

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**2,4,6-TRİS[AMİNO-HEKZA(HEKZİL TİYO)FTALOSİYANİN]-s-TRİAZİN
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

İ.C. YURTSİZGİRETTİRİLMİŞ
DOKÜMANASYON MERKEZİ

DOKTORA TEZİ
Kimya Y. Mühendisi Nazan OZAN
509960041012

100841

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 23 Aralık 1999
Tezin Savunulduğu Tarih : 24 Şubat 2000

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Özer BEKAROĞLU

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Ahmet GÜL (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Ali İhsan OKUR (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Ulvi AVCIATA (Y.T.Ü.)

Prof.Dr. Vefa AHSEN (G.Y.T.E.)

ŞUBAT 2000

ÖNSÖZ

İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Kimyagerlik Programında Doktora Tezi olarak hazırlayıp sunduğum bu çalışmamın başından itibaren bana her türlü yardım ve desteği sağlayıp değerli önerileriyle yol gösteren tez yöneticim, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Özer Bekaroğlu'na;

Çalışmalarım süresince hiçbir konuda yardımlarını esirgemeyen, bilgilerinden yararlandığım başta Prof. Dr. Ahmet Gül, Prof. Dr. Ali İhsan Okur, Doç. Dr. Makbule Koçak, Doç. Dr. Ali Cihan, Dr. Süleyman Gürsoy ve tüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı elemanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Bu Doktora çalışmamı yapmak konusunda beni teşvik edip çalışmalarım sırasında her türlü yardım ve anlayışı gösteren çalıştığım işyerim NERGİS Tekstil A.Ş'nin Genel Müdürü Sayın İlker Yeğin'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Şubat, 2000

Nazan Ozan

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
KISALTMALAR	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ftalosiyanimler	3
2.1.1. Buluş, Yapısal Belirleme ve Gelişme	3
2.1.2. Adlandırma	5
2.1.3. Genel Özellikler	6
2.1.4. Uygulama Alanları	6
2.1.4.1. Boyama	6
2.1.4.2. Reaksiyon Katalizleme	7
2.1.4.3. Analiz	8
2.1.4.4. Kromatografik Ayırma	8
2.1.4.5. Nükleer Kimya	8
2.1.4.6. Fotodinamik Terapi	8
2.1.4.7. Elektrokromik Görüntüleme	9
2.1.4.8. Optik Veri Depolama	10
2.1.4.9. Kimyasal Sensör Yapımı	10
2.1.4.10. Diğer Alanlar	10
2.1.4.11. Gelecekteki Alanlar	12
2.1.5. Fiziksel Yapı ve Özellikler	13
2.1.6. Elektronik Yapı ve Spektral Özellikler	17
2.1.7. Manyetik Özellikler	20
2.1.8. Kimyasal Özellikler	20
2.1.9. Sentezler	22
2.1.9.1. Sübstitüye Olmamış Ftalosiyanimler	22
2.1.9.1.1. Metalsiz Ftalosiyanimler (Pc ya da H ₂ Pc)	22
2.1.9.1.2. Metalli Ftalosiyanimler (MPc)	23
2.1.9.1.3. Ftalosiyanim Sandviç Kompleksler (MPc ₂)	24
2.1.9.2. Eksenel Sübstitüye Ftalosiyanimler	24
2.1.9.2.1. Okso-Titanyum(IV) Ftalosiyanim ve İlgili Bileşikler	25
2.1.9.2.2. Eksenel Sübstitüye SiPc, GePc ve SnPc	25
2.1.9.3. Benzo-Sübstitüye Ftalosiyanimler	25
2.1.9.3.1. Tetra-Sübstitüye Ftalosiyanimler	26
2.1.9.3.2. Periferel Okta (op)-Sübstitüye Ftalosiyanimler	28
2.1.9.3.3. Periferel Olmayan Okta (onp)-Sübstitüye Ftalosiyanimler	29

2.1.9.4. Naftalosiyeninler (NPc)	31
2.1.9.5. Asimetrik Sübstitüye Ftalosiyeninler	32
2.1.9.6. Ftalosiyenin Polimerler	33
2.1.9.6.1. Ağ Polimerler	34
2.1.9.6.2. Tek Boyutlu (Köprü) Polimerler	34
2.1.9.6.3. Yan-Zincir Polimerleri	37
2.1.9.7. Makrohalka Taşıyan Ftalosiyeninler (CPc)	37
2.1.9.7.1. (O _n) Makrohalka Taşıyan Ftalosiyeninler	38
2.1.9.7.2. (O) ve (S) Köprülü (O _n) Makrohalka Taşıyan Ftalosiyeninler	41
2.1.9.7.3. (O _n N _n) Makrohalka Taşıyan Ftalosiyeninler	42
2.1.9.7.4. (N _n) Makrohalka Taşıyan Ftalosiyeninler	44
2.1.9.7.5. (S _n) Makrohalka Taşıyan Ftalosiyeninler	46
2.1.9.7.6. (N _n) ve (O _n) Makrohalka Taşıyan Ftalosiyeninler	47
2.1.9.7.7. Makrohalka Taşıyan Polimerik Ftalosiyeninler	48
2.1.9.7.8. Makrohalka Taşıyan Asimetrik Ftalosiyeninler	49
2.1.10. Saflaştırma Yöntemleri	49
2.1.10.1. Sübstitüye Olmamış Ftalosiyeninler	49
2.1.10.2. Sübstitüye Ftalosiyeninler	50
2.1.11. Reaksiyon Mekanizmaları	52
2.1.12. Sübstitüsyon Reaksiyonları ve Türevleri	55
2.1.13. Redoks Reaksiyonları	56
2.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	58
3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER	60
3.1. Maddeler	60
3.2. Aletler	60
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	61
4.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezi	61
4.1.1. 4-Nitroftalimid Sentezi	61
4.1.2. 4-Nitroftalamid Sentezi	61
4.1.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi	62
4.1.4. 4-(2-Aminoetiltiltiyo)ftalonitrilhidroklorür Sentezi	63
4.1.5. 4-(2-Aminoetiltiltiyo)ftalonitril Sentezi	63
4.1.6. 4-(2-Asetilaminoetiltiltiyo)ftalonitril Sentezi	64
4.1.7. 5-(2-Asetilaminoetiltiltiyo)-1,3-diiminoizindolin Sentezi	64
4.1.8. 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion Sentezi	65
4.1.9. 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion Sentezi	65
4.1.10. 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid Sentezi	66
4.1.11. 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen Sentezi	66
4.1.12. 4,5-Bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen Sentezi	67
4.1.13. Bor Kompleksi Sentezi	67
4.2. Yeni Maddelerin Sentezi	68
4.2.1. 2-Asetilaminoetiltiltiyo-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin (1) Sentezi	68
4.2.2. Çinko(II)-2-asetilaminoetiltiltiyo-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyenin (2) Sentezi	69
4.2.3. Çinko(II)-2-nitro-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin (3) Sentezi	70
4.2.4. Çinko(II)-2-amino-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin-hidroklorür (4) Sentezi	71

4.2.5. 2,4,6-Tris[amino-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin]-s-triazin (5) Sentezi	71
5. SONUÇLAR VE YORUMLAR	73
5.1. 2-Asetilaminoetiltiyo-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin (1)	73
5.2. Çinko(II)-2-asetilaminoetiltiyo-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyenin (2)	75
5.3. Çinko(II)-2-nitro-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin (3)	76
5.4. Çinko(II)-2-amino-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin-hidroklörür (4)	76
5.5. 2,4,6-Tris[amino-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin]-s-triazin (5)	77
KAYNAKLAR	79
EKLER	89
ÖZGEÇMİŞ	113



KISALTMALAR

a	: Eksenel süstitüsyon (Axial substitution).
ABS	: Absorbans.
CPc	: Taç eter taşıyan ftalosiyanin (Crown ether containing Pc).
DBN	: 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en.
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en.
DMF	: Dimetilformamid.
g	: Gaz.
GPC	: Jel geçirgen kromatografisi (Gel Permeation Chromatography).
HOMO	: En yüksek dolu molekül yörüngesi (Highest Occupied Molecular Orbital).
H₂Pc	: Metallsiz ftalosiyanin (Dihydrogen Phthalocyanine).
HPLC	: Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (High Pressure Liquid Chromatography).
HREM	: Yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopisi (High Resolution Electron Microscopy).
ICI	: Imperial Chemical Industries.
IR	: Kızılötesi (Infrared).
LB	: Langmuir-Blodgett.
LEED	: Düşük enerji elektron kırınımı (Low Energy Electron Diffraction).
LnPc₂	: Lantanitbisftalosiyanin.
LUMO	: En düşük dolu olmayan molekül yörüngesi (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).
M	: Metal, molar.
MPc	: Metalli ftalosiyanin (Metallo Phthalocyanine).
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance).
np	: Çevresel olmayan süstitüsyon (Nonperipheral substitution).
NPc	: Naftalosiyanin.
p	: Çevresel süstitüsyon (Peripheral substitution).
Pc	: Ftalosiyanin (Phthalocyanine).
PMPc	: Metalli ftalosiyanin polimer (Polymeric Metallo Phthalocyanine).
STM	: Taramalı tünellemeli mikroskopi (Scanning Tunneling Microscopy).
t	: Tetra, tersiyer.
tb	: Tersiyer butil.
TBAP	: Tetrabutylamonyumperklorat.
THF	: Tetrahidrofuran.
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography).
UV	: Morötesi (Ultraviolet).
VIS	: Görünür (Visible).
WORM	: Bir kez yazılan çok kez okunan bilgisayar diski (Write-Once, Read-Many-Times).

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Porfirin ve Ftalosiyanin Yapıları.....	5
Şekil 2.2 : Ftalosiyaninlerin Elektrokromik Özellikleri.....	11
Şekil 2.3 : Ftalosiyaninin Alt Molekül Çözünürlüğündeki Resimleri.....	14
Şekil 2.4 : Metalli Ftalosiyaninlerin Kristal Yapıları.....	15
Şekil 2.5 : Ftalosiyanin Molekülünün Geometrik Yapısı.....	16
Şekil 2.6 : Ftalosiyaninlerin En Düşük Enerjideki Elektron Yapısı.....	16
Şekil 2.7 : Ftalosiyaninlerin Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrumları.....	17
Şekil 2.8 : Metalsiz Ftalosiyaninin Çeşitli Çözücülerdeki Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrumları.....	19
Şekil 2.9 : Bir Bakır Ftalosiyanin Türevinin Çeşitli Çözücülerdeki Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrumları.....	19
Şekil 2.10 : Metalsiz Ftalosiyanin Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.....	23
Şekil 2.11 : Metalli Ftalosiyanin Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.....	24
Şekil 2.12 : Eksenel Sübstitüye Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.....	26
Şekil 2.13 : MPc-t-tb Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.....	27
Şekil 2.14 : MPc-t-tb Bileşiğinin Dört İzomeri.....	27
Şekil 2.15 : 4-Nitroftalonitrilin Nitro Grubu Değişimi Reaksiyonuyla Tetra-Sübstitüye Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.....	28
Şekil 2.16 : Ftalik Anhidrit Yoluyla Tetra-Sübstitüye Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.....	28
Şekil 2.17 : 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Sübstitüye Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.....	29
Şekil 2.18 : 18-crown-6 Sübstitüye Ftalosiyaninlerin (MPc-op-CE) Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.....	30
Şekil 2.19 : H ₂ Pc-op-CN ve Türevlerinin Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.....	30
Şekil 2.20 : Periferal Olmayan Okta-Sübstitüye Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.....	31
Şekil 2.21 : Periferal Olmayan Okta-Alkoksi-Sübstitüye Ftalosiyaninler ve Naftalosiyaninlerin (H ₂ Pc-onp-OC _n) Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.....	31
Şekil 2.22 : Naftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.....	32
Şekil 2.23 : İstatistiksel Ftalonitril Siklotetramerleşmesiyle Asimetrik Sübstitüye Ftalosiyanin Sentezinin Genel Şeması.....	33
Şekil 2.24 : Poliftalosiyanin (PMPc) Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.....	34

Şekil 2.25	: Ftalosiyanin Ağ Polimerlerinin Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.....	35
Şekil 2.26	: Polisiloksan Ftalosiyaninin ([a-OSiPc] _n) Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.....	36
Şekil 2.27	: Heterosiklik Ligandlar Taşıyan Köprü Ftalosiyanin Polimerlerin Yapısı.....	36
Şekil 2.28	: Polimetakrilat Yan-Zincir Taşıyan Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.....	38
Şekil 2.29	: 15-crown-5 Taşıyan Bakır Ftalosiyanin (CuCPc).....	39
Şekil 2.30	: Benzo-15-crown-5 Taşıyan Metalli ve Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentezi.....	39
Şekil 2.31	: Benzo-15-crown-5 Taşıyan Ftalosiyaninin Molekül Yapısı M=Cu, 2H.....	40
Şekil 2.32	: 4A Grubu Metalleriyle Taç Eter Taşıyan Ftalosiyaninlerin Sentezi.....	40
Şekil 2.33	: Dört Esnek (-CH ₂ -O-) Köprüsü Üzerinden Taç Eter Taşıyan Ftalosiyaninler.....	41
Şekil 2.34	: Sekiz Esnek (-CH ₂ -O-) Köprüsü Üzerinden Taç Eter Taşıyan Bakır Ftalosiyanin.....	42
Şekil 2.35	: Dört S Köprüsü Üzerinden Taç Eter Taşıyan Ftalosiyaninler.....	43
Şekil 2.36	: 16-Üyeli Diazadioksa Makrohalkaları Taşıyan Bakır Ftalosiyanin Sentezi.....	43
Şekil 2.37	: 17-Üyeli Trioksadiaza Makrohalkaları Taşıyan Ftalosiyanin.....	44
Şekil 2.38	: Monoazabenz-15-crown-5 Halkaları Taşıyan Ftalosiyanin.....	45
Şekil 2.39	: Lu(N-asetilPc) ₂ ve Kuarternize Hali.....	45
Şekil 2.40	: Dört 14-Üyeli Tetraaza Makrohalka Taşıyan Ftalosiyaninler.....	46
Şekil 2.41	: Dört 15-Üyeli Tetraaza Makrohalka Taşıyan Ftalosiyaninler.....	47
Şekil 2.42	: Tetratiya Makrohalka Taşıyan Ftalosiyaninlerin Sentezi.....	48
Şekil 2.43	: Her Biri 15-crown-5 Ünitesine Bağlı Dört 14-Üyeli Tetraaza Makrohalka Taşıyan Ftalosiyaninler.....	49
Şekil 2.44	: Taç Eter Taşıyan Polimerik Ftalosiyaninler.....	50
Şekil 2.45	: Monoaza Taç Eter Grupları Taşıyan Polimerik Ftalosiyaninlerin Sentezi.....	51
Şekil 2.46	: Ftalosiyanin Oluşumunda Bir Ara Ürün.....	52
Şekil 2.47	: Ftalosiyanin Sentezinde Oluşan Ara Ürünler.....	52
Şekil 2.48	: Ftalosiyaninlerde Halka Oluşum Mekanizması.....	53
Şekil 2.49	: Metal Ftalosiyanin Sentezinde İzole Edilebilen Bazı Kararlı Ara Ürünler.....	54
Şekil 2.50	: 2,9,17,24-Tetra-t-butilçinko(II) Ftalosiyanin Oluşum Mekanizması.....	54
Şekil 2.51	: Ftalonitrilden Alkoksit Anyonu Varlığında Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi.....	55
Şekil 2.52	: Ftalonitrilden DBU Varlığında Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi.....	55
Şekil A1	: 2-Asetilaminoetil-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyanin (1) Sentezi.....	91
Şekil A2	: 2-Asetilaminoetil-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyanin (1) UV Spektrumu.....	92
Şekil A3	: 2-Asetilaminoetil-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyanin (1) IR Spektrumu.....	93

Şekil A4	: 2-Asetilaminoetiltiliyo-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyenin (1) ¹ H-NMR Spektrumu ve İntegrali.....	94
Şekil A5	: 2-Asetilaminoetiltiliyo-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyenin (1) ¹ H-NMR Spektrumu ve D ₂ O Değişimi.....	95
Şekil B1	: Çinko(II)-2-asetilaminoetiltiliyo-9,10,16,17,23,24-hekza-(hekziltiyo)ftalosiyenin (2) Sentezi.....	96
Şekil B2	: Çinko(II)-2-asetilaminoetiltiliyo-9,10,16,17,23,24-hekza-(hekziltiyo)ftalosiyenin (2) UV Spektrumu.....	97
Şekil B3	: Çinko(II)-2-asetilaminoetiltiliyo-9,10,16,17,23,24-hekza-(hekziltiyo)ftalosiyenin (2) IR Spektrumu.....	98
Şekil C1	: Çinko(II)-2-nitro-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyenin (3) Sentezi.....	99
Şekil C2	: Çinko(II)-2-nitro-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyenin (3) UV Spektrumu.....	100
Şekil C3	: Çinko(II)-2-nitro-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyenin (3) IR Spektrumu.....	101
Şekil C4	: Çinko(II)-2-nitro-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyenin (3) ¹ H-NMR Spektrumu ve İntegrali.....	102
Şekil D1	: Çinko(II)-2-amino-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyenin hidroklorür (4) Sentezi.....	103
Şekil D2	: Çinko(II)-2-amino-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyenin hidroklorür (4) UV Spektrumu.....	104
Şekil D3	: Çinko(II)-2-amino-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyenin hidroklorür (4) IR Spektrumu	105
Şekil D4	: Çinko(II)-2-amino-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyenin hidroklorür (4) ¹ H-NMR Spektrumu ve İntegrali.....	106
Şekil D5	: Çinko(II)-2-amino-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyenin hidroklorür (4) ¹ H-NMR Spektrumu ve D ₂ O Değişimi.....	107
Şekil E1	: 2,4,6-Tris[amino-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin]-s-triazin (5) Sentezi.....	108
Şekil E2	: 2,4,6-Tris[amino-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin]-s-triazin (5) UV Spektrumu	109
Şekil E3	: 2,4,6-Tris[amino-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin]-s-triazin (5) IR Spektrumu.....	110
Şekil E4	: 2,4,6-Tris[amino-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin]-s-triazin (5) ¹ H-NMR Spektrumu ve İntegrali.....	111
Şekil E5	: 2,4,6-Tris[amino-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin]-s-triazin (5) ¹ H NMR Spektrumu ve D ₂ O Değişimi.....	112

SEMBOL LİSTESİ

Å	: Angström, 10^{-10} m.
C	: Konsantrasyon (molar).
nm	: Nanometre, 10^{-9} m.
T	: Geçirgenlik (%).
δ	: Kimyasal kayma (ppm).
λ	: Dalga boyu (nm).



2,4,6-TRİS[AMİNO-HEKZA(HEKZİLTİYO)FTALOSİYANİN]-s-TRİAZİN

SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Makrohalkalar taşıyan koordinasyon bileşikleri bu yüzyılın başından beri bilinmekte ve çalışılmaktadır. Hemoglobin, sitokrom ya da klorofil gibi makrohalkaları taşıyan ve doğada bulunan önemli bileşiklerle ilişkileri ya da pigment ve boyar madde özellikleri yüzünden porfirinlerin, korinlerin ve ftalosiyanınların kompleksleri üzerinde araştırmalar yapılmaktadır.

Daha sonra ftalosiyanınlar olarak adlandırılan bileşikler rastlantı sonucu bulunmuşlardır. 1907 yılında, Braun ve Tcherniac ftalimid ve asetik asitten o-siyanobenzamid ürettikleri sırada çözünür olmayan mavi bir madde gözlemlemişlerdir. 1927 yılında, de Diesbach ve von der Weid o-dibromobenzenle bakır siyanürü reaksiyona sokarak benzenin nitrillerini yapmaya çalıştıkları sırada mavi bir ürün elde etmişlerdir. 1928 yılında, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid üretildiği sırada reaksiyon ortamında mavi-yeşil bir safsızlık görülmüştür. Bu safsızlık, reaktörün cam astarında bulunan bir çatlaktan sızan ftalimidin reaktörün demir gövdesiyle reaksiyonu sonucu oluşmuştur. Bu bileşikler daha sonra sırasıyla metallsiz ftalosiyanın, bakır ftalosiyanın ve demir ftalosiyanın olarak belirlenmiştir.

Linstead'in incelemeleri ve Robertson'ın X-ışını çalışmaları sonucu ftalosiyanınların yapısı 1933-1940 yılları arasında yayınlanmıştır.

En son bulunuşlarından ve yapılarının aydınlatılmasından sonra ftalosiyanın bileşikleri bir araştırma ve pratik uygulama konusu olarak gerçek bir başarı kazanmıştır.

Işığa, ısıya, asitlere ve bazlara karşı kararlı ve organik çözücülerle suda çözünmeme özellikleriyle ftalosiyanın mavi ve yeşilleri pigment olarak kullanılırlar. Baskı mürekkepleri, kaplamalar, boyalar ve plastiklerde de yaygın şekilde kullanıldıkları görülür. Kükürt atıklarının kontrolunda katalizörler, lazerler, yağlayıcılar, kanser terapisinde fotodinamik elemanlar, optik bilgi depolama sistemleri, fotoğraflama, fotokopi, yüksek enerji pilleri, yüksek iletkenlikte "moleküler metaller", kimyasal sensörler, elektrokromik gösterge cihazları ve sıvı kristal renkli ekran uygulamaları gibi birçok alanda da kullanımları vardır.

Ftalosiyanınların zengin koordinasyon kimyası araştırmacıların yüksek teknoloji uygulamaları için gerekli belirli özelliklerde özel ürünler tasarlayıp sentezlemelerini sağlamaktadır. Bu sentezler için kullanılan iki değişken, merkezde bulunan metal iyonu ve periferel süstitüentlerdir.

Çözelti hallerinde ilginç elektrik, optik, katalitik ve mezojenik özellikler taşıyan maddeler olmalarından dolayı çözünür ftalosiyaniylere oldukça yoğun ilgi duyulmaktadır. Bu özellikler periferel ve eksenel sübstityona bağıdır. Basit tek fonksiyonlu sübstityentlerden başlayarak taç eterler, tetraaza, diazatrioksa, diazadioksa, tetraaza-taç eter çift tabaka ve tetratiya makrohalkaları gibi karmaşık yapılar ftalosiyaniin halkasının periferel konumlarına bağlanmıştır.

Taç eterler, uzun alkil ve alkoksi grupları taşıyan ftalosiyaniinler sıvı kristaller oluşturur. Alkil sübstityonu ftalosiyaniinlerin çözünürlüğünü artırır.

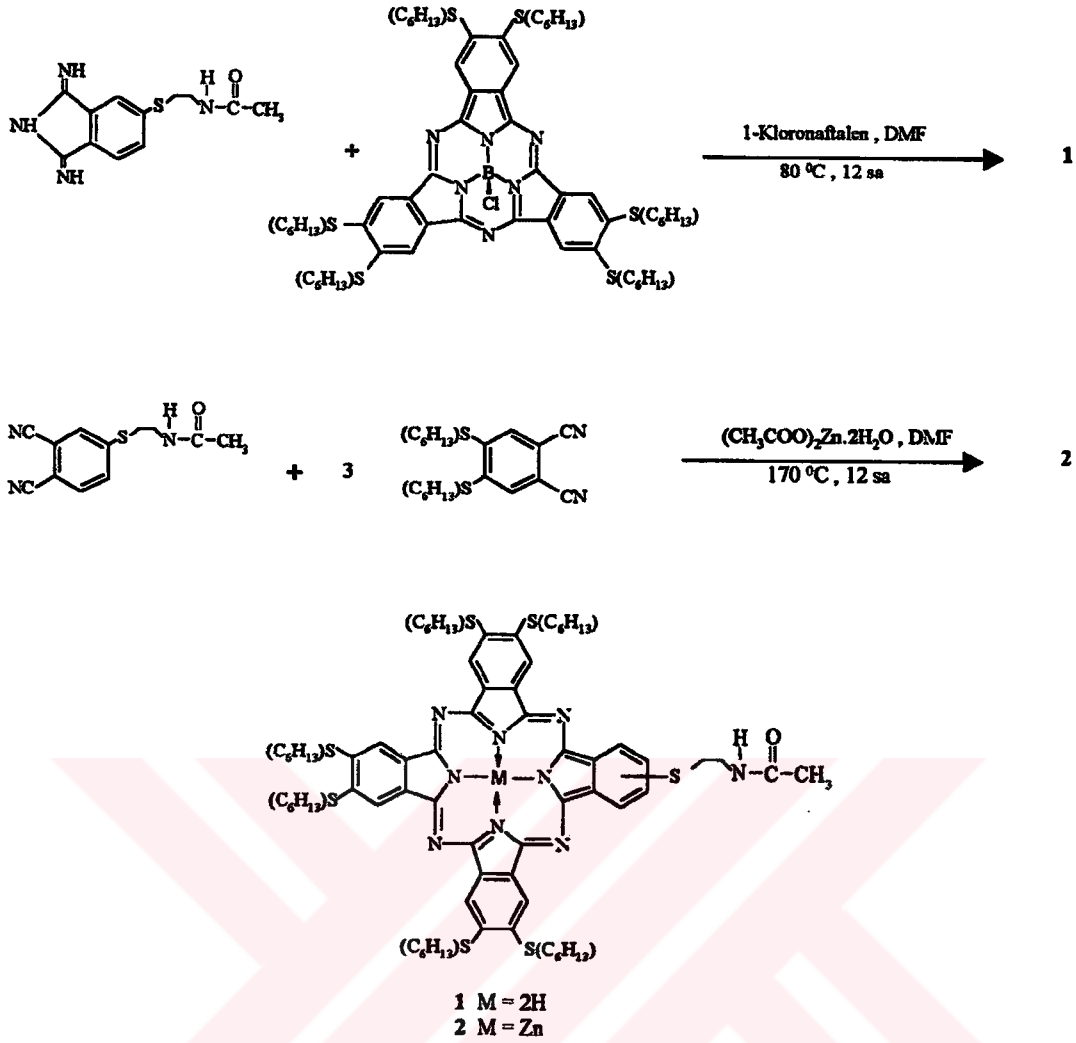
Simetrik sübstitye ftalosiyaniinlerin yanı sıra, son yıllarda, asimetrik sübstitye ftalosiyaniinler oldukça ilgi çekmiştir. Bu bileşikler ilginç nonlinear optik özellikler gösterirler ve LB filmleri için önemlidirler. Bundan başka, çinko ve alüminyum türevlerinin fotodinamik kanser tedavisi uygulamalarında kullanılmaları oldukça uygundur. Bu yüzden, asimetrik sübstitye ftalosiyaniinlerin sentezi ve saflaştırılması kimyacılar için ilgi kaynağı olmayı sürdürmektedir. Polimer destek yolu, subftalosiyaniin yolu ve istatistiksel kondensasyon yolu bu bileşikler sentezleme yöntemleridir. Son sentez yolu, çok gelişmiş kromatografik yöntemler ve başlangıç maddelerinin senteze yönelik belirli yapısal önşartları taşımasını gerektirir.

Bu çalışmanın ilk bölümünde, yeni bir asimetrik sübstitye ftalosiyaniin hazırlanmasında subftalosiyaniin yöntemi kullanılmıştır. Bu sentez için, heksakis(heksiltiyo)-sübstitye subftalosiyaniinin bor kompleksi ve 5-(2-asetilaminoetiltiltiyo)-1,3-diiminioizindolin başlangıç maddeleri olarak kullanılmış ve 80 °C'de yürütölen halka genişlemesi reaksiyonuyla yeni bir metalsiz asimetrik ftalosiyaniin 1 elde edilmiştir (Şema1). Ürün silika jel üzerinde yapılan kolon kromatografisiyle ayrılmıştır. Verim (%14) bu sentez yöntemi için oldukça iyidir. Literatürde bulunan ve benzer bir sisteme uygulanmış olan yöntemle asetil grubunun kesilmesi başarılamamıştır.

Bu çalışmanın ikinci bölümünde, asimetrik çinko(II) ftalosiyaniin 2 sentezi için iki farklı dinitril türevinin istatistiksel kondensasyonu uygulanmıştır (Şema 1). 4-(2-asetilaminoetiltiltiyo)ftalonitril ve 4,5-bis(heksiltiyo)-1,2-disiyanobenzen (ağırlıkça 1:9) çinko(II) asetat ile DMF içinde 170 °C'de kaynatılarak reaksiyona sokulmuştur. Ürün silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile ayrılmıştır. %10 verime ulaşılmıştır. Asetil grubunun kesilmesi yine yapılamamıştır.

Bu çalışmanın son bölümünde, 4-nitroftalonitril ve 4,5-bis(heksiltiyo)-1,2-disiyanobenzenin (ağırlıkça 1:4) DMF içinde 170 °C'de istatistiksel karışım kondensasyonuyla asimetrik olarak sübstitye olmuş nitro grubu taşıyan yeni bir çinko(II) ftalosiyaniin 3 hazırlanmıştır. Silika jel üzerinde kolon kromatografisiyle ayrılmış olan nitro bileşiğı 3 sodyum sülfür kullanılarak 100 °C'de amin haline indirgenmiş ve amin türevinin hidroklorik tuzu 4 olarak elde edilmiştir. 4 bileşiğı 70 °C'de siyanürik klorürle reaksiyona sokularak üç adet hekza(heksiltiyo)-sübstitye ftalosiyaniin makrohalkası taşıyan ilginç bir trimerik-s-triazin 5 sentezlenmiştir (Şema 2). Ürünün ayrılması silika jel üzerinde kolon kromatografisiyle yapılmıştır. %78 verime ulaşılmıştır.

Elementel analizler; UV/VIS, IR ve NMR spektrumları sentezlenmiş bileşiklerin önerilen yapılarını doğrulamıştır.



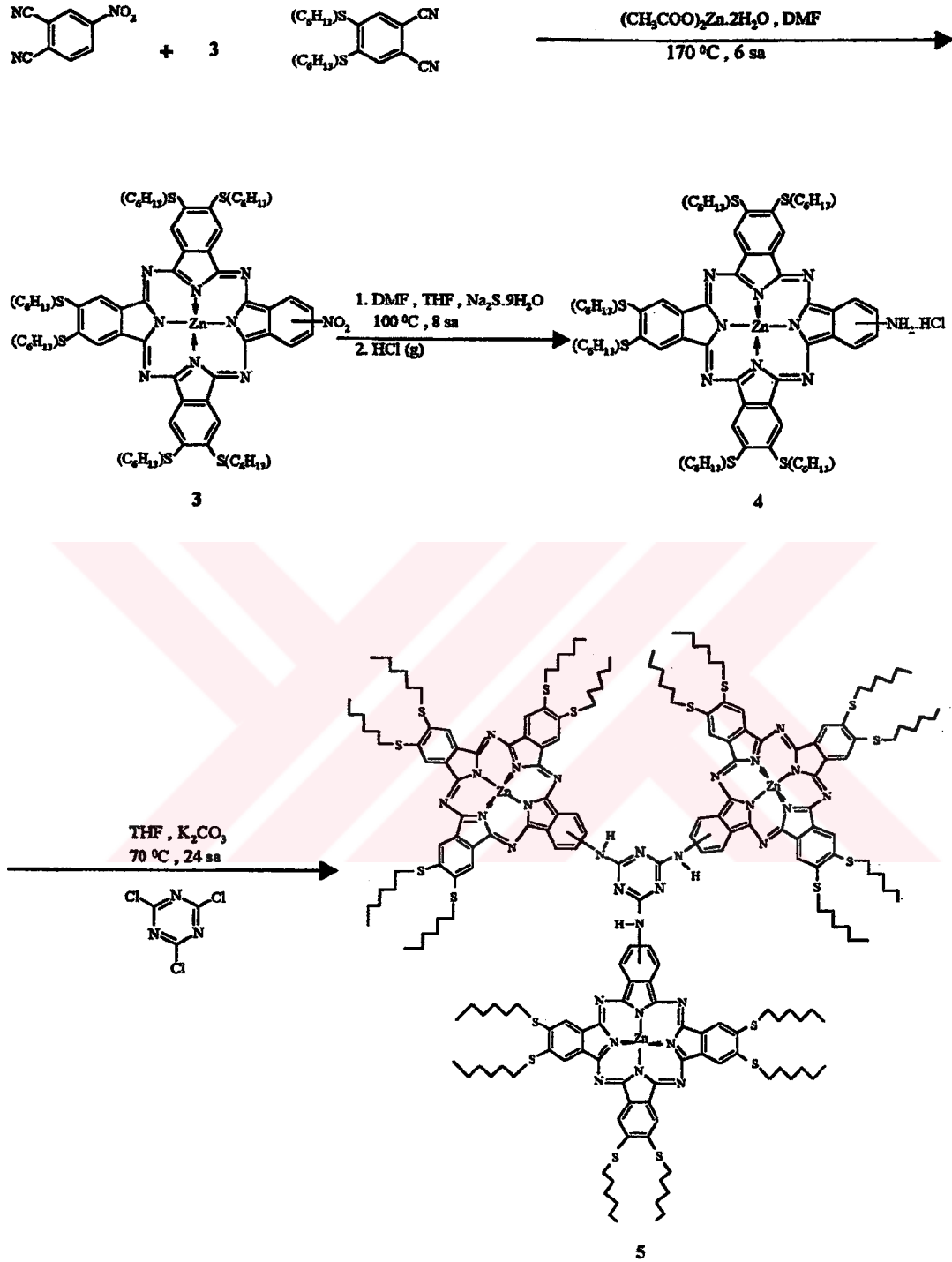
Şema 1. Metalsiz ve Çinko(II)-asetilaminoetiltiyo-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyanın Sentezi.

Elementel analizlerin sonuçları 1, 2, 3, 4 ve 5 bileşiklerinin formüllerinden ($\text{C}_{72}\text{H}_{97}\text{N}_9\text{OS}_7$, $\text{C}_{72}\text{H}_{95}\text{N}_9\text{OS}_7\text{Zn}$, $\text{C}_{68}\text{H}_{87}\text{N}_9\text{O}_2\text{S}_6\text{Zn}$, $\text{C}_{68}\text{H}_{90}\text{N}_9\text{ClS}_6\text{Zn}$ ve $\text{C}_{207}\text{H}_{264}\text{N}_{30}\text{S}_{18}\text{Zn}_3$) hesaplanan değerlere oldukça yakın olup yapıları uygunluk göstermiştir.

UV/VIS spektrumlarında metalsiz ftalosiyanın için çift, metalli ftalosiyanın için tek olan karakteristik Q-bantları açıkça görülmüştür.

KBr tabletiyle alınan IR spektrumları fonksiyonel gruplara karşılık gelen titreşim piklerini göstermiştir. Reaksiyonların gerçekleştiği başlangıç maddelerinin fonksiyonel gruplarına ait titreşim piklerinin kaybolmasıyla görülmüştür. 1 bileşiğinin metalsiz yapısı ftalosiyanın makrohalkasının boşluğundaki $-\text{NH}$ grupları pikinin 3311 cm^{-1} 'de olmasıyla ortaya çıkmıştır. 1600 cm^{-1} 'de aromatik $-\text{C}=\text{C}$ piki, 3081 cm^{-1} 'de aromatik $-\text{CH}$ piki, 758 cm^{-1} 'de sübstitüye benzen piki bileşiklerin hepsinin spektrumunda çıkmıştır. 2979 , 2928 , 2877 cm^{-1} 'deki gerilme pikleri ve 1472 , 1370 cm^{-1} 'deki bükülme pikleri sübstitüyentlerdeki $-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_3$ yapısını göstermiştir. 1 ve 2 bileşiklerindeki $-\text{C}=\text{O}$ yapısı 1651 cm^{-1} 'deki pikle

doğrulanmıştır. 4 bileşiğine ait spektrumdaki 1549 cm^{-1} 'de çıkan pik $-\text{NO}_2$ fonksiyonel grubun varlığını belirlemektedir.



Şema 2. 2,4,6-Tris[amino-hekza(hekziltiyo)ftalosiyanın]-s-triazin Sentezi.

¹H-NMR spektrumları da sentezlenmiş bileşiklerin önerilen yapılarıyla uygunluk göstermiştir.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
2,4,6-TRIS[AMINO-HEXA(HEXYLTHIO)PHTHALOCYANINE]-s-TRIAZINE

SUMMARY

The coordination compounds containing macrocycles have been known and studied since the beginning of this century. The complexes of porphyrins, corrins and phthalocyanines have been investigated because of their relation to important naturally occurring species containing macrocycles such as heme, cytochromes or chlorophyll or because of their potential as dyestuffs or pigments.

The compounds those were later called phthalocyanines were discovered by accident. In 1907, Braun and Tcherniac observed a blue insoluble substance during the preparation of o-cyanobenzamide from phthalimide and acetic acid. In 1927, de Diesbach and von der Weid obtained a blue product when they attempted to make nitriles of benzene by reacting o-dibromobenzene with cuprous cyanide. In 1928, a blue-green impurity was found in the reaction mass of phthalimide preparation from phthalic anhydride and ammonia. This impurity was a result of a reaction between phthalimide, that leaked through a crack of the glass lining, and the iron wall of the reactor. These compounds were later identified as metal-free phthalocyanine, copper phthalocyanine and iron phthalocyanine respectively.

After the investigations of Linstead and X-ray studies of Robertson the structure of phthalocyanines were published between 1933 and 1940.

Since their final discovery and elucidation of structure, phthalocyanine compounds have gained a real success as an object of research and of practical application.

Phthalocyanine blues and greens are used as pigments because of their outstanding stability to light, heat, acids and alkalies and their insolubility in organic solvents and water. They are used extensively in printing inks, coatings, paints and plastics. They yield outstanding, durable automobile colors and they can be used in the matching of colors in plastics for car interiors. The phthalocyanines find use also in catalysts for control of sulfur effluents, lasers, lubricants, photodynamic reagents for cancer therapy and other medical applications, optical information storage systems, photography and xerography, high energy density batteries, high conductive "molecular metals", chemical sensors, electrochromic display devices and liquid crystal color display applications.

The rich coordination chemistry of phthalocyanine complexes has encouraged researchers to synthesize tailor-made specific products with certain properties which

are required for high technology applications. The two variables are the central metal ion and the peripheral substituents.

The intense interest in soluble phthalocyanines originates from the suitability of these compounds as materials with novel electrical, optical, catalytic and mesogenic properties. These properties are strongly dependent on peripheral and axial substitution. Starting from simple monofunctional substituents, more complex structures such as crown ethers, tetraaza, diazatrioxa, diazadioxa, tetraaza-crown ether double layer and tetrathia macrocycles have been introduced to the periphery of the phthalocyanines nucleus.

Phthalocyanines with long alkyl or alkoxy groups as well as crown ethers form liquid crystals. The alkyl substitution increases the solubility of phthalocyanines.

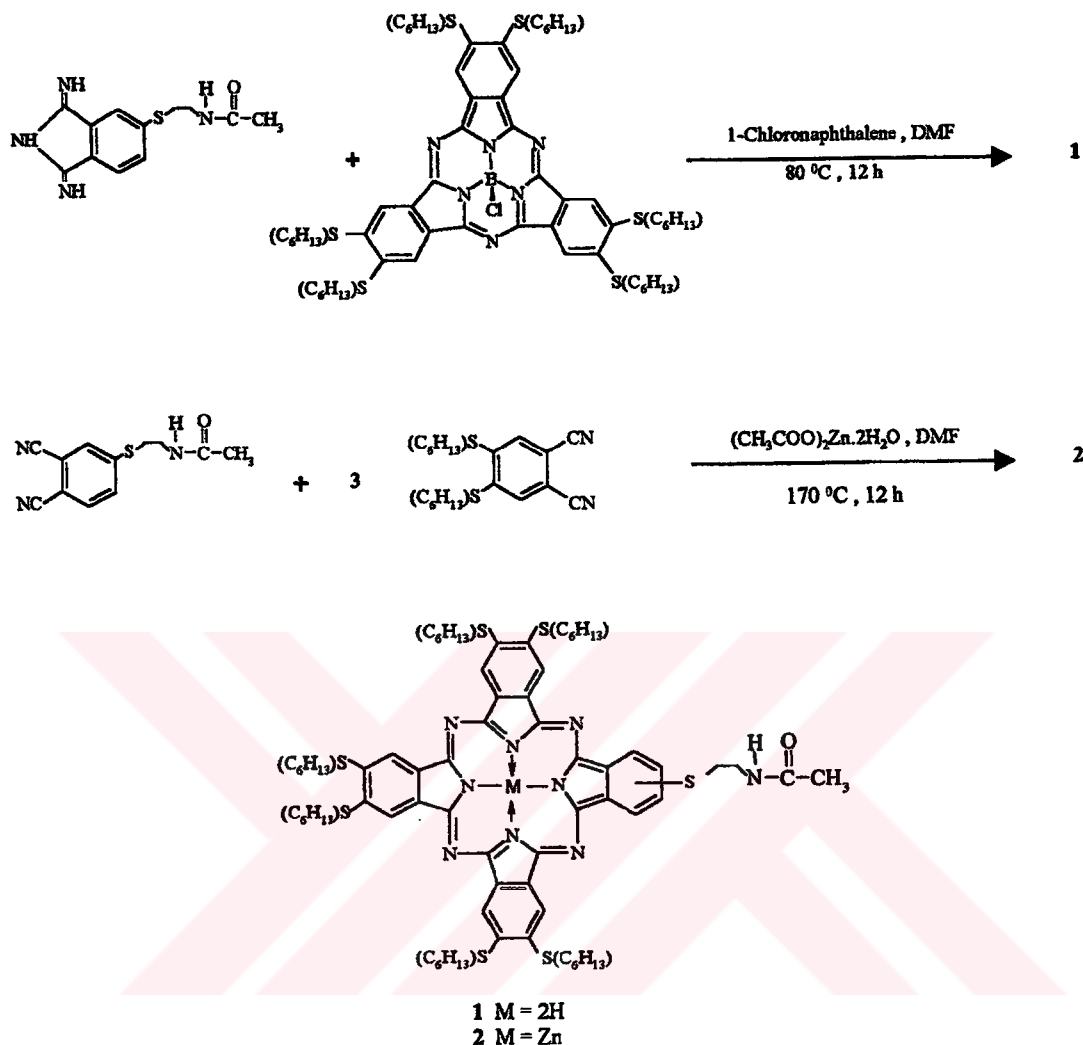
Beside the symmetrically substituted phthalocyanines, in the last few years, unsymmetrically substituted phthalocyanines have attracted much interest. These compounds show interesting properties in nonlinear optics and are important for LB films. Moreover, their zinc and aluminum derivatives are proposed to be well suitable for application in the photodynamic therapy of cancer. However, the synthesis and isolation of unsymmetrically substituted phthalocyanines are still of great interest for the chemists. The polymer support route, the subphthalocyanine route and the statistical condensation route are the methods to synthesize them. The last one requires well developed chromatographical methods as well as definite structural preconditions of the precursor molecules.

In the first part of this study, subphthalocyanine route has been used for the preparation of a new unsymmetrically substituted phthalocyanine. For this synthesis, a boron complex of a hexakis(hexylthio)-substituted subphthalocyanine and 5-(2-acetylaminoethylthio)-1,3-diiminoisoindoline were used as the starting compounds and a new metal-free unsymmetrical phthalocyanine **1** was obtained by a ring enlargement reaction carried out at 80 °C (Scheme 1). The product was separated by column chromatography on silica gel. The yield was relatively good (%14) for this method of synthesis. Deacetylation could not be made by applying the procedure stated in the literature for a similar system.

In the second part of this study, statistical condensation of two different dinitrile derivatives has been applied to synthesize unsymmetrical zinc(II) phthalocyanine **2** (Scheme 1). 4-(2-acetylaminoethylthio)phthalonitrile and 4,5-bis(hexylthio)-1,2-dicyanobenzene (1:9 by weight) were reacted in the presence of zinc(II) acetate and in DMF at 170 °C. The product was separated by column chromatography on silica gel. The yield of %10 was achieved. Deacetylation was again unsuccessful.

In the last part of this study, by means of the statistically mixed condensation of 4-nitrophthalonitrile and 4,5-bis(hexylthio)-1,2-dicyanobenzene (1:4 by weight) in DMF at 170 °C a new zinc(II) phthalocyanine containing an unsymmetrically substituted nitro group **3** was obtained. After separation by column chromatography on silica gel, this nitro-compound **3** was reduced to amine form at 100 °C by using sodium sulfide as the reducing agent and obtained as the hydrochloric salt of the amine derivative **4**. The compound **4** was then reacted with cyanuric chloride at 70 °C and an interesting timeric-s-triazine containing three hexa(hexylthio)-substituted phthalocyanine macrocycles **5** was synthesized (Scheme 2). The

separation of the product was carried out by column chromatography on silica gel. The yield of %78 was attained.



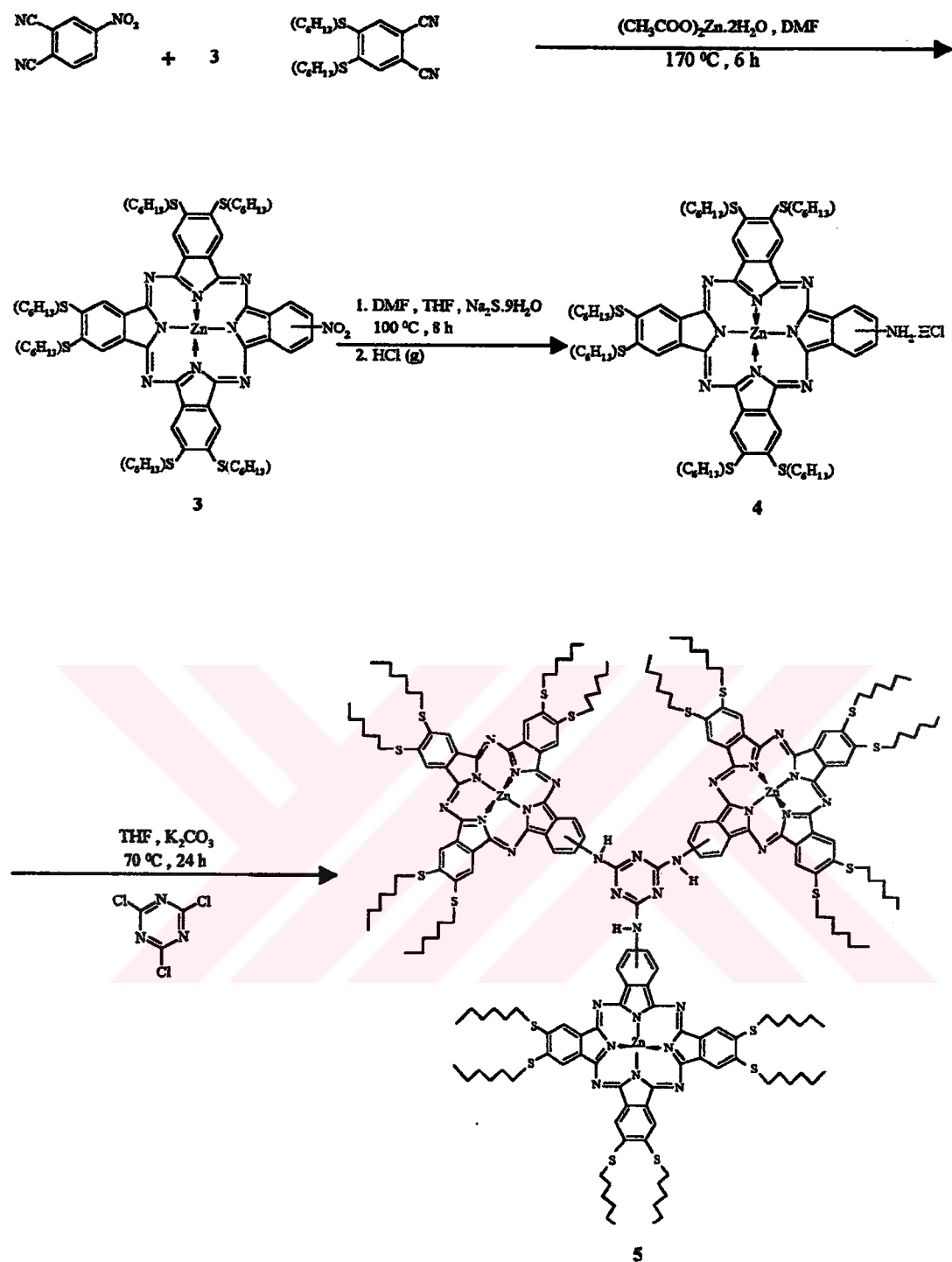
Scheme 1. Synthesis of Metal-Free and Zinc(II)-2-acetylthio-9,10,16,17,23,24-hexa(hexylthio)phthalocyanine.

The elemental analyzes; UV/VIS, IR and NMR spectra confirm the proposed structures of the synthesized compounds.

The results of the elemental analyzes confirmed the calculated figures of $\text{C}_{72}\text{H}_{97}\text{N}_9\text{OS}_7$, $\text{C}_{72}\text{H}_{95}\text{N}_9\text{OS}_7\text{Zn}$, $\text{C}_{68}\text{H}_{87}\text{N}_9\text{O}_2\text{S}_6\text{Zn}$, $\text{C}_{68}\text{H}_{90}\text{N}_9\text{ClS}_6\text{Zn}$ and $\text{C}_{207}\text{H}_{264}\text{N}_{30}\text{S}_{18}\text{Zn}_3$ for the compounds 1, 2, 3, 4 and 5 respectively.

