

**12-ÜYELİ DİAZADİOKSA-MAKROHALKALARI İÇEREN
YENİ TİP FTALOSİYANİNLER.**

100688

DOKTORA TEZİ
Yük.Kim. Tanju CEYHAN
Enstitü No:509970001012

100688

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 7 Temmuz 1999
Tezin Savunulduğu Tarih: 4 Kasım 1999

Tez Danışmanı : Prof.Dr.Özer BEKAROĞLU
Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. Ahmet GÜL (İ.T.Ü.)
Prof. Dr. A.İhsan OKUR (İ.T.Ü.)
Prof.Dr.Vefa AHSEN (G.Y.T.E.)
Prof. Dr. Saim ÖZKAR (O.D.T.Ü.)

KASIM 1999

ÖNSÖZ

İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde doktora çalışmalarına başladığım andan itibaren her türlü imkanı sağlayan, değerli önerileriyle yol gösteren tez yöneticim hocam Sayın Prof. Dr. Özer BEKAROĞLU'na

Çalışmaların süresince, yardımlarını gördüğüm Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL, Sayın Prof. Dr. Ali İhsan OKUR, Sayın Doç. Dr. Ali CİHAN, Sayın Doç. Dr. Makbule KOÇAK ve Tüm Anorganik Kimya Anabilim dalı elemanlarına,

Ayrıca çalışmalarım boyunca, beni destekleyip, her türlü fedakârlıktan kaçınmadan, teşvikleriyle bana yardımcı olan, değerli eşim Dr. Onur CEYHAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

İstanbul, 1999

Tanju CEYHAN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÖZET	xii
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ftalosiyaninler	3
2.1.1. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Yapıları	4
2.1.2. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri	5
2.1.3. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri ve Stabiliteleri	7
2.1.4. Ftalosiyaninlerin Sentezi	9
2.1.4.1. Simetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi	10
2.1.4.2. Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi	13
2.1.5. Ftalosiyaninlerin Substitüsyon Reaksiyonları ve Türevleri	15
2.1.6. Ftalosiyaninlerin Redoks Reaksiyonları	17
2.1.7. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri	18
2.1.8. Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizmaları	21
2.1.9. Ftalosiyaninlerin Saflaştırma Yöntemleri	24
2.1.10. Polimerik Ftalosiyaninler	26
2.1.11. Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları	29
2.1.12. Ticari Ürünler	31
2.1.12.1. Mavi Ftalosiyaninler	32
2.1.12.2. Yeşil Ftalosiyaninler	35
2.1.13. Ftalosiyaninlerin Ekonomik Yönü	35
2.1.14. Ftalosiyaninlerin Uygulamaları	37
2.2. Sıvı Kristaller	44
2.2.1. Sıvı Kristal Hali	44

2.2.2. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması	45
2.3. Taç Eterli ve Sıvı Kristal Özellik Gösteren Ftalosiyaninler	51
2.3.1. Taç Eterli Ftalosiyaninler	51
2.3.2. Sıvı Kristal Özellik Gösteren Ftalosiyaninler	59
2.4. Makrosiklik Bileşikler	64
2.4.1. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi	65
2.4.1.1. Makrohalka Oluşumuna Halkalaşma Tipinin Etkisi	68
2.4.2. Makrosiklik Bileşiklerin Eldesinde Halka Kapatma Metodları	69
2.4.2.1. Seyreltik Çalışma Tekniği	69
2.4.2.2. Polimerlerin Parçalanması (Depolimerizasyon)	70
2.4.2.3. Template Etki	71
2.5. Çalışmanın Amacı	75
3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER	77
3.1. Maddeler	77
3.2. Aletler	77
4. DENEYSEL KISIM	78
4.1. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi	78
4.1.1. 1,2 -Bis [2-Hidrosetoksi] Benzen Sentezi	78
4.1.2. 1,2 -Bis [2-Kloroetoksi] Benzen Sentezi	78
4.1.3. 1,2-Bis-[2-Kloroetoksi]-4.5-Dibrom benzen Sentezi	79
4.1.4. 1,2-Bis-[2-İyodoetoksi]-4.5-Dibrom benzen Sentezi	79
4.1.5. 1,4-Bis-(p-tolil sülfanil) etilendiamin Sentezi	80
4.1.6. Diazadioksa makrosiklik türevi Sentezi; (1)	80
4.1.7. Diazadioksa makrosiklik türevi Sentezi; (2)	81
4.1.8. Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi; (3)	82
4.1.9. Çinko (II) Ftalosiyanin Sentezi; (4)	82
4.1.10. Bakır (II) Ftalosiyanin Sentezi; (5)	83
4.1.11. Lutesyum (III) Ftalosiyanin Sentezi; (6)	83

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR	86
5.1. Diazadioksa makrosiklik türevi (1)	87
5.2. Diazadioksa makrosiklik türevi (2)	88
5.3. Metalsiz Ftalosiyanın (3)	89
5.4. Çinko (II) Ftalosiyanın (4)	90
5.5. Bakır (II) Ftalosiyanın (5)	102
5.6. Lutesyum Bis(Ftalosiyanın)(6)	108
 KAYNAKLAR	 112
 ÖZGEÇMİŞ	 120



KISALTMALAR

A°	: Angström
APT	: Attached Proton Test
CR	: Crown ether (Taç eter)
DBN	: 1,5-Diazabicyclo [4, 3, 0] non-5-ene (Pyrrolidino [1,2 : a] 1, 4, 5,6, tetrahyd-ropyrimidine
DBU	: 1,8-Diazabicyclo [5, 4, 0] undec-7-ene (Octahydropyrimido) (1,2 a) azepine)
DMF	: Dimetil Formamid
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
ESR	: Electron Spin Resonans
FAB	: Fast atom bombardment
G	: Manyetik Alan
g	: Spektroskopik yarılmı faktörü
ΔH	: Çizgi Genişliği
HPLC	: High Pressure Liquid Chromatography (Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi)
H₂Pc	: Serbest ftalosiyanin
IR	: Infrared
L	: Ligand
LuPc₂	: Lutesyum bis (ftalosiyanin)
M	: Metal
MS	: Kütle Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Manyetik Resonans
Pc	: Ftalosiyanin
t-Bu	: tert-Butil
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: Thin Layer Chromatography [İnce Tabaka Kromatografisi]
UV-VIS	: Ultraviyole / Visible

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1	:Liyotropik yada termotropik sıvı kristalleri oluşturan ana metallo-organic türevleri.	60
------------------	--	----



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1.	: Ftalosiyanin	3
Şekil 2.2.	: Bakır Ftalosiyanin	4
Şekil 2.3.	: Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi	14
Şekil 2.4.	: Yarı Simetrik Ftalosiyanin Sentezi	14
Şekil 2.5.	: Polimer Üzerinden Sentezlenen Asimetrik Ftalosiyanin	15
Şekil 2.6.	: Subftalosiyanin Üzerinden Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi	16
Şekil 2.7.	: Ftalosiyanin Oluşumunda Bir Ara Ürün	21
Şekil 2.8.	: Metod II A ile metal ftalosiyanin sentezinden izole edilebilen bazı stabil ara ürünler	22
Şekil 2.9.	: Ftalonitrilden DBU varlığında metalsiz ftalosiyanin oluşumu	24
Şekil 2.10.	: A Tipi Polimerler	26
Şekil 2.11.	: B Tipi Polimerler	27
Şekil 2.12.	: C Tipi Polimerler	27
Şekil 2.13.	: D Tipi Polimerler	27
Şekil 2.14.	: A Tipi Polimerik Ftalosiyanin Sentezi	28
Şekil 2.15.	: Sodyum kobalt ftalosiyanin sentezi	32
Şekil 2.16.	: 1946-1966 yılları arasında A.B.D.'deki ftalosiyanin üretimi	36
Şekil 2.17.	: 1967-1979 yılları arasında A.B.D.'deki ftalosiyaninlerin üretimi	37
Şekil 2.18.	: Porfirazin (tetraaza porfirin) (a), naftalosiyanin (b)	38
Şekil 2.19.	: α -Pc ₂ Lu'nun (tetragonal form) kristal yapısının şematik gösterimi (a), Pc ₂ Lu'nin molekül modellemesi (b).	39
Şekil 2.20.	: Benzo-15-crown-5-içeren Lutesyum bis (ftalosiyanin) [(CRPc) ₂ Lu]	40
Şekil 2.21.	: İki cam arasına konulmuş (C ₈ Pc) ₂ Lu kompleksi (a) ve 0,1 mol dm ⁻³ TBAP* içeren diklormetan çözeltisine belirli indirgen ve yükseltgen redoks potansiyalleri uygulanarak elde edilmiş bir elektrokromik displayin fotoğrafı	42

Şekil 2.22.	: Singlet ($^1\text{O}_2$) ve ($^3\text{O}_2$) oksijenin Elektron Düzeni ve Enerji Seviyeleri	43
Şekil 2.23.	: Kalamitik ve Diskotik Moleküllerin görünüşü	46
Şekil 2.24.	: Mesojenik bileşiklerin geometrik modelleri	46
Şekil 2.25.	: Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması	48
Şekil 2.26.	: Sıvı kristaller ve katılardaki moleküler düzenin şematik gösterimi, (a) isotropik sıvılarda; (b) adi nematik sıvı kristallerde; (c) simektik A sıvı kristallerde; (d) simektik c sıvı kristallerde; (e) kolesterik-Nematik sıvı kristallerde; (f) katı halde moleküler düzen.	49
Şekil 2.27.	: Tipik diskotik moleküller	50
Şekil 2.28.	: Tipik üç diskotik fazın şematik gösterimi. N_D diskotik nematik; D_H Hegzagonal kolonlar halinde; D_r dikdörtgen şeklinde kolonlar halinde	50
Şekil 2.29.	: Benzo-15-crown-5 içeren ftalosiyanin	52
Şekil 2.30.	: Benzo [15-crown-5] substitüe ftalosiyaninlerin sentez Şeması	53
Şekil 2.31.	: Taç eter substitüe IV-A Grubu ftalosiyaninlerin sentez Şeması	53
Şekil 2.32.	: $\text{HO}(\text{CR Pc Si} - \text{O})_n\text{-H}$ polimeri ($n = 25$)	54
Şekil 2.33.	: {2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octakis [[benzo-15-crown-5)-4'il] oksimetil] ftalosiyaninato} bakır (II)	55
Şekil 2.34.	: Tetrakis (benzo-15-crown-5) ftalosiyaninler ve başlangıç maddelerinin sentezi	55
Şekil 2.35.	: Tetrakis (benzo-15-crown-5) ftalosiyaninler	56
Şekil 2.36.	: Tetra substitüe monoaza taç eterli ftalosiyaninler	57
Şekil 2.37.	: 15 üyeli, dört adet tetraaza makrohalkaları ve substitüe Cu (II) ftalosiyanin ve kompleksleri	58
Şekil 2.38.	: 14 üyeli dört adet tetraaza makrohalkaları içeren Ftalosiyaninler	58

Şekil 2.39.	: Annelit tipi türevleri kullanan moleküler maddelerin yapısı. Liyotropik mezofazlar A : Misel; B : Silindir; C: Tabakalı yapı termotropik mezofazlar; D : Simektik; E : Nematik; F : Diskotik; G : Katı hal	61
Şekil 2.40.	: Sentezlenmiş farklı oktasubstitüe diskojenlerin moleküler görünümü	62
Şekil 2.41.	: Oktasubstitüe ftalosiyanın türevlerinin sentez yöntemi	62
Şekil 2.42.	: Benzo-15-crown-5 sübstitüe ftalosiyanınin moleküler yapısı	63
Şekil 2.43.	: Bazı makrosiklik bileşikler	64
Şekil 2.44.	: Kriptand (a), Podand kompleksi (b)	65
Şekil 2.45.	: Genel olarak makrosiklik yapının oluşumu	66
Şekil 2.46.	: Makrosiklik bileşiklerin sentezi için, bazı halka kapatma metodları	66
Şekil 2.47.	: a) Halkalaşma (intramoleküler), b) Bir zincirin polikondenzasyonu (intermoleküler)	67
Şekil 2.48.	: Tek komponentin siklizasyonu	68
Şekil 2.49.	: İki komponentin siklizasyonu	69
Şekil 2.50.	: Siklik amidlerin seyreltik çalışma metoduyla sentezi	70
Şekil 2.51.	: Lineer polimerlerden halkalı yapıların eldesi	71
Şekil 2.52.	: Template etki ile halka oluşumu	72
Şekil 2.53.	: Template etkinin karşılaştırılması	72
Şekil 2.54.	: Template etkinin aynı yapıdaki birimlerle halka oluşumu	73
Şekil 2.55.	: Template etki ile farklı yapıdaki birimlerle halka oluşumu	74
Şekil 4.1.	: Diazadioksa makrohalkaları içeren ftalosiyanınler	84
Şekil 4.2.	: Lutesyum Bis (ftalosiyanın)	85
Şekil 5.1.	: (1) bileşiğine ait IR spektrumu	91
Şekil 5.2.	: (1) bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu	92
Şekil 5.3.	: (1) bileşiğine ait MS spektrumu	93
Şekil 5.4.	: (2) bileşiğine ait IR spektrumu	94
Şekil 5.5.	: (2) bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu	95
Şekil 5.6.	: (2) bileşiğine ait MS spektrumu	96
Şekil 5.7.	: (3) bileşiğine ait IR spektrumu	97

Şekil 5.8.	: (3) bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu	98
Şekil 5.9.	: (3) bileşiğine ait UV-VIS spektrumu	99
Şekil 5.10.	: (4) bileşiğine ait IR spektrumu	100
Şekil 5.11.	: (4) bileşiğine ait MS spektrumu	101
Şekil 5.12.	: (4) bileşiğine ait UV-VIS spektrumu	103
Şekil 5.13.	: (5) bileşiğine ait IR spektrumu	104
Şekil 5.14.	: (5) bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu	105
Şekil 5.15.	: (5) bileşiğine ait MS spektrumu	106
Şekil 5.16.	: (5) bileşiğine ait UV-VIS spektrumu	107
Şekil 5.17.	: (5) bileşiğine ait IR spektrumu	109
Şekil 5.18.	: (5) bileşiğine ait ESR spektrumu	110
Şekil 5.19.	: (5) bileşiğine ait UV-VIS spektrumu	111



12-ÜYELİ DIAZADİOKSA MAKROHALKALARI İÇEREN YENİ TİP FTALOSİYANİNLER

ÖZET

Ftalosiyanınler gösterdikleri özellikler sebebiyle geniş uygulama alanlarına sahip olan çok kararlı bileşiklerdir.20. Yüzyılın başlarında bulunan ftalosiyanınler uzun yıllar pigment ve boyar madde olarak kullanılmışlardır.Ftalosiyanın ve metallo ftalosiyanınler boyar madde özelliklerinden dolayı uzun yıllar üzerinde çalışılan ilgi çekici özelliklere sahip bileşiklerdir

Metallo ftalosiyanınlerin çoğu ftalonitril ve türevlerinin uygun metal tuzları ile yüksek kaynayan solventlerde riflaks edilmesi sonucu elde edilirler.Ftalosiyanın bileşiklerinin moleküller arasındaki etkileşimler nedeniyle organik solventlerde çözünmeleri oldukça güçtür.Bu bileşiklerin çözünürlükleri hacimli substitüentler,polar gruplar veya makro halkalar ilavesiyle artırılabilir.Bu sayede ,kimyasal ve fiziksel özelliklerinde değişiklikler meydana getirilerek yapıların incelenebilmesine de imkan sağlanabilmektedir.Bu nedenle tetra ve oktasüstitüe ftalosiyanınler detaylı bir biçimde çalışılmışlardır.

Bu çalışmada öncelikle 1,2-bis (2-iyodoetoksi)-4,5-dibromobenzen ile 1,4-bis(p-tolil sülfanil) etilendiaminin DMF içerisinde oda temperaturünde gerçekleştirilen halka kapama reaksiyonu sonucunda diazadioksa makrosiklik dibrom türevi.1 sentezlenmiştir.Sonra bu maddenin susuz tmu (tetra metil üre) içindeki reaksiyondan bakır ftalosiyanın 5 sentezlenmiştir.Daha sonra dibrom türevi 1 in CuCN ile Rosenmund Von Braun reaksiyonu sonucunda brom grupları siyano grupları ile yer değiştirerek dinitril türevine 2 dönüştürülmüştür.Bu dinitril türevi üzerinden de metalsiz ftalosiyanın 3,çinko ftalosiyanın 4,ve lutesyum bis (ftalosiyanın) 6 sentezlenmiştir.

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

THE SYNTHESIS OF NEW PHTHALOCYANINES SUBSTITUTED WITH 12-MEMBERED DIAZADIOXA MACROCYCLES

SUMMARY

Since phthalocyanines exhibit interesting properties, they are very stable compounds which have potential usage for applications in many fields of technology. A phthalocyanine (Pc) which is a synthetic macrocyclic compound was first reported in the beginning of twentieth century and were widely used as pigments and dyes. Therefore, phthalocyanines and their metallo derivatives which have special characteristics have been investigated by the researchers for a long time.

Most metallo phthalocyanines are synthesized by refluxing the phthalonitriles and their derivatives with suitable metal salts in high boiling solvents. Due to the interactions among the molecules, it is quite difficult to dissolve phthalocyanines in organic solvents. The solubility of phthalocyanines can be enhanced by adding bulky groups, polar substituents or macrocyclic groups to the peripheral positions of benzene rings. Thus, the changes in the physical and chemical properties of the phthalocyanine make it possible to determine the structure of the molecule.

In this work, firstly, diazadioxa macrocyclic dibromo derivative **1** was synthesized by the ring closure reaction of 1,2-bis(2-iodo ethoxy)-4,5-dibromo benzene and 1,4-bis(p-tolyl sulphonyl)ethylenediamine in DMF at room temperature. Secondly, the compound **1** was converted into copper phthalocyanine **5** directly by the reaction with CuCN in tetramethyl urea (TMU). Then, compound **1** is converted into dinitrile derivative **2** by substituting the bromo groups with cyano groups with Rosenmund Von Braun reaction. Finally, free phthalocyanine **3**, zinc(II) phthalocyanine **4**, and lutetium bis(phthalocyanine) **6** were synthesized from dinitrile derivative of **2**.

The structures of the new synthesized compounds and phthalocyanines were characterized by elemental analysis, IR, UV-VIS, NMR, MS and ESR spectra.

GİRİŞ

Süstitüe ve süstitüe olmamış ftalosiyanin türevlerinin bu yüzyılın başından günümüze dek birçok alanda kullanılmakta olması bu makrosiklik halkanın önemini arttırmaktadır. Ftalosiyaninlerin boya, optik ve elektriksel malzemeler olarak ticari kullanım alanlarının yanında, yakıt pilleri, kimyasal sensörler, solar piller, fotodinamik kanser terapi gibi yüksek teknolojik kullanım alanlarına uygulamaları da her geçen gün artmaktadır. [1,2].

Süstitüe olmayan ftalosiyanin bileşikleri suda ve organik çözücülerde hiç çözünmediklerinden, ftalosiyanin kimyasındaki araştırmaların önemli bir hedefi de çözünür ürünler elde etmektir. Uygulamaya yönelik materyallerin uygun solventlerde çözünür olması gerekmektedir [3]. Amaca uygun süstitüe grupların ftalosiyanin üzerine takılmasıyla, ftalosiyaninlerin termal stabilite, elektriksel iletkenlik ve redoks potansiyelleri gibi uygulamada önemli ek faktörlerin iyi yönde geliştirilmesi sağlanabilir [4,5]. Bu amaçla grubumuz tarafından yapılan birçok çalışmada çeşitli fonksiyonel gruplar ya da makrohalkalar içeren yeni ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Bunlar arasında taç eterler [6], aza-taç eterler [7], diazatrioksa [8], tetraaza [9,10], tetratia makro halkaları [11] gibi N, S, O donör gruplar içeren ftalosiyaninler sayılabilir.

Ftalosiyanin bileşiklerindeki çözünürlük probleminin aşılmasıyla birlikte yüksek stabilite, redoks aktivitesi, elektrokromizm ve kendiliğinden iletkenlik özellikleri çok iyi kanıtlanmış olan lutesyum ftalosiyaninlerin çözelti halinde elektrokimyasal incelemeleri yapılabilmektedir. Bu konudaki araştırmalara örnek olarak, grubumuz tarafından yapılan taç eter süstitüe bis (ftalosiyaninato) lutesyum türevi verilebilir [12].

Bu çalışmada, dört adet periferik olarak 12 üyeli diazadioksa makrohalkaları içeren mononükleer merkezli yeni tip ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Bu amaçla katehol başlangıç maddesinden elde edilen diazadioksa-makrosiklik dibrom türevi

1üzerinden direkt olarak bakır ftalosiyanın5,dinitril türevi 2 üzerinden ise serbest ftalosiyanın3,çinko ftalosiyanın4 ve lutesyum bis(ftalosiyanın)6 sentezlenmiştir.

Elde edilen yeni maddelerin ve ftalosiyanınların yapıları elementel analiz, IR, NMR, UV-VIS, MS ve ESR gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

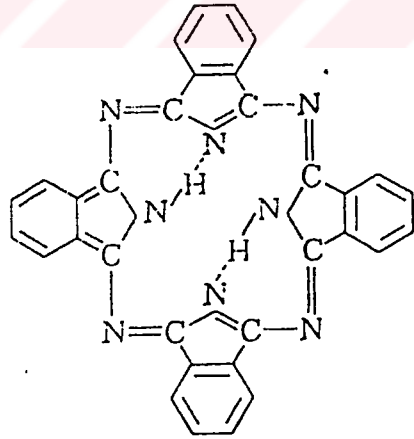


2.GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyaninler

Ftalosiyanin, $C_{32} H_{18} N_8$ bileşikler 20. yüzyılda keşfedilen ilk yeni kromoforun türevleridir. Ftalosiyaninlerin yapısını açıklayan en iyi çalışmayı 1930'lu yıllarda Linstead ve grubu yapmış ve ftalosiyaninlerin ticari sentezlerine yol göstermişlerdir. Ftalosiyaninlerin alışılmamış stabilitesi ve sentezlenen metal türevlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, onları pek çok çalışmanın temeli haline getirmiştir. 63 farklı metalin ftalosiyanin kompleksleri hazırlanmıştır ve piyasada satılmaktadır. Ftalosiyaninin demir türevi; Dandridge, Dunworth, Drescher ve Thomas (Scottish Dyes Ltd.) tarafından ftalimiddeki bir safsızlık olarak keşfedilmiştir. Demir ftalosiyaninin keşfi ve yapısının açıklanması bakır ftalosiyanini ticari uygulamalara götürmüştür.

Ftalosiyaninin yapısı Şekil 2.1 deki gibi gösterilebilir :

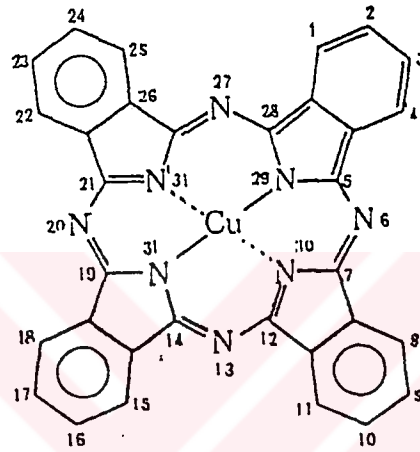


Şekil 2.1. Ftalosiyanin

Metalsiz ftalosiyanin fotosensitiv ve yarı iletkenlik özellikleri ile karakterize edilir

Ftalosiyaninin metal türevlerinde iki merkezi hidrojen atomunun yerini uygun metal atomu alır (Şekil 2.2).

Ticari uygulamalarda kısmen ftalosiyaninin kendisi kullanılmakla birlikte daha çok metal türevleri kullanılmaktadır. Bu metal türevleri pigment olarak kullanıldığı gibi tekstil boyar maddesi olarak da kullanılır.



Şekil 2.2. Bakır Ftalosiyanin

2.1.1. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Yapıları :

Ftalosiyaninler aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden hazırlanabilir. Eğer karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değil ise ftalosiyanin sentezi mümkün değildir. Ayrıca ftalosiyanin sentezi için gerekli diğer bir şart da karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunmasıdır.

Ftalosiyanin molekülü oldukça gergin bir yapıda olup, dört iminoisindol çekirdeğinden oluşmuştur. Metal içeren ftalosiyaninlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu

nedenle, metalsiz ftalosiyenin eldeinde ürün verimi metal içeren ftalosiyenlere kıyasla daha düşüktür.

Ftalosiyenin, yapı olarak yeşil yapraklı bitkilerin pigmenti olan klorofil ve kana renk veren hemin ile yakın benzerliği vardır.

2.1.2. Ftalosiyenin Fiziksel Özellikleri :

Ftalosiyenin pigmentlerinin rengi geliştirilerek maviden yeşile bir dizi elde edilmiştir. Ftalosiyenin bir çoğunun rengi materyalin kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak koyu maviden metalik bronz yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Bakır ftalosiyenin rengi daha açık ve daha parlaktır. Bakır ftalosiyenin tonu, yüzeydeki süstitüe klor atomlarının sayısının artırılmasıyla yeşile doğru, klor atomlarının brom atomlarıyla süstitüsyonu ile sarımsı yeşile doğru geliştirilebilir. Kobalt ftalosiyenin, bakır türevinden biraz daha kırmızıdır, fakat daha az parlaktır. Ftalosiyenin kendisi, bakır ftalosiyenin alfa formundan biraz daha yeşildir. Nikel ftalosiyenin ise bir dereceye kadar yeşildir. Demir, alüminyum, kurşun ve kalay türevleri bakır türeviyle karşılaştırıldığında hem yeşil hem de kirli ya da gri renk tonundadır.

β - ftalosiyenin yoğunluğu $1,43 \text{ g/cm}^3$ ve bakır perkloro ftalosiyenininki ise $2,14 \text{ g/cm}^3$ 'tür.

Ftalosiyenin ve bakır, kobalt, nikel, çinko ve diğer bazı metal türevleri x-ışını ve infrared spektrofotometrisi ile yapılan çalışmalarda polimorfizm gösterir. Bakır ftalosiyenin hem alfa hem de beta formları ticari olarak kullanılır. Ftalosiyenler 600-700 nm.de görünür bölgede absorbsiyon yaparlar. Düzlemsel alfa bakır ftalosiyenin molekülleri paralel stilde istiflenmiştir. Bakır ftalosiyenin alfa formu, beta formundan daha kırmızıdır. Pigment ve boyar madde imalatı endüstrilerinde yaygın olan bir prosedür ise, bakır ftalosiyenin asitle pasta haline getirilmesidir. Asit pastasında, aside karşı dayanıklı boyalar konsantre sülfirik fosforik ya da klorosülfonik asitte çözülür. Bu çözelti suyun içerisine boşaltılır. Boya çöktürülür ve seyreltik (%2-30) asit süspansiyonundan süzülür. Asidin tamamı ya da büyük bir

kısmı uzaklaştırılınca kadar yıkanır. Pigment durumda ürün, pigment formuna çok ince olarak öğütülmesiyle işlem sonuçlandırılır. Bakır ftalosiyanınin beta formu (ticari ftalosiyanın mavinin “peacock tonu” olarak adlandırılır). diğerinden daha stabildir ve alfa tipinin belirli solventlerle muamele edilmesinden ya da yüksek sıcaklıklarda oluşturulabilir.

Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur; onlar sadece yüksek vakumda ve 500 °C'nin üzerinde buharlaşır ve süblimleşir. Bazı ftalosiyanınler vakum altında 900 °C'de stabildirler. Bakır ftalosiyanınin aşırı stabilite, inert atmosferde 580 °C civarında süblimleşme kabiliyetiyle görülmektedir. Beta formunun uzun iğnecikleri herhangi bir formun süblimleşmesi ile oluşturulur. Halojen içeren bakır ftalosiyanınler 600 °C'de inert atmosferde stabildirler fakat süblimleşmezler. Bu ftalosiyanınler 600 °C'nin üzerinde bozunurlar.

Birçok ftalosiyanınin suda ve organik solventlerde çözünürlüğü çok düşüktür. Bununla birlikte alfa formu polar çözücülerde çok az miktarda çözünür ve kolayca beta formuna dönüşür. Ftalosiyanın ve bakır, nikel, kobalt ve daha birçok metallere olan kovalent metal bileşikleri, konsante sülfirik asitte çözünür ve çok az miktarda da (spektrofotometrik çalışmalar için yeterli miktarda) kloronaftalen ve kinolinde çözünürler. Çözünen bileşikler, konsante sülfirik asit çözeltisinin su ile seyreltilmesinden sonra çökerler. Bakır ftalosiyanın kantitatif olarak yeniden elde edilebilir. Ftalosiyanın zamana, sıcaklığa ve asit konsantrasyonuna bağlı olarak biraz bozunur.

Ftalosiyanın molekülünde eğer merkezi metal atomu, periyodik tablonun 1A ve 2A grubundaki metallere biri veya antimon ve kadmiyum gibi elektrovalent bağlar ile tutunan bir metal ise, o zaman ftalosiyanın kloronaftalen ve kinolinde çözünmez ve süblimleşmez. Bu tip metallere sulu sistemde kuvvetli asitler ile ftalosiyanın oluşturularak uzaklaştırılabilir. Ftalosiyanın ve türevleri stabilitelerinden dolayı pek çok çalışmanın temelidir. Bakır ftalosiyanın, elektron mikroskop alanında $2,8 \times 10^6$ kez büyütülerek incelenen ilk organik moleküldür. Tek bir molekülün elektron gölgesi organik kimyacılar tarafından hemen hemen düzlemsel yapıda gösterilmiştir. Ftalosiyanınler, yarı iletken, foto iletken ve fotosensitizör olarak

incelenmektedir. Ftalosiyaninlerin luminesans ve fosforesans özellikleri tespit edilmiştir.

2.1.3. Kimyasal Özellikleri ve Stabiliteler :

Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atom ya da hidrojen atomlarına bağlıdır. Birçok ftalosiyanin metal türevlerine bağlı olarak 100 °C ya da daha yüksek sıcaklıklarda atmosferik oksidasyona karşı stabildirler. Nem durumunda kuvvetli oksidasyon vasıtasıyla ftalimidlere oksitlenirler. Susuz ortamda yapılan yükseltgeme işlemleri tekrar başlangıç maddesine indirgenebilen ürünler vermektedir. Her ne kadar bakır ftalosiyanin dikkate değer bir istisna olsa da vat işlemleri birçok ftalosiyaninleri başlangıç maddesine indirger. Ftalosiyaninin halojen türevleri vatlanabilir ve sonra da orijinal bileşiğe oksitlenir.

Merkezi metal atomunun çeşitli oksidasyon halleri üretilebilir. Bakır ftalosiyaninin kantitatif olarak tayini, onun seryum 4 sülfat ile ftalimide oksidasyonu ile yapılır. Halka sisteminin karbon atomları ve merkezi metal atomu indirgenebilir

Ftalosiyaninler pek çok reaksiyon için katalizör olarak kullanılır. Kobalt ftalosiyanin, sülfat atıklarının sülfatlara oksidasyonunu katalizlemede kullanılır. Demir, kobalt ve vanadyum ftalosiyaninler benzinin kükürdünü giderme işleminde, sülfürü oksitleyerek kolayca uzaklaştırabilir. Nikel ftalosiyanin ise aşırı doymuş esterlerin oksidasyonunu katalizler.

Ftalosiyanin molekülünün merkezini oluşturan isoindolinin hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar.

Metal içeren ftalosiyaninler genel olarak iki bölümde toplanabilir; elektrovalent ve kovalent. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Lityum ftalosiyanin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde

oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin oluşur.

Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha karardır. Bazı türleri inert ortamda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi; metalik ftalosiyanin molekülü arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo (yalancı) aromatik karakter taşımasıdır. Ancak, berilyum, kalay, kurşun, mangan ve magnezyum metallerini içeren ftalosiyaninler kararlı değildir. Bu komplekslerin kararlılığı, ancak metal iyonu çapının, ftalosiyaninin ortasındaki oyuk çapına uygun olmasıyla gerçekleşir. Örneğin; ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı 1,35 °A, buna karşılık kurşunun çapı 1,75 °A, magnezyumun çapı ise 1,18 °A'dur.

Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının da Pc komplekslerini elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metal (-2) değerlikli Pc ile iki bağ yapar; geriye kalan bağlar ise ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur. Örneğin; Fe (III) klorür ile ftalonitril reaksiyona sokulduğunda klorodemir - Pc elde edilir.

Ftalosiyaninler genel olarak suda çözünmezler. Elektrovalent ftalosiyanin-lerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşılık kovalent türde olanlar 1-klornaftelen gibi bazı organik çözücülerde çözünürler. Buna karşılık ftalosiyaninlere çeşitli süstitüe grupların eklenmesiyle organik çözücülerdeki çözünürlükleri artırılabilir. Bütün ftalosiyaninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler. Bakır ftalosiyanin seryum sülfatlı ortamda kolaylıkla yükseltgenir. Bu özellikle bakır ftalosiyaninlerin kantitatif analizlerinde kullanılır.

Metal ftalosiyaninlerin özellikle demir ftalosiyaninin ilginç bir özelliği oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yapmasıdır. Böylece ftalosiyanin varlığında benzaldehit hava ile benzoik aside oksitlenebilir.

Ftalosiyeninlerin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın 2 hidrojen ato-mu veya Ni, Pt, Cu vs. metallerle doldurulabilir. Metalin dört valansı ko-planar olmalıdır. 4 koordinatlı Be, Mn, Fe ve Co türevleri de kristallerde düzlemsel simetriyi gösterirler. CoCl_2 'deki kobaltın ve çeşitli türevlerdeki berilyumun tetrahedral simetrisi karşısında, kobalt ve berilyum ftalosiyeninlerin düzlemsel konfigürasyonları, ftalosiyenin kafesinin yapısal kararlılığını gösterir.

Bakır ve kobaltı ftalosiyenlerden uzaklaştırmak için %25-65 H_2SO_4 ve 25-70 °C'de yapılan muamele sonucunda çözeltelerde metal konsantrasyonları $0,6-92 \times 10^{-5}$ M. olarak (5-100 saatlik bekletilmekten sonra) bulunmuştur. Ftalosiyeninlerin bozulması, artan H_2SO_4 konsantrasyonu ile artar. Maksimum %80 H_2SO_4 çözeltisinde ftalosiyenin yarılanma zamanı 0 °C de 1,1 saat ve 50 °C'de 0,0042 saattir. Asit konsantrasyonu daha fazla arttırılıyorsa bozunma hızı hızla azalır. Örneğin; %98 H_2SO_4 'de 50 °C'de yarılanma zamanı 140 saattir. Metalli ftalosiyeninlerin dissosiasyonunda stabilite şu sıraya göre artar : $\text{ZnPc} < \text{CuPc} < \text{CoPc} < \text{NiPc} < \text{Cu Pc Cl}_{15} < \text{Al (HSO}_4\text{) Pc}$.

2.1.4. Ftalosiyeninlerin Sentezi :

Metalsiz ftalosiyeninler ftalonitril ile aminlerin, fenollerin veya alkali metal alkolatların arasındaki reaksiyonlardan elde edilir. Diğer bir yol ise elektrokovalent metalli ftalosiyeninlerin komplekslerinden metalin çıkarılmasıdır. Bu yol metalsiz ftalosiyeninlerin eldesinde en uygun yöntemdir

Metal içeren ftalosiyenin sentez yöntemleri ise şöyle sıralanabilir :

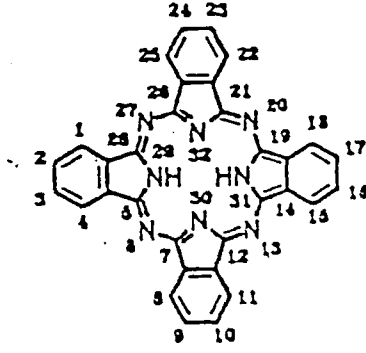
1-Ftalonitril veya bunun substitüsyon ürünleri ile metal veya metal tuzlarının reaksiyonundan,

2-Ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların substitüsyon ürünlerinin, inert çözücü içinde amonyum molibdat katalizörü yardımıyla metal veya metal tuzu ve üre ile olan reaksiyonundan,

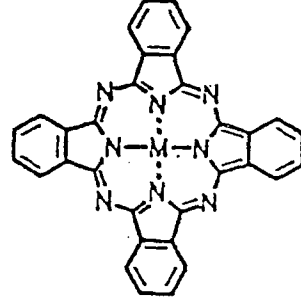
3-o - dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin reaksiyonlarından,

4-Metalsiz ftalosiyeninlere metal ilavesi veya metalli ftalosiyeninlerin uygun şartlarda metalinin başka bir metalle yer değiştirilmesinden,

Bu sentez yöntemlerinin hepsinde, reaksiyon birden fazla basamakta yürümekte ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.



(1) Metalsiz-Pc

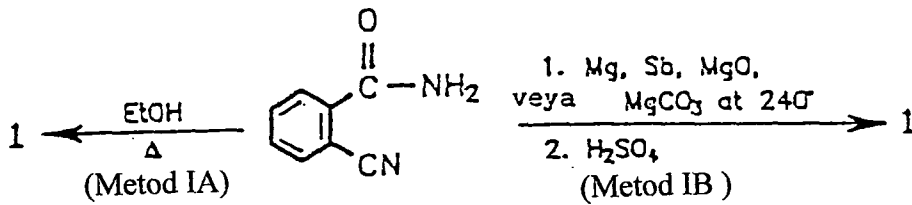


(2) Metalli-Pc

2.1.4.1. Simetrik Ftalosiyeninlerin Sentezi :

a) o-siyano benzamidden :

İlk ftalosiyenin sentezi o-siyano benzamidin etanol içinde riflaks edilmesiyle, düşük verimle gerçekleştirilmiştir. [Şema 2.1, Metod IA]. Daha sonra Linstead tarafından yapılan çalışmada o-siyano benzamid, magnezyum, antimon metali veya magnezyum oksit ve magnezyum karbonat gibi magnezyum tuzları ile 230 °C üzerine ısıtılarak önce metalli ftalosiyenin, derişik H₂SO₄ ile muamele edilerek metalsiz ftalosiyenin elde edilmiştir. [Şema 2.1, Metod IB].



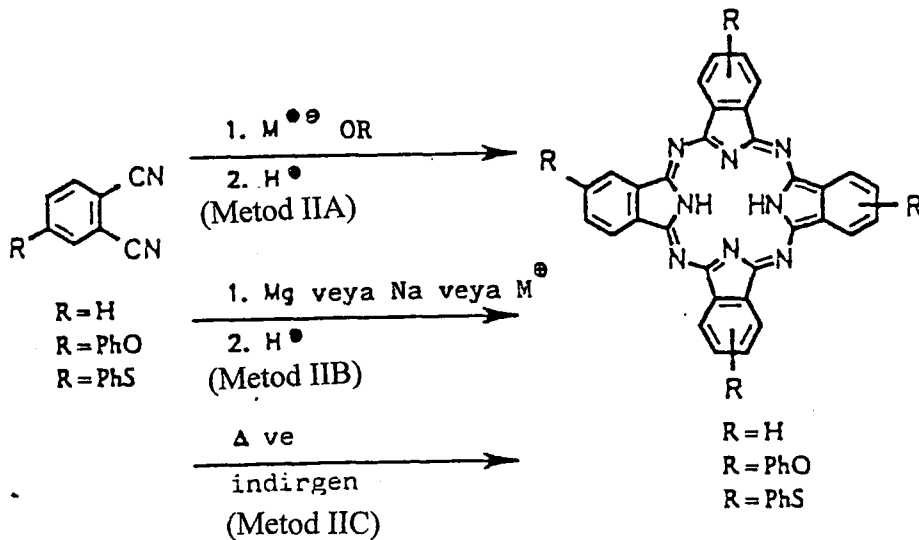
Şema 2.1. o-siyano benzamidden Ftalosiyenin Sentezi

b) Ftalonitrilden :

Ftalonitrilin 135-140 °C'de n-pentanol veya diğer alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi disodyum ftalosiyanini verir. Elde edilen metalli ftalosiyaninden derişik H₂SO₄ ile direk olarak metalsiz ftalosiyanine geçilebilir. [Şema 2.2, Metod IIA]. Bu metotta ftalonitrilin, 2-N, N-dimetilaminoetanolda amonyak gazıyla muamelesiyle %90 verimle, asitle muameleye gerek kalmadan metalsiz ftalosiyanın elde edilir.

Ftalosiyaninler kuvvetli bazik şartlara karşı stabil olduklarından bu metotla çok çeşitli sübtitüe ftalosiyaninler elde etmek mümkündür. Aynı metotla, ftalonitril çözeltisi standart şartlar altında UV ışığı ile bir ön ısıtma eşliğinde, 1,8-diazabisiklo [5.4.0] undek-7-ene (DBU) ya da 1,5-diazabisiklo [4.3.0] non-5-ene (DBN) gibi kuvvetli bazlarla reaksiyon vererek oldukça yüksek verimle metalsiz ftalosiyanın elde edilmiştir.

Ftalonitril, 200 °C'nin üzerinde magnezyum veya sodyum metali ile reaksiyona sokularak elde edilen metalli ftalosiyanın derişik H₂SO₄ ile muamele edilerek metalsiz ftalosiyanine geçilmiştir [Şema 2.2., Metod II B]. Hidrokinon, tetrahidropridin veya 4,4 dihidrobifenil kullanılarak, sübtitüe ftalonitrilin kapalı tüp içinde 180 °C'de reaksiyona sokulmasıyla sübtitüe metalsiz ftalosiyanın elde edilmiştir [Şema 2.2., Metod II C].



