İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

A_3B TİPİ YENİ ASİMETRİK FTALOSİYANİNLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PINAR BUYUK

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

HAZİRAN 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

A_3B TİPİ YENİ ASİMETRİK FTALOSİYANİNLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PINAR BUYUK
(509131031)

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet GÜL

HAZİRAN 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509131031 numaralı Yüksek LisansÖğrencisi Pınar BUYUK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "A3B Tipi Yeni Asimetrik Ftalosiyaninler"başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Ahmet GÜL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri: **Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Tülay BAL DEMİRCİ
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : 02 Mayıs 2016
Savunma Tarihi : 06 Haziran 2016

Babama ve Anneme,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında benden yardımlarını, engin bilgisini ve tecrübesini esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL' e,

Çalışmalarım aşamasında daha laboratuvara ilk girdiğim günden beri bana hep destek veren, motive eden ve hiçbir yardımını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Dr. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ ve Uzman Dr. Barbaros AKKURT ' a,

İstanbul Teknik Üniversitesinin bana kazandırdığı en güzel armağanlar olan meslektaşım abim Kimyager Murat YÜZEROĞLU ve her zaman desteğini, kardeşliğini ve dostluğunu bana en güzel şekilde yansıtan ve çalışmalarım ve yüksek lisans dönemim sırasında yaşadığım tüm zorluklarda arkamda duran ve beni motive eden meslektaşım Kimyager Görkem GEZEK ' e,

Her zaman yanımda olan ve bir ömür boyuda yanımda kalacaklarına inandığım çocukluğumun ve gençliğimin en güzel değerleri olan Gıda Müh. Serap ŞENTÜRK, End. Müh. Burçak YAZGAN, Biyolog Gülsüm DİKEL'e

Hayatım boyunca hem maddi hem de manevi olarak yanımda olan bu yerlere kadar gelmemde büyük emeği olan her şeylerim, babam Haydar BUYUK ve annem Nurşen BUYUK, kardeşim, ablam, Mim. Havva BUYUK ve benim küçük ama olgun erkeklerim, Ahmet BUYUK ve Bedirhan BUYUK ' e
Sonsuz Teşekkürler…

Haziran 2016

Pınar BUYUK
(Kimyager)

Bu tez çalışması İTÜ BAP tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ vii
İÇİNDEKİLER ix
KISALTMALAR xi
ÇİZELGE LİSTESİ xiii
ŞEKİL LİSTESİ xv
ÖZET xvii
SUMMARY xxi
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 3
2.1 Ftalosiyaninler 3
2.2 Ftalosiyaninlerin Tarihcesi 5
2.3 Ftalosiyaninlerin Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri 6
2.4 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri 6
2.5 Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri 8
2.6 Ftalosiyaninlerin Elektronik Spektrumları 9
2.6.1 Ftalosiyaninlerin UV-Vis Spektrumları 9
2.6.2 FtalosiyaninlerinIR spektrumları 10
2.6.3 Ftalosiyaninlerin ^{1}H NMR spektrumları 11
2.7 FtalosiyaninlerdeAgregasyon 11
2.8 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri 13
2.8.1 Sübstitüe olmamış ftalosiyaninler 17
2.8.1.1 Metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) sentezi 17
2.8.1.2 Metalli ftalosiyanin (MPc) sentezi 18
2.8.1.3 Pc-Sandviç kompleks (MPc_2) sentezi 19
2.8.1.4 Eksenel sübstitüe ftalosiyaninler 19
2.8.1.5 Benzo-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi 20
2.8.1.6 Tetrasübstitüe ftalosiyaninler 20
2.8.1.7 Oktasübstitüe ftalosiyaninler 22
2.8.2 Asimetrik ftalosiyaninler 22
2.8.2.1 İstatistiksel kondenzasyon yöntemi 22
2.8.2.2 Polimer destek sentez yöntemi 24
2.8.2.3 Subftalosiyanin yöntemi 24
2.9 Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması 25
2.10 Ftalosiyaninlerin Başlıca Kullanım Alanları 25
2.10.1 Pigment ve boyar madde olarak kullanımı 26
2.10.2 Katalizör 27
2.10.3 Kimyasal sensör 28
2.10.4 Optik veri depolama 28
2.10.5 Fotodinamik kanser tedavisi 29
2.10.6 Sıvı kristal 30

2.10.7 Non-lineer optik cihazlar 30
3. BOYAR MADDELER 33
3.1 Azo Boyar Maddeler 33
3.2 Azo boyar maddelerin sentezi 33
4. AZO GRUBU İÇEREN FTALOSİYANİNLER 37
5. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI 41
6. KULLANILAN CİHAZLAR VE KİMYASALLAR 43
6.1. Kullanılan Kimyasallar 43
6.2 Kullanılan cihazlar 43
7. DENEYSEL KISIM 45
7.1 Başlangıç ve Yeni Maddelerin Sentezi 45
7.1.1 4-Nitroftalimid sentezi [30] 45
7.1.2 4-Nitroftalamid Sentezi [30] 45
7.1.3 4-Nitroftalonitril Sentezi [30] (1) 46
7.1.4 4-((1-((E)-(2-metil-4-((E)-o-tolidiazenil)fenil)diazenil)naftalen-2-il)oksi)ftalonitril (2) 47
7.1.5 2,9,16–Tri-(nitro)-23–{1-((E)-(2-metil-4-((E)-o-tolidiazenil)fenil) diazenil)naftalen-2-oksi}oksi ftalosiyanin (3) 48
7.1.6 2, 9, 16 – Tri-(nitro)-23–{1-((E)-(2-metil-4-((E)-o-tolidiazenil)fenil)-diazenil)naftalen-2-oksi}çinko(II)ftalosiyanin (4) 49
7.1.7 2, 9, 16 – Tri-(nitro)-23–{1-((E)-(2-metil-4-((E)-o-tolidiazenil)fenil)-diazenil)naftalen-2-oksi}kobalt(II)ftalosiyanin (5) 49
7.1.8 2, 9, 16, 23–{1-((E)-(2-metil-4-((E)-o-tolidiazenil)fenil)-diazenil)naftalen-2-oksi} ftalosiyanin (6) 50
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 51
8.1 Sentez ve Karakterizasyon 51
8.2 UV- Görünür Bölge Spektrumları 53
8.3 Agregasyon Çalışması 54
8.4 Floresans Çalışması 55
8.5 1,4- Benzokinon (BQ) kullanılarak Floresans Sönümleme Çalışması 57
KAYNAKLAR 59
EKLER 63
ÖZGEÇMİŞ 79

KISALTMALAR

P	:	Porfirin
Pc	:	Ftalosiyanin
Pcs	:	Ftalosiyaninler
MPc	:	Metalli ftalosiyanin
MPc_2	:	İkili ftalosiyanin
MPc_3	:	Üçlü ftalosiyanin
SubPc	:	Subftalosiyanin
H_2Pc	:	Metalsiz ftalosiyanin
Li_2Pc	:	Lityum ftalosiyanin
DBU	:	1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMF	:	N,N-Dimetilformamid
HOMO	:	En yüksek dolu molekül orbital
LUMO	:	En düşük boş molekül orbital
MLCT	:	Metal-ligant yük transfer geçişi
LCMT	:	Ligant-metal yük transfer geçişi
NLO	:	Non-lineer optik
LB	:	Langmuir-Blodgett
IR	:	İnfra-red
NMR	:	Nükleer manyetik rezonans
UV-Vis	:	Ultraviyole-Görünür
WORM	:	Bir kere yazılıp çok kez okunan diskler
PDT	:	Foto Dinamik Terapi
THF	:	Tetrahidrafuran
BQ	:	Benzokinon

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 8.1 : THF içindeki ftalosiyaninlerin (3-5) absorpsiyon, uyarılma ve emisyon spektral verileri.....55
Çizelge 8.2: THF içindeki (3,4) ftalosiyaninlerin floresans söndürme verileri ile birlikte fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri. 57

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Metalsiz ftalosiyanin (a), metalli ftalosiyanin (b) ve porfirin (c). 4
Şekil 2.2: o-siyanobenzamid sentezi sırasında metalsiz ftalosiyanin oluşumu. 5
Şekil 2.3 :Metal içeren ftalosiyanin (MPc). 6
Şekil 2.4 :Metal içermeyen ftalosiyanin (H_2Pc). 7
Şekil 2.5 :Metalli ftalosiyaninlerin (MPcs) enerji diyagramı. 9
Şekil 2.6 :Metalli (2) ve metalsiz (1) ftalosiyaninlerin UV absorpsiyon pikleri. 10
Şekil 2.7 : Agregasyon olayının temsili gösterimi. 11
Şekil 2.8 : Tetra ve okta sübstitüe metalli ftalosiyaninlerin agregasyon eğiilimi. 12
Şekil 2.9: Ftalosiyaninlerin agregasyon tipleri. 12
Şekil 2.10 :Ftalosiyanin sentezinde kullanılan temel başlangıç maddeleri. 13
Şekil 2.11 :Ftalosiyanin sentez metodlarının özeti. 16
Şekil 2.12 : H_2Pc sentez şeması. 17
Şekil 2.13 : Metalli ftalosiyanin sentez şeması. 18
Şekil 2.14 :Lutesyum sandviç kompleksi. 19
Şekil 2.15 : Sandviç moleküler sisteminin üstten görünüşü. 19
Şekil 2.16 :Tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin sentez şeması. 21
Şekil 2.17 :Tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin yapısal izomerleri. 21
Şekil 2.18 : Asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerin genel sentez şeması. 23
Şekil 2.19 : Asimetrik sübstitüe Pc'lerin polimer destek yöntemiyle sentezi. 24
Şekil 2.20 :Subftalosiyanin yöntemiyle asimetrik ftalosiyanin sentezi. 25
Şekil 2.21 :Bakır ftalosiyanin türevleri. 26
Şekil 2.22 :Zeolit molekülünün oyuk çapı. 27
Şekil 2.23 :Metalli ftalosiyanin molekülü hapsedilmiş zeloit modeli. 27
Şekil 2.24 :Singlet oksijen molekülü. 29
Şekil 2.25 : Şiş-kebap ftalosiyanin esaslı polimer gösterimi. 31
Şekil 3.1 :Diazonyum tuzu oluşturma reaksiyonu. 34
Şekil 3.2 :Diazonyum tuzunun fenolle kenetlenmesi. 35
Şekil 4.1 :Zhang ve arkadaşları tarafından sentezlenen ftalosiyanin. 37
Şekil 4.2: Şahin ve ekibi tarafından sentezlenen ftalosiyaninler 38
Şekil 4.3 : Li ve ekibi tarafından önerilen azo- ZnPc kimyasal yapısı. 39
Şekil 7.1: 4-nitroftalimid sentez reaksiyonu. 45
Şekil 7.2: 4-Nitroftalamid sentezi. 46
Şekil 7.3: 4-Nitroftalonitril sentezi. 46
Şekil 7.4: Sudan IV ligand (**2**) Sentezi. 47
Şekil 7.5: Asimetrik metalsiz ftalosiyanin sentezi (**3**) 48
Şekil 7.6: Asimetrik çinko ftalosiyanin sentezi (**4**). 49
Şekil 7.7: Asimetrik çinko ftalosiyanin sentezi (**4**). 50
Şekil 7.8: Sentezlenen simetrik ftalosiyanin. 50
Şekil 8.1: **3**, **4**, **5** numaralı ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları ($1,6x10^{-4}$M). 53
Şekil 8.2: Sırasıyla **3**, **4, 5** numaralı ftalosiyaninin agregasyon eğilimi. 54
Şekil 8.3: THF içinde **3** ve **4** numaralı ftalosiyaninin emisyon ve uyarılma spektrumu 55
Şekil 8.4: **3** ve **4** numaralı ftalosiyaninlerin farklı BQ konsantrasyonlarında floresans emisyon spektral değişimleri. 58

Şekil 8.5: **3** ve **4** numaralı ftalosiyaninlerin Stern-Volmer eğrileri. 58

Şekil A 1: **1**, **2, 3** bileşiklerinin FT-IR spektrumu. 63
Şekil A 2: **2**bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu. 64
Şekil A 3: **2** bileşiğinin UV-Vis spektrumu. 65
Şekil A 4: **2** bileşiğinin Mass Spektrumu. 66
Şekil A 5: **3** bileşiğinin Mass spektrumu. 67
Şekil A 6: **3** bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu. 68
Şekil A 7: **3** bileşiğinin UV-Vis spektrumu. 69
Şekil A 8: **4** bileşiğinin FT-IR spektrumu. 70
Şekil A 9: **4** bileşiğinin UV-Vis spektrumu. 71
Şekil A 10: 4 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu. 72
ŞekilA 11: **4** bileşiğin agregasyon çalışması 73
Şekil A 12: **5** bileşiğinin FT-IR spektrumu. 74
Şekil A 13: **5** bileşiğin UV-Vis spektrumu. 75
Şekil A 14: **5** bileşiğinin agregasyon çalışması. 76
Şekil A 15: Sudan IV bileşiğinin UV-Vis spektrumu 77

A_3B TİPİ YENİ ASİMETRİK FTALOSİYANİNLER

ÖZET

Ftalosiyanin ilk kez 1907 yılında o-siyanobenzen sentezinin bir yan ürünü olarak bulunmuştur. Ftalosiyanin kelimesi, yunanca naphtha (mineral yağ) ve cyanine (koyu mavi) kelimelerinden türetilmiştir. Bu keşiften 20 yıl sonra, 1927'de Diesbach ve arkadaşları tarafından 1,2- dibromobenzenden bakır ftalosiyanin sentezlenmiştir. Linstead ve arkadaşları geliştirdikleri sentez yöntemiyle çok sayıda metalli ftalosiyanin sentezlemişlerdir ve yapılarını aydınlatmışlardır. Ftalosiyaninlerin X-ışını kırınım analizi Robertson tarafından yapılmıştır.

Ftalosiyaninlerin ilk endüstriyel keşfi 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketi'nde reaktör içerisinde ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid üretilirken gerçekleşmiştir.
Scottish Dyes Ltd. şirketi çalışanları Dnadrige ve Dunsworth buldukları bu malzeme üzerinde ön çalışmalar yapmışlar ve demir içeren bu ürünün son derece kararlı ve çözünmez pigment potansiyeline sahip olduğunu ortaya koymuşlar. Yan ürün olarak oluşan bu maddenin reaktörden sızan demir metali ile oluşan bir ftalosiyanin kompleksi olduğunu ispatlamışlardır.
1928 yılında Scottish Dyes Şirketi İmperial Chemical Industries(ICI)'e başvuru yapmış ve 1929 yılında ftalosiyanin ile ilgili ilk patent alınmıştır. ICI ödül alan bu renkli maddenin yapısını öğrenmek için maddeyi ve bir örneği Profesör Jocelyn F. Thorpe 'ye gönderdi. O da bu maddeyi yeni atanan öğretim görevlisi Reginald P. Linstead'e akademiye olan ilgisini kanıtlaması adına araştırması için verdi(1902-1966). Böylelikle ICI ile Linstead arasındaki iş birliği ftalosiyanin yapısının tanımlanması ve içerdiği yeni metal ftalosiyaninlerin sentezinin olduğuJournal of Chemical Society de yayınlanan 6 sayfalık seri yayınla başladı. İmperial Science and Technology College'da çalışan Reginald P. Linstead tarafından organik bileşiklere yeni bir sınıf tanımlamak için 1933 yılında ilk ftalosiyanin kelimesini kullanmıştır.
Ftalosiyaninlerin avantajları üzerine çok geniş çaplı araştırmalar yapılmaktadır. Bunun nedeni sitokrom ve klorofil gibi makrosiklik yapılar içeren önemli bileşiklerle benzerlikler gösterirler. Ftalosiyaninler sahip oldukları yüksek soğurma özelliklerinden dolayı ticari olarak kullanılan pigment ve boyar maddedirler. Çünkü çok az bir miktarı bile doygun renk gösterebilmektedir. Ayrıca son zamanlarda ftalosiyaninler yüksek absorpsiyon katsayışarına sahip olduklarından dolayı fotodinamik tedavilerde kullanılmak üzere bir çok çalışmaları mevcuttur. Heteroatomik olan ftalosiyaninler, termal kararlılık, kimyasal direnç, elektrik, optik ve sıvı kristal özelliklerinden dolayı hem teorik alanda hemde uygulama alanında büyük öneme sahiptir.
Ftalosiyaninler doğal halde bulunmayan ve tamamen sentetik olarak elde edilen makrosiklik yapılardır. Ftalosiyaninler, başlangıç maddeleri olarak ftalimit, ftalonitril, ftalik anhidrit, diiminoizoindolin ve ftalik asit türevleri kullanılarak laboratuvar ortamında sentezlenebilirler. Ftalosiyanin ligandları neredeyse tüm metallerle kompleks oluşturabilirler. Kare düzlemsel ftalosiyanin halkasının koordinasyon sayısı dörttür. Ftalosiyaninlerin metal atomlarıyla komplekleri kare piramidal, oktahedral ve kare düzlemsel yapılarının sonucu yüksek koordinasyon sayısını tercih ederler.

Ftalosiyanin sentezi için kullanılabilecek birçok metot mevcuttur. Yöntem seçimi genellikle sentezin maliyetine ve ftalonitril, ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoizoindolin ve o-siyanobenzamid gibi başlangıç malzemelerinin sübstitüentlerine bağlıdır. Ftalonitril ile sentezi basit ve temiz bir işlem sağlar. Ftalik anhidrit ile sentezi ise ucuz olmasına rağmen amonyum molibdat veya borik asit ve üre gibi kataliz ihtiyacı vardır ve verimi düşüktür.

Metal ihtiva eden ftalosiyaninler ftalonitril ve aminlerin, fenollerin veya alkali metal alkolatların reaksiyonları sonucunda elde edilirler. Elektrovalent metal içeren ftalosiyaninlerin merkezinden metalin çıkarılmasıyla da metalsiz ftalosiyaninlerin eldesi gerçekleşir.

Ftalosiyaninler başlangıç maddelerinin sübstitüe grup sayısına bağlı olarak okta veya tetra olarak ayrılabilir. Buna ek olarak başlangıç maddelerinin taşıdıkları grup tiplerine göre de simetrik ve asimetrik olarak ayrılabilirler. Tetrasübstütieftalosiyaninler genel olarak birbirlerinden çok nadir olarak ayrılabilen dört yapısal izomerin bir karışımı olarak elde edilirler. Tetrasübstitüeftalosiyaninler, oktasübstitüeftalosiyaninlerden daha fazla çözünürlüğe sahiplerdir.

Ftalosiyanin sentezlendikten sonra yapılması gereken en önemli yöntem saflaştımadır. Madde sentezlendikten sonra başlangıç maddesinde arta kalan maddeyi üründen ayırmak gereklidir. Eğer ftalosiyanin sentezi sırasında ortamda istenmeyen metal karışımı varsa, ftalosiyanin bu metal karışımından etkilenebilir ve sentez sonunda hatalı ürün elde edilmesine neden olabilir. Bu yüzden saf Pc sentezi için uygun yöntemler anlatılmıştır.

Ftalosiyaninlerin simetrik ve asimetrik sentezleri mevcuttur.Simetrik sübstitüe ftalosiyanin hazırlamanın çok çeşitli metodları olmasına rağmen, asimetrik sübstitüe ftalosiyanin hazırlamanın oldukça az yöntemi mevcuttur. Bu yüzden yakın zamanlarda asimetrik ftalosiyaninlerin sentezlerinin genişletilmesi üzerine çalışmalara önem verilmiştir. Bunun nedeni ise bu tip ftalosiyaninler eşsiz fizikokimyasal özelliklere ve yapısal yeteneklere sahip olmasıdır. Bu bileşiklerin malzeme biliminde değerli uygulamaları, özellikle optik sınırlama için non-lineer optik ve fotodinamik uygulamalarda kullanımı mevcuttur.Bu çalışmada asimetrik ftalosiyanin üzerine çalışmalar yapılmıştır. Asimetrik ftalosiyaninler iki ya da daha fazla farklı ftalonitril türevlerinin bir araya gelerek oluşturduğu izomer karışımıdır fakat bu izomerlerin birbirlerindenayrılmaları çok zordur. Asimetrik veya düşük simetrili ftalosiyaninler periferal pozisyonlarda farklı sübstitüentler içermelerinden dolayı asimetrik ftalosiyaninler olarak adlandırılırlar. Bu tip ftalosiyaninler ve porfirazinler kendilerine has organize özellikleri oldukları için oldukça ilgi çekerler.

Asimetrik ftalosiyaninlerin çoğu sıvı kristal özellik taşımaktadır. Fakat farklı tür ftalosiyanin karışımı varlığında istenilen ürünün damıtılması ve izole edilmesi zorlaşır. Genellikle, asimetrik ftalosiyanin sentezlerinde verim diğerlerine oranla daha düşüktür. Asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi için üç yöntem mevcuttur. Bunlar,istatistiksel kondenzasyon yöntemi, polimer destek sentez yöntemi ve subftalosiyanin yöntemir.

Bu çalışmada, A_3B tipi metalli ve metalsiz ftalosiyaninler (**3**-**5**) Sudan IV bileşiği içeren dinitril bileşiği ve 4-nitroftalonitril bileşiği ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. İstatistiksel kondenzasyon yöntemi çeşitli sübstitüe ftalosiyaninlerin

karışımına yol açar. Bu yüzden, ftalonitril başlangıç maddelerinin seçiminde bu grupların çözünürlükleri siklotetraizomerizasyon reaksiyonu sonucu oluşan değişik yapıdaki ftalosiyanin bileşiklerinden sentezi amaçlanan 3:1 tipindeki asimetrik ftalosiyanin ayrımı açısından önemli bir rol oynar. Sudan IV grubu ihtiva eden dinitril bileşiği ve 4-nitroftalonitril'in, n-pentanol içinde çözünmüş Lityum tuzu ile geri soğutucu altında kaynatılmasıyla ve sonradan konsantre asit ile muamele edildikten sonra asimetrik metalsiz ftalosiyanin eldesi sağlanmıştır.
Daha sonra da metalsiz ftalosiyanin bileşiği ile metal tuzları varlığında çinko ve kobalt ftalosiyanin eldesi sağlanmıştır. İstenilen A_3B tipindeki ftalosiyaninlerin (**3-5**) saflaştırılmasından sonra orta verimlerde elde edilmiştir. Sentezlenen bu 3 bileşik THF, diklorometan gibi çözücülerde çözünmektedir. Bileşikler H-NMR, FT-IR ile MALDI-TOF karakterize edilmiştir. A_3B tipi ftalosiyanin bileşiklerinin (**3-5**) agregasyon çalışması, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleride incelenmiştir. THF içinde çözünmüş olan sübstitüe olmamış çinko ftalosiyanin ile karşılaştırıldığında **3** ve **4** bileşiklerinin düşük floresan kuantum verimi ve daha kısa ömür süresi göstermektedirler. **3** ve **4** bileşiklerinin floresansı THF içinde 1,4 benzokinon ile etkili bir biçimde sönümlendirilmiştir.

.

NEW KINDS OF A_3B-TYPEUNSYMMETRICAL PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Phthalocyanine was first found as a byproduct of the synthesis of o-cyanobenzyl at 1907. Phthalocyanine Word is derived from Greek naphtha (mineral oil) and cyanine (dark blue). 20 years after this discovery, in 1927 by Diesbach and his friends synthesized 1,2-dibromobenzene from copper phthalocyanine. The synthesis method developed by Linstead, a plurality of metals in phthalocyanine synthesized and have shed light on the structure. X-ray diffraction analysis of phthalocyanines done by Robertson.

In 1928 the first discovery of industrial phthalocyanines at Scottish Dyes Ltd. by phahthlimide assumption that occurred from phthalic anhydride and ammonia in the reactor in the company.

Scottish Dyes Ltd. employees and Dunsworth Dnadrig have done preliminary work on the iron-containing material and have demonstrated that it has the potential of this product is extremely stable and insoluble pigments. They have proved that a phthalocyanine complex formed with iron metal leaked from the reactor of the substances which occur as a byproduct.

In 1928, Scottish Dyes company Imperial Chemical Industries (ICI) have made the first patent application which has been associated with phthalocyanine in 1929. ICI awards article to learn the structure of the colored material and a sample Professor Jocelyn F. Thorpe. It's also the matter of the newly appointed lecturer Reginald P. Linstead gave to prove the relevance of research on behalf of the Academy (1902-1966). Thus ICI by defining the structure of the cooperation between Linstead and phthalocyanine contained in the synthesis of new metal phthalocyanine . Journal of Chemical Society began publishing the series published 6 pages. Imperial College for Science and Technology by employee Reginald P. Linstead organic compounds phthalocyanine used the first word in 1933 to define a new class.

The advantages of phthalocyanine on a wide range of research is done. This is because the cytochrome and exhibit considerable similarities with the composition comprising macrocyclic structures such as chlorophyll. Phthalocyanines pigments and dyes are used commercially due to the high absorption properties they own. Because even a very small amount of saturated colors can vary. Also recently it phthalocyanines, since they have a high absorption function, many studies for use in photodynamic therapy is available. The heteroatomic phthalocyanines, thermal stability, chemical resistance, electrical, optical and fluid in both theoretical and application areas Because of the crystal properties are of great importance.

Phthalocyanines are not at natural state and complete macrocyclic structures derived synthetically. Phthalocyanines, phthalimide as starting materials, phthalonitrile, phthalic anhydride, can be synthesized in the laboratory using diiminoizoindol and phthalic acid derivatives. Phthalocyanine ligands can form almost all metals complex. The number of square planar coordination of the phthalocyanine ring is four. phthalocyanine complexes with metal atoms of square pyramidal, octahedral and square planar prefer the result of the high number of co-ordination.

Several methods are available which can be used for the synthesis of phthalocyanine. The choice of method is generally depends on the cost of synthesis. Phthalonitrile, phthalic acid, phthalic anhydride, phthalimide, and the starting material such as o-cyanobenzamide diiminoizoindol depends on the substituents. Synthesis with phthalonitrile provides a simple and clean process. The synthesis of phthalic anhydride although cheap needs catalysis such as ammonium molybdate or boric acid and urea, and productivity is low.

Phthalocyanines can accommodate two hydrogen atoms or one metal atom in their central cavity. More than seventy different elements have been used to produce metallo phthalocyanines. Phthalocyanines coordinated by the metals having higher coordination number can result in square pyramidal, square planar or octahedral structures. In such cases central metal atom can be coordinated axially with ligands like Cl and H2O. Lanthanide and actinide metal ions form sandwich complexes, in which two Pc rings complex with the same metal ion.

Phthalocyanines and metal containing phthalonitrile amines, phenols or alkali metal alcoholates are obtained as a result of reactions. The removal of metal from the metal phthalocyanine in the center with Elektrovalent to obtain metal-free phthalocyanine occurs.

Phthalocyanines substituted depending on the number of groups of the starting materials can be separated as tetra or octa. In addition, according to the types of groups with the starting materials can be divided into symmetric and asymmetric. Tetrasubstitued phytalocyanines are generally obtained as a mixture of four structural isomers rarely be separated from one another. Tetrasubstitued phytalocyanines , have a much greater resolution than oktasubstitued Phytalocyanine.

After synthesizing phthalocyanine, it is purified with UmAdIr most important method needs to be done. Once synthesized, the residue material to separate from product residues in the starting material is necessary. If the unwanted metal mixtures in the environment exists during the synthesis of phthalocyanine, phthalocyanine metal complex and affected by this synthesis may eventually lead to a defective product. It has been mentioned suitable methods for the synthesis of pure Pc.

Symmetric and asymmetric synthesis of phthalocyanine are available. Although various methods of preparing substituted phthalocyanine symmetric, asymmetric substituted phthalocyanine preparation has quite a few methods. So recently attention has been paid to work on the expansion of the asymmetric synthesis of phthalocyanine. The reason is that this type phthalocyanines with unique physicochemical properties and structural capabilities. Valuable applications in material science of these compounds, especially for non-linear optics and optical limitations are available for use in photodynamic applications. This study was conducted studies on the asymmetric phthalocyanine. Asymmetric phthalocyanines is coming together as a mixture of isomers of two or more different but phthalonitrile derivative of these isomers is very difficult. Asymmetrical or symmetrical phthalocyanines low due to the inclusion of different substituents in peripheral positions are called asymmetrical phthalocyanines. Such phthalocyanines and porphyrazines attracts a lot of attention because of organized own properties.

Most of the liquid is of asymmetric phthalocyanine crystal property. However, different types of phthalocyanine in the presence of the distillation of the mixture, and isolating the desired product is difficult. Generally, the yield is lower than others in the asymmetric synthesis of phthalocyanine. Three methods are available for the asymmetric synthesis of phthalocyanines. These statistical condensation method of synthesis of the polymer support and subphtalocyanine method.

