

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FLORESANS ÖZELLİK GÖSTEREN FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE METAL SENSÖR
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Semih Uğur ÖNAL

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet KANDAZ
Ortak Danışman : Yrd. Doç. Dr. M. Nilüfer YARAŞIR

Haziran 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FLORESANS ÖZELLİK GÖSTEREN FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE METAL SENSÖR
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Semih Uğur ÖNAL

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

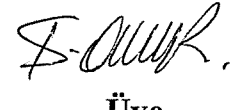
Bu tez 08 / 06 /2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Jüri Başkanı

Prof. Dr. Mehmet KANDAZ


Üye

Yrd. Doç. Dr. Nilüfer YARAŞIR


Üye

Prof. Dr. İbrahim OKUR

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen, çalışmalarım boyunca düşünceleriyle beni yönlendiren ve her türlü yardımı esirgemeyen danışman hocalarım Prof. Dr. Mehmet KANDAZ'a ve Yrd. Doç. Dr. M. Nilüfer YARAŞIR'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tüm deneysel çalışmalarım boyunca destek, her türlü malzeme ve madde konularında yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Araş. Gör. Armağan GÜNSEL ve Ahmet Turgut BİLGİÇLİ' ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışmalarım boyunca yaşadığım her türlü zorlukta yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, ailem ve Gülşah ÖZÇELİK' e en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu tez Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları Komisyon Başkanlığı tarafından 2009.50.01.022 numaralı proje ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Ftalosiyanın Türleri.....	3
2.1.1. Subftalosiyanınlar.....	3
2.1.2. Süperftalosiyanınlar.....	4
2.1.3. Asimetrik ftalosiyanınlar.....	5
2.1.4. Çözünebilir ftalosiyanınlar.....	6
2.1.5. Polimer ftalosiyanınlar.....	7
2.1.2. Naftaftalosiyanınlar.....	8
2.1.2. Kiral ftalosiyanınlar.....	8
2.2. Ftalosiyanınların Sentezi.....	9
2.2.1. Metalsiz ftalosiyanın (H_2Pc) sentezi.....	9
2.2.2. Metalli ftalosiyanın (MPc) sentezi.....	10
2.3. Ftalosiyanınların Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri.....	11
2.4. Ftalosiyanınların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	14

2.4.1. Ftalosiyeninlerin fiziksel özellikleri.....	14
2.4.1. Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri.....	16
2.5. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri.....	19
2.6. Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri.....	20
2.7. Ftalosiyeninlerin Reaksiyonları.....	23
2.7.1. Substituentlerle olan reaksiyonlar.....	23
2.7.2. Merkezi metal atomunun oksidasyonu ile olan reaksiyonlar.....	23
2.7.3. Katalitik reaksiyonlar.....	24
2.7.4. Polimerik reaksiyonlar.....	24
BÖLÜM 3.	
UYGULAMA ALANLARI.....	26
3.1. Boyama.....	26
3.2. Reaksiyon Katalizleme.....	26
3.3. Analiz.....	27
3.4. Kromatografik Ayırma.....	28
3.5. Nükleer Kimya.....	28
3.6. Fotodinamik Terapi.....	28
3.7. Elektrokromik Görüntüleme.....	29
3.8. Optik Veri Depolama.....	30
3.9. Kimyasal Sensör Yapımı.....	30
3.10. Diğer Alanlar.....	30
3.11. Gelecekteki Alanlar.....	31
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL KISIM.....	32
4.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar.....	32
4.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	32
4.1.2. Kullanılan cihazlar.....	32
4.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi.....	32
4.2.1. 6-(3,4-Disiyanofeniltiyo)-hegzil-2-kloroasetat (1).....	32
4.2.2. 6-(3,4-Disiyanofeniltiyo)-hegzil-2-benzofuranat (2).....	33

4.2.3. 3,10,17,24-Tetrakis-{6-(-benzofuran-2-karboksilat)- hekziltiyo}- ftalosiyaninato çinko (II) ZnPcBzF (3).....	34
4.2.4. 3,10,17,24-Tetrakis-{6-(-benzofuran-2-karboksilat)- hekziltiyo}- ftalosiyaninato bakır (II) CuPcBzF (4).....	34
4.2.5. 3,10,17,24-Tetrakis-{6-(-benzofuran-2-karboksilat)- hekziltiyo}- ftalosiyaninato galyum (III) GaPcBzF (3).....	35

BÖLÜM 5.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	40
KAYNAKLAR.....	47
EKLER.....	51
ÖZGEÇMİŞ.....	63

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$^{13}\text{C-NMR}$: ^{13}C -Nükleer Magnetik Rezonans
DBN	: 1,8-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene(1,5,5)
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
H_2Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital
$^1\text{H-NMR}$: ^1H -Nükleer Magnetik Rezonans
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Pc	: Ftalosiyenin
SubPc	: Subftalosiyenin
SuperPc	: Superftalosiyenin
TLC	: Thin Layer Chromatography
UV-vis.	: Ultraviyole-Görünür Bölge
α	: Alfa
β	: Beta

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Metalsiz Ftalosiyanın (H_2Pc) ve Metalli Ftalosiyanın (MPc)	2
Şekil 2.1.	Bir subftalosiyanın örneği.....	4
Şekil 2.2.	Süperftalosiyanın sentez reaksiyonu.....	4
Şekil 2.3.	Asimetrik ftalosiyanın sentez reaksiyonu.....	6
Şekil 2.4.	Çözünebilir ftalosiyanın örnekleri.....	6
Şekil 2.5.	Ftalosiyanın bir yan grup vasıtası ile bir polimer zincirine bağlanması	7
Şekil 2.6.	1,2- ve 2,3-naftalosiyanın.....	8
Şekil 2.7.	Kiral ftalosiyanın sentezinde kullanılacak yeni bir başlangıç bileşiği ve bundan sentezlenen kiral bir ftalosiyanın.....	9
Şekil 2.8.	H_2Pc 'nin sentez şeması.....	10
Şekil 2.9.	Metalli Ftalosiyanın Genel Sentez Yöntemleri.....	11
Şekil 2.10.	Ftalosiyanın Molekülünün Geometrik Yapısının Şematik Gösterimi.....	15
Şekil 2.11.	Ftalosiyanın En Düşük Enerjideki Rezonans Yapısı	16
Şekil 2.12.	H_2Pc 'nin dodekan çözeltilisinde konsantrasyona bağlı Uv-vis spektrumu konsantrasyon aralığı.....	21
Şekil 2.13.	Metalsiz ftalosiyanın kloroformda farklı sıcaklıklarda (---) 25 ve (-) 50 °C' de elektronik absorpsiyon spektrumu.....	22
Şekil 2.14.	Ftalosiyanın substituentlerle olan reaksiyonu.....	23
Şekil 2.15.	Ftalosiyanın merkezi metal atomu ile olan reaksiyonları.....	24
Şekil 2.16.	Ftalosiyanın polimerik reaksiyonları.....	25
Şekil 4.1.	3,10,17,24-Tetrakis-{6-(-benzofuran-2-karboksilat)-hekziltiy}-ftalosiyanınato çinko (II) $ZnPcBzF$ (3) oluşum reaksiyonu.....	37
Şekil 4.2.	3,10,17,24-Tetrakis-{6-(-benzofuran-2-karboksilat)-hekziltiy}-ftalosiyanınato bakır (II) $CuPcBzF$ (4) oluşum reaksiyonu.....	38

Şekil 4.3.	3,10,17,24-Tetrakis-{6-(-benzofuran-2-karboksilat)-hekziltiyo}-ftalosiyaninato galyum (III) GaPcBzF (5) oluşum reaksiyonu....	39
Şekil 5.1.	3,10,17,24-Tetrakis-{6-(-benzofuran-2-karboksilat)-hekziltiyo}-ftalosiyaninato M (II) MPcBzF (M=Cu, Zn, Ga)' e ait UV-Vis karşılaştırması.....	43
Şekil 5.2	β ve α pozisyonundaki ZnPc'lerin UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması.....	44

TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1.	6-(2,3-Disiyanofeniltiyo)-hekzil-2-kloroasetat (1)'e ait elementel analiz sonuçları.....	33
Tablo 4.2.	6-(2,3-Disiyanofeniltiyo)-hekzil-2-benzofuranat (2)'e ait elementel analiz sonuçları.....	33
Tablo 4.3.	3,10,17,24-Tetrakis-{6-(-benzofuran-2-karboksilat)-hekziltiyo}-ftalosiyaninato çinko (II) ZnPcBzF (3)' e ait elemental analiz sonuçları.....	34
Tablo 4.4.	3,10,17,24-Tetrakis-{6-(-benzofuran-2-karboksilat)-hekziltiyo}-ftalosiyaninato bakır (II) CuPcBzF (4)' e ait elemental analiz sonuçları.....	35
Tablo 4.5.	3,10,17,24-Tetrakis-{6-(-benzofuran-2-karboksilat)-hekziltiyo}-ftalosiyaninato galyum (III) GaPcBzF (5)' e ait elemental analiz sonuçları.....	36

ÖZET

Anahtar kelimeler: Ftalosiyenin, Çinko, Bakır, Galyum,

Bu çalışmada, 3,10,17,24-tetrakis-{6-(-benzofuran-2-karboksilat)-hekziltiyo}-metalli ftalosiyeninler M (II) MPcBzF, {M[Pc(α -S(CH₂)₆OCOBz-furan)₄]}, (M=Zn⁺², Cu⁺², Ga⁺³) elde edilmiştir. Bu ftalosiyeninler α -pozisyonuna 6-(3,4-disiyanofeniltiyo)-hekzil-2-benzofuranat (BzF), (**2**) 'nin, uygun metal tuzlarıyla [MX₂,MX₃] (X=Cl veya X=Ac) N,N-dimetil amino etanol ve 1,8-diazabisiklo[5,4,0] undeka-7-ene (DBU) ortamda riflaks sıcaklığında siklotetramerizasyon reaksiyonuyla elde edilmişlerdir.

Ftalosiyeninler uygun metotlarla saflaştırıldıktan sonra yapıları elementel analizin yanı sıra IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR yardımıyla aydınlatılmıştır. Ayrıca sentezlenen ftalosiyeninlerin Ag⁺ ve Pd⁺² iyonları ile UV-Vis Spektroskopisi yardımıyla spektroskopik değişimleri incelenmiştir.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW PHTHALOCYANINES HAVING FLOURESCENCE PROPERTIES AND THE INVESTIGATION OF METAL SENSOR PROPERTIES

SUMMARY

Key Words: Phthalocyanines, Zinc, Copper, Galium

In the present work, metallophthalocyanines 3,10,17,24-tetrakis-{6-(-benzofuran-2-carboxylate)-hexylthio}^{“M} (II) MPcBzF, {M[Pc(α -S(CH₂)₆OCOBz-furan)₄]}, (M=Zn⁺², Cu⁺², Ga⁺³) were obtained. These phthalocyanines from cytotetramerization reaction of 6-(3,4-dicyanophenylthio)- hexyl-2-benzofuranate (BzF), (2) to the α -position, with corresponding appropriate [MX₂,MX₃] (X=Cl or X=Ac) in the presence of quonolin and 1,8-diazabicyclo[5,4,0] undec-7-ene (DBU) as a strong at reflux temperature.

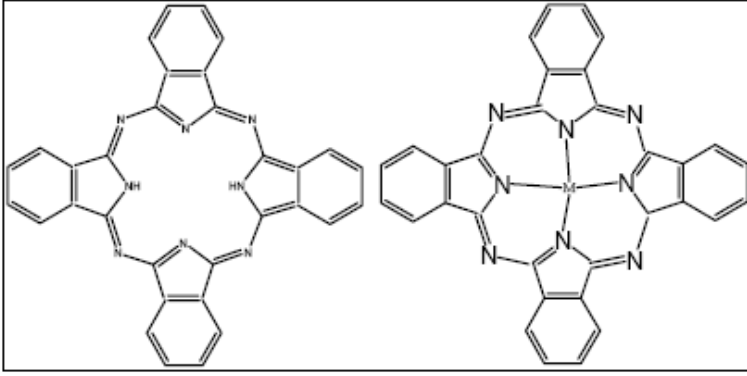
All of the phthalocyanines were purified by chromatography. The elemental analysis, IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR confirm the proposed structures of the compounds. And spectroscopic changes of phthalocyanines with Ag⁺ and Pd⁺² ions were investigated by UV-Vis spectroscopy.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Ftalosiyanimler ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından, yüksek sıcaklıkta ftalimid ve asetik anhidritten o- cyanobenzenamid üretimi sırasında yan ürün olarak bulunmuş sentetik bir makrosiklidir. Ftalosiyanim bakır kompleksi (Cu-Pc) 1927 yılında o-bromobenzen ve bakır siyanürün piridindeki reaksiyonu ile Diesbach ve Van Der Weid tarafından elde edilmiştir. Aynı zamanda bu bileşiğin istisnai kararlılığını da gözlemleniler.

Metalsiz ve metalli ftalosiyanimlerin yapılarını 1929'dan beri uzun süre araştırmalarından sonra 1934 yılında Linstead ve çalışma arkadaşları aydınlatılar. Ardından Robertson ise sonuçları X-ışınları difraksiyon analizleri ile desteklemiştir. O zamandan beri, neredeyse periyodik tablodaki bütün metal iyonlarıyla, metalli ftalosiyanimler hazırlanmıştır.

Ftalosiyanim halkası 18π elektronu içeren ve bu elektronların bütün halka üzerine delokalize olmaları kararlı bir halka meydana getirir. Bu yüzden koordinasyon bileşikleri içerisinde renkliliği metal-ligand arasında yük aktarımından kaynaklandığı düşünüldüğünde metalsiz ftalosiyanimlerin renkli olması merkez halkayı daha da önemli duruma getirir. Ftalosiyanimlerin yapısındaki halka ve halkaya konjuge olmuş 18π elektronu aromatik bulutundan dolayı yüksek termal, kimyasal kararlılığa ve çok iyi fotoelektrik özelliğe sahip olmasının sebebidir.



Şekil 1.1. Metalsiz Ftalosiyenin (H₂Pc) ve Metalli Ftalosiyenin (MPc)

Monomerik ftalosiyaninler UV-vis spektrumunda karakteristik absorpsiyon piki verirler. Bu pikler Soret bandı ve Q-bandıdır. Soret bandı 350 nm civarında, Q-bandı ise 700 nm civarında dar, şiddetli ve hemen hemen aynı yükseklikte olan iki absorpsiyon pikidir [1,2,3].

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

Ftalosiyanimler kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400–500 °C'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C'den önce bozunmaz. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli oksidantların (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makrohalka bozunur.

Bozunmadan süblimleşir ve kolay kristallenirler. Böylece, oldukça saf ürünler elde edilebilir. Makrosiklik halkadaki $(4n+2)$ kuralına uyan 18π elektron sistemi morötesi (UV) spektrumunda 400–700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur.

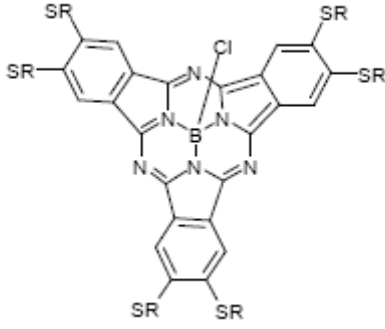
Ftalosiyanimin molekülünün periferik konumlarına çeşitli süstitüentlerin ve makrohalkanın koordinasyon boşluğuna değişik metallerin eklenmesiyle farklı özellikler kazandırmak mümkündür.

70'den fazla değişik metal ile metali ftalosiyanimler sentezlenmiştir. Metal iyonun metali ftalosiyanimlerin fizikokimyasal özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri, metalin özelliklerine oldukça bağlıdır.

2.1. Ftalosiyanimin Türleri

2.1.1. Subftalosiyanimler (SubPc)

1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilen subftalosiyanimler düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrosikliklerdir. Şekil 2.1' de görülen yapıda aksiyel konumdaki ligand kasesinin açık tarafından merkezdeki bor atomuna doğru uzanır.

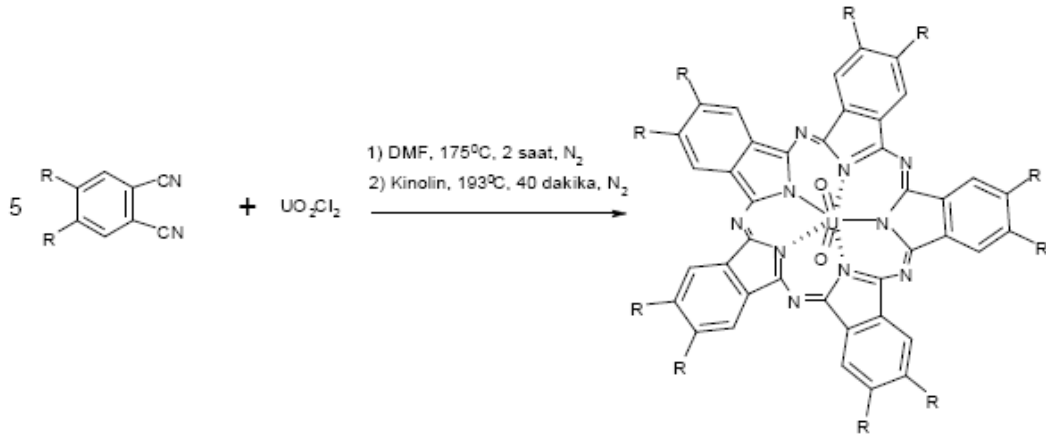


Şekil 2.1. Bir subftalosiyanın örneği

Subftalosiyaninler delokalize olmuş 14π elektronu ihtiva ettikleri için UV-vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır ve Soret bandı ile Q bandına benzer absorpsiyon pikleridir. Subftalosiyaninler hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli maddelerdir [4,5,6].

2.1.2. Süperftalosiyaninler (SuperPc)

Susuz uranyum klorürün o-disiyanobenzen ile olan reaksiyonundan beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis(diiminoizoindol) kompleksi yani süperftalosiyanin (SüperPc) elde edilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Süperftalosiyanin sentez reaksiyonu

Süperftalosiyeninler 22π elektronuna ($4n+2$) sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu yapı, ftalosiyenin çekirdeğindeki azot atomları ile uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometrilerdeki koordinasyonları ile oluşur. Süperftalosiyeninlerin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm' de yoğun bir band, 810 nm' de bir omuz ve 420 nm' de tekrar yoğun bir band gözlenir. ^1H -NMR spektrumları süperftalosiyeninlerin diğer ftalosiyenin türlerine göre düzlemsellikten bir hayli uzaklaştıklarını gösterir.

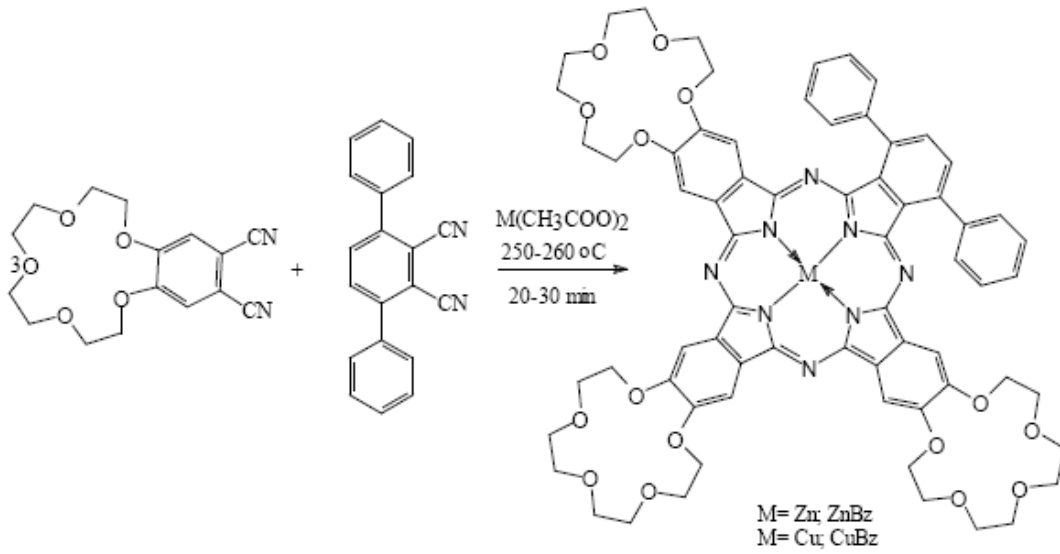
Süperftalosiyeninlerin, metalli ftalosiyeninlerin kolayca demetalasyon reaksiyonu verdiği şartlarda asitlerle reaksiyona sokulması beklenmedik şekilde ftalosiyenin çekirdeğinin süperftalosiyenininden dört tane iminoizoinol birimi ihtiva eden diğer ftalosiyenin türlerine dönüşmesine neden olur [3,7,8].

