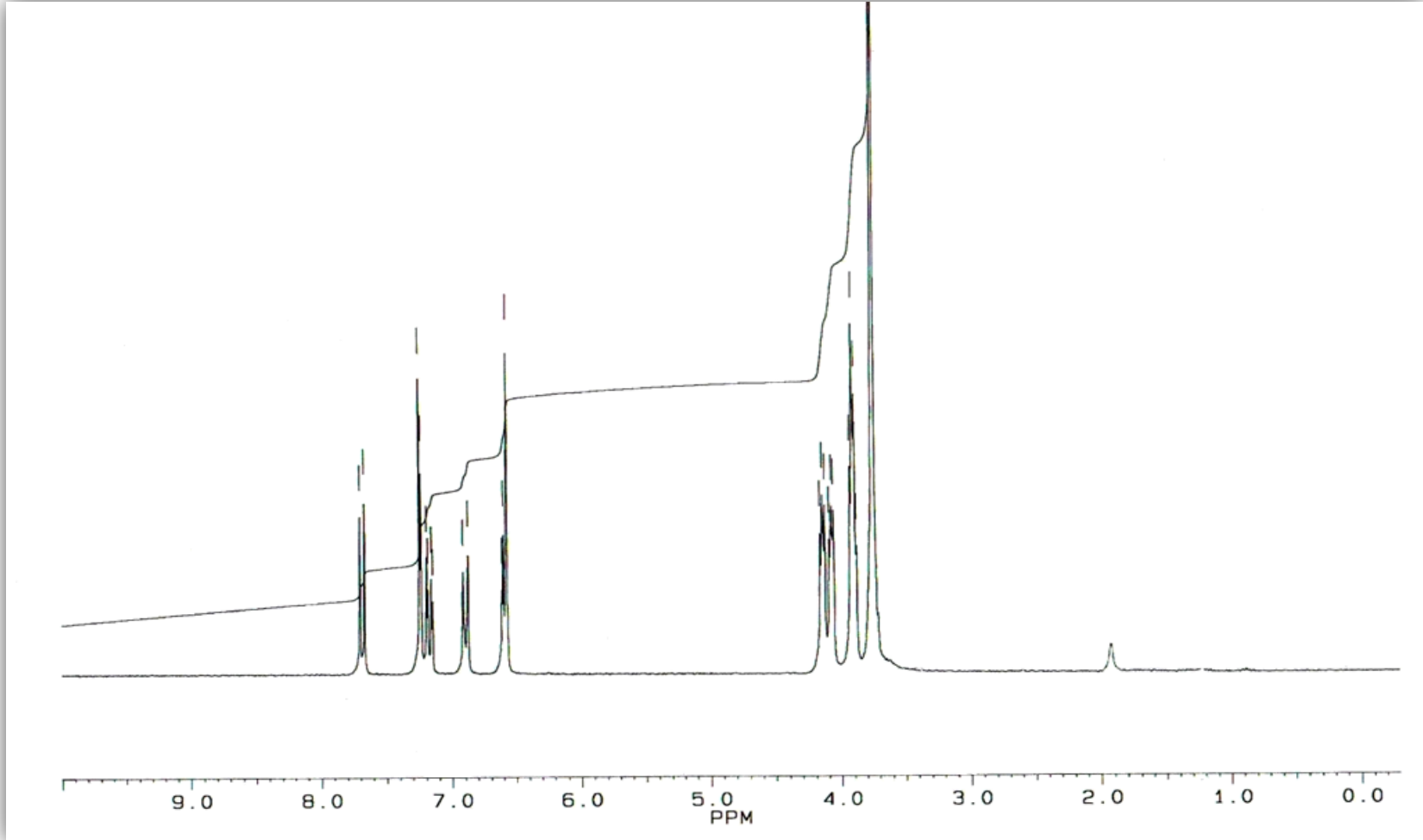
- [144] **Arslanoğlu, Y., Koca, A., Hamuryudan, E.,** 2007. Synthesis of novel unsymmetrical phthalocyanines substituted with crown ether and nitro groups, *Polyhedron*, **26**, 891-896.
- [145] **Leznoff, C.C., Lever A.B.P.,** (Eds.), Phthalocyanines Properties and Applications, **vols. 1–4**, VCH, Weinheim, 1989–1996.
- [146] **Özkaya, A.R., Hamuryudan, E., Bayir, Z.A., Bekaroğlu Ö.,** 2000. Electrochemical properties of octakis(hydroxyethylthio)-substituted phthalocyanines, *J. Porphyr. Phthalocya.* **7**, 689-697.
- [147] **Lever, A.B.P., Pickens, S.R., Minor, P.C., Licoccia, S., Ramaswamy, B.S., Magnell, K.,** 1981. Charge-transfer spectra of metallophthalocyanines: correlation with electrode potentials, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6800–6806.
- [148] **Lever, A.B.P., Minor, P.C.,** 1980. Electrochemistry of main-group phthalocyanines *Inorg. Chem.* **20**, 4015-4017.
- [149] **Lever, A.B.P., Milaeva, E.R., Speier, G.,** 1993. The redox chemistry of metallophthalocyanines in solution, *Phthalocyanines: properties and applications*, Leznoff CC, Lever ABP, eds., Vol. 3. New York: VCH.

EKLER

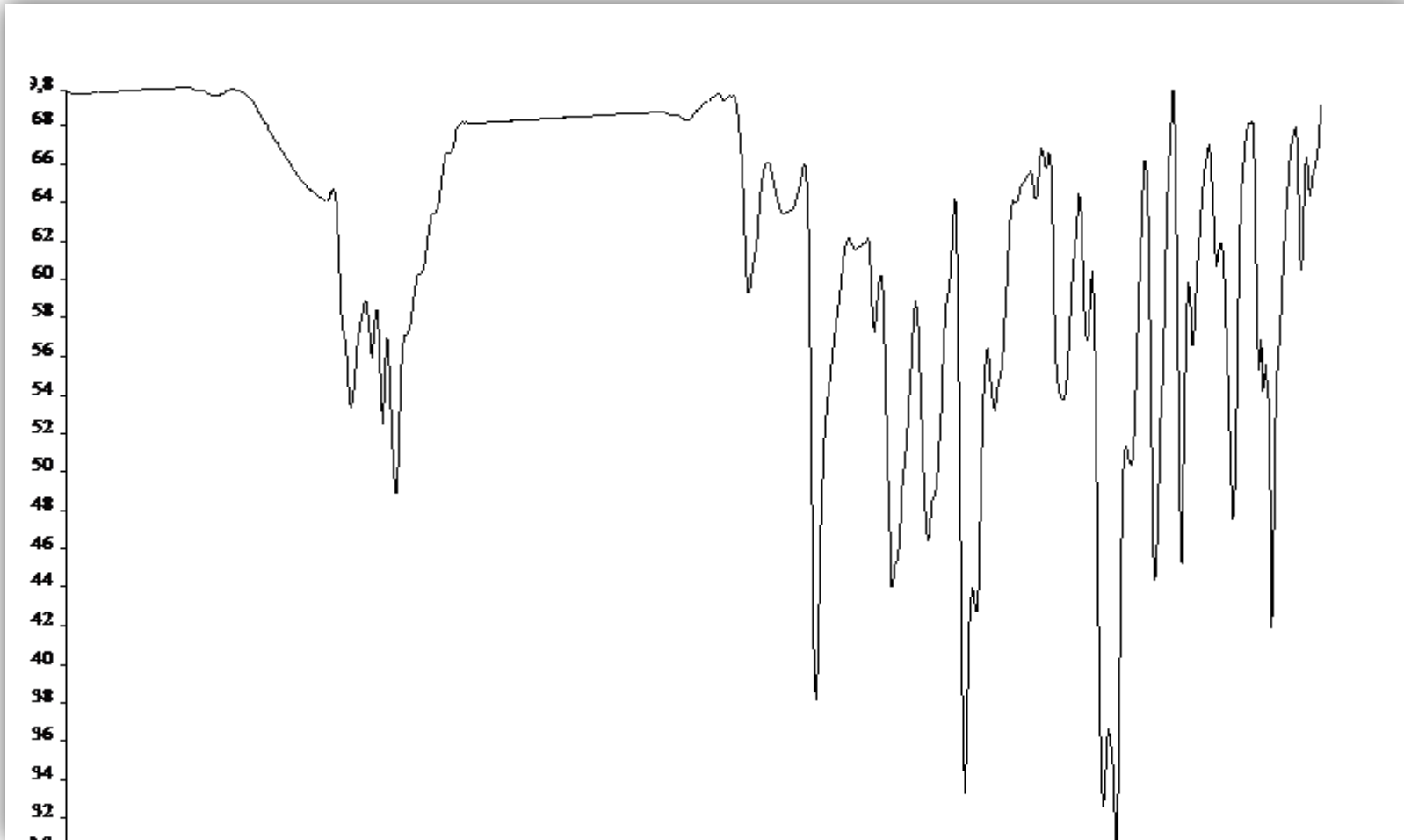
EK A.1: Bileşiklerin spektral analiz sonuçları.



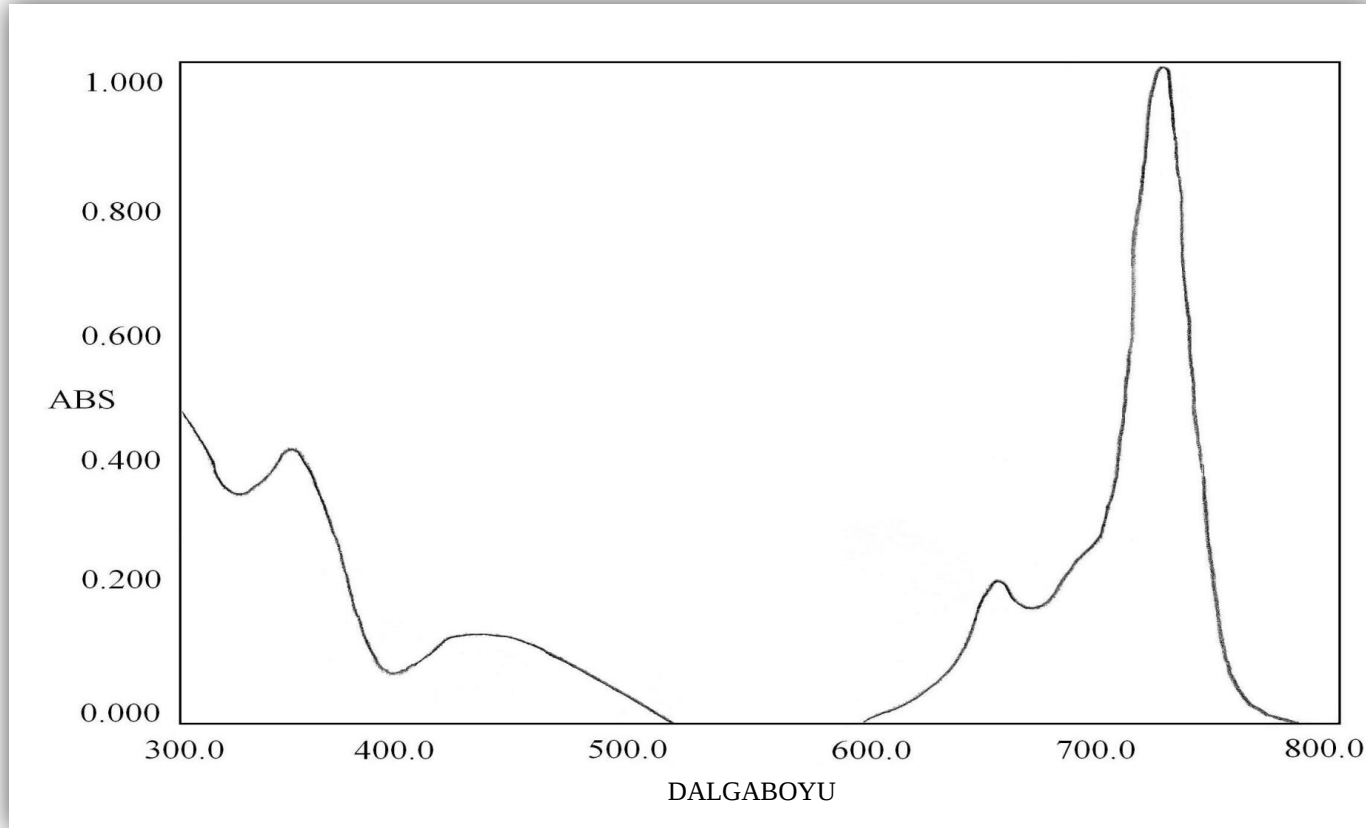
Şekil A.1 : 2 bileşiğinin IR spektrumu.



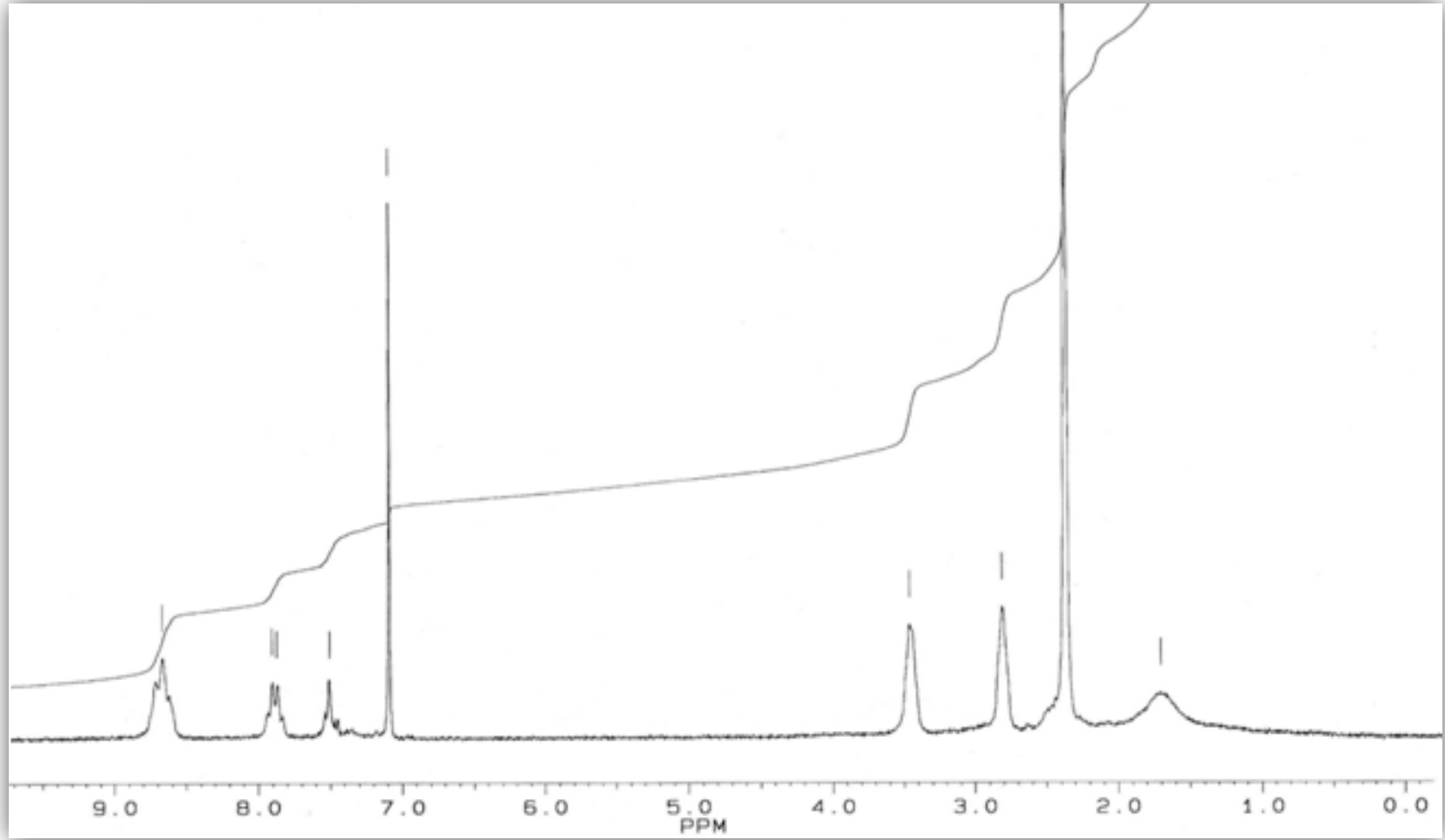
Şekil A.2 : 2 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



