

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

**OKSİJEN KÖPRÜLÜ FONKSİYONEL
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Armağan GÜNSEL

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mehmet KANDAZ

Mayıs 2008

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


**OKSİJEN KÖPRÜLÜ FONKSİYONEL
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZ VE
KARAKTERİZASYONU**


YÜKSEK LİSANS TEZİ


Armağan GÜNSEL

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 16/05/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Doç. Dr. Mehmet KANDAZ
Jüri Başkanı


Prof. Dr. Osman TUTKUN
Üye


Doç. Dr. İbrahim OKUR
Üye

TEŞEKKÜR

Çalışmamın hazırlanmasında bana her türlü desteği vererek çalışmalarım sırasında bana yol gösteren kıymetli hocam sayın Doç. Dr. Mehmet KANDAZ'a, katkılarından dolayı en içten minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans eğitimim sırasında gerekli olan her türlü imkanı sağlayan Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a en içten dileklerle şükranlarımı sunarım.

Sıcak dostluklarını ve bilgilerini benden esirgemeyen hocam ve arkadaşım Yrd. Doç. Dr. M. Nilüfer YARAŞIR ve Ahmet T. BİLGİÇLİ'ye ayrı ayrı teşekkür ederim.

Bana maddi manevi her zaman destek veren aileme de en samimi duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları Komisyon Başkanlığı tarafından 2007.50.01.056 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Armağan GÜNSEL

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ftalosiyanın Keşfi	3
2.2. Ftalosiyanın Türleri	6
2.2.1. Metalli ftalosiyanınlar	6
2.2.2. Metalsiz ftalosiyanınlar	7
2.2.3. Polimer ftalosiyanınlar	8
2.2.4. Subftalosiyanınlar	9
2.2.5. Naftaftalosiyanınlar	10
2.2.6. Süper ftalosiyanınlar	11
2.2.7. Çözünür ftalosiyanınlar	13
2.2.8. Asimetrik ftalosiyanınlar	14
2.3. Ftalosiyanınların Adlandırılması	15
2.4. Ftalosiyanınların Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	17

2.4.1. Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri	17
2.4.2. Ftalosiyeninlerin fiziksel özellikleri ve yapısı	19
2.5. Ftalosiyeninlerin Sentezi	22
2.5.1. Ftalik asit üzerinden sentez	22
2.5.2. Ftalik anhidrit üzerinden sentez	23
2.5.3. Ftalimidler üzerinden sentez	23
2.5.4. 2-Syanobenzamid üzerinden sentez	24
2.5.5. Ftalonitril üzerinden sentez	25
2.5.6. Halka büyümesi ile beraber subftalosiyeninler üzerinden sentez	25
2.5.7. Halka büzülmesi ile superftalosiyeninler üzerinden sentez	26
2.5.8. Metal/metal değişimi ile alkali-metal ftalosiyeninle üzerinden sentez	27
2.5.9. Hidrojen/metal değişimi ile metalsiz ftalosiyeninler üzerinden sentez	28
2.5.10. Antrasenden ftalosiyenin sentezi	28
2.5.11. Fenantrenden ftalosiyenin sentezi	29
2.5.12. Çift-katlı ftalosiyenin sentezi	29
2.6. Yeni Tip Ftalosiyenin Sentezi	31
2.7. Ftalosiyenin Oluşum Mekanizması	38
2.8. Ftalosiyeninlerin Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri	42
2.9. Ftalosiyeninlerin Manyetik Özellikler	43
2.10. Ftalosiyeninlerin Molekül Ağırlığı	43
2.11. Ftalosiyeninleri Saflaştırma Yöntemleri	44

BÖLÜM 3.

UYGULAMA ALANLARI	48
3.1. Boyama	48
3.2. Reaksiyon Katalizleme	48
3.3. Analiz	50

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.....	53
3.11. Gelecekteki Alanlar.....	53
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL KISIM.....	54
4.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	54
4.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	54
4.1.2. Kullanılan cihazlar	54
4.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi	54
4.2.1. 4 - (2, 3, 5, 6 - tetraflorofenil)ftalonitril (2a).....	54
4.2.2. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetraflorofenil] Çinko (II) Ftalosiyanın (3a)'nın Sentezi	55
4.2.3. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetraflorofenil] Kobalt (II) Ftalosiyanın (4a)'nın Sentezi	56
4.2.4. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetraflorofenil] Bakır (II) Ftalosiyanın (5a)'nın Sentezi	57
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	61
5.1. 4 - (2, 3, 5, 6 - tetraflorofenol)ftalonitril (2a)	65
5.2. 2 , 9, 16, 23-tetrakis-4-(2,3,5,6-tetraflorofenol) Çinko (II) Ftalosiyanın (ZnPc) (3a)	65
5.3. 2,9,16,23-tetrakis-4-(2,3,5,6-tetraflorofenol) Kobalt (II) Ftalosiyanın (CoPc) (4a)	66

5.4. 2,9,16,23-tetrakis-4-(2,3,5,6-tetraflorofenol) Bakır (II) Ftalosiyanın (CuPc) (5a)	66
KAYNAKLAR	67
EKLER.....	72
ÖZGEÇMİŞ	78

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

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

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Ftalosiyanın İlk Sentez Yöntemi.....	3
Şekil 2.2.	a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanın	4
Şekil 2.3.	Naftaloftalosiyanın, Antrasenftalosiyanın ve Fenantroftalosiyanın.....	5
Şekil 2.4.	Metalli Ftalosiyanın (MPc)	6
Şekil 2.5.	Metalsiz Ftalosiyanın (H ₂ Pc)	7
Şekil 2.6.	Polimer Ftalosiyanın	8
Şekil 2.7.	Subftalosiyanın	10
Şekil 2.8.	Naftaloftalosiyanın.....	11
Şekil 2.9.	Superftalosiyanın	12
Şekil 2.10.	1,4-süstitüe Ftalosiyanın; 2,3- süstitüe Ftalosiyanın.....	13
Şekil 2.11.	AAAB Tipinde Asimetrik Ftalosiyanın	15
Şekil 2.12.	Ftalosiyanınların Adlandırılması	16
Şekil 2.13.	Metalli Ftalosiyanınların Kristal Yapılarının Şematik Olarak Gösterimi.....	19
Şekil 2.14.	Ftalosiyanın Molekülünün Geometrik Yapısının Şematik Gösterimi ..	20
Şekil 2.15.	Pc ₂ Nd(III) Molekülünün Yapısı.....	21
Şekil 2.16.	Ftalimidler Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi	22
Şekil 2.17.	Kloro Ftalik Anhidrit Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi	23
Şekil 2.18.	Ftalimid Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi.....	24
Şekil 2.19.	2-Syanobenzamid Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi	24
Şekil 2.20.	Ftalonitril Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi	25
Şekil 2.21.	Subftalosiyanın Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi	26
Şekil 2.22.	Superftalosiyanınların Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi.....	27
Şekil 2.23.	Metal / Metal Değişimi ile Ftalosiyanın Eldesi	27

Şekil 2.24.	Hidrojen / Metal Değişimi ile Ftalosiyanın Eldesi	28
Şekil 2.25.	Antrasenden Ftalosiyanın Sentezi.....	28
Şekil 2.26.	Fenantrenden Ftalosiyanın Sentezi	29
Şekil 2.27.	Bis(Ftalosiyanın) Sentezi	30
Şekil 2.28.	12 Üyeli Makrosiklik Sübstitüe Polimerik Ftalosiyanınlar	32
Şekil 2.29.	Diazaditiya veya Diazadioksa Heteroatom Taşıyan Makrosiklik Metalli Ftalosiyanınlar	33
Şekil 2.30.	Monoaza Taç Eter Sübstitüe Bakır(II) Ftalosiyanınlar	34
Şekil 2.31.	Kiral Sübstitüentli İyonofor Metallik Ftalosiyanınlar.....	34
Şekil 2.32.	Çözünür Metallik Ftalosiyanınlar	35
Şekil 2.33.	N-Asetilen Pc_2Lu ve N-Kuarternize Pc_2Lu	36
Şekil 2.34.	Benzo-15-Taç-5-Sübstitüe Ftalosiyanınin Moleküler Yapısı (M=Cu) 36	
Şekil 2.35.	Farklı Sübstitüe Gruplar Taşıyan Okta Sübstitüe Ftalosiyanınlar.....	37
Şekil 2.36.	Farklı Sübstitüe Grup Taşıyan Okta-Metallik Ftalosiyanınlar.....	38
Şekil 2.37.	Ftalosiyanın Reaksiyon Mekanizmasında Oluşan Ara Ürün	38
Şekil 2.38.	Ftalosiyanın Reaksiyonunda Oluşan Dimerik ve Trimerik Ara Ürünler	39
Şekil 2.39.	1,3 Diiminoizindolinin Nikel Kompleksi Yaparak Oluşturduğu Ara Ürünler	39
Şekil 2.40.	Dimerik İzindolin Lityum Tuzu.....	40
Şekil 2.41.	DBU'nun Alkollü Ortamdaki Davranışı	40
Şekil 2.42.	Ftalosiyanınin Oluşum Mekanizması	41
Şekil 2.43.	Derişik H_2SO_4 İçinde Saflaştırılmayan Bazı Sübstitüe Ftalosiyanınlar	45
Şekil 4.1.	4-(2, 3, 5, 6 - tetraflorofenil)ftalonitril Sentezi	55
Şekil 4.2.	Halojen Grup İçeren Metallik Ftalosiyanınin Genel Molekülü	58
Şekil 4.3.	2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetraflorofenil] Çinko (II) Ftalosiyanın (3a)'nin Molekülü.....	59
Şekil 4.4.	2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetraflorofenil] Kobalt (II) Ftalosiyanın (4a)'nın Molekülü.....	59

Şekil 4.5.	2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetraflorofenil] Bakır (II) Ftalosiyanın (5a)'nın Molekülü.....	60
Şekil 5.1.	Halojen Grup İçeren Metalli Ftalosiyanın Genel Molekülü	62
Şekil 5.2.	(3a),(4a) ve (5a) Maddelerinin THF İçinde Alınan UV-Vis Spektrumları	63
Şekil 5.3.	2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetraflorotiyofenol] M=(Çinko (II),Bakır (II),Kobalt (II) ve Metalsiz) Ftalosiyanın Moleküllerinin THF İçerisinde Alınan Spektrumları	63
Şekil 5.4.	(3a),(4a) ve (5a) Maddelerinin DMF İçerisinde Alınan UV-Vis Spektrumları	64

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Süstitüe olmayan ftalosiyanınin molekül ağırlıkları	44
Tablo 4.1. (2a)'ya ait elementel analiz sonuçları	55
Tablo 4.2. (3a)'e ait elementel analiz sonuçları	56
Tablo 4.3. (4a)'e ait elementel analiz sonuçları	57
Tablo 4.4. (5a)'ya ait elementel analiz sonuçları	57

ÖZET

Anahtar kelimeler: Ftalosiyeninler, Çinko, Bakır, Kobalt, Flor, Oksijen.

Ftalosiyeninler 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π -elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik yapılardır. Bu makrosiklikler üzerindeki 2-boyutlu elektron delokalizasyonu nadir fiziki özelliklerinin büyük miktarlarda artışına sebep olur. Bu yüzden, ftalosiyeninler olağanüstü optiksel ve elektriksel davranışlar gösteren kimyasal ve termal olarak dayanıklı bileşiklerdir ve malzeme bilimi alanında çok geniş bir uygulama alanı bulurlar. Ftalosiyeninler, 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 ftalosiyeninlerin çoğu organik çözücüler içerisindeki çözünürlüklerinin artmasına sebep olur. Görünür bölgede ftalosiyeninler mavi, siyan ve yeşil renklerle sınırlı olmalarına rağmen absorpsiyonları, uygun kimyasal substitüentlerin eklenmesiyle yakın kızıl ötesi bölgesine hatta 700–1000 nm 'deki parmak izi bölgesine kadar genişletilebilir.

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

Ftalosiyeninler uygun metotlarla saflaştırıldıktan sonra yapıları elementel analizinin yanı sıra IR, UV-Vis, 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve MS(kütle) spektrumları yardımıyla aydınlatılmıştır.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FUNCTIONAL PHTHALOCYANINES CONTAINING OXYGEN BRIDGE

SUMMARY

Keywords: Phthalocyanines, Fluor, Zinc, Cobalt, Copper, Oxygen.

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 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 $\{M[Pc(O-BzF_4)]_4\}$ (M=Cu(II), Zn(II), Co(II), Bz=Benzen) were obtained from cyclotetramerization reaction of 4-(2,3,5,6-tetrafluorophenyl)phthalonitrile with corresponding appropriate $[M(acac)_2].nH_2O$ in the presence of quinoline 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

En az dokuz üye ve en az üç hetero atom içeren halkalı yapılar makrosiklik bileşikler olarak adlandırılır. Koordinasyon kimyasında, basit bir ligand metallerle kompleks yaparak makrosiklik bir bileşiği oluşturabilir. Makrosiklik grupları içeren bir organik ligandın kompleksleri, bu tip grupları içermeyenlere göre çok farklı özellikler gösterdiği yapılan denemeler sonucu görülmüştür [1].

20. yüzyılın başlarında bir rastlantı sonucu bulunuşlarından ve 1934 yılında yapılarının aydınlatılıp yayınlanmasından sonra ftalosiyanın bileşikleri çok iyi mavi ve yeşil renkleriyle uzun yıllar boyar madde olarak kullanılmıştır.

Yeni uygulama alanları için farklı özellikler taşıyan ftalosiyanınler özellikle son yıllarda araştırılmış ve başarılı pratik uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Fotokopi makinelerinde fotoiletken eleman; kimyasal hissedicilerde hissedici eleman; kanser iyileştirmesi ve tıp alanındaki diğer uygulamalarda fotodinamik eleman; lazer boya; kükürlü gaz atıkları kontrol etmede, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgemedede ve benzinin oktan sayısını arttırmada katalizör olarak uygulamaları vardır. Ayrıca elektrokromik görüntü cihazlarında, bilgisayar optik okunan-yazılan diskler ve ilgili veri depolama sistemlerinde, sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında ve fotovoltaik hücre elemanlarında gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır [2].

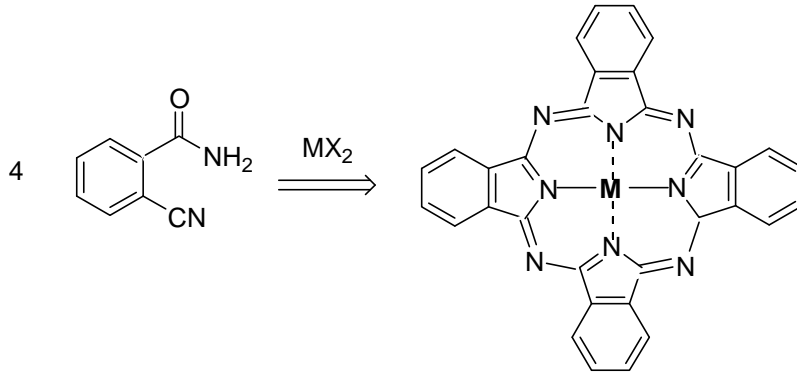
Ftalosiyanın çekirdeğine periferel süstitüentlerin eklenmesi, değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlayacaktır. Bu açıdan, başka metal iyonlarını bağlayabilecek verici grupları taşıyan makrohetero halkalı gruplar özellikle yararlıdır. Verici grup olarak yalnız oksijen içeren taç eterler, alkali ve toprak alkali metalleri ile katılma bileşiği oluştururken, makroaza halkaları geçiş metalleri ile kompleks oluşturur. Süstitüe olmamış ftalosiyanın

bileşikleri suda ve organik çözücülerde hiç çözünmediklerinden, ftalosiyanın kimyasındaki araştırmaların önemli bir diğer hedefi de çözünür ürünler elde etmektir [3].

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyanın Keşfi

Phthalocyanine” sözcüğü “naphtha (kaya yağı)” ve “cyanine (koyu mavi)” sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir. İlk defa 1907 yılında Braun ve Tscherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten ortosiyanobenzamid’in hazırlanması sırasında koyu, çözünür olmayan bir madde olarak tesadüfen bulunan metallsiz ftalosiyanın pek ilgi çekmemiştir [4].

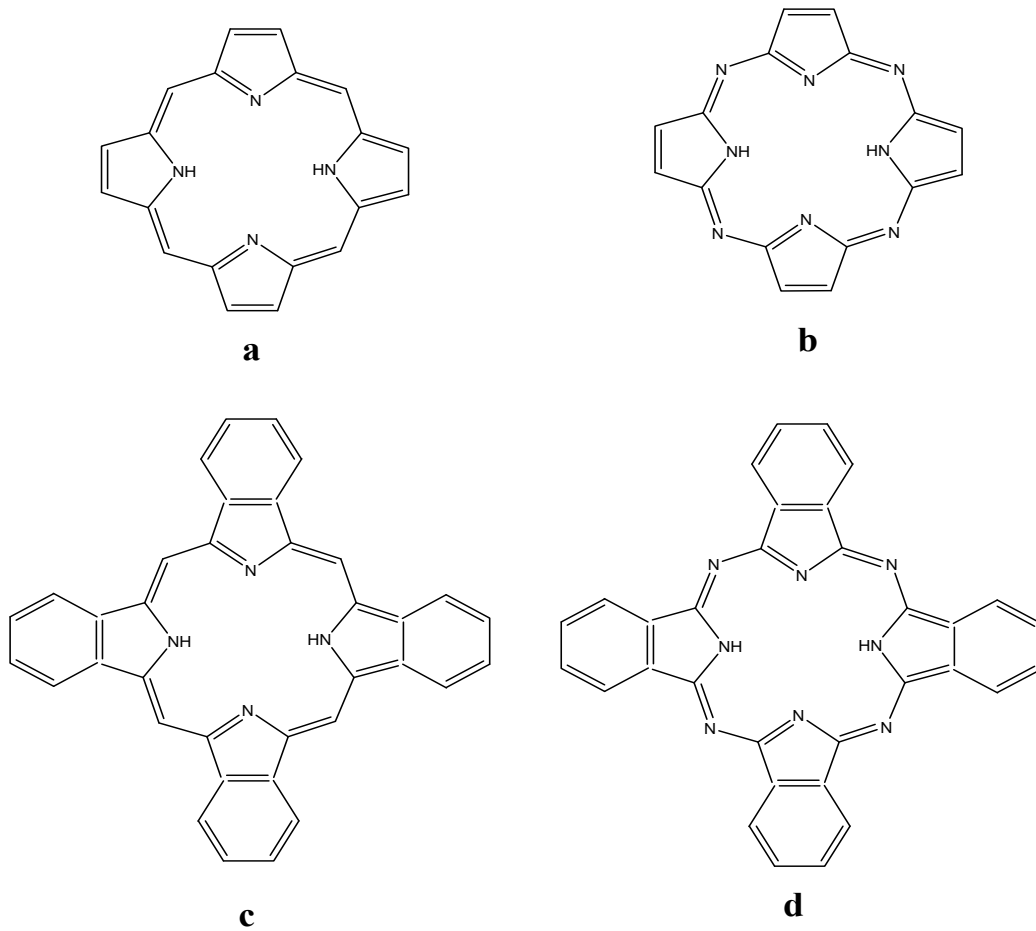


Şekil 2.1. Ftalosiyanın İlk Sentez Yöntemi

1927’de De Diesbach ve Von Der Weid, o-dibromoksilen ve dibromobenzen’i bakır siyanür ile ısıttıklarında koyu mavi bir bileşik olduğunu görmüşlerdir. Bu maddenin yapısı ilk araştırmalarda aydınlatılamamış, asit, baz ve ısıya karşı dayanıklılığı anlaşılammıştır [5].

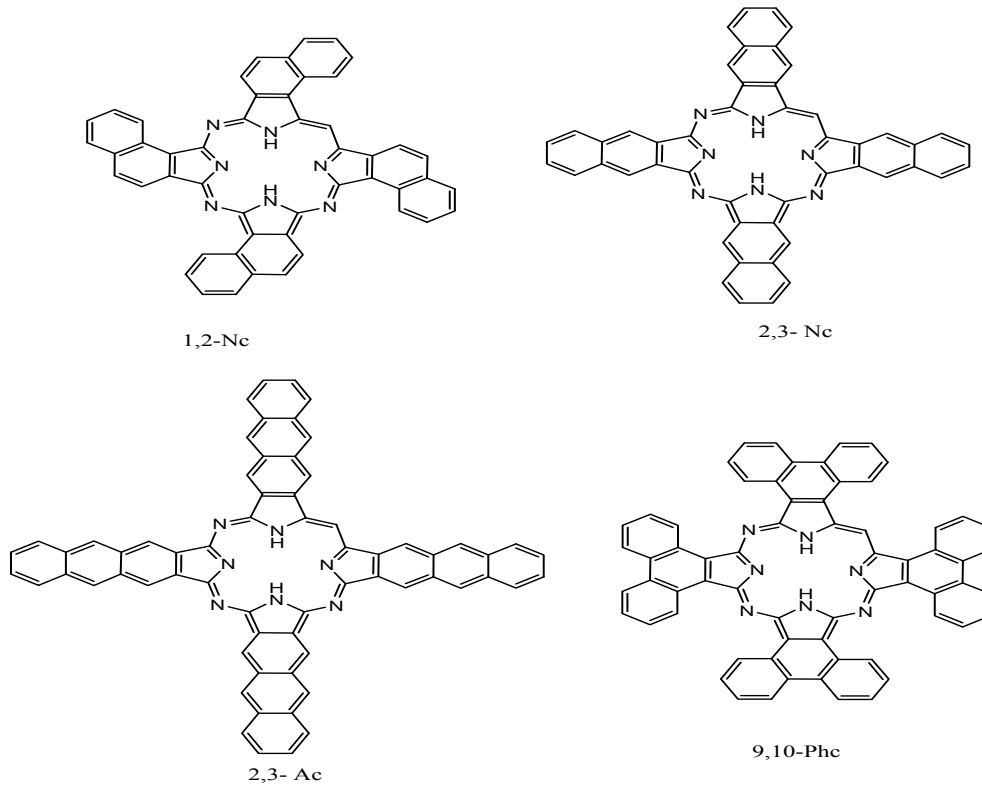
Ftalosiyanın eldesi ile ilgili başka bir çalışma da 1928 yılında İskoçya boya şirketindeki üretim esnasında reaktördeki sızıntıdan açığa çıkan demir metali ile oluşmuş kompleksin belirlenmesidir. Bu kararlı ve çözünür olmayan yan ürünün pigment özelliğinin görülmesi ile bu konu üzerindeki çalışmalar yoğunlaşmış, 1929

yılında bu maddenin özelliklerini içeren patent alınmıştır [6]. 1935 yılından sonra pek çok fabrikada endüstriyel üretime başlanmıştır. 1935 yılında ilk kez büyük ölçüde üretilerek piyasaya verilmiştir. İlk defa elde edilen ve patenti alınan metal iyonu ftalosiyanın halka düzleminden çıkarak makro halkadaki oyuğa uyum sağlarlar. Bu şekilde sağlanan yapı, ftalosiyanın halkaları arasında moleküller arası kuvvetlere sebep olur ve polar organik çözücülerde yapının çözünürlüğünü artırır [7]. Ftalosiyaninler 18 π elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadır. Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B₁₂ gibi doğal olarak bulunmazlar. Ftalosiyaninler tetrabenzotetraazaporfirinlerdir ve dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünleridirler [8].



Şekil 2. 2 a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanin

Metalsiz ftalosiyeninle yaptığı çalışmalarda Robertson ftalosiyenin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden 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 açılarındaki ve uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre küçülmesine neden olur [9]. Ayrıca porfirinlere göre yapıya katılan azo nitrojenleri moleküle ısı ve oksidasyona karşı çok daha iyi bir dayanıklılık katar [10]. Ancak artan π -konjugasyonu sebebiyle ftalosiyenin halkaları arasındaki agregasyon artmakta, bu yüzden molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalmaktadır. Benzen çekirdeğinin yerine genişletilmiş π -sistemleri içeren bazı ilave türevleri naftalen Pc, antrasen (2,3 -Ac) ve fenantren(9, 10-Phc)Pc de ftalosiyenin ailesine dahildir. Naftalen sistemi için iki tip makro halka, 1,2-naftalosiyenin (1,2-Nc) ve 2,3-naftalosiyenin (2,3-Nc) bilinmektedir (Şekil 2.3).

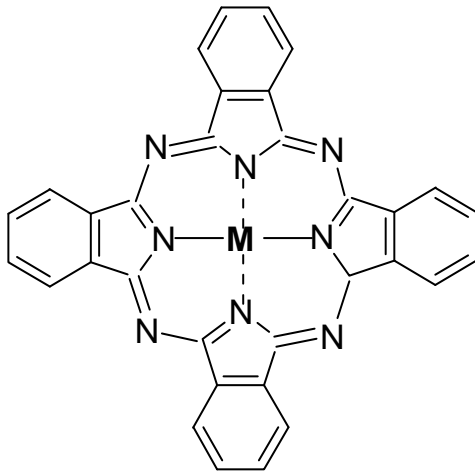


Şekil 2.3. Naftaloftalosiyenin, Antrasenftalosiyenin ve Fenantroftalosiyenin

2.2. Ftalosiyenin Türleri

2.2.1. Metalli ftalosiyaninler

Metalli ftalosiyaninler, non-lineer optik, Langmuir-Blodgett (LB) filmlerinde ve elektrokimyasal cihazların yapımında kullanılırlar. Bu nedenle ayrıntılı bir biçimde ele alınmışlardır. Metalli ftalosiyaninlerle ilgili bu kadar geniş araştırma ve çalışma yapılmasının nedeni çok iyi elektriksel özellikler göstermeleri ve çok kaliteli ince film oluşturma yetkinlikleridir. Ayrıca moleküler ve kristal yapıları kolaylıkla değiştirilerek özellikleri incelenebilir [11].



