

75070

**YENİ SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ
Y.Müh. Şebnur MEREY

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 4 Eylül 1998

Tezin Savunulduğu Tarih : 4 Kasım 1998

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Özer BEKAROĞLU

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Ahmet GÜL

Prof.Dr. Ali İhsan OKUR

Prof.Dr. Vefa AHSEN

Prof.Dr. Ulvi AVCIATA

KASIM 1998

ÖNSÖZ

İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde çalışma hayatıma başladığım andan itibaren her türlü imkanı sağlayan, değerli önerileriyle yol gösteren tez yöneticim Hocam sayın Prof.Dr. Özer BEKAROĞLU'na;

Çalışmalarım süresince, yardımlarını gördüğüm Prof.Dr. Ahmet GÜL, Prof.Dr. Ali İhsan OKUR, Doç.Dr. Ali CİHAN, Doç.Dr. Makbule KOÇAK ve Tüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı elemanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

TÜBİTAK, TBAG-1608 projesi kapsamında yapılmış olan bu çalışmada yardımlarından dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

İstanbul, 1998

Şebnur MEREY

İÇİNDEKİLER

	<u>SayfaNo</u>
ÖNSÖZ	ii
KISALTMALAR	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	xii
SUMMARY	xiii
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER	4
2.1 Ftalosiyaninler	4
2.1.1 Ftalosiyaninlerin Uygulamaları	7
2.1.2 Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri	17
2.1.2.1 Simetrik fthalosiyaninlerin sentezi	17
2.1.2.2 Asimetrik fthalosiyaninlerin sentezi	22
2.1.3 Ftalosiyaninlerin Reaksiyon Mekanizmaları	25
2.1.4 Ftalosiyaninlerin Saflaştırma Yöntemleri	30
2.1.5 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri	31
2.1.6 Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri	32
2.1.7 Ftalosiyaninlerin Sübstitüsyon Reaksiyonları ve Türevleri	36
2.1.8 Ftalosiyaninlerin Redoks Reaksiyonları	37
2.1.9 Polimerik Ftalosiyaninler	38
2.1.10 Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri	41
2.1.11 Yeni Tip Ftalosiyaninler	46
2.2 Çalışmanın Amacı	57
BÖLÜM 3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER	59
3.1 Maddeler	59
3.2 Aletler	59
BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM	60
4.1 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi	60
4.1.1 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion Sentezi	60

4.1.2	5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3 (2H)-dion Sentezi	60
4.1.3	4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid Sentezi	61
4.1.4	4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen Sentezi (1)	61
4.1.5	2-(2'Piridil)benzotiazolin Sentezi (2a)	62
4.1.6	2-Metil-2-(2'-piridil)benzotiazolin Sentezi (2b)	62
4.1.7	2-[N-(2'-pikolil)amino]fenilmerkaptan Sentezi (3a)	63
4.1.8	2-{N-[1-(2'-piridil)etil]amino}fenilmerkaptan Sentezi (3b)	63
4.1.9	4-[2-{N-(2'-pikolil)amino}fenilsülfanil]-5-kloro-1,2-disiyanobenzen Sentezi (4a)	64
4.1.10	4-[2-{N-[1-(2'-piridil)etil]amino}-fenilsülfanil]-5-kloro-1,2-disiyanobenzen Sentezi (4b)	65
4.1.11	Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi (5a)	65
4.1.12	Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi (5b)	66
4.1.13	Çinko(II) Ftalosiyanin Sentezi (6a)	66
4.1.14	Çinko(II) Ftalosiyanin Sentezi (6b)	66
4.1.15	Nikel(II) Ftalosiyanin Sentezi (7a)	67
4.1.16	Nikel(II) Ftalosiyanin Sentezi (7b)	67
4.1.17	Lutesyum Bis(ftalosiyanin) Sentezi (8a)	69
BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE YORUMLAR		70
5.1	2- {N-[1-(2'-piridil)etil]amino}fenilmerkaptan (3b)	71
5.2	Dinitril Türevleri (4a-4b)	75
5.3	Metalsiz Ftalosiyaninler (5a-5b)	84
5.4	Çinko(II) Ftalosiyaninler (6a-6b)	90
5.5	Nikel(II) Ftalosiyaninler (7a-7b)	97
5.6	Lutesyum Bis(ftalosiyanin) (8a)	101
KAYNAKLAR		107
ÖZGEÇMİŞ		108

KISALTMALAR

Å	: Angström
APT	: Attached proton test (Bağlı proton test)
CR	: Crown ether (Taç eter)
DBN	: 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ne(pyrrolidino[1.2:a] 1,4,5,6-tetrahydropyrimidine)
DBU	: 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undec-ene(octahydropyrimido (1.2a)azepine)
DMF	: Dimetil formamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
EI	: Electron Impact (Elektron çarpması)
ESR	: Elektron spin rezonans
FAB	: Fast atom bombardment (Hızlı atom bombardmanı)
g	: Spektroskopik yarılm faktörü
G	: Manyetik alan
ΔH	: Çizgi genişliği
HPLC	: High pressure liquid chromatography (Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi)
IR	: Infra-red
L	: Ligand
Ln	: Lantanit elementleri
LuPc₂	: Lutesyum bis(ftalosiyanın)
M	: Metal
MS	: Kütle spektroskopisi

NMR	: Nükleer magnetik rezonans
Pc	: Ftalosiyenin
t-Bu	: tert-Butil (Tersiyer butil)
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: Thin layer chromatography (�nce tabaka kromatografisi)
UV/VIS	: Ultraviyole/visible (Mor �tesi/görünür)



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
Şekil 2.1 Porfirin (a), metalsiz (b), metallo (c) ftalosiyaninler	5
Şekil 2.2 Porfirazin (tetraazaporfirin) (a), naftalosiyanin (b)	8
Şekil 2.3 α -LuPc ₂ 'nin (tetragonal form) kristal yapısının şematik gösterimi (a), LuPc ₂ 'nin molekül modellemesi (b)	10
Şekil 2.4 15-crown-5 içeren lutesyum bisftalosiyanin [(CRPc) ₂ Lu]	11
Şekil 2.5 Lutesyum bisftalosiyanin (a) ve onu oluşturan iki makrosiklinin radikalik yapısı (b,c)	12
Şekil 2.6 İki cam arasına konulmuş (C ₈ Pc) ₂ Lu kompleksi (a) ve 0.1mol dm ⁻³ TBAP* içeren diklormetan çözeltisine belirli indirgen ve yükseltgen redoks potansiyelleri uygulayarak elde edilmiş bir elektrokromik display'in fotoğrafı *TBAP: Tetrabutylamonyumperklorat (elektrolit olarak kullanılıyor)	13
Şekil 2.7 Singlet (¹ O ₂) ve triplet (³ O ₂) oksijenin elektron düzeni ve enerji seviyeleri	15
Şekil 2.8 Simetrik ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri	18
Şekil 2.9 o-Siyanobenzamidden ftalosiyanin sentezi	18
Şekil 2.10 Ftalonitrilden ftalosiyanin sentezi	19
Şekil 2.11 1,3-Diiminoisoindolinden ftalosiyanin sentezi	20
Şekil 2.12 Binükleer ve multinükleer ftalosiyanin sentezi	21
Şekil 2.13 Ftalikanhidritten ftalosiyanin sentezi	21
Şekil 2.14 Düşük sıcaklıkta ftalosiyanin sentezi	22
Şekil 2.15 Asimetrik ftalosiyanin sentezi	23
Şekil 2.16 Polimer üzerinden sentezlenen asimetrik ftalosiyanin	23

Şekil 2.17	Subftalosiyenin üzerinden asimetrik ftalosiyenin sentezi	24
Şekil 2.18	Yarı simetrik ftalosiyenin sentezi	25
Şekil 2.19	Ftalosiyenin oluşumunda bir ara ürün	25
Şekil 2.20	Ftalosiyenin sentezinde oluşan ara ürünler	26
Şekil 2.21	Ftalosiyeninlerde halka oluşum mekanizması	26
Şekil 2.22	Ftalosiyenin reaksiyon ortamından izole edilmiş bir ara ürün	27
Şekil 2.23	Metal ftalosiyenin sentezinde izole edilebilen bazı stabil ara ürünler	27
Şekil 2.24	2,9,17,24-tetra-t-butil çinko(II)ftalosiyaninin oluşum mekanizması	28
Şekil 2.25	Ftalonitrilden alkoksit anyonu varlığında H ₂ PC sentezi	28
Şekil 2.26	Ftalonitrilden DBU varlığında metallsiz ftalosiyenin oluşumu	29
Şekil 2.27	Metallo ftalosiyeninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi	33
Şekil 2.28	Ftalosiyenin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu c) Tetragonal, altı koordinasyonlu	33
Şekil 2.29	Ftalosiyeninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı	34
Şekil 2.30	Uranil ftalosiyenin (süperftalosiyenin)	35
Şekil 2.31	Superftalosiyaninin kristal yapısı	35
Şekil 2.32	A tipi polimerler	39
Şekil 2.33	İki boyutlu polimerik ftalosiyenin (Network polimer)	39
Şekil 2.34	B tipi polimer	40
Şekil 2.35	Tek boyutlu polimerik ftalosiyenin (şiş-kebab polimer)	40
Şekil 2.36	C tipi polimerler	41
Şekil 2.37	D tipi polimerler	41
Şekil 2.38	Metallsiz ftalosiyaninin çeşitli çözücülerdeki görünür bölge absorpsiyon spektrumu: a) kloroform, b) diklormetan,	

	c) piridin, d) etanol, e) 1- bütanol, f) metanol	42
Şekil 2.39	Bir bakır ftalosiyenin türevinin çeşitli çözücülerdeki görünür bölge absorpsiyon spektrumu: a) kloroform, b) diklormetan	
	c) piridin, d) etanol, e) butanol, f) metanol	43
Şekil 2.40	Lutesyum bisftalosiyenin [LuPc ₂] çeşitli çözücülerdeki elektronik absorpsiyon spektrumu: a) diklormetan, b) aseton, c) metanol, d) su	45
Şekil 2.41	Lutesyum bisftalosiyenin [LuPc ₂] ve monoftalosiyenin [LuPcX] türevinin UV/Vis spektrumu	45
Şekil 2.42	Taç eter süstitüe ftalosiyenin moleküler yapısı (M=Cu, 2H)	47
Şekil 2.43	Taç eter süstitüe IV-A grubu ftalosiyenlerin sentez şeması	47
Şekil 2.44	HO(CRPcSi-O) _n -H polimeri (n=25)	48
Şekil 2.45	Taç eter süstitüe polimerik ftalosiyenin	49
Şekil 2.46	12 Üyeli makrosiklik süstitüe polimerik ftalosiyenler	49
Şekil 2.47	{2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[[(benzo-15-crown-5) 4'-il]oksimetil]ftalosiyenato} bakır(II)	50
Şekil 2.48	Tetrakis(benzo-15-crown-5)ftalosiyenler	51
Şekil 2.49	Monoaza taç eter süstitüe ftalosiyenler	51
Şekil 2.50	15 Üyeli, tetraaza-makrohalkaları ile süstitüe Cu(II) ftalosiyenin ve kompleksleri	52
Şekil 2.51	Diazatrioksa halkaları ile süstitüe ftalosiyenler	53
Şekil 2.52	16 Üyeli diazaditiya-makrohalkaları içeren ftalosiyenler	53
Şekil 2.53	Tetraalkiltiyo süstitüe ftalosiyenin	54
Şekil 2.54	Oktaalkiltiyo süstitüe ftalosiyenin	55
Şekil 2.55	Taç eter ve aza-makrohalkaları içeren asimetrik ftalosiyenler	55
Şekil 2.56	Heksakis(alkiltiyo) süstitüe asimetrik ftalosiyenlerin sentezi	56
Şekil 2.57	N-asetil LuPc ₂ ve N-kuaternize LuPc ₂	56
Şekil 4.1	Dinitril türevi 4b	65
Şekil 4.2	Metalsiz ve metallo ftalosiyenlerin sentezi	68

Şekil 4.3	Lutesyum bis(ftalosiyanin)	69
Şekil 5.1	3b 'nin IR spektrumu	72
Şekil 5.2	3b 'nin ^1H -NMR spektrumu	73
Şekil 5.3	3b 'nin kütle spektrumu	74
Şekil 5.4	4a 'nın IR spektrumu	76
Şekil 5.5	4a 'nın ^1H -NMR spektrumu	77
Şekil 5.6	4a 'nın ^{13}C -NMR spektrumu	78
Şekil 5.7	4a 'nın kütle spektrumu	79
Şekil 5.8	4b 'nin IR spektrumu	80
Şekil 5.9	4b 'nin ^1H -NMR spektrumu	81
Şekil 5.10	4b 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	82
Şekil 5.11	4b 'nin kütle spektrumu	83
Şekil 5.12	5a 'nın IR spektrumu	85
Şekil 5.13	5a 'nın ^1H -NMR spektrumu	86
Şekil 5.14	5b 'nin IR spektrumu	87
Şekil 5.15	5b 'nin ^1H -NMR spektrumu	88
Şekil 5.16	5a (a), ve 5b (b)'nin UV/Vis spektrumları	89
Şekil 5.17	6a 'nın IR spektrumu	91
Şekil 5.18	6a 'nın DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu (a), D ₂ O ilavesiyle gözlenen değişim(b)	92
Şekil 5.19	6b 'nin IR spektrumu	93
Şekil 5.20	6b 'nin ^1H -NMR spektrumu	94
Şekil 5.21	6b 'nin kütle spektrumu	95
Şekil 5.22	6a (a), ve 6b 'nin (b) UV/Vis spektrumları	96
Şekil 5.23	7a 'nın IR spektrumu	98

Şekil 5.24	7b'nin IR spektrum	99
Şekil 5.25	7a (a), ve 7b'nin (b) UV/Vis spektrumları	100
Şekil 5.26	8a'nın IR spektrumu	103
Şekil 5.27	8a'nın DMSO içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (a), D₂O ilavesiyle gözlenen değişim (b)	104
Şekil 5.28	8a'nın UV/Vis spektrumu	105
Şekil 5.29	8a'nın X-band ESR spektrumu	106



YENİ SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Koordinasyon kimyasının önemli bir bölümünü teşkil eden sübstitüe ve sübstitüe olmamış ftalosiyanınların yüksek ısı, ışık, asit ve bazlara karşı olan dayanıklıkları, ftalosiyanınların kullanım alanlarının gelişen teknolojiye paralel olarak oldukça geniş bir alana yayılmasına neden olmuştur. Ftalosiyanınların boya, optik ve elektriksel malzemeler olarak ticari kullanım alanlarının yanında yakıt pilleri, kimyasal sensörler, solar piller, fotodinamik kanser terapi gibi yüksek teknolojik kullanım alanlarına uygulanmaları da her geçen gün artmaktadır. Sübstitüe olmayan ftalosiyanın bileşikleride suda ve organik çözücülerde hiç çözünmediklerinden ftalosiyanın kimyasındaki araştırmaların önemli bir hedefi de çözünür ürünler elde etmektir.

Bu çalışmada; N ve S atomlarını ihtiva eden iki farklı benzotiazolinin, metanolde aşırı miktarda NaBH_4 ile indirgenmesi yoluyla elde edilen üç dişli tiol ligandlarının 1,2-dikloro-4,5-disiyanobenzen ile reaksiyonu sonucunda iki yeni ftalonitril türevi sentezlenmiştir (4a, 4b). Bu ftalonitril türevleri ile periferik pozisyonlarda sübstitüe olmuş metallsiz ve metallo ($M = \text{Zn}, \text{Ni}$) ftalosiyanınlar elde edilmiştir. 4a'nin Lutesyum tuzu ile siklotetramerizasyonu sonucu elde edilen Lutesyum bis(ftalosiyanın) kompleksi bilinen organik çözücülerin çoğunda kolaylıkla çözünmektedir.

Elde edilen yeni maddelerin yapıları; Elementel analiz, IR, UV-VIS, NMR, ESR, kütle spektrumları ve atomik absorpsiyon ölçümleri ile aydınlatılmıştır.

THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NEW SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Coordination chemistry is the main branch of inorganic chemistry growing amazingly in the recent decades. The field of coordination chemistry of macrocyclic compounds has undergone spectacular growth since the beginning of this century. This growth has largely been due to the synthesis of a great number and variety of synthetic macrocycles which behave as coordinating ligands for metal ions. The development of the field of bioinorganic chemistry has also been an important factor in spurring the growth of interest in complexes of macrocyclic compounds since it has been recognized that many complexes containing synthetic macrocyclic ligands may serve as models for biologically important species which contain metal ions in macrocyclic ligand environments.

The study of the properties and synthesis of macrocyclic compounds may have important consequences for biochemistry since many important compounds in living systems, such as chlorophyll, hemoglobin etc., contain macrocyclic porphyrin rings attached to metal atoms. The biosynthesis of these compounds probably involves some form of template synthesis. A group of related compounds, the phthalocyanines, are isoelectronic with porphyrins. They are of interest not only as model compounds for the biologically important porphyrins but also the commercially important intensely coloured metal complexes as dyes and pigments.

A phthalocyanine is a synthetic macrocyclic compound which was first reported in 1907 by Braun and Tcherniac, as a by-product of the preparation of o-cyanobenzamide from phthalamide and acetic anhydride at high temperature. The structure of this metal-free unsubstituted phthalocyanine was determined only about a quarter of century later by the comprehensive researches of Linstead and x-ray diffraction analyses of Robertson, while examining both metal-free phthalocyanine and metallophthalocyanines.

Phthalocyanines and their metal complexes have been investigated for many years in great detail. While in former times phthalocyanines were mostly used as dyes and catalysts, lately phthalocyanine chemistry has been undergoing a revival, because phthalocyanines and many of its derivatives exhibit properties which are of interest for applications in material science. Many metallophthalocyanines can be easily synthesized in high yields and purity, and also exhibit a high thermal stability.

As excellent blue and green dyestuffs, phthalocyanines are an important article of commerce used in inks (ballpoint pens), dyestuffs for textiles and colouring for plastic and metal surfaces, and are produced at over 50 000 tons per year. Phthalocyanines and structurally related compounds are of interest in non linear optics, as liquid crystals, as Langmuir-Blodgett (LB) films, in optical data storage, as electrochromic substances, as low dimensional metals, in rectifying devices, as gas sensors, as photosensitizers and as carrier generation materials in NIR. The substituted derivatives of phthalocyanines function as active components in various processes driven by visible light: photoredox reactions and photooxidations in solution, activity in the therapy of cancer, photoelectrochemical cells, photovoltaic cells and electrophotographic applications.

An essential shortcoming of the phthalocyanines and structural analogues remained their low solubility in organic solvents which made difficult their application in solutions. The introduction into benzenic rings of the phthalocyanine molecule of voluminous substituents results in weakening of intermolecular interaction in the crystalline state and subsequently in a drastic increase of solubility in organic solvent, especially nonpolar ones. Moreover, the introduction of various substituents, such as amino, phenylthio groups, into benzenic rings turned out to be a powerful means of modifying the chemical and physical properties of the phthalocyanines.

Much attention has been paid to bis(phthalocyaninato) lanthanide complexes, especially lutetium complexes, $[LnPc_2]$ (Pc =phthalocyaninato dianion), because they are considered as the most promising electrochromic display materials, materials for molecular semiconductors, and attractive candidates for nonlinear optical applications. Considerable efforts have been made to investigate their spectral, electrochromic, electrochemical, magnetic and structural properties. Most of the interesting characteristics of the bis(phthalocyaninato)lanthanide complexes from their sandwich-type structure and the interplanar interaction between the π -electron system of the two Pc rings. Several structures of lutetium complexes have extensively been reported. From these structures, it is generally accepted that lutetium ion occupies the central position with eight coordinated nitrogen atoms of the two phthalocyaninato moieties, which are parallel and are in a staggered conformation relative to each other (approximately 45°).

Unlike diphthalocyanine of rare-earth elements (REE) which have been objects of extensive investigation because of their electrochromic properties, REE monophthalocyanine have scarcely been studied at all. Unlike lutetium diphthalocyanine, which is a stable free radical of the type $LuPc_2$, the monomeric phthalocyanines are diamagnetic over a wide range of temperatures. In the electrochemical reduction of the radical cations, there occurs the quantitative reduction of the original monophthalocyanine. This suggests the possibility of their use, together with diphthalocyanines as electrochromic compounds.

Pure substituted phthalocyanines are prepared by cyclotetramerization of substituted 1,2-dicyanobenzenes or 1,3-diimino-1H-isoindoles. If monosubstituted 1,2-dicyanobenzenes are employed, tetrasubstituted phthalocyanines with the disadvantage of a mixture of place isomers are obtained, 4,5-disubstituted derivatives as starting materials lead to 2,3,9,10,16,17,23,24-identically substituted phthalocyanines. The two substituents of the 1,2-dicyanobenzenes had to be introduced at a precursor, and a longer preparative route is necessary for 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines.

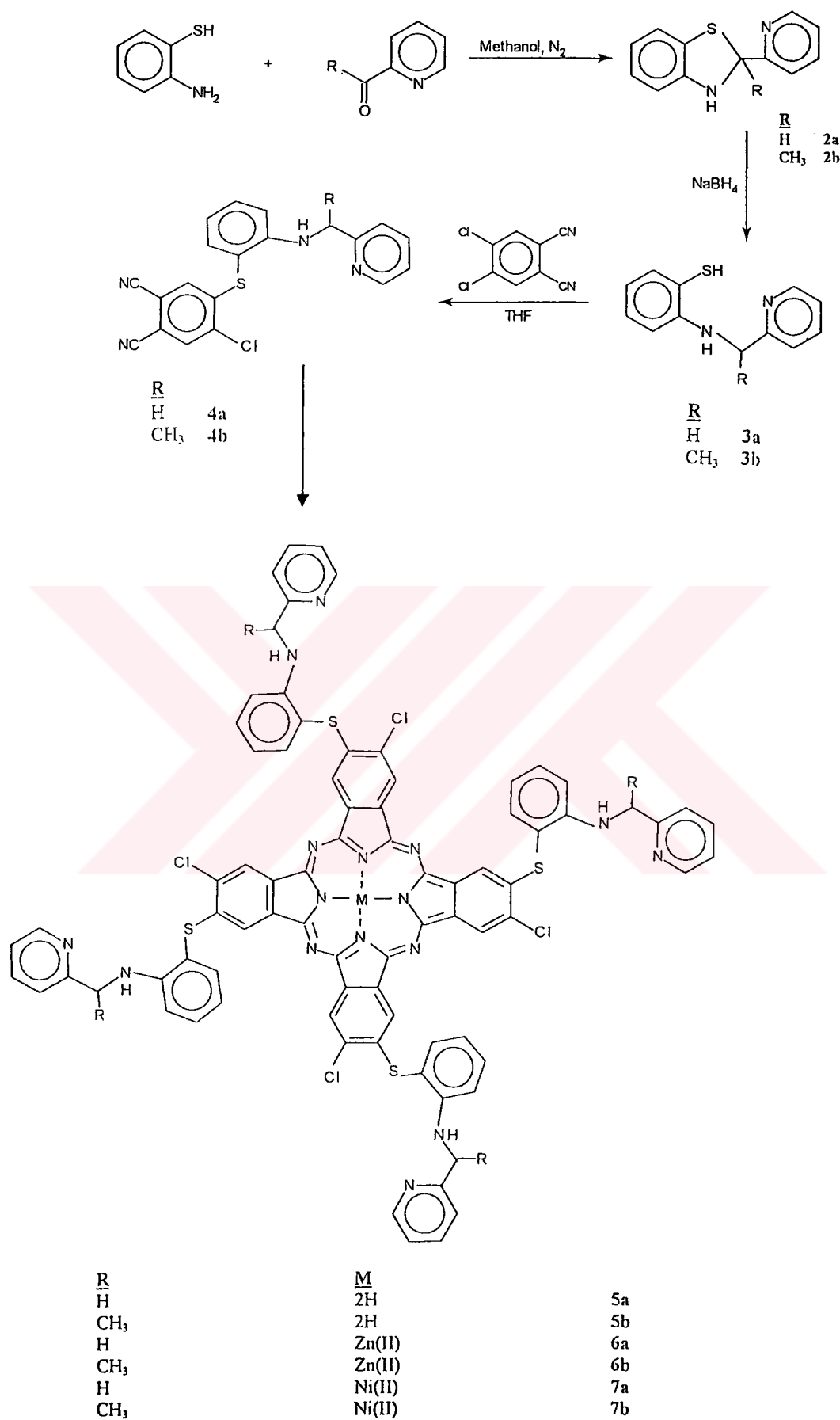
As donors, thioethers can be placed between oxa-or aza-groups. The phthalocyanines which has thioether groups on the benzene rings tend to exhibit stronger absorption bands at longer wavelengths in the near-IR region. The shift of Q bands to longer wavelengths is a common feature of these compounds.

In this work, firstly two different benzothiazoline with N and S donors **2a**, **2b** were obtained by condensation of 2-pyridine carboxaldehyde for an aldehyde and 2-acetylpyridine for a ketone with 2-aminobenzethiol in alcohol according to the literature procedure. **2a** were reduced directly to the tridentate amine-thiol ligand **3a** with large excess of NaBH₄ in methanol by a reported procedure. **3b** was synthesized following similar procedure using **2b** in place of **2a**.

As in the case of most of the other substituted phthalocyanines, a rational method for the synthesis of this type of compound is to start with the dicyano derivative of the corresponding 4,5-disubstituted compound. Synthesis of dinitril derivatives **4a**, **4b** were the most important step in these reactions sequences (scheme 1). For this purpose, 1,2-dichloro-4,5-dicyanobenzene was reacted with **3a**, **3b** in tetrahydrofurane and K₂CO₃, which was used as the base for these nucleophilic aromatic displacement reactions. Same compounds were obtained in these reactions, when it was used K₂CO₃ or Na₂CO₃ as the base.

The IR spectrum of **4a** and **4b** the intense absorption band at 2225 cm⁻¹ is corresponding to the C≡N groups. The NH stretching frequency are observed at 3390 cm⁻¹ in **3a** and 3395, 3390 cm⁻¹ in **3b**. Characteristic pyridine ring vibration bands are 1589 and 1568 cm⁻¹. Deuterium exchangeable NH protons appear as a singlet 6.47 ppm in **3a** and as doublets at 5.88 ppm in **3b**. In addition to the elemental analysis, ¹H and ¹³C-NMR results, the outcome of mass spectral analysis is critical in determining whether the ratio of the precursors are 1:1 after substitution reaction. The molecular ion peaks at m/z = 377 (**4a**) and 391 (**4b**) obtained by FAB technique for the dinitril derivatives provides a strong evidence for 1:1 reaction of the precursors. The fragment ion peaks also confirm the proposed structure.

The usual synthetic routes were applied to obtain the metal-free and the metallophthalocyanines. Conversion of dinitril derivatives **4a**, **4b** into metal-free phthalocyanines **5a**, **5b** was accomplished directly by refluxing these reagents in 2-N,N-dimethylaminoethanol to realize the cyclotetramerization. The reaction of **4a**, **4b** in a high-boiling solvent such as quinoline with chloride of Ni(II) and acetate of Zn(II) salts gave the monomeric metallophthalocyanines **6a**, **6b**, **7a**, **7b**. While metal-free and Zn(II) phthalocyanines are soluble in DMF and DMSO, Ni(II) phthalocyanines are insoluble in organic solvents.



Scheme 1 Synthesis of the metal free and metallophthalocyanines

A diagnostic feature of the phthalocyanine formation from the cyano derivatives is the disappearance of sharp intense C≡N vibration bands of the reactants in the IR spectrum. The NH groups in the inner core of the **5a**, **5b** give an absorption at 3290 cm⁻¹. The ¹H-NMR spectra of the new metal-free and Zn(II) phthalocyanines in deuterated DMSO give rather broad peaks both as a consequence of aggregation of pc units and the presence of isomers resulting from the position of substituents with respect to each other. Also, the broad absorption around - 4.29 ppm in **5a**, **5b** can be easily ascribed to inner core protons while it disappears by D₂O exchange. These protons could not be observed for **6a**, **6b**. Chemical shifts due to the alkyl, aromatic and secondary amine group protons are the dominating signal in the spectra **5a**, **5b**, **6a**, **6b**.

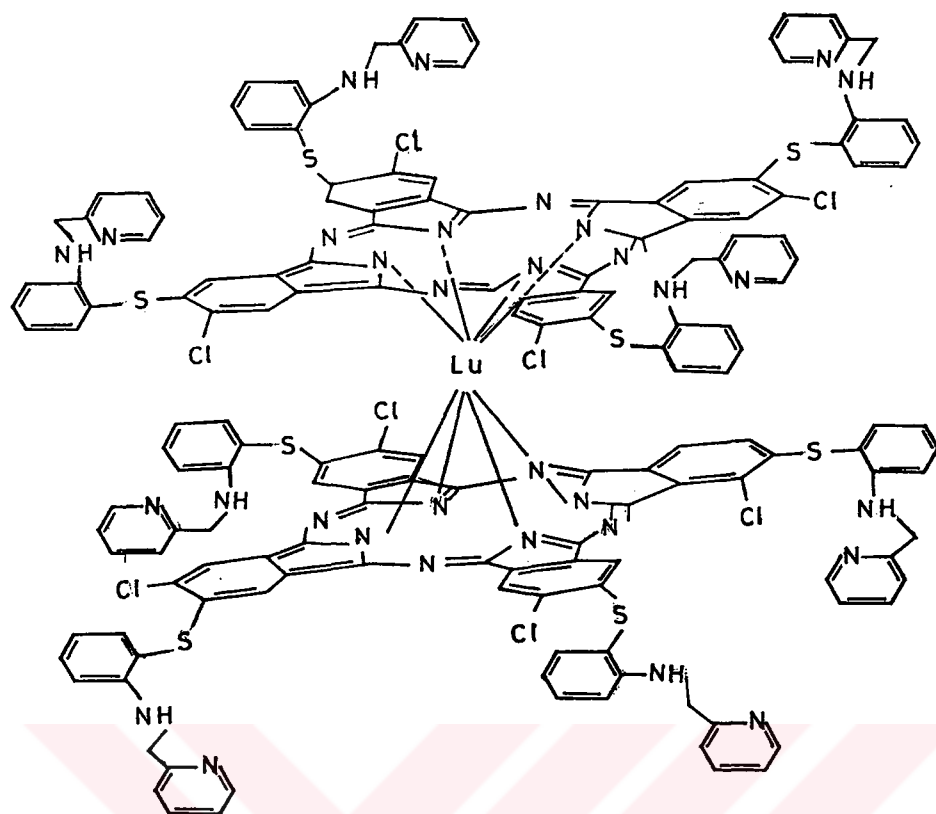
The visible absorption spectra of **6a**, **6b** in DMF shows the intense Q band absorption at 699 nm. There is a shoulder at slightly higher energy side for both products. The longer wavelength encountered for **5a**, **5b** is especially noteworthy to denote the shift of this intense band to near-IR region as a result of S-substitution. The lower solubility of **7a**, **7b** meant their spectra could be obtained only in concentrated sulphuric acid. The electronic spectra of **7a**, **7b** could show the solvent and S-substitution effects with the shift of lower-energy absorption to the near-IR region ($\lambda_{\text{max}} > 800$ nm).

In the last of the study, lutetium bis(phthalocyanine), [LuPc₂], **8a** was synthesized from reaction of dinitrile derivative **4a** with Lu(OAc)₃ · 3H₂O, 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene (DBU) in 1-hexanol at reflux temperature for 20 h (Scheme 2). Purification was achieved by column chromatography (silica gel). The most obvious feature of complex **8a** is their high solubility in common organic solvents, e.g. chloroform, dichloromethane, THF, acetone, DMF and DMSO, etc.

The IR and ¹H-NMR spectra are consistent with the proposed structure. In the IR spectrum of **8a**, the characteristic band of LuPc₂ at 1472 cm⁻¹ is observed. The band observed at 820 cm⁻¹ for the **8a** is usually attributed to the central ion-ligand vibration. In the ¹H-NMR spectra of **8a**, aromatic protons are not observed distinctly in the neutral form, probably because of their proximity to the paramagnetic center. However a very broad signals between 6.97-8.25 ppm could be attributed to the pyridine groups. These results confirm that the paramagnetism of LuPc₂ strongly perturbs the proton signals in the aromatic region.

The electronic spectra of **8a** contained a Q band at 698 nm, a Soret band 329 nm and a typical radical phthalocyanine anion band as a shoulder in the 400-500 nm region.

Electron spin resonance data for LuPc₂ confirmed the free-radical nature of the green LuPc₂ complex. The ESR spectrum of **8a**, which shows a strong signal at g=2.00373 confirms the presence of an unpaired spin and is consistent with the occurrence of a phthalocyanine radical.



Scheme 2 Lutetium bis(phthalocyanine)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Nobel ödülü sahibi Alfred Werner ile başlayan ve bugün dünyanın her tarafında geniş ölçüde çalışılan koordinasyon bileşikleri ve kimyasının hızla gelişmesinin önemli bir sebebi, deneylerin ortaya koyduğu çok sayıdaki verinin yorumlanmasını mümkün kılan teorilerin ortaya çıkması ve biyolojik sistemlerde, endüstride, kimyasal işlemlerde çok geniş kullanım alanlarına sahip olmasıdır.

Koordinasyon bileşikleri, ilaç sanayiinde, metal ekstraksiyonunda, elektrik ve elektronik sanayiinde, suların sertliğinin giderilmesinde, stabilizatör maddelerin sentezinde, flotasyon aracı olarak cevher zenginleştirmede, tekstil sanayiinde boyar madde, polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör, antioksidant ve dezenfektan aracı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca laboratuarlarda kalitatif ve kantitatif metal tayinlerinde kompleks yapıcı çeşitli maddeler kullanılmaktadır. Bütün biyolojik yapılarda da koordinasyon bileşiklerinin önemi bilinmektedir. Hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki hemin prostetik grubu bunlara bir örnektir. Bitkilerdeki fotosentez olayını katalize eden ve hayati öneme sahip olan yeşil pigment klorofil maddesi bir magnezyum pirol şelatıdır [1].

Bir koordinasyon bileşiği, genel olarak metal olan bir merkez atomu veya iyonunun çevresinin iyon ve moleküllerle sarılıp bağ teşkil edilmesiyle oluşur. Merkez atom veya molekülüne bağlı olan gruplara ligand denir. Ligandlar, metale verebilecek serbest elektron çiftleri içerdiğinden Lewis bazı, metaller ise Lewis asididir. Bağ oluşumunda ligandların donör özelliklerinin büyük önemi vardır. Eğer ligand sadece bir donör atom içeriyorsa, bu tür ligandlar tek dişli, iki donör atom içeriyorsa iki dişli, çok sayıda donör atom içeriyorsa bunlara da çok dişli ligandlar denir. Bir metal iyonu ile çok dişli ligand arasındaki bağlanma sonunda, bir veya daha fazla halka

oluşuyorsa meydana gelen molekül, şelat bileşiği olarak adlandırılır [2]. Metallo ftalosiyanınler şelat bileşiklerine verilecek örneklerden biridir.

Koordinasyon bileşiklerine başarı ile uygulanabilen bağ teorilerinden ilki Linus Pauling tarafından geliştirilen Valens bağ teorisidir. Bu teori; komplekslerin sadece hibrit türü ve geometrisi ile ilgilenir, metallerin ve elektronların elektriksel alandaki davranışlarını gözönüne almaz. Kristal alan teoride ise, metal-ligand arasındaki bağın iyonik karakter taşıdığı kabul edilerek Valens bağ teori ile açıklanamayan çok sayıda molekülün yapısını aydınlatmak mümkün olabilmıştır. Molekül orbital teoride ise, kimyasal bağın kuantum mekaniğine göre incelenmesi yapılırken molekül orbitaller, atomik orbitallerin linier kombinasyonu olarak kabul edilirler. Griffith ve Orgel tarafından geliştirilen Ligand alan teorisinde komplekslerin elektronik spektrumları kullanılarak yük transfer reaksiyonları aydınlatılmıştır [3].

Ligandların donör özelliklerinin bağ teşkilinde önemli olması sebebiyle koordinasyon bağı, metal ve ligandların özelliklerine bağlı olarak değişik kovalent ve iyonik karaktere sahiptir. Dolayısıyla bir kompleksin gösterdiği özellikler, reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına ve ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomların elektron delokalizasyonuna bağlıdır [4].

Geçiş metal bileşikleri geçiş metalleri ile ana grup elementlerinden uygun olan bazılarının yaptığı bileşikler olup, çeşitli karakteristik özellikler gösterirler. Geçiş metalleri elementel halde ya da bileşiklerinde kısmen dolu d orbitallerine (veya f) sahip elementler olarak tanımlanırlar. Kendileri ve diğer metallerle oluşturdukları alaşımları sert ve yüksek erime sıcaklığına sahiptirler ve yüksek elektriksel ve ısı iletkenlikleri vardır. Bunun yanı sıra; her geçiş metalinin çeşitli oksidasyon kademeleri vardır, bileşikleri genellikle renklidir, bileşiklerinin bazıları paramagnetiktir, pekçok ligand ile geçiş metal komplekslerini oluşturur ve bileşikleri sıklıkla katalitik ve magnetik özellik gösterirler [5].

Yüksek oksidasyon kademesindeki geçiş metalleri, negatif veya polar karakterdeki ligandlarla elektrostatik bir şekilde; düşük oksidasyon kademesindekiler ise, metalin d orbitalindeki elektronlar vasıtasıyla bağlanırlar.

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

Teknolojik ürünler sınıfına giren metalsiz ve metallo ftalosiyanimler 20.yüzyılın başlarında tesadüfen bulunmuş [6,7], 1930'lu yıllarda yapısı aydınlatılmış [8-13] ve uzun süre boyar madde ve pigment olarak kullanılmıştır.

Ftalosiyanimlerin teknik yönden önem taşıyan dokuz kristal şekli mevcuttur. Solvent, temperatur, gibi faktörler bu kristal şekillerini etkiler. 1930'dan sonraki dönemde endüstriyel yönden önemli olan ftalosiyanimlerin X-ışınları spektrumu, magnetik, katalitik, yükseltgenme, indirgenme, fotoiletkenlik, fotokimyasal, çözünürlük, dielektrik ve yarı iletken özellikleri araştırılmıştır [14].

Bu yüzyılın başlarından beri mavi ve yeşil boyar madde olarak üstünlükleri tespit edilmiş ftalosiyanimler, boya ve pigment olarak matbaa mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılan ve yılda 50.000 tonun üzerinde üretimi yapılan en önemli endüstriyel ürünlerden biridir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

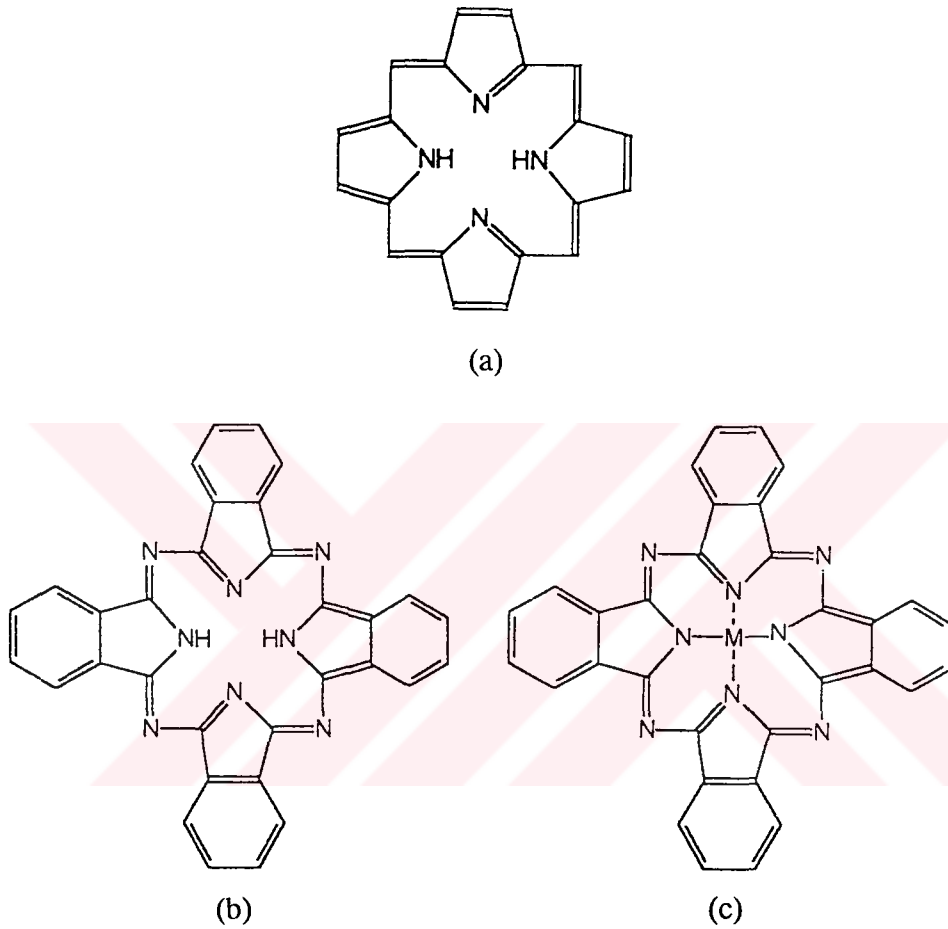
2.1 FTALOSİYANİNLER

Son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalar üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturan ve bir tetraisindol türevi olan ftalosiyaninler, zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile de ilgi çekmektedir [15-19].

Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyaninlerin artık boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızılötesi boyar madde ve tek-dimensiyonlu metaller için pekçok uygulaması bulunmaktadır [20]. Öte yandan gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle ftalosiyaninler teorik kimyacılar ve spektroskopistler için önemli bir ilgi alanı oluşturmaktadır.

Bir tetraisindol ligandının reaksiyon merkezi, kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkalarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomundan oluşur [21]. Molekülün bir bütün olarak geometrisini ve elektron yapısını belirleyen bu reaksiyon merkezinin yapısı metal komplekslerinin oluşumundaki kinetik parametrelerin belirlenmesinde büyük öneme sahiptir. Elektronik yapı N-H bağlarının kararlılığını ve solvent molekülü bağlama yatkınlığını belirler. Koordinasyon oyuğunun boyutları ligand ve metal iyonu arasındaki uyumun derecesini ortaya koyar. Katı halde molekül geometrisinin değerlendirilmesinde X-ışını kristallografisi en güvenilir yöntemdir. Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da

adlandırabileceğimiz ftalosiyeninler (H_2Pc) bu yöntemle yapısı kesin olarak belirlenen bileşiklerdir. Yapı itibarıyla porfirin grubundan olan ftalosiyeninler dört izoindol biriminin kondenzasyon ürünü olarak görülebirlirler. Porfirindeki metin grupları aza köprüleri ile yer değiştirmişlerdir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Porfirin (a), metalsız (b) ve metallo (c) ftalosiyeninler

Ftalosiyeninler genellikle ftalonitril, ftalikanhidrit, ftalimid veya bunların süstitüsyon ürünleri ile metal tuzları arasındaki reaksiyonlardan elde edilebilen, rengi maviden yeşile kadar değişebilen çok sağlam yapılu bileşiklerdir.

Sentetik olarak elde edilip en önemli boyar madde gruplarından olan ftalosiyeninler ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac isimli araştırmacılar tarafından ftalimid ve asetikanhidrit ile o-siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak bir rastlantı sonucu bulunmuştur [22]. Daha sonra 1927 yılında Diesbach ve Von der Weid

tarafından piridin içinde o-dibromobenzen ve bakır (I) siyanürden, 1,2-disiyanobenzen sentezi sırasında bakır kompleksi olarak elde edilmiştir [23].

Ftalosiyanın 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 [24].

Ftalosiyanın molekülünün gerçek yapısı 1929 yılında Linstead ve ekibinin çalışmaları sonucunda belirlenmiştir [25]. Linstead tarafından ftalosiyanın yapılarının porfirinlerle olan ilişkileri ve düzlemsel tabiatları araştırılmıştır.

Metalsiz ftalosiyanın üzerinde yaptığı çalışmalarla Robertson, H_2Pc molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir [26]. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu D_{2h} distorsiyonu, pirol halkalarındaki eşitsizlikten değil, komşu meso-azot atomlarınca oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Metalsiz ftalosiyaninde 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinlerden daha kısadır, yani meso-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ açıları ve bağ uzunluklarındaki bu azalmalar merkezi koordinasyon oyğunun porfirinlere göre 0.026 nm daha küçülmesine yol açmıştır.

1935 yılında ilk kez büyük ölçüde üretilerek piyasaya verilen ve patenti alınan ftalosiyanın boyası bir ftalosiyanın polisülfonattır. 1935'li yıllardan sonra da birçok fabrika tarafından endüstriyel üretimine başlanmıştır [27,28].

Periferal pozisyonlarına çeşitli sübstitüentlerin takılmasıyla farklı özellikler kazandırılmış olan birçok metalli ve metallo ftalosiyanın sentezi ve özelliklerinin incelenmesiyle ilgili çok sayıda yayın bulunmaktadır. Boyar madde olması dışında ftalosiyanın önemli özellikleri şöyle sıralanabilir:

- Ftalosiyanınlar kolayca kristallenebildiğinden ve süblimleşebildiğinden çok saf ürünler elde edilir.

- Kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Kuvvetli asitler ve bazlara karşı dayanıklıdır. Sadece kuvvetli oksidantların (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makrohalka bozunur. Havada 400-500 °C'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C'dan önce dekompoze olmaz [29].
- Makrosiklik halkadaki 18 π elektronundan oluşan π -sistemi UV'de 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyonlara sebep olur.
- Periyodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsiyle sentezlenebilen metallo ftalosiyanimlerde, metal iyonu türünün fiziko kimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır. Makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri, kompleks olarak bağlanmış metalin tabiatına oldukça hassas bir şekilde bağlıdır.

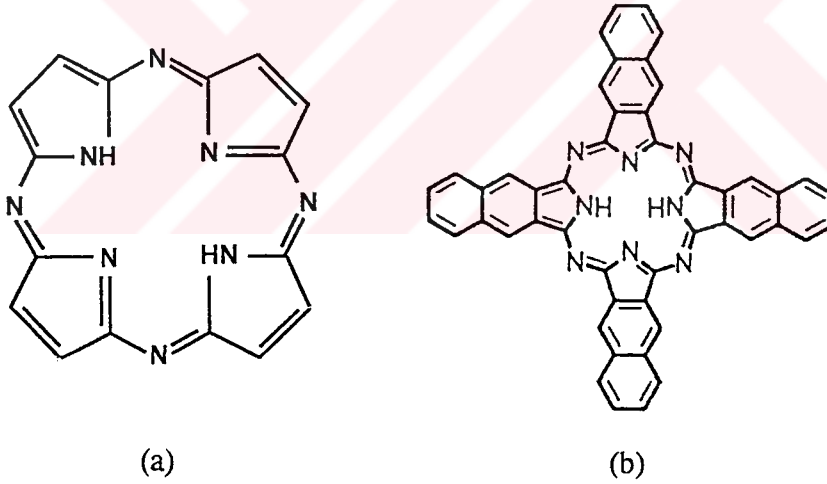
2.1.1 Ftalosiyanimlerin Uygulamaları

"Fonksiyonel boyar maddeler" adı altında toplanan çeşitli boyar madde grupları ve benzer yapıdaki bileşikler, son yıllarda teknolojinin yeni alanlarındaki uygulamalarda çok geniş bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Fonksiyonel boyar maddelerin uygulamalarını üç ayrı grupta toplamak mümkündür. Bu tip maddeler; belirli spektral bölgelerdeki seçici absorpsiyonlarından (ör; çözeltideki spektral özellikleri), moleküllerinin ortaklaşa etkileşimlerinden (katı haldeki özelliklerinden), molekül yapısındaki spesifik davranışlarından (ör; koordine olmuş metal iyonunun varlığı) yararlanılarak yeni uygulama alanları bulmaktadır [30].