Şema 2.2. Ftalonitrilden Ftalosiyanın Sentezi

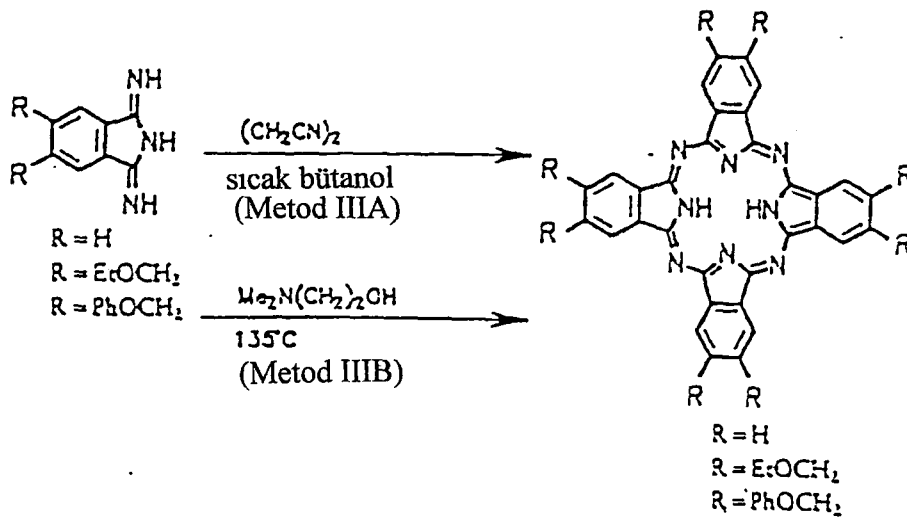
Bu metotların hepsinde başlangıç maddesi olarak ftalonitriller kullanılmasına rağmen, bunlar çok farklı reaksiyonlardır. Bu nedenle de farklı mekanizmalar ve farklı ara ürünler üzerinden yürürler.

c) 1,3-diiminoisoindolinden :

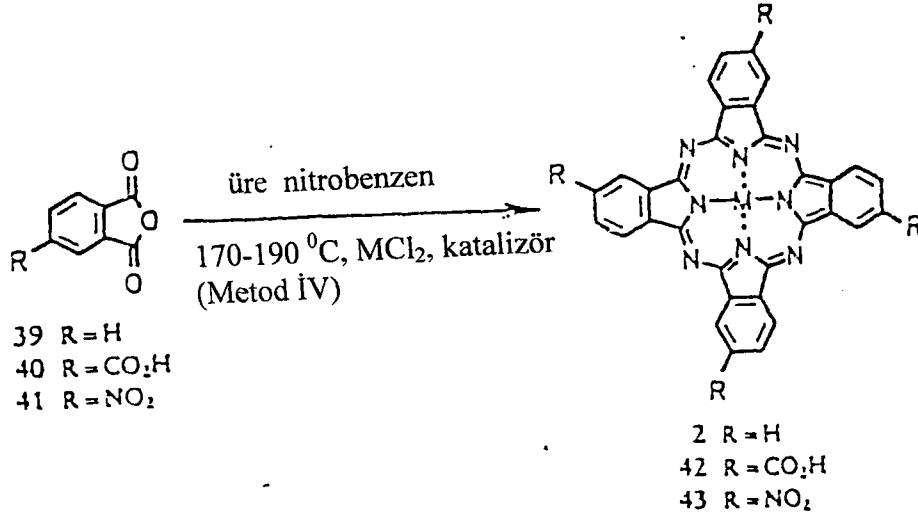
Ftalonitrilin metanoldeki çözeltisinden sodyum metoksit varlığında, sıcakta amonyak gazı geçirilerek 1,3-diiminoisoindolin elde edilmektedir.

1,3-diiminoisoindolin bileşiği sıcak formamid içinde NiCl_2 ile muamele edilerek %96 verimle metalli ftalosiyanın elde edilmiştir. Yine 1,3-diiminoisoindolin süksinonitril veya kaynayan tetralin gibi hidrojen verici bir reaktifte ısıtıldığında %34 veya %45 gibi verimlerle metalsiz ftalosiyanın elde edilmiştir [Şema 2., 3., Metot III A]. Ayrıca isoiminoindolin bileşiği 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde riflaks edilerek %85 verimle metalsiz ftalosiyanın sentezlenmiştir [Şema 2, 3., Metot III-B].

Metalli ftalosiyanınlar için, ftalikanhidrit veya ftalik asit, ftalimid ve ftalimid gibi bileşikler başlangıç maddesi olarak kullanılabilir. 170-190 °C'de nitro benzen içinde çözülmüş olan ftalikanhidrit, katalizör olarak amonyum molibdat kullanılarak, üre ve MCl_2 (metal tuzu) ile reaksiyona sokularak metalli ftalosiyanınlar elde edilmektedir [Şema 2.4. Metot IV]. [13].



Şema 2.3. 1,3-diiminoisoindolinden Ftalosiyanın Sentezi



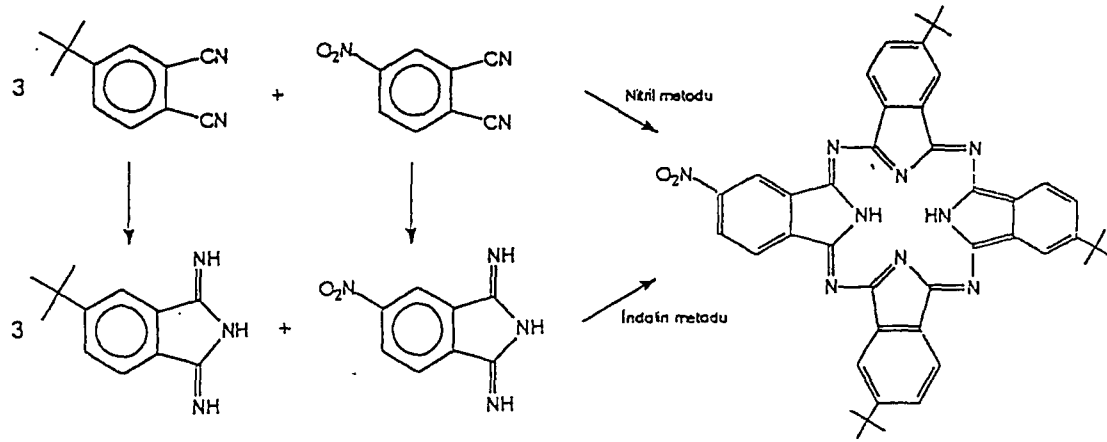
Şema 2.4. Ftalikanhidrit'ten Ftalosiyenin Sentezi

2.1.4.2 Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi

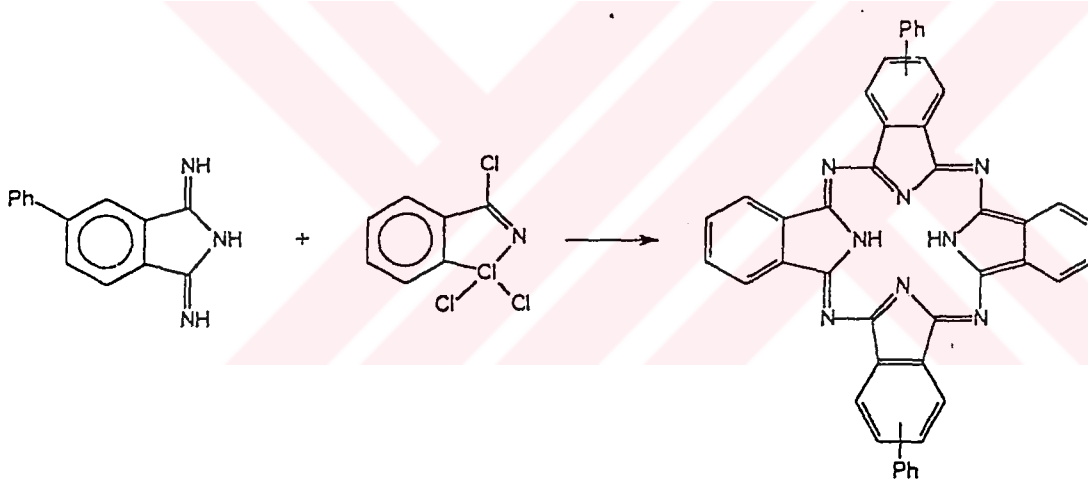
Periferal pozisyonlardaki substitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılan düşük simetrik veya asimetrik ftalosiyaninlerin genel olarak dört farklı sentez yöntemi vardır :

I. İki farklı substitüe grup içeren ftalonitril veya iminoisoindolin farklı oranlarda (1:3) karıştırılarak reaksiyon gerçekleşir [14]. Mononitro tri-t-butil ftalosiyani bu yöntemle sentezi yapılan asimetrik ftalosiyaninlere örnek olarak verilebilir (Şekil 2.3) Ancak bu tür reaksiyonlarda, en az altı adet farklı ftalosiyanin oluşmakta ve bunların kromatografik yöntemlerle ayrılması oldukça güçtür.

II. Herhangi bir iminoisoindolinin 1,3,3-trikloroisoindolinle reaksiyonu sonucunda yarı simetrik bir ftalosiyanin sentezinin gerçekleştirilmesi bir diğer asimetrik ftalosiyanin sentez yöntemidir. 5-fenil-1,3-diiminoisoindolinin oda sıcaklığında 1,3,3-trikloroisoindolinle muamele edilmesiyle difenilftalosiyanin elde edilir (Şekil 2.4) .

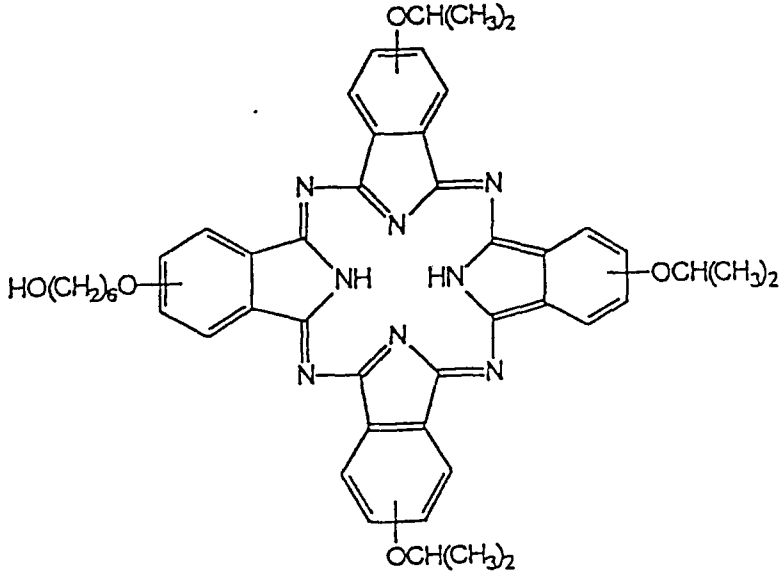


Şekil 2.3. Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi



Şekil 2.4. Yarı Simetrik Ftalosiyanın Sentezi

III. Bu yöntemde, fonksiyonel grup içeren herhangi bir polimer zincirine bağlanan bir ftalonitril grubu ile farklı fonksiyonel grup içeren diğer bir ftalonitril kondensasyonu ile asimetrik ftalosiyaninler sentez edilir. Sentezlenen ftalosiyaninler polimer zinciri üzerinde kalabildiği gibi, serbest hale getirmek de mümkündür (Şekil 2.5) [15,16].

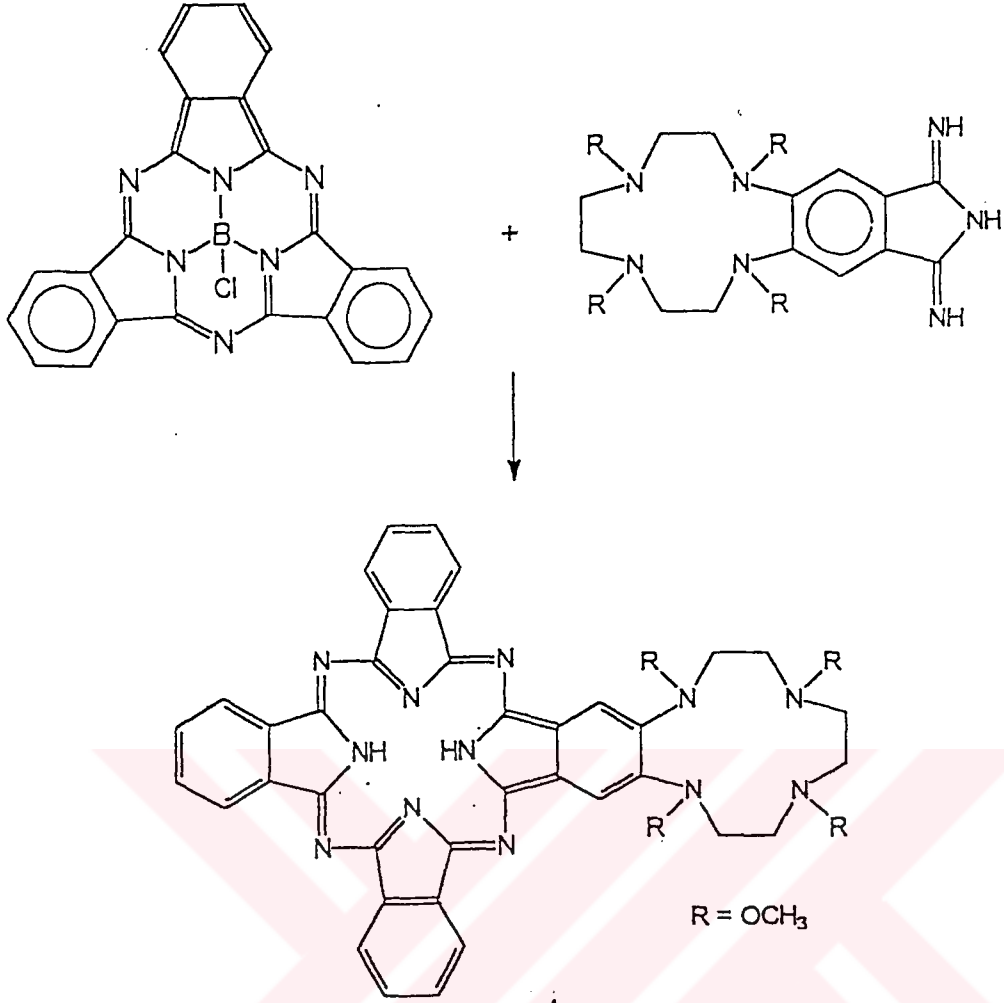


Şekil 2.5. Polimer Üzerinden Sentezlenen Asimetrik Ftalosiyanin

IV. Diğer bir asimetrik ftalosiyanin sentez yönteminde ise, ftalonitrilin bor halojenürler ile kondenzasyonu sonucu, bor atomunun üç ftalonitril ile halka oluşturmasıyla elde edilen ve subftalosiyanin adı verilen bir makrosiklik molekül kullanılır. Subftalosiyaninin, farklı sübstitüe grup içeren bir iminosoindolinin fazlasıyla (yaklaşık yedi katı), dimetilsülfoksit : x-klornaftalen (2:1) karışımında, 80-90 °C'de karıştırılması sonucu asimetrik ftalosiyanin oluşur. Subftalosiyaninlerin tetraaza halka veya monoaza taç eter grubu içeren iminoisoindolinin reaksiyonu bu yöntemle örnek olarak verilebilir (Şekil 2.6) [17,18].

2.1.5. Ftalosiyaninlerin Sübstitüsyon Reaksiyonları ve Türevleri :

Ftalosiyaninler aromatik sistemler olduğundan, bunlara nükleofilik aromatik sübstitüsyon, elektrofilik aromatik sübstitüsyon gibi aromatik kimyasının bilinen reaksiyonları uygulanabilir. Metalli veya metalsiz ftalosiyaninlerin halojenasyon, sülfolama ve nitrolama gibi elektrofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarından elde edilen ürünler tek değil, bir karışım halindedir. Bu karışımların boyar madde olarak kullanılmasına rağmen çok fazla önemi yoktur.



Şekil 2.6. Subftalosiyanin Üzerinden Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi

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

Ftalosiyenin türevlerini elde etmek için kullanılan başlıca iki yöntem vardır :

- 1- Direkt yöntem
- 2- Indirekt yöntem

Direkt yöntemde, ftalosiyanin doğrudan doğruya reaksiyona sokulur ve sonuçta elde edilen üründe substitüentler gelişi güzel bir dağılım gösterirler. İndirekt yöntemde ise, önce ftalosiyanini oluşturacak ligand, substitüsyon reaksiyonuna sokulur ve daha sonra ftalosiyanin sentezi gerçekleştirilir. Böylece substitüenler halka üzerinde eşit olarak dağılmış olur. Substitüe ftalosiyaninler, substitüe olmayanlara göre farklı özellikler gösterirler. Bu farklar içerisinde en önemlisi, ftalosiyanin çekirdeğine dallanmış büyük bir grubun ilavesiyle çözünürlüğünün değişmesidir. Bazı durumlarda oksokromik grubun ftalosiyanin çekirdeğine ilavesiyle daha donuk ve açık yeşil renkte ürün elde edilir. Alkoksi, ariloksi, alkilmerkaptto veya arilmerkaptto gruplarının ftalosiyanine ilavesi ile molekülün rengi yeşile kayar. Açıl ftalosiyaninler, ftalosiyanin bileşiği ile açıl klorürler arasındaki Friedel Crafts reaksiyonu ile hazırlanmaktadır. Ftalosiyaninler direkt olarak nitrolanamazlar. Bunun nedeni ftalosiyaninlerin kuvvetli oksitleyici reaktiflerle kolaylıkla yükseltgenerek ftalimide dönüşmeleridir. Ftalosiyaninlerin nitro türevlerinin eldesinde en iyi yol, nitroftalonitril veya nitroftalimidin uygun çözücü içinde metal tuzu ile ısıtılmasıdır. Nitroftalosiyana-ninlerin pigment olarak fazla bir önemleri yoktur, ancak amino ftalosiyanin eldesinde aminoftalimid veya aminoftalonitril kullanılmaz. Bunun yerine nitroftalosiyanin asitli ortamda kalay (II) klorür, sodyum sülfür veya sodyum hidrojen sülfür ile indirgenerek amino ftalosiyanin elde edilir.

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

2.1.6. Ftalosiyaninlerin Redoks Reaksiyonları :

Ftalosiyanin kompleksleri kimyasal ve elektrokimyasal olarak hem indirgenebilir, hem de yükseltgenebilirler. Redoks ürünleri susceptibilite, elektron spin renosans (ESR), elektronik spektrum ölçümleri ile karakterize edilir. Bu veriler, ilave elektronun ligandin en düşük enerji seviyesindeki boş antibağ π -orbitallerine girdiğini göstermektedir. Örneğin; magnezyum ftalosiyaninin indirgenme ürünleri

incelendiğinde, bu olay diğer indirgenme ürünlerine nazaran çok net bir şekilde gözlenebilmektedir.

Divalent metal iyonlarının ftalosiyanın kompleksleri kimyasal ve elektrokimyasal olarak indirgenebilir. Bunun için genellikle alkali metaller gibi kuvvetli redükleyici maddeler kullanılır. Tetrahidrofuran içinde metallo ftalosiyanınin $[M(Pc)]$ sodyum veya dilyum benzofenonla olan reaksiyonu sonucunda $[M(Pc)]^{n-1}$ şeklinde bir seri anyon elde edilebilir, $M=Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Mg(II)$ ve $Al(III)$ Cl ($n=1$ 'den 4'e kadar). $[Zn(Pc)], [Al(Pc)Cl], [Ni(Pc)]$ ve $[Mg(Pc)]$ komplekslerinde redüksiyon ftalosiyanın ligadında olurken, metalde bir redüksiyon yoktur. $[Cu(Pc)]$ 'de ise ilk redüksiyon ürünü indirgenmiş Pc^- ligandının $Cu(II)$ kompleksi olan $[Cu(Pc)]^-$ dir. İkinci ürün ise Pc^- ligandının 3 d^{10} kompleksi olan $Cu(I)$ 'dir.

Birçok zor çözünen nötral $[M(Pc)]$ 'nin aksine $[M(Pc)]^{n-1}$ 'ler polar organik çözücülerde çok iyi çözünürler. Değişik redoks basamaklarında bulunan maddeler keskin ve birbirinden oldukça farklı çözünme renkleri verirler. $[M(Pc)]$ 'de $[M=Ni, Cu, Zn, Li]$ redoks olayı sadece ligandlarda meydana gelirken, metallerin değiştiği $[M=Cr, Mn, Fe, Co]$ durumunda hem metalde hem de ligandda olabilir [19]. $[M(Pc)]$ 'nin geçiş metal komplekslerinin 1-klornaftalen içinde elektrokimyasal oksidasyon değerleri ölçülmüştür. Kolay okside olma sırasına göre, $Mn(II) > Fe(II) > Co(II) > Cu(II) > Ni(II)$ şeklindedir

$Zn(II), Cu(II), Ni(II)$ için ftalosiyanın ligandı okside olurken, $Mn(II)$ ve $Fe(II)$ ve $Co(II)$ halinde metal $M(II) - M(III)$ şeklinde okside olmaktadır. Ftalosiyanın kompleksleri kolaylıkla hem indirgenebilmekte hem de yükseltgenebilmektedir. Bu tahminen ftalosiyanın halkasındaki artan delokalizasyonun bir sonucudur .

2.1.7. Ftalosiyanınların Spektral Özellikleri :

Ftalosiyanınlar amfoterik maddelerdir. Örneğin; içteki iki imino protonunu kaybederek Pc^{2-} anyonu oluşur. İçteki temel N atomları ve dört köprü azotları muhtemel protonasyon taraflarıdır. Her ne kadar metal ftalosiyanınlar dört dişli

ligandin tuzları ise de, ftalosiyanin asiditesi hakkında bir bilgi mevcut değildir. İçteki azot atomlarının protonasyonu ilgi çekicidir. Zira bazı porfirinlerde bu atomların protonlanması, muhtemel elektrostatik itmelerden ötürü büyük ölçüde stereokimyasal değişimler meydana getirir. Ftalosiyaninlerin bazı kuvvetli asit ve bazlarla olan reaksiyonları kondüktometrik ve spektrofotometrik tekniklerle incelenmiştir. Ftalosiyanin çözeltisi kuvvetli baz takdirinde, metalli ftalosiyaninlerle aynı spektrumu gösterir. Bu çözeltiye asit ilave edilirse, normal spektrum elde edilir ve bu durum merkezdeki imino gruplarının reversibl olarak deprotonasyonundan ileri gelir. Ftalosiyanin ve CuPc'nin klorosülfirik asit çözeltilerindeki kondüktiviteleri her iki bileşikte de molekül başına 4-kloro sülfat iyonunun meydana geldiğini gösterir. Buna göre bu asidik çözeltide yalnız köprü azotlarının proton aldığı tahmin edilmektedir.

Her ne kadar ftalosiyaninler genellikle bilinen organik solventlerde 10^{-5} - 10^{-4} M. mertebesinde çözünürse de, görünür sahada görülen en şiddetli π - π^* geçişleri 600-700 nm. alanında eşit iki band ve MPc ise bu aralıkta tek bir band verir. Bu sebepten metalsiz ve metalli ftalosiyaninler 600-700 nm. alanındaki karakteristik spektrumlarıyla tanınırlar.

Metalsiz ftalosiyaninler için teorik olarak yapılan hesaplamalarda 600 ve 350 nm. civarında ikişer absorbsiyon bandı göstermeleri gerektiği tespit edilmiştir. 1-kloronaftelende alınan spektrum da bu hesaplamaları doğrulamıştır.

Tetrasulfo-bakır (II) ftalosiyaninin görünür bölge spektrumu konsantrasyonuna bağlı olarak farklılık göstermektedir. Konsantrasyonun yeterince düşük olduğu durumlarda ($C < 10^{-5}$ M.) sadece monomer yapı söz konusu olmakta ve 600 ile 680 nm. civarında görülen iki absorbsiyon bandından ikincisi şiddetlenmektedir. Konsantrasyonun artışı agregasyonu meydana getirdiğinden, dimer, trimer vs. oluşumu sonucunda 600 nm. civarındaki bandın artmakta, diğeri azalmaktadır [20,21].

CRPC (benzo-15-crown-5 substitüe metalsiz ftalosiyanin) ve değişik metal türleri, kloroform gibi organik solventlerde çözündüğü için UV/VIS spektrumları

alınmıştır. Bu ftalosiyaninlerin 670 nm. civarındaki bandı taç eterler yardımıyla dimerleştirmeyi kolaylaştıran alkali metaller ilavesiyle genişlemiş ve daha kısa dalga boyuna kaymıştır [6,22].

Ftalosiyaninlerin IR ve Far-IR spektrumları detaylı olarak incelenmiş, fakat gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin büyüklüğü tüm bandların karakterize edilmesini güçleştirir. Metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark, aynı metalli ftalosiyaninlerin alfa ve beta formları arasındaki farktan daha az olmaktadır. Bundan ötürü bandlar, metal-sensitif olan ve olmayan absorbsiyon olarak ayrılmıştır.

Metalli ftalosiyaninlerde eksenel yönde bağlı ligandlar (L) bulunduğunda PcML, PcML₂, Pc M-L-MPc ve (PcML)_n yapılarını belirlemede IR başarılı bir biçimde kullanılmıştır.

Metalli ftalosiyaninlerin kütle spektrumu başlıca [M (Pc)]⁺ ve [M (Pc)]⁺² molaküler iyonlarını gösterir. M=Pt (II), Zn (II), Fe (II), La (II), Cu (II) ve Ni (II) olduğu zaman ftalosiyanin halkasının parçalanması ve metalin ayrılması esas işlem değildir. Bununla birlikte Mn (II) için geniş bir parçalanma vardır ve de [Mn (Pc)]⁺ ve [Mn (Pc)]⁺²'nin istisnai olarak stabil olmadığı görülür. [Mn (Pc)]⁺ ve [Mn (Pc)]⁺²'ye ilaveten bazı trivalent metal kompleksleri [M (Pc) Cl]⁺'nin kütle spektrumunda [M=In (III), Al (III), Mn (III), [M (Pc) Cl]⁺ ve [M (Pc) Cl]⁺² stabil moleküler iyonları da görülür. Böylece çeşitli yüksek değerlikli komplekslerin stabilitesinin metale oldukça bağlı olduğu gözlenmektedir.

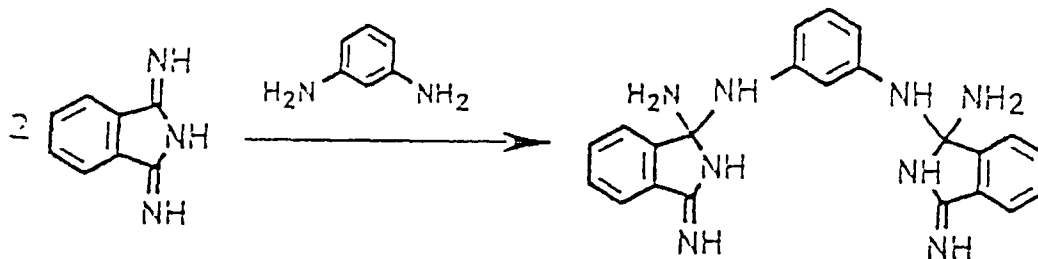
Kimyasal verilere dayanarak ftalosiyaninler için öngörülmüş olan yapı, x-ışını spektroskopisi ile doğrulanmaktadır. Robertson, ftalosiyaninler üzerindeki çalışmada organik molekülün ilk direkt x-ışını analizini başarmıştır. Ölçülen bağ uzunlukları, o-kinoid yapıların veya 5 üyeli halkanın birleşimi sonunda benzen halkalarında oluşan keküle yapılarından hiçbirini göstermez. Bir bütün olarak, moleküldeki tetragonal simetriden çok az bir sapma vardır. Çünkü merkez azot atomları birbirine doğru çekilirler. Metalli ftalosiyaninlerde molekül boyutları atom yarı çaplarındaki farklılıklar sebebiyle olağan azot-metal arasındaki uzaklık çok az

değişikliklerle birlikte incelenen birkaç bileşikte benzerdir. Bundan dolayı Pt-ftalosiyanindeki azot-metal bağı 2,01 °A, metallsiz ftalosiyaninlerde 1,92 °A, Ni-ftalosiyaninde ise 1,83 °A'dır. Uygun çözücülerde çözünen ftalosiyaninlerin sentezi, NMR ölçümlerinin yapılmasını mümkün kılmıştır. ¹H-NMR spektrumlarında en ilginç nokta, düzlemsel yapıdaki aromatik 18- π elektron sisteminin (4n+2 elektron) etkisiyle ftalosiyanın çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha kuvvetli alana kaymasıdır. (CR Pc H₂'de δ_{NH} =-4,8 ppm)(13,14). Eksenel ligand içeren V-A grubu metalli ftalosiyaninlerde de aynı etki nedeniyle benzer kaymalar gözlenmiştir [23].

2.1.8. Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizmaları :

Ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılan çok çeşitli yöntemler vardır. Bu yöntemlerin bazılarında reaksiyon bilinen bir ara ürün üzerinden ilerlediği gibi çoğunda oluşum mekanizmaları kesin olarak bilinmemektedir. Bir diamin bileşiği ile diiminoisoindolinin reaksiyonu ve kararlı 2:1 oranındaki bir bileşiğin izolasyonu, mekanizmanın açıklanmasında olası olan imidin-imidin ve aminoimidin kondensasyonlarının yürüyüşü ile ilgili bir takım ispatlar sağlar. Ftalosiyanın oluşumunda model sayılabilecek bir ara ürün 1,3-diiminoisoindolin ile bir diaminin reaksiyonundan elde edilen stabil maddedir. (Şekil 2.7.)

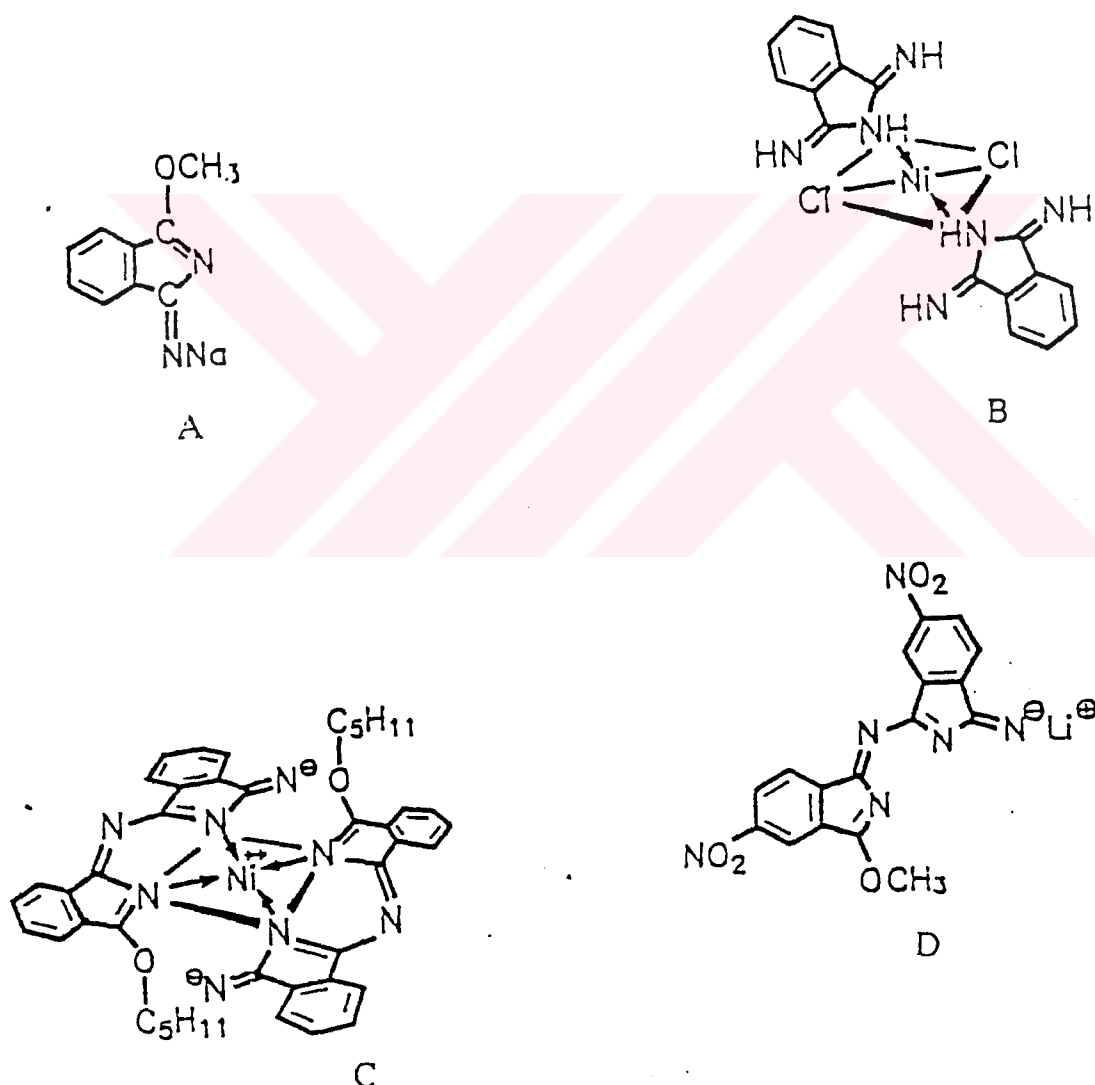
Yakın zamanlarda substitüe ftalosiyaninlerin sentezinin 1,3-diiminoisoindolinin ve substitüe ditiyoimid bileşiğinin kondensasyonu sonucu oluşan bir ara ürün üzerinden yürüdüğü fikri ortaya atılmıştır. Bu ara ürünler izole edilememiştir.



Şekil 2.7 Ftalosiyanın oluşumunda bir ara ürün

Sentez yöntemlerinde belirtilen Metod IIA [Şema 2.2] üzerinden ftalosiyanin eldesinde, Boradkin metoksiiminoisoindolinin sodyum türevinin bir ara ürün olduğunu saptamıştır (Şekil 2.8-A). Daha sonraları Later HURLEY ve arkadaşları ftalosiyanin oluşumuna ışık tutacak nikel kompleksini ve bir ara 2.8-B ve C izole etmişlerdir. Son yıllarda ise dimerik lityum tuzu (Şekil 2.8-D) tetranitroftalosiyanin oluşumu için bir ara ürün olarak izole edilmiştir.

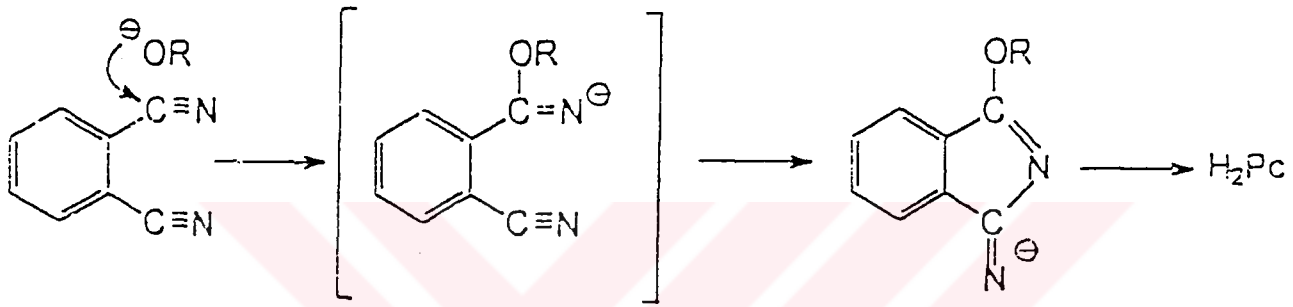
Ftalonitrilden metalsiz ftalosiyaninlerin sentezi için kullanılan iki yöntem vardır. Bunlardan biri, ftalonitrili kinolin ya da piridin gibi yüksek kaynayan bir bazik solventle yüksek sıcaklığa kadar ısıtmaktır.



Şekil 2.8 Metod II A ile metal ftalosiyanin sentezinden izole edilebilen bazı stabil ara ürünler

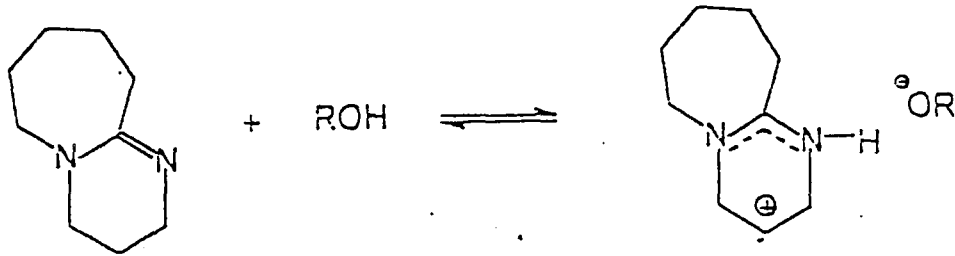
Diğer bir yöntem ise, ftalonitrili alkali metal alkoksidi ile bir alkol içinde kaynatmaktadır. Yapılan bir çok çalışmada, ftalonitrilin alkolik çözelti içinde oda sıcaklığında dahi, katalitik miktarda sodyum alkoksit varlığında metalsiz (H_2Pc) ftalosiyanin oluşturduğu tespit edilmiştir

Baumann ve Boradkin alkoksit ile metalsiz ftalosiyanin oluşumu üzerinde çalışmışlardır. [Şema 2.5]'de görüldüğü gibi ftalonitrilin nitril gruplarına nükleofilik atak yapan alkoksit anyonunun oluşturduğu, 1-alkoksi-3-iminoisoindolin (II) adlı ara ürün üzerinden metalsiz ftalosiyanin elde edilmektedir.



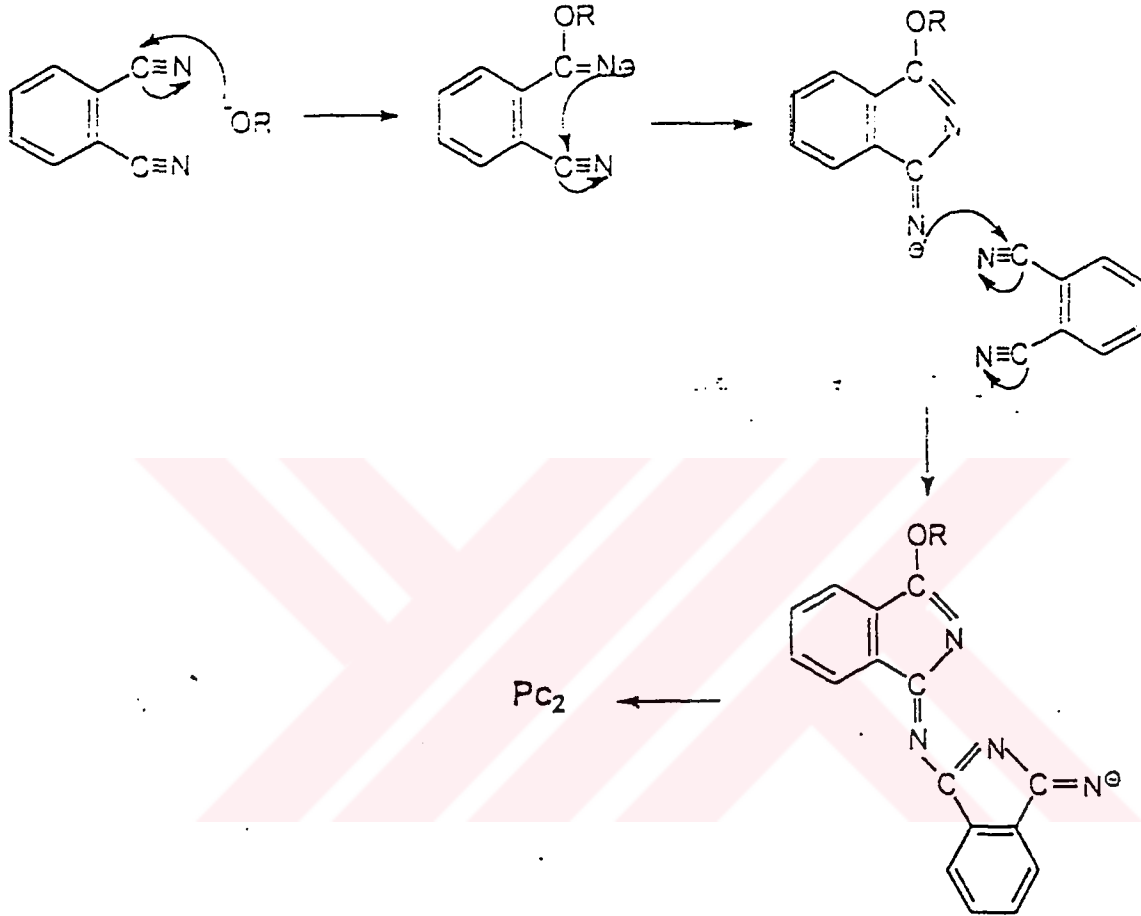
Şema 2.5. Ftalonitrilden alkoksit anyonu varlığında H_2Pc sentezi.

1,8-Diazabisiklo [5.4.0] undek-7-ene (DBU) veya 1,5-diazabisiklo [4.3.0] non-5-ene (DBN) gibi kuvvetli bir bazın, proton akseptörü gibi davrandığı tahmin edilmektedir. [Şema 2.6]'de görüldüğü gibi bir denge mevcuttur.



Şema 2.6. DBU'nun alkollü ortamdaki davranışı.

Ftalonitrilden alkali metal alkoksit varlığında bazı kuvvetli organik bazlar kullanılarak metalsiz ftalosiyanin oluşum mekanizması Şekil 2.9'da görülmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda DBN'nin DBU'dan verim açısından 2 kat daha etkili olduğu bulunmuştur [24]



Şekil 2.9. Ftalonitrilden DBU varlığında metalsiz ftalosiyanin oluşumu.

