**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# SİMETRİK FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ÖZLEM İPSİZ**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Kimya Programı**

**MAYIS 2014**

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# SİMETRİK FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Özlem İPSİZ**
**(509111025)**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Kimya Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR**

**MAYIS 2014**

***Sevgili aileme,***

## ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca her türlü konuda desteğini ve teşviğini hiç esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden her zaman yararlandığım, her türlü sorunumu sabırla dinleyip yardımcı olan, gerek akademik alanda gerek sosyal alanda her daim örnek alacağım ve hakkını hiç bir zaman ödeyemeyeceğim canım hocam, tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım,

Laboratuvar çalışmalarım boyunca beni yönlendiren, her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen, sabırla, azimle çalışmalarımın her adımında saymakla bitiremeyeceğim kadar emeği olan ve asla hakkını ödeyemeceğim sevgili hocam Araş. Gör. Dr. H. Yasemin YENİLMEZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez yazma ve laboratuvar çalışmalarım süresinde bana her türlü imkanı sağlayan her zaman tecrübelerinden yararlandığım, özellikle bilgisayar konusunda destek aldığım değerli hocam Uzman Dr. Barbaros AKKURT'a, her zaman güler yüzleriyle yardımlarını ve tecrübelerini benden esirgemeyen sevgili hocalarım Doç. Dr. Ayfer KALKAN BURAT'a, Araş. Gör. Dr. Mert A. SEVİM'e, Araş. Gör. Dr. İbrahim ÖZÇEŞMECİ'ye , Araş. Gör. Dr. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ'ye , Araş. Gör. Ilgın NAR'a, Araş. Gör. Hande R. P. KARAOĞLU'ya, Araş.Gör. Nurüfe KEMİKLİ'ye, Araş. Gör. Dr. Rabia Zeynep Uslu KOBAK'a, Araş. Gör. Armağan ATSAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam sırasında bana yardımcı olan ve her türlü imkanı sağlayan ve sürekli örnek aldığım Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL' e, Sayın Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN'a, Sayın Prof. Dr. Makbule Burkut KOÇAK'a, Doç.Dr.Hatice DİNÇER'e, Doç.Dr. Şebnem SESALAN'a, Doç.Dr. Yasin ARSLANOĞLU'na sonsuz saygılarımı sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi hiçbir desteğini esirgemeyen, her kararımı destekleyen, kelimelerle tarif edemeyecek kadar sevdiğim canım annem, babam, kardeşlerim ve arkadaşım Kürşad ÖNEY'e sonsuz sevgilerimle.

Her türlü konuyu paylaşabildiğim her zaman yanımda olan sevgili arkadaşlarım Betül Nur ŞEN'e, Şeyda AYDOĞDU'ya, Zeliha KANAT'a, Melike ŞİMŞEK'e, Hilal ZENGİN'e sonsuz sevgilerimle.

Mayıs 2014 Özlem İPSİZ

**İÇİNDEKİLER**

**Sayfa**

**ÖNSÖZ** ..... **vii**
**İÇİNDEKİLER** ..... **ix**
**KISALTMALAR** ..... **xi**
**ŞEKİL LİSTESİ** ..... **xiii**
**ÖZET** ..... **xvii**
**SUMMARY** ..... **xxi**
**1. GİRİŞ VE GENEL BİLGİLER** ..... **1**
1.1 Ftalosiyaninlerin Özellikleri ..... 3
1.1.1 Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri ..... 5
1.1.2 Ftalosiyaninlerin fiziksel özellikleri ..... 7
1.2 Ftalosiyaninlerin Spektroskopik Özellikleri ..... 10
1.2.1 Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları ..... 10
1.2.2 Ftalosiyaninlerin IR spektrumları ..... 11
1.2.3 Ftalosiyaninlerin $^{1}$H NMR spektrumları ..... 12
1.3 Ftalosiyaninlerin Spektral Özelliklerini Etkileyen Faktörler ..... 12
1.3.1 Merkez metal atomu ..... 12
1.3.2 Çözücü ..... 13
1.3.3 Agregasyon ..... 13
1.3.4 Simetri ..... 14
1.3.5 π-Konjugasyonu ..... 15
1.4 Ftalosiyaninlerin Manyetik Özellikleri ..... 16
1.5 Ftalosiyaninlerin Sentezi ..... 16
1.6 Periferal Tetrasübstitüe Ftalosiyaninler ..... 17
1.6.1 Periferal oktasübstitüe ftalosiyaninler ..... 20
1.7 Ftalosiyaninlerin Saflaştırma Yöntemleri ..... 22
1.8 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları ..... 23
1.8.1 Boyama ve pigment madde ..... 23
1.8.2 Katalizör ..... 24
1.8.3 Elektrofotografi ..... 25
1.8.4 Analiz ..... 26
1.8.5 Nükleer kimya ..... 26
1.8.6 Fotodinamik terapi ..... 26
1.8.7 Nonlineer Optik Cihazlar ..... 27
**2. MANGAN FTALOSİYANİNLER** ..... **29**
2.1 Suda Çözünen Oktaariltiosübstitüe Mangan Ftalosiyaninler [46] ..... 29
2.2 2-Naftoksi Sübstitüe Mangan Ftalosiyaninler [47] ..... 30
2.3 3,4-(Metilendioksi)fenoksi Tetrasübstitüe Mangan(III) Ftalosiyaninler [48] 31
2.4 Oktakis (kloroetilsülfanil) Grubu İçeren Mangan Ftalosiyaninler [13] ..... 35
**3. KARBAZOL VE KARBAZOL TÜREVLERİ** ..... **37**
3.1 Karbazol Türevlerinin Üretimi ve Kullanım Alanları ..... 37
3.2 Karbazol Sübstitüe Ftalosiyaninler ..... 37
3.2.1 Fulleren ile koordine olmuş tetrakarbazol-çinko ftalosiyaninler [57] ..... 37

3.2.2 Karbazol ve benzotiyazol fotohassaslaştırıcıları ile çinko ftalosiyanin türevleri [52] ... 39
**4. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI ... 41**
**5. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER ... 43**
5.1 Kullanılan Cihazlar ... 43
5.2 Kullanılan Maddeler ... 43
**6. DENEYSEL KISIM ... 45**
6.1 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi ... 45
6.1.1 4-Nitroftalimid [53] ... 45
6.1.2 4-Nitroftalamid [53] ... 45
6.1.3 4-Nitroftalonitril [53] ... 46
6.1.4 4–[9H-karbazol-9-etoksi-]ftalonitril (1) ... 46
6.1.5 Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi ... 47
6.1.5.1 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[9H-karbazol-9-etoksi]ftalosiyaninatoçinko (2) ... 47
6.1.5.2 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[9H-karbazol-9-etoksi]ftalosiyaninatokobalt(II) (3) ... 48
6.1.5.3 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[9H-karbazol-9-etoksi-]ftalosiyaninatomangan(lll) klorür (4) ... 48
**7. SONUÇ VE ÖNERİLER ... 51**
**KAYNAKLAR ... 59**
**EKLER ... 63**
**ÖZGEÇMİŞ ... 79**

## KISALTMALAR

| | | |
|---|---|---|
| **$^1$H NMR** | **:** | Proton nükleer manyetik rezonans |
| **DMF** | **:** | N,N-Dimetilformamid |
| **DMSO** | **:** | Dimetil sülfoksit |
| **FT-IR** | **:** | Fourier transform infra-red |
| **$H_2$Pc** | **:** | Metalsiz ftalosiyanin |
| **HOMO** | **:** | En yüksek dolu molekül orbital |
| **IR** | **:** | Infrared Spektroskopi |
| **LMCT** | **:** | Ligandan metale yük geçişi |
| **LUMO** | **:** | En düşük boş molekül orbital |
| **M** | **:** | Metal |
| **MALDI-TOF** | **:** | Matrix-assisted laser desorption ionization – time of flight |
| **MLCT** | **:** | Metalden liganda yük geçisi |
| **MPc** | **:** | Metalli ftalosiyanin |
| **NLO** | **:** | Non-lineer optik |
| **Pc** | **:** | Ftalosiyanin |
| **PDT** | **:** | Fotodinamik terapi |
| **THF** | **:** | Tetrahidrofuran |
| **TLC** | **:** | İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography) |
| **UV-Vis** | **:** | Ultraviyole-görünür |

## ŞEKİL LİSTESİ

**Şekil 1.1:** Tetrapirol türevlerinin yapıları. ..... 2
**Şekil 1.2:** Porfirin analogları. ..... 3
**Şekil 1.3:** İzoindol yapısı. ..... 6
**Şekil 1.4:** Ftalosiyaninlerin numaralandırılması. ..... 7
**Şekil 1.5:** Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi. ..... 8
**Şekil 1.6:** Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı. ..... 9
**Şekil 1.7:** MPc' lerin enerji diyagramı. ..... 11
**Şekil 1.8:** MPc ve $H_2Pc$ için tipik elektronik absorpsiyon spektrumları. ..... 11
**Şekil 1.9:** Tetrasübstitue ftalosiyanin yapısal izomerleri. ..... 15
**Şekil 1.10:** Ftalosiyanin sentezi için kullanılabilecek temel başlangıç maddeleri. ..... 17
**Şekil 1.11:** Siklotetramerizasyon reaksiyonu ile ftalosiyanin oluşturmayan temel başlangıç maddeleri. ..... 17
**Şekil 1.12:** Tetra-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi. ..... 18
**Şekil 1.13:** 4-Nitroftalonitril sentezi. ..... 19
**Şekil 1.14:** 4-Nitroftalonitril kullanarak tetra-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi. ..... 19
**Şekil 1.15:** Ftalik anhidrit yoluyla tetra-sübstitüe MPc'lerin sentezi. ..... 20
**Şekil 1.16:** 4,5-dikloroftalonitril sentezi. ..... 21
**Şekil 1.17:** Hidroksi ve ester grupları içeren okta-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi [36]. ..... 21
**Şekil 1.18:** Oktakis(etoksimetil) ve (fenoksimetil) sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi. ..... 22
**Şekil 1.19:** Non-periferal okta-sübstitüe ftalosiyaninlerin ve naftaloftalosiyaninlerin sentezi ($H_2Pc$-onp-$C_n$). ..... 22
**Şekil 1.20:** Bakır ftalosiyanin pigmentleri. ..... 24
**Şekil 1.21:** NLO incelemelerinde kullanılan heksadekafloroftalosiyanin bileşikleri. 28
**Şekil 2.1:** Merkaptopiridin ile sübstitüe olmuş mangan (III) kompleksinin yapısı (1) ve kuarternize olmuş hali (2). ..... 29
**Şekil 2.2:** 3 ve 4 komplekslerinin 3β ve 4β periferal konum, 3α ve 4α non-periferal konumdaki tetrasübstitüe molekül yapısı. ..... 30
**Şekil 2.3:** 2- naftoksi sübstitüe ftalosiyanin türevleri. ..... 31
**Şekil 2.4:** 2-Naftoksi sübstitüe ftalosiyaninin UV-Vis spektrumundaki değişiklikler. ..... 32
**Şekil 2.5:** Mangan ftalosiyanin yapısı. ..... 33
**Şekil 2.6:** CoPc ve MnPc bileşiklerinin UV-Vis spektrumları. ..... 34
**Şekil 2.7:** Dinitril türevinden (1) oktakis (hidroksietilsülfanil)mangan(III) klorür sentezi. ..... 35
**Şekil 2.8:** Oktakis(hidroksietilsülfanil)ftalosiyanato mangan(III) klorür sentezi (3). 35
**Şekil 3.1:** Tetrakarbazol çinko ftalosiyanin yapısı. ..... 38

**Şekil 3.2:** Fulleren ile koordine olmuş çinko ftalosiyanin yapısında elektron ve enerji transferlerinin gösterilmesi. ..... 39
**Şekil 3.3:** Oksibenzotiyazol (3), oksikarbazol (4), 5-7 yapıları fotofiziksel davranış itibariyle 3-4 yapılarına benzemektedir. ..... 40
**Şekil 6.1:** 4-Nitroftalimid sentezi. ..... 45
**Şekil 6.2:** 4-Nitroftalamid sentezi. ..... 45
**Şekil 6.3:** 4-Nitroftalonitril sentezi. ..... 46
**Şekil 6.4:** 9H-karbazol-9-etanol bileşiğinin yapısı. ..... 46
**Şekil 6.5:** 4-[9H-karbazol-9-etoksi-]ftalonitril sentezi (1). ..... 47
**Şekil 6.6:** *2*,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[9H-karbazol-9-etoksi-]ftalosiyaninatoçinko (2). ..... 47
**Şekil 6.7:** *2*,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[9H-karbazol-9-etoksi-]ftalosiyaninatokobalt (II) (3). ..... 48
**Şekil 6.8:** 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[9H-karbazol-9-etoksi-] ftalosiyaninatomangan(III) klorür (3). ..... 49
**Şekil 7.1:** 4 -[9H-karbazol-9-etoksi-]ftalonitril yapısı (1). ..... 51
**Şekil 7.2:** (1) numaralı bileşiğin $^{1}$H-NMR spektrumu. ..... 52
**Şekil 7.3** : Metalloftalosiyanin bileşiklerinin yapısı (M = Zn (2), Co (3), MnCl (4)). ..... 53
**Şekil 7.4:** ZnPc molekülünün $^{1}$H-NMR spektrumu (DMSO-$d_6$). ..... 54
**Şekil 7.5:** (2), (3), (4) nolu bileşiklerin DMF içerisindeki UV-Vis spektrumları ($6.00\times10^{-6}$M). ..... 55
**Şekil 7.6:** Farklı konsantrasyonlardaki THF içerisindeki 2 bileşiğinin agregasyon özelliği : $14 \times 10^{-6}$ (A), $12 \times 10^{-6}$ (B), $10 \times 10^{-6}$ (C), $8 \times 10^{-6}$ (D), $6 \times 10^{-6}$ (E) ve $4 \times 10^{-6}$ (F) ..... 56
**Şekil 7.7:** Farklı konsantrasyonlardaki THF içerisinde 3 bileşiğinin agregasyon özelliği : $14 \times 10^{-6}$ (A), $12 \times 10^{-6}$ (B), $10 \times 10^{-6}$ (C), $8 \times 10^{-6}$ (D), $6 \times 10^{-6}$ (E) ve $4 \times 10^{-6}$ (F) ..... 56
**Şekil 7.8:** Farklı konsantrasyonlardaki THF içerisinde 4 bileşiğinin agregasyon özelliği: $14 \times 10^{-6}$ (A),$12 \times 10^{-6}$ (B), $10 \times 10^{-6}$ (C), $8 \times 10^{-6}$ (D), $6 \times 10^{-6}$ (E) ve $4 \times 10^{-6}$ (F) ..... 57
**Şekil A. 1:** (1) bileşiğinin FT-IR Spektrumu. ..... 64
**Şekil A. 2:** (1) bileşiğinin UV- Vis Spektrumu. ..... 65
**Şekil A. 3:** (1) bileşiğinin 1H-NMR Spektrumu. ..... 66
**Şekil A. 4:** (2) bileşiğinin FT-IR Spektrumu. ..... 67
**Şekil A. 5:** (2) bileşiğinin UV-Vis Spektrumu. ..... 68
**Şekil A. 6:** (2) bileşiğinin 1H-NMR Spektrumu. ..... 69
**Şekil A. 7:** (2) bileşiğinin Farklı Çözücülerde UV-Vis Spektrumları. ..... 70
**Şekil A. 8:** (3) bileşiğinin FT-IR Spektrumu. ..... 71
**Şekil A. 9:** (3) bileşiğinin UV-Vis Spektrumu. ..... 72
**Şekil A. 10:** (3) bileşiğinin MALDI-TOF Spektrumu. ..... 73
**Şekil A. 11:** (3) bileşiğinin Farklı Çözücülerde UV-Vis Spektrumu. ..... 74
**Şekil A. 12:** (4) bileşiğinin FT-IR Spektrumu. ..... 75
**Şekil A. 13:** (4) bileşiğinin UV-Vis Spektrumu. ..... 76

**Şekil A. 14:** (4) bileşiğinin MALDI-TOF Kütle Spektrumu. ..... 77
**Şekil A. 15:** (4) Bileşiğinin Değişik Çözücülerde Alınmış UV-Vis SpektrumlarıKütle Spektrumu. ..... 78

## SİMETRİK FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU


### ÖZET

Makrosiklik bileşikler, dokuz veya daha fazla üyeli ve en az üç hetero atom içeren bileşiklerdir. Makrosiklik tetrapirol türevleri pek çok kimyasal mekanizmada yer alan porfirin türevleri ile yakın analogları olan porfirazin, ftalosiyanin ve tetrabenzoporfirinleri kapsarlar. Sitokrom ve klorofil gibi doğal bileşikler, porfirin, korrin ve ftalosiyanin gibi makrosiklik halkaların komplekslerini içerdiklerinden dolayı çok ilgi çekmektedirler. Tetrapirol makrosiklik bileşiklerin doğadaki önemi açıktır. Hem ve klorofil gibi doğal tetrapirol bileşikleri biyolojik sistemlerde, vücutta hücrelere oksijen taşınması ve bitkilerde ışık enerjisini yararlı enerjiye dönüştürmek gibi hayati roller almaktadırlar. Tetrapirol makrosiklik bileşiklerin sahip oldukları benzersiz fiziksel, kimyasal ve spektral özellikleri ile beraber yapısal özelliklerindeki çeşitlilik bu tip bileşiklere gösterilen ilginin önemli faktörleridir. Bu tip bileşiklerin doğada geniş dağılıma sahip olmaları ve yararları potansiyel uygulamalarının etkileyici bir listesini oluşturmaktadır. Ftalosiyaninler gibi sentetik tetrapirol bileşikleri doğal porfirinlere yapısal olarak benzediklerinden dolayı doğal tetrapirolik makrosiklik bileşiklerde meydana gelen fizikokimyasal özellikleri çalışma için uygun moleküler model olarak ileri sürülmüşlerdir.

Ftalosiyanin, 18-π elektron sistemine sahip düzlemsel ve aromatik bir makrohalkadır. Ftalosiyanin molekülünün merkezi, kompleks oluşumuna doğrudan katılan dört adet azot atomu ile iki imino hidrojen atomundan oluşur ve periyodik tablonun hemen hemen tüm metal iyonları ile koordine edilebilme yeteneğine sahiptir. Bu, makromolekülün çok farklı özelliklere sahip olmasını sağlar. Ayrıca aromatik bileşiklerde kolaylıkla gerçekleşebilen elektrofilik ve nükleofilik sübstitüsyon tepkimelerinin ftalosiyaninlere de uyarlanabilmesi gözönüne alındığında, oldukça fazla sayıda bileşiğin kolaylıkla hazırlanabileceği görülmektedir.

Ftalosiyaninler, optik ve kuvvetli elektronik özelliğe sahip fonksiyonel boyaların önemli bir sınıfını oluşturmaktadırlar. Heteroatomik sistemler olan ftalosiyaninler, termal kararlılıkları, kimyasal dirençleri, elektriksel, optiksel veya sıvı-kristal özelliklerinden dolayı sadece teorik alanda değil, uygulamada da büyük öneme sahiptirler. Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyaninlerin boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri depolanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızıl ötesi boyarmadde ve tek boyutlu metaller gibi pek çok uygulaması bulunmaktadır.

Periferal pozisyonlara çeşitli sübstitüentlerin eklenmesiyle ftalosiyaninlerin özellikleri değiştirilebilir. Sübstitüe olmamış ftalosiyaninler delokalize π elektron sistemlerinden dolayı üst üste istiflenerek çözünmez hale gelirler ve bu durum ftalosiyaninlerin işlenebilirliğini, türevlendirilmesini ve karakterizasyonunu kısıtlar. Hacimli grupların ligandın periferal konumlarına yerleştirilmesi ile π sisteminin moleküller arası etkileşimi azaltılarak ftalosiyaninlerin çözünürlüğü arttırılabilir. Bu nedenle alkil, alkoksi ve diğer fonksiyonel grupları taşıyan çok sayıda ftalonitril bileşiği sentezlenmiş ve siklotetramerizasyon reaksiyonlarında kullanılmıştır. Ftalosiyanin başlangıç maddelerinden biri olan ftalonitril türevleri ile, periferal-

tetrasübstitüe ftalosiyanin elde edilmek isteniyorsa 4-nitroftalonitril nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu yapılabilir. Non-periferal konumlara sübstitüsyon yapılmak isteniyorsa kullanılacak bileşikler 3-nitroftalonitril (tetrasübstitüsyon için) ve 3,6-dihidroksiftalonitrildir (oktasübstitüsyon). Burada, sodyum veya potasyum karbonat gibi bir baz varlığında DMF veya DMSO gibi kuvvetli polar bir çözücü içinde istenen nükleofili verecek asidik bir bileşik (alkol, tiyol veya aktif metilen grupları içeren bileşikler) ilave edilir. Böylelikle eter, tiyoeter ve alkil grupları üzerinden nükleofilik sübstitüsyon gerçekleşmiş olur.

Bu çalışmada periferal konumda 4-[9H-karbazol-9etoksi]ftalonitril grubuna sahip tetrasübstitüe ftalosiyanin yapıları, $^{1}$H-NMR, FTIR ve UV-Vis teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında 4-nitro ftalonitril ile 4-karbazol-9H-etanol kuru DMF içerisinde azot atmosferi altında susuz potasyum karbonat ($K_2CO_3$) varlığında 50°C' deki nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu sonucunda 4-[9H-karbazol-9-etoksi-]ftalonitril (1) bileşiği elde edilir. Sentezlenen ftalonitril türevi kloroform, THF, DMF, DMSO, aseton gibi organik çözücülerde çözünmektedir.

Sentezlenen dinitril türevinin (1) IR spektrumunda 2229 cm$^{-1}$'de C≡N gruplarına ait gerilme titreşimleri, 3049 cm$^{-1}$'de aromatik gruplara ait gerilme titreşimleri, 2944 cm$^{-1}$'de C-H gruplarına ait gerilme titreşimleri, 1248 cm$^{-1}$'de C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimleri, 1153 cm$^{-1}$'de C-N-C gruplarına ait gerilme titreşimleri gözlenmektedir. 1 bileşiğinin DMSO içinde alınan $^{1}$H-NMR spektrumu incelendiğinde aromatik sistem protonları δ 7,18 – 8,12 ppm arasında dublet ve triplet şeklinde, beklentiye uygun olarak gözlenmektedir. Alifatik protonlar ise δ 4,54 – 4,83 ppm'de beklendiği gibi triplet şeklinde görülmüştür.

Çalışmanın ikinci kısmında 1 bileşiğinin siklotetramerizasyonu ile tetrasübstitüe Zn(II), Co(II) ve Mn(III) ftalosiyanin türevleri 2, 3 ve 4 sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalonitrilin (1) uygun metal tuzları ($Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$ ve $MnCl_2$), DBN ve heksanol varlığında azot atmosferi altında 160°C'de reaksiyonu gerçekleştirilerek hedeflenen Zn(II)Pc (2), Co(II)Pc (3) ve Mn(III)Pc (4) elde edilmiştir. Ftalosiyanin sentezinde ftalonitril türevindeki C≡N gruplarına ait gerilim piklerinin kaybolması ftalosiyaninlerin oluştuğunu göstermektedir.

Çinko ftalosiyanin (2) bileşiğinin IR spektrumunda 3046 cm-1'de aromatik gruplara ait gerilme titreşimleri, 2931 cm$^{-1}$' de alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1236 cm$^{-1}$' de C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimleri, 1120 cm$^{-1}$' de C-N-C gruplarına ait gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Bu bileşiğin THF içerisinde alınan UV-Vis spekrumunda 342 nm'de B bandına, 673 nm'de ise Q bandına ait pikler gözlenmiştir. 2 numaralı ZnPc bileşiğinin DMSO-$d_6$'da alınmış $^{1}$H-NMR spektrumu, beklendiği gibi aromatik sistem protonlarını δ 7,16 – 8,19 ppm ve alifatik sistem protonlarını δ 4,81 – 5,01 ppm arasında vermiştir.

Kobalt ftalosiyanin (3) bileşiğinin IR spektrumunda 3051 cm$^{-1}$'de aromatik gruplara ait gerilme titreşimleri, 2930 cm$^{-1}$' de alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1229 cm$^{-1}$' de C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimleri, 1120 cm$^{-1}$' de C-N-C gruplarına ait gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Bu bileşiğin THF içerisinde alınan UV-Vis spekrumunda 325 nm'de B bandına, 664 nm'de ise Q bandına ait pikler gözlenmiştir. Kobalt ftalosiyanin bileşiğinin kütle spektrumunda m/z 1409 (M+H) molekül pikine rastlanmıştır.

Mangan ftalosiyanin (4) bileşiğinin IR spektrumunda 3046 $cm^{-1}$'de aromatik gruplara ait gerilme titreşimleri, 2926 $cm^{-1}$' de alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1229 $cm^{-1}$' de C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimleri, 1119 $cm^{-1}$' de C-N-C gruplarına ait gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Bu bileşiğin THF içerisinde alınan UV-Vis spekrumunda sırasıyla 334 nm'de B bandına, 724 nm'de Q bandına ait pikler gözlenmiştir. Mangan ftalosiyanin için kütle spektrometri ölçümü sonucu m/z 1442 (M+3H) ve m/z 1407 (M-Cl+3H) olmak üzere iki adet önemli pike rastlanmıştır.

Sonuç olarak yapılan bu çalışmada farklı metaller içeren ftalosiyanin türevleri sentezlenmiş ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SYMMETRIC PHTHALOCYANINES


### SUMMARY

Macrocyclic compounds have nine or more members, at least three of which are heteroatoms. Macrocyclic tetrapyrrole derivatives include porphyrins which take part in many biochemical mechanisms, together with porphyrazines, phthalocyanines and tetrabenzoporphyrins. The importance of tetrapyrrolic macrocycles in nature is obvious. Compounds such as heme and chlorophyll play such vital roles in the biological systems responsible for the transportation of oxygen to cells in the body and the transformation of light into useful energy in plants. The unique physical, chemical, and spectral properties of this class of compounds along with the diversity found in their structural features are significant factors governing their importance and wide distribution throughout the Nature and their utility in an impressive list of potential applications. Synthetic tetrapyrrolic compounds such as phthalocyanines have been proposed as convenient molecular models for the study of the physicochemical properties of naturally occurring tetrapyrrolic macrocycles including porphyrins due to their structural similarities.

Phthalocyanine is a planar and aromatic macrocycle complexes having 18- $\pi$ electronic system. The central part of the molecule consists of four nitrogens directly involving complexation, and two imino hydrogens. The core is capable of coordinating almost all metal ions and this in turn enables the macrocycle to have a broad spectrum of properties. If it is considered that electrophilic and nucleophilic substitution reactions can easily be applied to aromatic systems, phthalocyanines will also have a great range of substitution opportunities.

Phthalocyanines are one of the important class of functianal dyes which exhibit intriguing electronic and optical characteristics. Due to their thermal and chemical stability, electrical, optical or liquid-crystal properties, phthalocyanines have considerable importance not only in theoretical field, but also in many applicatians. Phthalocyanines that are completely synthetic materials are used in energy transfer,

electrophotography, optical data collection, gas sensor, liquid crystal, laser technology, one-dimensional metals as well as dyes and pigments.

The properties of phthalocyanines can be tuned by the introduction of substituents on the periphery of the molecule. Due to the properties of phthalocyanines, one can tune the molecule by the introduction of substituents on the periphery. Due to π-stacking, unsubstituted phthalocyanines are insoluble in common organic solvents which thereby limits the processability, derivatization and the characterization of this class of compounds. By introduction of bulky substituents at the ligand periphery intermolecular interaction of the π systems can be reduced, and phthalocyanines become soluble. As a consequence, a variety of phthalodinitriles bearing alkyl, alkoxy and other functional groups have been synthesized and employed in cyclotetramerization reactions. Nucleophilic substitution is more commonly performed on phthalocyanine ring, especially on the precursors. For this purpose, 4-nitrophthalonitrile (peripheral tetrasubsitution), 4,5-dichlorophthalonitrile (peripheral octasubstitution), 3-nitrophthalonitrile (non-peripheral tetrasubstitution), and 3,6-dihydroxyphthalonitrile (non-peripheral octasubstitution) are popular precursors. Sodium or potassium carbonate is the common base used in these reactions and DMF or DMSO is the polar aprotic solvent of choice. The substrates are generally alcohols, thiols or compounds having active methylene groups. As a result, the substrate is bound to the precursor on ether, thioether and alkyl groups.

Phthalocyanines were first used by Prof. Reginald P. Linstead in 1933 for describing metal and metal-free compounds and their derivative organic compounds. Besides phthalocyanines' blue and green pigment properties, they have an outstanding stability against light, excessive heat, strong acids and alkalis other than strong oxidation agents, and are insoluble in some organic solvents and water. Unsubstituted and substituted phthalocyanines are widely used as pigments and dyes.

In this work, it is aimed to synthesize and characterize 4-[9H-carbazole-9-ethoxy-] substituted metallophthalocyanines in peripheral positions. All these new coumpounds were characterized by $^{1}$H-NMR ,UV/VIS, and IR spectroscopy.

In the first part of this work, we synthesized 4-[9H-carbazole-9-ethoxy]phthalonitrile (**1**) from the nucleophilic substitution of 4-nitrophthalonitrile and 9H-carbazole-9-ethanol in the presence of $K_2CO_3$ in dry DMF at 50 °C under nitrogen atmosphere. It is soluble in many organic solvents such as THF, DMF, DMSO, chloroform, and acetone.

In the IR spectrum of compound (**1**), stretching vibration of C≡N groups appeared at 2229 $cm^{-1}$, aliphatic C-H groups are observed at 2944 $cm^{-1}$ , aromatic groups are observed at 3049 $cm^{-1}$ , C-O-C groups are observed at 1248 $cm^{-1}$ and C-N-C groups are observed at 1153 $cm^{-1}$. In the IR spectrum of 4-nitrophthalonitrile, the absorption band corresponding to $–NO_2$ vibrations disappears after its conversion into the phthalonitrile derivative (**1**).

$^1$H-NMR spectrum of compound (**1)** in DMSO-$d_6$ showed doublets and triplets between δ 7.18 – 8.12 ppm as expected for aromatic system protons. Aliphatic protons were observed between δ 4.54 – 4.83 ppm as usual triplets for the system.

In the $^1$H-NMR spectrum of compound (**1**) in DMSO-$d_6$, aromatic protons were observed at δ 7.18 – 8.12 ppm and aliphatic protons were observed at δ 4.54 – 4.83 ppm. These results support the formation of compound (**1**).

In the second part of this work, peripherally tetrasubstitued metallophthalocyanine derivatives were synthesized by the cyclotetramerization of 4- [9H-carbazole-9-ethoxy]phthalonitrile (**1**) in n-hexanol at 160 $^0$C with corresponding metal salts ($Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$) and DBN under nitrogen atmosphere resulted with the formation of metallophthalocyanine (**2**). A mixture of phthalonitrile (**1**) and $Zn(CH_3COO)_2$ in n-hexanol and DBN was stirred at 160 $^0$C under nitrogen atmosphere for 24 hours.

In the IR spectrum of Zn phthalocyanine (**2**), stretching vibrations of the aliphatic C-H groups were observed at 2931 $cm^{-1}$, stretching vibrations of aromatic groups were observed at 3046 $cm^{-1}$, stretching vibrations of C-O-C groups were present at 1236 $cm^{-1}$, stretching vibrations of C-N-C groups were observed at 1120 $cm^{-1}$. Cyclotetramerization of the dinitrile was confirmed by the disappearance of the sharp C≡N vibration at 2229 $cm^{-1}$. UV-Vis spectrum of complex (**2**) in THF exhibited intense single Q band absorption at 673 nm and B band absorption at 342 nm. $^1$H-NMR spectrum of ZnPc (**2**), recorded in DMSO-$d_6$, showed aromatic system protons between δ 7.16 – 8.19 ppm and aliphatic protons between δ 4.81 – 5.01 ppm as anticipated from the structure.

In the IR spectrum of CoPc (**3**), stretching vibrations of aliphatic C-H groups were observed at 2930 $cm^{-1}$, stretching vibrations of aromatic groups were seen at 3051 $cm^{-1}$, stretching vibrations of C-O-C groups appeared at 1229 $cm^{-1}$, stretching vibrations of C-N-C groups were present at 1120 $cm^{-1}$.UV-Vis spectrum of complex

(**3**) in THF exhibited intense single Q band absorption at 664 and B band absorption at 325 nm. Mass spectrum of CoPc yielded a molecular ion peak at m/z 1409 (M+H). In the IR spectrum of MnPc (**4**), stretching vibrations of aliphatic C-H group were observed at 2926 $cm^{-1}$, stretching vibrations of the aromatic groups were at 3046 $cm^{-1}$, stretching vibrations of C-O-C groups were observed at 1229 $cm^{-1}$, stretching vibrations of C-N-C groups were observed at 1119 $cm^{-1}$.UV-Vis spectrum of complex 4 in THF shows the Q band absorption at 724 nm and B band absorption at 334 nm. Mass spectrum of ClMnPc showed two distinguishable peaks at m/z 1407 (M-Cl+3H) and m/z 1442 (M+3H).

As a result, a novel phthalonitrile derivative and its corresponding metallophthalocyanines were synthesized and characterized in this study.

