İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİROL SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nazan ÇANKAYA

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

HAZİRAN 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİROL SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nazan ÇANKAYA
(509101101)

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zehra Altuntaş BAYIR

HAZİRAN 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509101101 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Nazan ÇANKAYA, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "PİROL SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLER" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR** .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Makbule KOÇAK** .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Atıf KOCA .....
Marmara Üniversitesi

Teslim Tarihi : 02 Mayıs 2016
Savunma Tarihi : 13 Haziran 2016

Hayat arkadaşıma ve yaşam sevincim Zeynep Ela'ma,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, bilgi ve tecrübelerinden yararlanma imkanı tanıyan, her konuda yardım ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Zehra Altuntaş BAYIR'a,

Değerli bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen Sayın Dr. Yasemin YENİLMEZ'e

Çalışmalarım sırasında bana her konuda destek ve yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Ali CİHAN, Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN, Prof. Dr. Ozan Sanlı ŞENTÜRK, Doç. Dr. Hatice Akın DİNÇER, Yrd. Doç. Dr. Özgül SAĞLAM, Yrd. Doç. Dr. Şebnem SESALAN, Yrd. Doç. Dr. Ayfer KALKAN, Araş. Gör. Rabia Zeynep Uslu KOBAK, Araş. Gör. İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Yasin ARSLANOĞLU, Araş. Gör. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Hande R. P. KARAOĞLU, Araş. Gör. Mert A. SEVİM, Araş. Gör. Şennur ÖZÇELİK, Araş. Gör. Armağan ATSAY, Araş. Gör. Ilgın NAR'a,

Laboratuar çalışmalarım boyunca her zaman yanımda olan değerli arkadaşlarım Dr. adayı olan Hilal ZENGİN' e ve yüksek kimyager adayı Merve PAMUKÇU' ya;

Bu zor günlerimde en zor görevi üstlenen canım annem Nurhan ÇAVUŞ' a, kızımın babaannesi ve dedesi Nebahat ve Mehmet ÇANKAYA'ya kızıma baktıkları için;

Her zaman benim yanımda olan hayat arkaşım ve canım eşim Gökhan ÇANKAYA'ya, ikimizin minik dünyası olan canım kızım ve meleğim Zeynep Ela' ma sonsuz teşekkürler.

Mayıs 2016 Nazan ÇANKAYA

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ…… **vii**
İÇİNDEKİLER **ix**
KISALTMALAR **xi**
ŞEKİL LİSTESİ **xiii**
ÖZET…… **xv**
SUMMARY **xvii**
1. GİRİŞ … **1**
2. GENEL BİLGİLER **3**
2.1 Ftalosiyaninlerin Tanımı ve Özellikleri 3
2.2 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması 5
2.3 Metalsiz ve Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi 6
2.3.1 Sübstitüe edilmemiş metalsiz ftalosiyaninlerin sentezi 6
2.3.2 Sübstitüe edilmemiş metalli ftalosiyanin sentezi 7
2.3.3 Benzo sübstitüe ftalosiyanin sentezi 9
2.4 Simetrik Tetra-Sübstitüe Ftalosiyanin Sentezi 9
2.5 Okta Sübstitüe Ftalosiyanin Sentezi 12
2.6 Asimetrik sübstitüe ftalosiyanin sentezi 14
2.6.1 Asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerin seçimli sentezleri 14
2.7 Mikrodalga Yöntemiyle Ftalosiyanin Sentezi 16
2.8 Ftalosiyaninlerin Sentezinde Mikrodalga Yönteminin Kullanımı 16
2.9 Ftalosiyaninlerin Karakterizasyonu 17
2.9.1 Ftalosiyanin IR spektrumları 17
2.9.2 Ftalosiyaninlerin 1H-NMR spektrumları 18
2.9.3 Ftalosiyaninlerin UV-VIS spektrumları 18
2.10 Ftalosiyanilerin Uygulama Alanları 19
2.10.1 Boya 19
2.10.2 Katalizör olarak kullanımları 20
2.10.3 Kimyasal sensör yapımı 20
2.10.4 Nonlineer optik cihazlar 20
2.10.5 Optik veri depolama 21
2.10.6 Elektrokromik görüntüleme 21
2.10.7 Fotodinamik terapi 22
2.11 Pirol Sübstitüe Ftalosiyaninler 23
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI **27**
4. KULLANILAN CİHAZ VE MADDELER **29**
4.1 Kullanılan Cihazlar 29
4.2 Kullanılan Kimyasallar 29
5. DENEYSEL KISIM **31**
5.1 Başlangıç Bileşiklerinin Sentezi 31
5.1.1 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion 31
5.1.2 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion 31

5.1.3 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid 32
5.1.4 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen..... 32
5.1.5 4,5-Bis[(pirol-1-benzil)fenoksi]ftalonitril 33
5.2 Ftalosiyaninlerin Sentezi 33
5.2.1 4-(Fenilazo)-1-naftoksi grupları içeren simetrik ftalosiyaninler 34
5.2.1.1 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(pirol-1yl)fenoksi]ftalosiyaninato kobalt (II)..... 33
5.2.1.2 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(pirol-1-yl)fenoksi]ftalosiyaninato Mn klorür (III) 34
5.2.1.3 9,16,23-tri-tert-butil-2,3-bis [4-(pirol-1-yl)fenoksi]ftalosiyaninato kobalt (II)..... 35
6. SONUÇLAR VE YORUMLAR..... 37
KAYNAKLAR..... 45
ÖZGEÇMİŞ..... 49

KISALTMALAR

Pc	: Ftalosiyanin
Co	: Kobalt
Mn	: Mangan
ZnPc	: Çinko ftalosiyanin
CoPc	: Kobalt ftalosiyanin
MnPc	: Mangan ftalosiyanin
SubPc	: Subftalosiyaninler
SüperPc	: Süperftalosiyanin
H_2Pc	: Metalsiz ftalosiyanin
MPc	: Metalli ftalosiyanin
DMF	: N,N-dimetilformamid
DMAE	: Dimetilaminoetanol
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DBN	: 1,8-diazabisillonon-5-ene
DCM	: Diklorometan
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undes-7-en
ESI-MS	: Electrospray ionization-mass spectrometry (elektro-püskürtme iyonlaştırmalı kütle spektrometrisi)
FT-IR	: Fourier-Transform Infrared (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi)
GC-MS	: Gas chromatography-mass spectrometry (gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi)
NMR	: Nuclear magnetic resonance (Nükleer manyetik rezonans)
HPLC	: High Pressure Liquid Chromatography (Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografi
PDT	: Photodynamic therapy (Fotodinamik tedavi)
THF	: Tetrahidrofuran
HOMO	: Highest occupied molecular orbital (En yüksek dolu molekül orbitali)
LMCT	: Ligand to metal charge transfer (liganddan metale yük iletimi)
MLCT	: Metal to ligand charge transfer (metalden liganta yük iletimi)
LUMO	: Lowest unoccupied molecular orbital (En düşük boş molekül orbitali)
NLO	: non-lineer optik

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Porfirin (P, sol), Porfirazin (Pz, orta) ve Ftalosiyanin (Pc, sağ) bileşiklerinin yapıları. **3**
Şekil 2.2 : Subftalosiyanin (SubPc) ve Süperftalosiyanin (SuperPc). **4**
Şekil 2.3 : Naftalosiyanin ve Antrasenftalosiyanin **4**
Şekil 2.4 : A-)Heterosikli ve B-)Makrosiklik sisteme göre IUPAC adlandırılması..... **5**
Şekil 2.5 : Ftalosiyaninlerin Adlandırılması **5**
Şekil 2.6 : Metalsiz ftalosiyani(H_2Pc) ve metalli ftalosiyanin(MPc). **6**
Şekil 2.7 : Metalsiz ftalosiyanin sentez yöntemleri.. ..... **7**
Şekil 2.8 : Metalli ftalosiyanin eldesi. **7**
Şekil 2.9 : Metalli ftalosiyanin eldesi **8**
Şekil 2.10 : Pc'nin Sübstitüsyon Yapılabilen Atomlarının Numaralandırılması **9**
Şekil 2.11 : Tetra(tert-butil)Pc eldesi. **10**
Şekil 2.13 : Tetra sübstitüe ftalosiyanin türevlerinin sentezi **11**
Şekil 2.13 : Tetra-sübstitüe ftalosiyaninin 4 farklı konumsal izomerleri. **12**
Şekil 2.14 : Disübstitüe ftalonitrilden okta-sübstitüe ftalosiyanin sentezi **12**
Şekil 2.15 : 18-crown-6 Pc eldesi **13**
Şekil 2.16 : Non-periferal okta-sübstitüe ftalosiyanin. **13**
Şekil 2.17 : Asimetrik okta-sübstitüe Pc hazırlanışı **14**
Şekil 2.18 : Asimetrik sübstitüe ftalosiyanin reaksiyonunda oluşan yapısal izomerler. **15**
Şekil 2.19 : 4 tert-butilftalonitril ile 6-tert-butilnaftalin-2,3-dikarbodinitril ve 9,10-difenilantresan-2,3-dikarbodinitril 10:1 oranında ki refluks ile sentez eldesi **15**
Şekil 2.20 : Mikrodalga sentez yöntemiyle ftalosiyanin sentezi **17**
Şekil 2.21 : Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin UV-VIS absorpsiyon pikleri. **18**
Şekil 2.22 : Bakır ftalosiyanin pigmentleri.. ..... **19**
Şekil 2.23 : NLO incelemelerinde kullanılan hekzadekafloroftalosiyanin bileşikleri **21**
Şekil 2.24 : $LnPc_2$ molekülünün elektrokromik dönüşümleri **22**
Şekil 2.25 : Foto algılayıcı Çinkoftalosiyanin **23**
Şekil 2.26 : Elektropolimerleştirilmiş polipirol mangan ftalosiyanin. **24**
Şekil 2.27 : Setlotho ve Nyokong tarafından elektrokatalitik özellikleri incelenmiş ftalosiyaninler. **24**
Şekil 2.28 : Elektropolimerleşerek film oluşturan ftalosiyanin türevleri **25**
Şekil 2.29 : Polimerleşebilen pirol grubu içeren ftalosiyaninler.. ..... **25**
Şekil 2.30 : Tetrakis-4-(pirol-1-il)fenoksiftalosiyanin türevleri. **26**
Şekil 5.1 : 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion sentezi. **31**
Şekil 5.2 : 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion sentezi **31**
Şekil 5.3 : 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarbokamid sentezi. **32**
Şekil 5.4 : 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen sentezi. **32**

Şekil 5.5 : 4,5-Bis[(pirol-1-benzil)fenoksi]ftalonitril sentezi (1) **33**
Şekil 5.6 : 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis [4-(pirol-1-yl)fenoksi] ftalosiyaninato kobalt (II) bileşiği (2). **34**
Şekil 5.7 : 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis [4-(pirol-1-yl)fenoksi] ftalosiyaninato Mn (III) bileşiği (3). **35**
Şekil 5.8 : 9,16,23-tri-tert-butil-2,3-bis [4-(pirol-1-yl)fenoksi]ftalosiyaninato kobalt (II) bileşiği (4). **36**
Şekil 6.1 : 4,5-Bis[(pirol-1-benzil)fenoksi]ftalonitril **37**
Şekil 6.2 : (1) bileşiğinin FT-IR spektrumu. **38**
Şekil 6.3 : (1) bileşiğinin 1H NMR spektrumu **38**
Şekil 6.4 : Sentezlenen (2) bileşiği. **39**
Şekil 6.5 : (2) bileşiğinin FT-IR spektrumu **39**
Şekil 6.6 : (2) bileşiğinin UV-Vis spektrumu … **40**
Şekil 6.7 : (2) bileşiğinin Kütle spektrumu … **40**
Şekil 6.8 : Sentezlenen (3) bileşiği … **41**
Şekil 6.9 : (**3)** bileşiğinin FT-IR spektrumu … **41**
Şekil 6.10 : (3) bileşiğinin UV-Vis spektrumu … **42**
Şekil 6.11 : (3) bileşiğinin Kütle spektrumu … **42**
Şekil 6.12 : Sentezlenen (4) bileşiği … **43**
Şekil 6.13 : (4) bileşiğinin FT-IR spektrumu **43**
Şekil 6.14 : (4) bileşiğinin UV-Vis spektrumu … **44**
Şekil 6.15 : (4) bileşiğinin Kütle spektrumu … **44**

PİROL SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLER

ÖZET

Ftalosiyaninler, ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Koleji'nde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metalsiz ve metalli ftalosiyaninler ile bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır.

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

Ftalosiyanin molekülünün periferal ve/veya non-periferal konumlarına çeşitli substitüentlerin bağlanması ve merkez boşluğuna değişik metallerin eklenmesi ile amaca uygun moleküller hazırlanabilmektedir. Bu esneklik sayesinde, ftalosiyaninlerle ilgili her yıl birçok çalışma literatürde yer almaktadır. Ftalosiyaninlerin başlıca kullanım alanı olarak, boyar madde/pigment, fotokromik/elektrokromik malzemeler, sıvı kristaller, optik kayıt ortamı, fotodinamik terapide fotohassaslaştırıcı madde, katalizör, Langmuir-Blodgett filmlerinde gaz sensörü, fotokopi makinelerinde ve lazer yazıcılarda fotoaktif iletken ve nonlineer optik maddeler verilebilir.

Ftalosiyaninler kararlı olmalarından dolayı uç grupları vasıtasıyla çeşitli reaksiyonlarda kullanılabilmektedirler. Literatürde pirol sübstitüe ftalosiyaninler ile ilgili çalışmaların oldukça az sayıda olduğu görülmektedir.

Çalışmanın ilk kısmında 4,5-dikloroftalonitril ile 4-pirol-1-benzil-fenol başlangıç maddelerinin belirli şartlar altında ki reaksiyonundan 4,5-Bis[(pirol-1-benzil)fenoksi]ftalonitril elde edilmiştir.

Sentezlenen ftalonitril türevinin (**x**) IR sprektumunda C≡N grununa ait gerilme titreşimleri 2227 cm^{-1}'de, aromatik C-H gruplarına ait gerilme titreşimleri 3135 cm^{-1}'de ve C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimleri de 1287 cm^{-1}'de gözlemlenmiştir. Aynı bileşiğin DMSO içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde aromatik protonlar 7,84 ppm'de, O-N arasında ki aromatik protonlar 7,23 – 7,63 ppm'de, pirol halkasında ki aromatik protonlar ise 6,26-7,34 ppm'de gözlemlenmektedir.

Çalışmanın ikinci kısmında, sentezlenen ftalonitril (1) bileşiğinden simetrik okta sübstitüe kobalt ftalosiyanin türevi sentezlenmiştir. 4,5-Bis[(pirol-1-benzil)fenoksi]ftalonitril ve $CoCl_2$ bileşikleri mikrodalga enerjisine maruz bırakılarak reaksiyon tamamlanır ve saflaştırma işleminden sonra simetrik CoPc elde edilmiştir.

Kobalt ftalosiyanin kloroform, diklorometan, THF, DMF ve DMSO da çözünmektedir.

Simetrik okta-sübstitüe Co ftalosiyanin (2) bileşiğin IR spektrumunda, 2922 cm^{-1}'de C-H gerilme titreşimleri görülmüştür. UV-vis sptektrumunda, THF içerisinde, B bandı 330 nm 'de görülürken Q bandı 662 nm 'de gözlemlenmiştir. Ayrıca kütle spektroskopi yöntemiyle karakterizasyonu tamamlanmıştır.

Çalışmanın üçüncü kısmında, sentezlenen ftalonitril (1) bileşiğinden simetrik okta sübstitüe mangan ftalosiyanin türevi sentezlenmiştir. 4,5-Bis[(pirol-1-benzil)fenoksi]ftalonitril ve $MnCl_2$ bileşikleri mikrodalga enerjisine maruz bırakılarak reaksiyon tamamlanır ve saflaştırma işleminden sonra simetrik MnPc (3) elde edilmiştir. Mangan ftalosiyanin kloroform, THF, DMF ve DMSO da çözünmektedir.

Simetrik okta-sübstitüe Mn ftalosiyanin (3) bileşiğin IR spektrumunda, 3050 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme titreşimleri görülmüştür. UV-vis sptektrumunda, THF içerisinde, B bandı 352 nm 'de görülürken Q bandı 720 nm 'de gözlemlenmiştir. Ayrıca, Mn metalinin +2'den +3'e yükseltgendiğini kanıtlayan 495 nm civarında hafif şiddetli bir bant gözlemlenmiştir. Kütle spektroskopi yöntemiyle karakterizasyonu tamamlanmıştır.

Çalışmanın son kısmında ise, asimetrik kobalt ftalosiyanin türevi olan 9,16,23-tri-tert-butil-2,3-bis [4-(pirol-1-yl)fenoksi]ftalosiyaninato kobalt (II) bileşiği (4) sentezlenmiştir. Bu sentez aşamasında başlangıç maddeleri olarak 4,5-Bis[(pirol-1-benzil) fenoksi]ftalonitril): 4-tert-butilftalonitril bileşiklerinden 3:1 oranı kullanılarak A_3B türünde asimetrik CoPc sentezlenmiştir.

Bu asimetrik ftalosiyanin bileşiğinin IR spektrumunda, 3062 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme titreşimleri ve 2956-2850 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilme titreşimleri gözlemlenmektedir. UV-vis spektrumunda, THF içerisinde, B bandı 330 nm'de iken Q bandı 662 nm'de gözlemlenmiştir. Ayrıca kütle spektroskopi yöntemiyle karakterizasyonu tamamlanmıştır.

Sonuç olarak, yapılan bu çalışmada pirol sübstitüe ftalosiyanin türevleri olan simetrik ve asimetrik CoPc ve simetrik MnPc sentezlenmiştir ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir.

PYRROLLE SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Porphyrins and phthalocynines , the two main classes of the tetrapyrrolic macrocycles, differ basically as the porphyrins are formally derived from the porphine molecule, whereas phthalocyanines are constitutionally tetraazatetrabenzo analogues of porphyrins since they have a porphyrazine –type central core with N atoms bridging the pyrrole rings instead of the CH groups present in the porphyrin sceleton. Porphyrins are either naturally occuring molecular systems or original synthetic products, whereas phthalocyanines derive exclusively from synthetic laboratory work.

Phthalocyanine is firstly used to define class of organic compounds obtaining derivatives of H_2Pc and MPc by Professor Reginald P. Linstead worked at Imperial Science and Technology College in 1933.

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

Addition of several substituents to the peripheral and/or non-peripheral positions of phthalocyanines, along with inclusion of several metals into the core, specially designed macrocycles are possible upon application. Due to this flexibility, thousands of studies are performed on these macrocycles. Prime uses of phthalocyanines are dyes and pigments, photochromic/electrochromic materials, liquid crystals, optical recording media, photosensitizers in photodynamic therapy, catalysts, gas sensors in Langmuir-Blodgett films, photoconductors in photocopiers and laser printers, and nonlinear optical materials.

Water-solubility is a quest for many chemists in various fields, as several of the current applications of phthalocyanines are of biological interest and/or require environment friendliness, necessitating water-solubility in various concentration, pH, etc. ranges. This is the case of biological and medical applications such as photodynamic therapy. Another very important application of water-soluble phthalocyanines is the catalysis of reactions in aqueous media, the main one being the degradation of pollutants. Catalysis of reactions in aqueous media is currently becoming of major interest. Thus, when designing a phthalocyanine on demand for a specific application, or to get a precisely targeted property, its water-solubility may be a requirement.

Nucleophilic substitution is more commonly performed on phthalocyanine ring, especially on the precursors. For this purpose, 4-nitrophthalonitrile (peripheral tetrasubsitution), 4,5-dichlorophthalonitrile (peripheral octasubstitution), 3-nitrophthalonitrile (non-peripheral tetrasubstitution), and 3,6-dihydroxyphthalonitrile

(non-peripheral octasubstitution) are popular precursors. Sodium or potassium carbonate is the common base used in these reactions and dmf or dmso is the solvent of choice. The substrates are generally alcohols, thiols or compounds having active methylene groups. As a result, the substrate is bound to the precursor on ether, thioether and alkyl groups.

The symmetry of radially symmetric phthalocyanines with AAAA structures can be lowered by introducing structural modifications, which result in a folding of the π system of the ligand. For example, slight deviations from planarity are often observed in X-ray structures of metal complexes when the central metal ion does not fit into the central cavity. Another potential source of nonplanarity is steric hindrance between peripheral substituents at the α and β positions.

Low symmetry phthalocyanine derivatives allow for the fine-tuning of many physical properties responsible for enhancing technological applications of phthalocyanines and have thus become of increasing interest in fields such as non-linear optics, photodynamic therapy (PDT) of cancer and and in the development of ordered phthalocyanine Langmuir–Blodgett thin films.

Despite the variety of synthetic routes developed to prepare symmetrically substituted phthalocyanines, relatively few methods can be applied for preparing unsymmetrical ones. Synthesis via statistical condensation method is the most widely used strategy to prepare A_3B-type Pcs, the Pcs bearing three identical (A) and one different (B) isoindole subunits, and it usually affords a mixture of six compounds. Commonly, 3:1 to 9:1 ratios between A and B are employed, which favor the formation of the unsymmetrical Pcs but sometimes 10:1 and even higher ratios (i.e., 40:1) were also used, due to the different effects of substituents. Although this method has been widely used for the synthesis of A3B-type Pcs, it is often laborious, due to difficulty in separating similar chemical structures. Synthesis via ring expansion of subphthalocyanine is the other method to prepare unsymmetrical phthalocyanines. Subphthalocyanines (SubPcs) are non-planar coned-shaped (saddle-shaped) aromatic molecules with 14π electrons and a trigonal geometry. One of the most important applications of SubPcs is to form the asymmetrically substituted phthalocyanine by ring expansion employing substituted phthalonitriles or diiminoisoindolines Good yields were obtained when the SubPc was treated with phthalonitriles or diiminoisoindolines in the presence of a strong base, such as DBU, and a metal salt. However, its more widespread application was limited, due to its dependence on the solubility and reactivity of the reactants and the experimental conditions. Thus, there is still a lot of work to do in the search for favorable reaction parameters and to gain a better understanding of the mechanism of the ring-expansion approach. In 1982, a polymerization strategy approach (solid-phase synthesis) was developed for the selective preparation of A3B type Pcs. In this strategy, the reaction involves the introduction of the substituted phthalonitrile or diiminoisoindoline into an insoluble polymer, and then this starting polymer reacts with an excess of another different substituted phthalonitrile or diiminoisoindoline, affording the desired unsymmetrical A3B-type Pc after liberation from the polymer . However, this method has not seen widespread application and only a few examples have been reported to date.

