İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(KARBOKSİFENİLAZO)FENOKSİ SÜBSTİTÜE METALLİ FTALOSİYANİNLERİN MİKRODALGA İLE SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Neslin NALDÖĞEN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

MAYIS 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(KARBOKSİFENİLAZO)FENOKSİ SÜBSTİTÜE METALLİ FTALOSİYANİNLERİN MİKRODALGA İLE SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Neslin NALDÖĞEN

(509111040)

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ayfer KALKAN BURAT

MAYIS 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509111040 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **NESLİN NALDÖĞEN,** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"(KARBOKSİFENİLAZO)FENOKSİ SÜBSTİTÜE METALLİ FTALOSİYANİNLERİN MİKRODALGA İLE SENTEZİ "** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Ayfer KALKAN BURAT** .....

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR** .....

Prof. Dr. Atıf KOCA .....

Teslim Tarihi : **5 Mayıs 2014**

Savunma Tarihi : **27 Mayıs 2014**

Aileme,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, bilgi ve tecrübelerinden yararlanma imkanı tanıyan, her konuda yardım ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Ayfer KALKAN BURAT'a,

Çalışmam boyunca bana yardımcı olan ve her türlü imkanı sağlayan Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL, Sayın Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR, Sayın Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN, Sayın Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK, Sayın Prof. Dr. Ali CİHAN, Yrd. Doç. Dr. Özgül SAĞLAM, Doç. Dr. Şebnem SESALAN, Araş. Gör. Dr. İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Dr. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Dr. H. Yasemin YENİLMEZ, Uz. Dr. Barbaros AKKURT, Araş. Gör. Dr. A. Mert SEVİM, Araş. Gör. Dr. Hande R. P. KARAOĞLU, Araş. Gör. Armağan ATSAY, Araş. Gör. Ilgın NAR'a,

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca bana her zaman destek olan değerli arkadaşlarım Ferda CANBAZ, Meltem KUTLU ve Semanur SARIBUĞA başta olmak üzere tüm arkadaşlarıma ve kardeşim Meliha NALDÖĞEN'e,

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteği ile hep yanımda olan anneme ve babama sonsuz teşekkürler.

Mayıs 2014 Neslin NALDÖĞEN

(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL BİLGİLER **3**
2.1 Ftalosiyaninler 3
2.2 Ftalosiyaninlerin Yapısı, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 3
2.3 Ftalosiyanin Sentezinde Başlangıç Maddeleri 5
2.4 Ftalosiyanin Sentez Yöntemleri 5
2.4.1 Metalsiz ftalosiyaninlerin (H_2Pc) sentez yöntemleri 5
2.4.2 Metal içeren ftalosiyaninlerin (MPc) sentez yöntemleri 6
2.5 Tetra-sübstitüe Ftalosiyaninler 7
2.6 Okta-sübstitüe Ftalosiyaninler 8
2.7 Mikrodalga Yöntemi ile Ftalosiyanin Sentezi 9
2.8 Ftalosiyaninlerin Karakterizasyonu 10
2.8.1 IR spektrumu 10
2.8.2 UV spektrumu 10
2.8.3 ^{1}H-NMR spektrumu 12
2.9 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları 12
2.9.1 Renklendirici olarak kullanımları 12
2.9.2 Optik veri depolamada kullanımları 13
2.9.3 Sıvı kristal olarak kullanımları 13
2.9.4 Fotodinamik terapi kullanımları 14
2.10 Karboksilik Asit, Ester veya Azo Grupları İçeren Ftalosiyanin Türevleri 17
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI **25**
4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER **27**
4.1 Kullanılan Cihazlar 27
4.2 Kullanılan Maddeler 27
5. DENEYSEL KISIM **29**
5.1 1,5-Nitro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion 29
5.2 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid 29
5.3 4-Nitro ftalonitril (Young, 1990) 30
5.4 4-[4-(2-karboksifenilazo)fenoksi]ftalonitril (1) 30
5.5 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(4-(2-karboksifenilazo)fenoksi)-ftalosiyaninato kobalt (II) (2) 31
5.6 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(4-(2-karboksifenilazo)fenoksi)-ftalosiyaninato mangan (III) klorür (3) 32

5.7 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(4-(2-karboksifenilazo)fenoksi)-ftalosiyaninato indiyum (III) klorür (4) 33
5.8 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis2(((4-fenoksifenil)diazenil)sodyumbenzoat) ftalosiyaninato kobalt (II) (5) 34
5.9 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis2(((4-fenoksifenil)diazenil)sodyumbenzoat) ftalosiyaninato mangan (III) klorür (6) 35
5.10 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis2(((4-fenoksifenil) diazenil)sodyumbenzoat) ftalosiyaninato indiyum (III) klorür (7) 36
5.11 4-[4-(2-karbhekziloksifenilazo)fenoksi]ftalonitril (8) 37
5.12 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(4-(2-karbhekziloksifenilazo)fenoksi)-ftalosiyaninato kobalt (II) (9) 38
5.13 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(4-(2-karbhekziloksifenilazo)fenoksi)-ftalosiyaninato mangan (III) klorür (10) 39
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 41
KAYNAKLAR 51
EKLER 55
ÖZGEÇMİŞ 69

KISALTMALAR

Pc : Ftalosiyanin
MPc : Metalli Ftalosiyanin
H_2Pc : Metalsiz Ftalosiyanin
Li_2Pc : Lityum Ftalosiyanin
DMF : Dimetilformamid
DMSO : Dimetilsülfoksit
HOMO : En Yüksek Dolu Molekül Orbital
LUMO : En Düşük Boş Molekül Orbital
FT-IR : Fourier Transform Infra Red
^1H NMR : Proton Nükleer Manyetik Rezonans
PDT : Fotodinamik Terapi
THF : Tetrahidrofuran
UV-Vis : Ultraviyole-görünür
MW : Mikrodalga
EN : Erime Noktası
DBU : 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMAE : 2-(N,N-dietilamino)etanol
DCC : Disiklohekzilkarbodiimid
DMAP : N,N-dimetilaminopiridin

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Tetrapirolik molekül yapıları..... 4
Şekil 2.2: Ftalosiyanin sentezinde başlangıç maddeleri. 5
Şekil 2.3: o-siyano benzamid ile metalsiz ftalosiyanin sentezi. 6
Şekil 2.4: Ftalonitril ile ftalosiyanin sentezi. 6
Şekil 2.5: Diiminoizoindolin ile ftalosiyanin sentezi. 6
Şekil 2.6: Metalli ftalosiyanin sentez yöntemleri. 7
Şekil 2.7: 4-nitroftalonitril (**a**) ve 3-nitro ftalonitrilden (**b**) sentezlenen tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin yapısal izomerleri..... 8
Şekil 2.8: Disübstitüe ftalonitrilden okta-sübstitüe ftalosiyanin sentezi. 9
Şekil 2.9: Ftalosyaninlerin enerji diyagramı..... 11
Şekil 2.10: Metal içeren (kesikli çizgi) ve metalsiz (sürekli çizgi) ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumu..... 11
Şekil 2.11: Sülfonik asit-bakır ftalosiyanin. 13
Şekil 2.12: Okta sübstitüe vanadil ftalosiyanin (a), mikroskop altındaki görüntüsü. 14
Şekil 2.13: Fotodinamik terapinin şematik gösterimi..... 15
Şekil 2.14: Triplet ve singlet oksijenin molekül orbital enerji diyagramları..... 16
Şekil 2.15: Tetrasülfonat çinko ftalosiyanin..... 16
Şekil 2.16: Tris(diamin platin) koordine oktakarboksialiminyum ftalosiyanin ve bis(diamin platin) koordine oktakarboksialiminyum ftalosiyanin..... 18
Şekil 2.17: Tetra sübstitüe ftalosiyaninler. 19
Şekil 2.18: Karbhekzilosibifeniloksi sübstitüe ftalosiyaninler. 20
Şekil 2.19: Fenoksi fenil diazenil benzoik asit sübstitüe çinko ftalosiyanin 20
Şekil 2.20: Fenilazo(naftiloksi) sübstitüe ftalosiyaninler ve paladyum kompleksleri.21
Şekil 2.21: Tetra sübstitüe asit ve ester grubu taşıyan ftalosiyaninler..... 22
Şekil 2.22: Karbon nanotüpe amin köprüsü ile bağlı dendirik çinko ftalosiyanin. ... 23
Şekil 5.1: 5-nitro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion sentezi..... 29
Şekil 5.2: 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid sentezi. 29
Şekil 5.3: 4-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril sentezi..... 30
Şekil 5.4: 4-[4-(2-karboksifenilazo)fenoksi]ftalonitril **(1)**. 31
Şekil 5.5: Kobalt ftalosiyanin **(2)**. 32
Şekil 5.6: Mangan ftalosiyanin **(3)**. 33
Şekil 5.7: İndiyum ftalosiyanin **(4)**..... 34
Şekil 5.8: Kobalt ftalosiyanin sodyum tuzu **(5)**..... 35
Şekil 5.9: Mangan ftalosiyanin sodyum tuzu **(6)**..... 36
Şekil 5.10: İndiyum ftalosiyanin sodyum tuzu **(7)**. 37
Şekil 5.11: Hekzil-2-((4-(3,4 disiyanofenoksi)fenil)diazenil)benzoat **(8)**..... 38
Şekil 5.12: Ester sübstitüe kobalt ftalosiyanin **(9)**..... 39
Şekil 5.13: Ester sübstitüe mangan ftalosiyanin **(10)**. 40
Şekil 6.1: 4-[4-(2-karboksifenilazo)fenoksi]ftalonitril (**1**). 41
Şekil 6.2: 1 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d-DMSO)..... 42

Şekil 6.3: Tetra sübstitüe metalli ftalosiyaninler. 43
Şekil 6.4: 4 nolu bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu (d-DMSO aromatik bölge). 44
Şekil 6.5: CoPc (**2**), MnPc (**3**) ve InPc (**4**) bileşiklerinin UV-Vis spektrumları (M=6,15x10^{-6} mol/L, çözücü DMSO). 45
Şekil 6.6: CoPc (**2**) bileşiğinin 0,1 M'lık NaOH ve NaOH:EtOH çözeltilerindeki UV-Vis spektrumu. 45
Şekil 6.7: InPc (**4**) bileşiğinin 0,1 M'lık NaOH ve NaOH:EtOH çözeltilerindeki UV-Vis spektrumu. 46
Şekil 6.8: Ftalosiyaninlerin sodyum tuzları (**5-7**). 47
Şekil 6.9: 5-7 bileşiklerinin saf suda alınan UV-Vis spektrumları (2,5x10^{-5} **(5)**, 4,8x10^{-5} (**6**) ve 4,6x10^{-5}(**7**)). 47
Şekil 6.10: 4-[4-(2-karbhekziloksifenilazo)fenoksi]ftalonitril **(8)**. 48
Şekil 6.11: Ester uçlu metalli ftalosiyaninler. 49
Şekil 6.12: CoPc (**9**) ve MnPc (**10**) bileşiklerinin UV-Vis spektrumları ($CHCl_3$). ... 50
Şekil 6.13: MnPc (**10**) bileşiğinin farklı çözücülerdeki çözeltileri (M=1,05x10^{-5} mol/L)..... 50
Şekil A. 1: 1 bileşiğinin IR spektrumu. 57
Şekil A. 2: 1 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu. 57
Şekil A. 3: 2 bileşiğinin IR spektrumu. 58
Şekil A. 4: 2 bileşiğinin UV-Vis spektrumu. 58
Şekil A. 5: 3 bileşiğinin IR spektrumu. 59
Şekil A. 6: 3 bileşiğinin UV-Vis spektrumu. 59
Şekil A. 7: 4 bileşiğinin IR spektrumu. 60
Şekil A. 8: 4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu. 60
Şekil A. 9: 4 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu. 61
Şekil A. 10: 5 bileşiğinin IR spektrumu. 61
Şekil A. 11: 5 bileşiğinin UV-Vis spektrumu. 62
Şekil A. 12: 6 bileşiğinin IR spektrumu. 62
Şekil A. 13: 6 bileşiğinin UV-Vis spektrumu. 63
Şekil A. 14: 7 bileşiğinin IR spektrumu. 63
Şekil A. 15: 7 bileşiğinin UV-Vis spektrumu. 64
Şekil A. 16: 8 bileşiğinin IR spektrumu. 64
Şekil A. 17: 8 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu. 65
Şekil A. 18: 9 bileşiğinin IR spektrumu. 65
Şekil A. 19: 9 bileşiğinin UV-Vis spektrumu. 66
Şekil A. 20: 10 bileşiğinin IR spektrumu. 66
Şekil A. 21: 10 bileşiğinin UV-Vis spektrumu. 67

(KARBOKSİFENİLAZO)FENOKSİ SÜBSTİTÜE METALLİ FTALOSİYANİNLERİN MİKRODALGA İLE SENTEZİ

ÖZET

Ftalosiyaninler, 4 adet izoindol grubu ve 18 π-elektron sistemi içeren aromatik, makrosiklik yapılardır. Doğada kendiliğinden bulunmazlar ve tamamen sentetik olarak elde edilirler. Elektronların $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri sayesinde koyu mavi-yeşil renktedirler. Bu nedenle bulundukları tarihten itibaren günümüze kadar boyar madde ve pigment olarak kullanılmışlardır. Fiziksel ve kimyasal etkilere karşı oldukça dayanıklı olmalarından ve ayrıca elektrik ve optik davranışlar göstermelerinden dolayı tıp alanında fotodinamik terapi yönteminde (PDT), endüstride katalizör ve fotoiletken olarak kullanım alanları bulmuşlardır.

Ftalosiyaninlere çeşitli işlevsel grupların bağlanması için ftalonitril türevlerinde nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu, sık kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde 4-nitroftalonitrilden periferal tetrasübstitüe ftalosiyanin türevleri ve 3-nitroftalonitrilden non-periferal tetrasübstitüe ftalosiyaninler elde edilir. Sentez aşamasında sodyum karbonat ya da potasyum karbonat gibi bazlar varlığında DMSO veya DMF gibi polar çözücüler kullanılır.

Kimyasal reaksiyonlar için mikrodalga teknolojisi ile ısıtma yöntemi günümüzde sıkça kullanılmaya başlanmıştır. Bu yöntemin, ısıtmanın daha hızlı olması, sentezlerin daha yüksek verimde ve kısa zamanda gerçekleştirmesi gibi avantajları vardır. Ayrıca ısının homojen olarak sağlanması ve kolay kontrol edilebilir olması da diğer avantajlarındandır.

Çalışmanın ilk kısmında, periferal konumlarından dört adet (karboksifenilazo)fenoksi gruplarının bulunduğu metalli ftalosiyaninler mikrodalga ile sentezlenmiştir. Bu nedenle 4-[4-(2-karboksifenilazo)fenoksi]ftalonitril (**1**) başlangıç maddesi olarak seçilmiştir. **1** nolu bileşik, 4-nitroftalonitrilin ve 2-((4-hidroksifenil)diazenil)benzoik asitin kuru DMF içerisinde, susuz potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında 40 ^oC' de azot atmosferi altında 48 saat süren nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Daha sonra elde edilen dinitril bileşiğinden periferal tetra sübstitüe metalli ftalosiyanin türevlerine geçilmiştir. **1** nolu maddenin uygun metal tuzları ($CoCl_2$, $MnCl_2$ ve $InCl_3$) ile mikrodalga içinde gerçekleştirilen reaksiyon sonucu hedeflenen metalli ftalosiyaninler (Co (**2**), MnCl (**3**) ve InCl (**4**)) sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyaninler THF, DMF ve DMSO çözücülerinde çözünmektedir. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR ve ^{1}H-NMR gibi yapısal analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

1 bileşiğinin IR spektrumunda C≡N, aromatik C-H, C=O, C-O-C gruplarına ait titreşim pikleri sırasıyla 2228, 3075, 1737, 1253 cm^{-1}' de tespit edilmiştir. **1** bileşiğinin d-DMSO içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik yapıya ait protonların kimyasal kayma değerleri 8,15-7,39 ppm aralığında gözlenmiştir. **1** nolu bileşiğin IR spektrumunda 2228 cm^{-1}' de gözlenen C≡N gerilme titreşimine ait pik

ftalosiyaninlerde (**2-4**) gözlenmemektedir. **2-4** bileşiklerine ait IR spektrumları birbirine benzemektedir. 4 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda, aromatik yapıya ait kimyasal kayma değerleri 8,13-7,36 ppm aralığında multiplet, COOH grubuna ait protonlar ise 11,36 ppm de singlet olarak gözlenmektedir. **2-4** bileşiklerinin elektronik absorpsiyon spektrumlarında Q batları sırasıyla 664, 728 ve 693nm'de gözlenmektedir. Bu ftalosiyaninlerin B bantları ise 340-350 nm aralığındadır.

Çalışmanın ikinci kısmında, elde edilen yeni ftalosiyanin türevlerine (**2-4**) suda çözünürlük özelliği kazandırmak amacıyla karboksilik asit gruplarının sodyum tuzuna dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Bunun için sodyum hidroksit çözeltisinde 5 saat ısıtılarak metalli ftalosiyanin sodyum tuzları (**5-7**) elde edilmiştir ve bu ftalosiyanin tuzları suda iyi çözünmektedirler.

Çalışmanın üçüncü ve son kısmında ise organik çözücülerde daha yüksek çözünürlüğe sahip ftalosiyaninler elde etmek amaçlanmıştır. Bunun için 4-[4-(2-karbhekziloksifenilazo)fenoksi]ftalonitril (**8**) bileşiği, 4-[4-(2-karboksifenilazo)fenoksi]ftalonitril (**1**) maddesinden yola çıkılarak elde edilmiştir. **1** bileşiğinin 1-hekzanol ile kuru THF içerisinde DCC ve DMAP varlığında azot ortamında, oda sıcaklığında 48 saatlik reaksiyonu ile **8** bileşiği hazırlanmıştır.

8 bileşiğinin IR spektrumunda, alifatik C-H ve C≡N gerilme titreşimleri sırasıyla 2930-2857 aralığı ve 2233 cm^{-1}' de, C=O ve C-O-C titreşimleri ise 1715 ve 1250 cm^{-1}'de tespit edilmiştir. Bileşiğin d-DMSO içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda, aromatik protonlar 8,16-7,38 ppm, OCH_2 ve $OCCH_2$ protonları 4,23 ve 1,56 ppm'de triplet ve quintet olarak gözlenirken, alifatik CCH_2C ve CH_3 protonları ise 1,18-1,14 ppm ve 0,76 ppm'de triplet olarak belirlenmiştir.

Elde edilen yeni 4-[4-(2-karbhekziloksifenilazo)fenoksi]ftalonitril (**8**) bileşiğinin uygun metal tuzları ($CoCl_2$ ve $MnCl_2$) ile mikrodalgada gerçekleştirilen reaksiyonları ile metalli ftalosiyanin türevleri hazırlanmıştır (Co (**9**) ve MnCl (**10**)). Sentezlenen ftalosiyaninler THF, DMSO, DMF, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ gibi pek çok organik çözücüde çözünürlüğe sahiptirler. **9-10** bileşiklerinin IR spektrumlarında aromatik C-H, alifatik C-H, C=O ve C-O-C titreşimlerine ait pikler yaklaşık olarak 3060, 2954-2862, 1720 ve 1230 cm^{-1}'de yapıları destekler şekilde gözlenmiştir. Bu bileşiklerin UV-Vis spektrumlarında Q batları sırasıyla 678 ve 734 nm'de gözlenmektedir. B bantları ise 341 ve 329 nm' dedir.

Sonuç olarak bu çalışmada iki adet ftalonitril bileşiği ve sekiz adet farklı çözünürlüklere sahip yeni ftalosiyanin türevleri sentezlenmiştir. Bu ftalosiyaninlerden üç tanesi suda çözünmektedir.

MICROWAVE ASSISTED SYNTHESIS OF (CARBOXYPHENYLAZO)PHENOXY SUBSTITUTED METALLO PTHALOCYANINES

SUMMARY

Phthalocyanines are aromatic macrocyclic compounds with their four isoindole groups and 18 π-electon system. They do not exist in the nature and are obtained by synthetic methods. Due to $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of electrons, they have intense blue-green color, and have been used as dyes and pigments since they were first synthesized. The first phthalocyanine dye was a polysulfonate. Since then phthalocyanine sulfonic acid dyes, phthalocyanine sulfonic clorides, other water soluble phthalocyanine dyes, chrome dyes, and dye precursors were demonstrated and patented.

Phthalocyanines (Pcs) were discovered by chance in 1907, as an impurity during the synthesis of o-cyanobenzamide by Braun and Tcherniac at the South Metropolitan Gas Company (United Kingdom). Professor Linstead was the first person to characterize the chemical structure of phthalocyanine molecule, using the word 'phthalocyanine for the first time'. The word phthalocyanine describes the name from the Greek words naphta (rock oil) and cyanine (blue).

The two hydrogen atoms in the center of the Pc molecule can be replaced by metals to form metal phthalocyanines. The core of phthalocyanine is capable of coordinating almostall metal ions, this enables the macrocycle to have a great variety of properties. Till now, more than seventy different elements were used as central atom.

Since they are highly resistant to physical and chemical effects and also showing electrical and optical behavior, they are used in photodynamic therapy in the medical field (PDT) and in industrial areas as photoconductor and catalysts.

However, one important problem related to phthalocyanine derivatives is their low solubility in several organic solvents and water because of the strong $\pi \rightarrow \pi^*$ interaction between Pc molecules. This problem seriously limits potential applications of these compounds. The solubility of phthalocyanines can be increase by placing functional groups on the Pc ring at the peripheral and non-peripheral benzo-sites and/or by axial ligation of central metal ion by different organic or inorganic ligands. Alkyl chains, ethers, amines and thiol functional groups were found to increase the solubility of Pcs. The substitution on Pc compounds can be made directly on the Pc molecule or on the phthalonitrile precursor before to form Pc ring. Metal free phthalocyanines are also used as precursors for metallophthalocyanines.

Nucleophilic substitution is a mostly used method in order to include functional groups to phthalocyanine structure. By this method, 4-nitrophthalonitrile and 3-nitrophtalonitrile are synthesized as precursors of peripheral tetra substitution and non-peripheral tetra substitution respectively. During the synthesis process, sodium

or potassiumcarbonate is used as base and polar solvents like DMF or DMSO are used.

Recently, microwave heating technology in chemical reactions became as a promising potential alternative to conventional methods. Microwave irradiation is used frequently in chemical reactions because reactions can be completed in a few minutes instead of hours. This method has also advantage of reactions with high yield. Moreover homogeneous heating and easy control of heat are other advantages.

In the first part of this work, we report on the synthesis and characterisation of metallophthalocanines containing four (carboxyphenylazo)phenoxy groups in peripheral positions by using microwave irradiation. 4-[4-(2-carboxyphenylazo)phenoxy]phthalonitrile (**1**) was chosen as starting material for this study. Compound **1** was prepared from 4-nitrophthalonitrile and 2-((4-hydroxyphenyl)diazenil)benzoic acid by the nucleophilic displacement reaction in the presence of K_2CO_3 at 40 ^oC in dry DMF under N_2 atmosphere for 48 hours. After synthesizing compound 1, peripherally tetra substituted metallo phthalocyanines were synthesized. The microwave assited synthesis of the desired metallo phthalocyanines (Co (2), MnCl (3), and InCl (4),) were achieved by the reaction of 2-((4-(3,4-dicyanophenoxy)phenyl)diazenyl)benzoic acid (**1**) with corresponding metal salts ($CoCl_2$, $MnCl_2$ and InCl3). These new phthalocyanines (**2**-**4**) are only soluble in THF, DMF, and DMSO. Characterization of the new products involved a combination of methods including UV-Vis spektroscopy, FT-IR, ^{1}H-NMR.

In the IR spectrum of compound **1**, stretching vibrations of, C≡N, aromatic C-H, C=O and C-O-C appeared at 2228, 3075, 1737, 1253 cm^{-1} respectively. In the ^{1}H-NMR spectrum of compound **1,** aromatic protons were observed between 8,15-7,39 ppm. In the IR spectrum of **1** the intense absorption band at 2228 cm^{-1}, corresponding to C≡N vibrations, dissappears after its conversion into the phthalocyanines (**2**-**4**). The IR spectrum of **2**-**4** were similar to each other. In the ^{1}H NMR spectrum of **4**, the aromatic protons appear at 8.13-7.36 ppm as multiplet and the COOH protons at 11.36 ppm. The electronic absorption spectra of **2**-**4** exhibit a Q band absorption at 664, 728 and 693 nm, respectively. B bands of these phthalocyanines appear in the UV region at about 340-350 nm.

In the second part of this study, in order to obtain water-soluble phthalocyanine compounds, carboxylic acid parts of the new phthalocyanine derivatives (**2**-**4**) were aimed to be converted into sodium salts. For this purpose, they were heated with sodium hydroxide solutions. After five hours, sodium salts of metallo phthalocyanines (**5**-**7**) were obtained. This compounds have good solubility in water.

In the third and the last part of this work, it is aimed to synthesize phthalocyanines with better solublity in organic solvents. Firstly, 4-[4-(2-carbhexyloxyphenylazo)phenoxy]phthalonitrile (**8**) was synthesized by treating 24-[4-(2-carboxyphenylazo)phenoxy]phthalonitrile (**1**) with hexanol in dry THF in the presence of DCC and DMAP under nitrogen atmosphere for 48 hours. Then, phthalocyanines (**9**, **10**) were prepared.

In the IR spectrum of compound **8**, stretching vibrations of C≡N, aromatic C-H, C=O and C-O-C appeared at 2233, 2930-2857, 1715, 1250 cm^{-1} respectively. In the ^{1}H-NMR spectrum of compound **8,** aromatic protons were observed between 8.16-7.38 ppm. Additionaly, OCH_2 group was observed at 4,.23 ppm as triplet, $OCCH_2$ group

was observed at 1.56 ppm as quintet and aliphatic CCH_2C protons were observed between 1.18-1.14 ppm and finally CH_3 protons were observed at 0.76 ppm as triplet.

New phthalocyanine derivatives (Co (**9**) and MnCl (**10**)) were prepared from 4-[4-(2-carbhexyloxyphenylazo)phenoxy]phthalonitrile (**8**) and corresponding metal salts ($CoCl_2$ and $MnCl_2$) in the microwave. These phthalocyanines are soluble in vast number of organic solvents such as THF, DMSO, DMF, CH_2Cl_2, and $CHCl_3$. In the IR spectrum of **9** and **10** the stretching vibrations of aromatic C-H, C=O and C-O-C appeared at 3060, 1720 and 1230 cm^{-1}, respectively. UV-Vis spectra of **9** and **10** exhibited intense single Q band absorption at 678, 734 nm, and B band at 341, 329 nm, respectively.

Consequently, in this study, two phthalonitrile compounds and eight new phthalocyanine derivatives with different solubility properties were synthesized. Three of these phthalocyanine's sodium salts have solubility in water.

1. GİRİŞ

Ftalosiyaninler (Pc) 1907 yılında o-siyanobenzamid sentezi sırasında tesadüf eseri bulunmalarından bu yana pek çok araştırmaya konu olmuştur. Ftalosiyanin kelimesi Yunanca naphta (mineral yağ) ve cyanine (mavi) kelimelerinden türetilmiştir.