2.1.3. Asimetrik ftalosiyeninler

Asimetrik ftalosiyeninler, asimetrik substitue bir ftalonitril ile (3-, 4-, 3,4-, 3,5-, 3,4,5-, 3,4,6-substitue hali) ya da iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilir. Bu sentez iki ekivalent disiyanobenzo-15-taç-5, iki ekivalent 3,6- difenilftalonitril ve 0.5 ekivalent çinko(II) veya bakır(II) asetat 250-260 °C' de 20-30 dakika ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Birkaç kez farklı çözücü sistemleri ile bazik alümina kolondan geçirilmiştir (Şekil 2.3) [9].

Asimetrik monosubstitue ftalonitriller, tetrasubstitue ftalosiyeninlerin dört yapısal izomerik karışımını oluştururlar.

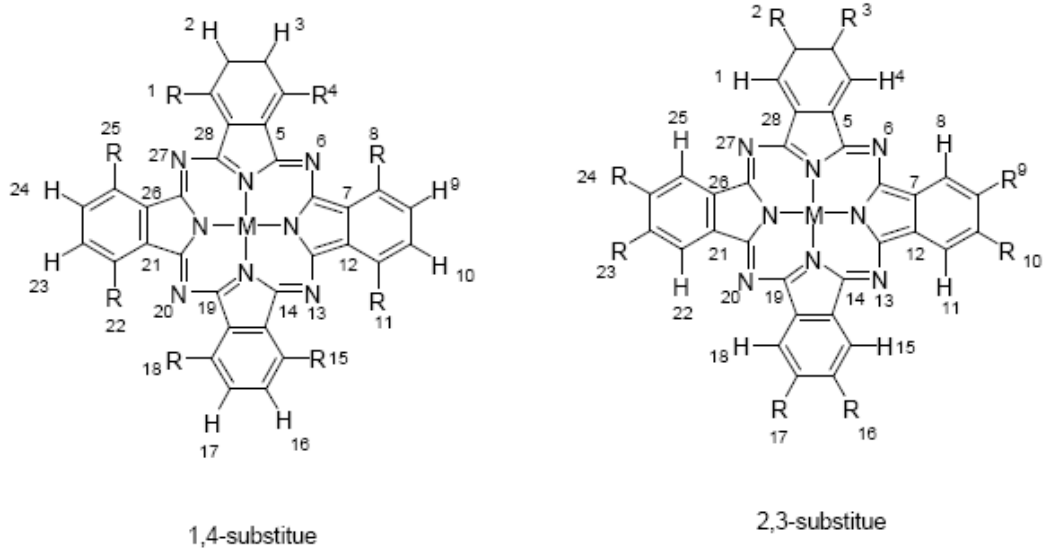
İki farklı izoindolin birimi ihtiva eden asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi için dört tane metod mevcuttur. Bunlar polimer destek yöntemi [10], subftalosiyeninlerin büyümesi, izoindolin-diimin ve 1,3,3-triklorizoindolin'in reaksiyonu ve ürünlerin ayrılmasını takip eden statik kondenzasyondur [11].



Şekil 2.3. Asimetrik ftalosiyenin sentez reaksiyonu

2.1.4. Çözünabilir ftalosiyaninler

Ftalosiyanın çekirdeği etrafındaki periferal substituentlerin uzun zincirli olması ile ya da büyük hacimli gruplar ihtiva etmesi ile ve metaloftalosiyaninlerde merkezi metal atomunun aksiyal ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine izin verilmesi durumunda ftalosiyaninlerin çözünürlüğü artırılabilir [12].

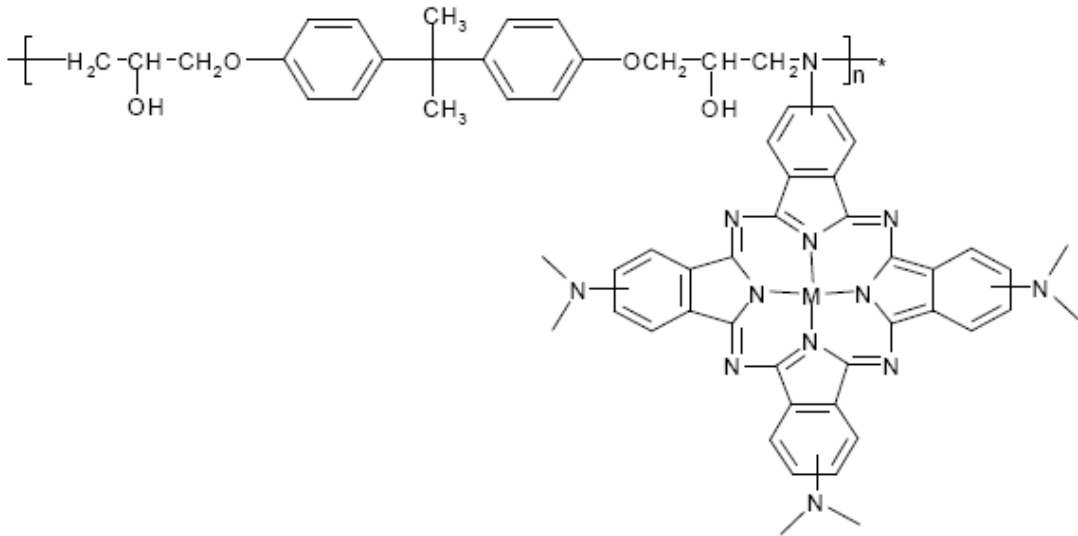


Şekil 2.4. Çözünabilir ftalosiyanin örnekleri

Tetra ve oktasubstitue çözüner ftalosiyanimler üzerinde oldukça fazla araştırma yapılmıştır. Genelde tetrasubstitue ftalosiyanimlerin çözünerlüğü daha fazladır. Bu durum tetrasubstitue ftalosiyanimlerin dört yapısal izomerin karışımı şeklinde elde edilmesinden kaynaklanır [13]. Aynı zamanda daha az simetrik izomerler daha yüksek dipol momente sahiptir [14].

2.1.5. Polimer ftalosiyanimler

Polimer ftalosiyanimlerin moleköl ağırlıkları diğer ftalosiyanim türlerine göre oldukça büyüktür. Ftalosiyanimleri içeren polimerlerin sentezinde birkaç yöntem kullanılır. Bunlar içinde en kolay olanı, bir yan grup vasıtasıyla ftalosiyanimin polisitiren gibi normal bir polimer zincirine ya da polikondenze yan gruplara bağlanmasıdır [15]. Şekil 2.5’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Ftalosiyanimin bir yan grup vasıtası ile bir polimer zincirine bağlanması

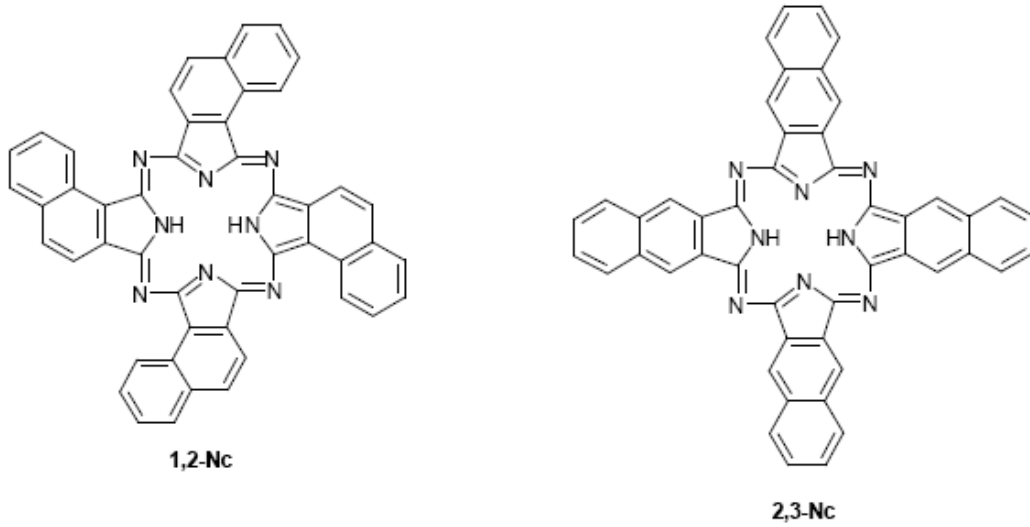
Polimer ftalosiyanimler 500 °C’ ye kadar oldukça iyi termal kararlılık gösterirler. Bu tarz yarı iletken polimerlerin iletkenliği düşük moleköl ağırlıklı ftalosiyanimlerinkinden daha yüksektir. Ayrıca ince polimer filmler gelişmiş elektrokimyasal ve fototelektrokimyasal özellikler gösterirler.

Organik çözücülerde çözünmeyen polimerik ftalosiyaninler, bazen konsantre sülfürik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarında ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden Soksilet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileri ile muamele edilerek saflaştırılırlar.

Polimerik tarzdaki ftalosiyaninlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili yayımların sayısı diğer ftalosiyanin türlerine göre oldukça azdır [16].

2.1.6. Naftaftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin diğer bir türevi de naftaftalosiyaninlerdir ve her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar (Şekil 2.6). Işık spektrumunda yaklaşık 740–780 nm’de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. İlave π -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çeken bu koyu yeşil renkli kristal bileşikler kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar [3,17].

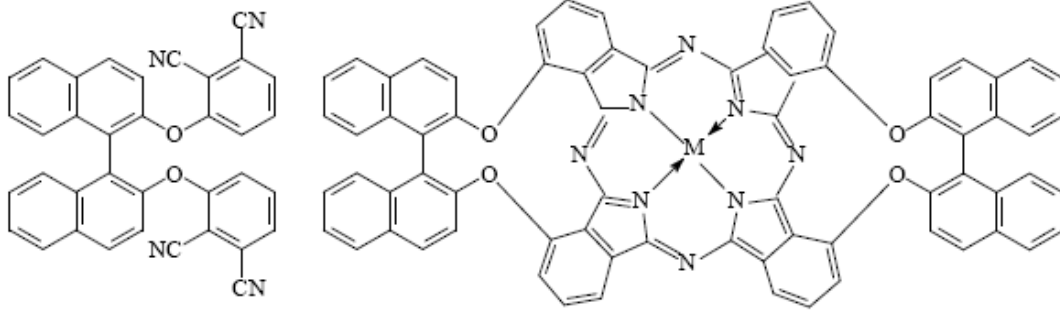


Şekil 2.6. 1,2- ve 2,3-naftalosiyanin

2.1.7. Kiral ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerde kiralite genelde incelenmeyen bir parametre olmasına rağmen bazı durumlarda kiral ftalosiyaninler daha cazip özellikler sahip olurlar. Mesela, kiral

ftalosiyanimler kendiliğinden agregasyona eğimli olduklarından tek boyutlu olarak istiflenebilirler [18].

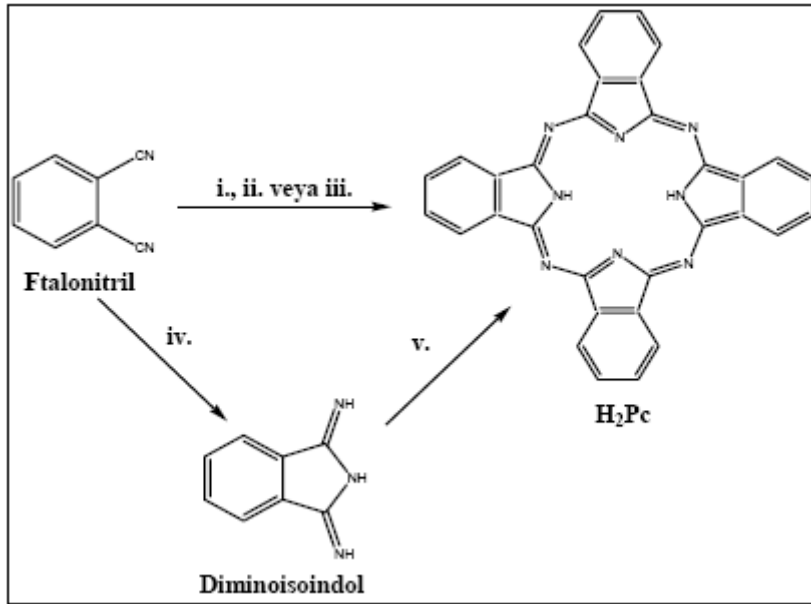


Şekil. 2.7. Kiral ftalosiyanim sentezinde kullanılabilir yeni bir başlangıç bileşiği ve bundan sentezlenen kirale bir ftalosiyanim

2.2. Ftalosiyanimlerin Sentezi

2.2.1. Metalsiz ftalosiyanim(H_2Pc) sentezi

Ftalosiyanimler çeşitli ftalik asit türevlerinden elde edilebilir, ancak endüstriyel yöntemde ftalik anhidritten elde edilmesi daha ekonomik olsa da ftalonitril kullanılarak bir laboratuarda daha saf ürünler daha kolay elde edilebilir. Bu yüzden, genelde ftalonitril'den (1,2-disiyanobenzen) ftalosiyanim sentezi yöntemi kullanılır. Ftalonitrilden H_2Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır (Şekil 2.8). Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoisoindolin oluşumu başlar. Diisoiminoindolün H_2Pc 'yi oluşturur. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin (ağırlıkça 4:1 oranında) siklotetramerizasyonu ile de H_2Pc hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı oluşur, Benzer şekilde 1, 8 – diazabisiklo [4.3.0] non – 5 - ene (DBN) yada 1,8- diazabisiklo [5.4.0] undec-7-ene (DBU) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bazlar da kullanılabilir ve oldukça yüksek verimle metalsiz Pc elde edilir. Bu baz ftalonitrilin pentanol çözücüsü içerisinde veya eriterek siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir. Bir diğer metotta ise ftalonitrilin 135–140°C'de n-pentanol veya diğer alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi disodyum ftalosiyanimini verir. Elde edilen metallo ftalosiyaniminin derişik H_2SO_4 ile direkt olarak muamelesiyle metalsiz ftalosiyanimine geçilebilir [19].

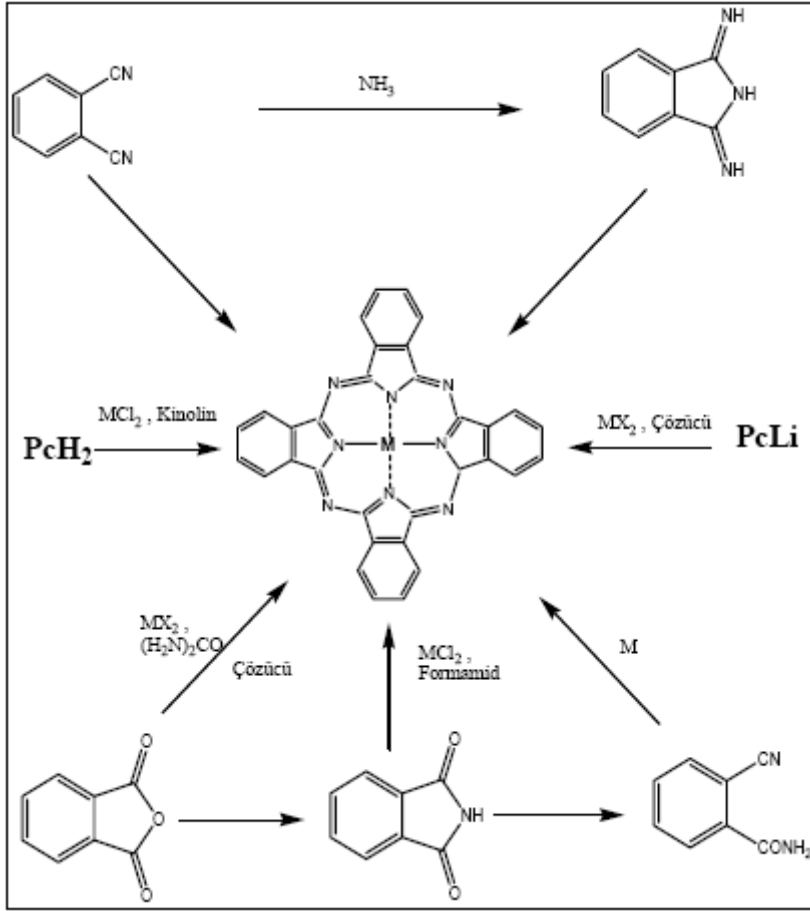


Şekil 2.8. H₂Pc 'nin sentez şeması

Başlangıç maddeleri ve şartlar, i. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz, ii. Hidrokinonla eritme, iii. Pentanol çözücüsünde veya eriterek 1,8- diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ile ısıtma, iv. Amonyak (NH₃), sodyum metoksid, metanolde geri soğutucu altında kaynatma, v. Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma. [19].

2.2.2. Metalli ftalosiyenin (MPc) sentezi

Metalli ftalosiyenin, template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoisoindolinin siklotetramerizasyonu sonucu basit bir şekilde sentezlenebilir (Şekil 2.9). Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H₂Pc ya da Li₂Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc oluşturulabilir. H₂Pc'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir [20].



Şekil 2.9. Metalli Ftalosiyenin Genel Sentez Yöntemleri

2.3. Ftalosiyenin Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri

Ftalosiyenler π elektronlarının zengin olmaları nedeniyle UV-vis spektrumunda farklı absorpsiyon pikleri verirler.

π - π^* geçişleri olan Q bandları ftalosiyenlerin metalli veya metallsiz oldukları hakkında bilgi verir. Metallsiz ftalosiyenler moleküler simetriden dolayı ikiye yarılmış çift band verirken, metalli ftalosiyenler tek ve daha şiddetli band verirler. Bu yüzden metallsiz ve metalli ftalosiyenler 670–720 nm aralığındaki karakteristik spektrumlarıyla tanınırlar. 300 nm civarında karakteristik Soret bandları ise n - π^* geçişleri yüzünden görülür. Bu geçişler çözücü cinsi, çözücü konsantrasyonu, süstitüentler, metal iyonunun büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyona göre spektrumda farklılıklar gösterir.[21].

Schaffer tarafından geliştirilmiş Hückel hesapları kullanılarak tipik bir metalli ftalosiyanın elektronik molekül yörünge yapısı haritalanmıştır. a_{1u} simetrisindeki en yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO) e_g simetrisindeki en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO) $\pi-\pi^*$ geçişiyle Q-bandı absorpsiyonu oluşur.

Düzlemsel metalli ftalosiyanın D_{4h} simetrisine göre daha düşük D_{2h} simetrisiyle metallsiz ftalosiyanın LUMO yörüngesi Q_x ve Q_y durumlarını oluşturur ve Q-bandı ikiye ayrılır. Tetrabütülamonyumhidroksit gibi kuvvetli bir baz kullanılarak metallsiz ftalosiyanın protonları uzaklaştırılıp D_{4h} simetrisinde Pc^{2-} anyonu oluştuğunda Q-bandının ikiye ayrılması yok olur. Metalli ftalosiyanın Q-bandının yeri de merkez metal iyonuna bağlı olarak biraz değişebilir [21].

Çözücü konsantrasyonu ve polaritesine bağlı olarak UV-vis. spektrumunda farklar oluşur. Genellikle metalli ftalosiyanın kloroform içinde alınan spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir band, 640 nm'de bir omuz ve 610 nm'de zayıf bir band gözlenir. Bu bandlar monomerik ftalosiyandan kaynaklanmaktadır. Metanol gibi polar çözücüler kullanıldığında 675 nm'deki Q-bandının şiddeti oldukça azalır, 630 nm'de yeni bir band ortaya çıkar. Bu agregasyonun sonucudur. Bakır ftalosiyanın türevlerinin çeşitli çözücülerde alınan spektrumları agregasyonun diklormetan < piridin < 1-bütanol < etanol < metanol sıralamasıyla arttığını gösterir. Konsantrasyon yeterince düşük tutulduğunda ($C < 10^{-5} M$) yalnız monomer yapısı vardır ve iki absorpsiyon bandından 700 nm civarında görülen band şiddetlenir. Konsantrasyonun arttığı durum ise agregasyonu getirdiğinden dimer, trimer gibi oluşumlar sonucunda 600 nm civarındaki bandın şiddeti artarken diğeri azalır [21].

Birçok periferel sübstitüsyonun Q-bandının konumuna çok az etkisi vardır. Yalnız sübstitüentler benzen halkalarıyla π -yörünge sisteminin uzamasına neden olursa durum değişiktir. Bu yüzden, naftalosiyanın (NPc) Q-bandları 90 nm, antrosiyanıninki ise 170 nm kadar kırmızıya kayar. Periferel olmayan sübstitüsyonda elektron verici gruplar (amino, alkoksi, fenoksi, feniltiyo) elektronik spektrumda absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaymasına neden olmuştur. [21]

CuPc-onp-OC_n bileşiğindeki gibi elektron verici gruplar HOMO enerji düzeyini yükselterek Q-bandında 70 nm kadar batokromik kaymaya neden olur.

