

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MULTİFLOROSÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLER VE REAKSİYONLARI

**DOKTORA TEZİ
Mukaddes ÖZÇEŞMECİ**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MULTİFLOROSÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLER VE REAKSİYONLARI

**DOKTORA TEZİ
Mukaddes ÖZÇEŞMECİ
(509042209)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 14 Mayıs 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Haziran 2010**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet GÜL (İTÜ)
Prof. Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN (İÜ)
Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR (İTÜ)
Prof. Dr. Ulvi AVCIATA (YTÜ)**

HAZİRAN 2010

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, her türlü konuda bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN' a;

Gerek tez çalışmalarımda gerekse öğrencilik ve akademik hayatımda bana yardımcı olan ve her türlü imkanı sağlayan değerli hocamlarım, Prof. Dr. Ahmet GÜL, Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK, Prof. Dr. Ali CİHAN, Prof. Dr. Zehra Altuntaş BAYIR, Yrd. Doç. Dr. Özgül SAĞLAM, Yrd. Doç. Dr. Şebnem SESALAN, Yrd., Yrd. Doç. Dr. Hatice Akın DİNÇER, Yrd. Doç. Dr. Ayfer Kalkan BURAT' a;

Çalışmalarım sırasında bana her konuda destek ve yardımcı olan değerli çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. Rabia Zeynep Uslu KOBAK, Araş. Gör. Yasin ARSLANOĞLU, Araş. Gör. H. Yasemin YENİLMEZ AKKURT, Araş. Gör. Hande R. P. KARAOĞLU, Araş. Gör. Mert A. SEVİM, Araş. Gör. Armağan ATSAY, Araş. Gör. Ilgın NAR, Uzman Barbaros AKKURT ve zor günlerimde hep yanımda olan sevgili oda arkadaşım Araş. Gör. Şennur ÖZÇELİK' e;

Hayatımın her anında iyi ki varsın diyebildiğim sevgili eşim Araş. Gör. İbrahim ÖZÇEŞMECİ' ye ve bugünlere gelebilmemde büyük payı olan babam Bahri SELÇUKOĞLU, kardeşlerim Ali SELÇUKOĞLU ve Mustafa SELÇUKOĞLU' na teşekkür ederim.

CANIM ANNEM' in anısına...

Mayıs 2010

Mukaddes ÖZÇEŞMECİ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xviii
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Makrosiklik Bileşiklere Giriş	3
2.2 Makrosiklik Bileşik Olarak Tetrapiról Türevleri	3
2.3 Ftalosiyaninler	4
2.4 Ftalosiyaninlerin Tarihçesi	4
2.5 Ftalosiyaninlerin Yapısı	6
2.6 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	10
2.7 Ftalosiyaninlerde Süstitüsyon Reaksiyonları	12
2.8 Organik Bileşiklerde Flor Süstitüsyonu	18
2.9 Ftalonitril Bileşiklerinde Halojenasyon	19
2.9.1 Tetrafloroftalonitril Bileşikleri	21
2.10 Tetrapiról Türevlerinde Flor Süstitüsyonu	23
2.10.1 Tetrakis(pentaflorobenziloksi) Süstitüe Ftalosiyaninler	23
2.10.2 Alkil ve Perfloroalkil Zincirleri İçeren Ftalosiyanin Bileşikleri	24
2.10.3 Tetrakis(triflorometilfenoksi) Süstitüe Ftalosiyaninler	25
2.10.4 Sakkarit Süstitüe Florlu Porfirinler	26
2.10.5 Amin Süstitüe Florlu Porfirinler	27
2.10.6 Yeni Bir Florlu Porfirin Türevi ile C ₆₀ Yapısının Kendi Kendine Düzenlenmesi	28
2.10.7 Taç Eter Süstitüe Meso-Tetrakis(pentaflorofenil)porfirin.....	29
2.10.8 Fotodinamik Uygulamalara Yönelik Florlanmış Porfirinler	30
2.10.9 Eksenel Olarak Polifloroalkiloksi Gruplar İçeren Silisyum Ftalosiyanin ve Naftalosiyeninler	30
2.10.10 Florlu Gruplar Taşıyan Dendrimerik Porfirinler	31
2.11 Ftalosiyaninlerin Çözünürlüğü	32
2.12 Ftalosiyaninlerin Karakterizasyonu	32
2.12.1 Ftalosiyaninleri IR Spektrumları	33
2.12.2 Ftalosiyaninlerin ¹ H NMR Spektrumları	33
2.12.3 Ftalosiyaninlerin UV-vis Spektrumları	34
2.13 Ftalosiyaninlerin Spektral Özelliklerini Etkileyen Faktörler	36
2.13.1 Merkez Metal Atomu	36
2.13.2 Çözücü	36
2.13.3 Agregasyon	36
2.13.4 π -Konjugasyonu	42

2.13.5 Simetri	43
2.13.6 Periferal, Non-Periferal ve Aksiyel Grupların Süstitüsüonu	43
2.14 Ftalosiyanınların Kullanım Alanları.....	44
2.14.1 Pigment ve Boyar Madde	44
2.14.2 Katalizör	45
2.14.3 Elektrofotografi	46
2.14.4 Yazıcı Mürekkepleri	47
2.14.5 Kimyasal Sensör Yapımı	47
2.14.6 Elektrokromik Görüntüleme	49
2.14.7 Sıvı Kristal	49
2.14.8 İnce Filmler	51
2.14.9 Fotodinamik Terapi	54
2.14.10 Nonlineer Optik Cihazlar	56
2.14.11 Moleküler Yarı-iletken	57
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	59
4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER	63
4.1 Kullanılan Cihazlar.....	63
4.2 Kullanılan Maddeler.....	63
5. DENEYSEL KISIM	65
5.1 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi	65
5.1.1 4-Nitro Ftalimid	65
5.1.2 4-Nitro Ftalamid	65
5.1.3 4-Nitro Ftalonitril.....	66
5.1.4 4-(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)ftalonitril (1)	66
5.1.5 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)] çinko(II) ftalosiyanın (2)	67
5.1.6 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)] nikel(II) ftalosiyanın (3)	68
5.1.7 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)] kobalt(II) ftalosiyanın (4)	69
5.1.8 3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benzil alkol	70
5.1.9 4-[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril (5)....	71
5.1.10 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]çinko(II) ftalosiyanın (6)	72
5.1.11 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]nikel(II) ftalosiyanın (7)	73
5.1.12 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]kobalt(II) ftalosiyanın (8)	74
5.1.13 4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benzil alkol	75
5.1.14 4-[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril (9)	76
5.1.15 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]çinko(II) ftalosiyanın (10)	76
5.1.16 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]nikel(II) ftalosiyanın (11)	78
5.1.17 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]kobalt(II) ftalosiyanın (12)	79

6. SONUÇLAR	81
6.1 Flor ve Alkiltiyo Grubu İçeren Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu .	81
6.2 3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi Grubu İçeren Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	86
6.3 Florlu Aril Grupları İçeren ZnPc Bileşiklerinin Floresans ve Enerji Transfer Özelliklerinin İncelenmesi	95
6.4 4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi Grubu İçeren Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	98
6.5 4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi Grubu İçeren Ftalosiyaninlerin İnce Film Özelliklerinin İncelenmesi	103
KAYNAKLAR	107
EKLER.....	117
ÖZGEÇMİŞ.....	141

KISALTMALAR

Pc	: Ftalosiyanin
MPc	: Metalli ftalosiyanin
H₂Pc	: Metalsiz ftalosiyanin
Li₂Pc	: Lityum ftalosiyanin
SubPc	: Subftalosiyanin
SuperPc	: Superftalosiyanin
TPPF₂₀	: 5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentaflorofenil) porfirin
DMF	: N,N-Dimetilformamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
HOMO	: En yüksek dolu molekül orbital
LUMO	: En düşük boş molekül orbital
FAB-MS	: Hızlı atom bombardıman-kütle spektroskopisi
FT-IR	: Fourier transform infra-red
¹H NMR	: Hidrojen nükleer manyetik rezonans
¹⁹F NMR	: Flor nükleer manyetik rezonans
¹³C NMR	: Karbon nükleer manyetik rezonans
PDT	: Foto dinamik terapi
THF	: Tetrahidrofuran
UV-vis	: Ultraviyole-görünür
MLCT	: Metalden liganda yük geçisi
LMCT	: Ligandan metale yük geçisi
ESI-MS	: Elektron sprey-kütle spektroskopisi
MALDI-TOF	: Matris-destekli lazer desorpsiyon iyonizasyonu
AFM	: Atomik kuvvet mikroskopi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5.1 : 1 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	67
Çizelge 5.2 : 2 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	68
Çizelge 5.3 : 3 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	69
Çizelge 5.4 : 4 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	70
Çizelge 5.5 : 5 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	72
Çizelge 5.6 : 6 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	72
Çizelge 5.7 : 7 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	74
Çizelge 5.8 : 8 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	75
Çizelge 5.9 : 9 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	77
Çizelge 5.10 : 10 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	77
Çizelge 5.11 : 11 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	79
Çizelge 5.12 : 12 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	80

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : orto-siyanobenzamid sentezi sırasında metalsiz ftalosiyanin eldesi	4
Şekil 2.2 : Ftalosiyanin bileşiğinin porfirin makrohalkası ile olan ilişkisi	6
Şekil 2.3 : Ftalosiyaninlerde merkez atomu olarak kullanılabilen elementlerin gösterimi.....	7
Şekil 2.4 : Sandviç türü çift katlı (Pc_2M) veya üç katlı (Pc_3M_2) kompleksinin yapısı	8
Şekil 2.5 : Eksenel olarak süstitüe edilmiş ftalosiyaninlerin yapısı	8
Şekil 2.6 : Subftalosiyanin ve süperftalosiyaninlerin yapısı	9
Şekil 2.7 : Naftaloftalosiyanin, antrasenftalosiyanin ve fenantroftalosiyaninler.....	10
Şekil 2.8 : Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı	10
Şekil 2.9 : α -MPc ve β -MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi	11
Şekil 2.10 : Pc' nin süstitüsyon yapabilen atomlarının numaralandırılması	12
Şekil 2.11 : 1(4)-tetrasüstitüe nikel ftalosiyaninlerin yapıları	13
Şekil 2.12 : 2(3)-tetrasüstitüe nikel ftalosiyaninlerin yapıları	14
Şekil 2.13 : 1,4- ve 2,3- oktasüstitüe ftalosiyaninler	14
Şekil 2.14 : Asimetrik süstitüe ftalosiyaninlerin sentezinin genel şeması.....	16
Şekil 2.15 : Polimer destek yöntemiyle asimetrik süstitüe ftalosiyanin sentezi.....	17
Şekil 2.16 : Subftalosiyanin üzerinden asimetrik ftalosiyanin sentezi	18
Şekil 2.17 : Yarı simetrik ftalosiyanin sentezi.....	18
Şekil 2.18 : Tetrafloroftalonitrildeki flor atomlarının çeşitli nükleofillerle nükleofilik yer değiştirmesi	21
Şekil 2.19 : 2-(3,4-Disiyano-2,5,6-triflorofenil)asetik asid sentezi	22
Şekil 2.20 : Tetrafloroftalonitrilin perfloropropenle CsF varlığındaki reaksiyonu ...	22
Şekil 2.21 : Tetrafloroftalonitrildeki flor atomlarının nükleofilik aromatik süstitüsyonuyla tetraalkoksi-ftalonitril bileşiklerinin sentezi.....	22
Şekil 2.22 : Pentaflorobenziloksi süstitüe ftalosiyaninlerin elde edilme şeması	24
Şekil 2.23 : Alkil ve perfloroalkil zincirleri içeren ftalosiyanin bileşikleri	24
Şekil 2.24 : Triflorometilfenoksi süstitüe ftalosiyanin bileşikleri	25
Şekil 2.25 : P-Glu ₄ ve P-Gal ₄ porfirin türevlerinin sentezi	26
Şekil 2.26 : TPPF ₂₀ porfirin türevlerinin mikrodalga yöntemi ile sentezi	27
Şekil 2.27 : 5,10,15,20-Tetrakis[4-(10H,10H,20-H, 20H-perflorododesil)-2,3,5,6-tetraflorofenil]porfirinin sentez yöntemi	28
Şekil 2.28 : Taç eter süstitüe meso-tetrakis(Pentaflorofenil)porfirin türevinin sentezi	29
Şekil 2.29 : Eksenel olarak polifloroalkiloksi gruplar içeren silisyum ftalosiyanin ve naftalosiyaninler	31
Şekil 2.30 : Yüksek derecede florlanmış dendrimerik porfirin türevleri	31
Şekil 2.31 : MPc' lerin enerji diyagramı	34
Şekil 2.32 : Metalli ve metalsiz Pc' lerin UV absorpsiyon pikleri	35
Şekil 2.33 : Agregasyon olayının temsili gösterimi	37
Şekil 2.34 : Binükleer ftalosiyaninler	38
Şekil 2.35 : Taç eter süstitüe dimerik ftalosiyanin	38

Şekil 2.36 : Okta- α -süstitüe ftalosiyanin	39
Şekil 2.37 : Dendrimerik ftalosiyanin	39
Şekil 2.38 : Pentafenilbenzen süstitüe ftalosiyanin	40
Şekil 2.39 : Oksietilen kapaklı ftalosiyanin	40
Şekil 2.40 : 1,1'-dietil-2,2'-siyanin klorür bileşiğine ait absorpsiyon spektrumu	41
Şekil 2.41 : Katalitik uygulamalara yönelik perfloroalkil grupları taşıyan metalli ftalosiyaninler	46
Şekil 2.42 : Kodak Firması' nın alüminyum ftalosiyanin içeren yazıcı mürekkepleri	47
Şekil 2.43 : Oda sıcaklığında flor süstitüsyonunun ZnPc' nin amonyak' a karşı duyarlılığına etkisi	48
Şekil 2.44 : Oda sıcaklığında ZnPc' nin organik amonyak türevlerine karşı duyarlılığı	48
Şekil 2.45 : Elektrokromik cihazın şematik gösterimi	49
Şekil 2.46 : Lutesyum ftalosiyaninde elektrokromik dönüşümler	49
Şekil 2.47 : Hegzagonal kolomnar mezofazda oluşan disklerin istiflenmesi	50
Şekil 2.48 : Su üzerinde yüzen langmuir tekli tabakadan langmuir-blodgett filmi oluşturulması	52
Şekil 2.49 : F ₁₆ ZnPc ve ZnPc bileşiklerinin cam üzerine LB Filmlerinin X-Ray kırınım spektrumları	53
Şekil 2.50 : Çinko Tetrakarboksioktafloro ftalosiyanin	55
Şekil 2.51 : Dodekaflorlanmış ftalosiyaninler	55
Şekil 2.52 : NLO incelemelerinde kullanılan hekzadekafloroftalosiyanin bileşikleri	56
Şekil 5.1 : 4-Nitro ftalimid sentezi.....	65
Şekil 5.2 : 4-Nitro ftalamid sentezi.....	65
Şekil 5.3 : 4-Nitro ftalonitril sentezi	66
Şekil 5.4 : 4-(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)ftalonitril' in (1) sentezi.....	67
Şekil 5.5 : ,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)]çinko(II) ftalosiyanin.....	68
Şekil 5.6 : 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)]nikel(II) ftalosiyanin.....	69
Şekil 5.7 : 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)]kobalt(II) ftalosiyanin.....	70
Şekil 5.8 : 3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benzil alkol bileşiğinin sentezi.....	71
Şekil 5.9 : 4-[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril (5) bileşiğinin sentezi	71
Şekil 5.10 : 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]çinko(II) ftalosiyanin	72
Şekil 5.11 : 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]nikel(II) ftalosiyanin	74
Şekil 5.12 : 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]kobalt(II) ftalosiyanin	75
Şekil 5.13 : : 4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benzil alkol bileşiğinin sentezi	76
Şekil 5.14 : 4-[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril (9) bileşiğinin sentezi	76
Şekil 5.15 : 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]çinko(II) ftalosiyanin	78

Şekil 5.16 : 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi) benziloksi]nikel(II) ftalosiyanın	79
Şekil 5.17 : 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi) benziloksi]kobalt(II) ftalosiyanın	80
Şekil 6.1 : 4-(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)ftalonitril' in (1) eldesi	81
Şekil 6.2 : 1 bileşiğine ait FT-IR spektrumu	82
Şekil 6.3 : 1 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	82
Şekil 6.4 : Tetrakis(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi) sübtitüe ftalosiyanınların eldesi	83
Şekil 6.5 : 2 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	84
Şekil 6.6 : 2 bileşiğine ait ¹⁹ F NMR spektrumu	85
Şekil 6.7 : 2-4 nolu bileşiklere ait UV-vis spektrumları	86
Şekil 6.8 : 4-[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril' in (5) eldesi	87
Şekil 6.9 : 5 bileşiğine ait FT-IR spektrumu	87
Şekil 6.10 : 5 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	88
Şekil 6.11 : 5 bileşiğine ait ¹⁹ F NMR spektrumu	88
Şekil 6.12 : 5 bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu	89
Şekil 6.13 : Tetrakis[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi] sübtitüe ftalosiyanınların eldesi	90
Şekil 6.14 : 6-8 nolu bileşiklere ait UV-vis spektrumları	92
Şekil 6.15 : 6 nolu bileşiğin CHCl ₃ içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları	93
Şekil 6.16 : 6 nolu bileşiğin farklı çözücüler içerisindeki UV-vis spektrumları	94
Şekil 6.17 : 6 nolu bileşiğe ait Q bandı frekanslarının, (n^2-1)/($2n^2+1$) (n = çözücülerin kırılma indisi değeri) değerine karşı değişim grafiği	94
Şekil 6.18 : Sıfırıncı ve birinci jenerasyon florlu aril grupları içeren ZnPc bileşikleri	95
Şekil 6.19 : Florlu aril grupları içeren ftalonitril ve ftalosiyanın bileşiklerine ait uyarılma spektrumları	96
Şekil 6.20 : Florlu aril grupları içeren ftalonitril ve ftalosiyanın bileşiklerine ait emisyon spektrumları	96
Şekil 6.21 : Florlu aril grupları içeren ftalosiyanın bileşiklerine ait emisyon spektrumları	98
Şekil 6.22 : 4-[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril' in (9) eldesi	99
Şekil 6.23 : 9 bileşiğine ait FT-IR spektrumu	99
Şekil 6.24 : 9 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	100
Şekil 6.25 : 9 bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu	100
Şekil 6.26 : Tetrakis[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi] sübtitüe ftalosiyanınların eldesi	101
Şekil 6.27 : 11 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu	102
Şekil 6.28 : 10-12 nolu bileşiklere ait UV-vis spektrumları	103
Şekil 6.29 : 10-12 nolu bileşiklere ait % geçirgenlik spektrumları	104
Şekil 6.30 : 10 nolu bileşiğin ince filmine ait AFM görüntüsü	105
Şekil 6.31 : 11 nolu bileşiğin ince filmine ait AFM görüntüsü	105
Şekil 6.32 : 12 nolu bileşiğin ince filmine ait AFM görüntüsü	105
Şekil A.1 : 1 bileşiğinin FT-IR spektrumu	119
Şekil A.2 : 1 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	119

Şekil A.3 : 2 bileşiğinin FT-IR spektrumu	120
Şekil A.4 : 2 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu	120
Şekil A.5 : 2 bileşiğine ait ^{19}F NMR spektrumu	121
Şekil A.6 : 2 bileşiğine ait ESI-MS kütle spektrumu	121
Şekil A.7 : 2 bileşiğine ait UV-vis spektrumu	122
Şekil A.8 : 3 bileşiğine ait FT-IR spektrumu	122
Şekil A.9 : 3 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu	123
Şekil A.10 : 3 bileşiğine ait UV-vis spektrumu	123
Şekil A.11 : 4 bileşiğine ait FT-IR spektrumu	124
Şekil A.12 : 4 bileşiğine ait ESI-MS kütle spektrumu	124
Şekil A.13 : 4 bileşiğine ait UV-vis spektrumu	125
Şekil A.14 : 5 bileşiğine ait FT-IR spektrumu	125
Şekil A.15 : 5 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu	126
Şekil A.16 : 5 bileşiğine ait ^{19}F NMR spektrumu	126
Şekil A.17 : 5 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu	127
Şekil A.18 : 6 bileşiğine ait FT-IR spektrumu	127
Şekil A.19 : 6 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu	128
Şekil A.20 : 6 bileşiğine ait ^{19}F NMR spektrumu	128
Şekil A.21 : 6 bileşiğine ait UV-vis spektrumu	129
Şekil A.22 : 7 bileşiğine ait FT-IR spektrumu	129
Şekil A.23 : 7 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu	130
Şekil A.24 : 7 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu	130
Şekil A.25 : 7 bileşiğine ait ESI-MS kütle spektrumu	131
Şekil A.26 : 7 bileşiğine ait UV-vis spektrumu	131
Şekil A.27 : 8 bileşiğine ait FT-IR spektrumu	132
Şekil A.28 : 8 bileşiğine ait ESI-MS kütle spektrumu	132
Şekil A.29 : 8 bileşiğine ait UV-vis spektrumu	133
Şekil A.30 : 9 bileşiğine ait FT-IR spektrumu	133
Şekil A.31 : 9 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu	134
Şekil A.32 : 9 bileşiğine ait ^{19}F NMR spektrumu	134
Şekil A.33 : 9 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu	135
Şekil A.34 : 9 bileşiğine ait ESI-MS kütle spektrumu	135
Şekil A.35 : 10 bileşiğine ait FT-IR spektrumu	136
Şekil A.36 : 10 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu	136
Şekil A.37 : 10 bileşiğine ait FAB-MS kütle spektrumu	137
Şekil A.38 : 10 bileşiğine ait UV-vis spektrumu	137
Şekil A.39 : 11 bileşiğine ait FT-IR spektrumu	138
Şekil A.40 : 11 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu	138
Şekil A.41 : 11 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu	139
Şekil A.42 : 11 bileşiğine ait UV-vis spektrumu	139
Şekil A.43 : 12 bileşiğine ait FT-IR spektrumu	140
Şekil A.44 : 12 bileşiğine ait UV-vis spektrumu	140

MULTİFLOROSÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLER VE REAKSİYONLARI

ÖZET

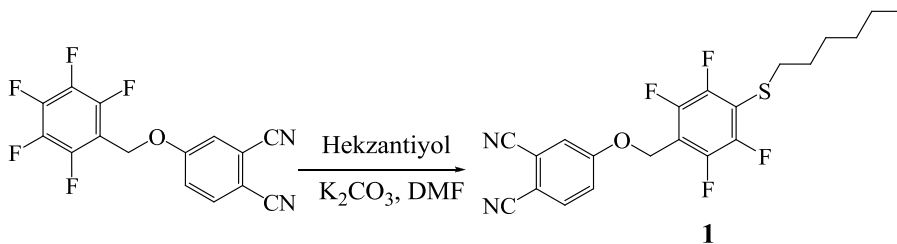
Tetrapirel makrosiklik bileşiklerin doğadaki önemi açıktır. Hem ve klorofil gibi doğal tetrapirel bileşikleri biyolojik sistemlerde, vücutta hücrelere oksijen taşınması ve bitkilerde ışık enerjisini yararlı enerjiye dönüştürmek gibi hayati roller almaktadırlar. Tetrapirel makrosiklik bileşiklerin sahip oldukları benzersiz fiziksel, kimyasal ve spektral özellikleri ile beraber yapısal özelliklerindeki çeşitlilik bu tip bileşiklere gösterilen ilginin önemli faktörleridir. Bu tip bileşiklerin doğada geniş dağılıma sahip olmaları ve yararları potansiyel uygulamalarının etkileyici bir listesini oluşturmaktadır. Ftalosiyaninler gibi sentetik tetrapirel bileşikleri doğal porfirinlere yapısal olarak benzediklerinden dolayı doğal tetrapirelik makrosiklik bileşiklerde meydana gelen fizikokimyasal özellikleri çalışma için uygun moleküler model olarak ileri sürülmüşlerdir.

Organoflor bileşiklerinin, özellikle heterosiklik olanlar hem teorik çalışmalar hem de sentezleri bakımından tıbbi kimya için çok çekici hedefler oldukları bilinmektedir. Organik moleküllerin yapısına flor atomlarının katılması onların kimyasal ve farmasötik özelliklerinin geliştirilmesi açısından genellikle belirgin sonuçlar ortaya çıkarmaktadır. Flor atomu içeren bileşikler benzersiz özellikleri ve yüksek fizyolojik aktiviteleri nedeniyle araştırma çalışmalarında çok dikkat çekmektedirler.

Flor atomu içeren grupları barındıran sübstituentler çok sayıda organik çözücü ortamında bağlandığı ftalosiyanin bileşiğinin önemli ölçüde çözünürlüğünü artırmakta ve görünür alan absorpsiyon bandı dalgaboyunun ayarlanması için yararlı bir yöntem sunmaktadır. Florlu ftalosiyaninler ilginç elektron-transfer özellikleri nedeniyle son zamanlarda yoğun ilgi çekmektedirler. Büyük ölçüde elektron-veren grupları içeren metalli ftalosiyaninlerin çözelti kimyası üzerine çok sayıda çalışma yapılmasına rağmen, elektron-çeken grupları özellikle flor atomlarını içeren ftalosiyaninlerle ilgili yeterince çalışılmamıştır. Son günlerde, bazı araştırmacılar flor bağlı bazı ftalosiyaninlerin sentezi ve özellikleri üzerine çalışmalar yayınlamışlardır. Periferik yapıya elektron çeken flor sübstituentlerinin bağlı olması durumunda, ftalosiyaninler polar aprotik solventlerde bile çözünebilmekte ve kimyasal sensör amaçlı kullanımda iyi bir elektron-donör haline gelmektedirler. Aynı zamanda, florokarbonlar; hidrokarbon analoglarıyla karşılaştırıldığında termal stabilite, hidrofobluk, lipofobluk ve kimyasal direnci artan biçimde yükseltirken, moleküller arası çekim kuvvetlerinde azalmaya neden olmaktadır.

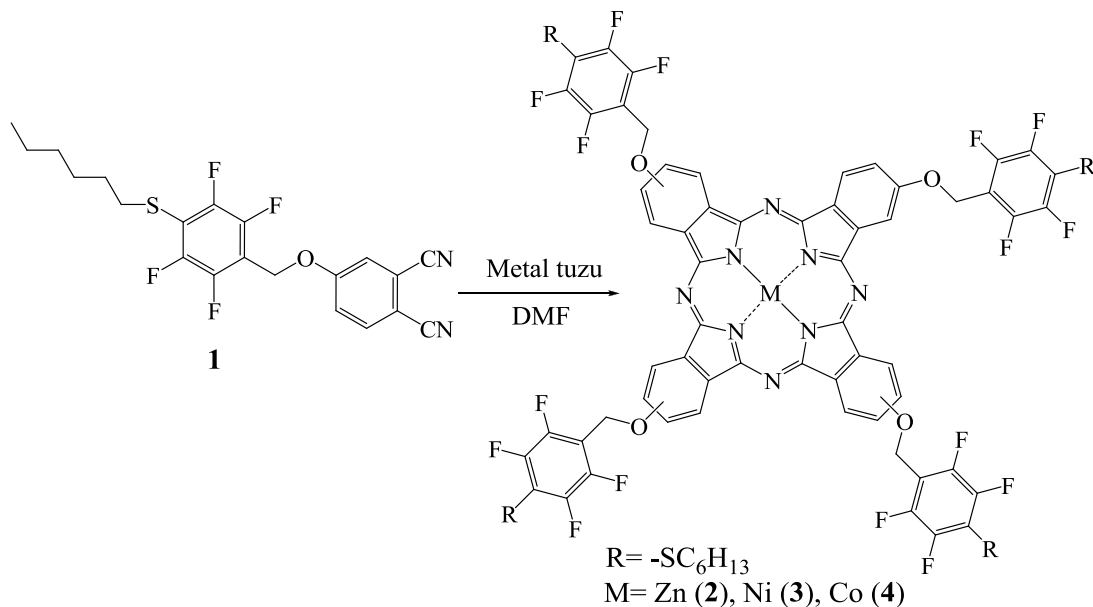
Bu çalışmanın ilk kısmında, regioselektif sübstitüsyon reaksiyonu ile periferik pozisyonuna kovalent olarak heksiltiyo-grubu bağlanan dört adet tetrakis(pentaflorobenil) grubu içeren metal ftalosiyaninlerin sentezi tanımlanmıştır. Sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi genellikle ilgili ftalonitril başlangıç bileşiklerinin hazırlanması ile başlar. Sentezde ilk aşama 4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobeniloksi)ftalonitril bileşiğinin eldesidir. Pentaflorofenil grubunun *para*-flor atomunun nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu açısından aktif olduğu bilinmektedir. 2',3',5',6'-tetrafloro-4'-heksiltiyo-benziloksi)ftalonitril **1** bileşiğine %

48 verimle DMF içerisinde K_2CO_3 bazı varlığında 30 °C’ de azot atmosferi altında 20 saat süren bir reaksiyon ile dönüştürülmüştür (Şekil 1).



Şekil 1 : 4-(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)ftalonitril' in (**1**) sentezi.

1 numaralı dinitril bileşiğinin susuz metal tuzları [$Zn(CH_3COO)_2$, $NiCl_2$ veya $CoCl_2$] varlığında siklotetramerizasyonu hedeflediğimiz metali ftalosiyanın bileşiklerini (**2-4**) vermiştir. Elde edilen tüm ftalosiyanınların (**2-4**) kloroform, diklormetan, aseton, THF gibi çok sayıda organik çözücünde çözünürlüğü bulunmaktadır. Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu FT-IR, UV-vis, elementel analiz, kütle spektroskopisi, 1H NMR ve ^{19}F NMR gibi yapısal analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

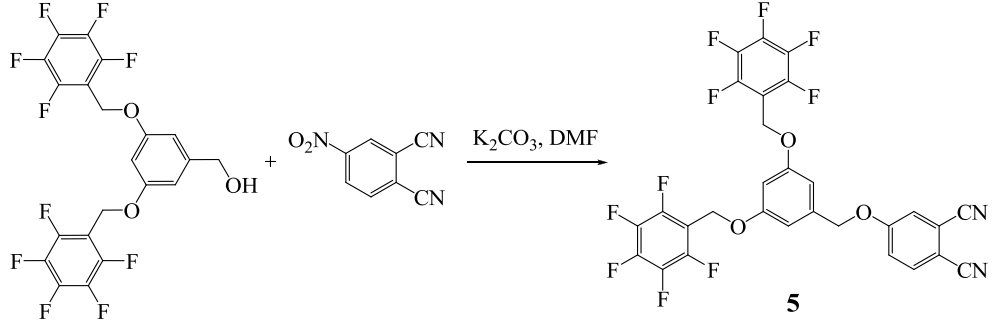


Şekil 2 : Tetrakis(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi) süstitüe ftalosiyanınların sentezi.

Bu çalışmanın ikinci aşamasında, öncelikli amacımız çok sayıda çözücü içerisinde çözünürlüğün artırılması aynı zamanda agregasyonun önlendiği yeni dendrimerik süstitüent içeren ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi olmuştur. Bu kısımda, periferall pozisyonlarında 40 adet flor atomu içeren yeni çok iyi çözünen metal ftalosiyanınların sentezi hedeflenmiş, bu bileşiklerin karakterizasyonu, floresans ve enerji transferi özellikleri, değişik çözücülerde ve kloroform içerisindeki farklı konsantrasyonlarda süstitüent gruplarının spektroskopik ve agregasyon özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir.

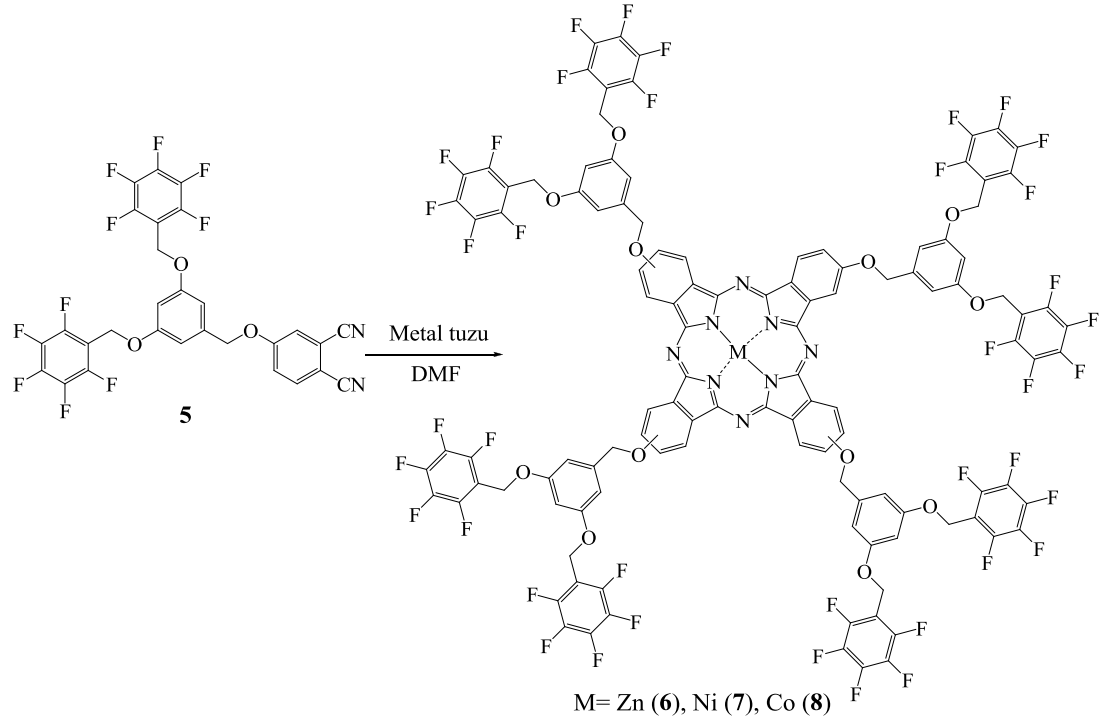
Bu aşamada ilk adım 3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi grupları içeren ftalonitril türevinin (**5**) aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonuna göre eldesi olmuştur. Bu prosedür 4-nitro ftalonitril ile 3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benzil alkol' ün DMF içerisinde potasyum karbonat varlığında

oda sıcaklığında azot atmosferi altında 24 saat reaksiyonunu içermektedir. Ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmış ve % 54 verim elde edilmiştir.



Şekil 3 : 4-[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril' in (5) sentezi.

Süstitüe ftalonitril türevi 5, çinko(II) asetat, nikel(II) klorür ve kobalt(II) klorür ile DMF içersinde 150 °C' de kapalı bir tüp içersinde, çinko (II), nikel (II) ve kobalt (II) ftalosiyenin kompleksleri (6-8) hazırlamak için kullanılmıştır. Elde edilen koyu yeşil renkli ürünler kloroform, diklormetan, aseton, THF gibi çok sayıda organik çözücünde son derece yüksek çözünürlük göstermektedirler. Ürünler yürütücü olarak ilk kloroform/etil asetat (1:4) ve ikinci olarak aseton/toluen (1:2) karışımları kullanılarak silika jel üzerinde kolon kromatografisi metodu ile saflaştırılmıştır. Sentezlenen tüm yeni bileşiklerin karakterizasyonu FT-IR, ¹³C NMR, UV-vis, elementel analiz, ESI-MS, ¹H NMR ve ¹⁹F NMR gibi yapısal analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.



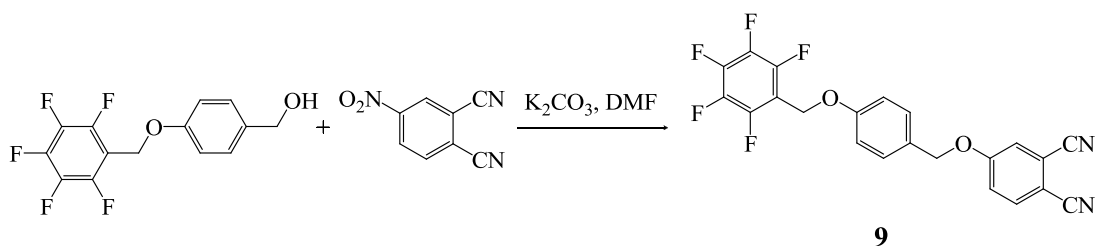
Şekil 4 : Tetrakis[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi] süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi.

Çalışmanın bu kısmında, 6 bileşiğinin agregasyon davranışı kloroform içersinde farklı konsantrasyonlarda araştırılmıştır. Kloroform içersinde konsantrasyon

azaldıkça, paralel olarak Q band absorpsiyon şiddetinde de azalma olduğu ve agregasyon türlerinden ötürü hiçbir yeni bandın oluşmadığı gözlenmiştir. Bu incelemede çinko (II) ftalosiyanin (**6**) bileşiğinin 1×10^{-5} ve 1×10^{-6} mol dm^{-3} konsantrasyon aralığında Beer-Lambert kanununa uyduğu tespit edilmiştir.

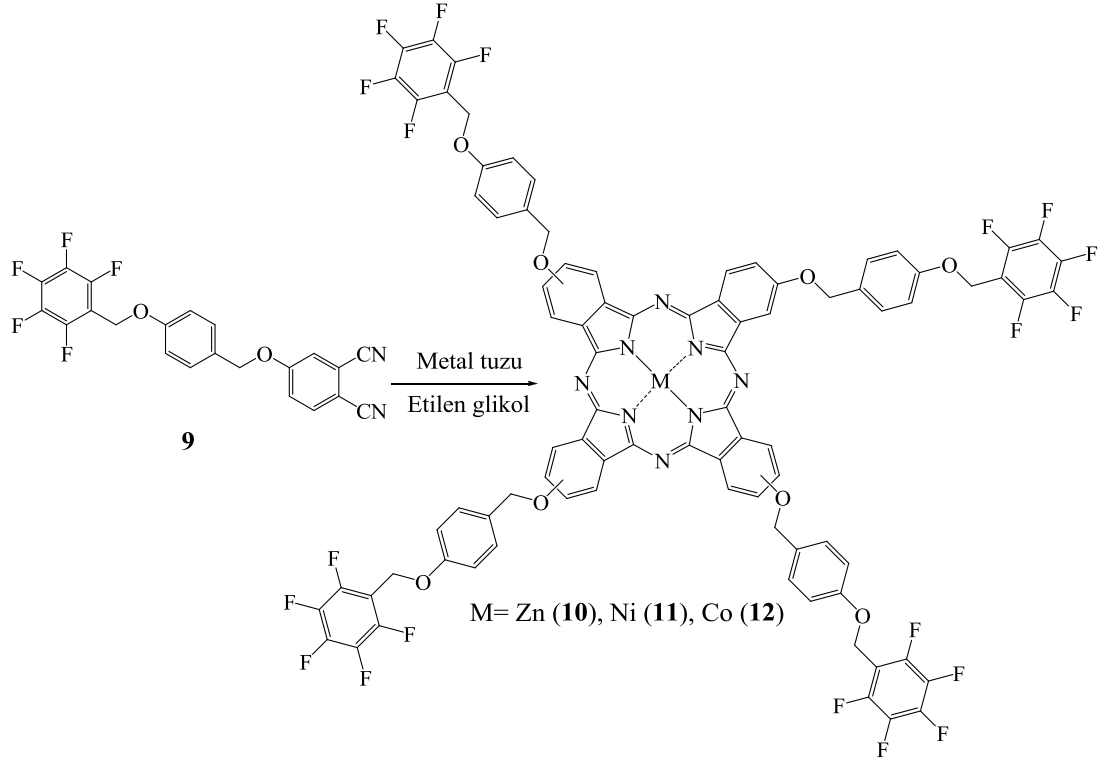
Ayrıca bu çalışmada sıfırıncı ve birinci jenerasyon florlu aril grupları içeren çinko (II) ftalosiyanin bileşiklerinin floresans ve enerji transfer özellikleri de incelenmiştir. Florlu aril grupları içeren çinko (II) ftalosiyanin bileşiklerinin (tetrakis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi) çinko(II) ftalosiyanin ($n=0$) ve **6** ($n=1$)) uyarılma ve emisyon spektrumları THF çözeltisi içerisinde alınmıştır. Aril grupları arttıkça, daha çok fotonun toplandığı ve ftalosiyanin çekirdeğine geçtiği açıkça görülmektedir. Sentezlenen dendrimerik ftalosiyanin bileşikler, ilginç fotouyarılmış moleküllerarası enerji transfer özelliği göstermektedirler. 310 nm dalga boyu ile uyarıldıkları zaman, bu dalga boyunda aril grubu absorpsiyonları kuvvetli ve ftalosiyanin çekirdeği absorpsiyonu ise zayıftır, dendrimerik ftalosiyanin bileşiklerinden $n=0$ bileşiğindeki aril gruplarına ait emisyon piki 350 nm' de, $n=1$ bileşiği ait emisyon piki ise 400 nm'de ortaya çıkarken, uyarılmış florlu aril gruplarından merkez ftalosiyanin çekirdeğine singlet-singlet enerji transferinin gerçekleşmesi sebebiyle ftalosiyanin çekirdeğine ait emisyon pikleri sırası ile tetrakis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi) çinko(II) ftalosiyanin için 690 nm' de ($n=0$) ve **6** bileşiği için ise 695 nm ($n=1$)' de ortaya çıkmaktadır.

Çalışmanın son aşamasında, periferik pozisyonlarında 4-[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi] grupları içeren yeni metalli ftalosiyanin (**10-12**) bileşiklerinin sentezi üzerine çalışılmıştır. 4-[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril bileşiği (**9**) 4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benzil alkol ve 4-nitroftalonitril bileşiklerinin baz katalizli aromatik nitro yerdeğiştirme reaksiyonu kullanılarak başarılmıştır. Bu reaksiyon tek basamakta kuru DMF içerisinde potasyum karbonat varlığında oda sıcaklığında azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5 : 4-[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril' in (**9**) sentezi.

Yeni ftalosiyaninler (**10-12**), disiyan türevi **9** ve metal tuzları ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NiCl_2 ve CoCl_2) ile susuz etilen glikol içerisinde siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu elde edilmişlerdir. Mavi ve yeşil renklere sahip siklotetramerizasyon ürünleri (**10-12**) kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılmıştır. **10-12** bileşiklerinin en göze çarpan özellikleri THF, kloroform, diklormetan gibi organik çözücülerle yüksek oranda çözünabilmeleridir. Bu yeni bileşiklerin karakterizasyonu FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR, FAB-MS, MALDI TOF ve UV-Vis spektroskopisi yöntemleri uygulanarak tamamlanmıştır.



Şekil 6 : Tetrakis[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi] sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi.

Tetrakis[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]-sübstitüe çözünür metalli ftalosiyaninlerin ince filmleri 2947 Corning cam malzeme üzerine spin kaplama yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. MPC' lerin ince filmlerinin yüzey morfolojileri AFM kullanılarak incelenmiş ve moleküllerin satır yığınları içersinde dizildikleri gözlenmiştir. İnce filmlerin geçirgenliklerine ait spektrofotometrik ölçümler 300-1100 nm dalgaboyu aralığında çalışılmıştır.

Sonuç olarak, bu çalışmada yeni üç adet ftalonitril türevi sentezlenerek bu bileşikten de dokuz yeni ftalosiyanin bileşiği elde edilmiştir. Sentezlenen MPC' lerin ince filmlerinin yüzey morfolojileri ve ftalosiyanin komplekslerinin enerji transferi özellikleri incelenmiştir.

MULTIFLUOROSUBSTITUTED PHTHALOCYANINES AND THEIR REACTIONS

SUMMARY

The importance of tetrapyrrolic macrocycles in nature is obvious. Compounds such as heme and chlorophyll play such vital roles in the biological systems responsible for the transportation of oxygen to cells in the body and the transformation of light into useful energy in plants. The unique physical, chemical, and spectral properties of this class of compounds along with the diversity found in their structural features are significant factors governing their importance and wide distribution throughout Nature and their utility in an impressive list of potential applications. Synthetic tetrapyrrolic compounds such as phthalocyanines have been proposed as convenient molecular models for the study of the physicochemical properties of naturally occurring tetrapyrrolic macrocycles including porphyrins due to their structural similarities.

Organofluorine compounds, particularly heterocyclic ones, are known to be very attractive targets in medicinal chemistry from both a theoretical and a synthetic point of view. The introduction of fluorine into organic molecules often results in dramatic modification of their chemical and pharmaceutical properties. Due to their unique features and high physiological activity, fluorine-containing compounds have received much attention in the literature.

Including groups with fluorine atom containing substituents provide the prime means of solubilizing the phthalocyanine ring system in number of organic solvents and offer a useful way of tuning the wavelength of the visible absorption band. Fluorinated MPcs are currently receiving a great deal of attention due to their interesting electron-transporting characteristics. Although many studies on the chemistry of MPcs in solution, which have been limited to Pc with electron-donating substituents, have been carried out, those with electron-attracting groups, especially containing fluorine atoms, have not been extensively studied. Recently, several workers reported on the syntheses and properties of some fluoro-substituted Pcs. In the case of electron-withdrawing peripheral fluorine substituents, phthalocyanines can be dissolved even in polar aprotic solvents and become good electron donors for use as chemical sensors. Also, fluorocarbons exhibit increased thermal stability, hydrophobicity, lipophobicity, chemical resistance and decreased intermolecular attractive forces in comparison to their hydrocarbon analogues.

In the first part of this work, we have described the synthesis of metal phthalocyanines containing four covalently attached hexylthio-groups on the periphery of the tetrakis(pentafluorophenyl) moieties by regioselective substitution reactions. The synthesis of substituted phthalocyanines starts generally with the preparation of the corresponding phthalonitrile precursors. The synthesis begins with 4-(2',3',4',5',6'-pentafluorobenzyloxy)phthalonitrile since the para-fluoro group is known to be reactive toward nucleophilic substitution reaction at the para-fluorine of pentafluorophenyl moieties. 4-(2',3',4',5',6'-pentafluorobenzyloxy)phthalonitrile

was converted to compound **1** in DMF containing K_2CO_3 as a base at 30 $^{\circ}C$ for 20 h under nitrogen atmosphere, affording **1** in 48% yield (Figure 1).

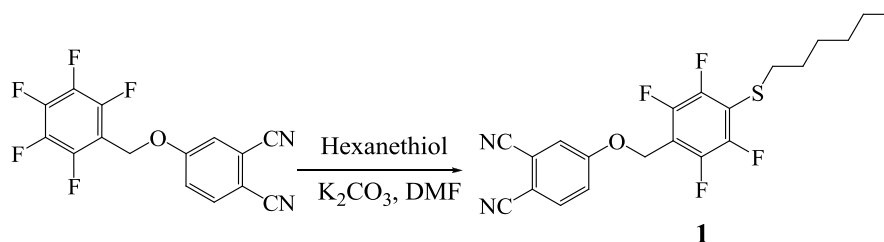


Figure 1 : Synthesis of 4-(2',3',5',6'-tetrafluoro-4'-hexylthio-benzyloxy) phthalonitrile (**1**).

Cyclotetramerization of the dinitrile compound **1** in the presence of anhydrous metal salts [$Zn(CH_3COO)_2$, $NiCl_2$ or $CoCl_2$] gave the desired metallophthalocyanines **2-4** (Figure 2). All phthalocyanines **2-4** are soluble in number of solvents such as chloroform, dichloromethane, acetone, THF, etc. Characterization of the products involved a combination of methods including FT-IR, elemental analysis, mass spectroscopy, UV-vis spectroscopy, 1H NMR and ^{19}F NMR and mass spectroscopy.

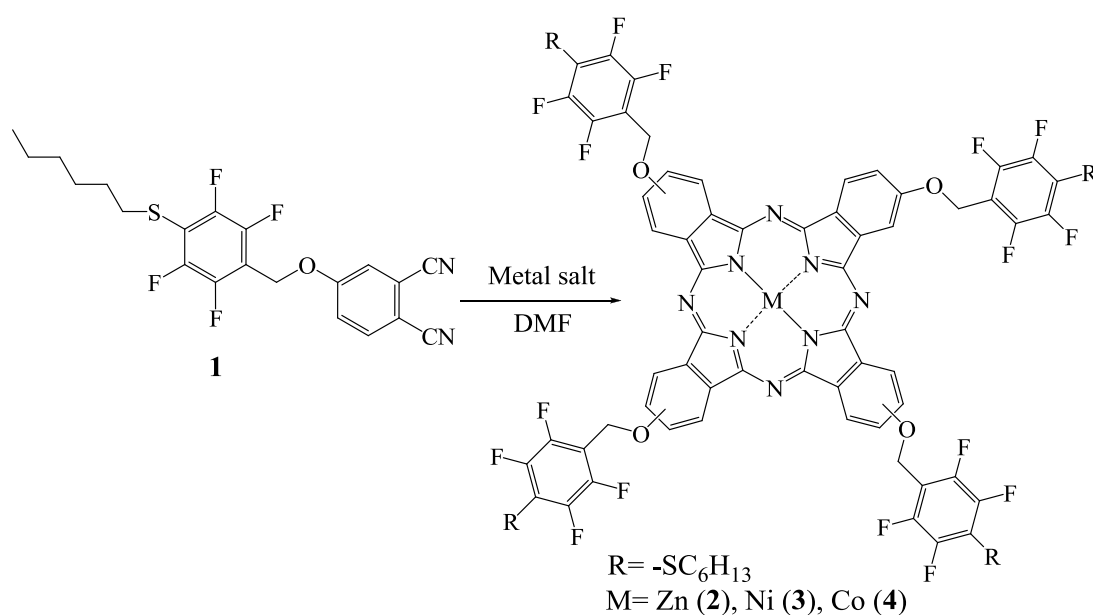


Figure 2 : Synthesis of tetrakis(2',3',5',6'-tetrafluoro-4'-hexylthio-benzyloxy) substituted phthalocyanines.

At second step of this work, our aim has been to design new molecules with dendrimeric fluoro-substituents enhancing their solubility in common solvents but at the same time prohibiting their aggregation. We report herein the synthesis, characterization, fluorescence and energy transfer properties of a new readily soluble metal phthalocyanines with up to 40 fluorine-containing substituents on the periphery for the first time and also we report on the effects of substituent on the spectroscopic and aggregation properties of phthalocyanine derivatives in different solvents and different concentrations in chloroform.

The first step in the synthetic procedure was to obtain the phthalonitrile derivative **5** containing 3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentafluorobenzyloxy)benzyloxy groups. This was accomplished by a base-catalyzed nucleophilic aromatic nitro displacement of 4-

nitrophthalonitrile with 3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentafluorobenzyloxy)benzyl alcohol in DMF using potassium carbonate as the base at room temperature for 24 h under N₂ atmosphere. The product was purified by column chromatography and obtained in 54% yield.

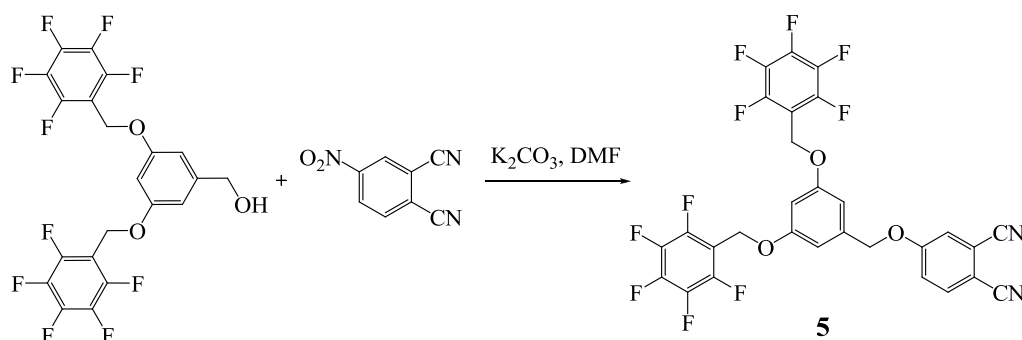


Figure 3 : Synthesis of 4-[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentafluorobenzyloxy)benzyloxy]phthalonitrile (**5**).

The substituted phthalonitrile derivative **5** was used to prepare zinc(II), nickel(II) and cobalt(II) phthalocyanine complexes (**6-8**) by its reaction with zinc(II) acetate, nickel(II) chloride or cobalt(II) chloride in DMF at 150 °C in a sealed tube. The green products were extremely soluble in various solvents such as chloroform, dichloromethane, tetrahydrofuran, and acetone and they were purified by column chromatography on silica gel first with chloroform/ethyl acetate (1:4) and then with acetone/toluene (1:2) as the eluent. All new compounds were identified through various spectroscopic techniques such as ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹⁹F NMR, FT-IR, UV-Vis, ESI-MS and elemental analysis.

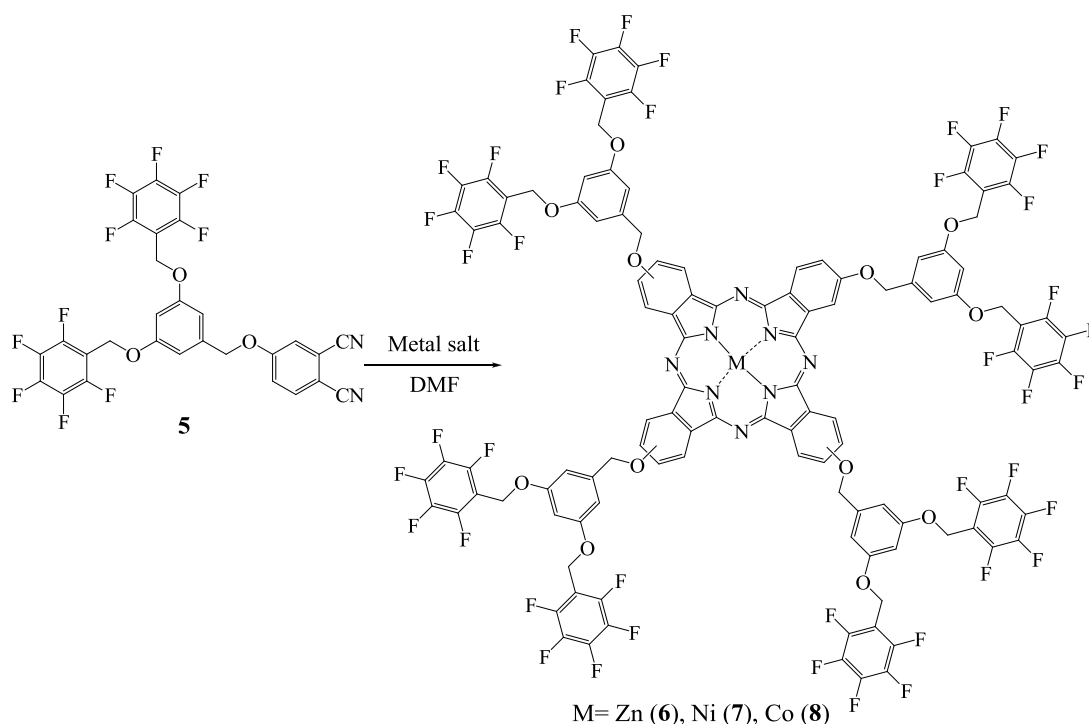


Figure 4 : Synthesis of tetrakis[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentafluorobenzyloxy)benzyloxy] substituted phthalocyanines.

In this part of the study, the aggregation behaviour of **6** was investigated at different concentrations in chloroform. In chloroform, as the concentration was increased, the intensity of the Q-band absorption increased parallelly and there were no new bands due to the aggregated species. It has been observed that Beer-Lambert Law was obeyed for all of these complexes in the concentrations ranging from 1×10^{-5} to 1×10^{-6} mol dm⁻³.

Also, in this study we examined the fluorescence and energy transfer properties of the zero and first generation of zinc(II) phthalocyanines. Excitation and emission spectra of the phthalocyanine derivatives substituted with fluorinated aryl dendron groups were obtained in THF solution. It can be seen that as the number of aryl groups increases, more photons are collected and transmitted to the phthalocyanine core. These series of dendrimeric phthalocyanines also exhibits an interesting photoinduced intramolecular energy transfer. Upon excitation at 310 nm, where the fluorinated aryl dendrons absorb and the absorption of phthalocyanine is weak, dendrimeric phthalocyanine compounds emit weakly at about 350 nm for n=0 and at about 410 nm for n=1 due to the fluorinated aryl dendrons together with an emission at 690 nm for tetrakis(2',3',4',5',6'-pentafluorobenzyloxy)phthalocyaninato zinc(II) (n=0) and at 695 nm for **6** (n=1) due to a singlet-singlet energy transfer from the excited dendrons to the central phthalocyanine core.

In the last part of this work we report the synthesis of novel metallophthalocyanines (**10-12**) by the substitution of Pc with 4-(2',3',4',5',6'-pentafluorobenzyloxy)-benzyloxy groups in peripheral positions. 4-[4-(2',3',4',5',6'-pentafluorobenzyloxy)-benzyloxy]phthalonitrile (**9**) was obtained 61% yield by the base-catalyzed nucleophilic aromatic nitro displacement of 4-nitrophthalonitrile with 4-(2',3',4',5',6'-pentafluorobenzyloxy)benzyl alcohol. The reaction was carried out in a single step synthesis by using K₂CO₃ as the nitro displacing base at room temperature in dry dimethylformamide under N₂ atmosphere.

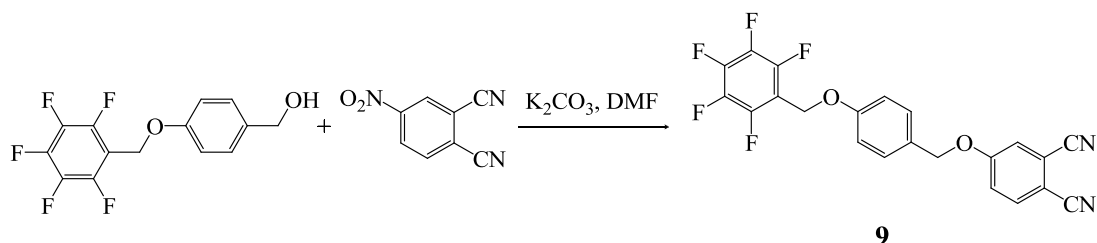


Figure 5 : Synthesis of 4-[4-(2',3',4',5',6'-pentafluorobenzyloxy)benzyloxy]phthalonitrile (**9**).

Novel phthalocyanines (**10-12**) were prepared by the templated cyclization of the phthalonitrile derivative **9** and anhydrous Zn(CH₃COO)₂, NiCl₂ and CoCl₂ in the presence of anhydrous ethylene glycol. The green and blue cyclotetramerization products **10-12** were purified by column chromatography. The most apparent feature of **10-12** is their extensive solubility in common organic solvents such as, THF, chloroform, dichloromethane, dimethylformamide and dimethylsulfoxide. The new compounds were characterized by UV-Vis, IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹⁹F NMR, FAB-MS and MALDI TOF spectroscopies, elemental analysis.

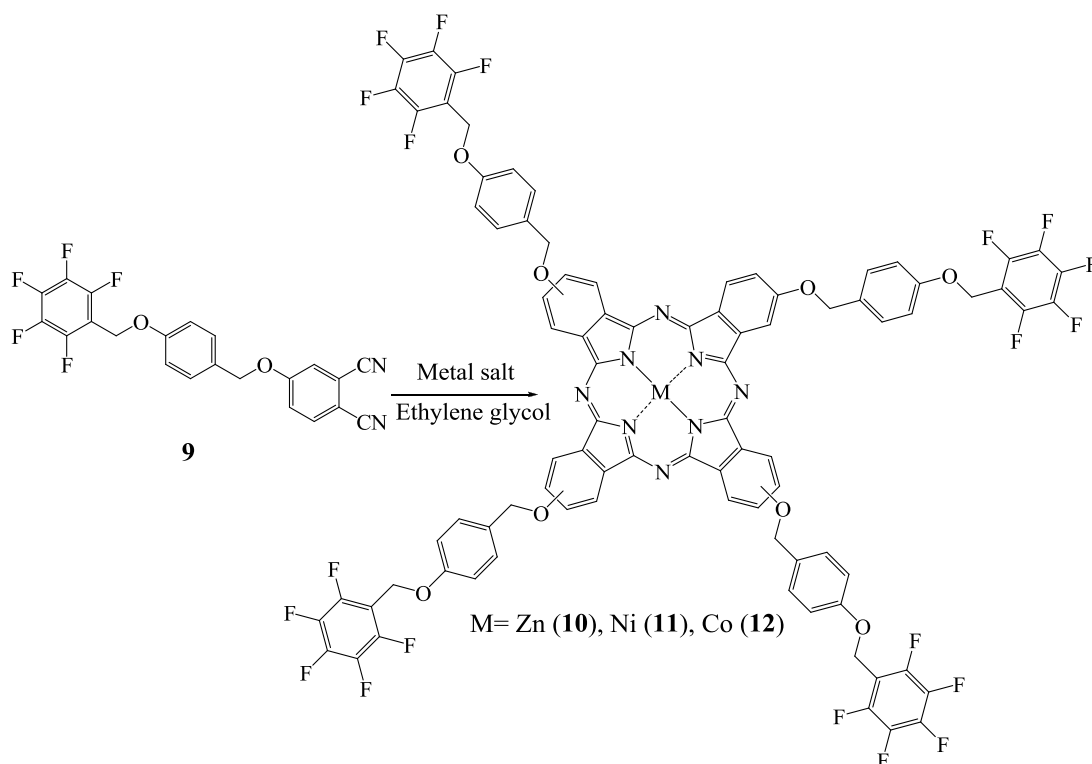


Figure 6 : Synthesis of tetrakis[4-(2',3',4',5',6'-pentafluorobenzyloxy)benzyloxy] substituted phthalocyanines.

Thin films of tetrakis[4-(2',3',4',5',6'-pentafluorobenzyloxy)benzyloxy]-substituted soluble metallophthalocyanines have been obtained by spin coating on 2947 Corning glass substrates. The surface morphology of the MPcs thin films was investigated by AFM and showed that the molecules grow in stacks of rows. The spectrophotometric measurements of transmittance (T) spectra were carried out in the wavelength range 300-1100 nm.

In conclusion, novel three phthalonitrile derivatives and corresponding nine phthalocyanines were obtained in this study. Surface morphology of the MPcs thin films and energy transfer properties of phthalocyanine complexes have been investigated.

1. GİRİŞ

Tetrapirel türevleri arasında yer alan ftalosiyanin (Pc) bileşikler, birçok metal iyonunu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan dört iminoizindolin ünitesinden oluşmuş 18 π elektronuna sahip simetrik yapıdaki makrohalkalardır [1].

İlk kez 1907’de *o*-siyanobenzamid’ in sentezi sırasında yan ürün olarak keşfedilen ftalosiyaninler, günümüzde elektronikten tıbbı kadar teknolojinin pek çok alanında kullanılmaktadırlar. Ftalosiyaninler, şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ bantları ile beraber düzlemsel heteroaromatik π -konjuge sisteminden dolayı genellikle mavi-yeşil renktedirler. Bu nedenle boya ve pigment olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bunun yanında ftalosiyaninlerin enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri depolanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızıl ötesi boyar madde ve tümörlere karşı fotodinamik terapi uygulamaları gibi pek çok kullanım alanları vardır [2]. Ftalosiyaninlerin bu uygulamaları, onların karakteristik π -konjugasyonlarından kaynaklanmaktadır.

Ftalosiyaninlerin üzerindeki belirli iki boyutlu π -elektron delokalizasyonu fiziksel özelliklerinin artmasına neden olur. Bu nedenle ftalosiyaninler, kimyasal ve termal olarak sağlam, olağanüstü optik ve elektriksel davranışlar gösteren bileşiklerdir. Kullanım alanlarını arttıran diğer dikkate değer özellikleri çok yönlülükleri ve özelliklerinin amaca göre değiştirilebilirliğidir; birçok kimyasal modifikasyonlar Pc halkasına uygulanabilmektedir. Bu suretle fiziksel özelliklerinde istenilen değişiklikler yapılabilmektedir. Ftalosiyaninler, halka boşluklarına 70’ ten fazla metal ve ametal katyonları birleştirme kabiliyetine sahiptirler. Ayrıca, sistemin elektronik yapısını değiştiren geniş bir süstitüent karışımını makrosiklinin yapısına bağlamak mümkündür. Bu gruplar hacimli veya uzun zincirli hidrofobik kısımlıysa ftalosiyaninlerin belirli organik çözücülerde çözünürlüğünün artmasına yardımcı olur [3-5]. Ftalosiyaninlerin önemli özelliklerini değiştirmekte kullanılan yaklaşım ise moleküler yapılarındaki rasyonel değişimlerdir. Böylece çeşitli benzer ftalosiyaninlere öncülük eden halkaya birçok yapısal değişiklikler kazandırılır. En

çok bilinen yaklaşımlar π -sisteminin büyümesi, izoindol ünitelerinin sayısının değişimi ve bazı izoindol ünitelerinin diğer heterosiklik kısımlarla değişimidir [6].