Two and single Q-bands those are the characteristic features of the metal-free and metallo phthalocyanines respectively were clearly occurred in UV/VIS spectra.

IR spectra taken with KBr pellets showed the vibration peaks corresponding to the functional groups. The realization of the reactions could be seen by the disappearance of the functional group vibrations belonging to the reactants. The



Scheme 2. Synthesis of 2,4,6-Tris[amino-hexa(hexylthio)phthalocyanine]-s-triazine.

metal-free structure of **1** was obvious by the peak of the --NH group, which is in the core of the phthalocyanine macrocycle, at 3311 cm^{-1} . Aromatic --C=C peak at 1600 cm^{-1} , aromatic --CH peak at 3081 cm^{-1} , substituted benzene peak at 758 cm^{-1} were present in the spectra of all of the compounds. The stretching peaks at 2979 , 2928 , 2877 cm^{-1} and the bending peaks at 1472 , 1370 cm^{-1} showed the structure of --CH and --CH_3 respectively in the substituents again for all of the compounds.

–C=O structure in **1** and **2** was confirmed by the peak at 1651 cm^{-1} . The peak at 1549 cm^{-1} in the spectrum of **4** indicated presence of –NO₂ functional group.

¹H-NMR spectrums were also in good correlation to the proposed structures of the synthesized compounds.



1. GİRİŞ

20. yüzyılın başlarında bir rastlantı sonucu bulunuşlarından ve 1934 yılında yapılarının aydınlatılıp yayınlanmasından sonra ftalosiyanın bileşikleri çok iyi mavi ve yeşil renkleriyle uzun yıllar boyar madde olarak kullanılmıştır.

Yeni uygulama alanları için farklı özellikler taşıyan ftalosiyanınlar özellikle son yıllarda araştırılmış ve başarılı pratik uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Fotokopi makinalarında fotoiletken eleman; kimyasal hissedicilerde hissedici eleman; kanser iyileştirmesi ve tıp alanındaki diğer uygulamalarda fotodinamik eleman; lazer boyları; kükürtlü gaz atıkları kontrol etmede, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgemedede ve benzinin oktan sayısını arttırmada katalizör olarak uygulamaları vardır. Ayrıca elektrokromik görüntü cihazlarında, bilgisayar optik okunan-yazılan diskler ve ilgili veri depolama sistemlerinde, sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında ve fotovoltaiik hücre elemanlarında gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır. [1]

Bu uygulamaların gerçekleştirilmesi için belirgin özellikleri geliştirmek, çözünürlüğü arttırmak ya da polimerler gibi bazı bileşiklerle birleşmeyi sağlamak amacıyla süstitüyentler bulunduran çeşitli ftalosiyanınlar hazırlanmıştır [2]. Periferel ve eksenel süstitüsyon şekilleri istenen özelliklerde ftalosiyanınlar elde edilmesinde çok önemli etkindir [3].

En son yıllarda ftalosiyanın kimyasının temel özelliklerini araştıran laboratuvarların sayısında büyük bir artış görölmektedir. Yeni tip çözünür ve asimetrik ftalosiyanınların sentezleri; polinökleer, köprülenmiş ve polimerik maddelerin sentezlerinde yeni yaklaşımların geliştirilmesi; elektronik yapıları ve redoks özellikleri, elektro- ve fotokatalitik reaktiflikleri ilgi odağı olmayı sürdürmektedir [4].

Ftalosiyanınların zengin koordinasyon kimyası araştırmacılara uygulamaları için istenen bazı özellikleri verecek özel ürünler bulma olanağı vermiştir. Merkezdeki

metal iyonu ve periferel süstitüentler iki büyük değişkendir. Çok sayıda değişik metal iyonunu merkeze yerleştirme olanağı limitsiz sayıda ve tipte süstitüent ile birleştirilince elde edilebilecek yeni ve ilgi çekici ürünler çeşidi sonsuz olmaktadır.

Asimetrik şekilde süstitüye olmuş ftalosiyeninlerin uygulama alanları arasında oligomer ve polimer sentezleri, Langmuir-Blodgett (LB) film yapımı, kanser tedavisi bulunmaktadır. Bu bileşiklerin birçoğu sıvı kristal özellik taşımaktadır.



2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyaninler

2.1.1 Buluş, Yapısal Belirleme ve Gelişme

“Phthalocyanine” sözcüğü “naphtha (kaya yağı)” ve “cyanine (koyu mavi)” sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir.

Ftalosiyanin (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metalsiz ve metalli ftalosiyaninler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır [5].

Sentetik bir makrohalka bileşik olan ftalosiyanin ilk kez 1907 yılında Londra’daki South Metropolitan Gas Company şirketinde çalışan Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak ortaya çıkması sonucu rapor edilmiştir [4]. 1927 yılında ise Fribourg Üniversitesinde çalışan De Diesbach ve Von der Weid o-dibromobenzen ile bakır siyanürü (CuCN) piridin geri akışı altında reaksiyona sokarak benzenin nitrillerini yapmaya çalışırken %23 verimle mavi renkli bir ürün elde etmişlerdir [6]. Aynı zamanda bu kompleksin çok kararlı bir ürün olduğunu gözlemlemişlerdir. Daha sonra Hindsight ilk yan ürünü metalsiz ftalosiyanin, ikinci yan ürünü de bakır(II) ftalosiyanin olarak açıklamıştır.

1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketinin Grangemouth tesislerinde endüstriyel olarak ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretilirken reaksiyon ortamında mavi-yeşil renkli bir safsızlık görülmüştür. İncelemeler sonucu bu safsızlığın reaktörün cam astarındaki bir çatlaktan dış demir gövdeye sızan ftalimidin demirle yaptığı bir ürün olduğu ve çok kararlı, çözünmeyen pigment özelliği taşıdığı anlaşılmıştır. Bu ürün daha sonra demir ftalosiyanin (FePc) olarak belirlenmiştir.

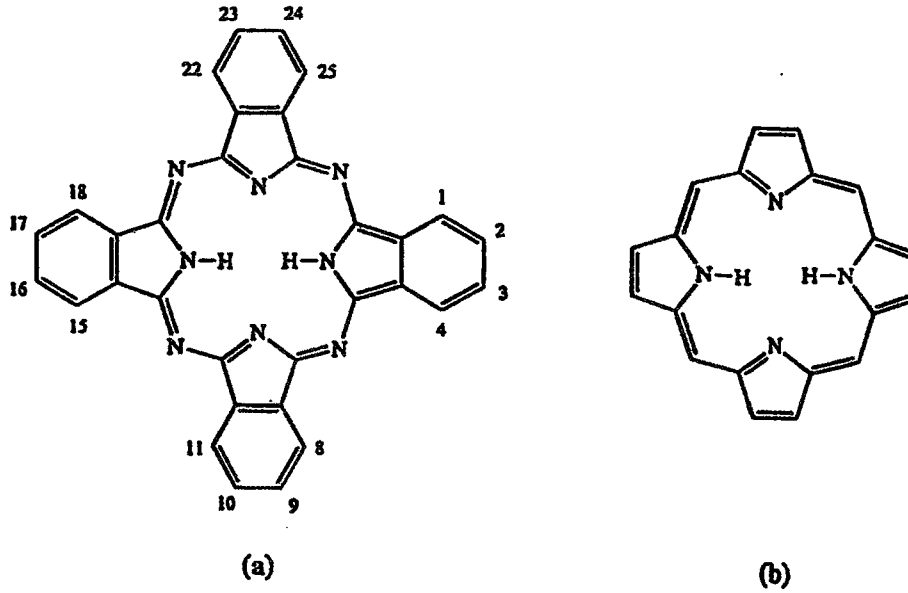
1928 yılında Imperial Chemical Industries (ICI) şirketi Scottish Dyes Ltd. şirketini satın almıştır. Ortak yapılan çalışmalar sonucu şimdi ftalosiyanınlar olduğunu bildiğimiz bileşiklerle ilgili ilk patent Dandridge, Drescher ve Thomas tarafından alınmış ve 1929 yılında yayınlanmıştır (British Patent 322,169) [7].

Ftalosiyanın ilk sentezinden yaklaşık çeyrek yüzyıl sonra metalli ve metalsiz ftalosiyanınlar Imperial Chemical Industries tarafından desteklenen Linstead ve arkadaşlarının [8-11] 1929 yılında başlayan uzun süreli çalışmaları ile Robertson'ın [12-14] X-Işını Kırınım Analizleri sonucunda 1933-1940 yılları arasında yayınlanmıştır.

Linstead metalsiz ftalosiyanın doğru yapısına (Şekil 2.1(a)) ulaşmak için Elementel Analiz, Ebulyoskopik Molekül Kütlesi Saptama ve Oksijenle Bozunma yöntemlerini kullanmıştır. Ftalosiyanın birçok metal iyonunu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan dört iminoizindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makrohalkadır. Bu yapı daha sonra X-Işını Kırınım Analizi tekniğiyle de doğrulanmıştır. Ftalosiyanın yapısı porfirin sistemine (Şekil 2.1(b)) benzemektedir. Görülen farklar dört benzo-ünitesi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Ftalosiyanın tetrabenzotetraazaporfirin olarak da anılmaktadır. Porphirin makrohalkası gibi ftalosiyanın de düzlemsel 18 π elektronuyla aromatik davranış göstermektedir [15].

Metalsiz ftalosiyanınlarla yaptığı çalışmalarla Robertson ftalosiyanın molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porphirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinlerden daha kısadır yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ açıları ve bağ uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirinlere göre 0.026 nm daha küçülmesine neden olmuştur.

Ftalosiyanın molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen bütün metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli ftalosiyanın sentezlenmiştir. Dört adet benzen ünitesi üzerinde 16 reaktif nokta bulunması sonucu şaşırtacak kadar çok sayıda bileşik hazırlanmıştır.



Şekil 2.1. Porphirin ve Ftalosiyanın Yapıları.
(a) Metalsiz Ftalosiyanın (H_2Pc), (b) Porphirin.

2.1.2 Adlandırma

Metalsiz ftalosiyanınlar “serbest baz ftalosiyanın”, “dihidrojen ftalosiyanın” (H_2Pc) ya da yalnız “ftalosiyanın” (Pc) olarak adlandırılırlar.

Metalli ftalosiyanınlerde (MPc) bulunan katyon ftalosiyanıninden önce kullanılarak kısaltma yapılır (“NiPc” gibi).

Ftalosiyanın halkasındaki kabul edilmiş numaralama sistemi Şekil 2.1(a)’da görülmektedir. Dört benzo ünitesi üzerinde makrosiklik süstitüsyon için 16 konum bulunur. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları çevresel “p” (peripheral) konumlar ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan “np” (non-peripheral) konumlar olarak adlandırılır [15].

“t” kısaltması dört izomerden oluşan periferel olarak tetra-süstitüye olmuş bir ftalosiyanini belirler. Örneğin, metalsiz tetra-terciyer-butil ftalosiyanınin “ $H_2Pc-t-tb$ ” olarak kısaltılır. Makrohalkaya bağlanmış süstitüyentler kısaltılmış isimde “Pc”den sonra kullanılır. Sıvı kristal bileşik 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzilftalosiyanınatonikel(II) “NiPc-onp- C_6 ” olarak kısaltılır. Burada C_6 herbiri altı karbon atomu bulunduran (hekzil, $-C_6H_{13}$) periferel olmayan sekiz alkil süstitüyenti gösterir.

Merkezdeki katyona bağlanmış herhangi bir eksenel ligand “a” kısaltılmış isimde iyondan önce gösterilir. Örneğin, bir ftalosiyanın türevi olan 2,3,9,10,16,17,23,24-oktadodesiloksiftalosiyanimatosilikon(IV)dihidroksit “a-(HO)₂SiPc-op-OC₁₂” şeklinde kısaltılır.

2.1.3 Genel Özellikler

1. Kimyasal ve ısısal olarak kararlıdır. 400-500 °C’ye dek önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin birçoğu 900 °C’den önce bozunmaz. Kuvvetli asitler ve bazlara karşı dayanıklıdır. Yalnız kuvvetli oksitleyicilerin etkisiyle makrohalka ftalik asit ve ftalimide parçalanarak bozunur.
2. Bozunmadan süblimleşir ve kolay kristallenirler. Böylece, çok saf ürünler elde edilebilir.
3. Makrosiklik halkadaki (4n+2) kuralına uyan 18 π elektron sistemi morötesi (UV) spektrumunda 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur.
4. Ftalosiyanın molekülünün periferik konumlarına çeşitli süstitüentlerin ve makrohalkanın koordinasyon boşluğuna değişik metallerin eklenmesiyle farklı özellikler kazandırmak mümkündür.

2.1.4 Uygulama Alanları [5]

2.1.4.1 Boyama

Imperial Chemical Industries çalışanları ilk bulunuş yıllarında ftalosiyanın çok üstün pigment özelliği olduğunun hemen farkına varmışlardır. Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari adıyla bakır ftalosiyanın ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır [16]. Sülfürik asitten yeniden çöktürmeyle küçük α -tipi tanecikler üretilerek CuPc pigmentinin parlaklığı artırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β -tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyanimler kullanılmıştır. Kısa süre sonra sulfolanmış ftalosiyanimler olarak suda çözünür boyalar, tekstil kullanımları için kalıcı boyalar bulunmuştur. [15]

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyaninler tekstil dışında dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanin üretilmektedir. [1]

2.1.4.2 Reaksiyon Katalizleme

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Sitokrom P450 gibi biyolojik olarak gerekli porfirin içeren metalli enzimlerle çok sık karşılaştırılırlar. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanin katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyaninin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizör geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı yüzünden oldukça ilginçtir.

Üzerinde çok çalışılan heterojen katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrodların yerine MPc ile kaplanmış yüksek oriyantasyonlu pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır. Birçok MPc oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesini değil de hidrojen peroksit'e iki elektronlu indirgenmesini katalizler. Dört elektronlu indirgenme üzerine sürdürülen çalışmaların birinde periferik olarak süstitüentleri bulunan bazı CoPc ve FePc türevlerinin etkili olduğu bulunmuştur .

Metalli ftalosiyaninler suyun yararlı bir yakıt olan hidrojene indirgenmesinde fotohissediciler olarak da önerilmektedir.

Ftalosiyaninler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizlerler. Uygun metalli ftalosiyaninlerle kompleks yapıldığında oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalama reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal FePc ya da CoPc'ler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere MPc bağlanır ve silika jelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir çünkü metalli ftalosiyaninin kendi kendine yükseltgenmesi olmaz.

CoPc'li karbon elektrodlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbonmonoksite daha sonra da karbonmonoksitin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, SnPc ile kükürtdioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-t-SO₃H kullanarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır.

2.1.4.3 Analiz

Birçok poliaromatik hidrokarbonlar kanser yapıcıdır. Endüstride uygulanan reaktif boyama yöntemiyle pamuk üzerine bağlanmış ftalosiyanın boyaların bu cins maddeleri adsorplama özellikleri vardır. Bu özellikleriyle su kirliliği analizlerinde kullanılırlar.

2.1.4.4 Kromatografik Ayırma

Aromatik bileşikler ftalosiyanınlar üzerine çok iyi şekilde adsorplanırlar. Bu özellikten yararlanılarak silika jelin ftalosiyanınlarla kaplanmasıyla oluşturulan sabit faz üzerinde aromatik bileşikler kromatografi yöntemiyle ayrılabilirler.

2.1.4.5 Nükleer Kimya

İyonlaştırıcı radyasyona karşı çok iyi derecede kararlı olduklarından ftalosiyanınların nükleer kimyada birçok kullanımı vardır. Metalli ftalosiyanınların nötronlarla ışınlaması sonucu merkez metal atomundan zenginleşmiş radyonükleoidler (⁶⁴Cu, ⁶⁰Co, ⁹⁹Mo gibi) üretilir. Oluşan nükleoidler ftalosiyanınle şelatlaşmaz ve karışım sülfürik asitte çözülüp suda çöktürme sonrası filtrelenerek geride kalan MPC'den ayrılır.

2.1.4.6 Fotodinamik Terapi

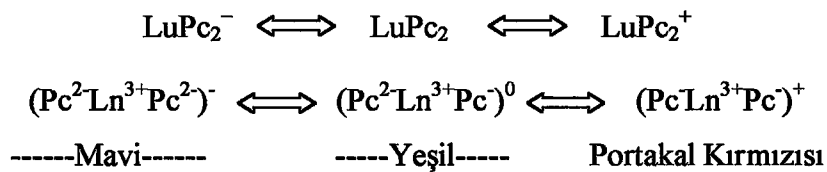
Fotodinamik tedavi, tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırııcı bir yöntemdir. Bu yöntemde periferik süstitüye ftalosiyanın kompleksleri fotohissedici olarak kullanılır. Foto hissedici maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımaktayken uyarıldığında oluşan singlet oksijen farklı yönlerde iki elektron bulundurur ve temel haldekenden daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü olur.

Porfirin ve ftalosiyenin absorpladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olması bazı sınırlamalar getirmektedir. Fototerapi uygulanan hastanın kendini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir. Vücuda verilen fotohissedici maddenin vücutta yayılmasını önlemek için izotiyosiyanat gruplar bulunduran yeni fotohissedici maddeler sentezlenmiştir. Bu yeni tip maddeler kanser hücrelerine uygun olarak seçilen antikorun amin gruplarına bağlanmakta ve böylece fotohissedici antikorla adreslenmektedir. Fotohissedici takılı antikor vücuda verildiğinde bütün vücuda ya da bölgeye yayılmadan tümör hücrelerine toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında oluşan singlet oksijen kanserli hücreleri yok eder. Böylece, hasta güneş ışığı almış bile olsa diğer hücrelerde bir hasarlanma olmaz.

2.1.4.7 Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir.

Ftalosiyenin türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyenler nadir toprak metallerinin (lantanidler) bisftalosiyenleridir. Bu komplekslerin direk sentezleriyle genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 olan nötral mavi bir ürün elde edilebilir. Nötral mavi ürün, LnPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgeme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]$ anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanid bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyenin halkasındaki π elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde özetlenebilir:



1934 yılında Kazuchika ve arkadaşlarının yaptığı bir uygulama lutesyumbisftalosiyenin türevlerinin elektrokromik özelliklerine çok güzel bir örnektir [17]. Bu çalışmada lutesyumbis(oktakisalkil)ftalosiyenin türevinin diklormetan (CH_2Cl_2) içindeki çözeltisi iki cam elektrot arasına yerleştirilmiş ve elektrot olarak tetrabutylamonyumperklorat (TBAP) kullanılmıştır. Belirlenmiş alanlara indirgen ve yükseltgen redoks potansiyeli uygulanarak renkli bir gül şekli elde edilmiştir (Şekil 2.2).

Nadir toprak metallerinin monoftalosiyenin kompleksleriyle yapılan elektrokimyasal çalışmalarda bisftalosiyeninlerle birlikte elektrokromik bileşikler olarak kullanabilecekleri görülmüştür.

2.1.4.8 Optik Veri Depolama

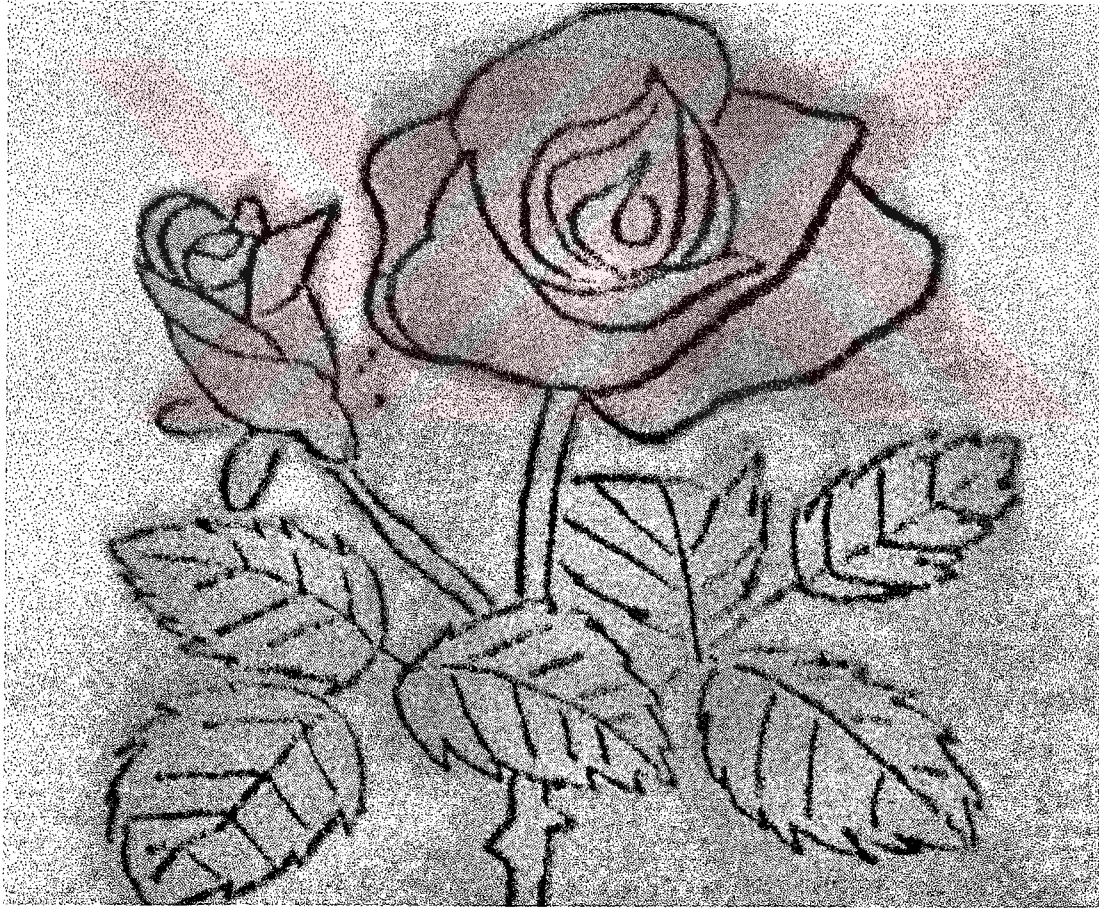
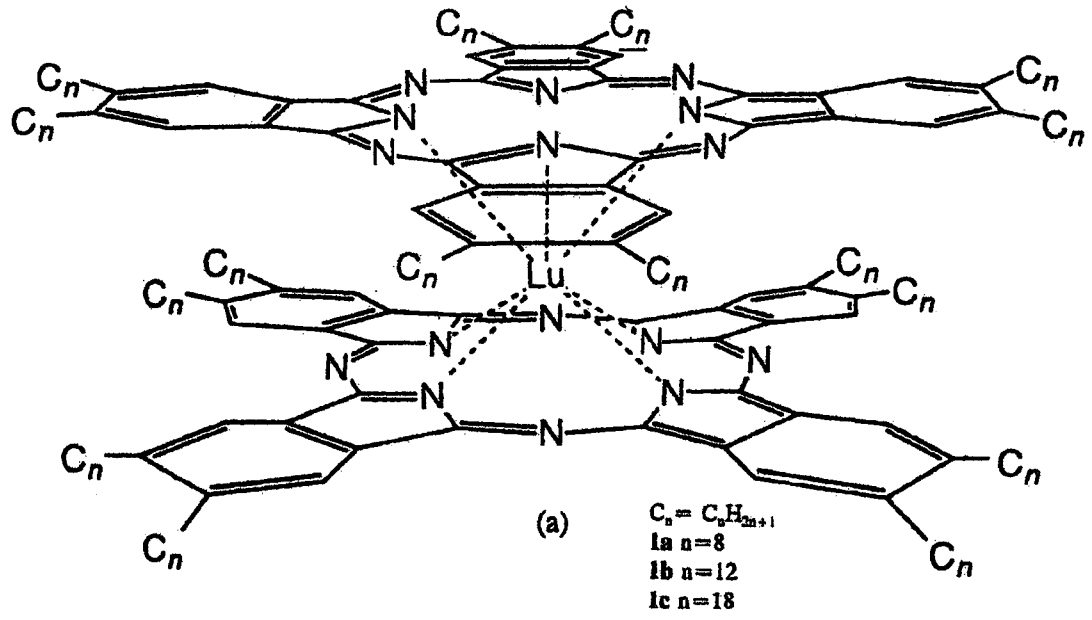
Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanmak üzere uygun IR absorptör boyalar geliştirmeye odaklanmıştır [18]. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyeninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce bir film haline getirilen ftalosiyenin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak farkedilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir.

2.1.4.9 Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyeninler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksitleri (NO_x) gibi gazlar ve organik çözücü buharlarını hissedebilirler [19].

2.1.4.10 Diğer Alanlar [5,15]

Metalli ftalosiyeninler, moleküllerin birbirlerine paralel dizildikleri kristaller oluşturduklarında iyot gibi bir elemanla uygun doplama yapılırsa “moleküler metaller” oluşur. Metalli ya da metallsiz ftalosiyeninler kullanılarak görünür ışığı tutup kızılötesi (IR) ışınları geçiren optik filtreler yapılır.



(b)

Şekil 2.2. Ftalosiyanın Elektrokromik Özellikleri.
(a) Lutesyumbis(oktakisalkil)ftalosiyanın Kompleksi, **(b)** Kompleksin Elektromik Görüntüsünün Fotoğrafı.

Yaşanılan ortamlarda havada bulunan istenmeyen kokuları uzaklaştırıcı filtrelerde, korozyon önleyicilerde, yüksek sıcaklıkta çalışan katı yağlayıcılarda, fotovoltaiik hücrelerde yük ayırmada, sıvı kristal göstergelerde, non-lineer optik malzemelerinde, fotoiletken olarak kırmızıya hassas yeni fotokopi uygulamalarında ve lazer boyalarda kullanımları üzerine de araştırmalar sürmektedir.

2.1.4.11 Gelecekteki Alanlar

Son zamanlarda ftalosiyanın makrohalkasına redoks aktif bölümler bağlanması üzerine çalışmalar başlamıştır. Bunların içinde ferrosen [20], sterik olarak engellenmiş fenoller [21], tetratiyafulvalen [22] vardır. Yüksek iletkenlikte molekül içi yük aktarımı sağlamak için hem elektron verici hem de elektron çekici kovalent olarak bağlı bir sistemin sentezi oldukça ilginç bir hedeftir.

Detaylı ve karmaşık molekül modelleme programları arttıkça istenilen yapıda ftalosiyanın türevlerini tasarlamak olanağı da artacaktır. Tek kristal düzenli hatasız ftalosiyanın filmlerin yapılmasında yeni tekniklerin araştırması sürecektir. Bu malzemeler özellikle anizotropik iletkenlik ve fotoiletkenlik çalışmalarında yararlı olacaktır.

Bir ftalosiyanın ile bir anorganik ya da moleküler yarı iletkenle oluşmuş kompozit malzemelerin özellikleri ve yapımının anlaşılması başarılı fotovoltaiik cihazların tasarımı için çok önemlidir [23]. Değişken çok tabakalı yapılar gelecek için çok ilgi çekicidir. Moleküler yarı iletken olarak C_{60} gibi son zamanlarda bulunmuş elektron çekici fullerenleri bulunduran kompozitler üzerine çok sayıda araştırma yapılmaktadır [24].

Bundan başka, ftalosiyanın malzemelerle nanoskala boyutlarında metal ya da yarı iletken parçacıkların birleşimi ilginç optoelektronik etkiler verir. Çok yakın geçmişte elektronik parçalar büyük bir hızla küçülmüştür. Aynı hız sürerse gelecek yüzyılın ortalarında bilgisayar işlem parçaları bir ftalosiyanın molekülünden başka bir malzeme olmayacaktır.

2.1.5 Fiziksel Yapı ve Özellikler

Oldukça kararlı yapılarıyla ftalosiyaninler moleküler fiziğin önemli deneylerinde kullanılmışlardır.

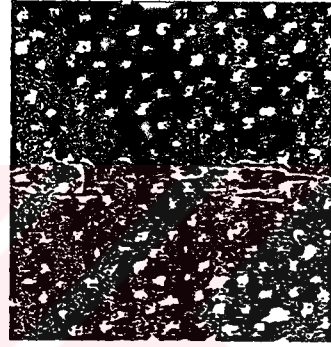
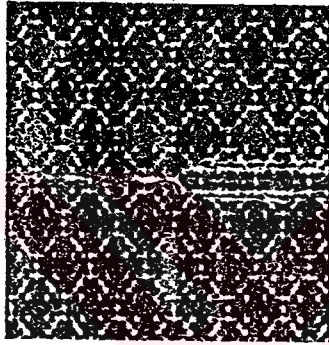
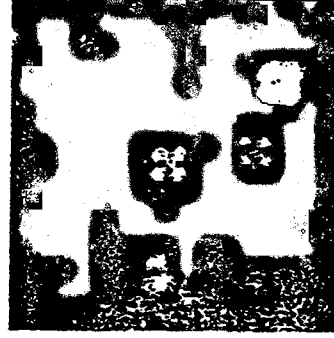
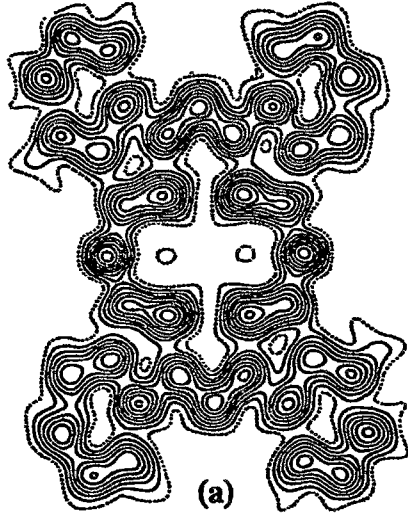
Linstead metalsiz ve birçok metalli ftalosiyaninlerin vakumda süblimleştirmeye büyük tek kristaller oluşturarak saflaştırılabileceğini göstermiştir. Robertson molekül yapıları bilinen organik moleküllerin kristal yapılarını belirleyecek teknikler geliştirmiştir. Metalsiz ftalosiyanin kesin X-ışını analizi yapılan ilk organik yapı olmuştur [12]. Sonuç olarak ortaya çıkan yapılar Linstead tarafından önerilenlerle uyuşmakta ve aromatik karakteri yansıtan ftalosiyaninin π elektron sisteminin elektronik yer değiştirmesini göstermektedir (Şekil 2.3(a)).

Müller [25] alan-emisyon mikroskopisi ile ftalosiyanin molekülünün ilk direk resmini rapor etmiştir. Vakumda sıvı azot sıcaklığında tutulan ince platin elektrot üzerine süblimleşmiş CuPc molekülleri yüksek voltajla floresan ekranda bir şekil oluşturmuştur. Bu resimde molekülün “dört yapraklı yonca” şekli açıkça görülmektedir (Şekil 2.3(b)).

Yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopisi (HREM) daha detaylı kristal yapıları belirlemeye uygundur. Uyeda ve arkadaşları [26] klorlanmış ftalosiyaninin ilk HREM resmini elde etmişlerdir. Bu bileşiğin sıra dışı kararlılığı yüksek çözünürlük sağlamak için gerekli olan şiddetli elektron ışınının malzemeyi hasarlamasından önce resminin çekilmesine olanak vermiştir. Daha sonraki yıllarda minimum poz teknikleri [27] kullanılarak ftalosiyanin filmlerinin molekül yapılarının mükemmel resimleri alınmıştır. (Şekil 2.3(c))

Son yıllarda geliştirilmiş olan taramalı tünellemeli mikroskopi (STM) tekniği ile de metal yüzeylere adsorplanmış ftalosiyanin moleküllerinin ilginç resimleri ortaya çıkmıştır (Şekil 2.3(d)) [28].

Düşük enerji elektron kırınımı (LEED) tekniğiyle yapılan organik malzemelerin ilk araştırmalarında metal yüzeyler üzerine süblimleşmiş ftalosiyaninler kullanılmıştır [29].



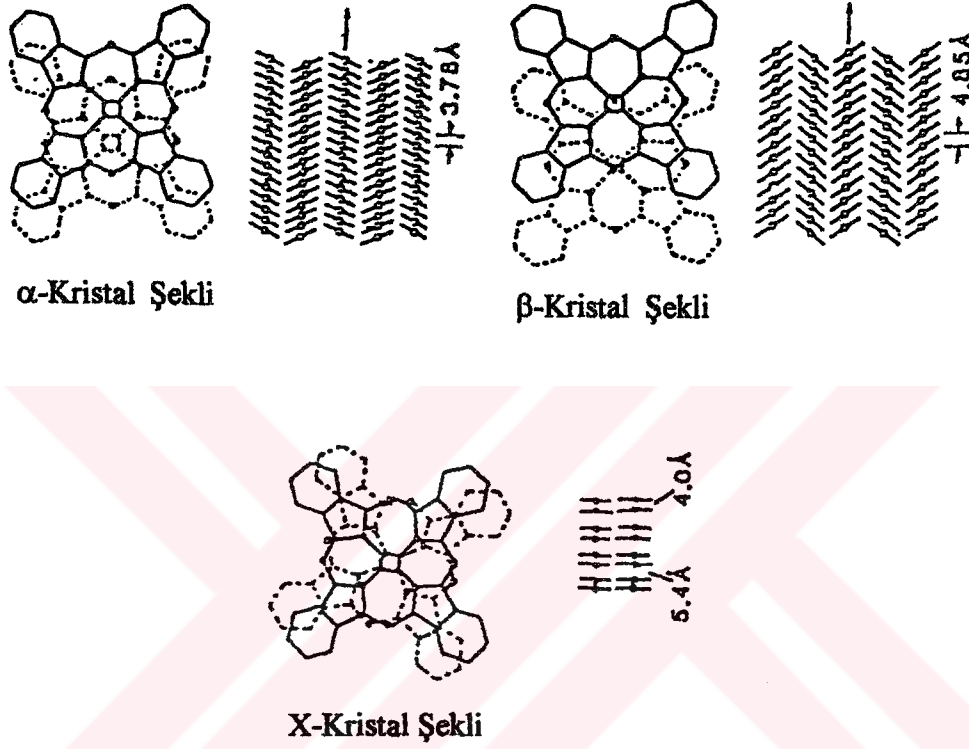
Şekil 2.3. Ftalosiyenin Alt Molekül Çözünürlüğündeki Resimleri.

(i) Tek β -kristal yapıdaki metallsiz ftalosiyenin X-ışını kırınım tekniğiyle elde edilmiş elektron yoğunluğu haritası; (ii) İnce bir tungsten uç üzerine adsorplanmış bakır ftalosiyenin alan emisyon mikroskopisi resmi; (iii) Klorlanmış bakır ftalosiyenin süblümleşmiş filminin yüksek çözünürlüklü elektron mikrofrafı; (iv) Bakır ftalosiyenin süblümleşmiş fiminin taramalı tünellemeli mikroskopisi resmi.

α , β , γ , δ , π , ρ , R, ve ϵ -kristal şekillerinin bulunmasıyla bakır ftalosiyenin ve diğer metalli ftalosiyenlerin polimorf oluşlarının farkına varılmıştır. ρ -kristal şekli 1977 yılında rapor edilmiştir. 1967 yılında X-kristal şekli bulunarak elektrofotografiye uygulanmıştır. Ayrıca, elektrofotografideki fotoiletken tabakalarda fotoalıcı olarak uygun η - ve τ -metallsiz ve metalli ftalosiyenler 1980'li yılların başında rapor edilmiştir. [5]

Kristal şekilleri üretim şekillerine bağlı olarak ortaya çıkar. α -kristal şekline göre termodinamik olarak daha kararlı olan β -kristal şeklinde metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapı gösterir ve sentez sırasında

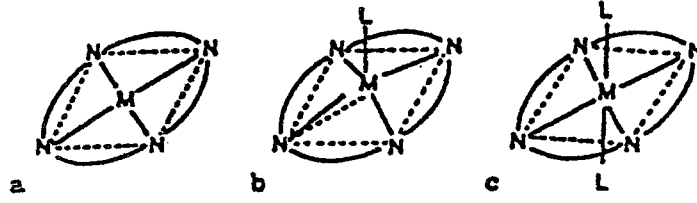
organik çözücü kullanıldığında oluşur. En çok rastlanan α -kristal şeklinde ise ftalosiyanın molekülleri daha sık olarak üstüste dizilmiştir ve sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilir. α -kristaller yüksek sıcaklıkta ısıtılır ya da aromatik özellikte organik çözücülerle işleme sokulursa β -kristaller elde edilir. X-kristal şekli ise α -kristalin öğütülmesiyle elde edilir. (Şekil 2.4)



Şekil 2.4. Metalli Ftalosiyanın Kristal Yapıları; o... Çinko, •... Azot.

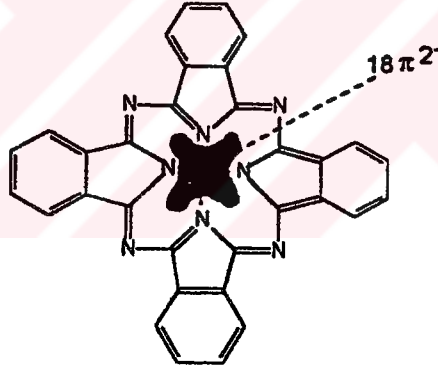
Bakır, nikel, platin gibi metalli ftalosiyanınlar düzlemsel kare yapıdadır ve bu şelatların koordinasyon sayısı 4'tür. Düzlemsellikten sapma 0.3 Å'dür. Metalli ftalosiyanın molekülü D_{4h} simetrisindedir. Çeşitli moleküllerin aksel olarak metale bağlanmasıyla kare düzlemsel yapı beş koordinasyonlu piramit yapıya ya da 6 koordinasyonlu sistemlere dönüşür. (Şekil 2.5)

Ftalosiyanın molekülünün merkez boşluğunun büyüklüğüne uygun olan iyonik yarıçaptaki iki değerlikli geçiş metalleri molekülle aynı düzlemde yerleşir. Pb^{2+} gibi daha büyük yarıçaptaki metaller makrohalka düzleminin dışına çıkar [30]. Yarıçapı büyük olan uranyum katyonu ise ligand ile makrohalka yaparak beş izoindol birimi bulunduran ftalosiyanın oluşturur ve "superftalosiyanın" olarak adlandırılır [31].



Şekil 2.5. Ftalosiyanin Molekülünün Geometrik Yapısı.
(a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu; (b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu; (c) Oktahedral, altı koordinasyonlu.

Porfirin [32] ve sübstitüenti bulunmayan CoPc [33] moleküllerinde pirolük α, β -karbon bağının β, β -karbon bağından oldukça uzun olduğu X-ışını analizleriyle saptanmıştır. Böylece, π elektronlarınca zengin olan ftalosiyanin ligandının rezonans özelliği belirlenmiştir. Sübstitüye olmamış ftalosiyaninlerde benzen halkaları benzonoid yapıdadır. Makrohalka 16 atomu ve 18 π elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik yapıdadır. İki proton ya da bir metal iyonu bağlanması makrohalkanın nötralliğini sağlar. (Şekil 2.6)



Şekil 2.6. Ftalosiyaninlerin En Düşük Enerjideki Rezonans Yapısı.

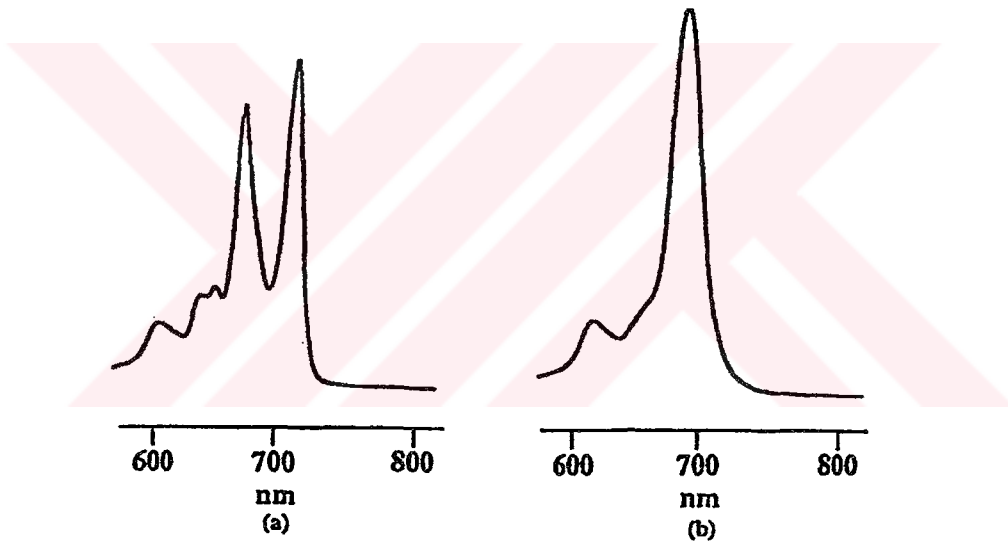
Ftalosiyaninlerin bir çoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına göre çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyaninin rengi yüzeydeki sübstitüye klor atomlarının sayısının artmasıyla maviden yeşile kayar.

Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakumda 500 $^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde süblimleşirler. Bazı ftalosiyaninler vakumda 900 $^{\circ}\text{C}$ 'de bile kararlıdır.

2.1.6 Elektronik Yapı ve Spektral Özellikler

Çok belirgin renkleri ve zengin π elektronlarıyla ftalosiyanimler morötesi ve görünür (UV/VIS) bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler.

Metalsiz ftalosiyanim ve tipik bir metalli ftalosiyanim olan CuPc'nin karakteristik çözelti absorpsiyon spektrumu Şekil 2.7'de görülmektedir. Her iki durumda da 670-690 nm arasında Q-bantı olarak adlandırılan şiddetli absorplama vardır. Bundan başka, 320-370 nm arasında da B-bantı (ya da Soret bantı) denilen bir absorpsiyon bantı bulunur. İlk absorpsiyon, bileşiğin karakteristik şiddetli mavi (ya da mavimsi yeşil) renginin sonucudur. Bu Q-bantı ftalosiyanim makrohalkasının çevre şartlarına ve süstitüsyona bağlıdır. 600 nm civarındaki absorpsiyon pikleri Q-bantının titreşim tonlarına aittir.



Şekil 2.7. Ftalosiyanimlerin Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrumları.
(a) H₂Pc çözeltisi; (b) CuPc çözeltisi.

Schaffer [34] tarafından geliştirilmiş Hückel hesapları kullanılarak tipik bir metalli ftalosiyanimin elektronik molekül yörünge yapısı haritalanmıştır. a_{1u} simetrisindeki en yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO) e_g simetrisindeki en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO) π - π^* geçişiyle Q-bantı absorpsiyonu oluşur [35]. Düzlemsel metalli ftalosiyanimlerin D_{4h} simetrisine göre daha düşük D_{2h} simetrisiyle metalsiz ftalosiyanimin LUMO yörüngesi Q_x ve Q_y durumlarını oluşturur ve Q-bantı ikiye ayrılır. Tetrabutylamonyumhidroksit gibi kuvvetli bir baz kullanılarak metalsiz ftalosiyanimin protonları uzaklaştırılıp D_{4h} simetrisinde Pc^{2-}

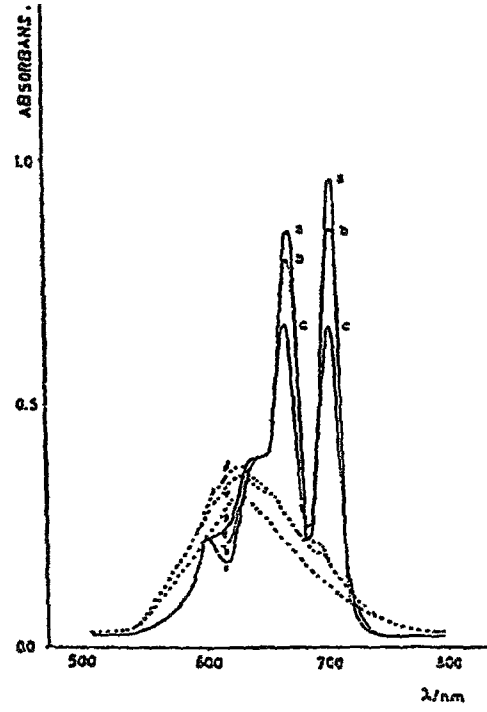
anyonu oluştuğunda Q-bantının ikiye ayrılması yokolur. Metalli ftalosiyanınların Q-bantının yeri de merkez metal iyonuna bağlı olarak biraz değişebilir.

Ftalosiyanınların UV/VIS spektrumlarında 300 nm civarında görülen karakteristik Soret bantları ise $n-\pi^*$ geçişleri yüzünden görülür.

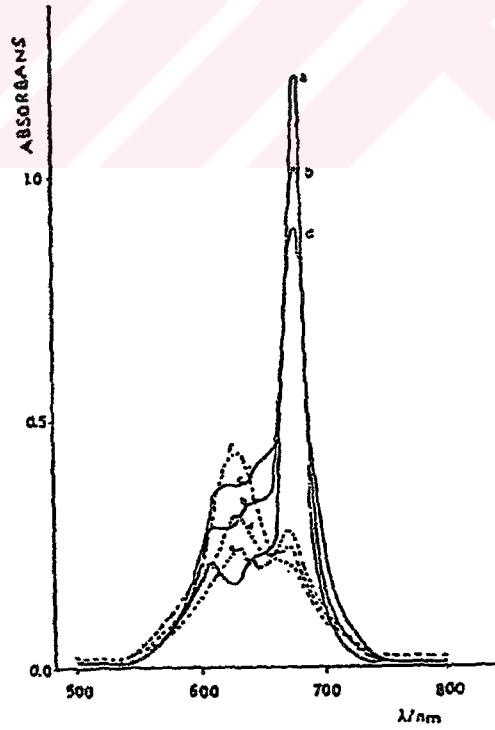
Çözücü konsantrasyonu ve polaritesine bağlı olarak UV/VIS spektrumunda farklar oluşur (şekil 2.8 ve şekil 2.9). Genellikle metalli ftalosiyanınların kloroform içinde alınan spektrumlarında 675 nm’de şiddetli bir bant, 640 nm’de bir omuz ve 610 nm’de zayıf bir bant gözlenir. Bu bantlar monomerik ftalosiyaninden kaynaklanmaktadır. Metanol gibi polar çözücüler kullanıldığında 675 nm’deki Q-bantının şiddeti oldukça azalır, 630 nm’de yeni bir bant ortaya çıkar. Bu agregat oluşumunun sonucudur. Bakır ftalosiyanın türevlerinin çeşitli çözücülerde alınan spektrumları agregasyonun diklormetan<piridin<1-butanol<etanol<metanol sıralamasıyla arttığını gösterir. Konsantrasyon yeterince düşük tutulduğunda ($C<10^{-5}$ M) yalnız monomer yapısı vardır ve iki absorpsiyon bantından 700 nm civarında görülen bant şiddetlenir. Konsantrasyonun arttığı durum ise agregasyonu getirdiğinden dimer, trimer gibi oluşumlar sonucunda 600 nm civarındaki bantın şiddeti artarken diğeri azalır [36].

Özellikle periferol olmayan sübstitüsyon, molekül yörüngesinin enerji düzeylerini oldukça etkileyebilir. CuPc-onp-OC_n bileşiğindeki gibi elektron verici gruplar HOMO enerji düzeyini yükselterek Q-bantında 70 nm kadar batokromik kaymaya (kırmızıya kayma) neden olur [37]. Birçok periferol s bstit syonun ise Q-bantının konumuna çok az etkisi vardır. Yalnız s bstit y ntler benzen halkalarıyla π -yörünge sisteminin uzamasına neden olursa durum değişiktir. Bu yüzden, naftalosiyanınların (NPc) Q-bantları 90 nm, antrosiyanınların ise 170 nm kadar kırmızıya kayar [27].

Bu etkinin nedeni HOMO enerji düzeyindeki kararlılığın bozulmasıdır. CuNPc-onp-OC_n bileşiğindeki gibi benzen halkalarının uzaması ve periferol olmayan alkoksi s bstit syonun biraraya gelmesi Q-bantını spektrumun kızılötesi (IR) bölgesine öteler [37]. Bunlar gibi kararlı IR absorplayıcı boyalar az bulunurlar ve 800-1100 nm aralığındaki dalgaboylarında ışık oluşturan ucuz yarı iletken lazerlerden gelen ışığı absorplama yetenekleri yüzünden teknolojik olarak önemlidirler.



Şekil 2.8. Metalsız Ftalosiyanınin Çeşitli Çözücülerdeki Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrumları.
(a) Kloroform, (b) Diklormetan, (c) Piridin, (d) Etanol, (e) Butanol, (f) Metanol.



Şekil 2.9. Bir Bakır Ftalosiyanınin Türevinin Çeşitli Çözücülerdeki Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrumları.
(a) Kloroform, (b) Diklormetan, (c) Piridin, (d) Etanol, (e) Butanol, (f) Metanol.

Tek boyutlu (köprü) dimerlerde yüksek enerji düzeylerine uyarılmalar vardır ve izole edilmiş molekül spektrumundaki yerine göre Q-bantı maviye kayar. Tek boyutlu olmayıp uç uca eklenmiş ftalosiyaninler için kırmızıya kayma beklenir. Birbirlerine göre eğik düzenli dimerlerde izole edilmiş molekülün Q-bantından hem daha kısa hem de daha uzun dalga boylarına kayan bantlar görülür. Böylece, görünür absorpsiyon spektrumlarının özenle incelenmesi sonucu yapılar hakkında bilgi edinilebilir.