2.1.9. Ftalosiyaninlerin Saflaştırma Yöntemleri :

Substitüe olmamış ftalosiyanin ve onların metal türevleri sublimasyon metoduyla veya derişik sülfirik asitte çözüp, süzüp buzlu suda çöktürme ile saflaştırılabilmektedir. Bu klasik saflaştırma metodları organik bileşiklerin saflaştırılmasında geniş ölçüde kullanılmamakta olup, ftalosiyanin bileşikleri yüksek sıcaklığa (550 °C üstü) ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklı olduklarından bu

yüksek sıcaklığa (550 °C üstü) ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklı olduklarından bu bileşiklere uygulanabilir. Sübstitüe ftalosiyeninler için sübstitüe gruplar arasındaki olası dipol etkileşimlerinden dolayı süblimasyon yöntemi uygun değildir. Bu nedenle oktasübstitüe ftalosiyeninler süblime edilemezken 2, 9, 16, 23-tetra-t-bütül-ftalosiyeninler süblimleşebilir. Ayrıca bu maddelerin çoğunun çözünürlüklerinin çok az olması yeniden kristallendirme ve kromatografik metodların kullanılmasını imkansız kılmaktadır. Bu tür bileşikler için süblimasyon ve H₂SO₄'de çözüp çöktürme işlemleri de uygulanamadığından sadece suyla ve organik çözücülerle yıkanarak saflaştırma yapılabilmektedir. Diğer yandan bazı ftalosiyeninler örneğin; tetra-t-bütül-ftalosiyenin 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-oktametoksi ftalosiyenin ve 2,3-naftalosiyenin konsantre sülfirik asitte dekompoze olmaktadır. Ya da ftalosiyenin molekülündeki benzen halkaları sülfolanmakta, oktabenzo-2,3 naftalosiyeninato bakır (II) bazı ftalosiyenin bileşikleri konsantre sülfirik asit içinde çözünmemektedir. Bu nedenle, sübstitüe ftalosiyeninlerin konsantre sülfirik asitte çözülüp tekrar çöktürülmesi işlemi pek sık kullanılmamaktadır.

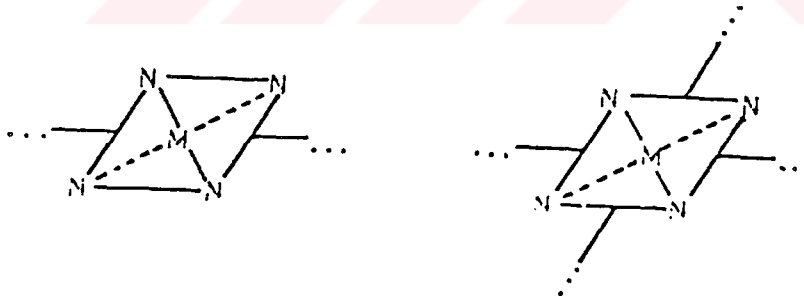
Sübstitüe ftalosiyeninler için öngörülen saflaştırma yöntemleri şöyle sıralanabilir :

- 1- Derişik H₂SO₄'de çözüp, süzdükten sonra, soğuk veya buzlu suda yeniden çöktürme
- 2- Aminasübstitüe ftalosiyeninler için derişik hidroklorik asitte çözüp, seyreltik bazla çöktürme
- 3- Alumina üzerinden kolon kromatografisi
- 4- Normal, flaş veya vakum metodları kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi
- 5- Jel-permeation kromatografisi
- 6- Çözünmeyen ftalosiyeninlerin çeşitli çözücülerle yıkanarak içinde bulunan çözünebilir safsızlıkların giderilmesi
- 7- Çözünebilir ftalosiyeninlerin ekstraksiyon yöntemiyle çözünmeyen kirliliklerden ayrılarak solventin uçurulması.
- 8- Süblimasyon metodları
- 9- İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC).

2.1.10. Polimerik Ftalosiyeninler :

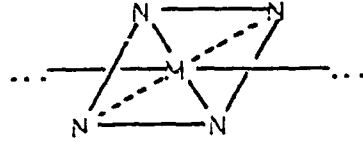
Porfirinlere benzeyen ftalosiyeninler sahip oldukları birtakım özelliklerinden dolayı dünyada oldukça ilgi çeken maddelerdir. Ftalosiyenin çekirdeği üzerine çeşitli substitüentlerin ve çeşitli metal iyonlarının bağlanmasıyla, fotodinamik tümör terapi için, katalizör, elektrokatalizör, gaz sensör ve bilgi depolama sistemlerinde kullanılmak üzere özel amaçlı maddelerin elde edilmesi mümkündür. Polimerik ftalosiyeninlerin sentezi de yeni özellikte materyaller için geniş bir kullanım sahası açmıştır. Metal iyonu, ligand ve polimerik grubun kombinasyonu, oluşan ftalosiyenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler. Dioksijenin reversibl olarak bağlanması Fe (II) porfirin/polimer kombinasyonunun sonucudur. Çeşitli tipte polimerik ftalosiyeninlerin sentezi mümkündür. Bunlardan bazıları şu şekilde gruplandırılabilir :

A Tipi Polimerler : Bu tip polimerlerde, ligand bir polimer ağının veya polimer zincirinin parçasıdır (Şekil 2.10). Bu tip polimerlerin hemen hemen hiç çözünürlükleri yoktur. Ancak bazıları derişik sülfirik asitte çözünür. Bu tip ftalosiyeninler yüksek termal stabilite, iyi katalitik özellik ve elektrokimyasal aktivite gösterirler.[25,26]



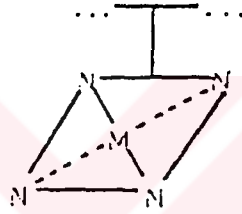
Şekil 2.10. A Tipi Polimerler

B Tipi Polimerler : Ftalosiyenin molekülündeki metal atomu, polimer zincirinin bir parçasıdır (Şekil 2.11). Bu tip polimerler, ftalosiyeninlerin dizilme şekillerinden dolayı yüksek iletkenliğe sahiptirler.



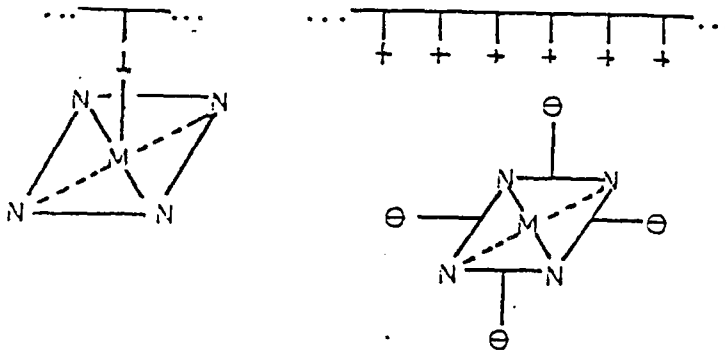
Şekil 2.11. B Tipi Polimerler

C Tipi Polimerler : Bu tip polimerlerde ise, ftalosiyanimler polimer zincirine ligand üzerinden kovalent bağlıdır (Şekil 2.12). Lineer polimerlerdeki bu bağlanış şekli, elektron transferi reaksiyonları gibi konularda araştırmaların yapılmasını sağlayacak, çözünür polimerlerin eldesini mümkün kılar.[27]



Şekil 2.12. C Tipi Polimerler

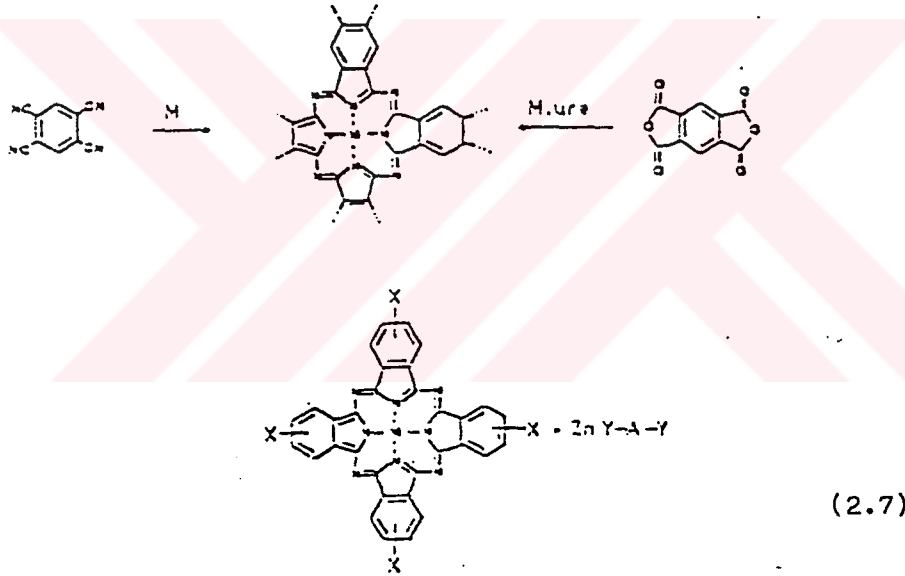
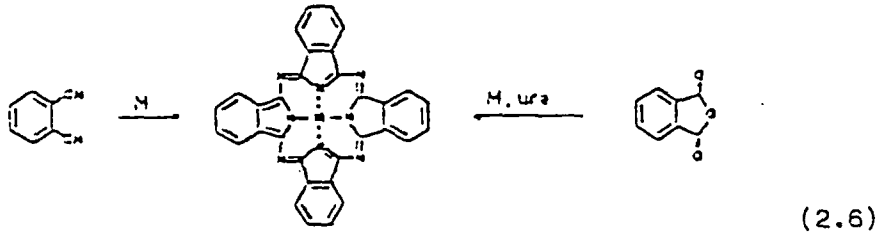
D Tipi Polimerler : Bu tip polimerik ftalosiyanimlerin oluşumu, bir polimerik donör ligandla, metal ftalosiyanimin koordinatif olarak girişimi ile, ya da yüklü bir polimer zincirinin yüklü bir ftalosiyanine elektrostatik olarak bağlanmasıyla gözlenir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. D Tipi Polimerler

E Tipi Polimerler : Bu en basit organizasyon, bir organik ya da inorganik polimer matriksi içine fiziksel olarak ftalosiyanın molekülünün alınmasıyla oluşur. Bu tip materyaller boyar madde, katalizör ve aktif elektrod yüzeyleri olarak ilginç maddelerdir.

İlk ftalosiyanın-polimer kombinasyonu ile ilgili bazı sonuçlar 1983 yılında yayınlanmıştır [25]. Bu tarihten itibaren yeni sentez yöntemleri ve maddelerin özellikleri konusunda her geçen gün yayın sayısı artmaktadır.



Şekil 2.14. A Tipi Polimerik Ftalosiyanın Sentezi

Ftalosiyenin sistemi, aynı reaktivitede, eşit pozisyonda dört benzen halkası içerir. Bu nedenle ftalosiyenin halkalarının benzen halkaları üzerinden birbirleriyle bağlanması sonucu A Tipi iki boyutlu yapıda oluşan polimerler organik çözücülerde çözünmez. Çok bilinen düşük molekül ağırlıklı polimerik ftalosiyenlerin sentezi 1,2-benzendikarbonitril (o-ftalonitril) veya 1,2-benzendikarboksilik asit türevlerinden (ftalik asit anhidriti gibi) başlanarak yapılmaktadır (Şekil 2.14. (2.6)). Bifonksiyonel gruplu aromatik tetrakarboksilik asit türevlerinin polisiklotetramerizasyonu sonucu polimerik ftalosiyenler sentezlenmiştir (Şekil 2.14 (2.7)).

2.1.11. Ftalosiyenlerin Kullanım Alanları :

Ftalosiyenler pigment olarak kullanıldığı gibi boyar maddelerin pek çok çeşidinde de kullanılırlar. Direkt ve reaktif boyalar, fiziksel ve kimyasal bağlarla bağlanan suda çözünen boyalar, fiziksel ve kimyasal bağlarla bağlanan çözücülerde çözünen boyalar, azoreaktif boyalar, reaktif olmayan azo boyaları, sülfür boyaları ve vat boyaları bunlara örnek olarak verilebilir. Kobalt ftalosiyenin sülfonat ve vanadyum ftalosiyenin sülfonat petrolde merkaptan ve diğer sülfür bileşiklerinin hava oksidasyonunu katalizler ve petrol, hidrojen sülfür ve disülfitten sülfür bileşiklerini çözmede kullanılan kostik çözeltilerini oksitler. Metal ftalosiyenin sülfonat katalizörleri petrolün kükürdünü gidermede kullanılır.

Magnezyum ftalosiyenin ve demir ftalosiyenin, kümen'in havayla oksidasyonunu katalizler. Kobalt ftalosiyenin, likit toluen'in ve etil benzenin benzil alkole oksidasyonunu katalizler. İsoopropanol, asetona bakır ftalosiyenin ya da diğer metal ftalosiyenlerin katalizör olarak kullanılmasıyla oksitlenir. Ftalosiyenler, özellikle kobalt ftalosiyenin, nikel-metal esas olmak üzere yakıt pillerinde oksijenin salıverilmesi için kullanılır. Polimerik kobalt ftalosiyenin yakıt pili elektrodu olarak kullanılır.

Metal ftalosiyenler karbon monoksidin C_1-C_5 hidrokarbonlar formuna hidrojenasyonunu katalizlemede kullanılır. Bazı metal ftalosiyenler; oda sıcaklığında,

elemental sodyum filmi ile temasta olduğu zaman hidrojen ve azottan amonyakın oluşumunu katalizler.

Metalsiz, bakır ve diğerk metal ftalosiyeninler yakıtlarda deneysel olarak yanma oranı katalizörleri gibi kullanılırlar. Ftalosiyeninler, metilakrilatların nitrillerin ve polimetilenlerin polimerizasyonunu katalizlemede kullanılır.

Boyar madde atıklarının hava oksidasyonu, kobalt ftalosiyenin sülfonat katalizörünün kullanılmasıyla başarılmıştır. Alüminyum, bakır ftalosiyenin sülfonat ile boyanır. Demir ftalosiyenin, tunk yağı ve bezir yağı boyalarında kurutucu olarak kullanılır.

Çeşitli ftalosiyenin pigmentler, boyaları renklendirmede, baskı mürekkep-lerinde, plastikler ve tekstil boyalarında kullanılır. İnce partiküllü iyi dispers olan ftalosiyenin pigmentler de polimer çözeltisinin içine spin işleminden önce ilave edilir, sonra işlem yapılır. Bakır ftalosiyenin sülfanatların türevleri ile difenil guanidin tükenmez kalemlerde renklendirici olarak kullanılırlar. Bakır ftalosiyenin pigmentleri, deterjanların, sabunların ve diğerk temizleyicilerin renklendirilmesinde, dokunmuş veya dokunmamış cam elyafın üzerine kaplanılan polimerlerin renklendirilmesinde kullanılır.

Metalsiz, kloro alüminyum, vanadil veya magnezyum ftalosiyeninler organik çözücülerde yeterli miktarda çözünürler ve 694,3 nm.de lazer ışını devresini açıp kapama işlemi gösterecek kadar absorbsiyon gösterirler.

Ftalosiyeninler 320-650 °C'de yağlayıcı madde olarak kullanılırlar. Yağlar, ftalosiyenin ve sıvı perfloroeterin 260 °C'de kullanılmasında ve bakır ftalosiyenin ile birlikte silikonların ya da sodyum silikatın kullanılmasından elde edilebilir.

Demir ftalosiyenin-sodyum sülfanat çözeltisinin, hemoglobin yerine kullanılması denenmiştir. Alcian mavi ve ilgili bakır ftalosiyenin sodyum sülfanatlar boyamada kullanılır. Diğerk ftalosiyeninler biyolojik numuneleri boyamada kullanılır. Farede diğerk dokulardan farklı tümör dokusu amonyum uranil ftalosiyenin tetrasülfanatu

tutar. Uranil ftalosiyanin bileşği ile nötronlar üretilir ve tümör ortadan kaldırılır. Bunun sonucunda test faresinin yaşamı devam eder.

Ftalosiyanin türevleri renkli fotoğrafçılıkta boya olarak kullanılır. Bakır ftalosiyanin sodyum sülfanat bunlardan biridir. Litografik levhalar üzerinde kullanılan ışığa hassas bileşikler mavi bakır ftalosiyanin içerir. Diklorosilisyum ftalosiyanin televizyon kamera tüpünde fotoiletken tabakada kullanılır. Bakır ftalosiyanin bakırla karışık olarak p- ve n- tipi iletkenlik sağlayan fotoelektrik cihazlar ve güneş pillerinin yapılmasında kullanılır. Teorik olarak %50, %75 ve %100 bakır içeren ftalosiyaninlerin ve metalsiz ftalosiyaninlerin iletkenlik ve foto-iletkenlik özellikleri incelenmiştir.

Ftalosiyaninlerin genel foto iletkenlik özellikleri ve yarı iletken ftalosiyaninlerin kısmi yükseltgenmesi de örneğin fotokopideki uygulamaları açısından incelenmiştir.

Termoplastik reçine ve bakır yada diğer metal ftalosiyaninleri içeren kuru toner tozlar, fotokopide görüntü elde etmede kullanılır.

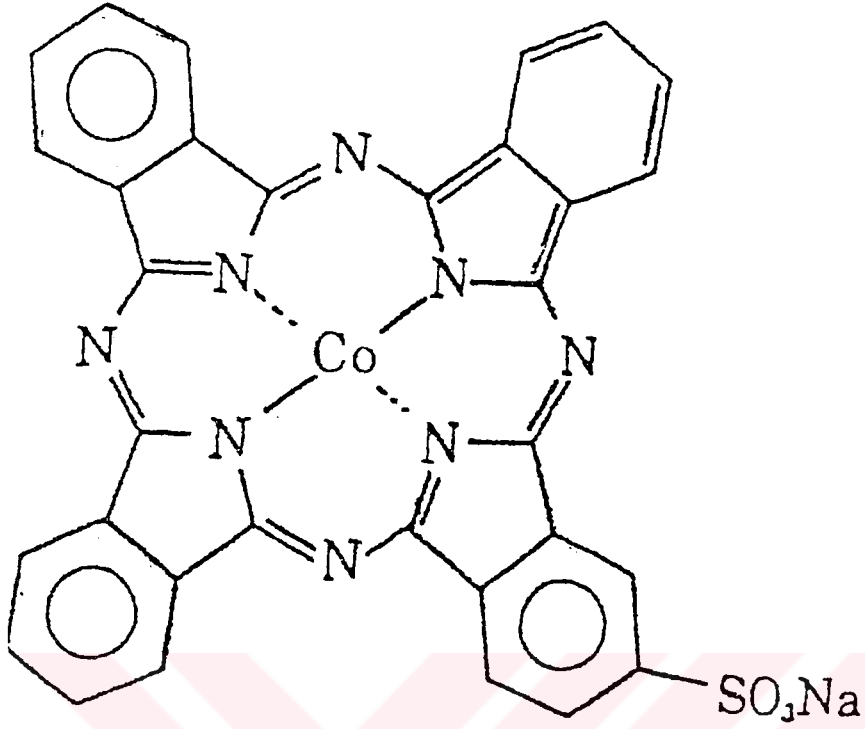
Kobalt ftalosiyanin ya da demir ftalosiyanin, sigara filtrelerinde sigara dumanından azot oksitlerin uzaklaştırılmasını katalizlemede kullanılır. Sodyum kobalt ftalosiyanin sülfonat (Şekil 2.15) çözeltileri kazan baca gazlarındaki azot oksitleri uzaklaştırarak temizlemede kullanılır.

Metalsiz ftalosiyaninler, metalin yan reaksiyonlara sebep olabilme ihtimalinin olduğu reaksiyonlarda metal toplayıcı olarak kullanılır.

Nükleer reaktörlerde kullanılan polifenil türü soğutuculara, %10 kadar ftalosiyaninin ilavesi bunların nötron bombardımanı ile bozunmasını önler.

2.1.12. Ticari Ürünler :

Bakır ftalosiyanin ve bakır haloftalosiyaninler, asitlere, alkalilere, ısı ve ışığa karşı



Şekil 2.15. Sodyum kobalt ftalosiyanin sülfonat

stabilitelerinden, önemli çözücülerde çözünmediklerinden ana tonlarında ve diğer tonlarındaki kararlılıklarından dolayı mükemmel pigmentlerdir. Bakır ftalosiyanin boyalar, baskı boyalarının her çeşidinde boyada, plastik ve tekstilde kullanışlıdır. Diğer kullanımları çatı granüllerinin, çimentoların ve plasterlerin boyanmasında, ince resim boyalarında, sabunlarda, deterjanlarda ve diğer temizlik ürünlerindedir.

Bakır ftalosiyanin pigmentleri maviler ve yeşiller olmak üzere iki sınıftır. Ayrıca maviler alfa ve beta tipleri, yeşiller ise klorlanmış ve bromlanmış türevleri olmak üzere kendi aralarında sınıflandırılabilirler.

2.1.12.1. Mavi Ftalosiyaninler :

Temel yapı Pigment Blue 15, CI 74160'dır. Çok bilinen ve kullanılan bir madde olduğu için ticari isimleri çoğunlukla önemini kaybetmiştir. Aynı nedenden

ötürü, çeşitli endüstrilerin ilgisi sonucu pek çok formu vardır. Bakır ftalosiyanın BC (üreticilerin kullandığı çeşitli ticari isimlerde B ya da BA) kristal tiptir. Bu tip ftalosiyanın mavinin kırmızımsı tonları yağlı boyalarda, onun ton ve renginin değişmesine sebep olacak oksijen ya da klor içeren çözücüler ve aromatikler ile teması olmayan boyalarda, kaplamalarda ve plastiklerde kullanılır.

BC tipi, yağlı boyalarda, sulu boyalarda, yağlı matbaa mürekkeplerinde, hafif petrol çözücülerini içeren boyalarda, yumuşak prosesler gerektiren PVC gibi plastiklerde ve tekstil baskı boyalarında kullanılır. Bu tip en az pahalı türüdür.

Eğer bu alfa kristal tip stabil değilse, güçlü çözücüler ya da ısı durumunda kristallenmeye meyleder ki, bu durum güçlü renk tonunun kaybolmasına sebep olur. BNC (kristallenmemiş) çeşidi az miktarda klor içerir ve çözücülerin kristallendirilmesi durumunda kullanılabilir. Stabil form kristallenmeyen (BNC) tipe örnek Pigment Blue 15:1'dir. Bu tip, baskı mürekkeplerinde, emayelerde, yağlı boyalarda, ressamın boyalarında, zemin muşambalarında, plastiklerde, kağıtta, iplik boyamada, reçine emülsiyonlarıyla pad boyacılığında kullanılır.

Diğer stabil form örneğin Pigment Blue 15:2 kristallenmeyen ve topraklaşmayan tiptir. Bu tip boya karışımında kullanılan titanyum dioksite renkli madde de ilave edilerek boyanın açıklığı koyuluğu anlaşıldığı gibi birden fazla renkli maddenin kullanıldığı durumlarda topaklaşmadığı için boyanın homojen kalmasını sağlar. BNCNF tipi, kaplamalar için ana renklendiricidir. Son derece stabil olmasından ışığa ve havaya dayanıklılık özelliklerinden dolayı aromatik ya da oksijen içeren çözücülerin kullanıldığı otomotiv, vernik, bazı emayeler ve gravür baskı boyacılığı gibi uygulamalarda avantaj sağlar. Yukarıda adı geçen kırmızı tondaki bakır ftalosiyanın gibi tiplerin hepsi bilinmektedir. BNC, BC çeşidinden daha az yeşildir ve renk tonu da BNC'den daha az parlaktır. NCNF çeşidi leke temizleyici karakterdedir ki alüminyum benzoat lak formunda kullanılabilir. Yer kaplama endüstrilerinde kullanılan BC tipi ftalosiyanın homojen bir renk dağılımı sağlamak üzere beyaz dolgu maddeleri ile birlikte kullanılır.

Mavi ftalosiyaninin RS tipi BC tiplerinden bir derece daha kırmızı olarak geliştirilmiştir. Diğer RS tonu yakın geçmişte, yapısındaki mükemmel dayanıklılığı, solmaması ve topaklaşmaması gibi özellikleri ile bir derece farklı olarak geliştirilmiştir.

Pigment Blue 15'in stabil poliformu (beta formu) phthalocyanine Blue GS olarak ya da peacock tonu (tavus kuşu mavisi) olarak bilinir. Beta-bakır ftalosiyanin mavi yeşilimsi renk tonuyla ve tonunun saflığı ile karakterize edilir. Beta-bakır ftalosiyaninin renk gücü, alfa-bakır ftalosiyanin maviden daha zayıftır. Eğer beta-bakır ftalosiyanin mavi, sarı ve kırmızı ya da parlak koyu kırmızı boyalar ile birleştirilirse çeşitli baskı sistemlerinde spektral renklerin hepsi yeniden elde edilebilir. Kitapların yazılı kısımları, litografik gravür, tekstil boyaları buna örnek olarak verilebilir.

Beta-bakır ftalosiyanin mavinin kristalleri stabil yapılıdır ve yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir. Topaklaşmayan NF türü, örneğin, Pigment Blue 15:4 güçlü çözücülerle çalışıldığı zaman kullanılır. Örneğin; Gravür baskıların bazı formlarında kullanılır

Beta-tipi, plastikler ve kaplamalarda alfa kristal tipine göre daha az miktarda kullanılır. Bu uygulamalarda kullanılan alfa-kristal tiplerin renk gücü daha büyüktür ve pek çok sistem diğer pigmentler ile tonlandırıldıklarından renk saflığı gerekmemektedir. Beta-tipi ayrıca üç yada dört renkli baskı işlemlerinde mavi komponent olarak kullanıldığı gibi verniklerde de kullanılır.

Metalsiz bakır ftalosiyanin mavi (phthalocyanine; Pigment Blue 16, CI 74100) ftalosiyaninin en eski formlarından biridir ve orijinal renk tonu yeşilimsidir. Yaklaşık olarak tavus kuşu mavisi bakır ftalosiyaninin tonundadır. Fakat daha koyu ve daha parlaktır. Metalsiz bakır ftalosiyanin mavi genellikle beta kristalin yerine geçer, fakat özel kullanımlar için kullanışlıdır. Metalsiz bakır ftalosiyanin mavi günümüzde sadece Avrupa'da üretilmektedir.

2.1.12.2. Yeşil Ftalosiyanınlar : (Pigment Green 7, CI 74260).

Yaklaşık 14 adet klor atomu içeren poliklorlanmış bakır ftalosiyanıdır. Her ne kadar G serisinde klorlama derecesi ya da partikül büyüklük ve şekline bağlı olarak önemsiz varyasyonlar gösteren birkaç tona sahipse de en fazla alışılmış tonu G tipidir. Ftalosiyanın yeşiller, maviler gibi ışığa, çözücüye, asitlere ve alkalilere karşı aynı derecede stabildirler. Çözücülerle (kristallendirmede) bir problem yoktur, fakat ticari ürünlerde topaklaşmada bazı varyasyonlar vardır. Ftalosiyanın yeşiller, maviler ile aynı uygulamalarda kullanılırlar ve ilave uygulama alanları da vardır.

Ftalosiyanın yeşil, NF tipinde de hazırlanabilir. (Otomobil kaplamalarında alüminyum benzoat laklar içinde olduğu gibi).

Yeşilin daha sarı iki tonu phthalocyanine Green 2Y ve 6Y olarak elde edilebilir. Bu tiplerin daha sarı olanı daha fazla miktarda brom içerdiği için klor kısmının yerini de brom almıştır. Yeşilin açık sarı tonlarından dolayı bu ürünlerin popülaritesi artmıştır.

Ftalosiyanın yeşil pigmentler, boyaların her çeşidinde ve plastiklerde kullanılır. Baskı işlemlerinde sarı ve mavinin kombinasyonları tarafından üretilen yeşil renk kullanıldığından dolayı baskı boyalarında daha az oranda kullanılır.

Ftalosiyanın maviler ve yeşillerin çeşitli tonları ve tipleri daha kolay uygulanabilmelerinden dolayı dispers formlarda kullanılırlar. Sulu dispersiyonlar, tekstil, baskı mürekkepleri sulu dispersiyonları, birçok başka baskı mürekkeplerinde, boya tabaka oluşturmalarında, selüloz, asetat, selüloz nitrat (nitrosellülos), polietilen, polipropilen de kullanılır.

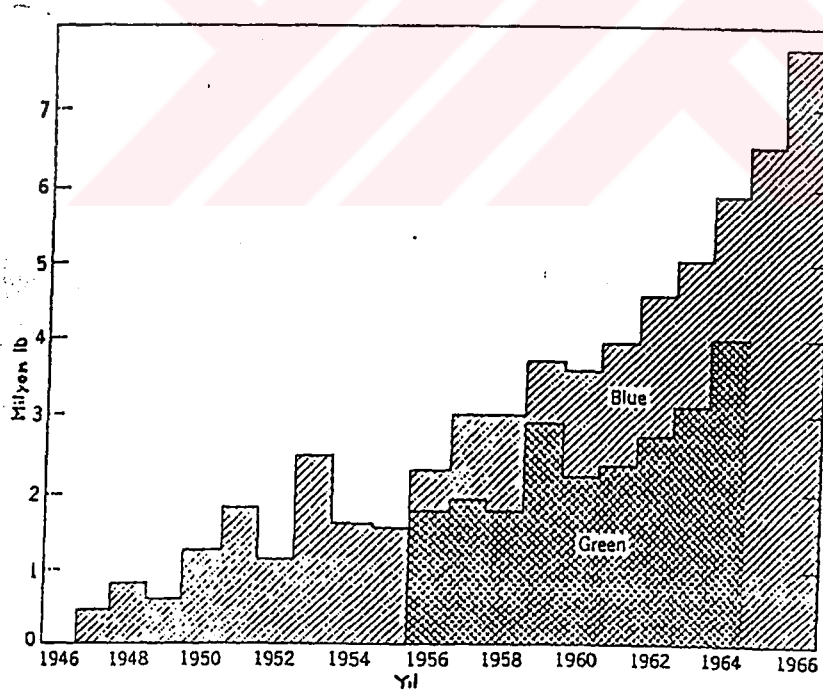
2.1.13. Ftalosiyanınların Ekonomik Yönü :

Bakır ftalosiyanın mavi ve onun yeşil poliklorlanmış türevleri 1940'larda bulunmasından bu yana endüstriyel kullanımı sürekli artmaktadır. Bu durum Şekil 2.16'da görülmektedir. Bu bilgiler Amerikan Tariff Komisyonunun Synthetic

Organic Chemicals başlığı altında basılan yıllık raporlardaki verilerden toplanmıştır.

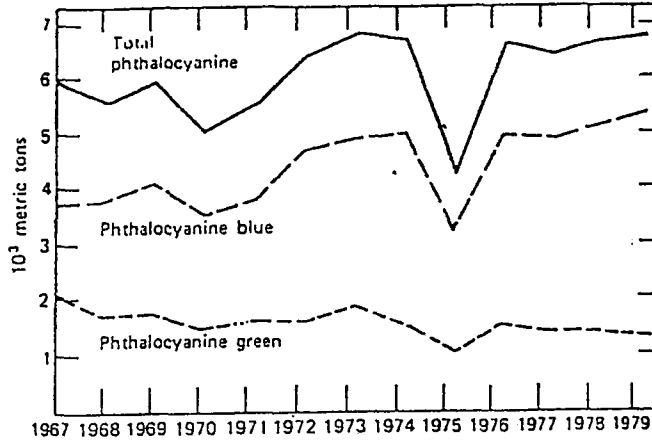
A.B.D.'nin organik pigment tüketim değerinin %20'den daha fazlasını ftalosiyanin pigmentleri oluşturur. Şekil 2.17'de 1967'den 1979'a kadar ABD'deki ftalosiyaninlerin üretim rakamları verilmektedir. Ftalosiyaninler, mavi ve yeşil pigment piyasasına egemendir. Çünkü fiyatları uygundur ve güçlü renk tonlarıyla yüksek performanslı ürünlerdir.

Bu ürünlerin pazarında üreticiler ve ürün çeşitleri açısından büyük bir rekabet vardır. Mavi çeşidin BC tiplerinin fiyatı 1940'larda \$4,50 / Ib'den 1950'lerin başından 1967'e kadar \$3.00 / 1b'e düşmüştür. En kırmızı ton (RS) olarak BNC ve NCNF tiplerinin fiyatı biraz daha yüksektir. G tonları içinde aynı durum geçerlidir. Yeşillerin serisi ise aynı zaman diliminde fiyat olarak \$ 3.50 / 1b.'e düşmüştür. 2Y ve 6Y tonları bir dereceye kadar düzgün yeşil tonlarından daha pahalıdır.



Şekil 2.16. 1946-1966 yılları arasında A.B.D.'deki ftalosiyanin üretimi

Ftalosiyanin mavi ve yeşil pigmentlerin 1979'da fiyatları sırasıyla \$ 17.09 - 18,52 / kg. ve \$ 19.40 - 21.40 / kg'dır.



Şekil 2.17. 1967-1979 yılları arasında A.B.D.'deki ftalosiyanın üretimi
1979 yılındakiler tahmin edilmiştir.

2.1.14. Ftalosiyaninlerin Uygulamaları :

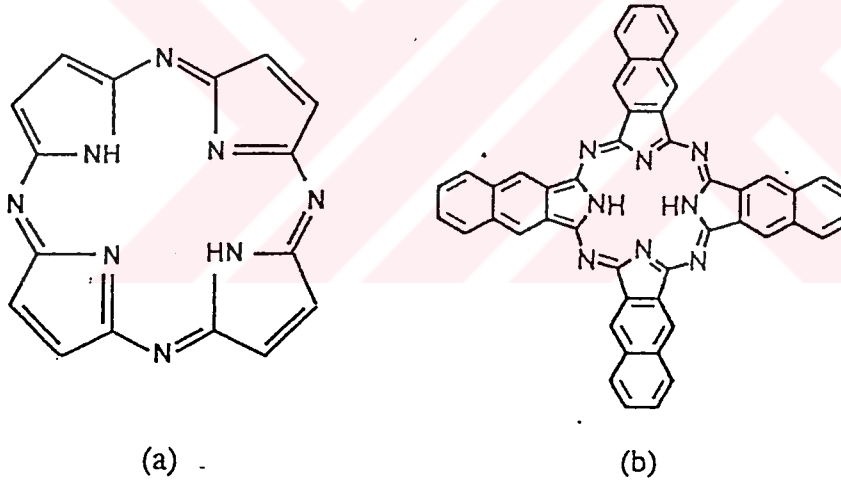
Son yıllarda teknolojinin yeni alanlarındaki uygulamalarda çok geniş bir şekilde kullanılmaya başlanan “Fonksiyonel boyar maddeler” adı altında toplanan çeşitli boyar madde grupları ve benzer yapıdaki bileşiklerin uygulamaları üç ayrı grupta toplanabilir. Bu tip maddeler; belirli spektral bölgelerdeki seçici absorpsiyonlarından (örneğin; çözeltideki spektral özellikleri), moleküllerinin ortaklaşa etkileşimlerinden (katı haldeki özelliklerinden), molekül yapısındaki spesifik davranışlarından (örneğin; koordine olmuş metal iyonunun varlığı) yararlanılarak yeni uygulama alanları bulmaktadır .

Ftalosiyaninler ve yapısal analogları bu her üç tipteki uygulamanın yapılabildiği özellikleri gösteren ilginç bileşiklerden bazılarıdır. Linstead ve ekibinin ftalosiyanimlerle ilgili çalışmaları ve çeşitli yayınlarından sonra, bu tip bileşikler geniş bir araştırma alanı bulmuşlardır.[28,19] Ancak ftalosiyanimlerin organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin az olması, çözeltideki uygulamalarına önemli bir engel teşkil etmektedir. Kristal haldeki moleküller arası etkileşimlerin zayıflamasına neden olan, ftalosiyanimin molekülündeki benzen halkalarına hacimli

süstitüentlerin takılması, ftalosiyanin bileşiklerinin organik çözücülerdeki çözünürlüklerini belirgin olarak arttırmaktadır.

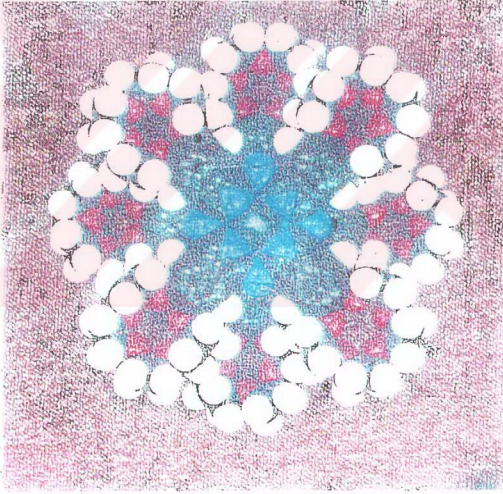
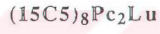
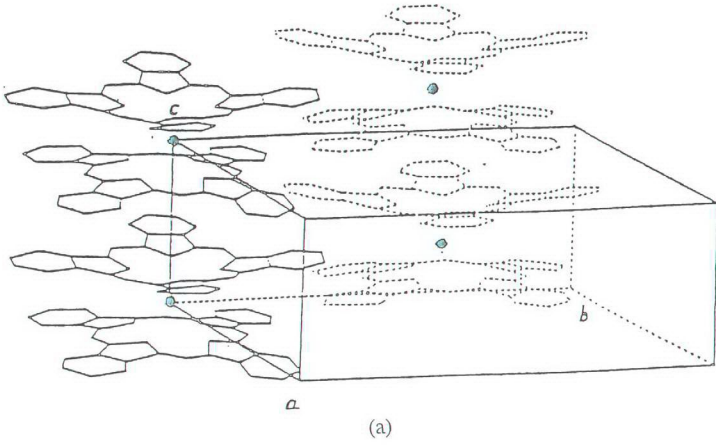
Ftalosiyaninlerin en yakın yapısal analogları porfirazin, tetraazaporfirin ve naftalosiyaninlerdir (Şekil 2.18). Makrosiklik halka üzerinde çeşitli substitüentler içeren türevlerinin sentezleri için çok sayıda yeni metod geliştirilmiştir .[29]

Ftalosiyanin türevlerinin redoks özellikleri de oldukça ilginçtir ve bu tip maddeler elektrokromik bileşikler olarak isimlendirilir. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyaninler nadir toprak metalleri olarak bilinen lantanitlerin bis-ftalosiyaninleridir. Nadir toprak metallerinin bisftalosiyanin komplekslerinin direk sentezi, genel formülü LnPc_2 olan nötral bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 ile verilen nötral mavi bir ürün ile sonuçlanabilir. Bu nötral mavi ürün, LnPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgeme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]$ anyonuna tekabül etmektedir .



Şekil 2.18 Porfirazin (tetraaza porfirin) (a), naftalosiyanin (b)

Nadir toprak metallerinin monoftalosiyanin kompleksleriyle yapılan elektrokimyasal çalışmalar, bisftalosiyaninlerle birlikte elektrokromik bileşikler olarak kullanılmasının mümkün olabileceğini göstermiştir Lantanid ftalosiyaninlerin hazırlanış metodlarına bağlı α , β , δ , LnPc_2 gibi kristal yapıları mevcuttur. Bu kristal yapıları arasında oldukça küçük farklılıklar vardır. Şekil 2.19'da $\alpha\text{-Pc}_2\text{Lu}$ (α -Lutesyum bis-ftalosiyanin) kristal yapısı görülmektedir.

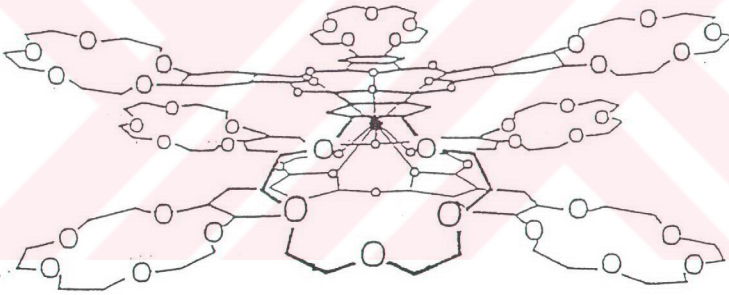


Şekil 2.19. α - Pc_2Lu 'nun (tetragonal form) kristal yapısının şematik gösterimi (a), $LuPc_2$ 'nin molekül modellemesi (b).

Alfa formda paralel iki ftalosiyenin halkası birbirine göre 45° 'lik açı yapmaktadır. δ -kristal formu için bu açı 41° 'dir.

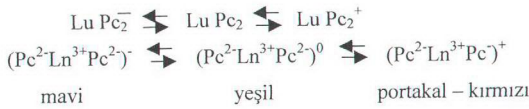
Dianyon şeklindeki yapısı Lantanid bis (ftalosiyenin)'e spektral, elektro-kromik, elektrokimyasal, magnetik ve yapısal olarak bir takım özellikler kazandırılmaktadır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyenin halkasındaki π -elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelmektedir.

Bu bileşiklerin elektrokromik özellik göstermelerinin ortaya çıkmasıyla birlikte bu maddelere olan ilginin artması, çok sayıda süstitüe ve süstitüe olmayan nadir toprak mono ve bis (ftalosiyeninler) sentezlenmesine ve bunların çeşitli yapısal özellikleri üzerinde birçok çalışma yapılmasına neden olmuştur (Şekil 2.20.).



Şekil 2.20 Benzo-15-crown-5 içeren Lutesyum bis (ftalosiyenin)
[(CRPc)₂Lu].