Phthalocyanines are stable molecules, therefore their terminal functional groups can be utilized in several functional group conversion reactions. In the literature, there is a few research about he pyrrolle substituted phthalocyanines.

In the first part of this study, 4,5-dichlorophthalonitrile and 4-pyrrolle-1-benzyl-phenol is reacted under the certain conditons. After the reaksion, ligant is obtained. Pure solid compound obtained is white color and solves in chloroform, THF, DMF and acetone.

In IR spectrum for phthalonitrile derivate synthesized, streching vibrations for C≡N groups are seen at 2227 cm^{-1}, streching vibrations for aromatic groups are seen at 3135 cm^{-1}, streching vibrations for C-O-C groups are seen at 1287 cm^{-1}. In ^{1}H- NMR spectrum for same compound, aromatic protons are shown at 7,84 ppm, aromatic protons between O-N are shown at 7,23-7,63 ppm and aromatic protons on pyrrolle ring are shown at 6,26-7,34 ppm.

Second part in this study, symmetrical octa substituted cobalt phthalocyanine (2) is synthesized from the ligand (1). According to calculated ratio, 4,5- Bis[(pyrrolle-1-benzyl)phenoxy]phthalonitrile and $CoCl_2$ compounds are reacted by using microwave energy. After the purefication, pure symmetrical CoPc is obtained. Cobalt phthalocyanine solves in chloroform, dichlorometan, THF, DMF and DMSO.

In IR spectrum for CoPc (2) which is derivative of symmetrical octa substituted MPc, C-H streching vibrations are seen at 2922 cm^{-1}. At UV-Vis spectrum, in THF, B band is shown at 330 nm while Q band is seen at 662 nm. Moreover, characterization is completed by doing mass spectroscopy.

Thirdly, symmetrical octa substituted manganese phthalocyanine (3) is synthesised from the ligand (1). According to calculated ratio, 4,5- Bis[(pyrolle-1-benzyl)phenoxy]phthalonitrile and $CoCl_2$ compounds are reacted by using microwave energy. After the purefication, pure symmetrical MnPc is obtained. Manganese phthalocyanine solves in chloroform, THF, DMF and DMSO.

In IR spectrum for symmetrical octa-substituted Mn phthalocyanine (3), aromatic C-H streching vibrations are seen at 3050 cm^{-1}. According to UV-Vis spectrum, in THF, B band is at 352 nm and Q band is 720 nm. In addition to this, a band around the 495 nm shows that Mn metal is oxidized from +2 to +3. Characterization is completed by doing mass spectroscopy.

Final part in this study, 9,16,23-tri-tert-butyl-2,3-bis[4-(pyrolle-1-benzyl)phenoxy]phthalocyaninato cobalt (II) is sythesised as asymmetrical cobalt phthalocyanine derivative. At this sythesis, olarak 4,5-Bis[(pyrolle-1-benzyl) phenoxy]phthalonitrile): 4-tert-butylphthalonitrile (1:3) is used as beginning compound with definite ratio. It is A_3B type asymmetical phtalocyanine.

In IR spectrum for this asymmetrical cobalt phtalocyanine, aromatic C-H streching vibrations are seen at 3062 cm^{-1} whereas aliphatic C-H streching vibrations are shown at 2956-2850. On the other hand, according to UV-Vis spectrum, in THF, B band is at 330 nm and Q band is 662 nm. Moreover, characterization is completed by doing mass spectroscopy.

Finally, symmetrical and asymmetrical CoPc and symmetrical MnPc which are pyrrolle sübstitüe phthalocyanine derivatives are sythesized and spectroscopic properties are anayzed.

1. GİRİŞ

1907 yılında, yan ürün olarak bulunan yeşil renkli ftalosiyaninler, 1934 yılında, bu yeşil renkli yapılar tanımlanarak günlük hayatta kullanımına başlanmıştır. Başlangıçta yaygın bir şekilde mavi-yeşil renkli boyar madde olarak kullanılmıştır. Zamanla endüstride kullanımı yaygınlaşmıştır. Ftalosiyaninler mürekkep olarak plastik ve tekstil ürünlerinin renklendirilmesinde, fotodinamik terapide foto algılayıcı, lazer boyası ve katalizör olarak kullanılmaya başlanmıştır [1]. Ftalosiyaninlerin mavi ve yeşil pigment özelliği sayesinde boyar madde olarak çok yaygın kullanılmaktadır. Aynı zamanda, kimyasal ve ısısal olarak kararlı yapılardır.

Ftalosiyaninler dört izoindolin biriminin 1,3-konumlarından aza köprüleriyle bağlanması sonucu oluşmaktadır. Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına ragmen hemoglobin klorofil A ve vitamin B12 gibi doğal olarak bulunmazlar, tamamen sentetik olarak elde edilir. Ftalosiyaninlerin porfirin yapısından farkı; dört benzo birimi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Ftalosiyaninler, tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da isimlendirilir.

Ftalosiyaninler de periferal pozisyonlara çeşitli sübstitüentler eklenerek, farklı özelliklerde ftalosiyanin yapıları elde edilebilir. Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin delokalize 18 π elektron sistemlerinden dolayı üst üste gelerek çözünmesini zorlaştırır. Bu özellik ftalosiyaninin karakterizasyonunu kısıtlar. Ligantın periferal konumlarına hacimli gruplar yerleştirilerek 18 π elektron sisteminin moleküller arası etkileşimi azaltılarak organik solventlerde çözünürlükleri arttırılabilir. Bundan dolayı tetra ve oktasübstitüe ftalosiyaninler sentezi üzerinde çalışmalar yapılmış ve bu çalışmalar doğrultusunda tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin daha yüksek çözünürlük gösterdiği görülmüştür.

Metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında son zamanlarda malzeme biliminde de çeşitli uygulamaları bulunmaktadır. Örneğin, nonlineer optik malzeme olarak [2,3], sıvı kristal olarak [4,5], moleküler yarı iletken olarak [6], elektrofotografide [7], optik veri depolamada, fotodinamik kanser

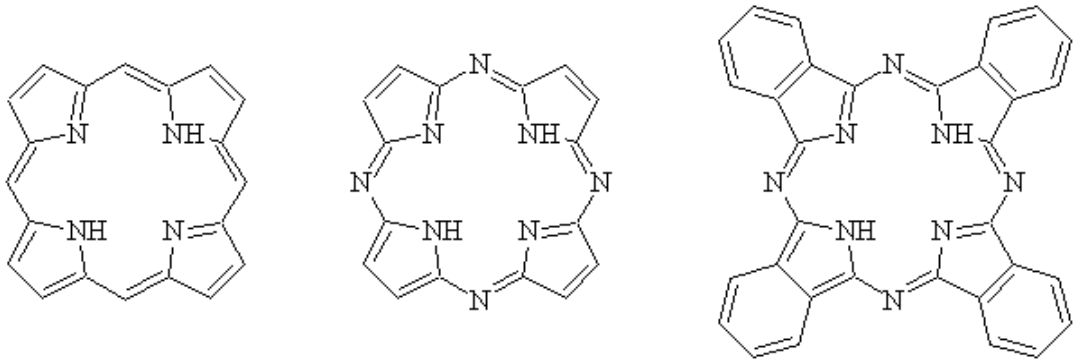
tedavisinde [8], yakıt hücrelerinde, fotoelektrokimyasal hücrelerde [9], fotovoltaik hücrelerde [10], gaz sensör cihazlarda algılayıcı olarak [11], elektrokromik madde olarak [12] ve fotosensitizer olarak [13] ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı ileri teknoloji malzemelerinin yapımında geniş bir şekilde kullanılmaktadırlar. Öte yandan gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle ftalosiyaninler ilgi çekmeye devam etmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyaninlerin Tanımı ve Özellikleri

Ftalosiyanin kelimesi Yunanca naphtha (mineral yağı) ve cyanine (koyu mavi) kelimelerinin bileşiminden oluşmuştur.

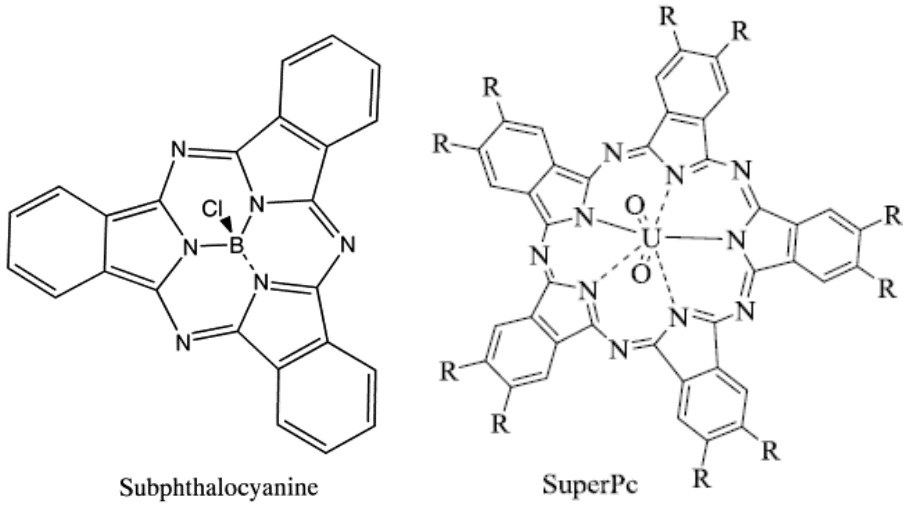
Porfirin bileşiklerine doğal yaşamda hem, klorofil ve vitamin B_{12} gibi bileşiklerde rastlanmaktadır; porfirazin ve ftalosiyaninler (Şekil 2.1), porfirin bileşiklerinin sentetik analoglarıdır, yani doğal yaşamda yer almayan, tamamen sentetik bileşiklerdir. bileşiklerine doğal yaşamda hem, klorofil ve vitamin B_{12} gibi bileşiklerde rastlanmaktadır; porfirazin ve ftalosiyaninler, porfirin bileşiklerinin sentetik analoglarıdır, yani doğal yaşamda yer almayan, tamamen sentetik bileşiklerdir.



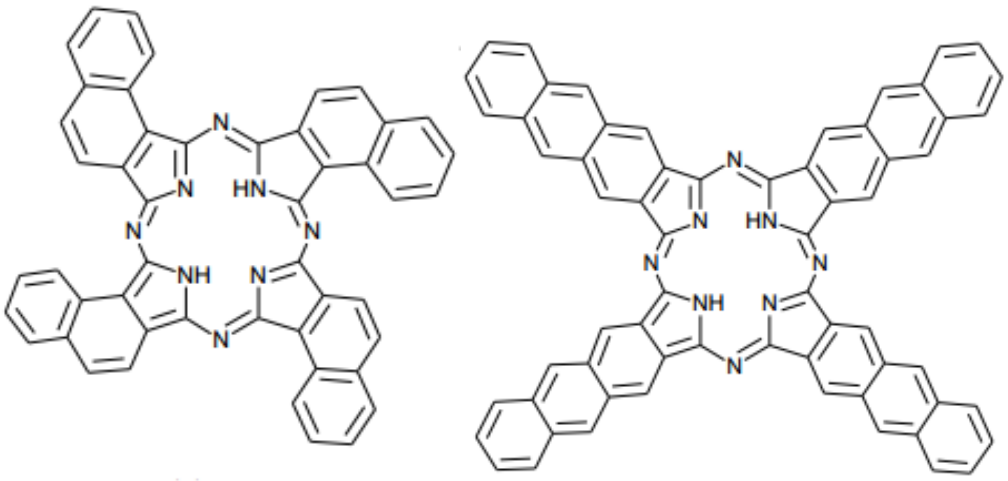
Şekil 2.1: Porfirin (P, sol), Porfirazin (Pz, orta) ve Ftalosiyanin (Pc, sağ) bileşiklerinin yapıları.

Ftalosiyanin 18 π elektron konjuge sistemine sahip tetramer makrosiklik bileşiklerdir. Azot köprüsüne bağlı 4 adet izoindolin yapısı ile aromatik özelliktedir. Porfirin ve ftalosiyanin yapılarına baktığımızda diyagonal N-N mesafesi fitalosiyaninlerde daha kısadır. Fitalosiyaninlerde 396 pm iken porfirinler de 402 pm'dir. Fitalosiyaninler de Q bandı 680 nm iken porfirinlerde 630 nm'dir. Bunun sebebi ise ftalosiyanin makrosiklik bileşiklerinde ki periferal benzo gruplarının sebeb olduğu konjugasyondur. Ftalosiyaninlerin MPc ya da H_2Pc mi olduğu Q bandına bakarak belirlenebilir. Metalsiz ftalosiyaninler Q bandında eşit çift bant verirken, metalli ftalosiyaninler aynı bölgede tek pik verirler.

Sıradışı ftalosiyaninlere örnek olarak subftalosiyaninler (SubPc) [14] ve süperftalosiyaninler (SüperPc) [15,16] verilebilir. SubPc, merkezde bor atomunun bulunduğu üç izoindolin ünitesinden oluşurken; SüperPc, merkezde uranyum atomunun bulunduğu bei izoindol ünitesinden oluşmaktadır. Bunlara ek olarak, benzen çekirdeği yerine genişletilmiş π-sistemine sahip naftalen ve ya antresan grupları taşıyan ftalosiyaninler de bulunmaktadır (Şekil 2.2 ve Şekil 2.3).



Şekil 2.2: Subftalosiyanin (SubPc) ve Süperftalosiyanin (SuperPc).

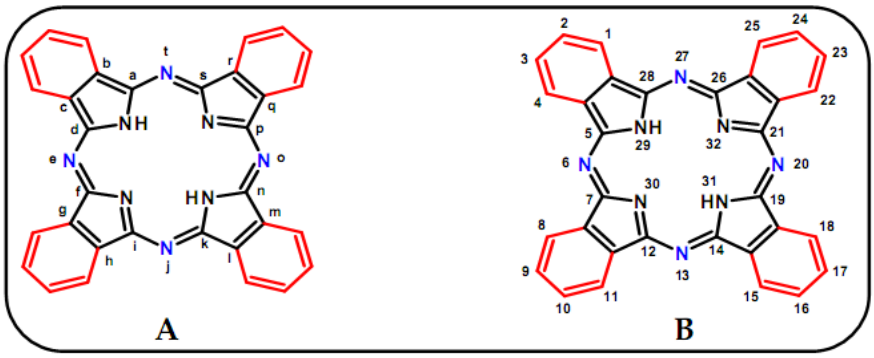


Şekil 2.3: Naftalosiyanin ve Antrasenftalosiyanin.

Ftalosiyaninler, başlangıç maddelerinin bir ve ya iki sübstitüent içermesine göre tetra ve ya okta sübstitüe olarak ayrılırken, bağlı olan grupların aynı ve ya farklı olmasına göre de simetrik ve ya asimetrik sübstitüe olarak ayrılırlar.

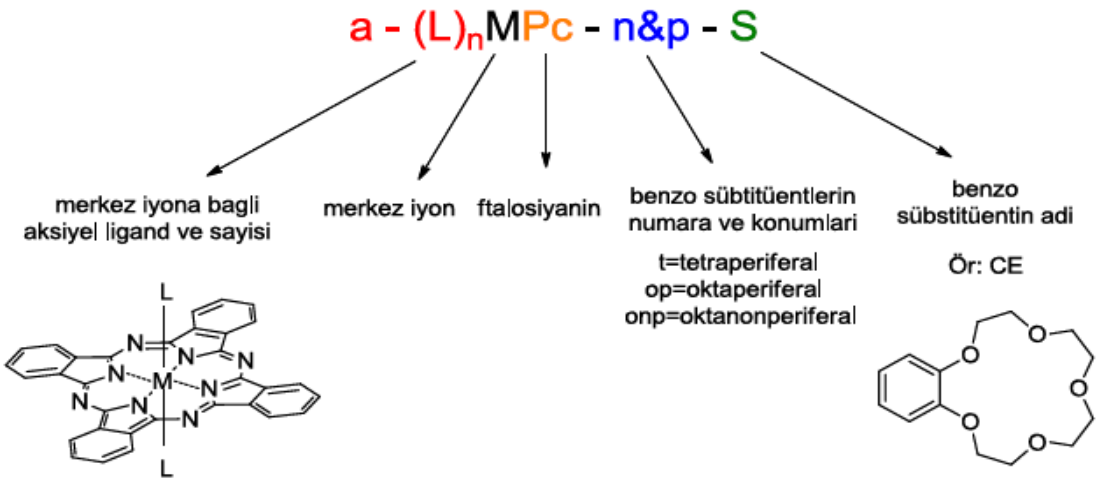
2.2 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

IUPAC (Union of Pure and Applied Chemistry) tetrapirol isimlendirmesinde porfirin türevleri olan ftalosiyaninler tetrabenzo[b,g,l,q][5,10,15,20]tetraaza porfirinler olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: A-) Heterosiklik ve B-) Makrosiklik sisteme göre IUPAC adlandırılması.

Ftalosiyanin eldesinde, makrosiklik sübstitüsyon uygulamak istediğimizde benzene halkalarının üzerinde 16 tane yer vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferal olarak adlandırma da belirtirken; 1, 4, 8,11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları periferal olmayan (np) olarak bulunmaktadır. Peripheral konumda dört isomer bulunuyorsa tetra sübstitüe Pc olarak tanımlanır ve t- kısaltması ile adlandırılır. Örneğin; metalsiz tetra-tersiyer-butil Pc, H_2Pc-t-tb olarak adlandırılır. Ftalosiyanin bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması aşağıda verilmiştir (Şekil 2.5).

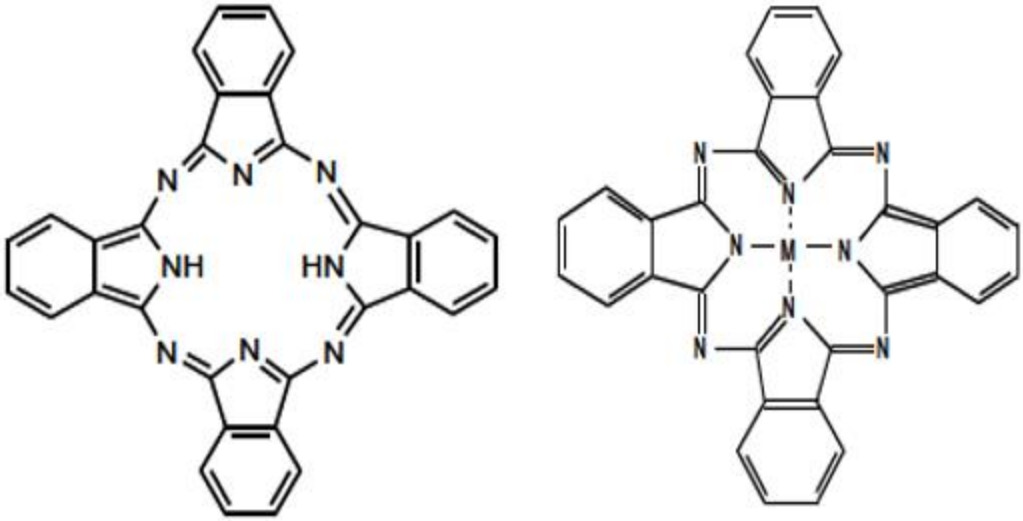


Şekil 2.5: Ftalosiyaninlerin Adlandırılması.

2.3 Metalsiz ve Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.3.1 Sübstitüe edilmemiş metalsiz ftalosiyaninlerin sentezi

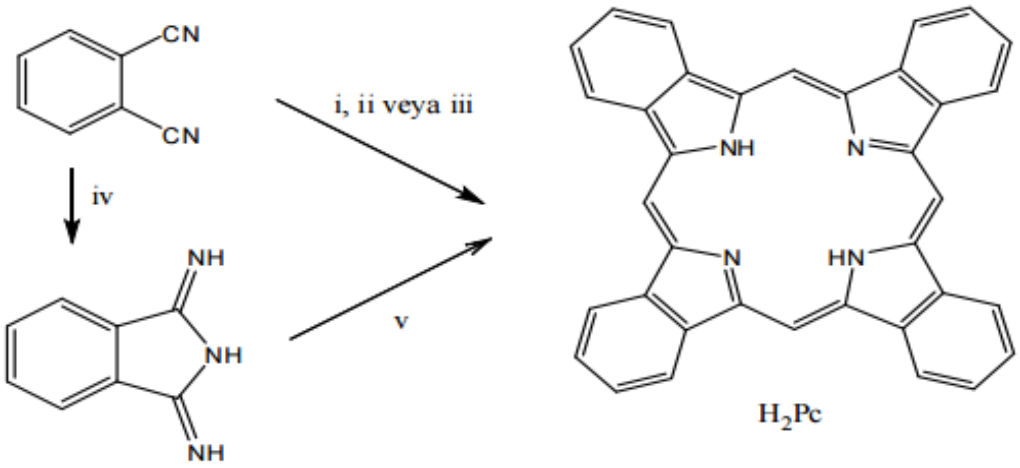
Robertson tarafından metalsiz ftalosiyanin yapılarının düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğu görülmüştür (Şekil 2.6). Mezo poziyonununda ki azot atomlarının bağ açılarını değiştirmesi simetri de ki bu değişime sebep olmuştur.



Şekil 2.6: Metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) ve metalli ftalosiyanin (MPc).

Ftalosiyaninler, orto-disübstitüe edilmiş benzen türevleri olan ftalonitril [17], ftalimid [18], ftalik anhidrit [19] ve 1,3-diaminoizoindolin [20] yapılarından hazırlanabilir.

