İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HACİMLİ GRUPLARLA SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİN KOMPLEKSLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ilgın NAR

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN

OCAK 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HACİMLİ GRUPLARLA SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİN KOMPLEKSLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ilgın NAR
(509081249)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Aralık 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 26 Ocak 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Makbule Burkut KOÇAK (İTÜ)
Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK (GYTE)

OCAK 2011

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bana yol gösteren, her türlü konuda bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN' a,

Değerli hocamlarım Prof. Dr. Ahmet GÜL, Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK, Prof. Dr. Ali CİHAN, Prof. Dr. Zehra Altuntaş BAYIR, Doç. Dr. Hatice DİNÇER, Yrd. Doç. Dr. Özgül SAĞLAM, Yrd. Doç. Dr. Şebnem SESALAN ve Yrd. Doç. Dr. Ayfer KALKAN BURAT' a,

Çalışmalarım sırasında bana her konuda destek ve yardımcı olan değerli çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. Dr. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Dr. İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Dr. Rabia KOBAK, Araş. Gör. Dr. Yasin ARSLANOĞLU, Araş. Gör. Dr. Yasemin AKKURT, Araş. Gör. Hande R. PEKBELGİN KARAOĞLU, Araş. Gör. Dr. Mert SEVİM, Araş. Gör. Şennur ÖZÇELİK, Araş. Gör. Armağan ATSAY ve Uzman Dr. Barbaros AKKURT'a,

Her türlü yardımları için arkadaşlarım Araş. Gör. Ufuk Saim GÜNAY, Kerem KAYA, Ebru ÖZKAN ve Fatma HAMURCU'ya,

Ve aileme,

Teşekkür ederim.

Aralık 2010

Ilgın Nar

(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
2. TEORİK KISIM **3**
2.1 Makrosiklik Bileşiklere Giriş 3
2.2 Makrosiklik Bileşik Olarak Tetrapirol Türevleri 3
2.3 Ftalosiyaninler 4
2.3.1 Ftalosiyaninlerin yapısı 5
2.3.2 Ftalosiyaninlerin adlandırılması 7
2.3.3 Ftalosiyaninlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri 8
2.3.4 Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü 10
2.3.5 Ftalosiyaninlerin karakterizasyonu 10
2.3.6 Ftalosiyaninlerin kullanım alanları 13
2.3.6.1 Pigment ve boyar madde 13
2.3.6.2 Katalizör 14
2.3.6.3 Yazıcı mürekkepleri 15
2.3.6.4 Elektrokromik görüntüleme 16
2.3.6.5 Fotodinamik terapi 17
2.3.6.6 Nonlineer optik cihazlar 19
2.4 Ftalosiyaninlerin Sentezi 20
2.4.1 Sübstitüe olmamış ftalosiyanin sentezi 20
2.4.1.1 Metalsiz ftalosiyanin sentezi (H_2Pc) 20
2.4.1.2 Metal içeren ftalosiyanin sentezi 21
2.4.1.3 Sandviç ftalosiyanin (MPc_2) sentezi 22
2.4.2 Sübstitüe edilmiş ftalosiyaninlerin sentezi 22
2.4.2.1 Benzo-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi 22
2.4.2.2 Tetrasübstitüe ftalosiyaninler 22
2.4.2.3 Oktasübstitüe ftalosiyaninler 23
2.5 Tetrapirol Türevlerinde Flor Sübstitüsyonu 23
2.5.1 Tetrakis(pentaflorobenziloksi) sübstitüe ftalosiyaninler 23
2.5.2 Alkil ve perfloroalkil zincirleri içeren ftalosiyanin bileşikleri 24
2.5.3 Tetrakis(triflorometilfenoksi) sübstitüe ftalosiyaninler 25
2.5.4 Fotodinamik uygulamalara yönelik florlanmış porfirinler 25
2.5.5 Florlu gruplar taşıyan dendrimerik porfirinler 26
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI **29**
4. DENEYSEL KISIM **31**

4.1 Kullanılan Maddeler 31
4.2 Kullanılan Cihazlar 31
4.3 Sentezler 31
4.3.1 4-Nitro ftalimid sentezi 31
4.3.2 4-Nitro ftalamid sentezi 32
4.3.3 4-Nitro ftalonitril sentezi 32
4.3.4 4-(2',3',4',5',6'-Pentaflorobenziloksi)benzil alkol sentezi 33
4.3.5 4-[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril sentezi 33
4.3.6 [4-(4-Dodesiltiyo-2,3,5,6-tetraflorobenziloksi)benziloksi] ftalonitril (1) sentezi 34
4.3.7 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[4-(4-dodesiltiyo-2,3,5,6-tetraflorobenziloksi) benziloksi]çinko(II) ftalosiyanin (2) sentezi 35
4.3.8 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[4-(4-dodesiltiyo-2,3,5,6-tetraflorobenziloksi) benziloksi]kobalt(II) ftalosiyanin (3) sentezi 36
4.3.9 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[4-(4-dodesiltiyo-2,3,5,6-tetraflorobenziloksi) benziloksi]nikel(II) ftalosiyanin (4) sentezi 37
5. SONUÇ VE TARTIŞMA 39
KAYNAKLAR 45

KISALTMALAR

Pc	: Ftalosiyanin
MPc	: Metalli ftalosiyanin
H_2Pc	: Metalsiz ftalosiyanin
Li_2Pc	: Lityum ftalosiyanin
SubPc	: Subftalosiyanin
DMF	: N,N-Dimetilformamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
HOMO	: En yüksek dolu molekül orbital
LUMO	: En düşük boş molekül orbital
FT-IR	: Fourier transform infra-red
^{1}H NMR	: Hidrojen nükleer manyetik rezonans
^{19}F NMR	: Flor nükleer manyetik rezonans
^{13}C NMR	: Karbon nükleer manyetik rezonans
PDT	: Foto dinamik terapi
THF	: Tetrahidrofuran
UV-vis	: Ultraviyole-görünür
MLCT	: Metalden liganda yük geçisi
LMCT	: Ligandan metale yük geçisi
MALDI-TOF	: Matris-destekli lazer desorpsiyon iyonizasyonu

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

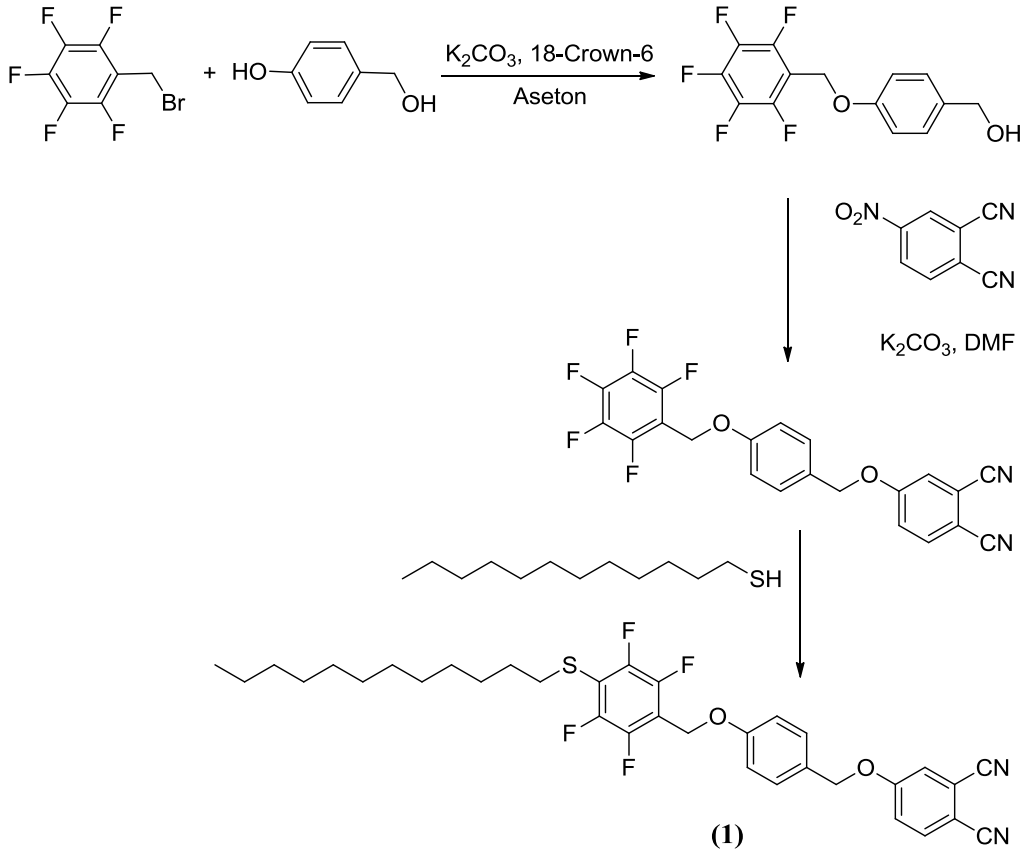
Şekil 2.1 : Tetrapirol türevleri. 3
Şekil 2.2 : Metalsiz ve metalli ftalosiyaninler..... 5
Şekil 2.3 : Ftalosiyaninlerde merkez atomu olarak kullanılabilen elementler. 6
Şekil 2.4 : Subftalosiyanin ve süperftalosiyaninlerin yapısı. 7
Şekil 2.5 : Ftalosiyaninlerin özel konumları. 7
Şekil 2.6 : Ftalosiyaninlerin adlandırılmasındaki parametreler. 8
Şekil 2.7 : Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı. 8
Şekil 2.8 : α-MPc ve β-MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi. 9
Şekil 2.9 : MPc' lerin enerji diyagramı. 11
Şekil 2.10 : Metalli ve metalsiz Pc' lerin UV absorpsiyon pikleri. 12
Şekil 2.11 : Katalitik uygulamalara yönelik perfloroalkil grupları taşıyan metalli ftalosiyaninler. 15
Şekil 2.12 : Kodak firması'nın alüminyum ftalosiyanin içeren yazıcı mürekkepleri.16
Şekil 2.13 : Elektrokromik cihazın şematik gösterimi. 16
Şekil 2.14 : Lutesyum ftalosiyaninde elektrokromik dönüşümler. 16
Şekil 2.15 : Çinko tetrakarboksioktafloro ftalosiyanin (ZnC_4F_8Pc).....18
Şekil 2.16 : Dodekaflorlanmış ftalosiyaninler. 18
Şekil 2.17 : NLO incelemelerinde kullanılan hekzadekafloroftalosiyaninler. 19
Şekil 2.18 : Ftalonitrilden metalsiz Pc sentezi. 21
Şekil 2.19 : Metalli ftalosiyanin sentezi. 21
Şekil 2.20 : Pentaflorobenziloksi sübstitüe ftalosiyaninlerin elde ediliş şeması.....24
Şekil 2.21 : Alkil ve perfloroalkil zincirleri içeren ftalosiyanin bileşikleri. 24
Şekil 2.22 : Triflorometilfenoksi sübstitüe ftalosiyanin bileşikleri. 25
Şekil 2.23 : Yüksek derecede florlanmış dendrimerik porfirin türevleri. 26
Şekil 5.1 : 1 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....41
Şekil 5.2 : 1 Bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu 41
Şekil 5.3 : 1 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu 42
Şekil 5.4 : 2, 3 ve 4 Bileşiğinin UV-Vis spektrumları 44
Şekil A.1 : 1 Bileşiğinin FT-IR spektrumu. 51
Şekil A.2 : 1 Bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu. 51
Şekil A.3 : 1 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu. 52
Şekil A.4 : 1 Bileşiğinin ^{19}F NMR spektrumu. 52
Şekil A.5 : 2 Bileşiğinin FT-IR spektrumu. 53
Şekil A.6 : 2 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu. 53
Şekil A.7 : 3 Bileşiğinin FT-IR spektrumu. 54
Şekil A.8 : 4 Bileşiğinin FT-IR spektrumu. 54
Şekil A.9 : 4 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu. 55
Şekil A.10 : 4 Bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu. 55
Şekil A.11 : 2,**3** ve **4** Bileşiklerinin UV-Vis spektrumları. 56

HACİMLİ GRUPLARLA SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİN KOMPLEKSLERİ

ÖZET

Ftalosiyaninler 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π-elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik yapılardır. Şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ bantları ile beraber düzlemsel heteroaromatik π-konjuge sisteminden dolayı genellikle mavi-yeşil renktedirler. Bu nedenle boya ve pigment olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ayrıca endüstriden (katalizörler, fotoiletkenler) tıbba (fotodinamik terapi, PDT) pek çok farklı uygulamaya sahiptirler. Ftalosiyaninlerin pek çok uygulamaları, onların karakteristik π-konjugasyonlarından kaynaklanmaktadır. Bu yüzden ftalosiyaninler, olağanüstü optik ve elektriksel davranışlar gösteren kimyasal ve termal olarak dayanıklı bileşiklerdir. Ftalosiyaninlerin uygulama alanlarındaki spesifiklik, Pc halkasının modifikasyonu ile, merkezdeki metalin veya ligandların değiştirilmesi ile arttırılabilmektedir.

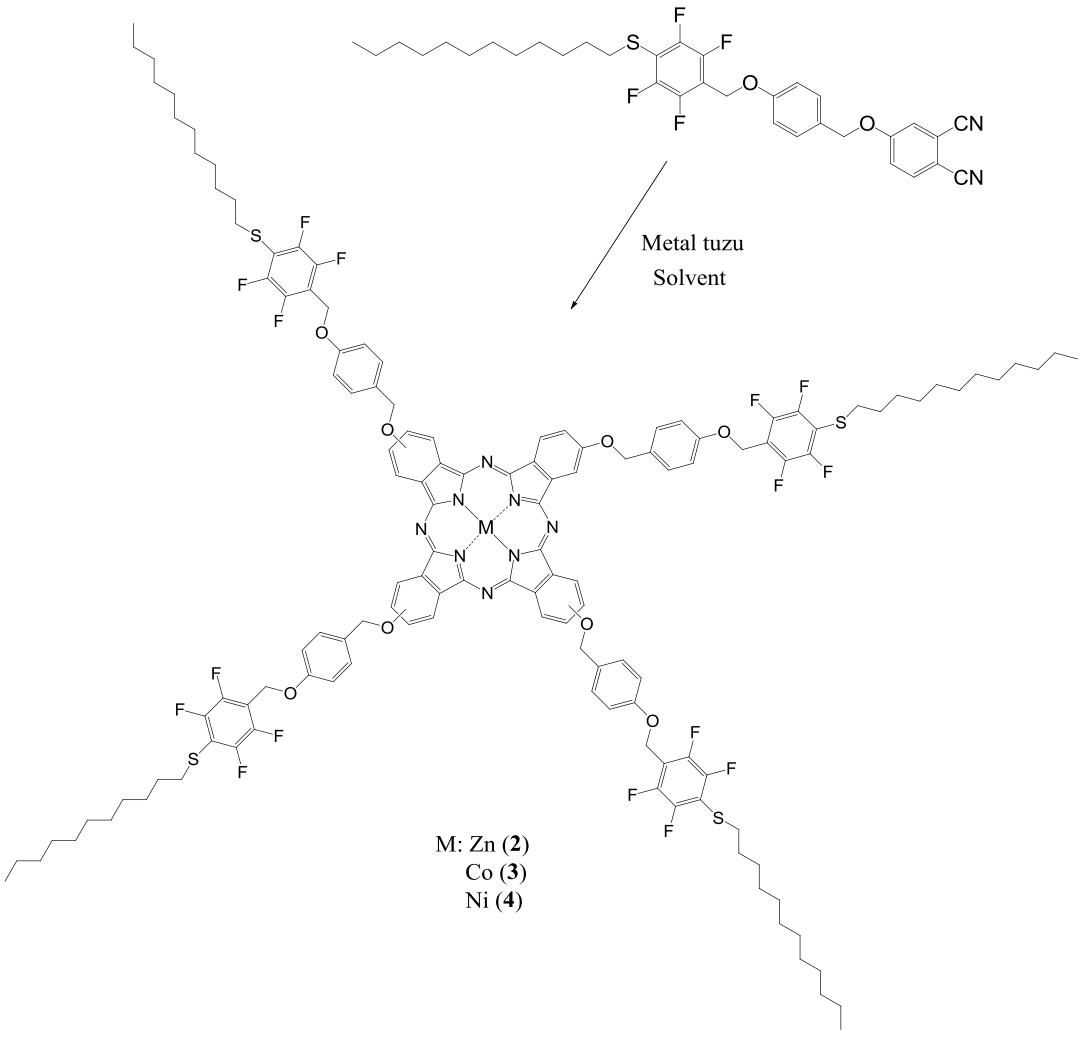
Makrosiklik halkada florlu grupların varlığı katalitik aktivite ve kararlılığı arttırabilmekle birlikte; ftalosiyaninlerin reaktivitesi, elektronik yapısı ve uygulama alanları açısından önemli yer tutmaktadır. Flor-sübstitüe ftalosiyaninlerin çözünürlüğü yüksektir, polar aprotik solventlerde bile çözünebilmektedirler.



Bu çalışmada 4-(4-dodesiltiyo-2,3,5,6-tetraflorobenziloksi)benziloksi grupları içeren metalli ftalosiyaninlerin (M: Co, Ni, Zn) sentezi amaçlanmıştır. Hedeflenen bu ftalosiyaninlerin sentezi için uygun ligand olan [4-(4-dodesiltiyo-2,3,5,6-tetraflorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril (**1**) bileşiği ilk kez bu çalışmada sentezlenmiştir.

İlk aşamada 2',3',4',5',6'-pentaflorobenzil bromür ve 4-hidroksibenzil alkol reaksiyona sokularak 4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benzil alkol sentezlenmiş ve bu bileşik 4-nitroftalonitril ile muamele edilerek 4-[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril bileşiği elde edilmiştir. Pentaflorofenil gruplarında bulunan *p*-flor atomunun nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonlarına karşı reaktif olduğu bilindiğinden son aşamada dodesiltiyol grubu halkaya takılmıştır. Elde edilen ligandın yapısı spektroskopik verilerle ispatlanmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde [4-(4-dodesiltiyo-2,3,5,6-tetraflorobenziloksi) benziloksi] ftalonitril ligandı ile metalli Pc sentezi gerçekleştirilmiştir. İki değerlikli metal tuzları ($Zn(CH_3COO)_2$, $NiCl_2$ or $CoCl_2$) ile reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve yeni Zn(II) (**2**),Co(II) (**3**), ve Ni(II) (**4**) ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Son aşamada ise elde edilen bileşiklerin yapıları UV-vis, FT-IR, ^{1}H NMR ve kütle spektrumu teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.



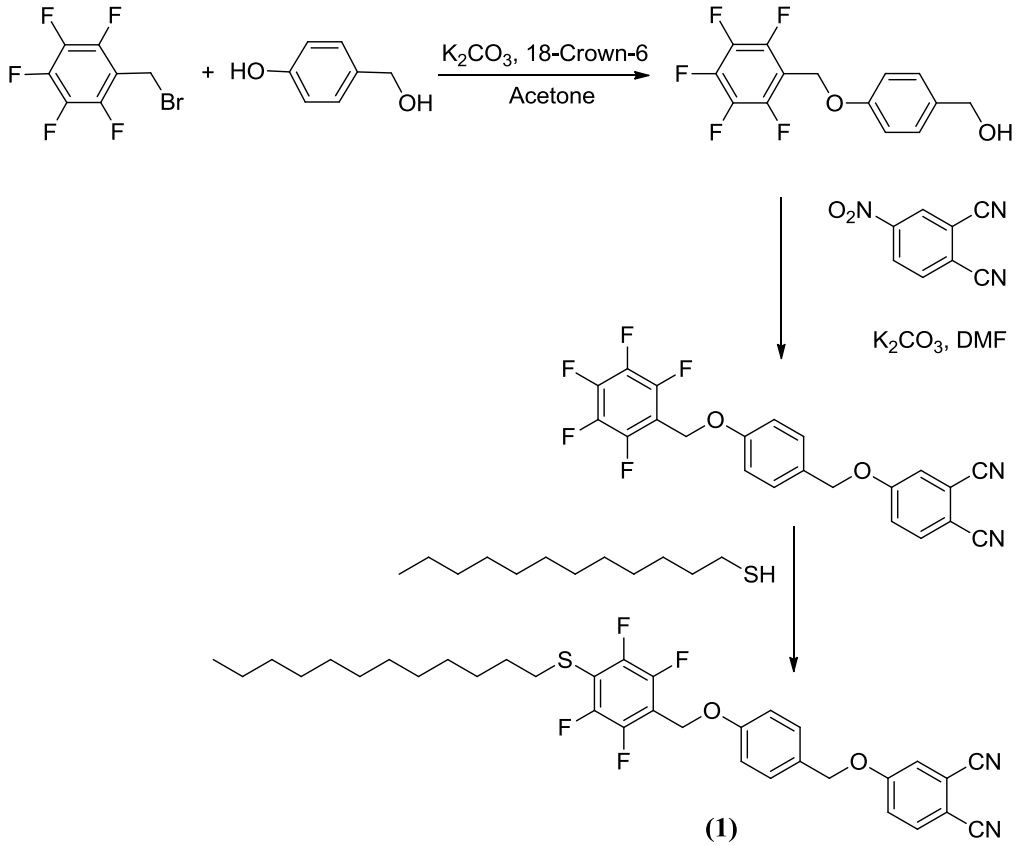
.

BULKY GROUP SUBSTITUTED PHTHALOCYANINE COMPLEXES

SUMMARY

Phthalocyanines are 18 π-electron aromatic macrocycles comprising four isoindole units linked together through their 1,3-positions by aza bridges. Phthalocyanines are generally blue-green in color due to the intense π→π* bands associated with the planar heteroaromatic π-conjugation system. As a result, phthalocyanines have been used extensively in dyes and pigments. It also have lots of applications ranging from industrial (catalysts, photoconductors) to biomedical (photodynamic therapy, PDT). Most of the applications of phthalocyanines come from their characteristic π-conjugation systems. Thus phthalocyanines are chemically and thermally stable compounds that exhibit exceptional optical and electrical behaviour. Specificity in the applications of phthalocyanines can be introduced by modification of the phthalocyanine ring or by changes in the central metal or ligands.

The presence of fluorinated groups on the macrocycle ring can increase the catalytic activity and stability, it takes place the important role of the reactivity, electronic structure and application areas on Pcs. Fluoro-substituted phthalocyanines have high solubility, they can be soluble even in polar aprotic solvents.