1970'li yılların başında yapılan elektrokimyasal çalışmalar sonucunda Lantaid bis-ftalosiyenin (Ln Pc₂) molekülünün birkaç redoks halinin olduğu bulunmuştur. (Ln Pc₂) molekülünün elektrokromik dönüşümleri :



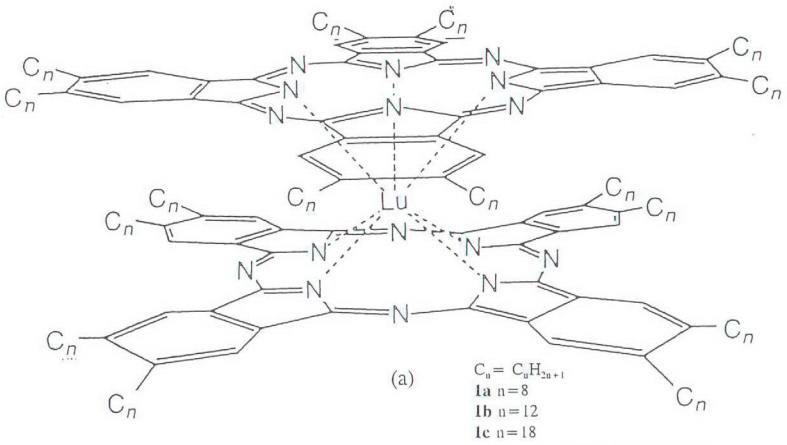
Lutesyum bisftalosiyenin türevlerinin elektrokromik özellikleri konusundaki uygulamalara örnek olarak 1934 yılında Japon Kazuchika Onto ve çalışma arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma verilebilir. Bu çalışmadaki Lutesyum bis (oktakisalkil) ftalosiyenin türevinin diklormetan (CH_2Cl_2) içindeki çözeltisi iki cam elektrot arasına konularak gül şeklini oluşturacak şekilde belirli yerlere indirgen ve yükseltgen redoks potansiyelleri uygulanmış; bu şekilde elde edilen elektrokromik displayin fotoğrafı (b) (Şekil 2.21)'de görülmektedir.

Son yıllardaki birçok araştırma da ftalosiyenin türevlerine dayanan optik yazıcı malzemeler konusunda yapılmıştır. Subtrat, mükemmel sıralanmış moleküllerden oluşan ince bir film oluşturmak üzere ftalosiyenin çözeltisi ile spin kaplama yöntemi kullanılarak elde edilir.

Diğer bir yol ise; vakumda süblimasyon yöntemiyle hazırlanmış filmlerin kullanılmasıdır. Özellikle makrosiklik halkada elektron verici süstitüentler içeren bazı ftalosiyenin ve naftalosiyenin türevleri lazer teknolojisinde renkli boya maddesi olarak kullanılmaktadır.

Tetratersiyerbutil gibi gruplarla süstitüe olmuş bazı ftalosiyenin türevleri Langmuir Blodgett teknikleri kullanılarak ince filmler halinde kaplandıklarında özellikle moleküler elektronik alanında ilgi çeken muntazam bir şekilde düzenlenmiş ince tabaka yapıları oluştururlar.

Nadir toprak metal bisftalosiyenin uzun zincir karboksil asitleri ve tuzları halindeki karışımından Langmuir Blodgett metoduyla hazırlanmış filmler elektronik cihazların oluşturulmasında oldukça ilgi çekmektedir.



(b)

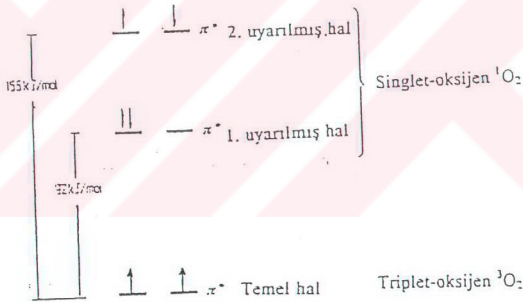
Şekil 2.21. İki cam arasına konulmuş $(C_8Pc)_2Lu$ kompleksi (a) ve 0.1 mol dm^{-3} TBAP^{*} içeren diklormetan çözeltisine belirli indirgen ve yükseltgen redoks potansiyalleri uygulayarak elde edilmiş bir elektrokromik displayin fotoğrafı

* **TBAP** : Tetrabutylamonyumperklorat (elektrolit olarak kullanılıyor)

Ftalosiyanın türevlerinin tıp alanındaki uygulamalarıyla ilgili olarak foto dinamik terapi; tümör kontrolü ve tedavisinde kullanılan çok yeni ve ümit verici bir tedavi yöntemidir.[30] Bu yöntem, ftalosiyanınların fotosensitiv malzeme olarak kullanılması baz almaktadır. Fotosensitiv maddenin tümörlü doku üzerine lokalize olması ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen, tümörlü dokuyu yok etmektedir.

Singlet oksijenin oluşumu ise şu şekilde olmaktadır : Temel halde, oksijen molekülü π -molekül orbitalinde, spinleri aynı yönde olan iki elektron içermektedir. Molekülün uyarılması sonucu, elektronlar antiparalel duruma gelmektedir. Oluşan singlet oksijenin enerjisi temel haldekinden daha yüksek ve ömrü kısadır (Şekil 2.22.).

Fotosensitiv olarak günümüzde dimer ve oligomer hematoporfirinlerin kompleksleri klinik deneylerde kullanılmaktadır.



Şekil 2.22. Singlet (1O_2) ve Triplet (3O_2) Oksijenin Elektron Düzeni ve Enerji Seviyeleri

Porfirin ve ftalosiyanın türü fotosensitiv maddelerin absorbladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olmaları bazı dezavantajları de beraberinde getirmektedir. Örneğin; tedavi uygulanan hastanın, kendisini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir. Vücuda zerkedilen fotosensitiv maddenin

bütün bedene veya belirli bölgeye yayılmasını önlemek için, izotiyosiyanat grupları içeren yeni tip foto sensitiv maddeler sentezlenmiştir [31]

İzotiyosiyanat grubu içeren fotosensitiv maddeler kanser hücresine uygun olarak seçilen antikoron amin gruplarına bağlanması sonucu fotosensör antikorla adreslenmiş olmaktadır. Bedene zerkedilen fotosensör takılı antikoron, bütün vücuda ya da bölgeye dağılmadan tümör hücrelerine toplanması sağlanıp, bu bölgeye uygun dalga boyunda lazer ışını gönderildiğinde, oluşan singlet oksijen kanserli hücreleri yok etmektedir. Böylece, hasta güneş enerjisine maruz kalmış olsa bile, diğer hücrelerde herhangi bir tahribat olmamaktadır.

Fotosensitiv olarak kullanılan ftalosiyanın ve komplekslerinin genel olarak 600-750 nm. dalga boyları arasında Q-absorbsiyon bandları vardır. Ftalosiyanınlerin suda çözünürlüklerinin olmaması fotosensitiv olarak kullanılmalarını sınırlandıran bir faktördür.[2] Ftalosiyanınleri suda çözünür hale getirebilmek için, periferik pozisyonlarına sulfonik asit ya da karbonik asit takılmıştır .[32]

Bu tip sentez yöntemiyle elde edilen ftalosiyanınlerde izomer karışımları oluşmakta ve bunların ayrılması ise mümkün olamamaktadır [33]. İzomer karışımından etkilenmemek amacıyla, periferik pozisyonlarda herhangi bir grup içermeyen, fakat metal üzerinde aksiyal koordine olmuş, suda çözünürlük sağlayan gruplar içeren, ftalosiyanınlerin sentezi gerçekleştirilmiştir .[34,35,36,37]

Ftalosiyanınlerle ilgili olarak yapılan çalışmalardan birisi de elektro-fotografik olarak kullanımları konusunda yarı iletken özellikleriyle ilgilidir [14,19]

2.2. Sıvı Kristaller

2.2.1. Sıvı Kristal Hali :

Sıvı kristal terimi önceleri şaşırtıcı ve karışık, kendi kendine aykırı gibi görünen bir terim olmasına rağmen, bu isim gerçekten maddenin özel durumunun niteliklerini tanımlamaktadır. Sıvı kristaller (mesojenik bileşikler) kendiliğinden anizotropi

gösteren kondense olmuş akışkan olarak tanımlanabilir. Sıvı ve katı arasında bir faz olan sıvı kristal hali mesofaz olarak adlandırılır. Sıvı kristal hali, maddenin katı ve sıvı hal özelliklerinin birleştiği bir haldir ve özelliklerinin çoğu bu iki hal arasındadır. Sıvı kristallerde, akma ve damlacık oluşturma özellikleri ile uzun mesafelerde, moleküller arası düzen oluşturma özellikleri görülür. Bunlar ayrıca, ne sıvılarda ne da katılarda bulunmayan bazı özellikler gösterirler. Bazı özel nitelikler içerirler ki bunlar : (1) Normal manyetik veya elektriksel alanın uygulanması ile monokristallerin oluşması. (2) Katı veya sıvı sistemlerin her ikisinde de görülmeyen mertebelerde kolesteriknematik sıvı kristallerdeki optikçe aktiflik ve (3) Renk değişikliği ile sonuçlanan temperatüre karşı hassasiyet (kolesterik-nematik). Bir katı ısıtma ile sıvı kristal oluştururken katı çift kırınımlı ve akıcı olan bulanık bir sisteme dönüşür, kıvamı akışkan sıvıdan macun kıvamına kadar değişir. Bulanık sistem ısıtıldığında izotropik sıvıya (optik özellikleri ölçme yönüne bağlı olmaksızın aynı) dönüşecektir. Bu faz değişkenleri şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Soğutma durumunda proses tersinir bir davranış gösterir. Bununla beraber bazı sıvı kristaller soğutmada stabil olmayan bir faz (monotropik) oluşturdıklarından aşırı soğutulur.

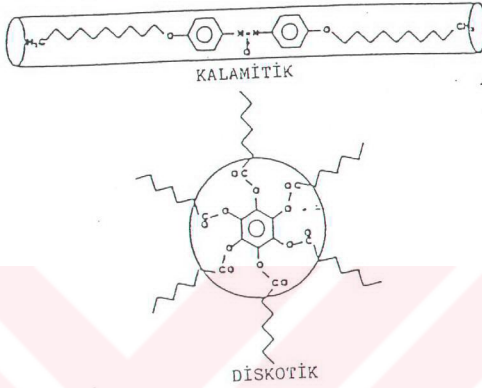
Sıvı kristaller içinde bulunduğu şartlarda çok iyi cevap verirler ve dış kuvvetler onların davranışları üzerinde belli bir etkiye sahiptir. Örneğin 10-25 μm . kalınlığındaki bir nematik bir sıvı kristal sandöviçi içeren bir hücreye yaklaşık 1,5 V $^{\circ}$ lık bir elektriksel alanın uygulanması, sıvı kristalin optik özelliklerinde belirli bir değişikliğe neden olur [38].

2.2.2. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması :

Sıvı kristaller temel olarak iki grupta incelenebilir :

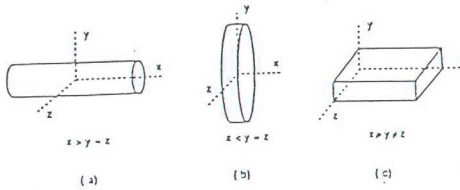
1. Termotropik sıvı kristaller
2. Liyotropik sıvı kristaller

Termotropik sıvı kristaller : Kalamitik (çubuk şeklinde) ve diskotik (disk şeklinde) olmak üzere iki ana gruba ayrılır (Şekil 2.23).



Şekil 2.23. Kalamitik ve Diskotik moleküllerin görünüşü

Her iki durumda da moleküler anisotropiyle silindirler olarak görülmektedir. Kalamitik bileşikler, radyal kolonlardan daha geniş eksenel bileşiklerin olduğu bir yapı gösterirler (Şekil 2.24.a). Diğer yandan diskotik moleküllerde radyal bileşikler daha büyüktür (Şekil 2. 24.b.). Bu bileşiklerin mesojenik özelliklerini açıklamak için yeni teorik maddeler teklif edilmiştir (Şekil 2.24.c).



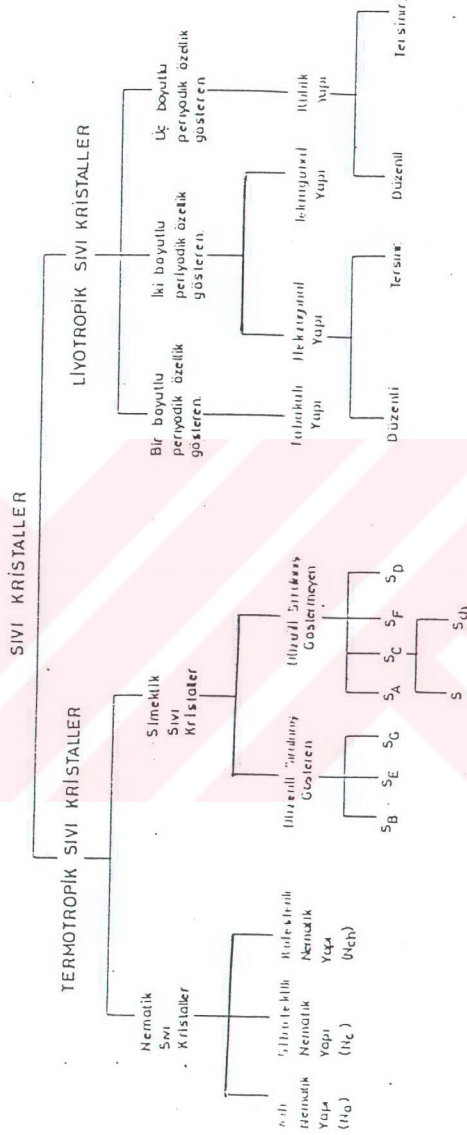
Şekil 2.24. Mesojenik bileşiklerin geometrik modelleri

Termotropik sıvı kristaller hem nematik hem de simektiktir. (Şekil 2.25). Nematik (Yunanca'da) iplik anlamındadır ve mikroskop altında incelenen ipliksi yapıları tanımlar. Nematik moleküllerin her biri birbirine paralel ya da paralele yakın düzenlenmiş şekildedir. Üç yönde hareketlidirler ve bir eksen etrafında dönebilirler. Simektik (Yunanca'dan türetilmiş) yağ ya da yapışkan bir madde anlamına gelir. Simektik yapıda (S_D hariç) moleküler tabakalar halinde sıralanmıştır. Her bir tabakada moleküller uzun eksen boyunca birbirlerine paralel olarak yönelir, aynı zamanda tabaka düzlemine de dik olarak dizilirler. Moleküller düzlemde iki yönde hareket edebilirler ve bir eksen etrafında dönebilirler. Tabakalar içerisinde moleküller hem düzenli hem de gelişigüzel dağılmış olarak bulunabilirler.

Kolesterik-nematik sıvı kristaller, nematik sıvı kristaller kapsamındaki bir alt sınıftır. Bu bileşiklerin çoğu kolesterol türevleridir. Kolesterik-nematik sıvı kristallerinde moleküller yaklaşık 2000 °Å kalınlığında tabakalar halinde dizilirler. Bu durumdaki moleküllerin çoğu temel olarak düzdür, yan zincirler aşağıya doğru uzanan bazı hidrojen atomları ile her bir molekülün seviyesinden yukarı doğru çıkıntı oluşturur. Böylece seçilen bir tabakada molekülün uzun ekseninin yönünü alır ve helis yapı ortaya çıkar.

Bu çeşitli sıvı kristal yapıları Şekil 2.26'da şematik olarak görülmektedir. Sıvılarda moleküller rasgele düzenlenmiştir. Nematik halde, moleküllerin uzun eksenleri temelde paralel olarak bulunur. Simektik A yapısında moleküller iki boyutlu düzen gösterirler. Tabakalar arasında molekül düzenlenmesi eşit olarak dağılırken, tabaka içinde moleküller gelişigüzel değildir. Simektik C sıvı kristal molekülleri, Simektik A kristallerinde olduğu gibi eşit uzunluktaki tabakalarda paketlenirler.

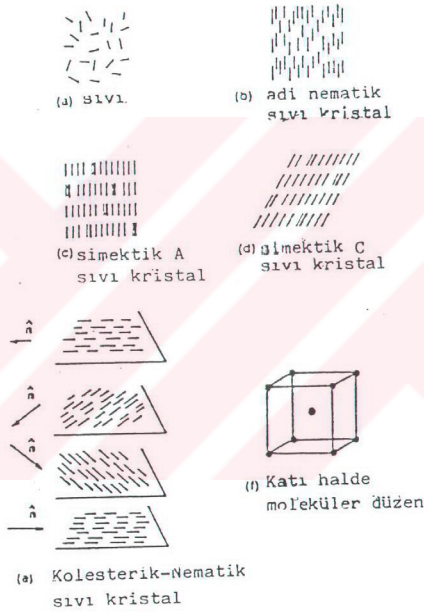
Bununla beraber, belirli bir tabakadaki moleküller, tabakanın düzlemine doğru hafifçe eğiktir. Eğilim açısı, molekül geometrisine ve temperatüre bağlıdır. Kolesterik-nematik durumda moleküller, nematik yapıda olduğu gibi tabakalar halinde düzenlenir, fakat zorunlu burulma, helisel bir yapının ortaya çıkmasıyla tabakalar oluşur. Katı kristalin hali üç boyutludur. Sıvı kristaller ise, bir boyutlu (nematik yapı) ya da iki boyutlu (çoğu simektik yapılar için) fakat gerçek kristalde



Şekil 2.25. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması.

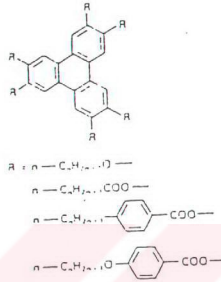
olduğu gibi üç boyutlu olmayan moleküller düzenine sahiptirler. Bundan dolayı, sıvı kristal hali sıvı halden daha fazla, fakat katı halden daha az düzenlidir.

Sıvı kristaller optik olarak anizotropiktirler. Öyle ki, farklı yönlerden farklı hızlardaki ışık dalgalarını geçirebilirler. Bir polarize mikroskobun Nicol prizmaları arasından bakıldığında, yoğun renk bandları görülür. Kolesterik-nematik yapıda renk değişimi sıcaklık değişimine bağlıdır.



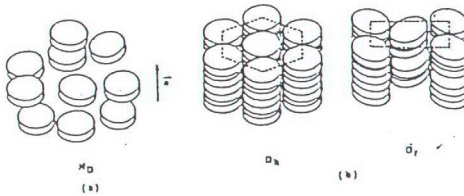
Şekil 2.26 Sıvı kristaller ve katılardaki moleküler düzenin şematik gösterimi, (a) isotropik sıvılarda; (b) adi nematik sıvı kristallerde; (c) simetrik A sıvı kristallerde; (d) simetrik c sıvı kristallerde; (e) kolesterik-Nematik sıvı kristallerde; (f) katı halde moleküler düzen.

Diskotik sıvı kristaller; ilk olarak 1977'nin sonlarında sentezlenmiş ve yapısı tayin edilmiştir. Şimdi yapıları oldukça iyi bir şekilde bilinen çeşitli fazlar vardır. Bu fazlar, en azından 5 karbon atomlu normal olarak alkiloksil ya da ester grupları içeren genellikle 6, fakat bazı durumlarda 4 adet aromatik halka içeren moleküllerden oluşur (Şekil 2.27) [39].



Şekil 2.27. Tipik diskotik moleküller

Diskotik sıvı kristaller kolonlar halinde ve nematik sıvı kristaller olmak üzere ikiye ayrılır. Diske benzer moleküllerin sıralanışı, çubuk şeklindeki basit nematik faz durumundaki sıralanış düzlemine benzer (Şekil 2.28). Moleküller, iki boyutlu bir düzen oluşturmak üzere paralel kolonlar halinde yığılırlar. Birkaç çeşit sıralanış bileşikler için mümkündür [40].



Şekil 2.28. Tipik üç diskotik fazın şematik gösterimi. N_D diskotik nematik; D_H Hegzagonal kolonlar halinde; D_T dikdörtgen şeklinde kolonlar halinde.

Liyotropik sıvı kristaller, bir komponentin su gibi çözücülerden biri içerisinde dağıtılmasıyla ele geçirildikleri için termotropik sıvı kristallerden ayrılırlar. Kuvvetli olarak çift kırınımlıdır. Çoğu deterjanlar, sabunlar ve suda dağılan ve yüzeyce aktif maddeler liyotropik sıvı kristal şeklini alırlar.

Bu bileşikler, moleküler yapılarında suda çözünebilir bir iyonik grup ve suda çözünmez bir organik kısım içerdiklerinden amfifildirler. Liyotropik sıvı kristaller yapılarının tamamlayıcı bir kısmı olan suda, iki ya da daha fazla komponent (örneğin lipid-su, lipid-su-protein sistemleri) içerdikleri için biyolojik olarak önemlidirler.

Sıvı kristal madde tarafından oluşturulan mesofaz yapısının karakteri-zasyonu çeşitli aletler yardımıyla ya da daha çok onların kombinasyonundan oluşan cihazlar yardımıyla yapılabilmektedir. Isıtmalı bir polarize mikroskopta mesofaz tarafından oluşturulan yapının incelenmesi en çok kullanılan klasik bir yöntemdir. Her mesofaz bir ya da birkaç karakteristik yapı gösterir. Birkaç defa ısıtma ve soğutma işlemleri tekrarlanarak, en uygun halde karakteristik faz belirlenir. Ancak, bu en basit metoddur, fakat bazı durumlarda yetersizdir ve x-ray difraksiyon yöntemi gibi diğer tekniklerin desteğine ihtiyaç vardır. Kalorimetrik metodla faz geçişlerinin termik ve termodinamik değişkenlerle olan ilişkisini tespit etmek için uygulanır. Fakat bu metodlar mesofazın tespit edilmesinde çok az kullanılır. Genellikle mesofazın güvenli bir şekilde tespit edilmesinde birkaç metoddan oluşan kombine bir metodun kullanılması istenir.

2.3. Taç Eterli ve Sıvı Kristal Özellik Gösteren Ftalosiyaninler :

2.3.1. Taç Eterli Ftalosiyaninler :

Daha öncede belirtildiği gibi, ftalosiyaninler genellikle güç çözünen bileşiklerdir. Değişik sübstituent içeren ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Bu sübstituentlerin, ftalosiyaninlerin yalnız çözünürlüklerine değil aynı zamanda fiziksel ve kimyasal davranışları üzerinde de etki ettiği görülmüştür.

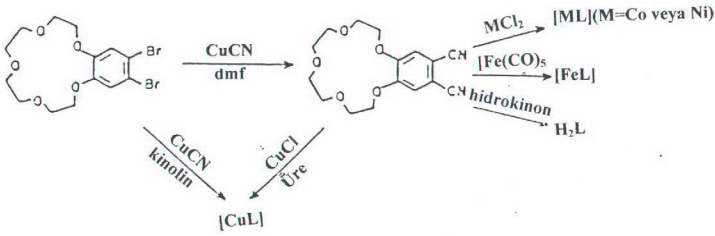
Kaşifine 1987 Nobel Ödülünü kazandıran, makrosiklik bir madde sınıfı olan taç eterler (crown ether) grubumuz tarafından ilk defa kullanılarak yeni tip ftalosiyanın sentezi yapılmıştır (Şekil 2.29).

İlk defa grubumuzca sentezlenen taç eter süstitüe ftalosiyanın, benzo-15-crown-5'in bromlandırılması ve bunun CuCN ile kinolin veya piridin içerisinde siklotetramerizasyonu ile elde edilmiştir. Dört adet benzo-15-crown-5 grubu, gerek metalsiz gerekse metalli ftalosiyanınların çözünürlüklerini önemli derecede arttırarak bunların, kloroform, diklormetan ve DMF gibi organik solventlerde çözünmesini mümkün kılmıştır. Diğer metallo ftalosiyanınleri elde etmek amacıyla dibromo-benzo-15-crown-5 Rosenmund Von Braun reaksiyonuyla disiyano türevine dönüştürülmüş ve bunun NiCl₂, CoCl₂ ve Fe (CO)₅ gibi metal tuzlarıyla reaksiyonundan, tekabül eden metal kompleksleri hazırlanmıştır.



Şekil 2.29. Benzo-15-crown-5 içeren ftalosiyanın

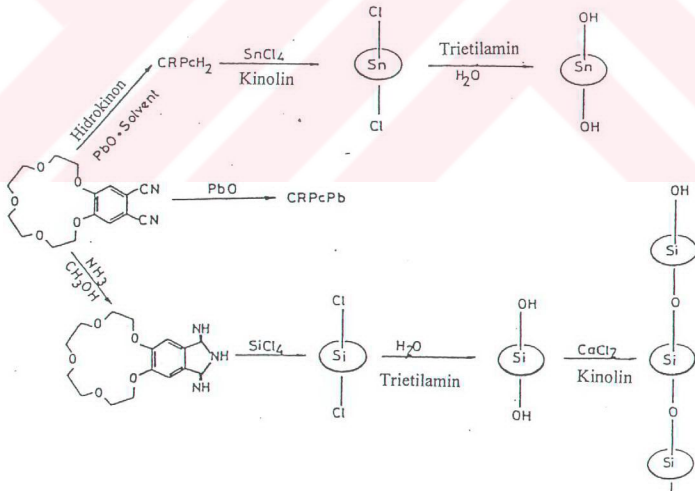
Metalsiz ftalosiyanın, dinitriline hidrokinonla reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 2.30). Diğer taraftan taç eterlerin karakteristik özelliği olan alkali metal bağlamaları ftalosiyanınler takdirinde de kendisini gösterir ve sulu çözeltiden kloroform fazına ekstraksiyonu mümkün kılar.



Şekil 2.30. Benzo [15-crown-5] substitüe ftalosiyanimlerin sentez şeması

Sonuçlar katyonlar arasında en fazla ilginin potasyuma olduğunu göstermiş ve ftalosiyanim çekirdeğindeki metal iyonuna bağlı olarak da önemli değişmelerin olduğu gözlenmiştir. TGA ve DTA yöntemleriyle belirlenen ftalosiyanimlerin termal kararlılığı, $2\text{H} < \text{Cu} < \text{Co} < \text{Fe} < \text{Ni}$ sırasını vermiştir.

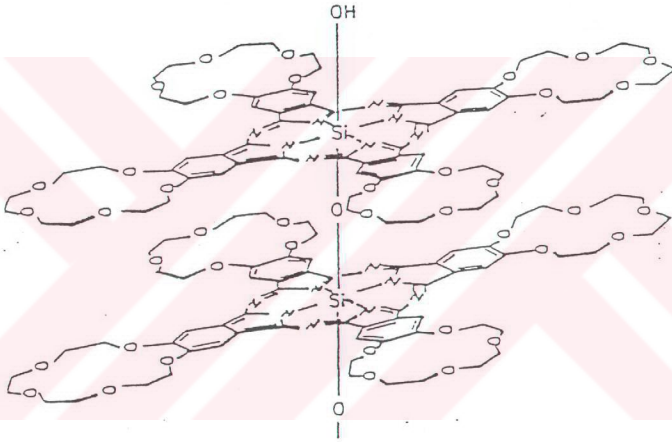
Dört taç eter süstitüentli Grup IV-A ftalosiyanimleri, 4ⁱ, 5^j- disiyo benzo (15-crown-5), diiminoisindilin-(15crown-5) veya metallsiz ftalosiyaniminden, tekabül eden metal tuzları (SiCl_4 , GeCl_4 , PbO) kullanılarak hazırlanmıştır (Şekil 2.31).



Şekil 2.31. Taç Eter Süstitüe IV-A Grubu Ftalosiyanimlerin Sentez Şeması

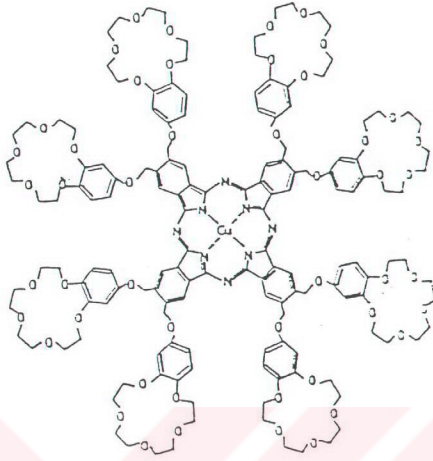
Dikloro tetra (15-crown-5) [ftalosiyanimato] silisyum veya kalayda eksenel ligandlar sulu trietil amin içerisinde hidrolizlenerek dihidroksi türevlerine dönüştürülmüştür. Dihidroksisilisyum ftalosiyanın tek eksenli polimer haline polikondensasyonunda, kinolin içerisinde susuz CaCl_2 'ün katalitik etkisinden yararlanılmıştır (Şekil 2.32).

Daha esnek taç eterli ftalosiyanın kombinasyonlarını temin etmek amacıyla, çekirdeğe esnek oksimetil grupları ile bağlanmış sekiz benzo-15-crown-5 sübstitüenti ihtiva eden çözünür bir bakır ftalosiyanın sentez edilmiştir [41]. Burada başlangıç maddeleri 1,2-bis [benzo-15-crown-5]-4- iloksimetil]-4,5¹-dibromobenzen ve CuCN 'dir (Şekil 2.33).



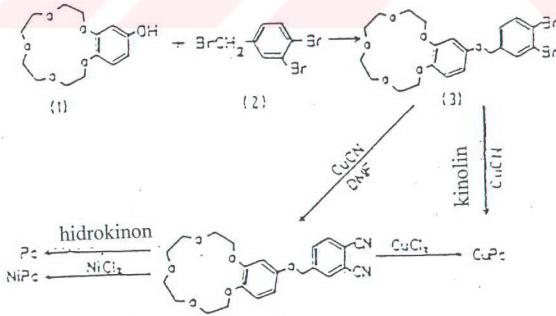
Şekil 2.32. HO (CRPcSi-O)_n-H polimeri (n 25)

Alkali metal iyonları mevcudiyetinde UV-VIS spektrumlarının değerlendirilmesi , bu ftalosiyandeki taç eter gruplarının alkali metaller ile molekül içi kompleksasyon yaptığı ve ftalosiyanın çekirdeklerinin agregasyonuna yol açacak moleküller arası etkileşimin meydana gelmediğini ortaya koymuştur.



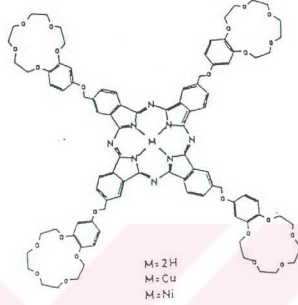
Şekil 2.33. {2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktakis [(benzo-15-crown-5)-4'il] oksimetil] ftalosiyanimato} bakır (II)

Oksimetil-benzo-15-crown-5 grupları ile süstitüe olmuş ftalosiyanimlerin etkileşimi konusundaki araştırmaları tamamlamak için dört taç eter içeren yeni bir ftalosiyanim tasarlanmıştır (Şekil 2.34).



Şekil 2.34. Tetrakis (benzo-15-crown-5) ftalosiyanimler ve başlangıç maddelerinin sentezi

4-hidroksibenzo-15-crown-5 ve p-toluidinden çıkılarak çok basamaklı bir reaksiyon silsilesi ile merkez iyon olarak Cu, Ni ve 2H içeren çözünür ftalosiyanınlar elde edilmiştir. UV-VIS spektrumlarının incelenmesi alkali metal iyonları bulunmasının agregasyona yol açtığını göstermiştir. Böylece, bu ürünler iyon kanalları oluşumu yönünden ümit vericidir [42] (Şekil 2.35).

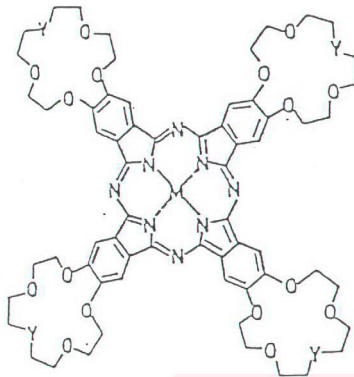


Şekil 2.35. Tetrakis (benzo-15-crown-5) ftalosiyanınlar

Bilinen çözünür sübtitüe ftalosiyanınleri arttırmak amacıyla monoaza taç eter sübtitüe türevler sentezlenmiştir (Şekil 2.36).

N-asetilmonoaza taç eter türevleri daha önceki taç eterli ftalosiyanınlere benzer çözünürlük gösterirken, aza grubunun dimetilsülfat ile kuaternerleştirilmesi geniş bir pH aralığında (1-13) suda çözünen ürünlerin elde edilmesini sağlamıştır. Bu özellik ftalosiyanınlerin fotodinamik terapide kullanılabilmesi açısından son derece önemlidir.

Ftalosiyanın kimyasında daha ileri bir adım, ftalosiyanınlarla tetraaza makro halkalarını birleştirmek suretiyle atılmıştır. 14 veya 15 üyeli tetraaza halkaları ftalosiyanine eklendiğinde N-tosil halinde oldukça iyi çözünen ürünler ele geçmiştir [9,10,43]. Tosillerin koparılması ve başka geçiş metallerinin tetraaza halkası ile kompleks oluşturması sonucunda suda çözünen pentanükleer komplekslere ulaşılmıştır.

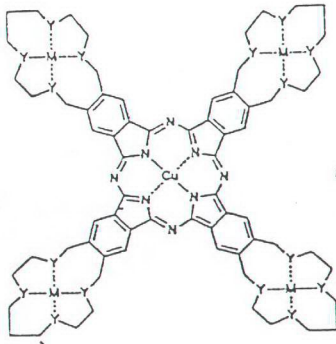


M = 2H	Y = NCOCH ₃
M = Ni	Y = NCOCH ₃
M = Pb	Y = NCOCH ₃
M = 2H	Y = NH
M = Ni	Y = NH
M = 2H	Y = N ⁺ (CH ₃) ₂ · CH ₃ SO ₄ ⁻
M = Ni	Y = N ⁺ (CH ₃) ₂ · CH ₃ SO ₄ ⁻
M = Pb	Y = N ⁺ (CH ₃) ₂ · CH ₃ SO ₄ ⁻

Şekil 2.36 Tetra süstitüe monoaza taç eterli ftalosiyanimler

Suda pH'ya bağılı olmaksızın daha iyi çözünen bir ürün, aza fonksiyonlarının kuaternerleştirilmesi ile elde edilmiştir (Şekil 2.37).

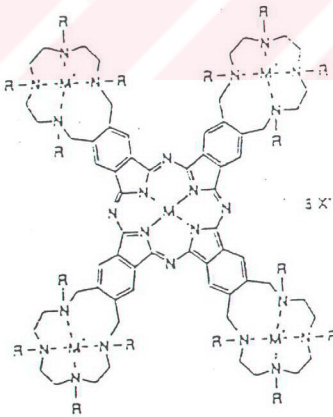
Pentanükleer ftalosiyanimlerin elektronik spektrumları çözeltide monomerik birimler halinde bulunduğunu göstermiştir. Polikristalin tetraaza makro halkaları ile süstitüe bakır ftalosiyanim ve bunun penta nükleer komplekslerinin doğru akım iletkenliği Au-MPc-Au sandöviçleri halinde ölçüldüğünde 10^{-8} - 10^{-12} Sm⁻¹ civarında değerler bulunmuştur [44].



Y	M	X
N-Tos	—	—
NH	—	—
NH 1/2 H ₂ SO ₄	—	—
N ⁺ (CH ₃) ₂ CH ₂ SO ₄ ⁻	—	—
N ⁺ (CH ₃) ₂ ClO ₄ ⁻	—	—
NH	Co ^{II}	Cl
NH	Co ^{II}	ClO ₄
NH	Ni ^{II}	ClO ₄
NH	Ni ^{II}	ClO ₄
NH	Cu ^{II}	ClO ₄
NH	Cu ^{II}	ClO ₄
NH	Zn ^{II}	ClO ₄

Şekil 2.37. 15 üyeli, dört adet tatraaza makro halkaları ile süstitüe Cu (II) ftalosiyanın ve kompleksleri

Halka büyüklüğünün kompleks oluşumuna olan etkisini incelemek amacıyla 14 üyeli tetraaza makro halkaları içeren Cu (II), Co (II), Ni (II) Sn (IV), ftalosiyanınlar de sentezlenmiştir. Bunlardan Cu (II) ftalosiyanın tosil grupları kesilerek Ni (II) tuzuyla suda çözünür pentanükleer kompleksine geçilmiştir (Şekil 2.38).



R	M	M'	X
Ts	Cu	—	—
H	Cu	—	—
H	Cu	Ni	Cl
Ts	Ni	—	—
Ts	Co	—	—
Ts	SnCl ₂	—	—

Şekil 2.38 14 üyeli dört adet tetraaza makro halkaları içeren ftalosiyanınlar

2.3.2. Sıvı Kristal Özellik Gösteren Ftalosiyaninler :

Moleküler maddeler organik veya metallo-organik alt ünitelerin teşkil ettiği kondense olmuş fazlar olarak tanımlanabilirler. Her bir molekül alt ünite ayrı ayrı sentezlenebilir ve tanımlanabilir. Madde moleküllere alt ünitelerin düzenlenmesi ve kondenzasyonu ile oluşturulur. Bu yüzden moleküler maddelerin tabiatı ve özellikleri, her bir alt ünitenin tabiatına bağlı olacağı gibi, keza çalışılan kondense faz tiplerine (sıvı, sıvı kristalin ve katı kristalin gazları) de bağlı olacaktır.

Tablo 2.1.'de metal içeren sıvı kristaller görülmektedir. Metallo-organik mesofazların ilk tanımlanması yetmişli yılların başlarında yapılmıştır. İlk olarak 1977'de uzun parafinik zincirli süstitüe metal şelatlar bulunmuş ve mesofazları belirlemek için yalnız optik mikroskop gözlemleri uygulanmış ve bunların simetik sınıfa ait olduğu düşünülmüştür.

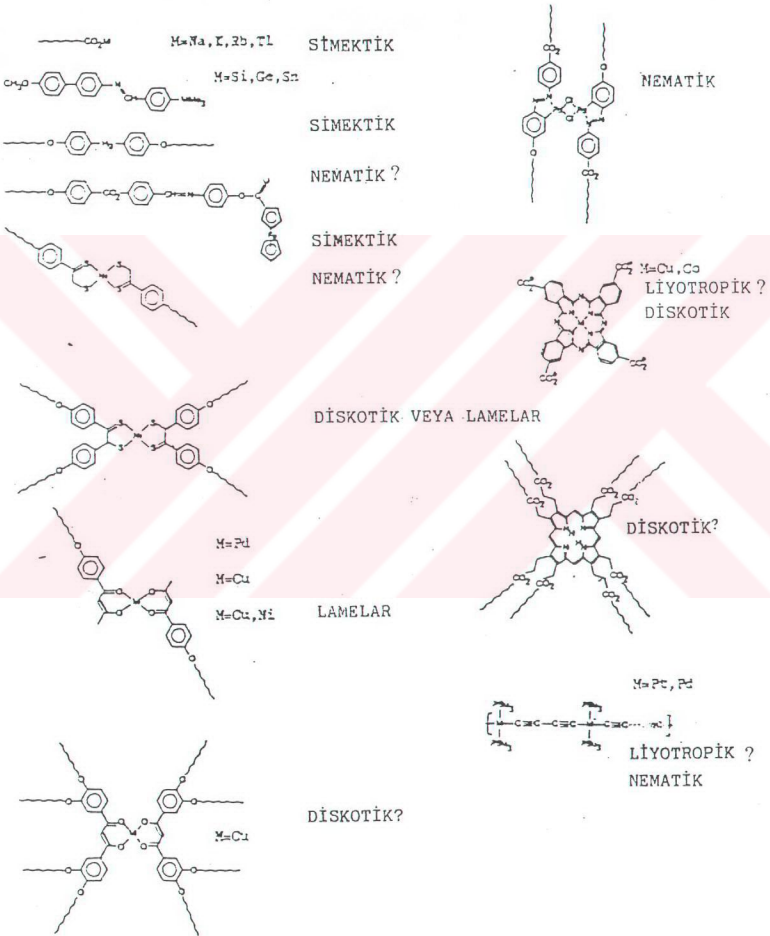
Diskotik tip mesofazlar ilk olarak 1977'de tanımlanmıştır. Bu yapıda, düz rijit aromatik bir çekirdek birkaç esnek alkali zinciri tarafından kuşatılmıştır. Rijit çekirdekler iki boyutlu hegzagonal dizilişte kristalize sütunlar oluşturmak üzere üst üste yığırlar (Şekil 2.39). Diskotik yapıyı kararlı kılmak için dörtten daha fazla parafinik zincirin gerektiği tespit edilmiş, gerekli sayının merkezdeki rijit çekirdek büyüklüğüne bağlı olduğu bulunmuştur. Oktasüstitüe metalsiz porfirin türevinin 0.1 °C'lik bir temperatür aralığında mesomorfik olduğu bulunmuş ve bir diskotik yapı olduğu ispatsız kabul edilmiş, ancak daha sonra bunun doğruluğu x-ışını yöntemiyle ispatlanmıştır.