Yapılarındaki tetrapirol halkaları ile porfirinlerin sentetik analoglarıdır. 18-π elektron sistemleri ile (4n+2) Hückel kuralına uydukları için aromatik yapıdadırlar. Fiziksel ve kimyasal etkilere karşı dirençli bileşiklerdir.

Ftalosiyaninler, molekül içi etkileşimlerden dolayı suda ve birçok organik çözücüde çözünmezler, bu da kullanım alanlarını önemli ölçüde kısıtlamaktadır. Ancak 70'den fazla metal ve ametal iyonu ile kompleks oluşturabilirler. Böylece hem verimleri arttırılmakta hem de farklı özelliklerde ftalosiyaninler elde edilebilmektedir. Bununla beraber, ftalosiyaninlerin periferal veya nonperiferal konumlarına değişik sübstitüentler bağlanarak fiziksel ve kimyasal özelliklerinde amaca yönelik değişikliklerde yapılabilmektedir. Örneğin karboksil, alkil, ester gibi çeşitli gruplar içeren sübstitüentler ile konjuge 18-π elektron sistemleri arası mesafe arttırılarak ftalosiyaninlerin çözünürlükleri artırılabilir. Bu nedenle çözünürlüğü yüksek ftalosiyaninlerin sentezi araştırmalarda büyük ilgi görmektedir.

Ultraviyole görünür bölgede yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olan ftalosiyaninler keskin mavi-yeşil renklerinden dolayı boyar madde olarak kullanılmaya başlanmış olsalar da, çözünürlüğünü artırmak için yapılan çalışmalar sonuç verdikçe diğer uygulama alanlarında da araştırılmaya ve kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle kanser tedavisinde kullanılan fotodinamik terapi yöntemi, ftalosiyaninlerin önemli bir uygulama alanıdır. Bu yöntem için suda çözünür ftalosiyaninler tercih edilmektedir. Ftalosiyaninler ayrıca optik veri depolama, sıvı kristal malzemeler, katalizörler ve non-lineer optik malzemelerde de uygulamalara sahiptirler.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyaninler

Ftalosiyanin kelimesi Yunanca naphta (mineral yağ) ve cyanine (koyu mavi) kelimelerinin birleşmesinden oluşmuştur. Doğada kendiliğinden bulunmazlar ve tamamen sentetik olarak elde edilirler. Sentezlenen ilk ftalosiyanin, orto-1,2-disübstitüebenzen türevlerinin kimyasal reaksiyonu sonucu yan ürün olarak elde edilmiştir. 1907 yılında Braun ve Tcherniac, Londra'da çalıştıkları gaz fabrikasında 2-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkte çözünmeyen maddeyi farketmişlerdir (Braun, 1907). Benzer şekilde 1927'de Fribourg üniversitesinden Diesbach ve von der Weid, çok kararlı mavi maddeyi 1,2-dibromo-benzenin piridinde bakırsiyanür ile sentezi sırasında bulmuştur (Deisbach, 1927).

1928'de Scottish Dyes şirketi ftalik anhidritten ftalimid sentezi sırasında reaktörden çıkan ftalimidin demir reaktör ile tepkimesi sonucu oluşan koyu mavi-yeşil renkte, kararlı ftalosiyanini incelenmiştir ve 1929 yılında Linstead tarafından yapısı aydınlatılmıştır (Linstead R. , 1934).

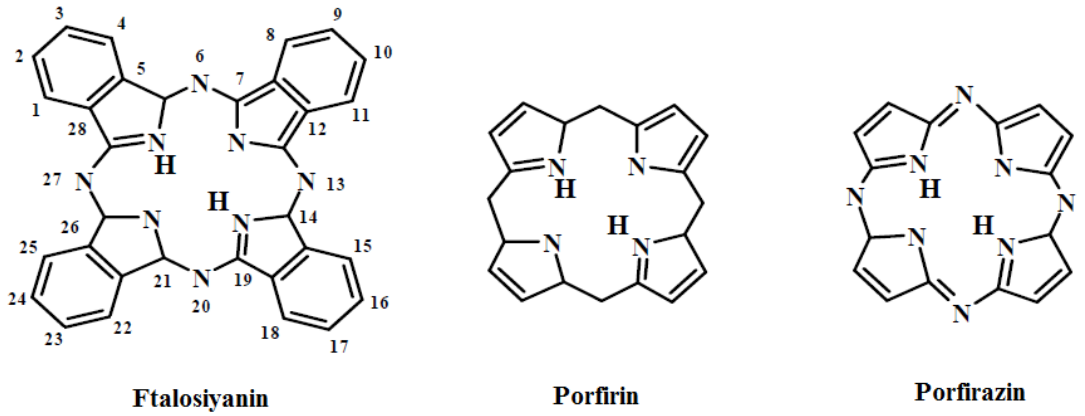
Ftalosiyaninin keşfinden sonra, kolay sentezlenebilmesi, farklı gruplar ile türevlendirilerek fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kolayca değiştirilebilir olması nedeniyle birçok uygulama için araştırma konusu olmuştur. Özellikle kararlı yapıdaki, çözünürlüğü az olan bakır ftalosiyaninler boyar madde olarak çok ilgi görmüştür. 1930'lu yıllardan 1950'li yıllara kadar absorpsiyon spektrumları, manyetik ve katalitik özellikleri, X-ray spektrumları gibi birçok özellikleri incelenmiş ve 45 metal ile sentezi gerçekleştirilmiştir (Thomas, 1990).

2.2 Ftalosiyaninlerin Yapısı, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Tetrapirol ailesinden olan ftalosiyaninler (Şekil 2.1), porfirinlerin sentetik analoglarıdır. Porfirin ve diğer tetrapirolik pigmentler doğada bulunurken ftalosiyaninler tamamen sentetik halde elde edilirler. Porfirindeki 4 mezo karbon

köprüsünün azot atomları ile yer değiştirmesi sonucu porfirazinler elde edilirken, iminoizoindolin grubunun 4 azot atomu ile bağlanması sonucu ftalosiyanin yapısı oluşur (Bonnett, 2000).

Hückel kuralına uyarak (4n+2, n=10) aromatik yapıda bulunan, hepsi sentetik olarak elde edilen 18 Π elektrona sahip koyu mavi-yeşil renkte maddelerdir. Ftalosiyaninler, yapıları dolayısıyla ısısal ve kimyasal etkilere karşı dayanıklı ve kararlı bileşiklerdir. Pirol yapısındaki azot atomları bir kafes görevi görerek ftalosiyaninlerin, merkezlerinde iki proton ya da farklı oksidasyon basamaklarına sahip birçok metal veya yarı metali bulundurmalarını sağlar (Wöhrle, 2012).



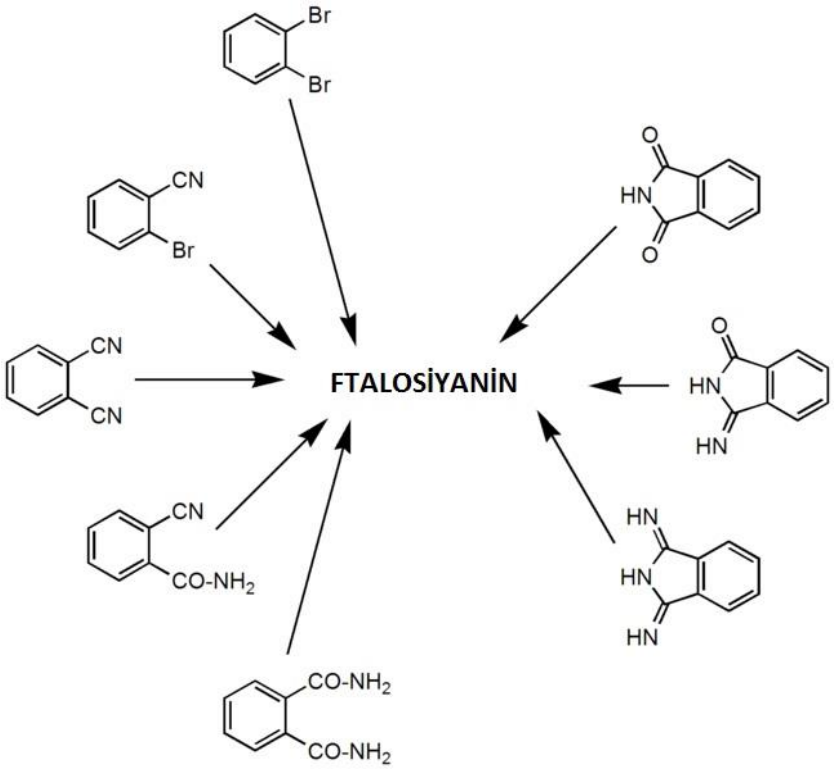
Şekil 2.1: Tetrapirolik molekül yapıları.

Ftalosiyaninlerin merkezine çok çeşitli metallerin koordine olmasıyla ya da nonperiferal/periferal konumlarına farklı grupların eklenmesiyle kullanım alanına uygun değişik özellikte ftalosiyaninler elde edilebilir. Şekil2.1'de gösterilen 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı konumlar non-periferal iken 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı pozisyonlar periferal konumlardır.

Termal ve kimyasal olarak kararlı olan ftalosiyaninler, genellikle suda ve birçok organik çözücüde çözünmezler ancak türevlendirilerek çözünür hale getirilebilirler. Ftalosiyaninlerin sudaki çözünürlükleri özellikle biyolojik uygulamalarda önemlidir. Ayrıca reaksiyonlarda katalizör amaçla kullanılacak ftalosiyaninlerde de aranılan bir özelliktir (Dumoluin, 2010). Çözünürlüğü arttırmak için büyük grupların veya hidrokarbon zincirlerinin periferal sübstitüsyonu sık başvurulan yöntemler arasındadır.

2.3 Ftalosiyanin Sentezinde Başlangıç Maddeleri

Ftalosiyaninlerin sentezi ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoisoindolin, o-siyanobenzamid, o-dikarboksilik asit türevleri ile gerçekleştirilebilir (Şekil 2.2). Bileşiklerde o-disübstitüsyon olması önemli bir gerekliliktir.



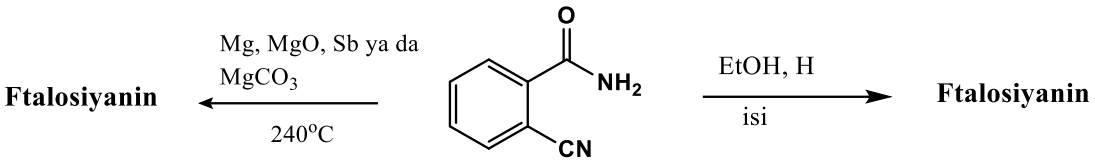
Şekil 2.2: Ftalosiyanin sentezinde başlangıç maddeleri.

2.4 Ftalosiyanin Sentez Yöntemleri

2.4.1 Metalsiz ftalosiyaninlerin (H_2Pc) sentez yöntemleri

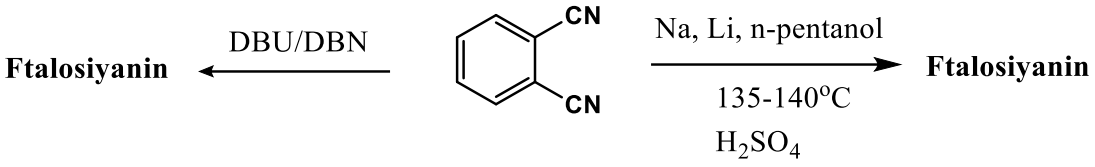
Metal içermeyen ftalosyianinler siklomerizasyon yoluyla sentezlenebilirler. Metal (lityum, sodyum, civa, kurşun gibi) çapının oyuk çapından büyük olması metalsiz ftalosiyaninlerin sentezinde önemli rol oynar.

o-siyanobenzamidin etanol içerisinde ısıtılması ile ya da daha yüksek verim için magenzyum ya da magnezyum tuzları ile kaynatılması sonucunda metalsiz ftalosiyanin elde edilebilir (Şekil 2.3).



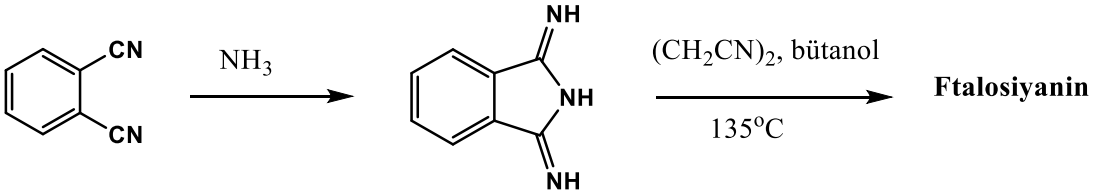
Şekil 2.3: o-siyano benzamid ile metalsiz ftalosiyanin sentezi.

Ftalonitrilin geri soğutucu altında sodyum ya da lityum tuzu ile ve n-pentanol gibi bir alkol ile 135-140 ^{0}C'de kaynatılması ve ardından seyreltik sulu asit çözeltisi ile muamele edilmesinden ya da hidrokinon ile kaynatılmasından metalsiz ftalosiyanin elde edilebilir (Şekil 2.4). Daha yüksek verimde sentez için ise DBU ya da DBN kullanılır.



Şekil 2.4: Ftalonitril ile ftalosiyanin sentezi.

Ayrıca 1,3-diiminoizoindolin ile kolayca H_2Pc sentezlenebilir (Şekil 2.5). Diiminoizoindolin, ftalonitrilin metanol çözücüsünde amonyak ile tepkimesi sonucu elde edilir ve yüksek kaynama noktalı bir alkolde kaynatılarak metalsiz ftalosiyanine geçilir. Bunun için ortamda hidrojen verici bir katalizör olmalıdır (McKEOWN, 2003).



Şekil 2.5: Diiminoizoindolin ile ftalosiyanin sentezi.

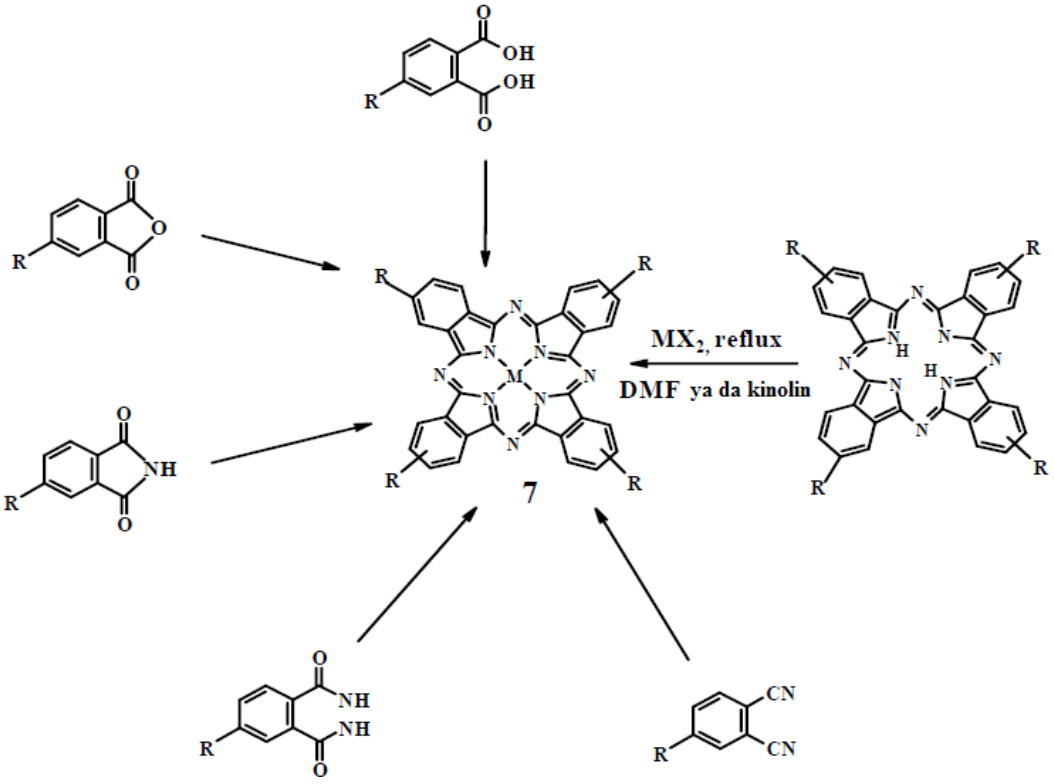
2.4.2 Metal içeren ftalosiyaninlerin (MPc) sentez yöntemleri

Metalli ftalosiyanin sentezi için kullanılan yöntemler yüksek sıcaklıkta, çok basamaklı reaksiyonlarla gerçekleşir (Şekil 2.6). Sentez yöntemlerinden bazıları;

- Ftalonitril ve türevlerinin, metal tuzları ile DMF gibi yüksek kaynama noktalı çözücülerde ısıtılması ile sentezlenebilirler.
- Ftalimid, ftalik anhidrit veya ftalik asit maddelerinin amonyak kaynağı (üre)

ve molibdat katalizörü ile metal tuzları ile kaynatılması ile sentezlenebilirler.

- Yüksek verim ile metalsiz ftalosiyaninlerin metal iyonları ile kompleksleşmesi sonucu sentezlenebilirler.
- Kuru etanol veya asetonda Li^+ iyonunun diğer metallerle kolayca yer değiştirmesi sonucu sentezlenebilir (Elvidge, 1955).



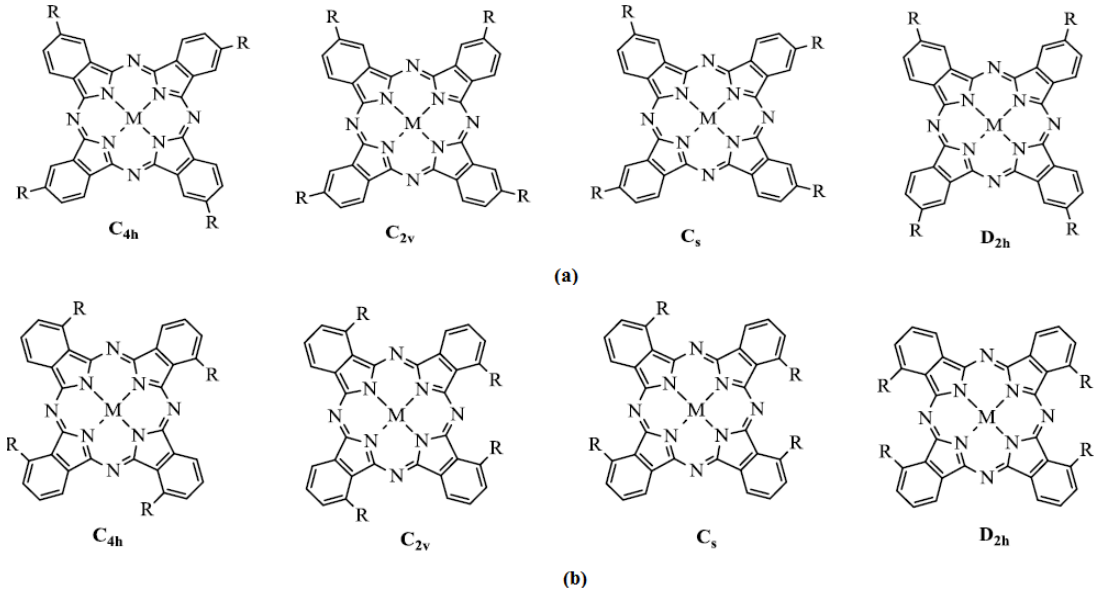
Şekil 2.6: Metalli ftalosiyanin sentez yöntemleri.

2.5 Tetra-sübstitüe Ftalosiyaninler

Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin suda ve birçok organik çözücüde çözünürlükleri yoktur. Pek çok uygulama için gerekli olan bu özelliği artırmak amacıyla çeşitli sübstitüentlerle ftalosiyanin sentezi yoluna gidilir. 1,2,3 ya da 4 konumlarından sübstitüe olmuş ftalosiyaninler tetra-sübstitüe olarak adlandırılır ve 2,3 ya da 1,4 konumlarından sübstitüe olmuş ftalosiyaninler okta-sübstitüe olarak adlandırılırlar. Ftalosiyaninlerin 4 sübstitüent içermesi organik çözücülerdeki çözünürlüklerini önemli ölçüde artıran bir özelliktir ve genellikle tetra-sübstitüe türevlerin çözünürlüğü daha fazladır.

Sentezlenen ürünler 4 farklı simetride (%12,5 D_{2h}, %12,5 C_{4h}, %25 C_{2v} ve %50 C_s)

yapısal izomer karışımı olarak elde edilir. Bu ftalosiyanin türevleri periferal veya non-periferal olarak sentezlenebilirler. 3-nitroftalonitrilden başlanarak sentezlenen ftalosiyaninlerden non-periferal tetra-sübstitüe türevler elde edilirken, 4-nitroftalonitrillerden ise periferal tetra-sübstitüe ftalosiyanin türevleri elde edilir (Şekil 2.7). Bu izomerlerin kromatografik yöntemle birbirlerinden ayrılmaları ise zordur (Torre, 2000).



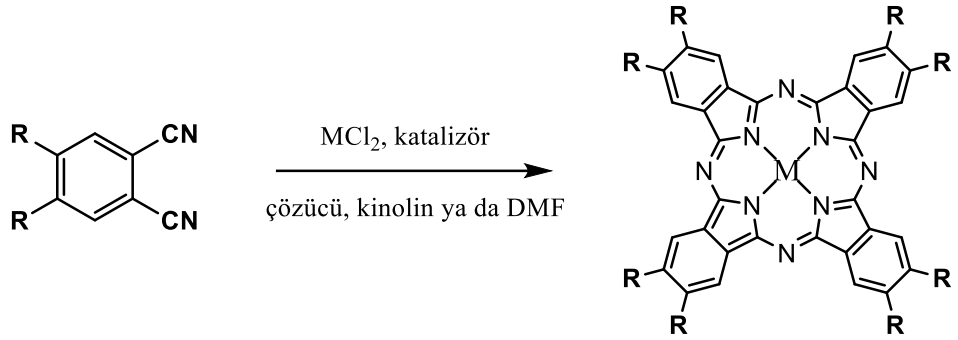
Şekil 2.7: 4-nitroftalonitril (**a**) ve 3-nitro ftalonitrilden (**b**) sentezlenen tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin yapısal izomerleri.

Tetra-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi için, ftalimidden başlanarak 4-nitroftalonitril türevlerinin hazırlanması ve ardından periferal ftalosiyanin sentezi sık kullanılan yöntemlerdendir (Young, 1988). 4-nitroftalonitril polar bir çözücüde (DMF, DMSO gibi), K_2CO_3 gibi bir baz yardımıyla nükleofillerle reaksiyona girebilir. Baz ile asidik protonun kopmasının ardından halkaya atak ederek nitro grubunun sodyum nitrit halinde ayrılması sağlanır.

2.6 Okta-sübstitüe Ftalosiyaninler

Periferal konumlarda sekiz tane sübstitüent içeriren ftalosiyaninler oktasübstitüe olarak tanımlanır. Sentezlenen ftalosiyanin türevleri tek izomerlerdir ve saflaştırılmaları tetra-sübstitüe ftalosiyaninlere göre daha kolaydır. Sentezleri için 4,5-disübstitüe ftalonitrilin siklomerizasyonu sık kullanılan

yöntemlerdendir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8: Disübstitüe ftalonitrilden okta-sübstitüe ftalosiyanin sentezi.

2.7 Mikrodalga Yöntemi ile Ftalosiyanin Sentezi

Mikrodalga, elektromanyetik radyasyondur ve elektromanyetik spektrumda 300MHz- 30 GHz frekans aralığında yer alır. Mikrodalga ile ısınma, absorplanan enerjinin maddelere kazandırdığı kinetik enerjinin ısı enerjisine dönüşmesi ile gerçekleşir. Böylece bir reaksiyon için gerekli aktivasyon enerjisi mikrodalganın sağladığı kinetik enerji ile aşılır. Ayrıca maddelerin enerji dönüşümü ile ısınması homojen olarak sağlanır (Fini, 1999).

Mikrodalga enerjisinin reaksiyonlarda kullanımı 1980'li yıllara dayanmaktadır. Bu yöntem, kullanıldığı reaksiyonların hızını artıran ve çözücüsüz ortamda reaksiyonların gerçekleşmesini sağlayan bir yöntem olmasının yanında çevreye olan etkisi de oldukça azdır.

Mikrodalga yönteminin reaksiyonlarda kullanılma sebepleri;

- Homojen ve direkt ısıtma sağlaması,
- Hızlı, kısa sürede reaksiyonun bitmesi,
- Çözücüsüz bir ortamda gerçekleşebilen reaksiyonlar ile çevreye etkisinin az olması ve ürünlerin kolay saftaştırılabilmesi,
- Sıcaklık kontrolünün kolay olması ve
- Enerjinin elektromanyetik dalgalarla taşınması nedeniyle ısı kaybı olmamasıdır.

Ftalosiyaninlerin mikrodalga enerjisi ile sentezi ise normal koşullarda gereken uzun süre ve yüksek sıcaklık nedeniyle önem taşır. Daha yüksek verimlerde eldesi de

avantajları arasındadır. Örnek olarak, ftalonitrilden metalsiz ftalosiyanin sentezi için 100-150^{0}C' de 10-24 saat gerekirken mikrodalga yöntemi ile bu süre birkaç dakikaya indirilebilir (Shaabani, 2007).

2.8 Ftalosiyaninlerin Karakterizasyonu

Organik bileşiklerin karakterizasyonu için kullanılan IR, UV-Vis ve elemental analiz yöntemleri ftalosiyaninler için de kullanılmaya uygundur. Özellikle UV spektrumlarında görünür bölgedeki ve bazı ftalosiyanin türevlerinde yakın IR'deki Q bandı incelemeleri açısından önemlidir.

NMR'da yapılan çalışmalarda ise çözücülerdeki çözünürlük etkilidir. Ftalosiyaninlerin agregasyon eğiliminde olduğu çözücülerde yapılan ölçümler band genişlemesine yol açmaktadır.