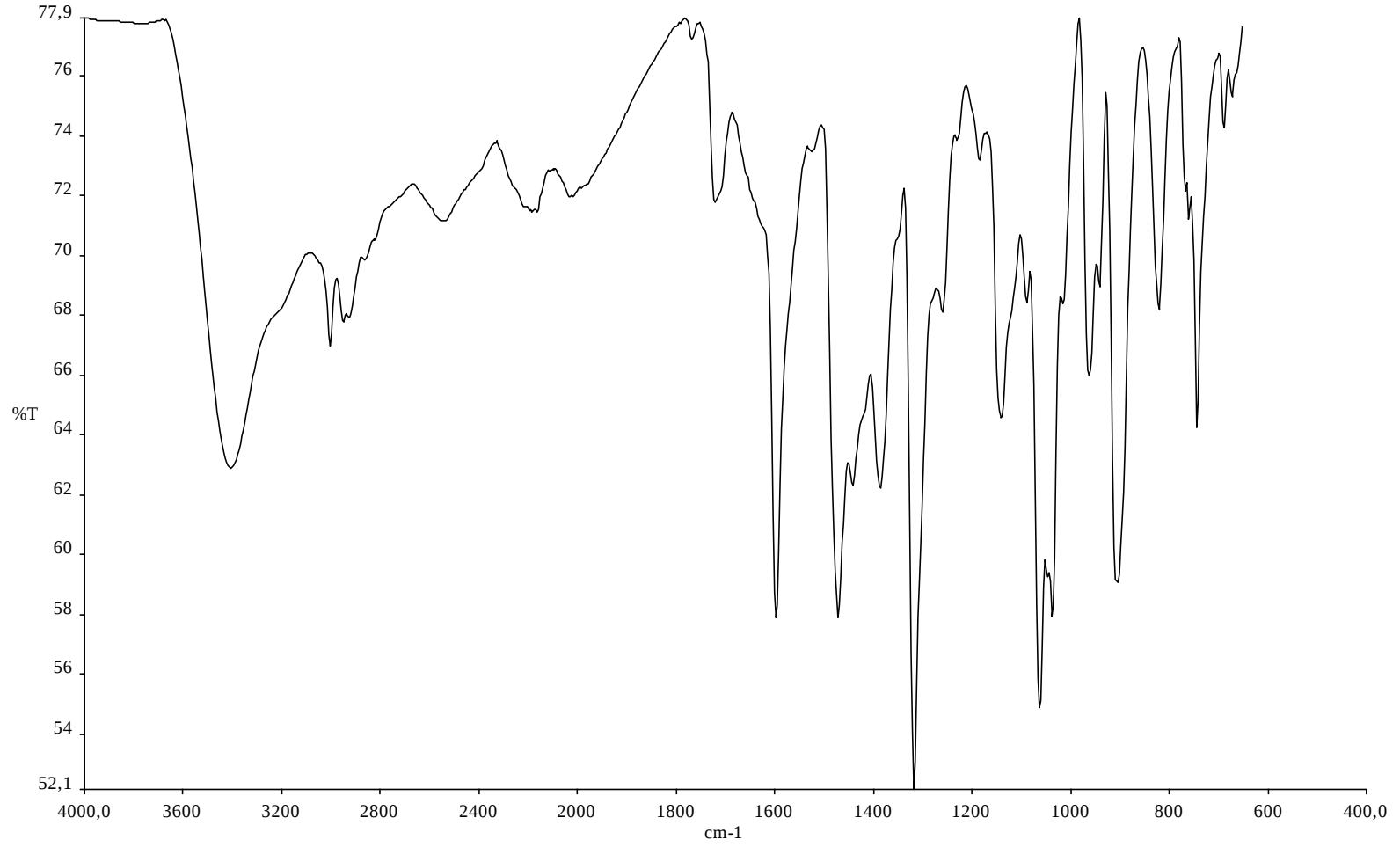
Şekil A.3 : 3 bileşiğinin IR spektrumu.



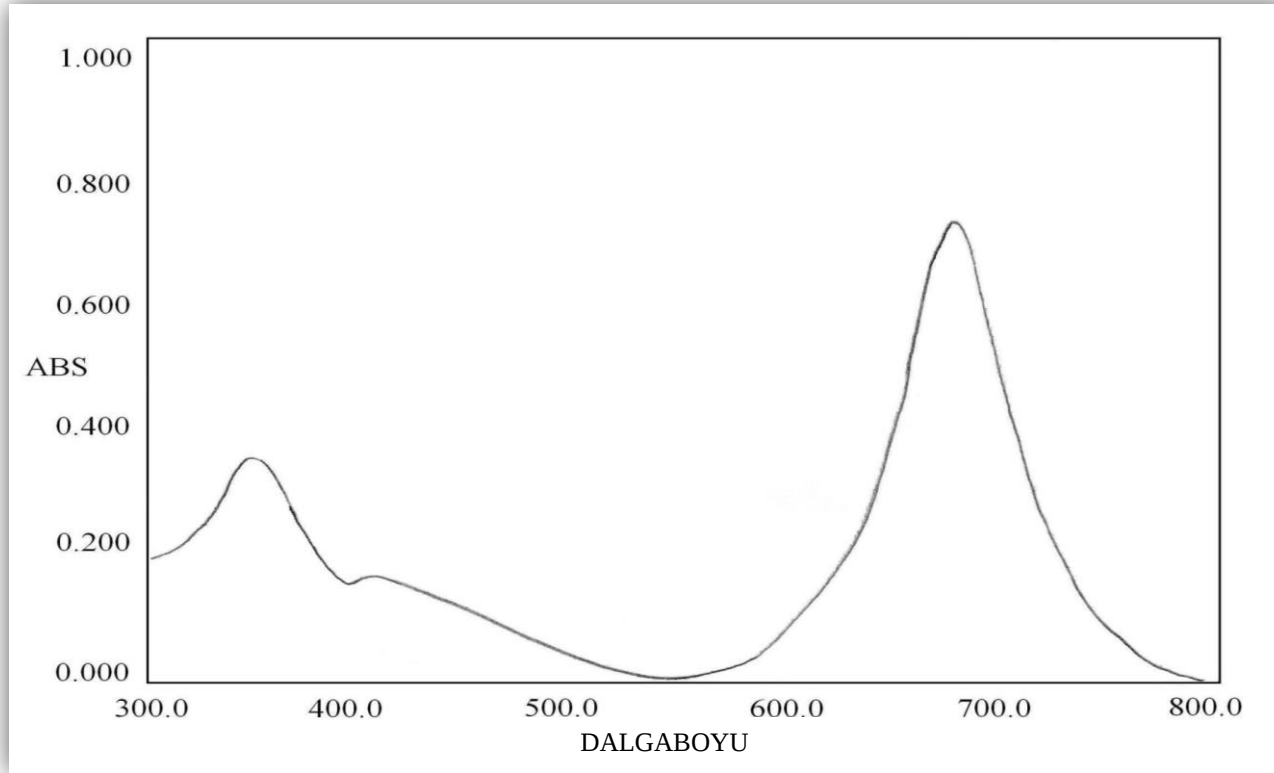
Şekil A.4 : 3 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



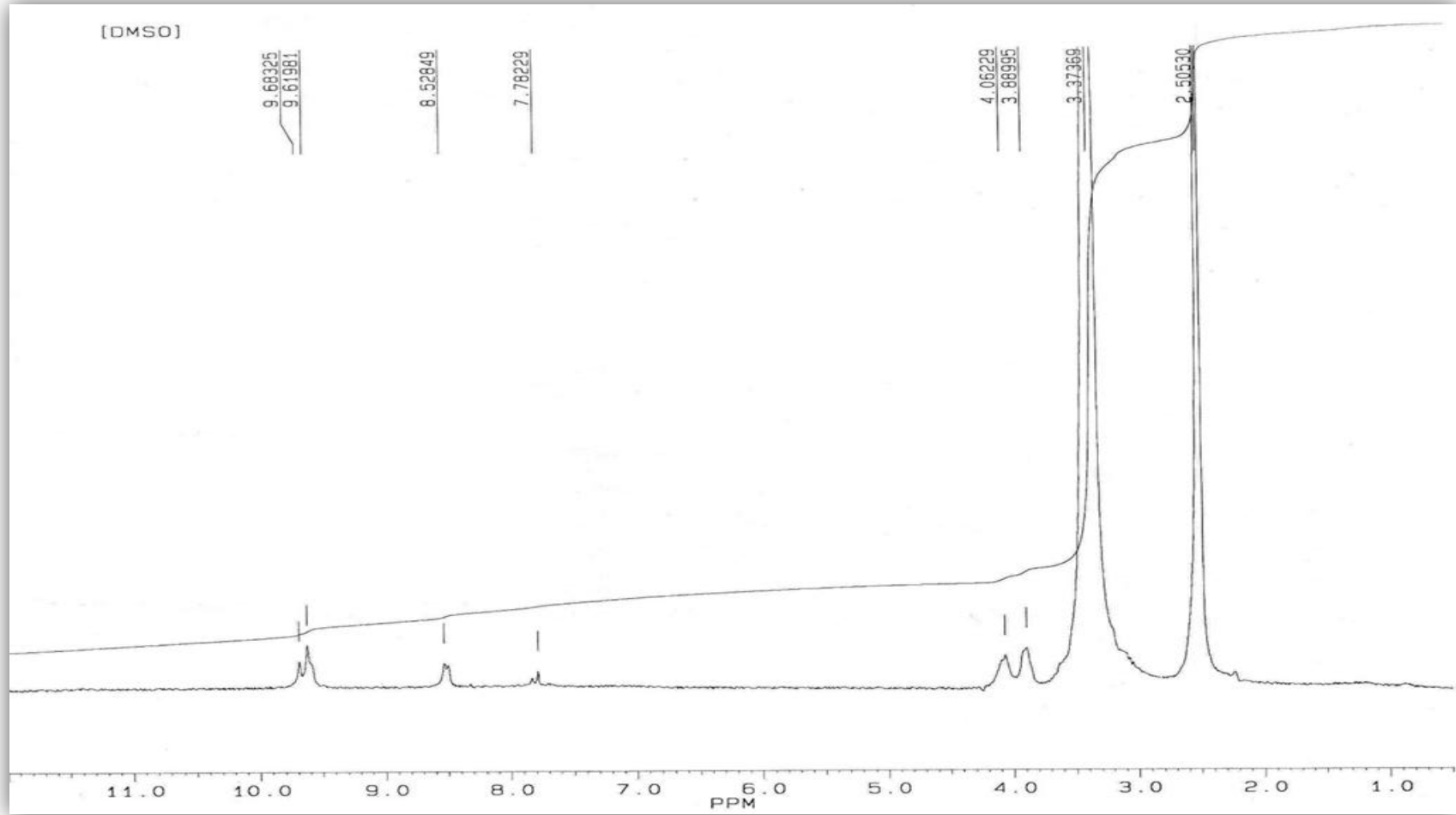
Şekil A.5 : 3 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



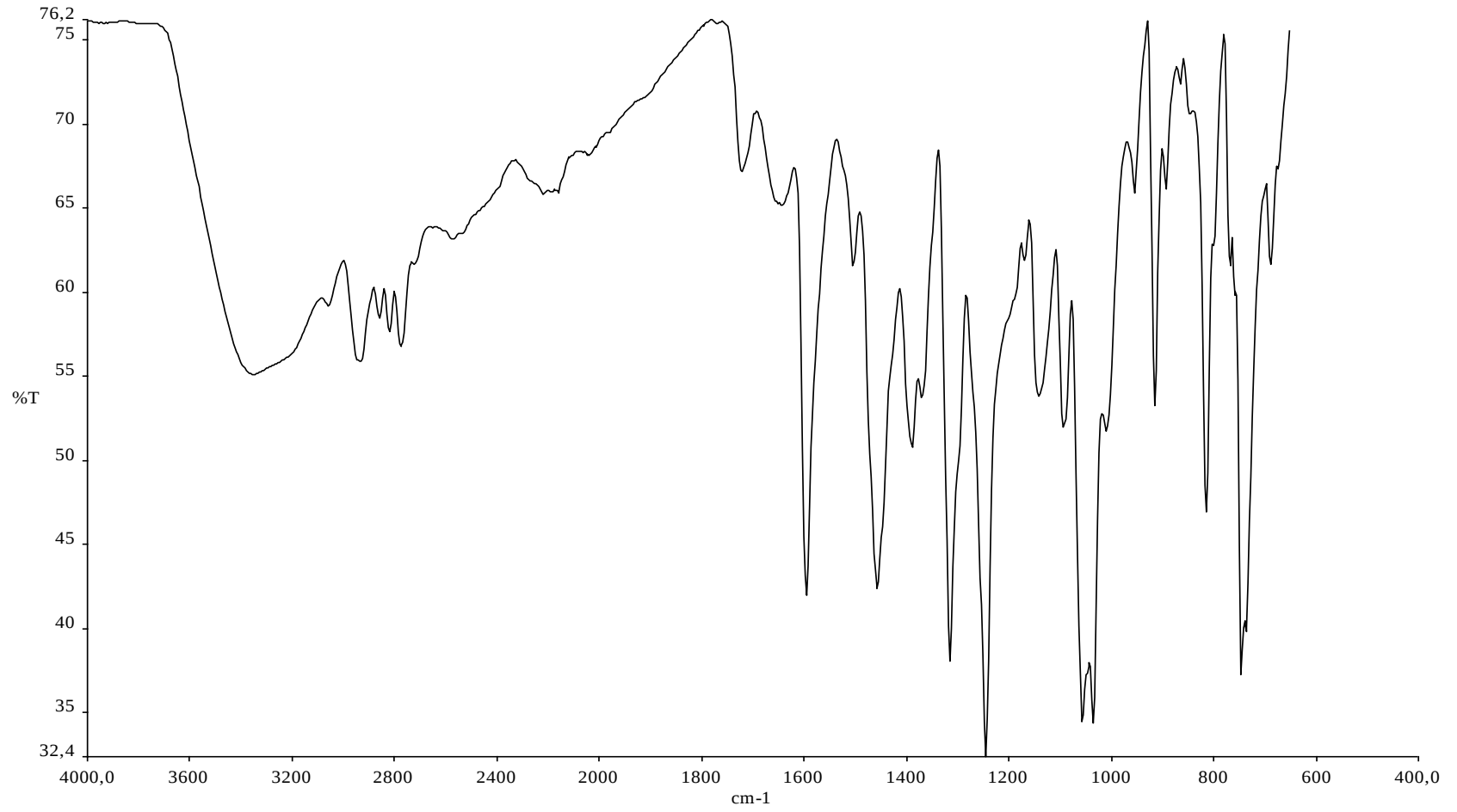
Şekil A.6 : 4 bileşiğinin IR spektrumu.



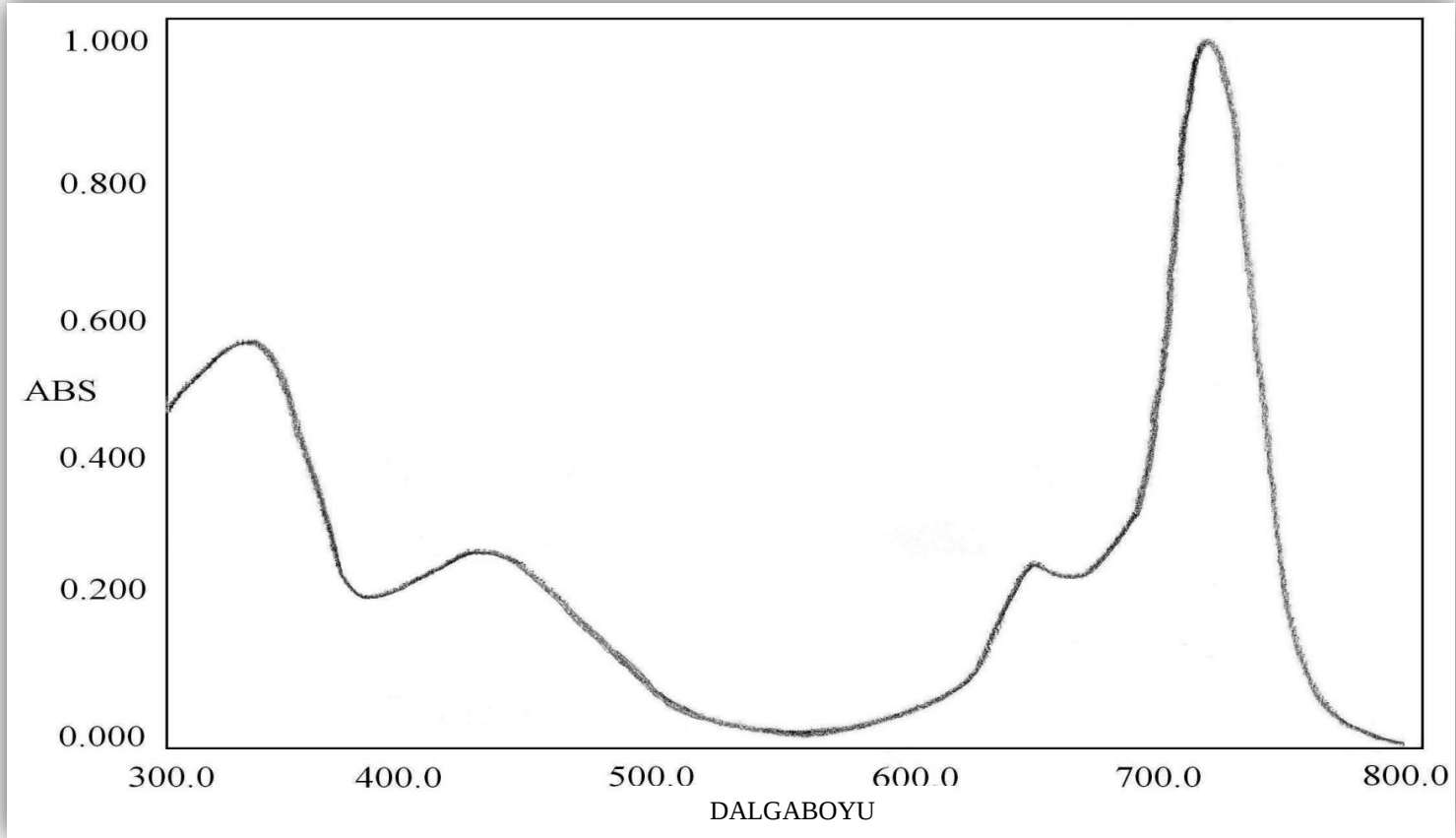
Şekil A.7 : 4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