# 1. GİRİŞ VE GENEL BİLGİLER

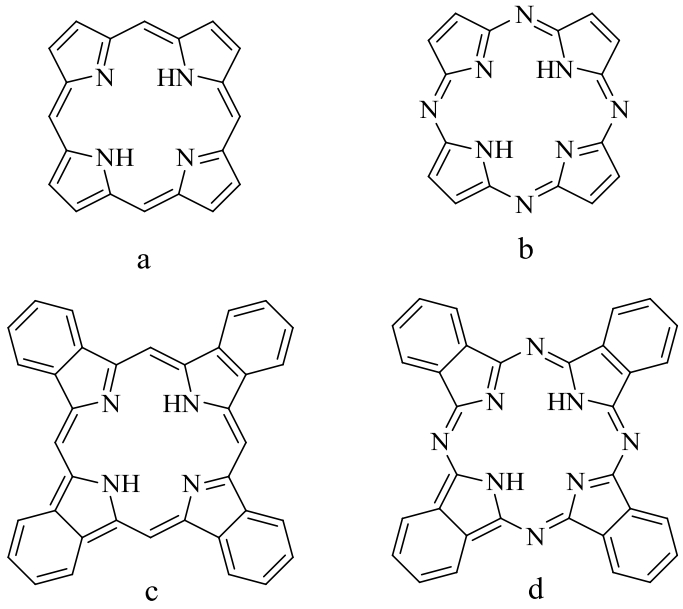
Ftalosiyanin bileşikleri tetrapirol makrohalkalı bileşikler sınıfının üyesidir. Makrohalkalı bileşikler en az dokuz atomdan oluşan ve bu dokuz atomun en az dördü heteroatom olan bileşiklerdir. Makrohalkalı bileşikler ile ilgili çalışmalar Pedersen'in taç eterleri bulması ile başlamıştır [1]. Makrohalka bileşiklerinin alt grubu olan tetrapirol bileşikler en çok incelenen gruptur.

Tetrapirol bileşiklerde pirol heteroatomları birbirinden karbon ile ayrılırsa porfirin (P) ,azot ile ayrılırsa porfirazin (Pz), azot ile ayrılan pirol heteroatomu benzen grubu içerirse ftalosiyanin (Pc) olarak adlandırılır. En basit tetrapirol türevi olan porfirinler adından da anlaşılacağı gibi bir pirol iskeleti üzerinden oluşmaktadır. Dört pirol halkasının metilen köprüleri ile birleşmesi sonucu porfirinler oluşur. Ele geçen porfirin sisteminde pirol grubunun 3 ve 4 konumlarına periferal konumlar, metilen karbonunun olduğu konuma da mezo konumlar adı verilmektedir. Porfirin sentezinde eğer metal-kalıp etkisi kullanılırsa ele geçen ürün metalli porfirin olarak isimlendirilir. Özellikle hem canlı sistemde hem de doğada metalli porfirinler önemli rollere sahiptirler. Demir-porfirin bileşiği olan hemoglobindeki Hem grubu ve magnezyum-porfirin bileşiği olan bitkilerdeki klorofil grubu bilinen iki önemli örnektir.

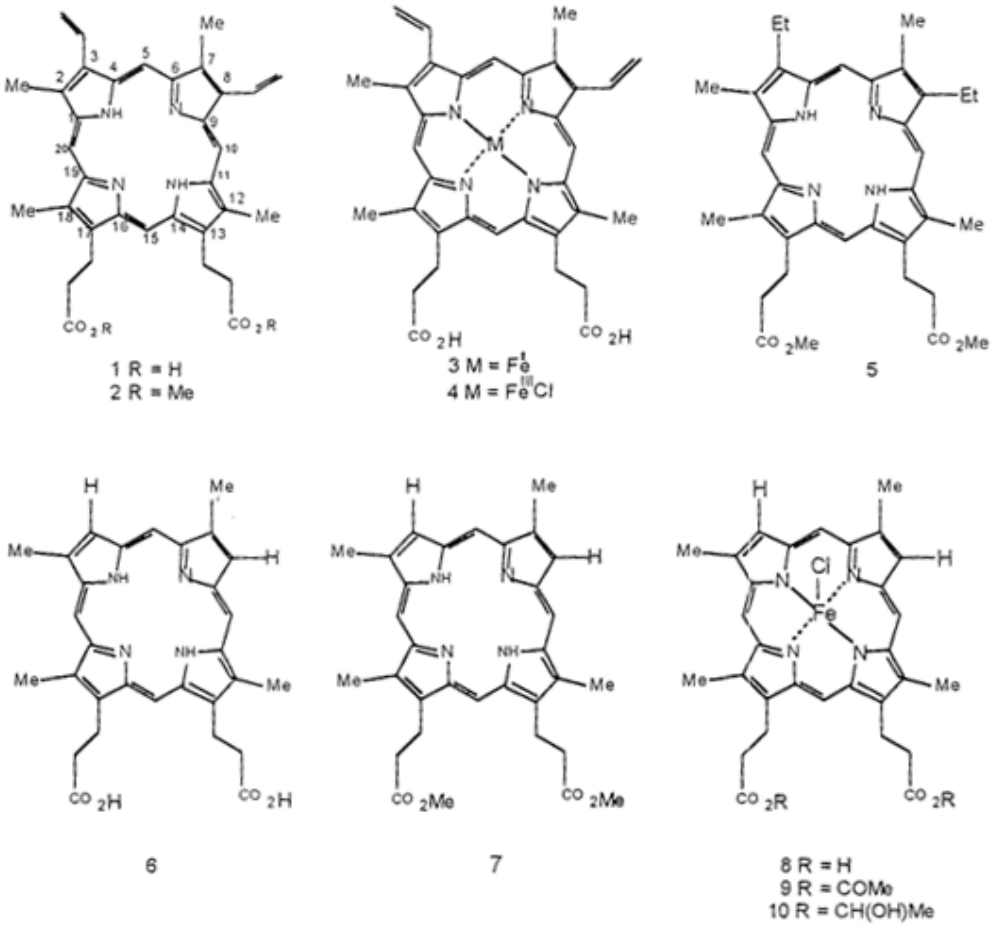
Porfirin sentezi 1935 yılında Rothemund tarafından ağzı kapalı bir tüpte ve azot atmosferi altında, pirol ile aldehitlerin metanol-piridin ortamında 90-95 °C' de 30 saat ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir [2]. Porfirinler belli dalga boylarında radyasyon enerjisi absorpladıklarından ışığa duyarlı maddeler veya ışığa karşı koruyucu maddeler olarak kullanılabilirler. Porfirin metal kompleksleri biyokimya ve koordinasyon kimyası açısından çok önemli yere sahiptirler. Bu bileşikler kana kırmızı rengini veren hemoglobin ve yapraklara yeşil renk veren klorofilin ve $B_{12}$ vitaminin yapısında bulunurlar. Porfirin ve ftalosiyaninler, temelde birbirinden farklıdırlar, porfirinler porfin molekülünden oluşurlar. Porfirinlerdeki pirol halkalarını birbirine bağlayan metilen köprülerinin yerine eğer imino köprüsü olursa elde edilecek bileşikler tetraazaporfirinler yani porfirazinlerdir. Amfoter özellik gösteren porfirazinler 18π-elektronuna sahiptirler. Porfirinlerle ftalosiyaninler

arasında özelliklere sahip olan porfirazinler genellikle boya olarak kullanılırlar. Lazer teknolojisi ve elektrooptik gibi ileri teknoloji uygulamaları da mevcuttur.

Porfirazin bileşikleri için diğer bir tanımlama "ftalosiyanin bileşiklerindeki benzen halkalarının bulunmadığı yapılar porfirazinlerdir" şeklinde yapılabilir. Bunlarda benzen halkasının yokluğu nedeniyle yalnızca periferal konumlar bulunur (pirol grubunun 3 ve 4 numaralı konumları). Burada da ftalosiyaninlerde olduğu gibi dinitril bileşikleri kullanılmaktadır. Ftalosiyaninler ise porfirinlerin yapısal tetraazatetrabenzo analoglarıdır (Şekil 1.1). Porfirinlerin sentezi, pirol ile bir aldehitin reaksiyonundan ele geçen metilen ($CH_2$) köprülü bileşiğin yükseltgenmesi reaksiyonundan faydalanmaktadır. Porfirinler ya moleküler sistemlerde doğal olarak bulunur (klorofil, hemoglobin ve B12 vitamininde bulunduğu gibi) ya da sentetik olarak üretilebilirler. Porfirazin ve ftalosiyaninler laboratuvar ortamında üretilen tamamen sentetik bileşiklerdir. Şekil 1.1'de görülen bileşiklerden a) porfirin, b) porfirazin, c) tetrabenzoporfirin ve d) ftalosiyanindir.




**Şekil 1.1:** Tetrapirol türevlerinin yapıları.




**Şekil 1.2:** Porfirin analogları.

Tetrapirol sınıfının en önemli üyesi olan ftalosiyaninlerin tarihi, fiziksel, kimyasal, manyetik özellikleri, sentez yöntemleri, kullanım alanları, metalli ve metalsiz kompleksleri ilerleyen kısımlarda açıklanacaktır.

## 1.1 Ftalosiyaninlerin Özellikleri

'Phthalocyanine' sözcüğü 'naphtha (kaya yağı)' ve 'cyanine (koyu mavi)' sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir. Sentetik bir makrohalkalı bileşik olan ftalosiyaninler 20.yüzyılda keşfedilen ilk yeni kromofor türevler olmakla beraber ilk kez 1907 yılında Londra'daki South Metropolitan Gas Company şirketinde çalısan Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak ortaya çıkması sonucu bildirilmiştir [3]. 1927 yılında ise Fribourg Üniversitesi'nde çalışan De Diesbach ve Von der Weid o-dibromobenzen ile bakır siyanürü (CuCN) geri soğuyan piridin altında reaksiyona sokarak benzenin nitrillerini yapmaya çalışırken %23 verimle mavi renkli çok kararlı bir ürün elde etmiştir [4]. Tüm bu

çalışmalardan sonra Hindsight ilk yan ürünün metalsiz ftalosiyanin, ikinci yan ürünün ise bakır (II) ftalosiyanin olduğunu bulmuştur. Ftalosiyaninler, 1928 yılında Imperial Chemical Industry şirketi tarafından İskoçya'da yanlışlıkla sentezlenmelerinden itibaren plastik, kumaş, metal yüzeylerin renklendirilmesi ile boyar madde olarak endüstride yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar [5].

1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketinde endüstriyel olarak ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid üretilirken reaksiyon ortamında mavi-yeşil renkli bir safsızlık görülmüştür. Yapılan incelemelerde bu safsızlığın reaktörün cam astarındaki bir çatlaktan dış demir gövdeye sızan ftalimidin demirle yaptığı bir ürün olduğu ve çok kararlı, çözünmeyen pigment özelliği taşıdığı görülmüştür ve bu ürün daha sonra demir ftalosiyanin (FePc) olarak belirlenmiştir. Ftalosiyaninin ilk sentezinden bir süre sonra metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin yapıları incelenmiş ve 1929 yılında Linstead'ın incelemeleri ve daha sonra Robertson'un X-ışını çalışmalarının sonucunda kesinlik kazanmıştır [6-7]. Ftalosiyaninlerin periyodik tablodaki bir çok elementle kompleks oluşturabilmesi ve çok çeşitli kullanım alanlarının olması nedeniyle günümüze kadar inorganik kimyanın önemli çalışma konusu olmuştur.

- Ftalosiyaninler dört iminoizoindol biriminden oluşan halkadaki (4n+2) kuralına uyan 18 π elektron sistemi, morötesi (UV) spektrumda 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur.

- Ftalosiyaninler hem kimyasal hem de termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400–500 ºC'ye kadar büyük bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda ise metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 ºC'den önce bozunma göstermez.

- Bütün ftalosiyaninler kuvvetli oksitleyici reaktiflerle ($HNO_3$ ve $KMnO_4$) yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşür. Fakat kuvvetli yükseltgenlerin (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makrohalka bozunur.

- Bozunmadan süblimleşmeleri ve kolay kristallenebilmeleri sayesinde çok saf ürünler elde etmek mümkündür.

- Yükseltgen olmayan asitlere, bazlara, ve indirgenlere karşı dayanıklıdır.

- Periferal konumlara çesitli sübstitüentlerin ve koordinasyon boşluğuna değişik metallerin eklenmesiyle farklı özellikler kazandırılır.

### 1.1.1 Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri

Ftalosiyaninlerin periferal veya non-periferal pozisyonundaki gruplar ve çekirdeğinde bulunan merkez atom, sonuç molekülün kimyasal özelliklerinde büyük rol oynar. Metal iyonun çapı ftalosiyaninin merkezindeki boşluğa ya da diğer bir deyişle oyuğa uygun ise kararlı bileşik oluşur. Metal iyon çapı oyuktan büyük ise halkaya giremez, oyuktan küçük ise halkaya tutunamaz ve merkez atomu kolaylıkla ayrılabilir. Boşluk çapının büyüklüğü 1.3 Å'dur.

Ftalosiyaninler aromatik o-dikarboksili asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden hazırlanabilirler. Burada karboksil grupları doymamış aromatik gruba doğrudan bağlı değilse ftalosiyanin sentezi mümkün olmaz. Bunun yanında ftalosiyanin sentezi için gerekli diğer bir şart karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunmasıdır.

Metalli ftalosiyaninler daha çok siklotetramerizasyon ile template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril ve diiminoizoindolinden elde edilebilir. Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki grupta incelenebilirler. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundururlar ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyonu sonucunda metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Nitrik asit hariç diğer anorganik asitlerle muamele sonucunda yapıları değişmez. 1-Kloronaftalen, kinolin gibi çözücülerin sıcak hallerinde kısmen çözünür. Vakumda yüksek sıcaklıklarda bozunmadan süblimleşirler.

Metal içeren ftalosiyaninlerin eldesinde ortamdaki metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenle metalsiz ftalosiyaninlerin ürün verimi metal içeren ftalosiyaninlere göre daha düşüktür.

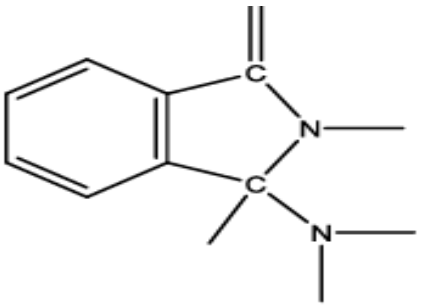
Ftalosiyaninin kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde, merkez atomunun rolü büyüktür. Metalin iyon çapının ftalosiyaninin ortasındaki oyuk çapına uygun olması kararlılığı etkilemektedir. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metal iyon çapı 1,35 Å olan bosluk çapından küçük ya da büyük olduğunda ise metal atomları kolaylıkla ayrılır.

Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, fiziksel ve kimyasal özellikleri periferal konumdaki substitüentlerle değiştirilebilir. Substitüentler uzun zincirli ve hacimli ise

çözünürlüğü artırılabilirler [8, 9, 10]. Ftalosiyaninlerin en çok karşılaşılan sorunu suda çözünmemeleridir. Bu durumdan kurtulmak için iyonik substituentler bağlanır. Periferal konumdaki sübstitüe gruplar sayesinde sülfonik asit veya karbonik asit gibi gruplarla suda çözünür hale getirilir [11]. Bu tür bir sentez yöntemiyle elde edilen ftalosiyaninlerde ise izomer karışımları oluşmakta ve izomer ayırması da oldukça güç veya mümkün olamamaktadır. İzomer karışımından etkilenmemek için, periferal pozisyonda grup içermeyen, fakat metal üzerinde eksenel olarak koordine olmuş, suda çözünürlük sağlayan gruplar içeren, ftalosiyaninlerin sentezi gerçekleştirilmiştir [12].

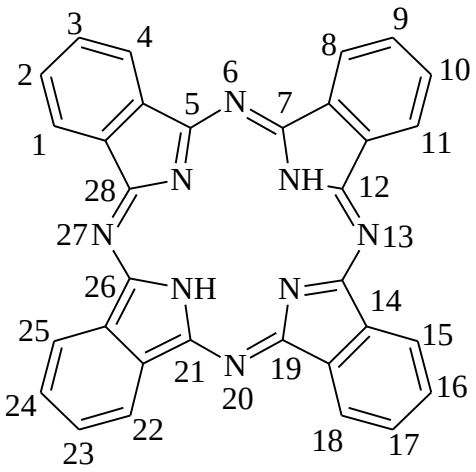
Metal ftalosiyaninler yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör görevi yapar. Örneğin; demir ftalosiyanin varlığında benzaldehit hava ile benzoik aside oksitlenebilir. Kobalt ftalosiyanin, sülfit atıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleme aracı olarak kullanılır. Demir, kobalt, vanadyum ftalosiyaninler benzin içindeki kükürtlü bileşiklerin giderilmesi işleminde sülfürü oksitleyerek kolayca uzaklaştırılmasını sağlar.

Ftalosiyaninler 1,3 pozisyonunda aza köprüleri ile birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π-elektronuna sahip aromatik ve düzlemsel makrosiklik yapılardır (Şekil 1.2).




**Şekil 1.3:** İzoindol yapısı.

Şekil 1.3'te gösterildiği gibi ftalosiyaninler periferal ve non –periferal olmak üzere iki aktif bağlanma konumuna sahiptirler. Bu uç konumlara farklı sübstitüentler eklenerek farklı tip ftalosiyaninler elde edilebilir. Substituentlerin periferal veya non-periferal gruplara bağlanması çözünürlük ve spektroskopik özelliklerini doğrudan etkiler. Şekil 1.3'te numaralandırılmış ftalosiyanin bileşiğinde 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 konumları non-periferal olan konumlar, 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 konumları ise periferal konumlar olarak tanımlanırlar.



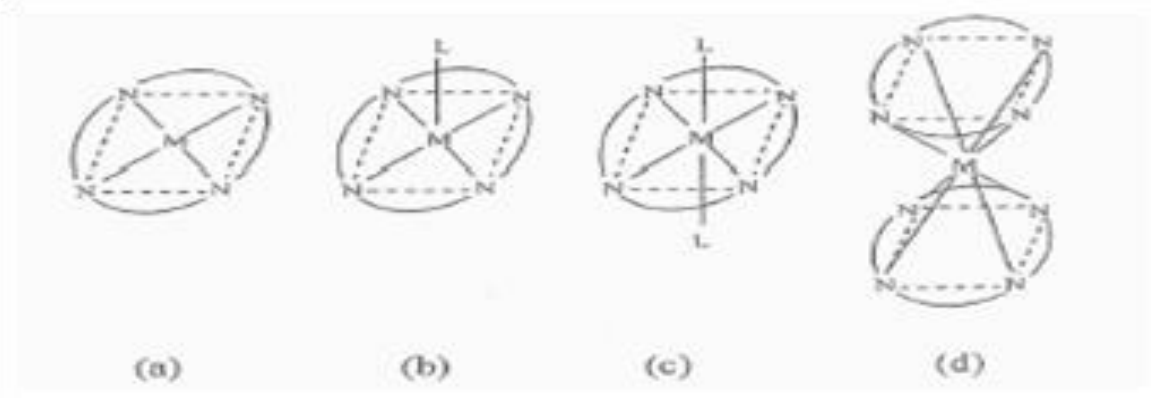

**Şekil 1.4:** Ftalosiyaninlerin numaralandırılması.

Bu numaralandırmaların dışında 1,4 veya 2,3 gibi sübstitüsyon çiftlerinden birisinin hidrojen, birisinin sübstitüent olduğu durumlarda "tetrasübstitüsyon", ikisi de sübstitüent olduğunda "oktasübstitüsyon" olarak tanımlanmaktadır. Ftalosiyaninlerin fiziksel, kimyasal ve elektronik özellikleri uygun sübstitüent ve fonksiyonel grupların moleküle katılmasıyla modifiye edilerek uygulama alanları arttırılmaktadır. Başlangıç maddesi olarak 4-nitroftalonitril kullanılarak periferal-tetrasübstitüe ftalosiyanin, 3-nitroftalonitril kullanılarak non-periferal tetraftalosiyanin, 4,5-dikloroftalonitril kullanılarak oktasubstitüe ftalosiyanin, 3,6 dihidroksiftalonitril kullanılarak non-periferal oktasustitüe ftalosiyanin elde edilebilir.

### 1.1.2 Ftalosiyaninlerin fiziksel özellikleri

Ftalosiyaninler heteroaromatik π -konjuge sistemi nedeniyle şiddetli π-π* geçişleri gösterirler. Bu yüzden genellikle mavi ve yeşil renkli bileşiklerdir. Merkez atomları ftalosiyaninlerin renginin değişmesine sebep olmaktadır. Gül ve Hamuryudan grubu tarafından yapılan okta-hekziltiyo sübstitüe titanyum ftalosiyaninin rengi kahvedir [10]. Mangan (III) ftalosiyaninlerinde renginin kırmızı-kahve renkte olduğu tespit edilmiştir [13]. Ftalosiyaninler genellikle dört koordinasyonlu kare düzlem kompleksler oluşturmaktadır [14, 15, 16]. Yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile kombinasyonu, kare tabanlı piramit veya oktahedral yapıyla sonuçlanır. Genellikle birinci sıra geçiş metalleri kare düzlem kompleksler oluştururlar, çünkü ftalosiyanin bileşiğinin merkez kısmında 4 adet pirol azotundan kaynaklanan boşluğa, diğer bir deyişle oyuğa yerleşebilecek kadar çapa sahiptirler [8, 17]. Diğer metallerin iyon çapları büyük olduğundan oyuğun içine tam olarak yerleşemez ve bu

yüzden karepiramit ya da oktahedral kompleksler oluştururlar. Koordinasyonu tamamlamak için eksenel ligand olarak su, klor veya piridin koordine olmaktadır [18].




**Şekil 1.5:** Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi.

a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu

b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu

c) Oktahedral, altı koordinasyonlu

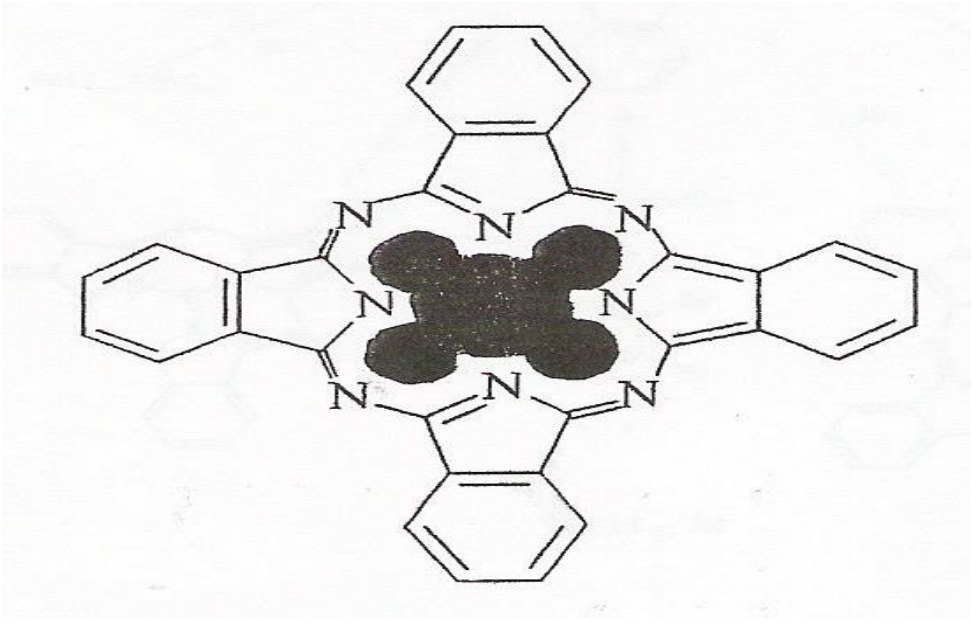
d) Sekiz koordinasyonlu

Ftalosiyaninlerin 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 değerliği yan yana düzlemsel olmalıdır. 4 koordinasyonlu Be, Mn, Fe ve Co türevleri de kristallerde düzlemsel simetri gösterirler. $CoCl_2$'deki kobaltın ve berilyum ftalosiyaninlerin düzlemsel konfigürasyonları, ftalosiyanin kafesinin yapısal kararlılığını gösterir.

Bakır ve kobaltı ftalosiyaninlerden uzaklaştırmak için % 25-65 $H_2SO_4$ ve 25-70 °C de yapılan muamele sonucunda çözeltilerde metal derişimleri $0.6\text{-}92x10^{-5}$ M olarak (5-100 saatlik bekletildikten sonra) bulunmuştur. Ftalosiyaninlerin bozunması, artan $H_2SO_4$ konsantrasyonu ile artar. Maksimum %80 $H_2SO_4$ çözeltisinde ftalosiyanin yarılanma zamanı 0 °C'de 1.1 saat ve 50° C'de 0.0042 saattir. Asit konsantrasyonu daha fazla artırılırsa bozunma hızı çabucak azalır. Örneğin; %98 $H_2SO_4$'te 50 °C'de yarılanma zamanı 140 saattir. Metalli ftalosiyaninlerin dissosiasyonunda stabilite şu sıraya göre artar:

ZnPc<CuPc<CoPc<NiPc<CuPcCl15<Al($HSO_4$)Pc.

Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin ticari yönden önemli olan iki tip kristal yapısı vardır; α-yapısı ve ß-yapısı. Bu ikisi arasında çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık farkı vardır. ß-yapısı, α-yapısına kıyasla daha kararlıdır. Bu yapılar x-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilir. Metastabil α-yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asidi içinde çözünmüş ftalosiyaninin hızla seyreltilmesi ile α-yapısının çökmesi bu olaya örnek olarak verilebilir. Daha kararlı olan ß-yapısı ise sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. Ayrıca, α-yapısı 200°C ve daha yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse ß-yapısı elde edilir. Porfirin [19] ve sübstitüenti bulunmayan CoPc [20] moleküllerinde pirolik α, ß - karbon bağının ß,ß-karbon bağından oldukça uzun olduğu X-ısını analizleriyle saptanmıştır. Böylece, π elektronlarınca zengin olan ftalosiyanin ligandının rezonans özelliği belirlenmiştir. Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerde benzen halkaları benzenoid yapıdadır. Makrohalka 16 atomu ve 18 π elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik yapıdadır. İki proton ya da bir metal iyonu bağlanması makrohalkanın nötralliğini sağlar (Şekil 1.5).

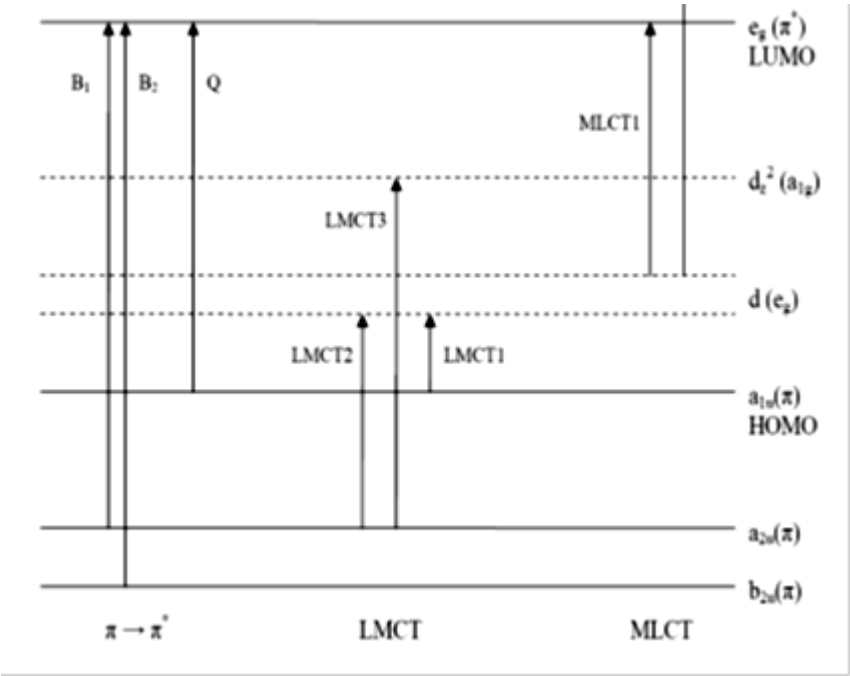



**Şekil 1.6:** Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı.

## 1.2 Ftalosiyaninlerin Spektroskopik Özellikleri

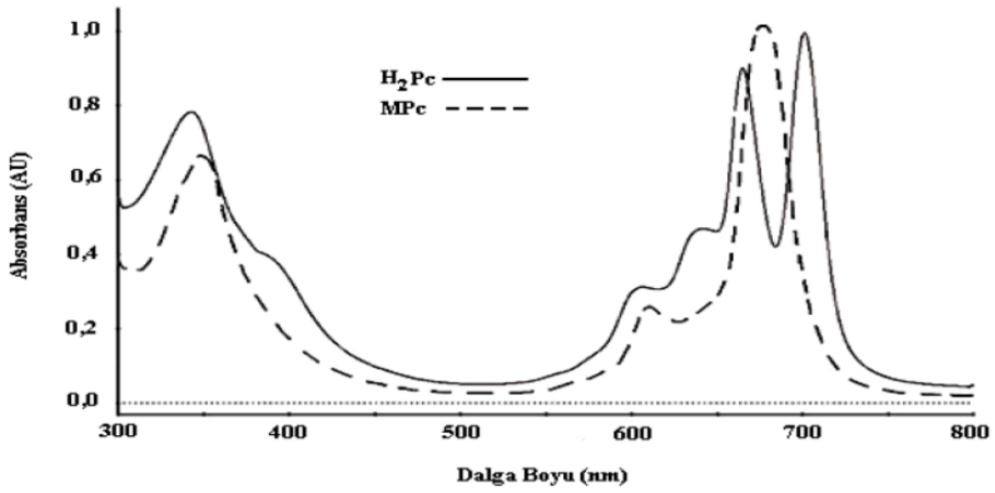
### 1.2.1 Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları

Ftalosiyanin bileşiklerinin UV/Vis spektrumunda iki adet karakteristik pik gözlenir. Hatta bu işlem basitçe ftalosiyanin bileşiğinin oluşup oluşmadığını kontrol etmek veya ftalosiyanin bileşiğinin metalsiz mi yoksa metalli mi olduğunu anlamak için kullanılabilir. Metalsiz ftalosiyaninler moleküler simetriden dolayı ikiye yarılmış çift band halinde gözlenir, metalli ftalosiyaninler tek ve daha şiddetli band verir [21]. Bu yüzden metalli ve metalsiz ftalosiyaninler 670-720 nm arasında karakteristik spektrumlarıyla tanınırlar. Birinci pik, 300-400 nm civarında gözlenmekte olup B bandı veya Soret ile 330-230 nm aralığında N ve L bandları şeklindedir [22]. İkinci pik ise 650-700 nm arasında çıkar ve Q bandı olarak bilinir. Q bandının özelliği, molekülün simetrisine göre biçimlenmesidir. Örneğin $D_{4h}$ simetrisindeki molekülde tek bir pik gözlenirken, $D_{2h}$ simetrisinde ikili pik gözlenir. B ve Q bantlarının ftalosiyanin bileşiğinin kompleks özelliğinden ziyade kendisine ait olduğunu belirtmekte fayda vardır, çünkü metal-atom etkileşiminde oluşan d-d geçişlerinin soğurma değerleri en fazla 1000 dolaylarında olmaktadır. Gözlenen bu bantların, çok daha yüksek soğurma değerleri vermeleri nedeniyle $\pi$-$\pi^*$ geçişlerinden ileri geldiği bilinmektedir. Schaffer tarafından geliştirilmiş Hückel hesapları kullanılarak tipik bir metalli ftalosiyaninin elektronik molekül yörünge yapısı haritalanmıştır. $a_{1u}$ simetrisindeki en yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO) $e_g$ simetrisindeki en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO) $\pi$-$\pi^*$ geçişiyle Q-bandı absorpsiyonu oluşur Şiddetli Q bandı temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki $\pi$-$\pi^*$ geçişinden kaynaklanır. B (SORET) bandı ise $a_{2u}$ ya da $b_{2u}$ orbitali ile $e_g$ orbitali arasındaki geçişten kaynaklanır (Şekil 1.6). Düzlemsel metalli ftalosiyaninlerin $D_{4h}$ simetrisine göre daha düşük $D_{2h}$ simetrisiyle metalsiz ftalosiyaninin LUMO yörüngesi $Q_x$ ve $Q_y$ durumlarını oluşturur ve Q-bandı ikiye ayrılır. Tetrabütilamonyum hidroksit gibi kuvvetli bir baz kullanılarak metalsiz ftalosiyanin protonları uzaklaştırılıp $D_{4h}$ simetrisinde $Pc^{2-}$ anyonu oluştuğunda Q-bandının ikiye ayrılması yok olur. Metalli ftalosiyaninlerin Q-bandının yeri de merkez metal iyonuna bağlı olarak biraz değişebilir.




**Şekil 1.7:** MPc' lerin enerji diyagramı.

Genel olarak molekülün simetrisi Q bandının şeklini belirlemede etkilidir ve non-periferal sübstitüsyonun Q bandının pozisyonu üzerinde etkisi periferal pozisyona göre daha büyüktür. $D_{4h}$ simetrisindeki metalli Pc' lerde tek bir absorpsiyon piki görünürken, indirgenmiş $D_{2h}$ moleküler simetriye sahip metalsiz Pc' lerde Q bandı x ve y yönünde polarize olduğundan ikiye yarılır [23] (Şekil 1.7).