Şekil 2.4. Metalli Ftalosiyanin (MPC)

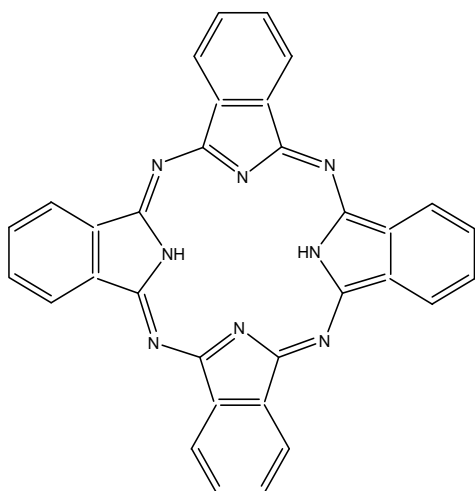
Kolay çözünebilen ftalosiyaninler çözünürlüğü az olanlara göre daha ılımlı şartlar altında reaksiyon verirler. Bu durum sübstituentlerin termal kararlılığıyla alakalıdır. Son zamanlarda ftalosiyaninlerin sentez reaksiyonlarıyla ilgili olarak daha ılımlı koşullar araştırılmaktadır. Özellikle reaksiyon sıcaklığının düşürülmesiyle ilgili çalışmalar başarıya ulaşılmıştır. Bu tip reaksiyonlar günümüzde pentanol ya da uygun bir alkolün kaynatma sıcaklığında kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. Metalliftalosiyaninlerin reaksiyonlarında katalitik miktarda baz olarak 1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undek-7-en (DBU) kullanılmaktadır. Linstead metodunda

kullanılan lityum alkoksitler, uygun bir metal tuzu ilavesiyle diğerk metal ftalosiyanın türleri içerisinde kolayca taşınabilen bir lityum ftalosiyanın intermediat oluşumuna sebebiyet vermektedir. Ayrıca sülfirik asitle muamele edilerek metallsiz ftalosiyanın (PcH₂) oluşmaktadır [12].

Yukarıda açıklanan metodlar merkez atomu farklı (Cu, Zn, Ni, Pt, Lu v.b.) değışik ftalosiyanın türevlerinin sentezinde kullanılabilir. Ancak bu metodlar bütün metalli ftalosiyaninlere uygulanamaz. Örneğın, silikon ftalosiyanın, rutenyum ftalosiyanın ve bor subftalosiyanın sentezi daha şiddetli şartlar gerektirir [13].

2.2.2. Metallsiz ftalosiyaninler

Metallsiz ftalosiyaninler (PcH₂) ftalonitril, diiminoizoidol ya da diğerk başlangıç maddelerinden sentezlenebilir. Bu amaçla en çok kullanılan çözücüler pentanol ve 2-(dimetilamino)etanol gibi hidrojen donörlü çözücülerdir. Reaksiyonun verimini artırmak için DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) gibi bazik katalizörler kullanılabilir.



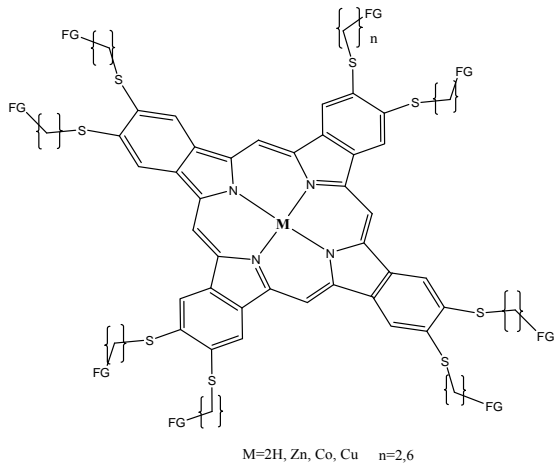
Şekil 2.5 Metallsiz Ftalosiyanın (H₂Pc)

Eğerk lityum ya da sodyum alkaloidler gibi bazik reaktifler kullanılırsa ftalosiyanınin alkali metal kompleksleri (metalliftalosiyanın) oluşur. Bunu takiben elde edilen ürün asit ve su ile yıkanarak kolayca metallsiz ftalosiyanın (PcH₂) elde edilir [14].

Reaksiyonun gerçekleşmesi için eğer şiddetli şartlar gerekirse çözücü olarak hidrokinoon da kullanılabilir [15].

2.2.3. Polimer ftalosiyaninler

Polimer tarzındaki ftalosiyaninlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyanin türlerine kıyasla oldukça büyüktür ve polimerik tarzındaki ftalosiyaninlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili yayınların sayısı da diğer ftalosiyanin türlerine oranla oldukça azdır.



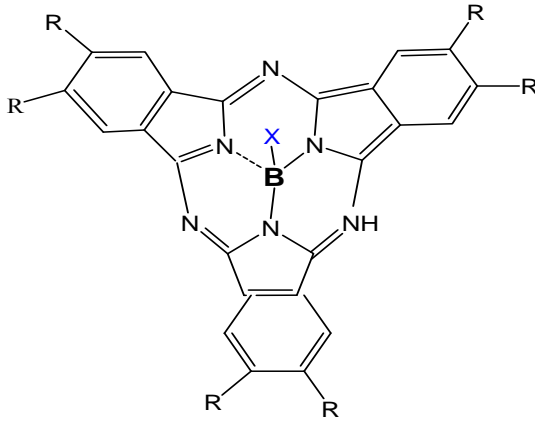
Şekil 2.6. Polimer Ftalosiyanin

Polisiklopolimerizasyon reaksiyonu için 1,2,4,5-tetrasiyanobenzen gibi bifonksiyonel tetrakarbonil monomerler; değişik türde -oksi, -arilendioksi ve -alkilendioksi grubu bağlı diftalonitril türevleriyle diğer nitril ve tetrakarboksilik asit türevleri, metal tuzları ya da metal varlığında kullanılır. Böylece polimer tarzında ftalosiyaninler elde edilir. Bu polimerler yaklaşık 500 °C'ye kadar oldukça iyi termal kararlılık gösterirler. Bu tarz yarıiletken polimerlerin iletkenliği düşük molekül ağırlıklı ftalosiyaninlerinkinden 10^{-7} - 10^{-2} S.cm⁻¹ daha yüksektir. Ayrıca ince polimer filmler gelişmiş elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal özellikler gösterirler [16]. Polimerik ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünmezler. Ancak bazen konsantre sülfürik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarından ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden sokslet cihazında organik

çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileriyle muamele edilerek saflaştırılırlar. Tetrakarbonitrillerden polisiklopolimerizasyon reaksiyonu esnasında yan ürün olarak poliizoindolin ve politriazin oluşabilir. Oluşan bu yan ürünler kovalent bağlarla ftalosiyanın yapısına alt birimler olarak bağlanır ve bu yapıdan ayrılamazlar. Polimerik ftalosiyanınlar, reaktantların belirli oranlarda, uygun reaksiyon şartlarında reaksiyona sokulmasıyla elde edilir. Bu reaksiyon bir redoks reaksiyonudur ve ftalosiyanın biriminin dianyonik formu oluşur [16].

2.2.4. Subftalosiyanınlar

Subftalosiyanınlar ilk defa Meller ve Ossko tarafından 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilmiştir [17]. Subftalosiyanınlar delokalize olmuş 14- π elektronu ihtiva eden sistemlerdir ve bu nedenle UV-Vıs spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır ve Soret ile Q bandına benzer absorpsiyon pikleridir. Subftalosiyanınların diğeri bir türü de subnaftaftalosiyanınlardır. Subnaftaftalosiyanınlar delokalize olmuş 20- π elektronu ihtiva eden konjuge sistemlerdir. Subnaftaftalosiyanınlar de UV-Vıs spektrumunda 276 ve 651 nm'de Soret ve Q bandı benzeri pikler verirler. Gerek subftalosiyanınlar gerekse de subnaftaftalosiyanınlar hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli maddelerdir. Subftalosiyanınların kristal yapıları aydınlatılmış olup “kâse” biçimindedir. Bu konformasyonda aksiyel konumdaki ligand kâsenin açık tarafından merkezdeki bor atomuna doğru uzanır.



X = F, Cl, Br, OH, OR, Pr

SubPc

Şekil 2.7. Subftalosiyenin

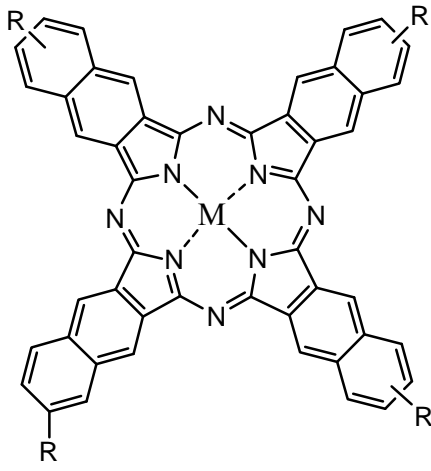
Subftalosiyeninler diğer ftalosiyeninler gibi olağanüstü optik ve elektriksel özellikler gösterirler. Subftalosiyeninler, non-lineer optik özellikleri ve çok büyük absorpsiyon katsayısına sahip olmaları nedeniyle diğer ftalosiyeninler gibi ışıkla çalışan cihazların yapımı için oldukça uygundur.

Molekülün halka kısmındaki elektron verici (donör) bir grupta elektron çekici bir grup yer değiştirdiğinde elektronik özellikler çok az değişir. Sonuç olarak subftalosiyeninlerin aksiyel pozisyonundaki ligandın değiştirilmesi elektronik özelliklerinde çok az değişikliklere neden olur [17]. Subftalosiyeninlere benzo gruplarının eklenmesiyle elde edilen subnaftaftalosiyeninlerde λ_{\max} 'ın 100 nm daha büyük olduğu görülür.

2.2.5. Naftaftalosiyeninler

Ftalosiyeninlerin diğer bir türevi de naftaftalosiyeninlerdir. Naftaftalosiyeninler herbir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar ve ışık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm'de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. Naftaftalosiyeninler genellikle koyu yeşil renkte kristalin bileşiklerdir. Kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar

kristallendirilerek saflaştırılırlar. Naftaftalosiyeninlerin 1,2-NPc ve 2,3-NPc olmak üzere iki ana sınıfla yapısı aydınlatılabilmektedir. Naftaftalosiyeninler (NPc) ilave π -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İlave π -elektron sistemi NPc'lerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, foto iletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler. Naftaftalosiyenin şekil 2.5'te gösterilen en bilinen sentezi Lukyanest ve arkadaşları tarafından orjinal olarak geliştirilmiştir [18].

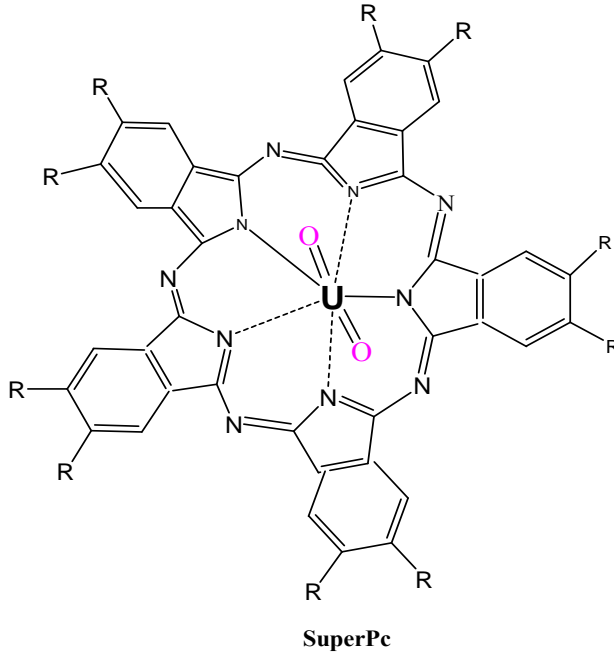


Şekil 2.8. Naftaftalosiyenin

2.2.6. Süper ftalosiyeninler

Susuz uranyum klorürün o-disiyanobenzen ile olan reaksiyonu siklik yapıda dört alt birimli normal ftalosiyenin kompleksi oluşumuyla sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis (2-iminoizoindol) kompleksi yani süperftalosiyenin (SPc) elde edilir. Süperftalosiyeninler 22 π -elektronuna ($4n+2$) sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu tarz ftalosiyeninler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride ftalosiyenin çekirdeğindeki azot atomlarıyla koordine olmasıyla oluşur Burada uranyum atomuyla azot atomu arasındaki bağ uzunluğu 2.5-2.6 Å ya da 1.85-2.05 Å'dir. X-ışını kırınım çalışmaları, uranyum atomunun pentagonal bipiramidal geometride ortalama 0.20 Å'luk bir sapma ile ftalosiyenin çekirdeğindeki beş azot atomu ile koordine halde bulunduğunu gösterir. Süperftalosiyeninlerin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm'de yoğun bir band, 810 nm'de bir omuz ve 420 nm'de tekrar

yoğun bir band gözlenir. Bu bantlar diğer ftalosiyanın türlerinde gözlenen soret ve Q bantlarının analoglarıdır.



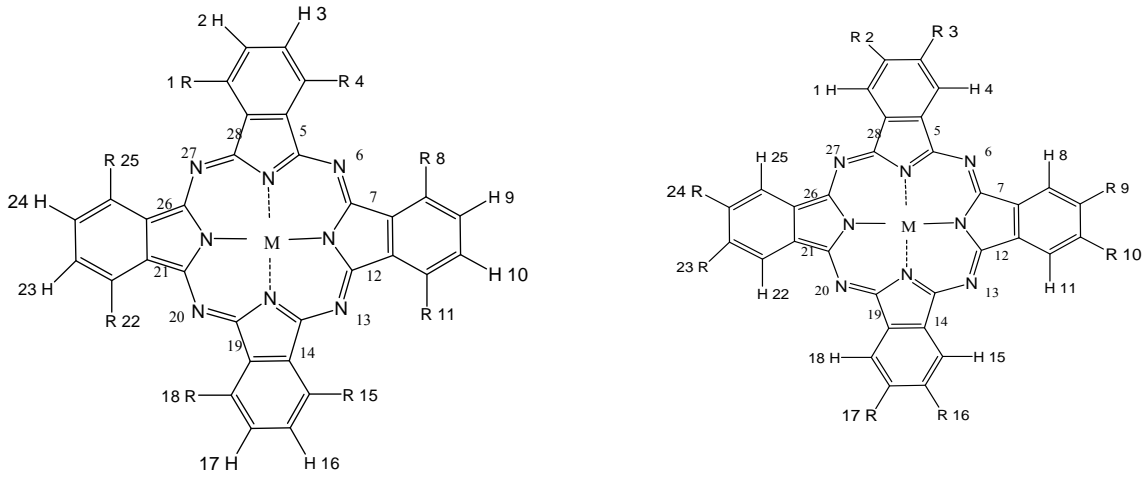
Şekil 2.9. Süperftalosiyanın

Süper ftalosiyanınların asitlerle, metalliftalosiyanınların ve porfirin koordinasyon komplekslerinin kolayca demetalasyon(makrosiklik yapıdan metal iyonunun ayrılması) reaksiyonu verdiği şartlarda reaksiyona sokulması beklenmedik bir şekilde ftalosiyanın çekirdeğinin süperftalosiyaninden(beş tane iminoizoidol ihtiva eden makrosiklik yapı) dört tane iminoizoidol birimi ihtiva eden diğer ftalosiyanın türlerine büzülmesine neden olur. Uranyumdioksit süperftalosiyaninden uranyum iyonunun Cu^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} ya da Fe^{+3} ile yer değiştirme girişimleri benzer yapılı dört alt birimli metalliftalosiyanın türevlerinin elde edilmesine neden olur. Ayrıca daha büyük iyon çapına sahip Sn^{+2} ve Pb^{+2} ile yapılan denemeler de aynı sonucu vermiştir. Süperftalosiyanınların, dört alt birimli Pc türevlerine büzülme eğilimi bize uranyum iyonunun süperftalosiyanınların kararlılığını sağlamada ne kadar önemli bir rol oynadığını gösterir. Süperftalosiyanınların $^1\text{H-NMR}$ spektrumları diğer ftalosiyanın türlerine göre düzlemsellikten bir hayli uzaklaştığını gösterir [19].

2.2.7. Çözünür ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü genel olarak ftalosiyanin çekirdeği etrafındaki periferel sübstituentlerin uzun zincirli olmasıyla ya da büyük hacimli gruplar ihtiva etmesiyle ve metalliftalosiyaninlerde merkezi metal atomunun aksiyel ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine izin verilmesi durumunda artırılabilir [19]. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24- ya da 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25- pozisyonlarındaki her bir sübstituentin lokalizasyonu nedeniyle tetra ve oktasübstitue ftalosiyaninler, 2,3- ve 1,4- sübstitue yapılar olarak isimlendirilirler.

Bu yapılar, 4-, 4, 5- ve 3, 6- sübstitue ftalonitrillerden elde edilebilir. Bu genel tetra ve oktasübstitue ftalosiyaninler yanında 1, 3, 8, 10, 15, 17, 22, 24-oktasübstitue ve 1, 2, 4, 8, 10, 11, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25-hekzasübstitüe ftalosiyaninler sentezlenmiştir.



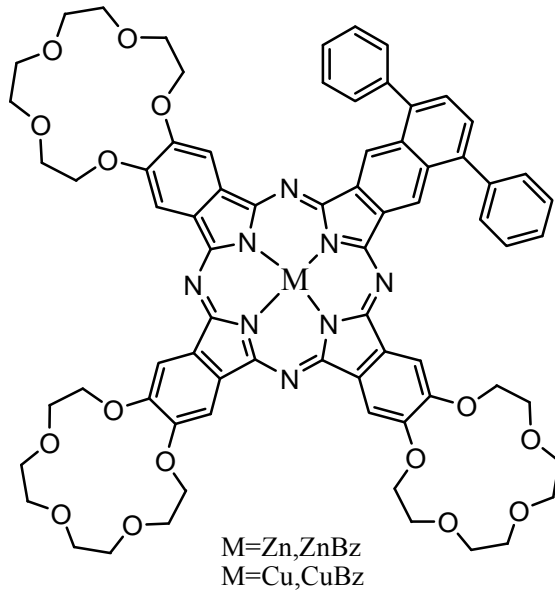
Şekil 2.10. 1,4-sübstitüe Ftalosiyanin; 2,3- sübstitüe Ftalosiyanin

Çevresel olarak en fazla araştırılmış sübstitue çözümler ftalosiyanimler, tetra ve oktasübstitue ftalosiyanimlerdir. Genelde tetrasübstitue ftalosiyanimlerin çözümlülüğü, okta-sübstitue analoglarına göre daha fazladır. Bu davranışın ana sebebi, tetrasübstitue ftalosiyanimlerin dört yapısal izomerin karışımı şeklinde elde edilmesidir [20].

2.2.8. Asimetrik ftalosiyanimler

Asimetrik ftalosiyanimler, asimetrik sübstitue bir ftalonitril ile (3-, 4-, 3,4-, 3,5-, 3,4,5-, 3,4,6-sübstitue hali) ya da iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilir. Asimetrik monosübstitue ftalonitriller, tetrasübstitue ftalosiyanimlerin dört yapısal izomerik karışımını oluştururlar.

İki farklı izoindolin birimi ihtiva eden asimetrik ftalosiyanimlerin sentezi için dört tane metot mevcuttur. Bunlar, polimer destek yöntemi [21], sübftalosiyanimlerin büyümesi [22], izoindolin-diimin ve 1,3,3-trikloroizoindolin'in reaksiyonu ve ürünlerin ayrılmasını takip eden statik kondenzasyon [23]. İlk iki metotla, periferel gruplardan üçü aynı olup dördüncüsü farklı olan tek bir ürün elde edilir. Üçüncü metotla, iki tane özdeş izoindolin birimi ihtiva eden D_{2h} simetrisinde doğrusal bir ürün elde edilir. Son yöntemde ise iki farklı ftalonitrilin birbiri ile kondenzasyonu ile altı farklı ftalosiyanim oluşur. İki farklı ftalonitril kullanıldığında AAAB türünde tek bir ürün sentezi, Kobayashi ve arkadaşlarınca yapılmıştır. Bu sentez iki ekivalent disiyano-15-taç-5, iki ekivalent 3,6-difenilftalonitril ve 0,5 ekivalent çinko (II) veya bakır (II) asetat 250-260 °C'de 20-30 dakika ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Birkaç kez farklı çözümler sistemleriyle bazik alümina kolondan geçirilmiştir (Şekil 2.7) [24].

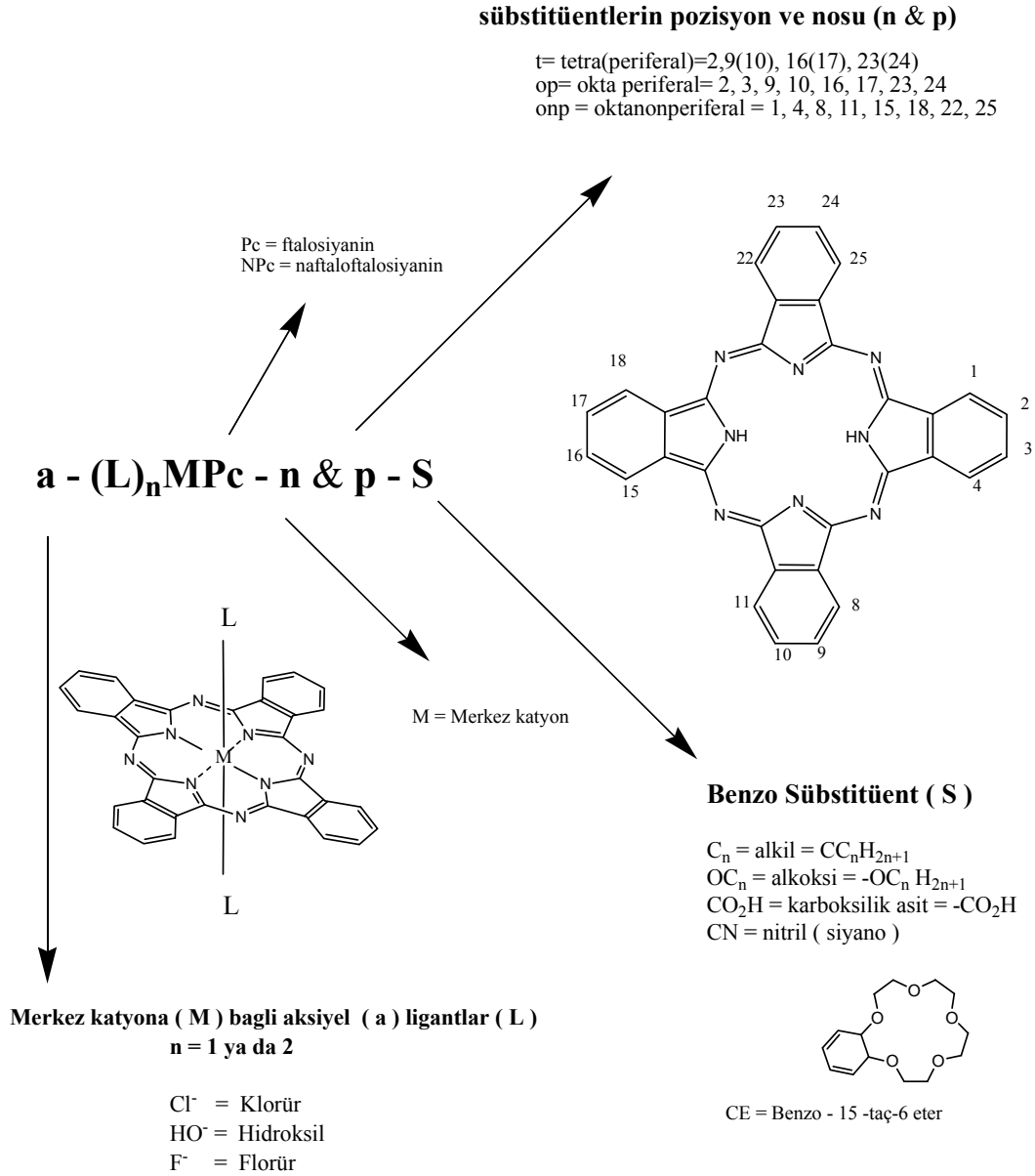


Şekil 2.11. AAAB Tipinde Asimetrik Ftalosiyanın

2.3. Ftalosiyanın Adlandırılması

Şekil 2.12 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-süstitüe bir Pc'ye ifade eder. Örneğin metallsiz tetra-terciyer-butıl Pc, H₂Pc-t-tb olarak kısaltılır. Makrohalkaya bağlanmış olan süstitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Bir sentez yöntemi kurulmasına rağmen, periferel olmayan tetra-süstitüe Pc'lerin madde özellikleriyle ilgili rapor yoktur. Buna karşıt olarak, periferel ve periferel olmayan süstitüentlerin her ikisini de taşıyan okta (o)- süstitüe ftalosiyanınlerden oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla O_p ve O_n kısaltmaları ile gösterilirler. Örneğin 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 -oktaheksilftalosiyanınato Nikel (II), NiPc-onp-C₆ olarak kısaltılır ve C₆ her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferel olmayan alkil süstitüentini gösterir (örneğin heksil, -C₆H₁₃).

Merkez metal atomuna bağılı her aksiyel 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.] [25].