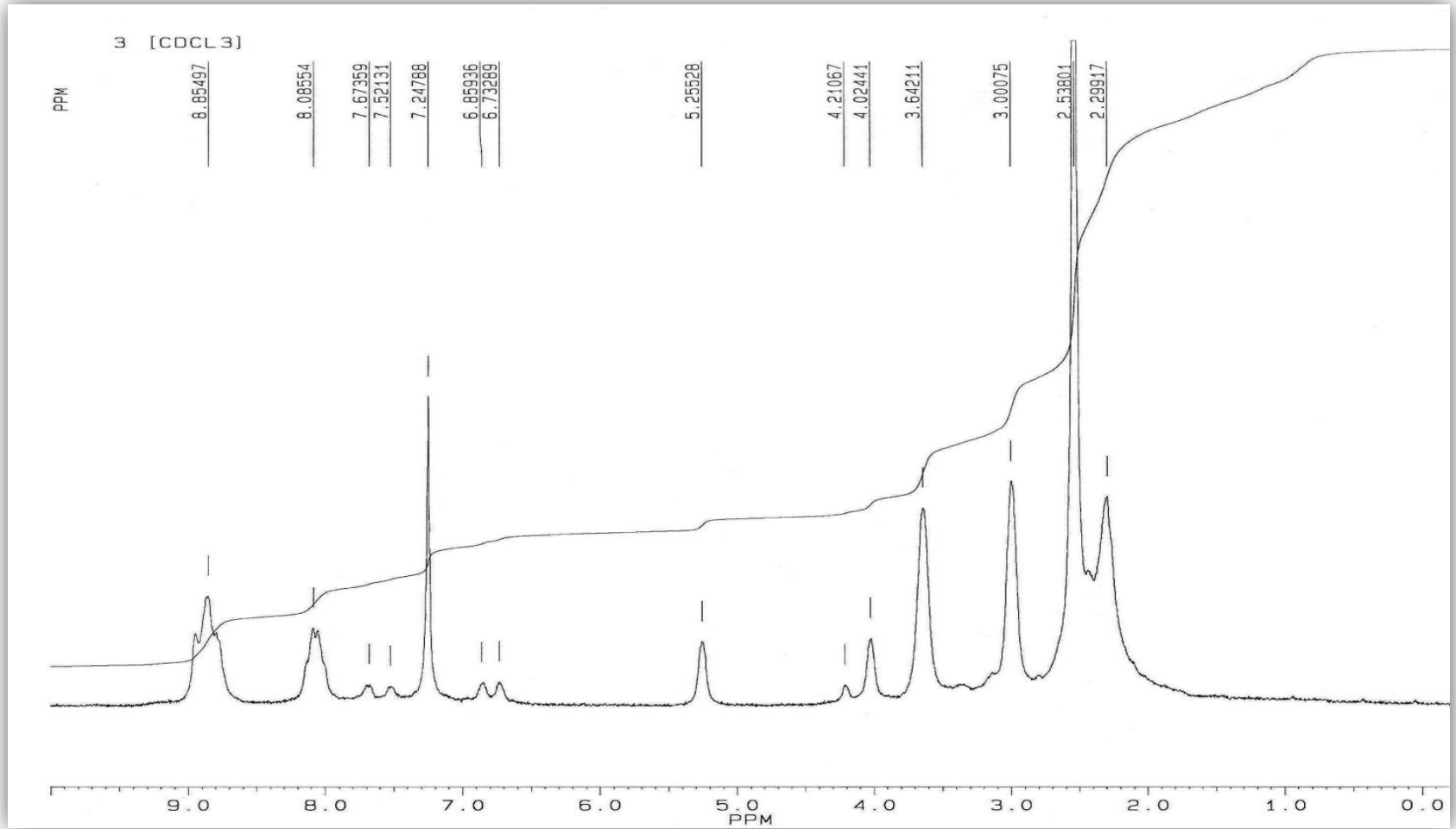
Şekil A.8 : 4 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



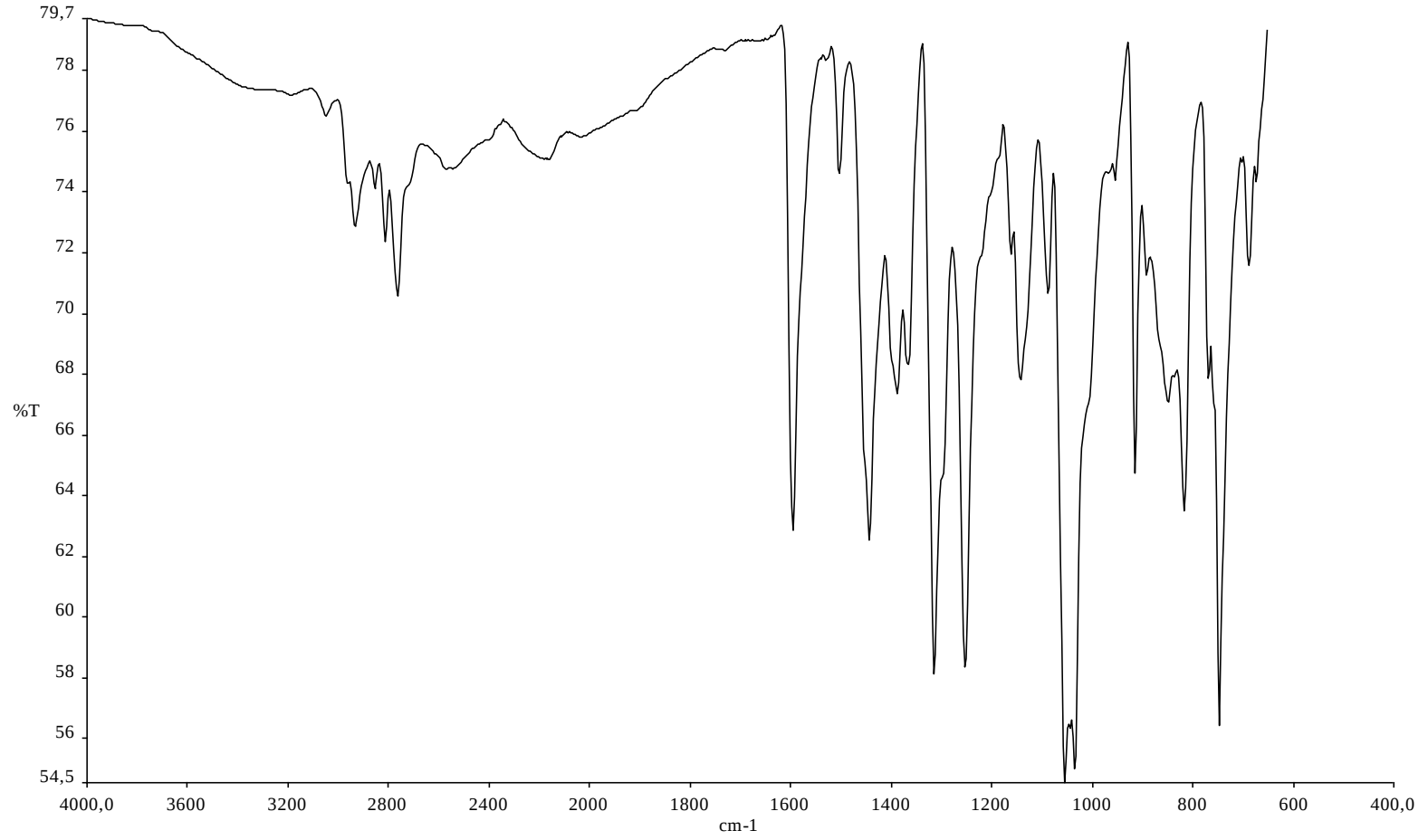
Şekil A.9 : 5 bileşiğinin IR spektrumu.



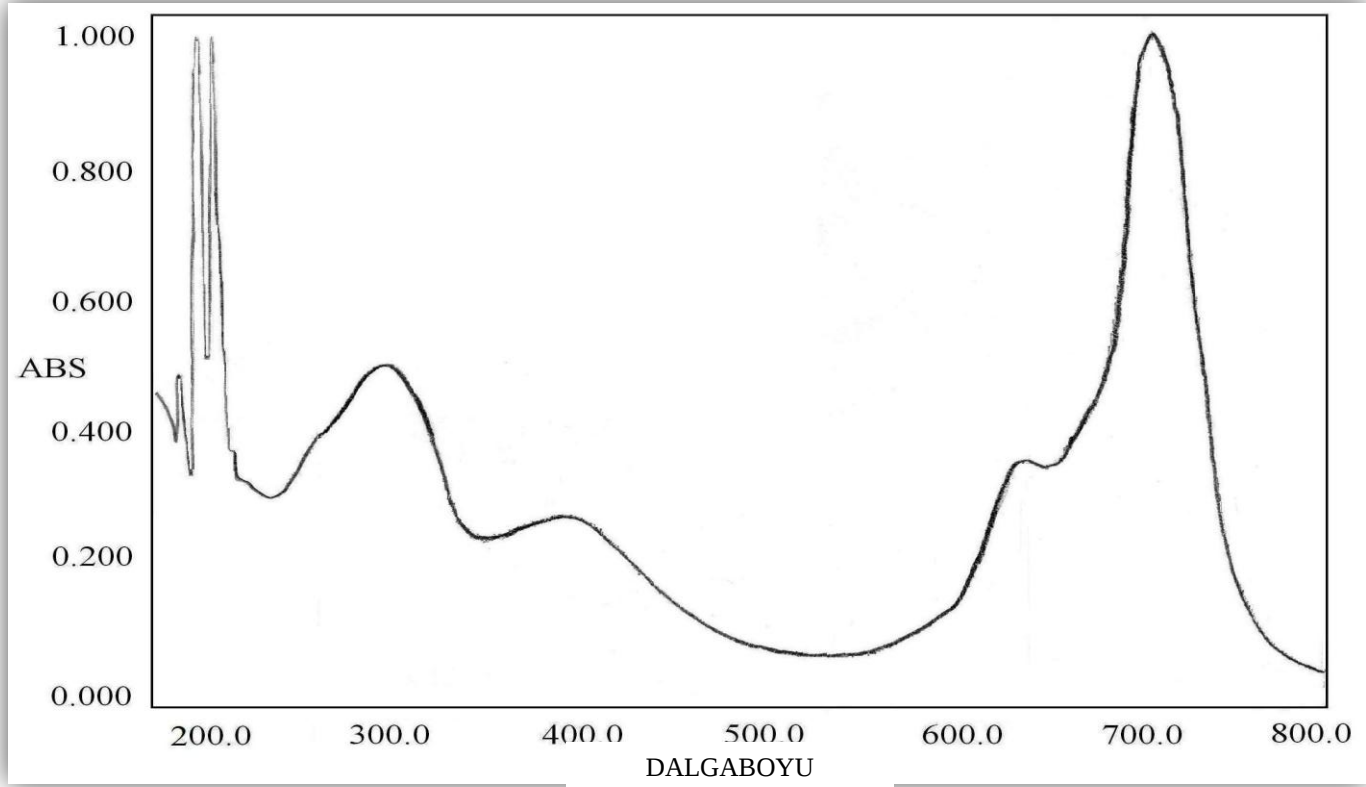
Şekil A.10 : 5 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



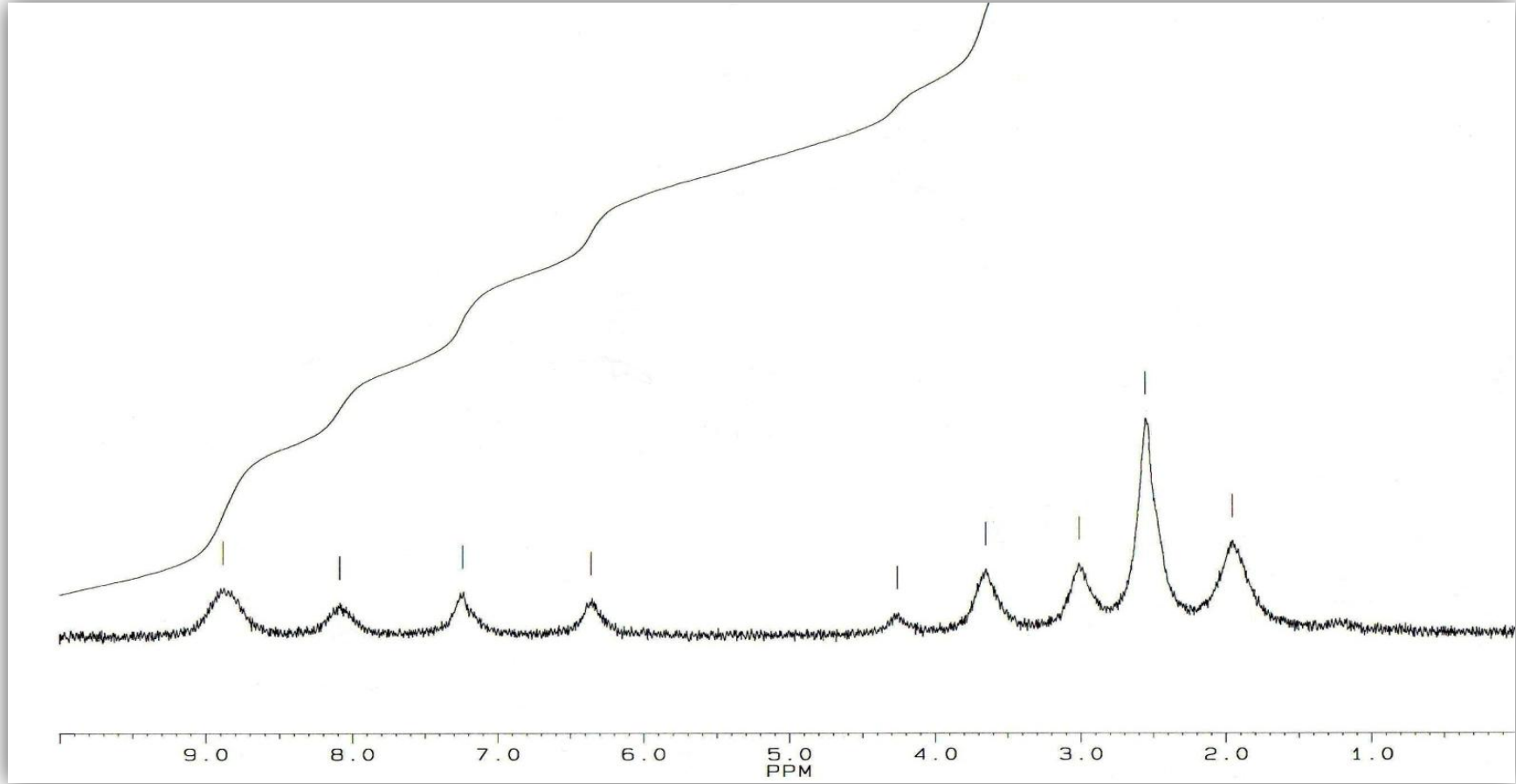
Şekil A.11 : 5 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.



