

T.C
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**O KÖPRÜLÜ BETA SÜBSTİTÜE YENİ
TİP FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nurdan YILDIRIM

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Billim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Meryem Nilüfer YARAŞIR

Mayıs 2018

T.C
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

O KÖPRÜLÜ BETA SÜBSTİTÜE YENİ
TİP FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU


YÜKSEK LİSANS TEZİ

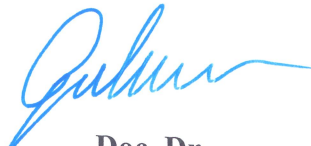
Nurdan YILDIRIM


Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Billim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 28.05.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
M. Nilüfer YARAŞIR
Jüri Başkanı


Doç. Dr.
Gülnur ARABACI
Jüri Üyesi


Dr. Öğr. Üyesi
Sezen SİVRİKAYA
Jüri Üyesi

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Nurdan YILDIRIM

28.05.2018

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince her türlü konuda desteğini ve teşviğini esirgemeyen, uygulama ve değerlendirme aşamasında değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan, öğrencisi olmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Meryem Nilüfer YARAŞIR' a en içten teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Hiçbir konuda yardımını esirgemeyen yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın Doç. Dr. Ahmet Turgut BİLGİÇLİ' ye çok teşekkür ederim.

Yapıcı, öğretici ve esprili yaklaşımlarıyla bizlere hoş bir çalışma ortamı sağlayan ve kendileriyle aynı ortamda çalışabildiğim için şanslı olduğuma inandığım Arş. Gör. Dr. Armağan GÜNSEL ve Arş. Gör. Dr. Emre GÜZEL'e, ayrıca çalışmalarım süresince bana anlayış gösteren ve desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde çok büyük emekleri olan, haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim, hayatımın her anında beni maddi ve manevi daima destekleyen aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ftalosiyanimler Keşfi	3
2.2. Ftalosiyanimlerin Türleri.....	6
2.2.1. Metallik ftalosiyanimler (MPc).....	6
2.2.2. Metallsiz ftalosiyanimler (H ₂ Pc).....	6
2.2.3. Polimer ftalosiyanimler	7
2.2.4. Subftalosiyanimler (SubPc)	8
2.2.5. Asimetrik ftalosiyanimler	9
2.2.6. Süper ftalosiyanimler (SPc).....	11
2.2.7. Dendritik ftalosiyanimler.....	12
2.2.8. Naftaftalosiyanimler	13
2.3. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması	14
2.4. Ftalosiyanimler Özellikleri.....	15
2.4.1. Ftalosiyanimlerin kimyasal özellikleri	15

2.4.2. Ftalosiyeninlerin fiziksel özellikleri.....	15
2.5. Ftalosiyeninlerin Başlangıç Maddeleri	16
2.6. Ftalosiyeninlerin Oluşum Mekanizmaları	17
2.7. Ftalosiyeninlerin Sentezi.....	18
2.7.1. Metalsiz ftalosiyeninlerin sentezi (H ₂ Pc)	19
2.7.2. Metalli ftalosiyeninlerin sentezi (MPc).....	19
2.7.3. Tetra süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi	21
2.7.4. Okta süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi.....	21
2.7.5. Sandviç ftalosiyenin sentezi (MPc ₂)	23
2.8. Ftalosiyeninlerin Molekül Ağırlığı	24
2.9. Ftalosiyeninlerin Manyetik Özellikleri	26
2.10. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri	26
2.10.1. UV/Vis spektroskopisi	26
2.10.2. Infrared (IR) spektroskopisi.....	27
2.10.3. NMR spektroskopisi	27
2.10.4. Kütle (MALDI-TOF-MS) spektroskopisi	29
2.11. Ftalosiyeninlerin Floresans Özellikleri	30
2.12. Ftalosiyeninlerinde Agregasyon	30
2.13. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri	31
2.14. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları.....	32
2.14.1. Boya ve pigment	32
2.14.2. Katalizör	32
2.14.3. Kimyasal sensörler	33
2.14.4. Kromatografik ayırma	33
2.14.5. Güneş pili.....	33
2.14.6. Nükleer kimya.....	33
2.14.7. Fotodinamik terapi (PDT).....	34
2.14.8. Optik veri depolama	34
2.14.9. Elektrokromik görüntüleme	35
2.14.10. Diğer alanlar.....	35
2.14.11. Gelecekteki alanlar	35

BÖLÜM 3.

DENEYSEL KISIM.....	37
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	37
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	37
3.1.2. Kullanılan cihazlar	37
3.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi	37
3.2.1. 4- (4-(metiltiyo) fenoksi) ftalonitril (1)	37
3.2.2. 2(3),9(10),16(17),23(24)--tetrakis(4-(4-(metiltiyo)fenoksi) metalsiz ftalosiyenin (2)).....	39
3.2.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)--tetrakis(4-(4-(metiltiyo)fenoksi) çinkoftalosiyenin (3))	39
3.2.4. 2(3),9(10),16(17),23(24)--tetrakis(4-(4-(metiltiyo)fenoksi) kobaltftalosiyenin (4))	40

BÖLÜM 4.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	43
4.1. 4- (4 (metiltiyo) fenoksi) ftalonitril (1)	50
4.2.2. 2(3),9(10),16(17),23(24)--tetrakis(4-(4-(metiltiyo)fenoksi) metalsiz ftalosiyenin (2)).....	51
4.2.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)--tetrakis(4-(4-(metiltiyo)fenoksi) çinkoftalosiyenin (3))	51
4.2.4. 2(3),9(10),16(17),23(24)--tetrakis(4-(4-(metiltiyo)fenoksi) kobaltftalosiyenin (4))	52

KAYNAKLAR.....	53
----------------	----

EKLER.....	59
------------	----

ÖZGEÇMİŞ.....	65
---------------	----

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Angstrom
Ac	: Antresen
DBN	: 1,8-diazabisiklo[4,3,0] non -5-en
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5,4,0] undeka-7-en
DMF	: Dimetil formamid
FT-IR	: Fourier transform infrared
MASS	: Maldi-Toff Spektrometre
MPc	: Metalli ftalosiyanin
Nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer manyetik rezonas
NP	: Non-periferal
NPc	: Naftaftalosiyanin
°C	: Santigrat derece
P	: Periferal
Pc	: Ftalosiyanin
H ₂ Pc	: Metalsiz ftalosiyanin
Phc.	: Fenantresen
SPc	: Süper ftalosiyanin
THF	: Tetra hidrofuran
UV-vis	: Ultraviloye görünür bölge
SubPc	: Subftalosiyanin
α	: Alfa
β	: Beta

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Ftalosiyenin ilk sentez reaksiyonu.....	3
Şekil 2.2. Tetrapirolik makrosiklik bileşiklerin gösterimi a) Porphirin b) Porphrazin c) Tetrabenzoporphirin d) Ftalosiyenin	4
Şekil 2.3. Naftalen (1,2-Nc ve 2,3-Nc), Antrasen (2,3-Ac) ve Fenantren (9,10-Phc) içeren ftalosiyenler.....	5
Şekil 2.4. Metalli ftalosiyenin (MPc)	6
Şekil 2.5. Metalsiz Ftalosiyenin (H ₂ Pc)	7
Şekil 2.6. Polimerik ftalosiyenin sentez reaksiyonu	8
Şekil 2.7. Bir subftalosiyenin örneğinin gösterimi.....	9
Şekil 2.8. Asimetrik ftalosiyenlerin dört yapısal izomerik karışımı	10
Şekil 2.9. Süper ftalosiyenin bileşiğinin gösterimi	11
Şekil 2.10. Yang ve arkadaşlarının sentezlediği polisübstitüe (arilbenzileter) grup içeren dendritik çinko ftalosiyenin	12
Şekil 2.11. 1,2- ve 2,3-naftaftalosiyenin gösterimi	13
Şekil 2.12. Ftalosiyenlerin adlandırılması	14
Şekil 2.13. Ftalosiyenin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi.....	16
Şekil 2.14. Ftalosiyenin sentezi için bazı başlangıç maddeleri.....	17
Şekil 2.15. Ftalosiyenin bileşiğinin oluşum mekanizması	18
Şekil 2.16. H ₂ Pc'nin sentez şeması.....	19
Şekil 2.17. Metalli ftalosiyenlerin sentez şeması.....	20
Şekil 2.18. Tetra sübstitüe ftalosiyenin sentezi.....	21
Şekil 2.19. Oktasübstitüe ftalosiyenin sentezi	22
Şekil 2.20. Nonperiferik okta-substitüe ftalosiyenlerin sentezi	23
Şekil 2.21. Sandviç ftalosiyenin bileşiğinin gösterimi.....	24
Şekil 2.22. Metalsiz(i) ve Metalli(ii) Ftalosiyenlerin UV-Vis Spektrumları. (Q ve B bandları).....	27

Şekil 2.23. Metalsiz bir ftalosiyanine ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrum örneği	28
Şekil 3.1. 4- (4-(metiltiyo) fenoksi) ftalonitril (1) maddesinin sentezi	38
Şekil 3.2. Metalli-Metalsiz ftalosiyanınların sentezi.....	41
Şekil 3.3. 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24)- tetrakis (4- (4- (metiltiyo) fenoksi) metalsiz ftalosiyanın (2)	42
Şekil 3.4. 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24) - tetrakis (4- (4- (metiltiyo) fenoksi) çinko ftalosiyanın(3).....	42
Şekil 3.5. 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24) - tetrakis (4- (4- (metiltiyo) fenoksi) kobalt ftalosiyanın (4).....	42
Şekil 4.1. Metalli-Metalsiz ftalosiyanınların genel moleköl gösterimi.....	44
Şekil 4.2. (2), (3), (4) ftalosiyanınların UV-vis spektrumu	45
Şekil 4.3. Farklı konsantrasyonlarda THF içinde 3 (A) ve 4 (C) 'nin absorpsiyon spektrumu 3(B) ve 4(D) konsantrasyonuna karşı absorbands grafığı.....	47
Şekil 4.4. 2-4 pozisyonların Ag ⁺ çözeltilisi ile yapılan etkileşimleri.....	49
Şekil 4.5. 2-4 pozisyonların Pd ²⁺ çözeltilisi ile yapılan etkileşimleri	50

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Ftalosiyeninlerin moleköl ağırlıkları	25
Tablo 3.1. (1)'e ait elementel analiz sonuçları.....	38
Tablo 3.2. (2)'ye ait elementel analiz sonuçları.....	39
Tablo 3.3. (3)'e ait elementel analiz sonuçları.....	40
Tablo 3.4. (4)'e ait elementel analiz sonuçları.....	41

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyenin, çinko, kobalt, metalsiz, antioksidan, agregasyon.

Ftalosiyeninler, fotokimyasal, elektrokimyasal ve katalitik özellikleri taşıyan çok önemli aromatik makrosiklik bileşiklerdir [1]. Periyodik tablonun birçok metali ile kolayca koordinasyon kompleksleri oluşturabilirler. Tetrapirel halkasının bir üyesi olan ftalosiyeninler yüksek teknolojik uygulama alanına sahip olması nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir.

Bu çalışmada M {2(3), 9(10), 16(17), 23(24)—tetrakis (4-(metiltiyo) fenoksi) ftalosiyenin} (M=2H, Zn, Co) elde edilmiştir. Bu ftalosiyeninler 4-(4-(metiltiyo)fenoksi) ftalonitril'in uygun metal tuzlarıyla [MX₂] (X=Cl veya X=Ac) hegzanol ve 1,8-diazabisiklo[5.4.0] undeka-7-ene (DBU) ortamında reflux sıcaklığında siklotetramerizasyon reaksiyonuyla elde edilmişlerdir. Ftalosiyeninler uygun metotlarla saflaştırıldıktan sonra UV-Vis, IR, ¹H-NMR ve MASS spektrumları yardımıyla aydınlatılmıştır.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW TYPES OF O-BRIDGED BETA SUBSTITUENT PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Keywords: Phthalocyanines, zinc, cobalt, metal free, antioxidant, aggregation.

Phthalocyanines are aromatic macrocyclic compounds carrying very important photochemical, electrochemical and catalytic properties. They can easily form coordination complexes with most elements of the periodic table. Phthalocyanines (Pcs) and related compounds are member of the tetrapyrrolic macrocycle family, which are worthy of attention due to having high technological applications.

In the present work, M {2(3), 9(10), 16(17), 23(24)—tetrakis (4-(methylthio) phenoxy) phthalocyanine} (M=2H, Zn, Co) were obtained from cyclotetramerization reaction of 4-(4-(methylthio) phenoxy) phthalonitrile with corresponding appropriate [MX₂] (X=C or X=Ac) in the presence of hexanol and 1,8-diazabicyclo[5.4.0] undeca-7-ene (DBU) as a strong at reflux temperature. All of the phthalocyanines were purified by chromatography. The elemental analysis, UV-vis, IR, ¹H-NMR and MASS spectra confirm the proposed structures of the compounds.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1907 de ilk defa Braun ile Tcherniac tarafından yapay makro halkalı yapıya sahip bileşik olan ftalosiyanın, asetik anhidrit ve ftalimidten yüksek ısıda o-siyanobenzamid üretimi aşamasında mavi renkli yan ürün oluşması sonucu ile ortaya çıkmıştır [1].

Ticari açısından büyük önem taşıyan ftalosiyanınler koyu renkli tetrabenzoporfirazin içeren bileşiklerdir. Bu yüzden 1928 yılında üzerinde en fazla araştırma yapılan sentetik boyar maddeler grubunu oluştururlar. Kuvvetli oksitleyici olması dışında kimyasal maddelere ve ışığa karşı güçlü olmaları en önemli özellikleridir [2].

20. yüzyılda rastlantı sonucu ortaya çıkan ve 1934'te yapılarının gereken bilgileri toplanıp yayınlanmasıyla ftalosiyanın bileşikleri yeşil ve mavi renkleriyle senelerce boyar madde olarak kullanılmıştır [3]. Katalitik aktivite, elektriksel iletkenlik, elektronik özellik, vb. gibi farklı özelliklerinin belirlenmesi son yıllarda ftalosiyaninlere daha yeni ve farklı uygulama alanları oluşturmuştur. Çeşitli süstitüentlerin perifeal pozisyonlarına bağlanması farklı uygulama alanlarında olması gereken işleve sahip malzeme üretimi elde edilecektir. Makrosikliklerin donör grubu taşımasından dolayı, başka metal iyonlarında bağlayabilmeleri bakımından yararlıdır. Yalnızca oksijen barındıran taç eterler alkali metaller ile katılma reaksiyonu sonucu bileşikler oluştururken, diğer durumda makroaza halkası ise geçiş metallerle kompleks meydana getirirler [4].

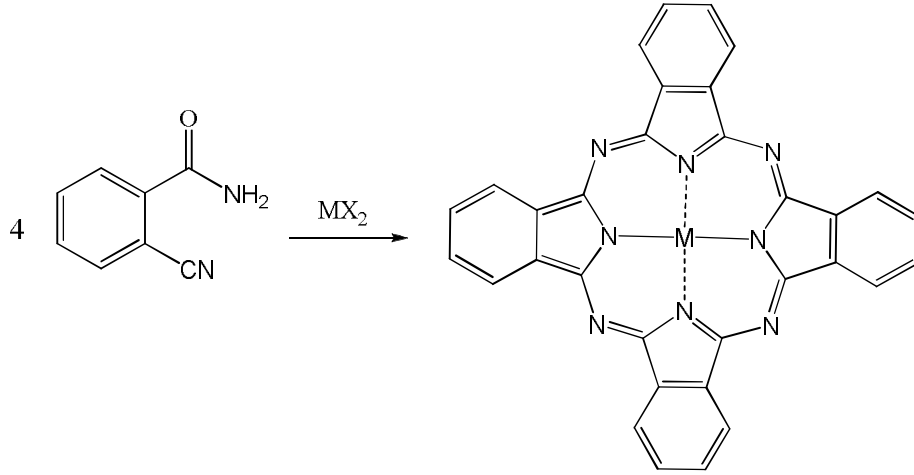
Farklı nitelikler taşıyan ftalosiyaninlerin yeni uygulama alanları için son dönemlerde araştırılmış ve başarılı uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Potansiyel kullanımlarıyla ilgili yapılan ftalosiyanindeki son çalışmalar kanserin fotodinamik terapisinde (PDT), kimyasal ve gaz sensörlerinde, yakıt pillerinde elektrokatalizör olarak, fotovoltaiik hücrelerde, bilgi depolama ve optik disklerde, fotokopi makinelerinde ve lazer

yazıcılarında, tekstil boyalarında, mürekkeplerde, petrol ürünlerinde istenmeyen kükürlü bileşiklerin giderilmesinde, iletken ve yarıiletken polimerlerde, sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında, infrared absorplayıcı olarak, elektrokromik görüntüleme aletleri gibi bir çok kullanım alanları vardır. Aynı zamanda ftalosiyanimler elektron delokalizasyon, düzlemsellik ve yüksek simetriye sahip olması sebebiyle hem spektroskopiyile çalışan kişiler hem de teorici kimyacılar için son derece önemli ilgi alanı oluşturmaktadır [5].

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyanın Keşfi

Phthalocyanine (Pc) kelimesi, Yunanca karşılığı olan ‘cyanine (koyu mavi)’ ve ‘naphtha (kaya yağı)’ kelimesinden türetilmiştir. Tscherniac ile Braun tarafından 1907 yıllarında ilk defa asetik anhidrit ve ftalimidten ortosiyanobenzamid’in hazırlanması esnasında tesadüfen ortaya çıkan koyu ve çözünür olmayan metalsiz ftalosiyanın maddesi fazla ilgi çekmemiştir [1]. Şekil 2.1.’de ilk ftalosiyanın sentez yöntemi gösterilmiştir.

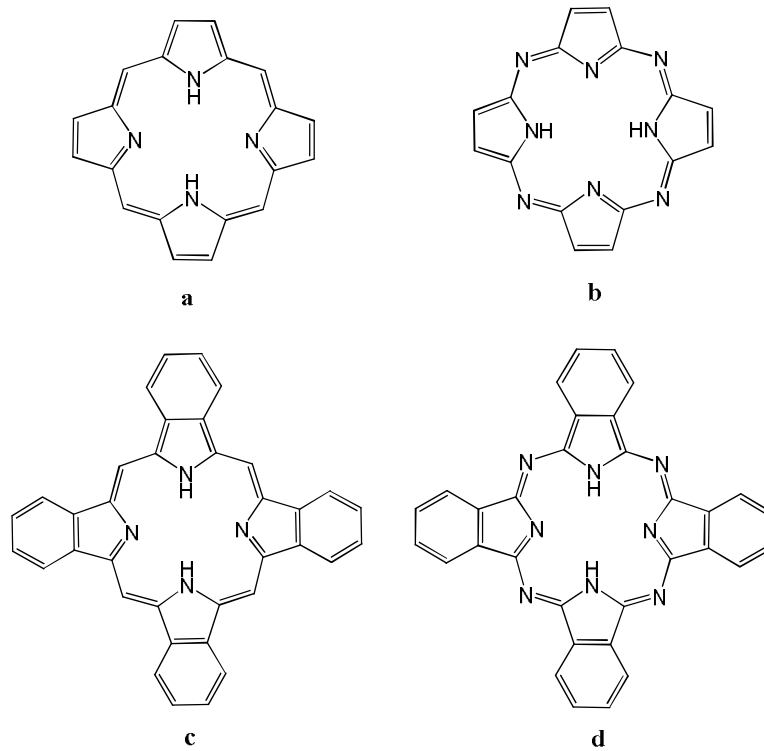


Şekil 2.1. Ftalosiyanın ilk sentez reaksiyonu [1].

1927 yılında H.De Diesbach ve E.Von Der Wied, o-diromobenzenle bakır siyanürü tepkimeye sokup ısıtıldığında bir anda mavi renkli bir ürün elde edilmiştir. Başlangıçta elde edilen maddenin yapısı araştırmalarda bir sonuç alınamamış, ısıya ve asit baza karşı dirençliliği belli olmamıştır [6].

Ftalosiyanın eldesiyle alakalı diğer bir çalışmada, 1928’de İskoç boya şirketinin üretimi sırasında oluşan reaktörden çıkan demir-metal kompleksinin tanımlanmasıydı. 1929’da

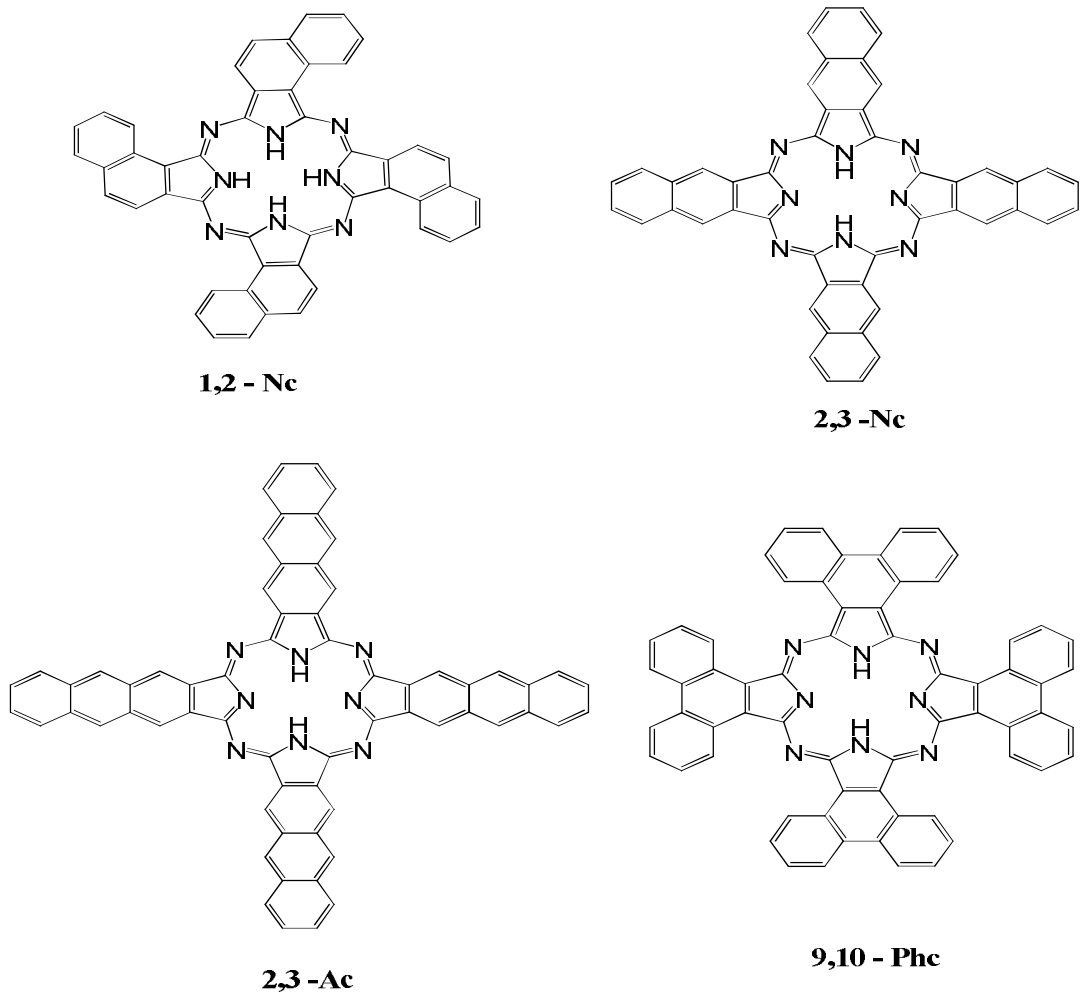
çözünür olmayan ve kararlı olan yan üründe pigment özelliğın incelenmesi yoğunlaştırılmış olup bu maddenin özelliğini kapsayan bir patent elde edilmiştir [7]. 1935'ten sonra birçok fabrikada sanayi üretimi başladı. 1935'te ilk defa üretilip piyasaya sunulmuştur. Patenti alınan ve ilk defa bulunan metal iyonu ftalosiyanın büyük halkadaki oyuğa uyması için halka düzleminde çıkar. Uyum sağlanan yapı, polar olan organik çözücülerde o yapının çözünlüğünü yükseltir ve ftalosiyanın halkalı yapı aralarında moleküller arası kuvvetlere neden olur [8]. Ftalosiyaninler 18π elektron sistematik düzlemsel olan makro halkadan meydana gelmektedirler. Yapı açasından porfirinlerle benzer olan ftalosiyaninler klorofil A, hemoglobin ve vitamin B₁₂ gibi doğal bulunmazlar. Ftalosiyaninler dört izoindolin kondenzasyon ürünleridir ve tetrabenzotetraazaporfirinlerdir (şekil 2.2.) [10].



şekil 2.2. Tetrapirolik makrosiklik bileşiklerin gösterimi: a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanin [10].

Robertson ftalosiyanın yapısının D_{2h} simetrisinde ve düzlemsel oluşunu metalsiz ftalosiyanin ile ilgili yaptığı çalışmalarda göstermiştir. Porfirinlerden farkı tetragonal simetriden komşu mezo-azot atomlarında oluşturulan açılar ile arasındaki farklılıktan meydana çıkmıştır. 16 üyeli olan iç büyük halkayı meydana getiren bağlar porfirinden

kısadır yani mezo-azot üzerinden gerçekleştirilen 5 köprü bağları önemli miktarda küçültülmüştür. Porfirine göre bağ uzunluklarındaki ve açılarındaki azalmalar merkez atomundaki koordinasyon boşluğunun küçülmesine sebep olmuştur [11]. Oksidasyona ve ısıya karşı yapıya katılmış olan azo nitrojenleri porfirinlere göre çok daha iyi dayanıklılık katar [10]. Fakat artan π -konjugasyonu nedeniyle ftalosiyanın halka yapılarının arasındaki agregasyon miktarı artmakta, bundan dolayı molekülün su ve farklı organik çözücülerdeki çözünürlüğünün azalmasına neden olmaktadır. Benzen çekirdeğinin yerine kullanılmış genişletilmiş fenantren (9, 10-Phc)Pc, antrasen (2,3 – Ac) ve naftalen Pc de ftalosiyanın ailesinin içindedir. Naftalen sistemi için 2,3-naftalosiyanın (2,3-Nc) ve 1,2-naftalosiyanın (1,2-Nc) iki tip makro halka bilinmektedir (Şekil 2.3.) [11].