Şekil 2.12. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması

2.4. Ftalosiyeninlerin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

2.4.1. Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri

Ftalosiyeninler aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid ve 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 iminoisindol 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, iminoisindolin hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyeninlerin oluşumunu sağlar. Ftalosiyenin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atomuna bağlıdır. Metalli 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 molekülden 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 ftalosiyaninden 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.

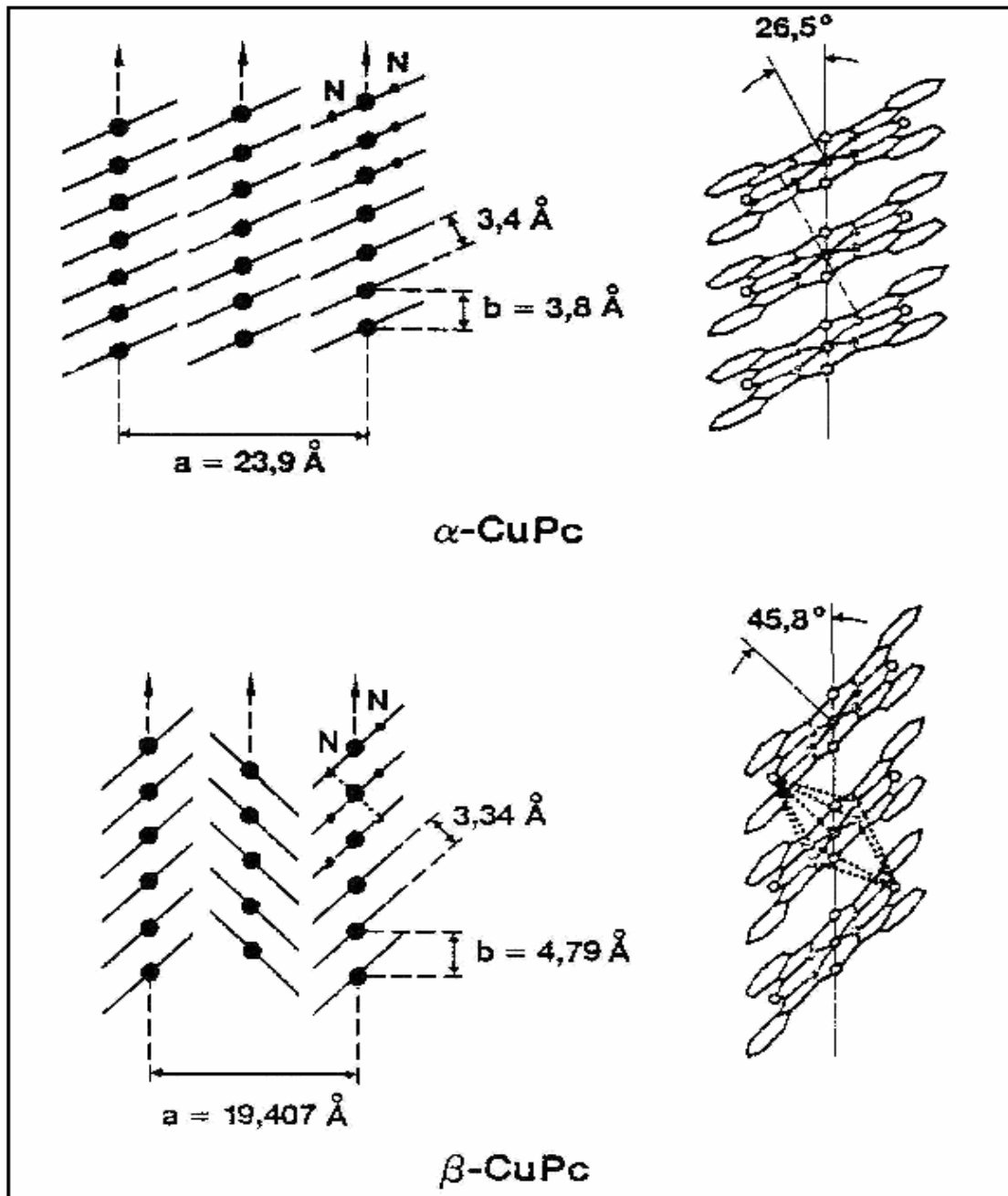
Ftalosiyeninler pek çok reaksiyonda katalizör olarak kullanılır. Örneğin, kobalt ftalosiyenin, sülfat atıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleme aracı olarak kullanılır. Demir, kobalt ve vanadyum ftalosiyeninler benzin içindeki kükürdün giderilmesi işleminde sülfürü oksitleyerek kolayca 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.

2.4.2. 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 sübtitüe klor atomlarının sayısının artması ile maviden yeşile doğru kayar.

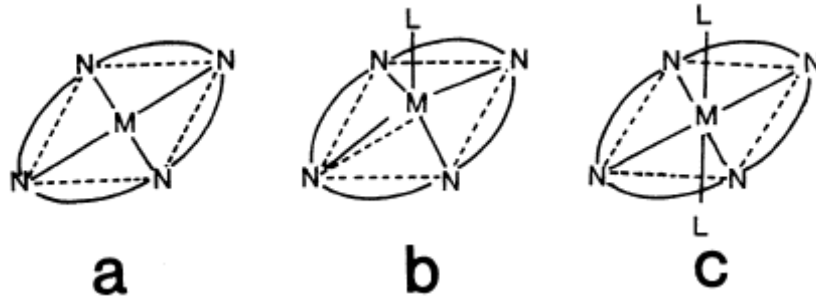
Sübtitüe olmamış ftalosiyanınlerin ticari olarak önem taşıyan iki kristal yapısı x-formu, β -formu yanında üçüncü bir yapı olarak da α -formu vardır. Şekil 2.13'de bu üç kristal şekli görülmektedir [26-28].



Şekil 2.13. 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 kararlıdır. 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. X-kristal yapısı ise α -formunun öğütülmesiyle elde edilir.

Bileşiklerin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Düzlemsellikten sapma $0,3^\circ\text{A}$ 'dur. Ftalosiyanın molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak $3,4^\circ\text{A}$ 'dur. Molekülün simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır. Şekil 2.14'te görüldüğü gibi çeşitli moleküllerin aksiyel olarak metale bağlanmasıyla kare düzlemsel, piramidal yapı, beş koordinasyonlu sistemlerde penta koordine, altılı koordinasyonlu sistemlerde de tetragonal simetri oluşur.

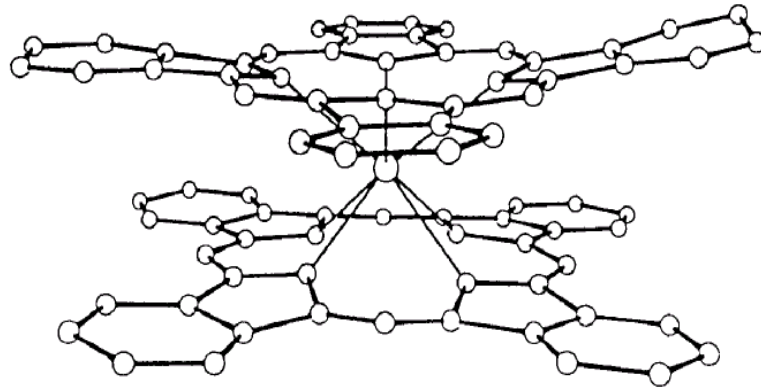


Şekil 2.14. Ftalosiyanın Molekülünün Geometrik Yapısının Şematik Gösterimi

- a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu
c) Tetragonal, altı koordinasyonlu

$0,7$ ve $0,8^\circ\text{A}$ 'luk iyonik yarıçapa sahip iki değerlikli geçiş metalleri ftalosiyanın molekülünün ortasındaki kaviteye oturabilir. Metalin iyonik yarıçapı büyükse, bu durumda metal makrosiklik düzleminin dışına çıkar. $1,2^\circ\text{A}$ 'luk iyonik yarıçapa sahip Pb^{2+} iyonu için durum böyledir [29,30].

Lantanidler ise sandviç şeklinde kompleks oluştur. Metal iki ftalosiyanın molekülünün arasına girer. Nd-N bağı arasındaki uzunluklar $2,39$ ile $2,49^\circ\text{A}$ arasında değişmektedir (Şekil 2.15). Ftalosiyanın moleküllerinden biri Nd^{3+} doğru hafifçe deforme olmuştur. Diğeri ise düzlemsel olarak durmaktadır. Bu tip yapı, uranyum ve kalay ftalosiyanıninlerde de görülmektedir [31].



Şekil 2.15. $Pc_2Nd(III)$ Molekülünün Yapısı

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

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

Ftalosiyaninlerin 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. Ftalosiyanin molekülü dört iminozindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır.

Ftalosiyaninlerin 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 ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır.

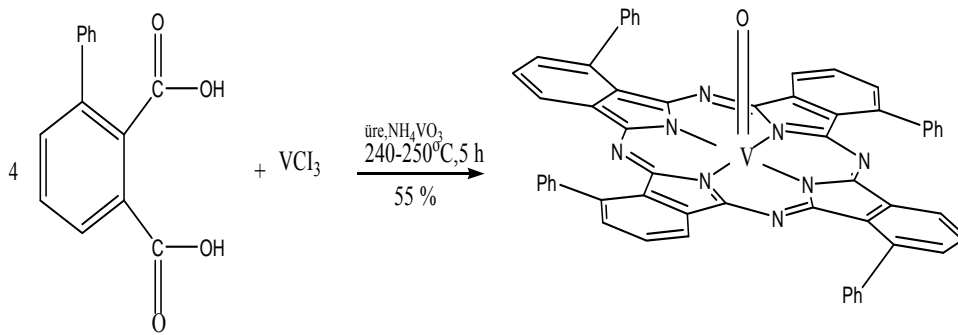
Metalli ftalosiyanimler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrovalent ftalosiyanimler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundurur ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyonu sonucunda metal iyonu ayrılarak metallsiz ftalosiyanim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

Bütün ftalosiyanimler HNO₃ ve KMnO₄ gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler. Metalli ftalosiyanimler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yaparlar [32].

2.5. Ftalosiyanimlerin Sentezi

2.5.1. Ftalik asit üzerinden sentez

3-Fenilftalik asit, NH₄VO₃'ün katalitik miktarının varlığında üre ve VCl₃ ile 245-250 °C beş saatlik bir zaman limitinde eritilir. Soğutulduktan sonra, kompleks ilk önce HCl ile daha sonra NaOH ile kaynatılarak temizlenir. Sonra da kolon yapılır.

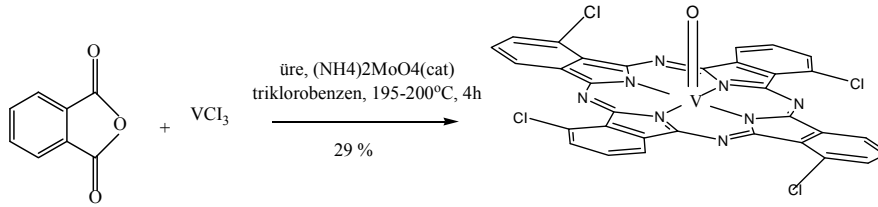


Şekil 2.16. Ftalimidler Üzerinden Ftalosiyanim Eldesi

2.5.2. Ftalik anhidrit üzerinden sentez

Ftalik anhidrid türevleri, ftalosyanin oluşumunda tipik başlatıcılar değildir. Kullanımları substituentlerin ftalimid ya da ftalonitril gibi anhidridin nitrojen türevlerine dönüşünün ispatlandığı durumlardır.

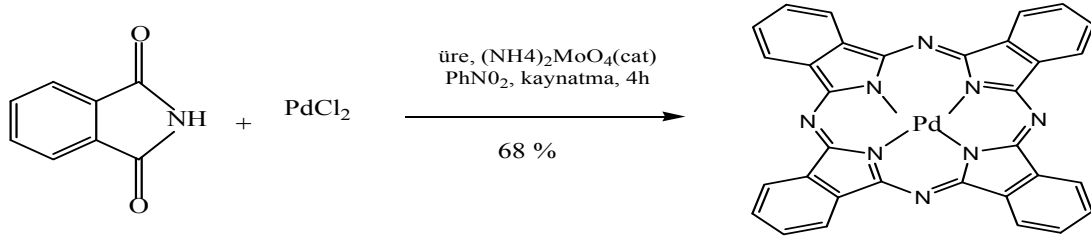
3-Kloroftalik anhidrit, üre ve VCl_3 'den oluşan bir karışım, $[(NH_4)_2MoO_4]$ veya $[H_4VO_4]$ 'ün varlığında 195-200 °C'de triklorobenzen içerisinde dört saat karıştırılır. Soğutulduktan sonra süzülür, metanol ile yıkanır. 800 °C'de % 3 HNO_3 ile muamele edilerek karıştırılır. Konsantre H_2SO_4 ile muamelesinden sonra kompleks su ile çöktürülür.



Şekil 2.17. Kloro Ftalik Anhidrit Üzerinden Ftalosiyenin Eldesi

2.5.3. Ftalimidler üzerinden sentez

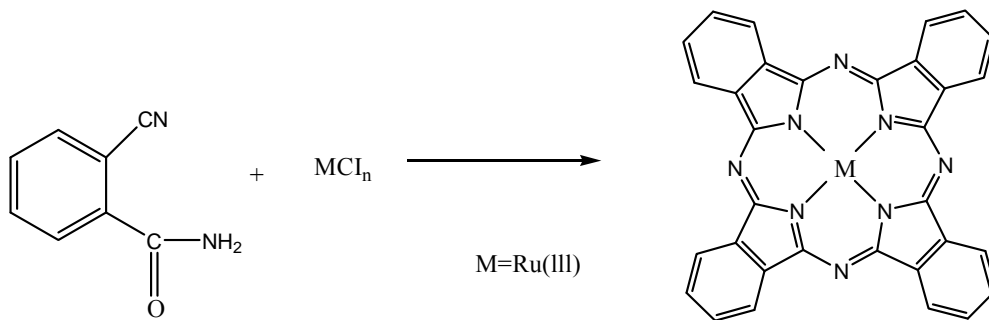
Çoğu ftalosiyenin sentezi, ftalimidler ile başlanmaz. Bu, içerdikleri oksijen nedeniyle olabilir. Çünkü, yüksek sıcaklıklarda metal-oksijen bağı sentez boyunca farklı metallere oluşabilir. $PdCl_2$, ftalimid ve üre katalizör olarak $(NH_4)_2MoO_4$ 'ün varlığında dört saat $PhNO_2$ içerisinde kaynatılır. Sonuç bileşiği, sırası ile propan-2-ol, % 2-3 NaOH ve % 2-3 HCl ile yıkanarak temizlenir. Elde edilen PdPc, konsantre sülfürik asitle dört kez kristallendirilir [33].



Şekil 2.18. Ftalimid Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi

2.5.4. 2-Syanobenzamid üzerinden sentez

İlk ftalosiyanın CuPc, 2-syanobenzamidin hazırlanışı esnasında keşfedildi. RhCl₃, 2-syanobenzamid ve naftalenden oluşan bir karışım, bir saat ısıtılır. Ele geçen mavi katı glasiyel asetik asit ile renksiz bir çözelti oluşuncaya kadar sokslet cihazında ekstrakte edilir. Fazla olan asetik asidi uzaklaştırmak için 100 °C’de on iki saat kurutulur.

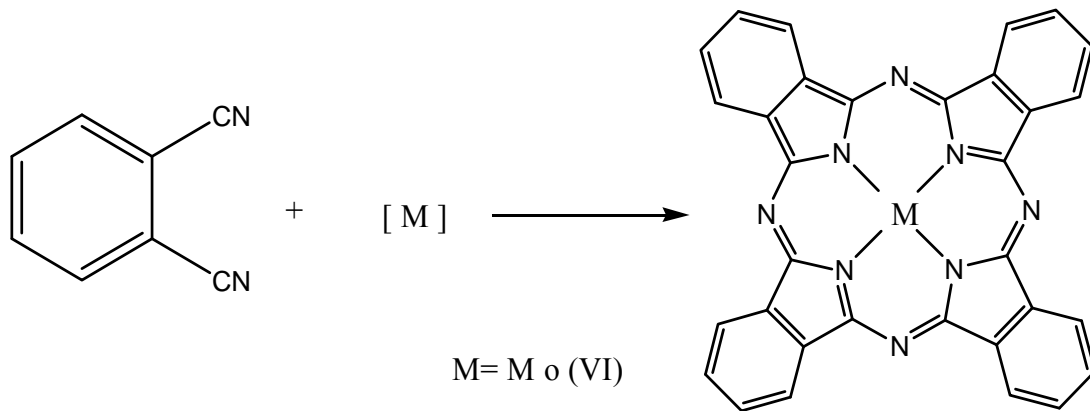


Şekil 2.19. 2-Syanobenzamid Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi

2.5.5. Ftalonitril üzerinden sentez

Süstitüe olmayan ftalosiyeninler, metaller, alaşımlar, metal tuzları ya da metal koordinasyon bileşikleri ile ftalonitrilin reaksiyonunu takiben birleşirler. Bu bileşikler ve ftalonitrilin bir karışımı, ftalonitrilin erime noktasının üzerinde solventsiz ısıtılır.

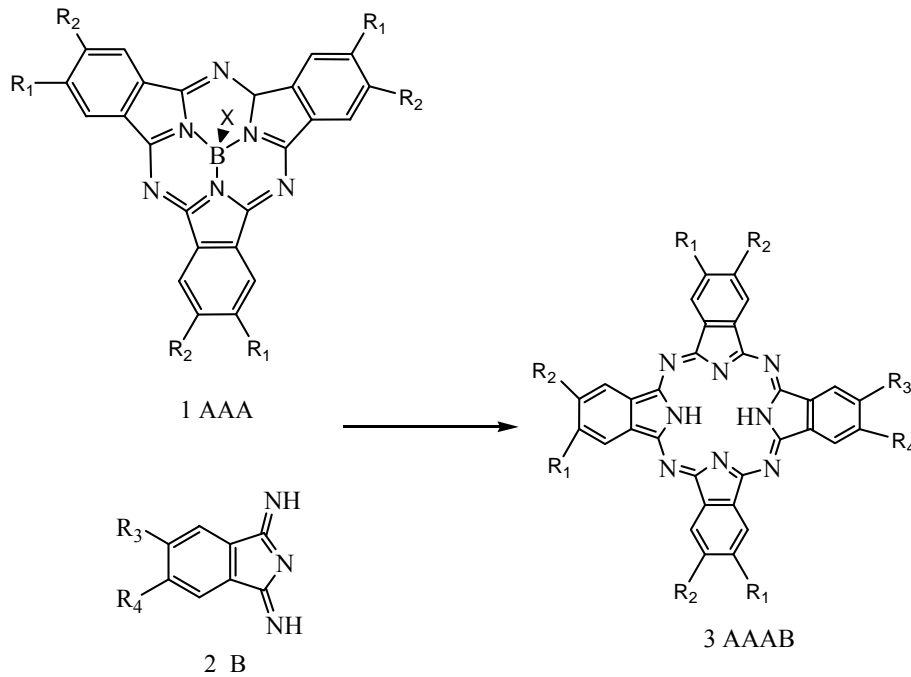
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve ftalonitril ile beraber, kapalı bir vakum sisteminde, 270°C 'de 45 dakika ısıtılır. Ele geçen mavi katı, sulu KOH ve H_2O ile yıkanır. Sonra alkol ve aseton ile renksiz oluncaya kadar yıkanır. Daha sonra butan-2-ol ile altı saat sokslet cihazında ekstraksiyona tabi tutulur.



Şekil 2.20. Ftalonitril Üzerinden Ftalosiyenin Eldesi

2.5.6. Halka büyümesi ile beraber subftalosiyeninler üzerinden sentez

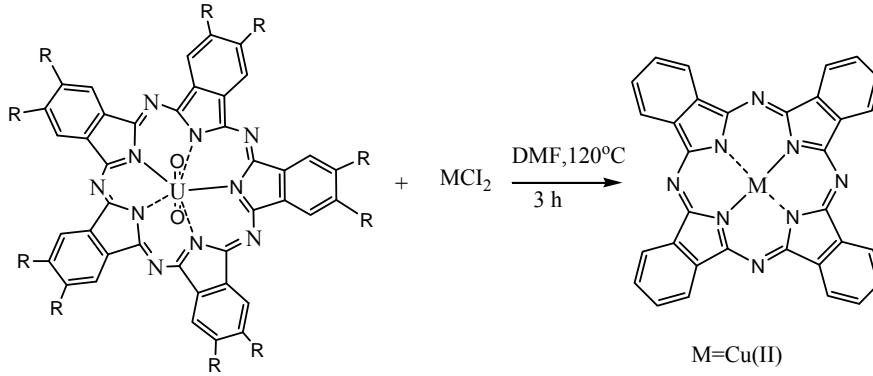
Kloroboron 2, 3, 9, 10, 16, 17-hekza (hekzilsulfonyl) subftalosiyenin (IAAA, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{SC}_6\text{H}_{13}$), izoindolindiimin (2B, $\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$), susuz 1-kloronaftalen ve susuz DMSO'dan oluşan bir karışım, argon altında 80°C 'de dört saat ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, karışım etanol ile seyreltilir ve yapışkan katı ayrılır. Bu katı etanol ile ısıtılır ve safsızlıkları uzaklaştırmak için santrifüjlenir. Ele geçen gri ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır.



Şekil 2.21. Subftalosiyenin Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi

2.5.7. Halka büzülmesi ile superftalosiyanimler üzerinden sentez

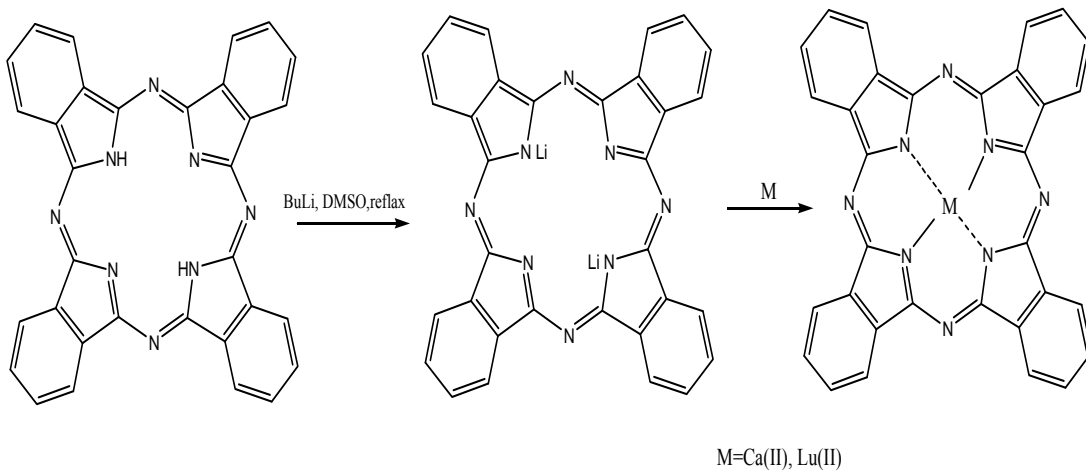
Asit ya da diğer metal iyonların varlığında, beş üniteli bir superftalosiyanim makrosikliği, metal ftalosiyanimler ya da metalsiz ftalosiyanimleri oluşturmak üzere büzüşür. Bu reaksiyonun sentetik değerine göre sentetik ilgisi daha fazla olabilir. Susuz DMF’de çözünen kuru CuCl₂’ye diokzouranyum (VI) superftalosiyanim ilave edilir ve karışım N₂ altında 120 °C’de üç saat ısıtılır. Bu süre sonunda, solvent vakumda uzaklaştırılır ve ele geçen katı sırasıyla su, aseton ve etanol ile yıkanır ve kristal halindeki toz madde vakumda kurutulur (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. Superftalosiyanimler Üzerinden Ftalosiyanim Eldesi

2.5.8. Metal/metal değişimi ile alkali-metal ftalosiyanimler üzerinden sentez

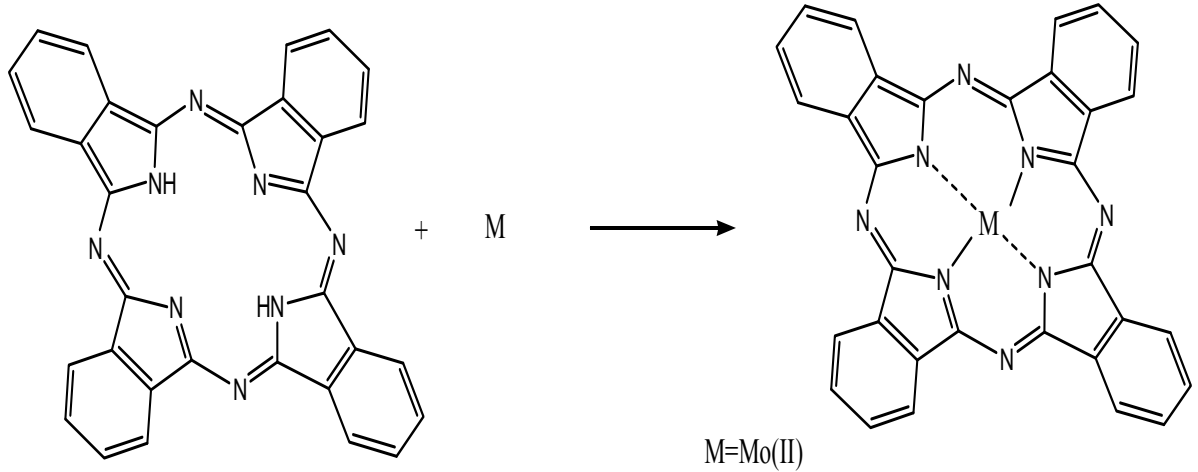
Alkali-metal ftalosiyanimler, genelde pentanol gibi bir alkol içerisinde lityum ile uygun bir ftalosiyanim reaksiyonunu takiben hazırlanmaktadır [34]. Eğer, sentez boyunca daha yüksek bir sıcaklık gerekirse daha yüksek kaynama noktasına sahip olan oktanol kullanılır. Daha sonra reaksiyon karışımı, istenen metal atomu ile beraber uygun metal ftalosiyanim-2'yi vermek üzere reflux edilir. Metalsiz ftalosiyanimin PcH_2 , susuz DMSO ve BuLi'nin çözeltisinden oluşan karışım kaynama sıcaklığına ısıtılır. Bütan bitinceye kadar bu sıcaklıkta tutulur. Elde edilen ftalosiyanim dianyon-1 çözeltisine DMSO içerisindeki $Ca(OAc)_2$ ve $Lu(OAc)_3$ ilave edildi. Karışım bir dakika kaynatılır, soğutulur ve su ile seyreltilir. Çöken madde süzülür, su ile yıkanır ve $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulur (Şekil2.23) [34].



