

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FLOR FONKSİYONEL GRUP İÇEREN YENİ TİP
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Ahmet Turgut BİLGİÇLİ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mehmet KANDAZ

Mayıs 2007

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FLOR FONKSİYONEL GRUP İÇEREN YENİ TİP
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Ahmet Turgut BİLGİÇLİ

Bu tez 14 / 06 /2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Doç. Dr. Mehmet KANDAZ
Jüri Başkanı**

**Prof. Dr. Ali Osman AYDIN
Üye**

**Doç. Dr. İbrahim OKUR
Üye**

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın hazırlanmasında danıőmanım olan ve bana her tŸrlŸ desteği vererek çalıőmalarım sırasında bana yol gŸsteren değerli hocam sayın Doç. Dr. Mehmet KANDAZ'a, katkılarından dolayı en içten minnet ve teőekkŸrlerimi sunarım.

Ayrıca beraber çalıőtıęımız ve bana maddi ve manevi her tŸrlŸ yardımda bulunan Araştırma GŸrevlisi Meryem NilŸfer YARAŐIR ve Armaęan GŸNSEL'e en içten dileklerle ŐŸkranlarımı sunarım.

BuęŸnlere gelmemde emeği geçen tŸm hocalarıma ayrı ayrı teőekkŸr ederim.

Bana maddi manevi her zaman destek veren aileme de en samimi duygularımla teőekkŸrlerimi sunarım...

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. Ftalosiyanimler.....	3
2.2. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması.....	9
2.3. Ftalosiyanimlerin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri.....	12
2.3.1. Ftalosiyanimlerin kimyasal özellikleri.....	12
2.3.2. Ftalosiyanimlerin fiziksel özellikleri ve yapısı.....	13
2.4. Ftalosiyanimlerin Sentezi.....	17
2.4.1. Substitüe olmamış ftalosiyanimlerin sentezi.....	17
2.4.1.1. Metalsiz ftalosiyanim (H_2Pc) sentezi.....	17
2.4.1.2. Metalli ftalosiyanim (MPc) sentezi.....	18
2.4.2. Substitüe edilmiş ftalosiyanimlerin sentezi.....	20
2.4.2.1. Eksenel olarak substitüe ftalosiyanimler.....	20
2.4.2.2. Benzo-süstitüe ftalosiyanimlerin sentezi.....	22
2.4.2.3. Tetrasüstitüe ftalosiyanimlerin sentezi.....	23
2.4.2.4. Oktasüstitüe ftalosiyanimler.....	30

2.4.3. Asimetrik ftalosiyanimler.....	33
2.5. Ftalosiyanimlerin Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri.....	44
2.6. Ftalosiyanimlerin Manyetik Özellikler.....	45
2.7. Ftalosiyanimlerin Molekül Ağırlığı.....	45
BÖLÜM 3.	
UYGULAMA ALANLARI.....	48
3.1. Boyama.....	48
3.2. Reaksiyon Katalizleme.....	48
3.3. Analiz.....	49
3.4. Kromatografik Ayırma.....	50
3.5. Nükleer Kimya.....	50
3.6. Fotodinamik Terapi.....	50
3.7 Elektrokromik Görüntüleme.....	51
3.8. Optik Veri Depolama.....	52
3.9. Kimyasal Sensör Yapımı.....	52
3.10. Diğer Alanlar.....	52
3.11. Gelecekteki Alanlar.....	54
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL KISIM.....	56
4.1. Kullanılan Malzemeler ve Kullanılan Cihazlar.....	56
4.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	56
4.1.2. Kullanılan cihazlar.....	56
4.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi.....	56
4.2.1. 4 - (2, 3, 5, 6 - tetrafluorophenylthio)phthalonitrile (2a).....	56
4.2.2. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetrafluorophenylthio] Zinc (II) Phthalocyanine (3a)'nın Sentezi.....	58
4.2.3. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetrafluorophenylthio] Cobalt (II) Phthalocyanine (4a)'nın Sentezi.....	58
4.2.4. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetrafluorophenylthio] Copper (II) Phthalocyanine (5a)'nın Sentezi.....	59

4.2.5. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6-tetrafluorophenylthio] Metal - Free Phthalocyanine (6a)' nın Sentezi.....	60
---	----

BÖLÜM 5.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	64
KAYNAKLAR.....	67
EKLER.....	72
ÖZGEÇMİŞ.....	80

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Pc	: Ftalosiyenin
MPc	: Metal Ftalosiyenin
FreePc	: Metalsiz Ftalosiyenin
kV	: Kilovolt
°C	: Santigrat Derece
°F	: Fahrenait Derece
°A	: Angstrom
kg	: Kilogram
mg	: Miligram
cm	: Santimetre
α	: Alfa
β	: Beta

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Ş a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanın..	5
Şekil 2.2	Metalsiz Ftalosiyanın (H ₂ Pc) ve Metalli Ftalosiyanın (MPc).....	6
Şekil 2.3	Superftalosiyanın ve Subftalosiyanın.....	7
Şekil 2.4	Naftaloftalosiyanın, Antrasenftalosiyanın ve Fenantroftalosiyanın.....	8
Şekil 2.5.	Ftalosiyanın Adlandırılması.....	12
Şekil 2.6.	Metallo ftalosiyanın kristal yapılarının şematik olarak gösterimi.....	16
Şekil 2.7.	Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısının şematik gösteri...	17
Şekil 2.8.	Pc ₂ Nd(III) molekülünün yapısı.....	18
Şekil 2.9	H ₂ Pc 'nin sentez şeması.....	20
Şekil 2.10	Metalli Ftalosiyanın Genel Sentez Yöntemleri.....	21
Şekil 2.11	Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş SiPc' lerin Sentezi.....	23
Şekil 2.12	Pc'nin Sübstitüyon Yapılabilen Atomlarının Numaralandırılması.....	24
Şekil 2.13	Tetrasübstitüe Ftalosiyanın Sentezi.....	25
Şekil 2.14	MPc-t-tb'nin Sentezi.....	27
Şekil 2.15	2(3)-tetrasübstitüe ftalosiyanın C _{2v} ve C _{4h} simetrileri gösteren yapısal izomerler.....	28
Şekil 2.16	2(3)-tetrasübstitüe ftalosiyanın D _{2h} ve C _s simetrisi gösteren yapısal izomerler.....	28
Şekil 2.17	Periferel Tetrasübstitüe Ftalosiyanın Sentezi.....	29
Şekil 2.18	Periferel Tetrasübstitüe MPc Sentezi İçin Ftalik anhidrit Yolu ...	30
Şekil 2.19	1 (4)-tetrasübstitüe Ftalosiyanın Yapısal İzomerleri.....	31
Şekil 2.20	2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktasübstitüe Ftalosiyanın Sentezi	32
Şekil 2.21	H ₂ Pc-op-CN ve Türevlerinin Sentezi.....	33

Şekil 2.22	Non-periferal oktasüstitüe ftalosiyeninler ($H_2Pc-onp-C_n$).....	34
Şekil 2.23	Non-periferal Oktasüstitüe Pc ve NPc'ler.....	35
Şekil 2.24.	Farklı Bileşiklerden Ftalosiyenin Eldesi.....	36
Şekil 2.25.	Asimetrik Ftalosiyenin Sentezi.....	37
Şekil 2.26.	Polimer Üzerinden Sentezlenen Asimetrik Ftalosiyenin.....	37
Şekil 2.27.	Subftalosiyenin Üzerinden Asimetrik Ftalosiyenin Sentezi.....	38
Şekil 2.28.	Dört Süstitüent İçeren Bir Ftalosiyenin Eldesi.....	39
Şekil 2.29.	Düşük Sıcaklıklarda Bir Ftalosiyenin Oluşumu.....	39
Şekil 2.30.	Bir Ftalosiyenin Başka Bir Ftalosiyanine Dönüşümü.....	40
Şekil 2.31.	Nüklofilik ve Aromatik Süstitüsyon Reaksiyonları İle Ftalosiyenin Eldesi.....	40
Şekil 2.32.	İlk Taç Eterli Ftalosiyenin.....	41
Şekil 2.33.	İyon Kanalı Oluşturabilen Ftalosiyenin.....	43
Şekil 2.34.	Sekiz Benzo-Crown-5 İçeren Çözünür Bir Ftalosiyenin.....	44
Şekil 2.35.	Döt Taç Eter Grubunun Oksimetil Köprüleriyle Bağlanmasından Ftalosiyenin Eldesi.....	45
Şekil 3.1.	Ftalosiyeninlerin Elektrokromik Özellikleri (a)Lutesyumbis(oktakisalkil)ftalosiyenin Kompleksi, (b) Kompleksin Elektrokromik Görüntüsünün Fotoğrafi.....	56
Şekil 4.1.	4-(2, 3, 5, 6 - tetrafluorophenylthio)phthalonitrile sentezi.....	59
Şekil 4.2.	Halojen Grup İçeren Metalli Ftalosiyenin Genel Molekü.....	63
Şekil 4.3.	2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetrafluorophenylthio] Zinc (II) Phthalocyanine (3a)'nin Molekülü.....	64
Şekil 4.4.	2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetrafluorophenylthio] Cobalt (II) Phthalocyanine (4a)'nın Molekülü.....	64
Şekil 4.5.	2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetrafluorophenylthio] Cupper (II) Phthalocyanine (5a)'nın Molekülü.....	65
Şekil 4.6.	2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetrafluorophenylthio] Metal - Free Phthalocyanine (6a)'nın Molekülü.....	65
Şekil 6.1.	2, 9, 16, 23-tetrakis- 4'-(2,3,5,6-tetrafluorotiyo)-fenil – ftalosiyenin metal (II) (M = 2H, Zn, Cu, Co, Ni).....	68

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1	Süstitüe Olmayan Ftalosiyanınin Molekül Ağırlıkları.....	48
Tablo 4.1.	(2a)'ya ait elementel analiz sonuçları.....	59
Tablo 4.2.	(3a)'e ait elementel analiz sonuçları.....	60
Tablo 4.3.	(4a)'e ait elementel analiz sonuçları.....	61
Tablo 4.4.	(5a)'ya ait elementel analiz sonuçları.....	61
Tablo 4.5.	(5a)'e ait elementel analiz sonuçları.....	62

ÖZET

Anahtar kelimeler: Ftalosiyanimler, Flor, Çinko, Metalsiz, Bakır, Kobalt

Ftalosiyanimler 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π -elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik yapılardır. Bu makrosiklikler üzerindeki 2-boyutlu π -elektron delokalizasyonu nadir fiziki özelliklerinin büyük miktarlarda artışına sebep olur. Bu yüzden, Ftalosiyanimler olağanüstü optiksel ve elektriksel davranışlar gösteren kimyasal ve termal olarak dayanıklı bileşiklerdir ve malzeme bilimi alanında çok geniş bir uygulama alanı bulurlar. Ftalosiyanimler, 70'ten fazla metalik ve ametalik katyon ile kompleks oluşturabilirler. Çok çeşitli substitüentlerin makrosiklik yapının periferik konumlarına eklenmesi bu sistemin elektronik yapısını değiştirebilir, bu grupların hacimli veya uzun zincirli hidrofobik türevler olmaları ftalosiyanimlerin- Çoğu organik çözücüler içerisindeki çözünürlüklerinin artmasına sebep olur. Görünür bölgede ftalosiyanimler mavi, siyan ve yeşil renklerle sınırlı olmalarına rağmen absorpsiyonları, uygun kimyasal substitüentlerin eklenmesiyle yakın infrared bölgesine hatta 700–1000 nm 'deki parmak izi bölgesine kadar genişletilebilir.

Bu çalışmada metalleri ftalosiyanimler $\{M[Pc(S-BzF_4)]_4\}$ ($M = Cu(II), Zn(II), Co(II),$ Metalsiz $Bz=Benzen\}$ elde edilmiştir. Bu ftalosiyanimler 4 - (2, 3, 5, 6 - tetrafluorophenylthio)phthalonitrile'in uygun metal tuzlarıyla $[MX_2]$ ($X=Cl$ veya $X=Ac$) kinolinli ve 1,8-diazabisiklo[5,4,0] undeka-7-ene (DBU) ortamda riflaks sıcaklığında siklotetramerizasyon reaksiyonuyla elde edilmişlerdir.

Ftalosiyanimler uygun metotlarla saflaştırıldıktan sonra yapıları elementel analizi yanısıra IR, UV-Vis, ^1H-NMR , $^{13}C-NMR$ ve MS(kütle) spektrumları yardımıyla aydınlatılmıştır.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW PHTHALOCYANINES CONTAINING FLOUR FUNCTIONAL GROUP

SUMMARY

Keywords: Phthalocyanines, Flour, Zinc, Free, Cobalt, Cupper

Phthalocyanines (Pcs) are 18 π -electron aromatic macrocycles comprising four isoindole units linked together through their 1,3-positions by aza bridges. The particular two-dimensional π -electron delocalization over these macrocycles gives rise to a great number of unique physical properties. Thus, Phthalocyanines are chemically and thermally stable compounds that exhibit exceptional optical and electrical behavior. For these reasons, they find wide application in the area of materials science. Phthalocyanines are capable of incorporating more than 70 different metallic and nonmetallic cations in their ring cavity. It is also possible to attach a wide variety of substituents at the periphery of the macrocycle, which can alter the electronic structure of the system, and, when these groups are bulky or long chain hydrophobic moieties, can serve to increase the solubility's of Phthalocyanines in common organic solvents. In the visible region, phthalocyanines are limited to blue, cyan and green colors. However, their absorption may be extended into the near infrared and by suitable chemical engineering it is possible to fingerprint the 700 - 1000 nm region.

In the present work metallophthalocyanines $\{M[Pc(S-BzF_4)]_4\}$ ($M=Cu(II)$, $Zn(II)$, $Co(II)$, Free Bz=Benzen} were obtain from cyclotetramerization reaction of 4-(2,3,5,6-tetrafluorophenylthio)phthalonitrile with corresponding appropriate $[M(acac)_2].nH_2O$ 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, ^{13}C -NMR and MS (Mass) spectra confirm the proposed structures of the compounds

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Son yıllarda hem temel bilim, hem uygulamalı çalışmalar üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturan ve bir tetraizoidol türevi olan ftalosiyanimler, zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile de ilgi çekmektedir [1-5].

Ftalosiyanimlerin potansiyel kullanımları için yapılan son çalışmalar kimyasal sensörlerde hassas elementler, elektrokromik display cihazlar, kanserin fotodinamik terapisi ve diğer tıbbi uygulamalar, optiksel bilgisayarda okuma, yazma disklerindeki ve ilgili bilgi depolama sistemlerindeki uygulamaları, yakıt hücresi uygulamalarında elektrokataliz, enerji üretiminde fotovoltaiik hücre elementleri, lazer boyları, kırmızıya hassas yeni fotokopi uygulamaları, sıvı-kristal renkli display uygulamaları ve moleküler metaller ve iletken polimerleri içermektedir. Öte yandan gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle ftalosiyanimler teorik kimyacılar ve spektroskopistler için önemli bir ilgi alanı oluşturmaktadır [7].

Son yıllarda elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite, elektronik özellik, vs. gibi değişik özelliklerinin tespit edilmesi ftalosiyanimlere yeni uygulama alanları açmıştır. Periferel pozisyonlarına çeşitli süstitüentlerin takılması değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimini sağlayacaktır. Bu açıdan, başka metal iyonlarını da bağlayabilecek donör gruplarını taşıyan makrohalkalı gruplar özellikle yararlıdır. Donör grubu olarak yalnız oksijen ihtiva eden taç eterler alkali metalleri ile katılma bileşikleri oluştururken, makroaza halkaları geçiş metalleri ile kompleks oluştururlar [8].

Süstitüe grup içermeyen ftalosiyanimler, suda ve organik çözücülerde hiç çözünmezler. Periferel pozisyonlara hacimli gruplar veya uzun zincirlerin ilave

edilmesi bir taraftan çözünürlüğü artırırken diğer taraftan değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlar barındıran yeni malzeme üretimini sağlayacaktır [9].

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyanimler

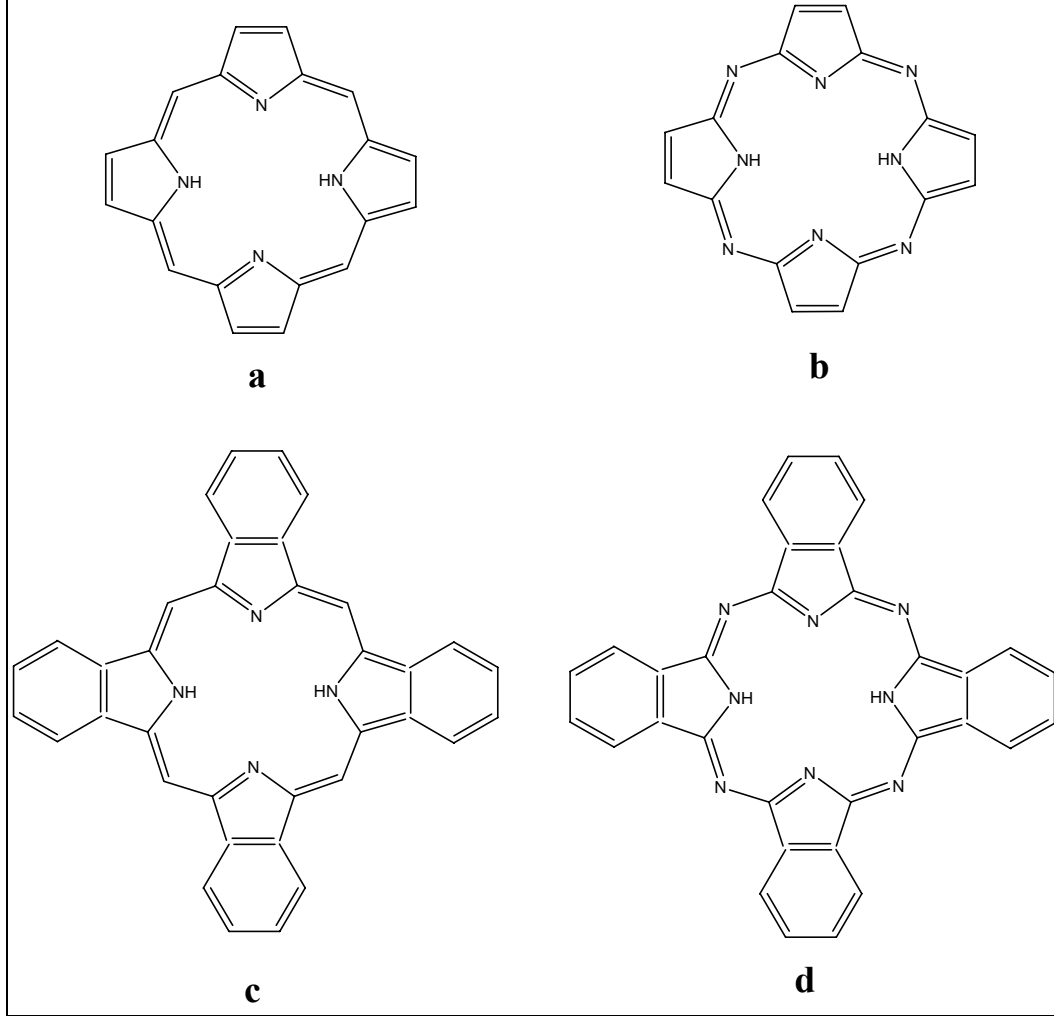
Sentetik olarak elde edilen en önemli boyar madde gruplarından olan ftalosiyanimler, (kısaca Pc) ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac isimli araştırmacılar tarafından ftalimid ve asetikanhidrit ile o-siyanobenzamid sentezi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak bir rastlantı sonucu bulunmuştur [10]. Daha sonra 1927 yılında Diesbach ve Von der Weid tarafından piridin içinde o-dibromobenzen ve bakır (I) siyanürden, 1, 2-disiyanobenzen sentezi sırasında bakır kompleksi olarak elde edilmiştir.

Ftalosiyanim eldesi ile ilgili bir başka çalışma da 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketi Grangemounth tesislerinde emaye kaplama bir reaktörde, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında gerçekleşmiş ve safsızlık olarak nitelendirilen maddenin reaktörün hasarlı bölümlerinden açığa çıkmış olan demir metali ile oluşan bir kompleks olduğu Dunsworth ve Drescher tarafından kanıtlanmıştır [11].

Ftalosiyanim molekülünün gerçek yapısı 1929 yılında Linstead ve ekibinin çalışmaları sonucunda belirlenmiştir [12]. Linstead tarafından ftalosiyanim yapılarının porfirinlerle olan ilişkileri ve düzlemsel tabiatları araştırılmıştır.

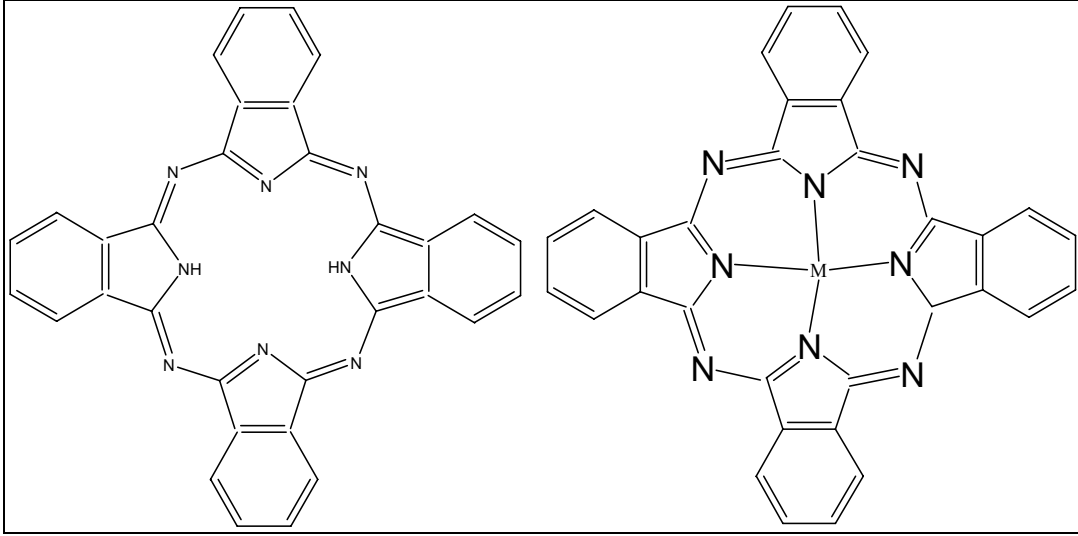
Koordinasyon oyununun boyutları ligand ve metal iyonu arasındaki uyumun derecesini ortaya koyar. Katı halde molekül geometrisinin değerlendirilmesinde X-ışını kristalografisi en güvenilir yöntemdir. Makrohalka tetrapirrol türevleri pek çok kimyasal mekanizmada yer alan porfirin türevleri ile yakın analogları olan porfirazin, ftalosiyanim ve tetrabenzoporfirinleri kapsarlar (Şekil 2.1). Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırabileceğimiz ftalosiyanimler dört izoindol biriminin kondenzasyon ürünü olarak görülebilirler. Ftalosiyanimler yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B₁₂

gibi doğal olarak bulunmazlar, tamamen sentetik ürünlerdir. Ftalosiyanın porfirin yapısından farkı; dört benzo birimi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Porfirindeki metil grupları aza köprüleri ile yer değiştirmişlerdir (Şekil 2.1) [13].



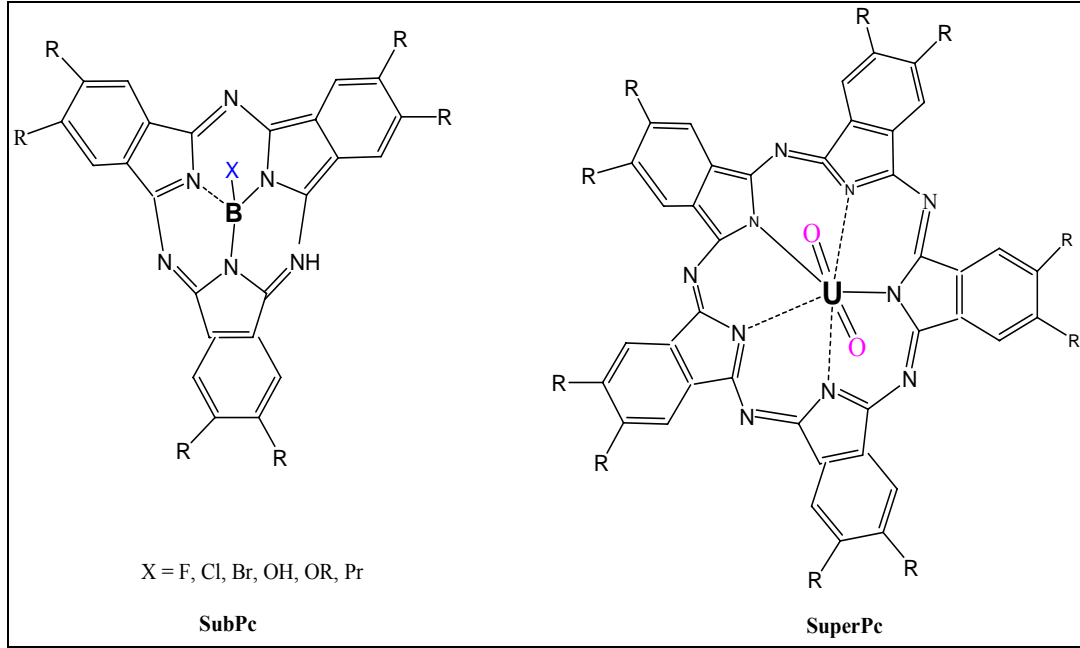
Şekil 2. 1. a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanın

18 π elektronlu düzlemsel bir makro halka olan ftalosiyanınler dört izoindolin biriminin 1, 3-konumlarından azo köprüleriyle bağlanması sonucu oluşmaktadır [14].



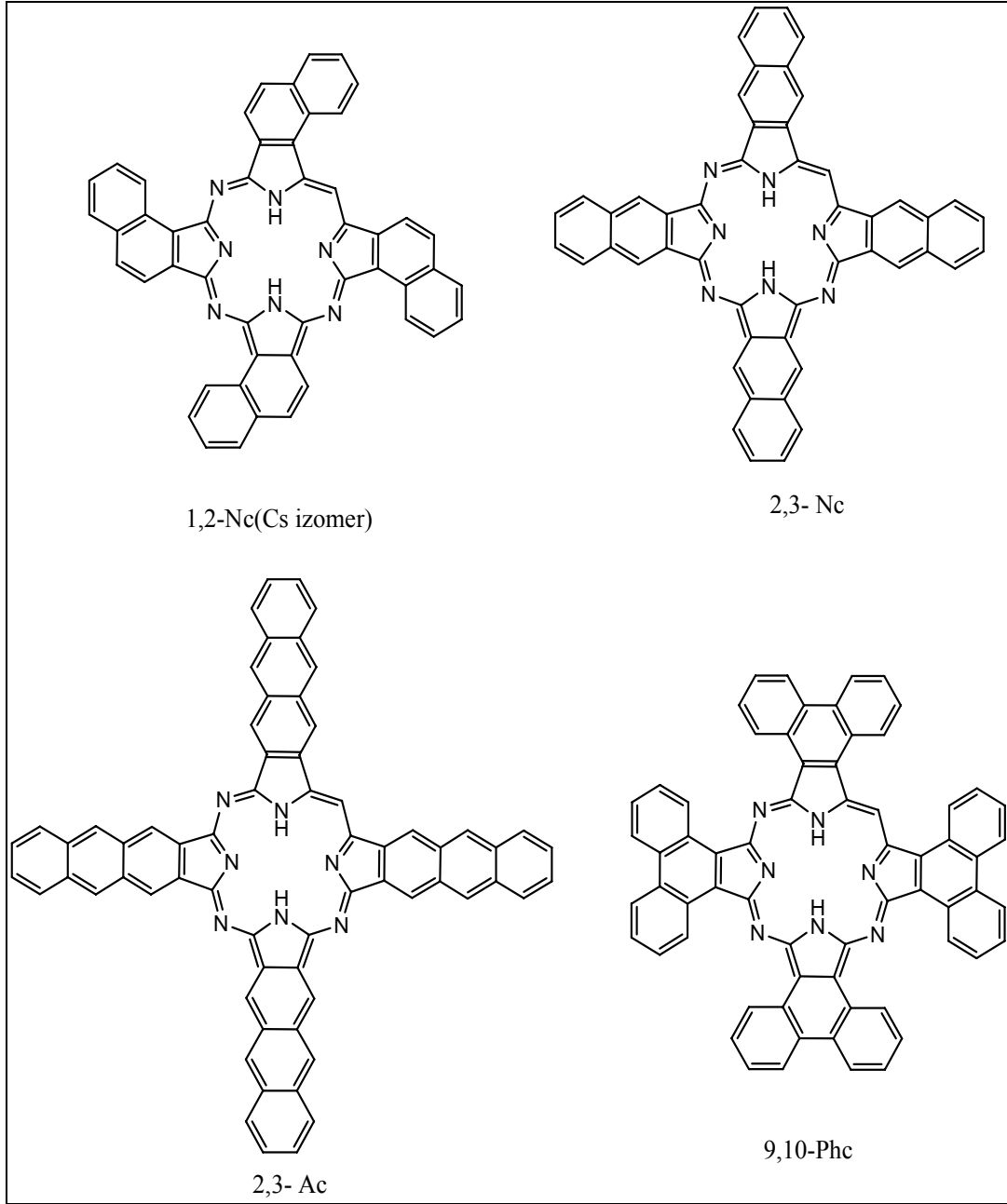
Şekil 2.2. Metallsız Ftalosiyanın (H₂Pc) ve Metalli Ftalosiyanın (MPc)

Günümüzde 70'e yakın sayıda değişik element, ftalosiyanınin merkez atomu olarak kullanılmıştır. Neredeyse tüm metaller ve bor, silisyum, germanyum ve arsenik gibi bazı metaloidler ve muhtemelen metal olmayan fosfor, bir ftalosiyanın ligandı ile koordine olabilir. Kare düzlem ftalosiyanınin koordinasyon sayısı dördttür. Yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile kombinasyonu, kare tabanlı piramit veya oktahedral yapıyla sonuçlanır. Bazı durumlarda merkez metal atomu, su, klor veya piridin gibi bir veya iki aksiyel ligantla koordine olabilir. Lantanitler ve aktinitler ile beraber, sandviç yapılı bir kompleks; iki ftalosiyanın ve bir merkez metale sekiz koordine azot atomu bağlanması ile oluşur. Diğer ender görülen ftalosiyanın halkaları; merkezde bor ve buna bağlı üç izoindol ünitesinden oluşan subftalosiyanınler (SubPc) ve uranyum merkezli beş izoindol ünitesinden oluşan süperftalosiyanınlerdir. (SuperPc) [15]



Şekil 2.3. Superftalosiyenin ve Subftalosiyenin

Benzen çekirdeğinin yerine naftalen, antrasen (2,3-Ac) ve fenantren (9,10-Phc) gibi genişlemiş π -sistemi içeren bazı ek Pc türevleri de vardır. Bunlar da ftalosiyenin ailesine bağlıdır. Naftalen sistemi için iki tip makrosiklik, 1, 2-naftalosiyenin (1, 2-Nc) ve 2,3 -naftalosiyenin (2,3 -Nc) bilinmektedir [15].