Ftalosiyanimler, başlangıç maddelerinin bir veya iki sübstitüent taşımalarına göre tetra veya okta sübstitüe olarak ayrıldıkları gibi taşıdıkları grupların aynı veya farklı olmasına göre de simetrik veya asimetrik sübstitüe olarak da ayrılmaktadırlar. Tetra sübstitüe ftalosiyanimler genellikle birbirinden nadiren ayrılabilen dört yapısal izomerin bir karışımı olarak elde edilirler. Ancak tetra sübstitüe ftalosiyanimler organik çözücülerde çoğunlukla okta sübstitüe ftalosiyanimlerden daha yüksek çözünürlük gösterirler. Bu davranış izomer karışımından dolayı katı haldeki düşük düzenli yapı ve sübstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmelerinden kaynaklanan yüksek dipol moment ile açıklanır. Uzun tetra veya okta alkil, alkoksi veya alkiltiyo sübstitüentlerinin periferik pozisyonlarda ftalosiyanimlere bağlanması bu bileşiklerin polar olmayan çözücülerdeki çözünürlüğünü arttırmaktadır [7-13].

Pc sentezinin en önemli parçasını, ürünlerin ve reaksiyona girmeden kalan başlangıç maddelerini ayırmak için dikkatli bir şekilde saflaştırılması oluşturur. Sentez sırasında ortamda istemeyerek de olsa metal-iyon safsızlıklarının olması, Pc içeren malzemelerin elektronik davranışlarını etkilemektedir. Bu sebepten dolayı, çok saf Pc hazırlanması için uygun metodlar tanımlanmıştır.

2.GENEL BİLGİLER

2.1 Makrosiklik Bileşiklere Giriş

Makrosiklik (makrohalkalı) bileşikler en az dokuz üyeli ve en az üç heteroatomlu halkalı bileşiklerdir. Burada heteroatom olarak karbon dışındaki azot (N), oksijen (O) ve kükürt (S) kastedilmektedir. Makrosiklik bileşiklerle ilgili en büyük gelişme, 1967 yılında C. J. Pedersen'in taç eterlerle ilgili yaptığı çalışma olmuştur. Pedersen bu çalışmasıyla 1987' de Nobel Kimya ödülünü almıştır.

Makrosiklik bileşiklerin günümüzde birçok örneği bulunmaktadır. Taç eterler, kriptandlar, ketananlar, kaliksarenler ve tetrapirrol türevleri bunlara örnektir. Makrosiklik tetrapirrol türevleri pek çok kimyasal mekanizmada yer alan porfirin türevleri ile yakın analogları olan porfirazin, ftalosiyanin ve tetrabenzoporfirinleri kapsarlar (Şekil 2.2). Sitokrom ve klorofil gibi doğal bileşiklerin kompleksleri porfirin ve korrin gibi makrosiklik halkaların komplekslerini içerdiklerinden dolayı oldukça ilgi çekmektedirler. Bu nedenle literatürde porfirin ve ftalosiyaninlerle ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır.

2.2 Makrosiklik Bileşik Olarak Tetrapirrol Türevleri

Tetrapirrol türevlerinden porfirinler doğal olarak bulunmaktadırlar. Hem ve klorofil gibi bileşikler, vücuttaki hücrelere oksijen taşınması ve bitkilerdeki fotosentez olayı gibi biyolojik sistemlerde gerçekleşen hayati rollerden sorumlu yapılardır. Bu sınıftaki bileşiklerin benzersiz fiziksel, kimyasal ve spektral özellikleri, doğada geniş ölçüde yer almalarının ve pek çok potansiyel uygulamada kullanılmalarının nedenini oluşturan önemli faktörlerdir. Bunlara yapıcı çok benzeyen porfirazin ve ftalosiyaninler ise sentetik makrohalkalı bileşiklerdir [14-17].

Tetrapirrol türevlerinin en önemli özellikleri düzlemsel ve aromatik olmalarıdır. Bu bileşikler konjuge çift bağlar içermekte ve konjugasyon boyunca tüm atomlar sp^2 hibritleşmesi yapmaktadırlar. Dolayısıyla yapıları düzlemseldir. Ayrıca Hückel

kuralına göre, konjugasyona sebep olan π bağı elektronlarının toplam sayısı $4n+2$ ($n=0,1,2,\dots$)' ye uyduğundan yapıları aromatiktir.

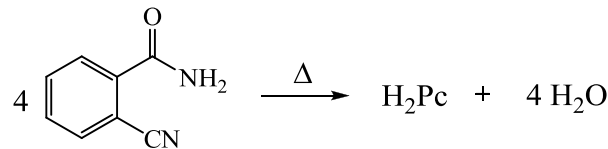
Aromatik yapılar olmaları sebebiyle oldukça kararlıdırlar. Bu kararlılık tetrapirel türevlerine elektrofotografi, optik veri toplaması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için boyar madde olarak kullanımı gibi pek çok uygulama alanı açmıştır. Porphirinler biyokimyasal işlemler için büyük bir önem taşıırken, ftalosiyeninler katalitik ve fotokatalitik uygulamalarda yer almışlardır. Biyokimyasal yönü ayrıntılı olarak incelenen porfirinler ile boya ve pigment olarak kullanılan ftalosiyeninlerin aksine tetrabenzoporphirinler ve porfirazinler üzerindeki çalışmalar daha sınırlıdır.

2.3 Ftalosiyeninler

Sentetik tetrapirel yapısındaki ftalosiyeninler, doğal porfirinlere yapısal olarak benzerlikleri nedeniyle fizikokimyasal özelliklerinin çalışılması için uygun moleküler model bileşikler olarak önerilmişlerdir. Bununla birlikte ftalosiyeninler kararlılıklarının yüksek oluşu, geliştirilmiş spektroskopik özellikleri, farklı koordinasyon özellikleri ve yapısal esneklikleri bakımından dikkat çekmektedirler. Uygulama alanlarının fazla oluşu ve pek çok alanda potansiyel bileşikler olmaları nedeniyle üzerinde en çok çalışılan makrosiklik ve koordinasyon bileşikleri arasında bulunmaktadır [14-17].

2.4 Ftalosiyeninlerin Tarihçesi

Ftalosiyeninler ilk defa 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından, South Metropolitan Gaz Company (Londra)' de asetik asit ve ftalimit bileşiklerinden *orto*-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir [14]. Metalsiz olarak keşfi gerçekleşen bu ftalosiyenin bileşiği, o dönemde kimsenin ilgisini çekmemiştir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 : *orto*-siyanobenzamid sentezi sırasında metalsiz ftalosiyenin eldesi.

Benzer şekilde yirmi yıl sonra De Diesbach ve von der Weid, Fribourg Üniversitesi'nde *orto*-dibromobenzeni bakır siyanürle piridin içerisinde 200 °C' de ısıttıklarında elde etmek istedikleri renksiz dinitril bileşiği yerine koyu mavi renkli CuPc elde etmişlerdir. Asitlere, bazlara ve ısıya karşı olağandışı dayanaklılık gösteren bu bileşiğin yapısını ilk etapta aydınlatamamışlardır [18]. Ftalosiyanin eldesinde bir başka tesadüf de 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketi' nin Grangemouth tesislerinde gerçekleşmiştir. Emaye kaplama bir reaktörde ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimit üretilirken yeşilimsi mavi renkte bir yan ürün olduğu gözlemlenmiştir [19,20]. Bu olay üzerine Scottish Dyes Ltd. Şirketi ticari çıkarları doğrultusunda Dunsworth ve Drescher isimli iki çalışanını bu konuda görevlendirmiştir. Dunsworth ve Drescher bu bileşiği bir ön elemeden geçirdikten sonra bunun emayenin çizilmiş bölgesinde oluşan bir demir kompleksi olduğu ve bu yapının oldukça kararlı, çözünmeyen bir pigment olduğu sonucuna varmışlardır. 1928 yılında Imperial Chemical Industry (ICI), Scottish Dyes Ltd. Şirketi' ni satın aldıktan sonra bu yapının aydınlatılması için bir miktar örneği Londra' daki Imperial Koleji' nde bulunan Prof. Jocelyn F. Thorpe' e göndermiştir. O da bu konuyu koleje öğretim görevlisi olarak yeni atanan Reginald P. Linstead' a vermiştir. Böylelikle Linstead ve ICI arasında ftalosiyanin yapısı ve bazı metal türevlerinin sentezini açıklayan *Journal of Chemical Society*' deki altı makalenin yayınlanmasıyla sonuçlanan işbirliği başlamıştır [21-26].

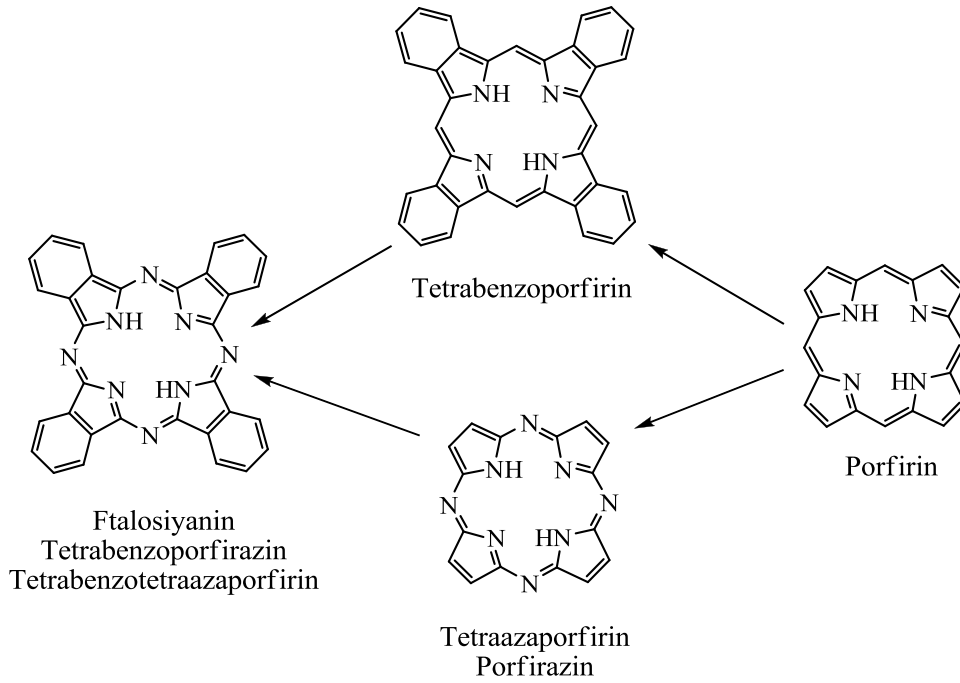
Linstead, dört iminoizindolin biriminden oluşan oldukça simetrik, 18- π elektronu içeren aromatik makrosiklik bir yapı olan ftalosiyaninin gerçek yapısına ulaşmak için elementel analiz, ebuliyoskopik molekül kütlesi tayini, oksidatif bozulma gibi kombinasyonları kullanmıştır. Bu çalışmalar sonucu ftalosiyaninlerin doğada bulunabilen porfirin halka sistemlerine benzer yapılar olduğu ve aralarındaki yapısal farkın dört benzo birimi ve *mezo* konumunda bulunan dört azot atomu olduğu belirlenmiştir. Linstead, bu yapı için Yunanca karşılıkları naphtha (mineral yağı) ve cyanine (koyu mavi) olan sözcüklerden türetilen “ftalosiyanin” terimini ilk kez kullanmıştır [27].

Linstead' in çalışmaları esas alınarak ftalosiyaninlerin yapıları çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle doğrulanmıştır. X-ışını veya elektron mikroskop gibi yöntemlerle bu makrosiklik sistemlerin düzlemselliği tespit edilmiştir [28]. Sonraki yıllarda ftalosiyaninlerin polimorfizm, absorpsiyon spektral, magnetik ve katalitik özellikleri,

yükseltgenme ve indirgenme, fotoiletkenlik, yarı iletkenlik, çözünürlük özellikleri ve fotokimyası araştırılmıştır.

2.5 Ftalosiyaninlerin Yapısı

Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırabileceğimiz ftalosiyaninler, porfirin iskeletindeki CH gruplarının yerine pirol halkalarının birbirlerine azot atomları ile bağlandığı porfirazin (Pz) türü bir merkeze sahiptirler. Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen doğal olarak bulunmazlar, laboratuvar çalışmalarından elde edilen tamamen sentetik maddelerdir [29].



Şekil 2.2 : Ftalosiyanin bileşiğinin porfirin makrohalkası ile olan ilişkisi.

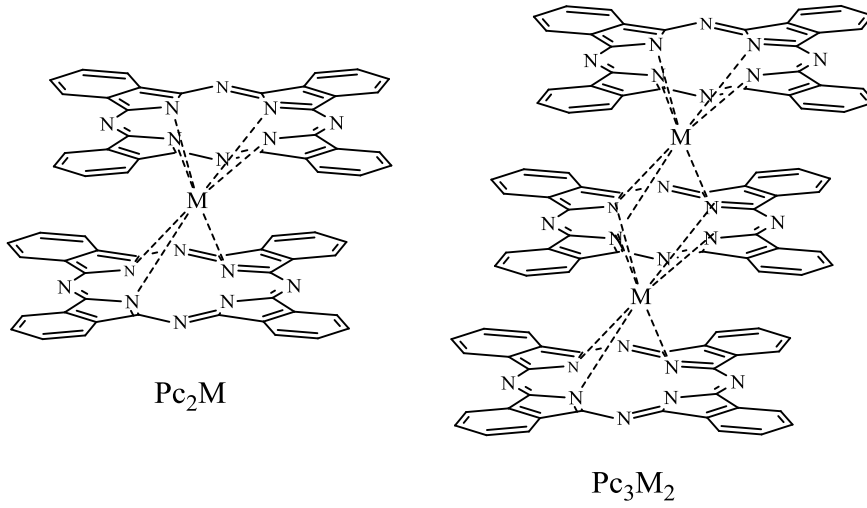
Koordinasyon oyununun boyutları ligand ve metal iyonu arasındaki uyumun derecesini ortaya koyar. Katı halde molekül geometrisinin değerlendirilmesinde X-ışını kristalografisi en güvenilir yöntemdir. Robertson, metalsiz ftalosiyaninlerle yaptığı çalışmalarda ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu *mezo* azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır, yani *mezo* azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ uzunluklarındaki ve bağ açılarındaki bu

Ftalosiyanin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen tüm metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli ftalosiyanin türevi sentezlenebilir. Günümüzde 70' e yakın sayıda değişik element, ftalosiyaninin merkez atomu olarak kullanılmıştır (Şekil 2.3) [32].

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							

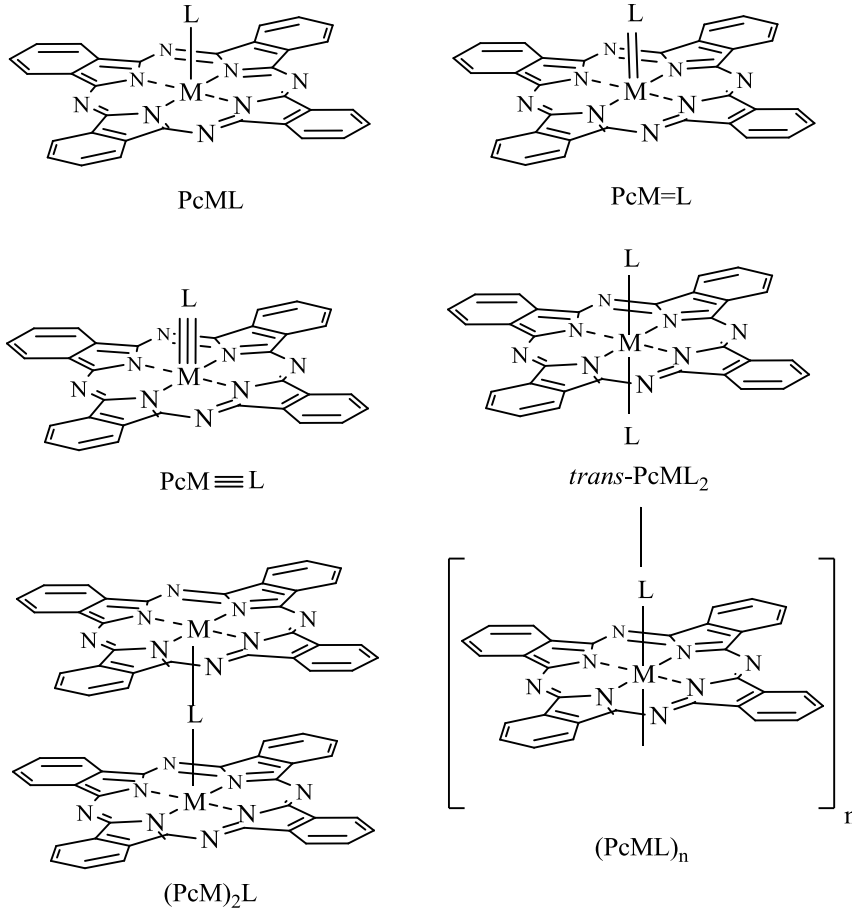
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

ftalosiyeninler genellikle koordinasyon sayısı dört olan kare düzlem kompleksler oluşturmakla beraber yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile olan kombinasyonu, kare piramit, tetrahedral veya oktahedral yapılarla sonuçlanır. ftalosiyeninler nadir toprak elementleri ile yüksek koordinasyonlu sandviç türü çift katlı (Pc_2M) veya üç katlı (Pc_3M_2) (double-decker veya triple-decker) kompleksler de oluşturabilmektedirler (Şekil 2.4) [33,34]. Zor elde edilmeleri ve radyo aktif olmaları sebebiyle az sayıda aktinit ftalosiyenin sentezlenebilmiştir. Bu sandviç yapıli kompleksler organik yarı-iletkenler olarak ilgi çekici özellik taşımaktadır [35].



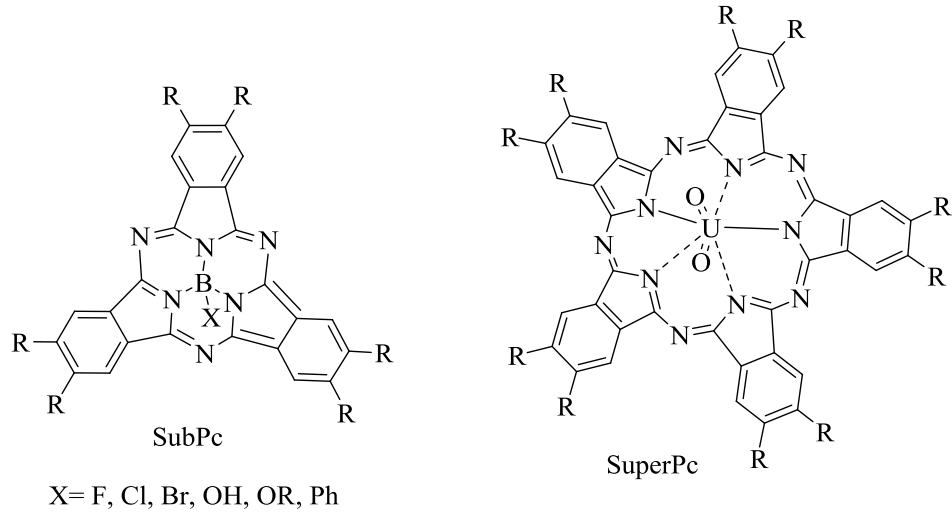
Şekil 2.4 : Sandviç türü çift katlı (Pc_2M) veya üç katlı (Pc_3M_2) kompleksinin yapısı.

Ayrıca merkez metal atomu su, klor veya piridin gibi bir veya daha fazla aksiyel ligant ile yüksek koordinasyon sayılı komplekslerin oluşması sağlanabilir (Şekil 2.5) [27].



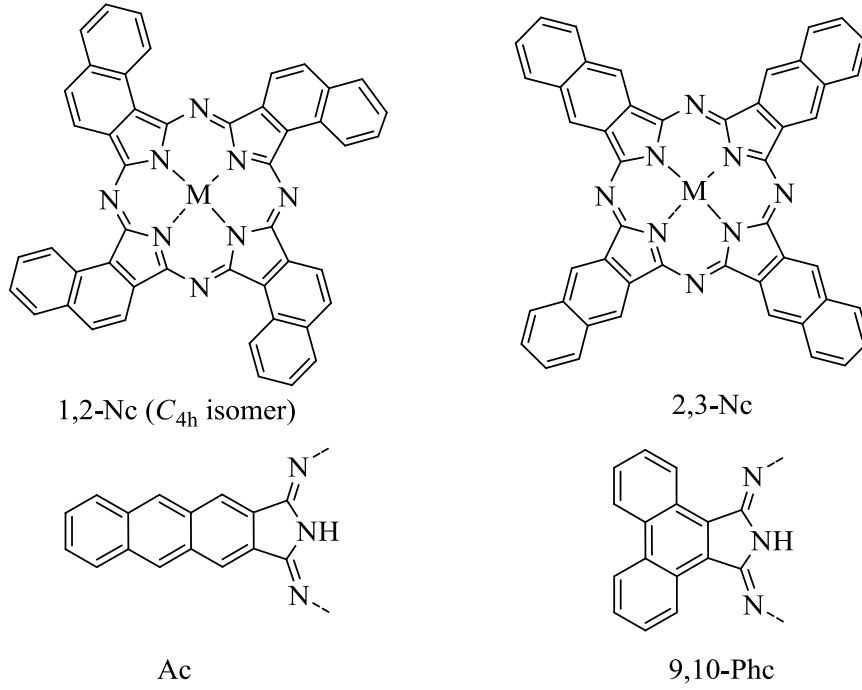
Şekil 2.5 : Eksenel olarak süstitüe edilmiş ftalosiyanınların yapısı.

Dört izoindol ünitesinden oluşan ftalosiyanimlere ilave olarak merkezde bor ve buna bağlı üç izoindol ünitesinden oluşan subftalosiyanimler (SubPc) ve uranyum merkezli beş izoindol ünitesinden oluşan süperftalosiyanimler (SuperPc) sıradışı ftalosiyanim türevleri arasında yer alırlar. Subftalosiyanimler, ftalosiyanimlerin en düşük homologlarıdır. Merkezde bor ve buna bağlı üç izoindol ünitesinden oluşurlar. Delokalize olmuş 14- π -elektronu içeren subftalosiyanimlerin kristal yapıları aydınlatılmış olup ‘kase’ biçimindedir. Subftalosiyanimlerin diğer bir türü de subnaftalosiyanimlerdir. Subnaftalosiyanimler delokalize olmuş 20- π elektronu içeren konjuge sistemlerdir [34]. Uranyum merkezli beş izoindol ünitesinden oluşan süperftalosiyanimler, 22- π elektrona sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu yapılar uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride azot atomlarıyla koordine olması ile oluşur. X-ışını kırınım çalışmaları, uranyum atomunun pentagonal bipiramidal yapıda ortalama 0,20 Å’ luk bir sapma ile ftalosiyanim çekirdeğindeki beş azot atomu ile koordine halde bulunduğunu göstermektedir [35,36].



Şekil 2.6 : Subftalosiyanim ve süperftalosiyanimlerin yapısı.

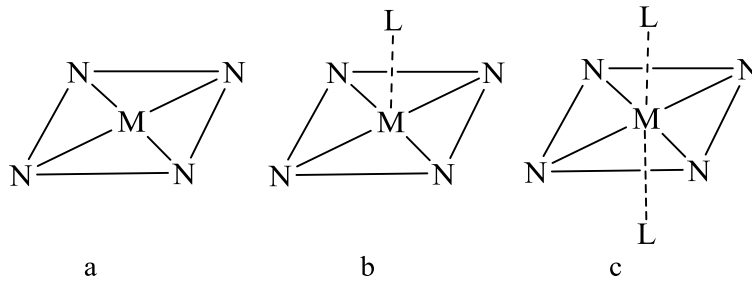
Ayrıca benzen çekirdeği yerine genişletilmiş π -sistemine sahip naftalen, antrasen veya fenantren grupları bulunduran ftalosiyanimler de bulunmaktadır (Şekil 2.7). Bu yapılar arasında yer alan naftalosiyanimler (NPc), ilave π -elektron sistemleri nedeni ile oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. Naftalosiyanimler genellikle koyu yeşil renkte kristalin bileşiklerdir. İlave π -elektron sitemi NPc’ lerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, fotoiletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkilemektedir [37,10].



Şekil 2.7 : Naftaloftalosiyenin, antrasenftalosiyenin ve fenantroftalosiyeninler.

2.6 Ftalosiyanın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

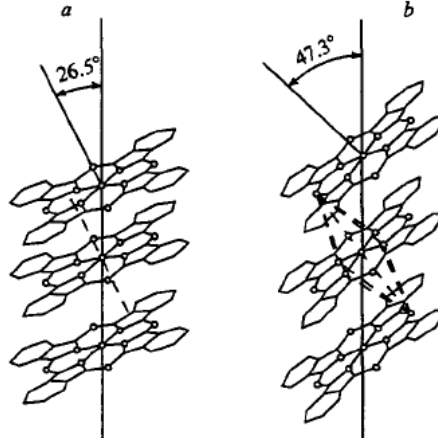
Metalli ftalosiyanın molekülü D_{4h} simetrisindedir. Çeşitli moleküllerin aksinel olarak metale bağlanmasıyla dört koordinasyonlu kare düzlemsel yapı (a), beş koordinasyonlu kare piramit yapı (b) ya da altı koordinasyonlu oktahedral yapılar (c) oluşur (Şekil 2.8) [38,39]. Düzlemsellikten sapma 0,3 Å'dur. Ftalosiyanın molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak 3.4 Å'dur.



Şekil 2.8 : Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısı.

Ftalosiyanınların üretim şekline göre bir çok kristal yapısı gözlenmiştir [40,41]. En önemli kristal yapılar α -formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan β -formudur. β -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir

yapıya sahiptir. α -formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanin moleküllerinden oluşmaktadır.



Şekil 2.9 : α -MPc ve β -MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi.

Ftalosiyaninlerin eldesinde aromatik *o*-dikarboksilli asitler ya da bu asitlerin amid, imid, nitril türevleri başlangıç maddeleri olarak kullanılır. Karboksil gruplarının doymamış aromatik gruba direkt bağlı olması, karboksil ve siyano gruplarını taşıyan karbon atomlarının arasında çift bağ bulunması gereklidir [42].

Ftalosiyaninler dört iminoizindol biriminden oluşan oldukça gergin yapıdaki makrosiklik bileşiklerdir. Makrohalkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallik sağlanmaktadır. Ftalosiyanin molekülünün merkezinde bulunan iki proton, metal iyonlarıyla kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar.

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

Metal atomunun ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri üzerindeki önemi büyüktür. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygunsa molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı 1,35 Å olan boşluk çapından büyük ya da küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır.

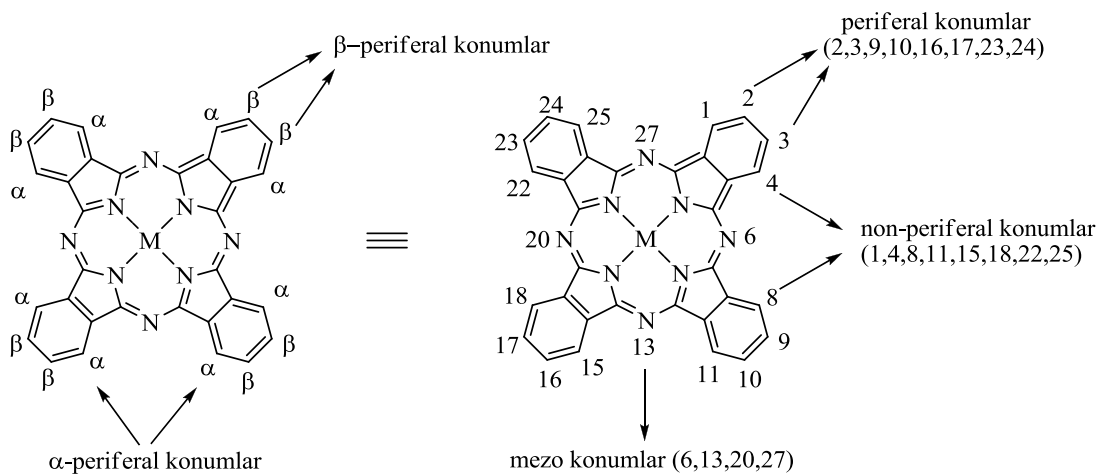
Metalli ftalosiyaninler kovalent veya elektrovalent olmak üzere ikiye ayrılırlar. Kovalent ftalosiyaninler elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Bunlar vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması sayesinde

HNO₃ dışında anorganik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Elektrovalent ftalosiyanimler ise genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyon sonucunda metal iyonu molekülden ayrılarak metalsiz ftalosiyanim elde edilir. Lityum ftalosiyanim diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanim elde edilir.

Bütün ftalosiyanimler HNO₃ ve KMnO₄ gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler [29,15-17].

2.7 Ftalosiyanimlerde Sübstitüsyon Reaksiyonları

Ftalosiyanimlerin fiziksel, kimyasal ve elektronik özellikleri uygun sübstitüent ve fonksiyonel grupların moleküle katılmasıyla ayarlanabilir. Alkil zincirleri, eterler, aminler, tiyoller, halojenürler ve çeşitli asit grupları gibi fonksiyonel gruplar ftalosiyanimlerin özelliklerini genel olarak geliştirmektedir. Taç eterler, dendrimerler, ferrosenler gibi daha dikkat çekici sübstitüentlerin makrosiklik yapıya katılmasıyla özellikler çok daha fazla genişletilebilir. Polinükleer ftalosiyanimler ise, yeni organik malzemeler, yeni kimyasal katalizörler ve yüksek sıcaklık polimerleri dikkate alınarak hazırlanabilir. Sübstitüent çeşitliliğini arttırmak amacıyla eter, amin, tiyol ve yeni karbon-karbon bağı sayısız diğer olanaklar arasında kullanılabilir. Ftalosiyanimlerde sübstitüsyon için makrosiklik yapı üzerinde 16 uygun pozisyon bulunmaktadır.

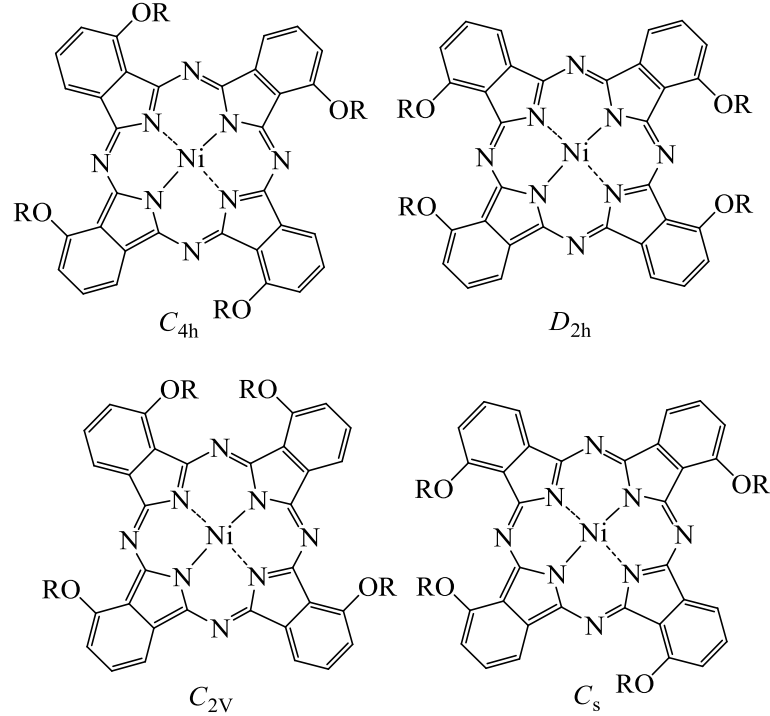


Şekil 2.10 : Pc' nin sübstitüsyon yapabilen atomlarının numaralandırılması.

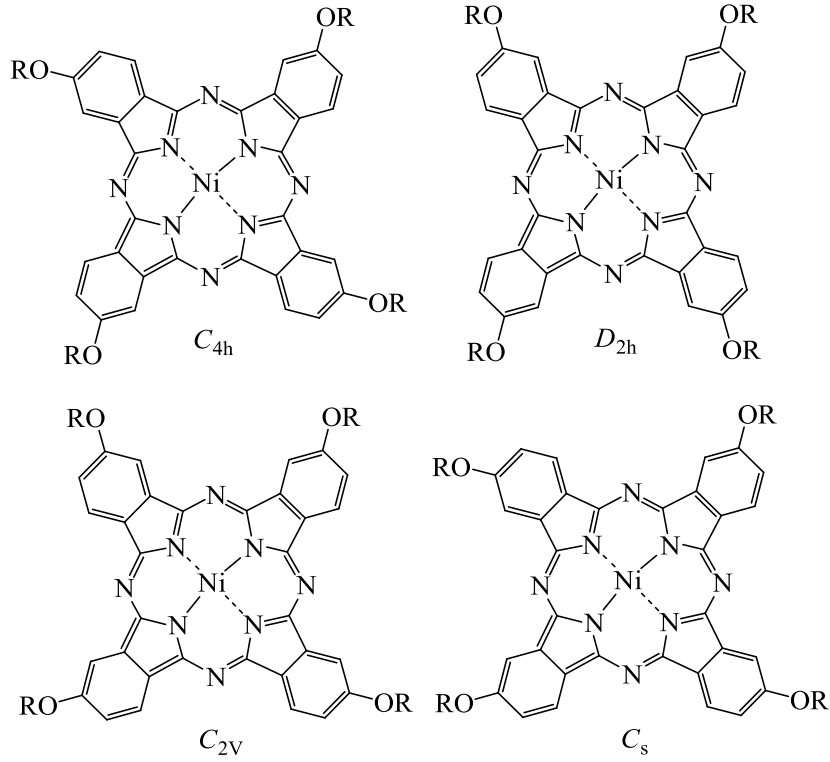
Ftalosiyanimlerde süstitüsyon iki temel yöntem ile gerçekleştirilebilir:

Birincisi ftalosiyanın üzerine doğrudan süstitüsyonu içermektedir. Buna örnek olarak ftalosiyanimlerin sülfolanması verilebilir. Sülfolama reaksiyonu ftalosiyanim makro yapısının oleum (% 20-30 serbest SO_3 içeren konsantre sülfürik asit) içerisinde ısıtılmasıyla yapılmıştır. Renklendirici madde sanayinde ftalosiyanimlere işlevsellik kazandırmak için tercih edilen yöntem doğrudan süstitüsyon yöntemidir. Bu yöntemde genellikle sert reaksiyon koşulları uygulanmaktadır.

İkinci temel yöntem ise, süstitüe edilmiş başlangıç bileşiklerinin kondensasyonunu içermektedir. Ftalosiyanimler, başlangıç maddelerinin bir veya iki süstitüent taşımalarına göre tetra veya okta süstitüe olarak sınıflandırıldıkları gibi taşıdıkları grupların aynı veya farklı olmasına göre de simetrik veya asimetrik süstitüe olarak da sınıflandırılırlar. Genellikle tetra-süstitüe ftalosiyanimler D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} , ve C_s simetrilerinde dört izomer karışımı olarak sentezlenirler (Şekil 2.11-Şekil 2.12). Bu izomerler reaksiyon karışımında genellikle % 12,5 D_{2h} , % 12,5 C_{4h} , % 25 C_{2v} ve % 50 C_s oranında bulunmaktadır. Bunların ayrılması için kromatografi teknikleri kullanılarak düşük verimle saf maddeler elde edilebilir [43].

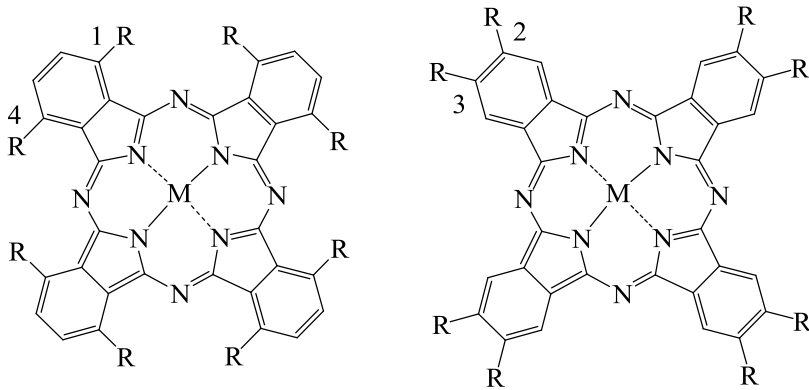


Şekil 2.11 : 1(4)-tetrasüstitüe nikel ftalosiyanimlerin yapıları.



Şekil 2.12 : 2(3)-tetrasüstitüe nikel ftalosiyaninlerin yapıları.

Sadece saf izomerler ikinci-derece nonlinear optik özellik gösterdiği için, dört farklı izomeri içeren karışımda böyle bir özellik gözlenmemektedir. Bu durum ftalosiyaninlerin sentezinde seçici yöntemlerin geliştirilmesine neden olmuştur. İzomerlerin varlığı kristal düzeninin dağılımını pozitif yönde etkiler ve dolayısıyla çözünürlüğü artırır; bununla birlikte eğer çok düzenli hacimli malzeme ya da ince film isteniyorsa dezavantajı vardır. İzomerik karışımlar monosüstitüe başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonu esnasında oluşur, oysa simetrik 3,6- ve 4,5-disüstitüe ftalonitriller tek izomerden oluşan okta-süstitüe ftalosiyanin ürünleri verirler (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 : 1,4- ve 2,3- oktasüstitüe ftalosiyaninler.

Genellikle izomer karışımlarını çözünürlük ve agregasyon özellikleri nedeniyle birbirinden ayırmak oldukça güçtür. Ftalosiyanın dört yapısal izomerlerinden sadece birinin seçimli sentezi için iki farklı yöntem bulunmaktadır. Bunlar istatistiksel yaklaşım ve direk yaklaşımdır.

İstatistiksel yaklaşım başlangıç maddesi olan ftalonitrilin değişik varyasyonları kullanılarak ya da reaksiyon koşulları değiştirilerek seçiciliğin artırılması yöntemidir. 4-süstitüe eğer başlangıç maddesi olarak kullanılırsa dört farklı izomer oluşmaktadır. İlk kez M. Hanack ve grubu 1(4)- and 2(3)-alkoksi-süstitüe ftalonitril ve nikel metalinden elde edilen 1(4),8(11),15(18),22(25)- ve 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetraalkoksi-süstitüe nikel ftalosiyanın bileşiklerinin izomer karışımlarını ayırmayı başarmıştır [43]. Diğer taraftan 3-süstitüe bir başlangıç maddesi kullanıldığında reaksiyon koşullarına göre seçici olarak tek bir izomerin sentezi mümkündür. Pek çok araştırmacı C_{4h} simetrisindeki izomerin sentezi için 3-süstitüe ftalonitril türevi ile lityum-alkolatları tercih etmiştir. Bu durum, bu tür reaksiyonların, sıcaklığa ve ortamda bulunan alkolatın türüne oldukça bağlı olduğunu göstermektedir.

Tek bir yapısal izomerin seçimli sentezinde kullanılan diğer bir yöntem ise direk yaklaşım metodudur. Bu yöntem, tetramerizasyonda sadece tek bir izomerin oluşumunu sağlayacak özel ftalonitril türevlerinin tasarlanmasını içermektedir. Bu yöntemde uygun mesafede birbirlerine simetrik olarak bağlanmış iki ftalonitril ünitesinden D_{2h} simetrisindeki izomer sentezlenebilmektedir [43].

Ftalosiyanınler, başlangıç maddelerinin taşıdıkları grupların farklı olması durumunda asimetric ftalosiyanınler olarak adlandırılırlar. Bu tür ftalosiyanınlerin, oligomer ve polimer sentezleri ve LB filmlerinin yapımı gibi kullanım alanları bulunmaktadır.

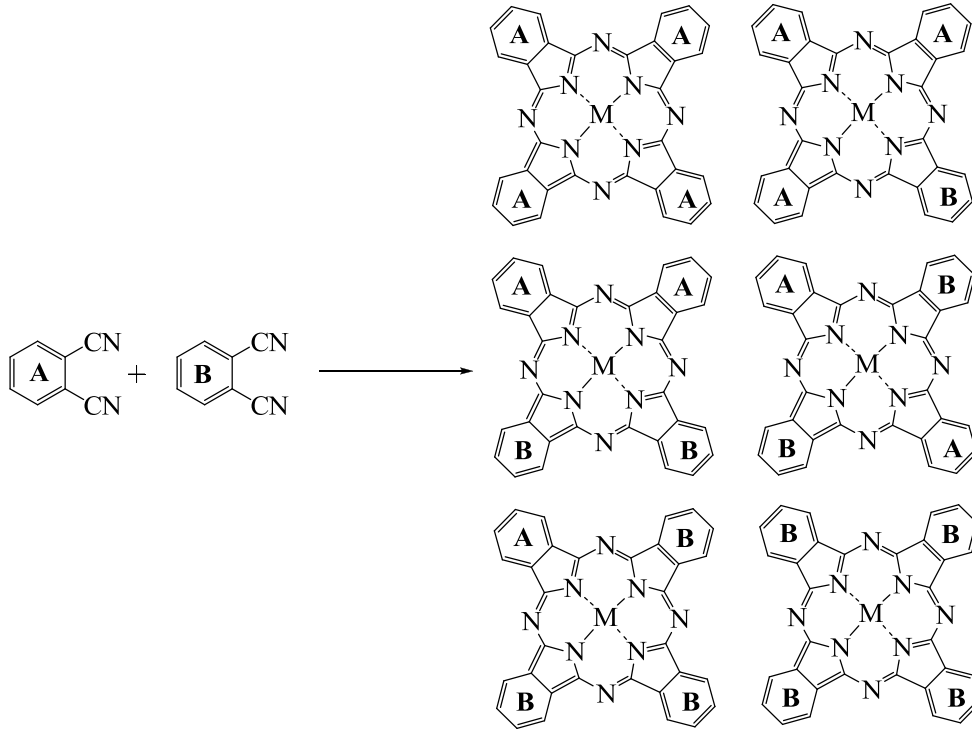
Asimetric ftalosiyanınlerler iki veya daha fazla farklı ftalonitril türevlerinin kondenzasyonu ile izomer karışımları halinden elde edilir, fakat bu izomerleri birbirinden ayırmak güçtür.

Asimetric veya düşük simetrik ftalosiyanınler, periferik pozisyonlardaki süstitüentlerin farklı olmasından dolayı bu şekilde adlandırılırlar. Bu tür asimetric ftalosiyanın ve porfirazinler kendi kendine düzenlenme özelliklerinden dolayı son derece ilgi çekmektedirler. Asimetric ftalosiyanınlerin pek çoğu sıvı kristal özellik taşımaktadır.

Asimetrik makrohalkaları sentezlemek için pek çok yöntem geliştirilmesine rağmen farklı ftalosiyanin karışımlarının ortamda bulunması istenilen ürünün ayrı izolasyonunu ve dolayısıyla saflaştırılmasını zorlaştırmaktadır.

Asimetrik ftalosiyaninleri sentezlemek için başlıca üç yöntem kullanılır. Bunlar; istatistiksel karışım yöntemi, polimer destekli sentez yöntemi ve subftalosiyanin yöntemidir.

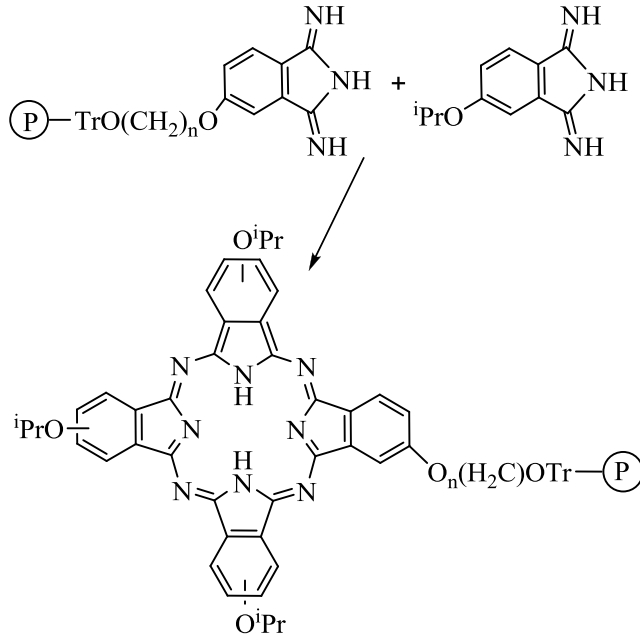
Bu yöntemlerden en çok kullanılanı istatistiksel karışım yöntemidir. Buna göre süstitüe ftalonitril veya diiminoisindolin karışımı siklotetramerizasyon sonucu asimetrik ftalosiyanin oluştururlar. İki farklı ftalonitril kullanıldığında teorik olarak 6 farklı ürünün ortaya çıkması mümkündür (Şekil 2.14). İki başlangıç maddesinin birbirlerine göre oranları kontrol edilerek istenilen asimetrik ftalosiyanin iyi verimle üretilebilir. Bu tür reaksiyonlarda stokiyometri önemli rol oynar ve genellikle 3:1 molar oranlarda bir reaktanın aşırısı kullanılır. Böylece, reaktanın fazlalığından dolayı büyük miktarda ftalosiyanin oluşmasına rağmen, istenilen A_3B formasyonundaki asimetrik ftalosiyanin de sentezlenmiş olur [44].



Şekil 2.14 : Asimetrik süstitüe ftalosiyaninlerin sentezinin genel şeması.

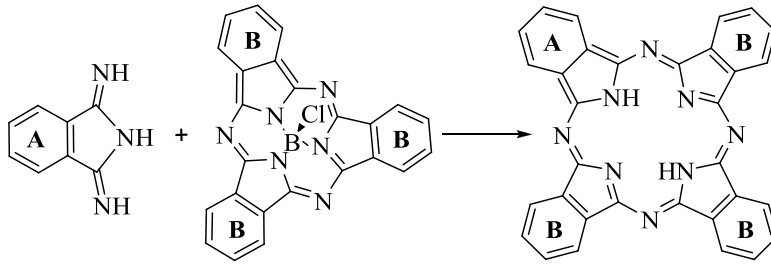
İstenilen asimetrik ftalosiyanin, standart kromatografi teknikleriyle reaksiyon karışımından ayrılabilir. Bu yöntemde elektronik karakter veya süstitüentlerin pozisyonu istenilen ürünün oranlarını belirler.

Asimetrik A₃B yapısındaki ftalosiyaninlerin seçici sentezinde bir diğer yöntem Leznoff ve grubu tarafından geliştirilen polimer destekli sentez yöntemidir. Bu yöntem 1.3-diiminoisoindolin veya ftalonitrilin, çözünmeyen bir polimere bağlanmasını ve ardından başka bir çözünür diiminoisoindolinin aşırısı ile reaksiyona girmesini içerir [45] (Şekil 2.15). Son olarak simetrik ftalosiyaninin kopması ile istenilen A₃BPc polimerden sentezlenmiş olur. Bu yöntem yaygın olarak kullanılsa da son yıllarda katı fazların sentezinde yeni yöntemlerin geliştirilmiş olması bakımından umut verici olmuştur.



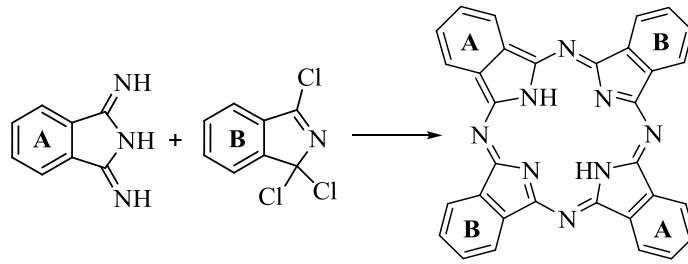
Şekil 2.15 : Polimer destek yöntemiyle asimetrik süstitüe ftalosiyanin sentezi.

Asimetrik ftalosiyanin sentezinde, subftalosiyanin yöntemi ilk kez Kobayashi tarafından geliştirilmiştir [46] (Şekil 2.16). Geometrik olarak gergin olan subftalosiyanin çekirdeği diiminoizoindolin (veya süksinimid) türevinin varlığında hızlı bir şekilde açılmakta ve A₃B asimetrik yapısını oluşturmak için diiminoizoindolin ile halka genişlemesi reaksiyonu vermektedir. Bu reaksiyon pek çok durumda oldukça seçici ve etkilidir. Bu yöntemin izomer karışımı yöntemine göre üstün yönleri; verimin daha iyi olması, asimetrik ftalosiyaninin kolon kromatografisi ile kolaylıkla saflaştırılabilmesi ve en önemlisi reaksiyondaki bir ftalosiyaninin seçiciliğidir. Ancak son yıllarda yapılan halka genişlemesi reaksiyonlarında, çözücü gibi pek çok faktöre bağlı olarak seçici olmayan bir yol izlendiği görülmüştür.



Şekil 2.16 : Subftalosiyanin üzerinden asimetrik ftalosiyanin sentezi.

Bir diğer asimetrik ftalosiyanin sentez yöntemi ise, herhangi bir iminoizoindolin ile 1,3,3-triklorizoindolinin kullanıldığı yarı simetrik ftalosiyanin sentezidir. Bunlar karşılıklı benzo birimlerinde benzer grupları içeren asimetrik disüstitüe türevleri, triklorizoindolin ile diiminoizoindolin türevlerinin siklotetramerizasyonundan hazırlanır [47]. 5-fenil-1,3-diiminoizoindolinin, trietilamin varlığında, 1,3,3-triklorizoindolin ile oda sıcaklığında reaksiyona girdiğinde, aşağıda gösterildiği gibi yarı simetrik bir ftalosiyanin ele geçer [48] (Şekil 2.17).



Şekil 2.17 : Yarı simetrik ftalosiyanin sentezi.

2.8 Organik Bileşiklerde Flor Süstitüsü

Flor, diğer elementler içerisinde elektronegativitesi en yüksek olan elementtir. İlk kez 1886 yılında H. Moissan tarafından potasyum florür çözeltisinin ve susuz hidrojen florürün elektrolizinden elde edilmiştir. Florun element halinde kullanım alanı pek olmasa da son yıllarda florlu bileşikler yaşam bilimleri alanında giderek artan bir öneme sahiptir. Günümüzde florlu kimyasallar farklı yollarla milyonlarca insanın günlük yaşamına girmiştir: İçme suyu, diş ürünleri, kozmetik ürünler, tarım ilaçları, soğutmada, plastik teflonlarda, aerosol püskürtücü olarak, yangın söndürme cihazlarında... v.b.

Florlu bileşikler, hidrokarbon analoglarına göre yüksek termal ve kimyasal kararlılık ve düşük moleküllerarası çekim kuvvetlerine sahip olduklarından dikkat çekmektedir [49]. Halojen atomlarının özellikleriyle bağlantılı olarak flor atomunun yüksek

elektronegatiflik gibi spesifik özelliği, karbon-flor bağının yüksek polarizasyona ve yüksek bağ enerjisine sahip olmasından sorumlu tutulmaktadır. Aletlerin daha uzun ömürlü olması için gerekli olan mükemmel termal ve oksidatif kararlılığının yanında florlu organik bileşikler aşağıda özetlendiği gibi bir seri ilginç özelliklere sahiptirler:

- a) Perflorlanmış maddelerde hidrofobluk ve lipofobluğun genişletilmesi.
- b) Analogları olan hidrokarbonlara göre; florlu aromatik bileşiklerde bulunan zıt yük yoğunluğu dağılımı nedeniyle bu florlu bileşiklerde halka pozitif yük merkezi haline gelmektedir. Bu durum halojen atomunun negatif indüktif etki ve pozitif mezomerik etkisi arasında denge oluşturmaktadır.
- c) Florlu organik bileşiklerde bulunan F...H-C etkileşimleri, H bağına benzerler fakat enerjileri çok daha düşüktür. Bu etkileşimlerin anlaşılmasında tam bir kesinlik olmasa da bunlar, hem C-F hem de C-H bağları taşıyan florlu organik bileşiklerin ya da perflorlanmış ve hidrokarbon bileşikleri arasındaki katı hal organizasyonunda önemli rol oynamaktadırlar [50].

2.9 Ftalonitril Bileşiklerinde Halojenasyon

Halojenli ftalonitriller özellikle nükleofilik süstitüsyon ve paladyum katalizörlüğündeki reaksiyonlar ile yeni süstitüe ftalonitrillerin hazırlanmasında son derece önemli başlangıç maddeleridir. Basit mono halojenlenli ftalonitriller uygun amino bileşiklerinden diazonyum tuzlarıyla daha önce de bahsedildiği gibi hazırlanmıştır. Ancak polihalojenli ftalonitriller çok kolay elde edilemezler ve daha zor şartlar gerektirmektedirler. Genellikle bu reaksiyonlar elektrofilik aromatik süstitüsyon yolu ile ilerlemektedir. 4,5-diiyodoftalonitrilin sentezi ftalimidin iyodürle sülfirik asid içerisinde iyodlanmasıyla başlar [51,52]. Bunun sonucunda öncelikle 4,5-diiyodoftalimid, yan ürün olarak 3,4-diiyodoftalimid ve 4,5-diiyodoftalik asid ile birlikte meydana gelir. İyodlama reaksiyonu yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilirse daha fazla miktarda 3,4-diiyodoftalimid elde edilebilir. İstenilen ürünler Soxhlet ekstraksiyonu ile ftalik asidin uzaklaştırılmasıyla ayrılır ve 3,4- ve 4,5-diiyodo türevleri bunu takip eden ammonoliz ve dehidrasyon ile ilgili ftalonitrillere dönüştürülür. 4,5-diiyodoftalimid yüksek sıcaklıklarda bile % 10 verimle elde edilen 3,4-diiyodo türevi ile karşılaştırıldığında % 80 verimle elde edilir. Tetraiyodoftalimid, ftalimid veya ftalonitrilin iyodür ve peryodik asid ile derişik sülfirik asid içerisinde iyodlanmasıyla elde edilebilir [53]. Ancak sonuç

tetraiyodoftalimidi tetraiyodoftalonitrile dönüştürme girişimleri büyük ihtimalle sterik engelden dolayı başırlanamamıştır. Çok sayıda diğeryodlanmış ftalik asidler ve yükseltgenmiş iyodlu ftalik asidler hazırlanmış, ancak bunlar ftalonitrillere dönüştürülememiştir [54].

Ftalimidin bromlanması 4,5-diyyodoftalimidin hazırlanmasına benzer şekilde, sülfürik asid içerisinde brom kullanılarak ve demir katalizörlüğünde gerçekleştirilebilir. 4,5-dibromoftalimid kolayca uzaklaştırılabilen bir yan ürün olan 4,5-dibromoftalikasidle birlikte elde edilir. Sonra istenen 4,5-dibromoftalnitritil ammonoliz ve dehidrasyon ile elde edilir. Buna ek olarak ftalonitritil % 8 sülfürik asid içerisinde, N,N-dibromoisosiyaniyürik asid (DBI) kullanılarak bromlanabilir [55]. Bu daha zor şartlar mono ve dibromlanmış ftalonitrilleri ve bunların yanında eser miktarda tri- ve tetrabromlanmış ürünleri meydana getirir.

Öncelikle % 45,2 4-bromoftalonitritil ayrıca % 7 3,6-dibromoftalonitritil, % 6,7 4,5-dibromoftalonitritil ve % 5,9 3,4-dibromoftalonitritil elde edilir. Bunların herbiri kolon kromatografisi kullanılarak ayrılabilir. Daha önce bahsedildiğı gibi tetrabromlanmış ftalonitritil tetrafloroftalonitritilden nükleofilik süstitüsyonla elde edilebilir [56].

2,3-Disiyanohiprokinonun bromlanması, *t*-butil alkolde, N-bromosüksinimid kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve 2,3-dibromo-4,5-disiyanohiprokinon elde edilmiştir [57]. Yukarıda bahsedilenden farklı olarak 1-butanol ile alkilasyon trifenilfosfin ve diisopropilazodikarboksilat kullanılarak, kuru THF içerisinde gerçekleştirilir. 2-butanon içerisinde 1-iyodobutanla, potasyum karbonat ve N,N,N-tributil-1-butaninyum bromür kullanılması bromür atomlarından birinin kaybolmasına neden olur ve 4-bromo-3,6-dibutoksiftalonitritil oluşur. Bu bileşiklerin her ikisi de ftalosiyaniyodehidroanulen hazırlanmasında kullanılmıştır.

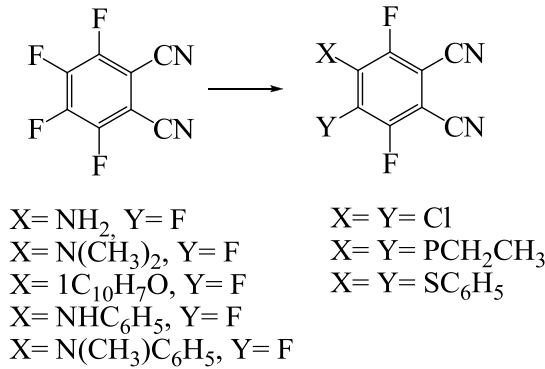
Klorlu ftalonitriller üzerine daha az sayıda çalışma bulunmaktadır. Ancak tetrakloro ftalonitriller tetrafloro ftalonitriller için gerekli bir başlangıç maddesidir ve bununla ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Bunun için geliştirilmiş bir metod buharlaştırılmış ftalonitritili ve onun buhar fazda klor gazıyla çeşitli katalizörler üzerinden muamelesini içermektedir. Diğery bir olasılık da o-ksilenin klorlanması ve indirgeyici ammonoliz ile ftalonitritil oluşumunu içermektedir. Triklorlanmış ve tribromlanmış ftalonitriller tetrahalojenlenmiş bileşiğın su ve sudan farklı solventlerde katı metallerle reaksiyonu ile elde edilebilir. Trifloroftalonitritil ayrıca bu trihalojenli bileşiklerin florlayıcı bir madde ile ısıtılması ile elde edilebilir.

Diğer halojenasyon reaksiyonları, katehollerin bromlanması ve onların alkoksi türevlerini içerir. Genellikle asetik asitte bromür kullanılarak gerçekleştirilir. 4-metil- ve 4,5-dimetilftalonitril ve 1,2-dibromo-o-ksilen' in serbest radikal benzilik bromlanması NBS ve serbest radikal başlatıcı kullanılarak gerçekleştirilir. Elektrofilik aromatik süstitüsyon mekanizmasıyla ilerleyen benzer bir reaksiyon ftalamid ve 2,3-naftalendikarbonitrilin nitrolanmasıdır ve sülfürik asid içerisinde nitrik asidi gerektirir. Bu reaksiyon neredeyse aromatik bileşiklerin halojenlenmesiyle aynı şekilde gerçekleşmektedir [42].

2.9.1 Tetrafloroftalonitril Bileşikleri

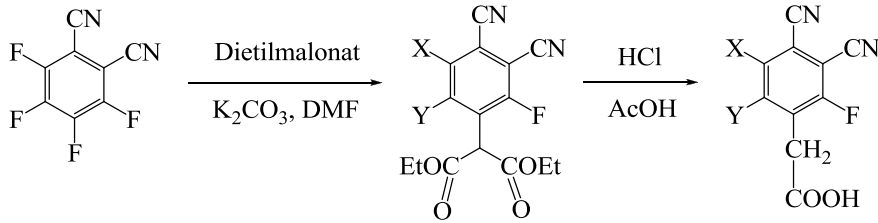
Ftalonitril bileşiklerinden 4,5-dikloroftalonitril, disüstitüe ftalonitrillerin sentezi için son derece önemli bir başlangıç maddesiye, tetrafloroftalonitril de tetrasüstitüe türevlerinin hazırlanmasında son derece önemlidir. Dört kuvvetli elektron çekici florür grubunun eklenmesi ftalonitril aromatik sistemini nükleofilik ataklara karşı aktif olmasını sağlar. Azot, oksijen, kükürt ve fosfor gibi nükleofiller, florür iyonlarının tetrafloroftalonitrilden mono-, di- ve tetra-süstitüsyon ürünlerini vermek üzere nükleofilik yer değıştirmesini etkilemektedirler.

Tetrafloroftalonitril ticari olarak mevcuttur ve tetrakloroftalonitrilin aşırı susuz potasyum florürle, 200-250 °C' de, 1,2-dibromotetraflorobenzenin Rosenmund-von Braun siyano dehalojenasyonu ile hazırlanabilir [58]. Bu tetrasüstitüe dinitril türevi, özellikle 4-pozisyonunda nükleofilik atağa karşı duyarlıdır. Dimetilformamid (dimetilamino), sodyum l-naftaloat, anilin, N-metilanilin ve amonyak, trifloro-monosüstitüe ftalonitril bileşiklerini vermek üzere, 4-pozisyonundaki florür ile yer değıştirir (Şekil 2.18) [56].



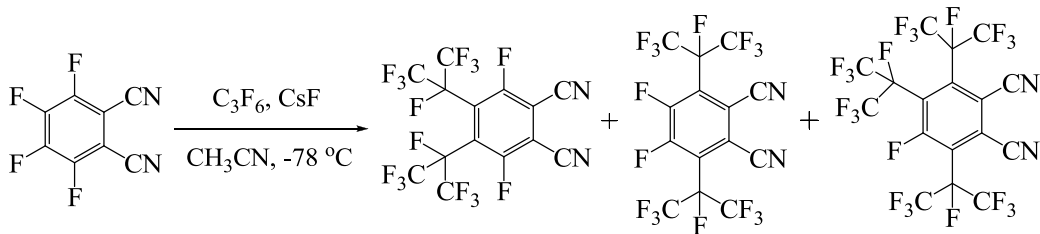
Şekil 2.18 : Tetrafloroftalonitrildeki flor atomlarının çeşitli nükleofillerle nükleofilik yer değıştirmesi.

Bu yöntem birçok Japon patentinde 4-pozisyonunda amino, alkoksi ve tiyoalkoksi süstituentlerini içeren trifloro ftalonitrilleri elde etmek için kullanılmıştır. Dietilmalonat da DMF’ de potasyum karbonat kullanılarak kolaylıkla 4-pozisyonuna eklenmiştir [59]. Bu fonksiyonel grup, asetik asid içerisinde, hidroklorik asid kullanılarak, 2-(3,4-disiyano-2,5,6-triflorofenil)asetikaside hidroliz edilebilir (Şekil 2.19). İlginç bir şekilde, tetrafloroftalonitrilin lityum klorürle NMP’ de geri soğutucu altında kaynatılması, yüksek verimle tetrakloroftalonitril bileşiğini verirken, benzer reaksiyon DMF’ de gerçekleştirilirse, 3,5,6-trikloro-4-dimetilaminoftalonitrili bileşiğini verir. Aynı ürün tetrakloroftalonitrilin DMF içerisinde kaynatılmasıyla da elde edilebilir. Ancak reaksiyon daha yavaş gerçekleşir. Bu da gösterir ki, tetrafloroftalonitrilin LiCl ile ve DMF’ deki reaksiyonu, klorür süstitüsyonundan çok dimetilamino ile florürün başlangıç yer değıştirmesiyle gerçekleşmektedir.



Şekil 2.19 : 2-(3,4-Disiyano-2,5,6-triflorofenil)asetik asid sentezi.

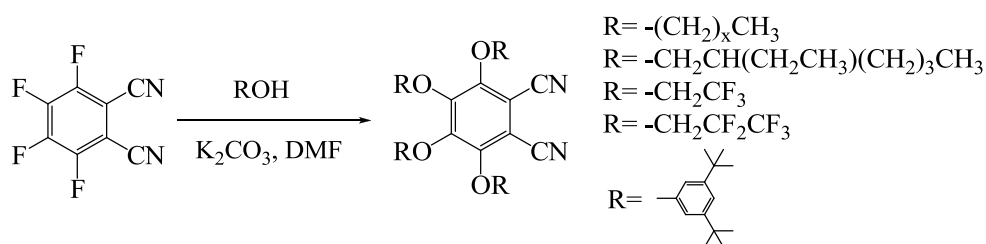
4-pozisyonu nükleofilik ataklara karşı çok hassas olmasına rağmen, diğ er florür iyonları da kullanılan nükleofile ve molar oranlara bağı lı olarak yer değı štirebilmektedir. Örneğ in, yukanda bahsedildiğ i gibi, tetrafloroftalonitril lityum klorürün aş ırısıyla NMP’ de kaynatılarak tetrakloroftalonitril bileşiğini verir [56]. Bununla beraber, reaktanların 1:1 oranında kullanılması; 4-klorotrifloro- ve 4,5-dikloro-3,6-difloroftalonitrilin bir karış ımını meydana getirir.