Şekil 2.23. Metal/Metal Değişimi ile Ftalosiyanim Eldesi

2.5.9. Hidrojen/metal değişimi ile metallsz ftalosiyeninler üzerinden sentez

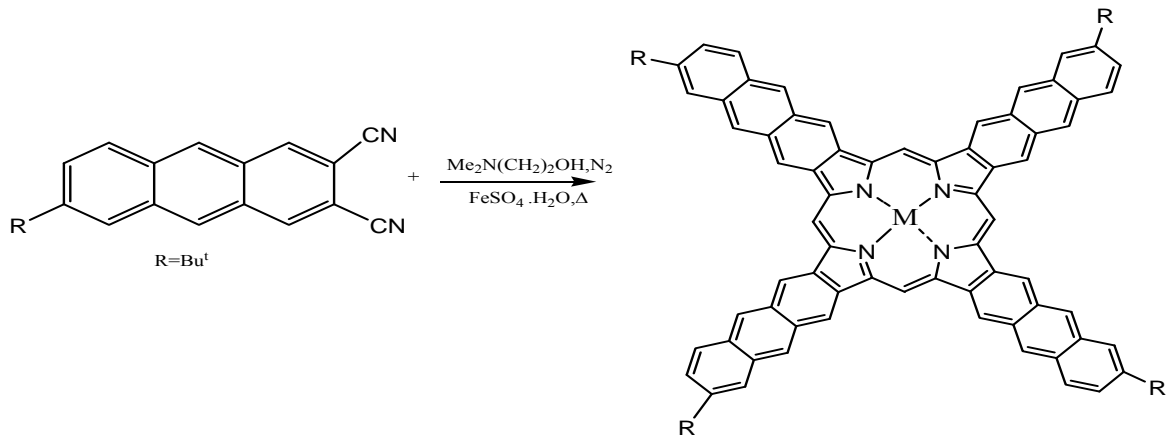
Elde edilen metal ftalosiyenin, metallsz ftalosiyenin uygun bir metal tuzu ile hidrojenin yer değiştirmesi sonucu oluşmuştur. Ftalosiyenin ve PhCl içerisindeki MoO_2 100 °C’de  saat tutulur. Oluşan mavi okelek süzülür, birkaç kez sıcak PhCl ile yıkanır ve vakumda kurutulur.



Şekil 2.24. Hidrojen / Metal Değişimi ile Ftalosiyenin Eldesi

2.5.10. Antrasenden ftalosiyenin sentezi

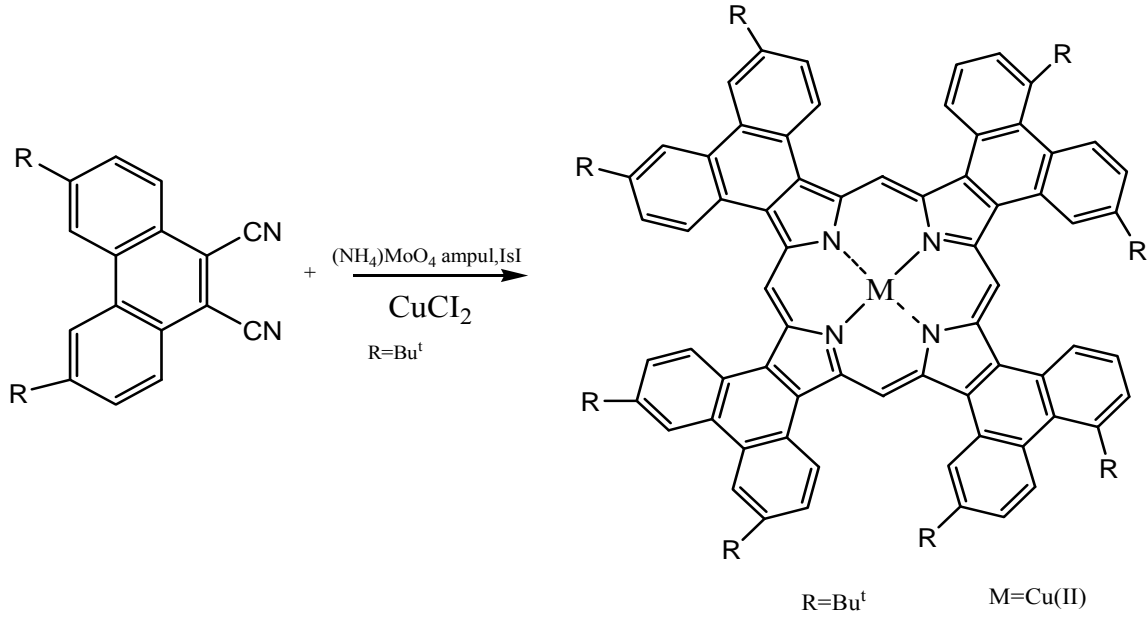
Antrasensiyeninler, 2,3-dikarbonitrillerden siklizasyon reaksiyonu ile elde edilirler (Şekil 2.25) [35].



Şekil 2.25. Antrasenden Ftalosiyenin Sentezi

2.5.11. Fenantrenden ftalosiyanın sentezi

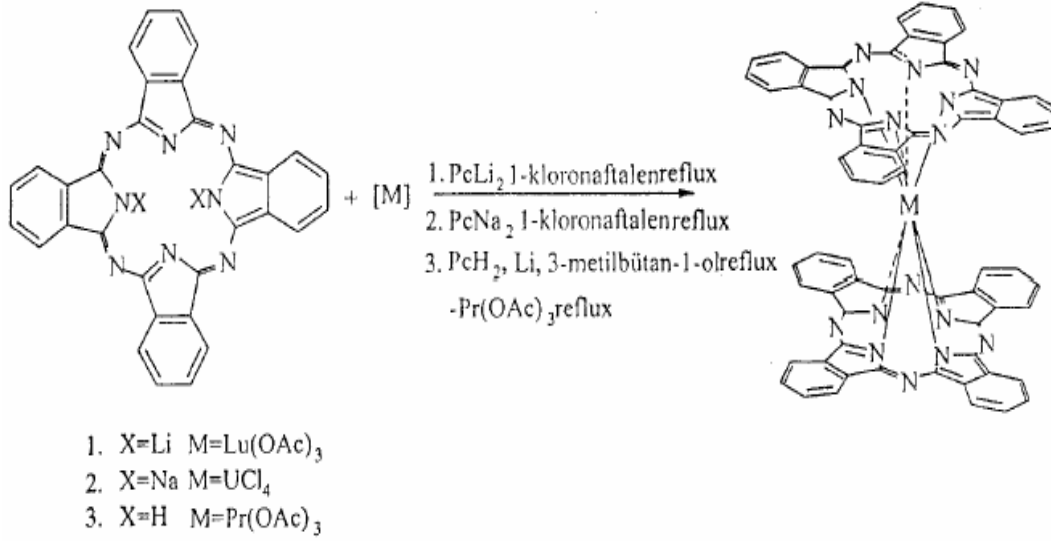
Süstitüe veya süstitüe olmayan fenantrenlerin siklizasyon reaksiyonları ile fenantrenosyaninler elde edilir (Şekil 2.26) [35].



Şekil 2.26. Fenantrenden Ftalosiyanın Sentezi

2.5.12. Çift-katlı ftalosiyanın sentezi

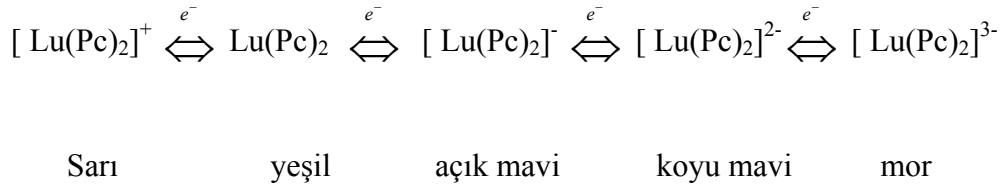
Sandviç türü nadir toprak metal iyonları içeren yapıların hazırlanmasında bir takım yöntemler kullanılır. Bu yöntemler şunlardır. 4-ftalonitril başlangıç maddesinin lantanit metali ile yönlendirme reaksiyonu yapılır. Bu reaksiyon kaynama noktası yüksek çözücülerde (1-kloronaftalen) lantanit tuzu ile ligandın geri soğutucu altında kaynatılması ile yapılır. Diğer yöntemse serbest ftalosiyanınin amil alkol içinde potasyum amilat ile deprotonlanması sonucu oluşan dianyon lantanit tuzu ile Pc_2Ln kompleksini verir [36].



Şekil 2.27. Bis(Ftalosiyenin) Sentezi

Çift-katlı ftalosiyenin yapılarının aydınlatılmasında X-ışını difraksiyon yöntemi kullanılmış, yapının sandviç şeklinde olduğu belirlenmiştir. Buna göre merkezdeki trivalent metal atomu iki ftalosiyenin halkasındaki toplam 8 izoindol azot atomu ile kompleks oluşturmuştur. Ftalosiyenin halkaları birbirine 45°'lik açı ile durmaktadır. Çift-katlı ftalosiyenin halkaları üzerinde Pc^{2-} ve Pc^{1-} olarak gösterilen formal yükleriyle aynı zamanda kararlı serbest radikal sistemlerdir [37]. Kompleks üzerinde tamamen lokalizasyon söz konusu ise ftalosiyenin halkalarından birisi 2- ve diğeri 1- yüklü durumdadır. Bu yüzden molekül $Pc^{2-} (Ln^{3+}) Pc^{1-}$ veya $Pc^{1-} (Ln^{3+}) Pc^{2-}$ şeklinde gösterilir. Buna göre elektron boşluğu sırasıyla sağ veya sol Pc halkasıdır. Halka içi elektronik çiftleşme söz konusu olduğunda Pc^{1-} halkasındaki elektron eksiğinin elektronik ve vibronik çiftleşmeleri arasındaki yarışma direkt olarak delokalizasyon derecesi ile ilgilidir. Bu yüzden eğer çekirdeği sabit tutarsak, Pc^{1-} halkasından Pc^{2-} halkasına enerji aktarımı gereklidir. Çünkü karşılıklı olarak Pc^{1-} halkasındaki denge bağ uzunlukları, Pc^{2-} denge değerlerine göre ayarlanmak ister. Elektronik çiftleşme arttıkça yukarıdaki durumun oluşması kolaylaşır ve böylece halkaların elektronik ve geometrik olarak dengede olduğu ara kademedeki halka kendiliğinde dekolize olur [38]. Kuvvetli yükseltgenler ile parçalanmış LuPc₂ molekülü için birkaç redoks aşaması ilk kez Moskalev ve Kirin tarafından önerilmiştir. Daha sonra yapılan araştırmalar sonucunda daha fazla redoks reaksiyonu ortaya çıkarılmıştır. Yapının 2-

yüklü anyon halinde 7 redoks basamağı görülür. Bunlardan 5'i renk değişimlerine bağlı olarak aşağıda gösterilmiştir

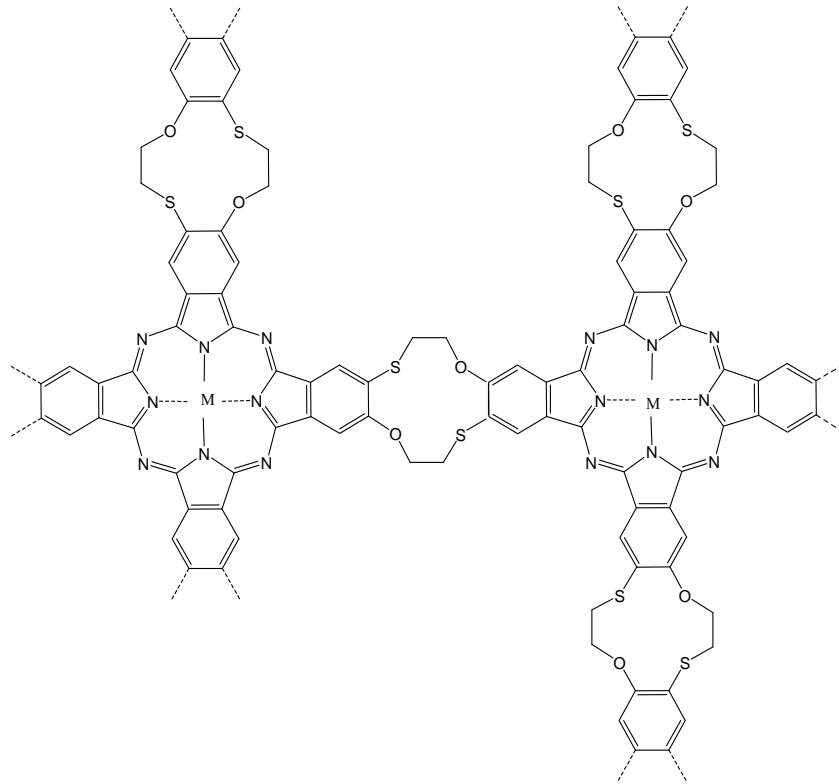


Ftalosiyanın halkasındaki süstitüent türü redoks potansiyelinde merkez atomdan daha etkindir. Farklı süstitüentli, aynı merkez metali çift katlı komplekslerde süstitüentün donör karakteri arttıkça halkadaki elektron lokalizasyonu sebebiyle katodik bölgeye kayma olur [39]. Burada süstitüentün önemli olduğu kadar reaksiyon şartlarının da önemli olduğu unutulmamalıdır. Değişik çalışma şartları altında $\text{Lu}(\text{Pc})_2$ 'lerin çözelti ve film halinde elektrokimyasal davranışlarının geniş bir araştırma konusu olduğu görülür [40].

2.6. Yeni Tip Ftalosiyanın Sentezi

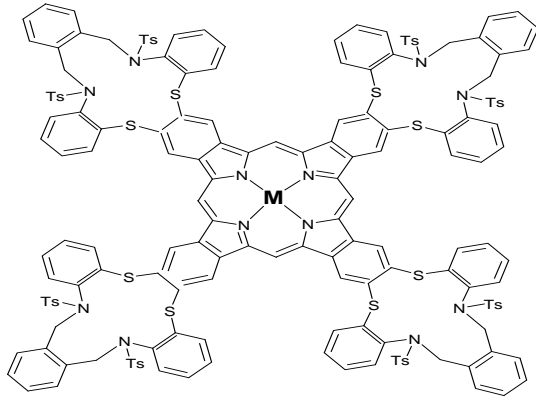
Ftalosiyanın yüksek kaynayan çözücülerde bile çözünlüğünün az olması; bu bileşiklerle ilgili araştırmaların sınırlı kalmasına neden olmuştur. Ftalosiyanın çekirdeğine periferik süstitüentlerin eklenmesi, ftalosiyanın hem çözünlüklerini hem de fiziksel ve kimyasal davranışlarını önemli ölçüde etkilemiştir. Bu amaçla, değişik süstitüentler içeren ftalosiyanınlar sentezlenerek, özellikleri incelenmiştir.

Polimerik ftalosiyanınlar üzerinde yapılan çalışmalardan biri diagonal pozisyonda iki oksijen ve iki kükürt ihtiva eden 12 üyeli makrosiklinin network polimeridir. Bu çalışmada, tetrasiyanodibenzo-[1,7-ditiyo(12-taç-4)]'ün uygun metal tuzlarıyla siklomerizasyonu yoluyla network tipi polimerler hazırlanmıştır. Düzlemsel yapıda bir polimer için, tetrasiyano türevi ve metal tuzlarının (2:1) mol oranı, en ideal olanıdır (Şekil 2.28) [41]. Daha esnek taç eter-ftalosiyanın kombinasyonlarını oluşturmak amacı ile çekirdeğe esnek oksimetil grupları ile bağlanmış sekiz adet benzo-[15-taç-5] süstitüenti içeren çözünen bir ftalosiyanın sentezlenmiştir.

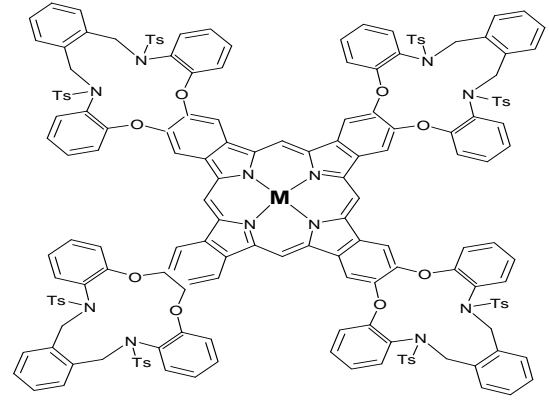


Şekil 2.28. 12 Üyeli Makrosiklik Süstitüe Polimerik Ftalosiyanimler

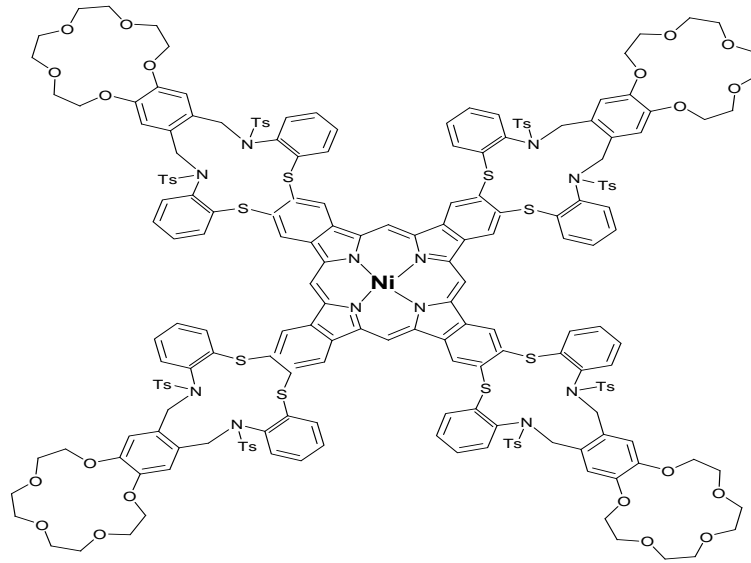
14 üyeli [1,4,8,11] dioksodiaza makrosiklik, [1,4,8,11] dioksotiyo makrosiklik ve tiyo bileşiğine 15 üyeli taç eter bağlı metalli ftalosiyanimler sentezlenerek hem ftalosiyanimlerin apolar çözünürlüğü arttırılmış hem de alkali metal iyonlarıyla kompleks oluşturmuştur [Şekil 2.29] [42].



M=Zn, Cu; Ni, Co

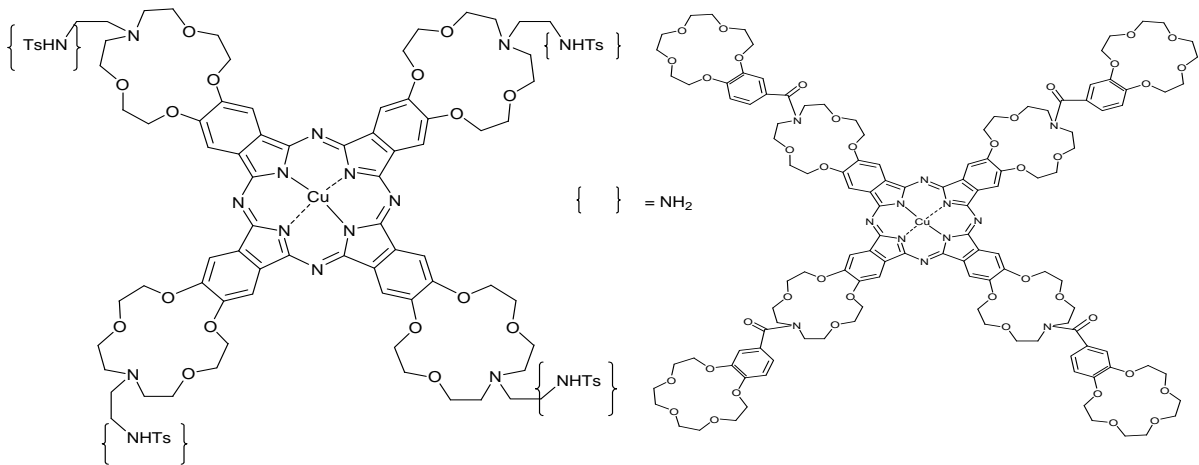


M=Zn, Ni, Co



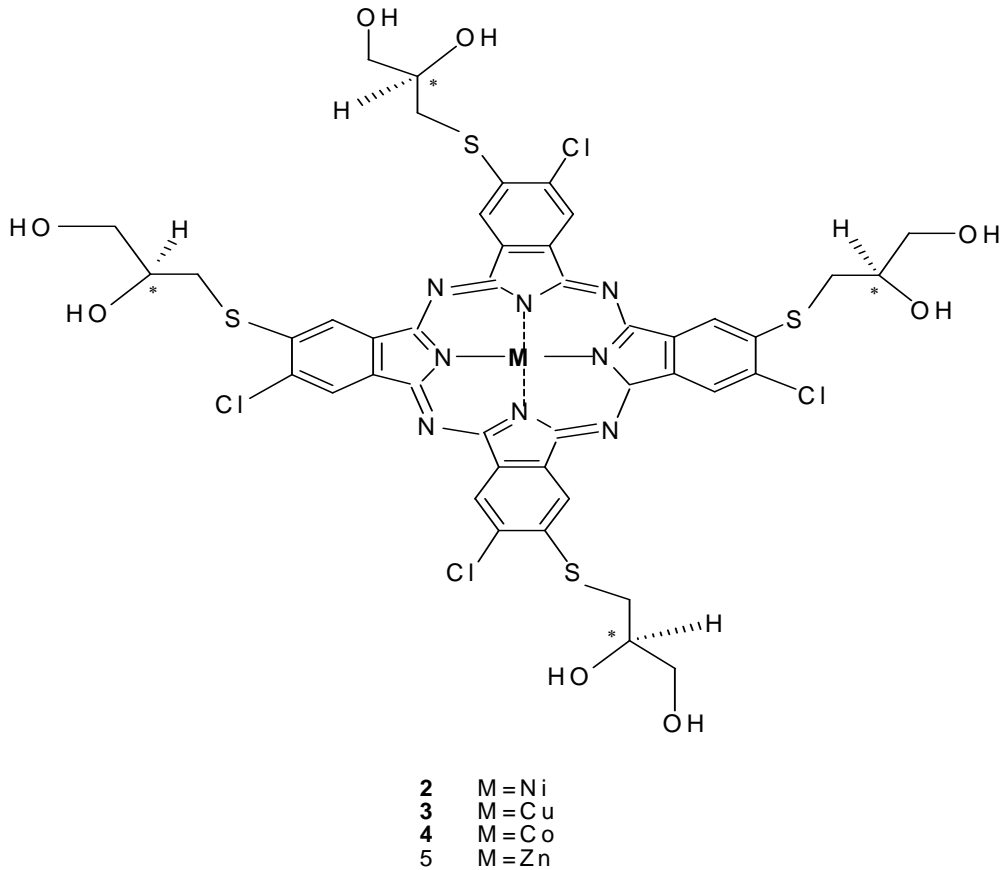
Şekil 2.29. Diazaditiya veya Diazadioksa Heteroatom Taşıyan Makrosiklik Metalli Ftalosiyeninler

Yine alkali metallere duyarlı yapısında monoaza taç eter bulunduran bakır ftalosiyeninler sentezlenmiştir (Şekil 2.30) [43].