**Şekil 1.8:** MPc ve $H_2Pc$ için tipik elektronik absorpsiyon spektrumları.

### 1.2.2 Ftalosiyaninlerin IR spektrumları

Ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumlarında gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize

edilmesi güçleşmektedir [24]. Metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmemektedir. Önemli bir fark ftalosiyaninin iç kısımındaki–NH titreşimlerinden kaynaklanır. Ftalosiyaninler gibi kararlı IR absorplayıcı boyalar az bulunurlar ve 800–1100 nm aralığındaki dalgaboylarında ışık oluşturan ucuz yarı iletken lazerlerden gelen ışığı absorplama yetenekleri yüzünden teknolojik olarak önemlidirler. Metalsiz ftalosiyaninler, metalli ftalosiyaninlerden farklı olarak 3290 $cm^{-1}$ civarında N-H gerilme titreşim bandı görülür [25]. Genellikle metalli ftalosiyaninlerin IR spektrumları birbirine benzerlik göstermektedir. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin IR spektrumunda aromatik halkadan dolayı karakteristik bantlardan C-H gerilme bandı 3000-3050 $cm^{-1}$ civarında, C-C gerilme titreşim bandı 1450-1600 $cm^{-1}$ civarında ve düzlem dışı C-H eğilme bantları 750-800 $cm^{-1}$ arasında görülmektedir.

### 1.2.3 Ftalosiyaninlerin $^{1}$H NMR spektrumları

Ftalosiyaninlerin $^{1}$H-NMR spektrumlarında makrosiklik π sistemden dolayı geniş diamanyetik halka akımı gösterdigi bilinir. Ftalosiyaninlerde aromatik halkanın pikleri düşük alanda görülür. Düzlemsel ftalosiyaninlerin $^{1}$H-NMR spektrumu agregasyondan dolayı farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonları geniş kayma gösterir. Agregasyon, 1,4 pozisyonunda uzun yan zincirler veya eksenel ligandların ilavesi ile önlenebilir [21]. Ftalosiyaninlerin $^{1}$H-NMR spektrumu sübstitüe gruplar içerip içermemesine göre farklılık gösterir. Sübstitüe grup içermeyen ftalosiyaninlerde periferal ve non-periferal konumlardaki protonların şiddeti aynıdır. Ayrıca tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin sinyalleri spektrumda oktasübstitüe ftalosiyaninlere göre daha yayvandır. Bunun nedeni okta-sübstitüe ftalosiyaninler tek bir izomerden oluşurken tetrasübstitüe ftalosiyaninler izomer karışımı halinde bulunmaktadırlar.

## 1.3 Ftalosiyaninlerin Spektral Özelliklerini Etkileyen Faktörler

### 1.3.1 Merkez metal atomu

Ftalosiyanin molekülü periyodik sistemdeki birçok metalle kompleks verdiğinden dolayı, çok çeşitli kompleksler için çok sayıda spektral veri bulunmaktadır. Merkez metal atomunun oksidasyon basamağı veya değişimi birçok ftalosiyanin molekülünde Q bandının pozisyonunu önemli ölçüde değiştirmemiştir. Fakat merkez metal atomu birden fazla makrosiklik halkayı birbirine bağlamada köprü rolü

üstleniyorsa Q bandının pozisyonunu etkileyebilir. Grup 15 elementlerinin (fosfor, antimon, bizmut) komplekslerinde önemli ölçüde bir kırmızıya kayma gözlenmiştir [26]. Ayrıca ftalosiyanin molekülünün düzlemselliğinden sapmasına neden olacak şekilde merkez metal atomuna bağlı olarak Q bandında kayma olabilir.

### 1.3.2 Çözücü

Ftalosiyaninlerin çözelti ortamındaki monomer-dimer dengesini çözücü türü belirlemektedir. Polar çözücülerin kullanılması durumunda agregasyon arttığı için Q bandının solunda bir omuz oluşur ve dolayısıyla Q bandının şiddetinde belirgin bir azalma görülür. Kloroformla karşılaştırıldığında n-heksanda agregasyon daha fazladır. Bunun nedeni n-heksanın düşük dielektrik sabitine sahip olması ve ftalosiyaninler arasında zayıf bir perdeleme etkisi göstermesidir. Q bandı diklormetan gibi polar çözücülerde maviye kayarken, benzen gibi polar olmayan çözücülerde kırmızıya kaymaktadır.

Sübstitüe olmuş PcSi-O-SiPc türevlerinin spektrumlarında da çözücü etkisi söz konusudur. Dimerin Q bandındaki yarılma diklormetan gibi aromatik olmayan çözücülerde daha fazla iken, benzen gibi aromatik çözücülerde daha azdır.

### 1.3.3 Agregasyon

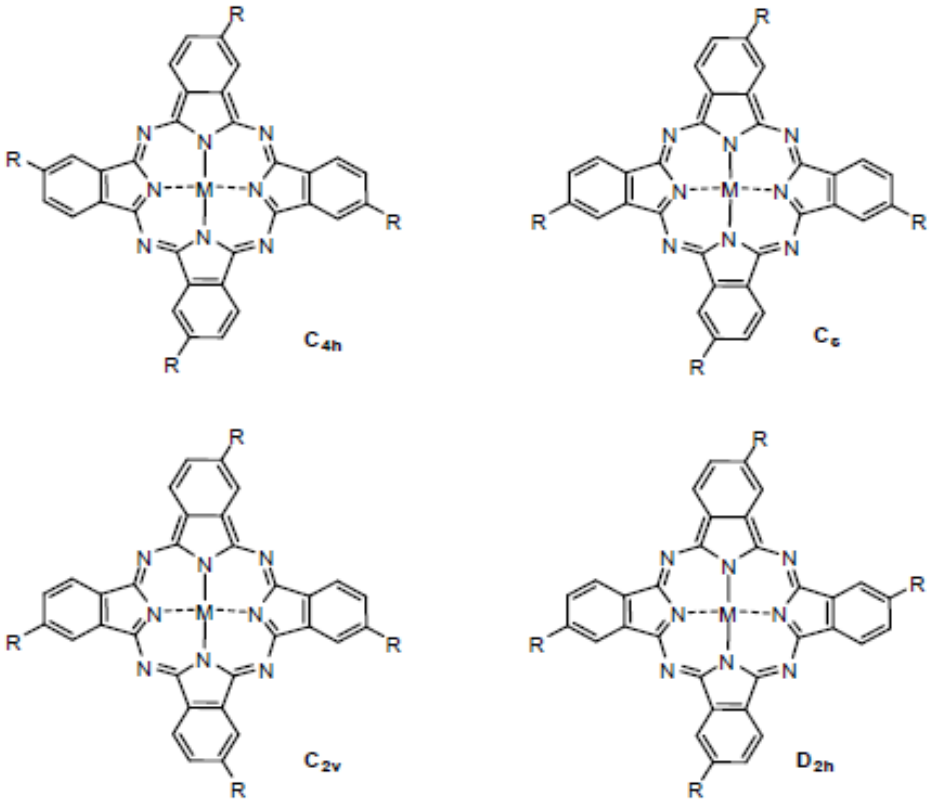
Agregasyon genellikle çözelti içerisindeki moleküllerin kümeleşmesi (birleşmesi) sonucunda gözlenmektedir. Ftalosiyaninler üzerine yapılan ilk çalışmaların büyük bir kısmı ya kristal yapıda çözünür olmayan ya da kristal yapıda olmayıp az da olsa çözünür olan ftalosiyanin bileşiklerinin (lityum veya magnezyum ftalosiyanin gibi) karakterizasyonu üzerine olmuştur. Bu karakterizasyon işlemleri çözücüsüz ortamda yapıldığından dolayı, ftalosiyanin bileşiklerinin agregasyon özellikleri ilk zamanlarda fark edilmemiştir. Bu durum çözünür ftalosiyanin bileşiklerinin elde edilip, spektroskopik olarak incelenmesine başlanıncaya kadar devam etmiştir. İlk çözünür ftalosiyanin bileşikleri periferal olarak sülfonik asit sübstitüe suda çözünür ftalosiyaninler olmuştur. Bu gelişme ftalosiyaninleri 1900' lerin başlarından itibaren üzerinde çok sayıda çalışma yapılan ve agregasyon özellikleri bilinen iyonik boyalar ailesine dahil etmiştir. Ftalosiyanin boyalarının simetri, metal-kompleks oluşturmaları ve görünür bölgede dar ve kuvvetli elektronik geçiş göstermeleri gibi benzersiz özelliklere sahip olmaları ftalosiyaninleri agregasyon çalışmaları için ilginç bileşikler haline getirmiştir.

İdeal bir foto algılayıcı olarak kullanılacak olan ftalosiyanin türevleri suda iyi çözünür özellik göstermeleri, yakın IR (650-750nm) bölgesinde kuvvetli absorbsiyon yapmaları, singlet oksijen üretimi için daha yüksek bir etkiye sahip olmaları ve yüksek kararlılık göstermeleri gerekir. Fakat foto algılayıcı olarak kullanılması istenilen ftalosiyaninlerin en önemli dezavantajı çözeltilerde agregasyon eğilimleri göstermeleridir. Agregasyon eğilimi hem ftalosiyaninlerin sudaki çözünürlüğünü azalmasına hem de floresans ve singlet oksijen kuantum veriminin düşmesine sebep olmaktadır. Agregasyondan dolayı ftalosiyaninlerin UV/Vis spektrumları çözücü konsatrasyonuna bağlı olarak farklılıklar gösterir. Yüksek konsantrasyonda ve polaritesi fazla olan çözeltilerde agregasyon oluşur. Polar çözücülerin kullanılması durumunda agregasyon arttığı için Q bandının solunda bir omuz oluşur ve dolayısıyla Q bandının şiddetinde belirgin bir azalma görülür.

### 1.3.4 Simetri

Metalli ftalosiyaninlerden metalsiz ftalosiyaninlere geçişte simetrinin azalması ($D_{4h}$' dan $D_{2h}$' e geçiş) ve LUMO'da dejenerasyon olması sonucu metalsiz ftalosiyaninlerde Q bandında yarılma gözlenmektedir. Bu nedenle metalsiz ftalosiyaninler eşit çift bant verirken, metalli ftalosiyaninler tek ve daha şiddetli bir bant verirler.

Protonlanmamış ftalosiyaninler $D_{4h}$ simetrisindedirler. Mezo pozisyonundaki azotlardan birinin protonlanması halinde simetri $D_{4h}$' dan $C_{2h}$' a düşeceğinden Q bandında yarılma ve aynı zamanda batokromik kayma gözlenir. N atomlarının ikisinin veya üçünün protonlanması durumunda ise molekülün simetrisi sırasıyla $C_{2v}$ ve $D_{2h}$' a dönüşür. Dördüncü azot atomunun da protonlanması ise tekrar simetrinin $D_{4h}$' a dönmesine neden olur [18]. Tetrasübstitüe ftalosiyaninler $D_{2h}$, $C_{4h}$, $C_{2v}$ ve $C_s$ simetrilerinde dört izomer karışımı olarak sentezlenirler (Şekil1.8). Kromatografik teknikler sayesinde bu 4 izomer ayrılabilir ancak düşük verimde elde edilirler. Bu izomerler kristal düzeni olumlu yönde etkileyerek çözünürlüğü arttırır.




**Şekil 1.9:** Tetrasübstitue ftalosiyanin yapısal izomerleri.

### 1.3.5 π-Konjugasyonu

Ftalosiyaninlerde π-konjugasyonunun artması Q bandının kırmızıya kaymasına neden olmaktadır. Naftalosiyaninler ftalosiyaninlerle karşılaştırıldığında kırmızıya kayma söz konusudur. Fenoksi sübstitüe MPc' lerde çözelti ortamında fenil halkasının ftalosiyanin halkası ile eş düzlemli olması π sisteminde genişlemeye neden olduğundan kırmızıya kayma gözlenir. Ftalosiyanin halkasındaki benzen halkalarının yerine tiyadiazol geçtiğinde Q bandında π eksikliğinden dolayı maviye geçtiği takdirde ise imidazol ilave edilmiş üründe maviye kayma daha fazladır. Ftalosiyanin halkasındaki benzenlerin yerine tiyofen geçtiğinde ise batokromik kayma gözlenmektedir.

Kobayashi, ftalosiyanin molekülünde bulunan benzen halkalarındaki C atomları yerine N atomları geçmesi halinde hem Q hem de B bandında daha düşük dalga boylarına kaymanın gerçekleşeceğini göstermiştir. N atomlarının sayısı arttıkça π-konjugasyonu azalmaktadır. Fakat benzende bir azot atomu varken ikinci azot atomu ile sübstitüsyon birincisi kadar etkili olmamaktadır. Ftalosiyaninlerde π sisteminin

simetrik genişlemesi Q bandını yarılmaya neden olmadan kırmızıya kaydırırken, simetrik olmayan genişlemelerde Q bandında yarılma gözlenir [27].

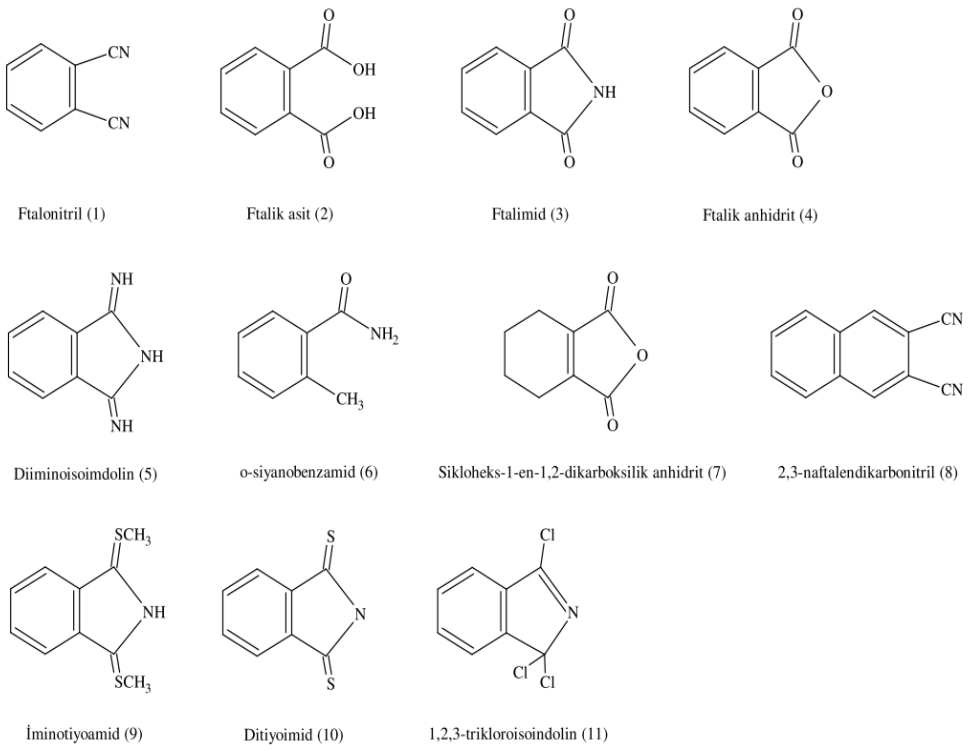
## 1.4 Ftalosiyaninlerin Manyetik Özellikleri

Birbirine komşu radikal konumları olan polimerler ve birçok organometalik kompleksin de içinde bulunduğu sistemler incelenmiştir. Bazı paramanyetik metalli ftalosiyaninlerin katı fazlarında ferromanyetik molekül içi etkileşimler görüldüğü bildirilmiştir. MnPc'in β- kristal sekli kritik sıcaklığın üstünde yalnız paramanyetik özelliği gösteren bir ferromıknatıstır. MnPc ve tetrasiyanoeten ferromanyetik yük aktarım kompleksi oluşturur [28]. β-CuPc'in kristal yığınlarında tek boyutlu manyetik etkileşimler incelenmiştir [29]. Diklorometan kristallendirme çözücüsü olarak kullanıldığında elde edilmiş kristal şeklindeki ftalosiyanin sandviç komplekslerinde de tek boyutlu ferromanyetik zincirler belirlenmiştir. Sodyum metali ile indirgenmiş ftalosiyaninler manyetik özellikler gösterir. Kısmen pirolizlenmiş MnPc, FePc ve CoPc de aynı özellikleri gösterir ve kritik sıcaklıkları diğer organik sistemlerdekinden daha yüksektir.

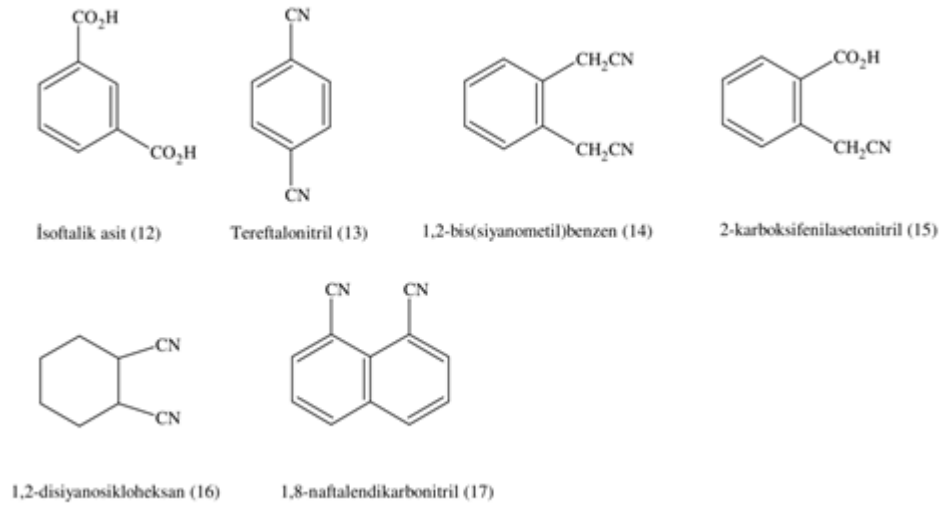
## 1.5 Ftalosiyaninlerin Sentezi

Ftalosiyaninlerin sentezi için en çok kullanılan yöntemlerden biri "siklotetramerizasyon" olup yüksek sıcaklıklarda tetramerleşerek ftalosiyanin makrohalkasını oluşturmaktır. Birçok o-disübstitüe benzen türevleri metalsiz ftalosiyanin eldesinde baslangıç maddelerini oluşturur. Fakat birçok laboratuar sentezlerinde ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Metalsiz ftalosiyaninler ftalonitrilin siklotetramerleşmesiyle solventle veya solventsiz gerçekleştirilir. Pentan-1-ol veya 2-(dimetilamino)etanol gibi hidrojen verici solventler sıklıkla kullanılır.

Ürün verimini arttırmak için kullanılan DBU/DBN (1,8-diazobisiklo[5.4.0]undes-7-en veya1,5-diazobisiklo[4.3.0]non-5-en) ya da susuz $NH_3$ gibi bazik katalizörler ftalonitrilin bir eriyik fazda ya da çözücü içinde siklotetramerleşmesinde etkili maddelerdir [18].




**Şekil 1.10:** Ftalosiyanin sentezi için kullanılabilecek temel başlangıç maddeleri.



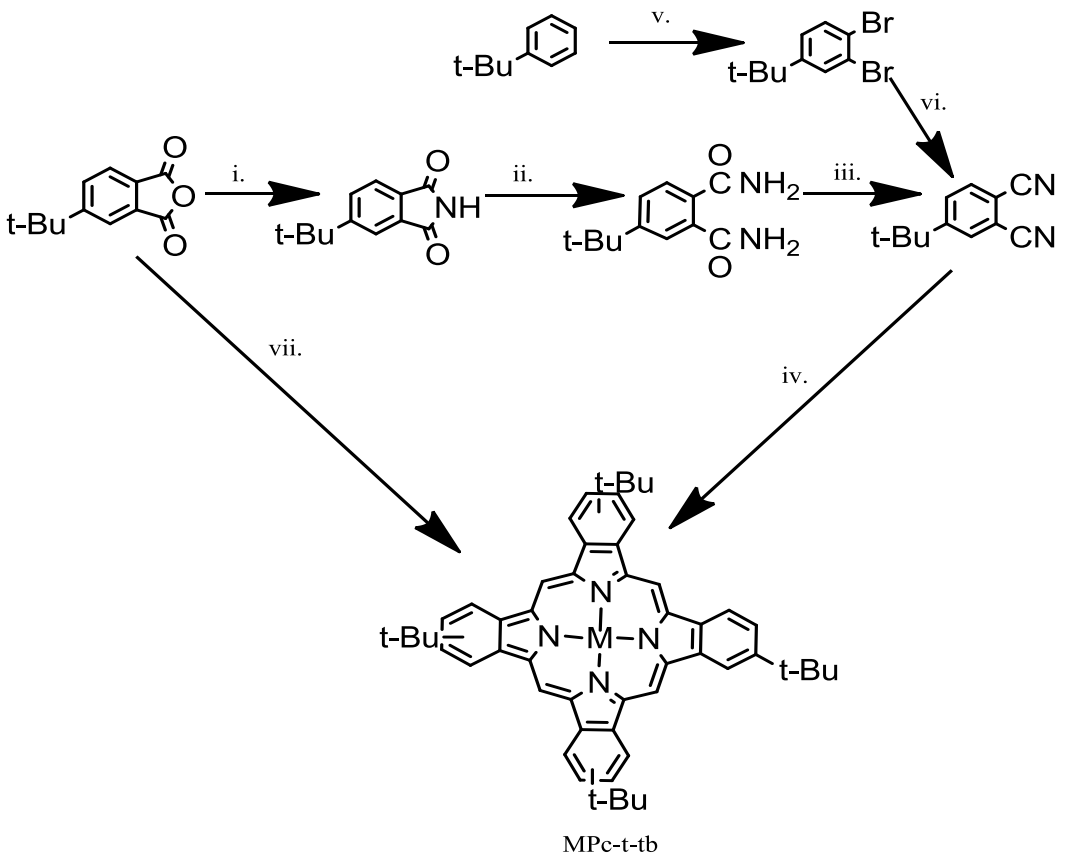

**Şekil 1.11:** Siklotetramerizasyon reaksiyonu ile ftalosiyanin oluşturmayan temel başlangıç maddeleri.

## 1.6 Periferal Tetrasübstitüe Ftalosiyaninler

Periferal konumda dört adet sübstitüent içeren ftalosiyaninlerin sentezinde en çok kullanılan yöntem, ftalimidden çıkılarak 4-nitroftalonitril bileşiğinin üç kademe

sonunda sentez edilmesi ve bu bileşiğin baz katalizli nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonuna uğratılmasıdır [30].

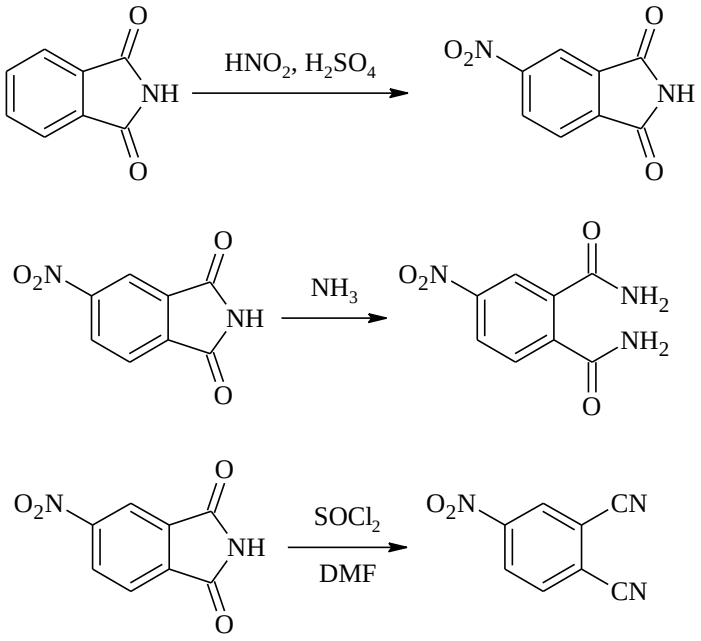
Tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin hazırlanmasından çok kullanılan ve en verimli olan yöntem, ticari olarak elde edilebilen 4-nitroftalonitrilin bir alkolle (aromatik sübstitüsyon reaksiyonu) nitro yer değiştirme reaksiyonu ile eter bağlı sübstitüe ftalonitrilin hazırlanmasıdır (Şekil 1.20). Çoğu tetra-sübstitüe ftalosiyaninler bu yolla hazırlanırlar [31]. Tetra-tersiyer-butil Pc, çok kullanılan organik solventlerde çözünür olmalarından dolayı en çok çalışılan Pc türevlerinden biridir. İlk defa bir Rus araştırma grubu tarafından sentez edilmiştir (Şekil 1.20 i-iv) [32]. Tersiyer butilbenzenden başlayarak ftalonitril başlatıcısının hazırlanmasındaki alternatif sentetik yol tanımlanmıştır (Şekil 1.20 v-vi) [33]. İlave olarak, tersiyer-butil metal ftalosiyanin kompleksleri tek kademede elde edilebilirler (Şekil 1.20 vii). Bu sisteme ilgiden dolayı, 4-tersiyer butil ftalonitril, tetra-tersiyer serbest ftalosiyanin ve çok sayıda metal türevleri ticari olarak elde edilebilirler.




**Şekil 1.12:** Tetra-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi.

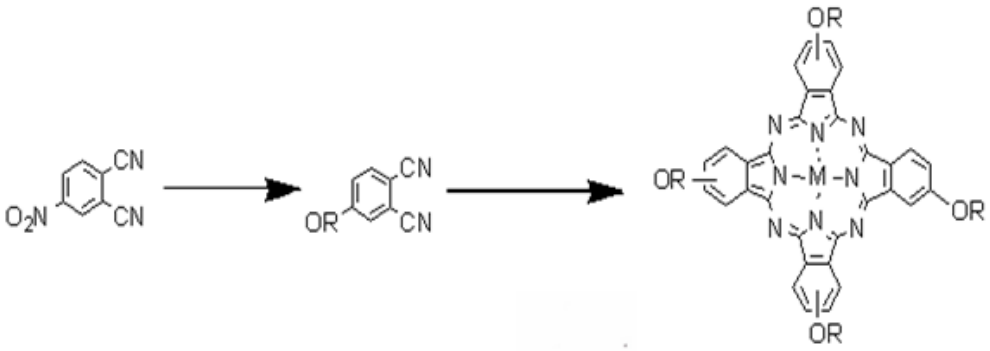
i.) Üre, ısıtma ii.) Amonyak iii.) $PCl_5$ ile dehidratasyon iv.) Siklotetramerizasyon v.)

Bromlama vi.) CuCN, DMF, refluks vii.) Metal tuzu ve üre ile eritme.




**Şekil 1.13:** 4-Nitroftalonitril sentezi.

4-Nitroftalonitril, DMSO veya DMF gibi kuvvetli bir polar çözücü içinde çeşitli nükleofillerle reaksiyona girebilir. Nükleofillerdeki asidik proton $Na_2CO_3$ veya $K_2CO_3$ gibi bir baz yardımıyla koparılır. 50 $^0$C ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile gerçekleştirilir.




**Şekil 1.14:** 4-Nitroftalonitril kullanarak tetra-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi.

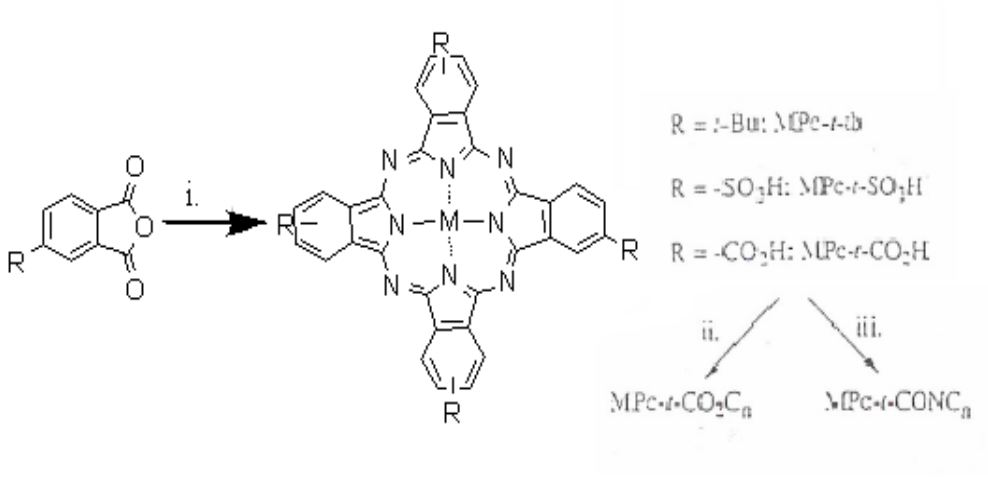
R = -$CH_2C(CH_3)_2$, MPc-t-np

R = -Ph-$C(CH_3)_2$-Ph, MPc-t-op

R = -$CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOCH_3$, MPc-t$(EO)_2C_1$

Suda çözünen tetra-sülfonil metal ftalosiyanin ve tetra-karboksilik asit metal ftalosiyanin türevlerinin dahil olduğu tetra-sübstitüe metal ftalosiyaninlerin

hazırlanmasında sübstitüe ftalik anhidritlerin template siklotetramerizasyonu oldukça tercih edilen bir sentez yöntemidir [34,35].