Şekil 2.20 : Tetrafloroftalonitrilin perfloropropenle CsF varlığ ındaki reaksiyonu.

Çok çeş itli tetrasüstitüe ftalonitril karış ımının olması mümkündür. Perfloro-(4,5-diisopropil)-, perfloro-(3,6-diisopropil)- ve perfloro(3,4,6-triisopropil)ftalonitril bileş ikleri, tetrafloroftalonitrilin perfloropropenle asetonitrildeki sezyum florür varlığ ında, -78 °C’ deki reaksiyonuyla elde edilmiştir (Şekil 2.20). 4,5-disüstitüe

türevi en yüksek verimle elde edilir [58]. Fenoksi ve tiyofenoksi benzen halkaları üzerinde sülfonat grupları taşıyan 4-monofenoksi ve 4,5-ditiyofenoksi-süstitüe florlu ftalonitriller de, florür iyonlarının nükleofilik yer değıştirme reaksiyonu ile elde edilmiştir. Alkil, alkoksi ve ester grupları taşıyan benzen halkalarıyla süstitüe benzer bileşikler de bildirilmiştir. Sonuç olarak çok sayıda tetraalkoksiftalonitril, ilgili alkolün DMF’ te, potasyum karbonatın baz olarak kullanıldığı reaksiyonu ile, tetrafloroftalonitrilden sentezlenmiştir [60,61]. Eklenen alkoller arasında 1-hekzanol, 2,2,2-trifloroetanol, 2,2,3,3,3-pentafloropropanol ve 3,5-di-*t*-butilfenol bulunmaktadır (Şekil 2. 21).



Şekil 2.21 : Tetrafloroftalonitrildeki flor atomlarının nükleofilik aromatik süstitüsyonu ile tetraalkoksi-ftalonitril bileşiklerinin sentezi.

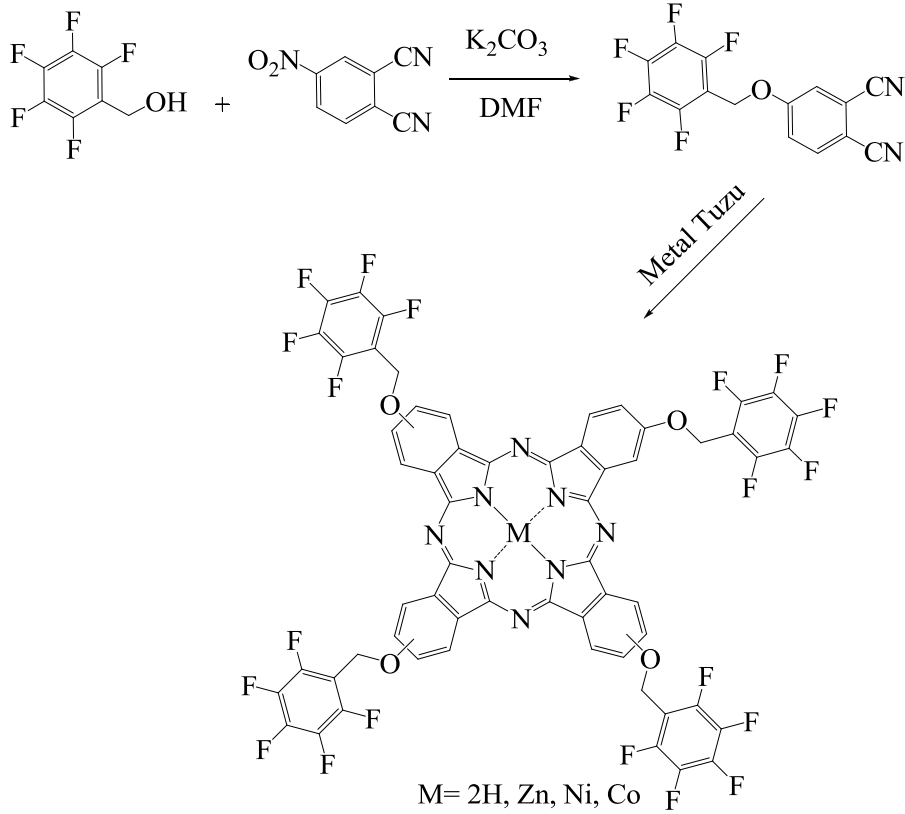
2.10 Tetrapirel Türevlerinde Flor Süstitüsyonu

Yapısında substituent olarak flor atomu ya da florlu gruplar taşıyan tetrapirel türevleri son yıllarda uygulama alanlarındaki çeşitlilik bakımından ilgi çeken yapılar arasında yer almaktadırlar. Makrosiklik yapıya elektronegatifliği yüksek olan flor atomlarının ilavesi, yapının çözünürlüğü, elektronik yapısı ve reaktivitesi gibi birçok özelliğini önemli ölçüde değıştirmektedir. Bu konu kapsamında literatürde çok sayıda çalışma yer almaktadır. Aşağıda bu çalışmalara örnek teşkil edecek bazı ftalosiyanın ve porfirinlere yer verilmektedir.

2.10.1 Tetraakis(pentaflorobenziloksi) Süstitüe Ftalosiyanınlar

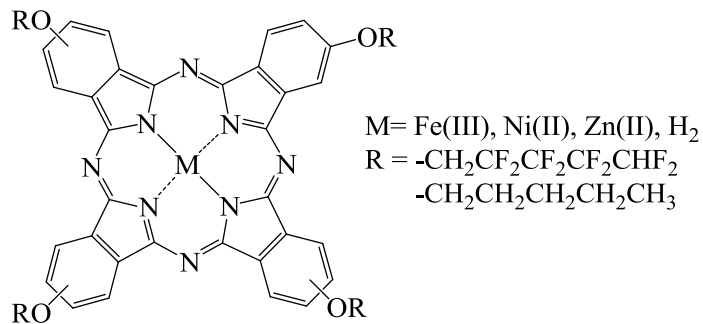
Aynı zamanda benim yüksek lisans çalışmam olan yayında, periferel pozisyonda dört adet pentaflorobenziloksi grupları içeren yeni metali ve metalsiz ftalosiyanın bileşikler sentezlenmesi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Bu amaçla, öncelikle pentaflorobenziloksi süstitüe ftalonitril bileşiğı, 4-nitroftalonitril bileşiğinin pentaflorobenzil alkol ile oda sıcaklığında kuru DMF içersinde K_2CO_3 varlığında aromatik nükleofilik substitüsyon reaksiyonu yolu ile sentezlenmiştir. Bundan sonraki aşama ise, 4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)ftalonitril bileşiğinin

siklotetramerizasyon reaksiyonuna tabi tutularak yeni metalli ve metallsiz ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi olmuştur. Elde edilen yeni ftalosiyenin bileşikleri, ^1H NMR, ^{19}F NMR, FT-IR, UV-vis ve mass gibi spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir [62].



Şekil 2.22 : Pentaflorobenziloksi süstitüe ftalosiyeninlerin elde ediliş şeması.

2.10.2 Alkil ve Perfloroalkil Zincirleri İçeren Ftalosiyenin Bileşikleri

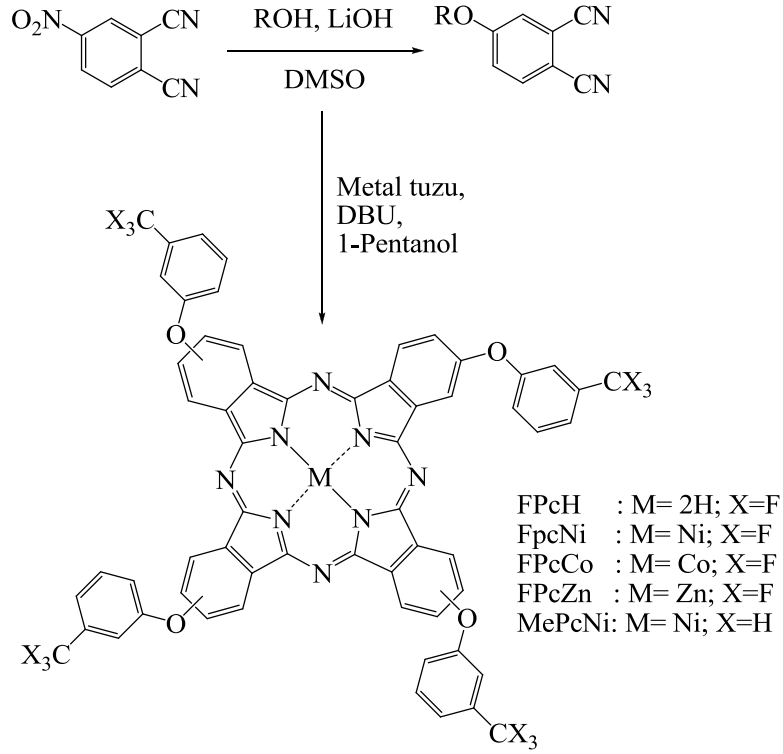


Şekil 2.23 : Alkil ve perfloroalkil zincirleri içeren ftalosiyenin bileşikleri.

Sugimori ve grubunun 1998 yılında yaptığı çalışmada süstitüent gruplardaki flor atomlarının elektron çekici etkisinin yapının elektrokimyasal özellikleri üzerindeki önemi değerlendirilmiştir. Ayrıca bu çalışmada yer alan floroalkil-süstitüe

bileşiklerin polar solventlerdeki çözünürlüğünün yüksek oluşu, flor atomunun diğer elementlere göre elektronegatifliğinin en fazla oluşu ve hidroksi grubundaki oksijen atomu ile izoelektronik yapıya sahip oluşu ile açıklanmıştır [63].

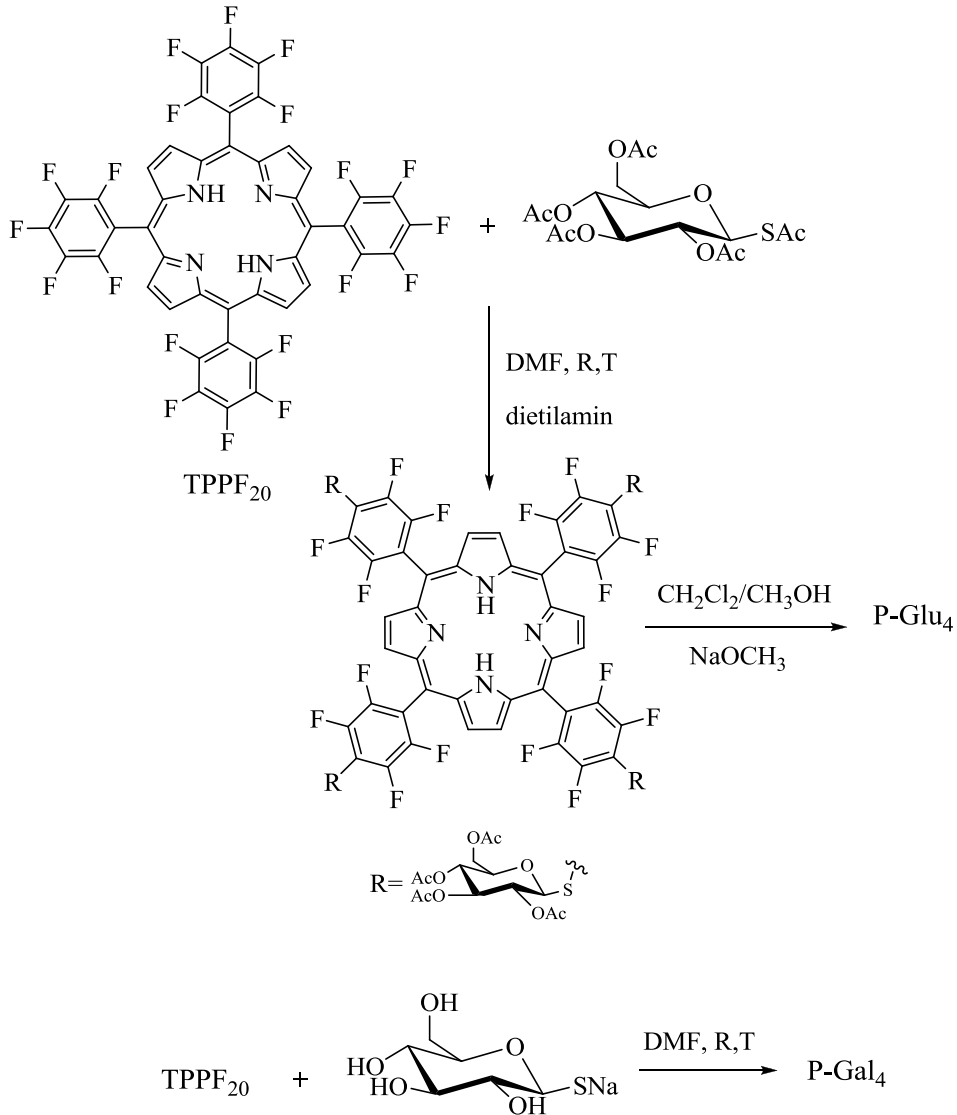
2.10.3 Tetrakis(triflorometilfenoksi) Sübstitüe Ftalosiyaninler



Şekil 2.24 : Triflorometilfenoksi sübstitüe ftalosiyanin bileşikleri.

Bu çalışmada, 3-triflorometilfenoksi gruplarına sahip metalli ftalosiyaninlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bunun için ilk olarak 4-nitroftalonitril ile 3-triflorometilfenolün kuru DMSO içerisinde oda sıcaklığında LiOH varlığındaki reaksiyonundan 4-(3-triflorometilfenoksi) ftalonitril (**1**) sentezlenmiştir. Periferal sübstitüe ftalosiyaninler, ftalonitril türevi ve karşılık gelen susuz metal tuzları ile 1-pentanol içerisinde DBU varlığında sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin periferal pozisyonlarında yer alan triflorometilfenoksi gruplarının varlığından dolayı organik çözücülerdeki çözünürlüğünün arttığı belirlenmiştir. Artan çözünürlüğün nedeni olarak da daha önceki çalışmalarda belirlenen floroalkil sübstitüe boyaların organik polar çözücülerdeki çözünürlüğünün yüksek oluşu gösterilmiştir [64].

2.10.4 Sakkarit Süstitüe Florlu Porfirinler

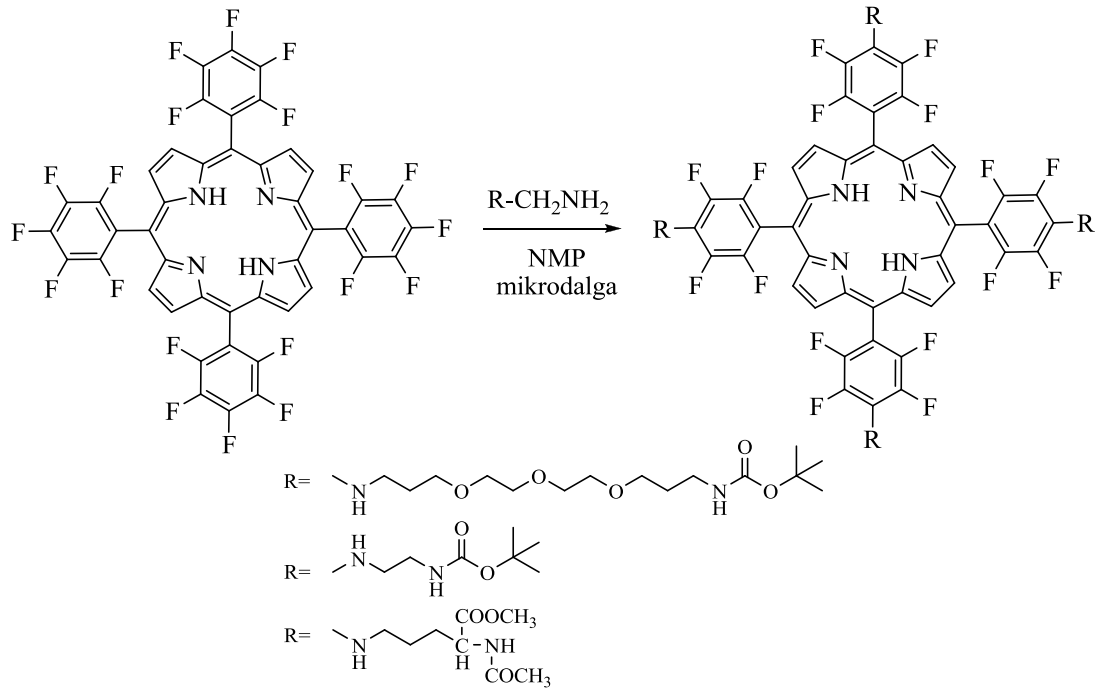


Şekil 2.25 : P-Glu₄ ve P-Gal₄ porfirin türevlerinin sentezi.

Charles Michael Drain ve grubunun yaptığı bu çalışmada, tiyosakkarit ve makrohalkasında pentafloro gruplar içeren türlerin kullanımı ile sakkaritlerin porfirinlere konjuge olmaları bir veya iki adımda gerçekleştirilmiştir. Konjuge olan yapıların konsantrasyonuna ve kullanılan ışığın türüne bağlı olarak nekrosis ve/veya apoptosis ile hücre ölümlerini teşvik ettiklerinden konjugasyon sonucu elde edilen P-Glu₄ ve P-Gal₄ türlerinin etkin PDT ajanları olabileceği belirlenmiştir.

Saldırgan kanser MDA-MB-231 türünün, P-Gal₄' e karşı olan ilgisinin P-Glu₄ türüne olan ilgisinden daha az olması ve 3Y1^{v-Src} hücrelerinin şekil değiştirmesi bu yöntemin, kanser hücrelerini hedef almada tutarlı bir strateji olduğunu göstermiştir [65].

2.10.5 Amin Süstitüe Florlu Porfirinler

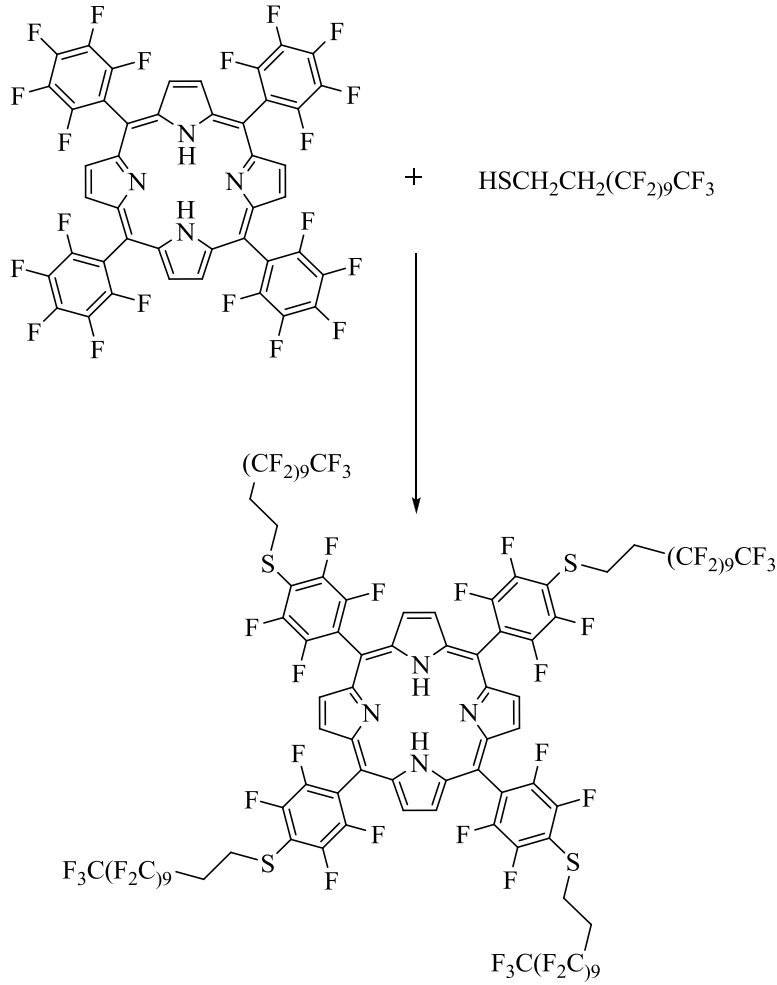


Şekil 2.26 : TPPF₂₀ porfirin türevlerinin mikrodalga yöntemi ile sentezi.

Drain' in yapmış olduğu bir başka çalışmada ise, tetrakis(pentaflorofenil) porfirin (TPPF₂₀) türevlerinin uygun bir çözücü içerisinde mikrodalga ısıtma yöntemi ile verimli ve hızlı bir biçimde elde edilışinden bahsedilmektedir. Burada TPPF₂₀ yapısındaki para-flor atomları primer aminler varlığında % 70-% 95 verimle seçici yer değıştirme reaksiyonuna uğramışlardır. Reaksiyonlar klasik yöntem ile yaklaşık 1-2 gün içerisinde gerçekleşirken mikrodalga yöntemi ile 10-30 dakika arasında gerçekleşmiştir. Bu yöntemle göre, TPPF₂₀ terapatik, katalitik ve diğer uygulamalara yönelik yeni türdeki porfirin konjugatlarının oluşumu için ideal bir platform oluşturmaktadır. Çalışmada mikrodalga yönteminde para-flor süstitüsyonunun primer aminler için spesifik olduğu, benzer koşullarda sekonder aminler için aynı etkiye sahip olmadığı gözlenmiştir.

Bu çalışmanın devamında ele geçen bu yeni tür maddelerin, MDA-MB-231 kanser hücrelerindeki PDT uygulamaları inceleneceğı belirtilmiştir [66].

2.10.6 Yeni Bir Florlu Porfirin Türevi ile C₆₀ Yapısının Kendi Kendine Düzenlenmesi



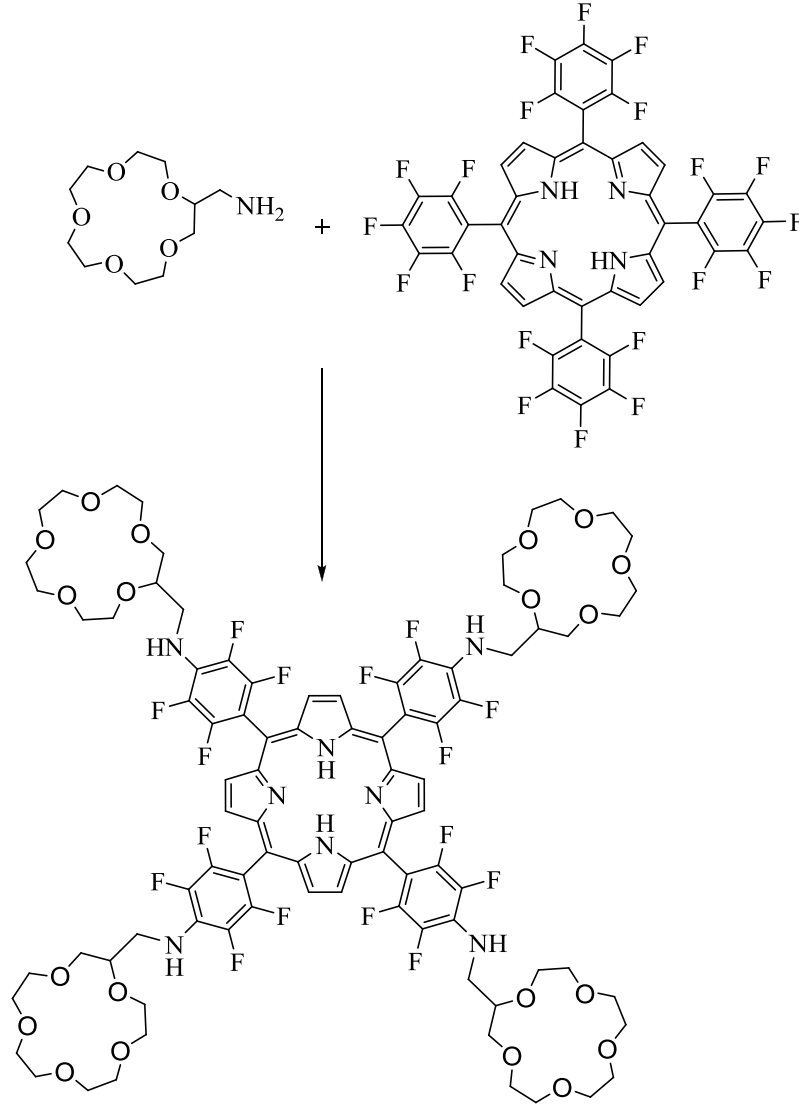
Şekil 2.27 : 5,10,15,20-Tetrakis[4-(10H,10H,20-H, 20H-perfluorododesil)-2,3,5,6-tetraflorofenil]porfirinin sentez yöntemi.

Bu çalışmada fulleren C₆₀ ile indiyum-tin-oksit kaplı cam üzerine kendi kendine organize olmuş yeni bir florlanmış porfirinin sentezi yer almaktadır. C-F bağı ekzosiklik gruplara kararlılık kazandırmakta ve flor atomlarının düşük polarizebilitesi bu porfirinden oluşan malzemelere düşük bir yüzey enerjisi vermektedir. 5,10,15,20-Tetrakis[4-(10H,10H,20-H,20H-perfluorododesil)-2,3,5,6-tetraflorofenil]porfirin, 5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentaflorofenil) porfirin (TPPF₂₀) ve 1H,1H,2H,2H-perfluorododekan-1-tiyolün aromatik nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu sonucu elde edilmiştir (Şekil 2.27) [67].

Porfirinler ve C₆₀ ile yüzey arasında florokarbon gruplarının artan moleküllerarası etkileşimleri, bu filmlerin kendi kendine organizasyon davranışını göstermektedir.

Bu çalışmaya göre floroalkan grupları, porfirin kromoforunun bir ortak çöktürme prosesi yolu ile yapılmış ince filmlerin C₆₀ ile kendi kendine organize edilmesine imkan tanımaktadır.

2.10.7 Taç Eter Süstitüe Meso-Tetrakis(pentaflorofenil)porfirin



Şekil 2.28 : Taç eter süstitüe meso-tetrakis(Pentaflorofenil)porfirin türevinin sentezi.

Taç eter süstitüe meso-tetrakis(pentaflorofenil)porfirin türevinin sentezi 2-aminometil-(15-Crown-5) ile 5,10,15,20-tetrakis(pentaflorofenil)porfirinin *p*-flor atomları arasındaki aromatik nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu sonucu gerçekleştirilmiştir. Çalışmada taç eterlerin alkali metal tutma özelliği dikkate alınarak sentezlenen taç eter süstitüe meso-tetrakis(pentaflorofenil)porfirin yapısının Na⁺ ve K⁺ iyonları varlığında seçici spektroskopik davranış gösterdiği

tespit edilmiştir. K^+ tuzu ile yapılan çalışmalarda kloroform ve metanol ortamında oluşan kompleks bileşiğin dimer yapısında olduğu bulunurken aynı şartlarda Na^+ ile elde edilen kompleks bileşiğin ise monomer yapısında ve agregasyon göstermediği tespit edilmiştir. Bunun sebebi olarak da Na^+ katyonunun ilgili taç eter grubunun halka boşluğuna uygun olması sebebiyle 1:1 moleküllerarası etkileşime sebep olması gösterilmiştir. K^+ iyonu kullanıldığında ise K^+ iyonunun büyüklüğünün taç eterin halka boşluğundan daha fazla olması sebebiyle porfirin molekülü ile K^+ iyonu 2:1 moleküllerarası etkileşime girmiş ve dimer yapısı gözlenmiştir [68].

2.10.8 Fotodinamik Uygulamalara Yönelik Florlanmış Porfirinler

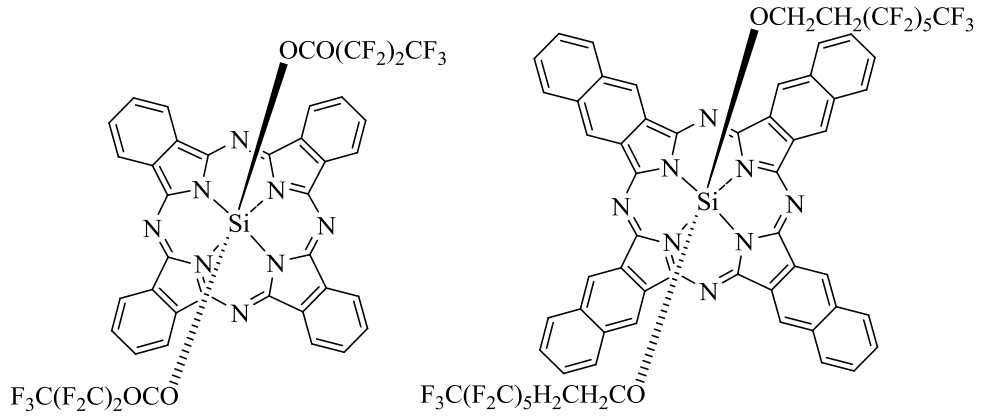
Japonya’da 1999 yılında yapılan bir çalışmada, Ando ve çalışma grubu, kanser teşhisi ve terapisinin uygulamaları amacıyla protoporfirin ve hematoporfirin gibi doğal olarak önemli porfirin türevlerinin flor analoglarının sentezini gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada, flor analoglarının seçilmesinin nedeni olarak şunlar gösterilmiştir:

- a)** Bir flor atomu bir hidrojen atomuyla yakın boyuttadır ve bir flor atomunun birleşmesi orijinal porfirinin şeklini değiştirmemektedir, bu nedenle söz konusu bileşik tıpkı süstitüe olmamış bir türev gibi ele geçmektedir.
- b)** Genellikle florlu bileşikler çok kararlıdır, fakat bazıları çok reaktiftir. Bu reaktivitelerinin önemli biyolojik etkilere neden olduğu bilinmektedir. Bazı flor analoglarının biyolojik bileşiklerle birlikte etki edeceği ve anti-tümör etkisi göstereceği beklenmektedir.
- c)** Florlu bileşikler biyolojik sistemlerde oldukça az bulunmaktadır. Bu yüzden, eğer bir flor analogu tümörlü dokuya yerleştirilirse, ^{19}F -NMR yöntemiyle kolaylıkla belirlenmesi mümkün olmaktadır [69].

2.10.9 Eksenel Olarak Polifloroalkiloksi Gruplar İçeren Silisyum Ftalosiyanın ve Naftalosiyanın

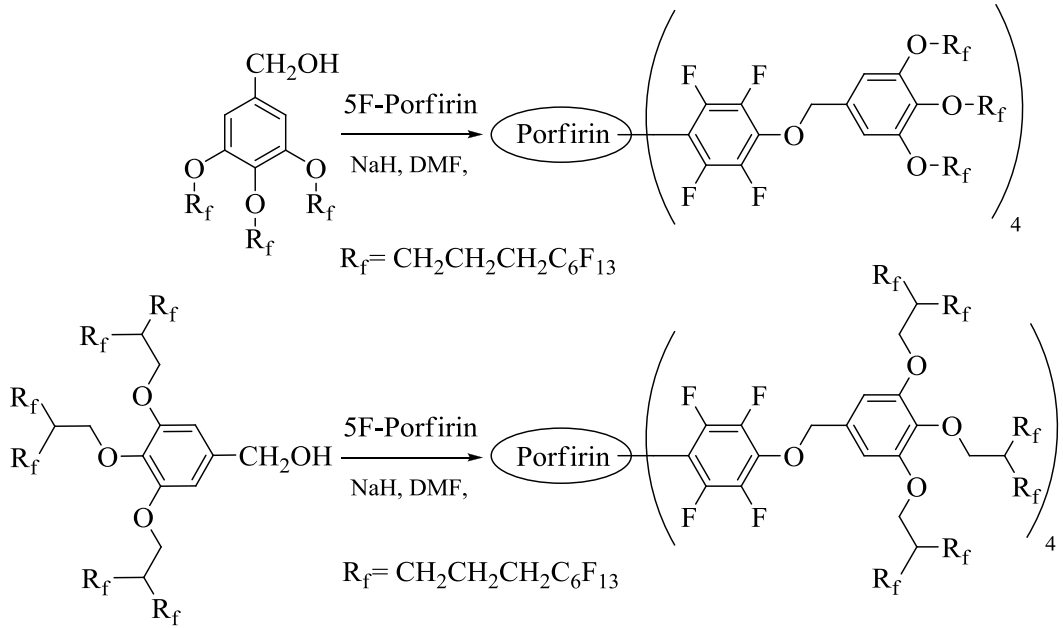
Bu çalışmada Mingxing Wang ve grubu yeni tip çözünürlüğü oldukça yüksek eksenel olarak polifloroalkiloksi gruplar içeren silisyum ftalosiyanın ve naftalosiyanın sentezlemişlerdir. Bu yeni yapıların çözünürlükleri polifloroalkiloksi gruplarının makrosiklik halkaya doğrudan süstitüe olduğu diğer yapılarla karşılaştırılmış ve çözünürlükte oldukça fazla artışın olduğu belirlenmiştir.

Bu yapıların çözünürlükleri içinde bulundukları çözücülere göre şöyle sıralanmaktadır: eter > hekzan > metil perflorobutil eter > perflorohekzan [70].



Şekil 2.29 : Eksenel olarak polifloroalkiloksi gruplar içeren silisyum ftalosiyenin ve naftalosiyeninler.

2.10.10 Florlu Gruplar Taşıyan Dendrimerik Porfirinler



Şekil 2.30 : Yüksek derecede florlanmış dendrimerik porfirin türevleri.

Çalışmanın başında dendrimerik yapıyı oluşturmak için porfirin iskeletine bağlı uygun olabilecek dendronlar sentezlenmiştir. Bunun için taşıdığı üç hidroksil grupları ile üç florlu birimin bağlantı sağlanabileceği çok fonksiyonlu benzen türevleri olan metil gallat kullanılmıştır. Bunlar florlu dallanmış birim için kullanılan yapıtaşlarıdır. Metil gallat yapısına uygun perflorlanmış alkil zincirlerinin süstitüe

edilmesi ve ardından da yapıdaki ester grubunun LiAlH_4 ile karşılık gelen alkol türevine indirgenmesi sonucu dendridik birimler elde edilmiştir. Bu birimlerin 5,10,15,20-tetrakis(pentaflorofenil)porfirin yapısıyla nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucu yüksek derecede florlanmış dendrimerik porfirin türevleri sentezlenmiştir. Çalışmanın sonunda elde edilen bu porfirin yapılarının ilaç taşıyıcı sistemler ve gazların taşınması gibi uygulama alanlarında potansiyel yapı olabilecekleri önerilmiştir [71].

2.11 Ftalosiyanınların Çözünürlüğü

Süstitüe olmamış ftalosiyanın komplekslerinin molekül içi etkileşimler nedeniyle pek çok organik çözücünde çözünürlüklerinin olmaması, yapılacak araştırmalar ve kullanım alanlarını oldukça kısıtlamaktadır. Periferel pozisyonlara süstitüentlerin ilave edilmesi, ftalosiyanınların konjuge 18- π elektron sistemleri arasındaki mesafeyi arttırmakta ve böylelikle istiflenme eğilimlerini azaltarak çözünürlüklerini kolaylaştırmaktadır. Bu amaçla periferel pozisyonlara hacimli gruplar veya uzun zincirlerin ilave edilmesi çözünürlük problemini ortadan kaldırırken farklı uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlamaktadır. Ayrıca eksenel süstitüsyon da çözünürlüğü artırır ve moleküllerarası etkileşimleri azaltır. Bu durum molekülleri optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilginç yapar.

Tetra-süstitüe ftalosiyanınlar organik çözücülerde çoğunlukla okta süstitüe ftalosiyanınlardan daha yüksek çözünürlük gösterirler. Bu davranış izomer karışımından dolayı katı haldeki düşük düzenli yapı ve süstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmelerinden kaynaklanan yüksek dipol moment ile açıklanmaktadır.

2.12 Ftalosiyanınların Karakterizasyonu

Organik bileşiklerin karakterizasyonunda kullanılan elementel analiz, IR ve UV-vis gibi klasik yöntemler ftalosiyanınların karakterizasyonu için de uygundur. Özellikle görünür bölgede Q-bandının pozisyonu süstitüentler ve merkez metal katyonundan etkilenmektedir. Böylelikle bu teknik ftalosiyanınlarla ilgili önemli bilgi sağlamaktadır.

Tek kristal X-ray analizi ftalosiyanınların yapısal karakterizasyonu açısından tarihi öneme sahiptir [28].

NMR daha çözünür ftalosiyanin türevleri için kullanışlı bir tekniktir. Ancak ftalosiyanin türevlerinin çözeltide kuvvetli agregasyon yapma eğilimleri spektrumda genişlemeye neden olduğundan iyi bir spektrum eldesinde engel teşkil etmektedir. d_6 -benzen ya da d_6 -piridin gibi uygun çözücü, düşük konsantrasyon ve yüksek sıcaklık kullanımı sonucu geliştirebilmektedir.

Kütle spektrometresiyle ilgili son gelişmelerin ftalosiyanin sentezi üzerine çok büyük faydası bulunmaktadır. Özellikle, hızlı atom bombardımanı (FAB), ve matris-destekli lazer desorpsiyon iyonizasyonu (MALDI) vazgeçilmez araçlar haline gelmiştir.

Ftalosiyaninlerin karakterizasyonunda kullanılan başlıca yöntemler aşağıda kısaca özetlenmiştir:

2.12.1 Ftalosiyaninleri IR Spektrumları

Metalsiz ftalosiyaninler 3298 cm^{-1} civarında görülen N-H gerilme titreşim bandı ile metalli türevlerinden ayrılır [72]. Metalli ftalosiyaninlerin IR spektrumları kısmen karmaşık olmakla birlikte benzerdir. Her iki türde de aromatik halkadan kaynaklanan karakteristik bantlardan C-H gerilme bandı $3000\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ civarında, C-C gerilme titreşim bandı $1450\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ civarında ve düzlem dışı C-H eğilme bantları $750\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenmektedir.

2.12.2 Ftalosiyaninlerin ^1H NMR Spektrumları

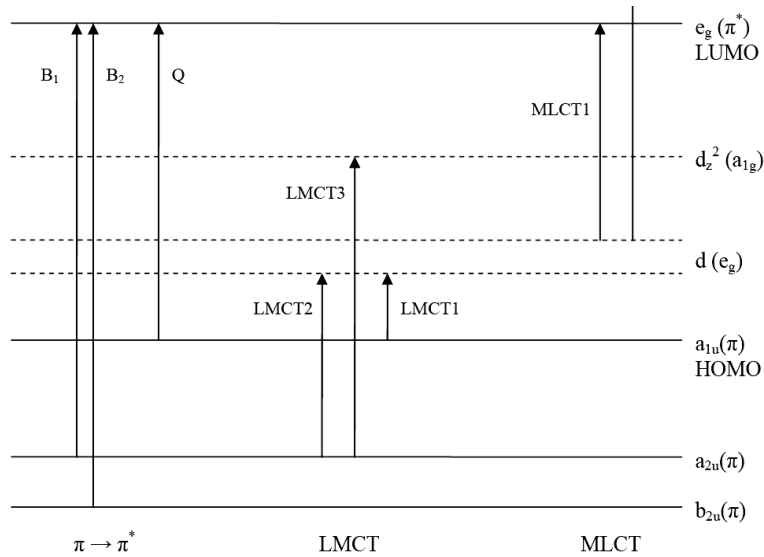
Süstitüe olmamış ftalosiyaninlerin periferik ve non-periferik pozisyondaki protonların sinyalleri eşit şiddettedir. Genellikle tetra-süstitüe ftalosiyaninlerin sinyalleri spektrumda okta-süstitüe ftalosiyaninlere göre daha yayvan çıkmaktadır. Bunun nedeni okta-süstitüe ftalosiyaninler tek bir izomerden oluşurken tetra-süstitüe ftalosiyaninler izomer karışımı halinde bulunmaktadır.

Halkaya eklenen süstitüentler ve aksiyel konumdaki ligantlar metalli ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumunu daha da karmaşık yaparlar. Süstitüentlerin yapısına ve yerine göre manyetik alan sinyalleri düşük alana ya da yüksek alana kayabilir. Genel olarak elektron verici gruplar sinyalleri düşük alana kaydırırken, elektron çekici gruplar kuvvetli alana kaydırır. Ayrıca elektron verici non-periferik süstitüentler içeren ftalosiyaninlerde ^1H -NMR spektrumlarına ait sinyaller aynı grupları içeren periferik süstitüe analoglarına göre genellikle daha düşük alana kaymaktadır [73].

Metalsiz ftalosiyaninlere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında halka içindeki N-H grubuna ait $^1\text{H-NMR}$ pikleri spektrumun eksi bölgesinde geniş ve yayvan bir pik olarak gözlenmektedir. Bu olayın sebebi, ftalosiyanin halkasının aromatik yapısının bir kanıtı olarak, manyetik anizotropi sebebiyle halka içindeki N-H protonlarının kimyasal kaymaların düşük alan bölgesinde gözlenmesidir [74].

2.12.3 Ftalosiyaninlerin UV-vis Spektrumları

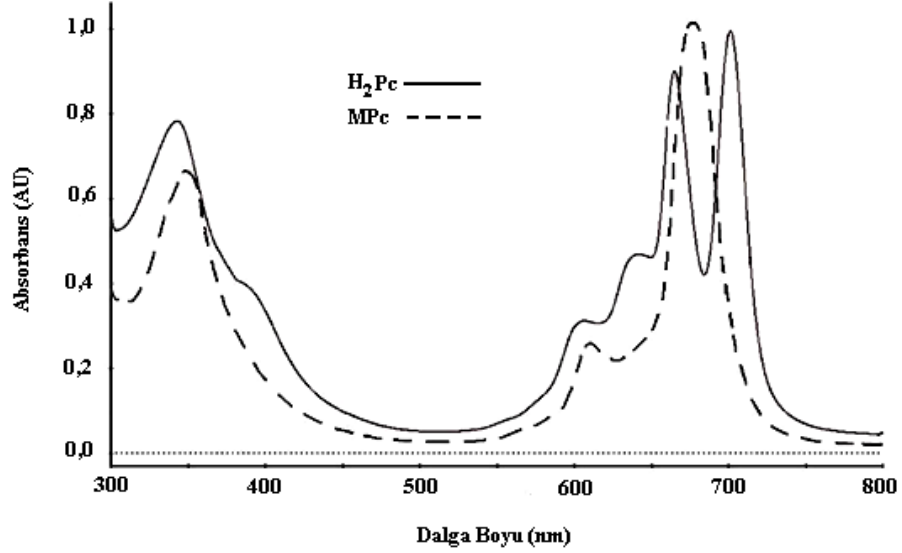
Ftalosiyaninlerin kimyasal ve elektronik özellikleri 16 üyeli halkanın sahip olduğu $18-\pi$ elektron sisteminden kaynaklanmaktadır. Genel olarak ftalosiyaninlerin UV-vis spektrumlarında 650-720 nm arasında şiddetli Q bandı, 300-400 nm arasında genellikle daha düşük şiddette B (SORET) bandı olarak adlandırdığımız karakteristik pikler verirler [75]. Şiddetli Q bandı temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki $\pi-\pi^*$ geçişinden kaynaklanır. B (SORET) bandı ise a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile e_g orbitali arasındaki geçişten kaynaklanır (Şekil 2.31). Spektrumda görülen diğer pikler Metal-ligant (MLCT), Ligant-Metal (LCMT) yük transfer geçişlerinden ya da dimerik komplekslerin π sistemleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanabilir [76].



Şekil 2.31 : MPc' lerin enerji diyagramı.

Ftalosiyanin molekülünün rengini genellikle Q bandı belirler. Ftalosiyanin halkasının yükseltgenmesi veya indirgenmesi sonucu farklı ürünler oluşabilir. Bu yeni yükseltgenme veya indirgenme ürünlerinin spektrumları oluşan ürünün karakterizasyonunda kullanılabilir.

Molekölün simetrisi Q bandının şeklini belirlemede etkilidir. D_{4h} simetrisindeki metalli Pc' lerde tek bir absorpsiyon piki görünürken, indirgenmiş D_{2h} moleküler simetriye sahip metallsiz Pc' lerde Q bandı x ve y yönünde polarize olduğundan ikiye yarılr [77] (Şekil 2.32).



Şekil 2.32 : Metalli ve metallsiz Pc' lerin UV absorpsiyon pikleri.

Q bandının yeri ve şiddeti yeni ftalosiyanın türevlerinin spesifik uygulamaları açısından çok önemlidir. Merkez metal atomu, çözücü, agregasyon, π konjugasyonu, molekölün simetrisi, ftalosiyanın halkasına bağlı gruplar (eksenel, periferel ve non-periferel gruplar) ftalosiyanınin spektral özelliklerini etkileyen başlıca etkenlerdir. Yüksek konsantrasyonlarda ya da daha polar çözücülerin kullanılması durumunda agregasyon arttığı için Q bandının solunda bir omuz oluşur ve dolayısıyla Q bandının şiddetinde belirgin bir azalma görülür [78]. Benzer şekilde halkanın geometrisi de Q bandının şiddetini değiştirebilir 4 koordinasyonlu sistemlerde agregasyon sıklıkla görülürken 6 koordinasyonlu komplekslerde sterik engelden dolayı agregasyon görülmez. Ftalosiyanın molekölüne periferel ve eksenel olarak grupların ilave edilmesi ise, moleküller arasındaki mesafeyi artırdığından ve ayrıca solvasyon oluşumunu kolaylaştırdığından agregasyonun azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca bu grupların yapıya ilavesi Q bandının yerini değiştirebilmektedir. Non-periferel konumdaki elektron verici gruplar Q bandında batokromik kaymaya (kırmızıya kayma) neden olur [79]. Periferel konumdaki gruplar ise, eğer NPc' lerde olduğu gibi π -konjugasyonunu genişletmiyorsa Q

bandının konumunu pek etkilememektedir. Bilindiği gibi ftalosiyaninlerde π -konjugasyonunun artması Q bandının kırmızıya kaymasına neden olur.

2.13 Ftalosiyaninlerin Spektral Özelliklerini Etkileyen Faktörler

2.13.1 Merkez Metal Atomu

Ftalosiyanin molekülü periyodik sistemdeki birçok metalle kompleks verdiği için, çok çeşitli kompleksler için çok sayıda spektral veri bulunmaktadır. Merkez metal atomunun oksidasyon basamağı veya değişimi birçok ftalosiyanin molekülünde Q bandının pozisyonunu önemli ölçüde değiştirmemiştir. Fakat merkez metal atomu birden fazla makrosiklik halkayı birbirine bağlamada köprü rolü üstleniyorsa Q bandının pozisyonunu etkileyebilir. Grup 15 elementlerinin (fosfor, antimon, bizmut) komplekslerinde önemli ölçüde bir kırmızıya kayma gözlenmiştir [80]. Ayrıca ftalosiyanin molekülünün düzlemselliğinden sapmasına neden olacak şekilde merkez metal atomuna bağlı olarak Q bandında kayma olabilir.

2.13.2 Çözücü

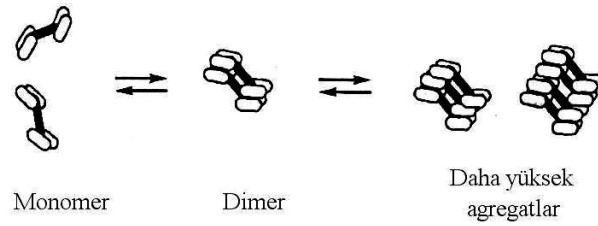
Ftalosiyaninlerin çözelti ortamındaki monomer-dimer dengesini çözücü türü belirlemektedir. Polar çözücülerin kullanılması durumunda agregasyon arttığı için Q bandının solunda bir omuz oluşur ve dolayısıyla Q bandının şiddetinde belirgin bir azalma görülür. Kloroformla karşılaştırıldığında hekzanda agregasyon daha fazladır. Bunun nedeni hekzanın düşük dielektrik sabitine sahip olması ve ftalosiyaninler arasında zayıf bir perdeleme etkisi göstermesidir. Q bandı diklormetan gibi polar çözücülerde maviye kayarken, benzen gibi polar olmayan çözücülerde kırmızıya kaymaktadır.

Süstitüe olmuş PcSi-O-SiPc türevlerinin spektrumlarında da çözücü etkisi söz konusudur. Dimerin Q bandındaki yarıma diklormetan gibi aromatik olmayan çözücülerde daha fazla iken, benzen gibi aromatik çözücülerde daha azdır.

2.13.3 Agregasyon

Agregasyon genellikle çözelti içerisindeki moleküllerin kümeleşmesi (birleşmesi) sonucunda gözlenmektedir. Ftalosiyaninler üzerine yapılan ilk çalışmaların büyük bir kısmı ya kristal yapıda çözünür olmayan ya da kristal yapıda olmayıp az da olsa çözünür olan ftalosiyanin bileşiklerinin (lityum veya magnezyum ftalosiyanin gibi)

karakterizasyonu üzerine olmuştur. Bu karakterizasyon işlemleri çözücüsüz ortamda yapıldığından dolayı, ftalosiyanin bileşiklerinin agregasyon özellikleri ilk zamanlarda fark edilmemiştir. Bu durum çözünür ftalosiyanin bileşiklerinin elde edilip, spektroskopik olarak incelenmesine başlanıncaya kadar devam etmiştir. İlk çözünür ftalosiyanin bileşikleri periferel olarak sülfonik asit süstitüe suda çözünür ftalosiyaninler olmuştur. Bu gelişme ftalosiyaninleri 1900' lerin başlarından itibaren üzerinde çok sayıda çalışma yapılan ve agregasyon özellikleri bilinen iyonik boyalar ailesine dahil etmiştir. Ftalosiyanin boyalarının simetri, metal-kompleks oluşturmaları ve görünür bölgede dar ve kuvvetli elektronik geçiş göstermeleri gibi benzersiz özelliklere sahip olmaları ftalosiyaninleri agregasyon çalışmaları için ilginç bileşikler haline getirmiştir. Yapılan çalışmalar sonunda ftalosiyaninlerin doğası (nötral, katyonik ve metal koordinasyonu gibi), boyutları, süstitüsyon pozisyonları ve periferel süstitüentlerin sayısı üzerine yapılan modifikasyonların bu bileşiklerin agregasyon özellikleri üzerine son derecede kuvvetli etki gösterdikleri belirlenmiştir.



Şekil 2.33 : Agregasyon olayının temsili gösterimi.

Ftalosiyaninlerin agregasyonu, monomer yapılardan dimer ve büyük kompleks yapılara ftalosiyanin halkalarının üst üste istiflenmesi şeklinde oluşur. Ftalosiyanin halkalarındaki bu etkileşim kimyasal bağlar oluşmaksızın moleküllerarası etkileşimler sonucunda gerçekleşmektedir. Bu sürecin bir temsili Şekil 2.33' de gösterilmektedir.

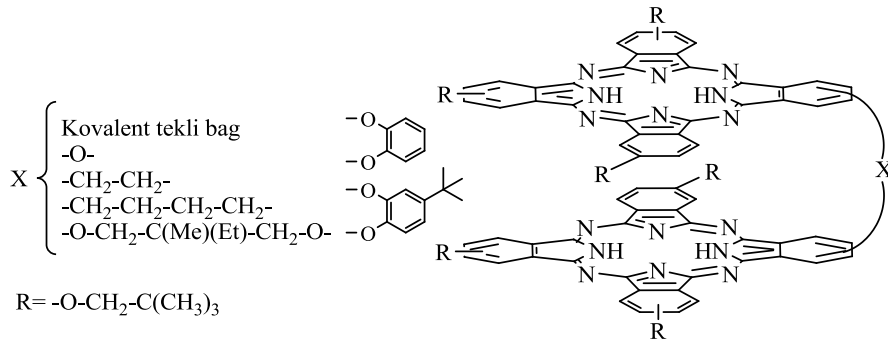
Agregasyonun varlığı spektrokimyasal olarak absorpsiyon pikinin daha kısa dalga boyuna kayması (hipsokromizm) ile gözlenir. Ftalosiyanin dimerlerinin absorpsiyonu kümeleşme gösteren monomerlerden daha yüksek enerjide olur ama yasaklı kırmızıya kayma hali mevcuttur ve kompleks ortamında gözlenen söndürme fenomeni ile açıklanabilir. Altı koordinasyonlu MPc komplekslerinde aksiyel ligantlardan dolayı agregasyon gözlenmezken, dört koordinasyonlu komplekslerinde ise agregasyonla sıklıkla karşılaşılır. Ftalosiyanin molekülüne periferel ve eksenel

olarak grupların ilave edilmesi moleküller arasındaki mesafeyi artırdığından ve ayrıca solvasyon oluşumunu kolaylaştırdığından agregasyon azalır.

Agregasyon olayının incelenmesinde kullanılan UV-vis spektroskopisine ilave olarak zamanla ESR, NMR ve floresans spektroskopisi gibi teknikleri kullanılmaya başlanmıştır.

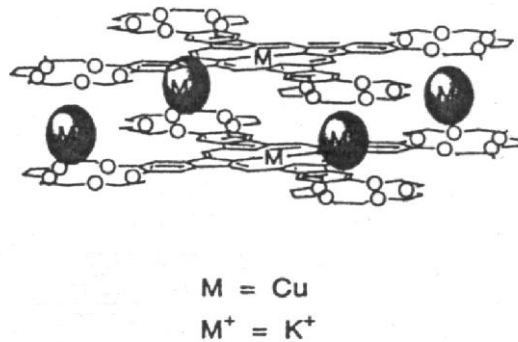
Aşağıda agregasyon olayının kontrolü açısından son derece faydalı yaklaşımlar içeren bazı ilginç ve yenilikçi ftalosiyanın yapılarına örnekler yer almaktadır:

a) Binükleer ve multinükleer ftalosiyanın ilk kez sırasıyla 1985 [81] ve 1987 [82] yıllarında sentezlenmiştir. Bu bileşikler yapısal özelliklerinden dolayı moleküli ve moleküllerarası etkileşimler göstermektedirler.



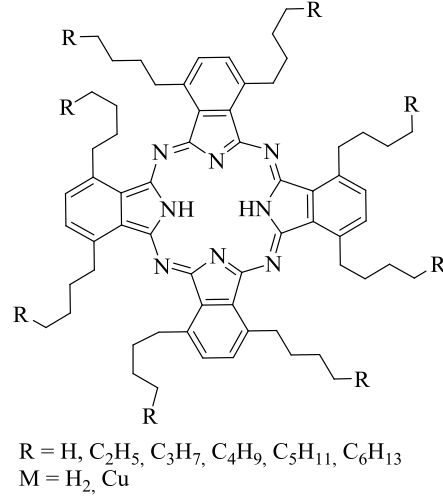
Şekil 2.34 : Binükleer ftalosiyanın.

b) 1986 yılında periferik olarak taç eter grupları içeren ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiştir. Böylece agregasyonu polidispersiyon olayı ile kontrol edilebilen ftalosiyanın yapılarına ulaşılmıştır. Bu ftalosiyanınlerde agregat oluşumu ve yapısı alkali metal iyonlarının yapıya katılımı ile kontrol edilerek belirlenmiştir [83-85].



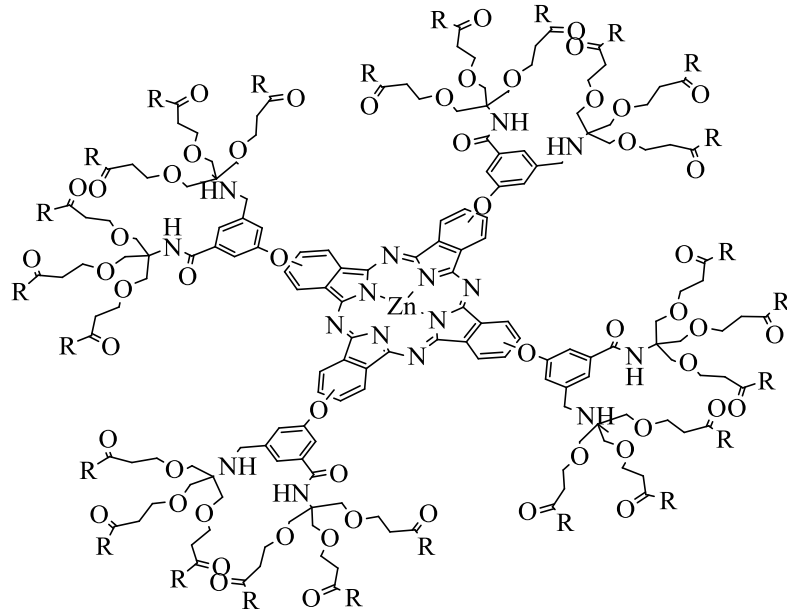
Şekil 2.35 : Taç eter süstitüe dimerik ftalosiyanın.

c) α konumunda periferel grup süstitüsüyonu ftalosiyanin halkasının düzlemsellikten sapmasına neden olur ve süstitüent yapısı dikkatlice seçildiğinde agregasyonda belirgin bir azalma sağlanabilir. Okta- α -süstitüe gruplar 1987 yılından beri bilinmektedir [86]. Bu bileşikler süstitüentın zincir uzunluğuna bağılı olarak da değışen, agregasyonu yok eden veya azaltan eğilime sahiptirler [87].



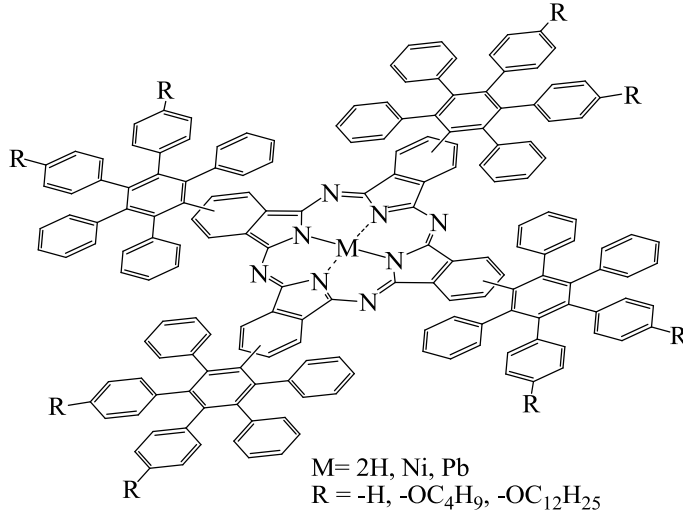
Şekil 2.36 : Okta- α -süstitüe ftalosiyanin.

d) Ftalosiyanin halkası üzerinden periferel olarak büyüyen dendrimerik yapılar ilk kez 1997 yılında sentezlenmiştir. Bu yaklaşım agregasyonu son derece azaltmıştır [88].



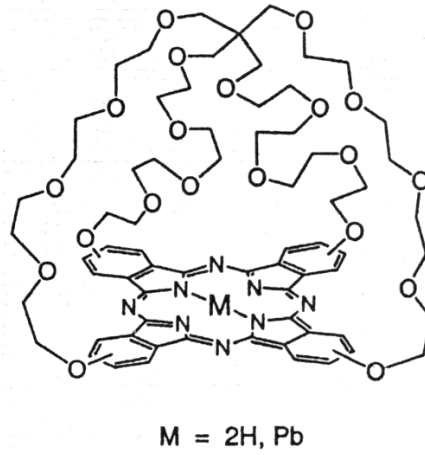
Şekil 2.37 : Dendrimerik ftalosiyanin.

e) Dört β -periferal konumlarda sterik olarak son derece engelli pentafenil benzen gibi süstitüentlerin kullanılması da agregasyonu bastırmak için kullanılan yaklaşımlardan biri olmuştur [89].



Şekil 2.38 : Pentafenilbenzen süstitüe ftalosiyanin.

f) Ftalosiyanin yapısının bir yüzünün, kapayıcı gruplar ile bloklama yaklaşımı da dimer oluşumunu, yeni agregasyonu sınırlama yollarından biridir [90].

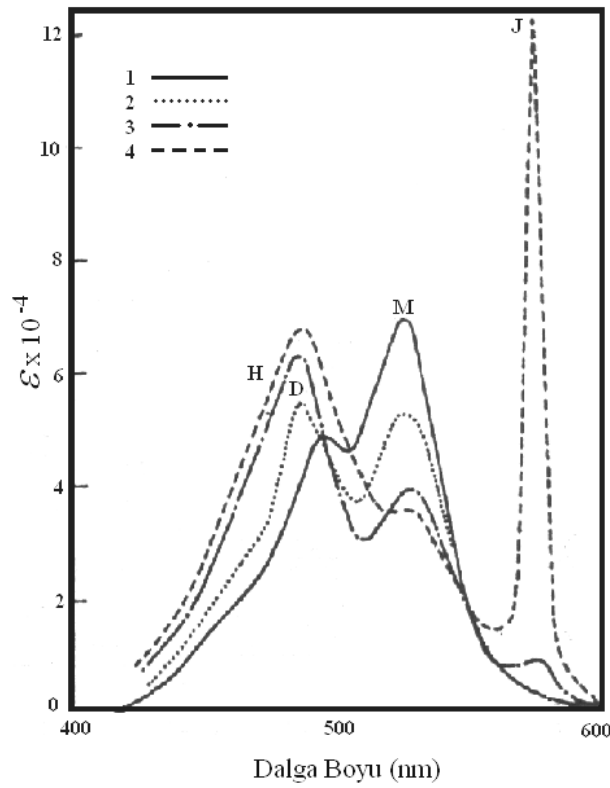


Şekil 2.39 : Oksietilen kapaklı ftalosiyanin.

Ftalosiyanin halkasının merkezindeki metal iyonunun oktahedral koordinasyon yapması yalnızca agregasyonu azaltmakla kalmaz, ayrıca periferel olarak süstitüe olmamış ftalosiyanin bileşiklerine çözünürlük olanağı da sağlar. Agregat yapıların nitelikleri hakkında bilgi toplamak için özellikle ftalosiyaninlerle yapılan çalışmalar ilgi çekmektedir. Yığılmış aranjmanın geometrisine bağlı olarak, ftalosiyanin gibi

yapılar H- ve J-agregat olarak yönlendirilirler. Dimerden yüksek agregat yapılara kadar agregasyon sayısı hem yapısal hem de dinamik özellikler açısından önemlidir. Agregat oluşumunda, bireysel agregat oluşumu sabitinin göreceli boyutuna bağlı olarak genelde toplam büyüklükte ve genişlikte bir değişim olmaktadır.

Ftalosiyanınlar de dahil çoğu organik boyalar, görünür spektrumda son derece ilginç spektral özellikler göstermektedirler. Bu spektral özellikler M, D, H ve J olarak adlandırılan konsantrasyona bağımlı bantlarda görülürler. Bütün bu bandları kapsayan bir örnek olarak 1,1'-dietil-2,2'-siyanin klorür bileşiğine ait absorpsiyon spektrumu Şekil 2.40' da gösterilmektedir.



Şekil 2.40 : 1,1'-dietil-2,2'-siyanin klorür bileşiğine ait absorpsiyon spektrumu.

Düşük konsantrasyonda M bandı boyanın monomerik formda olduğunu ifade etmektedir. Konsantrasyon artırılacak olursa, M bandı şiddetini kaybetmekte ve daha kısa dalga boylu yeni bir band gözlenmektedir. D bandı olarak isimlendirilen bu band, boyanın dimerik formda olduğuna ifade etmektedir. Konsantrasyonun daha fazla artması ile üçüncü bir band veya kısmen beliren bir omuz D bandının kısa dalga boyu tarafında gözlenmektedir. H bandı olarak isimlendirilen bu band, boyanın daha geniş bir agregasyon formunda olduğunu göstermektedir. Bu yeni bandlar, hali

hazırda var olan M bandının omuzunun monomer ile ilişkili titresimsel çiftleşmiş geçişler sonucu kuvvetlenmesi olarak kabul edilmemelidir. Çok yüksek konsantrasyonlarda belirli siyanin boyalarının spektrumlarında M bandının uzun dalga boyu tarafında yoğun dar bir bant büyümesi açığa çıkmaktadır. J bandı olarak isimlendirilen bu band, çok sayıda boya moleküllerini içeren polimerik agregat oluşumunu ifade etmektedir. Dikkat çekici bu J grubun görünmesine güçlü bir floresans ve viskozite artışı eşlik eder. H bandı genellikle ftalosiyanin bileşikler de dahil pek çok organik boyada gözleendiği halde J-bandı sadece birkaç ftalosiyanin bileşiği olan boyalarda çok nadir ve bazı koşullar altında gözlenmektedir.