2.8.1 IR spektrumu

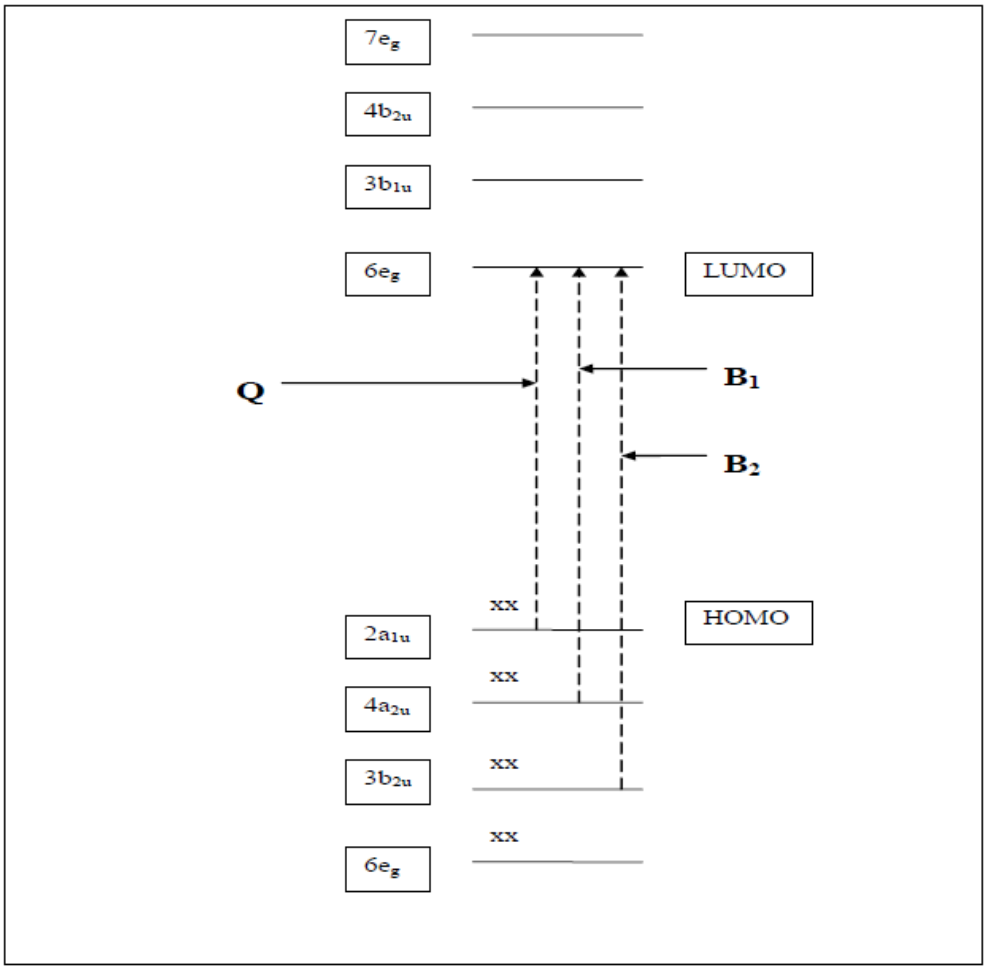
Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin IR spektrumlarındaki başlıca farkı, 3297 cm^{-1}'de gözlenen N-H gerilim bandlarının metalli bileşiklerinde gözlenmemesidir. Aromatik halkalardan kaynaklanan C-H gerilim pikleri 3030 cm^{-1} civarında gözlenirken C-C gerilim pikleri 1450-1600 cm^{-1} aralığında gözlenir.

2.8.2 UV spektrumu

Yapılarındaki halkalar arası delokalize elektron geçişleri ile ftalosiyaninler, karakteristik UV spektrumları verirler.

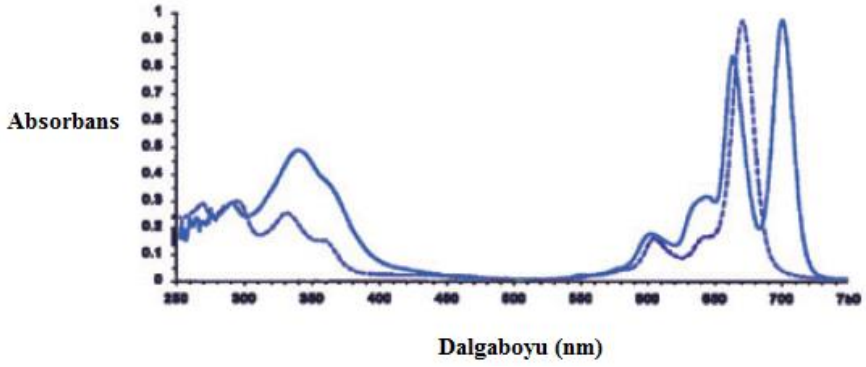
Ftalosiyaninerin UV-Vis spektrumları, UV-görünür bölge ve yakın IR bölge arasında (650-720 nm arasında) şiddetli Q bandlarını ve 300-400 nm arasında ise daha düşük şiddetteki B (Soret) bandlarını içerir (Stillman, 1989).

Q bandları HOMO (Temel hal)-LUMO (Uyarılmış hal) seviyeleri arası geçişlerden (π-π^*) oluşur. $2a_{1u}$ (HOMO) seviyesinden $6e_g$ seviyesine geçişler sonucu Q bandı oluşurken, $4a_{2u}$ ve $3b_{2u}$ seviyesinden $6e_g$ orbital seviyesi arası geçişler ise B bandlarına neden olur (Şekil 2.9).



Şekil 2.9: Ftalosyaninlerin enerji diyagramı.

Metalsiz ftalosiyaninler D_{2h} simetrisinde olup Q bandları ikiye yarılmış olarak gözlenir. Metal içeren ftalosiyaninler ise D_{4h} simetrisindedirler ve Q bandı tek bir band halinde gözlenir (Orti, 1990) (Şekil 2.10).



Şekil 2.10: Metal içeren (kesikli çizgi) ve metalsiz (sürekli çizgi) ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumu.

2.8.3 ^{1}H-NMR spektrumu

Ftalosiyaninler benzen halkalarından dolayı aromatik bölgede eş hidrojen pikleri verirler. Sübstitüe olmamış ftalosiyaninler eşit şiddetli hidrojen piklerine sahiptir. Sübstitüe olmuş ftalosiyaninler ise içerdikleri grupların elektron verici ya da alıcı özelliklerine göre temel piklerin yüksek alana ya da düşük alana kaymalarına neden olurlar.

Metalsiz ftalosiyaninlerin merkezinde yer alan iki protonun yarılması, yüksek alan bölgesinde geniş pikler olarak gözlenir. Bu durum ftalosiyanin halkasının aromatik yapısının bir kanıtıdır. Çünkü manyetik anizotropi sebebiyle halka içindeki N-H protonlarının kimyasal kaymaları kuvvetli alan bölgesinde olur.

Okta-sübstitüe ftalosiyaninlerde tek bir izomer oluştuğu için tetra-sübstitüe türevlerine göre daha keskin pikler elde edilebilir. Spektrumdaki bu geniş bandlar ve yüksek alana kaymalar, moleküllerin çözüzülerdeki agregasyonu sebebine dayanır. Bu gibi durumlarda daha seyreltik çözücü kullanılarak bu sorun ortadan kaldırılabilir (Görlach, 2001).

2.9 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

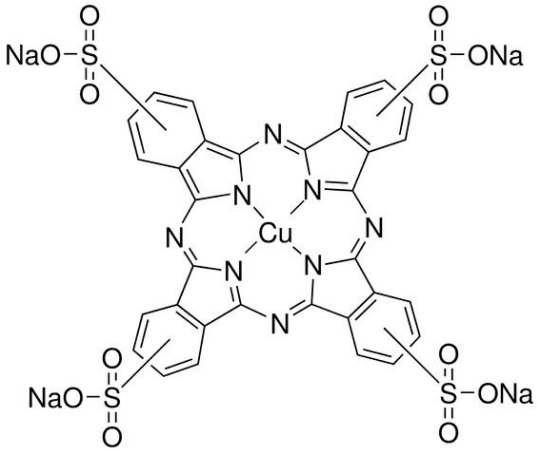
Ftalosiyaninler keşfedildikten sonra sentetik renklendirici olarak kullanılmaya başlanmış, çeşitli türevleri sentezlendikçe uygulama alanları genişlemiştir. Kolay sentezlenebilmeleri, keskin mavi-yeşil renkte olmaları, kimyasal olarak kararlı olmaları gibi nedenlerle kullanımları tercih edilmektedir. Günümüzde boyar madde olarak kullanımlarının yanında optik ve elektronik alanda, tedavi yöntemlerinde ve iletken-yarı iletken olarak çeşitli materyallerde de kulanılmaya başlanmıştır.

2.9.1 Renklendirici olarak kullanımları

Ftalosiyaninlerin bulunması sonucu 1930'larda bakır ftalosiyanin bileşiği 'Manastır mavisi' adıyla endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır (Thomas, 1990).
Birçok metal türevlerinin boyar madde olarak sentezlenmesinin yanında bakır ftalosiyaninlerin boya ve pigment olarak yaygın şekilde kullanılmaları, çok kararlı olmaları ve parlak renge sahip olmalarından kaynaklanır (Gregory, 2000).

Boyar maddeler suda çözünebilen ve aynı zamanda boyanacak yüzeye tutunması

gereken ürünlerdir. Bu nedenle ftalosiyaninlerin çözünebilir olması için türevlendirme yoluna gidilir. Sülfonik asit ftalosiyaninler (2 veya 4 sübstitüe) bu amaçla sentezlenmiştir ve pamuk boyamada uygulaması yaygınlaşmıştır (Şekil 2.11). Sülfonik asit kloritler de kullanılan başka bir yan gruptur. Bu grup ile madde suda çözünmez ancak kolayca alkol, fenil ve amin gibi gruplarla yer değiştirebilir bu nedenle suda çözünen diğer boyar malzemeler için iyi bir başlangıç maddesidir (Jain, 2012). Gelişen endüstri ile istenilen özellikte yeni türevler sentezlenebilmektedir. Bu maddeler günümüzde, mürekkeplerde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde sıkça kullanılmaktadırlar (Wöhrle, 2012).



Şekil 2.11: Sülfonik asit-bakır ftalosiyanin.

2.9.2 Optik veri depolamada kullanımları

1982'de kullanılmaya başlanan kompakt disklerin zamanla bilgi depolama amacıyla gelişimi teknolojide önemli yere sahiptir. Dijital veri olarak saklanan bilgiler lazerle okunabilecek bir sisteme sahiptir. Fotodiod yardımıyla yansıyan ışının değişimi ölçülerek okunan bilgiler için materyal yüzeyinin koruyucu bir boyar madde ile kaplanması gerekmektedir. Bu nedenle ısıya dayanıklı ve çözünebilir ftalosiyanin türevleri bu uygulamalarda kullanım alanı bulmuştur. İnce film halinde yüzeye uygulanan ftalosiyaninlerin lazer ile süblimleştirilerek çizilmesi ile okuma ve yazma işlemi sağlanır (Wöhrle, 2012).

2.9.3 Sıvı kristal olarak kullanımları

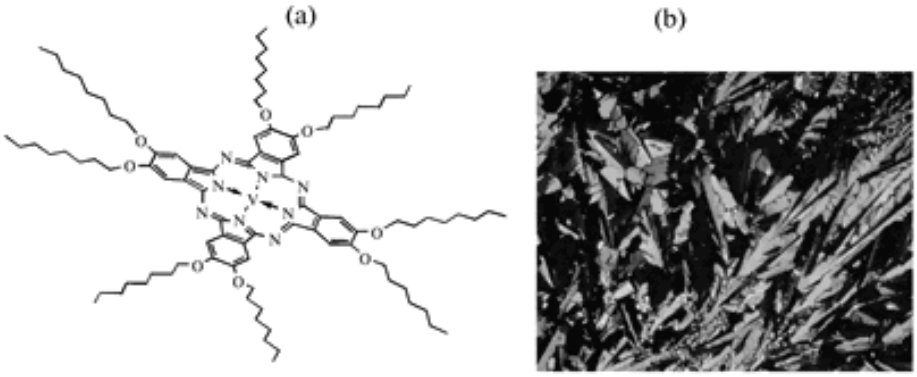
Aynı anda katı ve sıvı madde özelliği gösteren sıvı kristaller, 1888 yılında keşfedilmiştir. 1960'lı yıllarda sıvı kristallerin elektrik uygulandığında içinden geçen

ışığın özelliklerini değiştirdiği tespit edilmiştir. Böylece sıvı kristallerin görüntü oluşturma tekniklerinde kullanımı için çalışılmaya başlanmıştır. Bilgisayar, otomotiv ve havacılık sanayi sıvı kristallerin kullanım alanları arasında yer alır.

Ftalosiyaninlerin tek boyutlu iletken olmaları sıvı kristallerde uygulamalarında ilgi çekici özelliklerindendir. Kullanılan ftalosiyaninlerin periferal (non-periferal) konumlarında alkil, alkoksi veya oligo yan zincirlerin bulunması onlara termotropik sıvı kristal özellik kazandırır. Metal kompleksleri ise metallomezojenler için yaygın bir çalışma konusu oluşturmuştur.

Kolon oluşturan sıvı kristal malzemeler periferal pozisyonlarında alkil grupları taşıyan ftalosiyaninlerden oluşabilir (Chandrasekhar, 1977; Herwig, 1996; Fox, 1998). Isıtıldıkları zaman kendiliğinden düzenlenebilme özellikleri ışının anizotropik transferi için önem taşır (Van de Craats, 1998; Liu, 1995). Bu tür malzemelerin kullanım alanları yarı iletkenler, transistörler, güneş hücreleri ve diyotlardır (Schmidt-Mende, 2001).

Şekil 2.12'de okta-sübstitüe vanadil ftalosiyanin şekli ve mikroskop altındaki yapısı görülmektedir. Madde oldukça geniş bir sıcaklık aralığında mezofazlar göstermektedir (Tsivadze, 2012).

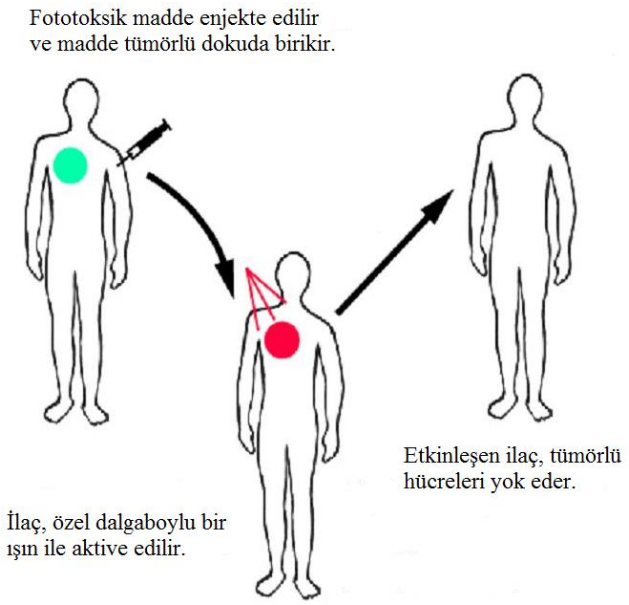


Şekil 2.12: Okta sübstitüe vanadil ftalosiyanin (a), mikroskop altındaki görüntüsü.

2.9.4 Fotodinamik terapi kullanımları

Fotodinamik terapi (Photodinamic Therapy-PDT), kanser tedavisi için kullanılan bir yöntemdir. PDT yönteminde yerel ya da sistemik ajanlarla ışığa duyarlı hale getirilen hedef lezyonun uygun dalga boyundaki ışık kaynakları ile ışınlanarak ortadan

kaldırılması prensibine dayanan bir fotokemoterapi yöntemi olarak da bilinir (Tope, 2003) (Şekil 2.13).

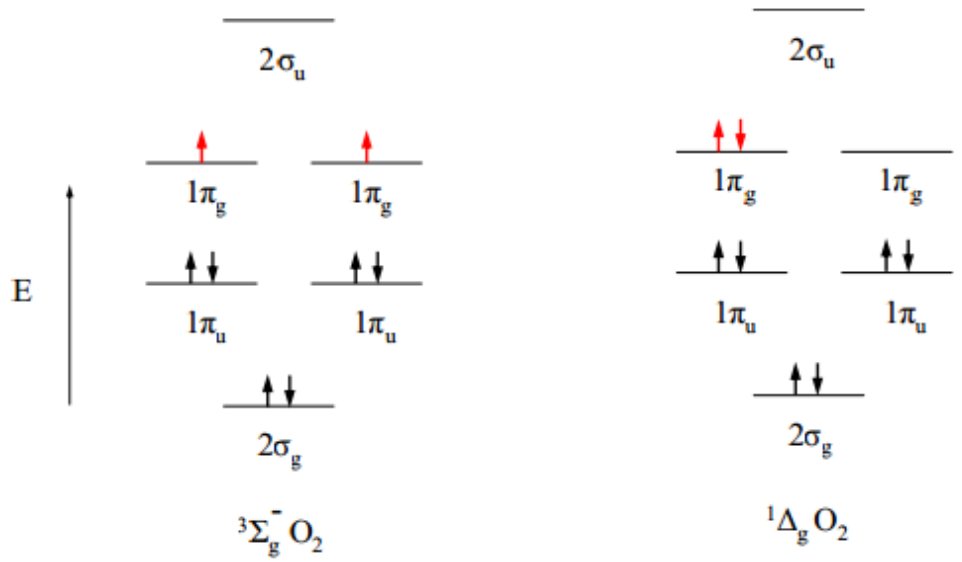


Şekil 2.13: Fotodinamik terapinin şematik gösterimi.

FDT konusundaki ilk deneysel gözlem 1900 yılında "Oscar Raab" isimli bir tıp öğrencisi tarafından yapılmıştır. Oscar Raab, akridin boyası ve ışığın "paramecium" isimli protozoonlar üzerindeki öldürücü etkilerini gözlemlemiştir. 1942 yılında Auler ve Banzer tarafından insan ve hayvanlarda sistemik hematoporfirin ve UV ile tümör tedavisi araştırılmıştır. Tümör tedavisinde ilk kez kullanımı ise 1978 yılında gerçekleşmiştir.

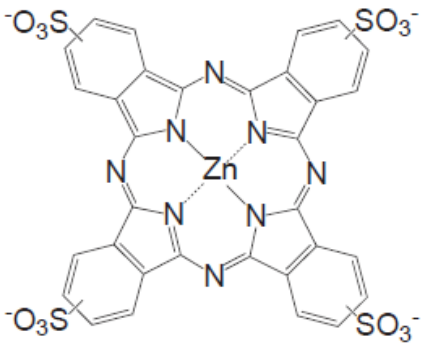
Fotodinamik tedavinin diğer yöntemlere göre avantajları, hedef dokuya özgün olması, derin etki göstermemesi, tümör hücrelerini seçici olarak yok edebilmesi, bir seansta çok sayıda lezyon iyileştirmesi, hastalar tarafından iyi tolere edilmesi, tekrarlayan uygulamalarla birikim toksisitesi göstermemesi ve iyi kozmetik sonuçlar vermesidir (Ogura, 2006). Ayrıca operasyon olmadan, kemoterapi ya da radyoterapi uygulanmadan tedavi mümkün olmaktadır. PDT'de tedavi aşamalı olarak uygulanır. Öncelikle ışığa duyarlı kimyasal madde tümörlü dokuda birikmek üzere vücuda enjekte edilir. Daha sonra özel dalgaboylu bir ışın ile uyarılan etken madde ile tümörlü hücreler yok edilir (Staıcu, 2013). Burada kullanılacak ışık kaynağının dalga boyu açısından fotohissedici maddenin absorpsiyon spektrumu ile örtüşecek şekilde

seçilmesi oldukça önemlidir. Ayrıca ışının ilacı uyarabilmesi için maddede moleküler triplet oksijen olmalı böylece uyarılma ile singlet oksijen elde edilir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14: Triplet ve singlet oksijenin molekül orbital enerji diyagramları.

İkinci jenerasyon fotohissedici olarak ftalosiyaninlerin kullanılmasının nedeni, uzun dalgaboylarındaki ışığı absorplaması, singlet oksijen verimlerinin yüksek olması ve düşük dozlarda bile başarılı sonuçlar göstermeleridir. Ancak kullanılan ftalosiyaninin suda çözünürlüğü de kritik bir noktadır. Enjeksiyon aşamasının başarılı olması için ilacın suda çözünmesi beklenir. Bu nedenle sentezlenmiş olan sülfonik asit grupları taşıyan çinko ve bakır ftalosiyaninler önemli yere sahiptir. Suda çözünebilirler ve uzun dalgaboyunda maksimum absorpsiyon bandlarına sahiptirler (Şekil 2.15) (Ogura, 2006).

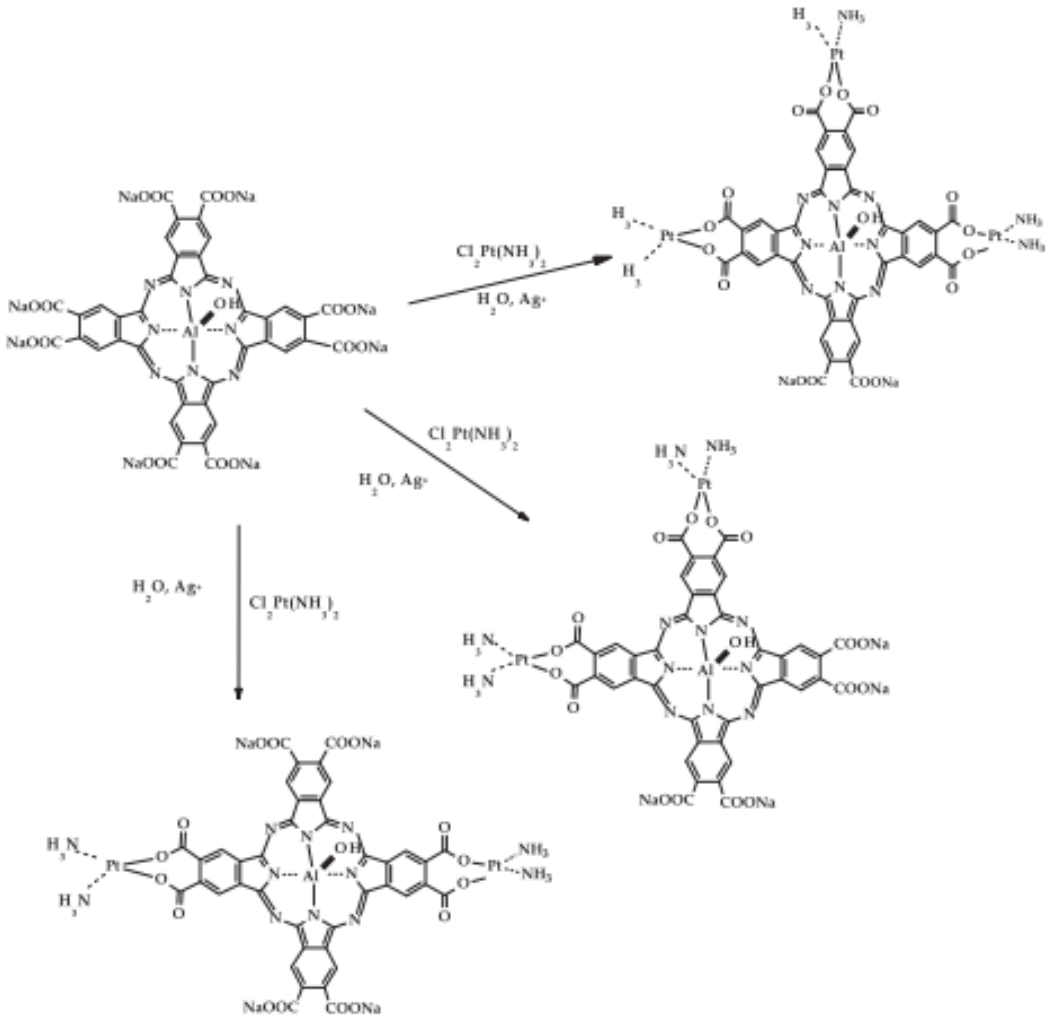


Şekil 2.15: Tetrasülfonat çinko ftalosiyanin.

2.10 Karboksilik Asit, Ester veya Azo Grupları İçeren Ftalosiyanin Türevleri

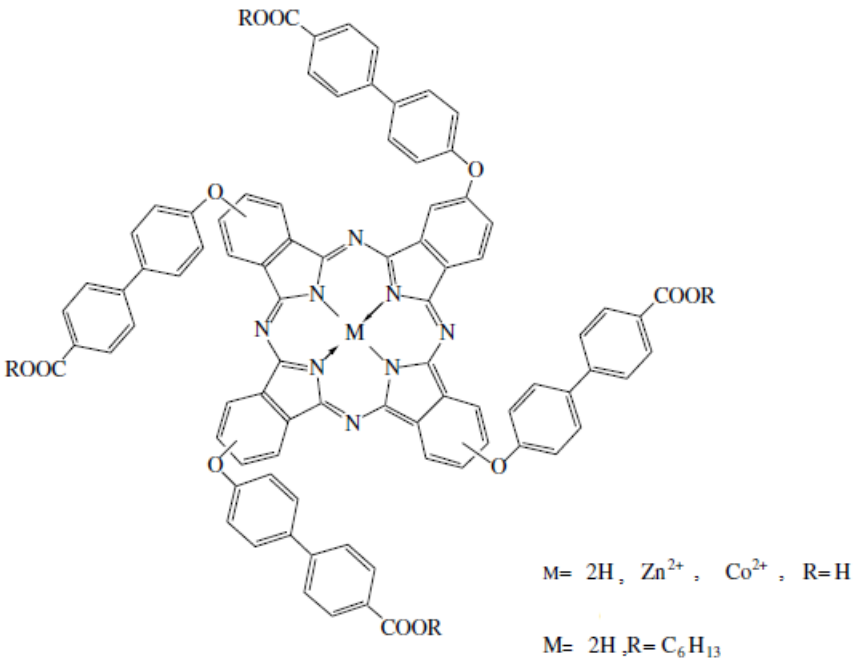
Ftalosiyaninlerin boyar madde, kanser tedavisi, sıvı kristaller, katalitik prosesler gibi pek çok kullanım alanları vardır. Bu uygulamaların çoğunda ise kullanımı kolaylaştıracak çözünürlük özelliği istenir. Bunun için yapılan çeşitli çalışmalarda ftalosiyaninler türevlendirilerek çözünürlük özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Platin kompleksleri ile koordine ftalosiyaninler, anti-kanser ilaçlarının geliştirilmesi için umut vadetmektedirler. Ftalosiyaninler vücuttaki kanserli bölgelerde birikebildiği için, kovalent konjuge Pt(II) kompleksleri, tümör hücrelerini seçici olarak sitotoksik komplekslerce zenginleştirirler. PDT için en uygun olan metaller ise alüminyum ve çinkodur. Özellikle suda çözünebilir gruplara sahip olmaları, bu komplekslerin dağılmaları açısından tedavide oldukça önemlidir. Bu konuda 2013 yılında Tebello ve grubu tarafından bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada oktakarboksi alüminyum ftalosiyaninden, bis ve tris-diamin platin komplekslerine geçilmiştir. Sentezlenen komplekslerin sudaki çözünürlüğünün sınırlı olduğu tespit edilmiştir (pH>8) (Malinga, 2013). Çalışmada sentezin yanı sıra hazırlanan bileşiklerin fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümleri de yapılmıştır (Şekil 2.16).