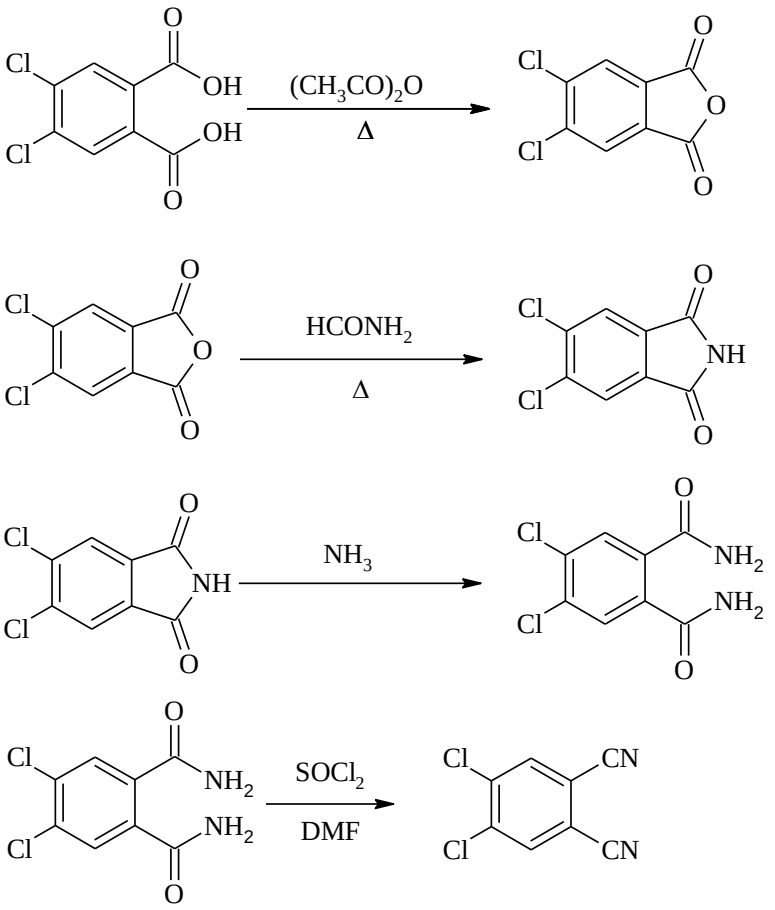



**Şekil 1.15:** Ftalik anhidrit yoluyla tetra-sübstitüe MPc'lerin sentezi.

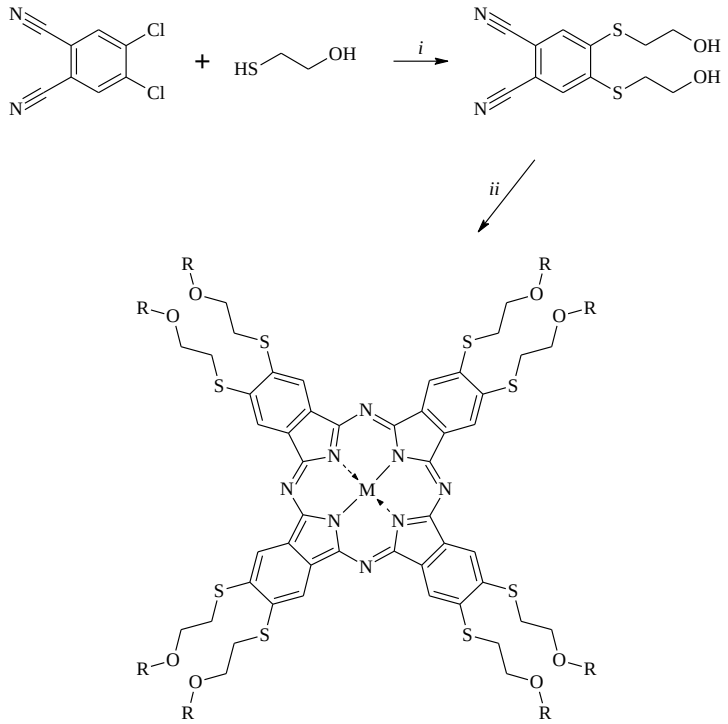
i.) Üre ve metal tuzu ile eritme ii.) $SOCl_2$ ile asit klorür ara ürününü oluşturma, sonra alkolle reaksiyon iii.) $SOCl_2$ ile asit klorür ara ürününü oluşturma ve sonra alkilamin ile reaksiyon

### 1.6.1 Periferal oktasübstitüe ftalosiyaninler

Periferal oktasübstitüe ftalosiyanin için 4,5-dikloroftalonitril, ucuz bir madde oluşunun yanında yüksek reaksiyon veriminden dolayı en çok kullanılan başlangıç maddelerinden biridir. Sentezlenen 4,5-dikloroftalonitrille aynı şartlarda reaksiyona sokularak disübstitüe ftalonitril elde edilmektedir. Örneğin, 2-merkaptoetanol ile 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen kuru DMF içinde $Na_2CO_3$ varlığında sübtitusyon reaksiyonuna sokulmuştur [36]. Ligandın siklotetramerizasyonuyla metalli ve metalsiz ftalosiyaninler sentezlemiştir. Periferal pozisyonlardaki alkol uçları ile çeşitli karboksilli asitler esterifikasyon reaksiyonuna sokularak ester grubu içeren ftalosiyaninler sentezlenmiştir (Şekil 1.25) [37]



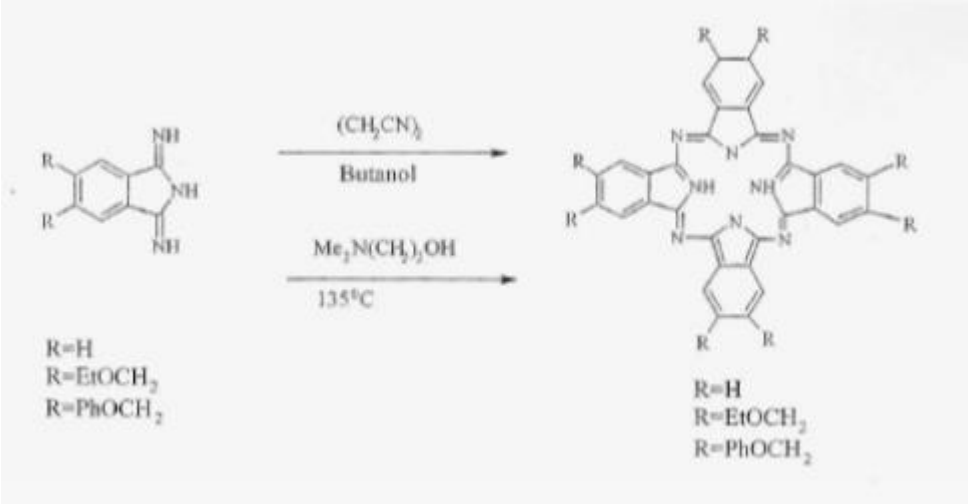

**Şekil 1.16:** 4,5-dikloroftalonitril sentezi.



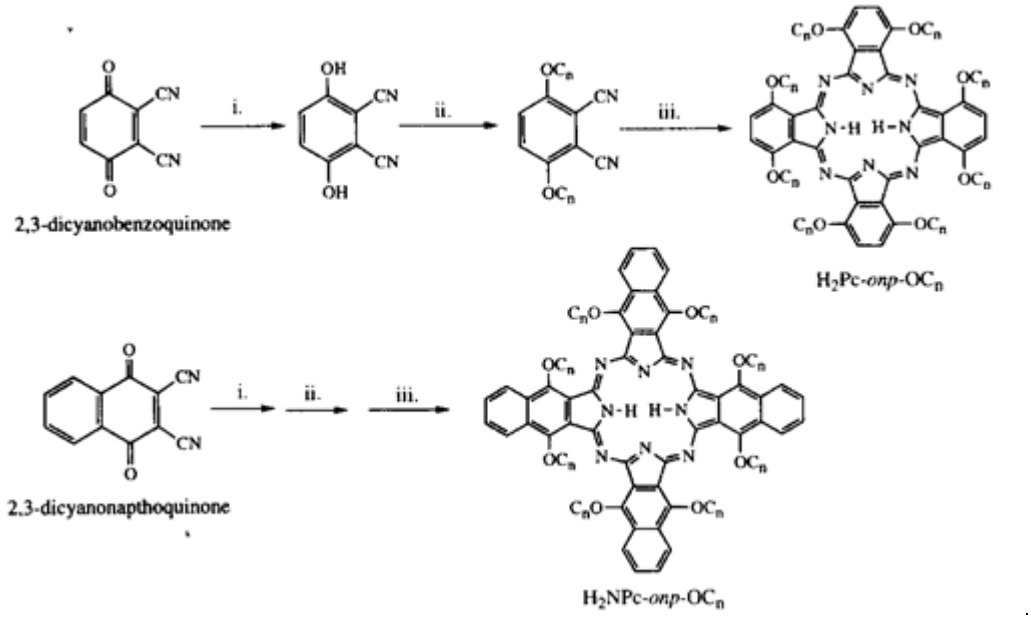

**Şekil 1.17:** Hidroksi ve ester grupları içeren okta-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi [36].

(i:$Na_2CO_3$, DMF, ;ii: M=2H, Zn, Ni, FeCl, MnCl, R=H; M=Zn, R=ferrosenkarboksi; M=2H, piridin karboksi; M=Ni, asetoksi; M=FeCl, ferrosenkarboksi)

Periferal oktasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi için diğer bir yöntem de 5,6-bis(etoksimetil)-1,3-diiminoizoindolinden başlanarak gerçekleştirilmiştir [38].




**Şekil 1.18:** Oktakis(etoksimetil) ve (fenoksimetil) sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi.




**Şekil 1.19:** Non-periferal okta-sübstitüe ftalosiyaninlerin ve naftaloftalosiyaninlerin sentezi ($H_2Pc$-onp-$C_n$).

## 1.7 Ftalosiyaninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Sübstitüe olmamış metalsiz ve metalli ftalosiyaninler süblimasyon metoduyla veya derişik sülfürik asit içinde çözüp buzlu suda tekrar çöktürmeyle saflaştırılabilmektedirler.

2,9,16,23-tetra-t-butilftalosiyaninler süblimleşme ile saflaştırılabilirken oktasübstitüe ftalosiyaninler sübstitüe gruplar arasındaki olası dipol etkileşimlerinden dolayı süblimleşme tekniği kullanılmaz.

Bazı çözünebilen metalli ftalosiyaninler ekstraksiyon ve kristallendirme yoluyla saflaştırılabilirken, çözünmeyen metalli ftalosiyaninler için kristallendirme ve kromatografik yöntemler uygulanamaz.

Çözünürlüğü çok az olan ftalosiyaninler için süblimasyon ve sülfat asidinde çözüp çöktürme işlemleri uygulanamadığından çeşitli organik solventlerle ve suyla yıkanarak temizleme işlemi uygulanabilir.

Sübstitüe ftalosiyaninler için en çok tercih edilen saflaştırma yöntemleri:

1. Derişik sülfürik asit içinde çözüp buzlu suda çöktürme
2. Aminoftalosiyaninler için derişik hidroklorik asitte çözüp, seyreltik bazla çöktürme
3. Alümina üzerinden kolon kromatografisi ve çözücünün buharlaştırılması veya yeniden kristallendirme
4. Normal, flaş veya vakum metotları kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi ve çözücünün buharlaştırılması veya yeniden kristallendirme
5. Jel geçirgenlik kromatografisi
6. Çözünmeyen ftalosiyanin bilesiklerinin çeşitli çözücülerle yıkayarak safsızlıklarından ayırmak
7. Çözünebilen ftalosiyanin bileşiklerini ekstraksiyon yöntemiyle çözünmeyen safsızlıklarından ayırmak, çözücüyü buharlaştırmak veya ekstrakte edilmiş sübstitüe ftalosiyaninlerin yeniden kristallendirilmesi
8. Süblimasyon yöntemleri
9. İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC)

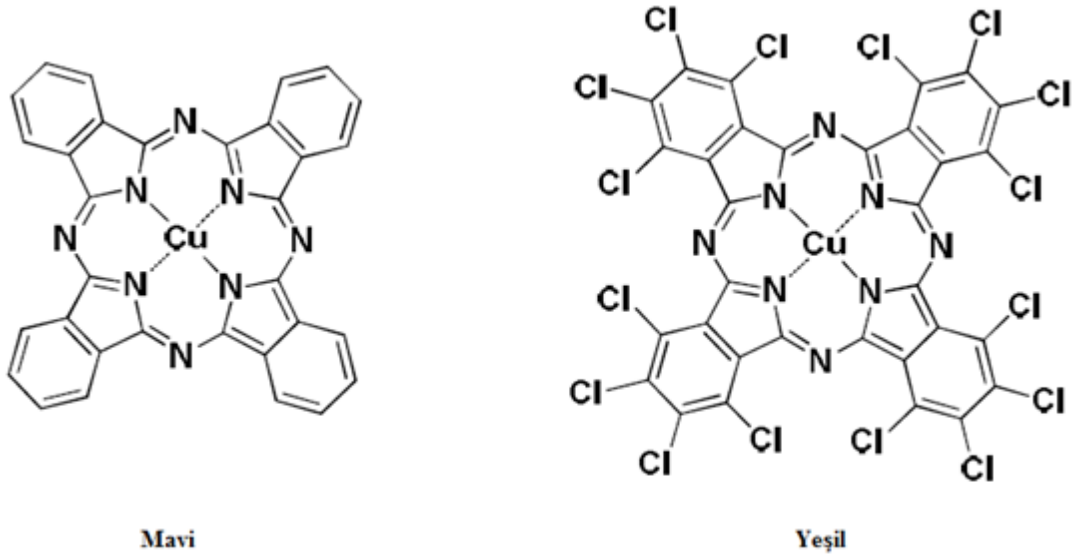
## 1.8 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

### 1.8.1 Boyama ve pigment madde

Imperial Chemical Industries çalışanları ilk bulunuş yıllarında ftalosiyaninin çok üstün pigment özelliği olduğunun hemen farkına varmışlardır. Monastral Blue ticari

adıyla bakır ftalosiyanin ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye baslanmıştır [39]. Sülfürik asitten yeniden çöktürmeyle küçük β-tipi tanecikler üretilerek CuPc pigmentinin parlaklığı arttırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β-tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyaninler kullanılmıştır. Kısa süre sonra sülfolanmış ftalosiyaninler olarak suda çözünür boyalar, tekstil kullanımları için kalıcı boyalar bulunmuştur [40]. Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyaninler 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 ftalosiyanin üretilmektedir [41].

Cl Pigment Blue 15 çok iyi haslık özeliklerinden dolayı en geniş kullanılan parlak mavi pigmenttir. Suda çözünebilen Pc boyaları normalde hem sülfonik hem de sülfonamid grupları içermelerine rağmen sadece sülfonik asit içerebilirler. Bunlar kağıt için direkt boya ve pamuk için reaktif boya olarak kullanılırlar, bunlara örnek olarak Cl Pigment Blue 199 ve Cl Pigment Blue 71 verilebilir [15].




**Şekil 1.20:** Bakır ftalosiyanin pigmentleri.

### 1.8.2 Katalizör

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyaninler 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 ftalosiyanin katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik

işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyanin 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 elektrotların yerine MPc ile kaplanmış yüksek düzenli pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır. Birçok MPc oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesini değil de hidrojen peroksite iki elektronlu indirgenmesini katalizler. Dört elektronlu indirgenme üzerine sürdürülen çalışmaların birinde periferal olarak sübstitüentleri bulunan bazı CoPc ve FePc türevlerinin etkili oldugu bulunmuştur. Metalli ftalosiyaninler suyun yararlı bir yakıt olan hidrojenle indirgenmesinde fotohissediciler olarak da önerilmektedir. Ftalosiyaninler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler.

Uygun metalli ftalosiyaninlerle kompleks yapıldığında oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalama reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal FePc ya da CoPc'ler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere MPc bağlanır ve silika jelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir çünkü metalli ftalosiyaninin kendi kendine yükseltgenmesi olmaz. CoPc'li karbon elektrodlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbon monoksite 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- $SO_3H$ kullanarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır.

### 1.8.3 Elektrofotografi

Kopyalama ve yazma için elektrofotografi günümüzün lider yöntemidir. Önceleri amorf selenyum metali, elektrofotografik baskı işlemlerinde foto iletken olarak kullanılmaktaydı. Üretim zorluklarından ve yüksek toksikliğinden dolayı yerini organik fotoiletken malzemelere bıraktı. Bunu takip eden on yıl içinde titanil(oksotitanyum) ftalosiyaninler pazarda en önemli yeri aldılar.

Titanil ftalosiyanin iki kristal yapısının olduğu bilinmesine rağmen X-ray difraksiyon spektrumunda farklılık gösteren birçok yeni kristal modifikasyon keşfedilmiştir. Birçok titanil ftalosiyaninler arasında Konica tarafından geliştirilen Y-formu en

duyarlısı olarak belirtilmiştir. Bir süre önce Orient Chemicals pazara galyum ftalosiyanin ve alüminyum μ-okso dimer gibi yeni fotoiletken ftalosiyaninler sunmuştur. Bu ürünlerin ticari isimleri OPTRON' dur.

Galyum ftalosiyanin dimeri 820 nm' nin altında titanil ftalosiyaninin Y formundan biraz daha az duyarlıdır. Fakat 850 nm civarında oldukça iyi duyarlılığa sahiptir. Alüminyum ftalosiyaninin dimeri 600-650 nm arasında foto duyarlıdır ve kısa dalga boylarında oldukça avantajlıdır ve görüntülemenin çözünürlüğünü geliştirmektedir.

### 1.8.4 Analiz

Pc'ler poliaromatik hidrokarbonları adsorplama özelliklerinden dolayı analizlerde kullanılırlar. Aromatik bileşikler Pc'ler üzerine çok iyi şekilde adsorplanır. Bu özellikten faydalanıp kromotografik ayırma yapılır. İyonlaştırıcı radyasyona karşı iyi derecede kararlı olduklarından Pc'lerin nükleer kimyada da kullanımı vardır. Birçok poliaromatik hidrokarbonlar kanser yapıcıdır. Endüstride uygulanan reaktif boyama yöntemiyle pamuk üzerine bağlanmış ftalosiyanin boyaların bu cins maddeleri adsorplama özellikleri vardır. Bu özellikleriyle su kirliliği analizlerinde kullanılırlar.

### 1.8.5 Nükleer kimya

İyonlaştırıcı radyasyona karşı çok iyi derecede kararlı olduklarından ftalosiyaninlerin nükleer kimyada birçok kullanımı vardır. Metalli ftalosiyaninlerin nötronlarla ışınlanması sonucu merkez metal atomundan zenginleşmiş radyonüklidler ($^{64}$Cu, $^{60}$Co, $^{99}$Mo gibi) üretilir. Oluşan nüklidler ftalosiyaninle kompleksleşmez ve karışım sülfürik asitte çözülüp suda çöktürme sonrası süzülerek geride kalan MPc den ayrılır.

### 1.8.6 Fotodinamik terapi

Fotodinamik tedavi, tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırıcı bir yöntemdir. Bu yöntemde periferal sübstitüe ftalosiyanin kompleksleri fotosensör olarak kullanılır. Fotosensör 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 haldekinden daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü olur. Porfirin ve ftalosiyaninlerin absorpladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olması bazı sınırlamalar getirmektedir. Fototerapi uygulanan hastanın kendini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir. Vücuda verilen fotosensör maddenin vücutta

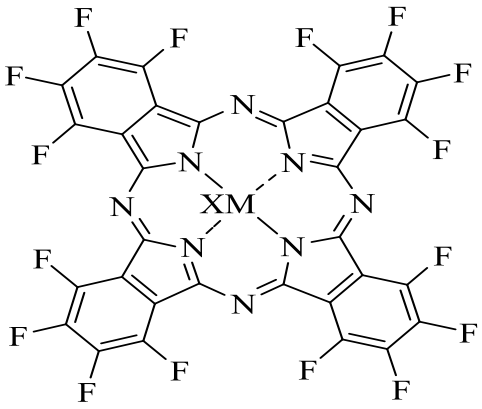
yayılmasını önlemek için izotiyosiyanat gruplar bulunduran yeni fotosensör maddeler sentezlenmiştir. Bu yeni tip maddeler kanser hücresine uygun olarak seçilen antikorun amin gruplarına bağlanmakta ve böylece fotosensör antikorla adreslenmektedir. Fotosensör takılı antikor vücuda verildiğinde bütün vücuda ya da bölgeye yayılmadan tümör hücrelerine toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında oluşan singlet kanserli hücreleri yok eder. Böylece, hasta güneş ışığı almış bile olsa diğer hücrelerde bir hasarlanma olmaz.

### 1.8.7 Nonlineer Optik Cihazlar

Lineer optik sistemdeki geçişlerin yüksek sayısı yanında, ftalosiyaninler; kolaylıkla polarize edilebilen, oldukça konjüge π-elektronları ağının varlığı nedeniyle non-lineer optik (NLO) özellikler de sergilerler.

NLO sistemde, ftalosiyaninlerin optik özellikleri materyalle etkileşen ışımanın yoğunluğuyla değişir ve böyle bir olay, fotonları işleyen fotonik cihazların kavranmasında aynı fonksiyonların daha hızlı algılanması için elektronların yerine faydalı bir şekilde kullanılabilir.

Heksadekafloroftalosiyanin bileşiklerinin ($F_{16}PcTiO$, $F_{16}PcVO$, $F_{16}PcZr(OH)_2$, ve $F_{16}PcInCl$) optik sınırlayıcı etkisi üzerine Dini ve Hanack'ın yaptığı ortak bir çalışmada değişik sübstitüentler taşıyan benzer ftalosiyanin bileşikleri ile florlu ftalosiyanin bileşiklerinin optik özellikleri karşılaştırılmıştır. Bu incelemeler sonucunda flor gibi elektron çekici atomların varlığının, ftalosiyanin bileşiklerinin optik sınırlayıcı etkileri üzerine belirgin bir ilerleme sağladıkları tespit edilmiştir. Bu ilerleme, optik sınırlayıcı etkiyi sağlayan elektronik geçişler içindeki uyarılmış haller ile ilişkili olan geçiş dipol momentinin büyümesi ile ilişkilendirilmiştir. Ftalosiyanin halkasına flor gibi elektron çekici atomların bağlanması ile 532 nm'deki optik sınırlandırılma sürecinde, çeşitli büyüklüklerde ve moleküler dipol momentin yönelimlerinde artış kaydedilmiştir [42].




**Şekil 1.21:** NLO incelemelerinde kullanılan heksadekafloroftalosiyanin bileşikleri.

M = Ti, X = O

M = V, X = O

M = Zr, X = 2 OH

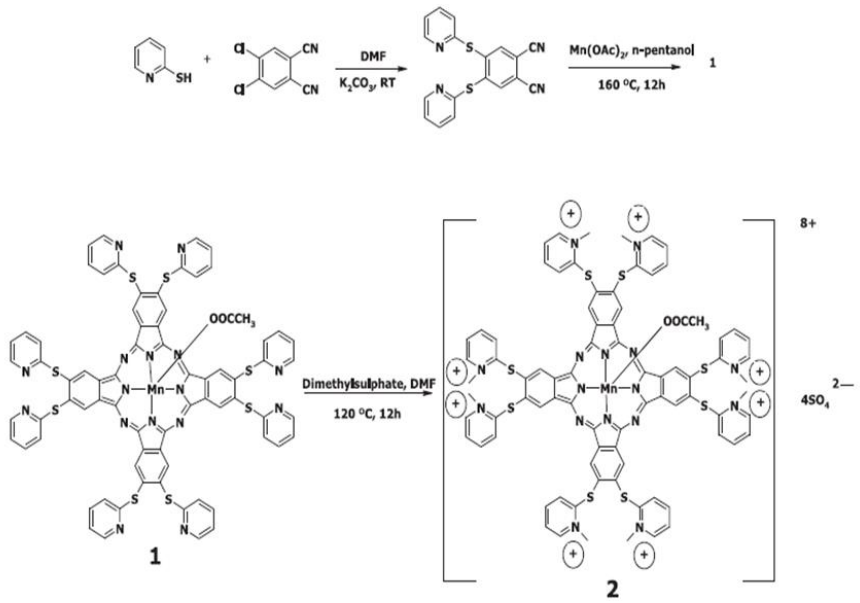
M = In, X = Cl

## 2. MANGAN FTALOSİYANİNLER

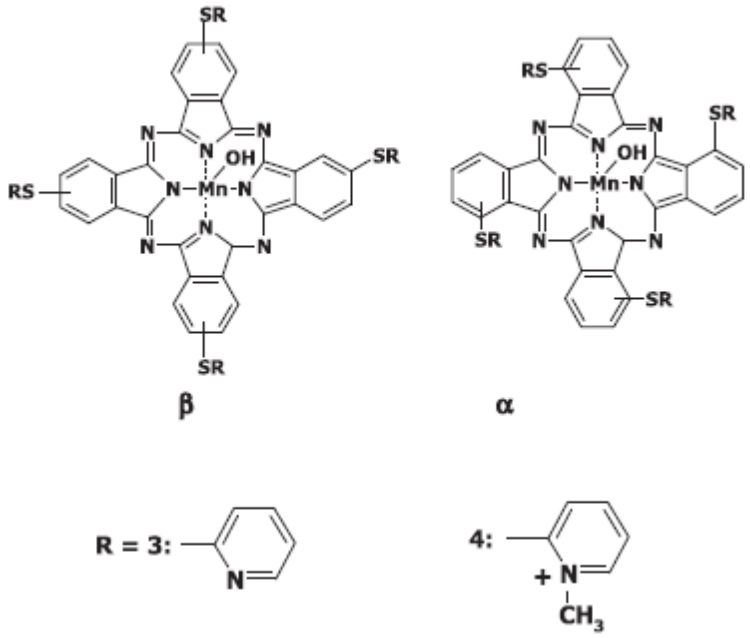
Düzlemsel aromatik 18-π-elektronuna sahip ftalosiyaninler elektronca zengin olmaları nedeniyle kendilerine yeşil ve mavi rengi veren UV-Vis bölgede şiddetli absorpsiyon pikleri verir [8]. Fakat MnPc'de rastlanan değişik redoks özelliklerinden dolayı MnPc'ler alışılmış yeşil-mavi rengin dışında renk verirler. Merkez metal atomu olarak Mn içeren Pc'ler Q bandında kırmızıya doğru kayma gösterirler [43]. $Mn^{+3}$ gibi redoks aktif geçiş metal iyonu içeren ftalosiyaninler homojen ve heterojen hallerde etkili elektrokimyasal sensör ve elektrokatalizör olarak bilinirler [44, 9, 45]. Ayrıca mangan ftalosiyanin bileşiklerinin farklı yükseltgenme basamaklarındaki ilginç davranışları MnPcler üzerindeki ilgiyi artırmıştır.

### 2.1 Suda Çözünen Oktaariltiosübstitüe Mangan Ftalosiyaninler [46]

2010 yılında yapılan ilgili çalışmada 2,3-oktakis-[(2-merkaptopiridin)ftalosiyanato] asetatomangan (III) (1) ve onun kuarternize olmuş türevi 2,3-oktakis-{[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyanato] asetatomangan (III)} sülfat (2) sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.




**Şekil 2.1:** Merkaptopiridin ile sübstitüe olmuş mangan (III) kompleksinin yapısı (1) ve kuarternize olmuş hali (2).




**Şekil 2.2:** 3 ve 4 komplekslerinin 3β ve 4β periferal konum, 3α ve 4α non-periferal konumdaki tetrasübstitüe molekül yapısı.

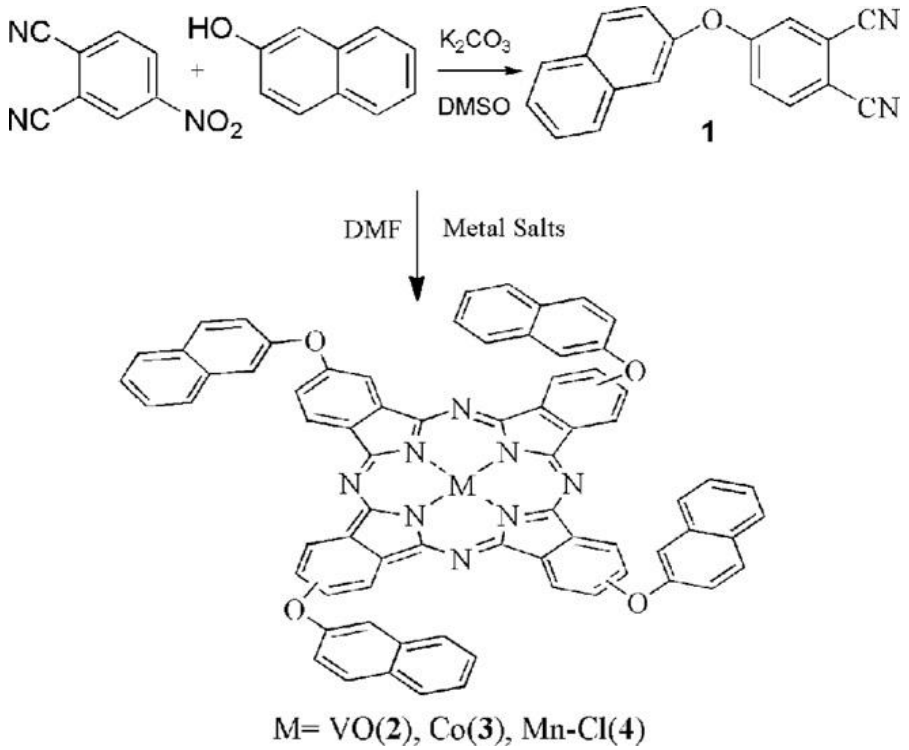
Çalışmada ortama sülfür ekleyerek mangan komplekslerinin oksidasyonu sağlanmış ve bunların tetrasübstitüe olmuş türevleri [mangan(III) 2,(3)-tetra-(2-merkaptopiridin)ftalosiyanin (b-(OH)MnTMPyPc, 3b) ve onun kuarternize olmuş türevi mangan (III) 2,(3)-tetra-N-metil{(2-merkaptopiridin)ftalosiyanin (b-(OH)Mn-Q-TMPyPc,4b)}] (Şekil2.2) karşılaştırılmış ve aralarındaki elektrokimyasal davranış farkları incelenmiştir. Manganın +1'den +7'ye kadar olan yükseltgenme basamaklarının hepsi farklı elektrokimyasal özellik gösterirler. Suda çözünür hale getirilerek $Mn^{+2}$'den $Mn^{+1}$'e dönüşümü gözlenmiştir.

Bu bileşiklerin kendiliğinden oluşan tabakalarına ait elektrokimyasal ölçümleri alınmış ve sensör özellikleri incelenmiştir. Burada sentezlenen bütün MnPc tabakalarının nitrit grubunun elektrokimyasal sensörü olarak kullanılabileceği bulunmuştur.

## 2.2 2-Naftoksi Sübstitüe Mangan Ftalosiyaninler [47]

İlgili çalışma periferal konumda 2- naftoksi grubunun uygun ftalonitril türevinin siklotetramerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. $Mn^{+3}$ bileşiğinin ftalosiyaninin oyuğuna girmesi ile redoks kapasitesini genişlettiği bulunmuştur. Ftalosiyaninin kendi redoks reaksiyonlarına ilaveten mangan temelli indirgenme – yükseltgenme

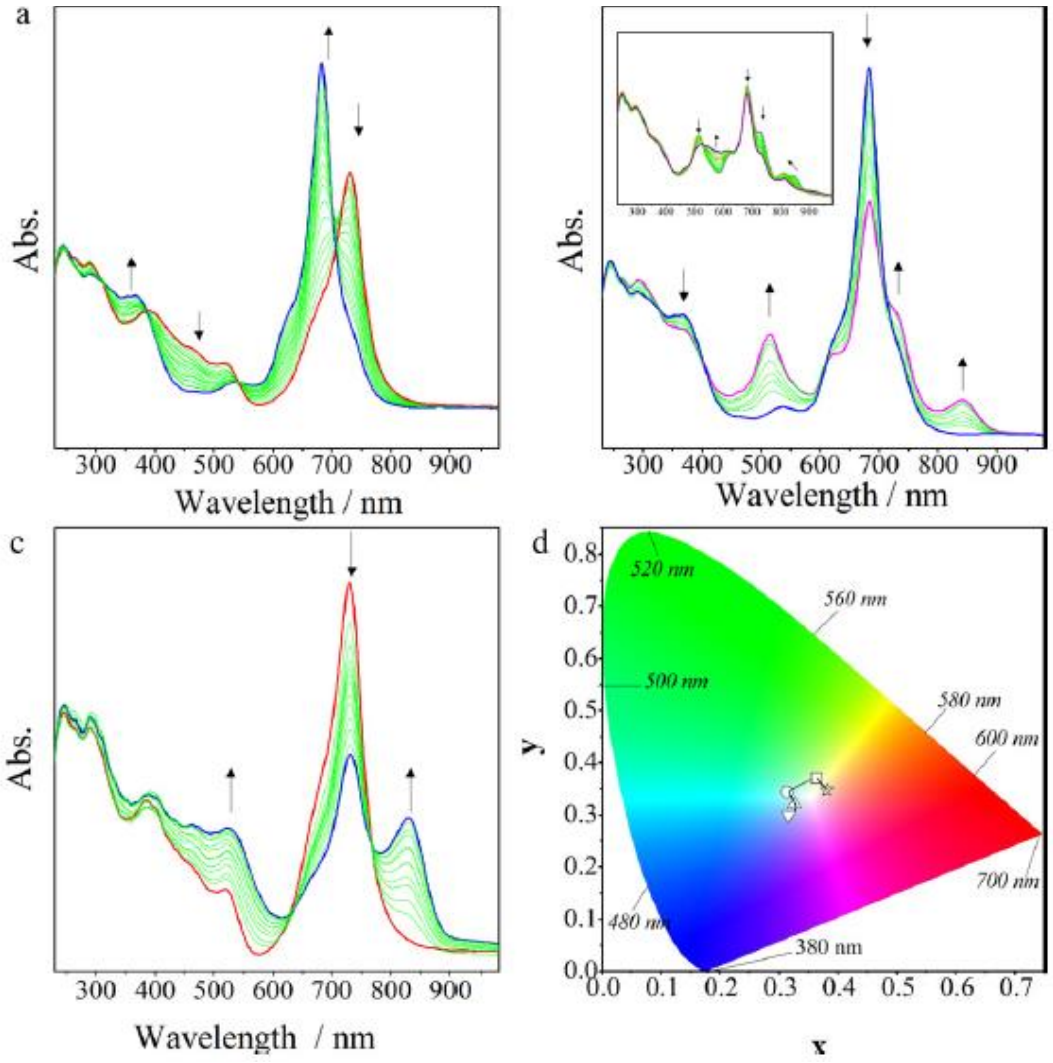
reaksiyonları gözlenmiştir. Daha sonra moleküler oksijen varlığında yapılan elektrokimyasal ölçümlerde voltammetrik ve spektroskopik cevaplar alınmıştır, bunun sebebi MnPc'nin redoks reaksiyonu sonucu oluşan ürünler ile moleküler oksijenin etkileşimidir. Ayrıca bu ölçümlerde μ-okso-MnPc dimer oluşumu gözlenmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerde redoks reaksiyonları sırasında anyonik ve katyonik türlerin değişik renklerine rastlanmış ve bu kırmızı renkli MnPc yapılarının elektrokromik uygulamalar için uygun bileşikler olduğu ifade edilmiştir.



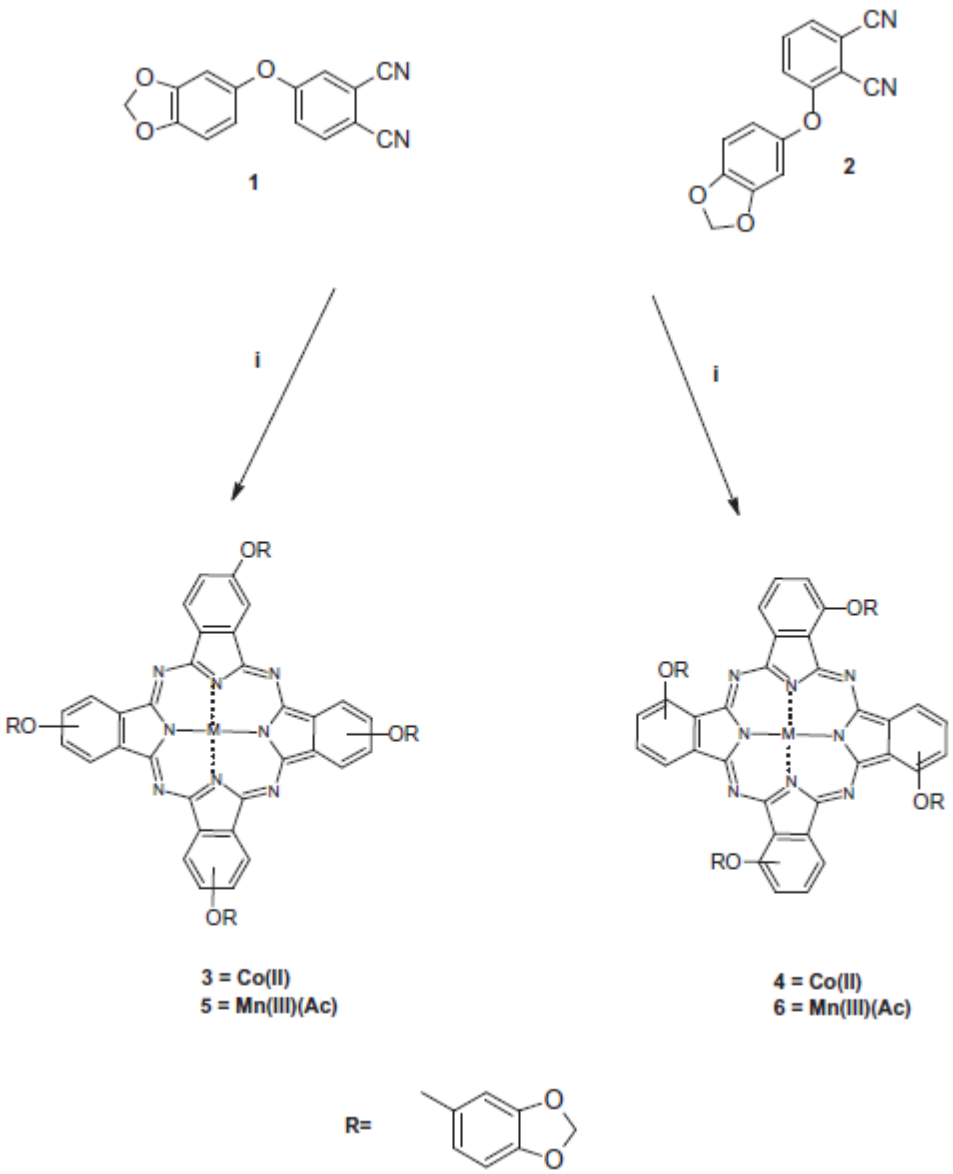

**Şekil 2.3:** 2- naftoksi sübstitüe ftalosiyanin türevleri.

## 2.3 3,4-(Metilendioksi)fenoksi Tetrasübstitüe Mangan(III) Ftalosiyaninler [48]

2010 yılında yapılan ilgili çalışmada, periferal ve non-periferal pozisyonlarda 3,4 metilendioksi fenoksi ile tetra sübstitüe olmuş mangan ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Burada ligandın periferal ve non-periferal pozisyonda bağlanması ve metal iyonu spektral, voltammetrik ve spektroelektrokimyasal özellikleri etkilemiştir. MnPc CoPc analoglarına bağlı olarak Q bandında kırmızıya kayma göstermiştir. Gözlenen redoks işlemi için yarı dalga potansiyel değerleri, sübstitüsyon noktasının, sübstitüentin elektron çekici etkisine gösterdiği tesire göre değişmektedir.