Ftalosiyaninlerde agregasyon olayı, kromatografik yöntemlerden özellikle TLC ve kolon kromatografisinde bantların birbirine girmesine neden olmakta ve tatbik edilen maddelerin ilerlemesine engel olarak bu yöntemleri zorlaştırmaktadır.

Ayrıca agregasyon fotodinamik terapi çalışmaları için ciddi bir problemdir. Ftalosiyanin molekülleri fotohissedici olarak kullanılabilir ama agregasyon yapan ftalosiyaninler bu konuda inaktiftir. Ftalosiyaninlerin, çözelti içindeki agregasyon eğilimleri onların fotohissedici kabiliyetlerini azaltmaktadır. Bu sorunu çözebilmek için silikon, germanyum veya kalay ftalosiyaninlere ekstenel pozisyonlarından belirli ligandlar bağlanmakta veya periferel pozisyonlarından hacimli süstitüentler eklenmektedir. Böylelikle moleküller arasındaki mesafenin artması ve ayrıca solvasyon oluşumunun kolaylaşması sonucu agregasyon azaltılmaktadır. Metallerin agregasyon sıralaması $Cu > H > Fe > VO > Zn > Co \geq Al$ şeklindedir. Bunlar arasında çinko ve alüminyum gibi diamanyetik metaller fotodinamik terapide en fazla tercih edilen metallerdir [91].

2.13.4 π -Konjugasyonu

Ftalosiyaninlerde π -konjugasyonunun artması Q bandının kırmızıya kaymasına neden olmaktadır. Naftalosiyaninler ftalosiyaninlerle karşılaştırıldığında kırmızıya kayma söz konusudur. Fenoksi süstitüe MPC' lerde çözelti ortamında fenil halkasının ftalosiyanin halkası ile eş düzlemlili olması π sisteminde genişlemeye neden olduğundan kırmızıya kayma gözlenir.

Ftalosiyanin halkasındaki benzen halkalarının yerine tiyodiazol geçtiğinde Q bandında π eksikliğinden dolayı maviye kayma gözlenir. HOMO-LUMO arasındaki boşluk büyümektedir. Benzenlerden birinin yerine imidazol veya piridin halkası

geçtiği takdirde ise imidazol ilave edilmiş üründe maviye kayma daha fazladır. Ftalosiyanın halkasındaki benzenlerin yerine tiyofen geçtiğinde ise batokromik kayma gözlenmektedir.

Kobayashi, ftalosiyanın molekülünde bulunan benzen halkalarındaki C atomları yerine N atomları geçmesi halinde hem Q hem de B bandında daha düşük dalga boylarına kaymanın gerçekleşeceğini göstermiştir. N atomlarının sayısı arttıkça π -konjugasyonu azalmaktadır. Fakat benzende bir azot atomu varken ikinci azot atomu ile süstitüsyon birincisi kadar etkili olmamaktadır. Ftalosiyaninlerde π sisteminin simetrik genişlemesi Q bandını yarılmaya neden olmadan kırmızıya kaydırırken, simetrik olmayan genişlemelerde Q bandında yarıma gözlenir [15].

2.13.5 Simetri

Metalli ftalosiyaninlerden metalsiz ftalosiyaninlere geçişte simetrinin azalması (D_{4h}' dan D_{2h}' e geçiş) ve LUMO' da dejenerasyon olması sonucu metalsiz ftalosiyaninlerde Q bandında yarıma gözlenmektedir. Bu nedenle metalsiz ftalosiyaninler eşit çift bant verirler, metalli ftalosiyaninler tek ve daha şiddetli bir bant verirler.

Protonlanmamış ftalosiyaninler D_{4h} simetrisindedirler. Meso pozisyonundaki azotlardan birinin protonlanması halinde simetri D_{4h}' dan C_{2h}' a düşeceğinden Q bandında yarıma ve aynı zamanda batokromik kayma gözlenir. N atomlarının ikisinin veya üçünün protonlanması durumunda ise molekülün simetrisi sırasıyla C_{2v} ve D_{2h}' a dönüşür. Dördüncü azot atomunun da protonlanması ise tekrar simetrinin D_{4h}' a dönmesine neden olur [14].

2.13.6 Periferal, Non-periferal ve Eksenel Grupların Süstitüsyonu

Genellikle non-periferal süstitüsyonun Q bandının pozisyonu üzerindeki etkisi periferal süstitüsyona göre daha fazladır. Özellikle $18-\pi$ elektron sistemine katılabilen amino, feniltiyo veya fenil gibi gruplar non-periferal pozisyonlara bağlandığında Q bandında kırmızıya kayma gözlenir. Non-periferal pozisyona nitro grubu bağlandığında ise Q bandında kayma beklenmedik derecede küçüktür. Bu durum NO_2 grubu ile ftalosiyanın benzen halkalarının aynı düzlemde olmamasından kaynaklanmaktadır. Non-periferal pozisyonda O-alkil grupları içeren GePc ve SiPc'nin absorpsiyon spektrumlarında kırmızıya kayma gözlenir. Ayrıca

non-periferal pozisyonlara hacimli grupların ilave edilmesi ftalosiyenin halkasında bozunmaya neden olmaktadır. Bu nedenle Q bandında yüksek dalga boyuna kayma gözlenmiştir [16]. Periferal süstitüent içeren ftalosiyeninler ise daha fazla agregasyon gösterme eğilimindedirler. Bu nedenle daha yayvan Q bandı gösterirler.

Ftalosiyeninlere eksenel ligandların bağılı olması durumunda ligandın tipi veya sayısı Q bandının pozisyonunu önemli ölçüde değıştirmemektedir. Fakat eksenel ligand birden fazla makrosiklik halkayı birbirine bağlamada köprü rolü üstleniyorsa ya da yüksek dipol momentine sahipse Q bandının pozisyonunu etkileyebilir.

2.14 Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları

Ftalosiyeninler 1900' lerin başlarında keşfedilip yapısının aydınlatılmasından beri, son derece yoğun mavi-yeşil rengi, yüksek boyama gücü, ışığa karşı dayanıklılığı, pek çok çözücüdeki çözünürlülüğü ve kimyasal kararlılığı nedeniyle boyar madde ve pigment, baskı, tekstil ve kağıt endüstrisinde oldukça fazla kullanılmaktadır. Bakır ftalosiyenin bileşigi günümüzde en çok üretilen sentetik renklendiricilerden biridir. Ayrıca ftalosiyeninler birçok kimyasal reaksiyonlar için katalizör olarak bilinirler. Aslında ftalosiyeninler endüstriyel katalizör olarak benzindeki sülfür bileşiklerinin oksidasyonu için Meroks Yöntemi' nde kullanılan tek tetrapirel türevidir. Son zamanlarda ftalosiyeninler elektrofotografi, mürekkep püskürtmeli baskı, fotokopi aletlerindeki fotoiletken ajanlar gibi ileri teknoloji uygulamalarında yer almaktadırlar. Ayrıca, ftalosiyeninlerin önemi ve potansiyeli diğere birçok alanda da hızla artmaktadır. Bunlar arasında kimyasal sensörler, elektrokromizm, sıvı kristaller, Langmuir-Blodgett filmler, fotodinamik tedavi, nonlinear optik uygulamalar, infrared radyasyon absorplayıcıları, moleküler yarı-iletkenler, optik veri depolama ve kromatografik ayırma bulunmaktadır.

2.14.1 Pigment ve Boyar Madde

Bakır ftalosiyeninler önemli boya ve pigmentler olarak bilinmektedirler. 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketi' nin Grangemouth tesislerinde emaye kaplama bir reaktörde ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimit üretilirken yeşilimsi mavi renkte bir yan ürün oluştuğı gözlemlenmiştir. Bu olay üzerine Scottish Dyes Ltd. Şirketi ticari çıkarları doğrultusunda Dunsworth ve Drescher isimli iki çalışanın bu konuda görevlendirmiştir. Dunsworth ve Drescher bu bileşigi bir ön elemeden geçirdikten

sonra bunun emayenin çizilmiş bölgesinde oluşan bir demir kompleksi olduğu ve bu yapının oldukça kararlı, çözünmeyen bir pigment olduğu sonucuna varmışlardır. Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismiyle 1935 yılında ilk kez bakır ftalosiyanin üretilmeye başlanmıştır. Sülfürik asitten yeniden çöktürmeyle α -tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanin pigmentlerinin parlaklığı arttırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β -tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyaninler kullanılmıştır.

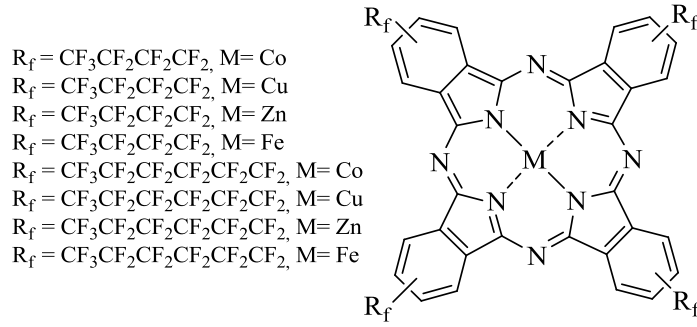
Cl Pigment Blue 15 çok iyi haslık özelliklerinden dolayı en geniş kullanılan parlak mavi pigmenttir. Suda çözünebilen Pc boyaları normalde hem sülfonik hem de sülfonamid grupları içermelerine rağmen sadece sülfonik asit içerebilirler. Bunlar kağıt için direkt boya ve pamuk için reaktif boya olarak kullanılırlar, bunlara örnek olarak Cl Pigment Blue 199 ve Cl Pigment Blue 71 verilebilir [92].

2.14.2 Katalizör

Ftalosiyanin bileşikleri birçok metalle koordinasyon yapabilir ve kullanılan metalin özelliklerine göre kataliz etkisi gösterebilir. Özellikle redoks aktif metal iyonlarını içeren ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizlemektedir. Oksijenin reaktifliği, uygun bir MPc ile kompleksleşmesi ile arttırılır. Bu yüzden ftalosiyaninler sayısız oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Ticari önemi olan ham petrol içinde bulunan kokulu tiyolleri uzaklaştırma işlemi bir heterojen oksidatif katalizör gibi kristal FePc ya da CoPc kullanılarak başarılmıştır. Bu durum “Meroks Yöntemi” şeklinde adlandırılır. Meroks Yöntemi’ ndeki değişiklikler çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanin bağlanması ve silikajelden oluşan kolloidal parçacıklar kullanılmasını içerir. FePc ve CoPc’ nin H₂S elimine etmesi ile ilgili yetenekleri, deodorant gibi evde kullanımları için yol gösterici olmuştur.

Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyaninler heterojen kataliz için önemli bir gelişmedir. Bu maddeler özellikle oksidatif reaksiyonlar için kullanışlıdır. Çünkü MPc’ nin kendi oksidasyonu engellenmiştir. Zeolite içerisine hapsedilmiş FePc’ ler alkanların oksidasyonu için kullanılır ve homojen sistemlerle kıyaslandığında artan özgülük sergilerler [92].

Ftalosiyaninlerin redoks reaksiyonları, bir çok elektrokimyasal ve fotokimyasal reaksiyon için verimli ve seçici bir kataliz yöntemidir.



Şekil 2.41 : Katalitik uygulamalara yönelik perfloroalkil grupları taşıyan metalli ftalosiyeninler.

Çeşitli perfloroalkil grupları taşıyan metalli ftalosiyeninlerin etil benzen ve benzil alkolün moleküler oksijenle yükseltgenme reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir [93]. Buna göre alkil gruplarından daha uzun zincirli olan perfloroheksil grubu taşıyan CoPc nin en yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Burada ayrıca metalli ftalosiyeninlerin bu reaksiyonlardaki aktivitelerinin metalin türüne göre değiştiği ve şu şekilde sıralandıkları görülmektedir: CoPc > FePc > CuPc > ZnPc.

2.14.3 Elektrofotografi

Kopyalama ve yazma için elektrofotografi günümüzün lider yöntemidir. Önceleri amorf selenyum metali, elektrofotografik baskı işlemlerinde foto iletken olarak kullanılmaktaydı. Üretim zorluklarından ve yüksek toksikliğinden dolayı yerini organik foto iletken malzemelere bıraktı. Bunu takip eden on yıl içinde titanil(oxo titanyum) ftalosiyeninler pazarda en önemli yeri aldılar.

Titanil ftalosiyenin iki kristal yapısının olduğu bilinmesine rağmen X-ray difraksiyon spektrumunda farklılık gösteren bir çok yeni kristal modifikasyon keşfedilmiştir. Birçok titanil ftalosiyeninler arasında Konica tarafından geliştirilen Y-formu en duyarlısı olarak belirtilmiştir. Bir süre önce Orient Chemicals pazara galyum ftalosiyenin ve alüminyum μ -oxo dimer gibi yeni foto iletken ftalosiyeninler sunmuştur. Bu ürünlerin ticari isimleri OPTRON' dur.

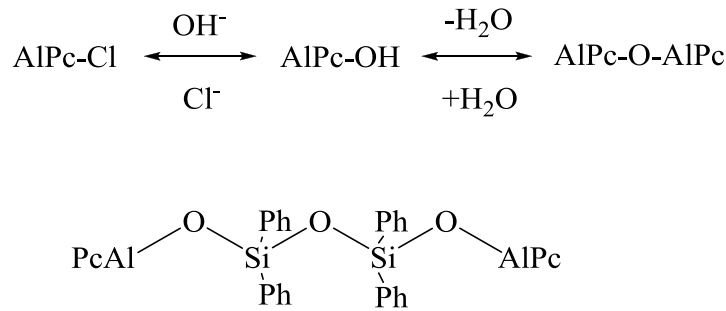
Galyum ftalosiyenin dimeri 820 nm' nin altında titanil ftalosiyenin Y formundan biraz daha az duyarlıdır. Fakat 850 nm civarında oldukça iyi duyarlılığa sahiptir. Alüminyum ftalosiyenin dimeri 600-650 nm arasında foto duyarlıdır ve kısa dalga boylarında oldukça avantajlıdır ve görüntülemenin çözünürlüğünü geliştirmektedir.

2.14.4 Yazıcı Mürekkepleri

Yazıcı mürekkeplerinde renklendirme için asit boyalarının kullanılmasına rağmen, ftalosiyanın pigmentler bu boyaların yerini almakta olup özellikle endüstriyel uygulamalarda, ilanlarda, tekstilde suya karşı direnci ve solmazlığı geliştirmek için kullanılmaktadır.

Yakın bir zaman önce Kodak Firması pazara yeni bir ürün sürdü. Bu ürün alüminyum ftalosiyanın olup mürekkep sisteminde cyan renklendirici olarak kullanılmaktadır. Kimyasal açıdan bu renklendirici oldukça ilginçtir. Alüminyum ftalosiyanınların üçüncü koordinasyon tarafındaki ligandlar genellikle oldukça reaktif olup diğer ligandlar veya nükleofillerle yerdeğiştirmeye hazırdır.

Kodak' ın alüminyum ftalosiyanini iki dişli ligand bis(difenil siloksi) dianyonu üçüncü ligand olarak kullanılmasıyla dimer yapısında oluşturulmaktadır. Bu hacimli ve hidrofobik ligand, ligandın sulu mürekkep sistemindeki değişim reaksiyonuna engel olmaktadır.

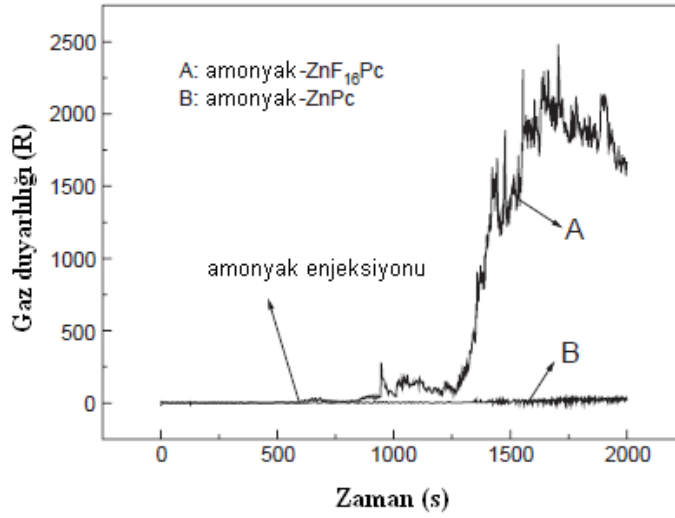


Şekil 2.42 : Kodak Firması' nın alüminyum ftalosiyanın içeren yazıcı mürekkepleri.

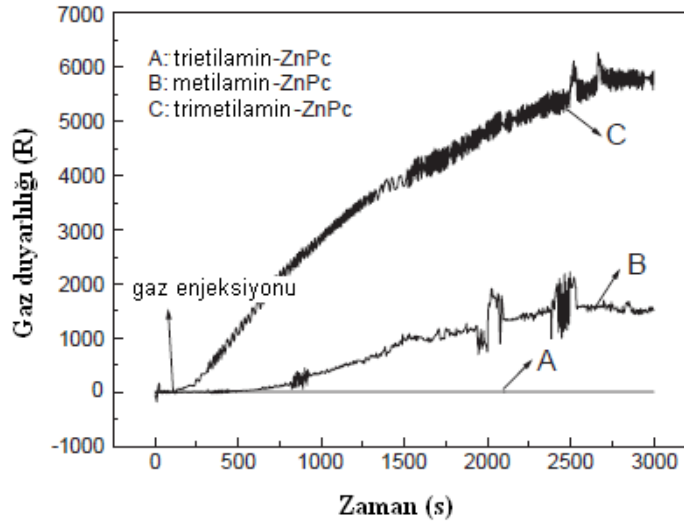
2.14.5 Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyanınların gelişen uygulama alanlarından biri de gaz sensör olarak kullanılmalarıdır. Bu konudaki çalışmalar çoğunlukla ftalosiyanın filmleriyle güçlü bir elektron etkileşimi olan NO₂ üzerinde yoğunlaşmıştır. Aynı zamanda O₂, O₃ ve Cl₂ gibi diğer oksitleyici gazlar üzerine de çalışmalar yapılmıştır. Fakat oksitleyici olmayan gazlar üzerinde yapılan çalışmalar oldukça azdır. Bunun nedenlerinden biri gaz molekülleriyle MPc film yüzeyleri arasındaki etkileşimin zayıf olmasıdır. Bir diğer neden de hassasiyeti ölçmeyi zorlaştıran birçok faktörün bulunmasıdır. Çeşitli gruplar tarafından yapılan çalışmalarda duyarlılığın düşük, cevap verme zamanının yüksek ve cihazların genellikle yüksek sıcaklıklarda (150-200 °C) çalıştırılabildiği gözlenmiştir.

Schöllorn ve grubunun yapmış olduğu çalışmada ZnF_{16}Pc ve ZnPc filmlerinin amonyak ve H_2 gazına karşı duyarlılıkları ölçülmüş ve oldukça olumlu sonuçlar elde edilmiştir [94]. Xingfa ve gurubu tarafından yapılan araştırmada ise ZnPc ve flor süstitüe ZnPc (ZnF_{16}Pc) filmlerinin amonyak, trimetilamin, trietilamin ve metilaminine karşı gaz sensör özellikleri çalışılmış ve aşağıdaki grafiklerde de görüldüğü üzere (Şekil 2.43-2.44) florlanmanın duyarlılığı ve cevap verme süresini önemli ölçüde iyileştirdiği gözlemlenmiştir [95].



Şekil 2.43 : Oda sıcaklığında flor süstitüsyonunun ZnPc ' nin amonyak' a karşı (5.14×10^{-7} mol/ml) duyarlılığına etkisi.



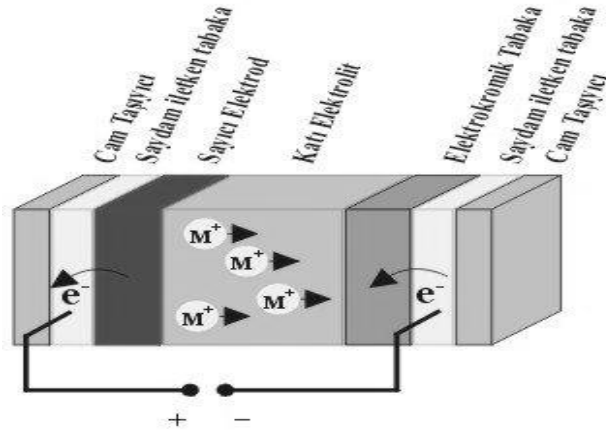
Şekil 2.44 : Oda sıcaklığında ZnPc ' nin organik amonyak türevlerine karşı duyarlılığı.

Elektron çekici flor atomlarıyla amonyaktaki azot atomlarında bulunan çiftleşmemiş elektronlar ftalosiyanın halkasında bulunan konjuge π elektrolarının

delokalizasyonunu kolaylaştırır. Elektron sunan ve kabul eden bu guruplar arasındaki bu güçlü etkileşim duyarlılık ve cevap verme süresindeki iyileşmeyi sağlayabilir.

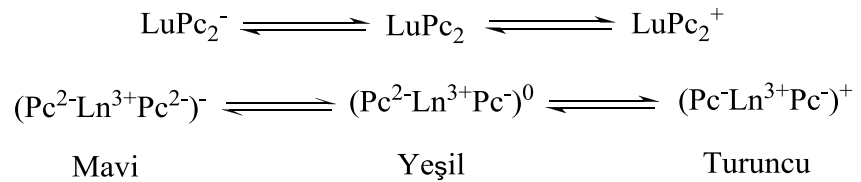
2.14.6 Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm, elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Elektrokromik malzemelerin renklenme etkinliğinin ve dayanıklılığının yüksek olması ve tersinir olması istenilen özellikler arasındadır.



Şekil 2.45 : Elektrokromik cihazın şematik gösterimi.

Bu malzemeler güneş gözlüklerinde aktif optik filtre, görüntü panoları ve yol işaret levhaları gibi yansıtıcı sistemlerde veya binalarda ve arabalarda içerdeki ışık miktarını ve sıcaklığı regule edebilen akıllı malzeme yapımında kullanılabilirler. Redoks özellikleri oldukça ilginç olan nadir toprak metallerini içeren ftalosiyanın türevleri elektrokromik özellikleri bakımından dikkat çekici yapılardır. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri şekil 2.46’ de gösterilmektedir [96].



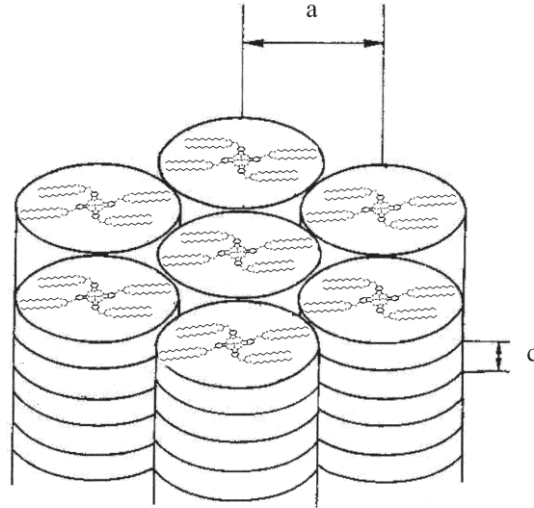
Şekil 2.46 : Lutesyum ftalosiyaninde elektrokromik dönüşümler.

2.14.7 Sıvı Kristal

Ftalosiyanlerin periferik pozisyonlarına alkil, alkoksi, oligo yan zincirleri hatta taç eterler bağlanarak bu bileşiklere termotropik sıvı kristal özellik kazandırılabilir. Sıvı

kristal ftalosiyaniinlere olan ilginin nedeni bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarıdır. Ftalosiyanın metal kompleksleri diskotik metallomezojenler arasında en fazla çalışılmış konulardan birisidir. Tetrakarboksilik asit süstitüe ftalosiyaniinin sodyum tuzunun liyotropik mezomorfizminin 1979 yılında yayınlanmış olmasına rağmen bu sınıfın ilk termotropik bileşiğı 1982 yılında J. Simon tarafından sentezlenmiştir [97].

Kolon şeklindeki sıvı kristal malzemeler, genellikle periferel pozisyonlarında alkil zincirleri taşıyan disk şeklindeki rijit aromatik bir molekülden oluşmaktadırlar [98-100]. Bu tür malzemeler ısıtıldıkları zaman kendiliğinden düzenlenerek moleküler kolonlar oluşturmaktadırlar. Bu durum özellikle elektronik yükün veya ışık enerjisinin anizotropik transferi için önemlidir [101,102]. Dolayısıyla bu tür malzemeler, yarı iletken aletlerde, transistorlerde, güneş hücrelerinde veya ışık yayan diyotlarda kullanılabilmektedirler [103,104].



Şekil 2.47 : Hegzagonal kolomnar mezofazda oluşun disklerin istiflenmesi (a: kolonlar arası mesafe, d: düzlemler arası mesafe).

Ftalosiyanın türevlerine dayanan kolon şeklindeki sıvı kristaller, 300-800 nm aralığında şiddetli absorpsiyon yapımaları ve HOMO-LUMO barajlarının (1,5-2,0 eV) düşük olması nedeniyle özellikle ilgi çekmektedirler. Bu tür ftalosiyaniinler çok geniş sıcaklık aralığında (> 200 °C) kolon şeklinde mezofazlar oluşturabilmektedirler [105]. Merkezdeki π -orbitalleri elektronları delokalize etmekte ve disk düzlemine dikey halde uzamasını sağlamaktadır. π -orbitalleri komşu moleküllerin maksimum şekilde girişim yapma eğilimi, molekül yığınlarının kendi kendine düzenlenmesine neden olmakta, kolon eksenleri boyunca yük taşınmasını arttırmakta ve bilginin tek

boyutlu yarı iletken bir telden geçmesini sağlamaktadır. Moleküllerdeki alifatik zincirler, yalıtkan bir kılıf oluşturacak şekilde yarı iletken telin etrafını çevrelemektedirler.

2.14.8 İnce Filmler

İnce filmler yaklaşık 1µm kalınlığındaki malzeme tabakalarıdır ve genellikle elektronik yarıiletken aletlerde ve optik kaplamalarda kullanılmaktadırlar. Bilgisayar hafızası gibi bazı alanlarda ise özellikle ferromanyetik ince filmler tercih edilmektedir. İnce film yapımında, vakumda ince film oluşturma, spin kaplama, sol-jel ve Langmuir-Blodget gibi farklı teknikler kullanılabilmektedir.

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

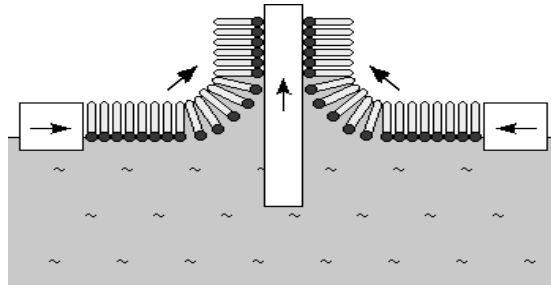
Kolloidal bir süspansiyon olan sol-jeller, katı oluşturabilen jellerdir. Sıvıdan katı yapıya geçişi içeren bu yöntemde, gözenekli jel saf oksit malzemeler ile yüksek sıcaklıkta yakılmakta ve kimyasal olarak saflaştırılmaktadır. Doplama yapılarak jellere farklı özellikler kazandırılabilir. Bu yöntem seramik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

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

Değişik kalınlığa ve tanecik boyutuna sahip ftalosiyanın ince filmleri hazırlanabilmektedir. Bu tür ince filmlerin yapısal değişimleri, yüksek çözünürlüğe

sahip X-ray difraksiyonu ile incelenebilmektedir. Ftalosiyanin ince filmlerinin yapımında en çok Langmuir-Blodgett (LB) tekniği kullanılmaktadır.

LB tekniği tabakalar halinde yapılar oluşturmak için oldukça kullanışlı bir tekniktir. Bu teknikle oluşturulan tabakalı yapılar birbiri üstüne düzgün halde oluşmuş ve her biri bir molekül kalınlığında düzgün tekli tabakalardan oluşur. Bu yöntem organik moleküllerin, içeriği belli, kalınlığı düzgün bir şekilde işlenmesini ve böylelikle moleküler materyallerin rahatça kullanımını sağlar.



Şekil 2.48 : Su üzerinde yüzen langmuir tekli tabakadan langmuir-blodgett filmi oluşturulması.

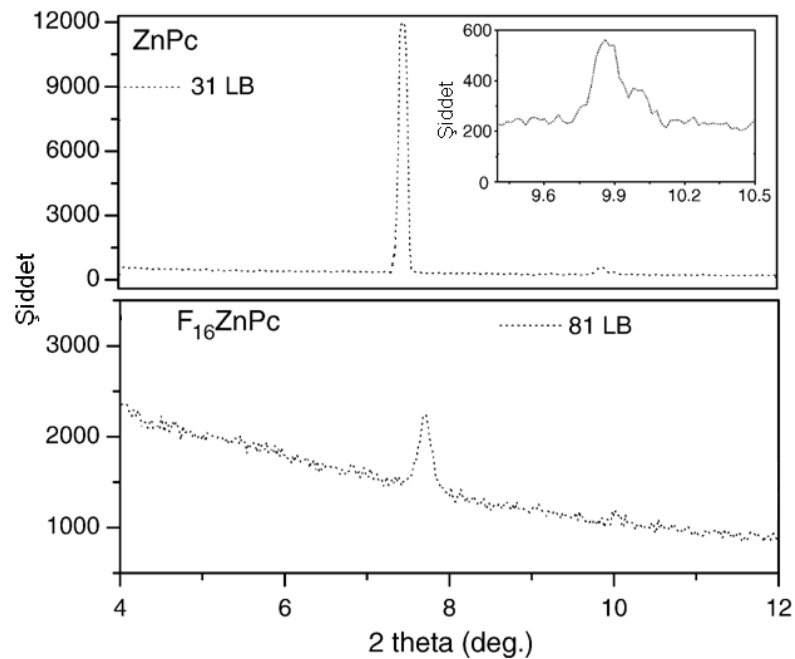
LB tekniğinde katmanlı yapı oluşumu birbirinden bağımsız iki aşamada gerçekleştirilir: Önce bir kat molekül (monolayer) su yüzeyinde oluşturulur. Çünkü su ve moleküller arasında kuvvetli anisotropik çekim vardır. Dolayısıyla bir molekül kalınlığından daha kalın bir tabaka oluşmaz. Ancak bu tabaka muhtemelen homojen değildir ve seyrek, bunun için su yüzey alanı küçültülerek tabaka sıkılaştırılır. İkinci aşamada ise; elde edilen bu sıkı tabaka substrat üzerine transfer edilir. Daha sonra bu aşamalar istenilen sayıda tekrar edilerek katmanlı bir yapı oluşturulur.

Genel olarak LB tekniğinde; hidrofilik baş grubu ve hidrofobik kuyruk grubu bulunduran amfilik bileşikler kullanılır. Film oluşturulan kabın iki yanında hareketli bariyerler bulunur ki bunlar açılıp kapatılarak su yüzeyi daraltılıp genişletilebilsin. Ayrıca yine LB film oluşumu sırasında yüzey gerilimini ölçmek için gerekli bir cihaz bulundurulur. Yine LB tekniği uygulanırken otomatik bir damlatma cihazı kullanılarak film oluşturulur. Teknik uygulanırken kap içine doldurulan temiz suya tabaka oluşturulacak madde çözeltisi yavaş yavaş verilir, çözelti içindeki çözücü suda çözünür veya buharlaşır, böylelikle su yüzeyinde istenen maddenin bir molekül kalınlığındaki tabakası oluşur.

Ftalosiyanin bileşikleri; substrat yüzeyinde homojen tabakalar oluşumuna müsait yapılardır. Hidrofilik veya hidrofobik merkezleri olmadığı için klasik LB film

oluşturan bileşikler gibi değildirler. Film tabakalarını su yüzeyinden substrata aktarıırken moleküllerin yerleşimlerini tek konumda sabitlemek mümkündür. Çok katmanlı, süstitüe veya süstitüe olmayan ftalosiyanınler LB tekniği kullanılarak bir çok kez araştırılmışlardır. Genel olarak çıkarılan sonuçlardan biri; ftalosiyanın molekül yapısında yapılan küçük bir değişikliğin bile molekülün fiziksel özelliklerini ve bileşiğin katmanları arasındaki molekül dizilimini etkileyeceği görülmüştür. Genellikle süstitüe olmayan ftalosiyanınler organik çözücülerde çözünmedikleri için LB film yapımında kullanılamazlar. Bu nedenle çözünürlüklerini arttıracak grupların ftalosiyanın halkasına bağlanması gerekmektedir.

Langmuir-Blodgett tekniği ile elde edilen çinko ftalosiyanın (ZnPc) ve florlanmış türevinin (F_{16} ZnPc) ince filmlerinin morfolojik ve yapısal özellikleri FT-IR spektroskopisi, mikro-raman spektroskopisi ve X-ray kırınım analizleri ile incelenmiş ve ZnPc ve F_{16} ZnPc filmlerin özellikleri karşılaştırılmıştır [106]. X-ışını ile elde edilen tabakalar arası mesafe ayna yansıması ZnPc film için 12,64 Å' den, F_{16} ZnPc için 12,16 Å' dan azalmakta olduğu bulunmuştur. FT-IR spektrumları ZnPc ve F_{16} ZnPc LB filmlerinde, düzen yokluğu olduğunu gösterirken, substrat yüzeyine dik olarak yöneldikleri bulunmuştur. Bu nedenle, X-ray spektrumunda gözlenen düzen moleküllerin filmde rasgele yönelmiş olan kristal içerisinde organize olabileceğini işaret etmektedir.



Şekil 2.49 : F_{16} ZnPc ve ZnPc bileşiklerinin cam üzerine LB Filmlerinin X-Ray kırınım spektrumları.

2.14.9 Fotodinamik Terapi

Fotodinamik terapi, tümör kontrolü ve tedavisinde kullanılan ümit verici bir tedavi yöntemidir. Yakın zamana kadar PDT uygulamalarında çoğunlukla hemoporfirin türevleri fotouyarıcı olarak kullanılmaktaydı. Ancak bu tür kompleksler kısmen kısa dalga boylarında absorpsiyon yaptıklarından dolayı dokunun fazla derin olmayan yüzeysel kısımlarında etkili olabilmektedir. Bu nedenle daha yüksek dalga boylarında absorpsiyon yapan ftalosiyaninlerin PDT için daha uygun yapılar olduğu düşünülebilir. Ftalosiyaninler ışığa karşı dayanıklılık, uyarılmış triplet haldeki ömürlerinin uzun olması ve görünür bölgede kırmızı alanda yüksek molar absorpsiyon gibi foto fiziksel avantajlara sahiptir.

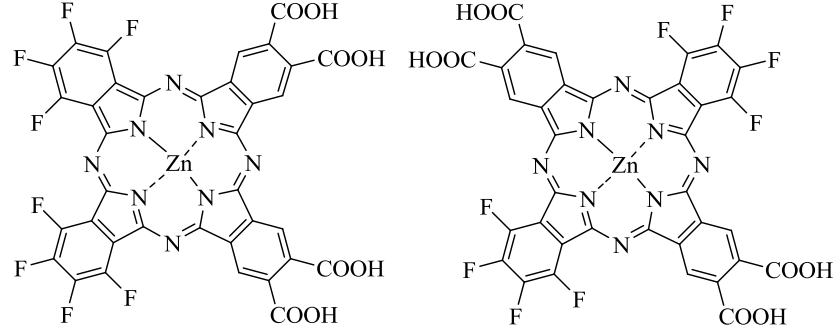
Bu yöntemde kullanılan ftalosiyanin molekülleri fotouyarıcı olarak görev alırlar. Fotouyarıcı maddenin tümörlü doku üzerine yerleştirilmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu uyarılmış singlet oksijen formu oluşmaktadır. Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımaktayken uyarıldığında oluşan singlet oksijen farklı yönlerde iki elektron bulundurmakta ve temel haldekenden daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü olmaktadır. Bunlar hücre ölümlerini katalizleyen oldukça reaktif ara ürünlerdir.

Ftalosiyaninlerin, çözelti içindeki agregasyon eğilimleri onların fotouyarıcı kabiliyetlerini azaltmaktadır. Bu sorunu çözebilmek için silikon, germanyum veya kalay ftalosiyaninlere eksenel pozisyonlarından belirli ligandlar bağlanmakta veya periferel pozisyonlarından hacimli süstitüentler eklenmektedir. Ayrıca çinko ve alüminyum gibi diamanetik metaller PDT’ de daha fazla tercih edilmektedir.

Fotouyarıcı olarak kullanılacak olan bileşiklerin vücutta daha kolay taşınabilmesi için hem suda hem de yağda çözünebilmesi, toksik olmaması, hasarlı dokulara karşı seçici olması, uzun dalga boylarında absorpsiyon yapabilmesi ve yüksek verimde singlet oksijen oluşturabilmesi gibi özelliklerinin olması gerekmektedir. Son yıllarda bu amaca yönelik olarak çeşitli süstitüe ftalosiyaninler sentezlenmektedir.

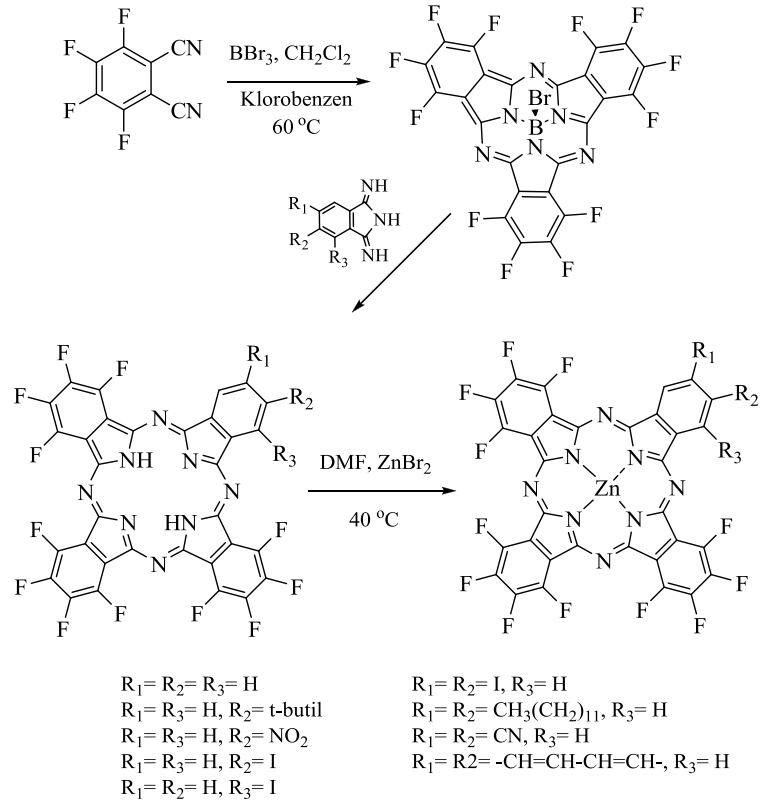
2000 yılında Kazuo Oda ve grubunun yapmış olduğu bir çalışmada suda çözünür flor süstitüe çinko ftalosiyanin sentezlenmiş ve foto dinamik terapi üzerindeki etkileri incelenmiştir [107]. Bu çalışmada agregasyon problemini aşmak için flor sayısı sınırlı tutulmuş, sudaki çözünürlüğü sağlamak için ise yapıya karboksil gurupları ilave edilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda singlet oksijen üretiminde ZnC_4F_8Pc'

in aktivitesinin ZnC_8Pc ve ZnS_4Pc ' den fazla ZnF_{16}Pc ' den ise az olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.50).



Şekil 2.50 : Çinko tetrakarboksioktafloro ftalosiyanin ($\text{ZnC}_4\text{F}_8\text{Pc}$).

2005 yılında Wesley M. Sharman ve grubunun yapmış olduğu bir başka çalışmada ise, çinko hekzadekafloroftalosiyanin ve Kobayashi tarafından halka genişleme reaksiyonu ile bor dodekasubftalosiyaninden elde edilen çinko dodekafloro-ftalo-4-sülfoftalosiyanin bileşikleri incelenmiştir [108]. SubPc, 1,3-diiminoizindolin bileşikleri ile çinko tuzu varlığında oldukça ılımlı koşullar altında 3:1 asimetrik ftalosiyaninler oluşturmaktadır. Ayrıca elde edilen bu asimetrik dodekafloroftalosiyanin bileşiklerinin hem singlet oksijen oluşumu, hem de hücre içi fototoksiklik bakımından fotodinamik aktivitesi incelenmiştir.



Şekil 2.51 : Dodekaflorlanmış ftalosiyaninler.

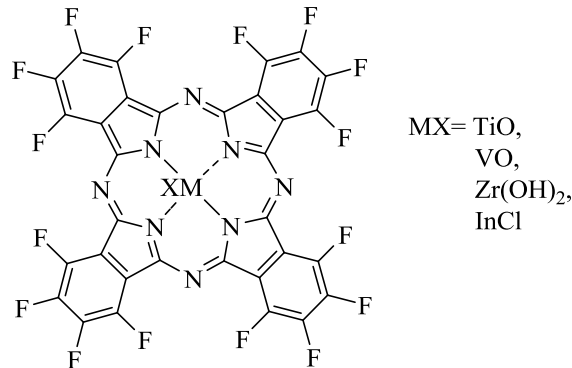
Fareler üzerinde yapılan incelemeler sonucunda bu asimetrik florlu ftalosiyanin bileşiklerinin EMT-6 tümörlü hücrelerin tedavisinde kullanılabilecek PDT için uygun fotouyarıcı maddeler oldukları sonucuna varılmıştır.

2.14.10 Nonlinear Optik Cihazlar

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

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

Hekzaadekafluoroftalosiyanin bileşiklerinin ($F_{16}PcTiO$, $F_{16}PcVO$, $F_{16}PcZr(OH)_2$, ve $F_{16}PcInCl$) optik sınırlayıcı etkisi üzerine Danilo Dini ve Michael Hanack' ın yaptığı ortak bir çalışmada değişik sübstitüentler taşıyan benzer ftalosiyanin bileşikleri ile florlu ftalosiyanin bileşiklerinin optik özellikleri karşılaştırılmıştır. Bu incelemeler sonucunda flor gibi elektron çekici atomların varlığının, ftalosiyanin bileşiklerinin optik sınırlayıcı etkileri üzerine belirgin bir ilerleme sağladıkları tespit edilmiştir. Bu ilerleme, optik sınırlayıcı etkiyi sağlayan elektronik geçişler içersindeki uyarılmış haller ile ilişkili olan geçiş dipol momentinin büyümesi ile ilişkilendirilmiştir. Ftalosiyanin halkasına flor gibi elektron çekici atomların bağlanması ile 532 nm' deki optik sınırlandırılma sürecinde, çeşitli büyüklüklerde ve moleküler dipol momentin yönelimlerinde artış kaydedilmiştir [109].



Şekil 2.52 : NLO incelemelerinde kullanılan hekzaadekafluoroftalosiyanin bileşikleri.

2.14.11 Moleküler Yarı-iletken

Organik maddeler için elektronik iletkenlik ilk defa 1948’ de Eley ve Vartanian tarafından ftalosiyanin kullanarak tasarlanmıştır. Bir ftalosiyanin makrohalkasının, komşu atomların geniş π -sistemi içinde birbirleriyle etkileşim içinde oldukları ve böylelikle daha küçük boyutlu olabildikleri kümeler yapma eğilimi vardır. Normalde saf haldeki ftalosiyaninlerin temel olarak 2 eV’ luk band aralığı vardır yani yalıtkandırlar. İstenen π - π etkileşimi (iyi iletkenlik) için gerekli kümeleşmeye sahip olmaları, kimyasal veya elektrokimyasal yollarla iletkenlik veya valens bandına fazladan elektron veya boşluk ekleyerek yapılır.

Metal ftalosiyaninler (MPc) mükemmel organik yarı iletkenlerdir ve yeni elektronik aletlerin yapımında gittikçe önem kazanmaktadırlar. Ftalosiyaninlerin elektriksel özellikleri, substitüent grup olarak π -elektron halkasına elektron verici veya elektron alıcı grupların ilavesi ile değiştirilebilir. Florlanmış metal ftalosiyaninler ilginç elektron transfer karakterleri nedeniyle oldukça ilgi çeken koordinasyon bileşikleri arasında yer alırlar. Sübstitüe olmayan ftalosiyaninler genellikle p-tipi yarı iletken eğiliminde olmalarına rağmen flor-sübstitüe Pc molekülleri diğer moleküllerden elektron aldığı için elektron fazlalığına sahip olduklarından n-tipi yarı iletken eğilimindedirler [110].

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Ftalosiyeninler (Pc), yüksek derecede kimyasal ve fiziksel kararlılığa sahip mavi-yeşil renkli sentetik maddelerdir. İlk kez 1907’ de *o*-siyanobenzamid’ in sentezi sırasında yan ürün olarak keşfedilmesinden bu yana ftalosiyeninler ve metal türevleri çok yaygın olarak çalışılmaktadır. Ftalosiyeninlerin optik, elektriksel ve katalitik uygulamalarının farkına varılmasıyla yeni sentez ve saflaştırma yöntemleri geliştirilmeye başlanmıştır. Böylelikle gelişen teknolojiye paralel olarak uygulama alanlarındaki çeşitliliğin artması sağlanmıştır.

Ftalosiyeninlerin çözünürlükleri, kimyasal ve fiziksel özelliklerini incelemek için oldukça önemlidir. Bu maddelerin çözünürlükleri, ftalosiyenin halkasının periferik ve eksenel pozisyonlara çeşitli çözünürlük geliştirici substitüentlerin, örneğin; alkil, alkoksi, fenoksi ve makrohalkalı grupların takılmasıyla önemli ölçüde geliştirilebilir. Aynı zamanda, ftalosiyenin halkasına elektrondonör ve elektron akseptör grupların takılması, molekülün elektriksel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Organik yarı-iletkenler açısından, elektrondonör ve akseptör grupların substitüsyonu ile ftalosiyenin halkasının sırasıyla, *p*-tipi ve *n*-tipi özellik kazanmasına neden olduğu bilinmektedir. Florlanmış metal ftalosiyeninler ilginç elektron transfer karakterleri nedeniyle oldukça ilgi çeken koordinasyon bileşikleri arasında yer alırlar. Substitüe olmayan ftalosiyeninler genellikle *p*-tipi yarı iletken eğiliminde olmalarına rağmen flor-süstitüe Pc molekülleri diğer moleküllerden elektron aldığı için elektron fazlalığına sahip olduklarından *n*-tipi yarı iletken eğilimindedirler. Ayrıca periferik yapıya elektron çekici flor atomları içeren substitüentlerin bağlı olması durumunda, ftalosiyeninler polar aprotik solventlerde bile çözünebilmekte ve kimyasal sensör amaçlı kullanımda iyi bir elektron-akseptör haline gelmektedirler. Bu amaçla grubumuz tarafından çözünürlüğü arttıran hacimli substitüentler, florlu gruplar, alkil zincirleri veya makrohalkalar taşıyan değişik metalli ve metallsiz ftalosiyenin türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada ilk olarak pentaflorobenzil gruplarındaki *p*-flor atomlarının nükleofilik substitüsyon reaksiyonlarına karşı oldukça aktif olmasından yararlanılarak 4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)ftalonitrilin hekzantiyol ile reaksiyonundan 4-

(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)ftalonitril bileşiğinin (1) sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu nitril türevinin azot atmosferi altında, 150 °C sıcaklıkta, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NiCl_2 ve CoCl_2 tuzları varlığında DMF çözeltisi içerisindeki tetramerizasyon reaksiyonları sonucu metalli ftalosiyanın türevleri (2-4) hazırlanmıştır.

İkinci aşamada ise öncelikle literatür çalışması olan 3,5-bis[(2',3',4',5',6'-pentafluorobenzil)oksi]benzil alkol bileşiği sentezlenmiştir. Daha sonra bu alkol türevinin 4-nitroftalonitril bileşiği ile aromatik nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonundan 4-[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentafluorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril bileşiği (5) elde edilmiştir. Çalışmanın devamında ise bu dinitril türevinin uygun metal tuzları ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NiCl_2 ve CoCl_2) varlığında DMF çözeltisi içerisindeki siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu yeni tip ftalosiyanın bileşiklerinin (6-8) sentezleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında ise, yine bir literatür çalışması olan 4-[(2',3',4',5',6'-pentafluorobenzil)oksi]benzil alkol bileşiği sentezlenmiş ve sonrasında bu alkol türevinin 4-nitroftalonitril bileşiği ile K_2CO_3 varlığında, DMF içerisindeki aromatik nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu sonucu [4-(2',3',4',5',6'-pentafluorobenziloksi)benziloksi] ftalonitril bileşiği (9) elde edilmiştir. Sonraki kısımda ise 9 bileşiğinin N_2 atmosferi altında, 180 °C sıcaklıkta, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NiCl_2 ve CoCl_2 tuzları varlığında susuz etilen glikol içerisindeki siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu periferik konumlarında 4-(2',3',4',5',6'-pentafluorobenziloksi)benziloksi gruplarını taşıyan ZnPc (10), NiPc (11), CoPc (12) kompleksleri sentezlenmiştir.

Elde edilen yeni tip ftalonitril türevleri metalli ftalosiyanın bileşiklerinin yapıları UV-vis, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR, ESI-MS, FAB-MS, MALDI TOF ve elementel analiz gibi yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır. Periferik pozisyonlarında dendrimerik 3,5-bis[(2',3',4',5',6'-pentafluorobenzil)oksi]benziloksi gruplarını taşıyan ftalosiyanın komplekslerinin farklı çözücü ve farklı konsantrasyonlardaki agregasyon eğilimleri incelenmiştir. Çalışmanın devamında ZnPc (6) kompleksindeki grup ile ftalosiyanın halkası arasında gerçekleşen enerji transfer prosesi floresans spektroskopik yöntemi kullanılarak incelenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında sentezlenen periferik konumlarında 4-(2',3',4',5',6'-pentafluorobenziloksi)benziloksi gruplarını taşıyan metalli ftalosiyanınların (ZnPc

(10), NiPc (11), CoPc (12)) spin-kaplama tekniği ile ince filmleri cam yüzey üzerinde hazırlanmıştır. İnce filmlerin 300-1100 nm dalgaboyu aralığındaki yüzde geçirgenlikleri tespit edilmiş ve atomik kuvvet mikroskopi (AFM) görüntüleme tekniği kullanılarak yüzey yapıları incelenmiştir.

4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

4.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometresi	: Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR
Ultraviyole-Vis. Spektrometresi	: Ati-Unicam UV/ Vis spektrometre UV2
	: Scinco UV/ Vis spektrometre
¹ H NMR Spektrometresi	: Bruker-Spectrospin 250 MHz, Inova 500 spek.
¹⁹ F NMR Spektrometresi	: Varian Unity Inova 500 MHz
¹³ C NMR Spektrometresi	: Varian Unity Inova 500 MHz
Elementel Analiz	: Carlo-Erba 1106 spektrometre
Kütle Spektrometresi	: Ultima Fourier Transform, Varian 711 spek.
	: Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS spek.
Floresans Spektrometresi	Jasco FP-750 spek.
AFM Spektrometresi	: Shimadzu SPM-9500J3 spek.

4.2 Kullanılan Maddeler

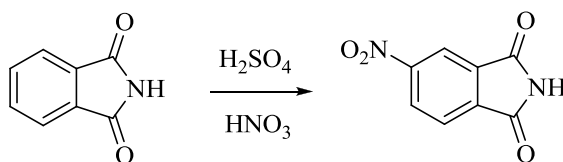
Sülfirik asit (H₂SO₄), dumanlı nitrik asit (HNO₃), ftalimid, % 32' lik amonyak, tiyonil klorür (SOCl₂), sodyum bikarbonat (NaHCO₃), potasyum karbonat (K₂CO₃), magnezyum sülfat (MgSO₄), dietileter, etanol, metanol, toluen, dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), hekzan, kloroform (CHCl₃), diklormetan (CH₂Cl₂), çinko(II)asetat, kobalt(II) klorür, nikel(II) klorür, tetrahidrofuran (THF), aseton, hekzantiyol, (2',3',4',5',6'-pentaflorobenzil) alkol, etil asetat, (2',3',4',5',6'-pentaflorobenzil) bromür, 3,5-dihidroksibenzil alkol, 18-Crown-6, 4-hidroksibenzil alkol.

5. DENEYSEL KISIM

5.1 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

5.1.1 4-Nitro ftalimid [111]

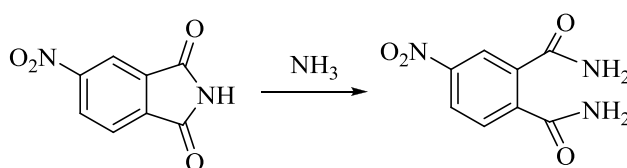
200 mL sülfürik asit ve 50 mL dumanlı nitrik asit karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (272 mmol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15 °C yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içerisinde katılır ve karıştırılır. 1/2 saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35 °C' ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat süresince de bu sıcaklıkta karıştırılıp karışım 0 °C' ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkli 4-nitro ftalimid çöker, süzülür, çökelti asitliği gidip nötralleşene kadar saf suyla yıkanır ve yaklaşık 850-900 ml etil alkolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkolle yıkanır ve vakum etüvünde 80-90 °C de kurutulur. $C_8H_4N_2O_4$ Verim: 36,5 g (% 70) E.N.= 195 °C.



Şekil 5.1 : 4-Nitro ftalimid sentezi.

5.1.2 4-Nitro ftalamid [111]

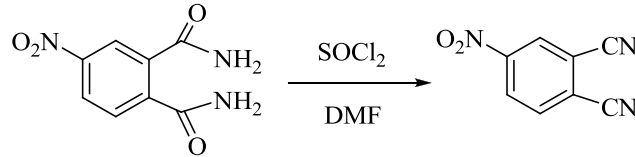
30 g 4-nitro ftalimid 168 mL %32 lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon süresince 4-nitro ftalimidin rengi sarı iken 4-nitro ftalamid oluşukça renk beyazlaşır. Karıştırma işleminden sonra amonyaklı çözelti süzülür, nötralleşinceye kadar soğuk saf su ve THF ile yıkanır $C_8H_7N_2O_3$ Verim: 24 g (% 73) E.N.= 197 °C.



Şekil 5.2 : 4-Nitro ftalamid sentezi.

5.1.3 4-Nitro ftalonitril [111]

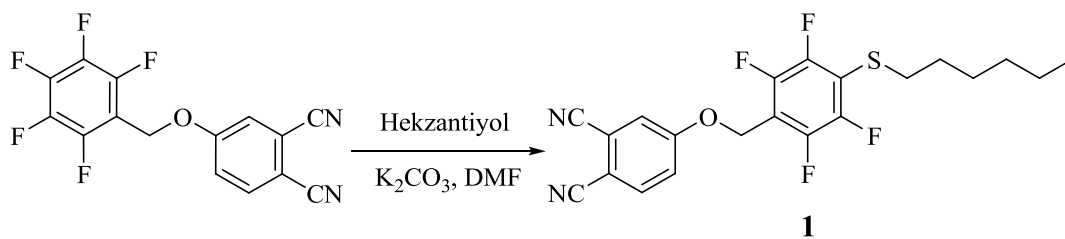
70 mL kuru dimetil formamid üç boyunlu bir balonda azot gazı verilerek buz banyosunda 0 °C' ye soğutulur ve 7,3 mL tianil klorür iç sıcaklık 5 °C' yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir ve azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür borusu takılır. Bu sırada renk sararır. Daha sonra 10 g (48 mmol) 4-nitro ftalamid porsiyonlar halinde 0-5 °C arasında bu karışıma katılır. Buz banyosundaki karıştırmaya 1 saat daha devam edilir. Karışım 2 saat de oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500 g buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün filtreden süzülür, önce suyla sonra 250 ml % 5' lik sodyum bikarbonat çözeltisiyle, son olarak yine suyla yıkanır ve 110-120 °C deki vakum etüvünde kurutulur. $C_8H_3N_3O_2$ Verim: 7,4 g (% 90) E.N.= 141 °C.



Şekil 5.3 : 4-Nitro ftalonitril sentezi.

5.1.4 4-(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)ftalonitril (1)

4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)ftalonitril (1 g, 3,085 mmol) ve hekzantiyol (0,364 g, 3,085 mmol) 15 mL kuru DMF içerisinde çözüldü. 0,639 g (4,628 mmol) susuz K_2CO_3 iki saat süre ile reaksiyon karışımına porsiyonlar halinde ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında azot atmosferi altında 20 saat devam etti. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı 200 mL buzlu suya döküldü. Elde edilen ürün nötralleşene kadar saf su ile yıkandıktan sonra kloroform (3x100 mL) ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilip $MgSO_4$ ile kurutulduktan sonra kloroform vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı madde silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak metanol/kloroform (1:100) karışımı kullanılarak saflaştırıldı. Ürün $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , THF, aseton, DMF ve DMSO gibi birçok organik çözücüde çözünmektedir. $C_{21}H_{18}F_4N_2OS$; Verim: 0,63 g (% 48), E.N.= 65 °C. Bileşiğe ait FT-IR ve 1H NMR spektrumları ektedir.



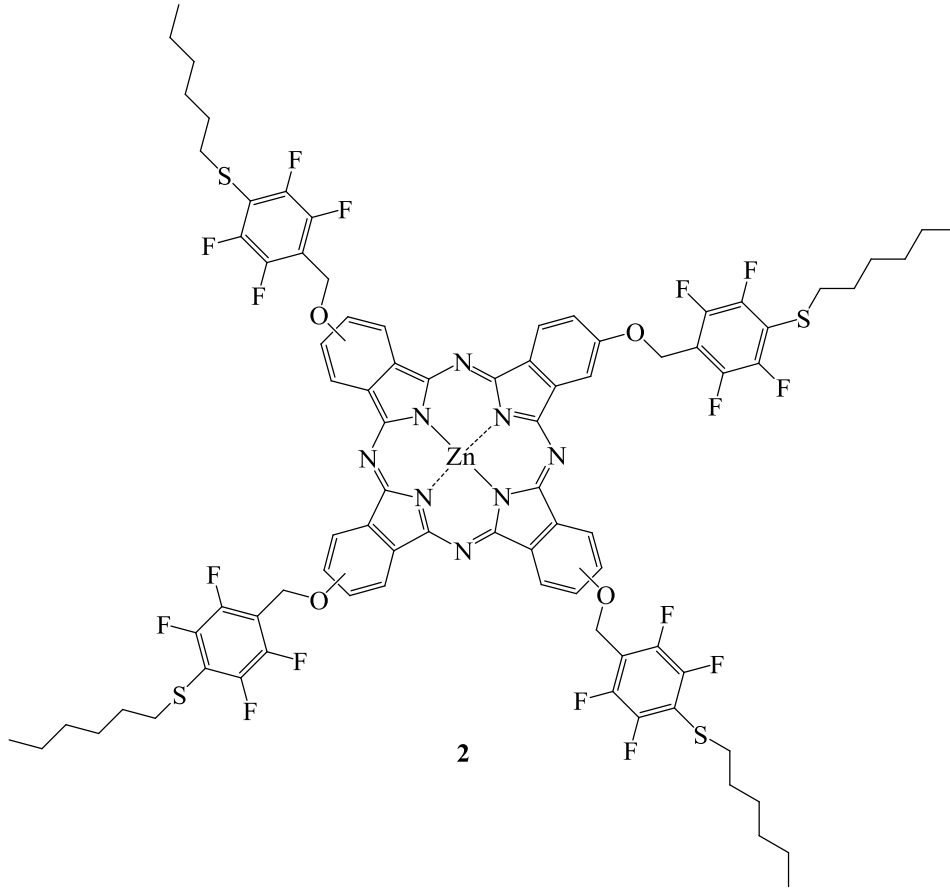
Şekil 5.4 : 4-(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)ftalonitril' in (1) sentezi.

Çizelge 5.1 : 1 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	59,71	4,29	6,63
Pratik	59,58	4,25	6,47

5.1.5 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)] çinko(II) ftalosiyanınin (2)

0,200 g (0,473 mmol) 4-(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)ftalonitril (1) ve 0,022 g (0,119 mmol) susuz $Zn(CH_3COO)_2$ kapalı bir tüpde 2 mL DMF içerisinde azot atmosferi altında 150 °C' de 3 gün karıştırıldı. Oluşan koyu yeşil renkli reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çökme oluşuncaya kadar etanol/su (1:1) karışımı ilave edildi. Çöken kısım süzüldü, defalarca sıcak su ve etanol ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. Oluşan yeşil renkli ürün silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak kloroform/etil asetat (1:4) karışımı kullanılarak saflaştırıldı. Elde edilen ürün $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , THF ve asetonda çok iyi bir çözünürlüğe sahiptir. $C_{84}H_{72}F_{16}N_8O_4S_4Zn$ Verim: 0,039 g (% 19), E.N.> 200 °C. Bileşiğe ait FT-IR, 1H NMR, ^{19}F NMR, FAB-MS ve UV-vis spektrumları ekteedir.



Şekil 5.5 : 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)]çinko(II) ftalosiyanin (2).

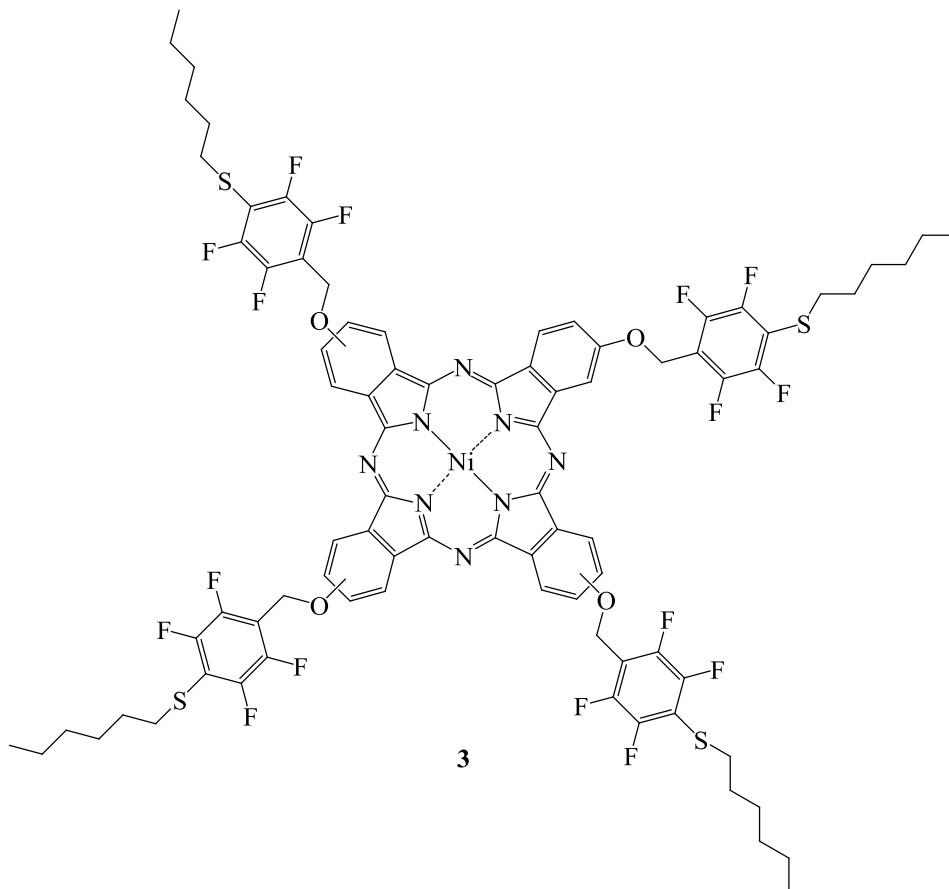
Çizelge 5.2 : 2 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	57,48	4,13	6,38
Pratik	57,23	4,07	6,26

5.1.6 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)] nikel(II) ftalosiyanin (3)

0,400 g (0,946 mmol) 4-(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)ftalonitril (1) ve 0,030 g (0,238 mmol) susuz NiCl₂ kapalı bir tüpde 2 mL DMF içerisinde azot atmosferi altında 150 °C' de 24 saat karıştırıldı. Oluşan koyu yeşil renkli reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 100 mL buzlu suya döküldü. Çöken kısım süzüldü, defalarca sıcak su ve etanol ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. Yeşil renkli ürün silikajel dolgululu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak kloroform/etil asetat (1:4) karışımı kullanılarak saflaştırıldı. Elde edilen ürün CHCl₃, CH₂Cl₂, THF ve asetonda çok iyi bir çözünürlüğe sahiptir.