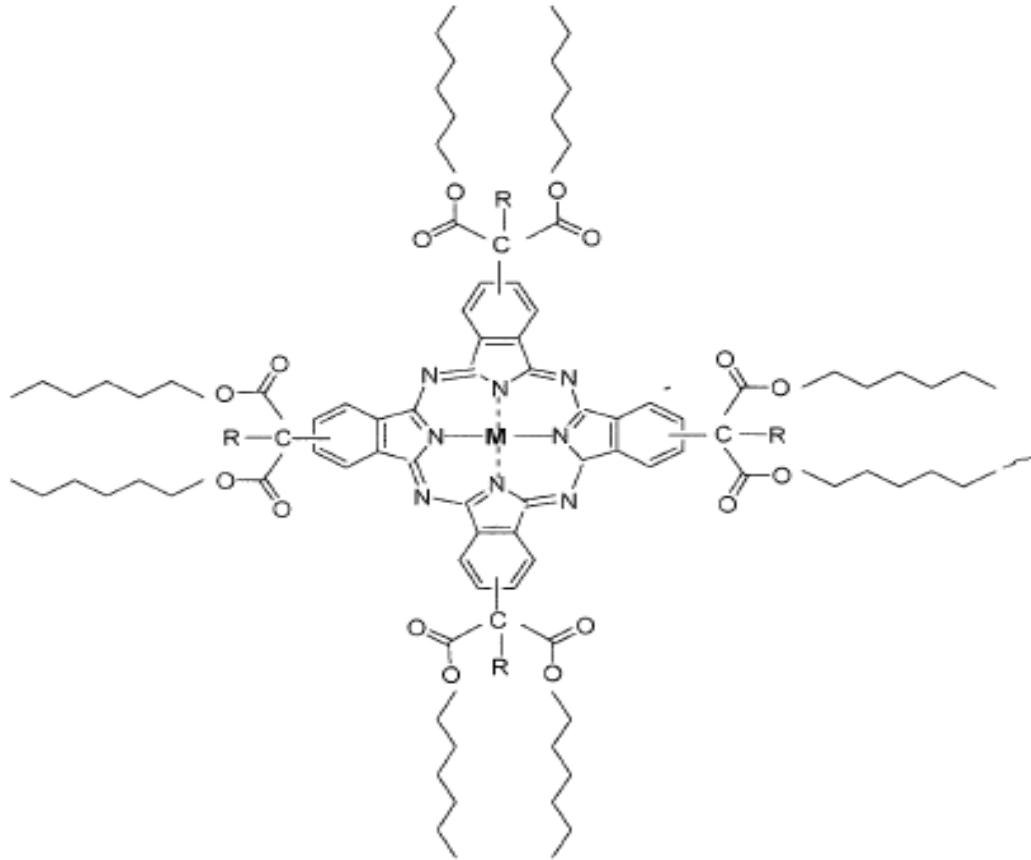
Şekil 2.30. Monoaza Taç Eter Süstitüe Bakır(II) Ftalosiyanimler

Yapısında S grubu içeren bazı ağır metallere duyarlı sensör özellik gösteren kiral süstitüentli metalli ftalosiyanimler elde edilmiştir (Şekil 2.31) [44].



Şekil 2.31. Kiral Süstitüentli İyonofor Metalli Ftalosiyanimler

Elektron çeken ve veren gruplar ftalosiyanın organik çözücülerde çözünmesini artırır. Ftalosiyanın çözünürlüğünün artması bu makro moleküllerin birçok endüstriyel alanda kullanılmasına sebep olur. Sübstitüent olarak elektron çekici heksilmalonat içeren ftalosiyanın sentezlenerek metanol, etanol de az; benzen, toluen, hekzan da iyi çözünen ftalosiyanınlar elde edilmiştir (Şekil 2.40) [45].

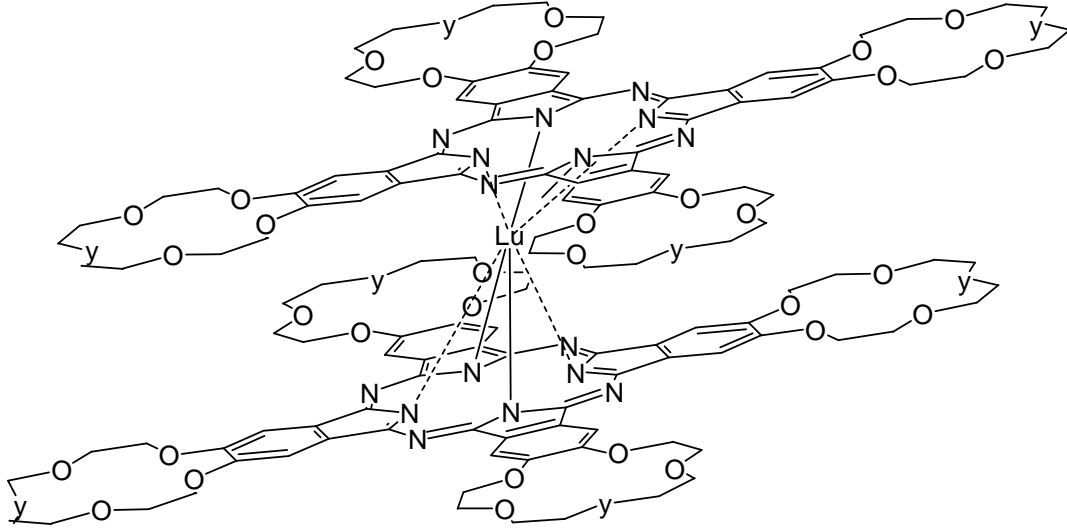


\underline{M}	\underline{R}
Pd	H
Cu	H
Co	H
Pd	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$

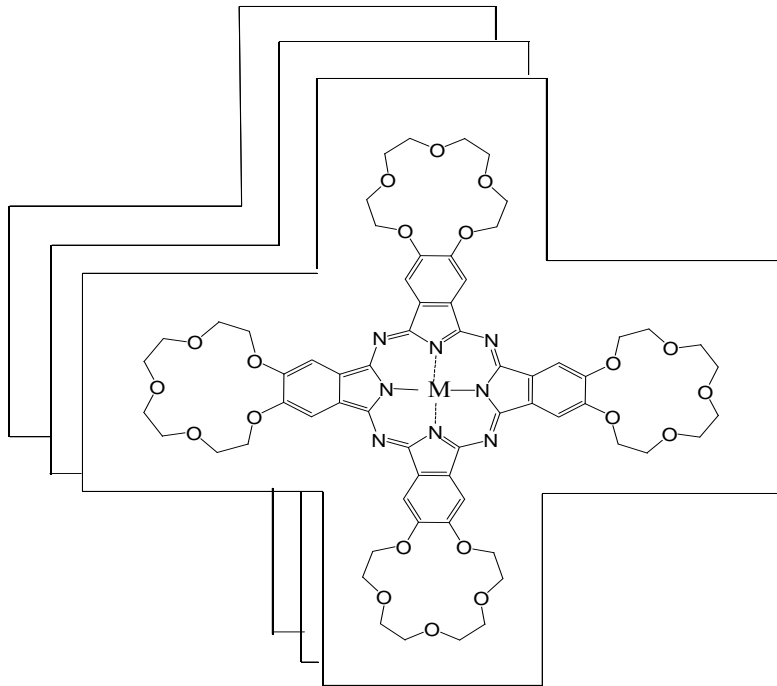
Şekil 2.32. Çözünür Metalli Ftalosiyanınlar

Sandviç yapısındaki Lutesyum bisftalosiyanınların, intrinsik elektriksel iletkenliği çok iyi kanıtlanmış bir özelliktir. Lutesyum bisftalosiyanınlarla ilgili bu çalışmada elde edilen N-asetilen Pc_2Lu 'nun organik çözücülerde, N-kuartenize Pc_2Lu 'nun sudaki çözünürlüğü çözelti halinde elektro kimyasal incelemelerin yapılmasına olanak

vermiş ve elektrokimyasal özellikleri siklik voltametri ölçümleriyle incelenmiştir (Şekil 2.33) [46].



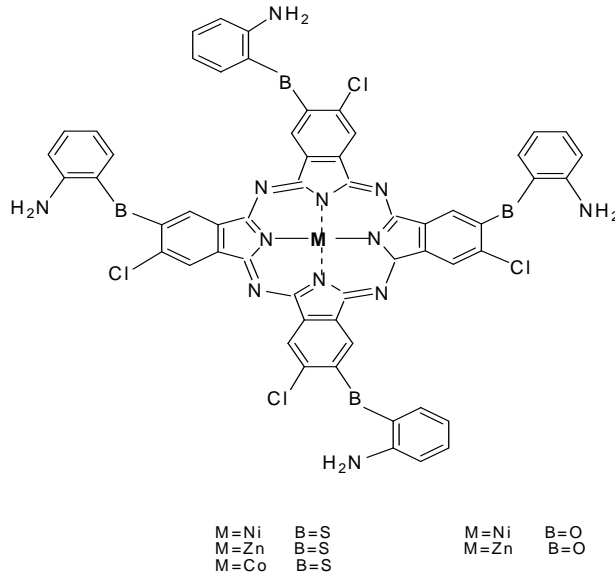
Şekil 2.33. N-Asetilen Pc₂Lu ve N-Kuarternize Pc₂Lu



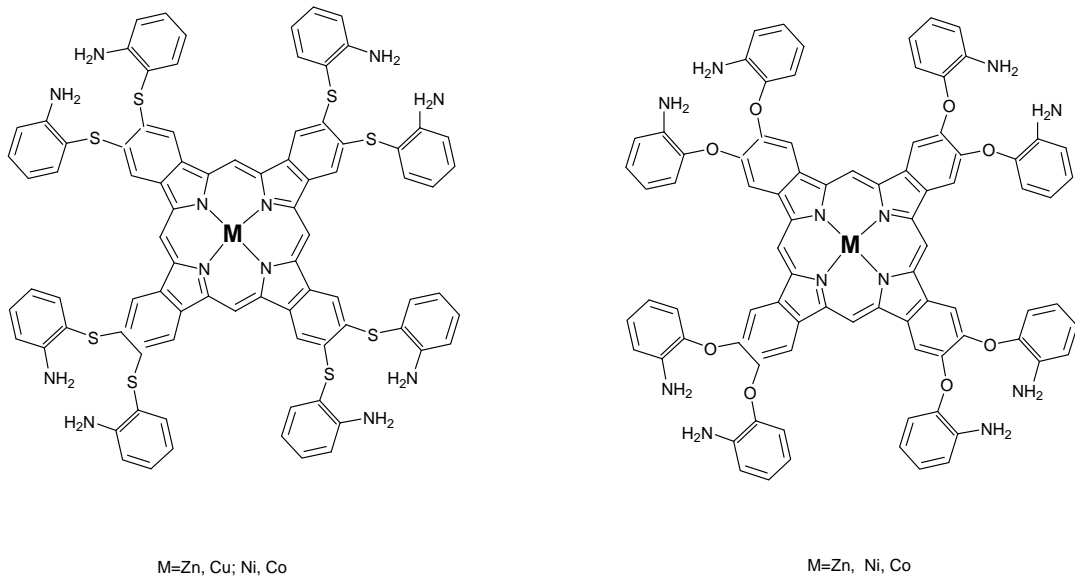
Şekil 2.34. Benzo-15-Taç-5-Süstitüe Ftalosiyenin Moleküler Yapısı (M=Cu)

Sentezi ilk kez gerçekleştirilen yeni bir ftalosiyenin türevi de periferel konumda farklı fonksiyonel reaktif gruplar taşıyan oktasüstitüe ftalosiyanilerdir [47, 48].

Çözünürlüğü orta seviyede olan bu bileşik malzeme sanayinde önemli bir yer taşırlar (Şekil 2.35, 2.36).



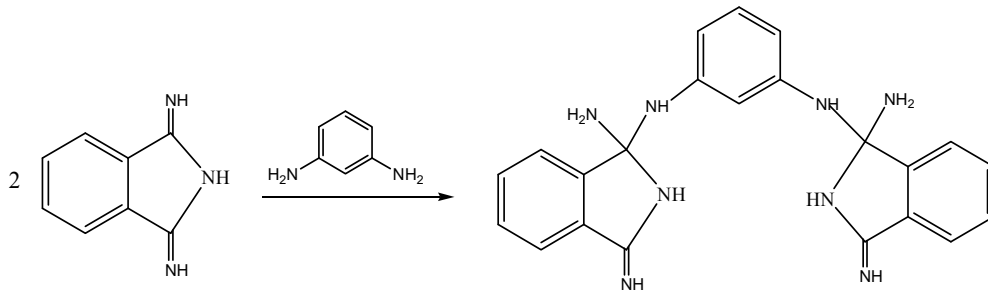
Şekil 2.35. Farklı Süstitüe Gruplar Taşıyan Okta Süstitüe Ftaosiyaninler



Şekil 2.36. Farklı Süstitüe Grup Taşıyan Okta-Metalli Ftalosiyanimler

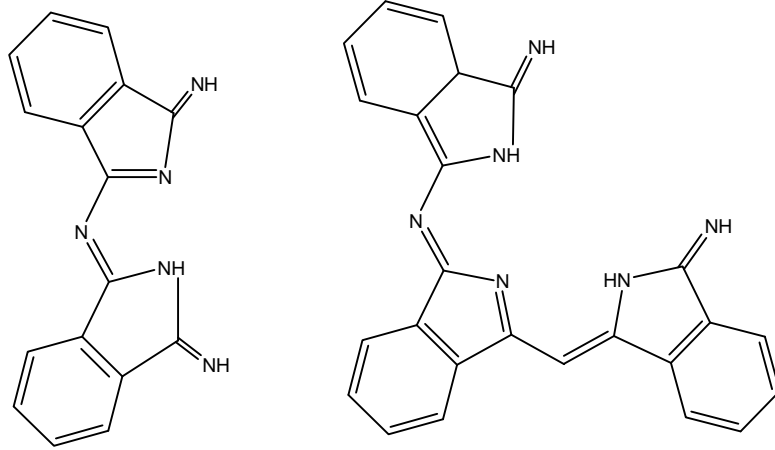
2.7. Ftalosiyanın Oluşum Mekanizması

Ftalosiyanimlerin oluşum mekanizmasının detaylı analizini yapmak zordur. Sentezde kullanılan çeşitli yöntemlerin bazılarında reaksiyon bilinen bir ara ürün üzerinden yürüdüğü gibi çoğunda oluşum mekanizması tam olarak belli değildir. Ftalosiyanın oluşumunda model sayılabilecek bir ara ürün bir diamin bileşiğininin, 1,3-diiminoizoidolin ile reaksiyonundan oluşan karalı maddedir. Bu mekanizma üzerinden yürüyen reaksiyonlarda ftalosiyanimlere ulaşmak için metal-asetat eşliğinde imid-imid kondenzasyonu veya metalsiz olarak diğer bir amin bileşiği ile amino-imid kondenzasyonu ikinci basamak olarak meydana gelir [49, 50].



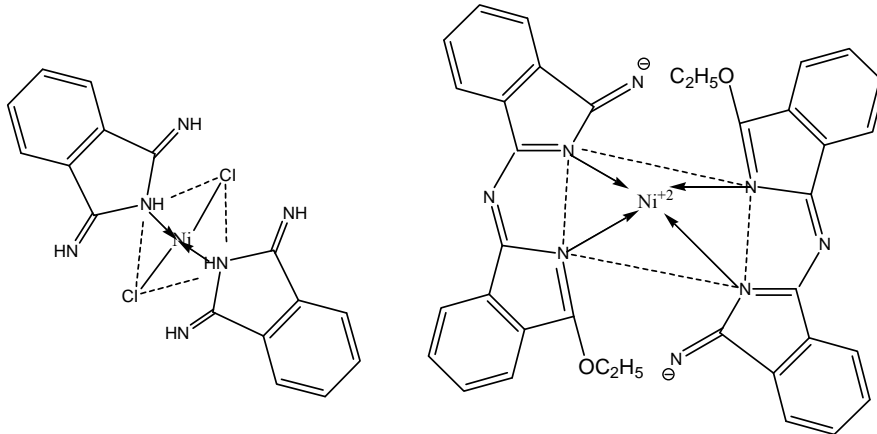
Şekil 2.37. Ftalosiyanın Reaksiyon Mekanizmasında Oluşan Ara Ürün

1,3 –diiminoizindolinin substitüe ditiyoimid ile verdiği çapraz kondenzasyonda reaksiyon sonucu izoindolin türevi dimerik ve trimerik yapıda ara ürünlerin oluştuğu düşünülmektedir [51].

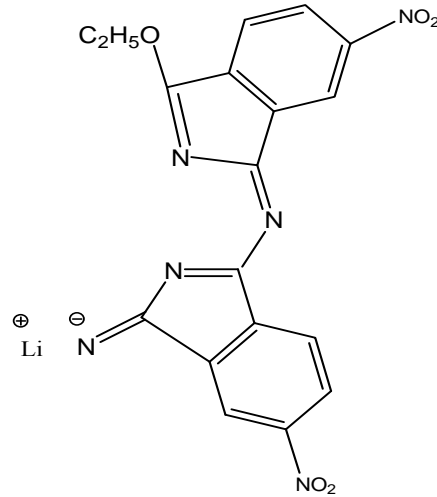


Şekil 2.38. Ftalosiyanın Reaksiyonunda Oluşan Dimerik ve Trimerik Ara Ürünler

Later Hurley ve arkadaşları, nikel ftalosiyanın sentezi sırasında diiminoizindolin nikel kompleksi şeklinde iki ara ürün elde etmeyi başarmışlardır. Tetranitro ftalosiyanın sentezi sırasında dimerik izoindolin türevinin lityum tuzu izole edilmiştir (Şekil 2.47, Şekil 2.48) [52].

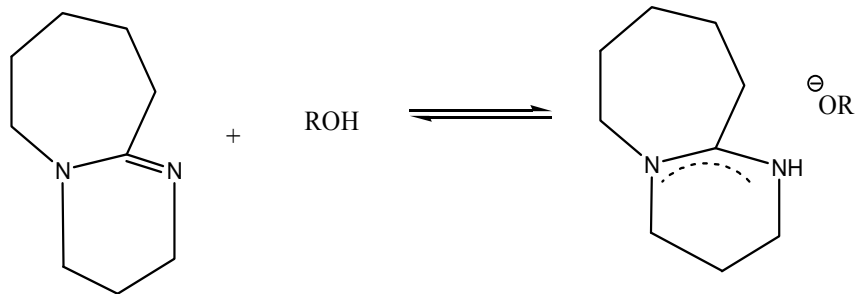


Şekil 2.39. 1,3 Di iminoizindolinin Nikel Kompleksi Yaparak Oluşturduğu Ara Ürünler



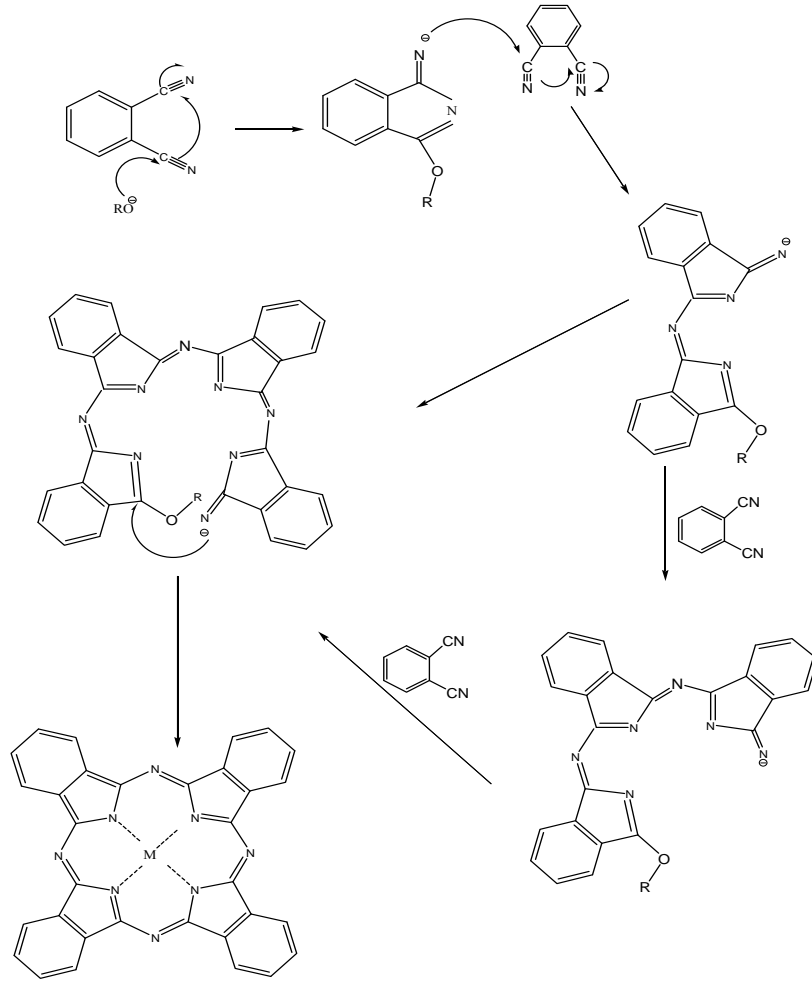
Şekil 2.40. Dimerik İzindolin Lityum Tuzu

1,8-Diazabisisiklo[5,4,0]undek-7-ene (DBU) veya 1,5-diazabisisiklo[4,3,0]non-5-ene (DBN) gibi kuvvetli bir bazın, proton alıcı gibi davrandığı tahmin edilmektedir [47]. Şekil 2.39’da görüldüğü gibi bir denge mevcuttur.



Şekil 2.41. DBU’ nun Alkollü Ortamdaki Davranışı

Yapılan araştırmalar DBN’nin DBU’dan verim açısından 2 kat etkili olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.42. Ftalosiyenin Oluşum Mekanizması

2.8. Ftalosiyaninlerin Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri

Çok keskin renkli ve π -elektronlarınca zengin ftalosiyaninler görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyaninlerin, 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 ftalosiyaninleri ayırt etmek için de karakteristik bir bölgedir. Metallsiz ftalosiyaninler 600-700 nm aralığında eşit iki bant verirler. Çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak spektrum üzerinde farklılıklar meydana gelmektedir.

Metalli ftalosiyeninler ise; aynı bölgede şiddetli tek bir bant verirler. Metallik ftalosiyeninlerde $\pi-\pi^*$ geçişleri; çözücü konsantrisi ve polaritesine ilaveten metal iyonuna bağlı olarak da değişmektedir. Genelde metallik ftalosiyeninlerin 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 ftalosiyenininden 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.

Ftalosiyeninlerin kütle spektrumlarından, moleküler iyonların kararlılığı ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde metal ftalosiyeninlerin 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 ftalosiyenin 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 $[M=A1^{+3}, Mn^{+3}]$ kararlı moleküler iyonlar görülür. Bunlar çeşitli değerlerdeki komplekslerin kararlılıklarının metale göre değiştiğini göstermektedir.

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

2.9. Ftalosiyeninlerin Manyetik Özellikleri

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

Bazı paramanyetik metallik ftalosiyeninlerin 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 ftalosiyanin sandviç komplekslerinde de tek boyutlu ferromanyetik zincirler belirlenmiştir. Sodyum metali ile indirgenmiş ftalosiyaninler 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 mıknatıslar elde etmek amacıyla araştırmalar sürmektedir.

2.10. Ftalosiyaninlerin Molekül Ağırlığı

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

$$\text{Molekül Ağırlığı} = \text{Hücre hacmi} \times \text{Yoğunluk} / \text{Hücre başına düşen molekül sayısı}$$

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. Süstitüe olmayan ftalosiyenin moleköl ağırlıkları

	Nikel Ftalosiyenin	Bakır Ftalosiyenin	Platin Ftalosiyenin
Minumum 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 ftalosiyenin moleköl ağırlığının tayininde, hassas platin rezistanslı termometre ile ebülyoskopik yöntemi kullanmışlardır.

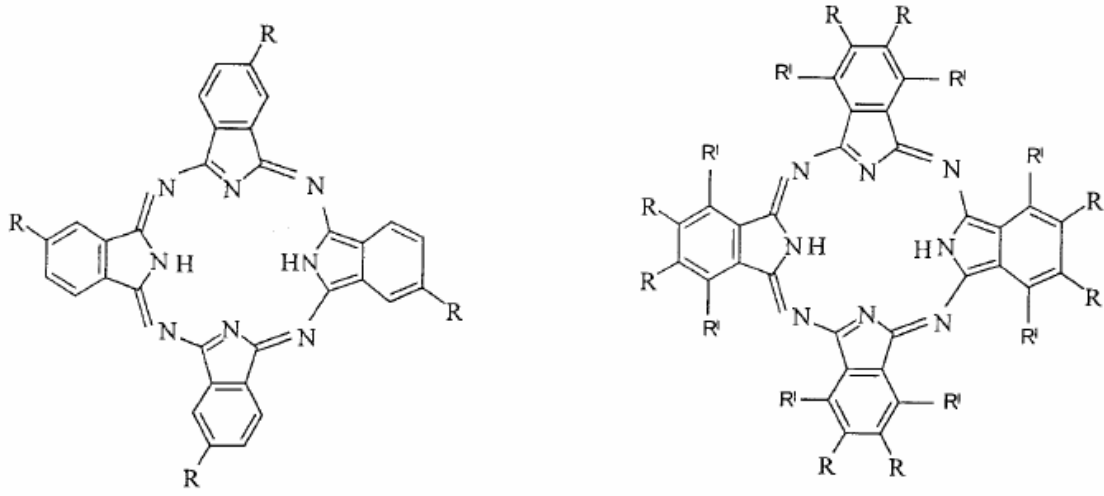
Aside dayanıklı ftalosiyeninlerin moleköl ağırlıkları, çözücü olarak sülfürik asidin kullanıldığı kriyoskopik yöntemle tayin edilmiştir.