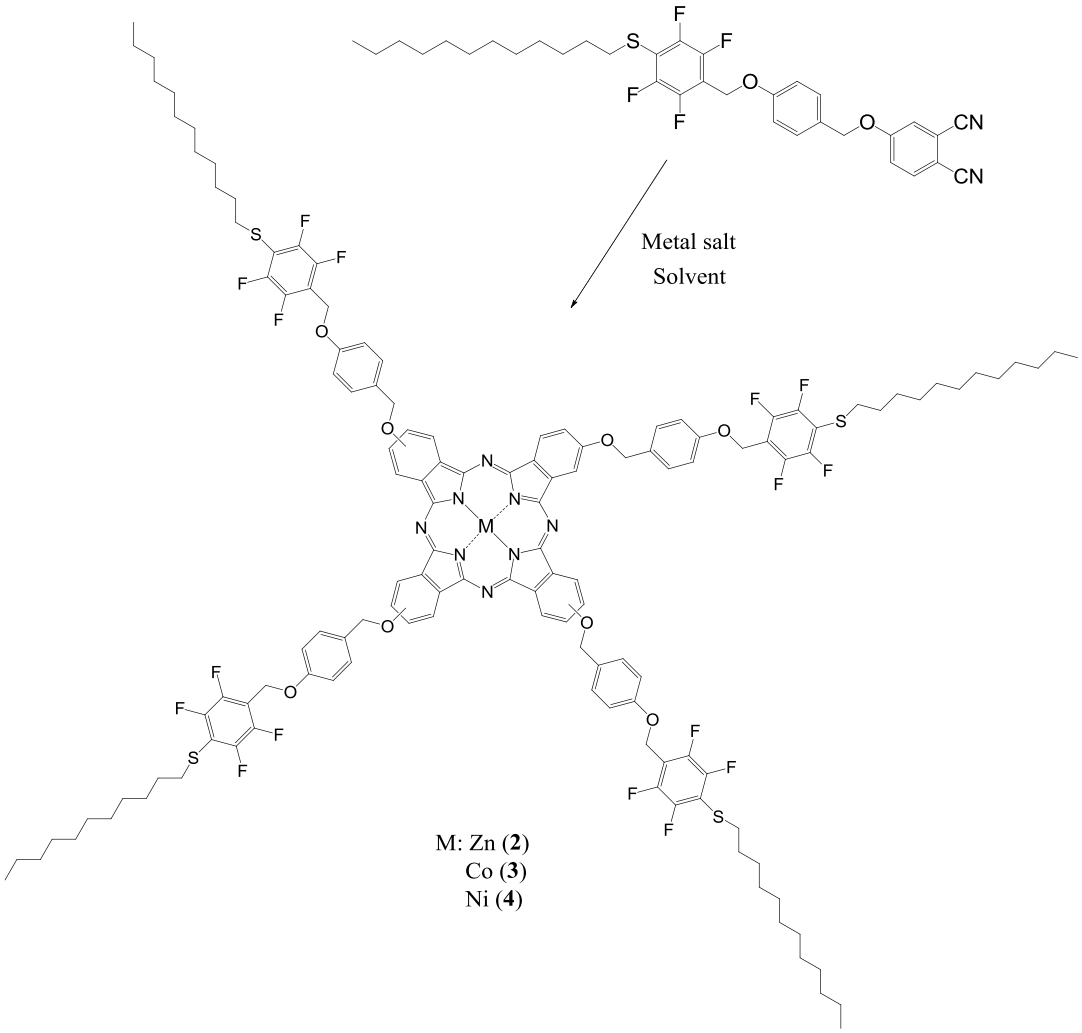


(1)

In this study, it is aimed to synthesize metallo phthalocyanines (M: Co, Ni, Zn) containing 4-(4-dodecylthio-2,3,5,6-tetrafluorobenzyloxy)benzyloxy groups. For the synthesis of target phthalocyanines the ligand [4-(4-dodecylthio-2,3,5,6-tetrafluorobenzyloxy)benzyloxy]phthalonitrile (**1**) was synthesized firstly in this study.

Firstly 2',3',4',5',6'-pentafluorobenzyl bromide and 4-hydroxybenzyl alcohol were reacted each other to give 4-(2',3',4',5',6'-pentafluorobenziloxy)benzyl alcohol. The resulted alcohol then treated with 4-nitrophthalonitrile and 4-[4-(2',3',4',5',6'-pentafluorobenzyloxy)benzyloxy]phthalonitrile was synthesized. The para-fluorine of the pentafluorophenyl groups are known to be reactive toward nucleophilic substitution reactions. So the dodecylthiol group was attached to the benzene ring easily. The structure of the final ligand was characterized with spectroscopic methods.

In the second part of the study, metallo phthalocyanines were synthesized with the ligand [4-(4-dodecylthio-2,3,5,6-tetrafluorobenzyloxy)benzyloxy]phthalonitrile. New Zn (II) (**2**), Co (II) (**3**) and Ni(II) (**4**) phthalocyanines were synthesized by reaction with divalent metal salts ($Zn(CH_3COO)_2$, $NiCl_2$ or $CoCl_2$). In the final part, the structures of obtained compounds were characterized by using UV-vis, FT-IR, ^1H NMR and mass tecniques.



1. GİRİŞ

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen dalı koordinasyon kimyasıdır. Koordinasyon bileşikleri ile ilgili ilk modern çalışmalar Alfred Werner ve Sophus Meds Jorgensen ile başlar.

Koordinasyon bileşikleri veya metal kompleksleri genellikle merkez atomu olarak bir metal içeren ve iyonlar veya moleküllerin bu metal atomunu çepeçevre sardığı bileşiklerdir. Kompleks, çözücüde kısmi bir dissosiasyona uğramasına rağmen bozulmaz. Bu nedenle kooordinasyon bileşikleri pek çok alanda yer almaktadır. İlaç sanayiinde, metal ekstraksiyonunda, elektrik ve elektronik sanayiinde, suların sertliğinin giderilmesinde, stabilizatör maddelerin sentezinde, tekstil sanayiinde boyar madde, polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör, antioksidat ve dezenfektan aracı olarak kullanılmaktadır. Bütün biyolojik yapılarda da koordinasyon bileşiklerinin önemi bilinmektedir. Hayatın devamı için gerekli olan hemin prostatik grubu bunlara örnektir. Bitkilerdeki fotosentez olayını katalize eden ve hayati öneme sahip olan yeşil pigment klorofil maddesi bir magnezyum pirol şelatıdır. Bu sebepten dolayı bu maddelerin de birer koordinasyon bileşiği olması nedeniyle koordinasyon bileşikleri biyokimya ile de ilgilidir. Tetrapirol türevleri olarak gruplandırılabilen porfirinler, ftalosiyaninler, tetrabenzo porfirinler ve porfirazinler, son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalar için üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturmaktadır. Bu gruptan olan porfirinler sadece biyoloji açısından önem taşımakla kalmayıp, zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamarı ile de ilgi çekmektedir [1]. Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyaninlerin artık boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri depolanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızıl ötesi boyar madde ve tümörlere karşı fotodinamik terapi uygulamaları gibi pek çok kullanım alanları vardır [2].

2. TEORİK KISIM

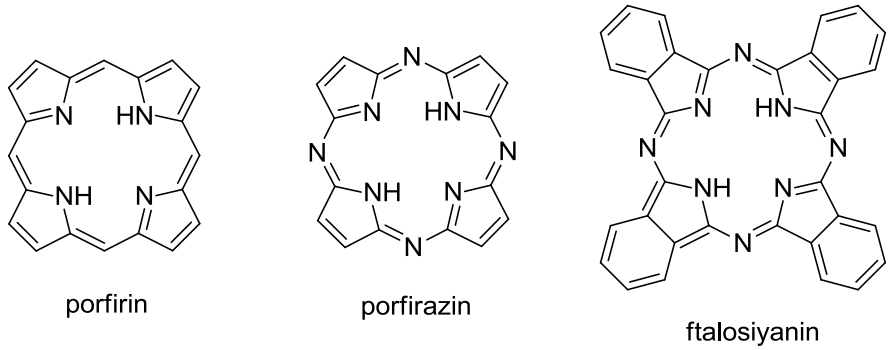
2.1 Makrosiklik Bileşiklere Giriş

Makrosiklik (makrohalkalı) bileşikler en az dokuz üyeli ve en az üç heteroatomlu halkalı bileşiklerdir. Burada heteroatom olarak karbon dışındaki azot (N), oksijen (O) ve kükürt (S) kastedilmektedir. Makrosiklik bileşiklerle ilgili en büyük atılım, 1967 yılında C. J. Pedersen'in taç eterlerle ilgili yaptığı çalışmadır. Pedersen bu çalışmasıyla 1987'de Nobel Kimya ödülünü almıştır.

Makrosiklik bileşiklerin günümüzde birçok örneği vardır. Taç eterler, kriptandlar, ketananlar, kaliksarenler ve tetrapirol türevleri bunlara örnektir. Tüm bu makrosiklik bileşiklerin çeşitli alanlarda yaygın kullanımları vardır.

2.2 Makrosiklik Bileşik Olarak Tetrapirol Türevleri

Tetrapirol türevlerinden porfirinler doğal olarak bulunmaktadırlar. Bunlara yapıca çok benzeyen porfirazin ve ftalosiyaninler ise sentetik makrohalkalı bileşiklerdir (Şekil 2.1) [3-6].



Şekil 2.1 : Tetrapirol türevleri.

Tetrapirol türevlerinin en önemli özellikleri düzlemsel ve aromatik olmalarıdır. Bu bileşikler konjuge çift bağlar içermekte ve konjugasyon boyunca tüm atomlar sp^2 hibritleşmesi yapmaktadırlar. Dolayısıyla yapıları düzlemseldir. Ayrıca Hückel kuralına göre, konjugasyona sebep olan π bağı elektronlarının toplam sayısı, n bir tam sayı olmak üzere 4n+2 kuralına uyduğundan yapıları aromatiktir.

Aromatik yapılar olmaları sebebiyle oldukça kararlıdırlar. Bu kararlılık onları birçok alanda kullanılır hale getirmiştir. Bu çalışmada ağırlıklı olarak tetrapirol türevlerinden ftalosiyaninler üzerinde durulmuştur. Bu nedenle ftalosiyaninler hakkında daha ayrıntılı bilgi verilecektir.

2.3 Ftalosiyaninler

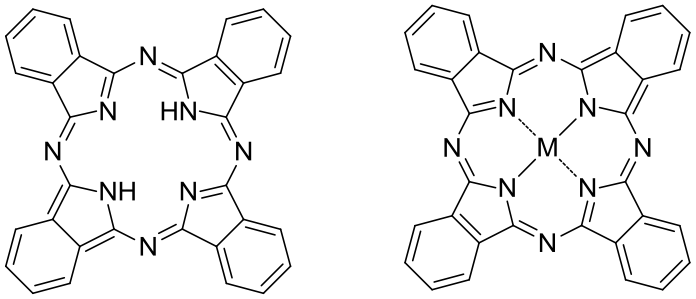
Ftalosiyanin kelimesi Yunanca *naphtha* (mineral yağı) ve *cyanine* (koyu mavi) kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır. Renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen bu ftalosiyanin bileşikleri ilk kez 1907'de Braun ve Tcherniac tarafından, bir sentez sırasında, koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde Diesbach ve von der Weid 1927'de Fribourg üniversitesinde bir çalışmasında %23 verimle mavi renkli CuPc elde etmiş ancak yapısını aydınlatamamıştır [7].

Başka bir sentezde ftalik anhidrit ve amonyaktan emaye bir kapta ftalimit üretilirken yeşilimsi mavi renkte bir yan ürün gözlemlenmiştir. Dunsworth ve Drescher bu bileşiği bir ön elemeden geçirdikten sonra bunun emayenin çizilmiş bölgesinde oluşan bir demir bileşiği (CuPc) olduğu sonucuna varmışlardır. 1929'dan 1930'a kadar, Londra Üniversitesinde Linstead ve grubunun yapmış olduğu çalışmalar sonucunda ftalosiyaninlerin yapısı aydınlatılmıştır. Yine bu grup 1930 ve 1940 yılları arasında çeşitli ftalosiyaninlerin ve çok sayıda metal komplekslerinin sentez yöntemlerini geliştirmiştir [8].

Aydınlatılan bu yapı ile birlikte ftalosiyaninlerin birçok özelliği de anlaşılmıştır. Linstead'in çalışmaları baz alınarak ftalosiyaninlerin yapıları çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle doğrulanmıştır. X-ışını veya elektron mikroskop gibi yöntemlerle bu makrosiklik sistemlerin düzlemselliği tespit edilmiştir. 1930 ile 1950 yılları arasında ftalosiyaninlerin polimorfizm, absorpsiyon spektral, magnetik ve katalitik özellikleri, yükseltgenme ve indirgenme, fotoiletkenlik, yarı iletkenlik, çözünürlük özellikleri ve fotokimyası araştırılmıştır.

2.3.1 Ftalosiyaninlerin yapısı

Ftalosiyaninler dört izoiminoindolin biriminin 1,3-konumlarından azo köprüleriyle bağlanması sonucu oluşan 18 π elektronlu düzlemsel bir makro halkadırlar. Bu makrohalka aromatiktir ve bu sebeple çok kararlıdır. Metalli (MPc) ve metalsiz ftalosiyaninler (H_2Pc) (Şekil 2.2) teknolojik ürünler sınıfına girmektedirler.



H_2Pc MPc

Şekil 2.2 : Metalsiz ve metalli ftalosiyaninler.

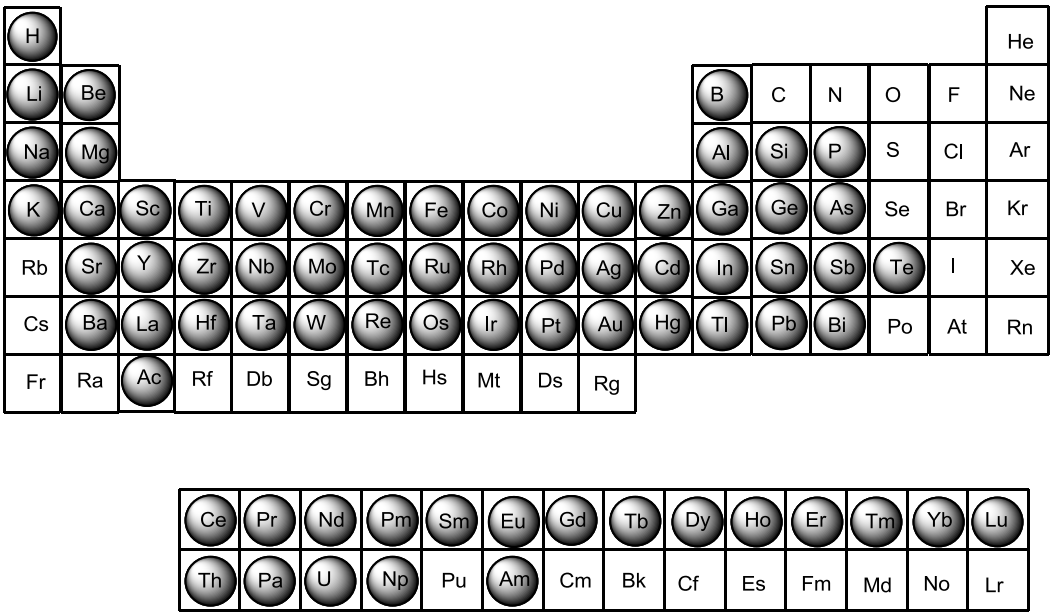
Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B_{12} gibi doğal olarak bulunmazlar, tamamen sentetik ürünlerdir. Ftalosiyaninlerin porfirin yapısından farkı; dört benzo birimi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Ftalosiyaninler tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılmaktadırlar.

Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırabileceğimiz ftalosiyaninler, porfirin iskeletindeki CH gruplarının yerine pirol halkalarının birbirlerine azot atomları ile bağlandığı porfirazin (Pz) türü bir merkeze sahiptirler. Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen doğal olarak bulunmazlar, laboratuar çalışmalarından elde edilen tamamen sentetik maddelerdir [9].

Koordinasyon oyuğunun boyutları ligand ve metal iyonu arasındaki uyumun derecesini ortaya koyar. Katı halde molekül geometrisinin değerlendirilmesinde X-ışını kristalografisi en güvenilir yöntemdir. Robertson, metalsiz ftalosiyaninlerle yaptığı çalışmalarda ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu *mezo* azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır, yani *mezo* azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ uzunlukları ve açılarındaki bu azalmalar

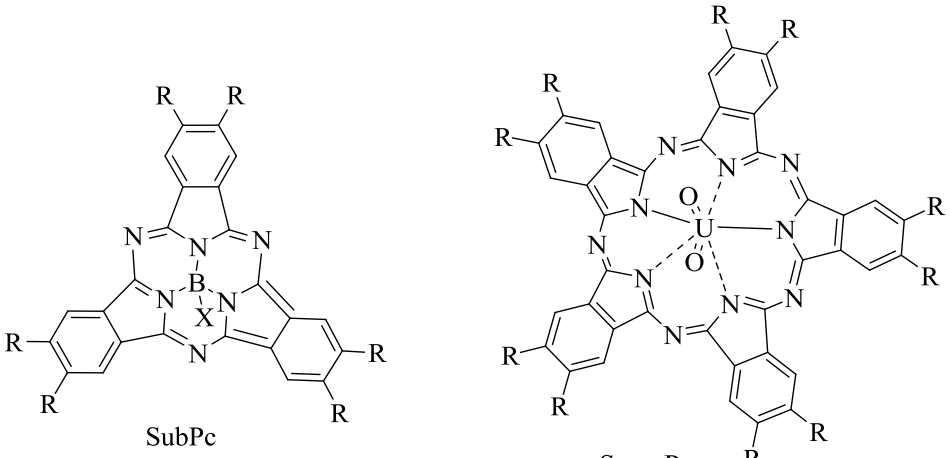
merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre daha küçük olmasına neden olur [10,11].

Ftalosiyanin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen tüm metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli ftalosiyanin türevi sentezlenebilir. Günümüzde 70' e yakın sayıda değişik element, ftalosiyaninin merkez atomu olarak kullanılmıştır (Şekil 2.3) [12].



Şekil 2.3 : Ftalosiyaninlerde merkez atomu olarak kullanılabilen elementler.

Dört izoindol ünitesinden oluşan ftalosiyaninlere ilave olarak merkezde bor ve buna bağlı üç izoindol ünitesinden oluşan subftalosiyaninler (SubPc) ve uranyum merkezli beş izoindol ünitesinden oluşan süperftalosiyaninler (SuperPc) sıradışı ftalosiyanin türevleri arasında yer alırlar. Subftalosiyaninler, ftalosiyaninlerin en düşük homologlarıdır. Merkezde bor ve buna bağlı üç izoindol ünitesinden oluşurlar. Delokalize olmuş 14-π-elektronu içeren subftalosiyaninlerin kristal yapıları aydınlatılmış olup 'kase' biçimindedir. Subftalosiyaninlerin diğer bir türü de subnaftalosiyaninlerdir. Subnaftalosiyaninler delokalize olmuş 20-π elektronu içeren konjuge sistemlerdir [13]. Uranyum merkezli beş izoindol ünitesinden oluşan süperftalosiyaninler, 22-π elektrona sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu yapılar uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hekzagonal bipiramidal geometride azot atomlarıyla koordine olması ile oluşur (Şekil 2.4).

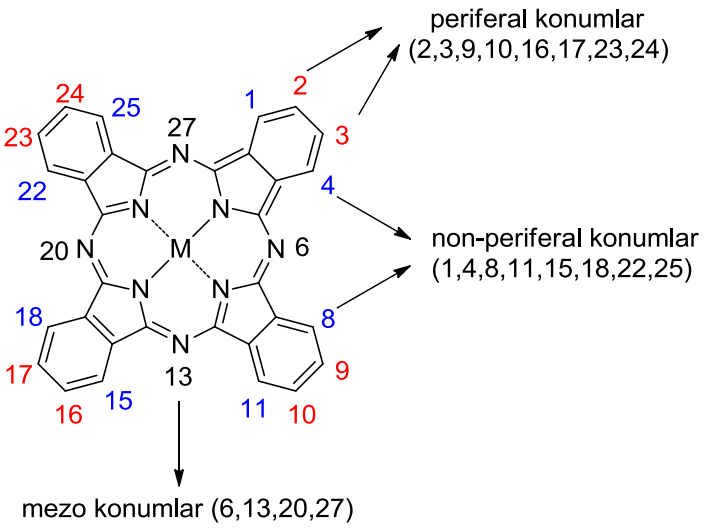


Şekil 2.4 : Subftalosiyanin ve süperftalosiyaninlerin yapısı.

X-ışını kırınım çalışmaları, uranyum atomunun pentagonal bipiramidal yapıda ortalama 0,20 Å' luk bir sapma ile ftalosiyanin çekirdeğindeki beş azot atomu ile koordine halde bulunduğunu göstermektedir [14,15].

2.3.2 Ftalosiyaninlerin adlandırılması

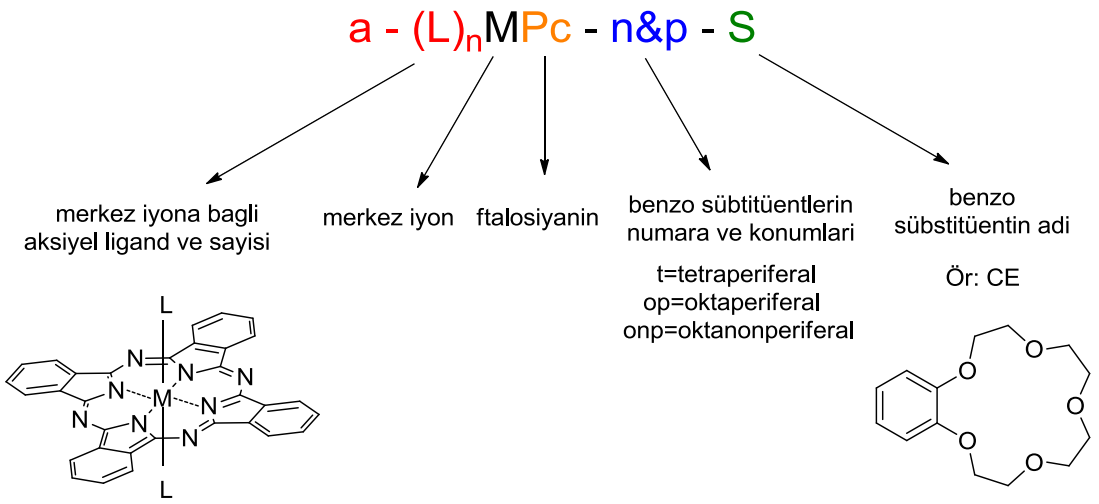
Ftalosiyaninlerin farklı konumları farklı isimler almaktadırlar. Şekil 2.5'te Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılması gösterilmektedir.



Şekil 2.5 : Ftalosiyaninlerin özel konumları.

Makrosiklik sübstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. Benzo grubunun halkaya uzak konumlarına periferal konum (p), yakın konumlarına non-periferal konum (np) denmektedir.

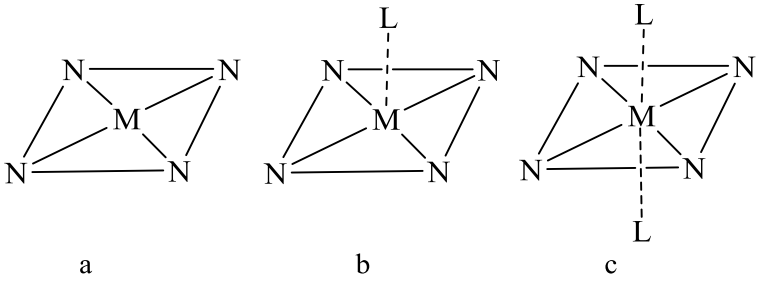
İzoiminoindolin ünitelerini bağlayan köprü azotlara ise mezo konum denir. Şekil 2.6'da adlandırmadaki parametreler verilmiştir.



Şekil 2.6 : Ftalosiyaninlerin adlandırılmasındaki parametreler.

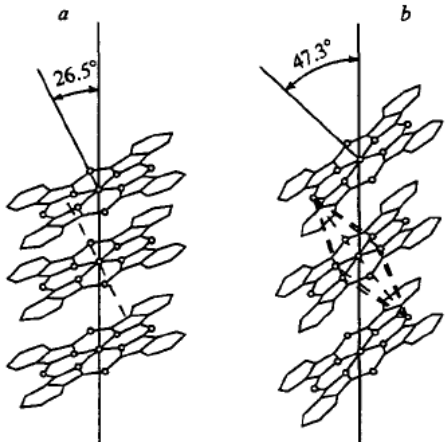
2.3.3 Ftalosiyaninlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Metalli ftalosiyanin molekülü D_{4h} simetrisindedir. Çeşitli moleküllerin eksenel olarak metale bağlanmasıyla dört koordinasyonlu kare düzlemsel yapı (a), beş koordinasyonlu kare piramit yapı (b) ya da altı koordinasyonlu oktahedral yapılar (c) oluşur (Şekil 2.7) [16,17]. Düzlemsellikten sapma 0,3 Å'dur. Ftalosiyanin molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak 3.4 Å'dur.



Şekil 2.7 : Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı.

Ftalosiyaninlerin üretim şekline göre bir çok kristal yapısı gözlenmiştir [18,19]. En önemli kristal yapılar α-formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan β-formudur. β-formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. α-formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanin moleküllerinden oluşmaktadır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 : α-MPc ve β-MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi.

Ftalosiyaninlerin eldesinde aromatik *o*-dikarboksilli asitler ya da bu asitlerin amid, imid, nitril türevleri başlangıç maddeleri olarak kullanılır. Karboksil gruplarının doymamış aromatik gruba direkt bağlı olması, karboksil ve siyano gruplarını taşıyan karbon atomlarının arasında çift bağ bulunması gereklidir [20].