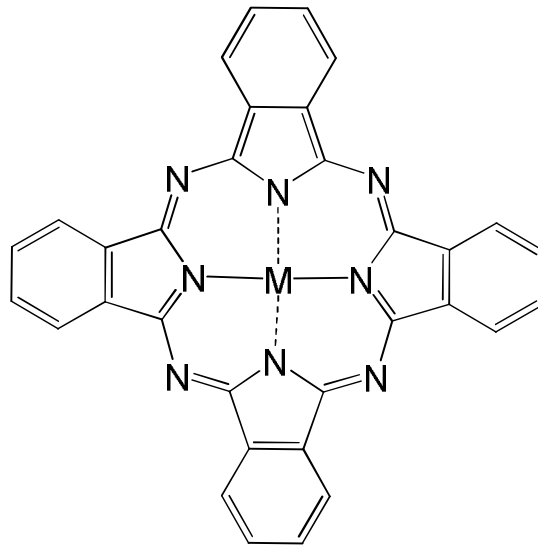


Şekil 2.3. Naftalen (1,2-Nc ve 2,3-Nc), Antrasen (2,3-Ac) ve Fenantren (9,10- Phc) içeren ftalosiyaninler [11].

2.2. Ftalosiyenin Türleri

2.2.1. Metalli ftalosiyenler (MPc)

Ligand bazlı metal kompleksler olan ftalosiyenler genellikle yeşil ve mavi renklidirler. X-ray çalışmaları bu ftalosiyenin makro halkasının merkezinde olan metal atomun çevresinde düzlemsel yapıda olduğunu belirtmektedir. Düşük maliyetleri, kolaylıkla sentezleyebilmeleri, termal kararlılıkları ve oldukça yüksek kimyasal sebebiyle çeşitli alkanların, alkenlerin, fenollerin, tiyollerin oksidasyonunda metalli ftalosiyenler katalizör olarak kullanılmışlardır. Metalli ftalosiyenler hızlı elektron taşıması yapabilen katalizörlerdir ve sürekli indirgenip-yükseltgenebilirler. Bu sebeple metalli ftalosiyenler oksijeni aktifleştirip organik bir substratın yükseltgenmesini katalizleyebilirler (Şekil 2.4.) [12].

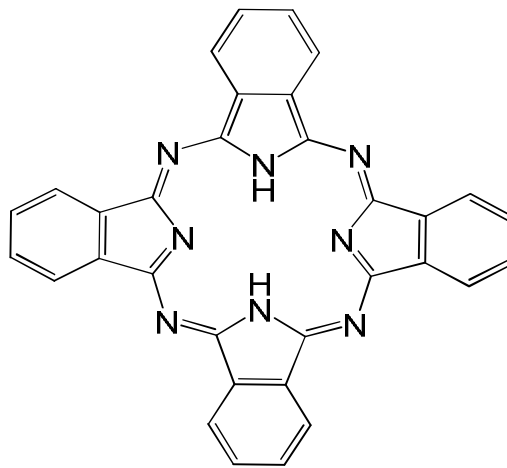


Şekil 2.4. Metalli ftalosiyen (MPc) [12].

2.2.2. Metalsiz ftalosiyenler (H₂Pc)

Ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) genellikle metalsiz ftalosiyenin bileşiminde kullanılır. Ftalonitril bileşeninden metalsiz ftalosiyen elde etmek için birçok siklotetramerizasyonu yöntemleri vardır [13]. Ftalonitril bileşenin amonyakla

tepkimesiyle elde edilen diiminoizindolin, metallsiz ftalosiyaniyi oluşturur [14]. Ftalonitrilin siklomerizasyonu hidrokinon içerisinde eritilip indirgeyici olarak kullanılıp metallsiz ftalosiyaniyi (H_2Pc) hazırlanması sağlanır fakat hazırlanan ortamda metal iyonunun bulunması bile metalli ftalosiyaniyi (MPc) safsızlığın oluşmasına neden olur [15]. Önleyici olmayan bir baz olan 1,8- Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) nükleofilik de ftalonitril siklotetramerizasyonu için tesirli bir maddedir [4]. Başka bir yöntemde, demetalizasyonu sonucu $LiPc$ 'nin sulu asit ozeltisiyle metallsiz ftalosiyaniyi hazırlanmasıdır (şekil 2.5.) [16].

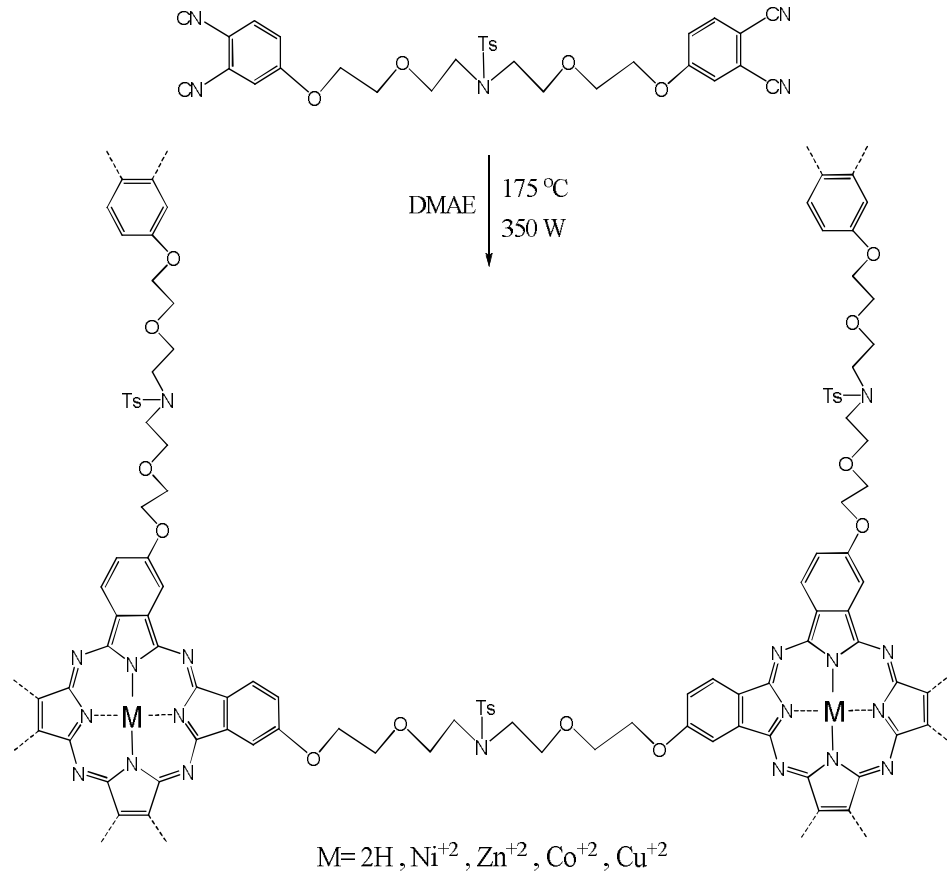


şekil 2.5. Metallsiz Ftalosiyaniyi (H_2Pc) [16].

2.2.3. Polimerik ftalosiyaniyi

Farklı yöntemlerin kullanılmasıyla oluşturulan polimerik ftalosiyaniyi mavi, kahverengi veya siyah renklidir. Kahverengi ve siyah renkli olan bu ftalosiyaniyi genellikle safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Al, Cu, Ni ve Co metali barındıran polimerler sülfürik asit (H_2SO_4) ile işlem görmeye kısa sürede dayanırlarken Pd, Fe, Cd, Sn ve Mg barındıran polimerik ftalosiyaniyi metallsiz olan polimer benzerlerine dnmektedir. $500^\circ C$ 'ye kadar polimerler iyi termal kararlılık gösterirler. Polimer ftalosiyaniyi den elde edilen $10^{-2} - 10^{-7} S\ cm^{-1}$ aralığında olan ince filmler iletkenlik gösterirler [17].

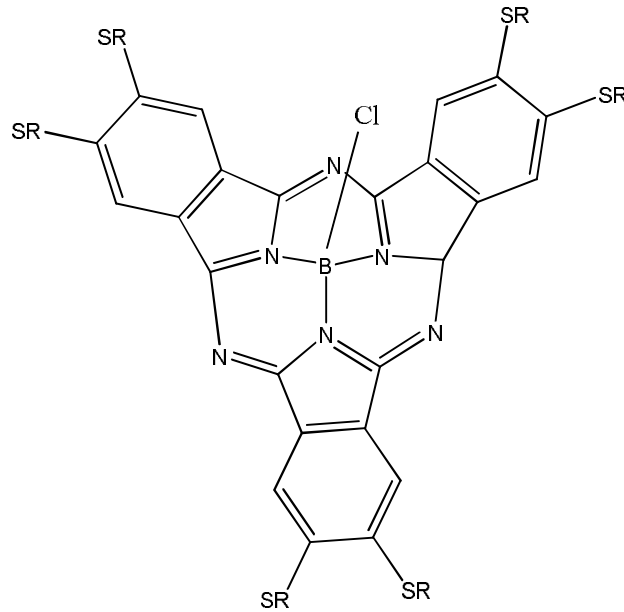
Polimer tarzında olan ftalosiyanimler başka ftalosiyanim türlerine göre molekül ağırlıkları oldukça büyüktür ve polimerik ftalosiyanimlerin özellikleri ve senteziyle alakalı yayın sayısında bir diğere ftalosiyanim çeşitlerine göre oldukça azdır (Şekil 2.6.) [14].



Şekil 2.6. Polimerik ftalosiyanim sentez reaksiyonu [14].

2.2.4. Subftalosiyanimler (SubPc)

Üç diiminoizindolin azot ve bor atomlarına bağlanan, şekli kase biçiminde olan subftalosiyanimler 1972'de bor halojenürleri ve ftalonitrilin tepkimesinden elde edilen aromatik makrosikliklerdir (Şekil 2.7.) [18,19].



Şekil 2.7. Bir subftalosiyenin örneğinin gösterimi [18,19].

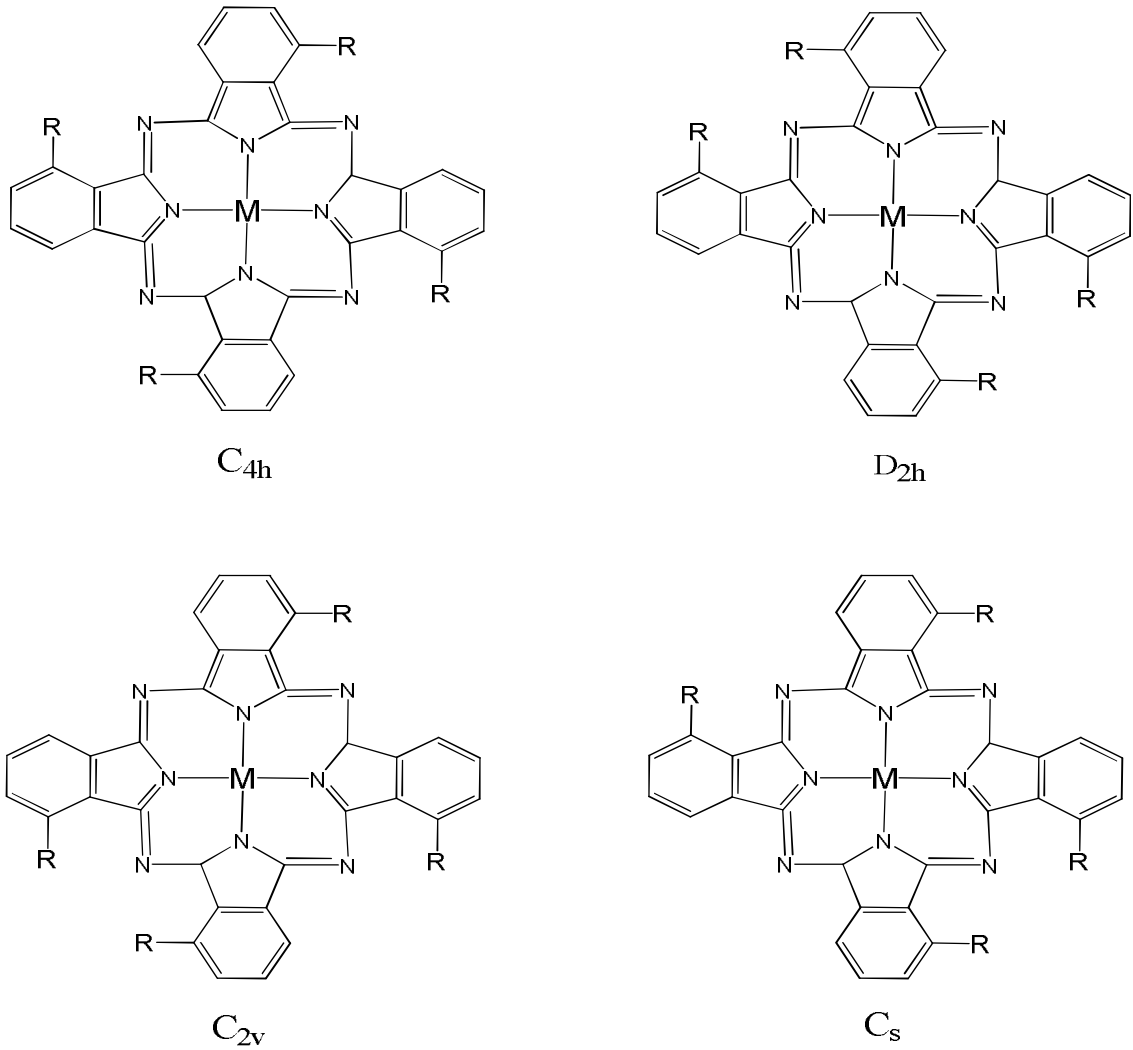
Subftalosiyaninler tıpkı başka ftalosiyaninler gibi elektriksel ve optik özellikleri gösterirler. Yüksek absorpsiyon katsayısına ve non-lineer optik özelliklerine sahip olmaları nedeniyle bir başka ftalosiyaninler gibi ışık ile çalışan aletlerin yapımında oldukça kullanışlıdır.

Subftalosiyaninler 14π elektronu içeren delokalize olmuş sistemlerdir. Bu sebeple UV-Vis spektrumunda oldukça şiddetli pikler elde edilir. Pikler 305 ile 656 nm civarındadır. Absorpsiyon pikleri Q bandı ile Soret bandına benzerdir. Subftalosiyaninler katı halde ve çözücü ortamında parlak renkli yapıdadırlar. Aynı zamanda kristal yapı açığa çıkmış, kase şeklindedir [20].

2.2.5. Asimetrik ftalosiyaninler

Asimetrik ftalosiyaninler, asimetrik substitüe olan ftalonitrilden (3,4- , 3,5- ve 3,4,5-substitüe) başlayarak ya da iki farklı ayrı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilirler.

Tetrasubstitüe ftalosiyaninlerin dört tane yapısal izomerinin karışımı ile asimetrik monosubstitüe ftalonitriller oluşur (Şekil 2.8.).



Şekil 2.8. Asimetrik ftalosiyeninlerin dört yapısal izomerik karışımı [23].

İki birbirinden farklı izoindolin grubu içeren asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi için dört farklı yöntem bilinmektedir. Bunlar subftalosiyeninlerin genişlemesi [21], polimer destek yöntemi [22], 1,3,3-trikloroizoindolin ile izoindoliniminin reaksiyonu ürünlerin ayrılmasını kontrol eden statik kondenzasyondur [23].

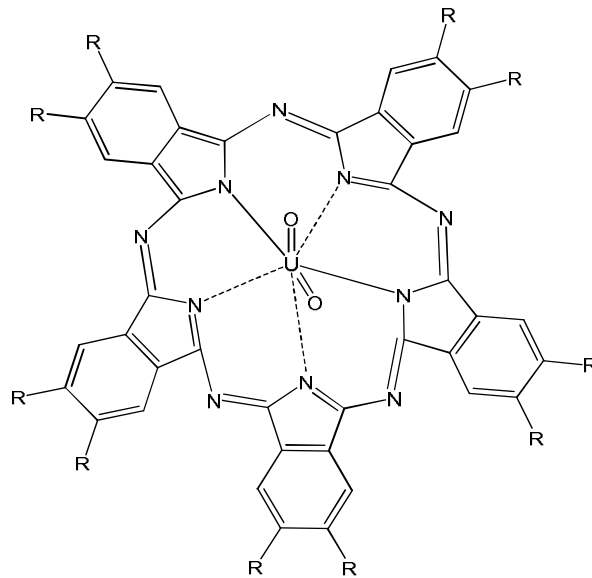
İlk sıradaki iki yöntemler kullanıldığında yalnızca biri farklı üçü benzer izoindolin grubundan meydana gelen tek bir tane ürün oluşturulabilir. Üçüncü yöntem, benzer olan iki izoindolin grubundan meydana gelen D_{2h} simetrisindeki doğrusal ürünü oluşturmada kullanılabilir. İstatistiksel kondenzasyon yöntemi, asimetrik ftalosiyenin bir başka

türünü sentezlemek amacıyla kullanılmalıdır. Birbirinden farklı altı ftalosiyanın oluşumu iki ftalonitrilin böyle kondenzasyonundan mümkündür.

2.2.6. Süper ftalosiyanınlar (SPc)

Susuz uranyum klorürün o-disiyanobenzenle olan reaksiyonundan toplam beş siklik alt grup içeren bir tane pentakis (diiminoizoindol) kompleksi olan süperftalosiyanın oluşturulur. Süper Pc 22 π -elektronuna ($4n+2$) sahip olan konjuge makrosikliklerdir [24].

Bu yapı, ftalosiyanınlar çekirdeğinde olan azot atomlarıyla hegzagonal primidal geometrik koordinasyonları ya da uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ile oluşur. Süper Pc'lerin elektronik spektrumu alındığında 914 nm'de oldukça yoğun bir band, 810 nm'de bir tane omuz, 410 nm'de ise tekrardan yoğun bir band gözlemlenir. Bu bandlar Q ve Soret bandlarının analoglarıdır [25]. Kuru kinolin veya kuru DMF' li ortamda substitüe ftalonitrille susuz UO_2Cl_2 'nin siklopentamerizasyonu ile süper ftalosiyanınlar sentezlenebilirler (Şekil 2.9.). Bu tepkimede verim oldukça düşüktür. Çoğunlukla ürün izomerlerin karışımları olduğu durumda elde edilir.

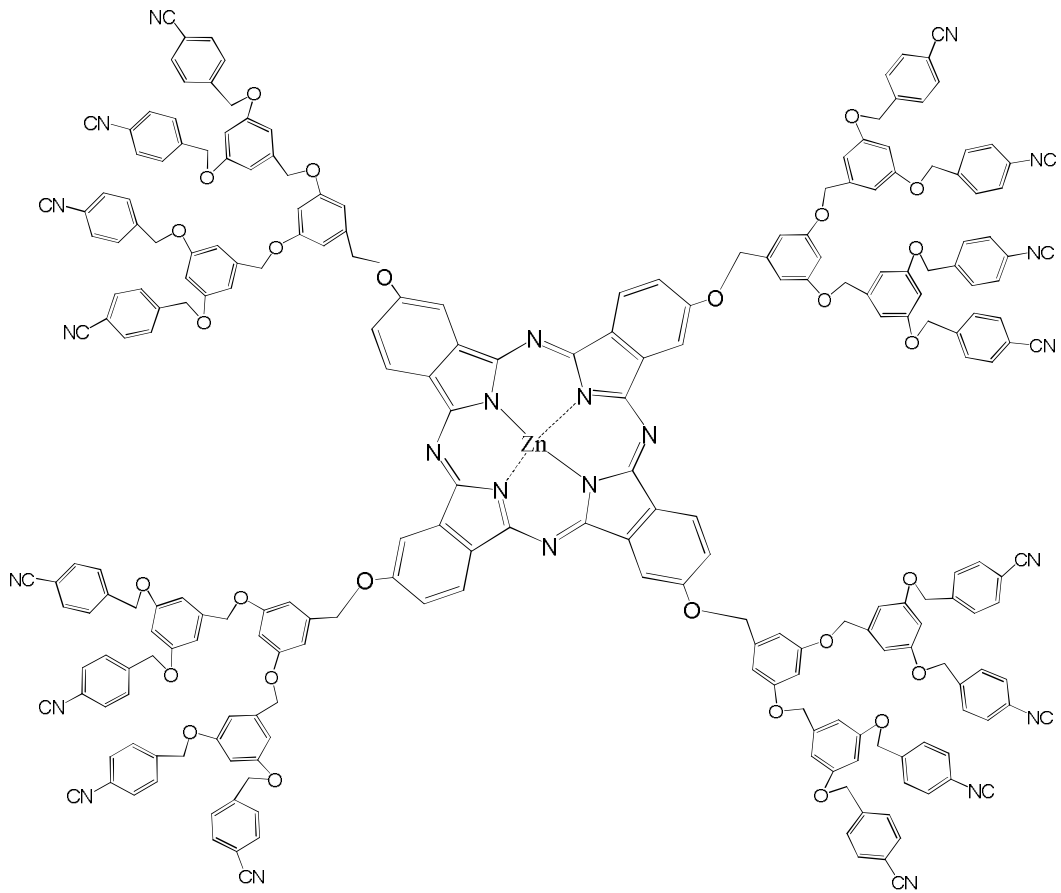


Şekil 2.9. Süper ftalosiyanın bileşiğinin gösterimi [25].

2.2.7. Dendritik ftalosiyeninler

Bir merkez barındıran dendrimerler, tekrarlanan gruplardan oluşan ve belli molekül ağırlığına sahip olan makro moleküllerdir [26]. Ftalosiyenin adı altında dendrimerler ile ilgili literatürde çok fazla kayıtlı çalışma bulunmamaktadır. 1998 yılında Kobayashi ve arkadaşlarıyla birlikte ilk defa oktakis[3,5-(dikarboksifenoksi)]Zn-Pc adında suda çözünür dendritik ftalosiyenin türevini sentezlemişlerdir [27]. Uç ester grupları bu ftalosiyenin bileşiminde hidroliz olup karboksilatlarla dönüşür ve suda çözünür hale gelir [28].

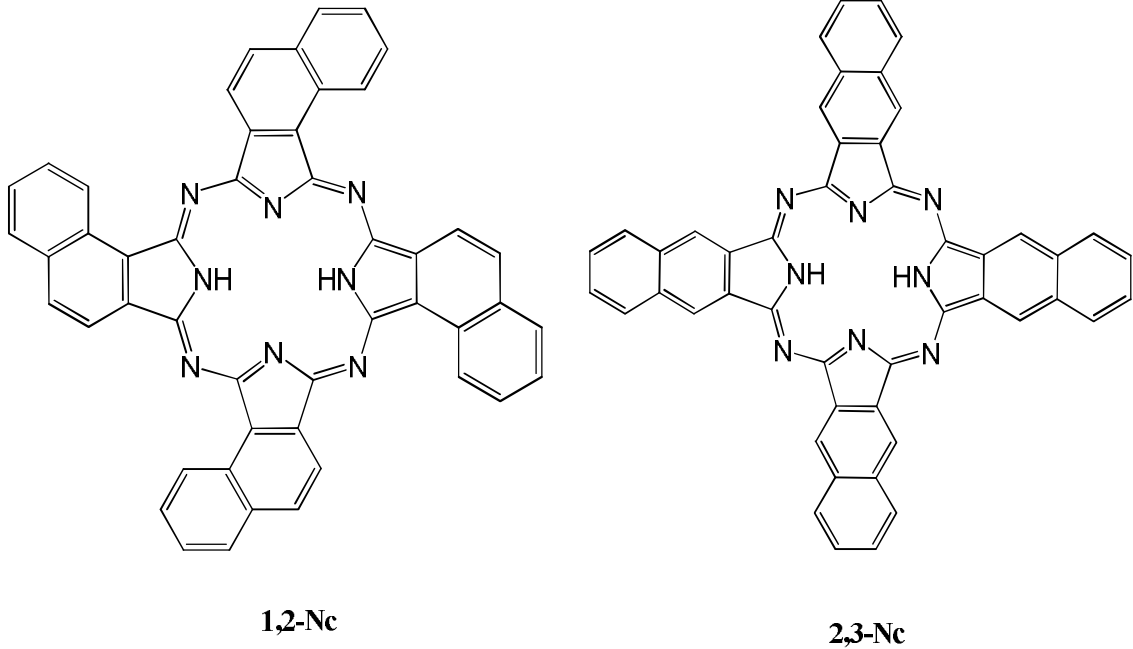
Dendritik ftalosiyenlere başka bir örnek verilecek olunursa, Yang ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu polisüstitüe (arilbenzileter) grubu barındıran dendritik çinko ftalosiyenidir (Şekil 2.10.) [29].



Şekil 2.10. Yang ve arkadaşlarının sentezlediği polisüstitüe (arilbenzileter) grup içeren dendritik çinko ftalosiyenin [29].