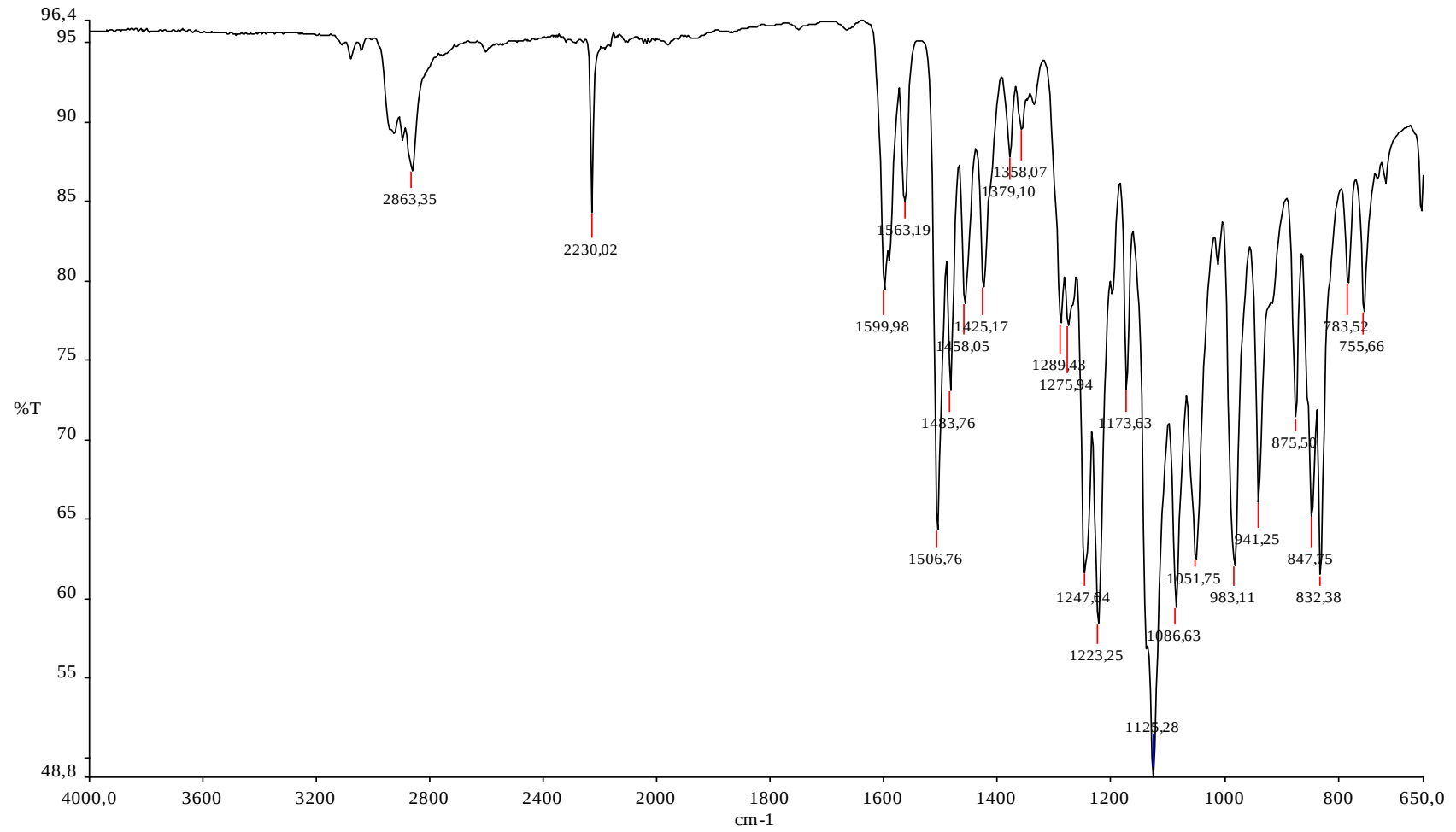
Şekil A.12 : 6 bileşiğinin IR spektrumu.



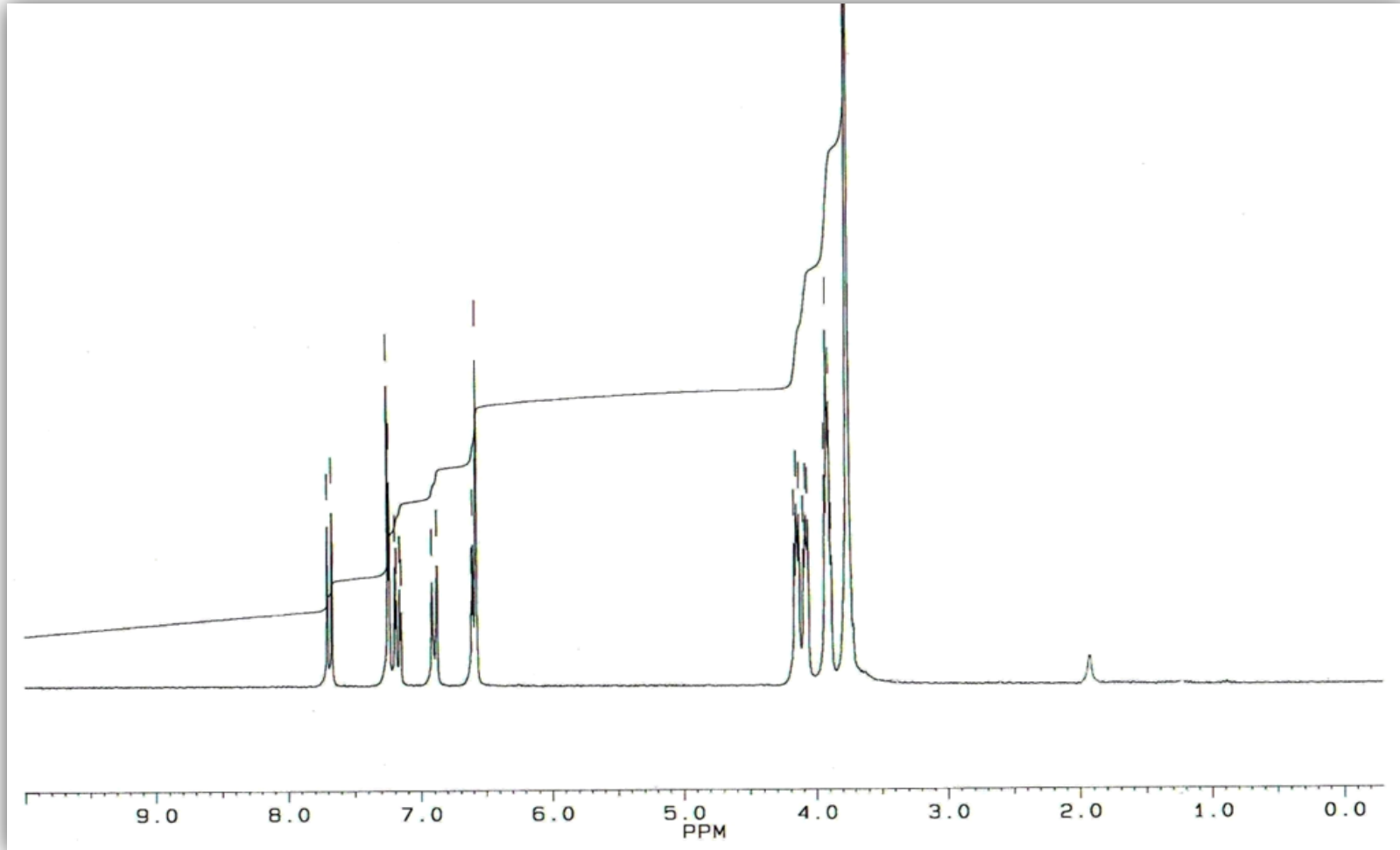
Şekil A.13 : 6 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



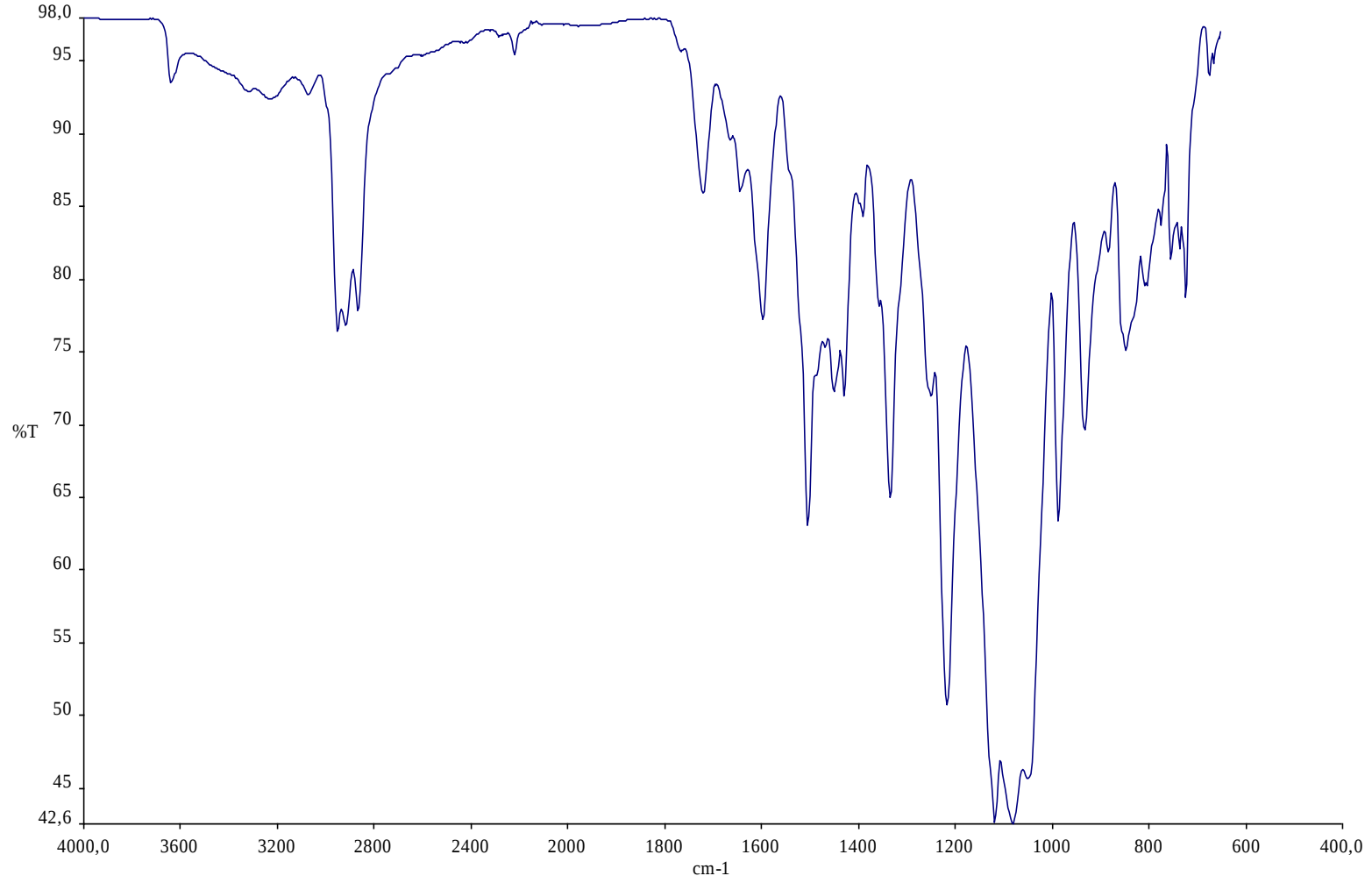
Şekil A.14 : 6 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



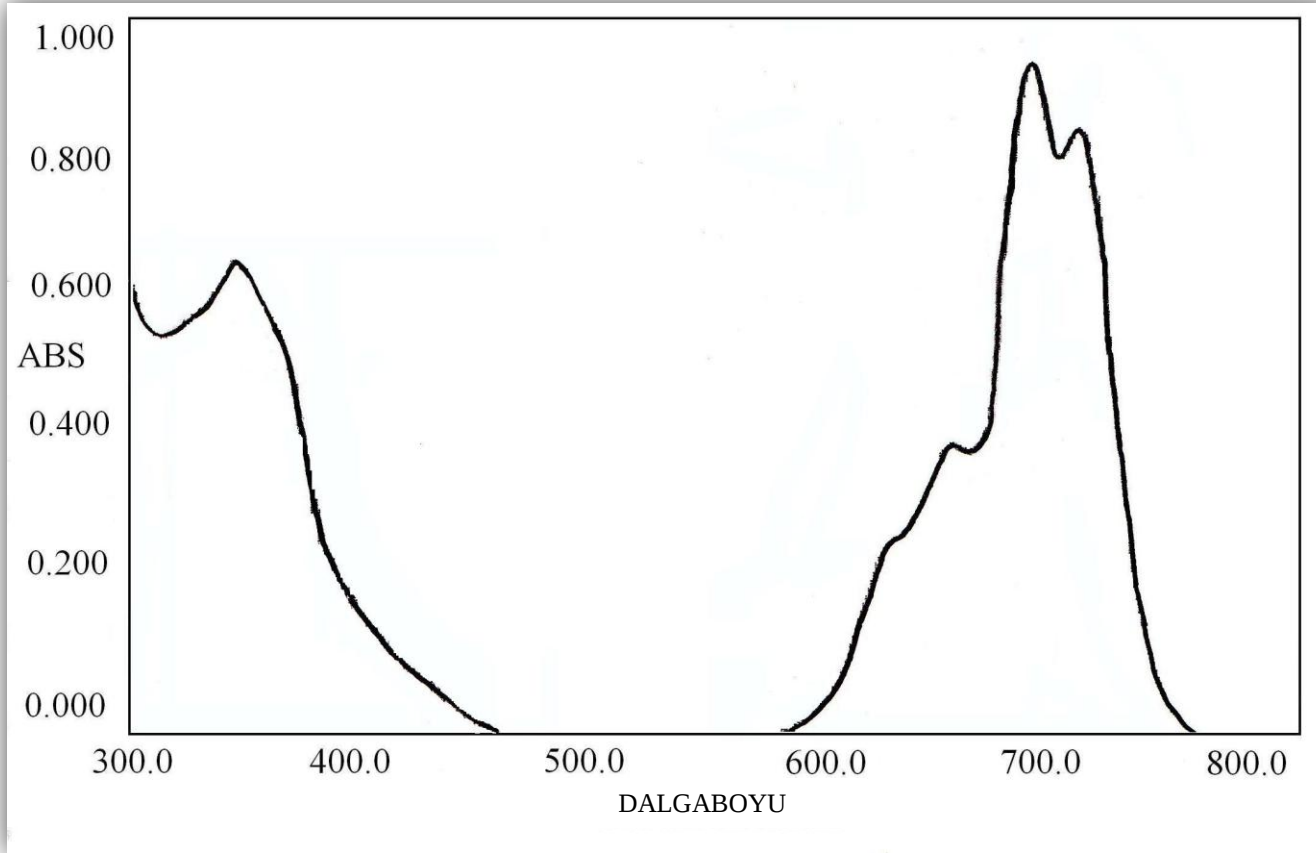
Şekil A.15 : 7 bileşiğinin IR spektrumu.



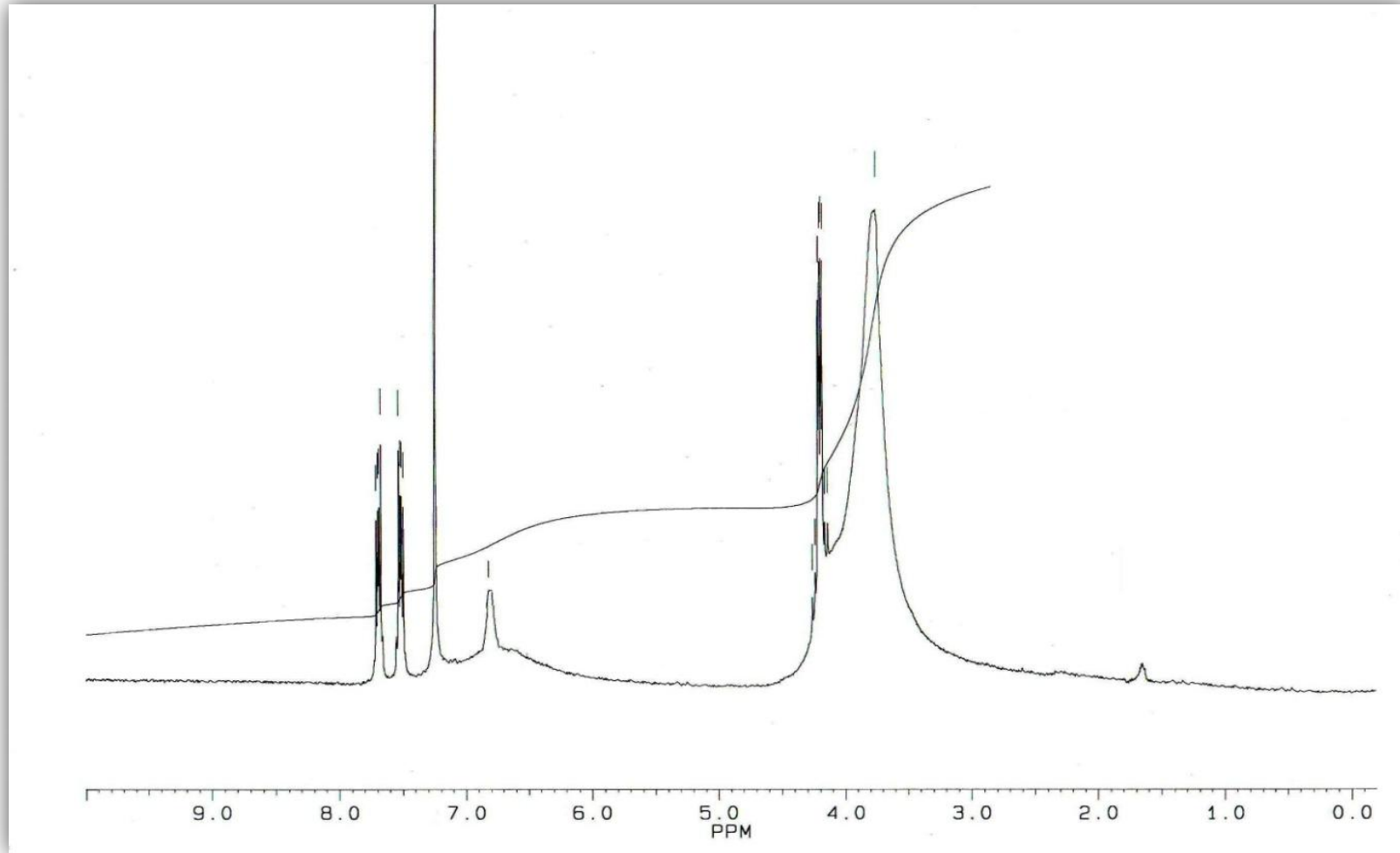
Şekil A.16 : 7 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