In this study, A3B type metals and metal-free phthalocyanines (3-5) with a dinitrile compound comprising Sudan IV compound and 4-nitrophthalonitrile compound was synthesized successfully. Statistical condensation method leads to a mixture of various substituted phthalocyanines. Thus, phthalonitrile in the selection of the starting materials of this group of resolutions. Cyclotetramerized the reaction of the intended synthesis, phthalocyanine compounds of different structure is 3: 1 type in the play an important role in the separation asymmetric phthalocyanine. Sudan which is a dinitrile compound containing group IV and 4-nitrophthalonitrile, n-pentanol in the after treatment by boiling under reflux and subsequently concentrated acid with dissolved lithium salt obtained asymmetric metal-free phthalocyanine.

Then the metal-metal salts in the presence of zinc and cobalt phthalocyanine obtained when the phthalocyanine compound is provided. A3B phthalocyanine of the desired type (3-5) was obtained after purification medium efficiency. THF synthesized this compound 3 is dissolved in solvent such as dichloromethane. Compounds H-NMR, MALDI-TOF was characterized by FT-IR. A3B type phthalocyanine compounds (3-5) aggregation studies were examined in photophysical and photochemical properties. Compared to the non substituted zinc phthalocyanine is dissolved in THF low fluorescence quantum yield of compound 3 and 4 and show a shorter lifetime. 3 and 4 in compounds of the fluorescence was quenched effectively THF with 1,4 benzoquinone.

1. GİRİŞ

Anorganik kimyanın bir dalı olan koordinasyon kimyası çok hızlı bir şekilde gelişmektedir [1]. Koordinasyon bileşikleriyle ilgili ilk çalışmalar Alfred Wemer (1866-1919) ve SophusMads Jorgensen (1837-1914) tarafından başlatılmıştır. Elektron verici (donör) gruplar bir metal atomuna elektron vererek koordinasyon (kompleks) bileşiklerini oluştururlar [2].

Ftalosiyanin kompleksleri, 1928 yılında İmperial Kimya Sanayi Şirketi tarafından tesadüfen sentezlendiklerinden beri kumaş, plastik ve metal yüzey boyar maddeleri olarak endüstride yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar [3]. Mavi ve yeşil boya olarak kullanılan ftalosiyanin bileşiklerinin yapısı 1933-1940 yılları arasında aydınlatılmıştır [4].

Ftalosiyaninler makrosiklik yapılı koordinasyon bileşikleridir. Makrosiklik bileşikler en az 9 üyeli ve en az 3 heteroatoma sahiptirler[4]. Ftalosiyaninler kendi halkalarına 70'den fazla metal ve ametal katyonları ile bağ yapabilirler. Ayrıca sistemin elektronik yapısını değiştiren büyük sübstitüe gruplarda makrosiklik yapıya bağlanabilir.Bu gruplar büyük ve hidrofobik yapılı olduklarında, organik çözücülerde ftalosiyaninlerin çözünürlüğü artar. Ftalosiyaninlerin molekül yapılarında, halkanın π-sistemi genişletilmesiyle, izoindolin birimlerinin sayıları değiştirilmesiyle ya da izoindolin birimleri farklı bir heterosiklik grup ile yer değiştirilmesi ile rasyonel değişiklikler yapılabilir.

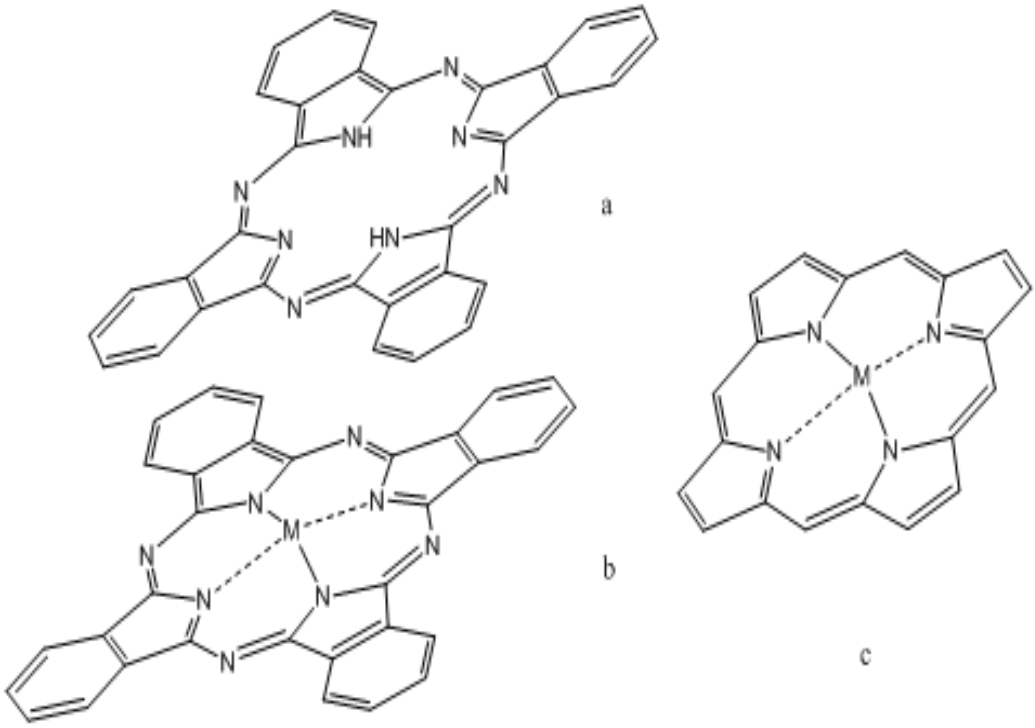
Ftalosiyaninler yaygın bir şekilde mavi ve yeşil boyar madde olarak kullanılmalarının dışında teknolojide oldukça fazla kullanım alanı mevcuttur. Son yıllarda fotokopi makinelerinde ve lazer yazıcılarda fotoaktif iletken, kimyasal sensör, optik kayıt ortamı, Langmuir-Blodgett filmlerinde (LBF) gaz sensörü, katalizör, nonlineer optik maddeler, fotokromik/elektrokromik malzemeler ve fotodinamik terapi gibi farklı bilimsel ve teknolojik alanlarda yaygın kullanımı vardır. Ftalosiyaninlerin bu uygulamaları, onların sahip olduğu karakteristik π-konjugasyonlarından kaynaklanmaktadır [5].

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler (Pcs) iki hidrojen atomu ya da merkezi bir metal atomu ile birlikte, azot atomu üzerinden halkaya bağlanmış dört izoindolin birimlerinin oluşturduğu düzlemsel moleküllerdir. Metal içermeyen ftalosiyaninlerin (H_2Pcs) kimyasal formülü $C_{32}N_8H_{18}$ şeklindedir. Metal içeren bir ftalosiyanin olması halinde, iki hidrojen atomu seçilen metal atomuyla yer değiştirir ve metal içeren ftalosiyaninlerin kimyasal formülü $MC_{32}N_8H_{16}$ şeklinde olur [6].

Ftalosiyaninler çeşitli metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilmek için yeterli büyüklükte bir merkez oyuğuna sahip dört iminoizoindolin biriminden oluşan simetrik yapılı makrohalkalardır. (Cu^{+2}, Fe^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2}, Zn^{+2},Mn^{+2},Al^{+3}, Fe^{+3}, Si^{+4}) Bu yapı daha sonra X-ışınıteknikleriyle doğrulanmıştır. Ftalosiyaninlerin, porifirin halkasının bir türevi olduğu, dört mezo pozisyonlarının her birinin azot atomu içerdiği ve dört benzo alt birimi içeren makrosiklik yapı olduğu kaydedilmiştir. Bu nedenle ftalosiyaninler bazen tetrabenzotetraazaporfirin olarak adlandırılırlar. Ftalosiyaninler 18-π elektron sistemine sahip aromatik makrohalkalardır. Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlere benzemelerine rağmen hemoglobin, klorofil ve vitamin B_{12} gibi doğal olarak bulunmazlar, genelde sentetik ürünlerdir [7]. Pigment olarak çok kısa sürede mükemmel ilgi gören ftalosiyaninler 1933'den sonra endüstriyel alanda birçok şirket tarafından oldukça fazla üretilmiştir. Ftalosiyaninin polisülfonatı ilk suda çözünebilen ftalosiyanin boyasıdır. Diğer türevleri, piridil lftalosiyanin türevlerinin sülfonil klorür tuzları ve amonyum tuzlarıdır. Son zamanlar da ftalosiyaninler plastik ve tekstil endüstrisinde boya, renklendirici ve matbaa mürekkebi olarak kullanımaktadır. Özellikle, bakır ftalosiyanin matbaa mürekkebi için çok idealdir. Bakır ftalosiyanin yeşilimsi mavi rengi renkli yazıcılar için çok uygundur. Ftalosiyaninler ışık, ısı ve çözücüye dayanıklı olduklarından dolayı plastik boyalarda mavi pigment olarak kullanılırlar. Ftalosiyaninlerin pigment ve boyar madde olarak kullanılmalarının nedeni ise sahip oldukları yüksek molar soğurma kapasitelerininden (ε) ileri gelmektedir. Böylelikle çok az bir miktarı bile doygun renkler verir.



Şekil 2.1 : Metalsiz ftalosiyanin (a), metalli ftalosiyanin (b) ve porfirin (c).

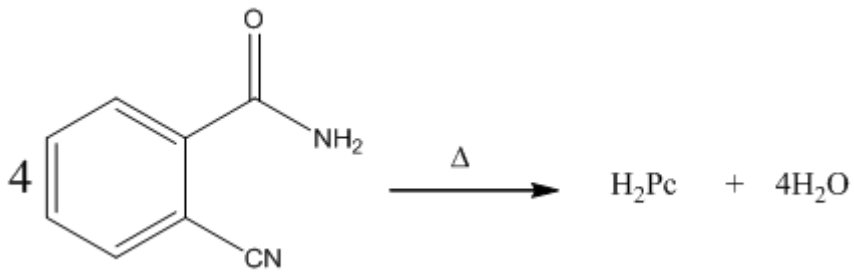
Ftalosiyaninler pigment ve boyar madde olarak kullanıldığı gibi aynı zamanda son yıllarda kanserle savaş alanında başarılı bir şekilde fotodinamik terapide kullanımaları amaçlanmaktadır.

Fotodinamik terapi amacıyla kullanılması da sahip oldukları 18-π elektron sisteminin kırmızı lazer ışığıyla aktifleşmesi-pasifleşmesinden ileri gelmektedir. Bu sebeple, bir fotoalgılayıcı olarak kanserle mücadelede kullanımaktadırlar. Işık kaynağından gelen ışını absorplayarak triplet haldeki oksijeni singlet haline dönüştürler. Singlet halde olduça kararsız ve reaktif olan oksijen enerjisini kanserli dokuya vererek kanserli dokuyu parçalar. Ayrıca ftalosiyaninler bir katalizör görevi üstlenirler. Özellikle, petrol içerisindeki zehirli kükürt elementlerini sülfür, ve disülfür bileşiklerine dönüştürerek daha zararsız ürün eldesine yardımcı olurlar. Son zamanlarda da fotovoltanik alanlarda kullanımları üzerine oldukça fazla çalışmaları mevcuttur.

Ftalosiyaninler elektrokromik madde özelliği de göstermektedirler. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyaninler nadir toprak metallerinin bisftalosiyaninleridir. Bu komplekslerin direk olarak sentezleriyle genel formülü $LnPc_2$ olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü $LnHPc_2$ olan nötral mavi bir ürün elde edilebilir.

2.2 Ftalosiyaninlerin Tarihcesi

Metal içermeyen ftalosiyanin (H_2Pc) ilk kez 1907 yılında o-siyanobenzamid hazırlanması sırasında yan ürün olarak şans eseri elde edilmiştir(Şekil 2.2).



Şekil 2.2: o-siyanobenzamid sentezi sırasında metalsiz ftalosiyanin oluşumu.

Bu keşiften 20 yılsonra, 1927'de Diesbach ve arkadaşları tarafından 1,2- dibromo benzenden bakır ftalosiyanin sentezlenmiştir. Linstead ve arkadaşları geliştirdikleri sentez yöntemiyle çok sayıda metalli ftalosiyanin sentezlemişlerdir ve yapılarını aydınlatmışlardır. Ftalosiyaninlerin X-ışını kırınım analizi Robertson tarafından yapılmıştır [8].

Ftalosiyaninlerin ilk endüstriyel keşfi 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketi'nde reactor içerisinde ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretilirken gerçekleşmiştir.

Scottish Dyes Ltd. Şirketi çalışanları Dnadrige ve Dunsworth buldukları bu malzeme üzerinde ön çalışmalar yapmışlar ve demir içeren bu ürünün son derece kararlı ve çözünmez pigment potansiyeline sahip olduğunu ortaya koymuşlar. Yan ürün olarak oluşan bu maddenin reaktörden sızan demir metali ile oluşan bir ftalosiyanin kompleksi olduğunu ispatlamışlardır [9,10].

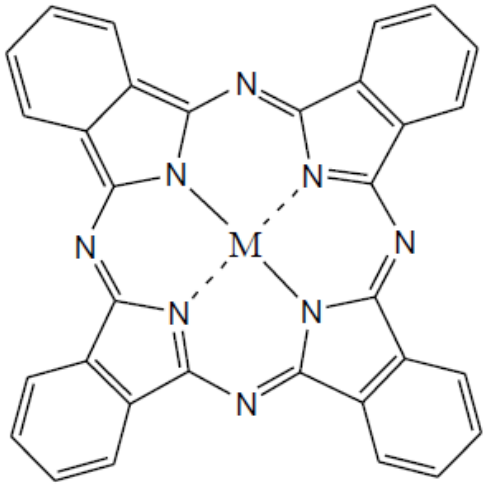
1928 yılında Scottish Dyes Şirketi İmperial Chemical Industries (ICI)'e başvuruyapmışve 1929 yılındaftalosiyaninileilgili ilk patent alınmıştır [10]. ICI ödül alan bu renkli maddenin yapısını öğrenmek için maddeyi ve bir örneği Profesör Jocelyn F. Thorpe 'ye gönderdi. O da bu maddeyi yeni atanan öğretim görevlisi Reginald P. Linstead'e akademiye olan ilgisini kanıtlaması adına araştırması için verdi (1902-1966). Böylelikle ICI ile Linstead arasındaki işbirliği ftalosiyanin yapısının tanımlanması ve içerdiği yeni metal ftalosiyaninlerin sentezinin olduğu Journal of Chemical Society de yayınlanan 6 sayfalık seri yayınla başladı [11].

2.3 Ftalosiyaninlerin Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri

Ftalosiyaninler renkli olduklarından ve π elektron sistemine sahip olduklarından dolayı UV-Vis spektrumda karakteristik absorpsiyon pikleri vardır. Ftalosiyaninlerin Q bandı olarak bilinen güçlü π-π* geçişleri 0,0001-0,00001 M konsatrasyondaki organik çözücülerle yapılan UV-Vis spektrum ölçümleri 600-700 nm aralığında görülür. Bu aralık aynı zamanda metalli ve metalsiz ftalosiyaninleri birbirinden ayırt etmek için karakteristik bir bölgedir. Metalsiz ftalosiyaninler 600-700 nm aralığında yarılmaya neden olurlar ve iki band gözlenir. Metalli ftalosiyaninler ise aynı bölgede güçlü tek bir banda sahiptir. Aynı zamanda ftalosiyaninler 300-400 nm aralığında daha az şiddetli olan B bandına sahiplerdir.

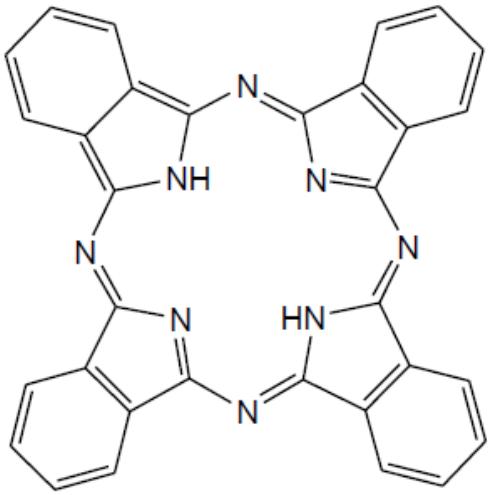
2.4 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyanin molekülünü merkezindeki izoindolin hidrojen atomları metalle yerdeğiştirdiğinde metal içeren ftalosiyan formuna dönüşürler. Metal içeren ftalosiyanin sentezi sırasında metal iyonlarının kalıp etkisi ürün verimini arttırır. Bu yüzden metal içeren ftalosiyaninlerin ürün verimi metal içermeyen ftalosiyaninlere göre daha fazladır.



Şekil 2.3 : Metal içeren ftalosiyanin (MPc).

Metal iyonları ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinde oldukça büyük öneme sahiptir. Eğer metal iyonunun yarıçapı ftalosiyaninin merkez boşluğunun yarıçapına uygunsa oluşan ftalosiyanin kararlı olur. Metal iyonlarının yarıçapı ftalosiyaninin merkez boşluğunun yarıçapından (1,36Å) büyük ya da küçükse metal atomları ftalosiyaninden çok kolay bir şekilde ayrılabilir.



Şekil 2.4 : Metal içermeyen ftalosiyanin (H_2Pc).

Metal içeren ftalosiyaninler (MPc) elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metalleri içerirler ve organik çözücülerde çözünürler. Bu ftalosiyaninlerin seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyonu sonucunda molekülden metal iyonlarının ayrılmasıyla metal içermeyen ftalosiyaninler elde edilir (H_2Pc).

Lityum ftalosiyanin oda sıcaklığında alkollerde çözündüğünden dolayı diğerlerinden farklıdır. Bu ftalosiyanin diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, lityum ile tuzun katyonu yerdeğiştirerek yeni ftalosiyanin elde edilir. Kovalent ftalosiyaninler elektrovalentlere kıyasla daha kararlıdır.

Kovalent ftalosiyaninler 400-500 ^{0}C vakum altında ayrışmadan sublime olabilirler. Metal ve ftalosiyanin arasındaki bağ çok güçlü olduğundan ve molekülün tamamı aromatik yapıya sahip olduğundan dolayı nitric asit hariç diğer anorganik asitlerle reaksiyona girdiklerinde yapıları bozulmaz.

Ftalosiyaninler permanganat gibi güçlü yükseltgenlerle muamele edildiğinde ftalimidler elde edilirler. Metalli ftalosiyaninler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi görürler. Alkanlar, olefinler, aromatikler, alkoller, aldehitler, fenoller, aminler ve polimer, demir ya da kobalt ftalosiyanin bölgesinde moleküler oksijenle okside olurlar. Hidrojenasyon, dehidrojenasyon, polimerizasyon, epoksidasyon, izomerizasyon, indirgeyici halojenasyon, oto-oksidasyon, hidrojenlenmiş termal ayırma, dekarboksilasyon ve Fischer Tropsch sentezi ftalosiyaninler ile katalize edilebilir reaksiyonlardır.

2.5 Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyaninlerin çoğu düzlemsel makrosiklik yapıya sahiptir. Cu, Ni, Pt vb. gibi metalli ftalosiyaninler düzlemsel yapıya sahiplerdir. Bu karedüzlemsel şelatların koordinasyon sayıları 4'tür. Daha yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metaller ise (Al, Sn, Ti, V, Si gibi) klor, suya da piridin gibi bir veya iki eksenel ligand ile 5 ya da 6 koordinasyon sayısına sahip oktahedral veya karepiramit yapılarını oluştururlar [12,13]. Metallo ftalosiyanin molekülünün kalınlığı 3,4Å civarındadır ve simetrisi D_{4h}'dır.

Ftalosiyaninlerin kristal yapıları ürün cinsine gore oldukça fazla bulunmaktadır. En önemli kristal yapıları α-formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan β-formudur. β–formu en çok rastlanan yapıdır.

Bununla beraber α–formu polar çözücülerle muamele edilirse veya yüksek sıcaklıkta ısıtılırlarsa β–formuna dönüşebilir.

Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, fiziksel ve kimyasal özellikleri periferal kısımlara bağlanan sübstitüentler tarafından değiştirilebilir. Bu şekilde suda çözünebilen ftalosiyaninlerin ilk üretimi sülfonlamaya da sülfon klorlamadır. Diğer bir yol ise mono ya da diftalik asit türevlerinden metalli ya da metalsiz sentetik ftalosiyanin sentezidir. Porfirin ve kobalt ftalosiyanin (CoPc) molekülünün pirolik α–β karbon bağları β-β karbon bağlarından daha uzun olduğu X-ışını kırınım analiz tekniği yoluyla saptandı [14-15]. Bu veriler çok sayıda π-elektron sistemine sahip olan ftalosiyanin ligandlarının rezonans durumları hakkında bilgi vermektedir.

Hückel yasasına göre makrosiklik halkalar 16 üyelive 18 π- elektron sistemine sahip aromatik yapılardır. Ftalosiyaninler çok sayıda π-elektronlarına sahip olduklarından dolayı UV-Vis spektrumalanında farklı absorpsiyon pikleri gösterebilirler.

Aşağıda bu $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri listelenmiştir.

Q bandları 500-720 nm

B (Soret) bandları 320-420 nm

N bandları 320-285 nm

L bandları 230-270 nm

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bandları ftalosiyaninin metal durumu hakkında bilgi verir. Metal içermeyen ftalosiyaninler Q band bölgesinde çift pik gösterirken metalli ftalosiyaninler bu bölgede bir tane ve şiddetli pik gösterirler

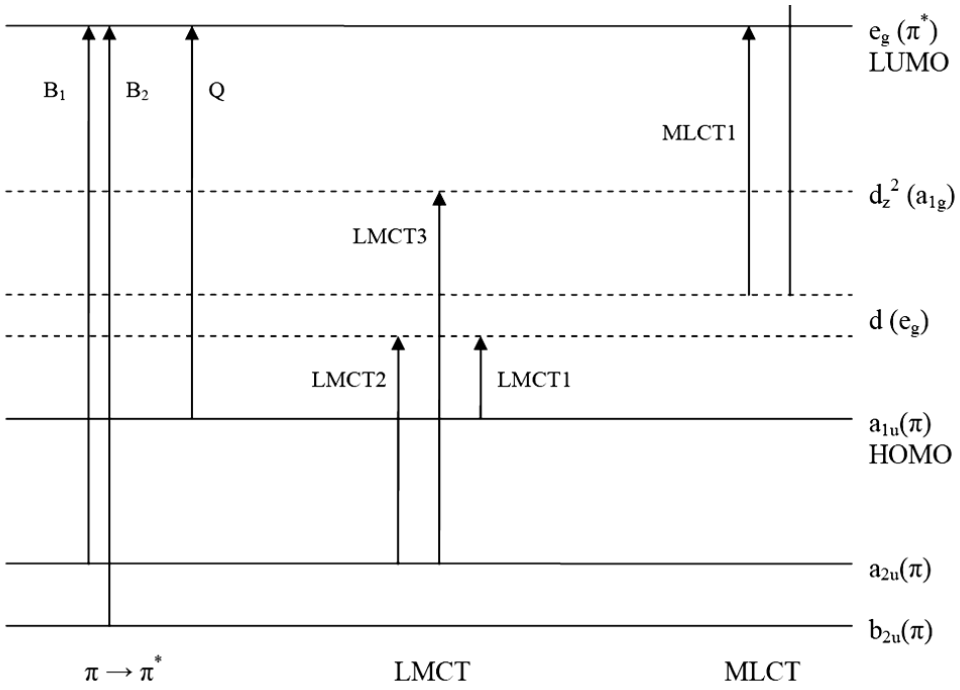
Metalli ftalosiyaninlerden metal içermeyen ftalosiyaninlere geçişte (D_{4h}-D_{2h} simetrisi) ve LUMO dejenerasyondan dolayı simetride azalış meydana gelir buda Q bandının yarılmasına sebep olur. Metalli ftalosiyaninler 650-750 nm aralığında Q bandı gösterirler, bu band HOMO-LUMO geçişlerinden dolayıolur.

2.6 Ftalosiyaninlerin Elektronik Spektrumları

2.6.1 Ftalosiyaninlerin UV-Vis Spektrumları

Ftalosiyaninler UV-Vis bölgede karakteristik pikler verirler. İlgili Q bandı 620-750 nm aralığında ve daha az güçlü olan B (Soret) bandı genellikle 300-400 nm aralığında görülür. Güçlü Q bandları yüksek enerjili dolu moleküler orbitalden (HOMO), düşük enerjili boş moleküler orbitaller arasındaki π-π^* geçişlerinin bir sonucudur.

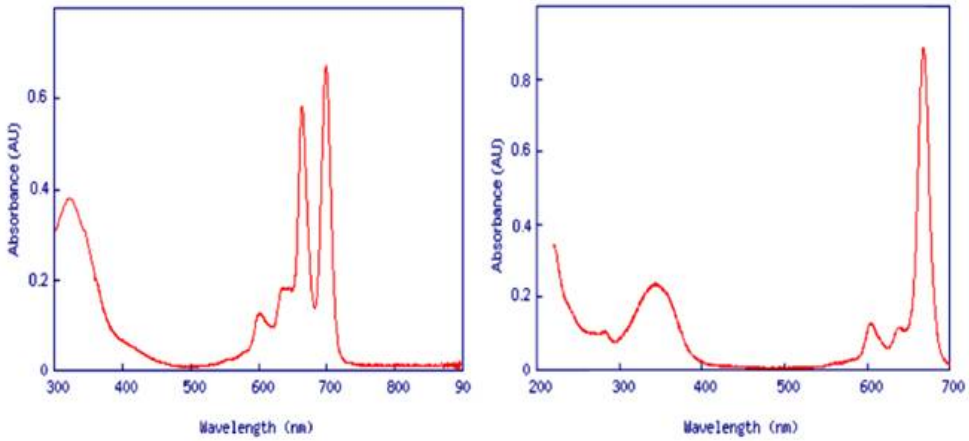
B (SORET) bandları isea_{2u} ya da b_{2u}orbitalleri ve $e_g$orbitalleri arasındaki geçişten ileri gelmektedir (Şekil 2.5). Spektrumda görülen diğer pikler Metal-Ligand (MLCT), Ligand-Metal (LMCT) yük transfer geçişlerinden ya da dimer komplekslerin π sistemleri arasındaki etkileşimden meydana gelirler [16].



Şekil 2.5 : Metalli ftalosiyaninlerin (MPcs) enerji diyagramı.

Q bandlarının şekilleri moleküler simetri ile yakından ilgilidir. Q bandında meydana gelen yarılmalarda moleküler simetriden kaynaklanmaktadır.

D_{4h} simetrisi gösteren metalli ftalosiyaninlerde tek bir absorpsiyon piki gözlenirken, D_{2h} simetrisine sahip metal içermeyen ftalosiyaninlerin Q bandları x ve y yönlerindeki bant polarizasyonundan dolay ikiye yarılmış halde gözlenir [17]. (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 : Metalli (2) ve metalsiz (1) ftalosiyaninlerin UV absorpsiyon pikleri.

Q bandının yeri ve şiddeti, kullanılan çözücüye, merkez metaline, konsantrasyona ve non-periferal pozisyondaki sübstitüentlere bağlıdır. Eğer polar çözücü kullanılıp, konsantrasyon yüksek tutulursa, agregasyon artışından dolayı Q bandının sol tarafına doğru omuzlanma görülür ve bundan dolayı Q bandının şiddeti azalır. Benzer bir şekilde halka yapısı Q bandının şiddetini değiştirebilir. 4 koordinasyonlu sistemlerde agregasyon gözlenirken, 6 koordinasyonlu sistemlerde sterik etkiden dolayı agregasyon görülmeyebilir. Makro halka üzerindeki sübstitüentler de bandın yerini değiştirebilir. Non-periferal pozisyondaki sübstitüentlerin elektron verici grupları Q bandlarında batokromik (kızılakayma) etkiye neden olabilir.

2.6.2 Ftalosiyaninlerin IR spektrumları

Metalli ftalosiyaninlerin IR spektrumları kısmen karışık olsa da birbirine benzerdir. 3030 cm^{-1} 'de C-H gerilme bandları, 1600 cm^{-1} ve 1450 cm^{-1}' de düzlem C-C gerilme bağları, 750-790 cm^{-1} arasında düzlemdışı C-C eğilme titreşimleri aromatic halkadan dolayı oluşan karakteristik bandlardır. 3298 cm^{-1} de görülen N-H gerilme bandları metalsiz ftalosiyaninleri metalli ftalosiyanin türevlerinden ayırır. Kükürt içeren metalli ftalosiyanin türevleri 670-715 cm^{-1} aralığında C-S gerilme bandı gösterirler.