Metalsiz ftalosiyanin sentezinde en yaygın kullanılan iki başlangıç maddesi ftalonitril ve 1,3-diaminoizoindolin maddeleridir. Metalsiz ftalosiyanin için genel sentez yönteminde; ftalonitril ve lityum metali pentanol içinde refluks edilerek ftalonitrilin dilityum ftalosiyanine ($PcLi_2$) dönüşmesi sağlanmaktadır. Sonrasında PcH_2 oluşması için $PcLi_2$ seyreltik asit ile titre edilir (Şekil 2.7).

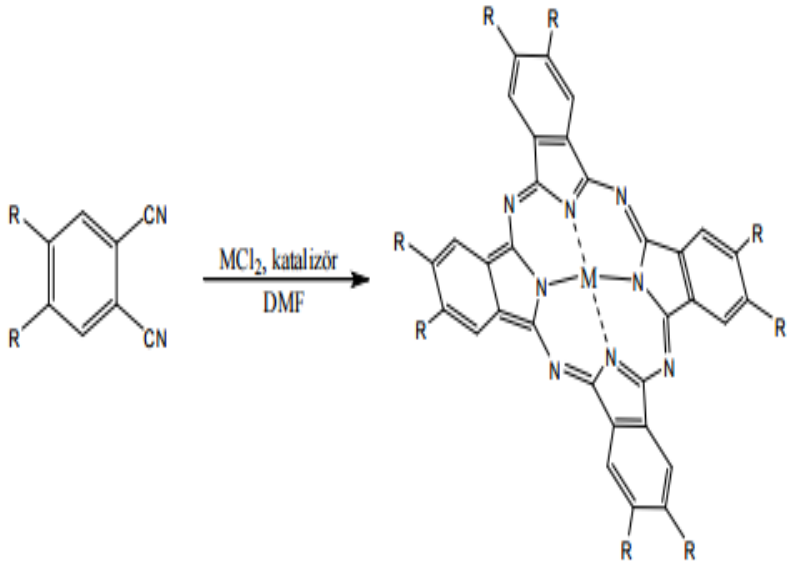


Şekil 2.7: Metalsiz ftalosiyanin sentez yöntemleri.

i. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz. ii. Hidrokinonla ısıtma. iii. Pentanol çözücüsünde 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ile ısıtma. iv. Amonyak (NH3), sodyum metoksid, metanolde geri soğutucu altında kaynatma. v. Yüksek kaynama.

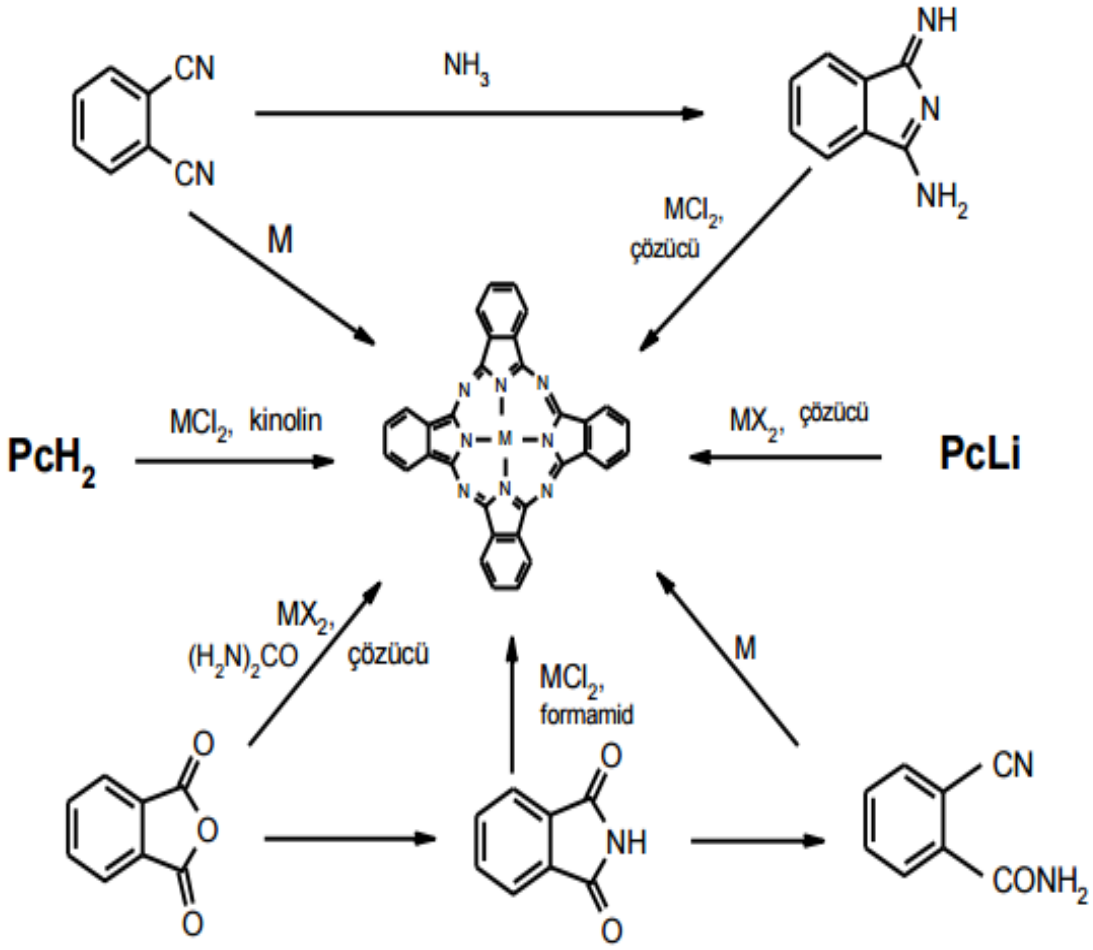
2.3.2 Sübstitüe edilmemiş metalli ftalosiyanin sentezi

1990'lı yılların ortalarına kadar, metalli ftalosiyanin komplekslerinde merkez metal atomu olarak yaklaşık 70 element (Cu^{+2}, Co^{+2}, Fe^{+2}, . . .) bağlanabiliyordu. Metalli ftalosiyaninlerin çoğu metalsiz ftalosiyaninler gibi direkt aynı başlangıç maddesinden elde edilir. Metalli ftalosiyaninlerin eldesinde istenilen metal tuzu eklenmektedir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8: Metalli ftalosiyanin eldesi.

Bundan farklı olarak, yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içinde metalsiz ftalosiyanini metal tuzu ile muamele ederek metalli ftalosiyanin elde edilebilir (Şekil 2.9).

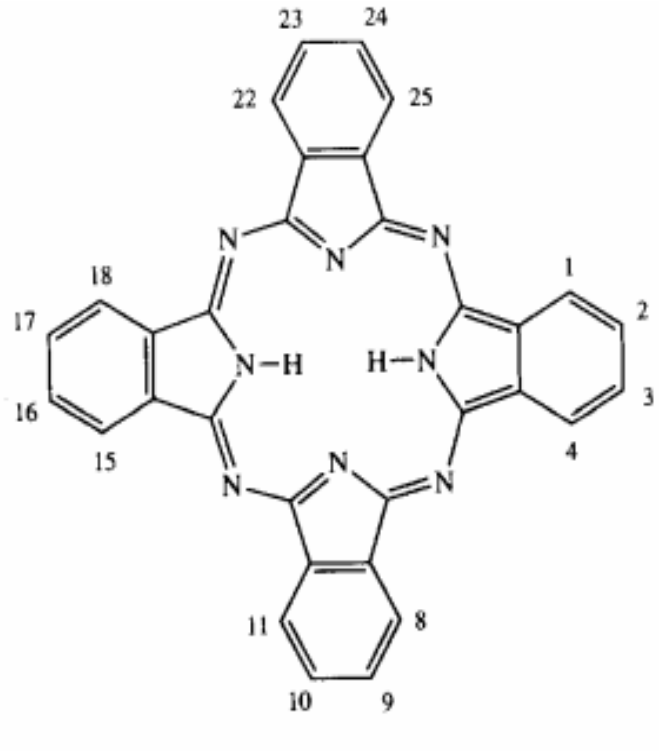


Şekil 2.9: Metalli ftalosiyanin eldesi.

Sübstitüe edilmemiş ftalosiyaninlerin çoğu organik çözücülerde düşük çözünürlüktedir. Bundan dolayı yüksek verimlerde saf ftalosiyaninlerin eldesi mümkün olmaktadır. Bu ftalosiyaninler, sadece yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerde ve derişik sülfürik asit içinde çözünürler. Dolayısıyla, ftalosiyaninlerin çözünürlüğünü arttırmak için ftalosiyanin halkasında ki periferal ve periferal olmayan benzen halkasına sübstitüentlerin eklenmektedir. Eklenen sübstitüentler sayesinde ftalosiyanin yapıları arasında ki etkileşim azalarak çözücüde ki çözünürlükleri artar. Ftalosiyanin halkasına uygun sübstitüentler eklenerek farklı özelliklerde ftalosiyanin türevleri oluşturulabilir ve elektronik özellikleri değiştirilerek farklı kullanım alanları yaratılabilir.

2.3.3 Benzo sübstitüe ftalosiyanin sentezi

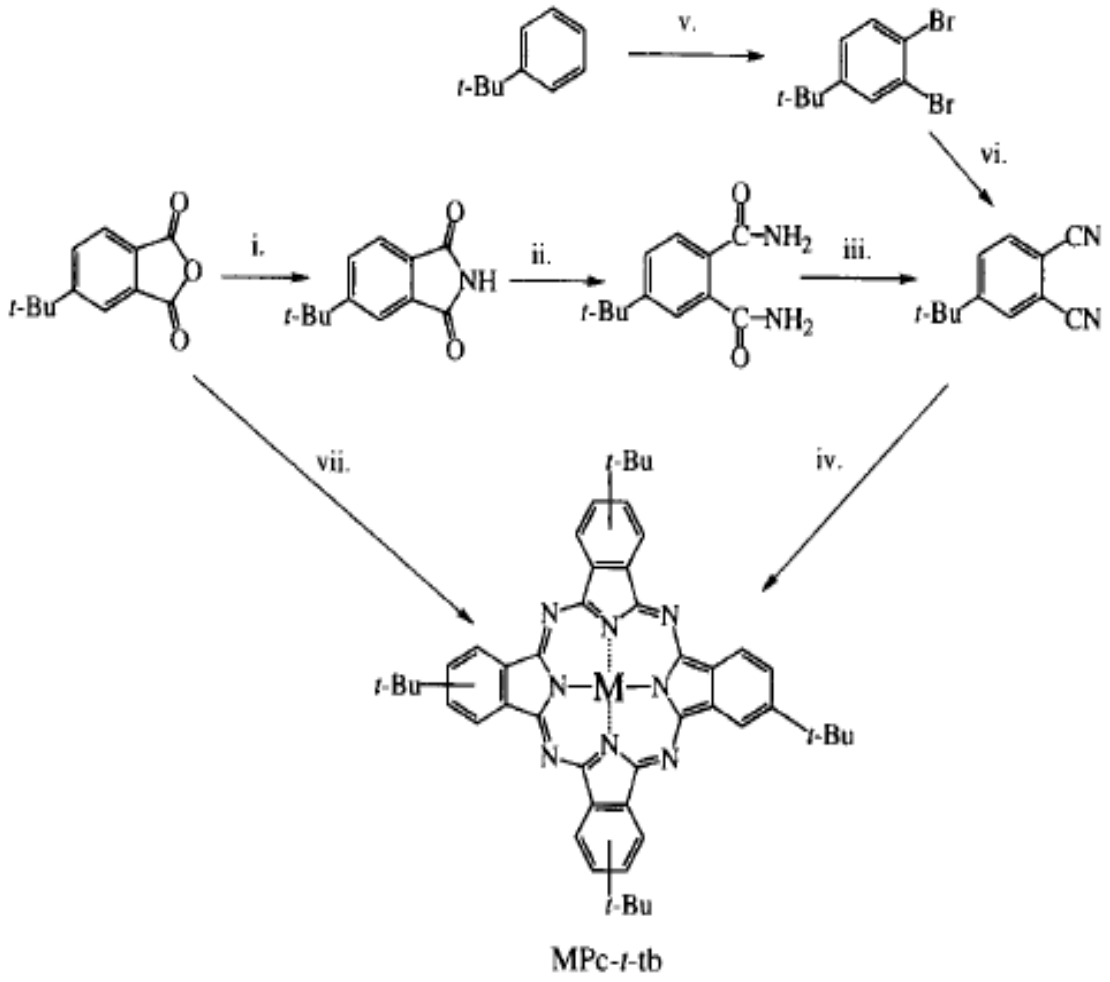
Ftalosiyanin merkezinde bulunan 4 periferal benzo halkasında potensiyel olarak işlevsel 16 pozisyon vardır. Eğer sübstitüsyon 2,9,16,23 ve ya 2,3,9,10,16,17,23,24 pozisyonlarında olursa ftalosiyanin, periferal sübstitüe edilmiş ftalosiyanin olarak adlandırılır. Diğer bir yandan 1,8,15,22 pozisyonlarında tetra sübstitüe edilmiş ftalosiyanin ya da 1,4,8,11,15,18,22,25 pozisyonlarından olursa periferal olmayan sübstitüe edilmiş ftalosiyanin olarak tanımlanır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10: Pc'nin sübstitüsyon yapılabilen atomlarının numaralandırılması.

2.4 Simetrik Tetra-Sübstitüe Ftalosiyanin Sentezi

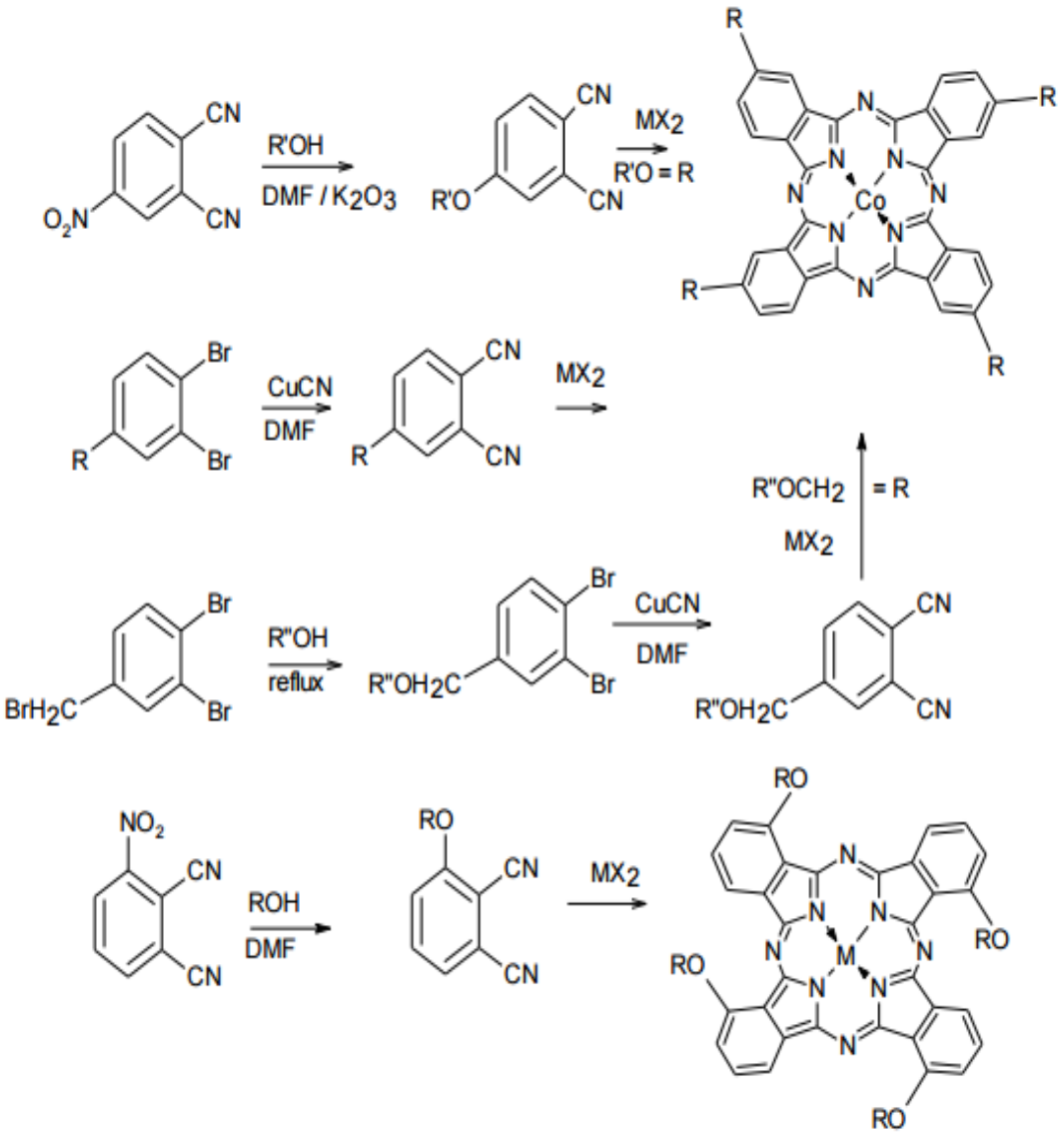
1976 yılında, Koveshev tarafından tetra(t-butyl)Pc elde edilmiştir. Bu ftalosiyanin reaksiyonunda başlangıç maddesi olarak 5-tert-butyl-izobenzofuran-1,3-dion maddesi kullanılır ve 3 aşamada reaksiyon tamamlanarak tetra(t-butyl)Pc elde edilir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11: Tetra(tert-butil)Pc eldesi.

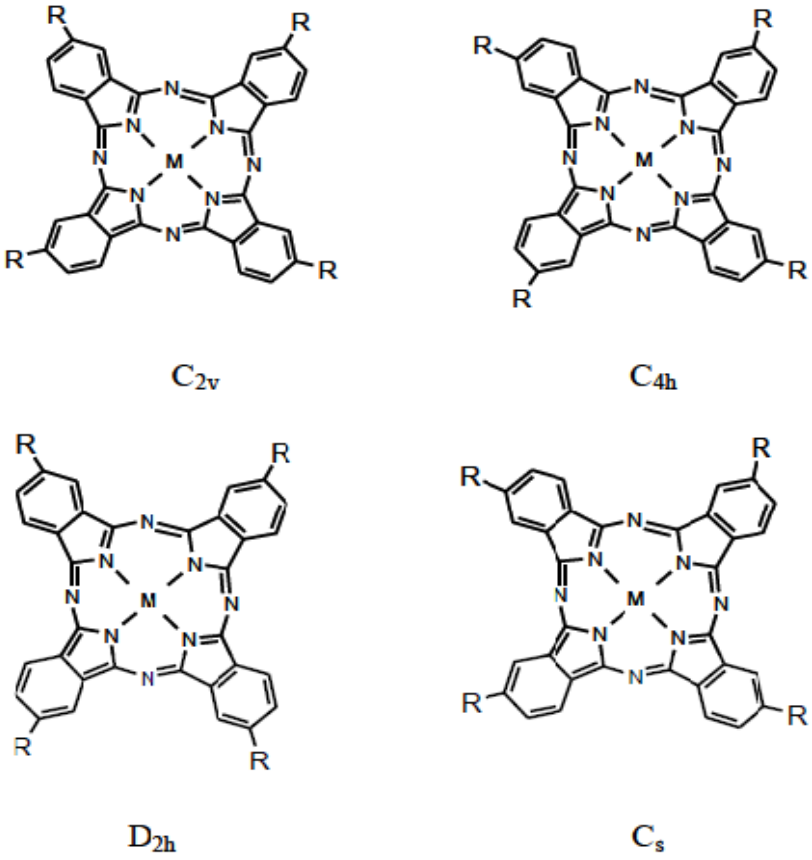
i. Üre, ısı. ii. Amonyak. iii. Fosfor pentaklorür kullanılarak dehidratasyon iv. Ftalonitril tetramerizasyonu. v. Demir katalizör ve brom kullanılarak bromlama. vi. CuCN, DMF, kaynatma. vii. Metal tuzu ve üreyle eritme.

Periferal sübstitüe ftalosiyanin eldesi için başlangıç maddesi olarak 4-sübstitüe ftalonitril başlangıç maddesi kullanırken, periferal olmayan sübstitüe ftalosiyaninler için ise 3-sübstitüe ftalonitril türevleri kullanılır. Tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezlenmesinde kullanılan en yaygın metod, 4-nitroftalonitrilin alkol ile yer değiştirme reaksiyonudur [21,22] (Şekil 2.12).



Şekil 2.12: Tetra sübstitüe ftalosiyanin türevlerinin sentezi.

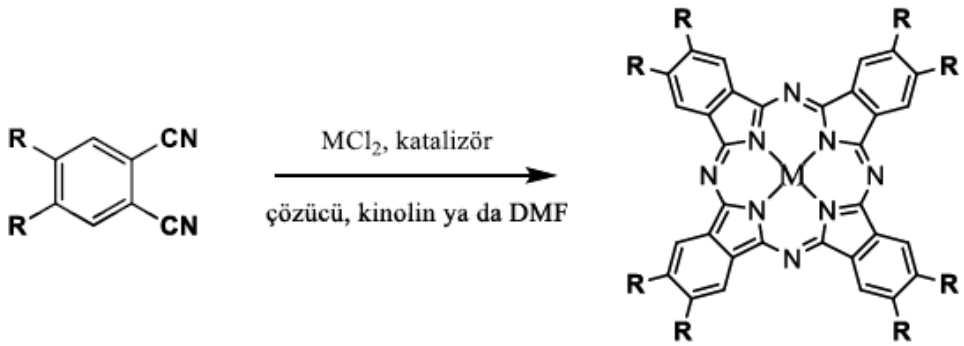
Genellikle, 4-sübstitüe ftalonitril ile hazırlanmış tetra sübstitüe ftalosiyaninlerde; D_{2h}, D_{4h}, C_{2v} ve C_s simetrilerinde 4 farklı yapısal izomer oluşmaktadır. (şekil). Bu yapısal izomerlerin hem α- hemde β- pozisyonu için 12.5 % (C_{4h}), 12.5 % (D_{2h}), 25.0% (C_{2v}) ve 50.0 % (C_s) isomer karışımı oranında olduğu saptanmıştır. Bu 4 farklı yapısal izomeri ayırmak oldukça zordur. Fakat, Hanack ve çalışma arkadaşları, 2,9,16,23-tetra-sübstitüe ftalosiyaninlerin izomerlerini HPLC ile saflaştırmayı başarmıştır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13: Tetra-sübstitüe ftalosiyaninin 4 farklı konumsal izomerleri. Bu dört izomerin istatiksel oranı: D_{2h}: D_{4h}: C_{2v}: C_s= 1: 1: 2: 4.