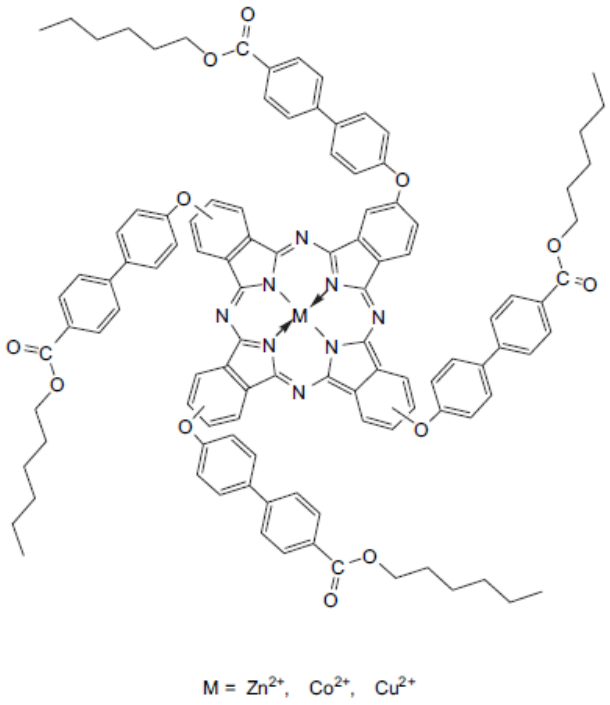
Şekil 2.16: Tris(diamin platin) koordine oktakarboksialiminyum ftalosiyanin ve bis (diamin platin) koordine oktakarboksialiminyum ftalosiyanin.

Karboksilik asit grupları suda çözünür ftalosiyaninlerin sentezinde yaygın bir şekilde kullanılırken, uzun zincirli veya hacimli ester grupları ise ftalosiyaninlere daha çok organik çözücülerde çözünürlük kazandırmaktır. 2007 yılında yapılan bir çalışmada periferal konumlarında karboksibifeniloksi grupları içeren ftalosiyaninlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen asit uçlu ftalosiyaninlerin sadece DMF, DMSO ve piridin de çözündüğü gözlenmiştir. Ftalosiyanin türevlerinin çözünürlüğünü arttırmak amacı ile metalsiz ftalsiyanindeki karboksilik asit gruplarının tamamı disiklohekzilkarbodiimid (DCC) ve p-toluen sülfonik asit varlığında 1-hekzanol ile esterleştirilmiştir (Şekil 2.17). Bu yöntemde sentezlenen metalsiz ftalosiyanin $CHCl_3$, THF, $CHCl_2$ gibi çözücülerde çözünmektedirler (Kalkan, 2007).



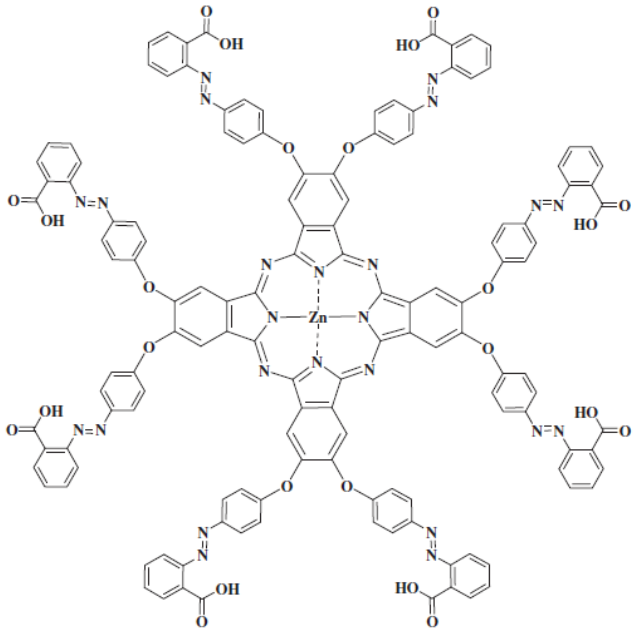
Şekil 2.17: Tetra sübstitüe ftalosiyaninler.

Yapılan bir başka çalışmada, karboksilik asit uçlu ftalonitril bileşiğinin piridin içerisinde disiklohekzilkarbodiimid (DCC) ve p-toluen sülfonik asit varlığında 1-hekzanol ile tepkimesinden ester uçlu dinitril bileşiği sentezlenmiş ve ardından ftalosiyanin türevlerine geçilmiştir. Periferal konumlarında karbhekziloksibifeniloksi gruplarının varlığı metalli ftalosiyaninlerin polar organik çözücülerde çözünürlüğünü artırıcı etki göstermiştir (Kalkan A. G., 2007) (Şekil 2.18).



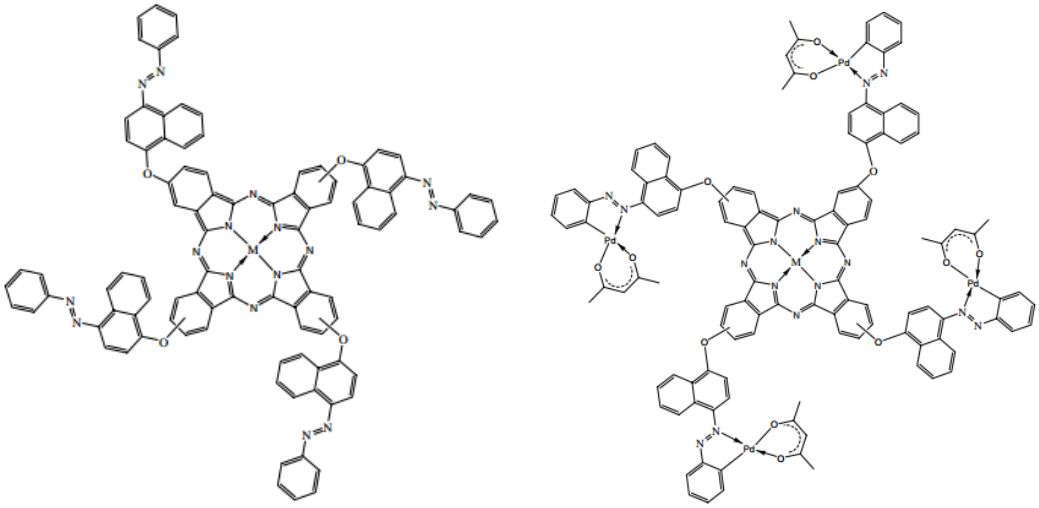
Şekil 2.18: Karbhekzilosibifeniloksi sübstitüe ftalosiyaninler.

2013 yılında, fenoksi fenil diazenil benzoik asit grupları taşıyan tetra ve okta sübstitüe çinko ftalosiyaninler sentezlenmiş ardından suda çözünür sodyum tuzları hazırlanmıştır (Ağırtaş, 2013).Ayrıca sentezlenen maddelerin antimikrobiyal aktiviteleri de ölçülmüştür (Şekil 2.19).



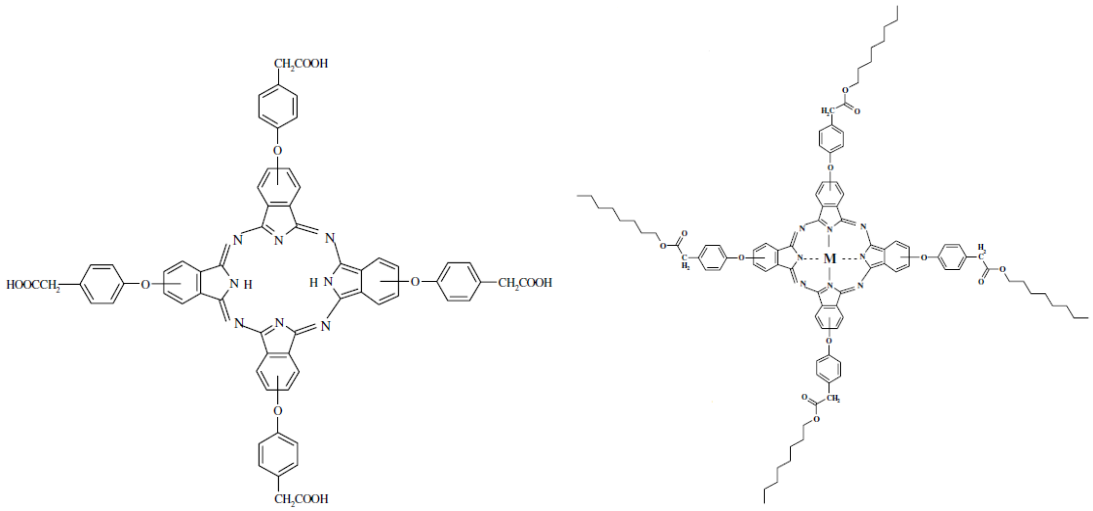
Şekil 2.19: Fenoksi fenil diazenil benzoik asit sübstitüe çinko ftalosiyanin

Azo boyaları, kromoforların önemli bir sınıfını oluştururlar. Özellikle endüstride sarıdan turuncuya kadar olan renklerin elde edilmesinde yaygın bir şekilde kullanılırlar. 2007 yılında yapılan bir çalışmanın ilk kısmında fenilazo(naftiloksi) grupları taşıyan tetra sübstitüe metalsiz, çinko ve kobalt ftalosiyanin bileşiği sentezlenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında ise azo gruplarındaki donör atomlar üzerinden paladyum kompleksleri hazırlanmıştır (Şekil 2.20). Paladyum kompkleksleri taşıyan ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumunda B ve Q bandlarına ilave olarak 520 nm'de liganddan metale yük transfer geçişi nedeniyle bir absorpsiyon piki gözlenmiştir (Yenilmez, 2007).



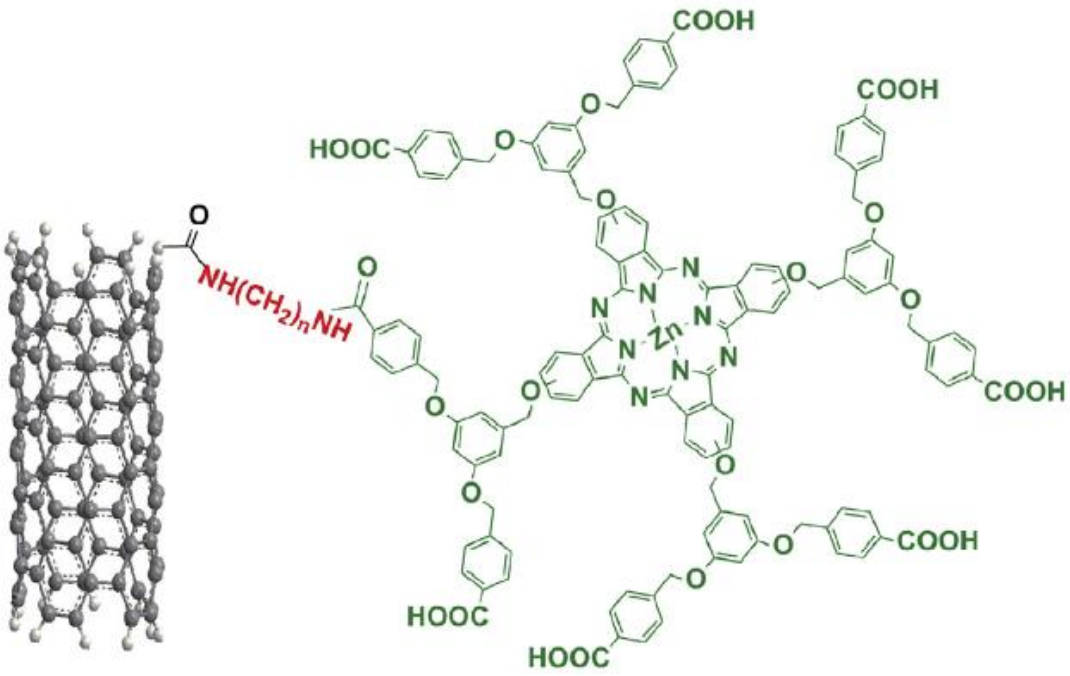
Şekil 2.20: Fenilazo(naftiloksi) sübstitüe ftalosiyaninler ve paladyum kompleksleri.

2007 yılında yapılan bir diğer çalışmada ise 4-feniloksiasetik asit gruplarına sahip tetra sübstitüe metalsiz ve metalli (Co,Zn, Ni, Cu) ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Karboksilik asit grupları ftalosiyanin üzeri reaksiyonlar ile tiyonil klorür varlığında ester ve amid türevlerine dönüştürülmüştür (Şekil 2.21). Asit uçlu türevler sadece THF, DMF, DMSO ve piridinde çözünürken, ester uçlu türevlerin $CHCl_3$, CH_2Cl_2'da da çözünebildiği gözlenmiştir (Çamur, 2007).



Şekil 2.21: Tetra sübstitüe asit ve ester grubu taşıyan ftalosiyaninler.

Single-wall karbon nanotüpler enerji dönüşümü, gaz depolanması ve biyolojik uygulamalarda kullanılan nano-materyallerdir. Ancak bu malzemelerin saflaştırılamaması ve organik çözücülerde sınırlı çözünürlüğe sahip olmaları gibi sorunları bulunmaktadır. Uygulamalarını kısıtlayan bu sorunlar için değişik fonksiyonlarla türevlendirme yoluna gidilmiş ve bazı çalışmalarda ftalosiyaninler kullanılmıştır. Dendrimerin iç kısmı hidrofilik yüzey oluşturması için ftalosiyaninler ile türevlendirilmiş böylece daha iyi çözünürlük, daha az çökelti oluşumu ve daha iyi fotofiziksel özelliklere sahip olmaları sağlanmıştır. Bunun için poli(aril benzil eter) içeren karboksilik asit uçlu dendiritik çinko(II) ftalosiyaninler kovalent bağ ile SWNTs'lere bağlanarak sentezlenmiş ve fotofiziksel özellikleri araştırılmıştır (Şekil 2.22). Bu nedenle etilendiamin veya hekzametilendiamin bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Elde edilen karbon nanotüplerin, ftalosiyaninlerle arasında elektron transferi bulunmaktadır. Bu transfer nedeniyle ftalosiyaninin Q bandı uyarıldığında, floresans emisyonu söndürme özelliği gözlenmiştir. Bu özellik nedeniyle ftalosiyaninlerin karbon nanotüplerde kullanımı biyolojik işaretleme uygulamaları için uygun görülebilir (He, 2013).



Şekil 2.22: Karbon nanotüpe amin köprüsü ile bağlı dendirik çinko ftalosiyanin.

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Ftalosiyaninler tesadüf eseri bulunmalarından bu yana birçok araştırmaya konu olmuş ve bu araştırmaların sonucunda pek çok uygulama alanında kullanılmaya başlamışlardır. Bu uygulamalardan ilki boyar madde-pigment olarak kullanılmalarıdır. Ancak günümüzde sıvı kristaller, yakıt pilleri, optik veri depolama, gaz sensörler, optik malzemeler, bilgi teknolojsi ve kanser tedavisi gibi pek çok farklı alanda kullanılmaktadırlar.

Mikrodalga fırın ile ftalosiyanin sentezi, şimdiye kadar kullanılan yöntemler arasında zaman ve enerji açısından en avantajlı olanıdır. Çünkü mikrodalga yöntemi ile tepkimelerin daha ılımlı koşullarda ve daha yüksek verimlerde gerçekleşmesi sağlanırken, enerji ve solvent tüketimi diğer tekniklere göre daha az olduğu için aynı zamanda çevre dostu bir yöntemdir.

Bu çalışmada mikrodalga yöntemi ile periferal tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Sentezlenen ürünlerin yapıları FT-IR, UV-Vis ve ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir.

Çalışmada ilk olarak, 4-[4-(2-karboksifenilazo)fenoksi]ftalonitril (**1**), 4-nitroftalonitril ve 2-((4-hidroksifenil)diazenil)benzoik asitin kuru DMF içinde nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Reaksiyon, azot atmosferinde, potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında ve 40 ^{0}C'de 48 saatte gerçekleşmiştir. Ardından hedeflenen metalli ftalosiyaninler (**2-4**), **1** bileşiğinin uygun metal tuzları ile ($CoCl_2$, $MnCl_2$, $InCl_3$) mikrodalga cihazındaki reaksiyonundan oldukça kısa sürelerde (5-10 dakika) sentezlenmişlerdir. **2-4** nolu ftalosiyaninler THF, DMF ve DMSO gibi sınırlı sayıda çözücüde çözündüğü için çalışmanın ikinci kısmında bu ftalosiyaninlerin sodyum tuzları (**5-7**) hazırlanmıştır. Bunun için 2M'lık sodyum hidroksit çözeltisi kullanılmıştır. Hazırlanan sodyum tuzları ftalosiyaninlere suda çözünürlük kazandırmıştır.

Çalışmada ayrıca ester uçlu bir ligand da (**8**) hazırlanmış ve bu dinitril bileşiğinden

kobalt (**9**) ve mangan (**10**) ftalosiyaninlere geçilmiştir. 4-[4-(2-karbhekziloksifenilazo)fenoksi]ftalonitril (**8**) bileşiği, **1** nolu maddenin 1-hekzanol ile kuru THF içerisinde DCC ve DMAP varlığındaki esterleşme reaksiyonundan elde edilmiştir. Bu liganddan yola çıkarak ftalosiyanin senztezi ise metal tuzu ($CoCl_2$ ve $MnCl_2$) ve DBU varlığında 1-hekzanol içerisinde azot atmosferinde mikrodalga yaklaşık 5 dakikada gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen CoPc (**9**) ve MnPc (**10**) THF, kloroform, diklormetan, etilasetat ve aseton gibi pek çok çözücüde çözünmektedir.

4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

4.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometresi : Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR

Ultraviyole-Vis. Spektrometresi : Ati-Unicam UV/Visspektrometre UV2
Scinco UV/ Vis spekrometre

^{1}H NMR Spektrometresi : Agilent VNMRS 500 MHz

Mikrodalga Sentez Sistem. : CEM Discover SP

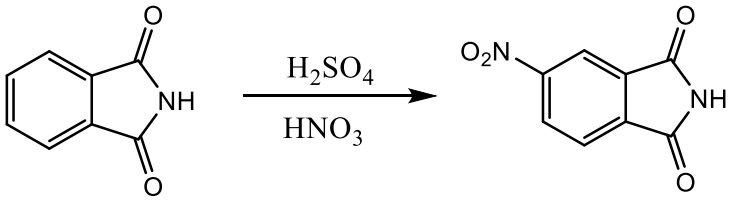
4.2 Kullanılan Maddeler

4-nitroftalonitril ($C_8H_3N_3O_2$), 2-((4-hidroksifenil)diazenil)benzoik asit, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undes-7-en (DBU), disiklohegzilkarbodiimid (DCC), N,N-dimetilaminopiridin (DMAP), 2-(dimetilamino)etanol, potasyum karbonat (K_2CO_3), dietileter, etanol, metanol, toluen, dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), hekzan, kloroform ($CHCl_3$), diklormetan (CH_2Cl_2), kobalt(II)klorür, mangan(II)klorür, indiyum(III)klorür, tetrahidrofuran (THF), aseton, etil asetat, 1-hekzanol, n-pentanol.

5. DENEYSEL KISIM

5.1 1,5-Nitro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion

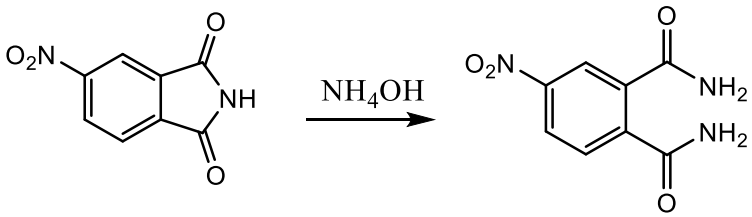
200 mL sülfat asiti ve 500 mL dumanlı nitrat asiti karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (0,272 mol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklığı 10-15 ºC' yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içinde eklenir ve karıştırılır. 30 dakika süresince buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklığı 35 ºC' ye yükseltilir. Bu sırada sarı tanecikler çözünür. Bir saat sonra 0ºC' ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkli 4-nitroftalimid (5-nitro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion) çöker, süzülür, çözelti asitliği nötralleşene kadar saf su ile yıkanır ve yaklaşık 900 mL etanolden kristallendirilir. Parlak sarı renkteki kristaller süzülür, soğuk etanolle yıkanır ve vakum etüvünde 80-90 ºC' de kurutulur. Verim: 30,8 g (% 77), E.N. 195 ºC.



Şekil 5.1: 5-nitro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion sentezi.

5.2 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid

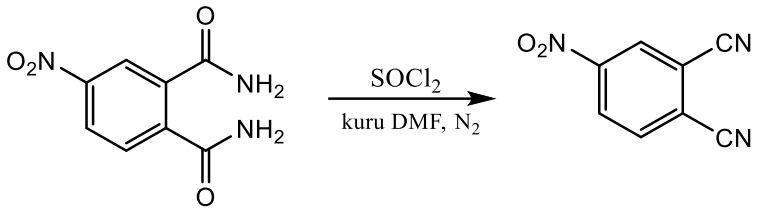
30 g 4-nitroftalimid 168 mL % 32' lik amonyak içinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Daha sonra süzülür, soğuk saf su ve THF ile yıkanır. Reaksiyon süresince 4-nitroftalimidin sarı rengi 4-nitrobenzen-1,2-dikarboksamid oluştukça beyazlaşır. Reaksiyonun gerçekleştiği bu renk dönüşümünden anlaşılabilir. Verim: 24 g (% 73), E.N. 197 ºC. $C_8H_7N_3O_4$.



Şekil 5.2: 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid sentezi.

5.3 4-Nitro ftalonitril (Young, 1990)

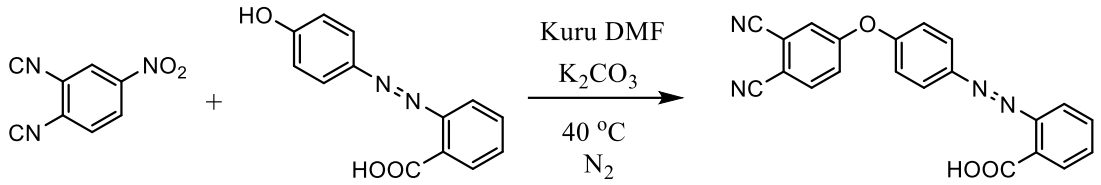
70 mL kuru DMF üç boyunlu bir balonda azot gazı geçirilerek buz banyosu ile 0 °C' ye soğutulur. 7,3 mL tiyonil klorür ($SOCl_2$) sıcaklık 5 °C'yi aşmayacak şekilde yavaşça eklenir. Eklemeden sonra balonun başına kalsiyum klorür ($CaCl_2$) borusu takılır. Rengin sararmasından sonra 10 g (0,048 mol) 4-nitroftalimid porsiyonlar halinde 0-5 °C arasında eklenir ve bir saat boyunca buz banyosunda karıştırılmaya devam edilir. Daha sonra iki saat oda sıcaklığında karıştırılarak 500 g buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün süzülür. Saf su ve 250 mL % 5' lik sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$) çözeltisiyle, son olarak yine saf suyla yıkanır. 110-120 °C sıcaklık aralığında vakumda kurutulur. Verim 7,4 g (% 90), E.N. 141 °C, $C_8H_3N_3O_2$.



Şekil 5.3: 4-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril sentezi.

5.4 4-[4-(2-karboksifenilazo)fenoksi]ftalonitril (1)

0,71 g (4.13 mmol) 4-nitroftalonitril bileşiği, 1,00 g (4,13 mmol) 2-((4-hidroksifenil)diazenil)benzoik asit ve 15 mL kuru DMF azot atmosferinde 40 °C sıcaklıkta karıştırılır. Reaksiyon karışımına 3,98 g (28,91 mmol) K_2CO_3 2 saat süre ile porsiyonlar halinde eklenir. Reaksiyon 40 °C'de azot atmosferi altında 48 saat devam ettirilir. Bu sürenin sonunda 150 ml buzlu suya dökülen karışıma hidroklorik asit ilave edilerek pH değeri 1'e ayarlanır. Oluşan çökelti önce süzülür daha sonra nötralleşinceye kadar saf su ile yıkanır ve kurutulur. Turuncu renkli ürün metanolden kristallendirilir. Ürün THF, DMF, DMSO, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 1,48 g (% 97), EN>200^{0}C. Bileşiğe ait FT-IR ve ^{1}H-NMR spektrumları ektedir. $C_{21}H_{12}N_4O_3$ (368,35 g/mol).

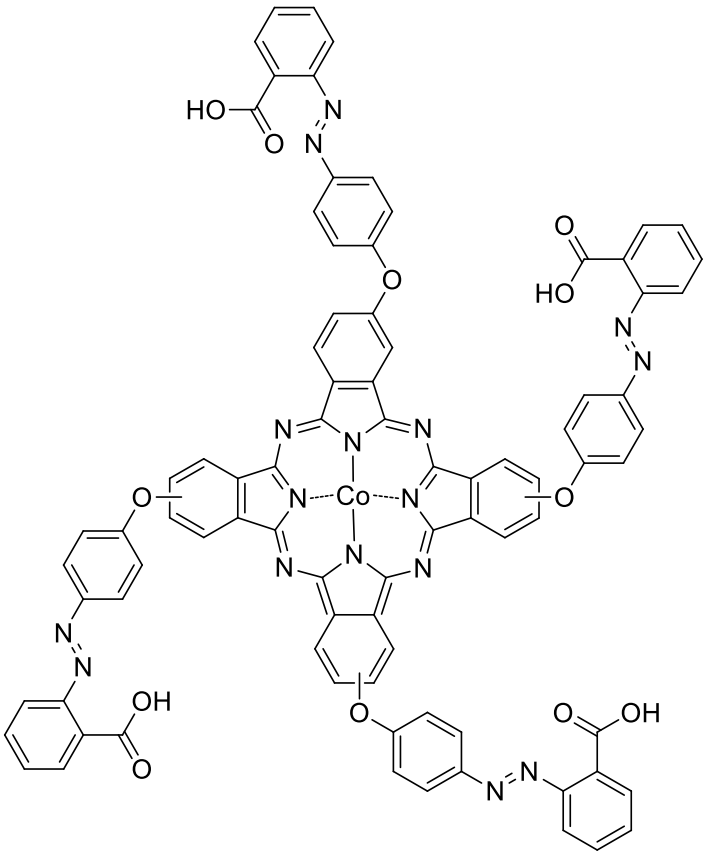


1

Şekil 5.4: 4-[4-(2-karboksifenilazo)fenoksi]ftalonitril **(1)**.