2.1.7 Manyetik Özellikler

Moleküler malzemeler kullanarak ferromanyetler geliştirilmesi oldukça ilgi çekmektedir [38]. Birbirine komşu radikal konumları olan polimerler ve birçok organometalik komplekslerin de içinde bulunduğu birçok sistem incelenmiştir. Bazı paramanyetik metalli ftalosiyaninlerin katı fazlarında ferromanyetik molekül içi etkileşimler görüldüğü rapor edilmiştir. MnPc'in β -kristal şekli kritik sıcaklığın üstünde yalnız paramanyetik özelliği gösteren bir ferromanyettir. MnPc ve tetraşıanoeten ferromanyetik yük aktarım kompleksi oluşturur [39].

β -CuPc'in kristal yığınlarında tek boyutlu manyetik etkileşimler Lee ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [40]. Diklormetan kristallendirme çözücüsü olarak kullanıldığında elde edilmiş kristal şeklindeki ftalosiyanin sandviç komplekslerinde de tek boyutlu ferromanyetik zincirler belirlenmiştir. Sodyum metali ile indirgenmiş ftalosiyaninler manyetik özellikler gösterir. Kısmen pirolizlenmiş MnPc, FePc ve CoPc de aynı özellikleri gösterir ve kritik sıcaklıkları diğer organik sistemlerinkinden daha yüksektir.

Optik saydamlık, çözünürlük ve işlenebilirlik gibi sıradan metalik sistemlerde görülenlerden farklı özelliklere sahip malzemelerle manyetizmi birleştiren moleküler mıknatıslar elde etmek amacıyla araştırmalar sürmektedir.

2.1.8 Kimyasal Özellikler

Ftalosiyaninlerin eldesinde aromatik o-dikarboksilli asitler ya da bu asitlerin amid, imid, nitril türevleri başlangıç maddeleri olarak kullanılır. Karboksil gruplarının

doymamış aromatik gruba direk bağılı olması, karboksil ve siyano gruplarını taşıyan karbon atomlarının arasında çift bağ bulunması gereklidir.

Ftalosiyenin molekülü dört izoindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır.

Sentezleri sırasında ortamda bulunan metal iyonu, yönlendirici (template) etkisi yaptığından metalli ftalosiyenin elde etmek için yürütülen reaksiyonlarda ürün verimi metalsiz ftalosiyenlere göre daha yüksektir.

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

Metalli ftalosiyenler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrovalent ftalosiyenler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundurur ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile işleme sokma sonucu metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyenin elde edilir. Diğerlerinden farklı olarak lityum ftalosiyenin oda sıcaklığında alkolde çözünür ve diğer metal tuzları kullanıldığında tuzun katyonu ile Li yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyenin oluşur.

Kovalent ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Bazıları asal ortamda ve vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyenin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden nitrik asit dışında anorganik asitlerle işleme sokulmalarıyla yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz.

Üç ya da daha yüksek değerlikli metal iyonlarıyla ftalosiyenin kompleksleri yapıldığında metalin (-2) değerliği ftalosiyenin ile karşılanırken geriye kalan bağlar ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur.

Ftalosiyenler genel olarak suda çözünmezler. Elektrovalent ftalosiyenlerin organik çözücülerde çözünürlükleri olmamasına karşın kovalent ftalosiyenler 1-kloronaftalen, kinolin gibi bazı organik çözücülerde çözünürler.

Bütün ftalosiyanimler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler. Bakır ftalosiyanim seryum sülfatlı ortamda kolaylıkla yükseltgenir ve özellikle bakır ftalosiyanimlerin miktar analizlerinde kullanılır. Metalli ftalosiyanimler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yapar. Ftalosiyanim varlığında benzaldehit hava ile oksitlenerek benzoik asite dönüşür. Kobalt ftalosiyanim sülfid atıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunu katalizler. Ftalosiyanimler kolaylıkla sülfolanır ama nitrik asitte bozunduklarından nitrolanamazlar.

2.1.9 Sentezler

Linstead'in öncülüğünü yaptığı çalışmalarla organik kimyanın sentez yöntemleri, hedeflenen özellikleri taşıyacak ilginç ftalosiyanim türevlerini üretmek için kullanılmaktadır.

2.1.9.1 Sübstitüye Olmamış Ftalosiyanimler

2.1.9.1.1 Metalsiz Ftalosiyanimler (Pc ya da H₂Pc)

Birçok o-disüstitüye benzen türevi metalsiz ftalosiyanim eldesinde başlangıç maddelerini oluşturur (Şekil 2.10) fakat birçok laboratuvar sentezlerinde ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Ftalonitrilin siklotetramerleşmesiyle H₂Pc üretilen birçok yöntem vardır [41]. Bu yöntemlerde önce ftalonitril ile amonyak (NH₃) reaksiyona girerek diiminoizindolin oluşur. Diiminoizindolin daha sonra oldukça ılımlı şartlarda H₂Pc verir [42].

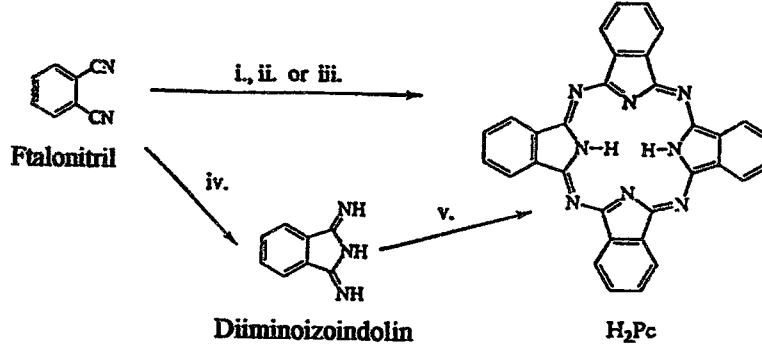
Eriyik fazda hidrokinonun indirgen görevi yaptığı ftalonitrilin (ağırlıkça 4:1 oranında) siklotetramerleşmesiyle H₂Pc sentezlenir. Bu yöntemde üründe MPc safsızlığın kalmasına neden olacak herhangi bir metal iyonu kullanmaya gerek kalmaz [43].

Nükleofilik olmayan engellenmiş bir baz olan 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) ftalonitrilin bir eriyik fazda ya da pentanol çözeltisinde siklotetramerleşmesinde etkili bir maddedir [44].

Bir başka yöntemde de Li metalinin pentanoldeki çözeltisinin geri akışı altında ftalonitrilden Li₂Pc üretilir. Daha sonra seyreltik asitle Li metali uzaklaştırılır [45].

Metalsiz ftalosiyaninleri elde etmek için alkali ve toprak alkali metaller kullanılır. Alkali ve toprak alkali ftalosiyaninler asitlere karşı hassastırlar, asit protonuyla yer değiştirirler. Asitle işleme sokma sonucu metal iyonu koparak yerine protonlar geçer.

Çözünmeyen H₂Pc ardarda yapılan çözücüyle yıkama ve süblimleşme işlemleriyle saflaştırılır.



Şekil 2.10. Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.
(i) Lityum (Li), pentanol geri akışı, daha sonra sulu fazda hidroliz;
(ii) Hidrokinonla eritme; (iii) DBN ile ısıtma; (iv) NH₃, metanol geri akışı, sodyum metoksit; (v) Yüksek kaynama noktalı alkol geri akışı.

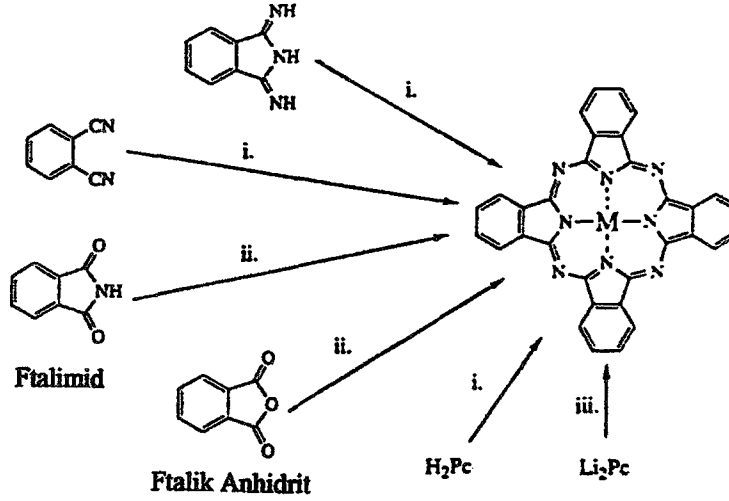
2.1.9.1.2 Metalli Ftalosiyaninler (MPc)

Birçok basit metalli ftalosiyanin, siklotetramerleşme için yönlendirici (template) olarak metal iyonu kullanılarak ftalonitrilden ya da diiminoizoindolinden direk olarak hazırlanır (Şekil 2.11). Geçiş metali kullanıldığında metal, sülfürik asit bile olsa asit işlemiyle uzaklaştırılmaz.

Bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür gibi bir metal tuzu ve üre gibi bir azot kaynağı ile birlikte ftalik anhidrit ya da ftalamid de sentezler için başlangıç maddesi olabilir.

H₂Pc ya da Li₂Pc ile uygun bir metal tuzu arasındaki reaksiyonlarla da birçok MPc üretilir. Metalsiz ftalosiyaninlerin birçok organik çözücüde çözünmemesi yüzünden metallemenin tamamlanması için kloronaftalen ya da kinolin gibi yüksek kaynama noktalı aromatik çözücülerin kullanılması gerekir. Li₂Pc'nin başlangıç maddesi olarak kullanılması daha kolaydır çünkü bu kompleks aseton ve etanolde çözünebilir ve çözünmeyen MPc ürün metal değişim reaksiyonu tamamlandıktan sonra kolaylıkla ayrılır.

İstenen MPc ardarda yapılan çözücüyle yıkama ve süblimleşme işlemleriyle saflaştırılır.



Şekil 2.11. Metalli Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.
(i) Metal tuzuyla kinolin gibi yüksek kaynama noktalı bir çözücü içinde ısıtma;
(ii) Üre ve metal tuzuyla yüksek kaynama noktalı bir çözücü içinde ısıtma;
(iii) Metal tuzuyla etanol içinde ısıtma.

2.1.9.1.3 Ftalosiyanın Sandviç Kompleksler (MPc₂)

Lutesyum iyonu (Lu³⁺) gibi lantanit (nadir toprak) metal iyonları aynı iyonu iki Pc halkasının bağlanmasıyla kompleks oluştururlar. Bu kompleksler sandviç kompleksler olarak adlandırılır (Şekil 2.2). Sıkı bağlı iki Pc halkası arasındaki elektronik etkileşim ve kararlı nötral radikal durumlarıyla çok ilginç elektronik özellikleri vardır (Bölüm 2.1.4.7).

Sandviç kompleksleri ftalonitril ile uygun lantanit asetat tuzunun eriyik fazda reaksiyonuyla hazırlanır [46]. Ham ürün karışımında metal tuzu, MPc, H₂Pc ve bir miktar triftalosiyanın kompleksi (M₂Pc₃) bulunur. Süblimleşmeyle saflaştırma kısmen başarılıdır ve üründe H₂Pc safsızlık olarak kalır. Sandviç kompleksleri yaygın kullanılan organik çözücülerde çözünebildiğinden süblimleşme öncesi kromatografik saflaştırma yapılarak M₂Pc₃ ve H₂Pc yan ürünler uzaklaştırılır.

2.1.9.2 Eksenel Sübtitüye Ftalosiyanınlar

Bir metalli ftalosiyanınin merkez iyonuna eksenel ligandlar bağlanabilir. Bu şekilde yapılan eksenel sübtitüsyon çözünürlüğü artırır ve yüz yüze moleküller arası

etkileşimi azaltır. Böylece, ilginç optik ve optoelektronik özellikleri bulunan malzemeler ortaya çıkar. Merkez metal iyonları +3 ya da +4 değerlikli olursa eksenel ligandlar kovalent bağlarla bağlanır. SiPc, GePc ve SnPc türevleri bu bileşiklere örnektir. Bundan başka, uygun ligandlar birçok merkez metal iyonu ile koordinasyon bağları oluşturur [47]. Böylece, metalli ftalosiyanın piridin ve kinolindeki çözünürlükleri artar.

2.1.9.2.1 Okso-Titanyum(IV) Ftalosiyanın ve İlgili Bileşikler

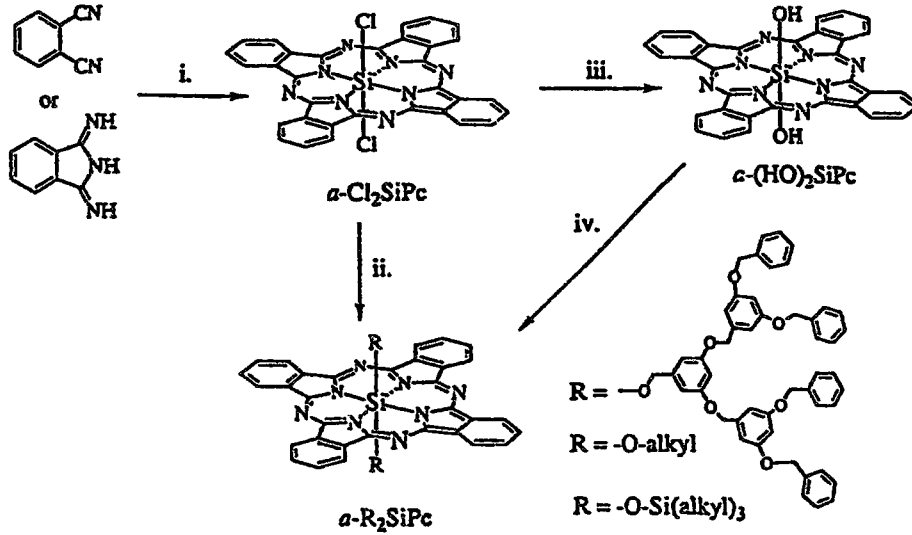
Fotoiletken olarak ticari önemi büyük olan a-OTiPc, ftalonitril ya da diiminoizindolinle titanyum klorür arasındaki reaksiyondan sonra hidroliz yapılırken aynı zamanda oluşmuş olan a-ClTiPc kompleksinin oksidasyonu ile elde edilir [48]. Üzerinde çok çalışılan a-ClAlPc kompleksi de alüminyum triklorür ve ftalonitril arasında olan benzer reaksiyonla hazırlanır [49]. Bu bileşiğin sulu asit ya da bazla hidrolizi sonucu a-HOAlPc oluşur.

2.1.9.2.2 Eksenel Sübstitüye SiPc, GePc ve SnPc

Silisyum tetraklorür bulunan ortamda ftalonitril ile diiminoizindolinin siklotetramerleşmesiyle a-Cl₂SiPc üretilir. Sulu sodyum hidroksitle hidroliz sonucu a-(HO)₂SiPc oluşur ve bu bileşik Pc-polisiloksanın ([a-OSiPc]_n) başlatıcısıdır. a-Cl₂SiPc ve a-(HO)₂SiPc bileşiklerinin alkoller, alkil halojenler ve klorosilanlarla eksenel sübstitüsyon reaksiyonları [50,51] birçok ilginç maddeler (a-RSiPc) ortaya çıkarır (Şekil 2.12). Bu bileşiklerin yaygın kullanılan organik çözücülerdeki çözünürlükleri artmış olur.

2.1.9.3 Benzo-Sübstitüye Ftalosiyaninler

Benzo-sübstitüentleri olmayan metalli ve metalsiz ftalosiyaninler yaygın kullanılan organik çözücülerde genellikle pek çözünmezler (Li₂Pc, MgPc ve eksenel sübstitüye ftalosiyaninler hariç). Yalnız protonlanmış haliyle derişik sülfürik asitte ve 1-kloronaftalen gibi yüksek kaynama noktalı organik çözücülerde ısıtma ile çözülür. Ftalosiyanın halkasının periferik (p=2,3,9,10,16,17,23,24) ve periferik olmayan (np=1,4,8,11,15,18,22,25) benzo konumlarına sübstitüentler yerleştirilerek organik çözücülerdeki çözünürlükleri artırılır. Uygun sübstitüsyon yapılmasıyla sıvı kristaller ve kendi kendine düzenlenen malzemeler oluşturan türevler de elde edilir.



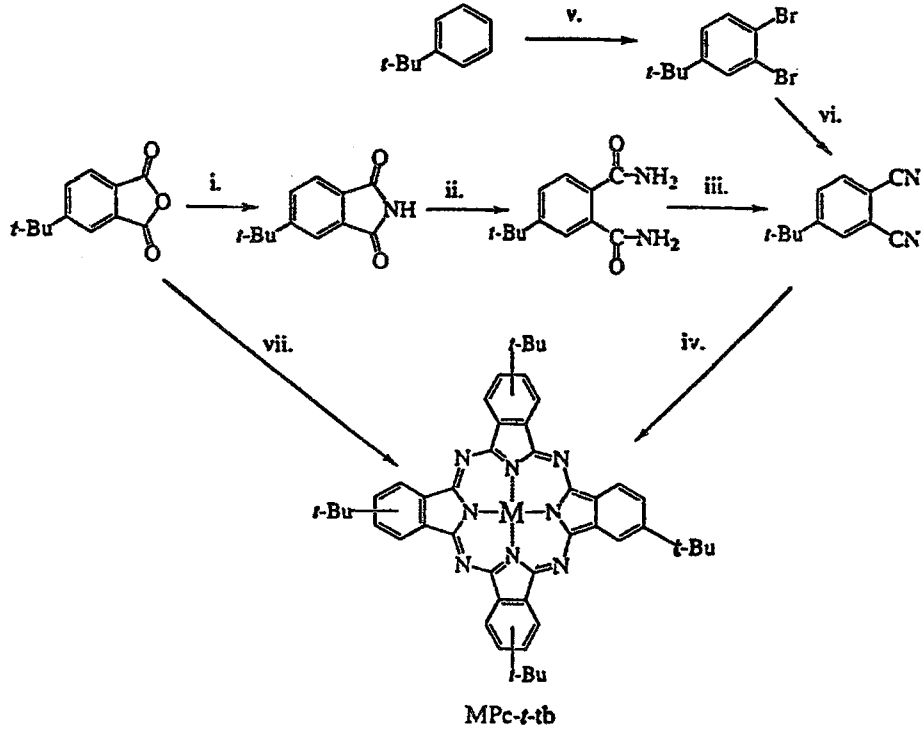
Şekil 2.12. Eksenel Sübstitüye Ftalosiyenin Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.

(i) Silisyum tetraklorürle kinolin gibi yüksek kaynama noktalı bir çözücünde ısıtma; (ii) 80 °C’de bazik bir katalizör ve toluen içindeki uygun alkolle reaksiyon; (iii) Asidik ve/ya da bazik şartlarda hidroliz; (iv) Uygun alil ya da silil klorürle reaksiyon, kuru piridin geri akışı.

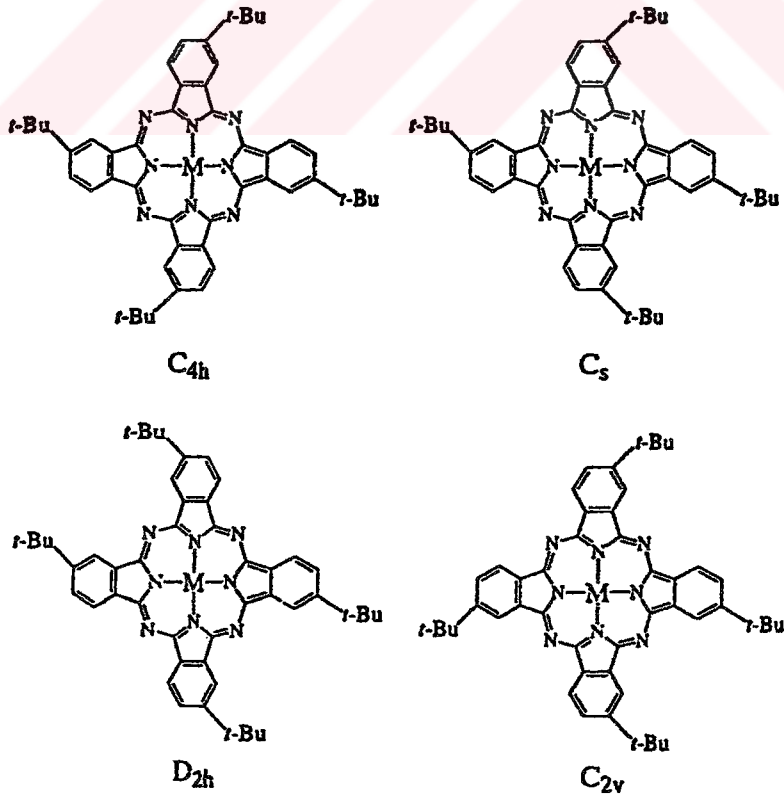
2.1.9.3.1 Tetra-Sübstitüye Ftalosiyeninler

Tetra-terciyer-butil Pc (MPc-t-tb) dört hacimli sübstitüyenti yüzünden yaygın kullanılan organik çözücülerde iyi çözünür ve bu yüzden de üzerinde çok çalışılan ftalosiyenin türevlerinden biridir. Terciyer-butil gruplarının ftalosiyenin sisteminin görünür absorpsiyon spektrumu ve elektrokimyası gibi moleküler davranışı üzerine minimum etkisi vardır. Şekil 2.13’te sentez yöntemleri [52-55] verilen bu bileşik gibi tetra-sübstitüye ftalosiyeninler üretim sonucu D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} ve C_s simetrilerinde dört izomer karışımı olarak elde edilirler (Şekil 2.14). Bu izomerlerin ayrılması kromatografik yöntemlerle yapılır [56-57]. İzomerlerin bulunuşunun kristal düzeni bozduğu ve böylece çözünürlüğü arttırdığı için olumlu yanı varsa da yüksek düzende malzeme ve ince film istendiğinde olumsuzluk yaratmaktadır. 4-terciyer-butil-ftalonitril gibi asimetric başlangıç maddelerinin siklotetramerleşmesi izomer karışımları verirken simetrik 3,6 ve 4,5-disübstitüye ftalonitriller tek izomer halinde okta-sübstitüye ftalosiyenin ürünleri verir.

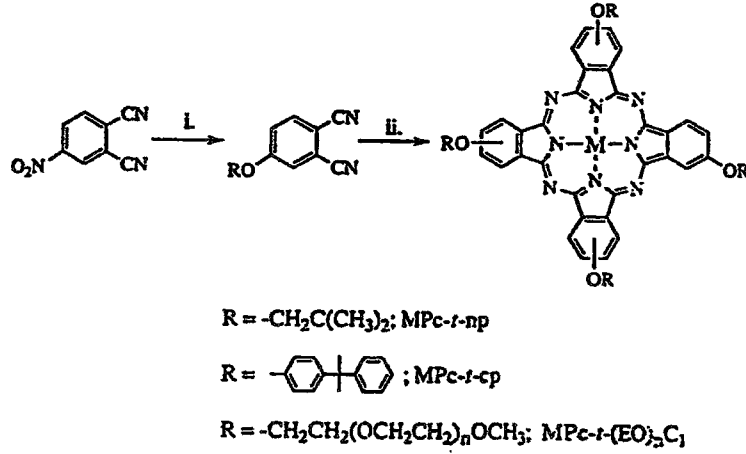
Tetra-sübstitüye ftalosiyeninlerin eldesinde en çok uygulanan yöntemde ise 4-nitroftalonitril ile bir alkolün aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonuyla senteze başlanır (Şekil 2.15) [58].



Şekil 2.13. MPc-t-tb Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.
 (i) Üre, ısıtma; (ii) NH_3 ; (iii) Fosforpentaklorür ile dehidrasyon;
 (iv) Ftalonitril siklotetramerleşmesi; (v) Demir katalizör ve Br_2 ile bromlama;
 (vi) CuCN , DMF, geri akış; (vii) Metal tuzu ve üre ile eritme.

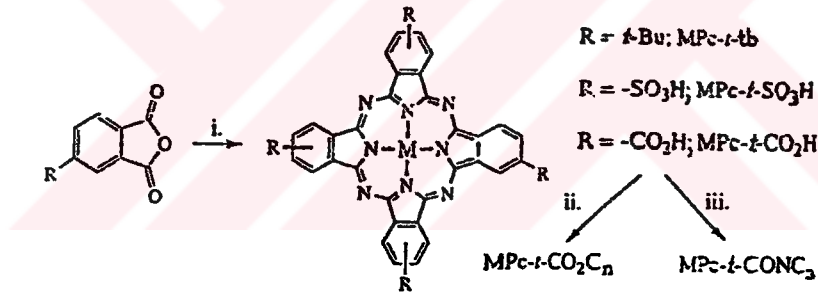


Şekil 2.14. MPc-t-tb Bileşiğinin Dört İzomeri.



Şekil 2.15. 4-Nitroftalonitrilin Nitro Grubu Değişimi Reaksiyonuyla Tetra-Süstitüye Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar. (i) Uygun alkol, kuru K_2CO_3 , DMF, 50 °C; (ii) Ftalonitril siklotetramerleşmesi.

MPc-t-SO₃H ve MPc-t-CO₂H gibi suda çözünür tetra-süstitüye metalli ftalosiyaninler için süstitüye olmuş ftalik anhidritin yönlendirici siklotetramerleşmesi uygulanır (Şekil 2.16) [59,60].

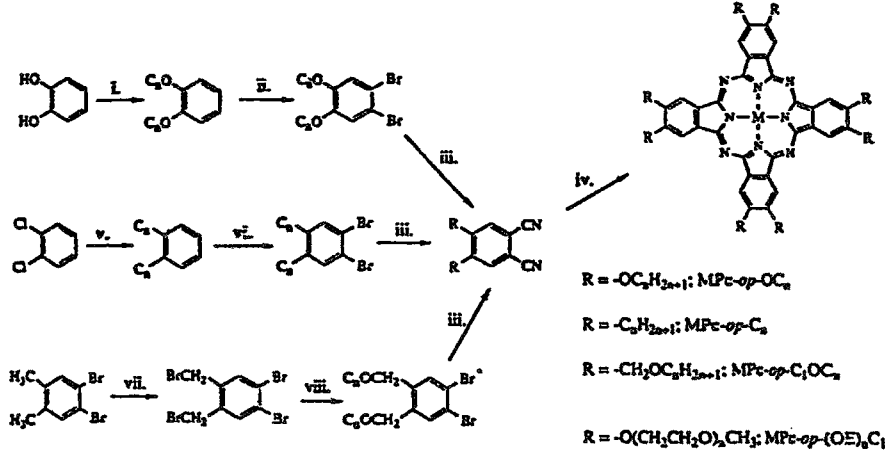


Şekil 2.16. Ftalik Anhidrit Yoluyla Tetra-Süstitüye Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar. (i) Metal tuzu ve üre ile eritme; (ii) Asit klorür ara ürününü oluşturmak için tiyonil klorür, daha sonra uygun alkolle reaksiyon; (iii) Asit klorür ara ürününü oluşturmak için tiyonil klorür, daha sonra uygun alkil aminle reaksiyon.

2.1.9.3.2 Periferal Okta (op)-Süstitüye Ftalosiyaninler

Bu tek izomer ftalosiyaninler uygun 4,5-disüstitüye ftalonitrillerden hazırlanır [60]. Genellikle pentilden ($-C_5H_{11}$) daha uzun uygun alkil yan zincirleri bulunan türevler yaygın kullanılan organik çözücülerde çözünür ve kolonsal sıvı kristaller oluşturur. 4,5-dialkilftalonitril başlangıç maddelerinin kullanıldığı sentez yönteminde aromatik halka ile esnek alkil zincir arasında bağ yapan grup önemlidir (Şekil 2.17). Bu bir kovalent bağ (MPc-op-C_n), bir eter bağı (MPc-op-OC_n) ya da bir oksimetilen kısım

(MPc-op-C₁OC_n) olabilir. Her durumda ara ürün, DMF geri akışı altında bakır(I) siyanür kullanarak bromürün yer değiştirmesiyle ftalonitrile dönüşen 1,2-dibromobenzendir. 4,5-disübstitüyeftalonitril özenle saflaştırılmazsa bakır safsızlık taşınır ve ürünü kirletir.



Şekil 2.17. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Sübstitüye Ftalosiyenin Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.

(i) Uygun alkil halojen, KOH, faz değiştirme katalizörü, 100 °C; (ii) Bromür, CH₂Cl₂, 0 °C; (iii) CuCN, DMF, geri akış, 150 °C; (iv) Ftalonitril siklotetramerleşmesi; (v) Uygun alkil Grignard maddesi, nikel katalizör, dietileter, geri akış, 48 sa; (vi) Bromür, demir katalizör, CH₂Cl₂, 24 sa; (vii) N-bromosüksinimid, ışık, benzoilperoksit, CCl₄; (viii) Uygun alkol, bazık katalizör.

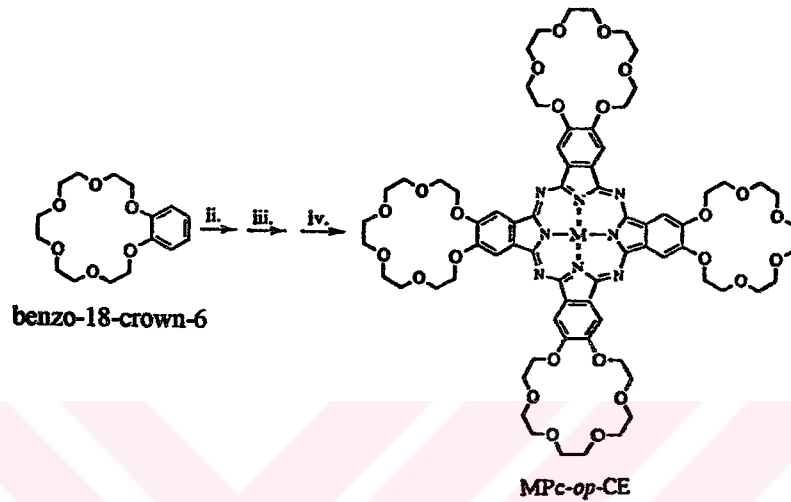
Herbir periferel benzo konumuna dört taç eterin bağlandığı ftalosiyenin (MPc-op-CE), benzo-18-crown-6 başlangıç maddesi kullanılarak elde edilir (Şekil 2.18) [62]. Bu sentez yöntemi poli(etilenoksi)-sübstitüye ftalosiyeninler (MPc-op-O(EO)_nC₁) üretmede de kullanılır [62].

Oldukça ılımlı reaksiyon şartlarında 1,2,4,5-tetrasiyanobenzenden oligomerik yan ürünler olmadan oktasiyanoftalosiyenin (H₂Pc-op-CN) hazırlanabilir (Şekil 2.19) [63].

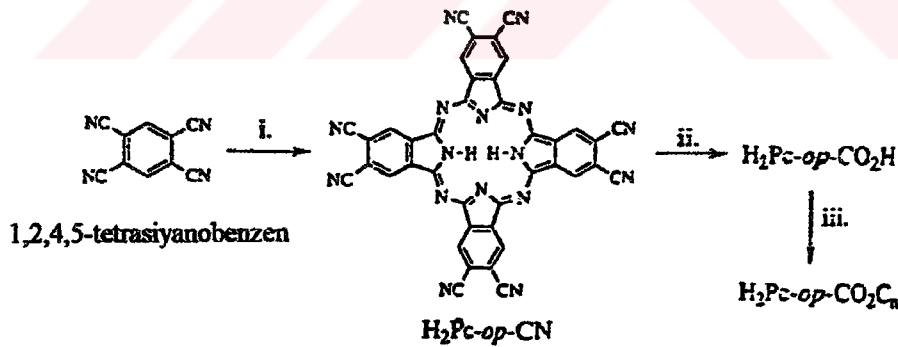
2.1.9.3.3 Periferel Olmayan Okta(onp)-Sübstitüye Ftalosiyeninler

Cook ve çalışma arkadaşları sıvı kristal özellikler gösteren periferel olmayan okta-alkil-sübstitüye ftalosiyeninler (MPc-onp-C_n) için iki yöntem geliştirmiştir [45]. Gerekli başlangıç maddeleri olan 3,6-dialkilftalonitriller uygun 2,5-dialkilfuranlardan (ya da furanlardan) sentezlenir (Şekil 2.20). Anahtar reaksiyon, beş üyeli heterosiklik

ile fumaronitril arasındaki bir Diels-Alder reaksiyonudur. Tiyofen yöntemi basit MPc-onp-C_n türevleri için daha etkindir ama furan yöntemi daha esnektir ve asimetrik ftalosiyanınların sentezinde kullanılan uygun şekilde korunmuş karboksilik asit ve alkol fonksiyonluğu bulunduran ftalonitriller hazırlanmasına olanak verir. Furan yöntemi sıvı kristal MPc-onp-C₁OC_n serilerinin eldesinde de kullanılır [64].

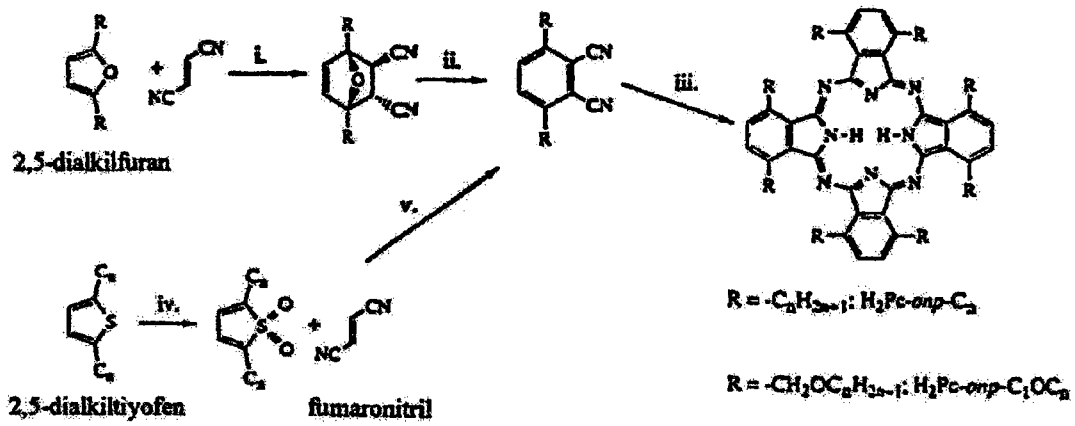


Şekil 2.18. 18-crown-6-Sübtitüye Ftalosiyanınların (MPc-op-CE) Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.
(i, ii, iii) Şekil 2.10'daki şartlarla aynı.

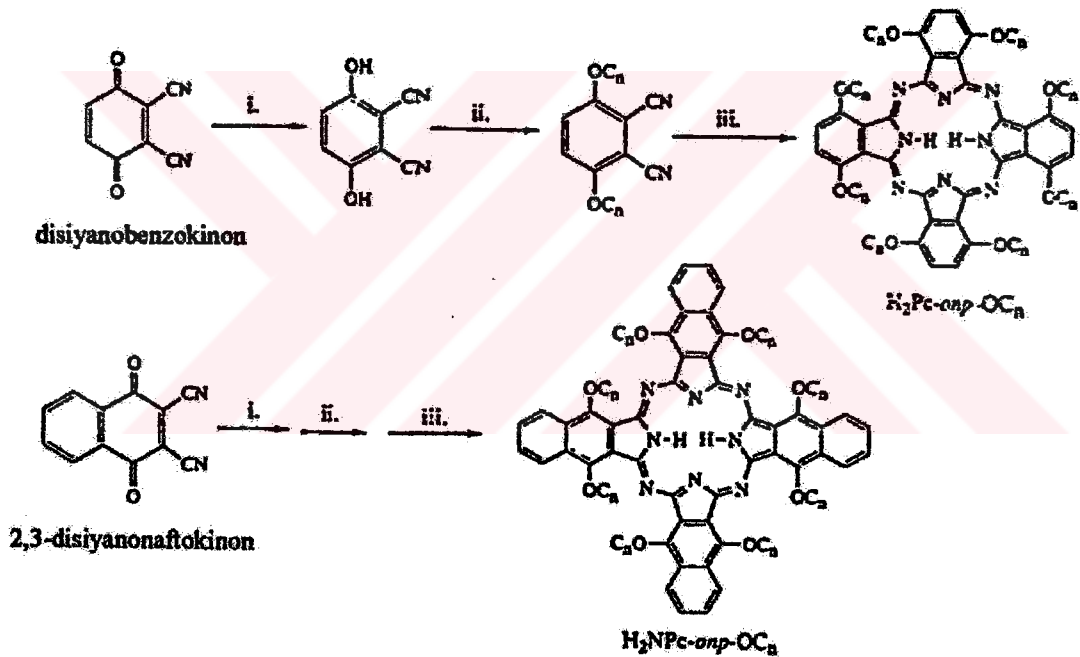


Şekil 2.19. H₂Pc-op-CN ve Türevlerinin Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.
(i) Li, propanol, geri akış, oldukça seyreltik ortam; (ii) Sulu bazla hidroliz;
(iii) Asit klorür ara ürünü oluşturmak için tiyonil klorür, daha sonra uygun alkolle reaksiyon.

MPc-onp-OC_n serilerini üretmek için 2,3-disiyan-1,4-benzokinonun başlangıç maddesi olarak kullanıldığı yöntem oldukça etkindir (Şekil 2.21) [37]. Benzer yöntem okta-sübtitüye naftalosiyanınların eldesinde de başarılı bir yöntemdir.



Şekil 2.20. Çevresel Olmayan Okta-Süstitüye Ftalosiyeninlerin Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.
(i) Aseton, 0 °C; (ii) Lityumbis(trimetilsilil)amid, THF, -78 °C; (iii) Li, pentanol geri akışı, daha sonra sulu hidroliz; (iv) 3-kloroperbenzoik asit, CH₂Cl₂, 200 °C.

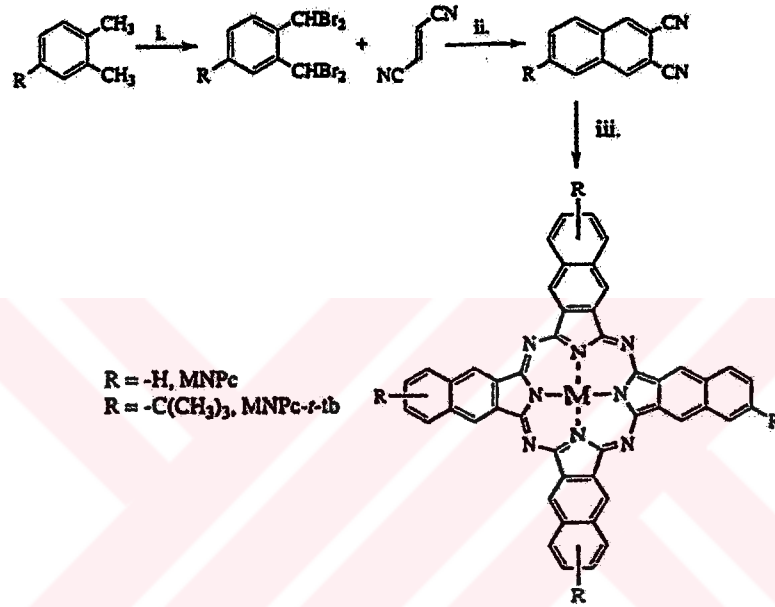


Şekil 2.21. Çevresel Olmayan Okta-Alkoksi-Süstitüye Ftalosiyeninler ve Naftalosiyeninlerin (H₂Pc-onp-OC_n) Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.
(i) Sulu çözücü içinde sodyummetabisülfid indirgenmesi; (ii) Uygun alkil halojen, aseton geri akışı, K₂CO₃; (iii) Li, pentanol geri akışı, daha sonra sulu hidroliz.

2.1.9.4 Naftalosiyeninler (NPc)

Naftalosiyeninler çözelti hallerinde bile kızılötesi (IR) bölgede (800 nm dalga boyu civarında) ışık absorplarlar ve bu özellikleriyle fotoelektronik malzemeler olarak ilgi

çekerler. Naftalosiyenin eldeinde ilk yöntem Luk'yanets ve çalışma arkadaşları tarafından uygulanmıştır (Şekil 2.22) [65]. Bu yolla çözünürlükleri arttırılmış olan MNPc-t-tb gibi birçok periferel süstitüye türevler hazırlanır. Antrosiyenin ve uygun 2,3-dimetilnaftalenden başlayarak antrosiyenin tetra-terciyer-butil türevi için de kullanılır. 2,3-disiyano-1,4-naftokinondan başlayarak MPc-onp-OC_n sistemi için uygulanan sentez yöntemi (Şekil 2.21) süstitüye naftalosiyeninlerin (MNPc-onp-OC_n) üretiminde de geçerlidir [37].



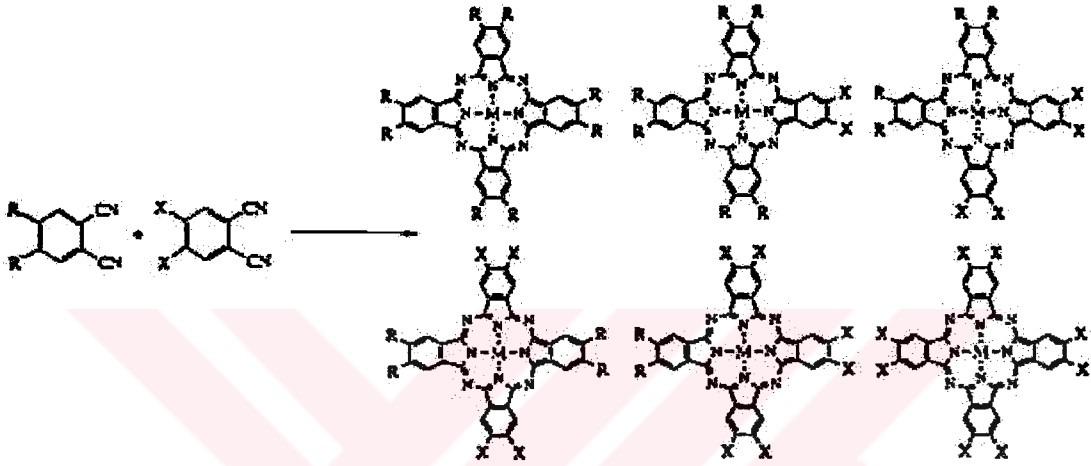
Şekil 2.22. Naftalosiyeninlerin Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.
 (i) N-bromosüksinimid, ışık, benzoilperoksit, çözücü olarak CCl₄; (ii) Kuru sodyum iyodür, DMF, 80 °C; (iii) Ftalonitril siklotetramerleşmesi.

2.1.9.5 Asimetrik Süstitüye Ftalosiyeninler

Üzerinde farklı süstitüyent gruplar bulunduran ftalosiyeninler oligomer ve polimer sentezlerinde ve Langmuir-Blodgett (LB) film yapımında kullanılır. Birçoğu sıvı kristal özellik taşır.

Asimetrik ftalosiyeninlerin eldeinde en çok kullanılan yöntem istatistiksel ftalonitril (ya da diiminoizindolin) siklotetramerleşmesidir [45]. İki farklı ftalonitril kullanıldığında teorik olarak altı farklı ürünün ortaya çıkması mümkündür (Şekil 2.23) [62]. İki başlangıç maddesi miktarlarının birbirlerine göre oranı kontrol edilerek istenen asimetrik ftalosiyenin kabul edilebilir bir verimle üretilebilir. Bununla birlikte, pratikte istatistiksel ftalonitril reaksiyonları sonucunda önemli

miktarlarda ve kromatografik ayırma gerektiren en az iki farklı ftalosiyanın oluşur. Bu yüzden; iki farklı sübstitüyent, oluşan ftalosiyanınlar farklı kromatografik özellikler yani farklı polariteler taşıyacak şekilde seçilmelidir. Bu yöntemle oligo(etilenoksi) ve alkil yan zincirler bulunduran ftalosiyanınlar, dendrik ve poli(etilenoksi) bölümler gibi makromoleküllere bağlı ftalosiyanınlar, asimetrik sıvı kristal ftalosiyanınlar ve amfifilik özellikleriyle LB film için tasarlanmış periferik olmayan sübstitüye ftalosiyanınlar hazırlanır.



Şekil 2.23. İstatistiksel Ftalonitril Siklotetramerleşmesiyle Asimetrik Sübstitüye Ftalosiyanın Sentezinin Genel Şeması.

Benzo ünitelerinin herbirinde farklı sübstitüyentler taşıyan ftalosiyanınlar yalancı ftalosiyanın diye de adlandırılan bor kompleksinin halka genişlemesi reaksiyonu sonucunda elde edilir [66].

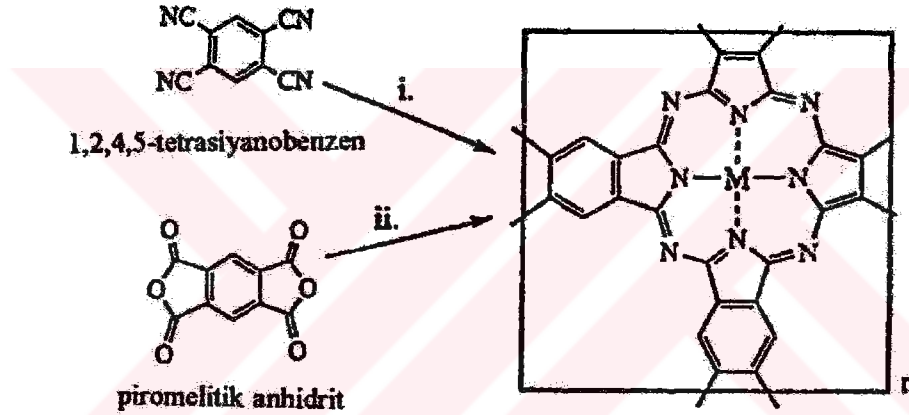
Diiminoizindolin türevleri ile trikloroizindolinin istatistiksel siklotetramerleşmesi karşılıklı benzo üniteleri üzerinde benzer gruplar bulunduran asimetrik disübstitüye türevler verir [67].

2.1.9.6 Ftalosiyanın Polimerler

Düşük molekül ağırlıklı ftalosiyanınlarda moleküller arası kuvvetler zayıf kovalent olmayan bağlarla oluşur. Ftalosiyanın polimerlerde ise ftalosiyanın ünitelerinin düzenlenmesi kuvvetli kovalent bağlarla kontrol edilir ve bu polimerler dayanıklı malzemeler yapımında kullanılır.

2.1.9.6.1 Ağ Polimerler

ftalosiyanin taşıyan ağ polimerlerde komşu ftalosiyanin halkaları benzo ünitelerini paylaşır. Sübtitüye olmamış MPc hazırlamada kullanılanlara benzer reaksiyonlarla 1,2,4,5-tetrasiyanoobenzen ve piromelitik anhidritten başlayarak elde edilirler (Şekil 2.24). Tabakaya benzer topolojisi ve π yörünge konjugasyonu polimer MPc'i (PMPc) ilginç bir elektronik malzeme haline getirir. Ne yazık ki her molekülde 5-7 Pc ünitesinin bulunmasıyla ortalama polimerleşme derecesi düşüktür. İnce PCuPc filmleri 1,2,4,5-tetrasiyanoobenzenin temiz bir Cu substrat üzerine süblimleştirilmesi [68] ya da bakır metalle birlikte süblimleşmesiyle (69) oluşturulur. Her iki durumda da ilk oluşmuş ürünün (CuPc-op-CN) polimerleşmesi için yüksek sıcaklıkta işleme sokmak gerekir.



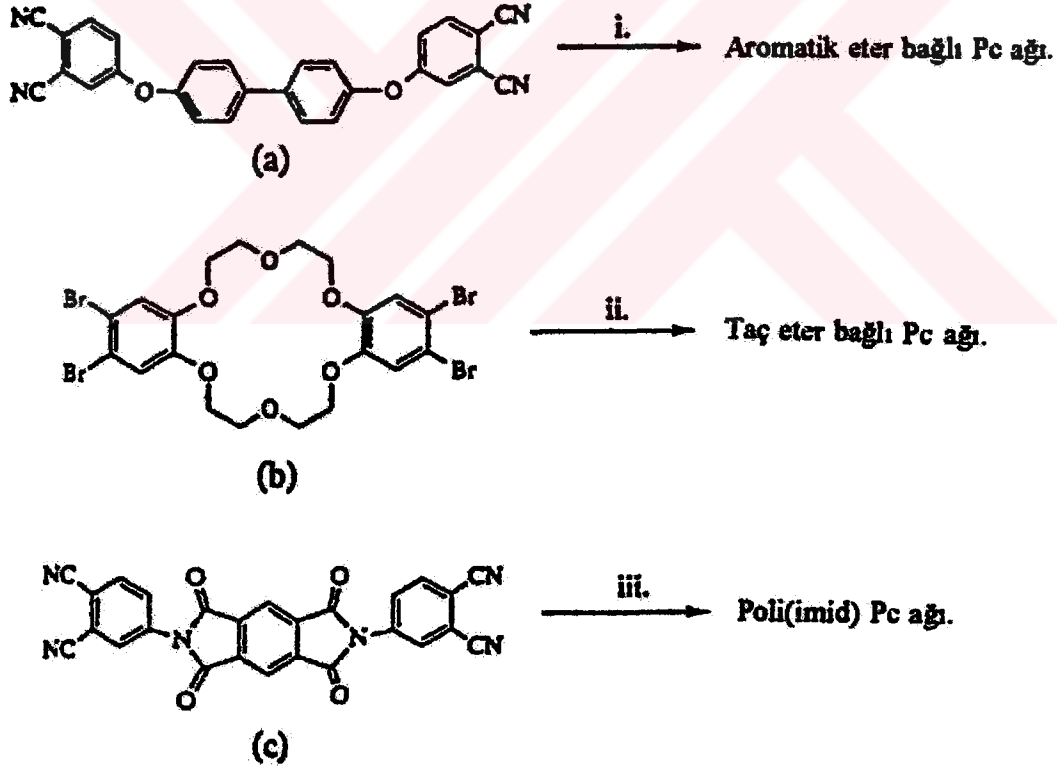
Şekil 2.24. Poli-ftalosiyanin (PMPc) Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.
(i) Uygun metal tuzu ile eritme; (ii) Uygun metal tuzu ve üre ile eritme.