Şekil 2.4. Naftaloftalosiyenin, Antrasenftalosiyenin ve Fenantroftalosiyeninler [15]

Robertson, metalsiz ftalosiyeninlerle yaptığı çalışmalarda ftalosiyenin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porphirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır, yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ uzunluklarındaki ve

bağ açılardaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre daha küçük olmasına neden olur [16].

Ftalosiyanın molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen tüm metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli Pc sentezlenebilir. Makrosiklik halkadaki $(4n+2)$ kuralına uyan 18π elektron sistemi morötesi (UV) spektrumda 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur. Pc molekülüne farklı özellikler kazandırmak amacıyla periferik konumlarına çeşitli sübstitüentlerin, makrohalkaların bağlanması ve koordinasyon boşluğuna değişik metallere eklenmesi söz konusudur. Pc'ler bozunmadan süblimleştiğinden ve kolay kristallendiğinden çok saf ürünler elde edilebilir. Isısal yönden kararlıdırlar ve 400–500°C'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900°C'den önce dekompoze olmaz. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli yükseltgenlerin (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makrohalka bozunur [16].

Reaksiyona girmemiş başlangıç maddesi ve yan ürünleri uzaklaştırmak ve dikkatli bir şekilde temizlemek, ftalosiyanın sentezinin önemli bir parçasıdır. Ayrıca sentez süresince istenmeyen metal-iyon safsızlıklarının oluşması ftalosiyanın elektronik davranışını etkiler [16].

Ftalosiyaninler pigment olarak çok kısa zamanda büyük ilgi çekmiş ve 1935'li yıllardan sonra birçok fabrika tarafından endüstriyel olarak üretilerek piyasaya sunulmuştur. Suda çözünen ilk ftalosiyanın boyası ftalosiyanın polisülfonatlarıdır. Diğer türevleri, piridil ftalosiyanın türevlerinin amonyum tuzları ve sülfonil klorürlü olanlarıdır. Günümüzde ftalosiyaninler yazıcı mürekkebi, boya, plastikler ve tekstilde renklendirici olarak kullanılmaktadır. Özellikle yazıcı mürekkeplerinde bakır ftalosiyanın kullanımı oldukça önemli yer tutar. Yeşilimsi mavi renk tonuna sahip bakır ftalosiyanın renkli yazıcılar için uygundur. Işığa, ısıya ve çözücülere karşı dayanıklı olduklarından plastiklerde ve boyalarda mavi pigment olarak kullanılmaktadır. Klorlu ve bromlu türevleri yeşil organik boyar madde olarak

çok önemlidir. Ayrıca yüksek kaliteli mürekkeplerin üretiminde (tükenmez kalemlerde, inkjetlerde v.b) ve tekstil boyası olarak kullanılmaktadırlar [14].

Boyar madde ve pigment olarak değerlendirilen metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin son zamanlarda malzeme biliminde de çeşitli uygulamaları bulunmaktadır. Örneğin, nonlinear optik malzeme olarak [17,18], sıvı kristal olarak [19–21], moleküler yarı iletken olarak [22], elektrofotografide [23], optik veri depolamada [14], fotodinamik kanser tedavisinde [24], yakıt hücrelerinde [25], fotoelektrokimyasal hücrelerde [25], fotovoltaiik hücrelerde [26], gaz sensör cihazlarda algılayıcı olarak [27], elektrokromik madde olarak [28] ve fotosensitizer olarak [29] ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı ileri teknoloji malzemelerinin yapımında geniş bir şekilde kullanılmaktadırlar Bunların yanında gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle ftalosiyaninler ilgi çekmeye devam etmektedir [30].

Süstitüe olmamış ftalosiyanin bileşiklerinin suda ve organik çözücülerde çözünürlüklerinin çok düşük olması, yapılacak araştırmalar ve kullanım alanları açısından engel teşkil etmektedir. Bu amaçla periferel pozisyonlara hacimli gruplar veya uzun zincirlerin ilave edilmesi çözünürlük problemini ortadan kaldırırken farklı uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlayacaktır. Bu açıdan başka metal iyonlarını bağlayabilecek donör grupları taşıyan makrohetero halkalı gruplar özellikle yararlıdır. Donor grup olarak yalnız oksijen içeren taç eterler, alkali ve toprak alkali metalleri ile etkileşirken, aza eterli geçiş metalleri ile kompleks oluşturur [14].

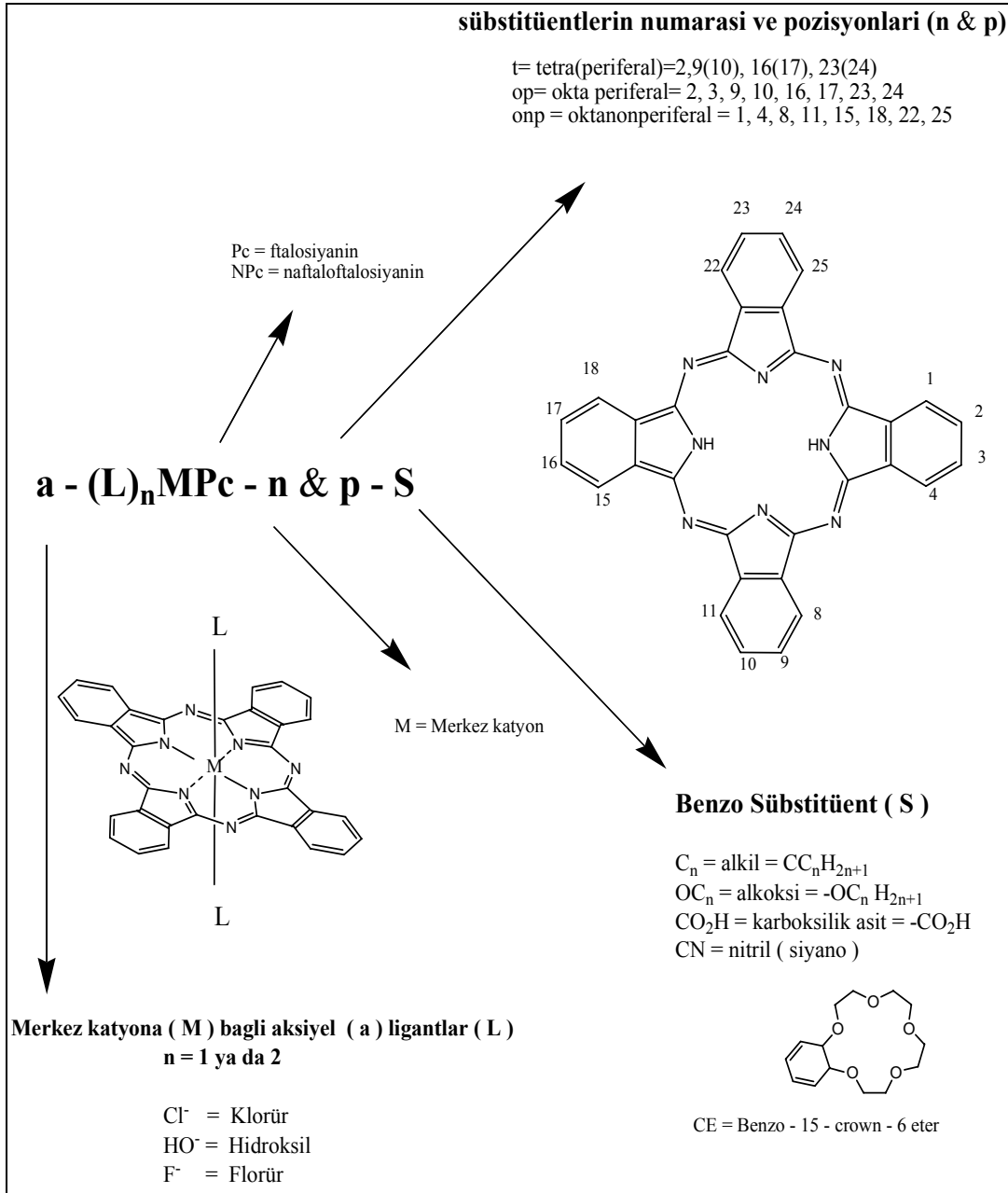
2.2. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Şekil 2.5 Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılmasını göstermektedir. Makrosiklik süstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferel ve 1,4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları periferel olmayan (np) yerlerdedir. t - kısaltması genellikle dört izomerden oluşan periferel olarak tetra-süstitüte bir Pc'yi ifade eder. Örneğin metalsiz tetra-tersiyer-butil Pc, H₂Pc-t-tb olarak kısaltılır. Makrohalkaya bağlanmış

olan süstitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Bir sentez yöntemi kurulmasına rağmen, periferal olmayan tetra-süstitüte Pc'lerin madde özellikleriyle ilgili rapor yoktur [6]. Buna karşıt olarak, periferal ve periferal olmayan süstitüentlerin her ikisini de taşıyan okta (o)- süstitüte ftalosiyanimlerden oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla O_p ve O_n kısaltmaları ile gösterilirler. Örneğin 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 -oktahekzilftalosiyanimato Nikel (II), NiPc-onp- C_6 olarak kısaltılır ve C_6 her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferal olmayan alkil süstitüentini gösterir (örneğin heksil, $-C_6H_{13}$).

Merkez metal atomuna bağlı her aksenal ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yer alır. Örneğin 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 oktadesiloksiftalosiyanimatosilisyum (IV) dihidroksit,a-(HO)₂S : Pc-op-OC₁₂.] [6].

Ftalosiyanim bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.5. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

2.3. Ftalosiyeninlerin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

2.3.1. Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri

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

Ftalosiyenin molekülü oldukça gergin bir yapıda olup, dört iminoisoindol çekirdeğinden oluşmuştur. Metal içeren ftalosiyeninlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenden dolayı metalsiz ftalosiyeninlerin eldesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyeninlere kıyasla daha düşüktür.

Ftalosiyenin molekülünün merkezini oluşturan, iminoisoindolin hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyeninlerin oluşumunu sağlar. Ftalosiyenin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atomuna bağlıdır. Metallo ftalosiyeninlerin genel olarak iki tipi vardır. Birincisi yani elektrovalent ftalosiyeninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olamazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülünden ayrılır ve metalsiz ftalosiyeninler elde edilir.

İkinci tip kovalent ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır, klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Bazı türleri inert ortamda, vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi; metal ile ftalosiyenin molekülü arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo(yalancı) aromatik karakter taşımasıdır.

Ftalosiyenin kararlılığı, ortadaki oyuk çapı ile metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Ftalosiyenin molekülünün oyuk çapı 1.35 °A'dur. Metallerin iyon çapı bu değerlerden önemli derecede büyük veya küçük olduğunda, metal ftalosiyenin kolayca ayrılabilir.

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

Ftalosiyenin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın 2 hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu v.s. metallerle doldurulabilir. Metalin dört valansı koplanar olmalıdır. 4 koordinatlı Be, Mn, Fe ve Co türevleri de kristallerde düzlemsel simetriyi gösterirler. CoCl₂'deki kobaltın ve çeşitli türevlerdeki berilyumun tetrahedral simetrisi karşısında, kobalt ve berilyum ftalosiyeninlerin düzlemsel konfigürasyonları, ftalosiyenin kafesinin yapısal kararlılığını gösterir.

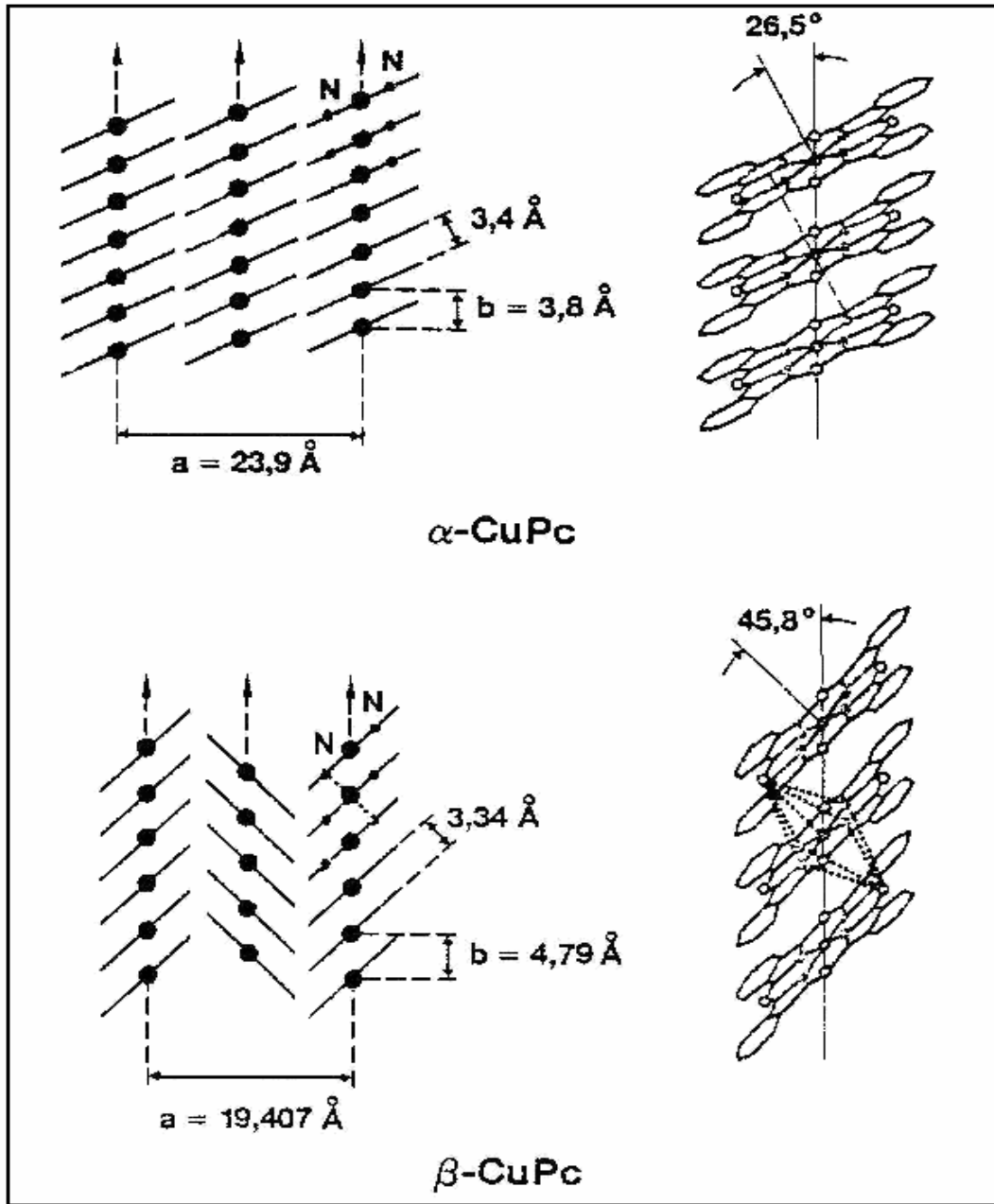
Ftalosiyeninler pek çok reaksiyonda katalizör olarak kullanılır. Örneğin, kobalt ftalosiyenin, sülfid atıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleme aracı olarak kullanılır. Demir, kobalt ve vanadyum ftalosiyeninler benzin içindeki kükürdün giderilmesi işleminde sülfürü oksitleyerek kolayca uzaklaştırabilir. Ftalosiyenin varlığında benzaldehit hava ile oksitlenerek benzoik aside dönüşebilir. Ftalosiyeninler kolayca sülfonlanabilir, fakat nitrik asitle bozduklarından nitrolanamazlar. Ftalosiyenin sisteminin aromatik karakteri benzeninkinden yaklaşık 15 kat daha büyük olan magnetik anizotropi ile gösterilir.

2.3.2. Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri ve Yapısı

Fiziksel olarak renk ve yüksek kararlılık ftalosiyeninlerin iki önemli özelliğidir. Ftalosiyeninlerin birçoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden

yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyanınin tonu substitüe klor atomlarının sayısının artması ile maviden yeşile doğru kayar.

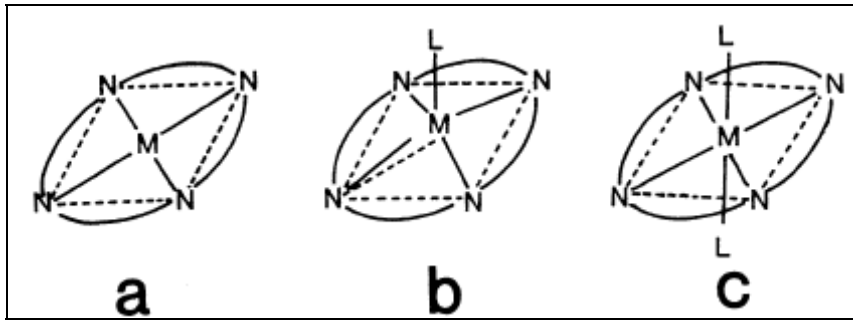
Substitüe olmamış ftalosiyanınlerin ticari olarak önem taşıyan iki kristal yapısı - formu, β -formu yanında üçüncü bir yapı olarak da α -formu vardır. Şekil 2.6'da bu üç kristal şekli görülmektedir [47–49].



Şekil 2.6. Metallo ftalosiyanınlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

Bu yapılar kararlılık, renk ve çözünürlük açısından fark gösterirler. β -formu en çok rastlanan yapıdır ve α -formuna göre daha karardır. Birçok ftalosiyanınin suda ve organik solventlerde çözünürlüğü çok azdır. Bununla beraber α -formu yüksek sıcaklığa ısıtılır veya polar çözücülerle muamele edilirse kolayca β -formuna dönüşür. α -kristal yapısı ise α -formunun öğütülmesiyle elde edilir.

Bileşiklerin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Düzlemsellikten sapma $0,3 \text{ A}^\circ$ 'dur. Ftalosiyanın molekölünün kalınlığı yaklaşık olarak $3,4 \text{ A}^\circ$ 'dur. Molekölün simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır. Şekil 2.7'de görüldüğü gibi çeşitli moleküllerin aksiyel olarak metale bağlanmasıyla kare düzlemsel, piramidal yapı, beş koordinasyonlu sistemlerde penta koordine, altılı koordinasyonlu sistemlerde de tetragonal simetri oluşur.



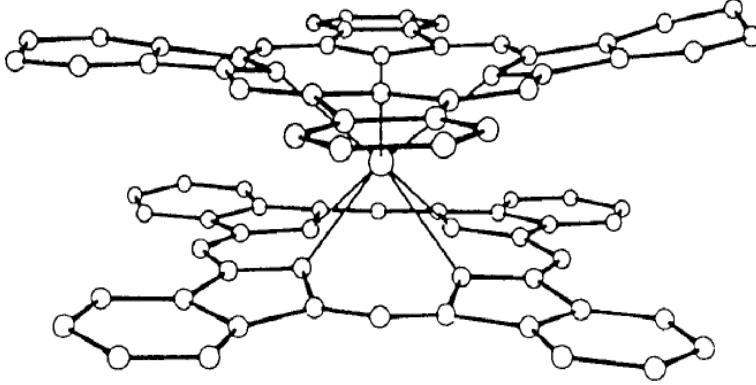
Şekil 2.7. Ftalosiyanın molekölünün geometrik yapısının şematik gösterimi

- Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu
- Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu
- Tetragonal, altı koordinasyonlu

$0,7$ ve $0,8 \text{ A}^\circ$ 'luk iyonik yarıçapa sahip iki değerlikli geçiş metalleri ftalosiyanın molekölünün ortasındaki kaviteye oturabilir. Metalin iyonik yarıçapı büyükse, bu durumda metal makrosiklik düzleminin dışına çıkar. $1,2 \text{ A}^\circ$ 'luk iyonik yarıçapa sahip Pb^{2+} iyonu için durum böyledir [50, 51].

Lantanidler ise sandviç şeklinde kompleks oluşturur. Metal iki ftalosiyanın molekölünün arasına girer. Nd-N bağı arasındaki uzunluklar $2,39$ ile $2,49 \text{ A}^\circ$ arasında değişmektedir (Şekil 2.8). Ftalosiyanın moleküllerinden biri Nd^{3+} doğru

hafifçe deforme olmuştur. Diğeri ise düzlemsel olarak durmaktadır. Bu tip yapı, uranyum ve kalay ftalosiyanimlerde de görülmektedir [52].



Şekil 2.8. $Pc_2Nd(III)$ molekülünün yapısı

Ftalosiyanim bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakumda ve 5000 C'nin üzerinde süblimleşirler. Bazı ftalosiyanimler vakum altında 900° C'de dahi stabildirler.

Ftalosiyanimlerin gösterdikleri yarı iletkenlik, fotoiletkenlik ve fotosensitizör gibi özelliklerinden dolayı da geniş olarak incelenmektedirler. Ftalosiyanimlerin lüminesans ve fosforesans özelliklerinin olduğu tespit edilmiştir.

Ftalosiyanimlerin eldesinde aromatik o-dikarboksilli asitle ya da bu asitlerin amid, imid, dinitril türevleri başlangıç maddeleri olarak kullanılır. Karboksil gruplarının doymamış aromatik gruba direkt bağlı olması, karboksil ve siyano gruplarını taşıyan karbon atomlarının arasında çift bağ bulunması gereklidir. Ftalosiyanim molekülü dört iminoizindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır.

Ftalosiyanimlerin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından büyük ya da küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyanimlerden kolaylıkla ayrılır.

Metalli ftalosiyeninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrovalent Ftalosiyeninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundurur ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyonu sonucunda metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyenin elde edilir. Kovalent ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Vakumda 400-500 °C de bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyenin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden HNO₃ dışında anorganik asitlerle reaksiyonunda bir değişiklik olmaz.

Bütün ftalosiyeninler HNO₃ ve KMnO₄ gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler. Metalli ftalosiyeninler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yaparlar [31].

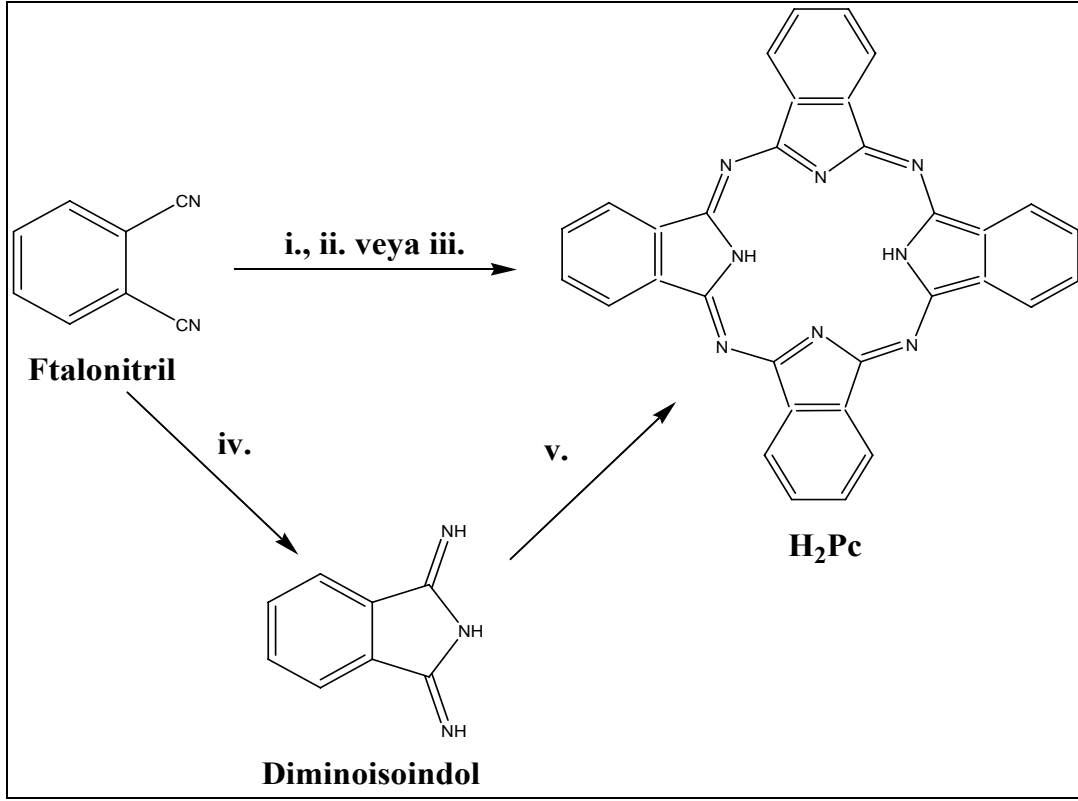
2.4. Ftalosiyeninlerin Sentezi

2.4.1. Substitüe olmamış ftalosiyeninlerin sentezi

2.4.1.1. Metalsiz ftalosiyenin(H₂Pc) sentezi

Ftalosiyeninler 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) ftalosiyenin sentezi yöntemi kullanılır. Ftalonitrilden H₂Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır (Şekil 2.9). Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoisoindolin oluşumu başlar. Diisoiminoindolün H₂Pc'yi oluşturur. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin (ağırlıkça 4:1 oranında) siklotetramerizasyonu ile de H₂Pc 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] undek-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 ftalosiyaniini verir. Elde edilen metallo ftalosiyaniinin derişik H_2SO_4 ile direkt olarak muamelesiyle metalsiz ftalosiyaniine geçilebilir [16].



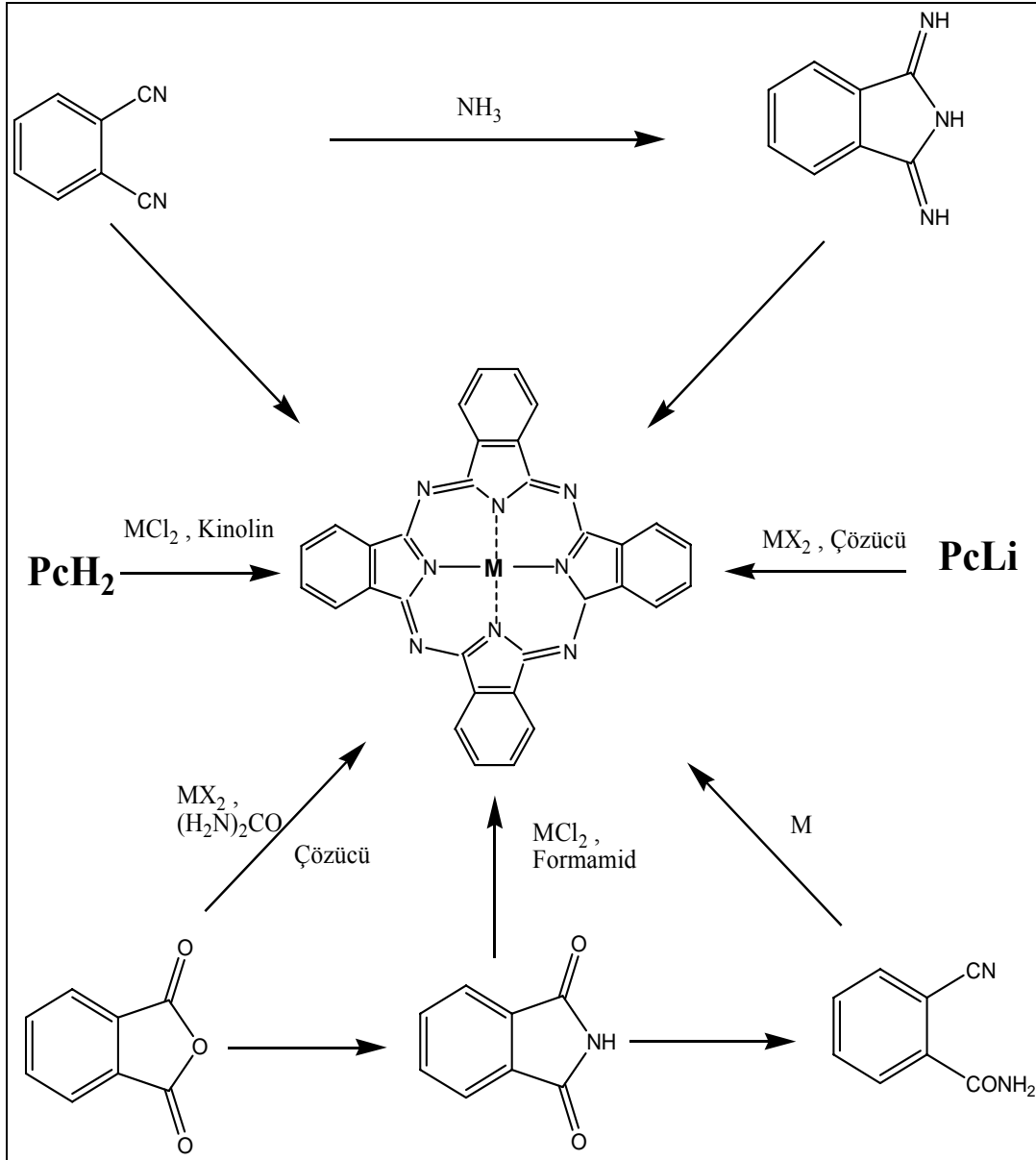
Şekil 2.9. H_2Pc 'nin sentez şeması

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 (NH_3), sodyum metoksid, metanolde geri soğutucu altında kaynatma, v. Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma. [16].