2.2.8. Naftaftalosiyeninler

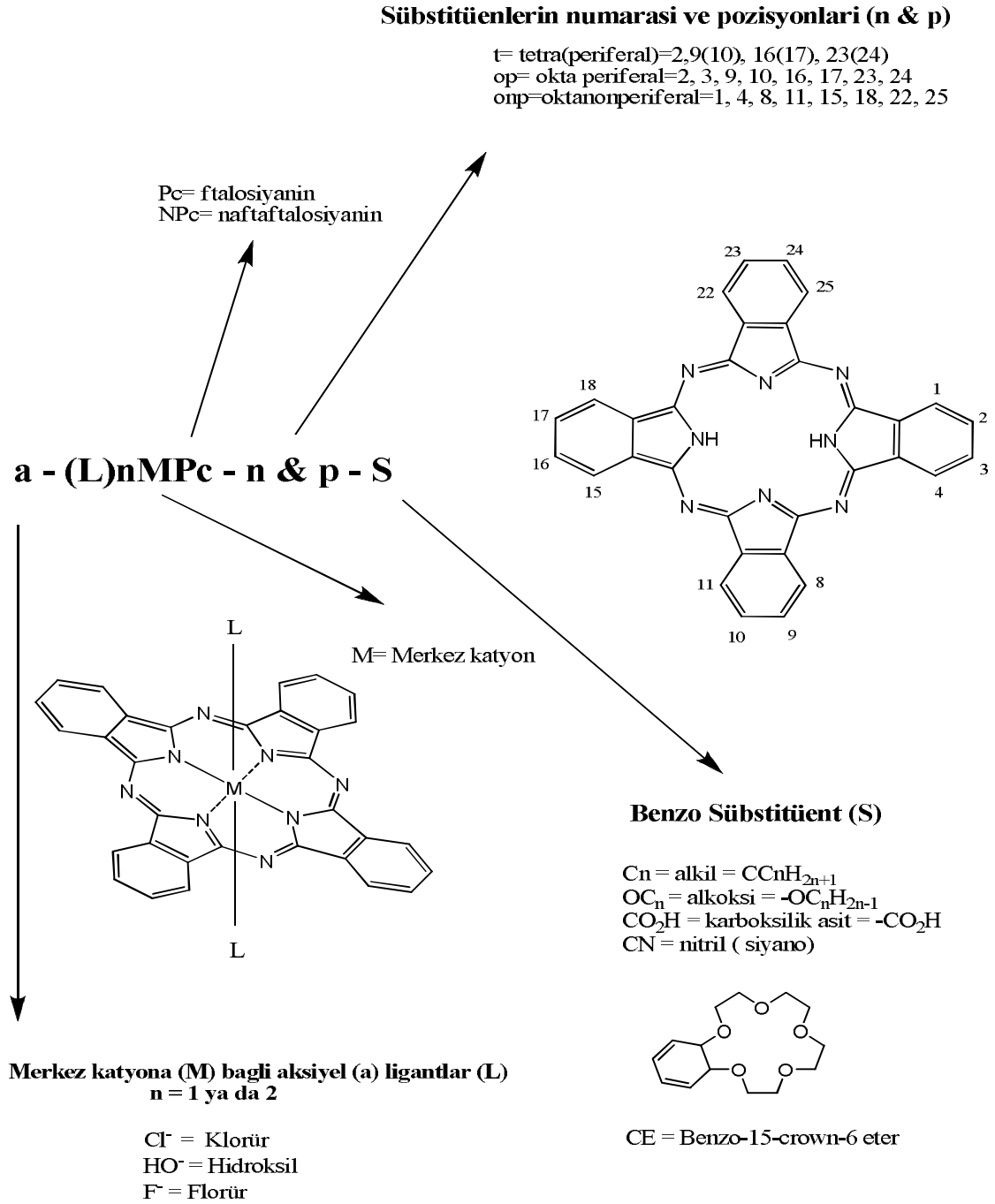
Ftalosiyeninlerin bir başka türevidir naftaftalosiyeninlerdir. Naftaftalosiyeninler (Nc) her bir izoindol alt grubuna bir tane benzo halkasının ilave edilmesiyle oluşurlar. Işık spektrumunda ise yaklaşık olarak 740 ile 780 nm arasında şiddetli Q bandına ait soğurma piki verirler. Çoğunlukla koyu yeşil renkte olan kristal bileşiklerdir. Kaynama noktası genellikle yüksek olan çözücülerde yeniden kristallendirilerek saflaştırılırlar ve kolayca süblimleşmezler. Naftaftalosiyeninler 1,2-Nc ile 2,3-Nc olmak üzere toplam iki yapıda aydınlatılabilmektedir. Naftaftalosiyeninlerin katalitik aktivitelerini, elektriksel iletkenliklerini, redoks potansiyellerini ve fotoiletkenliklerini ilave π -elektron sistemi etkiler ve yapılarını bulduklarını bu ilave π -elektron sistemiyle oldukça dikkat çeken bileşikleridir. Ftalosiyeninlerin ve benzerlerinin birden fazla uygulama alanı olmasına karşın Nc'ler çok az ilgi çekmişlerdir. Bunun sebebi, sentezlenmelerde güçlü olmasının yanı sıra birden fazla organik çözücü içerisinde az çözünürlükleri olmasıyla açıklanabilir (Şekil 2.11.) [30,31].



Şekil 2.11. 1,2- ve 2,3-naftaftalosiyeninlerin gösterimi [30,31].

2.3. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Ftalosiyenin bileşiklerinin adlandırılması Şekil 2.12.'de verilmiştir [14].



Şekil 2.12. Ftalosiyeninlerin adlandırılması [14].

2.4. Ftalosiyeninlerin Özellikleri

2.4.1. Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri

Ftalosiyeninlerin merkezini oluşturan, metal iyonları ile iminoizindolin hidrojen atomlarının yerdeğişmesiyle metal barındıran ftalosiyeninlerin oluşumunu sağlar. Ftalosiyenin kimyasal özellikleri çoğunlukla merkez atomuna bağlıdır. Metaloftalosiyeninler genellikle iki tipten oluşurlar. Birincisi olan elektrovalent genel olarak toprak alkali ve alkali metalleri içerirler, vakumda yüksek ısıda süblime olmazlar, organik çözücülerde ise çözünmezler.

Seyreltik anorganik asitler, su ya da sulu alkolle muamele edildiğinde molekülden metal iyonu ayrılır ve metalsiz ftalosiyenin oluşturulur. İkinci diğer tip kovalent ftalosiyenin kompleksleri birinci yani elektrovalent ftalosiyeninlere kıyasla oldukça kararlılırlar. Kinolin, kloronaftalen gibi çözücülerde kısmen sıcakta çözünürler. Türlerin bazıları vakumda, inert ortamda 40-50°C ısıda bozunmaksızın süblime olabilirler.

Nitrik asit haricindeki anorganik asitler ile muamele edildiği takdirde yapılarında hiçbir değişiklik gözlenmez. Bunun nedeni; ftalosiyenin molekülü ile metal arasındaki bağın sağlam olması ve tüm molekülün pseudo yani yalancı aromatik karakter taşımasıdır.

Ftalosiyenin kararlılığı, metal iyonun çapı ile ortadaki oyuk çapının uygun olup olmamasına bağlıdır. Ftalosiyenin molekülü kolayca ayrılabilir ve oyuk çapı 1,35°A dır.

Ftalosiyeninler kristal yapıları yaklaşık olarak kare düzlem molekülü içerdiğini ve merkezi simetriye sahip olduğunu gösterir. Bu merkez, bükülme olmaksızın kristal kafeste Ni, Pt, Cu vs. metallerle veya hidrojen atomu ile doldurulabilir [32].

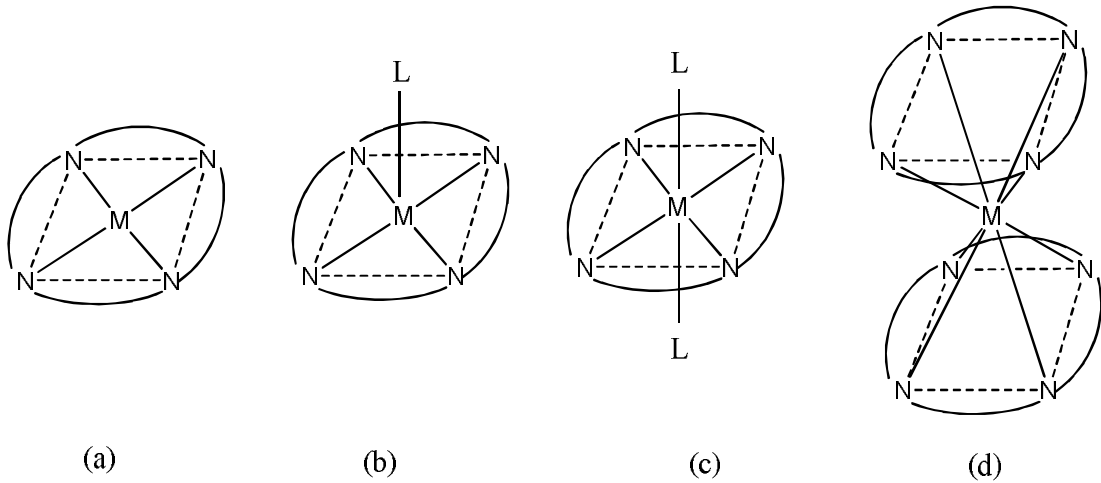
2.4.2. Ftalosiyeninlerin fiziksel özellikleri

Ftalosiyeninlerin önemli iki tane fiziksel özellikleri vardır:

- a) Keskin renge sahip olmalarıdır.
- b) Yüksek kararlılığa sahip olmalarıdır.

Ftalosiyanimlerin bir çoğunun renkleri kristal yapı ve kimyasal yapılarına göre maviden yeşile kadar farklılık gösterirler. Metalofталosiyanimler, Pt, Cu vs. düzlemsel yapıdadırlar. Bu şelatların kare düzlem yapıdaki koordinasyon sayısı dördür. Fталosiyanimlerin genellikle erime noktası yoktur (Şekil 2.13.).

500°C üzerinde ve yüksek vakumda süblimleşirler. Fталosiyanimlerin bazıları ise vakum altında 900°C' de stabildir [33].



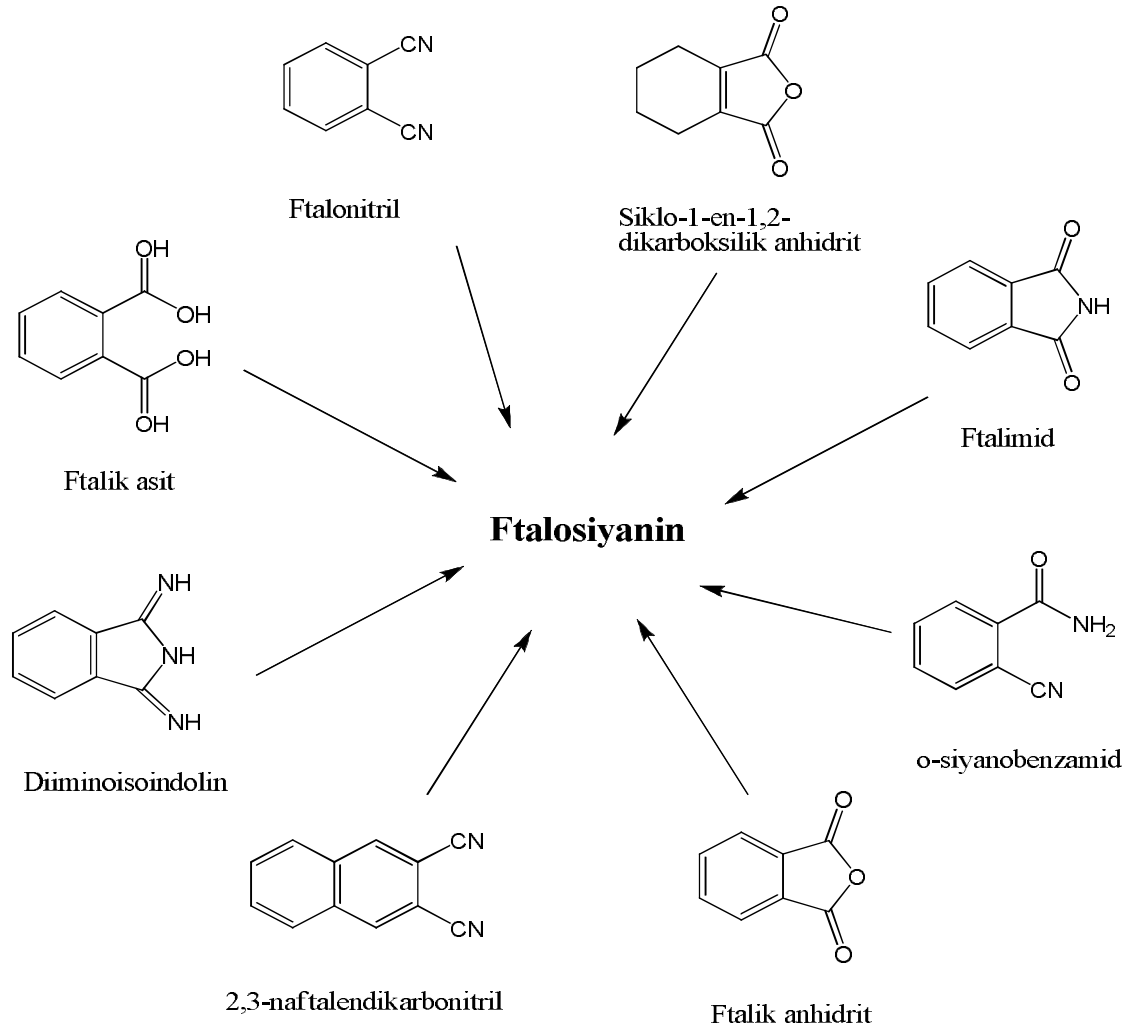
Şekil 2.13. Fталosiyanimin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi [33].

Kare düzlemsel dört koordinasyonlu b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu
c) Oktahedral, altı koordinasyonlu d) Sekiz koordinasyonlu

Metalofталosiyanimler (MPC) molekülü D_{4h} simetrisine sahiptir. Eksenel olarak çeşitli moleküllerin metale bağlanması ile kare düzlemsel yapı, altı koordinasyonlu sistemlere veya beş koordinasyonlu piramit yapıya dönüşür. Molekülle iki değerlikli olan geçiş metalleri aynı düzleme yerleşirler [34].

2.5. Ftalosiyanın Başlangıç Maddeleri

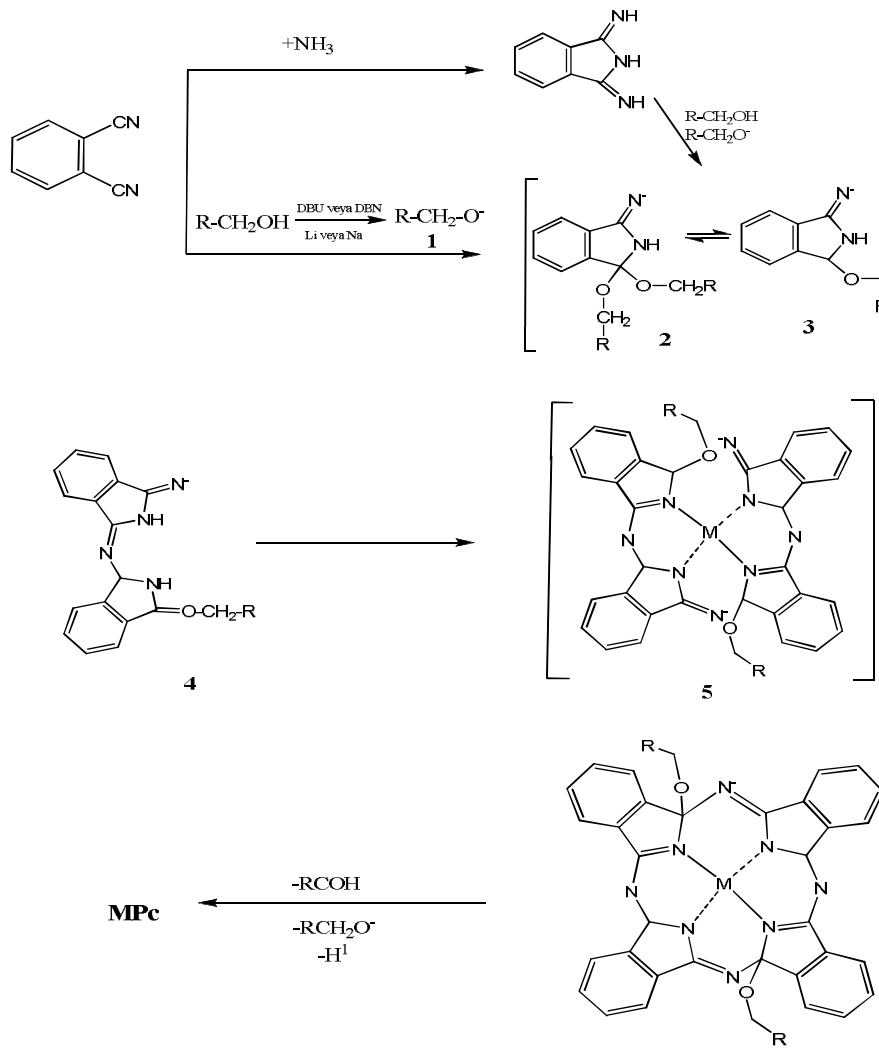
Ftalosiyanınler ftalik anhidrit, ftalonitril, ftalimid, ftalik asit, o-siyanobenzamid ve diiminoisindolin gibi orto-dikarboksilik asit türevlerinden meydana gelirler. (Şekil 2.14.) ftalosiyanın bileşiğinin başlangıç maddesinde bir orto süstitüsyon olması, kondenzasyon tepkimesi esasında çift bağın meydana gelmesine olanak sağlayan düzenlenme olmalı ya da fonksiyonel grupları taşıyan bu atomlar çift bağ içermesi gereklidir. 1,2-bis(siyanometilbenzen, tereftalonitril [35], 1,2-disiyanosikloheksan, izoftalik asit ve 2-karboksifenilasetonitril gibi bu şartları sağlamadığından bu başlangıç maddeleri ftalosiyanın sentezlenmesinde uygun değildir.



Şekil 2.14. Ftalosiyanın sentezi için bazı başlangıç maddeleri [35].

2.6. Ftalosiyeninlerin Oluşum Mekanizmaları

Ftalosiyeninlerin eldesinde öncelikle, bir alkol varlığında DBN veya DBU gibi bazlar bu alkolün protonunu kopararak güçlü nükleofilik alkoksit tür **1** meydana getirirler. Bu türler imide veya nitrile nükleofilik olacak şekilde saldırarak **2** ve **3** ara ürünlerinin oluşmasını sağlarlar. Templey tepkimesinde bir miktar ftalonitril ilavesi ile bir sürenin ardından **4** ara ürün meydana gelir. **4** ara ürün yarı ftalosiyenin halkasını temsil eder. Bu ara ürün kendi içerisinde kondenzasyona uğrayarak ara ürün **5** elde edilir. Ara ürün **5**, hidrit ve aldehit kaybederek halkanın kapanmasıyla ftalosiyenin molekülün oluşması sağlanır (Şekil 2.15.) [36].

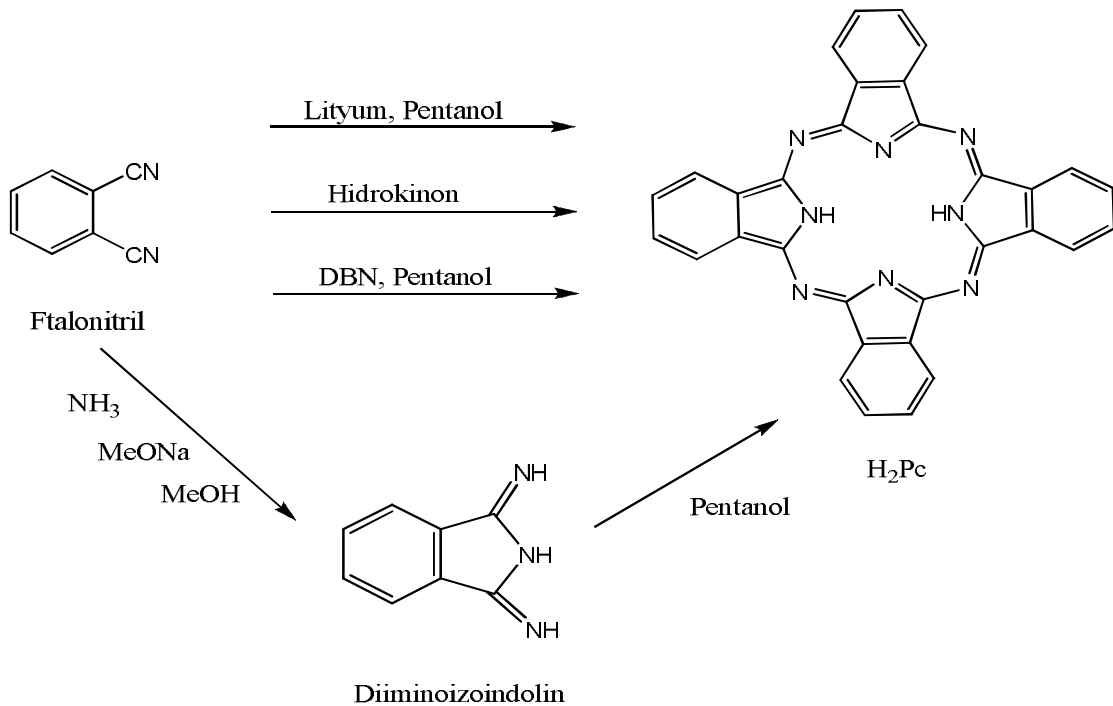


Şekil 2.15. Ftalosiyenin bileşiğinin oluşum mekanizması [36].

2.7. Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.7.1. Metalsiz ftalosiyaninlerin sentezi (H_2Pc)

Ftalosiyanin sentezi ftalonitril üzerinden sürekli kullanılan bir yöntemdir. Bu tip tepkimeler çoğunlukla ftalonitrilin çözücü kullanmaksızın erime noktasında gerçekleştirilir [37]. Bazen de kaynama noktası yüksek olan kinolin ve 1-kloronaftalen gibi çözücülerde kullanılabilir [38]. Ftalonitrilin amonyakla tepkimesi ile oluşan diiminoizoindolin metalsiz ftalosiyanini (H_2Pc) 'yi oluşturur [14]. Hidrokinon içinde eritilmiş olan ftalonitrilin siklotetramerizasyonu da H_2Pc hazırlanabilir [39]. 1,5-diazabisiklo[4,3,0]non-5-en (DBN) gibi nükleofilik önleyici olmayan bazda ftalonitrilin siklotetramerizasyonu içinde oldukça etkili bir maddedir (Şekil 2.16.) [4].

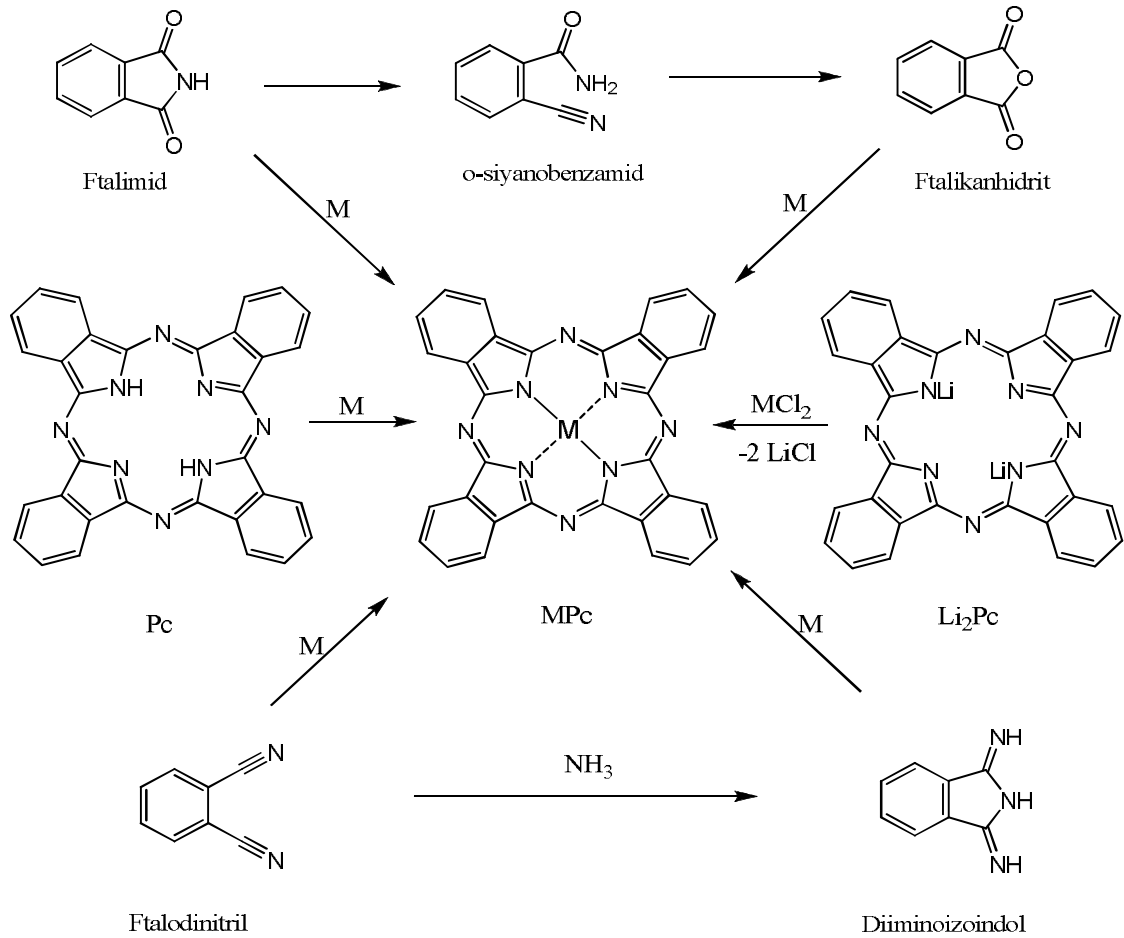


Şekil 2.16. H_2Pc 'nin sentez şeması [4].

2.7.2. Metalli ftalosiyaninlerin sentezi (MPc)

Metalli ftalosiyanin elde edilmesi için yeni yöntem metal tuzunun varlığında ftalonitril bileşiğinin ısıtılmasıdır [40]. Termal kararlılığı düşük olan süstitüentler için bu yöntem

uygun değildir. Çünkü tepkime yüksek ısıda gerçekleşir. Bu sebeple ftalonitril metal tuzu içermesiyle metalli ftalosiyanın sentezinde siklotetramerizasyonu, kaynama noktası yüksek olan çözücü (DMF, DMAE, 1-kloronaftalin, kinolin) varlığında gerçekleştirilir. DBU gibi oldukça kuvvetli olan non-nükleofilik bazlarının varlığında Acar ile arkadaşları 1-pentanol bileşiğinin içerisinde yüksek verimle dinitrilin ftalosiyaninlere dönüştüklerini ortaya koymuşlardır [41]. Farklı bir metalle lityum ftalosiyanınin uygun koşullarda yer değiştirilmesiyle de metalli ftalosiyanınler oluşturulabilirler [42]. Aynı şekilde ftalik anhidrit, ftalimid veya o-siyanobenzamid metal tuzu ile amonyum molibdat varlığında da sentez gerçekleştirilebilir [43]. Metalli ftalosiyanın için oldukça iyi bir başlangıç maddesi olan diiminoizoindol amonyağın sodyum metoksit ve ftalonitril varlığında tepkime sonucu elde edilmiştir. Genellikle bu bileşik germanyum ve silikon ftalosiyanın hazırlanışında değerlendirilir (Şekil 2.17.).