Ftalosiyanimler ve yapısal analogları bu her üç tipteki uygulamanın yapılabilirdiği özellikleri gösteren ilginç bileşiklerden bazılarıdır. Linstead ve ekibinin ftalosiyanimlerle ilgili çalışmaları ve çeşitli yayınlarından sonra, bu tip bileşikler geniş bir araştırma alanı bulmuşlardır [22,26,31]. Ancak ftalosiyanimlerin organik çözücülerdeki az çözünürlükleri, çözeltideki uygulamalarına önemli bir engel teşkil etmektedir. Ftalosiyanimin molekülündeki benzen halkalarına hacimli süstituentler takılması kristal haldeki moleküllerarası etkileşimlerin zayıflamasına neden olmakta ve dolayısıyla organik solventlerdeki (özellikle polar olmayan solventler) çözünürlüklerini belirgin bir şekilde artırmaktadır.

Bunun dışında, benzen halkalarına çeşitli süstitüentler takılarak ftalosiyaninlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri önemli ölçüde değiştirilmektedir. Nitro [32], siyano [33] grupları, triflorometil, triflorometiltio gibi flor içeren süstitüentler [34], fenilsülfonil [35] gibi elektronegatif gruplarla ftalosiyaninlerin yükseltgen maddelere karşı stabilitesi artırılarak, bazı pratik kullanımlarına büyük bir önem kazandırılmıştır. Amino [36], alkoksi, fenoksi, feniltio [37,38] gibi elektron verici süstitüentler elektronik spektrumda absorbsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaymasına neden olmuştur; çözelti içinde ftalosiyanin özelliklerinin tartışılmasında en önemli nokta olarak düşünülen Q-bandındaki bu değişim oldukça önemlidir.

Ftalosiyaninlerin en yakın yapısal analogları porfirazin, tetraazaporfirin ve naftalosiyaninlerdir (Şekil 2.2). Makrosiklik halka üzerinde çeşitli süstitüentler içeren türevlerinin sentezleri için çok sayıda yeni metod geliştirilmiştir[39].



Şekil 2.2 Porfirazin (tetraazaporfirin) (a) , naftalosiyanin (b)

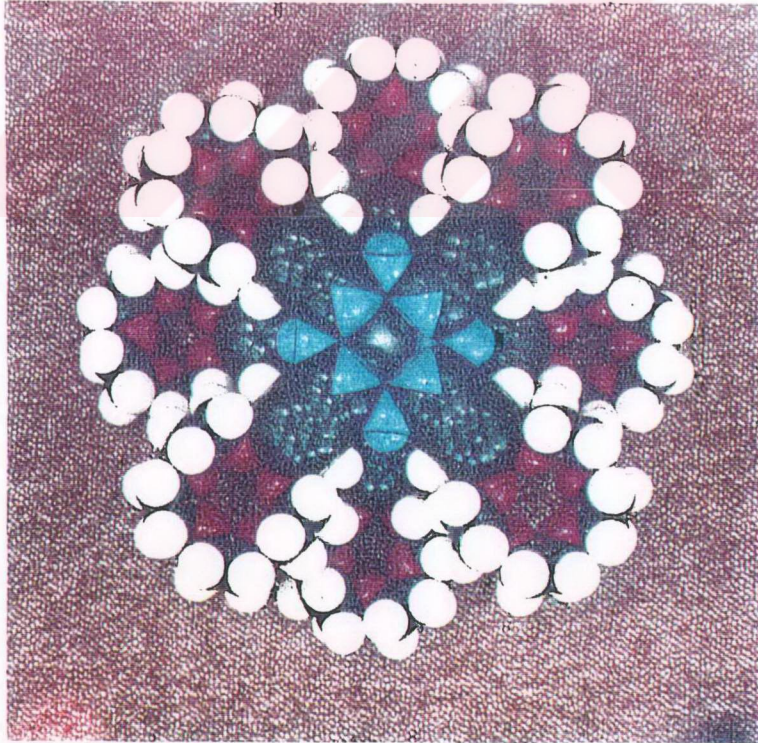
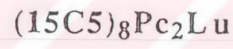
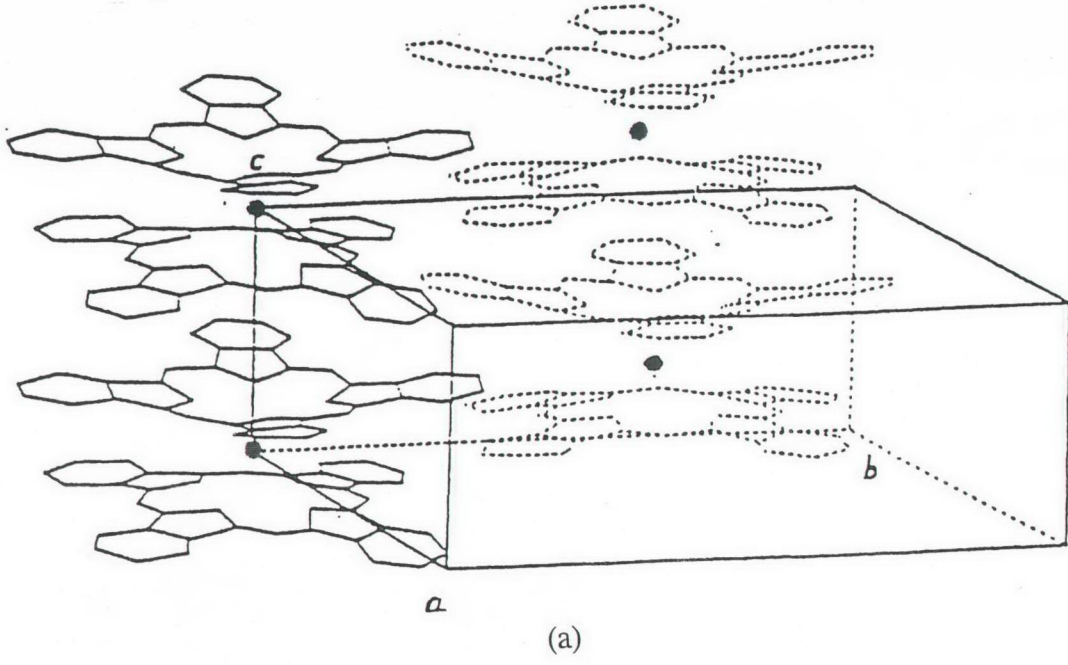
Ftalosiyanin ve analogları üzerindeki yapısal değişiklikler 400 nm'den 2200 nm'e kadar uzanan geniş bir spektral bölgede şiddetli elektronik absorbsiyona neden olur. Bu özellik çeşitli optik filtrelerin-katı ve sıvı-hazırlanmasına olanak sağlar. Absorblayıcılarla doyurulabilen bu tip optik filtreler kuantum elektronğinde "dev" pulsların ortaya çıkarılmasında oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [40].

Laser dalga boylarında şiddetli absorbsiyon yapan bileşikler projeksiyon displaylerde ve laser adreslenmiş depolama sistemlerinde, sıvı kristal ev sahibi (host) materyellerde çözünebilen konuk (guest) boyar maddeler olarak kullanılabilir [38]. Boyar maddelerin etkisiyle laser enerji absorbsiyonu, saydam sıvı kristalin optik özelliklerini değiştirebilen lokal ısınmaya neden olmaktadır.

Ftalosiyanın türevlerinin redoks özellikleri de oldukça enteresandır. Ftalosiyanın komplekslerinin kolaylıkla indirgenebilip, yükseltgenenmeleri elektrokromik ftalosiyanınların bu özellikleriyle yakından ilişkilidir. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyanınlar nadir toprak metallerinin (lantanitler) bisftalosiyanınlarıdır. Nadir toprak metallerinin bisftalosiyanın komplekslerinin direk sentezi, genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 ile verilen nötral mavi bir ürün ile sonuçlanabilir. Bu nötral mavi ürün, LnPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgeme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]$ anyonuna tekabül etmektedir [41] ve (Pc^{2-}) anyonundan dolayı spektral özellikleri mono ftalosiyanınlara benzemektedir.

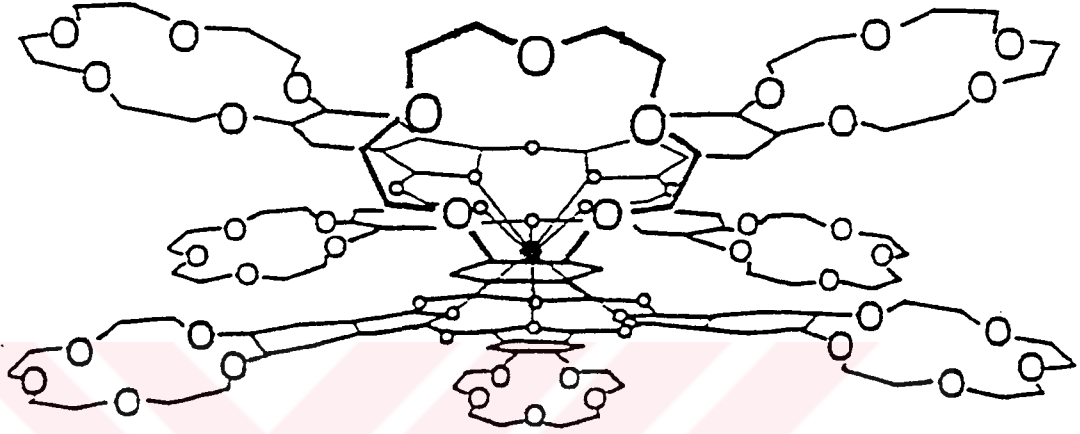
Nadir toprak metallerinin monoftalosiyanın kompleksleriyle yapılan elektrokimyasal çalışmalar, bisftalosiyanınlarla birlikte elektrokromik bileşikler olarak kullanılmasının mümkün olabileceğini göstermiştir [42]. Lantanit bisftalosiyanınların hazırlanış metodlarına bağlı α , β , γ , LnPc_2 gibi kristal yapıları mevcuttur. Bu kristal yapılar arasında oldukça küçük farklılıklar vardır. (Şekil 2.3)'de $\alpha\text{-LuPc}_2$ (α -Lutesyum bisftalosiyanın) kristal yapısı görülmektedir. α -formda paralel iki ftalosiyanın halkası birbirine göre 45° 'lik açı yapmaktadır. α -kristal formu için bu açı 41° 'dir.

Nötral radikalik yapısı Lantanit bisftalosiyanın'e spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, magnetik ve yapısal olarak birtakım özellikler kazandırmaktadır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanın halkasındaki π -elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelmektedir.



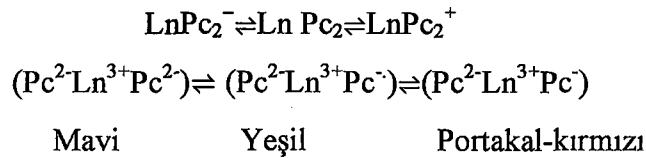
Şekil 2.3 α -LuPc₂'nin (tetragonal form) kristal yapısının şematik gösterimi (a), LuPc₂'nin molekül modellemesi (b)

Bu bileşiklerin elektrokromik özellik gösterdiklerinin ortaya çıkmasıyla birlikte bu maddelere olan ilgi çok artmıştır. Çok sayıda süstitüe ve süstitüe olmayan nadir toprak mono ve bisftalosiyeninler sentezlenmiş ve bunların çeşitli yapısal özellikleriyle redoks formlarının özellikleri üzerinde birçok çalışma yapılmıştır (Şekil 2.4) [43,44].

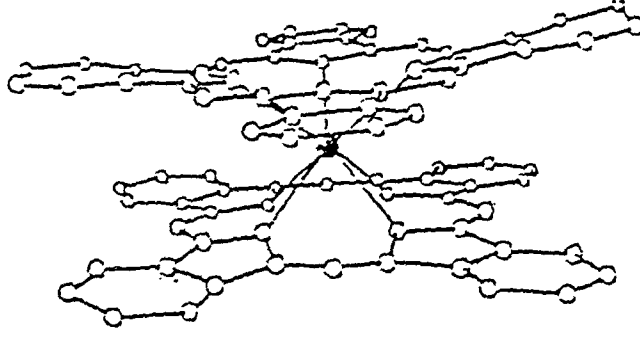


Şekil 2.4 15-crown-5 içeren Lutesyum bisftalosiyenin [(CRPc)₂Lu]

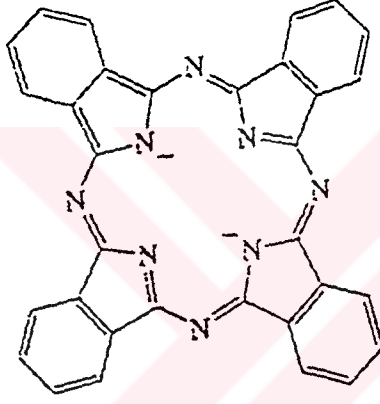
1970'li yılların başında yapılan elektrokimyasal çalışmalar sonucunda Lantanit bisftalosiyenin (LnPc₂) molekülünün birkaç redoks halinin olduğu bulunmuştur. LnPc₂ molekülünün elektrokromik dönüşümleri:



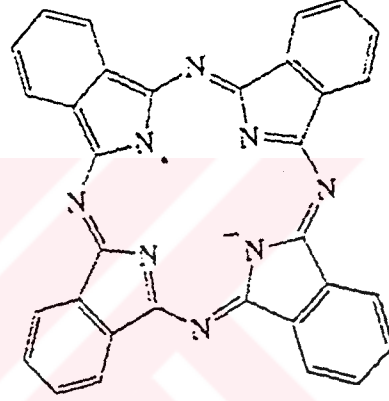
LnPc₂'nin başlangıç yeşil formları kararlı radikallerdir (Şekil 2.5) [45]. Daha ileri redoks potansiyellerinde iki ilave renk daha göstermektedir. Bir elektron daha yükseltgenmiş formu kırmızı, bir elektron daha indirgenmiş formu ise menekşe renklidir. LnPc₂'ler bozunmaksızın süblime olabildiklerinden thin filmler halinde elektrot yüzeylerine kaplanabilir ve elektrokromik display'lerde kullanılabilirler. Elektrolite uygulanan voltaj (-1.5 ile +1.5 eV) arasında değiştirildiği zaman LnPc₂ filmleri 5 ayrı renk göstermektedir (menekşe, mavi, yeşil, turuncu, kırmızı).



(a)



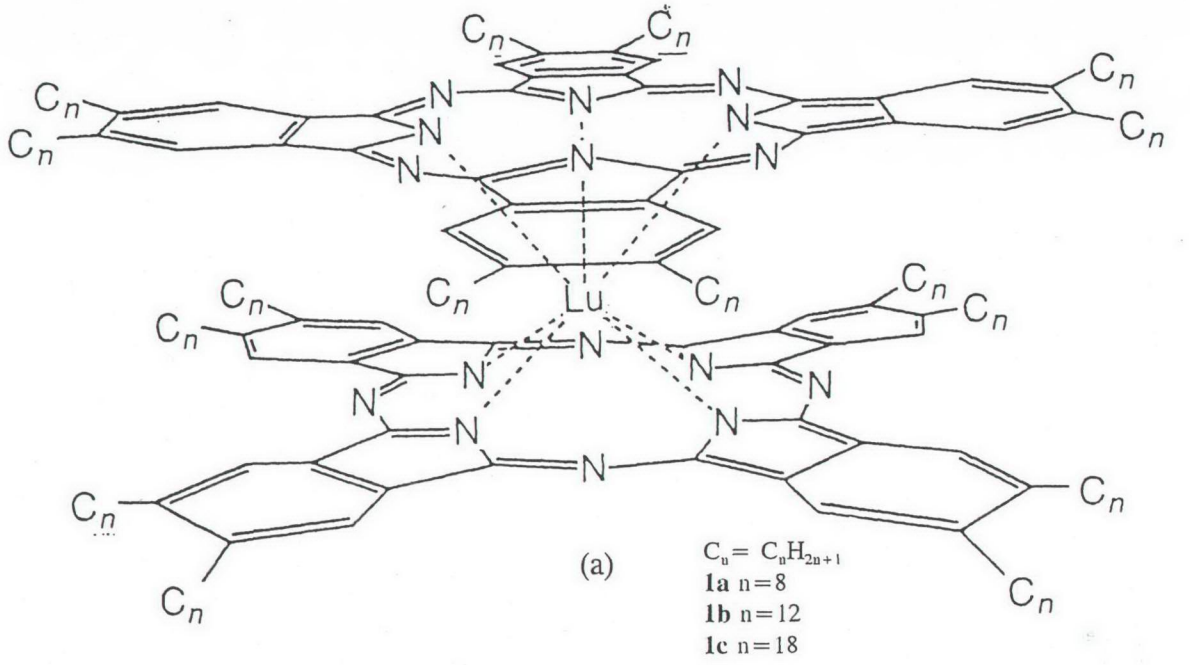
(b)



(c)

Şekil 2.5 Lutesyum bisftalosiyanın (a) ve onu oluşturan iki makrosiklinin radikalik yapısı (b,c).

Lutesyum bisftalosiyanın türevlerinin elektrokromik özelliklerine uygulamalı güzel bir örnek 1994 yılında Japon Kazuchika Onto ve çalışma arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışma verilebilir [46]. Bu çalışmadaki Lutesyum bis(oktakisalkil) ftalosiyanın türevinin (Şekil 2.6.a), diklormetan (CH_2Cl_2) içindeki çözeltisi iki cam elektrot arasına konularak gül şeklini oluşturacak şekilde belirli yerlere indirgen ve yükseltgen redoks potansiyelleri uygulanmış; bu şekilde elde edilen elektrokromik display'in fotoğrafı , (Şekil 2.6.b)'de görülmektedir.



(b)

Şekil 2.6 İki cam arasına konulmuş $(C_8Pc)_2Lu$ kompleksi (a) ve 0.1mol/dm³ TBAP* içeren diklormetan çözeltisine belirli indirgen ve yükseltgen redoks potansiyelleri uygulayarak elde edilmiş bir elektrokromik display'in fotoğrafı
 *TBAP: Tetrabutylamonyumperklorat (elektrolit olarak kullanılıyor)

Redoks prosesleri yoluyla kararlı ftalosiyanin radikallerinin oluşumu, absorbe edilmiş iyonlaştırıcı radyasyon dozlarının ölçümü için kimyasal dozimetlerde kullanılmalarına imkan verir.

Ftalosiyaninlerle ilgili yapılan araştırmalardan biri de elektrofotografik malzemeler olarak kullanımları konusunda yarı iletken özellikleriyle ilgilidir [15,26].

Son yıllardaki birçok araştırma da ftalosiyanin türevlerine dayanan optik yazıcı malzemeler konusunda yapılmıştır [47]. Subtrat mükemmel sıralanmış moleküllerden oluşan ince bir film oluşturmak üzere ftalosiyanin çözeltisi ile spin kaplama yöntemi kullanılarak elde edilir. Diğer bir yol ise; vakumda süblimasyon yöntemiyle hazırlanmış filmlerin kullanılmalarıdır. Özellikle makrosiklik halkada elektron verici sübtitüentler içeren bazı ftalosiyanin ve naftalosiyanin türevleri lazer teknolojisinde renkli boya maddesi olarak kullanılmaktadır.

Hidrofilik ve lipofilik kısımlar içeren bazı amfifilik boyar maddeler (ör; polikarboks sübtitüe ftalosiyanin) liyotropik sıvı kristal özelliklerine sahiptir ve suda çözündüklerinde bir mesofaz oluştururlar [48]. Son zamanlarda diskotik sıvı kristaller olarak adlandırılan birçok tipte sıvı kristaller geliştirilmiştir. Uzun alifatik zincir içeren simetrik ftalosiyanin türevleri sıvı kristal özelliğine sahip çubuk şeklindeki supramoleküler yapıları oluştururlar [49,50].

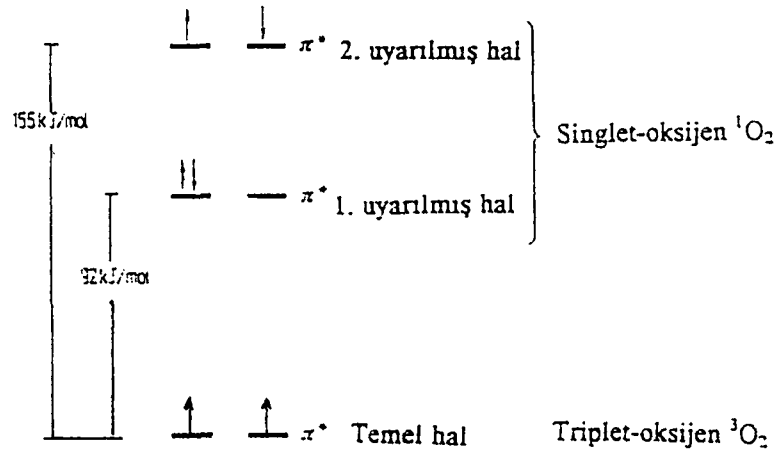
Tetratersiyerbutil gibi gruplarla sübtitüe bazı ftalosiyanin türevleri Langmuir Blodgett teknikleri kullanılarak ince filmler halinde kaplandıklarında özellikle moleküler elektronik alanında ilgi çeken muntazam şekilde düzenlenmiş ince tabaka yapıları oluştururlar [51,52]. Nadir toprak metal bisftalosiyanin uzun zincir karboksil asitleri ve tuzları halindeki karışımdan Langmuir Blodgett metoduyla hazırlanmış filmler elektronik cihazların oluşturulmasında oldukça ilgi çekmektedir [53].

Teknolojinin hızlı bir şekilde ilerlemesiyle birlikte bilim adamlarının önüne çıkan ekolojik problemlerin iyileştirilmesi amacıyla ftalosiyaninlerin katalitik olarak kullanımı son zamanlarda dikkat çeken diğer bir uygulama alanıdır. Otomobil eksozlarından yanma sonucu atılan karbondioksit gazının yada fabrika bacalarından

havaya bırakılan azot ve sülfür-oksitlerin zararlı etkilerinin yok edilmesinde [54], petrol ve doğal gazın kükürtten temizlenmesinde [55] önemli roller üstlenirler. Teknolojinin önemli problemlerinden birisi de hidrokarbonların yavaş, yavaş oksitlenmesidir. Bunun için çok kararlı ve uzun süreli katalizörler gereklidir [56]. Ftalosiyanın olumlu özelliklerinden biri de kuvvetli oksitleyiciliğidir. Paketleme malzemelerine-plastik filmler ve kağıt-ftalosiyanın kompleksleri ilave edilerek et, balık, meyve, sebze, kesilmiş çiçek gibi malzemelerin saklama zamanları büyük ölçüde artırılmıştır [57]. Ftalosiyanın türevlerinin elektrokimyasal proseslerde oksijen, karbondioksit ve nitrik oksitin katodik indirgemesi ve sülfür dioksitin anodik yükseltgemesinde etkili bir katalizör olarak kullanımı oldukça yaygındır [15,26].

Ftalosiyanın türevlerinin tıp alanındaki uygulamalarıyla ilgili olarak fotodinamik terapi; tümör kontrolü ve tedavisinde kullanılan çok yeni ve ümit verici bir tedavi yöntemidir [58]. Bu yöntem, ftalosiyanın fotosensitif malzeme olarak kullanılmasını baz almaktadır. Fotosensitif maddenin tümörlü doku üzerine lokalize olması ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen, tümörlü dokuyu yok etmektedir.

Singlet oksijenin oluşumu ise şu şekilde olmaktadır: Temel halde, oksijen molekülü π -molekül orbitalinde, spinleri aynı yönde olan iki elektron içermektedir. Molekülün uyarılması sonucu, elektronlar antiparalel duruma gelmektedir. Oluşan singlet oksijenin enerjisi temel haldekenden daha yüksek ve ömrü kısadır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Singlet ($^1\text{O}_2$) ve triplet ($^3\text{O}_2$) oksijenin elektron düzeni ve enerji seviyeleri

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

Fotosensitif olarak kullanılan ftalosiyaninler ve komplekslerinin genel olarak 600-750 nm dalga boyları arasında Q-absorbsiyon bandları vardır. Bu nedenle ftalosiyanin ve komplekslerinin fotodinamik terapide kullanılması hususunda yoğun bir çalışma yapılmaktadır. Ftalosiyaninlerin suda çözünürlüklerinin olmaması fotosensitif olarak kullanılmalarını sınırlamaktadır [59]. Ftalosiyaninleri suda çözünür hale getirebilmek için, periferik pozisyonlarına sulfonik asit ya da karbonik asit takılmıştır [60]. Bu tür bir sentez yöntemiyle elde edilen ftalosiyaninlerde ise izomer karışımları oluşmakta ve izomer ayırması da oldukça güç veya mümkün olamamaktadır [61]. İzomer karışımından etkilenmemek amacıyla, periferik pozisyonda herhangi bir grup içermeyen, fakat metal üzerinde aksiyal koordine olmuş, suda çözünürlük sağlayan gruplar içeren, ftalosiyaninlerin sentezi gerçekleştirilmiştir [62, 63].

Porfirin ve ftalosiyanin türü fotosensitif maddelerin absorpladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olmaları bazı dezavantajları da beraberinde getirmektedir. Örneğin, tedavi uygulanan hastanın, kendisini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir [63]. Vücuda zerkedilen fotosensitif maddenin bütün bedene veya belirli bölgeye yayılmasını önlemek için, izotiyosiyanat grupları içeren yeni tip fotosensitif maddeler sentezlenmiştir [64].

İzotiyosiyanat grubu içeren fotosensitif maddeler kanser hücrelerine uygun olarak seçilen antikorun amin gruplarına bağlanmakta ve böylece fotosensör antikorla adreslenmiş olmaktadır. Fotosensör takılı antikor bedene zerkedildiğinde, bütün vücuda ya da bölgeye dağılmadan tümör hücrelerine toplanması sağlanmakta ve bu bölgeye, uygun dalga boyunda lazer ışını uygulandığında, oluşan singlet oksijen kanserli hücreleri yok etmektedir. Böylece, hasta güneş enerjisine maruz kalmış olsa bile, diğer hücrelerde herhangi bir tahribat söz konusu olmamaktadır.

2.1.2 Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri

2.1.2.1 Simetrik ftalosiyaninlerin sentezi

Metalsiz ftalosiyaninler, ftalonitril ile alkali metal alkolatlar veya DBU, DBN gibi kuvvetli bazlar arasındaki reaksiyonlardan elde edilir. Diğer bir sentez yöntemi olan; elektrovalent metalloftalosiyaninlerin komplekslerinden metalin çıkarılması, metalsiz ftalosiyaninlerin eldesinde en uygun yöntemdir [15]. Metal içeren ftalosiyanin sentez yöntemlerini ise şu şekilde sıralamak mümkündür;

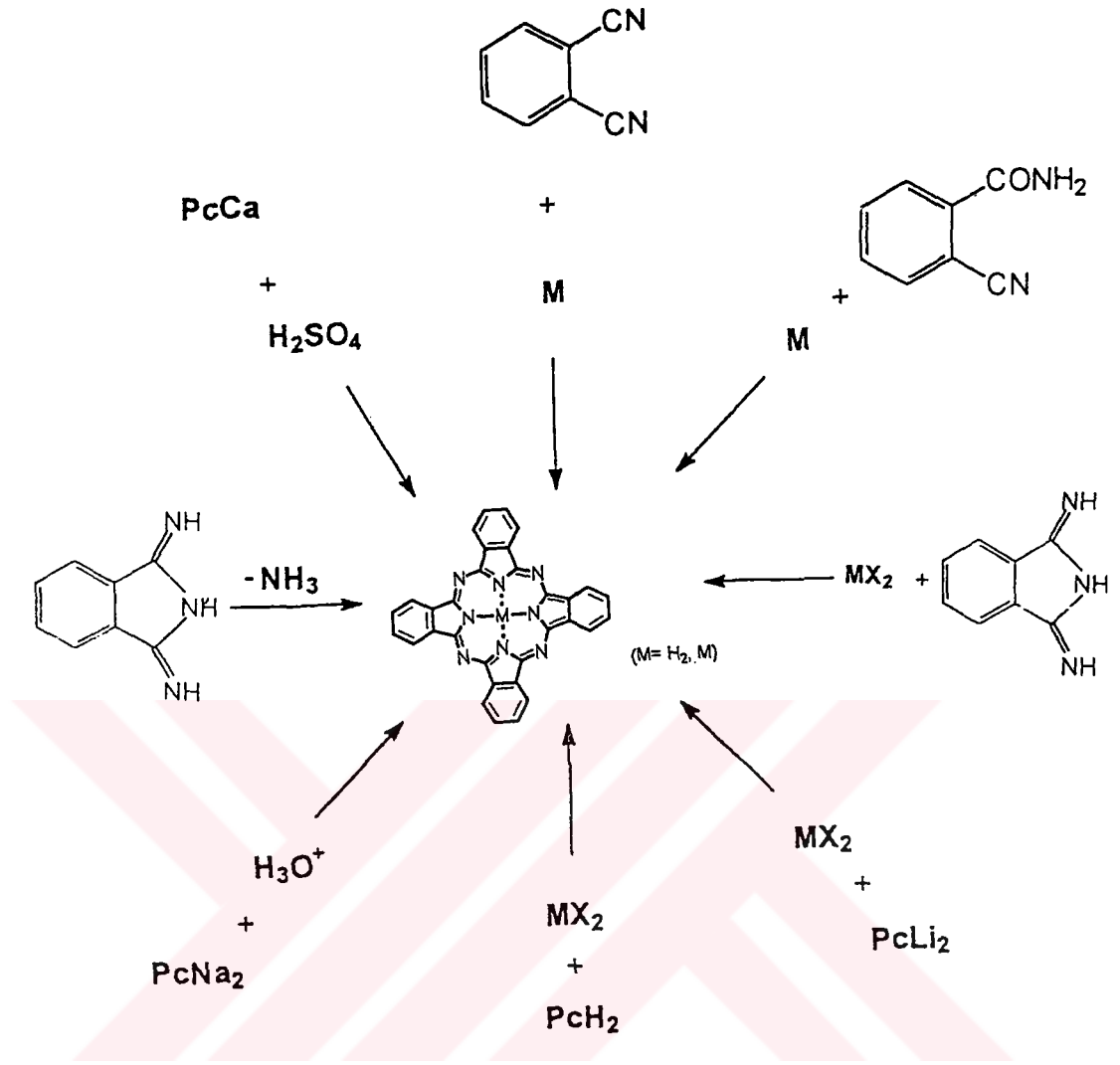
- Ftalonitril veya bunun süstitüsyon ürünleri ile metal veya metal tuzlarının reaksiyonundan,
- Ftalikanhidrit, ftalimid veya bunların süstitüsyon ürünlerinin, inert çözücü içinde amonyum molibdat katalizörü yardımıyla metal veya metal tuzu ve üre ile olan reaksiyonundan,
- o-dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin reaksiyonlarından,
- Metalsiz ftalosiyaninlere metal ilavesi veya metallo ftalosiyaninlerin uygun şartlarda metalinin başka bir metalle yer değiştirilmesinden.

Bu sentez yöntemlerinin hepsinin ortak özelliği, reaksiyonun birden fazla basamakta yürümesi ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesidir.

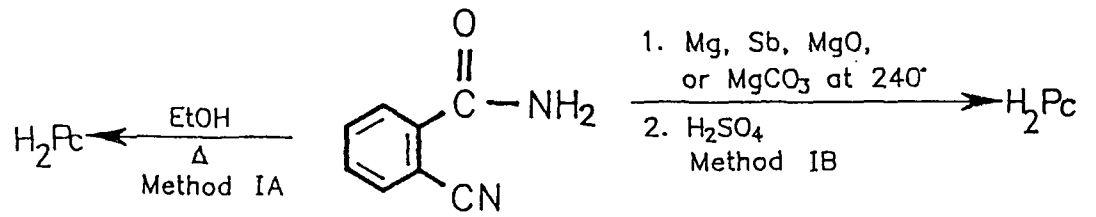
Simetrik ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri toplu halde (Şekil 2.8)'de görülmektedir.

I. o-Siyanobenzamiddan ftalosiyanin eldesi:

Ftalosiyaninlerin ilk sentez yöntemidir. Etanol içinde o-siyano benamidin kaynatılmasıyla, düşük verimle elde edilmiştir (Şekil 2.9, Metod IA). Daha sonraki yıllarda Linstead ve grubu o-siyano benzamidi, magnezyum veya antimon metali yada magnezyum oksit ve magnezyum karbonat gibi magnezyum tuzları ile 240°C'de ısıtılarak %40 gibi bir verimle metallo ftalosiyanin elde etmişlerdir. Bu metalli ftalosiyanini derişik H₂SO₄ ile muamele ederek metalsiz ftalosiyanin sentezlemişlerdir (Şekil 2.9, Metod IB).



Şekil 2.8 Simetrik ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri



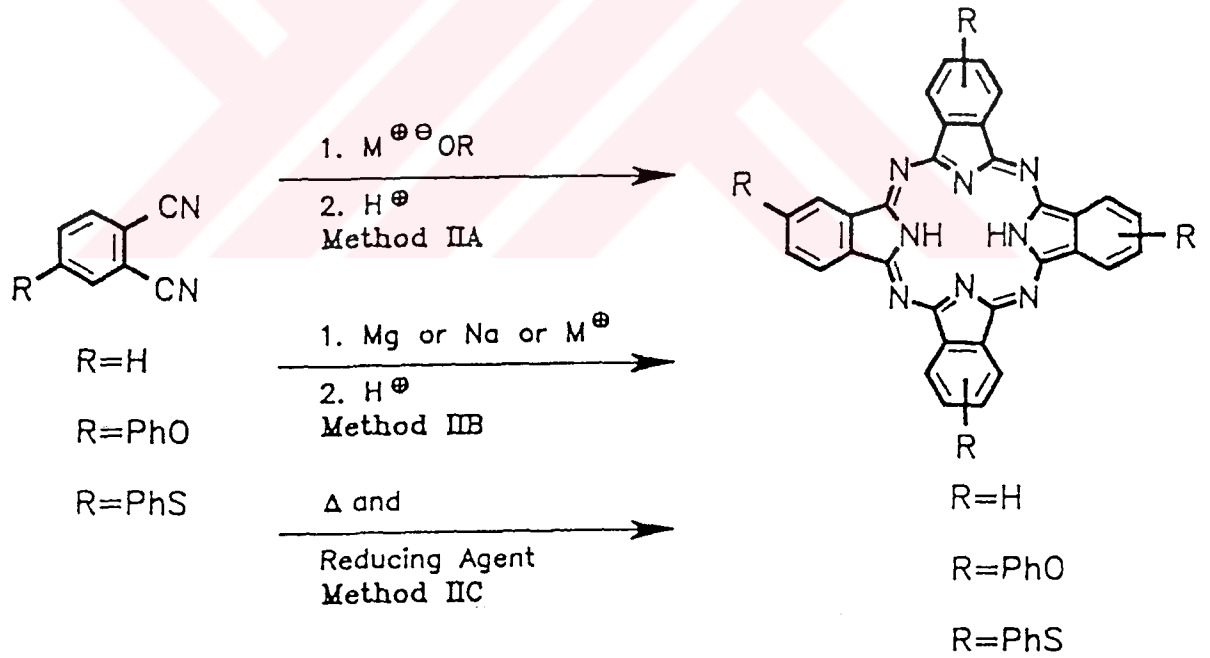
Şekil 2.9 o-Siyanobenzamidden ftalosiyenin sentezi

II. Ftalonitrilden ftalosiyenin eldesi:

Elementel metal, metalhalojenürler (MX_2) veya metalalkolatların ($\text{M}(\text{OR})_2$) kullanıldığı bu metotta yüksek verimle ftalosiyenin elde etmek mümkündür. Reaksiyon kaynama

noktası yüksek bir çözücüde yapılabildiği gibi, reaktantların karıştırılarak 300 °C'de kızdırılmasıyla da olabilmektedir. Bu metotta, ftalonitrilin 135-140 °C'de n-pentanol veya diğer alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi disodyum ftalosiyanini verir. Elde edilen ftalosiyaninin derişik H_2SO_4 ile direkt olarak muamelesiyle metalsiz ftalosiyanine geçilebilir (Şekil 2.10, Metod IIA). Aynı metotla, ftalonitrilin 2-N,N-dimetilaminoetanolda amonyak gazı ile muamelesiyle, temizleme işlemine gerek kalmaksızın % 90 verimle metalsiz ftalosiyanın elde edilebilmektedir.

Ayrıca, ftalosiyaninler kuvvetli bazik şartlara karşı dayanıklı olduklarından, aynı metotla ftalonitril çözeltisi standart şartlar altında UV ışığı ile bir ön ısıtma eşliğinde 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) ya da 1,5-diazobisiklo [4.3.0]non-5-ene(DBN) gibi kuvvetli bazlarla reaksiyon vererek oldukça yüksek bir verimle metalsiz ftalosiyanın elde edilmiştir.



Şekil 2.10 Ftalonitrilden ftalosiyanın sentezi

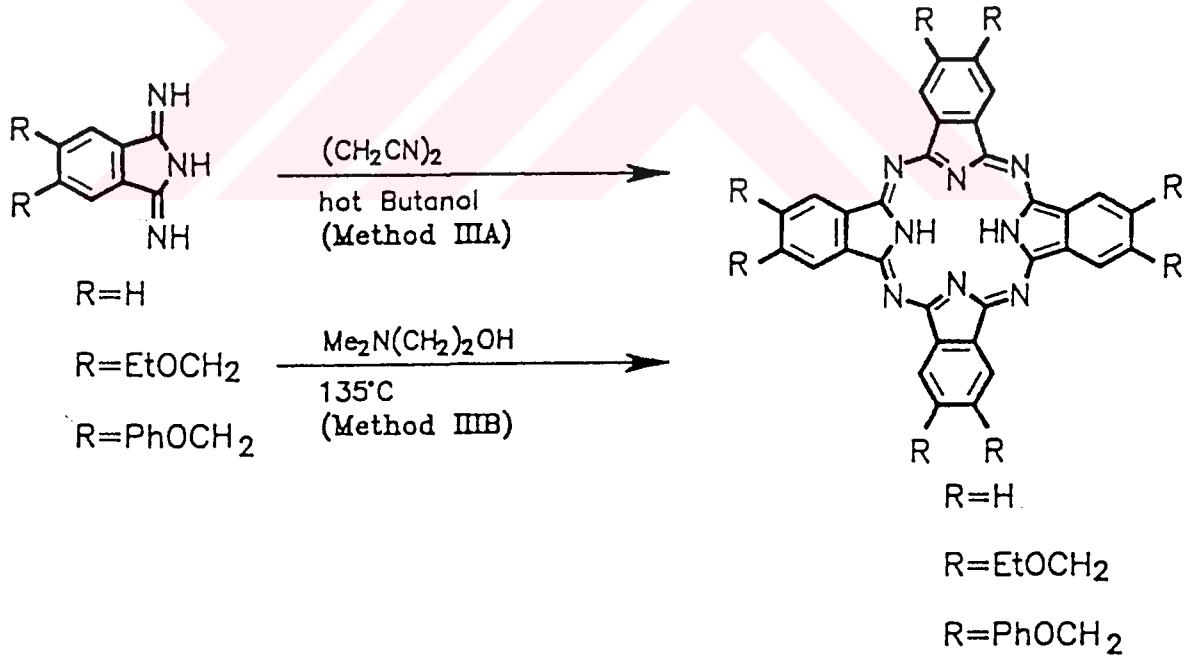
Ftalonitril, 200 °C'nin üzerinde magnezyum veya sodyum metali ile reaksiyona sokularak elde edilen metallo ftalosiyanın derişik H_2SO_4 ile muamele edilerek metalsiz ftalosiyanine geçilmiştir (Şekil 2.10, Metod IIB). Süstitüe ftalonitrilin kapalı tüp içinde 180 °C'de, hidrokinon, tetrahidropiridin veya 4,4'-dihidrobifenil kullanılarak reaksiyona

sokulmasıyla süstitüe metalsiz ftalosiyanin elde edilmiştir (Şekil 2.10, Metod IIC). Bu metodların hepsinde başlangıç maddesi ftalonitril olmasına rağmen, reaksiyonlar farklı mekanizmalar ve farklı ara ürünler üzerinden yürümektedir.

III) 1,3-Diiminoisoindolinden ftalosiyanin eldesi:

Sodyum metoksit varlığında, ftalonitrilin metanoldeki çözeltisinden sıcakta amonyak gazı geçirilmesiyle elde edilen 1,3-diiminoisoindolin bileşiği formamid gibi uygun çözücünde, metal tuzu varlığında, metalloftalosiyanin verebilmektedir.

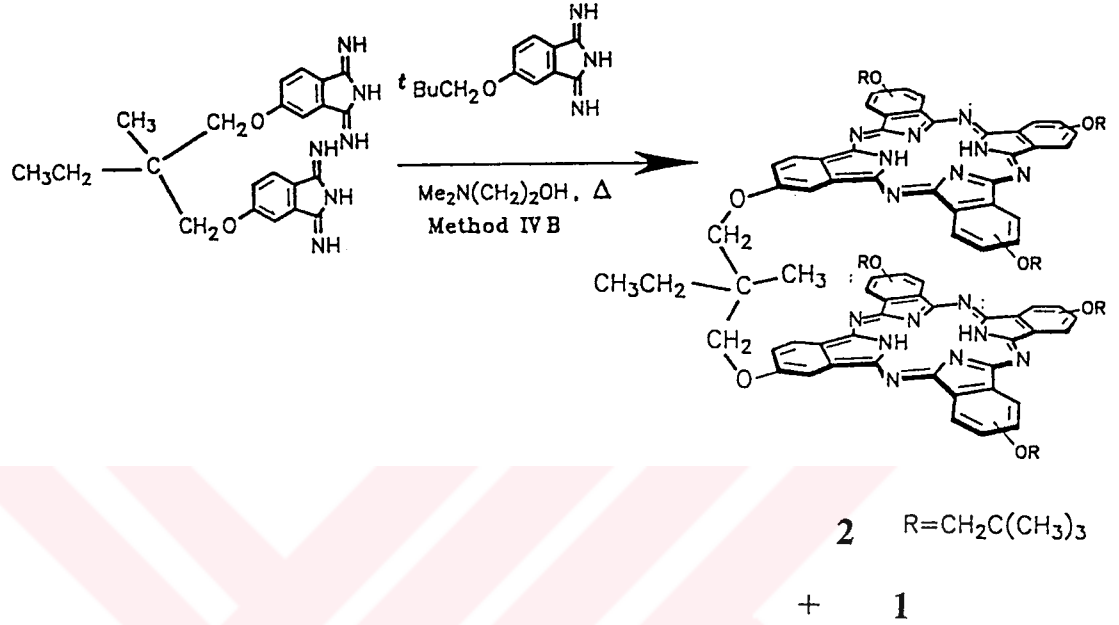
1,3-diiminoisoindolin süksinonitril veya kaynayan tetralin gibi hidrojen verici bir reaktifte ısıtıldığında % 34 veya % 45 gibi verimlerle metalsiz ftalosiyanin elde edilmiştir (Şekil 2.11, Metod IIIA). Ayrıca isoiminoindolin bileşiği 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde geri soğutucu altında kaynatılarak metalsiz ftalosiyanin sentezlenmiştir (Şekil 2.11, Metod IIIB).



Şekil 2.11 1,3-Diiminoisoindolinden ftalosiyanin sentezi

Bu metodla, binükleer ve multinükleer ftalosiyaninler sentezlemek üzere, bir bis-diiminoisoindolin başka bir diiminoisoindolinle reaksiyona sokulur. Örneğin, bis-1,3-diiminoisoindolinle fazla miktarda 5-neopentoksi-1,3-diiminoisoindolinle muamele

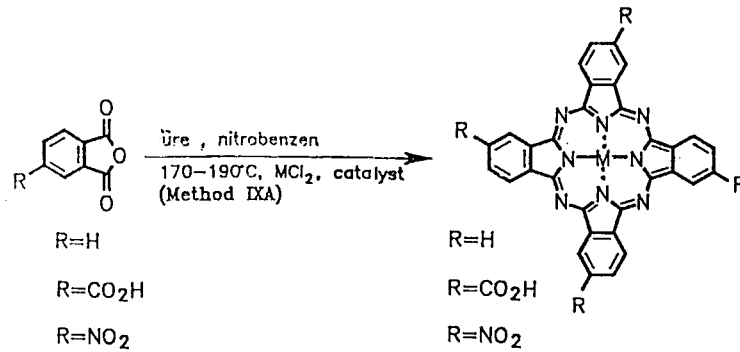
edildiğinde % 10 verimle 2,9,16,23-tetraneopentoksi ftalosiyenin **1** ve metalsiz binükleer ftalosiyenin **2** elde edilir (Şekil 2.12, Metod IVB).



Şekil 2.12 Binükleer ve multinükleer ftalosiyenin sentezi

IV. Ftalikanhidrit, ftalimid ve ftalikasitten ftalosiyenin eldesi:

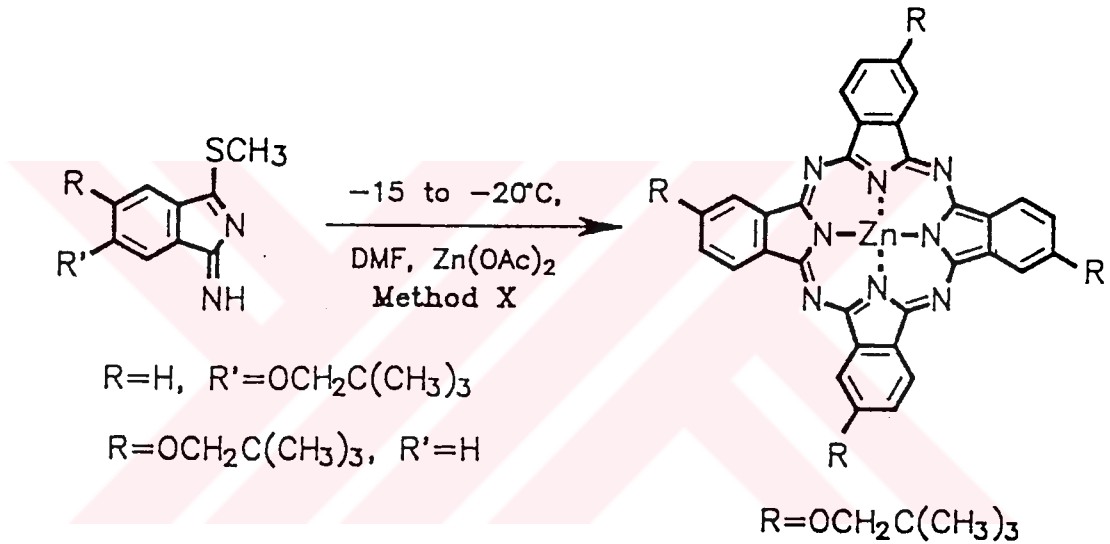
170-190 °C'de nitrobenzen içinde çözülmüş olan ftalikanhidrit; katalizör olarak amonyum molibdat kullanılmak suretiyle, üre ve metal tuzu (MCl₂) ile reaksiyona sokularak metallo ftalosiyeninler elde edilmektedir (Şekil 2.13, Metod IXA).



Şekil 2.13 Ftalikanhidritten ftalosiyenin sentezi

V. Düşük sıcaklıkta ftalosiyanin eldesi:

Son yıllarda yapılan çalışmalarla $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gibi oldukça düşük sıcaklıklarda ftalosiyanin oluşumu gözlenmiştir. 1-imino-3-metil-5-neopentoksiisindolinin oda sıcaklığında 2-N,N-dimetilaminoetanolda reaksiyonundan % 5-18 verimle 2,9,16,23-tetraneopentoksi ftalosiyanin izomer karışımı elde edilmiştir. Aynı reaksiyon çinko asetatla yapıldığında $-15, -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de çinko ftalosiyanin elde edilmiştir (Şekil 2.14, Metod X) [15].



