İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ ÇÖZÜNÜR TETRAPİROL TÜREVLERİNİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Halit KOÇAN

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

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

OCAK 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ ÇÖZÜNÜR TETRAPİROL TÜREVLERİNİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Halit KOÇAN
(509091049)

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

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Ayfer KALKAN BURAT (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR (İTÜ)
Prof. Dr. Ulvi AVCIATA (YTÜ)

OCAK 2011

Canım Annem'e,

ÖNSÖZ

Çalışmam boyunca her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen, değerli önerileriyle bana yol gösteren hocam ve tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Ayfer KALKAN BURAT'a,

Çalışmam sırasında bana yardımcı olan ve her türlü imkanı sağlayan Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL' e, Sayın Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR'a, Sayın Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN'a, Sayın Prof. Dr. Makbule Burkut KOÇAK'a, Araş. Gör. Dr. İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Dr. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Şennur ÖKSÜZ ÖZÇELİK, Araş. Gör. Dr. H. Yasemin YENİLMEZ AKKURT, Araş. Gör. Hande R. P. KARAOĞLU, Araş. Gör. Dr. Mert A. SEVİM, Araş. Gör. Ilgın NAR ve Uzman Dr. Barbaros AKKURT'a

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeden yanımda olan annem Semanur KOÇAN, babam İlhami KOÇAN'a

Sonsuz teşekkürler…

Ocak 2011 Halit KOÇAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xiii**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL BİLGİLER **3**
2.1 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 3
2.2 Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri 5
2.2.1 Sübstitüye Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi 6
2.2.1.1 Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc) 6
2.2.1.2 Metalli Ftalosiyanin (MPc) 7
2.2.2 Sübstitüye Ftalosiyaninlerin Sentezi 8
2.2.1.1 Tetra sübstitüye Ftalosiyaninlerin Sentezi 8
2.2.1.2 Okta sübstitüye Ftalosiyaninlerin Sentezi 10
2.3 Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması 10
2.4 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları 11
2.4.1 Pigment – Boyar Madde 11
2.4.2 Fotodinamik Terapi 12
2.4.3 Elektrofotografi 13
2.4.4 Elektrokromik Görüntüleme 13
2.4.5 Fotovoltaik Alet Yapımı 14
2.4.6 Kimyasal Sensör Yapımı 14
2.4.7 Nonlineer Optik Cihazlar 14
2.4.8 Optik Veri Depolama 15
2.5 Kinolin Sübstitüye Ftalosiyanin Türevleri 15
2.6 Indiyum Ftalosiyanin Türevleri 18
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI **21**
4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER **23**
4.1 Kullanılan Cihazlar 23
4.2 Kullanılan Maddeler 23
5. DENEYSEL KISIM **25**
5.1 Başlangıç maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi 25
5.1.1 5-nitro-1*H*-izoindol-1,3(2*H*)-dion 25
5.1.2 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid 25
5.1.3 4-Nitro Ftalonitril 26
5.1.4 4-((7-(Triflorometil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril (1) 26
5.1.5 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((7-(Triflorometil)kinolin-4-il) oksi)-ftalosiyanin (2) 27

5.1.6 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((7-(Triflorometil)kinolin-4-il)oksi)-ftalosiyaninato çinko (II) (3)..... 28
5.1.7 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((7-(Triflorometil)kinolin-4-il)oksi)-ftalosiyaninato kobalt (II) (4)..... 28
5.1.8 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((7-(Triflorometil)kinolin-4-il)oksi)-ftalosiyaninato mangan (III) klorür (5) 29
5.1.9 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((7-(Triflorometil)kinolin-4-il)oksi)-ftalosiyaninato indiyum (III) klorür (6)..... 30
6. SONUÇ VE YORUMLAR 33
KAYNAKLAR..... 41
EKLER 45

KISALTMALAR

Pc	:	Ftalosiyanin
MPc	:	Metalli ftalosiyanin
H_2Pc	:	Metalsiz ftalosiyanin
Li_2Pc	:	Lityum ftalosiyanin
DBU	:	1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMF	:	N,N-Dimetilformamid
DMSO	:	Dimetil sülfoksit
MS	:	Kütle spektroskopisi
FT-IR	:	Fourier transform infra-red
^{1}H NMR	:	Hidrojen nükleer manyetik rezonans
PDT	:	Foto dinamik terapi
THF	:	Tetrahidrofuran
UV-Vis	:	Ultraviyole-görünür