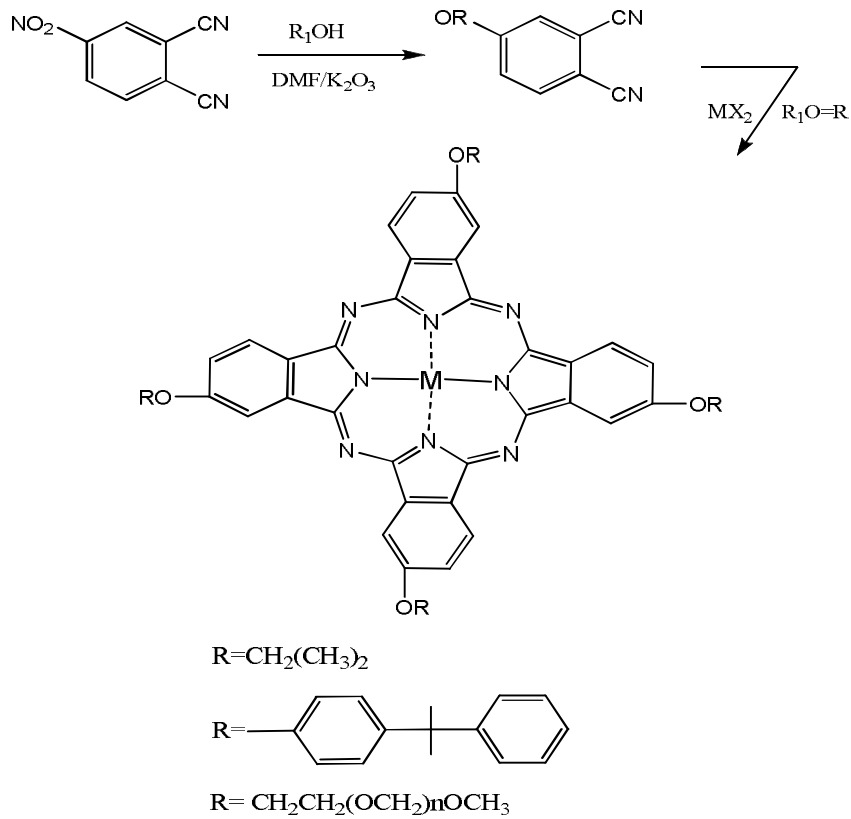
Şekil 2.17. Metalli ftalosiyanınlerin sentez şeması [43].

Ayrıca, metallsiz ftalosiyenin ve metal tuzunun DMF'deki çözeltisinin 24 saat 150°C karıştırılıp tepkimeye girmesiyle metalli ftalosiyeninler sentezlenebilirler. Metalli ftalosiyenin elde edilmesiyle ilgili mikrodalga yöntemini kullanarak metallsiz ftalosiyeninler ve metal tuzunun reaksiyona girmesi sonucu mümkündür [44].

2.7.3. Tetra süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

Tetra-terciyer-bütül tetra süstitüe ftalosiyenininin en fazla çalışın formudur. Çoğu organik çözücülerde yüksek çözünlüğe sahip olmasının nedeni, dört hacimli süstitüent içermiş olmasından kaynaklanmaktadır [45].

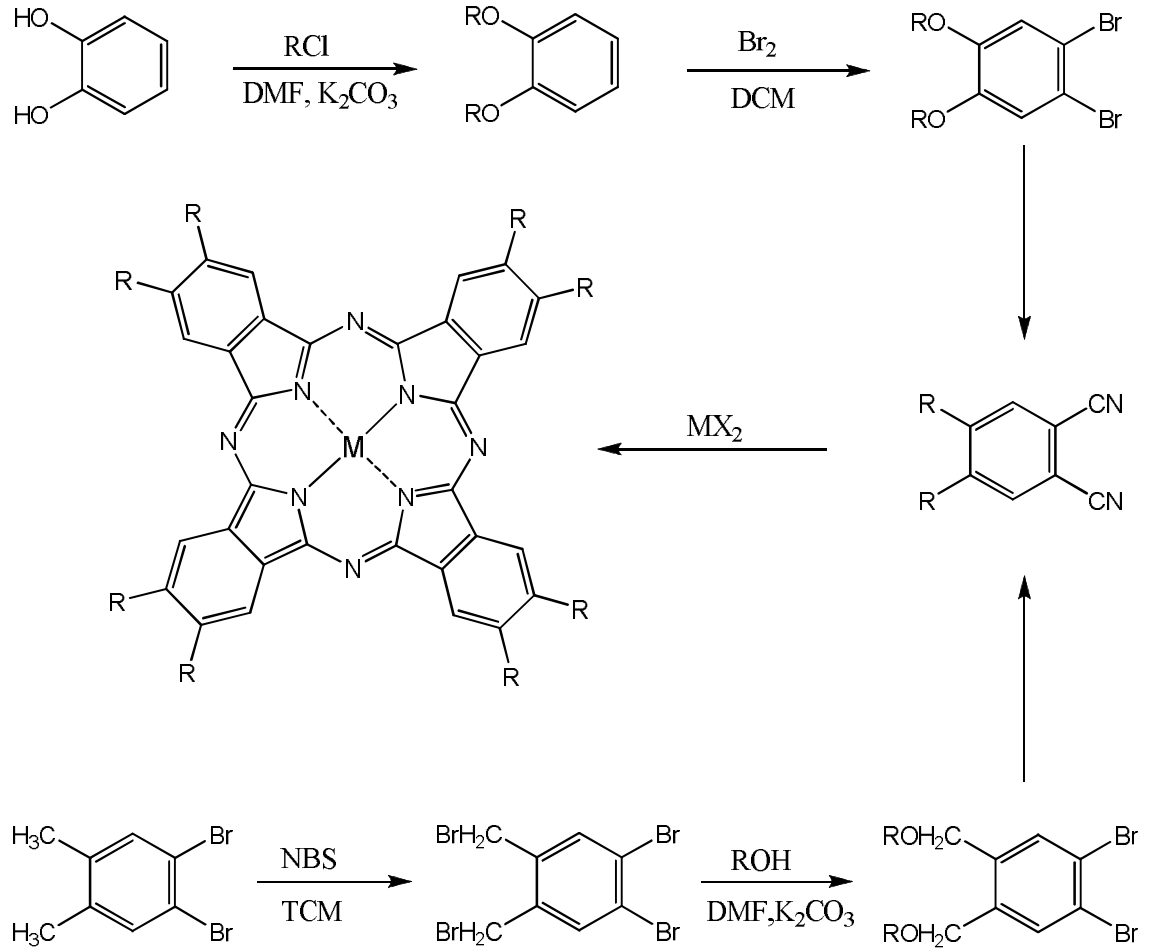
Tetra süstitüe ftalosiyeninlerin oluşturulmasındaki en verimli metot, 4-nitroftalonitrilin alkolle (aromatik süstitüsyon tepkimesi) nitro yer değiştirme tepkimesiyle eter bağlı süstitüe ftalonitrilin elde edilmesidir (Şekil 2.18.). Çoğu tetra süstitüe ftalosiyeninlerde aynı yolla hazırlanır [46].



Şekil 2.18. Tetra süstitüe ftalosiyenin sentezi [46].

2.7.4. Okta süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

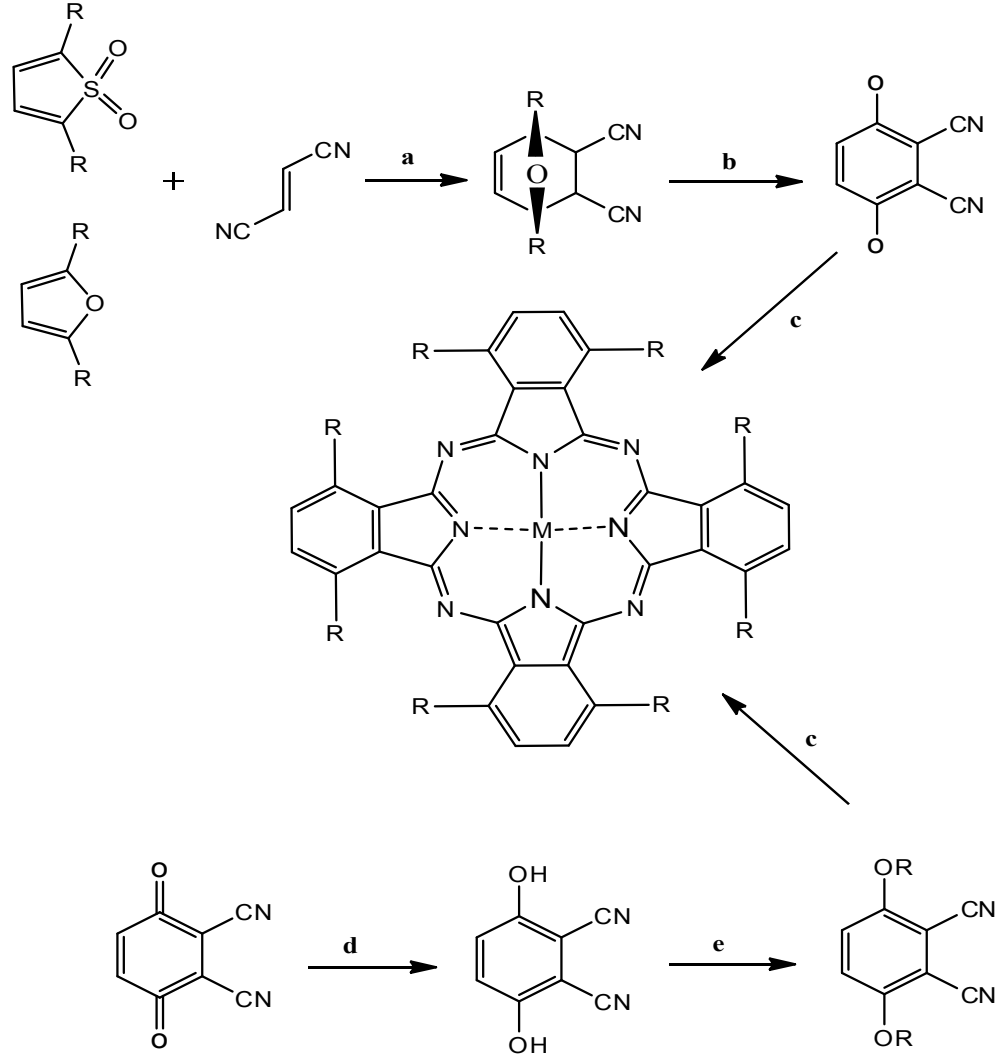
Bu sentez tetra-süstitüe olanlarla aynıdır. Tek fark ise sırasıyla 3- ile 4- monosüstitüe olan ftalonitrillerin yerine 3,6 ile 4,5- disüstitüe olan ftalonitriller kullanılmıştır ve iki farklı ürün ortaya çıkmıştır. Bunlar 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 ile 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 23 pozisyonlarında süstitüent içeren periferal 2,3- oktasüstitüe ve non-periferal 1,4- ftalosiyeninlerdir. 2,3- oktasüstitüe ftalosiyeninlerin sentezi 1,4- oktasüstitüe ftalosiyeninlerin senteziyle kıyaslandığında 1,4- oktasüstitüelerin sentezi sterik engelden ötürü daha zor ve verimi düşüktür (Şekil 2.19.) [47].



Şekil 2.19. Oktasüstitüe ftalosiyenin sentezi [47].

1,4- oktasüstitüe Pc'lerinin başlangıç maddesi 3,6- dialkilftalonitril, uygun 2,5- dialkilfuran (ya da tiyofen) Cook ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Anahtar

tepkime, fumaronitril ve 5- üyeli heterosiklik yapı arasındaki Diels- Alder bir siklo katılma tepkimesidir. Aynı grup olan 2,3- disiyno-1,4-benzokinon'u sentezleyip bu yapı üzerinden başka bir yöntem bulmuşlardır (Şekil 2.20.).



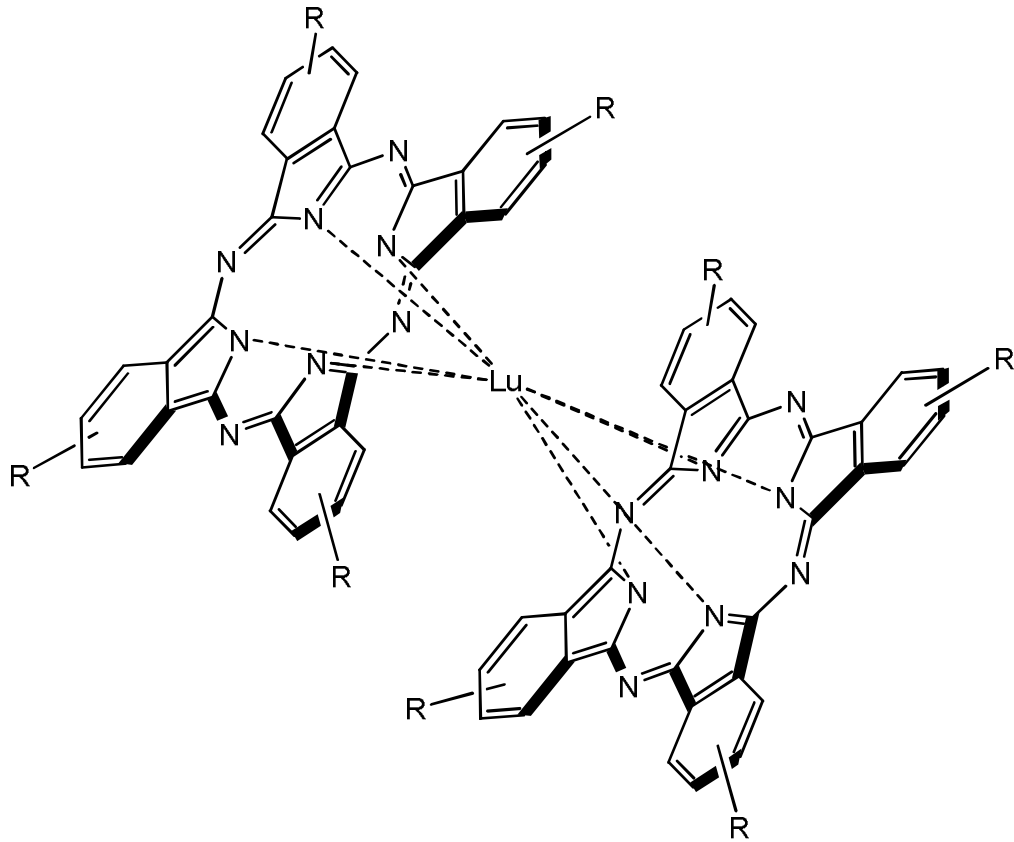
Şekil 2.20. Nonperiferal okta-substitue ftalosiyeninlerin sentezi [12].

- Aseton, 0°C
- Tetrahidrofur, Lityum bis (trimetilsilil) amit, -78 °C, sulu çalışma
- Pentanol içerisinde reflüks, Lityum ve ardından hidroliz,
- İndirgeme ile Sulu çözelti içinde sodyum metabisulfit
- Uygun alkil halojenurun aseton içinde reflüks edilmesi [12].

2.7.5. Sandviç ftalosiyenin sentezi (MPC_2)

Lantanid metal iyonları iki tane ftalosiyenin halkası barındıran kompleksleri oluştururlar ve bu kompleks yapıya sandviç ftalosiyeninler adı verilir. Sandviç ftalosiyeninler lantanid ve ftalonitril asetat tuzunun erime tepkimesiyle hazırlanırlar [48].

Metalli ftalosiyenin (MPC), metallsiz ftalosiyenin (H_2PC), metal tuzları, tri-ftalosiyeninlerin bazıları (M_2PC_3) ve saflaştırılmamış ürün karışımı içerir. Kısmi açıdan süblimasyon yoluyla saflaştırma etkilidir. Fakat ürün metallsiz ftalosiyenin (H_2PC) barındırabilir. Sandviç ftalosiyenin kompleksler yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde çözünürler. Bu sebepten dolayı kromatografik (süblimasyon muamelesinden sonra) saflaştırılmayla istenilen sandviç kompleks metallsiz ftalosiyenin ve tri-ftalosiyenin (M_2PC_3) kompleks safsızlıklardan uzaklaştırılarak izole edilir (Şekil 2.21.) [45].



Şekil 2.21. Sandviç ftalosiyenin bileşiğinin gösterimi [45].

2.8. Ftalosiyaninlerin Molekül Ağırlığı

Linstead, Dent ve Robertson, maksimum molekül ağırlığının analizinde, ftalosiyanin kristalinin hücre genişliğini kullanmışlardır.

$$\text{Molekül Ağırlığı} = \frac{\text{Hücre Hacmi} \times \text{Yoğunluk}}{\text{Hücre Başına Düşen Molekül Sayısı}}$$

Bileşikteki metal oranı elementel analizler sonucu belirlenmesiyle ortaya çıkan bilgi, kristale ait olan değerlerle toplu hale getirilerek gerçek molekül ağırlığı net şekilde saptanabilir. Bu tarz yapıların belirlenmesinde sonuçların ne kadar çok önemli olduğu ispat edilmiştir. Çünkü bu yapıların çözünürlüğün az olması bu molekül tayininde değerlendirilen diğer metotların kullanılabilirliği zorlaştırmakta ya da imkansız hale getirmektedir.

Elementel analizle tayin edilen ftalosiyanin bileşiğindeki metal yüzdesi, olabilecek en az molekül ağırlığını verir. Uyum içinde olan molekül ağırlıkları Tablo 2.1.'de verilmiş olan rakamlar gerçek molekül ağırlıkları olduğunu göstermektedir.

Tablo 2.1. Sübstitüe olmayan ftalosiyaninin molekül ağırlıkları (g/mol)

	Nikel Ftalosiyanin	Bakır Ftalosiyanin	Platin Ftalosiyanin
Minumum Molekül Ağırlığı	559	573	712
Maksimum Molekül Ağırlığı	586	583	720
Hesaplanmış Molekül Ağırlığı	571	576	707

Bir çalışmada Lowe ve Linstead hassas olan platin rezistanslı termometreyle ebülyoskopik metodunu magnezyum Pc molekül ağırlığının tayininde kullanılmışlardır. Aside dayanıklı olan Pc 'lerin molekül ağırlıkları çözücü olan sülfürik asidin (H₂SO₄)

kullanıldığı kriyoskopik metotla tayin edilmiştir. Pc' lerin molekül ağırlığı tayininde kütle spektroskopisi en etkili yöntemdir [49].

2.9. Ftalosiyanın Manyetik Özellikleri

Bir ya da daha fazla ortaklaşmamış elektron barındıran ftalosiyanınlar bir paramanyetik davranış gösterirler ve mıknatıs gibi davranış sergileyen bu bileşiklerin iki türü vardır. Bunlardan birincisi ferromanyetik ikincisi ise tek-molekül manyettir.

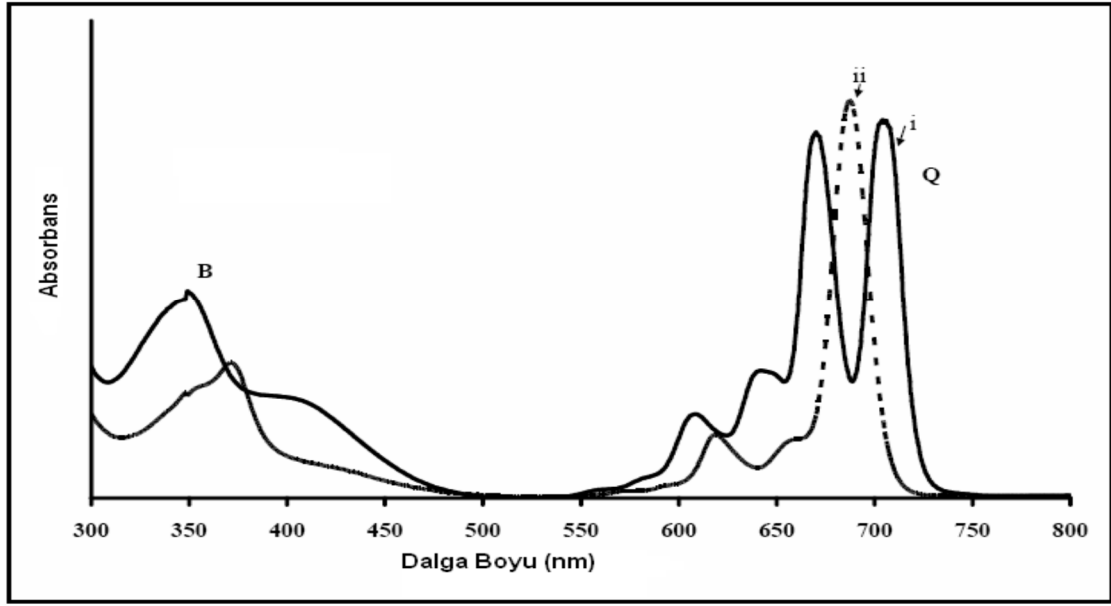
Manyetik maddelerin yeni grup olmasına rağmen tek- molekül manyetler, kendiliğinden mıknatıslama özelliği olduğunu gösterirler. Üzerinde çalışmaları yapılmış, ilk ftalosiyanın bazlı olan ferramanyetik β -formlu mangan(II) ftalosiyanınlardır [50].

Evangelisti ve arkadaşları ikinci ferromanyetik yani demir (II) ftalosiyanın ve bu bileşiğinin α -formu ile yapmış olduğu çalışmada demir atomlarının Pc komplekslerinde kuvvetli olan ferromanyetik zincirler ve bu zincirler arasındaki zayıf olan antiferromanyetik etkileşimlerinin içerdiğini göstermişlerdir [51].

2.10. Ftalosiyanın Spektrel Özellikleri

2.10.1. UV/Vis spektroskopisi

Π -elektronca zengin ve oldukça belirgin bir renge sahip olan ftalosiyanınlar UV-vis spektrumlarında karakteristik iki tane absorpsiyon piki verirler. Bunlar Q bandı ve B (Soret) bandlarıdır. Ftalosiyanınların bilinen belli başlı organik çözücülerde 10^{-4} - 10^{-5} M derişimlerde alınmış olan UV-vis ölçümlerinde π - π^* geçişine denk gelen Q bandları 650-750 nm aralığında yer almakta olup metallsiz veya metalli ftalosiyanın olup olmadıkları hakkında bilgi verilmektedir. Metallsiz ftalosiyanınlar 600-700 nm arasında eşit iki tane pik verirlerken, metalli ftalosiyanınlar ise tek bir band verirler. Metallsiz ve metalli ftalosiyanınların UV-vis spektrumları Şekil 2.22.'de verilmiştir [52].



Şekil 2.22. Metallsiz(i) ve Metalli(ii) Ftalosiyeninlerin UV-Vis Spektrumları.(Q ve B bandları) [52].

300 nm civarında gözlenen karakteristik B bandları (Soret bandı) ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumlarında $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir.

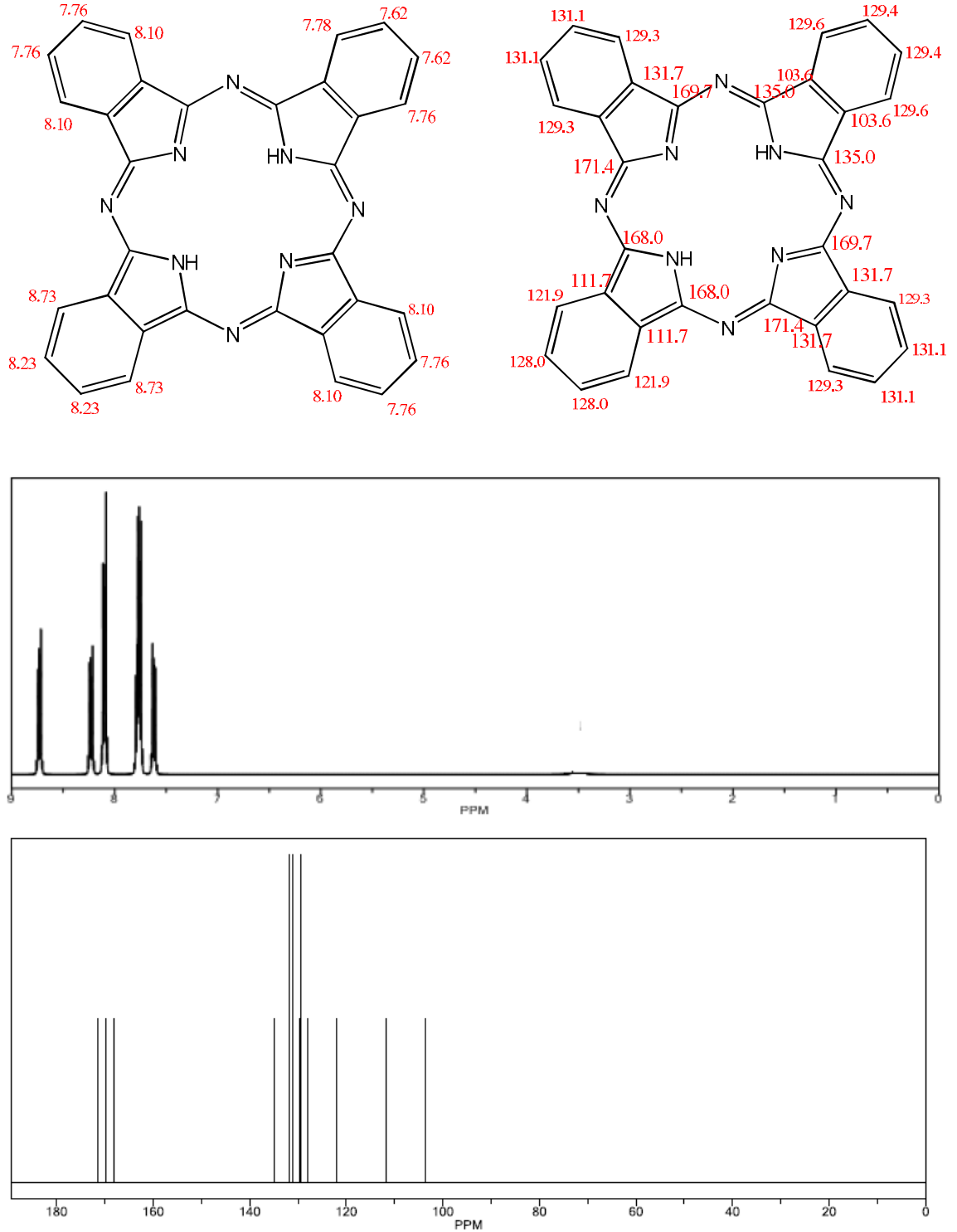
2.10.2. Infrared (IR) spektroskopisi

Infrared (IR) incelendiğinde birbirine benzeyen ve karmaşık spektrum verirler. Aromatik C-H gerilme piki 3030 cm^{-1} de, aromatik halkaya ait olan C=C titreşim pikleri 600 ve 475 cm^{-1} de, düzlem dışı olan C-H gerilme pikleri $750-800\text{ cm}^{-1}$ de görülmektedir. Metallsiz ftalosiyeninler metaloftalosiyeninlere oranla pik sayısı daha fazladır. 3300 cm^{-1} de metallsiz ftalosiyeninler N-H grubuna ait titreşim pikleri gözlenir [53].