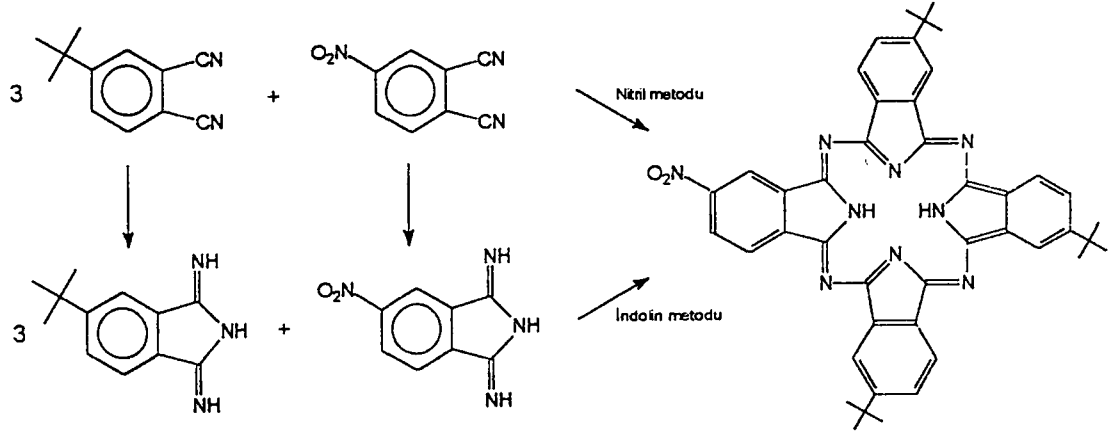
Şekil 2.14 Düşük sıcaklıkta ftalosiyanin sentezi

2.1.2.2 Asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi

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

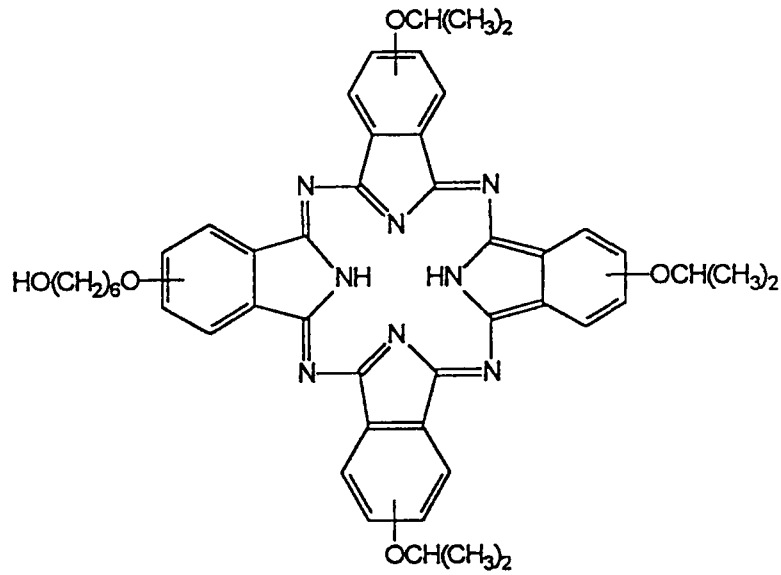
I. İlk Yöntem, iki farklı süstitüe grup içeren ftalonitrilin veya iminoisindolinin farklı oranlarda (1:3) karıştırılmasıyla reaksiyonun gerçekleştirilmesidir [15]. Bu yöntemle sentezlenen asimetrik ftalosiyaninlere bir örnek olarak, mononitro tri-t-butil ftalosiyanin sentezi verilebilir (Şekil 2.15) [65]. Ancak bu tür reaksiyonlarda, en az altı adet farklı

ftalosiyanin oluşmakta ve bunların kromatografik yöntemlerle ayrılması oldukça zor olmaktadır.



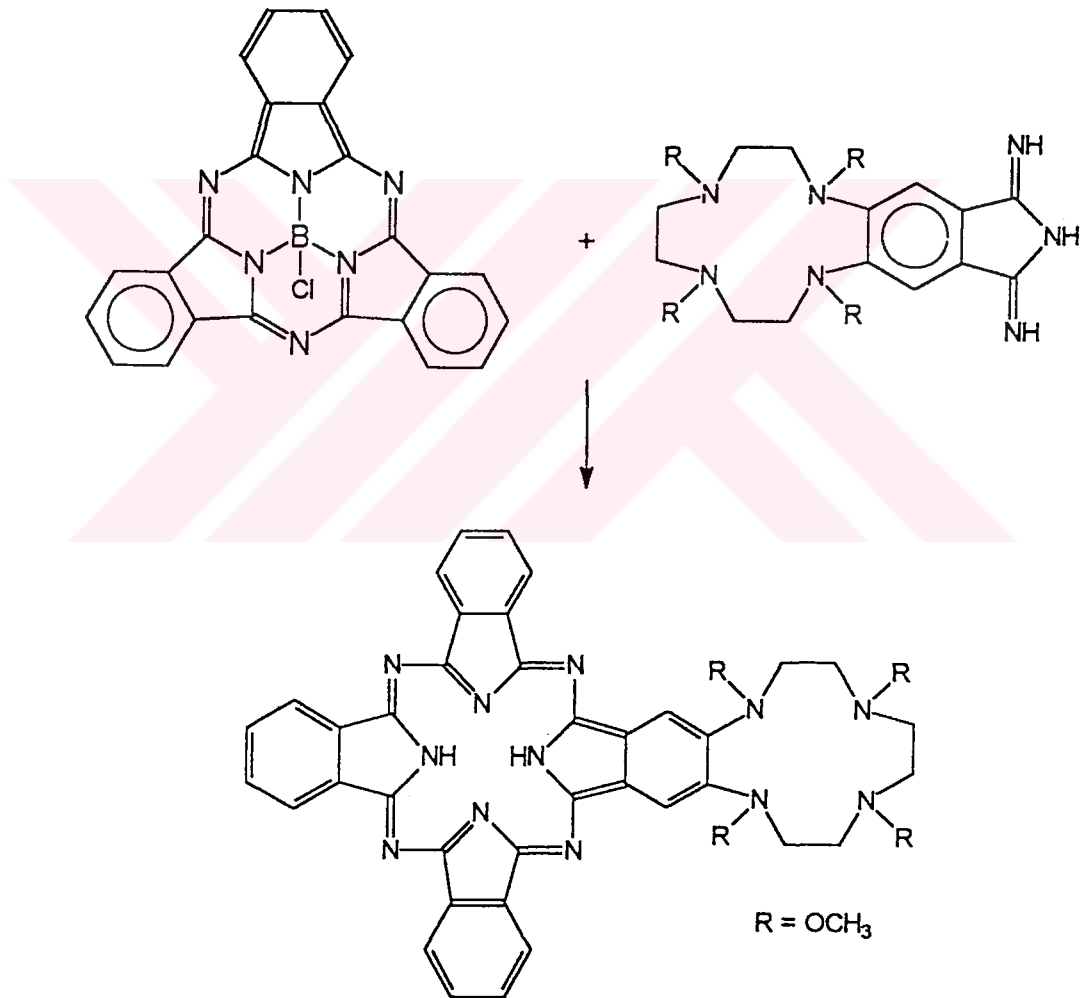
Şekil 2.15 Asimetrik ftalosiyanin sentezi

II. Bu yöntemle asimetrik ftalosiyaninler, fonksiyonel grup içeren herhangi bir polimer zincirine bağlanan bir ftalonitril grubu ile farklı fonksiyonel grup içeren diğer bir ftalonitrilin kondenzasyonu yoluyla oluşur. Oluşan ftalosiyaninler polimer zinciri üzerinde kalabildiği gibi, serbest hale getirmek de mümkün olabilmektedir (Şekil 2.16) [66].



Şekil 2.16 Polimer üzerinden sentezlenen asimetrik ftalosiyanin

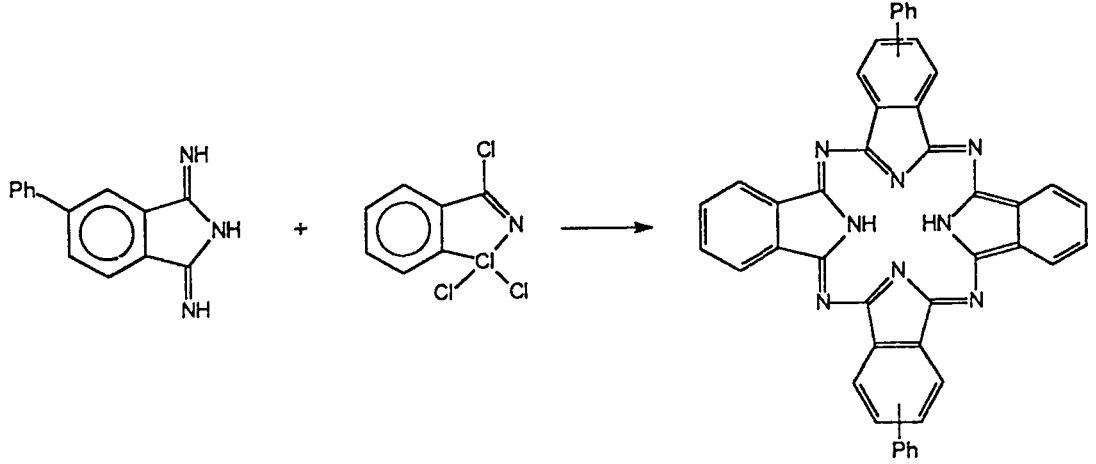
III. Bu yöntemde, ftalonitrilin bor halojenürler ile kondenzasyonu sonucu, bor atomunun üç ftalonitril ile halka oluşturmasıyla elde edilen ve subftalosiyanın [67] adı verilen bir makrosiklik molekül kullanılır. Subftalosiyanınin, farklı süstitüe grup içeren bir iminoisoindolinin fazlasıyla (yaklaşık yedi katı), dimetilsulfoksit: α -klornaftalen (2:1) karışımında, 80-90 °C'de karıştırılması sonucu asimetrik ftalosiyanın oluşur [68-72]. Bu yöneme örnek olarak ise, subftalosiyanınlerin tetraaza halka veya monoaza taçeter grubu içeren iminoisoindolinin reaksiyonu verilebilir (Şekil 2.17) [69].



Şekil 2.17 Subftalosiyanın üzerinden asimetrik ftalosiyanın sentezi

IV. Bir diğer asimetrik ftalosiyanın sentez yönteminde ise, herhangi bir iminoisoindolinin 1,3,3-trikloroisoindolinle reaksiyonu sonucunda yarı simetrik bir ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilir. 5-fenil-1,3-diiminoisoindolinin oda sıcaklığında

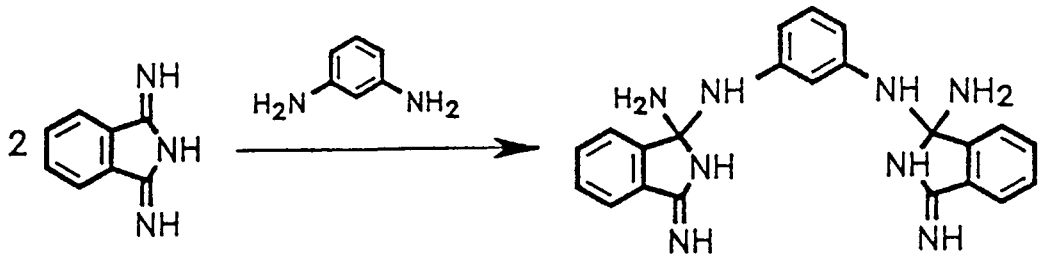
1,3,3-triklorisoindolinle muamele edilmesiyle difenilftalosiyenin elde edilir (Şekil 2.18) [73].



Şekil 2.18 Yarı simetrik ftalosiyenin sentezi

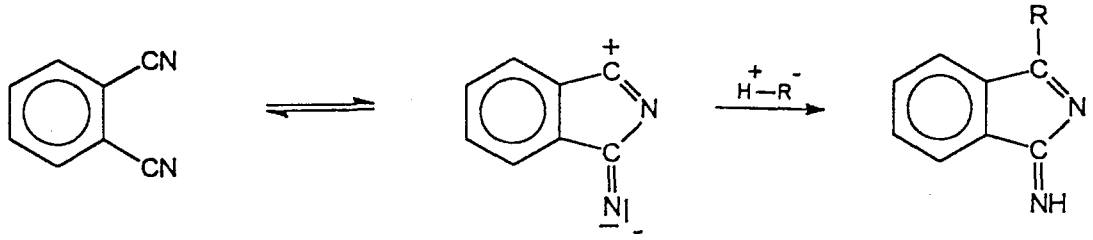
2.1.3 Ftalosiyaninlerin Reaksiyon Mekanizmaları

Ftalosiyaninlerin sentezlerinde kullanılan yöntemlerin bazılarında reaksiyon bilinen bir ara ürün üzerinden ilerlerken, çoğunda oluşum mekanizmaları net olarak bilinmemektedir. Ftalosiyanın oluşumunda bir model sayılabilecek bir ara ürün 1,3-diiminoisoindolin ile bir diaminin reaksiyonundan elde edilen stabil maddedir (Şekil 2.19).



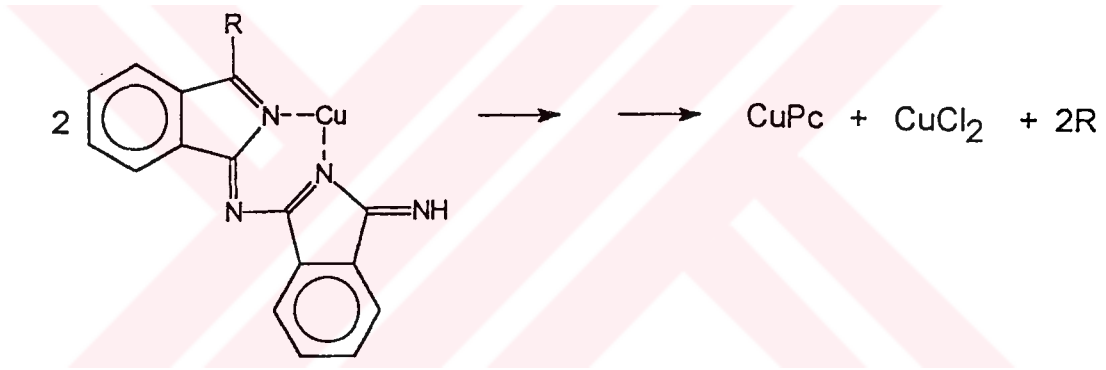
Şekil 2.19 Ftalosiyanın oluşumunda bir ara ürün

Gerek ftalonitrilden gerekse ftalikasitten üre ile ftalosiyanın sentezinde ara ürün olan isoindolin ve poliisoindolinler oluşmaktadır. İlk kademede polar bir bileşikle dinitrilden bazık bir isoindolin oluşmaktadır (Şekil 2.20) [74]



Şekil 2.20 Ftalosiyanın sentezinde oluşan ara ürünler

Polar bileşik olarak amonyak, primer veya sekonder amin, karbonsülfür, hidrojenbromür veya alkoksit bileşikleri kullanılabilir. Daha sonra bu iminoisindolinlerin bir metal varlığında kondenzasyonları sonucu halka sistemi oluşarak ftalosiyanın sentezi gerçekleşir (Şekil 2.21).

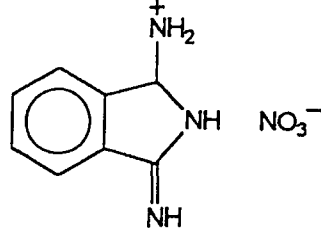


Şekil 2.21 Ftalosiyanın halka oluşum mekanizması

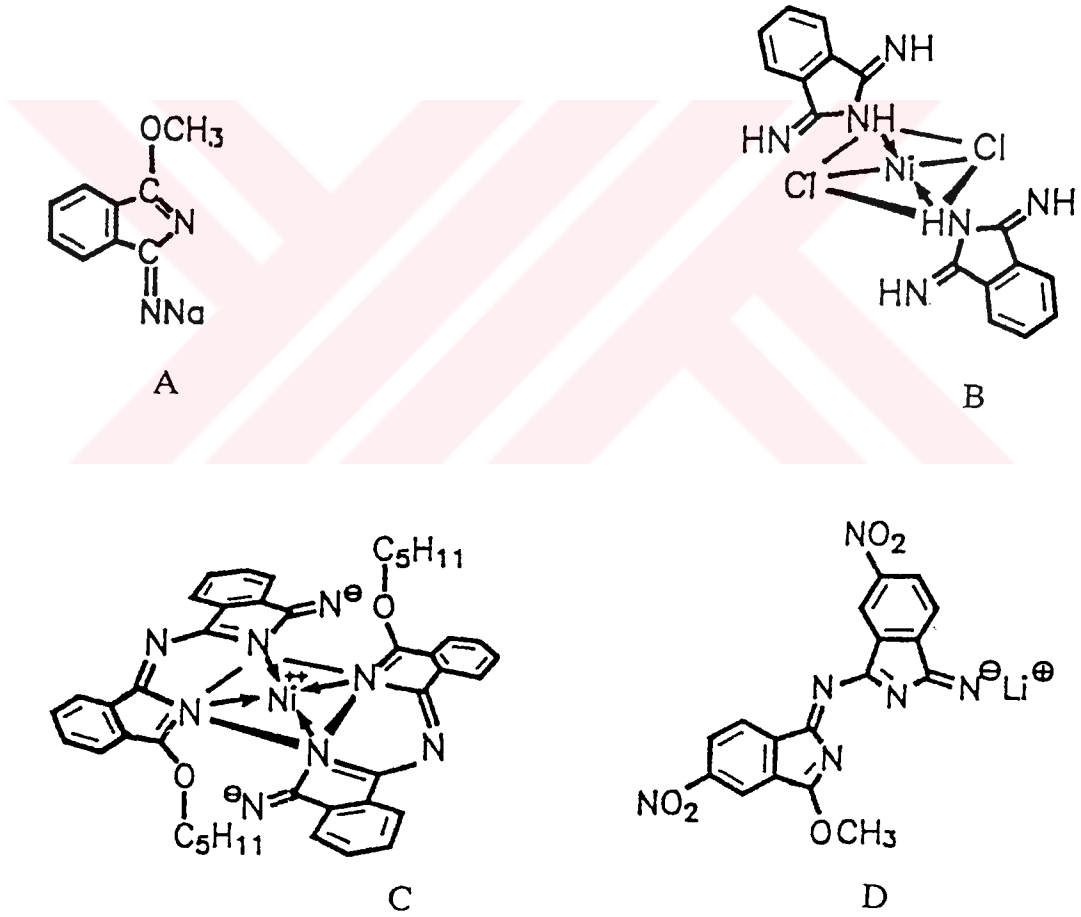
Yakın zamanlarda sübtitüe ftalosiyanın sentezinin 1,3-diiminoisindolin ve sübtitüe ditiyoimid bileşiğinin kondensasyonu sonucu oluşan bir ara ürün üzerinden yürüdüğü fikri ortaya atılmış sa da bu ara ürünler izole edilememiştir.

Bir ana ara ürün olan 1,3-diiminoisindolinler nitrat tuzu olarak izole edilebilmektedirler. Borodkin tarafından 1,3-diiminoisindolin'in sıcak formamid içinde NiCl_2 ile nikelftalosiyanın sentezinde ara ürün olarak metoksiiminoisindolinin bir sodyum türevi izole edilmiştir (Şekil 2.23.A). Daha sonra Hurley aynı reaksiyonda ara ürünler olarak nikel kompleksler izole etmiştir (Şekil 2.23.B,C). Son yıllarda ise

dimerik lityum tuzu (Şekil 2.23.D) tetranitroftalosiyenin oluşumu için bir ara ürün olarak izole edilmiştir.



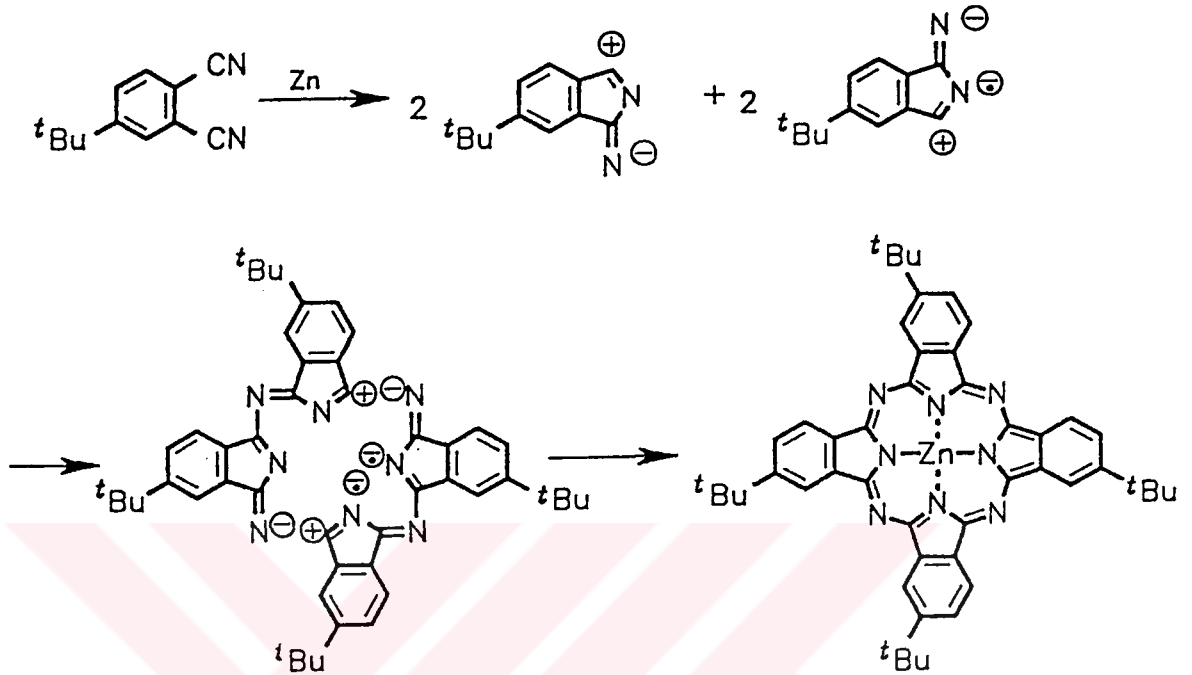
Şekil 2.22 Ftalosiyenin reaksiyon ortamından izole edilmiş bir ara ürün



Şekil 2.23 Metal ftalosiyenin sentezinde izole edilebilen bazı stabil ara ürünler

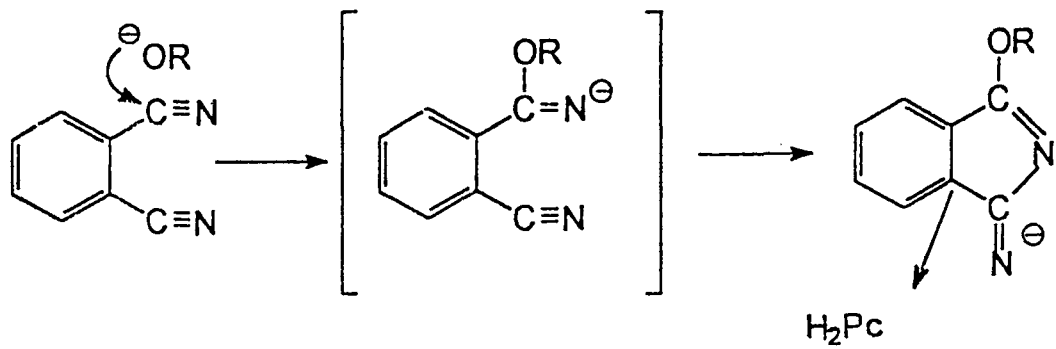
2,9,17,24-tetra-*ter*-butil ftalosiyanimato çinko (II)'nin 4-*ter*-butil ftalonitril ve çinko tozunun reaksiyonuyla sentezinde, farklı bir tetra-sübtitüe ftalosiyenin elde edilir. Bu

ftalosiyenin oluşumu sırasında görülen ara ürünler oluşum mekanizmasını açıklamaktadır (Şekil 2.24).



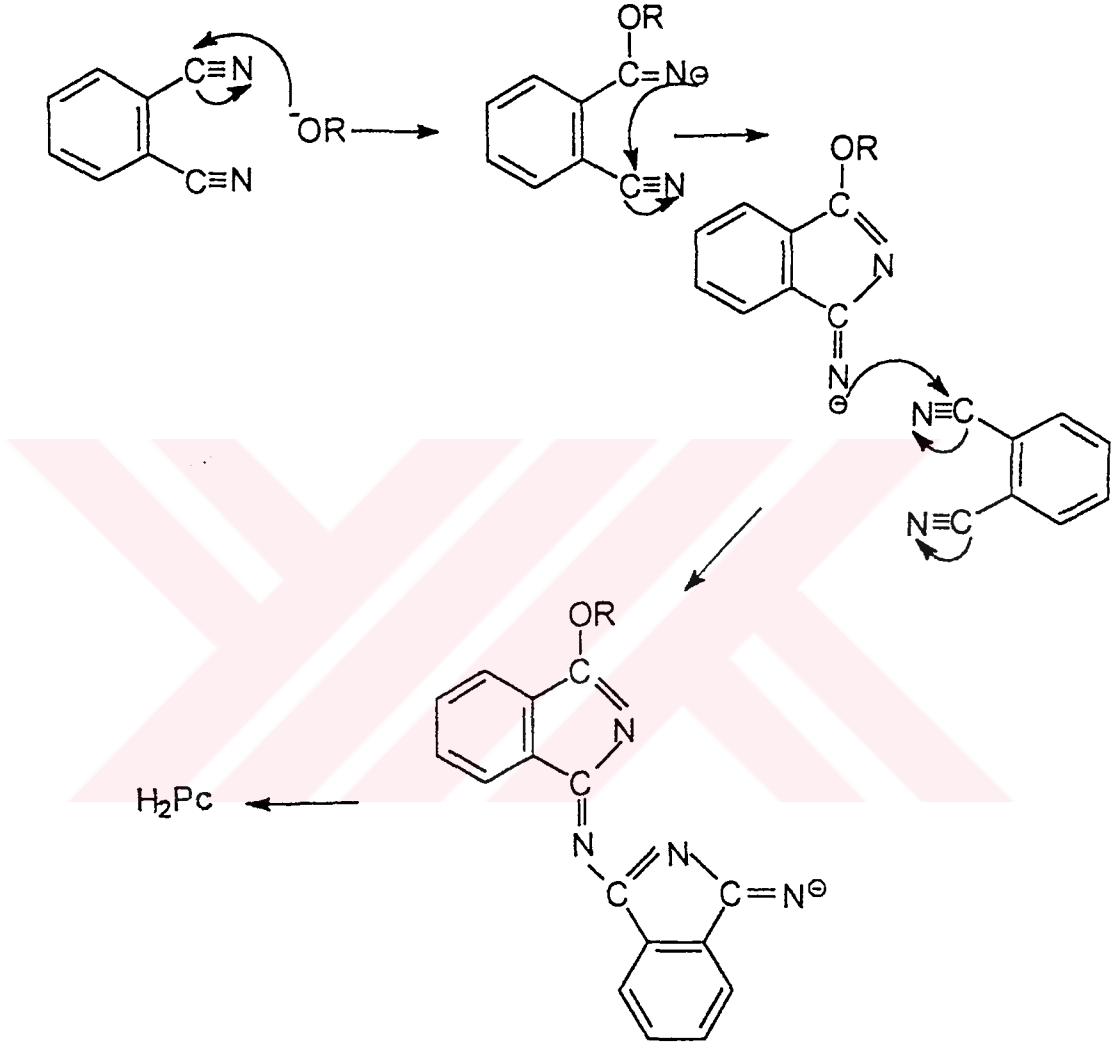
Şekil 2.24 2,9,17,24-tetra-*ter*-butil çinko(II)ftalosiyenin oluşum mekanizması

Yapılan birçok çalışma, ftalonitrilin alkollü çözelti içinde oda sıcaklığında dahi, katalitik miktarda sodyum alkoksit varlığında metalsiz ftalosiyenin oluşturduğunu göstermiştir [75]. Ftalonitrilin nitril gruplarına nükleofilik atak yapan alkoksit anyonunun oluşturduğu, 1-alkoksi-3-iminoisindolin (II) adlı ara ürün üzerinden metalsiz ftalosiyenin elde edilmektedir (Şekil 2.25).



Şekil 2.25 Ftalonitrilden alkoksit anyonu varlığında H₂PC sentezi

DBU veya DBN gibi bazı organik kuvvetli bazlar kullanılarak metalsiz ftalosiyenin oluşum mekanizması (Şekil 2.26)'da görülmektedir. DBN'nin DBU'dan verim açısından 2 kat daha etkili olduğu yapılan çalışmalarla bulunmuştur.



Şekil 2.26 Ftalonitrilden DBU varlığında metalsiz ftalosiyenin oluşumu

Ftalosiyenin sentezinde reaksiyon, kinetik açıdan oldukça yüksek termik aktivasyon yada fotokimyasal aktivasyon enerjisi gerektirmektedir. Yüksek reaksiyon ısısında ftalosiyenin oluşumunun çok hızlı olması, ara ürünlerin izole edilmesine engel olmakta ve reaksiyon mekanizması tam olarak aydınlatılamamaktadır.

2.1.4 Ftalosiyaninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüe olmamış ftalosiyanin ve onun metalli türevlerinde; süblimasyonla ve derişik asitte çözüp buzda çöktürme ile saflaştırma yapılmaktadır. Bu klasik saflaştırma yöntemlerinin uygulanabilirliği ftalosiyanin bileşiklerinin kuvvetli asitlere karşı olan dayanıklılığına ve yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldıklarında (500 °C'nin üstü) gösterdikleri kararlılığa bağlıdır. Bunlara ilave olarak bu maddelerin çoğunun çözünürlüklerinin çok az olması yeniden kristallendirme ve kromatografik yöntemlerin kullanılmasını imkansız kılmaktadır. Bu tür bileşikler için süblimasyon ve H₂SO₄'de çözüp çöktürme işlemleri de uygulanamadığından sadece suyla ve organik solventlerle yıkanarak saflaştırma yapılabilmektedir.

Süstitüe ftalosiyaninler için öngörülen saflaştırma yöntemleri aşağıda sıralanmıştır [15].

- a. Derişik H₂SO₄'de çözdükten ve süzdükten sonra, soğuk suda veya buzlu suda yeniden çöktürme,
- b. Amino süstitüe ftalosiyaninleri derişik hidroklorik asit ile suda çözünür hale getirip organik kirlilikleri ekstrakte ettikten sonra, seyreltik bazla çöktürme,
- c. Alümina üzerinden kolon kromatografisi ve çözücünün uçurulması veya yeniden kristallendirme,
- d. Normal, flaş ya da vakum metodlarını kullanarak silikagel üzerinden kolon kromatografisi yapıldıktan sonra çözücünün uçurulması ya da yeniden kristallendirme,
- e. Jel geçirgen kromatografisi (GPC),
- f. Safsızlıkları uzaklaştırıp, saflaştırılmış ftalosiyaninleri elde etmek üzere çözünmeyen süstitüe ftalosiyaninleri çeşitli çözücülerle yıkama,
- g. Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için çözünen süstitüe ftalosiyaninlerin çeşitli çözücülerle ekstraksiyonu ve çözücünün uçurulması ya da ekstrakte edilmiş süstitüe ftalosiyaninin yeniden kristallendirilmesi,
- h. Süblimasyon yöntemleri,
- i. İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC).

2.1.5 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninler, aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilebilir. Ancak karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değilse ftalosiyanin sentezi mümkün olmamaktadır. Ayrıca ftalosiyanin sentezi için gerekli olan diğer bir şartta karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ bulunmasıdır.

Ftalosiyanin molekülü oldukça gergin bir yapıda olup dört isoindol çekirdeğinden oluşmuştur. Ftolasiyanin molekülünün merkezini oluşturan, isoindolin hidrojen atomları metal iyonları ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar.

Metal içeren ftalosiyaninlerin eldesinde ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağladığından, metal içeren ftalosiyaninlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyaninlere kıyasla daha yüksek olmaktadır.

Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atoma bağlıdır. Metal içeren ftalosiyaninlerin kararlılığı ise, ancak metal iyonu çapının, ftalosiyaninin ortasındaki oyuk çapına uygun olmasıyla gerçekleşir. Metallerin iyon çapı, ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı olan 1.35 Å'dan önemli derecede büyük veya küçük olduğunda metal atomları ftalosiyaninlerden kolayca ayrılabilir.

Metallo ftalosiyaninlerin genel olarak elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tipi vardır. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Lityum ftalosiyanin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin oluşur.

Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha karardır. Bazı türleri inert ortamda vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblimleşirler.

Nitrik asit dışında anorganik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun nedeni, metal ile ftalosiyanın arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşımasıdır.

Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının ftalosiyanın komplekslerini elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metalin (+2) değerliği ftalosiyanın ile karşılanırken geriye kalan bağlar ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur.

Ftalosiyanınlar genel olarak suda çözünmezler. Elektrovalent ftalosiyanınların organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşılık, kovalent türde olanlar 1-klornaftalen, kinolin gibi bazı organik çözücülerde çözünürler. Buna karşılık ftalosiyanınlere çeşitli sübtitüe grupların eklenmesiyle organik çözücülerdeki çözünürlükleri artırılabilir. Bütün ftalosiyanınlar nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler. Bakır ftalosiyanın seryum sülfatlı ortamda kolaylıkla yükseltgenir ve bu özellik bakır ftalosiyanınların kantitatif analizlerinde kullanılır.

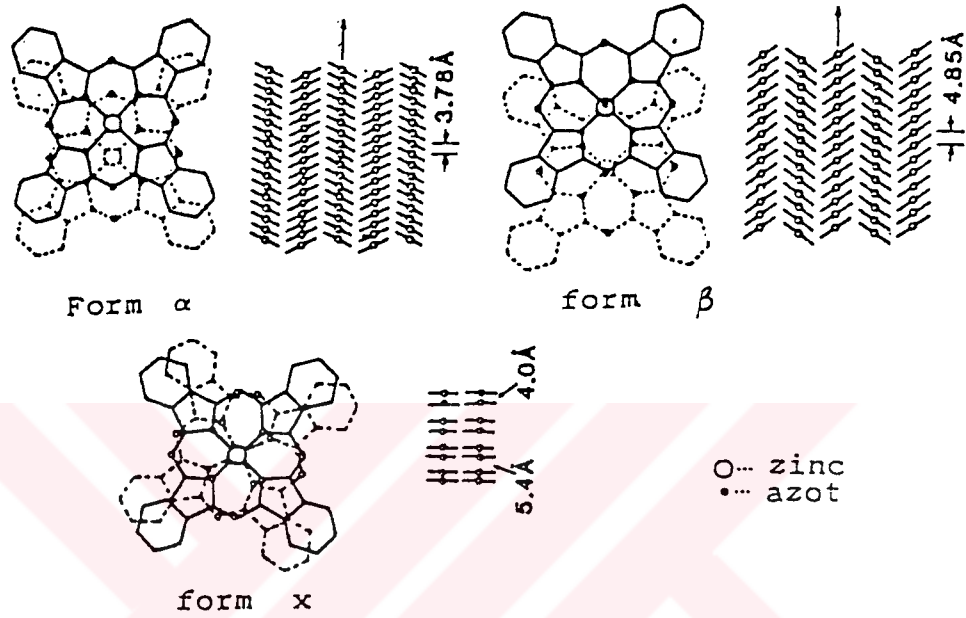
Metal ftalosiyanınların ilginç bir özelliği, oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yapmasıdır. Ftalosiyanın varlığında, benzaldehit hava ile oksitlenerek benzoik asite dönüşebilir. Kobalt ftalosiyanın, sülfid artıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleyici olarak kullanılır. Ftalosiyanınlar kolayca sülfolanabilir, ancak nitrik asitte bozunduklarından nitrolanamazlar.

2.1.6 Ftalosiyanınların Fiziksel Özellikleri

Sübtitüe olmamış ftalosiyanınların ticari önem taşıyan α -formu ve β -formu olmak üzere iki tip kristal yapısı yanında, α -formunun öğütülmesiyle elde edilen üçüncü bir yapı olarak χ -formu vardır (Şekil 2.27) [76-78].

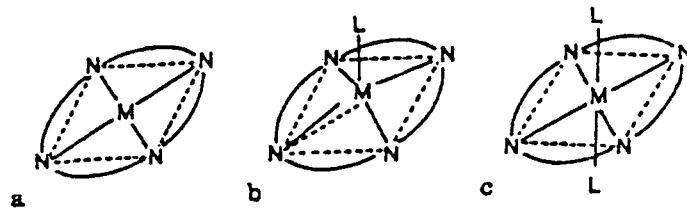
Kararlılık, renk ve çözünürlük açısından fark gösteren bu kristal yapılardan β -formu, α -formuna göre daha karardır ve en çok rastlanan yapıdır. α -Yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asidi içinde çözünmüş

ftalosiyenin hızla seyreltilmesi ile α -formunun çökmesi bu olaya örnek verilebilir. Daha kararlı olan β -formu ise, sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. α -formu yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β -formu elde edilir [26].



Şekil 2.27 Metallo ftalosiyenlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

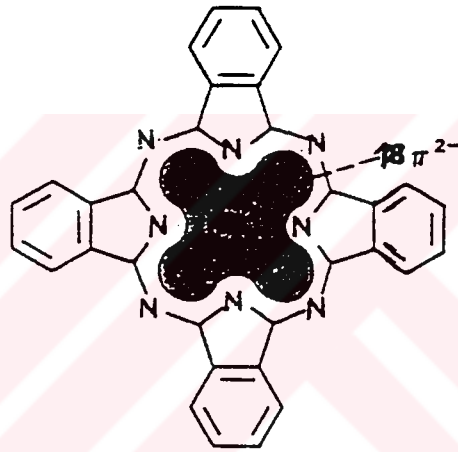
Ftalosiyenlerin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın 2 hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu, Zn vs. metallerle doldurulur. Metallo ftalosiyen molekülünün simetrisi D_{4h} simetrisine sahiptir. Çeşitli moleküllerin aksel olarak metale bağlanmasıyla, kare düzlemselden beş koordinasyonlu pramidal yapıya veya altılı koordinasyonlu sistemlere dönüşür (Şekil 2.28).



Şekil 2.28 Ftalosiyen molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi
a)Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu, b)Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu, c) Tetragonal, altı koordinasyonlu

İki değerlikli geçiş metalleri ftalosiyanin molekülünün kavitesine uygun gelirken; Sn^{2+} , Pb^{2+} gibi iyonik yarıçapı büyük olan iyonlar makrosiklik düzleminin dışına çıkar.

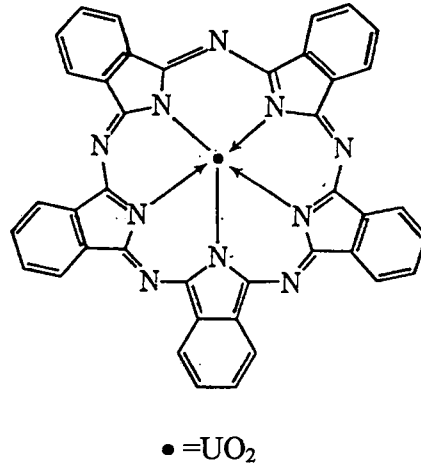
Süstitüent içermeyen ftalosiyanin molekülünün röntgen yapı analizleri, π -elektronlarınca zengin olan ftalosiyanin ligandının rezonans durumları hakkında bilgi verir. Süstitüent içermeyen ftalosiyaninlerde benzen halkaları benzenoid yapılarını korurlar (Şekil 2.29). Bu makrosiklik halka 16 atomu ve 18 π -elektron sistemiyle Hückel Kuralına göre aromatik bir yapıdadır. Makrosiklik halkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötralite sağlanmaktadır.



Şekil 2.29 Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı

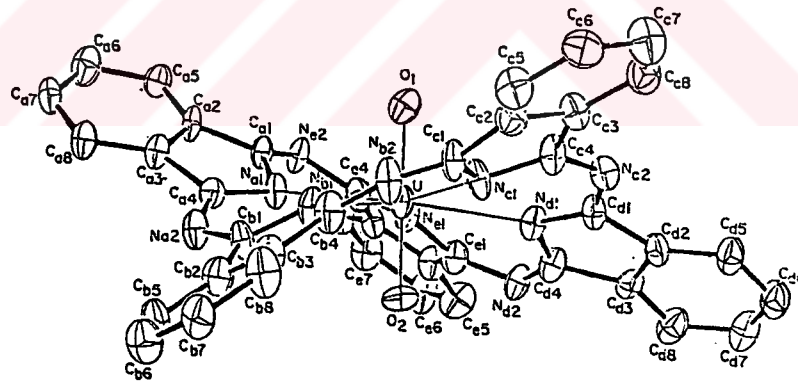
Ftalonitrilin uranil iyonu varlığında kondenzasyonu beş isoindol birimi içeren ve süperftalosiyanin (SPcUO_2) adı verilen bir makro halka oluşumu ile sonuçlanır (Şekil 2.30).

Konjuge 18 π -elektron sistemine sahip ftalosiyaninlerden farklı olarak, süper ftalosiyaninler ftalosiyaninler 22 π -elektron sistemine sahiptirler. Çoğu ftalosiyaninlerde metal-azot bağı uzunluğu yaklaşık 1.85-2.05 Å iken, süperftalosiyaninlerde uranil-azot bağı uzunluğu 2.5-2.6 Å civarındadır.



Şekil 2.30 Uranil ftalosiyanın (süperftalosiyanın)

Superftalosiyanın molekülünün kavitesine son derece uygun olan uranil katyonu (UO_2^{2+}) superftalosiyanın kararlılığında önemli rol oynar. X-ışını çalışmaları, superftalosiyanın beşgen bipramidal geometriye sahip olduklarını ve düzlemsellikten sapmanın 0.2 Å olduğunu göstermiştir (Şekil 2.31) [79].



Şekil 2.31 Superftalosiyanın kristal yapısı

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

Ftalosiyaninler, kristal modifikasyonlarının, metal iyonlarının, periferik ve aksiyel sübtitüentlerinin değiştirilmeleri veya herhangi bir elektron akseptörle doplanmaları

halinde, yarı iletken ve metalik iletken özellik göstermektedirler. İletkenlikleri 10^{-15} ile 10^{-1} Scm^{-1} arasında değişmektedir.

Ftalosiyanınların iletkenlikleri, intermoleküler yapıda değişiklik yapılarak ya da nitroziltetrafloroborat, Br_2 ve özellikle I_2 gibi elektron akseptörlerle doplanarak önemli ölçüde artırılmaktadır. Bu sayede ftalosiyanınların iletkenlikleri 10^3 Scm^{-1} 'e kadar yükslebilmektedir.

2.1.7 Ftalosiyanınların Sübtitüsyon Reaksiyonları ve Türevleri

Aromatik karakter taşıyan ftalosiyaninlere nükleofilik aromatik sübtitüsyon, elektrofilik aromatik sübtitüsyon gibi aromatik kimyanın bilinen reaksiyonları uygulanabilir. Metallo ve metalsiz ftalosiyanınların halojenasyon, sülfolama ve nitrolama gibi elektrofilik aromatik sübtitüsyon reaksiyonlarından elde edilen ürünler tek değil, bir karışım halindedir.

Metalsiz ftalosiyanınlar merkezde 2, dış benzen halkalarında 16 tane olmak üzere toplam 18 hidrojen atomu içerirler. Merkezdeki hidrojenlerin sadece metal iyonlarıyla yer değiştirebilme özelliğine karşılık, benzen halkalarında bulunan hidrojen atomları birçok uygun sübtitüentle yer değiştirebilir. Bundan dolayı erimiş NaCl veya ftalikanhidrit içinde doğrudan klorlama ile benzen halkaları üzerinde mevcut olan 16 uygun yer kısmen veya tamamen klor atomları ile doldurulabilir.

Ftalosiyanın türevlerini elde etmek için kullanılan başlıca iki yöntem vardır:

1. Direkt Yöntem
2. İndirekt Yöntem

Direkt yöntemde, ftalosiyanın doğrudan doğruya reaksiyona sokulmakta ve elde edilen üründe sübtitüentler gelişigüzel bir dağılım göstermektedir. İndirekt yöntemde, önce ftalosiyanıni oluşturacak başlangıç maddesi sübtitüsyon reaksiyonuna sokulmakta, daha sonra ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilmektedir. Böylelikle sübtitüentler halka üzerinde eşit olarak dağılmış olacaktır.

Süstitüe ftalosiyaninler, süstitüe olmayanlara göre farklı özellikler gösterirler. Bu farklar içinde en önemlisi, ftalosiyanin çekirdeğine dallanmış büyük bir grubun ilavesiyle çözünürlüğün değişmesidir. Bazı durumlarda oksokromik grubun ftalosiyanin çekirdeğine ilavesi ile daha donuk ve açık yeşil renkte ürün elde edilir. Alkoksi, ariloksi, alkilmerkaptto veya arilmerkaptta gruplarının ftalosiyanine ilavesi ile molekülün rengi yeşile kayar. Açıl ftalosiyaninler ftalosiyanin bileşiği ile açıl klorürler arasındaki Friedel Crafts reaksiyonu ile hazırlanmaktadır.

Aminoftalosiyaninler kuvvetli asitlerle muamele edildiklerinde kuaterner tuzu oluştururlar. Bu olay sonunda halkadaki elektron yoğunluğu azaldığından ftalosiyanin rengi maviye döner. Amino grupları hidroklorik asitli ortamda kolaylıkla diazolanabilir ve bu diazo bileşiği kenetlenme ve yer değiştirme reaksiyonları için uygun bir ara ürün oluşturur.

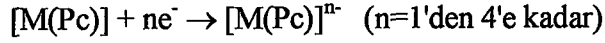
Ftalosiyaninler direkt olarak nitrolanamazlar. Bunun nedeni, ftalosiyaninlerin kuvvetli oksitleyici reaktiflerle kolaylıkla yükseltgenerek ftalimide dönüşmeleridir. Ftalosiyaninlerin nitro türevlerinin eldesinde en iyi yol, nitroftalonitril veya nitroftalimidin uygun çözücü içinde metal tuzu ile ısıtılmasıdır.

2.1.8 Ftalosiyaninlerin Redoks Reaksiyonları

Ftalosiyanin kompleksleri kimyasal ve elektrokimyasal olarak kolaylıkla hem indirgenebilir hem de yükseltgenebildiklerinden, redoks reaksiyonlarındaki bu davranışları; redoks potansiyeli enerji durumunun belirlenmesi, indirgenmiş ya da yükseltgenmiş ftalosiyaninlerin preparatif kimyaya kazandırılması ve aktif komponent olarak fotoredoks proseslerde kullanılması bakımından önem kazanmaktadır [80]. Redoks ürünleri manyetik susseptibilite, elektron spin rezonans (ESR), elektronik spektrumlar ile karakterize edilebilmektedir. Bu veriler, elektron ilavesinin ligandın en düşük seviyedeki boş anti-bağ π orbitallerine olduğunu göstermektedir [14].

Divalent metal iyonlarının ftalosiyanin kompleksleri kimyasal ve elektrokimyasal olarak indirgenebilir. Bunun için genellikle alkali metaller gibi kuvvetli indirgeyici maddeler kullanılır. Tetrahidrofuran (THF) içinde metallo ftalosiyanin $[M(Pc)]$ sodyum

ve dilyum benzofenonla olan reaksiyonu sonucunda $[M(Pc)]^-$ şeklinde bir seri anyon elde edilebilir.



M=Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Mg(II) ve Al(III) Cl.

Cu[(Pc)]'de ilk indirgenme ürünü indirgenmiş (Pc)⁻ ligandının Cu(II) kompleksi olan [Cu (Pc)]⁻, ikinci ürün ise (Pc)⁻ ligandının 3d¹⁰ kompleksi olan Cu(I)'dir. [Zn(Pc)], [Al(Pc)Cl], [Ni(Pc)] ve [Mg(Pc)] komplekslerinde redüksiyon ftalosiyanın ligandında olurken, metalde bir redüksiyon yoktur. [Cr(Pc)], [Mn(Pc)], [Fe(Pc)] ve [Co(Pc)] komplekslerinde ise redüksiyon hem metalde, hem de ligandda olabilir. Birçok zor çözünen nötral [M(Pc)]'nin aksine, [M(Pc)]ⁿ⁻'ler polar organik çözücülerde çok iyi çözünürler.