Ftalosiyaninler dört iminoizoindol biriminden oluşan oldukça gergin yapıdaki makrosiklik bileşiklerdir. Makrohalkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallik sağlanmaktadır. Ftalosiyanin molekülünün merkezinde bulunan iki proton, metal iyonlarıyla kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar.

Metalli ftalosiyaninlerin eldesinde metal iyonunun template etkisi ürün verimini arttırdığından, metalli ftalosiyaninlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyaninlere göre daha yüksek olmaktadır.

Metal atomunun ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri üzerindeki önemi büyüktür. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygunsa molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı 1,35 Å olan boşluk çapından büyük ya da küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır.

Metalli ftalosiyaninler kovalent veya elektrovalent olmak üzere ikiye ayrılırlar. Kovalent ftalosiyaninler elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Bunlar vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması sayesinde HNO_3 dışında anorganik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Elektrovalent ftalosiyaninler ise genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler,

sulu alkol ve su ile reaksiyon sonucunda metal iyonu molekülden ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Lityum ftalosiyanin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin elde edilir.

Bütün ftalosiyaninler HNO_3 ve $KMnO_4$ gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler [4,6,9].

2.3.4 Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü

Sübstitüe olmamış ftalosiyanin komplekslerinin molekül içi etkileşimler nedeniyle pek çok organik çözücüde çözünürlüklerinin olmaması, yapılacak araştırmalar ve kullanım alanlarını oldukça kısıtlamaktadır. Periferal pozisyonlara sübstitüentlerin ilave edilmesi, ftalosiyaninlerin konjuge 18-π elektron sistemleri arasındaki mesafeyi arttırmakta ve böylelikle istiflenme eğilimlerini azaltarak çözünürlüklerini kolaylaştırmaktadır. Bu amaçla periferal pozisyonlara hacimli gruplar veya uzun zincirlerin ilave edilmesi çözünürlük problemini ortadan kaldırırken farklı uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlamaktadır. Ayrıca eksenel sübstitüsyon da çözünürlüğü arttırır ve moleküllerarası etkileşimleri azaltır. Bu durum molekülleri optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilginç yapar.

Tetra-sübstitüe ftalosiyaninler organik çözücülerde çoğunlukla okta sübstitüe ftalosiyaninlerden daha yüksek çözünürlük gösterirler. Bu davranış izomer karışımından dolayı katı haldeki düşük düzenli yapı ve sübstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmelerinden kaynaklanan yüksek dipol moment ile açıklanmaktadır.

2.3.5 Ftalosiyaninlerin karakterizasyonu

Organik bileşiklerin karakterizasyonunda kullanılan elementel analiz, IR ve UV-vis gibi klasik yöntemler ftalosiyaninlerin karakterizasyonu için de uygundur. Özellikle görünür bölgede Q-bandının pozisyonu sübstitüentler ve merkez metal katyonundan etkilenmektedir. Böylelikle bu teknik ftalosiyaninlerle ilgili önemli bilgi sağlamaktadır.

Tek kristal X-ray analizi ftalosiyaninlerin yapısal karakterizasyonu açısından tarihi öneme sahiptir [21].

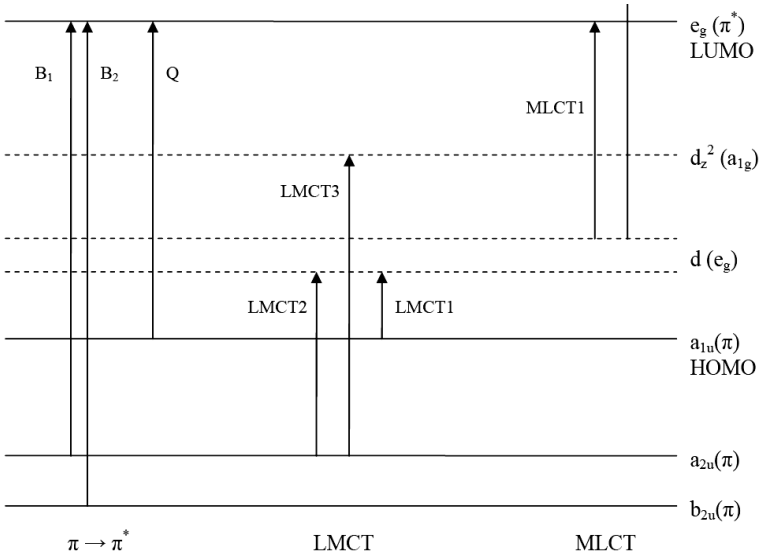
NMR daha çözünür ftalosiyanin türevleri için kullanışlı bir tekniktir. Ancak ftalosiyanin türevlerinin çözeltide kuvvetli agregasyon yapma eğilimleri spektrumda

genişlemeye neden olduğundan iyi bir spektrum eldesinde engel teşkil etmektedir. d_6-benzen ya da d_6-piridin gibi uygun çözücü, düşük konsantrasyon ve yüksek sıcaklık kullanımı sonucu geliştirebilmektedir.

Kütle spektrometresiyle ilgili son gelişmelerin ftalosiyanin sentezi üzerine çok büyük faydası bulunmaktadır. Özellikle, hızlı atom bombardımanı (FAB), ve matris-destekli lazer desorpsiyon iyonizasyonu (MALDI) vazgeçilmez araçlar haline gelmiştir.

Ftalosiyaninlerin karakterizasyonunda kullanılan başlıca yöntemler aşağıda kısaca özetlenmiştir:

Ftalosiyaninlerin kimyasal ve elektronik özellikleri 16 üyeli halkanın sahip olduğu 18-π elektron sisteminden kaynaklanmaktadır. Genel olarak ftalosiyaninlerin UV-vis spektrumlarında 650-720 nm arasında şiddetli Q bandı, 300-400 nm arasında genellikle daha düşük şiddette B (SORET) bandı olarak adlandırdığımız karakteristik pikler verirler [22]. Şiddetli Q bandı temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki π-π^* geçişinden kaynaklanır. B (SORET) bandı ise a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile e_g orbitali arasındaki geçişten kaynaklanır (Şekil 2.31). Spektrumda görülen diğer pikler Metal-ligant (MLCT), Ligant-Metal (LCMT) yük transfer geçişlerinden ya da dimerik komplekslerin π sistemleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanabilir (Şekil 2.9) [23].

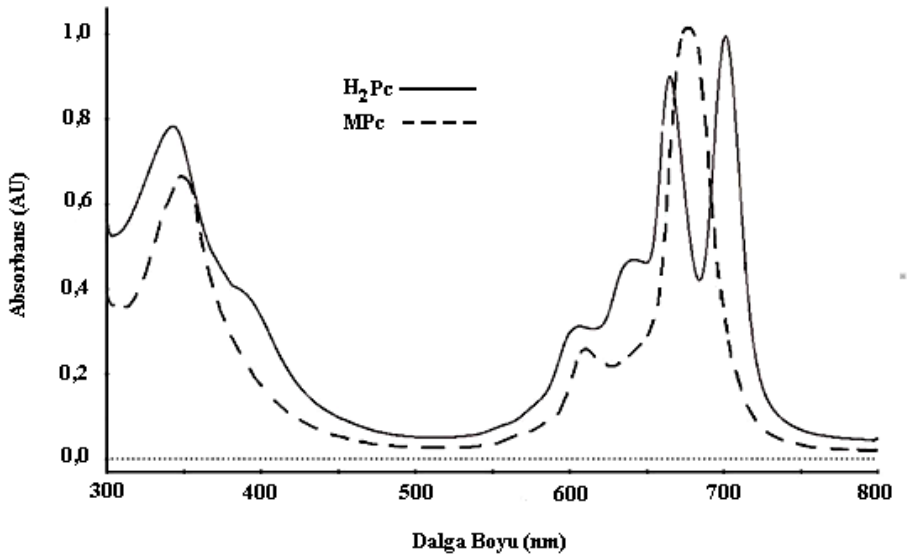


Şekil 2.9 : MPc' lerin enerji diyagramı.

Ftalosiyanin molekülünün rengini genellikle Q bandı belirler. Ftalosiyanin halkasının yükseltgenmesi veya indirgenmesi sonucu farklı ürünler oluşabilir. Bu yeni

yükseltgenme veya indirgenme ürünlerinin spektrumları oluşan ürünün karakterizasyonunda kullanılabilir.

Molekülün simetrisi Q bandının şeklini belirlemede etkilidir. D_{4h} simetrisindeki metalli Pc' lerde tek bir absorbsiyon piki görünürken, indirgenmiş D_{2h} moleküler simetriye sahip metalsiz Pc' lerde Q bandı x ve y yönünde polarize olduğundan ikiye yarılır [24] (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 : Metalli ve metalsiz Pc' lerin UV absorpsiyon pikleri.

Q bandının yeri ve şiddeti yeni ftalosiyanin türevlerinin spesifik uygulamaları açısından çok önemlidir. Merkez metal atomu, çözücü, aggregasyon, π konjugasyonu, molekülün simetrisi, ftalosiyanin halkasına bağlı gruplar (eksenel, periferal ve non-periferal gruplar) ftalosiyaninin spektral özelliklerini etkileyen başlıca etkenlerdir. Yüksek konsantrasyonlarda ya da daha polar çözücülerin kullanılması durumunda agregasyon arttığı için Q bandının solunda bir omuz oluşur ve dolayısıyla Q bandının şiddetinde belirgin bir azalma görülür [25]. Benzer şekilde halkanın geometrisi de Q bandının şiddetini değiştirebilir 4 koordinasyonlu sistemlerde agregasyon sıklıkla görülürken 6 koordinasyonlu komplekslerde sterik engelden dolayı agregasyon görülmez. Ftalosiyanin molekülüne periferal ve eksenel olarak grupların ilave edilmesi ise, moleküller arasındaki mesafeyi artırdığından ve ayrıca solvasyon oluşumunu kolaylaştırdığından agregasyonun azalmasına neden olmaktadır.

Ayrıca bu grupların yapıya ilavesi Q bandının yerini değiştirebilmektedir. Non-periferal konumdaki elektron verici gruplar Q bandında batokromik kaymaya (kırmızıya kayma) neden olur [26].

Periferal konumdaki gruplar ise, eğer NPc' lerde olduğu gibi π-konjugasyonunu genişletmiyorsa Q bandının konumunu pek etkilememektedir. Bilindiği gibi ftalosiyaninlerde π-konjugasyonunun artması Q bandının kırmızıya kaymasına neden olur.

2.3.6 Ftalosiyaninlerin kullanım alanları

Ftalosiyaninler 1900' lerin başlarında keşfedilip yapısının aydınlatılmasından beri, son derece yoğun mavi-yeşil rengi, yüksek boyama gücü, ışığa karşı dayanıklılığı, pek çok çözücüdeki çözünürlülüğü ve kimyasal kararlılığı nedeniyle boyar madde ve pigment, baskı, tekstil ve kağıt endüstrisinde oldukça fazla kullanılmaktadır. Bakır ftalosiyanin bileşiği günümüzde en çok üretilen sentetik renklendiricilerden biridir. Ayrıca ftalosiyaninler birçok kimyasal reaksiyonlar için katalizör olarak bilinirler. Aslında ftalosiyaninler endüstriyel katalizör olarak benzindeki sülfür bileşiklerinin oksidasyonu için Meroks Yöntemi' nde kullanılan tek tetrapirol türevidir. Son zamanlarda ftalosiyaninler elektrofotografi, mürekkep püskürtmeli baskı, fotokopi aletlerindeki fotoiletken ajanlar gibi ileri teknoloji uygulamalarında yer almaktadırlar. Ayrıca, ftalosiyaninlerin önemi ve potansiyeli diğer birçok alanda da hızla artmaktadır. Bunlar arasında kimyasal sensörler, elektrokromizm, sıvı kristaller, Langmuir-Blodgett filmler, fotodinamik tedavi, nonlineer optik uygulamalar, infrared radyasyon absorplayıcıları, moleküler yarı-iletkenler, optik veri depolama ve kromatografik ayırma bulunmaktadır.

2.3.6.1 Pigment ve boyar madde

Bakır ftalosiyaninler önemli boya ve pigmentler olarak bilinmektedirler. 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketi' nin Grangemouth tesislerinde emaye kaplama bir reaktörde ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimit üretilirken yeşilimsi mavi renkte bir yan ürün oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu olay üzerine Scottish Dyes Ltd. Şirketi ticari çıkarları doğrultusunda Dunsworth ve Drescher isimli iki çalışanını bu konuda görevlendirmiştir. Dunsworth ve Drescher bu bileşiği bir ön elemeden geçirdikten sonra bunun emayenin çizilmiş bölgesinde oluşan bir demir kompleksi olduğu ve bu yapının oldukça kararlı, çözünmeyen bir pigment olduğu sonucuna varmışlardır.

Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismiyle 1935 yılında ilk kez bakır ftalosiyanin üretilmeye başlanmıştır. Sülfürik asitten yeniden çöktürmeyle α-tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanin pigmentlerinin parlaklığı arttırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β-tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyaninler kullanılmıştır.

Cl Pigment Blue 15 çok iyi haslık özeliklerinden dolayı en geniş kullanılan parlak mavi pigmenttir. Suda çözünebilen Pc boyaları normalde hem sülfonik hem de sülfonamid grupları içermelerine rağmen sadece sülfonik asit içerebilirler. Bunlar kağıt için direkt boya ve pamuk için reaktif boya olarak kullanılırlar, bunlara örnek olarak Cl Pigment Blue 199 ve Cl Pigment Blue 71 verilebilir [27].

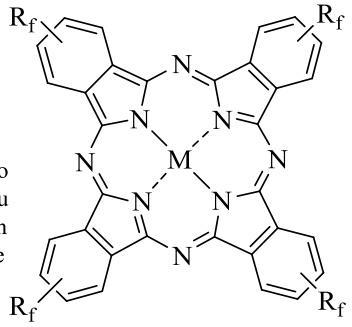
2.3.6.2 Katalizör

Ftalosiyanin bileşikleri birçok metalle koordinasyon yapabilir ve kullanılan metalin özelliklerine göre kataliz etkisi gösterebilir. Özellikle redoks aktif metal iyonlarını içeren ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizlemektedir. Oksijenin reaktifliği, uygun bir MPc ile kompleksleşmesi ile arttırılır. Bu yüzden ftalosiyaninler sayısız oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Ticari önemi olan ham petrol içinde bulunan kokulu tiyolleri uzaklaştırma işlemi bir heterojen oksidatif katalizör gibi kristal FePc ya da CoPc kullanılarak başarılmıştır. Bu durum "Meroks Yöntemi" şeklinde adlandırılır. Meroks Yöntemi' ndeki değişiklikler çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanin bağlanması ve silikajelden oluşan kolloidal parçacıklar kullanılmasını içerir. FePc ve CoPc' nin H_2S elimine etmesi ile ilgili yetenekleri, deodorant gibi evde kullanımları için yol gösterici olmuştur.

Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyaninler heterojen kataliz için önemli bir gelişmedir. Bu maddeler özellikle oksidatif reaksiyonlar için kullanışlıdır. Çünkü MPc' nin kendi oksidasyonu engellenmiştir. Zeolite içerisine hapsedilmiş FePc' ler alkanların oksidasyonu için kullanılır ve homojen sistemlerle kıyaslandığında artan özgüllük sergilerler [27].

Ftalosiyaninlerin redoks reaksiyonları, bir çok elektrokimyasal ve fotokimyasal reaksiyon için verimli ve seçici bir kataliz yöntemidir.

$R_f = CF_3CF_2CF_2CF_2$, M= Co
$R_f = CF_3CF_2CF_2CF_2$, M= Cu
$R_f = CF_3CF_2CF_2CF_2$, M= Zn
$R_f = CF_3CF_2CF_2CF_2$, M= Fe
$R_f = CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2$, M= Co
$R_f = CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2$, M= Cu
$R_f = CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2$, M= Zn
$R_f = CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2$, M= Fe



Şekil 2.11 : Katalitik uygulamalara yönelik perfloroalkil grupları taşıyan metalli ftalosiyaninler.

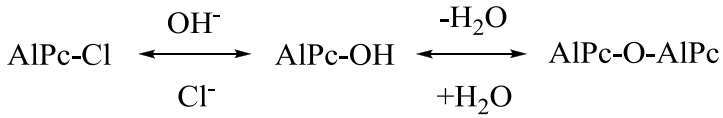
Çeşitli perfloroalkil grupları taşıyan metalli ftalosiyaninlerin etil benzen ve benzil alkolün moleküler oksijenle yükseltgenme reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir [28]. Buna göre alkil gruplarından daha uzun zincirli olan perflorohekzil grubu taşıyan CoPc nin en yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Burada ayrıca metalli ftalosiyaninlerin bu reksiyonlardaki aktivitelerinin metalin türüne göre değiştiği ve şu şekilde sıralandıkları görülmektedir: CoPc > FePc > CuPc > ZnPc (Şekil 2.11).

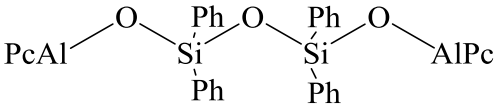
2.3.6.3 Yazıcı mürekkepleri

Yazıcı mürekkeplerinde renklendirme için asit boyalarının kullanılmasına rağmen, ftalosiyanin pigmentler bu boyaların yerini almakta olup özellikle endüstriyel uygulamalarda, ilanlarda, tekstilde suya karşı direnci ve solmazlığı geliştirmek için kullanılmaktadır.

Yakın bir zaman önce Kodak Firması pazara yeni bir ürün sürdü. Bu ürün aluminyum ftalosiyanin olup mürekkep sisteminde cyan renklendirici olarak kullanılmaktadır. Kimyasal açıdan bu renklendirici oldukça ilginçtir. Aluminyum ftalosiyaninlerin üçüncü koordinasyon tarafındaki ligandlar genellikle oldukça reaktif olup diğer ligandlar veya nükleofillerle yerdeğiştirmeye hazırdır (Şekil 2.12).

Kodak'ın alüminyum ftalosiyanini iki dişli ligand bis(difenil siloksi) dianyonu üçüncü ligand olarak kullanılmasıyla dimer yapısında oluşturulmaktadır. Bu hacimli ve hidrofobik ligand, ligandın sulu mürekkep sistemindeki değişim reaksiyonuna engel olmaktadır.

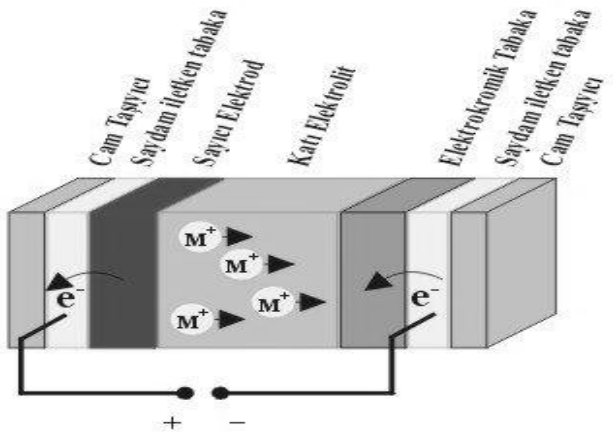




Şekil 2.12 : Kodak firması'nın alüminyum ftalosiyanin içeren yazıcı mürekkepleri.

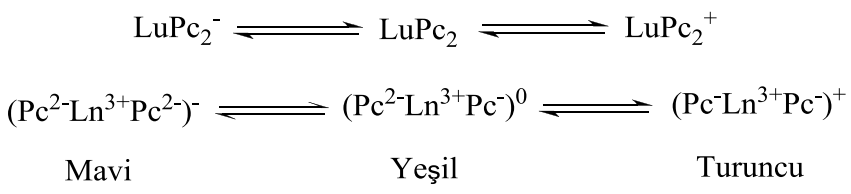
2.3.6.4 Elektrokromik görüntüleme

Elektrokromizm, elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Elektrokromik malzemelerin renklenme etkinliğinin ve dayanıklılığının yüksek olması ve tersinir olması istenilen özellikler arasındadır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 : Elektrokromik cihazın şematik gösterimi.

Bu malzemeler güneş gözlüklerinde aktif optik filtre, görüntü panoları ve yol işaret levhaları gibi yansıtıcı sistemlerde veya binalarda ve arabalarda içerdeki ışık miktarını ve sıcaklığı regule edebilen akıllı malzeme yapımında kullanılabilirler. Redoks özellikleri oldukça ilginç olan nadir toprak metallerini içeren ftalosiyanin türevleri elektrokromik özellikleri bakımından dikkat çekici yapılardır. Bir $LnPc_2$ molekülünün elektrokromik dönüşümleri Şekil 2.14' de gösterilmektedir [29].



Şekil 2.14 : Lutesyum ftalosiyaninde elektrokromik dönüşümler.

2.3.6.5 Fotodinamik terapi

Fotodinamik terapi, tümör kontrolü ve tedavisinde kullanılan ümit verici bir tedavi yöntemidir. Yakın zamana kadar PDT uygulamalarında çoğunlukla hemoporfirin türevleri fotouyarıcı olarak kullanılmaktaydı. Ancak bu tür kompleksler kısmen kısa dalga boylarında absorpsiyon yaptıklarından dolayı dokunun fazla derin olmayan yüzeysel kısımlarında etkili olabilmektedir. Bu nedenle daha yüksek dalga boylarında absorpsiyon yapan ftalosiyaninlerin PDT için daha uygun yapılar olduğu düşünülebilir. Ftalosiyaninler ışığa karşı dayanıklılık, uyarılmış triplet haldeki ömürlerinin uzun olması ve görünür bölgede kırmızı alanda yüksek molar absorpsiyon gibi foto fiziksel avantajlara sahiptir.

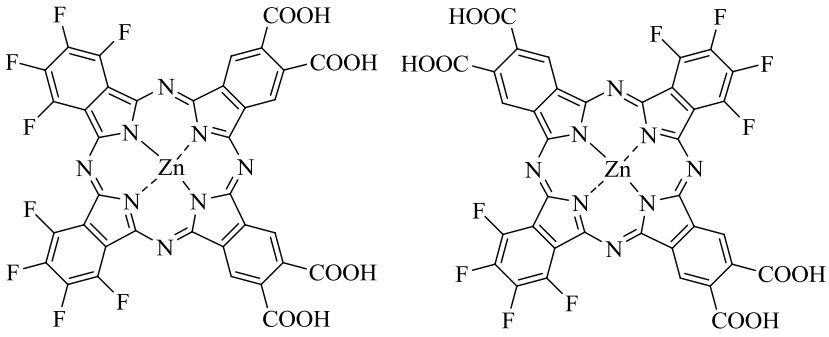
Bu yöntemde kullanılan ftalosiyanin molekülleri fotouyarıcı olarak görev alırlar. Fotouyarıcı maddenin tümörlü doku üzerine yerleştirilmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu uyarılmış singlet oksijen formu oluşmaktadır. Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımaktayken uyarıldığında oluşan singlet oksijen farklı yönlerde iki elektron bulundurmakta ve temel haldekinden daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü olmaktadır. Bunlar hücre ölümlerini katalizleyen oldukça reaktif ara ürünlerdir.

Ftalosiyaninlerin, çözelti içindeki agregasyon eğilimleri onların fotouyarıcı kabiliyetlerini azaltmaktadır. Bu sorunu çözebilmek için silikon, germanyum veya kalay ftalosiyaninlere eksenel pozisyonlarından belirli ligandlar bağlanmakta veya periferal pozisyonlarından hacimli sübstitüentler eklenmektedir. Ayrıca çinko ve aluminyum gibi diamanyetik metaller PDT' de daha fazla tercih edilmektedir.

Fotouyarıcı olarak kullanılacak olan bileşiklerin vücutta daha kolay taşınabilmesi için hem suda hem de yağda çözünebilmesi, toksik olmaması, hasarlı dokulara karşı seçici olması, uzun dalga boylarında absorpsiyon yapabilmesi ve yüksek verimde singlet oksijen oluşturabilmesi gibi özelliklerinin olması gerekmektedir. Son yıllarda bu amaca yönelik olarak çeşitli sübstitüe ftalosiyaninler sentezlenmektedir.