2.10.3. NMR spektroskopisi

NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) spektrumları ftalosiyeninlerin karakterizasyonunda çok önem arz etmemektedir. NMR spektrumlarında ftalosiyenin bileşiğindeki metalin oldukça önemlidir. Paramanyetik metal içeren ftalosiyeninlerin NMR spektrumları alınmamaktadır. İzomer karışımı barındıran tetraftalosiyeninler geniş pik verirlerken, oktaftalosiyeninler bir tek ürün olduğundan dar ve düzgün pikler vermektedirler.

Ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda piklerin genişlemiş olması agregasyon ve konsantrasyon sebebi ile olabilmektedir [54]. $-\text{NH}$ protonu metallsiz ftalosiyaninlerde sıfır'ın altında olup eksi bölgede yer almaktadır (Şekil 2.23.) [55].



Şekil 2.23. Metallsiz bir ftalosiyanine ait $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum örneği [55].

2.10.4. Kütle (MALDI-TOF-MS) spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin yapı tayini için kütle spektroskopisinin kullanılması en önemli metottur. Kütle spektroskopisiyle parçalanma ürünleri ve molekül ağırlığı hakkında bilgi sahibi olunabilir. Genel olarak ftalosiyeninlerin kütle pikleri 1500-2500 aralıklarında görülmektedir.

MALDI prensibi;

- a) İyonizasyon tekniğidir.
- b) Büyük organik moleküllerin ve biyomoleküllerin tayini için kullanılır.
- c) İyonizasyon lazer atışı ile gerçekleşir.
- d) Matris, doğruca lazer atışında çok uygulanan enerjinin tahribinden muhafaza etmek ve bu iyonizasyonu kararlı olması için değerlendirilir [56].

2.11. Ftalosiyeninlerin Floresans Özellikleri

Porfirazin türevlerinin fotofiziksel özelliklerini etkilenmesinin nedeni merkez metal iyonunun türüdür. Paramanyetik metal iyonu barındıran ftalosiyeninler hızlı sistemler arası geçiş ve ışımaz deaktivasyon gösterir ve bu ftalosiyenin bileşikleri floresans özelliği göstermezler. Fakat diamanyetik metal iyonu barındıran ftalosiyeninler ise floresans özelliği gösterirler. Bununla beraber, floresans özelliği, makro halka oluşundan da oldukça etkilenmektedir, merkezdeki metal iyonunun diamanyetik özellik gösteren süstitüe palladyum olan ftalosiyeninler de oldukça kısa floresans özelliği görülmüştür.

Ftalosiyenin bileşiklerinde violet emisyon olduğu birçok çalışmalarda belirtilmektedir. Bu yüzden farklı ftalosiyenin türevleri (α - H₂Pc(OBu)₈ ve ZnTSPc) üzerinde çalışmalar ve araştırmalar yapılmış ve bu yapılan çalışmalarda sadece uzun dalga boyunda Q bandının uyarıldığı halde floresans özelliği gözlenmediğini lakin B bandında uyarıldığı zaman görünür bölgede ise emisyon verdiği belirtilmiştir [57].

2.12. Ftalosiyeninlerde Agregasyon

Moleküller arasındaki çekim kuvvetleri sebebiyle iki ya da ikiden fazla ftalosiyenin haklasının üst üste istiflenmesi durumunda agregasyon meydana gelir. Bazı faktörler ftalosiyeninlerin agregasyon oluşumuna neden olur. Bunlar:

- a) Çözücü etkisi
- b) Konsantrasyon etkisi
- c) Faz hali (katı, sıvı, gaz)
- d) Sıcaklık
- e) Merkez metal iyonundaki atom ağırlığının artması
- f) Merkez iyonun ambidentat ligandların aksiyal konumlarına bağlanması
- g) Ftalosiyenin metalli veya metallsiz ftalosiyeninlerin oluşumu makrosiklik grup barındıran ftalosiyeninlerden dolayı çözelti ortamına eklenen toprak alkali veya alkali tuzların etkisi [57].

Metalli ftalosiyeninler genellikle dejenere olmuşlardır ve D_{4h} simetrisine sahiptirler. Elektronik spektrumlarında bu bileşikler 680 nm'de şiddetli band ve 640 nm civarlarında ise zayıf yayvan pik gözlenmektedir. Bu durum bize metalli ftalosiyeninlerin agregasyon oluşumuna çok daha eğimli olduğu göstermektedir [57].

Metaloftalosiyenin komplekslerinin düzlem dışı ligandların merkez metal atomlarına bağlanması yüksek oranda agregasyonu engeller. Agregasyon üzerinde çözücülerin etkisi büyüktür. Sulu çözücüler büyük ölçüde agregasyona sebep olurken, çözücüler ise büyük ölçüde azalttığı bilinmektedir [58].

2.13. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüe olmamış metallsiz ftalosiyeninler ve bu ftalosiyeninlerin metalli türevleri;

- a) Çözünürlükleri, yaklaşık 550°C gibi yüksek sıcaklığa oldukça yüksek derece dayanıklı ve çok az olduğu için süblimasyon yöntemiyle

- b) Son derece güçlü asitlere karşı dayanıklı olduklarından ötürü derişik sülfürük asit (H_2SO_4) içerisindeçözme ve ardından soğuk su veya buzda çöktürmeyle kolayca saflaştırılmaktadır.

Sübtitüe ftalosiyeninler için kullanılan saflaştırma metotları aşağıdaki gibi sıralanabilir [59].

- a) Birbirinden farklı çözücülerle yıkayarak çözünen safsızlıkları ortamdan uzaklaştırmak
- b) Çözünmeyen safsızlıkları ortamdan uzaklaştırmak için sıcak ekstraksiyon uygulayarak çözücünün buharlaştırılması veya yeniden kristallendirme
- c) Amino grubu içeren ftalosiyeninler, der. HCl içerisinde çözme ve ardından seyreltik bazik ortamda yeniden çöktürme
- d) Özellikle asimetrik olan ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında, silika jel ve alümina gibi dolgu maddelerinin üzerinde vakum, normal ve flaş metotları kullanılarak kolon kromatografisi uygulamak
- e) Jel-permeasyon (geçirgenlik) kromatografisi (GPC)
- f) Der. H_2SO_4 içerisinde çökme ve ardından soğuk su veya buzda çöktürme
- g) Süblimasyon metotları
- h) Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ve İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) uygulanır.

2.14. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları

2.14.1. Boya ve pigment

1935' de ilk defa bakır ftalosiyenin Manastral Blue (yani Manastır Mavisı) ismi ile endüstriyel olarak meydana getirilmesiyle başlanmıştır. Halojenli ftalosiyeninler yapıdaki kararlılığın sağlanması maksadı ile kullanılmıştır. Başta tekstil sektörü olmak üzere bu ftalosiyeninler boyar madde olarak, plastikleri renklendirmede ve dolma kalem mürekkeplerinde kullanılmaktadır [62].

2.14.2. Katalizör

Özellikle redoks aktif merkez atomlarında (Mn, Co, Fe...) gibi, bulunan bu ftalosiyanimler önemli kimyasal tepkimeleri katalizlenmektedir. Ftalosiyanimler otomobil ekzoslarından yanması sonucunda atılan CO₂ gazının önce CO'ye daha sonra CO'in metanol ile elektrokimyasal indirgenmesi veya fabrika bacalarından havaya bırakılan SO₂'in yükseltgenmesiyle doğaya yayılan zararlı etkilerin ortadan kaldırılmasında, benzinin oktan sayısının arttırılmasında, çevre sağlığında önemli taşıyan klorlu maddenin ortadan kaldırılmasında katalizör olarak kullanılırlar [63].

2.14.3. Kimyasal Sensörler

Ftalosiyanimler ile türevleri tek veya çoklu kristal tabakalar halinde sensör cihazlarında kullanıldıkları takdirde azotoksit (NO, CO₂, SO₂) gibi gazların ile organik çözücü buharını algırlarlar [64].

2.14.4. Kromatografik ayırma

Ftalosiyanimler üzerinde anorganik bileşikler en iyi şekilde absorplanırlar ve bu özellikten faydalanılarak silika jelin ftalosiyanimler ile kaplanmasıyla elde edilen sabit faz üzerinde kromatografi yöntemi ile aromatik bileşikler ayrılabilirler.

2.14.5. Güneş pili

Güneş pilleri yarı iletkenlerin yardımı ile güneş ışığının direk elektrik enerjisine çeviren ve yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde yer alır. Geçmişteki yıllarda anorganik maddeleri kullanılarak hazırlanmış olan güneş pilleri, yerini günümüzdeki organik maddelerden elde edilen güneş pillerine bırakmıştır. Güneş pillerinde organik maddeler kullanıldığı için iletken polimerler, sıvı kristaller, boyalar ve pigmentler bulunmaktadır [65]. Organik boyalar kullanılarak oldukça çeşitli güneş pilleri meydana getirilmektedir ve bu pillerinde çeşitli gruplara ait boyalar kullanılmaktadır. Bu grubun içerisinde ftalosiyanimler, porfirinler, kumarinler, indoiller bulunmaktadır [66].

2.14.6. Nükleer kimya

İyonlaştırıcı radyasyona karşı son derece kararlı yapıda olduklarından dolayı ftalosiyeninlerin nükleer kimyada oldukça çeşitli türlerde kullanımı vardır. Metaloftalosiyeninlerin nötronlar ile ışınlanması neticesinde radyonükleoidler (^{99}Mo , ^{60}Co , ^{64}Cu gibi) üretilir. Elde edilen nükleoidler ftalosiyeninlerle şelatlaşmaz ve bu karışım sülfürik asit asitte (H_2SO_4) çözünüp suda çöktürme esnasında filtrelenerek geride kalmış olan metalli ftalosiyeninden ayrılır.

2.14.7. Fotodinamik terapi (PDT)

Fotodinamik terapi, tümör kontrolü ile iyileştirilmesinde oldukça umutlandırıcı ve çok yeni bir yöntemdir. Bu yöntemde ftalosiyenin kompleksleri periferik süstitüye fotohissedici olarak kullanılır. Tümörlü doku üzerine fotohissedici maddenin yerleşmesi ve gerekli olan oksijenli ortamda lazer ışınıyla fotohissedici maddenin aktif hale getirilmesiyle oluşan singlet oksijen, tümörlü olan dokuyu yok eder. Temel halde olan oksijen spinleri, aynı yönde iki tane elektron taşımakta iken uyarıldığında meydana gelen singlet oksijen ayrı yönlerde iki tane elektron bulundurlar ve aynı zamanda temel halindekiinden daha kısa ömürlü ve yüksek enerjili olur.

Porfirin ile ftalosiyeninlerin absorplamış oldukları ışınların görünür dalga boyu aralığında olmuş olması bir takım sınırlamalar getirmektedir. Fototerapi gören hasta güneş ışınlarından uzun bir süre kendisini koruması gerekmektedir. İzotiyosiyonat grupları içeren yeni fotohissedici maddeler vücuda verilmiş olan fotohissedici maddenin vücut içerisinde yayılmasını önlemek için sentezlenmiştir. Yeni sentezlenen bu fotohissedici maddeler kanser hücrelerine en uygunu seçilen antikorun amin ($-\text{NH}_2$) gruplarına bağlanmakta ve böylelikle fotohissedici olan antikorla adreslenmektedir. Vücuda verilen fotohissedici takılı antikor bütün vücuda ve ya bölgeye yayılmadan hastada bulunan tümör hücrelerine toplanmaktadır. Bu tümörlü bölgeye lazer ışını uygulanıldığı takdirde meydana gelen singlet oksijen kanserli olan hücreleri yok eder. Böylelikle, hastanın vücudu güneş ışığı almış olsa bile vücudundaki diğer hücrelerinde herhangi bir hasar gözlenmez [67].

2.14.8. Optik veri depolama

Son yıllarda hızlı veri transferi ile yüksek kapasiteli bir veri depolama gibi ileri düzeyde teknolojik çalışmalarda fotokromik maddeler çok fazla önem kazanmıştır. Uyarılan fotokromik maddelerde her oluşan izomer eşsiz ve kendine özgü spektroskopik özellikler oluşturmaktadır. Kimyasal kararlılıkları yüksek ve yarı iletken olan diod lazerleri için en uygun ftalosiyanimler, bu özelliklerinden ötürü DVD-ROM ve CD-ROM teknolojilerinde, veri silme, yazma ve okumada dikkat çekici ürünler olmuşlardır [13].

2.14.9. Elektrokromik görüntüleme

Elektrokromizme uygulanan elektrik alanında, rengi değişen malzemenin iki yönlü işlemlerde kullanılan bir terimdir. Pc türevlerinde olan redoks özellikleri fazlasıyla ilginçtir. Bu tarzdaki maddeler elektrokromik bileşikler olarak adlandırılır ve akıllı malzeme üretimi ile görüntü panolarında kullanılırlar. En çok tanınan elektrokromik ftalosiyanimler nadir olan Lantanitlerin (toprak metallerinin) bisftalosiyanim (LnHPc_2) bileşikleridir [68].

Bu komplekslerin, olduğu gibi direkt sentezleri ile genel formülü olan LnPc_2 nötral yeşil ürün ve formülü LnHPc_2 mavi renkte bir ürün oluşturulabilir.

2.14.10. Diğer alanlar

Metalli ftalosiyanimler, birbirine paralel olarak dizilen moleküller kristaller oluşturduklarında uygun depolama iyot gibi bir maddeyle yapılırsa molekül metaller elde edilir. Metalsiz veya metalli ftalosiyanimler kullanılıp kızılötesi (IR) ışınları geçirebilmesi için görünür ışığı tutarak optik filtreler elde edilir.

2.14.11. Gelecekteki alanlar

Ftalosiyanın makro halkasına son yıllarda redoks aktif olan bölümler bağlanması ile ilgili üzerinde çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Bunların içinde sterik, ferrosan olarak engellenmiş tetratiyafülvalen, fenoller vardır. Molekül içi iyon aktarımı yüksek iletkenlikte sağlamak için hem molekül çekici hem de elektron verici kovalent bağlı olan sistemin sentezi fazlasıyla ilginç bir amaçtır.

Bir ftalosiyanınle anorganik veya moleküler yarı iletkenlerden meydana gelmiş kompozit malzemelerin yapımının anlaşılması ve özellikleri fotovoltaiik cihazların tasarımında oldukça önemlidir. Gelecek için çok tabakalı değişken yapılar çok dikkat çekicidir. Son zamanlarda moleküler yarı iletken olan C₆₀ gibi keşfedilen ve elektron çekici olan fullerenleri barındıran kompozitler üzerine oldukça fazla sayıda araştırmalar yapılmaktadır.

BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Tetrahidrofuran (THF), kloroform (CHCl_3), 4-nitroftalonitril, CoCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 4-(metiltiyo)fenol, hegzan, metanol, silika jel, potastum karbonat, sodyum sülfat, DBU (1,8-diazabisiklo[5,4,0] undeka-7-ene), DMF (Dimetil formamid), DMSO (Dimetil sülfoksit), propanol.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Ultraviyole-visible spektroskopisi: UNICOM UV-2

MASS : MALDI SYNAPT G2-Si Mass Spektrometre

Infrared spektroskopisi :ANTI UNICOM-Mattson 1000

^{13}C -NMR : Bruker 300

^1H -NMR : Bruker 300

3.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

3.2.1. 4-(4-(metiltiyo) fenoksi) ftalonitril (1)

4-(metiltiyo)fenol (0.809 g, 5.78 mmol) ve yaklaşık 2 g potasyum karbonat (K_2CO_3) 10 ml kuru DMF içerisinde çözüldü. Sonra bu karışıma damla damla 1.00 gr (5.78 mmol) 4 nitroftalonitril DMF içerisindeki çözeltisi ilave edildi ve N_2 atmosferi altında 40°C ' de 3 gün boyunca karıştırıldı. Oda sıcaklığına getirilen karışım 200 ml buzlu su karışımına dökülüp istenmeyen safsızlıkları gidermek için su ile yıkandı. Elde edilen kremesi çökelti

CHCl_3 içerisinde çözüldü ve %5 NaHCO_3 ile yıkandı. Çözelti susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu ve süzüldü. Numune, CHCl_3 MeOH (100/3) karışımı kullanılarak silika jel üzerinden kolon kromatografisi ile saflaştırılıp, vakum altında kurutuldu (Şekil 3.1). Metalsiz-Metalli ftalosiyanınların genel sentez gösterimi Şekil 3.2.'de verilmiştir.

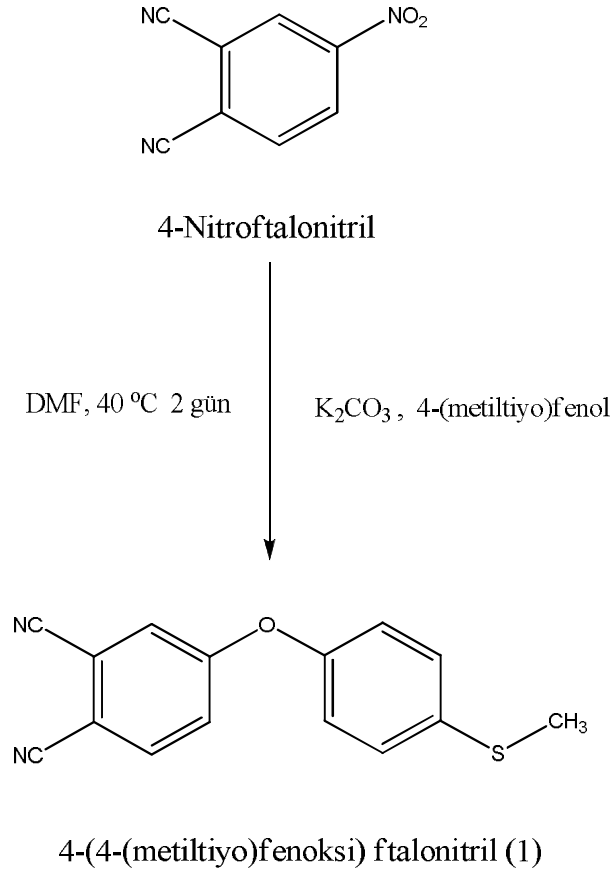
Verim=%88 (1.35 g)

E.N=113°C

MA($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$)=266 g/mol

Tablo 3.1. (1)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	67.65	3.78	10.57
DeneySEL	67.55	3.45	10.15



Şekil 3.1. 4-(4-(metiltiy) fenoksi) ftalonitril (1) maddesinin sentezi

3.2.2. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(4-(4-(metiltiyofenoksi) metalsiz ftalosiyanin (2)

4-(4-(metiltiyofenoksi) ftalonitril (1) 0.150 g (0.564 mmol) N₂ atmosfer altında 2 ml hekzanol ve 0.05 cm³ 8-diazabisiklo[5.4.0]undeka-7-ene (DBU) şilifli cam tüp içerisinde 140 °C' de 8 saat boyunca karıştırılarak reaksiyona sokuldu. Yeşil-mavi renge sahip olan bu ürün oda sıcaklığına gelene kadar soğutulduktan sonra inorganik ve organik kirlilikleri uzaklaştırmak için öncelikle hekzan ile daha sonra MeOH, i-PrOH ve CH₃CN ile süzüntü berrak oluşuncaya kadar yıkandı. Son olarak, silika jel üzerinden CHCl₃-THF çözücüsü ile saflaştırıldı. Saflaştırılan ürün THF, CHCl₃, DMSO, DMF, piridin içerisinde çözünmektedir (Şekil 3.3.).

Verim=%15 (0.022 g)

E.N=200°C

MA(C₁₅H₁₀N₂OS)=1067 g/mol

Tablo 3.2. (2)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	67.52	3.97	10.50
Deneysel	67.45	3.65	9.97

3.2.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(4-(4-(metiltiyofenoksi) çinko ftalosiyanin (3)

0.150 g (0.564 mmol) (1) ve 0.04 g (0.54 mmol) susuz Zn(CH₃COO)₂ tuzu N₂ atmosfer altında şilifli cam tüp içerisinde 2 ml hekzanol ile çözüldü. Sonra bu karışım üzerine 0.05 cm³ 8-diazabisiklo[5.4.0]undeka-7-ene (DBU) ilave edilip 140 °C' de 8 saat boyunca karıştırılarak reaksiyona sokuldu. Yeşil-mavi renge sahip olan bu ürün oda sıcaklığına gelene kadar soğutulduktan sonra inorganik ve organik kirlilikleri uzaklaştırmak için öncelikle hekzan ile daha sonra MeOH, i-PrOH ve CH₃CN ile süzüntü berrak oluşuncaya kadar yıkandı. Son olarak, silika jel üzerinden CHCl₃-THF

çözücüsü ile saflaştırıldı. Saflaştırılan ürün THF, CHCl_3 , DMSO, DMF, piridin içerisinde çözünmektedir (Şekil 3.4.).

Verim=%26 (0.042 g)

E.N=200°C

MA($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$)=1131 g/mol

Tablo 3.3. (3)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	63.68	3.65	9.90
Deneysel	63.18	3.40	9.72

3.2.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(4-(4-(metiltiyo)fenoksi) kobalt ftalosiyanın (4)

0.150 g (0.564 mmol) (1) ve 0.04 g (0.54 mmol) susuz CoCl_2 tuzu N_2 atmosfer altında şilifli cam tüp içerisinde 2 ml hekzanol ile çözüldü. Sonra bu karışım üzerine 0.05 cm^3 8-diazabisiklo[5.4.0]undeka-7-ene (DBU) ilave edilip $140 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de 8 saat boyunca karıştırılarak reaksiyona sokuldu. Yeşil-mavi renge sahip olan bu ürün oda sıcaklığına gelene kadar soğutulduktan sonra inorganik ve organik kirlilikleri uzaklaştırmak için öncelikle hekzan ile daha sonra MeOH, i-PrOH ve CH_3CN ile süzüntü berrak oluşuncaya kadar yıkandı. Son olarak, silika jel üzerinden CHCl_3 -THF çözücüsü ile saflaştırıldı. Saflaştırılan ürün THF, CHCl_3 , DMSO, DMF, piridin içerisinde çözünmektedir (Şekil 3.5.).

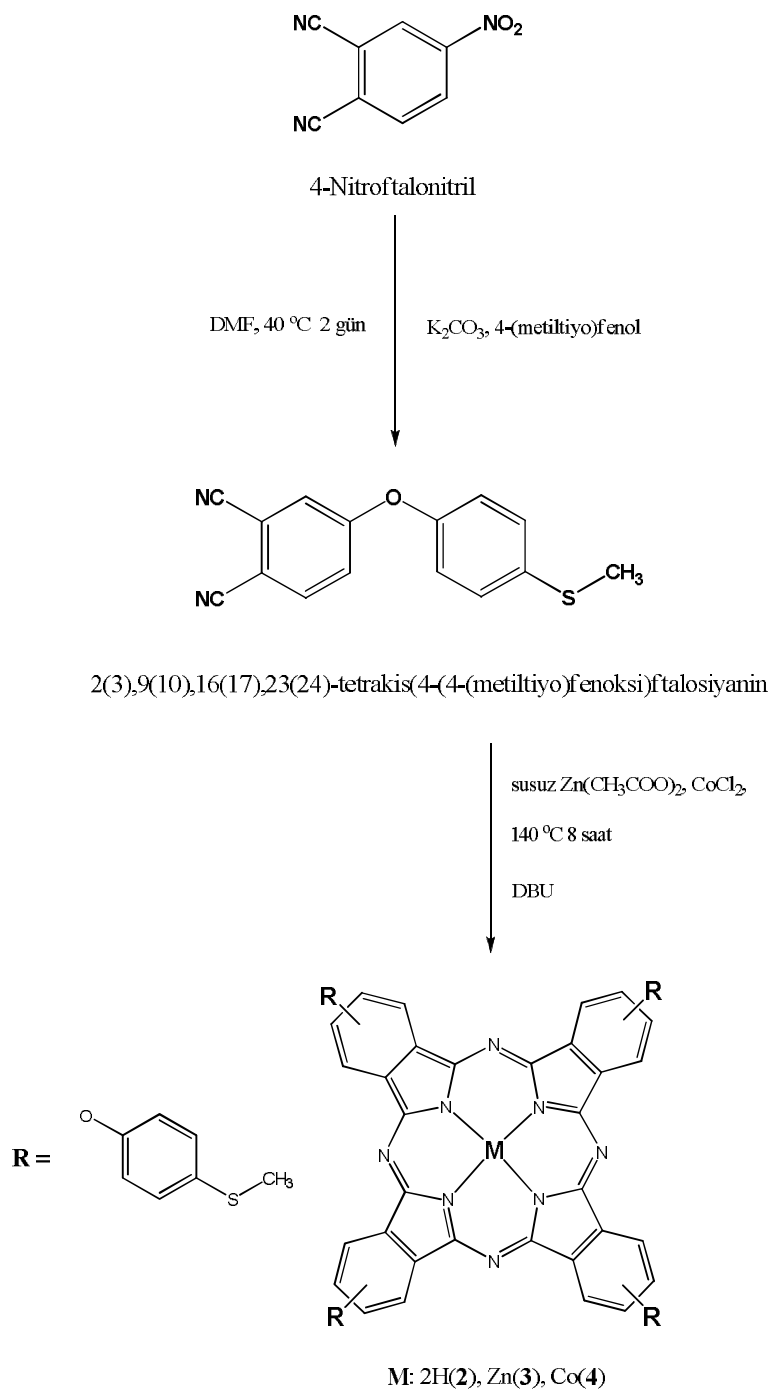
Verim=%22 (0.034 g)

E.N=200°C

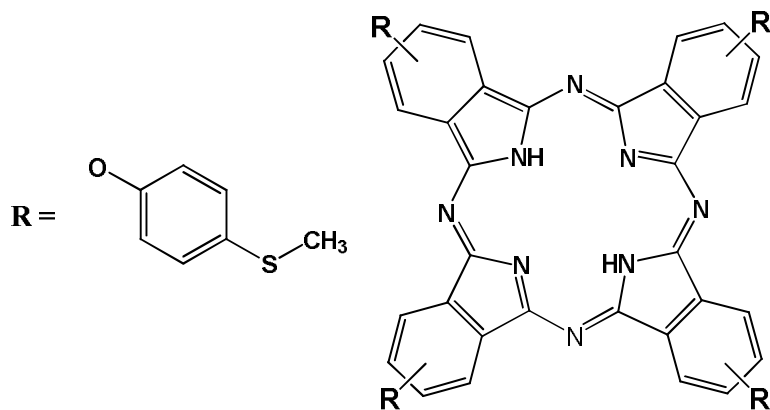
MA($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$)=1124 g/mol

Tablo 3.4. (4)'e ait elementel analiz sonuçları

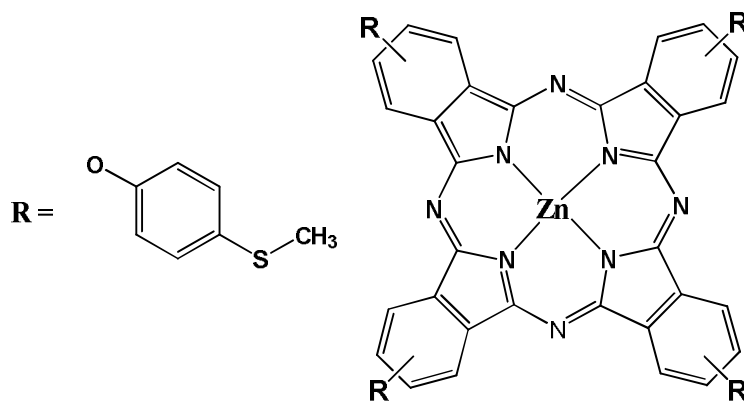
Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik	64.05	3.67	9.96
Deneysel	63.96	3.10	9.22



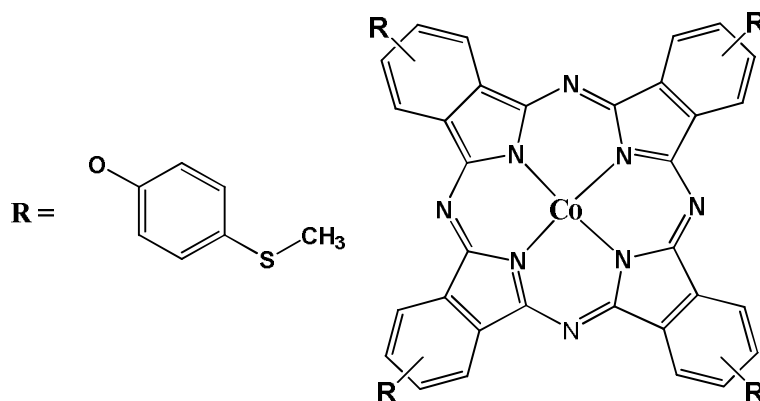
Şekil 3.2. Metalsiz-Metalli ftalosiyanimlerin sentezi



Şekil 3.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(4-(4-(metiltiy)fenoksi) metallsiz ftalosiyanın (2).