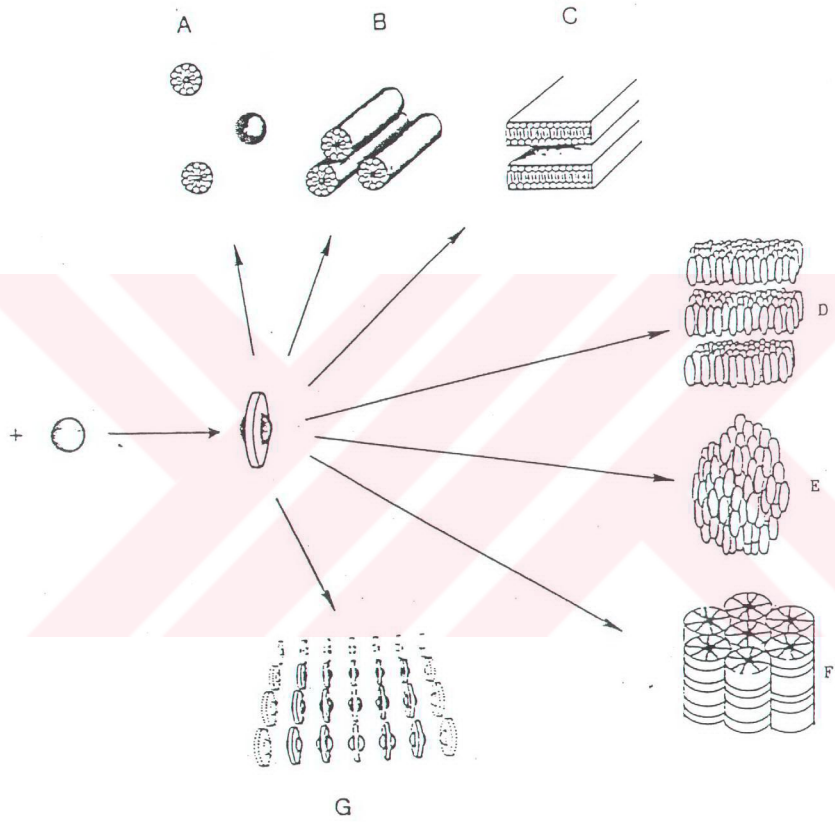
Diskotik özellik gösteren bir oktasüstitüe ftalosiyanin 1985 yılında J.Simon grubu tarafından sentezlenmiştir (Şekil 2.40).

Farklı uzunlukta alkil zincirleri içeren alkiloksi ftalosiyaninler o-xilen'den yola çıkılarak, birçok reaksiyon kademesinden sonra elde edilmiştir. Parafinik zincirler tetrabrom türevine uygun alkolat etkisiyle bağlanmış ve bunun CuCN ve DMF ile muamelesiyle dinitril türevi elde edilerek buradan iminoisindoline geçilmiştir

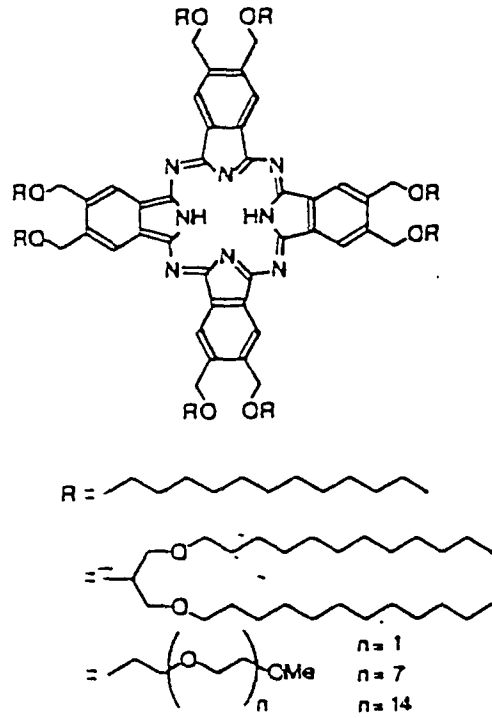
Tablo 2.1. Liyotropik yada termotropik sıvı kristalleri oluşturan ana metallo-organic türevleri.

X ışını karakterizasyonu açıklanmamış ispatsız olarak kabul edilmiş mezo-faz yapısı (?) işareti ile gösterilmiştir.



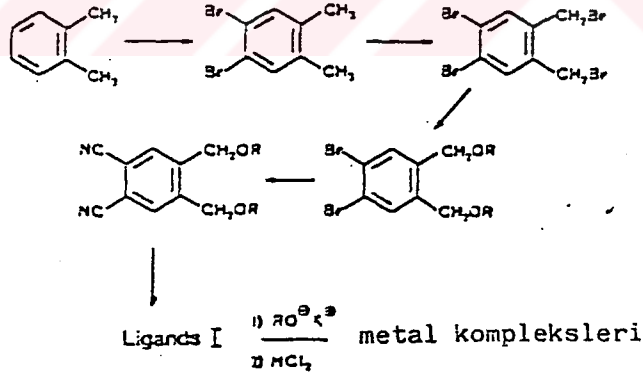


Şekil 2.39. Annelit tipi türevleri kullanan moleküler maddelerin yapısı Liyotropik mezofazlar A : Misel; B : Silindirik; C : Tabakalı yapı termotropik mezofazlar; D : Simektik; E : Nematik; F : Diskotik; G : Katı Hal



Şekil 2.40. Sentezlenmiş farklı oktasubstitüe diskojenlerin moleküler görünümü.

Metalli ftalosiyanınlar (Cu, Zn), metallsz ftalosiyanınların veya iminoisoindolin türevlerinin metal tuzlarıyla reaksiyonlarından elde edilmiştir (Şekil 2.41).



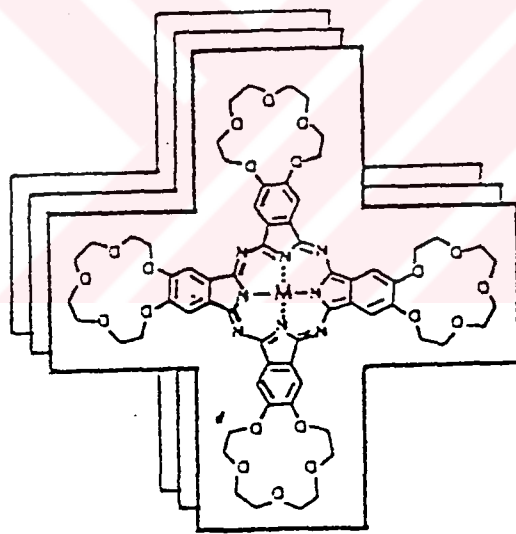
Şekil 2.41. Oktasubstitüe ftalosiyanın türevlerinin sentez yöntemi

Diskotik özellik gösteren bu ftalosiyanınlar rijit merkez çekirdeği ya hidrofobik-parafinik zincir ya da hidrofilik polietilen oksit oligomeri ya da esnek polimer zincirleri tarafından kuşatılmıştır. Bilinen metalik komplekslerin çoğu alkali

ortamda uygun metal tuzu ile metalsiz ftalosiyanin türevi ile muamele edilerek elde edilmiştir.

Oktasüstitüe ftalosiyaninlerin UV-VIS spektrumlarının değerlendirilmesi, hidrofobik ftalosiyaninler için $[(C_{12})_8 \text{PcCu}]$ hekzan, benzen ve diklormetan gibi apolar solventlerde dimerizasyon sabiti 10^3 - 10^5 $l \cdot mol^{-1}$ iken, hidrofilik ftalosiyaninlerin su içindeki dimerizasyon sabiti $\sim 10^{11}$ gibi oldukça yüksek bir değerde olup, agregasyona yol açacak moleküller arası etkileşimin meydana geldiğini ortaya koymaktadır.

Taç eterli metalsiz ve metalli ftalosiyaninler de sıvı kristallik açısından ilgi çekici özellikler göstermiştir. Bu da iyon kanalı içeren mesofazlardır [45]. Dört adet 15-crown-5 süstitüe, bakır ve metalsiz ftalosiyaninlerin küçük açılarda x-ışını ile incelenmesi iki tür kondense fazın bulunduğunu göstermiştir (Şekil 2.42). Her iki ftalosiyaninde de ortorombik yapıli katı fazlar bulunmuştur



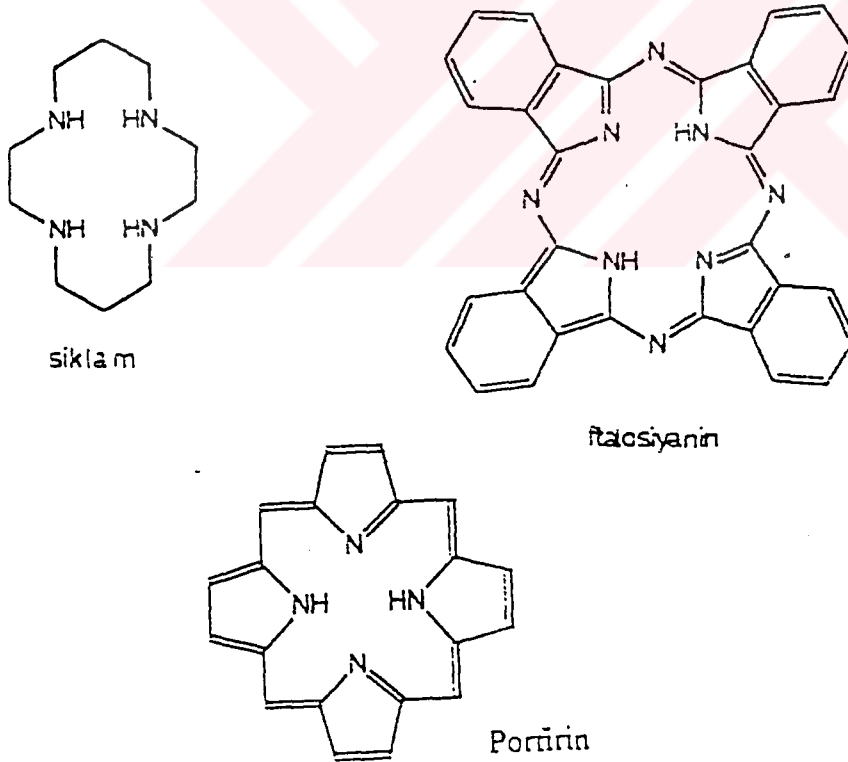
Şekil 2.42. Benzo-15-crown-5 süstitüe ftalosiyaninin moleküler yapısı.

Bu şekillerde, süstitüe ftalosiyaninlerin iki boyutlu dikdörtgensel dizilişleri oluklu düzlemler meydana getirmektedir. Ftalosiyanin grupları ekliptik bir konformasyonda olup, taç eter halkaları kanallar oluşturur. Metastabil mesofazlar x-ışınları difraksiyonu ile karakterize edilmiştir. Mesofazlar zik zak gibi bir konformaryonda üst üste gelmiş iki dimensiyonlu kare kafeslerden ibarettir.

2.4. Makrosiklik Bileşikler :

En az dokuz üyeli ve en az üç hetero atomu olan halkalı bileşiklere, makrosiklik bileşikler denir.(Şekil 2.43). Hetero atom olarak aynı cins veya değişik cins atomlar (O, N, S gibi) makrosiklik bileşik üzerinde olabilir. Etilen oksit, 1,4-ditiyan ve siklo tetradekan halkalı yapılar olmalarına rağmen makrosiklik bileşikler değildir. Mikrosiklik ligandları içeren koordinasyon bileşikleri bu yüzyılın başından beri bilinip üzerinde çalışılmasına rağmen son yıllara kadar bu bileşiklerin çeşitleri ve üye sayıları oldukça sınırlı idi. Porfirinler ve benzeri yapıdaki ftalosiyanın pigmentleri ilk sentezlenen ve yapısı aydınlatılan makrosiklik bileşiklerdir [46].

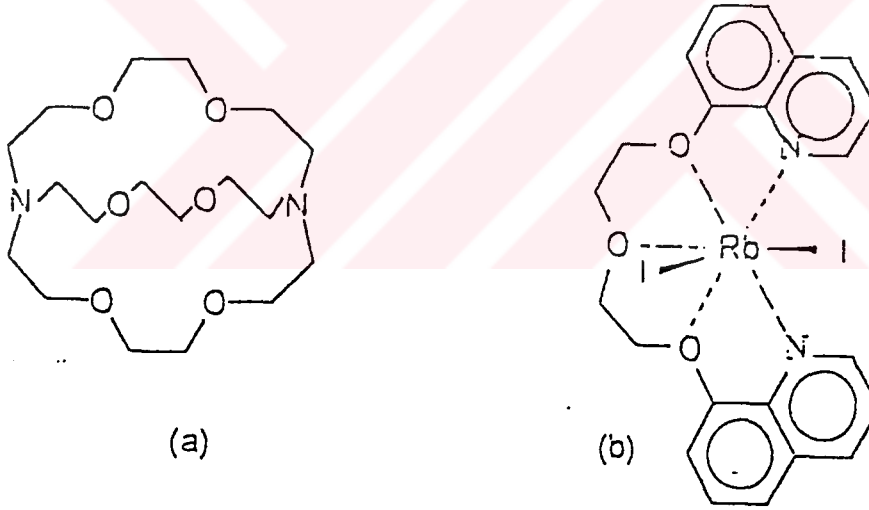
1910-1940 yılları arasında Rugli, Ruzicka, Ziegler, Lüttringhaus tarafından makrosiklik bileşiklerin yapısal ve termodinamik özellikleriyle ilgili çok sayıda deneysel çalışma yapılmıştır.



Şekil 2.43. Bazı Makrosiklik Bileşikler

Geçiş metallerinin çeşitli ligandlarla kompleksleri yaklaşık 100 yıldır üzerinde çalışılan bir konu olmasına karşılık, alkali metalleri ile kompleks oluşturan ligandlar 1967 yılından beri üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı önemli bir konudur. 1967 yılında ilk defa Pedersen tarafından heteratom olarak yalnızca oksijen içeren, birçok alkali ve toprak alkali iyonları ile kompleksler veren taç (crown) eterler sentezlenmiş ve 33 tane çeşitli büyüklükte makrosiklik polieter bileşiği ile bunların alkali metal kompleksleri yayınlanmıştır.[47]

Daha sonra J.M.Lehn tarafından farklı heteroatomlar taşıyan makrohalkalı bileşikler sentezlenmiştir. Değişik heteroatomlar taşıyan tek makrohalkalı bileşiklere koronandlar (coronand), yine değişik heteroatomlar içeren iki veya daha çok halkalı bileşiklere kriptandlar (cryptand), zincir yapısındaki koronand ve kriptand analoglarına podantlar adı verilmektedir [48]. Taç eterler ise, heteroatom olarak sadece oksijen içeren koronandlardır (Şekil 2.44).



Şekil 2.44. Kriptand (a), Podand Kompleksi (b)

2.4.1. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi :

Makrosiklik bileşiklerin giderek artan önemi ve uygulama alanları bu sınıf bileşiklerin sentezleri üzerinde değişik yöntemlerin geliştirilmesine ve en verimli olanının araştırılmasına yol açmıştır.

Genel olarak iki ucu X gibi aynı fonksiyonel grubu olan bir bileşik ile diğer bir difonksiyonel (Y gibi) bileşiğin reaksiyona sokulmasıyla bir makrosiklik yapı oluşur (Şekil 2.45).

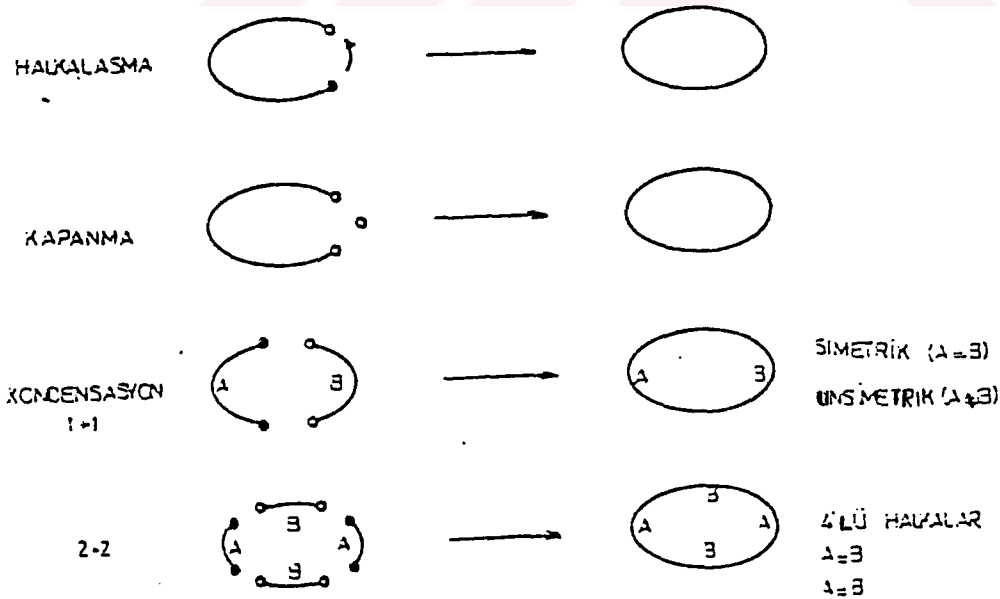


Şekil 2.45. Genel olarak makrosiklik yapının oluşumu.

Çok genel olarak ifade edilen bu sentez yolunun sonucunda, genellikle özel şartlar sağlanmadıkça karışık ürünler ve de genellikle $X[Z, Z]_n Y$ tipi polimerik ürünler veya oligomer karışımları elde edilebilir. Uygulanması gerekli bu özel şartlar seyreltik çalışma veya template etkidir.

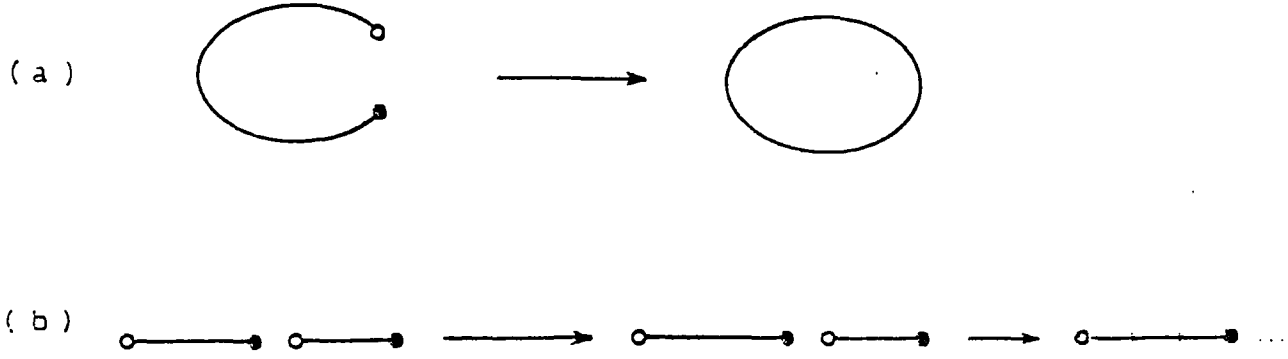
Makrosiklik bileşiklerin eldesinde birkaç yol göze çarpmaktadır (Şekil 2.46).

- Basit halka oluşumu
- Bir diğer molekülle birleşerek halka kapanması
- İki veya dört, aynı ya da farklı grupların kondensasyonu [49].



Şekil 2.46. Makrosiklik bileşiklerin sentezi için, bazı halka kapatma metodları

Makrosiklik bileşiklerin sentezinde temel problem, intramoleküler (molekül içi) reaksiyonla istenilen halkalaşmadan (Şekil 2.47 (a)) ziyade zincirlerin uç uca eklenmesiyle reaksiyonun polimer oluşumu (Şekil 2.47 (b)) yönünde ilerlemesidir.



Şekil 2.47 a) Halkalaşma (intramoleküler),

b) Bir zincirin polikondenzasyonu (intermoleküler)

Bu yüzden intramoleküler reaksiyonlarda, etkili olan faktörler şöyle sıralanabilir :

1-Zincir uzunluğu

2-Zinciri oluşturan atom veya grupların yapısı

3-Halka oluşumu reaksiyonlarının tipi ve uç grupların tabiatları

4-Deney tekniği

Ruggli, Ruzicka, Ziegler, Stletter, Lüttringhaus ve Prelog'un (1910 -1940yılları arasında) ilk çalışmaları, makrosiklik bileşiklerin yapısal ve termodinamik özellikleri ile arasında ilişki kurulabilecek deneysel sonuçlara ışık tutmuştur. Halka büyüklüğü, halkadaki atomların sayısına bağlı olarak tanımlanabilir (n = atom sayısı).

$n = 3, 4$ küçük halkalar

$n = 5, 6, 7$ normal büyüklükteki halkalar

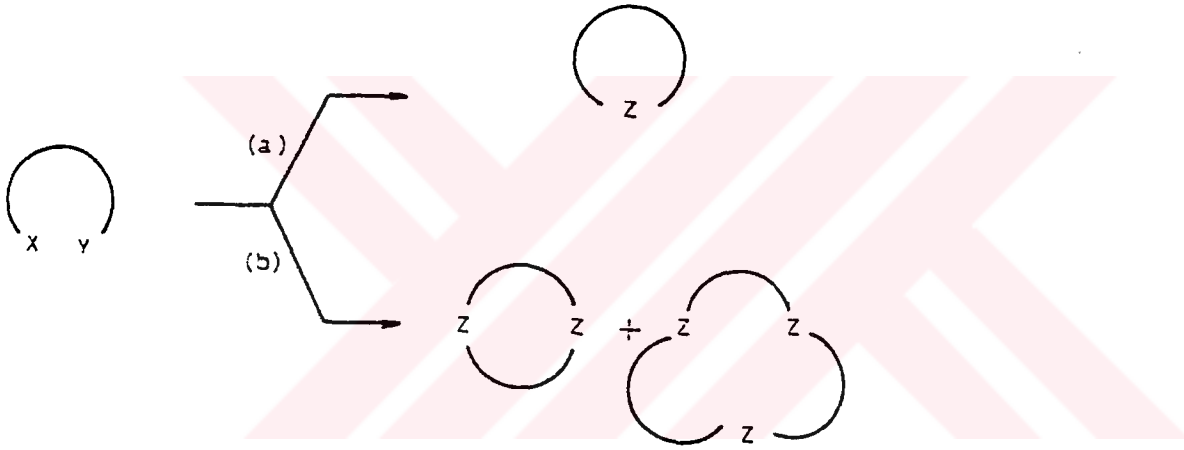
$n = 8 - 11$ orta büyüklükteki halkalar

$n > 12$ büyük halkalar

2.4.1.1. Makrohalka Oluşumuna Halkalaşma Tipinin Etkisi :

Bir reaksiyonun tipi, belirli reaksiyon özelliklerinden (reaktanların tabiatı, sıcaklık) dolayı stereokimyasal yönden halka kapatma reaksiyonunun verimini etkiler. Çeşitli etkilerin kombinasyonu mümkündür.

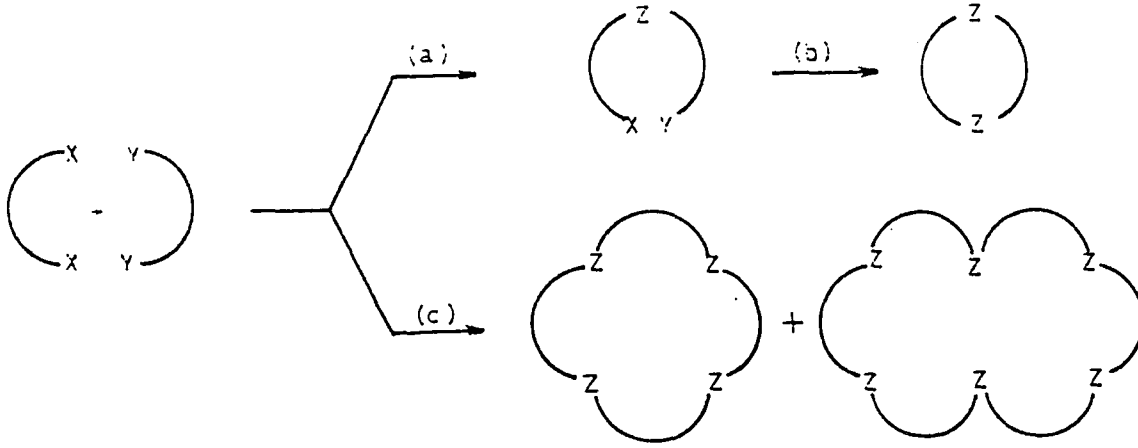
Reaksiyona giren birimlerin sayısı, kondensasyon adımlarının sayısını belirttiği için önemlidir. Mümkünse, makrohalka oluşumu birkaç birimin kombinasyonundan ziyade sadece tek bir bifonksiyonel birimin siklizasyonu ile sınırlandırılmalıdır. Tek bir komponentin siklizasyonu intramoleküler reaksiyondur (Şekil 2.48). Aynı zamanda bu reaksiyonla daha büyük halkalı ürün oluşumu da gözlenir.



Şekil 2.48. Tek komponentin siklizasyonu

İntermoleküler bir komponentli halkalaşma reaksiyonlarına, dibrom türevinden çıkılarak yapılan Wurtz reaksiyonu, bir diesterin açiloyin kondensasyonu, dinitril kondensasyonu, karboksilik asit ve terminal aminden amid eldesi örnek oluşturur.

İki komponentin halkalaşma reaksiyonları iki aşamada oluşur : a) İntermoleküler kondensasyon, b) intramoleküler kondensasyon (Şekil 2.49.).



Şekil 2.49. İki bileşenin siklizasyonu

Çok kullanılan bu tip reaksiyonlara örnek olarak, Wurtz reaksiyonu ($X=Na$, $Y=Br$) ve özellikle dilaktam oluşumu ($X=COCl$, $Y=NH_2$) ya da siklik amin sentezi ($X=NHTs$, $y=Br$) verilebilir.

2.4.2. Makrosiklik Bileşiklerin Eldesinde Halka Kapatma Metodları :

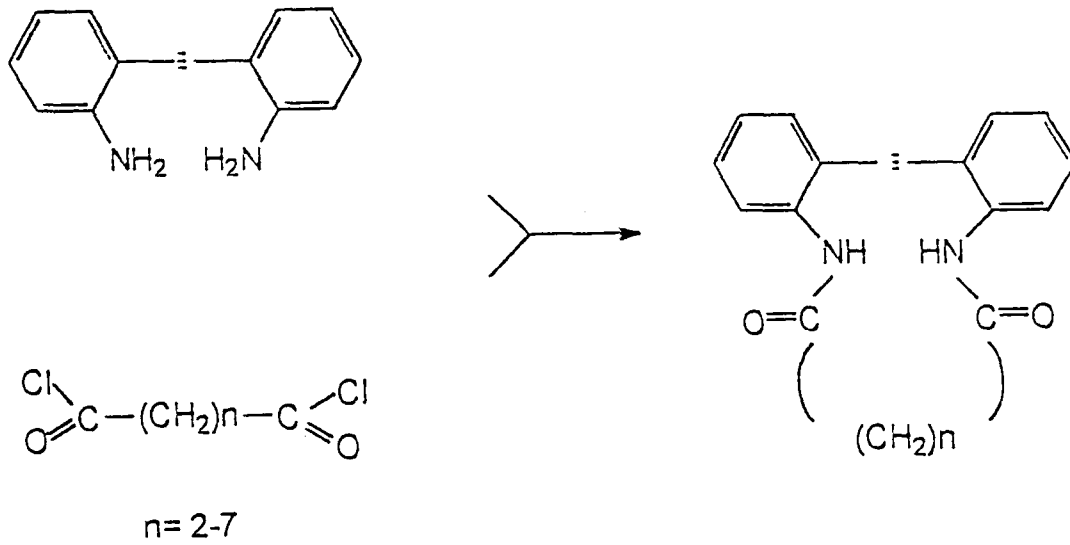
2.4.2.1. Seyreltik Çalışma Tekniği :

Yüksek bir siklizasyon verimi elde etmek için, siklizasyon polikondensasyona karşı favori olmalıdır. Seyreltik çalışma tekniği fikri ilk olarak 1912 yılında P.Ruggli tarafından formüle edilmiş ve siklik amidlerin oluşumunda uygulanmıştır (Şekil 2.50).

İntramoleküler halka kapatma reaksiyonları birinci dereceden reaksiyonlardır ve reaksiyon hızı konsantrasyonla orantılıdır. İntermoleküler kondensasyon reaksiyonları ise , ikinci dereceden reaksiyonlardır ve bu nedenle reaksiyon hızı konsantrasyonun karesiyle orantılıdır. Bu da, seyreltik ortamlarda çalışmanın intramoleküler reaksiyonları favori göstermektedir.

Difonksiyonel iki grubun karşılıklı kondensasyonu ile halka oluşumu sırasında birleşme 1:1 oranında olabileceği gibi farklı oranlarda da gerçekleşebilir (Polimer eldesinde olduğu gibi). Bu tür istenmeyen reaksiyonları önlemek için seyreltik

çalışma yöntemi tercih edilmektedir. Bu metotla 10^{-2} - 10^{-3} M. mertebesinde konsantrasyonlarla çalışılmaktadır.



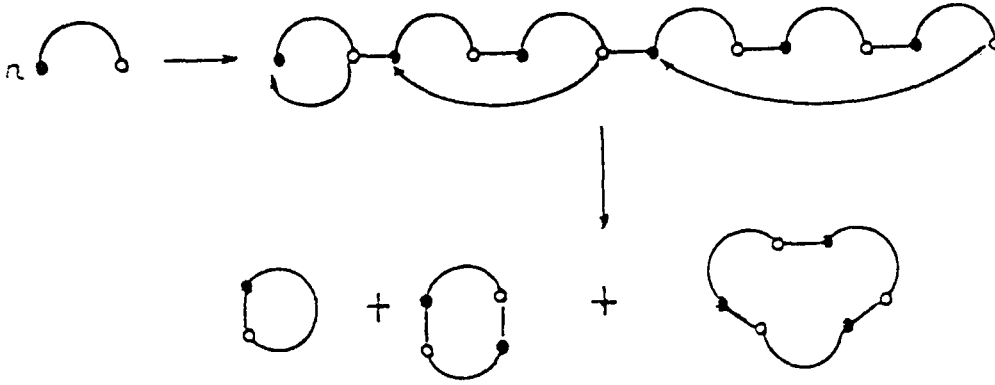
Şekil 2.50. Siklik amidlerin seyreltik çalışma metoduyla sentezi

2.4.2.2. Polimerlerin Parçalanması (Depolimerizasyon) :

Uzun süredir bilinen bu metotda, lineer polimerlerden siklik ürünlerin oluşumları sağlanır (Şekil 2.51). Bu yolla monomerler, dimerler ve trimerler şeklinde halkalı yapılar oluşur.

Bu metot, genellikle w-hidroksiasit ya da bir diasit ile diolün kondensasyonu ile elde edilen poliesterlerin depolimerizasyonu için uygulanmıştır. Böylece çeşitli poliesterlerin süksinik asit ile polimetilendiollerin ($\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$; $n=2-5$ ve $7-9$) depolimerizasyonu ile elde edilmiştir.

Bu metot pratikte polimerin 270°C 'de 1 mm-Hg vakumda, esterleştirme katalizörü varlığında ısıtılması şeklinde uygulanır. 8 ve 9 üyeli halkaların oluşumları oldukça güç olduğu ve en yüksek verimlerin 15 üyeli monomerlerde %83 ve 16 üyeli dimerlerde %95 olduğu gözlenmiştir.



Şekil 2.51. Lineer polimerlerden halkalı yapıların eldesi

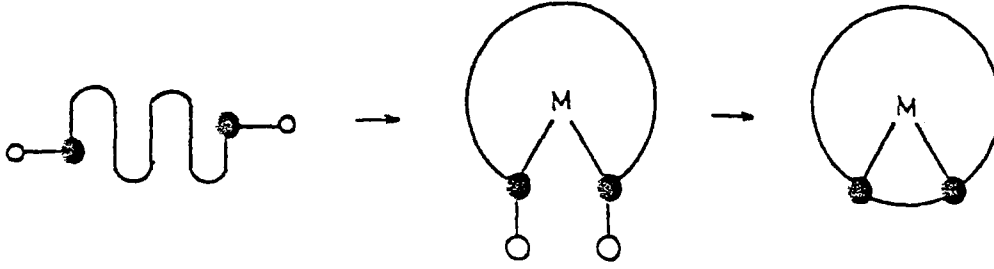
2.4.2.3. Template Etki :

Birçok halka kapatma (siklizasyon) metodları sürekli ya da geçici bir template etkinin kullanılmasına ve spesifik reaksiyonlara dayanır. Siklizasyon iç ya da dış bir template (endo ya da ekzo-template) etkiden birinin kullanılmasıyla oluşur.

Makrosiklik ligandların eldesinde esas problemlerden biri, reaktanların siklik yerine asiklik ürünler vermek üzere yönelmeleridir. Halka kapatma metal iyonu kontrolünde, uygun mevkilerde donör atomlarının bulunması ile gerçekleştirilebilir. Polimer ve oligomer yapılarından kaçınmak için sentez sırasında metal iyonlarından yardım alınması template etki olarak adlandırılır. Buna göre, ortama ilave edilen metal iyonu istenilen yönlendirmeyi sağlayarak halkanın kapatılması gerçekleştirilir (Şekil 2.52).[50,51] Metal iyonunun halka çapına uygun olması reaksiyon verimini yükseltir. Ele geçen halkalı yapı bir metal kompleksi şeklindedir. Bu kompleksin stabilitesi çok değişik olabilir ve bazen metali kaviteden (halka oyuğu) çıkarmak çok zor olabilir.

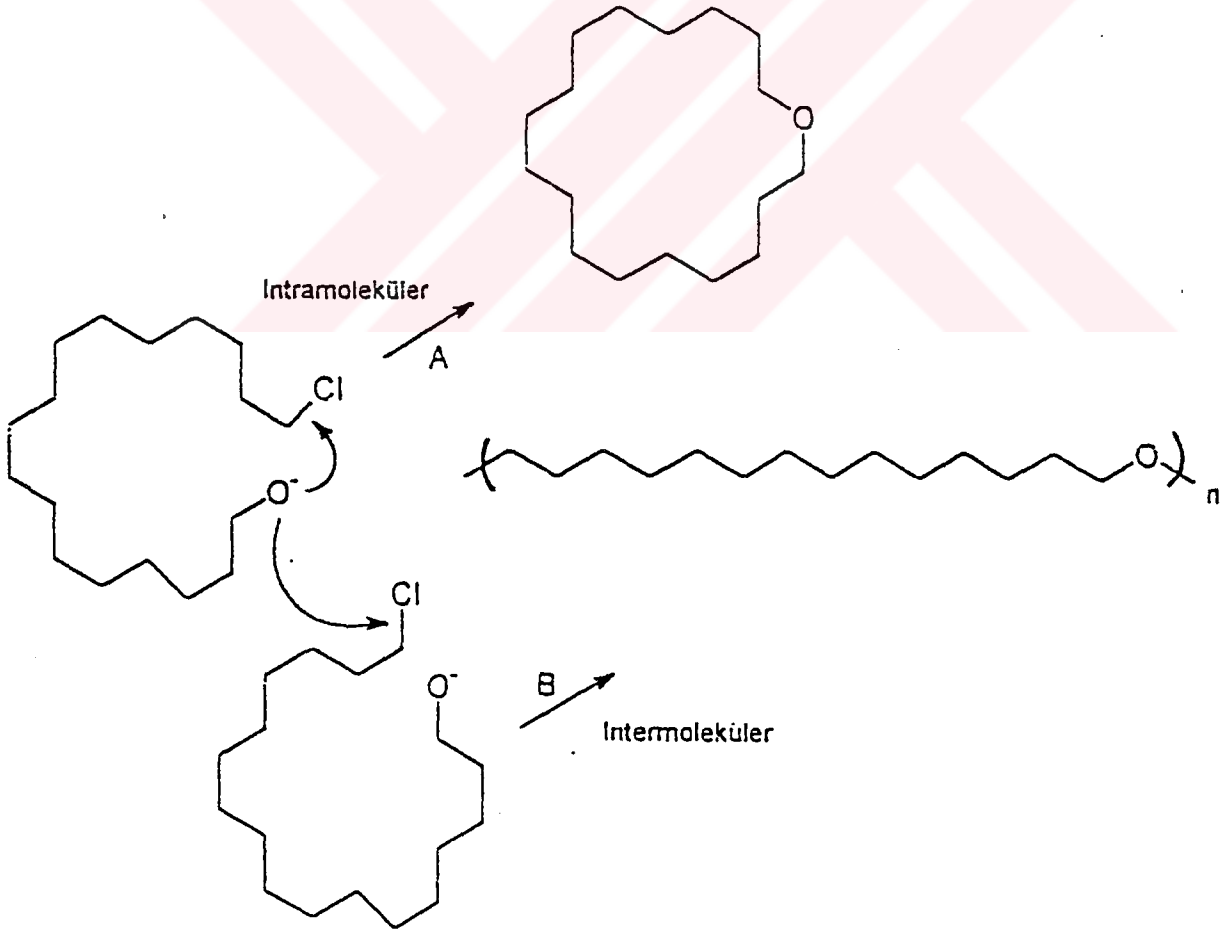
Template etkinin prensibi oldukça açıktır. Bu etkiyle, bir ucu nükleofilik, diğer ucu elektrophilik zincir şeklindeki bir bileşiğin kendi uçları arasındaki reaksiyonundan halkalı bileşik elde edilir (Şekil 2.53 (A) intramoleküler). Mevcut bir ikinci olasılık ise, bir molekülün nükleofilik ya da negatif ucunun diğer bir molekülün elektrophilik

ya da pozitif ucuyla birleşmesidir (Şekil 2.53 (B) intermoleküler). Bu son durumda non-siklik (polimer ya da oligomer) ürünler oluşur.



Şekil 2.52. Template etki ile halka oluşumu

Bir molekülün kendi, diğer ucuyla bağlanması ve diğer bir molekülün ucuyla bağlanması arasındaki yarış birinci ve ikinci dereceden reaksiyonların bir yarışdır.

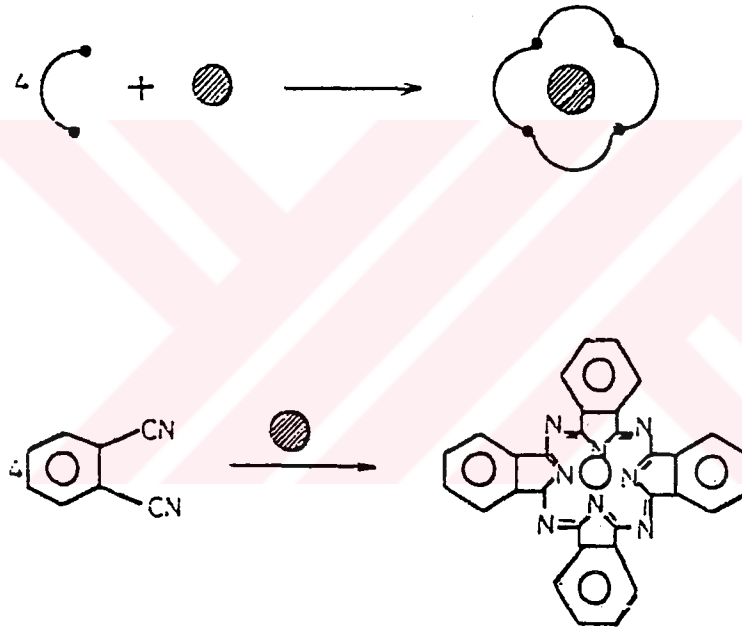


Şekil 2.53. Template etkinin karşılaştırılması

İkinci dereceden prosesler, her iki bileşimin konsantrasyonuna bağlıdır. Nitekim, eğer bir molekülün, diğer bir molekülü bulması zor ise, birinci dereceden reaksiyonlar ya da siklizasyon prosesleri tercih edilir. Seyreltik ortamlarda çalışma siklizasyon proseslerini, yani birinci dereceden reaksiyonları favori kılar.

Metal katyonlarıyla oluşturulan iç template etki ile makrosiklik halka oluşumu genellikle iki şekilde yürür :

1- Moleküller metal etrafında, kendi aralarında bağ oluşturarak tek adımda makrosiklik yapıyı meydana getirirler. Buna örnek olarak ftalosiyanın sentezi verilebilir (Şekil 2.54).

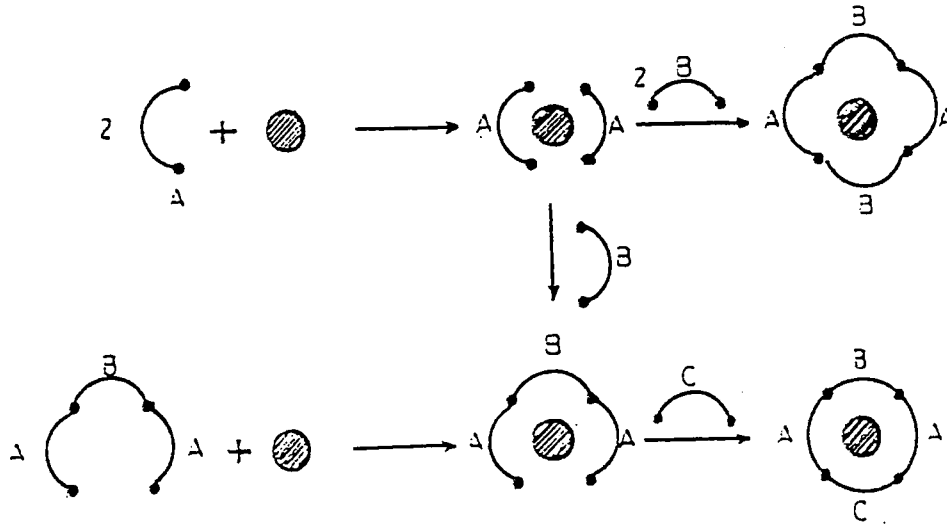


Şekil 2.54. Template etkinin aynı yapıdaki birimlerle halka oluşumu.

2- Farklı yapıdaki birimler metal etrafında bir araya gelerek birkaç kademede makrosiklik bileşiği oluştururlar (Şekil 2.55). Bu metoda göre uç grupların tabiatına bağlı olarak daha çok sayıda sentez şekli gözlenebilir.