Ftalosiyanınların geçiş metal komplekslerinin ölçülen oksidasyon değerlerine göre kolay yükseltgenebilme sırası; Mn(II) > Fe(II) > Co(II) > Ni(II) şeklindedir. Zn(II), Cu(II), Ni(II) için ftalosiyanın ligandı yükseltgenirken, Mn(II), Fe(II)ve Co(II) halinde metal M(II) → M(III) şeklinde yükseltgenmektedir.

Ftalosiyanın kompleklerinin kolaylıkla indirgenebilip, yükseltgenebilmeleri, ftalosiyanın halkasındaki artan delokalizasyonun bir sonucudur. Değişik redoks basamaklarında bulunan maddeler keskin ve birbirinden oldukça farklı çözünme renkleri vermektedir.

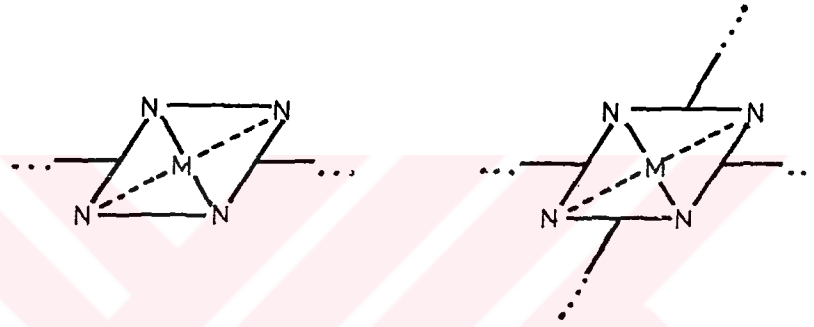
Elektrokimyasal ölçümler, redoks potansiyelinin kalitatif olarak tespit edilmesi amacıyla ve genelde ftalosiyanınların çözünürlüğüne göre organik çözücülerde ve suda yapılmaktadır. Metod olarak siklik voltametri veya polarografi kullanılmaktadır.

2.1.9 Polimerik Ftalosiyanınlar

Polimerik ftalosiyanınların sentezi yeni özellikte materyaller için geniş bir kullanım alanı açmıştır. Metal iyonu, ligand ve polimerik grubun kombinasyonu, oluşan

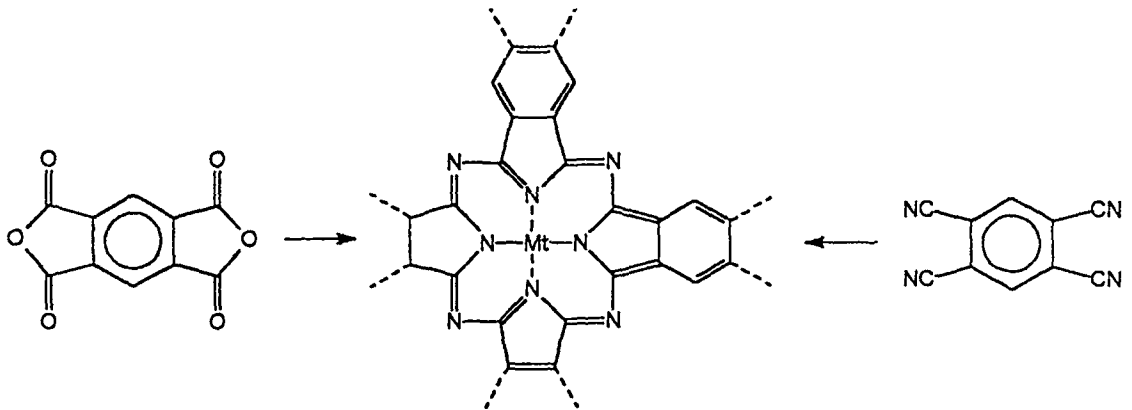
ftalosiyaninin kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirler. Çeşitli sentez yöntemleriyle hazırlanan polimerik ftalosiyaninler şu şekilde gruplandırılabilir:

A tipi polimerler: Bu tip polimerlerde, ligand bir polimer ağının veya polimer zincirinin parçasıdır (Şekil 2.32). Bu tip polimerlerin çözünürlüklerinin olmaması, yapı tayinini oldukça zorlaştırmaktadır. Ancak bazıları derişik sülfirik asitte çözünür. Bu tip polimerik ftalosiyaninler yüksek termal stabilite, iyi katalitik özellik ve elektrokimyasal aktivite gösterirler.



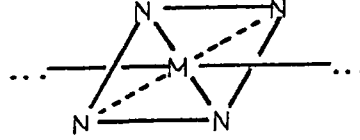
Şekil 2.32 A tipi polimerler

Ftalosiyanin sisteminin içerdiği, aynı reaktivitede ve eşit pozisyonadaki dört benzen halkası üzerinden, ftalosiyanin halkalarının birbirleriyle bağlanması sonucu oluşan ve network polimerler adı verilen A tipi iki boyutlu polimerik ftalosiyaninler; 1,2,4,5-tetrasiyonabenzen veya tetranitril türevlerinin polisiklotetramerizasyonu sonucu sentezlenir (Şekil 2.33).



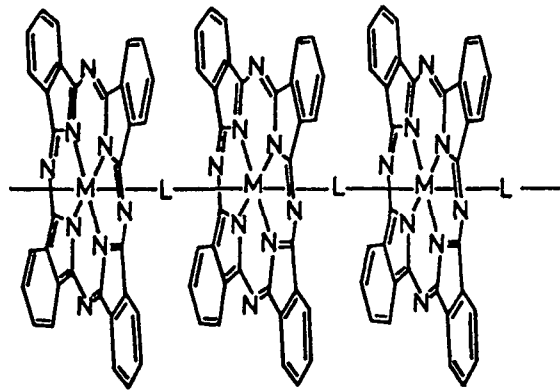
Şekil 2.33 İki boyutlu polimerik ftalosiyanin (Network polimer)

B tipi polimerler: Ftalosiyanin molekülündeki metal atomu, polimer zincirinin bir parçasıdır (Şekil 2.34). Bu tip polimerler, ftalosiyaninlerin dizilme şekillerinden dolayı yüksek iletkenliğe sahiptirler.



Şekil 2.34 B tipi polimer

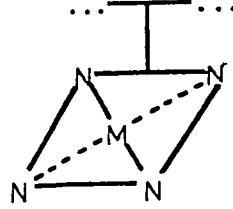
Bifonksiyonel köprü ligandları ile ftalosiyanin molekülündeki merkez geçiş metal atomlarının biaksiyal olarak birbirleriyle bağlanması sonucu oluşan ve şiş-kebab adı verilen B tipi tek boyutlu polimerik ftalosiyaninler; metallo ftalosiyaninlerin uygun bir solvent içinde (aseton, kloroform, benzen) veya solventsiz bir ortamda bifonksiyonel ligandlarla reaksiyonu yoluyla yüksek saflıkta ve yüksek verimle sentezlenirler. Köprü ligandları pirazin (pyz), tetrazin (tz), bipiridin (bpy) gibi konjuge π -elektron sistemine sahip lineer organik moleküllerdir. Trivalent geçiş metalleri (Fe^{3+} , Co^{3+} , Rh^{3+}) takdirinde siyanür (CN^-), tiyosiyanat (SCN^-) gibi köprü ligandları kullanılabilir (Şekil 2.35) [81,82].



Şekil 2.35 Tek boyutlu polimerik ftalosiyanin (şiş-kebab polimer)

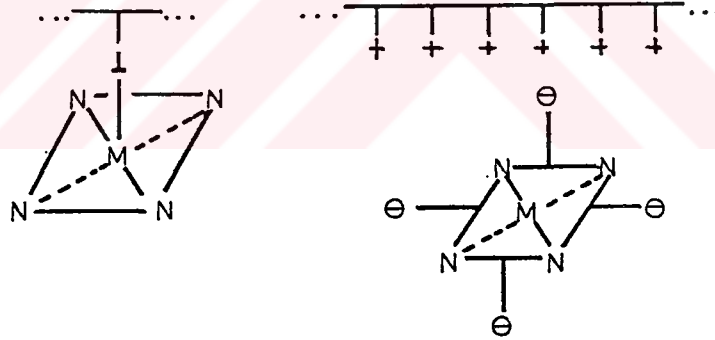
Bu tip polimerlerin uzun dalga boylarında (700-800 nm) absorpsiyon vermeleri ftalosiyanin molekülleri arasında elektron transferi olduğunu göstermektedir.

C tipi polimerler: Bu tip polimerlerde ise, ftalosiyanimler polimer zincirine, ligand üzerinden kovalent bağla bağlanırlar (Şekil 2.36). Lineer polimerlerdeki bu bağlanış şekli, elektron transferi ve fotoelektron transferi reaksiyonları gibi konularda araştırmaların yapılmasını sağlayacak, çözünür polimerlerin eldesini mümkün kılar.



Şekil 2.36 C tipi polimerler

D tipi polimerler: Bu tip polimerik ftalosiyanimler, bir polimerik donör ligandla, metal ftalosiyanimin koordinatif olarak girişiyle, ya da yüklü bir polimer zincirinin yüklü bir ftalosiyanine elektrostatik olarak bağlanmasıyla oluşur (Şekil 2.37).



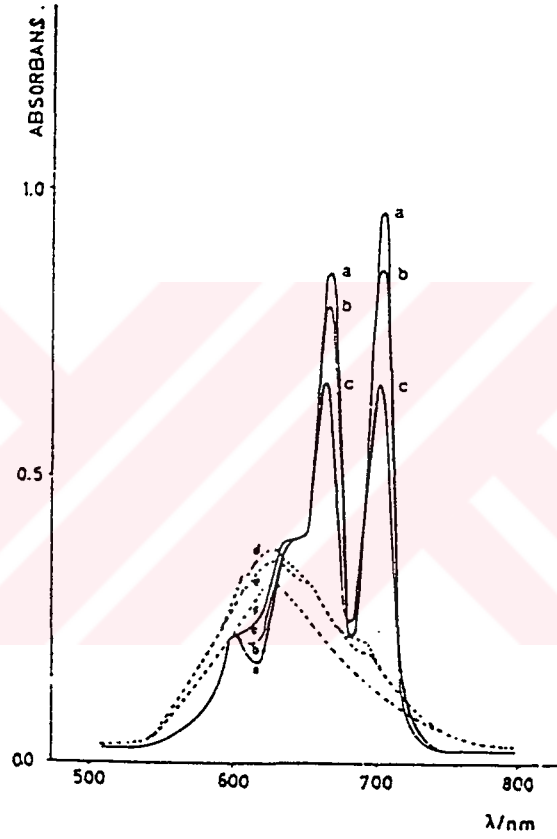
Şekil 2.37 D tipi polimerler

E tipi polimerler: Bir organik ya da inorganik polimer matriksi içine fiziksel olarak ftalosiyanimin molekülünün alınmasıyla oluşan en basit polimerik ftalosiyanim tipidir.

2.1.10 Ftalosiyanimlerin Spektral Özellikleri

Çok keskin renkli ve π -elektronca zengin ftalosiyanimler görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyanimlerin, bilinen organik çözücülerde

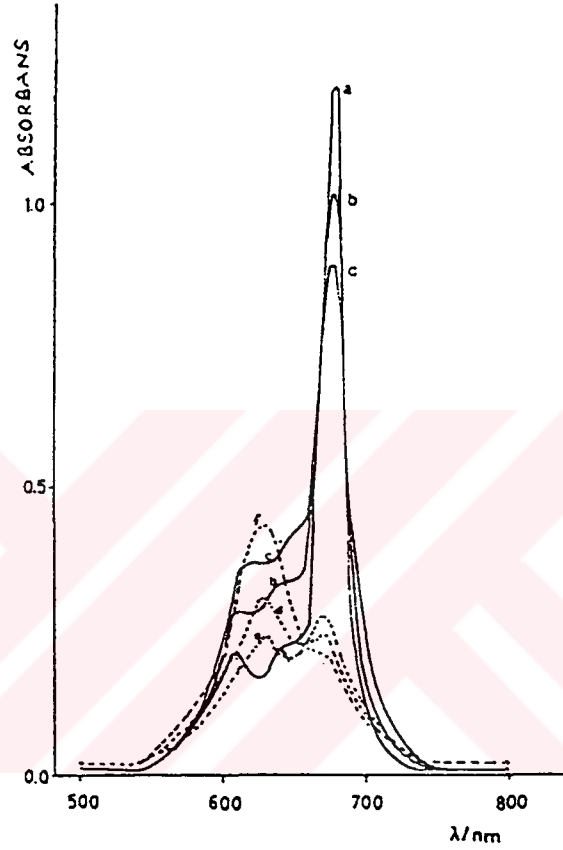
10^{-4} , 10^{-5} M konsantrasyonlarda yapılan UV/VIS ölçümlerinde, Q bandları olarak adlandırılan şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 600-700 nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metalsiz ve metallo ftalosiyeninleri ayırtetmek için de karakteristik bir bölgedir. Metalsiz ftalosiyeninler 600-700 nm aralığında eşit iki band verirler. Çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak spektrum üzerinde farklılıklar meydana gelmektedir (Şekil 2.38).



Şekil 2.38 Metalsiz ftalosiyenin çeşitli çözücülerdeki görünür bölge absorpsiyon spektrumu: a) kloroform, b) diklormetan, c) piridin, d) etanol, e) 1- bütanol, f) metanol.

Metallo ftalosiyeninler ise; aynı bölgede şiddetli tek bir band verirler. Metallo ftalosiyeninlerde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri; çözücü konsantrasyonu ve polaritesine ilaveten metal iyonuna bağlı olarak da değişmektedir. Genelde metallo ftalosiyeninlerin kloroform içinde alınan UV/Vis spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir band, 640 nm'de bir omuz ve 610 nm'da zayıf bir band gözlenir. Bu bandlar monomerik ftalosiyaninden kaynaklanmaktadır. Metanol gibi polar çözücülerde spektrum alındığında 675 nm'deki Q bandının şiddetinin oldukça azaldığı, 630 nm'de yeni bir band meydana geldiği

görülür. Bu da bize agregat oluşumunu göstermektedir (Şekil 2.39)'da bakır ftalosiyanınin çeşitli çözücülerdeki görünür bölge absorpsiyon spektrumları verilmiştir. Bakır ftalosiyanın türevleri için agregasyon, kloroform < diklormetan < piridin < 1-bütanol < etanol < metanol çözücü sıralamasında artar.



Şekil 2.39 Bir bakır ftalosiyanın türevinin çeşitli çözücülerdeki görünür bölge absorpsiyon spektrumu: a) kloroform, b) diklormetan c) piridin, d) etanol, e) butanol, f) metanol.

Aynı şekilde, konsantrasyonun yeterince düşük olduğu durumlarda ($c < 10^{-5}M$) sadece monomer yapı söz konusu olmakta ve iki absorpsiyon bandından 700 nm civarında görülen band şiddetlenmektedir. Konsantrasyonun artışı agregasyonu meydana getirdiğinden; dimer, trimer, vs. oluşumu sonucunda 600 nm civarındaki bandın şiddeti artarken diğeri azalmaktadır [14,15].

Ftalosiyanınlerin UV/Vis spektrumlarında 300 nm civarında görülen karakteristik Soret bandları (B bandı) da, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşı gelmektedir.

Detaylı olarak incelenen ftalosiyanın IR ve Far-IR spektrumlarında gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metalsiz ve metallo ftalosiyanın IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmektedir. Farklı metallo ftalosiyanın IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı metallo ftalosiyanın α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır.

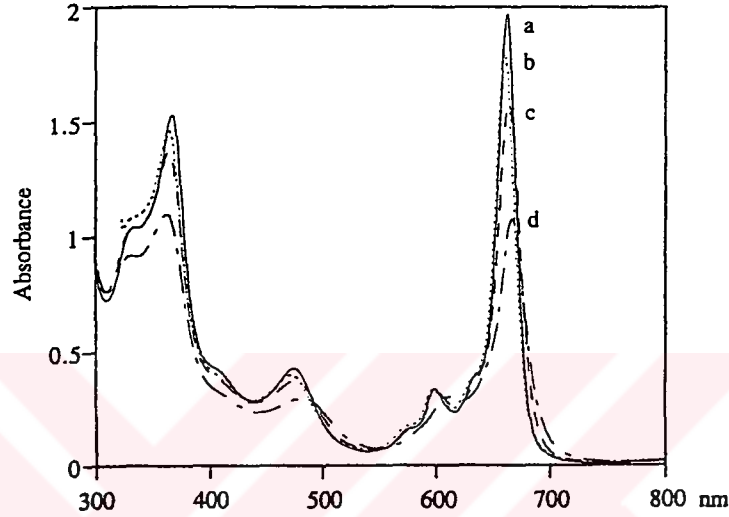
Çözünebilen ftalosiyanın türevlerinin sentezi, NMR ölçümlerinin yapılabilmesini mümkün kılmıştır. Metalsiz ftalosiyanın $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda göze çarpan en karakteristik özellik, düzlemsel yapıdaki 18π -elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanın çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha kuvvetli alana kaymasıdır. Ayrıca çözücü konsantrasyonuna ve agregasyona bağlı olarak ftalosiyanın $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusu olmaktadır.

Ftalosiyanın kütle spektrumlarından, moleküler iyonların stabilitesi ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde metal ftalosiyanın spektrumları başlıca $[\text{M}(\text{Pc})]^+$ ve $[\text{M}(\text{Pc})]^{2+}$ moleküler iyonlarını gösterirler. $\text{M}=\text{Pt(II)}$, Zn(II) , Co(II) , Cu(II) ve Ni(II) olduğunda metalin ayrılması ve ftalosiyanın molekülünün parçalanması temel işlem değildir. Buna karşılık $\text{M}=\text{Mn(II)}$ olduğunda parçalanma söz konusudur ve $[\text{Mn}(\text{Pc})]^+$ ve $[\text{Mn}(\text{Pc})]^{2+}$ iyonlarının stabil olmadığı da görülmektedir. Ayrıca bazı trivalent metal komplekslerinin kütle spektrumunda $[\text{M}=\text{Al(III)}]$, $[\text{Mn(III)}]$ stabil moleküler iyonlar görülür. Bunlar çeşitli değerlerdeki komplekslerin stabilitelerinin metale göre değiştiğini göstermektedir.

Oldukça ilginç özelliklere sahip nadir toprak metal ftalosiyanın komplekslerinin spektroskopik teknikler kullanarak moleküler ve elektronik yapıları hakkında daha sınırlı bilgi sahibi olunmasına karşılık, Lutesyum ftalosiyanın ile ilgili çok geniş ve detaylı çalışmalar yapılmış ve yayınlanmıştır [15,26, 41-46].

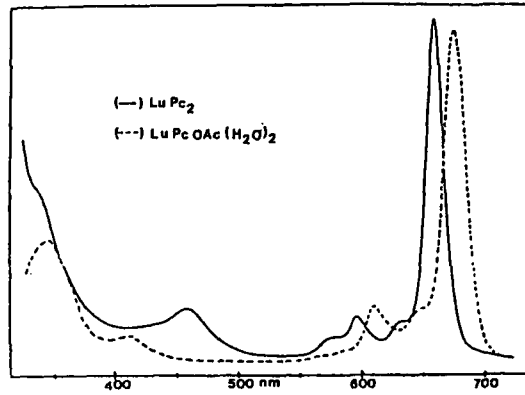
Renklerine göre yeşil $[\text{LuPc}_2]$ ve mavi $[\text{LuHPc}_2]$ olarak adlandırılan nötral bisftalosiyanınlar, merkez metal iyonunun aynı oksidasyon sayısına sahip olması ve sandviç yapılarından dolayı, benzer elementel analiz sonuçlarını vermelerine rağmen kimyasal ve spektroskopik özellikleriyle birbirlerinden farklıdır.

Tüm lutesyum komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumu, tipik Q ve Soret bantları gösterirken, LuPc_2 bu bandlara ilaveten 450-470nm civarındaki ilave bir band (serbest radikal bandı) ile karakterize edilir. Çözücü konsantrasyonu ve polaritesine bağlı olarak spektrum üzerinde farklılıklar meydana gelmesine rağmen, bu etki monoftalosiyaninlerde görülen etkiden daha az olmaktadır (Şekil 2.40) [83].



Şekil 2.40 Lutesyum bisftalosiyaninin $[\text{LuPc}_2]$ çeşitli çözücülerdeki elektronik absorpsiyon spektrumu: a) diklormetan, b) aseton, c) metanol, d) su

Lutesyum monoftalosiyaninler (LuPcX , $\text{X}=\text{anyon}$) 450nm civarında serbest radikal bandının gözlenmediği basit bir absorpsiyon spektrumu ile karakterize edilir (Şekil 2.41) [84]. Mono komplekslerde, bis komplekslerin aksine temel absorpsiyon bandının (Q bandı) pozisyonu üzerinde merkez metal iyonunun önemli bir etkisi yoktur.



Şekil 2.41 Bir Lutesyum bisftalosiyanin $[\text{LuPc}_2]$ ve monoftalosiyanin $[\text{LuPcX}]$ türevinin UV/Vis spektrumu

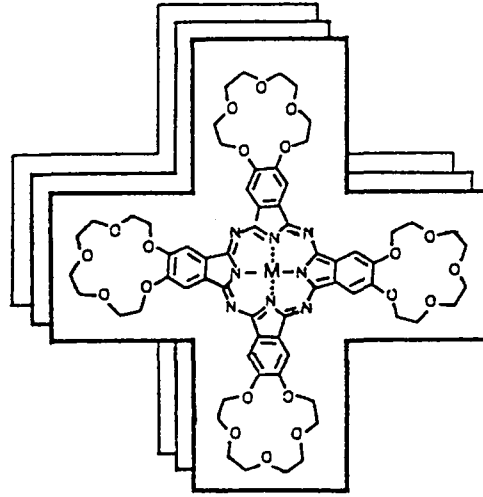
LuHPc₂'nin elektronik spektrumunda ise, LuPc₂'ye kıyasla Q bandı daha geniştir ve maviye kayma gözlenir. Ayrıca 700 nm'nin üzerinde Q bandına oranla çok daha az şiddette bir band gösterirken, (PC⁻) anyonuna ait bant görülmemektedir.

Lutesyum ftalosiyanin türevlerinin bütün nötral yeşil formları radikalik yapılarından dolayı paramagnetiktir [85] ve ¹H-NMR spektrumlarında aromatik çekirdek üzerindeki protonlar gözlenmez. Ayrıca aromatik çekirdek merkezine yakın yan zincirlerdeki protonlar da, paramagnetik merkezden etkilendiği için görülmemektedir. LuPc₂'nin indirgenmesiyle diamagnetik bir anyon, yükseltgenmesiyle de diamagnetik bir katyon olduğundan, nötral formda gözlenemeyen kimyasal kaymalar ortaya çıkar. Nötral mavi bisftalosiyanin ve monoftalosiyanin türevleri diamagnetik özelliğe sahip olduklarından aromatik çekirdek üzerindeki protonlar görülebilmektedir.

2.1.11 Yeni Tip Ftalosiyaninler

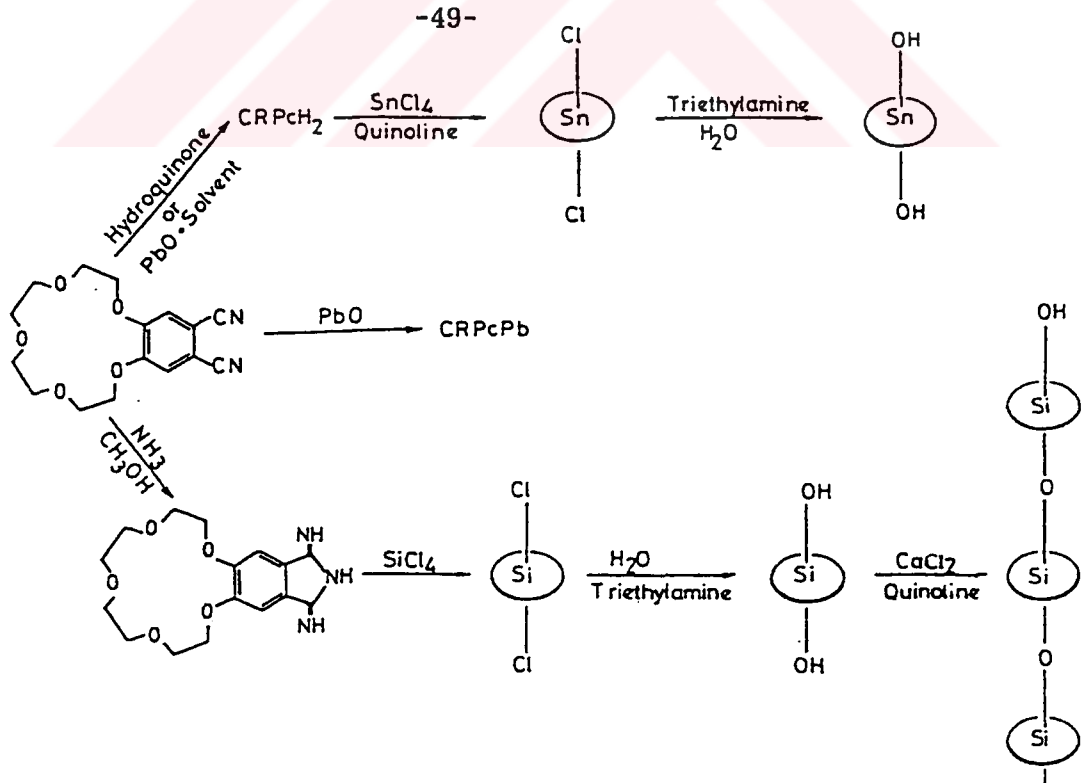
Ftalosiyaninlerin yüksek kaynayan çözücülerde bile çözünürlüğünün az olması; bu bileşiklerle ilgili araştırmaların sınırlı kalmasına neden olmuştur. Ftalosiyanin çekirdeğine periferel substituentlerin eklenmesi, ftalosiyaninlerin hem çözünürlüklerini hem de fiziksel ve kimyasal davranışlarını önemli ölçüde etkilemiştir. Bu amaçla, değişik substituentler içeren ftalosiyaninler sentezlenerek, özellikleri incelenmiştir.

Makrosiklik bir madde sınıfı olan taç eterler grubumuz tarafından ilk defa kullanılarak, benzo 15-crown-5'in bromlandırıldıktan sonra CuCN ile kinolin veya piridin içinde siklotetramerizasyonu ile taç eter substitüe ftalosiyanin elde edilmiştir [86]. Bu reaksiyonda oluşan bakır ftalosiyanin organik çözücülerde çok iyi çözünmekte ve alkali metal iyonları mevcudiyetinde agregasyon göstermektedir [86,87]. Bu bileşik, taç eterlerin alkali metalleri tutma özelliğinden yararlanılarak sulu fazdan organik faza metal iyonlarının geçişine olanak vermiştir. Sonuçlar katyonlar arasında en fazla ilginin potasyuma olduğunu göstermiştir. Bu taç eterli bakır ftalosiyanin aynı zamanda diskotik mesofaz adıyla bilinen yeni tip bir sıvı kristal türüne örnek oluşturmuştur (Şekil 2.42).



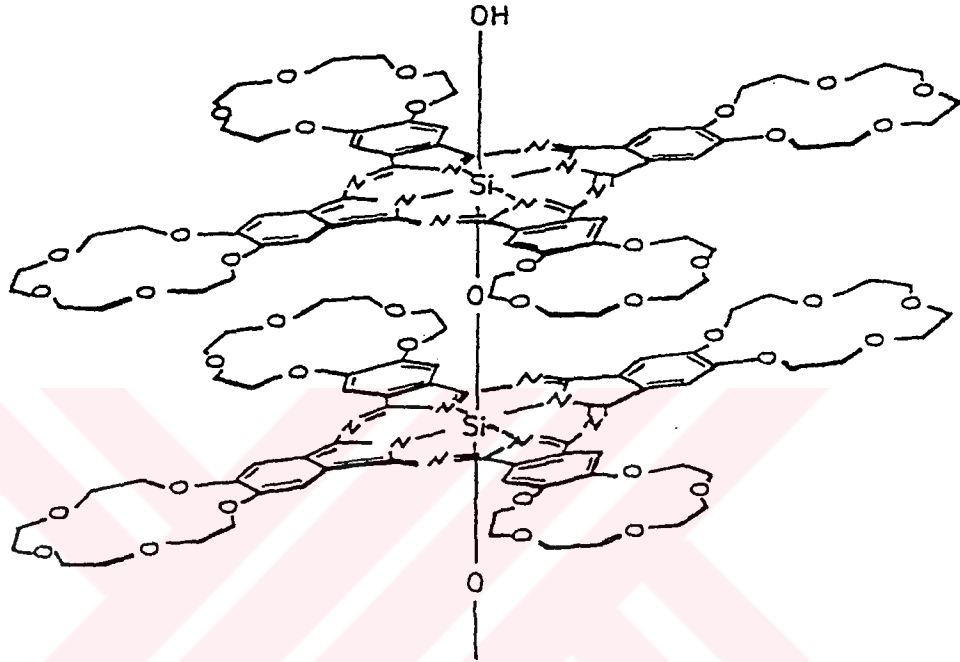
Şekil 2.42 Taç eter süstitüe ftalosiyenin moleküler yapısı ($M=\text{Cu}$, 2H)

Dört taç eter süstitüentli grup IV-A ftalosiyeninleri, 4', 5'-disiyanobenzo (15-crown-5), diimisoindolin-(15-crown-5) veya metalsiz ftalosiyaninden, uygun metal tuzları (SiCl_4 , GeCl_4 , PbO) kullanılarak hazırlanmıştır (Şekil 2.43) [88,89].



Şekil 2.43 Taç eter süstitüe IV-A grubu ftalosiyeninlerin sentez şeması

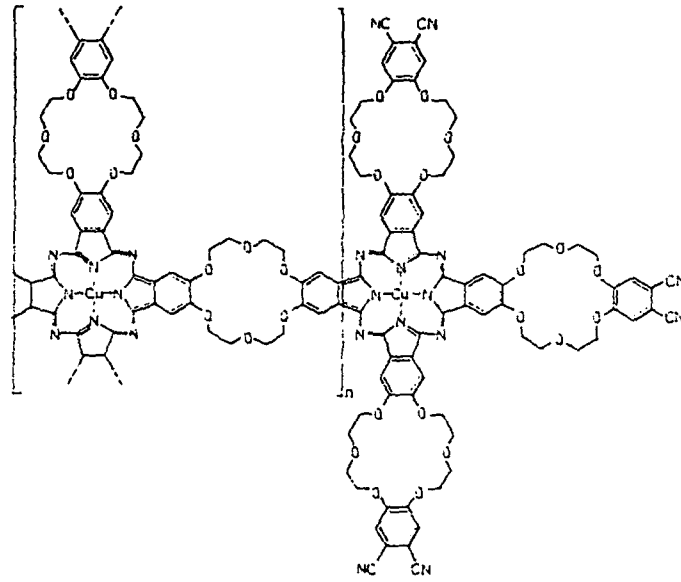
Diklorotetra(15-crown-5)[ftalosiyanimato]silisyum veya kalayda eksenel ligandlar sulu trietilamin içerisinde hidrolizlenerek dihidroksi türevlerine dönüştürülmüştür. Dihidroksisilisyum-ftalosiyaniminin tek eksenli polimer şeklinde polikondensasyonunda, kinolin içerisindeki susuz CaCl_2 'ün katalitik etkisinden yararlanılmıştır (Şekil 2.44).



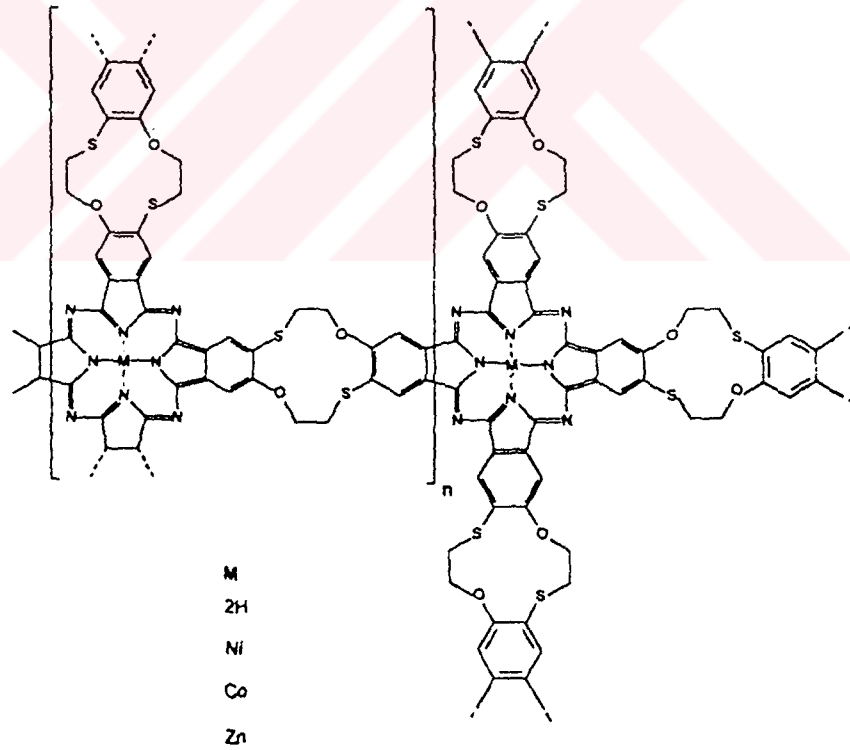
Şekil 2.44 $\text{HO}(\text{CRPcSi-O})_n\text{-H}$ polimeri ($n=25$)

Üzerinde çalışılan diğer bir konuda polimerik ftalosiyaniminlerdir. Esnek taç eter köprülerinin ftalosiyanimin ünitelerini birbirine bağlandığı düzlemsel ağ (network) şeklindeki polimer, tetrasiyano-18-crown-6'dan çıkılarak hazırlanmıştır (Şekil 2.45) [90]. Elde edilen polimerler yüksek ısıya oldukça dayanıklıdır, fakat iletkenlikleri düşüktür.

Polimerik ftalosiyaniminler üzerinde yapılan çalışmalardan biri de, diagonal pozisyonda iki oksijen ve iki kükürt ihtiva eden 12 üyeli makrosiklinin network polimerleridir. Bu çalışmada, tetrasiyanodibenzo-[1,7-ditiya(12-crown-4)]'ün uygun metal tuzlarıyla siklomerizasyonu yoluyla network polimerler hazırlanmıştır. Düzlemsel yapıda bir polimer için, tetrasiyano türevi ve metal tuzlarının (2:1) mol oranı, en ideal orandır (Şekil 2.46) [91].



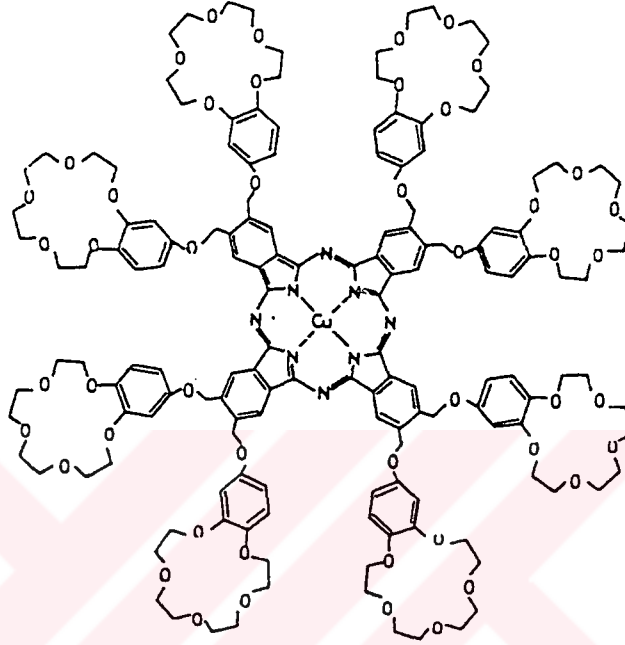
Şekil 2.45 Taç eter süstitüe polimerik ftalosiyanin



Şekil 2.46 12 Üyeli makrosiklik süstitüe polimerik ftalosiyaninler

Daha esnek taç eter-ftalosiyanin kombinasyonlarını oluşturmak amacı ile çekirdeğe esnek oksimetil grupları ile bağlanmış sekiz adet benzo-[15-crown-5] süstitüenti

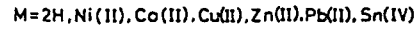
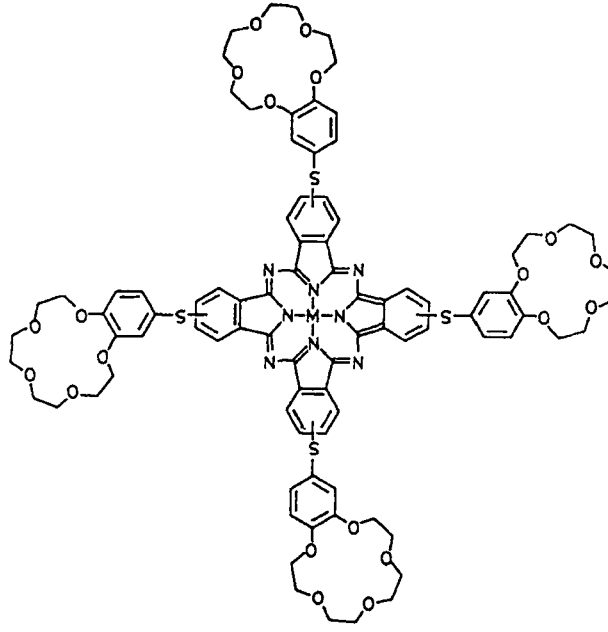
içeren çözünür bir ftalosiyanın sentezlenmiştir. Burada başlangıç maddeleri olarak 1,2-bis[(benzo-15-crown-5)-4'-il-oksümetil]-4,5-dibromobenzen ve CuCN'dir (Şekil 2.47) [92].



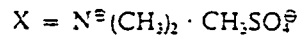
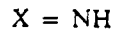
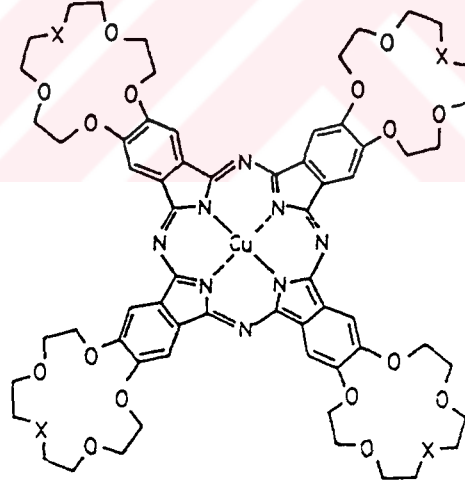
Şekil 2.47 {2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(benzo-15-crown-5)-4'-il]oksümetil}ftalosiyanınato} bakır(II)

Kükürt köprüleri üzerinden dört taç eter grubuyla süstitüe olmuş metalsiz ve Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Sn(II), Pb(II) ftalosiyanınlar hazırlanmıştır. 4-nitroftalonitril ile 4'-sulfanil-benzo-15-crown-5'in reaksiyonuyla elde edilen dinitrilin siklomerizasyonu, taç eter içeren diğer ftalosiyanınlarda olduğu gibi birçok çözücüde çözünebilen ftalosiyanın sentezi ile sonuçlanmıştır (Şekil 2.48) [93].

Bir diğer ftalosiyanın türevi de suda çözünen bir bileşik olan kuaterner ftalosiyanınlardır. N-asetilmonoaza taç eter türevleri daha önceki taç eterli ftalosiyanınlere benzer çözünürlük gösterirken, aza grubunun dimetilsülfat ile kuaternerleştirilmesi sonucu geniş bir PH aralığında (1-13) suda çözünen ürünler elde edilmiştir. Bu özellik ftalosiyanınların fotodinamik terapide kullanılması açısından son derece önemlidir (Şekil 2.49) [94].



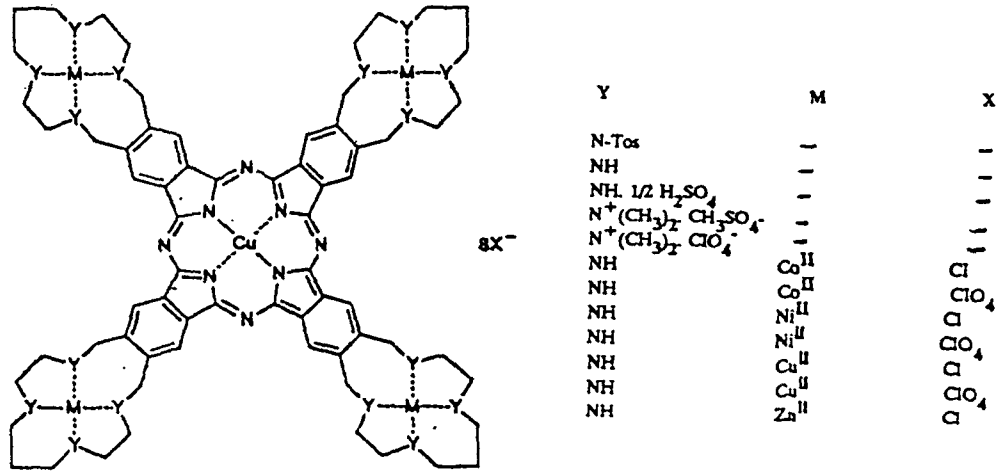
Şekil 2.48 Tetrakis(benzo-15-crown-5)ftalosiyeninler



Şekil 2.49 Monoaza taç eter süstitüe ftalosiyeninler

Ftalosiyeninlerle 14 veya 15 üyeli tetraaza halkaları ftalosiyanine eklendiğinde N-tosil halinde oldukça iyi çözünen ürünler ele geçmiştir [95,96]. Tosillerin koparılması ve başka geçiş metallerinin tetraaza halkası ile kompleks oluşturması sonucunda suda çözünen pentanükleer komplekslere ulaşılmıştır. Suda PH'ya bağlı olmaksızın daha iyi

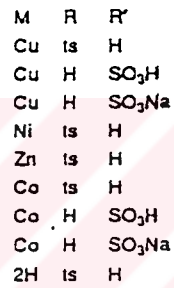
çözünen bir ürün, aza fonksiyonlarının kuaternerleştirilmesi ile elde edilmiştir (Şekil 2.50).



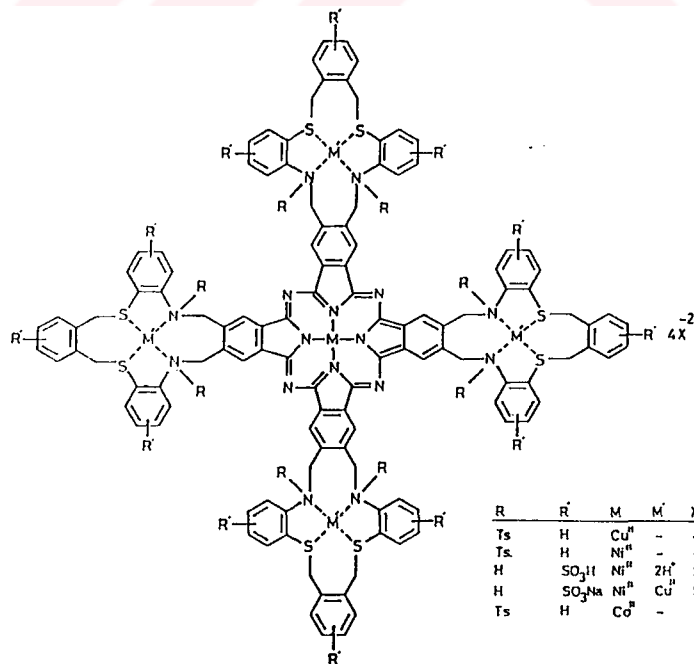
Şekil 2.50 15 Üyeli, tetraaza-makro halkaları ile süstitüe Cu(II) ftalosiyanın ve kompleksleri

İki farklı donör grubu içeren 17 üyeli trioksadiaza makro halkalarının ftalosiyanın oluşumu üzerindeki etkisini incelemek üzere yeni bir ftalosiyanın sentezlenmiştir [97]. Bu tip ftalosiyanınlerde çözünürlüğün belli bir değere kadar arttığı fakat alkali veya geçiş metal iyonları ile kompleks oluşturmadığı görülmüştür (Şekil 2.51).

Ayrıca, dört adet periferik olarak 16 üyeli diazaditiya makro halkaları içeren mononükleer ve pentanükleer merkezli metal ftalosiyanınler sentezlenmiştir. Makrosiklik halka üzerindeki azot gruplarına bağlı tosil gruplarının konsantre sülfirik asitle kesilmesiyle, hem makrosiklik halkadaki benzen gruplarına 12 adet sülfü gruplarının bağlanması, hem de pentanükleer kompleks sentezi sağlanmıştır. Bu şekilde elde edilen mononükleer merkezli bakır ve kobalt ftalosiyanınler diklormetan kloroform gibi polar olmayan çözücülerde iyi çözünürken, pentanükleer kompleksler de su gibi polar çözücülerde iyi çözünmektedir (Şekil 2.52) [98].

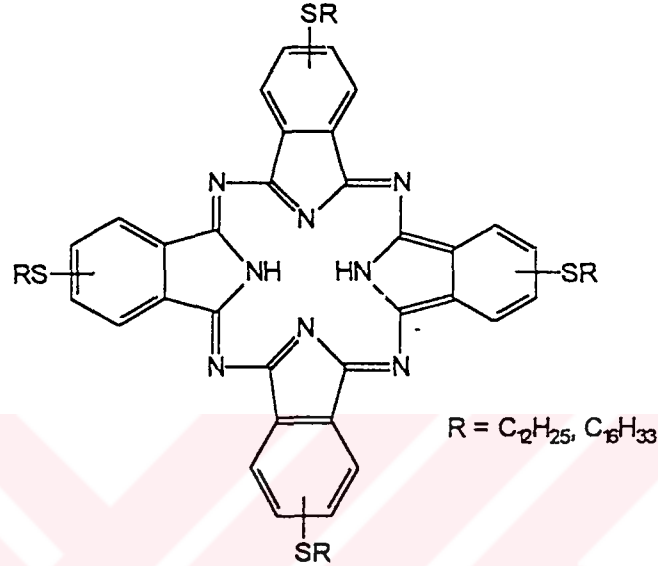


Şekil 2.51 Diazatrioksa halkaları ile sübstitüe ftalosiyeninler



Şekil 2.52 16 Üyeli diazaditiya-makrohalkaları içeren ftalosiyanınler

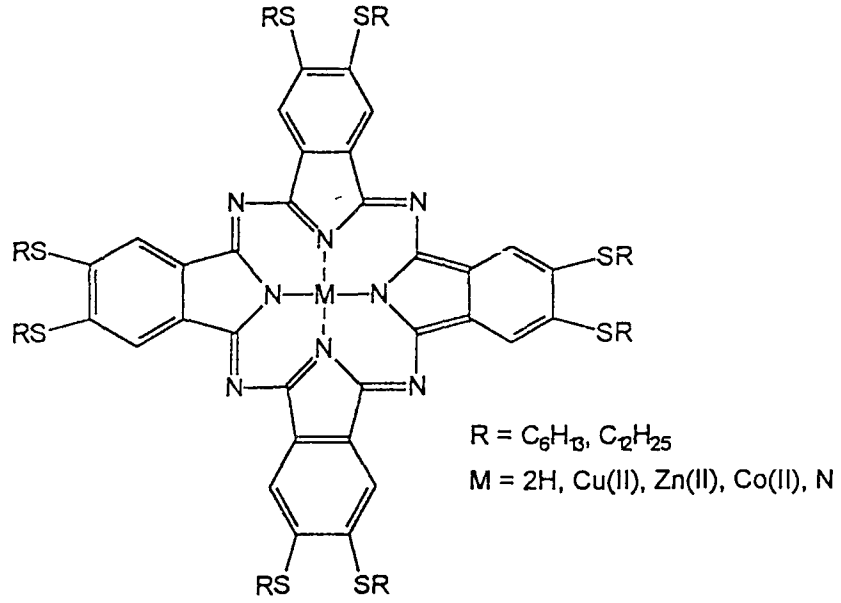
S donör grupları içeren bir çalışmada; ilk olarak dört adet alkiltiyoeter zinciri içeren metallsiz ve Ni(II) ftalosiyeninler ile bunların tiyo-donör grupları üzerinden Ag(I) ve Pd(II) iyonları ile olan kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 2.53) [99].