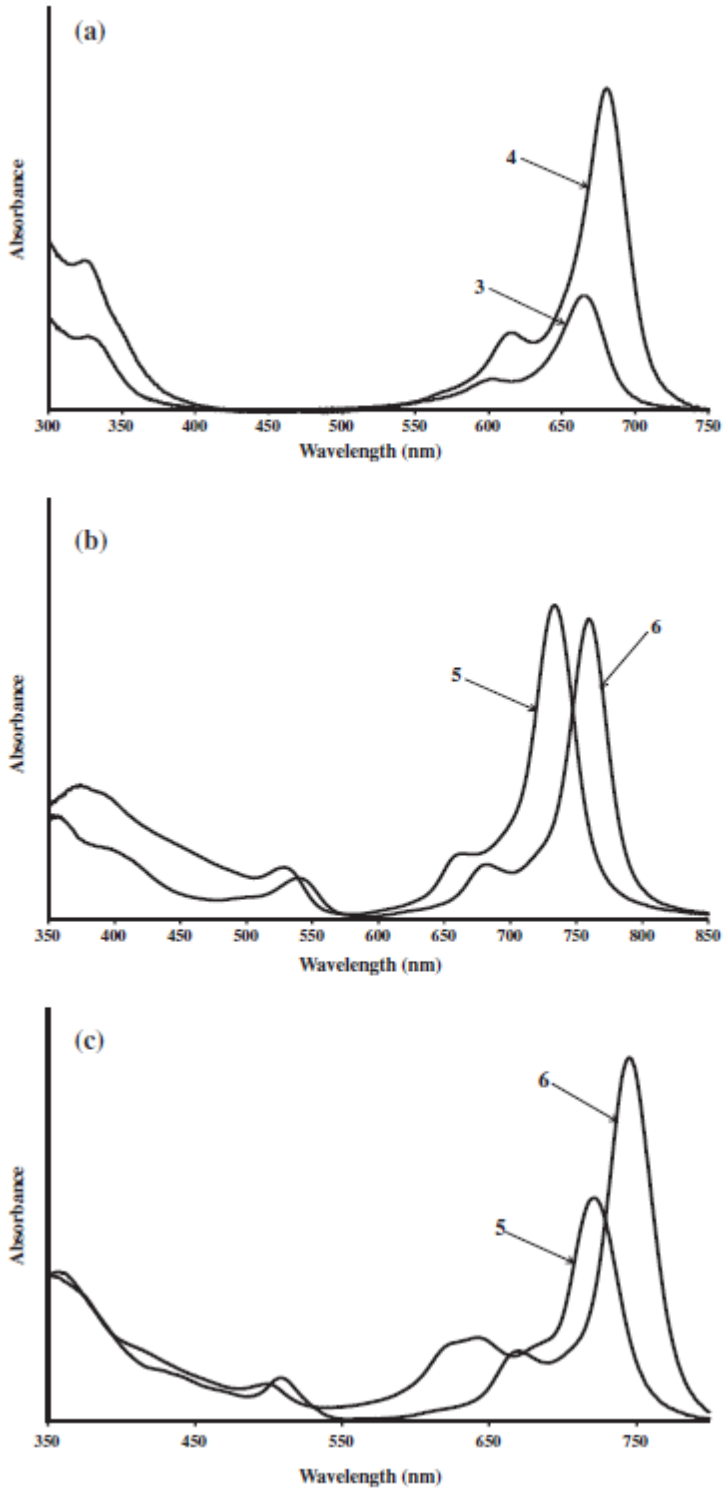



**Şekil 2.4:** 2-Naftoksi sübstitüe ftalosiyaninin UV-Vis spektrumundaki değişiklikler.




**Şekil 2.5:** Mangan ftalosiyanin yapısı.

( i: $Mn(CH_3COO)_2$, 2- dimetilaminoetanol, 8 saat argon atmosferi altında)



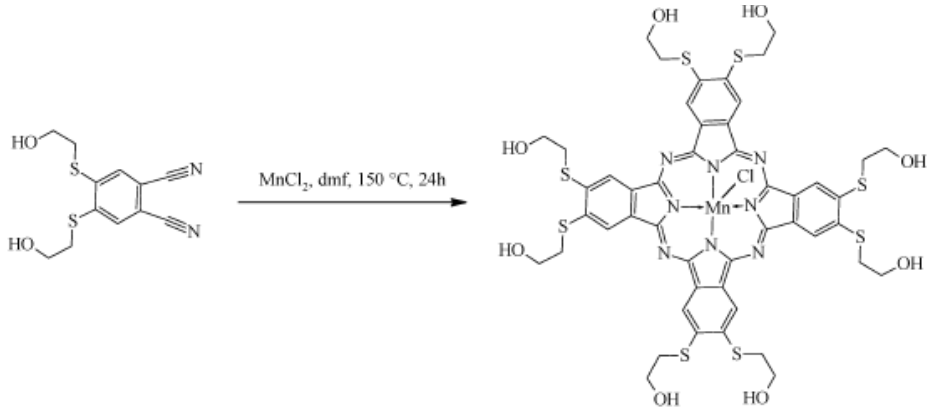

**Şekil 2.6:** CoPc ve MnPc bileşiklerinin UV-Vis spektrumları.

Not: a) $1.1x10^{-6}$ M periferal CoPc (3) ve non-periferal CoPc (4) DMF içinde, b) $4.32x10^{-6}$ M periferal MnPc (5) ve non-periferal MnPc (6) kloroform içinde, c) $6.60x10^{-6}$ M 5 ve 6 bileşikleri, DMF içinde.

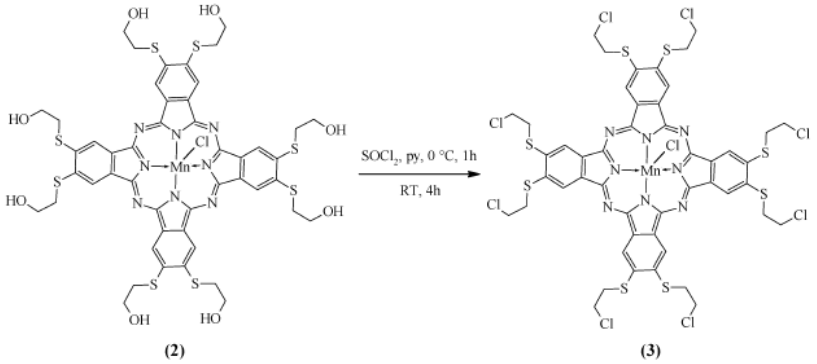
## 2.4 Oktakis (kloroetilsülfanil) Grubu İçeren Mangan Ftalosiyaninler [13]

2009 yılında Hamuryudan ve grubu tarafından oktakis(hidroksietilsülfanil)ftalosiyanato mangan(III) klorür ve oktakis(kloroetilsülfanil)ftalosiyanato mangan(III) klorür sentezlenmiş ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Yapılan voltammetrik çalışmalarda kompleksin $Mn^{III}Pc^{2-}/Mn^{II}Pc^{2-}$, $Mn^{II}Pc^{2-}/Mn^{I}Pc^{2-}$, $Mn^{I}Pc^{2-}/Mn^{I}Pc^{3-}$ ve $Mn^{III}Pc^{2-}/Mn^{III}Pc^{1-}$ gibi üç tane indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarına rastlanmıştır. Özellikle oksijen varlığında kompleks μ-okso-MnPc formuna dönüştüğü için elektrokimyasal davranışlar etkilenmiştir.

Kompleksin anyonik ve katyonik formları çözücüde solvatokromik[1] özellikler göstermiştir. Katı hal üzerinde uygulanan fotoelektrokromik uygulamalarda renk değişikliği kahveden yeşil maviye, kahveden açık yeşile dönüşmüştür.




**Şekil 2.7:** Dinitril türevinden (**1**) oktakis (hidroksietilsülfanil)mangan(III) klorür sentezi.




**Şekil 2.8:** Oktakis(hidroksietilsülfanil)ftalosiyanato mangan(III) klorür sentezi (3).

[1] Farklı çözücü kullanımı ile çözeltinin renginin değişmesi.

# 3. KARBAZOL VE KARBAZOL TÜREVLERİ

## 3.1 Karbazol Türevlerinin Üretimi ve Kullanım Alanları

İki benzen halkası ile pirol halkasının kaynaşması ile oluşmuş renksiz kristalli heterosiklik bileşik olan karbazol, türevleri ve daha yüksek benzo analogları altı farklı ham petrolden izole edilebilir. Karbazol türevleri kerogen oluşması sırasında karmaşık bir proses sonucu meydana gelirler [49].

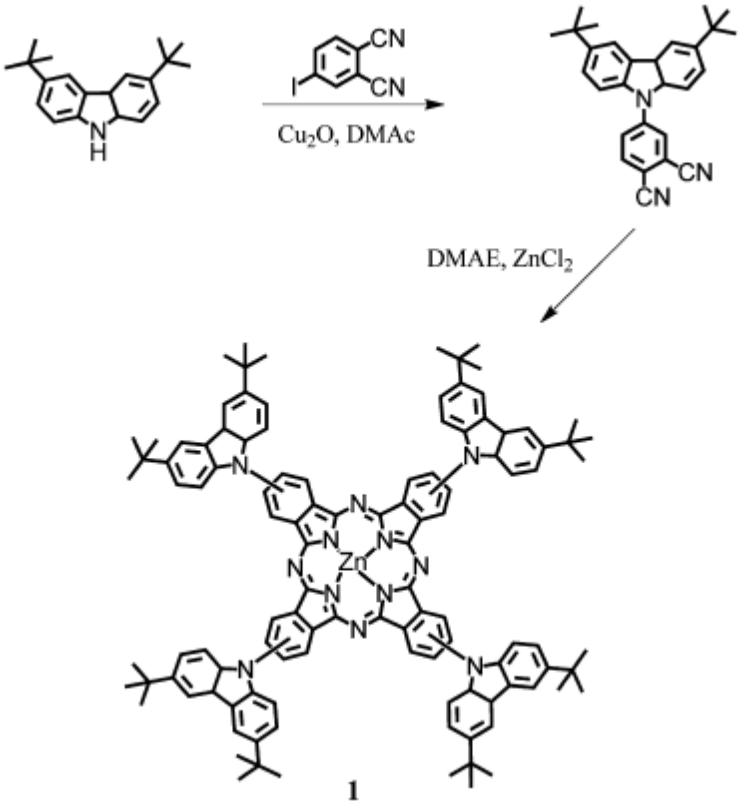
Karbazolun bir diğer üretildiği ham madde kömür katranıdır. Kömür katranında karbazol antrasen ve fenantrolin gibi önemli bileşikleri içerir. Bu maddeler birincil damıtma ile elde edilir; antrasen fraksiyonunun kristalizasyonu sırasında açığa çıkan ham antrasenin altında konsantre edilir ve karbazol da saf formda antrasen gruptan izole edilebilir. Bu karbazol yaygın elektrografik malzemelerin üretiminde kullanılan polivinilkarbazol üretiminde, patlayıcılarda kararlaştırıcı ve boya yapımında kullanılır.

Karbazolu tüm bu anlatılanların dışında cazip olan özelliği fotohassaslaştırıcı olarak kullanılmasıdır. Karbazol ile yapılan bazı ftalosiyaninlerde Q bandı kırmızıya kayar ve bundan dolayı fotodinamik terapi uygulamalarında kullanılır [50].

## 3.2 Karbazol Sübstitüe Ftalosiyaninler

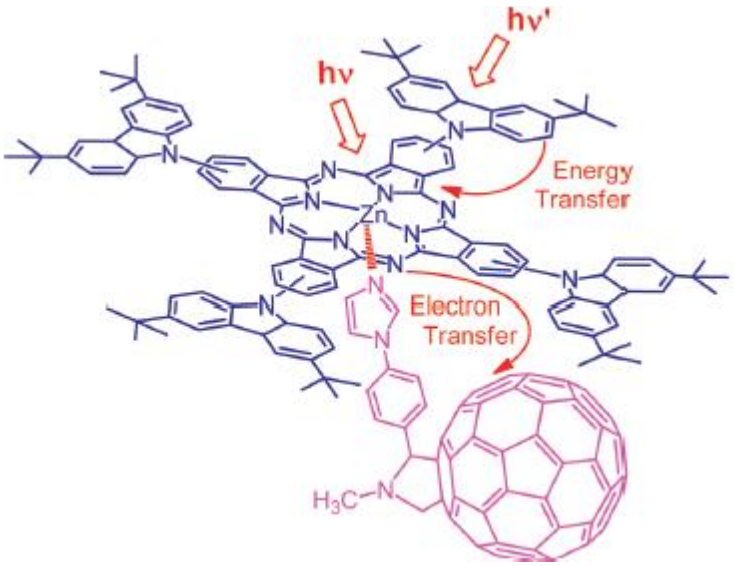
### 3.2.1 Fulleren ile koordine olmuş tetrakarbazol-çinko ftalosiyaninler [57]

İlgili çalışmada karbazol ile iyodoftalonitril bakır(I) oksit ve N,N dimetilasetamit varlığında reaksiyona girmiş ve ftalonitrilin karbazol türevi oluşmuştur. Sentezlenen ligand ZnCl ve o-diklorobenzen varlığında tetrasübstitüe çinko ftalosiyanin oluşturmuştur.




**Şekil 3.1:** Tetrakarbazol çinko ftalosiyanin yapısı.

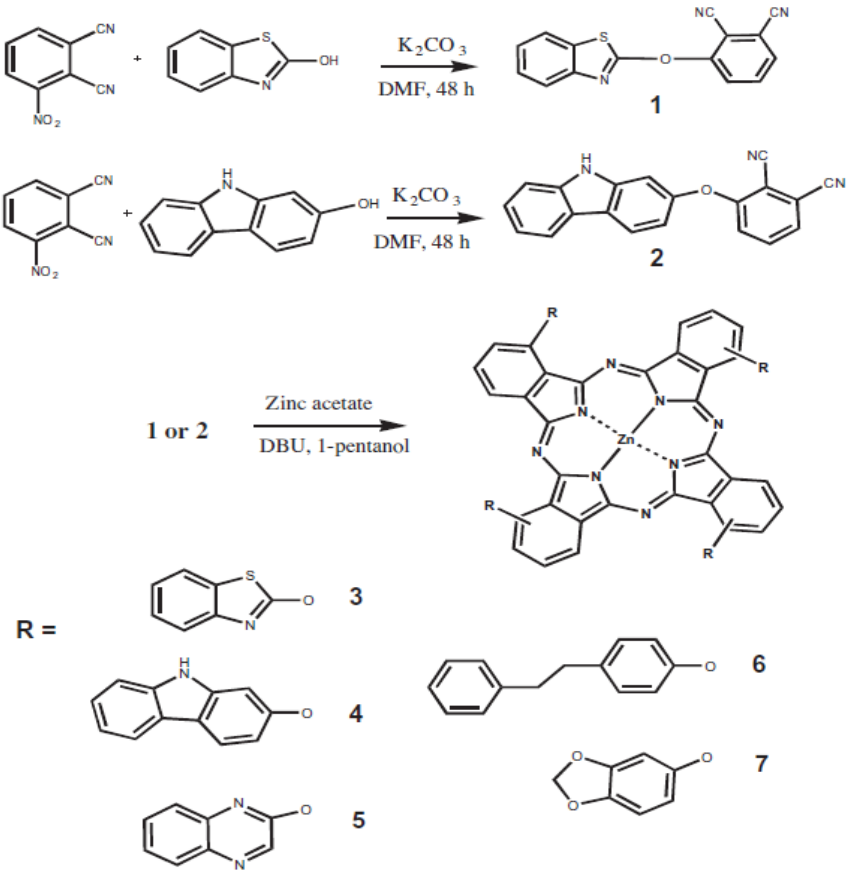
Sentezlenen bu bileşik fulleren ile koordine edilmiş, fenilimidazolun eksenel koordinasyonu fulleropirolidin ile çinko ftalosiyaninin elektron akseptörü gibi davranması için fonksiyonel grup eklemesi yapılmıştır. Hesaplamalı çalışmalar ile stabil kompleks formunun optik absorpsiyon ve emisyon özellikleri incelenmiş ve bağlanma sabiti bulunmuştur. Karbazol uçları elektronik etkiye neden olduğundan benzer kompleksler için daha önce incelenmiş moleküllere oranla daha yüksek değerler gözlenmiştir. Serbest enerji hesaplamalarından çinko ftalosiyaninden fullerene geçen elektron transferinin ekzotermik olduğu bulunmuştur.




**Şekil 3.2:** Fulleren ile koordine olmuş çinko ftalosiyanin yapısında elektron ve enerji transferlerinin gösterilmesi.

### 3.2.2 Karbazol ve benzotiyazol fotohassaslaştırıcıları ile çinko ftalosiyanin türevleri [52]

İlgili çalışmada 3-(2-benzotiyazol-2-iloksi) ve 3-(karbazol-2-iloksi) sübstitüentlerini non-periferal konumda içeren çinko ftalosiyanin bileşikleri incelenmiştir. ZnPc'nin fotokimyasal ve fotofiziksel parametreler üzerinde benzotiyazol ve karbazolün etkisi incelenmiştir. Bu yeni ftalosiyaninlerin agregasyona uğramadığı bulunmuştur ve fotofizikokimyasal özelliklerin iyileştiği görülmüştür. 3-(2-benzotiyazol-2-iloksi) ile sübstitüe olmuş kompleks en uzun triplet ömrü göstermiştir.




**Şekil 3.3**: Oksibenzotiyazol (3), oksikarbazol (4), 5-7 yapıları fotofiziksel davranış itibariyle 3-4 yapılarına benzemektedir.

## 4. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Ftalosiyaninler (Pc) ilk kez 1907'de o-siyanobenzamidin sentezi sırasında yan ürün olarak keşfedilmesinden bu yana metalli ftalosiyaninler ve metalsiz ftalosiyaninler çok yaygın olarak çalışılmaktadır. Ftalosiyaninler yüksek derecede kimyasal ve fiziksel kararlılığa sahip, genellikle yeşil ve mavi renkli, periyodik tabloda 70'den fazla değişik metal atomu ile kompleks oluşturabilen tamamen sentetik maddelerdir. Tetrapirol bileşik türevi olan ftalosiyaninlerin optik, elektriksel ve katalitik uygulamalarının beraberinde ısıya, yükseltgenmeye ve kimyasallara karşı kararlı bir yapıya sahip olmalarından dolayı oldukça ilgi çekmesi gelişen teknoloji ile artmıştır.

Ftalosiyaninlerin boyar madde ve pigment, fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) foto algılayıcı, yarı iletkenler, elektrokromik araçlar, gaz sensörler, sıvı kristal malzemeler, moleküler malzemeler ve non-lineer optik cihazlar , Langmuir-Blodgett (LB) filmler gibi pek çok benzeri uygulama alanları bulunmaktadır. Birçok kullanım alanı ve sahip oldukları Pc halkasının periferal konumlarına fonksiyonel grupların sübstitüsyonu veya farklı metal tuzlarının kullanılması ile çeşitli sayıda modifikasyonlar yapılabilmesinden dolayı ftalosiyaninlerle ilgili çalışmaların oldukça popüler olmasına neden olmuştur.

Literatürde şimdiye kadar yapılan çalışmalar incelendiğinde çok az sayıda karbazol ftalosiyanin bileşiği bulunmaktadır. Karbazolun fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri bu konuya olan ilgimizi artırmıştır.

Yapılan bu çalışmada öncelikle 4-nitroftalonitrilden 4-[9H-karbazol-9-etoksi] ftalonitril (**1**) sentezlenmiştir. Daha sonra sentezlenen bu ftalonitrilden periferal konumda tetrasübstitüe metalli ftalosiyanin türevleri hazırlanmıştır. Sentezlenen ftalonitrilin (**1**) uygun metal tuzları ($Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$ ve $MnCl_2$) ile n-heksanol ve DBN varlığında azot atmosferi altında 160 $^oC$'de reaksiyonu sonucunda hedeflenen ZnPc (**2**), CoPc (**3**) ve MnPc (**4**) elde edilmiştir. Elde edilen yeni bileşikler IR, $^1$H-NMR, UV-Vis ve MALDI-TOF MS teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Sonuç olarak tez kapsamında yeni bir ftalonitril türevi sentezlenerek bu bileşikten üç farklı metal içeren ftalosiyanin türevleri sentezlenmiştir. Bu yapıların ilerleyen çalışmalarda uygulamaya yönelik özellikleri araştırılacaktır.

# 5. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

## 5.1 Kullanılan Cihazlar

| | | |
|---|---|---|
| Infrared Spektrometresi | : | Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR UATR spektrometre |
| UV-Vis. Spektrofotometresi | : | Scinco UV/ Vis spektrofotometre |
| $^{1}$H NMR Spektroskopisi | : | Varian Agilent VNMRS 500 MHz Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi |
| Kütle Spektrometresi | : | Bruker Microflex MALDI-TOF/MS spectrometer . |

## 5.2 Kullanılan Maddeler

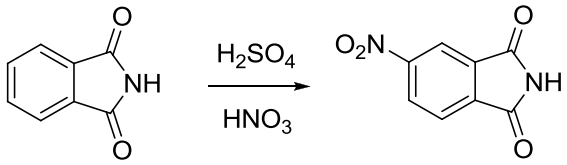
Sülfürik asit ($H_2SO_4$), dumanlı nitrik asit ($HNO_3$), ftalimid, % 32'lik amonyak, tiyonil klorür ($SOCl_2$), sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$), potasyum karbonat ($K_2CO_3$), sodyum sülfat ($Na_2SO_4$), etanol, metanol, N,N-dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO), n-heksanol, kloroform ($CHCl_3$), çinko asetat, kobalt(II) klorür, mangan(II) klorür, 1,5-diazabisiklo[4.3.0]-non-5-en (DBN), tetrahidrofuran (THF), aseton, 9H-karbazol-9-etanol.

# 6. DENEYSEL KISIM

## 6.1 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

### 6.1.1 4-Nitroftalimid [53]

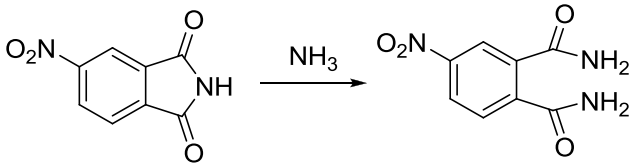
200 mL sülfürik asit ve 50 mL dumanlı nitrik asit karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (272 mmol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15 °C' yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içerisinde katılır ve karıştırılır. 1/2 saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35 °C'ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat süresince de bu sıcaklıkta karıştırılıp karışım 0 °C'ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkli 4-nitro ftalimid çöker, süzülür, çökelti asitliği gidip nötralleşene kadar saf suyla yıkanır ve yaklaşık 850-900 mL etil alkolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkolle yıkanır ve vakum etüvünde 80-90 °C' de kurutulur. $C_8H_4N_2O_4$ Verim: 36,5 g (% 70) E.N. 195 °C.




**Şekil 6.1:** 4-Nitroftalimid sentezi.

### 6.1.2 4-Nitroftalamid [53]

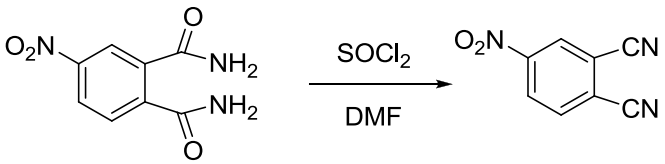
30 g 4-nitro ftalimid 168 mL %32 lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon süresince 4-nitro ftalimidin rengi sarı iken 4-nitro ftalamid oluştukça renk beyazlaşır. Karıştırma işleminden sonra amonyaklı çözelti süzülür, nötralleşinceye kadar soğuk saf su ve THF ile yıkanır $C_8H_7N_2O_3$ Verim: 24 g (% 73) E.N. 197 °C.



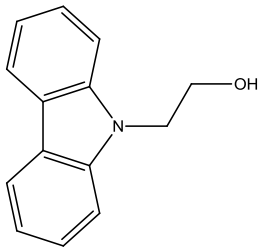

**Şekil 6.2:** 4-Nitroftalamid sentezi.

### 6.1.3 4-Nitroftalonitril [53]

70 mL kuru dimetil formamid üç boyunlu bir balonda azot gazı verilerek buz banyosunda 0 °C' ye soğutulur ve 7.3 mL tiyonil klorür iç sıcaklık 5 °C' yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir ve azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür borusu takılır. Bu sırada renk sararır. Daha sonra 10 g (48 mmol) 4-nitro ftalamid porsiyonlar halinde 0-5 °C arasında bu karışıma katılır. Buz banyosundaki karıştırmaya 1 saat daha devam edilir. Karışım 2 saat de oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500 g buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün süzüldükten sonra, önce suyla sonra 250 mL %5 lik sodyum bikarbonat çözeltisiyle, son olarak yine suyla yıkanır ve 110-120 °C' deki vakum etüvünde kurutulur. $C_8H_3N_3O_2$ Verim: 7,4 g (% 90) E.N. 141 °C.



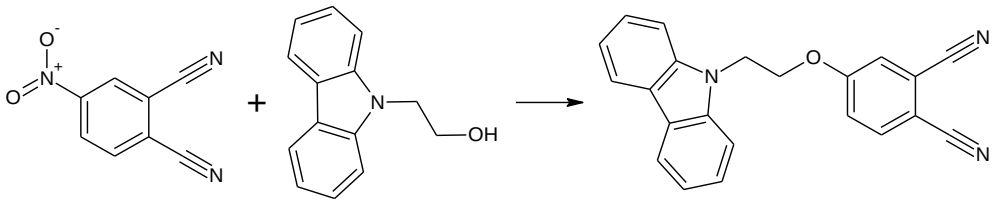

**Şekil 6.3:** 4-Nitroftalonitril sentezi.




**Şekil 6.4:** 9H-karbazol-9-etanol bileşiğinin yapısı.

### 6.1.4 4–[9H-karbazol-9-etoksi-]ftalonitril (1)

4-nitro-ftalonitril (0,46 g, 2,66 mmol) ve 9H-karbazol-9-etanol (0,62 g, 2,94 mmol) üç boyunlu balona alınır ve azot atmosferi altında 12 mL kuru DMF ile çözülür. Reaksiyon karışımı $K_2CO_3$ (0,8 g, 5,8 mmol ) ilavesiyle 50 °C'de azot altında 4 gün karıştırılır. Reaksiyon süresince TLC ile kontrol edilir. Oluşan sarımsı karışım 100 mL buzlu suya dökülür ve süzülür. Organik faz oda sıcaklığında kuruduktan sonra etanol ile kristallendirilir, kristaller süzülür. Verim: 0.777 g (% 87), E.N. 151-169 °C, molekül formülü $C_{22}H_{15}N_3O$, molekül ağırlığı 337,37 g/mol. Elde edilen (**1**) no'lu maddenin IR, $^1$H NMR ve UV-VIS spektrumları ektedir.

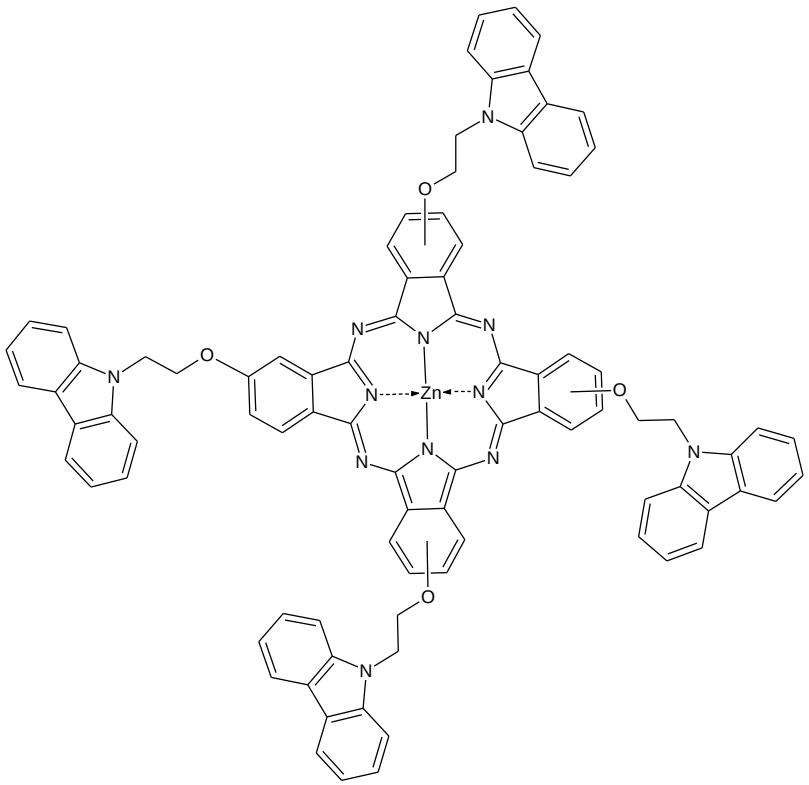


**Şekil 6.5:** 4-[9H-karbazol-9-etoksi-]ftalonitril sentezi (**1**).

### 6.1.5 Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi

#### 6.1.5.1 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[9H-karbazol-9-etoksi]ftalosiyaninatoçinko (2)

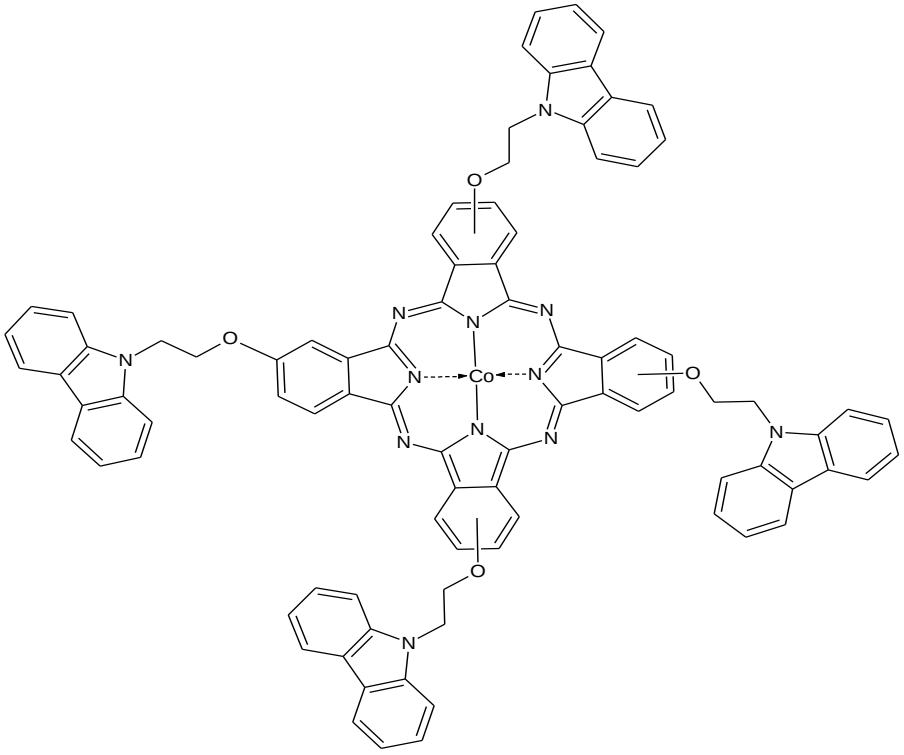
4-[ 9H-karbazol-9-etoksi-] ftalonitril (**1**) (0.112g) , $Zn(CH_3COO)_2$ (0,016 g) ve 35 µL DBN n-heksanol (2 mL) içerisinde 160 $^oC$'de $N_2$ gazı altında 24 saat karıştırılır. Oluşan koyu yeşil karışım oda sıcaklığına getirilir ve metanol-su ile çöktürülür, süzülür. Süzülen katı madde önce metanol sonra aseton ile yıkanır. Kolon kromatografisi kullanılarak yapılan saflaştırma sonucu (silika jel, THF) yeşil renkli, saf simetrik çinko ftalosiyanin elde edilir. Verim: (0,025g, % 53,2) molekül ağırlığı: 1414,905, molekül formülü: $C_{88}H_{60}N_{12}O_4Zn$. Elde edilen **2** no'lu maddenin IR, $^1H$ NMR, ve UV-Vis spektrumları ektedir..