2.4.1.2. Metalli Ftalosiyaniin (MPc) Sentezi

Metalli ftalosiyaniin, template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoisoindolinin siklotetramerizasyonu sonucu basit bir şekilde sentezlenebilir (Şekil 2.10). 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, H_2Pc ya da Li_2Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc oluşturulabilir. H_2Pc 'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir [14].



Şekil 2.10. Metalli Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Yöntemleri

2.4.2. Substitüe Edilmiş Ftalosiyanın Sentezi

2.4.2.1. Eksenel olarak substitüe ftalosiyanınlar

MPC'nin merkezindeki iyonun eksen konumuna ligandların bağlanması mümkündür. Eksenel substitüsyon, çözünürlüğü artırır ve yüz-yüze moleküller arası etkileşimi azaltır. Bu sebeplerden dolayı bu tip bileşiklere optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilgi duyulmaktadır. Genellikle kovalent bağlı eksenel ligandlar merkez iyonunun oksidasyon basamağının +3 veya +4 olmasını ister. SiPc, GePc ve SnPc'nin çok sayıda eksenel sübtitüe türevleri mevcuttur. Ayrıca uygun ligandlar (piridin) çok sayıda metal iyonu ile koordinasyon bağı oluştururlar. Bu ligandların sayısı MPC'in piridin ve kinolin içindeki çözünürlüğünü artırır [16].

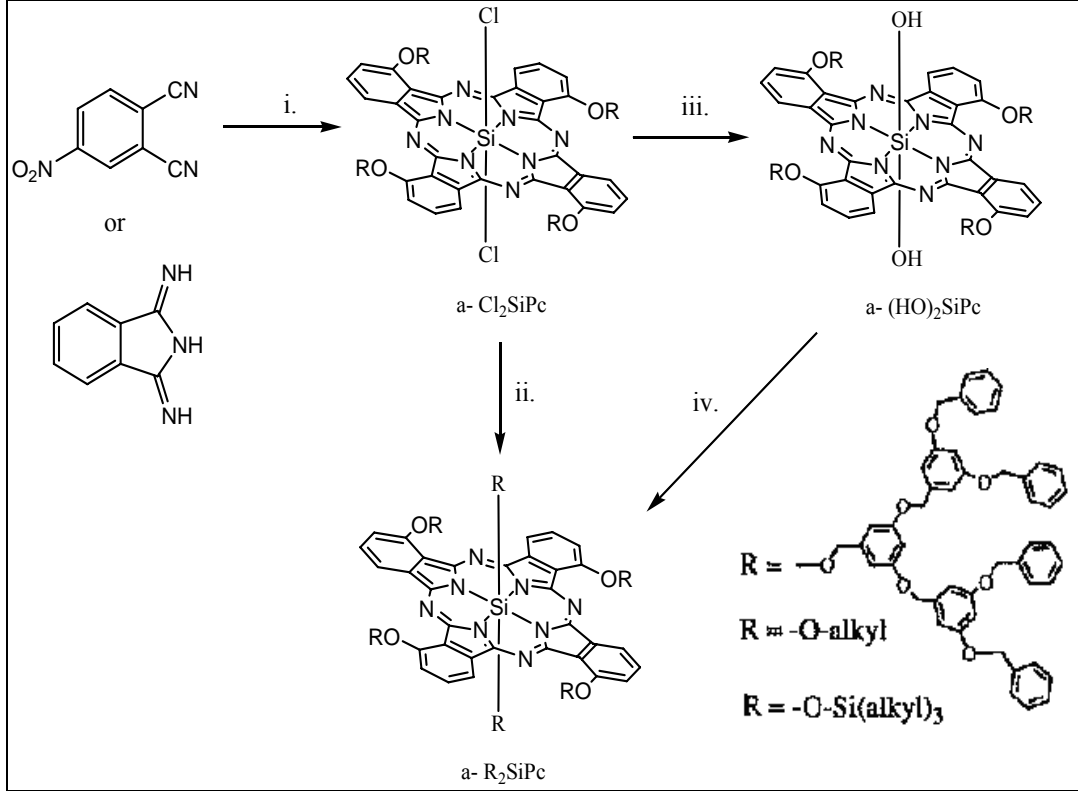
I) Oksotitanyum (IV) ve Oksovanadyum (IV) Pc' ler ve İlgili Bileşikler:

Oksotitanyum Pc, α -OTiPc, foto iletken olarak ticari önemi olan ve üzerine çok sayıda çalışma yapılan bir maddedir. Bu madde, ftalonitril veya diiminoisoindolin ve titanyum üç klorür arasındaki reaksiyonla hazırlanır. Bu reaksiyonu hidroliz ve aynı anda sonuç α -ClTiPc kompleksinin oksidasyonu takip eder. Benzer metod ile ilgili α -OVPC komplekste üretilir. Üzerine çok sayıda çalışma yapılan α -ClAlPc kompleksi, alüminyum triklorür ve ftalonitril arasındaki benzer reaksiyon ile hazırlanır. Bu bileşiklerin, sulu asit veya baz ile hidrolizi α -HOAlPc ' yi verir [16].

II) Eksenel Olarak Sübtitüe Edilmiş SiPc, GePc ve SnPc:

Silisyum tetraklorür varlığında ftalonitril veya diiminoisoindolin siklotetramerizasyonu ile α -Cl₂SiPc elde edilir [32]. α -Cl₂SiPc'nin sulu sodyum hidroksitle hidrolizi α -(OH)₂SiPc'yi verir. a-(OH)₂SiPc, Pc-polisiloksan [α -OSiPc] oluşumu için başlangıç maddesidir. α -Cl₂SiPc'nin alkol, alkil halojenür ve klorosilanlarla reaksiyonu sonucu ilginç maddeler oluşur (α -R₂SiPc, Şekil 2.11) [33,34].

Bu kompleksler pek çok organik çözücünde çözünür. Eksenel substitüentleri farklı SiPc'ler de hazırlanabilir.



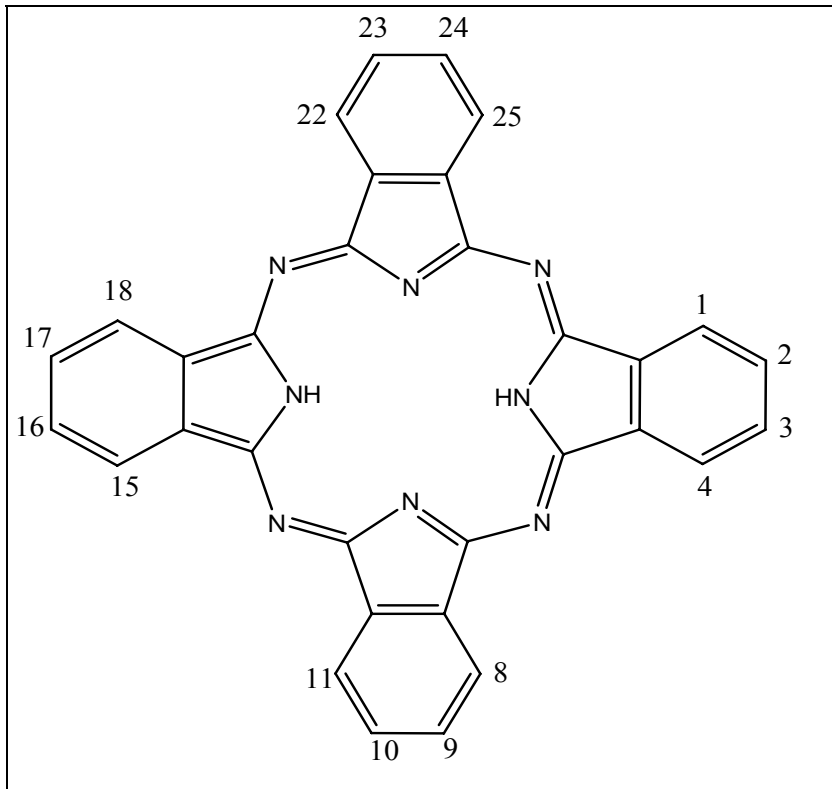
Şekil 2.11. Eksenel Olarak Süstitüe Edilmiş SiPc'lerin Sentezi

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Silisyum tetraklorürle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücünde (kinolin gibi) ısıtma. ii. Katalizör olarak uygun bir baz kullanılarak uygun bir alkolle toluen içerisinde 80°C ' de reaksiyon. iii. Asidik ve/veya bazik şartlarda hidroliz. iv. Uygun alkil veya silil klorürle kuru piridin içerisinde kaynatma.

Ayrıca, belirtilen bu sentez teknikleri Naftalosiyaniinlere (NPc) uygulanabilir [32]. GePc ve SnPc'nin sentezleri de benzer şekilde yapılmaktadır [35]. Eksenel olarak süstitüe edilmiş bazı SiPc'ler ve SiNPc'ler ticari olarak da bulunmaktadır.

2.4.2.2. Benzo-Süstitüe Ftalosiyanın Sentezi

Benzen üzerinde süstitüenti olmayan H_2Pc ve MPc genellikle pek çok organik çözücüde çözünmez (aksiyel olarak süstitüe olmuş ftalosiyanınlar ve bazı Li_2Pc , $MgPc$ dışında). Bunlar sadece konsantre sülfürik asit içerisinde protone olmuş halde veya yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücüde ısıtılarak çözünürler. Ftalosiyanınların çözünürlüğü, ftalosiyanın halkasındaki periferal ve periferal olmayan (np 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25) konumdaki benzen kısımlarına (Şekil 2.12) süstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Süstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü artırırlar. Halkanın uygun süstitüsyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyanının elektronik özellikleri değiştirilebilir.

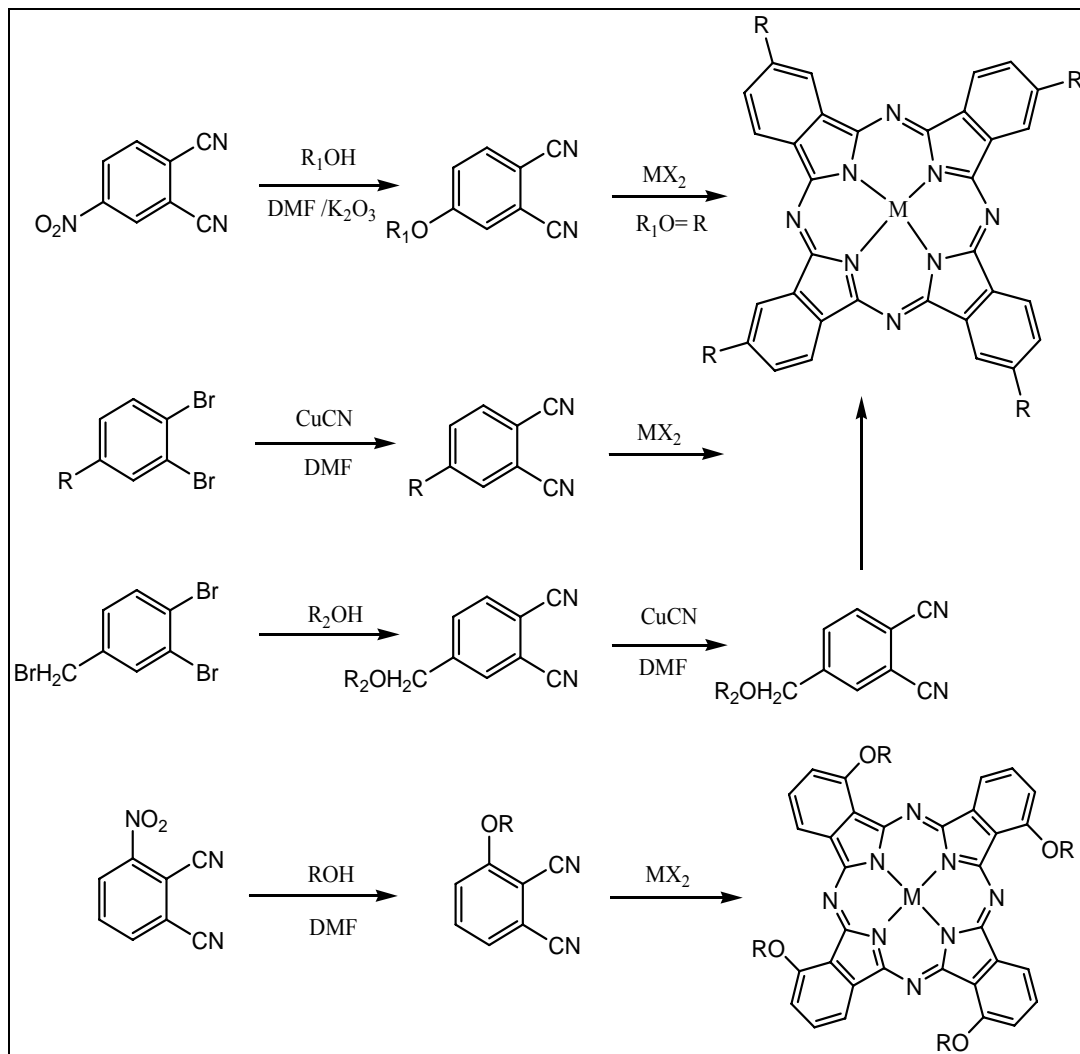


Şekil 2.12. Pc'nin Süstitüsyon Yapılabilen Atomlarının Numaralandırılması

Birçok durumda, süstitüe ftalosiyanimler istenen süstitüentleri içeren Ftalonitril türevlerinden hazırlanabilirler [14].

2.4.2.3. Tetrasüstitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi

Tetrasüstitüe ftalosiyanimler süstitüentlerin makrosiklik yapı üzerindeki pozisyonlarına göre periferal ve non-periferal olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Periferal süstitüe ftalosiyanimler 4-süstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken non-periferal süstitüe ftalosiyanimlerde başlangıç maddesi olarak aşağıda belirtildiği gibi 3-süstitüe ftalonitril türevleri kullanılır (Şekil 2.13).

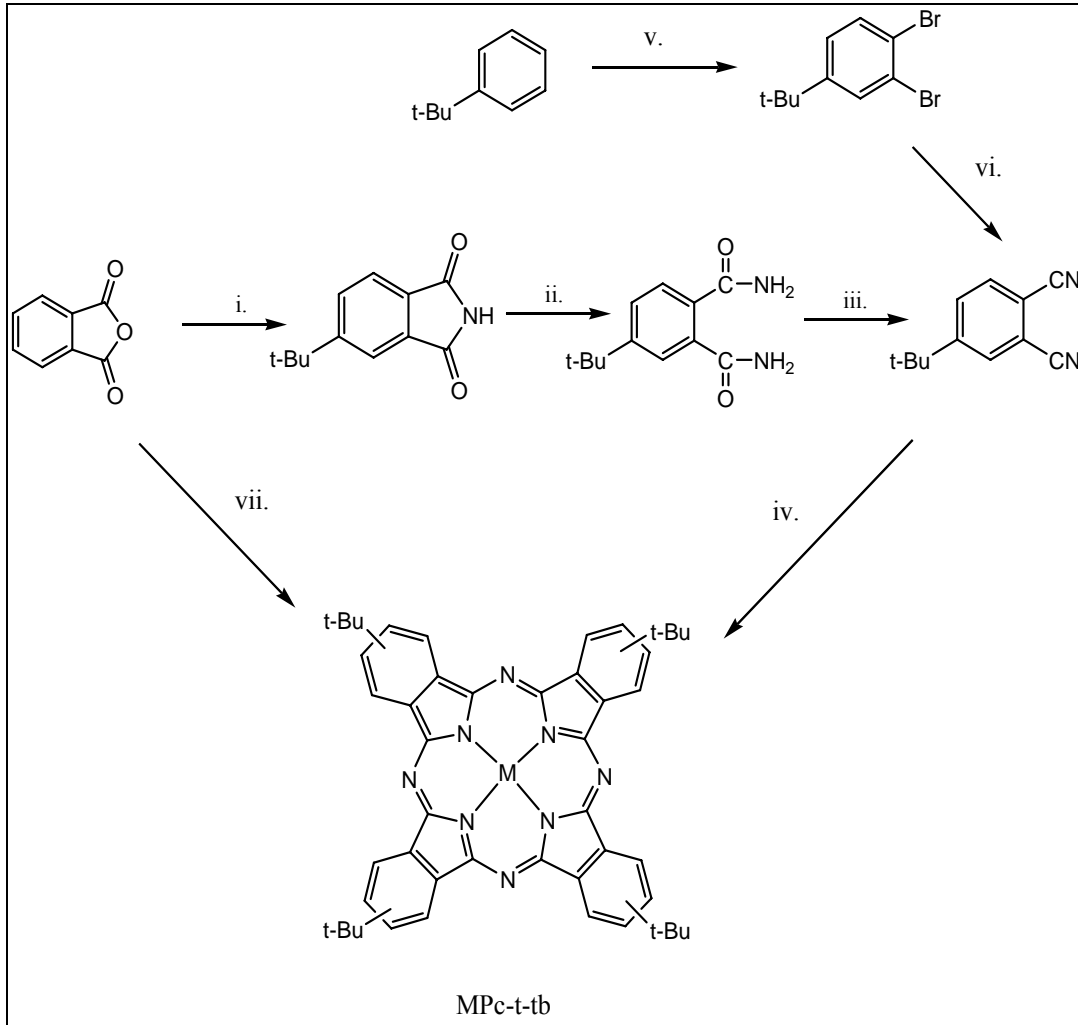


Şekil 2.13 Tetrasüstitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi

Tetra sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezleri esnasında dört yapısal izomerden oluşan bir karışım ele geçer. Elde edilen izomer karışımlarını birbirlerinden ayırmak için temel olarak iki metot vardır. Bunlardan birisi karışımın kromatografik olarak ayrılması [36–38], diğeri ise seçici sentez ile tek izomerin sentezlenmesidir [39]. İzomerlerin varlığı kristal düzeninin dağılımını pozitif yönde etkiler ve dolayısıyla çözünürlüğü arttırır; bununla birlikte eğer çok düzenli hacimli malzeme ya da ince film isteniyorsa dezavantajı vardır.

I) Periferel Tetrasübstitüe Ftalosiyeninler:

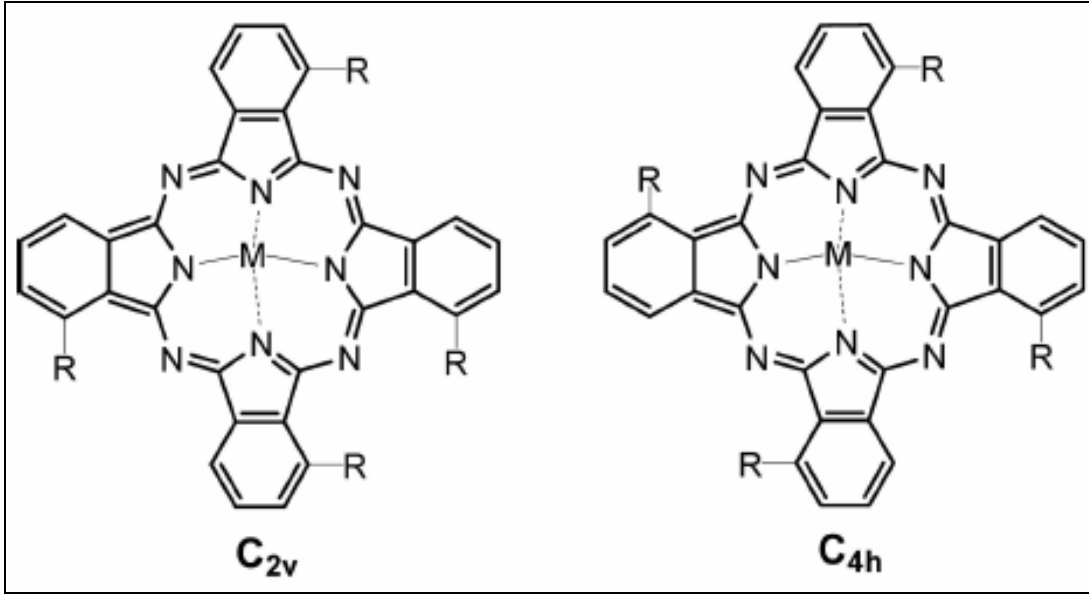
Tetra-terciyer-butil ftalosiyenin (MPc-t-tb) en yaygın çalışılan ftalosiyenin türevidir. Bunun nedeni ise dört tane hacimli sübstitüentlerinden dolayı organik çözücülerin çoğunda yüksek çözünürlüğe sahip olmalarıdır. Ayrıca, *terciyer-butil* grupları ftalosiyenin sisteminin moleküler davranışı üzerinde minimal elektronik etkiye sahiptir. MPc-t-tb ilk kez Luk'yanets'in grubu tarafından Şekil 2.14'te gösterilen sentez yolu kullanılarak sentezlenmiştir [40] ve bu sentezlere ilaveler 1982'de Hanack ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [32]. Alternatif olarak daha kısa sentez yolu (Şekil 2.14 v ve vi) terciyer-butil-benzenden ftalonitril ve ftalonitrilden de ftalosiyenin sentezi şeklinde verilmiştir [41]. Ayrıca *4-terciyer-butilftalik* anhidritten de MPc-t-tb'nin sentezi yapılmaktadır (Şekil 2.14 vii) [32].



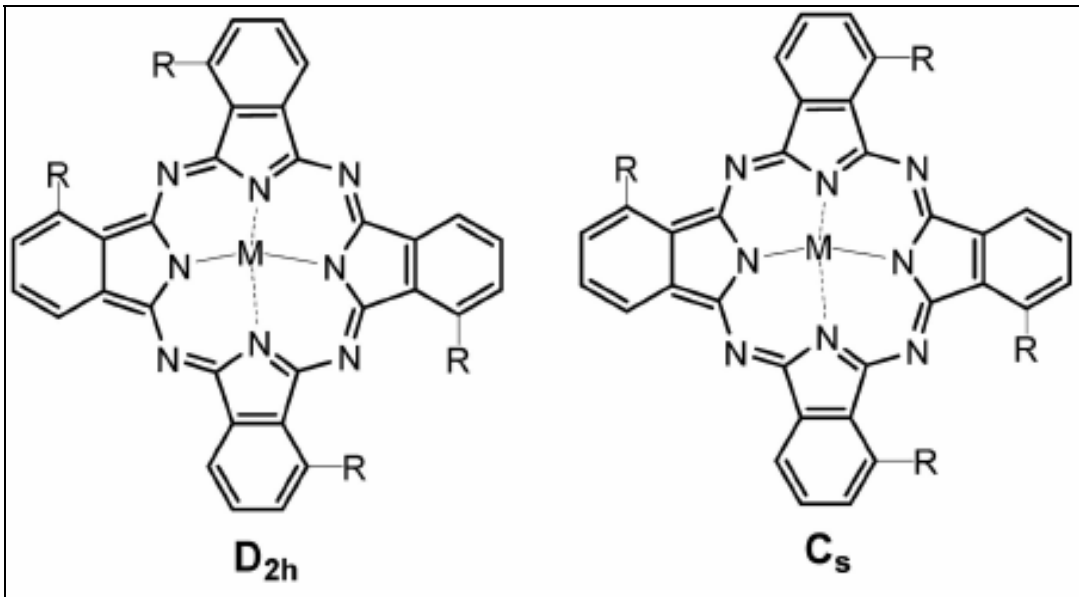
Şekil 2.14. MPc-t-tb'nin Sentezi

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Üre, ısı. ii. Amonyak. iii. Fosfor pentaklorür kullanılarak dehidratasyon iv. Ftalonitril tetramerizasyonu. v. Demir katalizör ve brom kullanılarak bromlama. vi. CuCN, DMF, kaynatma. vii. Metal tuzu ve üreyle eritme.

MPc-t-tb'nin yapısı dört yapısal izomer karışımından oluşmaktadır (Şekil 2.15 ve 2.16) isomerik karışımlar 4-tertiyer-butilftalonitril gibi asimetrik başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonu esnasında oluşur, oysa simetrik 3,6- ve 4,5-disüstitüe ftalonitriller tek izomerden oluşan süstitüe ftalosiyenin ürünleri verirler.



Şekil 2.15. 2(3)-tetrasüstitüe ftalosiyaninlerde C_{2v} ve C_{4h} simetrisi gösteren yapısal izomerler

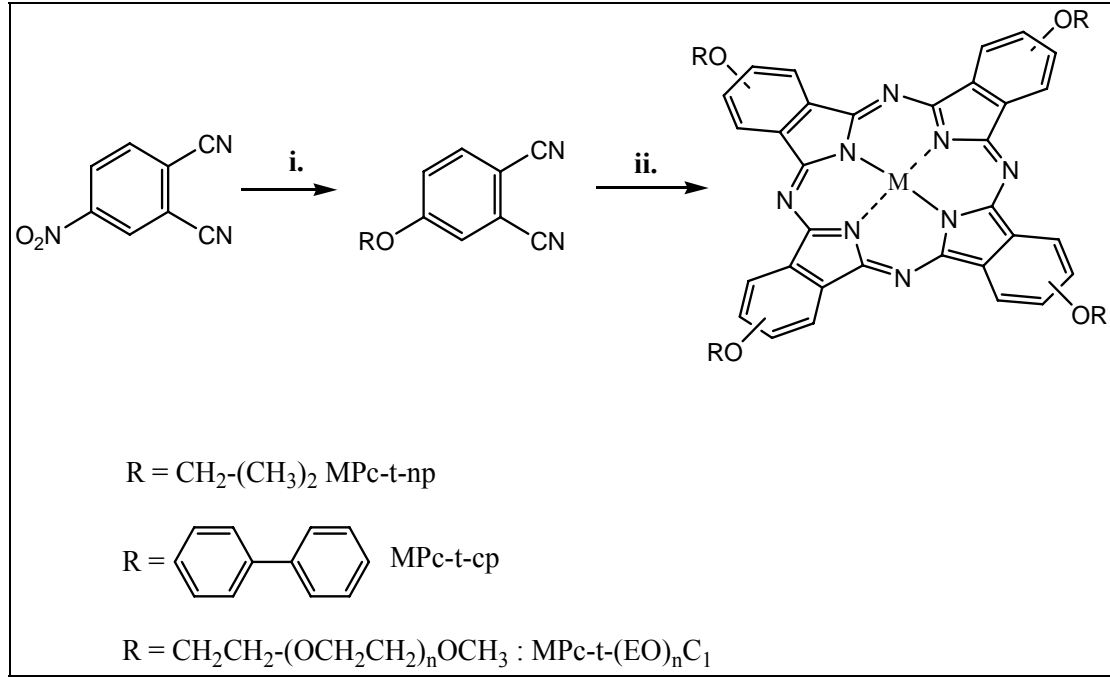


Şekil 2.16. 2(3)-tetrasüstitüe ftalosiyaninlerde D_{2h} ve C_s simetrisi gösteren yapısal izomerler

2(3)-tetrasüstitüe bileşiklerde dört yapısal izomer oranları %12,5 C_{4h} , %25 C_{2v} , %50 C_s ve %12,5 D_{2h} 'dir.