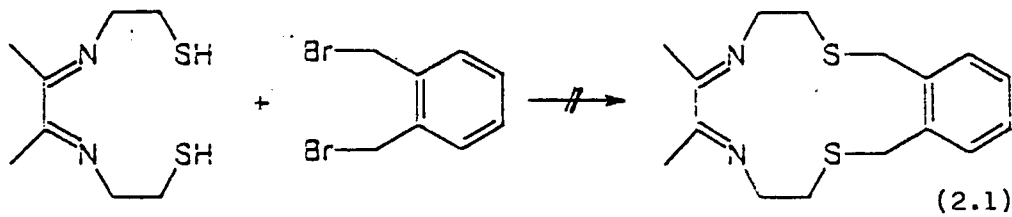
Template etkiyle gerçekleşen reaksiyon uygulamasına örnek olarak 2N, 2S heteroatomları içeren bir N_2S_2 makrohalkasının sentezi verilebilir. İzlenen yol,

ditiyolün (ya da ditiyolat) bir aktif dibromoalkan bileşiği ile reaksiyona girmesidir (Reaksiyon 2.1.).



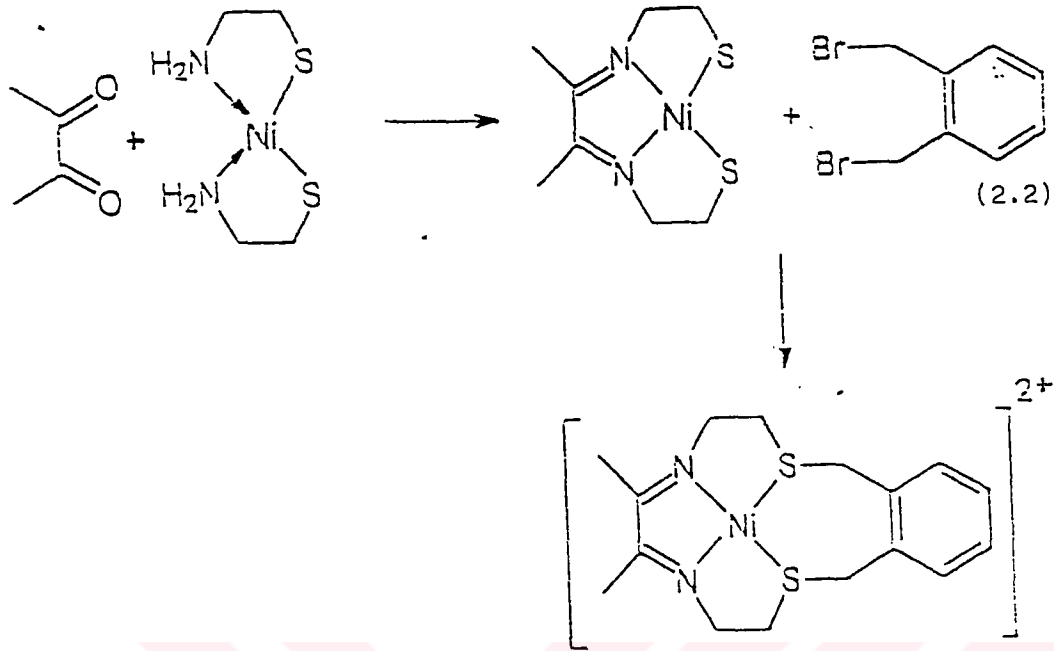
Şekil 2.55. Template etki ile farklı yapıdaki birimlerle halka oluşumu

Ancak bu reaksiyon (2.1) gerçekleşmez ve 2-bütandiondan çıkılarak hazırlanan 2,3-pentandion-bis (merkapt-etil-imino) nikel (II) bileşiği istenilen makrosiklik yapıyı oluşturur (Reaksiyon 2.2.).



Burada birinci S atomu α , α -dibromo-o-ksilenle yavaş olarak reaksiyona girdikten sonra ikinci kademede yani halka kapanmasında reaksiyon hızlanır.

Elde edilen makrosiklik ürünün tipi, başlangıç molekülünün şekli, uç gruplarının reaktivitesi, rijitliği ve geometrisine, metal katyonu açısından katyonun büyüklüğüne, koordinasyon sayısı ve koordinasyon geometrisine bağlıdır.



Bu metodun avantajları, doğrudan doğruya metal kompleksinin elde edilmesi, yüksek oranda seyreltik çalışmaya gerek kalmaması, reaksiyon veriminin daha yüksek olması, oluşan makrosiklik halkanın istenilen izomeriye yönlendirilebilmesi olarak sayılabilir. Buna karşılık bütün metaller, template etki göstermediklerinden uygun metalin seçimi, bazen metalsiz yapıya geçmek, kompleks halindeki makrosiklik bileşiklerin çözünürlüklerinin az olması, her zaman beklenen ürünün elde edilememesi, oligomer ya da diğer ürünlerin oluşması gibi güçlükler de bu metodun dezavantajları arasındadır.

2.5. Çalışmanın Amacı :

Bu yüzyılın başında sentezlerinden bugüne kadar birçok alanda kullanılmakta olan ftalosiyenin önemi giderek artmaktadır. Endüstriyel olarak önemli bileşikler sınıfına giren ftalosiyeninler ilk olarak mürekkep, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmışlardır. Ftalosiyeninlerin boya, optik ve elektriksel malzemeler olarak ticari kullanım alanlarının yanı sıra yakıt pilleri, kimyasal hassaslaştırıcılar, solar piller, fotodinamik kanser terapi, lazer boya, sıvı-kristal renkli display gibi yüksek teknoloji kullanım alanlarına uygulamaları da giderek

artmaktadır. Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünür olmamalarından dolayı yapılan çalışmaların amacı çözünür ftalosiyaninlerin sentezlemektir.

Amacımıza uygun çeşitli sübstitüe grupların ftalosiyanin halkasının periferik pozisyonlarına bağlanması ftalosiyaninlerin çözünürlüğünü artırması yanında termal kararlılık, elektriksel iletkenlik ve redoks potansiyelleri gibi uygulamada önemli et faktörlerin iyi yönde geliştirilmesi sağlanabilir[4,5]. Bu amaçla grubumuz tarafından taç eterler, aza-taç eterler, diazatrioksa, tetraaza ve tetratia makrosiklik gruplar içeren ftalosiyaninlerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Tioeter grupları ile oksa ve aza grupları arasında alkali ve geçiş metal iyonlarıyla kompleks oluşturma eğilimi karşılaştırılmıştır.[52]. Daha önce yayınlanmış çalışmalarda, alkaliyo-sübstitüe ftalosiyaninlerin Q bandı absorpsiyonlarının daha düşük enerji bölgesine kaydığı görülmüştür[53,54,55].

Bu çalışmada çözünür ftalosiyaninler elde etmek amacıyla 12 üyeli diazadioksa makrohalkaları içeren yeni tip ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Bu amaçla katehol başlangıç maddesinden yola çıkılarak elde edilen makrosiklik dibrom türevi 1 üzerinden bakır ftalosiyanin 5, dinitril türevi 2'den ise metallsiz ftalosiyanin 3, çinko ftalosiyanin 4 ve lutesyum bis(ftalosiyanin) 6'nın sentezi gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen yeni maddelerin ve ftalosiyaninlerin yapıları, elementel analiz, IR, NMR, UV-VIS, MS ve ESR spektrumları ile aydınlatılmıştır.

3.KULLANILAN MADDE VE ALETLER

3.1. Maddeler

Katehol, etil alkol, sodyum hidroksit, 2-klor etanol, diklormetan, sodyum sülfat, benzen, piridin, tiyonil klorür, hidroklorik asit, glasiyel asetik asit, aseton, sodyum iyodür, kloroform, etilen diamin, tosil klorür, sezyum karbonat, dimetil formamid, petrol eteri, bakır (I) siyanür, amonyum hidroksit (% 25), tetrametil üre (TMU), dietil eter, sodyum siyanür, 1,8-diaza-bisiklo [5, 4, 0]-undek-7-ene (DBU), kinolin, çinko (II) asetat, dimetil sülfoksit, lutesyum (III) asetat, 1-pentanol, 1-hekzanol, tetrahidrofuran, Merck, Fluka ve Aldrich firmalarının kimyaca saf çözücü ve kimyasal maddeleridir.

3.2. Aletler

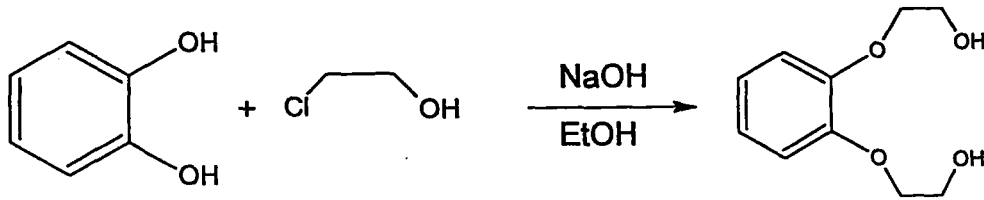
Infrared Spektrofotometresi	: Perkin Elmer 598
Ultraviyole-Visible Spektrofotometresi	: Varian DMS 90
Elemental Analiz	: Carlo-Elba 1106
NMR Spektrofotometresi	: Bruker AC-200 MHz
Kütle Spektrofotometresi	: VGZAB Spec
Elektron spin rezonans spektrofotometresi	: Bruker 380 EMX

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

4.1.1. 1,2 Bis [hidroksietoksi] benzen :[56] :

34,40 g. (0,31 mol) katehol 312 ml. etanol içinde N₂ atmosferinde refluks edilerek çözülür. Oluşan çözeltiye 31,58 g. (0,78 mol) NaOH katı halde ilave edilerek ~ ½ saat süreyle refluks edilir. Oluşan çözeltiye 50 ml saf su ilave edilerek ~ 15 dk. süreyle karıştırılır. Daha sonra 60,05 g. (0,75 mol, 50 ml) 2-kloroetanol 15 dk. içinde oluşan karışıma damla damla ilave edilir ve karışım 20 saat süreyle refluks edilir. Daha sonra oluşan reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra süzülür. Süzüntü vakumda kuruluğa kadar buharlaştırılır. Ele geçen yağsı maddeye 950 ml CH₂Cl₂ ilave edilerek çözülür. Oluşan çözelti % 10'luk NaOH çözeltisi ile (3 x 100 ml) yıkanır. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutulduktan sonra vakumda evapore edilir. Geriye beyaz madde kalır. Verim : 14,75 g. (% 24) E.N = 75 - 78 °C, C₁₀H₁₄O₄

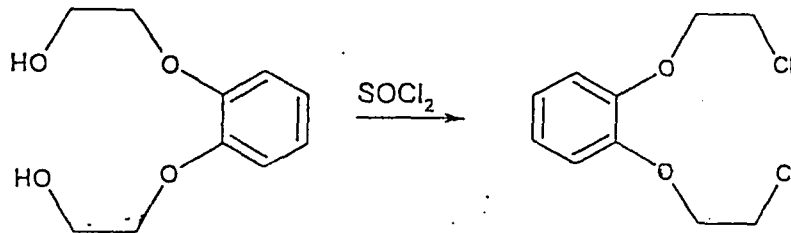


4.1.2. 1,2-Bis [2-kloroetoksi] benzen [56,57] :

13.2 g (0,066 mol) 1,2-Bis [hidroksietoksi] benzen, 60 ml benzen ve 12 ml piridin (0,145 mol) karışımı 86 °C'ye kadar ½ saat süreyle refluks edilir. Üzerine 15 ml SOCl₂ etkili bir karıştırma ile 3 saat süreyle damla damla ilave edilir. Daha sonra reaksiyon karışımı 16 saat daha refluks edilir. Daha sonra karışım soğutulur. Üzerine (1,5 ml HCl + 6 ml H₂O) karışımı 15 dk. süreyle damla damla ilave edilir. İki tabaka oluşur. Ürünü ihtiva eden üstteki kısım ayrılıp, Na₂SO₄ üzerinden

kurutulduktan sonra vakumda buharlaştırılır. Oluşan yağsı madde soğutulunca kristalimsi madde elde edilir.

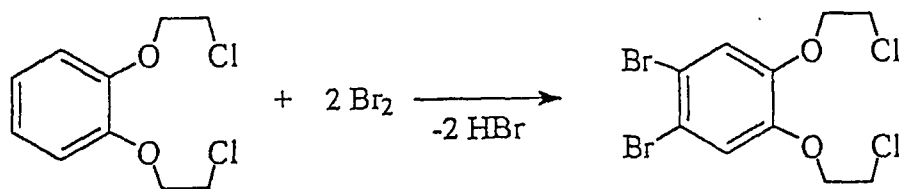
Verim : 10,8 g (% 69) E.N. 50-52 °C, $C_{10}H_{12}Cl_2O_2$.



4.1.3. 1,2 Bis [2-kloroetoksi]-4,5-Dibrom benzen [58] :

10,575 g (0,045 mol) 1,2-Bis-[2-kloroetoksi] benzen soğutulmuş 150 ml glasiyel asetik asitte çözülür. Çözeltiye 14,4 g (0,090 mol, $d=3,11$ g/ml) Br_2 'nin 15ml glasiyel asetik asitteki çözeltisi ~ 4 saat içinde ilave edilir ve daha sonra oda temperaturünde 2 gün süreyle karıştırılır. Daha sonra ele geçen reaksiyon karışımı 100 g buza yavaş yavaş olarak dökülür ve 2 saat süreyle karıştırılır. Sonra oluşan karışım süzülür ve ele geçen çökelti vakumda kurutulduktan sonra etanolden (140 ml) kristallendirilir.

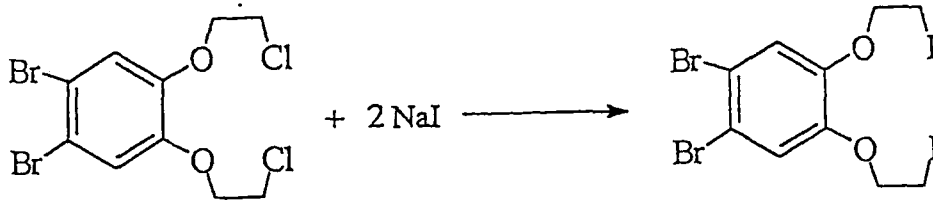
Verim : 14,95 g (84 %) E.N = 78-80 °C, $C_{10}H_{10}Cl_2O_2Br_2$.



4.1.4. 1,2 Bis [2-iyodoetoksi]-4,5-Dibrom benzen [59] :

14,541 g (0,037 mol) 1,2-Bis-[2-kloroetoksi]-4,5-Dibrom benzen 370 ml asetonunda oda temperaturünde çözülür. Oluşan çözeltiye 22,2 g (0,148 mol) NaI toz halinde ilave edilir. Daha sonra oluşan karışım 48 saat süreyle reflüks edilir. Ele geçen reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra süzülür. Süzüntü vakumda evapore edilir. Ele geçen yağsı madde 400 ml kloroformda çözülür. Oluşan çözelti su ile (3 x 100 ml) yıkanır. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutulur ve vakumda buharlaştırılır. Ele geçen

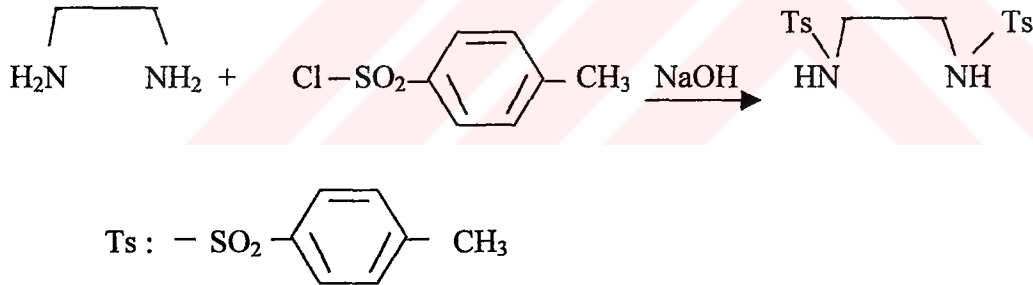
yağsı madde soğutulduktan sonra sarı renkli ürün vakumda kurutulur. Verim : 16,19 g (% 76) E.N = 72 - 73 °C, C₁₀H₁₀Br₂I₂O₂.



4.1.5. 1,4-bis(p-tolil sulfanil) etilendiamin [60] :

12 g (0,3 mol) NaOH 80 ml su içinde çözülür. Üzerine 6 g (0,1 mol) etilendiamin ilave edilerek oda temperaturünde ~ 15 dakika süreyle karıştırılır. Daha sonra üzerine 57,2 g tosil klorür tuzunun 150 ml dietileterdeki çözeltisi damla damla 1 saat süreyle ilave edilerek oda sıcaklığında karıştırılır. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon durdurulur. Beyaz madde çöker. Ele geçen çökelti süzülür ve etanol ile yıkanır. Daha sonra vakumda kurutulur.

Verim : 30,1 g (% 82) E.N = 153 - 155 °C, C₁₆H₂₀O₄S₂N₂.

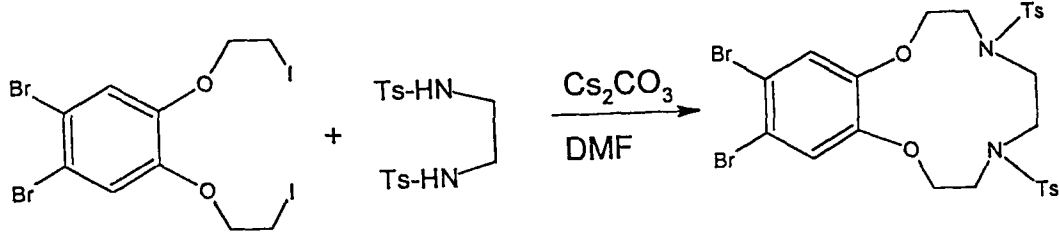


Madde DMF, DMSO gibi organik çözücülerde çözünmektedir.

4.1.6. 12,13-Dibromo-4,7-bis(p-tolil sulfanil)-2,3,5,6,8,9-hekza hidro benzo [4,7]-diaza-[1,10]-dioksa siklododekan (1) :

1,365 g (4,2 mmol) Cs₂CO₃ 200 ml. DMF içinde ~ 15 dakika süreyle karıştırılır. Daha sonra oluşan süspansiyona 0,736 g (2 x 10⁻³ mol) tosilamid türevi ilave edilerek ~ 15 dakika süreyle karıştırılır. Daha sonra üzerine 1,151 g (2 x 10⁻³ mol) 1,2-Bis-[2-iyodoetoksi]-4,5-dibrom benzenin 80 ml. DMF içindeki çözeltisi damla damla 5 saat süreyle ilave edilir ve 24 saat süreyle 20 °C'de karıştırılır. Ele geçen

reaksiyon karışımına 500 g buzlu-su ilave edilerek 15 dk. süreyle karıştırılır. Daha sonra üzerine 60 damla konsantre HCl ilave edilerek madde çöktürülür. Oluşan çökelti CH_2Cl_2 'de çözülür ve süzülür. Ele geçen süzüntüye petrol eteri ilave edilerek, madde çöktürüldükten sonra süzülür. Verim : 0,965 g (% 70) E.N = 179 - 181 °C, $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_2 \text{S}_2\text{Br}_2$.



Teorik : (%) C 45,34 H 4,06 N 4,06

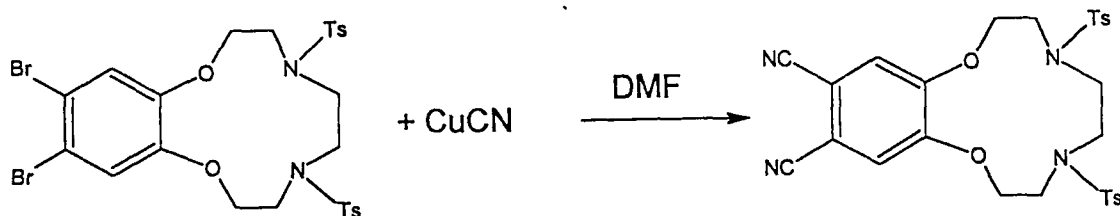
Analiz : (%) C 45,03 H 3,73 N 3,81

Madde kloroform, diklormetan, THF, DMF ve DMSO gibi organik solventlerde çözünür

4.1.7. 4,7-bis(p-tolil sulfanil)-2,3,5,6,8,9-hekza hidro benzo[4,7]-diaz[1,10]-dioksa siklododekan 12,13-dikarbonitril (2) :

0,8 g ($1,16 \times 10^{-3}$ mol) 1 ve 0,313 g ($3,48 \times 10^{-3}$ mol) CuCN 5 ml susuz DMF içinde azot atmosferinde 160 °C'de 24 saat süreyle reflüks edilir. Oluşan kahverengi reaksiyon karışımı oda sıcaklığına dek soğutulduktan sonra % 25'lik NH_4OH (25 ml) çözeltisine ilave edilir. İçerisinden 24 saat süreyle hava geçirilir. Oluşan çökeltiler süzülür ve nötralleşene kadar saf suyla yıkanır. Daha sonra soğuk etanolle (120 ml) bir kez yıkanır. Ele geçen çökelti CH_2Cl_2 'de çözülür ve süzülür. Ele geçen süzüntü vakumda evapore edildikten sonra elde edilen kalıntı etanolden kristallendirilir. Beyaz renkli ürün vakumda kurutulur.

Verim : 0,27 g (% 40) E.N = 195 - 197 °C, $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_4 \text{S}_2$.



Madde diklormetan, kloroform, THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir.

Teorik : (%) C 57,93 H 4,82 N 9,65

Analiz : (%) C 57,75 H 4,41 N 8,51

4.1.8. 4,7-bis(p-tolil sulfanil)-2, 3, 5, 6, 8, 9, 17, 18, 20, 21, 23, 24, 31, 32, 34, 35, 37, 38, 46, 47, 49, 50, 52, 53 – tetrakosa hidro - 61H, 63H-tetrakis[[[(4,7) –diaz-(1,10)– dioksa] siklododesin [5,6-b:5¹, 6¹-k:5¹¹,6¹¹-t:5¹¹¹,6¹¹¹-c₁]] ftalosiyanın (3) :

0,120 g (0,2 mmol) **2** ve DBU (0,03 ml), 1-pentanol (7 ml.) içinde azot altında 5 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatılır. Oda sıcaklığına kadar soğutulan koyu yeşil renkli ürün 10 ml etanol ilave edilerek çöktürülür. Çökelti süzildükten sonra reaksiyona girmemiş organik maddeleri uzaklaştırmak için sırasıyla etanolla (3 x 10ml) ve dietil eterle (3 x 10 ml) yıkanır. Ele geçen koyu renkli ürün daha sonra metanol ve etilasetat ile defalarca kaynatılıp süzildükten sonra dietileterle yıkanıp vakumda kurutulur. Verim : 47 mg. (39%), C₁₁₂H₈₂O₁₁₄N₁₆S₈

Teorik : (%) C 57,88 H 4,90 N 9,64

Analiz : (%) C 55,37 H 4,17 N 8,96,

Madde diklormetan, kloroform, DMF ve DMSO'da iyi çözünmektedir.

4.1.9. 4,7-bis(p-tolil sulfanil)-2, 3, 5, 6, 8, 9, 17, 18, 20, 21, 23, 24, 31, 32, 34, 35, 37, 38, 46, 47, 49, 50, 52, 53 – tetrakosa hidro - 61H, 63H-tetrakis [(4,7)–diaz-(1,10)-dioksa] siklododesin [5,6-b:5¹, 6¹-k:5¹¹,6¹¹-t:5¹¹¹,6¹¹¹-c₁]] ftalosiyanimato çinko(II) (4) :

0,120 g (0,2 mmol) **2**, ve 0,010 g (0,052 mmol) susuz çinko (II) asetat 0,5 ml susuz kinolinde azot atmosferinde 20 saat süreyle 180-190 °C'de ısıtılarak karıştırıldıktan sonra reaksiyon durdurulur ve soğutulur. Çözelti üzerine 5 ml etanol ilave edilerek

ürün çöktürülür ve süzülür. Koyu yeşil renkli çökelti, su ile (2x20 ml) ve etanolle (3x20 ml), metanol ile (2x20ml) ve etilasetat ile (2x20ml) yıkanır ve vakumda kurutulur. Madde DMF, DMSO, piridin, kloroform ve diklormetan da çözünür.

Verim : (52 mg.) (43 %) $C_{112}H_{112}O_{24}N_{16}S_8Zn$.

Teorik : (%) C 56,35 H 4,69 N 9.39

Analiz : (%) C 54,63 H 4,12 N 8.65

4.1.10. 4,7-bis(p-tolil sulfanil)-2, 3, 5, 6, 8, 9, 17, 18, 20, 21, 23, 24, 31, 32, 34, 35, 37, 38, 46, 47, 49, 50, 52, 53 – tetrakosa hidro - 61H, 63H-tetrakis [(4,7)-diaz-(1,10)-dioksa] siklododesin [5,6-b:5¹, 6¹-k:5¹¹,6¹¹-t:5¹¹¹,6¹¹¹-c₁]] ftalosiyaninato bakır (II) (5) :

0,120 g ($1,75 \times 10^{-4}$ mol) 1 ve 0,041 g ($4,61 \times 10^{-4}$ mol) CuCN tuzu susuz TMU (0,5 ml) içinde azot atmosferinde 24 saat süreyle 180-190 °C'de ısıtılarak karıştırıldıktan sonra reaksiyon durdurulur ve soğutulur. Çözelti üzerine 10 ml etanol ilave edilip, kaynatıldıktan sonra süzülür. Koyu yeşil renkli çökelti sırasıyla sıcak su, etanol ve dietileterle yıkanır. Ele geçen ürün NaCN'ün (0,35 g) 15 ml sudaki çözeltisine ilave edilerek kaynatılır ve süzülür. Sonra sırasıyla sıcak su, etanol ve dietileterle yıkanarak saflaştırılır. Verim : 50 mg. (42%) $C_{112}H_{112}O_{24}N_{16}S_8Cu$

Teorik : (%) C 56,37 H 4,69 N 9,39

Analiz : (%) C 54,12 H 4,05 N 8,72

Madde, diklormetan, kloroform, DMF ve DMSO'da iyi çözünmektedir

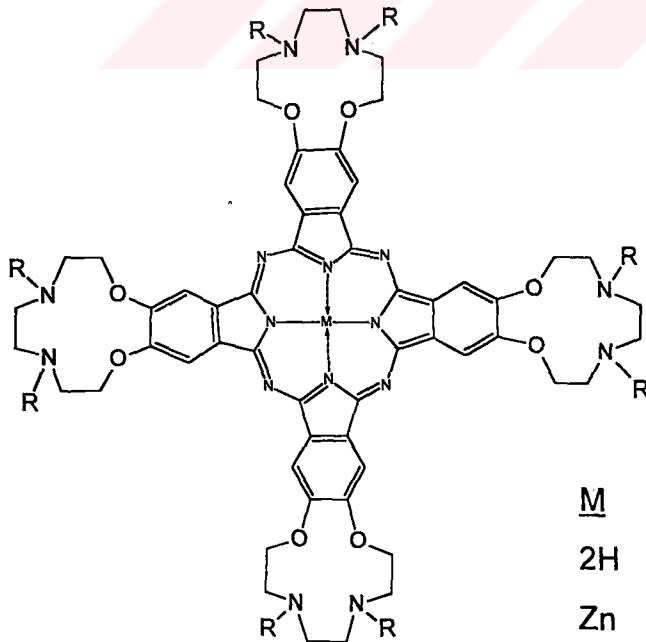
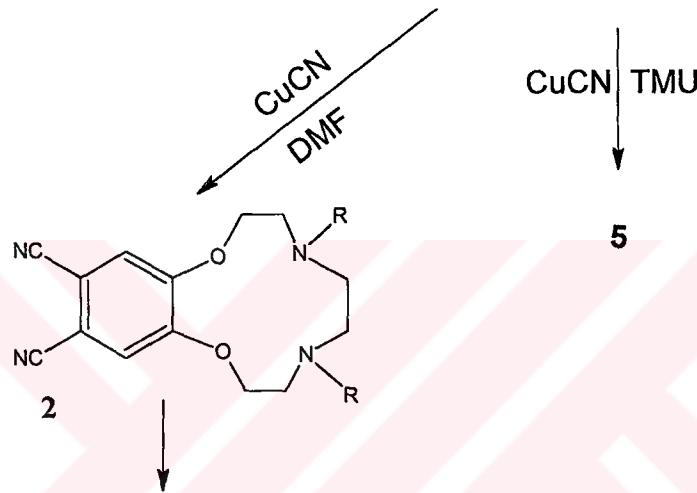
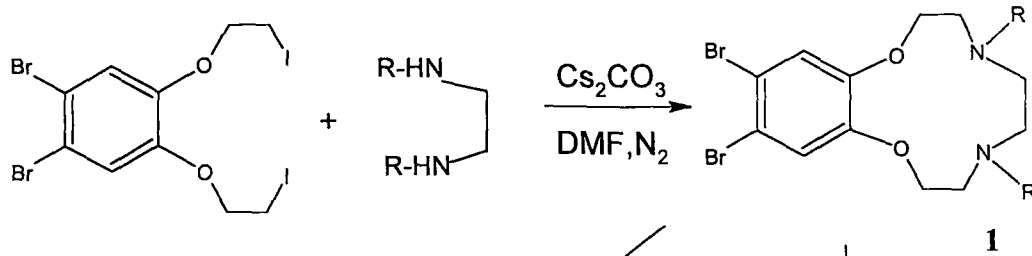
4.1.11. Bis [4,7-bis(p-tolil sulfanil)-2, 3, 5, 6, 8, 9, 17, 18, 20, 21, 23, 24, 31, 32, 34, 35, 37, 38, 46, 47, 49, 50, 52, 53 – tetrakosa hidro - 61H, 63H-tetrakis [(4,7)-diaz-(1,10)-dioksa] siklododesin [5,6-b:5¹, 6¹-k:5¹¹,6¹¹-t:5¹¹¹,6¹¹¹-c₁]] ftalosiyaninato lutesyum(III) (6) :

0,203 g (0,35 mmol) 2, 0,015 g (0,043 mmol) susuz lutesyum (III) asetat, 0,21 ml (0,522 mmol.) 1,8-diazabisiklo [5, 4, 3]-undek-7-ene (DBU) ve 1 ml 1-hekzanol karışımı 20 saat süreyle azot atmosferi altında 160 °C'de kaynatılır. Oluşan reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra üzerine 5 ml etanol ilave edilerek madde çöktürülür. Ele geçen koyu yeşil renkli ürün kloroformda çözülür ve süzülür. Süzüntü vakumda evapore edilir. Elde edilen kalıntı etanol, metanol, etilasetat ile

defalarca kaynatılıp süzildükten sonra etanol ve dietileterle yıkanarak vakumda kurutulur. Elde edilen ürün kloroform, diklormetan, THF, DMF, DMSO'da çözünür. Verim : 0,117 g (57%), $C_{224}H_{224}O_{48}N_{32}S_{16}Lu$

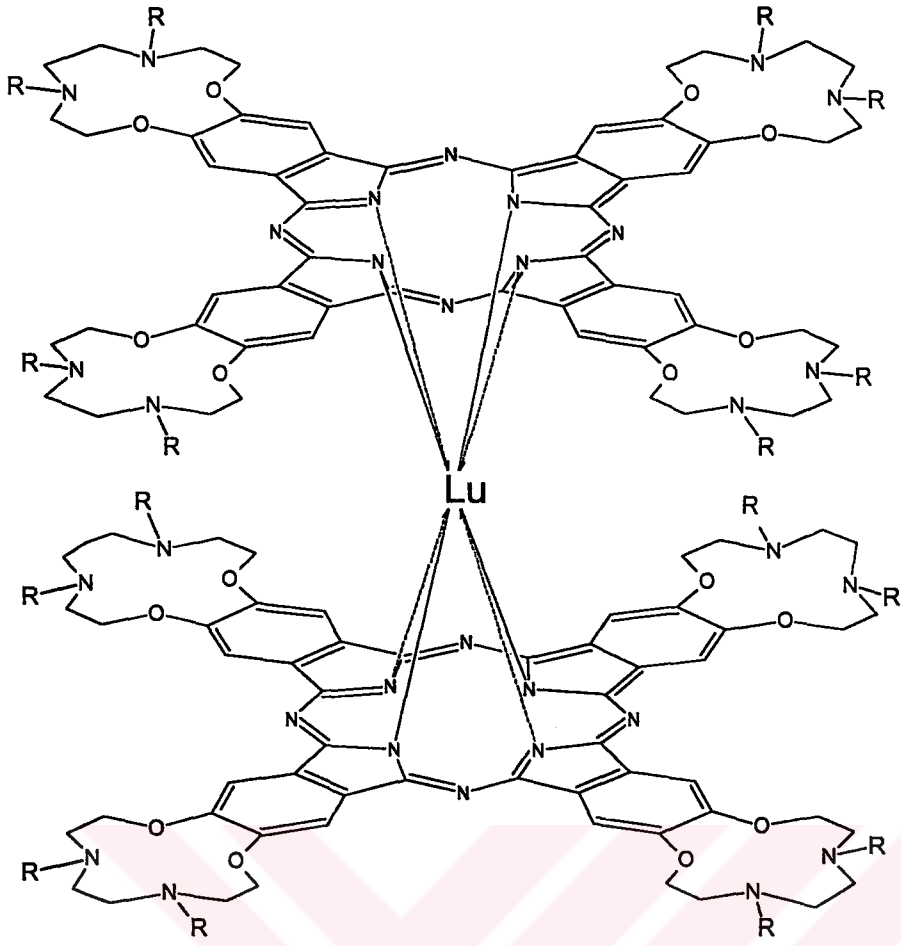
Teorik : (%) C 55,82 H 4,65 N 9,30

Analiz : (%) C 54,57 H 4,26 N 8,35



<u>M</u>	<u>R</u>	
2H	Ts	3
Zn	Ts	4
Cu	Ts	5

Şekil 4.1. Diazadioksa makrohalkaları içeren ftalosiyanimler



R = Ts

Şekil 4.2 Lutesyum Bis(ftalosiyanın)

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmada öncelikle, kateholün, 2-kloroetanol ile etilalkol içinde NaOH varlığında nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu sonucunda 1,2-bis [hidrosietoksi] benzen [56] elde edilmiş ve elde edilen bu maddenin, benzen-piridin karışımında tiyonil klorür ile reaksiyonu sonucu 1,2-bis [2-kloroetoksi] benzen [56,57] türevi elde edilmiştir. Elde edilen bu maddeden yola çıkılarak nükleofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonuyla 1,2-bis-[2-kloroetoksi]-4,5-dibrom benzen [58] türevi elde edilmiş ve buradan da 1,2-bis-[2-iyodoetoksi]-4,5-dibrom benzen [59] türevi literatürde yapılmış metodlara göre sentezlenmiştir.

İkinci aşamada, etilendiaminin, p-tolil sülfanil klorür ile NaOH varlığında yer değiştirme reaksiyonu ile 1,4-bis(p-tolil sülfanil) etilendiamin bileşiği elde edilmiş[60] Bu bileşiğin DMF içinde Cs_2CO_3 varlığında 1,2-bis-[2-iyodoetoksi]-4,5-dibromo benzen ile reaksiyonundan diazadioksa makrosiklik dibrom türevi 1'in sentezi gerçekleştirilmiştir.

Ele geçen bu makrosiklik dibrom türevi 1'in susuz DMF içerisinde CuCN ile baz katalizi üzerinden yürüyen aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda 1 bileşiğindeki brom grupları siyano grupları ile yer değiştirerek dinitril türevi 2 elde edilmiştir. Sonra 2 bileşiğinin 1-pentanol içinde DBU varlığında reaksiyonu ile metalsiz ftalosiyanın 3;çinko(II)asetat tuzu ile kinolin içindeki reaksiyonu sonucunda ise çinko(II)ftalosiyanın 4 sentezlenmiştir.

Daha sonra bu elde edilen makrosiklik dibrom türevi 1 in susuz TMU (tetrametil üre) içinde CuCN ile olan reaksiyonundan Cu (II) ftalosiyanın 5 sentezi gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın son aşamasında ise dinitril türevi 2 nin DBU gibi kuvvetli bir organik baz varlığında lutesyum (III) asetat tuzu ile reaksiyonu yoluyla lutesyum bis (ftalosiyanın) 6 sentezi gerçekleştirilmiştir.

5.1. Diazadioksa Makrosiklik Sentezi (1) :

Bu maddenin sentezi 4,5-dibromo-1,2 -bis-[2-iyodoetoksi] benzen ile 1,4-bis(p-tolil sülfanil) etilendiaminin DMF içinde Cs_2CO_3 varlığında azot atmosferinde ve oda sıcaklığında yapılan reaksiyonuyla gerçekleştirilmiştir .Madde, makrosiklik halkaların sentez yöntemlerinden olan seyreltik çalışma yöntemiyle sentezlenmiştir.Reaksiyonun 70% gibi bir verimle gerçekleştirilmiş olması seyreltik çalışma prensibinde yan ürünlerin (2:2 veya polimer gibi) çok az miktarda oluştuğunu göstermektedir.Oluşan bu yan ürünler maddenin CH_2Cl_2 'de çözülüp ,petrol eteri ile çöktürülerek uzaklaştırılmış ve 1 bileşiği saf olarak izole edilmiştir.Elde edilen madde tosil grupları içerdiğinden dolayı çoğu organik solventlerde (kloroform, diklormetan, tetrahidrofuran, dimetilformamid, dimetilsülfoksit gibi) oldukça iyi çözünmektedir.

Reaksiyonda Cs_2CO_3 gibi bir alkali metal karbonatının seçilmesinin nedeni tosilamid türevlerinin deprotonosyanında diğer metal karbonatlarına (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3) kıyasla daha kuvvetli bir baz olmasıdır.

1'in IR spektrumunda aromatik CH gruplarına ait titreşimler 3106 cm^{-1} 'de, SO_2 gruplarına karşı gelen keskin absorpsiyon bandları 1340 ve 1140 cm^{-1} 'de, alifatik CH_2 'lere ait (C-H) streching bandları 2928 - 2850 cm^{-1} 'de zayıf bir band halinde görülmektedir. Ayrıca C-Br titreşimlerine ait band 640 cm^{-1} 'de gözlenmektedir (Şekil 5.1).

Maddenin DMSO(D-6) içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda OCH_2 protonları 3,91-4,23 ppm arasında triplet, NCH_2 protonları 3.31-3.37 ppm aralığında triplet, 10 adet aromatik proton 7,24-7,68 ppm aralığında triplet olarak ortaya çıkarken; 6 adet (tosil- CH_3) protonları 2,41 ppm de singlet olarak gözlenmiştir (Şekil 5.2).

Maddenin EI yöntemiyle elde edilen kütle spektrumunda 687 [M]^+ mol piki görülmektedir (Şekil 5.3).

5.2. Diazadioksa Makrosiklik Sentezi (2) :

Metal içeren ftalosiyanınların sentez yöntemlerinden birisi de ftalonitril veya bunun substitüsyon ürünlerinin metal veya metal tuzları ile reaksiyonudur. Bu amaçla dibrom bileşiğindeki 1 brom sübstittüentleri nitril grupları ile yer değiştirerek dinitril türevi 2 sentezlenmiştir.

Dinitril türevi 2 nin sentezi, dibromo türevi 1in CuCN ile susuz DMF içinde 160C⁰ de reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon gerçekleştirilirken, oldukça düşük konsantrasyonlarda çalışılmasının nedeni ftalosiyanın oluşumunu engellemektir. Etanolden kristallendirilmek suretiyle 41% gibi bir verimle sentezlenen beyaz renkli madde de içerdiği tosil gruplarından dolayı DMF ,DMSO ,diklormetan kloroform ve tetrahidrofuran gibi birçok organik çözücünde çözünmektedir.

2'nin IR spektrumunda, -C $\equiv$ N gruplarına karşı gelen keskin absorbsiyon bandı 2213 cm⁻¹'de , SO₂ gruplarına ait keskin absorbsiyon bandları 1340 ve 1140 cm⁻¹'de aromatik CH gruplarına ait titreşimler 3100 cm⁻¹'de ve alifatik CH₂'lere ait (C-H) streching bandları ise 2928-2850 cm⁻¹'de görülmektedir. Maddenin spektrumunda 640 cm⁻¹'de gözlenen C-Br titreşimlerine ait band dinitril oluşumuyla kaybolmuştur (Şekil 5.4).

Maddenin DMSO(D6) içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda da beklenildiği gibi dört adet O-CH₂ protonları 4,28-4,37 ppm. aralığında triplet, sekiz adet N-CH₂ protonları 3,31-3,38 ppm. aralığında triplet, 10 adet aromatik proton 7,44-7,85 ppm. arasında multiplet olarak ortaya çıkarken; 6 adet (tosil-CH₃) protonları ise 2,41ppm de singlet olarak ortaya çıkmıştır (Şekil 5.5).

Maddenin EI yöntemiyle elde edilen kütle spektrumunda 580 [M]⁺ mol piki görülmektedir (Şekil 5.6).

5.3. Metalsiz Ftalosiyenin (3) :

Ftalonitrilden alkali metal alkoksit varlığında DBU gibi bazı kuvvetli bazlar kullanılarak metalsiz ftalosiyenin oluşturduğu bilinmektedir.

Metalsiz ftalosiyenin 2'nin azot atmosferinde, 1-pentanol içerisinde geri soğutucu altında, kuvvetli organik bir baz olan 1,8-diaza-bisiklo [5, 4, 3]-undek-7-ene (DBU) varlığında 22 saat süreyle kaynatılmasıyla elde edilmiştir. Ele geçen ham ürün, etanol (3x20) metanol (2x20) ile kaynatılıp süzildükten sonra dietileterle yıkanıp kurutularak reaksiyona girmeyen organik maddelerden uzaklaştırılmak suretiyle 39 % gibi bir verimle saf olarak izole edilmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen koyu yeşil renkli ürün kloroform, diklormetan, DMF ve DMSO gibi organik solventlerde oldukça iyi bir çözünürlüğe sahip olmasının nedeni ftalosiyenin periferik pozisyonlarına süstitüe olmuş tosil grupları içeren makrohalkalardır.