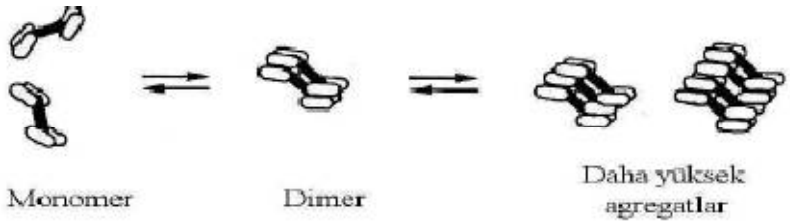
2.6.3 Ftalosiyaninlerin ^{1}H NMR spektrumları

Periferal ve non-periferal pozisyonda sübstitüe olmamış metalli ftalosiyaninler eşit şiddette H (proton) atomu sinyali verirler. Okta-sübstitüe ftalosiyaninler genellikle düzgün pikler verirken, tetra-sübstitüe ftalosiyaninler düzensiz pikler verirler. Bunun nedeni okta-sübstitüe ftalosiyaninler tek izomer cinsi içerirken tetra-sübstitüe ftalosiyaninler farklı izomer karışımı içerler.

Eksenel pozisyonlarda halkaya ve ligandlara bağlanan sübstitüentler ^{1}HNMR spektrumunu daha karmaşık hale getirir. Sübstitüentlerin yerine ve niteliğine göre, magnetik alan sinyalleri aşağı alana ve yukarı alana doğru kaydırır. Elektron verici gruplar tarafından sinyal aşağı alana kaydırılırken , elektron çekici gruplar tam tersini yapar. Non-periferal pozisyonda substituent içeren mettali ftalosiyaninlerin ^{1}HNMR spekturumları periferal pozisyonda substituent içeren metalli ftalosiyaninlere göre daha aşağıdadır.

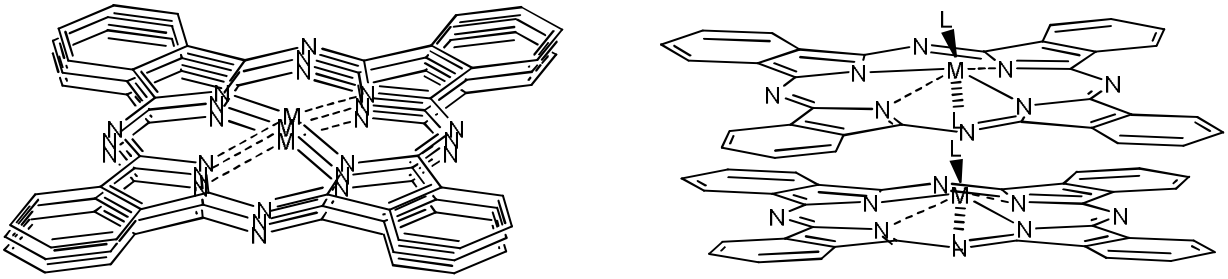
2.7 Ftalosiyaninlerde Agregasyon

Çözelti içerisindeki moleküllerin kümeleşerek birleşmesine agregasyon olayı denir buna agregat adı da verilir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 : Agregasyon olayının temsili gösterimi.

Pc halkalarının üst üste istiflenmesiyle Pc agregasyonu oluşur. Pc agregasyonları arasındaki etkileşim kimyasa bağlar olmadan gerçekleşir. Q bandının maviye kayması, yarılması ve genişlemesi şeklinde agregasyon olayları gözlenir (Şekil 2.8). 6 koordinasyonlu metal ftalosiyaninlerde agregasyon gözlenmezken 4 koordinasyonlu metal ftalosiyaninlerde agregasyon gözlenir. Şekil 2.8 'de tetra ve okta sübstitüe ftalosiyaninlerin agregasyon davranışlarını gözlemleyebiliriz. Ftalosiyanin halkası moleküler arası etkileşimlerinden dolayı iki tip agregasyon gösterebilirler. Bunlar yüz yüze (H tipi) veya yanyana (J tipi) istiflenerek dimer ya da polimer karışımı halinde bulunabilirler (Şekil 2.9).



Şekil 2.8 : Tetra ve okta sübstitüe metalli ftalosiyaninlerin agregasyon eğiilimi.

Şekil 2.9: Ftalosiyaninlerin agregasyon tipleri.

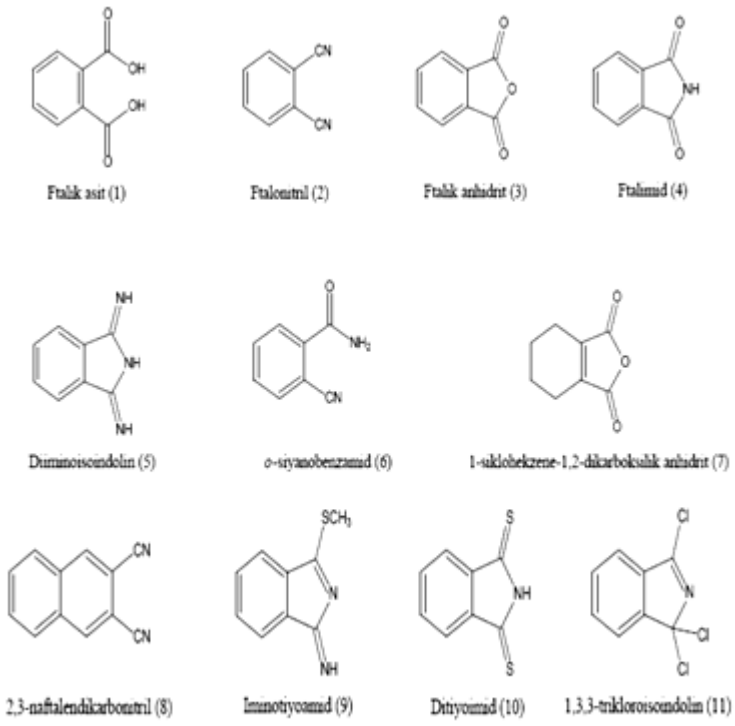
Agregasyon fotodinamik terapi (PDT) çalışmaları için oldukça ciddi bir problem oluşturur. Fotodinamik terapi çalışmalarında ftalosiyaninler fotoalgılayıcı olarak kullanılabilirler fakat agregasyon gösteren bir ftalosiyanin bunu yapamaz.

Agregasyonu önleyebilmek için;

- Ftalosiyanin halkasının merkezindeki atomu oktahedral koordinasyon yaptırmak sadece agregasyonu azaltmaz aynı zamanda periferal bölgede sübstitüe içermeyen Pc komplekslerinin çözünürlülüğünü arttırır.
- α pozisyonundaki periferal sübstitüe gruplar Pc halkasının düzlemsellğinin bozulmasına neden olur ve sübstitüentlerin yapısı dikkatli bir şekilde seçildiğinde agregasyonda önemli bir azalmaya neden olunur.
- β pozisyonundaki periferal sübstitüe grupların agregasyonunu azaltabilmek için bir çok yaklaşım geliştirilmiştir. Bu yaklaşımlara örnek olarak aza-grubu içeren sübstitüe gruplar β pozisyonuna eklenebilir. Ya da daha büyük sübstitüe gruplar eklenerek çözünürlük arttırılabilir.

2.8 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri

Ftalosiyanin sentezi için kullanılabilecek birçok metot mevcuttur. Yöntem seçimi genellikle sentezin maliyetine ve ftalonitril, ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoizoindolin ve o-siyanobenzamid gibi [18] başlangıç malzemelerinin sübstitüentlerine bağlıdır.(Şekil 2.10) Ftalonitril ile sentezi basit ve temiz bir işlem sağlar. Ftalik anhidrit ile sentezi ise ucuz olmasına rağmen amonyum molibdat veya borik asit ve üre gibi kataliz ihtiyacı vardır ve verimi düşüktür.



Şekil 2.10 : Ftalosiyanin sentezinde kullanılan temel başlangıç maddeleri.

Metal ihtiva eden ftalosiyaninler ftalonitril ve aminlerin, fenollerin veya alkali metal alkolatların reaksiyonları sonucunda elde edilirler. Elektrovalent metal içeren ftalosiyaninlerin merkezinden metalin çıkarılmasıyla da metalsiz ftalosiyaninlerin eldesi gerçekleşir.Şekil 2.11'de ftalosiyaninlerin sentez metodları özetlenmiştir.

Ftalosiyaninler başlangıç maddelerinin sübstitüe grup sayısına bağlı olarak okta veya tetra olarak ayrılabilir. Buna ek olarak başlangıç maddelerinin taşıdıkları grup tiplerine gore de simetrik ve asimetrik olarak ayrılabilirler. Tetrasübstütie ftalosiyaninler genel olarak birbirlerinden çok nadir olarak ayrılabilen dört yapısal

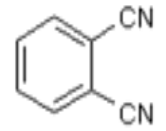
izomerin bir karışımı olarak elde edilirler. Tetra sübstitüe ftalosiyaninler, okta sübstitüe ftalosiyaninlerden daha fazla çözünürlüğe sahiplerdir.

Ftalosiyanin sentezlendikten sonra yapılması gereken en önemli yöntem saflaştımadır. Eğer ftalosiyanin sentezi sırasında ortamda istenmeyen metal karışımı varsa, ftalosiyanin bu metal karışımından etkilenebilir ve sentez sonunda hatalı ürün elde edilmesine neden olabilir. Madde sentezlendikten sonra başlangıç maddesinde arta kalan maddeyi üründen ayırmak gereklidir. Saflaştırma yöntemleri ftalosiyanin özelliklerine göre ve ya ftalosiyanin halkasına bağlı olan sübstitüentlere göre değişiklik gösterebilmektedir. Ftalosiyaninlerin saflaştırma yöntemleri;

1. Derişik sülfirik asit tekniği
2. Amino sübstitüe ftalosiyaninler için asitlendirme tekniği,
3. Alimüna üzerinden kolon kromotografisi,
4. Normal, flaş yada vakum metotları kullanarak silika jel kolon kromotografisi,
5. Jel geçiren kromotografisi (GPC)
6. Safsızlıkları uzaklaştırma metodu,
7. Süblimasyon yöntemleri,
8. HPLC metodu

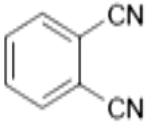
şeklinde sırlamak mümkündür. Derişik sülfirik asit tekniği genelde sübstitüe olmamış ftalosiyaninleri konsantre H_2SO_4 ile tekrardan çöktürme tekniğine dayanır. Amino sübstitü ftalosiyaninler için asitlendirme tekniği ise amino grubu bağlı ftalosiyanin bileşiğinin çözeltisi hazırlanılarak HCI ile tekrardan çöktürülmesi tekniğine dayanır. Kolon kromatografi tekniği genelde asimetrik ftalosiyaninlerin daha kolay ayrımını sağlamak için kullanılır. Safsızlıklardan uzaklaştırm metodu ise en çok kullanılan metotdur. Genelde ftalosiyanin bileşiğini çözmeyen bir çözücü ile ftalosiyanin bileşiğini yıkayarak safsızlıklarından uzaklaştırılması olayına dayanır. Bunlara ek olarak, bilindiği üzere birçok ftalosiyanin türevinin organik çözücülerdeki ve sudaki çözünürlüğü düşüktür. Bu nedenden dolayıda gacimli ve düzemsel yapılarından dolayı kolayca kümelenirler. Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü halkanın periferal ve eksenel konumlarına bu agregasyonu azaltacak çeşitli sübstiüentlerin eklenmesiyle arttırılabilir.

Metod I

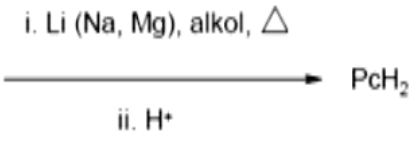


Ftalonitril (Pn)

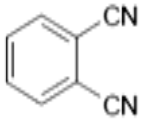
Metod II



Pn

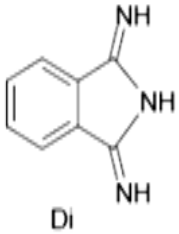


Metod III



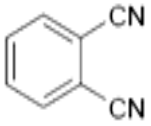
Pn

Metod IV

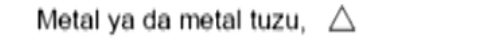


Di

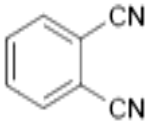
Metod V



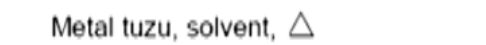
Pn



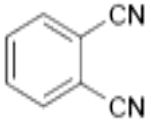
Metod VI



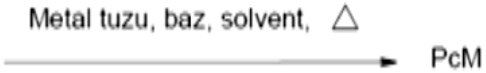
Pn

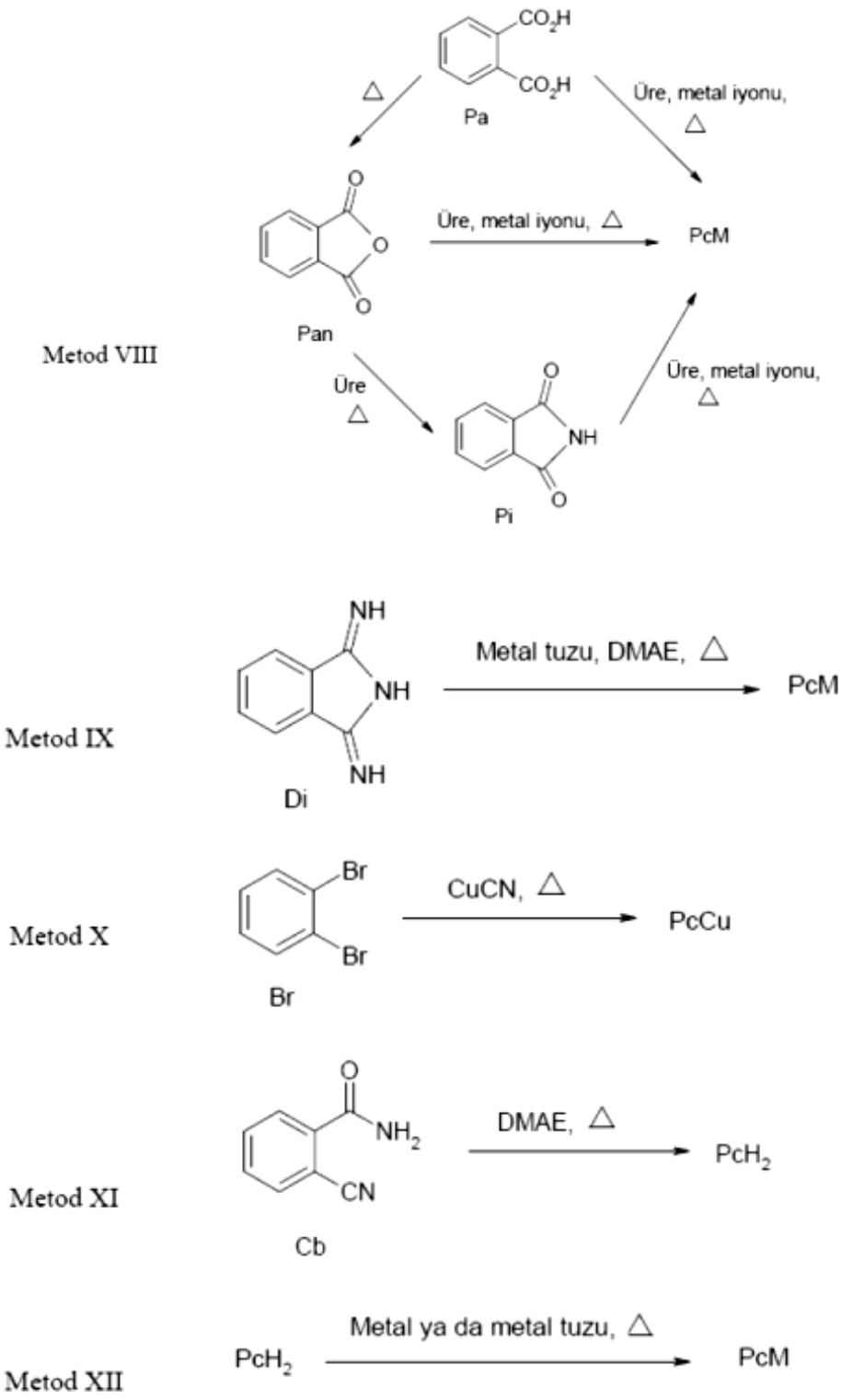


Metod VII



Pn



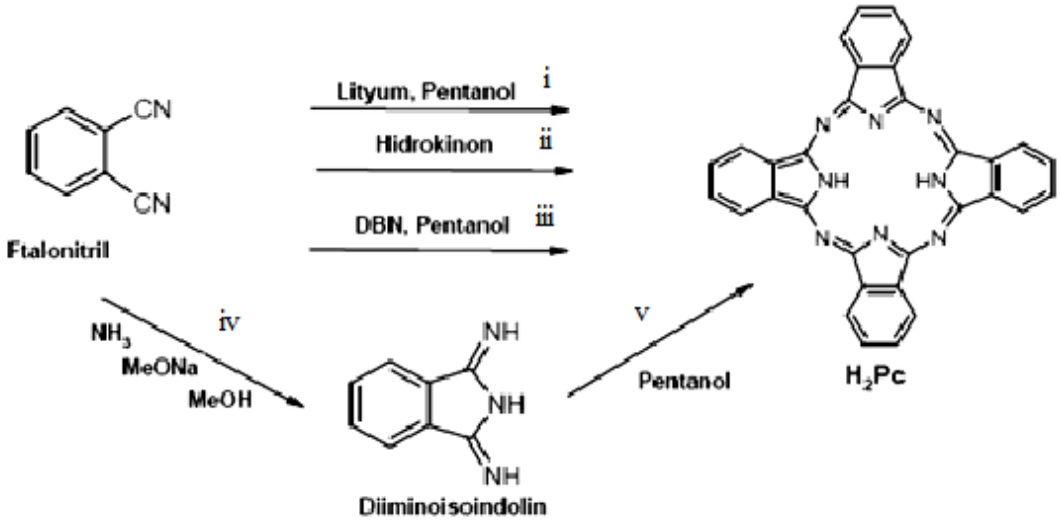


Şekil 2.11 : Ftalosiyanin sentez metodlarının özeti.

2.8.1 Sübstitüe olmamış ftalosiyaninler

2.8.1.1 Metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) sentezi

Ftalosiyanin sentezinde yaygın olarak kullanılan başlangıç maddesi ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) bileşiğidir. Ftalonitrilin hidrokinon erime noktasındaki siklotetramerizasyonu ile metal içermeyen ftalosiyaninler (H_2Pc) elde edilir.
Benzer olarak metal içermeyen ftalosiyanin sentezi ftalonitrilin n-pentanol içerisinde 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undes-7-en (DBU) siklotetramerizasyonu sonucuda elde edilebilir. Ek olarak, H_2Pc, ftalonitrilin n-pentanol içerisinde çözünmüş lityum metali çözeltisi ile kaynatılması sonucuda elde edilebilir[19]. Metalsiz ftalosiyanin sentezi için kullanılan birbaşka başlangıç maddesi ise diiminoizoindolindir. Diiminoizoindolin, ftalonitrilin amonyak ile reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Diiminoizoindolinden H_2Pc'ye uygun koşullarda geçiş sağlanabilir.(Şekil 2.12)



Şekil 2.12 : H_2Pc sentez şeması.

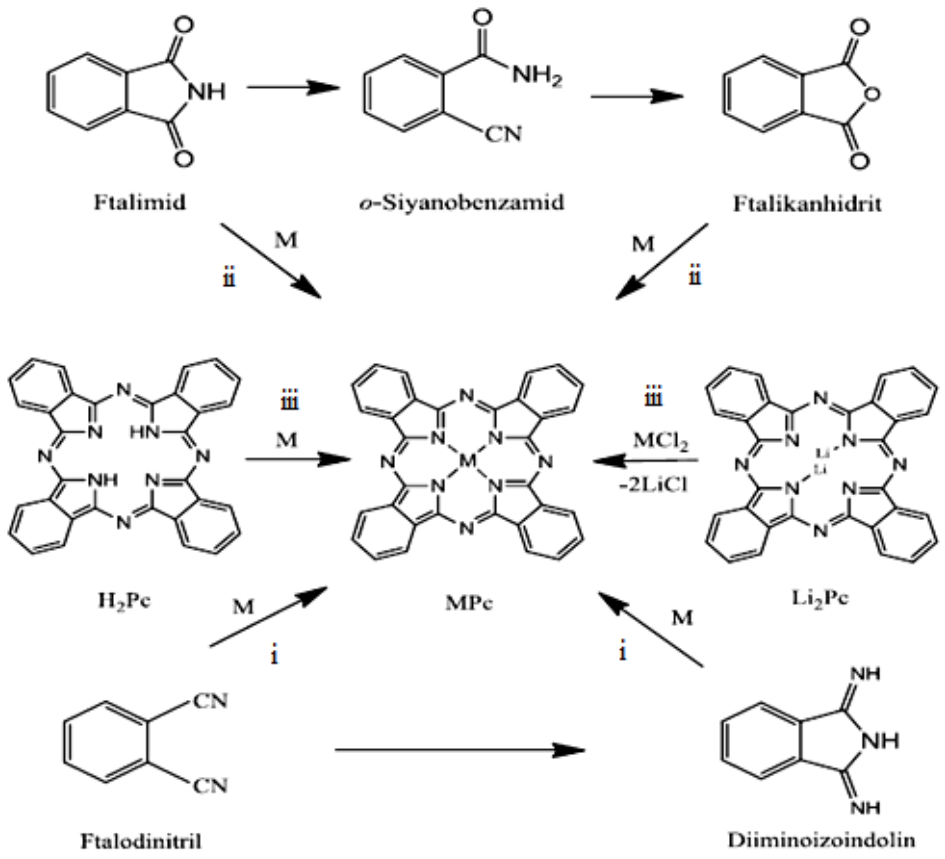
Şekil 2.12 için başlangıç maddeleri ve koşulları, n-pentanol içerisindeki lityum metal çözeltisi ile geri soğutucu altında kaynatılması (i), hidrokinonla eritililmesi (ii), n-pentanol çözücüsü içerisinde 1,8-diazabicyclo[5.4.0] undec-7-ene (DBU) ile kaynatılması (iii), refraks altında amonyum (NH_3), sodyum metoksi ve methanol ile kaynatılması (iv), geri soğutucu altında yüksek kaynama noktasına sahip olan bir alkol ile kaynatılması (v).

Metalsiz ftalosiyaninler UV- Vis spektrumunda, merkezde bulunan iki protondan dolayı simetrilerinde düşüş olur ve buda şiddetli Q bandlarında iki yarılma ile sonuçlanır. Bu yarılmalar HOMO-LUMO geçişlerinden ileri gelmektedir.

2.8.1.2 Metalli ftalosiyanin (MPc) sentezi

Metalli ftalosiyanin kalıp etkisi (template effect) gösteren bir metal iyonu kullanılarak ftalonitrilin ya da diiminoizoindolinin siklotetramerizasyonu sonucu elde edilebilir(Şekil 2.13).

Ek olarak, metallik ftalosiyanin üre gibi bir azot kaynağı ya da metal tuzları (bakır (II) asetat veya nikel(II) klorür) varlığında ftalik anhidrit ya da ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, metalli ftalosiyanin, Li_2Pc veya H_2Pc ve metal tuzları arasındaki reaksiyon sonucunda da sentezlenebilir. Fakat H_2Pc'nin çoğu organik çözücülerde çözünmediğinden dolayı kinolin ve kloronaftelen gibi yüksek kaynama noktasında sahip aromatik çözücülere ihtiyaç duyulur.

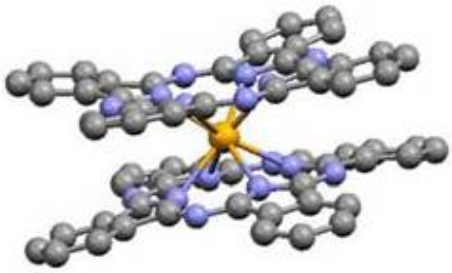


Şekil 2.13 : Metalli ftalosiyanin sentez şeması.

Şekil 2.13 için başlangıç maddeleri ve şartlar, Metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücü içerisinde ısıtma (i), üre ve metal tuzu varlığında yüksek kaynama noktasına sahip çözücü ile ısıtma (ii), Metal tuzu ile etanolde ısıtma .(iii).

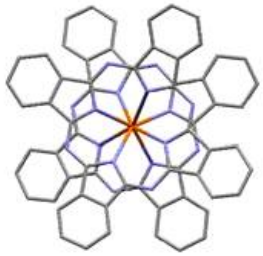
2.8.1.3 Pc-Sandviç kompleks (MPc_2) sentezi

Lantanit metal iyonları (Lutesyum, Lu^{+3}gibi) aynı iyona bağlı iki ftalosiyanin halkalı kompleks oluştururlar. Bu kompleksler sandviç kompleksler (Şekil 2.14) olarak adlandırılırlar. Bu kompleksler sabit nötral hal özelliğine ve sıkıca birbirne bağlı olan iki Pc halkası arasında kuvvetli elektronik etkileşime sahip olmalarından dolayı oldukça fazla ilgi duyulurlar[20-21].



Şekil 2.14 : Lutesyum sandviç kompleksi.

Sandviç kompleksleri, ftalonitril ve lantanit asetat tuzlarının çözünme reaksiyonu ile hazırlanabilir. Oluşan ürün MPc_2, H_2Pc ve üçlü ftalosiyanin kompleksleri (M_2Pc_3) içerebilir.



Şekil 2.15 : Sandviç moleküler sisteminin üstten görünüşü.

2.8.1.4 Eksenel sübstitüe ftalosiyaninler

Metalli ftalosiyaninin merkez iyonunun eksenel bölgesine ligandların bağlanması mümkündür. Eksenel sübstitüe yapının çözünürlüğünü arttırır ve moleküllerin birbirleri arasındaki etkileşimini azaltır. Bu nedenle, bu tür bileşiklere, optik ve optoelektronik özellikleri açısından gerek duyulmaktadır.

Genel olarak kovalent bağlı eksenel ligandlar merkez iyonunun +4 ve +5 oksidasyon basamağında olduğu zaman gerçekleşir. Oldukça fazla sayıda SiPc, GePc ve SnPc

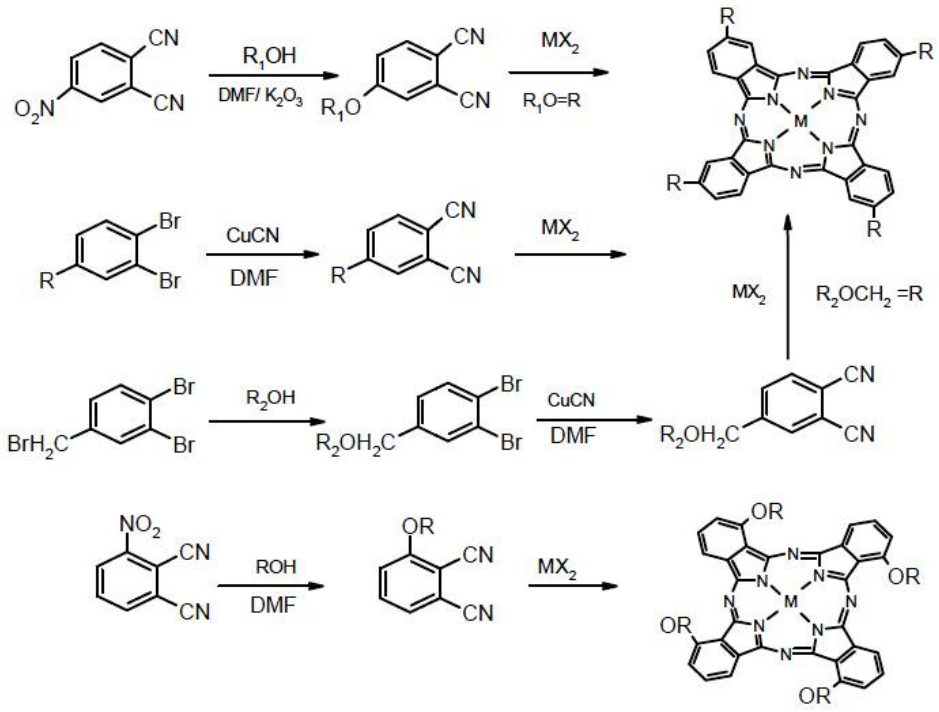
eksenel sübstitüe türevleri vardır. Diğer uygun ligandlar (piridin) birçok metal iyonuyla bağ koordine edebilirler. Bu ligandların sayısı piridin ve kinolin içerisindeki MPc çözünürlüğünü arttırır.

2.8.1.5 Benzo-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi

Genellikle, eksenel sübstitüe ftalosiyaninler ve bazı MPc ve Li_2Pc hariç, benzen üzerine sübstitüe olmamış metalli ve metalsiz ftalosiyaninler çoğu organik çözücüde çözünemezler. Bu bileşikler yalnız protonlanmış konsantre sülfirik asit içinde ya da yüksek kaynama noktasına sahip ısıtılmış aromatik çözücülerde çözünebilirler. Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü ftalosiyanin halkası üzerinde peripheralve non-periferal pozisyonlarda bulunan benzen üzerindeki sübstitüentlerin durumuna göre artış gösterir. Sübstitüentler kristal formdaki moleküller ve çözücü içerisindeki çözünürlük artışı arasındaki etkileşimi azaltır. Sıvı kristal özelliği halka üzerine uygun sübstütientin bağlanmasıyla oluşturulabilir ya da ftalosiyaninlerin elektronik özellikleri değiştirilerek yapılabilir. Çoğu durumda istenilen sübstitüente sahip olan ftalonitril türevlerinden sübstitüe ftalosiyaninler hazırlanabilir.