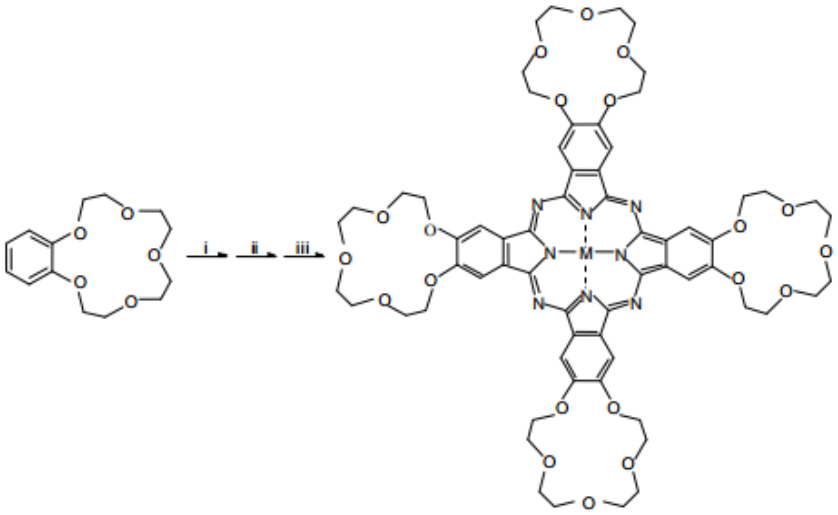
2.5 Okta Sübstitüe Ftalosiyanin Sentezi

Periferal konumlarda sekiz tane sübstitüent içeriren ftalosiyaninler oktasübstitüe olarak tanımlanır. Sentezlenen ftalosiyanin türevleri tek izomerdir ve saflaştırılmaları tetra-sübstitüe ftalosiyaninlere göre daha kolaydır. Sentezleri için 4,5-disübstitüe ftalonitrilin siklomerizasyonu sık kullanılan yöntemlerdendir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14: Disübstitüe ftalonitrilden okta-sübstitüe ftalosiyanin sentezi.

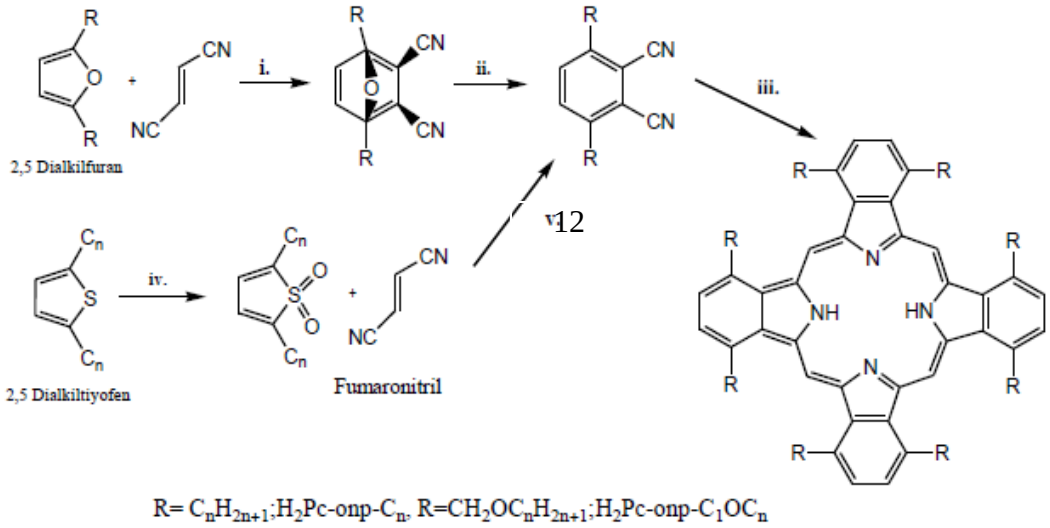
4 adet 18-crown-6 halkası içeren bir Pc ya da MPc eldesi 1980 yılında açıklanmıştır. Reaksiyon 3 aşamadan oluşurken %23 verim elde edilmiştir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15: 18-crown-6 Pc eldesi.

i. Br_2; DCM; 0°C, ii. CuCN; DMF; Reflusk. iii. Kondenzasyon; asit ile muamele.

1,4,8,11,15,18,22,25-okta(alkoksi) Pc kompleksleri için reaksiyon mekanizması Şekil 2.16'de belirtilmiştir. Başlangıç maddesi olarak 2,3-disiyanobenzokinon kullanılmıştır. 3,6-dihidroksil-ftalonitril elde etmek için sodium metabisülfit ile indirgenmiştir. 3,6-alkoksiftalonitrile kompleksine dönüştürülerek kondenzasyon ile Pc elde edilmiştir.



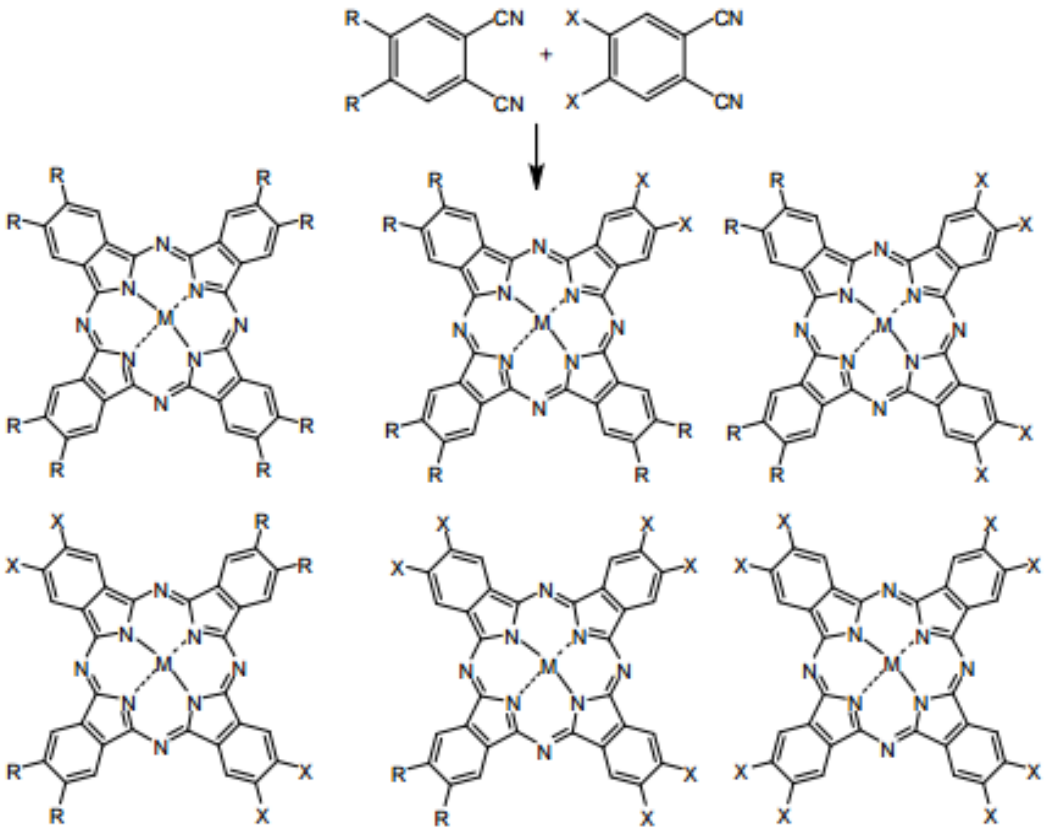
R= C_nH_{2n+1};H_2Pc-onp-C_n, R=$CH_2OC_nH_{2n+1}$;H_2Pc-onp-C_1OC_n

Şekil 2.16: Non-periferal okta-sübstitüe ftalosiyanin.

i. Sodium metabisülfit. ii. Alkil halojenür; K_2CO_3; aseton. iii. Li/pentanol/refluks; seyreltik asit ile hidroliz.

2.6 Asimetrik Sübstitüe Ftalosiyanin Sentezi

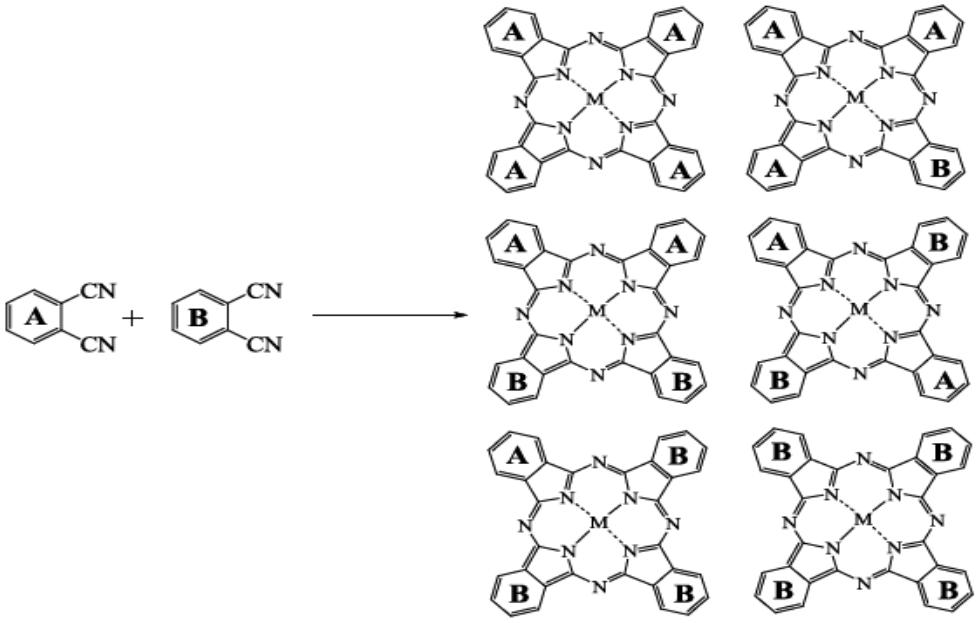
Asimetrik sübstitüe ftalosiyaninler, genel olarak iki farklı substituent içeren başlangıç maddelerinden elde edilir. Bu reaksiyon sonucu oluşan farklı 6 ürünlerde moleküllerin agregasyon değişimlerinden dolayı bu ürünlerin ayrılarak saflaştırılması oldukça güçtür (Şekil 2.17).



Şekil 2.17: Asimetrik okta-sübstitüe Pc hazırlanışı.

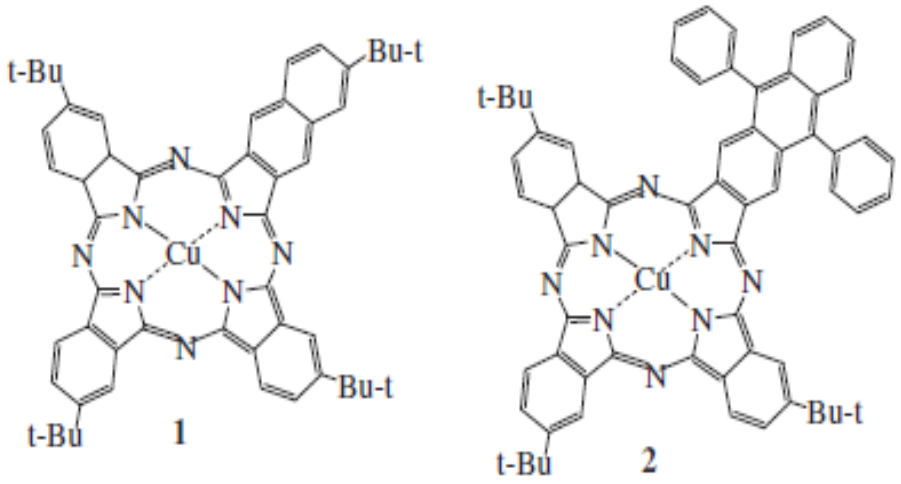
2.6.1 Asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerin seçimli sentezleri

A_3B-tipi ftalosiyanin sentezi için istatiksel kondenzasyon yöntemi en cok kullanılan yönemdir (Şekil 2.18) [23-25]. Asimetrik ftalosiyanin sentezinde kullanılan en yaygın oran 3:1 ve 9:1 oranlarıdır. Fakat bazen, sübstitüentlerin farklı etkilerinden dolayı, 10:1 oranı ya da daha fazlası (örneğin 40:1 gibi) olabilir.



Şekil 2.18: Asimetrik sübstitüe ftalosiyanin reaksiyonunda oluşan yapısal izomerler.

Literatürde, Aril ve alkil-sübstitüe ftalosiyaninler oldukça sınırlı sayıdadır. Alkil sübstitüeftalosiyaninler de en iyi bilinen başlangıç maddesi 4-tert-butilftalonitril'dir. 4 tert-butilftalonitril'in 6-tert-butilnaftalin-2,3-dikarbodinitril ve 9,10-difenilantresan-2,3-dikarbodinitril 10:1 oranında ki reaksiyonundan düşük verim gerçekleşmiştir (Şekil 2.19). Bu oran diğer oluşan yan ürünleri azaltarak verimde iyileşme sağlar.



Şekil 2.19: 4 tert-butilftalonitril ile 6-tert-butilnaftalin-2,3-dikarbodinitril ve 9,10-difenilantresan-2,3-dikarbodinitril 10:1 oranında ki refluks ile sentez eldesi

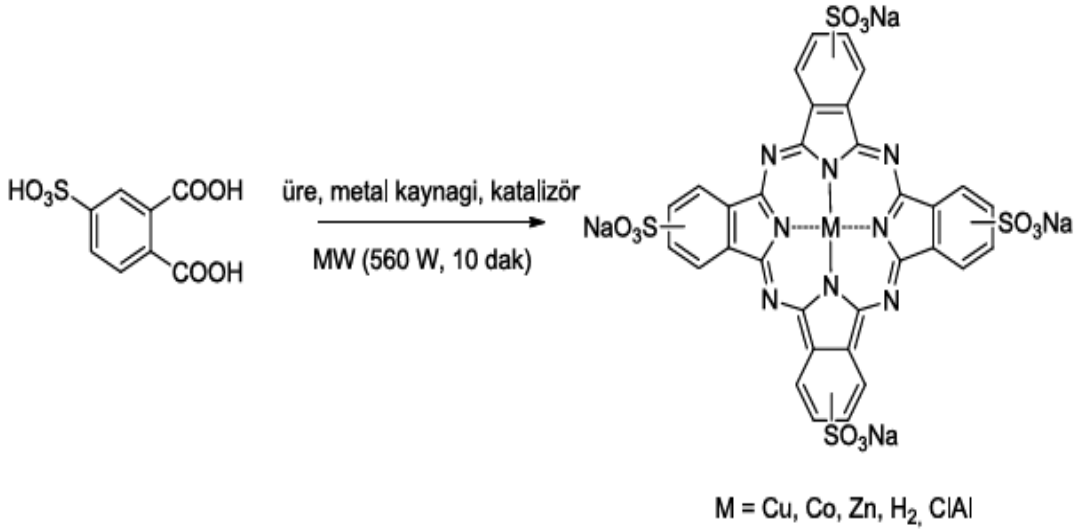
2.7 Mikrodalga Yöntemiyle Ftalosiyanin Sentezi

Geleneksel ısıtma yöntemlerine alternatif olarak mikrodalga ile ısıtma yöntemi ortaya çıkmıştır. Bu yöntemde bazı maddelerin elektromanyetik enerjiyi ısı enerjisine dönüştürmesini esas almaktadır. Kimyasal reaksiyonlar için avantajlı bir yöntemdir. Bu yöntem ile daha kısa sürede, daha verimli reaksiyonlar gerçekleştirilmekte ve gerektiğinde çözücüsüz ortamda da reaksiyon yapılabilmektedir.

Kondüksiyon ile ısıtma gibi geleneksel ısıtma yöntemlerinde, kimyasal reaksiyonlar dış ısıtma kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde, önce reaksiyon kabının ısınaması gerektiğinden ısının reaksiyon ortamına ulaşması yavaş olmaktadır. Ayrıca ısının iletilmesi esnasında konveksiyon akımlarından dolayı bir sıcaklık gradienti meydana gelmektedir. Bundan dolayı, homojen bir ısınma gerçekleşmez. Bunlar durumlar göz önüne alındığında, istenen iç sıcaklığa ulaşmak için kap yüzeyinin daha fazla ısınması gerekmektedir. Mikrodalga yönteminde ise bunun aksine, mikrodalgalar direkt olarak molekülller ile etkileşerek eş zamanlı bir ısınma gerçekleşir.

2.8 Ftalosiyaninlerin Sentezinde Mikrodalga Yönteminin Kullanımı

Son yıllarda, ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi için yeni sentez metodları geliştirmek için yapılan çalışmalar artmaktadır çünkü sentezleri daha kolay, daha ekonomik ve daha verimli gerçekleştirmek önemlidir. Bu araştırmalar sonucu, en çok Mikrodalga (MW) enerjisi kullanılarak yapılan reaksiyonlar bu yöntemlerin başında gelmektedir. Mikrodalga enerjisinin kullanıldığında reaksiyonlar çözücüsüz ortamda da gerçekleştirilebilmektedir. Bu ortamda gerçekleşen reaksiyonlar sonucu elde edilen ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir. Bundan dolayı, bu tip reaksiyonlar temiz kimya (Green Chemistry) alanına girmektedir [26,27]. 2005 yılında, Aleksandra Burczyk ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, çözücüsüz ortamda 1,2-ftalonitril ya da ftalik anhidrit ve üre kullanarak bakır ve kobalt ftalosiyanin sentezi gerçekleştirmişlerdir [28] (Şekil 2.20). Klasik yöntemlerle bakır ftalosiyanin kompleksi 15 dakikada %20 verim ile, mikrodalga sentez yöntemiyle aynı sürede %88 verim elde edilmiştir. Yüksek verim, kısa reaksiyon süresi ve daha kolay saflaştırma nedeni ile günümüzde birçok sentezde mikrodalga sentez yöntemi tercih edilmektedir [29].



Şekil 2.20: Mikrodalga sentez yöntemiyle ftalosiyanin sentezi.

2.9 Ftalosiyaninlerin Karakterizasyonu

Ftalosiyanin karakterizasyonunda elemental analiz, IR, NMR ve UV-Vis gibi klasik yöntemler kullanılmaktadır. Sübstitüent ve merkez atomun özelliklerine göre Q bandının pozisyonu önemli rol oynamaktadır.

NMR spektroskopisi, sadece çözünür ftalosiyanin türevlerinin karakterizasyonunda kullanışlıdır. Fakat, ftalosiyanin bileşiklerinin çözeltide kuvvetli agregasyon yapma eğilimlerinden dolayı spectrumda genişlemeye sebep olduğundan sağlıklı sonuç almak zordur.

Kütle spektrometre yöntemi ile asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerde oluşan yapısal izomerlerin oluşma oranını belirlemek mümkündür. Ayrıca yüksek molekül kütlesine sahip ftalosiyanin karakterizasyonunda da önemli yer almaktadır.

2.9.1 Ftalosiyanin IR spektrumları

Metalli ftalosiyaninler ile metalsiz ftalosiyaninler arasında ki en belirgin gösterge 3298 cm^{-1} civarında görülen N-H arasında ki gerilme titreşimidir. Her iki yapıda da bulunan aromatik halkadan kaynaklanan karakteristik C-H gerilme bandı 3000-3050 cm^{-1} civarında gözlemlenirken, C-C titreşim bandı 1450-1600 cm^{-1} civarında ve düzlem dışı C-H eğilme bantları 750-800 cm^{-1} civarında olduğu saptanmıştır.

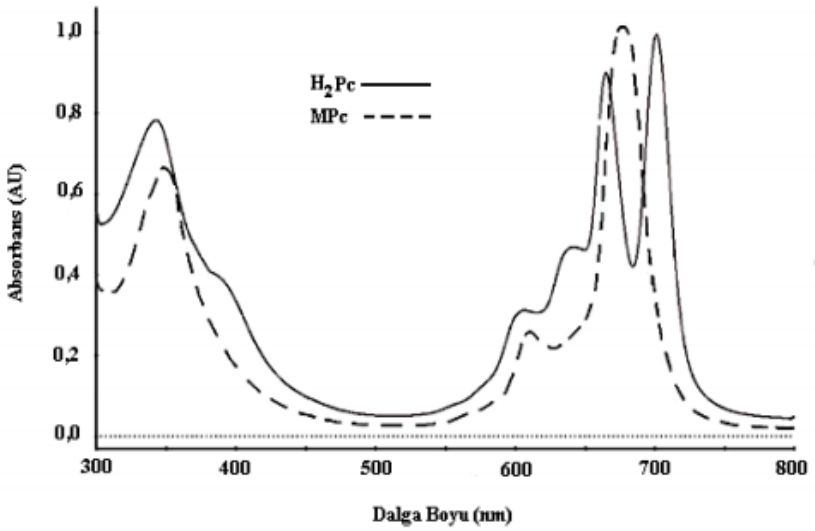
2.9.2 Ftalosiyaninlerin 1H-NMR spektrumları

Sübstitüe edilmemiş ftalosiyaninlerde, periferal ve periferal olmayan durumda ki protonlar spektrumda eşit şiddete sinyal vermektedir. Okta sübstitüe ftalosiyaninler tek bir izomerden oluşur. Fakat, tetra sübstitüe ftalosiyaninler izomer karışımı halinde bulunduğu için tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin sinyaller okta sübstitüe ftalosiyaninlere göre daha geniş çıkmaktadır [30].