Metalli ftalosiyanin polimerlerden daha yüksek polimerleşme dereceleri, arada aromatik ya da taç eterin bulunduğu iki ftalonitril ünitesini taşıyan bileşiklerin siklotetramerleşmesiyle elde edilir [70,71]. İmid bağı bisftalonitrilden üretilmiş ftalosiyanin ağı çok yüksek ısısal kararlılık gösterir ve yüksek dayanıklılıkta polimer malzeme olarak kullanılır [72]. (Şekil 2.25)

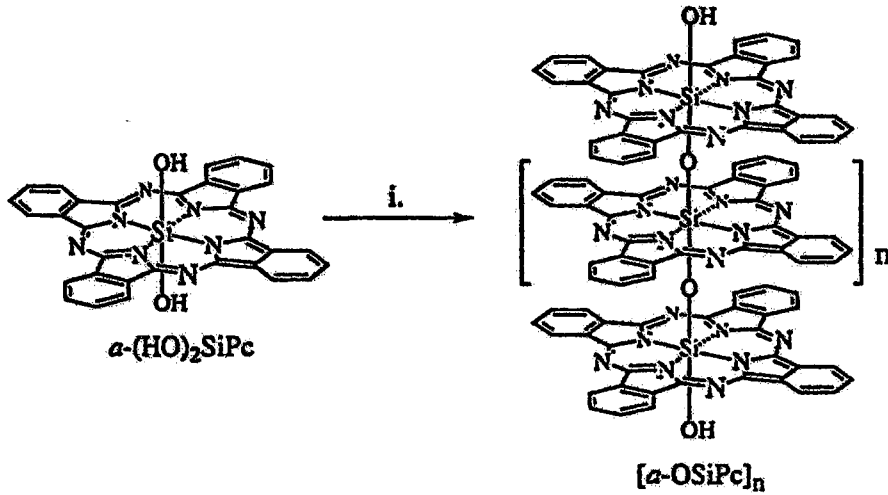
2.1.9.6.2 Tek Boyutlu (Köprü) Polimerler

Lineer polimerler Pc halkalarını merkez boşluklarındaki metal iyonlarına eksenel olarak takılı ligandlarla bağlayarak hazırlanır. Görünüşleri yüzünden bu sistemlere “şiş-kebab polimerler” denir. En çok ilgi çeken tek boyutlu polimer polisiloksandır

([a-OSiPc]_n). Bu maddede metal iyonu silisyum(IV) ve köprüleme ligandı oksijen atomudur. Köprüleme ligandının küçük oluşuyla ftalosiyanin halkaları sıkı bir şekilde birarada durur. Bunun sonucunda ilginç elektronik özelliklerde çok sert bir polimer ortaya çıkar. [a-OSiPc]_n polimerinin sentezi a-(OH)₂SiPc'nin 400 °C'de dehidrasyonu ile yapılır ve rapor edilmiş ortalama polimerleşme dereceleri %50-100'dür (Şekil 2.26). Ultrasonik işlem yapma [73] ve asetil grupları gibi daha labil aksenel ligandlar kullanma [74] polimerleşme derecesini artırır. Periferel alkoksü substitüsyonları kolonsal mezofazlar ve LB yöntemiyle düzenli filmler yapabilecek çabuk çözünür polimerler verir. Dehidrasyon basamağı (OH)₂SiPc-op-OC_n monomerinin kolonsal mezofazında yapılır [75]. Benzer yöntemlerle Ge(IV) ya da Sn(IV) merkez iyonları kullanarak benzer polimerler elde edilir. Daha büyük olan bu iyonlar komşu Pc üniteleri arasında daha fazla uzaklık olmasına yol açar.



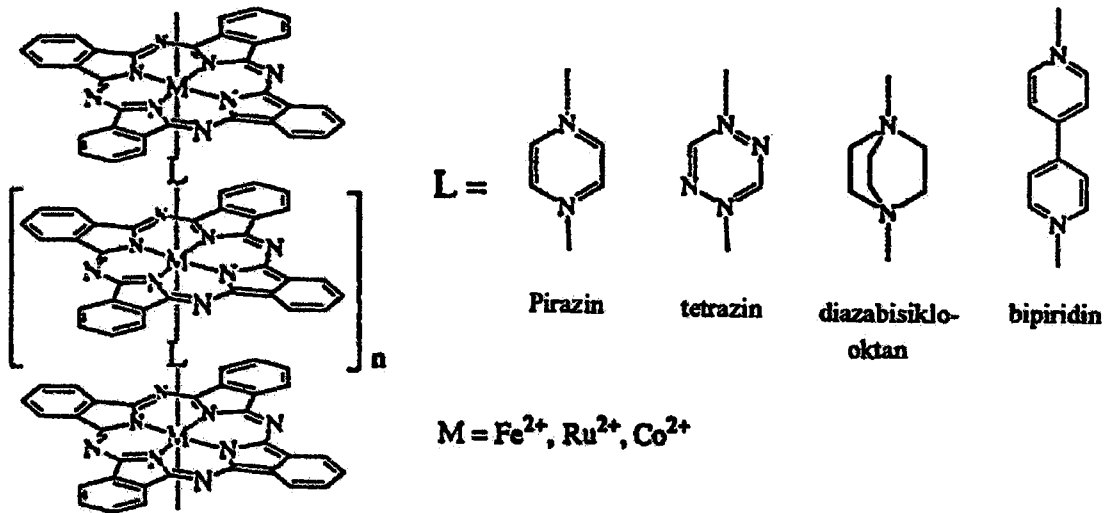
Şekil 2.25. Ftalosiyanin Ağ Polimerlerinin Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.
(i) Hidrokinon ile eritme; (ii) Bakır(I) siyanür, DMF geri akışı; (iii) Bakır(I) klorür ile eritme.



Şekil 2.26. Polisisiloksan Ftalosiyenin ([$\alpha\text{-OSiPc}$] $_n$) Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.

(i) 400 °C’de dehidrasyon, yüksek vakum.

Hanack ve çalışma arkadaşları [3,76] pirazin, tetrazin, bipiridin gibi iki dişli ligandlarla MPC’lerin koordinasyon bağlarıyla bağlandığı tek boyutlu birçok polimer sentezlemişlerdir. Sentezin başarılı olması için merkez metal iyonu oktahedral yapıda (Fe, Co ve Ru uygundur) ve ligandla ilgili yüke bağlı olarak +2 ya da +3 yüklü olmalıdır (Şekil 2.27). Tek boyutlu polimerler, metalli ftalosiyanini köprüleme ligandı ile birlikte klorobenzen gibi yüksek kaynama noktalı çözücü içinde direk olarak ısıtarak hazırlanır.



Şekil 2.27. Heterosiklik Ligandlar Taşıyan Köprülenmiş Ftalosiyenin Polimerlerin Yapısı.

2.1.9.6.3 Yan-Zincir Polimerleri

Makrohalka grubun polimer iskeletine yandan eklendiği polimerlerin sentezi için üç genel yöntem vardır.

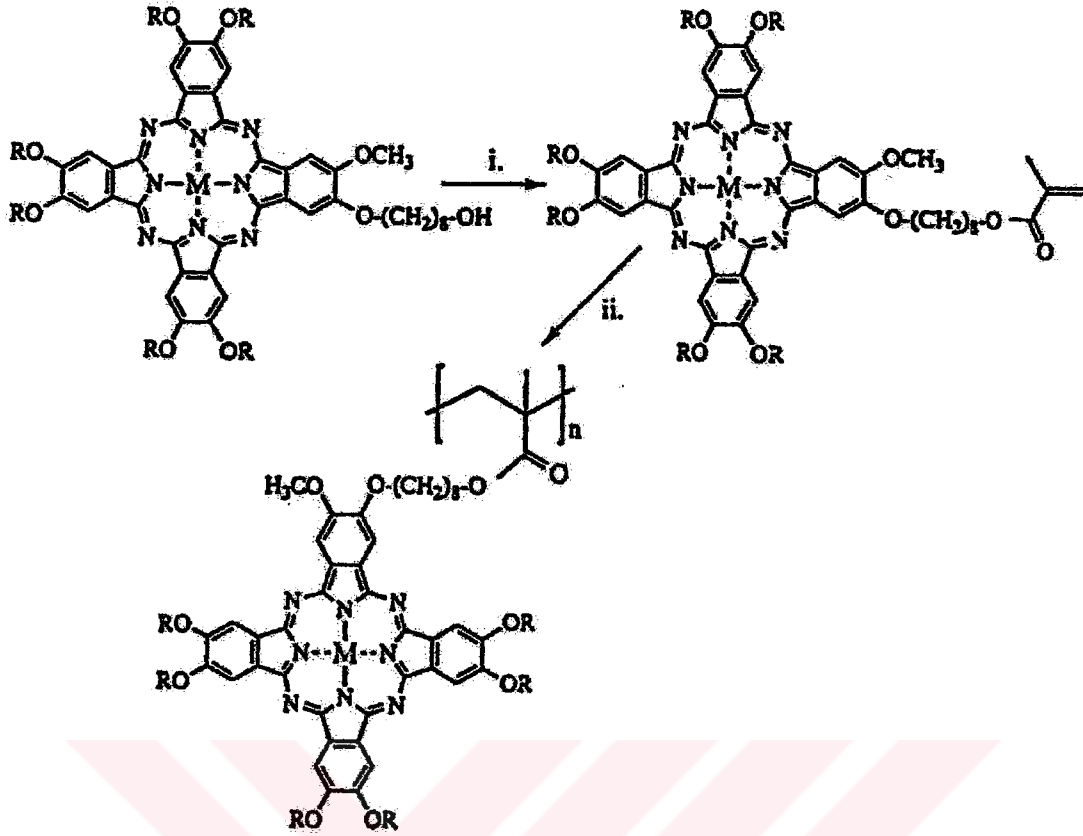
Önceden oluşturulmuş reaktif bir polimerin üzerine uygun bir Pc aşlamak mümkündür. Bu yöntem, pamuğun (selüloz) reaktif Pc boyayla renklendirilmesi işlemiyle örneklenebilir. MPc-t-SO₃H'ın sodyum tuzu gibi suda çözünür bir anyonik Pc, kuarterner amonyum katyonu taşıyan bir polimere iyonik olarak kuvvetle bağlanır [77].

Polimere bağlı ftalonitril (ya da diiminoizindolin) ile fazla çözücüde oluşturulmuş ftalonitrilin siklotetramerleşmesi Pc polimer türevlerini verir. Bu yöntem, polimer destekli reaksiyonları kullanarak asimetrik süstitüye Pc sentezi için geliştirilmiştir [42] ve çözünmez (ya da çözücüde şişmiş) polimer desteklere Pc aşlamak için de iyi bir tekniktir. Bununla birlikte, çözünür polimerlere uygulanmaz çünkü farklı polimer zincirlerinde ftalonitril üniteleriyle Pc oluşumu yüzünden bazı zincir içi çapraz bağlanmalar olur.

Yan-zincir polimeri elde etmek için en iyi yol Pc taşıyan bir monomerin polimerleşmesidir (Şekil 2.28). Bu yöntemde istatistiksel ftalonitril reaksiyonuyla oluşmuş tek hidroksil bulunduran süstitüyentli bir asimetrik Pc gereklidir. Alkil süstitüyent kullanılarak gerekli çözünürlük verilip istenen ftalosiyanınin kompleks ürün karışımından kromatografik olarak ayrılabilmesi sağlanır. Alkolle metakriloil klorür gibi reaktif bir monomerin reaksiyonuyla serbest-radikal ile başlayan polimerleşme için uygun Pc monomer elde edilir. Bu yöntemle çok iyi tanımlanmış, çözünür polimerler sentezlenir [78].

2.1.9.7 Makrohalka Taşıyan Ftalosiyanınler (CPc)

Taç eterler ya da ilgili makrosikliklerle birleşen ftalosiyanınler yeni tip bileşikler sınıfını oluşturur. Bu ftalosiyanınler alkali ve toprak alkali metal iyonları (sert katyonlar) ve geçiş metal iyonları (yumuşak katyonlar) ile homo- ya da hetero-polinükleer kararlı kompleksler yapar. Bu bileşikler ftalosiyanınlerin yalnız elektronik ya da geometrik özelliklerini değil aynı zamanda kimyasal ve fiziksel özelliklerini de etkiler. [1]



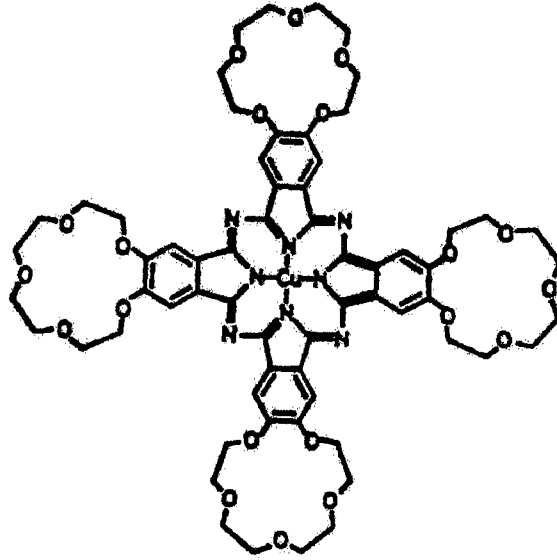
Şekil 2.28. Polimetakrilat Yan-Zincir Taşıyan Ftalosiyenin Sentez Yöntemleri; Kullanılan Maddeler ve Şartlar.
(i) Metakrilol klorür, piridin; (ii) Serbest-radikal başlatıcı, toluen, geri akış.

2.1.9.7.1 (O_n) Makrohalka Taşıyan Ftalosiyenler

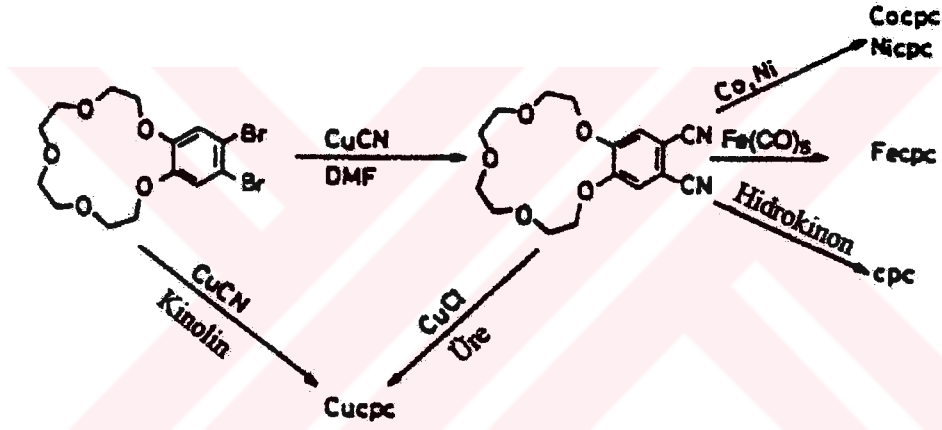
Taç eter üniteleri bağlanmış bir molekül olan 15-crown-5 taşıyan bakır ftalosiyenin (CuCPC) birbirlerinden bağımsız üç ayrı grup tarafından çalışılmış ve kısa zaman aralıklarıyla yayınlanmıştır [79-81]. Benzo-15-crown-5 halkalarını taşıyan bu bakır ftalosiyenin çözünür ftalosiyenlerin yeni bir sınıfının ilk örneğidir (Şekil 2.29). Birçok organik çözücünde kolaylıkla çözünür. Alkali metallerini bağlama özelliklerinde en fazla eğilimi potasyum iyonuna gösterir.

Bu bileşik 4,5-dibromobenzo-15-crown-5 ile CuCN'nin kinolin içinde 8 sa kaynatılması ya da iki hammaddenin kapalı tüpte 220 °C'de reaksiyona sokulmasıyla elde edilir. Taç eter taşıyan metalsiz ftalosiyenler bu grupları bulunduran hammaddelerden yola çıkılarak üretilir [82]. (Şekil 2.30)

Geçiş metalleriyle kompleksleri, disiyno bileşiği ile uygun metal tuzu ya da karbonil kompleksinden yüksek kaynama noktalı bir çözücü içinde hazırlanır.

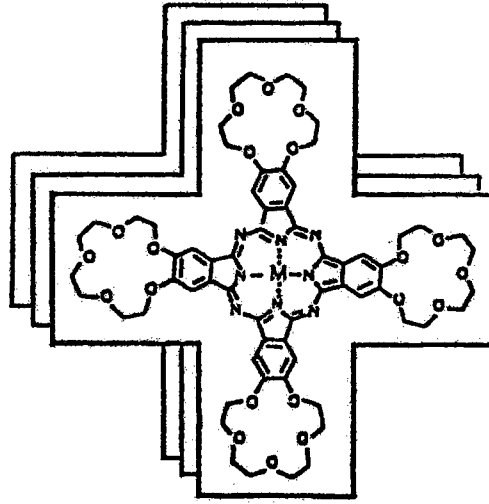


Şekil 2.29. 15-Crown-5 Taşıyan Bakır Ftalosiyenin (CuCpC).



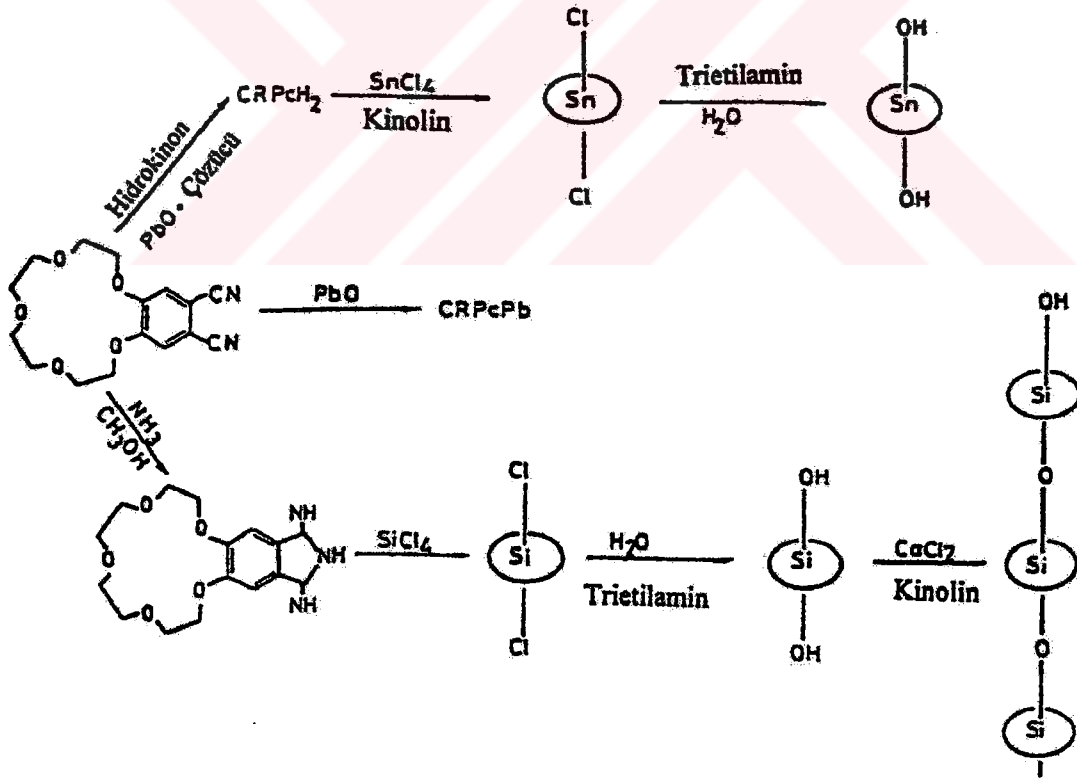
Şekil 2.30. Benzo-15-Crown-5 Taşıyan Metalli ve Metalsiz Ftalosiyeninlerin Sentezi.

Taç eter taşıyan ftalosiyeninler iyon kanalları bulunan mezofazlar oluşturur. Bu özelliğin görüldüğü X-Işını incelemelerinde iki faz gözlemlenmiştir. Ortorombik yapıda katı fazlar hem H_2CpC 'de hem de $CuCpC$ 'de vardır. Ftalosiyenin kısımları birbiri üstüne gelen ekliptik yapı, taç eter makrohalkaları da kanallar oluşturur (Şekil 2.31). Mezofazda ise ftalosiyenin halkaları ve taç eter makrohalkaları aynı düzlemedir ve iki boyutlu kafes görüntüsü vardır. İyon kanalları mezofazda da vardır fakat taç eter içi uzaklıklar kristal durumundakinden daha büyüktür. Hem kristal hem de mezofazda oluşan iyon kanalları alkali ve toprak alkali katyonların göç etmesine izin verir. Bu tek yönlü iyon aktarımı, bilgi depolama ve iyon elektroniği alanında iletim olanakları yaratır [83].



Şekil 2.31. Benzo-15-Crown-5 Taşıyan Ftalosiyenin Molekül yapısı M=Cu, 2H.

Taç eter taşıyan lutesyumbisftalosiyaninler (Bölüm 2.1.4, Şekil 2.2) [84] ve 4A grubu metalleriyle kompleksler (Bölüm 2.1.5.6.2, Şekil 2.26, Şekil 2.32) [85,86] ilginç uygulamalardır.

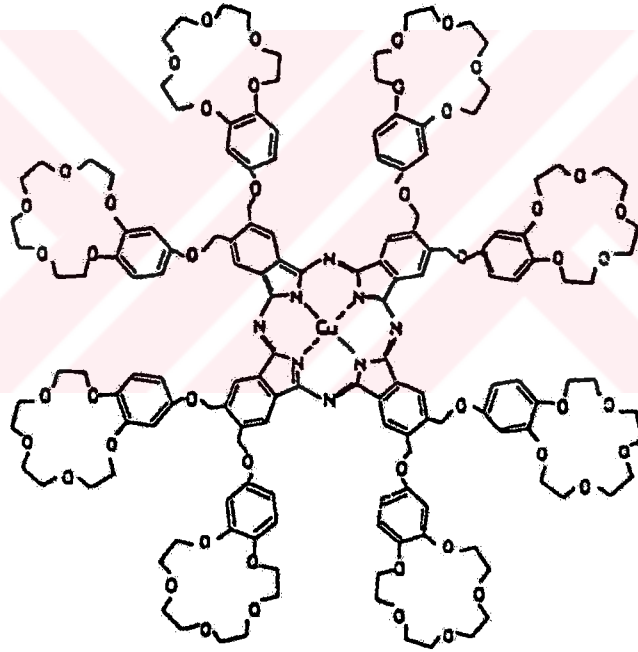


Şekil 2.32. 4A Grubu Metalleriyle Taç Eter Taşıyan Ftalosiyaninlerin Sentezi.

2.1.9.7.2 (O) ve (S) Köprülü (O_n) Makrohalka Taşıyan Ftalosiyaninler

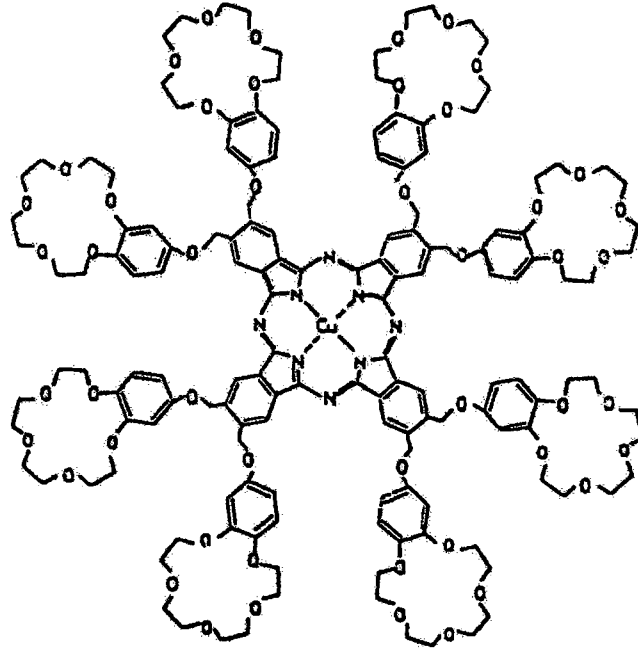
Bu tip ftalosiyaninlerde benzen halkalarına bağlı esnek ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) zincirlerinin ucunda taç eterler bulunur.

1-Bromometil-3,4-dibromobenzen ve 4-hidroksi(benzo-15-crown-5) başlangıç maddelerini kullanarak dört makro halka taşıyan ftalosiyaninin metalsiz hali ile bakır ve nikel kompleksleri sentezlenir (Şekil 2.33) [87]. Başlangıç maddelerinin taze süblimleştirilmiş hidrokinon içinde kapalı tüpte karıştırarak 180°C 'de ısıtılmasıyla yüksek verimle metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Bu ftalosiyaninlerin alkali metal iyonu bağlama yeteneklerine bakıldığında en fazla eğilimin potasyum iyonuna olduğu ve $\text{CuPc} > \text{NiPc} > \text{H}_2\text{Pc}$ kararlılık sırasında sandviç kompleksleri oluşturdıkları görülür.



Şekil 2.33. Dört Esnek ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) Köprüsü Üzerinden Taç Eter Taşıyan Ftalosiyaninler.

$-\text{CH}_2-\text{O}-$ zincirlerine bağlı olarak sekiz benzo-15-crown-5 taşıyan bir bakır ftalosiyaninin (Şekil 2.34) [88] alkali metal iyonu bağlama eğilimi $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Li}^+$ şeklinde sıralanır. K^+ iyonu moleküller arası Pc dimerleri yerine benzo-15-crown-5 üniteleriyle molekül içi sandviç kompleksleri yapar.



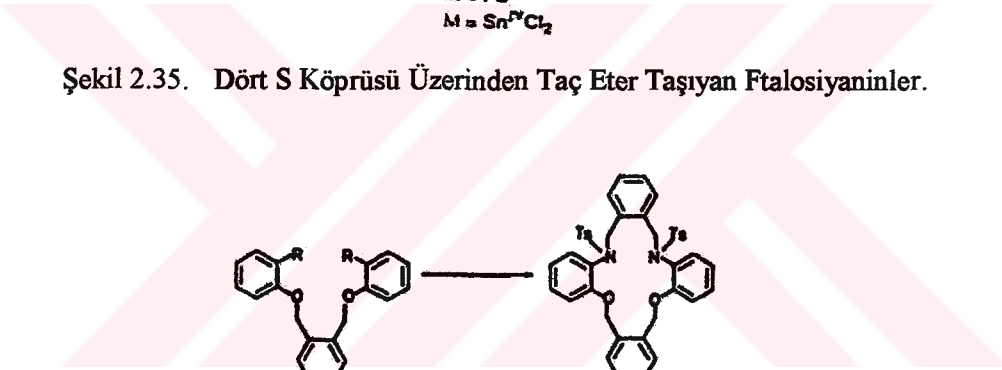
Şekil 2.34. Sekiz Esnek (-CH₂-O-) Köprüsü Üzerinden Taç Eter Taşıyan Bakır Ftalosiyanın.

Son yıllarda, kükürt köprüleri üzerinden dört taç eter taşıyan metallsiz ftalosiyanimlerle Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Pb(II) yada Sn(II) ftalosiyanın kompleksleri hazırlanmıştır (Şekil 2.35) [89].

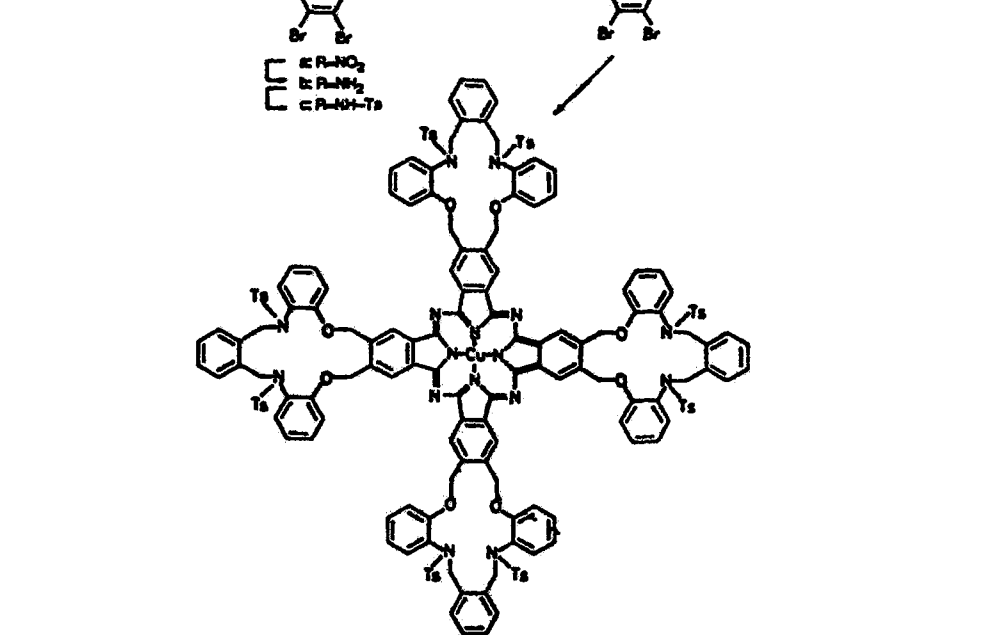
Bütün bu ftalosiyanimler birçok organik çözücude çözünür. Metallsiz ftalosiyanimler ve bunların türevleri yarı iletken özellik gösterir.

2.1.9.7.3 (O_nN_n) Makrohalka Taşıyan Ftalosiyanimler

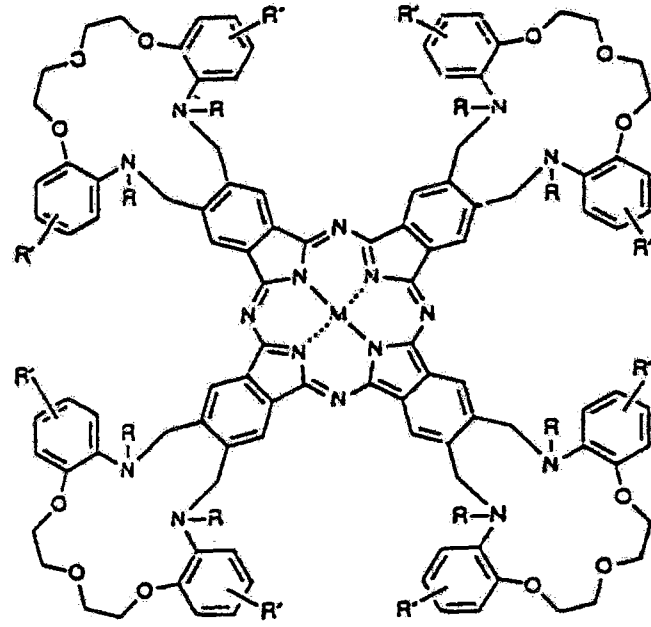
16-üyeli simetrik tetrabenzodiazadiokza makrohalkaları bağlanmış bakır ftalosiyanim o-nitrofenolden başlayarak sentezlenir (Şekil 2.36) [90]. 17-üyeli trioksadiaza makrohalkaları taşıyan ftalosiyanim kompleksleri de (Şekil 2.37) hazırlanabilir [91]. Reaksiyonların verimleri düşüktür ve metal iyonuna bağlıdır. N-tosil türevleri birçok organik çözücude çözünür. Tosil gruplarının tam olarak kesilmesi yalnız derişik sülfürik asitle yüksek sıcaklıkta gerçekleşir. Bununla birlikte, bu yol aromatik halkaların üzerinde sulfanil grupların bulunduğu ürünler oluşturur. Bu polar gruplar yüzünden ftalosiyanimler suda çözünür. Bu kompleksler hacimli çevresel süstitüeyntler taşımasıyla ilektrik iletkenliği özelliği gösterirler [92].



Şekil 2.35. Dört S Köprüsü Üzerinden Taç Eter Taşıyan Ftalosiyanınlar.



Şekil 2.36. 16-Üyeli Diazadioksa Makrohalkaları Taşıyan Bakır Ftalosiyanın Sentezi.



M	R	R'	Zn	1s	H
Cu	1s	H	Co	1s	H
Cu	H	SO ₃ H	Co	H	SO ₃ H
Cu	H	SO ₃ Na	Co	H	SO ₃ Na
Ni	1s	H	2H	1s	H

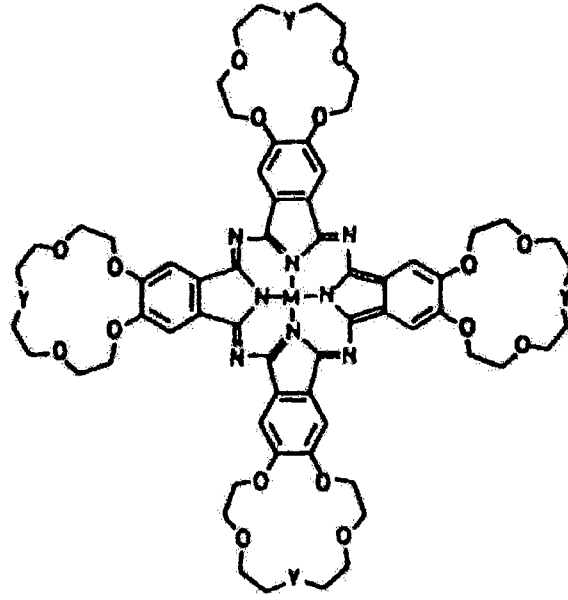
Şekil 2.37. 17-Üyeli Trioksadiaza Makrohalkaları Taşıyan Ftalosiyanın.

Monoazabenzo-15-crown-5 taşıyan bir ftalosiyanın (Şekil 2.38) piridin içinde fazla miktarda bulunan CuCN ile dibromo bileşiğinin kapalı tüpte 205-210 °C'deki reaksiyonuyla üretilir. Bu ürünün metil sülfatla metillenmesi kuarternize Cu ftalosiyanın oluşturan kuarternize amonyum tuzu verir [93]. Bu bakır ftalosiyanın en önemli özelliği doymuş ve doymamış hidrokarbonların oldukça düşük sıcaklıkta oksidasyonu için etkin bir katalizör olmasıdır.

İlk suda çözünür lutesyum-(acPc)₂ de sentezlenebilir (Şekil 2.39) [94]. Bu komplekslerin kloroform ve sudaki çözeltilerinin yeşil renkli olması komplekslerin nötr Lu(III) durumunda olduğunu gösterir.

2.1.9.7.4 (N_n) Makrohalka Taşıyan Ftalosiyaninler

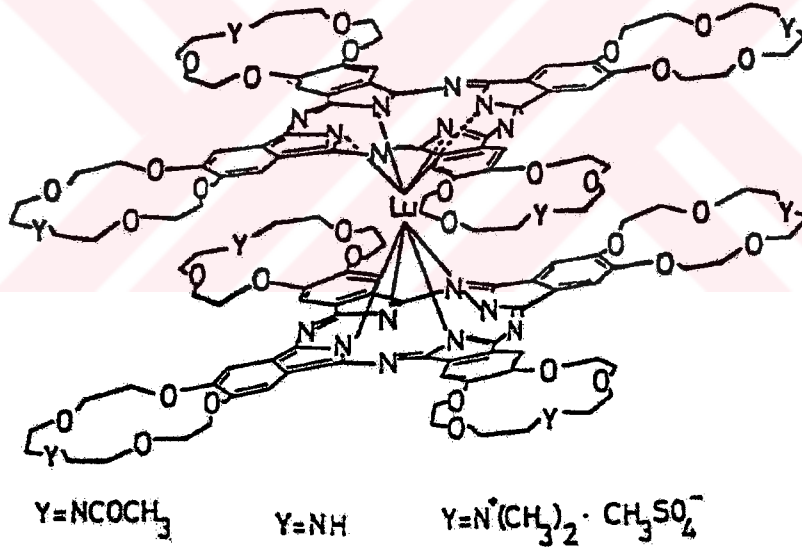
Dibromo bileşiklerinden başlayarak dört 14-üyeli ve 15-üyeli tetraaza makrohalkaları taşıyan Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Sn(IV) ftalosiyaninler sentezlenmiştir (Şekil 2.40, Şekil 2.41) [109,110].



$M = \text{Zn, Ni, Pb}$

$Y = \text{NH, NCOCH}_3, \text{N}^+(\text{CH}_3)_2, \text{CH}_3\text{SO}_4^-$

Şekil 2.38. Monoazabenzo-15-Crown-5 Halkaları Taşıyan Ftalosiyenin.



$Y = \text{NCOCH}_3$

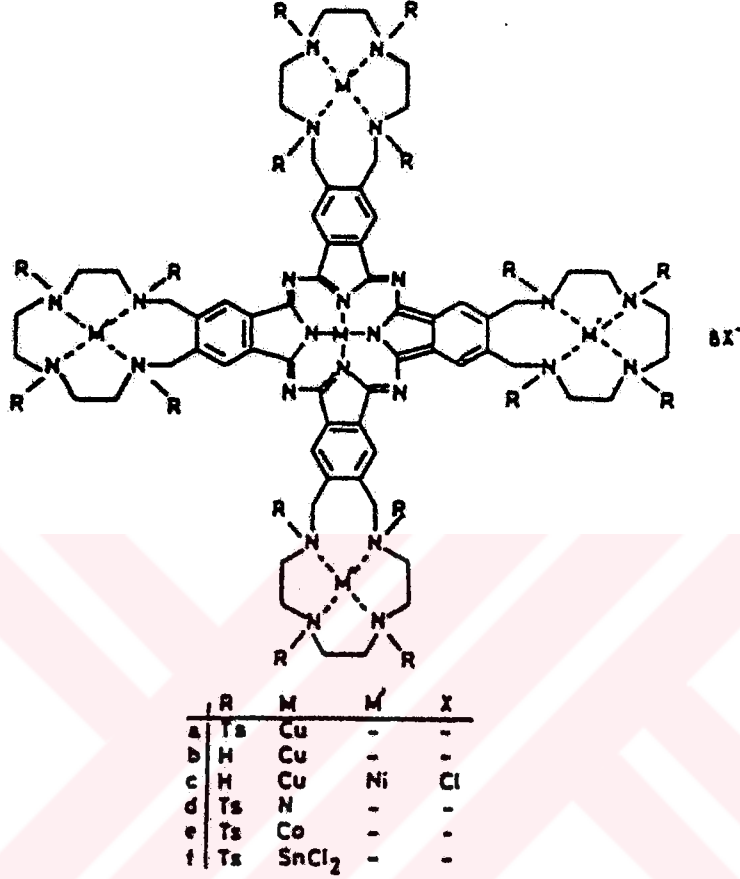
$Y = \text{NH}$

$Y = \text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{SO}_4^-$

Şekil 2.39. $\text{Lu}(\text{N-asetilPc})_2$ ve Kuarternize Hali.

Taç eter sübstitüentleriyle bu moleküllerin, içlerinden alkali ve toprak alkali metal katyonlarının göç edebildiği iyon kanalları oluşturma yetenekleri vardır [79,82,95]. Poliazamakrohalkaları taşıyan ftalosiyeninler homo- ve hetero-nükleer geçiş metali kompleksleri yaparlar. CuCN varlığında tetrametilüre ile siklotetramerleşmiş olan tetraazadibromobenzen dört tetraaza makrohalkası taşıyan bakır ftalosiyenin (Şekil 2.40) verir. Bu molekülün tosil grupları derişik H_2SO_4 içinde 100°C 'de 3 sa

ısıtılarak hidrolizlenir. Sulu NaOH ile nötrleştirme sonrası etanolde çözünür koyu mavi bir ürün elde edilir. Stokiyometrik miktarda NiCl_2 ile etanol içinde işlem sonucu suda çözünür bir heteronükleer kompleks çöker.



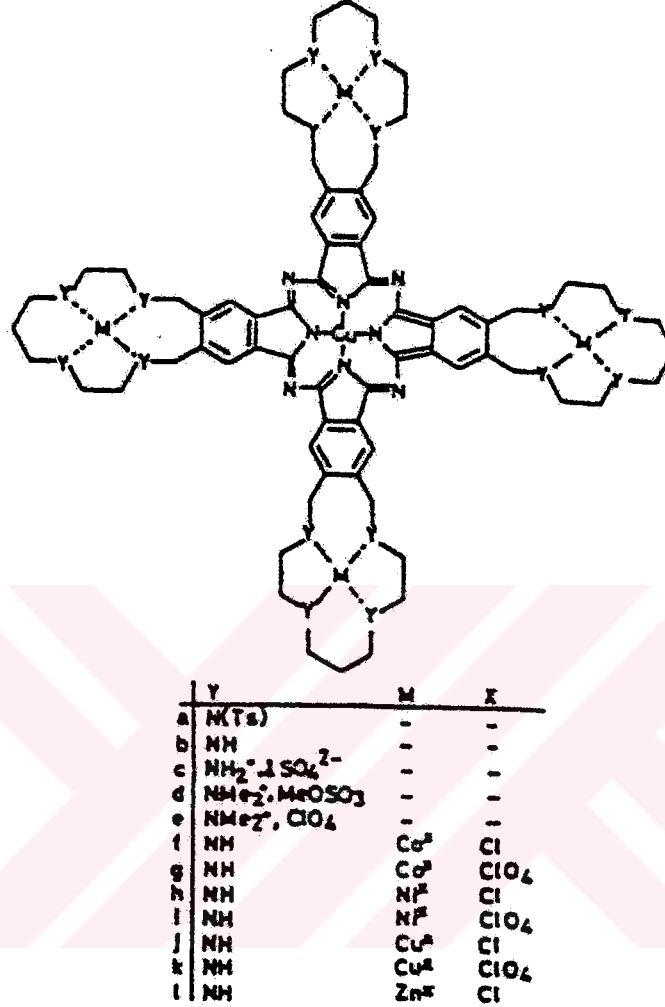
Şekil 2.40. Dört 14-Üyeli Tetraaza Makrohalka Taşıyan Ftalosiyaninler.

Dört 15-üyeli tetraaza makrohalka taşıyan ftalosiyaninin Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri de hazırlanmıştır.

2.1.9.7.5 (S_n) Makrohalka Taşıyan Ftalosiyaninler

Tetratiya makrohalka taşıyan yeni bir ftalosiyanin türevi diğer ftalosiyaninler için makrohalkanın benzen kısmı üzerinde 1,2-dibrom fonksiyonlarından başlayan yoldan farklı olarak sentezlenir [96]. Dibrom türevi kapalı bir tüpte yüksek kaynama noktalı bir çözücü içinde bir ftalosiyanine ya da Rosenmund-von Braun reaksiyonu ile bir dinitrile dönüşmez. Tetratiya makrohalkaları taşıyan bu ftalosiyanin, 4,5-dikloroftalonitril ile bir ditiyolün nükleofilik yer değiştirme reaksiyonuyla elde

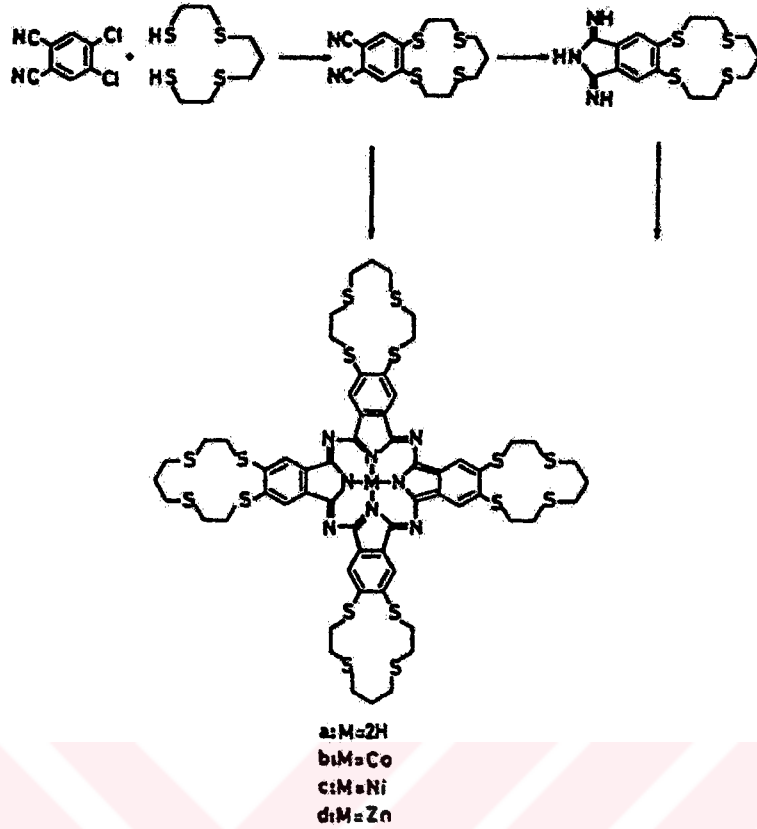
edilir (Şekil 2.42) [44]. Tetraaza makrohalka ya da taç eter taşıyan benzerlerinin tersine bu ftalosiyenin yaygın kullanılan çözücülerde çözünmez.



Şekil 2.41. Dört 15-Üyeli Tetraaza Makrohalka Taşıyan Ftalosiyenler.

2.1.9.7.6 (N_n) ve (O_n) Makrohalka Taşıyan Ftalosiyenler

Her bir 15-crown-5 ünitesine bağlı dört 14-üyeli tetraazamakrohalka taşıyan ftalosiyenin elde edilmiştir (Şekil 2.43) [97]. Bu iki makrohalkanın biraraya gelişi hem alkali hem de geçiş metal iyonlarıyla çözünürlükleri farklı olan bileşikler verir. Bu bileşiğin bakır kompleksinin alkali metal iyonları arasında en çok eğilimi potasyum iyonuna karşıdır ve sandviç tipi kompleks oluşturur. Bu sandviç kompleksinin farklı moleküllerinin taç eter grupları arasında ortaya çıkan ağ polimer yapısı düşük çözünürlüğe yol açar.



Şekil 2.42. Tetratiya Makrohalka Taşıyan Ftalosiyeninlerin Sentezi.

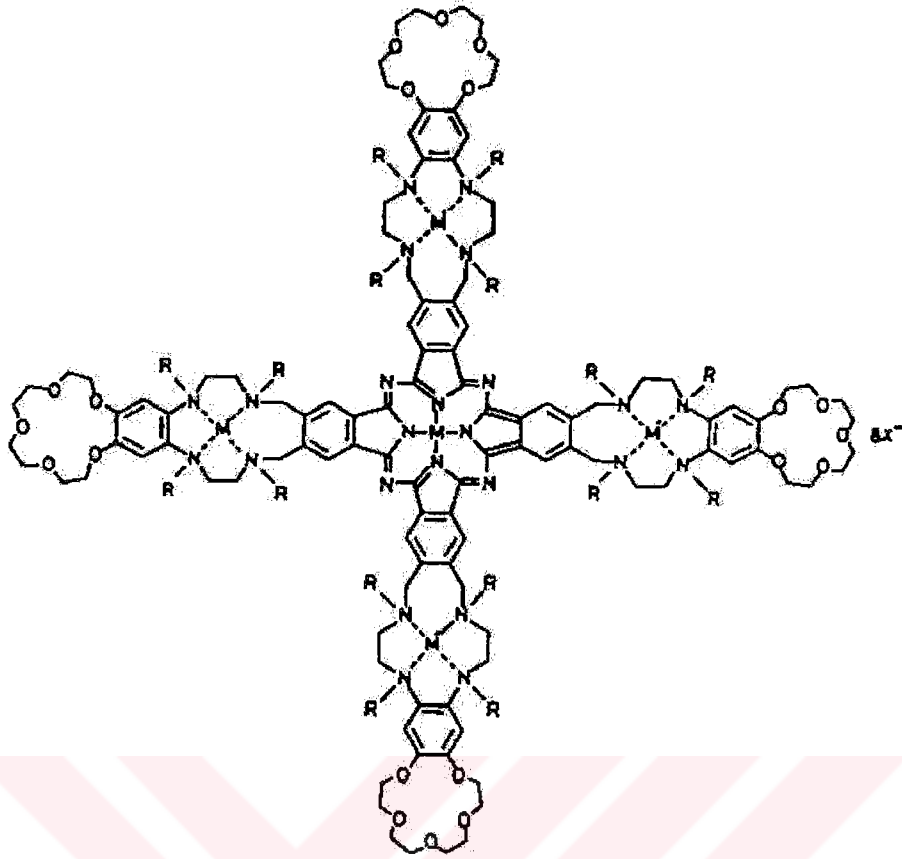
Tosil grubunun kesilmesi sülfürik asit kullanarak 125 °C'de ve 5 sa'te yüksek verimle gerçekleştirildiğinde çözünürlük halojenli hidrokarbonlar içinde düşüken metanol ve etanolde artar. Bu kompleksin pentanükleer kompleksi de nikel(II) klorür ile metanolde elde edilir.