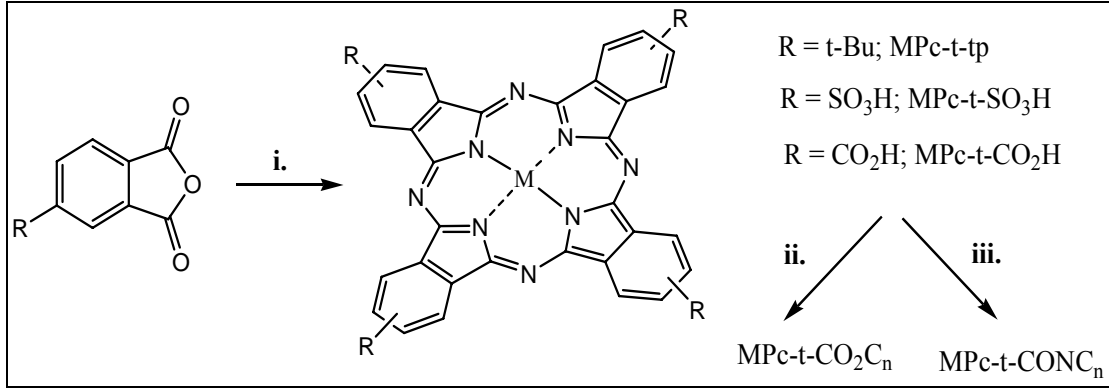
Tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılan diğer yaygın bir yol ise, ticari olarak mevcut 4-nitroftalonitrilin bir alkol ile yer değiştirme reaksiyonu (aromatik

nükleofihik süstitüsyon reaksiyonu) sonucu bir eter zinciri vasıtasıyla süstitüe edilmiş ftalonitril hazırlanmasıdır (Şekil 2.17). İleri teknoloji malzemesi özelliklerine sahip pek çok tetra-süstitüe ftalosiyeninler bu yolla hazırlanırlar [42]. Özellikle, tetra-kümilfenoksi ftalosiyeninler (MPc-t-cp) ve tetra-neopentoksi ftalosiyeninlerin (MPc-t- np) ileri teknoloji malzemeler alanında önemleri büyüktür.



Şekil 2.17. Periferel Tetrasüstitüe Ftalosiyenin Sentezi: Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Alkol, susuz potasyum karbonat, dimetilformamit, 50°C. ii. Ftalonitril siklotetramerizasyonu.

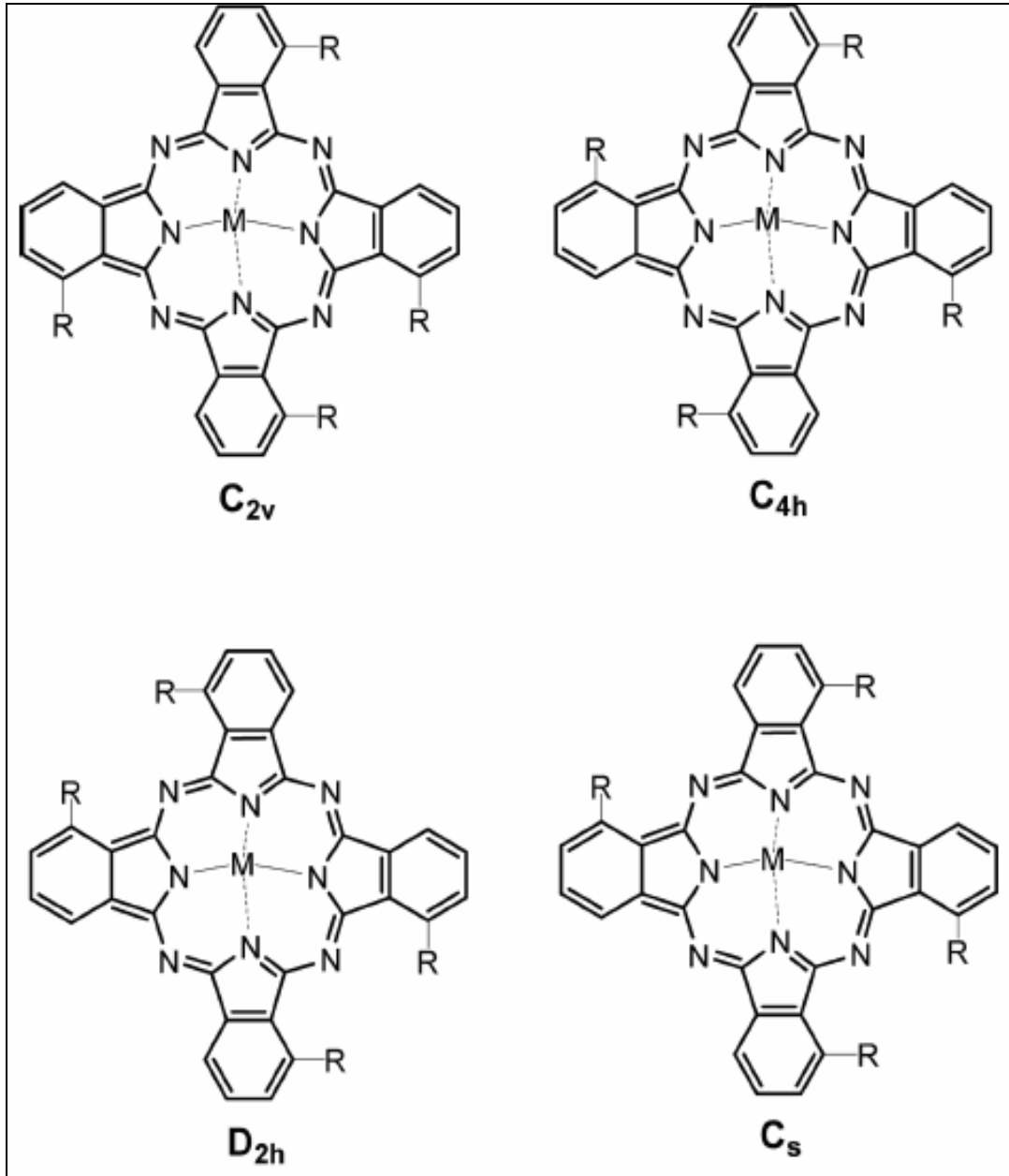
Suda çözünen MPc-t-SO₃H ve MPc-t-CO₂H türevleri gibi tetrasüstitüe metal ftalosiyeninlerin (M=Cu, Ni, Fe, Zn, vb) sentezi için uygulanan bir başka yol ise süstitüe edilmiş ftalik anhidritin template siklotetramerizasyonudur (Şekil 2.18) [43]. MPc-t-CO₂H uygun alkollerle esterleştirilebilir.



Şekil 2.18. Periferal Tetrasübstitüe MPc Sentezi İçin Ftalik anhidrit Yolu Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Üre ve metal tuzu ile eritme ii. Asit klorür oluşturmak için tiyonil klorür bunu takiben uygun alkol ile reaksiyon. iii. Asit klorür yapmak için tiyonil klorür, bunu takiben uygun alkil aminle reaksiyon

II) Periferal Olmayan Tetrasübstitüe Ftalosiyeninler:

Periferal olmayan tetrasübstitüe ftalosiyeninler de dört yapısal izomer olarak elde edilirler. (Şekil 2.19). Burada izomer oram merkez metal iyonuna ve periferal sübstitüentlerin yapısına bağlıdır.



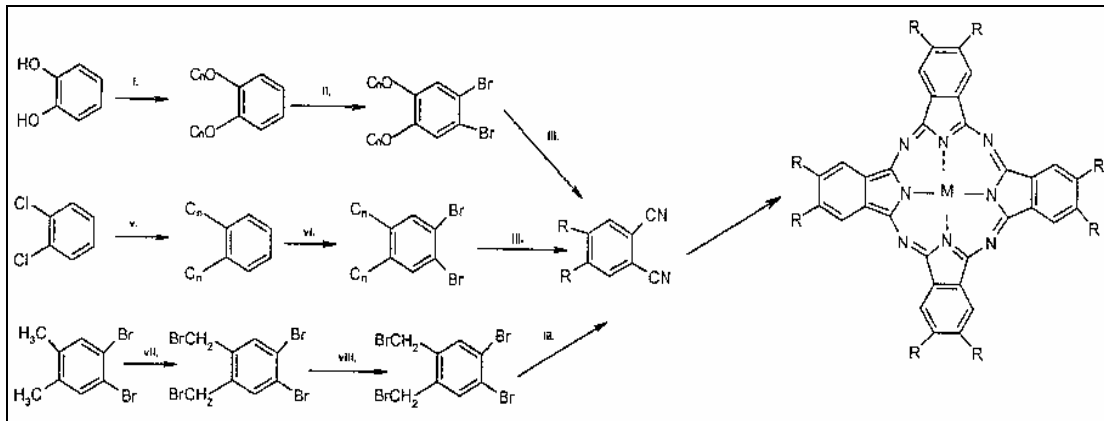
Şekil 2.19. 1 (4)-tetrasüstitüe Ftalosiyeninlerin Yapısal İzomerleri

Non-periferal tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin analitik olarak bütün izomerlerine tamamen ayrılması nitrofenil ile modifiye edilmiş silikajel kolon kullanarak HPLC yardımıyla yapılabilmektedir [14].

2.4.2.4. Oktasüstitüe Ftalosiyanimler

I- Periferel okta(op)-süstitüe ftalosiyanimler:

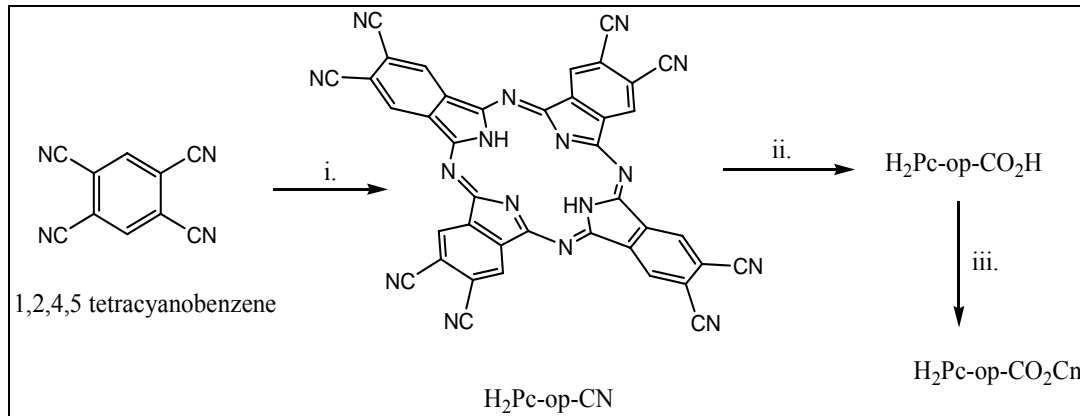
Tek-izomerli ftalosiyanimler olan periferel okta(op)-süstitüe ftalosiyanimler 4,5-disüstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilirler [36]. Uygun uzunlukta (genellikle pentilden daha uzun, $-C_5H_{11}$) alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücüde çözünür ve kolumnar sıvı kristal özellik gösterir. 4,5-Dialkiiftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok basit bir kovalent bağ (MPc-op-Cn), bir eter bağı (MPc-op-CiOCn) ya da bir oksimetilen kısmı (MPc-op-OCn) olabilir. 1, 2-Dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır(I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirmesi ile ftalonitrile dönüştürölür (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktasüstitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Uygun alkil halojenür, potasyum hidroksit ve faz transfer katalizörü, 100°C. ii. Brom, diklormetan, 0°C. iii. Bakır(I)siyanür (CuCN), DMF, geri soğutucu altında kaynatma (150°C). iv. Ftalonitril siklotetramerizasyonu. v. Uygun alkil grignard reaktifi, nikel katalizör, dietileter, geri soğutucu altında kaynatma, 48 saat. vi. Brom, demir katalizörü, diklormetan, 24 saat. vii. Nbromsüksinimid, ışık, benzoil peroksit, karbontetraklorür. viii. Uygun alkol, baz katalizör.

Uygun reaksiyon şartlarında 1, 2, 4, 5-tetrasiyanobenzenden oligomerik yan ürünler olmadan okta-siyanoftalosiyanın ($H_2Pc-op-CN$) hazırlanabilir (Şekil 2.21) [8]. $H_2Pc-op-CN$ 'nin tam hidrolizi suda çözünen $H_2Pc-op-CO_2H$ 'ı verir. Bu da basit bir ester-oluşturma reaksiyonunda kullanılabilir.

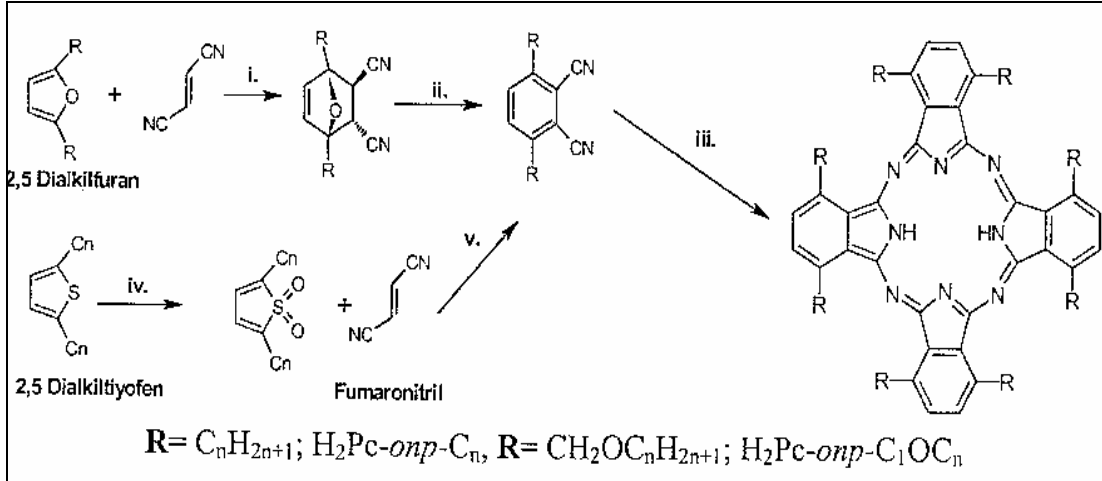


Şekil 2.21. $H_2Pc-op-CN$ ve Türevlerinin Sentezi

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Lityum, propanol, kaynatma. ii. Sulu baz kullanılarak hidroliz. iii. Tiyonil klorür, bunu takiben uygun alkolle reaksiyon.

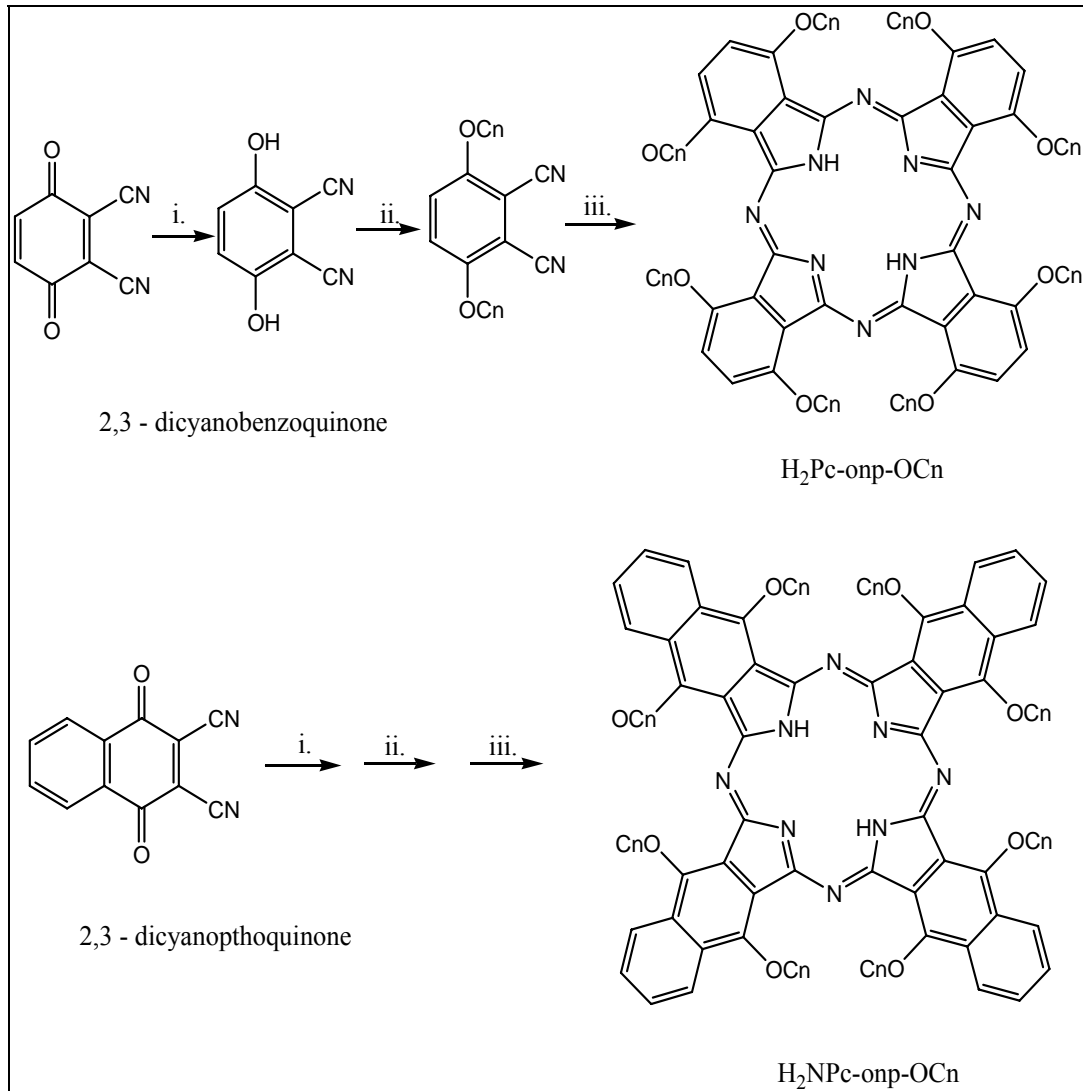
II) Non-periferel Okta(onp)-Süstitüe Ftalosiyanınler:

Sıvı kristal özellik gösteren non-periferel okta-alkil-süstitüe ftalosiyanınleri ($MPconp-C_n$) sentezlemek için Cook ve arkadaşları iki yeni metot geliştirdiler [43]. Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller uygun 2,5-dialkilfuran ya da tiyofen'den sentezlenir (Şekil 2.22). Ana reaksiyon fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleşir. Tiyofen yolu basit $MPc-onp-C_n$ 'lerin sentezi için çok daha etkilidir ama furan yolu daha esnektir, fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir.



Şekil 2.22. Non-periferal oktasüstitüe ftalosiyanimler ($H_2Pc-onp-C_n$) Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Aseton, $0^\circ C$ ii. Lityum bis(trimetilsilil) amit, THF, $-78^\circ C$, sulu bitirme iii. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben sulu hidroliz iv. Klorbenzoik asit, diklormetan v. $200^\circ C$

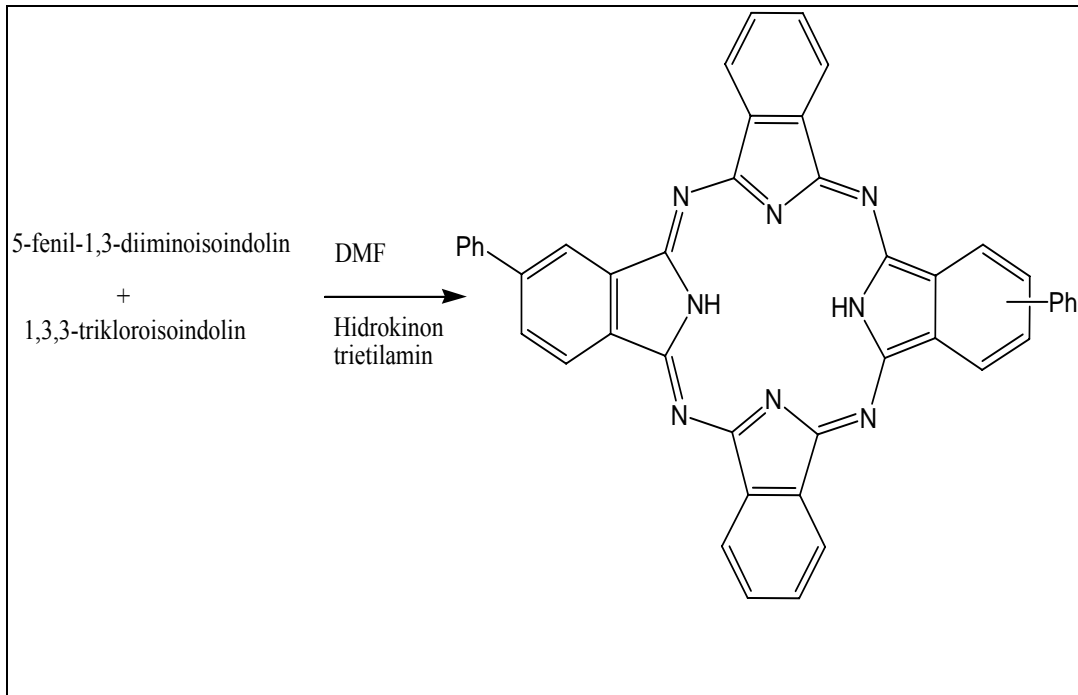
Aynı araştırma grubu $MPc-onp-C_n$ serisinin sentezinde başlangıç maddesi olarak 2,3-disiyano-1,4-benzokinon'un kullanıldığı etkili bir yol bulmuştur [44] (Şekil 2.23).



Şekil 2.23. Non-periferel Oktasübstitüe Pc ve NPc'ler Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Sulu çözeltide sodyum metabisülfitle indirgeme ii. Uygun alkil halojenür, asetonla geri soğutucu altında kaynatma, potasyum karbonat iii. Lityum, pentanolle geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben suyla hidroliz [14].

2.4.3. Asimetrik Ftalosiyanimler

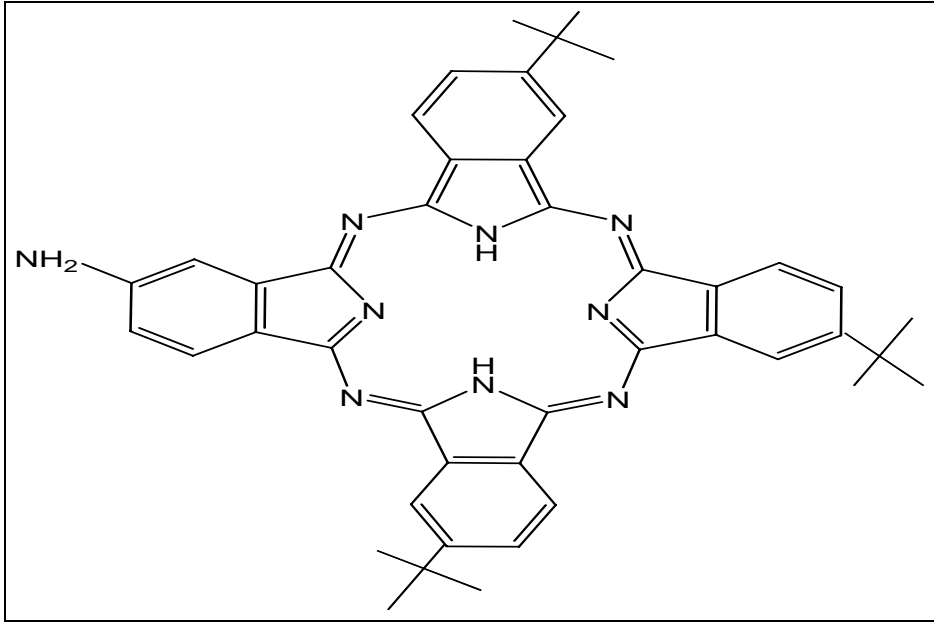
Farklı fonksiyonel gruplara ve farklı sübtitüentlere sahip iki bileşik kullanılarak ftalosiyanimler elde edilebilir. 5-fenil-1,3-diiminoisindolin, trietilamin gibi asit akseptör ve hidrokinon gibi indirgeyici varlığında oda temperaturünde 1, 3, 3-trikloroisindolinin ile muamelesinde hemen hemen saf ve % 7 verimde 2,16 ve 2,17-difenilftalosiyanim elde edilmiştir.



Şekil 2.24. Farklı Bileşiklerden Ftalosiyanın Eldesi

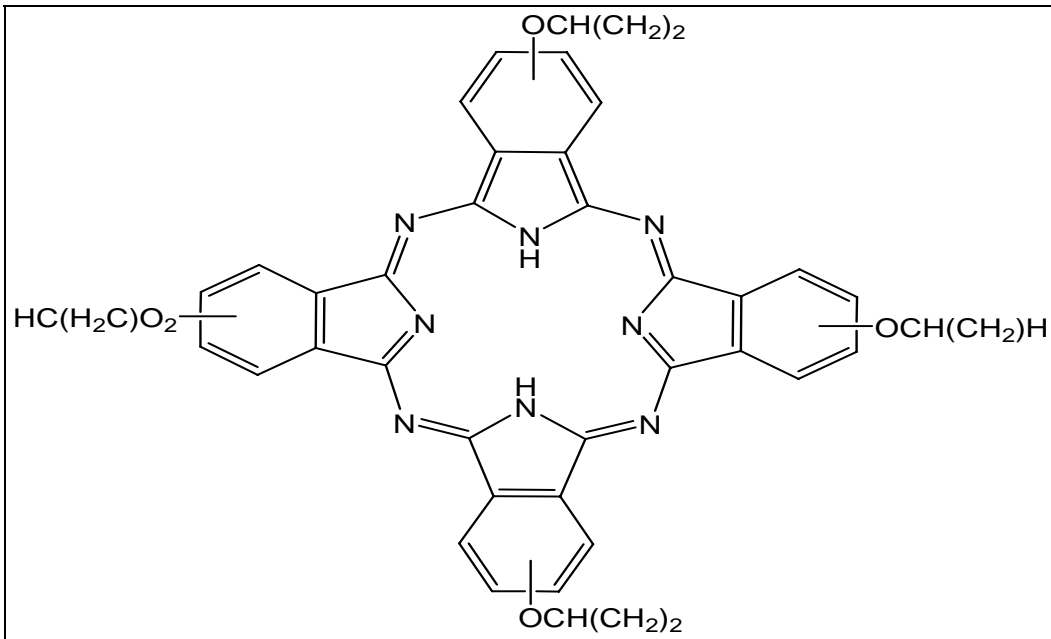
İki farklı süstitüe grup içeren ftalonitrilin veya iminoisoindolinin farklı oranlarda (1:3) karıştırılmasıyla reaksiyon gerçekleştirilir ve asimetric ftalosiyanın elde edilir.

Bu yöntemle sentezlenen asimetric ftalosiyaninlere örnek olarak, mononitro-t-bütül ftalosiyanın sentezi verilebilir. Şekil (2.24.). Ancak bu tür reaksiyonlarda, en az dört adet farklı ftalosiyanın oluşmakta ve bunların kromotografik yöntemle ayrılması oldukça zor olmaktadır.



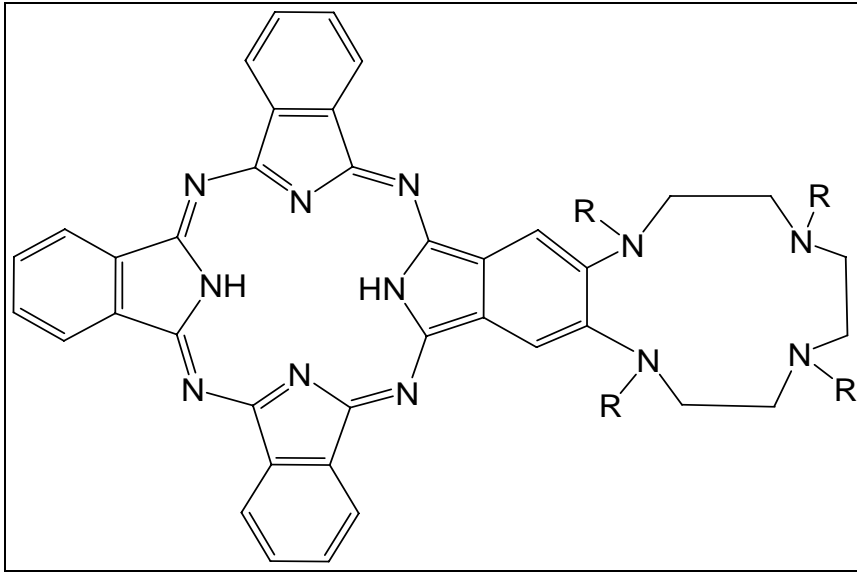
Şekil 2.25. Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi

Fonksiyonel grup içeren herhangi bir polimer zincirine bağlanan bir ftalonitril grubu ile farklı fonksiyonel grup içeren diğer bir ftalonitrilin kondenzasyonu ile de asimetrik ftalosiyanın elde edilir. Oluşan ftalosiyanınlar polimer zinciri üzerinde kalabildiği gibi, serbest hale getirmekte mümkün olabilmektedir. Şekil (2.25.)