Bu reaksiyonda ftalonitrilin nitril gruplarına alkoksit anyonu atak yaparak alkoksi iminoisoindolin türevi bir ara ürün olarak oluşmakta ve bu ara ürün üzerinden metalsiz ftalosiyenin elde edilmektedir. Ayrıca kuvvetli baz olarak kullanılan DBU'nun proton akseptörü gibi davrandığı tahmin edilmektedir.

3'ün IR spektrumunda, ftalosiyenin oluşumuyla $-C \equiv N$ gruplarına ait keskin absorpsiyon bandının yok olduğu ve oluşan metalsiz ftalosiyenin iç çekirdeğindeki NH gruplarına ait bandın 3285 cm^{-1} 'de çok zayıf bir band halinde ortaya çıktığı görülmektedir. Aromatik CH ve alifatik CH gruplarına ait titreşim bandları 2'deki değerler ile benzerlik göstermektedir (Şekil 5.7).

3'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu kloroformda alınmıştır. Aromatik protonlar 6.67-7.27 ppm aralığında multipler olarak; O-CH₂ protonları 4.22-4.24 ppm aralığında triplet; NCH₂ protonları 2.82-3.01 ppm'de triplet ve tosil grubuna bağlı CH₃ protonları ise 2.22 ppm'de singlet olarak çıkmıştır. (Şekil 5.8).

Ftalosiyenin UV-VIS spektrumlarında iki absorpsiyon bölgesi görülür. Bunlardan birisi Soret(B) bandı olarak adlandırılan 320-420 nm.aralığındaki,diğeri ise Q bandı olarak adlandırılan görünür bölgedeki 600-700 nm. arasında kalan bölgedir.Metalsiz ftalosiyenin D_{2h} simetrisinde olmaları 600-700 nm. aralığındaki bu bölgede karakteristik iki absorpsiyon pikinin görülmesi ile doğrulanır.

3'ün kloroformda alınan UV-VIS spektrumunda 678 ve 647 nm.de metalsiz ftalosiyenin tipik absorpsiyon bandı görülürken;Soret(B) bandının 330 nm'de ortaya çıktığı görülmektedir. (Şekil 5.9).

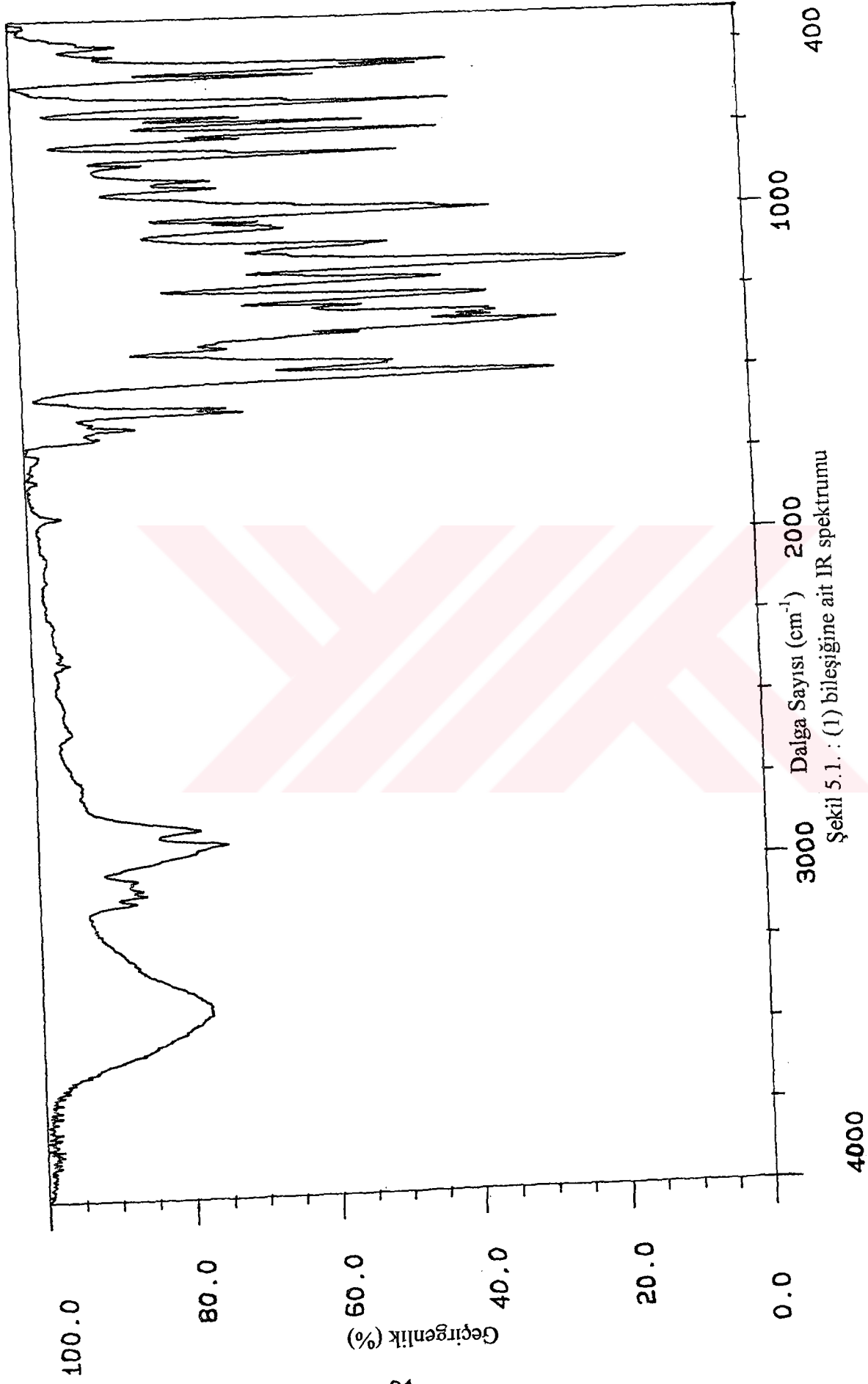
5.4. Çinko (II) Ftalosiyenin (4) :

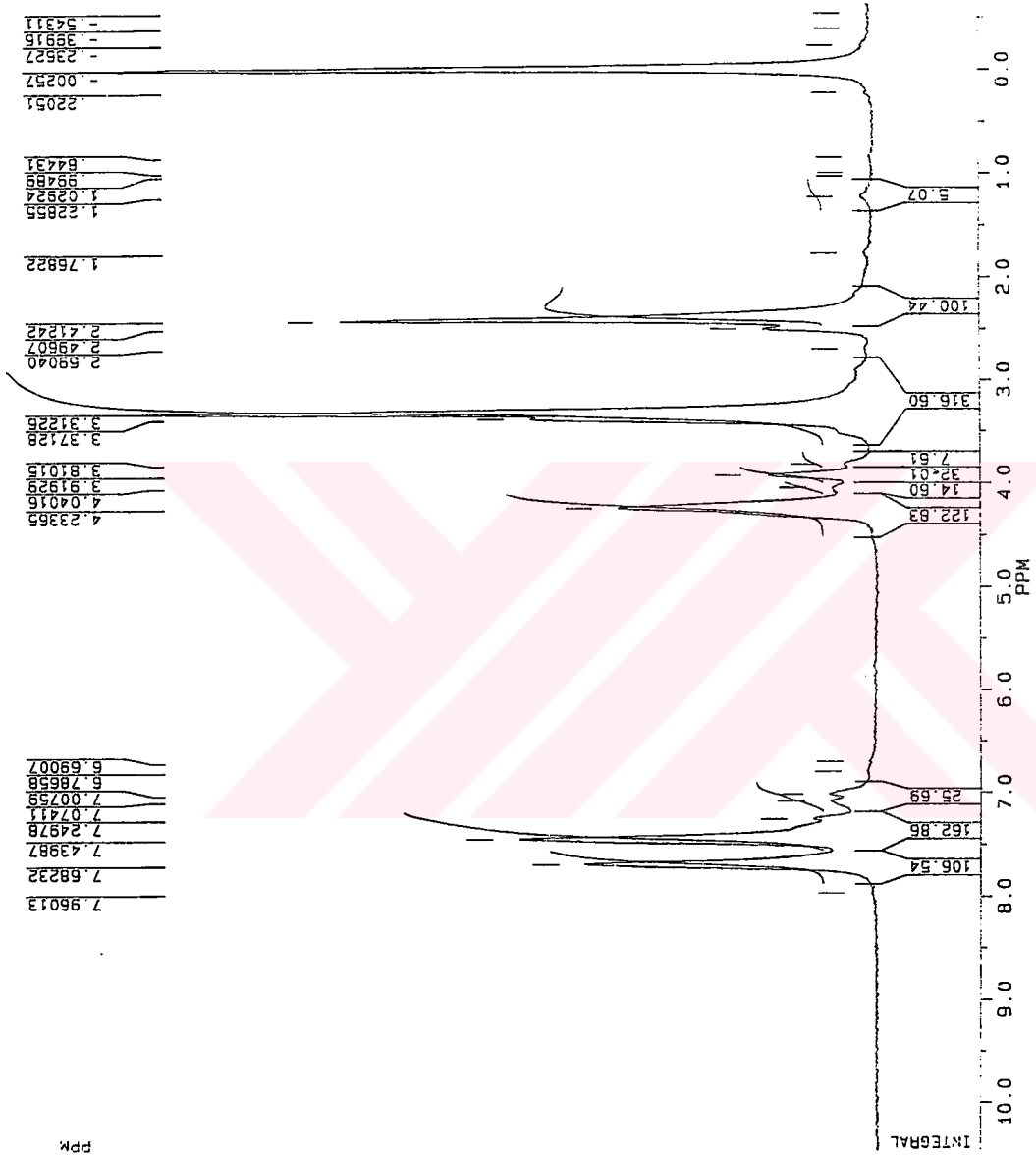
Çinko (II) ftalosiyenin 2'nin yüksek kaynayan bir solvent olan kinolinde çinko (II) asetat tuzu ile azot atmosferinde 180-190 °C'de 20 saat süreyle ısıtılması sonucu sentezlenmiştir.43% verimle elde edilen koyu yeşil renkli ürün,periferal pozisyonlarda sübstitüe olmuş makrohalkalar sebebiyle DMF, DMSO,piridin, diklormetan ve kloroform gibi bilinen organik çözücülerde oldukça iyi bir çözünürlüğe sahiptir.Madde etanol, metanol ve etilasetat ile yıkanmak suretiyle saf olarak izole edilmiştir.

4'ün IR spektrumunda da $-C \equiv N$ gruplarına ait keskin absorpsiyon bandının ftalosiyenin oluşumuyla kaybolduğu görülmekte ve substitüe diazadioksa makrohalkalarındaki $(-CH_2)$ gruplarına ait titreşimler $2928-2850\text{ cm}^{-1}$ arasında, aromatik CH gruplarına ait titreşimler ise 3106 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır (Şekil 5.10).

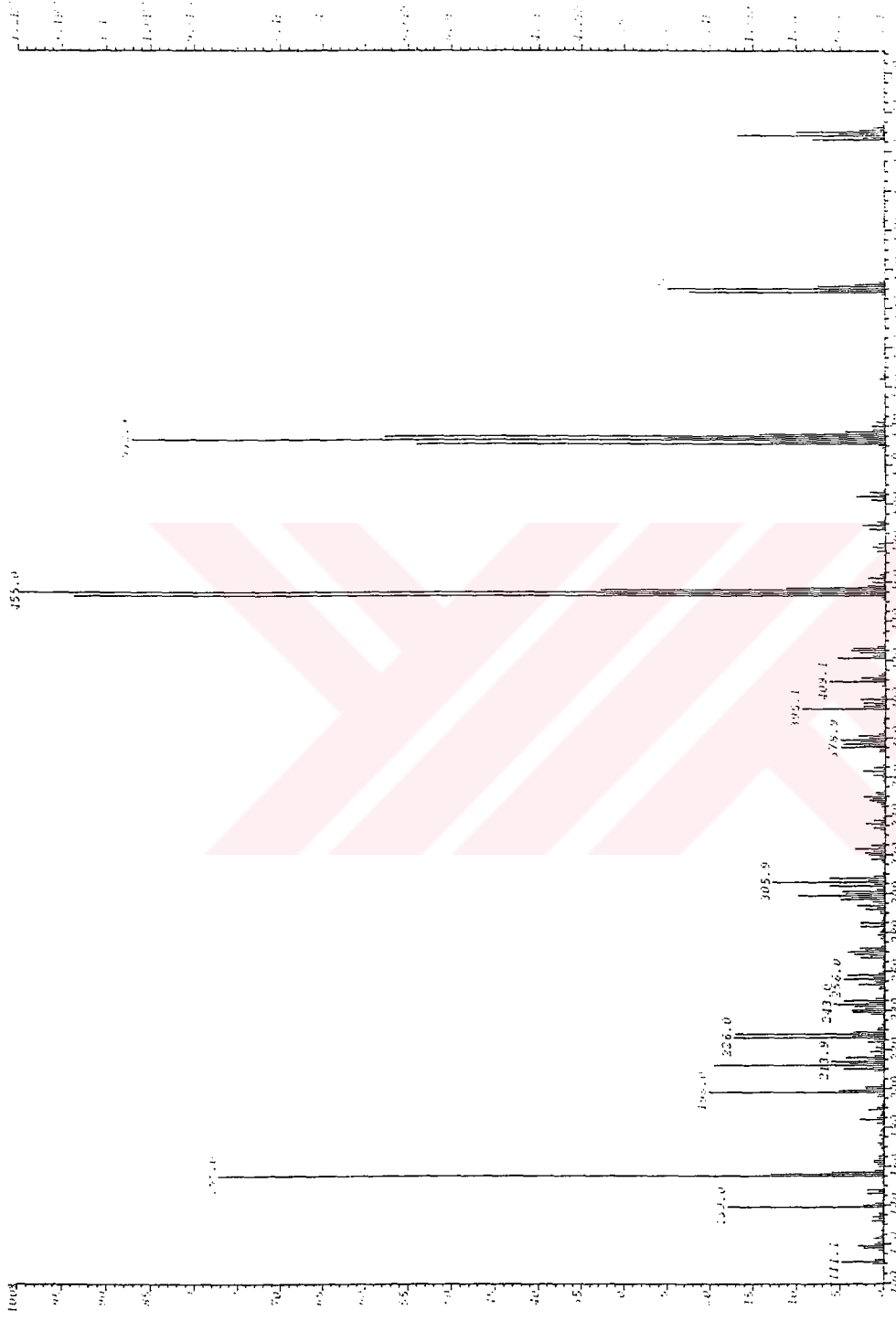
4'ün kloroformda alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik halkalardan gelen protonlar 6.77-7.68 ppm aralığında multipler olarak; OCH_2 protonları 3.60-4.33 ppm'de triplet olarak; NCH_2 protonları 3.46-3.52 ppm'de triplet olarak ve tosil gruplarına ait CH_3 protonları ise 2.17 ppm'de singlet olarak de gözlenmiştir (Şekil 5.11).

Maddenin FAB yöntemiyle elde edilen kütle spektrumunda 2386 [M]^+ mol piki görülmektedir (Şekil 5.12).

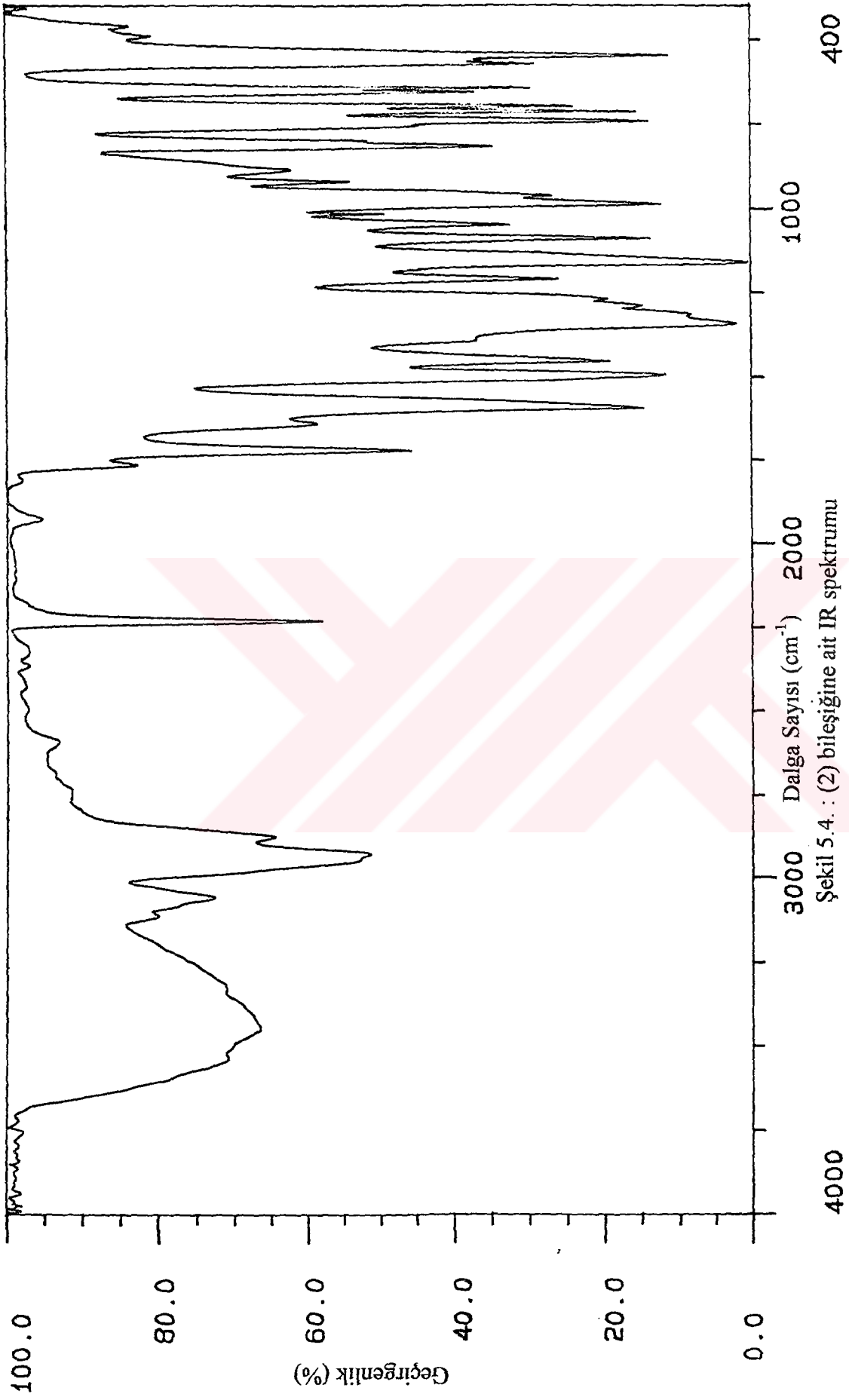




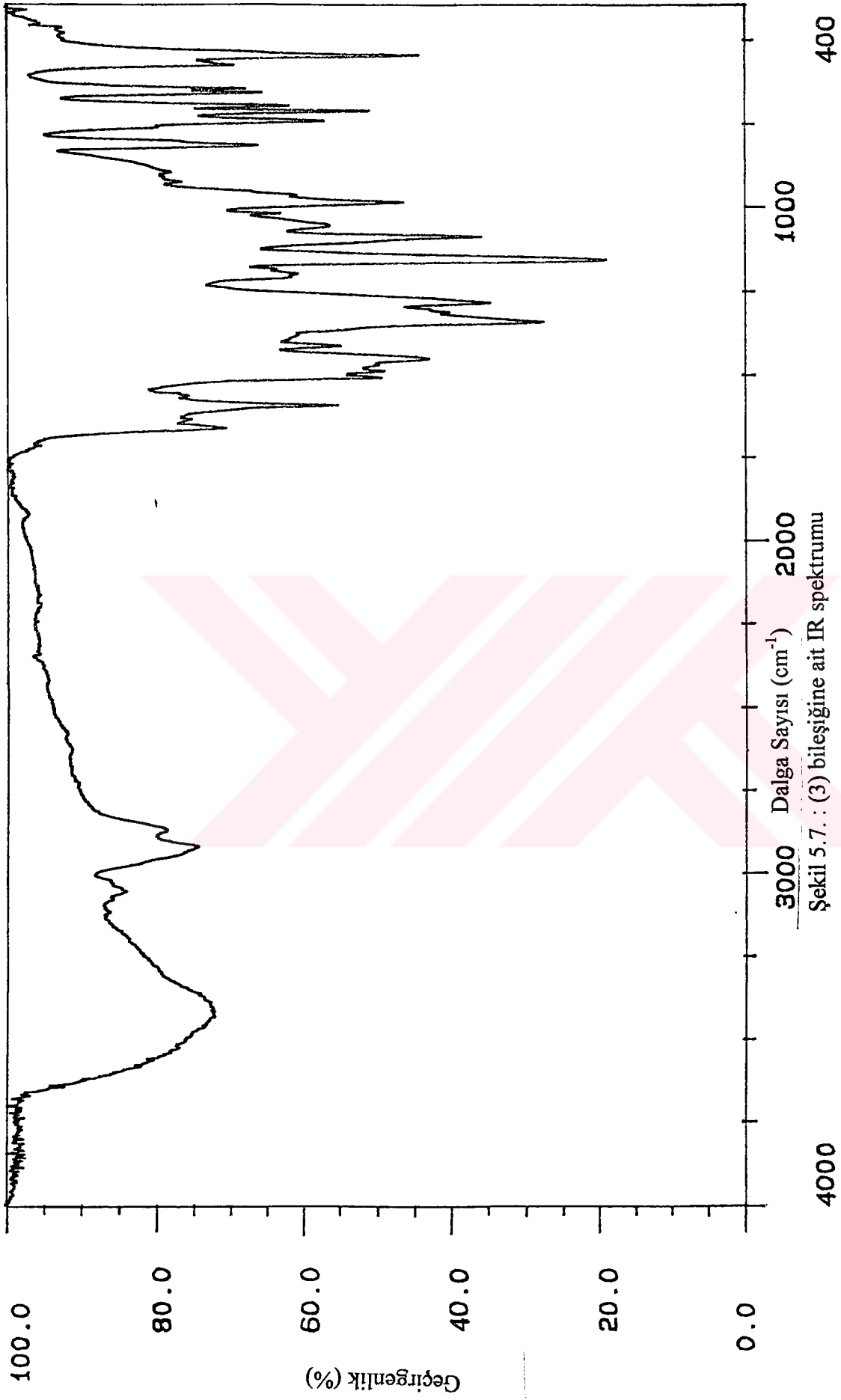
Şekil 5.2. : (1) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu



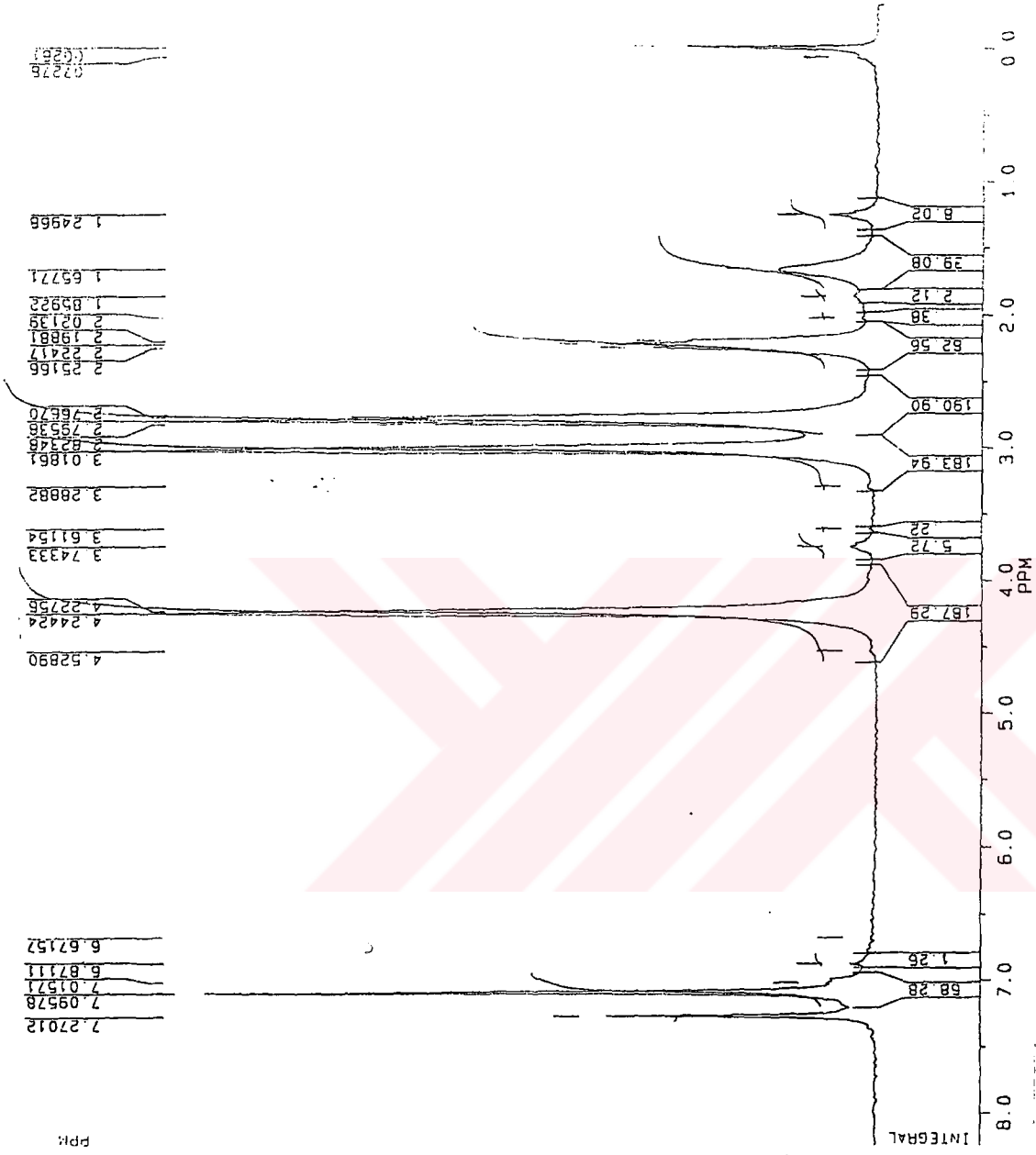
Şekil 5.3. : (1) bileşiğine ait MS spektrumu



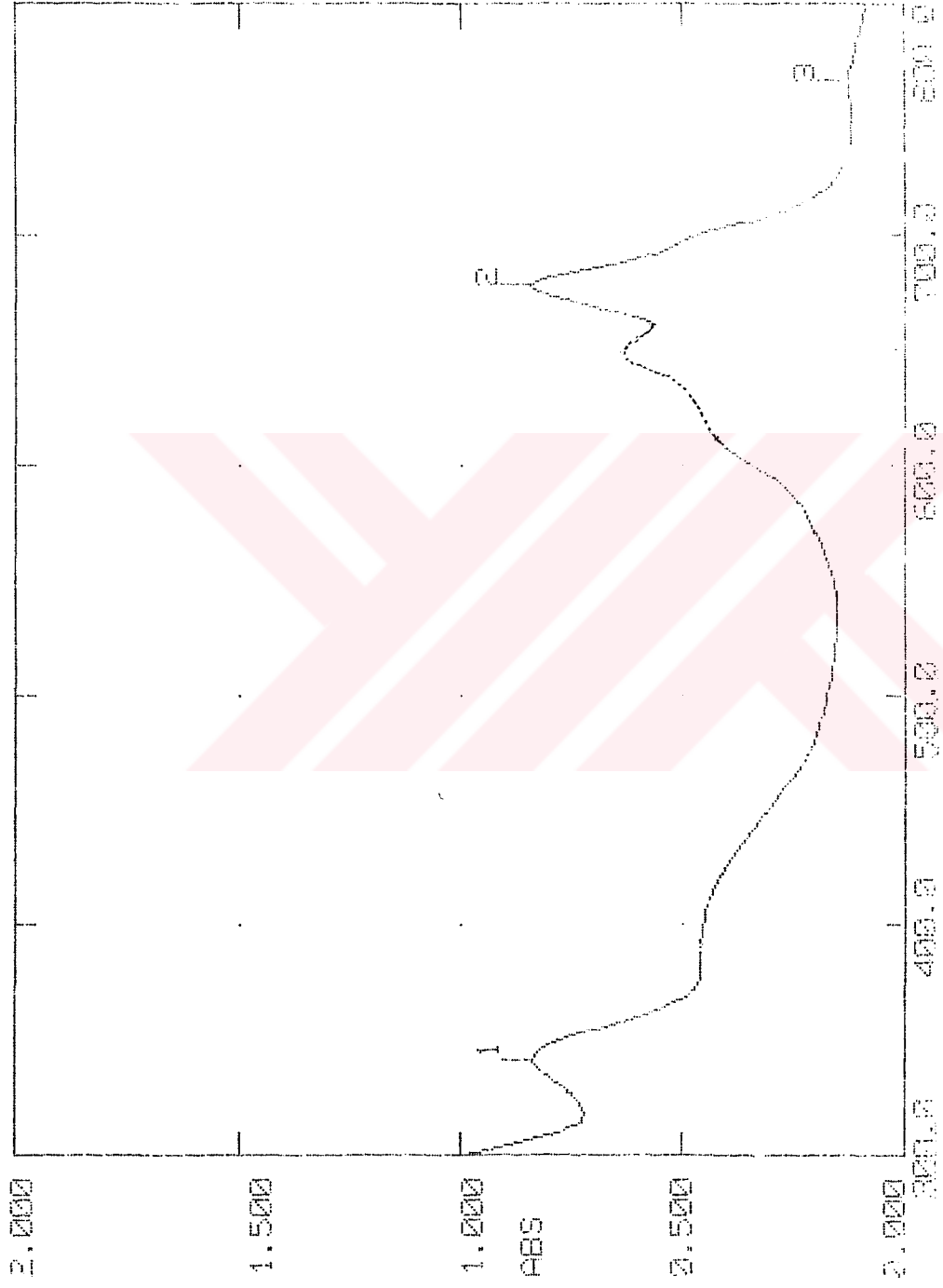
Şekil 5.4. : (2) bileşiğine ait IR spektrumu



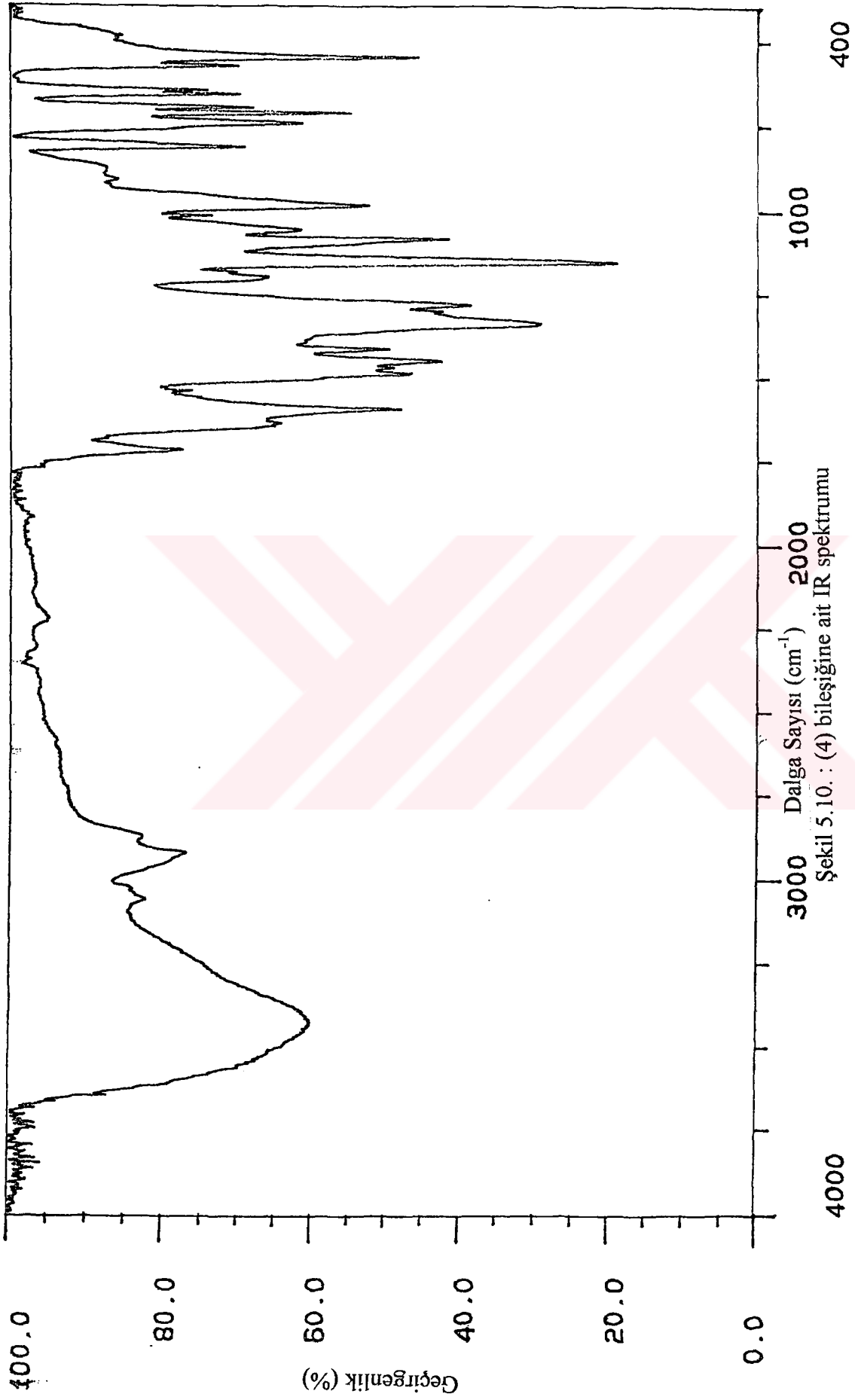
3000 Dalga Sayısı (cm⁻¹) 2000
Şekil 5.7. : (3) bileşiğine ait IR spektrumu



Şekil 5.8. : (3) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.9. : (3) bileşiğine ait UV-VIS spektrumu



Ftalosiyeninlerin π -elektronca zengin olmaları nedeniyle UV-VIS bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Bunlar π - π^* ve n - π^* geçişleridir. π - π^* geçişleri olan Q bandları metallo ve metalsiz oldukları hakkında bilgi verirler. Metalli ftalosiyeninlerin bu bölgede tek ve şiddetli bir band vermeleri beklenir. B veya soiret bandları olarak adlandırılan bandlar ise 420-320 nm arasında görülen n - π^* geçişleridir.

4'ün UV-VIS-spektrumu beklenildiği gibi 676 nm'de Q bandı absorpsiyonu vermiştir. Soiret (B) bandı ise 340 nm'de ortaya çıkmıştır (Şekil 5.13).

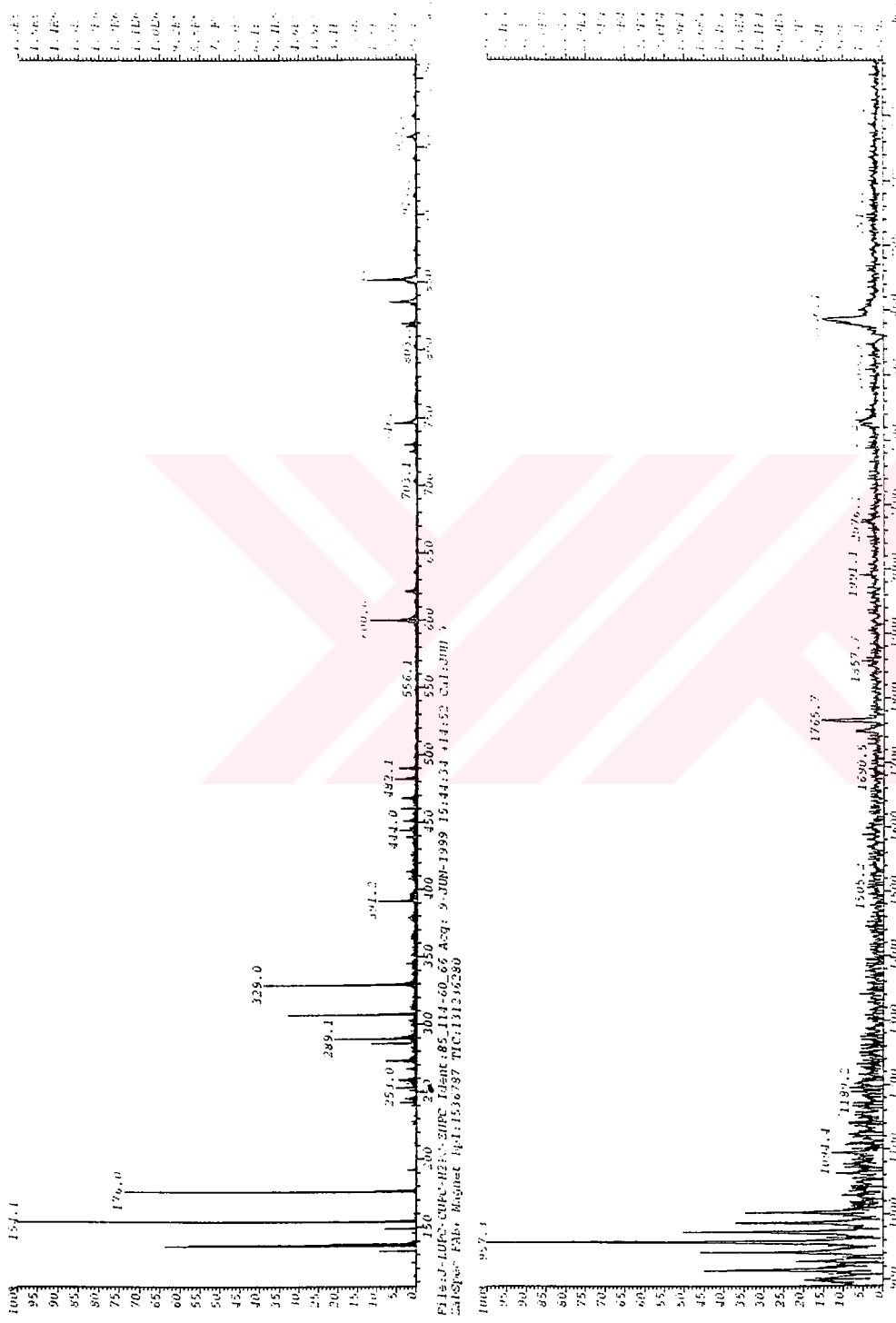
5.5. Bakır (II) Ftalosiyenin (5) :

5'in sentezi 1'in yüksek kaynayan bir solvent olan TMU (tetra metil üre) içerisinde CuCN tuzunun azot atmosferinde 170-180 °C'de 22 saat süreyle ısıtılması sonucunda sentezlenmiştir. Reaksiyon sonunda ortamda kalan CuCN'ün aşırısını uzaklaştırmak için çökelti NaCN'ün sudaki çözeltisine ilave edilerek kaynatılmıştır. Ele geçen yeşil renkli ürün periferik olarak süstitüe olmuş makrohalkalardan dolayı diklorometan, kloroform DMF ve DMSO'da oldukça iyi çözünmektedir.

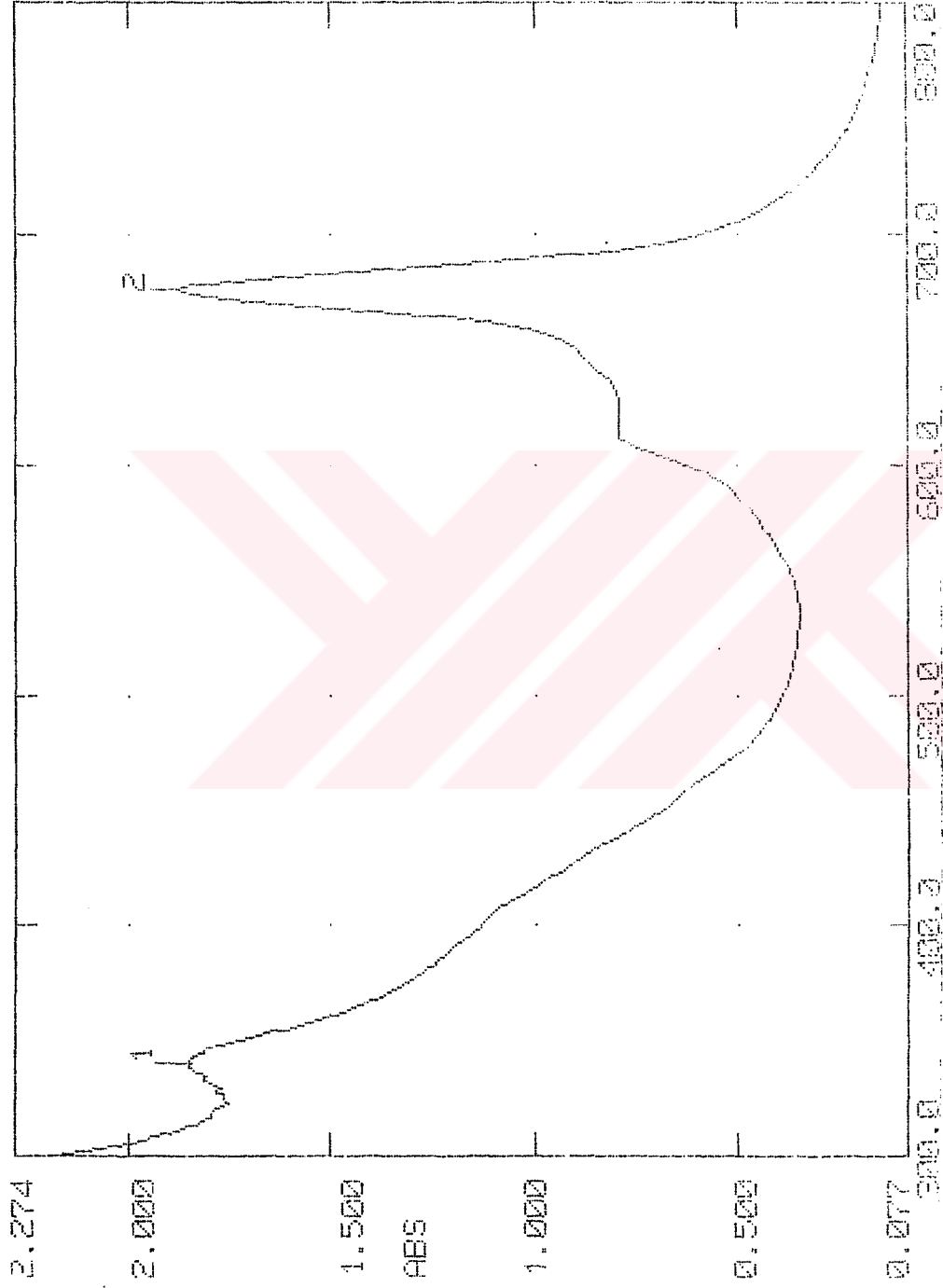
5'in IR spektrumunda $-C \equiv N$ gruplarına ait keskin absorpsiyon bandının görülmesi ve 640 cm^{-1} 'de gözlenen C-Br titreşimlerine ait bandın yok olması ftalosiyenin oluşumunu doğrulamaktadır. Ayrıca istenilen yapıda yer alan makrohalkalar üzerindeki $-CH_2$ gruplarına ait pikler 2972-2850 cm^{-1} arasında görülmektedir (Şekil 5.14).