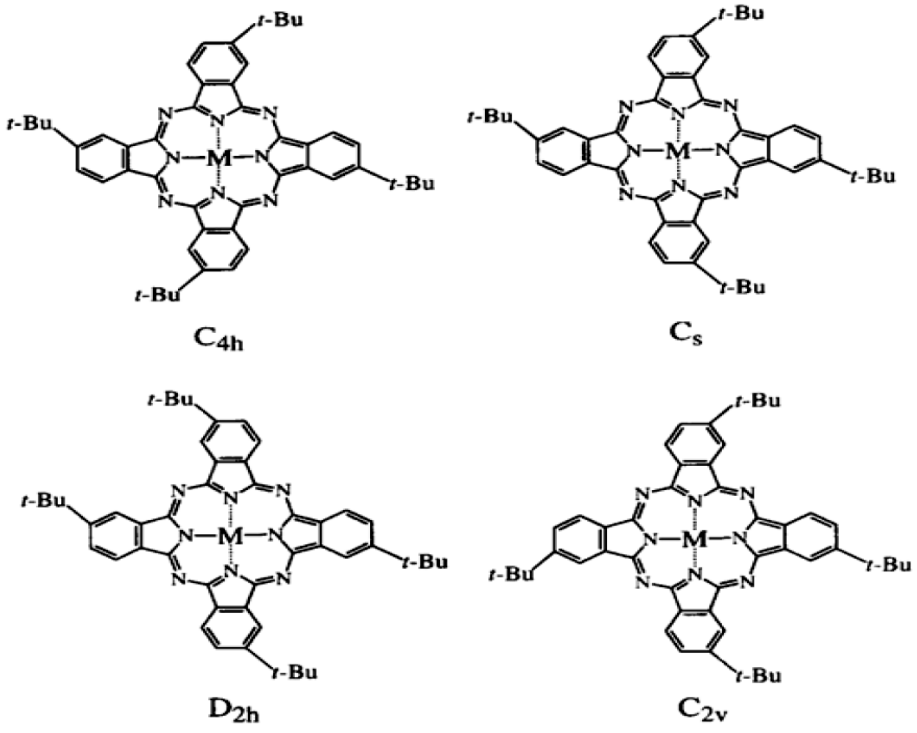
2.8.1.6 Tetrasübstitüe ftalosiyaninler

Tetrasübstitüe ftalosiyaninler makro halka üzerindeki sübstitüent pozisyonlarına göre periferal ve non-periferal olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Periferal sübstitüe ftalosiyaninler, 4-sübstitüe ftalonitrilden başlanarak sentezlenir. Non-periferal ftalosiyaninler ise 3-sübstitüe ftalonitril başlangıç maddesinden başlanarak sentezlenir (Şekil 2.16). Bu ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünebilme özelliklerinden dolayı çok çalışılan ftalosiyanin türevlrinden biridir. Tetra sübstitüe ftalosiyaninler dört farklı simetride (D_{2h}, C_{4h}, C_{2v} ve C_s) ve istatistiki olarakta 4:2:1:1 oranında yapısal izomer karışımı şeklinde sentezlenirler. Tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin organik çözünürlüğü okta sübstitüe ftalosiyaninlere oranla daha yüksek olduğundan dolayı agregasyon eğilimi tetra sübstitüe ftalosiyaninlerde daha az görülür. Bu davranış izomer karışımından dolayı sübstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmelerinden kaynaklanan yüksek dipol moment ile açıklanmaktadır. Ayrıca uzun okta alkil ve alkoloksi sübstitüentlerin periferal pozisyonlarda ftalosiyaninlere bağlanması bu bileşikler için apolar çözücülerde çözünrlüğü arttırır.



Şekil 2.16 : Tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin sentez şeması.

Tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi sırasında dört yapısal izomer gözlenir (Şekil2.17) [22].



Şekil 2.17 : Tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin yapısal izomerleri.

2.8.1.7 Oktasübstitüe ftalosiyaninler

Oktasübstitüe ftalosiyaninler periferal konumda 8 tane sübstitüent içermektedirler. Periferal okta(op) sübtitüe ftalosiyaninler uygun uzunlukta genellikle pentilden (-C_2H_5) daha uzun, alkil zincirli türevleri pek çok organic çözücüde çözünebilen ve genellikle sıvı kristal özellik gösteren 4,5-disübstitüe ftalonitril başlangıç maddesinden hazırlanan komplekslerdir[23].

Oktasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezinde genel olarak iki yöntem kullanılmaktadır: ilk yöntem başlangıç maddesi olarak 5,6-bis(etoksimetil), 3-diiminoizoindolin kullanılarak yapılır, ikinci yöntem ise reaksiyon verimi ilkine göre daha yüksek olduğu için en çok tercih edilen yöntemdir ve tek-izomerli ftalosiyaninler olan4,5-disübstitüe ftalonitriller kullanılarak yapılır.

2.8.2 Asimetrik ftalosiyaninler

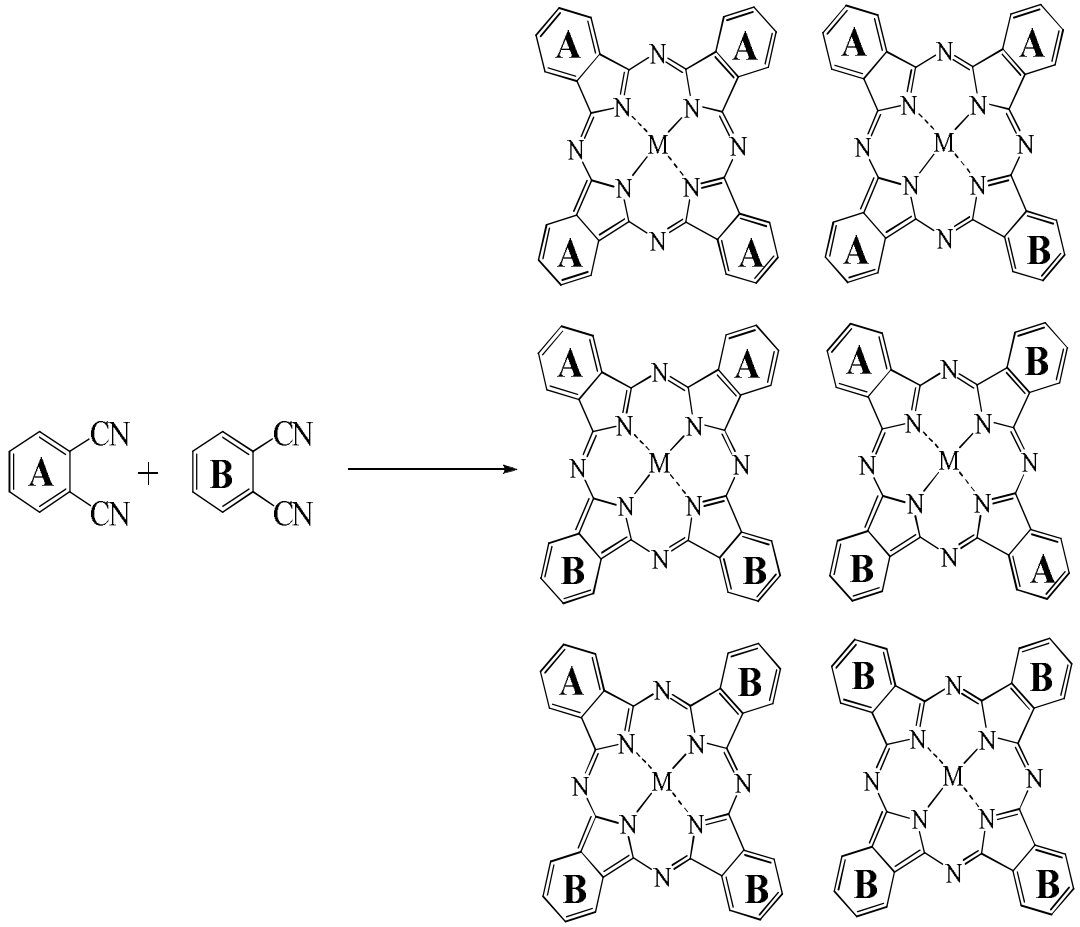
Asimetrik ftalosiyaninler iki ya da daha fazla farklı ftalonitril türevlerinin bir araya gelerek oluşturduğu izomer karışımıdır fakat bu izomerlerin birbirlerindenayrılmaları çok zordur. Asimetrik veya düşük simetrili ftalosiyaninler periferal pozisyonlarda farklı sübstitüentler içermelerinden dolayı asimetrik ftalosiyaninler olarak adlandırılırlar. Bu tip ftalosiyaninler ve porfirazinler kendilerine has organize özellikleri oldukları için oldukça ilgi çekerler. Asimetrik ftalosiyaninlerin çoğu sıvı kristal özellik taşımaktadır. Fakat farklı tür ftalosiyanin karışımı varlığında istenilen ürünün damıtılması ve izole edilmesi zorlaşır. Genellikle, asimetrik ftalosiyanin sentezlerinde verim diğerlerine oranla daha düşüktür.

Asimetrik ftalosiyanin sentezinde üç temel metot kullanılmaktadır.Bunlar istatistiksel kondenzasyon yöntemi, polimer destek sentez yöntemi, subftalosiyanin yöntemidir.

2.8.2.1 İstatistiksel kondenzasyon yöntemi

İstatiksel kondenzasyon yöntemi asimetrik ftalosiyanin hazırlanmasında kullanılan en eski sentez yöntemidir ve hala 3:1 oranında A_3B tipi bileşiklerin hazırlanmasında kullanılan en popüler sentez yöntemidir[24].
Bu yöntemle, sübstitüe ftalonitril yada diiminoizoindolin karışımının siklo tetraizomerizasyon sonucu asimetrik ftalosiyaninler elde edilir.

İki farklı ftalonitril bileşiği kullanıldığında teorik olarak 6 farklı ürün elde edilir. (Şekil 2.18). İki başlangıç maddesinin birbirleriyle olan oranları kontrol edilerek, istenilen asimetrik ftalosiyanin iyi bir verimle elde edilebilir. Stokiyometri bu tip reaksiyonlarda önemli rol oynamaktadır (özellikle 3:1 oranında ki reaksiyonlarda bir reaktant fazla kullanıldığında). Fazla miktarda reaktant kullanıldığında çok büyük miktarda ftalosiyaninler elde edilir, bunların sadece küçük bir miktarı A_3B tipidir. İstenilen asimetrik ftalosiyanin, standart kromatografik teknikler ile tepkime karışımından ayrılabilir. Bu yöntemle, istenilen ürünün özelliklerini elektronik karakter durumu ya da sübstitüent durumu belirler.

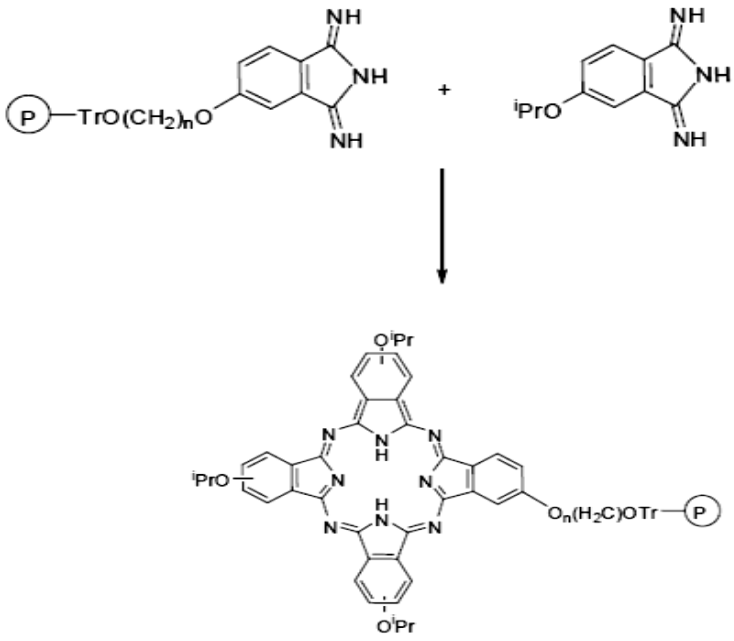


Şekil 2.18 : Asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerin genel sentez şeması.

2.8.2.2 Polimer destek sentez yöntemi

Leznoff ve arkadaşları tarafından geliştirilen polimer destek sentez yöntemi A_3B türü ftalosiyanin eldesinde kullanılan bir başka seçici sentez yöntemidir[25]. (Şekil2.19). Bu yöntem çözünmeyen bir polimer üzerine diiminoizoindolin veya ftalonitril bağlanması ve ardından diiminoizoindolin fazlalığı olan çözünebilir polimer reaksiyonunda ileri gelmektedir. Son olarakta, A_3B tipi istenilen ftalosiyanin polimer üzerindeki simetrik ftalosiyaninlerin kırılmasıyla elde edilir.

Bu yöntem yaygın olarak kullanılmamasına rağmen son zamanlarda katı faz sentezi için geliştirilmekte olan ve umut vaateden bir yöntemdir.

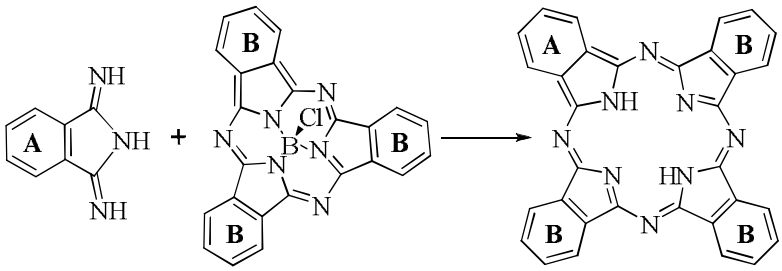


Şekil 2.19 : Asimetrik sübstitüe Pc'lerin polimer destek yöntemiyle sentezi.

2.8.2.3 Subftalosiyanin yöntemi

Subftalosiyanin (SubPc) 1972 yılında Meller ve Ossko [26] tarafından kazayla sentezlenmesi sonucu rapor edilmiştir. Bu grup merkezinde bor içeren ftalosiyaninlerle bor halonenürleri tepkimeye sokarak ftalosiyanin türevleri hazırlamaya çalışıyordu.Geometrik duyarlılığı olan subftalosiyanin çekirdeği diiminoizoindolin ya da süksinimid türevleri varlığında hızlı bir şekilde açılabilir ve A_3B tipi asimetrik ftalosiyanin verebilmek için diiminoizoindolin ile halka

genişlemesi reaksiyonu verebilir. Bu reaksiyon oldukça hassas ve seçicidir. Daha iyi verimle, kolon kromatografisiyle asimetrik ftalosiyanin kolay bir şekilde saflaştırılabilir ve reaksiyondaki bir ftalosiyanin seçiciliği bu metodun üstün yönüdür



Şekil 2.20 : Subftalosiyanin yöntemiyle asimetrik ftalosiyanin sentezi.

2.9 Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması

Sübstitüe olmamış metalli ve metalsiz ftalosiyaninler bazı yollarla saflaştırılabilirler. Sübstitüe olmamış ftalosiyaninler genelde süblimasyon tekniğiyle ya da derişik sülfürik asit içinde çözüp, buzlu suda çöktürme ile saflaştırılabilirler. Su ve organik çözücü kullanılarak basit bir yıkama veya ekstraksiyon işlemiyle de saflaştırma yapılabilir. Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin çözünürlük problemlerinden dolayı kritallendirme ve kromatografi teknikleri saflaştırmada etkili olmayabilir.

Organik moleküllere uygulanan daha yaygın saflaştırma yöntemleri çözünürlüğü fazla olan sübstitüe ftalosiyaninleri saflaştırmada kullanılabilir. Durgun fazla alumina ve silika kullanılan genel kolon kromatografi tekniği saflaştırmada uygulanabilir. Ayrıca kristallendirme ve ekstraksiyon yöntemleride kullanılabilir.Sübstitüe olmamış ftalosiyaninleri saflaştırmada kullanılan yöntemler bazı durumlarda kullanılmasına rağmen, sübstitüe ftalosiyaninlerin asit direncini azalttığından dolayı sülfürik asitle saflaştırma yöntemi genel olarak tercih edilmez.

Ayrıca ortamdaki yabancı maddeler, basit bir yıkama, ekstraksiyon veya organik çözücülerle ortamdan uzaklaştırılabilirler.

2.10 Ftalosiyaninlerin Başlıca Kullanım Alanları

Ftalosiyaninler periferal ve non-periferal pozisyonda bulunan sübstitüe grupla sayesinde kimyasal ve gaz sensör, non-lineer optik, fotodinamik terapi (PDT), sıvı kristal alanlarında geniş bir şekilde araştırmaları söz konusudur. Bu yüzden yeni

ftalosiyaninlerin ve türevlerinin uygulama alanları ve sentez çalışmalarının belirlenmesi oldukça fazla bir öneme sahiptir.

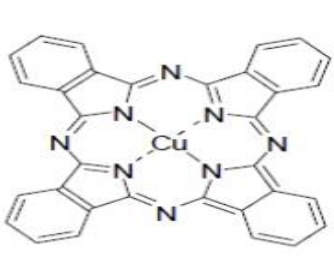
Sübstitüe olmamış ftalosiyanin türevlerinin su da ve organik çözücülerde çözünürlülüğü olmadığından dolayı bu molekülleri çözünür bir ürün haline getirebilmek oldukça büyük öneme sahiptir[27-28].

2.10.1 Pigment ve boyar madde olarak kullanımı

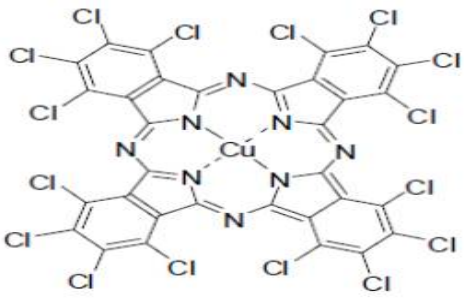
Bakır ftalosiyanin (Şekil 2.21) çok kararlı olması, çözünürlüğünün olmaması ve boyamada gösterdiği üstünlükten dolayı bulunduğu ilk zamanlarda mavi pigment olarak kabul görmüştür. 1935 yılında endüstüriyel olarak üretilmeye başlanmıştır.

Ftalosiyaninler pigment olarak kullanılmalarını yanı sıra boyar madde çeşitlerinde de oldukça fazla kullanılabilmektedirler. Bunlara örnek olarak; direkt ve reaktif boyalar, fiziksel ve kimyasal bağlarla bağlanan suda çözünen boyalar, fiziksel ve kimyasal bağlarda bağlanan çözücülerde çözünen boyalar, reaktif olmayan azo boyaları, azoreaktif boyalar, sülfür boyaları ve vat boyaları verilebilir. Çeşitli ftalosiyanin pigmentler, boyaları renklendirmede, plastikler, tekstil boyalarında ve baskı mürekkeplerinde, kullanılır. İnce partiküllü iyi dispers olan ftalosiyanin pigmentler de polimer çözeltisinin içine ilave edildikten sonra işlem yapılır. Sabunları, deterjanları ve diğer temizliyicileri renklendirmede bakır ftalosiyaninler kullanılmaktadır. Ayrıca bu ftalosiyaninin sülfonat türevleri tükenmez kalemlerde renklendirici olarakta kullanılmaktadır.

Yeşil ftalosiyanin olarak adlandırılan poliklorlanmış bakır ftalosiyanin türevleri (Şekil 2.21) otomobil kaplamaları, deterjan renklendirilmesi, asetat, polietilen ve polipropilen gibi polimerlerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır.



CuPc- Pigment PB-15



Ftalosiyanin yeşili-PG-7

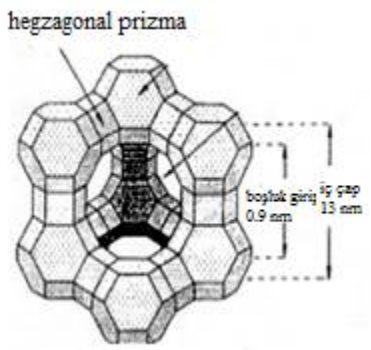
Şekil 2.21 : Bakır ftalosiyanin türevleri.

2.10.2 Katalizör

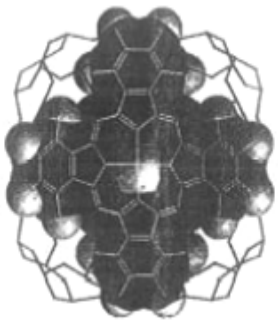
Ftalosiyanin bileşikleri koordinasyon yapmakiçin kullandığı metalin özelliklerine göre kataliz etkisi gösterebilir. Özellikle de redoks aktif metali içeren ftalosiyaninler birçok reaksiyonu katalizleyebilir. Ftalosiyaninler oldukça fazla oksidasyon reaksiyonlarını katalizleyebilirler.

Ham petrol içinde bulunan tiyolleri uzaklaştırmada kristal FePc ve CoPc kullanılmıştır. Bu yönteme ‘’Meroks Yöntemi’’ denmektedir. Meroks Yöntemi’ ndeki değişiklikler çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanin bağlanması ve silikajelden oluşan kolloidal parçacıklar kullanılmasını içermektedir.

Zeolit (Şekil 2.22) içerisine hapsedilmiş ftalosiyaninler (Şekil 2.23) oksidatif reaksiyonlar için elverişlidir. Bunun neden ise MPc’nin kendi oksidasyonuun engellenmesidir.



Şekil 2.22 : Zeolit molekülünün oyuk çapı.



Şekil 2.23 : Metalli ftalosiyanin molekülü hapsedilmiş zeloit modeli.

Ftalosiyaninlerin redoks reaksiyonları, birçok elektrokimyasal ve fotokimyasal reaksiyon için verimli ve seçici bir kataliz yöntemidir. Alkil gruplarından daha uzun zincirli olan perflorahekzil grubu taşıyan CoPc en yüksek katalitik etkiye sahiptir. Aşağıda metalli ftalosiyaninlerin oksijenle yükseltgenme reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri metal türüne göre değişimi verilmiştir.

CoPc >FePc >CuPc >ZnPc

2.10.3 Kimyasal sensör

Ftalosiyaninler yarı iletkenlik, elektriksel, optik ve redoks özellikleri nedeniyle sensör uygulamalarında oldukça fazla kullanılmaktadır[29].

Ftalosiyaninler tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında halojen (Cl_2, Br_2 ve I_2), ozon (O_3) ve azotoksit gibi gazları ve organik çözücü buhalarını algılarlar[30]. İndirgen ve yükseltgen gazların olduğu durumda iletkenlik özelliğini değiştiren kimyasallara karşı direnç gösteren ftalosiyaninler oldukça fazla çalışılmaktadır.

Bu değişimler oda sıcaklığında yapıldığından dolayı ve değişik organik yarı iletkenlere sahip ftalosiyaninler hazırlanıyor olabilmesinden dolayı ftalosiyaninler avantaj kazanırlar.

Ayrıca ftalosiyaninlerin optik özelliklerindeki değişimlerine dayanan sensörlerde oldukça fazla kullanılmaktadır. Elektron alan ya da veren gazlara maruz bırakılmış ftalosiyaninlerde UV-Vis spekturumlarında değişimler gözlenir. Örneğin Q bandının yüksek dalga boyuna kayması ve ince film renginin yeşilden kırmızıya dönmesi ya da kırmızıdan yeşile dönmesi gibi.

2.10.4 Optik veri depolama

Kompakt diskler (CD) üzerine optik veri depolanması son otuz yılda bilgisayar ve müzik endüstrisi için önemli bir yere sahip olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye yönelik olmuştur [31].

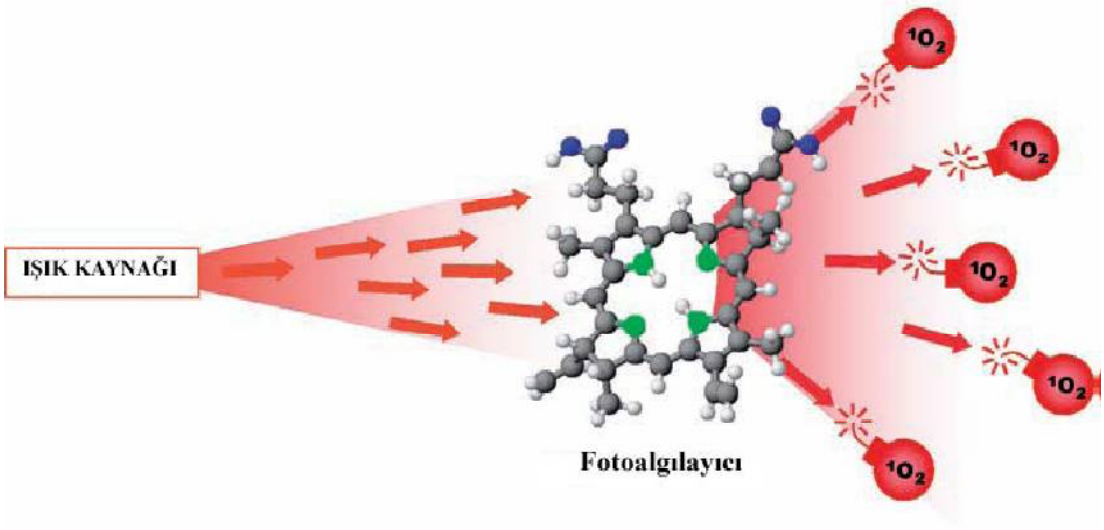
Yüksek kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diyod lazerleri için uygulanılabilirliği kanıtlanmış ftalosiyaninler ''bir kez yazılıp çok kez okunan'' diskler üzerine optik veri toplamada çok kullanılan maddeler olmuşlardır. İnce film haline getirilmiş

ftalosiyanin malzeme üzerine noktasal lazer ısıtma uygulandığında hedef maddeyi noktasal olarak süblimleştirir ve madde üzerinde oluşan noktasal delikler optik olarak okuma ve yazma gerçekleştirilir. Optik veri toplama alanında bu kadar ilgi görmesi mükemmel fotoalgılayıcı özelliğinden ileri gelmektedir.

2.10.5 Fotodinamik kanser tedavisi

Fotodinamik kanser terapisi (PDT) kanser tedavilerine eklenen yeni bir tedavi yöntemidir. 1995 yılında ilk fotodinamik tedavi FDA (Food and Drug Administaration-Amerika Gıda ve İlaç Dairesi) tarafından onaylandı. Bu yöntemin belli başlı kısıtlamalarının yanı sıra oldukça fazla avantajları vardır. Örneğin kemoterapinin verdiği yan etkiler bu yöntemde olmuyor. PDT klinik bir işlem olup bir boyar madde (fotoduyarlaştırıcı), ışığı hedeflenen dalga boylarında absorplayan bileşikler yani ftalosiyanin türevleri elde edildikten sonra,hastaya veriliyor. Hastalar, birgün boyunca karanlıkta dinlendirilirken boyar madde hasta vücudundan atılıyor.

Temeline değinilecek olursa, bir fotoalgılayıcı, ışık ve oksijen hastalıklı dokunun yok edilmesi için birlikte çalışırlar. Fotoalgılayıcı tek başına etkisi yoktur fakat absorpladığı ışık enerjisini oksijen molekülüne aktararak kimyasal olarak aktif olan singlet oksijen üretir. (Şekil 2. 24).



Şekil 2.24 : Singlet oksijen molekülü.

Bu şekilde ışık etkisi ile oluşan singlet oksijen hastalıklı hücreleri öldürür. Aktifleştirici ışığın da (UV veya IR) tek başına bir etkisi yoktur ve zararsızdır [32].

2.10.6 Sıvı kristal

Avusturyalı biyolog Reinitzer 1888 yılında kolesterol üzerine yaptığı çalışmalar sırasında iki erime noktasına sahip bir madde keşfetmiştir ve deneysel sonuçlarını Otto Lehmann ile paylaşmıştır[33]. Kolesteril benzoat bileşiği değişik sıcaklıklarla ısıtıldığında kristalografik ve mikroskopik olarak pek çok inceleme gerçekleştirilebilmiştir. Bu incelemelerin sonucunda yoğun bulanık ve akışkan halde kristal yapılar görülmüş ve ilk kez Lehmann tarafından tanımlanmıştır[34]. Sıvı kristal maddeler hem katının fizikokimyasal özelliklerini hem de sıvının fizikokimyasal özelliklerini gösterebilmektedir.