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

2.11. Ftalosiyeninleri Saflaştırma Yöntemleri

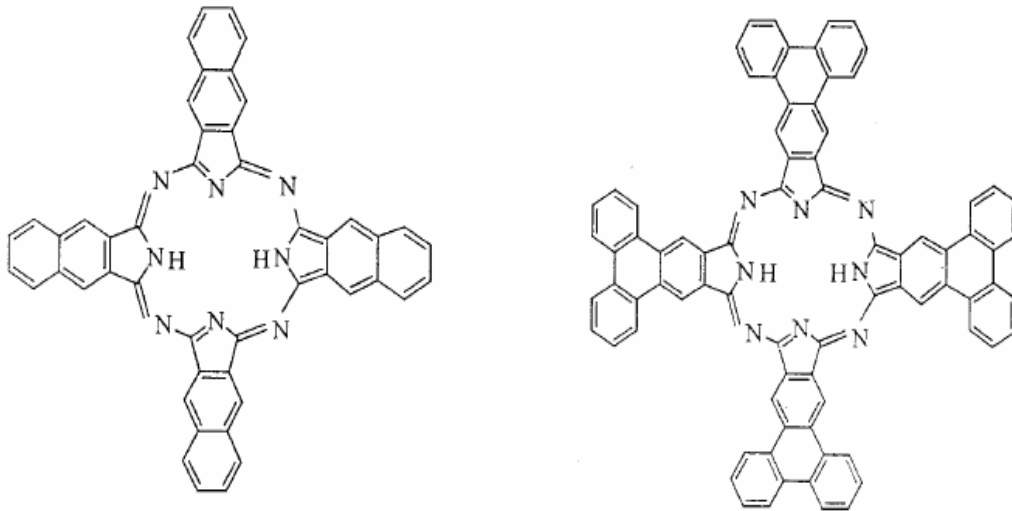
Süstitüye olmayan ftalosiyeninler ve bunların metalli türevleri ;

- 1) Çözünürlükleri çok az olduğundan ve ~ 550 °C gibi yüksek bir sıcaklığa son derece dayanıklı olduklarından dolayı süblimasyon yöntemiyle,
- 2) Güçlü asitlere karşı son derece dayanıklı olduklarından dolayı da der. H_2SO_4 içinde çözme ve daha sonra soğuk su ya da buzda çöktürme yapılarak kolayca saflaştırılmaktadır.



R= (CH₃) R= OH

R= H, R'= Me R= Ph, R'= H



Şekil 2.43. Derişik H₂SO₄ İçinde Saflaştırılmayan Bazı Sübstitüe Ftalosiyaninler

Sübstitüe ftalosiyaninler'de, sübstitüe gruplar arasındaki mümkün olabilecek dipol etkileşimler ve molekül ağırlığındaki artış nedeniyle saflaştırma için süblimasyon yöntemi pek uygulanmaz. Bu türler, çözeltide agregasyona güçlü bir eğilim gösterebilirler, su ve organik çözümlerde daha fazla çözünürler. Böylece,

sübstitüentlerin bağlanması sonucu artan çözünürlüklere bağlı olarak su veya organik çözümlerdeki çözünürlük farkından saflaştırma yapılması mümkündür.

Sübstitüe ftalosiyanimler'in saflaştırılmasında kullanılan metotlar aşağıdaki gibi sıralanmıştır[53].

- 1) Çözünürlüğü az olan ftalosiyanimleri çeşitli çözümlerle yıkayarak çözümlen safsızlıkları uzaklaştırmak,
- 2) Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için, çözümlen sübstitüe ftalosiyanimler'in ekstraksiyonu ve daha sonra çözümlenin buharlaştırılması ya da yeniden kristallendirme,
- 3) Amino sübstitüe ftalosiyanimler için, der. HCl içinde çözme ve daha sonra sulu bazik ortamda çöktürme,
- 4) Özellikle asimetrik ftalosiyanimlerin saflaştırılmasında, alumina ve silikajel gibi dolgu maddeleri üzerinde normal, flaş veya vakum yöntemleri kullanılarak kolon kromatografisi uygulamak,
- 5) Jel-yayılım kromatografisi,
- 6) Derişik H₂SO₄ içinde çözme ve daha sonra soğuk su ya da buzda çöktürme,
- 7) Süblimasyon metotları,
- 8) İnce Tabaka Kromatografisi (TLC), yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) işlemleri uygulanır.

Bu yöntemlerin uygulanmasında bazı zorluklar vardır. Kromatografik yöntemlerle yapılan saflaştırmalarda agregasyon olgusundan dolayı TLC ve kolonlarda bantların birbirine girmesine ve tatbik edilen maddelerin ilerlemesine engel olmaktadır. Böylece bu yöntemleri zorlaştırmaktadır. Vakumlu sıvı kromatografi yöntemi en uygun yöntemlerden biridir, fakat yorucu ve elüsyon zamanı son derece yavaştır. Jel-yayılım kromatografisinde ise polimerik ftalosiyanimlerin küçük molekül ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkanması mümkündür. Bu nedenle,

bu yöntem uygulanmadan önce kolon kromatografisine tabii tutularak ön temizleme yapılmalıdır [54].

Özellikle, tetra- ve okta-sübstitüe ftalosiyanın oluşumunda; her zaman sübstitüe grupların birbirine göre simetrik konumlarda bağlanması beklenemez. Sonuçta, bir izomer karışımı olan sübstitüe ftalosiyanınlar oluşur. Oluşan bu izomer karışımı, mevcut bulunan saflaştırma yöntemlerinden hiçbirisiyle birbirinden ayırlamaz. Ürün, izomer karışımları şeklinde elde edilir.

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 üreilmeye 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 ftalosiyanınler kullanılmıştır. Kısa süre sonra sülfolanmış ftalosiyanınler olarak suda çözünür boyalar, tekstil kullanımları için kalıcı boyalar bulunmuştur.

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

3.2. Reaksiyon Katalizleme

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

Üzerinde çok çalışılan heterojen katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrodların yerine MPc ile kaplanmış yüksek oriyantasyonlu pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır. Birçok MPc oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesini değil de hidrojen peroksit'e iki elektronlu indirgenmesini katalizler. Dört elektronlu indirgenme üzerine sürdürülen çalışmaların birinde periferal olarak süstitüentleri bulunan bazı CoPc ve FePc 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 silikajelden 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 monoksitin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, SnPc ile kükürt dioksitin 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 ftalosiyanın boyaların bu cins maddeleri adsorplama özellikleri vardır. Bu özellikleriyle su kirliliği analizlerinde kullanılırlar.

3.4. Kromatografik Ayırma

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

3.5. Nükleer Kimya

İyonlaştırıcı radyasyona karşı çok iyi derecede kararlı olduklarından ftalosiyanınların nükleer kimyada birçok kullanımı vardır. Metalli ftalosiyanınların nötronlarla ışınlanması sonucu merkez metal atomundan zenginleşmiş radyonükleoidler (^{64}Cu , ^{60}Co , ^{99}Mo gibi) üretilir. Oluşan nükleoidler ftalosiyanınla 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 sübstitüye ftalosiyanın kompleksleri ftohissedici olarak kullanılır. Ftohissedici 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.

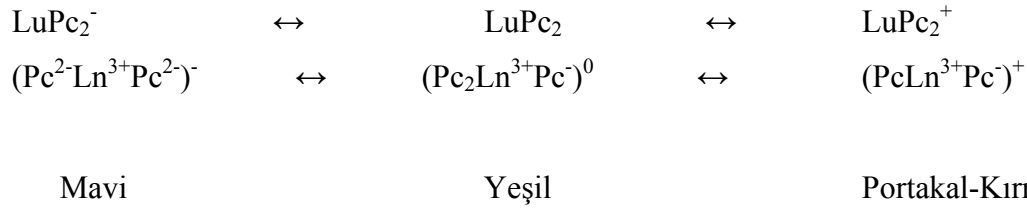
Porfirin ve ftalosiyanın absorpladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olması bazı sınırlamalar getirmektedir. Fototerapi uygulanan hastanın kendini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir. Vücuda verilen fotohissedici maddenin vücutta yayılmasını önlemek için izotiyosiyanat gruplar bulunduran yeni fotohissedici maddeler sentezlenmiştir. Bu yeni tip maddeler kanser hücresine 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 ışını 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 ftalosiyaninler nadir toprak metallere (lantanidler) bisftalosiyaninleridir, 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 bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanın 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 bisftalosiyeninlerle birlikte elektrokromik 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 metallere” oluşur. Metalli ya da metallsiz ftalosiyeninler kullanılarak görünür ışığı tutup kızılötesi (IR) ışınları geçiren optik filtreler yapılır.

3.11. Gelecekteki Alanlar

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

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

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

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

BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM

4.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

4.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Petrol eteri, etil alkol, aseton, DMF (Dimetilformamid), THF (Tetrahidrofuran), potasyum karbonat, sodyum sülfat, kinolin, N,N-Dimetilaminoetanol, çinko asetat, kobalt(II) klorür, bakır (II) klorür, 4-nitroftalonitril, silikajel, kloroform, 2, 3, 5, 6-tetraflorofenol, 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

¹H-NMR : Bruker 300

¹³C-NMR : Bruker 3500

4.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

4.2.1. 4 - (2, 3, 5, 6 - Tetraflorofenol)ftalonitril (2a)

2, 3, 5, 6 tetraflorofenol (1,156 g, 1,1 mmol) ve 4-nitroftalonitril (1 g, 1 mmol) azot atmosferinde kuru 5 cm³ DMF (dimetilformamid)'de çözüldü. Üç boyunluya önce DMF içindeki 2, 3, 5, 6 tetraflorofenol konuldu. Bu çözeltiliye (1.20 g; 2 mmol) 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.

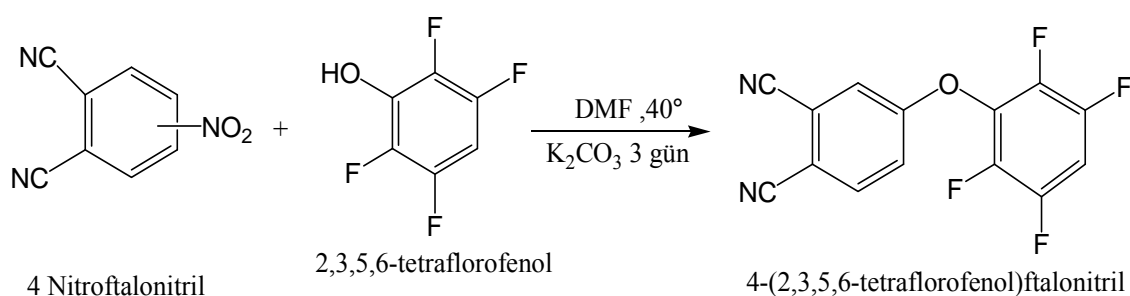
Verim = % 66 (1,32 g)

E.n. > 156 °C

MA(C₁₄H₄F₄N₂O) = 292 g/mol.

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

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	57,53	1,36	9,57
DeneySEL	52,75	1,31	8,04



Şekil 4.1. 4-(2, 3, 5, 6 - tetraflorofenol)ftalonitril Sentezi

4.2.2. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - Tetraflorofenol] Çinko (II) Ftalosiyenin (3a)'nın Sentezi

0.1 gr (0,3 mmol) 2a ve kurutularak suyu tamamen uzaklaştırılan Zn(O₂CMe)₂ tuzu (0,04g ≈ 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 CHCl₃-MeOH çözücüsü ile silikajel üzerinden kolonla saflaştırıldı. Ürün CHCl₃, THF, Aseton içinde çözünürdür.

Verim: % 44 (0, 28g)

m.p. = >200 °C

MA (C₅₆H₁₆F₁₆N₈O₄Zn): 1233.38

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

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	54.48	1,30	9.08
Deneyisel	52,75	1,31	8,04

4.2.3. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetraflorofenol] Kobalt (II) Ftalosiyanın (4a)'nın Sentezi

0.1 gr (0,3mmol) 2a ve dikkatlice kurutularak suyu tamamen uzaklaştırılan CoCl₂ 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 CHCl₃ MeOH çözücü ile silikajel üzerinden kolonla saflaştırıldı. Ürün CHCl₃, THF, Aseton içinde çözünürdür.

Verim: % 37 (0, 23g)

E.n.= >200°C

MA (C₅₆H₁₆F₁₆N₈O₄Co): 1226.93

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

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	54.77	1,30	9.12
Deneysel	51,64	1,59	7,30

4.2.4. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - Tetraflorofenol] Bakır (II) Ftalosiyenin (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 soğutularak karışım içindeki organik ve inorganik kirlilikleri uzaklaştırmak için heptan ve alkolle berraklaşana kadar yıkandı. 5:1 oranında CHCl₃-MeOH çözücü ile silikajel üzerinden kolonla saflaştırıldı. Ürün CHCl₃, THF, Aseton içinde çözünürdür.

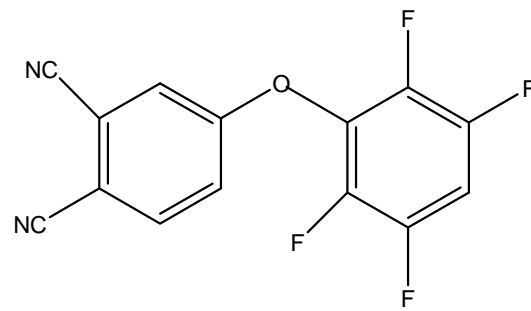
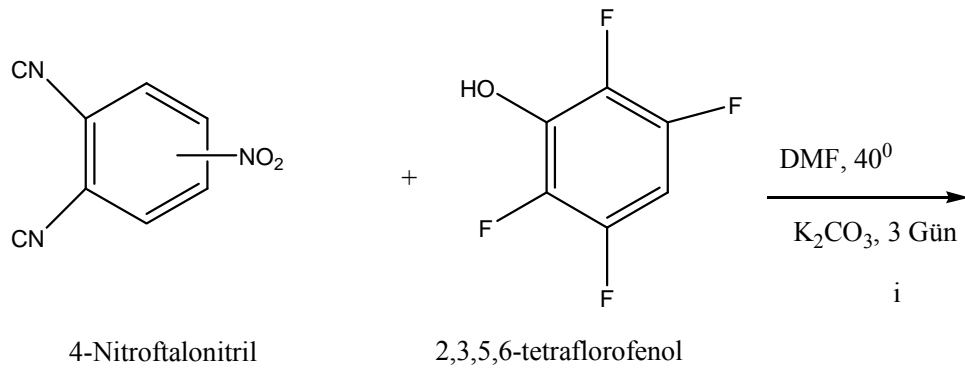
Verim: % 32,2 (0,196g)

E.n.: >200°C

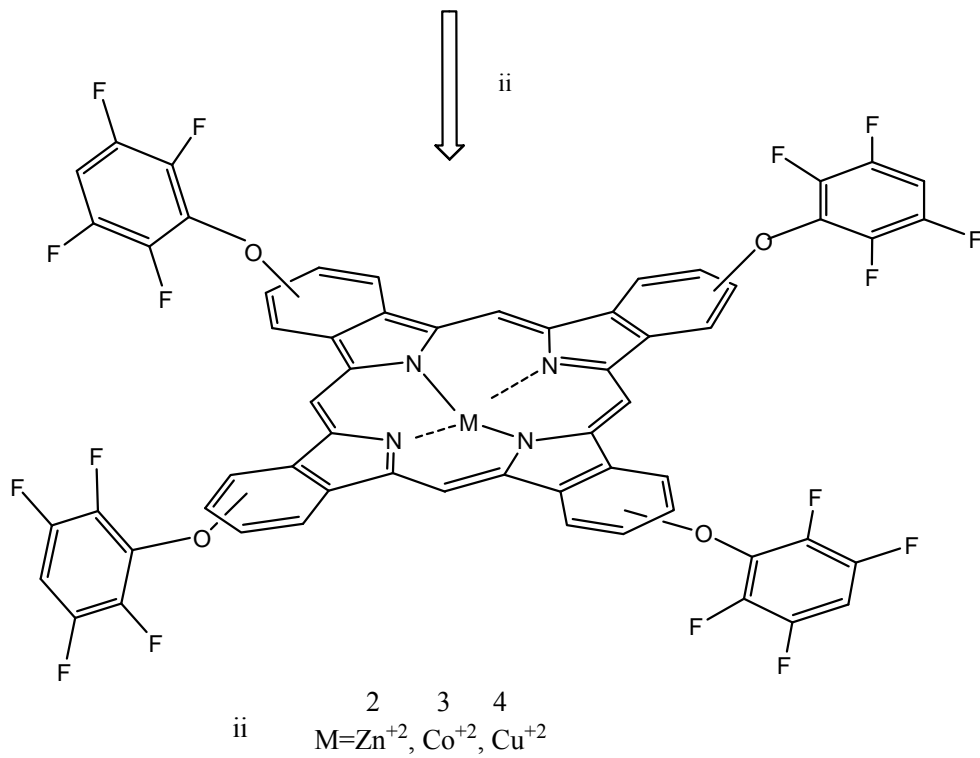
MA (C₅₆H₁₆F₁₆N₈O₄Cu): 1231.55

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

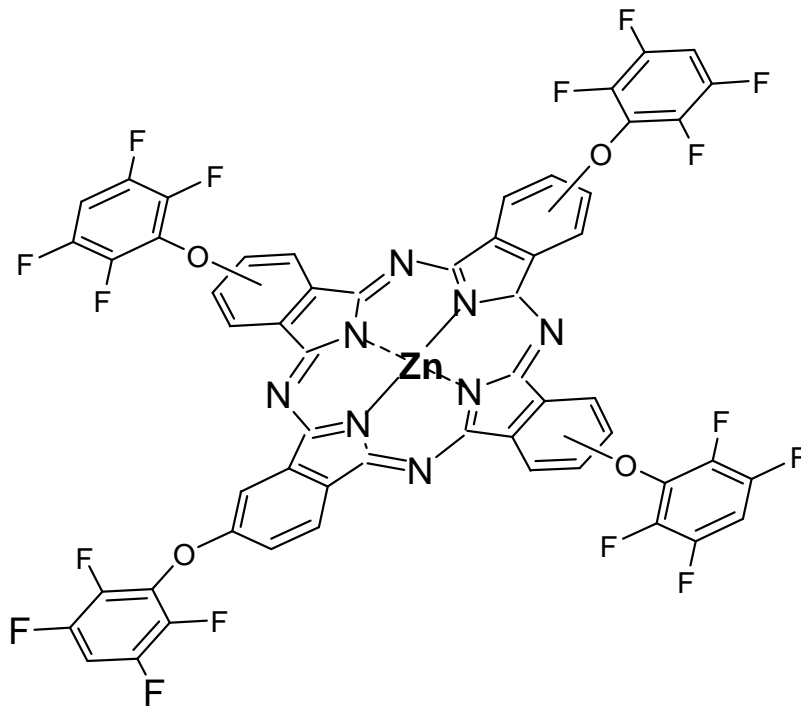
Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	54.56	1.30	9.09
Deneysel	52,75	1,31	8,04



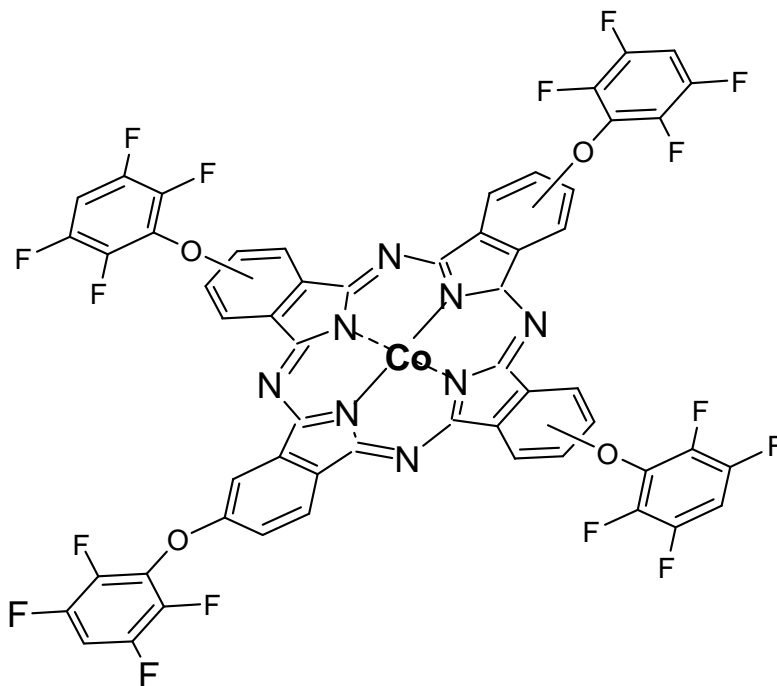
4-(2,3,5,6-tetrafloro)ftalonitril
(1)



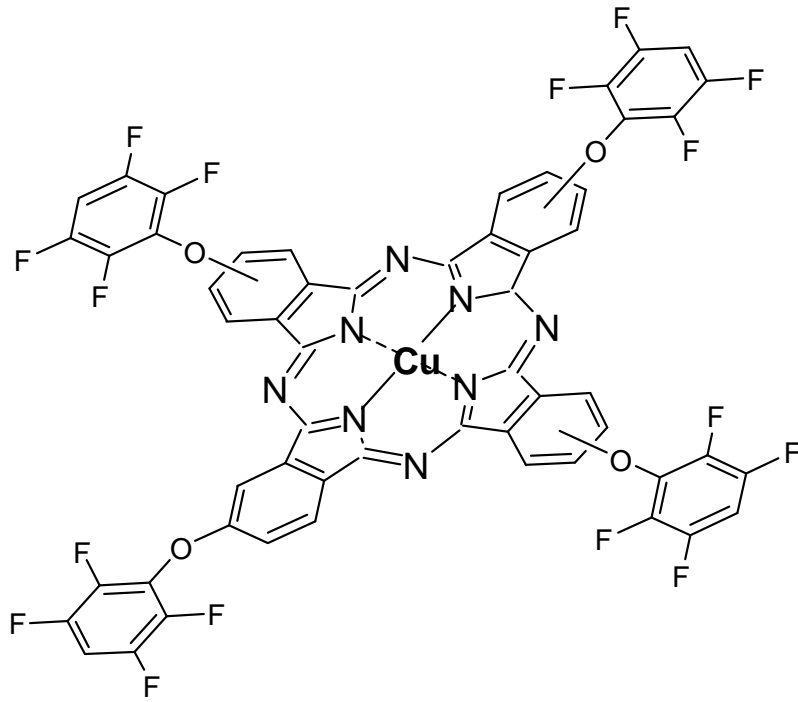
Şekil 4.2. Halojen Grup İçeren Metalli Ftalosiyanınin Genel Molekülü



Şekil 4.3. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetraflorofenol] Çinko (II) Ftalosiyenin (3a)'nın Molekülü



Şekil 4.4. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetraflorofenol] Kobalt (II) Ftalosiyenin (4a)'nın Molekülü



Şekil 4.5. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetraflorofenol] Bakır (II) Ftalosiyenin (5a)'nın Molekülü

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tetrapireol 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.

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

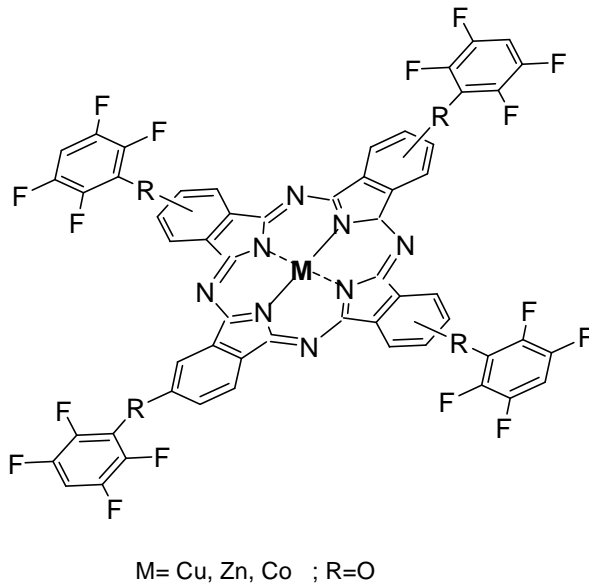
Periferal pozisyonunda elektron çeken grup bulunan ftalosiyanimler, periferal pozisyonda herhangi bir gruba sahip olmayan ftalosiyanimlere göre daha stabildirler ve hidrojenlerin yükseltgenmesi reaksiyonlarında aktif katalizler olarak görev alırlar..

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.

Daha önceden grubumuz tarafından yapılan S-köprülü flor grup içeren ligand elde etmek için 2, 3, 5, 6 tetraflorotiyofenol'deki asidik H protonları ile 4-nitroftalonitril'deki nitro grubunun yer değiştirmesi sağlanmıştır. Bu çalışmada ise

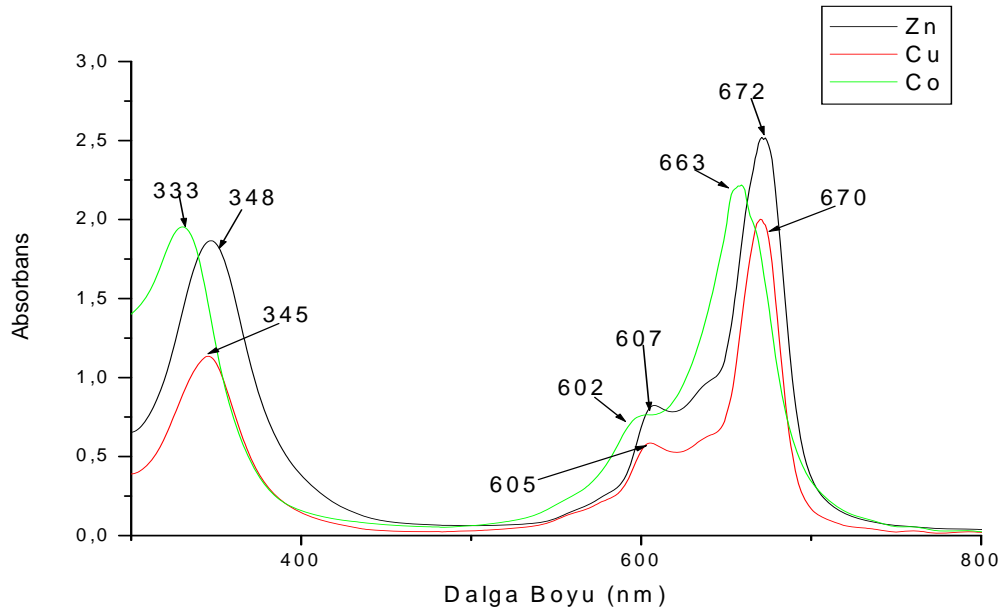
4-nitroftalonitril ve 2, 3, 5, 6 tetraflorofenol , K_2CO_3 varlığında DMF içerisinde reaksiyona sokularak O-köprüsü içeren ligand sentezlenmiştir. Bu sentezlenen liganlardan yola çıkarak çeşitli metal tuzlarının ftalosiyanimleri sentezlenmiştir. Daha önce sentezlenmiş olan 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetraflorotiyofenol] M=(Çinko (II) , Bakır (II), Kobalt(II)) ftalosiyanimin molekülünün şekli ile benim bu çalışmamda sentezlemiş olduğum 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetraflorofenol] M=(Çinko (II) , Bakır (II), Kobalt (II)) ftalosiyanimin molekülü Şekil 5.1 de görünmektedir.