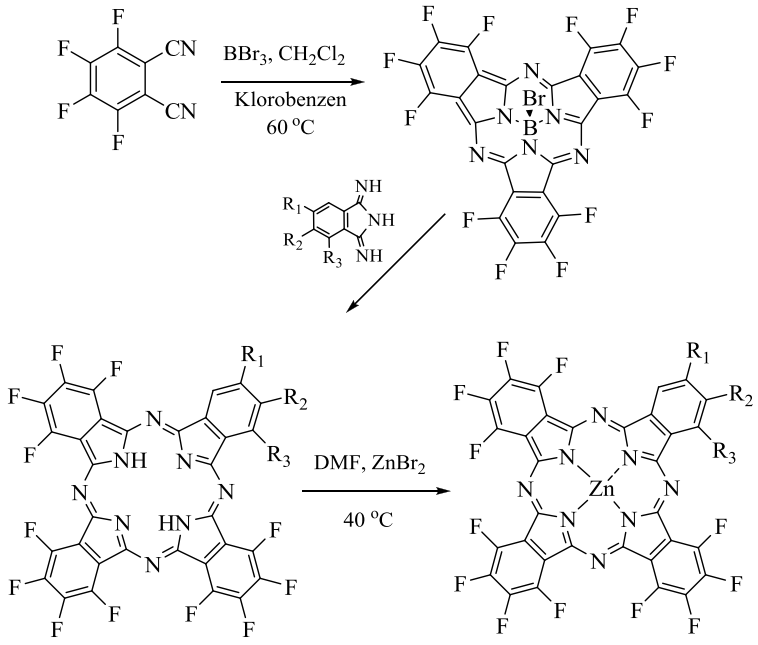
2000 yılında Kazuo Oda ve grubunun yapmış olduğu bir çalışmada suda çözünür flor sübstitüe çinko ftalosiyanin sentezlenmiş ve foto dinamik terapi üzerindeki etkileri incelenmiştir [30]. Bu çalışmada agregasyon problemini aşmak için flor sayısı sınırlı tutulmuş, sudaki çözünürlüğü sağlamak için ise yapıya karboksil gurupları ilave edilmiştir.

Yapılan ölçümler sonucunda singlet oksijen üretiminde ZnC_4F_8Pc' in aktivitesinin ZnC_8Pc ve ZnS_4Pc' den fazla $ZnF_{16}Pc$' den ise az olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 : Çinko tetrakarboksioktafloro ftalosiyanin (ZnC_4F_8Pc).

2005 Yılında Wesley M. Sharman ve grubunun yapmış olduğu bir başka çalışmada ise, çinko hekzadekafloroftalosiyanin ve Kobayashi tarafından halka genişleme reaksiyonu ile bor dodekasubftalosiyaninden elde edilen çinko dodekafloro-ftalo-4-sülfoftalosiyanin bileşikleri incelenmiştir [32]. SubPc, 1,3-diiminoizoindolin bileşikleri ile çinko tuzu varlığında oldukça ılımlı koşullar altında 3:1 asimetrik ftalosiyaninler oluşturmaktadır. Ayrıca elde edilen bu asimetrik dodekafloroftalosiyanin bileşiklerinin hem singlet oksijen oluşumu, hem de hücre içi fototoksiklik bakımından fotodinamik aktivitesi incelenmiştir (Şekil 2.16).



R_1= R_2= R_3= H
R_1= R_3= H, R_2= t-butil
R_1= R_3= H, R_2= NO_2
R_1= R_3= H, R_2= I
R_1= R_2= H, R_3= I

R_1= R_2= I, R_3= H
R_1= R_2= $CH_3(CH_2)_{11}$, R_3= H
R_1= R_2= CN, R_3= H
R_1= R2= -CH=CH-CH=CH-, R_3= H

Şekil 2.16 : Dodekaflorlanmış ftalosiyaninler.

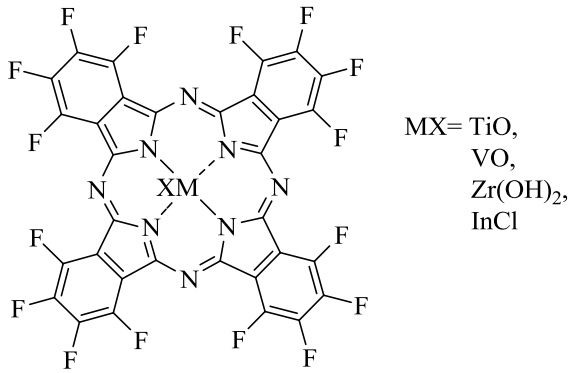
Fareler üzerinde yapılan incelemeler sonucunda bu asimetrik florlu ftalosiyanin bileşiklerinin EMT-6 tümörlü hücrelerin tedavisinde kullanılabilecek PDT için uygun fotouyarıcı maddeler oldukları sonucuna varılmıştır.

2.3.6.6 Nonlineer optik cihazlar

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

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

Hekzaadekafluoroftalosiyanin bileşiklerinin ($F_{16}PcTiO$, $F_{16}PcVO$, $F_{16}PcZr(OH)_2$, ve $F_{16}PcInCl$) optik sınırlayıcı etkisi üzerine Danilo Dini ve Michael Hanack' ın yaptığı ortak bir çalışmada değişik sübstitüentler taşıyan benzer ftalosiyanin bileşikleri ile florlu ftalosiyanin bileşiklerinin optik özellikleri karşılaştırılmıştır. Bu incelemeler sonucunda flor gibi elektron çekici atomların varlılığının, ftalosiyanin bileşiklerinin optik sınırlayıcı etkileri üzerine belirgin bir ilerleme sağladıkları tespit edilmiştir. Bu ilerleme, optik sınırlayıcı etkiyi sağlayan elektronik geçişler içersindeki uyarılmış haller ile ilişkili olan geçiş dipol momentinin büyümesi ile ilişkilendirilmiştir. Ftalosiyanin halkasına flor gibi elektron çekici atomların bağlanması ile 532 nm' deki optik sınırlandırılma sürecinde, çeşitli büyüklüklerde ve moleküler dipol momentin yönelimlerinde artış kaydedilmiştir (Şekil 2.17) [32].



Şekil 2.17 : NLO incelemelerinde kullanılan hekzadekafloroftalosiyaninler.

2.4 Ftalosiyaninlerin Sentezi

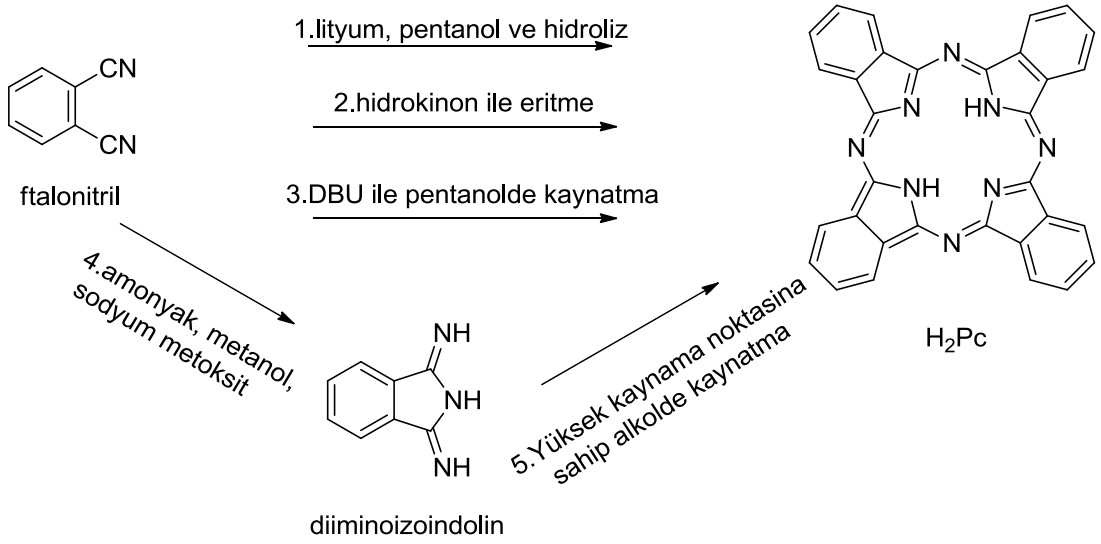
Ftalosiyaninler, başlangıç maddelerinin bir veya iki sübstitüent taşımasına göre tetra veya okta sübstitüe olarak ayrıldıkları gibi taşıdıkları grupların aynı veya farklı olmasına göre de simetrik veya asimetrik sübstitüe olarak da ayrılmaktadırlar. Tetra sübstitüe ftalosiyaninler genellikle birbirinden nadiren ayrılabilen dört yapısal izomerin bir karışımı olarak elde edilirler. Ancak tetra sübstitüe ftalosiyaninler organik çözücülerde çoğunlukla okta sübstitüe ftalosiyaninlerden daha yüksek çözünürlük gösterirler. Bu davranış izomer karışımından dolayı katı haldeki düşük düzenli yapı ve sübstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmelerinden kaynaklanan yüksek dipol moment ile açıklanır. Uzun tetra veya okta alkil, alkoksi veya alkiltiyo sübstitüentlerinin periferal pozisyonlarda ftalosiyaninlere bağlanması bu bileşiklerin polar olmayan çözücülerdeki çözünürlüğünü arttırmaktadır.

Tek kristal silikon gibi inorganik elektronik malzemeler, çok yüksek saflık derecelerinde üretilirler. Aynı gereksinim, organik elektronik malzemelerin gelişmesi açısından da önemlidir. Pc sentezinin en önemli parçasını, ürünlerin ve reaksiyona girmeden kalan başlangıç maddelerini ayırmak için dikkatli bir şekilde saflaştırılması oluşturur. Ayrıca, metal iyon karışımı, sentez işlemi sırasında kasıtsız olarak ortama eklenirse, Pc içeren malzemelerin elektronik davranışlarını etkiler. Bu sebepten dolayı, çok saf Pc hazırlanması için uygun metodlar tanımlanmıştır.

2.4.1 Sübstitüe olmamış ftalosiyanin sentezi

2.4.1.1 Metalsiz ftalosiyanin sentezi (H_2Pc)

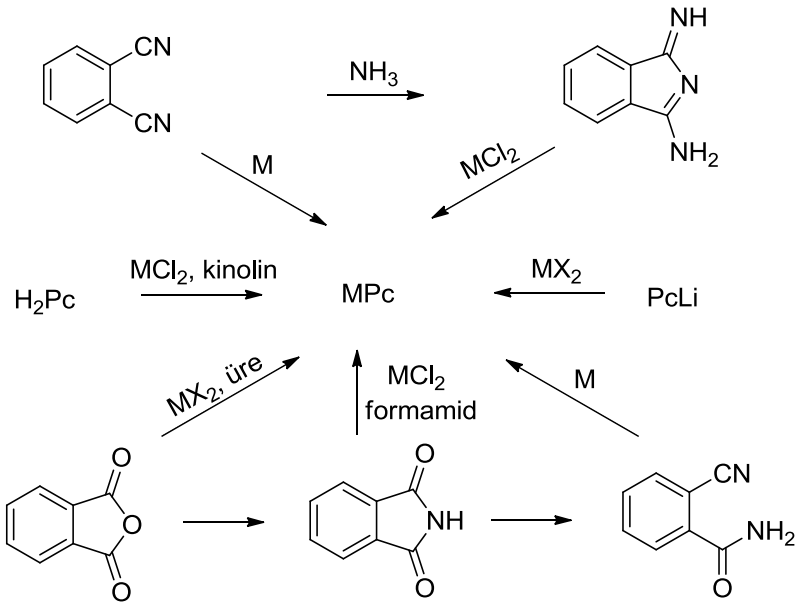
Ftalosiyanin sentezinde en yaygın olarak kullanılan çıkış maddesi ftalonitrildir (1,2-disiyanobenzen). Ftalonitrilin hidrokinonun erime noktasındaki siklo tetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) elde edilebilir. Benzer olarak ftalonitrilin n-pentanol içerisinde 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) varlığında siklotetramerizasyonu sonucu H_2Pc elde edilebilir [33]. İlave olarak, metalsiz ftalosiyanin ftalonitrilin n-pentanol içerisinde çözünmüş lityum metali çözeltisi ile kaynatılması sonucu da elde edilebilir. Metalsiz ftalosiyanin elde edilmesinde kullanılan diğer bir çıkış maddesi de diiminoizoindolindir. Diiminoizoindolin ftalonitrilin amonyakla reaksiyonundan elde edilir. Diiminoizoindolinden H_2Pc'ye daha ılımlı koşullarda geçilebilir (Şekil 18) [34].



Şekil 2.18 : Ftalonitrilden metalsiz Pc sentezi.

2.4.1.2 Metal içeren ftalosiyanin sentezi

Metalli ftalosiyanin, template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoisoindolinin siklotetramerizasyonu sonucu basit bir şekilde sentezlenebilir (Şekil 2.19). Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H_2Pc ya da Li_2Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc oluşturulabilir. H_2Pc'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir.



Şekil 2.19 : Metalli ftalosiyanin sentezi.

2.4.1.3 Sandviç ftalosiyanin (MPc_2) sentezi

Lantanit metal iyonları (lutesyum, Lu^{3+} gibi) iki ftalosiyanin halkalı kompleks oluşturur. Bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılırlar ve kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler.

Uygun lantanit asetat tuzları ile ftalonitrilin türevlerinden erime reaksiyonu ile sandviç kompleksler hazırlanabilir. Ham ürün, MPc_2, H_2Pc ve bir miktar üçlü ftalosiyanin kompleksi (M_2Pc_3) içerir.

2.4.2 Sübstitüe edilmiş ftalosiyaninlerin sentezi

2.4.2.1 Benzo-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi

Benzen üzerinde sübstitüenti olmayan H_2Pc ve MPc genellikle pek çok organik çözücüde çözünmez (aksiyal olarak sübstitüe olmuş ftalosiyaninler ve bazı Li_2Pc, MgPc dışında). Bunlar sadece konsantre sülfürik asit içerisinde protone olmuş halde veya yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücüde ısıtılarak çözünürler. Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, ftalosiyanin halkasındaki periferal ve periferal olmayan konumdaki benzen kısımlarına sübstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Sübstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü arttırırlar. Halkanın uygun sübstitüsyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyaninin elektronik özellikleri değiştirilebilir. Bir çok durumda, sübstitüe ftalosiyaninler istenen sübstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilirler.

2.4.2.2 Tetrasübstitüe ftalosiyaninler

Tetrasübstitüe ftalosiyaninler sübstitüentlerin makrosiklik yapı üzerindeki pozisyonlarına göre periferal ve non-periferal olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Periferal sübstitüe ftalosiyaninler 4-sübstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken non-periferal sübstitüe ftalosiyaninlerde başlangıç maddesi olarak aşağıda belirtildiği gibi 3-sübstitüe ftalonitril türevleri kullanılır. Tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezleri esnasında dört yapısal izomerden oluşan bir karışım ele geçer. Elde edilen izomer karışımlarını birbirlerinden ayırmak için temel olarak iki metod vardır.

İki metottan birisi karışımın kromatografik olarak ayrılması [35-37], diğeri ise seçici sentez ile tek izomerin sentezlenmesidir [38]. İzomerlerin varlığı kristal düzeninin dağılımını pozitif yönde etkiler ve dolayısıyla çözünürlüğü arttırır; bununla birlikte eğer çok düzenli hacimli malzeme ya da ince film isteniyorsa dezavantajı vardır.

2.4.2.3 Oktasübstitüe ftalosiyaninler

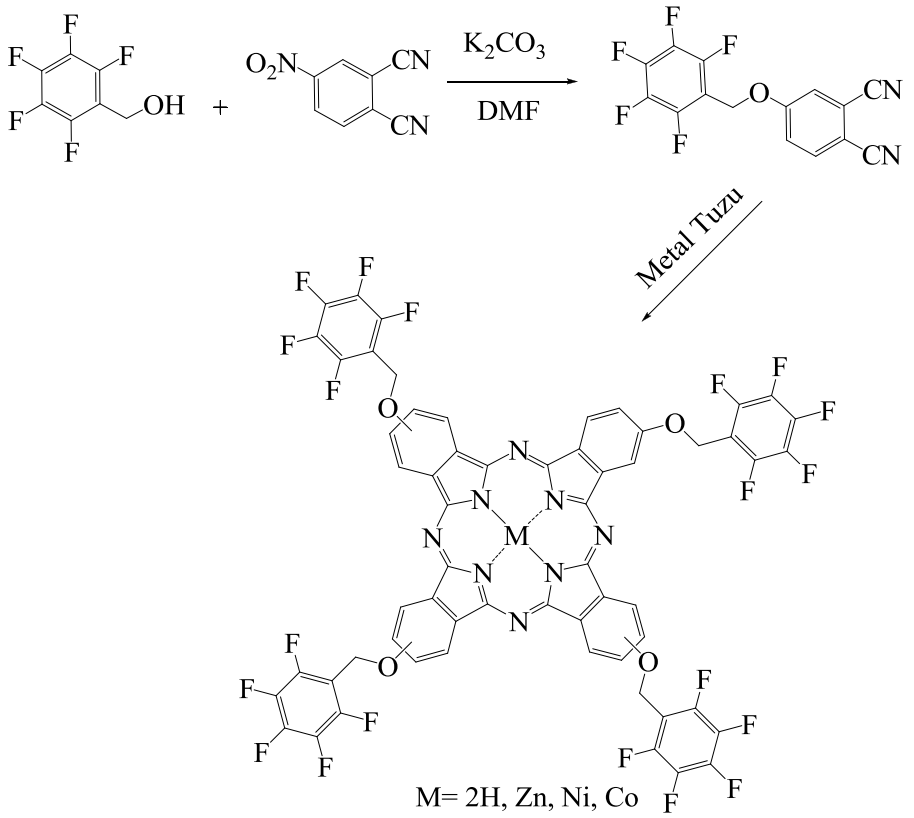
Tek izomerli ftalosiyaninler olan periferal okta(op)-sübstitüe ftalosiyaninler 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilirler [35]. Sıvı kristal özellik gösteren non-peripheral okta-alkil-sübstitüe ftalosiyaninleri (MPc-onp-C_n) sentezlemek için Cook ve arkadaşları iki yeni metot geliştirdiler [39]. ayrıntılı bilgi verilecektir.

2.5 Tetrapirol Türevlerinde Flor Sübstitüsyonu

Yapısında substitüent olarak flor atomu ya da florlu gruplar taşıyan tetrapirol türevleri son yıllarda uygulama alanlarındaki çeşitlilik bakımından ilgi çeken yapılar arasında yer almaktadırlar. Makrosiklik yapıya elektronegatifliği yüksek olan flor atomlarının ilavesi, yapının çözünürlüğü, elektronik yapısı ve reaktivitesi gibi birçok özelliğini önemli ölçüde değiştirmektedir. Bu konu kapsamında literatürde çok sayıda çalışma yer almaktadır. Aşağıda bu çalışmalara örnek teşkil edecek bazı ftalosiyanin ve porfirinlere yer verilmektedir.

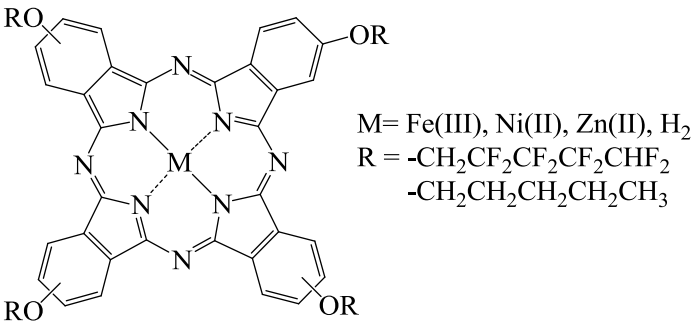
2.5.1 Tetrakis(pentaflorobenziloksi) sübstitüe ftalosiyaninler

Periferal pozisyonda dört adet pentaflorobenziloksi grupları içeren yeni metalli ve metalsiz ftalosiyanin bileşikleri sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, öncelikle pentaflorobenziloksi sübstitüe ftalonitril bileşiği, 4-nitroftalonitril bileşiğinin pentaflorobenzil alkol ile oda sıcaklığında kuru DMF içersinde K_2CO_3 varlığında aromatik nükleofilik substitüsyon reaksiyonu yolu ile sentezlenmiştir. Bundan sonraki aşama ise, 4-(2',3',4',5',6'- pentaflorobenziloksi) ftalonitril bileşiğinin siklotetramerizasyon reaksiyonuna tabi tutularak yeni metalli ve metalsiz ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi olmuştur (Şekil 2.20). Elde edilen yeni ftalosiyanin bileşikleri, ^{1}H NMR, ^{19}F NMR, FT-IR, UV-vis ve mass gibi spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir [40].



Şekil 2.20 : Pentaflorobenziloksi sübstitüe ftalosiyaninlerin elde ediliş şeması.

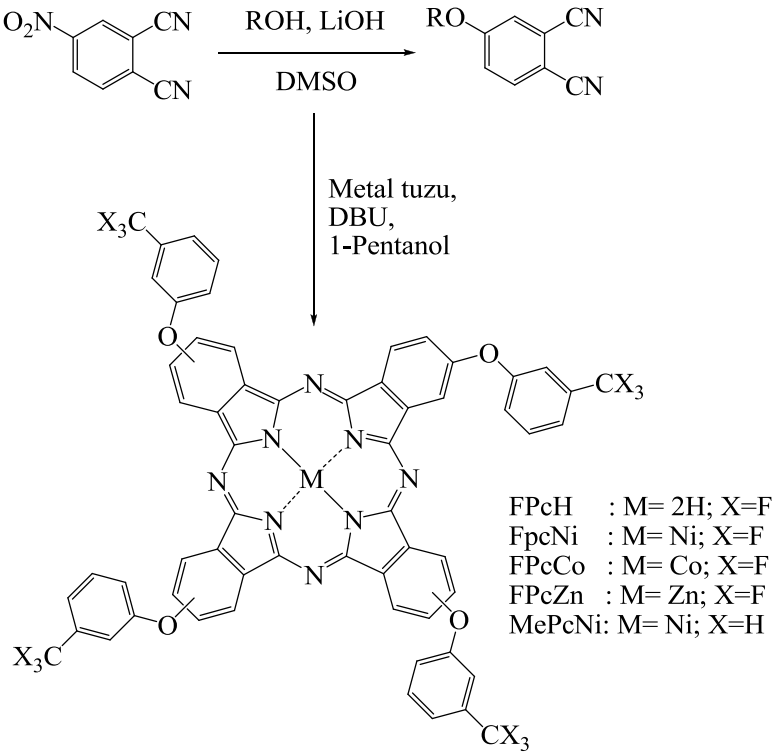
2.5.2 Alkil ve perfloroalkil zincirleri içeren ftalosiyanin bileşikleri



Şekil 2.21 : Alkil ve perfloroalkil zincirleri içeren ftalosiyanin bileşikleri.

Sugimori ve grubunun 1998 yılında yaptığı çalışmada sübstitüent gruplardaki flor atomlarının elektron çekici etkisinin yapının elektrokimyasal özellikleri üzerindeki önemi değerlendirilmiştir. Ayrıca bu çalışmada yer alan floroalkil-sübstitüe bileşiklerin polar solventlerdeki çözünürlüğünün yüksek oluşu, flor atomunun diğer elementlere göre elektronegatifliğinin en fazla oluşu ve hidroksi grubundaki oksijen atomu ile izoelektronik yapıya sahip oluşu ile açıklanmıştır (Şekil 2.21) [41].

2.5.3 Tetrakis(triflorometilfenoksi) sübstitüe ftalosiyaninler



Şekil 2.22 : Triflorometilfenoksi sübstitüe ftalosiyanin bileşikleri.