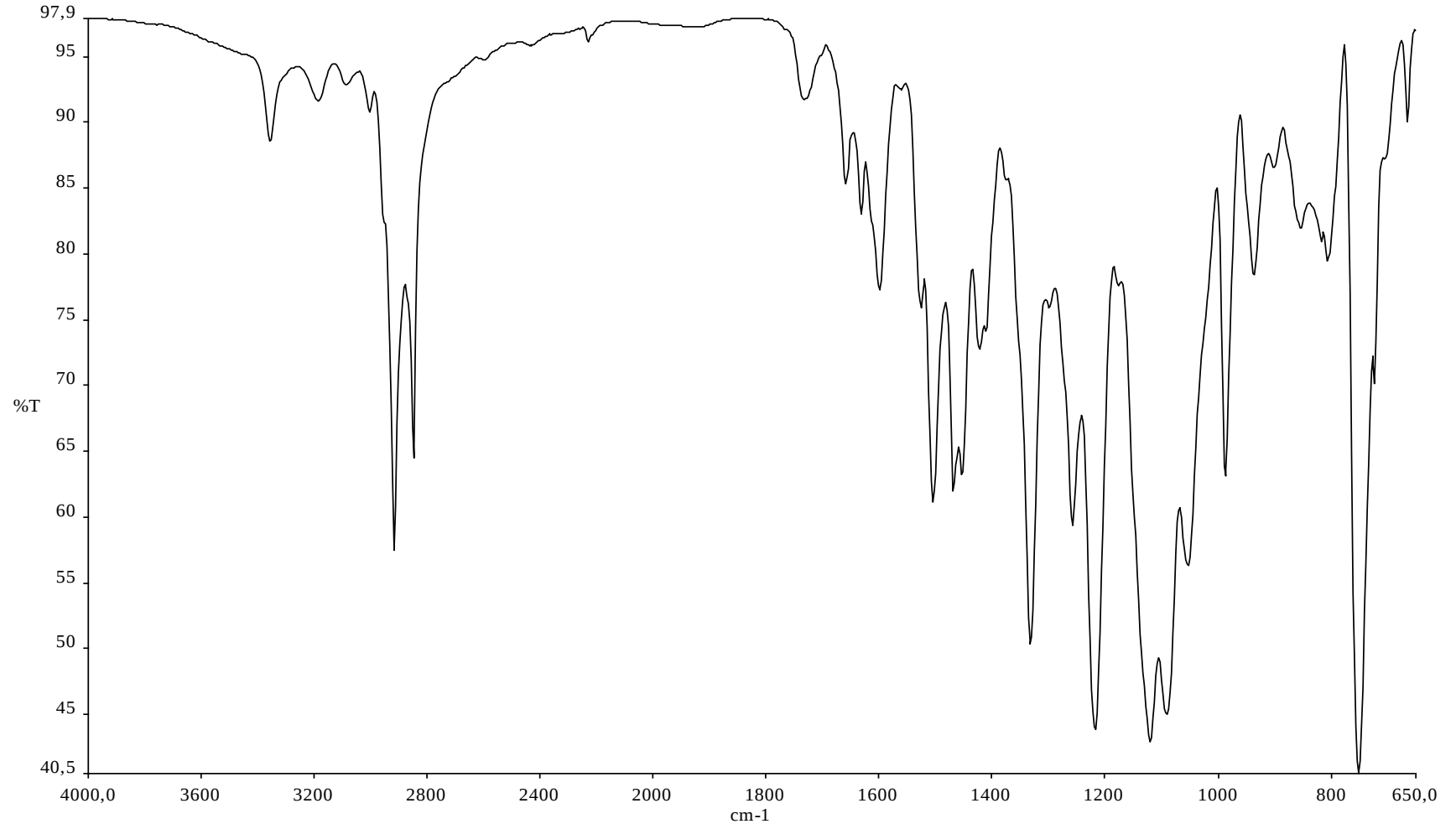
Şekil A.17 : 8 bileşiğinin IR spektrumu.



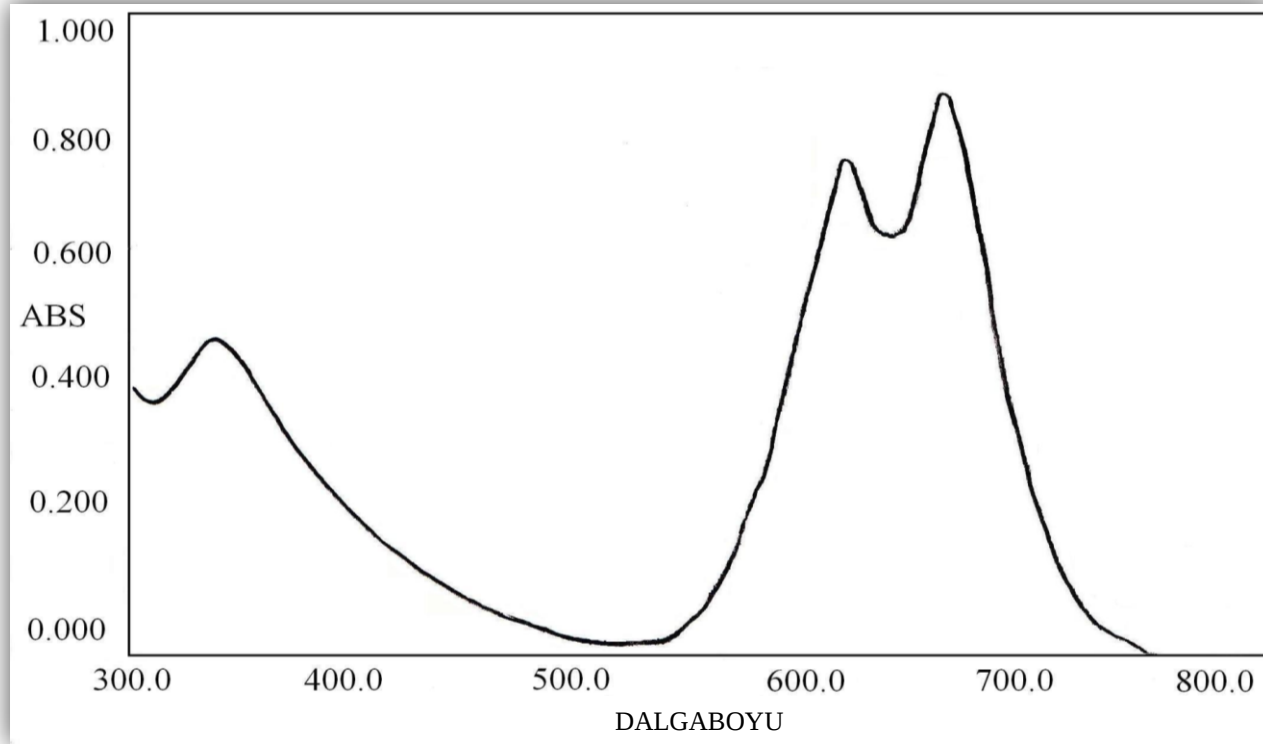
Şekil A.18 : 8 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



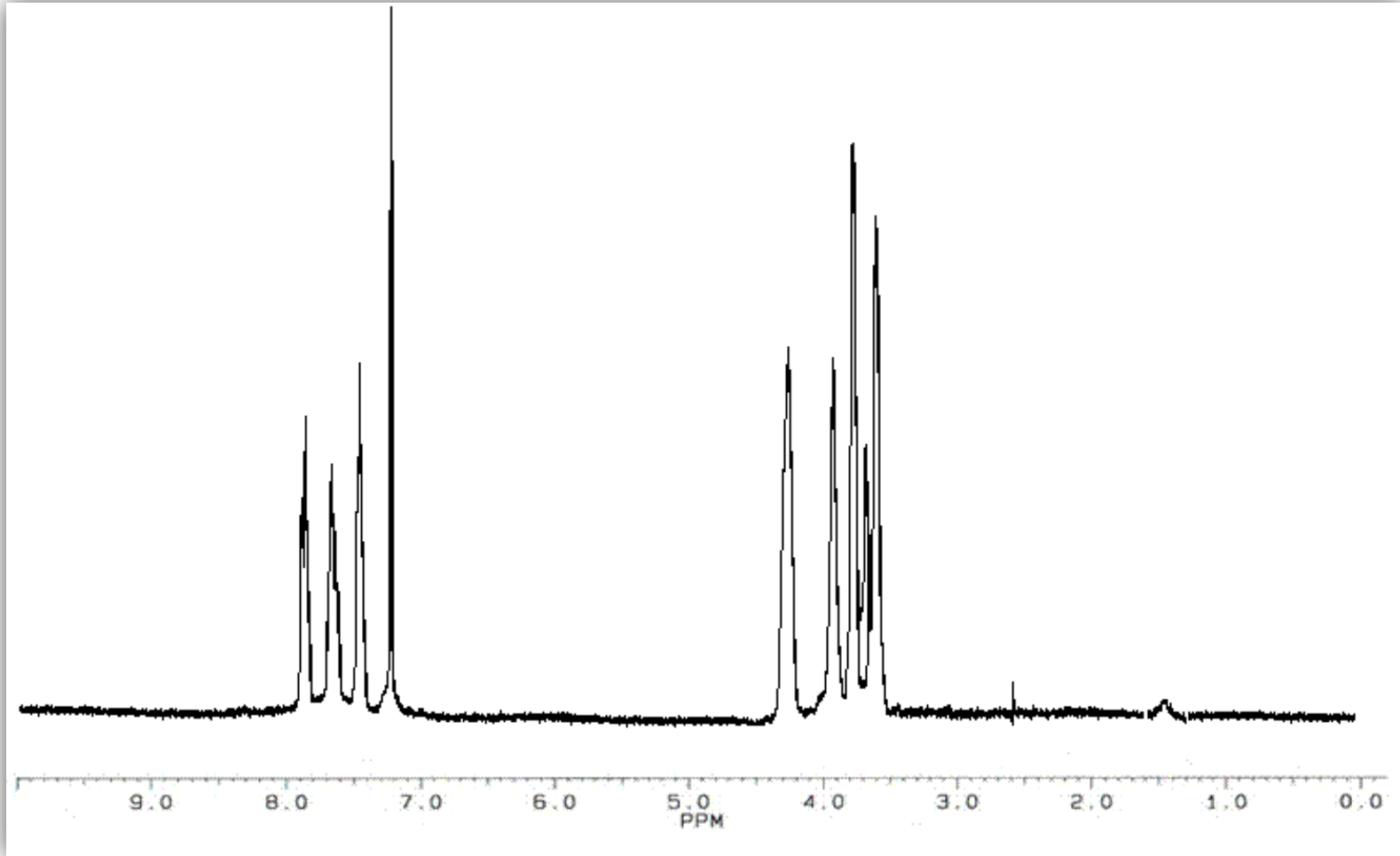
Şekil A.19 : 8 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



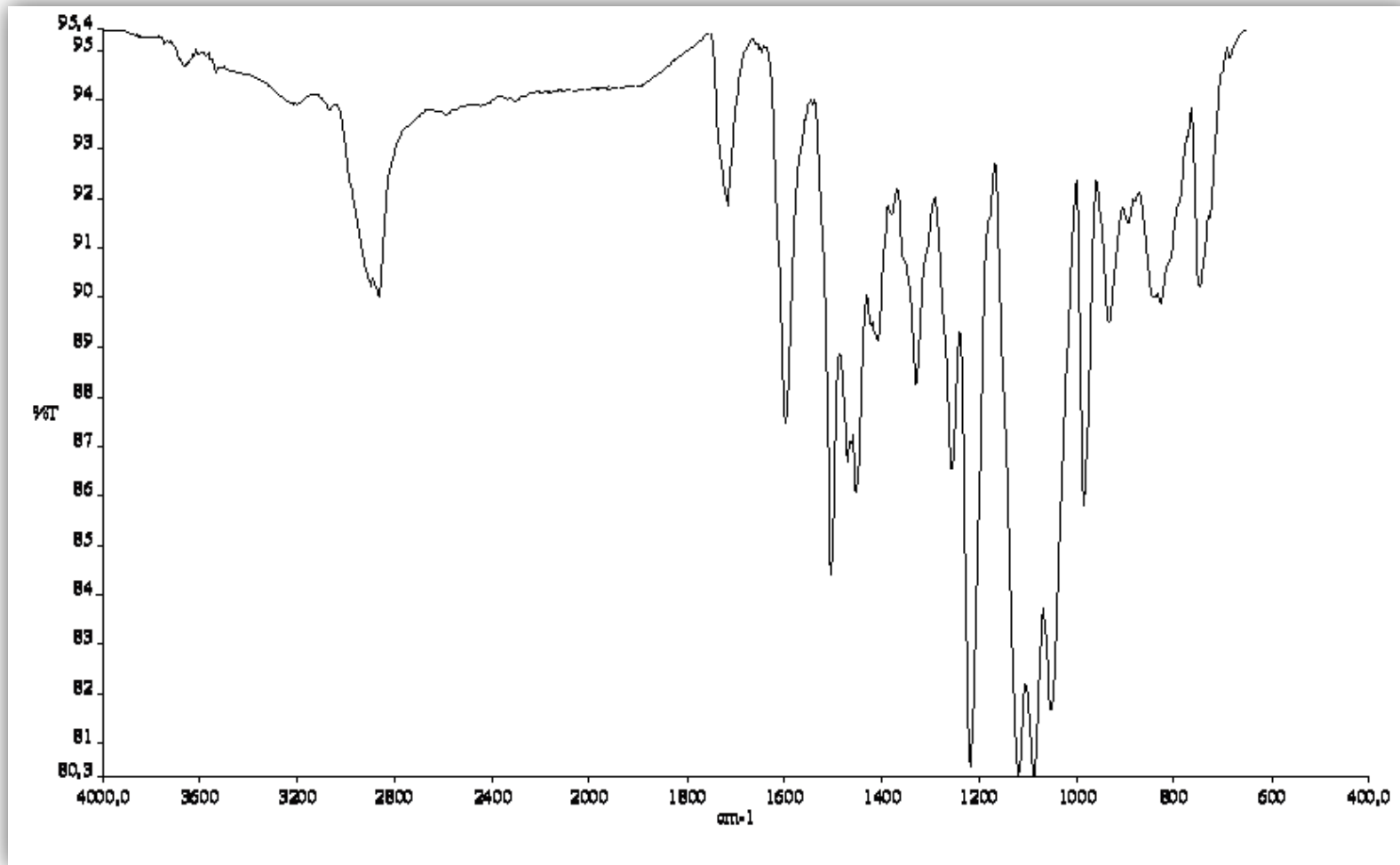
Şekil A.20 : 9 bileşiğinin IR spektrumu.