5.5 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(4-(2-karboksifenilazo)fenoksi)-ftalosiyaninato kobalt (II) (2)

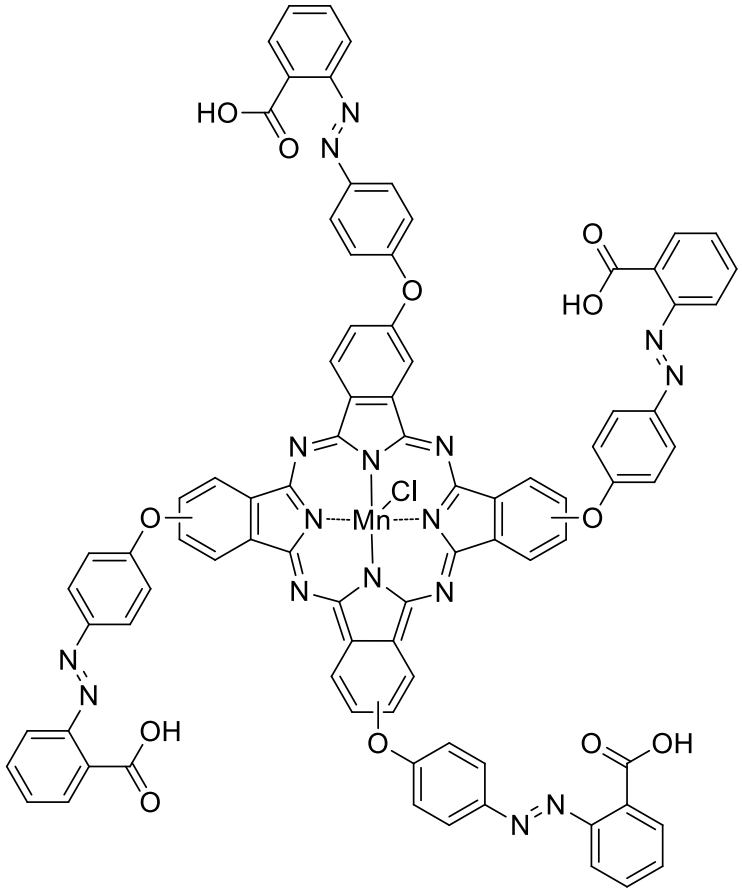
0,30 g (0,81 mmol) 4-[4-(2-karboksifenilazo)fenoksi]ftalonitril (**1**) ve 0,026 g (0,20 mmol) $CoCl_2$ bir tüpte 2 mL 2-(dimetilamino)etanol içinde çözülür. Karışımdan azot gazı geçirilir ve kapalı tüp içerisinde basınç altında mikrodalga cihazında 145 ^{0}C'de 5 dakikada reaksiyon gerçekleştirilir. Yeşil renkli süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol eklenerek çöktürülür. Oluşan çökelti süzülüp kurutulduktan sonra 10 mL'lik asetik asit:su (1:1) karışımı ile oda sıcaklığında iki saat karıştırılır. Bu sürenin sonunda süzülen madde önce nötralleşene kadar su ile ardından metanol, etanol, aseton ile yıkandıktan sonra etüvde kurutulur. Yeşil renkli madde THF, DMF ve DMSO dışındaki çözücülerde çözünmemektedir. Verim: 0,09 g (% 30), EN>200^{0}C. Bileşiğe ait FT-IR ve UV-Vis spektrumları ektedir. $C_{84}H_{48}CoN_{16}O_{12}$ (1532,31 g/mol).



Şekil 5.5: Kobalt ftalosiyanin **(2)**.

5.6 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(4-(2-karboksifenilazo)fenoksi)-ftalosiyaninato mangan (III) klorür (3)

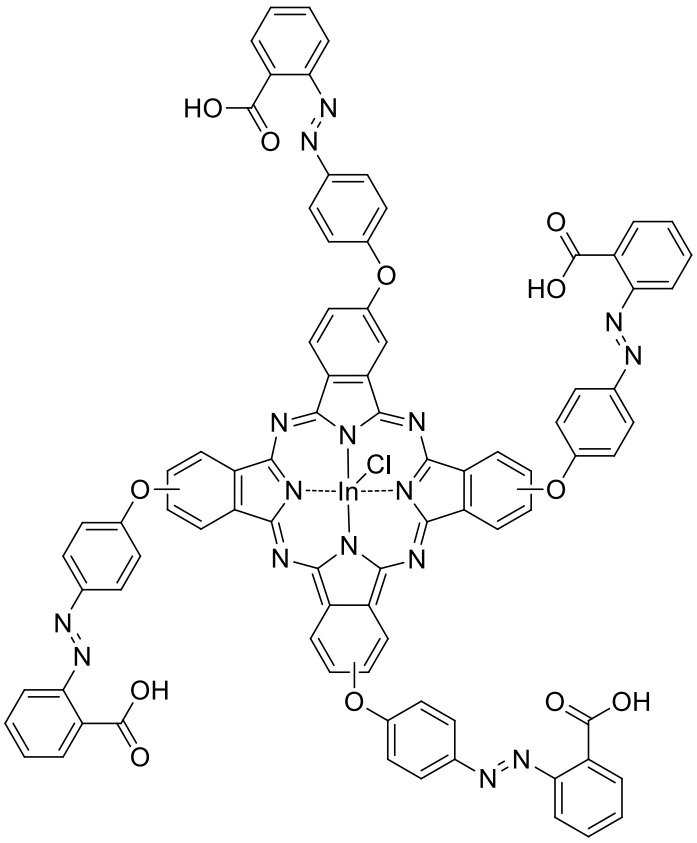
0,20 g (0,54 mmol) 4-[4-(2-karboksifenilazo)fenoksi]ftalonitril (**1**), 0,017 g (0,13 mmol) $MnCl_2$ ve 1,5 mL 2-(dimetilamino)etanol kapalı bir tüpte azot atmosferinde basınç altında mikrodalga cihazında 145 ^{0}C'de 5 dakika karıştırılır. Oluşan kahverengi süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol eklenerek çöktürülür ve süzüldükten sonra kurutulur. Kuru ürün 10 mL'lik asetik asit:su (1:1) karışımı ile oda sıcaklığında iki saat karıştırılır. Ardından su ile nötralleşene kadar yıkandıktan sonra metanol ve aseton ile yıkanır ve etüvde kurutulur. Madde THF, DMF ve DMSO dışındaki çözücülerde çözünmemektedir. Verim: 0,07 g (% 27), EN>200^{0}C. Bileşiğe ait FT-IR ve UV-Vis spektrumları ektedir. $C_{84}H_{48}ClMnN_{16}O_{12}$ (1563,77 g/mol).



Şekil 5.6: Mangan ftalosiyanin **(3)**.

5.7 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(4-(2-karboksifenilazo)fenoksi)-ftalosiyaninato indiyum (III) klorür (4)

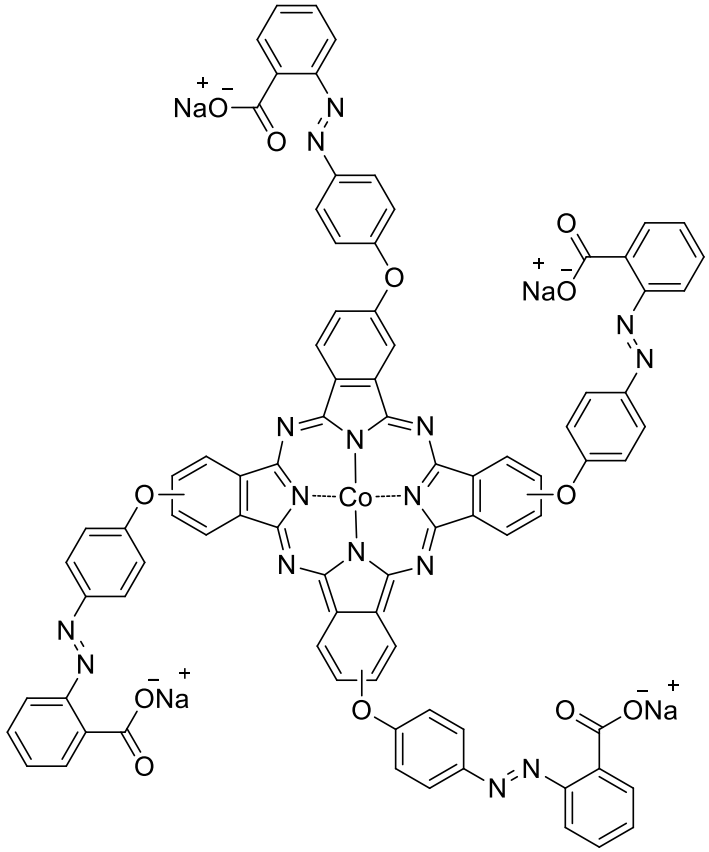
0,20 g (0,54 mmol) 4-[4-(2-karboksifenilazo)fenoksi]ftalonitril (**1**) ve 0,03 g (0,13 mmol) $InCl_3$ bir tüpte 2 mL 1-hekzanol içinde çözülür. Karışımdan azot geçirilerek katalitik miktarda DBU ilave edilir. Reaksiyon kapalı tüp içinde, basınç altında mikrodalga cihazında 145 ^{0}C'de 10 dakikada gerçekleştirilir. Yeşil renkli reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol eklenerek çöktürülür. Oluşan çökelti süzülüp kurutulduktan sonra 10 mL'lik 1:1 asetik asit:su karışımı ile iki saat oda sıcaklığında karıştırılır. Santrifüj yardımı ile ayrılan madde önce su ile nötralleşene kadar, ardından metanol, etanol ve aseton ile yıkanıp kurutulur. Yeşil madde THF, DMF ve DMSO dışındaki çözücülerde çözünmemektedir. Verim: 0,06 g (% 25), EN>200^{0}C. Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis ve ^{1}H-NMR spektrumları ektedir. $C_{84}H_{48}ClInN_{16}O_{12}$ (1623,65 g/mol).



Şekil 5.7: İndiyum ftalosiyanin **(4)**.

5.8 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis2(((4-fenoksifenil)diazenil)sodyumbenzoat) ftalosiyaninato kobalt (II) (5)

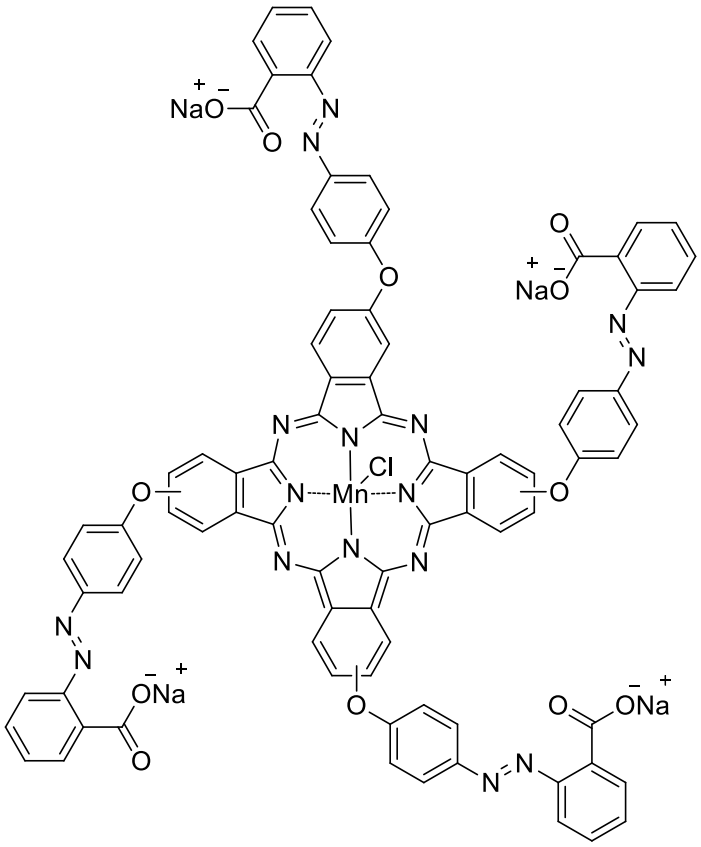
0,05 g (0,03 mmol) kobalt ftalosiyanin (**2**) ve 5 mL (2 M) sodyum hidroksit çözeltisi 5 saat süre ile su banyosunda geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırılır. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan yeşil renkli karışıma etanol yavaş yavaş ilave edilerek kobalt ftalosiyaninin sodyum tuzunun çökmesi sağlanır. Elde edilen çökelti santrifüjde sıcak etanol ve aseton ile yıkandıktan sonra kurutulur. Yeşil renkli madde suda çözünmektedir. Verim: 0,014 g (% 45), EN>200^{0}C. Bileşiğe ait FT-IR ve UV-Vis spektrumları ektedir. $C_{84}H_{44}CoN_{16}Na_4O_{12}$ (1620,24 g/mol).



Şekil 5.8: Kobalt ftalosiyanin sodyum tuzu **(5)**.

5.9 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis2(((4-fenoksifenil)diazenil)sodyumbenzoat) ftalosiyaninato mangan (III) klorür (6)

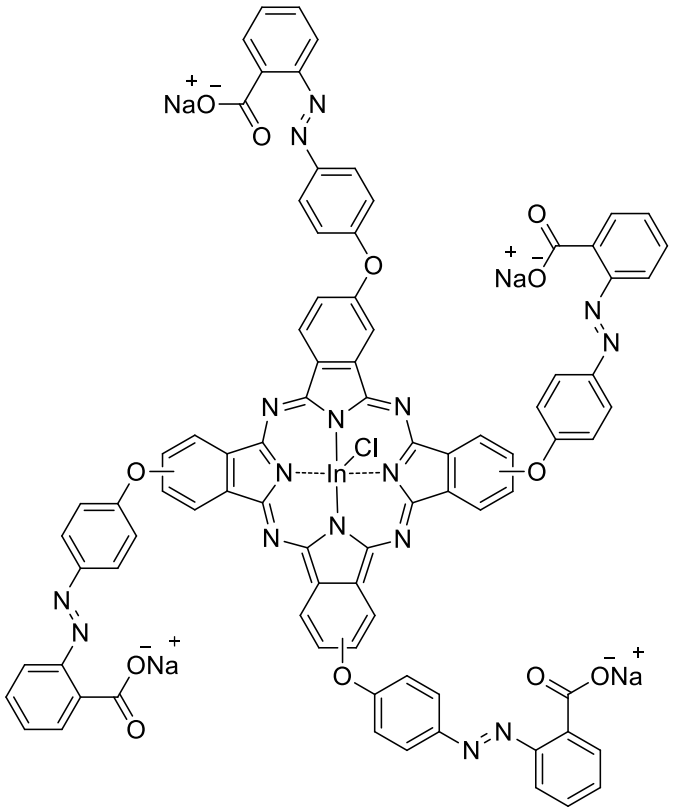
0,03 g (0,02 mmol) mangan ftalosiyanin (**3**), 5 mL (2 M) sodyum hidroksit çözeltisi ile bir balona alınır. 5 saat süre ile su banyosunda geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırılır. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışıma etanol damla damla eklenerek sodyum tuzunun çökmesi sağlanır. Elde edilen mangan ftalosiyanin sodyum tuzu santrifüjde ayrıldıktan sonra bolca sıcak etanol ve aseton ile yıkanarak kurutulur. Madde suda çözünmektedir. Verim: 0,011 g (% 39), EN>200^{0}C. Bileşiğe ait FT-IR ve UV-Vis spektrumları ektedir. $C_{84}H_{44}ClMnN_{16}Na_4O_{12}$ (1651,70 g/mol g/mol).



Şekil 5.9: Mangan ftalosiyanin sodyum tuzu **(6)**.

5.10 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis2(((4-fenoksifenil) diazenil)sodyumbenzoat) ftalosiyaninato indiyum (III) klorür (7)

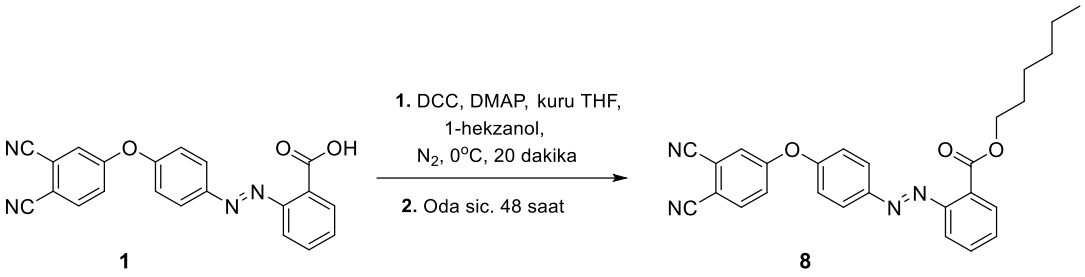
0,03 g (0,02 mmol) indiyum ftalosiyanin (**4**), 5 mL'lik (2M) sodyum hidroksit çözeltisi içerisinde 5 saat süre ile ısıtılarak karıştırılır. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan yeşil renkli karışımına etanol ilave edilerek sodyum tuzunun çökmesi sağlanır. Elde edilen indiyum ftalosiyanin sodyum tuzu santrifüj ile ayrıldıktan sonra sıcak etanol, metanol ve aseton ile yıkanarak kurutulur. Madde suda çözünmektedir. Verim: 0,014 g (% 47), EN>200^{0}C. Bileşiğe ait FT-IR ve UV-Vis spektrumları ektedir. $C_{84}H_{44}ClInN_{16}Na_4O_{12}$ (1711,58 g/mol).



Şekil 5.10: İndiyum ftalosiyanin sodyum tuzu **(7)**.

5.11 4-[4-(2-karbhekziloksifenilazo)fenoksi]ftalonitril (8)

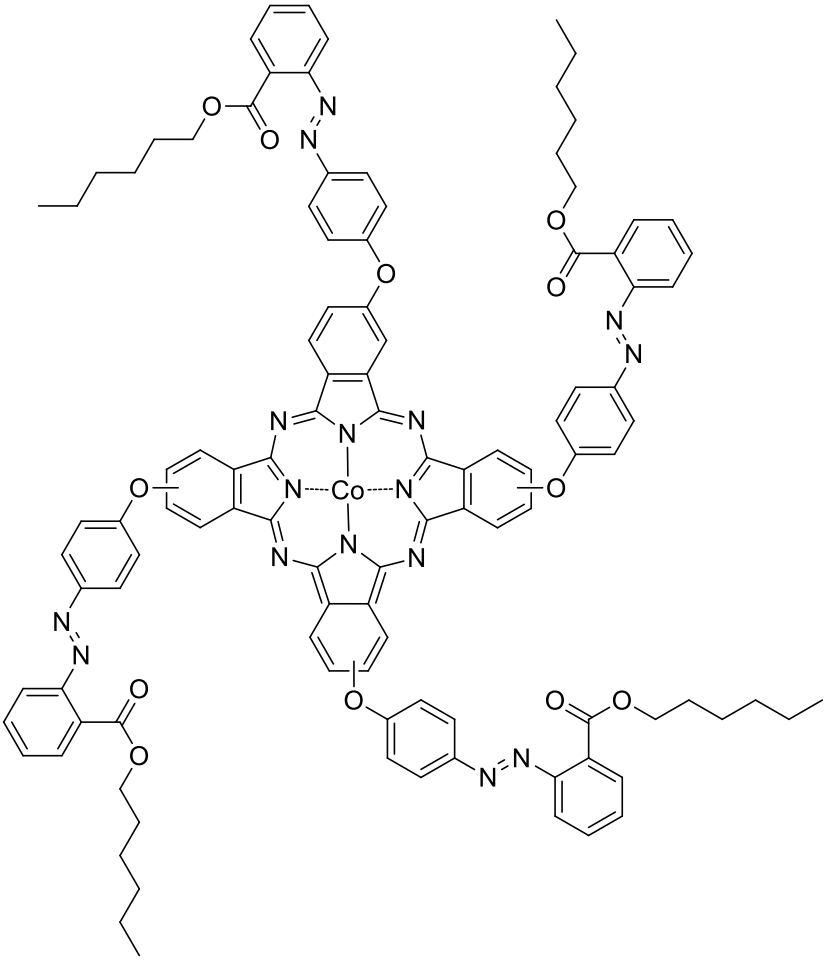
0,50 g (1,36 mmol) 4-[4-(2-karboksifenilazo)fenoksi]ftalonitril **(1),** 0,275 g (1,33 mmol) disiklohekzilkarbodiimid (DCC), 0,165 g (1,35 mmol) 4-dimetilaminopiridin (DMAP) ve 0,17 mL (1,36 mmol) 1-hekzanol 25 mL kuru THF içerisinde çözülür. Reaksiyon karışımı azot atmosferinde 20 dakika 0 ^{o}C sıcaklıkta ardından 48 saat ise oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon ilerledikçe yan ürün çökmeye başlar. Turuncu-kırmızı reaksiyon karışımı süzülerek önce yan ürün ayrılır ardından çözücüsü vakumda uzaklaştırılır. Kalan katı 20 mL CH_2Cl_2 ile muamele edilerek 2 gün süre ile 0 ^{o}C'de bekletilir. Bu sürenin sonunda süzülüp çözücüsü uçurulan madde kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılır. Sabit faz olarak silika jel, hareketli faz olarak da THF:$CHCl_3$ (2:1) çözücü karışımı kullanılır. Ürün $CHCl_3$, CH_2Cl_2, etilasetat, metanol, etanol, aseton, THF, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Madde 140 ^{o}C'den itibaren erimeden bozunmaya başlamıştır. Verim: 0,40 g (% 65). Bileşiğe ait FT-IR ve ^{1}H-NMR spektrumları ektedir. $C_{27}H_{24}N_4O_3$ (452,50g/mol).



Şekil 5.11: Hekzil-2-((4-(3,4 disiyanofenoksi)fenil)diazenil)benzoat **(8)**.

5.12 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(4-(2-karbhekziloksifenilazo)fenoksi)-ftalosiyaninato kobalt (II) (9)

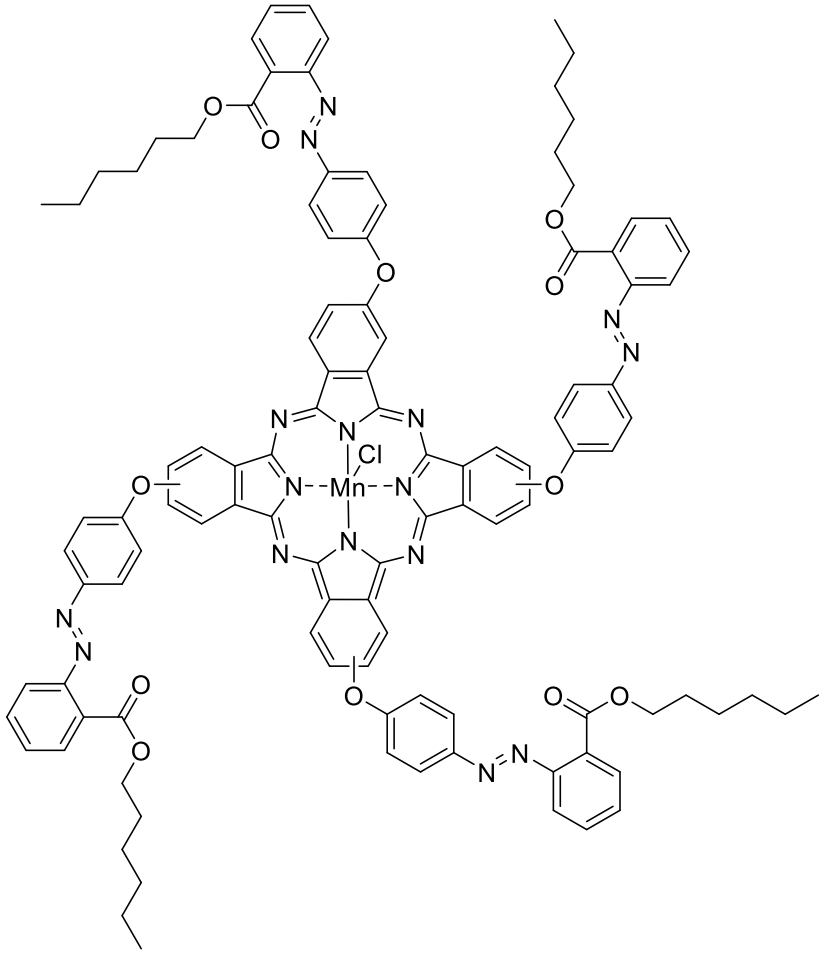
0,20 g (0,44 mmol) 4-[4-(2-karbhekziloksifenilazo)fenoksi]ftalonitril (**8**), 0,014 g (0,11 mmol) $CoCl_2$, katalitik miktarda DBU ve 1 mL 1-hekzanol bir mikrodalga tüpüne alınır. Karışımdan azot geçirilir ve kapalı tüp içinde, basınç altında mikrodalga cihazında 135 ^{0}C'de 5 dakikada reaksiyon gerçekleştirilir. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma metanol ilave edilerek yeşil renkli ürün çöktürülür, çökelti santrifüjlenir ve birkaç kez metanol ile yıkanır. Kobalt ftalosiyanin CH_2Cl_2 kullanılarak kolondan saflaştırılır (sabit faz silika jel). Ürün $CHCl_3$, CH_2Cl_2, etilasetat, THF, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0,12 g (% 54), EN>200^{0}C. Bileşiğe ait FT-IR ve UV-Vis spektrumları ektedir. $C_{108}H_{96}CoN_{16}O_{12}$ (1868,95 g/mol).



Şekil 5.12: Ester sübstitüe kobalt ftalosiyanin **(9)**.

5.13 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(4-(2-karbhekziloksifenilazo)fenoksi)-ftalosiyaninato mangan (III) klorür (10)

0,20 g (0,44 mmol) 4-[4-(2-karbhekziloksifenilazo)fenoksi]ftalonitril (**8**), 0,013 g (0,11 mmol) $MnCl_2$ ve 1 mL 1-hekzanol bir tüpe alınır ve üzerine 1 damla DBU eklenir. Karışımdan azot gazı geçirilerek kapalı tüp içinde, basınç altında mikrodalga cihazında 135 ^{0}C'de 5 dakikada reaksiyon gerçekleştirilir. Oluşan yeşil süspansiyon oda sıcaklığına soğulduktan sonra metanol ile çöktürülür. Çökelti santrifüjlenip birkaç kez metanol ile yıkandıktan sonra kolon kromatografi yöntemi ile saflaştırılır. Sabit faz olarak silika jel, hareketli faz olarak da önce metanol daha sonra THF kullanılmıştır. Ürün $CHCl_3$, CH_2Cl_2, etilasetat, THF, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0,10 g (% 49), EN>200^{0}C. Bileşiğe ait FT-IR ve UV-Vis spektrumları ektedir. $C_{108}H_{96}ClMnN_{16}O_{12}$ (1900,41 g/mol).

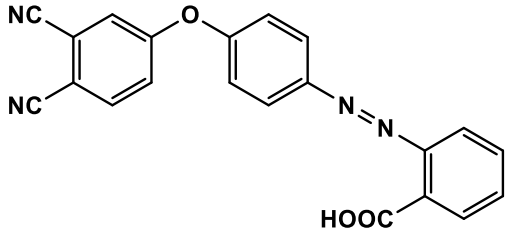


Şekil 5.13: Ester sübstitüe mangan ftalosiyanin **(10)**.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma üç kısımdan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk kısmında periferal konumlarında dört tane (karboksifenilazo)fenoksi grupları taşıyan metalli (Co, Mn, In) ftalosiyaninlerin sentezi amaçlanmıştır. Bu nedenle ilk olarak 4-[4-(2-karboksifenilazo)fenoksi]ftalonitril **(1)** bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 6.1). Hazırlanan ftalonitril türevinin (**1**) metal tuzları ($CoCl_2$, $MnCl_2$ ve $InCl_3$) ile uygun çözücü varlığında mikrodalgada gerçekleştirilen reaksiyonları ile kobalt (**2**), mangan (**3**) ve indiyum (**4**) ftalosiyaninlerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

4-[4-(2-karboksifenilazo)fenoksi]ftalonitril (**1**), 4-nitroftalonitil ve 2-((4-hidroksifenil)diazenil)benzoik asitin K_2CO_3 varlığında kuru DMF içerisindeki reaksiyonundan literatüre göre hazırlanmıştır (Ağırtaş, 2013). 40 ^oC'de 48 saat süre ile devam eden reaksiyonda potasyum tuzu halinde çöken madde daha sonra buzlu suya eklendiğinde çözünmektedir. Ardından HCl ile ortam asitlendirildiğinde istenilen ftalonitril bileşiği karboksilik asit halinde çökmektedir. Oluşan çökelti saf su ile yıkanıp nötralleştirildikten sonra metanolden kristallendirilmiş ve turuncu renkli ürün % 97 verim ile elde edilmiştir. Maddede 250 ^oC'ye kadar yapılan ısıtmada erime ya da bozunma gözlenmemiştir.