3-Triflorometilfenoksi gruplarına sahip metalli ftalosiyaninlerin sentezi ve özelliklerinin ilgili çalışmada gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.22) [42]. Bunun için ilk olarak 4-nitroftalonitril ile 3-triflorometilfenolün kuru DMSO içerisinde oda sıcaklığında LiOH varlığındaki reaksiyonundan 4-(3-triflorometilfenoksi) ftalonitril sentezlenmiştir. Periferal sübstitüe ftalosiyaninler, ftalonitril türevi ve karşılık gelen susuz metal tuzları ile 1-pentanol içerisinde DBU varlığında sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin periferal pozisyonlarında yer alan triflorometilfenoksi gruplarının varlığından dolayı organik çözücülerdeki çözünürlüğünün arttığı belirlenmiştir. Artan çözünürlüğün nedeni olarak da daha önceki çalışmalarda belirlenen floroalkil sübstitüe boyaların organik polar çözücülerdeki çözünürlüğünün yüksek oluşu gösterilmiştir.

2.5.4 Fotodinamik uygulamalara yönelik florlanmış porfirinler

Japonya'da 1999 yılında yapılan bir çalışmada, Ando ve çalışma grubu, kanser teşhisi ve terapisinin uygulamaları amacıyla protoporfirin ve hematoporfirin gibi doğal olarak önemli porfirin türevlerinin flor analoglarının sentezini

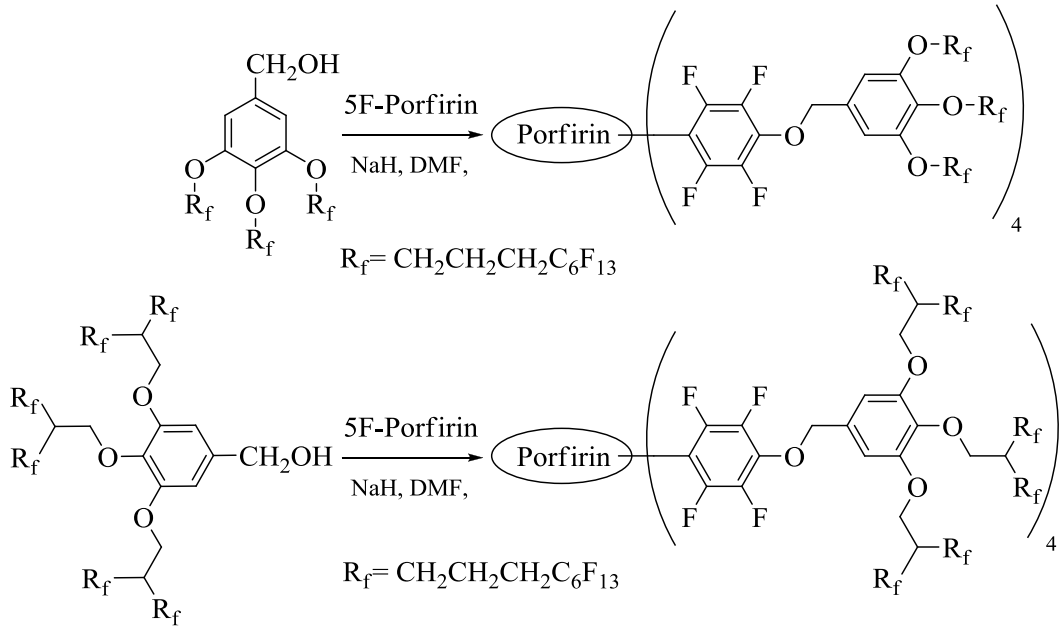
gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada, flor analoglarının seçilmesinin nedeni olarak şunlar gösterilmiştir:

a) Bir flor atomu bir hidrojen atomuyla yakın boyuttadır ve bir flor atomunun birleşmesi orijinal porfirinin şeklini değiştirmemektedir, bu nedenle söz konusu bileşik tıpkı sübstitüe olmamış bir türev gibi ele geçmektedir.

b) Genellikle florlu bileşikler çok kararlıdır, fakat bazıları çok reaktiftir. Bu reaktivitelerinin önemli biyolojik etkilere neden olduğu bilinmektedir. Bazı flor analoglarının biyolojik bileşiklerle birlikte etki edeceği ve anti-tümör etkisi göstereceği beklenmektedir.

Florlu bileşikler biyolojik sistemlerde oldukça az bulunmaktadır. Bu yüzden, eğer bir flor analoğu tümörlü dokuya yerleştirilirse, ^{19}F-NMR yöntemiyle kolaylıkla belirlenmesi mümkün olmaktadır [43].

2.5.5 Florlu gruplar taşıyan dendrimerik porfirinler



Şekil 2.23 : Yüksek derecede florlanmış dendrimerik porfirin türevleri.

Bu alandaki bir çalışmada dendrimerik yapıyı oluşturmak için porfirin iskeletine bağlı uygun olabilecek dendronlar sentezlenmiştir. Bunun için taşıdığı üç hidroksil grupları ile üç florlu birimin bağlantı sağlanabileceği çok fonksiyonlu benzen türevleri olan metil gallat kullanılmıştır.

Bunlar florlu dallanmış birim için kullanılan yapıtaşlarıdır. Metil gallat yapısına uygun perflorlanmış alkil zincirlerinin sübstitüe edilmesi ve ardından da yapıdaki ester grubunun $LiAlH_4$ ile karşılık gelen alkol türevine indirgenmesi sonucu dendridik birimler elde edilmiştir. Bu birimlerin 5,10,15,20-tetrakis(pentaflorofenil)porfirin yapısıyla nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu sonucu yüksek derecede florlanmış dendrimerik porfirin türevleri sentezlenmiştir (Şekil 2.23). Çalışmanın sonunda elde edilen bu porfirin yapılarının ilaç taşıyıcı sistemler ve gazların taşınması gibi uygulama alanlarında potansiyel yapı olabilecekleri önerilmiştir [44].

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Ftalosiyaninler, yüksek derecede kimyasal ve fiziksel kararlılığa sahip mavi-yeşil renkli sentetik maddelerdir. Ftalosiyaninlerin optik, elektriksel ve katalitik uygulamalarının farkına varılmasıyla yeni sentez ve saflaştırma yöntemleri geliştirilmeye başlanmıştır. Günümüzde ftalosiyaninlerle ilgili çalışmaların tümü farklı alanlarda kullanılmak üzere ftalosiyaninlere farklı özellikler kazandırmaya yöneliktir. Bu amaçla ftalosiyaninlerin çözünürlüğü vs gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri modifiye edilmektedir.

Farklı uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni türler elde etmek için ftalosiyanin ve porfirin gibi tetrapirol türevlerine uygun çeşitli sübstitüentler eklenerek kullanım alanları arttırılabilir.

Ftalosiyaninlerin çözünürlükleri, kimyasal ve fiziksel özelliklerini incelemek için oldukça önemlidir. Bu maddelerin çözünürlükleri, ftalosiyanin halkasının periferal ve eksenel pozisyonlara çeşitli çözünürlük geliştirici sübstitüentlerin, örneğin; alkil, alkoksi, fenoksi ve makrohalkalı grupların takılmasıyla önemli ölçüde geliştirilebilir. Aynı zamanda, ftalosiyanin halkasına elektrondonör ve elektron akseptör grupların takılması, molekülün elektriksel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Organik yarı-iletkenler açısından, elektrondonör ve akseptör grupların sübstitüsyonu ile ftalosiyanin halkasının sırasıyla, p-tipi ve n-tipi özellik kazanmasına neden olduğu bilinmektedir.

Florlanmış metal ftalosiyaninler ilginç elektron transfer karakterleri nedeniyle oldukça ilgi çeken koordinasyon bileşikleri arasında yer alırlar. Sübstitüe olmayan ftalosiyaninler genellikle p-tipi yarı iletken eğiliminde olmalarına rağmen, flor-sübstitüe Pc molekülleri n-tipi yarı iletken eğilimindedirler. Ayrıca periferal yapıya elektron çekici flor atomları içeren substitüentlerin bağlı olması durumunda, ftalosiyaninler polar aprotik solventlerde bile çözünebilmekte ve kimyasal sensör amaçlı kullanımda iyi bir elektron-akseptör haline gelmektedirler. Bu amaçla grubumuz tarafından çözünürlüğü arttıran hacimli sübstitüentler, florlu gruplar, alkil

zincirleri veya makrohalkalar taşıyan değişik metalli ve metalsiz ftalosiyanin türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiş ve gerçekleştirilmeye devam edilmektedir.

Bu çalışmada grubumuzun yapmış olduğu çalışmalara paralel olarak hacimli gruplarla sübstitüe yeni ftalosiyanin komplekslerinin sentezi amaçlanmıştır. [4-(4-Dodesiltiyo-2,3,5,6-tetraflorobenziloksi)benziloksi] ftalonitril ligandının (**1**) sentezi hedeflenmiş ve bu yeni ligandla 4-(4-Dodesiltiyo-2,3,5,6-tetraflorobenziloksi) benziloksi grupları taşıyan yeni metalli ftalosiyaninlerin (M: Zn, Co, Ni,) sentezi amaçlanmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapıları ve fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi de tez kapsamında amaçlanmıştır.

4. DENEYSEL KISIM

4.1 Kullanılan Maddeler

Sülfürik asit, dumanlı nitrik asit, ftalimid, etil alkol, amonyak çözeltisi, THF, DMF, tiyonil klorür, kalsiyum klorür, sodyum bikarbonat, 2',3',4',5',6'-pentaflorobenzil bromür, 4-hidroksibenzil alkol, aseton, 18-crown-6, $MgSO_4$, dodesiltiyol, hekzan, potasyum karbonat, kloroform, metanol, diklorometan, etil asetat, $Zn(CH_3COO)_2$, $NiCl_2$ ve $CoCl_2$.

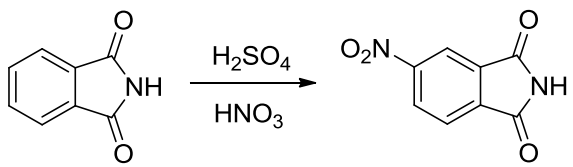
4.2 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometresi	:	Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR
Ultraviyole-Vis. Spektrometresi	:	Scinco UV/ Vis spektrometre
^{1}H NMR Spektrometresi	:	Bruker-Spectrospin 250 MHz
^{19}F NMR Spektrometresi	:	Varian Unity Inova 500 MHz
^{13}C NMR Spektrometresi	:	Varian Unity Inova 500 MHz
Kütle Spektrometresi	:	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS spek.

4.3 Sentezler

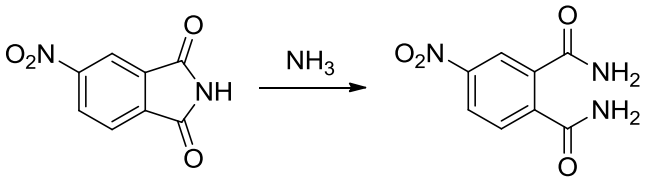
Deneysel bölümde öncelikle [4-(4-dodesiltiyo-2,3,5,6-tetraflorobenziloksi) benziloksi]ftalonitril ligandı birkaç aşamada sentezlenmiş, daha sonra ise bu ligandla çeşitli metal tuzları tepkimeye sokularak metalo ftalosiyaninler elde edilmiştir.

4.3.1 4-Nitro ftalimid sentezi



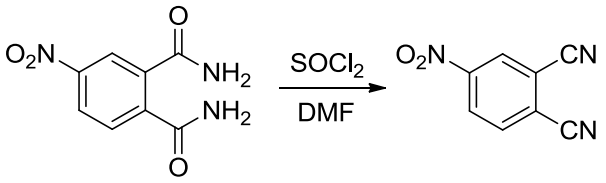
200 mL sülfürik asit ve 50 mL dumanlı nitrik asit karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (272 mmol) ftalimid porsiyonlar halinde, iç sıcaklık 10-15 °C'yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içerisinde katılır ve karıştırılır. 1/2 saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35 °C'ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat süresince de bu sıcaklıkta karıştırılıp karışım 0 °C'ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkli 4-nitro ftalimid çöker. Çöken katı süzülür, asitliği gidip nötralleşene kadar saf suyla yıkanır ve yaklaşık 850-900 ml etil alkolden kristallendirilir. Oluşan parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkolle yıkanır ve vakum etüvünde 80-90 °C'de kurutulur. $C_8H_4N_2O_4$ Verim: 36,5 g (% 70) E.N.= 195 °C [45].

4.3.2 4-Nitro ftalamid sentezi



30 g 4-Nitro ftalimid 168 mL %32 lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon süresince 4-nitro ftalimidin rengi sarı iken 4-nitro ftalamid oluştukça renk beyazlaşır. Karıştırma işleminden sonra amonyaklı çözelti süzülür. Ham katı, nötralliğin sağlanması için soğuk saf su ile yıkanır. THF ile yıkanarak saflaştırılır. $C_8H_7N_2O_3$ Verim: 24 g (% 73) E.N.= 197 [45].

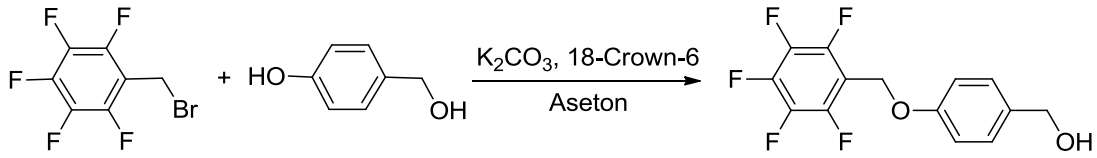
4.3.3 4-Nitro ftalonitril sentezi



70 mL kuru dimetil formamid üç boyunlu bir balonda azot atmosferi altında, buz banyosunda 0 °C'ye soğutulur ve 7,3 mL tiyonil klorür iç sıcaklık 5 °C'yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir. Daha sonra balonun tepesine kalsiyum klorür borusu takılır. 10 g (48 mmol) 4-nitro ftalamid porsiyonlar halinde 0-5 °C arasında bu karışıma eklenir.

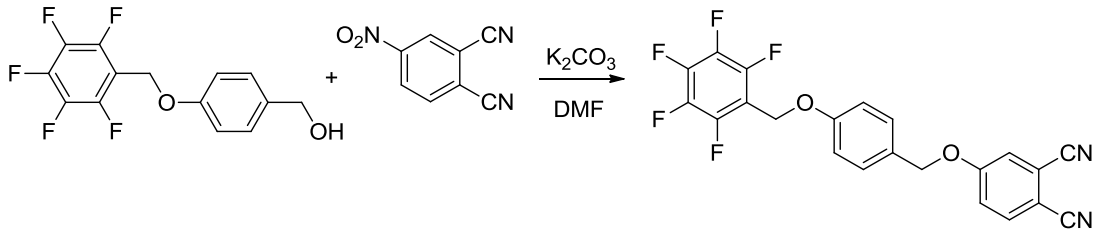
Buz banyosunda karıştırmaya 1 saat daha devam edilir. Karışım 2 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra, 500 g buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün filtreden süzülür, önce suyla sonra 250 mL % 5' lik sodyum bikarbonat çözeltisiyle, son olarak yine suyla yıkanır ve etanolden kristallendirilir. $C_8H_3N_3O_2$ Verim: 7,4 g (% 90) E.N.= 141 °C [45].

4.3.4 4-(2',3',4',5',6'-Pentaflorobenziloksi)benzil alkol sentezi



2',3',4',5',6'-pentaflorobenzil bromür (2 g, 7,612 mmol) ve 4-hidroksibenzil alkol (0,865 g, 6,960 mmol) 40 mL kuru aseton içerisinde azot atmosferi altında, 18-Crown-6 (0,240 g, 0,696 mmol) varlığında karıştırılır. Daha sonra reaksiyon karışımına porsiyonlar halinde Na_2CO_3 (0,812 g, 7,665 mmol) ilave edilir. Reaksiyon oda sıcaklığında azot atmosferi altında 3 gün boyunca karıştırılır. Reaksiyon sonunda çözücü vakumda uzaklaştırılır. Daha sonra su ile nötralleşene kadar yıkanıp kloroform (3x100 mL) ile ekstrakte edilir. Organik fazlar birleştirilip $MgSO_4$ ile kurutulduktan sonra kloroform dönel buharlaştırıcıda uzaklaştırılır. Elde edilen ürün silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak hekzan/CH_2Cl_2 (6:4) karışımı kullanılarak saflaştırılır. $C_{14}H_9F_5O_2$ Verim: 1,47 g (% 70), E.N.= 93 °C [46].

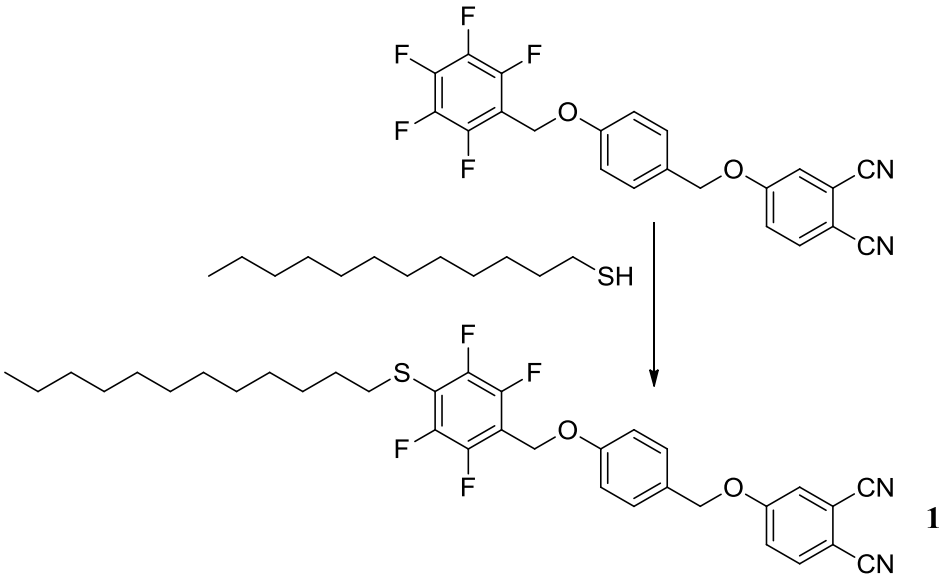
4.3.5 4-[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril sentezi



4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benzil alkol (0,879 g, 2,890 mmol) ve 4-nitroftalonitril (0,500 g, 2,890 mmol) 15 mL kuru DMF içerisinde çözülür. 0,800 g (5,780 mmol) susuz K_2CO_3 iki saat süre ile reaksiyon karışımına porsiyonlar halinde ilave edilir. Reaksiyon oda sıcaklığında azot atmosferi altında 3 gün sürdürülür. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı 200 mL buzlu suya dökülür.

Elde edilen ham katı nötralleşene kadar saf su ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutulur. Madde kloroform/hekzan (1:50) karışımı kullanılarak kristallendirilir. $C_{22}H_{11}F_5N_2O_2$Verim: 0,76 g (% 37), E.N.=168 °C [47].

4.3.6 [4-(4-Dodesiltiyo-2,3,5,6-tetraflorobenziloksi)benziloksi] ftalonitril (1) sentezi

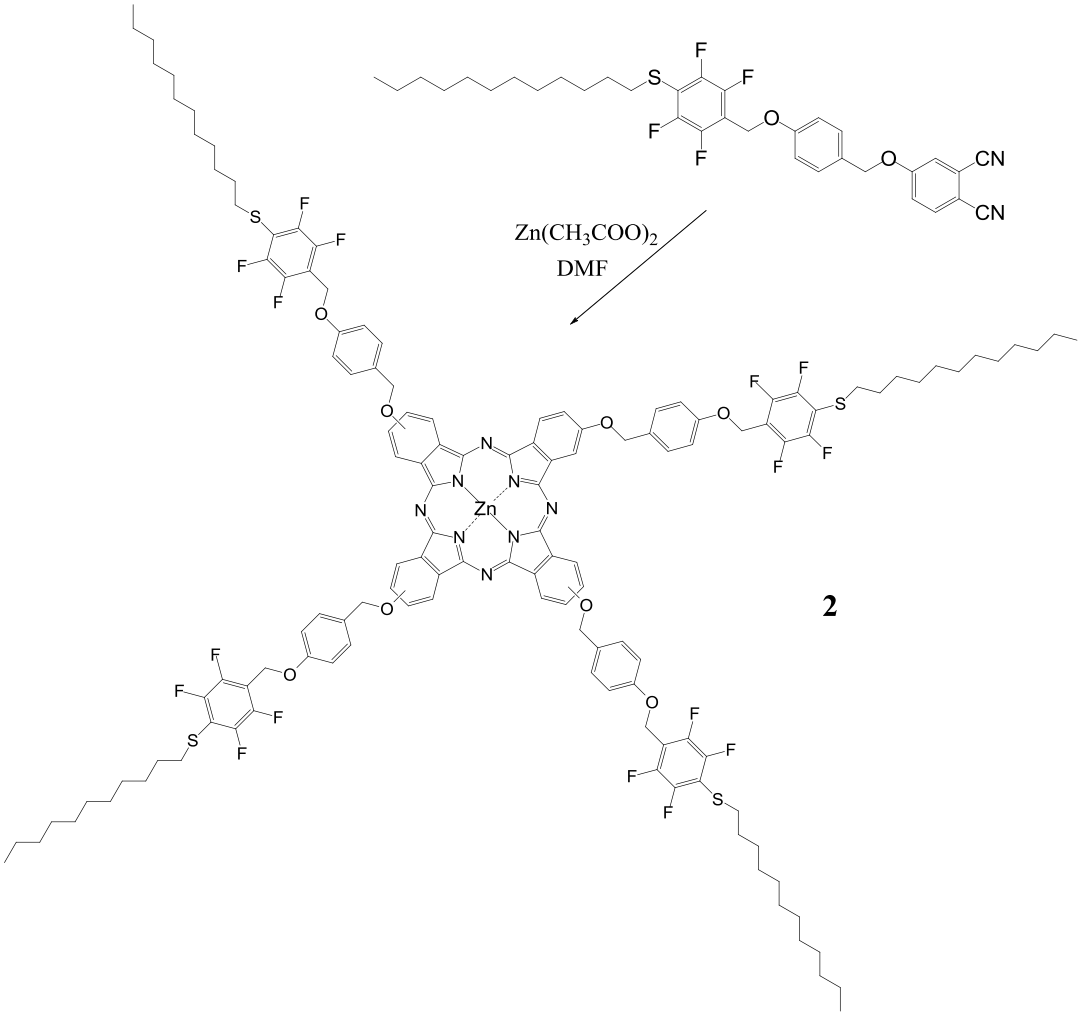


1

[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril (0,50 g, 1,16 mmol) ve dodesiltiol (0,235 g, 1,16 mmol) 30 ml kuru DMF içerisinde çözülür. 0.24 g (1,74 mmol) susuz K_2CO_3 iki saat süre ile reaksiyon karışımına porsiyonlar halinde ilave edilir. Reaksiyon oda sıcaklığında azot atmosferi altında 3 gün sürdürülür. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı 250 ml buzlu suya dökülür. Elde edilen ham katı nötralleşene kadar saf su ile yıkandıktan sonra kloroform (3x100 mL) ile ekstrakte edilir. Organik fazlar birleştirilip $MgSO_4$ ile kurutulduktan sonra kloroform dönel buharlaştırıcıda uzaklaştırılır. Elde edilen yağımsı madde silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak metanol/kloroform (1:100) karışımı kullanılarak saflaştırılır. $C_{34}H_{36}F_4N_2O_2S$, Verim: 0,23 g (%32).