Metalli ftalosiyaninlerde, halkaya eklenen sübstitüentler ve eksenel konumda ki ligantlara göre ^{1}H-NMR spektrumu daha da karmaşık hale gelebilir. Sübstitüentlerin yapısına ve konumuna göre, ftalosiyanin yapısında manyetik alan sinyalleri düşük ya da yüksek alana doğru kayabilmektedir. Electron çekici gruplar sinyalleri yüksek alana kaydırırken, electron verici gruplar düşük alana kaydırırlar [31].

2.9.3 Ftalosiyaninlerin UV-VIS spektrumları

Ftalosiyaninler, 18 π-elektron sistemine sahip olmasından dolayı farklı elektronik ve kimyasal özellikler göstermektedir. Spectrumda ki karakteristik pikleri 650-720 nm aralığında ki şiddetli Q bandı ve 300-400 nm aralığındaki düsük siddette B bandıdır. Şiddetli Q bandı temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki π-π* geçişinden kaynaklanır iken B bandı ise a2u ya da b2u orbitali ile eg orbitali arasındaki geçişten kaynaklanır (Şekil 2.21). Spektrumda görülen diğer pikler Metal-ligant (MLCT), Ligant-Metal (LCMT) yük transfer geçişlerinden ya da dimerik komplekslerin π sistemleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanabilmektedir [32].



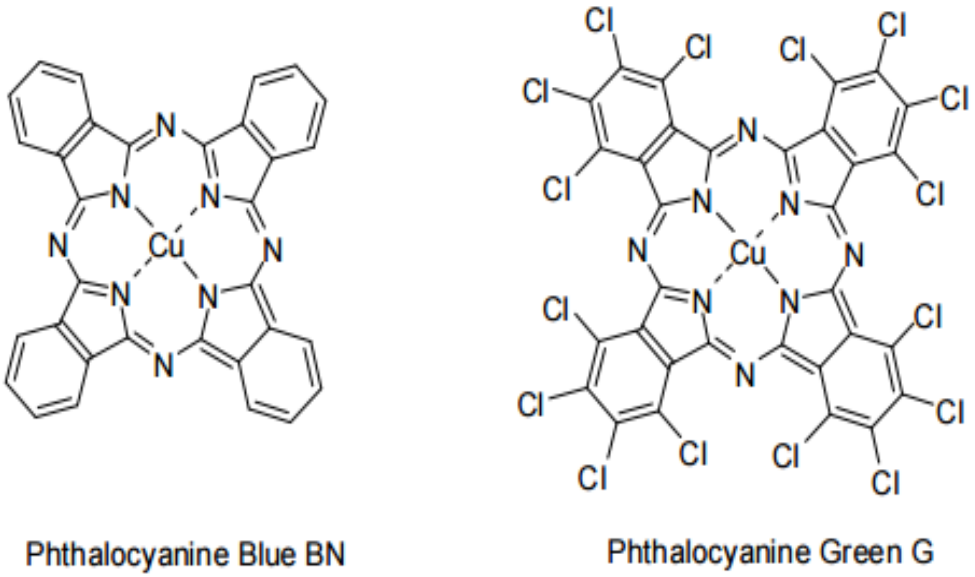
Şekil 2.21: Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin UV-VIS absorpsiyon pikleri.

2.10 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

Koordinasyon kimyasında sentezlenen bileşikler, yapılarında bulunan metal iyonundan dolayı molekülün elektrik, optik ve magnetik özellikleri açısından ayrıcalıklıdır. Bu bileşiklerden biri olan ftalosiyaninler ileri teknoloji uygulama çalışmalarına konu olmaktadırlar. Ayrıca, her yıl boyarmadde olarak (çoğunlukla ve mavi-yeşil tonlarında) tonlarca kullanılmaktadır. Ftalosiyaninler özel ve dayanıklı yapıları, kimyasal ve optik özellikleri sayesinde biyolojik ve kimyasal bakımdan yararlı ve kullanımı yaygın bileşiklerdir.

2.10.1 Boya

1927 yılında, iki araştırmacının çalışmaları esnasında kazara bakır ftalosiyanin, bakırnaftalosiyanin ve oktametil bakır ftalosiyanin bileşiklerini sentezlemişlerdir. Fakat, gerçek keşfi Scottish Dyes şirketi tarafından yapılmıştır. Sonrasında da bakır ftalosiyanin, Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismi ile 1953 yılında endüsütriyel olarak üretimine başlanmıştır. Mükemmel mavi ve yeşil renkteki ftalosiyaninler tekstil dışında metal ve plastik yüzeylerin renklendirilmesinde, mürekkeplerde ve inkjet alanlarında da kullanılmaktadır (Şekil 2.22).



Şekil 2.22: Bakır ftalosiyanin pigmentleri.

2.10.2 Katalizör olarak kullanımları

Fitalosiyanin yapıları birçok metalle koordinasyon oluşturabildiklerinden dolayı kullanılan metalin özelliğine göre kataliz etkisi taşıyabilir. Özellikle redoks aktif metal iyonları içeren ftalosiyaninler birçok kimyasal reaksiyonda kullanılmaktadır.

Ftalosiyaninler birçok oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır. Burada ki amaç, oksijenin reaktifliğini artıracak uygun metallerin kullanılmasıdır. Ham petrol içinde bulununan zehirli kötü kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyanin türevleri kullanılabilir. Burada kobalt ftalosiyanin heterojen yükseltici katalizör olarak görev almaktadır. Ayrıca zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonlarında önemli rol almaktadır.

2.10.3 Kimyasal sensör yapımı

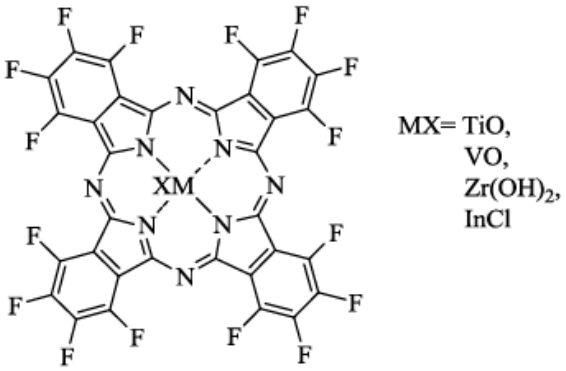
Sensör olarak kullanımlarında, ftalosiyaninlerin optik, elektriksel ve redoks özellikleri kullanılmaktadır. İndirgen ve ya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyaninlerin sensör olarak kullanımı üzerinde çalışmalar yapılamaktadır. Bu kimyasallar üzerinde yapılan değişimlerin oda sıcaklığında yapılabiliyor olması bu alanda ftalosiyaninlerin kullanılması büyük bir avantajdır. Ftalosiyaninlerin ısıya ve kimyasallara karşı dayanıklılığı sayesinde mikroelektronik aletlere uyumluluğu sayesinde sensör uygulamalarında kullanılmaktadır. Ftalosiyanin türevlerinden double-decker ftalosiyaninler, fizikokimyasal özelliklerinden dolayı bu uygulamalar için en uygun yapılardandır [33].

2.10.4 Nonlineer optik cihazlar

Ftalosiyaninler kolaylıkla polarize edilebilme özelliğine ve konjuge elektron ağına sahip olduğu için lineer optik sistemdeki geçişlerinin yüksek sayıda olmasının yanında non-lineer optik (NLO) özelliklerde gösterirler.

NLO sisteminde, materyal ile etkileşen ışımanın yoğunlu ile ftalosiyaninlerin optik özellikleri değişir. Bu durumda, fotonları işleyen fotonik cihazların kavranmasında aynı fonksiyonların daha hızlı algılanması için elektronların yerine kullanılabilir.

Danilo Dini ve Michael Hanack'ın yaptığı bir çalışmada hekzaadekafluoroftalosiyanin bileşiklerinin (F_6PcTiO, F_6PcVO, $F_6PcZr(OH)_2$, ve $F_6PcInCl$) optik sınıryıcı etkisi araştırılmıştır. Bunun için, farklı sübstitüentler bulunduran benzer ftalosiyaninler ile florlu ftalosiyaninlerin optik özellikleri karşılaştırılmıştır (Şekil 2.23). Bu araştırmalar sonucu flor atomlarının elektron çekici özelliğinden dolayı florlu ftalosiyaninlerin optik sınırlayıcı etkileri olduğu saptanmıştır.



Şekil 2.23: NLO incelemelerinde kullanılan hekzadekafloroftalosiyanin bileşikleri.

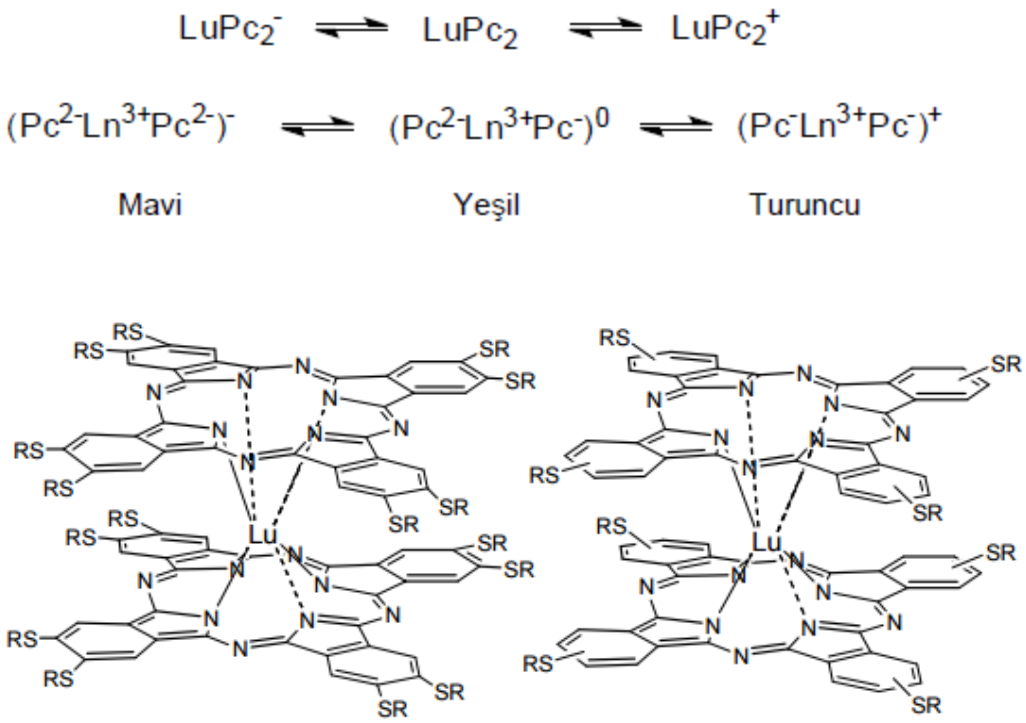
2.10.5 Optik veri depolama

Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağrılması sistemidir. Bilgiler manyetik olarak hem disketlere hem de bantlara depolanmaktadır. Ftalosiyaninler kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için uygunluğu kanıtlanmıştır. Bundan dolayı, WORM üzerine uzun süreli optik veri depolanması işleminde çok önemli yapılar olarak kullanılmaktadır. İnce film haline getirilen ftalosiyanin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma, bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirerek ortaya çıkan delikler optik olarak farkedilir ve okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir [34,35].

2.10.6 Elektrokromik görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değişimine sebep olan çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Elektrokromik özellik gösteren bu bileşikler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılmaktadır. En iyi bilinen elektrokromik özellik gösteren ftalosiyaninler ise nadir toprak metallerinin bisftalosiyaninleridir. $LnPc_2$ genel formülü ile gösterilen nötral yeşil renkli üründen, $LnHPc_2$ formülü ile gösterilen mavi renkli ürüne geçişler olmaktadır (Şekil 2.24). [$Pc^{-2}LnPc^{-1}$] molekülü bisftalosiyaninin indirgenme ürünüdür

ve sandviç yapısındadır. Bu da oldukça farklı spektral, elektrokimyasal, elektrokromik ve manyetik özellikler göstermesine sebep olmaktadır [36].



Şekil 2.24: $LnPc_2$ molekülünün elektrokromik dönüşümleri.

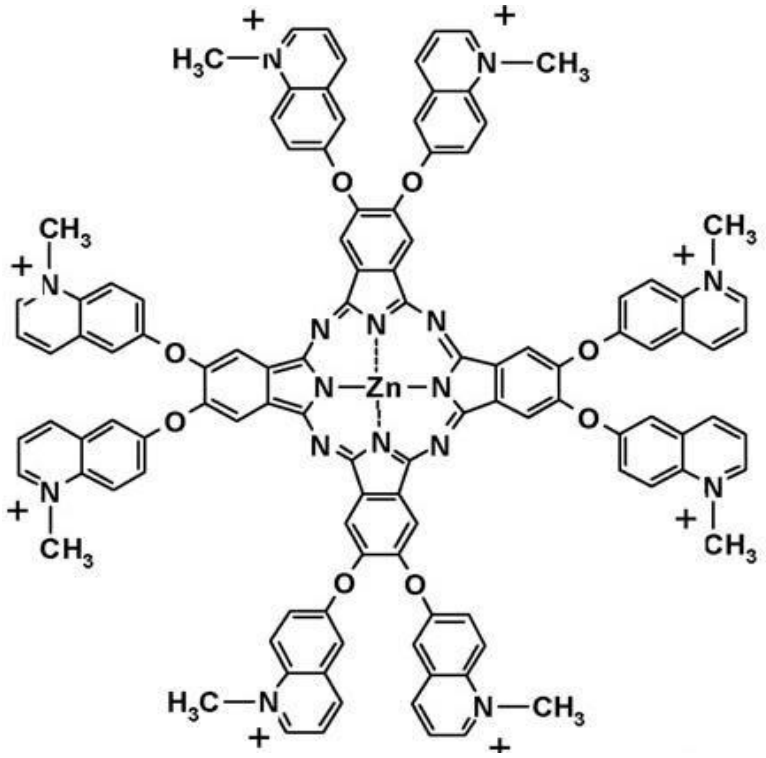
2.10.7 Fotodinamik terapi

Günümüzde gelişen teknoloji ile, tıp alanında cerrahi müdahale yerine alternatif olarak fotodinamik terapi yöntemi geliştirilmiştir. Bu geliştirilen yöntemde, foto algılayıcı, ışık ve oksijen ile hastalıklı dokuların yok olması sağlanır. Foto algılayıcı, belirli bir dalga boyunda ki ışık ile aktif hale getirilerek; absorbladığı ışık enerjisini oksijen molekülüne aktarır. Böylece, kimyasal olarak aktif singlet oksijen üretilir. Üretilen bu singlet oksijen hastalıklı dokuları öldürerek yok olmasını sağlar. [37].

PDT de kullanılacak olan foto algılayıcı;

- 600- 800 nm.' de maksimum absorbsiyon göstermelidir. Kırmızı ışık diğer ışıklara göre dokuya daha derinden etki ettiği için PDT' de görünür spektrumun kırmızı bölgesi kullanılmaktadır [38].
- Singlet oksijen kuantum verimi yüksek olmalıdır. Foto algılayıcı, fotodinamik etkiye ve fotostabiliteye sahip olmalıdır.
- Kolay sentezlenebilmeli, sadece ışığın varlığında toksik etki göstermelidir.

- Kısa bir süre içinde normal hücrelerle kıyaslandığında hastalıklı hücrelere karşı daha fazla seçicilik göstermeli ve sağlıklı hücrelerden çok kısa bir sürede temizlenebilmelidir.
- Çözünürlüğü yüksek olmalıdır. Algılayıcının suda çözünürlüğü damardan uygulama ve hedef dokuya taşınması için önemlidir (Şekil 2.25). Hidrofobik, suda çözünmeyen, sensitizerler suda çözünebilen taşıyıcılar yardımıyla taşınabilirler [39-40].

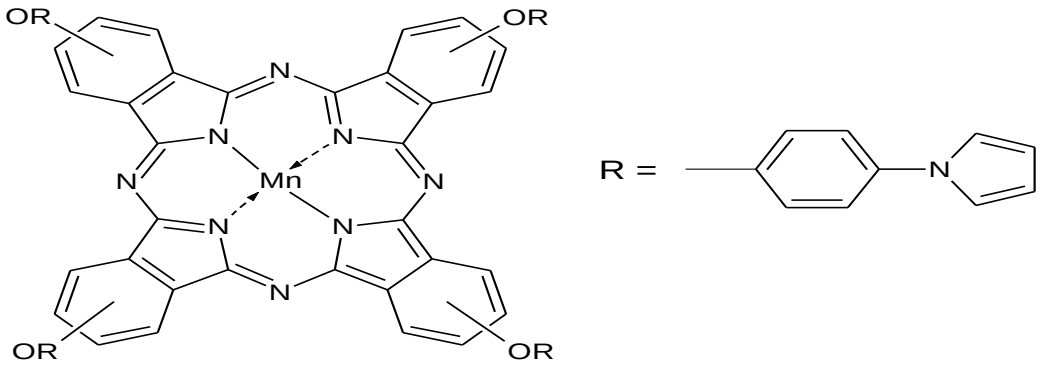


Şekil 2.25: Foto algılayıcı Çinkoftalosiyanin.

2.11 Pirol Sübstitüe Ftalosiyaninler

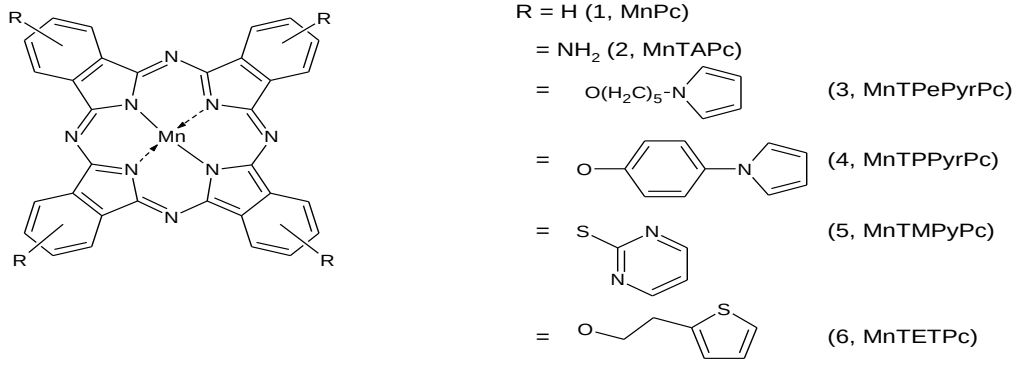
Pirol sübstitüe ftalosiyaninlerle ilgili olarak literatürde az sayıda çalışmaya rastlanmaktadır.

Rodrigues vd. elektropolimerleştirilmiş polipirol-Mn ftalosiyanin ince filminin moleküler oksijeni indirgemesiyle ilgili olarak yaptıkları çalışma döngülü voltammetri ve UV-Vis spektrofotometri ile gerçekleştirilmiş olup temel aktif grubun oldukça reaktif olan mangan okso ara türü olduğunu önermektedirler [41] (Şekil 2.26).



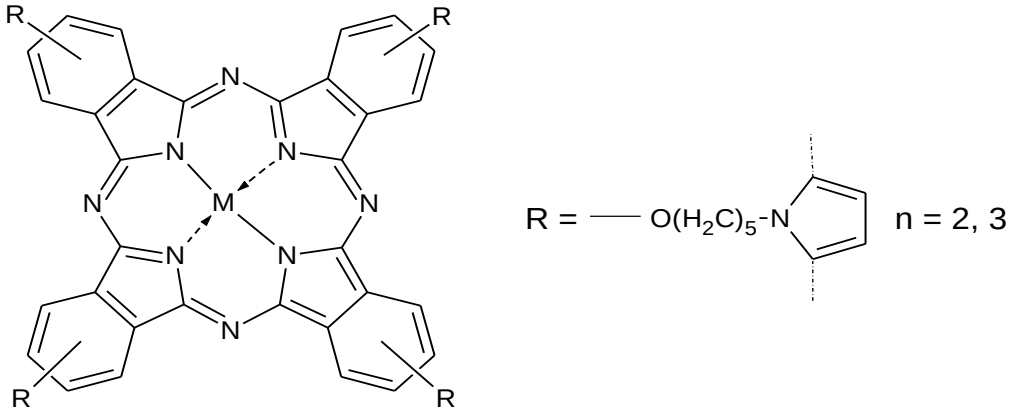
Şekil 2.26: Elektropolimerleştirilmiş polipirol mangan ftalosiyanin.

Setlotho ve Nyokong (2006) adsorplanmış film yapısında mangan ftalosiyanin bileşikleri hazırlamış ve oksijen indirgemesinde elektrokatalitik rolünü incelemiştir (Şekil 2.27) [42]. Farklı sübstitüsyonun etkilerinin incelendiği çalışmada tetraamino, tetrapentoksipirol, tetrafenoksipirol, tetramerkaptopirimidin ve tetraetoksitiyofen sübstitüentleri çalışılmış, karşılaştırma amaçlı olarak pH = 1-12 aralığında farklı tampon çözeltiler kullanılmıştır. Dönen disk elektrotlu (RDE) voltammetri sonuçlarına göre, asidik ve hafif alkali ortamda iki elektronlu indirgenme sonucu hidrojen peroksit bileşiği oluşmaktadır. Aşırı bazik ortamda dört elektron iletimi ile ana ürün olarak su oluşmaktadır.



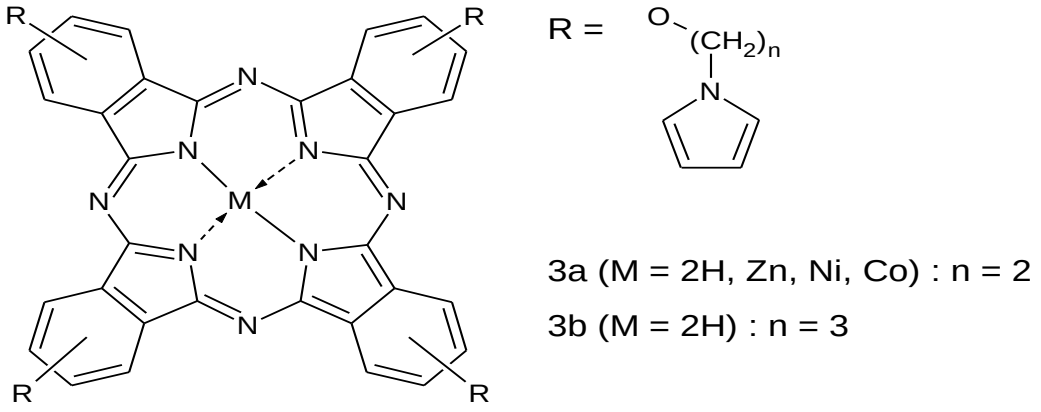
Şekil 2.27: Setlotho ve Nyokong tarafından elektrokatalitik özellikleri incelenmiş ftalosiyaninler.