Bu etkinin nedeni HOMO enerji düzeyindeki kararlılığın bozulmasıdır. CuNPc-onp-OC_n bileşiğindeki gibi benzen halkalarının uzaması ve periferik olmayan alkoksijen substitüsyonunun bir araya gelmesi Q-bandını spektrumun kızılötesi (IR) bölgesine öter. Bunlar gibi kararlı IR absorplayıcı boyalar az bulunurlar ve 800–1100 nm aralığındaki dalga boylarında ışık oluşturan ucuz yarı iletken lazerlerden gelen ışığı absorplama yetenekleri yüzünden teknolojik olarak önemlidirler.

Ftalosiyanınların FT-IR spektrumlarında gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metalsiz ve metalli ftalosiyanınların FT-IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmemektedir. Önemli bir fark ftalosiyanının iç kısmındaki –NH titreşimlerinden kaynaklanır.

Çözünebilen ftalosiyanınların sentezi, NMR ölçümlerinin yapılabilmesini mümkün kılmıştır.

Metalsiz ftalosiyanınların ¹H-NMR spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18π elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanın çekirdeğindeki –N-H protonlarının TMS'den daha kuvvetli alana kaymasıdır.

Ftalosiyanınların ¹H-NMR spektrumlarında makrosiklik sistemden dolayı geniş diamanyetik halka akımı gösterdiği bilinir.

Ftalosiyanınlarda aromatik halkanın pikleri düşük alanda görülür. İlave edilen aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana kayar. Yüksek alana kayma protonların mesafesine ve relatif pozisyonuna bağlıdır.

Planar ftalosiyanınların ¹H-NMR spektrumu agregasyondan dolayı farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonları geniş

kayma gösterir. Agregasyon, 1,4 pozisyonunda uzun yan zincirler veya aksiyel ligandların ilavesi ile önlenebilir [21].

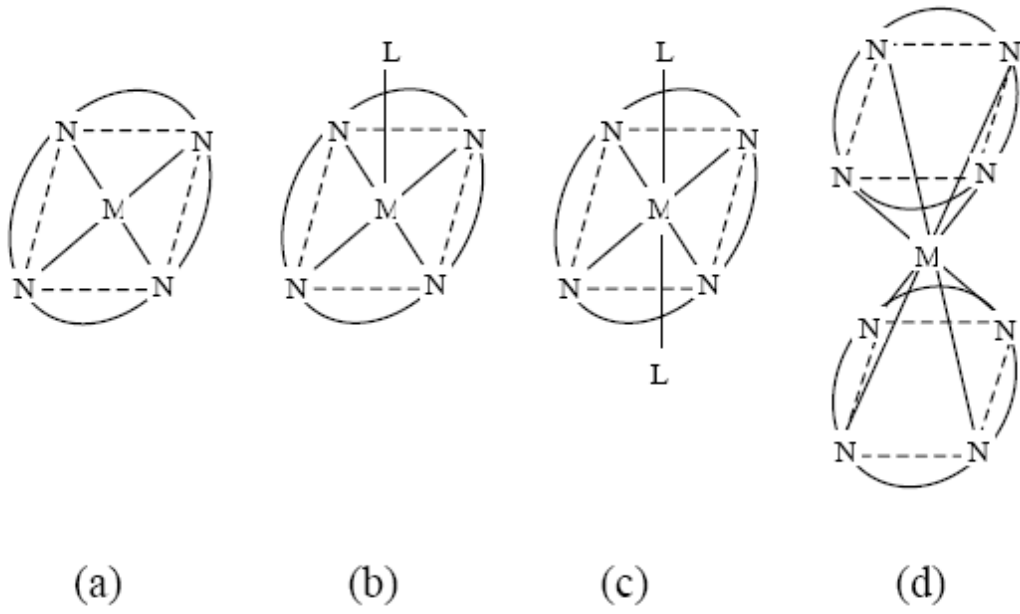
2.4. Ftalosiyanın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

2.4.1. Ftalosiyanın fiziksel özellikleri

Oldukça kararlı yapılarıyla ftalosiyanınler moleküler fiziğin önemli deneylerinde kullanılmışlardır.

Metalsiz ftalosiyanınlerle yaptığı çalışmalarla Robertson ftalosiyanın molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Metal eklenmesiyle molekül D_{4h} simetrisindedir [22].

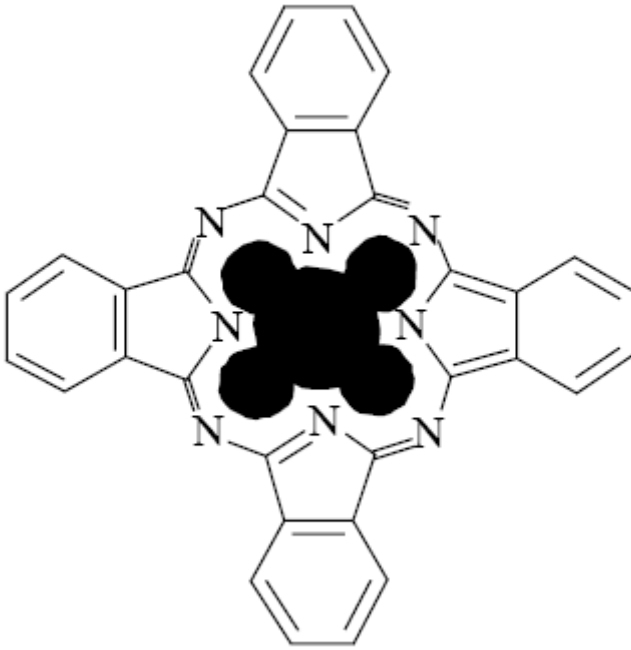
Bazı metalli ftalosiyanınler kare düzlem yapıdadır. Çeşitli moleküllerin aksenel olarak metale bağlanmasıyla, kare düzlemselden beş koordinasyonlu pramidal yapıya veya altılı koordinasyonlu sistemlere dönüşür. İki değerlikli geçiş metalleri molekülle aynı düzlemle yerleşir. Sn^{2+} , Pb^{2+} gibi daha büyük yarıçaptaki metaller makro halka düzleminin dışına çıkar [23]. Üç ya da daha yüksek değerlikli metal iyonlarıyla ftalosiyanın kompleksleri yapıldığında metalin (-2) değerliği ftalosiyanın ile karşılanırken geriye kalan bağlar, ortamda bulunan anyonlar tarafından doldurulur. Şekil 2.10'da ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.10. Ftalosiyanın Molekülünün Geometrik Yapısının Şematik Gösterimi

- a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu
- b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu
- c) Oktahedral, altı koordinasyonlu
- d) Sekiz koordinasyonlu [23]

Porfirin makrohalkası gibi ftalosiyanınlarde 16 atomu 18π elektronik yapısıyla Hückel kuralına göre aromatik davranış göstermektedir [24], $18\pi(4n+2)$ elektronu ile konjuge sistemine sahiptir [25]. Makrosiklik halkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötralite sağlanmaktadır. Makrosiklik halkadaki 18π elektron sistemi UV'de 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur. Şekil 2.11'de ftalosiyanınların en düşük enerjideki rezonans yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Ftalosiyaninlerin En Düşük Enerjideki Rezonans Yapısı

Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Havada 400-500 °C' ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C'den önce dekompoze olmaz [26].

Ftalosiyaninler kolayca kristalleşebildiğinden ve süblimleşebildiğinden çok saf ürünler elde edilebilir.

Ftalosiyaninler, kristal modifikasyonlarının, metal iyonlarının, periferel ve aksenal substituentlerinin değiştirilmeleri veya herhangi bir elektron akseptörle doplanmaları halinde, yarı iletken ve metalik iletken özellik göstermektedirler.

2.4.2. Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri

Ftalosiyaninler o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilebilir. Ancak karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değil ise ftalosiyanin sentezi mümkün olmamaktadır. Ayrıca, karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ olmalıdır.

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

Ftalosiyenin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen bütün metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu ve periferik pozisyonlara çeşitli substituentlerin takılmasıyla birçok metali ftalosiyenin sentezlenmiştir [27].

Metal içeren ftalosiyenlerin eldesinde ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağladığından, metal içeren ftalosiyenlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyenlere oranla daha yüksek olmaktadır.

Ftalosiyenin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonu çapının ftalosiyenin ortasındaki oyuk çapına uygun olması kararlılığı etkiler. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır.

Metal iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından küçük ya da büyük olduğunda ise metal atomları kolaylıkla ayrılır. Örneğin ftalosiyenin molekülünün oyuk çapı 1.35 Å, buna karşılık kurşunun çapı 1.75 Å, magnezyumun çapı ise 1.18 Å' dur.

Metal içeren ftalosiyenler genel olarak iki bölümde toplanabilirler; Elektrovalent ve kovalent. Elektrovalent ftalosiyenler genellikle alkali ve toprak alkali metal ftalosiyenleri içerirler ve organik solventlerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyen elde edilir. Lityum ftalosiyen diğerlerinden farklı olarak oda sıcaklığında alkol içinde çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun kationu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyen oluşur.

Kovalent ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi; metalik ftalosiyenin molekülü arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşımasıdır.

Ftalosiyeninler genel olarak suda çözünmezler. Bu ürünler periferel pozisyondaki substitue gruplar sayesinde [28-29], sulfonik asit veya karbonik asit gibi gruplarla suda çözünür hale getirilirler [30]. Bu tür bir sentez yöntemiyle elde edilen ftalosiyeninlerde ise izomer karışımları oluşmakta ve izomer ayırması da oldukça güç veya mümkün olamamaktadır. İzomer karışımından etkilenmemek amacıyla, periferel pozisyonda herhangi bir grup içermeyen, fakat metal üzerinde aksiyal koordine olmuş, suda çözünürlük sağlayan gruplar içeren, ftalosiyeninlerin sentezi gerçekleştirilmiştir.[31]

Elektrovalent ftalosiyeninlerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşın kovalent türde olanlar 1-klornaftalen gibi bazı organik çözücülerde çözünürler.

Ftalosiyenin molekülündeki benzen halkalarına hacimli substituentler takılması kristal haldeki moleküllerarası etkileşimlerin zayıflamasına neden olmakta ve dolayısıyla organik solventlerdeki (özellikle polar olmayan solventler) çözünürlüklerini belirgin bir şekilde artırmaktadır.

Metalli ftalosiyeninlerde, metal iyonu türünün fiziko-kimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır. Makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri, kompleks olarak bağlanmış metalin tabiatına bağlıdır.

Ftalosiyeninler kimyasal ve termal kararlılığa sahiptir. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli oksitleyici reaktiflerle (nitrik asit, potasyum permanganat, dikromat veya seryum tuzları) muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşerek makrohalka bozunur. Fakat benzen halkalarına Nitro, siyano grupları, triflorometil, triflorometiltio gibi flor içeren substituentler, fenilsulfonyl gibi elektronegatif gruplarla ftalosiyeninlerin yükseltgen maddelere karşı stabilitesi artırılabilir [32].

Ftalosiyeninler kolaylıkla sülfolanır fakat nitrik asitte bozduklarından nitrolanamazlar.

2.5. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Klasik yöntem olarak süstitüentsiz ftalosiyenin türleri, derişik sülfürük asitte veya süblimasyon ile hazırlanan çözeltilerinin su veya buz ile yeniden çöktürülmesiyle saflaştırılır. Fakat diğer yandan bu yöntem substitüe ftalosiyeninler için kullanılan yöntemler değildir. Bunun sebebi ise bu bileşiklerin sülfürük asitli ve yüksek sıcaklık ortamında bozunmalarıdır. Diğer yandan bu bileşiklerin çözüme problemlerinin olmasından dolayı kristallendirme ve kromatografi ile saflaştırmak mümkün olmamaktadır.

Çözünebilen ftalosiyeninlerde ise ekstraksiyon ve kromatografi ile saflaştırmak mümkündür [33].

Çözünürlüğü arttırıcı yan grupların olması durumunda ise çeşitli saflaştırma teknikleri kullanılabilir. Bu teknikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Amino grubu ihtiva eden ftalosiyeninler, derişik HCl' de çözülür, daha sonra seyreltik baz çözeltileri ile yeniden çöktürmek mümkün olabilir. Bu yöntemde, bazen safsızlıklarda çözünebilmektedir.
- Alümina kolondan uygun çözücülerle elüe etmek suretiyle yapılabilir.
- Silika jel doldurulmuş kolondan normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasıyla yapılabilir.
- Jel permitasyon yöntemi uygulanabilir.
- Çeşitli çözücüler ile yıkamak suretiyle yapılabilir.
- Sıcak ekstraksiyonla yapılabilir.
- Süblimasyon tekniđi uygulanabilir.

- Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile yapılabilir [34].

Ftalosiyanın kuvvetli agregasyon özelliğinden dolayı kromatografik yöntemler uygulanırken zorluklar yaşanır. Agregasyona uğrayan ftalosiyanın TLC ve kolon bantlarının birbirine girmesinden dolayı maddenin ilerlemesine engel olur. Uygulanan en iyi yöntemlerden biri vakumlu sıvı kromatografisidir. Fakat oldukça yorucu ve elüsyon zamanı yavaştır. Jel-permütasyon kromatografisinde ise polimerik ftalosiyanın küçük molekül ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkaması muhtemeldir [35].

2.6. Ftalosiyanın Agregasyon Özellikleri

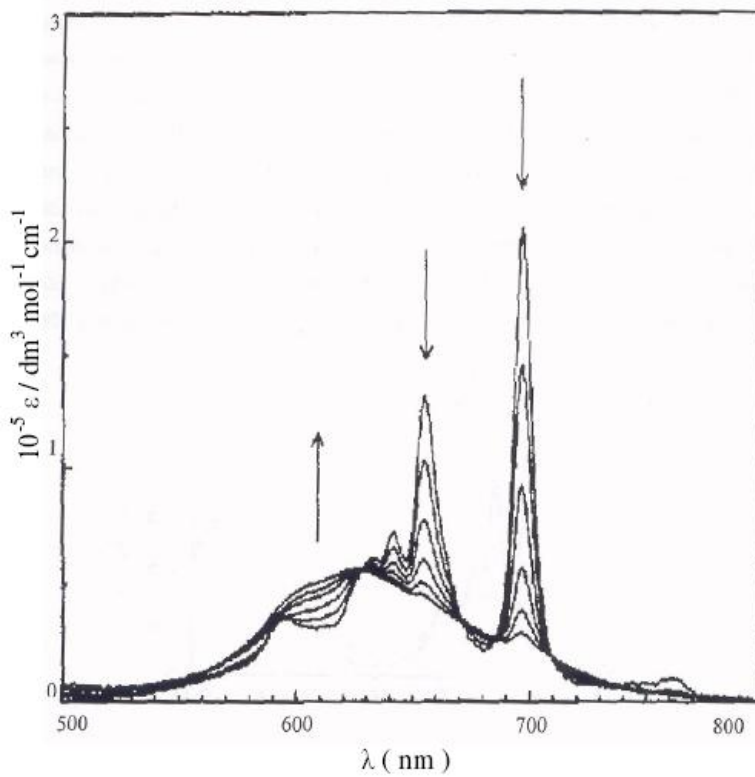
İki veya daha fazla ftalosiyanın halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri sayesinde üst üste istiflenmesine agregasyon denir. Ftalosiyanın agregasyona uğramasına bazı faktörler etki eder. Bunlar:

- Çözücü etkisi
- Konsantrasyon etkisi
- Faz hali(katı, sıvı, gaz)
- Merkez iyonun atom ağırlığının artması
- Sıcaklık
- Merkez iyonun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması
- Ftalosiyanın metalsiz ya da metalli ftalosiyanın oluşu ve makrosiklik birim içeren ftalosiyanın için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali tuzlarıdır [36].

Ftalosiyanın agregasyona uğraması kullanılan çözücünün polarlığı ya da dielektrik sabiti büyüdükçe artar. Polar çözücü kullanıldığında UV-vis spektrumunda

17 monomer yapılı ftalosiyaninlerin 720 nm' deki şiddetli piklerin yoğunluğu azalırken 630 nm' deki piklerin yayvanlığı ve şiddeti artar. Fakat çözücü apolar olduğunda UV-vis spektrumunda 720 ve 670 nm' de hemen hemen aynı yükseklikte iki bant gözlenir.

2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(3,7-dimetiloktoksi)ftalosiyaninin (PcH_2) dodekan çözücüsünde farklı konsantrasyondaki absorpsiyonları incelenmesi suretiyle deneysel çalışmalar yapılmıştır. (Şekil 2.12)

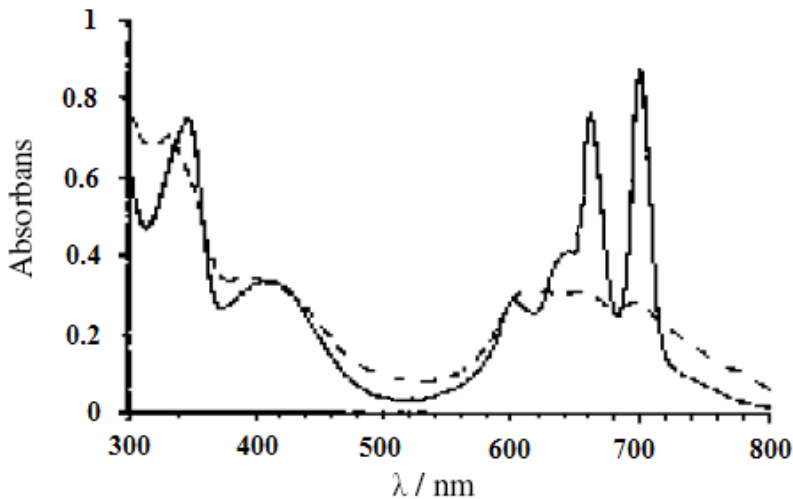


Şekil 2.12. H_2Pc 'nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı Uv-vis spektrumu konsantrasyon aralığı (7.74×10^{-6} - 4.89×10^{-4} M). Okların yönü konsantrasyon artışı göstermektedir.

Dielektrik sabiti oldukça düşük olmasından dolayı dodekan seçilmiş ve böylece çözücüden kaynaklanan agregasyon etkisi engellenmiştir. Ftalosiyanin çözeltisinin konsantrasyonu arttırıldığında 697 ve 655 nm' deki Q bandlarına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 620-625 nm' deki pikin şiddetinde ve yayvanlığında artış olur. Sebebi ise konsantrasyon azaldığı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin azalmasıdır [37].

Lever ve çalışma arkadaşları ise agregasyon üzerine sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Oda sıcaklığında Q bandlarını 670 ve 720 nm civarına monomer şeklinde, $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar soğuttuklarında bu bandların 650 nm civarındaki yükseklikleri azalmış ve yayvan dimerler halinde gözlemlenmiştir. Bir diğer çalışma ise Nolte ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Şekil 2.13' de gösterilen metallsiz ftalosiyanınin $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' deki UV-vis spektrumunu aldıklarında yaklaşık 614 nm de yayvan bir band gözlemlenmiştir. Bu band maddenin dimer olduğunu göstermektedir. Sıcaklık $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye çıkartıldığında UV-vis spektrumunda yaklaşık 661 nm ve 700 nm de yaklaşık aynı yükseklikte iki pik görmüşlerdir.

Bu sonuç sıcaklık artırıldığında agregasyonun azaldığını ve yapının monomer forma döndüğünü göstermektedir (Şekil 2.13) [38].



Şekil 2.13. Metallsiz ftalosiyanınin kloroformda farklı sıcaklıklarda (---) $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve (-) $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de elektronik absorpsiyon spektrumu

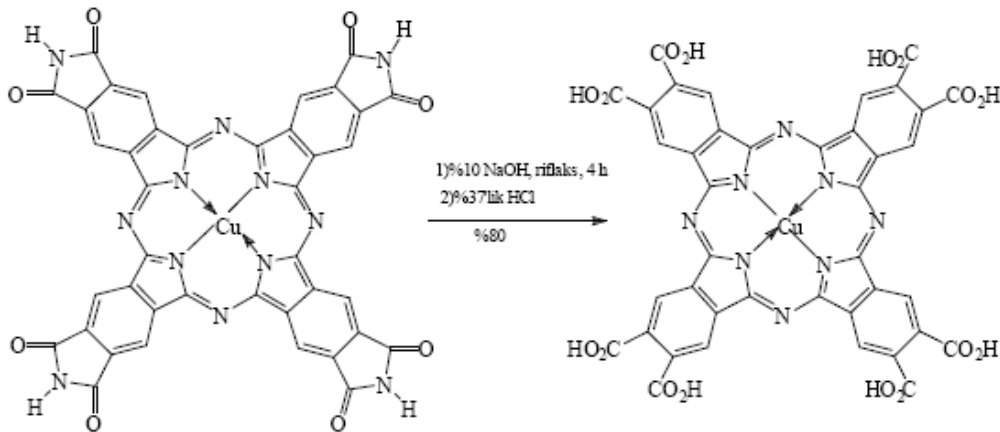
Substituent olarak makrosiklik grup içeren ftalosiyanınlerin bulunduğu çözelti ortamına alkali ya da toprak alkali tuzları ilave edildiğinde tuzdaki metal katyonunun iyon çapı makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonu iki ftalosiyanınin molekülü arasında bulunacak şekilde makrosiklik kaviteye yerleşir. Böylece dimer ya da oligomer oluşturmak suretiyle, ftalosiyanınin agregasyona uğramasına sebep olur [36,39].