2.1.9.7.7 Makrohalka Taşıyan Polimerik Ftalosiyeninler

Ftalosiyeninler tek boyutlu (köprü) polimerler, ağ polimerler ve yan zincir polimerleri olmak üzere üç tip polimer yapar (Bölüm 2.1.5.6).

Taç eter taşıyan metallsiz ve metalli ağ polimer ftalosiyeninlerinin ilk örneği tetrabromodiobenzo-18-crown-6 kullanılarak sentezlenmiştir (Şekil 2.44) [71,98,99]. Polimerleşme reaksiyonları çözücü olarak piridin kullanılarak kapalı tüpte yapılır.

Monoaza-15-crown-5 bileşiğinin dibrom türevi ile bis(asitklorür) türevlerinden başlayarak iki boyutlu ağ polimerler hazırlanmıştır (Şekil 2.45) [100]. Bu ftalosiyeninlerin elektrik iletkenlikleri havada ve oda sıcaklığında ölçüldüğünde hacimli gruplar taşıyan ftalosiyeninlerden daha düşük değerler saptanır [101,102].



	M	M	R	X
a	Cu	-	TS	-
b	Cu	-	H	-
c	Cu	Ni	H	Cl
d	Ni	-	TS	-

Şekil 2.43. Her Biri 15-Crown-5 Ünitesine Bağlı Dört 14-Üyeli Tetraaza Makrohalka Taşıyan Ftalosiyanimler.

2.1.9.7.8 Makrohalka Taşıyan Asimetrik Ftalosiyanimler

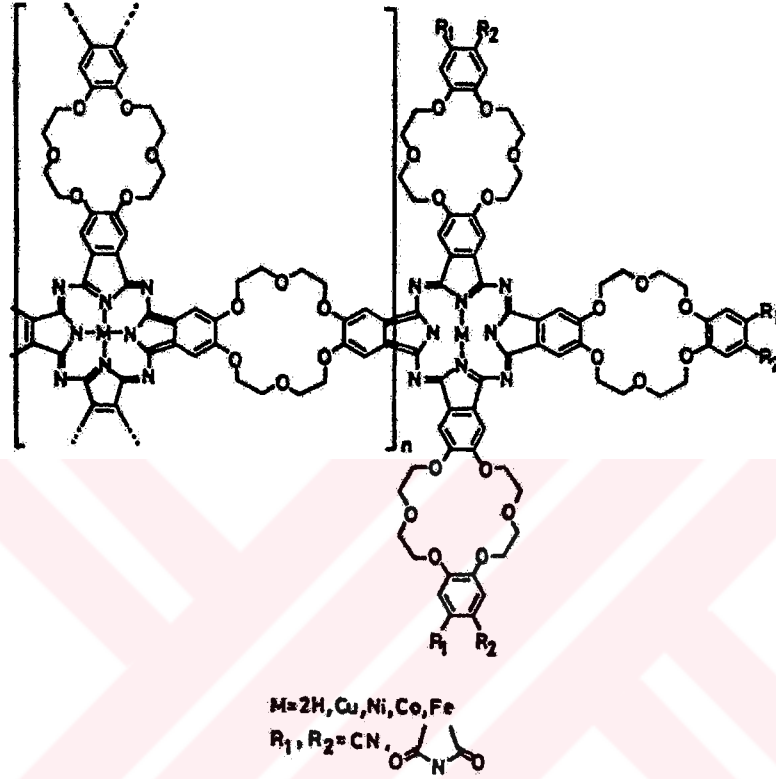
15-crown-5, monoaza-15-crown-5 ve tetraazasiklotetradekanın iminoizindolin türevleri ile bor kompleksinin reaksiyona sokulmasıyla tek makrohalka grubu taşıyan asimetrik ftalosiyanimler sentezlenmiştir [103].

2.1.10 Safıştırma Yöntemleri [37]

2.1.10.1 Süstitüye Olmamış Ftalosiyanimler

Süstitüye olmamış ftalosiyanimler ve onların metalli türevleri süblimleştirme ve derişik asit içinde çözdükten sonra buzda çöktürme işlemleriyle safıştırılır. Ftalosiyanimlerin kuvvetli asitlere karşı kararlılıkları ve 500 °C'nin üstü gibi yüksek sıcaklıklarda ısıtmaya karşı dayanıklılıkları bu safıştırma yöntemlerinin

uygulanabilirliğini belirler. Çözünürlüklerin az olması da yeniden kristallendirme ve kromatografik yöntemlerin izlenmesini güçleştirir. Bu tipteki bileşikler için süblimleştirme ve sülfürik asit içinde çözüp çöktürme yapılamadığından suyla ve organik çözücülerle yıkanarak saflaştırma yapılabilir.

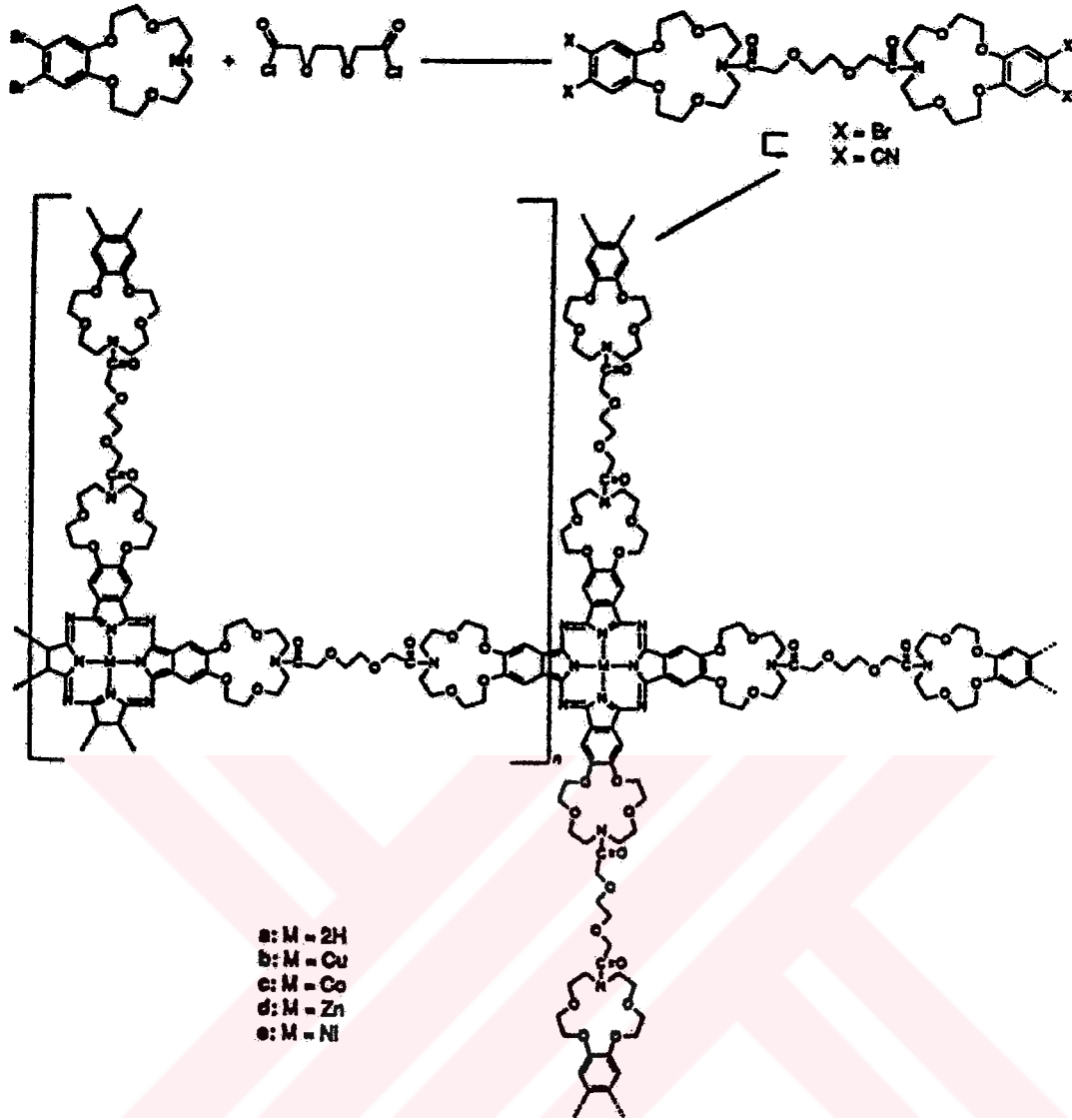


Şekil 2.44. Taç Eter Taşıyan Polimerik Ftalosiyeninler.

2.1.10.2 Sübstitüye Ftalosiyeninler

Sübstitüye ftalosiyeninlerin saflaştırılması için birkaç yöntem sıralanabilir.

1. Derişik sülfürik asitte çözüp filtreleme sonrası soğuk suda ya da buzlu suda yeniden çöktürme,
2. Amino sübstitüye ftalosiyeninleri derişik hidroklorik asit ile suda çözünür hale getirip organik kirlilikleri ekstrakte ettikten sonra seyreltik bazla çöktürme,
3. Çözünen safsızlıkları uzaklaştırma amacıyla sübstitüye ftalosiyeninlerin çözünmediği çeşitli çözücülerle yıkama,



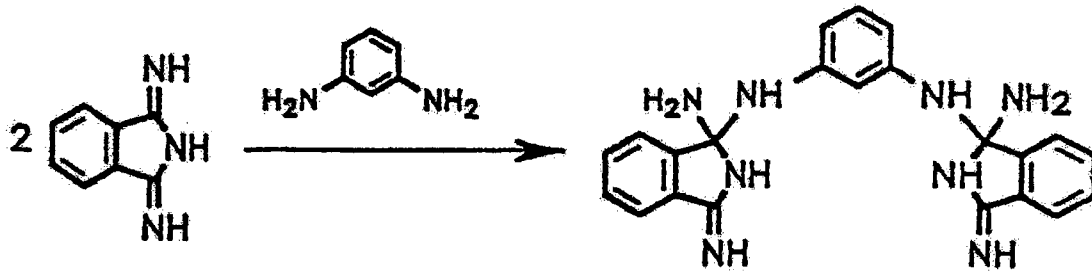
Şekil 2.45. Monoaza Taç Eter Grupları Taşıyan Polimerik Ftalosiyanın Sentezi.

4. Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırma amacıyla sübstitüe ftalosiyanın çözündüğü çeşitli çözücülerle ekstraksiyon sonrası çözücünün uçurulması ya da yeniden kristallendirilmesi,
5. Süblimleştirme,
6. Alumina üzerinde kolon kromatografisi sonrası çözücünün uçurulması ya da yeniden kristallendirme,
7. Normal, flaş ya da vakum yöntemleriyle silika jel üzerinde kolon kromatografisi sonrası çözücünün uçurulması ya da yeniden kristallendirme,
8. İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC),
9. Jel geçirgen kromatografisi (GPC).

2.1.11 Reaksiyon Mekanizmaları

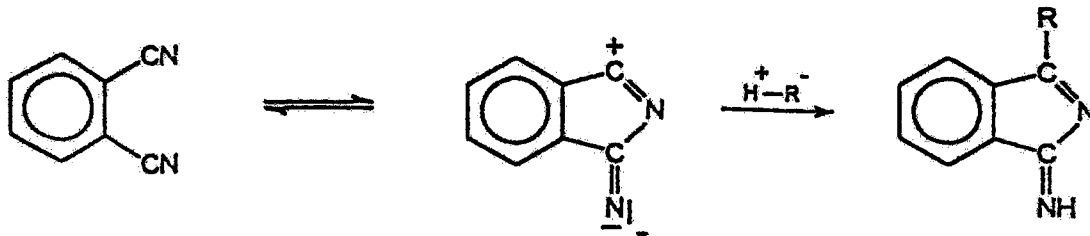
Ftalosiyanimlerin sentez yöntemlerinin bazılarında reaksiyonun bilinen bir ara ürün üzerinden ilerlemesine karşın birçok yöntemde oluşan reaksiyon mekanizmaları tam olarak bilinmemektedir.

1,3-diiminoizoidolin ile bir diaminin reaksiyonu sonucu ortaya çıkan ftalosiyanimin oluşumunda model sayılabilecek bir ara ürün kararlı bir maddedir (Şekil 2.46) [104].



Şekil 2.46. Ftalosiyanim Oluşumunda Bir Ara Ürün.

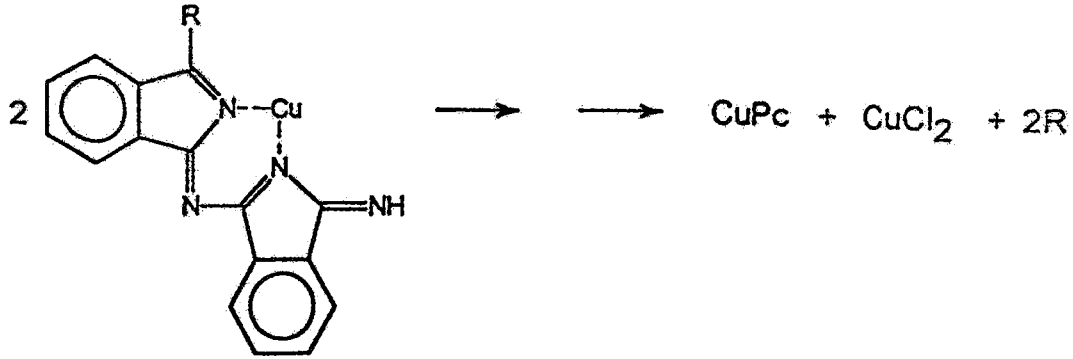
Ftalonitrilden ya da ftalik asitten üre ile ftalosiyanim eldesinde ara ürün olarak izoidolin ve poliizoidolinler oluşur. İlk basamakta polar bir bileşikle dinitrilden bazık bir izoidolin oluşur (Şekil 2.47) [105]. Polar bir bileşik olarak amonyak, birincil ya da ikincil amin, karbon sülfür, hidrojen bromür ya da alkoksit bileşikleri kullanılır. Daha sonra bu iminoizoidolinlerin bir metal varlığında kondensasyonları halka sistemini oluşturur ve ftalosiyanim sentezi gerçekleşir (Şekil 2.48).



Şekil 2.47. Ftalosiyanim Sentezinde Oluşan Ara Ürünler.

Süstitüye ftalosiyanimlerin sentezinin 1,3-diiminoizoidolin ve süstitüye ditiyoimid bileşiğinin kondensasyonu sonucu oluşan bir ara ürün üzerinden yürüdüğü öne sürülmüşse de bu ara ürünler izole edilememiştir.

1,3-diiminoizoidolin ile nikel klorürün sıcak formamid içinde reaksiyona girerek nikel ftalosiyanın oluşturmada ara ürün olarak metoksiiminoizoidolinin bir sodyum türevi Boradkin tarafından izole edilmiştir (Şekil 2.49A). Daha sonra Hurley nikel kompleksler şeklinde ara ürünler izole etmiştir (Şekil 2.49B,C). Son yıllarda ise tetranitroftalosiyanın sentezinde dimerik lityum tuzu (Şekil 2.49D) ara ürün olarak izole edilmiştir.



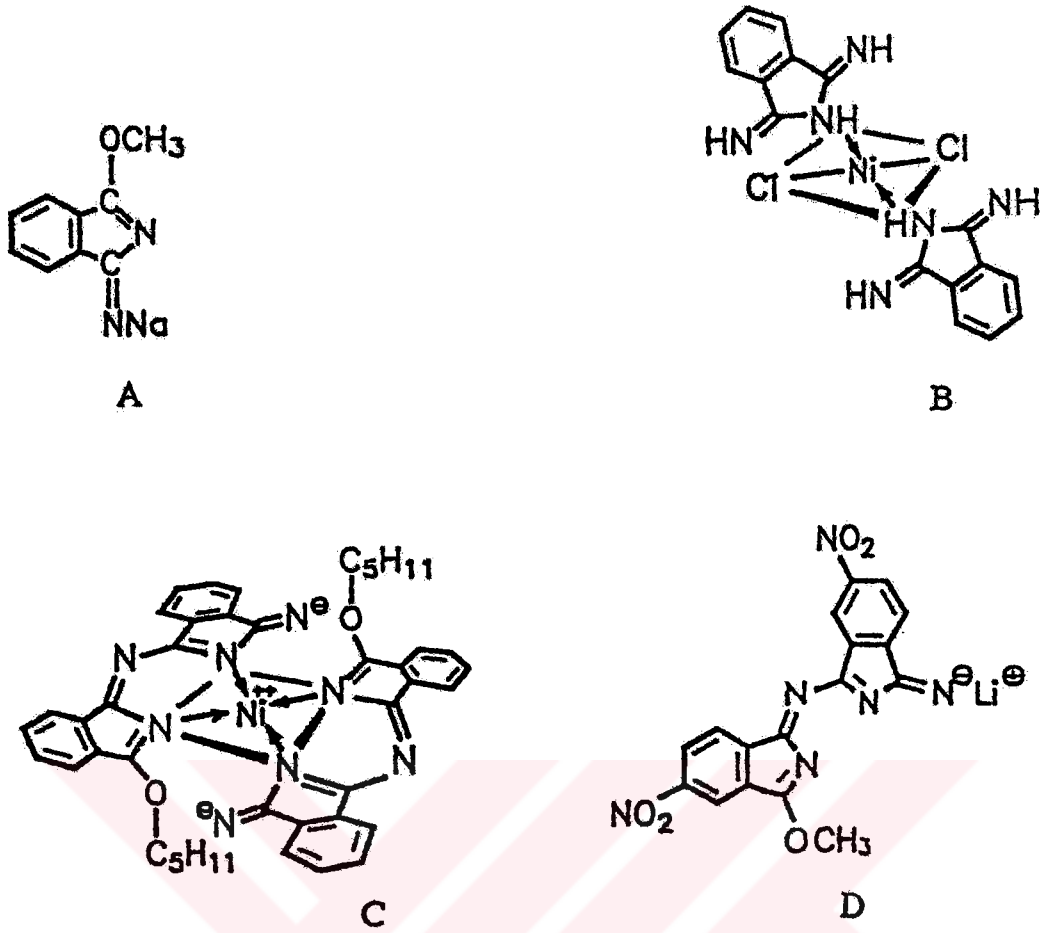
Şekil 2.48. Ftalosiyanimlerde Halka Oluşum Mekanizması.

4-t-utifftalonitril ve çinko tuzunun reaksiyonu sonucu 2,9,17,24-tetra-t-butil ftalosiyanimatoçinko(II) eldesinde farklı bir tetra-sübstitüye ftalosiyanim izomeri ortaya çıkar. Ftalosiyanim oluşumu sırasında görülen ürünler oluşum mekanizmasını açıklar (Şekil 2.50).

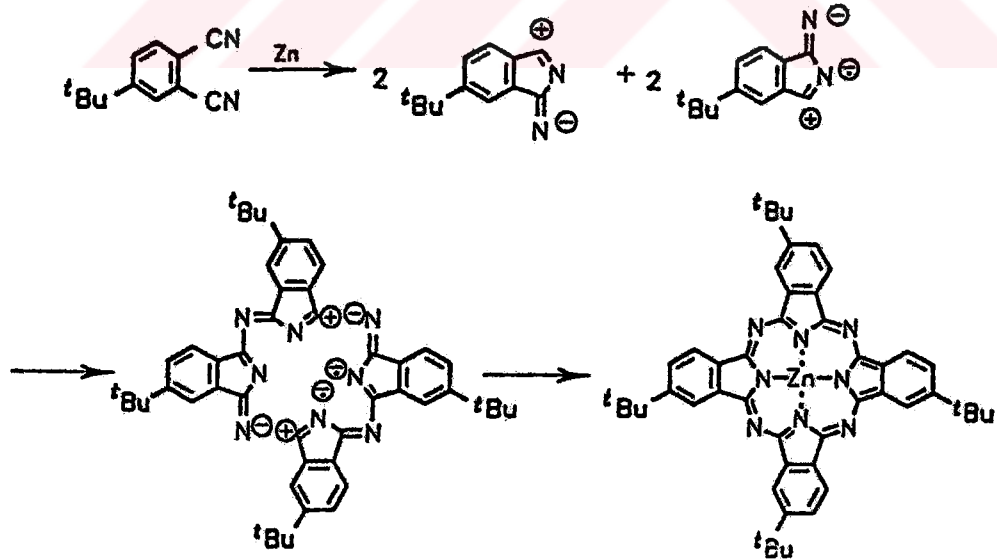
Birçok çalışmada ftalonitrilin, alkollü çözelti içinde oda sıcaklığında bile katalitik miktarda alkoksit varlığında metalsiz ftalosiyanim verdiği gösterilmiştir [106]. Ftalonitrilin nitril gruplarına nükleofilik atak yapan alkoksit anyonu 1-alkoksi-3-iminoizoidolin(II) adlı bir ara ürün oluşturur. (Şekil 2.51).

DBU ya da DBN gibi bazı organik kuvvetli bazlar kullanıldığı metalsiz ftalosiyanim sentezinin oluşum mekanizması Şekil 2.52’de görülmektedir. DBN, DBU’dan verim açısından 2 kat daha etkilidir.

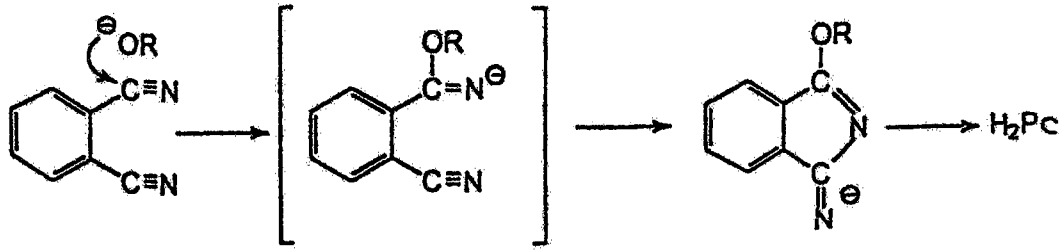
Ftalosiyanim sentezi reaksiyonu için kinetik açıdan yüksek ısısal aktivasyon ya da fotokimyasal aktivasyon enerjisi gerekir. Yüksek reaksiyon ısısında ftalosiyanim çok hızlı oluştuğundan ara ürünlerin izole edilmesi güçleşmekte ve reaksiyon mekanizması tam olarak aydınlatılamamaktadır.



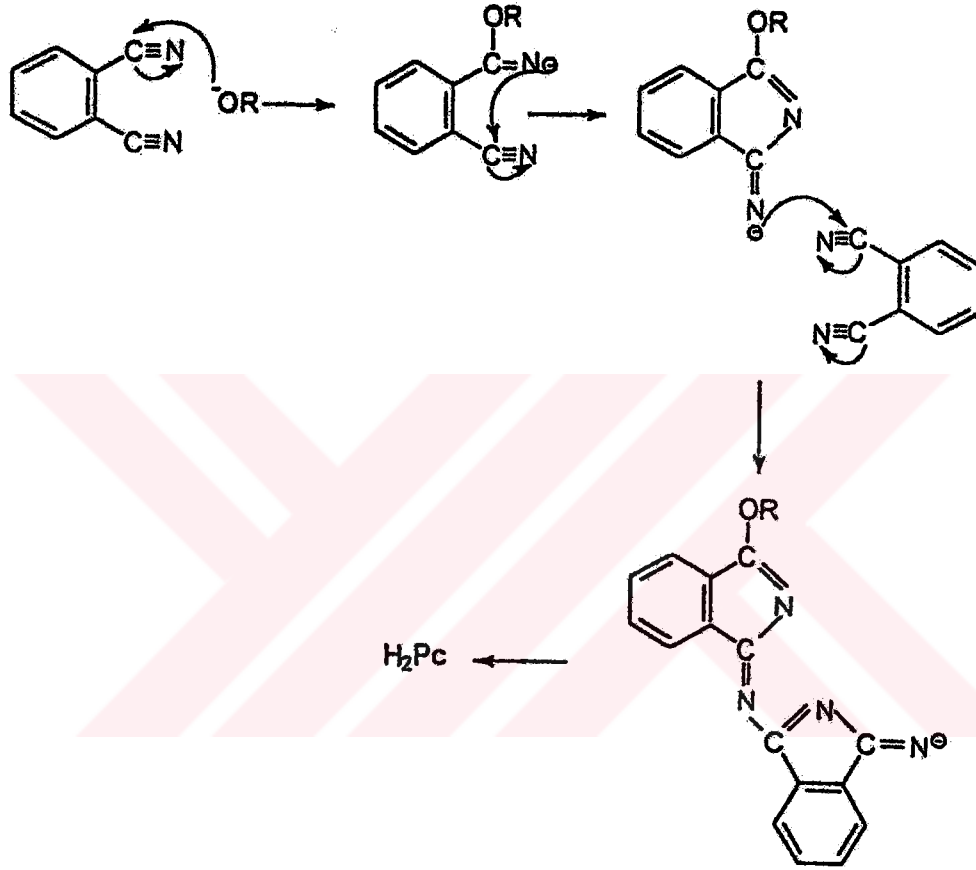
Şekil 2.49. Metal Ftalosiyanın Sentezinde İzole Edilebilen Bazı Kararlı Ara Ürünler.



Şekil 2.50. 2,9,17,24-tetra-*tert*-butilçinko(II) Ftalosiyanın Oluşum Mekanizması.



Şekil 2.51. Ftalonitrilden Alkoksit İyonu Varlığında Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi.



Şekil 2.52. Ftalonitrilden DBU Varlığında Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi.

2.1.12 Sübstitüsyon Reaksiyonları ve Türevleri

Aromatik özellikteki ftalosiyaninler nükleofilik aromatik sübstitüsyon, elektrofilik aromatik sübstitüsyon gibi aromatik kimyanın bilinen reaksiyonlarını verirler. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin halojenleme, sülfolama ve nitrolama gibi elektrofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarından elde edilen ürünler tek değil karışım halindedir.

Metalsiz ftalosiyeninlerin merkezde 2, dış benzen halkalarında 16 tane olmak üzere toplam 18 hidrojen atomu vardır. Merkezdeki hidrojenlerin yalnız metal iyonlarıyla yer değiştirmelerine karşın benzen halkalarında bulunan hidrojen atomları birçok uygun süstitüyentle yer değiştirir. Erimiş NaCl ya da ftalikanhidrit içinde doğrudan klorlama ile benzen halkaları üzerindeki 16 uygun konum kısmen ya da tamamıyla klor atomları ile doldurulur.

Ftalosiyenin türevleri direk ve indirek olmak üzere iki yöntemle elde edilir. Ftalosiyenin doğrudan doğruya reaksiyona sokulduğu direk yöntemde ortaya çıkan üründe süstitüyentler gelişigüzel dağılım gösterir. İndirek yöntemde ise önce başlangıç maddesi süstitüsyon reaksiyonuna sokulup daha sonra ftalosiyenin sentezlenir. Oluşan üründe süstitüyentler halka üzerinde eşit şekilde dağılır.

Süstitüsyon, ftalosiyenlere oldukça farklı ve önemli özellikler kazandırır. En önemli sonuç, dallanmış büyük bir grubun eklenmesinin ftalosiyanine çözünürlük özelliği vermesidir. Bazı durumlarda, oksokromik grubun eklenmesi daha donuk ve açık yeşil renkli ürün oluşturur. Alkoksi, ariloksi, alkilmerkaptto ya da arilmerkaptto gruplarının eklenmesi ise rengi yeşile kaydırır. Ftalosiyenin bileşiği ile açıl klorürler arasındaki Friedel Crafts reaksiyonu yoluyla açıl ftalosiyenler hazırlanır.

Kuvvetli asitlerle yapılan işlem sonucu aminoftalosiyenler kuarternar tuzu oluşturur ve halkadaki elektron yoğunluğu azaldığından ftalosiyenin rengi maviye döner. Amino grupları hidroklorik asitli ortamda kolaylıkla diazolanabilir ve bu bileşik, kenetlenme ve yer değiştirme reaksiyonları için uygun bir ara ürün olarak kullanılır.

Ftalosiyenler kuvvetli oksitleyici reaktiflerle kolaylıkla yükseltgenip ftalimide dönüştüklerinden direk olarak nitrolanamazlar. Ftalosiyenlerin nitro türevlerinin elde edilmesinde en iyi yol, nitroftalonitril ya da nitroftalimidin uygun çözücü içinde metal tuzu ile ısıtılmasıdır.

2.1.13 Redoks Reaksiyonları

Redoks reaksiyonlarında ftalosiyenin kompleksleri kimyasal ve elektrokimyasal olarak kolaylıkla hem yükseltgenir hem de indirgenirler. Bu kolaylık ftalosiyenin halkasındaki artan yer değiştirmeden kaynaklanır. Redoks ürünleri karakterize

edildiğinde elektron eklenmesinin ligandın en düşük düzeydeki boş anti-bağ π yörüngelerine olduğu görülmüştür [107]. Değişik redoks basamaklarında bulunan maddeler çok belirgin ve birbirinden oldukça farklı çözünme renkleri verir.

İki değerlikli metal iyonlarının ftalosiyanin kompleksleri genellikle alkali metaller gibi kuvvetli indirgen maddeler kullanılarak kimyasal ve elektrokimyasal olarak indirgenir. Tetrahidrofuran içinde bir metalli ftalosiyanin (MPc) sodyum ve dilyum benzofenonla reaksiyona girerek (MPc)⁻ şeklinde bir seri anyon verir.

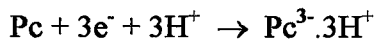


M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Mg(II) ve Al(III)Cl.

CuPc için ilk indirgenme ürünü indirgenmiş (Pc)⁻ ligandının Cu(II) kompleksi olan (CuPc)⁻, ikinci ürün ise (Pc)⁻ ligandının 3d¹⁰ kompleksi olan Cu(I)'dir. ZnPc, AlPcCl, NiPc ve MgPc komplekslerinde indirgenme metalde değil ftalosiyanin ligandında olur. CrPc, MnPc, FePc ve CoPc komplekslerinde ise hem metalde hem de ligandda indirgenme görülür. MPc'lerin çok zor çözünmesine karşın (MPc)ⁿ⁻ler polar organik çözücülerde çok iyi çözünürler.

Ftalosiyaninlerin geçiş metal kompleksleri Mn(II)>Fe(II)>Co(II)>Ni(II) kolaylık sırasıyla okside olurlar. Zn(II), Cu(II), Ni(II) için ftalosiyanin ligandı; Mn(II), Fe(II), Co(II) için M(II) → M(III) şeklinde metal okside olur.

Ftalosiyanin elektrotları redoks çifti taşımayan bir elektrolitle temas ettirilirse ftalosiyanin filmleri elektron depolar. Bu konuda yapılan çalışmalar ftalosiyanin elektrotların moleküler elektronik için ilk yapı taşı olabileceğini ortaya koyar.



Aktif klorofil taşıyan porfirinin fotoredoks sistemlerinde uyarıcı olarak kullanılmaları, bir porfirin türevi olan ftalosiyaninlerin de incelenmesine yol açmıştır. Porfirinlerle ve yine çok iyi uyarıcı özelliği olan rutenyumtrisbipiridil ile ftalosiyaninler karşılaştırıldığında ftalosiyaninlerin absorplama yeteneğinin daha iyi olduğu gözlenmiştir. Ftalosiyaninlerin Q-bantının görünür bölgede (600-750 nm) olması, güneş ışığının bir enerji kaynağı olarak kullanılması konusundaki araştırmaları yoğunlaştırmıştır.

2.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu yüzyılın başında rastlantı sonucu sentezlenmelerinden bugüne dek birçok alanda kullanılmakta olan ve koordinasyon bileşiklerinin önemli bir sınıfını oluşturan ftalosiyanın önemi her geçen gün artmaktadır. Endüstriyel olarak büyük önemleri olan ftalosiyanın ilk olarak mürekkep, plastik ve metal yüzeyleri ile giysilerin renklendirilmesinde kullanılmışlardır. Ftalosiyanın boya, optik ve elektriksel malzemeler olarak ticari kullanım alanlarının yanında yakıt pilleri, kimyasal sensörler, güneş pilleri, fotodinamik kanser terapi, lazer boyaları, sıvı kristal renkli ekran gibi yüksek teknolojik kullanım alanlarına uygulamaları da her geçen gün artmaktadır.

Süstitüye olmamış ftalosiyanın organik çözücülerde çözünür olmamalarından ve uygulamaya yönelik malzemelerin uygun çözücülerde çözünür olmaları gerektiğinden yapılan çalışmaların amacı çözünür ftalosiyanın elde edilmesidir. Amaca uygun süstitüye grupların ftalosiyanın halkasının periferik ve periferik olmayan konumlarına bağlanması ve farklı merkez metal iyonlarının kullanılmasıyla ftalosiyanın çözünürlüğü artırıldığı gibi ısısal kararlılık, elektriksel iletkenlik ve redoks potansiyelleri gibi uygulama alanlarında önemli ek özelliklerin oluşturulması ve geliştirilmesi sağlanabilir. Bu amaçla grubumuz tarafından taç eter [79,108], monoaza [93], tetraaza [109,110] ve diazatrioksa [91] makrohalkalı gruplar taşıyan ftalosiyanın sentezleri gerçekleştirilmiştir. Bu gibi makrohalkalı gruplarla çözünürlük artırılmış ve aynı zamanda değişik iyonlarla bağ yapma özelliği de kazandırılmıştır.

Asimetrik olarak süstitüye olmuş ftalosiyanın oligomer ve polimer sentezleri, Langmuir-Blodgett (LB) film yapımı gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Bu çalışmanın birinci aşamasında toplam 13 reaksiyon basamağıyla gerekli başlangıç maddeleri elde edilmiştir. Bu başlangıç maddeleri olan 5-(2-asetilaminoetiltiyo)-1,3-diiminoizindolin ile bor kompleksi literatürde [111] benzeri bulunan şekilde reaksiyona sokularak yeni tip metallsiz asimetrik ftalosiyanın 1 sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu ürünün asetil grubu yine literatürdeki [112] benzer yöntemle kesilmeye çalışıldıysa da yapılamamıştır.

İkinci aşamada farklı dinitril türevleri olan 4-(2-asetilaminoetil)ftalonitril ile 4,5-bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzenden yola çıkılarak ve çinko asetat kullanılarak istatistiksel yöntemle [113] metalli asimetrik ftalosiyanin **2** sentezlenmiştir. Bu ürün için de asetil grubunun kesilmesi yapılamamıştır.

Üçüncü aşamada ise yine farklı ftalodinitril türevlerinden yola çıkılarak istatistiksel yöntemle [114] asimetrik olarak süstitüye olmuş nitro taşıyan çinko(II) ftalosiyanin **3** sentezlenmiştir. Bu sentez için 4-nitroftalonitril ile 4,5-bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen dinitril türevleri olarak kullanılmıştır. Altı tane uzun zincirli alkiltiyo grubu taşıyan bu ftalosiyanin yaygın olarak kullanılan çözücülerde oldukça iyi çözünmektedir. Bu bileşik sodyum sülfürle amin şekline **4** indirgenmiştir. Daha sonra bu metalli ftalosiyanin ile siyanürik klorür birleştirilerek üçlü ftalosiyanin taşıyan bir bileşik **5** elde edilmiştir.

Ftalosiyaninlerin ve ara ürünlerin önerilen yapıları elementel analiz, IR, ¹H-NMR ve UV/VIS spektrumları yardımıyla saptanmıştır.

3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

3.1 Maddeler

Ftalimid, formamid, fosfor pentoksit, sodyum metoksit, 1-kloronaftalen, tiyonil klorür, dimetilformamid, potasyum karbonat, etil alkol, potasyum hidroksit, dumanlı nitrik asit, %25 amonyum hidroksit, diklormetan, sülfürik asit, kloroform, tetrahidrofuran, dietil eter, metil alkol, %33 amonyum hidroksit, kalsiyum klorür, sodyum sülfat, asetik anhidrit, sodyumbikarbonat, alüminyum oksit, sodyum karbonat, 4,5-dikloroftalik asit, 1-hekzan tiyol, siyanürik klorür, bortriklorür, sisteaminhidroklorür, etilendiamin, sodyum sülfür, petrol eteri (K.N.:40-60 °C), çinko(II) asetatdihidrat, karbontetraklorür, amonyak (g), argon (g) MERCK, FLUKA, RIEDEL-DEHAEN, HABAŞ firmalarının kimyaca saf çözücü ve kimyasal maddeleridir.

3.2 Aletler

Kızılötesi Spektrometresi	: Mattson 1000 FTIR
Morötesi-Görünür Spektrometresi	: Unicam UV/VIS
Elementel Analiz	: Carlo-Erba 1106
NMR Spektrometresi	: Bruker AC-250 MHz

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

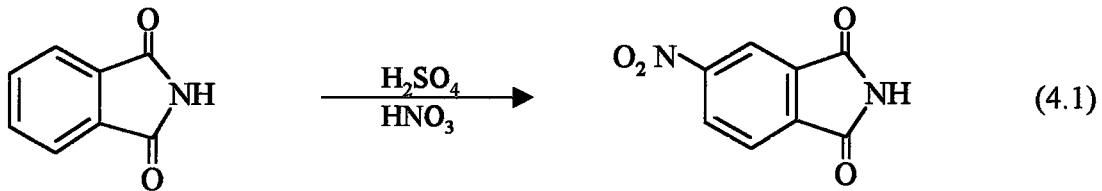
4.1 Başlangıç Maddelerinin Sentezi

4.1.1 4-Nitroftalimid Sentezi [67,115]

200 ml sülfürik asit (H_2SO_4) ve 50 ml dumanlı nitrik asit (HNO_3) karışımı buz banyosunda soğutulur. 40 g (0.272 mol) ftalimid azar azar iç sıcaklık 10-15 °C'yi geçmeyecek şekilde 1-1.5 sa içinde katılır ve karıştırılır. ½ sa buz banyosunda karıştırma sonrası iç sıcaklık 35 °C'ye yükseltilir. Bu arada sarı renkli tanecikler çözünür ve 1 sa de bu sıcaklıkta karıştırma sürdürülür. Karışım 0 °C'ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülerek çökmeye bırakılır. Çöken sarı renkli ürün vakum altında filtrelendir ve çözelti asitliği gidip nötral oluncaya dek saf suyla yıkanır. Yaklaşık 850-900 ml etil alkolden ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) kristallendirilir. Oluşan parlak sarı renkli kristaller vakum altında filtrelenerek soğuk etil alkolle yıkanır. Vakumlu etüvde 80-90 °C'de 3 sa kurutulur.

Ürün : $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$, E.N.:195 °C, açık sarı parlak küçük payet kristal.

Reaksiyon Verimi : 36.5 g (%70).



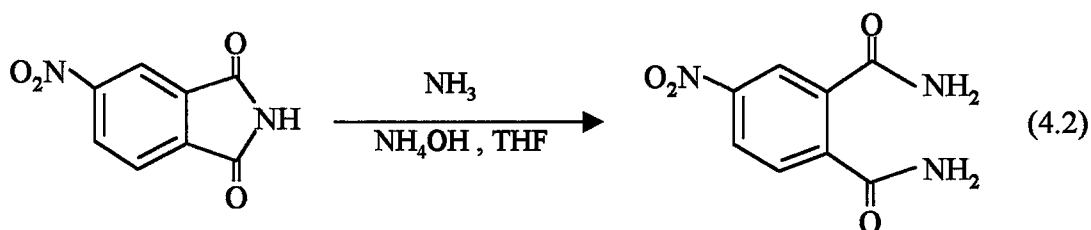
4.1.2 4-Nitroftalamid Sentezi [67,115]

50 g (0.260 mol) 4-nitroftalimid 500 ml tetrahidrofuranda (THF) çözülür ve karıştırılarak 40 °C'ye ısıtılır. 360 ml %25'lik amonyak çözeltisi (NH_4OH) katılır. Bu arada çökme olur. Karışımın içinden kuru amonyak (NH_3) gazı geçirilir (Amonyak gazı potasyum hidroksit (KOH) üzerinden geçirilerek kurutulmaktadır.) . Reaksiyon

ince tabaka kromatografisi (TLC) ile (silika jel tabakada 1:100 etanol:diklormetan çözücüyle) izlenerek hiç 4-nitroftalimid kalmayınca dek (toplam 2-2.5 sa) sürdürülür. Reaksiyon karışımı buzdolabında çökmeye bırakılır. Sarı renkli çökelti vakum altında filtrelendir, saf su ve soğuk etil alkolle (C₂H₅OH) yıkanır. Vakumlu etüvde 110-120 °C’de 3 sa kurutulur.

Ürün : C₈H₇N₃O₄, E.N.:197 °C, çok uçuk sarı toz.

Reaksiyon Verimi : 40 g (%74).

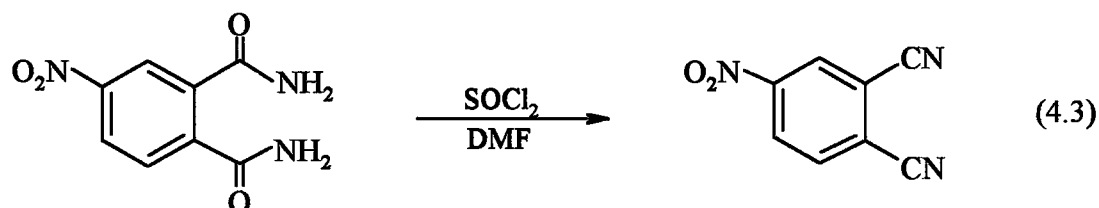


4.1.3 4-Nitroftalonitril Sentezi [67,115]

70 ml kuru dimetilformamid (DMF) üç boyunlu bir balonda argon (Ar) gazı altında tuz-buz banyosunda 0 °C’ye soğutulur. 7.3 ml tiyoniklorür (SOCl₂) iç sıcaklık 5 °C’yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş eklenir. Argon gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür (CaCl₂) borusu takılır. Bu arada renk sararır. 10 g (0.048 mol) 4-nitroftalamid azar azar 0-5 °C arasında bu karışıma katılır. Tuz-buz banyosundaki karıştırma 1 sa daha sürdürülür. Karışım 2 sa de oda sıcaklığında karıştırılır ve yaklaşık 500 g buzlu suya dökülerek çökmeye bırakılır. Çöken beyaz ürün vakum altında filtrelendir ve önce saf suyla sonra 250 ml %5’lik sodyumbikarbonat (NaHCO₃) çözeltisiyle son olarak yine saf suyla yıkanır. Vakumlu etüvde 90 °C’de 2.5 sa kurutulur.

Ürün : C₈H₃N₃O₂, E.N.:141 °C, çok uçuk sarı toz.

Reaksiyon Verimi : 7.4 g (%89).

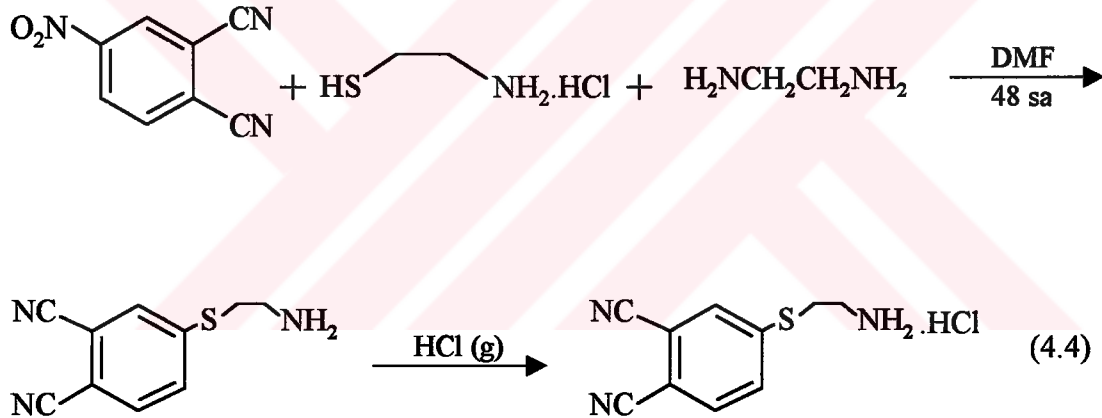


4.1.4 4-(2-Aminoetiltiltiyo)ftalonitrilhidroklorür Sentezi [116]

1.136 g (0.010 mol) sisteaminhidroklorür argon (Ar) gazı altında 20 ml kuru dimetilformamid (DMF) içinde çözülür. 1.731 g (0.010 mol) 4-nitroftalonitril sonra da 0.67 ml (0.010 mol) etilendiamin eklenir. Oda sıcaklığında ve argon gazı örtüsü altında karıştırma 48 sa sürdürülür. Reaksiyon karışımı buzlu suya dökülerek çökmeye bırakılır. Sulu çökelti ayırma hunisine alınarak (4 x 30 ml) diklormetanla (CH₂Cl₂) ekstraksiyon yapılır. Birleştirilen ekstraktlar bir kez saf suyla yıkanır. Organik çözücü fazına geçen ürün içinden hidroklorik asit (HCl) gazı geçirilerek sarı renkli ürün çöktürülür. Vakumlu filtreleme sonrası az miktarda soğuk etil alkolle (C₂H₅OH) yıkanır. Dietil eterle (C₂H₅OC₂H₅) yıkanarak kurutulur.

Ürün : C₁₀H₁₀N₃ClS, E.N.>210 °C, sarı toz.

Reaksiyon Verimi : 1.44 g (%60).

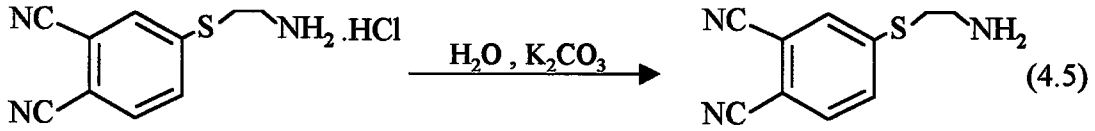


4.1.5 4-(2-Aminoetiltiltiyo)ftalonitril Sentezi [116]

3 g (12.5 mmol) 4-(2-aminoetiltiltiyo)ftalonitrilhidroklorür az miktarda saf suda çözülür. 1.728 g (12.5 mmol) potasyum karbonat (K₂CO₃) da az miktarda saf suda çözülerek eklenir. Ayırma hunisine alınır ve (3 x 25 ml) diklormetanla (CH₂Cl₂) ekstraksiyon yapılır. Birleştirilen ekstraktlar bir kez saf suyla yıkanır. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır.

Ürün : C₁₀H₉N₃S, E.N.:45-48 °C, açık sarı toz.

Reaksiyon Verimi : 2.4 g (%94).

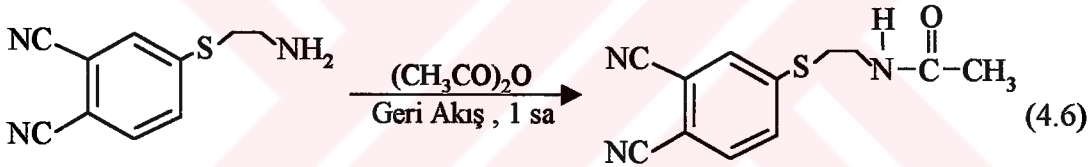


4.1.6 4-(2-Asetilaminoetiltiltiyo)ftalonitril Sentezi [112]

5.5 g (0.027 mol) 4-(2-aminoetiltiltiyo)ftalonitril 37 ml asetik anhidrit ((CH₃CO)₂O) içinde çözünür ve 1 sa geri akışta tutulur. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra buzlu su üzerine dökülür. %10'luk sodyum karbonat (Na₂CO₃) çözeltisi ile nötralize edilir. Ayırma hunisine alınarak (4 x 50 ml) diklormetanla (CH₂Cl₂) ekstraksiyon yapılır. Ekstrakte edilen kısım sodyum sülfat (Na₂SO₄) ile kurutulur. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır. 50 ml etil alkolden (C₂H₅OH) kristallendirilir.

Ürün : C₁₂H₁₁N₃OS, E.N.:123-125 °C, açık sarı parlak iğne kristal.

Reaksiyon Verimi : 4 g (%60).