$C_{84}H_{72}F_{16}N_8NiO_4S_4$ Verim: 0,124 g (% 17), E.N.> 200 °C. Bileşiğe ait FT-IR, 1H NMR, FAB-MS ve UV-vis spektrumları ekteedir.



Şekil 5.6 : 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)]nikel(II) ftalosiyanin (3).

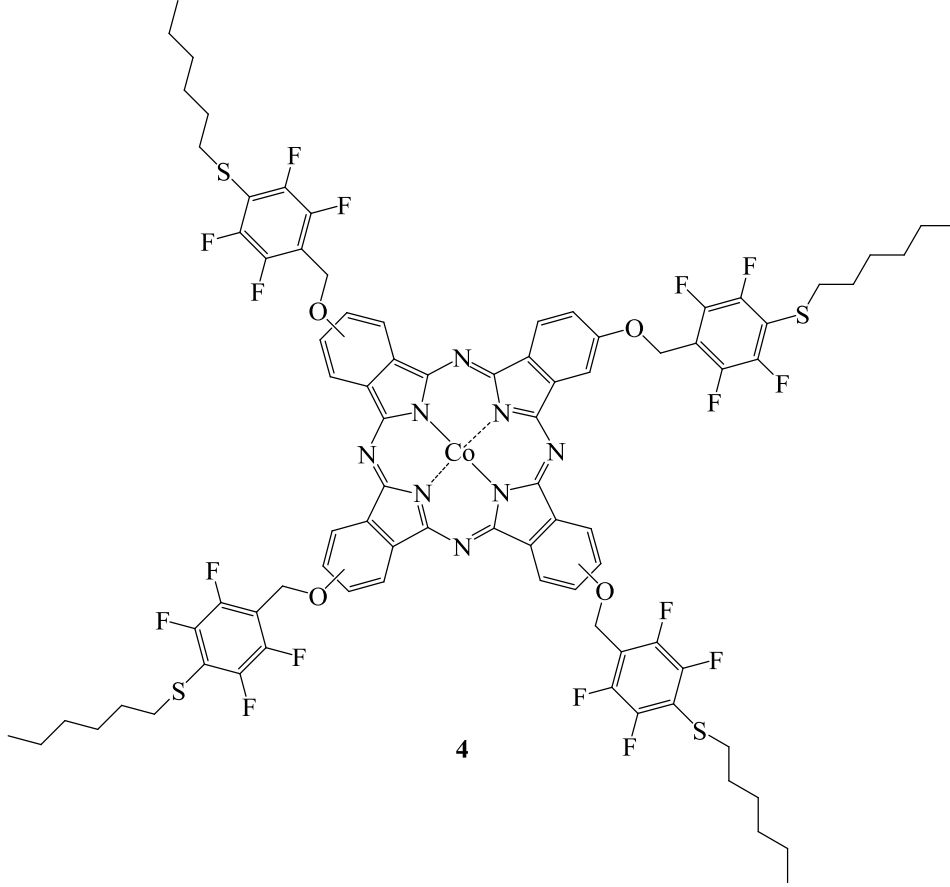
Çizelge 5.3 : 3 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	57,70	4,15	6,41
Pratik	57,51	4,05	6,20

5.1.7 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)] kobalt(II) ftalosiyanin (4)

0,300 g (0,710 mmol) 4-(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)ftalonitril (1) ve 0,023 g (0,179 mmol) susuz $CoCl_2$ kapalı bir tüpde 2 mL DMF içerisinde azot atmosferi altında 150 °C' de 20 saat karıştırıldı. Oluşan koyu yeşil renkli reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çökmesi için 6 mL etanol ilave edildi. Koyu yeşil renkli ürün süzüldü, defalarca sıcak su ve etanol, son olarak da metanol ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. Madde silikajel dolgulu kolon

kromatografisi ile yürütücü olarak kloroform/etil asetat (1:4) karışımı kullanılarak saflaştırıldı. Elde edilen ürün CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF ve aseton da çok iyi bir çözünürlüğe sahiptir. $\text{C}_{84}\text{H}_{72}\text{CoF}_{16}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_4$ Verim: 0,114 g (% 21), E.N.> 200 °C. Bileşiğe ait FT-IR, FAB-MS ve UV-vis spektrumları ektedir.



Şekil 5.7 : 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)]kobalt(II) ftalosiyenin (**4**).

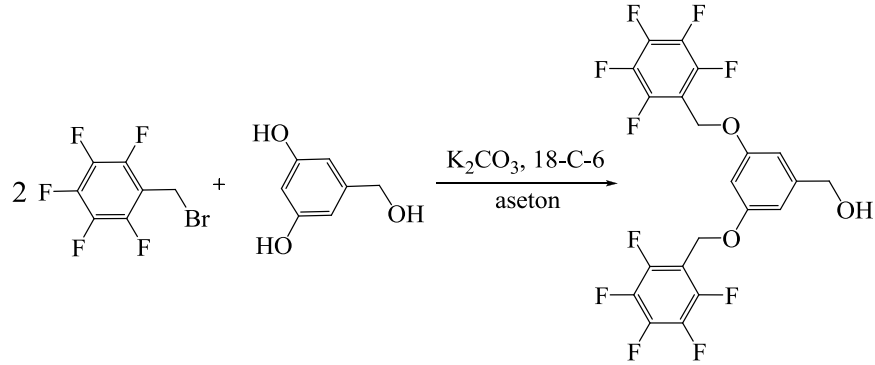
Çizelge 5.4 : **4** bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	57,69	4,15	6,41
Pratik	57,49	4,11	6,18

5.1.8 3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benzil alkol [112]

2',3',4',5',6'-pentaflorobenzil bromür (1 g, 3,806 mmol) ve 3,5-dihidroksibenzil alkol (0,256 g, 1,825 mmol) kuru aseton içerisinde azot atmosferi altında, 18-Crown-6 varlığında karıştırılır. Daha sonra reaksiyon karışımına porsiyonlar halinde K_2CO_3 (0,529 g, 3,832 mmol) ilave edilir. Reaksiyon oda sıcaklığında azot atmosferi altında 3 gün boyunca karıştırılır. Reaksiyon sonunda çözücü vakumda uzaklaştırılır. Daha

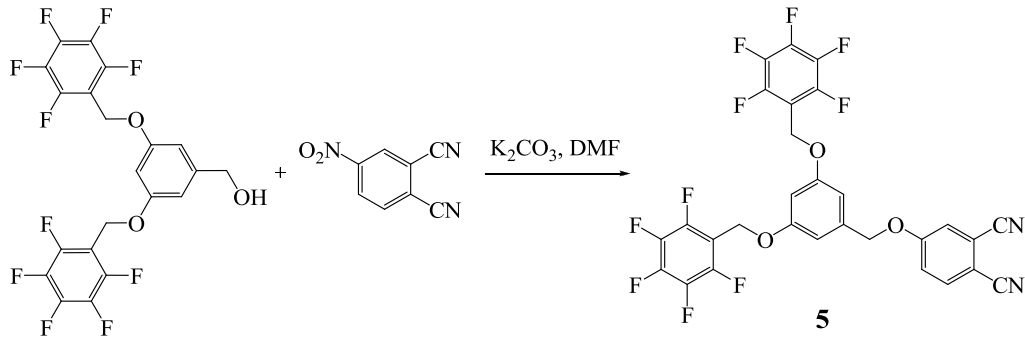
sonra su ile nötralleşene kadar yıkanıp kloroform (3x100 mL) ile ekstrakte edilir. Organik fazlar birleştirilip MgSO_4 ile kurutulduktan sonra kloroform vakumda uzaklaştırılır. Elde ürün 50% hekzan/ CH_2Cl_2 karışımından kristallendirilerek saflaştırılır. $\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{F}_{10}\text{O}_3$ Verim: 0,71 g (% 78), E.N.= 99 °C.



Şekil 5.8 : 3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentafluorobenziloksi)benzil alkol bileşiğinin sentezi.

5.1.9 4-[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentafluorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril (5)

3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentafluorobenziloksi)benzil alkol (1,446 g, 2,890 mmol) ve 4-nitroftalonitril (0,500 g, 2,890 mmol) 15 mL kuru DMF içerisinde çözüldü. 0,800 g (5,780 mmol) susuz K_2CO_3 iki saat süre ile reaksiyon karışımına porsiyonlar halinde ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında azot atmosferi altında 24 saat devam etti. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı 200 mL buzlu suya döküldü. Elde edilen ürün nötralleşene kadar su ardından soğuk metanol ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. Madde silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak hekzan/kloroform (1:100) karışımı kullanılarak saflaştırıldı. Elde edilen ftalonitril bileşiği CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF, aseton, DMF ve DMSO gibi birçok organik çözücünde çözünmektedir. $\text{C}_{29}\text{H}_{12}\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ Verim: 0,98 g (% 54), E.N.=168 °C. Bileşiğe ait FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR ve FAB-MS spektrumları ektedir.



Şekil 5.9 : 4-[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentafluorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril (5) bileşiğinin sentezi.

Çizelge 5.5 : 5 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

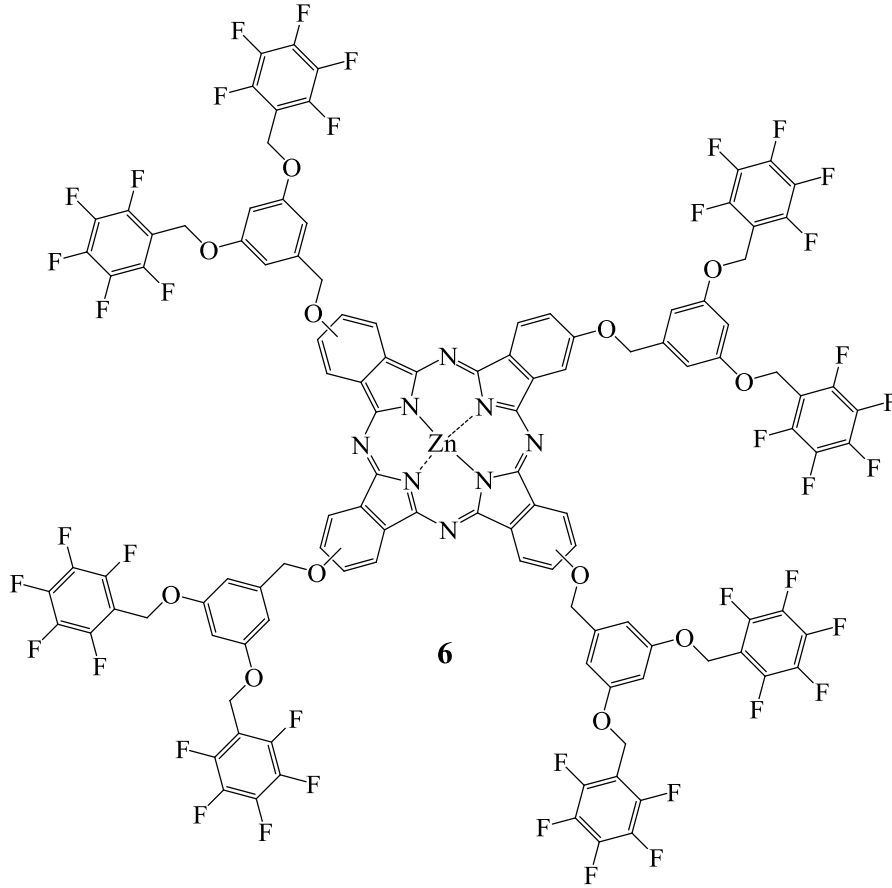
Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	55,60	1,93	4,47
Pratik	55,83	2,05	4,62

5.1.10 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]çinko(II) ftalosiyenin (6)

0,300 g (0,480 mmol) 4-[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril (5) ve 0,022 g (0,120 mmol) susuz $Zn(CH_3COO)_2$ kapalı bir tüpde 1,5 mL DMF içerisinde azot atmosferi altında 150 °C'de 3 gün karıştırıldı. Oluşan koyu yeşil renkli reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra buzlu suya döküldü. Çöken kısım süzüldü, defalarca sıcak su ve ardından soğuk metanol ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. Oluşan yeşil renkli ürün silikajel dolgu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak kloroform/etil asetat (1:4) ve ardından aseton/toluen (1:2) karışımları kullanılarak saflaştırıldı. Elde edilen ürün $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , THF ve asetonda çok iyi bir çözünürlüğe sahiptir. Verim: 0,086 g (% 28), E.N.> 200 °C. $C_{116}H_{48}F_{40}N_8O_{12}Zn$ Verim 0.086 g (% 28), E.N. > 200 °C. Bileşiğe ait FT-IR, 1H NMR, ^{19}F NMR ve UV-vis spektrumları ektedir.

Çizelge 5.6 : 6 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

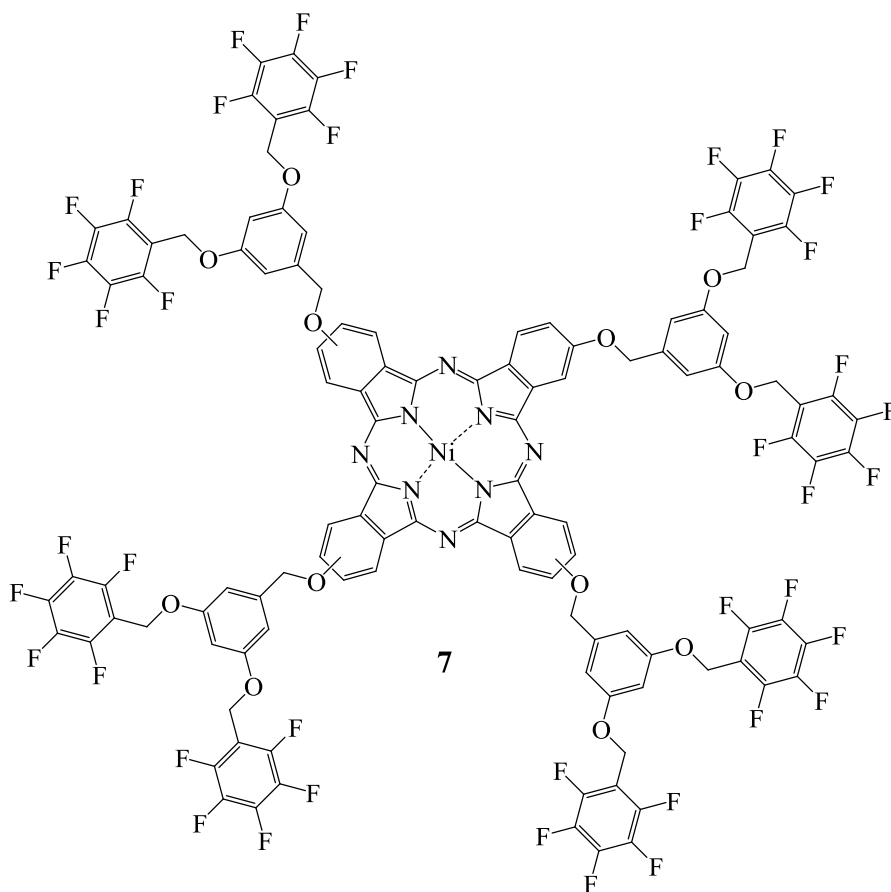
Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	54,19	1,88	4,36
Pratik	54,31	1,92	4,48



Şekil 5.10 : 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi) benziloksi]çinko(II) ftalosiyanın (6).

5.1.11 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi) benziloksi]nikel(II) ftalosiyanın (7)

0,200 g (0,320 mmol) 4-[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi] ftalonitril (5) ve 0,011 g (0,080 mmol) susuz NiCl_2 kapalı bir tüpde 1 mL DMF içerisinde azot atmosferi altında $150\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 48 saat karıştırıldı. Oluşan koyu yeşil renkli reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 100 mL buzlu suya döküldü. Çöken kısım süzüldü, defalarca saf su ve ardından soğuk metanol ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. Yeşil renkli ürün silikajel dolgu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak kloroform/etil asetat (1:4) ve ardından aseton/toluen (1:2) karışımları kullanılarak saflaştırıldı. Elde edilen ürün CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF ve asetonunda çok iyi bir çözünürlüğe sahiptir. $\text{C}_{116}\text{H}_{48}\text{F}_{40}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Ni}$ Verim: 0,047 g (% 23), E.N.> $200\text{ }^\circ\text{C}$. Bileşiğe ait FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, FAB-MS ve UV-vis spektrumları ektedir.



Şekil 5.11 : 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi) benziloksi]nikel(II) ftalosiyanın (7).

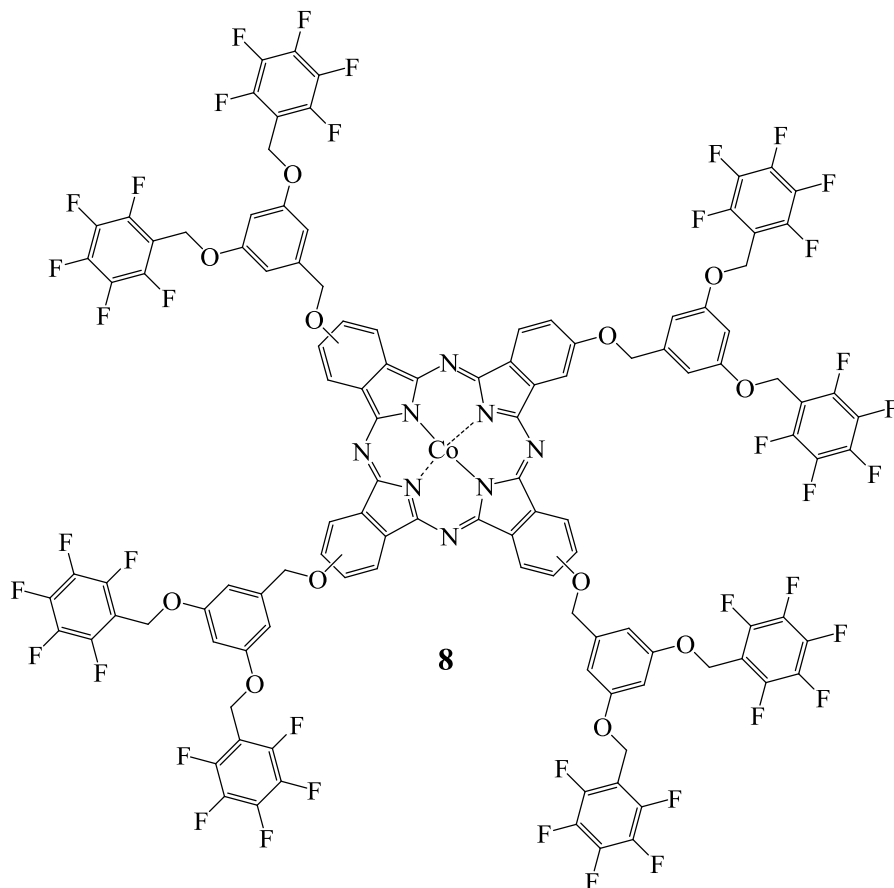
Çizelge 5.7 : 7 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	54,33	1,89	4,37
Pratik	54,47	1,95	4,21

5.1.12 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi) benziloksi]kobalt(II) ftalosiyanın (8)

0,400 g (0,640 mmol) 4-[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi] ftalonitril (5) ve 0,021 g (0,160 mmol) susuz CoCl_2 kapalı bir tüpde 2 mL DMF içerisinde azot atmosferi altında 150 °C' de 48 saat karıştırıldı. Oluşan koyu yeşil renkli reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 20 mL etanol/su karışımına dökülerek çöktürüldü. Koyu yeşil renkli ürün süzüldü, defalarca sıcak su ve ardından soğuk etanol ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. Madde silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak kloroform/etil asetat (1:4) ve ardından aseton/toluen (1:2) karışımları kullanılarak saflaştırıldı. Elde edilen ürün

CHCl₃, CH₂Cl₂, THF ve asetonunda çok iyi bir çözünürlüğe sahiptir. C₁₁₆H₄₈F₄₀N₈O₁₂Co Verim: 0,018 g (% 30), E.N.> 200 °C. Bileşiğe ait FT-IR, FAB-MS ve UV-vis spektrumları ektedir.



Şekil 5.12 : 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]kobalt(II) ftalosiyanın (**8**).

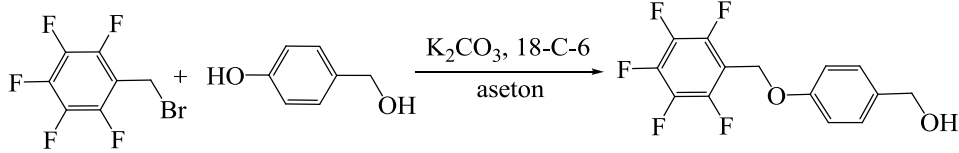
Çizelge 5.8 : **8** bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	54,33	1,87	4,37
Pratik	54,52	1,97	4,49

5.1.13 4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benzil alkol [113]

2',3',4',5',6'-pentaflorobenzil bromür (1 g, 3,806 mmol) ve 4-hidroksibenzil alkol (0,432 g, 3,480 mmol) 20 mL kuru aseton içerisinde azot atmosferi altında, 18-Crown-6 (0,121 g, 0,348 mmol) varlığında karıştırılır. Daha sonra reaksiyon karışımına porsiyonlar halinde Na₂CO₃ (0,406 g, 3,832 mmol) ilave edilir. Reaksiyon oda sıcaklığında azot atmosferi altında 3 gün boyunca karıştırılır. Reaksiyon sonunda

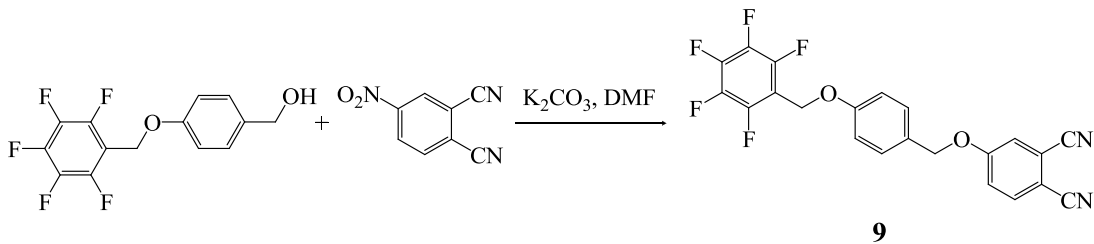
çözücü vakumda uzaklaştırılır. Daha sonra su ile nötralleşene kadar yıkanıp kloroform (3x100 mL) ile ekstrakte edilir. Organik fazlar birleştirilip $MgSO_4$ ile kurutulduktan sonra kloroform vakumda uzaklaştırılır. Elde ürün silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak hekzan/ CH_2Cl_2 (6:4) karışımı kullanılarak saflaştırıldı. $C_{14}H_9F_5O_2$ Verim: 0,86 g (% 82), E.N.= 93 °C.



Şekil 5.13 : 4-(2',3',4',5',6'-pentafluorobenziloksi)benzil alkol bileşiğinin sentezi.

5.1.14 4-[4-(2',3',4',5',6'-pentafluorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril (9)

4-(2',3',4',5',6'-pentafluorobenziloksi)benzil alkol (0,879 g, 2,890 mmol) ve 4-nitroftalonitril (0,500 g, 2,890 mmol) 15 mL kuru DMF içerisinde çözüldü. 0,800 g (5,780 mmol) susuz K_2CO_3 iki saat süre ile reaksiyon karışımına porsiyonlar halinde ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında azot atmosferi altında 3 gün devam etti. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı 200 mL buzlu suya döküldü. Elde edilen ürün nötralleşene kadar saf su ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. Madde kloroform/hekzan (1:50) karışımı kullanılarak kristallendirildi. $C_{22}H_{11}F_5N_2O_2$ Verim: 0,76 g (% 37), E.N.=168 °C. Ürün $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , THF, aseton, DMF ve DMSO gibi birçok organik çözücüde çözünmektedir. Bileşiğe ait FT-IR, 1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR ve ESI-MS spektrumları ektedir.



Şekil 5.14 : 4-[4-(2',3',4',5',6'-pentafluorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril (9) bileşiğinin sentezi.

Çizelge 5.9 : 9 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

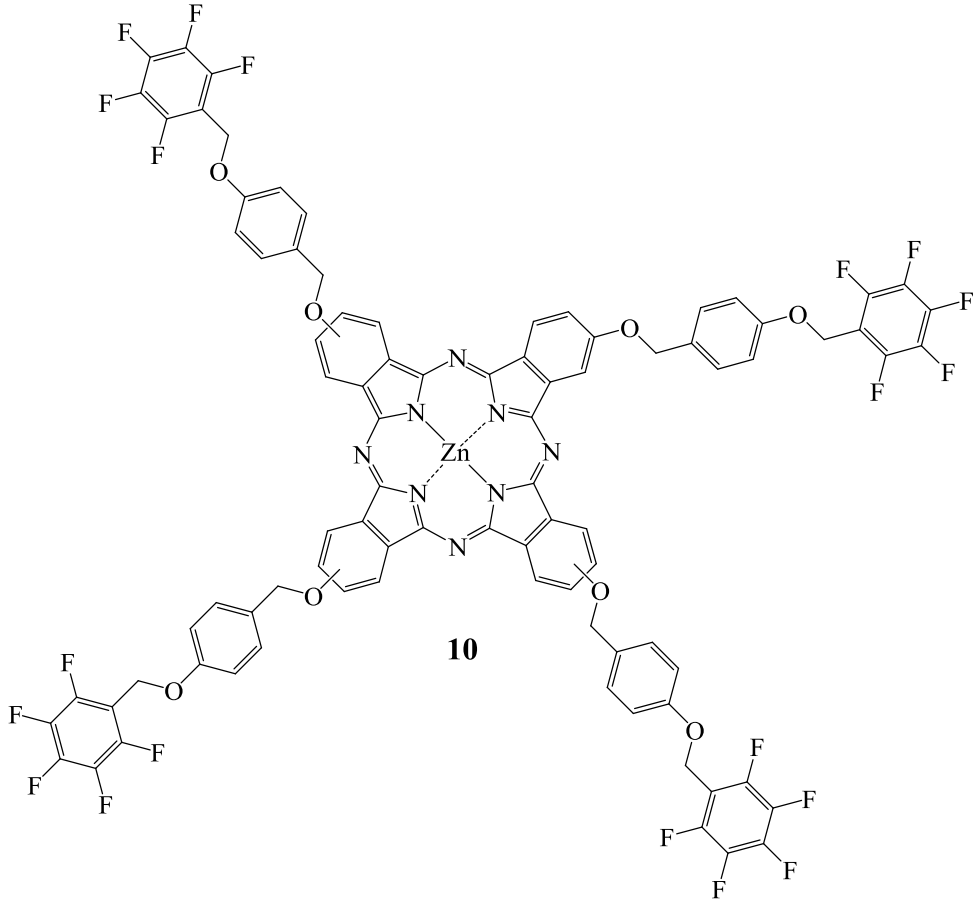
Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	61,40	2,58	6,51
Pratik	61,83	2,60	6,52

**5.1.15 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril
benziloksi]çinko(II) ftalosiyanın (10)**

0,200 g (0,112 mmol) 4-[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril (9) ve 0,005 g (0,028 mmol) susuz $Zn(CH_3COO)_2$ kapalı bir tüpde 1,5 mL etilen glikol içerisinde azot atmosferi altında 180 °C' de 48 saat karıştırıldı. Oluşan koyu yeşil renkli reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 20 mL MeOH:H₂O (1:1) karışımına döküldü. Çöken kısım süzüldü, defalarca saf su ve ardından metanol ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. Oluşan yeşil renkli ürün silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak kloroform/etil asetat (1:4) karışımı kullanılarak saflaştırıldı. Elde edilen ürün $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , THF ve asetonunda çok iyi bir çözünürlüğe sahiptir. Verim: 0,016 g (% 32), E.N.> 200 °C. $C_{88}H_{44}F_{20}N_8O_8Zn$ Verim: 0,016 g (% 32), E.N.> 200 °C. Bileşiğe ait FT-IR, ¹H NMR ve UV-vis spektrumları ektedir.

Çizelge 5.10 : 10 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

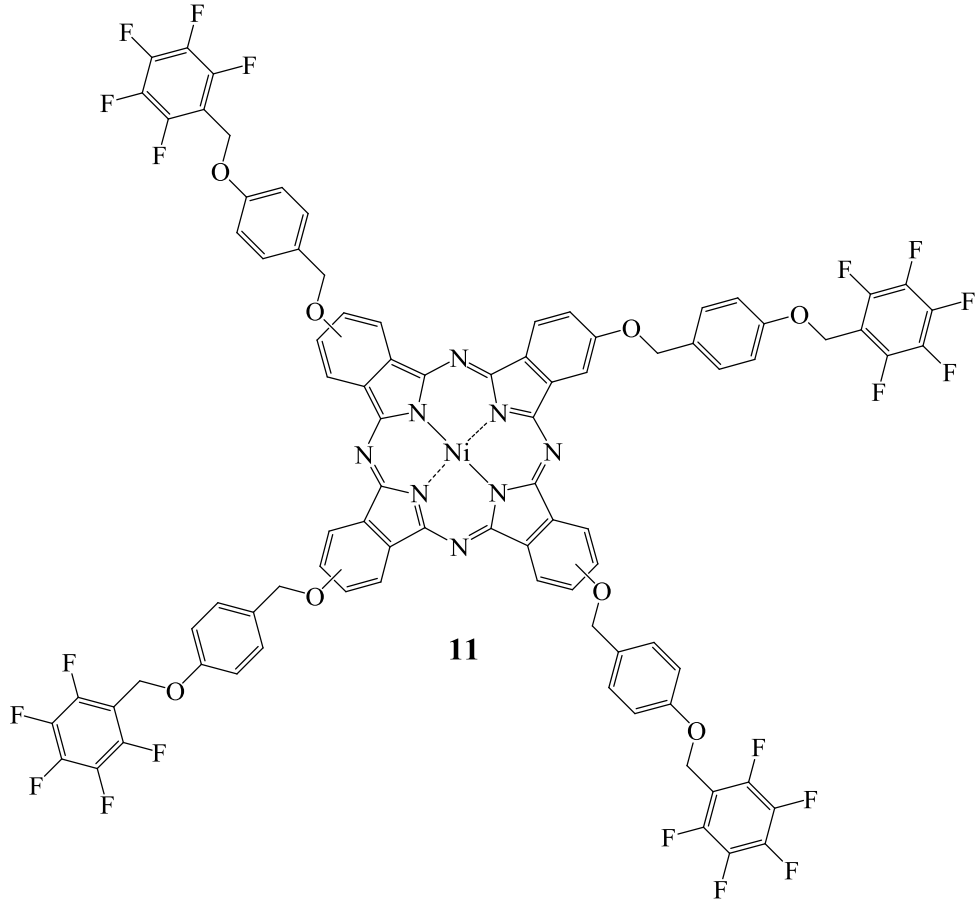
Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	59,16	2,48	6,27
Pratik	59,71	2,42	6,18



Şekil 5.15 : 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]çinko(II) ftalosiyenin (**10**).

5.1.16 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]nikel(II) ftalosiyenin (11**)**

0,300 g (0,168 mmol) 4-[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril (**9**) ve 0,067 g (0,510 mmol) susuz NiCl_2 kapalı bir tüpde 1,5 mL etilen glikol içerisinde azot atmosferi altında 180 °C' de 24 saat karıştırıldı. Oluşan koyu yeşil renkli reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 100 mL buzlu su karışımına döküldü. Çöken kısım süzüldü, defalarca saf su ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. Oluşan yeşil renkli ürün silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak kloroform/etil asetat (1:4) karışımı kullanılarak saflaştırıldı. Elde edilen ürün CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF ve asetonda çok iyi bir çözünürlüğe sahiptir. $\text{C}_{88}\text{H}_{44}\text{F}_{20}\text{N}_8\text{O}_8\text{Ni}$ Verim: 0,018 g (% 24), E.N.> 200 °C. Bileşiğe ait FT-IR, ^1H NMR MS (MALDI TOF) ve UV-vis spektrumları ektedir.



Şekil 5.16 : 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]nikel(II) ftalosiyanın (**11**).

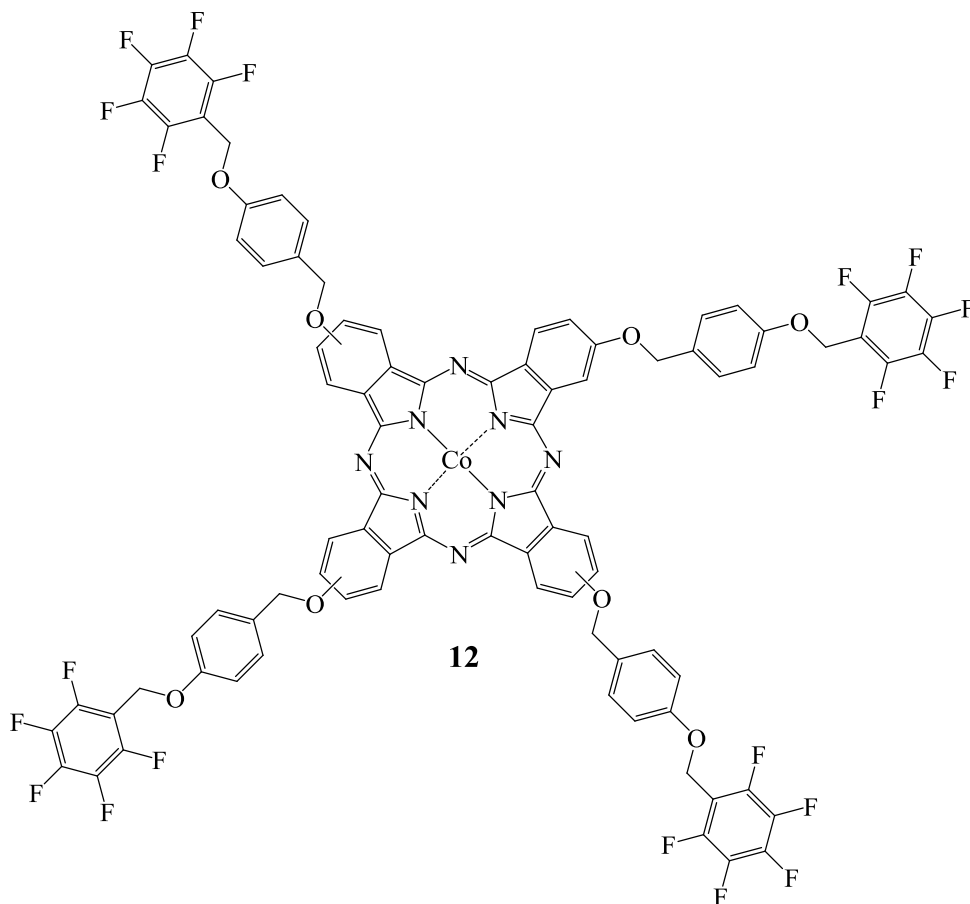
Çizelge 5.11 : **11** bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	59,38	2,49	6,29
Pratik	59,35	2,40	6,32

5.1.17 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]kobalt(II) ftalosiyanın (12**)**

0,200 g (0,112 mmol) [4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril ve 0,004 g (0,028 mmol) susuz CoCl₂ kapalı bir tüpde 1 mL etilen glikol içerisinde azot atmosferi altında 180 °C' de 48 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 100 mL buzlu su karışımına döküldü. Çöken kısım süzüldü, defalarca saf su ve ardından soğuk metanol ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. Oluşan koyu mavi renkli ürün silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak kloroform/etil asetat (1:4) karışımı kullanılarak saflaştırıldı. Elde edilen ürün CHCl₃, CH₂Cl₂, THF ve asetonunda çok iyi bir çözünürlüğe sahiptir.

$C_{88}H_{44}F_{20}N_8O_8Co$ Verim: 0,014 g (% 28), E.N.> 200 °C. Bileşiğe ait FT-IR ve UV-vis spektrumları ektedir.



Şekil 5.17 : 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi) benziloksi]kobalt(II) ftalosiyanın (12).

Çizelge 5.12 : 12 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

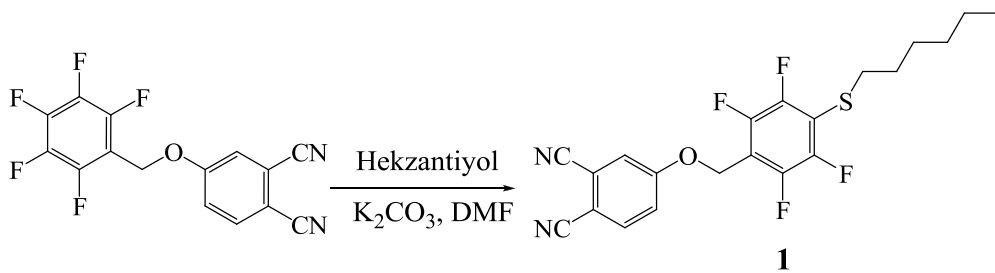
Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	59,37	2,49	6,29
Pratik	59,39	2,45	6,31

6. SONUÇLAR

6.1 Flor ve Alkiltiyo Grubu İçeren Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

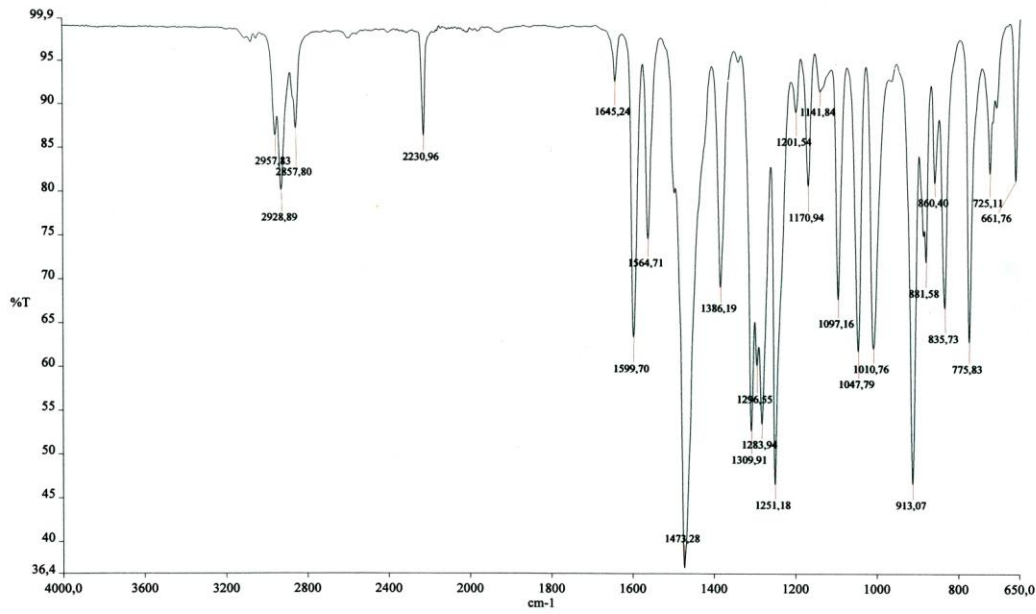
Bu çalışma üç kısımdan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk kısmında, 4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)ftalonitril bileşiğindeki *p*-flor atomunun hekziltiyo sübstitüenti ile yer değiştirmesi sonucu yeni tip ftalonitril türevi (**1**) hazırlanmış, bu bileşiğin uygun şartlarda siklotetramerizasyon reaksiyonları ile metalli ftalosiyanın türevlerine geçilmiştir (**2-4**). Elde edilen bileşiklerin yapıları elementel analiz, UV-vis, FT-IR, ¹H NMR, ¹⁹F NMR ve kütle spektroskopisi gibi çeşitli spektral teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır.

Aromatik nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonlarının seçiciliği pentaflorofenil yapısının *para*-floro kısmında her zaman daha yüksek olmuştur. Bu durumdan yararlanılarak 4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)ftalonitril bileşiğinde yer alan *p*-flor atomu ile hekzantiyol bileşiğinin oda sıcaklığında, K₂CO₃ varlığında, DMF içerisindeki 20 saat süren reaksiyonu sonucu 4-(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)ftalonitril (**1**) bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen yağmsı görünümlü yeni dinitril bileşiği (**1**), kromatografik yöntemlerle saflaştırılmış ve % 48 verimle elde edilmiştir.



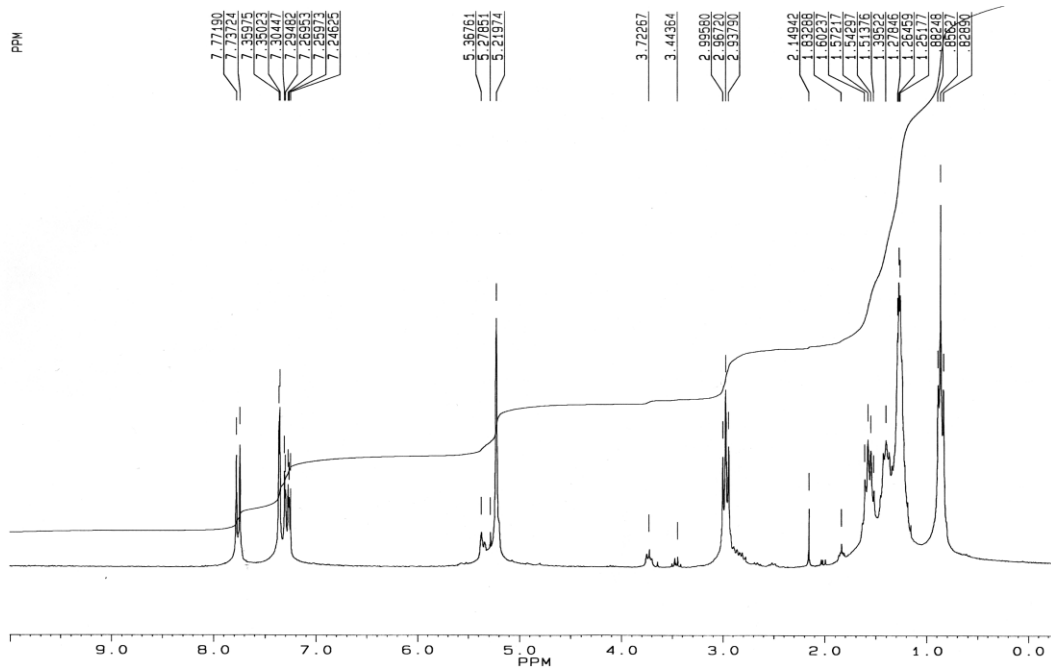
Şekil 6.1: 4-(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)ftalonitril' in (**1**) eldesi.

1 bileşiğinin FT-IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik C≡N gerilmesi 2231 cm⁻¹ de tek pik halinde gözlenmiştir. Ayrıca alkil-tiyo gruplarına ait 2958-2858 cm⁻¹ deki gerilme bantlarının varlığı ve 1251 cm⁻¹ deki C-O-C gerilmeleri yapının oluştuğunu destekler niteliktedir (Şekil 6.2).



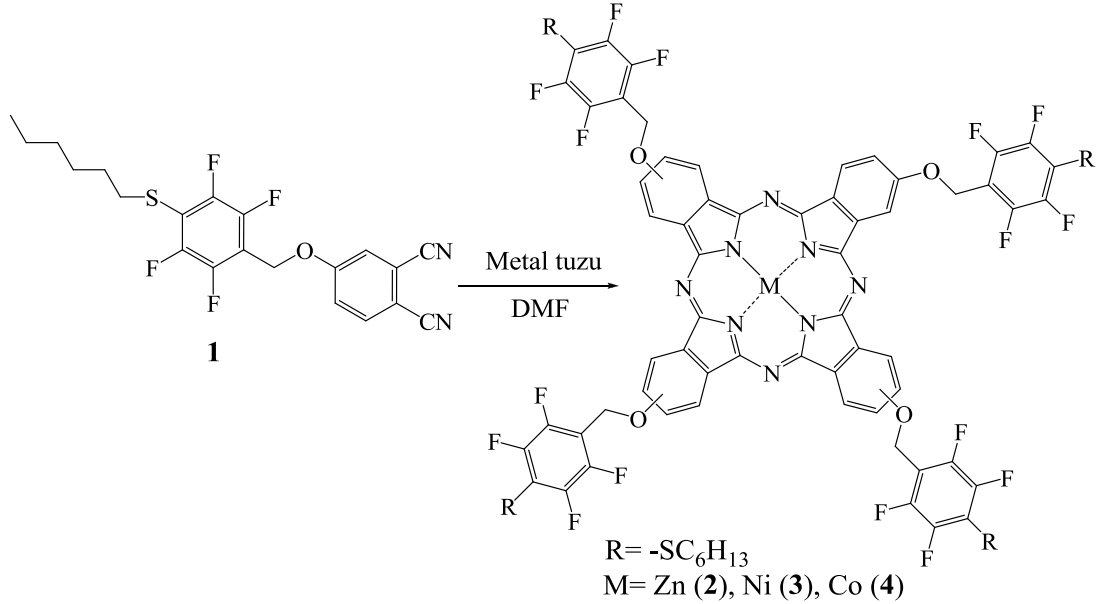
Şekil 6.2 : 1 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

1 bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınmış olan ^1H NMR spektrumunda aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri δ : 7,74 (d, H, Ar-H); 7,32 (s, H, Ar-H); 7,25 (d, H, Ar-H) ppm aralıklarında gözlenmiştir. δ : 5,22 ppm' deki singlet pentaflorobenzil yapısının CH_2 protonlarına aittir. 1 bileşiğinin yan zincirlerindeki alifatik protonlar; $-\text{SCH}_2$ protonları δ : 2,96 ppm' de triplet, zincirin sonundaki $-\text{CH}_3$ protonları δ : 0,86 ppm' de triplet, $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-$ protonları δ : 1,51 ve 1,26 ppm' de multipler halinde görülmektedir (Şekil 6.3).



Şekil 6.3 : 1 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.

4-(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi)ftalonitril (**1**) başlangıç bileşiğinin eldesinden sonra bileşiğin azot atmosferi altında 150 °C sıcaklıkta, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NiCl_2 ve CoCl_2 tuzları varlığında DMF çözeltisi içerisindeki tetramerizasyon reaksiyonları sonucu periferik konumlarında 2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi gruplarını taşıyan ZnPc (**2**), NiPc (**3**) ve CoPc (**4**) türevleri sentezlenmiştir. Koyu yeşil ve mavi renklerde elde edilen metalli ftalosiyanın bileşikleri 1:4 kloroform/etil asetat karışımından oluşan yürütücü ile silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile izole edilmişlerdir. Bu bileşikler etanol, aseton, kloroform, hekzan gibi değişen polaritedeki çözücülerde yüksek çözünürlük göstermektedirler. Ürünlerin karakterizasyonu elementel analiz, FT-IR, UV-vis spektroskopisi, ^1H -NMR, ^{19}F -NMR ve kütle spektroskopisi yöntemlerinin kombinasyonu ile gerçekleştirilmiştir.

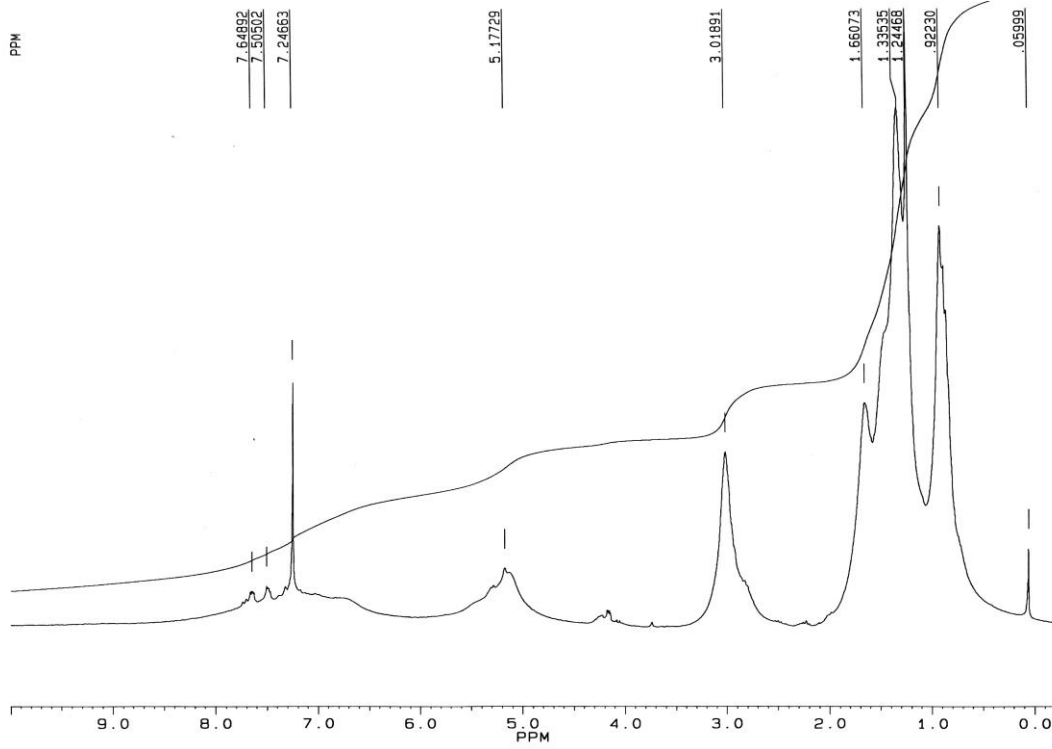


Şekil 6.4 : Tetrakis(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi) süstitüe ftalosiyanınların eldesi.

2-4 bileşiklerinin FT-IR spektrumlarında, başlangıç maddelerine ait 2231 cm^{-1} ' deki keskin $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu da siklotetramerizasyonun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. **2** bileşiğinin FT-IR spektrumunda $2957\text{--}2857\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik CH gruplarına ait gerilme titreşimleri ve 1271 cm^{-1} ' deki C-O-C gerilmeleri tespit edilmiştir. **3** ve **4** bileşiklerine ait FT-IR spektrumlarında ise alifatik CH gruplarına ait gerilme titreşimleri $2950\text{--}2852\text{ cm}^{-1}$ ve $2958\text{--}2857\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında ve C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimleri 1271 cm^{-1} ' de tespit edilmiştir. FT-IR spektrumundaki alifatik CH gruplarına ait gerilme

titreşimlerinin bulunması, ftalosiyaninde uzun hekziltiyo gruplarının mevcut olduğunu doğrulamaktadır.

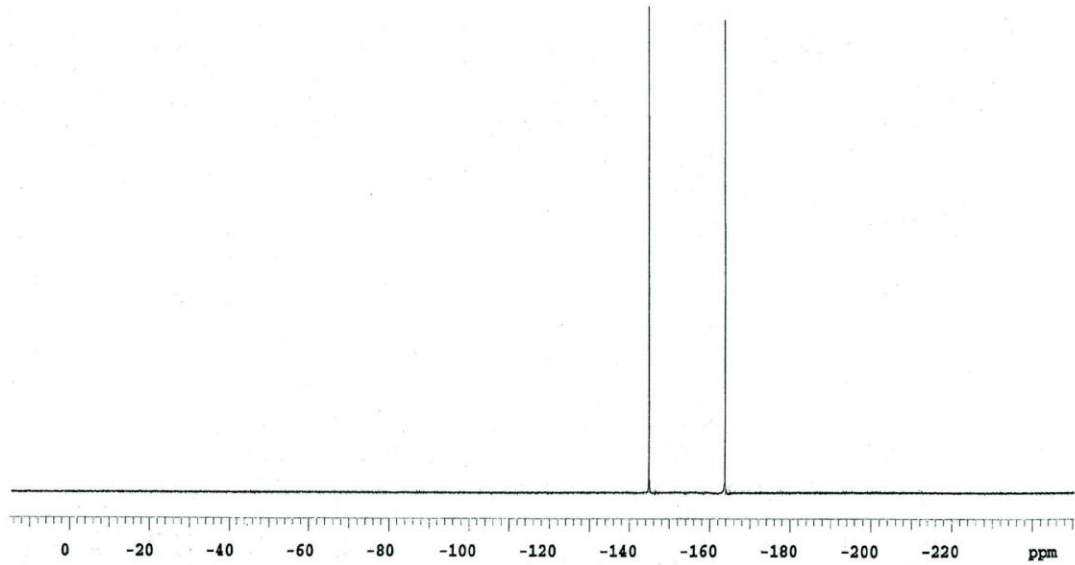
2 bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınmış olan ^1H NMR spektrumunda aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri δ : 7,64-7,30 ppm aralığında gözlenmiştir. δ : 5,18 ppm' deki singlet $-\text{OCH}_2$ protonlarına aittir. **2** bileşiğinin yan zincirlerindeki alifatik protonlar; $-\text{SCH}_2$ protonları 3,01 ppm' de, $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-$ protonları 1,66; 1,33 ve 1,24 ppm' de gözlenmiştir. Alifatik zincirlerin sonundaki $-\text{CH}_3$ protonları ise 0,92 ppm'de triplet halinde gözlenmiştir (Şekil 6.5). **2** ve **3** bileşiği ile **1** nolu ftalonitril türevinin ^1H NMR spektrumları karşılaştırıldığında, ftalosiyaninlere (**2** ve **3**) ait kimyasal kayma pikleri daha geniştir. Bunun nedeni reaksiyondan elde edilen ürünün pozisyon izomerlerinin karışımı olması ve herbir pozisyon izomerinin birbirinden biraz farklı kimyasal kaymalar göstermesidir.



Şekil 6.5 : **2** bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.

3 bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınmış olan ^1H NMR spektrumunda ise aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri δ : 7,57-7,23 ppm aralığında gözlenmiştir. $-\text{OCH}_2$ protonları δ : 5,29 ppm' de gözlenmiştir. **3** bileşiğinin yan zincirlerindeki alifatik protonlar; $-\text{SCH}_2$ protonları 3,08 ppm' de, $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-$ protonları 1,55; 1,31 ve 1,23 ppm' de gözlenmiştir. Yapıdaki $-\text{CH}_3$ protonları ise 0,95 ppm' de gözlenmiştir.

Diğer NMR türlerine göre ^{19}F NMR yorumlamak çok daha kolaydır. Çünkü ^{19}F NMR spektrumları genellikle sadece sınırlı sayıda sinyaller içerirler. Bu nedenle, ^{19}F NMR spektroskopisi, fenil gruplarındaki flor atomları belirlemek için basit ve etkili bir yol olabilir. 2 bileşiğinin aseton- d_6 içerisinde alınmış olan ^{19}F -NMR spektrumunda *orto* ve *meta* konumlarına bağlı olan flor atomlarına ait pikler sırasıyla δ : -143,1 ppm ve δ : -160,5 ppm’ de gözlenmiştir. ^{19}F -NMR spektrumunda ait *para*-flor atomlarına ait belirgin bir pik gözlenmemesi heksiltiyo grubunun pentaflorobenzil gruplarındaki flor atomları ile seçici nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu verdiğini desteklemektedir (Şekil 6.6).

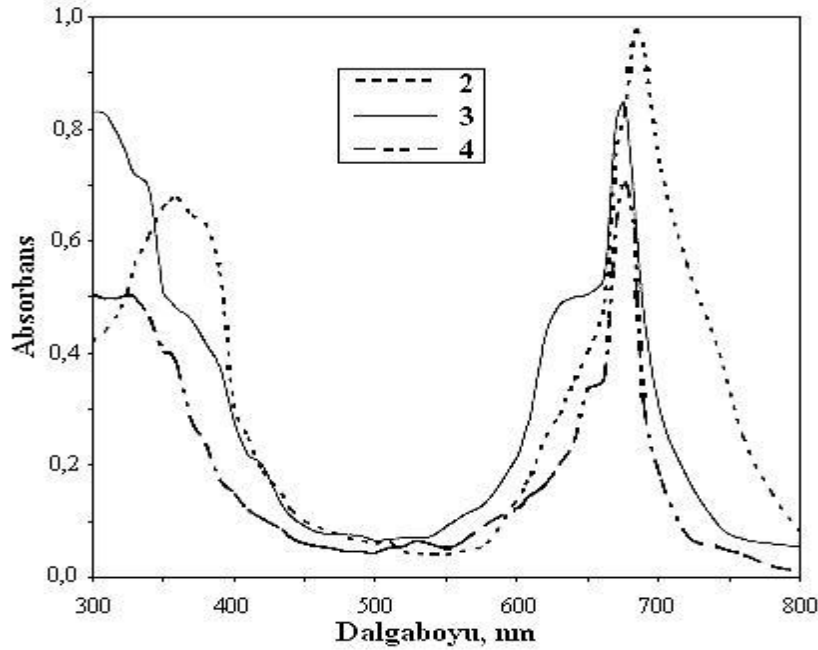


Şekil 6.6 : 2 bileşiğine ait ^{19}F NMR spektrumu.

Önerilen yapılar için ESI-MS yöntemiyle alınan kütle spektrumlarında 1753,05 $[\text{M}+1]^+$ (2) ve 1750,89 $[\text{M}+2]^+$ (4) pikleri tespit edilmiştir.

Ftalosiyeninler için 300-400 nm aralığında gözlenen B bandı ve 600-700 nm aralığında gözlenen Q bandı bu bileşiklerin oluşumunun en önemli kanıtıdır. 2-3 bileşiklerinin CHCl_3 içerisinde alınan UV-vis spektrumlarında Q bantları sırası ile 685, 675 ve 674 nm’ de gözlenirken B bantları ise 356, 340 ve 326 nm’ de gözlenmiştir (Şekil 6.7). Florlanmış komplekslerin Q bandlarının yerleri, florlanmamış fenoksi sübstitüe komplekslere göre daha kısa dalgaboyuna kaymaktadır. Bunun nedeni fenoksi sübstitüentlerdeki flor atomlarının elektron çekme etkisidir [63,64]. 2’,3’,4’,5’,6’-pentaflorobenziloksi sübstitüe analoguyla [62] karşılaştırıldığında, 2-4 bileşiklerinin elektronik spektrumlarında elektron çekici flor

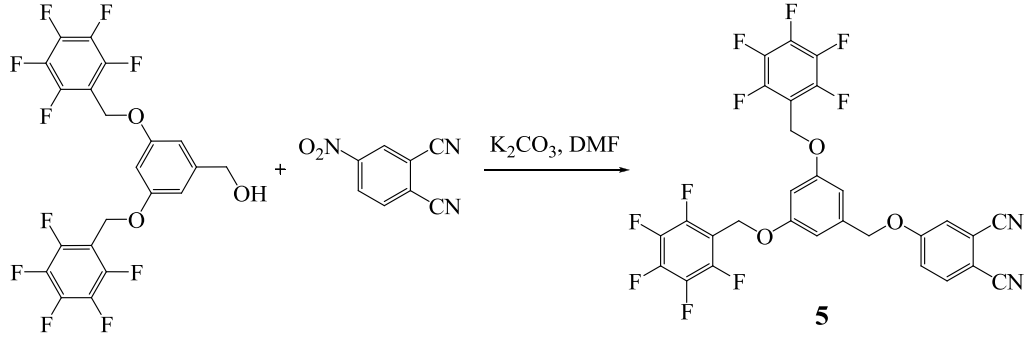
atomlarının, elektron verici tiol ile yerdeğiştirilmesi Soret bandında 7-5 nm kırmızıya kaymayla sonuçlanmıştır.



Şekil 6.7 : 2-4 nolu bileşiklere ait UV-vis spektrumları.

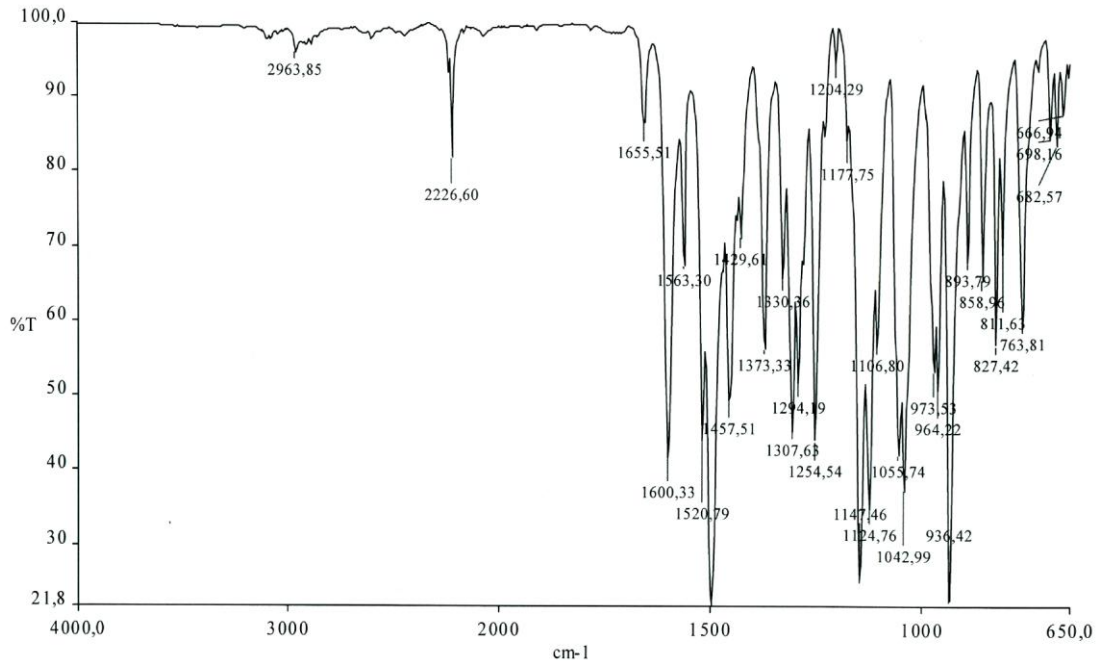
6.2 3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi Grubu İçeren Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Çalışmanın ikinci kısmında periferel pozisyonlarında dört adet florlanmış dendrimerik gruplar taşıyan tetra süstitüe metalli ftalosiyenin sentezi amaçlanmıştır. Ftalosiyenin halkası üzerinden periferel olarak büyüyen dendrimerik yapıların agregasyonu azalttığı bilinmektedir. Bu amaçla öncelikle literatür çalışması olan 3,5-bis[(2',3',4',5',6'-pentaflorobenzil)oksi]benzil alkol bileşiği sentezlenmiş ve sonrasında bu alkol türevinin 4-nitroftalonitril bileşiği ile baz katalizli nükleofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonu sonucu 4-[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril bileşiği (5) elde edilmiştir (Şekil 6.8). İlgili reaksiyon oda sıcaklığında azot atmosferi altında 24 saat sürmüştür ve sentez sırasında baz katalizör olarak potasyum karbonat, bazik çözücü olarak ise DMF kullanılmıştır. Elde edilen soluk bej renkli ftalonitril bileşiği, silikajel dolgulu kolon üzerinden yürütücü olarak hekzan/kloroform (100:1) karışımı kullanılarak kromatografik yöntem ile saflaştırılmış ve 54 % verim elde edilmiştir. 5 bileşiğinin yapısı elementel analiz, FT-IR, ¹H NMR, ¹⁹F NMR, ¹³C NMR, UV-vis ve kütle spektral teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.