2.7. Ftalosiyeninlerin Reaksiyonları

Yapısal olarak oldukça kararlı bileşikler oldukları için, ftalosiyeninlerin makrosiklik yapıları kimyasal reaksiyonlar sırasında değişikliğe uğramaz. Ftalosiyeninlerin reaksiyonları genelde diğer ftalosiyenin bileşiklerinin senteziymiş gibi düşünülür.

2.7.1. Substituentlerle olan reaksiyonlar

Ftalosiyeninler, içerdikleri farklı periferel substituentlerden dolayı birçok kimyasal reaksiyona maruz kalabilirler. Örneğin, imid birimleri içeren ftalosiyenin önce NaOH daha sonra HCl ile hidrolitik parçalanmasıyla okta karboksilik asit ftalosiyenin elde edilir (Şekil 2.14) [40].



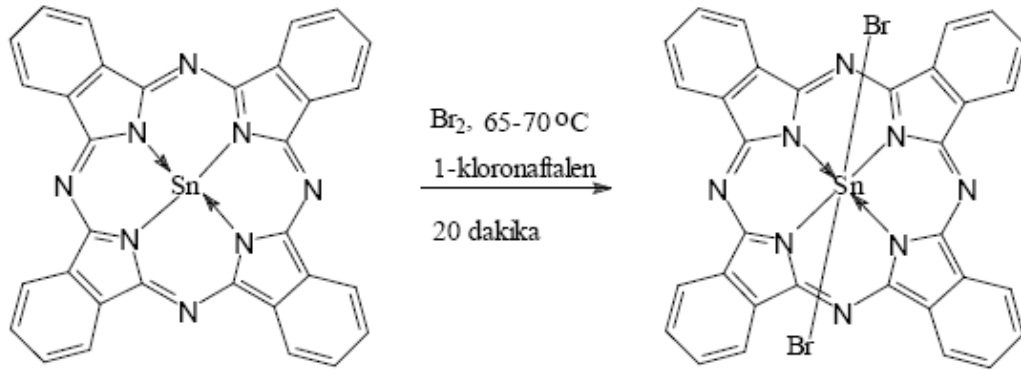
Şekil 2.14. Ftalosiyeninlerin substituentlerle olan reaksiyonu

2.7.2. Merkezi metal atomunun oksidasyonu ile olan reaksiyonlar

Merkez metal atomunun reaksiyonları, metalin özelliklerine çok bağlıdır. Merkez metal atomunun kimyasal yapısı bazen ftalosiyenin makrosikliği tarafından etkilenir ve oksidasyonu hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilir.

Kimyasal oksidasyon, oksijen, tanyonil klorür, halojenler ve siyanojen ile mümkün olabilir. Merkez iyonuna, aksiyal ligandlara ve periferel substituentlere bağlı olarak oksidasyon değişmektedir. Merkez iyonunun oksidasyonu Q bandlarında hafif bir

batokromik kaymaya neden olur. Örneğin, PcSn (II) ve Br₂ karışımı 1-kloronaftalenli ortamda 65-70 °C' de 20 dakika ısıtılırsa parlak mavi toz ürün PcSn (IV) elde edilir (Şekil 2.15) [41].



Şekil 2.15. Ftalosiyanın merkezi metal atomu ile olan reaksiyonları

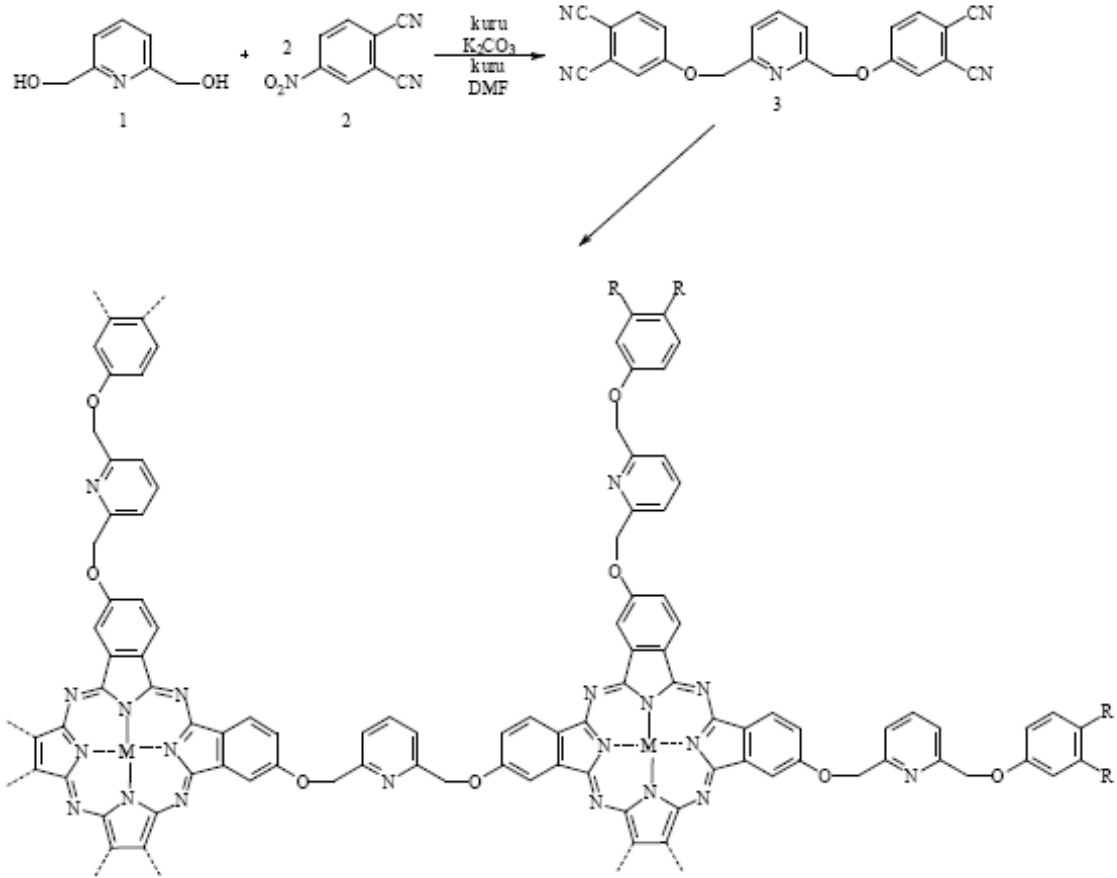
2.7.3. Katalitik reaksiyonlar

Ftalosiyaninler hem katalitik hem de fotokatalitik özelliklere sahiptir. İlave aksiyal Ligandları bağlama yeteneğine sahip geçiş metal ve metal kompleksleri, oksijen yakalayıcılar olarak, epoksitlenmelerin oksidasyon katalizörleri olarak, alkenlerin ketonlara oksidasyonlarında, aldehitlerin asitlere ya da peroksi asitlere oksidasyonunda, fenollerin ve tiollerin oksidasyonunda, hidroperoksitlerin ayrışma katalizörleri olarak ve halojenlendirme için katalizör olarak kullanılır. Platin kompleksler gibi kapsamlı elektron kabuğuna sahip düzlemsel kompleksler de katalitik özellikler gösterirler [42,43].

2.7.4. Polimerik reaksiyonlar

Ftalosiyanın ihtiva eden polimerleri üretmek için birkaç alternatif vardır. En kolay yöntem, polistiren gibi bir polimer zincirine bir yan grup vasıtasıyla bir ftalosiyanın bağlanmasıdır. Yalnızca demir atomu, oksijen ile dimerik bir köprü oluştururken, pirazin, tetrazin, disiyanobenzen ve siyanid gibi bidentat ligandlar ile polimer vermek üzere bazı geçici metallerine başlanabilir [44,45].

Bir diğerk alternatif yöntem ise ftalosiyanimleri düzlemsel makrosiklikler yolu ile polimerize etmektir. Ftalosiyanimin polimeri elde etmek için üçüncü yöntem ise taç eter ya da makrosiklikler arasındaki köprü üniteleri şeklinde dioksi-para-fenilen gibi diğerk grupların kullanılmasıdır [46]. Şekil 2.16’da ftalosiyanimlerin polimerik reaksiyonları verilmiştir.



Şekil 2.16. Ftalosiyanimlerin polimerik reaksiyonları

BÖLÜM 3. UYGULAMA ALANLARI

3.1. Boyama

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

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyanıninler tekstil dışında dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanınin üreilmektedir.

3.2. Reaksiyon Katalizleme

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

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

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

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

CoPc'li karbon elektrotlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbon monoksit'e daha sonra da karbon monoksit'in metanole elektrokimyasal indirgenmesi, SnPc ile kükürt dioksit'in yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-t-SO₃H kullanarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır.

3.3. Analiz

Birçok poliaromatik hidrokarbonlar kanser yapıcıdır. Endüstride uygulanan reaktif boyama yöntemiyle pamuk üzerine bağlanmış ftalosiyanim boyaların bu cins

maddeleri adsorplama özellikleri vardır. Bu özellikleriyle su kirliliği analizlerinde kullanılırlar.

3.4. Kromatografik Ayırma

Aromatik bileşikler ftalosiyanimler üzerine çok iyi şekilde adsorplanırlar. Bu özellikten yararlanılarak silikajelin ftalosiyanimlerle kaplanmasıyla oluşturulan sabit faz üzerinde aromatik bileşikler kromatografi yöntemiyle ayrılabilirler.

3.5. Nükleer Kimya

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

3.6. Fotodinamik Terapi

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

Porfirin ve ftalosiyanimlerin absorpladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olması bazı sınırlamalar getirmektedir. Fototerapi uygulanan hastanın kendini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir. Vücuda verilen fotohissedici maddenin vücutta yayılmasını önlemek için izotiyosiyanat gruplar bulunduran yeni

foto hissedici maddeler sentezlenmiştir. Bu yeni tip maddeler kanser hüresine uygun olarak seçilen antikorun amin gruplarına bağlanmakta ve böylece ftohissedici antikorla adreslenmektedir. Ftohissedici takılı antikor vücuda verildiğinde bütün vücuda ya da bölgeye yayılmadan tümör hücrelerine toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer işini uygulandığında oluşan singlet oksijen kanserli hücreleri yok eder. Böylece, hasta güneş ışığı almış bile olsa diğer hücrelerde bir hasarlanma olmaz.

3.7. Elektrokromik Görüntüleme

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

Ftalosiyanın türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar.

En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyanimler nadir toprak metallere (lantanidler) bisftalosiyanimleridir, Bu komplekslerin direk sentezleriyle genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 olan nötral mavi bir ürün elde edilebilir. Nötral mavi ürün, LnPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgeme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]$ anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanid bisftalosiyanimine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanim halkasındaki π elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde özetlenebilir:

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

toprak metallerinin monoftalosiyenin kompleksleriyle yapılan elektrokimyasal çalışmalarda bisftalo siyaninlerle birlikte eletrokromik bileşikler olarak kullanabilecekleri görülmüştür.

3.8. Optik Veri Depolama

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

3.9. Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyeninler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksitleri (NO) gibi gazlar ve organik çözücü buharlarını hissederler.

3.10. Diğer Alanlar

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

3.11. Gelecekteki Alanlar

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

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

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

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

BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM

4.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

4.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Petrol eteri, metil alkol, etil alkol, aseton, DMF (Dimetilformamid), THF (Tetrahidrofuran), potasyum karbonat, sodyum sülfat, kinolin, asetonitril, N,N-Dimetilaminoetanol, 2-propanol, çinko asetat, kobalt(II) klorür, bakır (II) klorür, 4-nitroftalonitril, silika jel, metanol, kloroform, hegzan-1-ol, 2, 3, 5, 6- tetraflorofenol, DBU (1,8-diazabisiklo[5,4,0] undeka-7-ene), 2-kloroetilklorür, salisilaldehit, trietilamin, sephadex

4.1.2. Kullanılan cihazlar

Infrared spektroskopisi	: ANTI UNICOM-Mattson 1000
Ultraviyole-visible spektroskopisi	: UNICOM UV-2
¹ H-NMR	: Bruker 300
¹³ C-NMR	: Bruker 3500
Floresans spektroskopisi	: JASCO FP-777W

4.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

4.2.1. 6-(2,3-Disiyanofeniltiyo)-heksil-2-kloroasetat (1)

Yaklaşık 1,0 gr (3,84 mmol) kadar 3'-(1-hidroksiheksiltiyo)-1,2-disiyanobenzen ve 0,32 ml trietilamin oda sıcaklığında 20 ml THF içinde çözüldü. Karışım bir buz banyosuna konuldu. 0,45 ml (0,42 mmol) 2- kloroetilklorür, -5°C'de karışan çözeltiye damla damla eklendi. Karışım 0°C'de 3 saat, oda sıcaklığında 12 saat ve

son olarak 30°C'de 1 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı suya dökülüp, çökelek süzüldü ve bol suyla yıkandı. Vakum altında 12 saat kurutuldu. CHCl₃:MeOH (100:5) karışımında silika jel üzerinde kolon kromatografisi uygulandı. Kromatografiden sonra 6-(2,3- Disiyanofeniltiyo)-hegzil-2-kloroasetat'ın saf hali elde edildi ve vakum altında kurutuldu.

Verim = % 81,8 (1,05 g)

E.N = 82 °C

M_A (C₁₆H₁₇ClN₂O₂S) = 336,07 g/mol

Tablo 4.1. (1)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik %	57,05	5,09	8,32	9,52
Pratik	56,57	5,12	8,24	9,44

4.2.2. 6-(2,3-Disiyanofeniltiyo)-hegzil-2-benzofuranat (2)

50 ml asetonitril içinde 0,49 gr (3,56 mmol) kadar K₂CO₃, 0,38 ml (3,56 mmol) salisilaldehit'e eklendi. Karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı ve 40°C'de 1 saat ısıtıldı. Yaklaşık 1,0 gr 6-(2,3- Disiyanofeniltiyo)-hegzil-2-kloroasetat (1), karışıma oda sıcaklığında eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığında 1 saat devam ettirildi. 6 saat boyunca reflüks ettirildi. Ürün 100 ml su içine döküldü. Çöken kısım süzüldü ve bol suyla yıkandı. Vakum altında 40°C'de kurutuldu ve etanol ile kristallendirildi.

Verim = % 82,6 (1,04 g)

E.N = 82 °C

M_A (C₂₃H₂₀N₂O₃S) = 404,12 g/mol

Tablo 4.2. (2)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik %	68,30	4,98	6,93	7,93
Pratik	67,87	4,43	6,54	7,67

4.2.3. 3,10,17,24-Tetrakis-{6-(-benzofuran-2-karboksilat)-hekziltiyo} - ftalosiyanimato çinko (II) ZnPcBzF (3)

(0.150g, 0,405 mmol) (2)'nin, (0,019 gr, 0,107 mmol) susuz Zn (O₂CMe)₂'nin, 0,05 cm³ DBU'nun ve (0,2 ml) N,N-dimetil amino ethanol'ün karışımı kapalı bir tüpte 6 saat 150- 160°C'de (N₂ altında) reaksiyona sokulur. Oda sıcaklığına düşürüldükten sonra elde edilen katı, MeOH, MeCN, PrOH ile iyice yıkanır ve safsızlıkların giderilmesi amacıyla filtre temiz kalana kadar süzülür.

Mavi-yeşil ürün silika jel ile kolon kromatografisinde CHCl₃:MeOH (9:1 v/v) çözücüsü kullanılarak ayrıştırılır. Kolon kromatografisinden sonra viskoz olan yeşil yağmsı (3) Sephadex'ten (THF:CHCl₃ 1:2 v/v) elde edilir ve vakumda kurutulur.

Verim = % 22,7 (0,06 g)

E.N = > 200 °C

M_A (C₉₂H₈₀N₈O₁₂S₄Zn) = 1683,34 g/mol

Tablo 4.3. (3)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik %	65,64	4,79	6,66	7,62
Pratik	65,23	4,45	6,73	7,43

4.2.4. 3,10,17,24-Tetrakis-{6-(-benzofuran-2-karboksilat)-hekziltiyo}- ftalosiyanimato bakır (II) CuPcBzF (4)

(0.150g, 0,405 mmol) (2)'nin, (0,014 gr, 0,107 mmol) susuz CuCl₂'nin, 0,05 cm³ DBU'nun ve (0,2 ml) N,N-dimetil amino ethanol'ün karışımı kapalı bir tüpte 6 saat 150- 160°C'de (N₂ altında) reaksiyona sokulur. Oda sıcaklığına düşürüldükten sonra elde edilen katı, MeOH, MeCN, PrOH ile iyice yıkanır ve safsızlıkların giderilmesi amacıyla filtre temiz kalana kadar süzülür.

Mavi-yeşil ürün silika jel ile kolon kromatografisinde $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$ (9,1 v/v) çözücüsü kullanılarak ayrıştırılır. Kolon kromatografisinden sonra viskoz olan yeşil yağimsı (4) Sephadex'ten ($\text{THF}:\text{CHCl}_3$ 1:2 v/v) elde edilir ve vakumda kurutulur.

Verim = % 24,2 (0,04 g)

E.N = 200 °C

$M_A (\text{C}_{92}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Cu}) = 1681,47 \text{ g/mol}$

Tablo 4.4. (4)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik %	65,72	4,80	6,66	7,63
Pratik	65,18	4,65	6,54	7,48

4.2.5. 3,10,17,24-Tetrakis-{6-(-benzofuran-2-karboksilat)-hekziltiyo}-ftalosiyanimato galyum (III) GaPcBzF (5)

(0,150g, 0,405 mmol) (2)'nin, (0,018 gr, 0,107 mmol) susuz GaCl_3 'nin, $0,05\text{cm}^3$ DBU'nun ve (0,2 ml) N,N-dimetil amino ethanol'ün karışımı kapalı bir tüpte 6 saat 150- 160°C'de (N_2 altında) ısıtılır. Oda sıcaklığına düşürüldükten sonra elde edilen katı, MeOH, MeCN, PrOH ile iyice yıkanır ve safsızlıkların giderilmesi amacıyla filtre temiz kalana kadar süzülür.

Mavi-yeşil ürün silika jel ile kolon kromatografisinde $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$ (9:1 v/v) çözücüsü kullanılarak ayrıştırılır. Kolon kromatografisinden sonra viskoz olan yeşil yağimsı (5) Sephadex'ten ($\text{THF}:\text{CHCl}_3$ 1:2 v/v) elde edilir ve vakumda kurutulur.