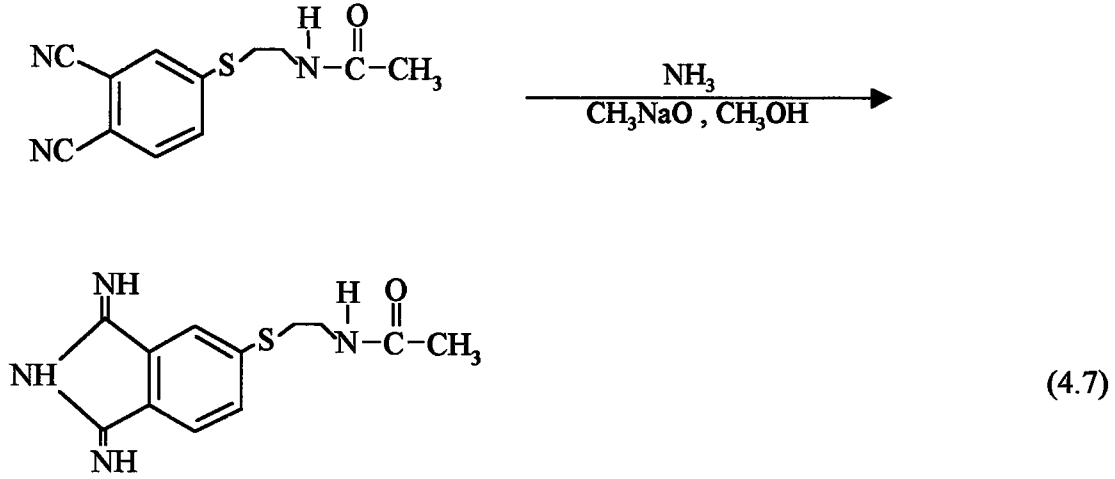


4.1.7 5-(2-Asetilaminoetiltiltiyo)-1,3-diiminoizoindolin Sentezi [112]

0.300 g (5.5 mmol) sodyum metoksit argon (Ar) gazı altında 20 ml kuru metanol (CH₃OH) içinde çözülür. 2.71g (11 mmol) 4-(2-asetilaminoetiltiltiyo)ftalonitril de 150 ml kuru metanol içinde çözülerek ilk çözeltiye eklenir. Kuru amonyak (NH₃) gazı geri akış sıcaklığında 6 sa karışımın içinden geçirilir (Amonyak gazı potasyum hidroksit (KOH) üzerinden geçirilerek kurutulmaktadır.). İnce tabaka kromatografisi (TLC) ile izlenerek reaksiyon tamamlanıncaya dek sürdürülür. Vakum altında çözücü uzaklaştırılır.

Ürün : C₁₂H₁₄N₄OS, E.N.:170 °C (bozunma).

Reaksiyon Verimi : 2 g (%69).

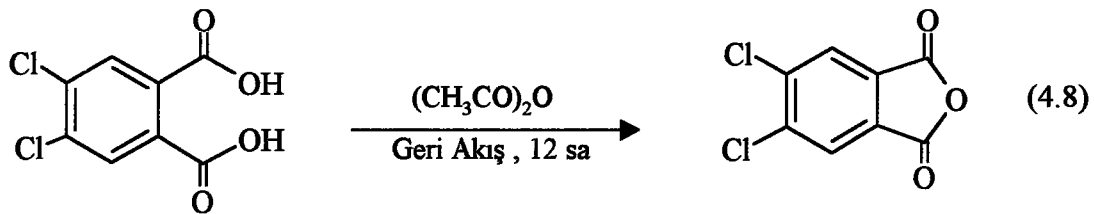


4.1.8 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion Sentezi [44,113]

30 g (0.127 mol) 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit 70 ml asetik anhidrit ((CH₃CO)₂O) ile 12 sa süreyle yağ banyosunda ve geri akış altında kaynatılır. Bu arada oluşan asetik asit (CH₃COOH) yavaş olarak kuruluğa yakın olacak şekilde damıtılır. Geriye kalan açık bej rengi çökelti soğutulur. Önce petrol eteri (K.N.:40-60 °C) ile daha sonra dietil eterle (C₂H₅OC₂H₅) yıkanır. Vakumlu etüvde 100 °C’de kurutulur.

Ürün : C₈H₂Cl₂O₃, E.N.:184-186 °C, mavimsi gri parlak payet kristal.

Reaksiyon Verimi : 25.7 g (%93).

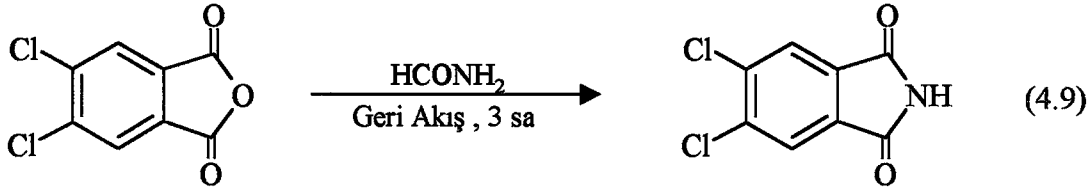


4.1.9 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion Sentezi [44,113]

22 g (0.101 mol) 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandion 30 ml formamid (HCONH₂) içinde 3 sa geri akışta tutulur. Elde edilen açık gri renkli çökelti oda sıcaklığına soğutulur. Vakum altında filtrelenerek çok miktarda saf suyla yıkanır. Oda sıcaklığındaki vakumlu desikatörde fosfor pentoksit (P₂O₅) üzerinde 12 sa kurutulur.

Ürün : C₈H₃NCl₂O₂, E.N.:193-195 °C, açık yeşilimsi sarı toz.

Reaksiyon Verimi : 21.2 g (%97).

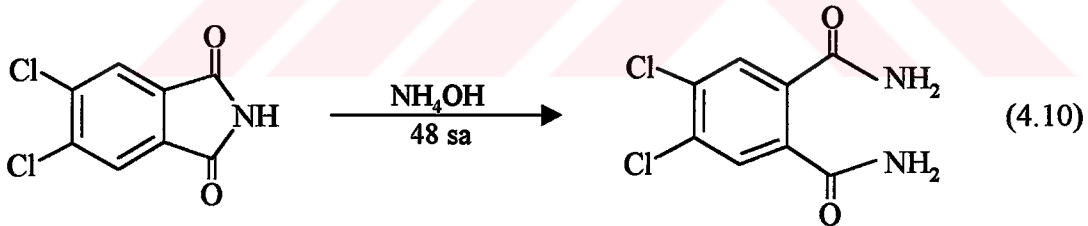


4.1.10 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid Sentezi [44,113]

22 g (0.102 mol) 5,6-dikloro-1H-izindol-1,3(2H)-dion 300 ml %25'lik amonyum hidroksit (NH₄OH) içinde 24 sa karıştırılır. 100 ml %33'lük amonyum hidroksit (NH₄OH) eklenir ve karıştırma 24 sa daha sürdürülür. Oluşan çökelti vakum altında filtrelendir. Saf suyla nötral oluncaya dek yıkanır. Vakumlu etüvde 60 °C'de 24 sa, daha sonra da vakumlu etüvde 60 °C'de fosfor pentoksit (P₂O₅) üzerinde 12 sa kurutulur.

Ürün : C₈H₆N₂Cl₂O₂, E.N.:245-247 °C, beyaz toz.

Reaksiyon Verimi : 18.2 g (%77).



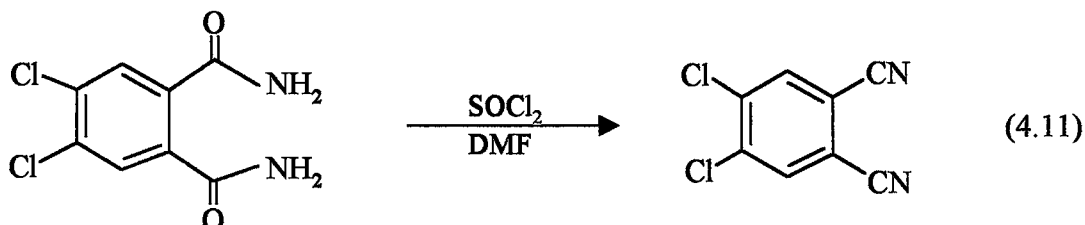
4.1.11 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen Sentezi [44,113]

96.3 ml kuru dimetilformamid (DMF) tuz-buz banyosunda 0 °C'ye soğutulur. 67.4 ml tanyonil klorür (SOCl₂) argon (Ar) gazı örtüsü altında damla damla dimetilformamidin içine eklenir. 19.26 g (0.083 mol) 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksamid 2 sa içinde azar azar katılır. Karışım 0-5 °C arasında 5 sa, daha sonra da oda sıcaklığında 12 sa karıştırılır. 700 ml buzlu su üzerine dökülerek çökmeye bırakılır. Oluşan çökelti vakum altında filtrelendir ve çok miktarda saf suyla nötral oluncaya dek yıkanır. Vakumlu etüvde 100 °C'de 3 sa kurutulur. İki kez

300 ml metil alkolden kristallendirme sonrası vakumlu etüvde 60 °C'de 3 sa kurutulur.

Ürün : $C_8H_2N_2Cl_2$, E.N.:177-179 °C, kirli beyaz parlak küçük kristal.

Reaksiyon Verimi : 12 g (%73).

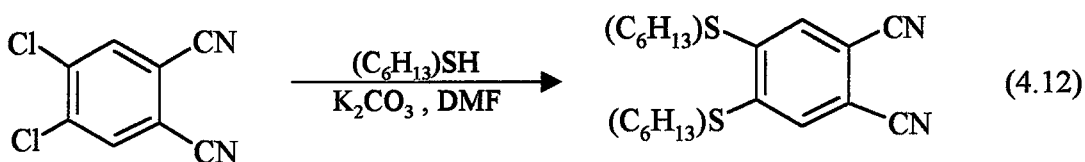


4.1.12 4,5-Bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen Sentezi [113,117]

7.165 g (60.6 mmol) 1-hekzan tiyol ($(C_6H_{13})SH$) 35 ml kuru dimetilformamid (DMF) içinde argon (Ar) gazı örtüsü altında çözülür. 5.91 g 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen eklenerek 15 dak karıştırılır. 15 g (109 mmol) ince öğütülmüş kuru potasyum karbonat (K_2CO_3) etkin karıştırma altında 2 sa süresince azar azar katılır. Argon örtüsü altında ve oda sıcaklığında 12 sa karıştırma sürdürülür. 300 g buzlu su üzerine dökülerek çökmeye bırakılır. Oluşan çökelti vakum altında filtrelendir. Saf suyla nötral oluncaya dek yıkanır. 500 ml etil alkolden (C_2H_5OH) kristallendirilir. Vakumlu etüvde 40 °C'de 12 sa kurutulur.

Ürün : $C_{20}H_{28}N_2S_2$, E.N.:70 °C, uçuk sarı parlak küçük iğne kristal.

Reaksiyon Verimi : 8.5 g (%79).



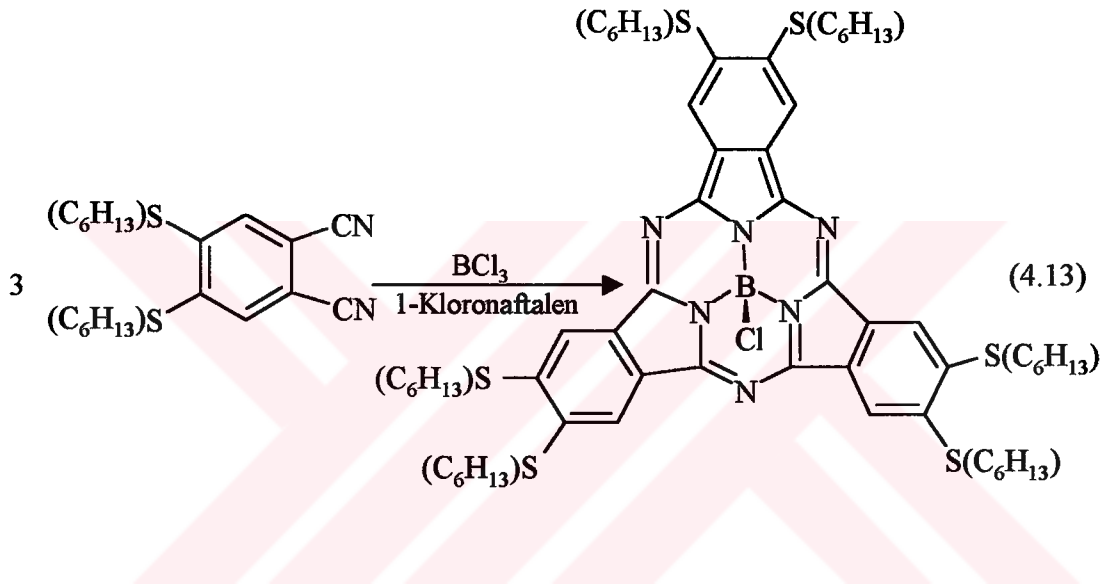
4.1.13 Bor Kompleksi Sentezi [111]

2 g (5.55 mmol) 4,5-bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen argon (Ar) gazı örtüsü altında 4 ml kuru 1-kloronaftalen içinde çözünür. Çözelti tuz-buz banyosunda soğutulur. Kuru 1-kloronaftalen içinde 0.217 g (1.85 mmol) bortriklorür çözeltisi

hazırlanarak eklenir. Reaksiyon karışımı 0 °C'de 10 dak karıştırıldıktan sonra yağ banyosunda 100 °C'ye ısıtılır. Reaksiyon 100 °C'de 4 sa sürdürülür. Oda sıcaklığına soğutulur. Koyu mor karışım 50 ml etil alkol (C₂H₅OH) ile seyreltilir. Vaksa benzer çökelti santrifüjlenir. Etil alkol ile seyreltilip santrifüjleme basamakları birçok kez yinelenir. Ham ürün diklormetan (CH₂Cl₂) içinde çözünür. Etil alkol eklenerek çözeltiden çöktürme yapılır. Santrifüjlenerek ürün elde edilir.

Ürün : C₆₀H₈₄N₆S₆BCl, lacivertimsi mor vaks.

Reaksiyon Verimi : 0.59 g (%28).



4.2 Yeni Maddelerin Sentezi

4.2.1 2-Asetilaminoetiltilyo-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin (1)

Sentezi [111]

0.325 g (1.239 mmol) 5-(2-asetilaminoetiltilyo)-1,3-diiminoizindolin, 0.2 g (0.177 mmol) bor kompleksi, 0.5 ml kuru 1-kloronaftalen ve 1 ml kuru dimetilformamid (DMF) argon (Ar) gazı örtüsü altında karıştırılır. Reaksiyon karışımı 80 °C'ye dek ısıtılır. Bu sıcaklıkta ve argon örtüsü altında reaksiyon 12 sa sürdürülür. Oda sıcaklığına soğutulur. Buzlu su üzerine dökülerek çökmeye bırakılır. Oluşan koyu yeşil renkli çökelti filtrelenir. Ürün kolon kromatografisi ile ayrılır (silika jel üzerinde önce 1:10 metil alkol:kloroform (CH₃OH:CHCl₃), sonra 1:1 dimetilformamid:kloroform (DMF:CHCl₃), son olarak kloroform (CHCl₃)). (Ek A1)

Reaksiyon Verimi : 0.2338 g (%14).
Ürün Formül : $C_{72}H_{97}N_9OS_7$.
Görünüş : Koyu yeşil vaks.
Çözünürlük : Diklormetan, kloroform, aseton, dietil eter.
Analiz Elementel: Sonuç (%): C(65.82), H(7.34), N(9.03).
Hesap (%): C(65.07), H(7.36), N(9.49).
(Molekül Ağırlığı: 1329.082 g/mol).
UV/VIS : ($CHCl_3$) 727 ve 695 nm (Q-bantları), 340 nm (B-bantı).
IR : ~3400, 3311, 3081, 2979, 2928, 2877, 1651, 1600, 1472, 1370, 758 cm^{-1} .
 1H -NMR : ($CDCl_3$) 8.22-7.46 (m, 9H, Ar-H), 6.80 (geniş s, 1H, -NH-C=O), 4.20 (s, 2H, -SCH₂-), 3.80 (s, 2H, -NCH₂-), 3.29 (t, 12H, -SCCH₂-), 2.96 (t, 12H, -SCH₂-), 2.16 (s, 3H, -CH₃), 2.03-1.26 (m, 36H, -CCH₂C-), 1.03 (t, 18 H, -CH₃), -4.5 (geniş, halka içi -NH) ppm.

4.2.2 Çinko(II)-2-asetilaminoetiltiyo-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyanın (2) Sentezi [113]

33.6 mg (0.137 mmol) 4-(2-asetilaminoetiltiyo)ftalonitril, 444.6 mg (1.233 mmol) 4,5-bis(hekziltiyo)-1,2-diyanobenzen ve 30.07 mg (0.137 mmol) çinko(II) asetatdihidrat ($(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$) 3 ml kuru dimetilformamid (DMF) içinde argon (Ar) gazı örtüsü altında çözülür. Yağ banyosunda 170 °C'ye ısıtılır. Reaksiyon 170 °C'de ve argon örtüsü altında 12 sa sürdürülür. Oda sıcaklığına soğutulur. Buzlu su üzerine dökülerek çökmeye bırakılır. Oluşan çökeltiler vakum altında filtrelendir. Koyu yeşil renkli ürün kolon kromatografisi ile ayrılır (silika jel üzerinde önce 2:8 tetrahidrofuran:kloroform (THF: $CHCl_3$), sonra 1:1 dimetilformamid:kloroform (DMF: $CHCl_3$)). (Ek B1)

Reaksiyon Verimi : 0.0192 g (%10).
Ürün Formül : $C_{72}H_{95}N_9OS_7Zn$.
Görünüş : Koyu yeşil vaks.
Çözünürlük : Diklormetan, kloroform, aseton, dietil eter, petrol eteri.

Analiz Elementel: Sonuç (%): C(61.98), H(6.50), N(8.98).

Hesap (%): C(62.11), H(6.88), N(9.05).

(Molekül Ağırlığı: 1392.457 g/mol).

UV/VIS : (CHCl₃) 709 nm (Q-bantı), 361 nm (B-bantı).

IR : ~3400, 3081, 2979, 2928, 2877, 1651, 1600, 1472, 1370, 758 cm⁻¹.

4.2.3 Çinko(II)-2-nitro-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyanın (3)

Sentezi [111,114]

0.173 g (1 mmol) 4-nitroftalonitril ve 1.442 g (4 mmol) 4,5-bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen birlikte iyice ezilerek taneleri küçültülür ve çok iyi şekilde karıştırılır. Argon (Ar) gazı örtüsü altında 3 ml kuru DMF içinde çözülür. 0.878 g (4 mmol) çinko(II) asetatdihidrat eklenir. Reaksiyon karışımı yağ banyosunda 170 °C'ye dek ısıtılır. Bu sıcaklıkta ve argon örtüsü altında reaksiyon 6 sa sürdürülür. Oda sıcaklığına soğutma sonrası 70 ml etil alkol (C₂H₅OH) eklenir. Oluşan koyu yeşil renkli çökelti filtrelendir ve soğuk etil alkolle yıkanır. Ürün kolon kromatografisi ile ayrılır (silika jel üzerinde önce 1:1 tetrahidrofuran:kloroform (THF:CHCl₃), sonra 3:7 tetrahidrofuran:karbontetraklorür (THF:CCl₄)). (Ek C1)

Reaksiyon Verimi : 1.2015 g (%91).

Ürün Formül : C₆₈H₈₇N₉O₂S₆Zn.

Görünüş : Koyu yeşil vaks.

Çözünürlük : Diklormetan, kloroform, toluen.

Analiz Elementel: Sonuç (%): C(61.54), H(6.72), N(9.42).

Hesap (%): C(61.86), H(6.64), N(9.55).

(Molekül Ağırlığı: 1320.282 g/mol).

UV/VIS : (CHCl₃) 710 nm (Q-bantı), 363 nm (B-bantı).

IR : 2979, 2928, 2877, 1600, 1549, 1472, 1370, 758 cm⁻¹.

¹H-NMR : (CDCl₃) 8.2-6.7 (geniş, 9H, Ar-H), 2.62 (geniş s, 12H, -SCCH₂-), 2.22 (geniş s, 12H, -SCH₂-), 1.92-1.26 (m, 36H, -CCH₂C-), 0.89 (s, 18H, -CH₃) ppm.

4.2.4 Çinko(II)-2-amino-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin-hidroklorür (4) Sentezi [114,118]

1.5 ml kuru dimetilformamid (DMF) ve 1.5 ml kuru tetrahidrofuran (THF) argon (Ar) gazı örtüsü altında karıştırılır. Bu karışıma 0.100 g (0.076 mmol) çinko(II)-2-nitro-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin **3** ve 0.0545 g (0.227 mmol) sodyum sülfür ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) eklenerek çözülür. Yağ banyosunda 100 °C'ye dek ısıtılır. Bu sıcaklıkta ve argon örtüsü altında reaksiyon 8 sa sürdürülür. Oda sıcaklığına soğutma sonrası sıvının içinden hidroklorik asit (HCl) gazı geçirilir. Oluşan koyu yeşil renkli çökelti filtrelenir. (EkD1)

Reaksiyon Verimi : 0.9661 g (%96).

Ürün Formül : $\text{C}_{68}\text{H}_{90}\text{N}_9\text{ClS}_6\text{Zn}$.

Görünüş : Koyu yeşil vaks.

Çözünürlük : Diklormetan, kloroform, , dietil eter, DMF, THF, toluen.

Analiz Elementel: Sonuç (%): C(61.91), H(6.80), N(9.46).

Hesap (%): C(61.56), H(6.84), N(9.50).

(Molekül Ağırlığı: 1326.761 g/mol).

UV/VIS : (CHCl_3) 712 nm (Q-bantı), 337 nm (B-bantı).

IR : 3081, 2979, 2928, 2877, 2800, 1600, 1472, 1370, 758 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 9.49 (geniş s, 3H, $-\text{NH}_3^+$), 8.6-7.0 (geniş, 9H, Ar-H), 3.23 (geniş s, 12H, $-\text{SCCH}_2-$), 2.72 (s, 12H, $-\text{SCH}_2-$), 2.17-1.26 (m, 36H, $-\text{CCH}_2\text{C}-$), 1.00 (s, 18H, $-\text{CH}_3$) ppm.

4.2.5 2,4,6-Tris[amino-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin]-s-triazin (5) Sentezi [119]

0.0117 g (0.063 mmol) siyanürik klorür ($\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$) argon (Ar) gazı örtüsü altında 80 ml kuru tetrahidrofuran (THF) içinde çözülür. 0.2516 g (0.190 mmol) çinko(II)-2-amino-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin hidroklorür **4** ve daha sonra 0.1253 g potasyum karbonat (K_2CO_3) eklenir. Yağ banyosunda 70 °C'ye dek ısıtılır. Bu sıcaklıkta ve argon örtüsü altında reaksiyon 24 sa sürdürülür. Oda sıcaklığına soğutulur. Vakum altında filtrelenerek oluşmuş potasyum klorür (KCl) ayrılır. Su banyosunda buharlaştırmayla çözücü uzaklaştırılır. Oluşan koyu yeşil renkli ürün

kolon kromatografisi ile ayrılır (silika jel üzerinde önce 1:10 tetrahidrofuran:kloroform (THF:CHCl₃), sonra 1:10 metil alkol:kloroform (CH₃OH:CHCl₃)). (Ek E1)

Reaksiyon Verimi : 0.1948 g (%78).

Ürün Formül : C₂₀₇H₂₆₄N₃₀S₁₈Zn₃.

Görünüş : Koyu yeşil vaks.

Çözünürlük : Kloroform, dietil eter, toluen, DMF, THF.

Analiz Elementel: Sonuç (%): C(62.97), H(6.99), N(9.83).

Hesap (%): C(63.01), H(6.74), N(10.65).

(Molekül Ağırlığı: 3945.931 g/mol).

UV/VIS : (CHCl₃) 710 nm (Q-bantı), 363 nm (B-bantı).

IR : 3489-3413, 2979, 2928, 2877, 1600, 1472, 1370, 758 cm⁻¹.

¹H-NMR : (CDCl₃) 8.0-7.0 (geniş, 27H, Ar-H), 2.70 (geniş s, 36H, -SCH₂-), 3.12 (geniş s, 36H, -SCCH₂-), 1.73 (s, 3H, -NH-), 1.58-1.31 (m, 108H, -CCH₂C-), 0.92 (s, 54H, -CH₃) ppm.

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmada önce ticari olarak bulunabilen ftalimid ve 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asitten başlayarak toplam 13 reaksiyon basamağıyla yeni maddelerin sentezinde kullanılan başlangıç maddeleri elde edilmiştir.

Birinci aşamada 5-(2-asetilaminoetiltiltiyo)-1,3-diiminoizindolin ve bor kompleksi literatürde bulunan benzer yöntemle [111] reaksiyona sokularak yeni tip metalsiz asimetric ftalosiyenin 1 sentezlenmiştir.

İkinci aşamada istatistiksel yöntemle [113] iki farklı dinitril türevi olan 4-(2-asetilaminoetiltiltiyo)ftalonitril ve 4,5-bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzenin çinko asetat ile birlikte reaksiyonuyla metalli asimetric ftalosiyenin 2 elde edilmiştir.

Üçüncü aşamada ise yine istatistiksel yöntemle [114] farklı dinitril türevlerinden başlayarak asimetric olarak süstitüye olmuş nitro taşıyan çinko(II) ftalosiyenin 3 sentezlenmiştir. Dinitril başlangıç maddeleri olarak 4-nitroftalonitril ve 4,5-bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen kullanılmıştır. Elde edilen bu ftalosiyenin sodyum sülfür yardımıyla amin şekline 4 indirgenmiştir. Daha sonra bu metalli ftalosiyenin ile siyanürik klorür birleştirilerek üçlü ftalosiyenin taşıyan bir trimerik bileşik 5 sentezi gerçekleştirilmiştir.

Maddelerin beklenen yapıları elementel analiz; UV/VIS, IR ve NMR spektrometresi yöntemleriyle aydınlatılmıştır.

5.1 2-Asetilaminoetiltiltiyo-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin (1)

Asimetric ftalosiyenin eldesinde kullanılan yöntemlerden biri bir diiminoizindolin türevi ile subftalosiyenin olarak da anılan bor kompleksinin halka genişlemesi reaksiyonudur. Bu yöntemle literatürde [111] bulunan benzer şekilde sentezlenen metalsiz asimetric ftalosiyenin 1 5-(2-asetilaminoetiltiltiyo)-1,3-diiminoizindolin ve altı hekziltiyo ($-S(C_6H_{13})$) grubu taşıyan bor kompleksi başlangıç maddelerinden yola

çıkılarak hazırlanmıştır. Reaksiyon, çözücü olarak kuru 1-kloronaftalen ve kuru DMF varlığında argon gazı örtüsü altında 80 °C'de yürütülmüştür. Kolon kromatografisiyle ayrılan koyu yeşil renkli ürün %14 verimle elde edilmiştir.

Çok belirgin renkleri ve zengin π elektronlarıyla ftalosiyanınler UV/VIS spektrumunda karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. 500-730 nm arasında π - π^* geçişleri ve bileşiğin şiddetli yeşil renginin sonucu Q-bantı olarak adlandırılan şiddetli absorplama vardır. Bundan başka, 320-420 nm arasında da n - π^* geçişleri yüzünden ortaya çıkan B-bantı (ya da Soret bantı) denilen bir absorpsiyon bantı bulunur.

D_{2h} simetrisiyle metalsiz bir ftalosiyaninde Q-bantı ikiye ayrılıp yanyana çift pik olarak ortaya çıkar. Periferal olarak uzun zincirli alkiltiyo gruplarıyla süstitüye olmuş ftalosiyanınlerin Q-bantı 700 nm'den daha büyük dalga boyuna kayar. 1 bileşiğinin kloroformda alınan UV/VIS spektrumu (Ek A2) bu iki gerçeği de yansıtmaktadır. 727 ve 695 nm'de çift Q-bantı, 340 nm'de de B-bantı görülmektedir. 665 nm'de küçük omuz şeklindeki pik ise Q-bantının titreşim tonlarına aittir.

Yapı aydınlatılması amacıyla alınan IR spektrumlarında iki bölge önemli derecede yardımcı olur. 4000-1300 cm^{-1} arasındaki kısa dalga boyu bölgesi “fonksiyonel grup bölgesi” olarak adlandırılır. -OH, -NH ve -C=O gibi önemli fonksiyonel grupların karakteristik gerilme pikleri bu bölgede ortaya çıkar. 1300-909 cm^{-1} arasındaki spektrumun ara bölgesi genellikle “parmak izi bölgesi” olarak kabul edilir. Birbirleriyle etkileşimde olan titreşimlerin oluşturduğu piklerle bu bölgedeki absorpsiyon şekli çoğunlukla karışıktır ve büyük olasılıkla bir molekülün yalnız kendine özel ve tektir. 909-650 cm^{-1} arasındaki bölgede absorpsiyon pikleri aromatik yapıyı gösterir. Aromatik ve heteroaromatik bileşiklerin bu bölgedeki düzlem dışına çıkan -CH ve halka bükülme absorpsiyon pikleri çoğunlukla süstitüsyon durumuyla ilgilidir.[120,121]

1 bileşiğinin potasyum bromür (KBr) tabletiyle alınan IR spektrumunda (Ek A3) metalsiz ftalosiyanın yapısı 3311 cm^{-1} 'de çıkan halka içindeki -NH piki ile doğrulanmaktadır. Aromatik -C=C piki 1600 cm^{-1} 'de, aromatik -CH piki de 3081 cm^{-1} 'de görülmektedir. 758 cm^{-1} 'deki pik süstitüye benzen yapısını göstermektedir. Süstitüyentlerdeki alifatik -CH gerilme pikleri 2979, 2928, 2877 cm^{-1} 'de; alifatik

-CH₃ bükülme pikleri 1472, 1370 cm⁻¹'de; -C=O piki 1651 cm⁻¹'de ve -NH çoklu gerilme pikleri 3400 cm⁻¹ civarında yer almaktadır.

Maddenin dötero kloroform (CDCl₃) ile alınan ¹H-NMR spektrumları (Ek A4 ve Ek A5) incelendiğinde 7.46-8.22 ppm arasındaki multiplerle aromatik protonlar görülmektedir. -4.5 ppm'deki geniş pik metallsiz ftalosiyanın halkası içindeki -NH grubunun varlığını göstermektedir. Hekziltiyo zincirinde bulunan -SCCH₂- 3.29 ppm'deki triplet pikle, -SCH₂- 2.96 ppm'deki triplet pikle, -CCH₂C- 1.26-2.03 ppm arasındaki multiplerle ve -CH₃ 1.03 ppm'deki triplet pikle ortaya çıkmaktadır. Asimetrik olarak süstitüye olmuş asetilaminoetiltiyo zincirindeki -NH-C=O protonu 6.80 ppm'deki geniş singlet pikle, -SCH₂- 4.20 ppm'deki triplet yerine singlet çıkan pikle, -NCH₂- 3.80 ppm'deki dublet yerine singlet çıkan pikle, -CH₃ ise 2.16 ppm'deki singlet pikle doğrulanmaktadır.

5.2 Çinko(II)-2-asetilaminoetiltiyo-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyanın (2)

Asimetrik ftalosiyanınların eldesinde en çok kullanılan yöntem istatistiksel ftalonitril (ya da diiminoizoidolin) siklotetramerleşmesidir. Farklı iki dinitril türevi olarak 4-(2-asetilaminoetiltiyo)ftalonitril ve 4,5-bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen çinko(II) asetat ile literatürde [113] benzeri bulunan şekilde argon gazı örtüsü altında 170 °C'de kaynatılarak reaksiyona sokulmuş ve metalli asimetrik ftalosiyanın 2 sentezlenmiştir. Çözücü olarak kuru DMF kullanılmıştır. Koyu yeşil renkli ürün kolon kromatografisiyle ayrılmış ve %10 verimle elde edilmiştir.

Düzlemsel metalli ftalosiyanınlar D_{4h} simetrisindedirler ve Q-bantı ikiye ayrılmadan tek pik olarak ortaya çıkar. 2 bileşiğinin kloroformda alınan UV/VIS spektrumunda (Ek B2) bu gerçeğe uygun olarak Q-bantı 709 nm'de tek pik olarak görülmektedir. 637 nm'deki omuz agregasyon sonucudur. B-bantı ise 361 nm'de yer almaktadır.

Maddenin KBr tabletiyle alınan IR spektrumu (Ek B3) incelendiğinde metalli olan bu ftalosiyanın için 1 bileşiğindeki metallsiz yapıyı yansıtan 3311 cm⁻¹'de bulunan halka içi -NH pikinin olmadığı görülmektedir. Aromatik -C=C piki 1600 cm⁻¹'de ve aromatik -CH piki 3081 cm⁻¹'de yer almaktadır. 758 cm⁻¹'de pik süstitüye benzeni göstermektedir. Süstitüyentlerdeki alifatik -CH 2979, 2928, 2877 cm⁻¹'deki gerilme

pikleriyle; alifatik $-\text{CH}_3$ 1472,1370 cm^{-1} 'deki bükülme pikleriyle; $-\text{NH}$ 3400 cm^{-1} civarındaki çoklu gerilme pikleriyle ve $-\text{C}=\text{O}$ ise 1651 cm^{-1} 'deki pikle belirlenmektedir.

5.3 Çinko(II)-2-nitro-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyanın (3)

Bu metalli asimetrik ftalosiyanın 3 farklı iki dinitriline istatistiksel tetramerleşmesi yöntemiyle hazırlanmıştır [114]. 4-Nitroftalonitril ve 4,5-bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen çinko(II) asetat ile birlikte argon gazı örtüsü altında 170 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta kaynatılmıştır. Çözücü olarak kuru DMF kullanılmıştır. Kolon kromatografisiyle ayrılan koyu yeşil renkli ürün %91 gibi oldukça yüksek bir verimle elde edilmiştir.

3 bileşiğinin kloroformda alınan UV/VIS spektrumu (Ek C2) incelendiğinde 710 nm 'de görülen Q-bantı metalli ftalosiyanın yapısını doğrulamaktadır. Agregasyon sonucu 638 nm'de küçük bir omuz görülmektedir. B-bantı ise 363 nm'de bulunmaktadır.

Maddenin KBr tabletiyle alınan IR spektrumunda (Ek C3) 1600 cm^{-1} 'deki pikle aromatik $-\text{C}=\text{C}$; 758 cm^{-1} 'deki pikle sübstitüye benzen; 2979, 2928, 2877 cm^{-1} 'deki gerilme pikleriyle alifatik $-\text{CH}$; 1472, 1370 cm^{-1} 'deki bükülme pikleriyle alifatik $-\text{CH}_3$ ve 1549 cm^{-1} 'deki pikle de $-\text{NO}_2$ yapısı doğrulanmaktadır.

Maddenin dötero kloroform ile alınan ^1H -NMR spektrumunda (Ek C4) aromatik protonlar 6.7-8.2 ppm arasında agregasyon yüzünden geniş çıkan pikle görülmektedir. Yapıda bulunan $-\text{NO}_2$ grubu elektron çekici özelliğiyle aromatik protonları daha yüksek alana doğru kaydırmaktadır. Uzun alifatik zincirde bulunan $-\text{CCH}_2\text{C}-$ protonları 1.26-1.92 ppm arasında multipler, zincir ucunda yer alan $-\text{CH}_3$ ise 0.89 ppm'deki triplet yerine singlet çıkan pikle belirlenmektedir. 2.22 ppm'deki triplet yerine geniş singlet çıkan pik aromatiğe komşu $-\text{SCH}_2-$, 2.62 ppm'deki triplet yerine geniş singlet çıkan pik ise $-\text{SCCH}_2-$ yapısını ortaya koymaktadır.

5.4 Çinko(II)-2-amino-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyanın-hidroklorür (4)

Metalli asimetrik ftalosiyanın 3 bileşiğindeki nitro grubu sodyum sülfür yardımıyla literatürde [114] benzeri bulunan şekilde indirgenmiştir. Çözücü olarak

1:1 DMF:THF kuru şekilde kullanılmış ve reaksiyon 100 °C sıcaklıkta kaynatılarak ve argon gazı örtüsü altında yürütülmüştür. Reaksiyon sonrası sıvının içinden hidroklorik asit gazı geçirilerek koyu yeşil renkli ürün tuz halinde %96 verimle elde edilmiştir.

4 bileşiğinin kloroformda alınan UV/VIS spektrumunda (Ek D2) 712 nm'de metalli ftalosiyeninler için karakteristik olan tek Q-bantı, 337 nm'de de B-bantı görülmektedir. 640 nm'deki küçük omuz şeklindeki pik agregasyon oluşumu yüzündendir.

Maddenin KBr tabletiyle alınan IR spektrumunda (Ek D3) yer alan 1600 cm⁻¹'deki pikle aromatik –C=C ve 3081 cm⁻¹'deki pikle aromatik –CH yapısı belirlenmektedir. Sübstitüye benzen 758 cm⁻¹'deki pikle ortaya çıkmaktadır. 2979, 2928, 2877 cm⁻¹'deki gerilme pikleri alifatik –CH ve 1472, 1370 cm⁻¹'deki bükülme pikleri alifatik –CH₃ yapısını göstermektedir. Bileşiğin amin tuzu olduğu ise 2800 cm⁻¹'deki ve alifatik –CH gerilme piklerini de örten piklerle doğrulanmaktadır.

Maddenin dötero kloroform ile alınan ¹H-NMR spektrumuna (Ek D4) bakıldığında aromatik protonların 7.0-8.6 ppm arasında agregasyon yüzünden geniş bir pik olarak çıktığı görülmektedir. Uzun alifatik zincirde bulunan –CCH₂C– protonları 1.26-2.17 ppm arasında multipler, zincir ucundaki –CH₃ ise 1.00 ppm'de triplet yerine singlet çıkan pikle belirlenmektedir. 2.72 ppm'deki triplet yerine singlet çıkan pik aromatiğe komşu –SCH₂– ve 3.23 ppm'deki triplet yerine geniş singlet çıkan pik –SCCH₂– yapısını göstermektedir. Döteryum oksit (D₂O) değişimiyle yokolan 9.49 ppm'deki geniş singlet pik –NH₃⁺ (aminin hidroklorür tuzu) varlığını doğrulamaktadır (Ek D5).

5.5 2,4,6-Tris[amino-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin]-s-triazin (5)

Metalli asimetrik ftalosiyenin 4 ile bir s-triazin olan siyanürik klorür reaksiyona sokularak üçlü ftalosiyenin grubu taşıyan trimerik ürün 5 sentezlenmiştir. Çözücü olarak kuru THF ve reaksiyon sonucu çıkan hidroklorik asiti bağlamak üzere kuru potasyum karbonat kullanılmıştır. Reaksiyon argon gazı örtüsü altında yürütülmüştür. Kolon kromatografisi ile ayrılan koyu yeşil renkli ürün %78 verimle elde edilmiştir.

5 bileşiğinin kloroformda alınan UV/VIS Spektrumunda (Ek E2) 710 nm’de Q-bantı, 638 nm’de agregasyon yüzünden bir omuz ve 363 nm’de de B-bantı yer almaktadır.

Maddenin KBr tabletle alınan IR spektrumuna (Ek E3) bakıldığında yapıdaki aromatik $\text{C}=\text{C}$ 1600 cm^{-1} ’deki pikle; süstitüye benzen 758 cm^{-1} ’deki pikle; alifatik CH $2979, 2928, 2877\text{ cm}^{-1}$ ’deki gerilme pikleriyle; alifatik CH_3 $1472, 1370\text{ cm}^{-1}$ ’deki bükülme pikleriyle ve NH $3489-3413\text{ cm}^{-1}$ ’deki gerilme pikiyle doğrulanmaktadır.

Maddenin dötero kloroform ile alınan ^1H -NMR spektrumunda (Ek E4) 7.0-8.0 ppm arasında agregasyon yüzünden geniş çıkan pik aromatik protonları göstermektedir. Uzun alifatik zincirde bulunan CCH_2C - protonları 1.31-1.58 ppm adasındaki multiplerle görülmektedir. 0.92 ppm’de triplet yerine singlet olarak çıkan pik alifatik zincirin ucundaki CH_3 yapısını ortaya koymaktadır. Aromatiğe komşu SCH_2 - 2.70’deki triplet yerine geniş singlet olarak çıkan pikle belirlenmektedir. Yine triplet yerine geniş singlet olarak görülen SCCH_2 - piki 3.12 ppm’de yer almaktadır. 1.73 ppm’de varolan ve döteryum oksit değişimi sonucu kaybolan pik ise NH - yapısını doğrulamaktadır (Ek E5).

KAYNAKLAR

- [1] **Bekaroğlu, Ö.**, 1996. Review: Phthalocyanines Containing Macrocycles, *Appl. Organometallic Chem.*, **10**, 605-622.
- [2] **Mohammad, M. A., Ottenbreit, P., Prass, W., Schnurpfeil, G. and Whörle, D.**, 1992. *Thin Solid Films*, **213**, 285.
- [3] **Schulz, H., Lehman, H., Rein, M. and Hanack, M.**, 1991. Phthalocyaninatometal and Related Complexes with Special Electrical and Optical Properties, *Struct. Bonding*, **74**, 41-46.
- [4] **Braun, A. and Tcherniac, J.**, 1907. Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **40**, 2709-2714.
- [5] **Thomas, A. L.**, 1990. Phthalocyanine Research and Applications, CRC Press, Florida.
- [6] **De Diesbach, H. and von der Weid, E.**, 1927. Quelques Sels Complexes o-Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine, *Helv. Chim. Acta*, **10**, 886-887.
- [7] **Dandridge, A. G., Drescher, H. A. and Thomas, J.**, 1929. Dyes, *British Patent*, No:322,169.
- [8] **Byrne, G. T., Linstead, R. P. and Lowe, A. R.**, 1934. Phthalocyanines. Part II. The Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives from o-Cyanobenzamide and Phthalimide, *J. Chem. Soc.*, 1017-1022.
- [9] **Linstead, R. P. and Lowe, A. R.**, 1934. Phthalocyanines. Part III. Preliminary Experiments on the Preparation of Phthalocyanines from Phthalonitrile, *J. Chem. Soc.*, 1022-1027.
- [10] **Dent, C. E. and Linstead, R. P.**, 1934. Phthalocyanines. Part IV. Copper Phthalocyanine, *J. Chem. Soc.*, 1027-1031.
- [11] **Dent, C. E., and Linstead, R. P.**, 1934. Phthalocyanines. Part VI. The Structure of the Phthalocyanines, *J. Chem. Soc.*, 1033-1037.
- [12] **Robertson, J. M.**, 1935. An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. Part I. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes, *J. Chem. Soc.*, 615-621.

- [13] **Robertson, J. M.**, 1936. An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. Part II. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes, *J. Chem. Soc.*, 1195-1209.
- [14] **Robertson, J. M. and Woodward, I.**, 1937. An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. Part III. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes, *J. Chem. Soc.*, 219-230.
- [15] **McKeown, N. B.**, 1998. Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge.
- [16] **Cronshaw, C. J. T.**, 1942. Les Phthalocyanines, *Endeavour*, **1**, 79-83.
- [17] **Komatsu, T., Ohta, K., Fujimoto, T. and Yamamoto, I.**, 1994. Electrochromic Materials 1. Liquid Crystalline Behavior and Electrochromism in Bis(octakis-n-alkylphthalocyaninato)lutetium(III) Complexes, *J. Mat. Chem.*, **4**, 533-536.
- [18] **Emmelius, M., Pawlowski, G. and Vollmann, H. W.**, 1989. Materials for Optical Data Storage, *Angewandte Chem., Int. Ed.*, **28**, 1445-1470.
- [19] **Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z. Z. and Bekaroğlu, Ö.**, 1996. Review: Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, *Appl. Organometallic Chem.*, **10**, 557-577.
- [20] **Cook, M. J.**, 1995. Liquid Crystalline Oligomeric and Polimeric Phthalocyanines, *Adv. Mat.*, **7**, 877.
- [21] **Humberstone, P., Clarkson, G. J., McKeown, N. B. and Treacher, K. E.**, 1996. Synthesis and Liquid Crystal Properties of Phthalocyanine Derivatives Containing Both Alkyl and Readily Oxidized Phenolic Substituents, *J. Mat. Chem.*, **6**, 315-322.
- [22] **Blower, M. A., Bryce, M. R. and Devonport, W.**, 1996. Synthesis and Aggregation of a Phthalocyanine Symmetrically Functionalized with 8 Tetrathiafulvalene Units, *Adv. Mat.*, **8**, 63-64.
- [23] **Imanishi, Y., Hattori, S., Hamada, T., Ishihara, S., Kakuta, A. and Numata, S.**, 1994. Fabrication and Optical Properties of Phthalocyanine Multilayered Films, *Mol. Crys., Liq. Crys.*, **225**, 35-44.
- [24] **Li, Y. J., Sun, R. G., Lu, A., Fan, Y., Kiang, D. P. and Zhang, L. G.**, 1994. Preparation and Characterization of C₆₀ and C₆₀-Phthalocyanine Derivative Alternate Layer Langmuir-Blodgett Films, *Thin Solid Films*, **248**, 83-85.
- [25] **Müller, E. W.**, 1950. Making Phthalocyanine Molecules Visible by a Field Emission Microscope, *Naturwissenschaften*, **37**, 333-334.

- [26] Uyeda, N., Kobayashi, T., Ishizuka, K. and Fujiyoshi, Y., 1972. Molecular Image Resolution in Electron Microscopy, *J. Appl. Phys.*, **43**, 5181-5189.
- [27] Kobayashi, T. and Isoda, S., 1993. Lattice Images and Molecular Images of Organic Materials, *J. Mat. Chem.*, **3**, 1-14.
- [28] Lu, X., Hipps, K. W., Wang, X. D. and Mazur, U., 1996. Scanning Tunneling Microscopy of Metal Phthalocyanines: d₇ ve d₉ Cases, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7197-7202.
- [29] Buchholz, J. C. and Somorjai, G. A., 1977. The Surface Structures of Phthalocyanine Mono-Layers and Vapor Grown Films: A Low-Energy Electron Diffraction Study, *J. Chem. Phys.*, **66**, 573-580.
- [30] Iyechika, Y., Yaklishi, K., Ikemeto, I. and Kuroda, H., 1982. Structure of Lead Phthalocyanine (triclinic form), *Acta Cryst.*, B38, 766-770.
- [31] Marks, T. J. and Somorjai, G. A., 1976. *J. Coating Tech.*, **48**, 53.
- [32] Lee, L. K., Sabelli, N. H. and Lebreton, P. R., 1982. Theoretical Characterization of Phthalocyanine, Tetraazaporphyrin and Porphyrin Electronic Spectra, *J. Chem. Phys.*, **86**, 3926.
- [33] Lever, A. B. P., Licoccia, S., Magnell, K., Minor, P. C. and Ramaswamy, B. S., 1982. Mapping of the Energy Levels of Metallophthalocyanines via Electronic Spectroscopy, Electrochemistry and Photochemistry, *Adv. Chem. Ser.*, **201**, 237.
- [34] Schaffer, A. M., Gouterman, M. and Davidson, E. R., 1973. Porphyrins XXVIII. Extended Hückel Calculations of Metal Phthalocyanines and Tetraazaporphyrins, *Theo. Chim. Acta*, **30**, 9-30.
- [35] Gouterman, M., 1977. Optical Spectra and Electronic Structure of Porphyrins and Related Macrocycles, Academic Press, New York.
- [36] Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P., 1989. Phthalocyanines Properties and Applications, VCH Publishers, Ontario.
- [37] Cook, M. J., Dunn, A. J., Howe, S. D., Thompson, A. J. and Harrison, K. J., 1988. Octa-alkoxyphthalocyanine and Naphthalocyanine Derivatives: Dyes with Q-Band Absorption in the Far Red or Near-Infrared, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2453-2458.
- [38] Miller, J. S. and Epstein, A. J., 1996. Molecular and Polymeric Magnets, *Chem. Ind.*, 49-53.
- [39] Miller, J. S., Vazquez, C., Calabrese, J. C., McLean, R. S. and Epstein, A. J., 1994. Cooperative Magnetic Behavior of α -Manganese(III) and β -Manganese(III)phthalocyaninetetracyanoethenide (1/1), *Adv. Mat.*, **6**, 217-221.

- [40] Lee, S., Yudkowsky, M., Halperin, W. P., Ogawa, M. Y. and Hoffman, B. M., 1987. One-Dimensional Magnetism in Copper Phthalocyanine, *Phys. Rev. B, Cond. Mat.*, **35**, 5003-5007.
- [41] Moser, F. H. and Thomas, A. L., 1983. The Phthalocyanines. Volume I: Properties, CRC Press, Florida.
- [42] Leznoff, C. C. and Hall, T. W., 1982. The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support, *Tetrahedron Letters*, **23**, 4, 3023-3026.
- [43] Thompson, J. A., Murata, K., Miller, D. C., Stanton, J. L., Broderick, W. E., Hoffman, B. M. and Ibers, J. A., 1993. Synthesis of high Purity Phthalocyanines (Pc). High Intrinsic Conductivities in the Molecular Conductors $H_2(Pc)I$ and $Ni(Pc)I$, *Inorg. Chem.*, **32**, 3546-3553.
- [44] Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. and Yamada, A., 1993. A Simple Synthesis of 4,5-Disubstituted 1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-Octasubstituted Phthalocyanines, *Synthesis*, 194-196.
- [45] McKeown, N. B., Chambrier, I. and Cook, M. J., 1990. Synthesis and Characterization of Some 1,4,8,11,15,18,22,25-octaalkylphthalocyanines and 1,4,8,11,15,18-hexaalkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1169-1177.
- [46] De Cian, A., Moussavi, M., Fischer, J. and Weiss, R., 1985. Synthesis, Structure, Spectroscopic and Magnetic Properties of Lutetium(III) Phthalocyanine Derivatives: $LuPc_2.CH_2Cl_2$ and $[LuPc(OAc)(H_2O)_2].H_2O$, *Inorg. Chem.*, **24**, 3162-3167.
- [47] Cariati, F., Galizzioli, F. and Busetto, C., 1975. New Adducts of Phthalocyanine Cobalt(II) with Pyridine and 4-methylpyridine and Their Vibrational, Magnetic and Electronic Properties I. Reactivity Towards Oxygen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 556-561.
- [48] Ghosez, P., Cote, R., Gastonguay, L., Veilleux, G., Denes, G. and Dodelet, J. P., 1993. Characterization of a Highly Photoactive Molecular Semicunductor: Oxotitanium Phthalocyanine, *Chem. Mat.*, 1581-1590.
- [49] Wynne, K. J., 1984. Crystal and Molecular Structure of Chloro(phthalocyaninato)gallium(III), $Ga(Pc)Cl$, and Chloro(phthalocyaninato)aluminum(III), $Al(Pc)Cl$, *Inorg. Chem.*, **23**, 4658-4663.
- [50] Joyner, R. D. and Kenney, M. E., 1962. Phthalocyaninosilicon Compounds, *Inorg. Chem.*, **1**, 236-238.
- [51] Krueger, P. C. and Kenney, M. E., 1963. Dialkoxypthalocyaninosilicon Derivatives, *J. Org. Chem.*, **28**, 3379-3381.