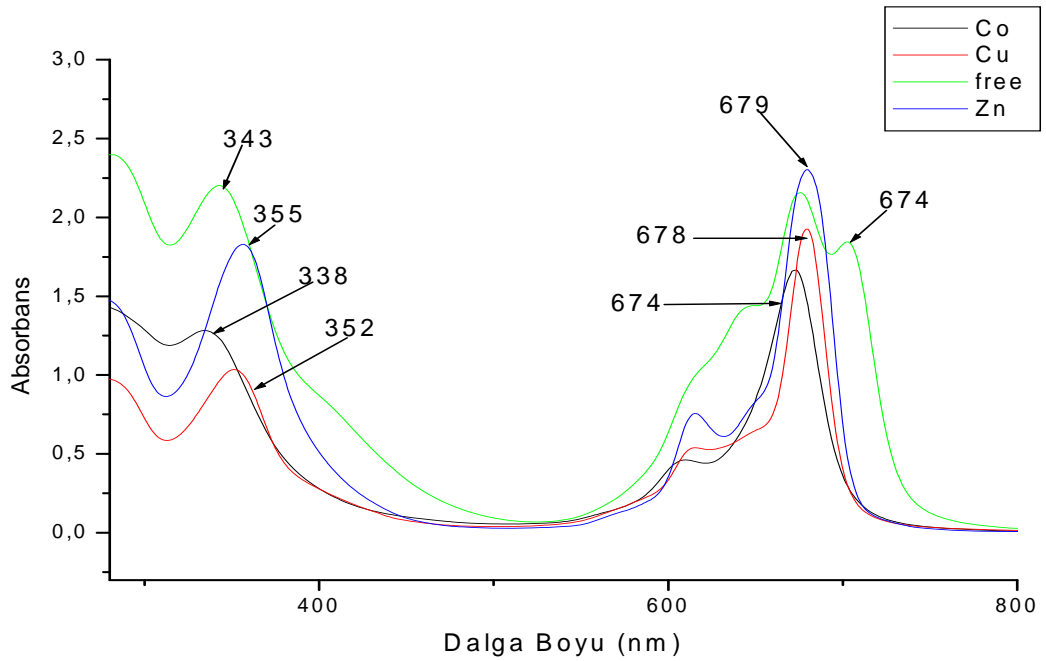
Şekil 5.1. Halojen Grup İçeren Metalli Ftalosiyanimin Genel Molekülü

Bu sentezlenen moleküller arasındaki tek fark O- ve S- köprüleridir. Benim bu çalışmamda sentezlemiş olduğum ftalosiyanimin molekülündeki O- köprüsü daha elektronegatif olduğundan şekil 5.2. ve şekil 5.3.'te görünen Uv-vis grafiklerinden de açıkça anlaşıldığı üzere Q ve B bandlarında belirgin bir şekilde maviye kayma gözlenmiştir.

Oksijen atomunun daha elektronegatif olması uyarılabilecek elektronların ftalosiyanimin molekülü tarafından daha sıkı tutulmasına yol açar. Bu yüzden bu elektronları uyarmak için daha yüksek enerjili bir UV ışınına gereksinim duyulur.

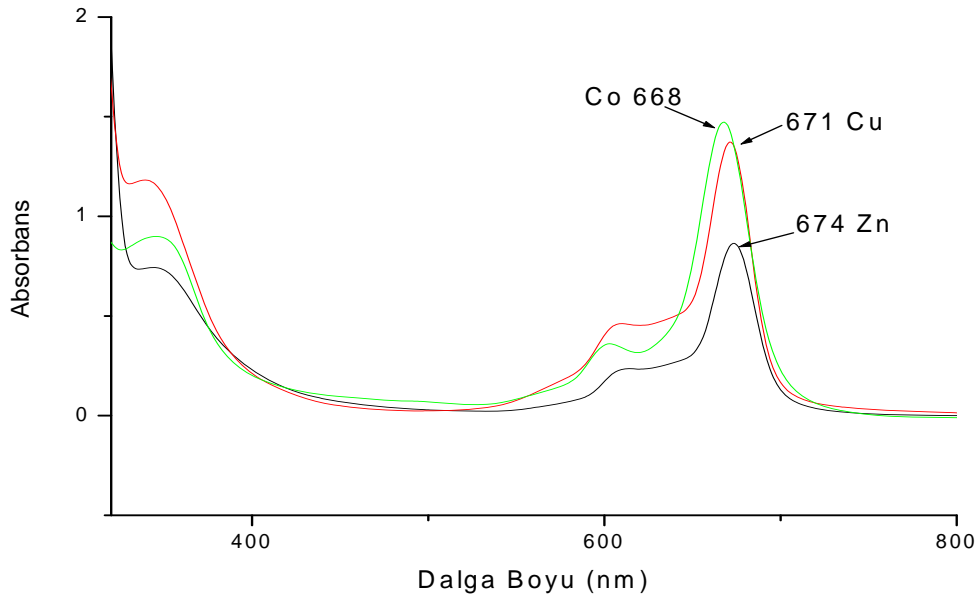


Şekil 5.2. (3a),(4a) ve (5a) Maddelerinin THF içinde alınan UV-Vis Spektrumları



Şekil 5.3 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 2, 3, 5, 6 - tetraflorotiyofenol] M=(Çinko (II),Bakır (II),Kobalt(II) ve Metalsiz) Ftalosiyanın Moleküllerinin THF İçerisinde Alınan Spektrumları

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. Örneğin; Bu çalışmamda sentezlediğim madde THF 'e göre daha polar olan DMF içinde çözülerek alınan Uv-vis grafiklerine baktığımızda Q bandın da maviye kayma ve aynı zamanda yayvanlaşma gözlenmiştir (Şekil 5.3).



Şekil 5.4 (3a),(4a) ve (5a) Maddelerinin DMF İçerisinde Alınan UV-Vis Spektrumları

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

5.1. 4 - (2, 3, 5, 6 - tetraflorofenol)ftalonitril (2a)

% FT-IR (Thin film, disc) ν_{\max} (cm^{-1}) : 3083, 3052 (Ar-CH), 2236 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1602 ($\text{C}=\text{C}$), 1517 (st), 1483 (st), 1358 (C-F), 1230 (Ar-O-Ar), 935, 882,79, 713, 505. ^1H NMR (DMSO- d_6) δ : 8.31 (s, H, ortho to Ar-C-S), 8.22 (dd, H, ortho to CN), 8.00 (dd, H, meta to CN), 6.90 (ortho to Ar-C-F). ^{13}C -NMR ($[d_6]$ -DMSO): δ = 163.2 (Ar-O-Ar), 149.3 (Ar-C-F), 148.8 (Ar-C-F), 147.3 (Ar-C-F), 147.3 (Ar-C-F), 140.7 (Ar-C-O), 135.2 (Ar-C- ortho to Ar-C-CN), 134.2 (Ar-C, ortho to Ar-C-CN), 131.3 (Ar-C- ortho to CN), 121.8 (Ar-C- ortho to CN), 120.0 (Ar-C- meta to CN) 116.1 (Ar-C- ortho to CN), 114.6 (Ar-CN), 101.0 (Ar-C, ortho to Ar-C-F), 40.8 (DMSO).EI/MS: m/z (%): 292.3 (65) [M^+].

(2a) Maddesine ait IR spektrumu Ek A1 şeklinde gösterilmiştir.

(2a) Maddesinin DMSO- d_6 'da alınan ^1H -NMR spektrumunda spektrum değerleri Ek A2 şeklinde gösterilmiştir.

(2a) Maddesinin DMSO- d_6 'da alınan ^{13}C -NMR spektrumunda spektrum değerleri Ek A3 şeklinde gösterilmiştir.

5.2. 2 , 9, 16, 23-tetrakis-4-(2,3,5,6-tetraflorofenol) Çinko (II) Ftalosiyanin (ZnPc) (3a)

FT-IR (KBr thin film) ν (cm^{-1}): 3080 (w, broad, Ar-H), 1718 (vw), 1639, 1608 ($\text{C}=\text{C}$), 1521, 1487 (st C-F), 1396, 1338, 1271, 1209 (Ar-S-Ar), 1122, 1019, 1068, 943 (st), 833.UV/Vis (CHCl_3 , $\lambda_{\max}/\text{nm}(\log \epsilon)$: 671 (4.16), 635 (1.42, agg), 608 (1.25), 348 (2.96).MS (Maldi-TOF, ditranol as matrix): m/z (100 %) : 1233.4 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$

(3a) Maddesine ait IR spektrumu Ek A4 şeklinde gösterilmiştir.

(3a) Maddesine ait UV-Vis Spektrumu Ek A5 şeklinde gösterilmiştir.

(3a) Maddesine ait MS (Maldi TOF) Spektrumu Ek A6 şeklinde gösterilmiştir.

5.3. 2,9,16,23-tetrakis-4-(2,3,5,6-tetraflorofenol) Kobalt (II) Ftalosiyenin (CoPc) (4a)

FTIR (KBr thin film) ν/cm^{-1} : 3074 cm^{-1} (w, Ar-H, broad), 1635 (w), 1614 (C=C), 1517(st), 1483 (st), 1409 (st, -C-F), 1332, 1269, 1217 (Ar-O-Ar), 1173, 1093(st), 945, 827, 748, 711.; UV/Vis (THF), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 672(4.48), 601, 333(4.13); MS (Maldi TOF, ACCA as matrix): m/z (100%) : 1227.4 [M+H]⁺.

(4a) Maddesine ait IR spektrumu Ek A7 şeklinde gösterilmiştir.

(4a) Maddesine ait UV-Vis Spektrumu Ek A8 şeklinde gösterilmiştir.

5.4. 2,9,16,23-tetrakis-4-(2,3,5,6-tetraflorofenol) Bakır (II) Ftalosiyenin (CuPc) (5a)

FT-IR (KBr thin film) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3033 cm^{-1} (w, Ar-H, broad), 1627(w), 1602 (C=C), 1483 l(st), 1434, 1380, 1309, 1234 (st, -C-F), 1141, 1097, 964 (st), 916, 823.UV/Vis (in THF), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 670 (4.65), 637 (1.40, agg), 605 (1.25), 345 (2.72). m.s. (Maldi-TOF, ditranol as matrix): m/z (100%) : 1231 [M+H]⁺, 1232 [M+2H]⁺.

(5a) Maddesine ait IR spektrumu Ek A9 şeklinde gösterilmiştir.

(5a) Maddesine ait UV-Vis Spektrumu Ek A10 şeklinde gösterilmiştir.

(5a) Maddesine ait MS (Maldi TOF) Spektrumu Ek A11 şeklinde gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] MOSER, F.H., THOMAS, A.L., The Phthalocvanines, Manufacture and Applications. CRC, Boca Raton, Florida, Vol.II, (1983).
- [2] Bekaroğlu, Ö., 1996. Review: Phthalocyanines Containing Macrocycles, Appl. Organometallic Chem., 10, 605-622.
- [3] CONSTABLE, E.C., Metals and Ligand Reactivity, Ellis Horwood Limited, England (1990).
- [4] BRAUN, A. and TCHERNIAC, J., Über die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phtalamid, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 1907; 40:2709-2714.
- [5] DE DIESBACH, H. and VON DER WEID, E., Quelques sels complex deso-dinitriles avec le cuivre la pyridine, Helvetica Chimica Acta, 1927; 10:886-887.
- [6] DANDRIDGE, A.G., DRESCHER, H.A.E. and THOMAS, J., British Patent, No: 322 dated 16.09.1929. Dyes., 1929.
- [7] ZIOLO, R.F., GÜNTHER, W.H.H., TROUP, J.M., Planar,pleated and saddle-shaped structures of the phthalocyanines dianion in two novel multidentate oxygen-donor complexes of dipotassium phthalocyanine, J.Am.Chem.Soc., 1981; 103(15):4629-4630.
- [8] ZIOLO, R.F, EXTINE, M., New alkali metal phthalocyanine (Pc) complexes. Structure of the quasi-multimacrocycle $K_2Pc(DMF)_4$ and the KPcK template, Inorg. Chem., 1981; 20(8):2709-2711.
- [9] BRAUN, A., VE TCHERNIAC J. Ber. Disch. Chem. Ges., 1907; 40:2709.
- [10] STILLMAN, M.J., THOMSON, A., Assignment of charge-transfer bands in some metal phthalocyanines-evidence for S:1 state of Iron(II) phthalocyanine in solution, J. Chem. Soc.-Faraday Trans., 1974; 70(5):790-804.
- [11] HANACK, M., RENZ, G., STRÖHLE J., SCHMID, S., Synthesis and characterization of substituted (1,2-Naphthalocyaninato)iron Compound and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, J. Org. Chem., 1991; 56:3501-3509.

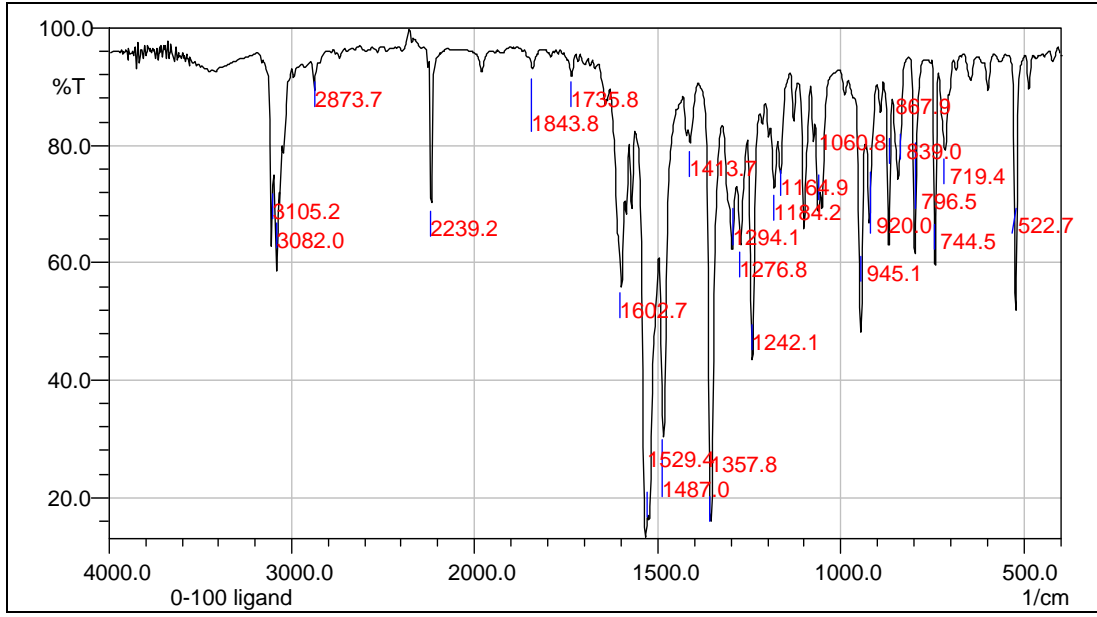
- [12] KIM, S.J., MATSUMOTO, M., SHIGEHARA K., Synthesis and electrical properties of one-dimensional octacyanometallophthalocyanine (M:Fe,Co), *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2000; 41:36-144.
- [13] KOBAYASHI, N., LEVER, A.B.P., Cation or solvent induced super molecular phthalocyanine formation: crown ethers substituted phthalocyanines. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987; 109:7433-7441.
- [14] TEREKHOV, D.S., NOLAN, K.J.M., MCARTHUR, C.R., LEZNOFF, C.C., Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octaalkylphthalocyanines and the effects of concentration and temperature on their ¹H-NMR spectra, *J. Org. Chem.*, 1996; 61:3034-3040.
- [15] AHSEN, V., YILMAZER, E., ERTAŞ, M., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and characterization of metal-free and metal derivatives of a novel soluble crown ether containing phthalocyanines, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1988; 401-406.
- [16] WÖHRLE, D., BENTERS, R., SUVOROVA, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N., Rai, T.B., Synthesis of structually uniform polymeric phthalocyanine, *J. Phthalocyanines*, 2000; 4:707-712.
- [17] ZYSKOWSKI, C.D., KENNEDY, V.O., Compounds in the series from boron subphthalocyanine to boron subphthalocyanine. *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2000; 4:707-712.
- [18] ALI, H., VAN LIER J.E., Metal complexes as photo- and radio sensitizers. *Chem. Rev.*, 1999; 99:2379-2450.
- [19] KENNEDY, B.J., MURRAY, K.S., ZWACK, P.R., HOMBORG, H., KALZ W., Spin states in iron (III) phthalocyanines studied by mössbauer, magnetic susceptibility, and ESR measurements. *Inorg. Chem.*, 1986; 25:2539-2545.
- [20] SCHMID, G., SOMMERAUER, M., GEYER, M., HANACK, M., LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P. in *Phthalocyanines: Properties and Applications*. 1996; 41-18.
- [21] LEZNOFF, C.C., SVIRSKAYA, P.I., KHOUW, B., CERNY, R.L., SEYMOUR, P., LEVER, A.B.P., Synthesis of monometalated and unsymmetrically substituted binuclear phthalocyanines and a pentanuclear phthalocyanine by solution and polymer support methods, *J. Org. Chem.*, 1991; 56:82-90.
- [22] MUSLUOĞLU, E., GÜREK, A., GÜL A., BEKAROĞLU, Ö., Unsymmetrical phthalocyanines with a single macro cyclic substituents, *Chem. Ber.*, 1992; 125:2337-2339.

- [23] LINBEN, T.G., HANACK, M., Synthesis, Separation and Characterization of Unsymmetrically Substituted phthalocyanines, *Chem. Ber.*, 1994; 127:2051-2057.
- [24] KOBAYASHI, N., TOGASHI, M., OSA, T., ISHII, K., YAMAUCHI, S., and Hino, H., Low symmetrical phthalocyanine analogues substituted with three crown ether voids and their cation-induced super molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996; 118:1073-1085.
- [25] Leznoff C.C. ve Hall T.W. 1982. *Tetrahedron Letters*, 23: 3023.
- [26] Hurley, T.J., Rolinson, M.A. ve Trotz, S.I., 1967. Complexes Derived from 1,3-Diiminoisoindole-Containing Ligands. II. The Stepwise Formation of Nickel Phthalocyanine, *Inorg. Chem.*, 6: 389-392.
- [27] 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.
- [28] Easpar, S., 1987. Synthesis of 2,4,17,24-Tetra-*t*-Butyl Phthalocyaninato Zn(II) and Identification of Its Reaction Mechanism, *Tetrahedron*, 43: 1083-1089.
- [29] Barret, P.A., Dent, C.E. ve Linstead, R.P., 1936. Phthalocyanines Part VII., Phthalocyanine as a Co-ordinating Group. A General Investigation of The Metallic Derivatives, *J. Chem. Soc.*, 1719-1736.
- [30] Gregory, P., 1991. High Technology Applications of Organic Colorants, Part IV, pp. 215-253, Plenum Press, New York
- [31] Koray AR., Ahsen V., Bekaroğlu Ö., 1986. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 932.
- [32] Koshev E.I., Puchnova V.A. ve Luk'yanets E.A. 1971. *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 7: 369.
- [33] LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P., Phthalocyanines properties and applications, Vol. II, VCH, New York, 1993.
- [34] WÖHRLE, D., MEYER, G. and WAHL, B., *Macromolekulare chemie, Macromolecular Chemistry and Physics*. 1985; 181:2127.
- [35] HERRMANN, G.F., SHORTT, F., STURDY, L.A., THORNTON, S.R., WILLIAMS, A.L., "Methods of Organic Chemistry", Vol. E 9 d New York, 1998; 717-833.

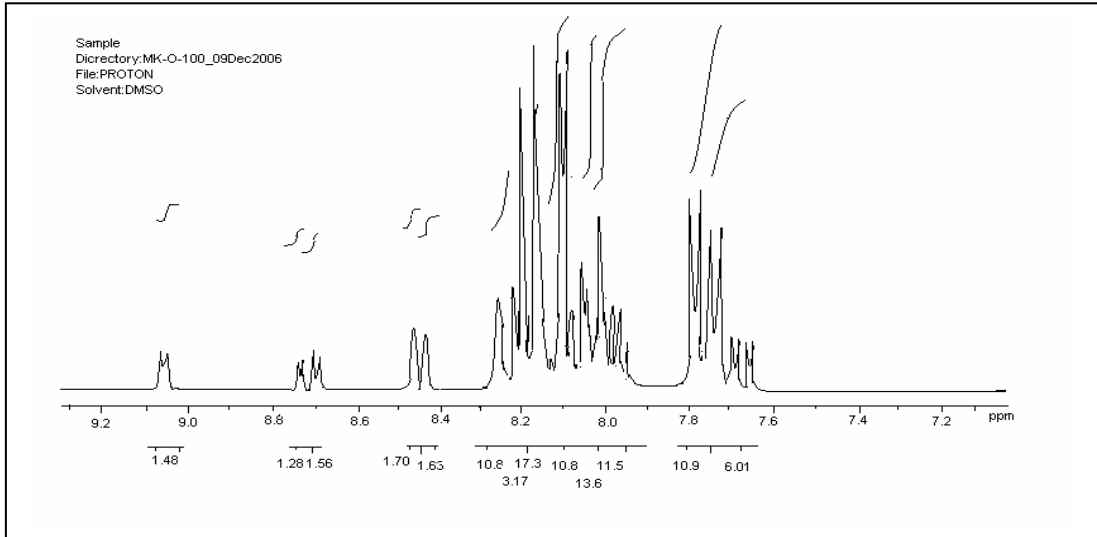
- [36] KOÇAK, M., Double-decker lutetium(III) diphthalocyanine with eight crown ether substituents, *J. of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2000; 742-744.
- [37] GASZYNA, Z., SCHATZ, P.N., and BOYLE, M.E., Analysis of the intervalence band in Lubis(phthalocyanine); The system is delocalized, *J. Phys. Chem.*, 1995; 10:159-165.
- [38] DENNIS, K.P., JIANG, J., LIU, R.C.W. and CHAN, T.W.D., Synthesis, spectroscopic and electrochemical properties of substituted bis(phthalocyaninato)lanthanide(III) complexes, *Polyhedron*, 1997; 16(3):515-520.
- [39] SUN, X.A, CUI, X.G., ARNOLD, D.P., CHOI, M.T.M., NG, D.K.P., and JIANG, J., The electronic absorption characteristics of mixed phthalocyanato porphyrinato rare earth (III) triple-deckers M-2(TPyP)(2)(Pc), *Euro. J. Inorg. Chem.*, 2003; 8:1555-1561.
- [40] GONG, Q.H., WANG, X., LIU, C.L., HUANG, Y.Y., HUANG, C.H. and JIANG J.Z., Effect of peripheral ligands on the optical limiting property of homoleptic sandwich-type rare earth metal diphthalocyanines, *Appl. Phys. A. Mat. Sci. and Proc.*, 2002; 75(4):497-500.
- [41] YILMAZ, L, BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and characterization of novel phthalocyanines with four 16-membered diazadithia macrocydes, *Chem. Ber.*, 129.
- [42] KANDAZ, M., YILMAZ, I. BEKAROĞLU, Ö., "Synthesis and characterization of novel symmetrical phthalocyanines substituted with mono- or bi-macro cycles", *Polyhedron.*, 2000; 19, 1:115-121
- [43] KANDAZ, M., BEKAROĞLU, Ö., Copper(II) phthalocyanines with monoaza-crown ethers as peripheral substituents, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 1999; 3.5:339-345
- [44] KANDAZ, M., ÇETİN, H.S., KOCA, A., ÖZKAYA, A., Metal ion sensing multi-functional differently octasubstituted ionophore chiral metallophthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 2007; 74:298-305
- [45] KANDAZ, M., ÖZKAYA, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and electrochemistry of soluble phthalocyanine complexes containing four peripheral dihexyl and dihexylmalonate residue, *Monatshefte für chemie*, 2001; 132:1013-1022
- [46] AHSEN, V., YILMAZER, E., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and properties of (18-crown-6) bridged phthalocyanine network polymers, *Makromol. Chem.*, 1988; pp. 189-2533.

- [47] KANDAZ, M., YARAŞIR, M.N., KOCA, A. and BEKAROĞLU, Ö., "Synthesis, characterization and electrochemistry of novel differently octasubstituted phthalocyanines", *Polyhedron*, 2002; 21:255-263.
- [48] KANDAZ, M., BEKAROĞLU, Ö., Octakis(2'-aminophenoxy and 2'-aminophenylsulfanyl)-substitued metallophthalocyanines, *Chemische Berichte*, 1997; 130,12:1833-1836.
- [49] HANACK, M., HABERROTH, K. and RACK, M., Sythese und charakterisierung von substituierten nickelhemiporphyrinen, *Chem. Ber.*, 1993; 126:1021-1024.
- [50] LEZNOFF, C.C., GREENBERG, S., KHOUW, B. and LEVER, A.B.P., The Synthesis of mono and disubstitued phthalocyanines using a dithioimide, *Can. J. Chem.*, 1987; 65:1075-1713.
- [51] HURLEY, T.J., ROLOINSON, M.A. and TROTZ, S.I., Complexes derived from 1,3-diiminoizindolne-containing ligands.II. The stepwise formation of nicel phthalocyanines, *Inorg.Chem.*, 1967; 6:389-392.
- [52] OLIVER, S.W and SMITH, T.D., Oligomeric cyclization of dinitrile in the synthesis of phthalocyanines and related compounds : The role of the alkoxied anion, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1987; 6:389-392.
- [53] NEWTON, M.I., STARKE, T.K.H., WILLIS, M.R., MCHALE, G., "NO₂ detection at room temperature with copper phthalocyanine thin film devices", *Sensors and Actuators, B*, 2000; 67:307-311.
- [54] UYEDA, N., IWATSU, F., and KOBAYASHI, T., Solvent effects on crystal growth and transformation of zinc phthalocyanine, *J. Phys. Chem.*, 1980; 84:3223-3230.