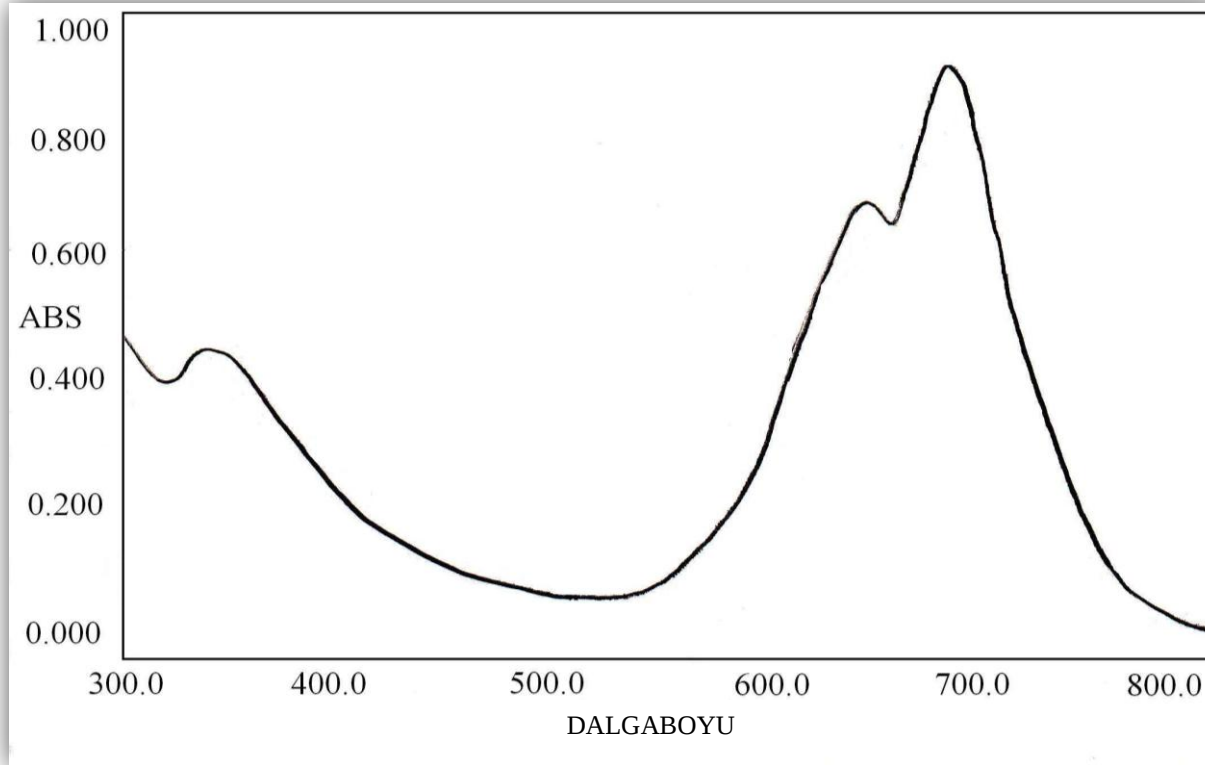
Şekil A.21 : 9 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



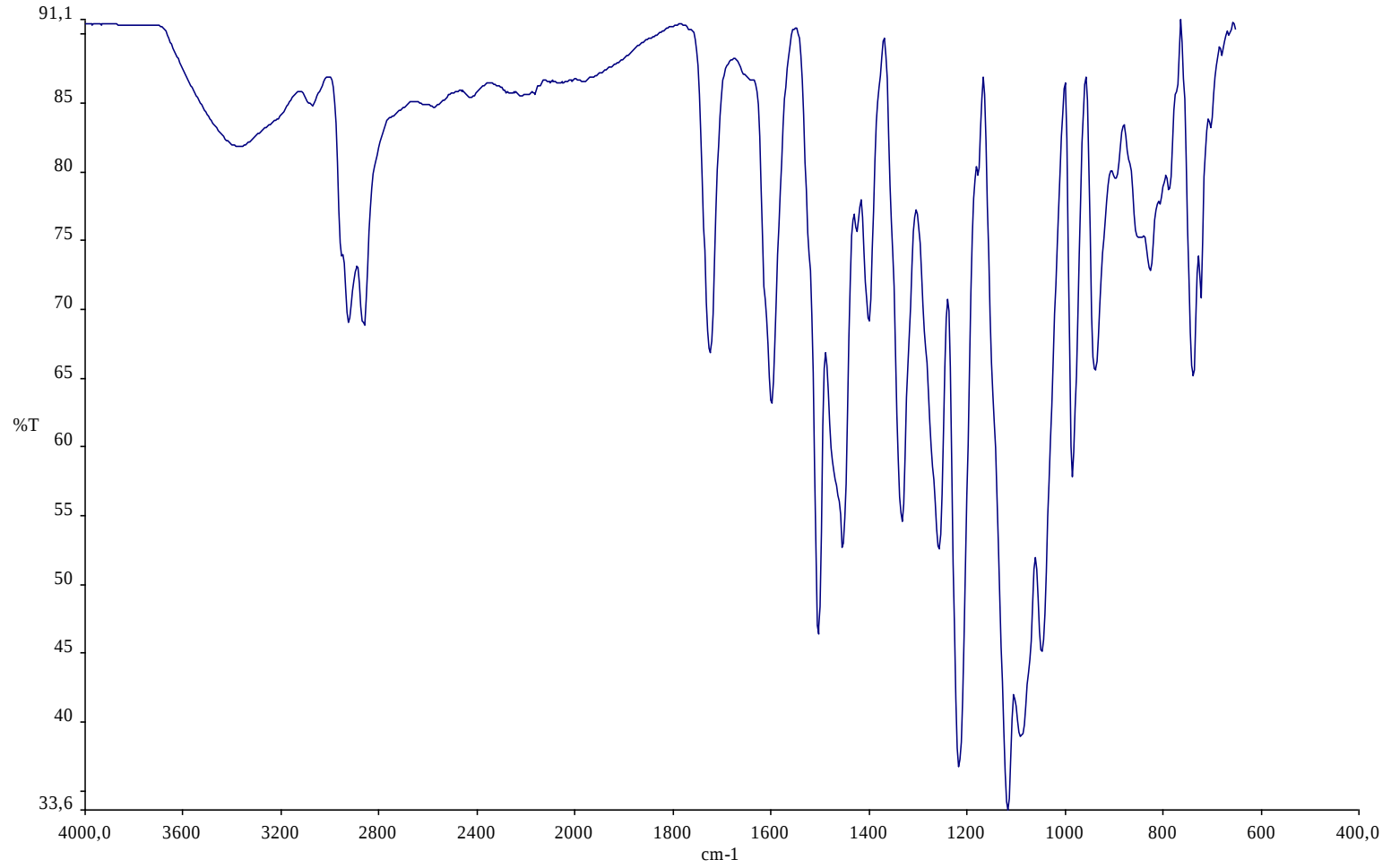
Şekil A.22 : 9 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



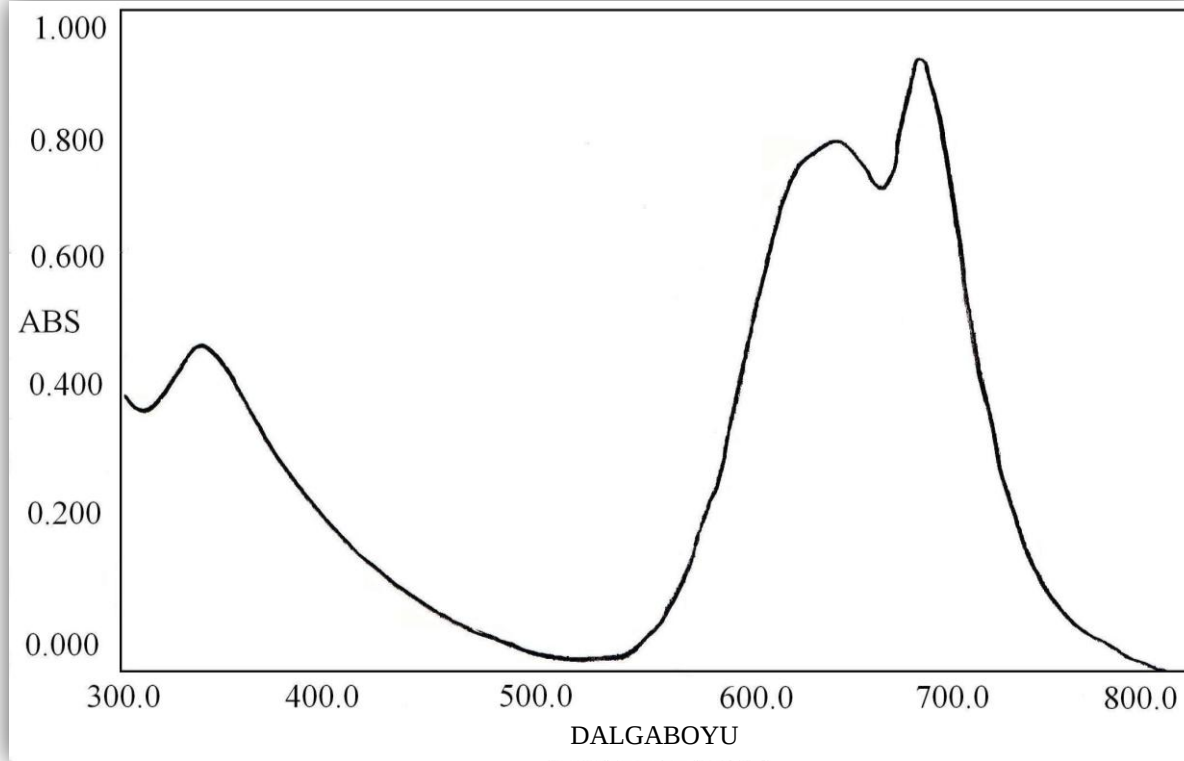
Şekil A.23 : 10 bileşiğinin IR spektrumu.



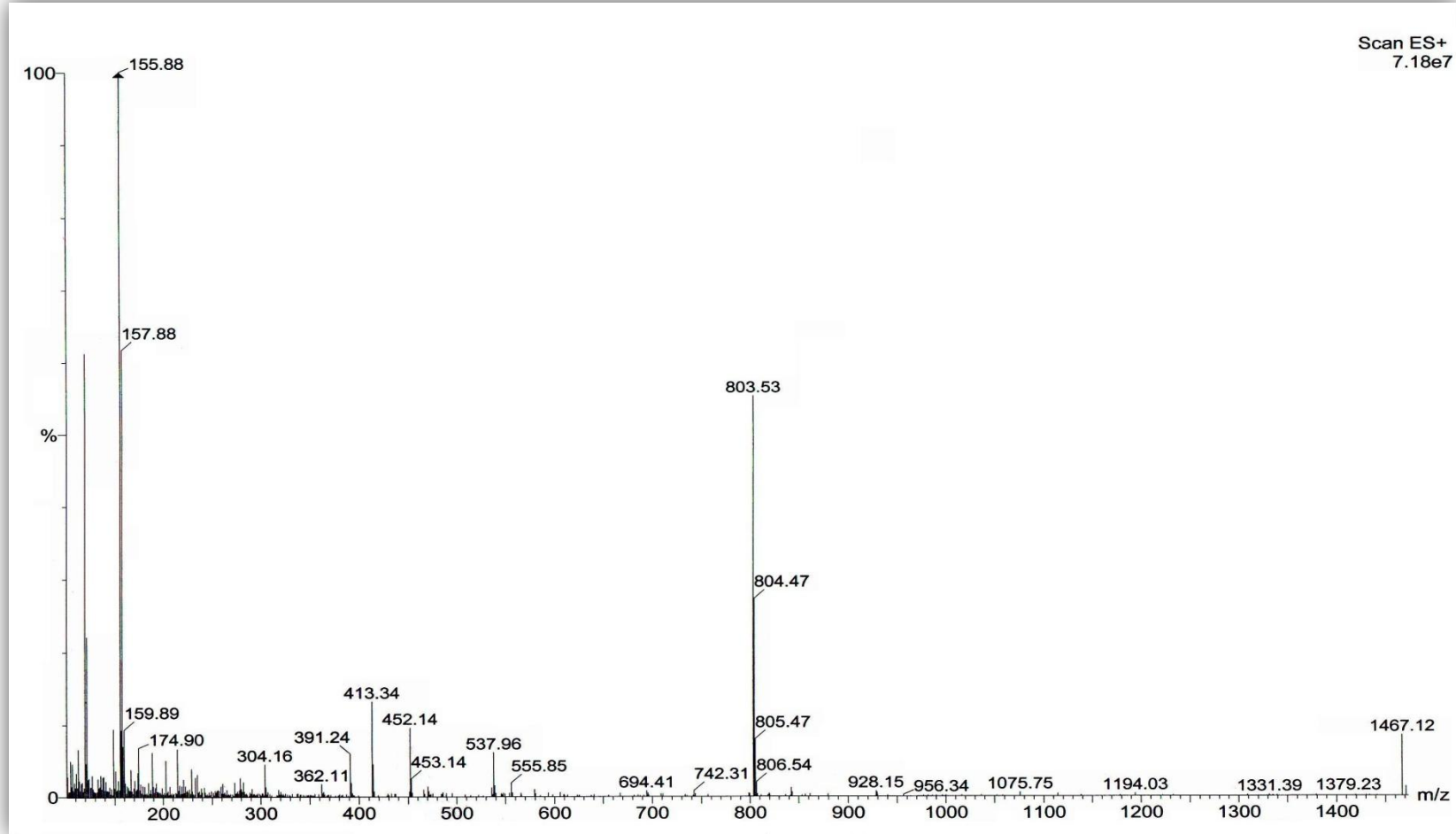
Şekil A.24 : 10 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



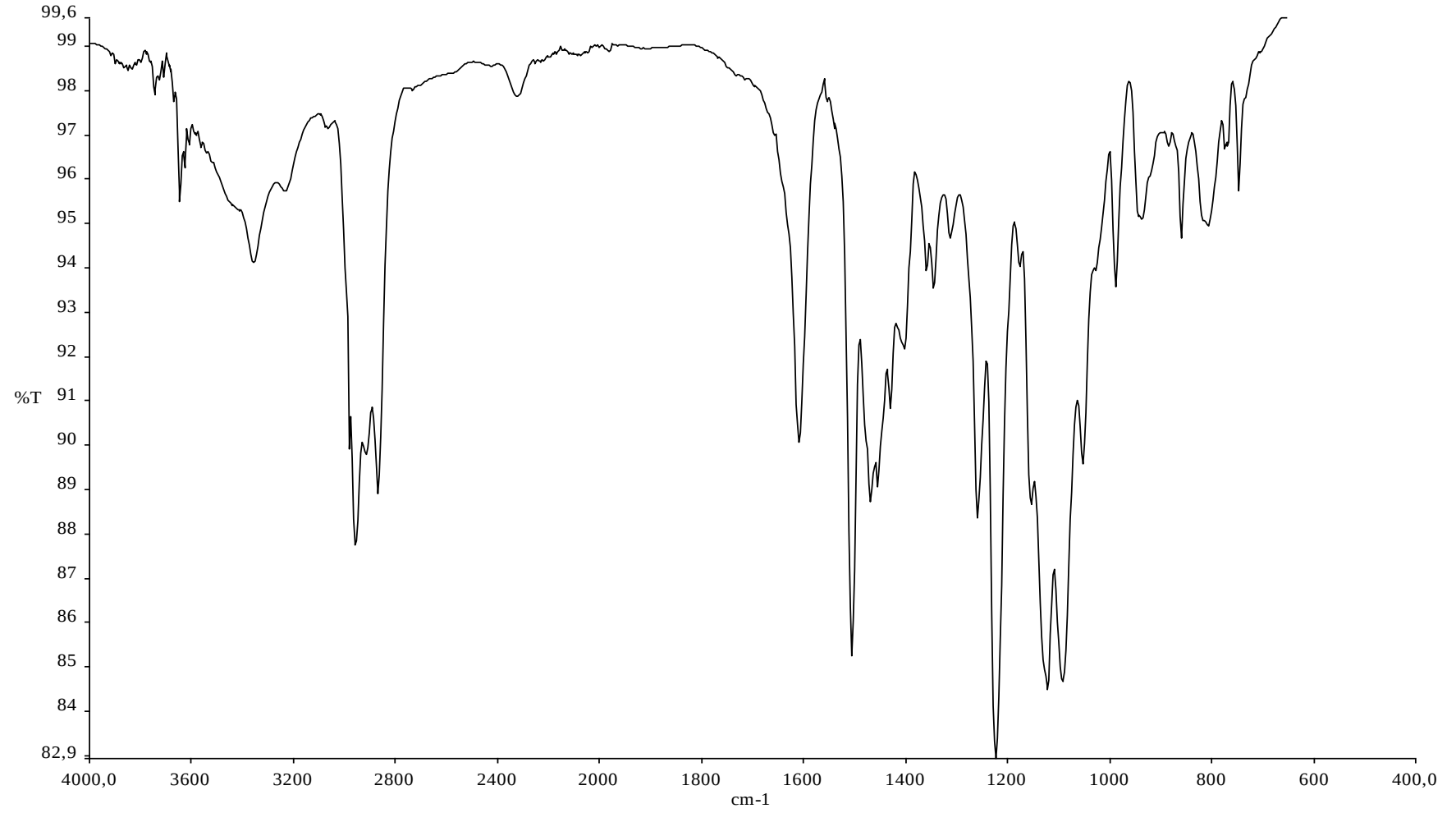
Şekil A.25 : 11 bileşiğinin IR spektrumu.