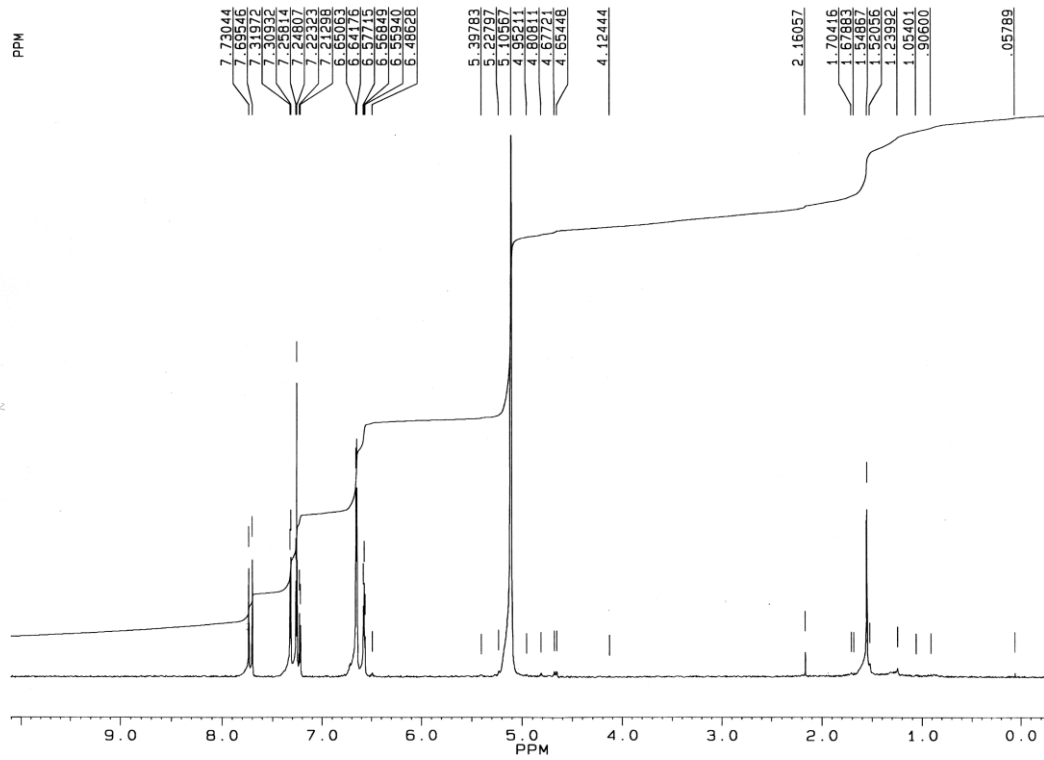
Şekil 6.8: 4-[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentafluorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril' in (5) eldesi.

5 bileşiğinin FT-IR spektrumunda nitril gruplarına ait karakteristik $C\equiv N$ gerilmesi 2227 cm^{-1} de tek pik halinde gözlenmiştir. Ayrıca aromatik gruplara ait C-H gerilme titreşimleri $3099\text{-}3078\text{ cm}^{-1}$ aralığında, alifatik gruplara ait C-H gerilme titreşimleri $2964\text{-}2855\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve eterik C-O-C gerilmeleri 1255 cm^{-1} de ortaya çıkmıştır (Şekil 6.9).



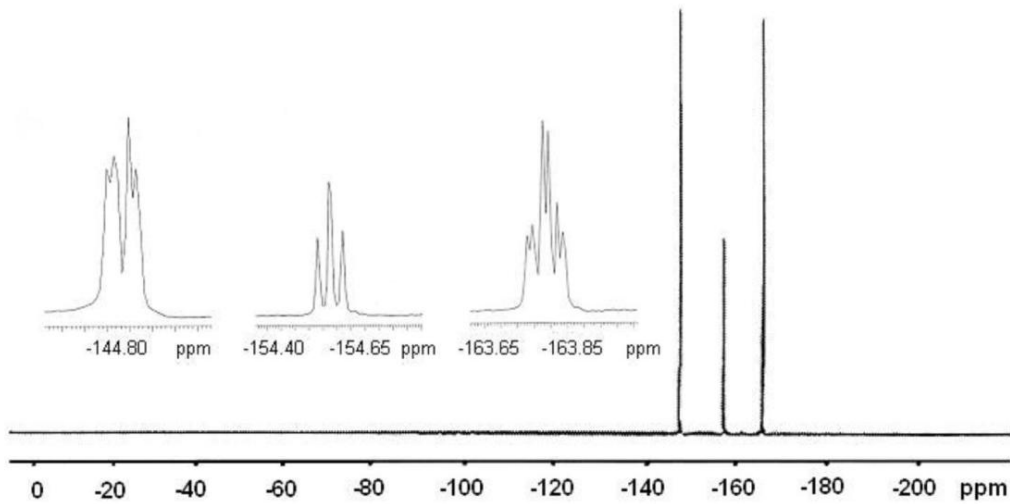
Şekil 6.9 : 5 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

4-[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentafluorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril (5) bileşiğinin $CDCl_3$ içerisinde alınmış olan 1H NMR spektrumunda aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri δ : 7,73 (d, H, Ar-H); 7,31 (s, H, Ar-H); 7,22 (d, H, Ar-H); 6,65 (s, 2H, Ar-H) ve δ : 6,56 (s, H, Ar-H) ppm aralıklarında gözlenmiştir. Ayrıca pentafluorobenzil ve benzil gruplarına ait altı adet $-OCH_2$ protonu δ : 5,11 ppm' de geniş bir singlet piki olarak gözlenmiştir (Şekil 6.10).



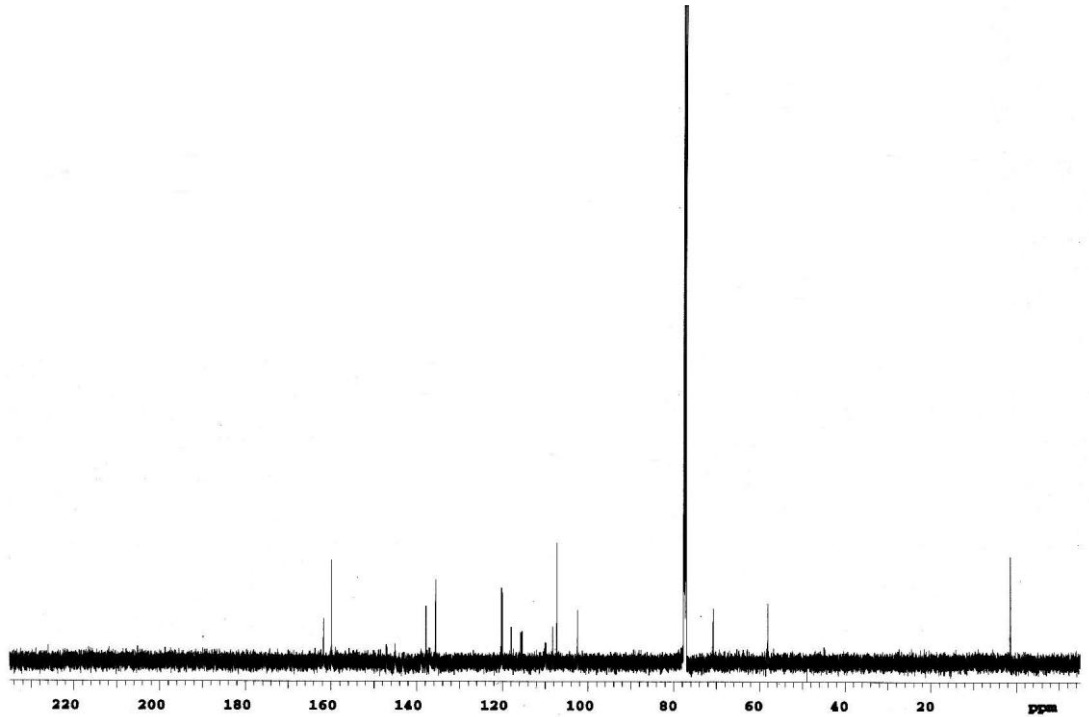
Şekil 6.10 : 5 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.

5 bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınmış olan ^{19}F NMR spektrumunda beş flor atomunun aromatik halkaya bağlı olduğunu işaret eden sinyaller gözlenmiştir. Bu piklere ait integral değerlerinin beklediği gibi 2:1:2 oranlarına sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu spektrumda $\text{F}_{2,6}$ (*o*-flor), F_4 (*p*-flor) ve $\text{F}_{3,5}$ (*m*-flor) gruplarına ait sinyaller sırası δ : -144,8; -154,6 ve -163,8 ppm değerlerinde ortaya çıkmıştır (Şekil 6.11).



Şekil 6.11 : 5 bileşiğine ait ^{19}F NMR spektrumu.

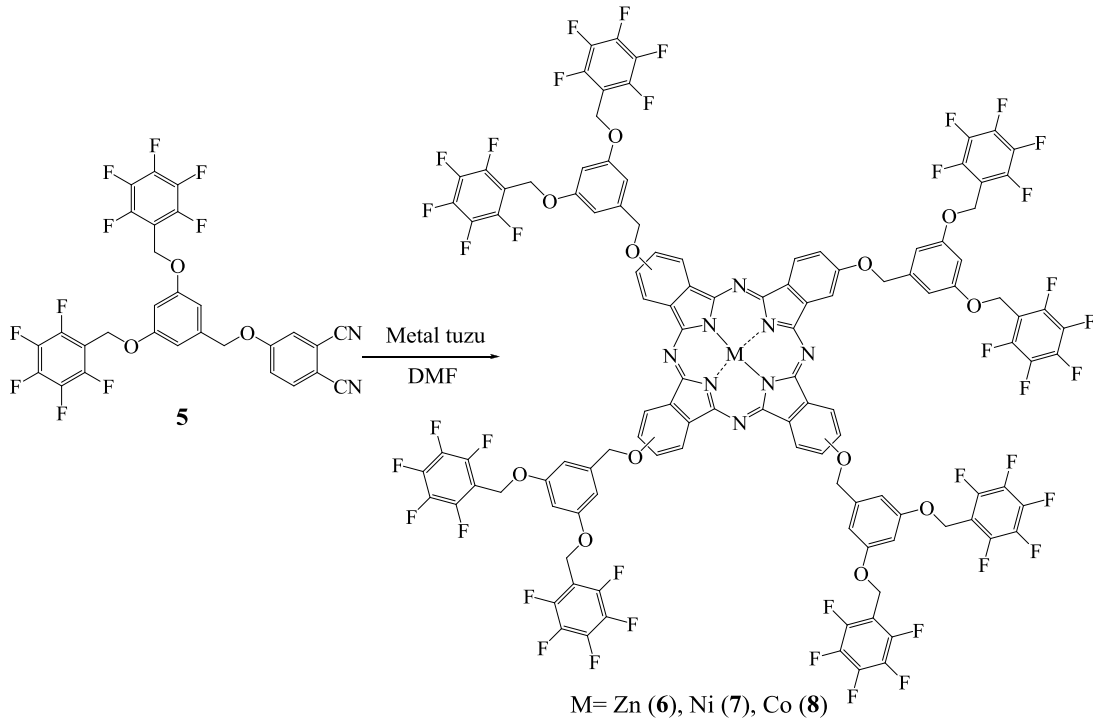
İlgili spektrumda F_4 (*p*-flor) sinyali üçlü pik olarak, $F_{2,6}$ (*o*-flor) sinyalleri dörtlü pikler olarak ve $F_{3,5}$ (*m*-flor) sinyalleri çoklu pikler olarak gözlenmiştir. Aynı bileşiğin $CDCl_3$ içerisinde alınmış olan ^{13}C NMR spektrumunda ise, aromatik karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri δ : 161,69 (aromatik C-O); 159,84 (aromatik C-O); 147,03 (aromatik C-F); 146,03 (aromatik C); 145,02 (aromatik C-F); 137,79 (aromatik C-F); 135,51 (aromatik C-H); 120,15 (aromatik C-H); 119,89 (aromatik C-H); 117,86 (aromatik C); 109,92 (aromatik C-H); 108,20 (aromatik C); 107,17 (aromatik C-H); 102,39 (aromatik C-H) ppm' de ortaya çıkarken alifatik karbon atomlarına ait kimyasal kaymalar δ : 70,75 (OCH_2) ve 57,88 (OCH_2) ppm değerlerinde gözlenmiştir. Ayrıca nitril gruplarındaki karbon atomuna ait pikler δ : 115,69 ve 115,34 ppm' de gözlenmiştir (Şekil 6.12). Bileşiğin ESI-MS yöntemiyle alınan kütle spektrumunda 625,49 de $[M-1]^+$ mol piki gözlenmiştir.



Şekil 6.12 : 5 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.

Ftalosiyanın sentezinde kaynama noktası yüksek herhangi bir alkol kullanılabilir. Ancak sentezlenen ftalonitril türevinin yapısında bulunan pentaflorobenzil gruplarındaki *p*-flor atomlarının nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarına karşı oldukça aktif oluşu, ftalosiyanın sentezi aşamasında kullanılan çözücülerin seçiminde sınırlamaya gidilmesini gerekli kılmıştır.

Metalli ftalosiyeninler, genellikle ftalonitril bileşiğinin yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler içerisinde N-donör bir baz (DBU, piridin gibi) ve uygun metal tuzunun varlığında sentezlenmektedirler. Bu çalışmada bu yöntem kullanılmış ve 5 bileşiğinin metal tuzları ile ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NiCl_2 ve CoCl_2) kuru DMF içerisinde azot atmosferi altında 150 °C’ de kapalı tüp içerisindeki reaksiyonundan metalli ftalosiyeninler (6-8) elde edilmiştir (Şekil 6.12). Ayrıca ftalonitril türevinin (5) yapısında bulunan pentaflorobenzil gruplarındaki *p*-flor atomlarının nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarına karşı oldukça aktif oluşu, ftalosiyenin sentezi aşamasında kullanılan çözücülerin seçiminde sınırlamaya gidilmesini gerekli kılmıştır. Çalışmada kullanılan DMF bazik bir çözücü olduğundan ilave bir baza ihtiyaç duyulmamıştır. Sentezlenen ürünler, silikajel üzerinde yürütücü olarak önce kloroform/etil asetat (1:4) karışımı ve sonra aseton/toluen (1:2) karışımı kullanılan kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılmıştır. Elde edilen yeşil ürünler kloroform, diklormetan, THF ve aseton gibi çok sayıdaki organik çözücüde son derece iyi çözünür sahiptirler. Çalışmanın bu kısmında elde edilen yeni metalli ftalosiyenin bileşiklerinin yapıları elementel analiz, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR ve ESI-MS gibi spektral teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır.



Şekil 6.13 : Tetrakis[3,5-bis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi] süstitüe ftalosiyeninlerin eldesi.

6-8 bileşiklerin FT-IR spektrumları genel olarak **5** bileşiğine benzemekte, temel farklılık 2227 cm^{-1} de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait titreşim pikinin kaybolması şeklinde ortaya çıkmaktadır. Her üç ftalosiyaninde (**6-8**) alifatik C-H gruplarına ait gerilme titreşimleri yaklaşık olarak $2925\text{-}2855\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve eterik C-O-C gerilme titreşimleri sırasıyla 1288 , 1284 ve 1287 cm^{-1} de ortaya çıkmıştır.

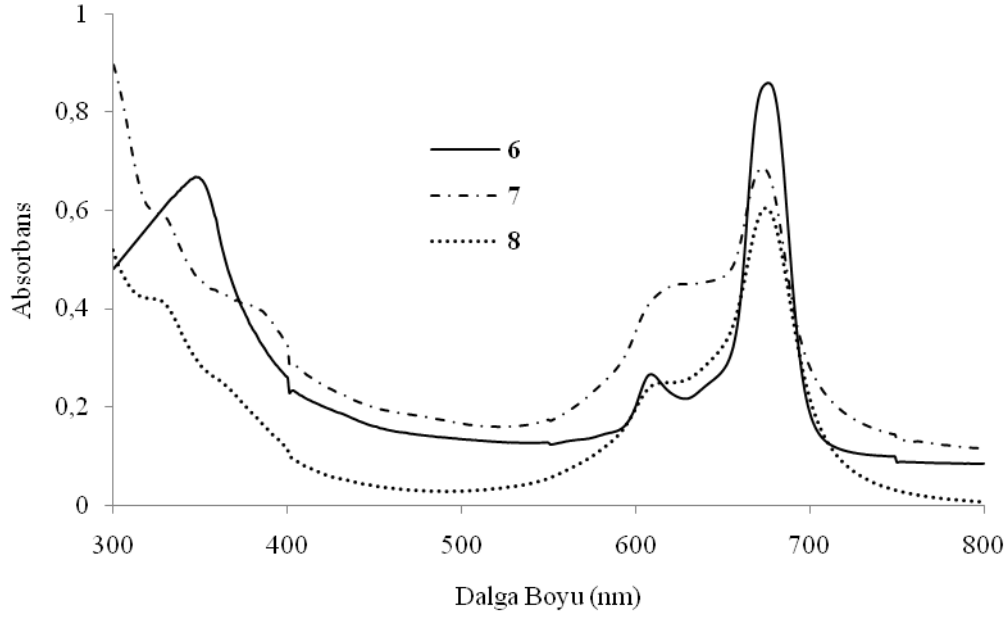
6 ve **7** bileşiklerinin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumlarında, aromatik protonlar sırasıyla $7,74\text{-}6,52\text{ ppm}$ ve $7,69\text{-}6,49\text{ ppm}$ aralığında gözlenirken, benziloksi gruplarına ait $-\text{OCH}_2-$ protonları **6** bileşiği için $5,08$ ve $5,04\text{ ppm}$ ’ de iki ayrı singlet piki olarak, **7** bileşiği için ise $5,03\text{ ppm}$ ’ de singlet piki olarak gözlenmiştir. **6** ve **7** nolu ftalosiyanın kompleksleri ile **5** nolu ftalonitril türevinin ^1H NMR spektrumları karşılaştırıldığında, **6** ve **7** nolu maddelerde absorpsiyon pikleri daha geniştir. Bu durum reaksiyondan elde edilen ürünün pozisyon izomerlerinin karışımı olması ve her bir pozisyon izomerinin birbirinden biraz farklı kimyasal kaymalar göstermesinden kaynaklanmaktadır.

6 bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınmış olan ^{19}F NMR spektrumunda **5** bileşiğinin spektrumundakine benzer şekilde aromatik halkalara bağlı olan $\text{F}_{2,6}$ (*o*-flor), F_4 (*p*-flor) ve $\text{F}_{3,5}$ (*m*-flor) atomlarına ait sinyaller δ : $-142,6$, $-152,4$ ve $-161,8\text{ ppm}$ değerlerinde ortaya çıkmıştır.

7 bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınmış olan ^{13}C NMR spektrumunda, aromatik karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri δ : $170,73$ (aromatik C); $158,63$ (aromatik C-O); $158,32$ (aromatik C-O); $155,16$ (aromatik C-O); $145,72$ (aromatik C-F); $143,72$ (aromatik C); $141,64$ (aromatik C-F); $141,64$ (aromatik C-F); $137,55$ (aromatik C-F); $135,55$ (aromatik C-H); $131,21$ (aromatik C-H); $129,84$ (aromatik C-H); $127,80$ (aromatik C); $116,68$ (aromatik C-H); $109,01$ (aromatik C); $105,76$ (aromatik C-H); $100,53$ (aromatik C-H) ppm ’ de ortaya çıkarken alifatik karbon atomlarına ait kimyasal kaymalar δ : $70,10$ (OCH_2) ve $56,47$ (OCH_2) ppm değerlerinde gözlenmiştir.

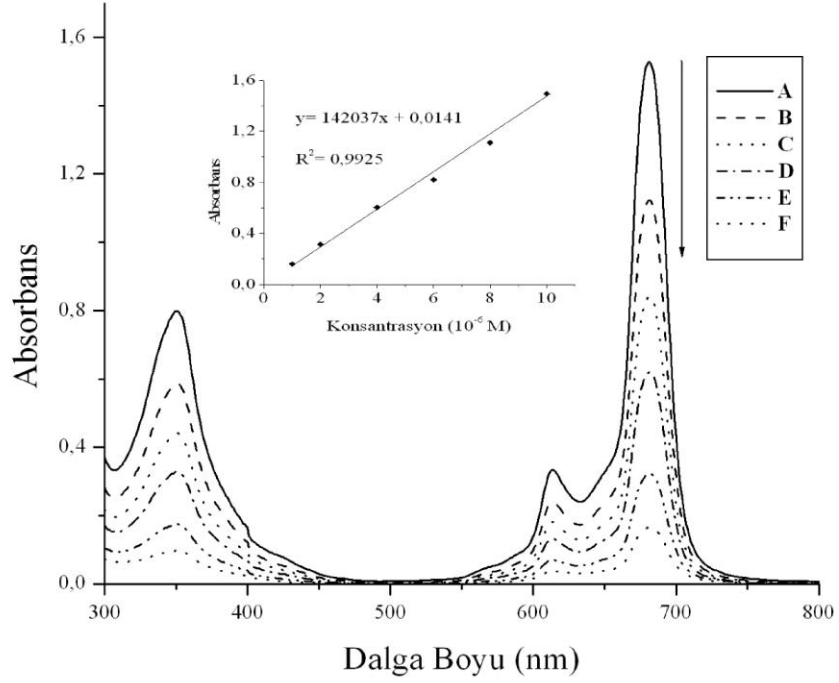
Sentezlenen **7** ve **8** nolu ftalosiyanın bileşiklerinin ESI-MS yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda NiPc (**7**) bileşiğine ait moleküler iyon $[\text{M}]^+$ piki m/z : $2564,78$ ’de ve CoPc (**8**) bileşiğine ait monoprotonlanmış moleküler iyon $[\text{M}+1]^+$ piki m/z : $2565,85$ ’de gözlenmiştir.

UV-vis spektrumlarında gözlenen Q Bandı molekülün simetrisine bağlı olarak D_{4h} yapısındaki metalli ftalosiyanimlerde tek bir tane absorpsiyon piki şeklinde gözlenmektedir. Sentezlenen metalli ftalosiyanın (**6-8**) bileşiklerinin kloroform içerisinde alınan UV-vis spektrumlarında karakteristik Q bandları sırası ile 678 (**2**), 668 (**3**) ve 669 (**4**) nm’ de tek pik olarak gözlenirken B bandları ise sırasıyla 343, 323 ve 317 nm’ de tespit edilmiştir (Şekil 6.14).



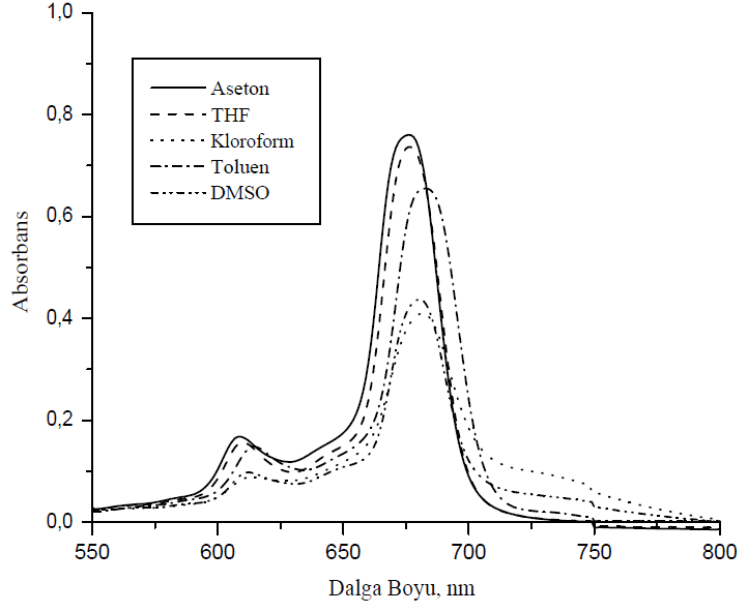
Şekil 6.14 : 6-8 nolu bileşiklere ait UV-vis spektrumları.

Ftalosiyanın bileşiklerinin çözücü içerisindeki agregasyon davranışları, ftalosiyanın bileşikleri ile aromatik makrosiklik yapılar arasındaki etkileşimlerin iyi bir göstergesidir ve absorpsiyon çalışmaları ile etkili bir şekilde takip edilebilir. Çalışmanın bu kısmında, **6** bileşiğinin kloroform içerisindeki agregasyon davranışı, farklı konsantrasyonlar için araştırılmıştır. Kloroform içerisinde konsantrasyon azaldıkça, paralel olarak Q bandının absorpsiyon şiddetinde de azalma olduğu ve agregasyon türlerinden ötürü hiçbir yeni bandın oluşmadığı gözlenmiştir. Bu incelemede **6** bileşiğinin 1×10^{-5} ve 1×10^{-6} mol dm^{-3} konsantrasyon aralığında Lambert-Beer kanununa uyduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.15).



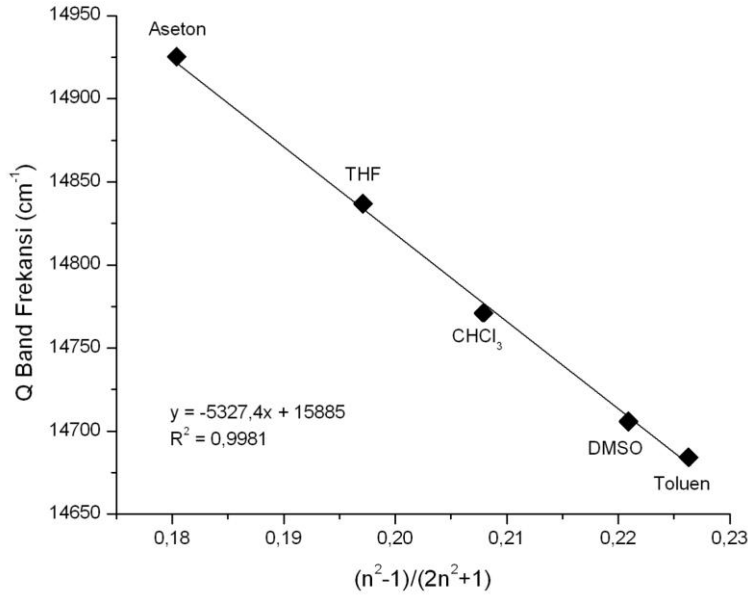
Şekil 6.15 : 6 nolu bileşiğin CHCl_3 içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumları: 1×10^{-5} (A), 8×10^{-6} (B), 6×10^{-6} (C), 4×10^{-6} (D), 2×10^{-6} (E), 1×10^{-6} (F) mol dm^{-3} .

Ayrıca 6 nolu bileşiğin aseton, tetrahidrofuran, dimetil sülfoksit, kloroform ve tolüen gibi farklı organik çözücülerde içerisindeki elektronik spektrumları da incelenmiştir (Şekil 6.16). Bu incelemede açıkca Q bandının pozisyonunun çözücü ile değiştiği görülmüştür. Genel olarak, Q bandının kırmızıya kayması, çözücünün kırılma indisinin artmasına paralel olarak artar. 6 bileşiğinin Q bandının kırmızıya kayması aseton < tetrahidrofuran < kloroform < dimetil sülfoksit ~ tolüen sırasına göre artmaktadır.



Şekil 6.16 : 6 nolu bileşiğin farklı çözücüler içerisindeki UV-vis spektrumları.

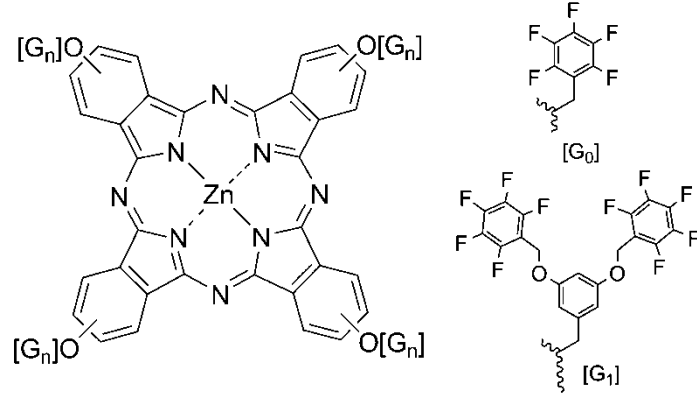
6 bileşiğinin bu çözücüler içerisinde alınan elektronik spektrumları Bayliss [114,115] tarafından tanımlanan metoda göre incelenmiştir. Şekil 6.17’ de Q bandı frekanslarının, $(n^2-1)/(2n^2+1)$ (n = çözücülerin kırılma indisi değeri) değerine karşı çizilen grafik gösterilmektedir. Bu çözücüler içerisinde Q bandlarının pozisyonu hemen hemen doğrusal bir şekilde değişmektedir. Bu doğrusal değişim temel olarak Q bandındaki kaymaların bağlanma etkisinden ziyade, çözünme etkisi sebebiyle gerçekleştiğini işaret etmektedir [114].



Şekil 6.17 : 6 nolu bileşiğe ait Q bandı frekanslarının, $(n^2-1)/(2n^2+1)$ (n = çözücülerin kırılma indisi değeri) değerine karşı değişim grafiği.

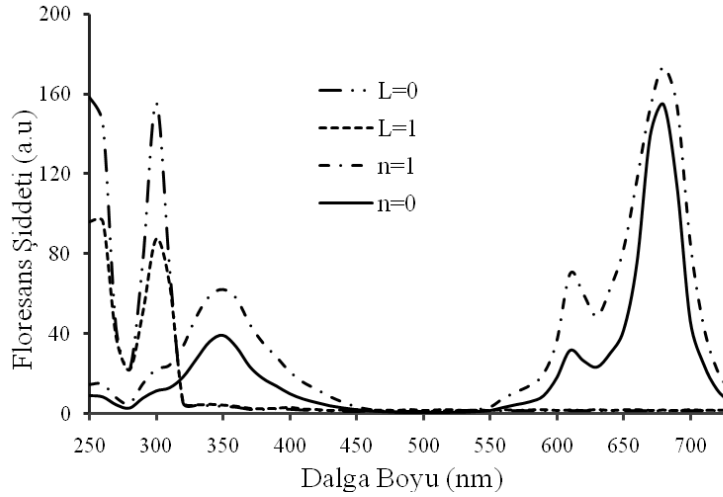
6.3 Florlu Aril Grupları İçeren ZnPc Bileşiklerinin Floresans ve Enerji Transfer Özelliklerinin İncelenmesi

Bu çalışma kapsamında ayrıca sıfırıncı ve birinci jenerasyon florlu aril grupları içeren ZnPc bileşiklerinin floresans ve enerji transfer özellikleri de incelenmiştir (Şekil 6.18).



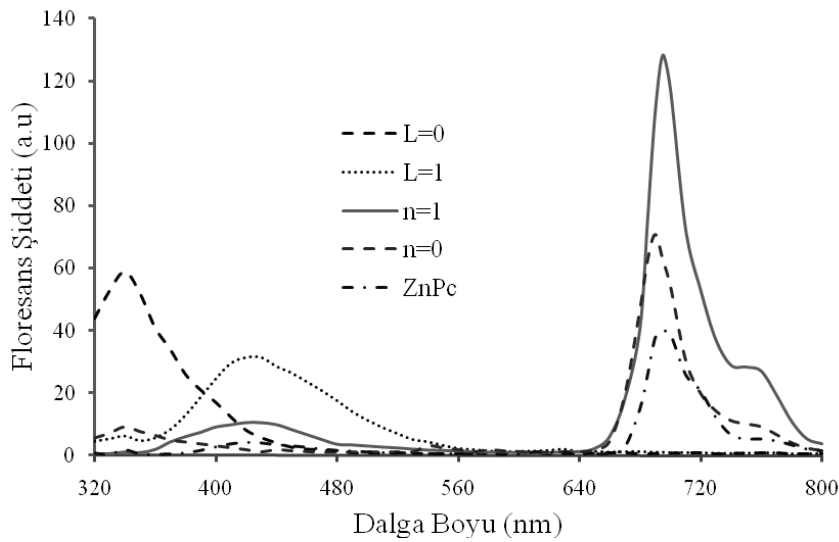
Şekil 6.18 : Sıfırıncı ve birinci jenerasyon florlu aril grupları içeren ZnPc bileşikleri.

Dendrimerik yapı üzerinde uyarılmış enerji transferi, bu yapıların biyolojik ışık hasatında anten vazifesi görmeleri sebebiyle son derece ilgi çekmektedir [116,117]. Florlu aril grupları içeren ZnPc bileşiklerinin (tetrakis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi) çinko(II) ftalosiyanın ve **6**) uyarılma ve emisyon spektrumları THF çözeltisi içerisinde alınmıştır. Şekil 6.19' da **2** ($n=1$), tetrakis(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi) çinko(II) ftalosiyanın ($n=0$, başlangıç ftalonitril bileşikler), 4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)ftalonitril ($L=0$) ve **1** ($L=1$) bileşiklerine ait uyarılma spektrumları gösterilmektedir. Bu spektrumlarda aril grupları arttıkça, daha çok fotonun toplandığı ve ftalosiyanın çekirdeğine geçtiği açıkça görülmektedir [118].



Şekil 6.19 : Florlu aril grupları içeren ftalonitril ve ftalosiyanın bileşiklerine ait uyarılma spektrumları.

Şekil 6.19’ de aril gruplarının ($L=0$ ve $L=1$) biri 270 nm’ de ve diğeri 308 nm’ de olmak üzere iki absorpsiyon pikine sahip olduğu ve 310 nm ile uyarıldıklarında ise (Şekil 6.20) $L=0$ bileşiği 340 nm’ de ve $L=1$ bileşiği ise 410 nm’ de emisyon piki verdikleri görülmektedir. Florlu aril gruplarının sahip oldukları bu emisyon bandları ftalosiyanın çekirdeğinin sahip olduğu B uyarılma bandları ile çakışmaktadır. Bu durum uyarılmış florlu aril gruplarından merkez ftalosiyanın çekirdeğine enerji transferinin gerçekleşmesine imkan tanımaktadır [119]. Bu amaçla, dendrimerik ZnPc bileşikleri ($n=0$ ve $n=1$) 310 nm ile uyarılmış ve ilgili emisyon spektrumları şekil 6.20’ de gösterilmiştir.



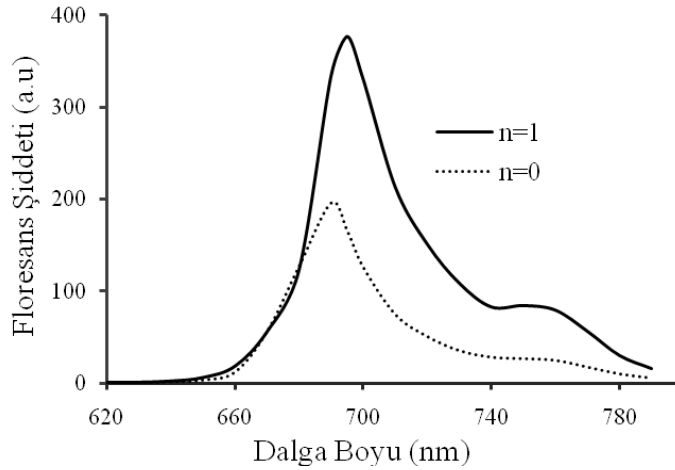
Şekil 6.20 : Florlu aril grupları içeren ftalonitril ve ftalosiyanın bileşiklerine ait emisyon spektrumları (310 nm ile uyarılmışlardır).

Bu incelemede 310 nm dalga boyunun seçilmesinin nedeni, bu dalga boyunda aril gruplarının absorpsiyonlarının kuvvetli ve ftalosiyanin çekirdeğinin absorpsiyonunun ise zayıf olmasıdır. $n=0$ bileşiğindeki aril gruplarına ait emisyon piki 350 nm’ de, $n=1$ bileşiğine ait emisyon piki ise 400 nm’ de ortaya çıkarken, ftalosiyanin çekirdeğine ait emisyon pikleri sırası ile 690 nm ($n=0$) ve 695 nm ($n=1$) ortaya çıkmaktadır. Bu olayın sebebi, uyarılmış florlu aril gruplarından merkez ftalosiyanin çekirdeğine singlet-singlet enerji transferinin gerçekleşmesidir. Enerji transferi, florlu aril gruplarının floresansının azalması ya da düşük enerji bölgesine kayması ve ftalosiyanin kısmına denk gelen floresans yoğunluğundaki artış ile ortaya çıkmaktadır [116,117]. Şekil 6.20’ de florlu aril gruplarının ait emisyon piklerinin şiddetinin azaldığı ve ftalosiyanin çekirdeğine ait 690-695 nm’ lerde ortaya çıkan emisyon piklerinin ise şiddetlerinin arttığı açıkça gözükmemektedir. Burada florlu aril grupları anten vazifesi görürken, ftalosiyanin çekirdeği enerji tutucu grup işlevi görmektedir [118,119].

Dendrimerik grupların gösterdikleri enerji transferi özelliğinin, karşılaştırılması amacıyla aromatik dendrimerik ve floresans özelliğine sahip olmayan, sadece çözünür alkil grupları içeren ZnPc bileşiği hazırlanmıştır. Hazırlanan bu bileşiğin THF içersindeki eşit molariteye sahip çözeltisi 310 nm ile uyarıldığında 690 nm’ de zayıf bir emisyon bandı elde edilmiştir (Şekil 6.20). Bu ölçümde gözlenen emisyon piki tamamen ftalosiyanin çekirdeğinden kaynaklanmaktadır. Dendrimerik gruplar içeren ftalosiyaninlerin 690 nm’ deki emisyon piklerinde görülen artış florlu aril gruplarından merkez ftalosiyanin çekirdeğine singlet-singlet enerji transferinin gerçekleştiğini göstermektedir. Floresans emisyon piklerinin karşılaştırılması ile yapılan enerji transferi etkinliği beklendiği şekilde % 100 gerçekleşmemektedir. Bu olayın sebebi ftalosiyanin çekirdeği ile florlu aril gruplarının direk bağlı olmayıp aralarında metoksi grubunun bulunmasından kaynaklanmaktadır [119]. Dendrimerik ZnPc’ nin (6) emisyon spektrumu ve tetrakis(2’,3’,4’,5’,6’-pentaflorobenziloksi) çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin emisyon spektrumu karşılaştırıldığında 5 nm’ lik stokes kayma gözlenmiştir. Gözlemlenen bu kırmızıya kayma durumu dendrimerik 6 bileşiğinin uyarılmış halde çok az molekül içi düzenlemeye uğradığını göstermektedir [120].

Florlu aril grupları içeren ZnPc’ lerin (tetrakis(2’,3’,4’,5’,6’-pentaflorobenziloksi) çinko(II) ftalosiyanin ve 6) temel-hal floresans spektrumları, THF içersinde

alınmıştır ve bu iki bileşiğin de ftalosiyanın çekirdeğine ait Q bandı bölgeleri 610 nm ile uyarıldıklarında, n=0 bileşiği 690 nm’ de, n=1 bileşiği ise 695 nm’ de (Şekil 6.21) emisyon pikleri elde edilmiştir.

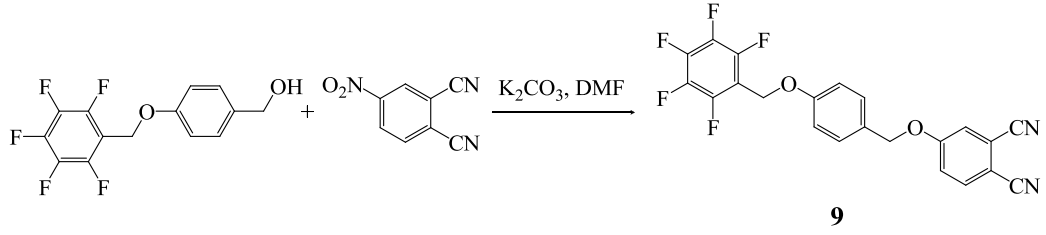


Şekil 6.21 : Florlu aril grupları içeren ftalosiyanın bileşiklerine ait emisyon spektrumları (610 nm ile uyarılmışlardır).

Elde edilen bu pikler tamamen ftalosiyanın kısmına ait olup, her iki bileşiğin uyarılma spektrumları ve absorpsiyon spektrumları birbirine son derece benzemektedir. Ayrıca her iki bileşiğin de emisyon spektrumları, uyarılma ve absorpsiyon spektrumlarının ayna görüntüsü şeklindedir. Her bir bileşenin Q band absorpsiyonlarındaki ve Q band uyarılma dalga boylarındaki maksimum dalga boylarının yakınlığı, her iki bileşiğin de temel hallerinde ve uyarılmış hallerinde benzer çekirdek konfigürasyonuna sahip olduklarını ve uyarılmadan etkilenmediklerini göstermektedir.

6.4 4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi Grubu İçeren Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

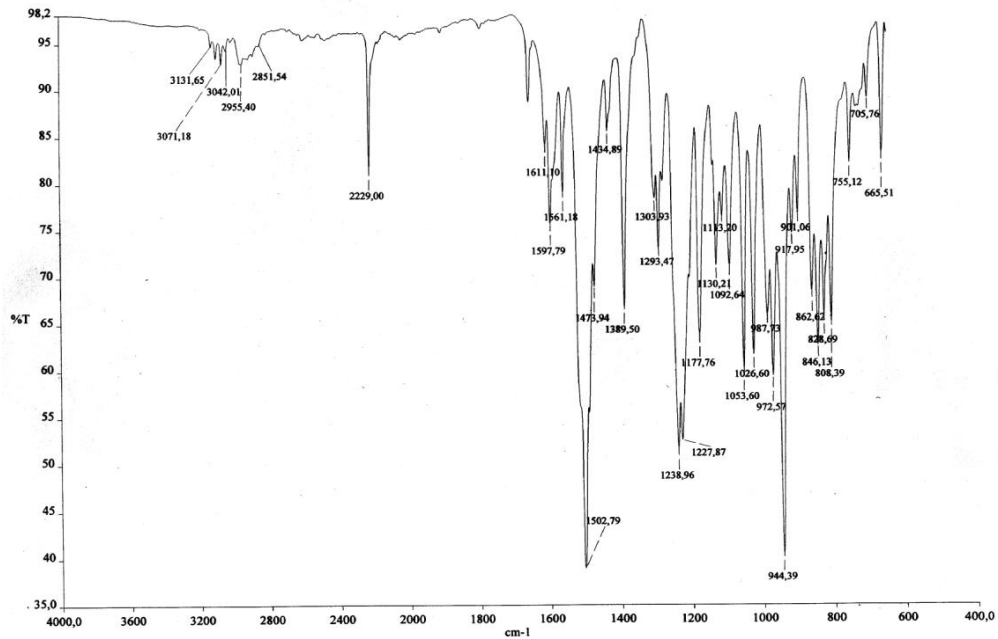
Çalışmanın son aşamasında ilk olarak 4-nitroftalonitril bileşiğinin baz katalizli nükleofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonu sonucu 4-monosüstitüe ftalonitril türevi olan 4-[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril bileşiği (**9**) sentezlenmiştir (Şekil 6.22). Baz olarak susuz K_2CO_3 kullanılmıştır. Reaksiyonlar DMF içinde oda sıcaklığında 3 gün süre içerisinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.22: 4-[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril' in (**9**) eldesi.

Sentezlenen bej renkli **9** nolu ftalonitril bileşiği, kloroform/hekzan (1:50) karışımından kristallendirilerek saflaştırılmış ve % 61 verim elde edilmiştir. **9** bileşiğinin yapısı elementel analiz, FT-IR, 1H NMR, ^{19}F NMR, ^{13}C NMR, UV-vis ve kütle spektroskopisi teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

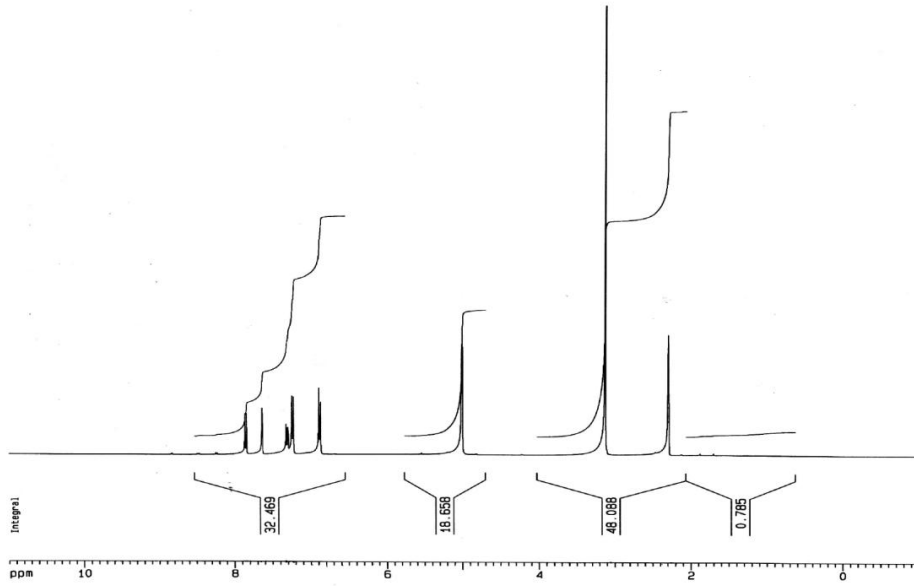
9 bileşiğinin FT-IR spektrumunda $C\equiv N$ gerilme titreşimleri 2229 cm^{-1} 'de keskin band olarak gözlenmiştir. Aromatik CH gerilme titreşimleri $3103\text{-}3043\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik CH gerilme titreşimleri $2955\text{-}2856\text{ cm}^{-1}$ 'de ve eterik (C-O-C) titreşimleri ise 1239 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Şekil 6.23).



Şekil 6.23 : **9** bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

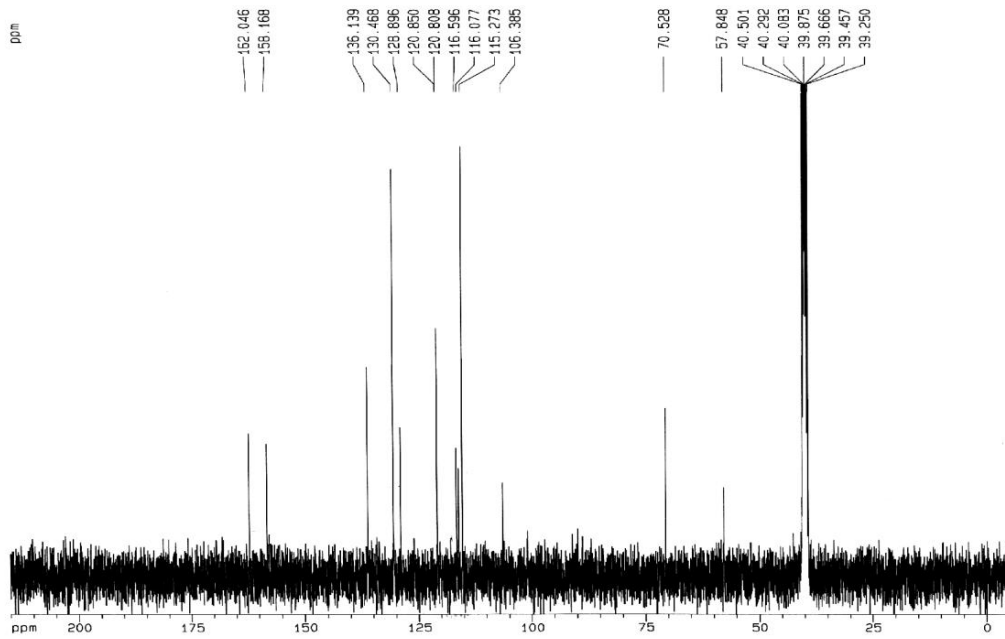
9 bileşiğinin 1H NMR incelemeleri yapılar için beklenen karakteristik kimyasal kaymaları sağlar. **9** bileşiğinin d-DMSO içerisindeki 1H NMR spektrumunda, aromatik protonlar δ : 7,85; 7,67; 7,34; 7,23 ve 6,97 ppm' de sırasıyla dublet, singlet,

dublet, dublet, dublet ve singlet olarak gözlenmiştir. Ayrıca pentaflorobenzil ve benzil ara yapılarının -OCH₂ protonları δ : 5,09 ppm’ de gözlenmiştir (Şekil 6.24).



Şekil 6.24 : 9 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu.

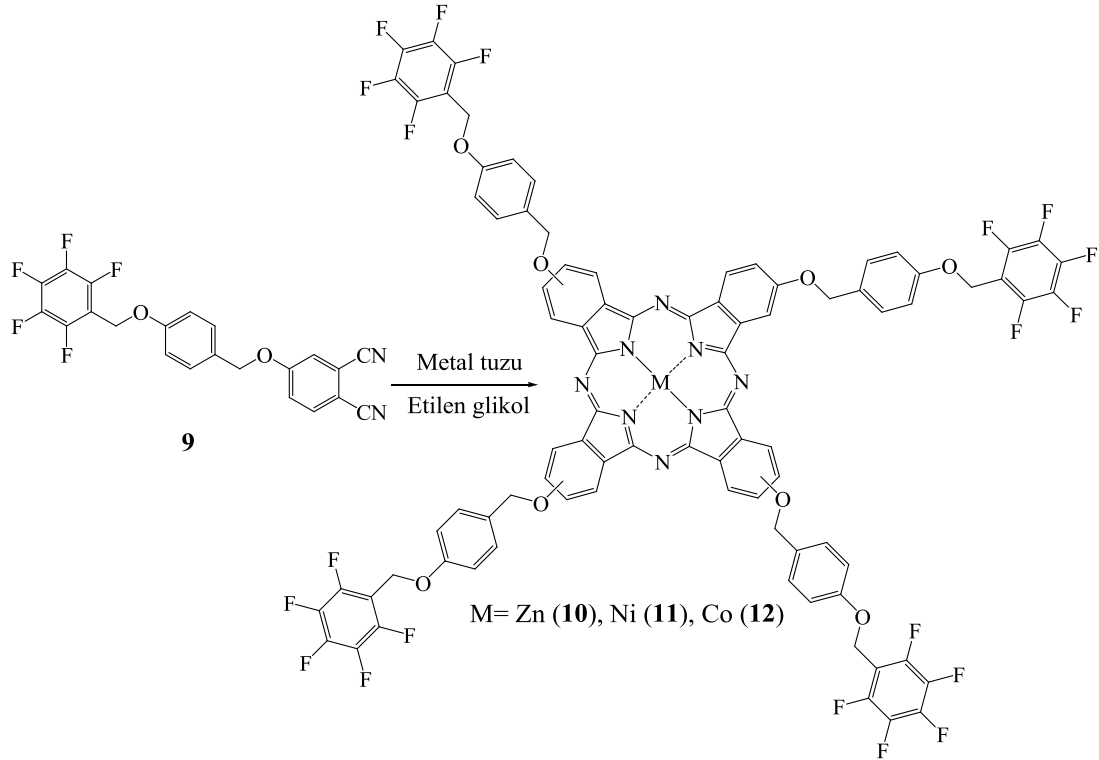
9 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu önerilen yapı ile tamamen tutarlıdır. Aromatik grupların karbon rezonansları δ : 162,05; 158,17; 136,14; 130,47; 128,90; 120,85; 120,81; 116,60; 115,27 ve 106,38 gözlenmektedir. Alifatik gruplar δ : 70,52 ve 57,85 ppm’ de, nitril karbonlarından kaynaklanan diğer kaymalar ise δ : 116,08 ppm’ de gözlenmektedir (Şekil 6.25).



Şekil 6.25 : 9 bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu.

9 bileşiğinin ^{19}F -NMR spektrumu aromatik halkaya bağlı beş flor atomunun beklenen sinyallerini göstermektedir. Bu bileşikler $\text{F}_{2,6}$ (*o*-flor), F_4 (*p*-flor) and $\text{F}_{3,5}$ (*m*-flor)' a ait olan, sırasıyla δ : -144,90; -155,02 ve -164,06 ppm' deki pikleri vermektedir. F_4 sinyali $\text{F}_{3,5}$ eşleşmesine bağlı olarak triplet olarak görünür, $\text{F}_{2,6}$ ve $\text{F}_{3,5}$ sinyali her iki bileşikte de dublet olarak gözlenmektedir. Bileşiğin ESI-MS yöntemiyle alınan kütle spektrumunda (m/z): 287,1 $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_3\text{N}_2\text{O}]^+$; 181,1 $[\text{M}-\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2]^+$ pikleri tespit edilmiştir.

Bu çalışmada metalli ftalosiyanınlar (**10-12**), disiyano türevi **9** ve metal tuzları ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NiCl_2 ve CoCl_2) ile susuz etilen glikol içerisinde $180\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kapalı tüpdeki siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu elde edilmişlerdir. Reaksiyon karışımlarından ürünleri saf olarak elde edebilmek için silikajel dolgulu kolon kromatografisi yöntemi uygulanmıştır. Mavi-yeşil renklerdeki reaksiyon ürünleri yürütücü olarak kloroform/etil asetat (1:4) karışımı kullanılarak saflaştırılmıştır. **10-12** bileşiklerinin en göze çarpan özellikleri THF, kloroform, diklormetan gibi organik çözücülerle yüksek oranda çözünabilmeleridir. Bu yeni bileşiklerin karakterizasyonu FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR, FAB-MS, MALDI TOF ve UV-vis spektroskopisi yöntemleri uygulanarak tamamlanmıştır.

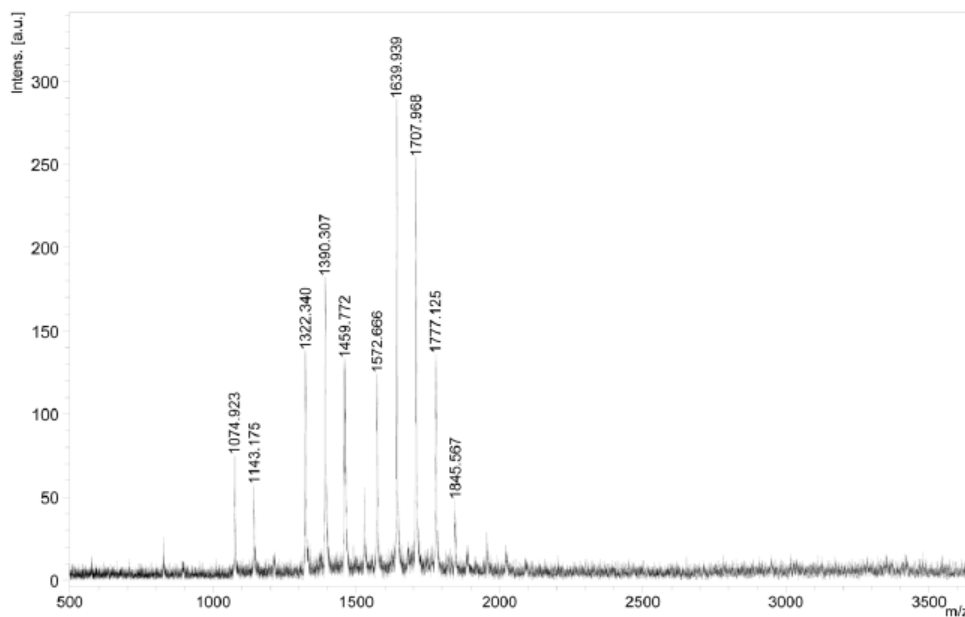


Şekil 6.26 : Tetrakis[4-(2',3',4',5',6'-pentafluorobenziloksi)benziloksi] sübstitüe ftalosiyanınların eldesi.

FT-IR spektrumlarında **9** bileşiğine ait 2229 cm^{-1} 'deki keskin $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin **10-12** bileşiklerinin spektrumlarında gözlenmemesi siklotetramerizasyonun gerçekleştiği konusunda destekleyici bir veridir. **10** bileşiğinin FT-IR spektrumunda aromatik CH gerilme titreşimleri $3078\text{-}3032\text{ cm}^{-1}$ de, alifatik CH gerilme titreşimleri $2958\text{-}2857\text{ cm}^{-1}$ de ve eterik (C-O-C) titreşimleri ise 1223 cm^{-1} de gözlenmiştir. Benzer şekilde **11** ve **12** bileşiklerine ait FT-IR spektrumlarında aromatik CH gerilme titreşimleri sırasıyla $3079\text{-}3032$ ve $3081\text{-}3030\text{ cm}^{-1}$ aralığında, alifatik CH gruplarına ait gerilme titreşimleri sırasıyla $2958\text{-}2874$ ve $2957\text{-}2851\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve C-O-C gerilme titreşimleri sırasıyla 1221 ve 1222 cm^{-1} de tespit edilmiştir.

Tetra-süstitüe ftalosiyenin türevlerinin (**10** ve **11**) ^1H NMR spektrumları önerilen yapıları doğrulamaktadır. **10** bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda aromatik protonlar $7,74\text{-}6,98$ ppm aralığında gözlenirken, benzioksi gruplarına ait $-\text{OCH}_2-$ protonları $5,12$ ppm' de singlet piki olarak gözlenmiştir.

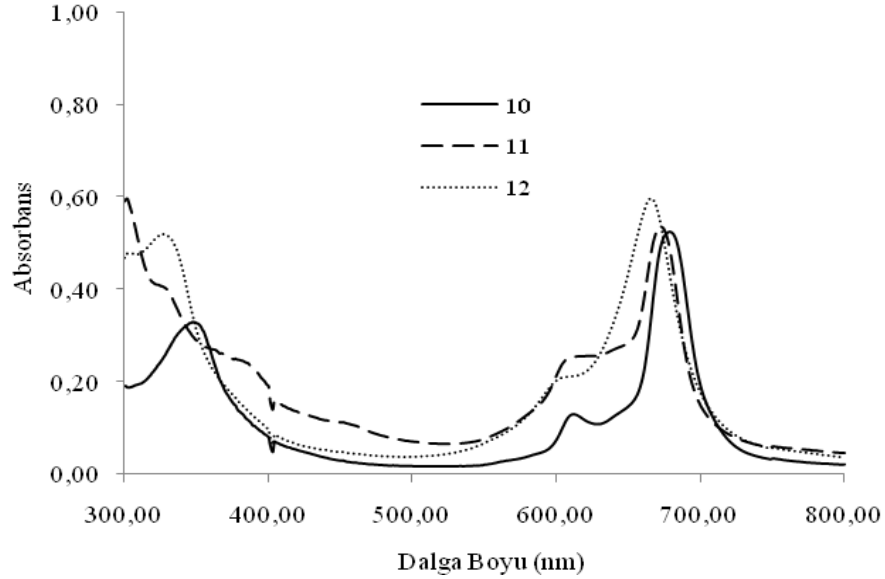
11 bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda ise aromatik protonlar $7,69\text{-}6,83$ ppm' de ve benzioksi gruplarına ait $-\text{OCH}_2-$ protonları da $4,98$ ppm' de gözlenmiştir. Genellikle tetra-süstitüe ftalosiyenler dört izomer karışımı olarak sentezlenirler. Herbir izomerinin birbirinden biraz farklı kimyasal kaymalar göstermesinden dolayı **10** ve **11** bileşiklerinin ^1H NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma pikleri, bu bileşiklerin dinitril türevi olan **9** bileşiğinin ^1H NMR spektrumuna göre daha geniş olarak gözlenmiştir.



Şekil 6.27 : **11** bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.

10 bileşiğinin FAB-MS yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda m/z : 1784,9 $[M]^+$ pikine ilave olarak, parçalanmış iyonlara karşılık gelen $[M-C_{14}H_8F_5O]^+$ 1498,6; $[M-2(C_{14}H_8F_5O)]^+$ 1211,9; $[M-3(C_{14}H_8F_5O)]^+$ 924,9 ve $[C_{14}H_8F_5O]^+$ 286,8' deki pikler kolaylıkla ayırt edilmiştir. Ayrıca **11** bileşiğinin MALDI-TOF yöntemiyle alınan kütle spektrumunda m/z : 1777,13 $[M]^+$; 1707,97 $[M-4F]^+$ pikleri gözlenmiştir (Şekil 6.27).

10-12 bileşiklerinin THF içersinde alınan UV-vis spektrumları beklenildiği gibi biri 300-400 nm' de B bandı bölgesinde diğeri 600-700 nm'de Q bandı bölgesinde olmak üzere iki kuvvetli absorpsiyona sahiptirler. UV-vis absorpsiyon spektrumunda bütün metalli ftalosiyanınların (**10-12**). Q ve B bandları 682, 674, 676 ve 350, 332, 316 nm' de sırası ile gözlenmiştir (Şekil 6.28).



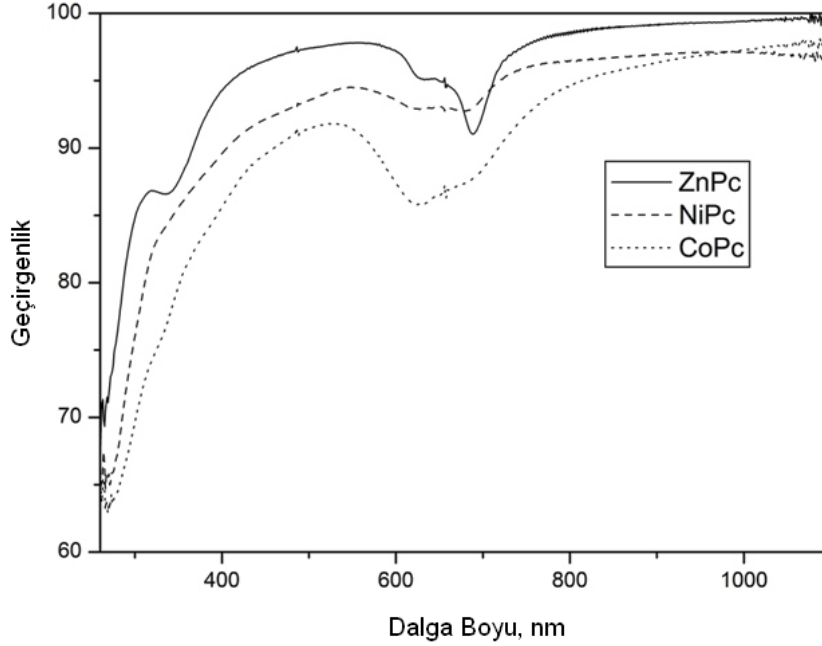
Şekil 6.28 : 10-12 nolu bileşiklere ait UV-vis spektrumları.

6.5 4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi Grubu İçeren

Ftalosiyanınların İnce Film Özelliklerinin İncelenmesi

İnce film yapımında, vakumda ince film oluşturma, spin kaplama, sol-jel ve Langmuir-Blodget gibi farklı teknikler kullanılabilir. Çözünür ftalosiyanınlar için en çok kullanılan tekniklerden biri de spin kaplamadır. Spin kaplama, düz yüzeyler üzerinde ince filmlerin oluşturulduğu bir yöntemdir. Bu teknikte substratın üzerinde genellikle çözücünün aşırısı bulunur. Sıvının, merkezkaç kuvvetinin etkisi ile yayılabilmesi için substrat belirli bir hızda döndürülür. Bu işlem için spinner adı verilen cihazlar kullanılır.

Bu çalışma kapsamında sentezlenen metalli ftalosiyeninlerin (**10-12**) birçok organik çözücüdeki çönlüğüünün yüksek olmasından yola çıkarak spin kaplama tekniğı ile ince filmleri hazırlanmıştır. Üç farklı metal iyonu (Zn(II), Ni(II), Co(II)) içeren ftalosiyeninlerin (**10-12**) ince filmleri için, 300-1100 nm dalgaboyu aralığındaki geçirgenliğı spektral dağılımı Şekil 6.29' da verilmiştir.



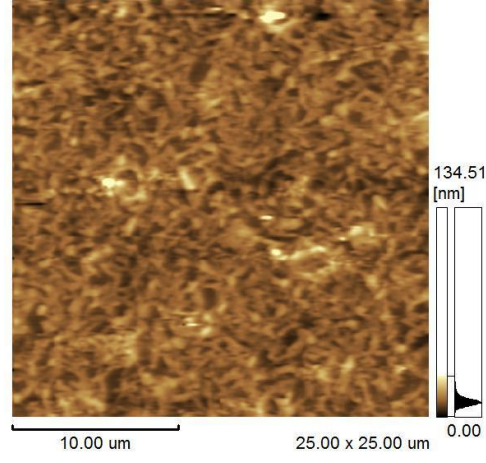
Şekil 6.29 : 10-12 nolu bileşiklere ait % geçirgenlik spektrumları.

Metalli ftalosiyenin filmlerinin hepsi ölçülen spektral aralıkta yüksek geçirgenliğe sahiptir. 550 nm dalgaboyunda **10**, **11** ve **12** bileşiklerine ait ince filmlerin geçirgenliği sırasıyla % 97,8; % 94,5 ve % 91,4 olarak belirlenmiştir. 800 nm dalgaboyunda ise ZnPc (**10**), NiPc (**11**) ve CoPc (**12**) filmleri sırasıyla % 98,6; % 96,4 ve % 94,6 geçirgenliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Filmlerin geçirgenlik değerleri metal iyonuna bağılı olarak değişir. **10**, **11** ve **12** bileşiklerine ait ince filmler için minimum geçirgenlik değerleri sırasıyla 690 nm' de % 91,0; 675 nm' de % 92,7 ve 625 nm' de % 85,8' dir.