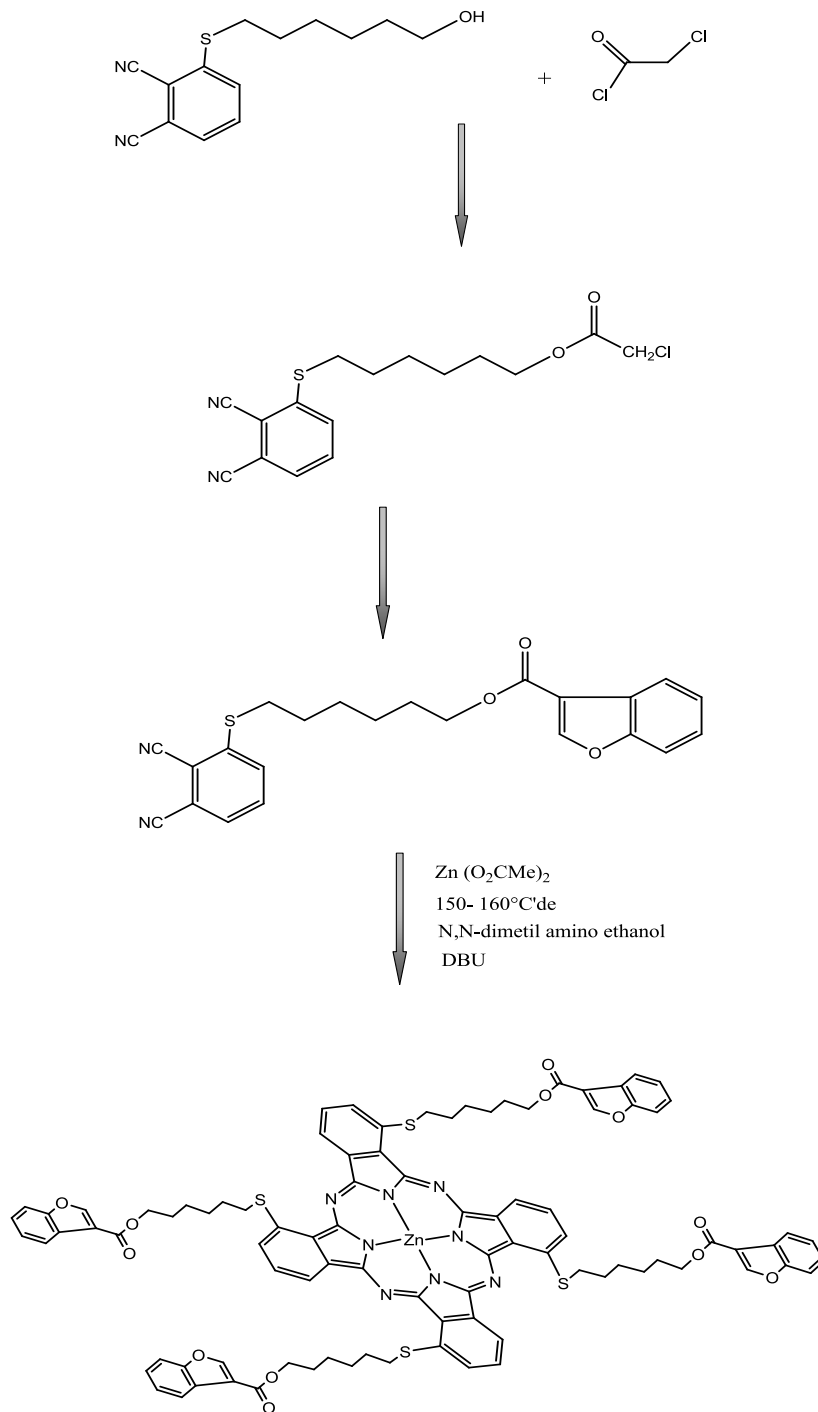
Verim = % 23,1 (0,05 g)

E.N = >200 °C

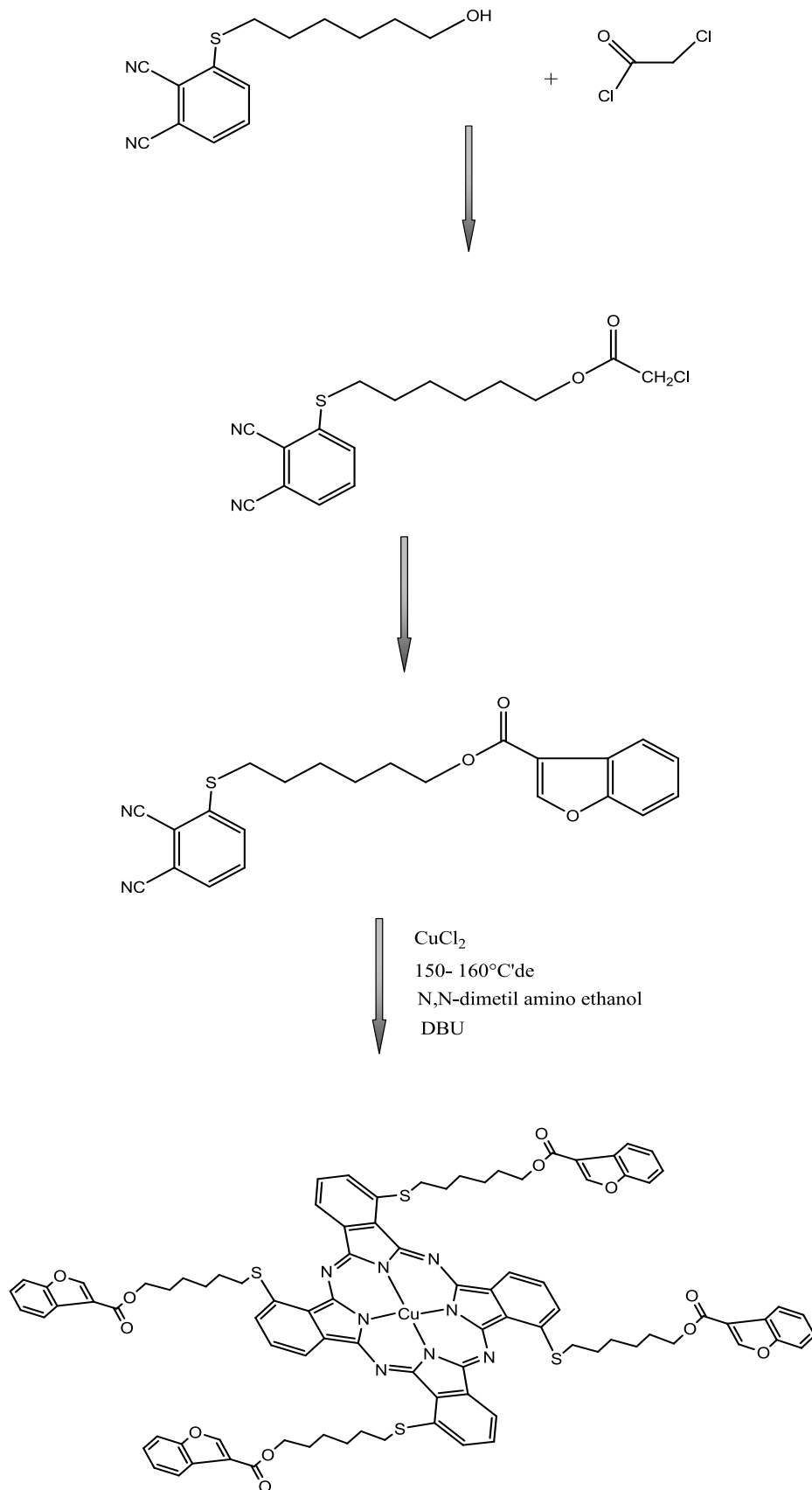
$M_A (\text{C}_{92}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{S}_4\text{GaCl}) = 1723,10 \text{ g/mol}$

Tablo 4.5 (5)'e ait elementel analiz sonuçları

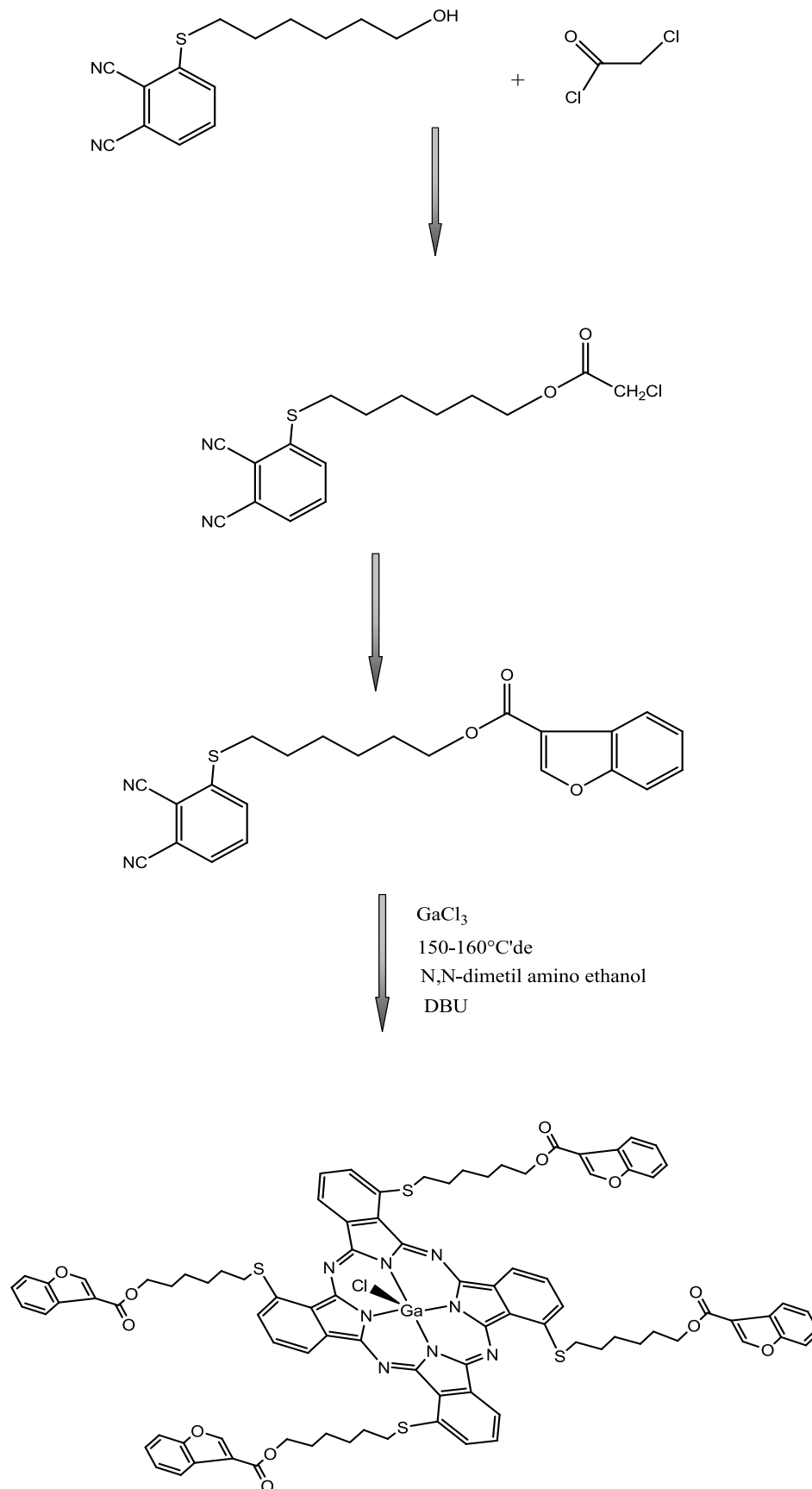
Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik %	64,13	4,68	6,50	7,44
Pratik	63,78	4,34	6,45	7,38



Şekil 4.1. 3,10,17,24-Tetrakis-{6-(benzofuran-2-karboksilat)-hekziltiyo}-ftalosiyaninato çinko (II) ZnPcBzF (3) oluşum reaksiyonu



Şekil 4.2. 3,10,17,24-Tetrakis-{6-(-benzofuran-2-karboksilat)-hekziltiyo}- ftalosiyano bakır (II) CuPcBzF (4) oluşum reaksiyonu



Şekil 4.3. 3,10,17,24-Tetrakis-{6-(benzofuran-2-karboksilat)-hekziltiyo}-ftalosiyaninato galyum (III) GaPcBzF (5) oluşum reaksiyonu

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, 3'-(1-hidroksihekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen ve THF içinde çözülmesiyle 6-(2,3-Disiyanofeniltiyo)-hekzil-2-benzofuranat elde edildi.

Silikajel üzerinden kolonda saflaştırılan 6-(2,3-Disiyanofeniltiyo)-hekzil-2-benzofuranat maddesi metal tuzlarıyla (susuz) CuCl_2 , GaCl_3 , $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CMe})_2$ tuzları ile uygun solvent ortamda ve uygun reaksiyon şartlarında metalli ftalosiyaninlere geçilmiştir. 6-(2,3-Disiyanofeniltiyo)-hekzil-2-benzofuranat ligandının IR Spekturumunda Ar-H bandları $3150\text{-}3074\text{ cm}^{-1}$ 'de çıkmıştır. Alifatik- CH_2 bantları 2939 cm^{-1} 2836 cm^{-1} 'da çıkmıştır. Ligandaki -CN gruplarına ait keskin bandı 2231 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Ar -C = C- bandı 1590 cm^{-1} 'de çıkmıştır. COOR bantları 1741 cm^{-1} 'de, Ar-S- CH_2 bantları 1300 cm^{-1} 'de çıkmıştır.

(2) maddesine ait IR spektrumu Şekil A1'de gösterilmiştir.

(2) Maddesinin DMSO-d_6 'da alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda spektrum değerleri Şekil A2 şeklinde gösterilmiştir.

$^1\text{H NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{-DMSO}$) d: 7,94 (dd, 1H, orto Ar-S-), 7.68–7.58 (s, izomer, 1H, orto CN ve dd, 1H, orto CN ve Ar-H, Fenil H6), 7.06–7.19 (multiplet, benzofuran 5 H), 4.13 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OCO}$), 3.28 (DMSO, CH_3), 3,10 (t, 2H, -S- CH_2 -), 2.50 (DMSO, H_2O), 1.65–1.56 (multiplet, 4H, -O- CH_2CH_2 - ve -S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.40–1.20 (multiplet, 4H, -O $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - ve -S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$).

(2) Maddesinin DMSO-d_6 'da alınan $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda spektrum değerleri Şekil A3 şeklinde gösterilmiştir.

^{13}C NMR ([300 MHz, d, D6]-DMSO): 169.2 (C=O, ester), 160.7 (O–C–Ar–H (Bz), 145,3 (O–C2 (furan), 136.9 (Bz1, Ar–S), 134.5, 132.2, 130.9 (Bz1), 128.2, 125.2, 122.2 (Bz, Benzofuran C4, C5, C6), 116.6 (Ar–C, orto Ar–S), 116.5 (–CN), 115.0 (CN), 114.6 (Bz1, Ar– C–CN), 65.9, 65.2 (CH₂OCO), 40.9 (DMSO, CH₃), 40.7 (S–CH₂), 32.1 (SCH₂CH₂), 28.5 (OCH₂CH₂), 28.2 (SCH₂CH₂), 25.3 (CH₂CH₂CH₂O) ppm.

Çok keskin renkli ve π -elektronlarınca zengin ftalosiyanimler görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyanimlerin, bilinen organik çözücülerde 10^{-4} - 10^{-5} M konsantrasyonlarda yapılan UV-vis ölçümlerinde, Q bantları olarak adlandırılan şiddetli π - π^* geçişleri 600-750 nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metallsiz ve metalli ftalosiyanimleri ayırt etmek için de karakteristik bir bölgedir. Metallsiz ftalosiyanimler 600-750 nm aralığında eşit iki bant verirler. Çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak spektrum üzerinde farklılıklar meydana gelmektedir.

16π elektronuna sahip ftalosiyanim gövdesi hiperkonjugasyonda dikkate alınarak iki türlü π - π^* geçişleri 600-750 ve 320-400 nm arasında, genelde hetero atomlara bağlı olarak n - π^* omuz şeklinde görülmektedir. Bu bantlar Q ve B bandı olarak adlandırılmaktadır.

3,10,17,24-Tetrakis-{6-(-benzofuran-2-karboksilat)-hekziltiyo}-ftalosiyanimato çinko (II) ZnPcBzF (**3**) maddesine ait IR spektrumu Şekil A4'de gösterilmiştir. Ligand'ta 2231 cm^{-1} 'de çok şiddetli ve keskin çıkan –CN piki ftalosiyanim oluşumuyla beklendiği gibi kaybolmuştur. (**3**) maddesinin KBr hücresinden çekilen IR Spekturumunda Alifatik-CH₂ bandları 2909 - 2856 cm^{-1} 'de, COOR bantları 1743 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Ar –C = C- bandı 1623 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Ar-S-CH₂ bantları 1296 cm^{-1} 'de çıkmıştır.

(**3**) maddesine ait UV-vis spektrumunda, ftalosiyanim gövdesindeki konjugasyondan dolayı iki tip absorpsiyon (UV) verirler. Bunlar π - π^* geçişlerine aittir. Bu π - π^* lere ilaveten n - π^* geçişlerinde Q bandına bitişik çıkmıştır. Maddeye ait Q-Bandı 708

nm’de omuz bandı 635 nm’de, B-Bandı 335 nm’de beklenildiği şekilde çıkmıştır. (3) maddesine ait UV şekil A5’de gösterilmiştir.

Şekil A14.’de, THF çözeltisi içinde 3-nitrobenzofuran bağlı ZnPc nin eksitasyon ve emisyon spektrumları görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi eksitasyon spektrumu 350 nm de maksimum pik sergilemektedir. Aynı dalga boyunda uyarılması sonucunda emisyon spektrumu geniş ve yapısız maksimum emisyon piki sergilemektedir. Bu bölgedeki emisyon piki 3-nitrobenzofuran türevinden ileri gelmektedir.

Şekil A15.’de, THF içinde hazırlanmış 3-nitrobenzofuran bağlı ZnPc çözeltisinin yüksek dalgaboyu bölgesinde elde edilen eksitasyon ve emisyon spektrumları görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, eksitasyon spektrumu Pc gövdesine ait 620 nm ve 682 nm de iki maksimum sergilemektedir. Çözeltinin 620 nm de uyarılması sonucunda 717 nm de Pc gövdesinden kaynaklan emisyon piki gözlenmektedir.

3,10,17,24-Tetrakis-{6-(-benzofuran-2-karboksilat)-hekziltiyo}-ftalosiyanimato bakır (II) CuPcBzF (4) maddesine ait IR spektrumu Şekil A6’de gösterilmiştir. Ligand’ta 2231 cm^{-1} ’de çok şiddetli ve keskin çıkan –CN piki ftalosiyanın oluşumuyla beklendiği gibi kaybolmuştur. (4) maddesinin KBr hücresinden çekilen IR Spekturumunda Alifatik-CH₂ bandları 2926-2854 cm^{-1} ’de, COOR bantları 1729 cm^{-1} ‘de çıkmıştır. Ar –C = C- bandı 1594 cm^{-1} ’de çıkmıştır. Ar-S-CH₂ bantları 1323 cm^{-1} ‘de çıkmıştır.

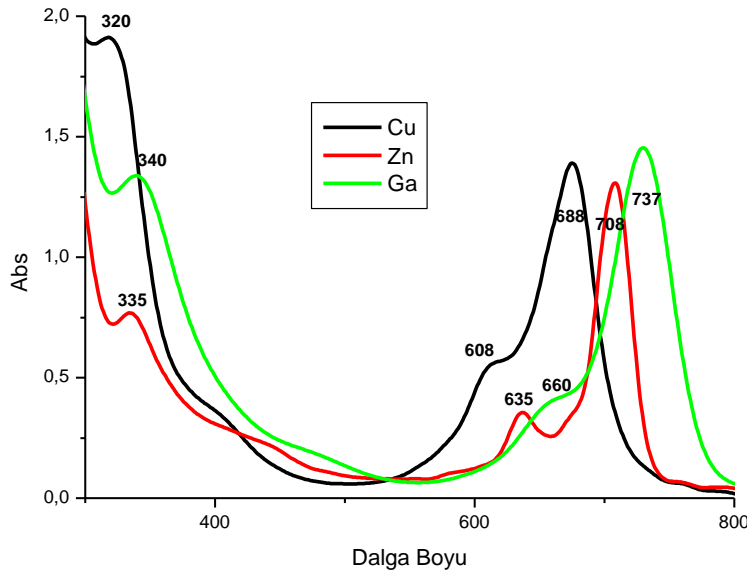
(4) maddesine ait UV-vis spektrumunda, ftalosiyanın gövdesindeki konjugasyondan dolayı iki tip absorpsiyon (UV) verirler. Bunlar π - π^* geçişlerine aittir. Bu π - π^* lere ilaveten n- π^* geçişlerinde Q bandına bitişik çıkmıştır. Maddeye ait Q-Bandı 688 nm’de omuz bandı 608 nm’de, B-Bandı 320 nm’de beklenildiği şekilde çıkmıştır. (4) maddesine ait UV şekil A7’de gösterilmiştir.

3,10,17,24- Tetrakis -{6-(-benzofuran-2-karboksilat)-hekziltiyo}- ftalosiyanimato galyum (II) GaPcBzF (5) maddesine ait IR spektrumu Şekil A5’de gösterilmiştir. Ligand’ta 2231 cm^{-1} ’de çok şiddetli ve keskin çıkan –CN piki ftalosiyanın

oluşumuyla beklendiği gibi kaybolmuştur. (5) maddesinin KBr hücresinden çekilen IR Spekturumunda Alifatik-CH₂ bandları 2926-2856 cm⁻¹'de, COOR bantları 1741 cm⁻¹ 'de çıkmıştır. Ar -C = C- bandı 1559 cm⁻¹'de çıkmıştır. Ar-S-CH₂ bantları 1321 cm⁻¹ 'de çıkmıştır.

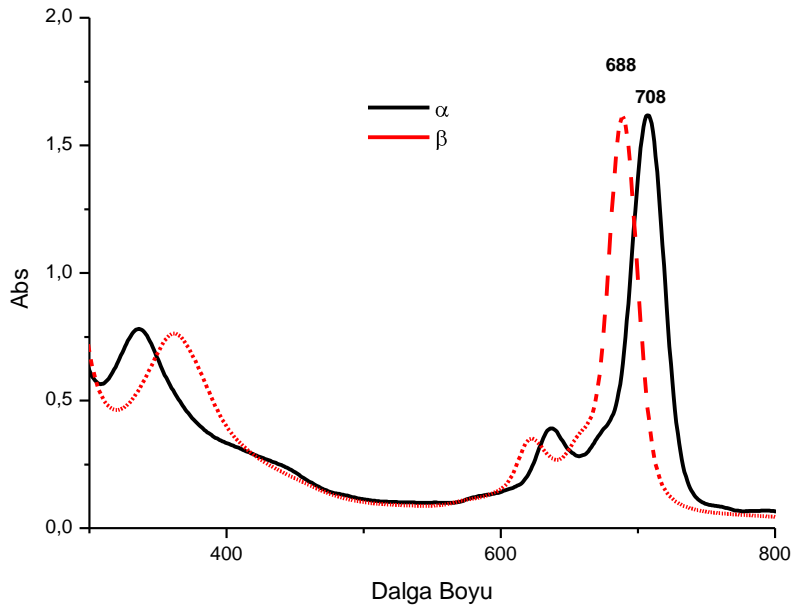
(5) maddesine ait UV-vis spektrumunda, ftalosiyanın gövdesindeki konjugasyondan dolayı iki tip absorpsiyon (UV) verirler. Bunlar π - π^* geçişlerine aittir. Bu π - π^* lere ilaveten n- π^* geçişlerinde Q bandına bitişik çıkmıştır. Maddeye ait Q-Bandı 737 nm'de omuz bandı 669 nm'de, B-Bandı 340 nm'de beklenildiği şekilde çıkmıştır. (5) maddesine ait UV şekil A5.'de gösterilmiştir.