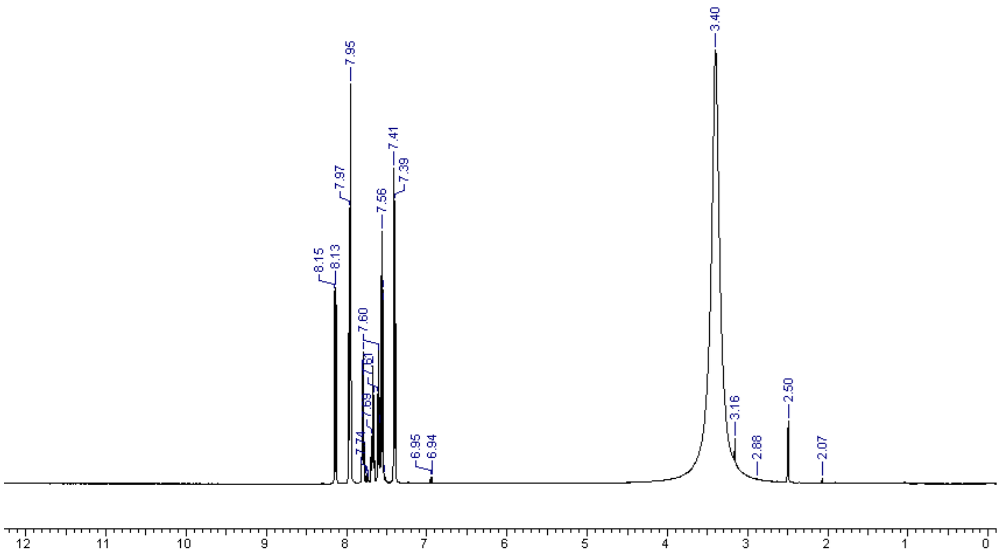


1

Şekil 6.1: 4-[4-(2-karboksifenilazo)fenoksi]ftalonitril (**1**).

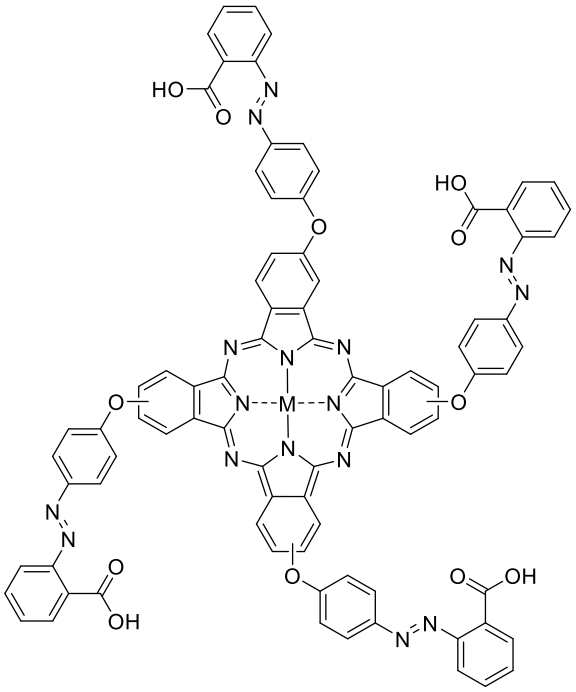
1 nolu bileşiğin IR spektrumunda karakteristik nitril grubu (C≡N) gerilme titreşimleri 2228 cm^{-1}' de gözlenmiştir. Ayrıca 3075 cm^{-1}'de aromatik C-H, 1737 cm^{-1}' de C=O ve 1253 cm^{-1} C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimleri tespit edilmiştir. **1** bileşiğinin d-DMSO içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik yapıya ait kimyasal kayma

değerleri yapıyı destekleyecek şekilde 8,15-7,39 ppm aralığında gözlenmiştir (Şekil 6.2).



Şekil 6.2: 1 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (d-DMSO).

Metalli ftalosiyaninler, genellikle ftalonitril bileşiğinin yüksek kaynama noktalı bir çözücü içerisinde, N-donör bir baz ve uygun metal tuzunun varlığında sentezlenmektedir. Bu çalışmada karboksilik asit grupları taşıyan kobalt, mangan ve indiyum ftalosiyaninler, dinitril bileşiğinin (**1**) 2-(dimetilamino)etanol veya 1-hekzanol içerisinde $CoCl_2$, $MnCl_2$ veya $InCl_3$ tuzlarının varlığında mikrodalga cihazında 5-10 dakikalık reaksiyonları ile hazırlanmıştır (Şekil 6.3). Elde edilen ftalosiyaninler (**2-4**) THF, DMF ve DMSO dışındaki çözücülere çözünmemektedir. Sentez yönteminde mikrodalga cihazının kullanılmasının nedeni reaksiyon sürelerinin daha kısa, verimlerin daha yüksek olması, ayrıca homojen ve hızlı bir şekilde istenilen sıcaklığa ulaşılabilmesidir.



M= Co(**2**), MnCl(**3**), InCl (**4**)

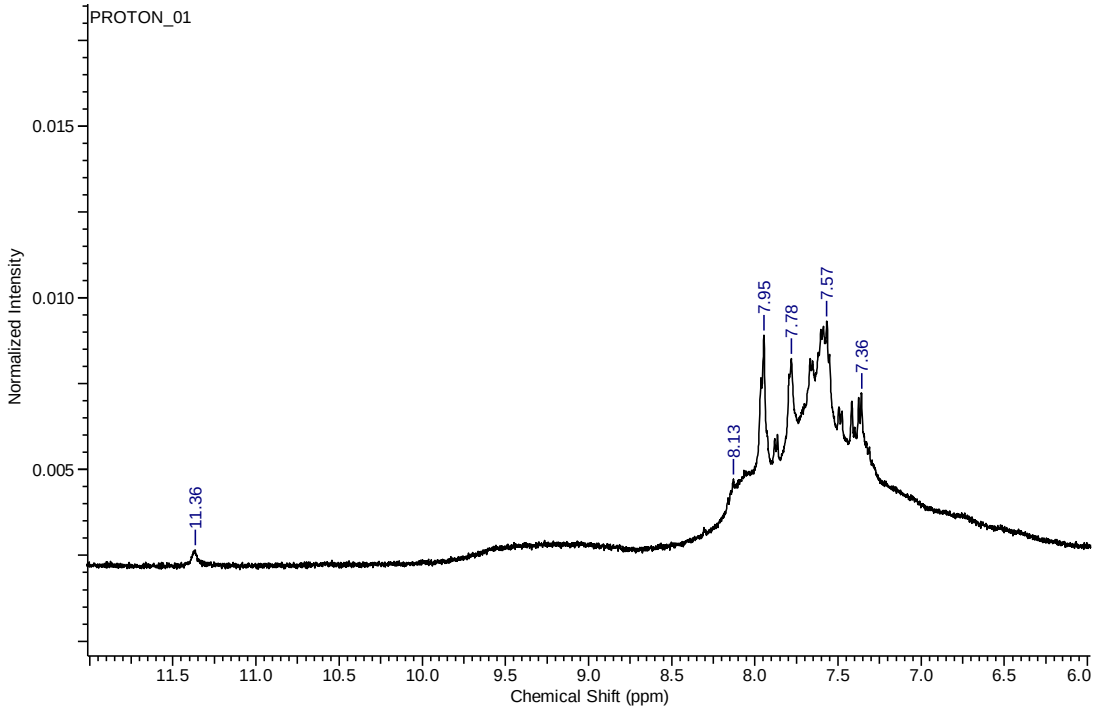
Şekil 6.3: Tetra sübstitüe metalli ftalosiyaninler.

Kobalt ftalosiyanin bileşiği (**2**), **1** nolu bileşiğin susuz $CoCl_2$ ile 2-(dimetilamino)etanol içinde 145 ^{0}C'de mikrodalga cihazında 5 dakika süren reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda, ftalonitril bileşiğine ait 2228 cm^{-1}'deki C≡N pikinin kaybolması ftalosiyanin oluşumunun belirtisidir. Spektrumda ayrıca 3064 cm^{-1}'de aromatik C-H, 1720 cm^{-1}'de karbonil (C=O) ve 1232 cm^{-1}'de C-O-C gerilmelerine ait pikler gözlenmiştir. **2** nolu bileşiğin DMSO içerinde alına UV-Vis spektrumunda B bandı 342 nm, Q bandı ise 664 nm'de tespit edilmiştir.

Mangan ftalosiyanin (**3**), **1** nolu bileşiğin susuz $MnCl_2$ ile 2-(dimetilamino)etanol içerisinde 145 ^{0}C'de 5 dakika süren reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 3061 cm^{-1} ve 1723 cm^{-1}'de sırasıyla aromatik C-H ve C=O gerilmelerine ait pikler gözlenmiştir. Bileşiğin DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 346, 498 ve 728 nm' de yapıya uygun absorpsiyon pikleri tespit edilmiştir.

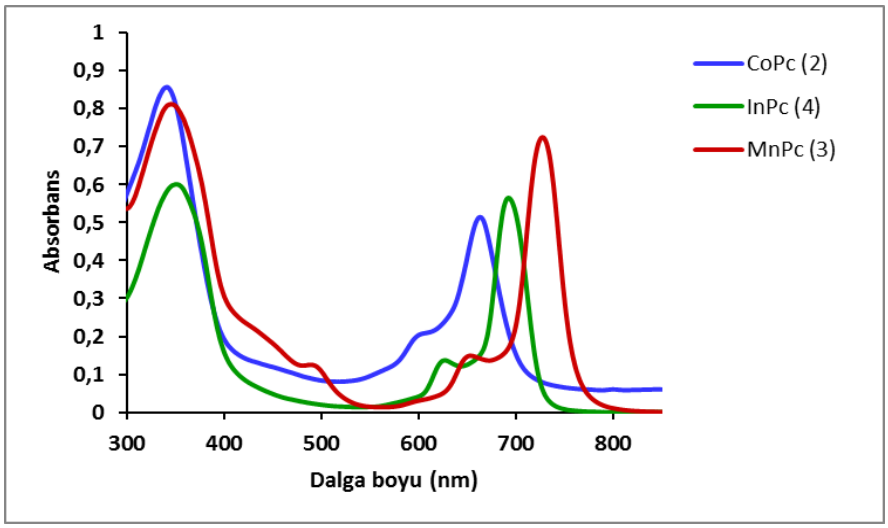
İndiyum ftalosiyanin bileşiğide (**4**), kobalt ve mangan ftalosiyanine benzer şekilde, **1** nolu bileşiğin susuz $InCl_3$ ile 1-hekzanol içerisinde DBU varlığındaki reaksiyonu ile

hazırlanmıştır. Reaksiyon mikrodalgada 145 ^{0}C' de azot atmosferinde 10 dakikada gerçekleştirilmiştir. Bileşiğin d-DMSO içerisinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda, aromatik protonlar 8,13-7,36 ppm aralığında multiplet, COOH grubuna ait protonlar ise 11,36 ppm de singlet olarak gözlenmektedir (Şekil 6.4). Bileşiğin IR spektrumunda C=O gerilme titreşim piki 1722 cm^{-1}'de, C-O-C gerilmesine ait pikler 1229 cm^{-1}'de gözlenirken, DMSO içerisinde alınmış UV-Vis spektrumunda ise 356 ve 693 nm'de B ve Q bantları tespit edilmiştir.



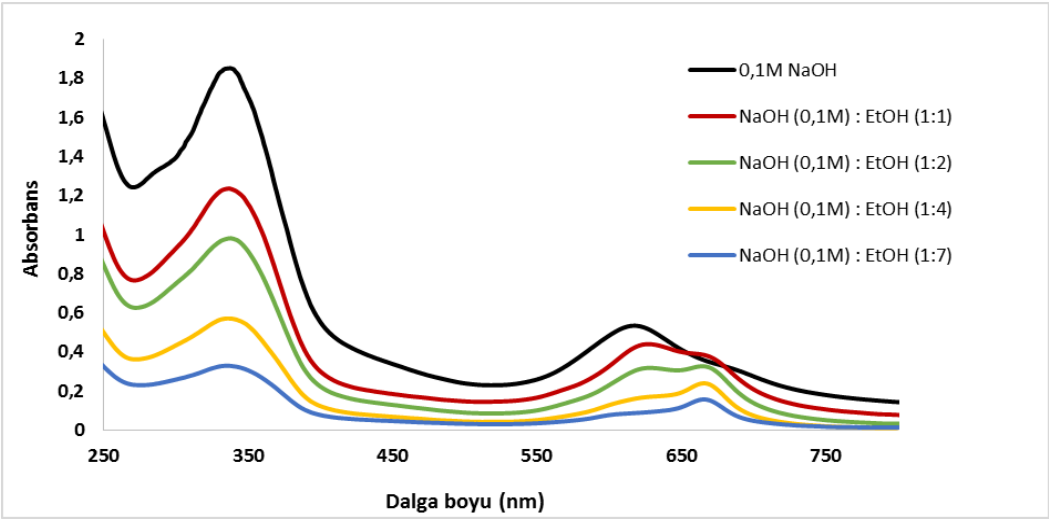
Şekil 6.4: 4 nolu bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu (d-DMSO aromatik bölge).

Sentezlenen metalli ftalosiyaninlerin DMSO içerisinde hazırlanan 6,15x10^{-6} molarlık çözeltilerinin UV-Vis spektrumları şekil 6.5' te verilmiştir. Karboksilik asit grubu taşıyan ftalosiyaninler (**2**-**4**) arasında kobalt ftalosiyaninin (**2**) Q bandı (664 nm) en fazla maviye kayma gösterirken, mangan ftalosiyanin (**3**) Q bandı (728 nm) ise kırmızıya kayma göstermiştir.

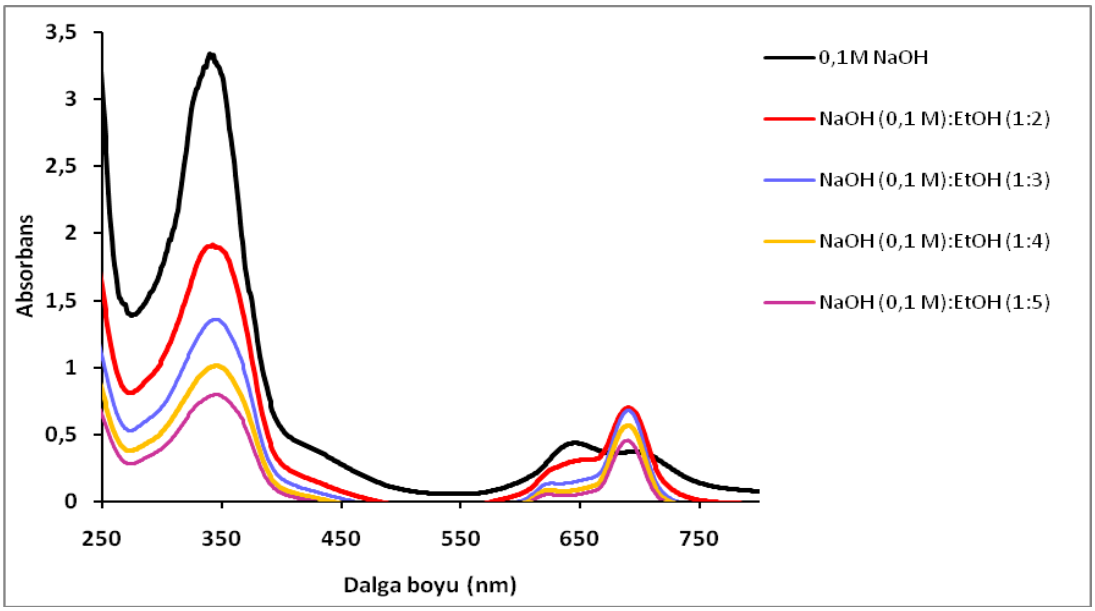


Şekil 6.5: CoPc (**2**), MnPc (**3**) ve InPc (**4**) bileşiklerinin UV-Vis spektrumları (M=6,15x10^{-6} mol/L, çözücü DMSO).

Ayrıca **2** (Şekil 6.6) ve **4** (Şekil 6.7) nolu bileşiklerin agregasyon eğilimlerinin incelemesi için, bu bileşiklerin önce 0,1 M NaOH' lık çözeltisindeki daha sonra değişen oranlarda NaOH (0,1 M): EtOH çözeltilerindeki UV-Vis absorpsiyon spektrumları alınmıştır. Maddelerin 0,1 M' lık NaOH içerisinde alınan spektrumlarında maviye kaymış olan agregasyon piki Q bandına kıyasla daha şiddetli iken, her iki ftalosiyaninde de artan EtOH oranına bağlı olarak Q bandlarının absorpsiyon şiddetlerinde artma, buna karşın agregasyondan dolayı oluşan bandların absorpsiyon şiddetinde ise azalma olduğu gözlenmiştir.

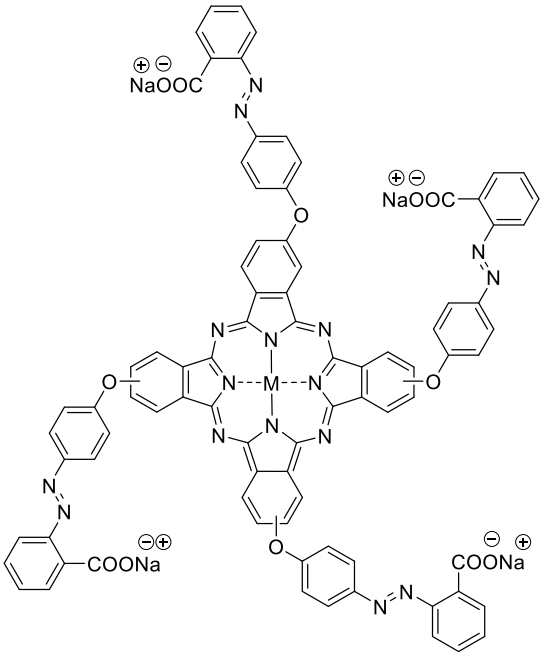


Şekil 6.6: CoPc (**2**) bileşiğinin 0,1 M'lık NaOH ve NaOH: EtOH çözeltilerindeki UV-Vis spektrumu.



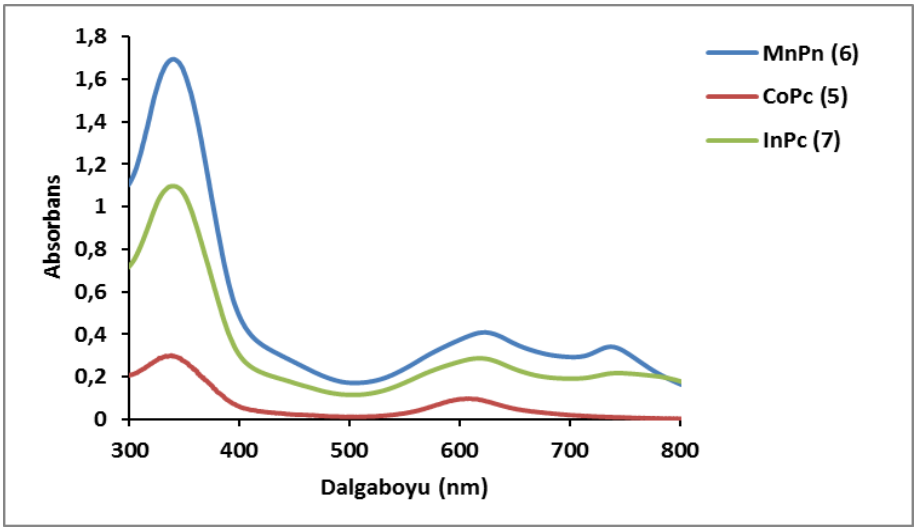
Şekil 6.7: InPc (**4**) bileşiğinin 0,1 M'lık NaOH ve NaOH: EtOH çözeltilerindeki UV-Vis spektrumu.

Çalışmanın ikinci kısmında, sentezlenen ftalosiyaninlerdeki karboksilik asit grupları sodyum tuzuna dönüştürülerek suda çözünür yeni ftalosiyaninlerin hazırlanması amaçlanmıştır. Bu nedenle asit uçlu ftalosiyaninler (**2-4**), 2 M'lık NaOH çözeltisinde 5 saat süreyle geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan çözeltiye etanol ilave edilerek hedeflenen ürünün çökmesi sağlanmıştır (Şekil 6.8). Oluşan çökelti organik çözücüler ile yıkandıktan sonra kurutulmuştur. Bu yöntem ile elde edilen kobalt ftalosiyanin sodyum tuzunun (**5**) IR spektrumunda karboksilik asit grubuna ait O-H gerilme pikinin olmaması tuz oluşumunun göstergesidir. Spektrumda ayrıca 1738 cm^{-1}'deki C=O ve 3060 cm^{-1} aromatik C-H gerilme pikleri gözlenmiştir. MnPc (**6**) ve InPc (**7**)'nin tuzları da benzer IR spektrumlarına sahiptir. Çalışmanın bu kısmında elde edilen ftalosiyaninler (**5-7**) sadece suda çözünmektedir. Bileşiklerin su içerisinde alınan UV-Vis spektrumları şekil 6.9' da verilmiştir.



M= Co(**5**), MnCl(**6**), InCl (**7**)

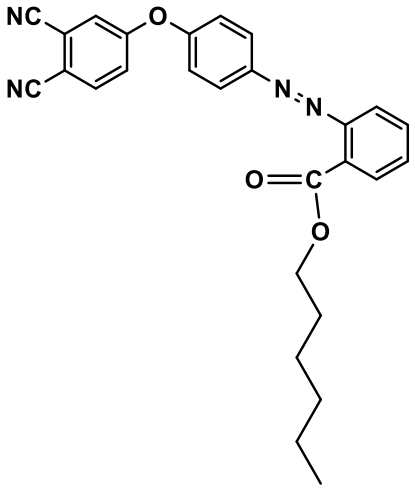
Şekil 6.8: Ftalosiyaninlerin sodyum tuzları (**5-7**).



Şekil 6.9: **5-7** bileşiklerinin saf suda alınan UV-Vis spektrumları ($2{,}5x10^{-5}$ (**5**), $4{,}8x10^{-5}$ (**6**) ve $4{,}6x10^{-5}$(**7**)).

Çalışmanın üçüncü ve son aşamasında ise organik çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahip yeni tip ftalosiyaninlerin sentezi amaçlanmıştır. 4-[4-(2-karbhekziloksifenilazo)fenoksi]ftalonitril (**8**) bileşiği, 4-[4-(2-karboksifenilazo)fenoksi]ftalonitril (**1**) bileşiğinin karboksilik asit ucuna hekzil grubunun ilave edilmesi ile literatüre göre sentezlenmiştir (Şekil 6.10) (Bartelmess, 2010). Reaksiyon oda sıcaklığında kuru THF içerisinde DCC, DMAP ve 1-hekzanol

varlığında 48 saatte gerçekleştirilmiştir. Tepkimede oluşan yan ürün, maddenin diklormetan ile 0 ^{o}C'de iki gün muamele edilip süzülmesi ile uzaklaştırılmıştır. Ardından kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün % 65 verimle elde edilmiştir.

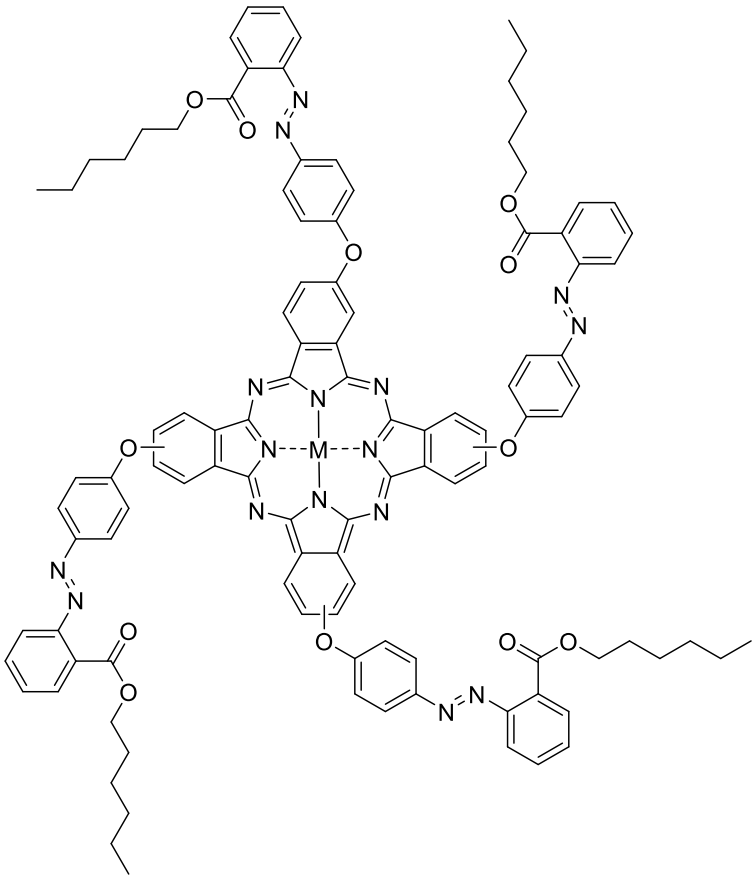


8

Şekil 6.10: 4-[4-(2-karbhekziloksifenilazo)fenoksi]ftalonitril **(8)**.

8 bileşiğinin IR spektrumunda, alifatik C-H ve C≡N gerilme titreşimleri 2930-2857 ve 2233 cm^{-1}' de gözlenmiştir. Ayrıca C=O ve C-O-C titreşimleri ise 1715 ve 1250 cm^{-1}'de bulunmaktadır. Bileşiğin d-DMSO içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda, aromatik protonlar 8,16-7,38 ppm aralığında gözlenirken, OCH_2 ve $OCCH_2$ gruplarının protonları 4,23 ve 1,56 ppm'de triplet ve quintet olarak, alifatik CCH_2C protonları 1,18-1,14 ppm ve CH_3 protonları da 0,76 ppm'de triplet olarak belirlenmiştir.