Şekil 2.53 Tetraalkiltiyo süstitüe ftalosiyenin

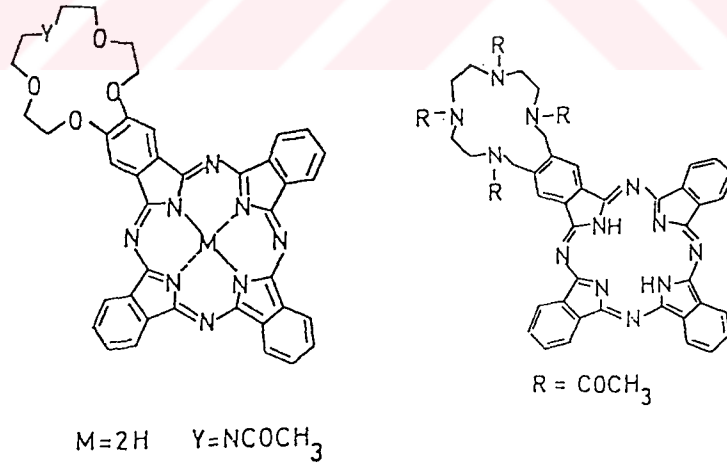
4-pozisyonu üzerinden substitüe olmuş ftalonitrillerden elde edilen tetrasubstitüe ftalosiyeninler üç izomerin karışımı halindeyken, 4,5-disüstitüe başlangıç maddeleri tek bir ürün verir. o-Bis(tiyoeeter)lerin metal iyonları ile etkileşiminin mono-türevlerinkinden doğal olarak farklı olması beklenmektedir. Bu amaçla diğer bir çalışmada ise, sekiz adet periferel alkiltiyoeter substitüentleri içeren ftalosiyeninler sentezlenmiş ve bunların Ag(I), Pd(II) iyonları ile olan komplekslerinin yapısı incelenmiştir (Şekil 2.54) [100].

Asimetrik ftalosiyeninlerin non-lineer optik, fotodinamik terapi gibi alanlarda kullanımı, bu tip ftalosiyeninlerin son yıllarda önem kazanmasına ve üzerinde yoğun araştırmalar yapılmasına neden olmuştur. Asimetrik ftalosiyeninler iki veya daha fazla, farklı ftalonitril türevlerinin kondenzasyonu ile izomer karışımları halinde elde edilir. Ancak bu izomerleri birbirinden ayırmak güçtür. En çok tercih edilen metod, üç ftalonitril molekülünün BCl_3 ile oluşturduğu bor kompleksinin (subftalosiyenin), farklı süstitüe iminoisindolinler ile kondenzasyonundan asimetrik ftalosiyenin eldesidir.



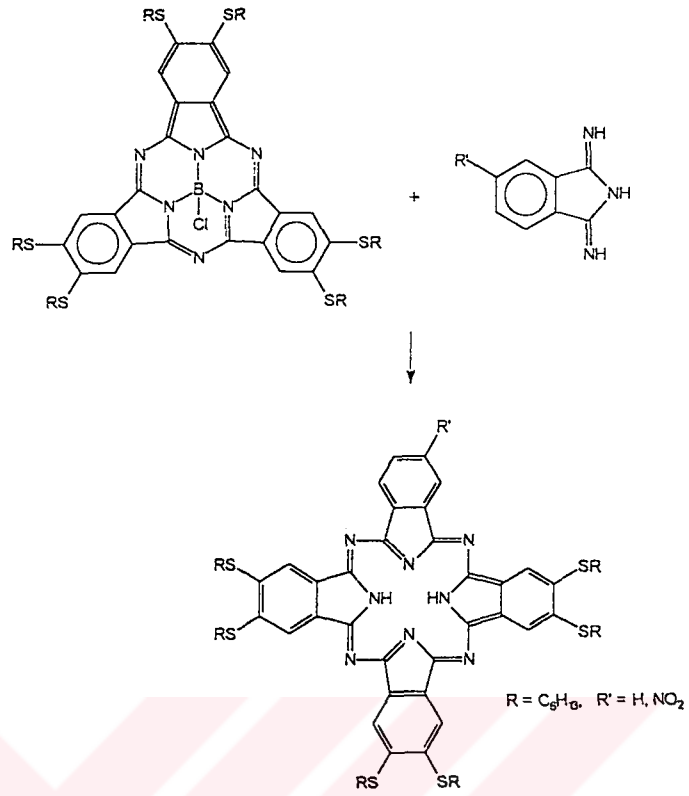
Şekil 2.54 Oktaalkiltiyö süstitüe ftalosiyenin

Taç eter ve aza-eter grupları içeren asimetrikftalosiyeninler, bu eter gruplarını içeren diiminoisoindolin bileşiğiyle bor kompleksinin 1-klor naftalen ve dimetilsulfoksit (DMSO) karışımındaki reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir (Şekil 2.55) [69].



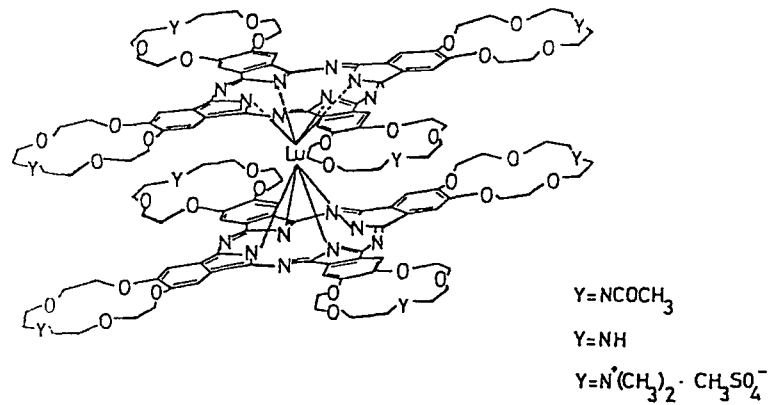
Şekil 2.55 Taç eter ve aza-makrohalkaları içeren asimetrik ftalosiyeninler

Asimetrik ftalosiyeninlerle ilgili diğör bir çalışmada, heksakis (heksiltiya) süstitüe subftalosiyenin, iki farklı iminoisoindolin bileşiğiyle reaksiyonu sonucu, organik solventlerde çok iyi çözünen asimetrik ftalosiyeninler elde edilmiştir (Şekil 2.56) [72].



Şekil 2.56 Heksakis(alkiltiyo) sübstütüe asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi

Sandviç yapısındaki Lutesyum bisftalosiyanınların, intrinsik elektriksel iletkenliği çok iyi kanıtlanmış bir özelliktir. Lutesyum bisftalosiyanınlarla ilgili bu çalışmada elde edilen N-asetil LuPc₂'nin organik çözücülerde, N-kuaternize LuPc₂'nin sudaki çözünürlüğü çözelti halinde elektrokimyasal incelemelerin yapılabilmesine olanak vermiş ve elektrokimyasal özellikleri siklik voltametri ölçümleri ile incelenmiştir (Şekil 2.57) [100, 102].



Şekil 2.57 N-asetil LuPc₂ ve N-kuaternize LuPc₂

2.2 ÇALIŞMANIN AMACI

1893 yılında Alfred Werner tarafından temeli atılan Koordinasyon Kimyası Anorganik Kimyanın en hızlı gelişen bilim dalıdır ve günümüzde supramoleküler kimya gibi ileri teknolojinin getirdiği bilim dalları içinde yer alarak bu gelişmesini sürdürmektedir.

Ftalosiyanimler ve metal kompleksleri üzerinde uzun yıllardır ayrıntılı bir şekilde araştırma ve incelemeler yapılmaktadır. Önceleri boyar madde ve pigment olarak kullanılan ftalosiyanim ve türevlerinin uygulamadaki ilginç özellikleri günümüzde ftalosiyanim kimyasının canlanmasına neden olmuştur. Periyodik tablodaki 70'den fazla metal iyonu ile yüksek verim ve saflıkta kolaylıkla sentezlenebilen Metallo ftalosiyanimler yüksek termal stabiliteye sahiptir.

Ftalosiyanimlerin periferik pozisyonlarına hacimli sübtitüentler, polar gruplar veya makrohalkalar gibi farklı fonksiyonel grupların eklenmesiyle ve farklı merkez iyonlarının kullanımıyla, yeni sentezlenen ftalosiyanimlere benzersiz pekçok özellik kazandırılmaktadır. Ancak uygulamada işlemsel kolaylığın sağlanabilmesi için, bu grupların maddenin çözünürlüğü üzerinde olumlu etkiler yapması da beklenmektedir.

Geniş bir uygulama alanında güncelliğini hergün yeni bir adımla sürdüren çalışmalar ftalosiyanim kimyasındaki önemli bir hedef olan çözünür ürünler elde etmek amacıyla yeni tip ftalosiyanim sentezlerine gereksinimi artırmaktadır.

Bu amaçla grubumuz tarafından yapılan birçok çalışmada çeşitli fonksiyonel gruplar ya da makro halkalar içeren ftalosiyanimler ve metal komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Taç eterler [86], aza-taç eterler [94], diazatrioksa [97] tetraaza [95,96], tetratia [103] makro halkaları gibi N, S, O donör gruplar içeren ftalosiyanimler ve asimetrik ftalosiyanimler [69, 72] yayınlanmış birçok çalışmanın bazılarıdır.

Substitüe olmayan ya da N ve O donör atomlarıyla sübtitüe olmuş ftalosiyanimlere göre S donör atomlu sübtitüe gruplar içeren ftalosiyanim türevlerinin Q-bandı absorpsiyonlarının daha düşük enerji bölgesine kaydığı (kırmızıya kayma)

görülmektedir. [91, 104, 105, 106]. Bu kaymanın ftalosiyanin çekirdeğinde yer alan benzen halkaları üzerindeki tioeter gruplarından dolayı olduğu tespit edilmiştir [107].

Ftalosiyaninlerdeki çözünürlük probleminin aşılması, diğer alanlardaki çalışmalarla birlikte yüksek stabilite, şiddetli renk, redoks aktivitesi, elektrokromizm ve kendiliğinden yarı iletkenlik özellikleri çok iyi kanıtlanmış lutesyum ftalosiyaninlerin çözelti halinde elektrokimyasal incelemelerinin yapılabilmesine olanak vermiştir. Grubumuz tarafından yapılan taç eter süstitüe bis(ftalosiyaninato) lutesyum türevi bu konudaki araştırmalar için bir başlangıç noktası olmuştur [43, 101].

Bu amaçla başlangıç maddesi olarak, bir aldehit (piridin-2-karboksaldehit) ve bir ketonun (2-asetilpiridin), 2-aminotiofenol ile kondenzasyonu sonucu elde edilmiş olan benzotiazolinler (**2a** ve **2b**) kullanılmıştır. **2a**'nın literatürde yapılmış indirgenmesine benzer şekilde, **2b**'nin NaBH₄'ün aşırısıyla gerçekleştirilen indirgeme işlemi sonucunda tiol ligandları (**3a** ve **3b**) sentezlenmiştir [108]. Sentezlenen tiol ligandları, 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen ile K₂CO₃ fazlası içeren THF çözeltisi içerisinde baz katalizliğinde yürüyen nükleofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonuyla, daha önce yapılmış bazı bis(alkiltio) ve bis(alkoksi) disiyanobenzen türevlerinin sentezine benzer şekilde, reaksiyona sokulmuştur [109, 110]. Ede edilen dinitril türevlerinin (**4a** ve **4b**) 2-(dimetilamino)etanol'de siklotetramerizasyonuyla metalsiz ftalosiyaninler (**5a** ve **5b**), susuz metal tuzları [Zn(OAc)₂ ve NiCl₂] kullanılarak metallo ftalosiyaninler (**6a**, **6b** ve **7a**, **7b**) sentezlenmiştir.

4a, 1-hekzanol içerisinde kuvvetli bir baz olan DBU varlığında susuz Lu(OAc)₃ ile reaksiyona sokulmuştur. Kolon kromatografisiyle yapılan saflaştırma işleminden sonra ana ürün olarak, lutesyum kompleksleri içinde daha sık rastlanan [44, 101] lutesyum bis(ftalosiyanin) (**8a**) % 40 verimle elde edilmiştir. Elde edilen ürün kloroform, diklormetan, aseton, THF, DMF ve DMSO gibi bilinen organik çözücülerin çoğunda iyi bir çözünürlüğe sahiptir.

Ftalosiyaninlerin ve ara ürünlerin önerilen yapıları, elementel analiz, IR, ¹H-NMR, UV/Vis, ESR, kütle spektrumları ve atomik absorpsiyon ölçümleri yardımıyla tespit edilmiştir.

BÖLÜM 3

KULLANILAN MADDE VE ALETLER

3.1 MADDELER

4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit, asetik asit, asetik anhidrit, 40-60 °C petrol eteri, dietileter, formamid, amonyum hidroksit (% 25), etil alkol, metil alkol, tiyonil klorür, dimetilformamid, piridin-2-karboksaldehit, 2-asetilpiridin, 2- aminotiofenol, sodyumborhidrür, glasiyal asetik asit, diklormetan, kloroform, sodyum sülfat, dimetil sülfoksit, tetrahidrofuran, potasyum karbonat, aseton, n-hekzan, 2-(dimetilamino)etanol, etil asetat, piridin, kinolin, 1-hekzanol, çinko(II) asetat, nikel(II) klorür, lutesyum(III) asetat, 1,8-diazabisiklo[5,4,0]-undek-7-ene (DBU), Merck, Fluka ve Aldrich firmalarının kimyaca saf çözücü ve kimyasal maddeleridir.

3.2 ALETLER

Infrared spektrofotometresi	: ATI Unicam Mattson 1000 FTIR
Ultraviole-visible spektrofotometresi	: ATI Unicam UV/Vis Spectrometer
Elementel Analiz	: Carlo-Elba 1106
NMR spektrometresi	: Bruker AC-200 MHz
Atomik absorpsiyon spektrofotometresi	: 180-80 Hitachi
Kütle Spektrometresi	: VG ZAB Spec
Elektron spin rezonans spektrometresi	: Bruker 380 EMX

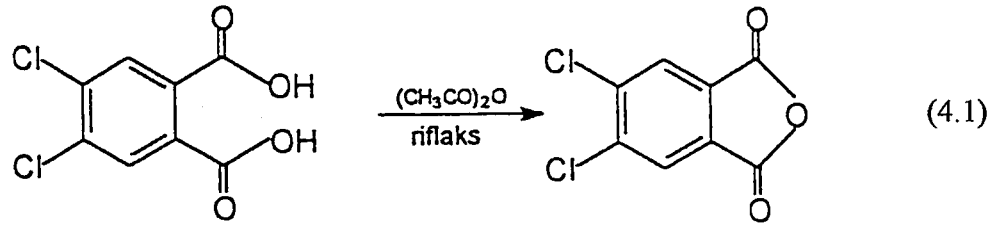
BÖLÜM 4

DENEYSEL KISIM

4.1 BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN VE YENİ MADDELERİN SENTEZİ

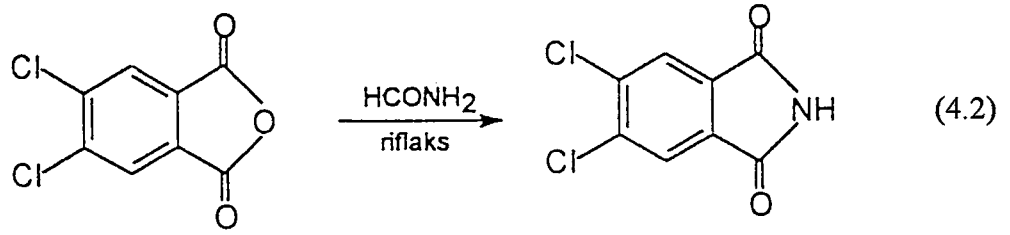
4.1.1 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion [109]:

30 g (0.127 mol) 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit, 70 ml asetik anhidrit ile 12 saat süreyle yağ banyosu üzerinde geri soğutucu altında kaynatılır ve oluşan asetik asit yavaş olarak kuruluğa yakın olacak şekilde distillenir. Geriye kalan açık bej renkli çökelti soğutulur ve önce petrol eteri ile daha sonra dietil eterle yıkanır. Beyaz renkli ürün 100 °C'de vakumda kurutulur. Verim: 25.7 g (% 93), E.N. 184-186 °C, C₈H₂Cl₂O₃.



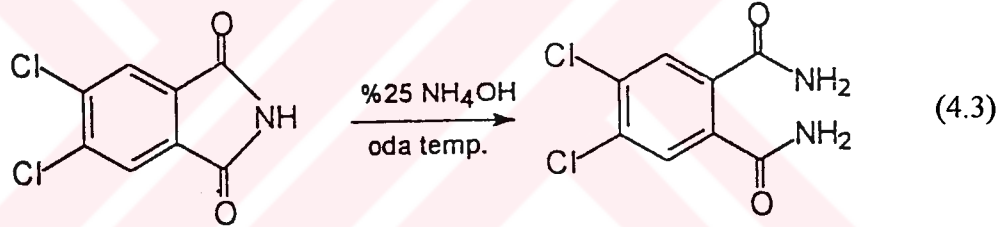
4.1.2 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion [109]:

22 g (0.1 mol) 5,6-Dikloro-1,3-izobenzafurandion 30 ml formamid içerisinde 6 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatılır. Karışım soğutulunca oluşan çökelti bol bol suyla yıkanır. Elde edilen beyaz renkli ürün 100 °C'de P₂O₅ üzerinden kurutulur. Verim: 21.2 g (% 98), E.N. 193-195 °C, C₈H₃Cl₂NO₂.



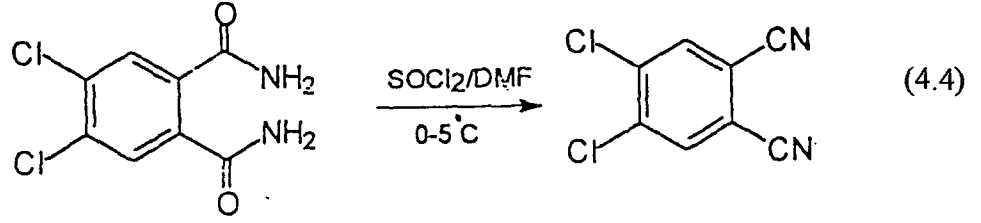
4.1.3 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid [109]:

22 g (0.1 mol) 5,6-Dikloro-1H-izoidol-1,3(2H)-dion, 350 ml % 25'lik amonyum hidroksit içinde oda temperaturünde 48 saat süreyle karıştırılır. Oluşan çok açık sarı renkli çökelti süzülür ve nötralleşene kadar saf suyla yıkanır. Çözelti etanolde çözülüp kristallendirilir. Beyaz renkli kristalize madde 100 °C'de vakumda kurutulur. Verim: 18 g (% 77), E.N. 245-247 °C, $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$.



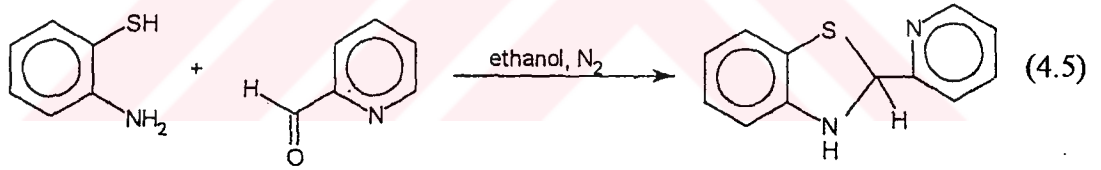
4.1.4 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen (1) [109]:

70 ml tanyonil klorür (SOCl_2), 0 °C'ye soğutulmuş susuz dimetilformamid içine ilave edilir ve sistem tümüyle argon atmosferinde tutulur. Daha sonra bu karışıma 20 g (0.086 mol) 4,5-dikloro-1,2-benzedikarboksamid 2 saat sürede ilave edilir. Karışım 5 saat 0-5 °C arasında, daha sonra 12 saat süreyle de oda sıcaklığında karıştırılır. İçinde sarı renkli çökelti bulunan reaksiyon karışımı 700 ml buzlu-su karışımına yavaş yavaş ilave edilir. Çökelti süzülür, bol bol suyla yıkanır ve metil alkolden kristallendirilir. Beyaz kristalize ürün 100 °C'de vakumda kurutulur. Verim: 13 g (% 76), E.N. 182-184°C, $\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$.



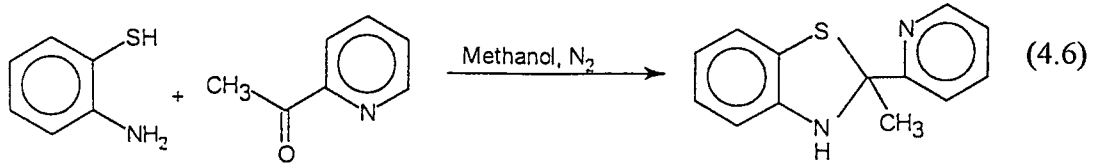
4.1.5. 2-(2'-Piridil)benzotiazolin (2a) [112]:

Azot altında ve oda sıcaklığında, 3.20 g (30 mmol) piridin-2-karboksaldehit, sabit bir hızla karıştırmak suretiyle 3.75 g (30 mmol) 2-aminotiofenol'e yavaş yavaş ilave edilir. Reaksiyon karışımı ısınmaya ve krem renkli çökelti oluşmaya başlar. Yaklaşık bir buçuk saat karıştırıldıktan sonra, üzerine 30 ml kuru etanol ilave edilir. Çökmenin tamamlanması için iki saat daha karıştırma işlemine devam edildikten sonra, çökelti süzülür, etanolle yıkanır ve vakumda kurutulur. Renksiz kristaller halinde etanolden kristallendirilir. Verim: 3.84 g (% 60), E.N. 94 °C, C₁₂H₁₀N₂S.



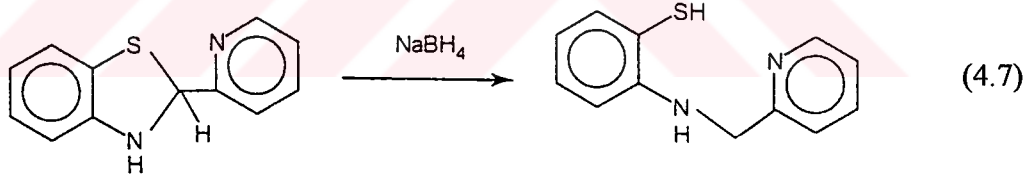
4.1.6 2-Metil-2-(2'-piridil)benzotiazolin (2b) [113]:

4.91 g (39.21 mmol) 2-aminotiofenol'ün 80 ml metanoldeki çözeltisine 4.75g (39.2 mmol) 2-asetilpiridin ilave edilip azot altında iki saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra, çözelti 0 °C'ye soğutulur. Ürün sarı bir yağ olarak ayrılır. Havada çabuk bozunan yağ katı olarak elde edilemediği ve birçok organik solventte kristallendirilmesi mümkün olmadığı için direk olarak **3b**'nin sentezinde kullanılır.



4.1.7 2-[N-(2 -pikolil)amino]fenilmerkaptan (3a) [108]:

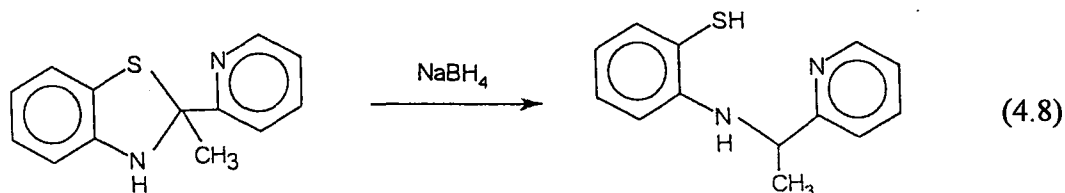
5 g (23.3 mmol) 1a'nın 200 ml metanoldeki çözeltisine 8.84g (233 mmol) NaBH₄ küçük porsiyonlar halinde karıştırılarak ilave edilir. Kuvvetli egzotermik reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım oda sıcaklığına soğutulur ve çözücünün tamamı döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır. Geriye kalan turuncu renkli katı 250 ml. buzlu-su içinde süspansiyon haline getirilir ve bu süspansiyon glasiyal asetik asit ile dikkatlice nötralleştirilir. Yeşilimsi-sarı emülsiyon dört kez diklormetan (50 ml) ile ekstrakte edilir. Toplanan diklormetan fazı 50 ml su ile yıkanır ve Na₂SO₄ üzerinden kurutulur. Çözücü kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra 5 saat vakumda 30°C'de kurutulur. Madde yeşilimsi-sarı bir viskoz yağ halinde ve saf olarak elde edilir. Verim: 4.76g (%94), C₁₂H₁₂N₂S.



4.1.8 2-{N-[1-(2'-piridil)etil]amino}fenilmerkaptan (3b):

2b'nin aynı oranlarda başlangıç maddelerinden elde edilen yağın 40 ml metanoldeki çözeltisine oda sıcaklığında ve karıştırılarak 14.8 g (390 mmol) NaBH₄ küçük porsiyonlar halinde ilave edilir. 3a'nın sentezinde uygulanan metoda göre elde edilen ham ürün petroleteri (b.p. 40-60 °C) ile geri soğutucu altında kaynatılarak çözündürülür. Çözelti 0 °C'ye soğutulunca oluşan sarı renkli viskoz yağ petrol eteri dekanete edilerek alınır. Madde kloroform, diklormetan, etanol, metanol ve DMSO'da çözünür. Verim: 6.44 g (%71), C₁₃H₁₄N₂S.

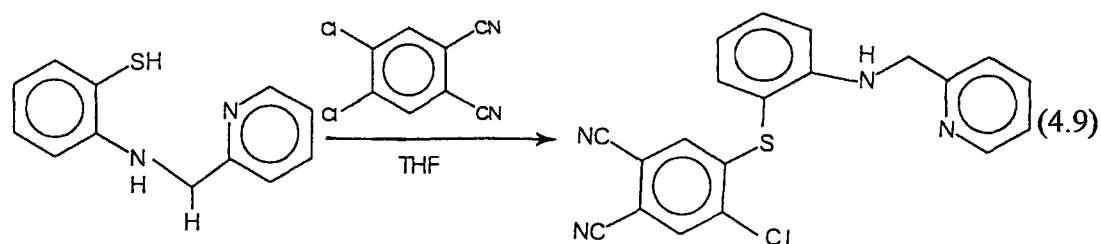
Teorik (%)	C 67.83	H 6.09	N 12.17
Analiz (%)	C 67.79	H 6.05	N 12.15



4.1.9 4-[2-{N-(2'-pikolil)amino}fenilsülfanil]-5-kloro-1,2-disiyanobenzen (4a):

1.45 g (6.72 mmol) **3a** ve 0.66 g (3.36 mmol) 4,5-dikloro-1,2 disiyanobenzen, azot altında 150 ml kuru tetrahidrofuranda çözülür. 10 dakika sonra çözeltiye 3.33 g (24.15 mmol) susuz K_2CO_3 bir defada ilave edilir. Reaksiyon karışımı 48 saat azot altında karıştırılarak geri soğutucu altında kaynatılır. Sarı renkli karışım soğutulduktan sonra süzülür. Süzüntü kuruluğa kadar buharlaştırılır. Geriye kalan yağimsı maddeye 100 ml dietileter ilave edildiğinde oluşan açık sarı kristalize madde süzülür. Önce birkaç kez su ile, daha sonra etanol ve dietileterle yıkanıp, vakumda 100 °C'de kurutulur. Madde kloroform, diklormetan, aseton, tetrahidrofuran ve DMSO'da çözünür. Verim: 1.00 g (% 40), E.N. 174 °C, $C_{20}H_{13}N_4SCl$.

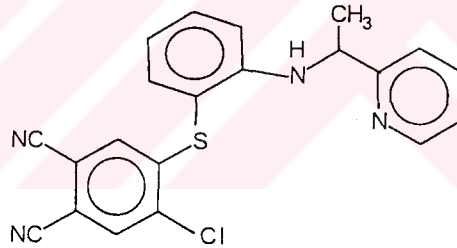
Teorik (%)	C 63.74	H 3.45	N 14.87
Analiz (%)	C 63.51	H 3.50	N 14.70



4.1.10 4-[2-{N-[1-(2'-piridil)etil]amino}fenilsülfanil]-5-kloro-1,2disiyanobenzen (4b):

1 g (4.62 mmol) **3b**, 0.46 g (2.32 mmol) 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen ve 1.14 g (8.26 mmol) susuz K_2CO_3 'ün 120 ml tetrahidrofurandaki çözeltisi alınarak, **4a**'nın sentezine benzer şartlarda yapılan işlemlerden sonra geriye kalan yağimsı madde üç kez n-hekzan (75 ml) ile ekstrakte edilir. Toplanan n-hekzan çözeltisi $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, 24 saat bekletildikten sonra beherin cidarlarında oluşan sarı renkli çökelti, n-hekzan soğukken dekante edilerek alınır ve vakumda oda sıcaklığında kurutulur. Madde kloroform, diklormetan, etanol, aseton, dietileter ve DMSO'da çözünür. Verim: 0.36 g (% 20), E.N. $124\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{21}H_{15}N_4SCl$.

Teorik(%)	C64.53	H3.84	N14.34
Analiz (%)	C 64.55	H 3.86	N 14.36



Şekil 4.1 Dinitril türevi **4b**

4.1.11 Metallsız Ftalosiyenin (5a):

0.188 g (0.50 mmol) **4a**, 1 ml 2-(dimetilamino)etanolda azot altında 6 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Oda sıcaklığına soğutulan koyu yeşil renkli karışım 10 ml etanol ilave edilerek çöktürülür. Çökelti süzildükten sonra reaksiyona girmemiş organik maddeleri uzaklaştırmak için önce etanolle (5x30 ml), daha sonra kloroformla (3x20 ml) kaynatılarak süzülür. Geriye kalan ham ürüne kolon kromatografisi (silikagel, CH_2Cl_2 :n-hekzan/5:2) yapıldıktan sonra, DMF: etilasetat (1:4) karışımından kristallendirilir. Yeşil renkli saf ürün süzülür, dietileter ile

yıkandıktan sonra vakumda 100 °C'de kurutulur. Madde DMF, DMSO ve piridinde çözünür. Verim: 0.039 g (% 21), $C_{80}H_{54}N_{16}S_4Cl_4$

Teorik(%) C 63.66 H 3.58 N 14.85

Analiz (%) C 63.60 H 3.55 N 14.87

4.1.12 Metalsiz Ftalosiyanin (5b):

0.200 g (0.50 mmol) **4b**'nin 1 ml 2-(dimetilamino)etanoldeki çözeltisi alınarak **5a**'nın sentezine benzer şartlarda elde edilir. Verim: 0.040 g (% 20), $C_{84}H_{62}N_{16}S_4Cl_4$.

Teorik (%) C 64.45 H 3.96 N 14.32

Analiz (%) C 64.40 H 3.98 N 14.35

4.4.13 Çinko(II) Ftalosiyanin (6a):

0.200 g (0.531 mmol) **4a** ve 0.024 g (0.132 mmol) susuz çinko (II) asetat, 0.5 ml kinolinde azot atmosferinde 5 saat süreyle 175 °C'de ısıtılarak karıştırıldıktan sonra reaksiyon durdurulur ve soğutulur. Çözelti üzerine 5 ml etanol ilave edilerek ürün çöktürülür ve süzülür. Koyu yeşil renkli çökelti, su (2x20 ml) ve etanolle (3x20ml) kaynatılıp süzüldükten sonra kolon kromatografisi (Silikagel, metanol: kloroform/1:20) ile saflaştırılır. Madde, DMF, DMSO ve piridinde çözünür. Verim: 0.108 g (% 52), $C_{80}H_{52}N_{16}S_4Cl_4Zn$.

Teorik (%) C 61.09 H 3.30 N 14.25 Zn 4.16

Analiz (%) C 61.04 H 3.33 N 14.12 Zn 4.10

4.1.14 Çinko(II) Ftalosiyanin (6b):

0.200 g (0.512 mmol) **4b**, 0.023 g (0.128 mmol) susuz çinko(II) asetat ve 0.5 ml kuru kinolin kullanılarak, **6a** reaksiyon şartlarına göre yapılmış ve saflaştırılmıştır. Verim: 0.094 g (% 45), $C_{84}H_{60}N_{16}S_4Cl_4Zn$.

Teorik (%)	C 61.94	H 3.68	N 13.76	Zn 4.02
Analiz (%)	C 61.89	H 3.72	N 13.72	Zn 3.97

4.1.15 Nikel(II) Ftalosiyanin (7a):

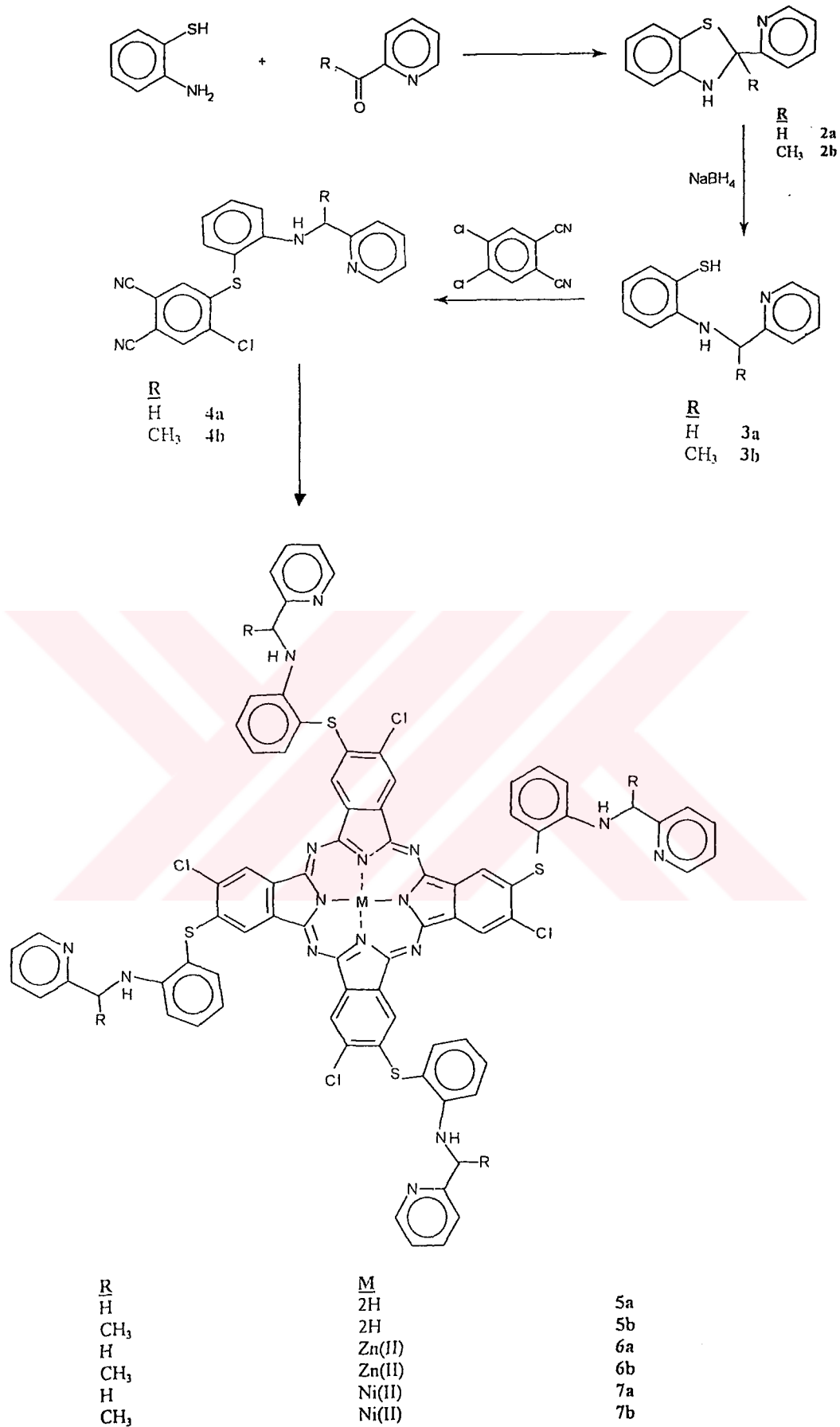
0.200 g (0.531 mmol) **4a** ve 0.017 g (0.133 mmol) susuz nikel(II) klorür, 0.5 ml kuru kinolinde azot atmosferinde 175 °C'de 5 saat ısıtılarak karıştırılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan çözelti 5 ml etanol ile seyreltilir, oluşan çökeltiler süzülür reaksiyona girmemiş olan maddeleri uzaklaştırmak için önce su, etanol, kloroform ve asetonla defalarca kaynatılarak süzülür. Daha sonra çökelti sırasıyla dimetilformamid (3x20ml) ve dimetilsülfoksit (3x20 ml) ile 60°C'ye ısıtılıp süzülür. Koyu yeşil renkli ürün sıcak etanol ve dietileterle yıkanıp vakumda 100 °C'de kurutulur. Madde derişik H₂SO₄'te iyi çözünür. Verim: 0.060 g (% 29), C₈₀H₅₂N₁₆S₄Cl₄Ni.

Teorik (%)	C 61.37	H 3.35	N 14.31	Ni 3.75
Analiz (%)	C 62.01	H 3.40	N 13.89	Ni 4.01

4.1.16 Ni(II) Ftalosiyanin (7b):

0.200g (0.512 mmol) **4b**, 0.017g (0.128 mmol) susuz Ni(II) klorür ve 0.5 ml kuru kinolin kullanılarak **7a** reaksiyon şartlarında yapılmıştır. Verim: 0.039 g (% 19), C₈₄H₆₀N₁₆S₄Cl₄Ni.

Teorik (%)	C 62.19	H 3.70	N 13.82	Ni 3.62
Analiz (%)	C 61.57	H 3.48	N 13.01	Ni 3.98



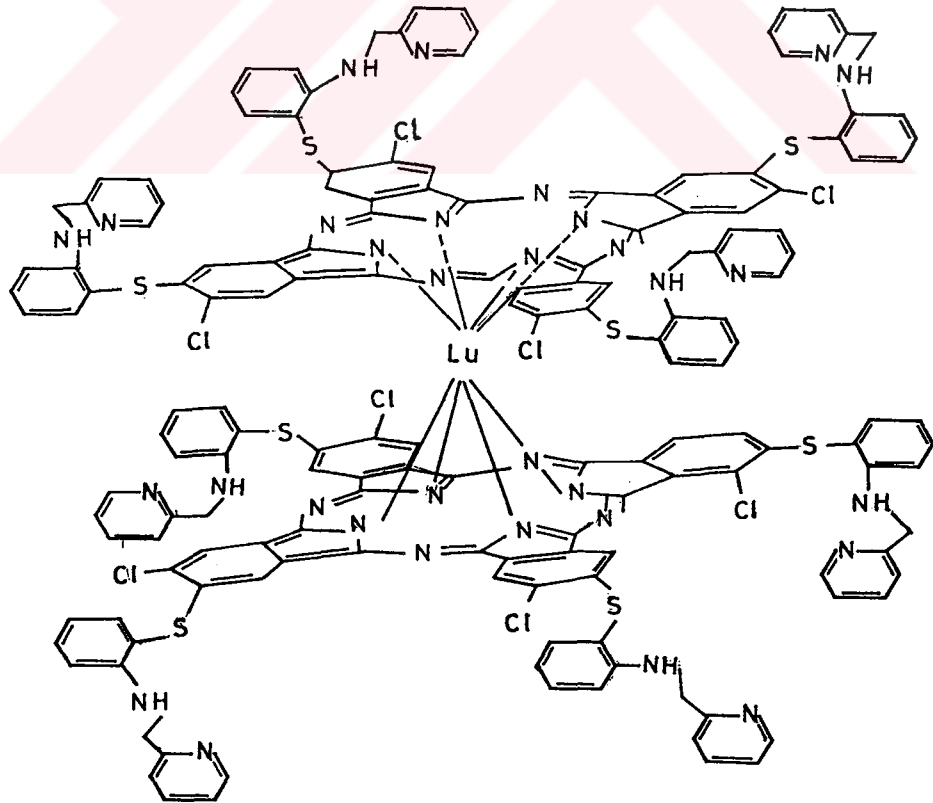
Şekil 4.2 Metalsız ve metallo ftalosiyeninlerin sentezi

4.1.17 Lutesyum Bis(ftalosiyenin) (8a):

0.200 g (0.531 mmol) **4a**, 0.023 g (0.066 mol) susuz lutesyum(III) asetat, 0.032 ml (0.264 mmol) 1,8-diazabisiklo[5,4,0]-undek-7-ene(DBU) ve 1.5 ml 1-hekzanol karışımı azot altında 20 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Çözelti soğutulduktan sonra 5 ml etanol ile çöktürülür. Koyu yeşil renkli çökelti etanol (5x20ml) ile kaynatılarak süzülür. Elde edilen ham ürün kloroform (5x20) ile kaynatılıp çözünmeyen kısım süzülüp ayrıldıktan sonra, yeşil renkli süzüntü döner buharlaştırıcıda 5ml'ye kadar buharlaştırılır ve kolon kromatografisi (silikagel, metanol:kloroform/1:20) ile saflaştırılır Elde edilen yeşil renkli saf ürün kloroform, diklormetan, aseton, tetrahidrofuran, DMF ve DMSO'da çözünür. Verim: 0.085 g (% 40), $C_{160}H_{104}N_{32}O_8S_8Cl_8Lu$.

Teorik (%) C 60.24 H 3.26 N 14.05

Analiz (%) C 59.97 H 3.30 N 13.89



Şekil 4.3 Lutesyum(III) ftalosiyenin sentezi

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmada öncelikle, aldehit olarak piridin-2-karboksaldehit, keton olarak 2-asetil piridin kullanılarak 2-aminotiofenolle kondenzasyon reaksiyonu yoluyla ve literatürde yapılmış metoda göre benzotiazolinler elde edilmiştir (**2a** ve **2b**) [112, 114]. Benzotiazolinlerle yapılan çalışmaların bazılarında, benzotiazolin halkasının açılması geçiş metalleri (özellikle rutenyum ve çinko) ile verdiği kararlı Şiff bazı kompleksleri şeklinde gerçekleşirken [113, 115], bazılarında ise aşırı miktarda NaBH_4 kullanılmak suretiyle halka açılmış ve direk indirgeme reaksiyonu ile tiol ligandlarına geçilmiştir [108]. Bu çalışmada kullanılan, direk üç dişli amin-tiol ligandlarının (**3a** ve **3b**) sentezlenmesinde uygun olan ikinci yoldur.

İkinci aşamada, baz katalizliğinde yürüyen nükleofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonu ile iki farklı dinitril türevi elde etmek üzere başlangıç maddesi olarak 4,5 dikloro-1,2-disiyanobenzen kullanılmıştır. Susuz ortamda ve azot altında, disüstitüe ftalonitril: tiol ligandı / (1:2) mol oranlarında yapılan bu tip reaksiyonlarda, 4,5 dikloro-1,2-disiyanobenzenin her iki klor grubu üzerinden süstitüsyon gerçekleşmektedir [109].

Daha önce bu tip nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarıyla ilgili grubumuzca yapılan bir çalışmada, farklı bir şekilde, baz olarak K_2CO_3 ve Cs_2CO_3 kullanıldığında tekli süstitüsyon, Na_2CO_3 takdirinde ise, her iki klor grubu üzerinden süstitüsyon gerçekleşmiş ve bu farklı ürünlerin Na^+ , K^+ Cs^+ iyonlarının template etkilerinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştü [91,104].

Bu çalışmada aynı mol oranlarından (dikloroftalonitril:tiol/1:2) çıkılarak yapılan dinitril türevlerinin (**4a** ve **4b**) sentezinde, gerek Na_2CO_3 , gerekse K_2CO_3 takdirinde

aynı ürünler elde edilmiş ve bu ana ürünlerin nükleofilik sübtitüsyonun tek klor üzerinden gerçekleşmesi yoluyla elde edildiği görülmüştür.

Elde edilen dinitril türevleri, nadiren görülen tekli sübtitüsyonun grubumuzca yapılan çalışmalardaki ikinci bir örneğini teşkil etmektedir. Bu dinitril türevlerinin siklotetramerizasyonu yoluyla metalsiz ftalosiyanin ve ortamdaki uygun metal tuzu varlığında mononükleer metallo ftalosiyanin ($M=Zn, Ni$) sentezleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın son aşamasında ise, 4a'nın DBU gibi kuvvetli bir organik baz varlığında lutesyum(III)asetat tuzu ile reaksiyonu yoluyla lutesyum bis(ftalosiyanin) sentezlenmiştir.

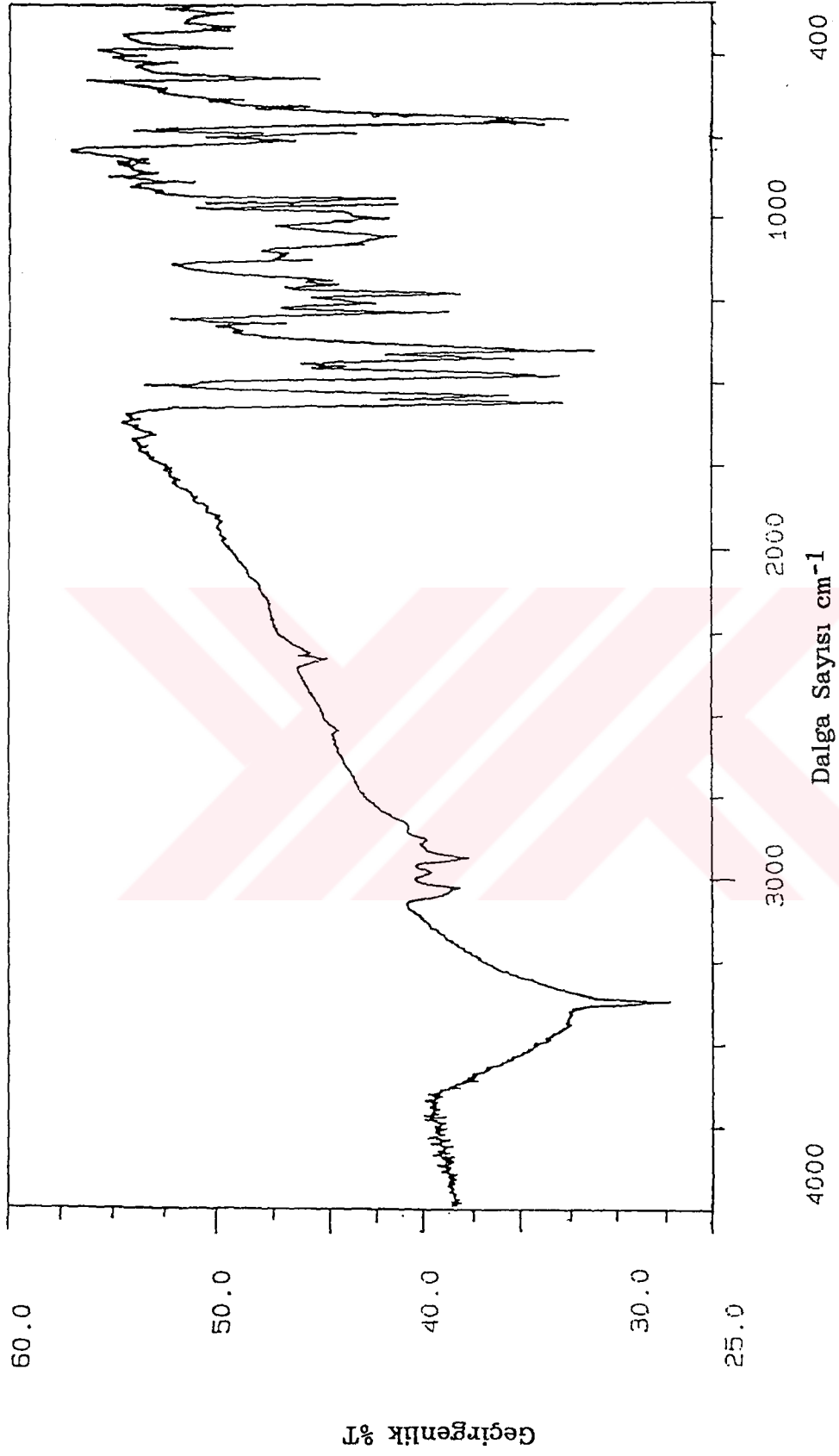
Sentezi gerçekleştirilen maddelerin yapıları IR, elementel analiz, NMR, UV/VIS, ESR ve kütle spektrometresi ile aydınlatılmıştır.