Sülfonil grup içeren ve ftalosiyanınler Q bandını daha yüksek dalga boyuna yani kırmızıya kaydırmakla beraber, buna ilaveten ftalosiyanın halkasının noneperiferal (α) pozisyona bağlanması Q bandını daha da kırmızıya yani yüksek dalga boyuna kaydırmaktadır. Dalga boyunun kırmızıya gitmesi hem fotodinamik terapide, hemde NIR absorban olarak kullanılmasına olanak sağlar. Q bandının kırmızıya doğru kayması sadece sülfonil grubu ve pozisyona bağlı olmamakla beraber kullanılan metalin cinsine bağlı olarak ta daha uzun dalga boyuna kayar. Titanyum, Galyum, Mangan gibi metaller ftalosiyanın moleküllerinin daha uzun dalga boyuna kaymasını sağlar. Şekilde görüldüğü üzere metalin cinsine göre GaPc'ler, ZnPc ve CuPc'e göre daha uzun dalga boyuna kaymıştır.



Şekil 5.1. 3,10,17,24-Tetrakis-{6-(-benzofuran-2-karboksilat)-hekziltiyo}-ftalosiyanimato M (II) MPcBzF (M=Cu, Zn, Ga)' e ait UV-vis karşılaştırması

β pozisyonuna sahip 2,9,16,23-Tetrakis-{6-(-benzofuran-2-karboksilat)-hekziltiyo}-ftalosiyanimato Zn (II) ZnPcBzF [47] ile α pozisyonuna sahip 3,10,17,24-Tetrakis-{6-(-benzofuran-2-karboksilat)-hekziltiyo}-ftalosiyanimato çinko (II) ZnPcBzF (3) 'ün UV-vis spektrumlarını karşılaştırdığımızda α pozisyonuna sahip metalli ftalosiyanimatların Q bandı β pozisyonuna göre yaklaşık 20 nm daha sağa yani kırmızıya doğru kayma göstermiştir.



Şekil 5.2. β ve α pozisyonundaki ZnPc'lerin UV-vis spektrumlarının karşılaştırılması

Nonperiferal-periferal pozisyonda sülfür grubu bağlı ftalosiyanın komplekslerinin özellikle yumuşak metal iyonlarına (Ag^+ ve Pd^{+2}) karşı oldukça duyarlıdırlar. Bunun nedeni yumuşak-yumuşak etkileşiminden dolayıdır. Bu iyonlarla ftalosiyanın komplekslerinin duyarlılığını-koordinasyonunu, titrasyon yaparak UV-vis spektroskopisi yardımıyla gözlemlenir. Genellikle, ftalosiyanın kompleksleri, geniş yüzeylerinden dolayı birbirleriyle etkileşim halindedirler. Bu agregasyona sebep olur. Q bandının şekli, şiddeti kırmızıya veya maviye kayması agregasyon türünü belirlemektedir. Eğer Q bandı maviye kaymış, geniş ve şiddeti azalmışsa, H türü agregasyon (yüz yüze), Q bandı kırmızıya kaymış ise J türü agregasyon (kenar kenara) verir. Ftalosiyanine takılı olan fonksiyonel grup ile ftalosiyanın düzlemi arasındaki açı (α), $54,7^\circ < (\alpha) < 90^\circ$ arasında ise H türü agregasyon, $(\alpha) \approx 54,7^\circ$ ise J türü agregasyon meydana gelir.

(3), (4), (5) ftalosiyanın komplekslerinin metanol içerisinde çözülmüş Pd^{+2} ve Ag^+ çözeltileriyle yapmış olduğu, etkileşimler eklerde gösterilmiştir.

Şekil A7'da (3) kompleksinin 10^{-3} M Pd^{+2} ile etkileşiminde 708 nm'deki monomerik Q bandı 752 nm'ye kaymıştır. Buda monomerik türden dimerik türe geçiş olduğunu

yani agregasyonu göstermektedir. Burada kırmızıya doğru bir kayma gözlemlendiğinden dolayı J türü bir agregasyon söz konusudur. B bandında ise yukarı doğru bir artış gözlemlenmiştir.

Şekil A8'da (3) kompleksinin 10^{-3} M Ag^+ ile etkileşiminde 708 nm'deki monomerik Q bandı 660 nm'ye kaymıştır. Buda monomerik türden dimerik türe geçiş olduğunu yani agregasyonu göstermektedir. Burada maviye doğru bir kayma gözlemlendiğinden dolayı H türü bir agregasyon söz konusudur. B bandında ise aşağı doğru bir azalma gözlemlenmiştir.

Şekil A9'da (4) kompleksinin 10^{-3} M Pd^{+2} ile etkileşiminde 688 nm'deki monomerik keskin Q bandı şiddeti azalarak 635 nm'ye kaymıştır. Buda monomerik türden dimerik türe geçiş olduğunu yani agregasyonu göstermektedir. Burada maviye doğru bir kayma gözlemlendiğinden dolayı H türü bir agregasyon söz konusudur. B bandında ise yukarı doğru bir artış gözlemlenmiştir.

Şekil A10'da (4) kompleksinin 10^{-3} M Ag^+ ile etkileşiminde 688 nm'deki monomerik Q bandı 628 nm'ye kayarak yeni bir bant oluşmasını sağlamıştır. 628 nm'deki bu bant titrasyon sırasında hem artma, hem de azalma göstermiştir. Buda monomerik türden dimerik türe geçiş olduğunu yani agregasyonu göstermektedir. Burada maviye doğru bir kayma gözlemlendiğinden dolayı H türü bir agregasyon söz konusudur. B bandında ise aşağı doğru bir azalma gözlemlenmiştir.

Şekil A11'da (5) kompleksinin 10^{-3} M Pd^{+2} ile etkileşiminde 737 nm'deki monomerik keskin Q bandı şiddeti azalarak 660 nm'ye kaymıştır. Buda monomerik türden dimerik türe geçiş olduğunu yani agregasyonu göstermektedir. Burada maviye doğru bir kayma gözlemlendiğinden dolayı H türü bir agregasyon söz konusudur. B bandında ise aşağı doğru keskin bir azalma gözlemlenmiştir.

Şekil A12'da (5) kompleksinin 10^{-3} M Ag^+ ile etkileşiminde 737 nm'deki monomerik Q bandı 765 nm'ye kaymıştır. Buda monomerik türden dimerik türe geçiş olduğunu yani agregasyonu göstermektedir. Burada kırmızıya doğru bir kayma

gözlemlendiğinden dolayı J türü bir agregasyon söz konusudur. B bandında ise aşağı doğru bir azalma gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] LEZNOFF, C. C. LEVER, A. B. P., Phthalocyanines Properties and Applications, 4, VCH, New York, (1996).
- [2] BYRNE, G. T., LINSTED, R. P. LOWE, A. R., Phthalocyanines Part II. The Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives from ocyanobenzamide and phthalimid, J. Chem. Soc., 1017 (1934)
- [3] ALI, H. VAN LIER, J. E., Metal Complexes as Photo and Radiosensitizers, Chem. Rev., 99 2379-2450. (1999)
- [4] CLAESSENS, C. G., GONZALEZ-RODRIGUEZ, D. and TORRES, T., Subphthalocyanines: Singular Nonlinear Aromatic Compounds-Synthesis, Reactivity, and Physical Properties, Chem. Rev., 102835-853 (2002)
- [5] RAUSCHNABEL, J. HANACK, M., New Derivatives and Homologues of Subphthalocyanine, Tetrahedron Lett., 36 1629 (1995)
- [6] CLAESSENS, C.G. ve TORRES, T., Synthesis, Separation and Characterization of the Topoisomers of Fused Bicyclic Subphthalocyanine Dimers, Angew. Chem. Int. Ed., 412561-2565 (2002)
- [7] MARKS, T. J. STOJAKOVIĆ, 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 (1978)
- [8] DAY, V. W., HARKS, T. J. WACHTER, W. A., Large metal ion-centered Template Reactions. Uranyl complex of Cyclopentakis (2-iminoisindoline), J. Am. Chem. Soc., 97 4519-4527 (1975)
- [9] KOBAYASHI, N., TOGASHI, M., OSA, T., ISHII, K., YAMAUCHI, S. ve HINO, H., Low Symmetrical Phthalocyanine Analogues Substituted with Three Crown Ether Voids and Their Cation-Induced Supermolecules, J. Am. Chem. Soc., 118 1073- 1085 (1996)
- [10] LEZNOFF, C. C., SVIRSKAYA, P. I., KHOUW, B., CERYN, R. L., SEYMOUR, P. LEVER, A. B. P., Syntheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methods, J. Org. Chem., 56 82-90 (1991)
- [11] LINBEN, T. G. HANACK, M., Synthesis, Separation and Characterization

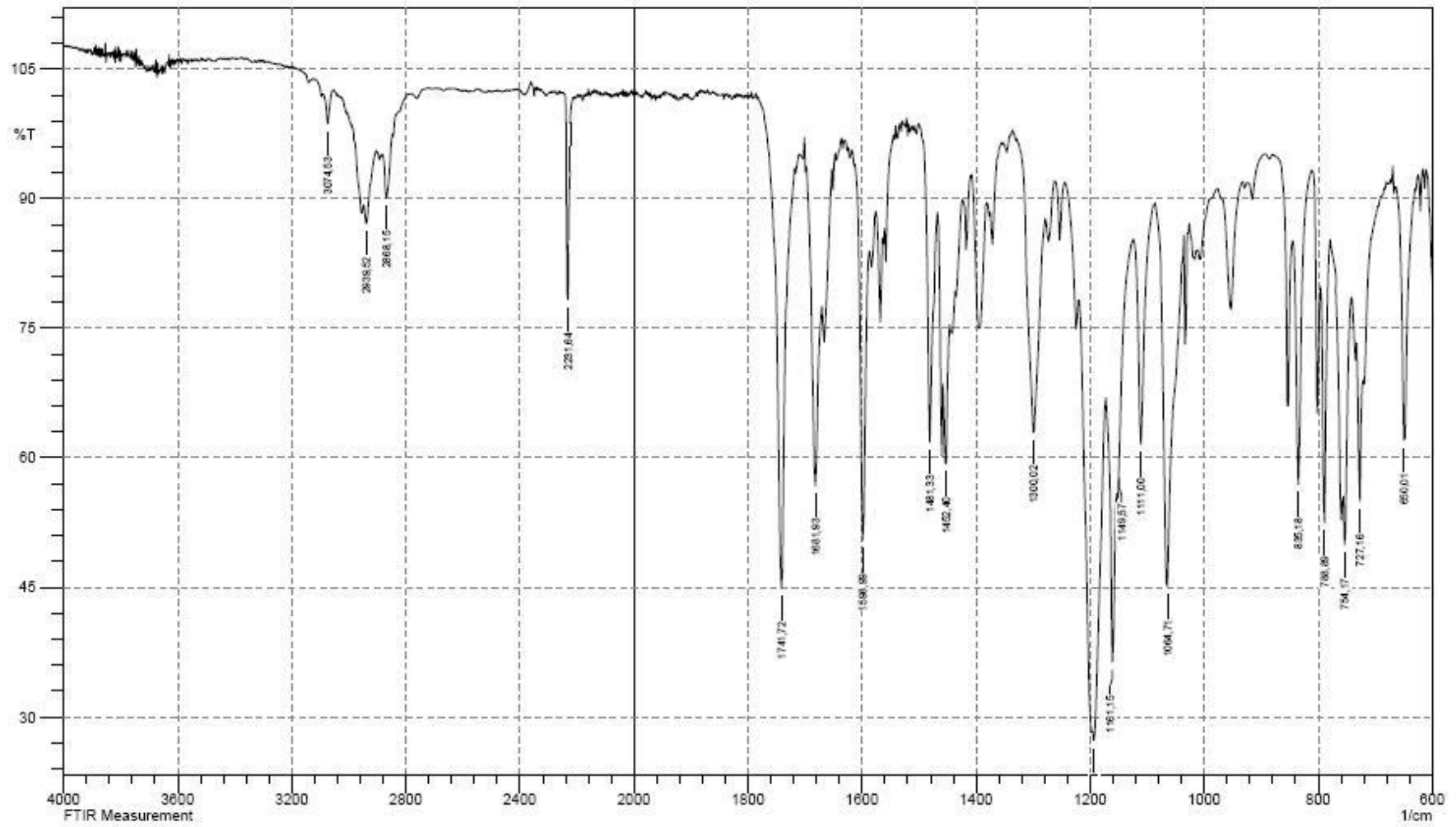
- of Unsymmetrical Substituted Phthalocyanines, *Chem. Ber.*, 127 (1994).
- [12] KENNEDY, B. J., MURRAY, K. S., ZWACK, P. R., HOMBORG, H. KALZ, W., Spin States in Iron (III) Phthalocyanines Studied by Mössbauer, Magnetic Susceptibility and ESR Measurements, *Inorg. Chem.*, 25 2539-2545 (1986)
- [13] SCHMID, G., SOMMERAUER, M., GEYER, M. HANACK, M., in *Phthalocyanines: Properties and Applications: Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Eds., VCH: New York*, 4 1-18 (1996)
- [14] SOMMERAUER, M., RAGER, C. HANACK, M., Separation of 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrasubstituted Phthalocyanines with Newly Developed HPLC Phases, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 10085-10093 (1996)
- [15] QUIA, L., ZHAIA, J., SHENA, Y., GUOB, L., MAB, G., LIUB, Y., MIB, J. QIANB, S., Prepration of A Novel Class of Phthalocyanine Containing Cross-Linked Polymers and Their Thin Films., *Thin Solid Films*, 471 96-99 (2005)
- [16] WÖHRLE, D., BENTERS, R., SUVOROVA, O., SCHNURPFEIL, G., TROMBACH, N. RAÍ, T. B., Synthesis of Structually Uniform Polymeric Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4 491-497 (2000)
- [17] HANACK, M., RENZ, G., STRÖHLE, J. SCHMID, S., Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-Naphthalocyaninato) Iron Compounds and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, *J. Org. Chem.*, 56 3501-3509 (1991)
- [18] KOBAYASHI, N., Optically Active Phthalocyanines, *Coord. Chem. Rev.*, 219-221 99-123 (2001)
- [19] DULOG L., GITTINGER A. *Macromolekulare Chemie, Macromolekulare Chemist an Physics* 194: 394 (1993)
- [20] WÖHRLE D., MEYER G., WAHI B. 1985 *Macromolekulare Chemie, Macromolekulare Chemist an Physics*, 181: 2127 (1993)
- [21] COOK M.J., DUNN A.J., HOWE S.D., THOMSON A.J., HARRISON K.J.. *Journal Of The American Chemical Society, Perkin Transactions* 1, 2453 (1988)
- [22] STILLMAN, M.J.; NYOKONG, T., : “Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines. Part I. Complexes of the Dianion”, *Phthalocyanines Properties and Applications*, ed. LEZNOFF, C.C. and LEWER, A.B.P., VCH, 3, 139-289 (1989)
- [23] IYECHIKA, Y.; YAKLISHI, K.; IKEMETO, I. And KURODA, H., : “Structure of Lead Phthalocyanine”, *Acta Cryst.*, B38, 766-770 (1982)

- [23] DABAK, S. : “Yarı Simetrik Ftalosiyanin Komplekslerinin Sentezi”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 5-40 (1996),
- [24] MCKEOWN, N.B. : “Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function”, Cambridge University Press, Cambridge, (1998).
- [25] GARCÍA, J.; GONZALES, A.; TORRES, T. : “Phthalocyanines and Related Compounds: Subunits for the Preparation of Molecular Materials”, J. of Chemistry, 22, 23- 31 (1998)
- [26] LAWTON, E.A. : “Thermal Stability of Copper Phthalocyanine”, J.Phys.Chem, 62, 384 (1958)
- [27] BEKAROĞLU, Ö. : “Phthalocyanines Containing Macrocycles, Rewiev”, Appl. Organometlic Chem., 10, 605-622 (1996)
- [28] SNOW, A.W.; BARGER, W.R. : “Phthalocyanine Films in Chemical Sensor”, Phthalocyanines: Properties and Applications, ed. LEZNOFF, C.C. and LEWER, A.B.P., VCH, Weinheim, Vol. 1, ch. 5, 341-390 (1989)
- [29] ROSENTHAL, J.; BEN-HUR, E. : “Phthalocyanine in Photobiology”, Phthalocyanines: Properties and Applications, ed. LEZNOFF, C.C. and LEWER, A.B.P., VCH, Weinheim, Vol. 1, ch. 6, 397-420 (1989)
- [30] DARWENT, J.R.; DOUGLAS, P.; HARRİMAN, A.; PORTER, G.; RİCHOUX, M.C. : “Metal Phthalocyanines and Porphrins as Photosensitizers for Reduction of Water to Hydrojen”, Coord. Chem. Rev., 44, 83-126 (1982)
- [31] CHARLESWORTH, P.; TRUSSCOTT, T.G.; BROOKS, R.C.; WİLSON, B.C.; : “The Photophysical Properties of a Ruthenium-Substituted Phthalocyanines”, J. Of Photochem and Photobiol, 3, 277 (1994)
- [32] WÖHRLE, D. MEYER, G.; WAHL, B. “Mocromol. Chem.”, 181, 2177 (1980)
- [33] BARET, P. A., DENT, C. E. ve Linstead, R. P., Phthalocyanines Part VII, Phthalocyanine as a Co-ordinating Group A General Investigation of the Metallic Derivatives, J. Chem. Soc., 1719-1736 (1936)
- [34] Pawlovski, G. ve Hanack, M., A Convenient Sythesis of Octasubstituted Phthalocyanine, Sythesis, 287-289 (1980)
- [35] LEZNOFF, C. C., SVİRSKAYA, P. I., KHOUW, B., CERYN, R. L., SEYMOUR, P. ve LEVER, A. B. P., Sytheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methoda, J. Org. Chem., 56 82-90 (1991)
- [36] SİELCKEN, O. E., VAN TİLBORG, M. M., ROKS, M. F. M.,