Sıvı kristal elektriksel yük uygulaması altında içerisinden geçen ışığın özelliklerini değiştirdiği keşfinden 80 yıl sonra gözlenmiştir. Bu keşifin ardından sıvı kristal malzemeler görüntü oluşturma denemelerinde kullanılmaya başlanmıştır. Sıvı kristal özelliği gösteren maddeler havacılık sanayisinde, bilgisayar ekranlarında, otomotiv sektöründe kullanılmaktadırlar.

Sıvı kristal ftalosiyaninlere bu kadar ilgi gösterilmesinin nedeni sahip oldukları tek boyutlu iletken olma potansiyellerinden kaynaklanmaktadır.

2.10.7 Non-lineer optik cihazlar

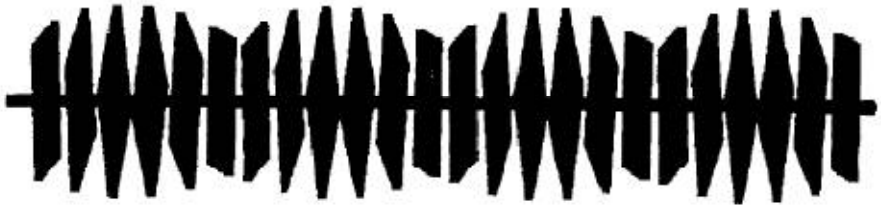
Non-lineer optik, ışığın non-lineer ortamda davranışını inceleyen bir optik bilim dalıdır. 1960'lı yıllarda lazer mekanizmasının sahip olduğu şiddetli lazer ışınlarının icadıyla beraber optik sensörlerin ve insan gözünün bu ışınlara karşı korunabilmesi için araştırmalar başlamıştır. Yapılan araştırmaların sonucunda bulunan yeni malzemeler içerisinde non-lineer özellik gösteren bileşikler sahip oldukları non-lineerlikleri, spesifik hızlı cevaplama süreçleri, oldukça geniş band spektrumlarında cevap vermeleri nedeniyle lazer ışınlarının etkisini azaltmada oldukça fazla öneme sahip bileşiklerdir.

Bu malzemelere, porfirinler, ftalosiyaninler, fullerenler ve orgonametalik bileşikleri örnek olarak verebiliriz. Özellikler porfirin ve ftalosiyaninler birçok yapısal özelliklerinin (halkaya bağlanan sübstitüentlerin) değiştirilmesiyle daha hızlı cevap süreci, ışığa ve ısıya daha duyarlı olmaları ve soğurma kayıplarının daha az olması nedeniyle amaca uygunluk sağlayabilmektedirler [35].

Ftalosiyaninler son zamanlarda ikinci harmonik nesil, üçüncü harmonik nesil ve optik azaltıcı cihazlarda kullanımı incelenmiştir. Ftalosiyaninlerin bir simetri merkezine sahip oldukları düşünüldüğünden dolayı non-lineer çalışmaların çoğu üçüncü nesil üzerine üretmek ilk hedef olmuştur. Asimetrik ftalosiyanin simetriye sahip olmadığından ve daha az sentezlendiğinden dolayı ikinci nesil özelliklerini incelemek daha az zahmetli olmuştur.

Daha düşük simetriye sahip olan ftalosiyaninler, telekominikasyon sistemlerinde kullanılmıştır. Bunun nedeni, ikinci mertebeden non-lineer özellik gösterdiklerinden dolayıdır. Bu düşük simetrili ftalosiyaninler makro halkaya elektron veren ya da elektron çeken sübstitüe grupların bağlanmasıyla elde edilirler. Subftalosiyaninler gibi simetri merkezine sahip olmayan ftalosiyaninler sahip oldukları yük-akış yapıları ile değişik derecelerde non-lineer cevapları verebilirler.

Konjugasyonun non-lineer optik özelliklere etkisini incelemek için daha çok şiş kebap ve merdiven türü ftalosiyanin esaslı polimerler kullanılmaktadır (Şekil 2.25)[36].



Şekil 2.25 : Şiş-kebap ftalosiyanin esaslı polimer gösterimi.

3. BOYAR MADDELER

Organik bileşik sınıfında yer alan boyar maddeler insanların yaşamlarında fark edilmemesine rağmen oldukça fazla kullanılan ve araştırma konusu olan maddelerdir. Organik boyar madde olarak en çok ilgi gören ise azo boyar maddelerdir. Bu tarz maddeler renk şiddetinin fazla olabilmesi için yapıda bulunan azota bağlı gruplardan en az birinin aromatik olması gerekir. Doğal halde bulunan boyar maddeler azota bağlı bulunmazlar ve bu yüzden sentetik olarak elde edilmektedirler.

3.1 Azo Boyar Maddeler

Boyama özelliğine sahip olan ve yapısında azo (-N=N-) grubu ihtiva eden maddelere azo boyar madde denir. Azo grubundaki azot atomları sp^2 hibritleşmesi yaparak karbona σ bağı ile bağlanırlar. Azo grubuna bağlanan karbon atomları alifatik ve ya aromatik yapılı olabilir. Alifatik yapılı karbon atomları boyar maddenin renk şiddetini düşürebilirler.Bu yüzden azo boyar maddelere bağlanan karbon atomlarından en az birinin aromatik yapılı olması gerekir. Azo boyar maddeleri üç şekilde formüle edilebilir: Ar_1-N=N-Ar_1 (aromatik azo bileşikleri), R_2-N=N-R_2 (alifatik azo bileşikleri), Ar-N=N-R (alifatik-aromatik azo bileşikleri).

Azo boyar maddeler genel olarak, tekstil sanayi, sentetik lifler, deri, plastik üretimi ve diğer sanayilerde başlıca kullanım alanları mevcuttur.

3.2 Azo boyar maddelerin sentezi

Azo boyar maddelerin sentezlenmesinde iki ayrı metod kullanılır. Bunlardan ilki azo grubu oluşturmasına dayanan, ikincisi ise üzerinde azo grubu bulunan bileşiklerle yapılan sentezdir.

Azo grubunun oluşturulmasına dayanan sentez yöntemleri

- Nitro bileşiklerinin indirgenmesi
- Aminobileşiklerinin oksidasyonu
- Aminlere nitro bileşiklerin katılması
- Kenetleme reaksiyonu

Azo grubu ihtiva eden bileşiklerle yapılan sentez yöntemleri

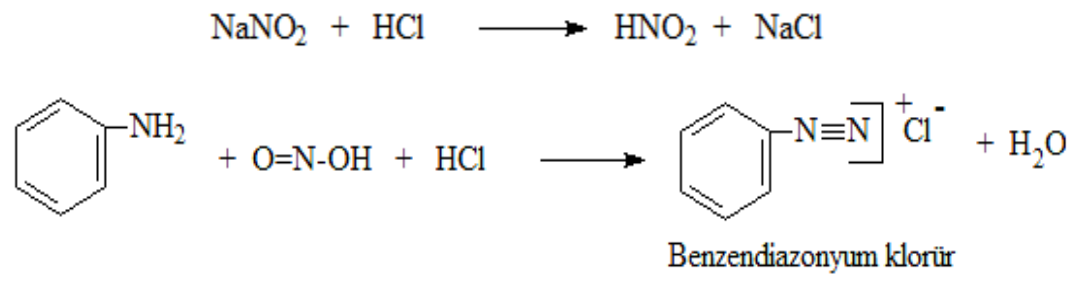
- Korunmuş amino gruplarının açılması
- Fenolik hidroksi gruplarının açillenmesi
- Amino azot bileşiklerinin açillenmesi
- Metal kompleks oluşturularak sentezlenmesi

Bunlardan en önemli metot tezin başlangıç maddesinin ticari olarak hazırlanmasını da içeren kenetleme reaksiyonudur. Boyar madde sentezi iki aşamada gerçekleşmektedir: diazolama reaksiyonu, kenetleme reaksiyonu.

a) Kenetleme reaksiyonu

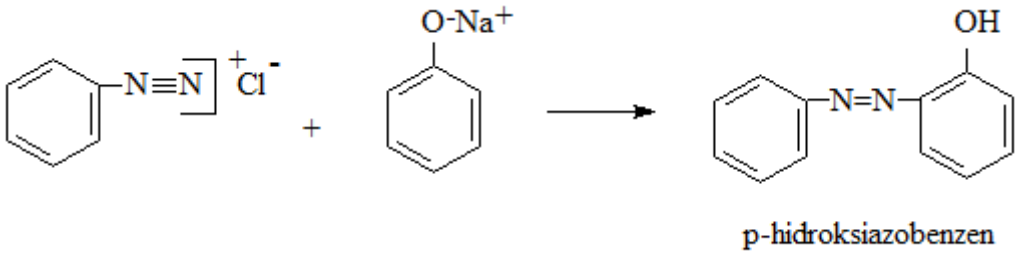
Diazolama reaksiyonu: Diazolama reaksiyonunda başlangıç maddesi olarak aromatik yapılı primer amin bileşiği kullanılır. Aromatik primer aminlerin sodyum nitrit ($NaNO_3$) ve asitlerle (HCl, H2SO4 gibi) tepkimesi sonucunda diazonyum tuzları elde edilir. Diazolama reaksiyonunda, diğer asitlerle elde edilien diazonyum tuzlarına nazaran daha kolay çözünebilen diazonyum tuzu elde edildiğinden dolayı HCl daha çok tercih edilir. Fakat zayıf bazik özellikte aminlerin kullanılması durumunda HCl'ye göre daha kuvvetli olan H2SO4 reaksiyon stekiyometrik olarak daha çok hidrojen ihtiyacı duyduğundan tercih edilir[37].

Diazolama reaksiyonu 1:3 oranında (1 mol aromatik amin ve 3 mol asit) gerçekleşmektedir. Asidin 1 molü ortamı asitlendirmede, diğer 1 molü nitröz asit oluşturmada, diğeride diazonyum tuzu oluşturmada kullanılır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 : Diazonyum tuzu oluşturma reaksiyonu.

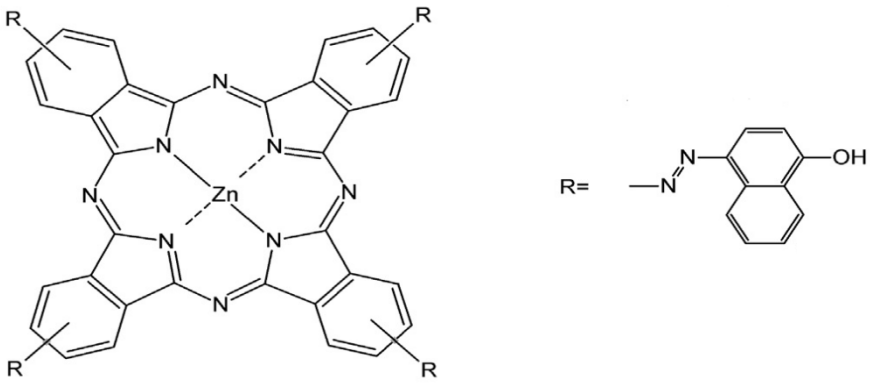
b) Diazonyum tuzlarının kenetlenmesi: Diazonyum katyonlarının aromatik halkaya bağlanması ile azo bileşikler oluşturmasına kenetlenme reaksiyonu denir. Diazonyum tuzu zayıf elektrofilik reaktif özelliği gösterdiğinden dolayı elekron verici sübstitüentler taşıyan bileşikler ile reaksiyon verir. Diazonyum tuzu elektrofilik özelliğinden dolayı aromatik primer, sekonder, tersiyer aminler, fenol gibi nükleofilik bileşiklerle tepkime verirler (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 : Diazonyum tuzunun fenolle kenetlenmesi.

4. AZO GRUBU İÇEREN FTALOSİYANİNLER

Xuejun Zhang ve arkadaşları[38], boyaya duyarlı güneş pillerinde azo grubu bağlı ZnPc'lerin doğrudan absorpsiyonu ve uygulamalarına yönelik çalışmalar yapmışlardır. Sentezledikleri maddeler tek yapılarında N=N çifte bağı içeren iki spektral tamamlayıcı fotojenerasyon (azo boyar madde ve ftalosiyanin) bileşimi olarak tanımlanan dört simetrik azo grubu içeren çinko ftalosiyaninlerdir(ZnPcs). Bu dört madde Fourier Transform infrared spektroskopi, UV-Vis spektroskopi, proton nükleer magnetik rezonans, kütle spektroskopi, elementel analiz, termogravimetrik analiz ve dönüşümlü voltametri ile karakterize edilmiştir. Azo grubu ihtiva eden ftalosiyaninlerin hepsi 300-800 nm aralığında geniş absorpsiyon piki göstermektedir. Dönüşümlü voltametri çalışmaları bu dört sentezlenen azo bileşiği bulunduran ftalosiyaninlerin HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin, etkili elektron vermeyi ve termodimanik olarak boya rejenerasyonunu sağlayabildiği gözlenmiştir. Termal kararlılık çalışmalarında da yeni bu maddelerin 200˚C 'nin üzerinde kararlı oldukları kanıtlanmıştır. Bu yeni bileşikler boyaya duyarlı güneş pillerinde test edildi ve birinin mükemmel voltaik özellik gösterdiği kayıt edildi.

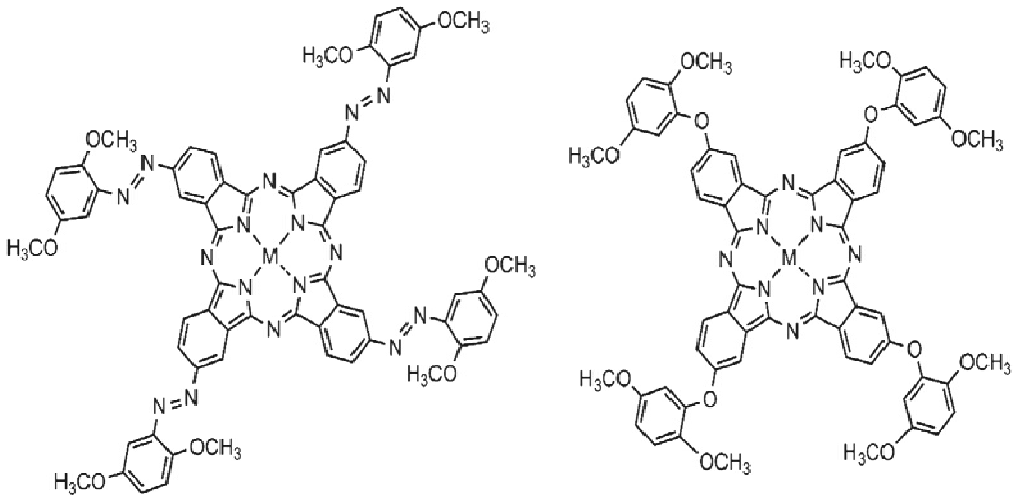


Şekil 4.1 : Zhang ve arkadaşları[38] tarafından sentezlenen ftalosiyanin.

Safinaz Şahin ve ekibi [39], yeni azo köprülü ftalosiyanin sentezi ve bu sentezlenen ftalosiyaninlerin toluen buharını algılama özelliklerini incelemişlerdir.

Klasik oksijen köprülü ftalosiyaninler sınırlı elektron delokalizasyonuna sahip olduğundan dolayı Pc molekülleri üzerinde konjügasyon özelliğini uzatmak için yeni azo köprülü ftalosiyaninler sentezlenmişler ve chemi resistor tipi sensörlere dayalı azo köprülü ftalosiyaninlerin uzun vadeli elektron delokalizasyonunun etkisisni toluen buharı üzerinde algılama özelliği incelemişlerdir. Spin kaplı filmlerin toluen buharı algılamada nem etkisi özelliğide incelenmiştir. Ulaşılan sonuçlar su buharı varlığında, gaz girişimlerinin nemli atmosferde sensörlerin toluene tepkisini düşürdüğü gözlenmiştir. Azo ve okso köprülü ftalosiyaninlerin gaz algılama özellikleri karşılaştırıldığında azo-köprülülerin okso-köprülülerden daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir.

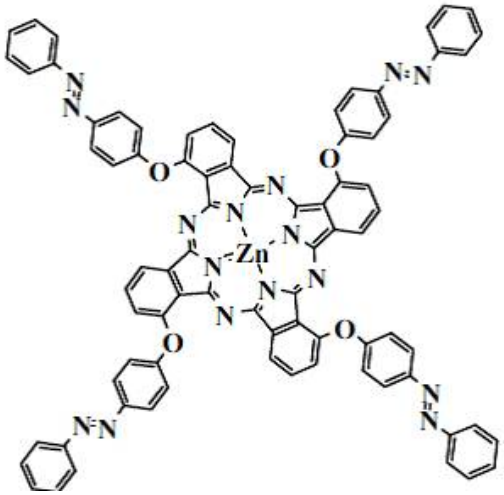
Bu amaçla bu çalışmada homolog ftalosiyanin serileri (azo-köprülü ve okso-köprülü ftalosiyanin) başarılı bir şekilde sentezlenmiş, karaterize edilmiş ve spektral özellikleri incelenmiştir. Sentezledikleri makrohalkaların toluen buharı algılama özellikleri spin kaplı filmler üzerinde incelenmiş ve bu filmlerin hassas yüzeylerinde iyi yanıt verme, kararlılık ve geri kazanım gibi özellikleri olduğu rapor edilmiştir. Gaz moleküllerinin film yüzeylerinde etkileşimi ne kadar karmaşık bir olay olsada, merkez atomu ve köprü birimlerinin sentezlenen makromoleküllerin toleun algılama özellikleri üzerinde önemli etkisi olduğu görülmüştür.



Şekil 4.2: Şahin ve ekibi [39] tarafından sentezlenen ftalosiyaninler (M: 2H, Zn).

Zhongyu Li ve ekibi [40], azobenzen grubu sübstitüe olmuş ZnPc'nin fotofiziksel ve non-lineer özelliklerini incelemişlerdir. Kloroform çözeltisi içerisinde azobenzen grubu ihtiva eden çinko ftalosiyaninin (azo-ZnPc) üçüncü dereceden optic lineerliği ve fotofiziksel özellikleri, sırasıyla UV-Vis spektral yöntemle ve 23 ps itme süresinde 532 nm'de Z tarama tekniği kullanılarak incelenmiştir.

Böylelikle, üçüncü mertebeden non-lineer kırılma katsayısı, non-lineer absorpsiyon katsayısı ve moleküler ikinci hiperpolarizibite elde edilmiştir. İncelenen azo-ZnPc molekülü büyük ikinci dereceden 10^{-30}esu mertebesindenmoleküler hiperpolarizibite olduğu görülmüştür. Ulaşılan tüm sonuçlar azo-ZnPc molekülünün non-lineer alandaki uygulamalar için potansiyel bir aday olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.3 : Li ve ekibi [40] tarafından önerilen azo- ZnPc kimyasal yapısı.

5. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Ftalosiyaninler çeşitli karakteristik özelliklerinden dolayı sentetik porfirin anologları gibi düşünülmektedirler. Ftalosiyaninlerin sahip oldukları bu karakteristik özellikler onların endüstriyel alanda ilgi çekmelerine neden olur. Ftalosiyanin makro halkasının elektron sistemi, görünür bölgede iç kabukta redoks aktivasyonuna yol açarak π-π^* geçişini sağlayan iki boyutlu 18-π elektron sisteminini temsil eder. Porfirin analoglarının davranışlarının aksine yakın infrared spektral bölgesindeki kuvvetli absorpsiyon, donör ve akseptör gruplarını birleştirmek için ftalosiyanini ilgi çekici hale getirir. Diğer bir taraftan ftalosiyanin halkaları yapısal esnekliğe sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı amaca yönelik farklı grupta sübstitüent eklenebilir, çıkarılabilir veya halka büyütülebilir.

Simetrik sübstitüe ftalosiyanin hazırlamanın çok çeşitli metodları olmasına rağmen, asimetrik sübstitüe ftalosiyanin hazırlamanın oldukça az yöntemi mevcuttur. Bu yüzden yakın zamanlarda asimetrik ftalosiyaninlerin sentezlerinin genişletilmesi üzerine çalışmalara önem verilmiştir. Bunun nedeni ise bu tip ftalosiyaninler eşsiz fizikokimyasal özelliklere ve yapısal yeteneklere sahip olmasıdır. Bu bileşiklerin malzeme biliminde değerli uygulamaları, özellikle optik sınırlama için non-lineer optik ve fotodinamik uygulamalarda kullanımı mevcuttur.

Bu çalışmada, makrohalkanın tetra-periferal pozisyonuna UV 'de 350-550 nm' de absorpsiyon yapan azo boyar madde olan Sudan IV (1-((E)-(2-metil-4-((E)-o-tolydiazenil)-fenil) maddesini bağlayarak daha geniş alanı tek seferde absorplama yapabilecek malzeme üretmektir. Bu amaçla, periferal konumlarda üç nitro grubu ve bir tane Sudan IV (1-((E)-(2-metil-4-((E)-o-tolyldiazenil)-fenil) grubu ihtiva eden A_3B türü yeni asimetrik metalsiz ve metalli ftalosiyanin sentezi yapılması amaçlanmıştır. Oluşan bu malzeme non-lineer uygulamalarda, güneş panelleri ve optik filtrelerde kullanılabilirliği düşünülmüştür. Ayrıca floresans özellikleri de incelenerek ftalosiyaninlerin uygulama alanına katkı sağlanmaya çalışılmıştır.

6. KULLANILAN CİHAZLAR VE KİMYASALLAR

6.1. Kullanılan Kimyasallar

-Petrol eteri, etil alkol, DMF (Dimetilformamid), Tetrahidrofuran, -Potasyum karbonat, Sodyum sülfat, CoCl2, 2-naftol, 4-nitroftalonitril, Silika jel, Kloroform, Diklorometan, HCl (% 37), DBU (1,8-diazabicyclo[5,4,0] undec-7-ene), Metanol, $Zn(OAc)_2$.

6.2 Kullanılan cihazlar

-Infrared spektrometre: Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR.

-Ultraviolet-visible spektrofotometre: Scinco Neosys-2000 double-beam UV.

-Floresans spektrofotometresi: Perkin-Elmer LS55.

-^{1}H-NMR spektrometre : Bruker 250 MHz.

7. DENEYSEL KISIM

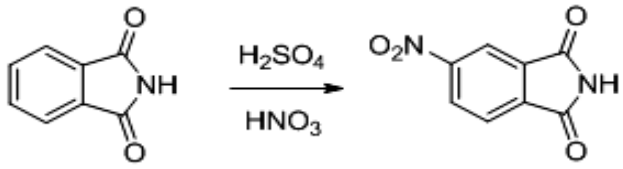
7.1 Başlangıç ve Yeni Maddelerin Sentezi

Ftalosiyaninlerin sentezi için birçok başlangıç maddesinden gidileceiğini söylemiştik. Bu çalışmada 4-Nitroftalonitril bileşiğinden başlanarak ftalosiyaninlerin eldesi sağlanacaktır. 4-Nitroftalonitril sentezi 3 aşamalıdır. 4-Nitroftalimid sentezi, 4-Nitroftalamid sentezi ve sonrasında istenilen ürünün sentezidir. Daha sonra Sudan IV bileşiği ile 4-Nitroftalonitrilin sentezi sonucunda da ligandımızın sentezi gerçekleştirilmiştir.

7.1.1 4-Nitroftalimid sentezi [30]

200 mL sülfürik asit (H_2SO_4) ve 50 mL dumanlı nitrik asit (HNO_3) buz banyosunda soğutulur, 40 g (272mmol) ftalimit porsiyonlar halinde reaksiyona eklenir ve 1-1,5 saat boyunca iç sıcaklık 10-15˚C geçmeyecek şekilde karıştırılır. Karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35˚C 'ye getirilerek yaklaşık yarım saatte bu sıcaklıkta karıştırılır. Böylelikle reaksiyondaki sarı parçacıklar çözünür. Bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra 0˚C 'ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suyun içine dökülür. Sarı renkli 4-nitro ftalimid çöktürülür, süzülür ve çöken madde nötralleşene kadar (pH=7) saf suyla yıkanır ve yaklaşık olarak 850-900 mL etanol ile kristallendirilir. Parlak sarı kristaller süzülür, soğuk etil alkolle yıkanır ve 80-90˚C vakumda kurutulur.

Verim: 36,5 g (%70), Erime noktası: 190˚C, $C_8H_4N_2O_4$(192 g/mol)

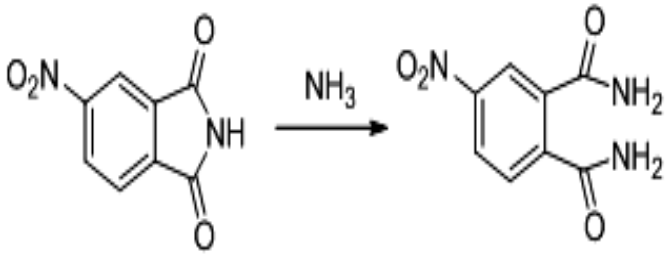


Şekil 7.1: 4-nitroftalimid sentez reaksiyonu**.**

7.1.2 4-Nitroftalamid Sentezi [30]

30 g 4-nitroftalimid %32'lik 160 mL amonyak çözeltisi içerisinde oda sıcaklığında 36 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon esnasında 4-nitroftalimit'den dolayı ilk başta sarı renk gözlenir, daha sonra 4-nitroftalamid oluşmaya başladığından dolayı beyaz

renk gözlenir. Karıştırma işleminden sonra, amonyak çözeltisi süzülür ve madde soğuk saf suyla ve THF ile nötralleşinceye kadar yıkanır. Verim: 24 g (%73), Erime noktası: 197˚C, $C_8H_7N_2O_3$(179 g/mol).

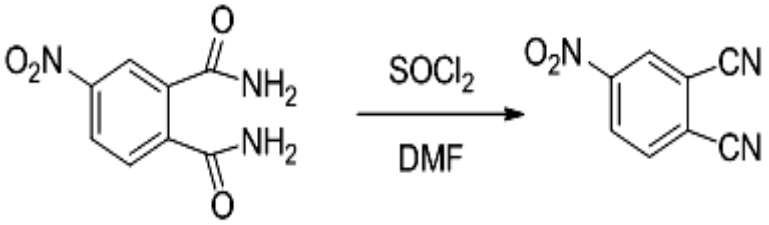


Şekil 7.2: 4-Nitroftalamid sentezi.

7.1.3 4-Nitroftalonitril Sentezi [30] (1)

70 mL kuru dimetilformamid (DMF) üç boyunlu balonda azot atmosferi altında 0'de buz banyosunda soğutulur ve 7,3 mL tiyonil klorür iç sıcaklık 5˚C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir ve azot geçişi kapatılır, kalsiyum klorür ($CaCl_2$) tüpü üç boyunlu balonun üstüne takılır. Böylelikle reaksiyondaki maddenin rengi sarıya döner. Sonra, 10 g (4 mmol) 4-Nitroftalamit 0-5˚C 'de porsiyonlar halinde reaksiyon balonuna eklenir. 1 saat buz banyosunda reaksiyon karıştırılmaya devam edilir. Buz banyosunda karıştırıldıktan sonra 2 saatte oda sıcaklığında karışım döndürülür ve 500 g buzlu suda çöktürülür. Beyaz çökelekler süzülür ve ilk once suyla daha sonra da %5'lik sodyum bikarbonat çözeltisiyle yıkanır. Sonrada tekrar suyla yıkadıktan sonra vakum fırınında 110-120˚C 'de kurutulur.

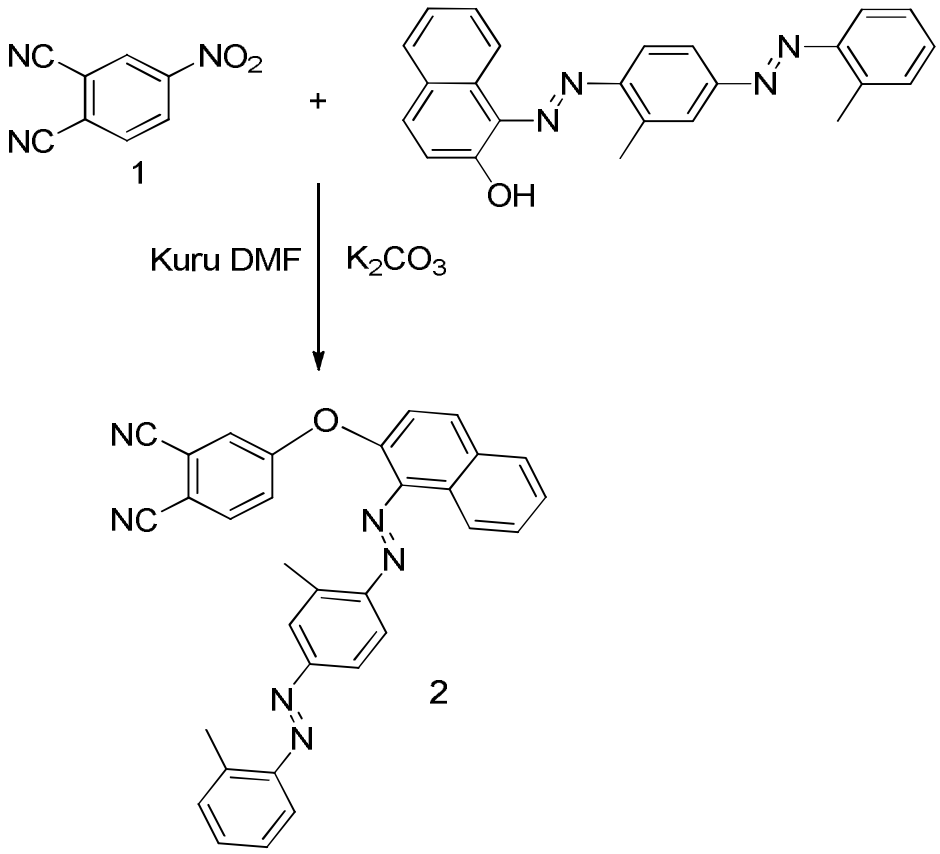
Verim: 7,4 g (% 90), Erime noktası: 141 °C, $C_8H_3N_3O_2$ (173g/mol)



Şekil 7.3: 4-Nitroftalonitril sentezi.