Wöhrle vd. polimerleşmiş ftalosiyaninlerin tetrakarbonitriller ve karşılık gelen amino- veya pirol-sübstitüye ftalosiyaninlerin elektropolimerizasyonu ile oluştuğunu gözlemişlerdir. (Şekil 2.28) [43]. Elde edilen konjuge polimerler uzun dalga boyu soğurması ve yüksek elektriksel iletkenlik ile karakterize edilmektedir.



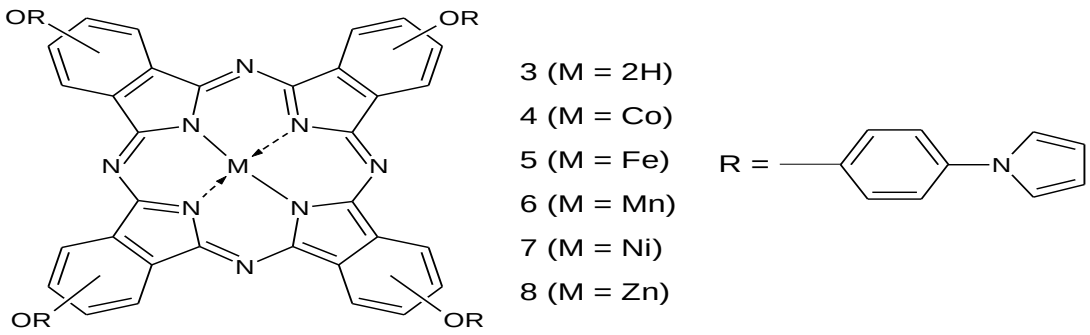
Şekil 2.28: Elektropolimerleşerek film oluşturan ftalosiyanin türevleri.

Pirol-2-alkoksi grupları içeren ftalosiyanin bileşikleri sentezlenerek oksidatif elektropolimerleşme sonucunda yaklaşık 5 mikrometre kalınlığında ftalosiyanin filmlerin oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 2.29) [44]. Polimer filmlerin elektriksel iletkenliğinin $\sim 10^{-5}$ S cm^{-1} civarında olduğu görülmüştür.



Şekil 2.29: Polimerleşebilen pirol grubu içeren ftalosiyaninler.

Obirai'nin çalışmasında tetrakis-4-(pirol-1-il)fenoksiftalosiyanin bileşikleri (Co(II), Fe(II), Mn(III), Ni(II) ve Zn(II)) sentezlenmiş CoPc, FePc ve MnPc bileşiklerinin döngülü voltammogramı metal ve halka esaslı proseslere atfedilen 3-4 redoks çiftini ortaya koymuştur (Şekil 2.30) [45]. MnPc'nin spektroelektrokimyasal çalışmasına göre metal iyonunun +3 halde olduğu ve indirgenmenin aslında makrohalkada gerçekleştiği anlaşılmaktadır. CoPc pirol substituentler üzerinden elektropolimerleştirilmiştir ve ele geçen polimerin elektrokatalitik aktivitesi L-sisteinin elektrokatalitik yükseltgenmesine karşı test edilmiştir.



Şekil 2.30: Tetrakis-4-(pirol-1-il)fenoksiftalosiyanin türevleri.

3. ÇALIŞMANIN AMACI

Ftalosiyaninlerin ilk keşfinden bu yana, metalli ftalosiyaninler mavi ve yeşil renklerinden dolayı teknoloji alanında önemli bir yere sahiptir. Ftalosiyanin halkasının periferal konumlarına farklı sübstitüentlerin veya farklı merkez iyonların kullanılması ile çok sayıda modifikasyonlar yapılabilir. Bu şekilde ftalosiyaninlerin çözünürlüğünü artttırarak ısısal kararlılık, elektriksel iletkenlik ve redoks potansiyelleri gibi uygulama alanları açısından önemli özelliklerinin oluşması ve genişletilmesi sağlanabilir.

Çalışmanın ilk kısmında 4,5-dikloroftalonitril ve 4-(1h-pyrrol-1-yl)phenol bileşiklerinden yola çıkarak simetrik kobalt ftalosiyanin türevleri sentezlenmiştir. Simetrik kobalt ftalosiyanin türevi olan 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(pirol-1-yl)fenoksi]ftalosiyaninato kobalt (II) , klasik yöntemlerle çözünebilir bir madde elde edemediğimiz için mikrodalga sentez yöntemi ile elde edilmiştir. Simetrik mangan ftalosiyanin için de mikrodalga yöntemi kullanılmıştır. Diğer bir çalışmada 4-tert-butilftalonitril kullanılarak asimetrik kobalt ftalosiyanin türevi olan 9,16,23-tri-tert-butil-2,3-bis [4-(pirol-1-yl)fenoksi]ftalosiyaninato kobalt (II) elde edilmiştir.

Sentezlenen tüm yeni ftalonitril bileşiklerinin ve ftalosiyaninlerin yapıları, elementel analiz, IR, UV-Vis, 1H NMR ve kütle spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Literatürde bugüne kadar yapılan çalışmalar incelendiğinde pirol sübstitüe ftalosiyaninler çok az çalışıldığı görülmektedir. Pirolün fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri bu konuya olan ilgimizi arttırmıştır.

4. KULLANILAN CİHAZ VE MADDELER

4.1 Kullanılan Cihazlar

UV-Vis: Ati-Unicam UV-Vis Spectrometer UV2

FT-IR (ATR): Perkin-Elmer Spectrum One ATR

1H-NMR: Bruker- Spectrospin 250 MHz, Inova 500 Spec.

Mikrodalga Reaktörü: CEM Mikrodalga Reaktör Sistemi

4.2 Kullanılan Kimyasallar

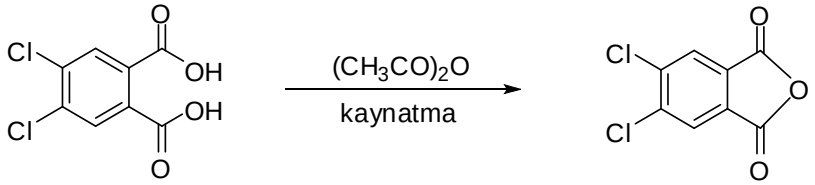
4,5-dikloroftalonitril, 4-(1h-pyrrol-1-yl)phenol, 4-tert-butilftalonitril, potasyum karbonat (K2CO3), 2-{[2(d imetilamino)etil]- metilamino}etanol, kuru dimetil formamid (DMF), metanol (MeOH), kobalt (II) klorür (CoCl2), kloroform (CHCl3), diklorometan (CH2Cl2), n-hegzan, tetrahidrofuran (THF), 1,4-dioksan

5. DENEYSEL KISIM

5.1 Başlangıç Bileşiklerinin Sentezi

5.1.1 5,6- Dikloro-1,3-izobenzofurandion

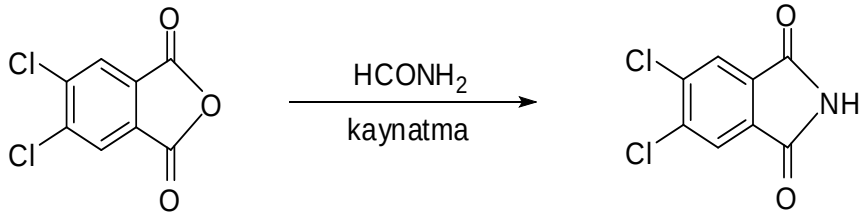
30 g (0,127 mol) 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit, 70 ml asetik anhidrit ile 12 saat süreyle yağ banyosunda geri soğutucu altında kaynatılır. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımında oluşan çökelti süzülür, önce petrol eteri daha sonra dietil eter ile yıkanır. Beyaz renkli ürün 100 ^{o}C'de vakumda kurutulur [46] (Şekil 5.1). $C_8H_2Cl_2O$. Verim: 25,7 g (% 93). E.N.: 184-186 ^{o}C.



Şekil 5.1: 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion sentezi.

5.1.2 5,6- Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion

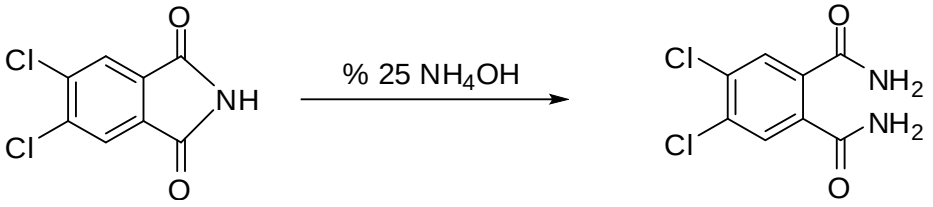
22 g (0,100 mol) 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion 30 ml formamid içerisinde 6 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatılır. Karışım soğutulunca oluşan çökelti bol suyla yıkanır. Elde edilen beyaz renkli ürün 100 oC' de vakumda kurutulur [46] (Şekil 5.2). Verim: 21,2 g (% 98). E.N.: 193-195 oC. C8H3Cl2NO2.



Şekil 5.2: 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion sentezi.

5.1.3 4,5- Dikloro-1,2-benzendikarboksamid

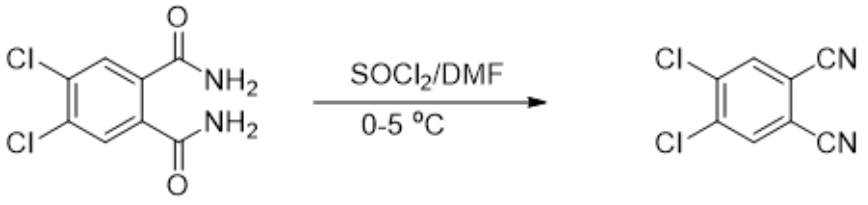
21 g (0,100 mol) 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion, 300 ml % 25'lik amonyum hidroksit içerisinde oda sıcaklığında 48 saat süreyle karıştırılır. Oluşan açık sarı renkteki çökelti süzülür ve nötralleşinceye kadar saf su ile yıkanır. Çökelti etanolden kristallendirilir. Beyaz renkli kristaller 100 °C' de vakumda kurutulur [46] (Şekil 5.3). $C_8H_6Cl_2N_2O_2$. Verim: 18,0 g (% 77). E.N. 245-247 °C.



Şekil 5.3: 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarbokamid sentezi.

5.1.4 4,5- Dikloro-1,2-disiyanobenzen

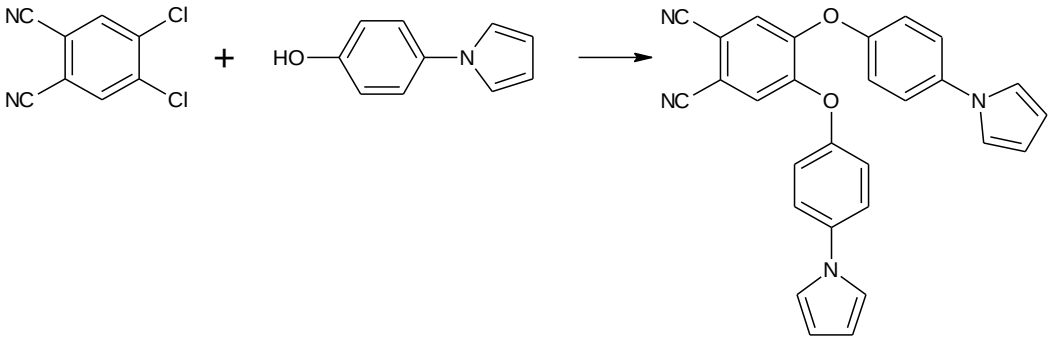
70 ml tiyonil klorür ($SOCl_2$), 0 °C' ye soğutulmuş susuz dimetilformamid (DMF) içine yavaş yavaş ilave edilir ve sistem tümüyle azot altında tutulur. Daha sonra reaksiyon karışımına 18 g (0,086 mol) 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid 2 saat süreyle iç sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde ilave edilir. Karışım 5 saat 0-5 °C arasında, daha sonra 12 saat süreyle de oda sıcaklığında karıştırılır. Sarı renkli çökeltilerin bulunduğu reaksiyon karışımı 700 ml buzlu suya yavaş yavaş ilave edilir. Çökelti süzülür, bol suyla yıkanır ve metanolden kristallendirilir. Beyaz renkli kristal madde 100 °C' de vakumda kurutulur [46] (Şekil 5.4). $C_8H_6Cl_2N_2$. Verim: 13 g (% 76). E.N.: 182-184 °C.



Şekil 5.4: 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen sentezi.

5.1.5 4,5- Bis[(pirol-1-benzil)fenoksi]ftalonitril

4,5-dikloroftalonitril (0,31 g, 1,56 mmol) ve 4-pirol-1-benzil-fenol (0,60 g, 3,77 mmol) üç boyunlu balona alınır ve azot atmosferi altında 30 ml kuru DMF ile çözülür. Reaksiyon karışımı K_2CO_3 (1,20 g, 8,70 mmol) ilavesiyle 50 °C'de 3 gün boyunca karıştırılır. Reaksiyon süresince TLC ile kontrol edilir. Oluşan sarı karışım 250 ml buzlu suya dökülür ve süzülür. 100 ml soğuk metanol ile yıkama yapılır ve beyaz renkli katı saf halde elde edilir (Şekil 5.5). Verim: 0,54 gr (%78), E.N. 258 °C.



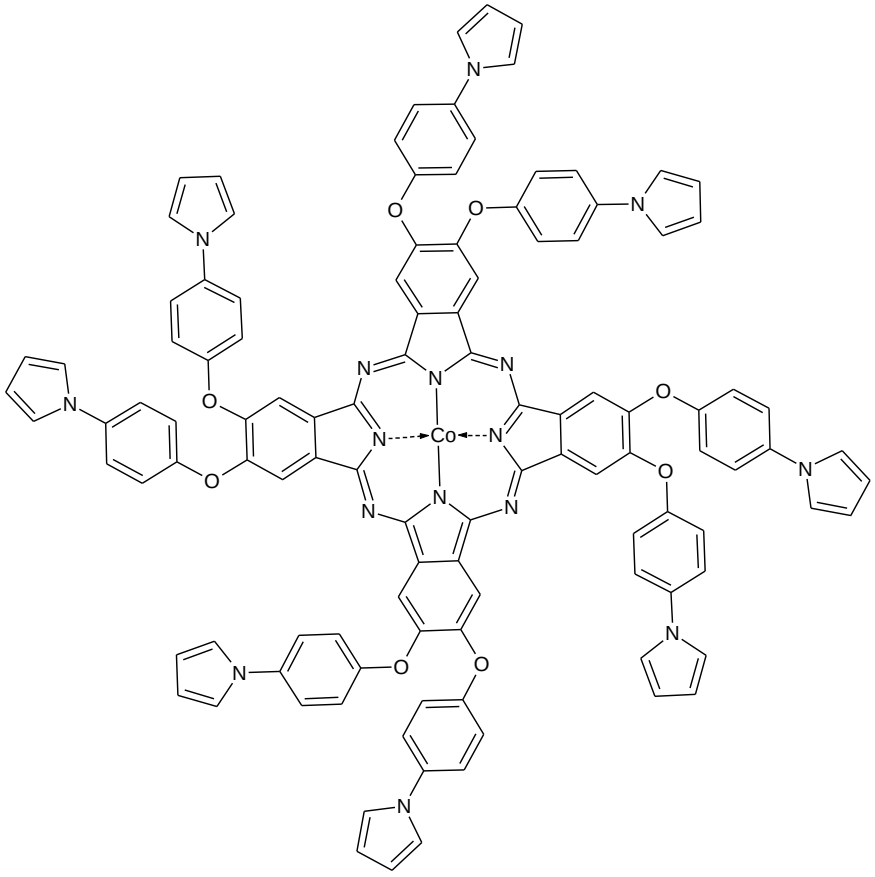
Şekil 5.5: 4,5-Bis[(pirol-1-benzil)fenoksi]ftalonitril sentezi (1).

5.2 Ftalosiyaninlerin Sentezi

5.2.1 4-(Fenilazo)-1-naftoksi grupları içeren simetrik ftalosiyaninler

5.2.1.1 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktak[4-(pirol-1-yl)fenoksi]isftalosiyaninato kobalt (II)

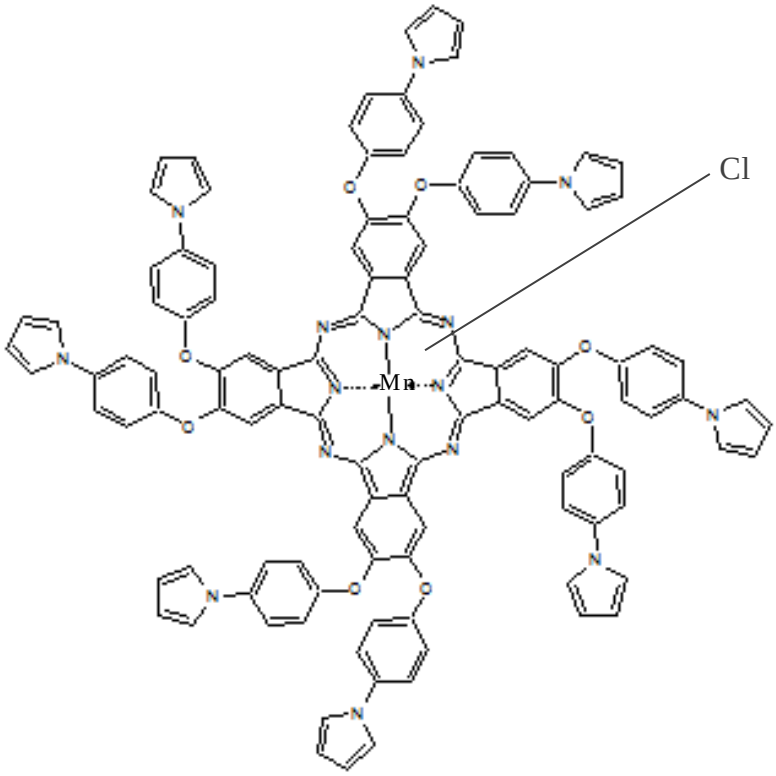
(0,100 g, 0,226 mmol) 1 ve (0,020 g, 0,154 mmol) $CoCl_2$ mikrodalga tüpü içerisine konur. Reaksiyon karışımına 2 ml 2-(dimetilamino)etanol eklenip azot gazı geçirilir. 140 °C' de 10 dakika mikrodalgada reaksiyon gerçekleştirilir. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra soğuk metanol ile muamele edilir ve kurutulur. Elde edilen ürün silikajel kolonda kloroform ile yürütülerek saflaştırılır (Şekil 5.6). Kobalt ftalosiyanin kloroform, diklorometan, THF, DMF ve DMSO da çözünmektedir. Verim: 0,010 g (%10).



Şekil 5.6: 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis [4-(pirol-1-yl)fenoksi] ftalosiyaninato kobalt (II) bileşiği (2).

5.2.1.2 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(pirol-1-yl)fenoksi]ftalosiyaninato Mn klorür (III)

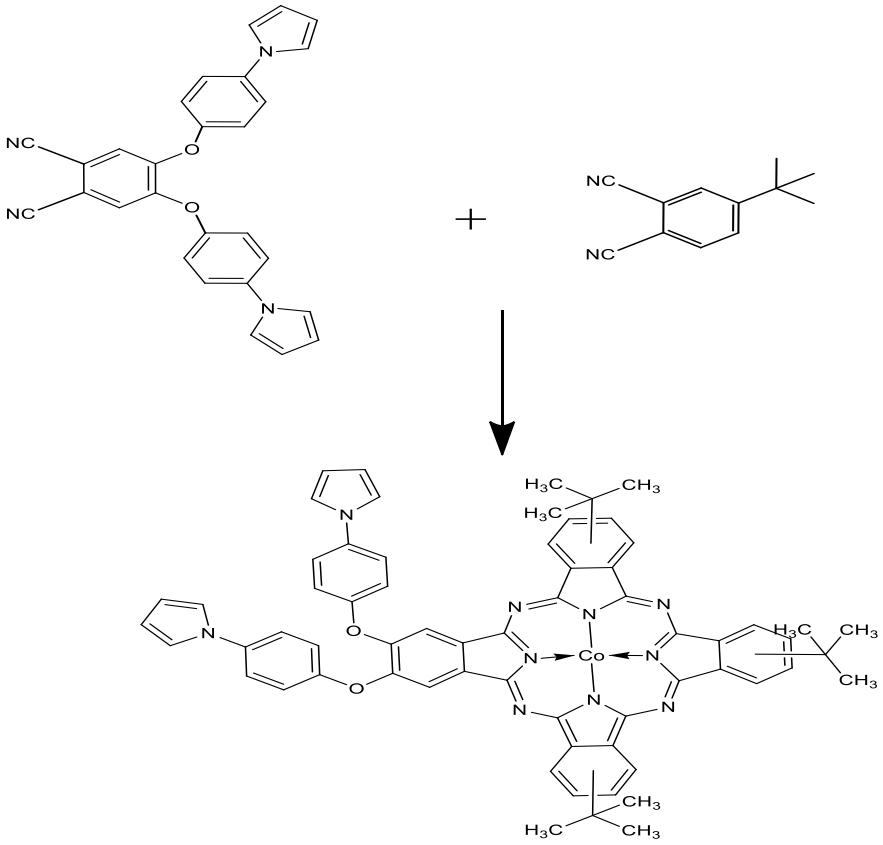
(0,100 g, 0.226 mmol) (1) ve (0,020 g, 0.159 mmol) $MnCl_2$ mikrodalga tüpü içerisine konur. Reaksiyon karışımına 2 ml 2-(dimetilamino)etanol eklenip azot gazı geçirilir. 140 °C' de 10 dakika mikrodalgada reaksiyon gerçekleştirilir. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra su ile muamele edilir ve kurutulur. Elde edilen ürün silikajel kolonda Hegzan: THF (1:1) karışımında ki çözücü ile yürütülerek saflaştırılır (Şekil 5.7). Mangan ftalosiyanin kloroform, THF, DMF ve DMSO da çözünmektedir. Verim: 0,009 g (%10).