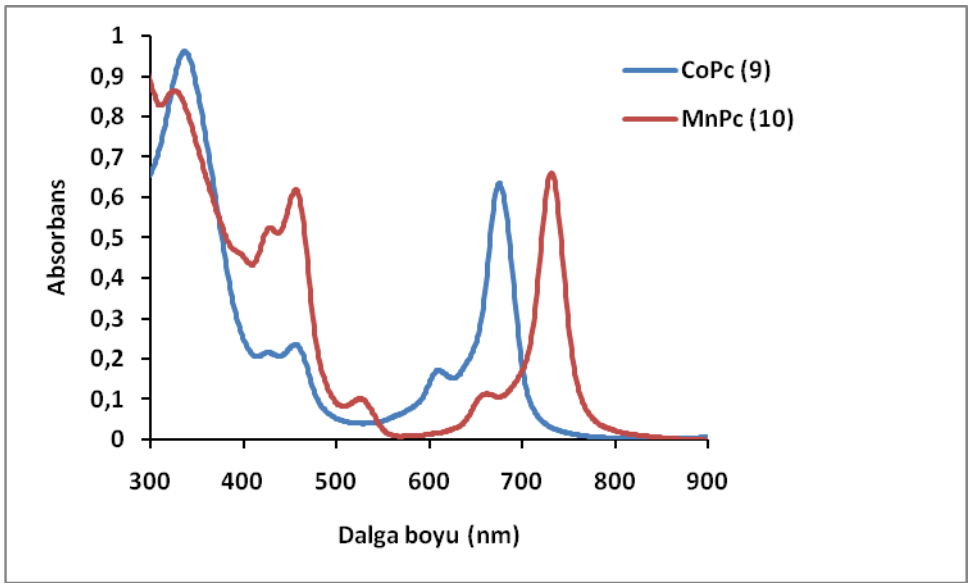
Ester uçlu kobalt (**9**) ve mangan (**10**) ftalosiyaninler, hekzil sübstitüye ftalonitril bileşiğinin (**8**) susuz $CoCl_2$ ve $MnCl_2$ tuzları ile DBU varlığında 1-hekzanol içerisinde mikrodalga cihazında 135 ^{0}C'de 5 dakikada sentezlenmiştir (Şekil 6.11).



M= Co(**9**), MnCl(**10**)

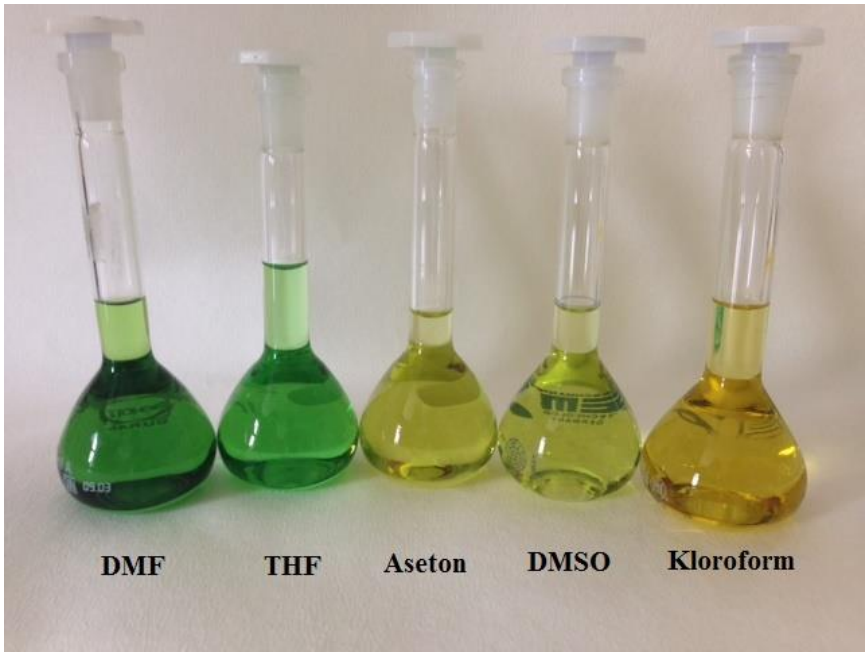
Şekil 6.11: Ester uçlu metalli ftalosiyaninler.

Ftalosiyanin sentezinde kaynama noktası yüksek herhangi bir çözücü kullanılabilmektedir. Ancak reaksiyon koşulları **8** bileşiğindeki hekzil gruplarının transesterifikasyonuna neden olabilir. Bu nedenle çözücü olarak 1-hekzanol kullanılmaktadır. Böylece sonuç ürün değişmeden kalmaktadır. Elde edilen ftalosiyaninler kromatografik yöntemlerle saflaştırılmışlardır ve THF, DMSO, DMF, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ gibi pek çok organik çözücüde çözünmektedirler. Çalışmada elde edilen kobalt (**9**) ve mangan (**10**) ftalosiyaninlerin IR spektrumları benzerlik göstermektedir. Her iki ftalosiyaninde de aromatik C-H, alifatik C-H, C=O ve C-O-C titreşimlerine ait pikler yaklaşık olarak 3060, 2954-2862, 1720 ve 1230 cm^{-1}'de yapıları destekler şekilde gözlenmiştir. Kobalt (**9**) ($M=1,07x10^{-5}$ mol/L) ve mangan ftalosiyaninin (**10**) ($M=1,05x10^{-5}$ mol/L) $CHCl_3$ içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarında Q bandları sırası ile 678 ve 734 nm'de, B bandları ise 341 ve 329 nm' de gözlenmiştir (Şekil 6.12).



Şekil 6.12: CoPc (**9**) ve MnPc (**10**) bileşiklerinin UV-Vis spektrumları ($CHCl_3$).

Şekil 6.13'te mangan ftalosiyaninin (**10**) farklı çözücülerde hazırlanan $1{,}05x10^{-5}$ molarlık çözeltileri yer almaktadır.



Şekil 6.13: MnPc (**10**) bileşiğinin farklı çözücülerdeki çözeltileri ($M=1{,}05x10^{-5}$ mol/L).

KAYNAKLAR

Ağırtaş, S., Çelebi, M., Gümüş, S., Özdemir, S., Okumuş, V. 2013. «New water soluble phenoxy phenyl diazenyl benzoic acid substituted phthalocyanine derivatives: Synthesis, antioxidant activities, atypical aggregation behavior and electronic properties.» *Dyes and Pigments* 99, 423-431.

Bartelmess, J., Ballesteros, B., Torre, G., Kiessling, D., Campidelli, S., Prato, M., Torres, T., Guldi, D. 2010. «Phthalocyanine-Pyrene Conjugates: A powerful Approach toward Carbon Nanotube Solar Cells.» *Jacs* 132, 16202-16211.

Bonnett, R. 2000. *Chemical Aspects of Photodynamic Therapy.* Germany: Gordon and Breach Science Publishers .

Braun, A., Tcherniac, J. 1907. «Uber die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phatalamid.» *Ber. Deutsch.Chem.Ges* 40, 2709-2714.

Chandrasekhar, S., Sadashiva, S., Suresh, K. A. 1977. «Liquid-crystals of Disc-like Molecules.» *Pramana* 9, 5, 471-480.

Çamur, M., Özkaya, A., Bulut, M. 2007. «Novel phthalocyanines bearing four 4-phenyloxyacetic acid functionalities.» *Science Direct* 26, 2638-2646.

Deisbach, H., Weid, V. E. 1927. «Quelques Sels Complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine.» *Helvetica Chimica Acta* 10, 886-888.

Dumoluin, F., Durmuş, M., Ahsen, V., Nyokong, T. 2010. «Synthetic Patways to water-soluble phthalocyanines and close analogs.» *Coordination Chemistry Reviews* 254, 2792-2847.

Elvidge, J. A., Linstead, R. P. 1955. «Conjugated Macrocycles.» *Journal of the Chemical Society* 3536.

Fini, A., Breccia, A. 1999. «Chemistry of Microwaves.» *Pure Appl. Chem.* 71, 573-579.

Fox, M. A., Grant, J. V., Melamed, D., Torimoto, T., Liu, C. Y., Bard, A. J. 1998. «Effect of Structural Variation on Photocurrent Efficiency in Alkyl-Substituted Porphyrin Solid-State Thin Layer Photocells.» *Chem. Mater* 10, 1771-1776.

Görlach, B., Dachtler, M., Glaser, T., Albert, K., Hanack, M. 2001. *Synthesis and Separation of Structural Isomers 2(3),9(10),16(17),23(24) Tetrasubstituted Phthalocyanines.* Weinheim: Wiley-VCH.

Gregory, P. 2000. «Industrial Applications of Phthalocyanines.» *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 4, 432-437.

He, D., Peng, Y., Yang, H., Ma, D., Wang, Y., Chen, K. 2013. «Single-wall carbon nanotubes covalently linked with zinc (II) phthalocyanines bearing poly (aryl

benzyl ether) dendritic substituents: Synthesis, characterization and photoinduced electron transfer.» *Dyes and Pigment* 99, 395-401.

Herwig, P., Kayser, C. W., Mullen, K., Spiess, H. W. 1996. «Columnar Mesophases of Alkylated Hexa-Peri-Hexabenzocorones with Remarkbly Large Phase Widths.» *Adv. Mater.* 8, 510-513.

Jain, N.C. 2012. «Pilgrimage of Phthalocyanine Macromolecule Phthalocyanine Dyes (Part-II).» *Research Journal of Chemical Sciences* 2, 1-6.

Kalkan, A., Bayır, Z. 2007. «Phthalocyanines with rigid carboxylic acid containing pendant arms.» *Science Direct* 26, 2638-2646.

Kalkan, A., Güner, S., Bayır, Z. 2007. «Synthesis and EPR studies of metallophthalocyanines containing four carbhexyloxybiphenyloxy substituents.» *Science Direct* 74,636-641.

Linstead, R.P. 1934. «Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters.» *J. Chemistry Society* 28, 1016-1017.

Liu, C. Y., Pan, H. L., Tang, H. J., Fox, M. A., Bard, A. J. 1995. «Effect of Structural Order on the Dark Current and Photocurrent in Zinc Octakis(Beta-Decoxyethyl)Porphyrin Thin-Layer Cells.» *C. Phys. Chem.* 99,7632-7636.

Malinga, N., Antunes, E., Nyokong, T. 2013. «Synthesis and physicochemical behaviour of aluminium bis and tris(diammine platinum) octacarboxyphthalocyanine.» *Polyhedron* 55, 121-125.

McKEOWN, N. 2003. "The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines." In *The Porphyrin Handbook*, by K.M., Smith, K.M., Guilard, R. Kadish, 62. Elseiver Science.

Ogura, S., Tabata, K., Fukushima, K., Kamachi, T., Okura, I. 2006. «Development of Phthalocyanines for Photodynamic Therapy.» *Journal of Porphyrins and Phtalocyanines* 10, 1116-1124.

Orti, E., Bredas, J. L., Clarisse, C. 1990. «Electronic Structures of Phthalocyanines Electronıc-structure of phthalocyanines - Theoretical Investigation of the Optical-properties of Phthalocyanine Monomers, Dimers, and Crystals.» *Journal of Chemical Physics* 92, 2, 1228-1235.

Schmidt-Mende, L., Fechtenkotter, A., Mullen, K., Moons, E., Friend, R. H., MacKenzie, J. D. 2001. «Self-Organised Discotic LiquidCrystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics.» *Science* 293, 1119-1122.

Shaabani, A., Maleki-Moghaddam, R., Maleki, A., Rezayan, A.R. 2007. «Microwave Assisted Synthesis of Metal-free Phthalocyanine and Metallophtalocyanines.» *Dyes and Pigments* 74, 279-282.

Staıcu, A., Pascu, A., Nuta, A., Sorescu, A., Radıtoıu, V., Pascu, M.L. 2013. «Studies About the Phthalocyanine Photosensitizers to be Used in Photodynamic Therapy.» *Romain Reports in Physics* 65, 1032-1051.

Stillman, M.J., Nyokong,T. 1989. *in Phthalocyanines: Properties and Applicatians.* New York: VCH Publishers.

Thomas, A. L. 1990. *Phthalocyanine Research and applications.* Florida: CRC Press.

Torre, G., Claessens C. G., Torres, T. 2000. *Phthalocyanines: the need for Selective Synthetic Approaches.* Weinheim: Wiley-VCH.

Tsivadze, A. Y., **L.A. Nosikava, L. A., Kudryashova, Z. A.,** 2012. Liquid-Crystalline Phthalocyanine-Based Nanostructures. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*,48, 135-157.

Van de Craats, A. M., Warman, J. M., Mullen, K., Geerts, Y., Brand, J. D. 1998. «Rapid Charge Transport Along Self-Assembling Graphitic Nanowires.» *Adv. Mater* 10, 36-38.

Wöhrle, D., Schnurpfei, G., Makarov, S., Kazarin, A., Suvorova, O. 2012. «Practical Applications of Phthalocyanines.» *Macroheterocycles* 5, 191-202.

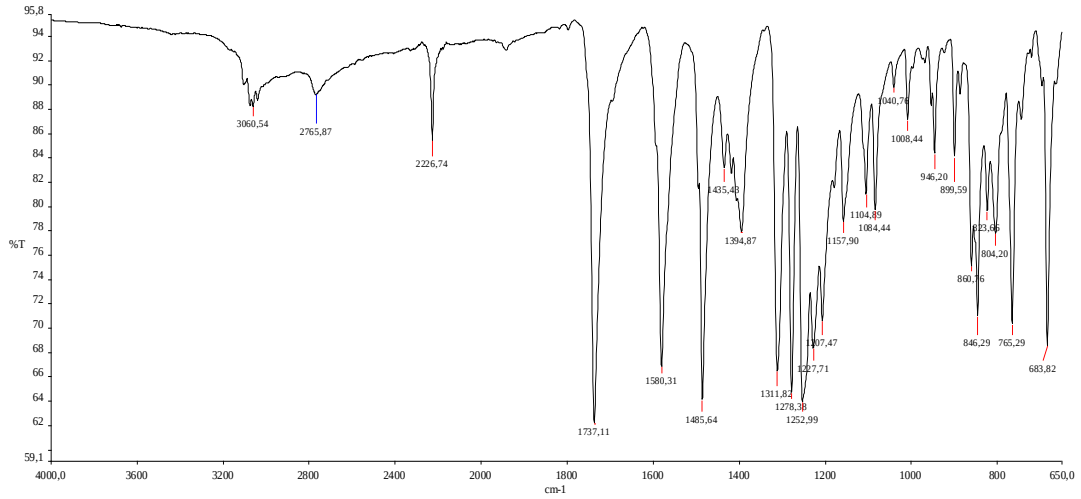
Yenilmez, Y., Okur, A., Gül, A. 2007. «Peripherally tetra-palladated phthalocyanines.» *Journal of Organometallic Chem* 692, 940-945.

Young, J. G., Onyebuagu, W. 1990. «Synthesis and Characterization of Di-disubstituted Phthalocyanines.» *Journal of Organic Chemistry* 55, 2155-2159.

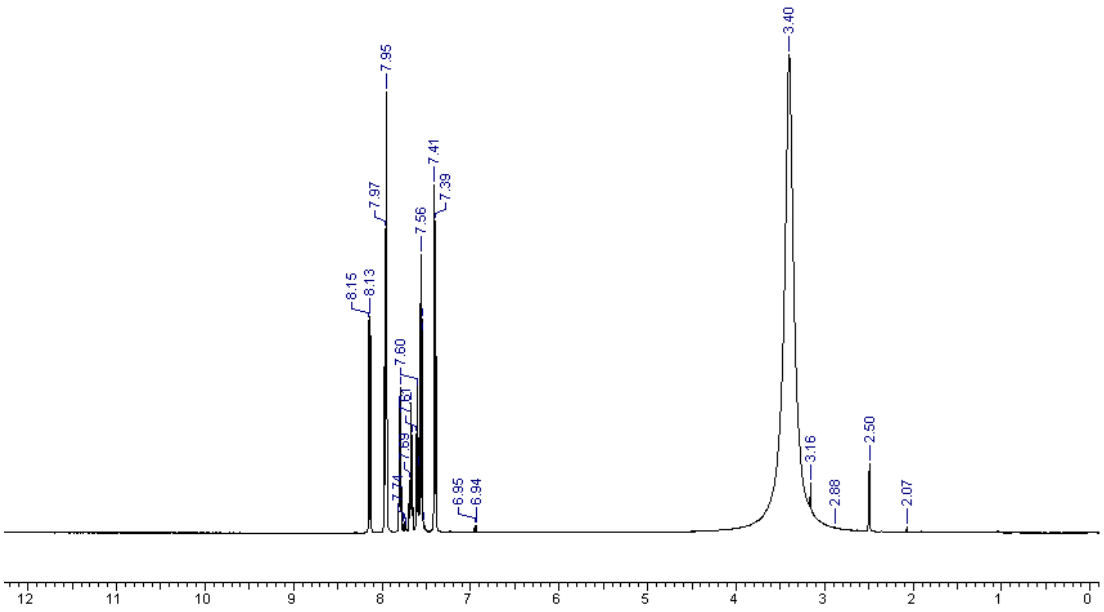
EKLER

EK A: Sentezlenen bileşiklere ait yapısal analiz spektrumları

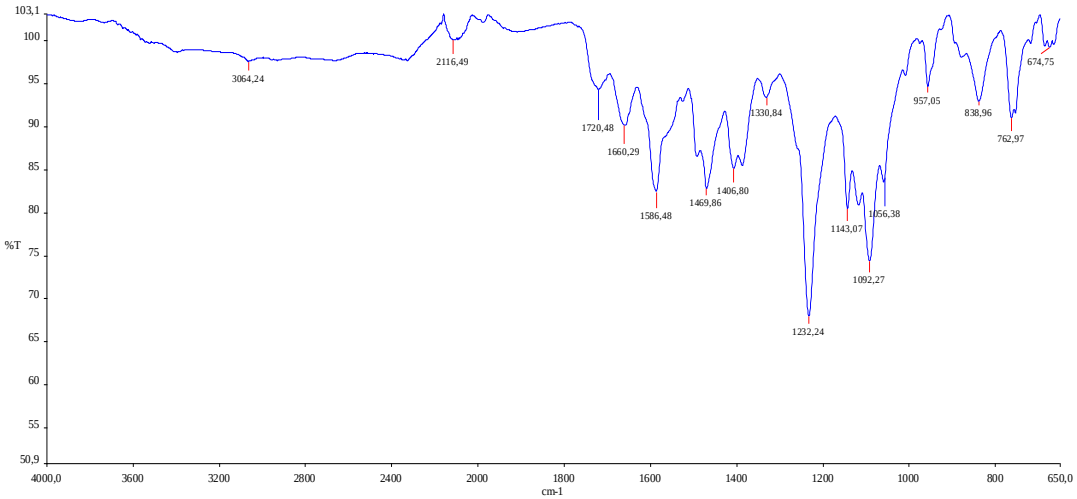
EK A



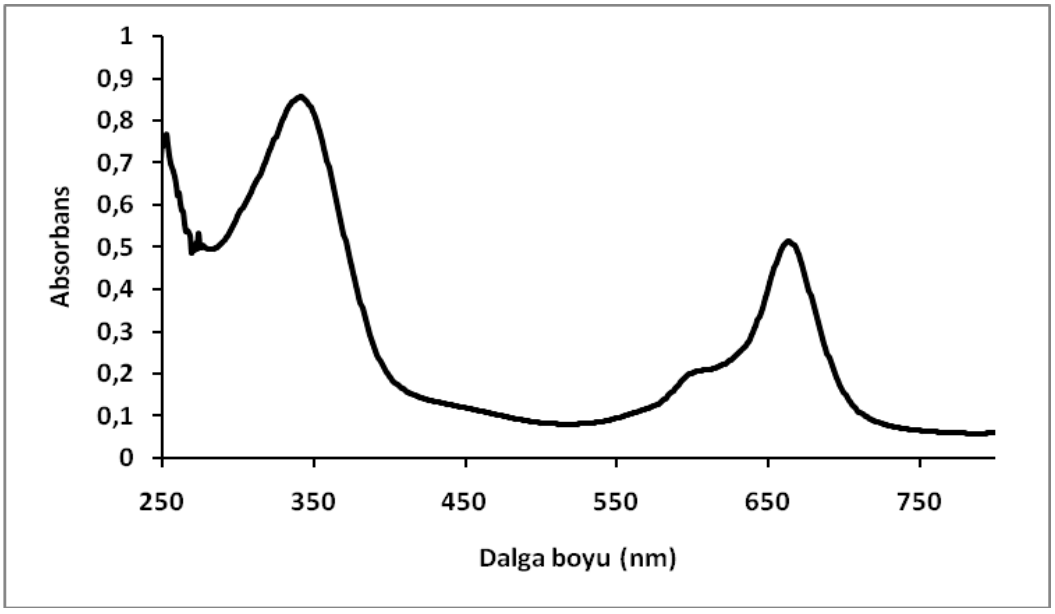
Şekil A. 1: 1 bileşiğinin IR spektrumu.



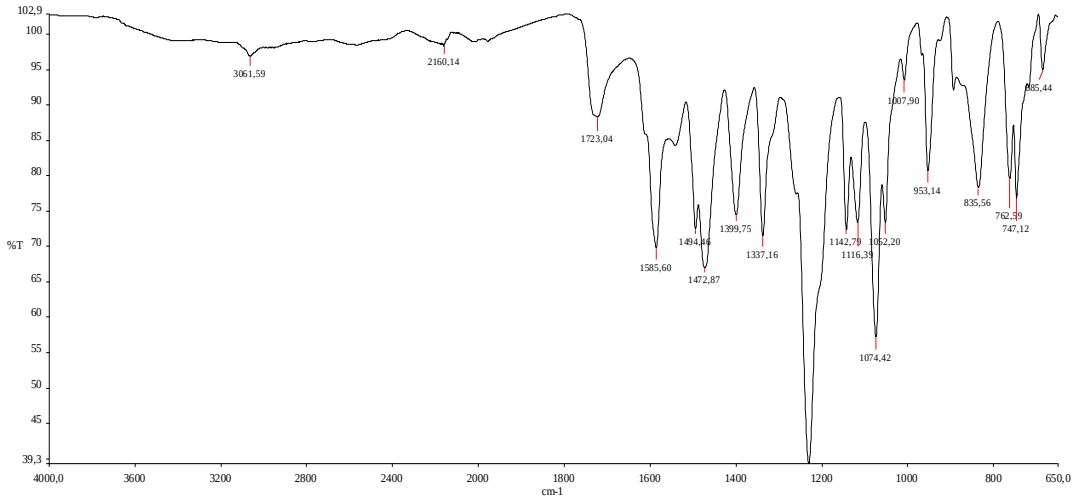
Şekil A. 2: 1 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu.



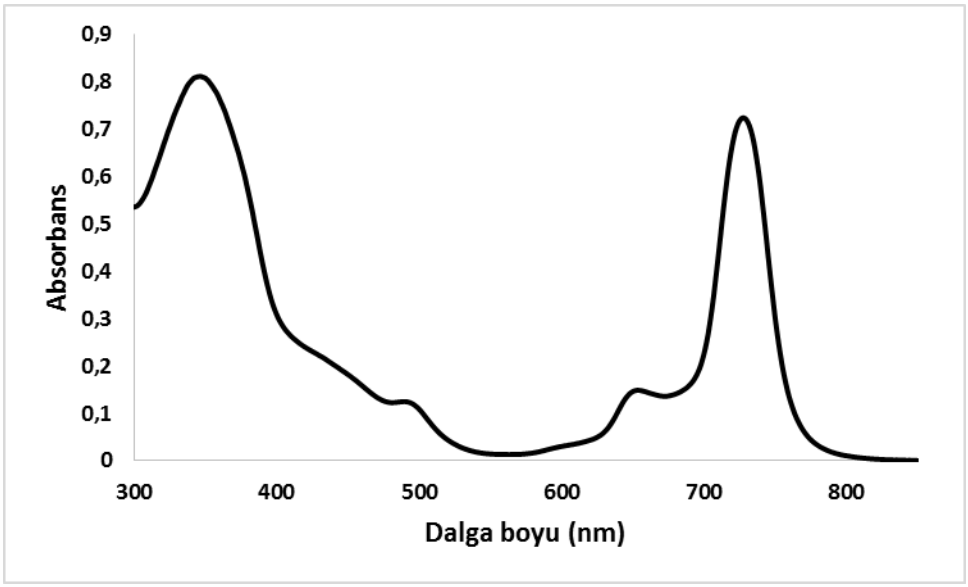
Şekil A. 3: 2 bileşiğinin IR spektrumu.



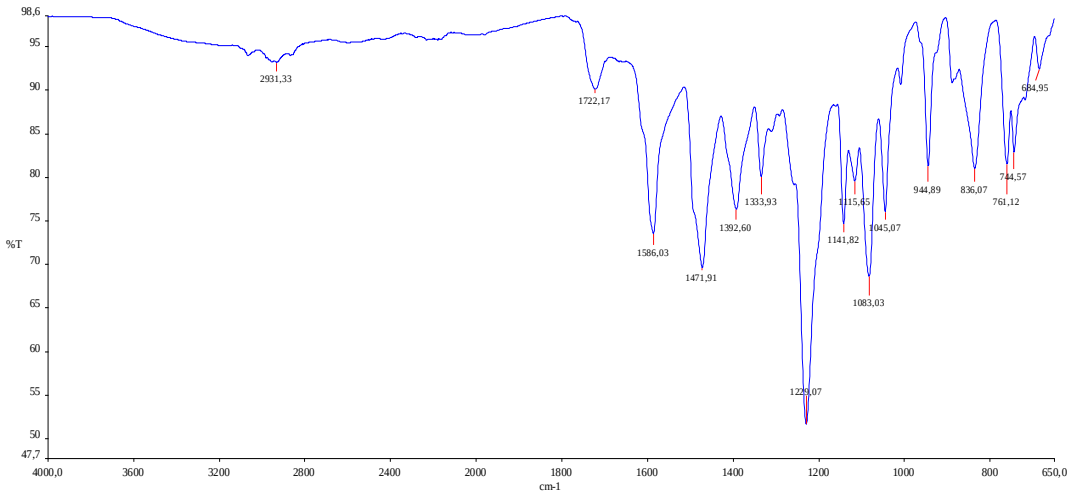
Şekil A. 4: 2 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



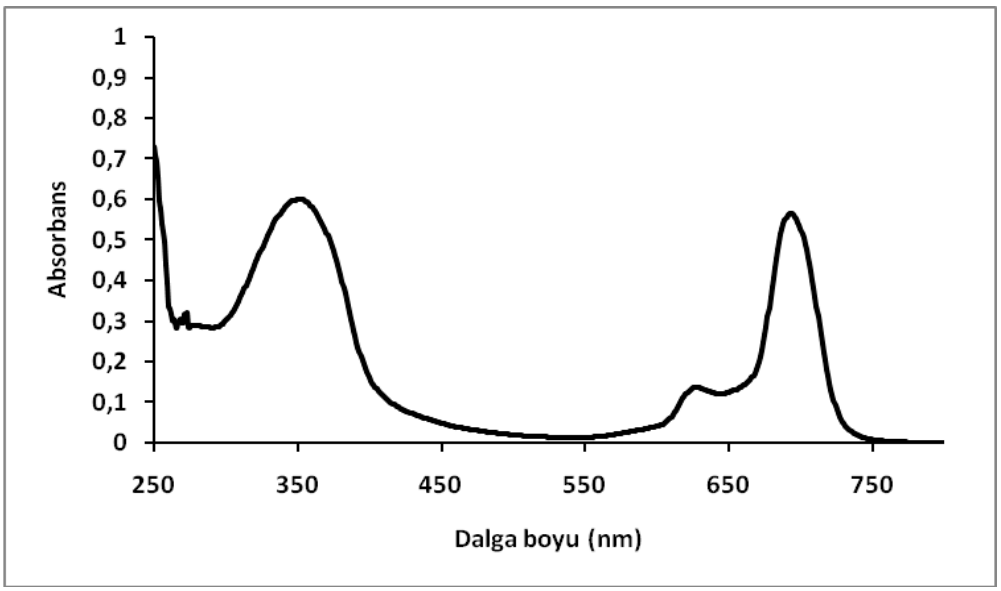
Şekil A. 5: 3 bileşiğinin IR spektrumu.