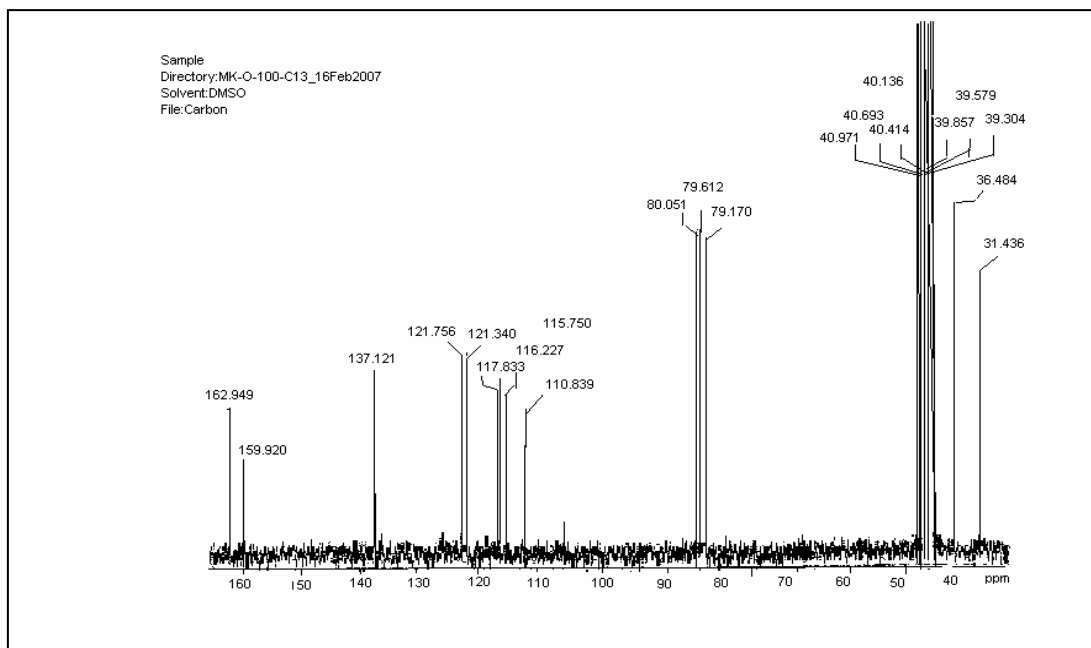
EKLER



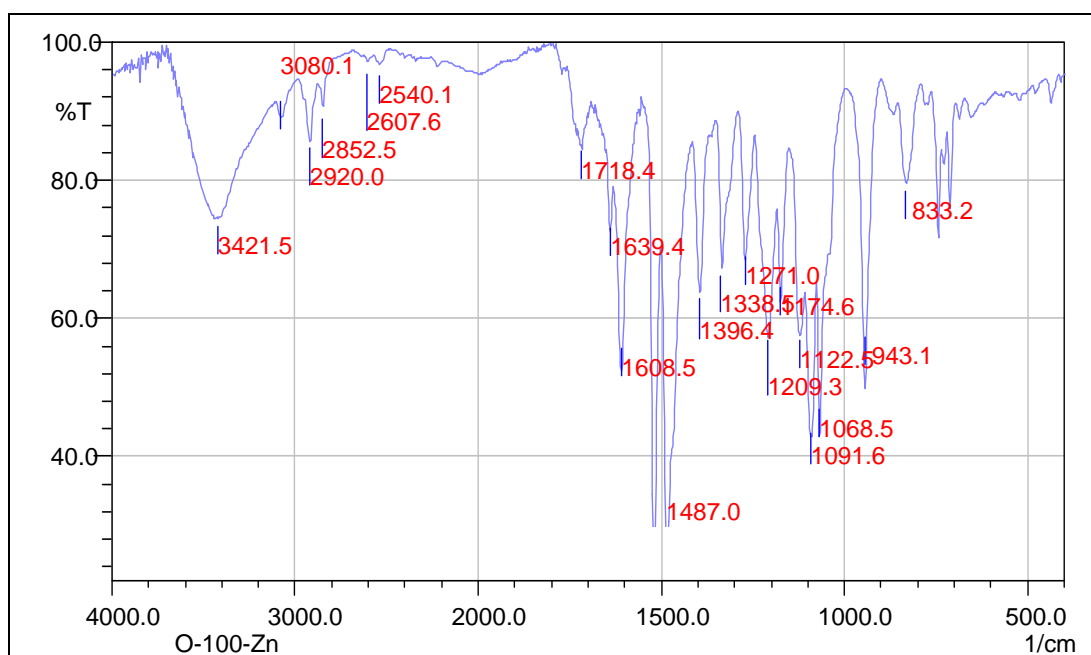
Şekil A.1.(2a) Maddesinin IR Spektrumu



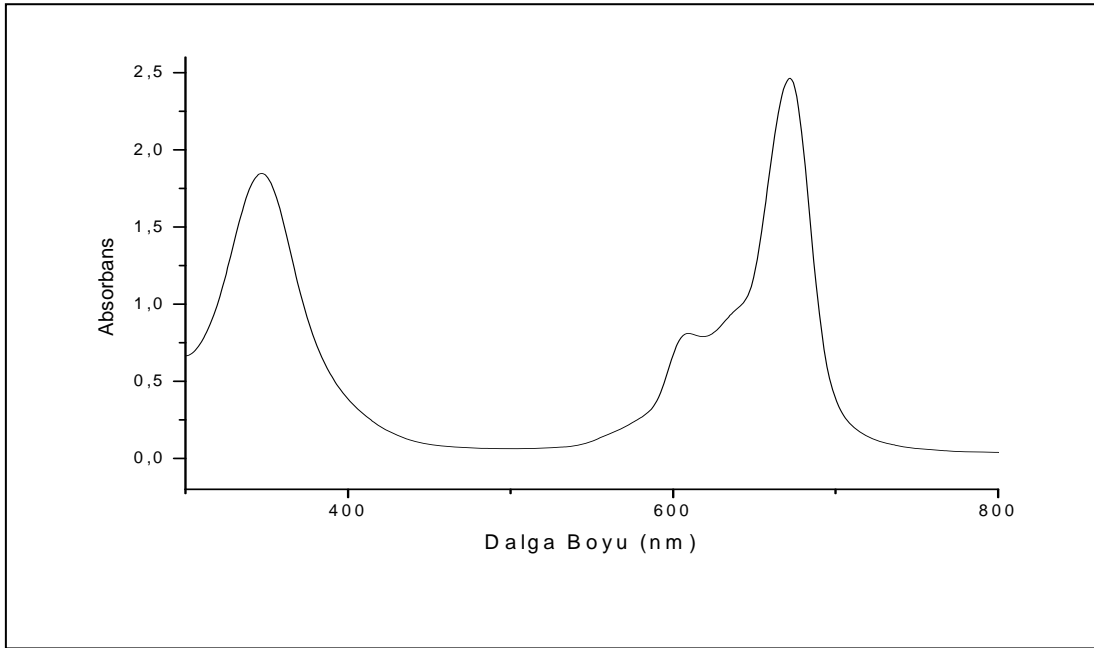
Şekil A.2.(2a) Maddesinin DMSO-d₆ 'da alınan ¹H-NMR Spektrumu



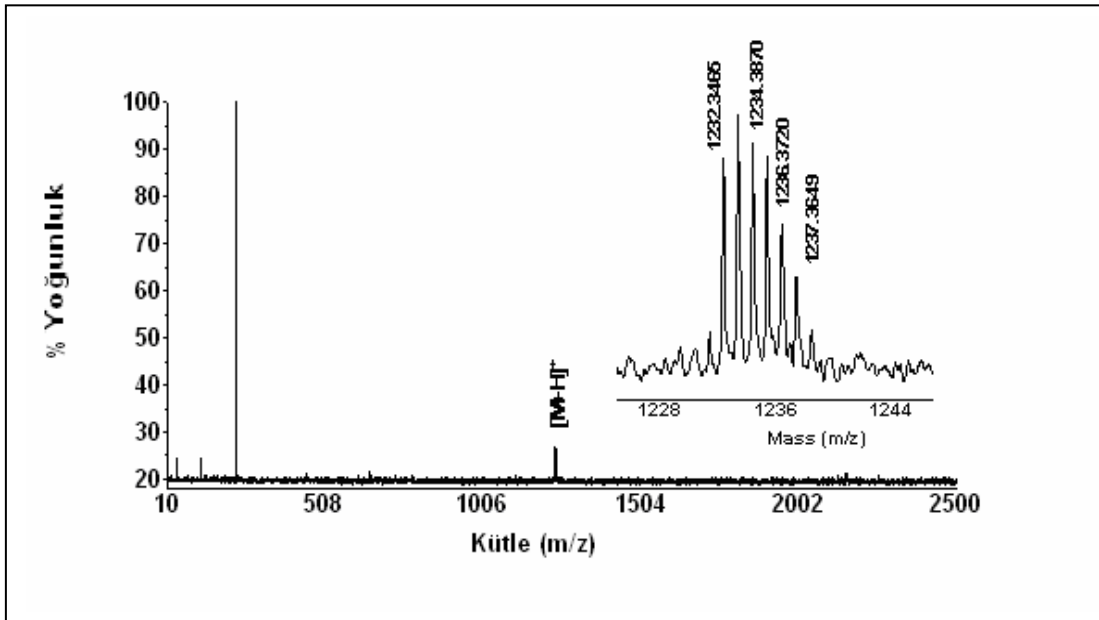
Şekil A.3.(2a) Maddesinin DMSO-d₆'da alınan ¹³C-NMR Spektrumu



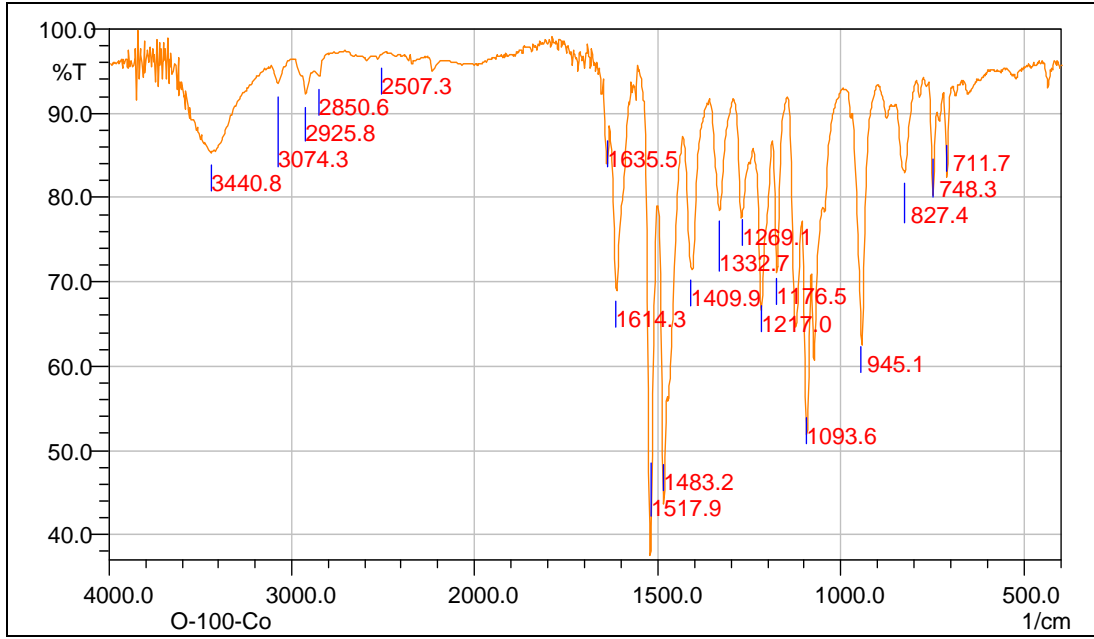
Şekil A.4.(3a) Maddesinin IR Spektrumu



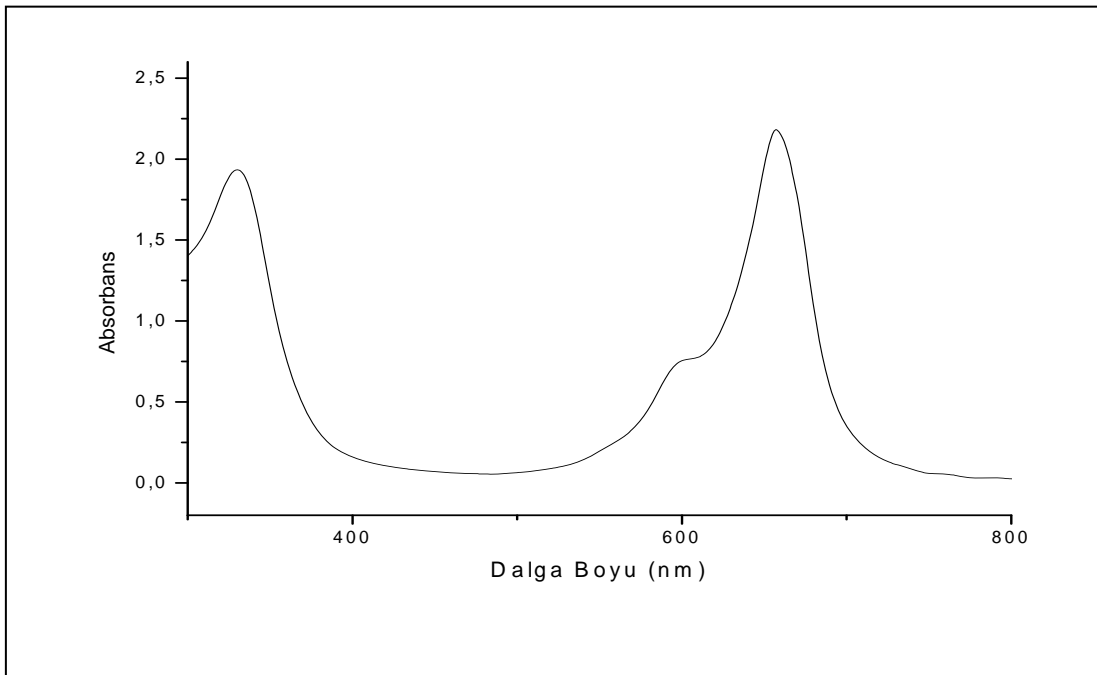
Şekil A.5.(3a) Maddesinin UV-Vis Spektrumu



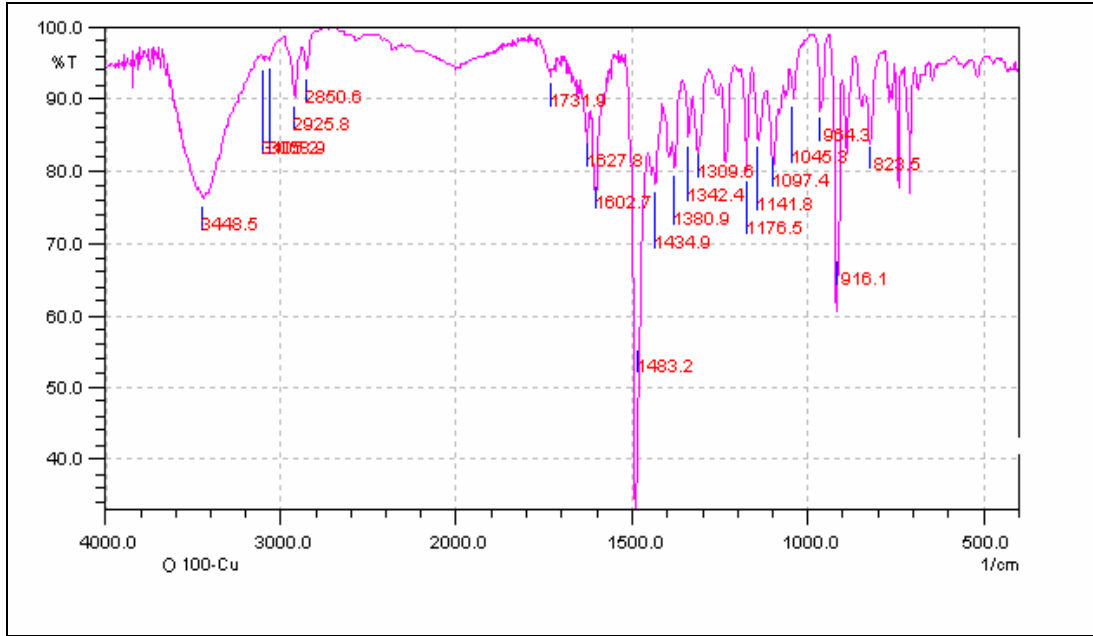
Şekil A.6.(3a) Maddesinin MS (Maldi TOF) Spektrumu



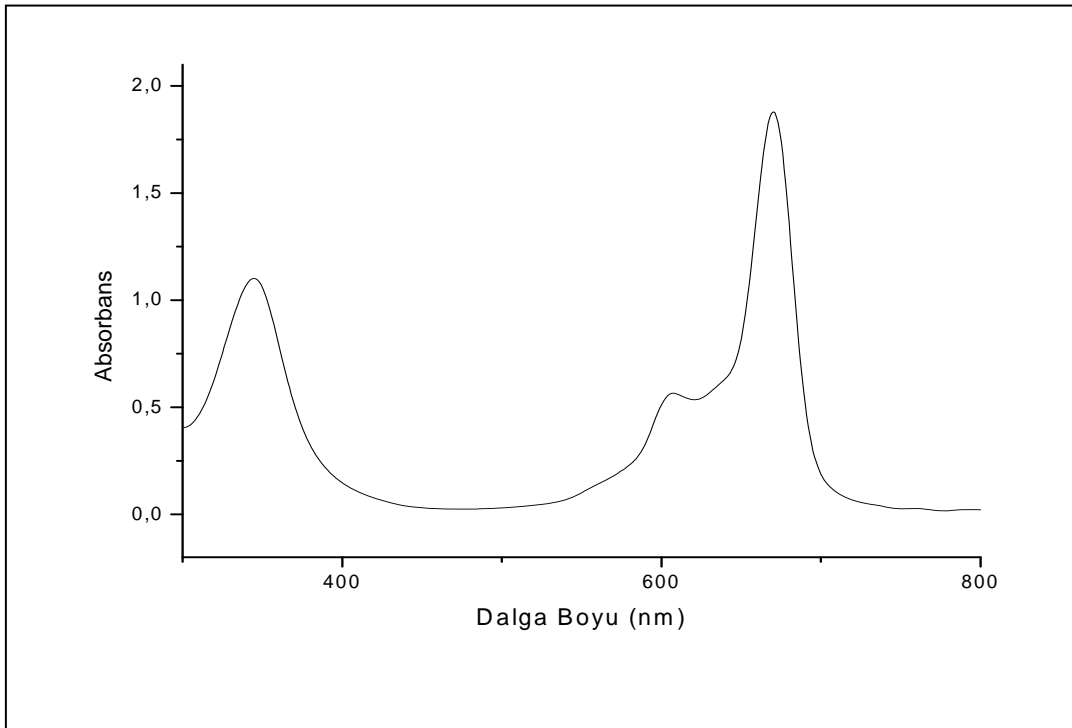
Şekil A.7.(4a) Maddesinin IR Spektrumu



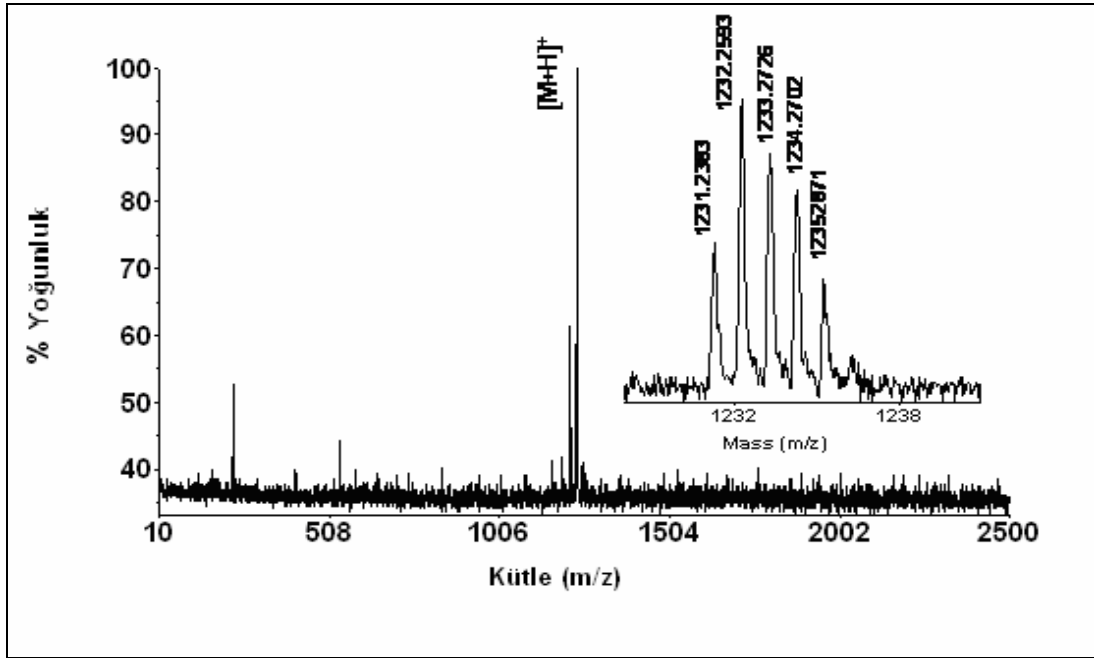
Şekil A.8.(4a) Maddesinin UV-Vis Spektrumu



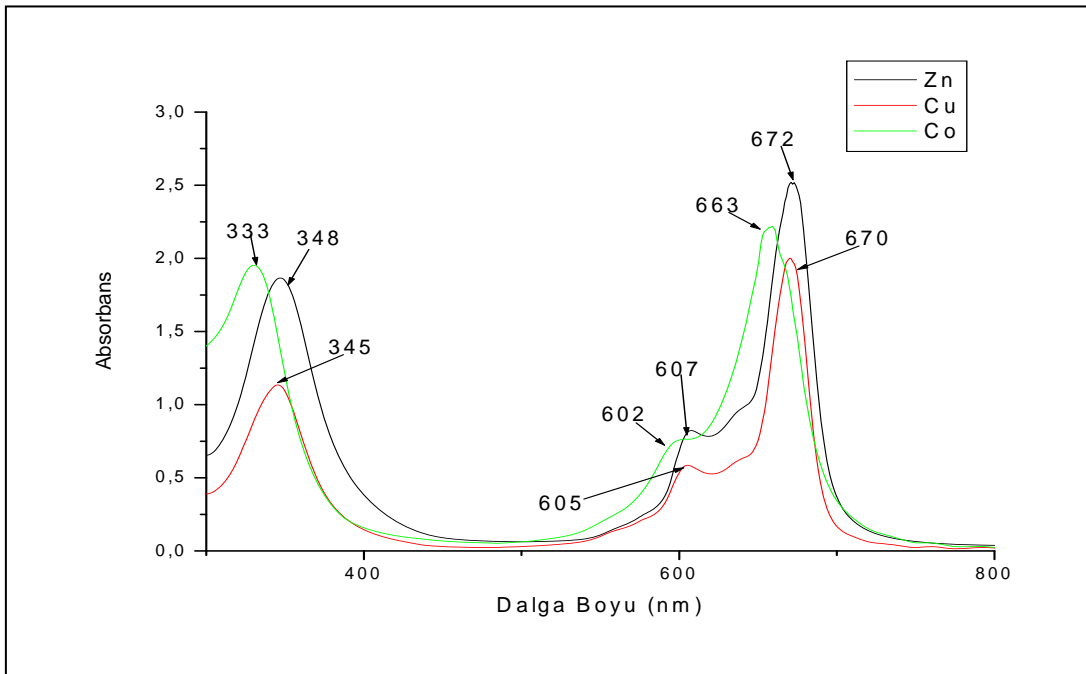
Şekil A.9.(5a) maddesinin IR Spektrumu



Şekil A.10.(5a) Maddesinin UV-Vis Spektrumu



Şekil A.11.(5a) Maddesinin MS (Maldi TOF) Spektrumu



Şekil A.12.(3a),(4a),(5a) Maddelerinin UV-Vis Spektrumları

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Adana ilinin Pozantı ilçesinde doğdu. İlköğrenimini Adapazarı ili Pamukova ilçesi Merkez İlköğretim Okulu'nda, ortaöğrenimini aynı ilçenin Pamukova Çok Programlı Lisesi'nde, liseyi Adapazarı ili Mithat Paşa Şükrü Ayna Süper Lisesi'nde tamamladı. 2002 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne kaydını yaptırdı. 2006 Bahar döneminde adı geçen Fakülteden mezun oldu. 2006'da aynı Üniversitenin Kimya Bölümünde Yüksek Lisansa başladı.