Şekil 2.26. Polimer Üzerinden Sentezlenen Asimetrik Ftalosiyanın

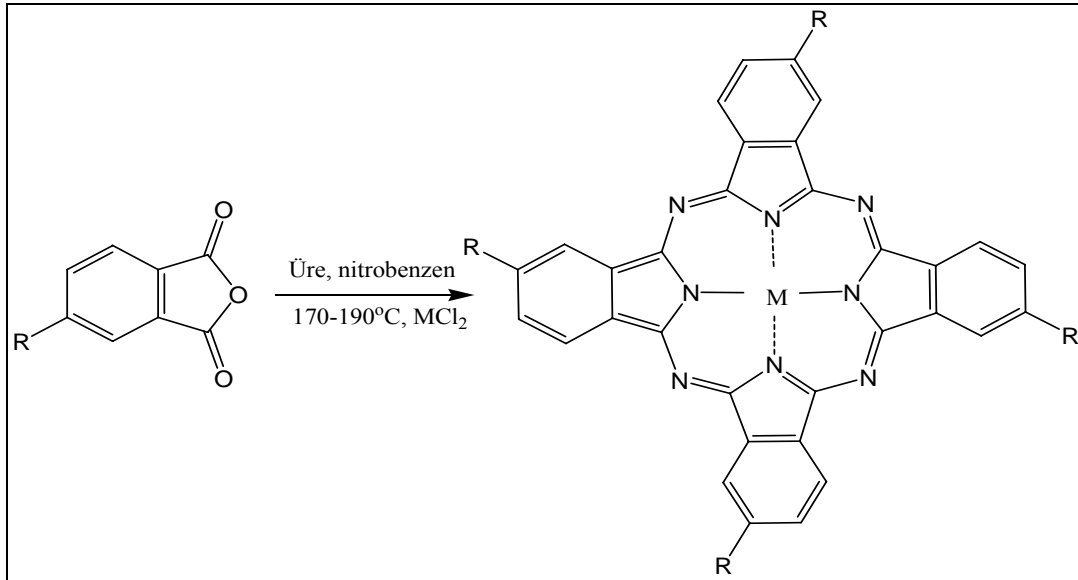
Ftalonitrilin bor halojenürler ile kondenzasyonu sonucu, bor atomunun üç ftalonitril ile halka oluşturmasıyla elde edilen ve subftalosiyanın adı verilen bir makrosiklik molekül kullanılır. Subftalosiyanınin, farklı süstitüe grup içeren bir iminoisindoinin fazlasıyla (yaklaşık yedi katı), dimetilsülfoksit: α -klornaftalen (2:1) karışımında, 80-90 °C' de karıştırılması sonucu asimetrik ftalosiyanın oluşur. Bu yöntemlere örnek olarak ise, subftalosiyanınlerin tetraaza halka veya monoaza taç eter grubu içeren iminoisindolinin reaksiyonu verilebilir.(Şekil 2.27)



Şekil 2.27. Subftalosiyanınin Üzerinden Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi

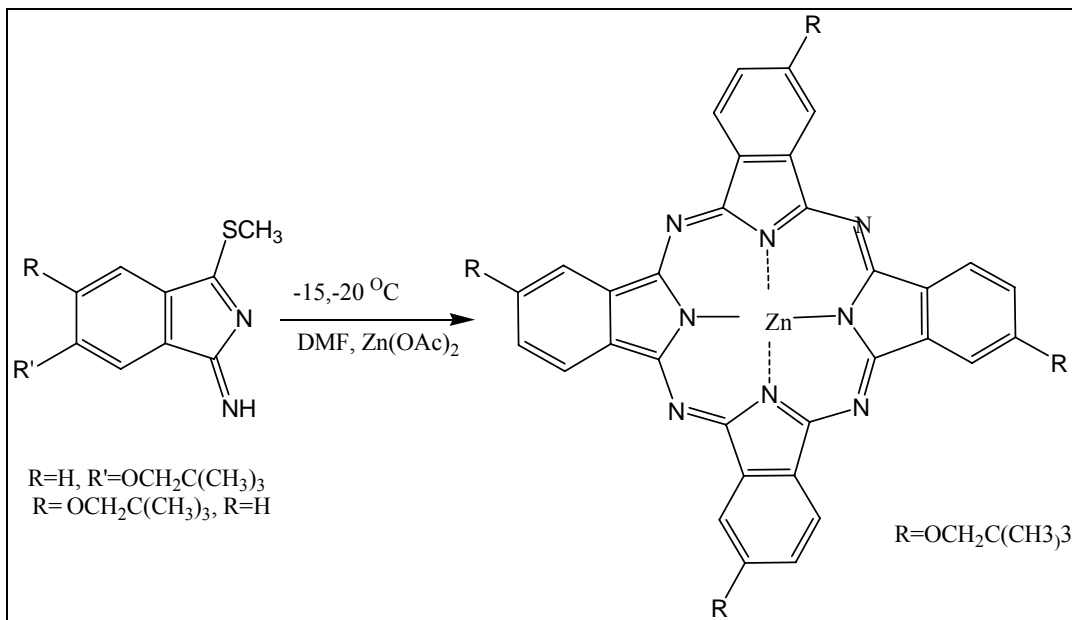
Trimellitik anhidrit veya 4-nitroftalik anhidrit 170–190°C'de nitrobenzende çözülür, CoCl_2 , üre ve amonyum molibdat gibi katalizör ile yüksek verimde 2,9,16,23-tetrakarboksi Co(II) ftalosiyanın veya 2,9,16,23-tetranitro Co(II) ftalosiyanın verir. Kuvvetli asitlerle demetalizasyonu izleyen bu sentezde metal bağlı olarak metalsiz süstitüe ftalosiyanınler hazırlamak mümkündür. Fakat bu metal yaygın kullanılmaz. Weber ve Bush 2, 9, 16, 23-tetrasülfo Co(II) ftalosiyanın eldesi için Şekil 2.28' deki metotta anhidrit yerine 4-sülfoftalikasit sodyum tuzunu kullanmışlardır.

Perhalosüstitüe ftalik anhidritler Şekil 2.28'de verilen şartlarda muamele edilirse hegzadekalkloro ftalosiyanın, hegzadekabromo ve hegzadekaiyodo ftalosiyanın eldesi % 80 verimle gözlenmiştir.



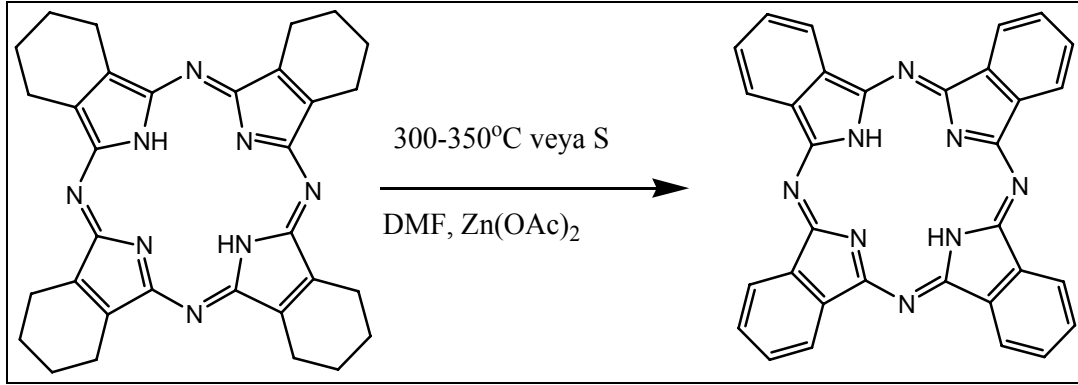
Şekil 2.28. Dört Süstitüent İçeren Bir Ftalosiyanın Eldesi

Son çalışmalar ftalosiyanın oluşumunun -20°C gibi düşük sıcaklıklarda oluşabileceğini göstermiştir (Şekil 2.29).



Şekil 2.29. Düşük Sıcaklıklarda Bir Ftalosiyanın Oluşumu

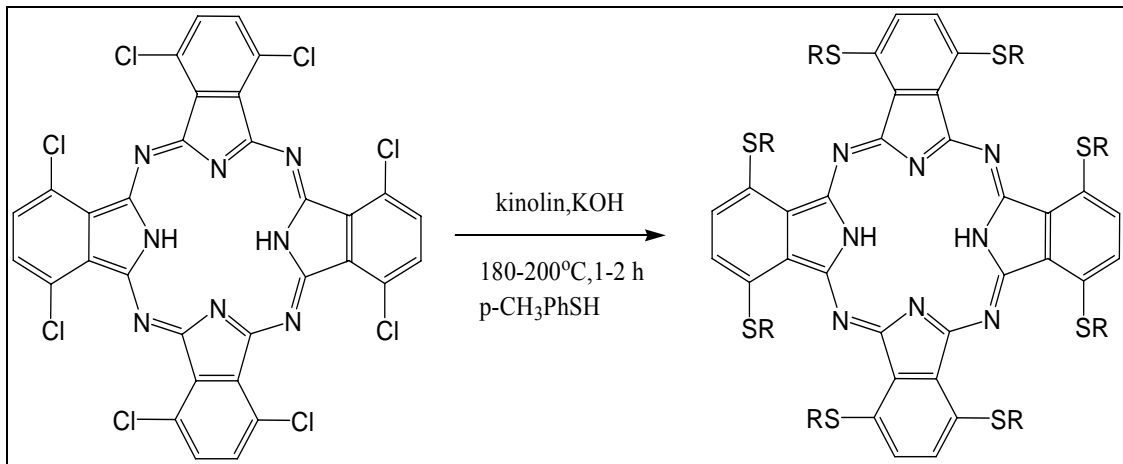
Süstitüe ftalosiyanınlar süstitüe veya ansüstitüe bir ftalosiyanın değişimi ile de hazırlanabilir(Şekil 2.30).



Şekil 2.30. Bir Ftalosiyanınin Başka Bir Ftalosiyanine Dönüşümü

Aynı şekilde farklı yeni süstitüentler içeren ftalosiyanınler hazırlanabilir. Örneğin; 2,3,9,10,16,17,23,24-oktasiyano ftalosiyanın baz ile muamele yoluyla % 64 verimde metallsız 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakarboksi ftalosiyanine dönüşebilir.

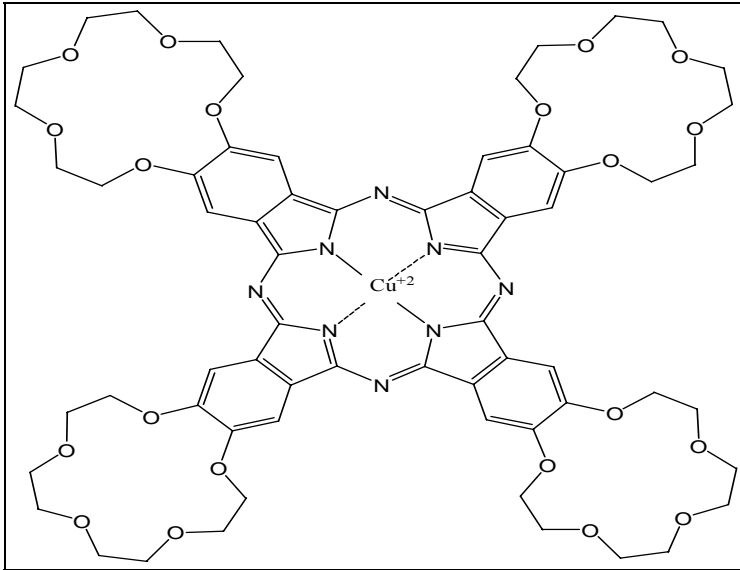
Fonksiyonel grup transformasyonu ile yeni süstitüe ftalosiyanınler de elde edilmektedir. Ftalosiyanınler aromatik sistemler olduğundan nükleofilik ve elektrofilik aromatik süstitüsyonlar gibi aromatik kimyadaki genel reaksiyonlar ftalosiyanınlere de uygulanabilir. Örnek: 1,4,8,11,15,22,25-oktakloroftalosiyanın kinolinde 4-metilfeniltiyol ve KOH ile 180–210 °C de 1-3 saat muamele edilirse düşük verimde 1,4,8,1 1,15,18,22,25-okta-(4-metilfeniltiy) ftalosiyanın elde edilmiştir(Şekil 2.31.).



Şekil 2.31. Nükleofilik ve Aromatik Süstitüsyon Reaksiyonları İle Ftalosiyanın Eldesi

Ftalosiyenin çekirdeğine periferel süstitüenlerin eklenmesi, değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimini sağlamaktır. Bu açıdan başka metal iyonlarını da bağlayabilecek donör grupları taşıyan makroheteto halkalı gruplar özellikle yararlıdır.

Donör grup olarak yalnız oksijen içeren taç eterler alkali ve toprak alkali metalleri ile katılma bileşikleri oluştururken, makroaza halkaları geçiş metalleri ile kompleks oluştururlar. Esas ftalosiyenin bileşikleri suda ve organik çözücülerde hiç çözünmediklerinden, ftalosiyenin kimyasındaki araştırmaların önemli bir diğer hedefi çözünür ürünler elde etmek olmuştur. Bu amaçlarla TÜBİTAK Kimya Bölümü ve İTÜ Bölümünde Prof. Dr. Ö. BEKAROGLU grubu tarafından son yıllarda ilginç bileşikler sentezlenmiştir. İlk defa bu grubun sentezlediği taç eter süstitüe ftalosiyenin, Benzo-15-crow-5'in bromlandırılması ve CuCN ile kinolin veya piridin içerisinde siklotetramerizasyonu ile elde edilmiştir. Elde edilen bakır ftalosiyenin organik çözücülerde çok iyi çözünürlüğe sahip olduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.32. İlk Taç Eterli Ftalosiyenin

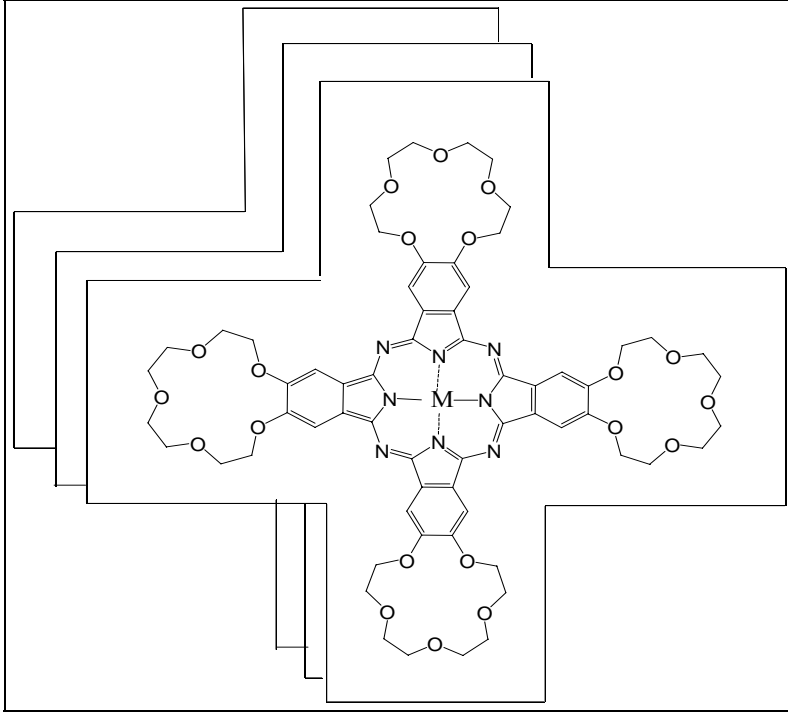
Dibromobenza-15-crown-5'den Rosendmund von Braun reaksiyonu ile disiyano türevleri elde edilmiş ve NiCl₂, Co₂Cl₂, Fe(CO)₅ gibi metal tuzları ile reaksiyondan metal kompleksleri hazırlanmıştır. Metalsiz ftalosiyenin, dinitriline hidrokinon ile reaksiyonundan elde edilmiştir.

Dört taç eter süstitüentli IVA grubu ftalosiyanimleri 4,5-disiyano benzo (15-Crown-5), diiminoisindolino-(15-Crown-5) veya metalsiz ftalosiyanimden tekabül eden metal tuzları (SiCl₄, GeCl₄, PbO) kullanılarak hazırlanmıştır.

Dört taç eter birimi taşıyan ftalosiyanimlerin alkali metal bağlama özellikleri, alkali metal pikratların sudan kloroforma ekstraksiyonu deneyleriyle belirlenmiştir. Sonuçlar, kanyonlar arasında en fazla ilginin potasyuma olduğunu göstermiş ve ftalosiyanim çekirdeğindeki metal iyonuna bağlı olarak da önemli değişmelerin olduğunu göstermiştir. İncelemeler ftalosiyanimlerin termal kararlılığı için $2H < Cu < Co < Fe < Ni$ sırasını vermiştir.

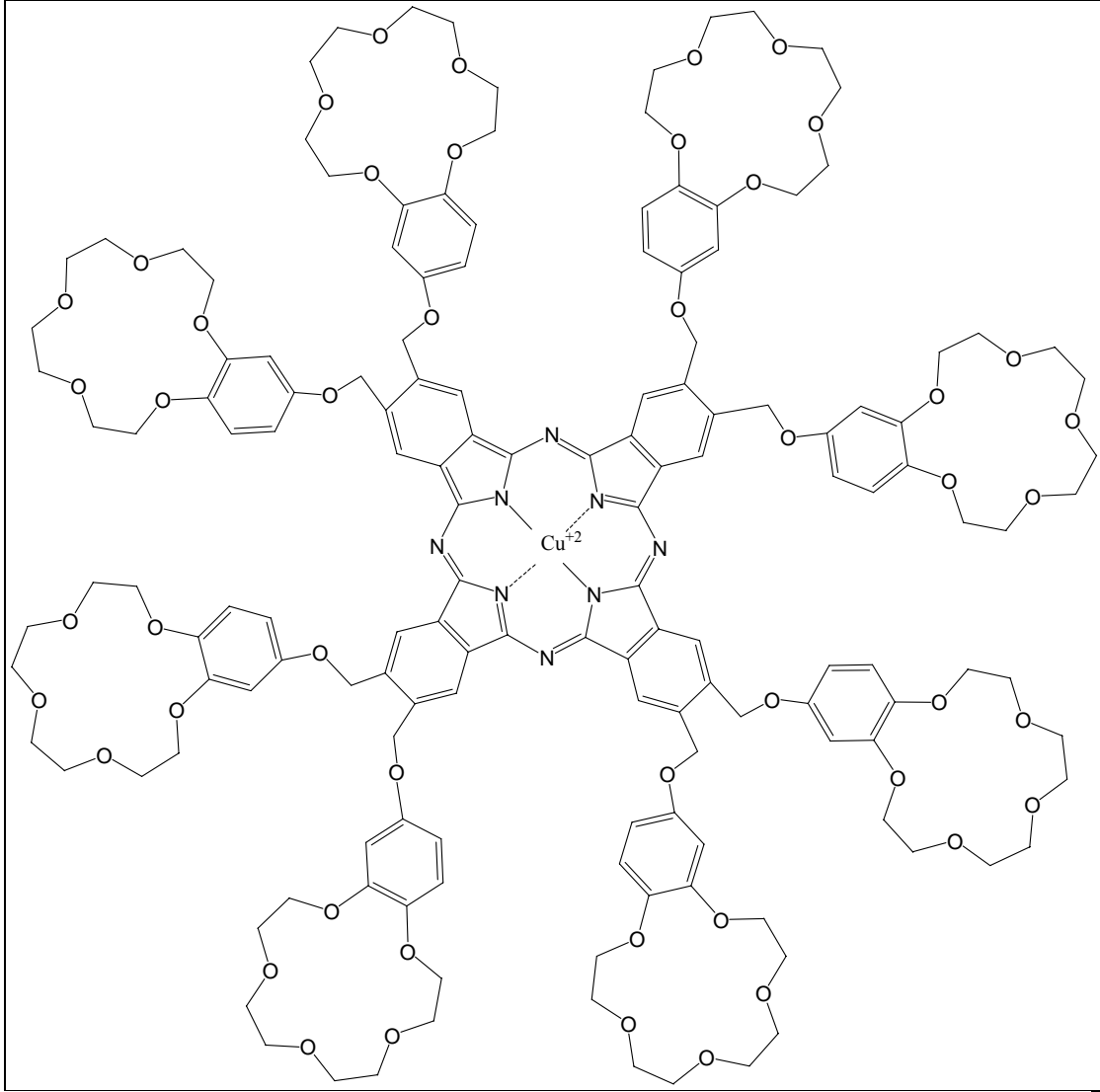
Dihidroksisilisyum ftalosiyaniminin tek eksenli polimer haline polikondensasyonunda kinolin içinde susuz kalsiyum klorürün katalitik etkisinden yararlanılmıştır. Diklorotetra (15-crown-5) [Ftalosiyanimato] silisyum veya kalayda eksenel ligandlar sulu trietilamin içerisinde hidrolizlenerek dihidroksit türevlerine dönüştürülmüştür.

Dört adet 15-crown-5 süstitüe, bakır ve metalsiz bileşikleri X-ışını yöntemleri ile incelendiğinde ortorombik yapılı katı fazlar bulunmuştur. Bu şekilde süstitüe ftalosiyanimlerin iki boyutlu dikdörtgensel dizilişleri oluklu düzlemsel oluşturmaktadır. X-ışını difraksiyonu yöntemiyle de belirlenmiş yarı kararlı ara fazlar hafifçe dönmüş durumda çalışan iki boyutlu kare kafeslerden oluşmuştur. Böylece ftalosiyanim birimleri tam birbiri üzerinde çakışmakta ve taç eter grupları alkali metal iyonlarının iletilebileceği iyon kanalları oluşturmaktadır (Şekil 3.33.). Bu özellik ise doğal membranlarda rastlanan ve sentetik olarak elde edilmesi çok güç olan bir durumdur.



Şekil 2.33. İyon Kanalı Oluşturabilen Ftalosiyanın

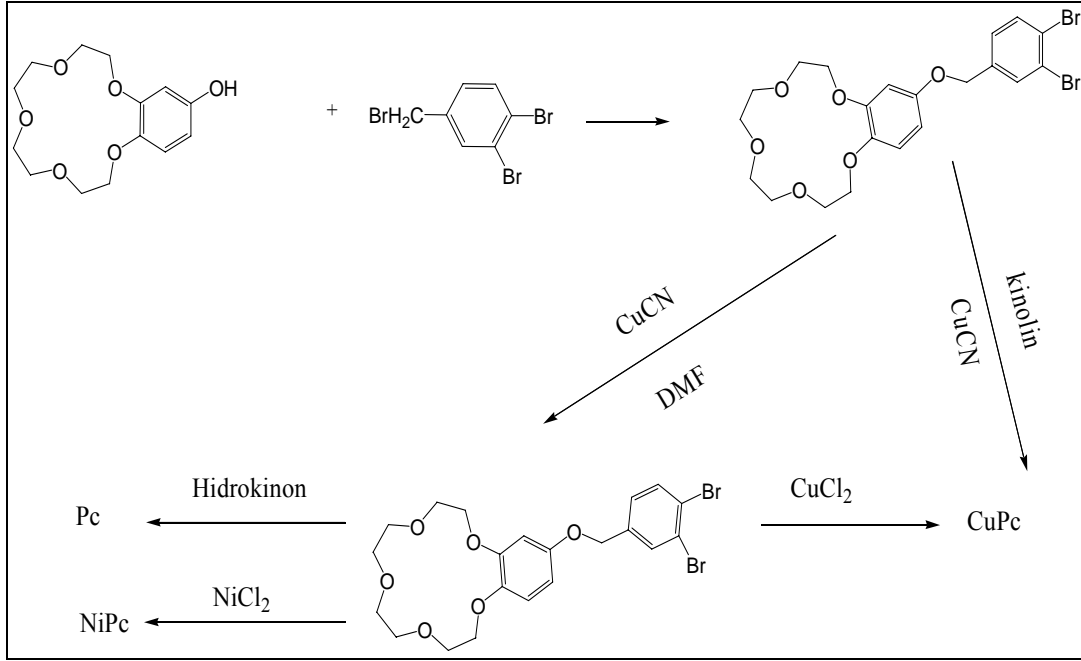
Tetrasiyonodibenzo-18-crown-6'dan çıkılarak esnek taç eter köprülerinin ftalosiyanın ünitelerini birbirine bağladığı düzlemsel ağ (net work) şeklindeki polimer ve bunu düşük molekül ağırlıklı tek ftalosiyanlı model bileşiği hazırlanmış. Bir başka sentezde başlangıç maddeleri olarak 1,2-bis[(benzo-15-crown-5)-4'-il-oksümetil] 4,5-dibromo benzen ve CuCN kullanılmıştır. Daha esnek taç eter ftalosiyanın kombinasyonları eldesi amacıyla, çekirdeğe esnek oksümetil grupları ile bağlanmış sekiz benzo-15-crown-5 süstitüenti içeren çözünür bir bakır ftalosiyanın sentez edilmiştir (Şekil 2.34). Alkali metal iyonları varlığında UV-VIS spektrumların değerlendirilmesi ile bu ftalosiyandeki taç eter gruplarının alkali metaller ile molekül içi kompleksasyon yaptığı ve ftalosiyanın çekirdeklerinin agregasyonuna yol açacak moleküller arası etkileşimin meydana gelmediği belirtilmiştir.



Şekil 2.34. Sekiz Benzo-Crown-5 İçeren Çözünür Bir Ftalosiyanın

Oksimetil-15-crown-5 grupları ile süstitüe olmuş ftalosiyanınların etkileşimi konusundaki araştırmaları tamamlamak için dört taç eter grubu taşıyan yeni bir ftalosiyanın tasarlanmıştır.

Ftalosiyanine dört adet taç eter grubunun esnek oksimetil köprüleriyle bağlanması sonucunda oluşan bileşiklerin agregasyon ve alkali metal bağlama özelliklerini incelemek amacıyla yeni bileşikler aşağıdaki şemaya göre sentez edilmiştir.



Şekil 2.35. Döt Taç Eter Grubunun Oksimetil Köprüleriyle Bağlanmasından Ftalosiyanın Eldesi

4'-hidroksibenzo-15-crown-5 p-toluidinden çıkılarak merkez iyonu olarak Cu, Ni ve 2H içeren çözünür ftalosiyanimler elde edilmiştir. UV-vis spektrumları alkali metal iyonları bulunmasının agregasyona yol açtığını göstermiştir. Böylece, bu ürünlerin iyon-kanalı oluşumu yönünden ümit verici olduğu belirtilmektedir.

Bilinen çözünür süstitüe ftalosiyanimleri artırmak amacıyla monoaza taç eter süstitüe türevleri sentez edilmiştir. N-asetilmonoaza taç eter türevleri daha önceki taç eterli ftalosiyanimlere benzer çözünürlük gösterirken, aza grubunun dimetilsülfat ile kuaternerleştirilmesi geniş bir pH aralığında(1–13) suda çözünen ürünlerin elde edilmesini sağlamış, bu özelliğin ftalosiyanimlerin fotodinamik terapide kullanılabilmesi açısından son derece önemli olduğu belirtilmiştir

Ftalosiyanimlerde tetraazamakro halkalarını birleştirme ile ftalosiyanim kimyasında ileri bir adım atılmış, 14 veya 15 üyeli tetraaza halkaları ftalosiyanimine eklendiğinde N-tosil halinde oldukça iyi çözünen ürünler elde edilmiştir. Tosillerin koparılması ve başka geniş metallerin tetraaza halkası ile kompleks oluşturması sonucunda suda çözünen pentanükleer kompleksler elde edilmiştir. Ayrıca aza fonksiyonlarının

kuaternerleştirilmesi ile suda pH' a bağlı olmaksızın daha iyi çözünen bir ürün elde edilmiştir.

2.5. Ftalosiyanınların Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri

Çok keskin renkli ve π -elektronlarınca zengin ftalosiyanınlar görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyanınların, bilinen organik çözücülerde 0,0001- 0,00001 M konsantrasyonlarda yapılan UV-vis ölçümlerinde, Q bantları olarak adlandırılan şiddetli π - π^* geçişleri 600-700 nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metallsiz ve metalli ftalosiyanınları ayırt etmek için de karakteristik bir bölgedir. Metallsiz ftalosiyanınlar 600-700nm aralığında eşit iki bant verirler. Çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak spektrum üzerinde farklılıklar meydana gelmektedir.

Metalli ftalosiyanınlar ise; aynı bölgede şiddetli tek bir bant verirler. Metalli ftalosiyanınlarda π - π^* geçişleri; çözücü konsantrasyonu ve polaritesine ilaveten metal iyonuna bağlı olarak da değişmektedir. Genelde metalli ftalosiyanınların kloroform içinde alınan UV-vis spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir bant, 640 nm'de bir omuz ve 610 nm'de zayıf bir bant gözlenir. Bu bantlar monomerik ftalosiyanınından kaynaklanmaktadır. Metanol gibi polar çözücülerde spektrum alındığında 675 nm'deki Q bandının şiddetinin oldukça azaldığı, 630 nm'de ise yeni bir bant meydana geldiği görülür.

Ftalosiyanınların kütle spektrumlarından, moleküler iyonların kararlılığı ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde metal ftalosiyanınların spektrumları başlıca $[M(Pc)]^+$ ve $[M(Pc)]^{++}$ moleküler iyonlarını gösterirler. $M= Pt^{+2}, Zn^{+2}, Co^{+2}, Cu^{+2}$ ve Ni^{+2} olduğunda metalin ayrılması ve ftalosiyanının molekülünün parçalanması temel işlem değildir. Buna karşılık $M=Mn^{+2}$ olduğunda parçalanma söz konusudur ve $[Mn(Pc)]^+$ ve $[Mn(Pc)]^{++}$ iyonlarının kararlı olmadığı da görülmektedir. Ayrıca bazı üç değerli metal komplekslerinin kütle spektrumunda $[M=Al^{+3}, Mn^{+3}]$ kararlı moleküler iyonlar görülür. Bunlar çeşitli değerlerdeki komplekslerin kararlılıklarının metale göre değiştiğini göstermektedir.

Oldukça ilginç özelliklere sahip nadir toprak metal ftalosiyanın komplekslerinin spektroskopik teknikler kullanarak moleküler ve elektronik yapıları hakkında daha sınırlı bilgi sahibi olunmasına karşılık, Lütelyum ftalosiyanınlarla ilgili çok geniş ve detaylı çalışmalar yapılmış ve yayınlanmıştır.