Şekil 5.7: 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[4-(pirol-1-yl)fenoksi]ftalosiyaninato Mn klorür (III) (3).

5.2.1.3 9,16,23-tri-tert-butil-2,3-bis [4-(pirol-1-yl)fenoksi]ftalosiyaninato kobalt (II)

4,5-Bis[(pirol-1-benzil) fenoksi]ftalonitril (0,100 g, 0,226 mmol), 4-tert-butilftalonitril (0,124 g, 0,678 mmol) ve (0,030 g, 0,230 mmol) $CoCl_2$ reaksiyon tüpü içerisine konur. Reaksiyon karışımına 2,0 ml 2-(dimetilamino)etanol eklenip azot gazı geçirilir. Yağ banyosunda 145 °C' de 24 saat süre ile reaksiyon gerçekleştirilir. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra saf su ile çöktürülüp, birkaç kez metanol ile muamele edilir ve kurutulur. Elde edilen ürün silikajel kolonda önce metanol ile simetrik ftalosiyanin yürütülür. Daha sonra hegzan:1,4-dioksan (3:1) karışımı ile yürütülerek asimetrik ürün elde edilir (Şekil 5.8). Asimetrik kobalt ftalosiyanin THF, DMF ve DMSO da çözünmektedir. Verim 0,006 g (%4,0).

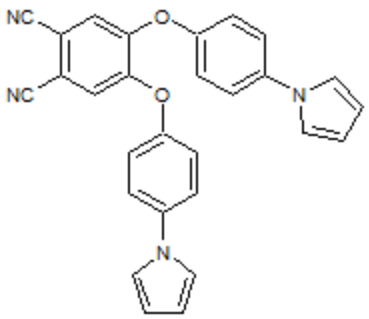


Şekil 5.8: 9,16,23-tri-tert-butil-2,3-bis [4-(pirol-1-yl)fenoksi]ftalosiyaninato kobalt (II) bileşiği (4).

6. SONUÇ VE YORUMLAR

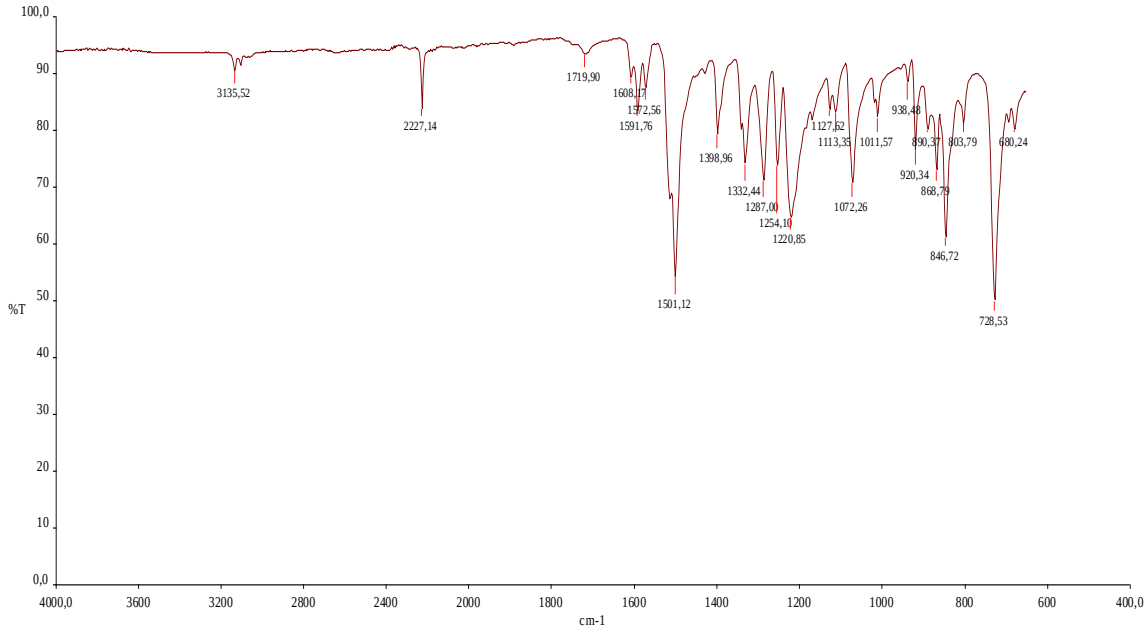
Bu çalışmada, 4-(pirol-1-yl)fenol ve tersiyer butil grupları üzerinde çalışılmıştır. Simetrik kobalt ftalosiyanin ve mangan ftalosiyanin bileşiklerinde periferal konumda 8 adet 4-(pirol-1-yl)fenol grubu bağlanarak okta-sübstitüe ftalosiyanin elde edilmiştir. Diğer yandan, asimetrik kobalt ftalosiyanin çalışmasında ise 3 adet tert-butil grubu periferal olarak bağlanırken 4-(pirol-1-yl)fenol tek bir benzen halkasına 2 adet bağlanmıştır. Bu sentez ürünlerinin spektroskopik olarak karakterizasyonu yapılmıştır.

Bu sentezlerin gerçekleştirilmesi için öncelikle sentezimde ligant görevini alacak yeni bir ftalonitril türevi olan 4,5-Bis[(pirol-1-benzil)fenoksi]ftalonitril (Şekil 6.1) sentezlenmiştir.



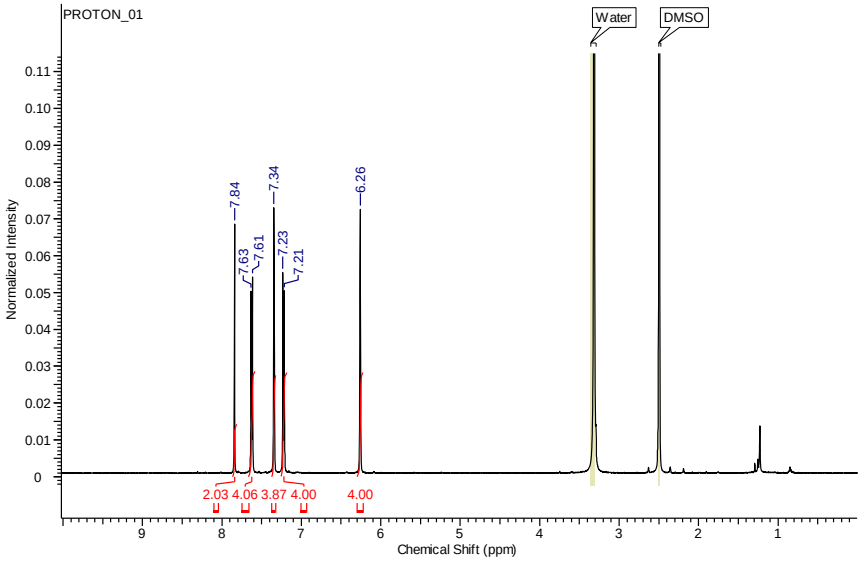
Şekil 6.1: 4,5-Bis[(pirol-1-benzil)fenoksi]ftalonitril.

Sentezlenen dinitril türevinin Sentezlenen ftalonitril türevinin (1) IR sprektumunda C≡N grununa ait gerilme titreşimleri 2227 cm^{-1}'de, aromatik C-H gruplarına ait gerilme titreşimleri 3135 cm^{-1}'de ve C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimleri de 1287 cm^{-1}'de gözlemlenmiştir (Şekil 6.2). Aynı bileşiğin DMSO içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde aromatik protonlar 7,84 ppm'de, diğer aromatik protonlar 7,63-7,23 ppm'de, pirol halkasında ki aromatik protonlar ise 7,34 -6,26 ppm'de gözlemlenmektedir (Şekil 6.3).



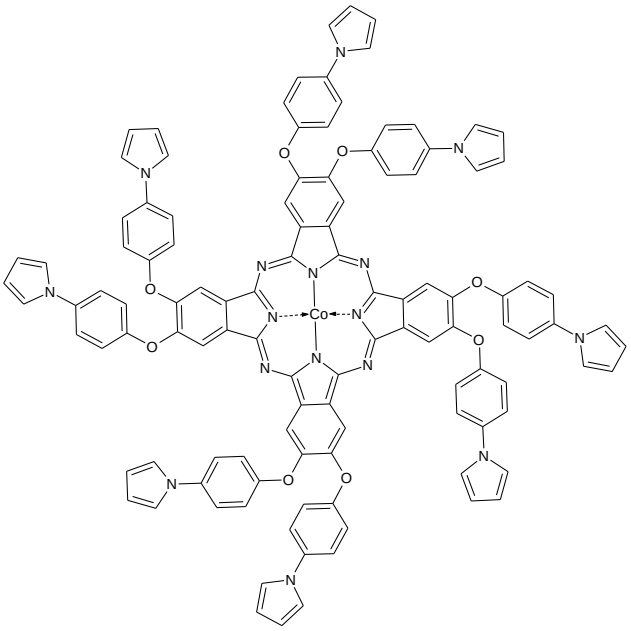
FT-IR ν (cm^{-1}): 3135 (aromatik C–H), 2227 (C≡N), 1572, 1501, 1398, 1287, 1220, 1072, 846, 728.

Şekil 6.2: (1) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



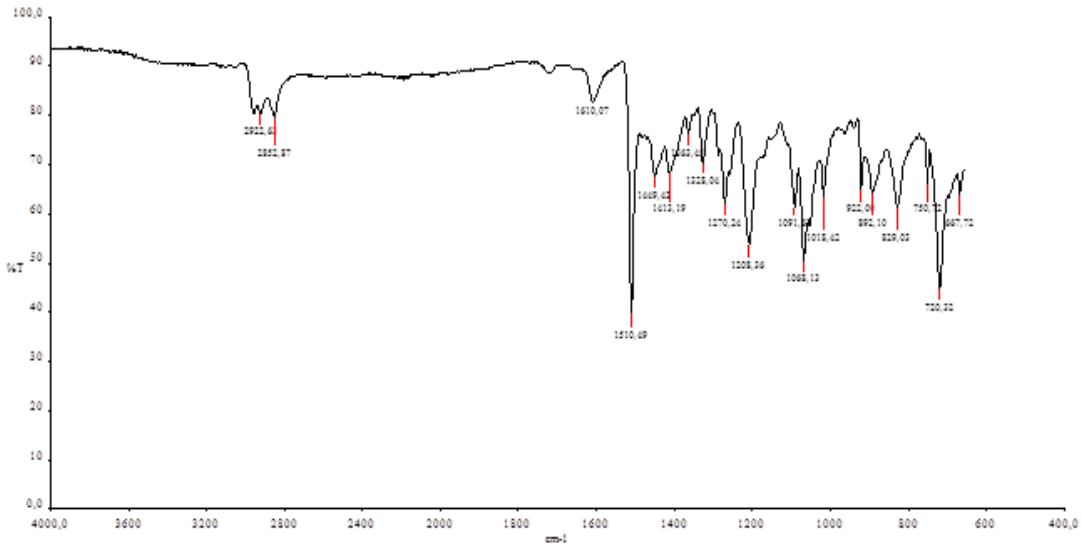
Şekil 6.3 : 4,5-Bis[(pirol-1-benzil)fenoksi]ftalonitril bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu

Çalışmanın ikinci kısmında, sentezlenen ftalonitril (**1**) bileşiğinden simetrik okta sübstitüe kobalt ftalosiyanin (**2**) türevi sentezlenmiştir (Şekil 6.4).



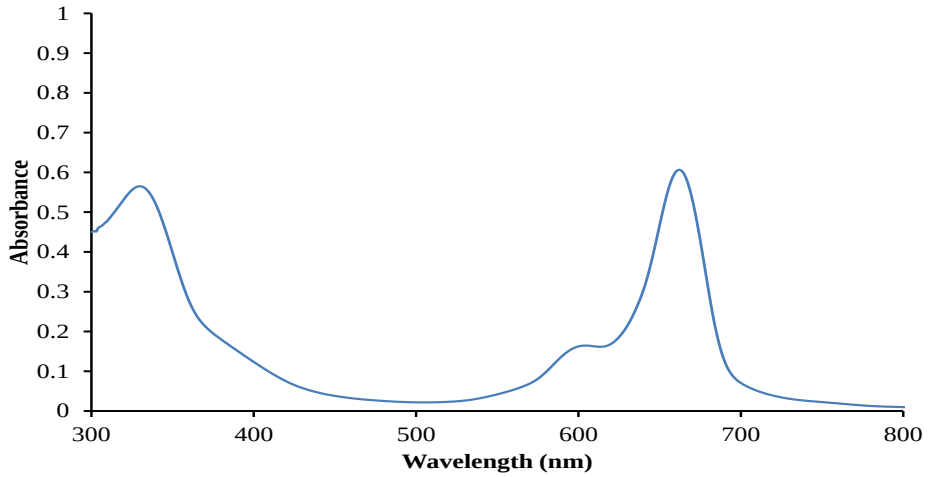
Şekil 6.4: Sentezlenen (2) bileşiği.

Simetrik okta-sübstitüe metalli ftalosiyanin türevi olan (2) bileşiğin IR spektrumunda, 2922 cm^{-1}'de C-H gerilme titreşimleri görülmüştür (Şekil 6.5). UV-vis sptektrumunda, THF içerisinde, B bandı 330 nm 'de görülürken Q bandı 662 nm 'de gözlemlenmiştir (Şekil 6.6). Kütle spektroskopi yöntemiyle karakterizasyonu tamamlanmıştır (Şekil 6.7).



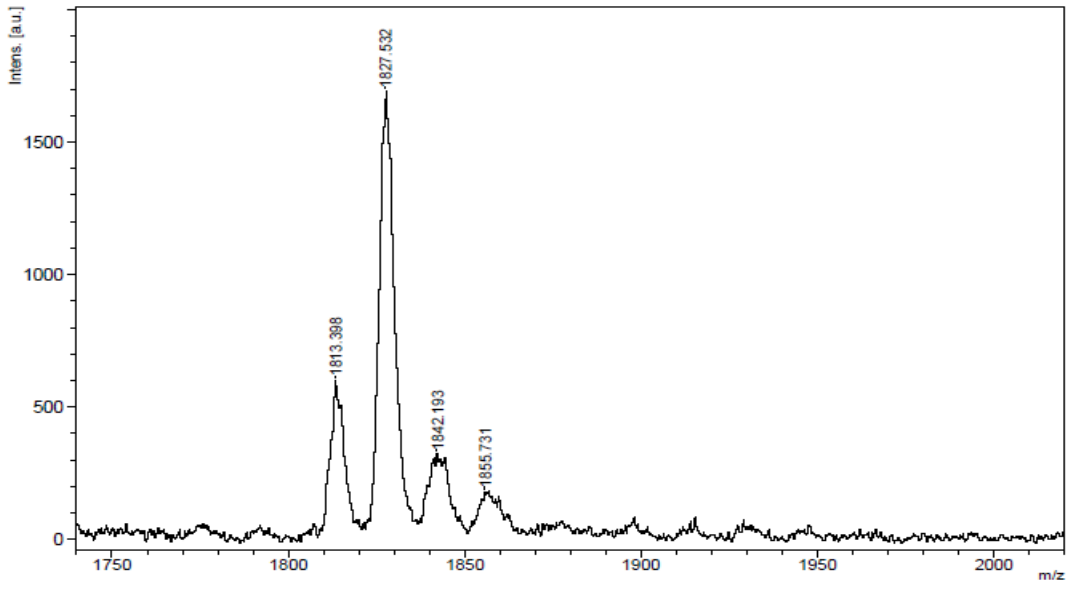
FT-IR ν (cm^{-1}): 2922 (C–H), 1510, 1469, 1412, 1270, 1208, 1068, 829, 720.

Şekil 6.5: (2) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



UV–vis (THF), λmax: 330, 662.

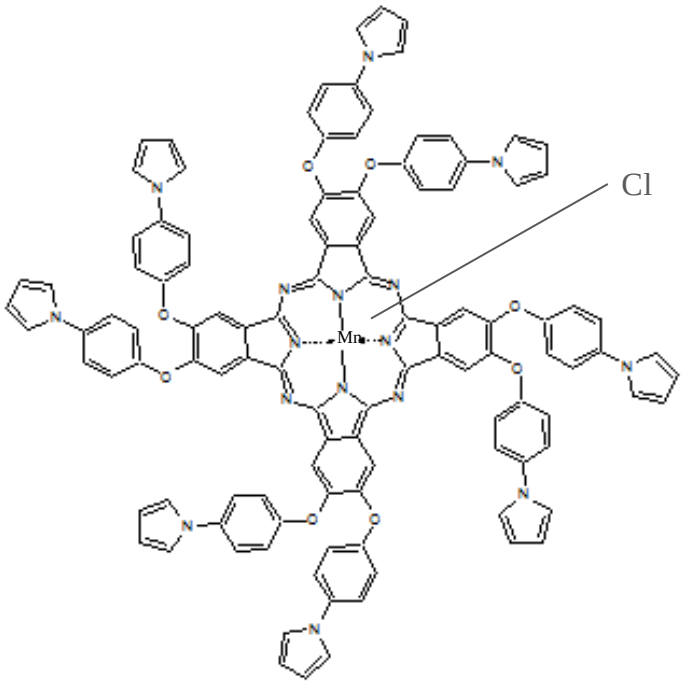
Şekil 6.6: (2) bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



$[M]^+$ 1827,5

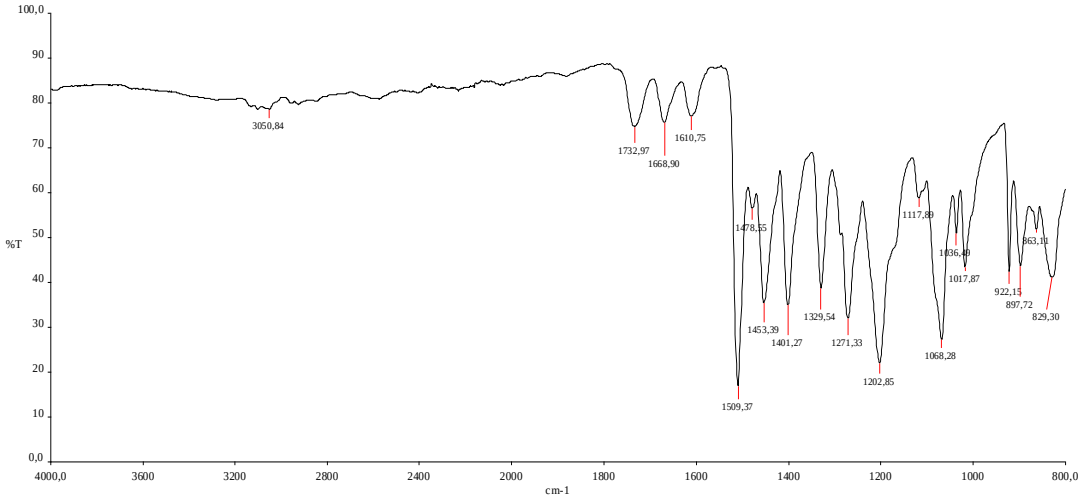
Şekil 6.7: (2) bileşiğinin Kütle spektrumu.

Çalışmanın üçüncü kısmında, sentezlenen ftalonitril (1) bileşiğinden simetrik okta sübstitüe mangan ftalosiyanin türevi sentezlenmiştir. 4,5-Bis[(pirol-1-benzil)fenoksi]ftalonitril ve $MnCl_2$ bileşikleri mikrodalga enerjisine maruz bırakılarak reaksiyon tamamlanır ve saflaştırma işleminden sonra simetrik MnPc (3) elde edilmiştir (Şekil 6.8).



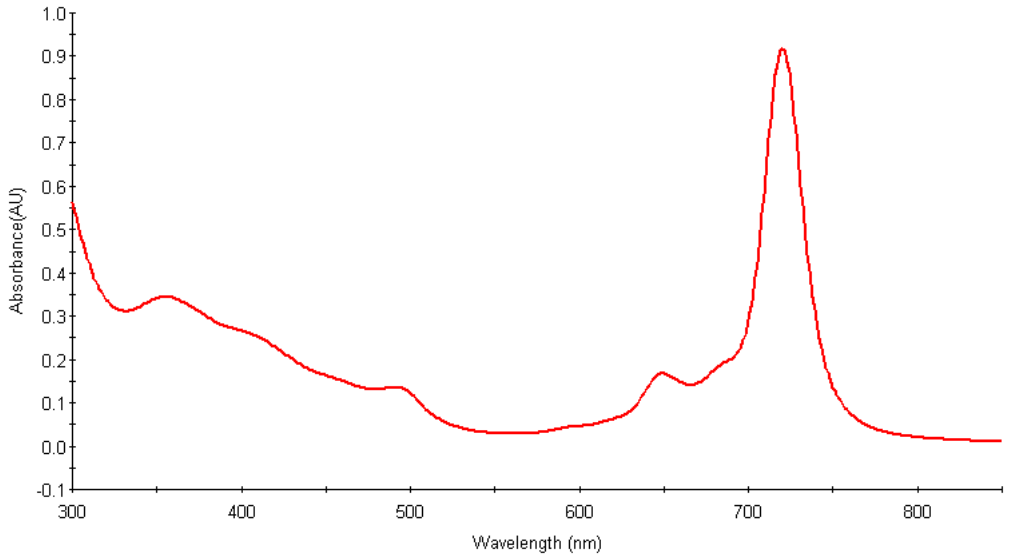
Şekil 6.8: Sentezlenen (3) bileşiği.

Simetrik okta-sübstitüe Mn ftalosiyanin (3) bileşiğin IR spektrumunda, 3050 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme titreşimleri görülmüştür (Şekil 6.9). UV-vis sptektrumunda, THF içerisinde, B bandı 352 nm 'de görülürken Q bandı 720 nm 'de gözlemlenmiştir Ayrıca, Mn metalinin +2'den +3'e yükseltgendiğini kanıtlayan 495 nm civarında bir bant gözlemlenmiştir (Şekil 6.10). Kütle spektroskopi yöntemiyle karakterizasyonu tamamlanmıştır (Şekil 6.11).