5.1 2-{N-[1-(2'-PİRİDİL)ETİL]AMİNO}FENİLMERKAPTAN (3b)

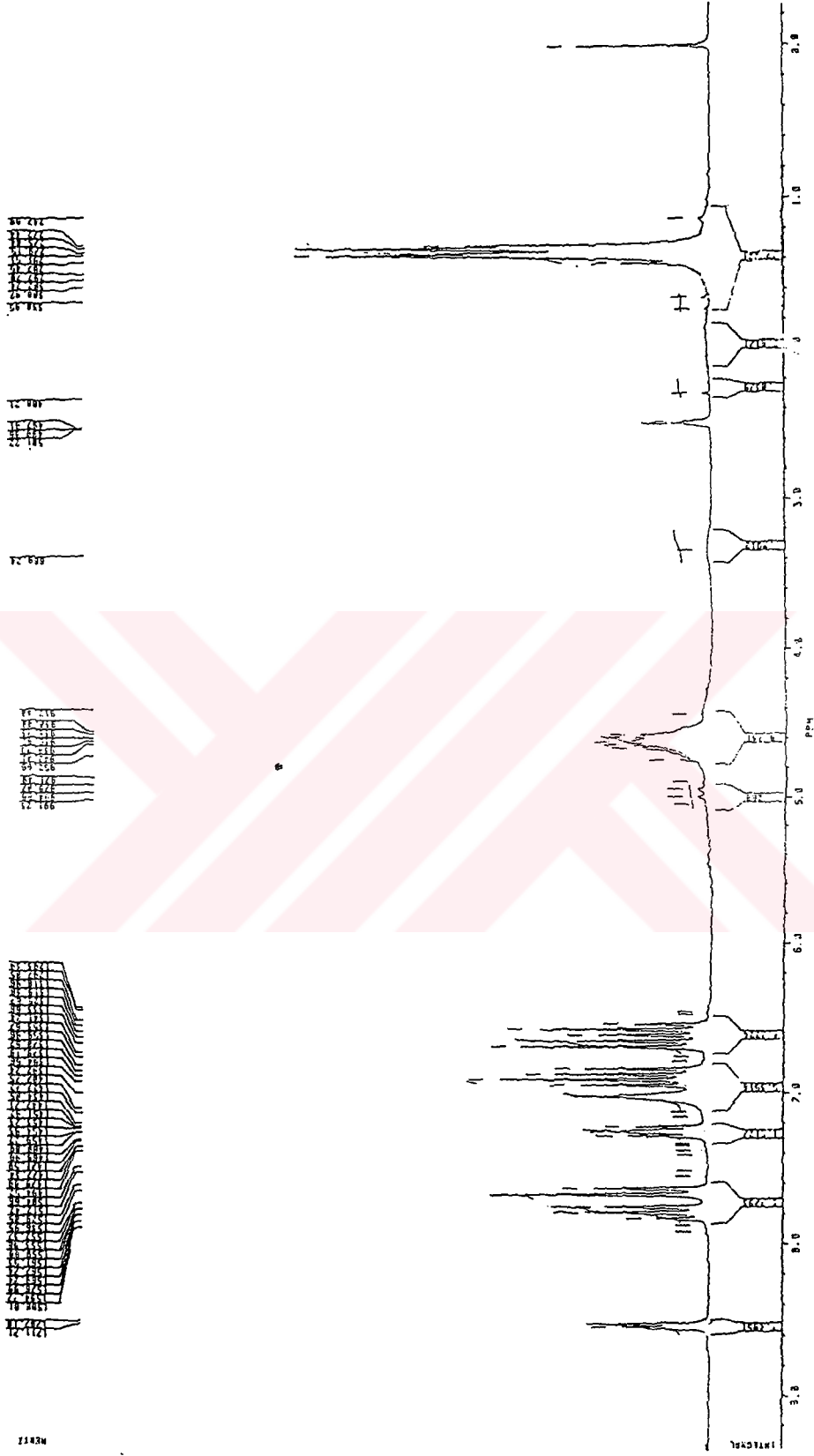
Bu maddenin sentezi, 3a'nın literatürde verilen sentezine benzer şekilde, metanolde benztiazolinin 10 katı $NaBH_4$ kullanılmak suretiyle ve oldukça şiddetli bir ekzotermik reaksiyon sonucunda gerçekleştirilmiştir.

Maddenin IR spektrumunda sekonder amin grubuna ait gerilme bandı 3390 cm^{-1} de, aromatik CH gerilme bandları $3058-3010\text{ cm}^{-1}$ de; alifatik CH gerilme bandları $2924-2850\text{ cm}^{-1}$ de zayıf bir band halinde görülürken, piridin halkasına ait titreşim bandları $1588-1568\text{ cm}^{-1}$ de ortaya çıkmaktadır.

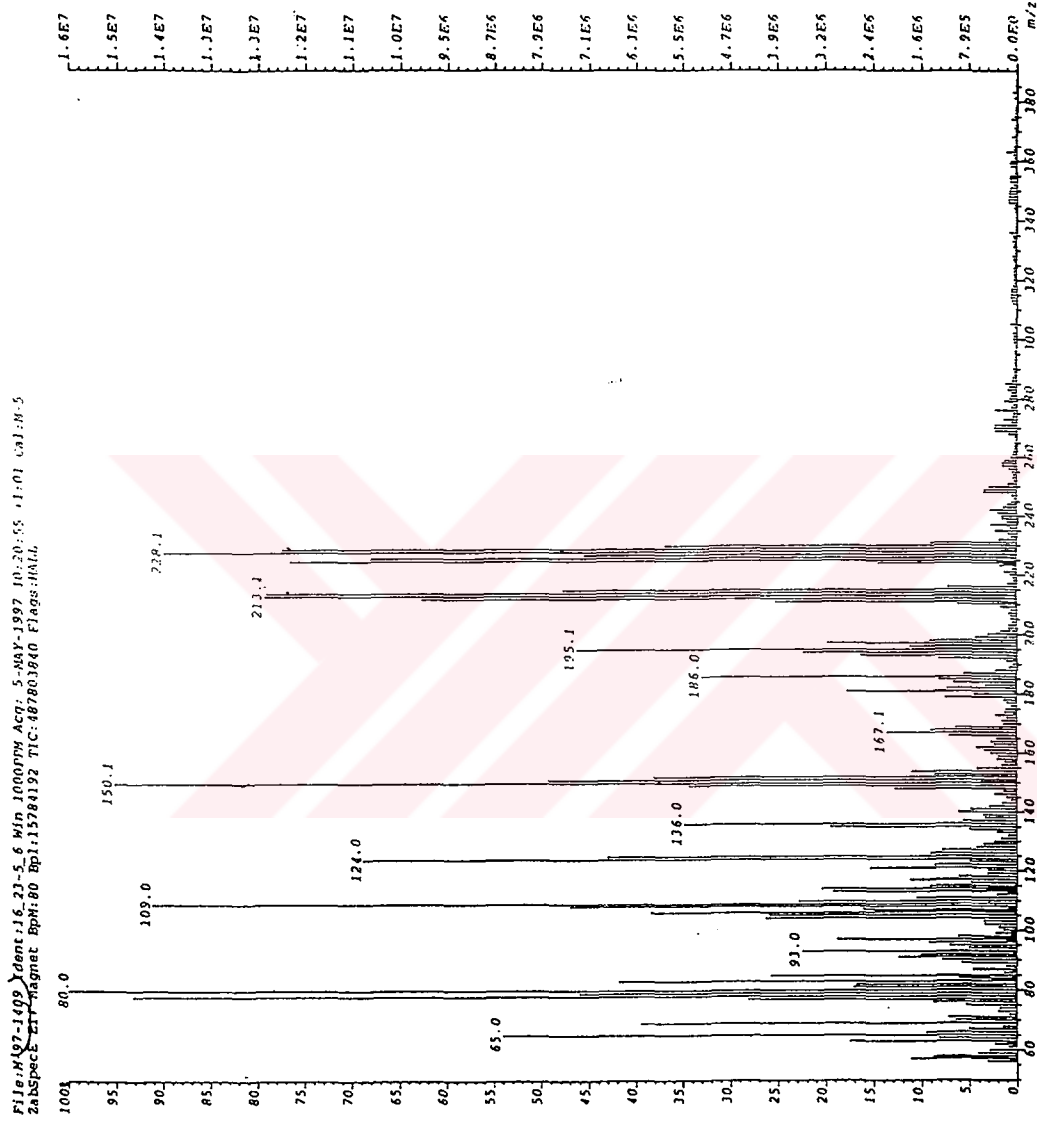
Maddenin d_6 -DMSO içinde alınan 1H -NMR spektrumunda, piridin α -hidrojeni 8.53 ppm de dublet olarak, piridin ve fenil grubuna ait aromatik protonlar ise $6.73-7.79\text{ ppm}$ arasında multipler olarak gözlenmektedir. Amin grubuna ait proton 7.02 ppm de görülmekte ve bu pik D_2O ile kaybolmaktadır. Alifatik CH protonları 4.63 ppm de pentet olarak, alifatik CH_3 protonları ise 1.40 ppm de dublet olarak ortaya çıkmaktadır.



Şekil 5.1 3b'nin IR spektrumu



Şekil 5.2 3b'nin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5.3 3b'nin kütle spektrumu

Maddenin EI yöntemiyle elde edilen kütle spektrumunda 228 $[M-2]^+$, 229 $[M-1]^+$ ve 230 $[M]^+$ mol pikleri sırasıyla % 89, % 77 ve % 36 şiddette çıkmıştır. Ayrıca metil ve piridin gruplarının kopuşlarına karşı gelen fragment iyonlarına ait pikler de tespit edilmiştir.

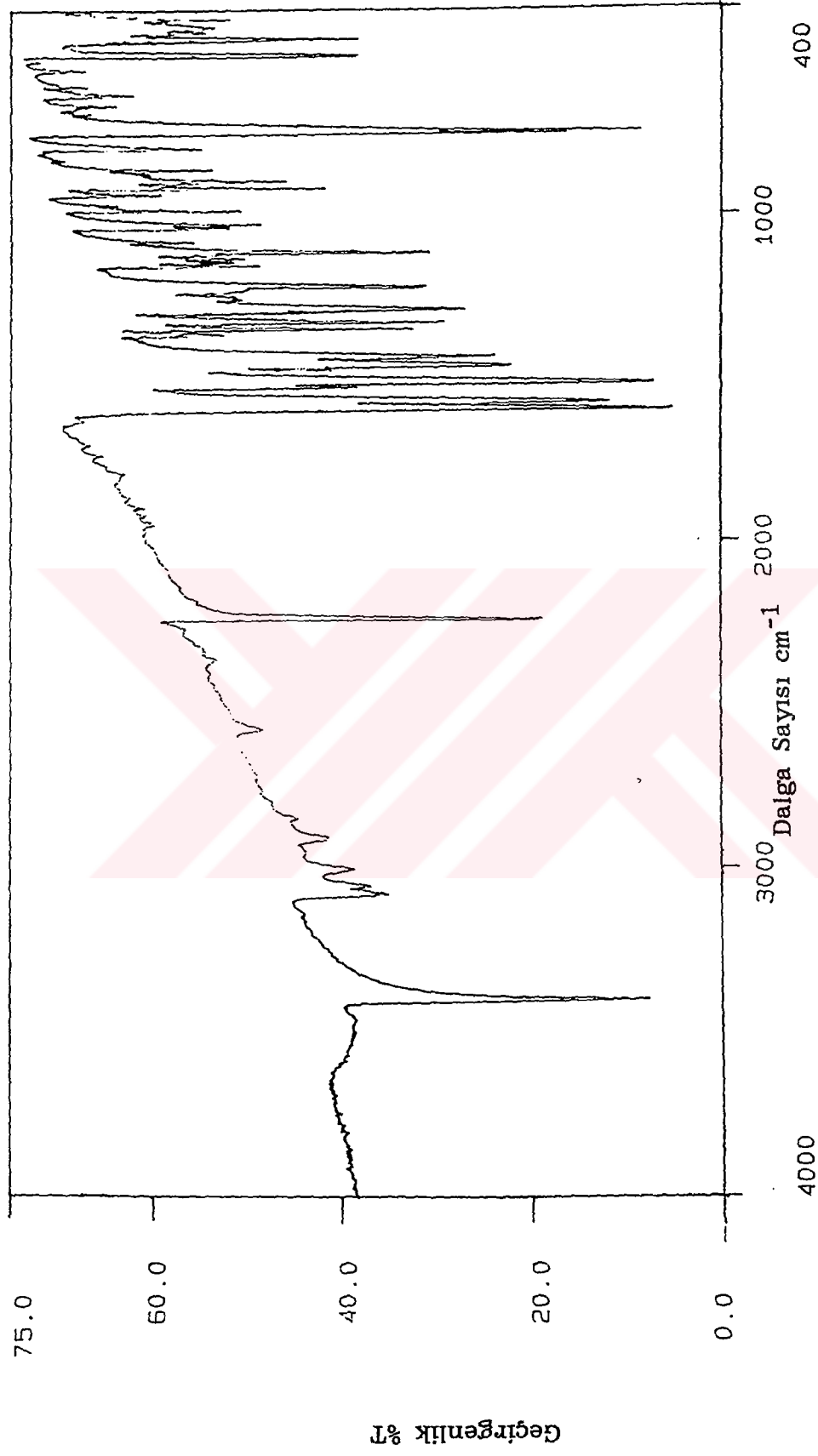
5.2 DİNİTRİL TÜREVLERİ (4a ve 4b)

Her iki dinitril türevinin sentezinde, baz olarak K_2CO_3 'ün fazlası, solvent olarak tetrahidrofuran kullanılmış ve reaksiyon kaynama sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon şartlarının (solvent, baz ve mol oranları) değiştirilmesi, oluşan ana üründe bir farklılığa sebep olmamıştır. Reaksiyon ortamında oldukça fazla yan ürün oluşumu nedeniyle, **4a** ve **4b**, sırasıyla % 40 ve % 20 verimlerle elde edilmiştir.

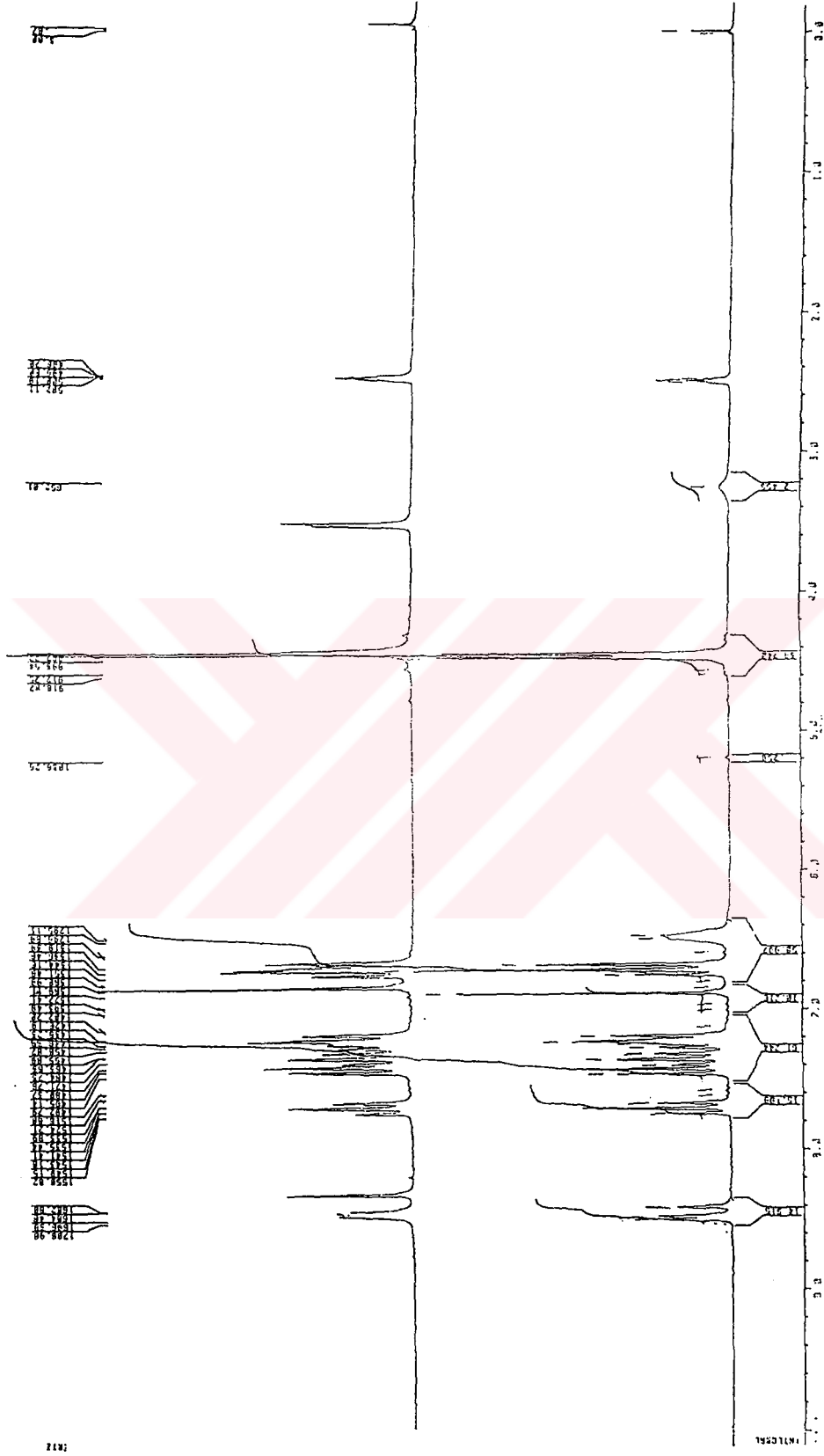
4a ve **4b**'nin IR spektrumunda, $C\equiv N$ gruplarına karşı gelen keskin absorpsiyon bandı 2225cm^{-1} 'de, piridin halkasına ait titreşim bandları 1589 ve 1568 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Sekonder amin gruplarına ait gerilme titreşimleri; **4a** için 3390 cm^{-1} 'de şiddetli tek bir band, **4b** için ise 3395 ve 3390 cm^{-1} 'de ikiye yarılmış bir band şeklinde görülmüştür. Her iki maddenin spektrumunda 2519 cm^{-1} 'de gözlenen SH titreşimlerine ait band dinitril oluşumuyla birlikte kaybolmuştur.

Maddelerin d_6 -DMSO içinde alınan ^1H ve ^{13}C -APT spektrum değerleri önerilen yapıya uygundur. ^1H -NMR spektrumunda karakteristik piridin α -hidrojeni **4a** için 8.47 ppm 'de dubletin dubleti, **4b** için 8.41 ppm 'de dublet olarak görülmüştür. Her iki madde için, piridin ve fenil gruplarına ait aromatik protonlar 6.67 - 7.71 ppm arasında multipler olarak gözlenmiştir. Sekonder amin grubuna ait pikler **4a** için, 6.47 ppm 'de singlet, **4b** için, 5.88 ppm 'de dublet olarak görülmekte ve bu piklerin D_2O ile kaybolduğu gözlenmektedir. **4a**'ya ait spektrumda alifatik CH_2 protonları 4.45 ppm 'de dublet, **4b**'ye ait spektrumda ise alifatik CH protonları 4.76 ppm 'de pentet ve alifatik CH_3 protonları 1.40 ppm 'de dublet olarak ortaya çıkmaktadır.

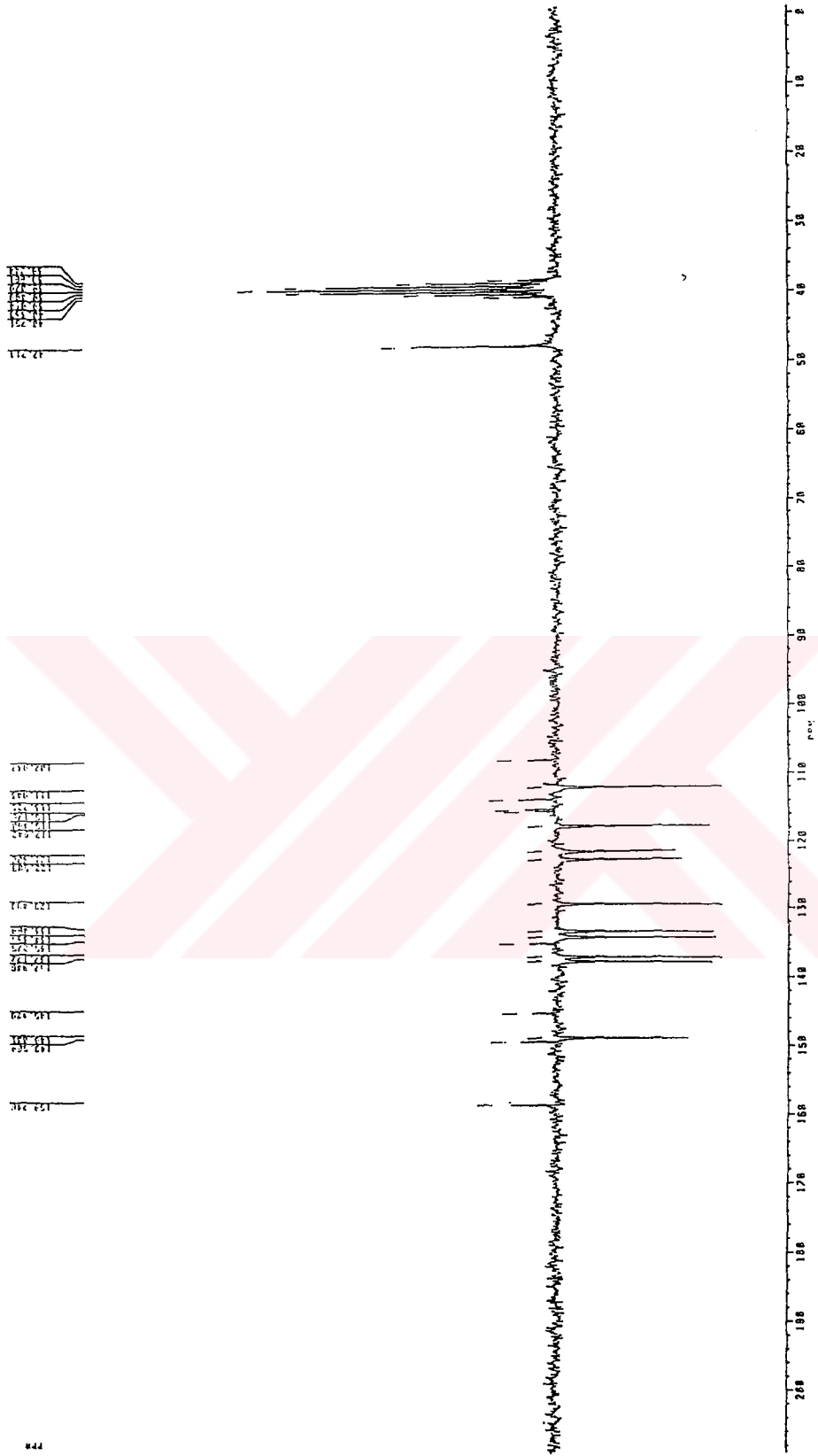
Her iki maddenin ^{13}C -APT spektrumunda piridin ve fenil gruplarına ait 10 adet doymamış, aromatik karbon atomu 110 ppm ile 160 ppm arasında beklenildiği gibi 10 adet pik şeklinde gözlenmekte, bu ise önerilen tek klor grubu üzerinden



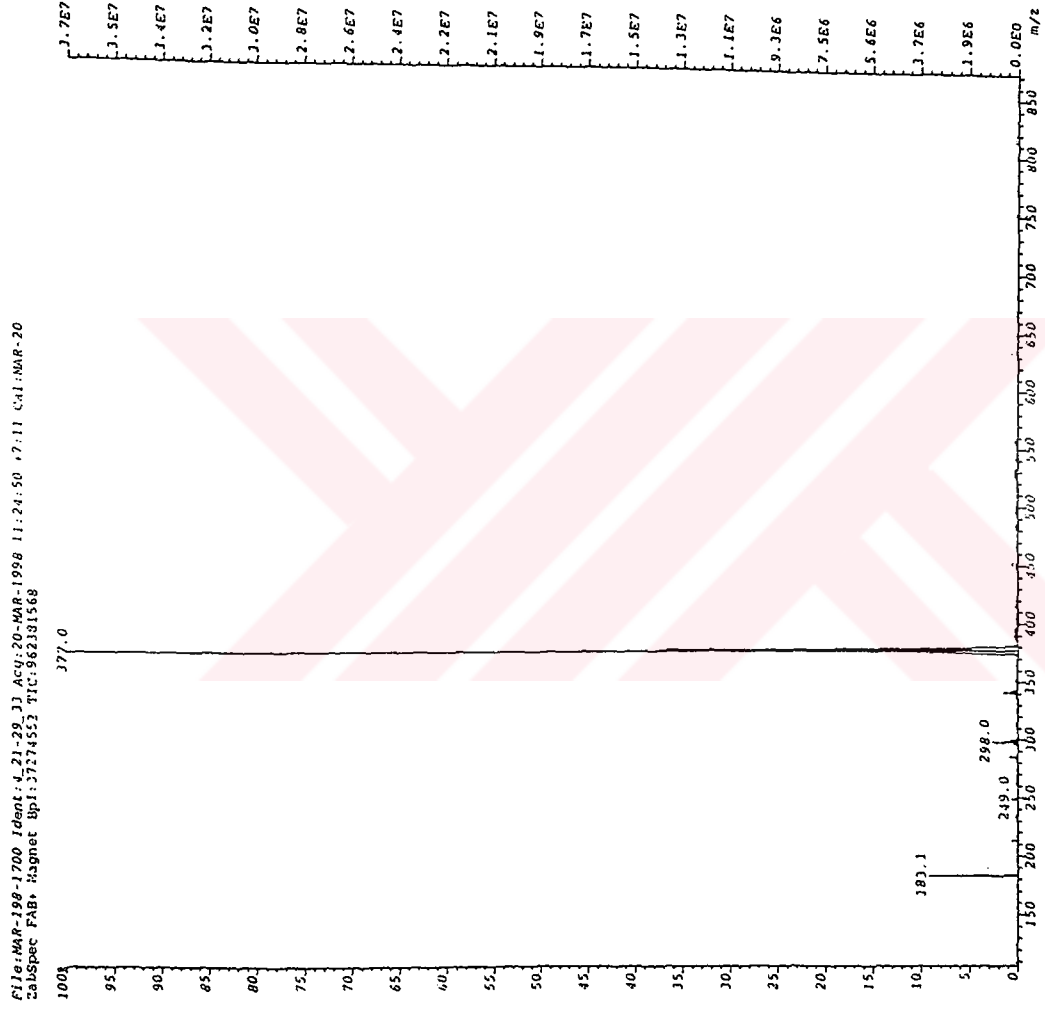
Şekil 5.4 4a'nın IR spektrumu



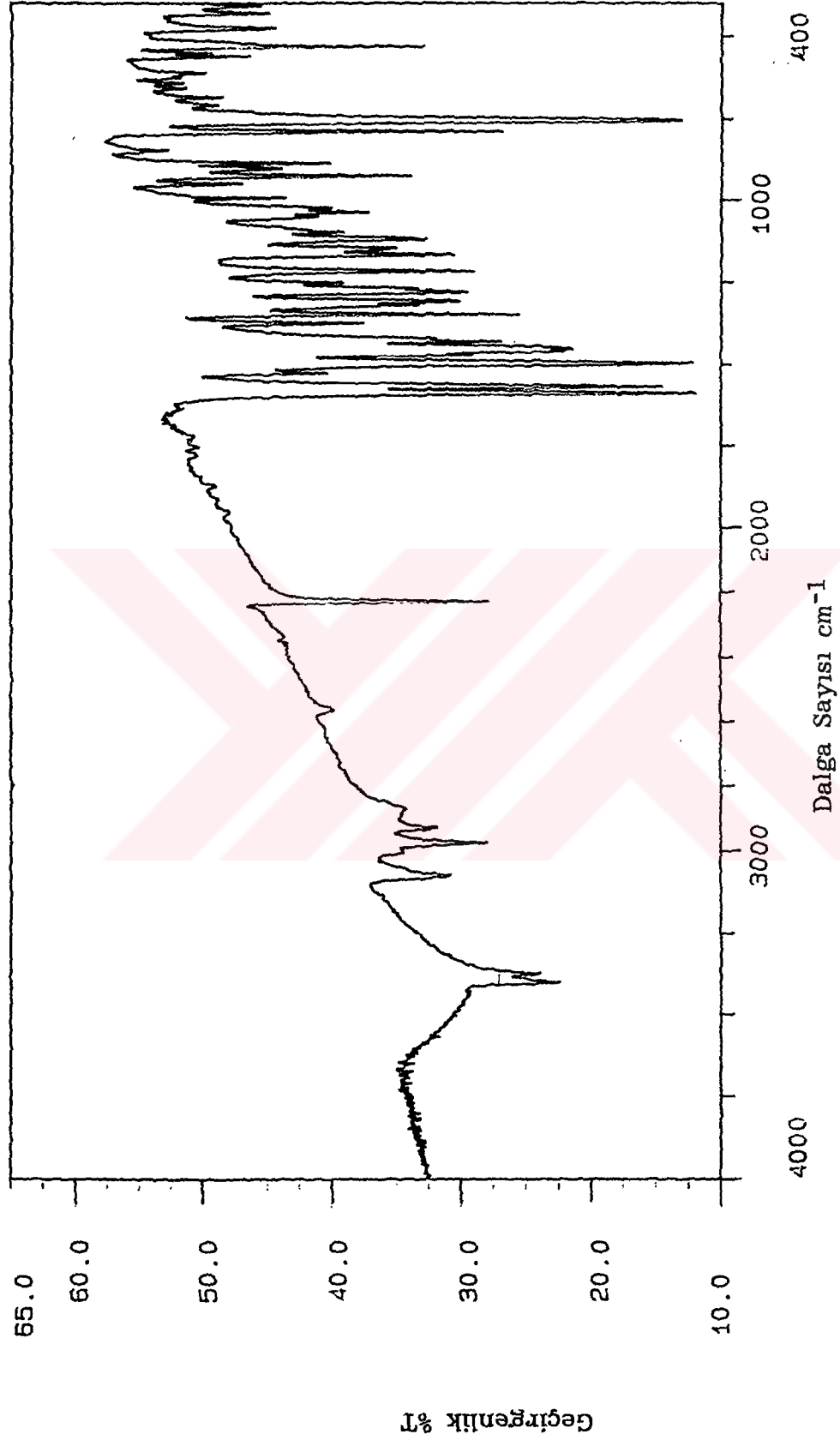
Şekil 5.5 4a'nın ^1H -NMR spektrumu



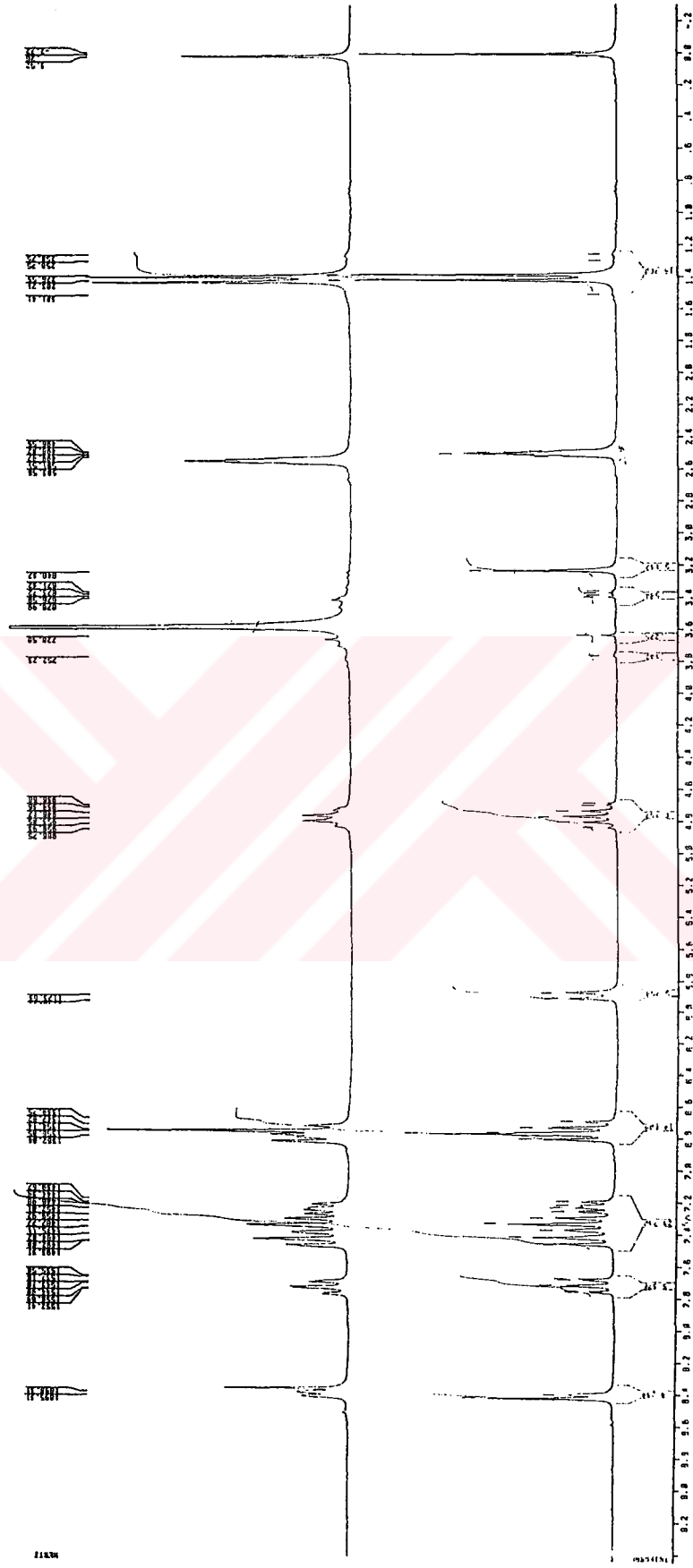
Şekil 5.6 4a'nın ^{13}C -NMR spektrumu



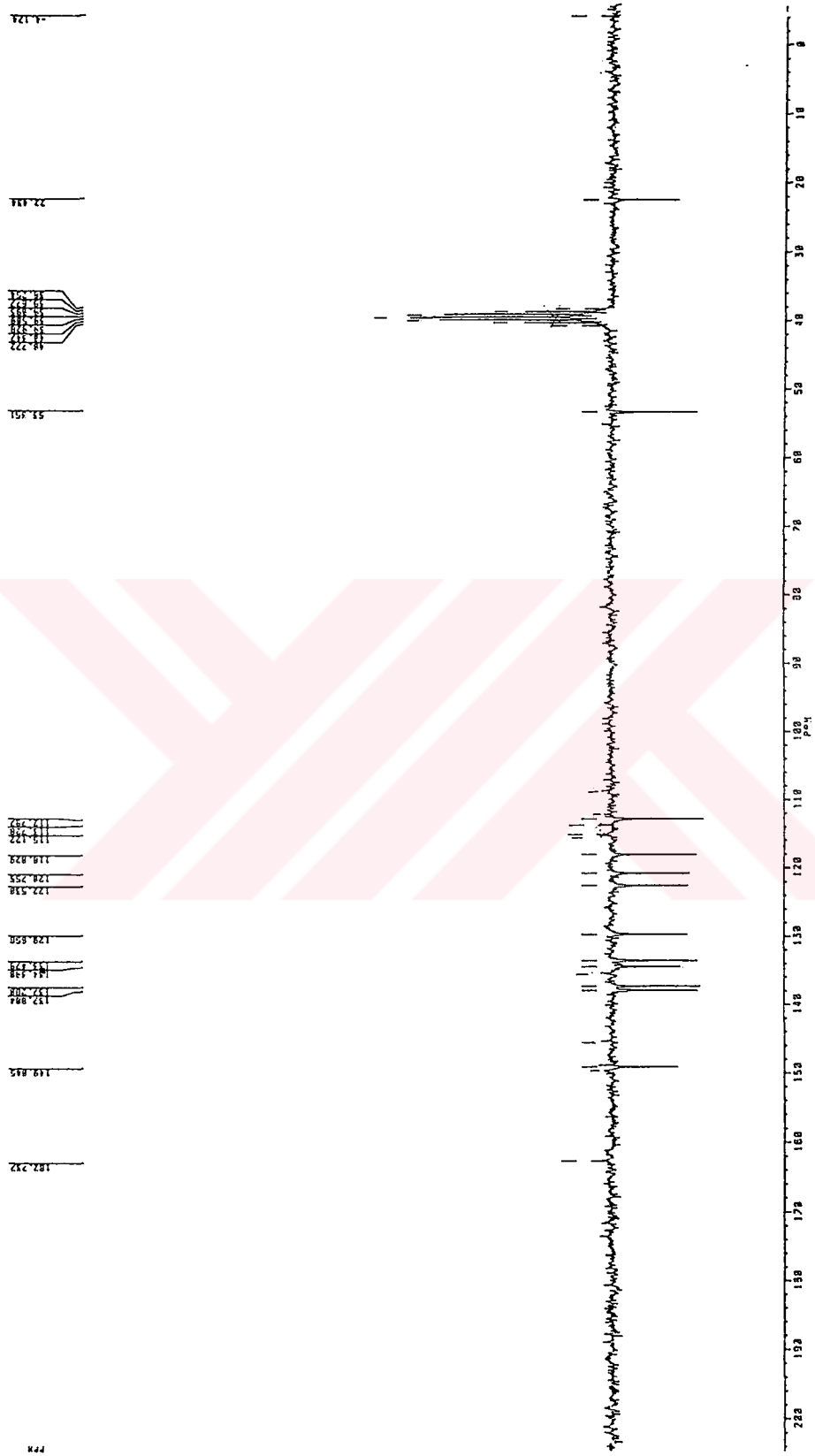
Şekil 5.7 4a'nın kütle spektrumu



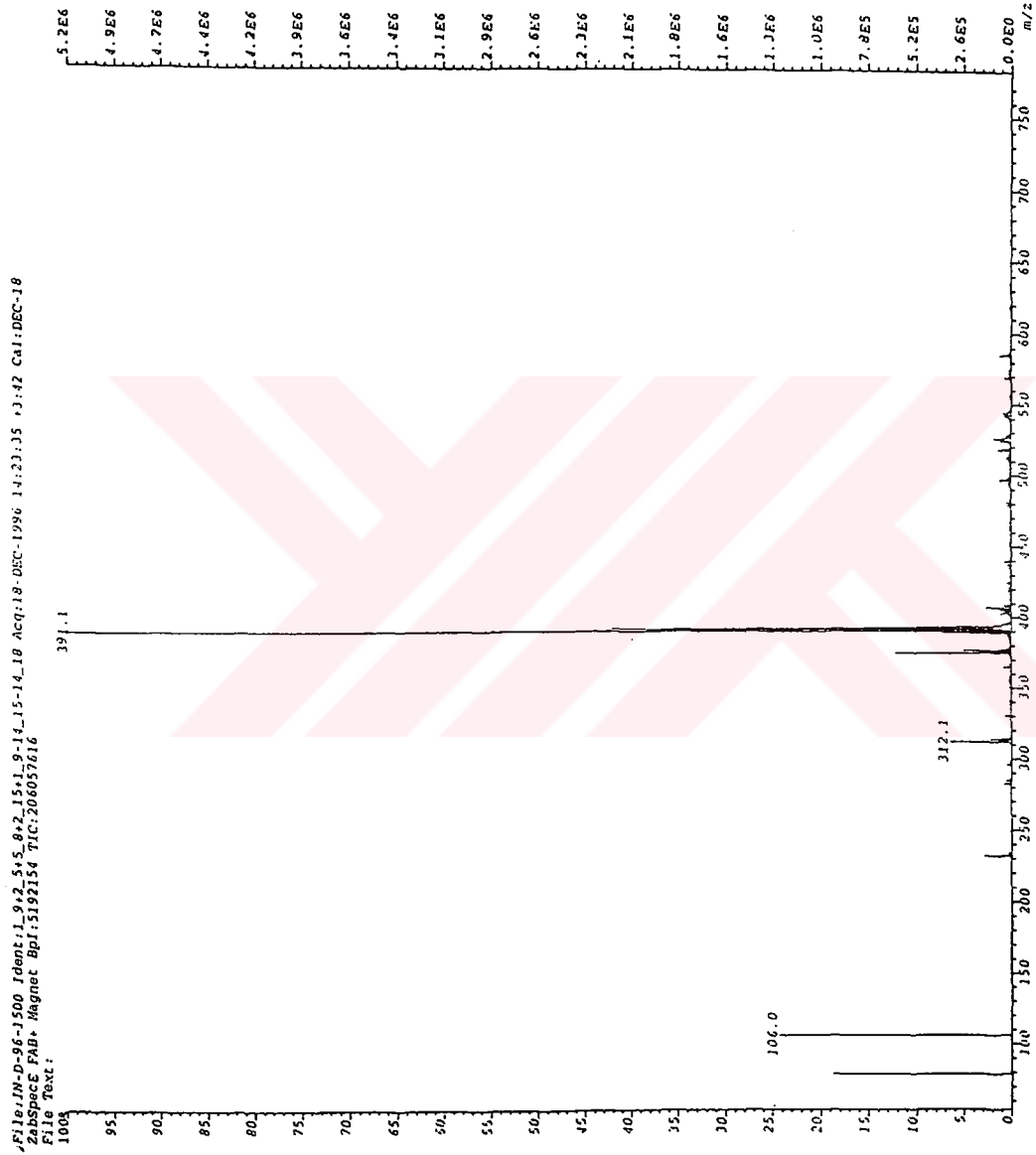
Şekil 5.8 4b'nin IR spektrumu



Şekil 5.9 4b'nin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5.10 4b'nin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 5.11 4b'nin kütle spektrumu

sübstitüsyonun gerçekleştiği yapıyı doğrulamaktadır. Piridine ait karakteristik kuaterner karbon atomu **4a** için 158.7 ppm, **4b** için ise 162.7 ppm'de görülmektedir. C≡N gruplarına ait karbon atomları 115.48 ve 115.17 ppm'de 2 ayrı pik halinde ortaya çıkmaktadır. **4a** için alifatik CH₂ karbon atomu 47.7 ppm'de, **4b** için ise alifatik CH karbon atomu 53.3 ppm, CH₃ karbon atomu ise 22.4 ppm'de gözlenmektedir.

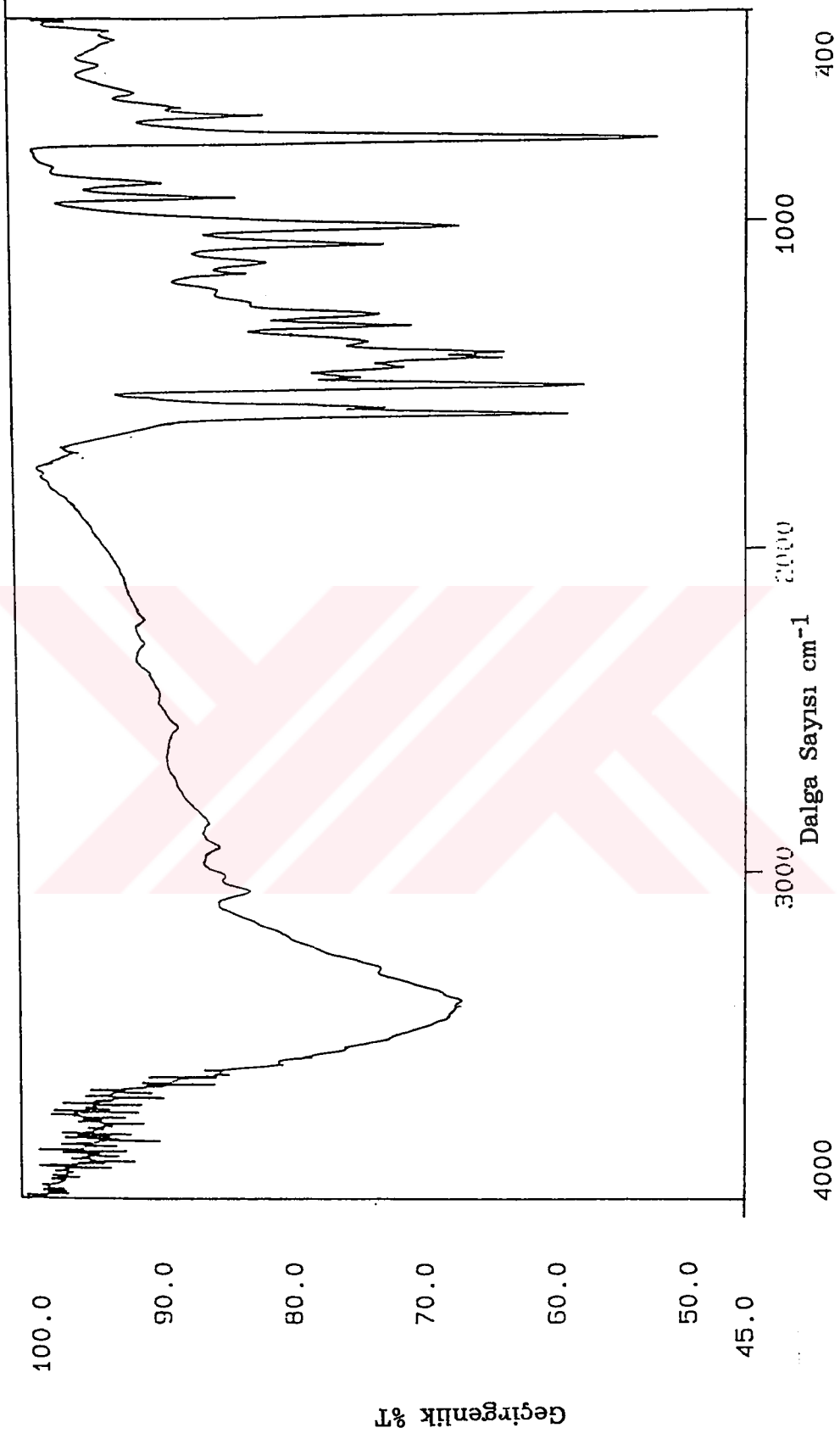
Maddelerin FAB yöntemiyle elde edilen kütle spektrumlarında, **4a** için 377 [M]⁺ ve **4b** için 391 [M]⁺ mol pikleri % 100 şiddette çıkmıştır. Her iki dinitril türevinde mol piklerinin yanında piridin gruplarının kopuşuna karşı gelen fragment iyonlarının [M-79]⁺ pikleri tespit edilmiştir.