2.6. Ftalosiyanınların Manyetik Özellikler

Moleküler malzemeler kullanılarak ftalosiyanınların ferromanyetlere geliştirilmesi oldukça ilgi çekmektedir. Birbirine komşu radikal konumları olan polimer ve birçok organometalik komplekslerin de içinde bulunduğu birçok sistem incelenmiştir.

Bazı paramanyetik metalli ftalosiyanınların katı fazlarında ferromanyetik molekül içi etkileşimler görüldüğü rapor edilmiştir. MnPc'nin β -kristal şekli kritik sıcaklığın üstünde yalnız paramanyetik özelliği gösteren bir ferromanyetik yük aktarım kompleksi oluşturur.

β -CuPc'nin kristal yığınlarında tek boyutlu manyetik etkileşimler Lee ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Diklorometan kristallendirme çözücüsü olarak kullanıldığında elde edilmiş kristal şeklindeki ftalosiyanın sandviç komplekslerinde de tek boyutlu ferromanyetik zincirler belirlenmiştir. Sodyum metali ile indirgenmiş ftalosiyanınlar manyetik özellik gösterirler. Kısmen polarize edilmiş MnPc, FePc ve CoPc de aynı özellikleri gösterir ve kritik sıcaklıkları diğer organik sistemlerinkinden daha yüksektir.

Optik saydamlık, çözünürlük ve işlenebilirlik gibi sıradan metalik sistemlerde görülenlerden farklı özelliklere sahip malzemelerle manyetikliği birleştiren moleküler miknatıslar elde etmek amacıyla araştırmalar sürmektedir.

2.7. Ftalosiyanınların Molekül Ağırlığı

Robertson, Linstead ve Dent, maksimum molekül ağırlığının tayininde, ftalosiyanın kristalinin hücre boyutlarını kullanmışlardır:

Molekül Ağırlığı= Hücre hacmi x Yoğunluk/ Hücre başına düşen molekül sayısı

Bileşikteki metal yüzdesinin elementel analizle belirlenmesiyle elde edilen bilgi, kristale ait değerle kombine edilerek gerçek molekül ağırlığı kesin bir şekilde saptanabilir. Sonuçların, bu yapıların belirlenmesinde ne kadar önemli olduğu kanıtlanmıştır. Çünkü çözünürlüğün az olması, molekül tayininde kullanılan diğer yöntemlerin kullanılabilirliğini zorlaştırmakta, ya da imkansız kılmaktadır.

Elementel analizle belirlenen, bileşikteki metal yüzdesi, olabilecek minimum molekül ağırlığını verir. Her iki yöntemle belirlenen molekül ağırlıkları uyum içinde olduğundan, Tablo 2.1’de verilen rakamlar gerçek molekül ağırlıklarını göstermektedir.

Tablo 2.1. Sübstitüe Olmayan Ftalosiyanınin Molekül Ağırlıkları

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

Daha önceki bir çalışmada Linstead ve Lowe, magnezyum ftalosiyanınin molekül ağırlığının tayininde, hassas platin rezistanslı termometre ile ebülyoskopik yöntemi kullanmışlardır.

Aside dayanıklı ftalosiyanıninlerin molekül ağırlıkları, çözücü olarak sülfürik asidin kullanıldığı kriyoskopik yöntemle tayin edilmiştir.

Günümüzde sentezlenen çok farklı ftalosiyanınların moleköl ağırlıklarının belirlenmesinde en etkili yöntem kütle spektroskopisidir.

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 Mavisı) ticari adıyla bakır ftalosiyanınin ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfürik asitten yeniden çöktürmeyle küçük α -tipi tanecikler üretilerek CuPc pigmentinin parlaklığı artırılmıştır. 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 üretilmektedir.

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 periferik olarak süstitüentleri bulunan bazı CoPc ve FePc türevlerinin 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 ftohissedici 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 ftohissedici maddenin vücutta yayılmasını önlemek için izotiyosiyanat gruplar bulunduran yeni

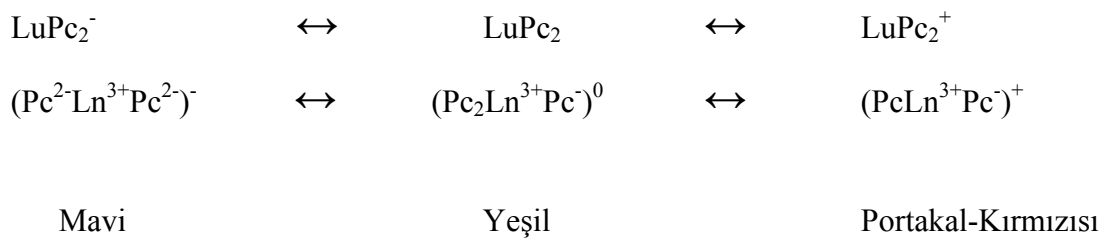
fotohissedici maddeler sentezlenmiştir. Bu yeni tip maddeler kanser hücrelerine uygun olarak seçilen antikorun amin gruplarına bağlanmakta ve böylece fotohissedici antikorla adreslenmektedir. Fotohissedici takılı antikor vücuda verildiğinde bütün vücuda ya da bölgeye yayılmadan tümör hücrelerine toplanmaktadır. 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 metallerinin (lantanitler) 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 lutesyumbisftalosiyenin türevlerinin elektrokromik özelliklerine çok güzel bir örnektir. Bu çalışmada lutesyumbis(oktakisalkil)ftalosiyenin 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.

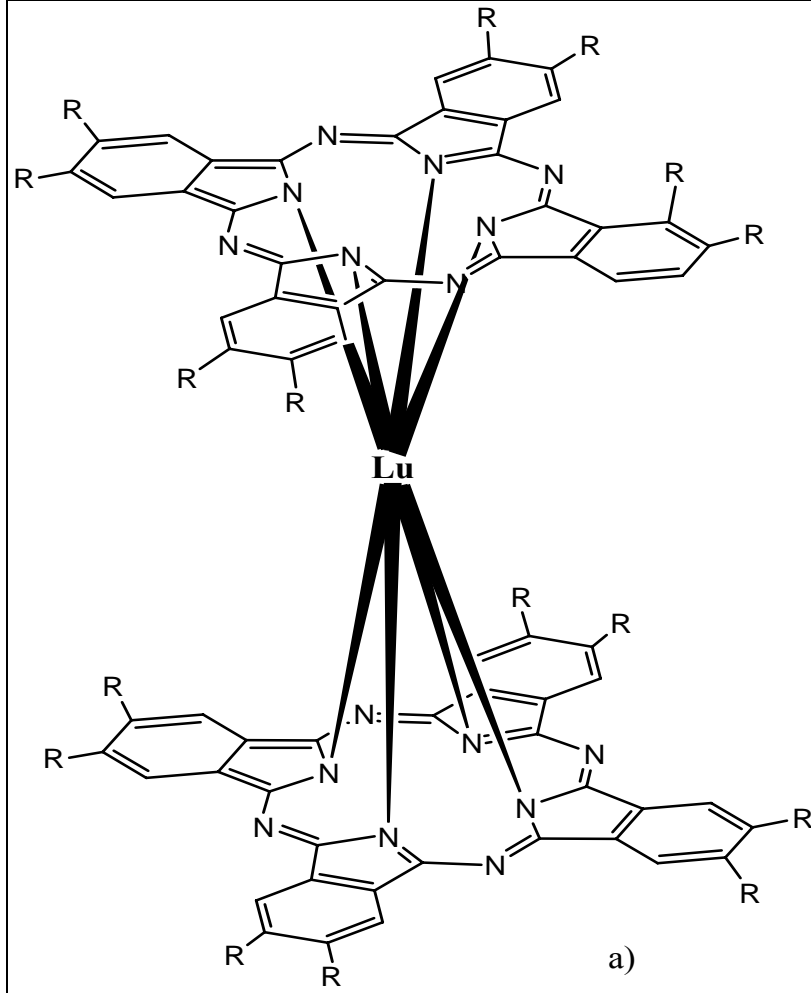
3.9. Kimyasal Sensör Yapımı

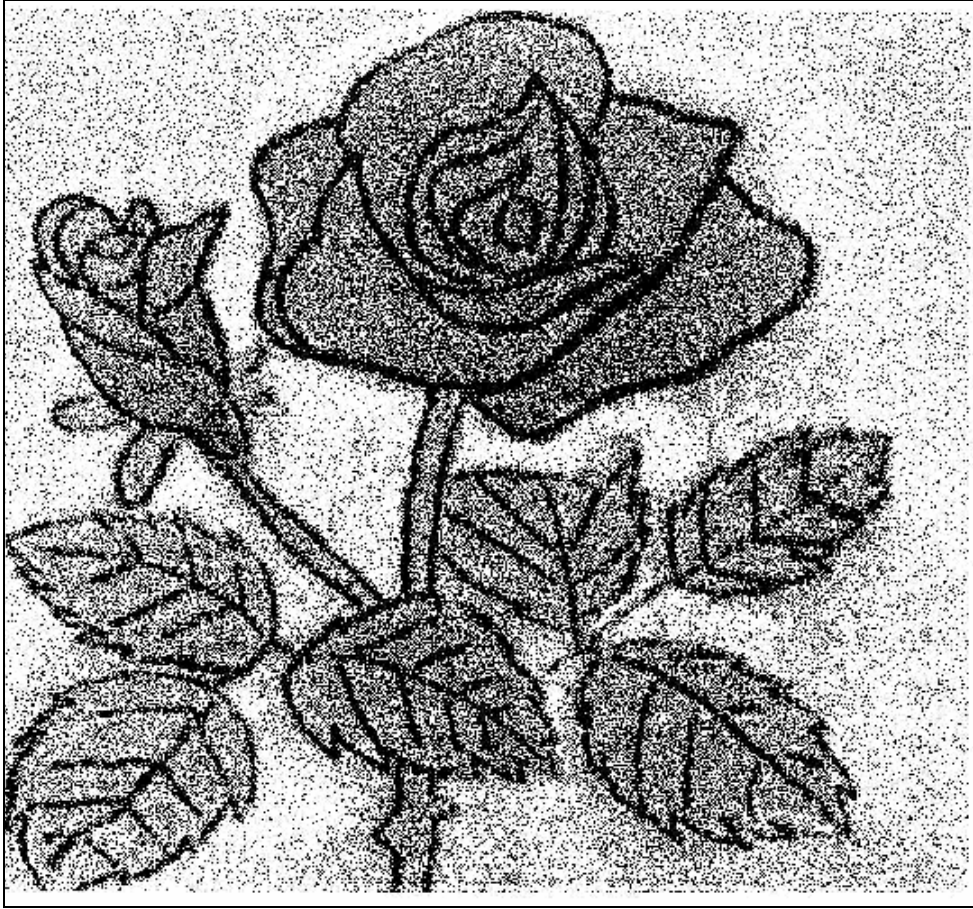
Ftalosiyeninler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksitleri (NO) gibi gazlar ve organik çözücü buharlarını hissederler.

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 metallsiz ftalosiyeninler kullanılarak görünür ışığı tutup kızılötesi (IR) ışınları geçiren optik filtreler yapılır.





Şekil 3.1. Ftalosiyanın Elektrokromik Özellikleri
 (a) Lütesyumbis(oktakisalkil)ftalosiyanın Kompleksi,
 (b) Kompleksin Elektrokromik Görüntüsünün Fotoğrafi.

3.11. Gelecekteki Alanlar

Son zamanlarda ftalosiyanın 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 ftalosiyanın türevlerini tasarlamak olanağı da artacaktır. Tek kristal düzenli hatasız ftalosiyanın filmlerin yapılmasında yeni tekniklerin araştırması sürecektir. Bu

malzemeler özellikle anizotropik iletkenlik ve fotoiletkenlik çalışmalarında yararlı olacaktır.

Bir ftalosiyanın ile bir anorganik ya da moleküler yarı iletkenden oluşmuş kompozit malzemelerin özellikleri ve yapımının anlaşılması başarılı fotovoltaik 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, ftalosiyanın 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 ftalosiyanın molekülünden başka bir malzeme olmayacaktır.

BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM

4.1. Kullanılan Malzemeler Ve Kullanılan Cihazlar

4.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Petrol eteri, etil alkol, aseton, DMF (Dimetilformamid), THF (Tetrahidrofur), potasyum karbonat, sodyum sülfat, kinolin, N,N-Dimetilaminoetanol, çinko asetat, kobalt(II) klorür, bakır (II) klorür, 4-nitroftalonitril, silikajel, kloroform, 2,3,5,6-tetrafluorobenzenethiol, DBU (1,8-diazabisiklo[5,4,0] undeka-7-ene).

4.1.2. Kullanılan cihazlar

Infrared spektroskopisi	: ANTI UNICOM-Mattson 1000
Ultraviyole-visible spektroskopisi	: UNICOM UV-2
MASS	: Voyager- DETA PRO Maldi-Tof Spektrometer
¹ H-NMR	: Bruker 300
¹³ C-NMR	: Bruker 3500

4.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

4.2.1. 4 - (2, 3, 5, 6 - tetrafluorophenylthio)phthalonitrile (2a)

2,3,5,6 tetrafluorotiyofenol (1,156 g, 1,1 mol) ve 4-nitroftalaonitrile (1 g, 1 mol) azot atmosferinde kuru 5 cm³ DMF (dimetilformamid)'de çözüldü. Üç boyunluya önce DMF içindeki 2, 3, 5, 6 tetrafluorotiyofenol konuldu. Bu çözeltiye (1.20 g; 2 mol) potasyum karbonat ilave edildi. 1 saat karıştırıldıktan sonra karışıma 1 gr (5,78 mmol) 4-nitroftalonitril yarım saat sürede dikkatlice damlatıldı. Başlangıçta siyah

renkte olan çözelti zamanla beyaz-gri renge dönüştü. 3 gün 65 °C sıcaklığında reaksiyona devam edildi. Reaksiyonun tamlığı TLC ile kontrol edildi. Daha sonra çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Soğutulan çözelti 200 cm³ buz-su karışımına damla damla döküldü ve elde edilen çözelti süzöldükten sonra istenmeyen safsızlıkları gidermek için su ile yıkandı. Ürün susuz sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Ürün kolonda saflaştırıldı.

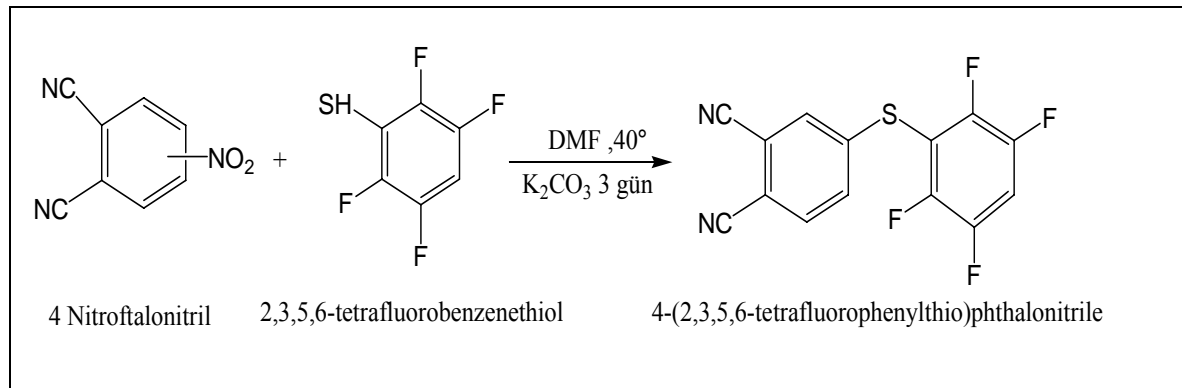
Verim = % 66 (1,32 g)

E.n. > 156 °C

MA(C₁₄H₄F₄N₂S) = 308 g/mol.

Tablo 4.1. (2a)'ya ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	54,55	1,31	9,99
Pratik	52,75	1,31	8,04



Şekil 4.1. 4-(2,3,5,6-tetrafluorophenylthio)phthalonitrile sentezi

4.2.2. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetrafluorophenylthio] Zinc (II) Phthalocyanine (3a)'nın Sentezi

0.1 gr (0,3 mmol) 2a ve kurutularak suyu tamamen uzaklaştırılan $Zn(O_2CMe)_2$ tuzu (0,04g \approx 0,24 mmol) azot atmosferi altında kuru kinolin (7 ml) ve 0.05 cm³ DBU ortamında şilifli bir tüpte 170 °C sıcaklığında reaksiyona sokuldu. Meydana gelen yeşil renkteki ürün azot atmosferi altında 8 saat karıştırıldı. Soğutulan karışım organik ve inorganik kirliliklerden kurtulmak için heptan ve alkolle berraklaşana kadar yıkandı. Yeşil ürün 5:1 oranında $CHCl_3$ -MeOH çözücüsü ile silika jel üzerinden kolonla saflaştırıldı. Ürün $CHCl_3$, THF, Aseton içinde çözünürdür.

Verim: % 44 (0, 28g)

m.p. = >200°C

MA (C₅₆H₁₆F₁₆N₈S₄Zn): 1297

Tablo 4.2. (3a)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	52,88	1,46	8,22
Pratik	52,75	1,31	8,04

4.2.3. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetrafluorophenylthio] Cobalt (II) Phthalocyanine (4a)'nın Sentezi

0.1 gr (0,3mmol) 2a ve dikkatlice kurutularak suyu tamamen uzaklaştırılan $CoCl_2$ tuzu (0,04g; 0,24 mmol) azot atmosferi altında kuru kinolin (7 mL) ve 0.05 cm³ DBU ortamında şilifli bir tüpde reaksiyona sokuldu. Karışım azot atmosferi altında 170°C'de 8 saat karıştırıldı. Soğutulan karışımdan organik ve inorganik kirlilikleri uzaklaştırmak için heptan ve alkolle berraklaşana kadar yıkandı. Yeşil ürün 5:1 oranında $CHCl_3$ MeOH çözücü ile silika jel üzerinden kolonla saflaştırıldı. Ürün $CHCl_3$, THF, Aseton içinde çözünürdür.

Verim: % 37 (0,23g)

E.n.= >200°C

MA (C₅₆H₁₆F₁₆N₈S₄Co): 1291

Tablo 4.3. (4a)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	5,80	1,62	7,55
Pratik	51,64	1,59	7,30

4.2.4. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetrafluorophenylthio] Cupper (II) Phthalocyanine (5a)'nın Sentezi

0.1 gr (0,3mmol) 2a azot atmosferi altında kuru N-N dimetilaminoethanol (7 ml) ve 0.05 cm³ DBU ortamında 170 °C'de şilifli bir tüpte 8 saat boyunca reaksiyona sokuldu. Oluşan yeşil renkteki ürün soğutulularak karışım içindeki organik ve inorganik kirlilikleri uzaklaştırmak için heptan ve alkolle berraklaşana kadar yıkandı. 5:1 oranında CHCl₃-MeOH çözücü ile silika jel üzerinden kolonla saflaştırıldı. Ürün CHCl₃, THF, Aseton içinde çözünürdür.

Verim: % 32,2 (0,196g)

E.n.: >200°C

MA (C₅₆H₁₆F₁₆N₈S₄Cu): 1295

Tablo 4.4. (5a)'ya ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	51,88	1,22	8,64
Pratik	52,75	1,31	8,04

4.2.5. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6-tetrafluorophenylthio] Metal - Free Phthalocyanine (6a)' nın Sentezi

0.1 gr (0,3mmol) 2a ve dikkatlice kurutularak suyu uzaklaştırılan CuCl_2 tuzu (0,04g 0,24 mmol) azot atmosferi altında kuru kinolin (7 ml) ve 0.05 cm^3 DBU ortamında $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de şilifli bir tüpte 8 saat boyunca reaksiyona sokuldu. Oluşan Mavi-yeşil renkteki ürün soğutulularak karışım içindeki organik ve inorganik kirlilikleri uzaklaştırmak için heptan ve alkolle berraklaşana kadar yıkandı. 5:1 oranında CHCl_3 -MeOH çözücü ile silika jel üzerinden kolonla saflaştırıldı. Ürün CHCl_3 , THF, Aseton içinde çözünürdür.

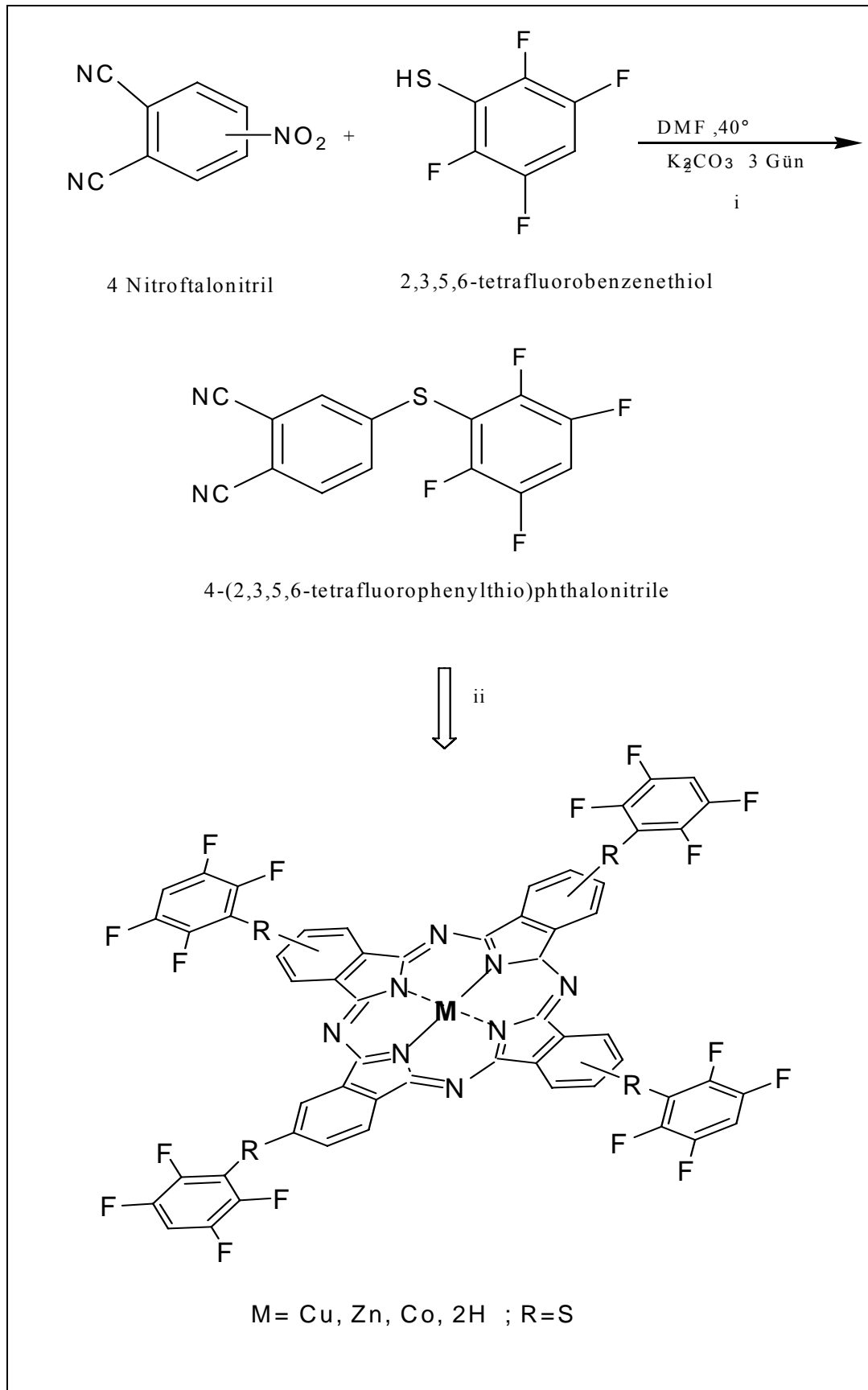
Verim: % 40 (0,25g)

E.n.: $>200^\circ\text{C}$

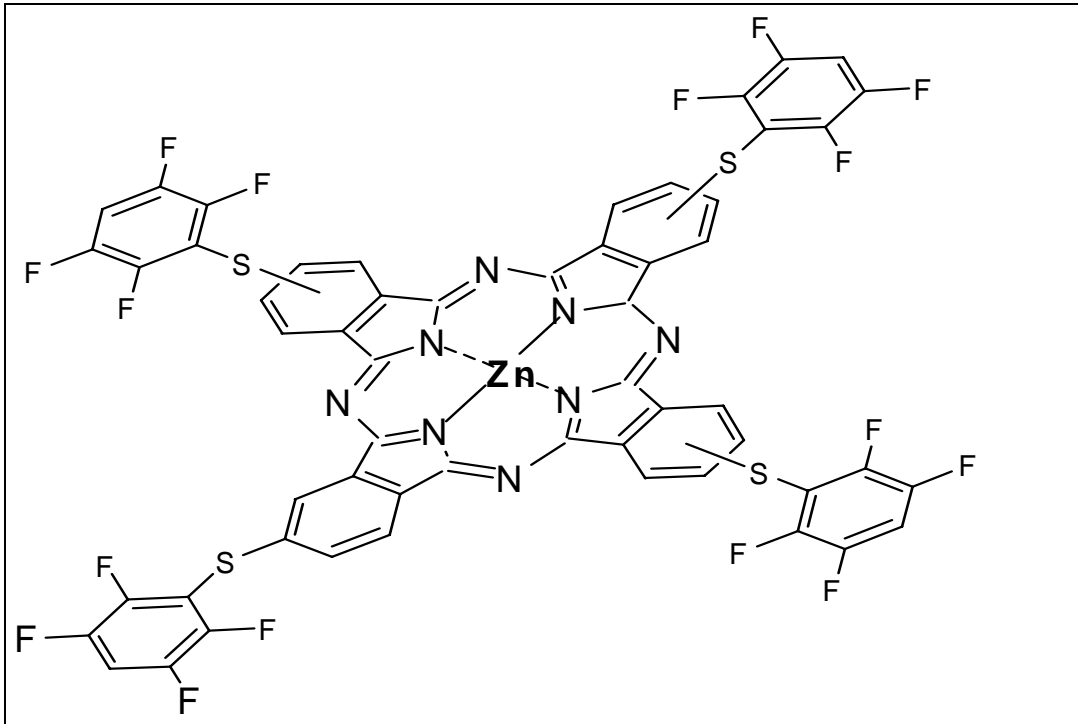
MA ($\text{C}_{56}\text{H}_{18}\text{F}_{16}\text{N}_8\text{S}_4$): 1234

Tablo 4.5. (5a)'e ait elementel analiz sonuçları

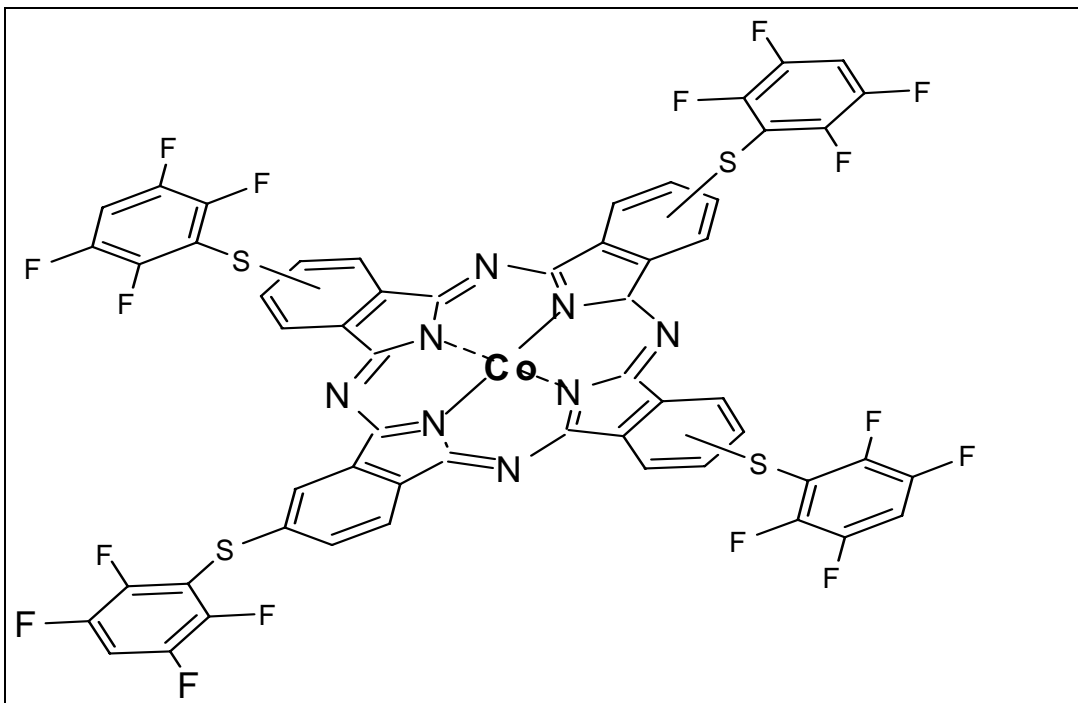
Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	52,88	1,46	8,22
Pratik	52,75	1,31	8,04