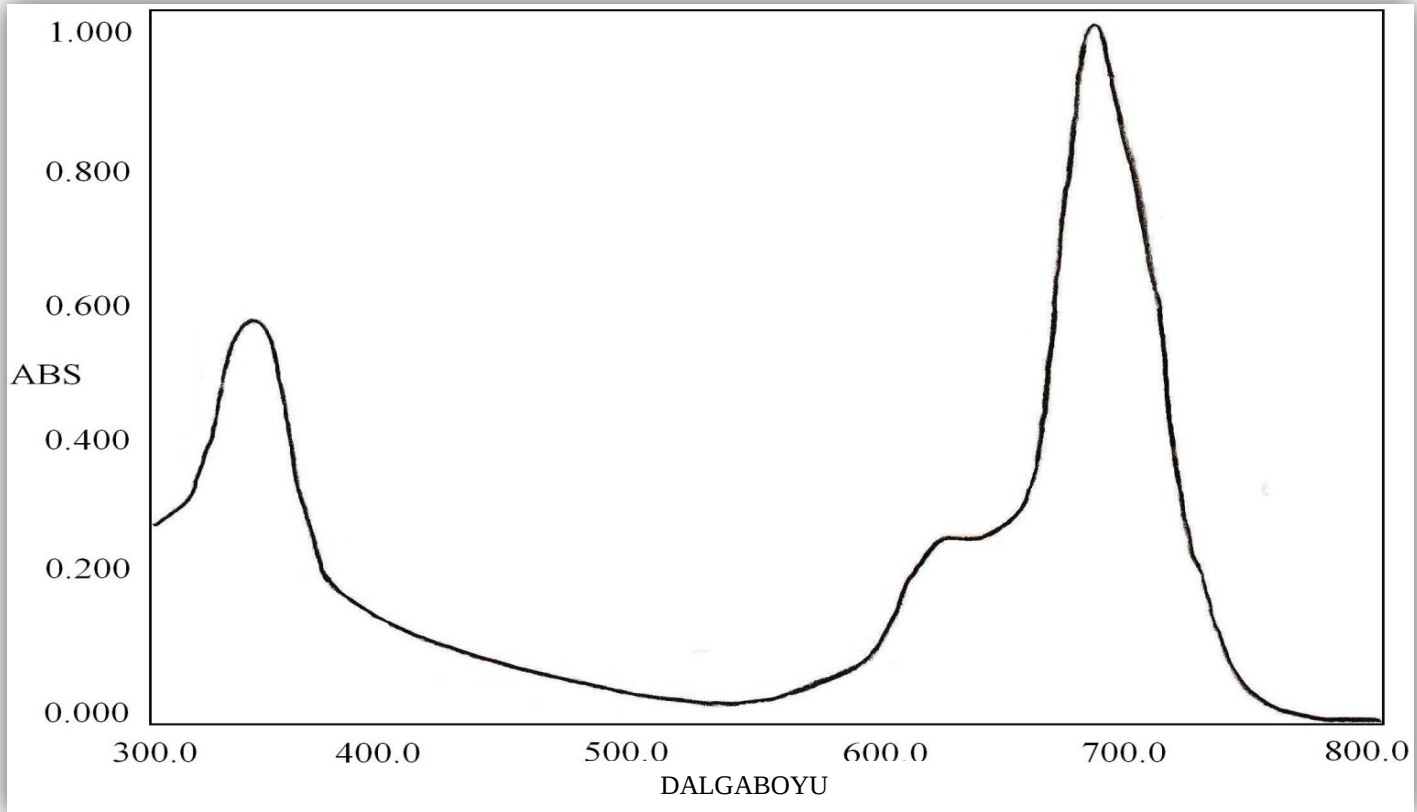
Şekil A.26 : 11 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



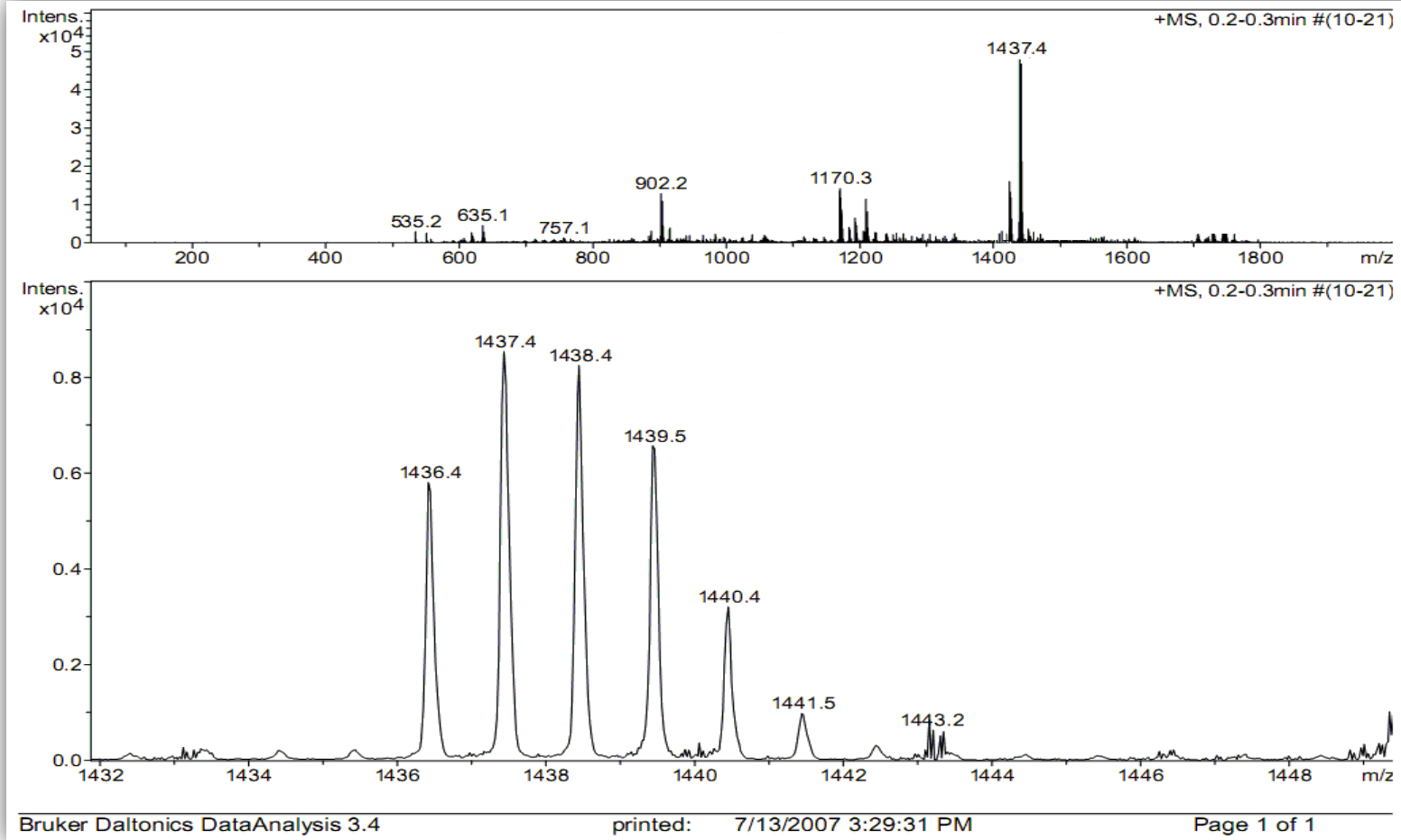
Şekil A.27 : 11 bileşiğinin Mass spektrumu.



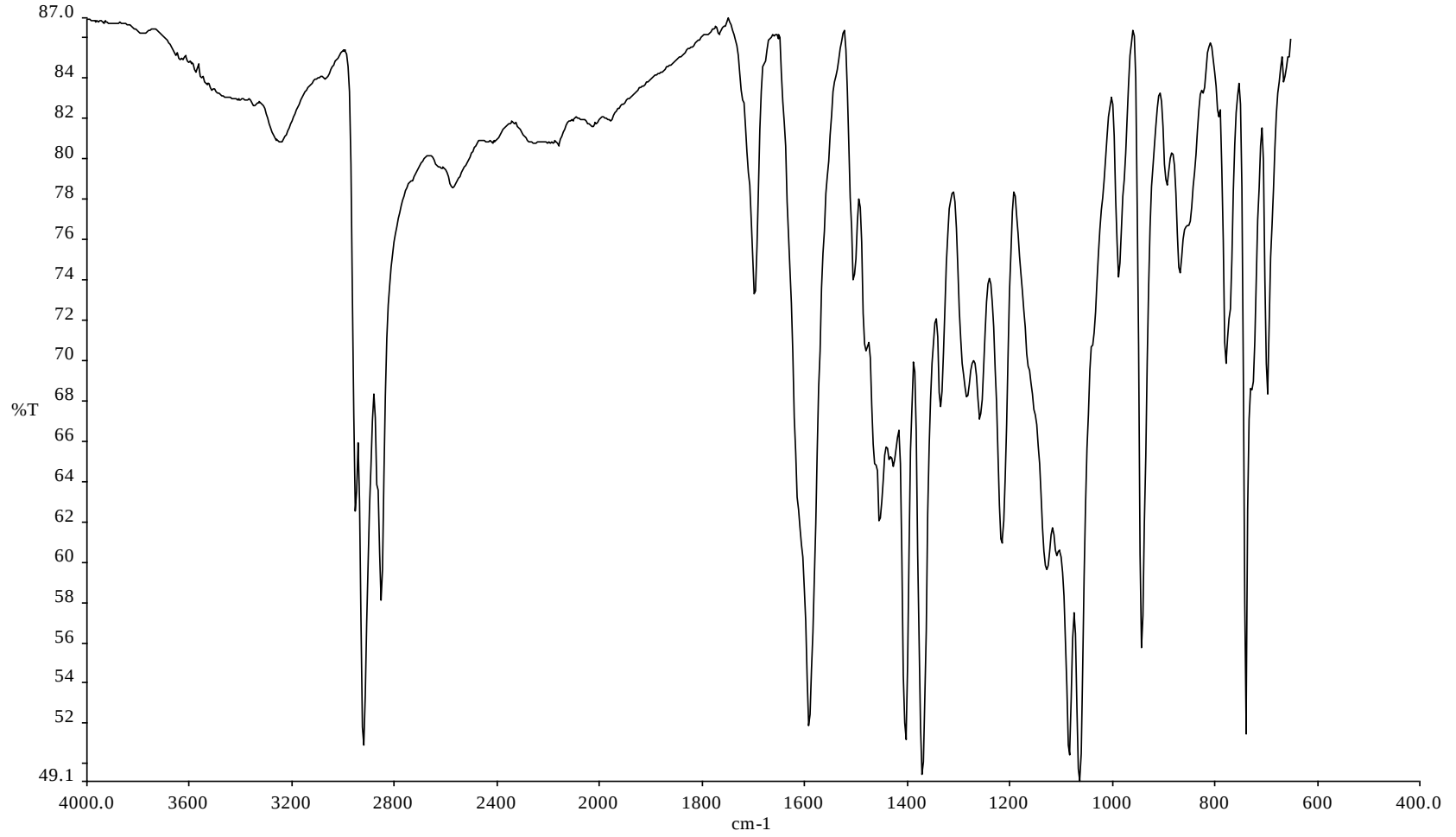
Şekil A.28 : 12 bileşiğinin IR spektrumu.



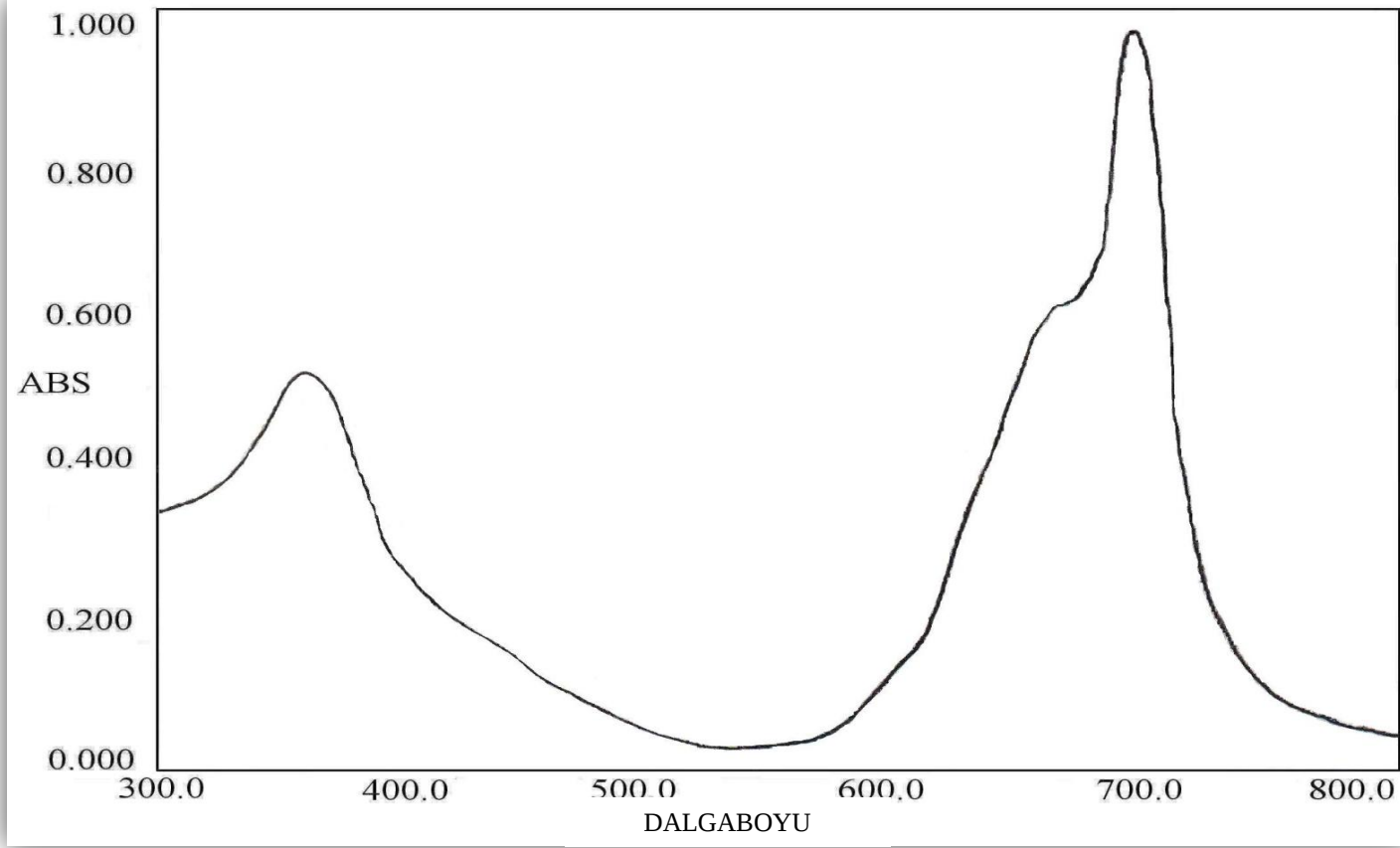
Şekil A.29 : 12 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



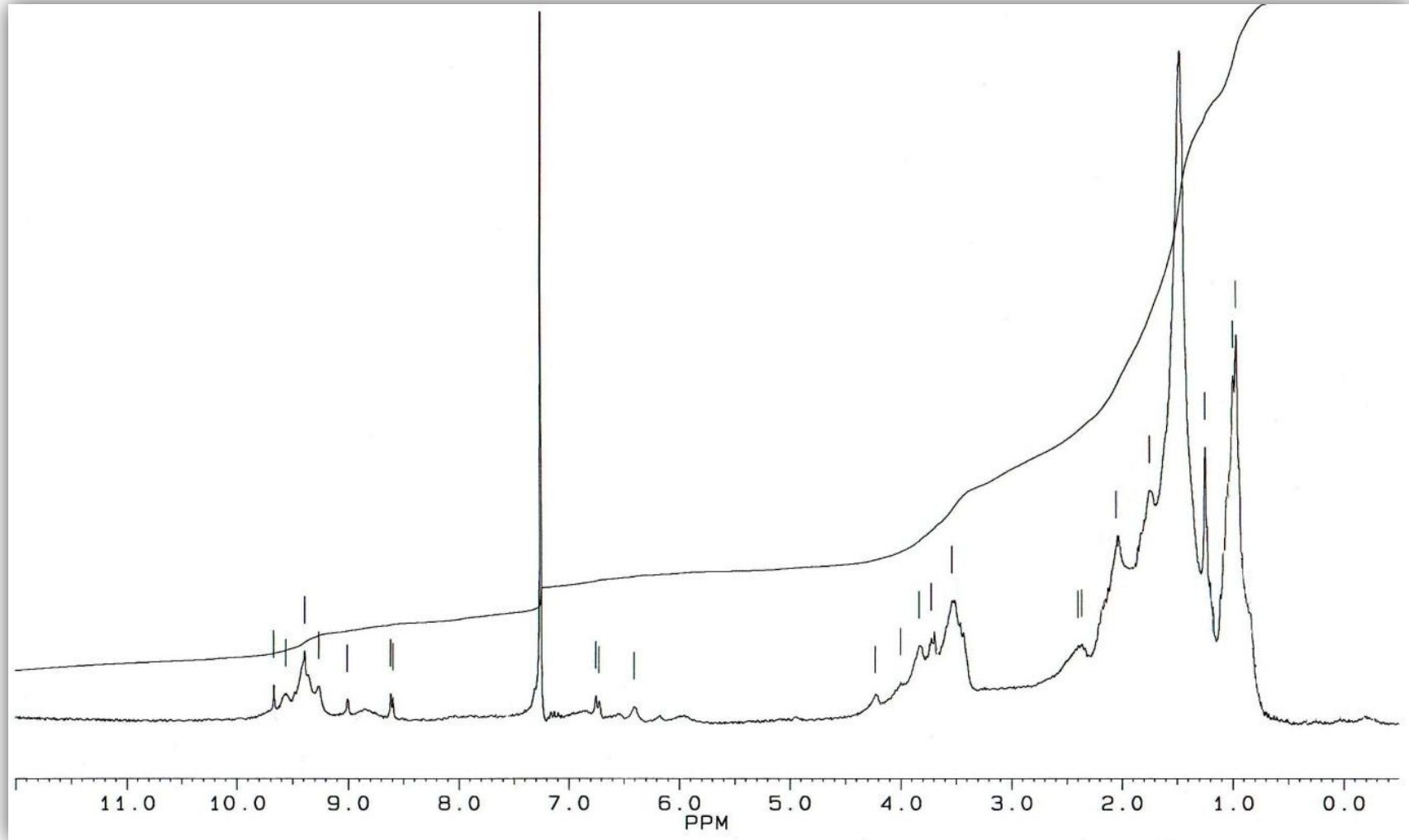
Şekil A.30 : 12 bileşiğinin Mass spektrumu.