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) bileşiğinin moleküler yapısı. 5
Şekil 2.2 : Temel ftalosiyanin başlangıç maddeleri. 6
Şekil 2.3 : Ftalosiyanin siklotetramerizasyonuna uygun olmayan başlangıç maddeleri..... 6
Şekil 2.4 : Metalli ftalosiyanin sentez şeması..... 8
Şekil 2.5 : Tetra sübstitüye ftalosiyaninin yapısal izomerleri..... 9
Şekil 2.6 : Ftalonitrilden ftalosiyanin sentezi 10
Şekil 2.7 : Bakır ftalosiyanin pigmentleri.....12
Şekil 2.8 : Fotohissedici çinko ftalosiyaninler.....13
Şekil 2.9 : Elektrokromik özelliğe sahip bir malzeme 14
Şekil 2.10 : NLO özellik gösteren indiyum ftalosiyanin.....14
Şekil 2.11 : Tetra-(kinolin-8-iloksi) metalli ftalosiyanin sentezi.....16
Şekil 2.12 : Tetrakis-[7-(triflorometil)kinolin-4-tiyo] sübstitüye çinko ftalosiyanin.17
Şekil 2.13 : Kinolin sübstitüye çinko ftalosiyanin sentezi.....18
Şekil 2.14 : Okta sübstitüye indiyum(III) ftalosiyanin sentezi 19
Şekil 2.15 : (Triflorometil)fenil ve (triflorometil)fenoksi sübstitüye indiyum ftalosiyaninler.....19
Şekil 5.1 : 5-nitro-1*H*-izoindol-1,3(2*H*)-dion sentezi.....25
Şekil 5.2 : 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid sentezi.....25
Şekil 5.3 : 4-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril sentezi.....26
Şekil 5.4 : 4-((7-(triflorometil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril sentezi 26
Şekil 5.5 : Metalsiz ftalosiyanin bileşiği 27
Şekil 5.6 : Çinko ftalosiyanin bileşiği 28
Şekil 5.7 : Kobalt ftalosiyanin bileşiği... 28
Şekil 5.8 : Mangan ftalosiyanin bileşiği 29
Şekil 5.9 : İndiyum ftalosiyanin bileşiği.....30
Şekil 6.1 : 4-((7-(triflorometil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril (**1**) 31
Şekil 6.2 : 1 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu 32
Şekil 6.3 : 1 bileşiğinin kütle spektrumu 32
Şekil 6.4 : Tetra sübstitüye metalsiz (**2**) ve metalli ftalosiyaninler (**3-6**) 33
Şekil 6.5 : CoPc (**4**), InPc (**6**), ZnPc (**3**), MnPc (**5**) ve H_2Pc (**2**)'nin THF içindeki çözeltileri (M= $14x10^{-6}$ mol/L) 34
Şekil 6.6 : CoPc (**4**), InPc (**6**), ZnPc (**3**), MnPc (**5**) ve H_2Pc (**2**)'nin uv-vis spektrumlar (M= $14x10^{-6}$ mol/L, çözücü THF) 34
Şekil 6.7 : MnPc (**5**) bileşiğinin sırasıyla aseton, DMF, CH_2Cl_2, THF ve DMSO içerisindeki çözeltileri (M= $6.9x10^{-6}$ mol/L).....35
Şekil 6.8 : MnPc (**5**) bileşiğinin farklı çözücülerdeki uv-vis spektrumları (M= $14x10^{-6}$ mol/L) 36
Şekil A.1 : 4-nitroftalonitril bileşiğinin IR spektrumu 41
Şekil A.2 : 1 bileşiğinin IR spektrumu 42
Şekil A.3 : 1 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu 43
Şekil A.4 : 1 bileşiğinin kütle spektrumu 44

Şekil A.5 : 1 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 45
Şekil A.6 : 2 bileşiğinin IR spektrumu 46
Şekil A.7 : 2 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 47
Şekil A.8 : 3 bileşiğinin IR spektrumu 48
Şekil A.9 : 3 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu 49
Şekil A.10 : 3 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 50
Şekil A.11 : 4 bileşiğinin IR spektrumu 51
Şekil A.12 : 4 bileşiğinin kütle spektrumu 52
Şekil A.13 : 4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 53
Şekil A.14 : 5 bileşiğinin IR spektrumu 54
Şekil A.15 : 5 bileşiğinin kütle spektrumu 55
Şekil A.16 : 5 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 56
Şekil A.17 : 6 bileşiğinin IR spektrumu 57
Şekil A.18 : 6 bileşiğinin kütle spektrumu 58
Şekil A.19 : 6 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 59
Şekil A.20 : 6 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu 60

YENİ ÇÖZÜNÜR TETRAPİROL TÜREVLERİNİN SENTEZİ

ÖZET

Ftalosiyaninler 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π-elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik yapılardır. Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyaninlerin boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri depolanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızıl ötesi boyarmadde ve tek boyutlu metaller gibi pek çok uygulaması bulunmaktadır.