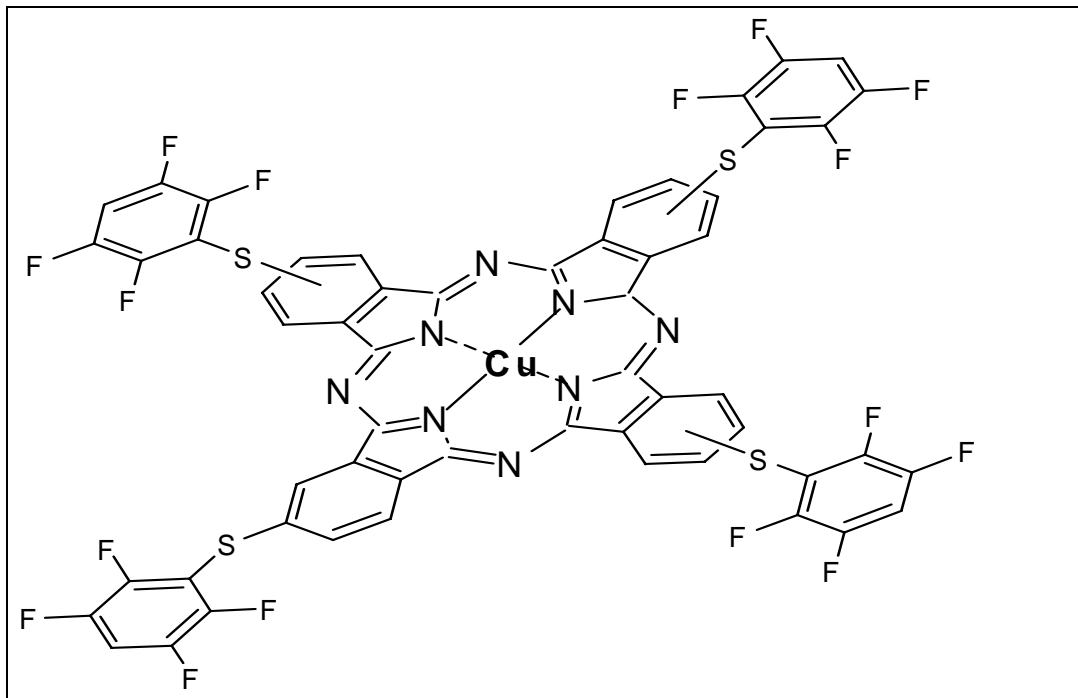
Şekil 4.2. Halojen Grup İçeren Metalli Ftalosiyanınin Genel Molekülü



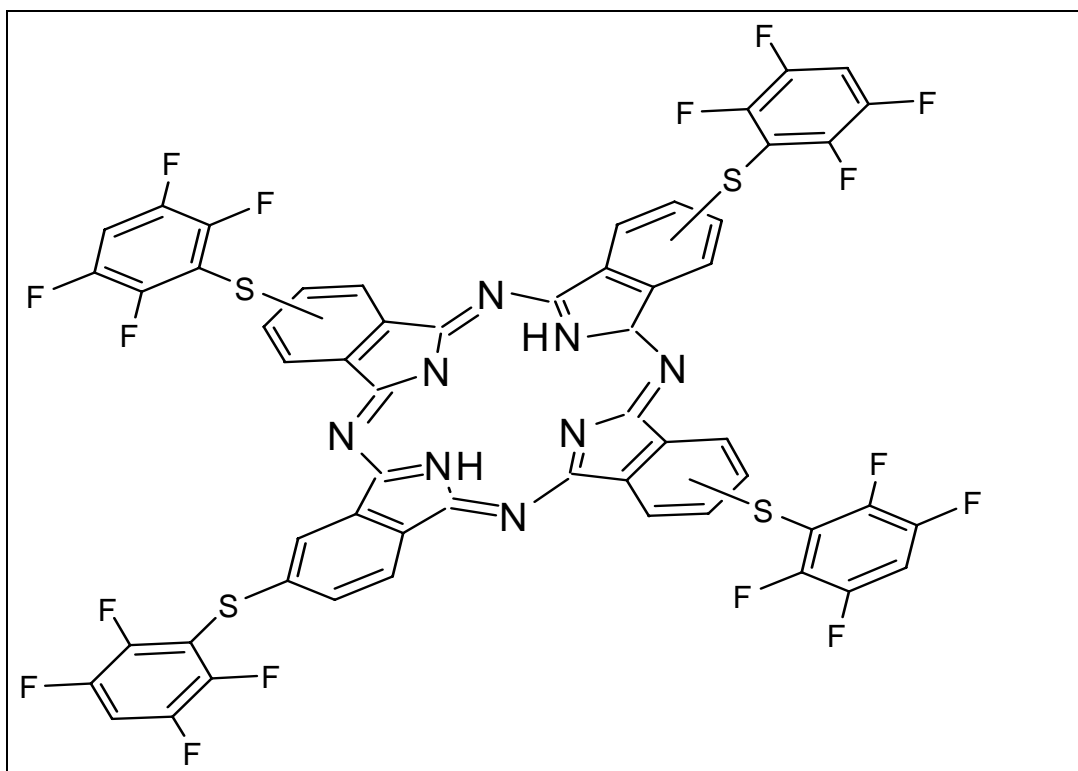
Şekil 4.3. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetrafluorophenylthio] Zinc (II) Phthalocyanine (3a)'nin Molekülü



Şekil 4.4. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetrafluorophenylthio] Cobalt (II) Phthalocyanine (4a)'nin Molekülü



Şekil 4.5. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetrafluorophenylthio] Cupper (II) Phthalocyanine (5a)'nın Molekülü



Şekil 4.6. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetrafluorophenylthio] Metal - Free Phthalocyanine (6a)'nın Molekülü

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tetrapirel türevlerinden olan ftalosiyanimler, porfirinler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler sahip oldukları çok çeşitli özellikleri sayesinde ileri teknoloji malzemesi olarak geniş uygulama alanları bulduklarından yoğun bir şekilde araştırma konusu olmaktadır. Özellikle son yıllarda üzerlerinde araştırmaların yoğunlaştığı titanyum okso ftalosiyanimler gösterdikleri yüksek fotoiletkenlik, ilginç nonlineer optik özellikler, yakın IR bölgede yapmış oldukları absorpsiyon, diğer ftalosiyanimlerin düzlemsel olmayan ve eksenel pozisyonlara farklı ligand bağlamaya elverişli yapıları bizleri bu bileşiklerle çalışmaya yöneltmiştir.

Periferal süstitüent içermeyen ftalosiyanimler genellikle organik çözücülerde çözünmezler. Periferal pozisyonlarda hacimli grupların ilave edilmesi organik çözücülerdeki çözünürlüğünü arttırmaktadır.

Yapısında elektron veren grup taşıyan ftalosiyanimler üzerinde birçok çalışma yapılmasına rağmen, elektron çekici (özellikle F atomu taşıyan) ftalosiyanimler üzerinde fazla çalışma yapılmamıştır.

Periferal pozisyonunda elektron çeken grup bulunan ftalosiyanimler, periferal pozisyonda herhangi bir gruba sahip olmayan ftalosiyanimlere daha stabil ve hidrojenlerin yükseltgenmesi reaksiyonlarında aktif katalizlerdir.

Genellikle flor içeren ftalosiyanimler aprotik hatta polar solventlerde iyi çözünmektedirler Böylece kimyasal sensör için iyi bir elektron bağışlayıcı olurlar. Böyle olmasının sebebi florun diğer elementlere göre daha elektronegatif olmasından ileri gelmiş olabilir.

Sülfonil grup içeren ftalosiyanimler Q bandını daha yüksek dalga boyuna kaydırmaktadır. Böyle ftalosiyanimler foto hissedici olarak kullanılmaktadır.

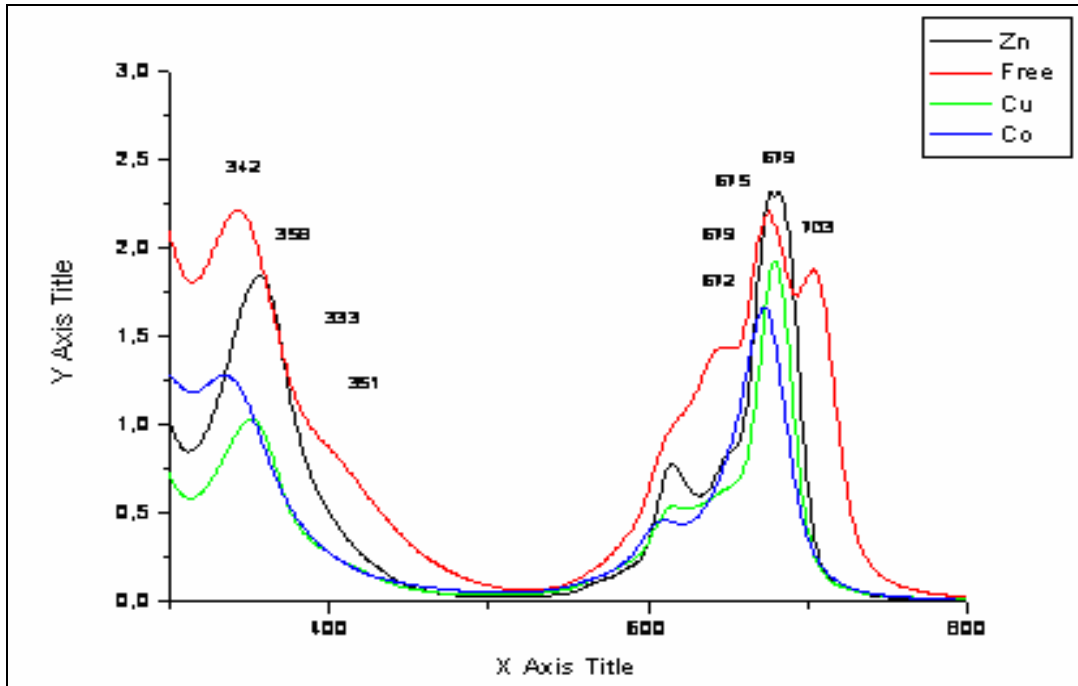
Bu çalışmada flor grubu içeren ftalonitril türevler elde etmek için 2, 3, 5, 6 tetraflorofeniltiyofenol'deki asidik H protonları ile 4-nitroftalonitril'deki nitro grubu ile yer değiştirilmesi ile elde edildi. Bu amaçla 4-nitroftalonitril; 2, 3, 5, 6 tetraflorofeniltiyofenol ile K_2CO_3 varlığında DMF içerisinde reaksiyona sokuldu.

Oluşan ürün buzlu suda çöktürülüp süzildikten sonra safedex ve silikajel üzerinden kolonla maddeler saflaştırıldı. Elde edilen ligandlar uygun metal tuzları ile kinolin ve DBU'lu ortamda yüksek sıcaklıkta ftalosiyanimler elde edildi. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapısı Elemental analize FTIR, UV-VIS, MALDI-TOF, 1H -NMR, ^{13}C -NMR gibi spektroskopik yöntemlerle elde edilen sonuçlar uyum içerisindedir.

Çok keskin renkli ve π -elektronlarınca zengin ftalosiyanimler görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyanimlerin, bilinen organik çözücülerde 0,0001- 0,00001 M konsantrasyonlarda yapılan UV-VIS ölçümlerinde, Q bantları olarak adlandırılan şiddetli π - π^* geçişleri 600-700nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metallsiz ve metalli ftalosiyanimleri ayırt etmek için de karakteristik bir bölgedir. Metallsiz ftalosiyanimler 600-700nm aralığında eşit iki bant verirler. Çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak spektrum üzerinde farklılıklar meydana gelmektedir.

16- π 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.

Şekil 6.1' de görüldüğü gibi Metalli ftalosiyanimlerde Q bandı tek bir bant ve sırt gösterirken, metallsiz ftalosiyanimlerde bu Q bandının iki bant verdiği açıkça görülmektedir.



Şekil 6.1. 2, 9, 16, 23-tetrakis- 4'-(2,3,5,6-tetrafluorotiyo)-fenil –ftalosiyanim metal (II) (M = 2H, Zn, Cu, Co, Ni)

Sülfonil grup içeren ftalosiyanimlerde Q bandının yaklaşık 700 nm gibi daha uzun dalga boyuna kaydığı daha önceden yapılan çalışmalardan bilinmektedir. Ancak sentezlenen bu ftalosiyanim moleküllerin yapılarında sülfonil grupları olması rağmen Şekil 6.1' de görüldüğü gibi daha uzun dalga boylarına bir kayma gözlenmemiştir. Bunun sebebi Ftalosiyanim molekülünde periferel gruplarında elektron verici olan Flor gruplarının bulunmasıdır.

KAYNAKLAR

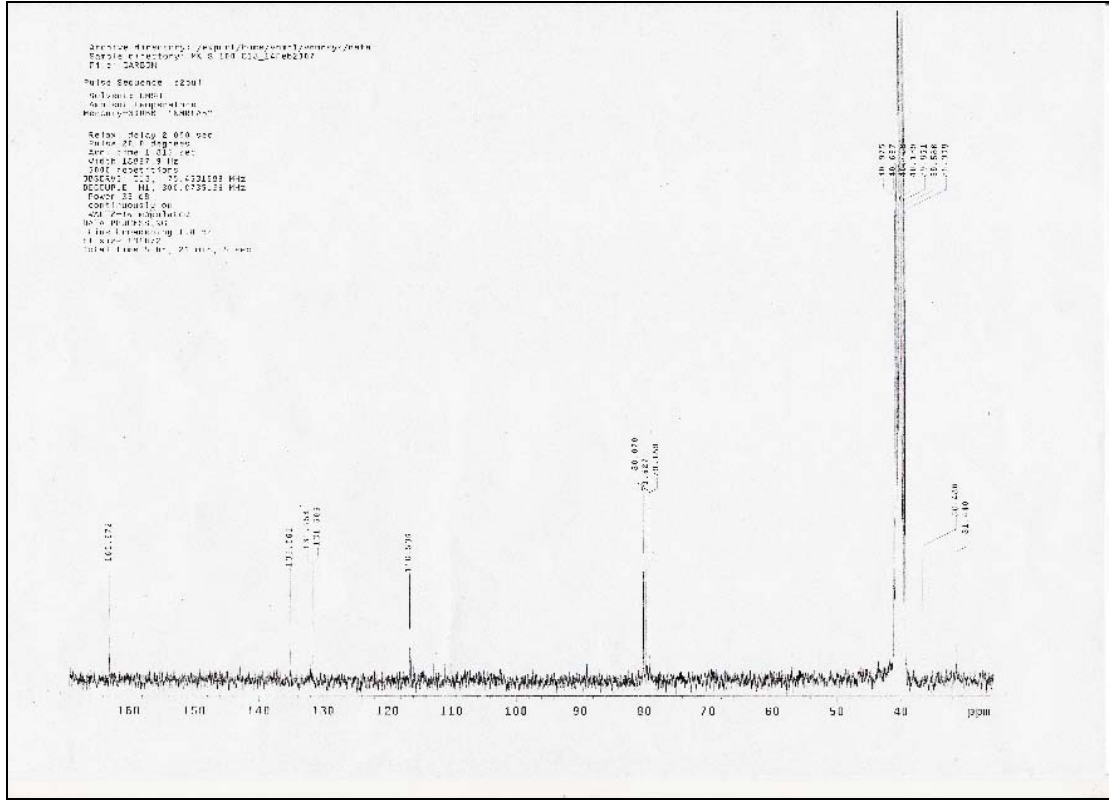
- [1] MOSER, F.H. VE THOMAS, A.L., 1963. *Phthalocyanine Compounds*, Chapman and Reinhold Publishing Cor., New York,
- [2] BRAUN, A. AND TCHERNIAC, J., 1907. Über die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid aufPhtalamid, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* , 40, 2709-27 14.
- [3] MCKEOWN, N., B., 1998. Phthalociyanine Materials Synthesis, Structure and Function, *Cambridge University Press*.
- [4] LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P., 1989. *Phthalocyanines Properties and Application*, 1, VCH, Weinheim.
- [5] MOSER F.H., THOMAS A.L 1983. *The Phthalocyanines, Volume 1: Properties*, Boca Raton, Florida: CRC Press.
- [6] LEZNOFFC.C VE HALL T.W. 1982. *Terahedron Letters*, 23: 3023.
- [7] THOMPSON J.A., MURATA K., MILLER D.C., STANTON J.L., BRODERICK W.E., HOFFMAN B.M. ve IBERS J.A. 1993. *Inorganic Chemistry*, 24:3 162.
- [8] WÖHRLE D., ESKES M., SHİGEHARA K. ve YAMADA A. 1993. *Synthesis*, 194.
- [9] AHSEN V., GÜREK A.G., LÜNEAU D. VE PECAUT J. 2001. *Inorganic Chemistry*, 40:18: 4793.
- [10] DE CIAN A., MOUSSAVİ M., FİSCHER J., WEİSS R. 1985. *Inorganic Chemistry*,. 24:3 162.

- [11] YANG Y.C., WARD J.R. VE SEIDERS R.P. 1985. *Inorganic Chemistry*, 24:1765.
- [12] PAWLOWSKI G. VE HANNACK M. 1980. *Synthesis*, 287.
- [13] KORAY A.R., AHSEN V. VE BEKAROĞLU Ö. 1986. *Journal Of The American Chemical Society, Chemical Communications*, 127: 932.
- [14] WÖHRLE D., MEYER G. VE WAHI B. 1985. *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemistan Physics*, 181:2127.
- [15] WÖHRLE D. VE PREUSSNER E. 1985. *Macromolekulare Chemie, Macromolecular ChemistanPhysics*, 186, 2189.
- [16] DULOG L. VE GITTINGER A. 1993. *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemist an Physics*, 194: 394.
- [17] MCKEOWN N.B. VE COOK M.J. 1990. *Journal Of The American Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1169.
- [18] CAMMIDGE A.N., COOK M.J., HARRISON K.J. VE MCKEOWN M.C. 1991. *Journal Of The American Chemical Society, Perkin Transactions*], 3053.
- [19] MIKHAÏENKO, S.A., BARKNOVA, S.V., LEBEDEV, O.L. AND LUK'YANETS, E.A., 197 1.Phthalocyanines and related compounds IX. Synthesis and electronic absorption spectra of tetra-*t*-butylphthalocyanines, *Zhurnal Obshchej Khimii*, 41, 273 5-2739.
- [20] HANNACK, M., METZ, J. AND PAWLOWSKI, G., 1982. Lösliche *trans*-dialkyl- und poly-*trans*-ethinyl(tetraalkylphthalocyaninato)metall-IV-Derivate, *Chemische Berichte*, 115, 2836-2853
- [21] KOVSHEV, E., PUCHNOVA, V.A. AND LUK'YANETS, E.A., 1971. Phthalocyanines and related compounds VI. Synthesis of dinitriles of substituted naphthalene-2,3... dicarboxylic acids, *Zhurnal Organich Khimii*, 7, 369-371.

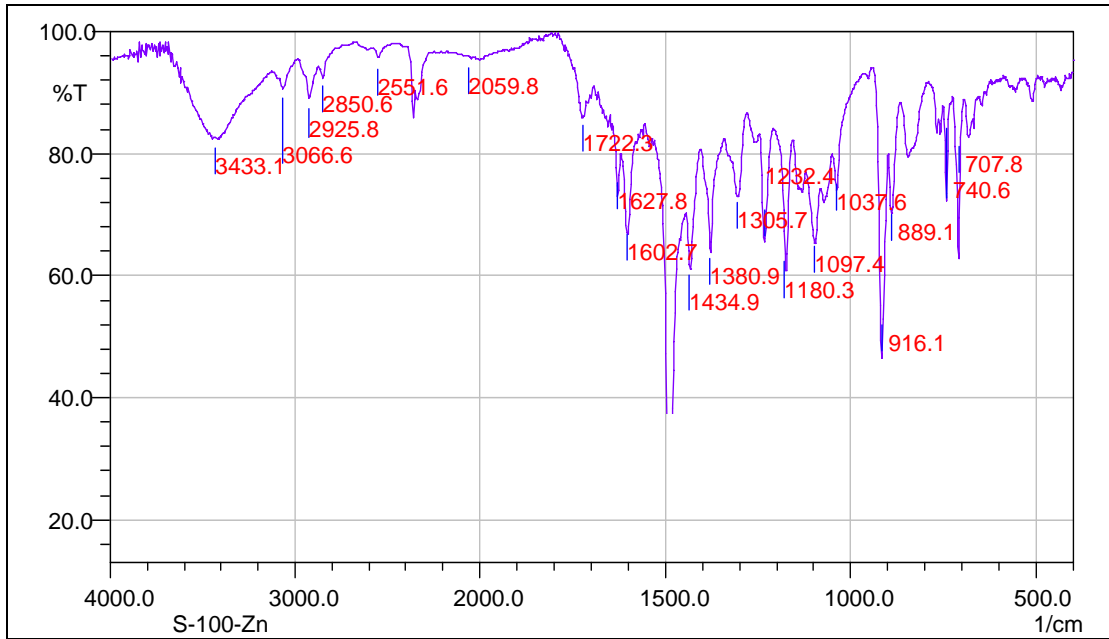
- [22] METZ, J., SCHNEIDER, O. AND HANACK, M., 1984. Synthesis and properties of substituted (phthalocyaninato) iron and (phthalocyaninato) cobalt compounds and their pyridine adducts, *Inorganic Chemistry*, 23, 1065-1071.
- [23] HANACK, M., MENG, D.Y., BECK, A., SOMMERAUER, M. AND SUBRAMANIAN, L.R., 1993. Separation of structural isomers of tetra-tertbutylphthalocyaninato(II), *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 58-60.
- [24] SCHMID, G., SOMMERAUER, M., AND HANACK, M., 1996. Synthesis and chromatographic separation of tetrasubstituted and unsymmetrically substituted phthalocyanines. In *phthalocyanines: Properties and Applications*. Volume 4, ed. C.C. Leznoff and A.B.P. Lever, Pp. 83-181, VCH, New York
- [25] MARCUCIO, S.M., SVIRSKAYA, P.L., GREENBERG, S., LEVER, A.B.P., LEZNOFF, C.C. AND TOMER, K.B., 1985. Binuclear phthalocyanines covalently linked through two-atom and four-atom bridges, *Canadian Journal of Chemistry*, 63, 3057-3069.
- [26] CARIATI, F., GALIZZIOLI, D., MORAZZONI, F., AND BUSETTO, C., 1975. New adducts of phthalocyanine cobalt(II) with pyridine and 4-methylpyridine and their vibrational, magnetic and electronic properties. I. Reactivity towards oxygen, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 556-561
- [27] GHOSEZ, P., COTE, R., GASTONGUAY, L., VEILLEUX, G., DENES, G. AND DODELET, J.P., - 1993. Characterization of a photoactive molecular semiconductor: oxitanium phthalocyanine, *Chemistry of Materials*, 5, 1581-1590
- [28] LOWERY, M.K., STAARSHAK, A.J., ESPOSITO, J.N., KRUEGER, P.C., AND KENNEY, M.E., 1965. Dichloro(phthalocyanato)silicon, *Inorganic Chemistry*, 4, 128
- [29] CILIBERTO, E., DORIS, K.A., PIETRO, W.J., REISNER, G.M., ELIIS, D.E., FRAGAIA, I., HERBSTEIN, F.H., RATHER, M.A. AND MARKS, T.J., 1984. σ - σ^* interactions and bandwidths in molecular metals: a chemical, structural, photoelectron spectroscopic, and Hartree-Fock-Slater study of monomeric and cofacially joined dimeric silicon phthalocyanines, *Journal of the American Chemical Society*, 106, 7748-7771.

- [30] COOK M.J., DUNN A.J., HOWE S.D., THOMSON A.J. VE HARRISON K.J. 1988. *Journal Of The American Chemical Society, Perkin Transactions I*, 2453.
- [31] KOSHEV E.I., PUCHNOVA V.A. VE LUK'YANETS E.A. 1971. *Zhurnal Organisch Khimii*, 7: 369.
- [32] SASTRE, A., DEÍ REY, B. AND TORRES, T., 1996. *J. Org. Chem.*, 61, 8591.
- [33] CLARKSON, G. J., HASSAN, B. M., MALONEY, D. R. M. AND MCKEOWN, N.B., 1996. Thermotropic and Lyotropic Mesophase Behavior of Some Novel Phthalocyanine-Centered Poly(oxyethylene)s, *Macromolecules*, 29, 1854-1856.
- 34] GEORGE, R. D., SNOW, A. W., SHÍRK, J. S., Barger, W. R., 1998. *J Porphyrins Phthalocyanines*, 2, 1.
- [35] IDELSON E.M., U.S PAT., 4,961,654, 1967; Chem, Abstr. 71(1969) 171797m.
- [36] SUÍTO, E., UYEDA, N., 1980. *J. Phys. Chem.*, 84, 3223.
- [37] SUÍTO, E., UYEDA, N., 1963. *Kolloid Z.UZ.Polym.*, 193,7.
- [38] SHARP, H.J., LARDON, M., 1968. *J. Phys. Chem.*, 72, 3230.
- [39] MOSER, F.H., THOMAS, A.L., 1983. *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications.*, CRC, Boca Raton, Florida, 11.
- [40] LEE L.K, SABELLÍ N.H. VE LE BRETON P.R. 1982. *Journal of Physic Chemistry*, 86.
- [41] TAUBE R. 1974. *Pure Applied Chemistry*, 38(3);427.
- [42] LEVER A.BP., LÍCOCCÍA S., MAGNELL K., MÍNOR C. VE RAMASWAMY B.S. 1982. *Adv. Chem. Ser.*, 201: 237.

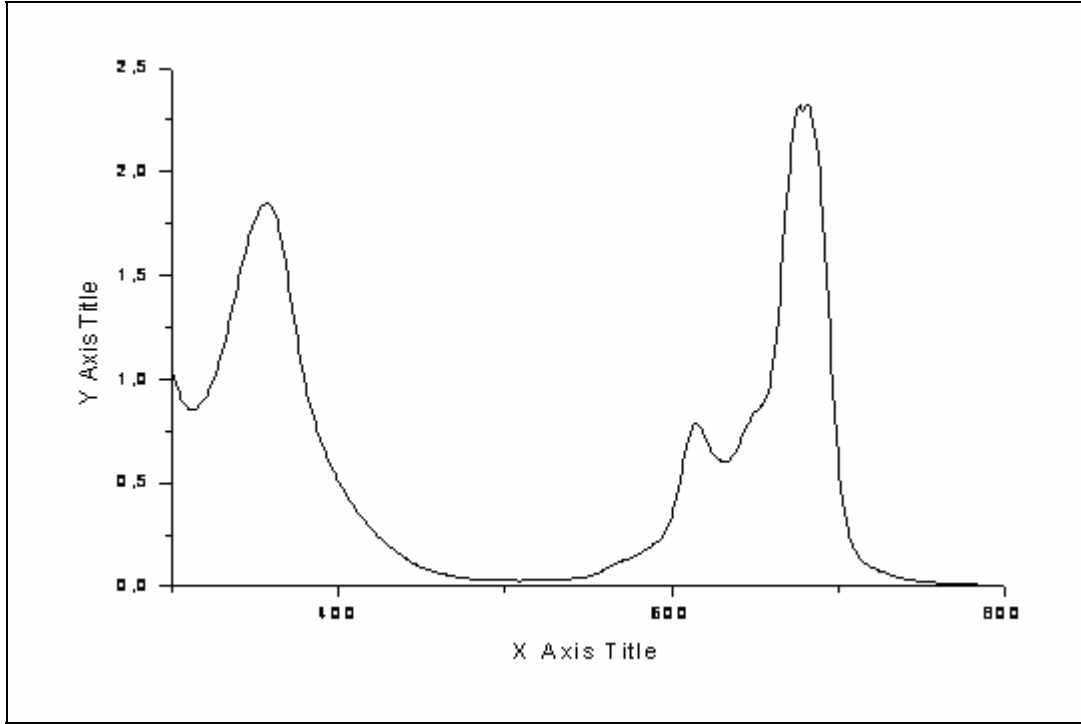
- [43] ELVIDGE, J.A VE BAROT, N.R, 1977. *The Chemistry of Double Bounded Functional. Groups*, Part II, Willey, London.
- [44] ELVIDGE, J.A VE GOLDEN, J.H., 1957. Conjugated Macrocycles.XXVIII. Adducts from Diiminoizoindolin and Arylene-m-diamines and a New Type Cross- conjugated Macrocycle with Three-quarters of The Chromophore of. Phthalocyanine, *J.Chem. Soc.*, 700-709
- [45] HANACK, M., HABERROTH, K. VE RACK, M., 1993. Sythese und Charakterisierung. von Substituierten Nickelhemiporphyrzinen, *Chem. Ber.*, 126: 1021-1024.
- [46] LEZNOFF, C.C., GREENBERG, S., KHOUW, B. VE LEVER, A.B.P., 1987, The Synthesis of Mono- and Disubstituted Phthalocyanines Using a Dithioimide, *Can. J. Chem.*, 65: 1075-1713.
- [47] HURLEY, T.J., ROLOINSON, M.A. VE TROTZ, S.I., 1967. Complexes Derived from. 1,3-Diiminoizoindolne-Containing Ligands. II. The Stepwise Formation of Nickel Phthalocyanine, *Inorg. Chem.*, 6: 3 89-392.
- [48] OLIVER, S.W. VE SMITH, T.D., 1987. Oligomeric Cyclization of Dinitriles in the. Synthesis of Phthalocyanines and Related Compounds: The Role of the Alkoxide Anion, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 11*, 1579-1582.
- [49] EASPARD, S., 1987. Synthesis of 2,4,17,24-Tetra-t-Butil Phthalocyaninato Zn(II) and Identification of Its Reaction Mechanism, *Tetrahedron*, 43: 1083-1089.
- [50] BARRET, P.A., DENT, C.E. VE LINSTEA1, R.P., 1936. Phthaiocyanines Part VII., Phthalocyanine as a Co-ordinating Group. A General Investigation of The Metallic Derivatives, *J. Chem. Soc.*, 1719-1736.
- [51] GREGORY, P., 1991. *High TecnologyApplications of Organic Colorants*, Part IV, pp. 215–253, Plenum Press, New York
- [52] KORAY AR., AHSEN V., BEKAROĞLU Ö., 1986. *J Chem. Soc., Chem. Commun* .932.