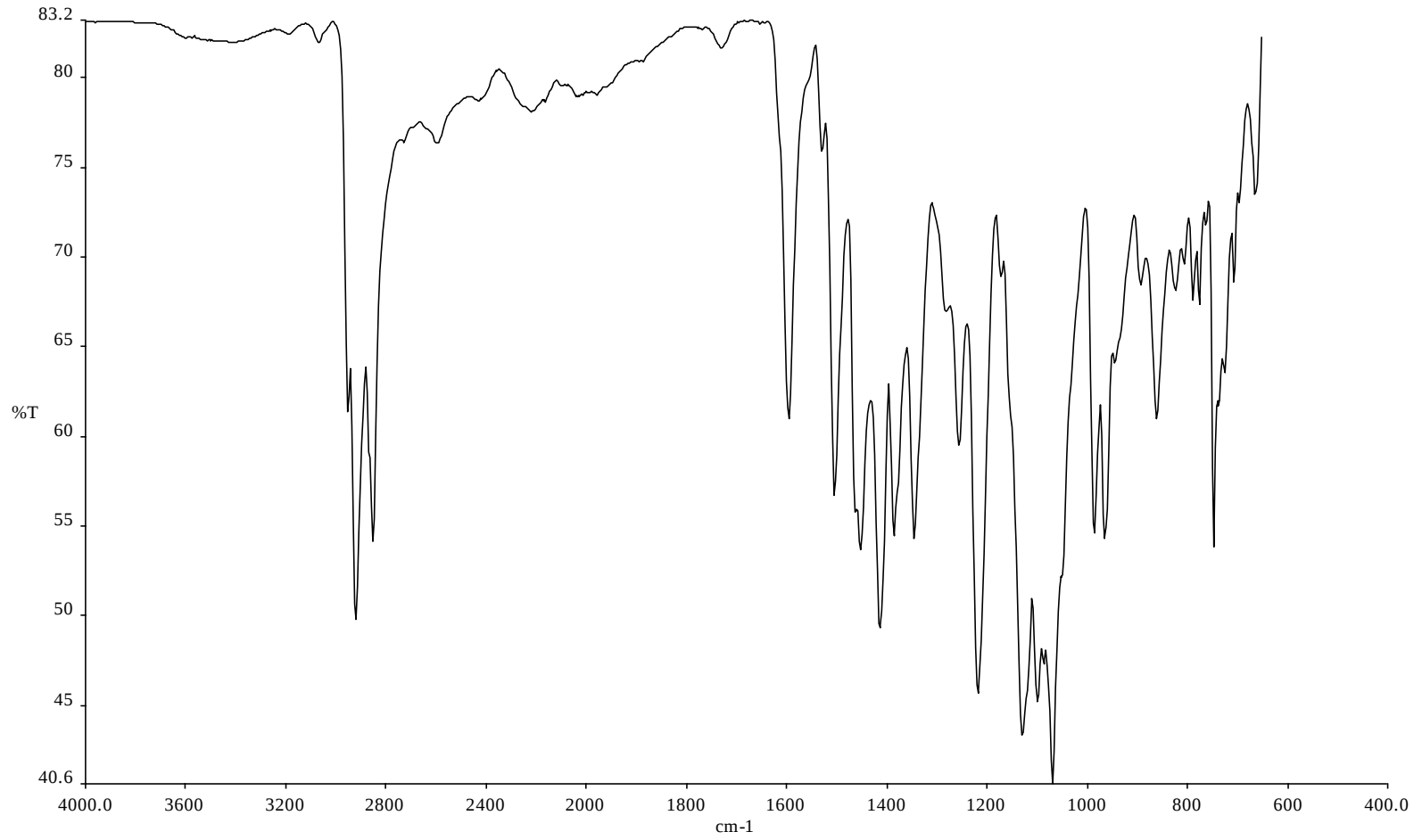
Şekil A.31 : 15 bileşiğinin IR spektrumu.



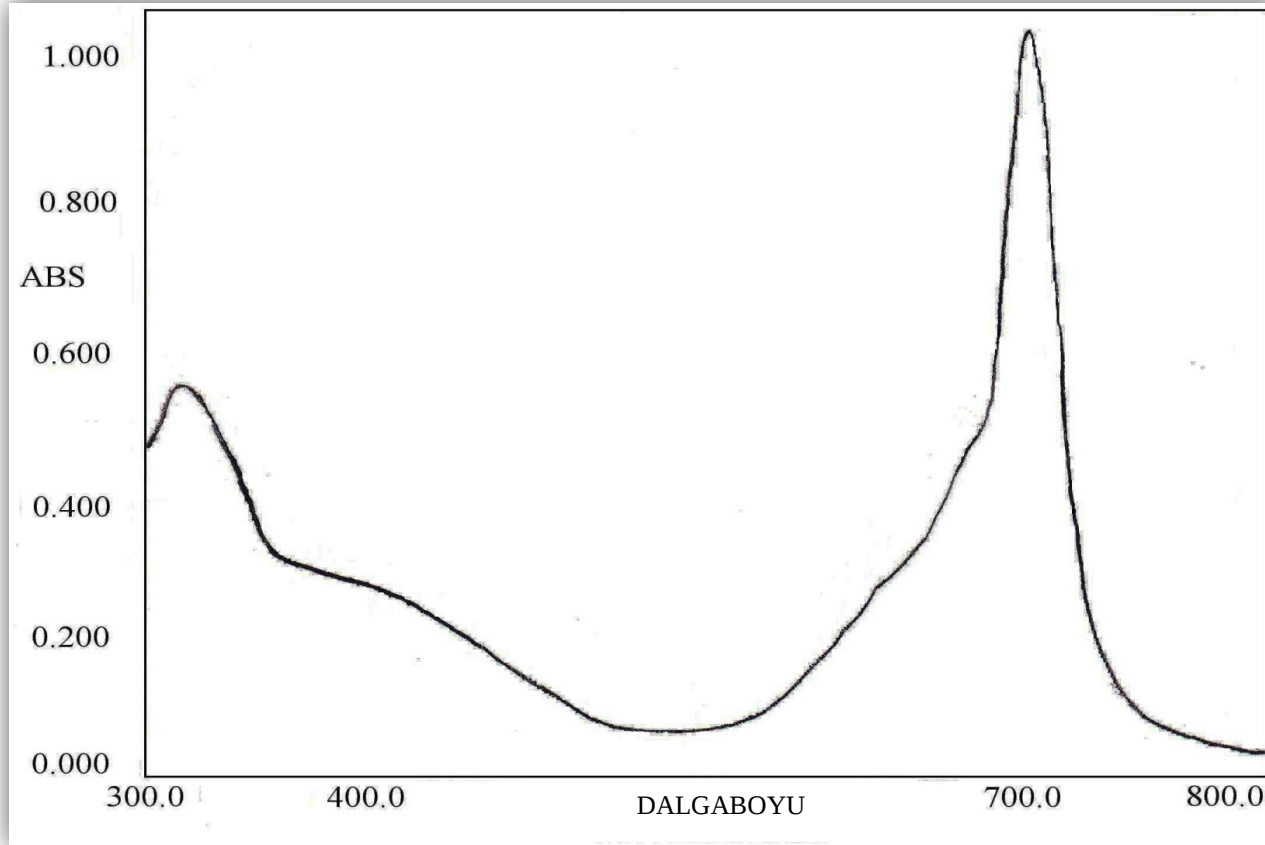
Şekil A.32 : 15 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



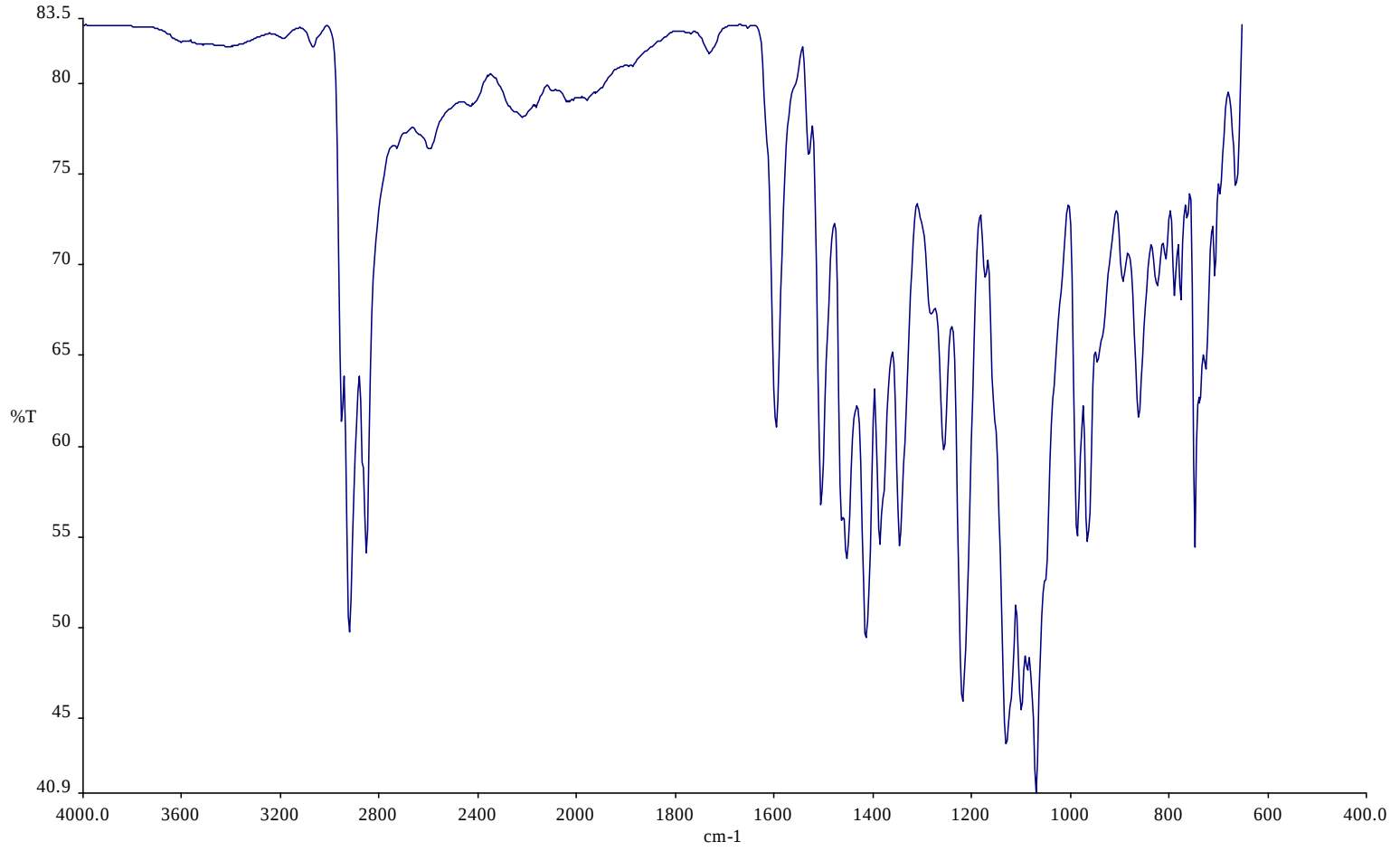
Şekil A.33 : 15 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



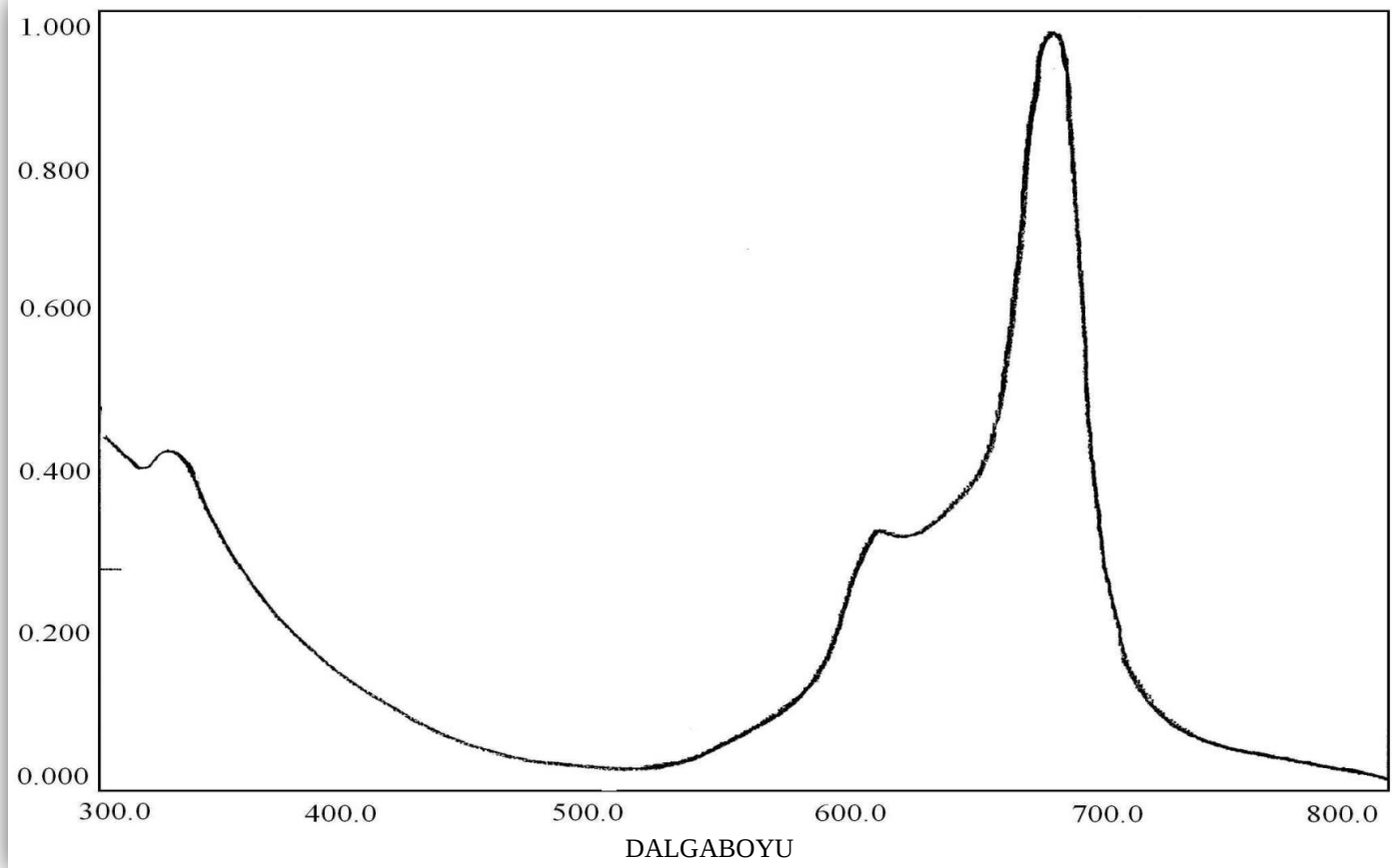
Şekil A.34 : 16 bileşiğinin IR spektrumu.



Şekil A.35 : 16 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



Şekil A.37 : 17 bileşiğinin IR spektrumu.



Şekil A.38 : 17 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Yasin ARSLANOĞLU

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 13.08.1979

Adres: İTÜ Fen-Ed. Fak. Kimya Böl.

Lisans Üniversitesi: İTÜ Kimya Böl.

Yayın Listesi:

- **Arslanoğlu, Y.,** Sevim, A.M., Hamuryudan E., Gül A., 2006. Near-IR absorbing phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, **68**, 129-132.
- **Arslanoğlu, Y.,** Koca, A., Hamuryudan, E., 2007. Synthesis of novel unsymmetrical phthalocyanines substituted with crown ether and nitro groups, *Polyhedron*, **26**, 891-896.
- **Arslanoğlu, Y.,** Hamuryudan, E., 2007. Synthesis and derivatization of near-IR absorbing titanylphthalocyanines with dimethylaminoethylsulfanyl substituents, *Dyes and Pigments*, **75**, 150-155.
- Koca, A., Özkaya, A.R., **Arslanoğlu, Y.,** Hamuryudan, E., 2007. Electrochemistry, spectroelectrochemistry and electrochemical polymerization of titanylphthalocyanines, *Electrochimica Acta*, **52**, 3216-3221.
- Koca, A., **Arslanoğlu, Y.,** Hamuryudan, E., 2008. Voltammetric and spectroelectrochemical properties of titanylphthalocyanines bearing catecholato and naphthalenediolato moieties, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **616**, 107-116.