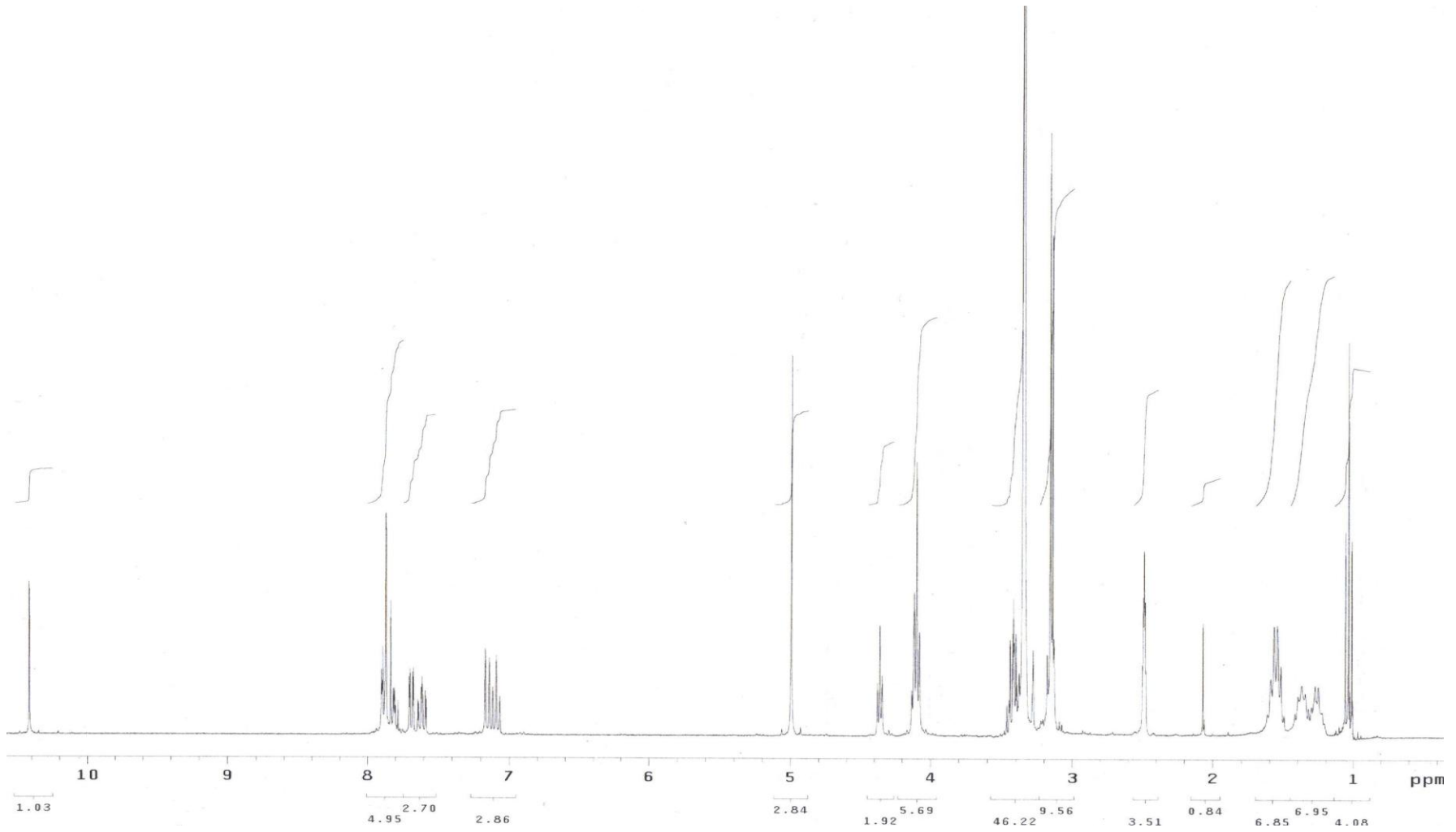
- HENDRIKS, R., DRENTH, W., NOTLE, R. M.J., Synthesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 4261-4265 (1987)
- [37] SCHUTTLE, W. J., SLUYTERS-REHBACH, M. ve SLUYTER, J. H., Aggregation of an Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution, *J. Phys. Chem.*, 97 6069-6073 (1993)
- [38] VAN NOSTRUM, C. F., PICKEN, S. J., SCHOUTEN, A. J. ve NOTLE, R. J. M., Synthesis of Novel Liquid Crystalline Crown Ether Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 9957-9965 (1995)
- [39] AHSEN, V., YILMAZER, 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)
- [40] SOLOV'EA, L. I. ve LUK'YANETS, E. A., Phthalocyanines and Related Compunds XVII. Phthalocyanine-tetra-4 and Octa-4,5-Carboxylic Acids and Their Functional Derivatives, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 50 907-915 (1980)
- [41] KRONKE, W. J. ve KENNEY, M. E., A Series of Phthalocyanine Complex, *Inorg. Chem.*, 3 251-254 (1964)
- [42] HANABUSA, K., SHIRAI, H., LEZNOFF, C.C. ve LEVER, A.B.P., in *Phthalocyanines Properties and Applications*, 2, VCH, 197-222 (1993)
- [43] TÜRK, H. ve FORD, W.T., Autoxidation of 2,6-Di-tert-butylphenol in Water Catalyzed by Cobalt Phthalocyaninetetrasulfonate Bound to Polymer Colloids, *J. Org. Chem.*, 53 460-462 (1989)
- [44] ERCOLINI, C., FLORIS, B., LEZNOFF, C.C. ve LEVER, A.B.P., in *Properties and Applications 2*, VCH, New York, 1-42 (1993)
- [45] DRECHSLER, U., HANACK, M., ATWOOD, J. L., DAVIES, J.E.D., Macnicol, D.D. ve Vögtle, F., in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, 9 Pergamon, Oxford, 283- 312 (1996)
- [46] AHSEN, V., YILMAZER, E. BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Properties of (18-crown- Bridges Phthalocyanine Network Polymers, *Macromol. Chem.*, 189 (1998).
- [47] KANDAZ M., GÜNEY O. ŞENKAL F. Fluorescent Chemosensor For Ag(I) Based On Amplified Fluorescence Quenching Of A New Phthalocyanine Bearing Derivative Of Benzofuran, *Polyhedron* 28 (2009) 3110-3114

EKLER

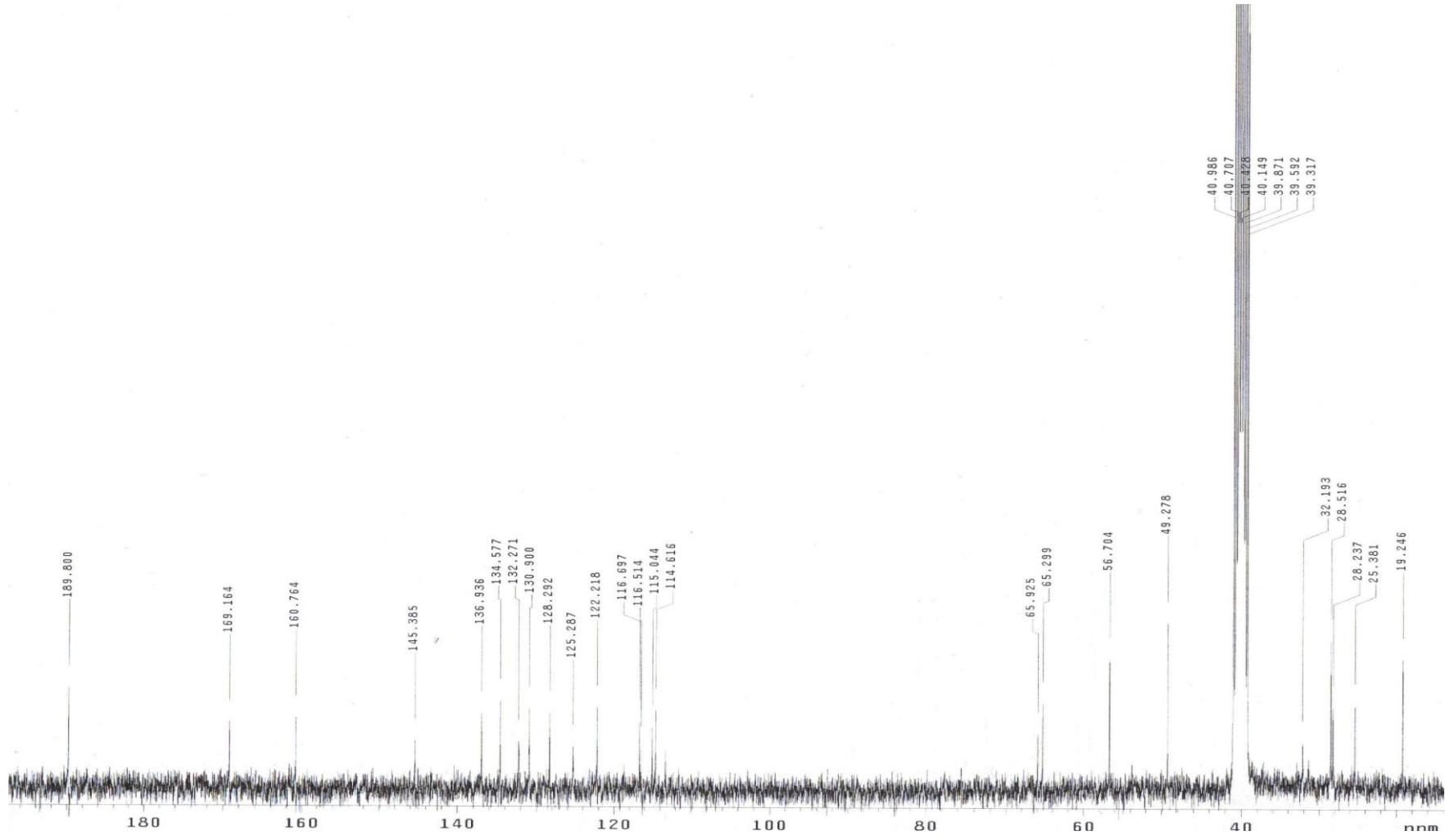
EK.A



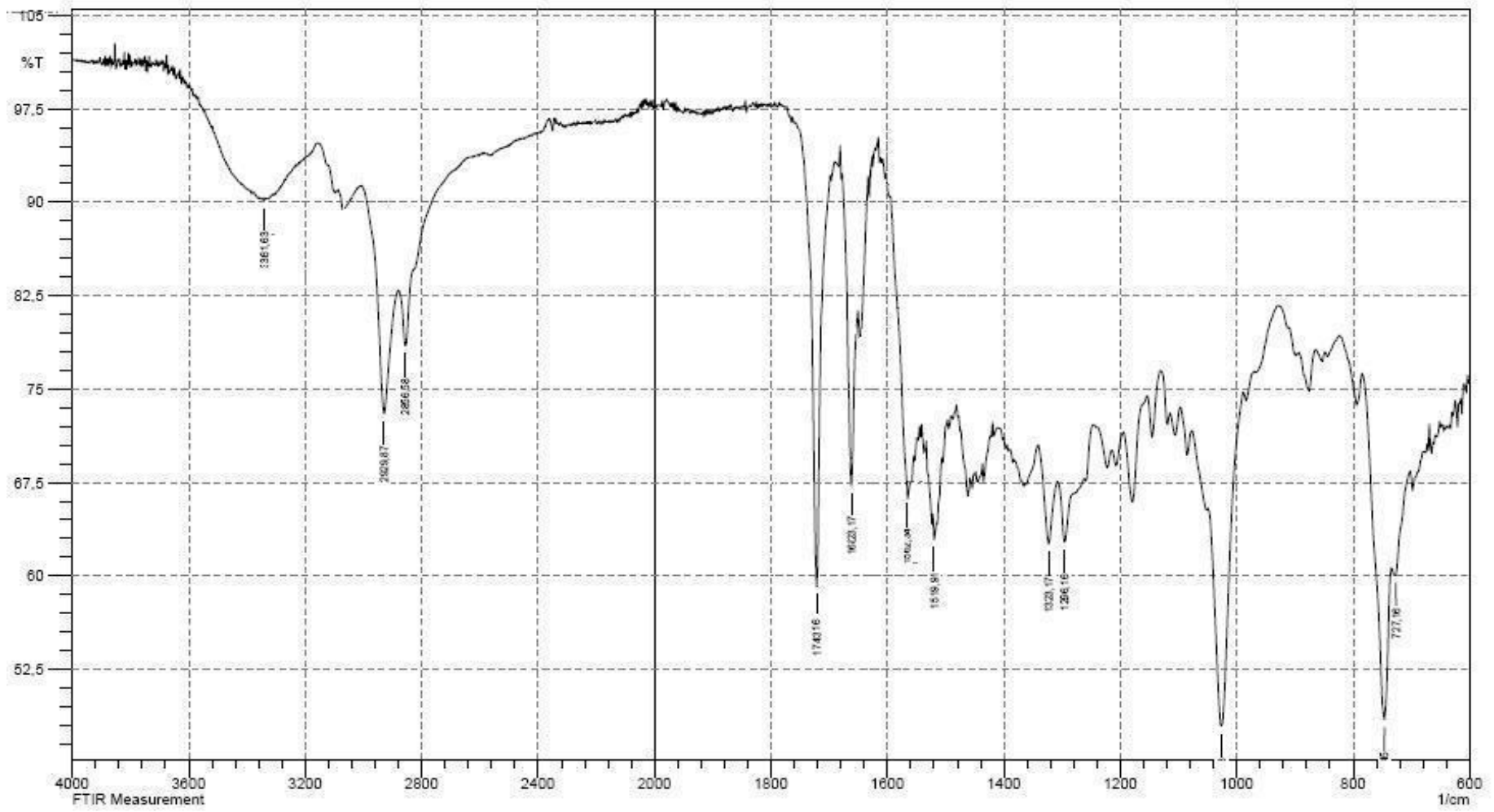
Şekil A1. 6-(2,3-Diisyanofeniltiyo)-hekzil-2-benzofuranat (2)'in IR spektrumu



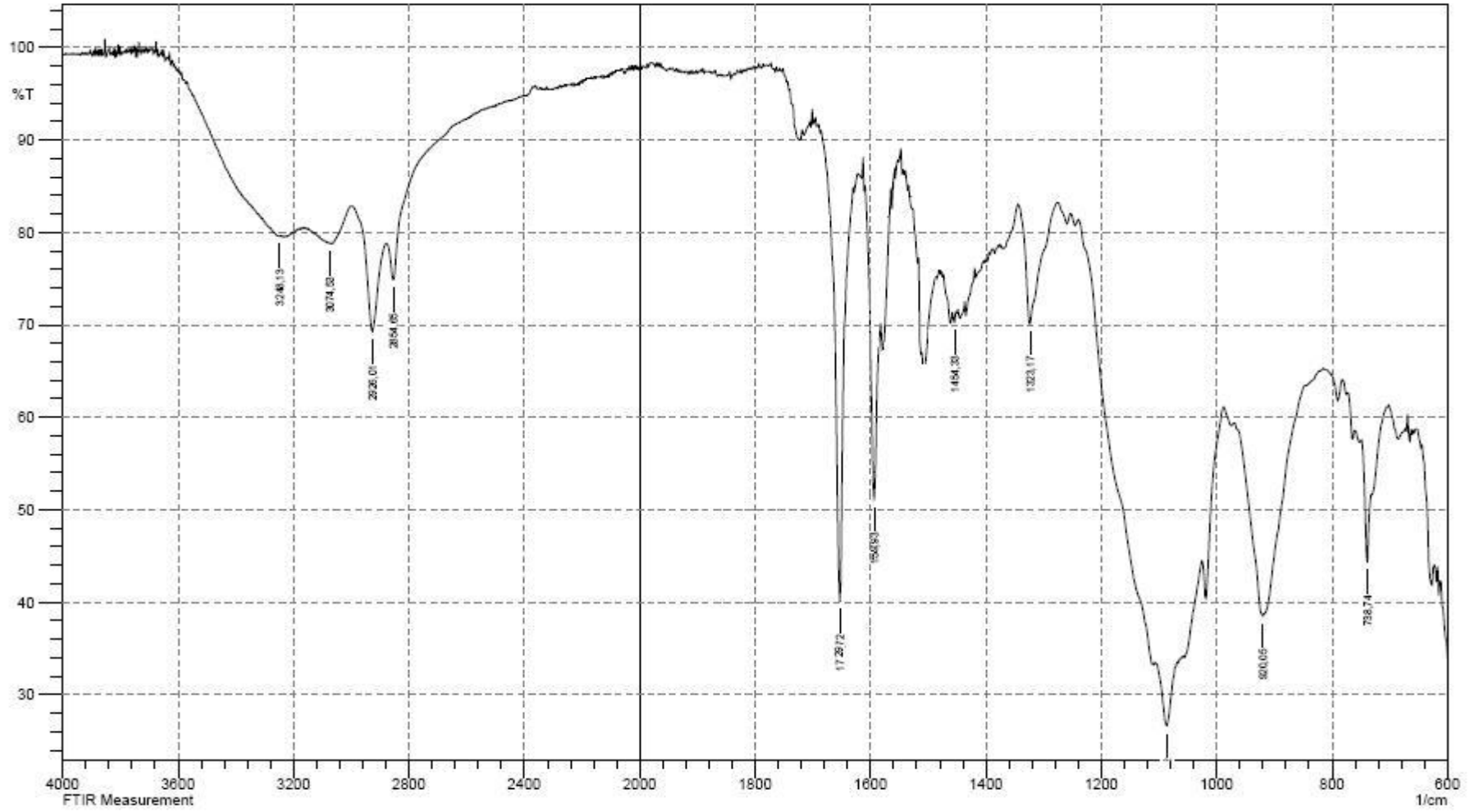
Şekil A2. 6-(2,3-Disiyanofeniltiyo)-hekzil-2-benzofuranat (2)'in ^1H NMR spektrumu



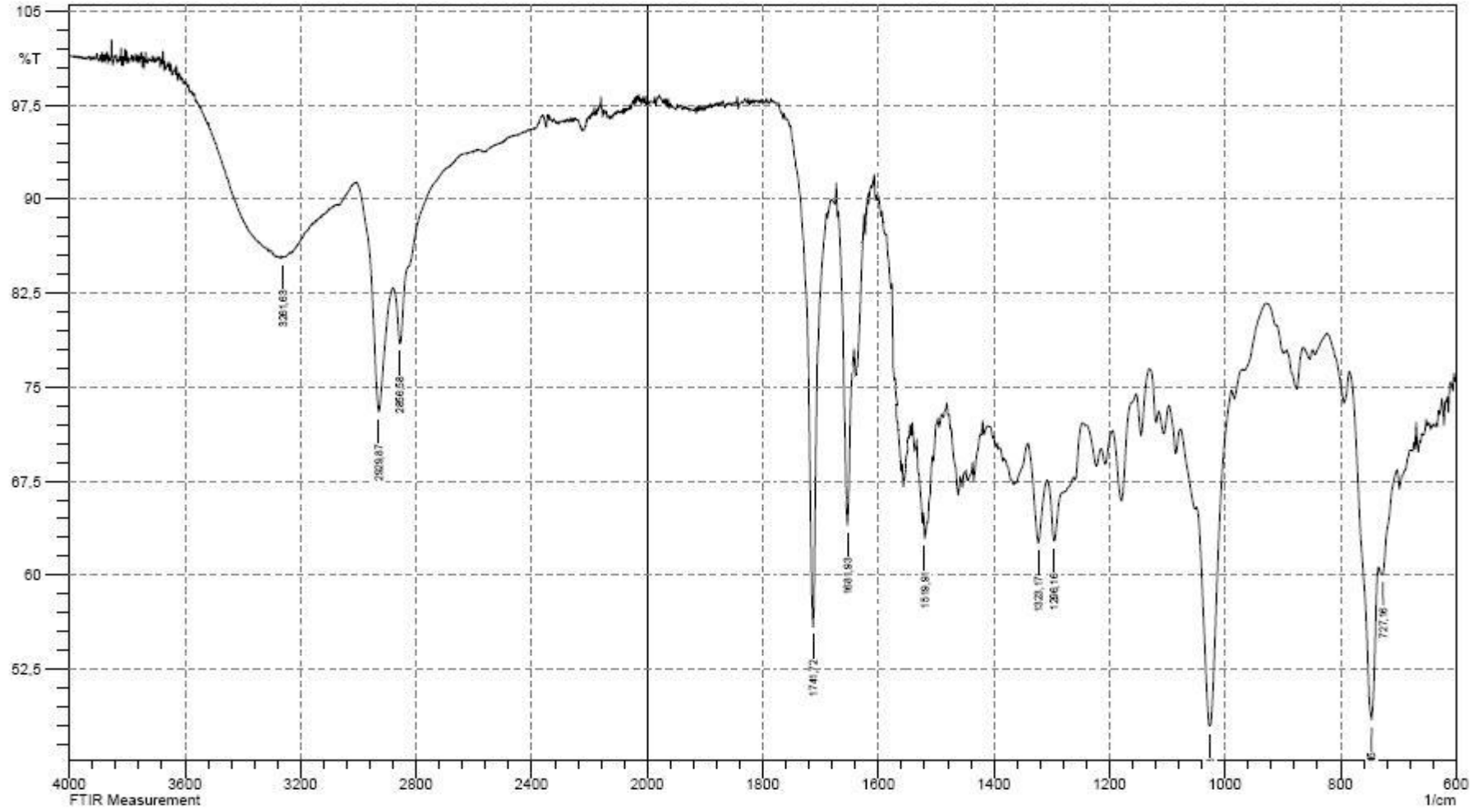
Şekil A3. 6-(2,3-Diisyanofeniltiyo)-hekzil-2-benzofuranat (2)'in ^{13}C NMR spektrumu



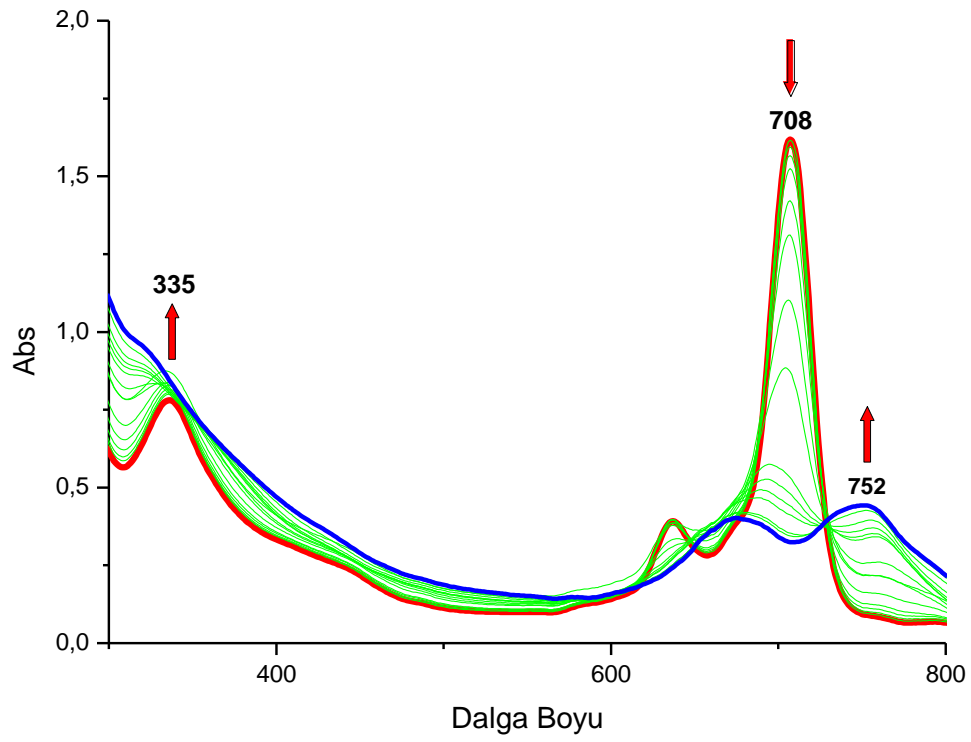
Şekil A4. 3,10,17,24-Tetrakis-{6-(benzofuran-2-karboksilat)-hekziltiyo}-ftalosiyanimato çinko (II) ZnPcBzF (3)'e ait IR spektrumu