7.1.4 4-((1-((E)-(2-metil-4-((E)-o-tolidiazenil)fenil)diazenil)naftalen-2-il)oksi)ftalonitril (2)

4-Nitroftalonitril (1) (0,865 g, 5mmol) azot atmosferi altında kuru DMF içerinde çözünür ve 1-((E)-(2-metil-4-((E)-o-tolidiazenil)fenil)diazenil)naftalen-2-ol (Sudan IV) (1.9008 g, 5 mmol) oda sıcaklığında reaksiyon kabına yavaşça ilave edilir. 15 dakika oda koşullarında karıştıktan sonra, susuz K_2CO_3 (2 g, 14,5 mmol) yeterli derecede karışması için porsiyonlar halinde dikkatli bir şekilde 2 saat süreyle reaksiyon kabına ilave edilir. Daha sonra reaksiyon 24 saat boyunca karıştırılmaya devam ettirilir. Daha sonra karışım 1000 mL buzlu suda çöktürülür ve oluşan kırmzı renkli katı madde süzülerek toplanır,toplanan madde nötralleşene kadar (pH=7) suyla yıkanır. Ardından 100°C vakum altında kurutulur. Kırmızı kristal tozunu elde edebilmek için etanolle kristallendirme yapılır. Verim: 1.063 g (%42,01), $C_{28}H_{14}N_6O$ (508 g/mol)

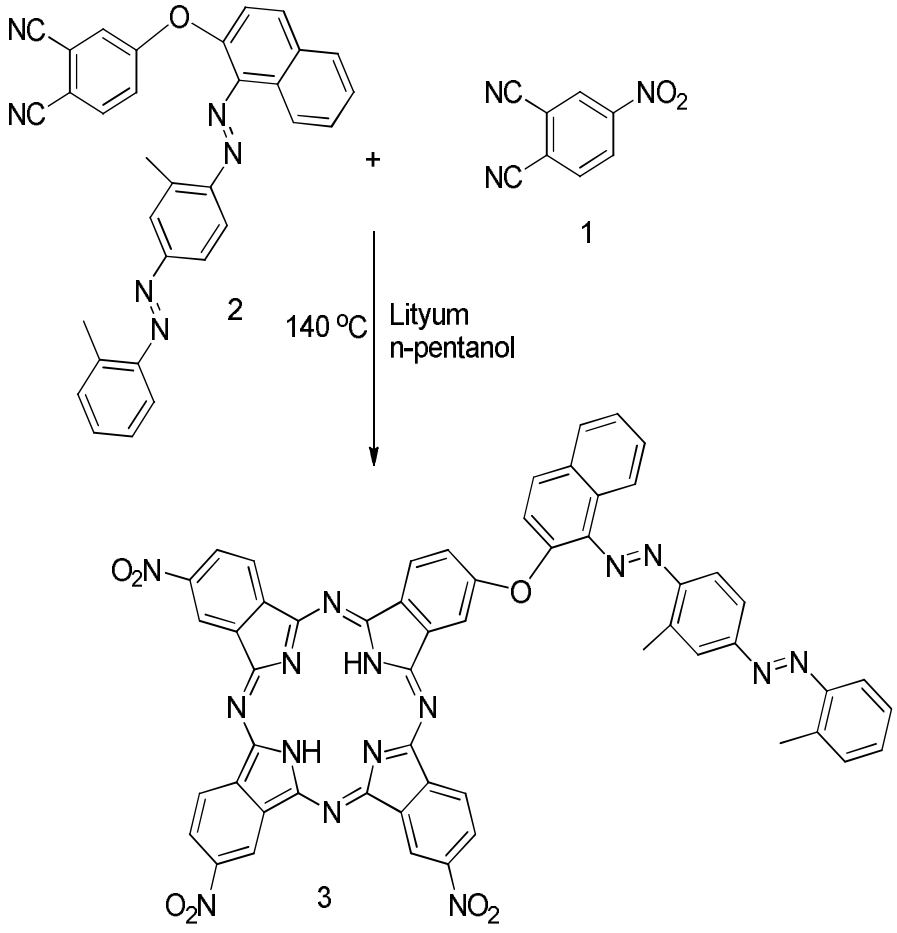


Şekil 7.4: Sudan IV ligand (2) Sentezi.

7.1.5 2,9,16–Tri-(nitro)-23–{1-((E)-(2-metil-4-((E)-o-tolidiazenil)fenil) diazenil)naftalen-2-oksi}oksi ftalosiyanin (3)

1,5 mg (0,5 mmol) lityum metali 1,5 mL n-pentanol içerinde çözünür ve 4-Nitroftalonitril (**1**) (0,176 g, 1,02 mmol) ve dinitril (**2**) (0,167 g, 0,33 mmol) bileşikleri deney tüpüne ilave edilir. 145°C'de 2 saat boyunca azot atmosferinde karıştırılır. Oluşan yeşil renkteki süspansiyon oda koşullarında soğutulur. Daha sonra karışım 200 mL soğuk suya yaklaşık olarak 1 mL DMF 'de çözünerek aktarılır ve bu soğuk su karışımına 4 mL konsantre hidroklorik asit (HCI) ilave edilir. Böylelikle, Li_2Pcs formları H_2Pcs formuna dönüşür.Yarım saat çökmesi beklenir, daha sonra çökelek süzülür ve soğuk metanolle yıkandıktan sonra vakumda kurutulmaya bırakılır. Kolon kromatografisiyle (hareketli faz için 1:10 hegzan/kloroform ve katı faz içinde silika jel) saflaştırma yapılır. Kırmızılı kısımlar ayrıldıktan sonra gelen üçüncü fraksiyon yeşil kısım (**3**) toplanır ve vakumda kurutulur.

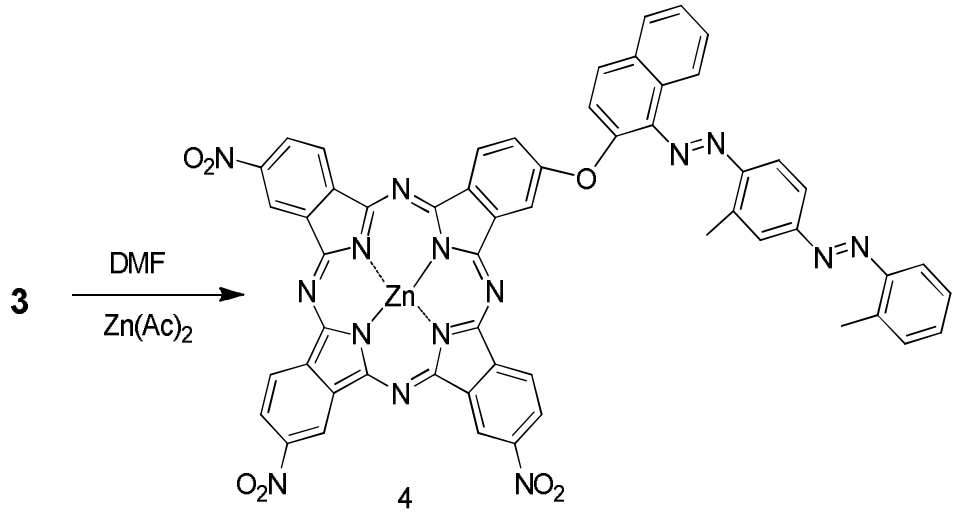
Verim: %10,53 (0,036 g), Erime noktası >200°C



Şekil 7.5: Asimetrik metalsiz ftalosiyanin sentezi (**3**)

7.1.6 2, 9, 16 – Tri-(nitro)-23–{1-((E)-(2-metil-4-((E)-o-tolidiazenil)fenil)-diazenil)naftalen-2-oksi}çinko(II)ftalosiyanin (4)

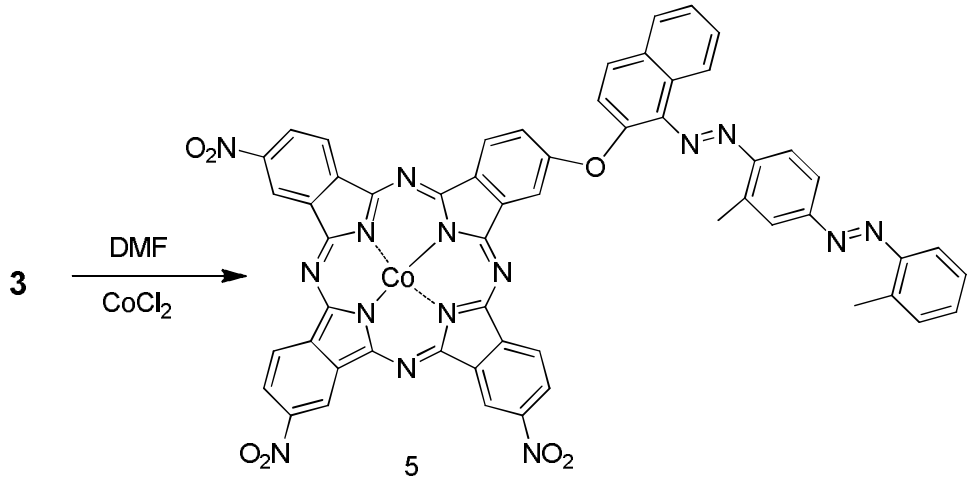
50 mg (0,048 mmol) **(3)** asimetrik metalsiz ftalosiyanin küçük bir balona alınır ve 1-2ml DMF'de çözünür. Karışıma yaklaşık 20-30 mg (0,16 mmol) çinkoasetat ($Zn(Ac)_2$) ilave edilip reaksiyon 24 saat boyunca 140°C sıcaklıkla geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon karışımı buzlu suda çöktürülür. Sonra saflaştıma işlemi, ilk başta kloroform ile yıkanarakiçerisinde kalan kırmızılı kısım uzaklaştırılır. Daha sonrada saflaştırma işlemi için metanolle yıkanarak vakumda kurutulur. Verim: % 55 (0,029 g)



Şekil 7.6: Asimetrik çinko ftalosiyanin sentezi (**4**).

7.1.7 2, 9, 16 – Tri-(nitro)-23–{1-((E)-(2-metil-4-((E)-o-tolidiazenil)fenil)-diazenil)naftalen-2-oksi}kobalt(II)ftalosiyanin (5)

30 mg (0,029 mmol) **(3)** asimetrik metalsiz ftalosiyanin küçük bir balona aktarılır 1-2 mL DMF' de çözülür.Reaksiyon kabındaki karışıma eldesi istenilen CoPc sentezini sağlamak için 20 mg (0,20 mmol) kobalt klorür ($CoCl_2$) ilave edilir ve 24 saat boyunca 145°C sıcaklıkta geri soğutucu altında kaynatılır. 24 saatin sonunda reaksiyon karışımı buzlu suda çöktürülür böylelikle DMF suda çözündüğünden çözücü ortamdan kolay bir şekilde ayrılmış olur. Ardından DMF-su karışımını ortamdan dekante ettikten sonra elde edilen bileşiğin saflaştırılması soğuk metanol-su karışımıyla için santrifüjden yararlanılarak yıkanır ve vakumda kurutulur. Verim: %64 (0,02 g).

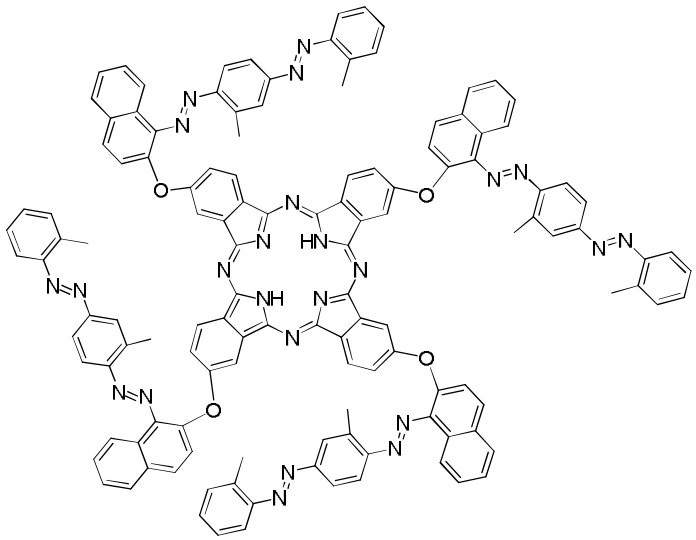


Şekil 7.7: Asimetrik çinko ftalosiyanin sentezi (**4**).

7.1.8 2, 9, 16, 23–{1-((E)-(2-metil-4-((E)-o-tolidiazenil)fenil)-diazenil)naftalen-2-oksi} ftalosiyanin (6)

2,5 mL amil alkol içerisinde 1,5 mg lityum metali çözünür ve üzerine 50 mg(0,09 mmol) **(2)** dinitril bileşiği ilave edilerek azot atmosferi altında 2 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılır. Daha sonra reaksiyon karışımı 200 mL buzlu suda çöktürülür. Çöken kısım süzülür ve suile yıkanır. Oluşan maddeyi saflaştıma işlemi kolon kromatografisinde 1:10 hegzan/kloroform hareketli fazı ve silika jel sabit faz kullanılarak yapılır.Kolondan gelen yeşil renkli kısım alınır.

Verim:%5 (0,02 g), $C_{128}H_{90}N_{24}O_4$(2028,24 g/mol).



Şekil 7.8: Sentezlenen simetrik ftalosiyanin.

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

8.1 Sentez ve Karakterizasyon

Asimetrik sübstitüe ftalosiyaninleri hazırlamak için üç farklı yaklaşım mevcuttur. Bunlar; iki farklı tip ftalonitril türevinin istatistiksel kondenzasyon reaksiyonu, makromoleküler taşıyıcılar üzerinde iki tip ftalosnitrilin katı-faz destek yöntemi ile reaksiyonu ve diiminoizoindolin birimiyle subftalosiyanin halka genişletilmesi yöntemidir. Bu çalışmada asimetrik sübstitüe ftalosiyanin sentezi için istatistiksel kondenzasyon metodu kullanılmıştır. Bu çalışmada bu yöntemin seçiminin nedeni nitril gruplarının önemli polarite farkının olmasındandır.

4-Nitroftalonitril (**1**) ve dinitril (**2**) başlangıç maddeleri olarak seçilmiştir. 4-((1-((E)-(2-metil-4-((E)-o-tolydiazenil)fenil)diazenil)naftalen-2-il)oksi)-ftalonitril (2) DMF içinde 4-nitroftalonitril (**1**) ve 1-((E)-(2-metil-4-((E)-o-tolydiazenil)fenil)diazenil)naftalen-2-ol (Sudan IV) bileşiklerinin oda sıcaklığında 12 saat boyunca karıştırılmasıyla hazırlanır. Potasyum karbonat (K_2CO_3) nükleofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonunda baz olarak kullanılmıştır.

Metalsiz asimetrik ftalosiyanin hazırlamak için kullanılan en yaygın metot ftalonitril veya diiminoizoindolin bileşiklerinin tetraizomerizasyonudur. Bu hedefe ulaşmanın en pratik yolu ftalonitril ile lityum alkoksit muamelesiyle alkali metal ftalosiyaninlerin elde edilmesi ve ardından mineral asit kullanılarak ftalosiyanin merkezindeki metal uzaklaştırılır ve metalsiz ftalosiyanin eldesi sağlanır. Bu çalışmada, A_3B tipi yeni tip metalsiz ftalosiyanin (**3**) sentezi için bu metot seçilmiştir. 4-Nitroftalonitril (**1**) ve dinitril (**2**) kondenzasyon karışımı n-pentanol içinde çözünmüş olan lityum metali ile reaksiyona sokuldu ve sonra HCI ile asitlendirilerek **3** numaralı ürün sentezlendi. Reaksiyon karışımı içinde mevcut bulunan özel türlerin miktarlarını modifiye etmek amacıyla 1:3 oranında başlangıç maddeleri kullanıldı. Bunlar orta verimle elde edildi (**2**: %42,01, **3**: %10,53) ve karakterizasyon özellikleri incelendi(^{1}H NMR, IR, MALDI ve UV-Vis spektrum). Verilerin tayin edilen yapılarla tutarlılığı gözlendi.

2 numaralı bileşiğin kuvvetli absorpsiyon bandı IR spektrumunda 2233 cm^{-1}civarında ftalosiyanine dönüşün sırasında kaybolan C≡N titreşimlerine karşılık

geldi. **3** numaralı ftalosiyaninin IR spektrumunda 3290 cm^{-1}'de N-H gerilme bandları gözlemlendi.

2-3 numaralı bileşiklerin kuvvetli C-H gerilme bandları yaklaşık olarak 2955-2860 cm^{-1}'de kuvvetli olarak gözlemlenerek mevcut olan aromatik yan zincirlerin varlığı doğrulandı.

2-3 numaralı bileşiklerin ^{1}H-NMR spekturumları önerilen yapılarla tutarlıdır. $CDCl_3$ içerisinde metalsiz ftalosiyaninin (**2**) ^{1}H-NMR spektrumunda 7,93-7,30 ppm aralığında aromatik protonlar gözlendi. **3** için, ftalosiyanin çekirdeğinin aromatik protonları 8,20-7,34 ppm aralığında ortaya çıktı.

Önerilen yapıların kütle spektrumları da onaylandı. Sırasıyla, **2** numaralı bileşiğin moleküler iyon pikleri 507.126 $[M]^+$'de gözlendi.**3**numaralı ftalosiyaninin m/z=1050.562 $[M]^+$.

Metalsiz ftalosiyanin eldesi sağlandıktan sonra ftalosiyaninlerin kullanım alanlarına katkı sağlamak amacıyla metalli ftalosiyaninlerde buradan çıkılarak elde edildi.

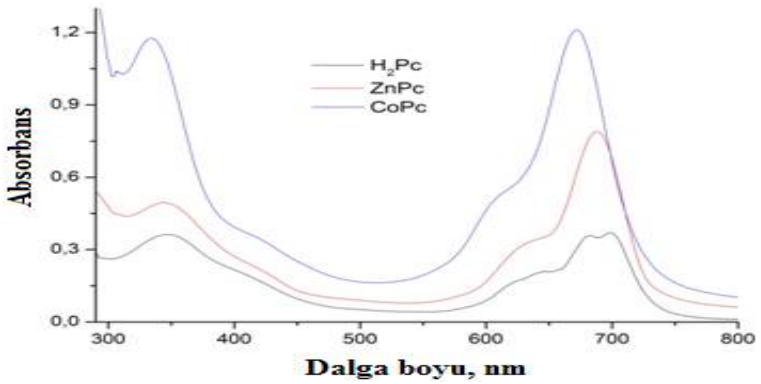
Metalsiz ftalosiyaninlerden metalli ftalosiyaninlerin sentezi için kullanılan en yaygın yöntem kaynama noktası yüksek olan bir çözücü içerisinde metalsiz ftalosiyanin ve elde edilmek isteninlen metalli tuzunun 24 saat boyunca azot atmosferinde karıştırılmasıdır. Bu çalışmada da **4** ve **5**numaralıftalosiyaninlerin eldesi için en uygun olan bu yöntem tercih edildi. **4** numaralı ftalosiyanin sentezi için; **3** numaralı ftalosiyaninin $Zn(OAc)_2$ile DMF içerisinde 24 saat boyunca azot atmosferinde kaynatıldı ve reaksiyon karışımı buzlu suda çöktürülerek DMF ortamdan uzaklaştırıldı. Kolon kromatograifisi kullanılarak saflaştıma çalışmaları yapılarak ürün en saf halde edildi. **5** numaralı ftalosiyanin içinde $CoCI_2$ tuzu kullanıldı ve **4** ile aynı işlemler uygulandı. Bu ftalosiyaninler düşünülen verimle elde edildi (**4**: %55, **5**: %64) ve karakterizasyonları gerçekleştirildi (^{1}H-NMR, MALDI, IR, UV-Vis spekturumu).

4 ve **5** numaralı ftalosiyaninlerin IR spektrumlarında genel hatlarıyla metalsiz ftalosiyanin (**3**) ile benzer spektrum elde edildi ve genel fark 3290cm^{-1}'de iç çekirdeğe ait N-H gerilme pikleri spekturumda gözlenmedi. Bu ftalosiyaninlerde de kuvvetli C-H gerilme bandları yaklaşık olarak 2955-2860 cm^{-1}'de kuvvetli olarak gözlemlenerek mevcut olan aromatik yan zincirlerin varlığı doğrulandı.

4 numaralı ftalosiyaninin ^{1}H-NMR spekturumu önerilen yapı için uygunluğu gözlendi. Ftalosiyanin çekirdeğinin aromatik protonları 8,35-7,19 ppm'de gözlendi.

8.2 UV- Görünür Bölge Spektrumları

Sübstitüe olmuş MPc ve H_2Pc ftalosiyaninlerin görünür bölgede Q bandı olarak bilinen kuvvetli absorpsiyon bantları 600-700 nm'de ortaya çıkmaktadır.Bu aralık aynı zamanda metalli ve metalsiz ftalosiyaninleri birbirinden ayırt etmek için karakteristik bir bölgedir. Metalsiz ftalosiyaninler de 600-700 nm aralığındaki şiddetli piki (Q bandı) ikiye yarılır. Bunun nedeni metalsiz ftalosiyaninlerin merkezinde bulunan iki proton iyonu D_{4h} simetrisini D_{2h} simetrisine düşürür. Metalli ftalosiyaninler ise aynı bölgede güçlü tek bir banda sahiptir. B (SORET) bandı olarak adlandırılan absorbsiyon bantları UV-Vis bölgede 300-400 nm'de gözlemlenmektedir. Bu B bandları Q bandlarına göre daha az şiddetlidir. THF içinde metalsiz ftalosiyaninin (**3**) B bandı 350nm'de gözlemlenirken, Q bandı 670 nm ve 720 nm'de ikiye yarılmış halde gözlenmiştir ve buda metalsiz ftalosiyanin sentezinin başarılı bir şeklide olduğunu göstermiştir. THF içinde UV-Vis spektrumları alınan bileşiklerin spektrumları Şekil 8.1 'de verilmiştir. THF içinde **4** ve **5** numaralı ftalosiyaninlerin (sırasıyla Zn ve Co) elektronik absorpsiyon spektrumları 680 nm (**4**) ve 695 nm (**5**) kuvvetli Q bantları ortaya çıktı ve UV-Vis bölgesinde B bantları 350 nm'de gözlenmiştir. **4** ve **5** numaralı ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları **3** numaralı ftalosiyaninle karşılaştırıldığında Q bandı bölgesindeki yarılmaların kaybolduğu gözlenmiştir ve Pc halkasına metalin katıldığı doğrulanmıştır.

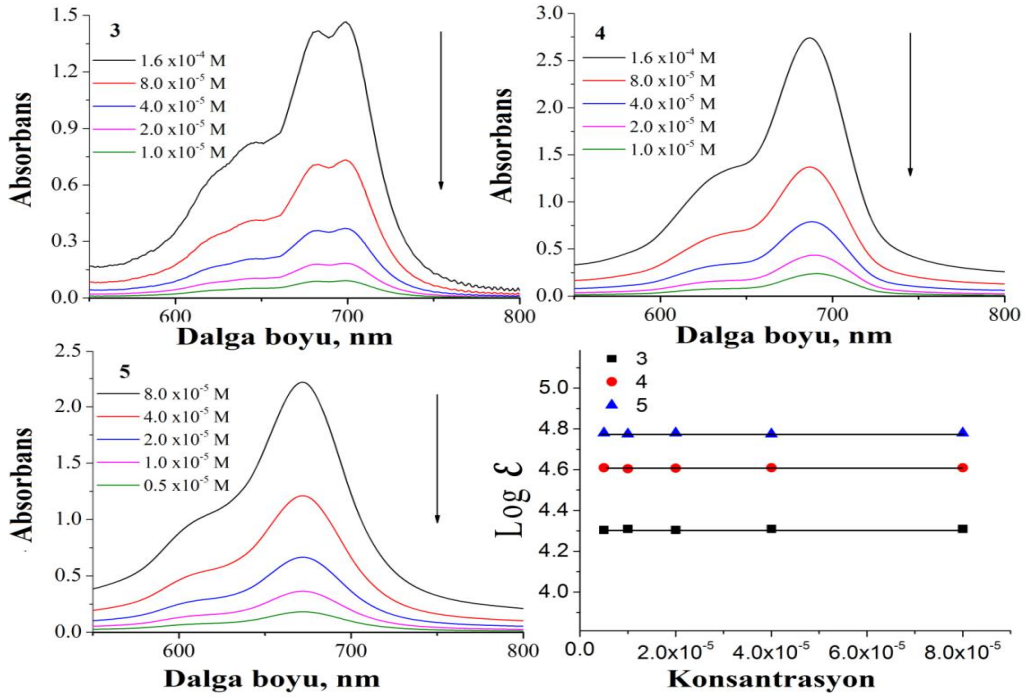


Şekil 8.1: 3, **4**, **5** numaralı ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları ($1,6x10^{-4}$M).

8.3 Agregasyon Çalışması

Dimerik türlerinin sebebiyet verdiği agregasyon türleri yüksek absorbansa sebep olur ve zayıf bir pik olarak kuvvetli Q bandının zayıf dalga boylarında görülür. Metalsiz ftalosiyanin (**3**) ve bunun metal türevlerinin (**4**, **5**) elektronik absorpsiyonları incelendiğinde, kuvvetli Q bandının yüksek enerjiinin hemen yanında 620-640 nm aralığında zayıf pikler gözlenir. Bu bantların agregasyon sonucu olup olmadığını görebilmek için belirli konsantrasyon aralığında absorpsiyon ölçümleri alınmıştır. **3** numaralı ftalosiyanin için konsantrasyon çalışma aralığı (1,6 x 10^{-4}- 2 x10^{-5}M), **4** numaralı ftalosiyanin için konsantrasyon çalışma aralığı (1,6 x 10^{-4}- 2 x 10^{-5}M) ve **5** numaralı ftalosiyanin için konsantrasyon çalışma aralığı (1,6 x 10^{-4}- 2 x 10^{-5}M) seçilerek agregasyon çalışması yapıldı (Şekil 8.2).

Agregasyon eğiliminin olmadığı Q bandının absorpsiyon maksimumunun konsantrasyon arttığında dahi aynı kaldığı gözlemlenerek anlaşıldı.



Şekil 8.2: Sırasıyla **3**, **4**, **5** numaralı ftalosiyaninin agregasyon eğilimi.

Belirtilen konsantrasyonlar aralığında Lambert- Beer Kanuna uygun olan saf monomerik formların varlığında molar absorpsiyon katsayısı hemen hemen sabit kalmaktadır.

8.4 Floresans Çalışması

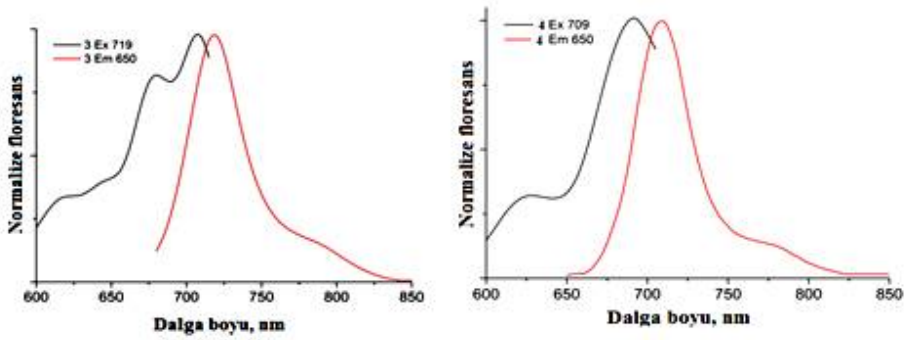
3 numaralı ftalosiyaninin Q band titreşimi 683 nm ‘ de uyarılarak ve **4** numaralı ftalosiyanin 688 nm ‘ de uyarılarak bu komplekslerin THF içinde floresans davranışları incelenmiştir. **3** numaralı ftalosiyaninin floresans ölçümü verilmiştir (Şekil 8.3). **3** numaralı asimetrik metalsiz ftalosiyanin ve **4** numaralı asimetrik metalli ftalosiyaninin sırasıyla floresans emisyon pikleri 719 nm ve 709 nm ‘ de ortaya çıkmıştır (Çizelge 8.1).