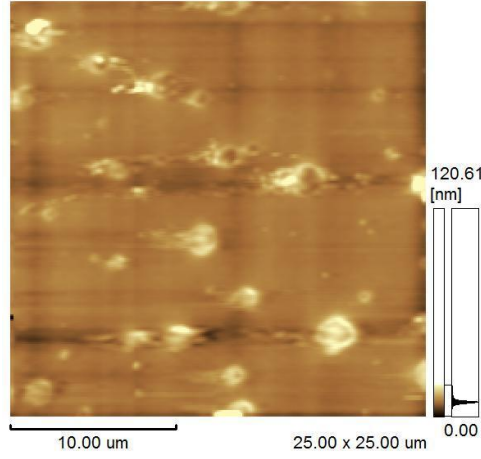
Ayrıca ZnPc (**10**), NiPc (**11**) ve CoPc (**12**) filmlerinin AFM görüntüleri şekil 6.30-6.32' da gösterilmiştir. AFM görüntüleri farklı metalli ftalosiyeninler için farklı yüzey yapıları göstermektedir. Sonuçlar **10-12** bileşiklerine ait tüm filmlerin 15 nm, 14 nm ve 20 nm' deki Rms değerleri ile uyum içersindedir.

Sonuç olarak, bu çalışmada yeni üç adet ftalonitril türevi sentezlenerek bu bileşikten de dokuz yeni ftalosiyenin bileşiğı elde edilmiştir. Sentezlenen MPC' lerin ince

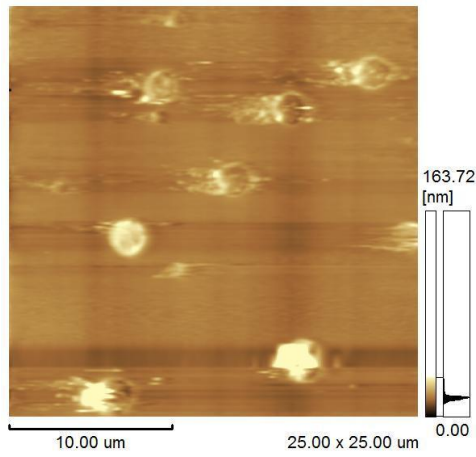
filmlerinin yüzey morfolojileri, dendrimerik ftalosiyanin komplekslerinin agregasyon özellikleri ve enerji transfer özellikleri incelenmiştir.



Şekil 6.30 : 10 nolu bileşiğin ince filmine ait AFM görüntüsü.



Şekil 6.31 : 11 nolu bileşiğin ince filmine ait AFM görüntüsü.



Şekil 6.32 : 12 nolu bileşiğin ince filmine ait AFM görüntüsü.

KAYNAKLAR

- [1] **McKeown, N.B.**, 1998. *Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [2] **Haoyun, A.N.**, 1994. Bis and oligo(benzocrownether)s, *Chem. Rev.*, **94**, 939-991.
- [3] **Arslanoğlu, Y., Sevim, A.M., Hamuryudan, E., Gül, A.**, 2006. Near-IR Absorbing Phthalocyanines, *Dyes and Pigments* , **68(2-3)**, 129-132.
- [4] **Yenilmez, H.Y., Özçeşmeci, İ., Okur, A.İ., Gül, A.**, 2004. Synthesis and Characterization of Metal-Free and Metallo Phthalocyanines with Four Pendant Naphthoxy-Substituents, *Polyhedron*, **23**, 787-791.
- [5] **Şener, M.K., Gül, A., Koçak, M.B.**, 2003. Synthesis of Tetra-(tricarbethoxy)- and Tetra(dicarboxy)-Substituted Soluble Phtalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **7**, 617-622.
- [6] **Torre, G.D.L., Claessens, C.G. and Torres, T.**, 2000. Phthalocyanines: The need for selective synthetic approaches, *Eur. J. Org. Chem.* **16**, 2821-2830.
- [7] **Kobayashi, N., Muranaka, A.**, 2000. A Mutually Perpendicular Phthalocyanine Pentamer Obtained by a One-Step Reaction, *Chem. Commun.*, **19**, 1855-1856.
- [8] **Muto, T., Tema, T., Kimura, M., Hanabusa, K., Shiria, H.**, 2000. A new Phthalocyanine Derivative Having Peripheral 2-tyienyl Substituents, *Chem. Commun.*, **17**, 1649-1650.
- [9] **VanderPol, J.F., Neeleman, E., Van Miltenburg, J.C., Zwikker, J.W., Nolte, R.J.M., Drenth, W.**, 1990. A Polymer with the Mesomorphic Order of Liquid Crystalline Phthalocyanine, *Macromolecules*, **23**, 155-162.
- [10] **Hanack, M., Lang, M.**, 1994. Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related-Compounds, *Adv. Mater.*, **6**, 819-833.
- [11] **Kudrevich, S., Brasseur, N., LaMadeleine, C., Gilbert, S., Van Lier, J.E.**, 1997. Synthesis and Photodynamic Activities of Novel Trisulfonated Zinc Phthalocyanine Derivatives, *J. Med. Chem.*, **40**, 3897-3904.
- [12] **Ali, H., Van Lier, J.E.**, 1999. Metal Complexes as Photo- and Radiosensitizers, *Chem. Rev.*, **99**, 2379-2450.
- [13] **Liu, W., Jensen, T.J., Fronczek, F.R., Hammer, R.P., Smith, K.M., Vicente, M.G.H.**, 2005. Synthesis and Cellular Studies of Nonaggregated Water-Soluble Phthalocyanines, *J. Med. Chem.*, **48**, 1033-1041.
- [14] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1989. *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol. 1, VCH, Weinheim.
- [15] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1993. *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol. 2, VCH, Weinheim.

- [16] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**,1993. *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol. **3**, VCH, Weinheim.
- [17] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**,1996. *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol. **4**, VCH, Weinheim.
- [18] **De Diesbach, H. et Von der Weid, E.**, 1927. Quelques Sels Complexes Des O-Nitriles Avec Le Cuivre Et La Pyridine, *Helv. Chim. Acta*, **10(1)**, 886-888.
- [19] **Gregory, P.**, 1999. Steamrollers, Sports Cars and Security: Phthalocyanine Progress Through the Ages, *Porphyr. Phthalocyanines*, **3**, 468-475.
- [20] **Gregory, P.**, 2000. Industrial Applications of Phthalocyanines, *Porphyr. Phthalocyanines*, **4**, 432-437.
- [21] **Linstead, R.P.**, 1934. Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters, *J. Chem. Soc.*, **28**, 1016-1017.
- [22] **Byrne G.T., Linstead, R.P., Lowe A.R.**, 1934. Phthalocyanines. Part II. The Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives from Ocyanobenzamide and Phthalimide. **28**, *J. Chem. Soc.* 1017-1022.
- [23] **Dent, C.E., Linstead, R.P.**, 1934. Phthalocyanines. Part IV. Copper phthalocyanines, **28**, *J. Chem. Soc.* 1027-1031.
- [24] **Dent, C.E., Linstead, R.P.**, 1934. Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines, *J. Chem. Soc.* **28**, 1033-1039.
- [25] **Linstead, R.P., Lowe A.R.**, 1934. Phthalocyanines. Part III. Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile, *J. Chem. Soc.* **28**, 1022-1027.
- [26] **Linstead, R.P. and Lowe, A.R.**, 1934. Phthalocyanines V. The Molucular Weight of Magnesium Phthalocyanine, *J. Chem. Soc.*, **28**, 1031-1033.
- [27] **McKeown, N.B.**, 2003. *The Porphyrin Handbook; Phthalocyanines: Synthesis; The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines*, **15 (98)**, 61-124.
- [28] **Robertson, J.M.**, 1935. An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds, *J. Chem. Soc.*, **29**, 615-621.
- [29] **Gregory, P.**, 1991. *High Technology Applications of Organic Colorants*; Plenum.Ed., Vol. **59**, Chapter 7, New York.
- [30] **Diesbach, H., Von der Weid, E.**, 1927. Derivatives of Cumidinic and Pyromellitic Acids, *Helv. Chim. Acta.*, **10**, 886.
- [31] **Selçukoğlu, M.**, 2005. Florlu Gruplar İçeren Fatalosiyaninler, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [32] **Dini, D., Hanack, M.**, 2003. *The Porphyrin Handbook; Phthalocyanines: Properties and Materials; Physical Properties of Phthalocyanine-based Materials*, **17 (107)**, 1-36.
- [33] **Gao, Y., Ma, P., Chen, Y., Zhang, Y., Bian, Y., Li, X., Jiang, J., Ma, C.**, 2009. Design, Synthesis, Characterization, and OFET Properties of Amphiphilic Heteroleptic Tris(phthalocyaninato) Europium(III) Complexes. The Effect of Crown Ether Hydrophilic Substituents, *Inorg. Chem.*, **48(1)**, 45-54.

- [34] **Geyer, M., Plenzig, F., Rauschnabel, J., Hanack, M., del Rey, B., Sastre, A. and Torres, T.**, 1996. Subphthalocyanines: Preparation, Reactivity and Physical Properties, *Synthesis*, **9**, 1139-1152.
- [35] **Day, V.W., Marks, T.J. and Wachter, W.A.**, 1975. Large Metal Ion-Centered Template Reactions. A Uranyl Complex of Cyclopentakis(2-iminoisoindoline), *J. Am. Chem. Soc.*, **97(16)**, 4519-4527.
- [36] **Marks, T.J. and Stojakovic, D.R.**, 1977. Large Metal Ion-Centered Template Reactions. Chemical and Spectral Studies of the "Superphthalocyanine" Dicyclopentakis(1-iminoisoindolato)uranium-(VI) and Its Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **100(6)**, 1695-1705.
- [37] **Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J. and Schmid, S.**, 1991. Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-naphthalocyaninato)iron Compounds and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, *J. Org. Chem.*, **56**, 3501-3509.
- [38] **Templeton, D.H., Fischer, M.S., Zalkin, A. and Calvin, M.**, 1971. Structure and Chemistry of the Porphyrins. The Crystal and Molecular Structure of the Monohydrated Dipyridinated Magnesium Phthalocyanine Complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **93(11)**, 2622-2628.
- [39] **Mooney, J.R., Choy, C.K., Knox, K. and Kenney, M.**, 1975. Determination of the SiPc-O-SiMe Bond Angle Common to the Shift Reagent Compounds $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{PcSiO})_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ($x = 1-5$) by an Induced Shift Technique and Determination of the Structure of $\text{PcSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ by X-Ray Crystallography, *J. Am. Chem. Soc.*, **97(11)**, 3033-3038.
- [40] **Shap, J.H., Lardon, M.**, 1968. Spectroscopic Characterization of a New Polymorph of Metal-Free Phthalocyanine, *Phys. Chem.*, **72**, 3230-3235.
- [41] **Kobayashi, N., Lever, A.B.P.**, 1987. Cation or Solvent-Induced Supramolecular Phthalocyanine Formation: Crown Ether Substituted Phthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, **109 (24)**, 7433-7441.
- [42] **Sharman, W.M., van Lier, J.E.**, 2003. *The Porphyrin Handbook; Phthalocyanines: Synthesis; Synthesis of Phthalocyanine Precursors.*, **15 (97)**, 1-60.
- [43] **Rager, C., Schmid, G., Hanack, M.**, 1999. Influence of Substituents, Reaction Conditions and Central Metals on the Isomer Distributions of 1(4)-Tetrasubstituted Phthalocyanines, *Chem. Eur. J.*, **5**, 280-288.
- [44] **Aoudia, M., Cheng, G.Z., Kennedy, V.O., Kenney, M.E., Rodgers, M.A.J.**, 1997. Synthesis of a Series of Octabutoxy- and Octabutoxybenzophthalocyanines and Photophysical Properties of Two Members of the Series, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6029-6039.
- [45] **Leznoff, C.C., Hall, T.W.**, 1982. The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3023-3026.
- [46] **Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S.I., Osa, T.**, 1990. New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogs by the Use of Structurally Distorted Subphthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9640-9641.
- [47] **Young, J.G. and Onyebuagu, W.**, 1990. Synthesis and Characterization of Di-disubstituted Phthalocyanines, *J. Org. Chem.*, **55(7)**, 2155-2159.

- [48] **Korkmaz, N.**, 2002, Dimetilaminoetiltiltiyo grupları içeren asimetrik porfirazinler, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [49] **Mueller, A., Kowalewski, T. and Wooley, K.L.**, 1998. Synthesis, Characterization, and Derivatization of Hyperbranched Polyfluorinated Polymers, *Macromolecules*, **31(3)**, 776-786.
- [50] **Babudri, F., Farinola, G.M., Naso F., Ragni R.**, 2007. Fluorinated Organic Materials for Electronic and Optoelectronic Applications: The Role of The Fluorine Atom, *Chem. Commun.*, 1003-1022.
- [51] **Terekhov, D.S., Nolan, K.J.M., McArthur, C.R., Leznoff, C.C.**, 1996. Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-Octaalkynylphthalocyanines and the Effects of Concentration and Temperature on Their ^1H NMR Spectra, *J. Org. Chem.*, **61(9)**, 3034-3040.
- [52] **Halls, M.D., Aroca, R., Terekhov, D.S., D'Ascanio, A., Leznoff, C.C.**, 1998. Vibrational Spectra of Halophthalonitriles, *Spectrochimica Acta A*, **54(2)**, 305-317.
- [53] **Mattern, D.L.**, 1984. Direct Aromatic Periodination, *J. Org.Chem.*, **49(17)**, 3051-3053.
- [54] **Twiss, D., Heinzelmann, R.V.**, 1950. The Oxidation of Iodinated Phthalic and Benzoic Acids, *J. Org.Chem.*, **15(3)**, 496-510.
- [55] **Leznoff, C.C., Li, Z., Isago, H., D'Ascanio, A.M., Terekhov, D.S.**, 1999. The Syntheses of Octaalkynylphthalocyanines from Halophthalonitriles *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **3**, 406-416.
- [56] **Birchall, J.M., Haszeldine, R.N., Morley, J.O.**, 1970. Polyfluoroarenes. Part XI. Reactions of Tetrafluorophthalonitrile with Nucleophilic Reagents *J. Chem. Soc. C*, 456-562.
- [57] **Cook, M.J., Heeney, M.J.**, 2000. Phthalocyaninodehydroannulenes, *Chem. Eur. J.*, **6(21)**, 3958-3967.
- [58] **Goron, S.M., Bench, B.A., Carpenter, G., Beggs, M.W., Mague, J. T., Ensley, H.E.**, 1998. Synthesis and Structural Characterization of Non-Planar Perfluoro Phthalonitriles, *J. Fluorine Chem.* **91(1)**, 37-40.
- [59] **Eberhardt, W., Hanack, M.**, 1997. Synthesis of Hexadecaalkoxy-Substituted Nickel and Iron Phthalocyanines, *Synthesis*, 1997(1), 95-100.
- [60] **Tian, M., Wada, T., Sasabe, H.**, 1997. Synthesis of Unsymmetrically Substituted Dodecakis(trifluoroethoxy)phthalocyaninato Vanadyl Complexes, *J. Heterocyclic Chem.*, **34**, 171-176.
- [61] **Tomoda, A., Saito, S., Ogawa, S., Shiraishi, S.**, 1980. Synthesis Of Phthalocyanines from Phthalonitrile with Organic Strong Bases, *Chem. Lett.*, **9(10)**, 1277-1280.
- [62] **Selçukoğlu M. and Hamuryudan E.**, 2006. Novel Phthalocyanines with Pentafluorobenzyloxy-Substituents, *Dyes and Pigments*, **74**, 17-20.
- [63] **Sugimori, T., Horike, S.-I., Handa, M. and Kasuga, K.**, 1998. Preparation and Some Properties of Perfluoroalkoxy-Substituted Phthalocyanine Complexes of Iron(III), Nickel(II) and Zinc(II), *Inorg. Chim. Acta*, **278**, 253-255.

- [64] **Wei, S., Huang, D., Li, L., Meng Q.**, 2003. Synthesis and Properties of Some Novel Soluble Metallophthalocyanines Containing the 3-Trifluoromethylphenoxy Moiety, *Dyes and Pigments*, **56**, 1-6.
- [65] **Chen, X., Hui, L., Foster, D.A. and Drain, C.M.**, 2004. Efficient Synthesis And Photodynamic Activity of Porphyrin-Saccharide Conjugates: Targeting and Incapacitating Cancer Cells, *Biochemistry*, **43**, 10918-10929.
- [66] **Samaroo, D., Soll, C.E., Todaro, L.J. and Drain, C.M.**, 2006. Efficient Microwave-Assisted Synthesis of Amine-Substituted Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin, *Org. Lett.*, **8**, 4985-4988.
- [67] **Varotto, A., Todaro, L., Vinodu, M., Koehne, J., Liu, G., Drain, C.M.**, 2008. Self-Organization of a New Fluorous Porphyrin and C₆₀ Films on Indium-tin-oxide Electrode, *Chem. Commun.*, 4921-4923.
- [68] **Gotardo, M.C.A.F., Sacco, H.C., Filho, J.C.S., Ferreira, A.G., Tedesco, A.C., Assis M.D.**, 2003. A Novel Crowned Porphyrin Derived from meso-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin, *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **7**, 399-404.
- [69] **Ando, A. and Kumadaki, I.**, 1999. Progress on The Syntheses of Fluorine Analogs of Natural Porphyrins Potentially Useful for the Diagnosis and Therapy of Certain Cancers, *J. Fluorine Chem.*, **100**, 135-146.
- [70] **Wang, M., Funabiki, K., Matsui, M.**, 2004. Solubility of Novel Silicon Phthalocyanines Substituted with Polyfluoroalkyloxy Groups at Axial Sites, *Dyes and Pigments*, **62**, 115-119.
- [71] **Briza, T., Kaplanek, R., Havlik, M., Dolensky, B., Kejik, Z., Martasek, P., Kral, V.**, 2008. Synthesis of Highly Functionalized Fluorinated Porphyrins. *Supramolecular Chemistry*, **20 (3)**, 237-242.
- [72] **Kroenke, W.J., and Kenney, M.E.**, 1964. The Infrared Spectra of Some Tin and Lead Phthalocyanines, *Inorg. Chem.*, **3(5)**, 696-698.
- [73] **Tau, P. and Nyokong, T.**, 2006. Synthesis, Electrochemical and Photophysical Properties of Phthalocyaninato Oxotitanium(IV) Complexes Tetra-Substituted at the A and B Positions with Arylthio Groups, *Dalton Trans.*, **37**, 4482-4490.
- [74] **Kalkan, A.**, 2003. Yeni bir Ftalosiyenin Porfirazin Hibrit Bileşiminin Sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [75] **Stillman, M.J., Nyokong, T.**, in *Phthalocyanines: Properties and Applications*, eds. C.C. Leznoff and A.B.P. Lever, 1989, VCH Publishers, New York, Vol.1.
- [76] **Huang, T.H., Reickhoff K.E. and Voight, E.M.**, 1982. Shpol'skii Effect and Vibronic Spectra of the Phthalocyanines, *J. Chem. Phys.*, **77**, 3424.
- [77] **E. Orti, J. L. Bredas, C. Clarisse**, 1990. Electronic Structure Of Phthalocyanines: Theoretical Investigation of the Optical Properties of Phthalocyanine Monomers, Dimers, and Crystals, *J. Chem. Phys.*, **92**, 1228.
- [78] **Özçeşmeci, İ., Gül, A., Okur, A.İ.**, 2007. New Phthalocyanines Bearing tetra(hydroxyethylthio) Functionalities, *Dyes and Pigments*, **75**, 761-765.

- [79] **Yanık, H., Aydın, D., Durmuş, M., Ahsen, V.**, 2009. Peripheral and Non-Peripheral Tetrasubstituted Aluminium, Gallium and Indium Phthalocyanines: Synthesis, Photophysics and Photochemistry, *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **206**, 18-26.
- [80] **Benihya, K., Mossoyan-Deneux, M., Hahn, F., Boucharat, N., Terzian G.**, 2000. Synthesis, Crystal Structure and Spectral Characterization, of a New Phase Of Tris(Phthalocyaninato)dibismuth(III), $\text{Bi}_2(\text{Pc})_3$, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000, 1771-1779.
- [81] **Dodsworth, E.S., Lever, A.B.P., Seymour, P., Leznoff, C.C.**, 1985. Intramolecular Coupling in Metal-free Binuclear Phthalocyanines. *J. Phys. Chem.*, **89**, 5698-5705.
- [82] **Nevin, W.A., Liu, W., Greenberg, S., Hempstead, M.R., Marcuccio, S.M., Melnik, Leznoff, C.C., Lever, A.P.B.**, 1987. Synthesis, Aggregation, Electrocatalytic Activity, and Redox Properties of a Tetranuclear Cobalt Phthalocyanine, *Inorg. Chem.*, **26**, 882-891.
- [83] **Koray, A.R., Ahsen, V., Bekaroğlu, Ö.**, 1986. Preparation of a Novel, Soluble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moieties, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 932-933.
- [84] **Kobayashi, Y.**, 1986. A Copper Phthalocyanine with Four Crown Ether Voids, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1462-1463.
- [85] **Hendricks, R., Sielcken, O.E., Drenth, W., Nolte, R.J.M.**, 1986. Polytopic Ligand Systems: Synthesis and Complexation Properties of a 'Crowned' Phthalocyanine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1464-1465.
- [86] **Cook, M.J., Daniel, M.F., Harrison, K.J., McKeown, N. B., Thompson, A.J.**, 1987. 1,4,8,11,15,18,22,25-Octa-Alkyl Phthalocyanines: New Discotic Liquid Crystal Materials, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1086-1088.
- [87] **Cook, M.J., Chambrier, I., Cracknell, S.J., Mayes, D.A., Russell, D.A.**, 1995. Octa-alkyl Zinc Phthalocyanines: Potential Photosensitizers for use in the Photodynamic Therapy of Cancer, *Photochem. Photobiol.*, **62**, 542-545.
- [88] **Kimura, M., Nakada, K., Yamaguchi, Y., Hanabusa, K., Shirai, H., Kobayashi, N.**, 1997. Dendrimeric Metallophthalocyanines: Synthesis and Characterization of a Zinc(II) Phthalocyanine[8]³-arborol, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1215-1216.
- [89] **Walsh, C. J., Mandal, B.** 2000. A Novel Method for the Peripheral Modification of Phthalocyanines. Synthesis and Third-order Nonlinear Optical Absorption of β -tetrakis(2,3,4,5,6-pentaphenylbenzene) Phthalocyanine, *Chem. Mater.*, **12**, 287-289.
- [90] **Dominguez, D.D., Snow, A.W., Shirk, J.S., Pong, R.G.S.** 2001. Polyethyleneoxide-Capped Phthalocyanines: Limiting Phthalocyanine Aggregation to Dimer Formation, *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **5**, 582-592.
- [91] **Snow, A.W.**, 2003. *The Porphyrin Handbook; Phthalocyanines: Synthesis; Properties and Materials.*, **17 (109)**, 129-176.

- [92] **Thomas, A.L.**, 1990. *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, Boca Raton Florida.
- [93] **Qiu, T., Xua, X., Qiana, X.**, 2009. Fluorous Biphasic Oxidation of Ethyl Benzene and Benzyl Alcohol Catalyzed by Perfluoroalkyl Phthalocyanine Complexes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **84**, 1051-1055.
- [94] **Schöllohorn, B., Germain, J.P., Pauly, A., Maleysson, C., Blanc, J.P.**, 1998. Influence of Peripheral Electron-Withdrawing Substituents on the Conductivity of Zinc Phthalocyanine in the Presence of Gases. Part 1: Reducing Gases, *Thin Solid Films*, **326**, 245-250.
- [95] **Xingfa Ma, Hongzheng Chen, Minmin Shi, Gang Wu, Mang Wang, Ji Huang.**, 2005. High Gas-Sensitivity and Selectivity of Fluorinated Zinc Phthalocyanine Film to Some Non-Oxidizing Gases at Room Temperature, *Thin Solid Films*, **489**, 257-261.
- [96] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R.**, 1988. Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanines, *Inorganic Chemistry*, **27**, 1287-1291.
- [97] **Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D., Weber, P.**, 1982. Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines-Toward Liquid Crystalline One Dimensional Conductors, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5245-5247.
- [98] **Chandrasekhar, S., Sadashiva, B.K., Suresh, K.A.**, 1977. Liquid-Crystals of Disc-Like Molecules, *Pramana*, **9**, 471-480.
- [99] **Herwig, P., Kayser, C.W., Müllen, K., Speiss, H.W.**, 1996. Columnar Mesophases of Alkylated Hexa-Peri-Hexabenzocoronenes with Remarkably Large Phase Widths, *Adv. Mater.*, **8**, 510-513.
- [100] **Fox, M.A., Vincent, J.R., Melamed, D., Torimoto, T., Liu, C.Y., Bard, A.**, 1998. Effect of Structural Variation on Photocurrent Efficiency in Alkyl-Substituted Porphyrin Solid-State Thin Layer Photocells, *Chem. Mater.*, **10**, 1771-1776.
- [101] **Van De Craats, A.M., Warman, J.M., Müllen, K., Geerts, Y., Brand, J.**, 1998. Rapid Charge Transport Along Self-Assembling Graphitic Nanowires, *Adv. Mater.*, **10**, 36-38.
- [102] **Liu, C.Y., Pan, H.L., Tang, H., Fox, M.A., Bard, A.J.**, 1995. Effect of Structural Order on the Dark Current and Photocurrent in Zinc Octakis(Beta-Decoxyethyl)Porphyrin Thin-Layer Cells, *J. Phys. Chem.*, **99**, 7632-7636.
- [103] **Schmidt-Mende, L., Fechtenkötter, A., Müllen, K., Moons, E., Friend, R.H., MacKenzie, J.D.**, 2001. Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics, *Science*, **293**, 1119-1122.
- [104] **Boden, N., Bushby, R.J., Clements, J., Movaghar, B.**, 1999. Device Applications of Charge Transport in Discotic Liquid Crystals, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2081-2086.
- [105] **Liu, C.Y., Pan, H.L., Fox, M.A., Bard, A.J.**, 1997. Reversible Charge Trapping/Detrapping in a Photoconductive Insulator of Liquid Crystal Zinc Porphyrin, *Chem. Mater.*, **9**, 1422-1429.

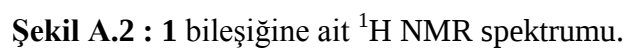
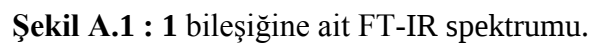
- [106] **Gaffo, L., Zucolotto, V., Cordeiro, M.R., Moreira, W.C., Oliveira Jr., O.N., Cerdeira, F., Brasil, M.J.S.P.,** 2007. Structural Aspects of Langmuir–Blodgett and Cast Films of Zinc Phthalocyanine and Zinc Hexadecafluorophthalocyanine, *Thin Solid Films*, **515**, 7307-7312.
- [107] **Kazuo Oda, Shun-ichiro Ogura, Ichiro Okura.,** 2000. Preparation of a Water-Soluble Fluorinated Zinc Phthalocyanine and Its Effect For Photodynamic Therapy, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **59**, 20-25.
- [108] **Sharman, W.M., van Lier, J.E.,** 2005. Synthesis and Photodynamic Activity of Novel Asymmetrically Substituted Fluorinated Phthalocyanines, *Bioconjugate Chem.*, **16(5)**, 1166-1175.
- [109] **Dini, D., Yang, G.Y., Hanack, M.,** 2003. Perfluorinated Phthalocyanines for Optical Limiting: Evidence for The Direct Correlation Between Substituent Electron Withdrawing Character and The Nonlinear Optical Effect, *J. Chem. Phys.*, **119(9)**, 4857-4864.
- [110] **Manaka, T. and Iwamoto, M.,** 2003. Electrical Properties of Unsubstituted/Fluorine-Substituted Phthalocyanine Interface Investigated by Kelvin Probe Method, *Thin Solid Films*, **438-439**, 157-161.
- [111] **Young, J.G., Onyebuagu, W.,** 1990. Synthesis and Characterization of Disubstituted Phthalocyanines, *J. Org. Chem.*, **55**, 2155-2159.
- [112] **Mueller, A., Kowalewski, T., Wooley, K.L.,** 1998. Synthesis, Characterization and Derivatization of Hyperbranched Polyfluorinated Polymers, *Macromolecules*, **31**, 776-786.
- [113] **Gan, D., Cao, W., Wang, Z.,** 2002. Synthesis and Surface Properties of a Fluorinated Polyether, *J. Fluorine Chem.*, **116**, 59-63.
- [114] **Law, W.F., Liu, R.C.W., Jiang, J., Ng, D.K.P.,** 1997. Synthesis and spectroscopic properties of octasubstituted (phthalocyaninato) titanium(IV) complexes, *Inorg. Chim. Acta*, **256**, 147-150.
- [115] **Ogunsipe, A., Maree, D., Nyokong, T.,** 2003. Solvent Effects On The Photochemical and Fluorescence Properties of Zinc Phthalocyanine Derivatives, *J. Mol. Struct.*, **650**, 131-140.
- [116] **Durmuş, M., Chen, J.Y., Zhao, Z.X., Nyokong, T.,** 2008. Energy Transfer in Zinc Porphyrin–Phthalocyanine Heterotrimer and Heterononamer Studied by Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET), *Spectrochim. Acta Part A*, **70(1)**, 42-49.
- [117] **Leng, X., Choi, C., Lo, P. and Ng, D.K.P.,** 2007. Assembling a Mixed Phthalocyanine-Porphyrin Array in Aqueous Media through Host–Guest Interactions, *Org. Lett.*, **9 (2)**, 231–234.
- [118] **Ng, A. C. H., Li, X. and Ng, D. K. P.,** 1999. Synthesis and Photophysical Properties of Nonaggregated Phthalocyanines Bearing Dendrimeric Substituents, *Macromolecules*, **32 (16)**, 5292-5298.
- [119] **Özçeşmeci, İ., Güney, O., Okur, A.İ., Gül, A.,** 2009. New Phthalocyanines Containing Bulky Electron Rich Substituents, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **13**, 753-759.

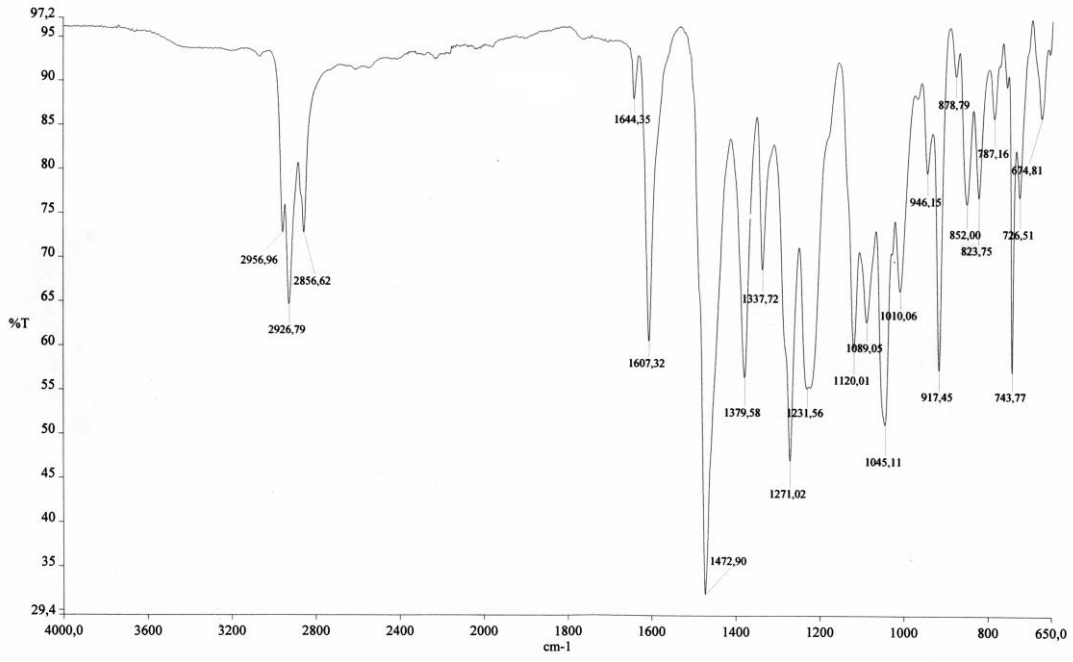
- [120] **Barker, C.A., Zeng, X., Bettington, S., Batsanov, A.S., Martin, R., Bryce, M.R. and Beeby, A.,** 2007. Porphyrin, Phthalocyanine and Porphyrazine Derivatives with Multifluorenyl Substituents as Efficient Deep-Red Emitters, *Chem. Eur. J.*, **13**, 6710-6717.

EKLER

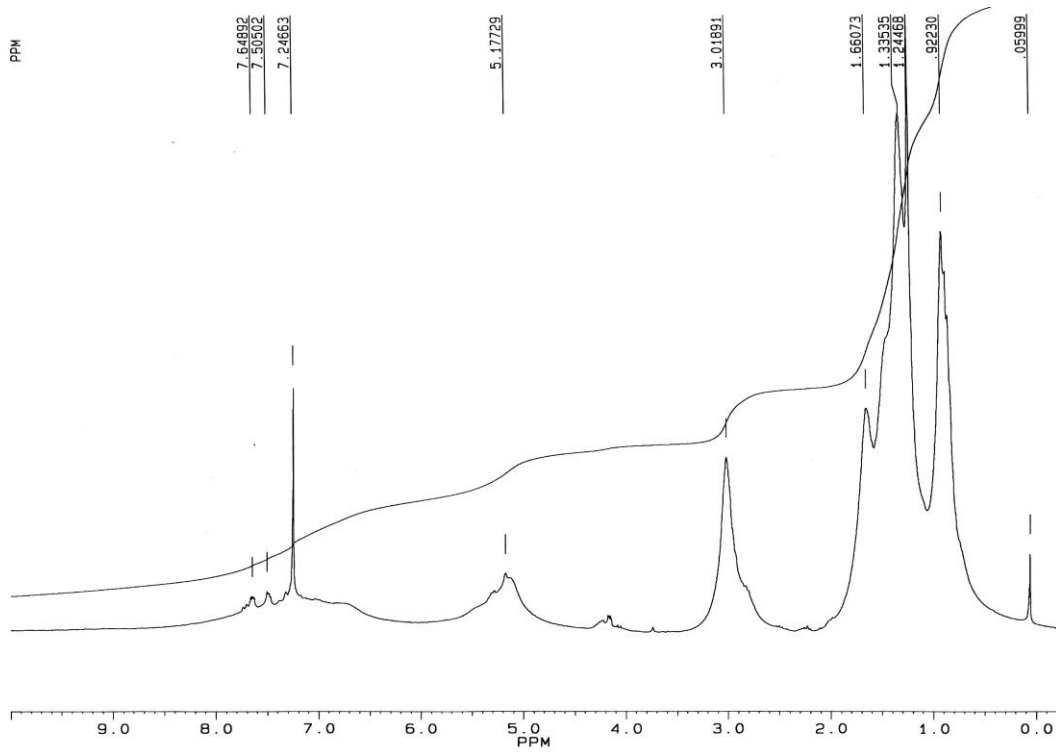
EK A : Sentezlenen bileşiklere ait yapısal analiz spektrumları.

EK A : Sentezlenen bileşiklere ait yapısal analiz spektrumları.

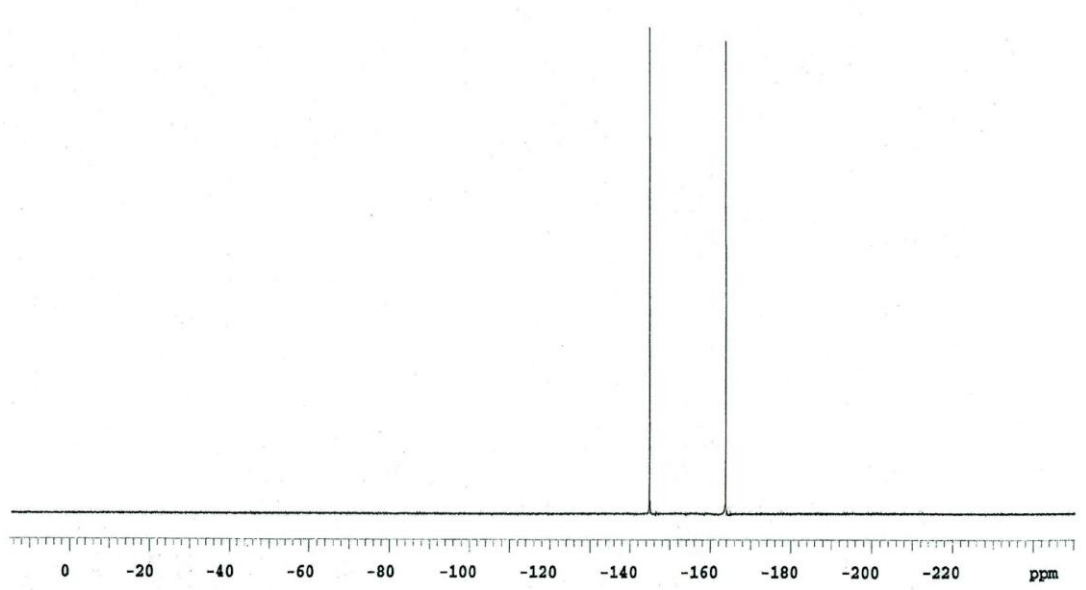




Şekil A.3 : 2 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



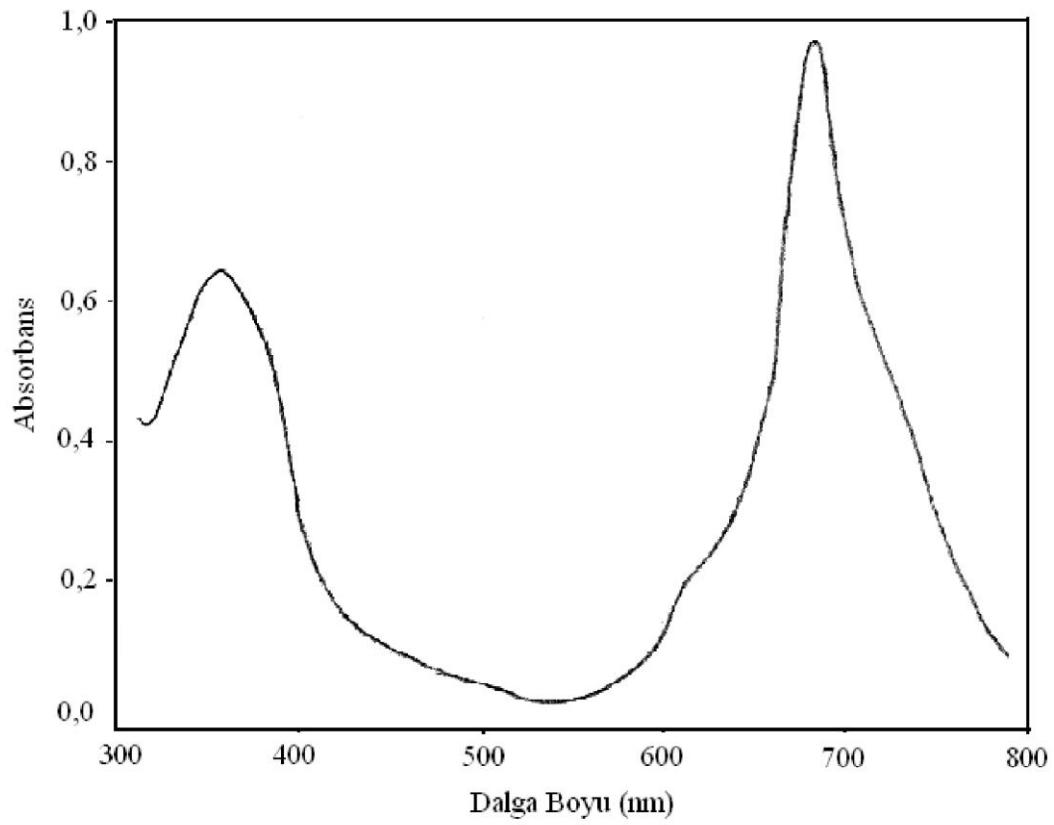
Şekil A.4 : 2 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu.



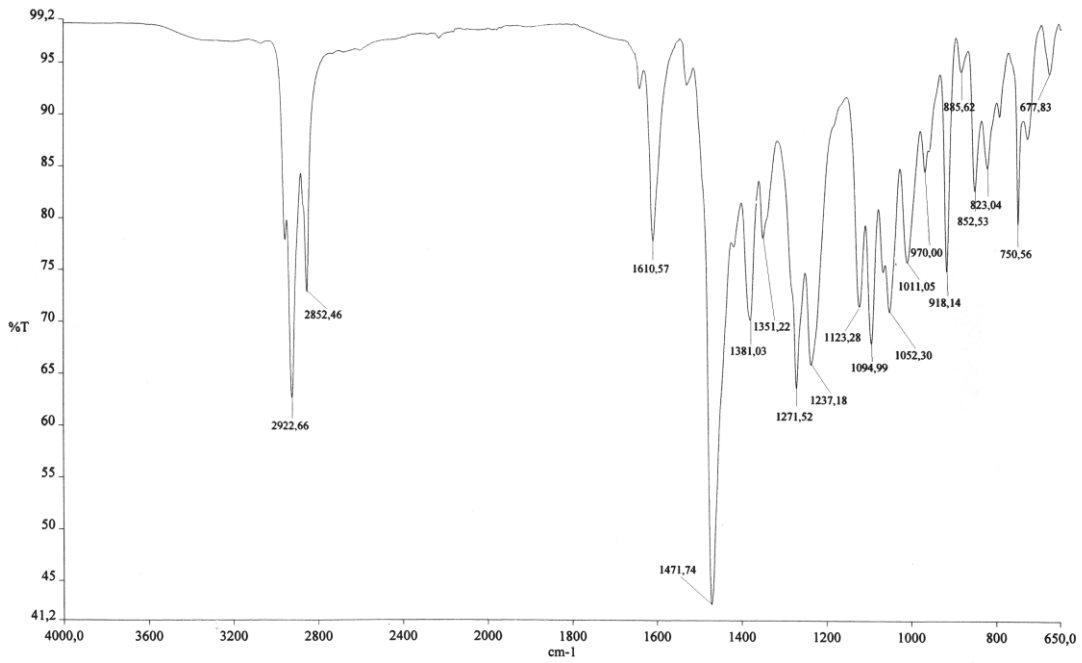
Şekil A.5 : 2 bileşiğine ait ^{19}F NMR spektrumu.



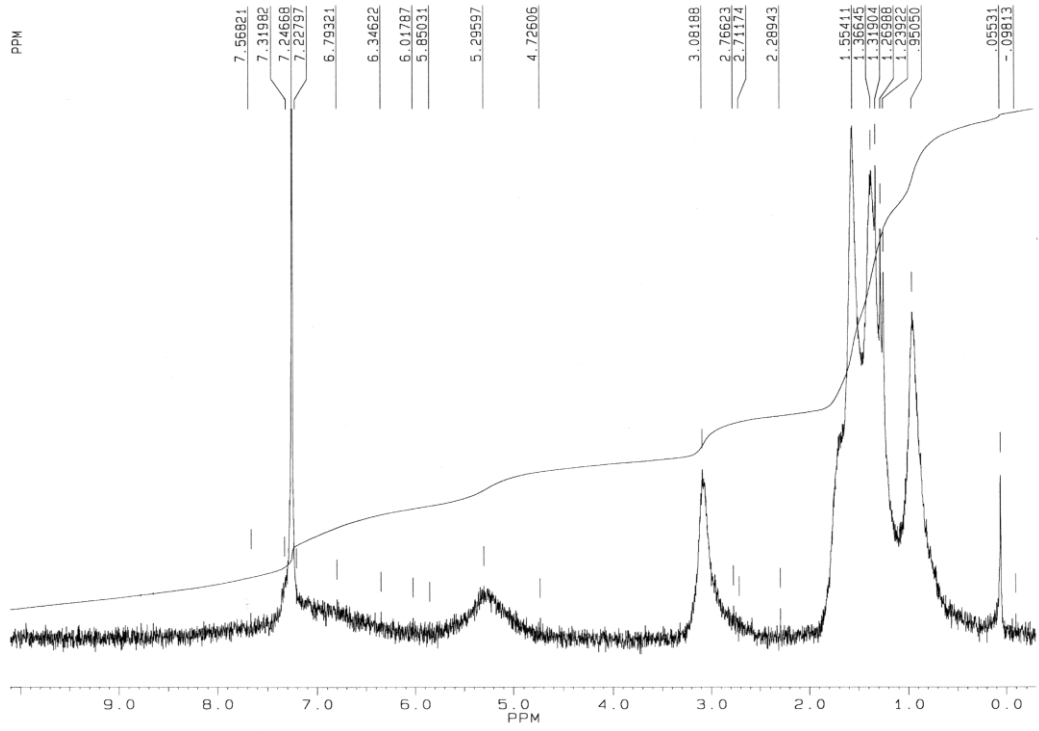
Şekil A.6 : 2 bileşiğine ait ESI-MS kütle spektrumu.



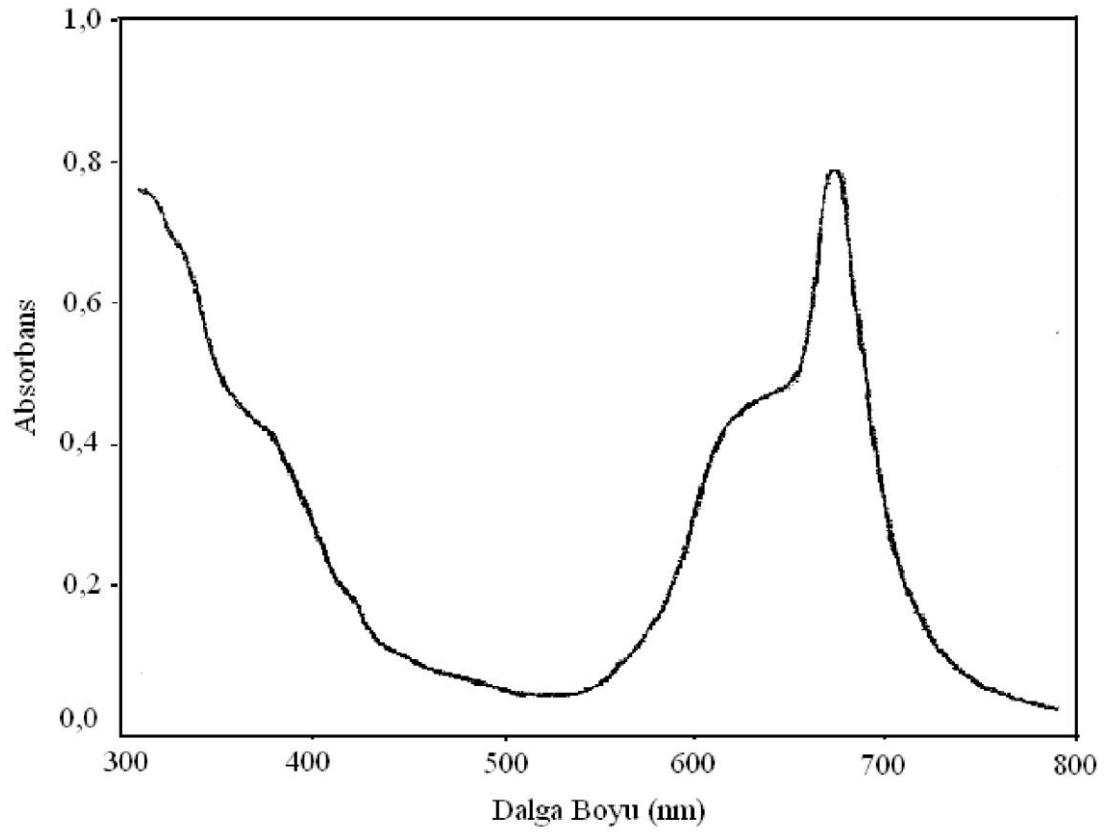
Şekil A.7 : 2 bileşigine ait UV-vis spektrumu.



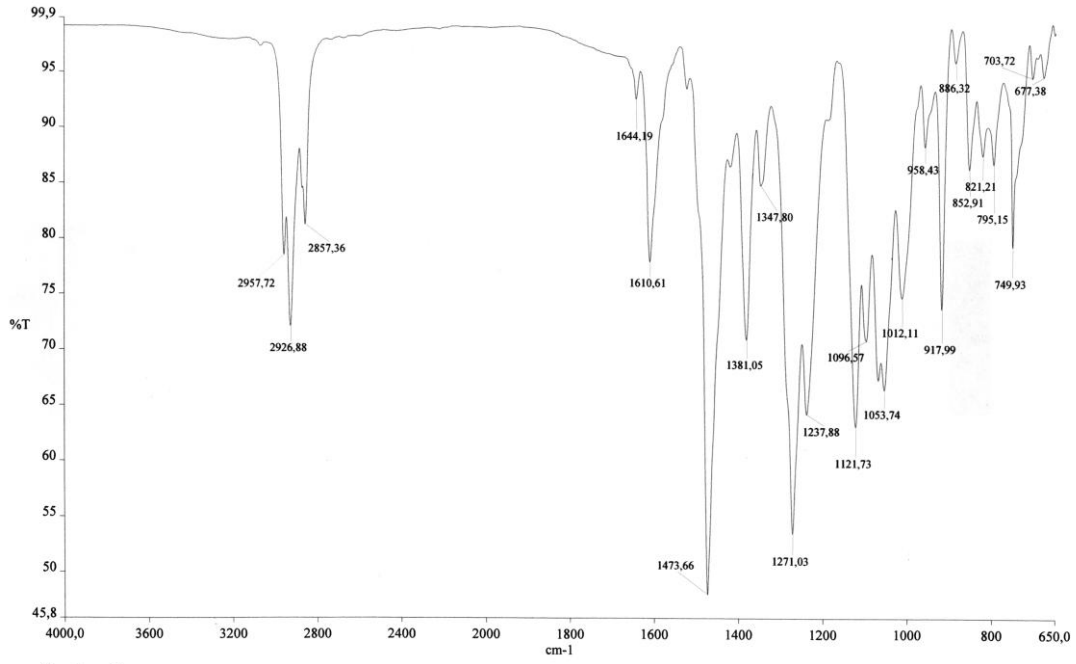
Şekil A.8 : 3 bileşigine ait FT-IR spektrumu.



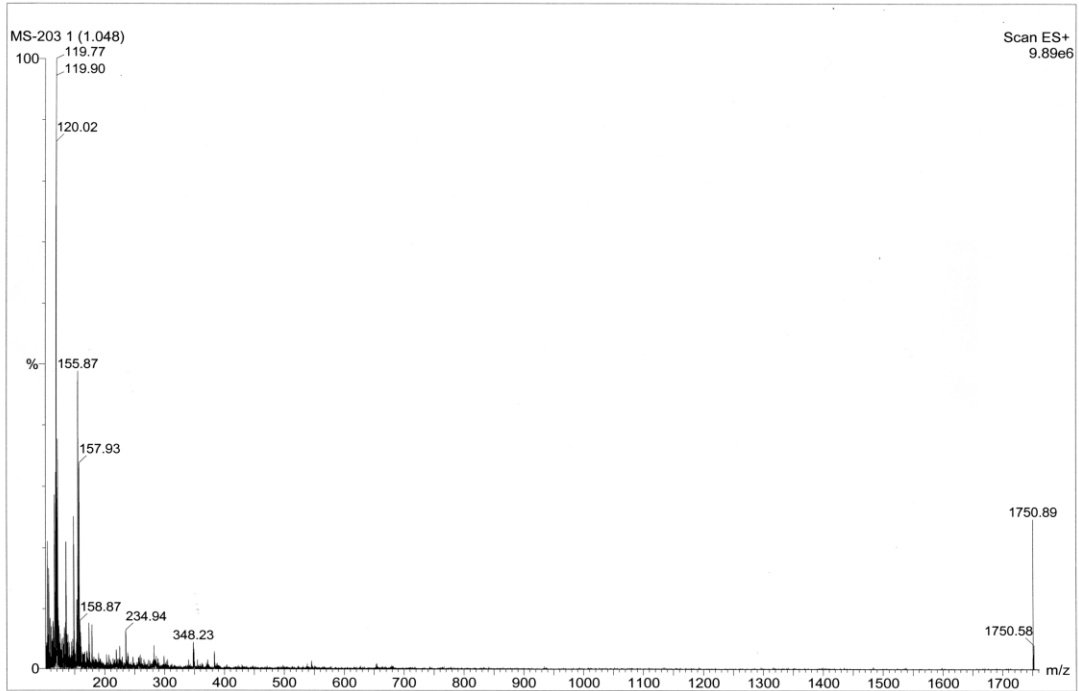
Şekil A.9 : 3 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.



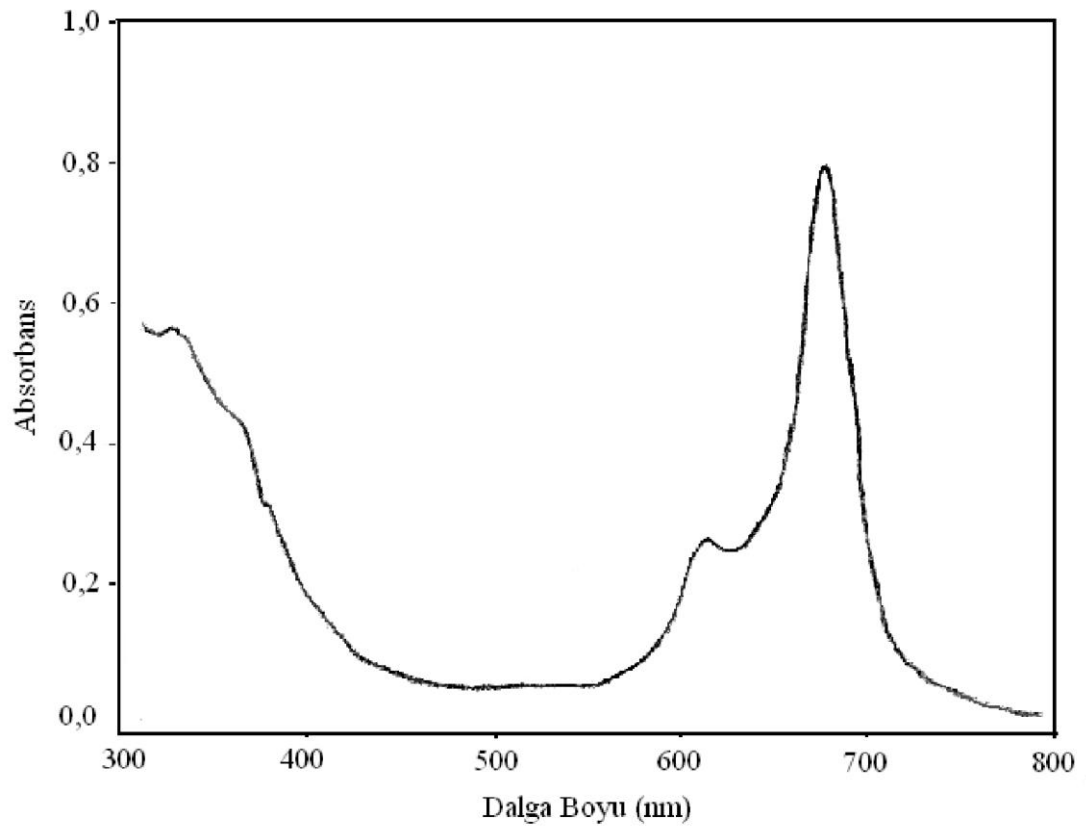
Şekil A.10 : 3 bileşiğine ait UV-vis spektrumu.



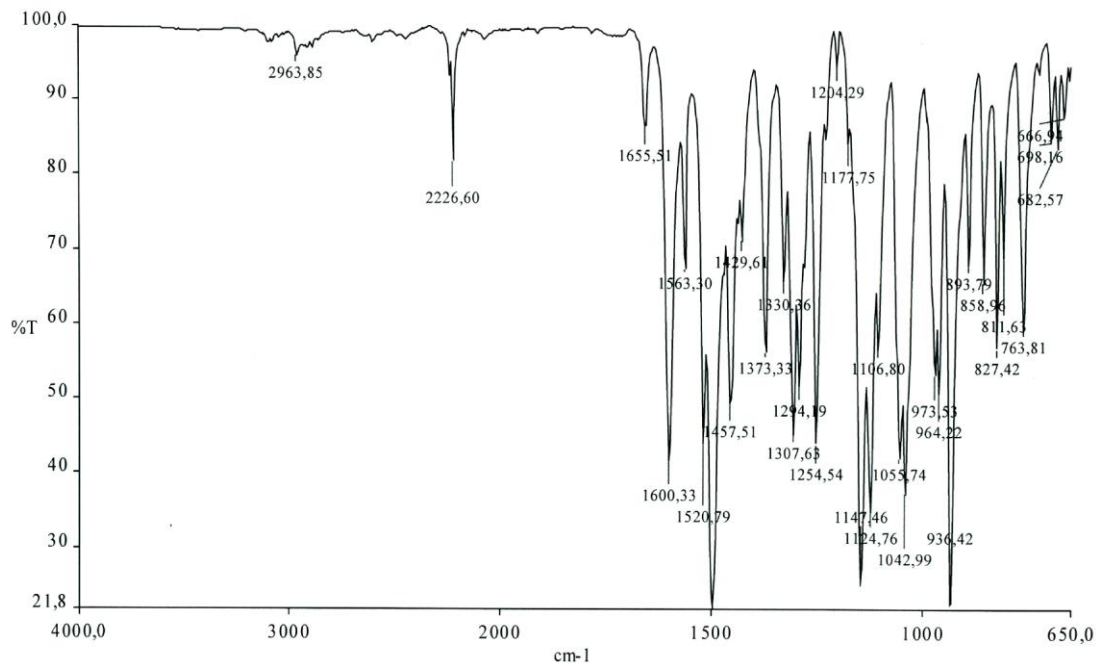
Şekil A.11 : 4 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



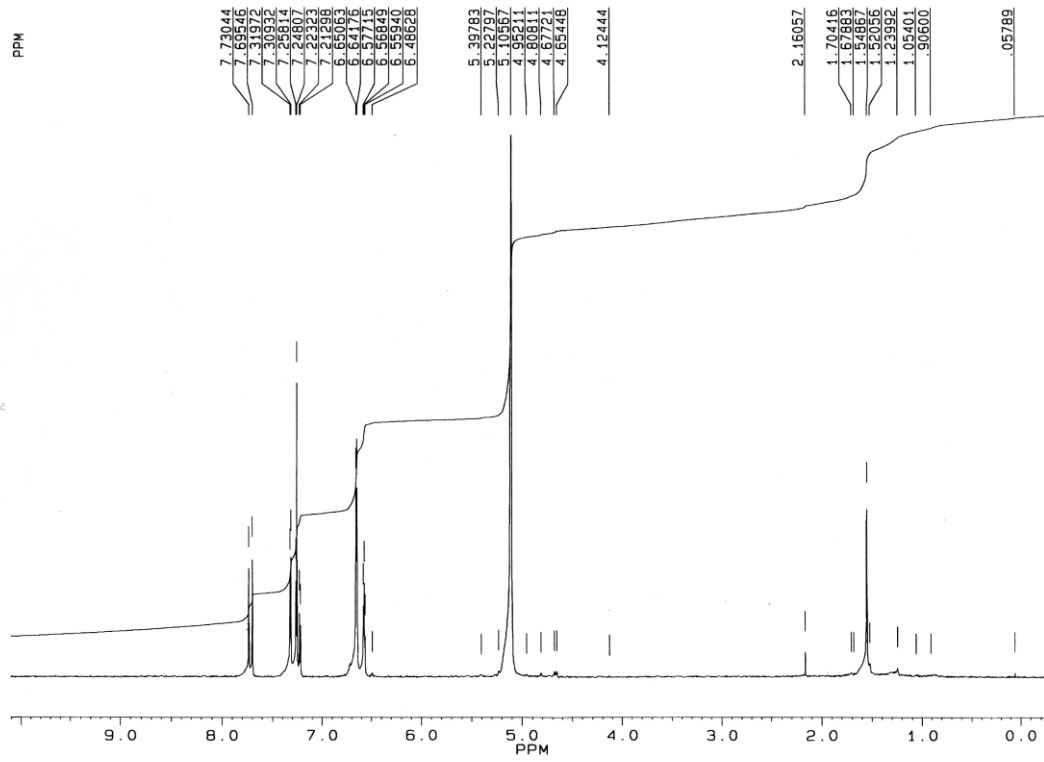
Şekil A.12 : 4 bileşiğine ait ESI-MS kütle spektrumu.



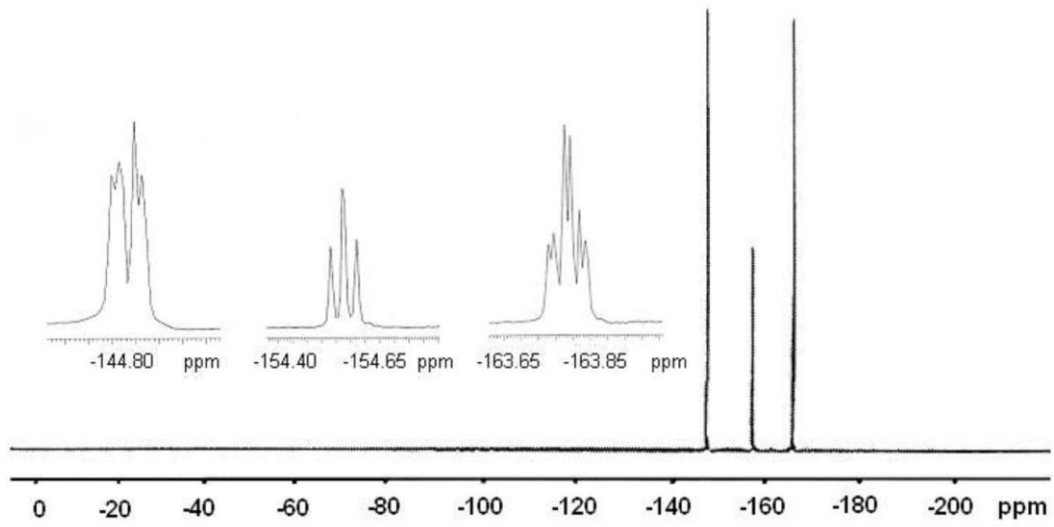
Şekil A.13 : 4 bileşiğine ait UV-vis spektrumu.



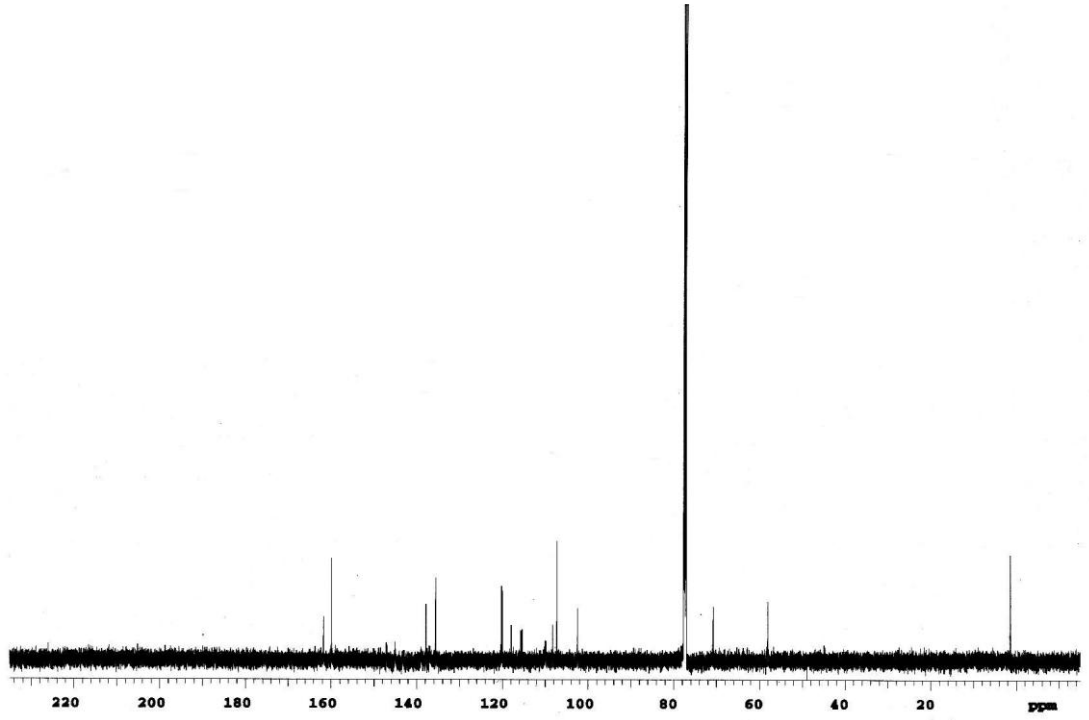
Şekil A.14 : 5 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



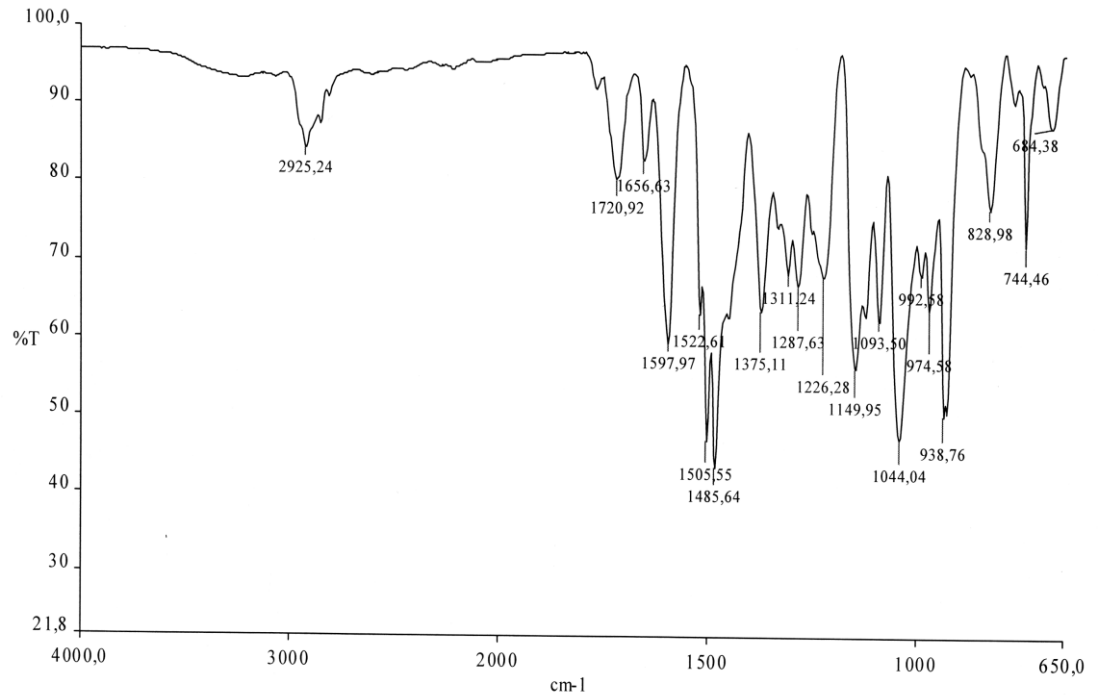
Şekil A.15 : 5 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.