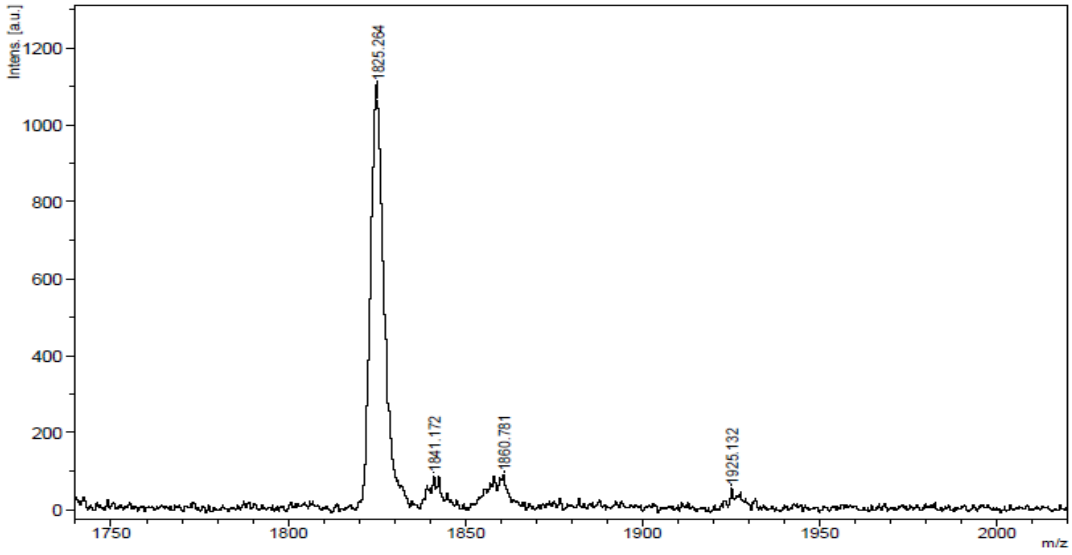
FT-IR ν (cm^{-1}): 3050 (C–H), 1509, 1453, 1401, 1271, 1202, 1068, 829

Şekil 6.9: (3) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



UV–vis (THF), λmax: 352, 495, 720.

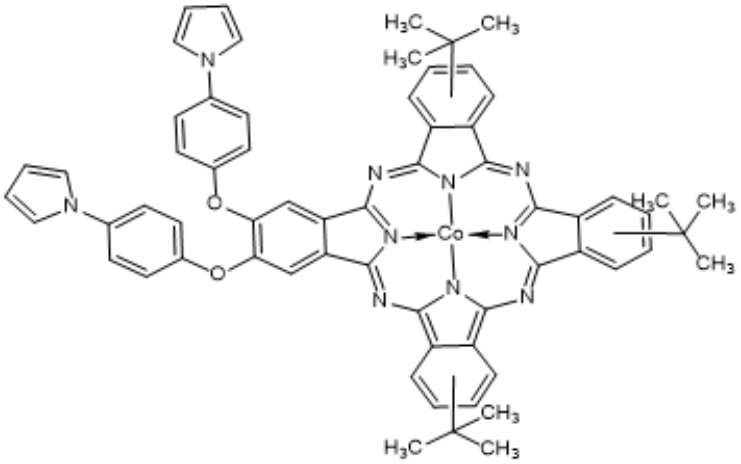
Şekil 6.10: (3) bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



$[M\text{-}Cl]^+$ 1824,8; $[M]^+$ 1860,3

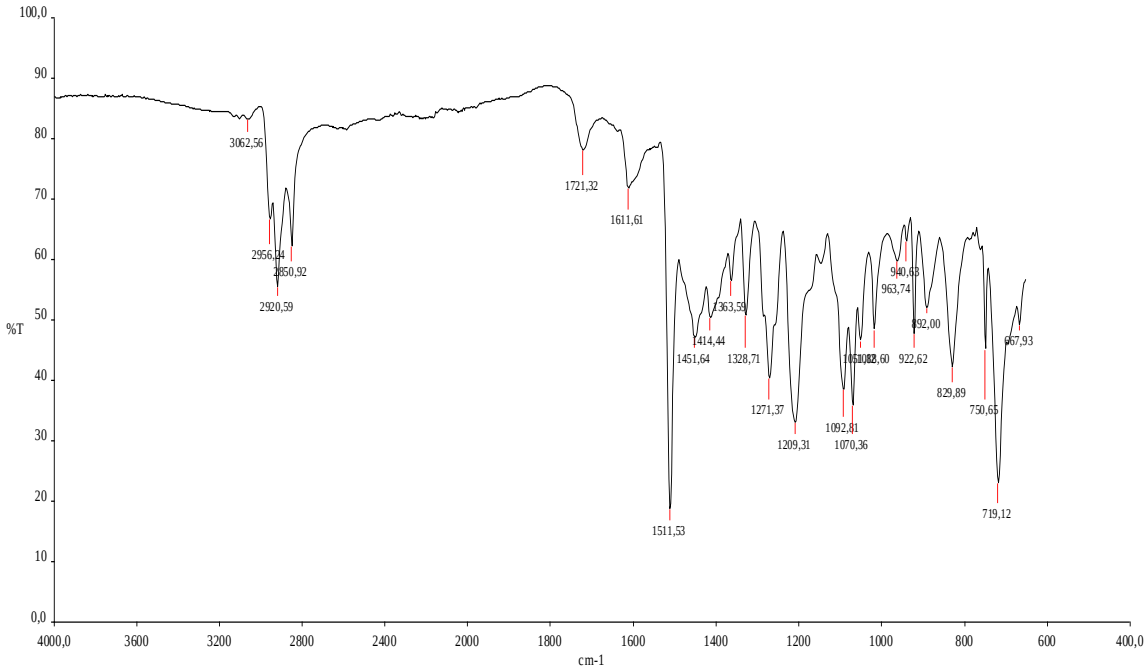
Şekil 6.11: (3) bileşiğinin Kütle spektrumu.

Çalışmanın son kısmında ise, asimetrik kobalt ftalosiyanin türevi olan 9,16,23-tri-tert-butil-2,3-bis [4-(pirol-1-yl)fenoksi]ftalosiyaninato kobalt (II) bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 6.12). Bu sentez aşamasında başlangıç maddeleri olarak 4,5-Bis[(pirol-1-benzil) fenoksi]ftalonitril): 4-tert-butilftalonitril (1:3) bileşiklerinden 3:1 oranı kullanılarak istatiksel kondenzasyon yöntemi ile ftalosiyanin sentezi amaçlanmıştır.



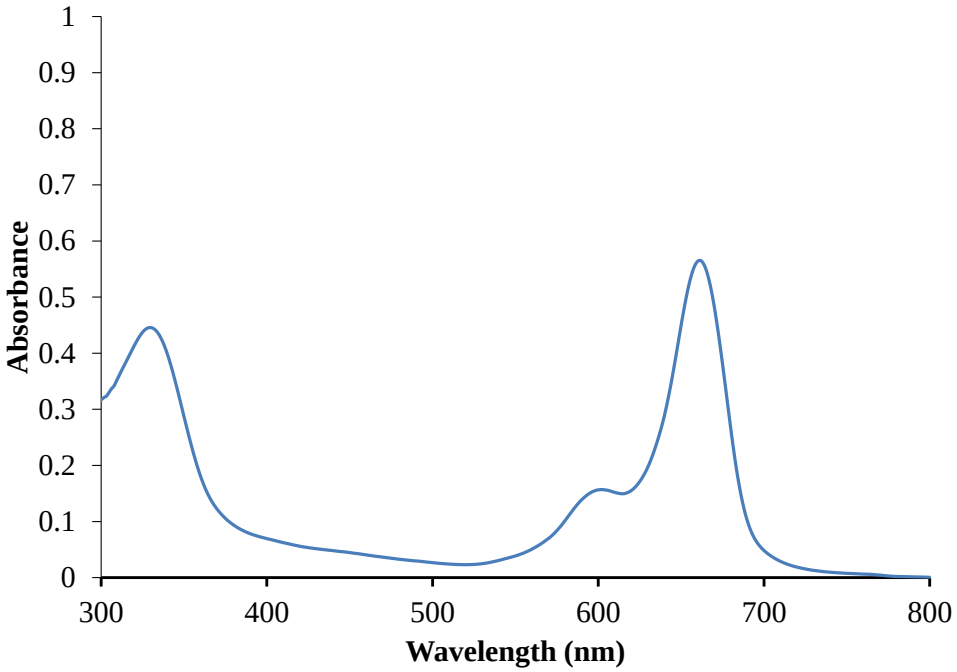
Şekil 6.12: Sentezlenen (4) bileşiği.

Bu asimetrik ftalosiyanin bileşiğinin IR spektrumunda, 3062 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme titreşimleri ve 2956-2850 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilme titreşimleri gözlemlenmektedir (Şekil 6.13). UV-vis spektrumunda, THF içerisinde, B bandı 330 nm'de iken Q bandı 662 nm'de gözlemlenmiştir (Şekil 6.14). Kütle spektroskopi yöntemiyle karakterizasyonu tamamlanmıştır (Şekil 6.15).



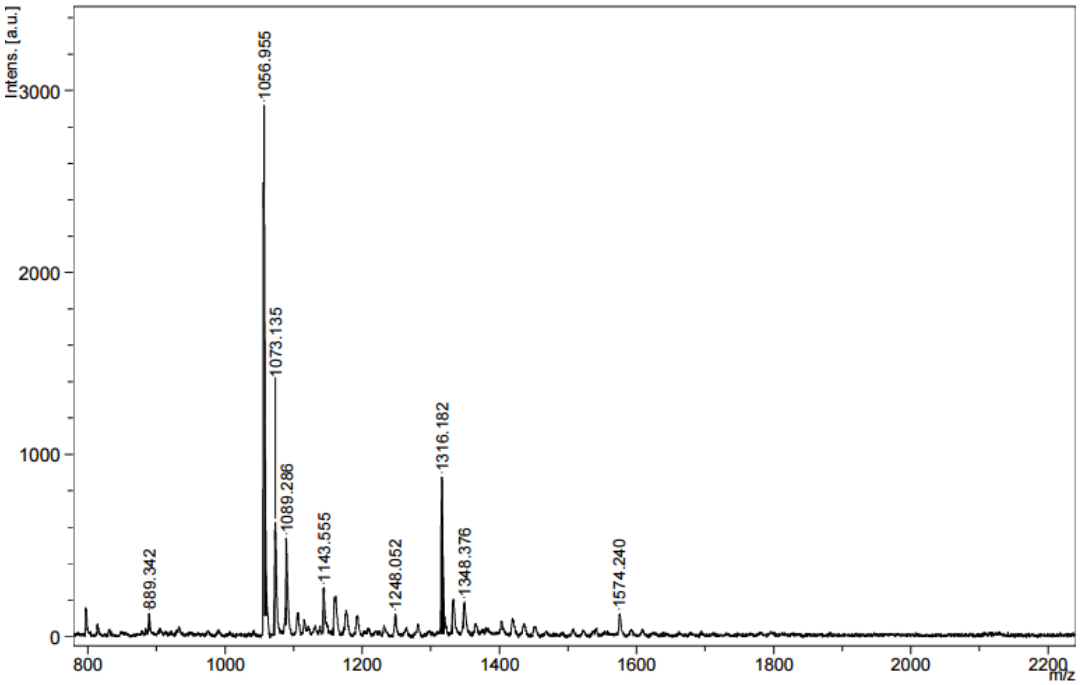
FT-IR ν (cm^{-1}): 3062, 2956-2850 (alifatik CH), 1511, 1451, 1271, 1209, 1092, 1070, 829, 750, 719.

Şekil 6.13: (4) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



UV-vis (THF): λ_{max} / nm: 330, 662.

Şekil 6.14: (4) bileşiğinin UV-vis spektrumu.



$[M]^+$ 1056,9

Şekil 6.15: (4) bileşiğinin Kütle spektrumu.

KAYNAKLAR

[1] **Casstevens, M.K., Samoc, M,. Pfleger, J. and Prasad, P.N.,** 1990. Dynamics of third-order nonlinear optical processes in Langmuir-Blodgett and evaporated films of phtalocyanines, *J. Chem. Phy*., **92(3),** 2019-2024.

[2] **Simon, J.,Bassoul, P. and Norvez, S.,** 1989. Molecular Materials. 3. Towards Optoelectronics Finalities, *New J. Chem.*, 13, 13-15.

[3] **Van der Pol, J.F., Neeleman, E., Zwikker, J.W., Nolte, R.J.M., Drenth, W., Aerts, J., Visser, R and Picken, S.J.,** 1989. Homologous series of liquid-crystalline metal free and copper octa n-alkoxphthalocyanines, *Liqid Crystals,* **1989(6);** 577-592.

[4] **Simon, J. and Sirlin, C.,** 1989. Mesomorphic molecular materials for electronics, opto-electronics, iono-electronics: Octaalkyl phthalocyanine derivatives, *Appl. Chem*., **1989(61),** 1625-1629.

[5] **Engel, M.K., Bassoul, P., Bosio, L., Lehmann, H., Hanack, M. and Simon, J.,** 1993. Mesomorphic Molecular Materials. Influence of Chain Length on the Properties of Octa-alkyl substituted Phthalocyanines, *Liquid Crystals,* **1993(15),** 709-711.

[6] **Lehn, J.M., Rees, C.W**., 1985. Molecular Semiconductors, Springer, Berlin.

[7] **Gregory, P.,** 1991. High Technology Applications of Organic Colorants, **Plenum, New York.**

[8] **Wöhrle, D., Shopova, M., Müller, S., Milev, A.D., Mantareva, V.N. and Krastev, K.K.,** 1993. Liposome-delivered Zn(II)-2,3-Naphthalocyanines as Potential sensitizers for PDT: Synthesis, Photochemical, Pharmacokinetic and Phototherapeutic Studies, J. *Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **21**, 155-165.

[9] **Schlettwein, D., Kaneko, M., Yamada, A.,Wöhrle, D. and Jaeger, N.I.** 1991. Light-Induced Dioxygen Reduction at Thin Film Electrodes of Various Porphyrins, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1745-1755.

[10] **Wöhrle, D. and Meissner, D.** 1991. Organic Solar Cells, Adv. Mater., **3**, 129-138.

[11] **Law, K.-Y.** 1993. Organic Photoconductive Materials: Recent Trends and Developments, *Chem. Rev*., **93**, 449-486.

[12] **Battenberg, A., Breidt, V.F. and Vahrenkamp, H**. 1996. Synthesis and Test of organometallic maerials as sensitive layers on quartz microbalance devices, *Sensors and Actuators B: Chem.,* **30(1),** 29-34.

[13] **Collins, R. A. and Mohamed, K. A.,** 1988. Gas sensitivity of some metal phthalocyanines, *J. Phys.* D, **21**, 154-161.

[14] **Geyer, M., Plenzing, F., Rauschnabel, J., Hanack, M., del Rey, B., Sastre, A. And Torres, T.,** 1996. Subphthalocyanines: Preparation, Reactivity and Physical Properties, *Synthesis*, **1996(9),** 1139-1152.

[15] **Day, V.W., Marks, T.J. and Wachter, W.A.,** 1975. Large Metal Ion-Centered Template Reactions. A Uranyl Complex of Cyclopentakis(2-iminoisoindoline), J. Am. Chem. Soc.,**97(16),** 4519-4527.

[16] **Marks, T.J. and Stojakovic, D.R**., 1977. Large Metal Ion-Centered Template Reactions. Chemical and Spectral Studies of the"Superphthalocyanine" Dicyclopentakis(1- iminoisoindolinato)uranium(VI) and Its Derivatives, *J. Am. Chem. Soc*., **100(6),** 1695-1705.

[17] **Koçak, M.,** 2000. Double-decker lutetium(III) diphthalocyanine with eigth crown ether substituents, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4.** 742-744.

[18] **Negrimovski, V.M., Derkacheva, V.M., Kaliya, O.L., and Luk'yanets, E.A.,** 1991. Phtahalocyanines and Related Compolids. XXXII. Synthesis and Some Properties of Tetra and Octa-Nitro-Substituted Phthalocyanines, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.),* **61** , 419-428.

[19] **Derkacheva, V.M. and Luk'yanets, E.A.,** 1980. Phthalocyanines and Related Compolinds. XVIII. Phenoxy-and(Phenylthio)-Substituted Phthalocyanines, *J. Gen. Chem. USSR(Engl. Transl.),* **50**, 1874-1878.

[20] **Burghard, M., Schmelzer, M., Roth, S., Haisch, P. and Hanack, M.,** 1994. Langmuir Blodgett Film Formation of a Series of Peripherally Octasubstituted Metallo Phthalocyanines, *Langmuir*, **10**, 4265-4269.

[21] **George, R. D., Snow, A. W.** (1995). Synthesıs of 3-nıtrophthalonıtrıle and tetra-alpha-substıtuted phthalocyanınes, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **32**, 2, 495-498.

[22] **Nicolet, B. H., Bender, J. A.(**1941). 3-nitrophthalic anhydride, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 1, **410**.

[23] **Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S., Osa, T.** (1990). New route to unsymmetrıcal phthalocyanıne analogs by the use of structurally dıstorted subphthalocyanınes, *Journal of the American Chemical Society*, ***112,*** 26, 9640-9641.

[24] **Leznoff, C. C., Hall, T. W.** (1982). The synthesıs of a soluble, unsymmetrıcal phthalocyanıne on a polymer support, *Tetrahedron Letters*, ***23,*** 30, 3023-3026.

[25] **Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Laberge, L., Rousell, J.** (1986). The use of mıcrowave-ovens for rapıd organıc-synthesıs, *Tetrahedron Letters*, ***27,*** 3, 279-282.

[26] **Valencia, C. U., Lemp, E., Zanocco, A. L.** (2003). Quantum yields of singlet molecular oxygen, O-2((1)Delta(g)), produced by antimalaric drugs in organic solvents, *Journal of the Chilean Chemical Society*, ***48,*** 4, 17-21.

[27] **Burczyk, A., Loupy, A., Bogdal, D., Petit, A.** (2005). Improvement in the synthesis of metallophthalocyanines using microwave irradiation, *Tetrahedron*, ***61,*** 1, 179-188.

[28] **Topal, T.**(2008).*Mikrodalga Enerjisi ile Yeni Ftalosiyaninlerin Sentezi*,Yüksek Lisans Tezi, G.Y.T.E.Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

[29] **Tau, P., Nyokong, T.** (2006). Synthesis, electrochemical and photophysical properties of phthalocyaninato oxotitanium(IV) complexes tetra-substituted at the alpha and beta positions with arylthio groups, *Dalton Transactions*, 37, 4482-4490.

[30] **Kalkan, A.** 2003. *Yeni bir Ftalosiyanin Porfirazin Hibrit Bileşiğinin Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[31] **Tau, P., Nyokong, T.** (2006). Synthesis, electrochemical and photophysical properties of phthalocyaninato oxotitanium(IV) complexes tetra-substituted at the alpha and beta positions with arylthio groups, *Dalton Transactions*, 37, 4482-4490.

[32] **Huang, T. H., Rieckhoff, K. E., Voigt, E. M.** (1982). Shpolskıı effect and vıbronıc spectra of the phthalocyanınes, *Journal of Chemical Physics, **77,*** 7, 3424-3441.

[33] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R.**, (1988). Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Protonated Forms of Lutetium diphthalocyanines, *Inorganic Chemistry*, **27**, 1287-1291.

[34] **Maiman, T.H.,** (1960). Sitımulated Optical Radiation in Ruby, *Nature*, **187**, 493-494.

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

[36] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R.** (1988). Synthesıs, structure, and spectroscopıc propertıes of the reduced and reduced protonated forms of lutetıum dıphthalocyanıne, *Inorganic Chemistry*, ***27,*** 7, 1287-1291.

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

[38] **Durmuş M., T.Nyokong,** (2007). Photochemical&Photobiological Science, **6**, 659-668

[39] **Niedre M., Petterson M. S. ve Wilson B. C.,** (2002).Photochemistry and Photobiology,; **75**,: 382.

[40] **Korinek M., Dedic R., Svaboda A., Hala J.,** (2004). *Journal of Fluoresence*, 14:71.

[41] **Rodriques N., Obirai, J., Nyokong, T., Bedioui, F.** 2005. "Electropolymerized Pyrrole-Substituted Manganese Phthalocyanine Films for the Electroassisted Biomimetic Catalytic Reduction of Molecular Oxygen", Electroanalysis, **17**, 186–190.

[42] **Sehlotho N., Nyokong, T.** 2006. "Effects of ring substituents on electrocatalytic activity of manganese phthalocyanines towards the reduction of molecular oxygen", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **595**, 161–167.

[43] **Wöhrle, D., Hild, O., Trombach, N., Benters, R., Schnurpfeil, G., Suvorova, O.** 2002. "Conjugated Polymeric Phthalocyanines by Poly-cyclotetramerization and Electropolymerization", *Macromolecular Symposia*, **186**, 99–104.

[44] **Trombach, N., Hild, O., Schlettwein D., Wöhrle, D.** 2002. "Synthesis and electropolymerisation of pyrrol-1-yl substituted phthalocyanines", *Journal of Materials Chemistry*, **12**, 879–885.

[45] **Obirai, J., Rodrigues, N. P., Bedioui F., Nyokong, T.** 2003. "Synthesis, spectral and electrochemical properties of a new family of pyrrole substituted cobalt, iron, manganese, nickel and zinc phthalocyanine complexes", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **7**, 508-520.

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

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Nazan ÇANKAYA

Doğum Yeri ve Tarihi : Tekirdağ, 30.09.1985

E-posta : nazancavus@yahoo.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2010, Boğaziçi Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği Bölümü.
- **Yükseklisans** : 2016, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilim Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Bilümü.

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Embil İlaç- Kalite Kontrol Analist (2011-2013)
- Pharmactive İlaç- Arge Uzman Yardımcısı (2013-2014)