**Şekil 6.6:** *2*,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[9H-karbazol-9-etoksi-]ftalosiyaninatoçinko (**2**).

### 6.1.5.2 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[9H-karbazol-9-etoksi]ftalosiyaninatokobalt(II) (3)

4-[ 9H-karbazol-9-etoksi-] ftalonitril (**1**) (0.112 g) , $CoCl_2$ (0,011 g) ve 35 µL DBN n-heksanol (2 mL) içerisinde 160 $^oC$ de $N_2$ gazı altında 24 saat karıştırılır. Oluşan koyu mavi karışım oda sıcaklığına getirilir ve metanol-su ile çöktürülür, süzülür. Süzülen katı madde önce metanol sonra aseton ile yıkanır. Kolon kromatografisi kullanılarak yapılan saflaştırma sonucu (alümina, THF) mavi renkli, saf simetrik kobalt(II) ftalosiyanin elde edilir. Verim: (0,015g ,%32) molekül ağırlığı: 1408,43, molekül formülü: $C_{88}H_{60}N_{12}O_4Co$. Elde edilen (**3**) no'lu maddenin IR, UV-Vis bölge ve MALDI-TOF kütle spektrumları ektedir.

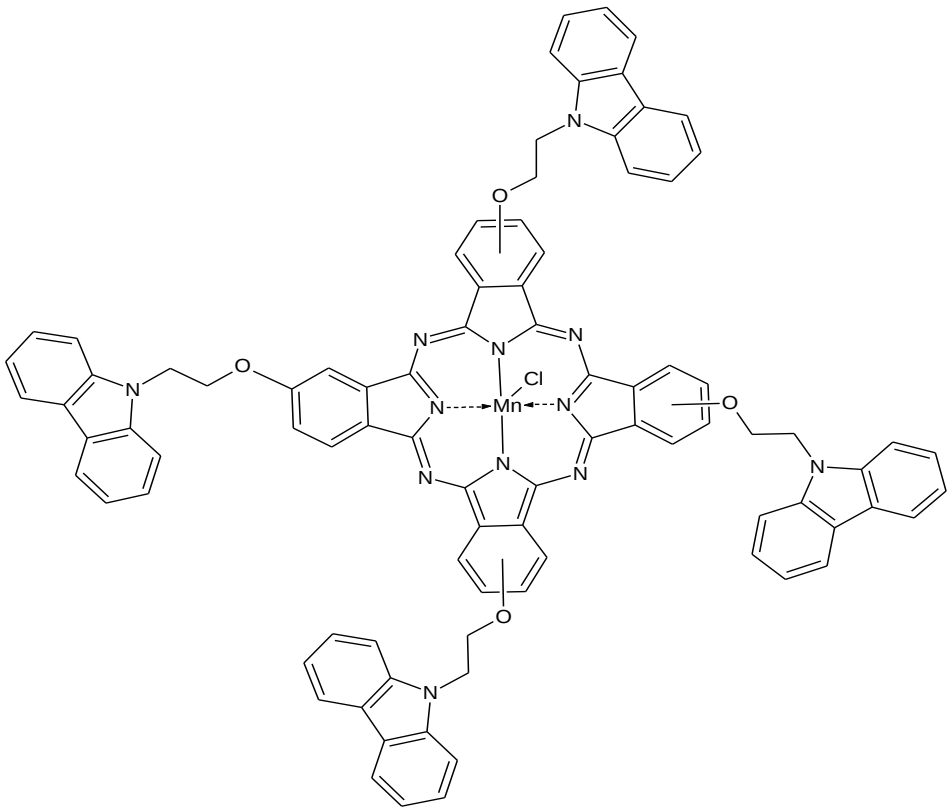


**Şekil 6.7:** *2*,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[9H-karbazol-9-etoksi-]ftalosiyaninatokobalt (II) (**3**).

### 6.1.5.3 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[9H-karbazol-9-etoksi-]ftalosiyaninatomangan(lll) klorür (4)

4-[9H-karbazol-9-etoksi-] ftalonitril (**1**) (0.112 g) , $MnCl_2$ (0,011 g) ve 35 µL DBN n-heksanol (2 mL) içerisinde 160 $^oC$ 'de $N_2$ gazı altında 24 saat karıştırılır. Oluşan kahverengi karışım oda sıcaklığına getirilir ve metanol-su ile çöktürülür, süzülür. Süzülen katı madde önce metanol, sonra aseton ile yıkanır. Kolon kromatografisi kullanılarak yapılan saflaştırma sonucu (alümina, THF) kahve renkli, saf simetrik mangan(III) ftalosiyanin elde edilir. Verim: (0,01 g, %21)**,** molekül ağırlığı: 1439,89,

molekül formülü: $C_{88}H_{60}N_{12}O_4MnCl$. Elde edilen (**4**) no'lu maddenin IR, UV-Vis ve MALDI-TOF kütle spektrumları ektedir.



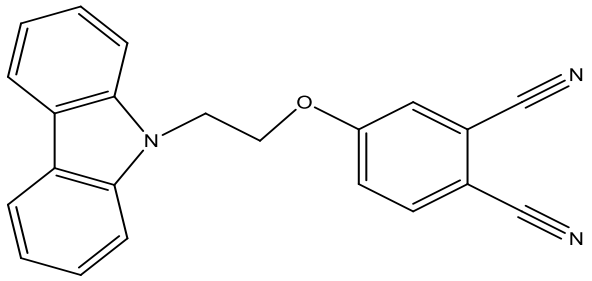

**Şekil 6.8:** 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis[9H-karbazol-9-etoksi-] ftalosiyaninatomangan(III) klorür (**3**)

.

## 7. SONUÇ VE ÖNERİLER

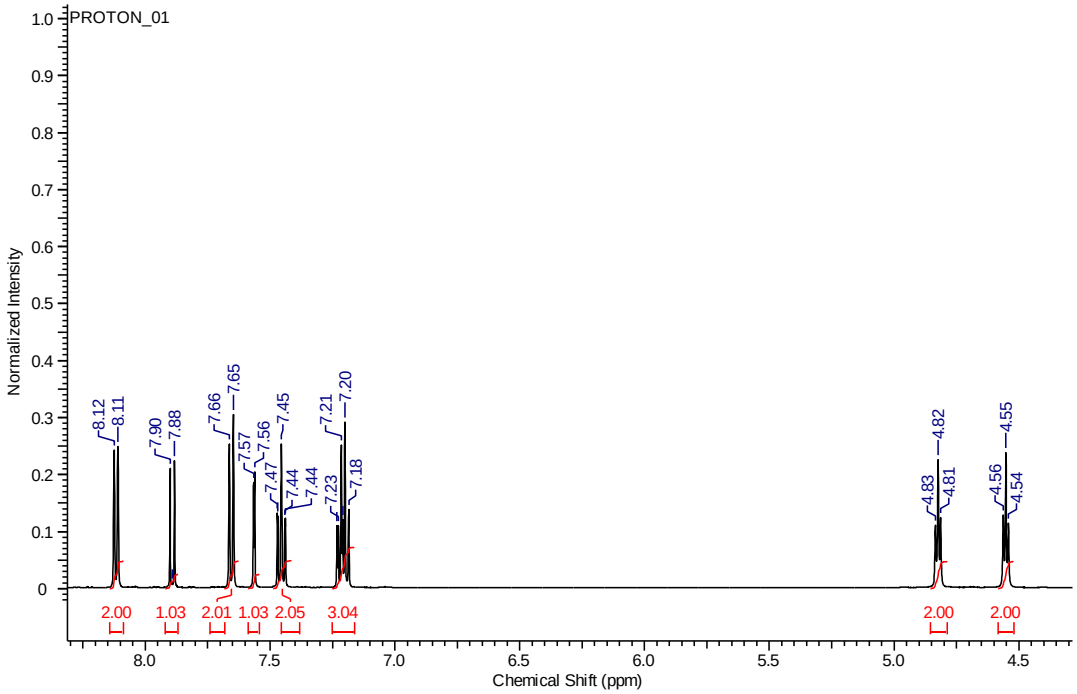
Bu çalışmada, periferal konumda dört adet 4-[9H-karbazol-9-etoksi-]ftalonitril grubu içeren metalli ftalosiyaninlerin (ZnPc, CoPc, ClMnPc) sentezi ve sentezlenen maddelerin spektroskopik olarak karakterizasyonu amaçlanmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında yeni bir ftalonitril türevi sentezlenmiştir. 4-[9H-karbazol-etoksi-]ftalonitril (**1**), 4-nitroftalonitrilin 9H-karbazol-9 etanol ile azot atmosferi altında kuru DMF içerisinde susuz $K_2CO_3$ varlığında nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. 4 gün süren reaksiyon karışımı buzlu suya dökülür, süzülür ve metanol ile kristallendirme yapılarak saflaştırılır. % 87 verimle açık sarı renginde ftalonitril türevi (**1**) elde edilir (Şekil 7.1).



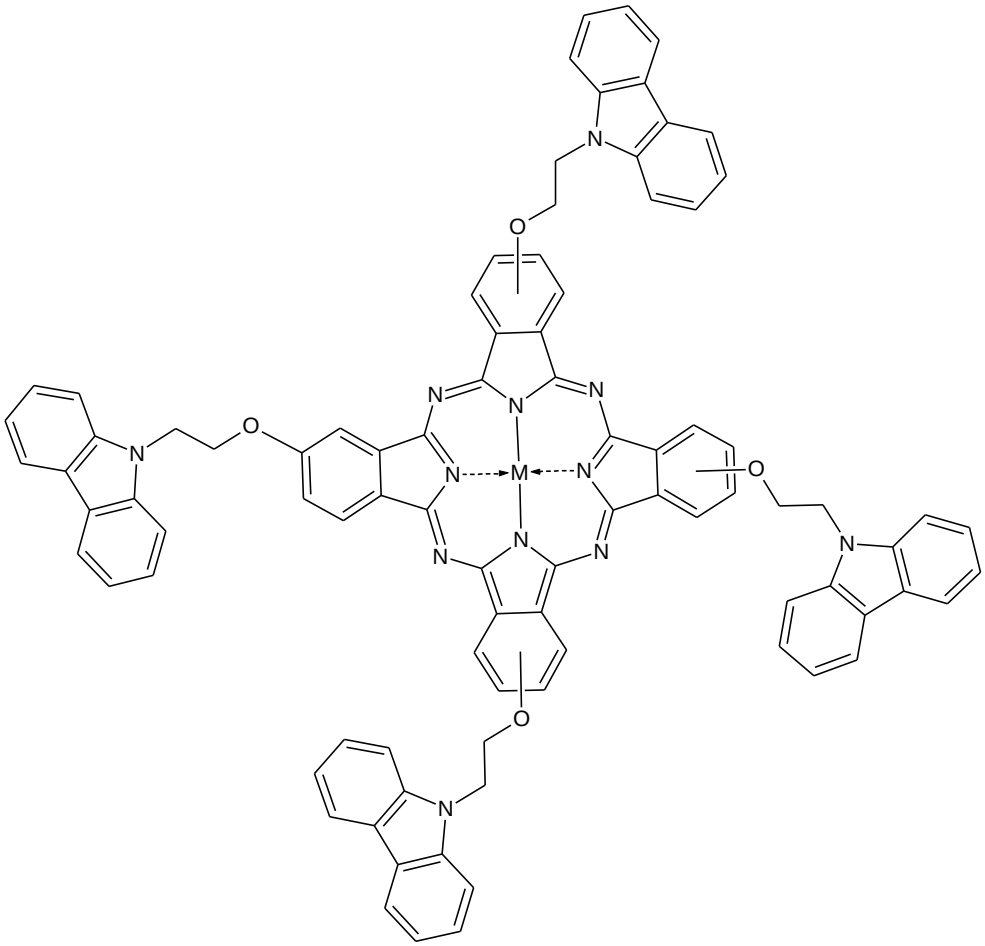

**Şekil 7.1:** 4 -[9H-karbazol-9-etoksi-]ftalonitril yapısı **(1).**

Sentezlenen dinitril türevinin (**1**) IR spektrumunda 2229 $cm^{-1}$' de C≡N gruplarına ait gerilme titreşimleri, 1248 $cm^{-1}$'de C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimleri, 3049 $cm^{-1}$'de aromatik gruplara ait gerilme titreşimleri, 2944 $cm^{-1}$'de C-H alkil gruplarına ve son olarak 1153 $cm^{-1}$'de C-N-C gruplarına ait gerilme titreşimleri görülmektedir. (**1**) bileşiğinin DMSO-$d_6$ içinde alınan $^1$H-NMR spektrumu incelendiğinde, bileşiğin aromatik sistem protonları 7,18 – 8,12 ppm'de, dublet ve tripletler şeklinde, alifatik sistem protonları ise 4,54 – 4,83 ppm arasında tripletler şeklinde gözlenmiştir. $^1$H-NMR sonuçları önerilen yapıyı desteklemektedir.



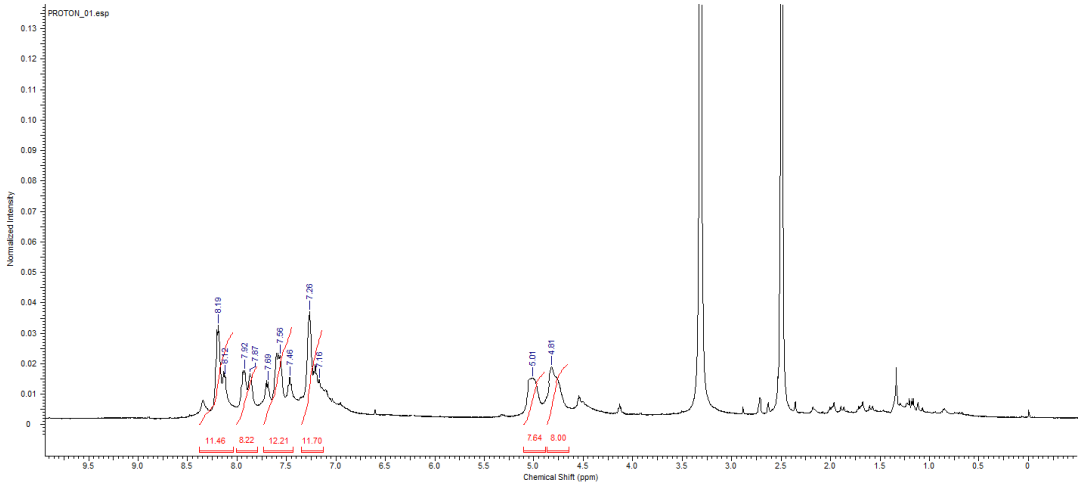

**Şekil 7.2: (1)** numaralı bileşiğin $^{1}$H-NMR spektrumu.

Çalışmanın ikinci kısmında ise ftalonitrilden **(1)** tetrasübstitüe metalli ftalosiyanin türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalonitrilin **(1)** uygun metal tuzları ($Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$ ve $MnCl_2$) n-heksanol varlığında 160 $^{o}$C'de azot atmosferi altında reaksiyonu gerçekleştirilir ve hedeflenen ZnPc **(2),** CoPc **(3)** ve ClMnPc **(4)** elde edilir (Şekil 7.3).



**Şekil 7.3 :** Metalloftalosiyanin bileşiklerinin yapısı (M = Zn (**2**), Co (**3**), MnCl (**4**)).

4-[9H-karbazol-9-etoksi-]ftalonitril bileşiğinin n-heksanol, DBN ve metal tuzu $Zn(CH_3COO)_2$ varlığında azot atmosferi altında 160 °C sıcaklıkta 24 saat karıştırılması sonucu çinko ftalosiyanin sentezlenmiştir (Şekil 7.3). Sentezlenen ZnPc THF, DMF ve DMSO gibi organik çözücülerde iyi çözünürlüğe sahiptir. (**2**) bileşiğinin IR spektrumunda karakteristik nitril pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bunun yanında 1236 $cm^{-1}$'de C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimleri, 3046 $cm^{-1}$'de aromatik gruplara ait gerilme titreşimleri, 2931 $cm^{-1}$'de C-H gruplarına ve 1120 $cm^{-1}$'de C-N-C gruplarına ait gerilme titreşimleri görülmektedir. ZnPc bileşiğinin THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 342 nm'de B bandına, 673 nm'de ise Q bandına ait pikler gözlenmiştir. $^1$H-NMR spektrumu DMSO-$d_6$ içinde alınan ZnPc molekülünde beklendiği gibi aromatik sistem protonları 7,16 – 8,19 ppm'de, alifatik sistem protonları da 4,81 – 5,01 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 7.4).

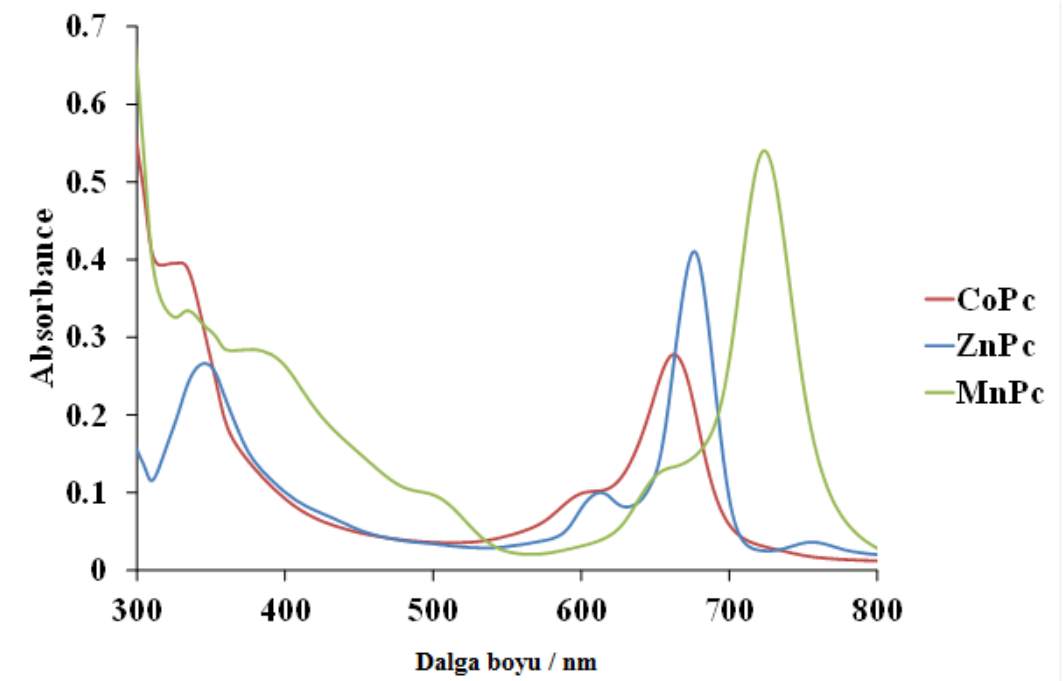



**Şekil 7.4**: ZnPc molekülünün $^{1}$H-NMR spektrumu (DMSO-$d_6$).

4-[9H-karbazol-9-etoksi-]ftalonitril bileşiğinin n-heksanol, DBN ve metal tuzu ($CoCl_2$) varlığında azot altında 160 °C sıcaklıkta 24 saat karıştırılması sonucu kobalt(II) ftalosiyanin sentezlenmiştir (Şekil 7.3). Sentezlenen CoPc THF, DMF ve DMSO gibi organik çözücülerde iyi çözünürlüğe sahiptir. (3) bileşiğinin IR spektrumunda karakteristik nitril pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bunun yanında 1229 $cm^{-1}$'de C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimleri, 3051 $cm^{-1}$'de aromatik gruplara ait gerilme titreşimleri, 2930 $cm^{-1}$'de C-H gruplarına ve 1120 $cm^{-1}$'de C-N-C gruplarına ait gerilme titreşimleri görülmektedir. CoPc bileşiğinin THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 325 nm'de B bandına, 664 nm'de ise Q bandına ait pikler gözlenmiştir. CoPc'nin kütle spektrumunda moleküler iyon pikine karşılık olarak [M+H] piki m/z 1409'da gözlenmiştir.

4-[9H-karbazol-9-etoksi-]ftalonitril bileşiğinin n-heksanol, DBN ve metal tuzu olarak $MnCl_2$ varlığında azot altında 160 °C sıcaklıkta 24 saat karıştırılması sonucu mangan(III) ftalosiyanin sentezlenmiştir (Şekil7.3). Sentezlenen MnPc kloroform, THF, DMF ve DMSO gibi organik çözücülerde iyi çözünürlüğe sahiptir. (4) bileşiğinin IR spektrumunda karakteristik nitril pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bunun yanında 1229 $cm^{-1}$'de C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimleri, 3046 $cm^{-1}$'de aromatik gruplara ait gerilme titreşimleri, 2926 $cm^{-1}$'de C-H gruplarına ve 1119 $cm^{-1}$'de C-N-C gruplarına ait gerilme titreşimleri görülmektedir. MnPc bileşiğinin THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 334 nm'de B bandına, 724 nm'de ise Q bandına ait pikler gözlenmiştir. ClMnPc için m/z 1407 ([M-Cl+3H]) ve m/z 1442 ([M+3H]) pikleri dikkat çekmektedir. Maddelerin kütle spektrometri şartlarına

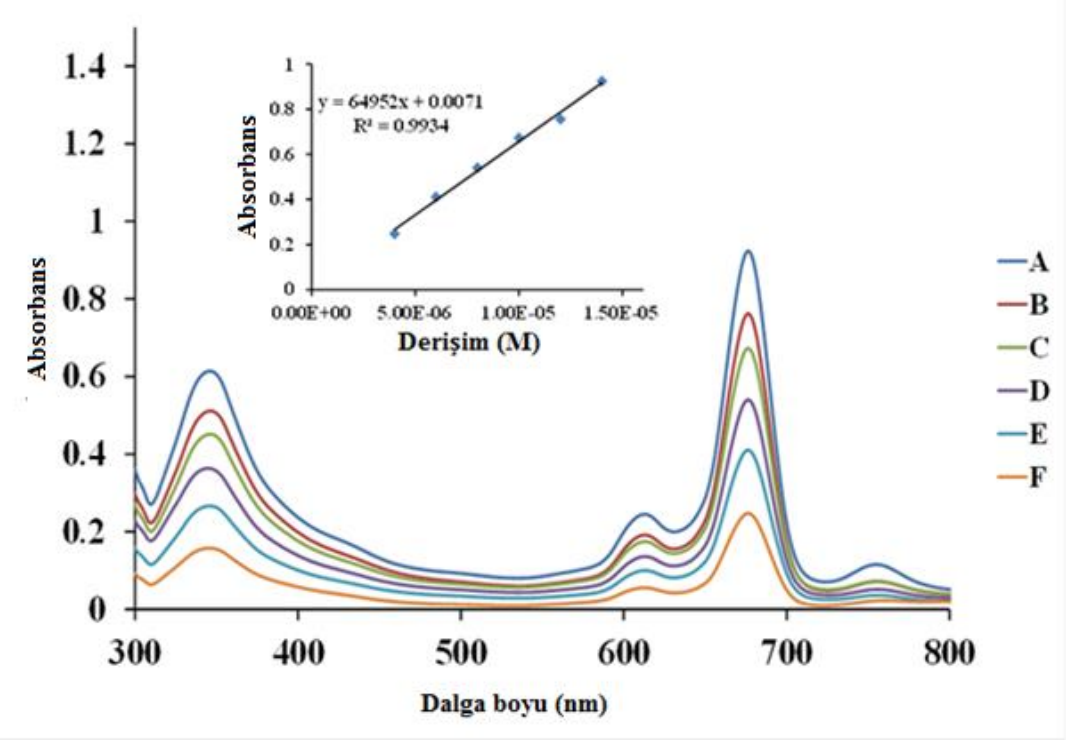
dayanabilirliği ve matristen çeşitli iyonları absorbe etmesi ile ilgili olan bu durum sonucunda makul ve mantıklı pik sistemleri gözlenmiştir.



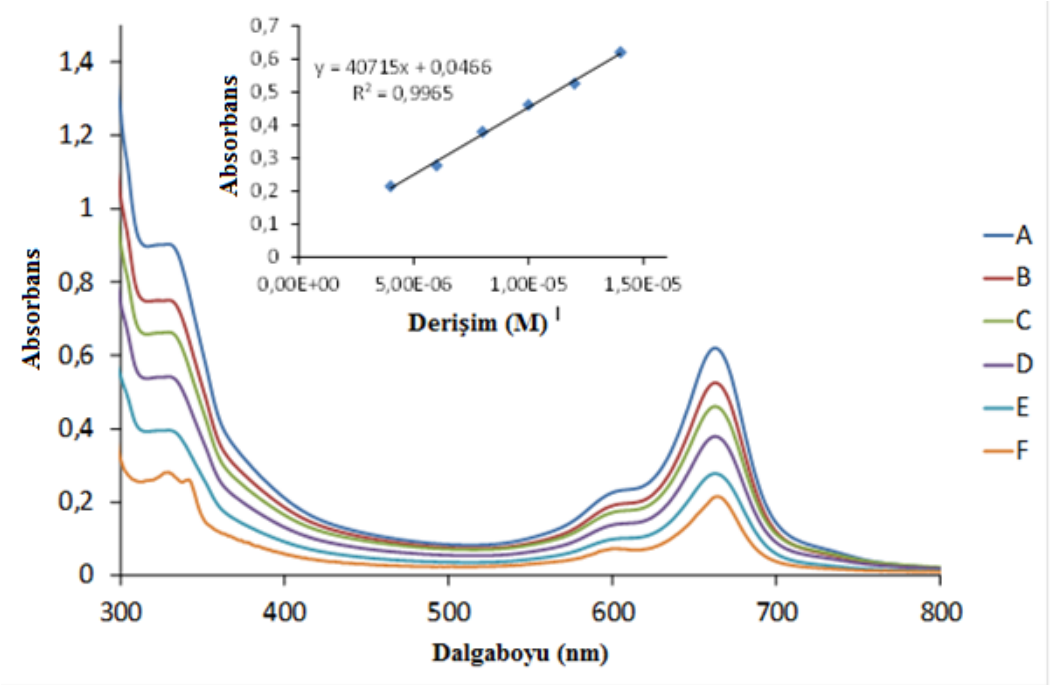

**Şekil 7.5**: (**2**), (**3**), (**4**) nolu bileşiklerin DMF içerisindeki UV-Vis spektrumları ($6.00\times10^{-6}$M).

Şekil 7.5'de görüldüğü gibi sentezlenen bileşikler 600-750 nm arasında Q bandına, 300-400 nm arasında B bandına sahiptirler.

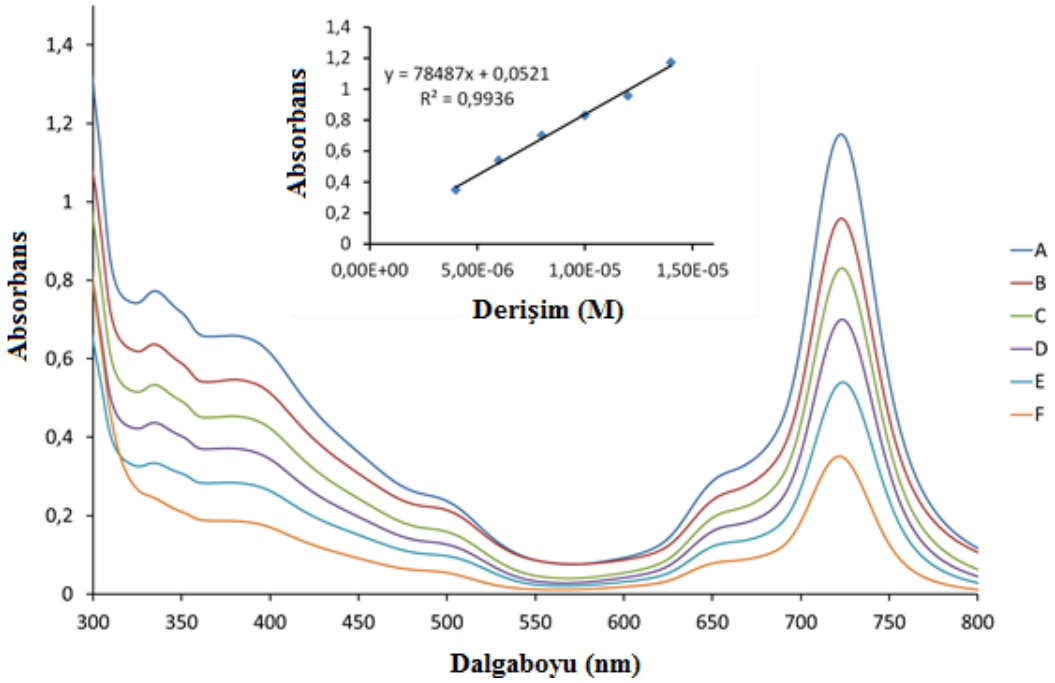
Sentezlenen ZnPc, CoPc, MnPc bileşiklerinin THF içinde farklı konsantrasyonlarda ($4\times10^{-6}$-$14\times10^{-6}$M) agregasyon özellikleri incelenmiş. (Şekil 7.6, - 7.8) Bu konsantrasyon aralığında herhangi bir agregasyon eğilimi gözlenmemiştir. Konsantrasyona karşı Q bandının grafiği çizildiğinde lineer bir grafik oluşmaktadır. Sentezlenen bütün Pc'ler Lambert Beer Kanununa uymaktadır.




**Şekil 7.6**: Farklı konsantrasyonlardaki THF içerisindeki **2** bileşiğinin agregasyon özelliği : $14 \times 10^{-6}$ (A), $12 \times 10^{-6}$ (B), $10 \times 10^{-6}$ (C), $8 \times 10^{-6}$ (D), $6 \times 10^{-6}$ (E) ve $4 \times 10^{-6}$ (F)




**Şekil 7.7**: Farklı konsantrasyonlardaki THF içerisinde **3** bileşiğinin agregasyon özelliği : $14 \times 10^{-6}$ (A), $12 \times 10^{-6}$ (B), $10 \times 10^{-6}$ (C), $8 \times 10^{-6}$ (D), $6 \times 10^{-6}$ (E) ve $4 \times 10^{-6}$ (F)




**Şekil 7.8**: Farklı konsantrasyonlardaki THF içerisinde **4** bileşiğinin agregasyon özelliği: $14 \times 10^{-6}$ (A),$12 \times 10^{-6}$ (B), $10 \times 10^{-6}$ (C), $8 \times 10^{-6}$ (D), $6 \times 10^{-6}$ (E) ve $4 \times 10^{-6}$ (F)

## KAYNAKLAR


**[1]** **Pedersen, C.J.**, (1967). Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017-7036.

**[2]** **Kadish, K., Smith, K., Guilard, R., (**2000). Synthesis and Organic Chemistry. Synthesis of meso-substitued porphyrins, The Porphyrin Handbook, Academic Press, San Diego.

**[3]** **Braun, A., Tcherniac, J.**, (1907), Uber die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 40, 2709-2714.

**[4]** **De Diesbach, H., Von der Weid, E.**, (1927). "Quelques Sels Complexes o-Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine", *Helv. Chim. Acta.*, **10**, 886–887.

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

**[6]** **Linstead, R.P.**, (1934). Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters, *J. Chem. Soc.*, **28**, 1016-1017.

**[7]** **Robertson, J.M.**, (1935). An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds, *Journal of the Chemical Society*,**29**, 615-621.

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

**[9]** **Moser, F.H., Thomas, A.L.,** (1983). *Properties of Phthalocyanines, The Phthalocyanines,* **Vol. 1,** CRC Press, Boca Raton, Florida.

**[10]** **Arslanoğlu,Y., Sevim, A.M., Hamuryudan, E., Gül, A.,** (2006). Near-IR absorbing phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, **68**, 129-132.

**[11]** **Clarkson, G.J., McKeown, N.B., Treacher, K.E.**, (1995). Synthesis and Characterization of Some Novel Phthalocyanines Containing Both Oligo(Ethyleneoxy) and Alkyl or Alkoxy Side-Chains - Novel Unsymmetrical Discotic Mesogens, *Journal of the Chemical Society: Perkin Trans. 1*, **14**, 1817-1823.

**[12]** **Charlesworth, P., Trusscott, T. G., Brooks, R. C., Wilson, B. C.,** (1994), "The Photophysical Properties of a Ruthenium-Substituted Phthalocyanine", J. Photochem. Photobiol., **3,** 277-277.

**[13]** **Akkurt, B., Koca, A., Hamuryudan, E.,** (2009). Synthesis, in situ spectroelectrochemistry and in situ electrocolorimetry of electrochromic octakis(chloroethylsulfanyl) phthalocyaninatomanganese(III) chloride, *New J. Chem.*, **33**, 2248 – 2254.

**[14]** **Huang, T.H., Reickhoff, K.E., Voight, E.M., (**1982). Shpol'skii Effect and Vibronic Spectra of the Phthalocyanines, *Journal of Chemical Physics*, **77**, 3424-3441.

**[15]** **Thomas, A.L.**, (1990). Phthalocyanine Research and Applications, CRC, Boca Raton, Florida.

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

**[17]** **Elvidge, J.A., Lever, A.B.P.**, (1959). Manganese Phthalocyanine as an Oxygen Carrier, *Proc. Chem. Soc*., 195-196.

**[18]** **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, (1989). *Phthalocyanines Properties and Applications*, **Vol 1**, VCH, Weinheim.