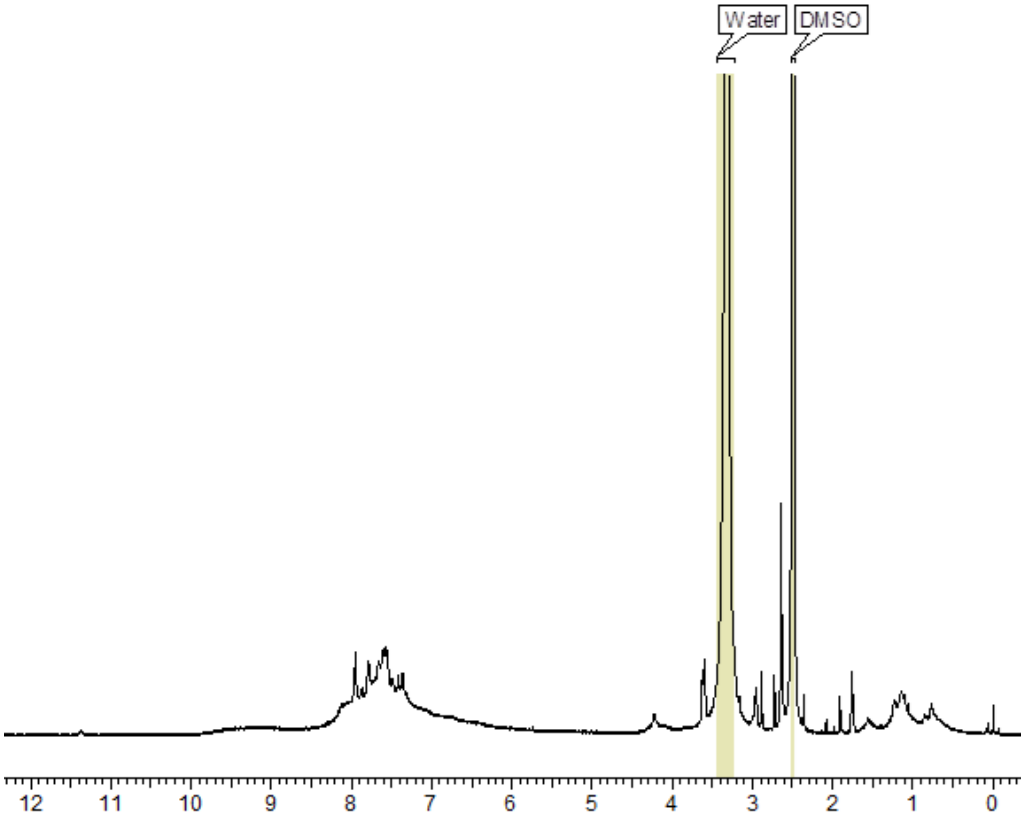
Şekil A. 6: 3 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



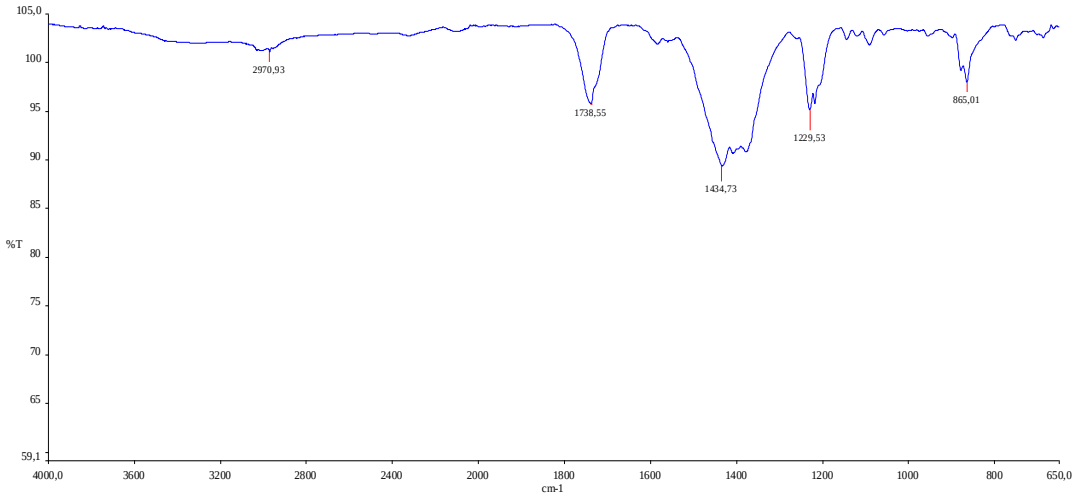
Şekil A. 7: 4 bileşiğinin IR spektrumu.



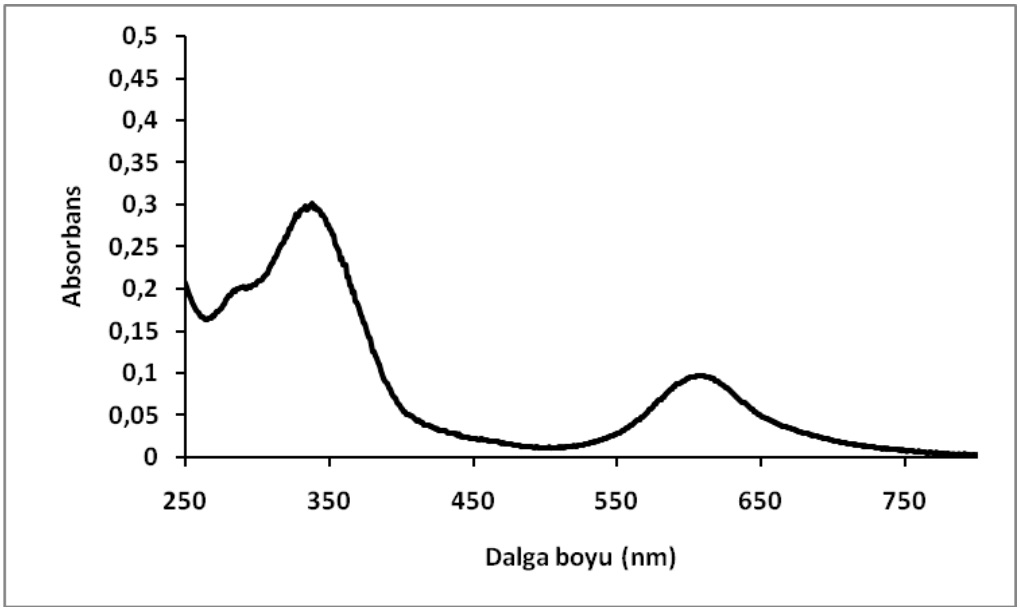
Şekil A. 8: 4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



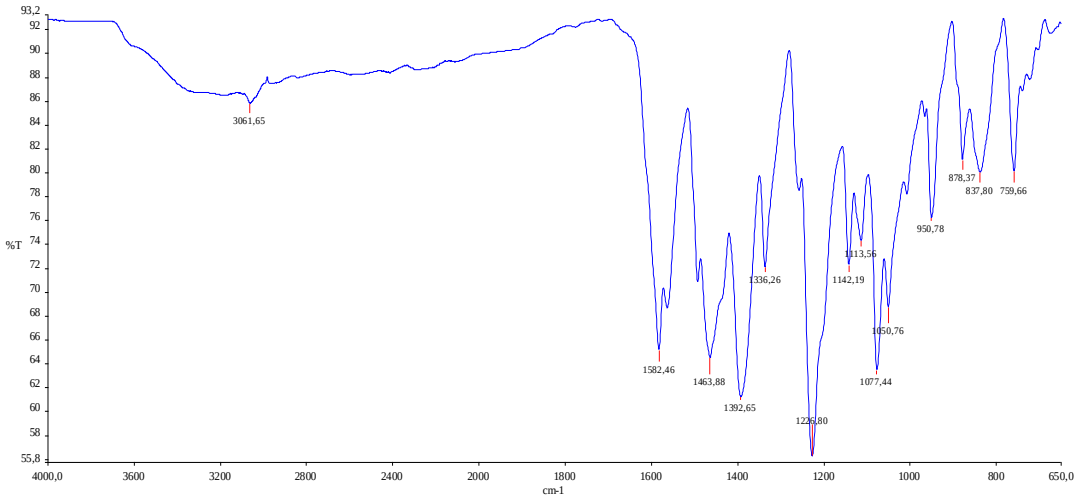
Şekil A. 9: 4 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu.



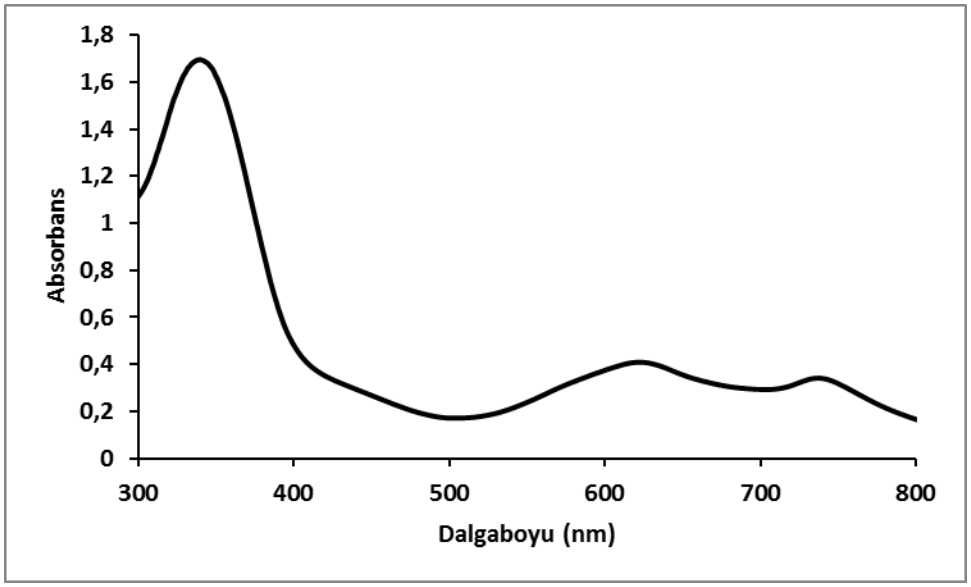
Şekil A. 10: 5 bileşiğinin IR spektrumu.



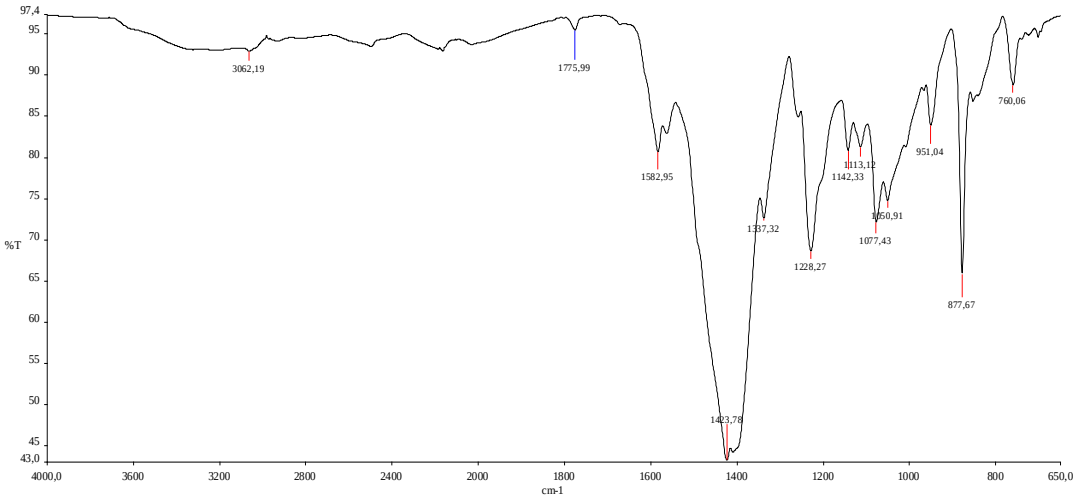
Şekil A. 11: 5 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



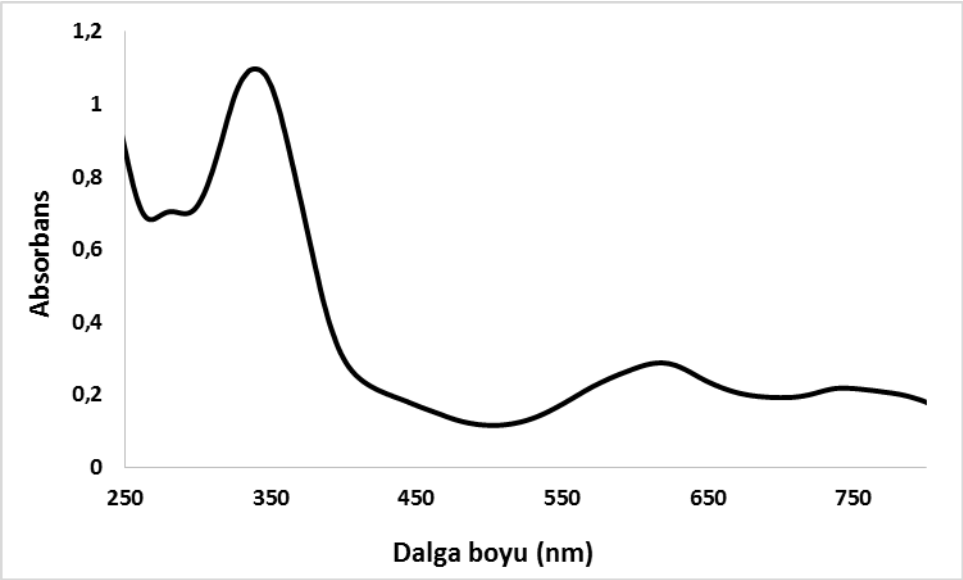
Şekil A. 12: 6 bileşiğinin IR spektrumu.



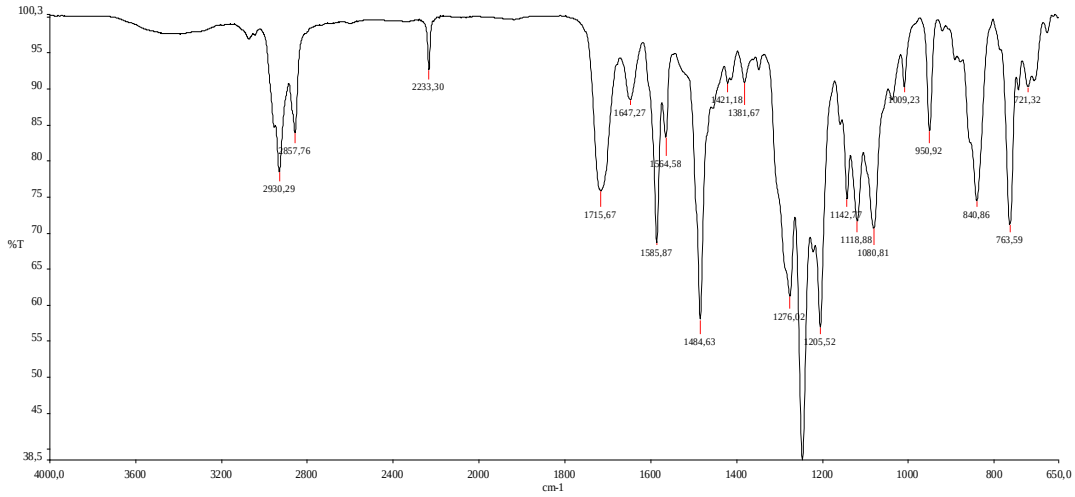
Şekil A. 13: 6 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



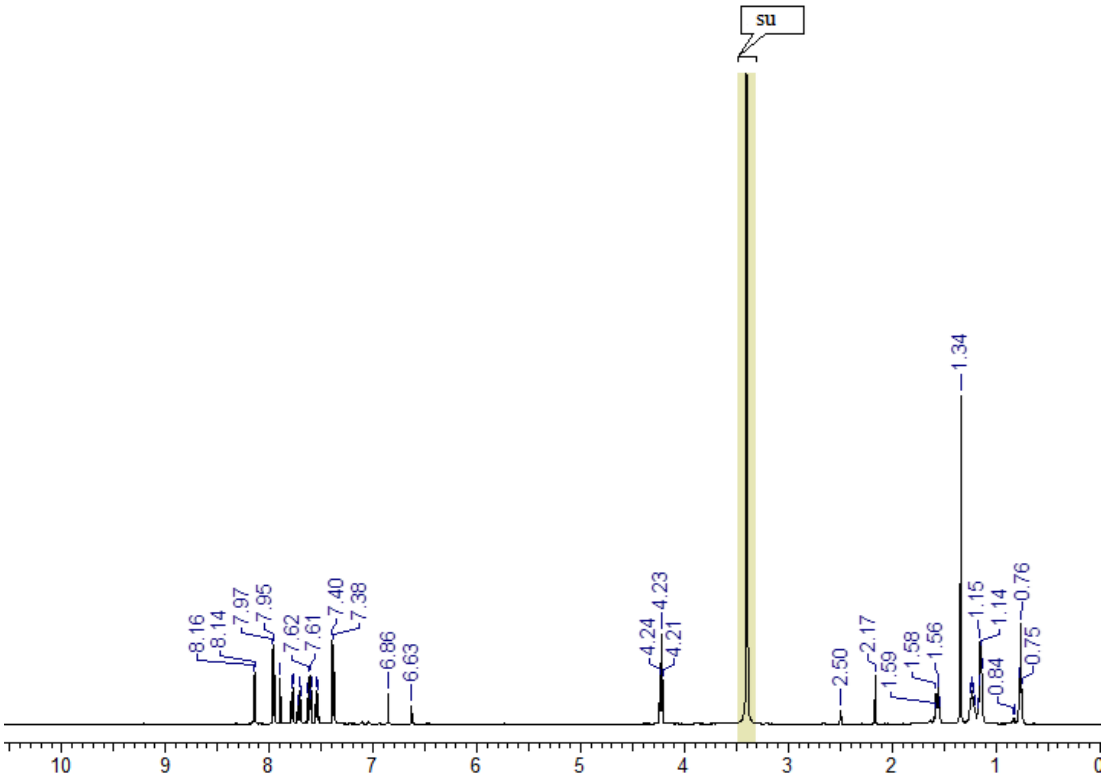
Şekil A. 14: 7 bileşiğinin IR spektrumu.



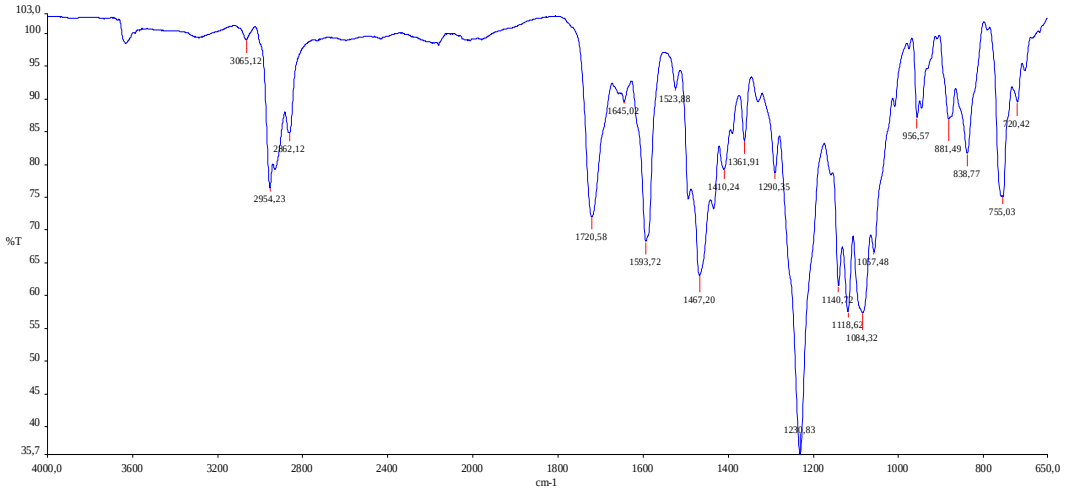
Şekil A. 15: 7 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



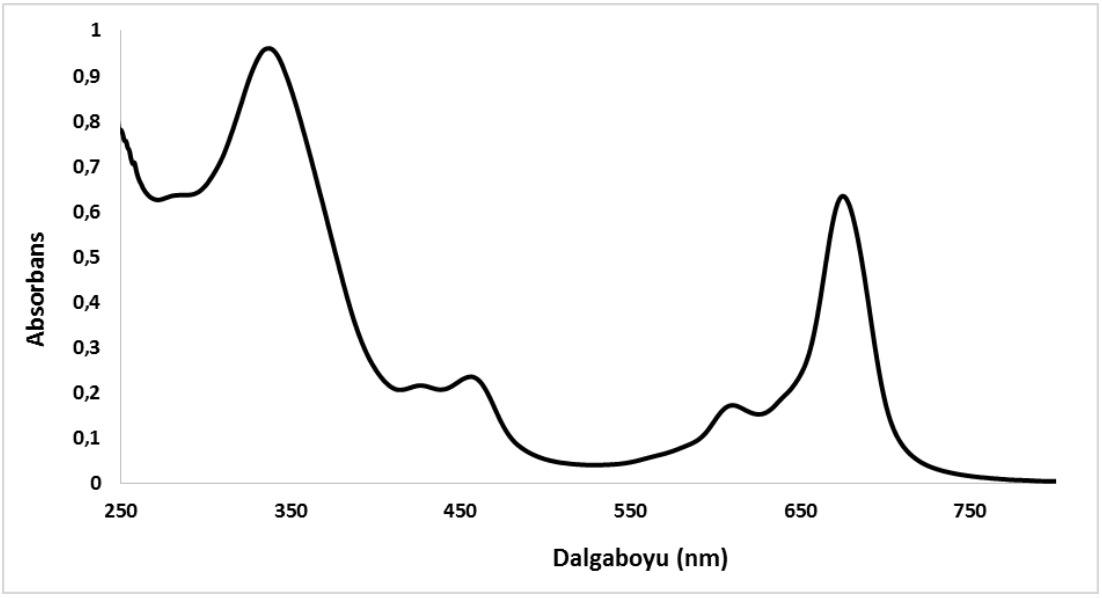
Şekil A. 16: 8 bileşiğinin IR spektrumu.



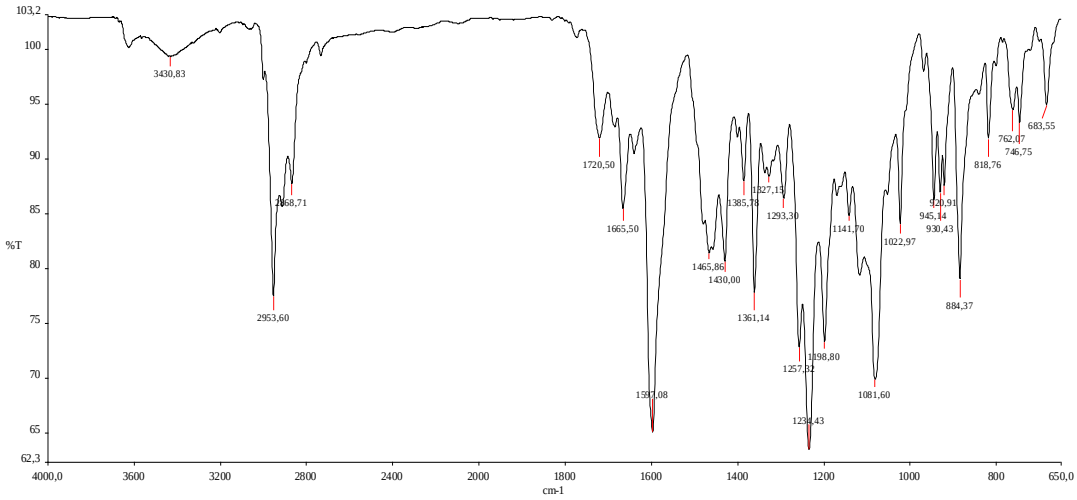
Şekil A. 17: 8 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu.



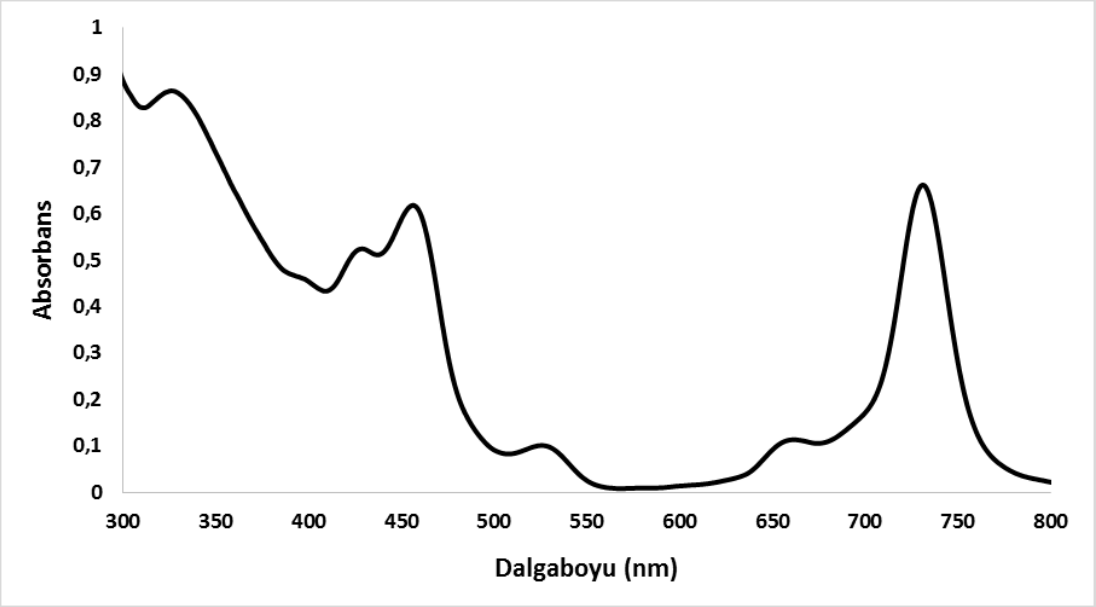
Şekil A. 18: 9 bileşiğinin IR spektrumu.



Şekil A. 19: 9 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



Şekil A. 20: 10 bileşiğinin IR spektrumu.



Şekil A. 21: 10 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Neslin NALDÖĞEN

Doğum Yeri ve Tarihi: Adana – 15.03.1988

Adres: Tarabya Mah. Güler Sk. 16/1 Sarıyer, İSTANBUL

E-Posta: naldogen.neslin@gmail.com

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü (2006-2011)

Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Programı (2011-2014)