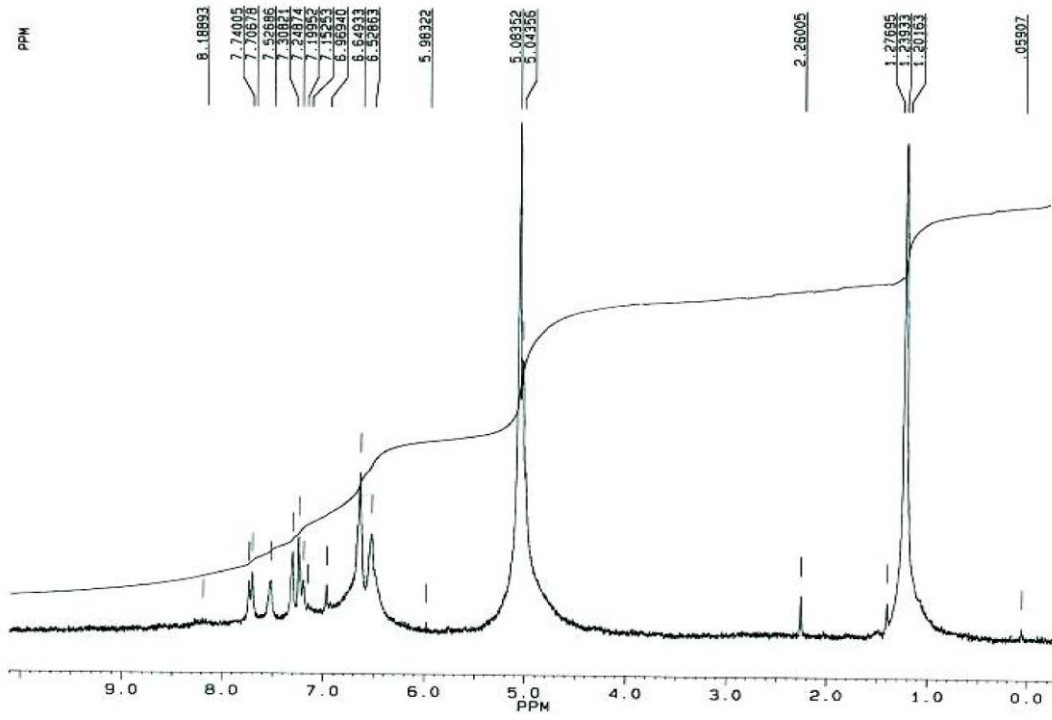
Şekil A.16 : 5 bileşiğine ait ^{19}F NMR spektrumu.



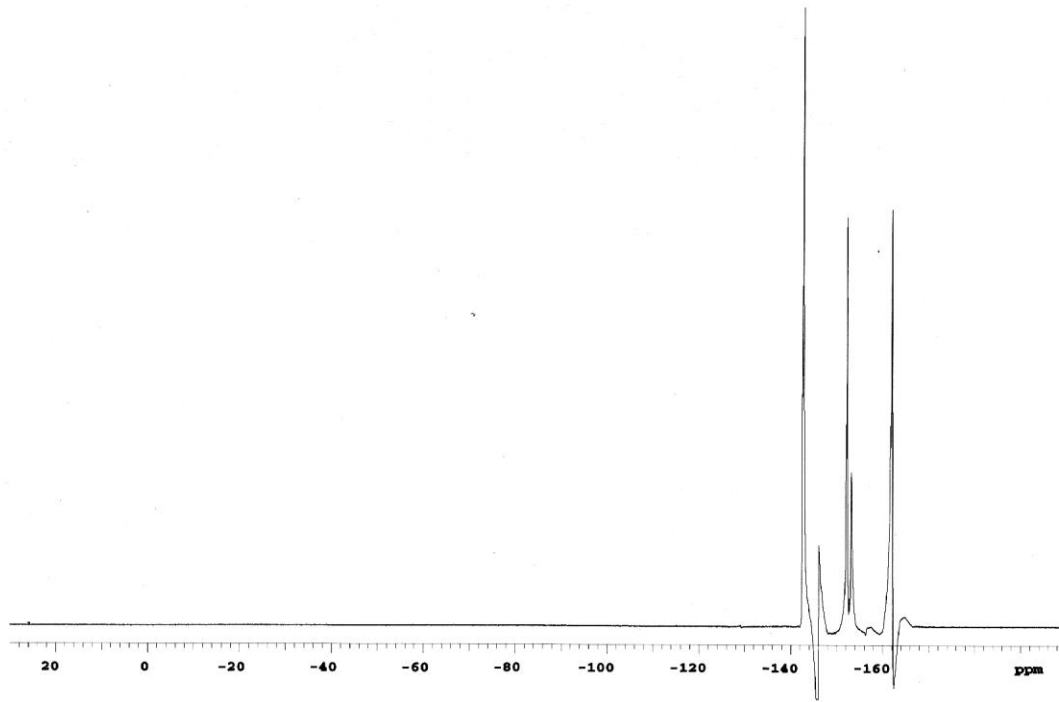
Şekil A.17 : 5 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.



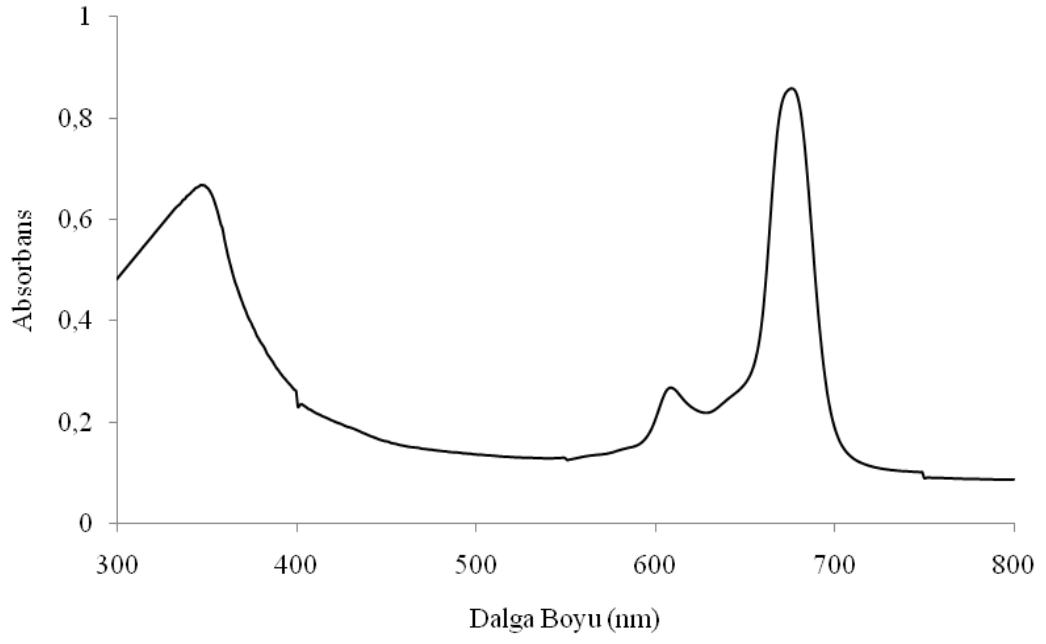
Şekil A.18 : 6 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



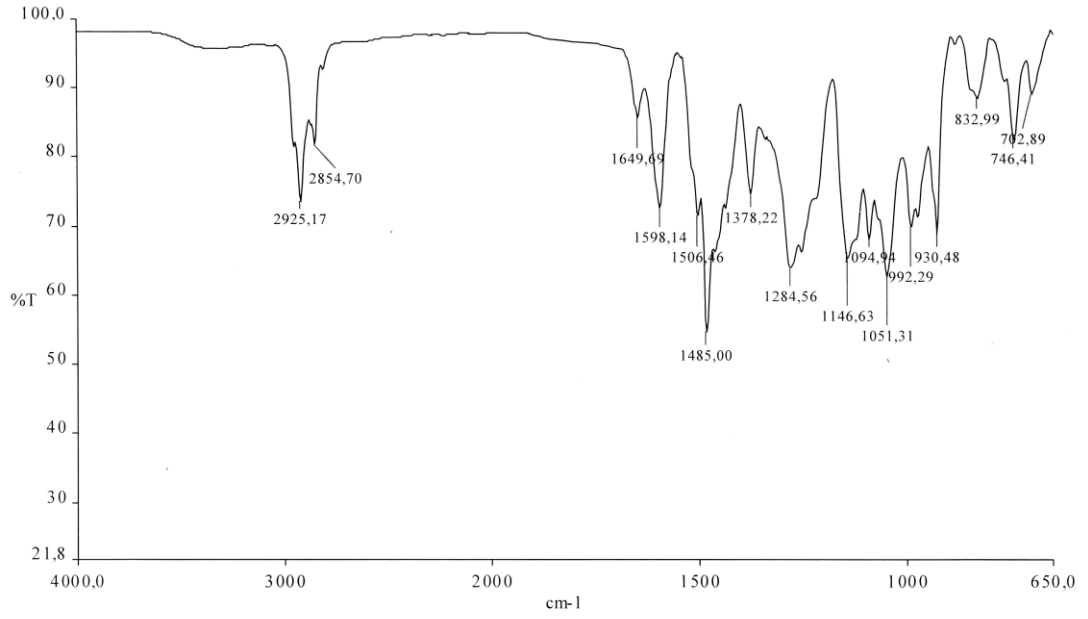
Şekil A.19 : 6 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.



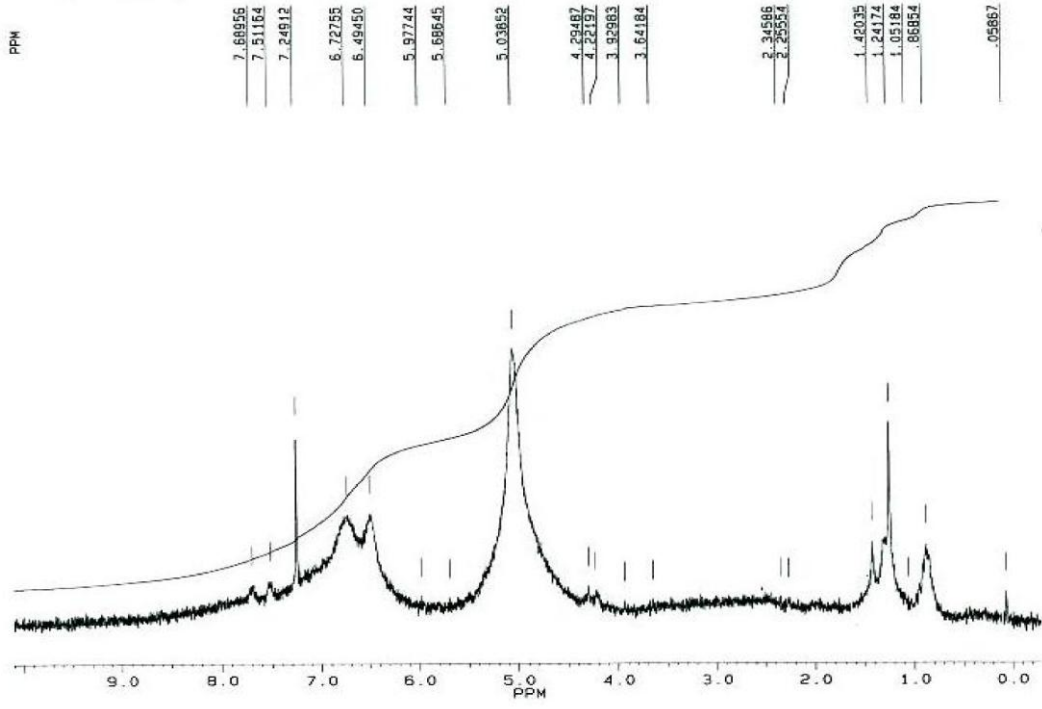
Şekil A.20 : 6 bileşiğine ait ^{19}F NMR spektrumu.



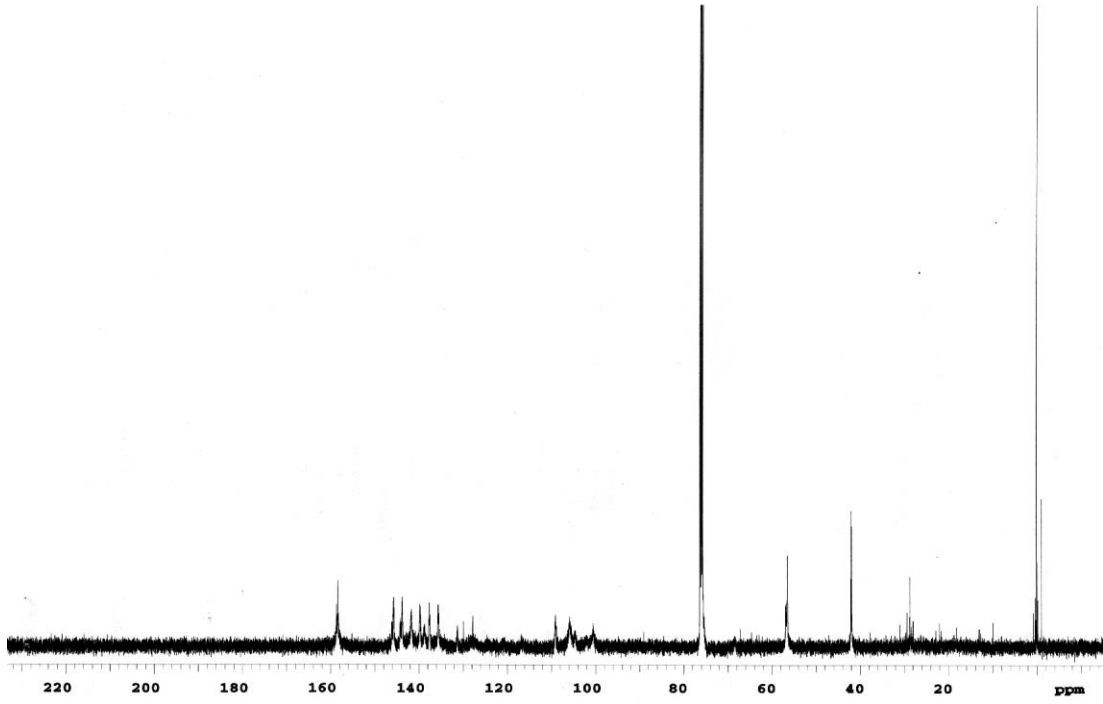
Şekil A.21 : 6 bileşiğine ait UV-vis spektrumu.



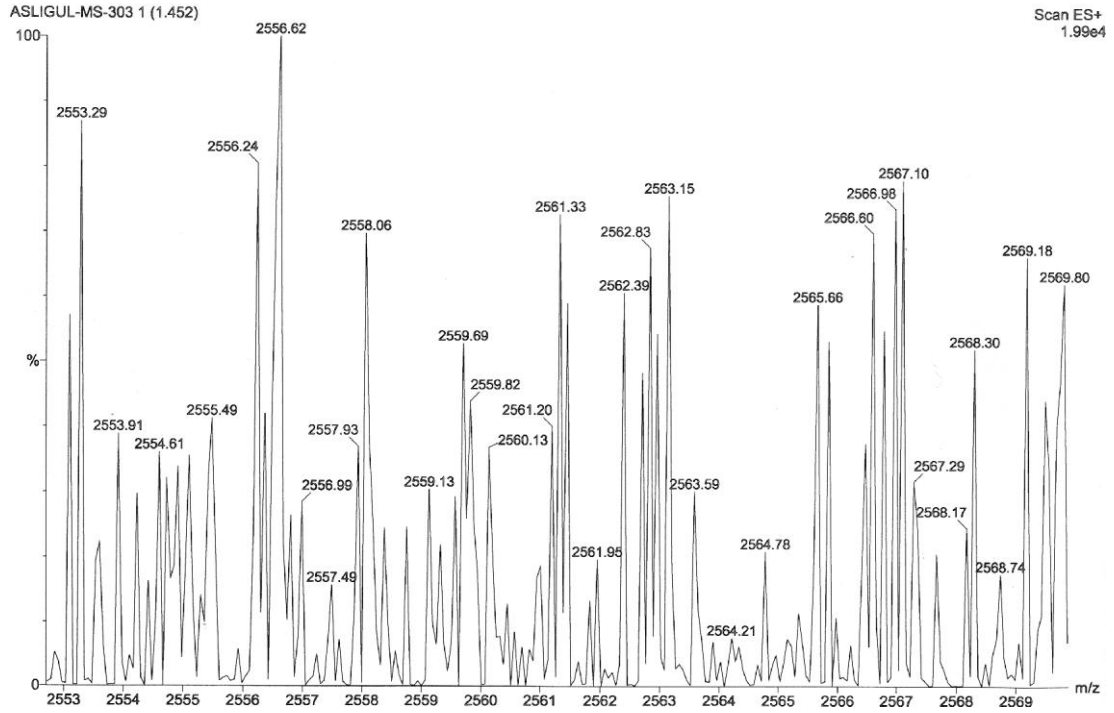
Şekil A.22 : 7 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



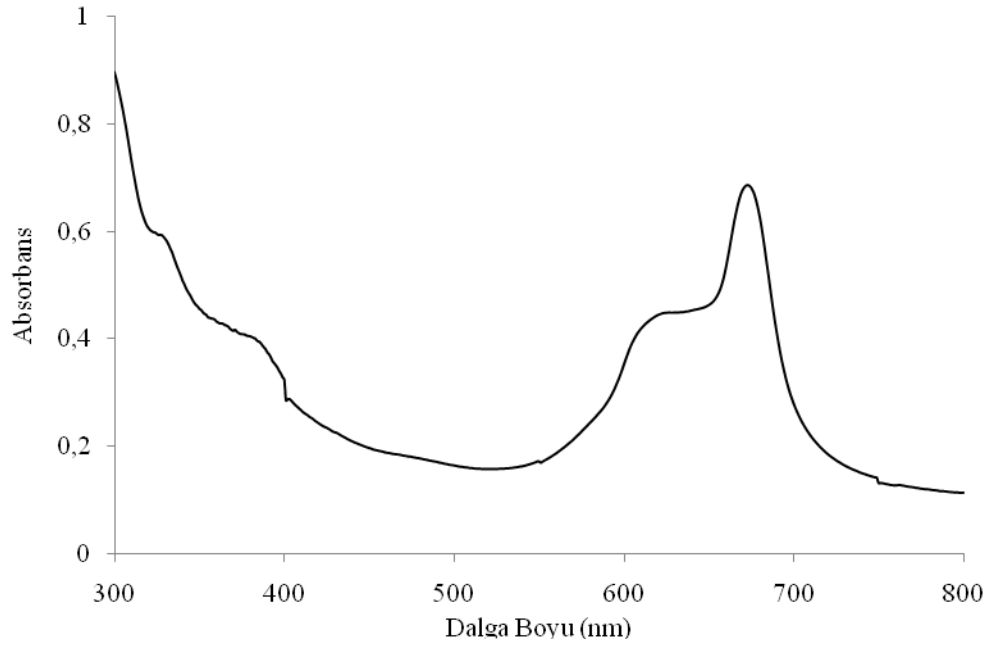
Şekil A.23 : 7 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.



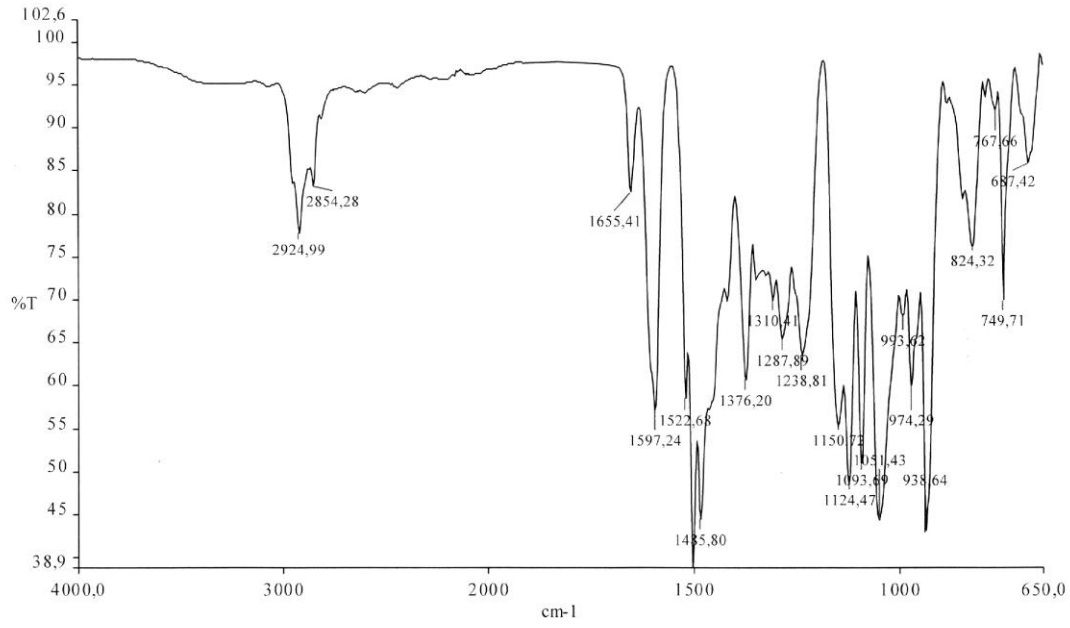
Şekil A.24 : 7 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.



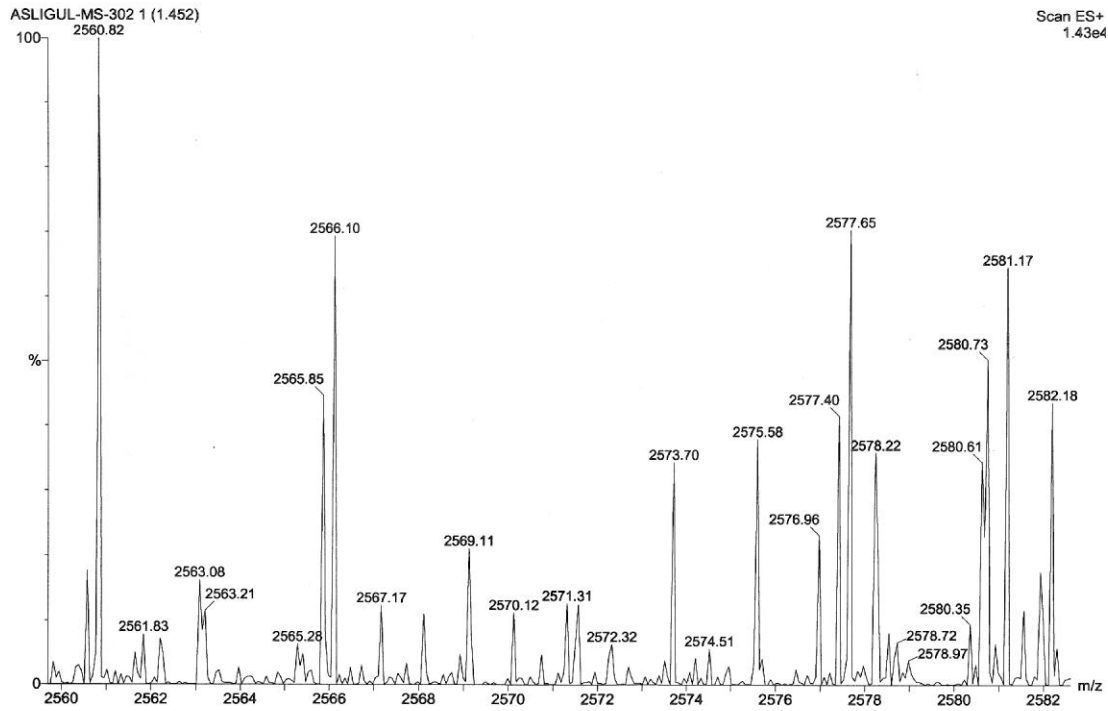
Şekil A.25 : 7 bileşiğine ait ESI-MS kütle spektrumu.



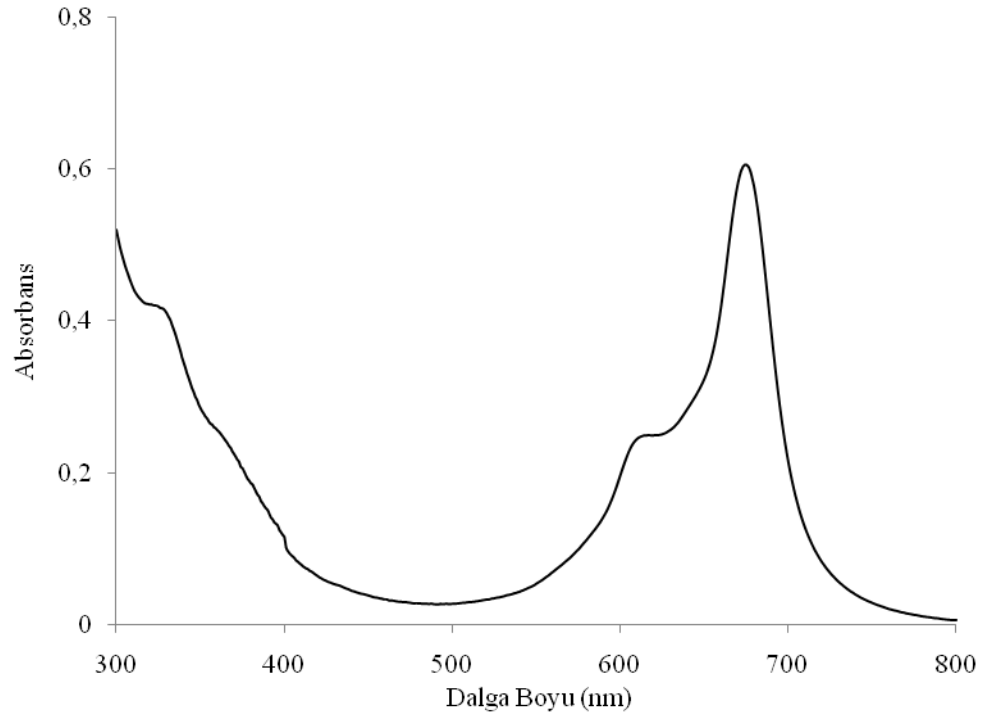
Şekil A.26 : 7 bileşiğine ait UV-vis spektrumu.



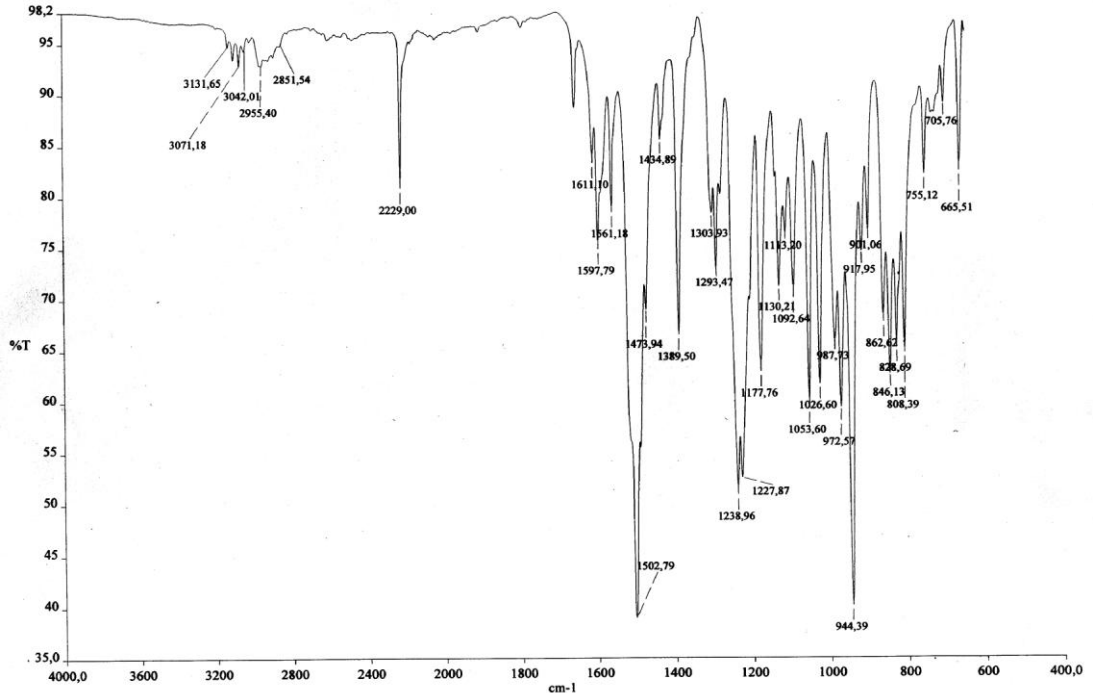
Şekil A.27 : 8 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



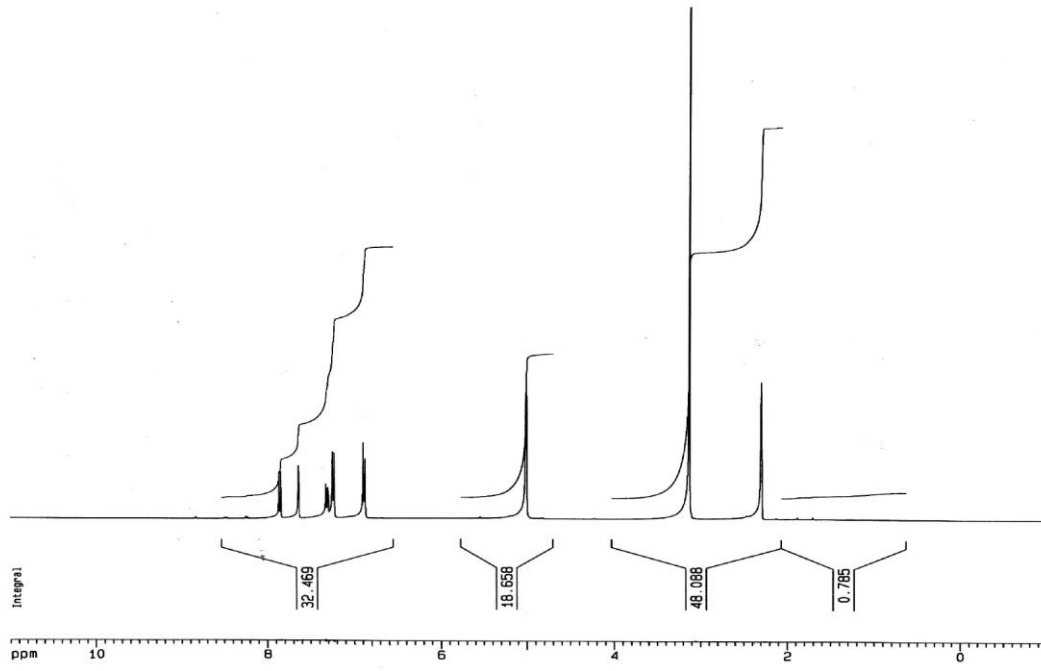
Şekil A.28 : 8 bileşiğine ait ESI-MS kütle spektrumu.



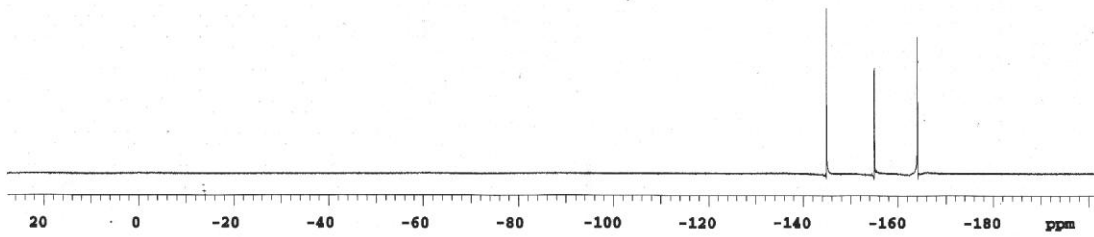
Şekil A.29 : 8 bileşiğine ait UV-vis spektrumu.



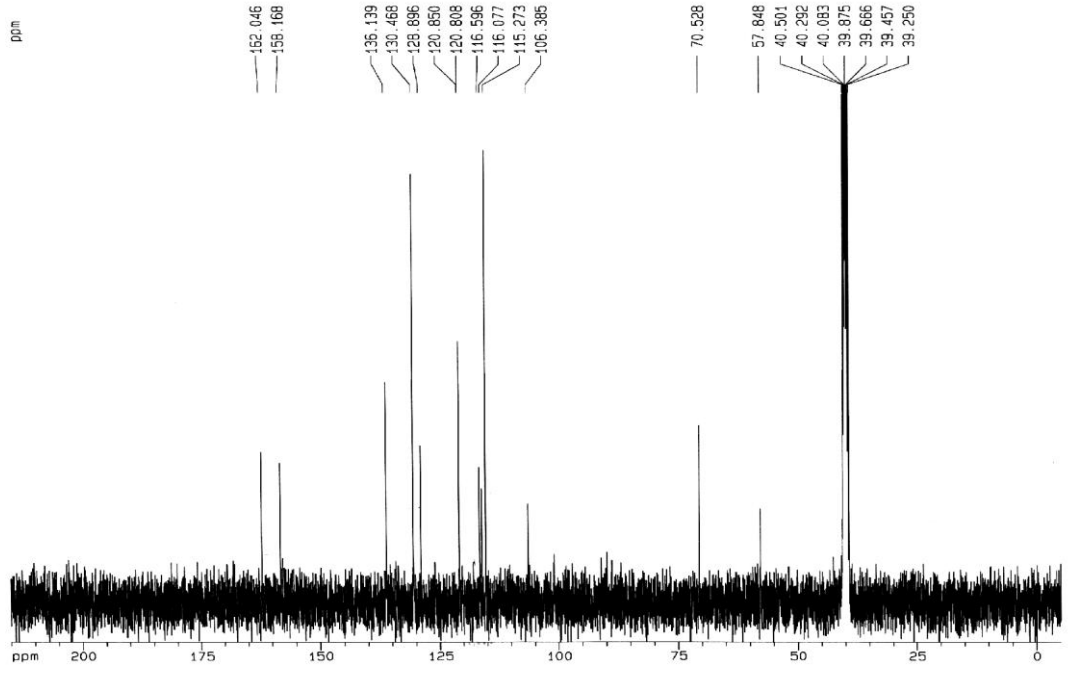
Şekil A.30 : 9 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



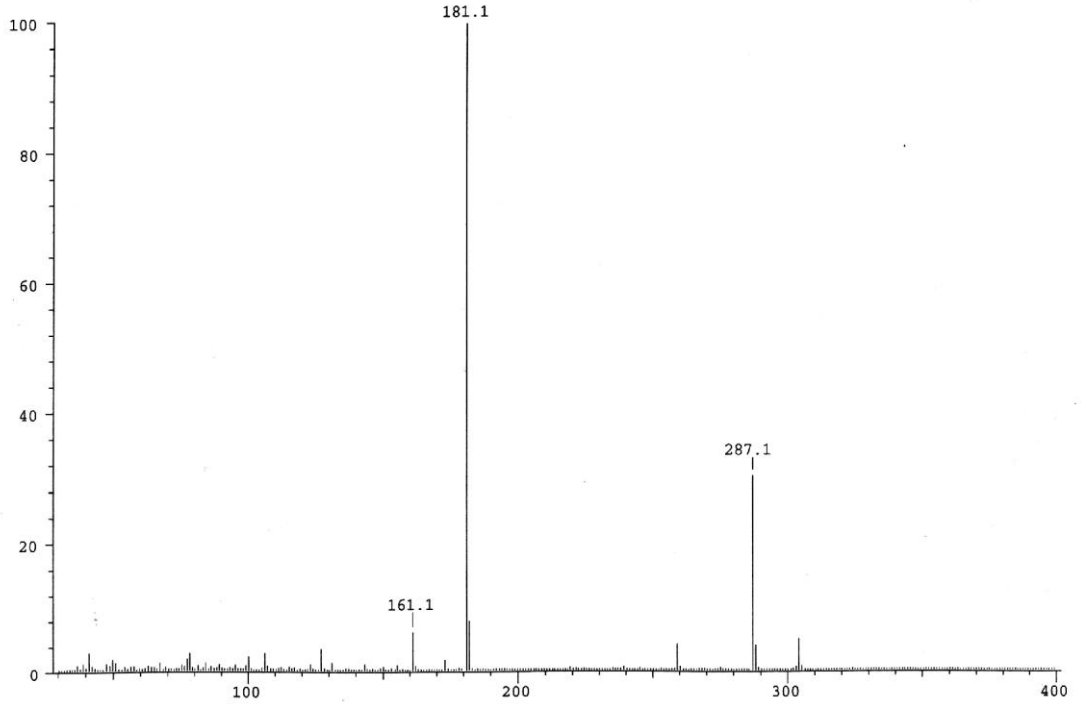
Şekil A.31 : 9 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.



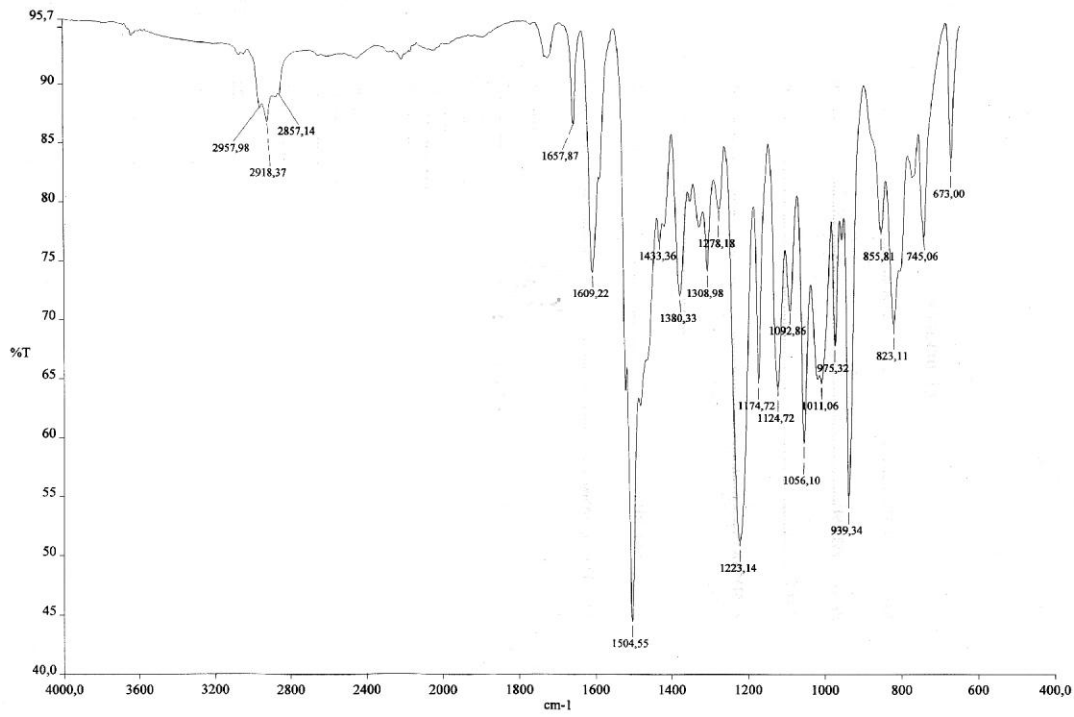
Şekil A.32 : 9 bileşiğine ait ^{19}F NMR spektrumu.



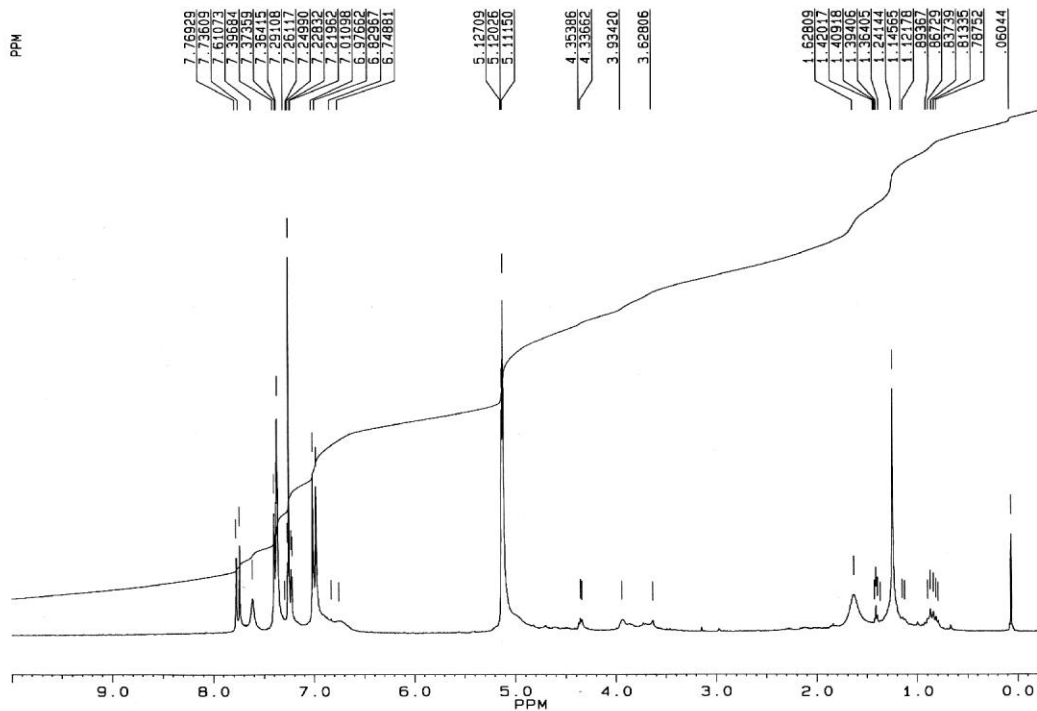
Şekil A.33 : 9 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.



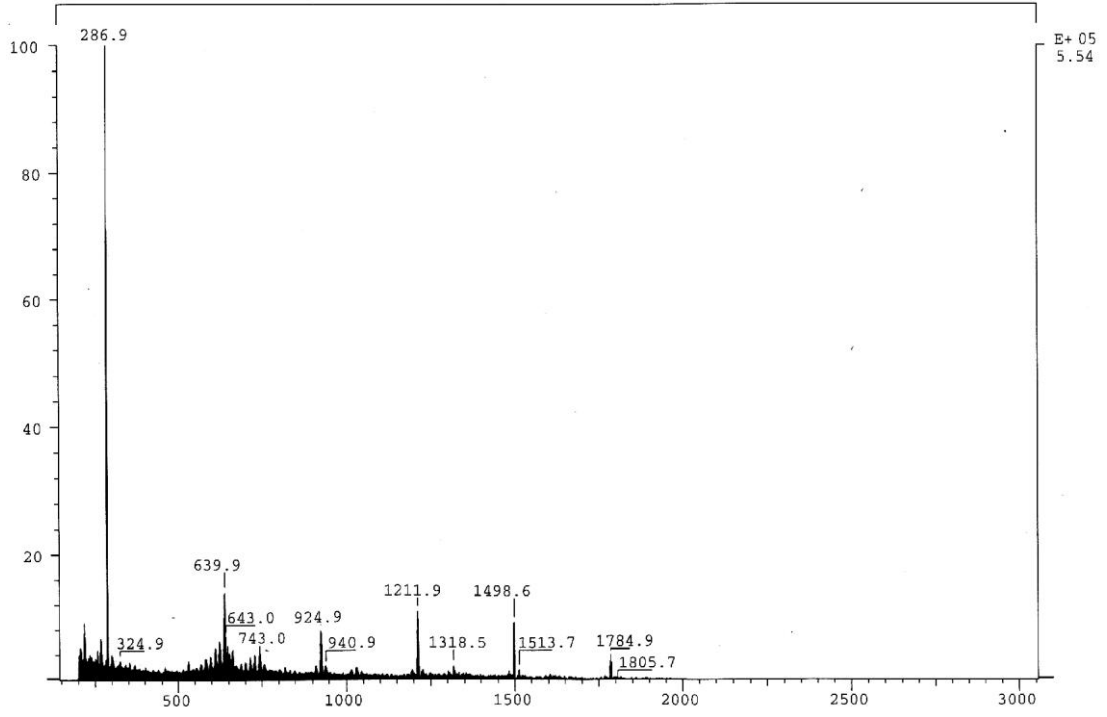
Şekil A.34 : 9 bileşiğine ait ESI-MS kütle spektrumu.



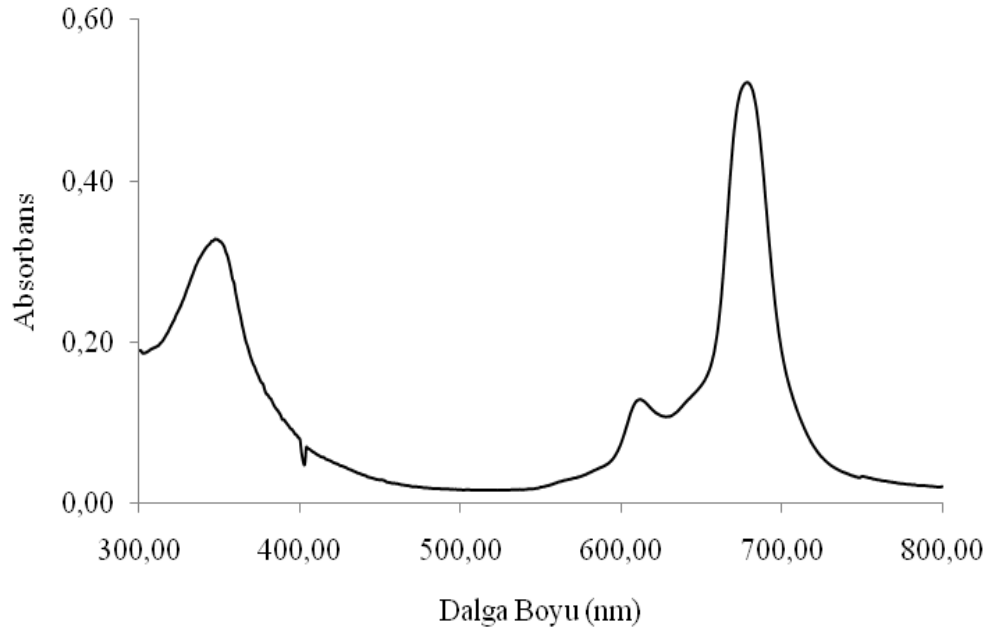
Şekil A.35 : 10 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



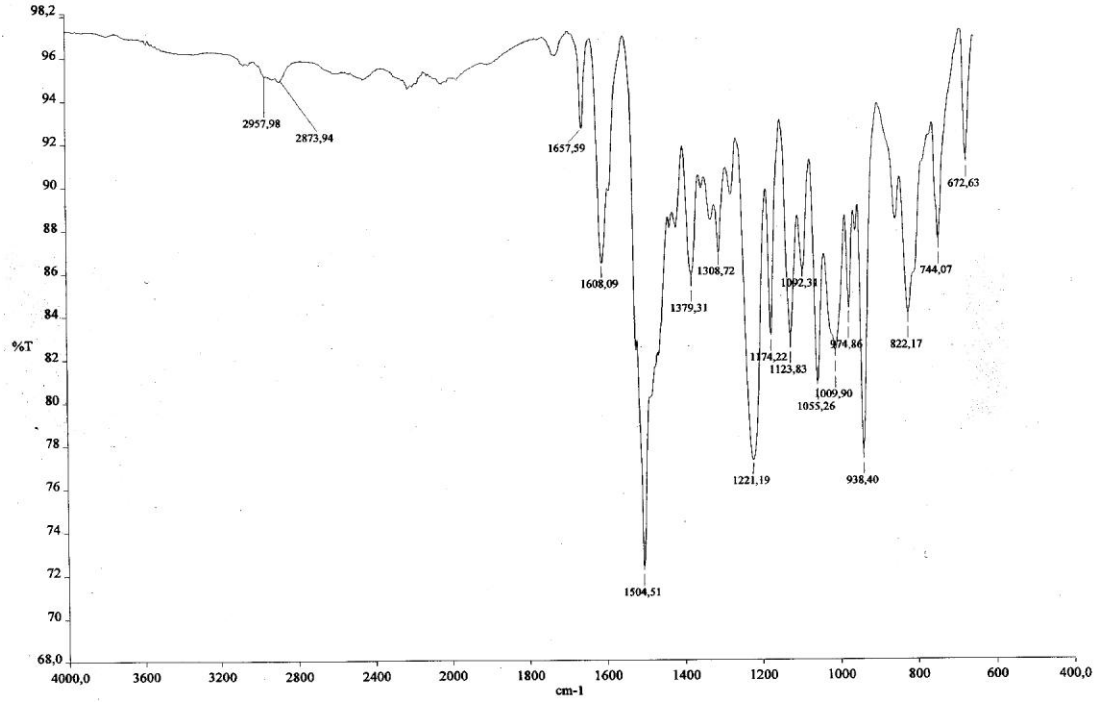
Şekil A.36 : 10 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu.



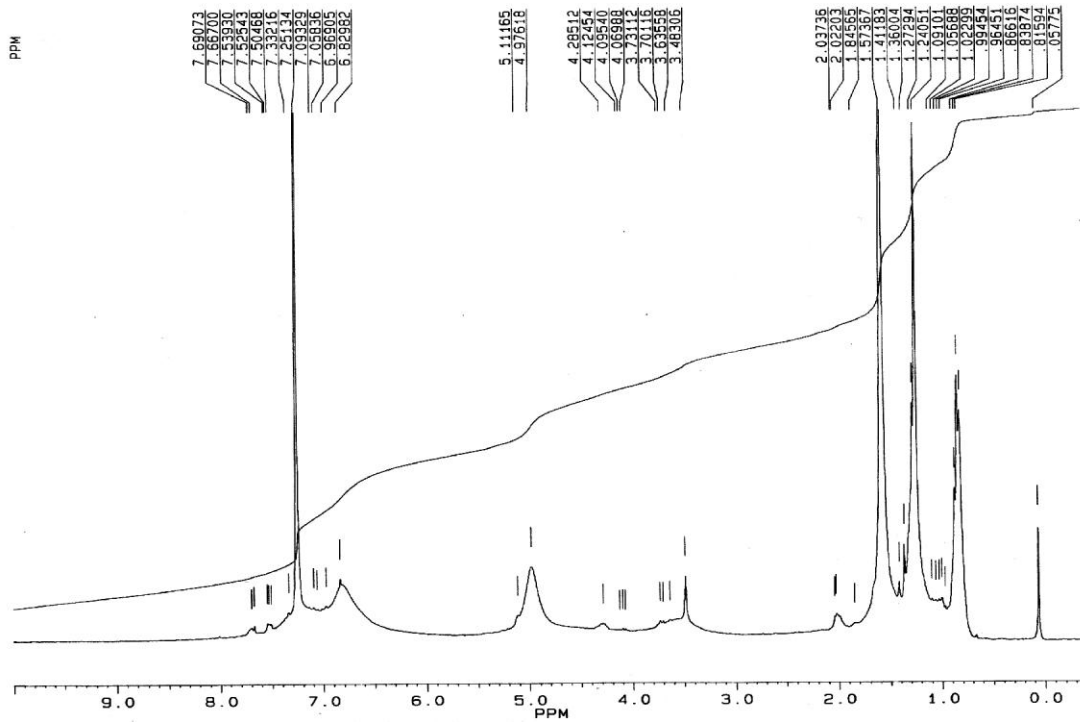
Şekil A.37 : 10 bileşiğine ait FAB-MS kütle spektrumu.



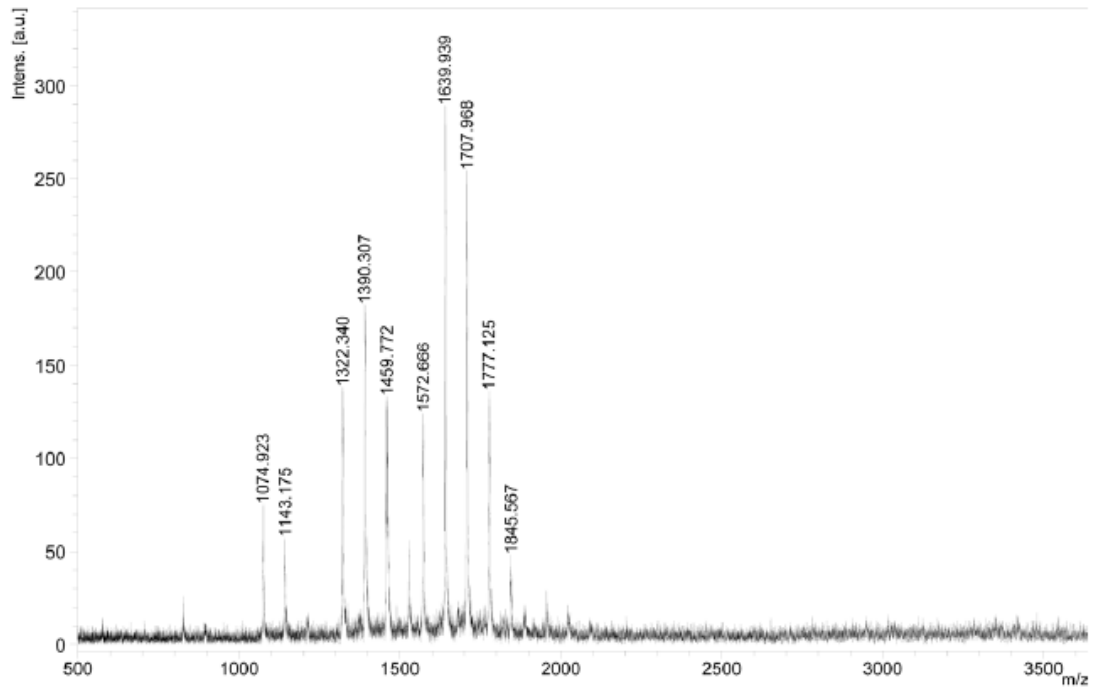
Şekil A.38 : 10 bileşiğine ait UV-vis spektrumu.



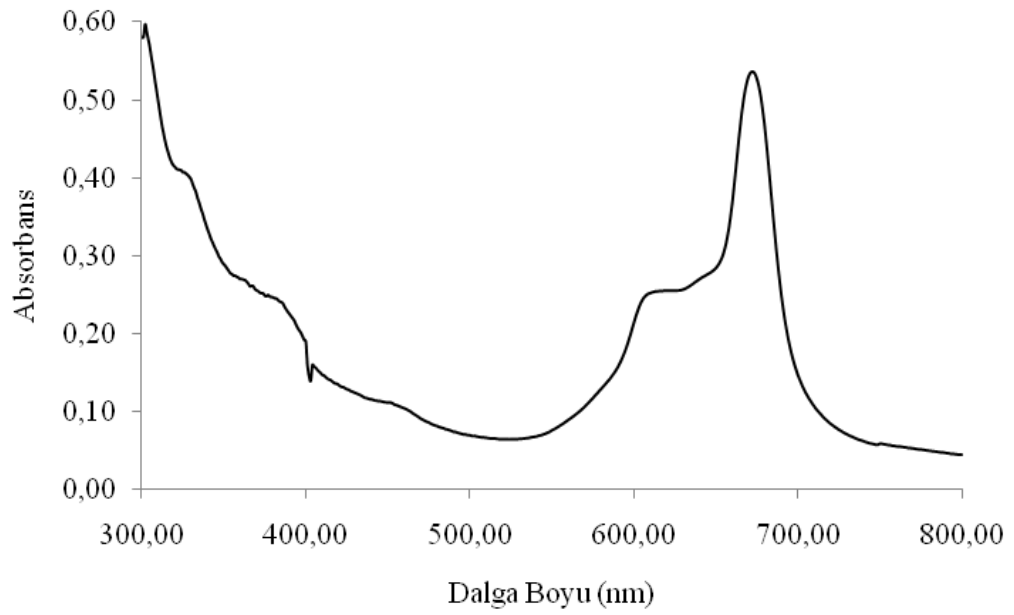
Şekil A.39 : 11 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



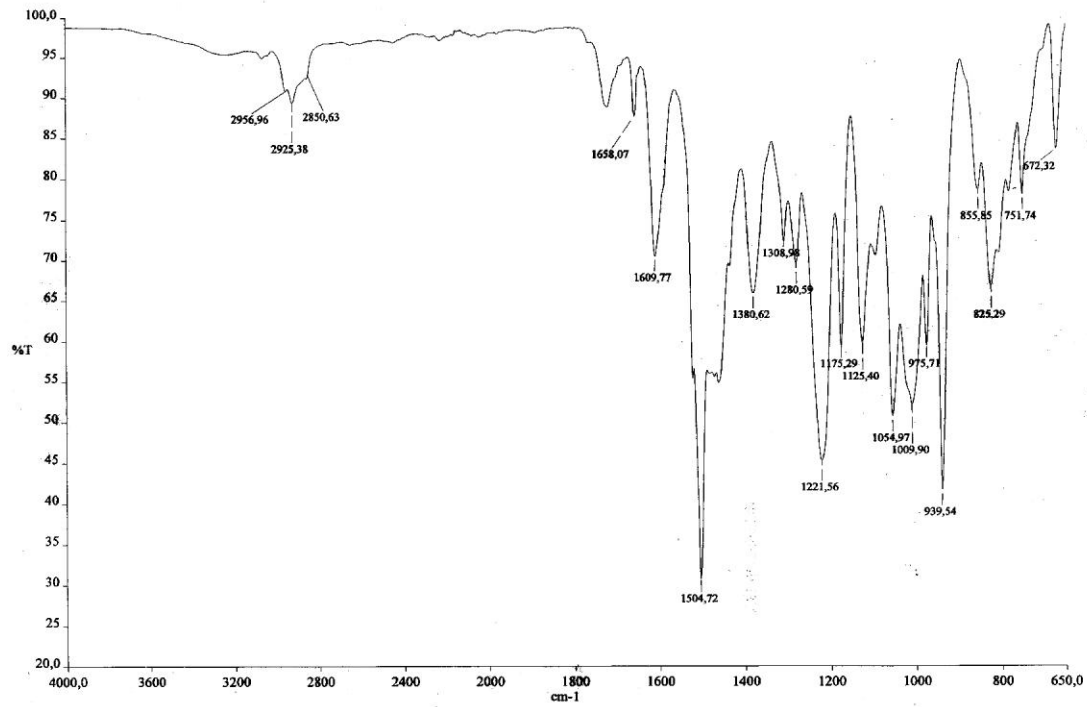
Şekil A.40 : 11 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu.



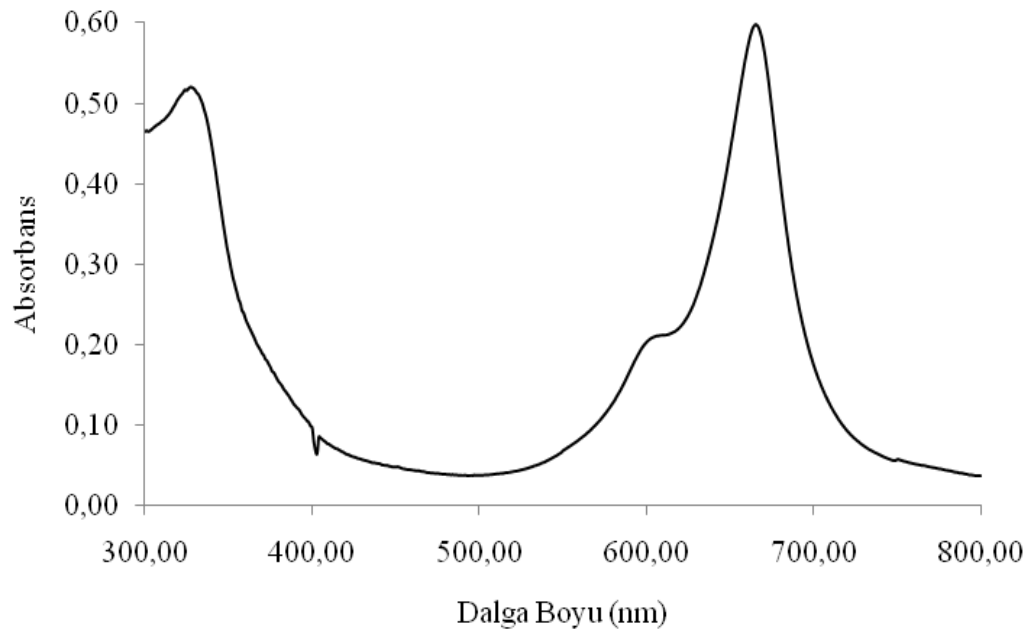
Şekil A.41 : 11 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu.



Şekil A.42 : 11 bileşiğine ait UV-vis spektrumu.



Şekil A.43 : 12 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



Şekil A.44 : 12 bileşiğine ait UV-vis spektrumu.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Mukaddes Özçeşmeci

Doğum Yeri ve Tarihi: Kadirli/Osmaniye, 25.09.1980

Adres: İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Maslak/İstanbul

Lisans Üniversitesi: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Kimya Bölümü

Yayın Listesi:

- **Mukaddes Selçukoğlu**, Esin Hamuryudan, Novel phthalocyanines with pentafluorobenzyloxy-substituents, *Dyes and Pigments*, **74**, 2007, 17-20.
- Atıf Koca, Ali Rıza Özkaya, **Mukaddes Selçukoğlu**, Esin Hamuryudan, Electrochemical and spectroelectrochemical characterization of the phthalocyanines with pentafluorobenzyloxy-substituents, *Electrochimica Acta*, **52**, 2007, 2683-2690.
- **Mukaddes Özçeşmeci**, Esin Hamuryudan, The synthesis and characterization of functionalized polyfluorinated phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, **77**, 2008, 457-461.
- Michael Hanack, Zafar Iqbal, Alexey Lyubimtsev, İbrahim Özçeşmeci, **Mukaddes Özçeşmeci**, Thomas Ziegler, Synthesis of unusual phthalocyanines and naphthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **13**, 2009, 312-321.
- Atıf Koca, **Mukaddes Özçeşmeci**, Esin Hamuryudan, Substituents effects to the electrochemical, and in-situ spectroelectrochemical, behaviors of metallophthalocyanines: electrocatalytic application for hydrogen evolution reaction, *Electroanalysis*, (baskıda).