**[19]** **Lee, L. K., Sabelli, N. H., Lebreton, P. R.,** (1982), Theoretical Characterization of Phthalocyanine, Tetraazaporphyrin and Porphyrin Electronic Spectra, *J. Chem. Phys.*, **86**, 3926-3931.

**[20]** **Lever, A. B. P., Licoccia, S., Magnell, K., Minor, P. C., Ramaswamy, B. S.,** (1982), Mapping of the Energy Levels of Metallophthalocyanines via Electronic Spectroscopy, Electrochemistry and Photochemistry, *Adv. Chem. Ser.*, **201**, 237-252.

**[21]** **Herrman, G. F., Shortt, F., Sturdy, L. A., Thornton, S.R., Willams, A. L.,** (1998), Methods of Organic Chemistry, New York, E9 d, 717-833.

**[22]** **Stillman, M.J., Nyokong, T., (**1989**).** *Phthalocyanines: Properties and Applicatians*, Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., eds., VCH Publishers, New York, Vol.**1**.

**[23]** **E. Orti, J. L. Bredas, C. Clarisse**, (1990). Electronic Structure of Phthalocyanines: Theoretical Investigation of the Optical Properties of Phthalocyanine Monomers, Dimers, and Crystals, *J. Chem. Phys.*, **92(2),** 1228-1235.

**[24]** **Hamuryudan, E., Merey, Ş., Bayır, Z. A.,** (2003). Synthesis of phthalocyanines with tridentate branched bulky and alkylthio groups, *Dyes and Pigments*, **59**, 263-268.

**[25]** **Kroenke, W.J., Kenney, M.E.,** (1964). The Infrared Spectra of Some Tin and Lead Phthalocyanines, *Inorg. Chem.*, **3(5)**, 696-698.

**[26]** **Benihya, K., Mossoyan-Deneux, M., Hahn, F., Boucharat, N., Terzian G., (**2000). Synthesis, Crystal Structure and Spectral Characterization, of a New Phase of Tris(Phthalocyaninato)dibismuth(III), $Bi_2(Pc)_3$, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1771-1779.

**[27]** **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, (1993). *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol. **2**, VCH, Weinheim.

**[28]** **Miller, J. S., Vazquez, C., Calabrese, J. C., Mclean, R. S., Epstein, A. J.,** (1994), Cooperative Magnetic Behavior of Manganese(III) and Manganese(III) phthalocyaninetetracyanoethenide (1/1), *Adv. Mat.*, **6**, 217-221.

**[29]** **Lee, S., Yudkowsky, M., Halperin, W. P., Ogawa, M. Y., Hoffman, B. M.,** (1987), One-Dimensional Magnetism in Copper Phthalocyanine, *Phys. Rev. B. Cond. Mat.*, **35**, 5003- 5007.

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

**[31]** **Marcucio, S. M., Svirskaya, P. I., Greenberg, S., Lever, A. B. P. Leznoff, C. C., Tomer, K. B.,** (1985), Binuclear Phthalocyanines Covalently Linked Through Two-Atom and Four-Atom Bridges", *Can. J. Chem.*, **63**, 3057-3069.

**[32]** **Mikhalenko, S. A., Barknova, S. V., Lebedev, O.L., Luk'yanets, E. A.,** (1971), Phthalocyanines and Related Compounds IX. Synthesis and Electronic Absorption Spectra of Tetra-t-butylphthalocyanines, *Zh. Obsh. Khim.*, **41**, 2735-2739.

**[33]** **Kovshev, E., Puchnova, V.A., Luk'yanets, E. A.,** (1971), Phthalocyanines and Related Compounds VI. Synthesis of dinitriles of substituted napthalene-2,3-dicarboxylic acids, *Zh. Org. Khim.*, **7**, 369-371.

**[34]** **Yang, Y. C., Ward, J. R., Seiders, R.P.,** (1985), Dimerization of Cobalt(II) Tetrasulfoned Phthalocyanines in water and aqueous alcoholic solutions, *Inorg. Chem.*, **24**, 1765- 1769.

**[35]** **Ogawa, K., Kinoshita, S., Yonehara, H., Nakahara, H., Fukuda, K.,** (1989), Highly Ordered Monolayer Assemblies of Phthalocyanine Derivatives, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 477-479.

**[36]** **Akkurt, B., Hamuryudan, E.**, (2008). Enhancement of solubility via esterification: Synthesis and characterization of octakis (ester)-substituted phthalocyanines, *Dyes Pigm.*, **79**(2), 153-158.

**[37]** **Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., Yamada, A.**, (1993). A Simple Synthesis of 4,5-Disubstituted-1,2-Dicyanobenzene and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted Phthalocyanines, *Synthesis*, **2**, 194-196.

**[38]** **Pawlowski, G., Hanack, M.,** (1980), A Convenient Synthesis of Octasubstituted Phthalochanines, *Synthesis*, 287-288.

**[39]** **Cronshaw, C. J. T.,** (1942), Les Phthalocyanines, *Endeavour*, **1**, 79-89.

**[40]** **Matyjaszewski, K.,** (2002), From Atom Transfer Radical Addition to Atom Transfer Radical Polymerization, *Curr. Org. Chem.*, **6**, 67–82,

**[41]** **Bekaroğlu, Ö.,** (1996), Review: Phthalocyanines Containing Macrocycles, *App. Organomet. Chem.*, **10**, 605-622.

**[42]** **Dini, D., Yang, G.Y., Hanack, M.,** (2003). Perfluorinated Phthalocyanines for Optical Limiting: Evidence for The Direct Correlation Between Substituent Electron Withdrawing Character and The Nonlinear Optical Effect, *J. Chem. Phys.*, **119(9),** 4857-4864.

**[43]** **Nyokong, T., Isago, H.**, (2004). The renaissance in optical spectroscopy of phthalocyanines and other tetraazaporphyrins. *J. Porph. Phthalo.*, **8**, 1083-1090.

**[44]** **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, (Eds.), (1996). Phthalocyanines: Properties and Applications, Vols. 3–4, VCH, New York.

**[45]** **Van den Brink, F., Visscher, W., Barendrecht, E.,** (1983). Electrocatalysis of cathodic oxygen reduction by metal phthalocyanines: Part I. Introduction, cobalt phthalocyanine as electrocatalyst: Experimental part, *J. Electroanal. Chem.* **157(2)**, 283-304.

**[46]** **Akinbulu, I. A., Nyokong, T.,** (2010). The effects of point of substitution on the electrochemical behavior of new manganese phthalocyanines, tetra-

substituted with diethylaminoethanethiol, *Inorg. Chim. Acta*, **363(13),** 3229–3237.

**[47]** **Özçeşmeci, İ., Koca, A., Gül, A.**, (2011). Synthesis and electrochemical and in situ spectroelectrochemical characterization of manganese, vanadyl, and cobalt phthalocyanines with 2-naphthoxy substituents Electrochim. Acta, 56, 5102-5114.

**[48]** **Erdoğmuş, A., Akinbulu, I. A., Nyokong, T.,** (2010). Synthesis and electrochemical properties of new cobalt and manganese phthalocyanine complexes tetra-substituted with 3,4-(methylendioxy)-phenoxy, *Polyhedron* 29(11), 2352–2363.

**[49]** **Dorbon, M. , Schmitter, J. M., Garrigues, P., Ignatiadis, I., Ewald, M., Arpino, P., Guiochon, G.**, (1984). Distribution of carbazole derivatives in petroleum, Org. Geochem., **7(2)**, 111-120.

**[50]** **Nyokong, T., Isago, H.,** (2004). The renaissance in optical spectroscopy of phthalocyanines and other tetraazaporphyrins, *J. Porph. Phthalo.* **8(9),** 1083-1090.

**[51]** **Bikram, C. K. C., Subbaiyan, N. K., D'Souza, F.,** (2012). Supramolecular Donor-Acceptor Assembly Derived from Tetracarbazole-Zinc Phthalocyanine Coordinated to Fullerene: Design, Synthesis, Photochemical, and Photoelectrochemical Studies, J. Phys. Chem. C, 116(22), 11964-11972.

**[52]** **Khoza, P., Antunes, E., Nyokong, T.**, (2013). Synthesis and photophysicochemical properties of zinc phthalocyanine derivatized with benzothiazole or carbazole photosensitizers, *Polyhedron* **61**, 119–125.

**[53]** **Young, J.G., Onyebuagu, W.,** (1990). Synthesis and Characterizatian of Di-subs-tituted Phthalocyanines, *Journal of Organic Chemistry*, **55,** 2155-2159.

**EKLER**

**EK A:** Sentezlenen bileşiklerin spektrumları

**EK A.1:** (**1**) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

**EK A.2:** (**1**) Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu

**EK A.3:** (**1**) Bileşiğinin $^{1}$H-NMR Spektrumu

**EK A.4:** (**2**) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

**EK A.5:** (**2**) Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu

**EK A.6:** (**2**) Bileşiğinin 1H-NMR Spektrumu

**EK A.7:** (**2**) Bileşiğinin Çeşitli Çözücülerde Alınmış UV-Vis Spektrumları

**EK A.8:** (**3**) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

**EK A.9:** (**3**) Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu

**EK A.10:** (**3**) Bileşiğinin MALDI-TOF Kütle Spektrumu

**EK A.11:** (**3**) Bileşiğinin Farklı Çözücülerde Alınmış UV-Vis Spektrumları

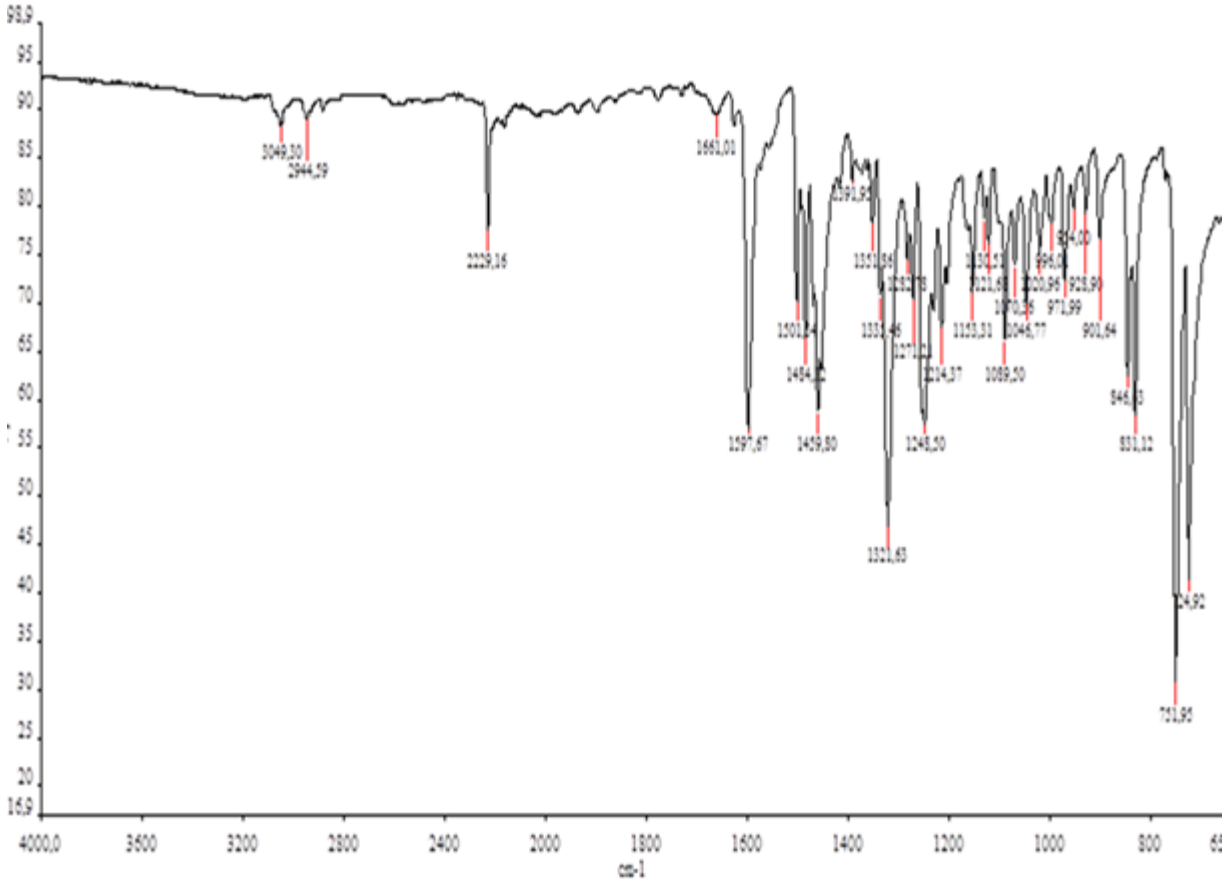
**EK A.12:** (**4**) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

**EK A.13:** (**4**) Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu

**EK A.14:** (**4**) Bileşiğinin MALDI-TOF Kütle Spektrumu

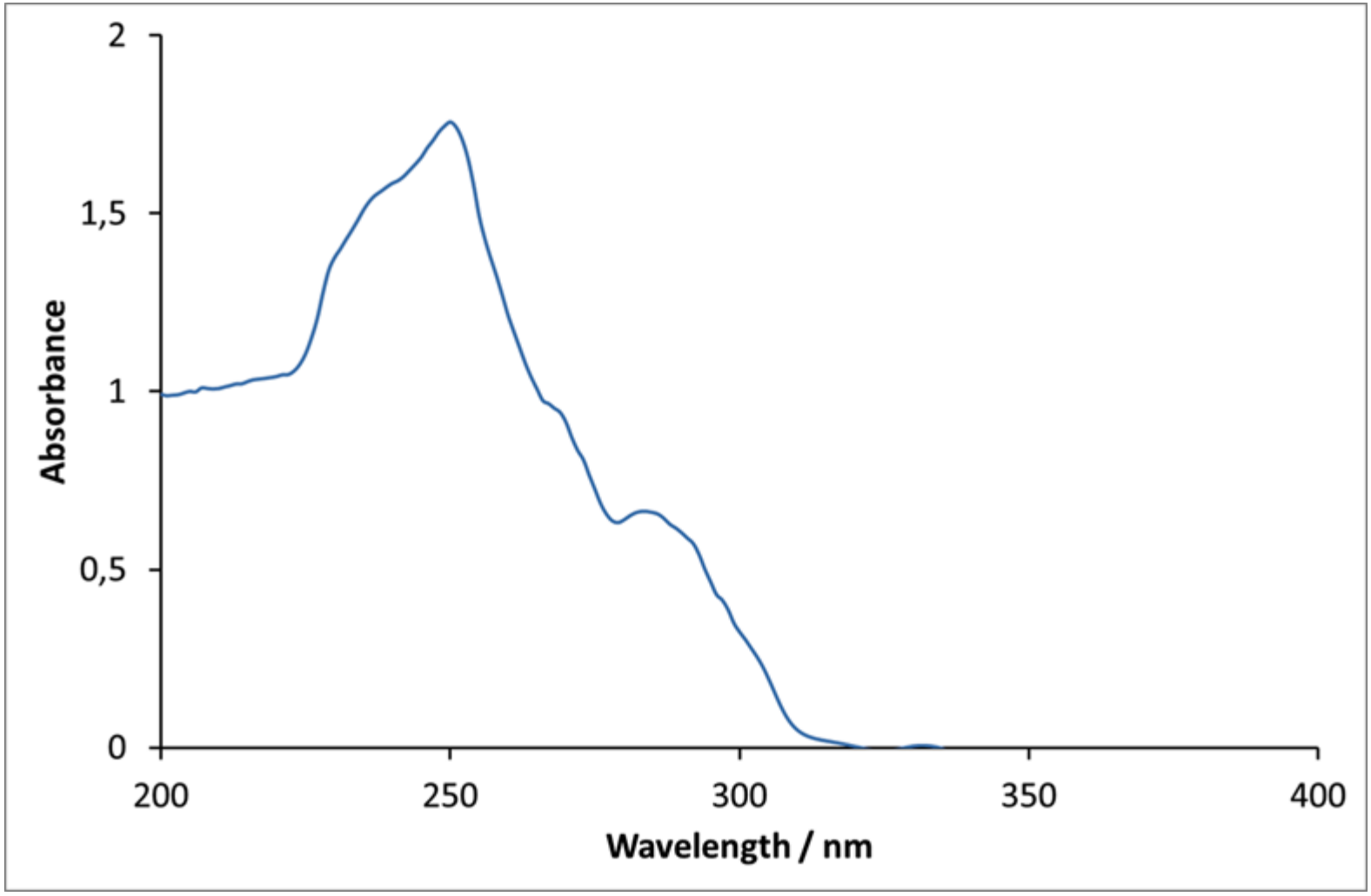
**EK A.15:** (**4**) Bileşiğinin Değişik Çözücülerde Alınmış UV-Vis Spektrumları