5.3 METALSİZ FTALOSİYANİNLER (5a ve 5b)

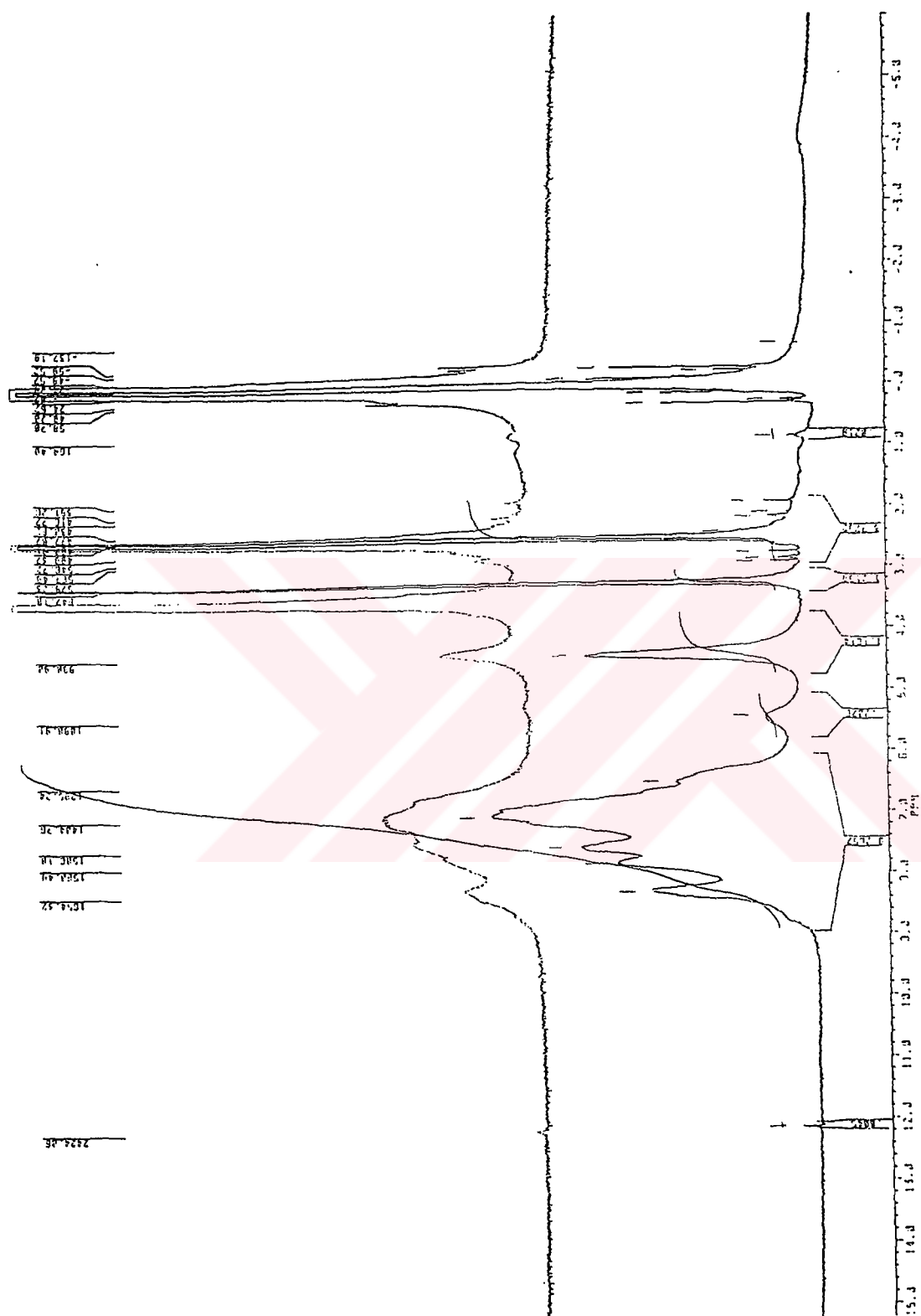
Metalsiz ftalosiyaninler **4a** ve **4b**'nin azot atmosferinde, kuru 2-(dimetilamino)etanol içerisinde geri soğutucu altında 6 saat süreyle kaynatılmasıyla elde edilmiştir. Sentezlenen ürünler yeşil renkte olup, DMF, DMSO ve piridinde çözünmektedir. Elde edilen ham ürünler sıcak etanolle yıkandıktan sonra kromatografik metotla silikagel üzerinden geçirilmiş ve DMF:Etilasetat/(1:4) karışımından kristallendirilmek suretiyle saf olarak izole edilmiştir.

5a ve **5b**'nin IR spektrumunda ftalosiyanin oluşumuyla C≡N gruplarına ait absorpsiyon bandının kaybolduğu ve oluşan metalsiz ftalosiyanin iç çekirdeğindeki NH gruplarının 3285 cm⁻¹'de ortaya çıktığı görülmektedir. Sekonder amin, aromatik CH, alifatik CH ve piridin halkasına ait titreşim bandları **4a** ve **4b**'deki değerler ile benzerlik göstermektedir.

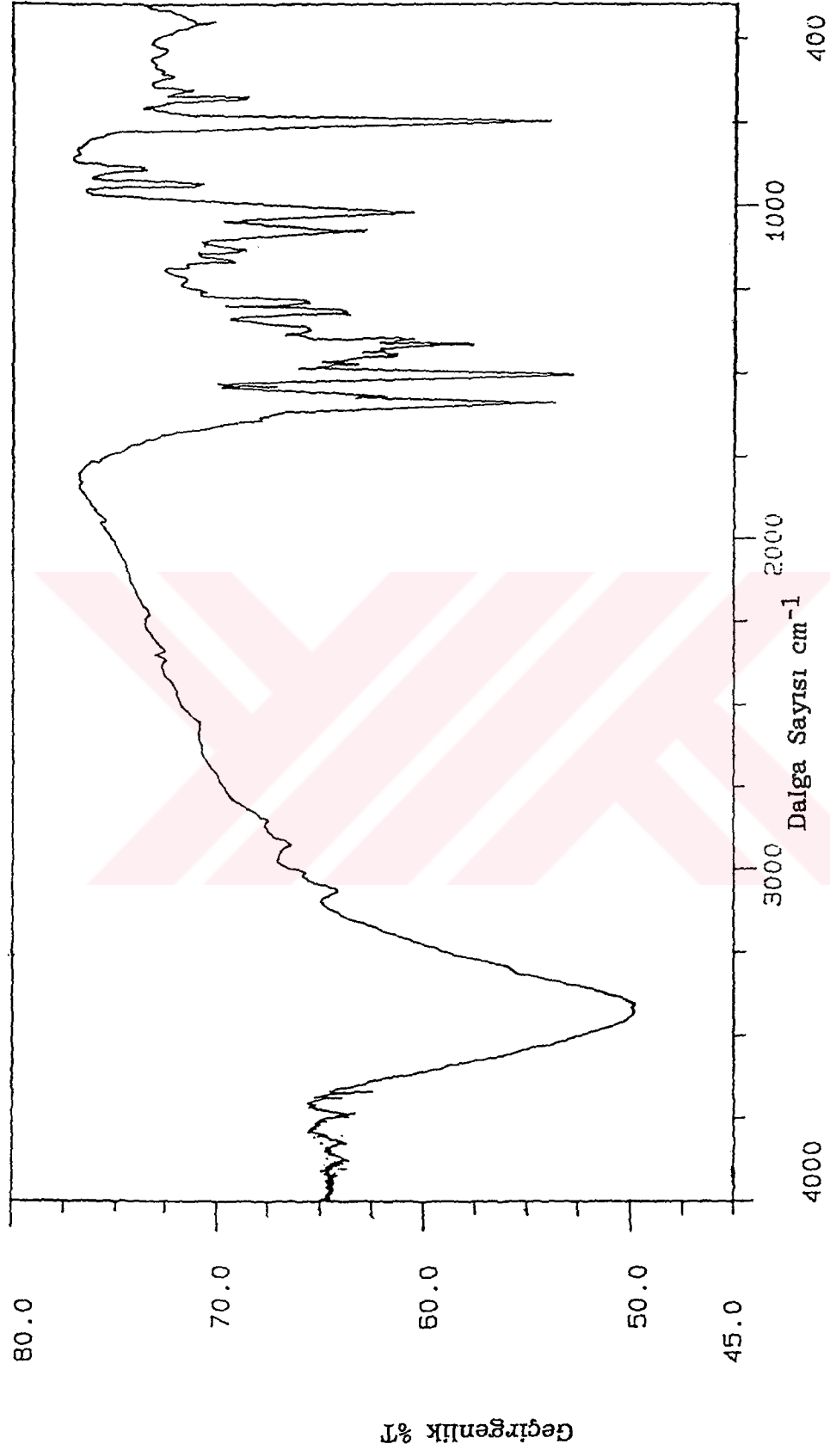
5a ve **5b**'nin ¹H-NMR spektrumları d₆-DMSO içinde alınmıştır. Her iki metalsiz ftalosiyaninin internal NH piki yüksek alanda, -4.29 ppm'de, sekonder amin grubuna ait NH piki ise 5.40 ppm'de görülmüş ve bu piklerin D₂O ile kaybolduğu gözlenmiştir. **5a** için; aromatik protonlar 6.47-8.26 ppm arasında multiplet olarak, alifatik CH₂ protonları ise 4.40 ppm'de ortaya çıkarken; **5b** için aromatik protonlar 6.42-8.23 ppm arasında, alifatik CH protonu 4.78 ppm, CH₃ protonları ise 1.36



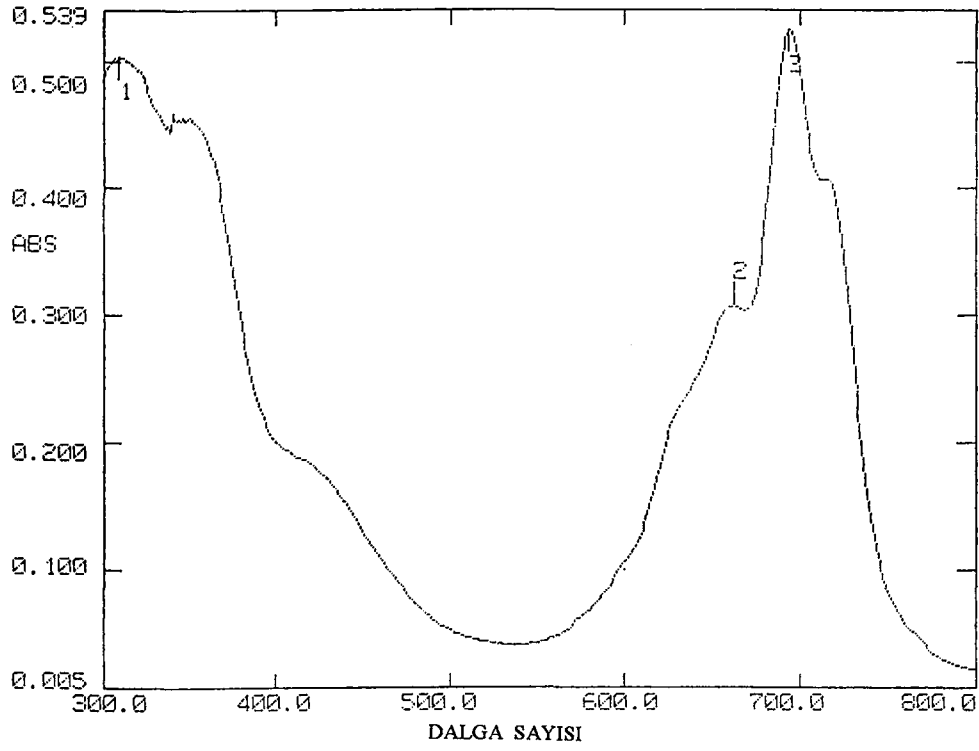
Şekil 5.12 5a'nın IR spektrumu



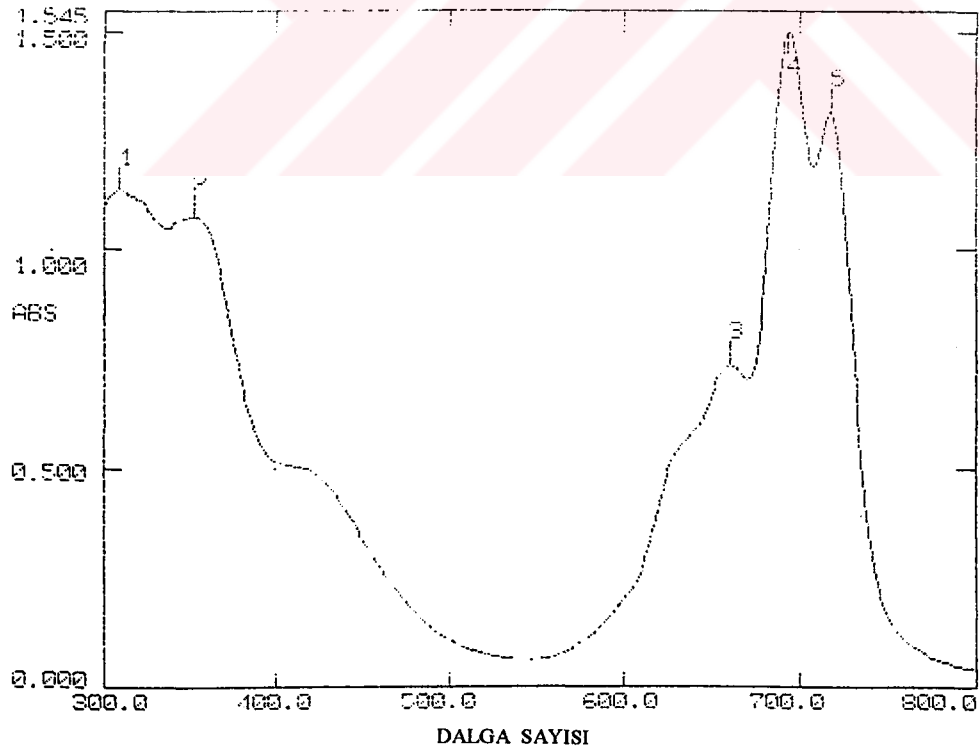
Şekil 5.13 5a'nın ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.14 5b'nin IR spektrumu



(a)



(b)

Şekil 5.16 5a (a), 5b (b)'nin UV/Vis spektrumları

ppm'de gözlenmiştir. Elde edilen ürünlerin, birer izomer karışımı olmaları ve agregasyon oluşması nedeniyle yarılmalar görülememiş, alifatik ve aromatik protonlar geniş çıkmışlardır.

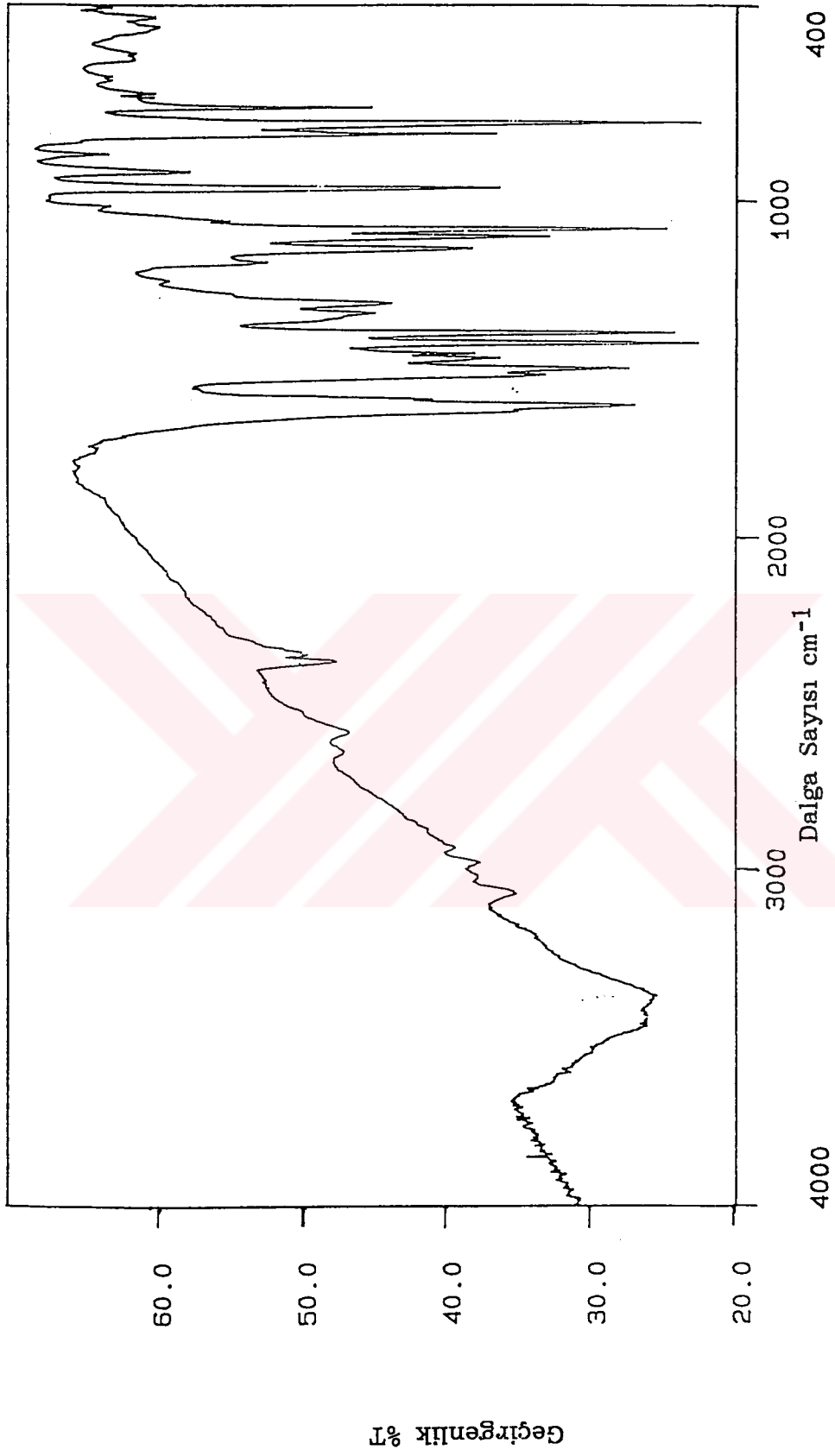
π -elektronlarınca, zengin olan ftalosiyanınlar, iki tip absorpsiyon piki verirler. Bunlardan π - π^* geçişleri 500-720 nm dalga boyu aralığında olup Q bandlarına karşılık gelirken, daha düşük enerji seviyesindeki π orbitalinden π^* orbitaline geçişe karşılık gelen π - π^* geçişleri 320-420 nm aralığında olup B (soret) bandlarıdır. **5a** ve **5b**'nin dimetilformamitte alınan UV/Vis spektrumlarında sırasıyla, 695 nm ve 719 nm'de omuz şeklinde ile 694 nm ve 718 nm'de metallsiz ftalosiyanınların tipik çift bandı gözlenmiştir. Sübstitüe olmayan veya N ve O donör atomlarıyla sübstitüe olmuş ftalosiyanınlere göre, bu çalışmada elde edilen metallsiz ftalosiyanınlere ait Q bandı daha uzun dalga boyunda görülmektedir. Bu durum ftalosiyanın iç çekirdeğinde yer alan benzen halkaları üzerindeki tioeter gruplarından dolayı Q bandının yakın IR bölgesine kaymasından ileri gelmektedir.

5.4 ÇİNKO(II) FTALOSİYANİNLER (**6a** ve **6b**)

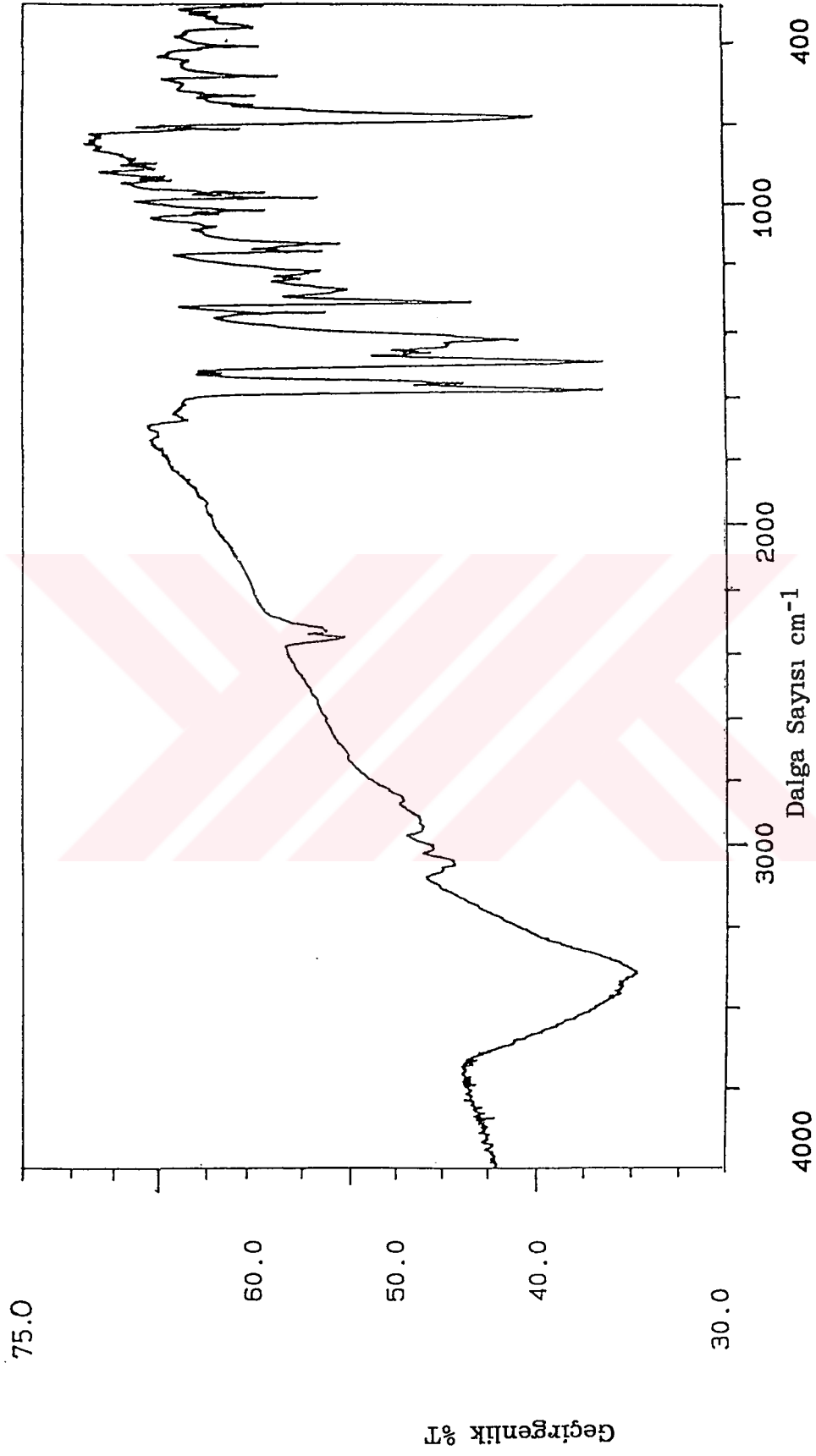
Çinko(II) ftalosiyanınlar (**6a** ve **6b**), **4a** ve **4b** ile susuz çinko(II) asetat ve kuru kinolinin azot atmosferinde 175 °C'de ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Yeşil renkli ürünler, DMF, DMSO ve piridinde kolaylıkla çözünmektedir.

6a ve **6b**'nin IR spektrumunda, dinitril türevinin siklotetramerizasyonu sonucu $C\equiv N$ bandının yok olduğu görülmekte, 3285 cm^{-1} 'deki internal NH titreşimi haricindeki pikler metallsiz ftalosiyanınların IR spektrumu ile benzerlik göstermektedir. İnternal azotlara bağlı hidrojenlerin yerini metal iyonu aldığından NH titreşimi kaybolmuştur.

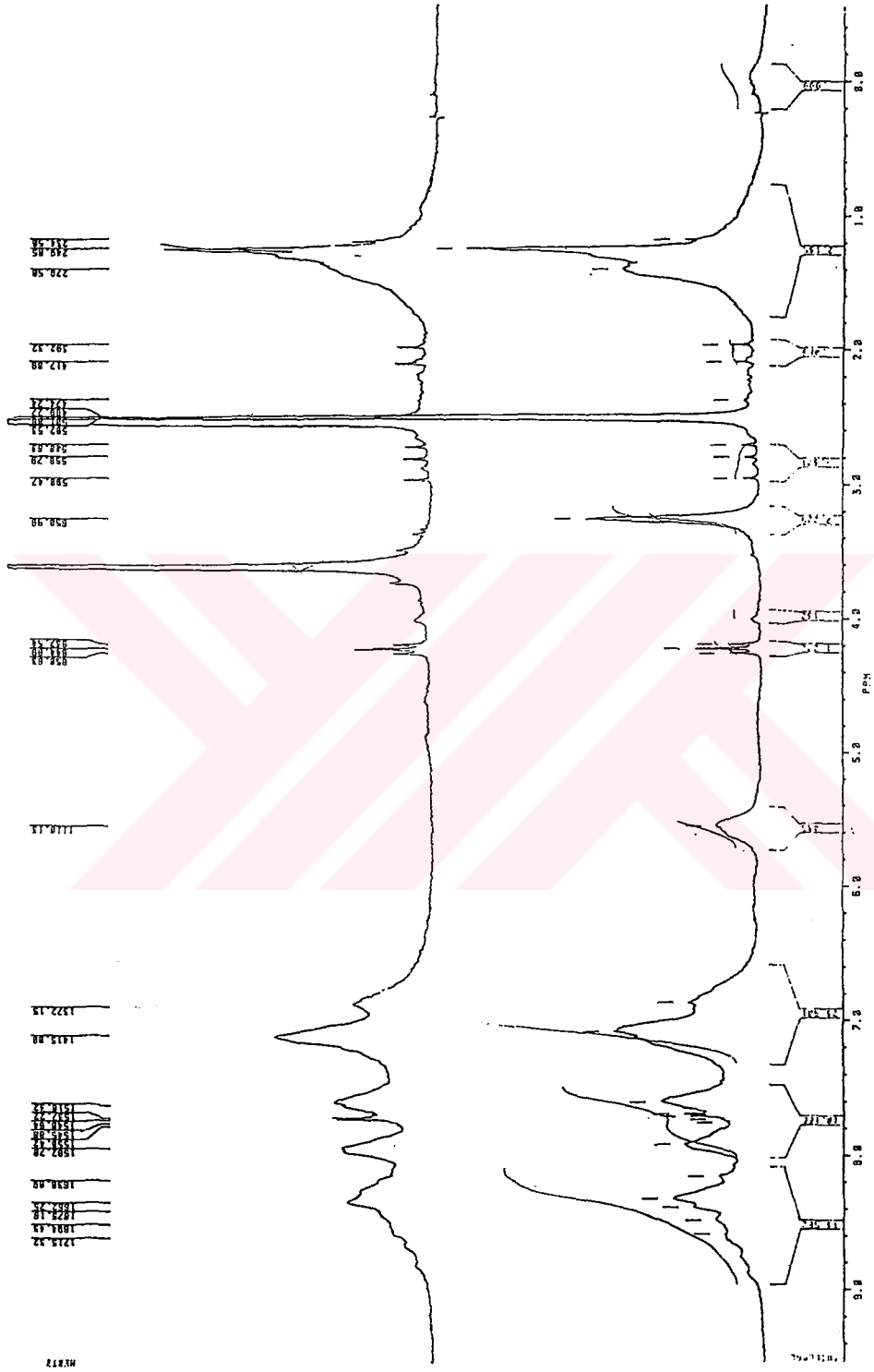
6a ve **6b**'nin d_6 -DMSO'da alınan 1H -NMR spektrumlarında, metallsiz ftalosiyanınlerde olduğu gibi, ürünlerin birer izomer karışımı olmaları nedeniyle yarılmalar tam olarak görülemezken, piklerin genişlediği gözlenmiştir. Her iki ftalosiyanine ait spektrumda D_2O ile kaybolan sekonder amin grubuna ait NH piki 5.54 ppm'de gözlenmiştir.

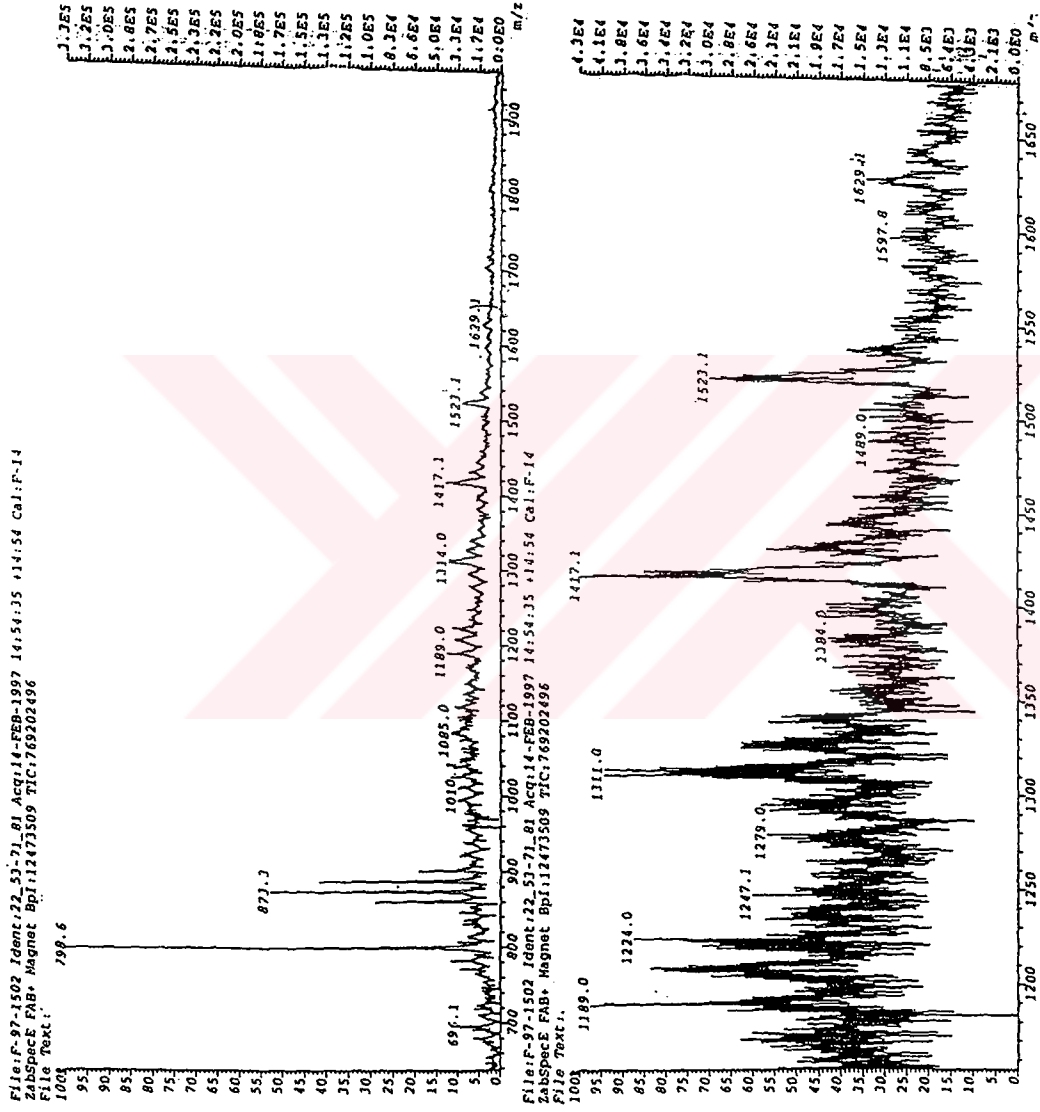


Şekil 5.17 6a'nın IR spektrumu

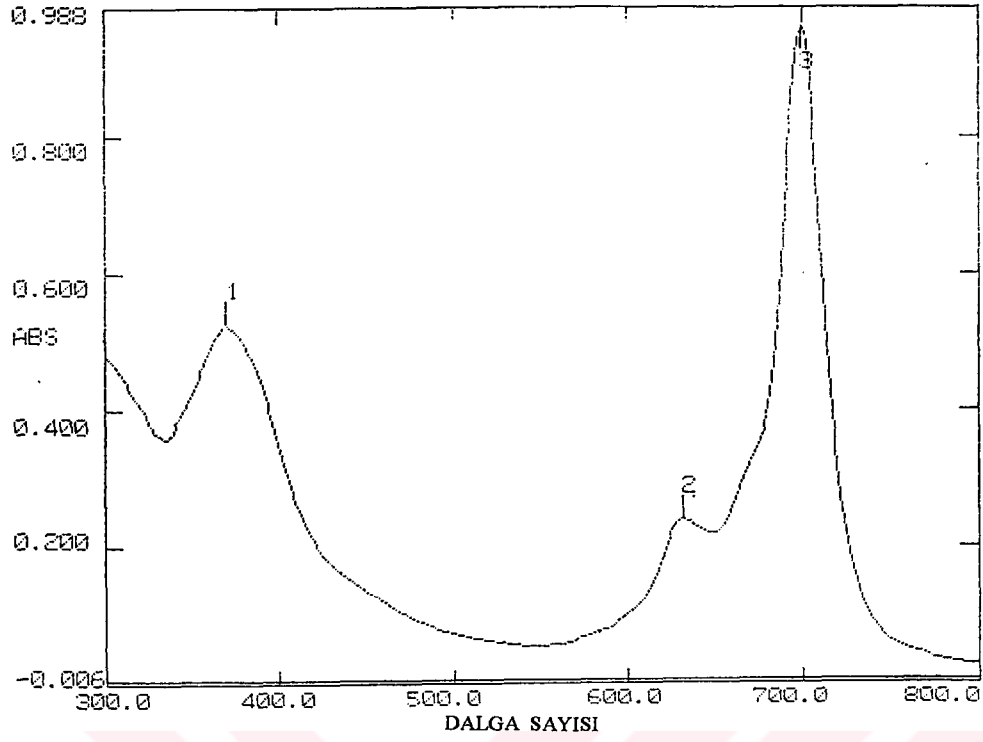


Şekil 5.19 6b'nin IR spektrumu

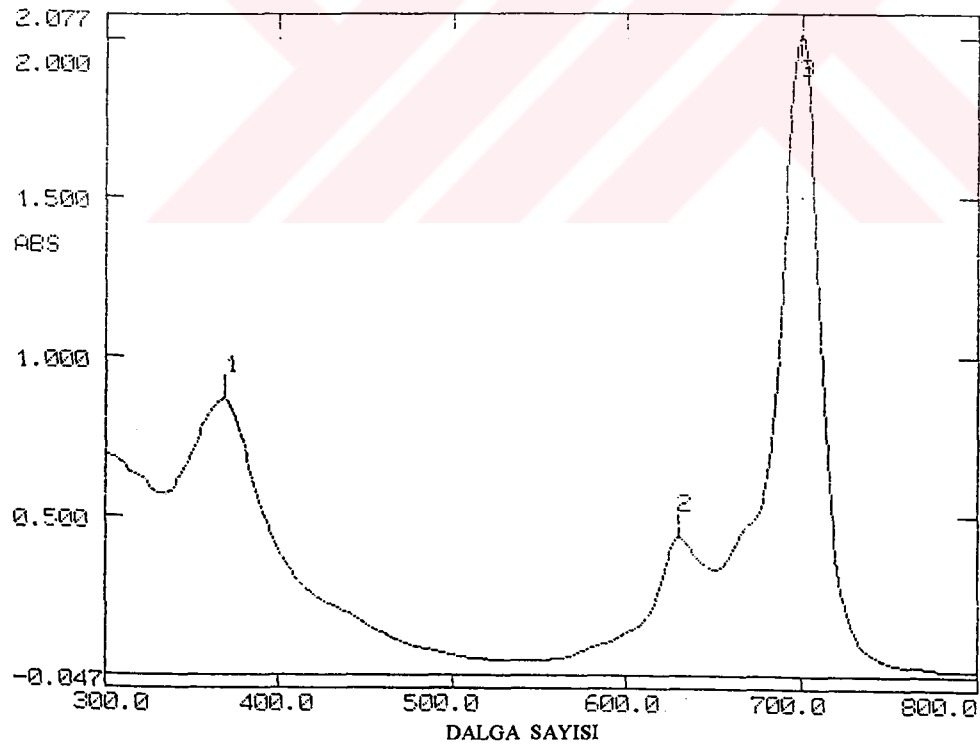
Şekil 5.20 6b'nin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.21 6b'nin kütle spektrumu



(a)



(b)

Şekil 5.22 6a (a) ve 6b (b)'nin UV/Vis spektrumları

6a için alifatik CH₂ piki 4.48 ppm'de, fenil ve piridin gruplarına ait aromatik protonlar 7.10-8.75 ppm arasında görülürken, **6b** için alifatik CH₃ piki 1.24 ppm'de dublet, alifatik CH piki 4.21 ppm'de triplet şeklinde **6a**'ya nazaran yarılmalar gözlemlenmiş, aromatik protonlar ise 6.82-8.57 ppm arasında geniş multiplet şeklinde çıkmıştır.

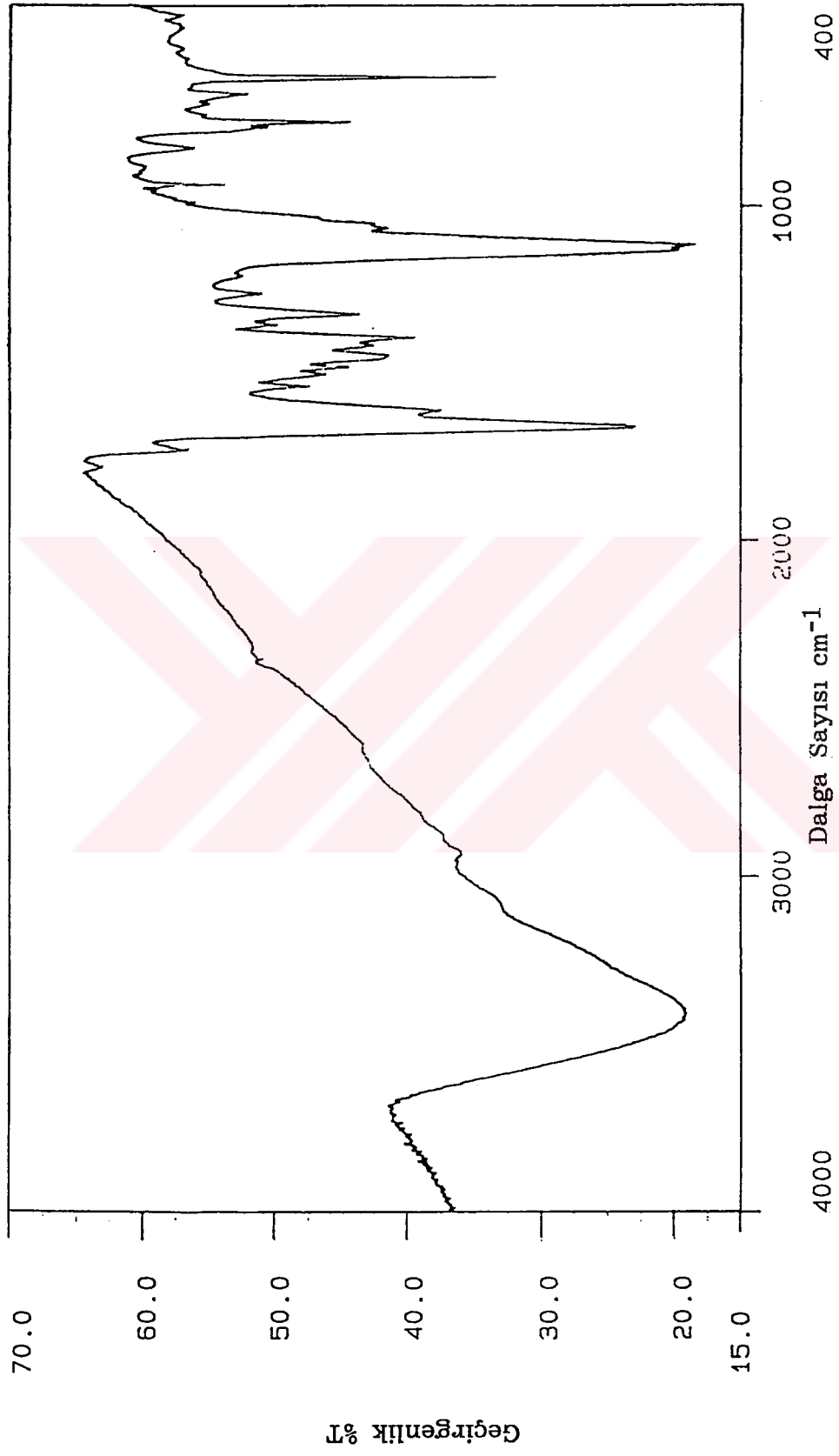
6b'nin FAB yöntemiyle alınan kütle spektrumunda 1629 [M+2]⁺ mol piki gözlenmiştir.

Her iki Zn(II) ftalosiyanınin dimetilformamidde alınan UV/Vis spektrumunda, Q bandı bölgesinde 699 nm'de tek band gözlenmiştir, bu da D_{4h} simetrisine sahip metallo ftalosiyanınlerin karakteristik spektrumları ile uygunluk göstermektedir. Spektrumlar üzerinde **6a** ve **6b** için, daha yüksek enerji bölgesinde omuz şeklinde sırasıyla, 632 nm ve 629 nm'de absorpsiyon bandları yer almaktadır.

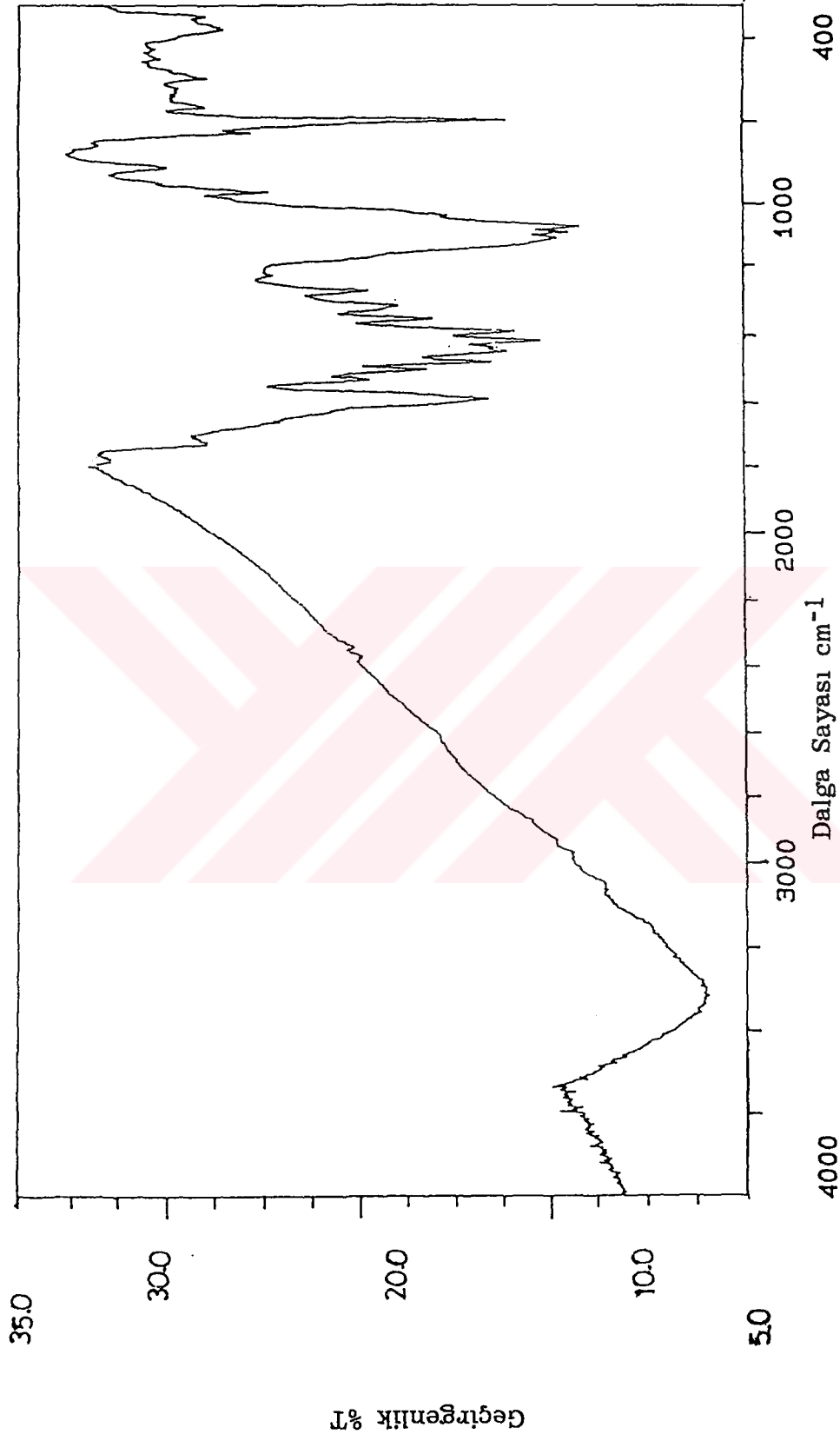
5.5 NİKEL(II) FTALOSİYANİNLER (7a ve 7b)

Nikel(II) ftalosiyanınler (**7a** ve **7b**) dinitril türevlerinin (**4a** ve **4b**), susuz nikel(II) klorür ve kinolinle 175 °C'de ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Azot atmosferinde ve susuz ortamda sentezlenen koyu yeşil renkli bu ftalosiyanın bileşiklerinin çeşitli organik solventlerde çözünürlüğü yoktur. Bu nedenle ftalosiyanınler kloroform, etanol, aseton gibi solventlerle kaynama sıcaklığına, DMF ve DMSO ile 60 °C'ye kadar tekrar, tekrar ısıtılıp süzülerek temizlenmiştir. Maddelerin çözünürlüğü olmadığından NMR spektrumları alınamamıştır. Yapılar elementel analiz ve IR spektrumlarıyla aydınlatılmıştır. **7a** ve **7b**'nin IR spektrumu çinko(II) ftalosiyanınlerinki ile hemen, hemen benzer olup, ftalosiyanın oluşumuyla C≡N bandının yok olduğu görülmektedir.

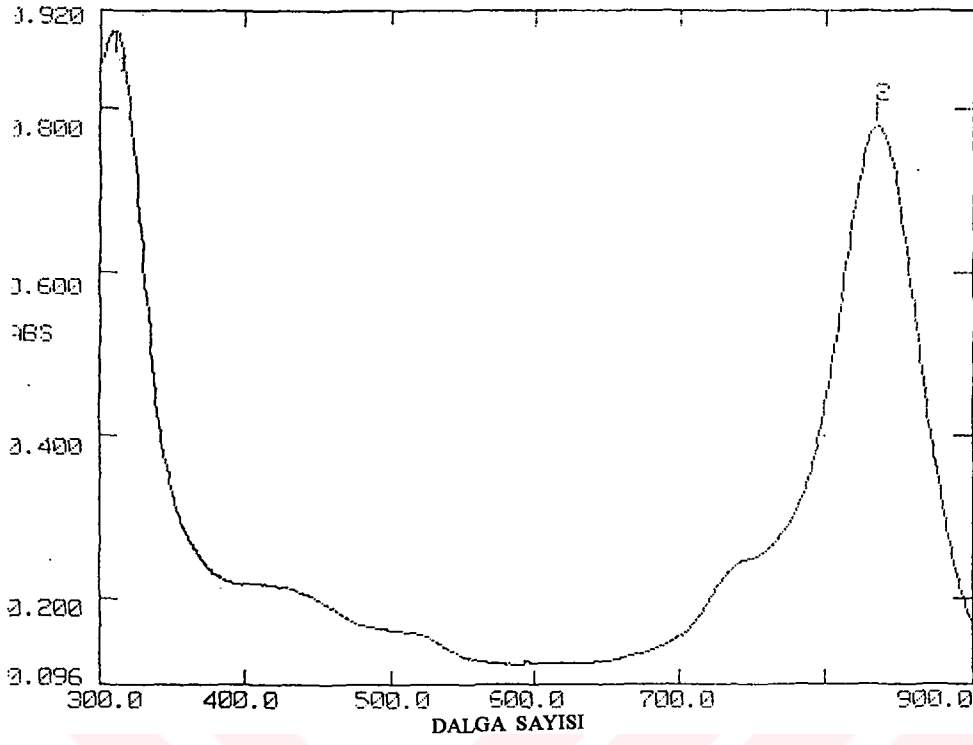
Nikel(II) ftalosiyanınlerin derişik H₂SO₄'te çözünürlüğünün olması nedeniyle, derişik H₂SO₄'te alınan UV/Vis spektrumlarında karakteristik Q bandı, **7a**'ninkinde 835 nm, **7b**'ninkinde 790 nm'de görülmüştür. Solvent etkisi ve S-süstitüsyon etkisi, Q bandının daha düşük enerji bölgesine kaymasına neden olmuştur. Ayrıca solvent etkisi ile Q bandının genişlediği ve şiddetinin azaldığı görülmektedir.