4.3.7 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[4-(4-dodesiltiyo-2,3,5,6-tetraflorobenziloksi) benziloksi]çinko(II) ftalosiyanin (2) sentezi

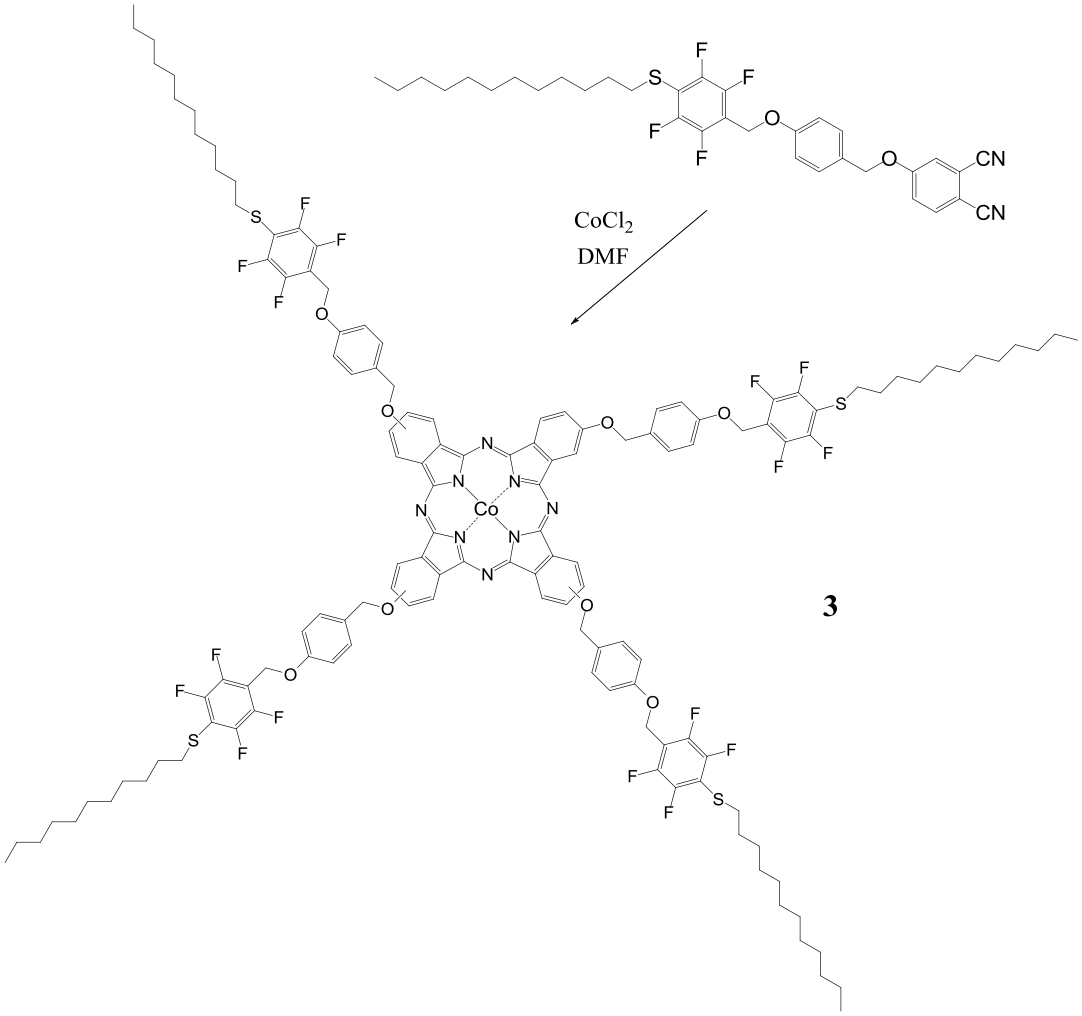
0.200g (0.32mmol) [4-(4-dodesiltiyo-2,3,5,6-tetraflorobenziloksi)benziloksi] ftalonitril ve 0.014 g (0.08 mmol) susuz $Zn(CH_3COO)_2$ kapalı bir tüpde DMF içerisinde azot atmosferi altında 150 °C'de 48 saat karıştırılır. Oluşan koyu yeşil renkli reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 200 ml suya dökülür. Çöken kısım süzülür, defalarca saf su ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutulur. Oluşan yeşil renkli ürün silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak hekzan/etil asetat (20:1) karışımı kullanılarak saflaştırılır. $C_{135}H_{142}F_{16}N_8ZnO_8S_4$ Verim: 0,05 g (%25).



2

4.3.8 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[4-(4-dodesiltiyo-2,3,5,6-tetraflorobenziloksi) benziloksi]kobalt(II) ftalosiyanin (3) sentezi

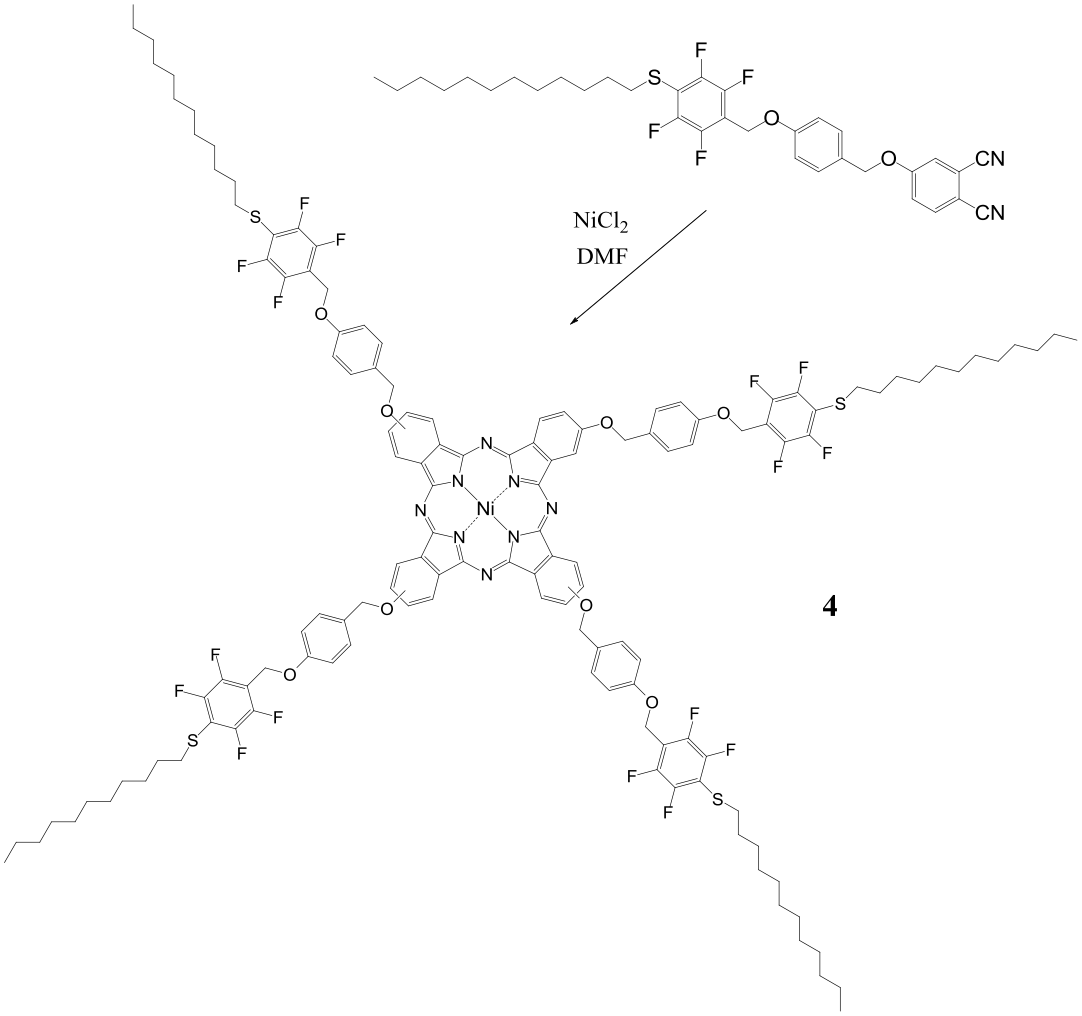
0.300 g (0.48 mmol) [4-(4-dodesiltiyo-2,3,5,6-tetraflorobenziloksi) benziloksi] ftalonitril ve 0.930g (0.12 mmol) susuz $CoCl_2$ kapalı bir tüpde DMF içerisinde azot atmosferi altında 150 °C'de 48 saat karıştırılır. Oluşan koyu yeşil renkli reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 150 ml suya dökülür ve kloroform ile 4 kez ekstrakte edilir. Elde edilen organik fazlar $MgSO_4$ ile kurutulduktan sonra silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak 20:1 hekzan/etilasetat karışımı kullanılarak saflaştırılır. Dönel buharlaştırıcıda çözücüsü uçurulan madde vakumda kurutulur. $C_{135}H_{142}F_{16}N_8CoO_8S_4$ Verim: 0,06 g (% 20).



3

4.3.9 2,9/10,16/17,23/24-Tetrakis[4-(4-dodesiltiyo-2,3,5,6-tetraflorobenziloksi) benziloksi]nikel(II) ftalosiyanin (4) sentezi

0,25 g (0,40 mmol) 4-(4-dodesiltiyo-2,3,5,6-tetraflorobenziloksi)benziloksi] ftalonitril ve 0,0125 g (0,10 mmol) kuru $NiCl_2$, susuz DMF içerisinde azot atmosferi altında 150° C'de 48 saat karıştırılır. Oluşan koyu yeşil renkli reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 100 ml suya dökülür. Çöken ürün süzülerek alınır ve vakumda kurutulur. Yeşil renkli ürün silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile yürütücü olarak 20:1 hekzan/etil asetat karışımı kullanılarak saflaştırılır. Dönel buharlaştırıcıda çözücüsü uçurulan madde vakumda kurutulur. $C_{135}H_{142}F_{16}N_8NiO_8S_4$ Verim: 0,05 g (% 20).



4

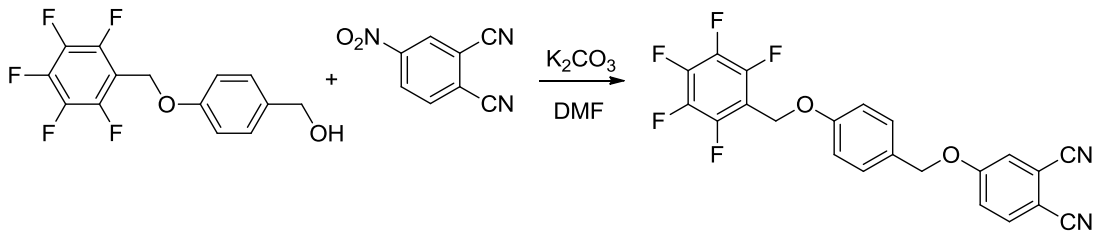
5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Günümüzde ftalosiyaninlerle ilgili çalışmaların tümü farklı alanlarda kullanılmak üzere ftalosiyaninlere farklı özellikler kazandırmaya yöneliktir. Bu amaçla ftalosiyaninlerin çözünürlüğü vs gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri modifiye edilmektedir.

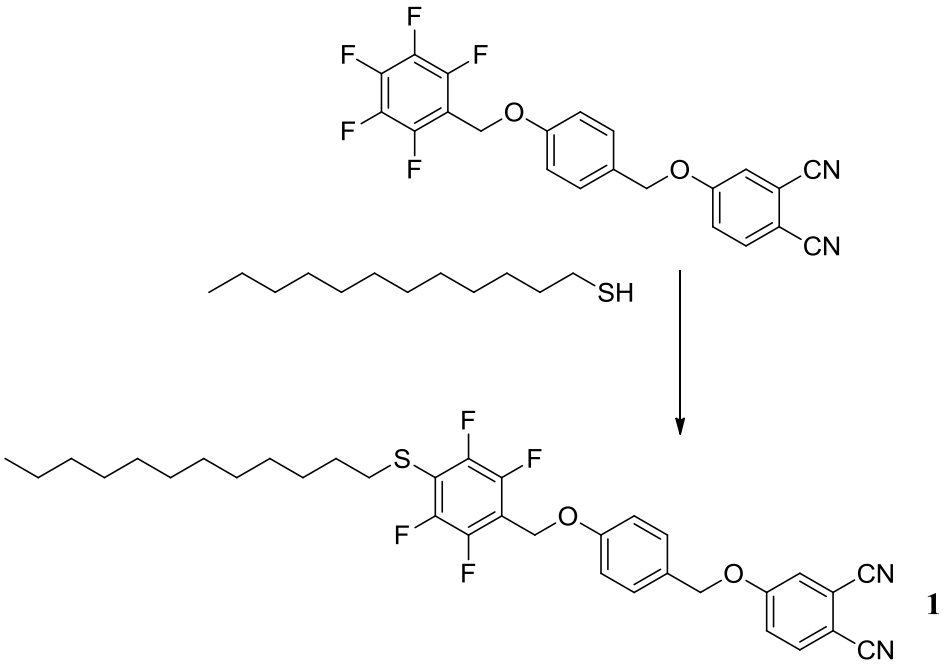
Bu amaçla grubumuz tarafından çözünürlüğü arttıran hacimli sübstitüentler, florlu gruplar, alkil zincirleri veya makrohalkalar taşıyan değişik metalli ve metalsiz ftalosiyanin türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiş ve gerçekleştirilmeye devam edilmektedir.

Bu çalışmada grubumuzun yapmış olduğu çalışmalara paralel olarak hacimli gruplarla sübstitüe yeni ftalosiyanin kompleksleri sentezlenmiştir.. [4-(4-Dodesiltiyo-2,3,5,6-tetraflorobenziloksi)benziloksi] ftalonitril ligandı (**1**) ilk kez bu çalışmada sentezlenmiş ve bu yeni ligandla 4-(4-Dodesiltiyo-2,3,5,6-tetraflorobenziloksi) benziloksi grupları taşıyan yeni metalli ftalosiyaninler (**2**,**3**,**4**) sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle kanıtlanmıştır.

Çalışmada öncelikle literatüre uygun olarak ftalimid bileşiğinden 4-nitroftalonitril bileşiği sentezlenmiştir. 4-Nitroftalonitril ftalosiyanin sentezlerinde bşlangıç maddesi olarak sıklıkla kullanılan bir bileşiktir. Bu bileşik ftalosiyanin sentezinden önce türevlendirildiğinde farklı sübstitüentlere sahip ftasiyaninler elde edilebilmektedir. Bu amaçla 4-nitroftalonitrilin türevlendirilmesi için 2',3',4',5',6'-pentaflorobenzil bromür ile 4-hidroksibenzil alkol tepkimeye sokulmuş ve 4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benzil alkol bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşik 4-nitroftalonitril ile tepkimeye sokulmuş ve sonuçta 4-[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi)benziloksi]ftalonitril bileşiği elde edilmiştir.



Bu çalışmada ligandın dolayısıyla liganddan oluşacak ftalosiyanin komplekslerinin çözünürlüğü üzerinde değişiklik yapmak amacıyla 4-[4-(2',3',4',5',6'-pentaflorobenziloksi) benziloksi]ftalonitril bileşiğine dodesiltiyol grubu takılmıştır. Pentaflorofenil yapısındaki *p*-floro konumu aromatik nükleofilik yer değiştirmede seçici olarak reaksiyon merkezidir. Bu durumda dodesiltiyol grubu yapıya *p*-konumundan katılmaktadır. Reaksiyon sonucu 4-(4-Dodesiltiyo-2,3,5,6-tetraflorobenziloksi)benziloksi] ftalonitril (**1**) bileşiği ilk kez elde edilmiştir.

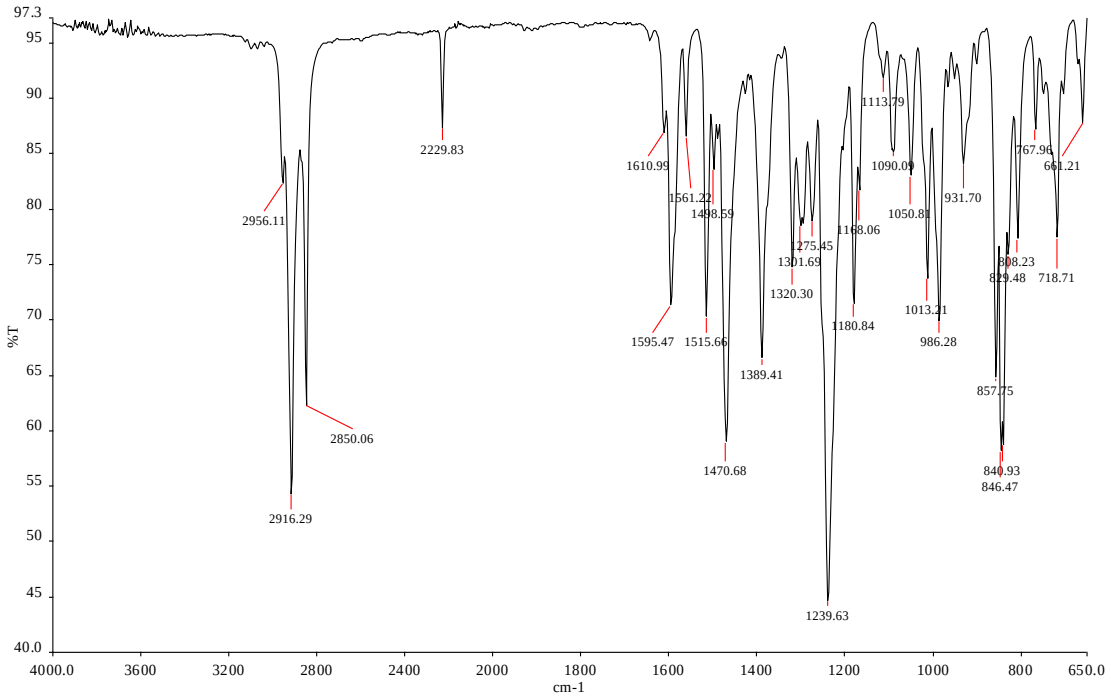


1

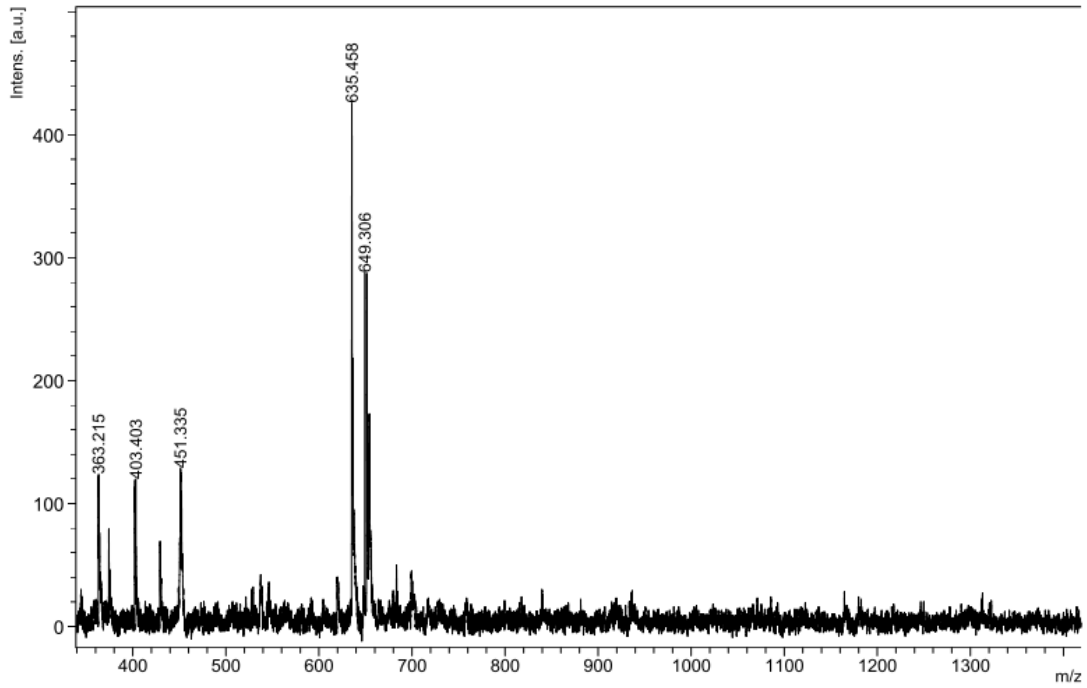
1 Bileşiğinin yapısı çeşitli spektroskopik yöntemlerle kanıtlanmıştır. **1** bileşiğinin FT-IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik C≡N gerilmesi 2229 cm^{-1} de tek pik halinde gözlenmiştir. Ayrıca alkil-tiyo gruplarına ait 2956-2850 cm^{-1}'deki gerilme bantlarının varlığı ve 1239 cm^{-1}'deki C-O-C gerilmeleri yapının oluştuğunu destekler niteliktedir (Şekil 5.1).

Bileşiğin yapısını kanıtlamak için kullanılan bir diğer yöntem de MALDI-TOF yöntemidir. Bu yöntemle bileşiğin molekül ağırlığı tespit edilebilmektedir. Molekül ağırlığı $[M + Na]^+$ piki 635,458 olarak bulunmuştur ve önerilen yapıyla uyumludur (Şekil 5.2).

Yapıyı destekleyen diğer veriler de ^1H NMR ve ^{19}F NMR spektroskopileridir. $CDCl_3$ içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda kimyasal kayma değerleri aromatik protonlar için δ: 7,68; 7,32; 7,23; 7;01 ve 6,98 ppm'de sırasıyla dublet, singlet,

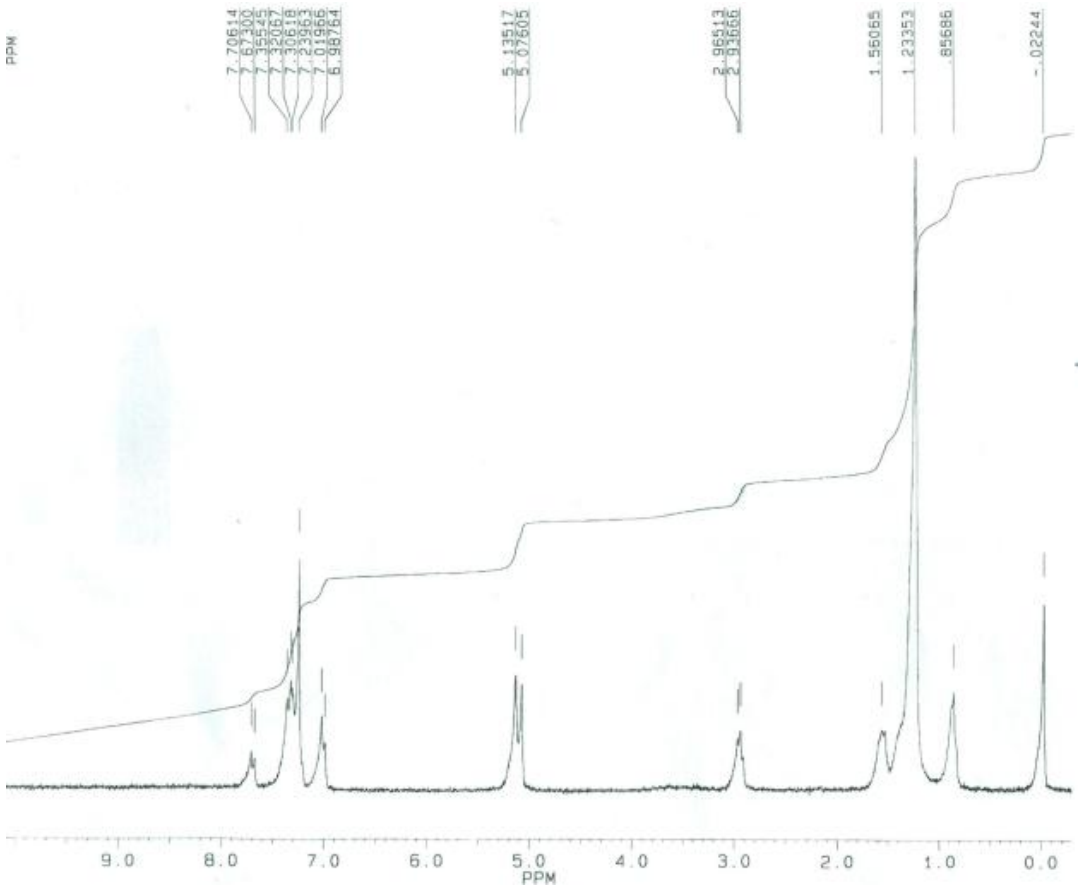


Şekil 5.1 : 1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil 5.2 : 1 bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.

dublet, dublet ve dublet olarak gözlenmiştir. δ:5,13 ppm'deki singlet pentaflorobenzil yapısının CH_2 protonlarına aittir. Ayrıca yapıdaki düz alkil zincirindeki protonlar δ: 1,56 ve 1,23 ppm'de multiplet, -SCH_2 protonları δ: 2,96 ppm'de triplet, zincirin sonundaki -CH_3 protonları ise δ: 0,86 ppm'de triplet olarak görülmektedir (Şekil 5.3)