- [52] **Mikhalenko, S. A., Barknova, S. V., Lebedev, O. L. and Luk'yanets, E. A.,** 1971. Phthalocyanines and Related Compounds IX. Synthesis and Electronic Absorption Spectra of Tetra-*t*-butylphthalocyanines, *Zhurnal Obshchei Khimii*, **41**, 2735-2739.
- [53] **Hanack, M., Metz, J. and Pawlowski, G.,** 1982. Lösliche Trans-di-1-alkinyl und Poly-trans-ethinyl(tetraalkylphthalocyaninato)metal IVB Derivate, *Chem. Ber.*, **115**, 2836-2853.
- [54] **Kovshev, E. I., Solov'eva, L. I., Mikhalenko, S. A. and Luk'yanets, E. A.,** 1976. Synthesis of Substituted o-Phthalonitriles by the Rosemund von Braun Reaction, *Zhurnal Vsesoyuznogo Khimicheskogo Obshchestva im D. I. Mendeleeva (Mendeleev Chem. J.)*, **21**, 465-466.
- [55] **Metz, J., Schneider, O. and Hanack, M.,** 1984. Synthesis and Properties of Substituted (Phthalocyaninato)iron and (Phthalocyaninato)cobalt Compounds and Their Pyridine Adducts, *Inorg. Chem.*, **23**, 1065-1071.
- [56] **Hanack, M., Meng, D. Y., Beck, A., Sommerauer, M. and Subramanian, L. R.,** 1993. Separation of Structural Isomers of Tetra-*tert*-butylphthalocyaninatonicel(II), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 58-60.
- [57] **Marcuccio, S. M., Svirskaya, P. I., Greenberg, S., Lever, A. B. P., Leznoff, C. C. and Tomer, K. B.,** 1985. Binuclear Phthalocyanines Covalently Linked Through Two-Atom and Four-Atom Bridges, *Can. J. Chem.*, **63**, 3057-3069.
- [58] **Ogawa, K., Kinoshita, S., Yonehara, H., Nakahara, H. and Fukuda, K.,** 1989. Highly Ordered Monolayer Assemblies of Phthalocyanine Derivatives, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 477-479.
- [59] **Fujiki, M. and Tabei, H.,** 1988. Preparation and Electrical Properties of Lightly Substituted Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Films, *Langmuir*, **4**, 320-328.
- [60] **Pawlowski, G. and Hanack, M.,** 1980. A Convenient Synthesis of Octasubstituted Phthalocyanines, *Synthesis*, 287-289.
- [61] **Sielcken, O. E., van Tilborg, M. M., Roks, M. F. M., Hendriks R., Drenth, W. and Nolte, R. J. M.,** 1987. Synthesis and Aggregation Behavior of Hosts Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4261-4265.
- [62] **Clarkson, G. J., Hassan, B. M., Maloney, D. R. M. and McKeown, N. B.,** 1996. Thermotropic and Lyotropic Mesophase Behavior of Some Novel Phthalocyanine-Centered Poly(oxyethylene)s, *Macromolecules*, **29**, 1854-1856.
- [63] **Fujiki, M., Tabei, H. and Kurihara, T.,** 1988. In-Plane Dichroism of Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Films, *Langmuir*, **4**, 1123-1126.

- [64] **Cambridge, A. N., Cook, M. J., Harrison, A. J. and McKeown, N. B.,** 1991. Synthesis and Characterization of Some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa(alkoxymethyl)phthalocyanines: A New Series of Discotic Liquid Crystals, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3053-3058.
- [65] **Kovshev, E. I., Puchnova, V. A. and Luk'yanets, E. A.,** 1971. Phthalocyanines and Related Compounds VI. Synthesis of Dinitriles of Substituted Naphthalene-2,3-dicarboxylic Acids, *Zhurnal Org. Khimii*, **7**, 369-371.
- [66] **Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S. and Osa, T.,** 1990. New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogues by the use of Structurally Distorted Subphthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9640-9641.
- [67] **Young, J. G. and Onyebuagu, W.,** 1990. Synthesis and Characterization of Disubstituted Phthalocyanines, *J. Org. Chem.*, **55**, 2155-2159.
- [68] **Sekiguchi, A., Pasztor, K., Shimo, N. and Masuhara, H.,** 1992. Micrometer Patterning of Phthalocyanine Derivatives by Selective Chemical Vapor-Deposition Method, *J. Vacuum Sci. Tech. A, Vacuum Surfaces and Films*, **10**, 1508-1510.
- [69] **Yudasaka, M., Nakanishi, K., Hara, T., Tanaka, M., Kurita, S. and Kawai, M.,** 1987. Metal Phthalocyanine Polymer Film Formation by the Double Source Evaporation of Tetracyanobenzene and Metal, *Syn. Metals*, **19**, 775-780.
- [70] **Yanagi, H., Wada, M., Ueda, Y., Ashida, M. and Wöhrle, D.,** 1992. Polymeric Phthalocyanines and Their Precursors 17. Structure and Photoelectrochemical Properties of Thin Films of Polymeric Phthalocyanines from Bridged Diphtalonitriles, *Macromolecular Chem. Phys.*, **193**, 1903-1911.
- [71] **Ahsen, V., Yilmazer, E., Bekaroğlu, Ö. and Gül, A.,** 1987. Preparation of a Novel Polymeric Copper Phthalocyanine Containing Crown Ether Moieties and Its Alkali-Metal Binding Property, *Macromolecular Chem., Rapid Commun.*, **8**, 243-246.
- [72] **Achar, B. N., Fohlen, G. M. and Parker, J. A.,** 1984. Studies on Heat-Resistant Thermosetting Phthalocyanine Polymers, *J. Appl. Pol. Sci.*, **29**, 353-359.
- [73] **Hohol, M. D. and Urban, M. W.,** 1993. Room Temperature Polymerization and Spectroscopic Analysis of Germanium Phthalocyanine Polymers, *Polymer*, **34**, 1995-2002.
- [74] **Caseri, W., Sauer, T. and Wegner, G.,** 1988. Soluble Phthalocyaninato-polysiloxanes: Rigid Rod Polymers of High Molecular Weight, *Makromolecular Chem., Rapid Commun.*, **9**, 651-657.

- [75] **Sauer, T. and Wegner, G.**, 1989. Rigid Rod Polymers from Liquid Crystalline Phthalocyanines, *Makromolecular Chem., Macromolecular Symposia*, **24**, 303-309.
- [76] **Hanack, M. and Lang, M.**, 1994. Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related Compounds, *Adv. Mat.*, **6**, 819-833.
- [77] **Hassanein, M., Abdelhay, F. I. and Elesawy, T. E.**, 1994. Autoxidation of 2,6-di-t-butylphenol Catalyzed by Cobalt(II) Schiff-Base-Complex Bound to Cationic Latex, *European Pol. J.*, **30**, 335-337.
- [78] **Van der Pol, J. F., Neeleman, E., Nolte, R. J. M., Zwikker, J. W. and Drenth, W.**, 1989. Asymmetrically Substituted Liquid Crystalline Phthalocyanines and Side-Chain Polymers Derived from Them, *Macromolecular Chem., Macromolecular Chem. Phys.*, **190**, 2727-2745.
- [79] **Koray, A. R., Ahsen, V. and Bekaroğlu, Ö.**, 1986. Preparation of a Novel, Soluble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moieties, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 932-933.
- [80] **Kobayashi, N. and Nishiyama, Y.**, 1986. A Copper Phthalocyanine with 4 Crown Ether Voids, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1462-1463.
- [81] **Hedricks, R., Sielcken, D. E., Drenth, W. and Nolte, J. M.**, 1986. Polytopic Ligand Systems: Synthesis and Complexation Properties of a Crowned Phthalocyanine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1464-1465.
- [82] **Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertaş, M. and Bekaroğlu, Ö.**, 1988. Synthesis and Characterization of Metal-Free and Metal Derivatives of a Novel Soluble Crown Ether Containing Phthalocyaninate, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 401-406.
- [83] **Toupance, T., Ahsen V. and Simon, J.**, 1994. Crown Ether Substituted and Poly(etheleneoxide) Substituted Lutetium Bisphthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5352-5361.
- [84] **Hanack, M., Deger S., Lange, A. and Zipplies, T.**, 1986. *Syn. Metals*, **15**, 207.
- [85] **Ahsen, V., Yilmazer E., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö.**, 1988. Synthesis and Characterization of Germanium Phthalocyanines Containing Crown Ether, *J. Chem. Soc., Chem. Res. (S)*, 234-235.
- [86] **Ahsen, V., Yilmazer E., Gürek, A., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö.**, 1988. Synthesis and Characterization of Crown Ether Containing Phthalocyanines with Group IVA Elements, *Helv. Chim. Acta*, **71**, 1616-1621.

- [87] Okur, A. İ., Gül, A., Cihan, A., Tan, N. and Bekaroğlu, Ö., 1990. Synthesis and Properties of Phthalocyanines Substituted with Four Crown Ethers, *Syn. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **20**, 1399-1412.
- [88] Sarıgül, S. and Bekaroğlu, Ö., 1989. Synthesis and Properties of a (Phthalocyaninato)copper(II) Complex, *Chem. Ber.*, **122**, 291-292.
- [89] Musluoğlu, E. and Bekaroğlu, Ö., 1994. Phthalocyanines Substituted with Crown Ethers Through Sulfanyl Bridges, *J. Chem. Soc., Chem. Res. (S)*, 420-421.
- [90] Hamuryudan, E. and Bekaroğlu, Ö., 1993. Synthesis and Characterization of a Novel Copper(II) Phthalocyanine Substituted with Four 16-Membered Diazadioxo Macrocycles, *J. Chem. Soc., Chem. Res. (S)*, 460-461.
- [91] Gümüş, G., Öztürk, Z. Z., Ahsen, V., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1992. Synthesis, Characterization and Electrical Properties of Phthalocyanines Substituted with 17-Membered Trioxadiazia Macrocycles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2485-2489.
- [92] Hanack, M., Renz, G., Strachle, J. and Schmid, S., 1991. *J. Org. Chem.*, **56**, 3501.
- [93] Ahsen, V., Gürek, A., Musluoğlu, E. and Bekaroğlu, Ö., 1989. Novel Phthalocyanines with Aza-Crown Ether Moieties, *Chem. Ber.*, **122**, 1073-1074.
- [94] Musluoğlu, E., Ahsen, V., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1991. Water-Soluble Phthalocyanines Containing Aza-Crown Ether Substituents, *Chem. Ber.*, **124**, 2531-2536.
- [95] Sirlin, C., Bosio, L., Simon, J., Ahsen, V., Yilmazer, E. and Bekaroğlu, Ö., 1987. Ion Channel Containing Mesophases. Structural Characteristics of Condensed Phases of Crown Ether Substituted Phthalocyanines, *Chem. Phys. Lett.*, **139**, 362-364.
- [96] Gürek, A. and Bekaroğlu, Ö., 1994. Synthesis and Characterization of New Phthalocyanines Peripherally Fused to Four 13-Membered Tetrathiamacrocycles, *Helv. Chim. Acta*, **77**, 1616-1622.
- [97] Koçak, M., Okur, A. İ. and Bekaroğlu, Ö., 1994. Novel Two-Fold-Macrocycle-Substituted Phthalocyanines, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 323-326.
- [98] Ahsen, V., Yilmazer, E. and Bekaroğlu, Ö., 1988. Synthesis and Properties of (18-Crown-6)-Bridged Phthalocyanine Network Polymers, *Macromolecular Chem.*, **189**, 2533-2543.
- [99] Bradshaw, J. S., Izatt, R. M. and Yan, Z., 1994. *Chem. Rev.*, **94**, 939.

- [100] Musluoğlu, E., Öztürk, Z. Z., Ahsen, V., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1993. Synthesis and Properties of Network Polymers of Monoazacrown Ether Substituted Phthalocyanines, *J. Chem. Soc., Chem. Res. (S)*, 6-7.
- [101] Öztürk, Z. Z., Musluoğlu, E., Ahsen, V., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1992. Electrical Properties of Monoazacrown Ether Substituted Phthalocyanines, *J. Mat. Sci.*, **27**, 6183-6186.
- [102] Öztürk, Z. Z., Altındal, A., Gürek, A. and Bekaroğlu, Ö., 1992. Electrical Properties of Tetraazamacrocyclic-Substituted Phthalocyanines, *Syn. Metals*, **52**, 291-297.
- [103] Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1992. Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent, *Chem. Ber.*, **125**, 2337-2339.
- [104] Elvidge, J. A. and Barot, N. R., 1977. The Chemistry of Double Bonded Functional Groups, Wiley, London.
- [105] Baumann, F., Bienert, B., Rosch, G., Vollmann, H. and Wolf, W., 1965. Isoindolines as Intermediate Products of Phthalocyanine Synthesis, *Angewandte Chem.*, **68**, 133-168.
- [106] Tomada, H., Saito, S. and Hibiya, E., 1976. *Chem. Lett.*, 1003.
- [107] Melson, G. A., 1979. Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Plenum Press, New York.
- [108] Ahsen, V., Gürek, A., Musluoğlu, E., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1990. *Helv. Chim. Acta*, **73**, 174-179.
- [109] Koçak, M., Cihan, A., Okur, A. I. and Bekaroğlu, Ö., 1991. Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines Substituted with Four Tetraazamacrocycles, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 577-578.
- [110] Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1991. 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.*, 3367-3371.
- [111] Dabak, S., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1994. Hexakis(alkylthio)-Substituted Unsymmetrical Phthalocyanines, *Chem. Ber.*, **127**, 2009-2012.
- [112] Gümüş, G., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1994. Synthesis and Characterization of a New Metal-Free Phthalocyanine with Aminoethylsulfanyl Substituents, *J. Chem. Res. (S)*, 430-431.
- [113] Gürsoy, S., 1999. Yeni Süstitüye Ftalosiyanınların Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [114] Kudrevich, S. V., Ali, H. and van Lier J. E., 1994. Synthesis of Monosulfonated Phthalocyanines, Benzonaphtoporphyrines and

Porphyrins via the Meerwein Reaction, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2767-2774.

- [115] **Musluoğlu, E.**, 1994. Taç Eter Süstitüye Yeni Ftalosiyaninler, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [116] **Ağırtas, S.**, 1999. Yeni Tip Süstitüye Ftalosiyanin ve Metal Komplekslerinin Sentezi ile Porfirin-Ftalosiyanin Supramoleküler Bileşimlerinin Spektral İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [117] **Gürek, A. G. and Bekaroğlu, Ö.**, 1994. Octakis(alkylthio)-Substituted Phthalocyanines and Their Interactions with Silver(I) and Palladium(II) Ions, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1419-1423.
- [118] **Dabak, S. and Bekaroğlu, Ö.**, 1997. Synthesis of Pthalocyanines Crosswise-Substituted with Two Alkylsulfanyl and Two Amino Groups, *New J. Chem.*, **21**, 267-271.
- [119] **Kraus, G. A. and Louw, S. V.**, 1998. Synthesis of the First Phthalocyanine-Containing Dendrimer, *J. Org. Chem.*, **63**, 21, 7520-7521.
- [120] **Silverstein, R. M., Bassler, C. G. and Morrill, T. C.**, 1974. Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley and Sons Inc., New York.
- [121] **Skoog, D. A. and West, D. M.**, 1971. Principles of Instrumental Analysis, Holt, Rinehart and Winston Inc., New York.

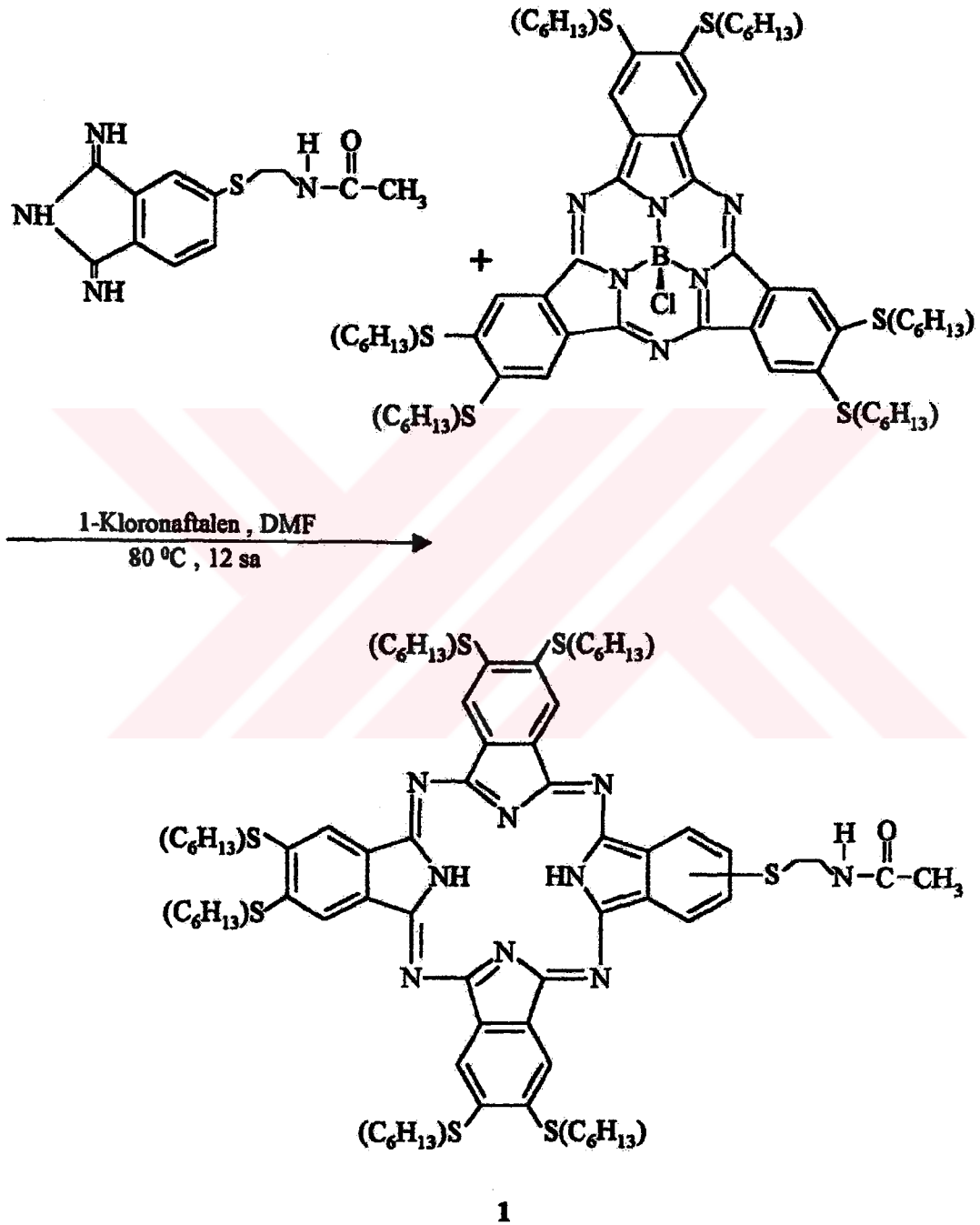
EKLER

- EK A1** : 2-Asetilaminoetiltiltiyo-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin (1) Sentezi.
- EK A2** : 2-Asetilaminoetiltiltiyo-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin (1) UV Spektrumu.
- EK A3** : 2-Asetilaminoetiltiltiyo-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin (1) IR Spektrumu.
- EK A4** : 2-Asetilaminoetiltiltiyo-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin (1) ¹H-NMR Spektrumu ve İntegrali.
- EK A5** : 2-Asetilaminoetiltiltiyo-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin (1) ¹H-NMR Spektrumu ve D₂O Değişimi.
- EK B1** : Çinko(II)-2-asetilaminoetiltiltiyo-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyenin (2) Sentezi.
- EK B2** : Çinko(II)-2-asetilaminoetiltiltiyo-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyenin (2) UV Spektrumu.
- EK B3** : Çinko(II)-2-asetilaminoetiltiltiyo-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyenin (2) IR Spektrumu.
- EK C1** : Çinko(II)-2-nitro-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin (3) Sentezi.
- EK C2** : Çinko(II)-2-nitro-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin (3) UV Spektrumu.
- EK C3** : Çinko(II)-2-nitro-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin (3) IR Spektrumu.
- EK C4** : Çinko(II)-2-nitro-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin (3) ¹H-NMR Spektrumu ve İntegrali.
- EK D1** : Çinko(II)-2-amino-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin-hidroklörür (4) Sentezi.
- EK D2** : Çinko(II)-2-amino-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin-hidroklörür (4) UV Spektrumu.
- EK D3** : Çinko(II)-2-amino-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin-hidroklörür (4) IR Spektrumu.
- EK D4** : Çinko(II)-2-amino-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin-hidroklörür (4) ¹H-NMR Spektrumu ve İntegrali.
- EK D5** : Çinko(II)-2-amino-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin-hidroklörür (4) ¹H-NMR Spektrumu ve D₂O Değişimi.
- EK E1** : 2,4,6-Tris[amino-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin]-s-triazin (5) Sentezi.
- EK E2** : 2,4,6-Tris[amino-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin]-s-triazin (5) UV Spektrumu.
- EK E3** : 2,4,6-Tris[amino-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin]-s-triazin (5) IR Spektrumu.
- EK E4** : 2,4,6-Tris[amino-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin]-s-triazin (5) ¹H-NMR Spektrumu ve İntegrali.

EK E5 : 2,4,6-Tris[amino-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin]-s-triazin (5)
¹H-NMR Spektrumu ve D₂O Değişimi.



EK A1

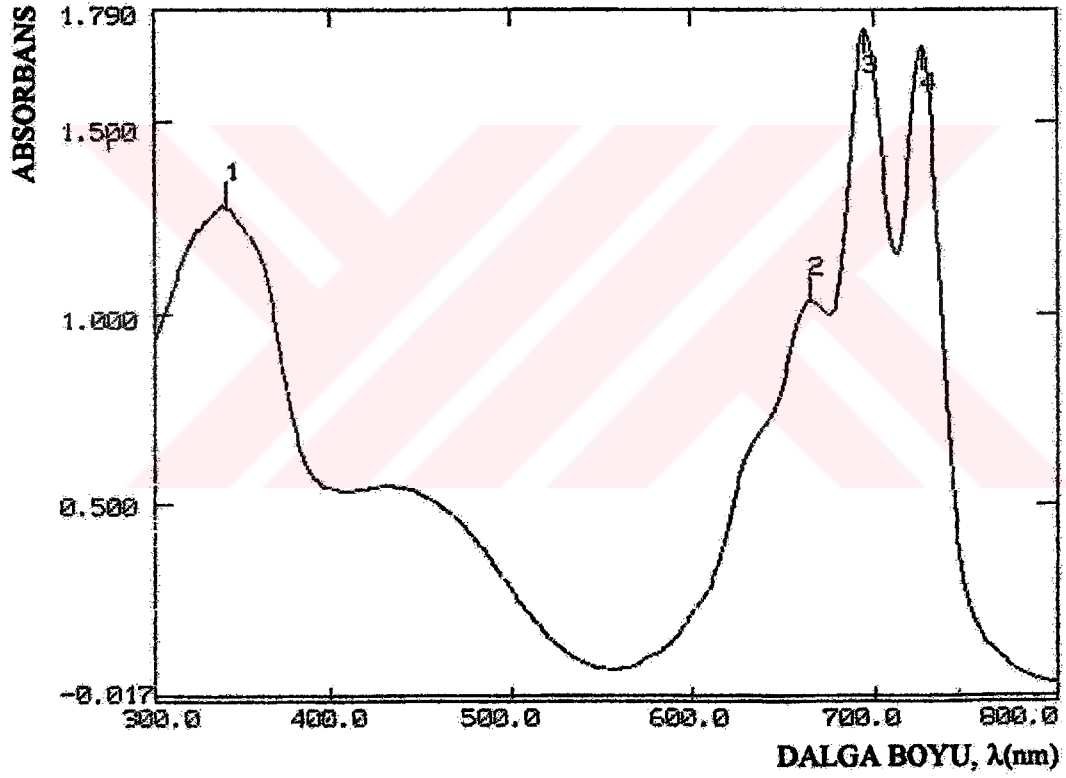


Şekil A1. 2-Asetilaminoetiltiyo-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin (1) Sentezi.

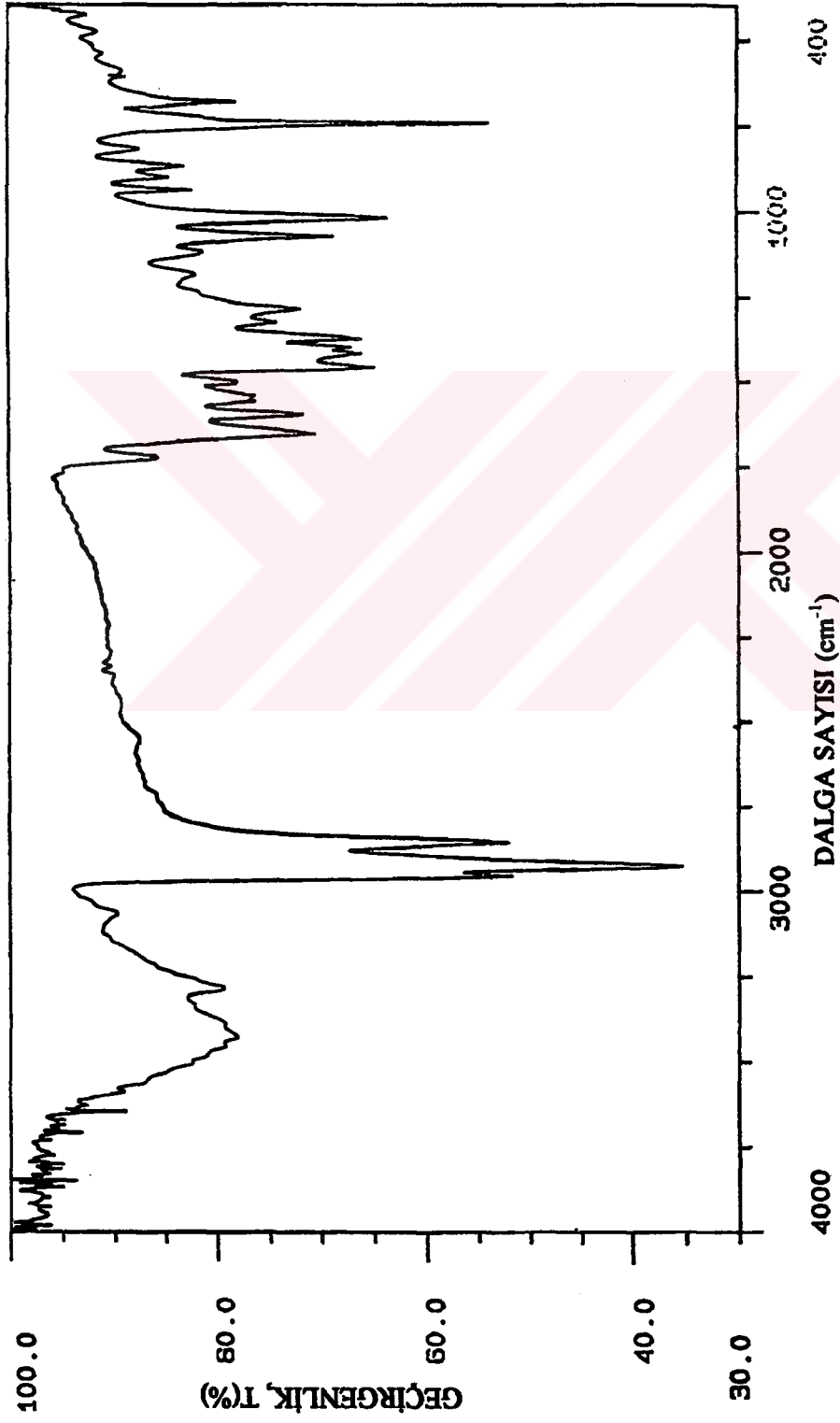
EK A2

PIKLER

1	2	3	4
λ_{nm} 348.0	665.0	695.0	727.0
ABS 1.282	1.033	1.740	1.694

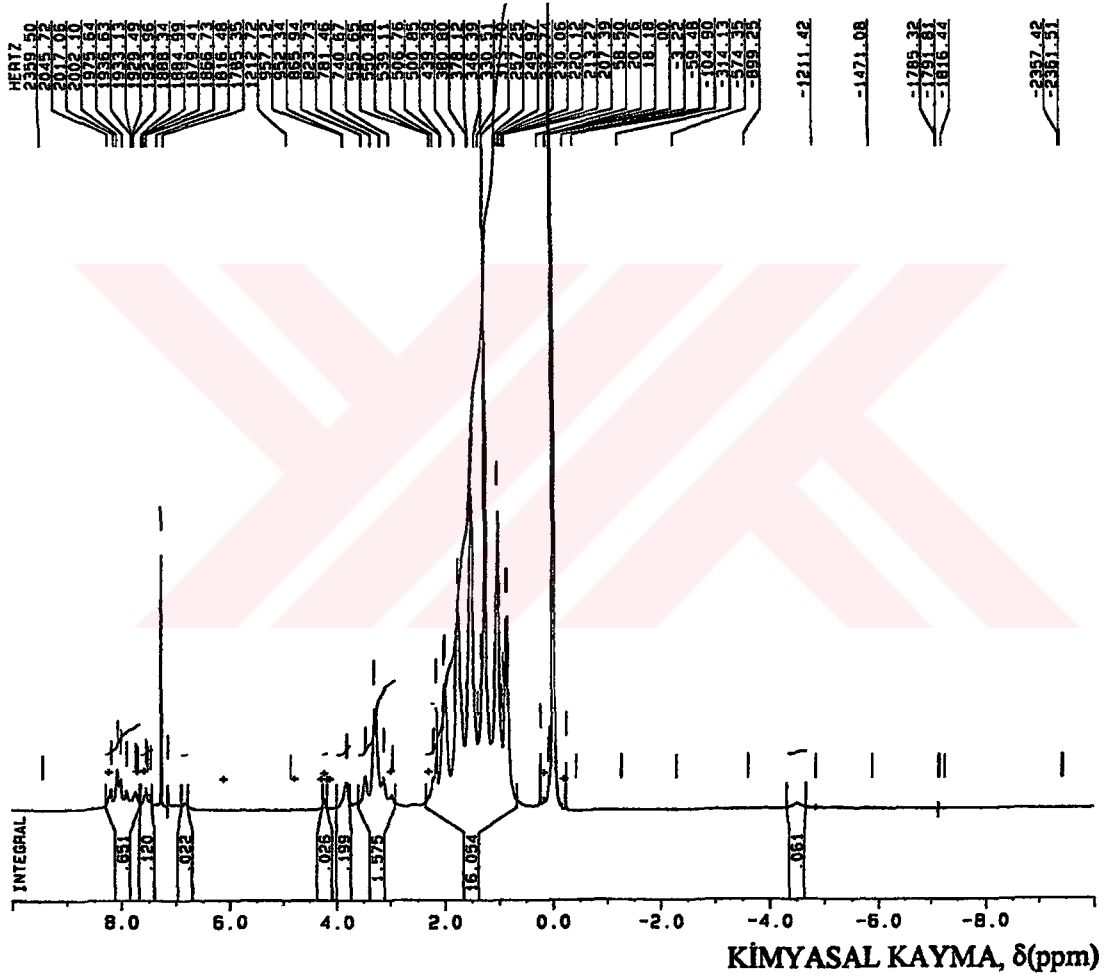


Şekil A2. 2-Asetilaminoetiltiltiyo-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin (1) UV Spektrumu.

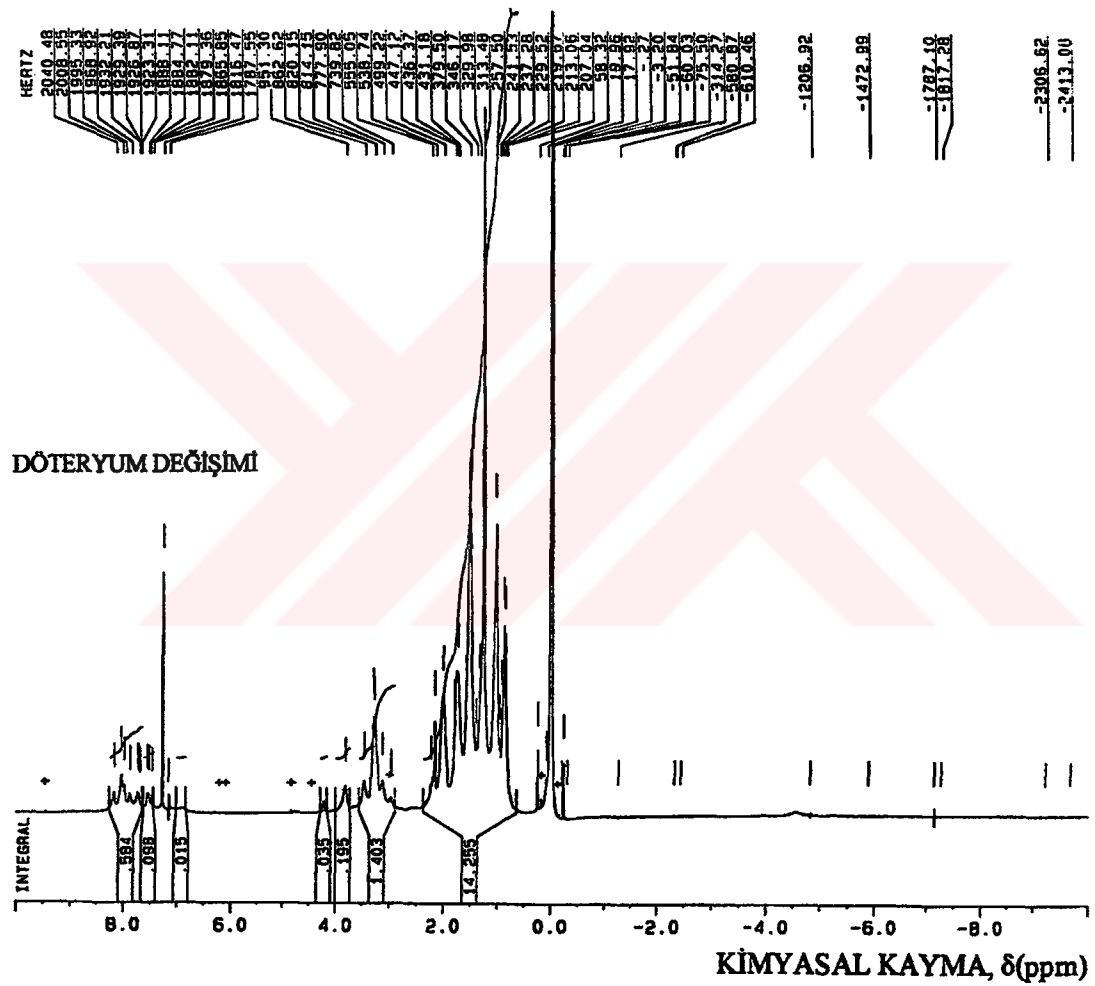


Şekil A3. 2-Asetilaminoetil-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)flalosiyenin (1) IR Spektrumu.

EK A4

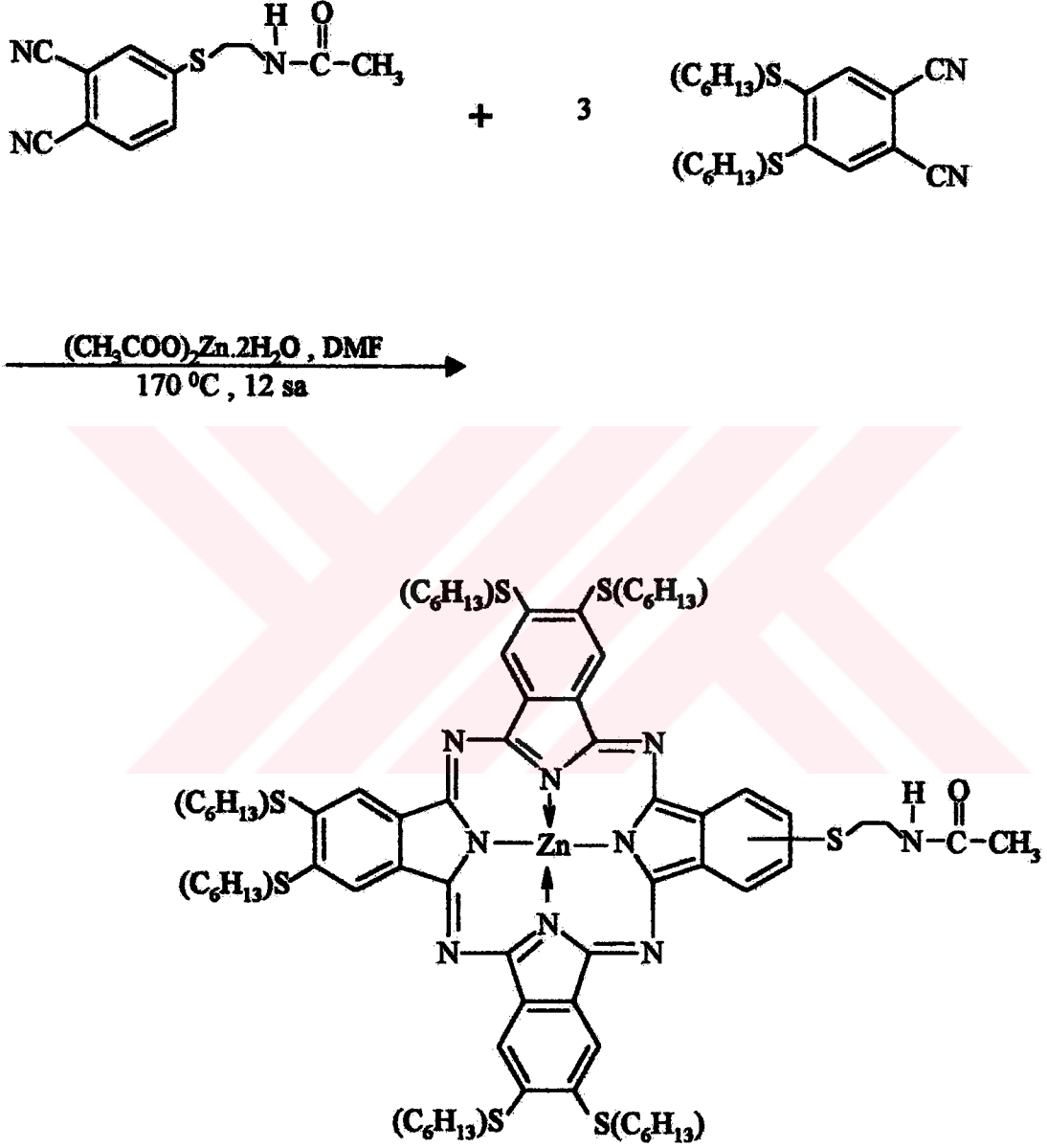


Şekil A4. 2-Asetilaminoetiltio-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltio)ftalosiyenin (1)
¹H NMR Spektrumu ve İntegrali.

EK A5

Şekil A5. 2-Asetilaminoetiltiyo-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyanın (1) ^1H NMR Spektrumu ve D_2O Değişimi.

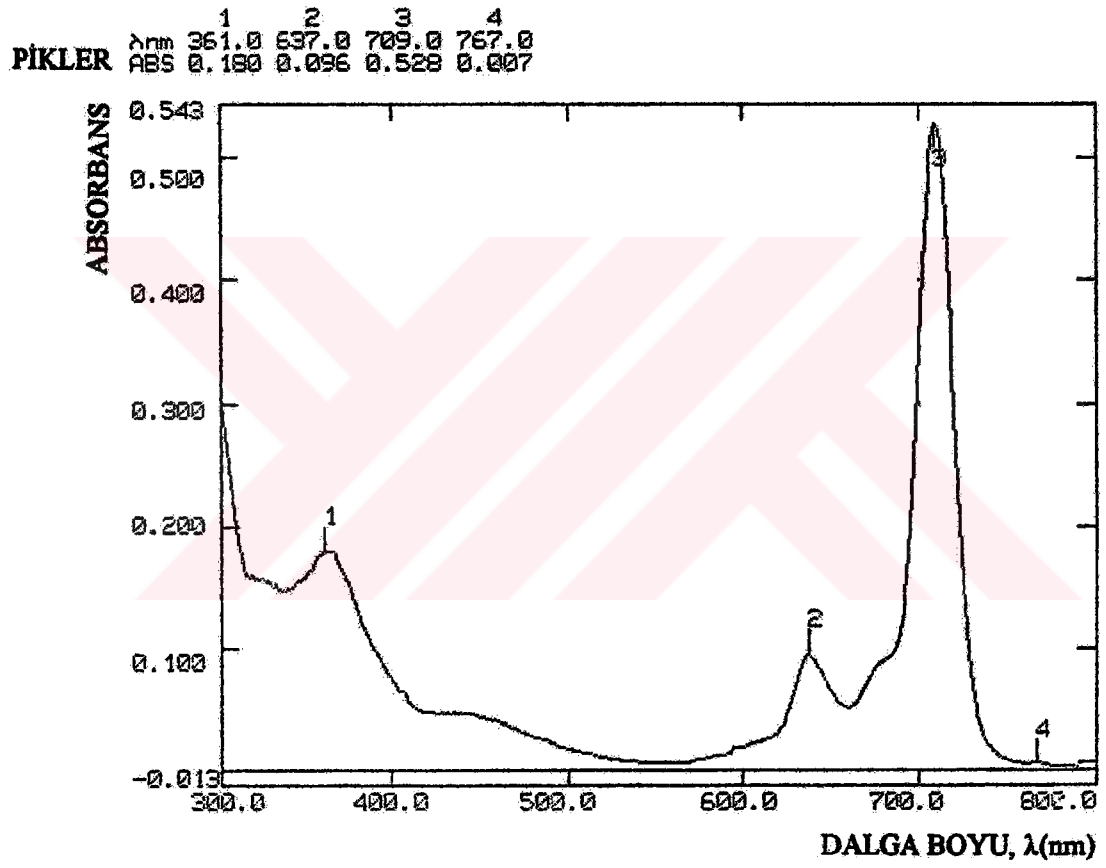
EK B1



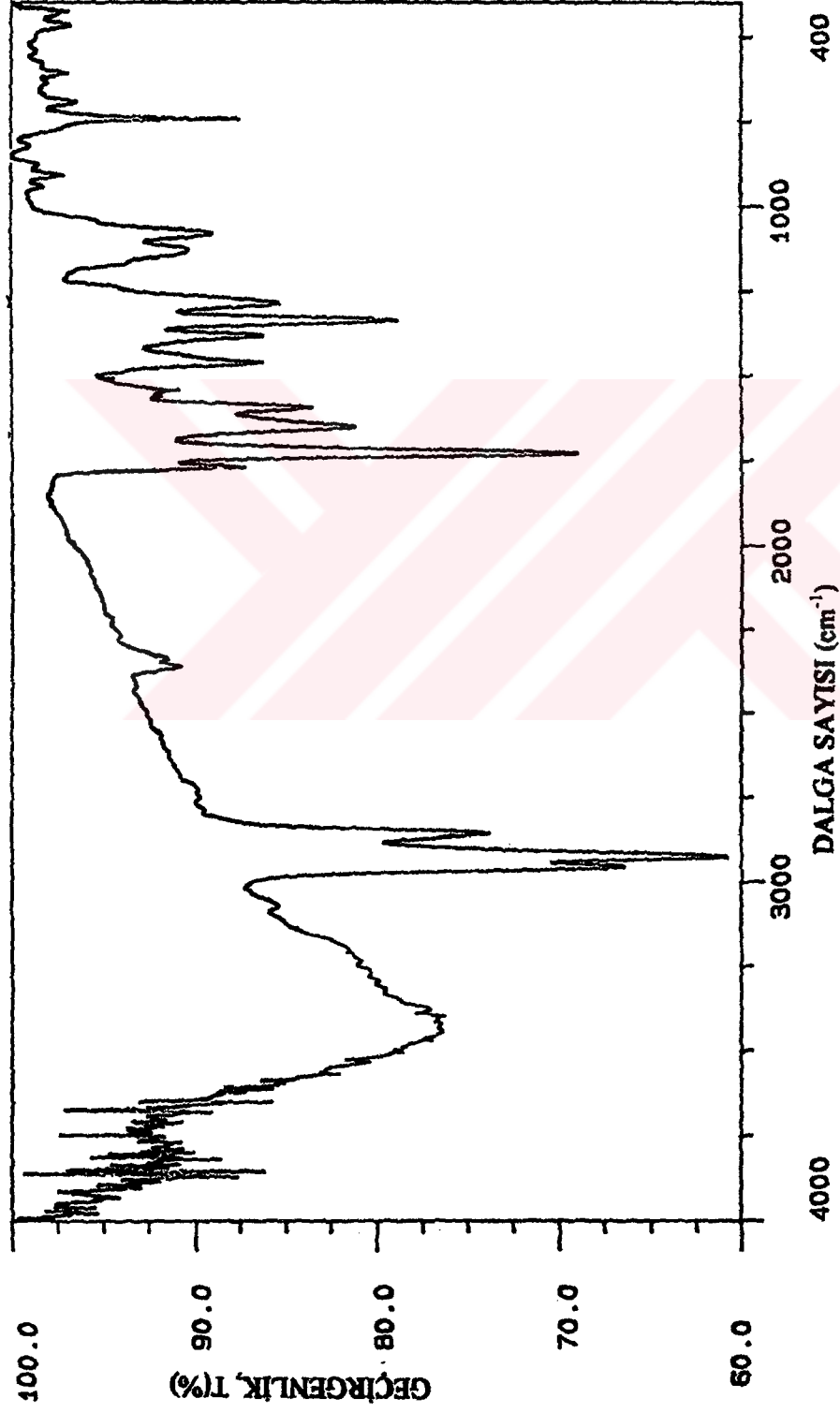
2

Şekil B1. Çinko(II)-2-Asetilaminoetiltiyo-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyanın (2) Sentezi.

EK B2

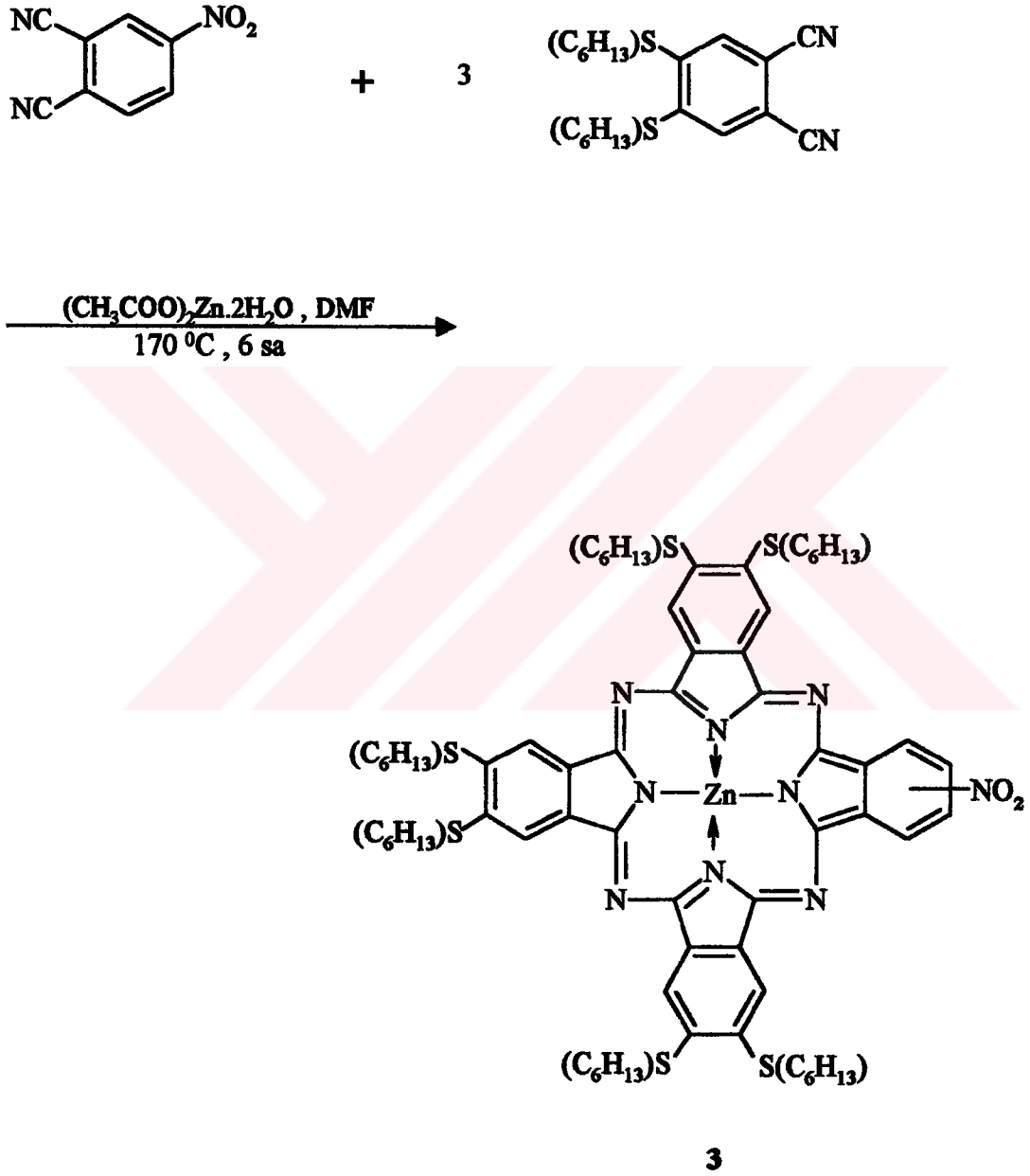


Şekil B2. Çinko(II)-2-Asetilaminoetiltilyo-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyenin (2) UV Spektrumu.