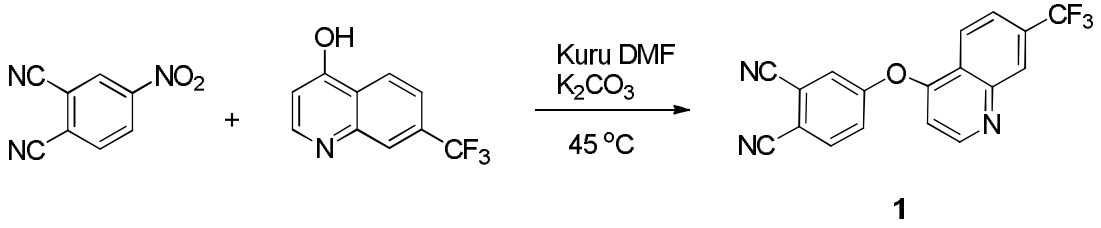
Ftalosiyaninler ilk kez 1907 yılında, o-siyanobenzamidin sentezi sırasında yan ürün olarak raslantı sonucu bulunmuşlardır. Ftalosiyanin sözcüğü naphtha (mineral yağı) ve cyanine (koyu mavi) sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir. Ftalosiyanin ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Koleji'nde çalışan Reginald P. Linstead tarafından bu yeni organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır.

Ftalosiyaninler, halka boşluklarına 70'den fazla metal ve ametal katyonunu bağlama yeteneğine sahiptirler. Ayrıca sistemin elektronik yapısını değiştiren geniş bir sübstitüent karışımını makrosikliğin yapısına bağlamak mümkündür. Bu gruplar hacimli veya uzun zincirli hidrofobik yapıda ise ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünürlüğünün artmasını sağlamaktadırlar.

Flor-sübstitüye ftalosiyaninler, yapılarında bulunan flor atomlarının yüksek derecede elektronegatif olması nedeniyle hem elektriksel özeliklerindeki farklılıklar, hem de polar çözücülerdeki çözünürlüklerinin yüksek olması nedeniyle dikkat çekmektedirler.

Bu çalışmada, periferal konumda dört adet 7-triflorometilkinolin grubuna sahip metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapıları, ^{1}H NMR, IR, UV-vis ve kütle teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında 4-hidroksi-7-triflorometilkinolin ve 4-nitroftalonitrilin kuru DMF içerisinde, susuz potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında 45 °C' deki nükleofilik sübstitusyon reaksiyonu sonucunda 4-((7-(trifloromethil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril **(1)** bileşiği elde edilmiştir (Şekil 1). 4-nitroftalonitril ise, 4-nitroftalimidden üç kademede hazırlanmıştır.