Çizelge 8.1 : THF içindeki ftalosiyaninlerin (**3-5**) absorpsiyon, uyarılma ve emisyon spektral verileri.

Bileşik	**Q Bandı λ_{max}, (nm)**	**(log ε)**	**Uyarılma λ_{Ex}, (nm)**	**Emisyon λ_{Em},(nm)**	**Stokeskayması Δ_{Stokes}, (x10^5 cm^{-1})**
3	683, 699	4,29, 4,31	681, 708	719	5,00
4	688	4,61	691	709	4,76
5	681	4,78	-	-	-
ZnPc	666[a]	5,19[a]	666[a]	673[a]	14,28[a]

[a] Ref. [41].

Stokes kayması ftalosiyanin komplekslerinin ve onların ftalosiyanin türevlerinin ortaya çıktığı bölgede yaklaşık 15-20 nm olarak gözlemlendi .**3** numaralı ftalosiyaninin uyarılma spekturumu kızıl spektral bölgesinde iki omuzlanma gösterir ve emisyon maksimumu metalli ftalosiyanine (**4**) göre daha düşük enerjide görülür.



Şekil 8.3: THF içinde **3** ve **4** numaralı ftalosiyaninin emisyon ve uyarılma spektrumu

4 numaralı bileşiğin uyarılmış emisyon ve absorpsiyon Q bandları karşılaştırıldığında **4** numaralı bileşiğin temel hal absorpsiyon konfigürasyonu ve uyarılmış hal konfigürasyonun aynı olduğu ve uyarmadan etkilenmediği gözlenmiştir.

Floresans kuantum verimi (Φ_F) aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$\Phi_F=\Phi_{F(Std)} = (FA_{Std}\eta^2/ F_{Std}A\eta^2_{Std}) \quad (1)$$

F ve F_{Std} sırasıyla ftalosiyaninlerin floresans eğrilerinin altında kalan alandaki türetilmiş ve standart alanlardır ve A ve A_{Std} sırasıyla örneğin absorpsiyonu ve standardın uyarılmasıdır. η ve η_{Std} sırasıyla örnek ve standart için kullanılan çözücünün refraktif indeksidir.

Çinko ftalosiyanin DMF ile standardize edilmiştir (Φ_F=0.23) Hem örnek hemde standart aynı dalga boyunda emisyon vermektedir.Buda PhotochemCAD programı Strickler-Berg eşitliği kullanılarak doğal ömür süresi (τ_0) hesaplanmıştır. Sonuç olarak floresans ömür süresi (τ_F) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\Phi F = \tau_F/ \tau_0 \quad (2)$$

3 ve **4** numaralı bileşiğin floresans kuantum verimi (Φ_F) Çizelge 8.2 ‘ de verilmiştir. **3** ve **4** numaralı ftalosiyaninlerin ölçülen floresans kuantum verimleri, sırasıyla oda sıcaklığında 0,23 ve 0,25 olan DMF içindeki ZnPc ve sübstitüe olmamış ZnPc ‘ninkinden daha düşüktü.

Çinko (II) Pc (**4**) ‘nin ΦF değeri metalsiz Pc bileşiğine (**3**) göre daha yüksektir. Floresans ömrü floresan öncesi uyarılmış durumda fluorofor ortalama süresini belirtir ve değeri doğrudan floresan kuantum verimine eşittir. İç dönüşüm ve fluorofor floresan ömrünü kısaltansistemler arası geçiş gibi faktörler dolaylı olarak Φ_F değerini azaltır. Bunun bir sonucu olarak, doğal fluorofor ortamı floresan ömrünü belirler. Sübstitüentler daha fazla söndürme yaptıklarından dolayı **3** ve **4** numaralı ftalosiyanin komplekslerinin τ_F değerleri (sırasıyla, 0,39 ve 1,75) THF içindeki sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerle karşılaştırıldığında daha düşük olarak gözlenmektedir. Doğal ışınım ömrü (τ_0) ve floresans için hız sabitleri değeri (k_F) de Çizelge 8.2’ de gösterilmiştir. Çalışılan ftalosiyanin kompleksilerinin k_F değeri THF içindeki sübstitüe olmamış ZnPc ‘den daha yüksek değere sahiptir.

8.5 1,4- Benzokinon (BQ) kullanılarak Floresans Sönümleme Çalışması

Ftalosiyanin kompleksleri (**3** ve **4**) üzerine floresans söndürme deneyleri komplekslerin sabit bir konsantrasyonuna kadar BQ 'nun farklı konsantrasyonlarda ilave edilmesi ile gerçekleştirilmiştir ve karışımlara BQ sırasıyla 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 M konsantrasyonlarında eklenmiştir. Her eklenen BQ konsantrasyonunda **3** ve **4** numaralı bileşiklerin floresans spektrumları kaydedilmiştir ve BQ konsantrasyonuna bağlı olarak floresans şiddetindeki değişimler Stern- Volmer (SV) eşitliği ile hesaplanmıştır. Stern-Volmer Eşitliği:

$$I_0 / I = 1 + K_{SV}[BQ] \quad (3)$$

I ve I_0 sırasıyla sönümleme olduğu ve olmadığı ortamlar florofor floresans şiddetini gösterir. [BQ], söndürücünün konsantrasynudur ve K_{SV} Stern-Volmer sabitidir ve bimoleküler söndürme sabiti (k_q) ve τ_F 'in ürünüdür.

$$K_{SV} = k_q \times \tau_F \quad (4)$$

I_0 /I değeri hesaplanır ve Eşitlik (4)' e göre [BQ] ya karşı grafik çizilir ve K_{SV} değeri eğimden belirlenir.

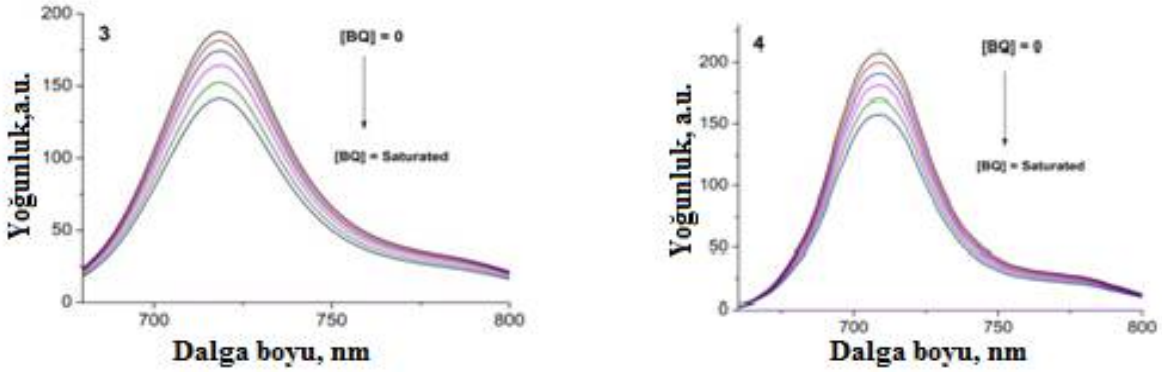
Çizelge 8.2: THF içindeki (3,4) ftalosiyaninlerin floresans söndürme verileri ile birlikte fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri.

Bileşik.	Φ_F	τ_F (ns)	τ_o(ns)	k_F (s^{-1})(x10^8)[a]	K_{SV}	k_q/ (x10^{11} s^{-1})
3	0,13	0,39	2,99	3,33	65,37	1,68
4	0,21	1,75	8,35	1,20	62,66	0,36
ZnPc	0,25[b]	2,72[b]	10,9[b]	0,92[b]	4,85[b]	1,78[b]

[a] k_F floresans sabiti. Değerlerin hesaplandığı eşitlik $k_F = \Phi_F/\tau_F$.

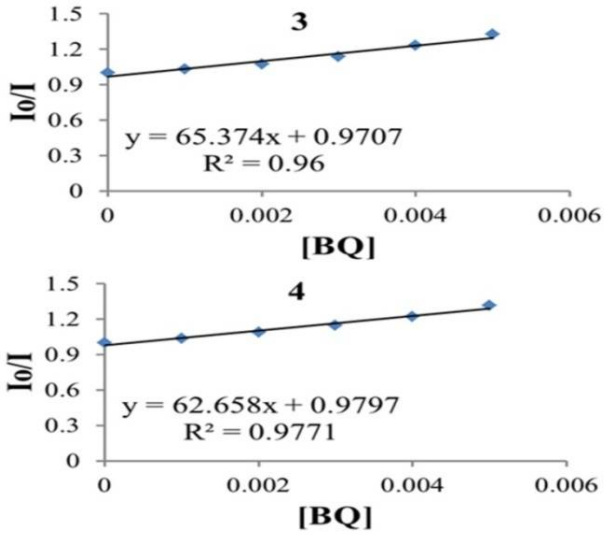
[b] Ref. [41]

Ftalosiyanin kompleksleri (**3** ve **4**) için THF içinde çözünen BQ ile floresans söndürme çalışmaları bimoleküler reaksiyonların kontrollü difüzyonunu sabit tutan Stern-Volmer kinetiğine uygun yapılmıştır. Şekil 8.4 ' de **3** numaralı ftalosiyaninin floresans emisyon spektral değişimini ve **4** numaralı ftalosiyaninin floresans emisyon spektral değişimini göstermektedir.



Şekil 8.4: 3 ve **4** numaralı ftalosiyaninlerin farklı BQ konsantrasyonlarında floresans emisyon spektral değişimleri.

Stern-Volmer çalışılan ftalosiyaninler de difüzyon kontrollü çalışma mekanizmalarını gösteren düz çizgiler verdi. Şekil 8.5' de grafik eğimleri K_{SV} değerlerini vermektedir ve Çizelge 8.2'de listelenmiştir. **3** ve **4** numaralı ftalosiyaninlerin K_{SV} değerleri THF içinde sübstitüe olmamış ZnPc 'nin kinden daha düşüktür.



Şekil 8.5: 3 ve **4** numaralı ftalosiyaninlerin Stern-Volmer eğrileri.

KAYNAKLAR

[1] **Bekaroğlu, Ö.,** (1996), "Review: Phthalocyanines Containing Macrocycles", Appl.Organometallic Chem., **10**:605-622.

[2] **Huheey, J.E., (**1978), Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity, *HarperInternational Edition* INT-35-034030, New York

[3] **Dandrige, A.G., Dunworth, S.W., Drescher, H.A.E and Thomas, A.L. (ICI), (**1929).Scottish Dyes, United Kingdom Patent, No: GB322169.

[4] **Kobayashi, N., (**1999), Current Opinion in Solid State and Materials Science, 4, 345-353.

[5] **Hanack, M., Sastre, A. and Torres, T. (**1995). Synthesis of novel unsymmetricalmonoaminated phthalocyanines, *Permagon*, 0040-4039(95)01781-X, 8501-8504.

[6] **Bidermane, I., (**2014). Structure and electronic properties of phthalocyanine films on metaland semiconductor substrates, *Université Pierre et Marie Curie*, **NNT** :2014PA066036

[7] **McKeown, N.B., (**1998). Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge

[8] **Moser, F.H., Thomas, A.L.,** (1983). The Phthalocyanines: Properties. CRC Press

[9] **De Diesbach, H ., Von Der Weid, E.,** (1927). Quelques sels complexes des o-dinitril avec le cuirve et la pyridine. *Helvetica Chimica Acta,***10(1)**:886888.

[10] **Dandridge A.G.,Dreacher, H.a.E., Thomas, J.,**(1929). G.B. Patent. GB 1928-14415. GB 322160

[11] **Berthold, H.,** (2008). Synthesis of a phthalocyanine scaffold as a core of highlyglycosylated dendritic structures and a novel fluorenyl spiro-annelatedphthalocyanine, Doctoral dissertation for the granting of the dgree 'doctorrerum naturalium' at the Department of Chemistry Faculty of Mathematics,Informatics and Natural Sciences University of Hamburg

[12] **Calvin, M., Fischer, M.S., Templeton, DH. AndZalkin, A.,**(1971). Structure and chemistry of the porphyrins.The crystal and molecular structure of the monohydrated dipyridinated magnesium phthalocyanine complex, *J. Am.Chem. Soc.,***93(11)**, 2622-2628.

[13] **Choy, C.K.,Kenney, M., Knox, K. and Mooney, J.R.,** (1975). Determination of the SiPc-O-SiMe bond angle common to the shift reagent

compounds $(CH_3)_3SiO(PcSiO)_xSi(CH_3)_3$(X = 1-5) by an induced shift technique and determination of the structure of $PcSi[OSi(CH_3)_3]_2$ by x-ray crystallography, *J. Am. Chem. Soc.,***97(11)**, 3033-3038.

[14] **Lever, A.B.P., Licoccia, S., Magnell, K., Minor, P.C. and Ramaswamy, B.S.,**(1982). Mapping of the energy levels of metallophthalocyanines via electronic spectroscopy, electrochemistry and phptochemistry. In: *ACS Symp. Series*, **201**, 237-252.

[15] **Hush, N.S. and Woolsey, I.S.,**(1971). The electronic absorption spectra pf phthalocyanine monomers and dimers, *Mol. Phys.*, **21**, 465-467.

[16] **Leznoff C. C., Lever A. B. P.,**(1993) *Phthalocyanines Properties and Applications Vol. 3.*, VCH Publishers, New York.

[17] **E. Orti, J. L. Bredas, C. Clarisse.,**(1990). Electronic structure of phthalocyanines: Theoretical investigation of the optical properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals, *J. Chem. Phys.*, **92,** 1228.

[18] **Matlaba, P.M.,**(2002). Synthesis of zinc phthalocyanine derivatives for possible use in photodynamic therapy, *Master Thesis Rhodes University.*

[19] **Wöhrle, D., Eskes, M.,Shigehara, K., Yamada, A.,**(1993). A simple synthesis of 4,5-disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines. *Synthesis*, (2):194-196.

[20] **Galanin, N.E., Shaposhnikov, G.P. andYakubov, L.A., (**2007). Synthesis and spectral properties of sandwich meso-tetramethyltetrabenzoporphyrin-phthalocyanine complexes with lutetium, erbium yttrium and lanthanum, *Russian Journ.of Org. Chem.,***44**, 921-926.9

[21] **Bloise, E. Dyrda, G., Hofer, M., Mele, G.,Slota, R. and Sole, R.,**(2012). Novel lipophilic lanthanide bis-phthalocyanines functionalized by pentadecylphenoxy groups: synthesis, characterization and UV-photostability, *Molecules*, **17**, 10738-10753.

[22] **Drew, D.M. and Leznoff, C.C.,** The synthesis of pure 1,11,15,25-tetrasubstitutedphthalocyanines as single isomers using bisphthalonitriles, *York University Depart. Of Chem.*

[23] **Ahsen, V., Bekaroğlu, Ö. And Koray, A.R.,** (1986). Preparation of novel, soluble phthalocyanine with crown ether moieties, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,***127**, 932-933.

[24] **Ahsen, V., Dudkin, S.V., Dumoulin, F., Hirel, C., Gürek, A.G. and Nemykin, V.,** (2014). Synthetic approaches to asymmetric phthalocyanines and their analogues, *Arkivoc*, **(i)**, 142-204

[25] **Erdem, S.S., Hammer, R.P., Nesterova, I.V. and Soper, S.A.,**(2008). Solid-Phase Synthesis of Asymmetrically Substituted "AB_3-Type" Phthalocyanines, *NIH Public Access,* **73(13)**:5003-5007.

[26] **Jones, A.J.,** (2005). An Investigation into the Ring-Enlargement Reactions of Boron Subphthalocyanine and Boron Subnaphthalocyanine, *Eastern Michigan University.*

[27] **Atsay, A., Gul, A., Kocak, M.B.,**(2014). A new hexadeca substituted non-aggregating zinc phthalocyanine. *Dyes and Pigments,* **100**:177-183.

[28] **Gursoy, S.,Cihan, A., Kocak, M.B., Bekaroglu, O.,** (2008). Synthesis of new metal-free and metal-containing phthalocyanines with tertiary or quaternary aminoethyl substituents. *Monatshefte Fur Chemie,* **132(7)**:813-819.

[29] **Kobayashi, N., Lever, A.B.P., (**1987). Cation or Solvent-Ġnduced Supermolecular Phthalocyanine Formation: Crown Ether Substituted Phthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*,**109 (24)**, 7433–7441.

[30] **Young, J.G., Onyebuagu, W.,**(1990). Synthesis and Characterization of Di-disubstituted Phthalocyanines, *J. Org. Chem.,* **55(7)**, 2155-2159.

[31] **Emmelius, M., Pawlowski, G., Vollmann, H.W.,** (1989). Materials for opticaldata storage. *A*ngewandte *Chemie-International Edition in English,* **28(11)**:1445-1471.

[32] **Baumgartner, R., Krammer, B., Pottier, R., Stepp, H.,** (2006). Photodynamic Therapy with Ala, RSC Publishing.

[33] **Reinitzer, F.,** (1888). Beiträge zur Kenntniss dess Cholesterins. *Monatshefte Fur Chemie,* **9(1)**:421-441.

[34] **Lehmann, O.,** (1889). Über fliessende krystalle. *Zeitschrift für Physikalische Chemie,***4**:462-472.

[35] **McKeown, N.B.,**(1998). Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press.

[36] **Moser, F.H., Thomas, A.L.,** (1983).*The Phthalocyanines, Vol. 1: Properties*, BocaRaton, Florida. CRC Press.

[37] **Kabay, N.,** (2002). Yeni o,o'- dihidroksi azo boyarmaddelerin metalkomplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması. Yuksek Lisans Tezi,Pamukkale Universitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli

[38] **Han,M., Zhang, X., Zhang, X., Liao, C., Zhu, B., Qiaoling, Li.,** (2015).Azo-coupled zinc phthalocyanines: Towards broad absorption and application in dye-sensitized solar cells, Polyhedron **85**:864–873.

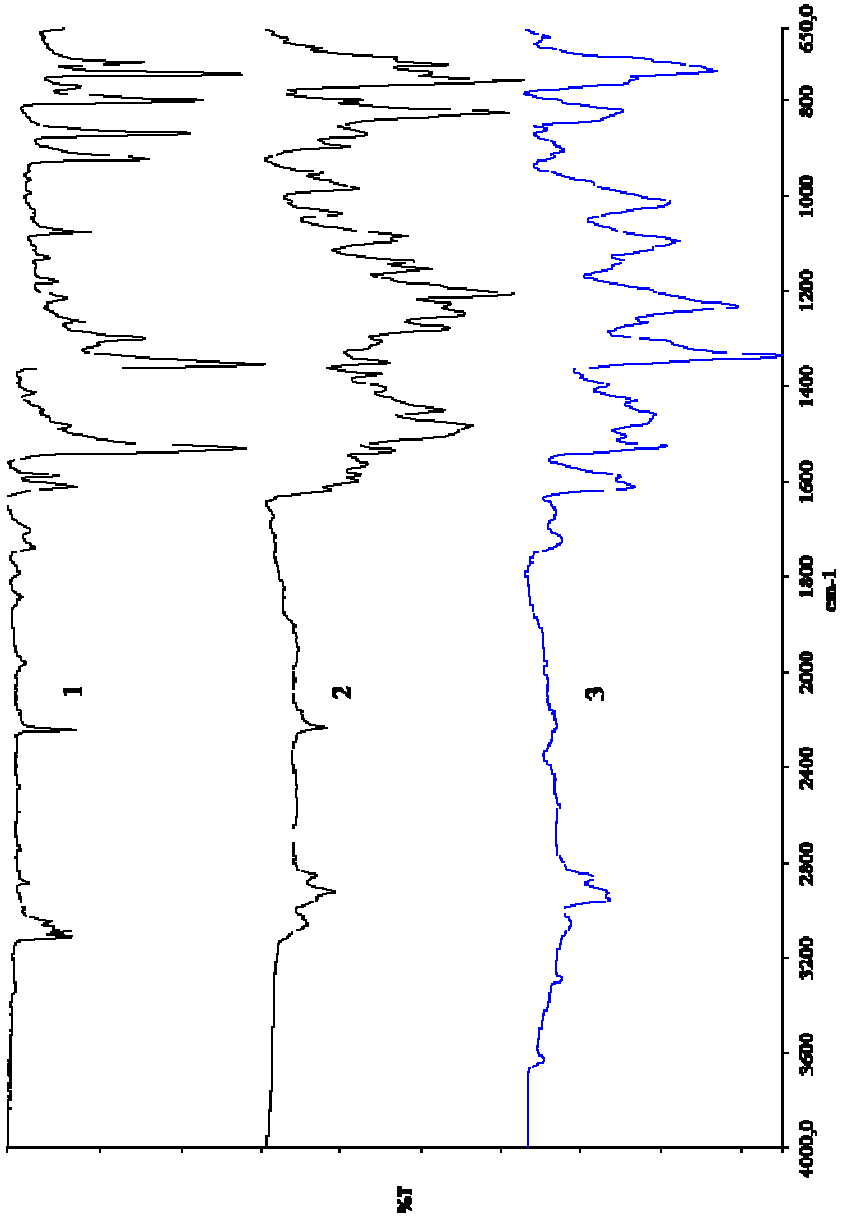
[39] **ŞahinS.,Altun S., Altındal A., Odabaş Z.,** (2015). Synthesis of novel azo-bridged phthalocyanines and their toluene vapour sensing properties, Sensors and Actuators B **206**:601–608.

[40] **Li, Z., Xu, S., Chen, Z., Zhang, F.,** (2014). Photopysical and nonlinear optical properties of an azobenzene substituted zinc phthalocyanine, Optik**125**:3833-3836.

[41] **Saka ET, Durmus M and Kantekin H.,** .(2011). Solvent and central metal effects on the photophysical and photochemicalproperties of 4-benzyloxybenzoxy substituted phthalocyanines, *J Organomet. Chem***696**: 913-924.

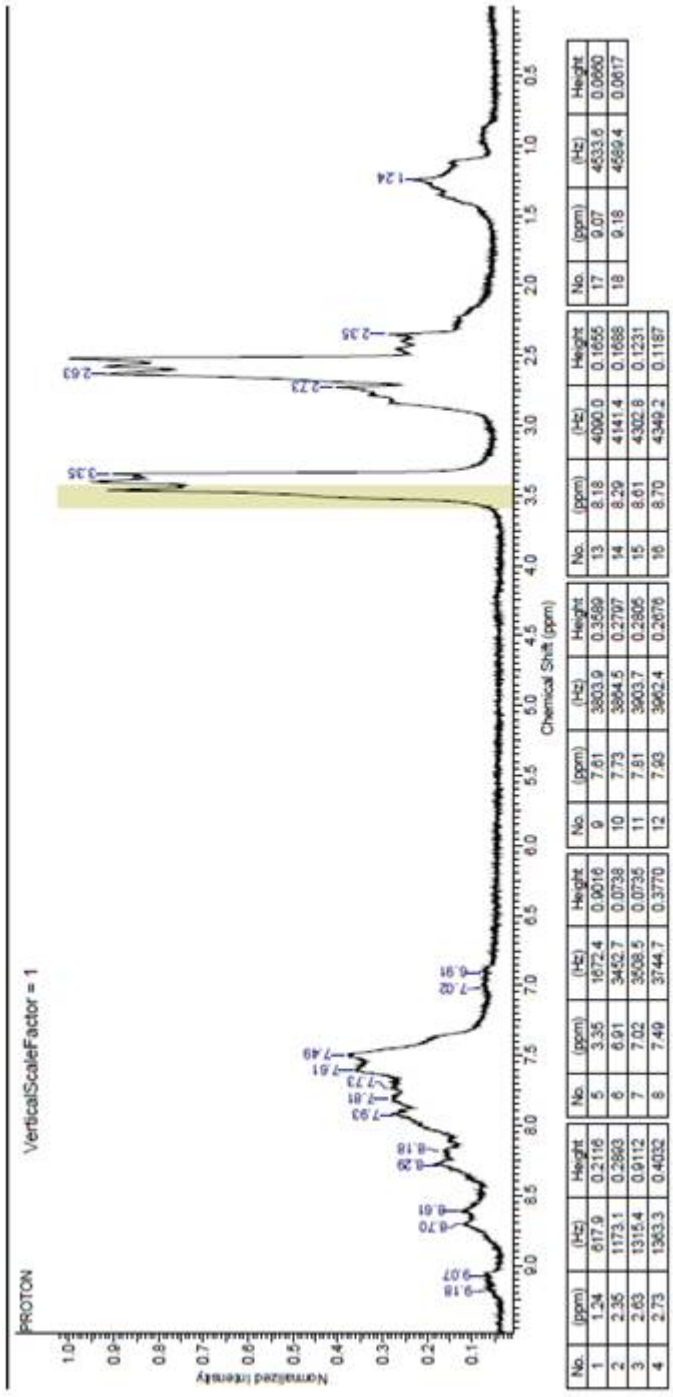
EKLER

EK A 1



Şekil A 1: **1**,**2**,**3** bileşiklerinin FT-IR spektrumu.

EK A 2



No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	1.24	617.9	0.2116
2	2.35	1173.1	0.2863
3	2.63	1315.4	0.9112
4	2.73	1363.3	0.4032

No.	(ppm)	(Hz)	Height
5	3.35	1672.4	0.9016
6	6.91	3452.7	0.0738
7	7.02	3508.5	0.0735
8	7.49	3744.7	0.3770

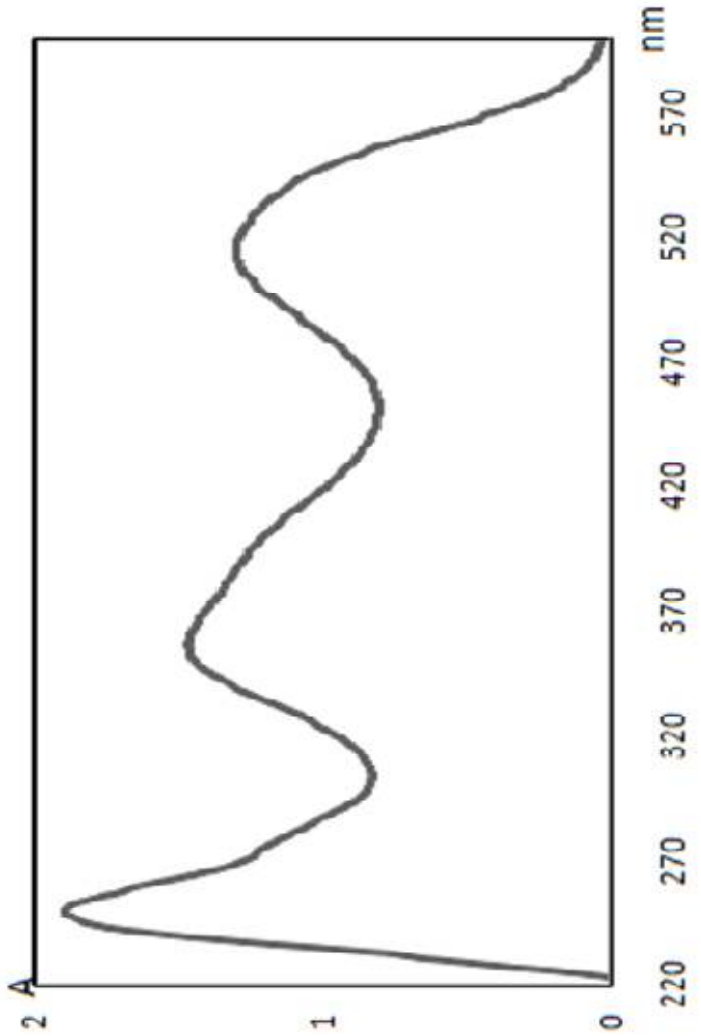
No.	(ppm)	(Hz)	Height
9	7.61	3803.9	0.3589
10	7.73	3864.5	0.2797
11	7.81	3903.7	0.2805
12	7.93	3962.4	0.2676

No.	(ppm)	(Hz)	Height
13	8.18	4090.0	0.1665
14	8.29	4141.4	0.1688
15	8.61	4302.8	0.1231
16	8.70	4349.2	0.1187

No.	(ppm)	(Hz)	Height
17	9.07	4533.6	0.0960
18	9.18	4589.4	0.0617

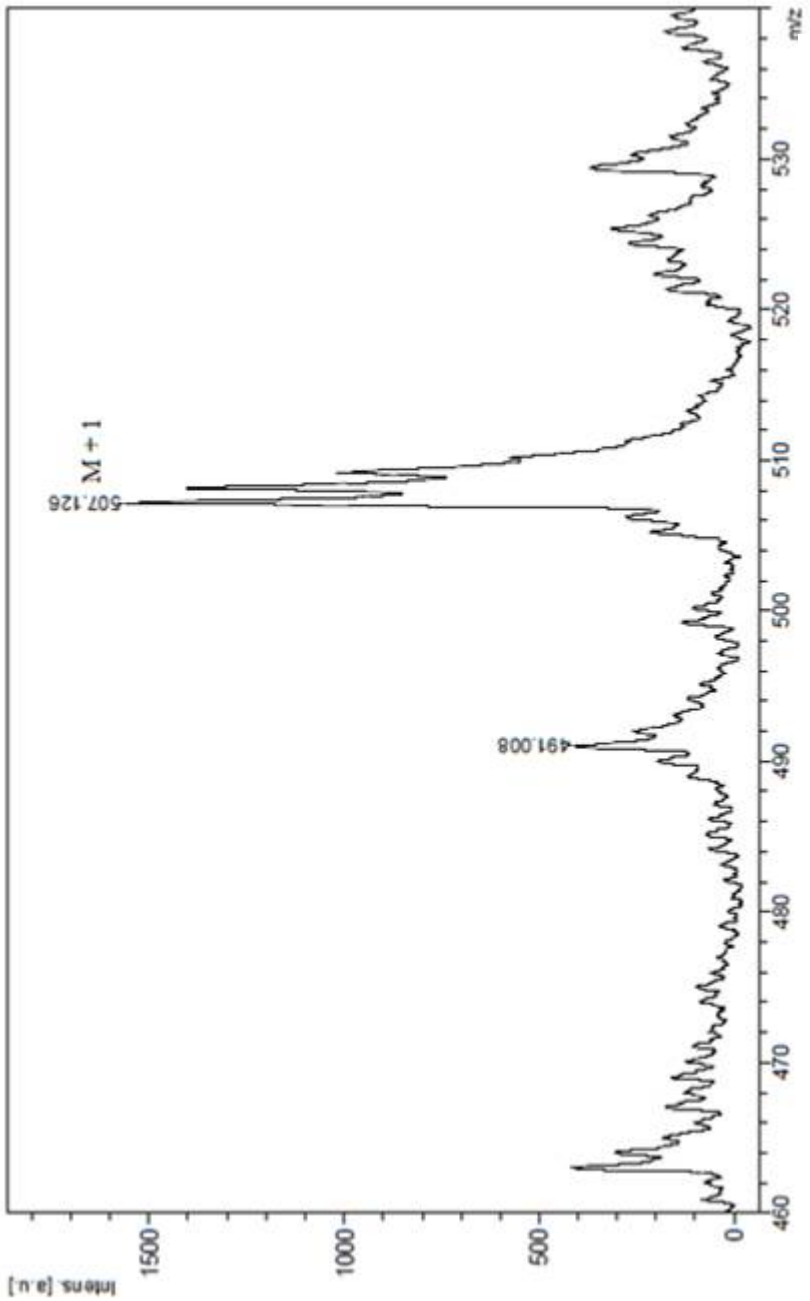
Şekil A 2: **2**bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu.