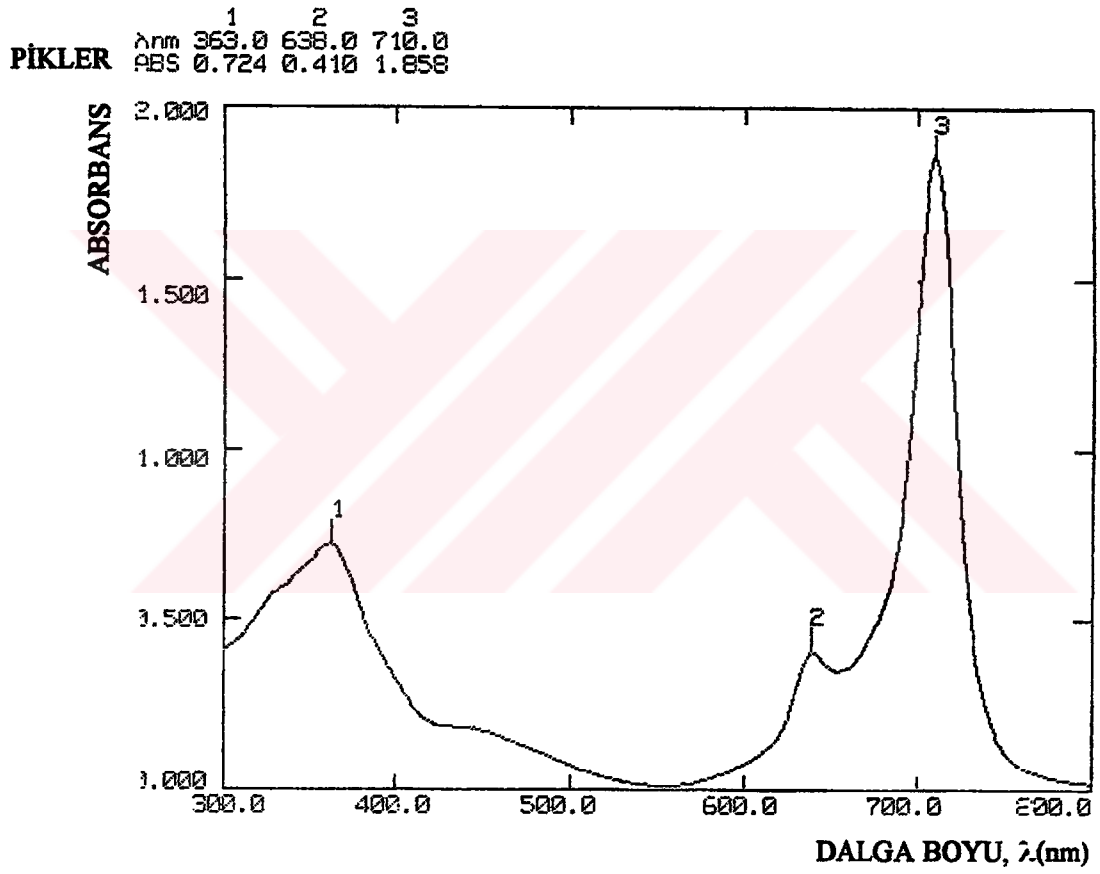
Şekil B3. Çinko(II)-2-Asetilaminoetiltiltiyo-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-flalosiyanin (2) IR Spektrumu.

EK C1



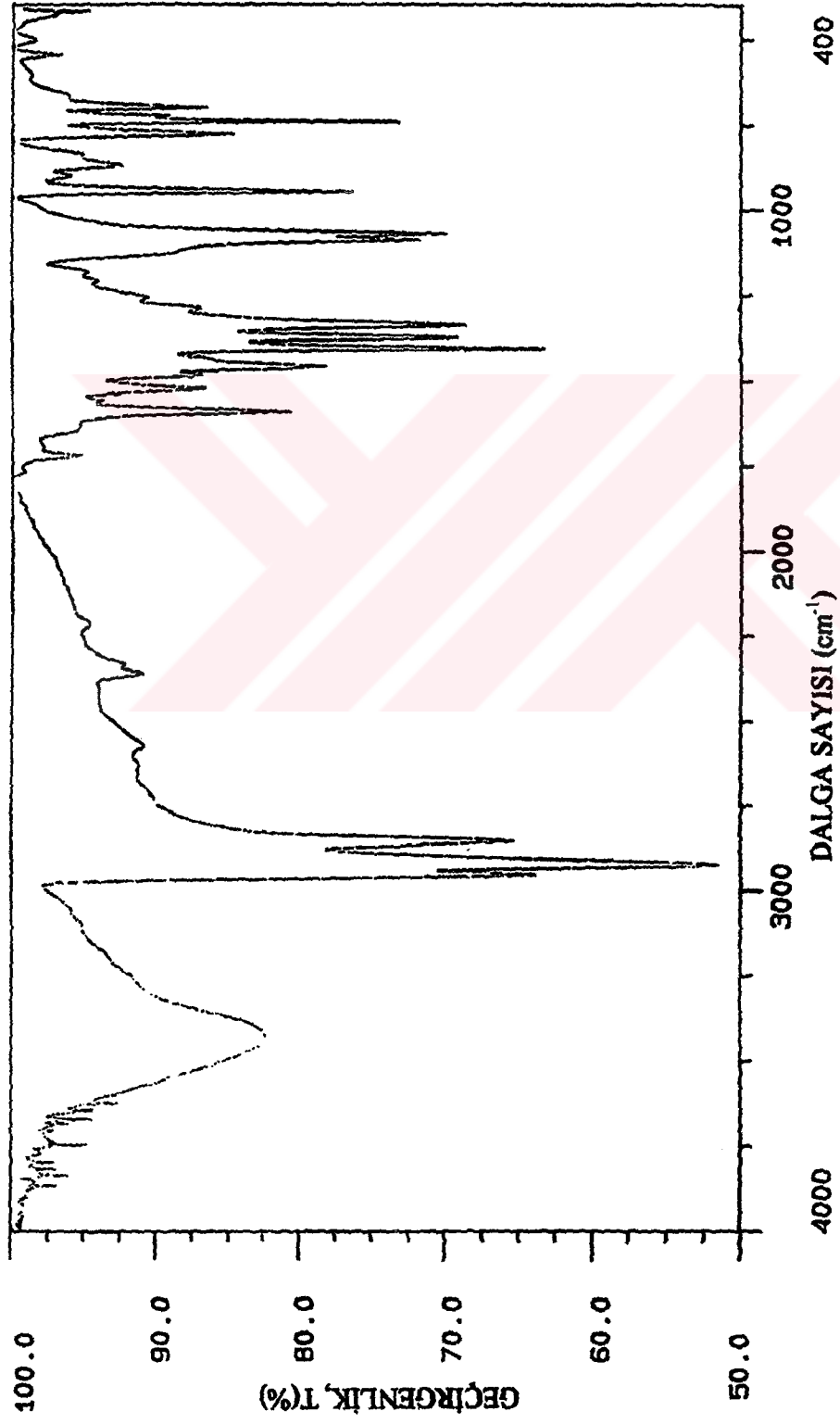
Şekil C1. Çinko(II)-2-nitro-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyanın (3) Sentezi.

EK C2



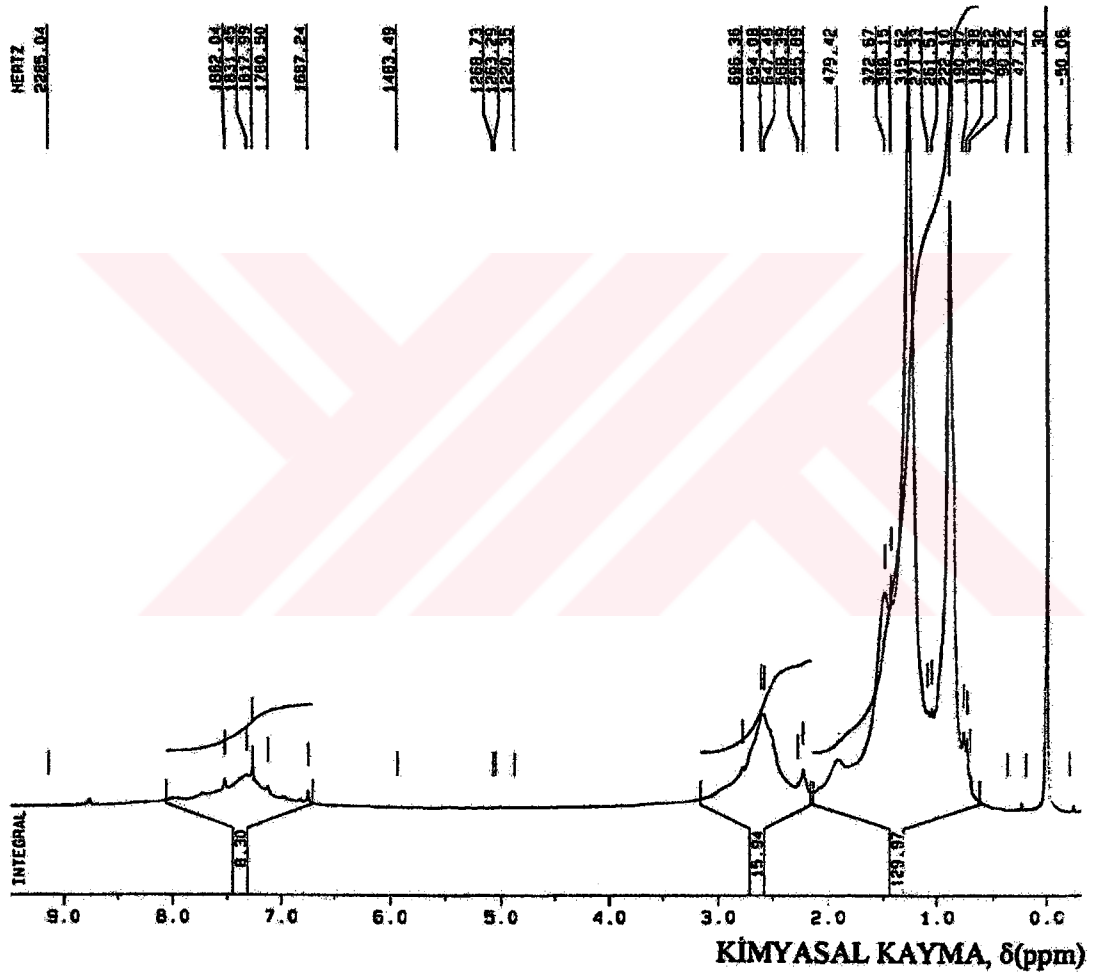
Şekil C2. Çinko(II)-2-nitro-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin (3) UV Spektrumu.

EK C3



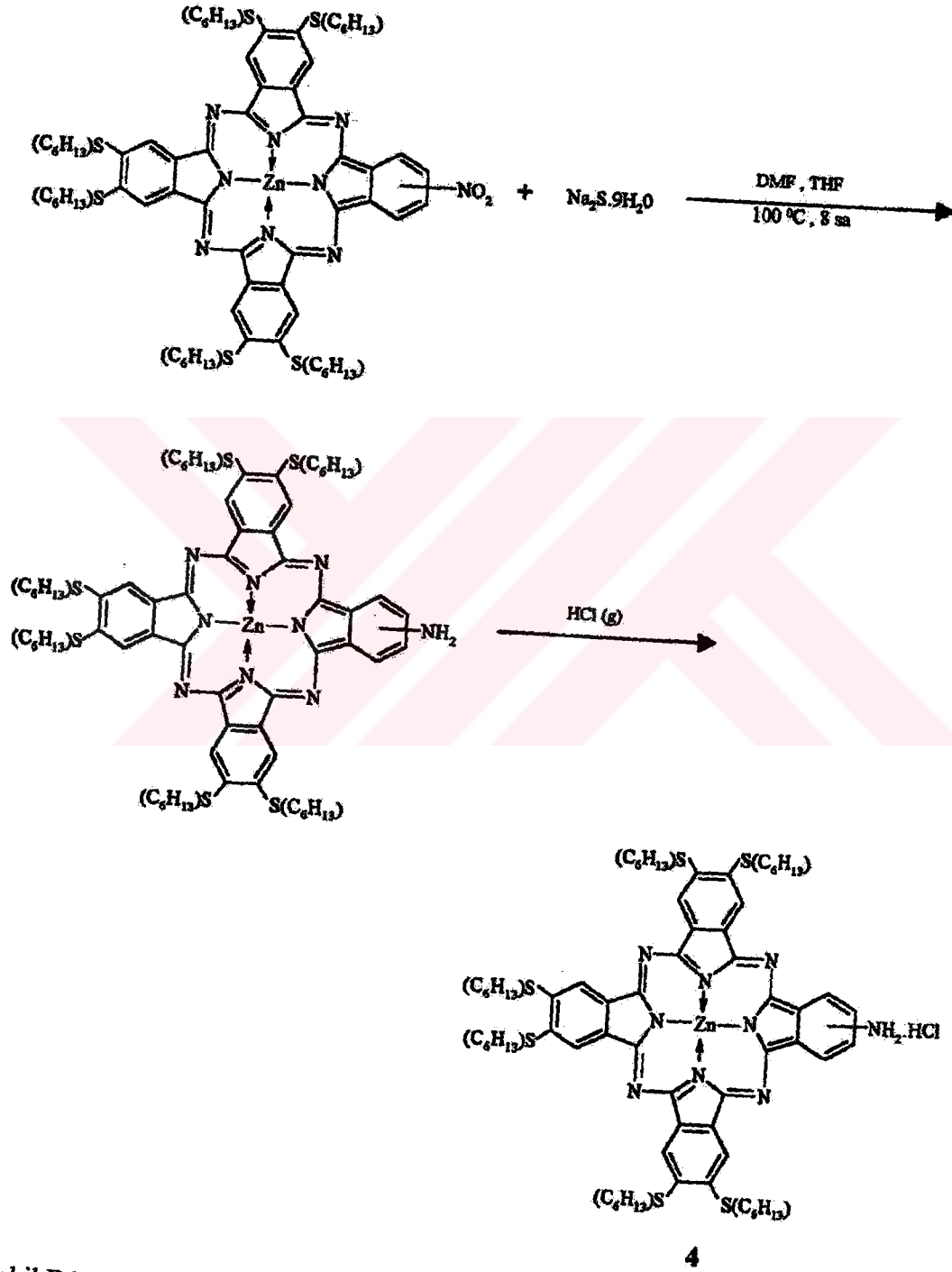
Şekil C3. Çinko(II)-2-nitro-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)flalosiyenin (3) IR Spektrumu.

EK C4



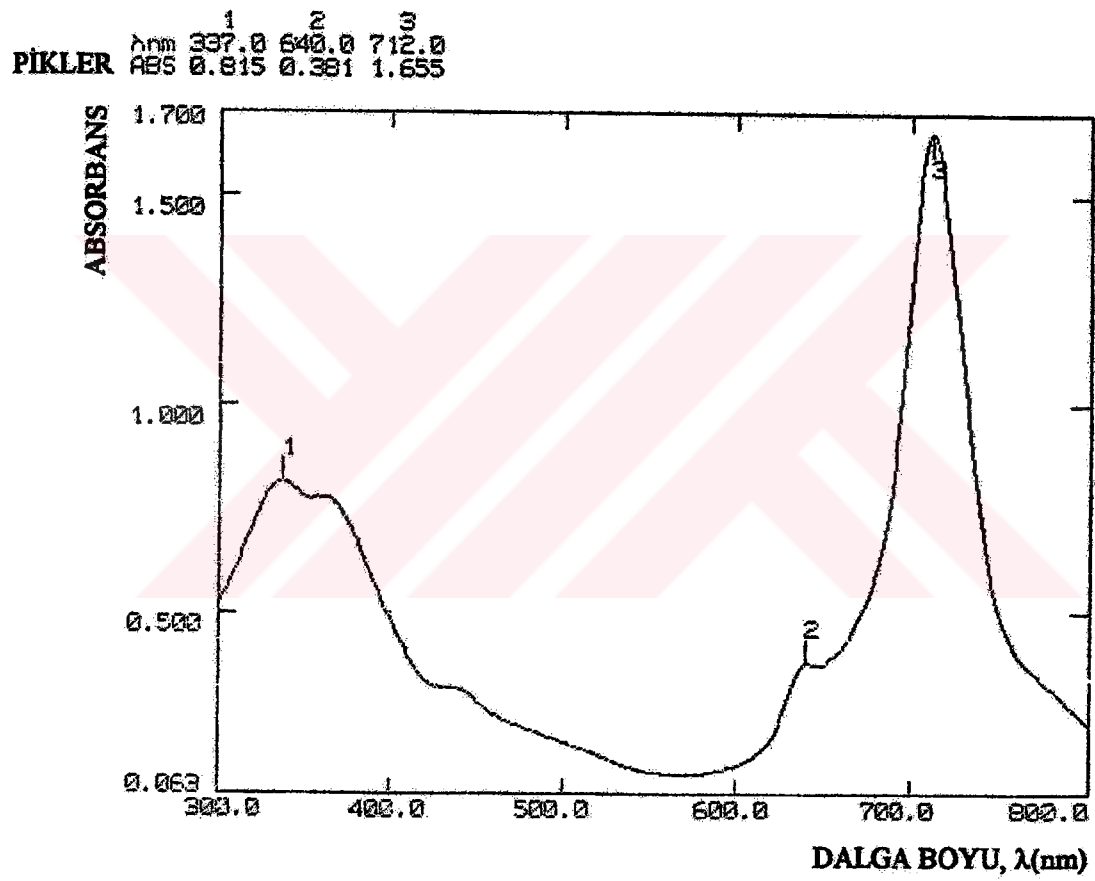
Şekil C4. Çinko(II)-2-nitro-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin (3) ¹H NMR Spektrumu ve İntegrali.

EK D1

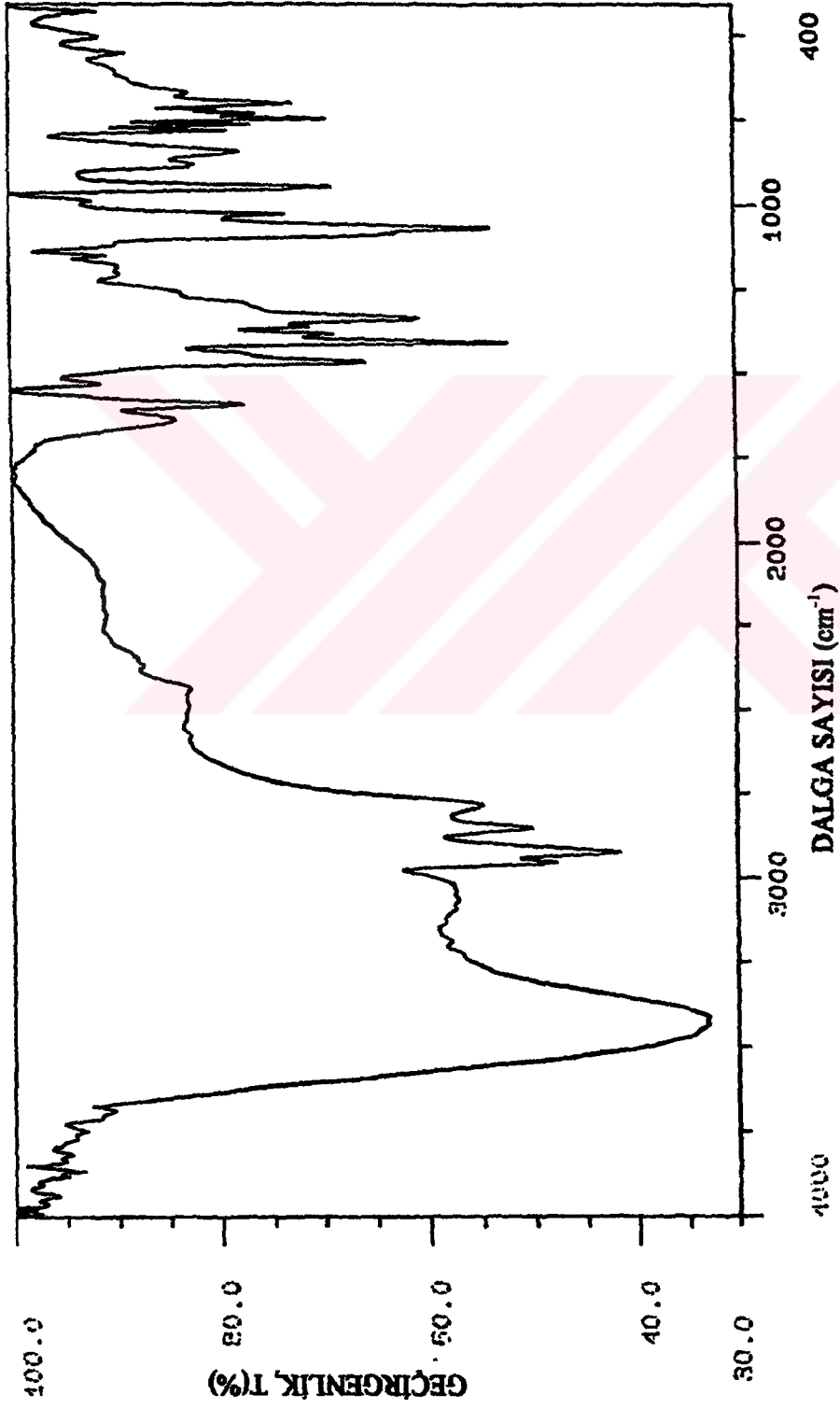


Şekil D1. Çinko(II)-2-amino-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyanın-hidroklörür (4) Sentezi.

EK D2

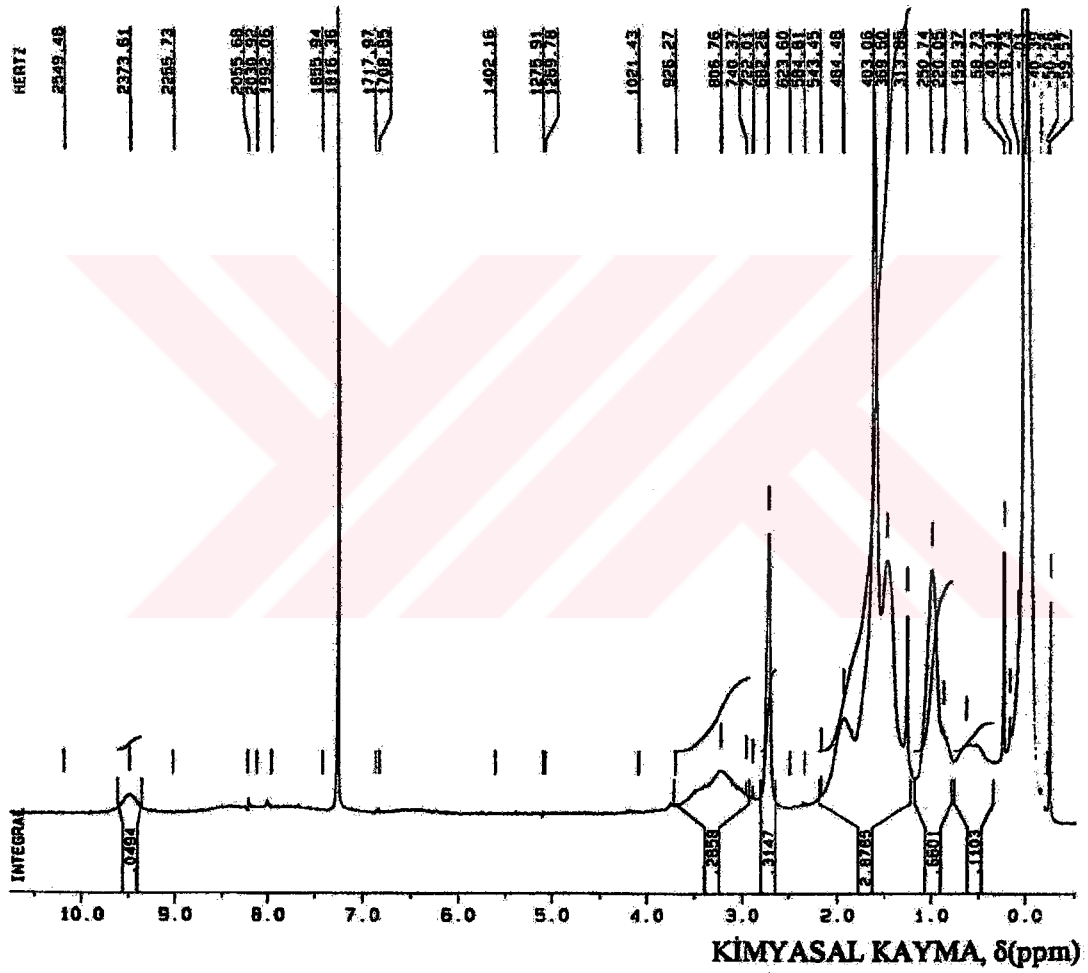


Şekil D2. Çinko(II)-2-amino-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin-hidroklörür (4) UV Spektrumu.



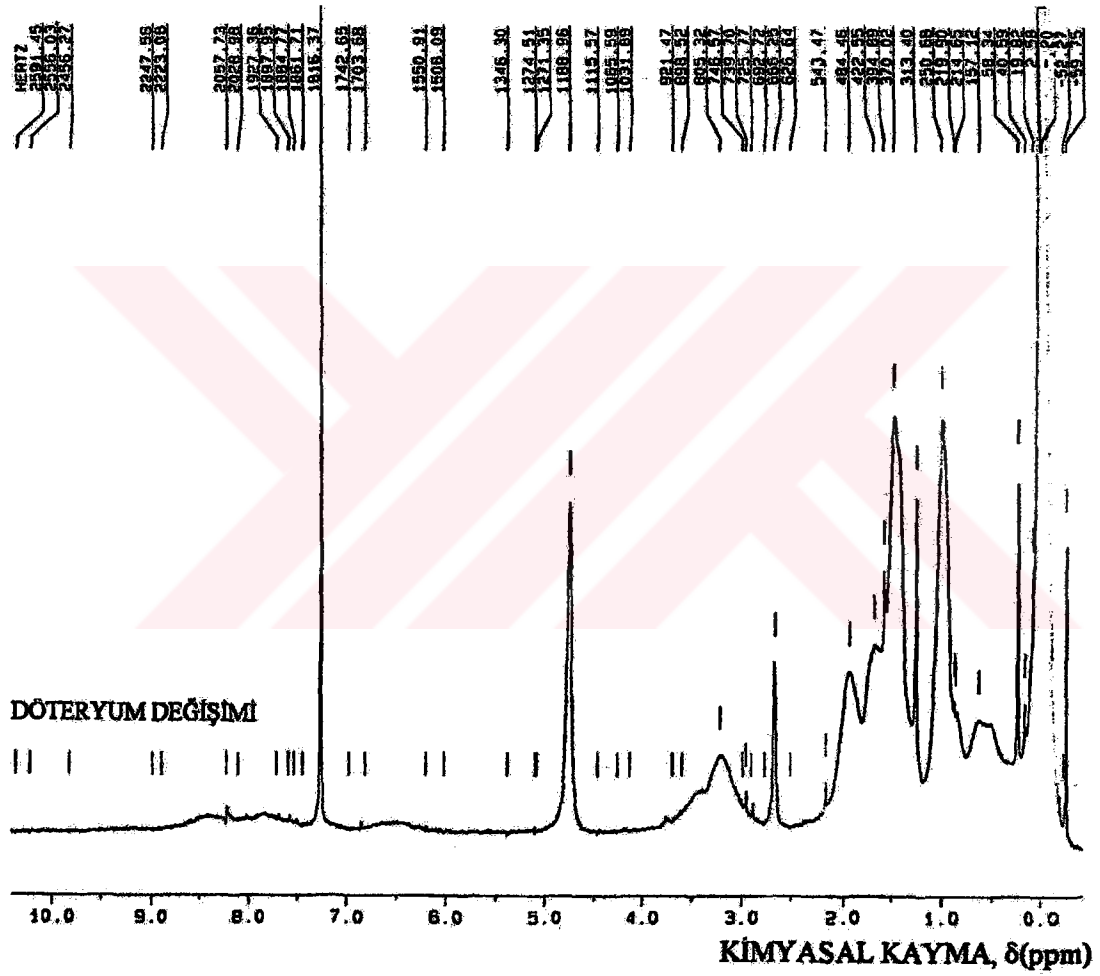
Şekil D3. Çinko(II)-2-amino-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyanın-hidroklörür (4) IR Spektrumu.

EK D4



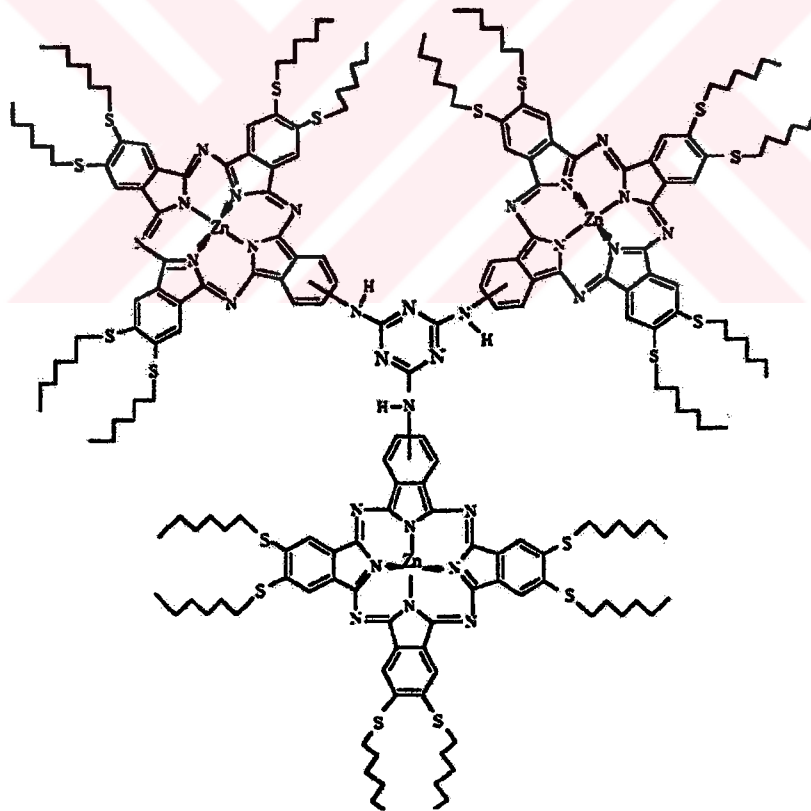
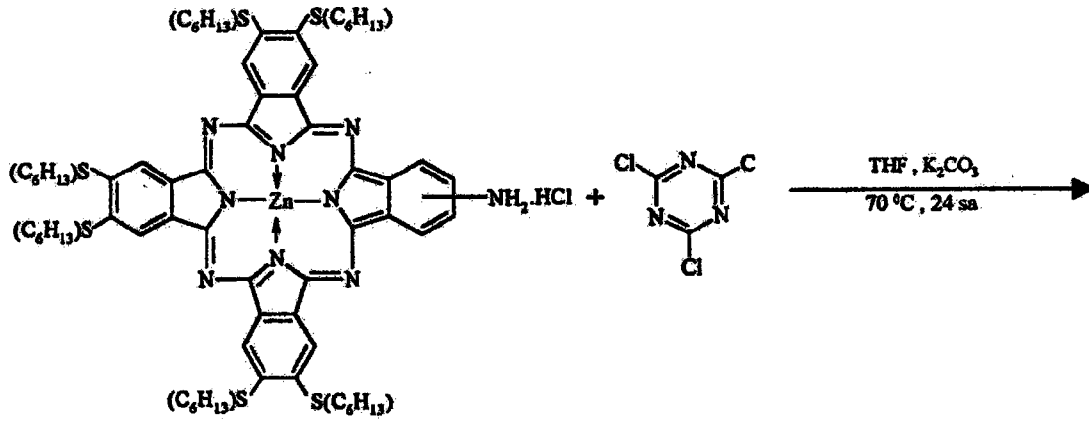
Şekil D4. Çinko(II)-2-amino-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin-hidroklörür (4) ¹H NMR Spektrumu ve İntegrali.

EK D5



Şekil D5. Çinko(II)-2-amino-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)ftalosiyanın-hidroklörür (4) ^1H NMR Spektrumu ve D_2O Değişimi.

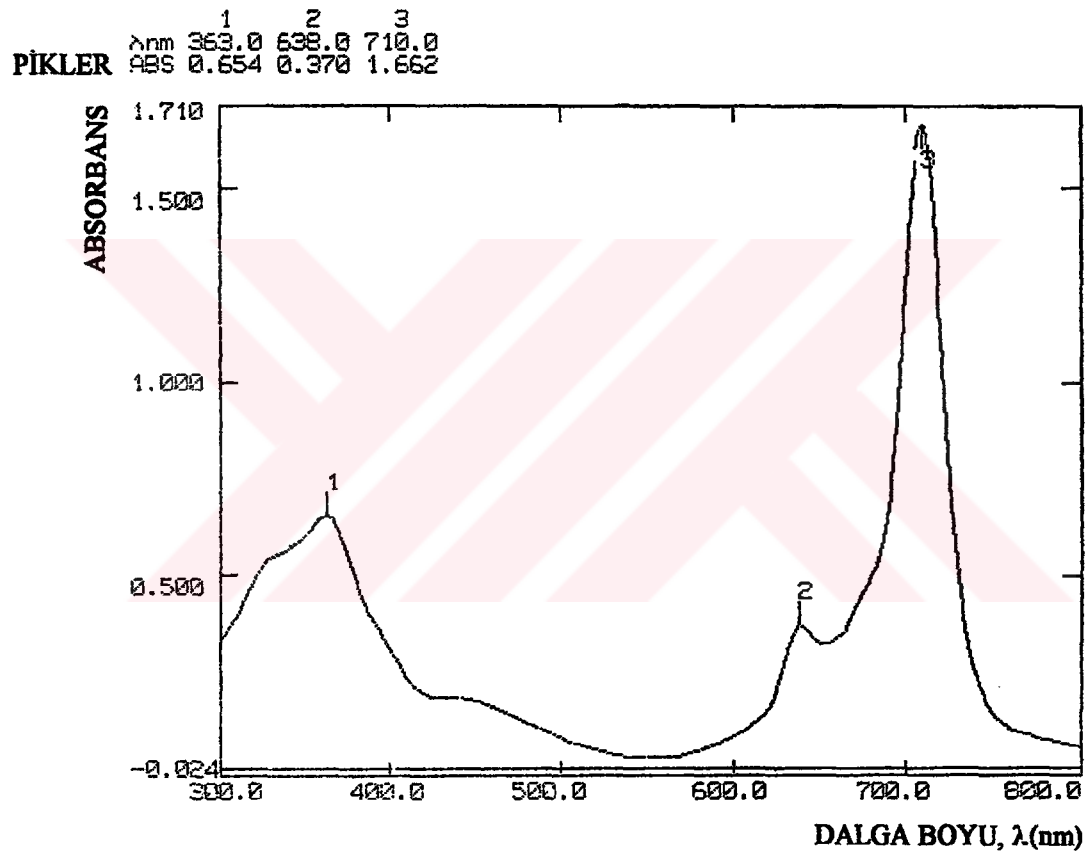
EK E1



5

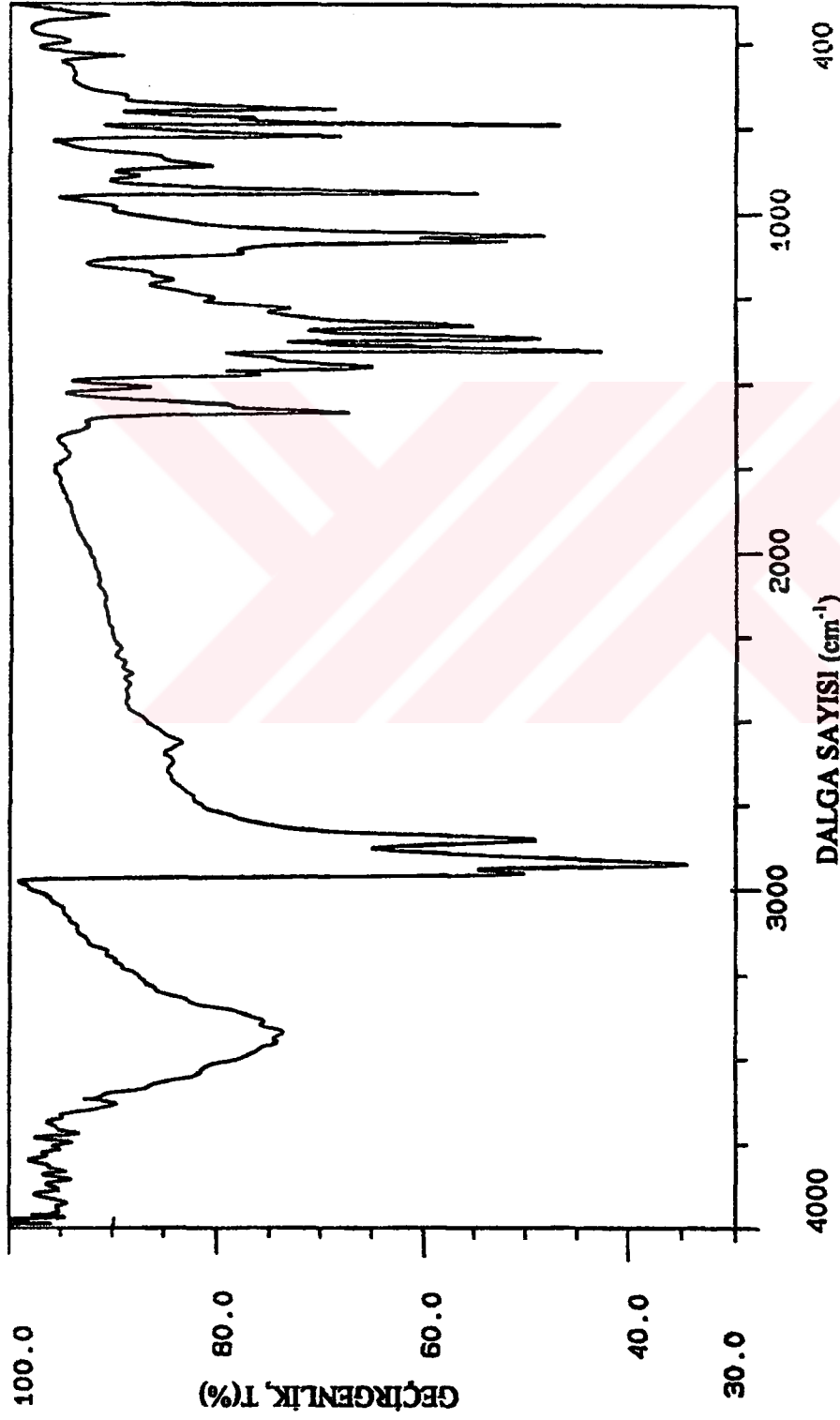
Şekil E1. 2,4,6-Tris[amino-hekza(hekziltiyo)ftalosiyanin]-s-triazin (5) Sentezi.

EK E2



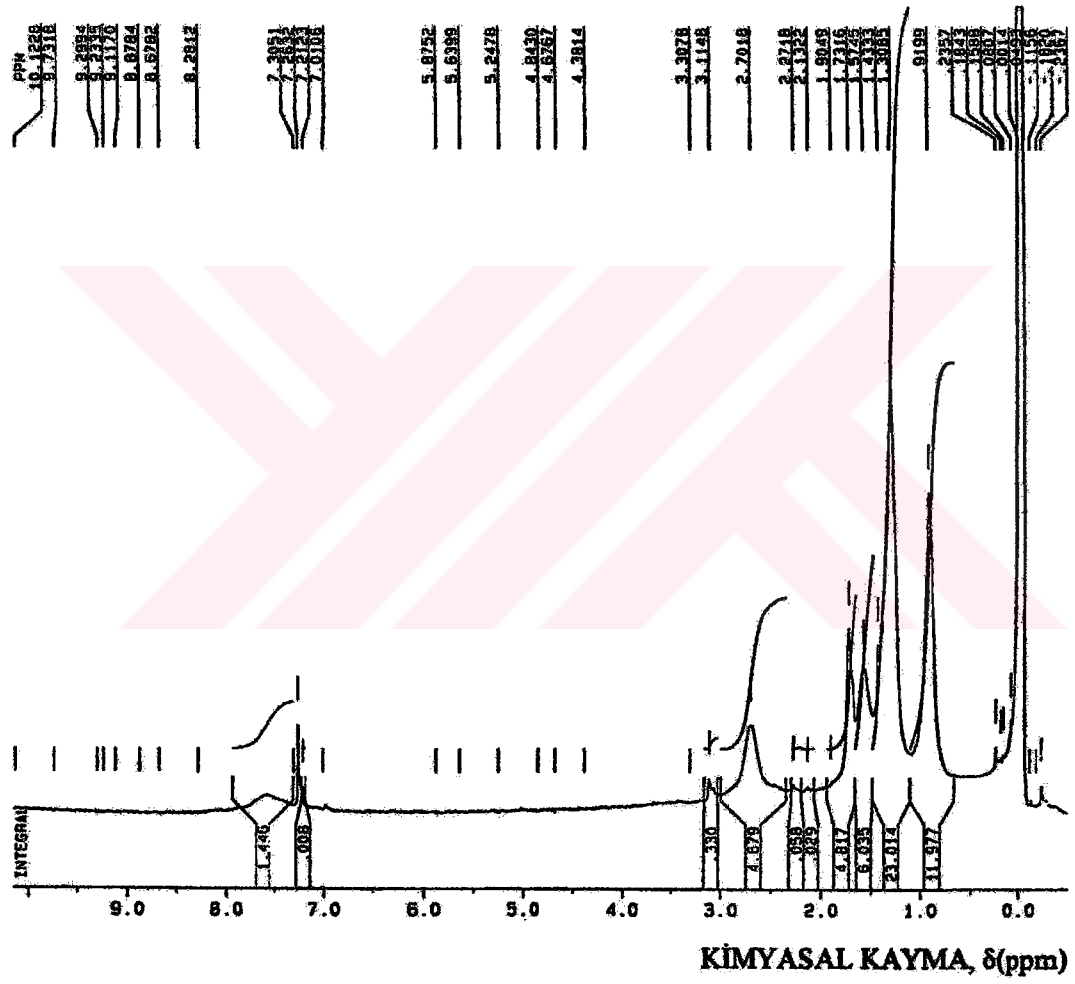
Şekil E2. 2,4,6-Tris[amino-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin]-s-triazin (5)
UV Spektrumu.

EK E3



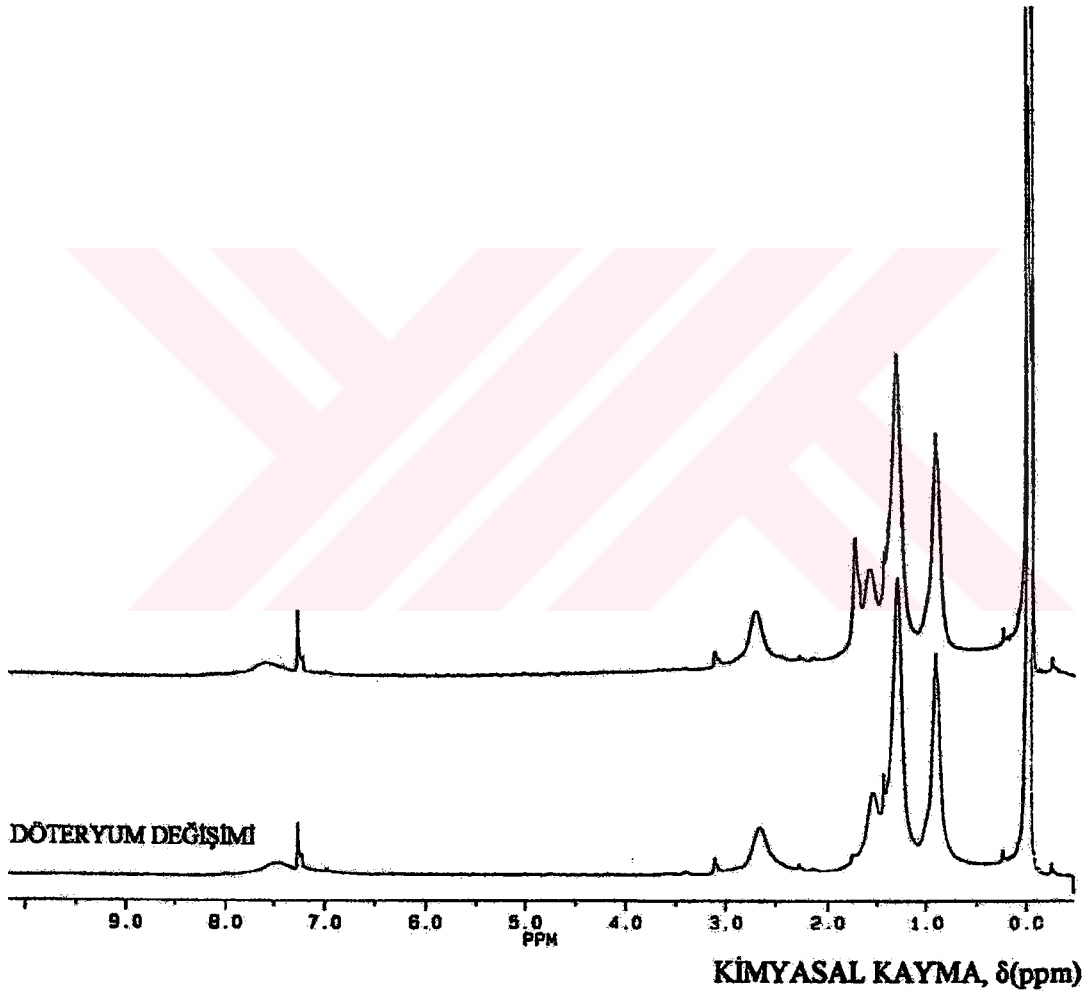
Şekil E3. 2,4,6-Tris[amino-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin]-s-triazin (5) IR Spektrumu.

EK E4



Şekil E4. 2,4,6-Tris[amino-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin]-s-triazin (5)
¹H NMR Spektrumu ve İntegrali.

EK E5



Şekil E5. 2,4,6-Tris[amino-hekza(hekziltiyo)ftalosiyenin]-s-triazin (5)
¹H NMR Spektrumu ve D₂O Değişimi.

ÖZGEÇMİŞ

1954 yılında Tekirdağ'da doğdu. Kocaeli Gölcük'te bulunan Barboros Hayrettin Lisesi Fen Bölümünü 1972 yılında birincilikle bitirdi. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden 1978 yılında mezun oldu. 1981 yılında aynı okul ve aynı bölümden yüksek lisans derecesini aldı.

Nisan-Kasım 1977 arasında SÜTAŞ Süt ve Süt Mamulleri A.Ş.'de Laboratuvar Şefliği, 1978-1979 arasında ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümünde Araştırma Asistanlığı, 1979-1982 arasında ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümünde Öğretim Asistanlığı, 1982-1983 arasında İPEKER Tekstil A.Ş.'de Düz Boya ve Apre Şefliği görevlerinde bulundu. Şu anda çalışmakta olduğu NERGİS Tekstil A.Ş.'de 1983-1984 arasında Tekstüre Şefliği, 1984-1986 arasında İplik İşletme Şefliği, 1986-1988 arasında Polimer Üretim Şefliği, 1988-1997 arasında Üretim Müdür Yardımcılığı görevlerini yürüttü. 1997 yılından beri bu firmada Polimer Üretim Müdürü olarak çalışmaktadır. Yurtdışında verilmiş iki adet bildirisi ve yurtiçinde yayınlanmış bir adet yayını bulunmaktadır.