Bakır (II) ftalosiyenin türevlerinin paramanyetik özellik göstermesinden dolayı 5'in 1H -NMR spektrumu alınmamıştır. Maddenin FAB yöntemiyle elde edilen kütle spektrumunda 2384 $[M]^+$ mol piki görülmektedir (Şekil 5.15.).

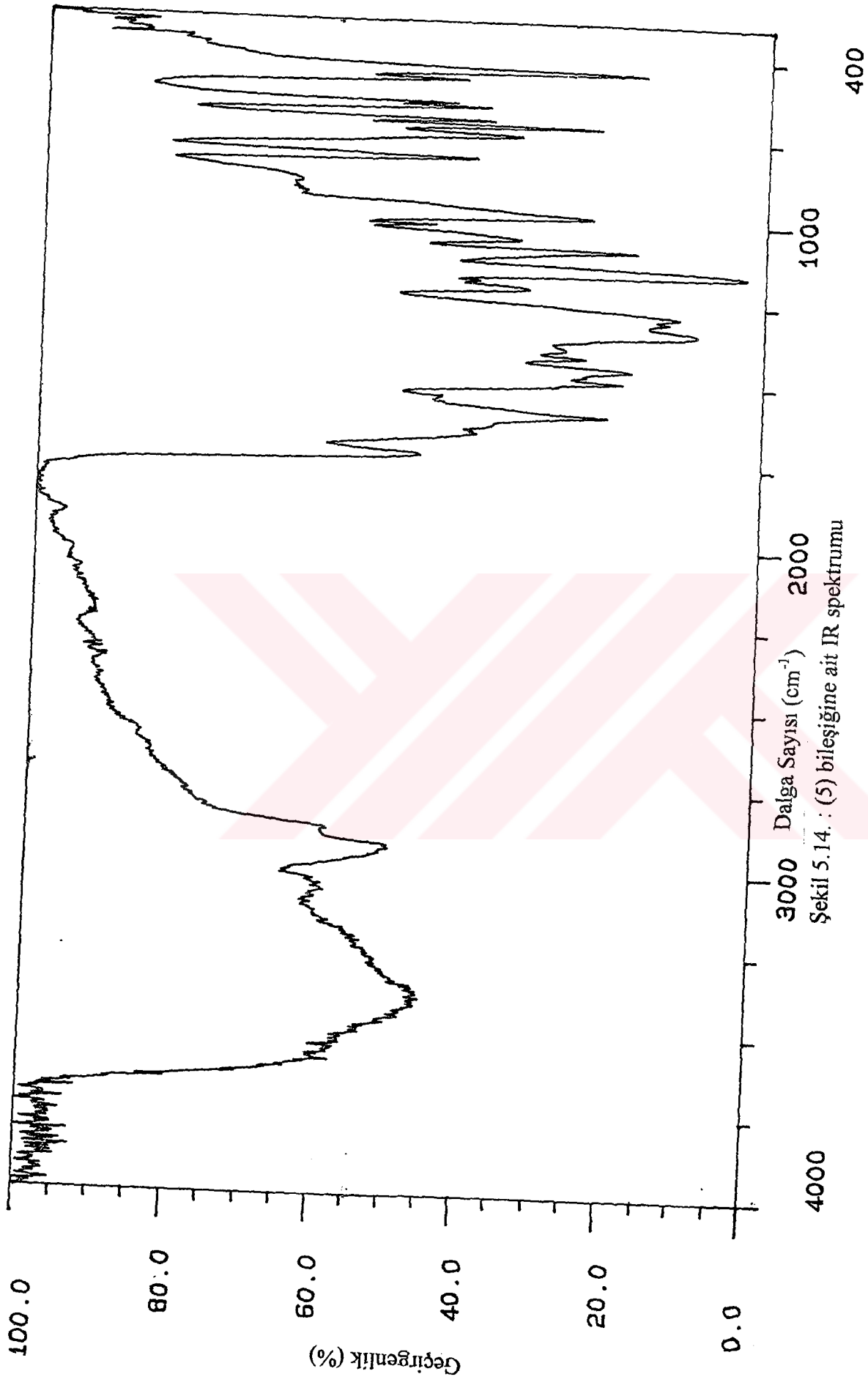
5'in kloroformda alınan UV-VIS spektrumu beklenen yapıya uygundur. D_{4h} simetrisine sahip metalli ftalosiyeninler 700 nm. civarında tek bir band verirler. Diaza dioksa-makrohalkaları içeren Cu (II) ftalosiyenin 5'in UV-VIS spektrumunda 678 nm.de Q bandı absorpsiyonu görülmektedir (Şekil 5.16).



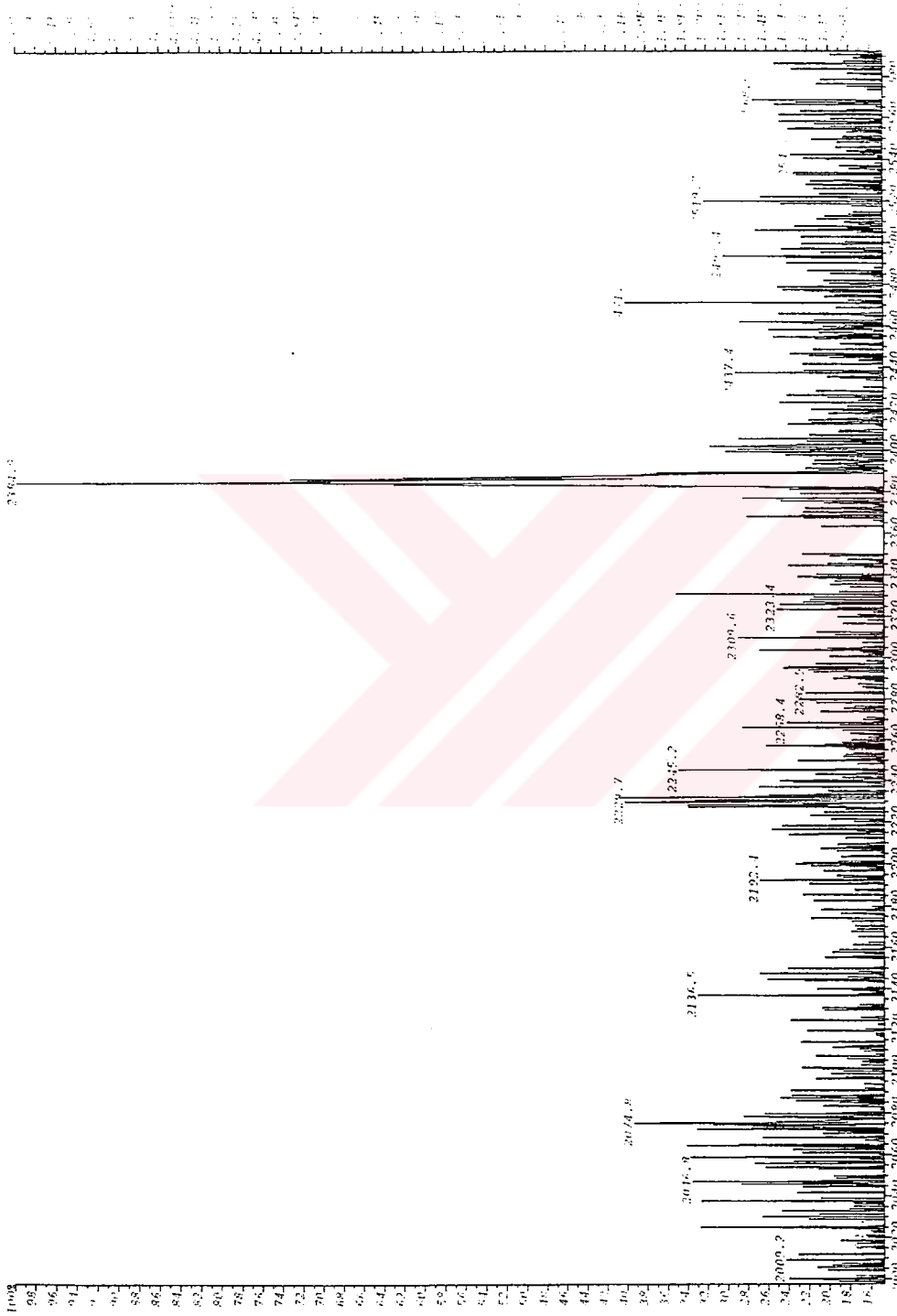
Şekil 5.12. : (4) bileşiğine ait MS spektrumu

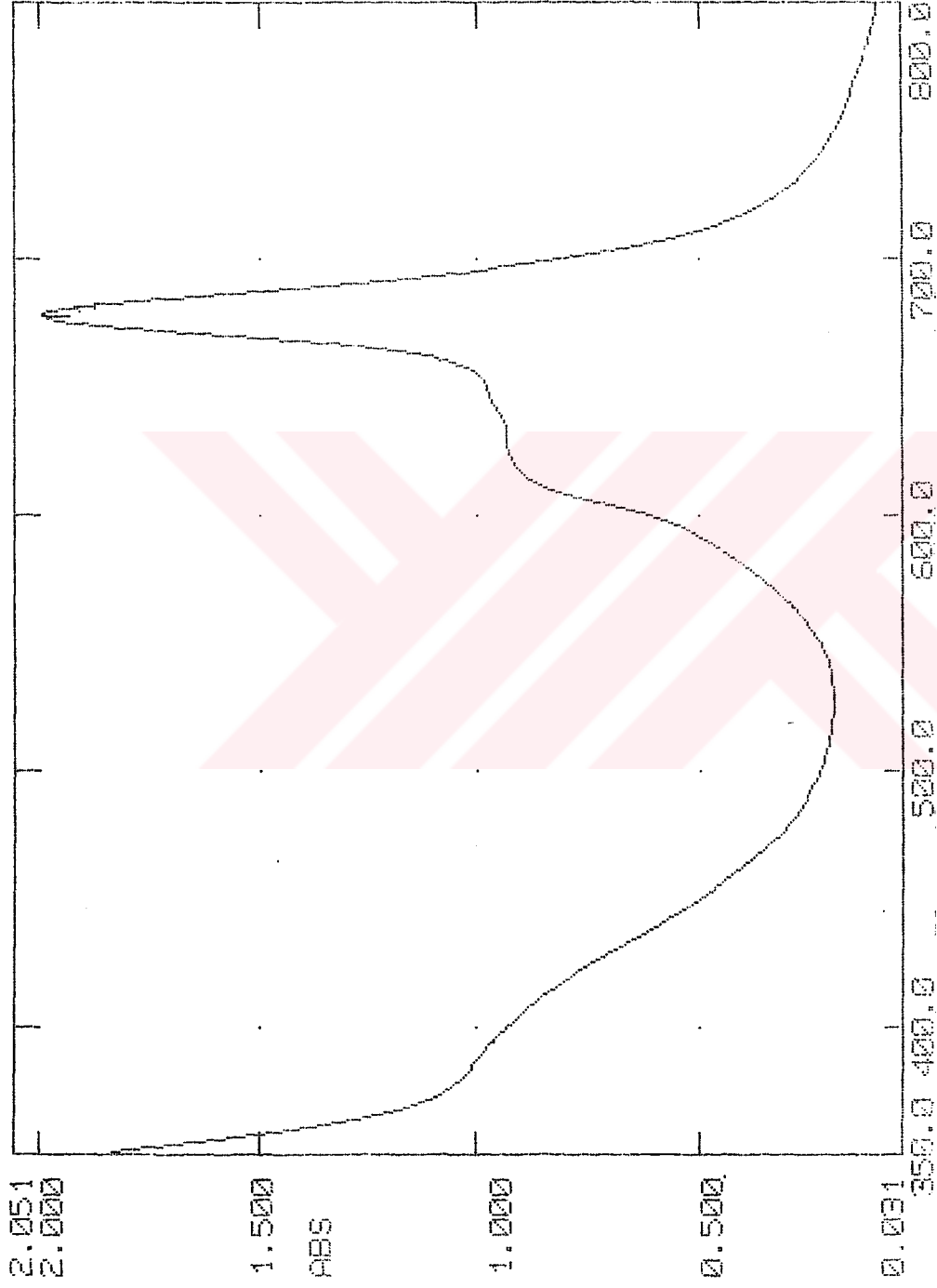


Şekil 5.13. : (4) bileşiğine ait UV-VIS spektrumu



Şekil 5.14. : (5) bileşiğine ait IR spektrumu





Şekil 5.16 : (5) bileşiğine ait UV-VIS spektrumu

5.6. Lutesyum Bis (ftalosiyenin) (6) :

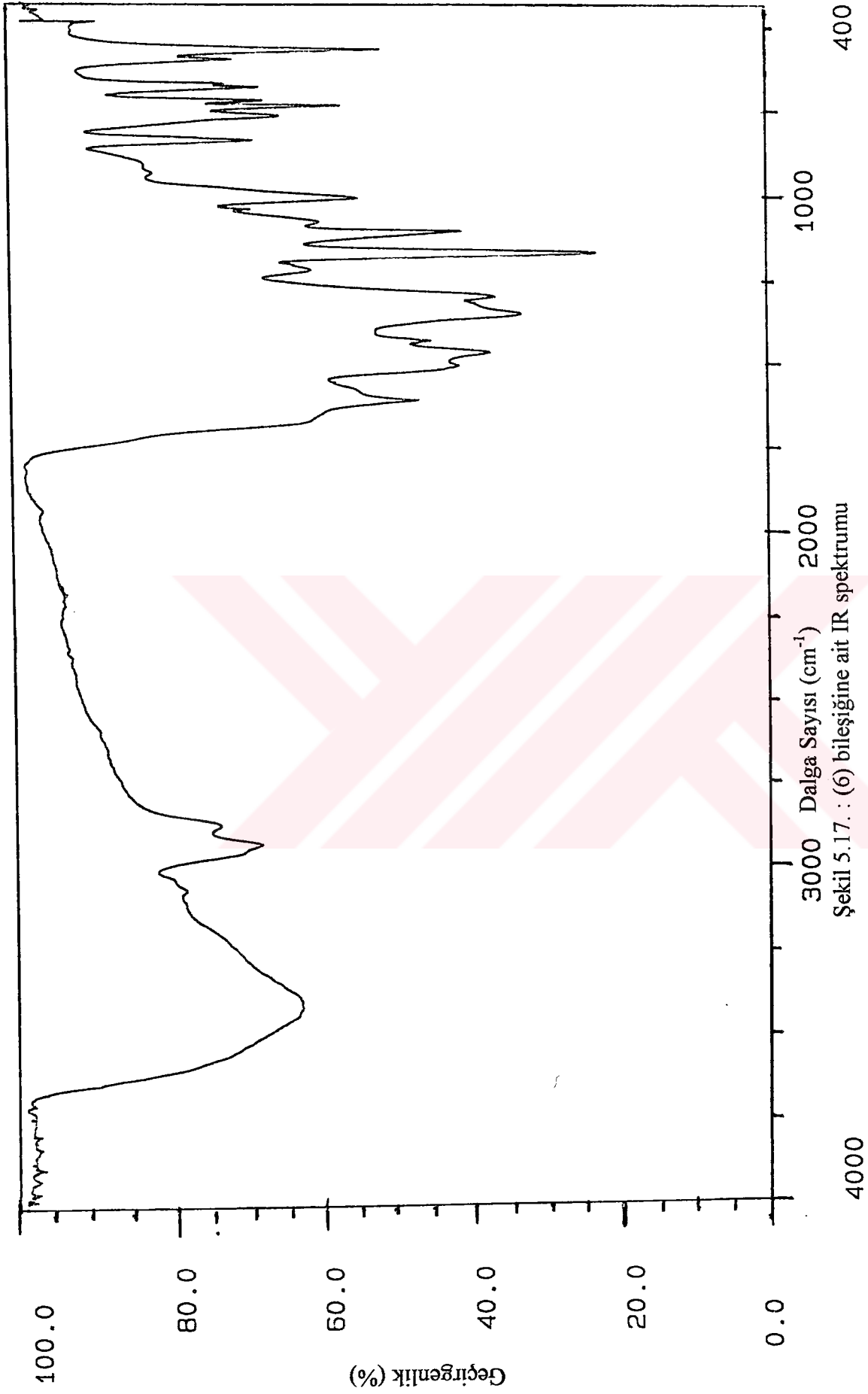
6'nın sentezi, azot atmosferinde ve susuz ortamda 2'nin Lutesyum (III) asetat tuzu ile 1,8-diazabisiklo [5.4.0] undek-7-ene (DBU) gibi kuvvetli bir baz varlığında 1-hekzanol içerisinde kaynatılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonda da katalitik miktarda kullanılan DBU reaksiyon esnasında proton akseptörü gibi davranmaktadır. Ele geçen ürün diğer ftalosiyenlerde olduğu gibi periferik pozisyonlarına süstitüe olmuş makrohalkalar içerdiğinden DMF, DMSO, kloroform, diklormetan ve THF gibi organik solventlerde çözünmektedir.

6'nın IR spektrumunda da $-C \equiv N$ gruplarına ait keskin absorpsiyon bandı kaybolduğu görülmüştür. Makrohalkadaki $-CH_2$ gruplarına ait titreşimler $2976-2850\text{ cm}^{-1}$ arasında görülmektedir (Şekil 5.17).

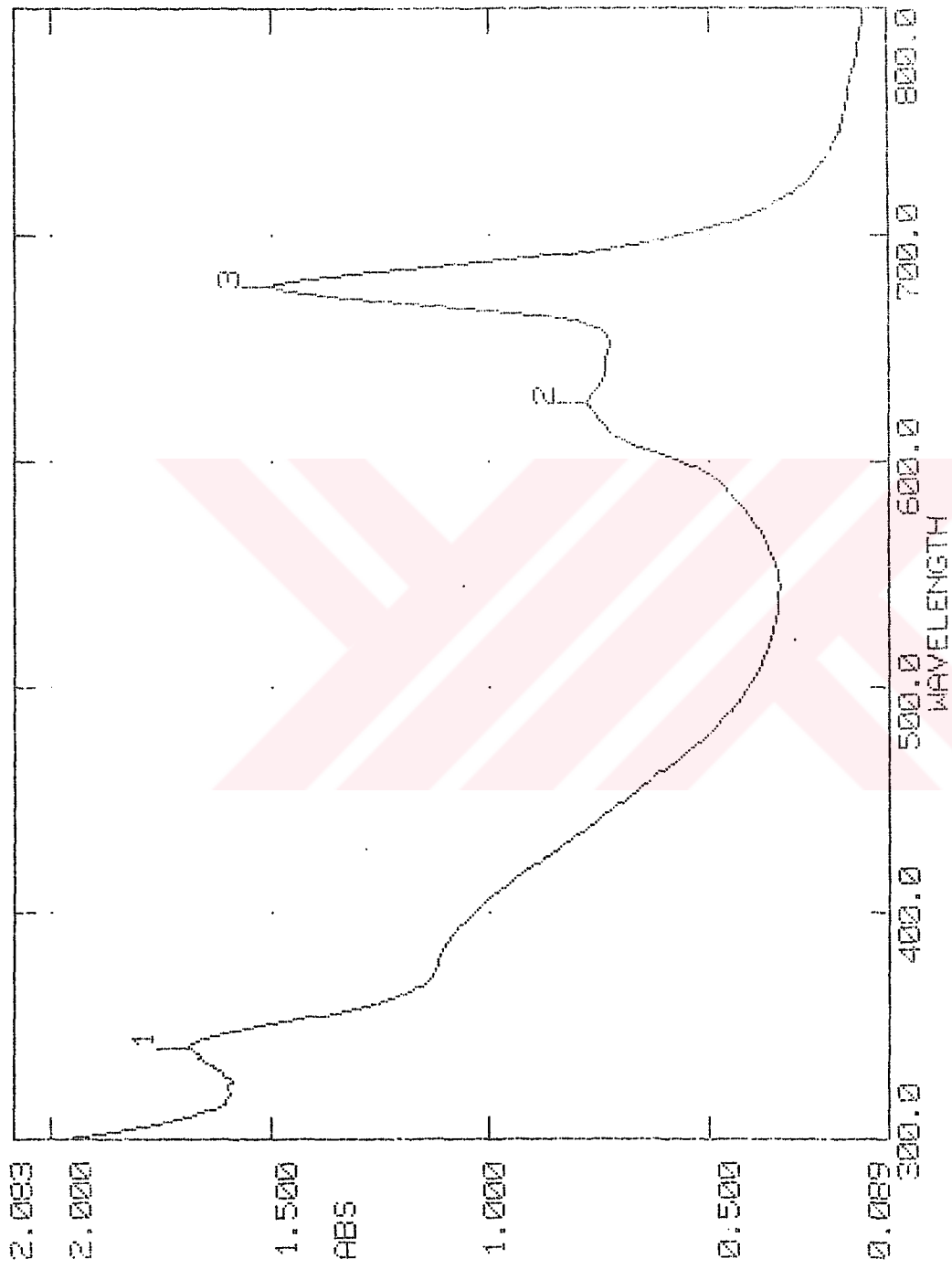
Lutesyum bis (ftalosiyenin) türevlerinin radikal yapıdan dolayı paramanyetik özellik göstermeleri nedeniyle 6'nın 1H -NMR spektrumu alınmamıştır.

Lutesyum bis (ftalosiyenin) 6'nın kloroformda alınan UV-VIS spektrumunda Q bandı absorpsiyonu 677 nm 'de gözlenmiştir. Lutesyum bis (ftalosiyenin)'ler için karakteristik olan serbest radikal bandı 430 nm 'de bir omuz şeklinde görülmektedir (Şekil 5.18).

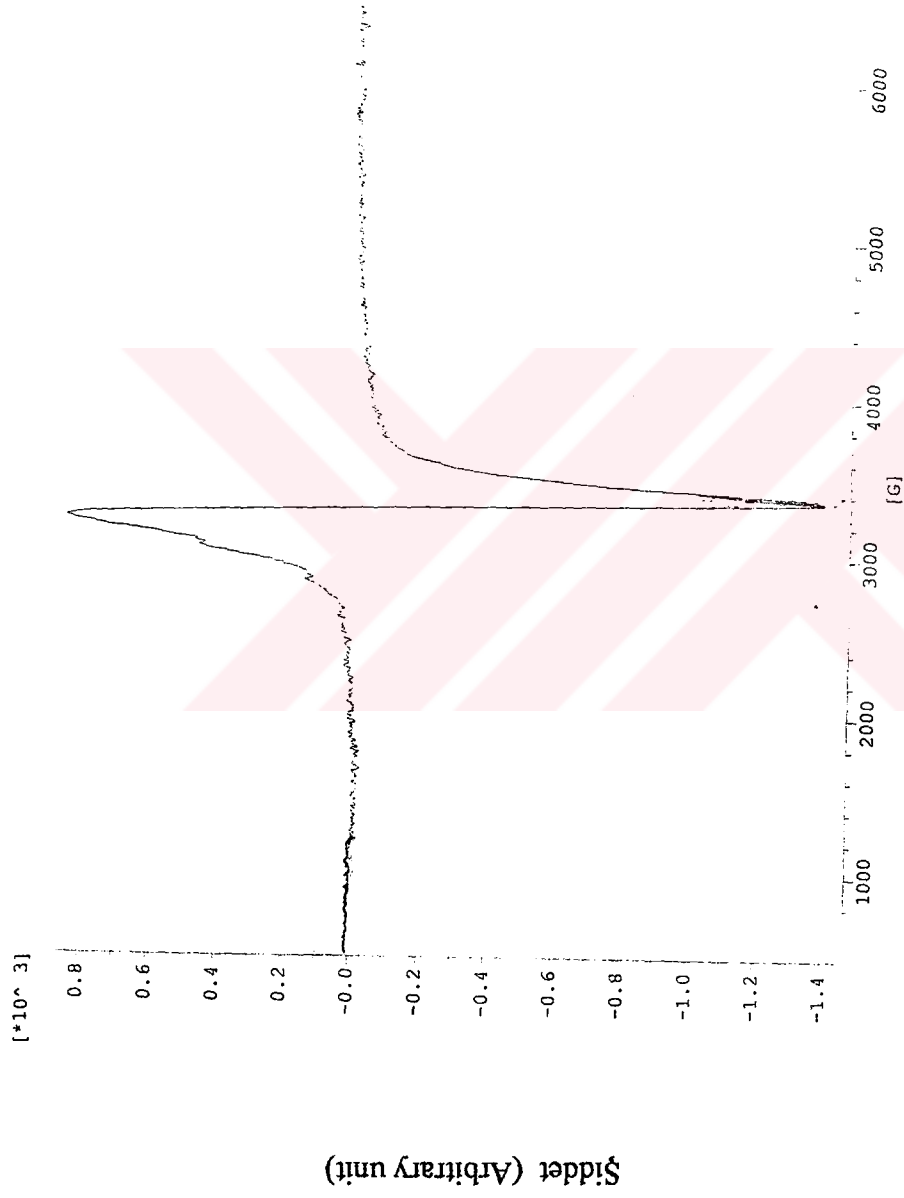
Ayrıca 6'nın serbest radikal yapısı elektron spin rezonans spektrumu ile aydınlatılmıştır. 6'nın oda sıcaklığında alınan X-bandı elektron spin rezonans spektrumunda spektroskopik yarıma faktörü $g = 2.007$ ve çizgi genişliği $\Delta H = 10$ gauss değerine sahip olması ftalosiyenin radikallik yapısını karakterize etmekte ve çiftleşmemiş bir spinin varlığını doğrulamaktadır. (Şekil 5.19).



3000 Dalga Sayısı (cm⁻¹) 2000
Şekil 5.17. : (6) bileşiğine ait IR spektrumu



Şekil 5.18. : (6) bileşiğine ait UV-VIS spektrumu



Şekil 5.19. : (6) bileşiğine ait x- band ESR spektrumu

KAYNAKLAR

- [1] **Gregory, P.**, 1991. High technology applications of organic colorants Plenum Press, New York, pp. 293.
- [2] **Rosental, I.**, 1991..Phthalocyanines as photodynamic sensitizers, Photocem, Photobiol.,53,(6), pp. 853-879.
- [3] **Chambier, I., Cook, M.J., Cracknel, Mc Murdd, J.**, 1993 .Synthesis and characterization of some non uniformly substituted mesogenic phthalocyanines, J.Mater.,Chem., 3 (8) pp. 841-849.
- [4] **Schultz, H., Cehmann, H., Rem, M., Hanack, M.**, 1991 . Phthalocyaninato metal and related complexes with special electrical and optical properties, structure and bonding, 74 pp 41-46.
- [5] **Duro, J.A., Torres, T.**, 1993 .Synthesis and aggregation properties in solution of a new octasubstituted copper phthalocyanine:{2 ,3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-octakis-(dioctylaminocarbonyl) metoxy phthalocyaninato} Chem. Ber., 126, pp. 269-271.
- [6] **Koray, A.R., Ahsen, V.A., Bekaroğlu, Ö.**, 1986. Preparation of a novel, soluble copper phthalocyanine with crown ether moieties, J. Chem. Soc. Commun. Pp. 932-933.
- [7] **Ahsen, V., Gürek, A., Musluoğlu, E., Bekaroğlu, Ö.**, 1989. Novel phthalocyanines with aza crown ether moieties, Chem. Ber., 122, pp. 1073-1074.

- [8] **Gümüş, G., Öztürk, Z.Z., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroğlu, Ö.,** 1992. Synthesis characterization and electrical properties of phthalocyanines substituted with 17-membered trioxadiazamacrocycles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2485-2489.
- [9] **Koçak, M., Cihan, A., Okur, A.İ., Bekaroğlu, Ö.,** 1991. Synthesis and characterization of novel phthalocyanines substituted with four tetraaza macrocycles, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, pp. 577-578.
- [10] **Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroğlu, Ö.,** 1991. Synthesis and characterization of a new copper (II) phthalocyaninate substituted with four 15-membered tetraazamacrocycles and its water-soluble pentanuclear complexes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* Pp. 3367-3371.
- [11] **Gürek, A.G., Bekaroğlu, Ö.,** 1994. Synthesis and characterization of new phthalocyanines peripherally fused to four 13-membered tetrathiamacrocycles, *Helv. Chim. Acta*, 77, 1616-1622.
- [12] **Musluoğlu, E., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroğlu, Ö.,** 1991. Water soluble phthalocyanines containing aza-crown ether substituents, *Chem. Ber.*, 124. 2531-2536.
- [13] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.,** 1989. Phthalocyanines properties and applications, VCH, Weinheim, ch. 1 and 3, pp. 1-54 and 133-289.
- [14] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.,** 1989. Phthalocyanines properties and applications, Vol 1 VCH, Weinheim.
- [15] **Leznoff, C.C., Hall, T.W.,** 1982. The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support, *Tetrahedron Lett.* 23 (30), pp. 3023-3026.

- [16] **Clarkson, G.J., Mckeown, N.B. and Treacher, K.E.,** 1995. Synthesis and characterization of some novel phthalocyanines containing both oligo (ethyleneoxy) and alkyl or alkoxy side-chains: novel unsymmetrical discotic mesogens, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1817-1823.
- [17] **Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroğlu, Ö.,** 1992. Unsymmetrical phthalocyanine with a single macrocyclic substituent, *Chem. Ber.*, 125, pp. 2337-2339.
- [18] **Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S., and Os, T.,** 1990. New route to unsymmetrical phthalocyanine analogues by the use of structurally distorted subphthalocyanines, *Journal of the American Chemical Society*, 112, 9640-9641.
- [19] **Moser, F.H., Thomas, A.L.,** 1983. The phthalocyanines, manufacture and applications, CRC, Boca Raton, Florida, Vol. II.
- [20] **Melson, G.A.,** 1979. Coordination chemistry of macrocyclic, compounds, Plenum Press, New York, ch 7, pp. 461-512.
- [21] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.,** 1993. Phthalocyanines properties and applications, Vol II VCH, Weinheim. Ch. 3, Pp. 97-161.
- [22] **Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertaş, M., Bekaroğlu, Ö.,** 1988. Synthesis and characterization of the crown-ether containing metal-free and metallo novel soluble phthalocyanines, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, pp. 401-406.
- [23] **Ahsen, V., Yilmazer, E., Gürek, A., Bekaroğlu, Ö.,** 1988. Synthesis and characterization of crown ether containing phthalocyanines with group IV-A elements, *Helv. Chim. Acta.* 71, pp. 1616-1621.

- [24] **Tomoda, H., Saito, S., Hibiya, E., Ogawa, S., Shiraishi, S.,** 1990. Synthesis of phthalocyanines from phthalonitrile with organic strong bases, *Chem. Lett.*, pp. 1277-1280.
- [25] **Wohrle, D.,** 1983 . *Adv Polym. Sci.*, Polymer square planar metal chelates for science and industry synthesis, properties and applications, 50, pp. 45-134.
- [26] **Wohrle, D., Hundorf, U.,** 1985. Polymeric phthalocyanines and their precursors 6. Synthesis and analytical characterization of some octasubstituted phthalocyanines *Macromol. Chem.*, 186 (11), pp. 2177-2187.
- [27] **Obou-Ouf, A.A. Taha, A.M., Saidhom, H.B.,** 1973. Spectrophotometric analysis of primary aliphatic amines with dichlone, *J.Pharm. Sci.*, 62 (10), pp. 1700.
- [28] **Moser, F.H.,** 1983. The phthalocyanines, properties. *CRC . Boca Raton, Florida*, pp. 1-20.
- [29] **Luk'Yanets, E.A.,** 1989. (Ed), The electronic spectra of phthalocyanines and related compounds: Catalog, Cherkassy.,
- [30] **Henderson, B.W., Van Lier, J.E., Wilson, B.D., Marcus, S.L., Douherty, T.J.,** In cancer therapy into the twenty- first century . ed. Huber, B.S., Burroughs Wellcome Co.
- [31] **Brechbiel, M.W., Gansow, O.A., Atcher, R.W., Scholm, J., Esteban, J., Simpson, D.E., Colcher, D.,** 1986. Synthesis of 1-(p-isothiocyanato benzyl) derivatives of DDPA and EDTA, antibody labelling and tumor-imaging studies, *Inorg. Chem.*, 25, pp. 2772-2781.

- [32] **Darwent, J.R., Douglas, P., Harriman, A., Porter, G., Richoux, M.C.,** 1982. Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen, *Coord. Chem. Rew.*, 44, pp. 83-126.
- [33] **Ali, H., Langlois, R., Wagner, J.R., Brausseau, N., Paquette, B., Lier, J.E.,** 1988. Biological activities of phthalocyanines. X. Synthesis and analysis of sulfonated phthalocyanines, *Photochem, Photobiol.*, 47, (5), pp. 713-771.
- [34] **Charlesworth, P., Truscott, T.G., Brooks, R.C., Wilson, B.C.,** 1995. The photophysical properties of a ruthenium-substituted phthalocyanines, *J. of Photochem and Photobiol.*, B26(3), pp. 277.
- [35] **Cariati, F., Galizzioli, D., Morazzoni, F and Busetto, C.,** 1975. New adducts of phthalocyanine cobalt (II) with pyridine and 4-methylpyridine and their vibrational magnetic and electronic properties I. Reactivity towards oxygen. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 556-561.
- [36] **Ciliberto, E., Doris, K.A., Pietro, W.J., Reisner, G.M., Ellis, D.E., Fragala, I., Herbstein, F.H., Rather, M.A. and Marks, T.J.,** 1984. π - π interactions and bandwidths in molecular metals: a chemical, structural, photoelectron spectroscopic, and Hartree-Fock-Slater study of monomeric and cofacially joined dimeric silicon phthalocyanines, *Journal of the American Chemical Society*, 106, 7748-7771.
- [37] **Ford, W.E., Rodgers, M.A.J., Schechtman, L.A., Sounik, J., Rihter, B.D., and Kenney, M.E.,** 1992. Synthesis and photochemical properties of aluminium, gallium, silicon and tin naphthalocyanines, *Inorganic Chemistry*, 31, 3371-3377.

- [38] **Brown, H.G., Wolken, J.J.**, 1979. Liquid crystals and biological structures, Academic Press, New York, ch. 1-4, pp. 1-55.
- [39] **Gray, G.W.**, 1987. Thermotropic liquid crystals, critical reports on applied chemistry Vol. 22, Great Britain, John Wiley & Sons.
- [40] **Espinete, P., Esteruelas, M.A., Oro, L.A., Serreano, J.L., Sola, E.**, 1992. Transition metal liquid crystals: advanced materials within the reach of the coordination chemist, Coordination Chemistry Reviews, Vol. 117, pp. 215-274.
- [41] **Sarıgül, S., Bekaroğlu, Ö.**, 1989. Synthesis and properties of phthalocyaninato copper (II) complex symmetrically substituted with eight crown ethers, Chem. Ber., Vol. 122 pp. 291-292.
- [42] **Okur, A.İ., Gül, A., Cihan, A., Tan, N., Bekaroğlu, Ö.**, 1990. Synthesis and properties of phthalocyanines substituted with four crown ethers, Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., Vol. 10, pp. 1399-1412.
- [43] **Koçak, M., Gürek, A., Gül, A., Bekaroğlu, Ö.**, 1994. Synthesis and characterization of phthalocyanines containing four 14-membered tetraaza macrocycles, Chem. Ber., 127, 355-358.
- [44] **Öztürk, Z.Z., Altındal, A., Gürek, A., Bekaroğlu, Ö.**, 1992. Electrochemical properties of tetraaza macrocycles substituted phthalocyanines Synthetic Metals, Vol 52, pp.281-297.
- [45] **Sırlın, C., Bosio, L., Simon, J., Ahsen, V., Yilmazer, E., Bekaroğlu, Ö.**, 1987. Ion channel containing mesophases structural characteristics of condensed phases of crown-ether-substituted phthalocyanines. Chem. Phys. Lett. Vol. 139, pp. 362-364.

- [46] **Constable, E.C.**, 1990 . Metals and ligand reactivity. Ellis Horwood Limited, England.
- [47] **Pedersen, C.J.**, 1967 . Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts J. Am. Chem. Soc., 89, pp. 7071-7036.
- [48] **Vogtle, F., Weber, E.**, 1967. Neutrale organische komplex ligaden und ihre alkali komplexe I-kronenather, cryptand, podand, kontakte, 77 (1), pp. 11-28.
- [49] **Dietrich, D., Viout, P., Lehn, J.M.**, 1993. Macrocyclic chemistry aspects of organic and inorganic supramolecular chemistry, VCH Weinheim, ch. 1 pp. 1-97.
- [50] **Green, M., Smith, J. And Tasker, P.A.**, 1971. Catalytic formation of catalytic Schiff's bases by metal ions. Template process, Inorg. Chim. Acta, 5(1), pp. 17-24.
- [51] **Goedken, V.L. and Peng, S.M.**, 1973. Template condensation. Metal directed syntheses of macrocyclic, tricyclic and quadricyclic metal complexes from 2,3-butanediol dihydrozone and formaldehyde, J. Chem. Soc. Chem. Commun., pp. 62-63
- [52] **Murray, S.G. and Hartley, F.R.**, 1981. Coordination chemistry of thioethers, selenoethers and telluroethers in transition-metal complexes, Chem. Rev., 81 (4), pp. 365-414.
- [53] **Gürol, I., Ahsen, V., Bekaroğlu, Ö.**, 1994. Synthesis of tetraalkylhial-substituted phthalocyanines and their complexation with Ag^I and Pd^{II}, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 497.

- [54] **Yılmaz, İ., Bekaroğlu, Ö.,** 1996. Synthesis and characterization of Novel phthalocyanines with four 16-membered diazadithia macrocycle. Chem. Ber., 129, 967-971.
- [55] **Matsuda, H., Okada, S., Masaki, A., Nakanishi, H., Suda, Y., Shigehara, K., Yamada, A.,** 1990. Molecular structural view on the large third order nonlinearity of phthalocyaninate derivatives, Pro. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., 1337, pp. 105-113.
- [56] **Landin, D., Montanari, F., Rolla, F.,** 1978 . Phase-transfer-catalysts: Synthesis and catalytic activity of tricyclohexyl [2.2.2] cryptand (perhydrodibenzohexaoxadi-aza [8.8.8] e:cosane), Synthesis, 223-225.
- [57] **Gansow, O.A., Kansar, A.R., Triplett, B.,** 1981 . Synthesis and characterization of some bifunctional 2 B : 2.1 cryptands, J.Heterocyclic chem., 18, 297-302.
- [58] **Cornelus, F., Nostrum, V., Picken, S.J., Jan Schuten, A. and Nolte R.J.M.,** 1995. Synthesis and supramolecular chemistry of novel liquid crystalline crown ether substituted phthalocyanines: toward molecular wires and molecular ionic electronics. Journal of the American Chemical Society, 117, 9957-9965.
- [59] **Martin, J., Dale, J.,** 1982. 1,4,7, trioxa-10-azacyclododecane and some N-substituted derivatives; Synthesis and cation complexing, Acta Chemica Scandinavica B 36, 241-247.
- [60] **Koyama, H., Yoshino, T.,** 1972. Synthesis of some medium sized cyclic triamines and their cobalt (III) complexes, Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 45, pp. 481- 484.

ÖZGEÇMİŞ

1966 yılında Kars'ta doğdu. 1980 yılında İstanbul Kuleli Askeri Lisesi'ne girip 1984 yılında mezun oldu. Aynı yıl Boğaziçi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya bölümüne girip, 1989 yılında mezun oldu. 1995 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kimyagerlik Programında Yüksek Lisans çalışmasına başladı. 1997 yılında Yüksek Lisansını tamamlayıp, aynı yıl, aynı programda Doktora çalışmasına başladı. 1989 yılından itibaren Kuleli Askeri Lisesi'nde Kimya Öğretmeni olarak görevini sürdürmektedir. Evli ve 1 çocuk babasıdır.