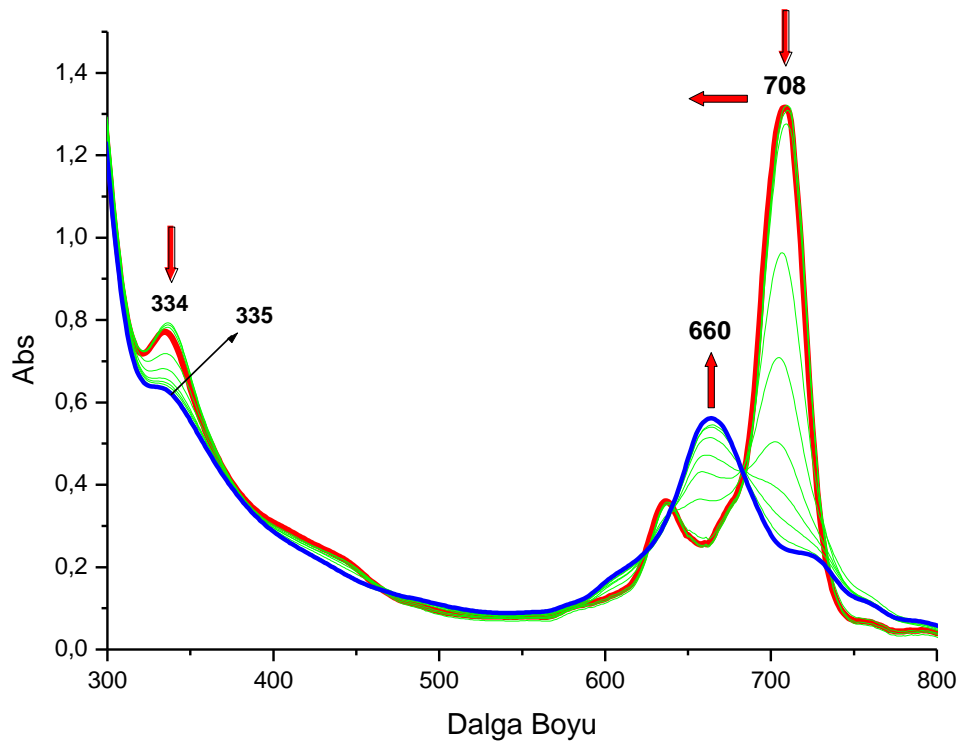
Şekil A5. 3,10,17,24-Tetrakis-{6-(benzofuran-2-karboksilat)-hekziltiyo}-ftalosiyanimato bakır (II) CuPcBzF (4)'e ait IR spektrumu



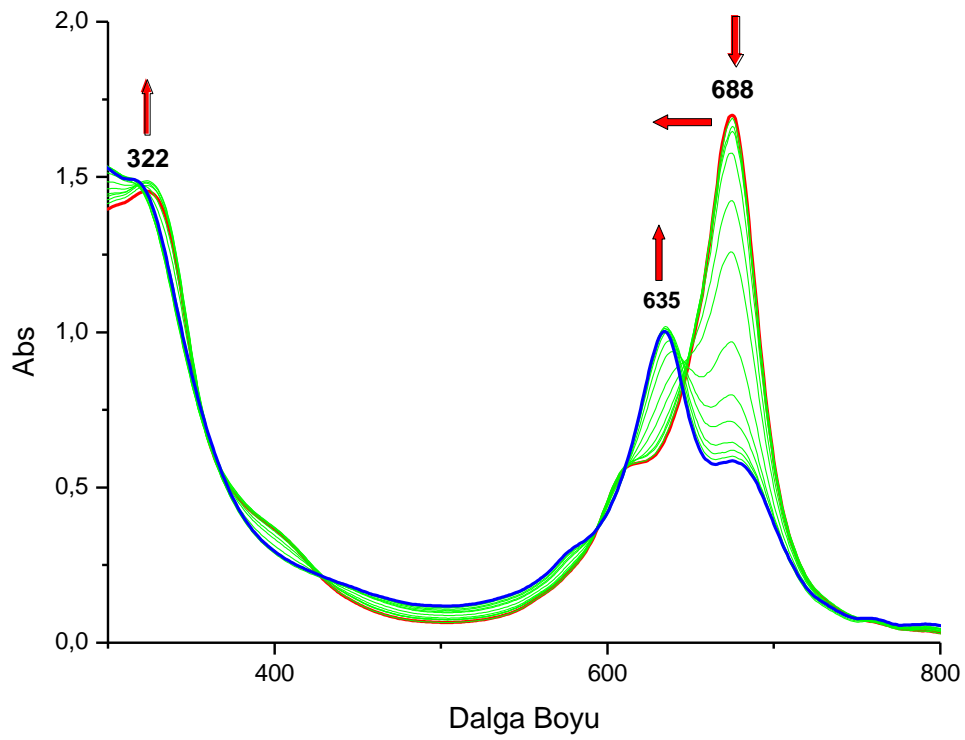
Şekil A6. 3,10,17,24-Tetrakis-{6-(benzofuran-2-karboksilat)-hekziltiyo}-ftalosiyaniato galyum (II) GaPcBzF (5)'e ait IR spektrum



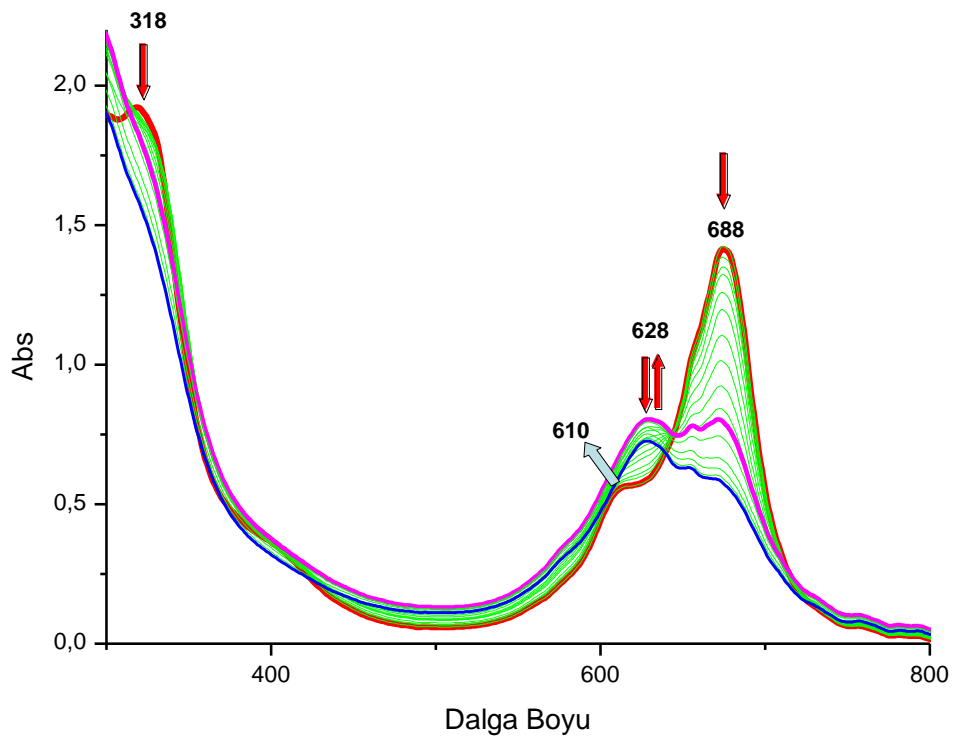
Şekil A7. (3) Maddesinin Pd^{2+} ile etkileşiminin UV-Spektrumu



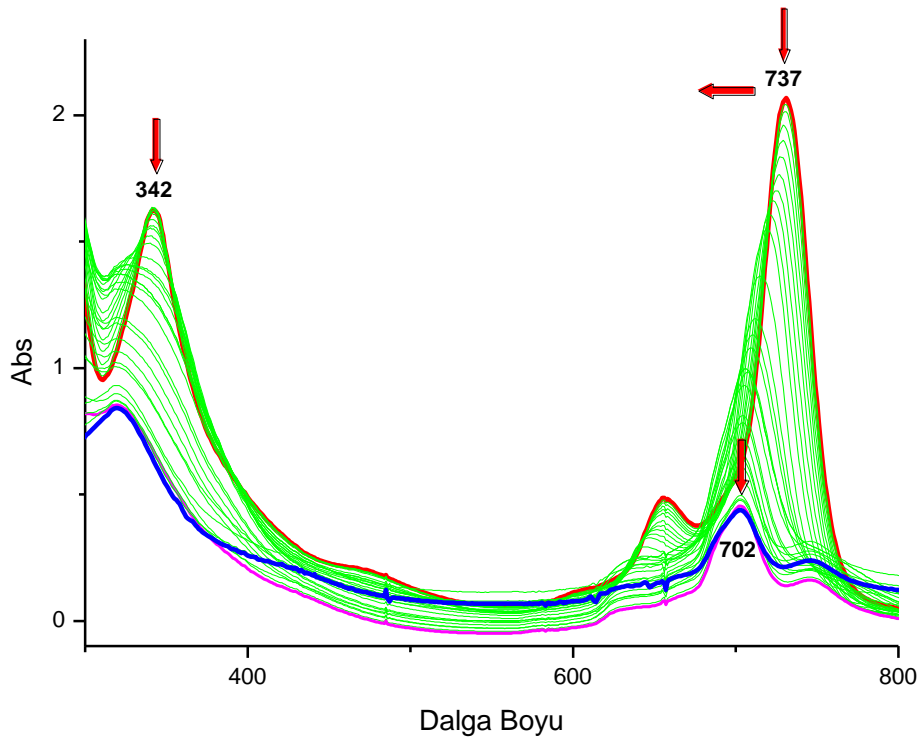
Şekil A8. (3) Maddesinin Ag^+ ile etkileşiminin UV-Spektrumu



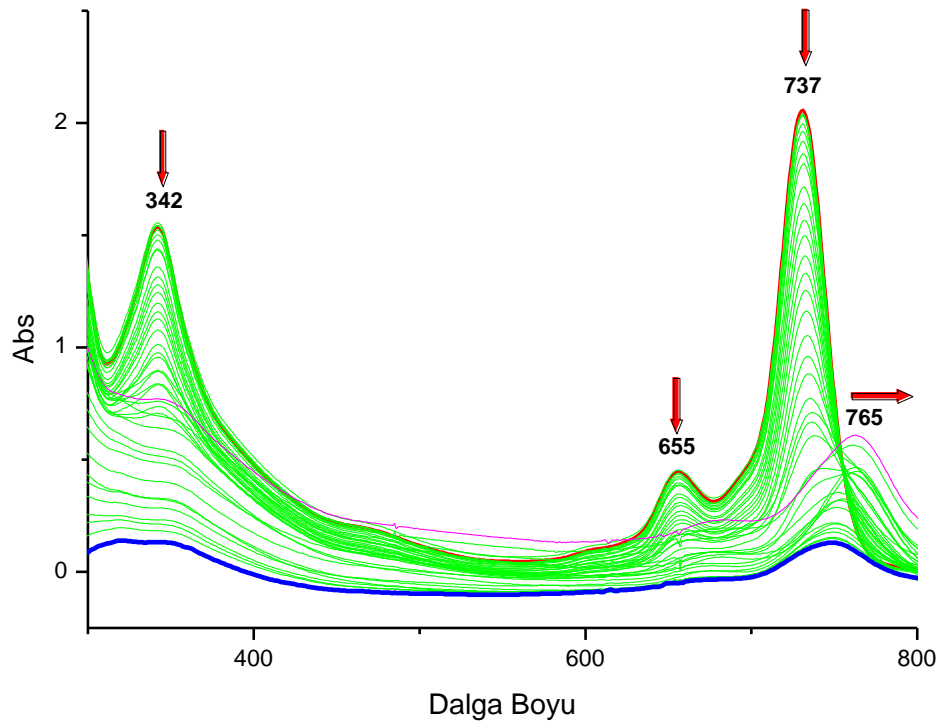
Şekil A9. (4) Maddesinin Pd^{2+} ile etkileşiminin UV-Spektrumu



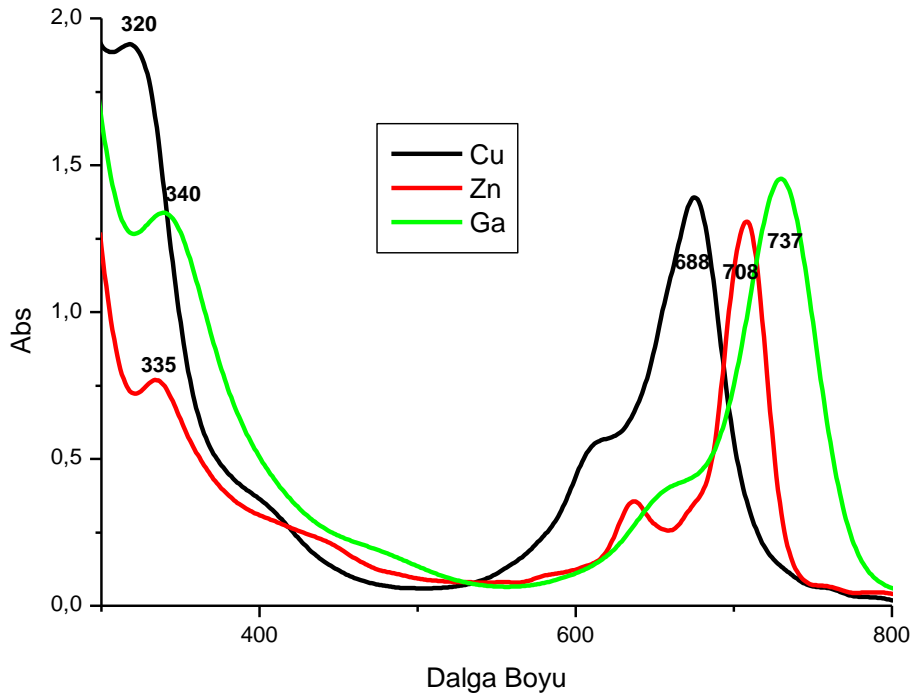
Şekil A10. (4) Maddesinin Ag^+ ile etkileşiminin UV-Spektrumu



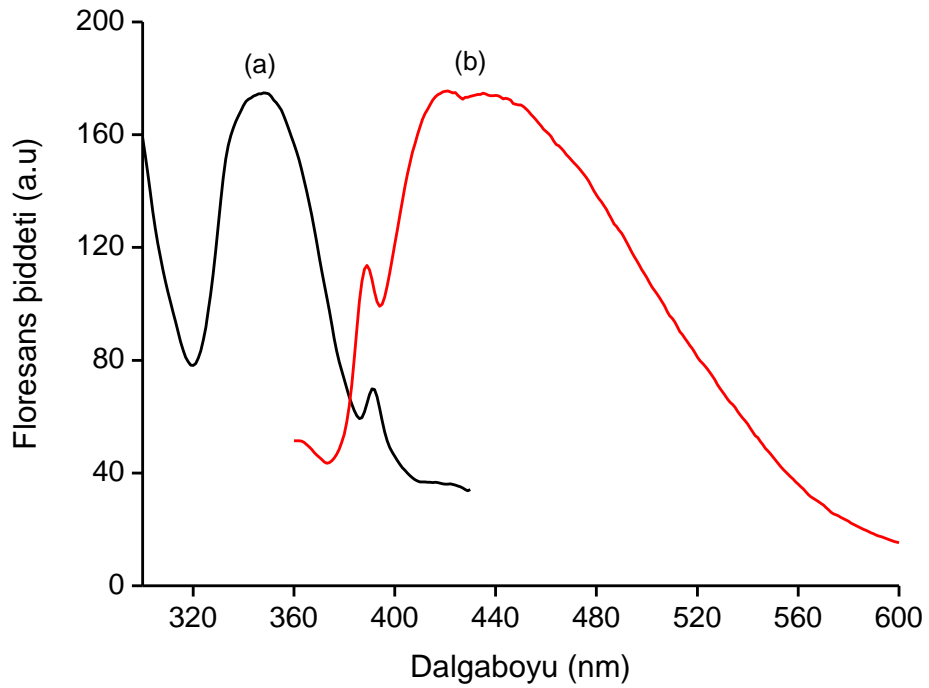
Şekil A11. (5) Maddesinin Pd²⁺ ile etkileşiminin UV-Spektrumu



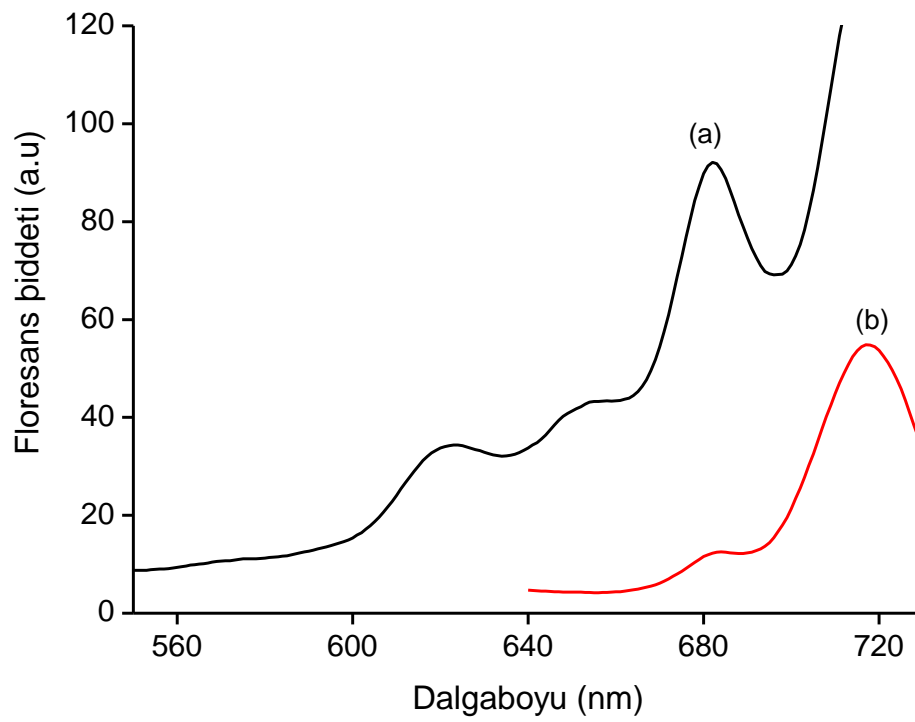
Şekil A12. (5) Maddesinin Ag⁺ ile etkileşiminin UV-Spektrumu



Şekil A13. (3), (4), (5) Maddelerinin UV-Spektrumlarının karşılaştırması



Şekil A14. 5×10^{-6} M ZnPc'nin (3) THF çözeltisi içindeki eksitasyon (a) ve emisyon (b) spektrumları ($\lambda_{em} = 440$ nm ve $\lambda_{ex} = 350$ nm).



Şekil A15. 5×10^{-6} M ZnPc'nin (3) THF çözeltisi içindeki eksitasyon (a) ve emisyon (b) spektrumları ($\lambda_{em} = 730$ nm ve $\lambda_{ex} = 620$ nm).

ÖZGEÇMİŞ

Semih Uğur ÖNAL, 17.12.1986'da Elazığ' da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Kadıköy'de tamamladı. 2003 yılında Şenesenevler Lisesi, Fen-Matematik Bölümünden mezun oldu. 2004 yılında başladığı Fırat Üniversitesi, Kimya bölümünü 2008 yılında bitirdi. 2008 yılında Sakarya Üniversitesi, Anorganik Kimya Bölümüne girdi. 2008 – 2010 yılları arasında Labor Kimya Tic. Ltd. Şti'nde, satış personeli olarak çalışmanın yanı sıra laboratuvar kurulum projelerinde aktif rol aldı.