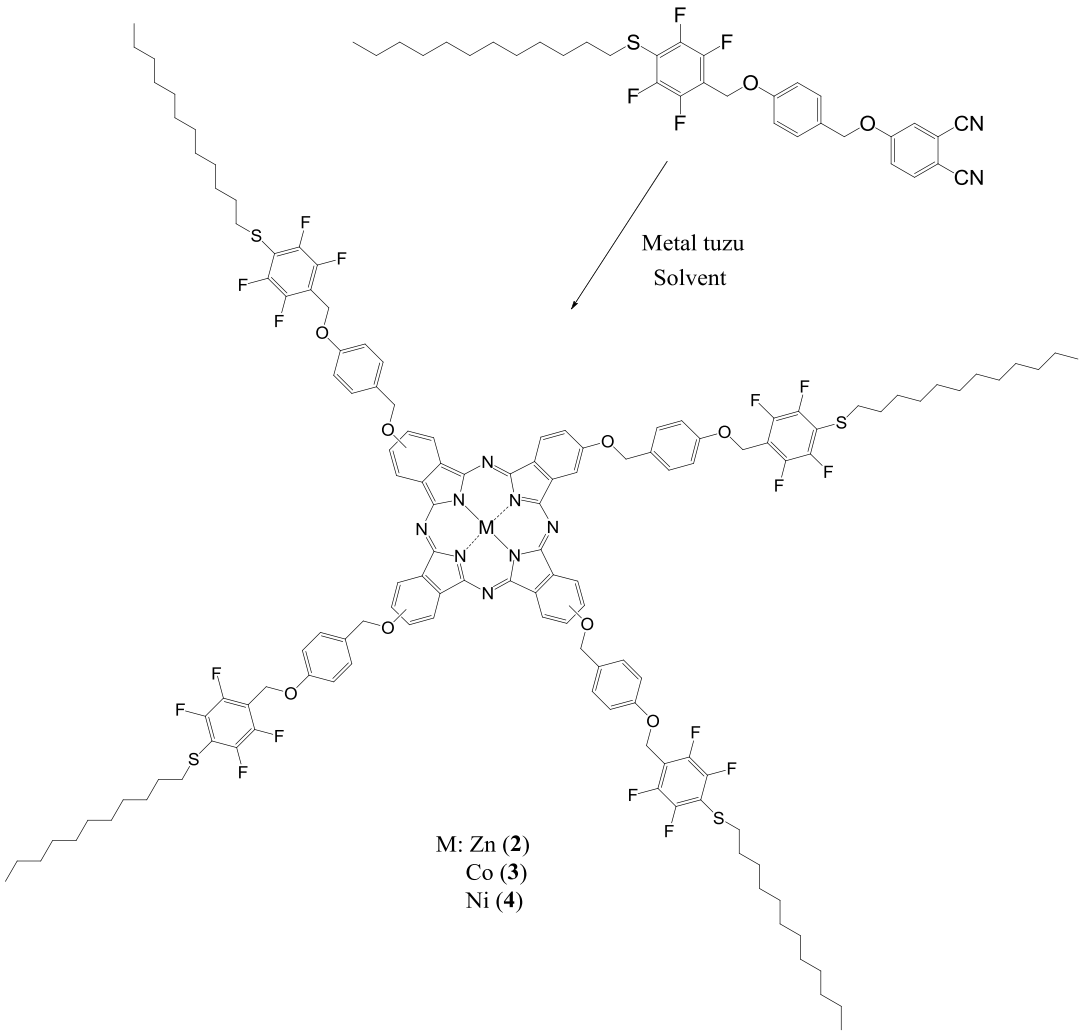
Şekil 5.3 : 1 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.

1 bileşiğinin aseton-d_6 içerisinde alınmış olan ^{19}F-NMR spektrumunda *orto* ve *meta* konumlarına bağlı olan flor atomlarına ait pikler sırasıyla δ: -145 ppm ve δ: -160 ppm' de gözlenmiştir (Şekil A.4). ^{19}F NMR spektrumunda *p*-flor atomlarına ait belirgin bir pik gözlenmemesi dodesiltiyo grubunun pentaflorobenzil gruplarındaki flor atomları ile seçici nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu verdiğini desteklemektedir.

Çalışmanın ikinci bölümünde [4-(4-dodesiltiyo-2,3,5,6-tetrafloro benziloksi) benziloksi] ftalonitril ligandı ile metalli Pc sentezi gerçekleştirilmiştir. İki değerlikli metal tuzları ($Zn(CH_3COO)_2$, $NiCl_2$ or $CoCl_2$) ile reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve yeni Zn(II) (**2**),Co(II) (**3**), ve Ni(II) (**4**) ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Son aşamada ise elde edilen bileşiklerin yapıları UV-vis, FT-IR, ^{1}H NMR ve kütle spektrumu teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

2, 3 ve **4** bileşiklerinin IR spektrumlarında siklotetramerizasyon sonrası kaybolması beklenen, **1** başlangıç maddesine ait 2229 cm^{-1}' deki C≡N pikinin kaybolduğu gözlenmiştir (Şekil A.5, A.8, A.9). 3000-2850 cm^{-1} aralığında alifatik CH gruplarına ait gerilme titreşimleri, 1239 cm^{-1} civarında C-O-C gruplarına ait pikler gözlenmiştir.

IR spektrumlarında alifatik CH gruplarına ait gerilme titreşimlerinin bulunması, ftalosiyaninlerde uzun alkil gruplarının mevcut olduğunu doğrulamaktadır.



2 bileşiğinin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda δ:7,8-6,9 ppm aralığında aromatik protonlara ait pikler; δ:5,3-5,03 ppm arasında pentaflorobenzil yapısının CH_2 protonlarına ait pikler bulunmaktadır (Şekil A.6). Ayrıca yapıdaki düz alkil zincirlerindeki protonlardan kaynaklı δ: 1,89-1,23 ppm aralığında multiplet, -SCH_2 protonları δ: 3 ppm bölgesinde, zincirin sonundaki -CH_3 protonları ise δ: 0,86 ppm'de triplet olarak görülmektedir.

4 bileşiğinin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda ise **2** bileşiğine benzer olarak δ:8,1-6,9 ppm aralığında aromatik protonlara ait pikler; δ:5,14-5,08 ppm arasında pentaflorobenzil yapısının CH_2 protonlarına ait pikler bulunmaktadır (Şekil A.9). Düz alkil zincirlerindeki protonlardan kaynaklı δ: 1,60-1,24 ppm aralığında multiplet, -SCH_2 protonları δ: 3,53 ppm bölgesinde, zincirin sonundaki -CH_3 protonları ise δ: 0,88 ppm'de triplet olarak görülmektedir.

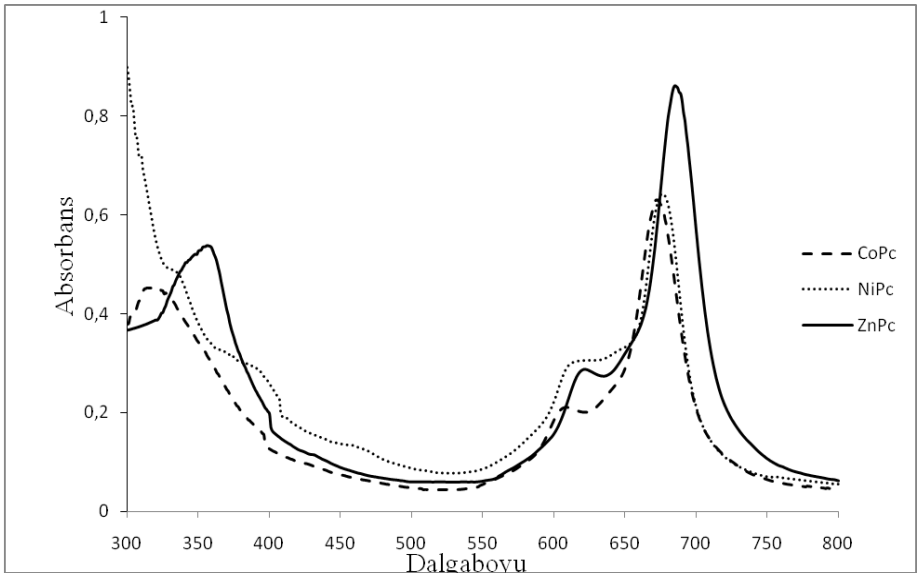
4 Bileşiğinin yapısı MALDI-TOF yöntemi ile de kanıtlanmıştır. Molekül ağırlığı

$[M + K]^+$ piki 2531,684 olarak bulunmuştur ve ve önerilen yapıyla uyumludur (Şekil A.10).

Aromatik yapıda 18 π elektronuna sahip ftalosiyaninler, UV-Vis bölgede gösterdikleri tipik elektronik geçişler yardımıyla etkin bir şekilde incelenebilmektedir. UV-Vis spektrumları bilindiği gibi ftalosiyaninlerin karakterizasyonunda önemli bir araçtır.

Ftalosiyaninler için 300-400 nm aralığında gözlenen B bandı ve 600-700 nm aralığında gözlenen Q bandı bu bileşiklerin oluşumunun en önemli kanıtıdır. Q bandının özelliği, molekülün simetrisine göre biçimlenmesidir. Örneğin D_{4h} simetrisindeki metalli ftalosiyaninlerde tek ve şiddetli bir pik gözlenirken, D_{2h} simetrisindeki metalsiz ftalosiyaninlerde eşit çift band verirler. Bunun nedeni; metalli ftalosiyaninlerden metalsiz ftalosiyaninlere geçişte (D_{4h}'dan D_{2h}'e geçiş) simetrinin azalmasıdır.

2, 3 ve **4** bileşiklerinin THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarında B bantları sırasıyla 360, 325 ve 340 nm'de, Q bantları ise 690, 678 ve 680 nm'de tek ve şiddetli bir band olarak gözlenmiştir (Şekil 5.4). Periferal pozisyonlara sübstitüent grupların eklenmesiyle agregasyon azaltılabilmektedir. Sentezlenen tüm bileşiklerin UV-Vis spektrumunda agregasyonun önemli ölçüde engellendiği gözlenmiştir.



Şekil 5.4 : 2, 3, 4 Bileşiklerinin UV-Vis spektrumları.

KAYNAKLAR

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

[2] **Haoyun, A.N.,** 1994. Bis and Oligo(benzocrownether)s, *Chem. Rev.*, **94**, 939-991.

[3]**Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1989. *Phthalocyanines Properties and Applicatians*, Vol. **1**, VCH, Weinheim.

[4] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1993. *Phthalocyanines Properties and Applicatians*, Vol. **2**, VCH, Weinheim.

[5] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1993. *Phthalocyanines Properties and Applicatians*, Vol. **3**, VCH, Weinheim.

[6] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1996. *Phthalocyanines Properties and Applicatians*, Vol. **4**, VCH, Weinheim.

[7] **De Diesbach, H. et Von der Weid, E.**, 1927. Quelques sels complexes des o-nitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helv. Chim. Acta*, **10(1)**, 886-888

[8] **Atilla, D.**, 2002. Yeni benzo azaeterli ftalosiyaninlerin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, *Doktora Tezi*, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Kocaeli.

[9] **Gregory, P.,** 1991. *High Technology Applicatians of Organic Colorants*; Plenum.Ed., Vol. **59**, Chapter **7**, New York.

[10] **Diesbach, H., Von der Weid, E.,** 1927. Derivatives of Cumidinic and Pyromellitic Acids, *Helv. Chim. Acta.*, **10**, 886.

[11] **Selçukoğlu, M.,** 2005. Florlu Gruplar İçeren Fatalosiyaninler, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[12] **Dini, D., Hanack, M.,** 2003. *The Porphyrin Handbook; Phthalocyanines: Properties and Materials; Physical Properties of Phthalocyanine-based Materials*, **17 (107)**, 1-36.

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

[14] **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.

[15] **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.

[16]**Templeton, DH., Fischer, M.S., Zalkin, A. and Calvin, M.,** 1971. Structure and Chemistry of the Porphyrins. The Crystal and Molecular Structure of the Monohydrated Dipyridinated Magnesium Phthalocyanine Complex, *J. Am. Chem. Soc.,* **93(11)**, 2622-2628.

[17] **Mooney, J.R., Choy, C.K., Knox, K. and Kenney, M.,** 1975. Determination of the SiPc-O-SiMe Bond Angle Common to the Shift Reagent Compounds $(CH_3)_3SiO(PcSiO)_xSi(CH_3)_3$(X = 1-5) by an Induced Shift Technique and Determination of the Structure of $PcSi[OSi(CH_3)_3]_2$ by X-Ray Crystallography, *J. Am. Chem. Soc.,* **97(11)**, 3033-3038.

[18] **Shap, J.H., Lardon, M.,** 1968. Spectroscopic Characterization of a New Polymorph of Metal-Free Phthalocyanine, *Phys. Chem.*, **72**, 3230-3235.

[19] **Kobayashi, N., Lever, A.B.P.,** 1987. Cation or Solvent-İnduced Supermolecular Phthalocyanine Formation: Crown Ether Substituted Phthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*,**109 (24)**, 7433–7441.

[20] **Sharman, W.M., van Lier, J.E.,** 2003. *The Porphyrin Handbook; Phthalocyanines: Synthesis; Synthesis of Phthalocyanine Precursors*., **15 (97)**, 1-60.

[21] **Robertson, J.M.**, 1935. An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds, *J. Chem. Soc.*, **29**, 615-621.

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

[23] **Huang, T.H., Reickhoff K.E. and Voight, E.M.,** 1982. Shpol'skii Effect and Vibronic Spectra of the Phthalocyanines, *J. Chem. Phys.*, **77**, 3424.

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

[25] **Özçeşmeci, İ., Gül, A., Okur, A.İ.,** 2007. New Phthalocyanines Bearing tetra(hydroxyethylthia) Functionalities, *Dyes and Pigments*, **75**, 761-765.

[26] **Yanık, H., Aydın, D., Durmuş, M., Ahsen, V.**, 2009. Peripheral and Non-Peripheral Tetrasubstituted Aluminium, Gallium and İndium Phthalocyanines: Synthesis, Photophysics and Photochemistry, . *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **206**, 18-26.

[27]**Thomas, A.L.,** 1990. *Phthalocyanine Research and Applicatians*, CRC, Boca Raton Florida.

[28] **Qiu, T., Xua, X., Qiana, X,** 2009. Fluorous Biphase Oxidation of Ethyl Benzene and Benzyl Alcohol Catalyzed by Perfluoroalkyl Phthalocyanine Complexes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **84**, 1051-1055.

[29] **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.

[30] **Kazuo Oda, Shun-ichiro Ogura, Ichiro Okura**., 2000. Preparation of a Water-Soluble Fluorinated Zinc Phthalocyanine and Its Effect For Photodynamic Therapy, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **59**, 20-25.

[31] **Sharman, W.M., van Lier, J.E.**, 2005. Synthesis and Photodynamic Activity of Novel Asymmetrically Substituted Fluorinated Phthalocyanines, *Bioconjugate Chem.*, **16(5)**, 1166-1175.

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

[33] **Moser, F.H. and Thomas, A.L.,** 1983. The Phthalociyanines, Volume 1: Properties, Boca Raton, CRC Press, Florida.

[34] **Leznoff, C.C. and Hall, T.W.,** 1982. The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalociyanine on a polymer support, *Tetrahedron Letters*, **23,** 3023-3926.

[35] **Yang, Y.C., Ward, J.R. and Seiders, R.P., 1985. Dimerization of Cobalt(II) tetrasulfonated** phthalocyanine in Water and aqueous alcoholic solutions, *Inorg. Chem.*,**24(12)**, 1765-1769.

[36] **Pawlowski, G. and Hanack, M.,** 1980. A convenient synthesis of octasubstituted phthalocyanines, *Synthesis*, **1980(4)**, 287-289

[37] **Koray, A.R., Ahsen, V. and Bekaroğlu, Ö.,** 1986. Preparation of novel, sobulme phthalocyanine with crown ether moieties, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*,**127,** 932-933.

[38] **Wöhrle, D., Meyer, G. und Wahl, B.** 1980. Polymere phthalocyanine und ihre vorstufen, Teil 1. Reaktive oktafunktionelle phthalocyanine aus 1,2,4,5-tetracyanobenzol, *Macromol. Chem.*, **181**, 2127-2135.

[39] **Durmuş, M.**, 2004. Yeni tip non-periferal alkoksi sübstitüe ftalosiyanin türevlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, *Doktora Tezi*, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Kocaeli.

[40] **Selçukoğlu M. and Hamuryudan E.,** 2006. Novel Phthalocyanines with Pentafluorobenzyloxy-Substituents, *Dyes and Pigments*, **74,** 17-20.

[41] **Sugimori, T., Horike, S.-I., Handa, M. and Kasuga, K.,** 1998. Preparation and Some Properties of Perfluoroalkoxy-Substituted Phthalocyanine Complexes of Iron(III), Nickel(II) and Zinc(II), *Inorg. Chim. Acta*, **278**, 253-255.

[42] **Wei, S., Huang, D., Li, L., Meng Q.,** 2003. Synthesis and Properties of Some Novel Soluble Metallophthalocyanines Containing the 3-Trifluoromethylphenyoxy Moiety, *Dyes and Pigments*, **56**, 1-6.

[43] **Ando, A. and Kumadaki, I.,** 1999. Progress on The Syntheses of Fluorine Analogs of Natural Porphyrins Potentially Useful for the Diagnosis and Therapy of Certain Cancers, *J. Fluorine Chem.*, **100**, 135-146.

[44] **Briza, T., Kaplanek, R., Havlik, M., Dolensky, B., Kejik, Z., Martasek, P., Kral, V.,** 2008. Synthesis of Highly Functionalized Fluorinated Porphyrins. *Supramolecular Chemistry*, **20 (3)**, 237-242.

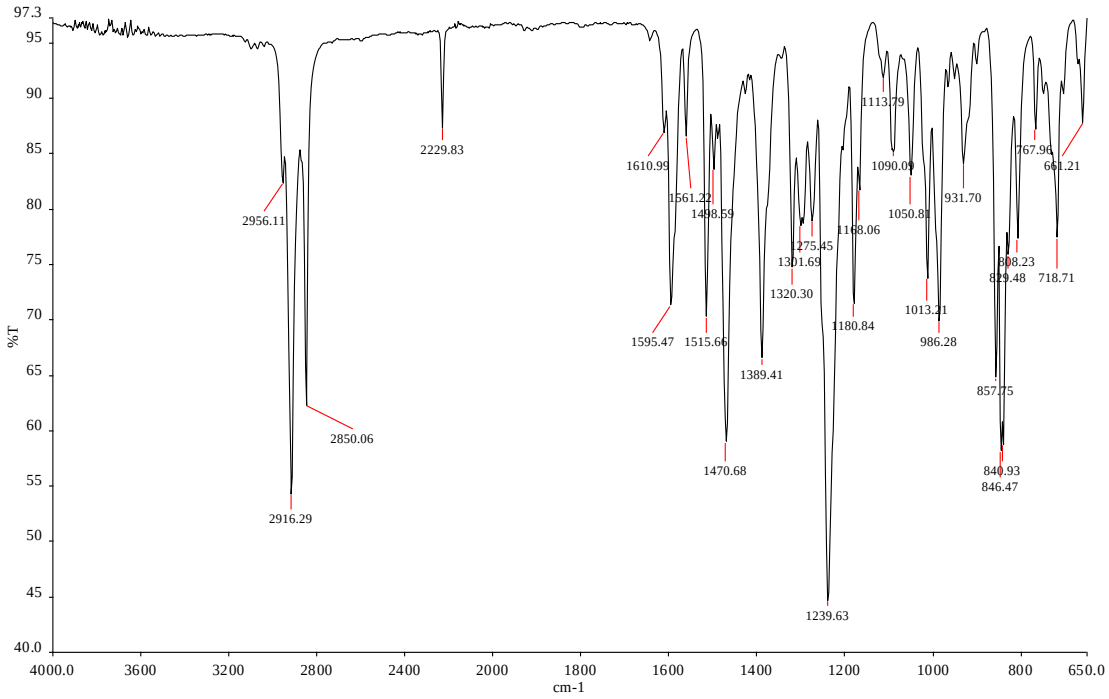
[45] **Young, J.G., Onyebuagu, W.,** 1990. Synthesis and Characterizatian of Di-substituted Phthalocyanines, *J. Org. Chem.,* **55,** 2155-2159.

[46] **Gan, D., Cao, W., Wang, Z.,** 2002. Synthesis and Surface Properties of a Fluorinated Polyether, *J. Fluorine Chem.,* **116**, 59-63.

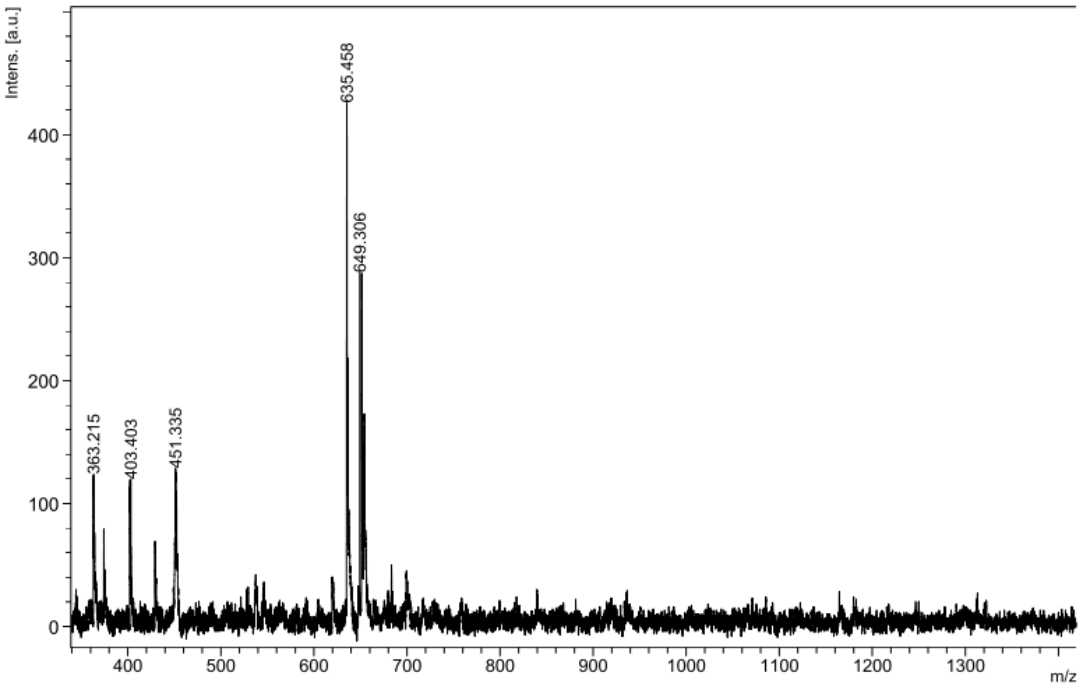
[47] **Selçukoğlu, M.,** 2010. Multiflorosübstitüe Ftalosiyaninler ve Reaksiyonları. İ.T.Ü., Fen-Edebiyat Fakültesi, *Kimya Bölümü*, İstanbul.