**EK A.1**



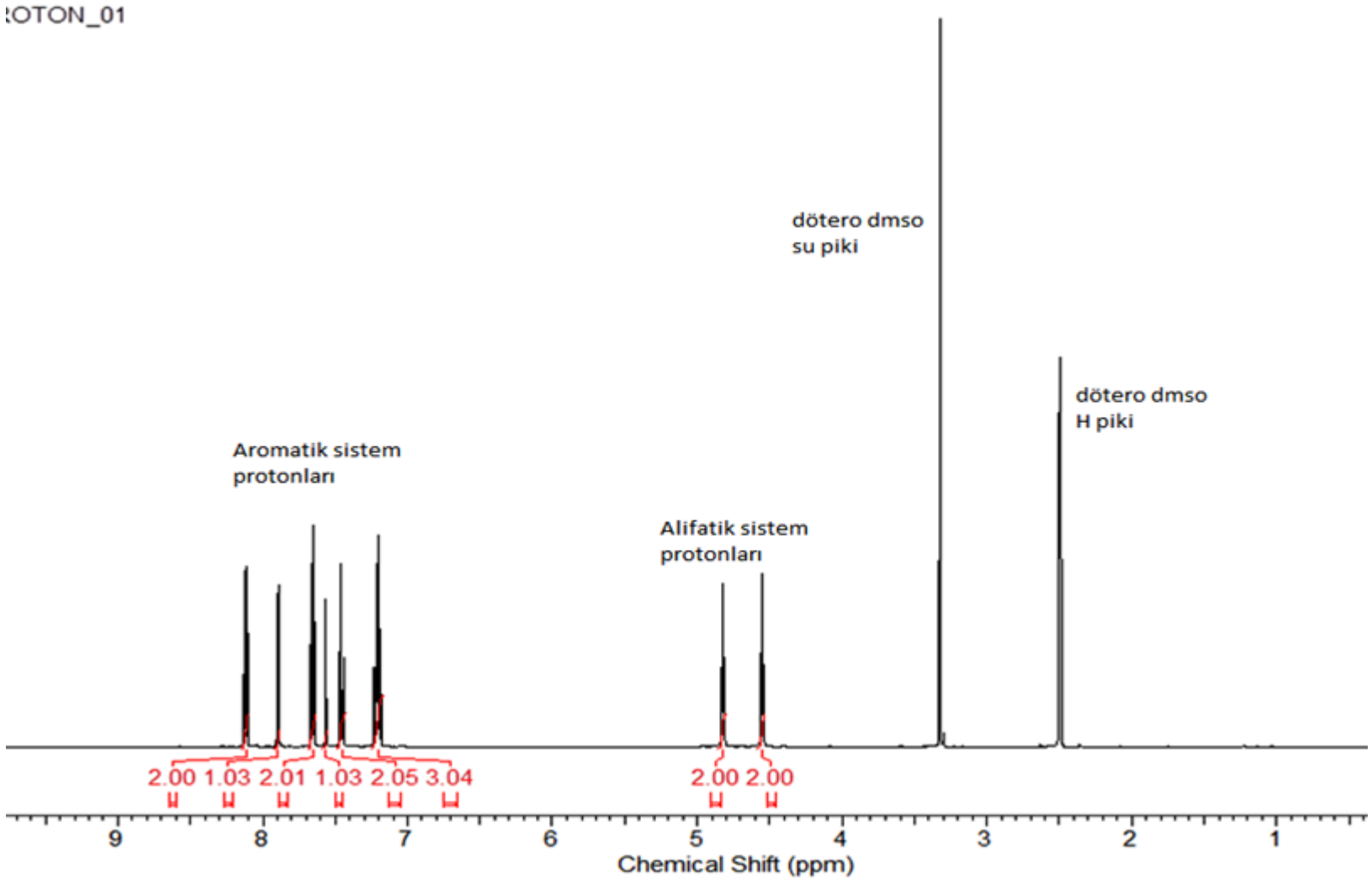

**Şekil A. 1:** (**1**) bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

**EK A.2**



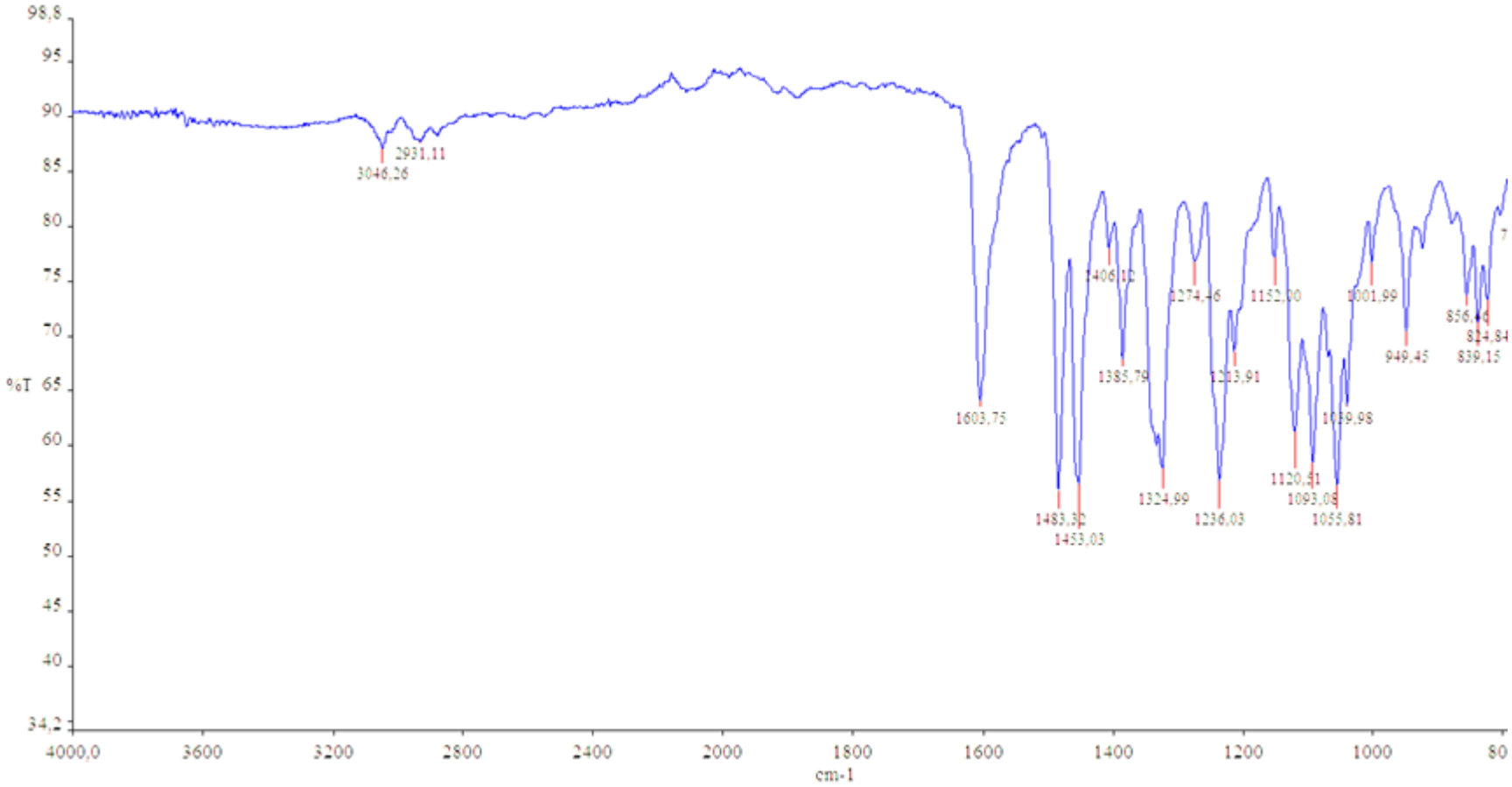

**Şekil A. 2: (1) bileşiğinin UV- Vis Spektrumu.**

**EK A.3**



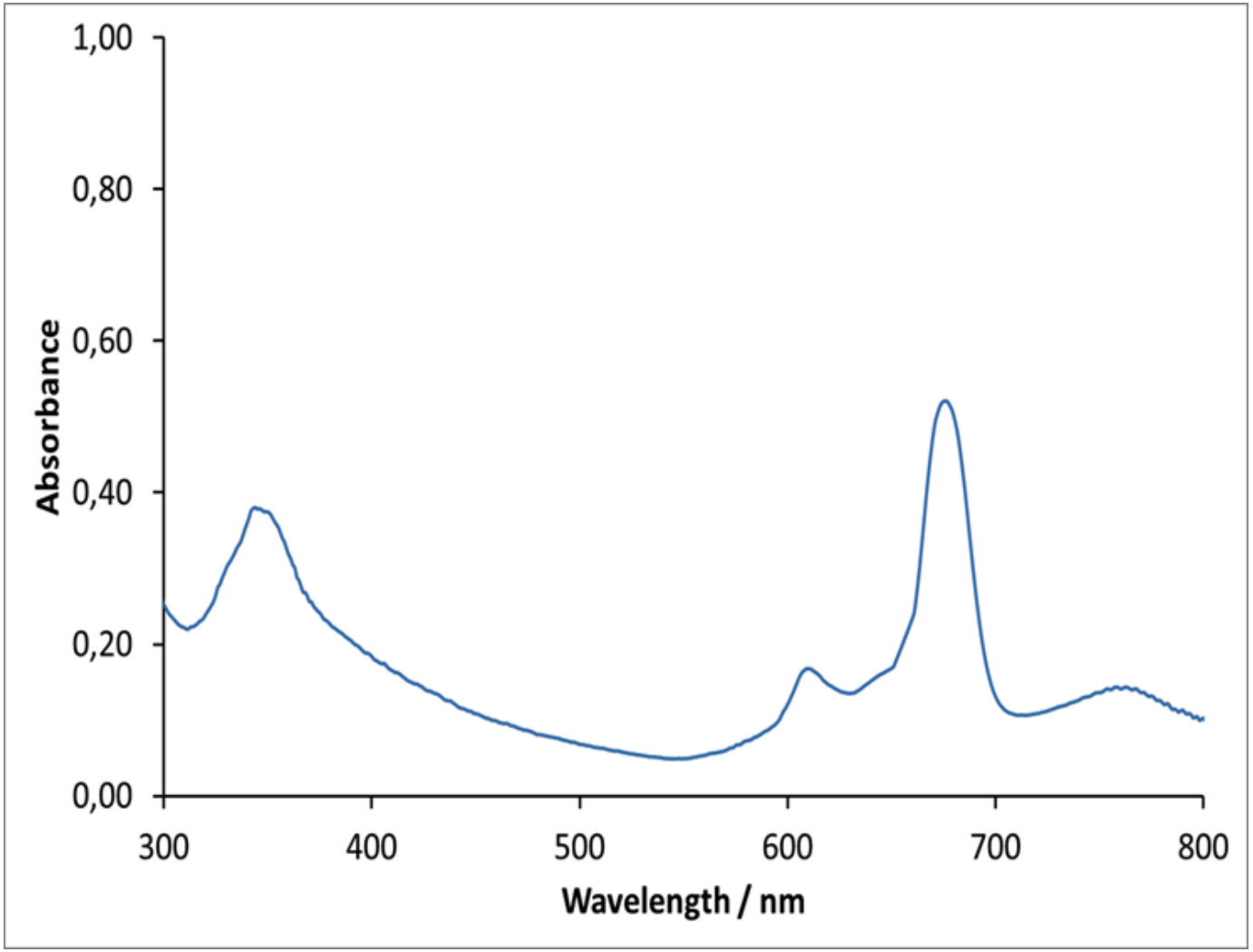

**Şekil A. 3: (1)** bileşiğinin 1H-NMR Spektrumu.

**EK A.4**



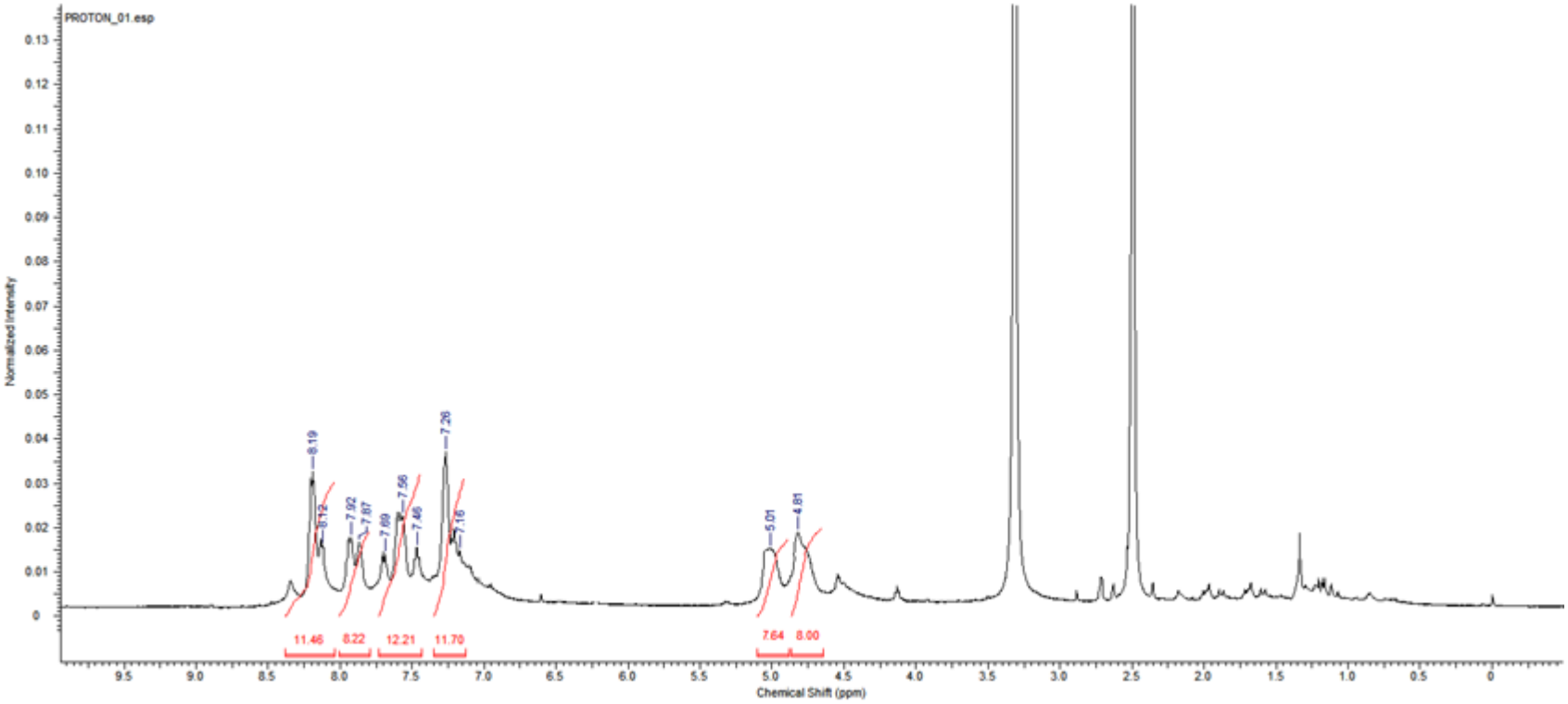

**Şekil A. 4:** (**2**) bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

**EK A.5**



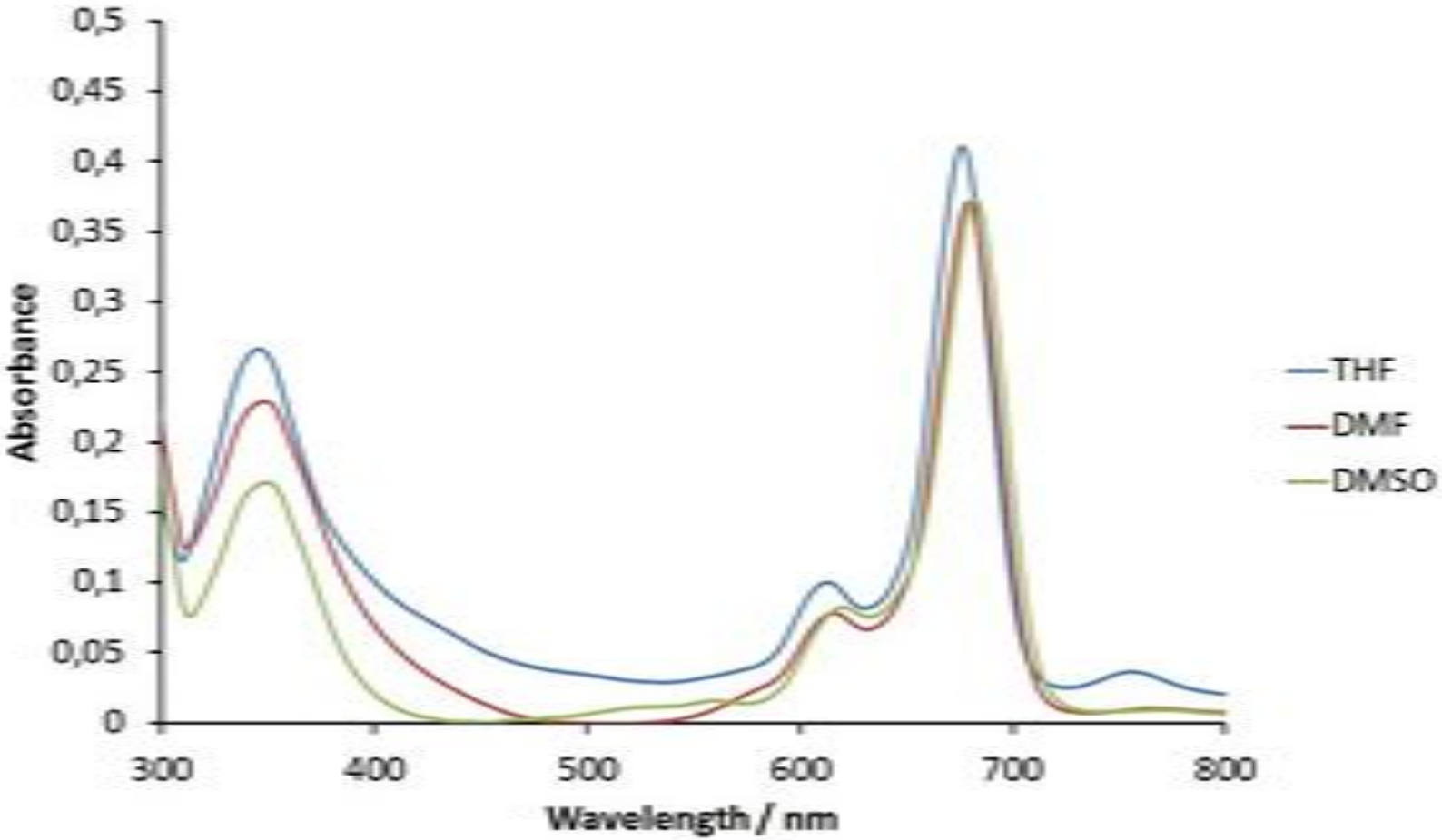

**Şekil A. 5:** (**2**) bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.

**EK A.6**



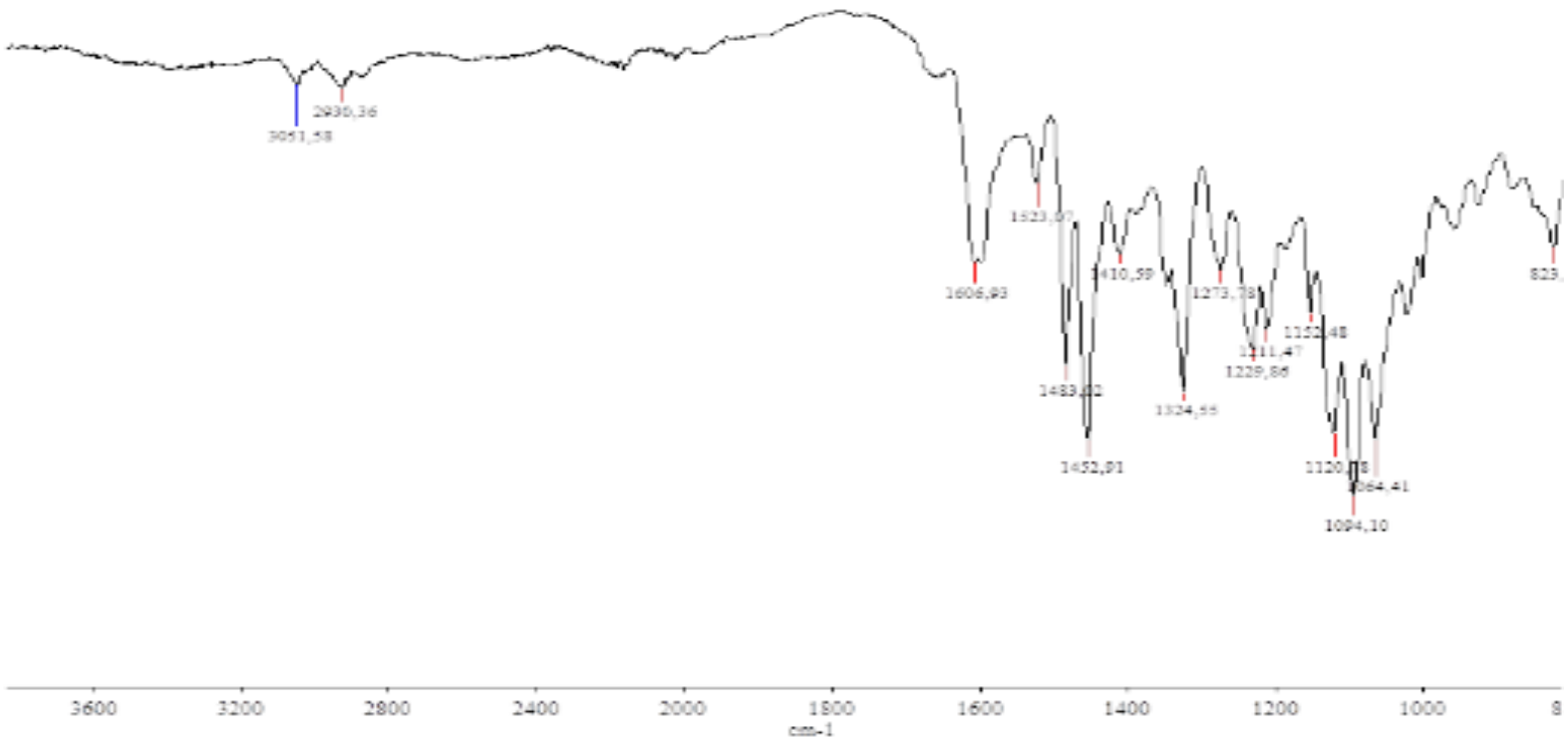

**Şekil A. 6:** (**2**) bileşiğinin 1H-NMR Spektrumu.

**EK A.7**



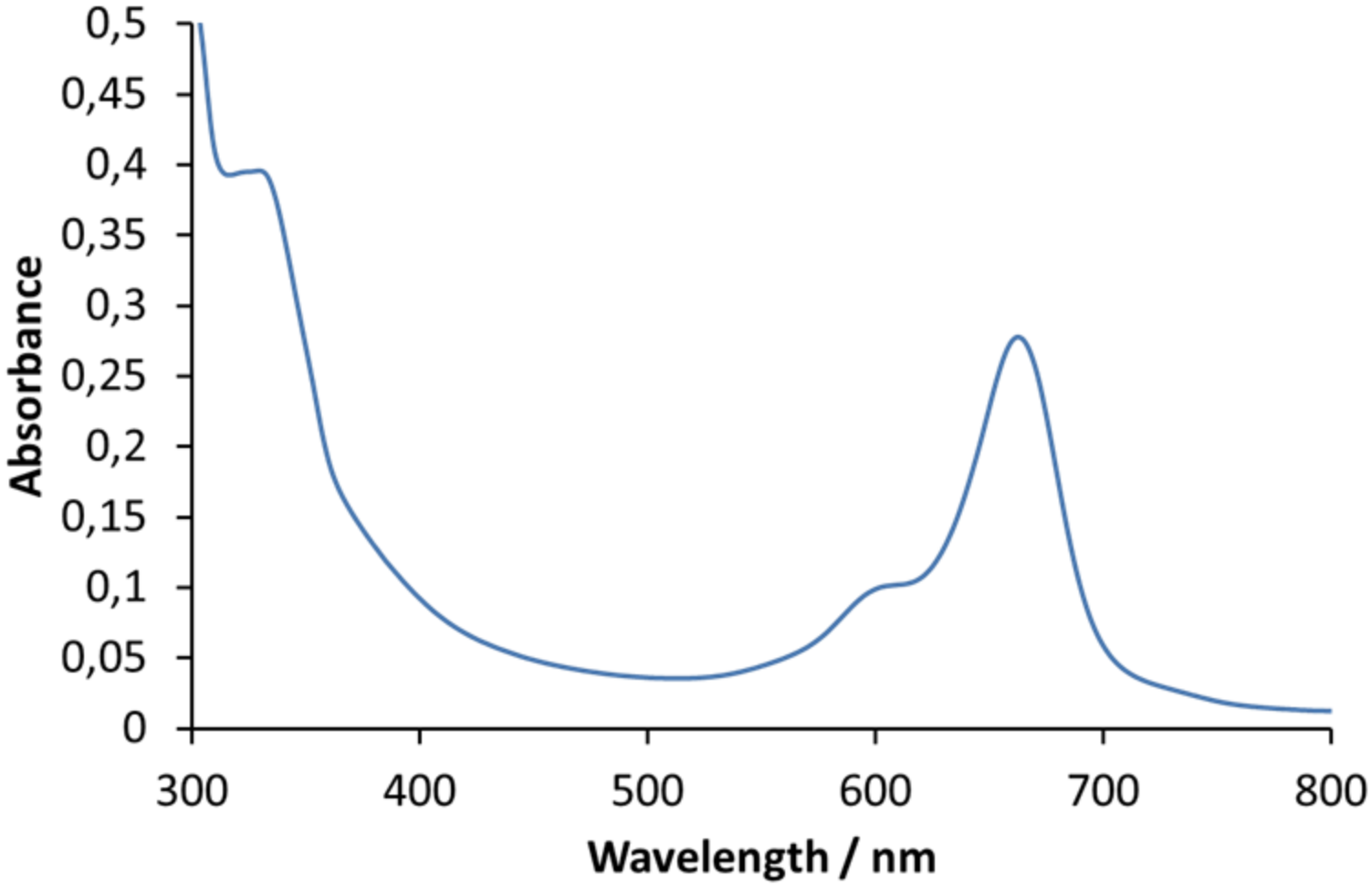

**Şekil A. 7:** (**2**) bileşiğinin Farklı Çözücülerde UV-Vis Spektrumları.

**EK A.8**



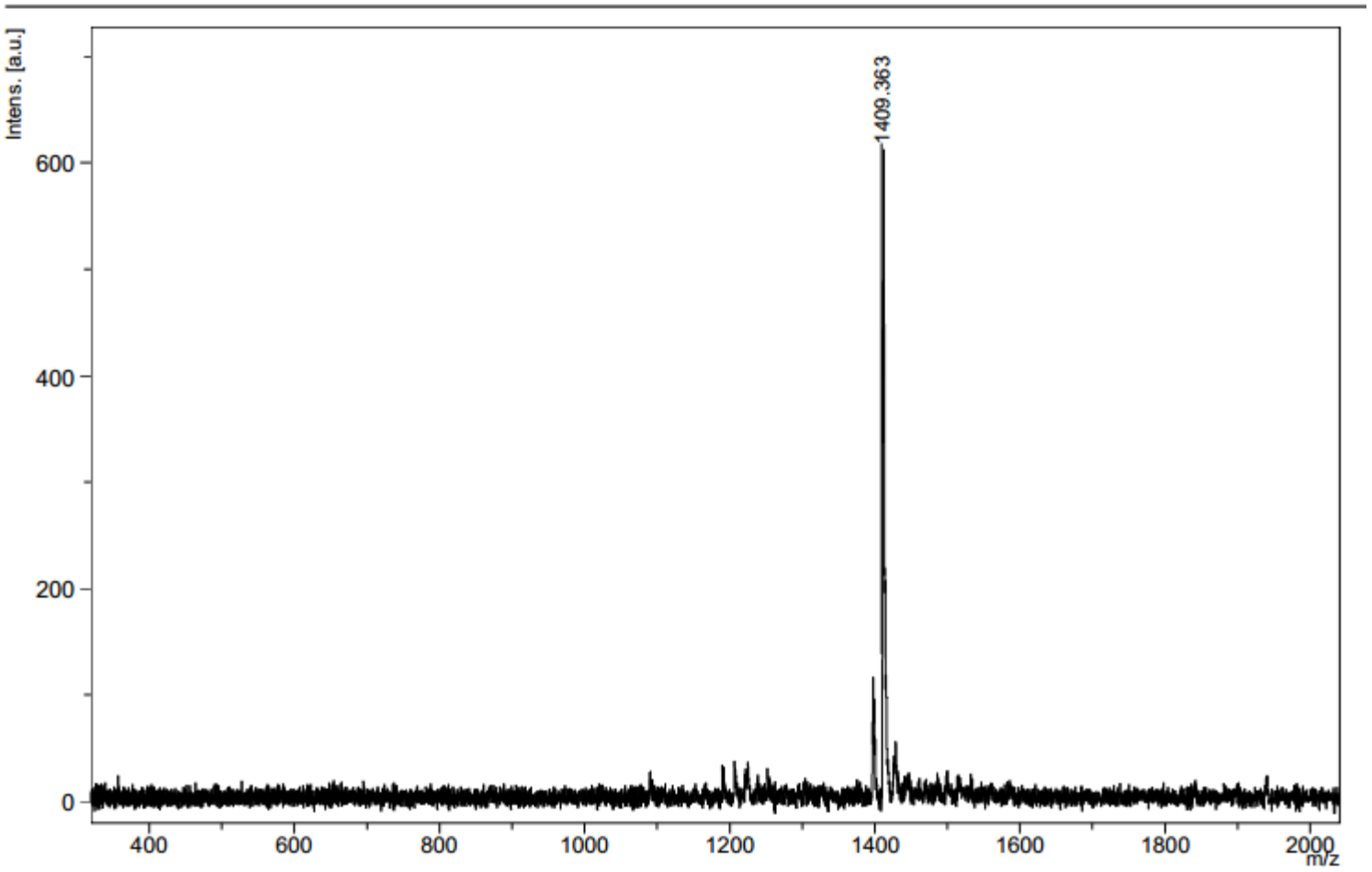

**Şekil A. 8:** (**3**) bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

**EK A.9**



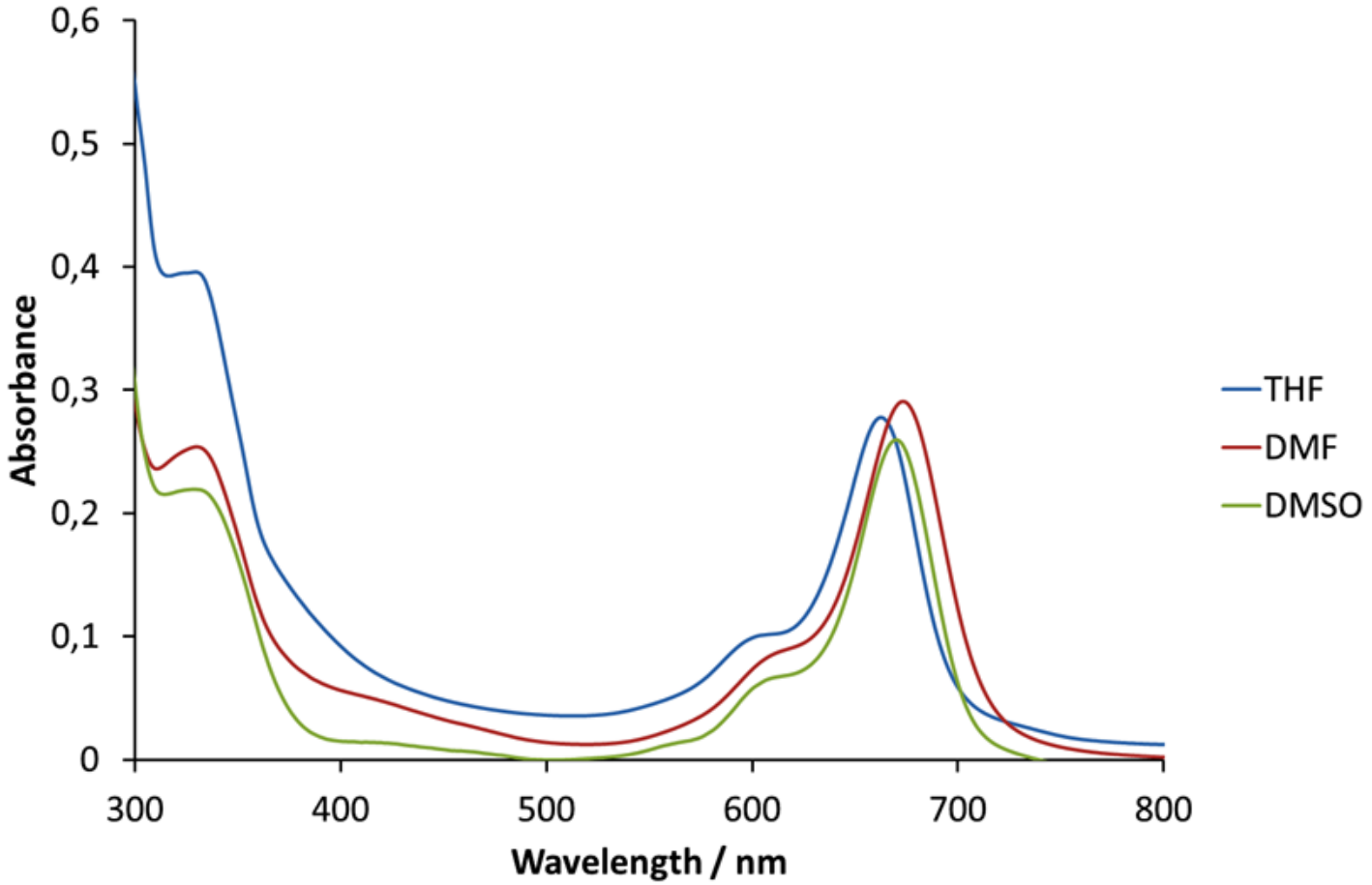

**Şekil A. 9:** (**3**) bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.

**EK A.10**



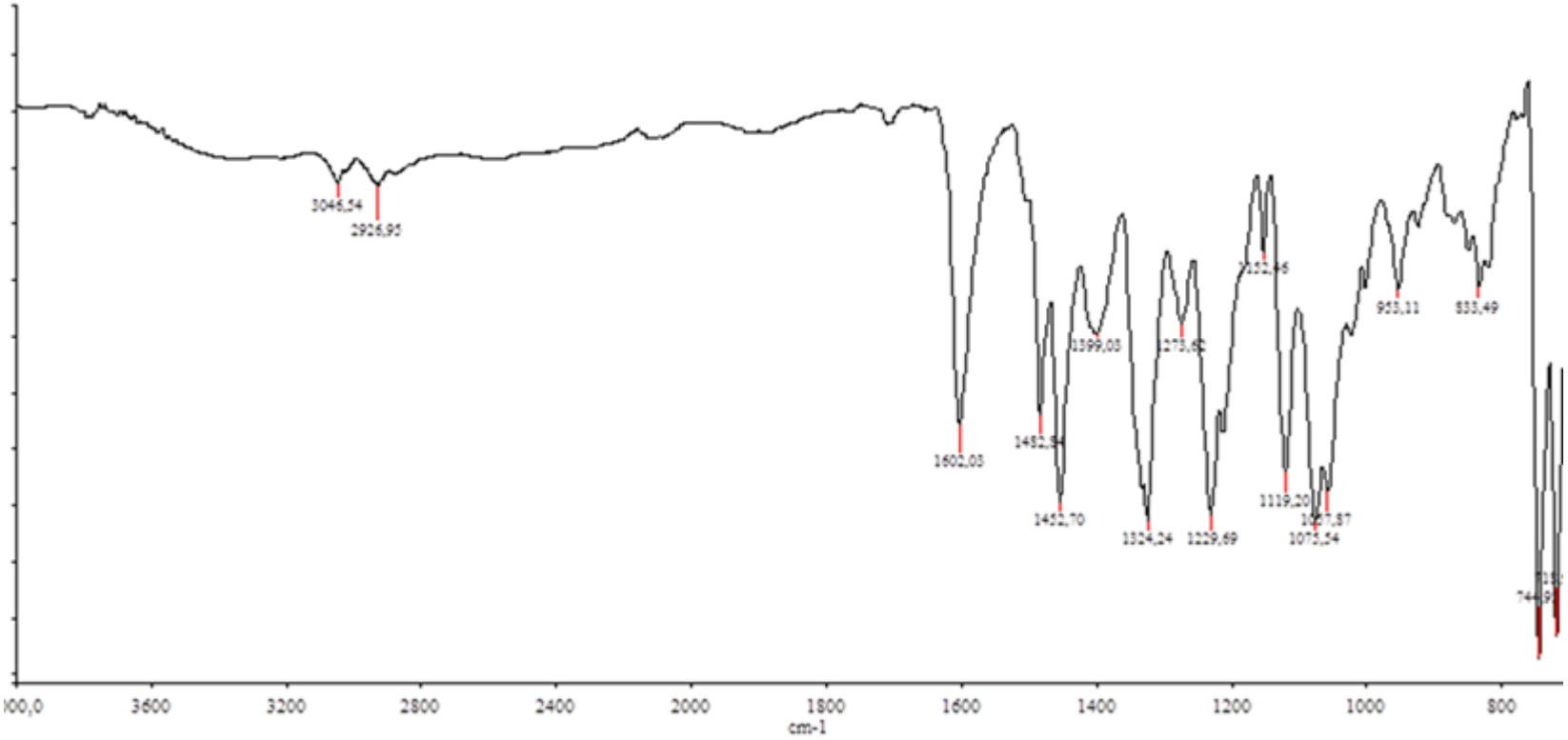

**Şekil A. 10:** (**3**) bileşiğinin MALDI-TOF Spektrumu.

**EK A.11**



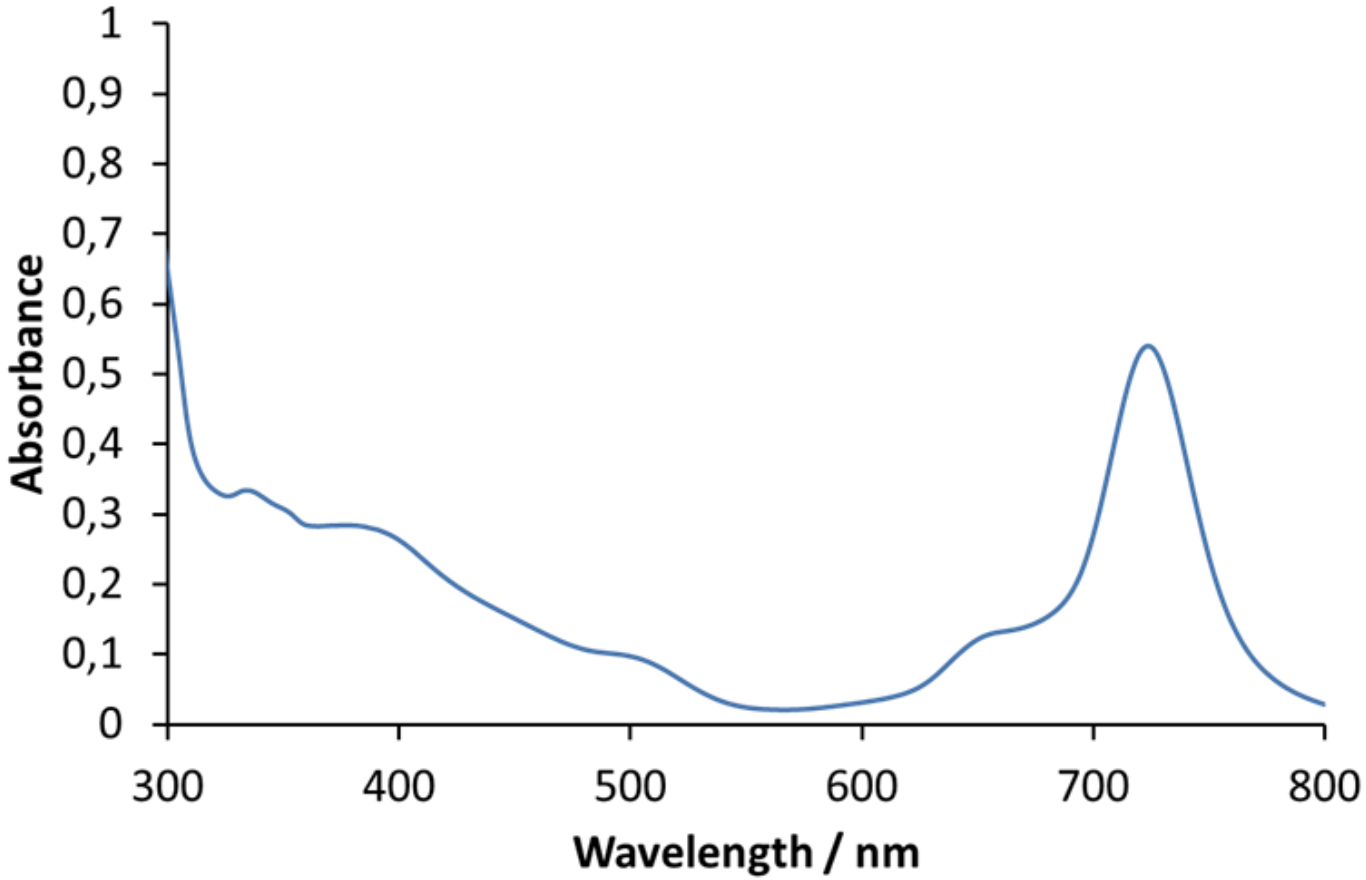

**Şekil A. 11:** (**3**) bileşiğinin Farklı Çözücülerde UV-Vis Spektrumu.

**EK A.12**



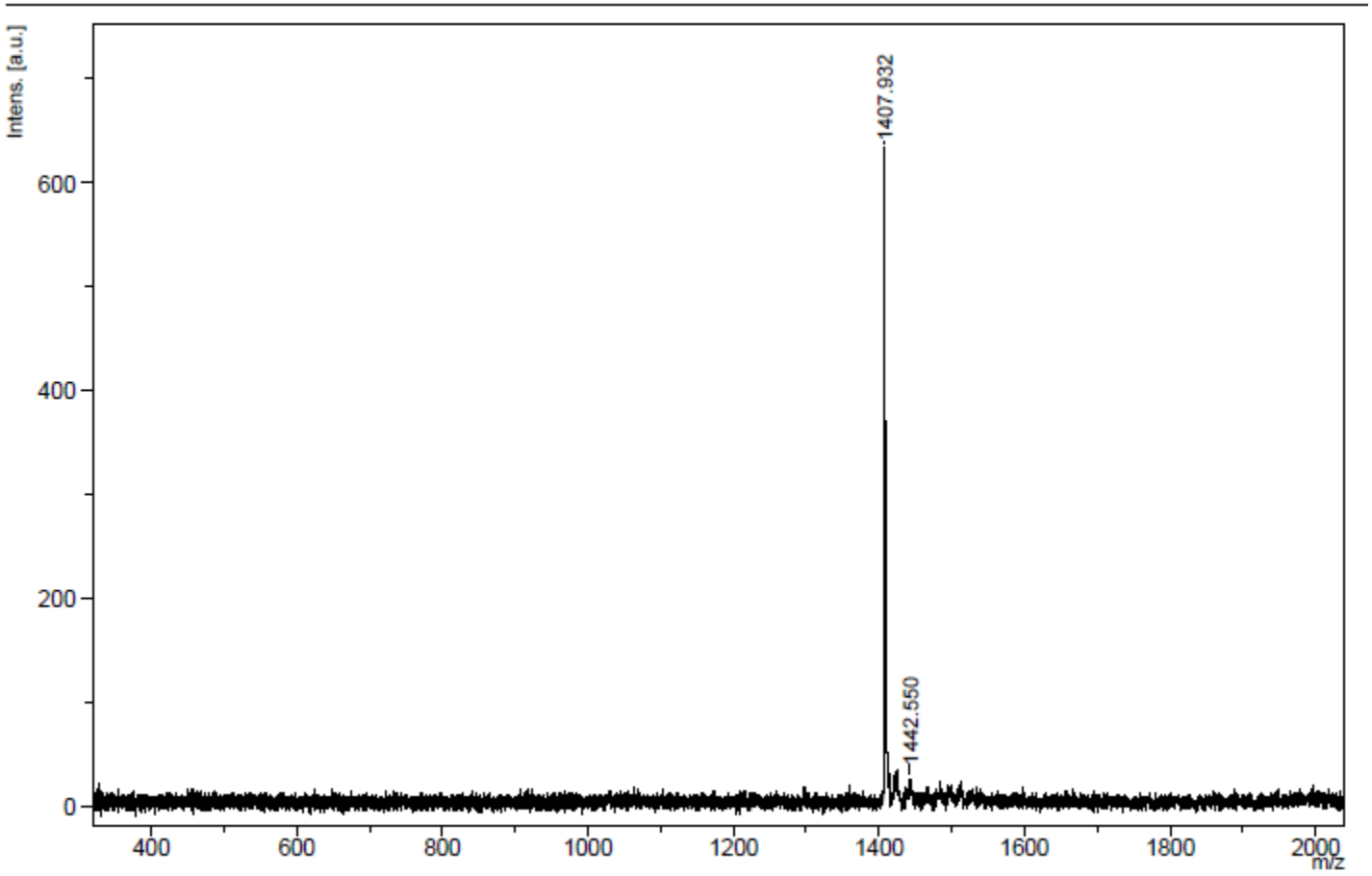

**Şekil A. 12: (4)** bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

**EK A.13**



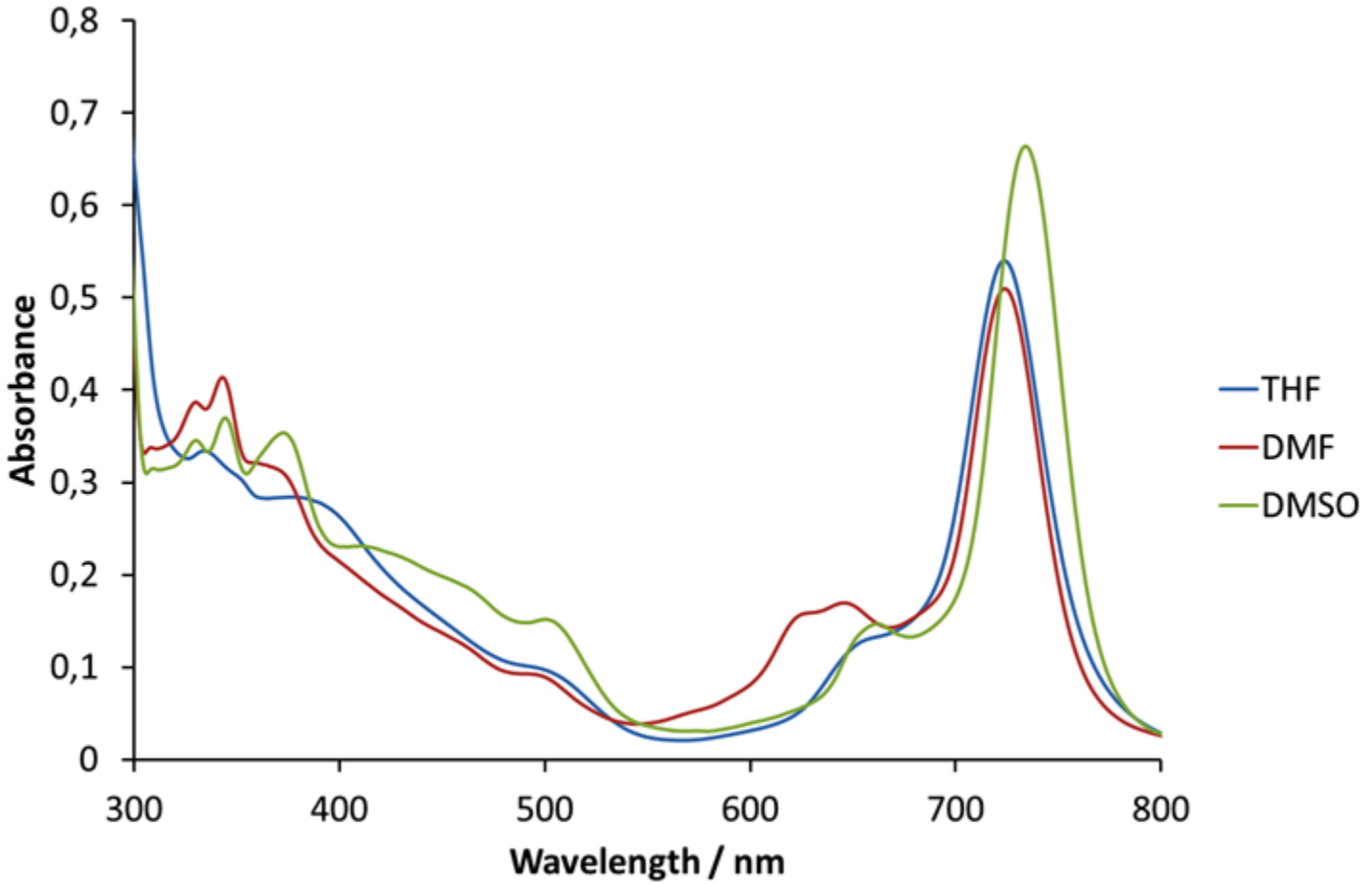

**Şekil A. 13:** (**4**) bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.

**EK A.14**




**Şekil A. 14:** (**4**) bileşiğinin MALDI-TOF Kütle Spektrumu.

**EK A.15**




**Şekil A. 15:** (**4**) Bileşiğinin Değişik Çözücülerde Alınmış UV-Vis Spektrumları.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad:** Özlem İPSİZ

**Doğum Yeri ve Tarihi:** Rize- 16/11/1986

**E-Posta:** ozlemipsiz@hotmail.com

**Lisans:** Karadeniz Teknik Üniversitesi – Kimya Bölümü

**Yüksek Lisans:** İstanbul Teknik Üniversitesi – Kimya Bölümü (devam ediyor)