Şekil 3.4. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(4-(4-(metiltiy)fenoksi) çinko ftalosiyanın (3).



Şekil 3.5. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(4-(4-(metiltiy)fenoksi) kobalt ftalosiyanın (4).

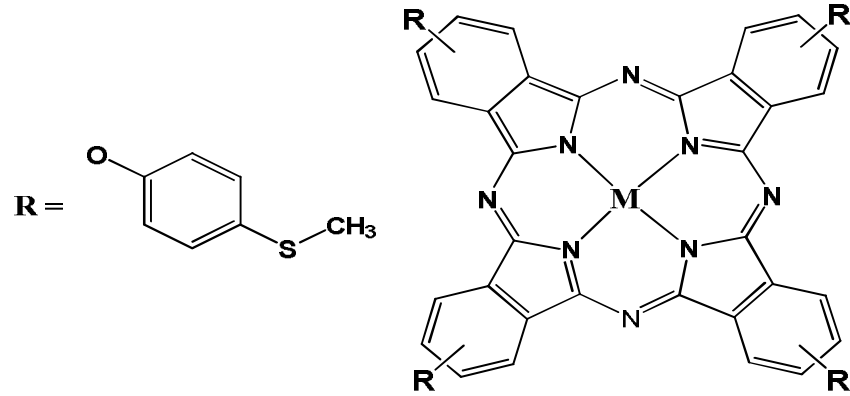
BÖLÜM 4. SONUÇLAR

Anorganik kimyanın dallarından biri olan koordinasyon kimyası zaman geçtikçe daha da gelişmektedir. Koordinasyon kimyasının üyesi olan bu ftalosiyanimler hem üzerinde yapılmış olan yoğun çalışmalar açısından hem de kullanım alanları açısından aslında onların önemini göstermektedir. Tesadüfen keşfedilmiş olan bu bileşikler yeşil ve mavi renge sahip oldukları için dikkat çekmiştir. Yapılan çalışmada bunların yüksek sıcaklıklara karşı oldukça dayanıklı ve kararlı oldukları da gözlenmiştir.

Ftalosiyanimler optik veri depolama, katalizör, boyar madde, gaz sensör, lazer teknolojilerinde ve fotodinamik terapi tedavilerinde kullanılmaktadır. Ftalosiyanimlerin merkezinde bulunan metal atomlarının değiştirilmesiyle farklı özelliklere sahip olabilir ya da periferel ve nonperiferel konumlara sahip olan ftalosiyanimlerin daha farklı gruplara bağlanmasıyla da özellikleri değiştirmek mümkündür.

Bu çalışmada ilk önce 4- (metiltiyol) fenol ve 4- nitroftalonitril, potasyum karbonat (K_2CO_3) ortamında DMF içerisinde çözülüp reaksiyona sokularak 4-(4-(metiltiyol) fenoksi) ftalonitril (**1**) hazırlandı. Sentezlenen bu ligant kullanılarak metallsiz (**2**), çinko (**3**) ve kobalt (**4**) metalli ftalosiyanimler elde edilmiştir.

Çalışmamda sentezlemiş olduğum 2(**3**), 9(**10**), 16(**17**), 23(**24**)–tetrakis (4- (4-(metiltiyol) fenoksi) ftalosiyanimin (M=2H (**2**), Zn (**3**), Co (**4**)) molekül yapıları Şekil 4.1.'de verilmiştir.



M: 2H(2), Zn(3), Co(4)

Şekil 4.1. Metalli-Metalsiz ftalosiyenin genel molekül gösterimi

2, 3 ve 4 nolu ftalosiyenin komplekslerin yapısı element analizi, FTIR, ^1H NMR ve UV-vis spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Elde edilen tüm veriler sentezlenen yapılarla uyum içerisindedir.

Literatürde, $\text{C}\equiv\text{N}$ titreşiminin 2230 cm^{-1} de, $\text{Ar-CH}'$ nin 3200 ve 3000 cm^{-1} arasında, $\text{Alip-CH}'$ nin 3000 ile 2800 cm^{-1} arasında olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada, (1) nolu maddeye ait olan 2223 cm^{-1} civarında gözlenen keskin nitril pikleri ftalosiyenin oluşumu sonrasında kaybolmuştur. Ftalosiyenin (2-4) nolu komplekslerin FT-IR spektrumlarına baktığımızda ufak kaymalar dışında (1) nolu maddenin spektrumuna oldukça benzer sonuçlar elde edilmiştir.

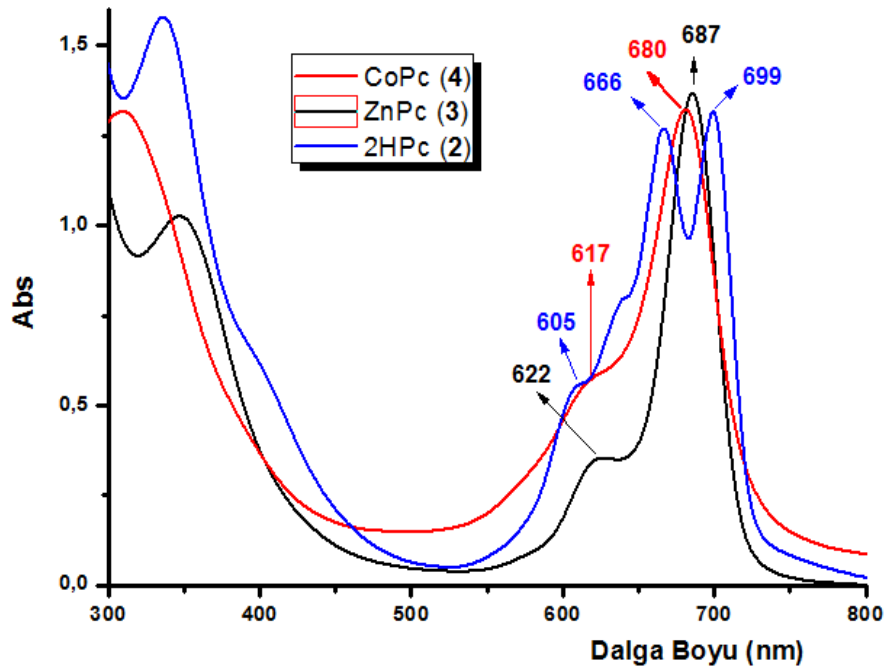
2 nolu ftalosiyenin kompleksinin ^1H NMR spektrumu başlangıç maddesi olan 4 (4-(metiltio) fenoksi) ftalonitril (1) türevine karşılık gelen sinyaller biraz daha yayvandır. 2-4 nolu ftalosiyenin komplekslerinin ^1H NMR spektrumundaki Ar-S-CH_2 , Ar-S-Ar , $-\text{CH}_2$, $-\text{SCH}_2$ ve Ar-H protonlarıyla ilgili pikler, 4- (4-(metiltio) fenoksi) ftalonitril ile oldukça benzerdir.

Π -elektronca zengin ve oldukça belirgin bir renge sahip olan ftalosiyeninler UV-vis spektrumlarında karakteristik iki tane absorpsiyon piki verirler. Bunlar Q bandı ve B (Soret) bandlarıdır. Ftalosiyeninlerin bilinen belli başlı organik çözücülerde 10^{-4} - 10^{-5} M derişimlerde alınmış olan UV-vis ölçümlerinde π - π^* geçişine denk gelen Q bandları

650-750 nm aralığında yer almakta olup metallsiz veya metalli ftalosiyanın olup olmadıkları hakkında bilgi verilmektedir. Metallsiz ftalosiyanınlar 600-700 nm arasında eşit iki tane pik verirlerken, metalli ftalosiyanınlar ise tek bir band verirler. Ftalosiyanın halkası UV-vis bölgesinde B bandı yaklaşık 300-400 nm civarındadır. Bu özelliğide daha derin $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır.

Bu çalışmada sentezlenen ftalosiyanınların (2-4) nolu ftalosiyanın komplekslerin Q band absorpsiyonları, 2 nolu ftalosiyanın kompleksi için 699 (Qx), 666 (Qy) ikili bant, 3 nolu ftalosiyanın kompleksi için 687 nm, 4 nolu ftalosiyanın kompleksi için 680 nm tekli bant gözlemlenmiştir. Ayrıca Q bandının yanında 2 nolu kompleks için 605 nm, 3 nolu kompleks için 622 nm, 4 nolu kompleks için 617 nm'de bir omuz bandı oluşmuştur. Daha derin $\pi-\pi^*$ geçişlerine bağlı olarak, ftalosiyanınların B band absorpsiyonları 2 nolu kompleks için 335 nm, 3 nolu kompleks için 345 nm, 4 nolu kompleks için 309 nm olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.2.).

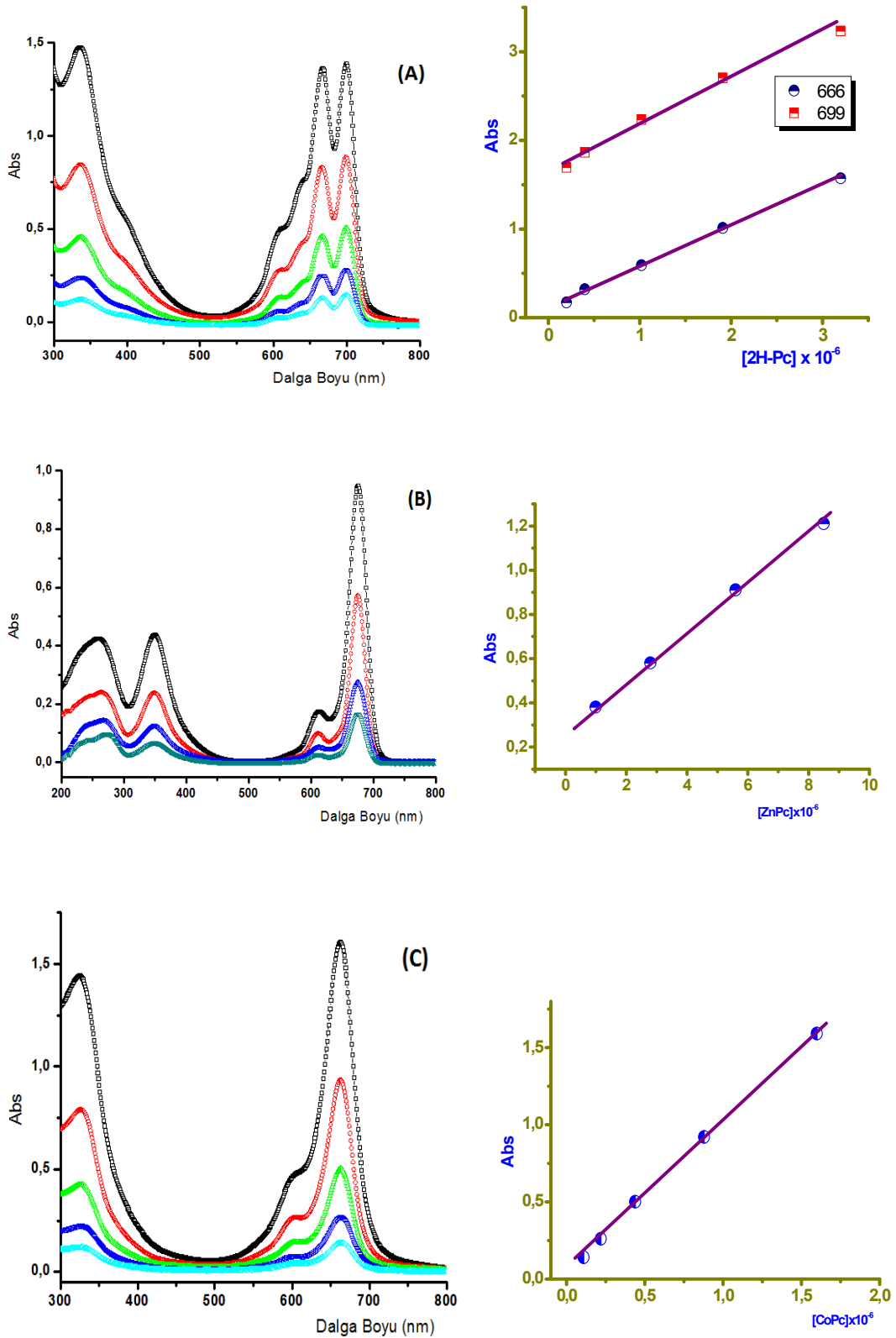
Sentezlenen (2), (3), (4) ftalosiyanın komplekslerinin UV-vis spektrumu Şekil 4.2.' de bir arada verilmiştir.



Şekil 4.2. (2), (3), (4) ftalosiyanınların UV-vis spektrumu

Periferal konumundaki kükürt grubuna bağlı olan ftalosiyanın komplekslerinin genellikle yumuşak metal bulunduran iyonlara (Ag^+ ile Pd^{2+}) karşı duyarlılığı oldukça fazladır. Bu iyonlar sayesinde ftalosiyanın komplekslerinin koordinasyonunu, duyarlılığını titrasyon yaparak UV-vis spektroskopisinde gözlemlenir. Çoğunlukla ftalosiyanınlar birbirleri arasında etkileşim içerisinde olduklarından agregasyona neden olur. Q bandı pikinin mavi ya da kırmızıya kayması bu ftalosiyanın agregasyon türünü tespit etmektedir. Eğer Q bandı kırmızıya kayarsa J türünde agregasyon (kenar-kenar), Q bandı maviye kayıp şiddeti ve band genişliği azalmışsa, H türünde agregasyona (yüz yüze) sebep olur.

Agregasyon, çözücünün cinsi, konsantrasyon, fonksiyonel grubun yapısı ve sıcaklık gibi bazı parametrelere göre değişkenlik gösterebilir [71]. Bu çalışmada **2**, **3** ve **4** nolu ftalosiyanın komplekslerin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış çözeltilerinin davranışları UV-vis spektroskopisi ile incelenmiştir. (**2-4**) nolu ftalosiyanın komplekslerin UV-vis spektrumunda tek bir Q bandının gözlemlenmesi monomerik davranışı gösterdiklerinin kanıtıdır (**2** Şekil 4.3. (A), **3** Şekil 4.3. (B), **4** Şekil 4.3. (C)). **2-4** nolu ftalosiyanın komplekslerin konsantrasyonları artması ile Q band yoğunluğu artmış ve agregasyon türleri nedeniyle yeni bantlar gözlenmemiştir. Tüm ftalosiyanın molekülleri, Lambert-Beer yasasına uygundur (Şekil 4.3.).

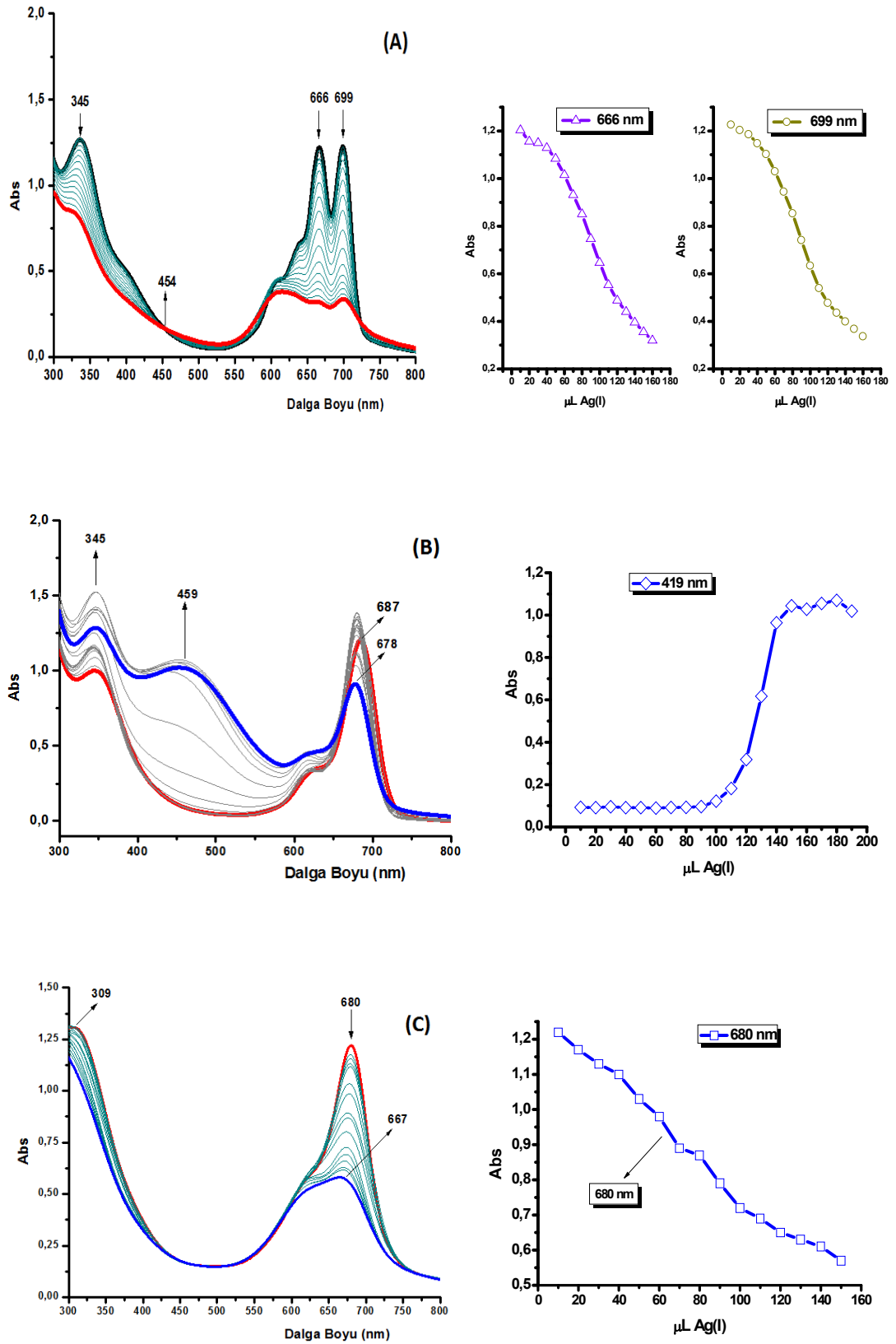


Şekil 4.3. Farklı konsantrasyonlarda THF içinde 3 (A) ve 4 (C) 'nin absorpsiyon spektrumu.3(B) ve 4(D) konsantrasyonuna karşı absorpsiyon grafiği.

Ag^+ ve Pd^{2+} iyonları gibi metal içeren ftalosiyanın komplekslerinin halka pozisyonunda bulunan sülfür grupları yumuşak olan metal iyonlarına karşı oldukça hassastır. Bu sebepten dolayı metalli ftalosiyanın değişik hacimdeki metal iyonlarıyla olmuş olan sensör/ koordinasyon geçişini UV-vis spektroskopisinde faydalanılarak gözlemlenebilir. Titrasyon deneylerinde (2-4) nolu ftalosiyanın komplekslerin yumuşak metallerle MeOH/THF (10:90 v/v) çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilir. Seyreltme nedeniyle bantların absorpsiyonunu azaltmak için metal tuzu konsantrasyonu ftalosiyandan daha yüksek tutulmuştur. Her metal tuzu ve MPc konsantrasyonu 10^{-3} ve 10^{-5} mol cm^{-3} dür.

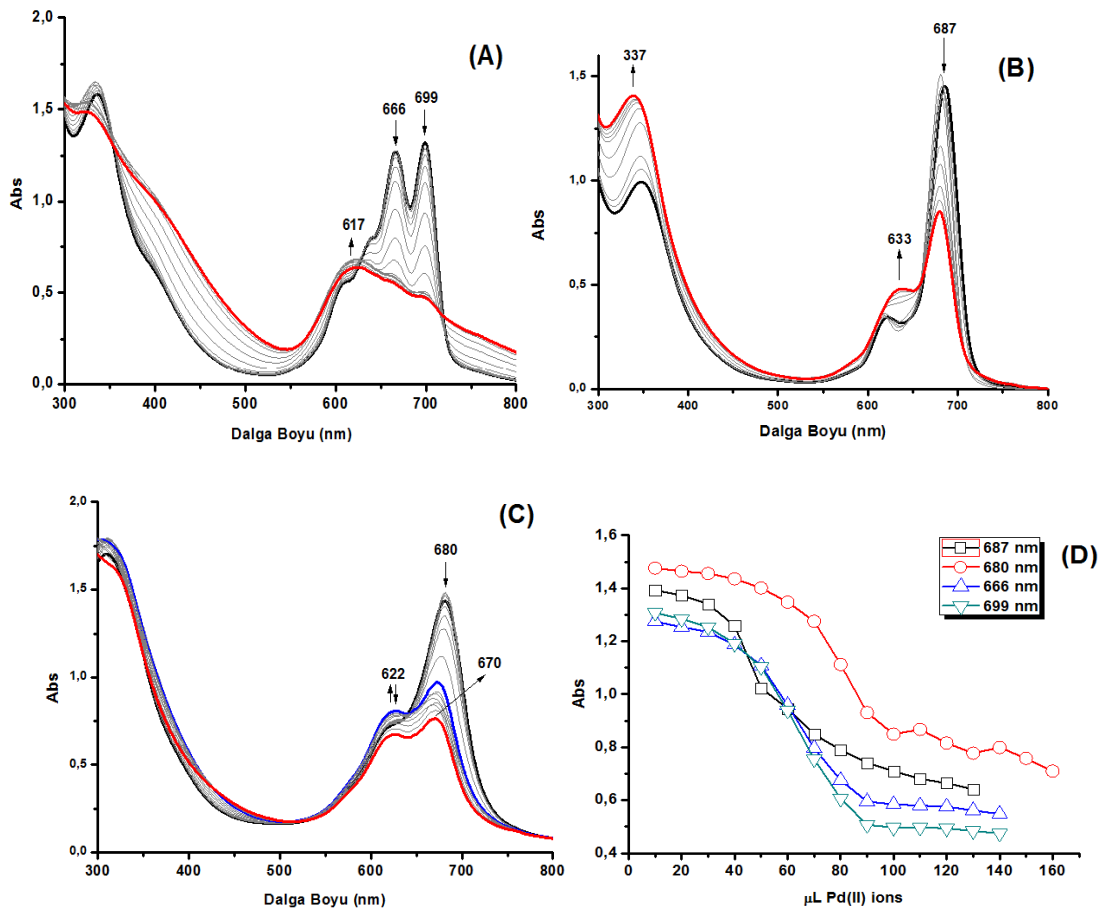
Oda sıcaklığında 2-4 nolu kompleks çözeltilerine Ag^+ çözeltisinin yavaş yavaş eklenmesi renk değişimine neden olur. Renk değişiminin mavi-yeşilden koyu yeşile kayması 2-4 nolu komplekslerin Ag^+ iyonu ile kompleks oluşumunun bir göstergesidir. Komplekslerin donör atomlarına bağlanan Ag^+ iyonu, Q ile B bantlarında $n-\pi^*$ geçişlerinde belirgin etkilere neden olmuştur.