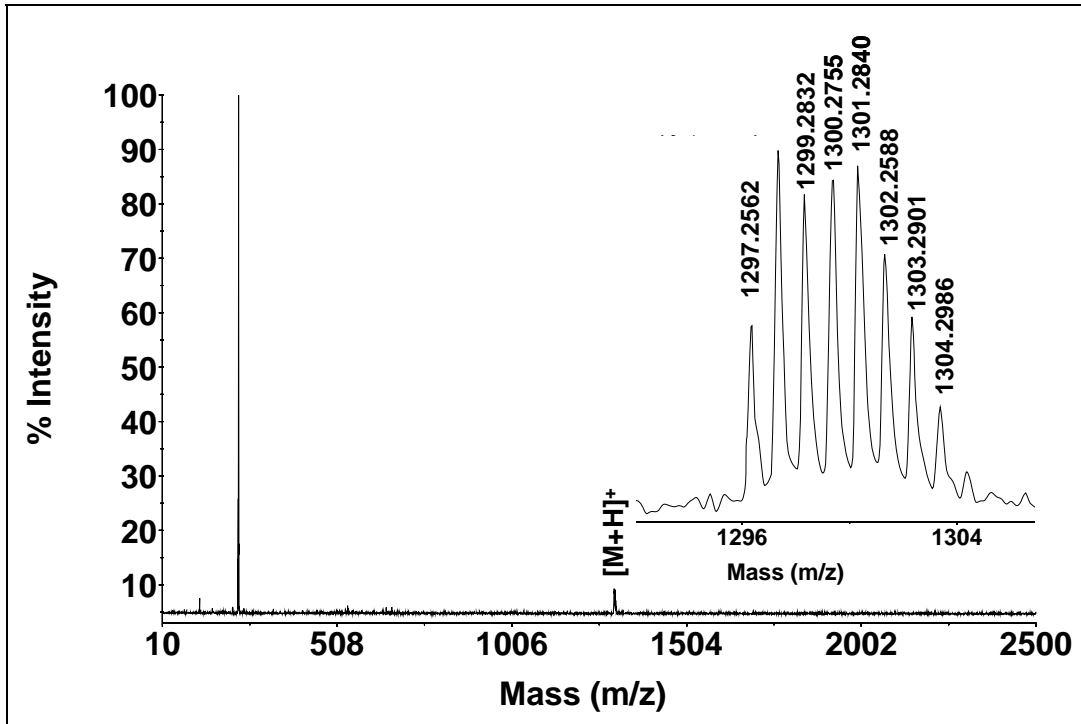
Şekil A. 3. (2a) Maddesinin DMSO-d₆'da Alınan ¹³C-NMR Spektrumu



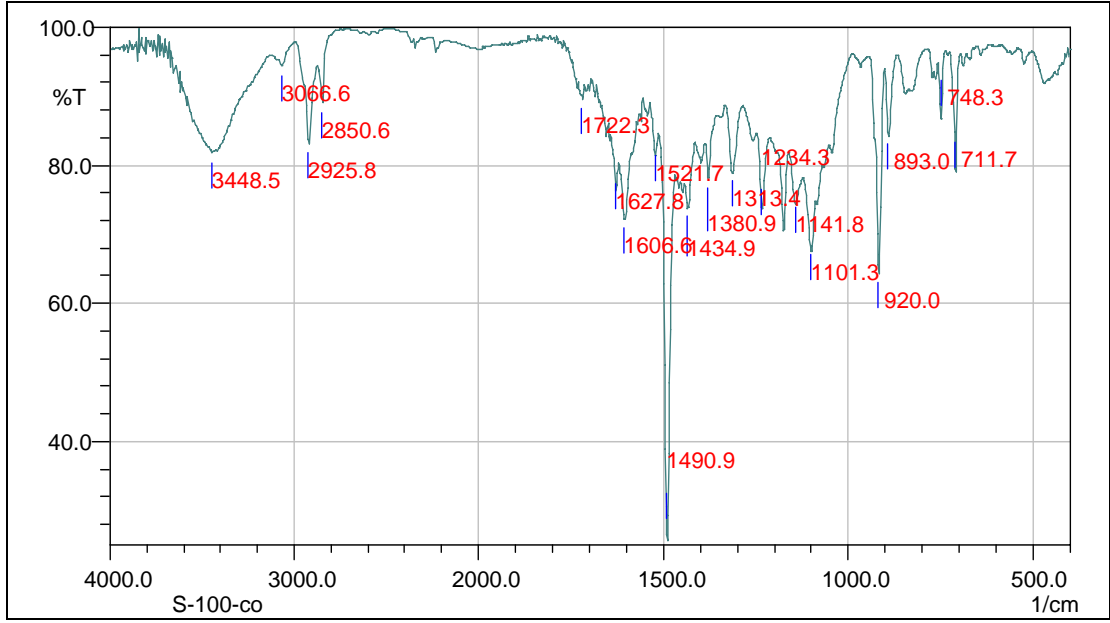
Şekil A. 4. (3a) Maddesinin IR Spektrumu



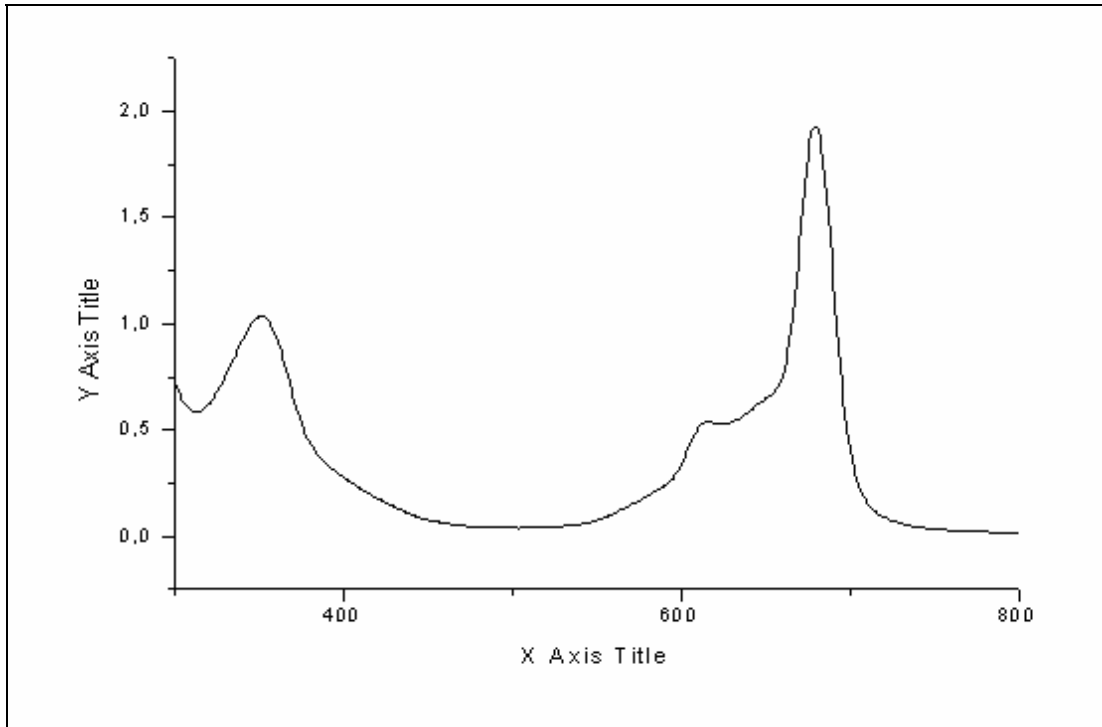
Şekil A. 5. (3a) Maddesinin UV-Vis Spektrumu



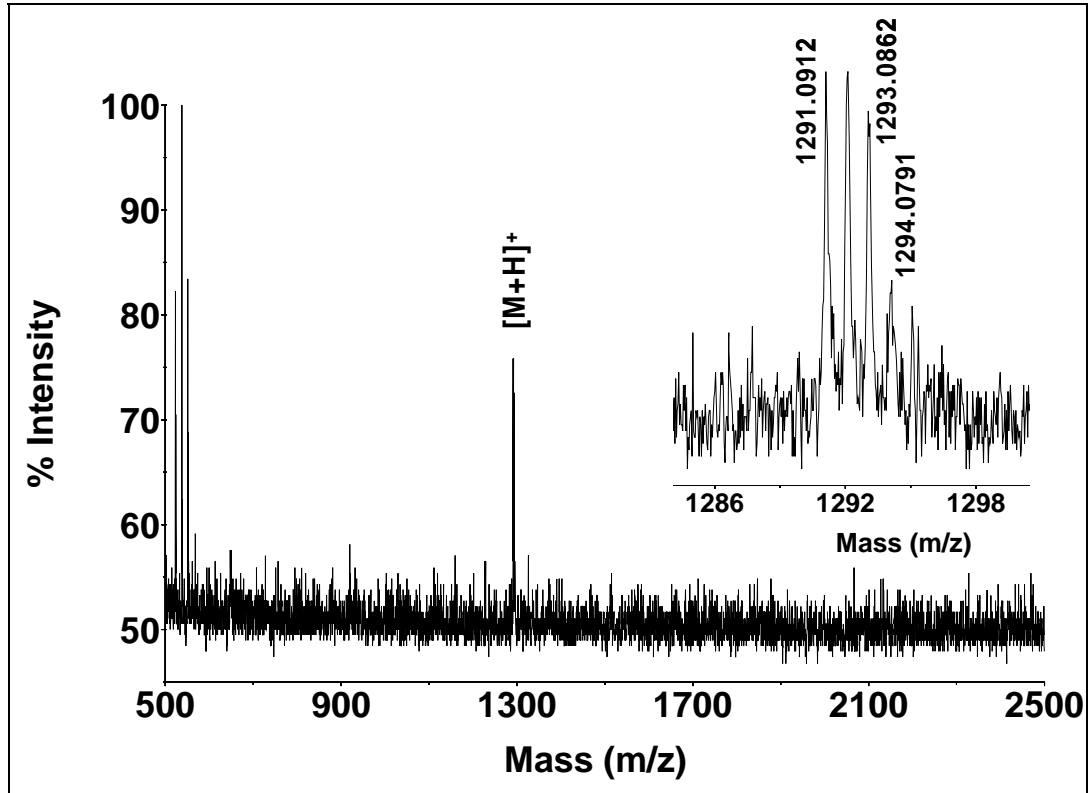
Şekil A. 6. (3a) Maddesinin MS (Moldi TOF) Spektrumu



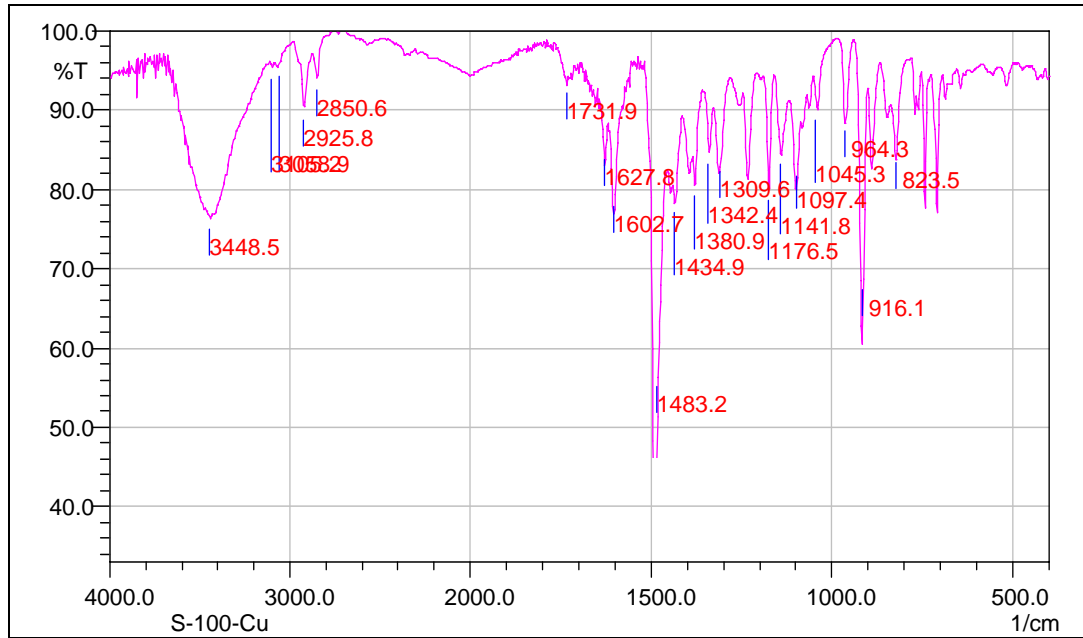
Şekil A. 7. (4a) Maddesinin IR Spektrumu



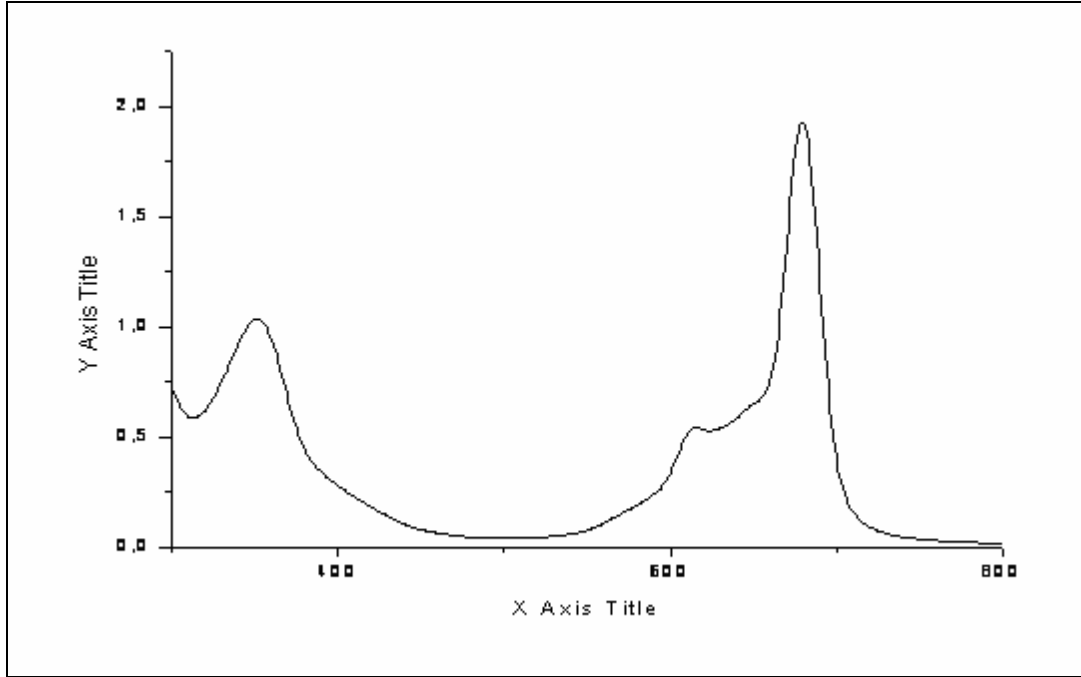
Şekil A. 8. (4a) Maddesinin UV-Vis Spektrumu



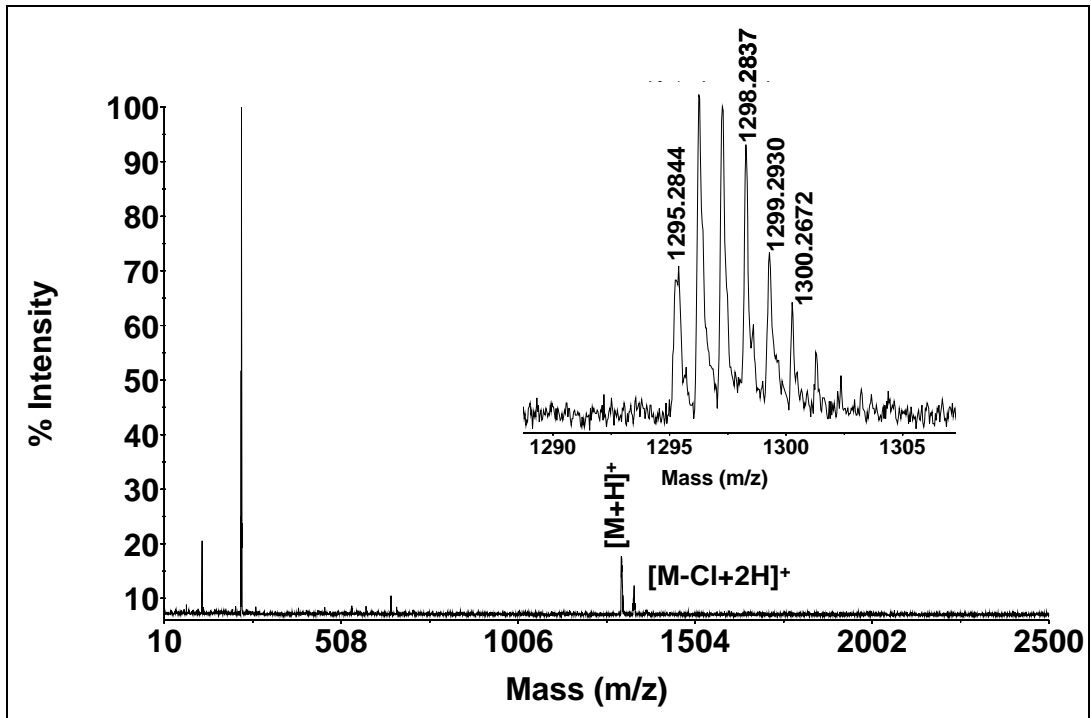
Şekil A.9. (4a) Maddesinin MS (Moldi TOF) Spektrumu



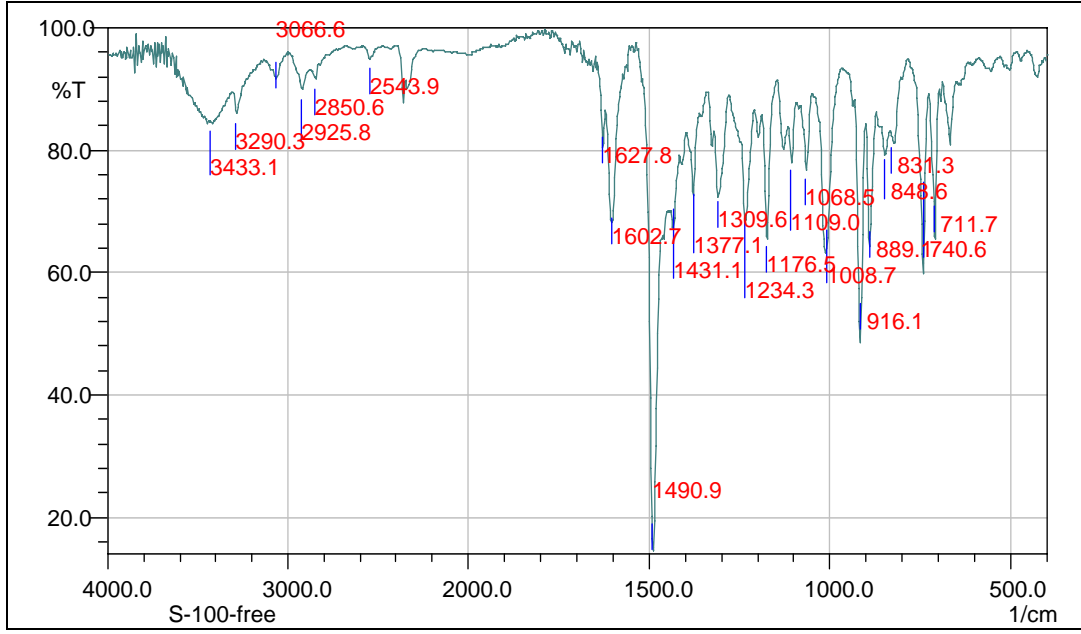
Şekil A. 10. (5a) Maddesinin IR Spektrumu



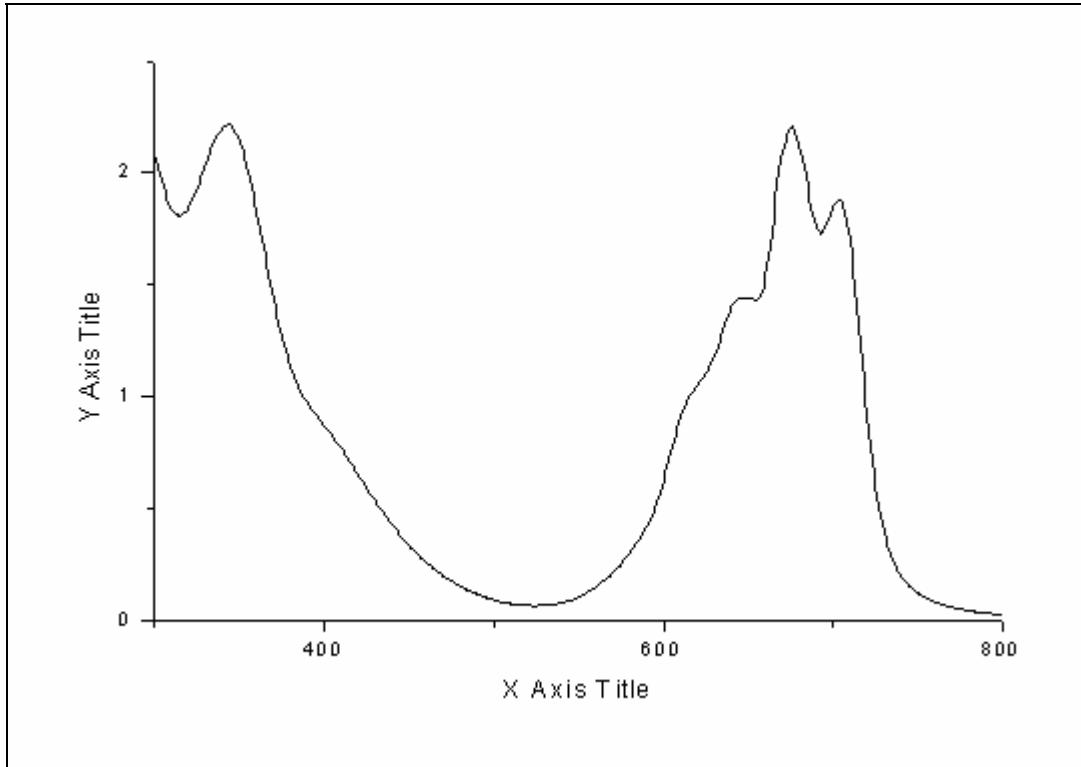
Şekil A. 11. (5a) Maddesinin UV-Vis Spektrumu



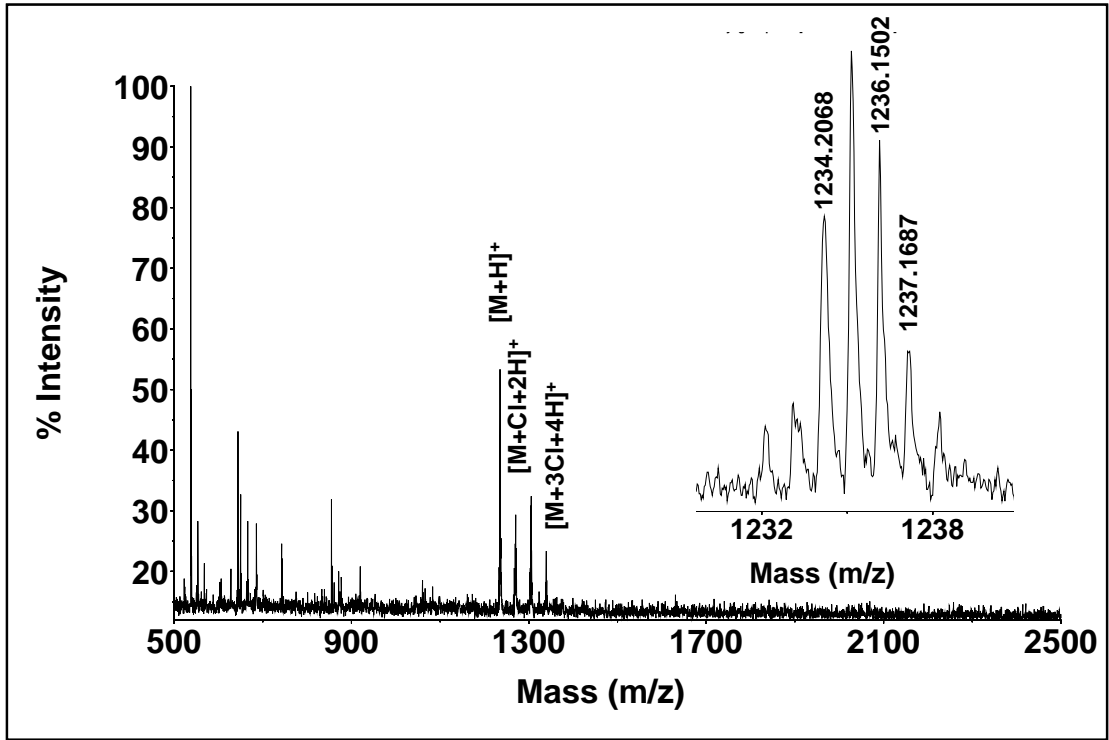
Şekil A.12. (5a) Maddesinin MS (Moldi TOF) Spektrumu



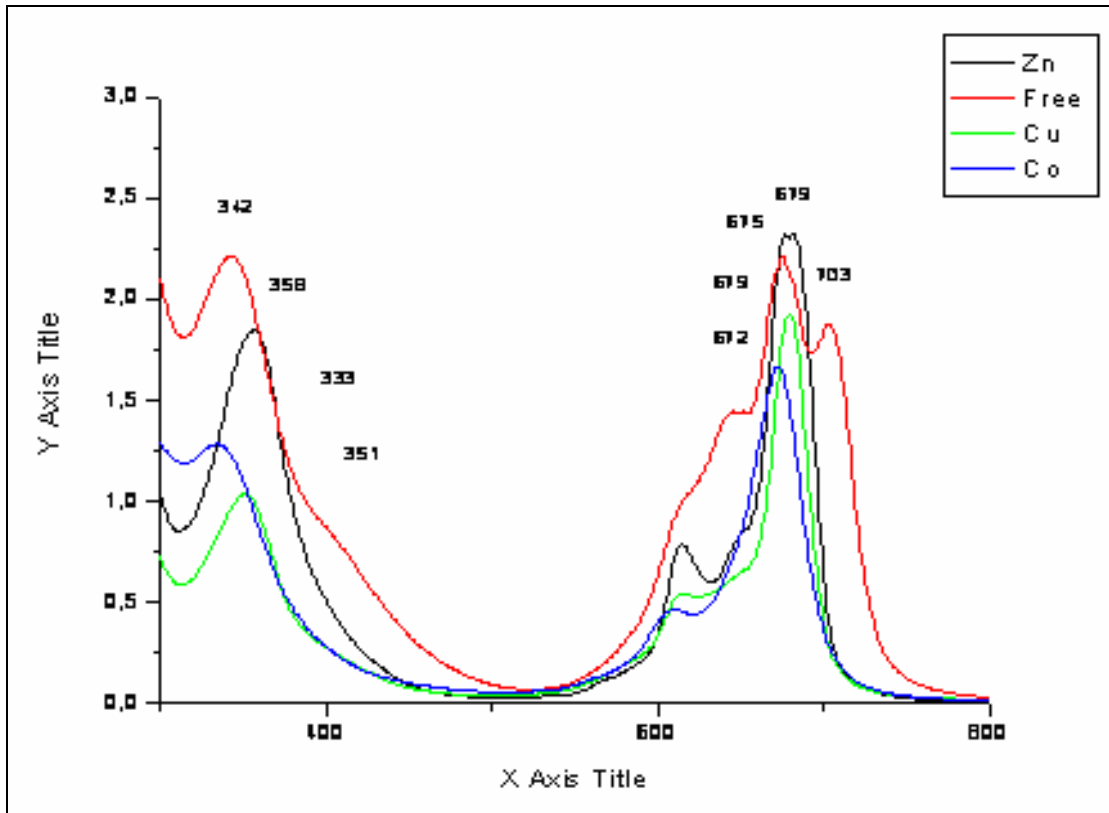
Şekil A.13. (6a) Maddesinin IR Spektrumu



Şekil A. 14. (6a) Maddesinin UV-Vis Spektrumu



Şekil A.15. (6a) Maddesinin MS (Moldi TOF) Spektrumu



Şekil A 16. (3a) , (4a), (5a) ve (6a) Maddelerinin UV-Vis Spektrumları

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Adapazarı'nda doğdu ilk ve orta öğrenimini Adapazarı'nda tamamladıktan sonra 2001 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandı. 2005 yılında bu bölümü bölüm birincisi olarak tamamladı. 2005 yılında Cumhuriyet Üniversitesinde Kimya bölümünde Yüksek lisansa başladı. 2006 yılında Sakarya Üniversitesine geçiş yaptı ve halen yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.