EK A 3



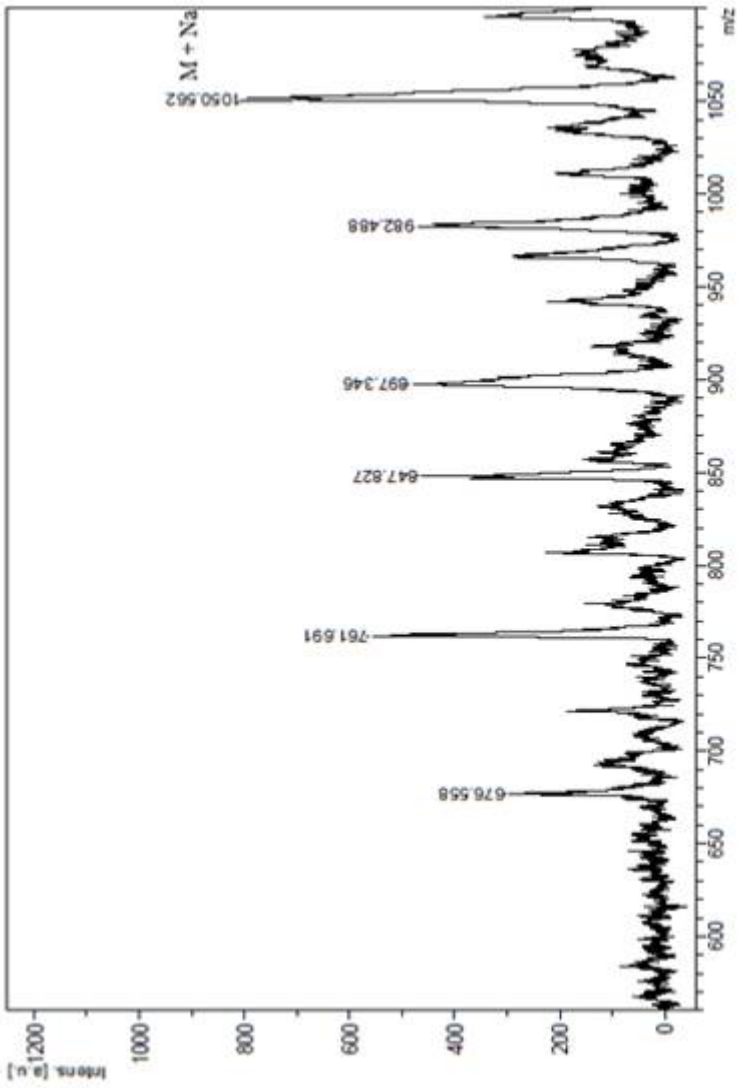
Şekil A 3: **2** bileşiğinin UV-Vis spektrumu..

EK A 4



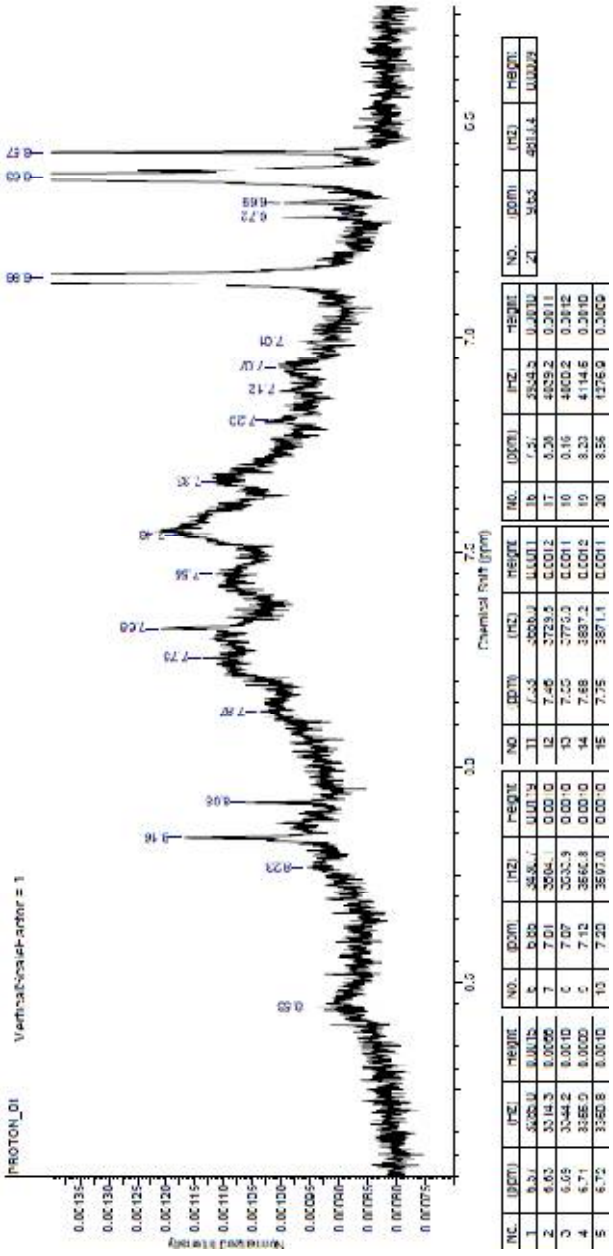
Şekil A 4: **2** bileşiğinin Mass Spektrumu.

EK A 5



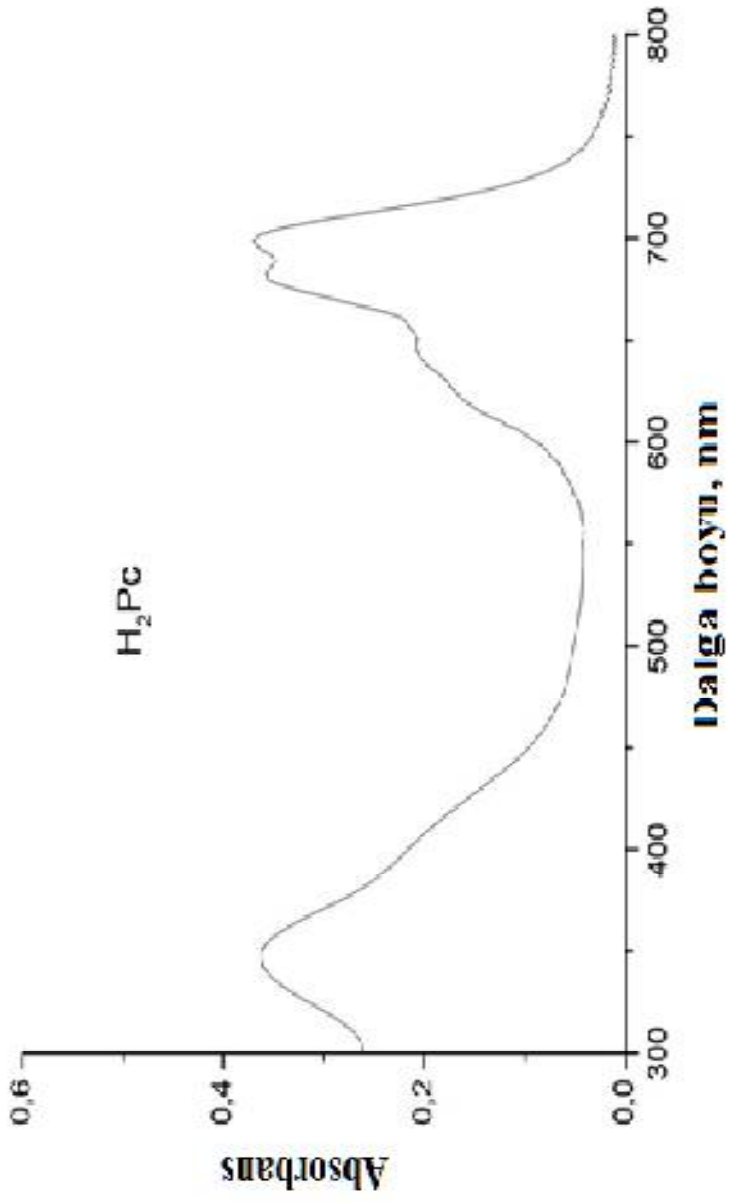
Şekil A 5: **3** bileşiğinin Mass spektrumu.

EK A 6



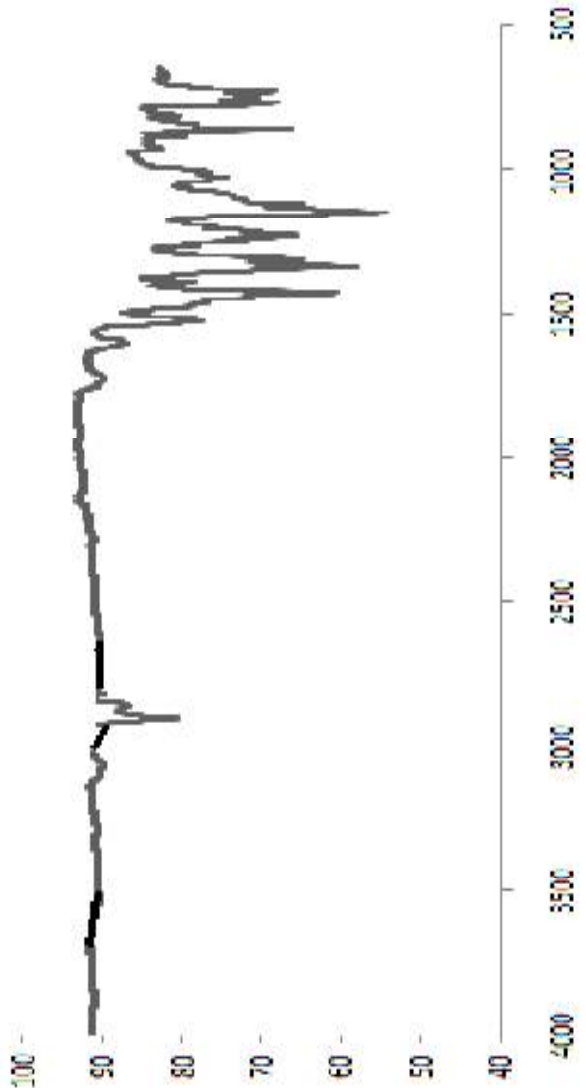
Şekil A 6: **3** bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.

EK A 7



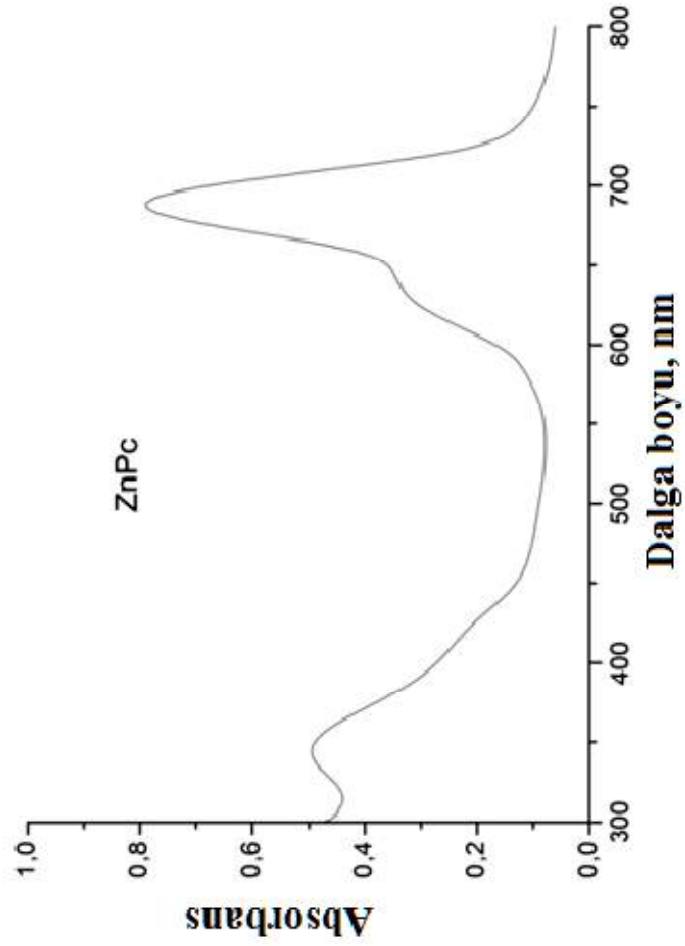
Şekil A 7: **3** bileşiğinin UV-Vis spektrumu.

EK A 8



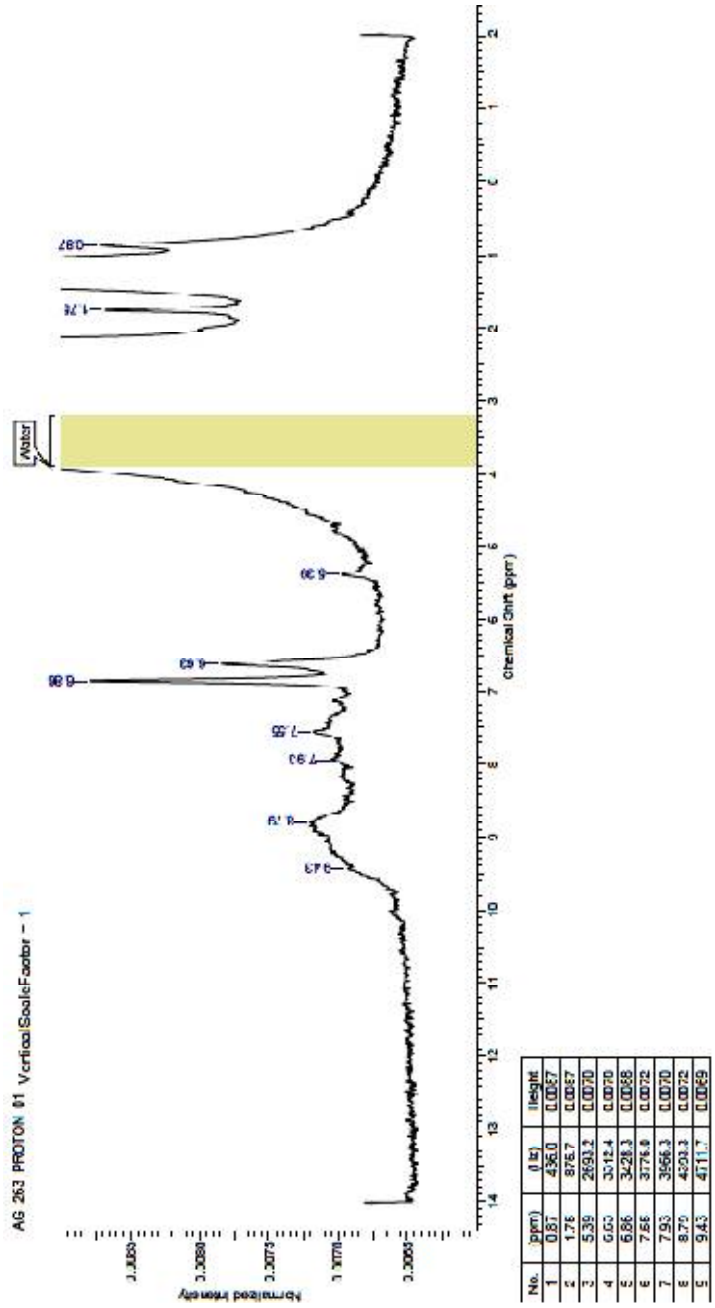
Şekil A 8: **4** bileşiğinin FT-IR spektrumu.

EK A 9



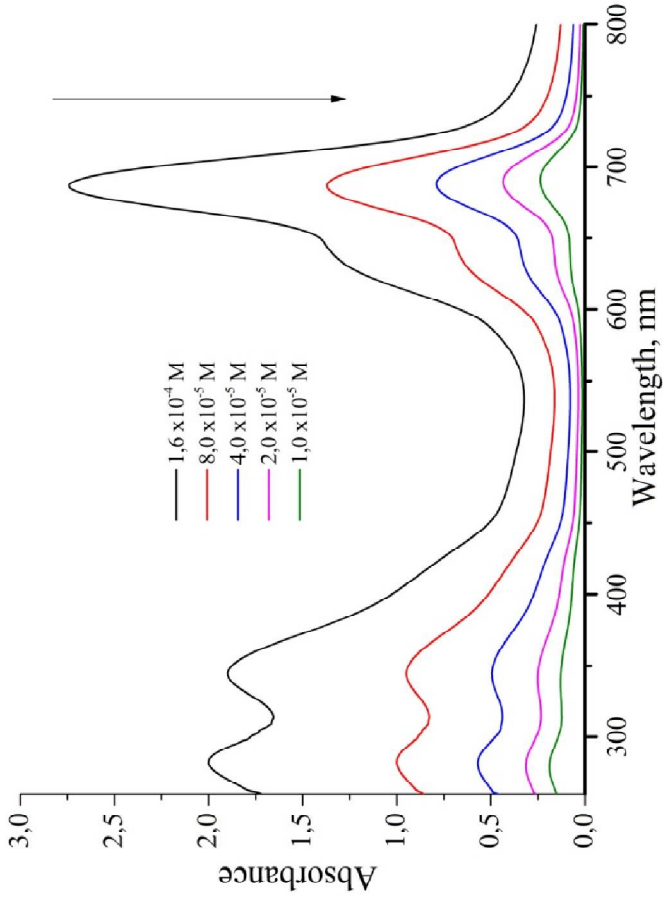
Şekil A 9: **4** bileşiğinin UV-Vis spektrumu.

EK A 10



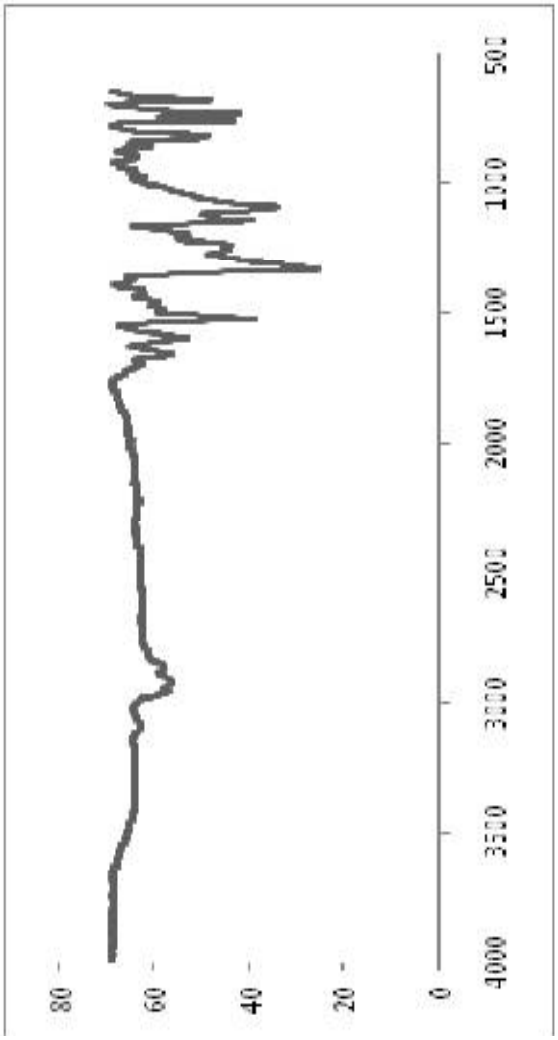
Şekil A 10: 4 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu.

EK A 11



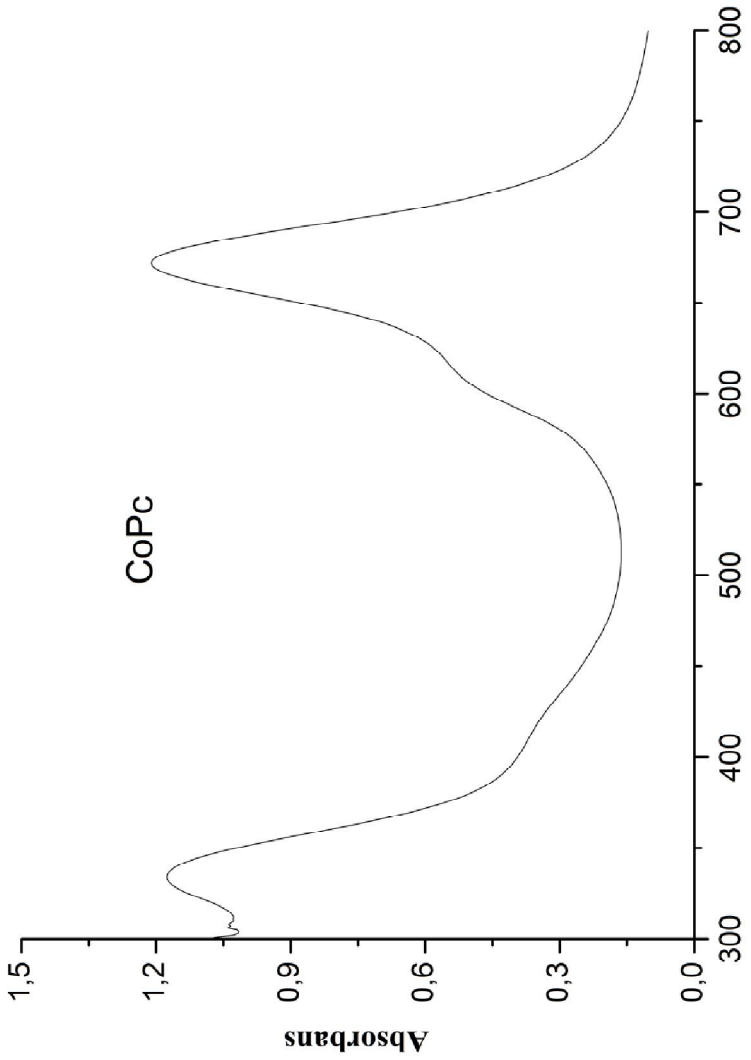
ŞekilA 11: **4** bileşiğin agregasyon çalışması

EK A 12



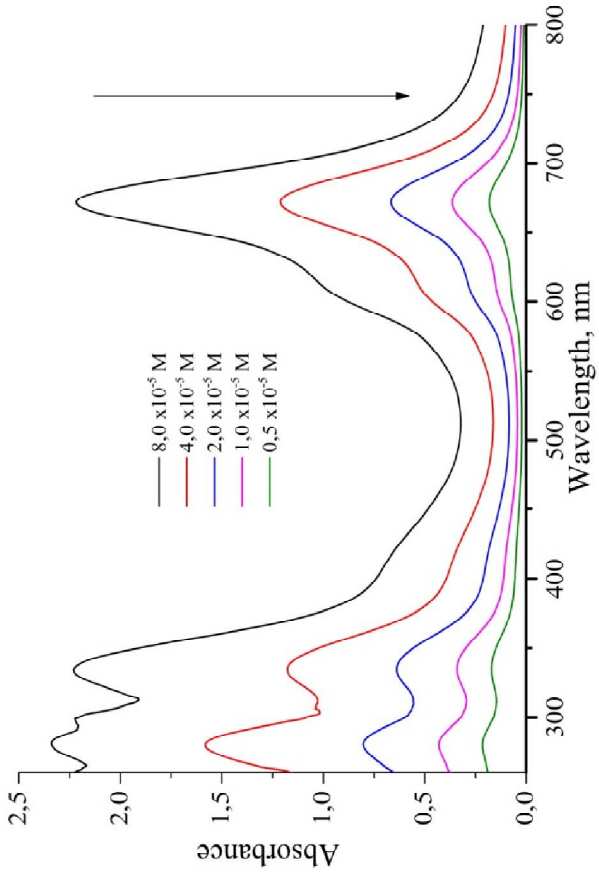
Şekil A 12: **5**bileşiğinin FT-IR spektrumu.

EK A 13



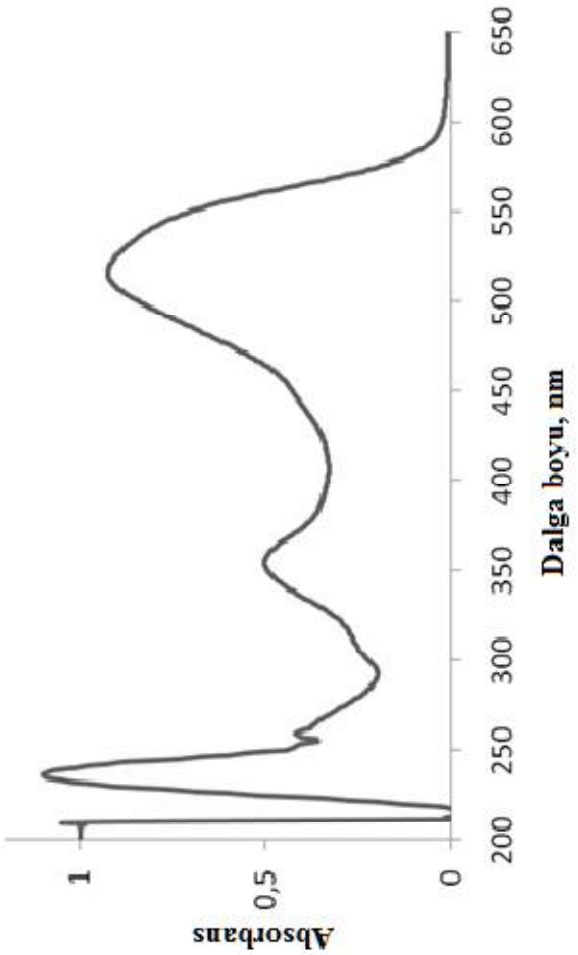
Şekil A 13: **5**bileşiğin UV-Vis spektrumu.

EK A 14



Şekil A 14: **5**bileşiğinin agregasyon çalışması.

EK A 15



Şekil A 15: Sudan IV bileşiğinin UV-Vis spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad **: Pınar BUYUK**

Doğum Tarihi ve Yeri **: 28 Temmuz 1990- İstanbul**

E-posta **: pinarbuyukk@gmail.com**

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans :** 2013, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya
- **Yüksek lisans :** 2016 , İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Kimya