Oda sıcaklığında Ag^+ ve Pd^{2+} iyonlarının titrasyon sırasında 2,3 ve 4 nolu ftalosiyanın komplekslerin UV-vis spektrumu değişiklikleri sırasıyla Şekil 4.4. ve Şekil 4.5.' te verilmiştir. Ag^+ iyonlarının 2-4 nolu ftalosiyanın komplekslerin titrasyonu sırasında Şekil 4.4. (A) (2), Şekil 4.4. (B) (3), Şekil 4.4. (C) (4)' te gösterildiği gibi Q bantlar azalmış olup daha küçük dalga boyuna kaymıştır. Özellikle 3 nolu ftalosiyanın kompleks için, titrasyon sırasında Q bandı kaybolmaya başlarken 459 nm' de yeni bir absorpsiyon piki ortaya çıkmıştır. Bu spektroskopik değişiklikler, Ag^+ iyonlarının, ftalosiyanın donör atomları tarafından koordinasyonu sebebiyle daha az çözünür oligomerik agregat türlerinden oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.4. 2-4 pozisyonların Ag^+ çözeltisi ile yapılan etkileşimleri

Şekil 4.5.'de Pd^{2+} iyonu ile monomer/ agregasyon bantlarının titrasyonu sırasındaki spektroskopik değişimleri gösterilmektedir. Şekil 4.5.'de (A), 2 nolu ftalosiyanın kompleks için Şekil 4.5.'de (B), 3 nolu ftalosiyanın kompleks için Şekil 4.5.'de (C), 4 nolu ftalosiyanın kompleks içindir. Şekil 4.5.'de (D), eklenen Pd^{2+} iyonlarına karşı Q bandı yoğunluğundaki değişiklikleri gösterir. MeOH' de Na_2PdCl_4 ' ün oda sıcaklığında THF' de 2-4 nolu ftalosiyanın komplekse yavaşça eklenmesi renk değişimine neden olur. 2-4 nolu ftalosiyanın komplekslerin Pd^{2+} iyonlarıyla titrasyonu benzer spektroskopik değişikliklere neden olmuştur. Titrasyon sırasında, 2-4 nolu ftalosiyanın komplekslerinin Pd^{2+} iyonlarıyla 620 nm' de oluşan pik agrege nedeniyle Q bandı yoğunluğu azalmış ve yeni bir absorpsiyon piki ortaya çıkmıştır. Q bantları 2 nolu ftalosiyanın komplekste 666 ve 699 nm, 3 nolu ftalosiyanın komplekste 687 nm, ve 4 nolu ftalosiyanın komplekste 680 nm' de gözlemlenmiştir. Pd^{2+} iyonları etkileşimi nedeniyle 2 nolu ftalosiyanın kompleksi için 617 nm, 3 nolu ftalosiyanın kompleksi için 633 nm ve 4 nolu ftalosiyanın kompleksi için 622 nm' de agregasyon bantları görülmüştür.



Şekil 4.5. 2-4 pozisyonların Pd^{2+} çözeltisi ile yapılan etkileşimleri

4.2.1. 4-(4-(metiltiyo) fenoksi) ftalonitril (1)

FT-IR (cm^{-1}); 3046 (w, Ar-CH), 2924 (w, Alip-CH), 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$, st), 1674 ($\text{C}=\text{C}$) 1580 ($\text{C}=\text{N}$), 1482 (st), 1249 (Ar-S-Alip-CH), 1083, 1013, 951, 854, 825. ^1H NMR (DMSO- d_6) Σ : 8.10 (s, 1H, orto Ar-O-Ar ve orto CN), 7,89 (d, 1H, orto Ar-O-Ar), 7,51 (d, 1H, orto CN), 7,02-7,38 (m, 4H, orto ile Ar-O-Ar) 2.24 (s, 3H, CH_3 -S-Ar). ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ : 161.9, 151.7, 147.3, 136.9, 136.1, 128.7, 123.4, 122.4, 121.8, 17.3, 116.1, 108.7, 15.7 EI/MS m/z: 266.04 $[\text{M}]^+$.

(1) Maddesine ait IR spektrumu Ek A şeklinde gösterilmiştir.

(1) Maddesinin DMSO- d_6 'da alınan ^1H -NMR spektrumunda spektrum değerleri Ek B şeklinde gösterilmiştir.

(1) Maddesinin DMSO- d_6 'da alınan ^{13}C -NMR spektrumunda spektrum değerleri Ek C şeklinde gösterilmiştir.

(1) Maddesine ait MASS (Maldi TOF) spektrumu Ek D şeklinde gösterilmiştir.

4.2.2. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(4-(4-(metiltiyo)fenoksi)metalsiz ftalosiyenin (2)

FT-IR (cm^{-1}); 3286 (w, N-H), 3050 (w, Ar-CH), 2919-2850 (Alip-CH), 1606 ($\text{C}=\text{C}$), 1586 ($\text{C}=\text{N}$), 1585 (st), 1167 (Ar-S-Alip-CH), 1089, 968, 823, 749 ^1H NMR (DMSO- d_6): δ , ppm 8.83 (s, 4H, orto Ar-O-Ar), 8.33 (d, 4H, orto Ar-O-Ar), 7.62 (d, 4H, meta Ar-O-Ar), 7.54-7.36 (m, 8H meta CH_3SAr), 7.26-7.18 (m, 8H orto CH_3SAr) 2.26 (s, 12H, CH_3SAr). MS (MALDI-TOF-MS, α -siyano-4-hidroksisinnamik asit (CHCA) matris olarak): 1068.382 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

(2) Maddesine ait IR spektrumu Ek E şeklinde gösterilmiştir.

(2) Maddesinin DMSO- d_6 'da alınan ^1H -NMR spektrumunda spektrum değerleri Ek F şeklinde gösterilmiştir.

(2) Maddesine ait MASS (Maldi TOF) spektrumu Ek G şeklinde gösterilmiştir.

4.2.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(4-(4-(metiltiyo)fenoksi)çinko ftalosiyenin (3)

FT-IR (cm^{-1}); 3062 (w, Ar-CH), 2919-2850 (Alip-CH), 1642 (C=C), 1599 (C=N), 1475 (st), 1260 (Ar-S-Alip-CH), 1076, 1036, 965, 810, 743. ^1H NMR (DMSO- d_6): δ , ppm 8.89 (s, 4H, orto Ar-O-Ar), 8.31 (d, 4H, orto Ar-O-Ar), 7.58 (d, 4H, meta Ar-O-Ar), 7.56-7.38 (m, 8H meta CH_3SAr), 7.0-6.63 (m, 8H orto CH_3SAr) 2.13 (s, 12H, CH_3SAr). MS (MALDI-TOF-MS, α -siyano-4-hidroksisinnamik asit (CHCA) matris olarak): 1133.324 $[\text{M}+2\text{H}]^+$.

(3) Maddesine ait IR spektrumu Ek H şeklinde gösterilmiştir.

(3) Maddesinin DMSO- d_6 'da alınan ^1H -NMR spektrumunda spektrum değerleri Ek I şeklinde gösterilmiştir.

(3) Maddesine ait MASS (Maldi TOF) spektrumu Ek J şeklinde gösterilmiştir.

4.2.3. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(4-(4-(metiltiyo)fenoksi)kobalt ftalosiyenin (4)

FT-IR (cm^{-1}); 3062 (w, Ar-CH), 2918-2850 (Alip-CH), 1609 (C=C), 1586 (C=N), 1485 (st), 1227 (Ar-S-Alip-CH), 1090, 954, 818, 753. MS (MALDI-TOF-MS, α -siyano-4-hidroksisinnamik asit (CHCA) matris olarak): 1126.260 $[\text{M}+2\text{H}]^+$.

(4) Maddesine ait IR spektrumu Ek K şeklinde gösterilmiştir.

(4) Maddesine ait MASS (Maldi TOF) spektrumu Ek L şeklinde gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Braun, A. and Therbiac. J., Uberdie Producte der Einwirkung Von Acetanhydrid auf Phtalamid, Ber. Deutsch Chem. Ges., 40: 2709-2714, 1907.
- [2] Mosor, F. H., Thomas, A. L. The Phthalocvanines, Manufacture and Applications, CRC, Boca Raton, Florida, Vol. II, 1983.
- [3] Bekaroğlu, Ö., Review: Phthalocyanines Containing Macrocycles, Appl. Organometallic Chem., 10: 605-622, 1996.
- [4] Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara K. and Yamada A., A Simple Synthesis of 4,5-Disubstituted 1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24 Octasubstituted Phthalocyanines Synthesis., 194, 1993.
- [5] Thompson, J. A., Murata, K., Miller, D. C., Stanton J. L., Broderick W. E., Hoffaman, B. M. and Ibers, J.A., Synthesis Of High-Purity Phthalocyanines (Pc)- High Intrinsic Conductivities In The Molecular Conductors $H_2(Pc)I$ And $N_1(Pc)I$, Inorganic Chemistry., 32(16): 3546-3553, 1993.
- [6] De Diesbach, H. and Von Der Weid, E., Quelques sels complex deso-dinitriles avec le cuivre la pyridine, Helvetica Chimica Acta., 10: 886-887, 1927.
- [7] Dandridge, A.G., Drescher, H.A.E. and Thomas, J., Dyes. British Patent., No: 322, 1929.
- [8] Ziolo, R.F., Günther, W.H.H., Troup, J.M., Planar, pleated and saddle-shaped structures of the phthalocyanines dianion in two novel multidentate oxygen-donor complexes of dipotassium phthalocyanine, J.Am.Chem.Soc., 103(15): 4629-4630, 1981.
- [9] Ziolo, R.F, Extine, M., New alkali metal phthalocyanine (Pc) complexes. Structure of the quasi-multimacrocycle $K_2Pc(DMF)_4$ and the $KPcK$ template, Inorg. Chem., 20(8): 2709-2711, 1981.
- [10] Stillman, M. J., Thomson, A., Assignment of Charge-transfer bands İnsome Metal Phthalocyanines-evidencefor S:1 state of Iron(II) Phthalocyanine in Solution, J. Chem. Soc.-Faraday Trans., 70(5): 790- 804, 1974.
- [11] Leznoff, C. C. and Hall T.W., The Synthesis Of A Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine On A Polymer Support, Tetrahedron Letters., 23: 3023, 1982.

- [12] Mckeown, N. B., Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function. Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [13] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Phthalocyanines properties and applications, Vol. II, VCH, New York, 1993.
- [14] Leznoff, C.C., Greenberg, S., Khouw, B. and Lever, A.B.P., The Synthesis of mono and disubstituted phthalocyanines using a dithioimide, *Can. J. Chem.*, 65:1075-1713, 1987.
- [15] Thompson, J.A., Murata, K., Miller D.C., Stanton J.L., Broderick W.E., Hoffman B.M. ve Ibers J.A., Synthesis of High-Purity Phthalocyanines(Pc) Intrinsic Conductivities in The Molecular Conductors H₂(Pc)I AND NI(Pc)I, *Inorg. Chem.*, 32: 3546-3548, 1993.
- [16] Mckeown, N.B., Chambrier, I. ve Cook, M.J., Synthesis and Characterization of Some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa alkyl and 1,4,8,11,15,18-hexa alkyl-22,25-99 bis(carboxypropyl) Phthalocyanine, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1: 1169- 1172, 1990.
- [17] Wöhrle, D., Benters, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. ve Rai, T.B., Synthesis of Structurally Uniform Polymeric Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines.*, 4: 491- 497, 2000.
- [18] Claessens, C.G., Gonzalez-Rodriguez, D. ve Torres, T., Subphthalocyanines: singular nonlinear aromatic compounds-synthesis, reactivity, and physical properties, *Chem. Rev.*, 102: 835-853, 2002.
- [19] Rauschnabel, J. ve Hanack, M., New derivatives and homologues of subphthalocyanine, *Tetrahedron Lett.*, 36: 1629, 1995.
- [20] Claessens, C.G. ve Torres, T., Synthesis, separation and characterization of the topoisomers of fused bicyclic subphthalocyanine dimers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41: 2561-2565, 2002.
- [21] Leznoff, C.C., Svirskaya, P.I., Khouw, B., Cerny, R. L., Seymour, P. ve Lever, A. B. P., Syntheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanines and a Pentanuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methods, *J. Org. Chem.*, 56: 82-90, 1991.
- [22] Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent, *Chem. Ber.*, 125: 2337-2339, 1992.
- [23] Linben, T.G. ve Hanack, M., Synthesis, Separation and Characterization of Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, *Chem. Ber.*, 127:2051-2057, 1994.

- [24] Kennedy, B.J., Murray, K.S., Zwack, P.R., Homborg, H., Kalz W., Spin states in iron (III) phthalocyanines studied by mössbauer, magnetic susceptibility, and ESR measurements. *Inorg. Chem.*, 25: 2539-2545, 1986.
- [25] Marks, T. J. ve Stojakovic, D. R., Large Metal-Ion Centered Template Reactions Chemical and Spectra Studies of The "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis(1- iminoisindolate)Uranium(VI) and Its Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 100: 1695-1705 55, 1978.
- [26] Yabaş, E., Sandviç Ftalosiyenin İçeren Dendrimerlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi. İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2005.
- [27] Kimura, M., Nakada, K., Yamaguchi, Y., Hanabusa, K., Shirai, H., Kobayashi, N., Dendric Metallophthalocyanines: Synthesis and Characterization of A Zinc(II) Phthalocyanine[8]3-arborol, *J.Chem. Soc. Chem. Commun*, 6:1215, 1997.
- [28] Kobayashi, N., Phthalocyanines, *Curr. Opin. Solid St. M.*, 4: 345-353, 1999.
- [29] Yang, H., Peng, Y., Huang, L., Zhang, H., Wang, Y. ve Xie, S., Photoinduced Intra-Molecular Energy Transfer in a Novel Zinc (II) Phthalocyanine Bearing Poly(Arylbenzylether) Dendritic Substituents, *J. Lumin.*, 135: 26-30, 2013.
- [30] Ali, H. ve Van Lier, J. E., Metal Complexes as Photo-and Radiosensitizers, *Chem. Rev.*, 99: 2379-2450, 1999.
- [31] Claessens, C. G., González-Rodríguez, D. ve Torres, T., Subphthalocyanines: Singular Nonplanar Aromatic Compounds-Synthesis, Reactivity, and Physical Properties, *Chem. Rev.*, 102: 835-853, 2002.
- [32] Gürek, A. G., "Tetratiya-Makrohalkaları içeren Yeni Tip Ftalosiyeninler". İstanbul Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi, 1996.
- [33] Kılıçaslan, M.B., "Trisiklik grup taşıyan yeni ftalosiyenin ve metal kompleksinin sentezi ve karakterizasyonu". Karadeniz Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 2003.
- [34] Bağdır, B., "Yeni ftalosiyenin sentezi ve karakterizasyonu".Yıldız Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [35] Ogunsipe, A., Nyokong, T., Photophysical and photochemical studies of sulphonated non-transition metal phthalocyanines in aqueous and non-aqueous media *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, 173: 211-220, 2005.
- [36] McKeown, N., *Science of Synthesis*, 17, Capital 9, Thieme Chemistry, Rochdale, UK, 2005.

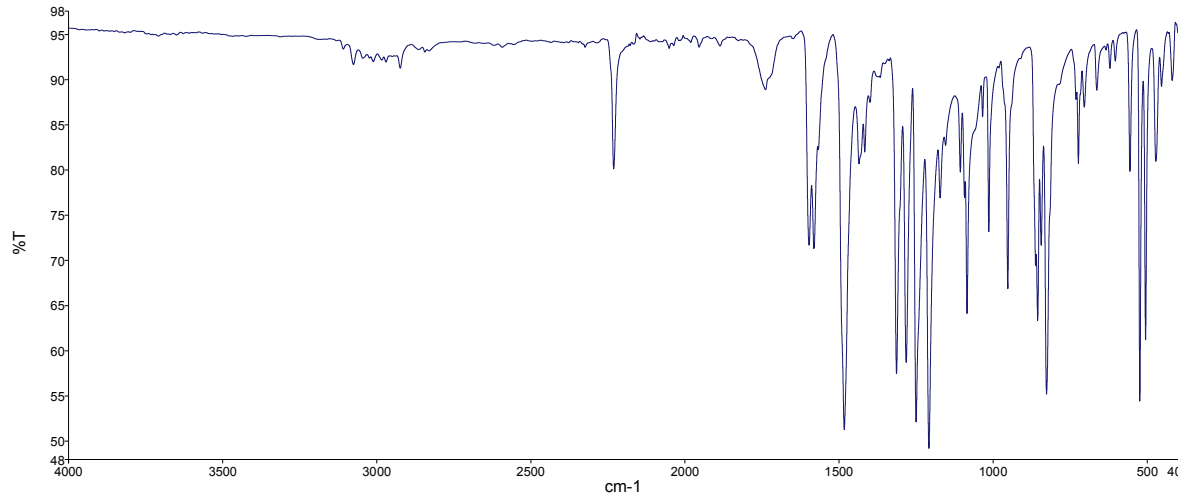
- [37] Ahsen, V., Yılmaz, E., Ertaş, M. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and characterization of metal-free and metal derivatives of a novel soluble crown-ether-containing phthalocyanine, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 401-406, 1998.
- [38] Koçak, M., Double-decker lutetium (III) diphthalocyanine with eight crown ether substituents, *J. Porphyrins Phthalocyanines.*, 4: 742-744, 2000.
- [39] Thompson, J.A., Murata, K., Miller, D.C., Stanton, J.L., Broderick, W.E., Hoffman, B.M. ve Ibers, J.A., Synthesis of high-purity phthalocyanines (Pc)-high intrinsic conductivities in the molecular conductor H₂(Pc)I and Ni(Pc)I *Inorg. Chem.*, 32: 3546-3553, 1993.
- [40] Lokesh, K., S. ve Adriaens, A., Synthesis and Characterization of Tetra Substituted Palladium Phthalocyanine Complexes. *Dyes Pigments.*, 96(1): 269-277, 2013.
- [41] Acar, İ., Bayrak, R., Saka, E., T., Bıyıklıoğlu, Z. ve Kantekin, H., Novel Metal-Free, Metallophthalocyanines and Their Quaternized Derivatives: Synthesis, Spectroscopic Characterization and Catalytic Activity of Cobalt Phthalocyanine in 4-Nitrophenol Oxidation, *Polyhedron.*, 50(1): 345–353, 2013.
- [42] Fukuda, T., Ishiguro, T. ve Kobayashi, N., Non-planar Phthalocyanines with Q-bands Beyond 800 nm. *Tetrahedron Lett.*, 46(16): 2907-2909, 2005.
- [43] Topuz, B., B., Gündüz, G., Mavis, B. ve Çolak, Ü., Synthesis and Characterization of Copper Phthalocyanine and Tetracarboxamide Copper Phthalocyanine Deposited Mica-Titania Pigments. *Dyes Pigments.*, 96(1): 31-37, 2013.
- [44] Liu, L, C., Lee, C., C. ve Hu, A., T., Synthesis of Soluble Metallophthalocyanines from a Metal-Free Phthalocyanine by Microwave Irradiation. *J. Porphyr. Phthalocya.*, 5(11): 806-807, 2001.
- [45] Ford, W.E, Rodgers, M.A.J., Rihter, B.D., Kenney, M.E., Synthesis and Photochemical Properties of Aluminum, Gallium, Silikon and Tin Naphthalocyanines. *Inorganic Chemistry.*, 31: 3371, 1992.
- [46] Marcucio, S. M., Svirskaya, P. I., Greenberg, S., Lever, A. B. P. Leznoff, C. C. ve Tomer, K. B., Binuclear Phthalocyanines Covalently Linked Through Two-Atom and Fou-Atom Bridges. *Canadian J. of Chemistry.*, 63: 3057-3069, 1985.
- [47] Moustafa, T. E. Y., “Synthesis and Characterization of Some New Phthalocyanines for Potential Industrial Applications”, Germany, Eberhard Karls Universitat Tübingen, Doktora Tezi, 1-10, 2004.
- [48] Chambrier, I., Hughes, D. L., Swarts, J. C., Isare, B., Cook, M. J., First Example Of A Di-Cadmium Tris Phthalocyanine Tripledeckersandwich Complex. *Chem. Commun.*, 33: 3504-3506, 2006.

- [49] Günsel, A., Oksijen Köprülü Fonksiyonel Ftalosiyanınların Sentez ve Karakterizasyonu, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Shf. 43-44, 2008.
- [50] Ishikawa, N., Phthalocyanine-Based Magnets, In: Jiang, J., (Ed.), Functional Phthalocyanine Molecular Materials, 135, Structure and Bonding, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, Germany., 211-228, 2010.
- [51] Evangelisti, M., Bartolome, J., de Jongh, L., J. ve Filoti, G., Magnetic Properties of α -Iron(II) Phthalocyanine, Phys. Rev. B., 66(14): 144410, 2002.
- [52] Çamur, M., Bulut, M., Kandaz, M., Güney, O., Synthesis, characterization and fluorescence behavior of new fluorescent probe phthalocyanines bearing coumarin substituents. Polyhedron., 28: 233-238, 2009.
- [53] Bayır, Z. A., Synthesis and Characterization of Novel Soluble Octa-cationic Phthalocyanines, Dyes and pigments., 65: 235-242, 2005.
- [54] Gladkov, L., Shkirman, S.F., Sushko, N. I., Konstantinova, V. K., Sokolov, N. A. ve Solovyov, K. N., Ir Spectra of Zn Phthalocyanine and Zn Phthalocyanine-D 16 and Their Interpretation on The Basis of Normal Coordinate Analysis, Spectrosc. Lett., 34(6): 709-719, 2001.
- [55] Durmuş, M., Bıyıklıoğlu, Z., Kantekin, H., Synthesis, Photophysical and Photochemical Properties of Crown Ether Substituted Zinc Phthalocyanines, Synthetic Metals., 159:1563-157, 2009.
- [56] Kobayashi, N., Fukuda, T., Recent Progress in Phthalocyanine Chemistry: Synthesis and Characterization. Functional Dyes Chapter 1, 2006.
- [57] Sielcken, O. E., Van Tilborg, M. M., Roks, M. F. M., Hendriks, R., Drenth, W., Nottle, R. M. J. "Synthesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits", J. Am. Chem. Soc., 109: 4261-4265, 1987.
- [58] Tretyakova, I. N., Chernii, V. Y., Tomachynski, L. A. ve Volkov, S. V., Synthesis and Luminescent Properties of New Zirconium(IV) and Hafnium(IV) Phthalocyanines with Various Carbonic Acids as Out-Planed Ligands, Dyes Pigments., 75(1): 67-72, 2007.
- [59] Newton, M. I., Starke, T. K. H., Willis, M. R., Mchale, G., NO₂ detection at room temperature with copper phthalocyanine thin film devices, Sensors and Actuators, B., 67: 307-311, 2000.
- [60] Thomas, A. L., Phthalocyanine Research and Applications, CRC, Boca Raton: Florida, 1990.

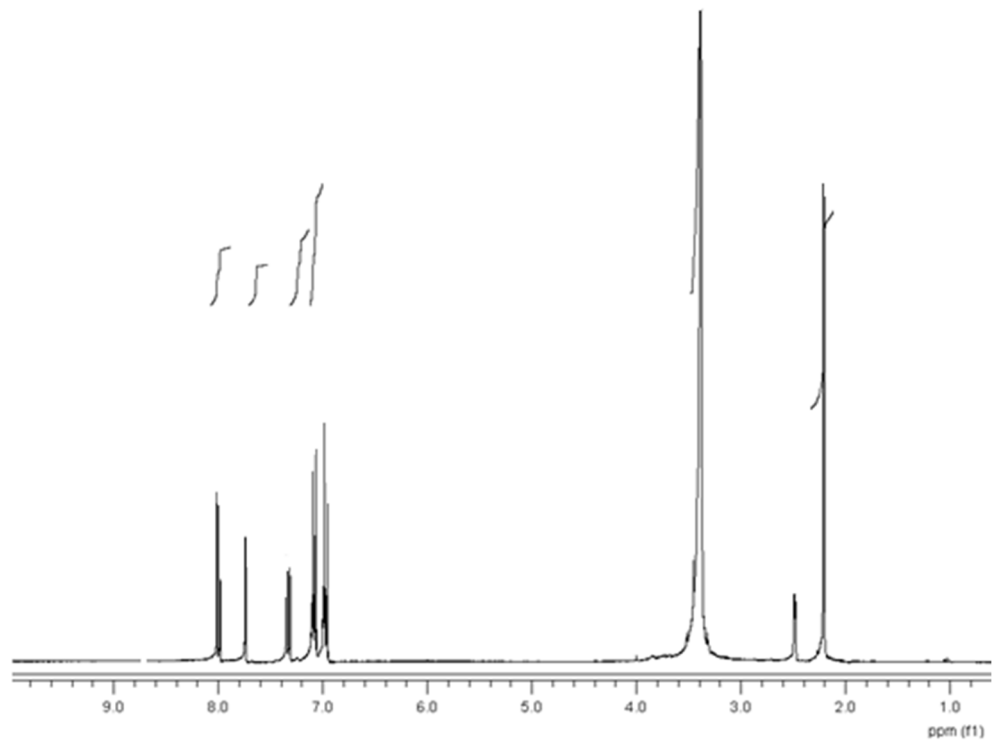
- [61] Steinbach, F., Muller, H., Abgaskatalysatoren Auf Metallphthalocyanin-Basis Teil III: Denox-Katalysator Aus Modifiziertem Vopc, Kennfelder Im Betrieb Mit Gasbrenner-Abgas Unter No- Und So₂ Zusatz, Chemie Ingenieur Technik, (1988) 60, 901.
- [62] Ağırtaş, M. S., Altındal, A., Salih, B., Saydam, S., Bekaroğlu, Ö., Synthesis, characterization, and electrochemical and electrical properties of novel mono and ball-type metallophthalocyanines with four 9,9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene Dalton Transactions, 40: 3315, 2011.
- [63] Güneş, S., Neugebauer, H., Sariçiftçi, N. S., Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells Chemical Reviews., 107(4): 1324-1338, 2007.
- [64] Gratzel, M., Dye-sensitized solar cells Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews., 4: 145-153, 2003.
- [65] Rosenthal, J., "Phthalocyanines as photodynamic sensitizers. I." , Photochem. Photobiol., 53(6): 859-879, 1991.
- [66] Geng, Y., Gu, D., Wu, Y. ve Gan, F., Novel Phthalocyanine Thin Film for Compact Disc Recordable, Chin. Opt. Lett., 1(2): 102-104, 2003.
- [67] Mortimer, R. J., Dyer, A. L. ve Reynolds, J. R., Electrochromic Organic and Polymeric Materials for Display Applications, Displays., 27: 2-18, 2006.
- [68] Yaraşır, M. N., Kandaz, M., Senkal, B. F., Koca, A., Salih, B., Selective heavy metal receptor functional phthalocyanines bearing thiophenes: synthesis, characterization, spectroscopy and electrochemistry, Dyes Pigments., 77:7-15, 2008.
- [69] Kandaz, M., Yaraşır, M. N., Güney, T., Koca, A., Both alcohol and halogenated solvents soluble soft-metal sensor functional phthalocyanines: synthesis, electrochemistry, spectroelectrochemistry, J. Porphyr. Phthalocyanines., 13: 712-721, 2009.
- [70] Bilgiçli, A.T., Kandaz, M., Özkaya, A.R., Salih, B., Tetrakis-phthalocyanines bearing electron-withdrawing fluoro functionality: synthesis, spectroscopy, and electrochemistry, Heteroat. Chem., 20:262-271, 2009.
- [71] Jun Li, Yang Yang, Ping Zhang, James R. Sounik, Malcolm E. Kenney, Synthesis, properties and drug potential of the photosensitive alkyl- and alkylsiloxyligated silicon phthalocyanine Pc 227, Photochem. Photobiol. Sci. 13: 1690-1698, 2014.