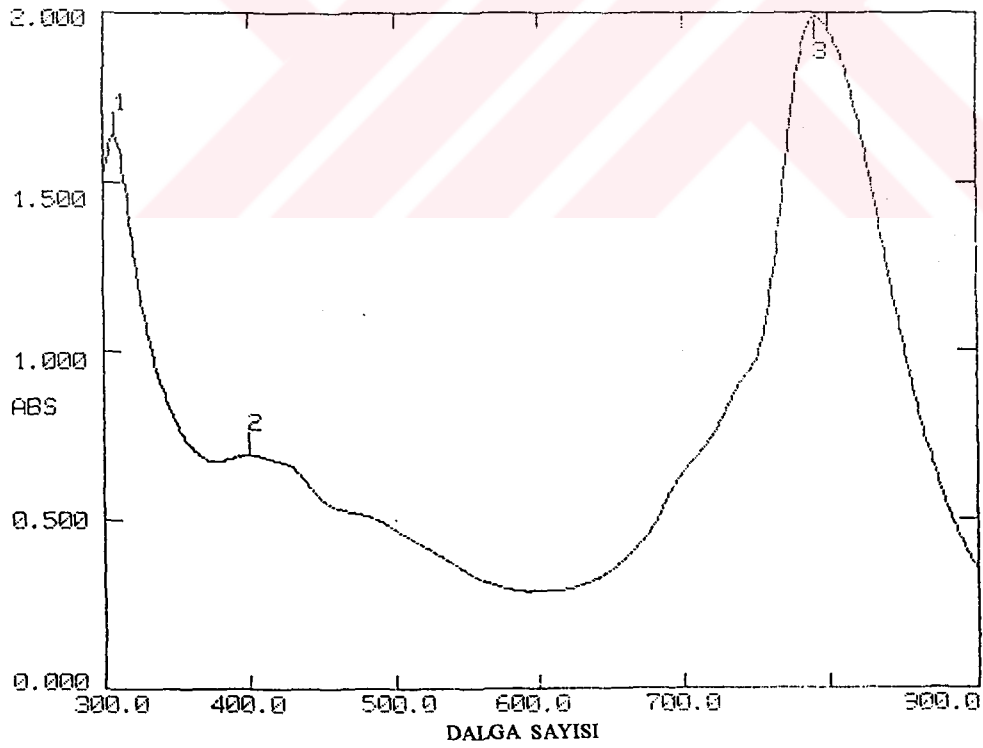
Şekil 5.23 7a'nın IR spektrumu



Şekil 5.24 7b'nin IR spektrumu



(a)



(b)

Şekil 5.25 7a (a) ve 7b (b)'nin UV/Vis spektrumları

5.6 LUTESYUM BİS(FTALOSİYANİN) (8a)

8a'nın sentezi, azot atmosferinde ve susuz ortamda **4a**'nın Lutesyum(III) asetat tuzu ile 1,8-diazabisiklo[5,4,0]undek-7-ene(DBU) gibi kuvvetli bir baz varlığında ve 1-hekzanol içerisinde 20 saat kaynatılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Lutesyum(III) asetat ile dinitril türevlerinin DBU gibi organik bir baz varlığında direk sentezi, yayınlanmış birçok çalışmada genellikle lutesyum bis(ftalosiyanın)'lerin sentezi ile sonuçlanmaktadır [41,42]. Çoğunlukla lutesyum mono-kompleksiyle başlayan reaksiyon süre uzadıkça bis-kompleksine dönüşmektedir [45].

8a'nın öncelikle etanolle tekrar, tekrar kaynatılarak başlayan saflaştırma işleminde; kloroformla yapılan kaynatma ve süzme işlemlerinden sonra kloroformda çözünmeyen maddenin, alınan UV/Vis spektrumu ile yan ürün olarak oluşan yeşil renkli metalsiz ftalosiyanın olduğu görülmüştür. Geri kalan çözelti kolon kromatografisi ile saflaştırılarak, verimi çok düşük olduğu için izole edilemeyen yan ürünlerden ayrılmıştır. % 40 verimle elde edilen yeşil renkli ürünün yapılan analizlerle lutesyum bis(ftalosiyanın), [LuPc₂], olduğu sonucuna varılmıştır. Sentezlenen kompleks bilinen organik çözücülerin çoğunda kolaylıkla çözünmektedir.

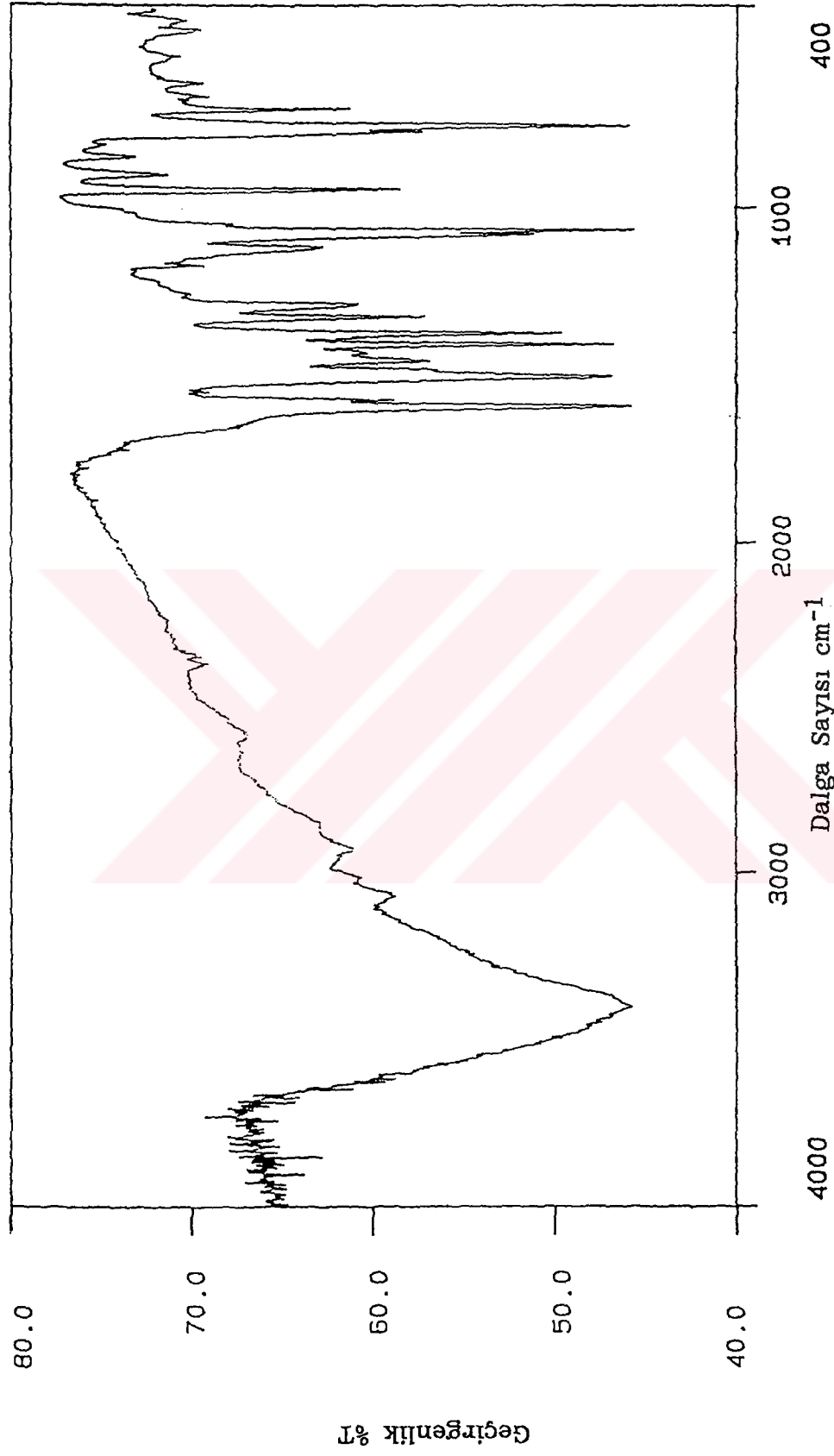
8a'nın IR spektrumu, internal NH piki dışında metalsiz ftalosiyanıninkine ile benzerlik göstermektedir. Simetrik olmayan süstitüe bis(ftalosiyanın)'lerde 1452-1472 cm⁻¹ bölgesinde çeşitli şiddetlerde görülen karakteristik band **8a** için 1472 cm⁻¹'de gözlenirken, 820 cm⁻¹'de görülen band ise genellikle merkez metal iyonu-ligand titreşimlerine karşılık gelmektedir.

8a, lutesyum bis(ftalosiyanın) türevlerinin yeşil renkli bütün nötral formlarında olduğu gibi, radikalik yapıdan dolayı paramagnetiktir. Dötöro kloroform içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda **8a**'nın paramagnetik özelliğe sahip olması aromatik bölgedeki proton sinyallerinin bozulmasına neden olmaktadır. **6a** ve **6b**'nin spektrumlarına kıyasla daha sade ve bandların çok daha geniş görüldüğü **8a**'nın

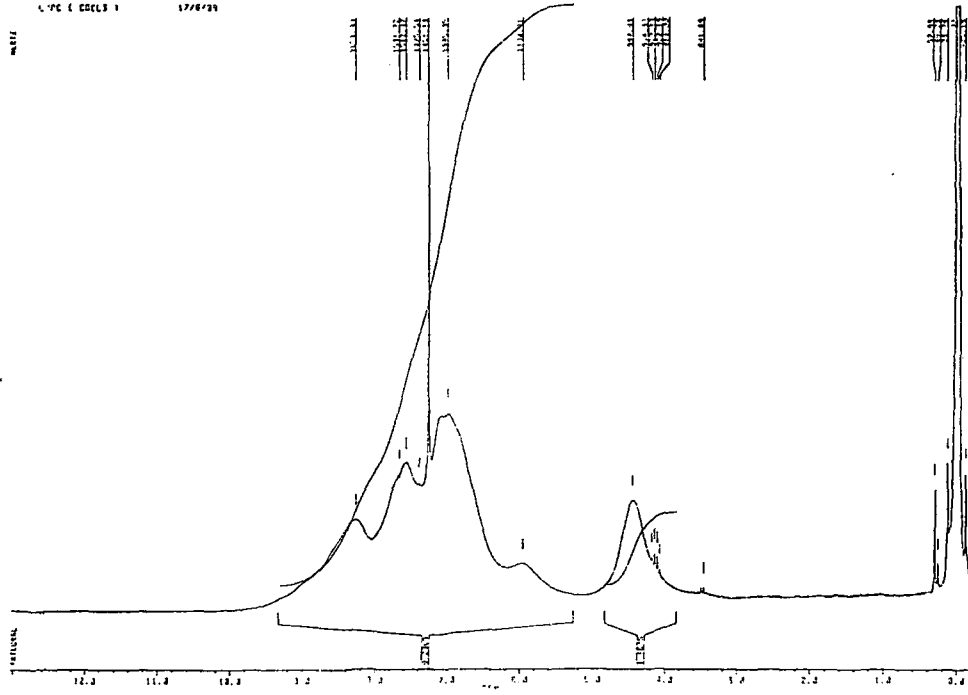
spektrumu önerilen radikalik yapıyı doğrulamaktadır. Sekonder amin grubuna ait D₂O ile kaybolan NH piki 5.94 ppm'de, alifatik CH₂ protonları ise 4.43 ppm'de ortaya çıkmaktadır.

8a'nın kloroformda alınan UV/Vis spektrumunda karakteristik Q bandı geçişi 698 nm'de yüksek şiddette tek bir pik halinde, Soret bandı ise 359 nm'de gözlenirken, tipik serbest radikal bandı 400-500 nm arasında bir omuz şeklinde ortaya çıkmıştır.

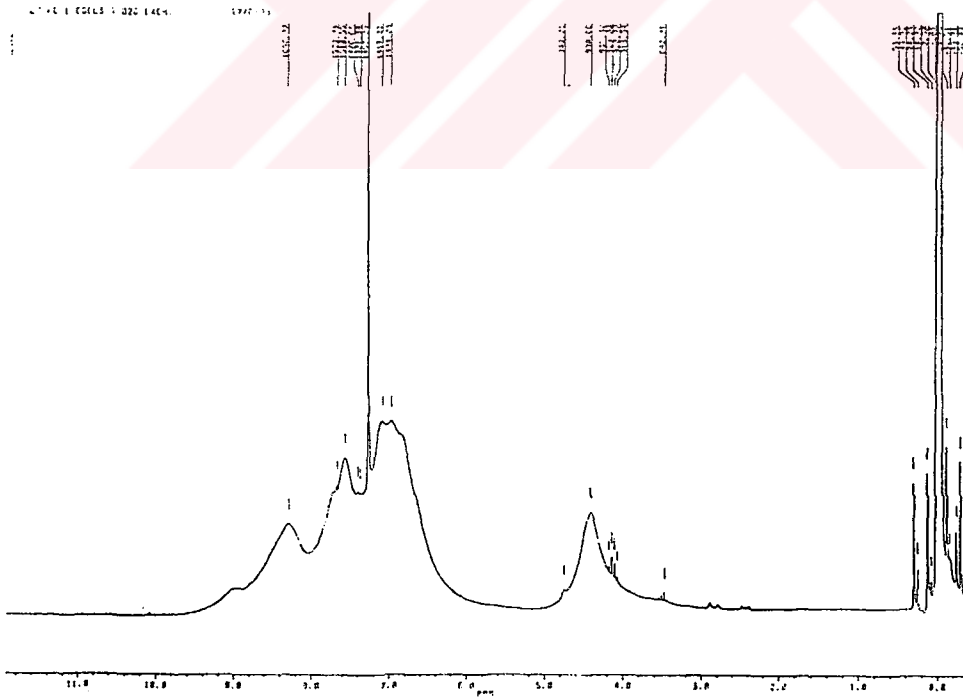
Yeşil renkli lutesyum bis(ftalosiyanın) komplekslerinin serbest radikal yapısı elektron spin rezonans spektrumu ile doğrulanır. 8a'nın oda sıcaklığında alınan X-bandı elektron spin rezonans spektrumunda gözlenen spektroskopik yarıma faktörü $g = 2.00373$ ve çizgi genişliği $\Delta H = 10$ gauss değerine sahip kuvvetli bir sinyal ftalosiyanınin radikalik yapısını karakterize etmekte ve çiftleşmemiş bir spinin varlığını doğrulamaktadır [116].



Şekil 5.26 8a'nın IR spektrumu

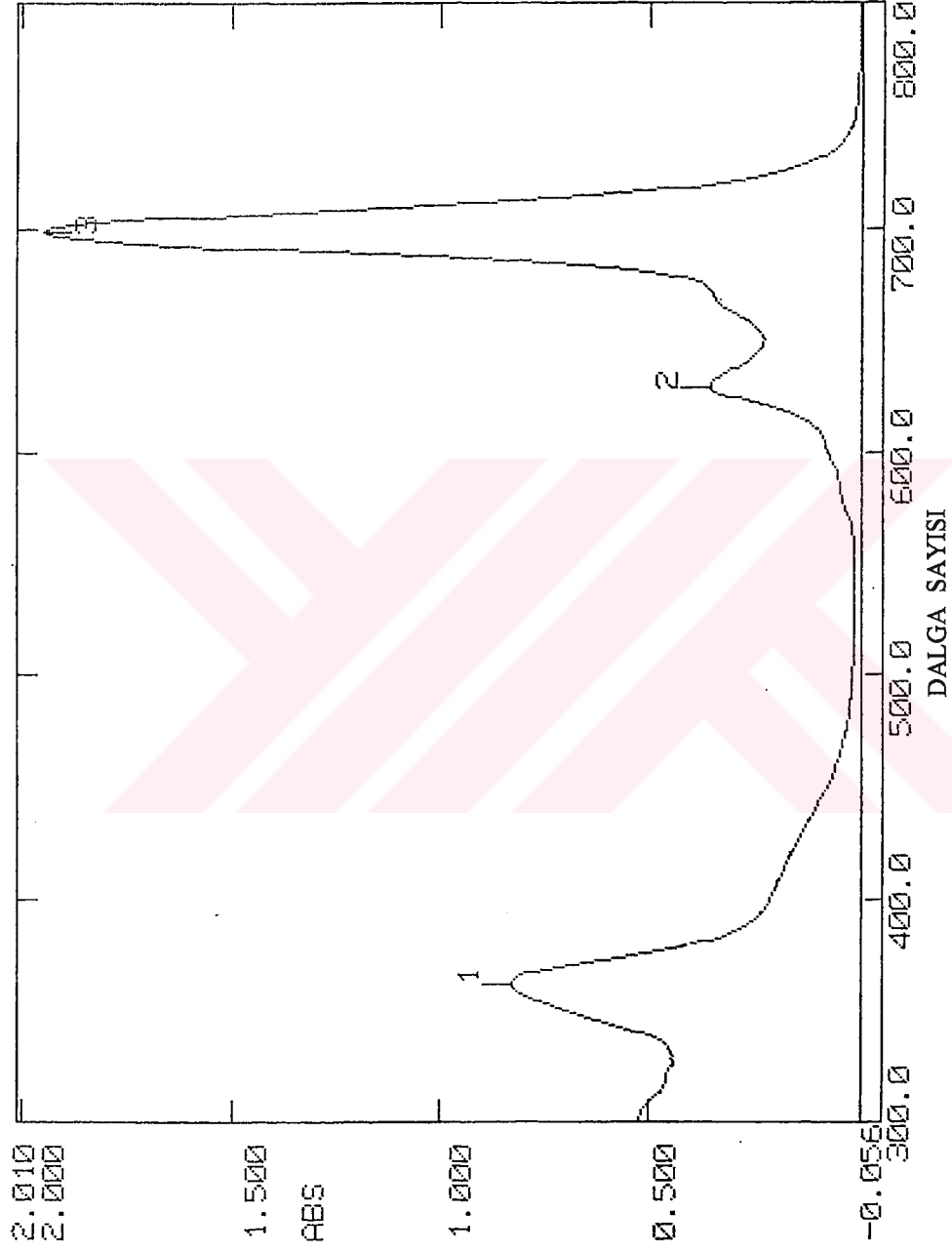


(a)

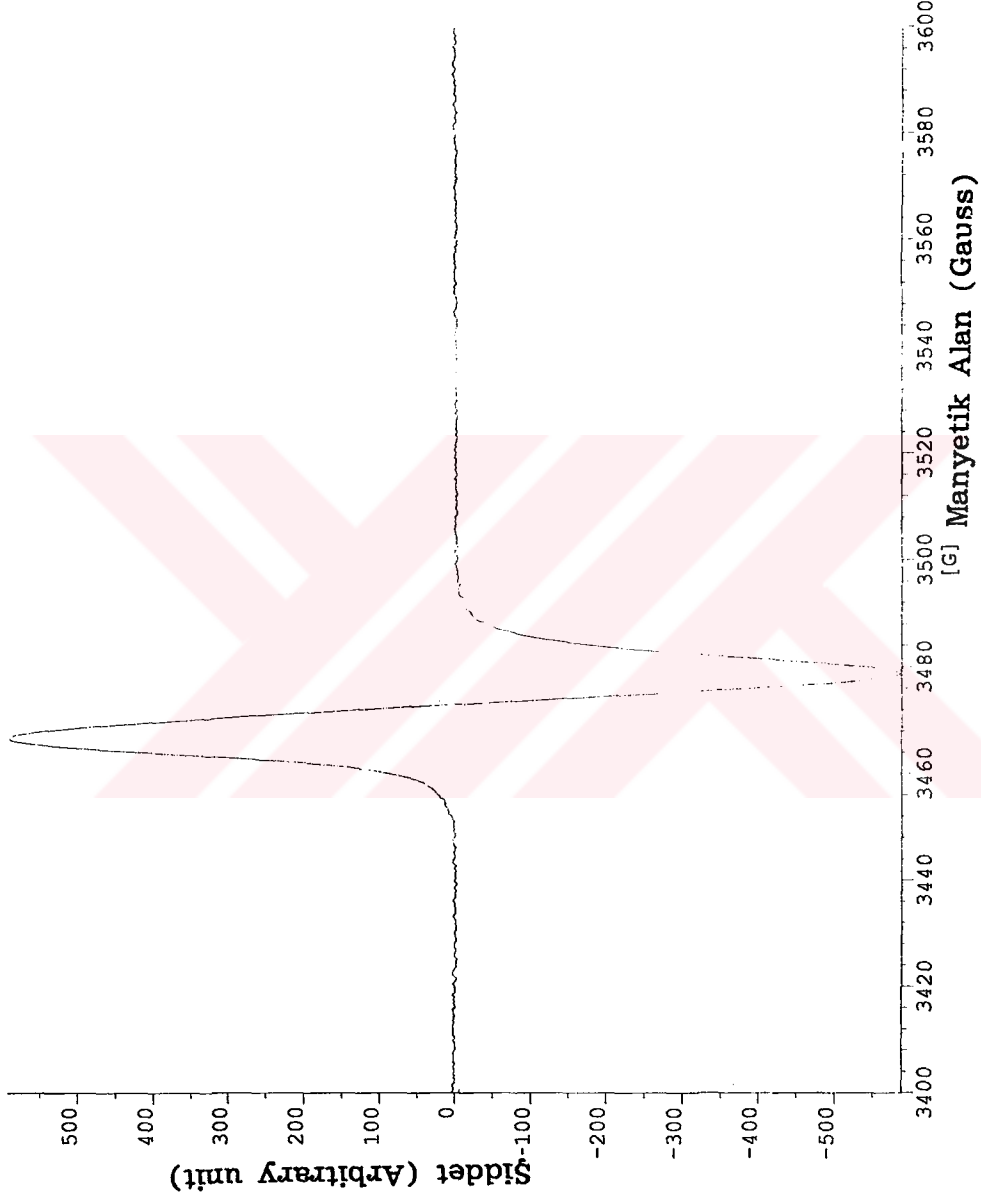


(b)

Şekil 5.27 8a'nın DMSO içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (a), D₂O ilavesiyle gözlenen değişim (b)



Şekil 5.28 8a'nın UV/Vis spektrumu



Şekil 5.29 8a'nın X-band ESR spektrumu

KAYNAKLAR

- [1] **PURCELL, K.F., KOTZ, J.C.** Inorganic Chemistry, W.B. Saunders Co. Philadelphia, (1977).
- [2] **BEKAROĞLU, Ö.** Koordinasyon Kimyası, İ.Ü, Kimya Fakültesi, İstanbul, (1976).
- [3] **GRIFFITH, J.S., ORGEL, L.E.** Ligand Field Theory, Quant. Revs., Vol. 11, pp. 381-393, (1957).
- [4] **GÜNDÜZ T.** Koordinasyon Kimyası, A.Ü. Fen Fakültesi, Ankara, (1972).
- [5] **JOLLY, L.W.** Modern Inorganic Chemistry, 2nd Ed., McGraw-Hill, (1981).
- [6] **BRAUN, A, TCHERNIAK, J.** Ber.Dtsch. Chem. Ges., Vol. 40, pp. 2709, (1907).
- [7] **FOREST, W.** Ullmanns Enzyklopedia der Technischen Chemie: Urban & Schwarzenberg, München, Vol. 13, pp. 697, (1962).
- [8] **BYRNE, G.T., LINSTEAD, R.P., LOWE, A.R.** The Preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide, J.Chem.Soc., pp. 1017-1022, (1934).
- [9] **LINSTEAD, R.P., LOWE, A.R.** Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile, J.Chem.Soc., pp. 1022-1027, (1934).
- [10] **DENT, C.E., LINSTEAD, R.P., LOWE, A.R.** The Structure of Phthalocyanines, J.Chem Soc., pp. 3536, (1935).
- [11] **ROBERTSON, J.M.** An x-ray study of the structure of the phthalocyanine I. The metal free, nickel, copper and platinum complexes, J.Chem.Soc., pp. 615-621, (1935).
- [12] **ROBERTSON, J.M.,** An x-ray study of the phthalocyanines. II. Structure determination of the metal free compound, J.Chem.Soc., pp. 1195-1209, (1936).
- [13] **ROBERTSON J.M., WOODWARD, I.** An x-ray study of the phthalocyanines. III. Quantitative structure determination of nickelphthalocyanine, J.Chem.Soc., pp. 219-230, (1937).

- [14] **MELSON, G.A.** Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Plenum Press, New York, ch. 7, pp. 461-512, (1979).
- [15] **LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P.** Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 1, VCH, Weinheim, (1989).
- [16] **LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P.** Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 2, VCH, Weinheim, (1993).
- [17] **LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P.** Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 3, VCH, Weinheim, (1993).
- [18] **LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P.** Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 4, VCH, Weinheim, (1996).
- [19] **BEREZIN, B.D.** Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines, Newyork, (1978).
- [20] **HAOYUN, A.N.** Bis and oligo (benzocrowner)s, Chem.Rev, Vol. 94, pp. 939-991, (1994).
- [21] **STUZHIN, P.A., KHELEVINA, O.G.** Azaporphirins: strukture of the reaction centre and reactions of complex formation, Coord. Chem.Rev., Vol. 147, pp. 41-86, (1996).
- [22] **MOSER, F.H.** The Phthalocyanines, Properties. CRC. Boca Raton, Florida, pp. 1-20, (1983).
- [23] **DIESBACH, H., VON der WEID, E.** Derivatives of cumidinic and pyromellitic acids, Helv. Chim.Acta., Vol. 10, pp. 886, (1927).
- [24] **SOPPOK, R.** Ullmans Enzyklöpedia der technischen Chemie, Urban & Schwarzenberg, München, Bd. 18, pp. 501, (1979).
- [25] **LINSTEAD, R.P.** Phthalocyanines, J.Chem.Soc., pp. 1016-1031, (1934).
- [26] **MOSER, F.H., THOMAS, A.L.** The Phthalocyanines, Manufacture and Applications., CRC, Boca Raton, Florida, Vol. 11, (1983).
- [27] **LINSTEAD, R.P.** Br. Assoc. Adv. Sci. Rep., pp. 465-466, (1933).
- [28] **LEVER, A.B.D.** Adv.Inorg. Chem. Rodio Chem., Vol. 11, pp. 1578, (1972).
- [29] **LAWTON, E.A.** Thermal Stability of copper phthalocyanine, J.Phys.Chem., Vol. 62, pp. 384, (1958).
- [30] **LUK'YANETS, E.A.** Phthalocyanines and their analogues in new fields of technology, Mol.Mat., Vol. 1, pp. 209-216, (1992).

- [31] **WOHRLE, D., KANEKO, M.** J. Org. Synth. Jap., Vol. 45, pp. 837, (1987).
- [32] **HANACK, M., FAY, R.** Recl. Trav. Chim. Pays-Bas., Vol. 105, pp. 427, (1986).
- [33] **WOHRLE, D., MEYER, G., WAHL, B.** Makromol. Chem., Vol. 181, 2177, (1980).
- [34] **OKSENHENDLER, I.G., KONDRATENKO, N.V., LUK'YANETS, E.A., YAGUPOLSKY, L.M.** Zh. Org. Khim., Vol. 13, pp. 2234, 1554 (1977); Vol. 14, pp. 1046, (1978).
- [35] **NEGRIMOVSKY, V.M., DERKACHEVA, V.M., LUK'YANETS, E.A.** Zh. Obshch. Khim., Vol. 59, pp. 1688, (1989).
- [36] **MIKHALENKO, S.A., DERKACHEVA, V.M., LUK'YANETS, E.A.** Zh. Obshch. Khim., Vol. 52, pp. 90, (1982).
- [37] **DERKACHEVA, V.M., LUK'YANETS, E.A.** Zh. Obshch. Khim., Vol. 50, pp. 2313, (1980).
- [38] **COOK, J.M., DUNN, A.J., HOWE, S.D., THOMSON, A.J., HARRISON, K.J.** J. Chem. Soc., Pr. I, pp. 2453, (1988).
- [39] **LUK'YANETS E.A. (Ed)**, The electronic spectra of phthalocyanines and related compounds; Catalog, Cherkassy., (1989).
- [40] **SCHAFER, F.P.** Angew. Chem., Intern. Ed. Engl., Vol. 9, pp. 9, (1970).
- [41] **MOUSSAVI, M., DECIAN, A., FISHER, J., WEISS, R.** Synthesis, Vol. Structure, and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of Lutetium Diphthalocyanine, Inorg. Chem., 27, pp. 1287, (1988).
- [42] **SUBBOTIN, N.B., TOMILOVA, L.G., KOSTROMINA, N.A., LUK'YANETS, E.A.** Synthesis and spectral-electrochemical investigation of monophthalocyanines of rare-earth elements, Zhurnal Obshchei Khimii., Vol. 56, (2), pp. 397-400, (1986).
- [43] **BARDIN, M., BERTOUNESQUE, E., PLICHON, SIMON, J., V., AHSEN V., BEKAROĞLU, Ö.** J. Electroanal. Chem., Vol. 271, pp. 173, (1989).
- [44] **TOUPANCE, T., AHSEN, V., SIMON, J.** Ionoelectronics. cation-induced nonlinear complexation: crown-ether-and poly(ethyleneoxide)-substituted lutetium bisphthalocyanines, J. Am. Chem. Soc., Vol. 116, pp. 5352, (1994).

- [45] **BATTISTI, D., TOMILOVA, L., AROCA, R.** Spectroscopic characterization of rare-earth octa-tert-butylbisphthalocyanine complexes, *Chem. Mater.*, Vol. 4, No. 6, pp. 1323-1328, (1992).
- [46] **KOMATSU, T., OHTA, K., FUJIMOTO, T., YAMAMOTO, I.** Chromic Materials. Part 1.-Liquid-crystalline behaviour and electrochromism in bis (octakis-n-alkylphthalocyaninato) lutetium (III) complexes *J.Mater. Chem.*, Vol. 4, No. 4, pp 533-536, (1994).
- [47] **NAKAZUMI, H.** *J. Soc. Dyers. Colour.*, Vol. 104, pp. 121, (1988).
- [48] **GASPARD, S., VERDAGUER, M., VIOVY, R.** *J.Chim. Phys.*, Vol. 69, pp. 1740, (1972).
- [49] **HANACK, M., BECK, A., LEHMANN, H.** *Synthesis.*, pp. 703, (1987).
- [50] **SIMON, J., SIRLIN, C.** *Pure Appl. Chem.*, Vol. 61, pp. 1625, (1989).
- [51] **COOK, M.J., DUNN, A.J., GOLD, A.A., THOMSON, A.J., DANIEL, M.F.** *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, pp. 1583, (1988).
- [52] **PETTY, M., LOVETT, D.R., O'CONNOR, J.M., SILVER, J.** *Thin Solid Films.*, Vol. 179, pp. 387, (1989).
- [53] **ROBERTS, G.G., PETTY, M.C., BAKER, S., FOWLER, M.T., THOMAS, N.J.** *Thin Solid Films.*, Vol. 132, pp. 113, (1985).
- [54] **STEINBACH, F., MULLER, H.** *Chem.-Ing.-Tech.*, Vol. 60, pp. 901, (1988).
- [55] **MEYERS, R.A. (Ed),** *Handbook of Petroleum Processes.*, McGraw-Hill, N.Y., (1986).
- [56] **ENIKOLOPYAN, N.S., BOGDANOVA, K.A., KARMILOVA, L.V., ASKAROV, K.A.** *Usp. Khim.*, Col. 54, pp. 369, (1985).
- [57] **TOSHİYUKI, O.** Phthalocyanines for food preservation *Jap.* 62. 146. 177 (1987), *Chem. Abstr.*, Vol. 107, 153159m, (1987).
- [58] **HENDERSON, B.W., Van LIER, J.E., WILSON, B.D., MARCUS, S.L., DOUGHERTY, T.J.** in *Cancer Therapy into the Twenty-First Century.*, ed. HUBER, B.S., Burroughs Wellcome Co.
- [59] **ROSENTHAL,** Phthalocyanines as photodynamic sensitizers. I., *Photochem. Photobiol.*, Vol. 53, No. 6, pp. 853-879, (1991).
- [60] **DARWENT, J.R., DOUGLAS, P., HARRIMAN, A., PORTER, G., RICHOUX, M.C.** *Metal Phthalocyanines and prophrins as*

photosensitizers for reduction of water to hydrogen, *Coord. Chem. Rev.*, Vol. 44, (1), pp. 83-126, (1982).

- [61] **ALÍ, H., LANGLOIS, R., WAGNER, J.R., BRASSEUR, N., PAQVETTE, B., Van LIER, J.E.** Biological Activities of phthalocyanines. X. Synthesis and analysis of sulfonated phthalocyanines, *Photochem. Photobiol.*, Vol. 47, No. 5, pp. 713-171, (1988).
- [62] **CHARLESWORTH, P., TRUSCOTT, T.G., BROOKS, R.C., WILSON, B.C.** The photophysical properties of a ruthenium-substituted phthalocyanines, *J. of Photochem and Photobiol.*, B 26 (3), pp. 277, (1994).
- [63] **ABRAMS, M.J.** *Platinum Metals Rev.*, Vol. 39, No. 1, pp. 14-18, (1995).
- [64] **BRECHBIEL, M.W., GANSOW, O.A., ATCHER, R.W., SCHLOM, J., ESTEBAN, J., SIMPSON, D.E., COLCHER, D.** Synthesis of 1-(p-isothiocyanatobenzyl) Derivatives of DDPA and EDTA. Antibody Labelling and Tumor Imaging Studies, *Inorg. Chem.*, Vol. 25, pp. 2772-2781, (1986).
- [65] **LIU, Y., ZHU, D., WADA, T., YAMADA, A., SASABE, H.** Electrohydrodynamic lubrication with Q/W emulsions, *J. Heterocyclic Chem.*, Vol. 31, pp. 1017, (1994).
- [66] **LEZNOFF, C.C., HALL, T.W.** The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support, *Tetrahedron Lett.*, Vol. 23 No. 30, pp. 3023-3026, (1982).
- [67] **MELLER, A., OSSKA, A.** Phthalocyaninartige Bor-Komplexe, *Monatsh. Chem.*, Vol. 103, pp. 150-155, (1972).
- [68] **KOBAYASHI, N., KONDO, R., OSA, T.** New route to unsymmetrical phthalocyanine analogues by the use of structurally distorted subphthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 112, pp. 9640, (1990).
- [69] **MUSLUOĞLU, E., GÜREK, A., AHSEN, V., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö.** Unsymmetrical phthalocyanines with a single macrocyclic substituent, *Chem. Ber.*, Vol. 125, pp. 2337-2339, (1992).
- [70] **KASUGA, K., IDEHARA, T., HANDA, M., ISA, K.** Preparation of unsymmetrical phthalocyanine by means of a ring expansion of subphthalocyanine, *Inorg. Chim. Acta.*, Vol. 196, pp. 127, (1992).
- [71] **KOBAYASHI, N., KONDO, R., ASHIDA, T., NAKAJIMA, S., OSA, T.** *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 1203, (1991).

- [72] **DABAK, S., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö.**, Hexakis (alkylthio)-Substituted Unsymmetrical Phthalocyanines, *Chem. Ber.*, Vol. 127, pp. 2009-2012, (1994).
- [73] **IDELSON, E.M.** PPlotation of cement capper, U.S. Pat., 4, 961, 654, (1967); *Chem. Abstr.*, Vol. 71, 171797 m, (1969).
- [74] **BAUMANN, F., BIENERT, B., ROSCH, G., VOLLMANN, H., WOLF, W.** Isoindolenines as intermediate products of phthalocyanine synthesis, *Angew. Chem.*, Vol. 68, pp. 133-168, (1956).
- [75] **TOMODA, H., SAITO, S., HIBIYA, E.** *Chem. Lett.*, pp. 1003, (1976).
- [76] **SUITO, E., UYEDA, N.** Crystal structure of silver, *Crystal Structure of silver J. Phys. Chem.*, Vol. 84, pp. 3223, (1980).
- [77] **SUITO, E., UYEDA, N.** Anomalous diffraction contrast on face of lamellar single microcrystal of colloidal Au, *Kolloid Z.U. Z. Polym.*, Vol. 193, pp.7, (1963).
- [78] **SHARP, H.J., LARDON, M.** Methods of interpretation of tetravalent niobium electroresonans sectra in solution and glasses, *J.Phys.Chem.*, 72, pp. 3230, (1968).
- [79] **MARKS, T.J., STOJAKOVIC, D.R.**, Large Metal Ion-Centered Template Reactions. Chemical and Spectral Studies of the "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis (1-iminoisoindolino) uranium (VI) and Its Derivatives, *J.Am.Chem. Soc.*, Vol. 100, No. 6, pp. 4695-1705, (1978).
- [80] **WOEHRLE, D., MEYER G.** Phthalocyanine system ungewöhnlicher Struktur und Eigensc-haften, *Merck Kontakte.*, Teil 1, (1986).
- [81] **SCHMID, G., WITKE, E., SCHLICK, U., KNECHT, S., HANACK, M.** *J. Mat. Chem.*, Vol. 5, pp. 855-859, (1995).
- [82] **METZ, J., HANACK, M.** *J.Am.Chem. Soc.*, Vol. 105, pp. 828-830, (1938).
- [83] **TOUPANCE, T., BASSOUL, P., MINEAU, L., SIMON, J.** Poly(oxyethylene)-Substituted Coppber and lutetium Phthalocyanines, *J. Phys. Chem.*, Vol. 100, pp. 11704-11710, (1996).
- [84] **DE CIAN, A., MOUSSAVI, M., FISCHER, J., and WEISS, R.** Synthesis, Structure and Spectroscopic and Magnetic Properties of Lutetium (III) Phthalocyanine Derivatives, *Inorg.Chem.*, Vol. 24, pp. 3162-3167, (1985).

- [85] **MONK, Paul M.S., MORTIMER, Roger J., ROSSEINSKY, D.R.**
Electrochromism: Fundamentals and Applications., VCH,
Weinheim, (1995).
- [86] **KORAY, A.R., AHSEN, V., BEKAROĞLU, Ö.** Preparation of a Novel
Soluble Copper Phthalocyanine With Crown Ether Moieties.,
J.Chem.Soc., Chem. Commun., pp. 932-933, (1986).
- [87] **SIRLIN, C., BOSIO, L., SIMON, J., AHSEN, V., YILMAZER, E.,
BEKAROĞLU, Ö.** Ion channel containing mesophases.
Structural characteristics of condensed phases of crown ether
substituted phthalocyanines, Chem. Phys. Lett., Vol. 139,
pp. 362-364, (1987).
- [88] **AHSEN, V., YILMAZER, E., GÜREK, A., GÜL, A., BEKAROĞLU,
Ö.** Synthesis and Characterization of Crown Ether Containing
Phthalocyanines With Group-IV-A Elements, Helv. Chim.
Acta., Vol. 71, pp. 1616-1621, (1988).
- [89] **AHSEN, V., YILMAZER, E., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö.** Synthesis
and Characterization of Germanium Phthalocyanines Containing
Crown Ether, J.Chem. Research, (S), pp. 234-235, (1988).
- [90] **AHSEN, V., YILMAZER, E., BEKAROĞLU, Ö.** Synthesis and
Properties of (18-Crown-6) Bridged Phthalocyanine Network
Polymers, Makromol. Chem., Vol. 189, pp. 2533, (1988).
- [91] **GÜREK, A.G, and BEKAROĞLU, Ö.** Dioxo-dithia Macrocyclic-bridged
Dimeric with Hexakis (alkylthio) Substituents and Network
Polymer Phthalocyanines, Journal of Porphyrins and
Phthalocyanines., Vol. 1, 67-76, (1997).
- [92] **SARIGÜL, S., BEKAROĞLU, Ö.** Synthesis and Properties of a
Symmetrical Octa-Crown Ether Phthalocyanine, Chem. Ber.,
pp. 122-291, (1989).
- [93] **MUSLUOĞLU, E., and BEKAROĞLU, Ö.** Phthalocyanines Substituted
with Crown Ethers through sulfanyl Bridges, J. Chem. Soc.,
Chem. Res., (S), pp. 420, (1994); (M), pp. 2364, (1994).
- [94] **AHSEN, V., GÜREK, A., MUSLUOĞLU, E., BEKAROĞLU, Ö.** Novel
Phthalocyanines with Aza-Crown Ether Moieties, Chem. Ber.,
Vol. 122, pp. 1073-1074, (1989).
- [95] **KOÇAK, M., CIHAN, A., OKUR, A.I., BEKAROĞLU, Ö.** Synthesis
and Characterization of Novel Phthalocyanines Substituted with
Four Tetraaza Macrocyclic, J.Chem. Soc., Chem. Commun.,
pp. 577-578, (1991).

- [96] **GÜREK, A., AHSEN, V., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö.** Synthesis and Characterization of a New Copper (II) Phthalocyaninate Substituted with Four 15-membered Tetraazamacrocycles and Its Water-soluble Pentanuclear Complexes, *J.Chem. Soc., Dalton Trans.*, pp. 3367-3371, (1991).
- [97] **GÜMÜŞ, G., ÖZTÜRK, Z.Z., AHSEN, V., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö.** Synthesis, Characterization and Electrical Properties of Phthalocyanines substituted with 17-membered Trioxadiaz Macrocycles, *J.Chem. Soc., Dalton Trans.*, pp. 2485-2489, (1992).
- [98] **YILMAZ, I., BEKAROĞLU, Ö.** Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines with Four 16-Membered Diazadithia Macrocycles, *Chem.Ber.*, Vol. 129, pp. 967(1996).
- [99] **GÜROL, I., AHSEN, V., BEKAROĞLU, Ö.** Synthesis of Tetraalkylthia substituted Phthalocyanines and Their Complexation with Ag(I) and Pd(II), *J. Chem Soc., Dalton Trans.*, pp. 497-500, (1994).
- [100] **GÜREK, A., BEKAROĞLU, Ö.** Oktakis(alkylthia) substituted Phthalocyanines and Their Interaction with Silver(I) and Palladium(II) Ions, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, pp. 1419-1423, (1994).
- [101] **MUSLUOĞLU, E., AHSEN, V., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö.** Water Soluble Phthalocyanines Containing Aza-Crown Ether Substituents, *Chem.Ber.*, Vol. 124, pp. 2531-2536, (1991)
- [102] **ÖZKAYA, A.R., MUSLUOĞLU, E., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö.** Cyclic Voltammetry of N-Acetylated and N-Quaternized Monoazacrown Ether Substituted Lutetium Bis(phthalocyanines), *J.Chem.Research, (S)*, pp. 450-451; *(M)*, pp. 2721-2737, (1995).
- [103] **GÜREK, A., BEKAROĞLU, Ö.** Synthesis and Characterization of New Phthalocyanines Peripherally Fused to Four 13-Membered Tetrathiamacrocycles, *Helv. Chim. Acta*, Vol. 77 pp. 1616, (1994).
- [104] **GÜREK, A.G., BEKAROĞLU, Ö.** Tetrathia Macrocycle-Bridged Dimeric with Hexakis(Alkylthio)-Substituents and Network Polymer Phthalocyanines, *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, Vol. 1, pp. 227, (1997).
- [105] **ALTUNTAŞ, BAYIR, Z., HAMURYUDAN, E., GÜREK, A.G., BEKAROĞLU, Ö.** Synthesis and Characterization of Octakis(hydroxyethylthio)-Substituted Phthalocyanines, *J.Porphyrins and Phthalocyanines*, Vol. 1, pp. 349, (1997).

- [106] **KANDAZ, M., BEKAROĞLU, Ö.** Synthesis and Characterization of Novel Octakis(2'-aminophenoxy and 2'-aminophenylsulfanyl) Substituted Metallophthalocyanines, *Chem.Ber.*, Vol. 130, pp. 1833-1836, (1997).
- [107] **MATSUDA, H., OKADA, S., MASAKI, A., NAKANISHI, H., SUDA, Y., SHIGEHARA, K., YAMADA, A.** Molecular Structural View on The Large Third Order Nonlinearity of Phthalocyanine Derivatives, *Proc. SPIE-Int.Soc.Opt.Eng.*, Vol. 1337, pp. 105-113, (1990).
- [108] **BRAND, U., VAHRENKAMP, H.** Zinc Complexes of the N,N,S Ligand (Mercaptophenyl)(Picoly) Amine, *Chem.Ber.*, Vol. 129, pp. 435-440, (1996).
- [109] **WOHRLE, D., ESKES, M., SHIGEHARA, K., YAMADA, A.** A Simple Synthesis of 4,5-Disubstituted-1,2-dicyanobenzene and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted Phthalocyanines, *Synthesis*, pp. 194-196, (1993).
- [110] **SNOW, A.W., JARVIS, N.L.** Molecular Association and Monolayer Formation of Soluble Phthalocyanine Compounds, *J.Am.Chem.Soc.*, Vol. 106, pp. 4706, (1984).
- [111] **SUBBOTIN, N.B., TOMILOVA, L.G., KOSTROMINA, N.A., LUK'YANETS, E.A.** Synthesis and Spectral-Electrochemical Investigation of Monophthalocyanines of Rare-Earth Elements, *Zh. Obshch.Khim.*, Vol. 56, pp. 397-400, (1986).
- [112] **KOLEY, A.P., NIRMALA, R., PRASAD, L.S., GHOSH, S., MANOHARAN, P.T.** *Inorg.Chem.*, Vol. 31, pp. 1764-1769, (1992).
- [113] **HOSSAIN, M., CHATTOPADHYAY, S.K., GHOSH, S.** Ruthenium (II) complexes with two N-S donors: 2-(2-pyridyl) benzothiazoline and 2-methyl-2-(2-pyridyl) benzothiazoline: synthesis, reactivity and electrochemistry, *Polyhedron*, Vol. 16, No. 1, pp. 143-152, (1997).
- [114] **HOSSAIN, M., GHOSH, S.** Synthesis and Characterization of ruthenium (II) complexes of the NNS-donor Schiff-base derived from 2-methyl-2-(2-pyridyl)benzothiazoline, *Transition Met.Chem.*, Vol. 22, pp. 143-152, (1997).
- [115] **LINDOY, L.F., BUSCH, D.H.** Metal Ion Controlled Syntheses of Novel Five-Coordinate Zinc and Cadmium Complexes Containing a Helical Coordination Geometry and Their Template Reaction to Form Complexes of a Pentadentate Macrocyclic Ligand, *Inorg.Chem.*, Vol. 13, No. 10, pp. 2494-2498, (1974).

- [116] **PADILLA J. and HATFIELD, W.** σ -and π -Interactions of the Pyrrolic Ligand of Sandwich-Like Lanthanide Phthalocyanines Determined from Magnetic Susceptibility and Ligand-field Theory, *Inorg. Chim. Acta*, Vol. 172, pp. 241-245 (1990).



ÖZGEÇMİŞ

1962 yılında İstanbul'da doğdu. 1979 yılında Erenköy Kız Lisesi'nden mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesine girip, 1983 yılında aynı fakülteden Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 1991 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kimyagerlik Programında Yüksek Lisans'a başlayıp, 1993 yılında bitirdi. Aynı yıl ve aynı programda, Doktora çalışmasına başladı. Temmuz 1990 tarihinden itibaren, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Anorganik Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak görevini sürdürmektedir. Yurtdışında yayınlanmış 1 adet yayını bulunmaktadır. Evli ve 1 çocuk annesidir.