EKLER

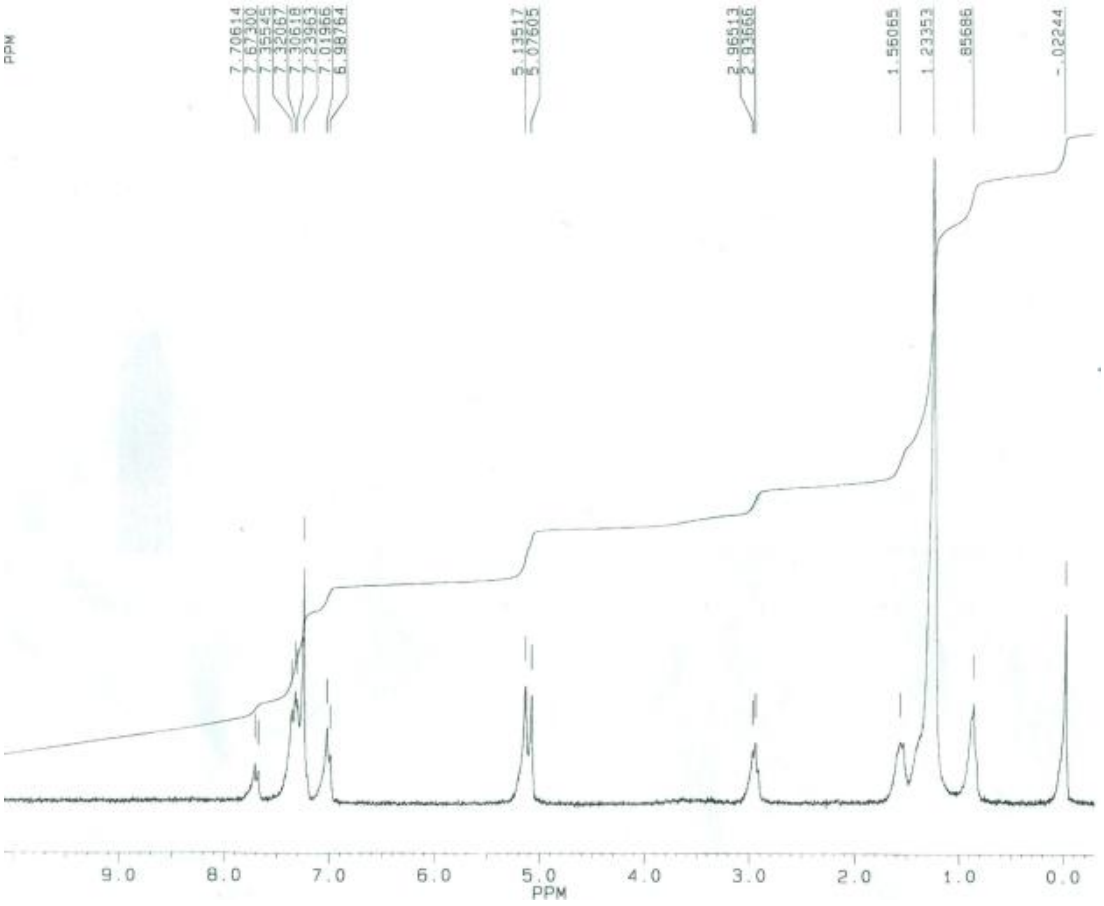
EK A: Sentezlenen bileşiklere ait yapısal analiz spektrumları.



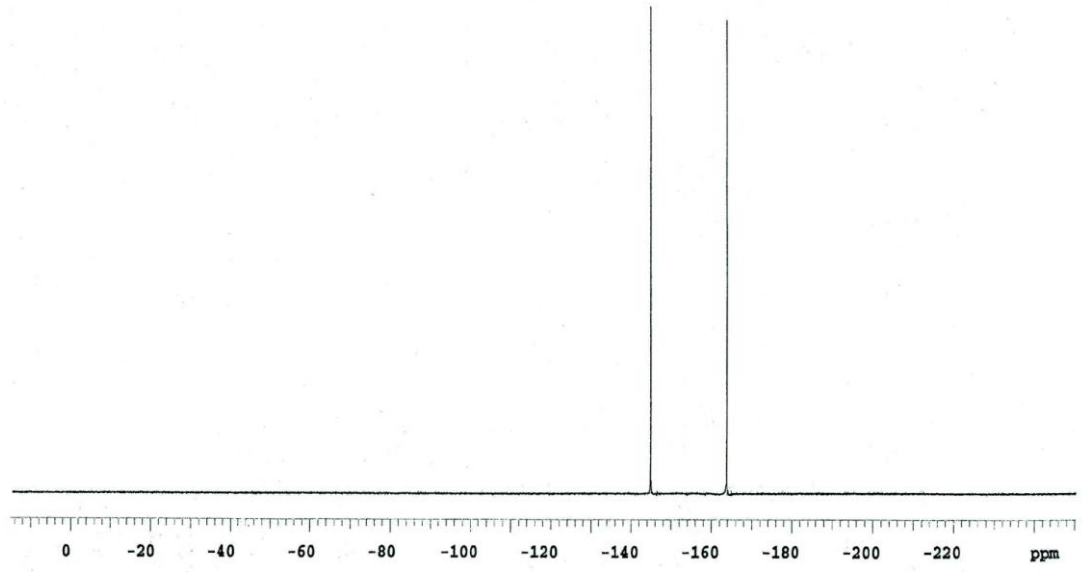
Şekil A.1 : 1 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



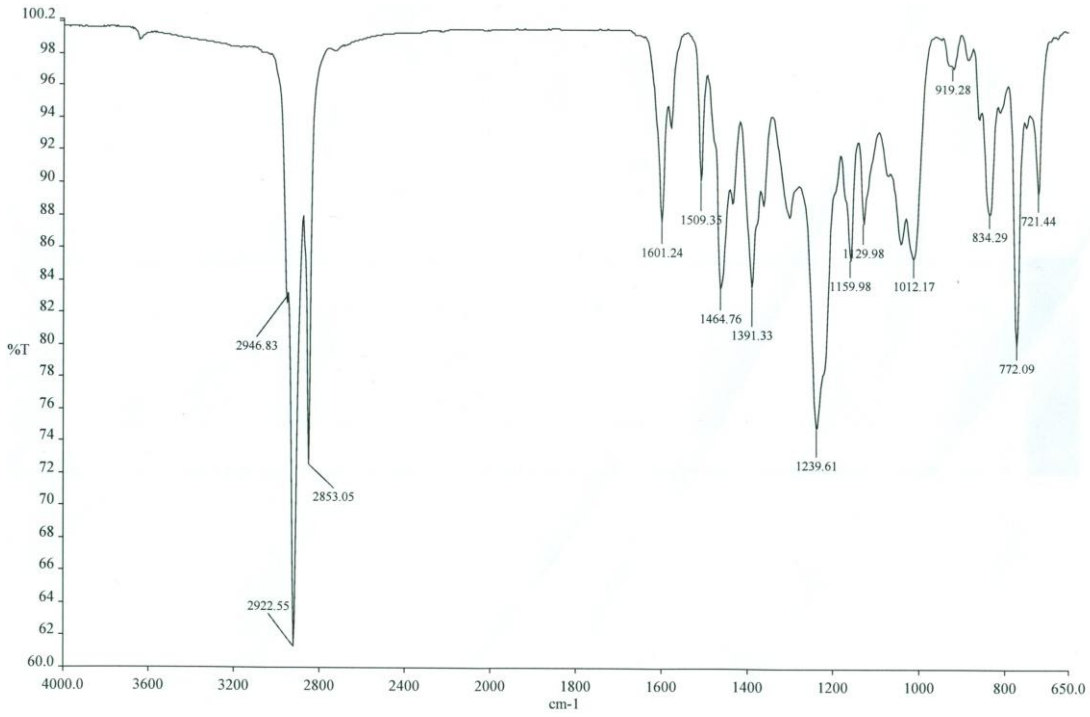
Şekil A.2 : 1 Bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.



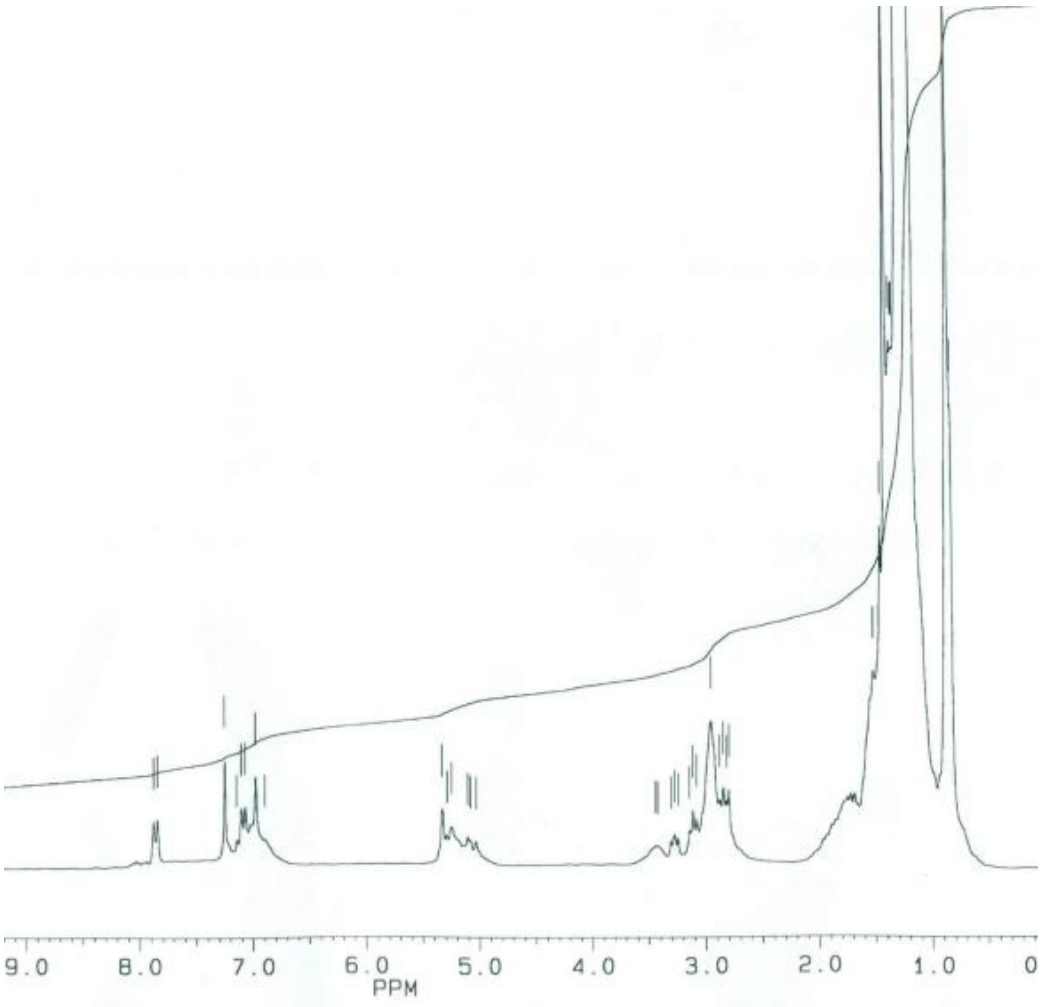
Şekil A.3 : 1 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.



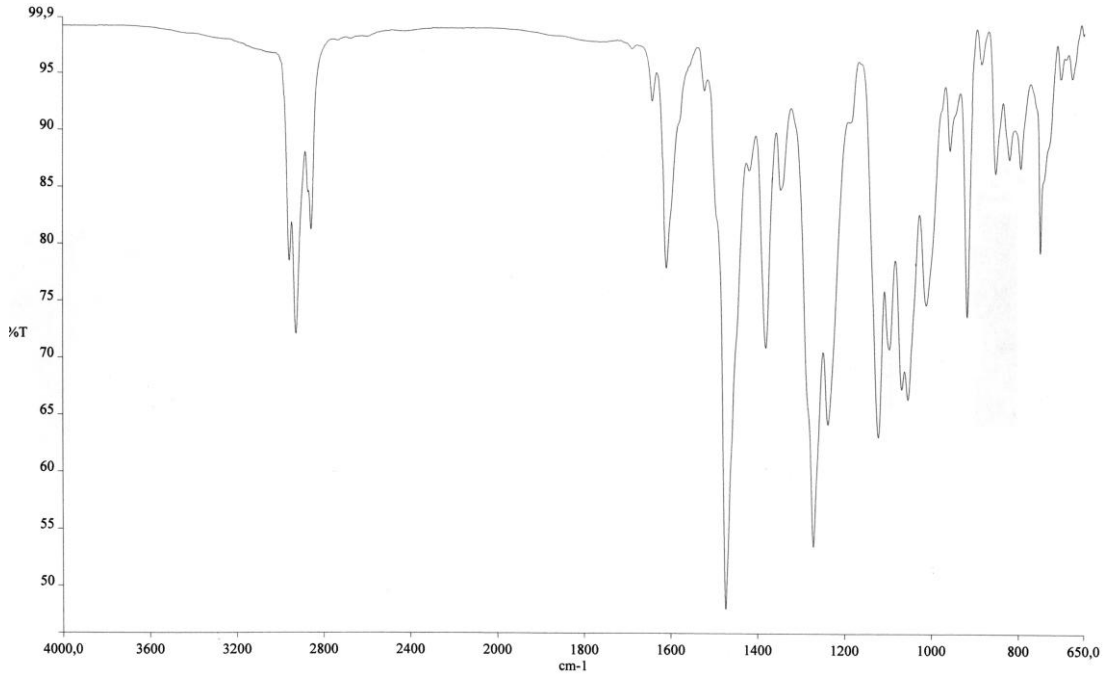
Şekil A.4 : 1 Bileşiğinin ^{19}F NMR spektrumu.



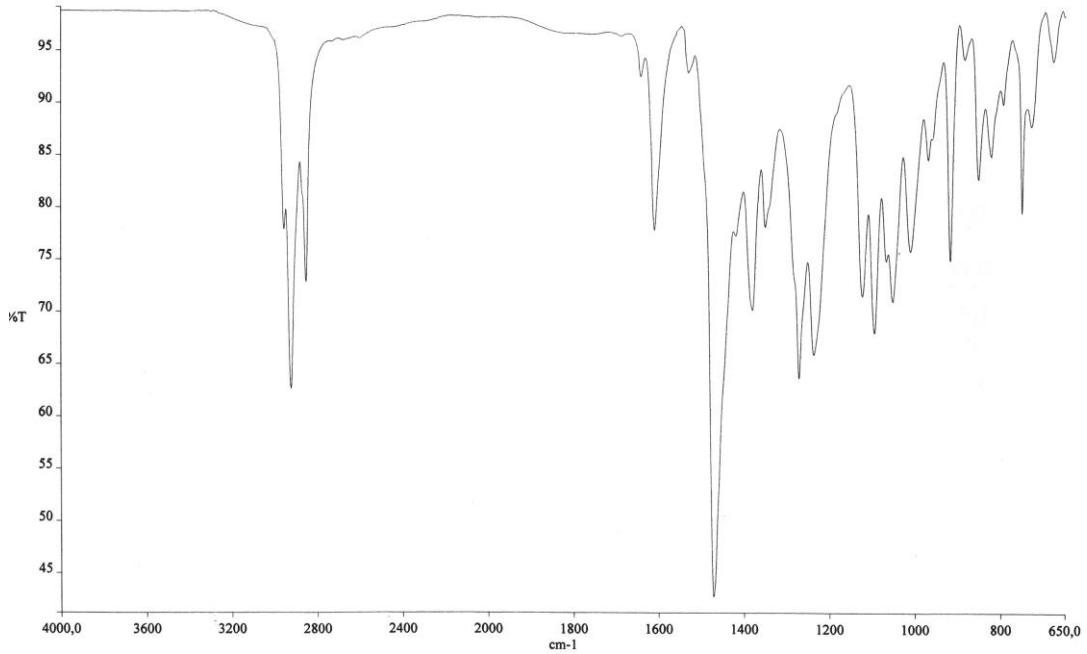
Şekil A.5 : 2 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



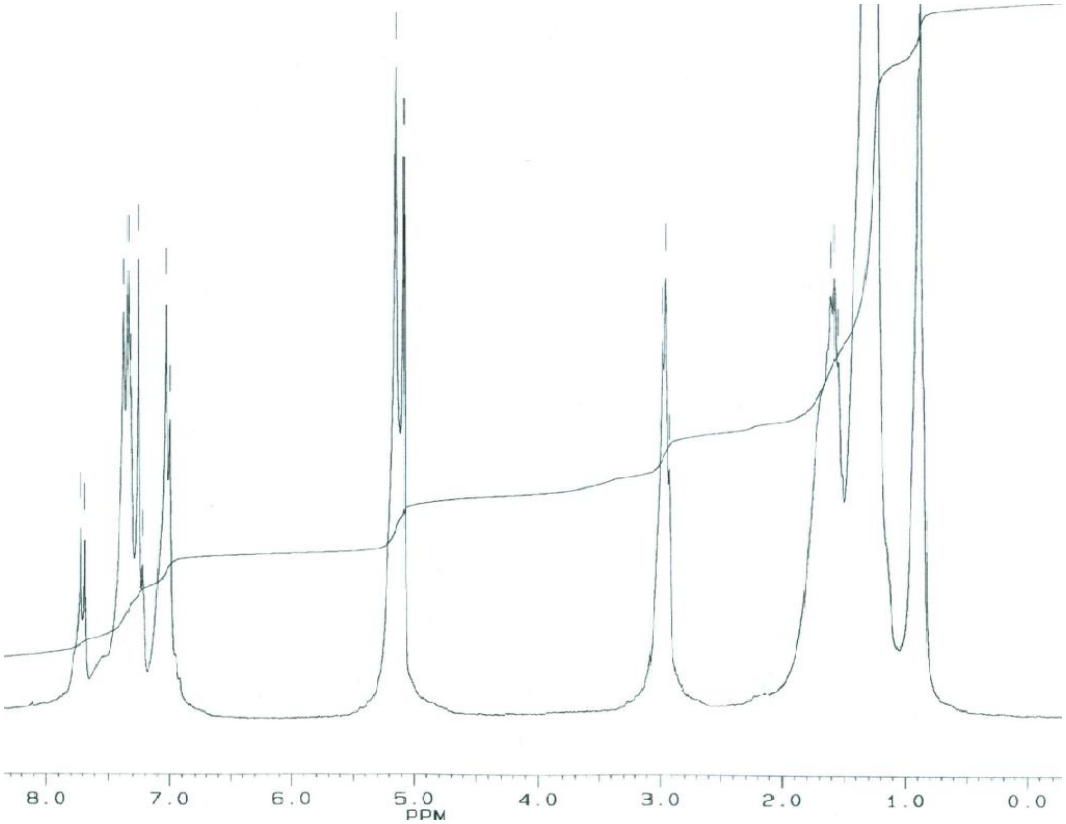
Şekil A.6 : 2 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.



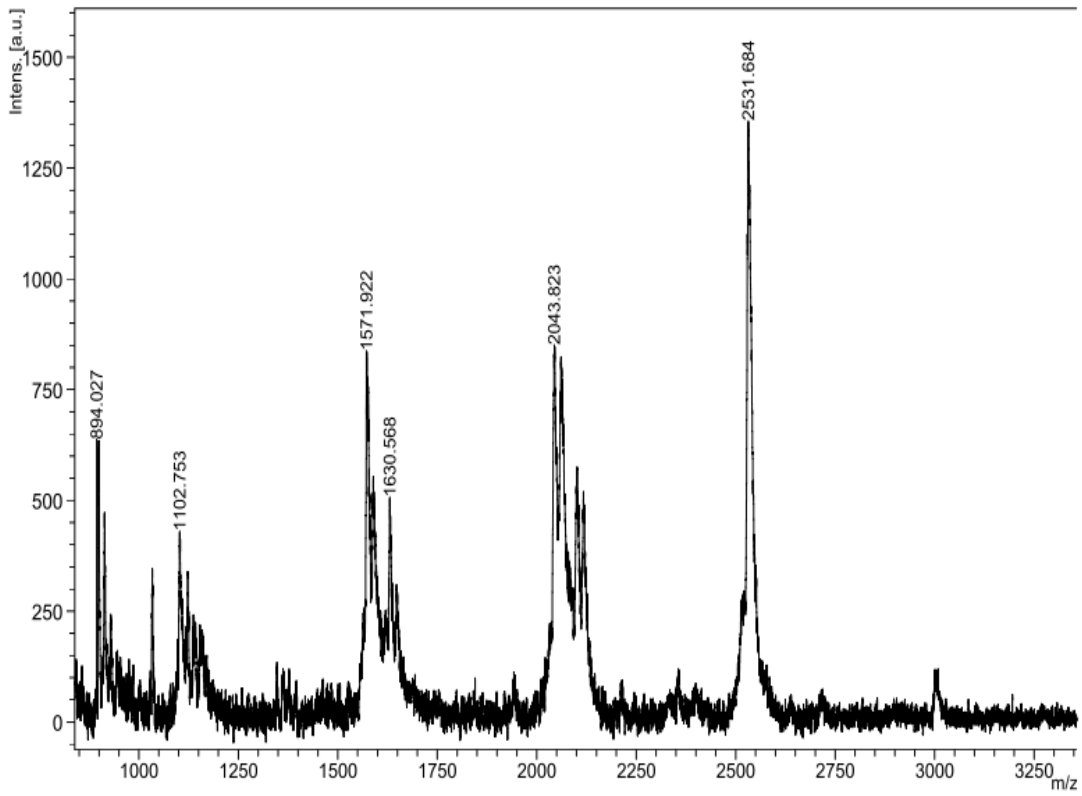
Şekil A.7 : 3 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



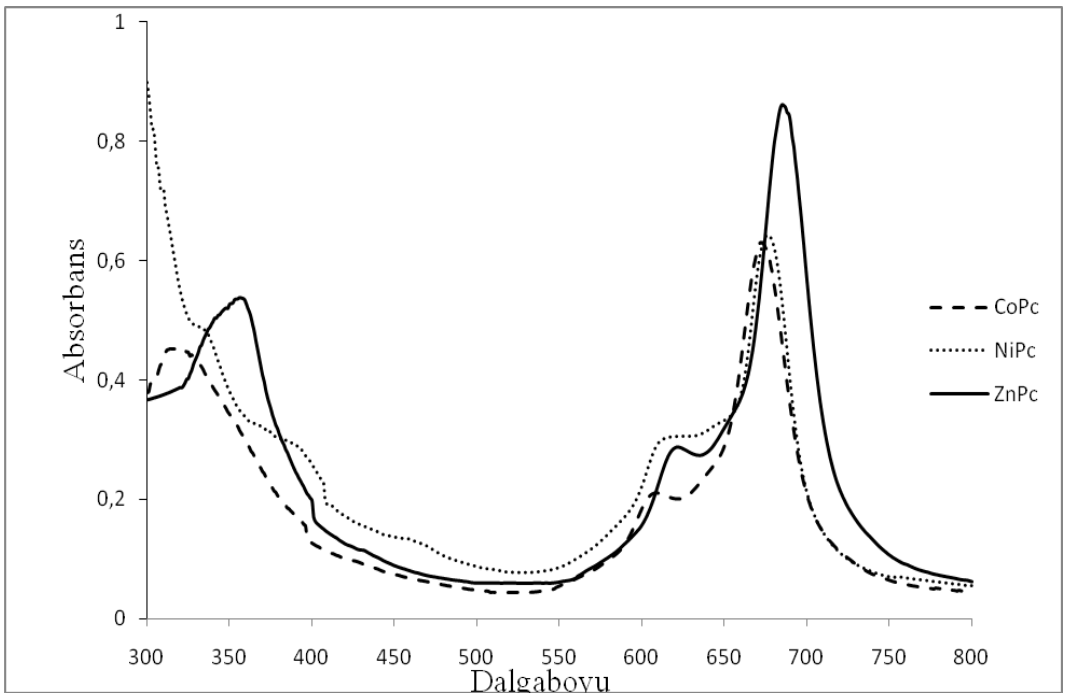
Şekil A.8 : 4 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



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



Şekil A.10 : 4 Bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.



Şekil A.11 : 2,**3** ve **4** Bileşiklerinin UV-Vis spektrumları.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Ilgın NAR

Doğum Yeri ve Tarihi: Pazarcık, 16.06.1984

Adres: İTÜ Lojmanları, D2 Blok, No:49, Maslak, İstanbul

Lisans Üniversite: İTÜ Kimya Bölümü

Bildiriler:

- "Phthalocyanines with Alkylthio and Alkylamino Substituted Bulky Groups", I. Nar, M. Ozcesmeci, E. Hamuryudan, 3rd European Chemistry Congress, 29 August-2 September 2010, Nürnberg, Germany.
- "Synthesis of Polyfluorinated Manganese Phthalocyanine Complexes", I. Nar, M. Ozcesmeci, E. Ozkan, E. Hamuryudan, 3rd European Chemistry Congress, 29 August-2 September 2010, Nürnberg, Germany.