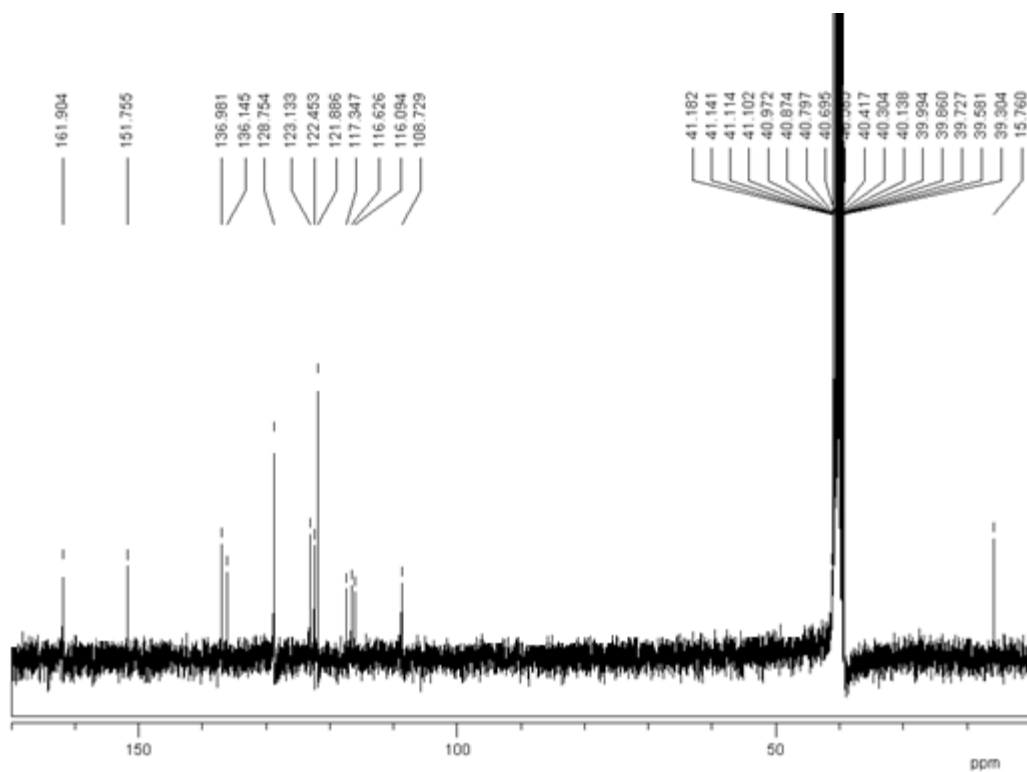
EKLER

EK A: 1. (1) Maddesinin IR spektrumu

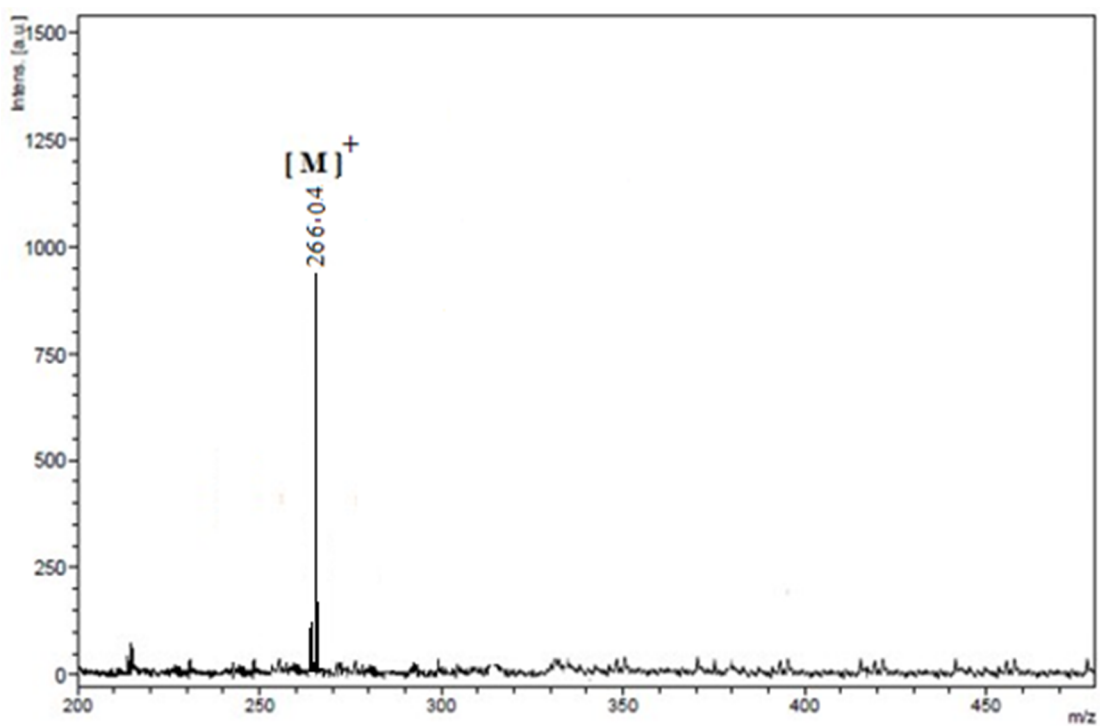


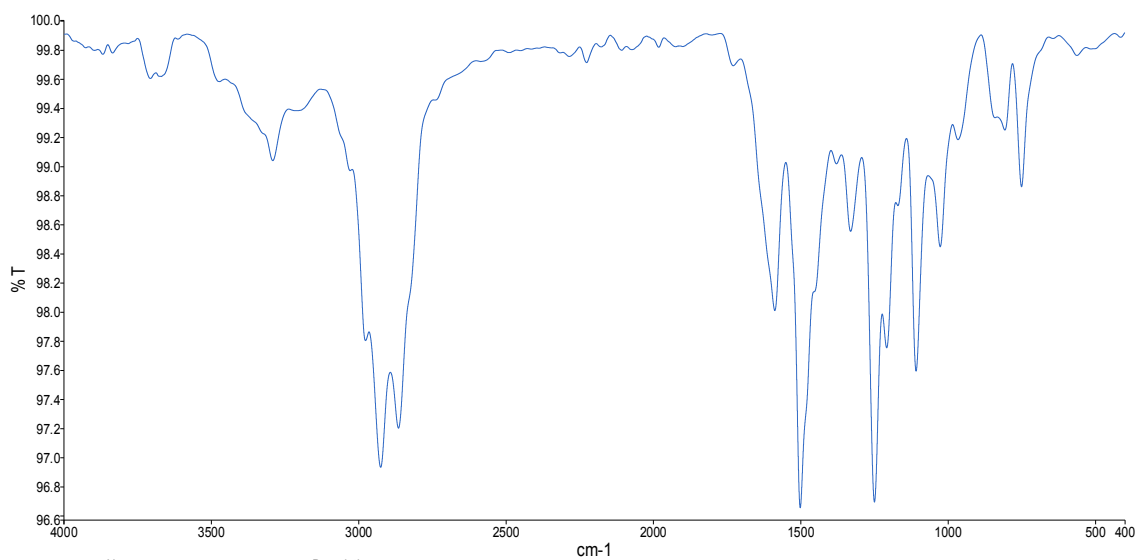
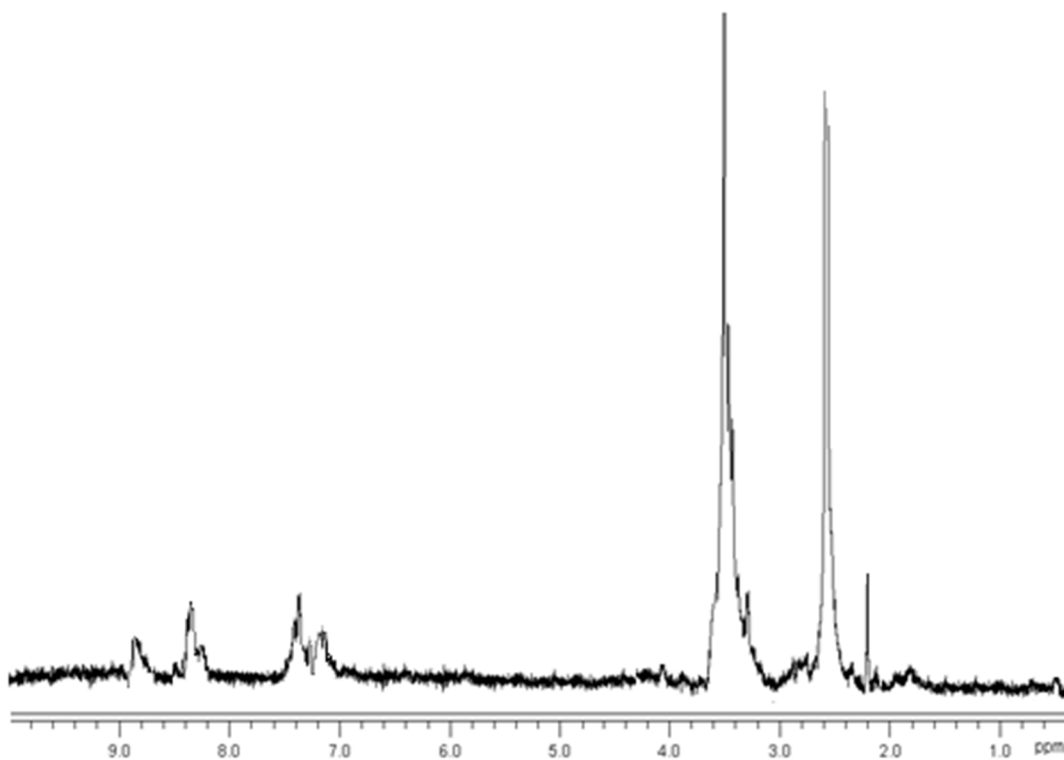
Ek B: (1) Maddesinin ^1H NMR spektrumu

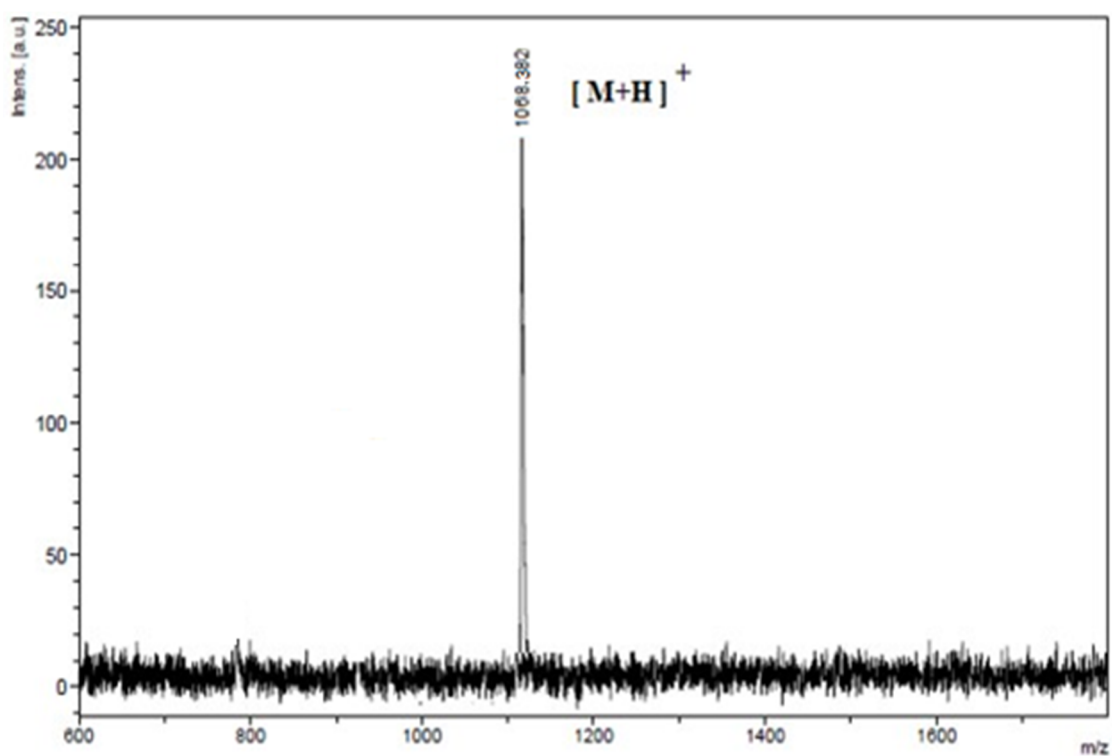
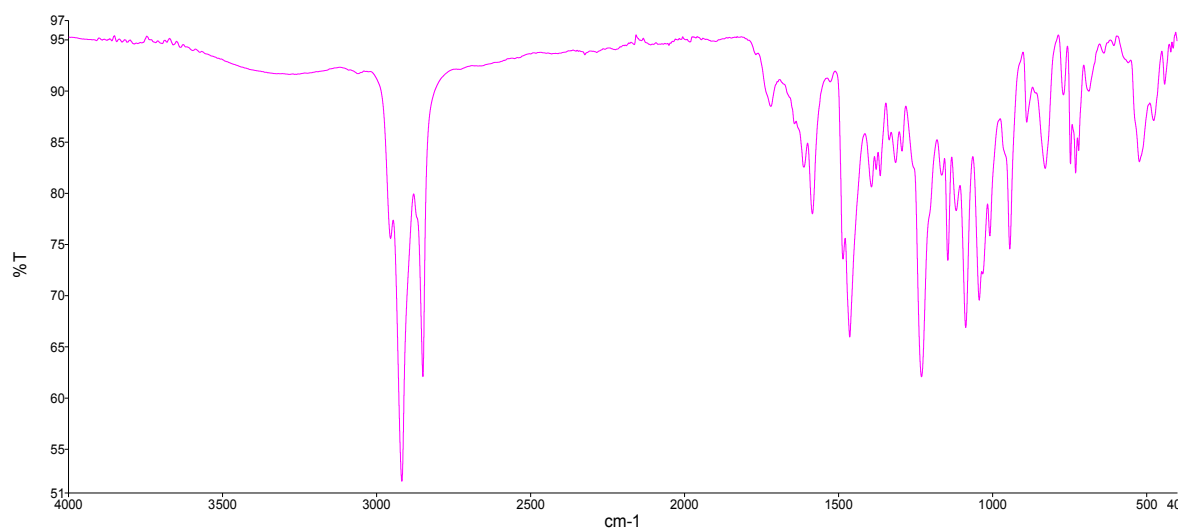


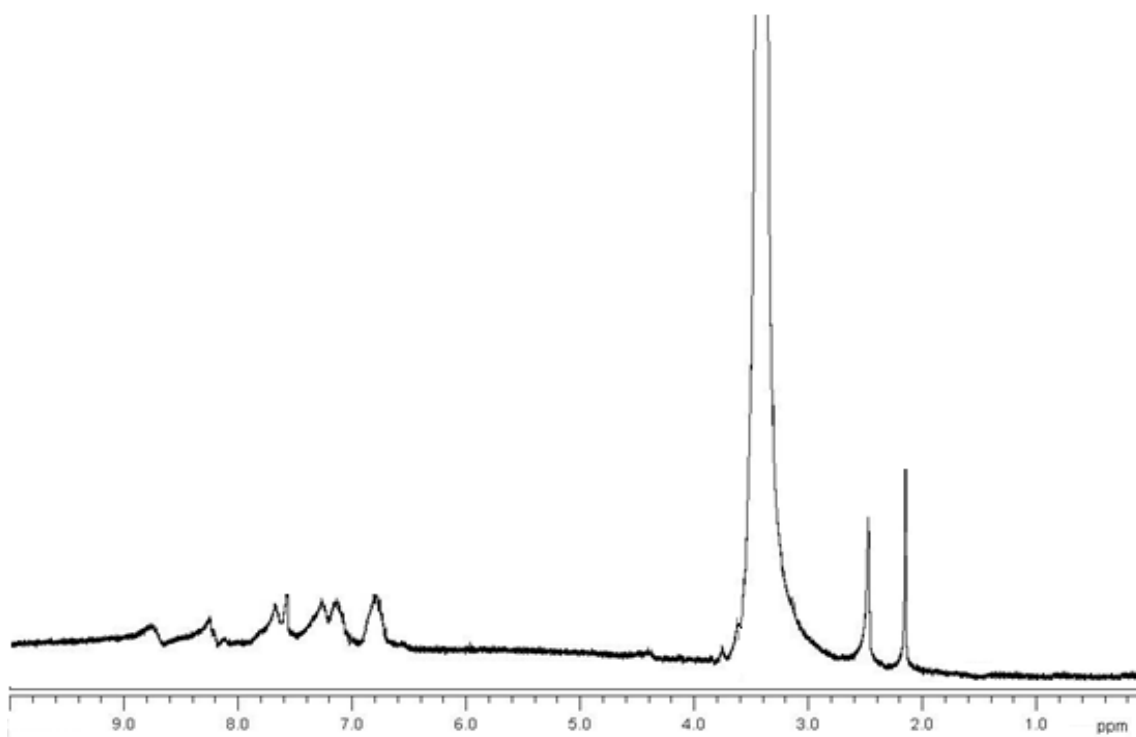
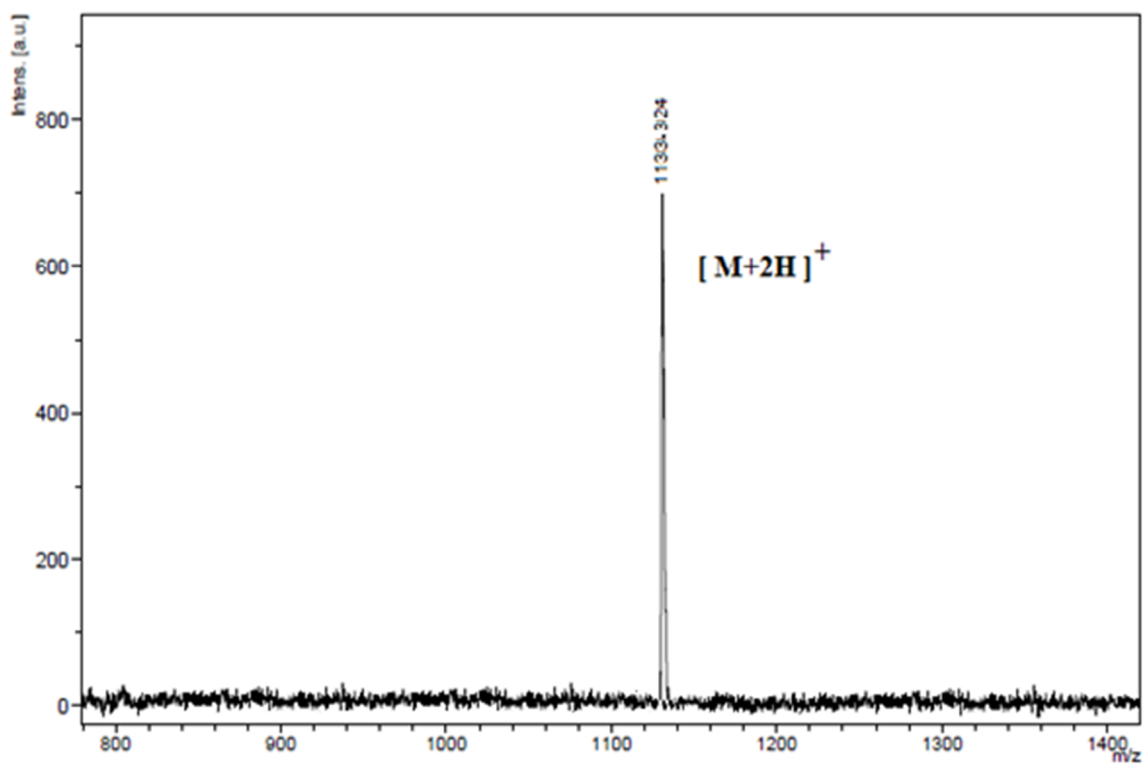
Ek C: (1) Maddesinin ^{13}C NMR spektrumu

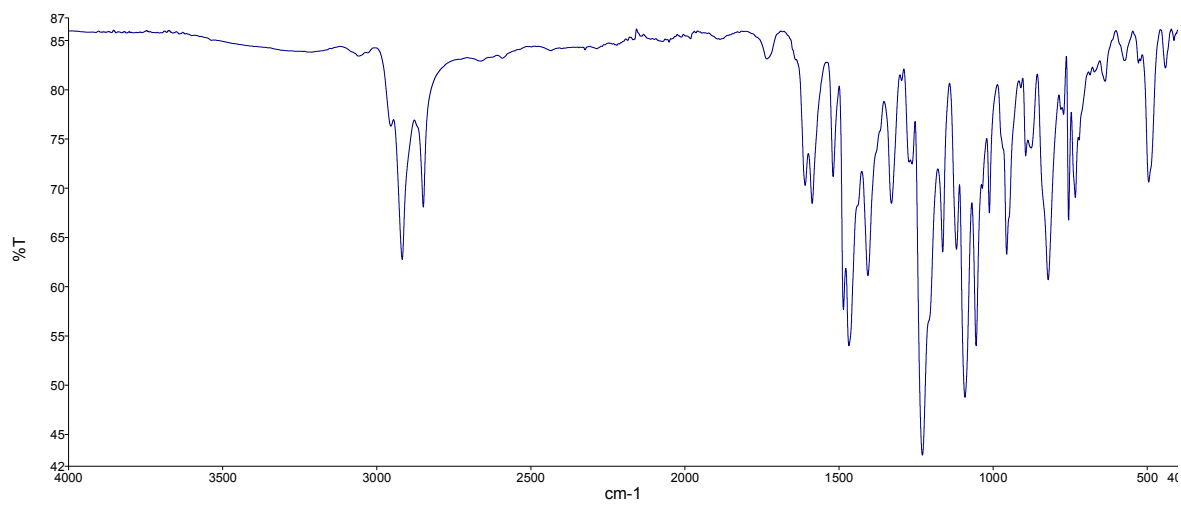
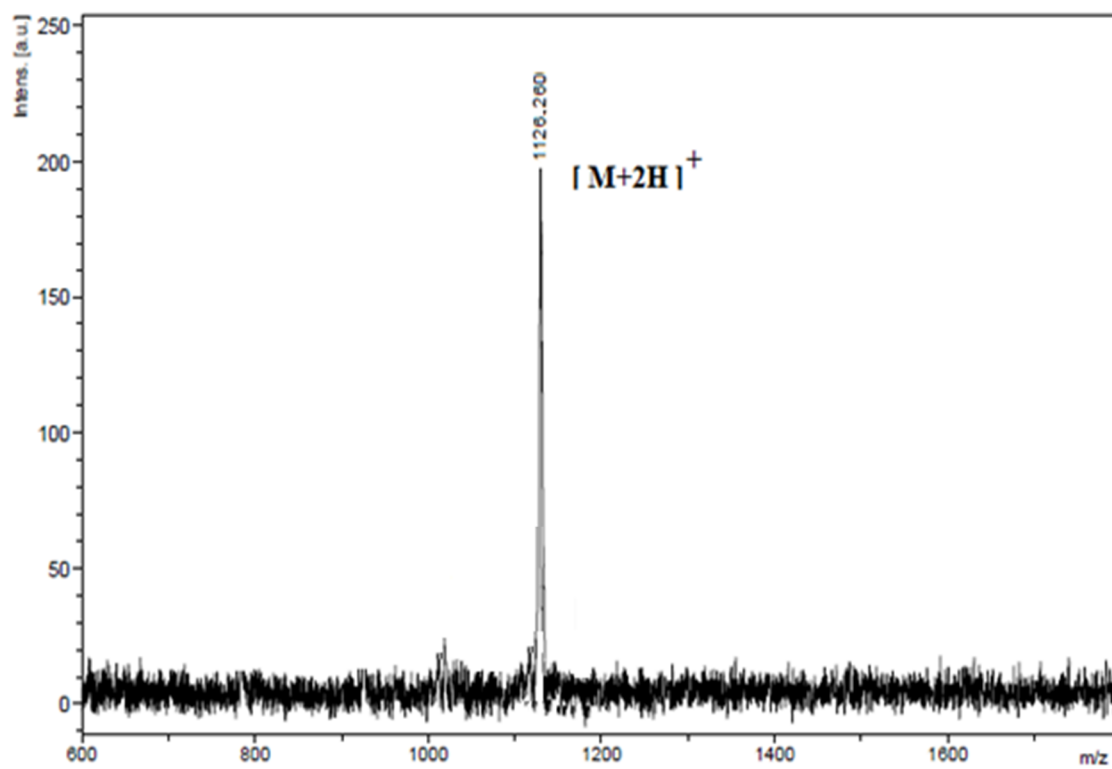
Ek D: (1) Maddesinin MASS spektrumu



Ek E: (2) Maddesinin IR spektrumu**Ek F:** (2) Maddesinin ¹H NMR spektrumu

Ek G: (2) Maddesinin MASS spektrumu**Ek H:** (3) Maddesinin IR spektrumu

Ek I: (3) Maddesinin ^1H NMR spektrumu**Ek J:** (3) Maddesinin MASS spektrumu

Ek K: (4) Maddesinin IR spektrumu**Ek L:** (4) Maddesinin MASS spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğretimini Alipaşa Fetih Erkoç İlköğretim Okulu, ortaöğretimini İrfan Sırdaş A.E.V İlköğretim Okulu'nda ve lise öğrenimini Silivri Lisesi'nde tamamladı. 2011 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı ve 2015 yılında mezun oldu. 2016'da aynı Üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisansa başladı.