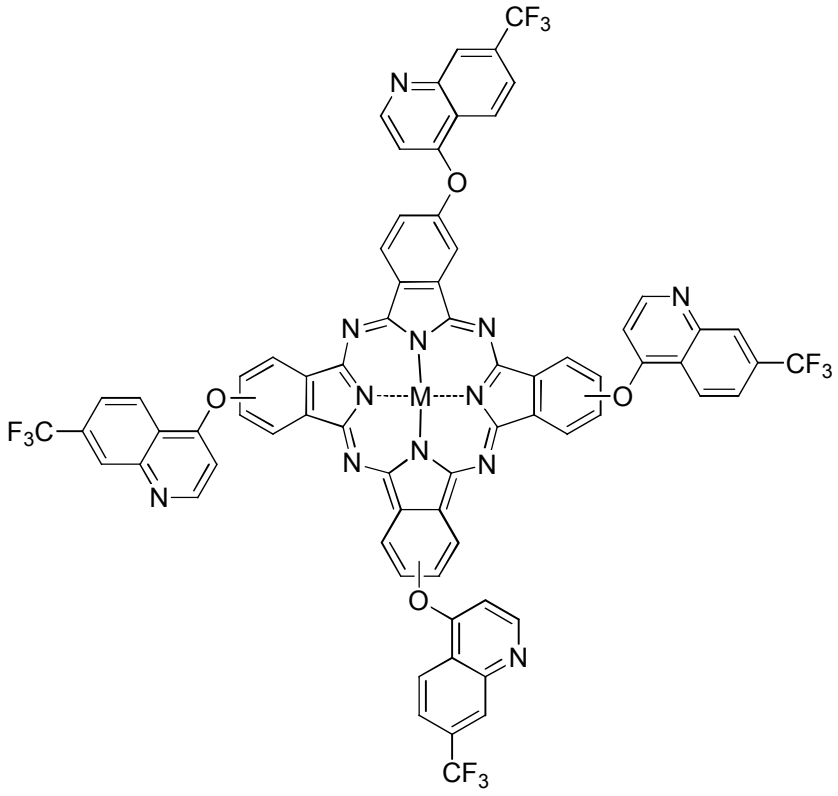


1

Şekil 1 : Dinitril türevlerinin (**1**) sentezi

1 bileşiğinin IR spektrumunda aromatik C-H, C≡N ve C-O-C titreşim pikleri sırasıyla 3047, 2237 ve 1238 cm^{-1}'de gözlenmiştir. 4-nitroftalonitril bileşiğinin IR spektrumunda gözlenen $–NO_2$ piki kaybolmuştur. **1** bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik protonlar 7.20-8.98 ppm arasında gözlenmiştir. Bileşiğe ait kütle spektrumunda moleküler iyon piki 339'da tespit edilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında tetra sübstitüye metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. **1** nolu dinitril türevinin n-pentanol içerisinde 145 ^oC'deki siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanin (**2**) elde edilmiştir. Metalsiz ftalosiyaninin (**2**) uygun metal tuzları ile ($Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$ ve $InCl_3$) kuru DMF içerisindeki reaksiyonundan ise hedeflenen metalli ftalosiyaninlere (**3-6**) geçilmiştir (Şekil 2). Tüm bileşikler kromotografik yöntemler kullanılarak saflaştırılmıştır. Elde edilen ftalosiyaninler (**2-6**) THF, CH_2Cl_2, etilasetat, DMF ve DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedirler.



M= 2H (**2**), Zn (**3**), Co (**4**), MnCl (**5**), InCl (**6**)

Şekil 2 : Tetra sübstitüye metalsiz ve metalli ftalosiyaninler

Dinitril türevinden ftalosiyanin oluşumunu belirleyen özelliklerden biri IR spektrumunda keskin C≡N titreşim bandının kaybolmasıdır. Elde edilen ftalosiyaninlerde bu bandın kaybolduğu görülmüştür. Metalsiz (**2**) ve metalli ftalosiyaninlerin (**3-6**) IR spektrumları birbirine benzemektedir. H_2Pc **(2)**, ZnPc **(3)**, CoPc (**4**), MnPc **(5)** ve InPc **(6)**'nin IR spektrumlarında aromatik C-H ve C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimleri yaklaşık 3066 ve 1257 cm^{-1}'de gözlenirken, **2** nolu bileşiğin IR spektrumunda ayrıca NH grubuna ait gerilme titreşimleri 3286 cm^{-1} tespit edilmiştir. **3** ve **6** numaralı bileşiklerin ^{1}H NMR spektrumlarında aromatik protonlar sırası ile 8.90-7.45 ile 9.18-7.24 ppm aralıklarındadır. **3-6** bileşikleri, UV-vis spektrumunda sırasıyla 670, 658, 713 and 690 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait

şiddetli tek bir Q bandı gösterirler. Bu ftalosiyaninlerin B bandları da UV bölgede 330-359 nm civarında ortaya çıkmaktadır. **2** nolu bileşiğin UV-vis spektrumu, metalsiz ftalosiyaninlerin düşük simetriye (D_{2h}) sahip olması nedeniyle, Q bandının (661 ve 693 nm) ikiye bölünmesi açısından diğer bileşiklerden farklılık göstermektedir. Metalsiz ftalosiyanin bileşiğin (**2**) B bandı ise 337 nm'de tespit edilmiştir. Ftalosiyaninlerin MALDI-MS spektrumlarında önerilen yapılar için, moleküler iyon pikleri, 1416.14 $[M]^+$ (**4**), 1447.68 $[M]^+$ (**5**) ve 1508.11'de $[M+1]^+$ (**6**) pikler saptanmıştır.

Sonuç olarak, bu çalışmada bir yeni ftalonitril türevi sentezlenerek bundan beş adet yeni ftalosiyanin bileşiği elde edilmiştir.

SYNTHESIS OF NOVEL SOLUBLE TETRAPYRROLE DERIVATIVES

SUMMARY

Phthalocyanines (Pcs) are 18 π-electron aromatic macrocycles comprising four isoindole units linked together through their 1,3-positions by aza bridges. Phthalocyanines that are completely synthetic materials are used in energy transfer, electrophtography, optic data collectian, gas sensor, liquid crystal, laser technology, one-dimensional metals as well as dyes and pigments.

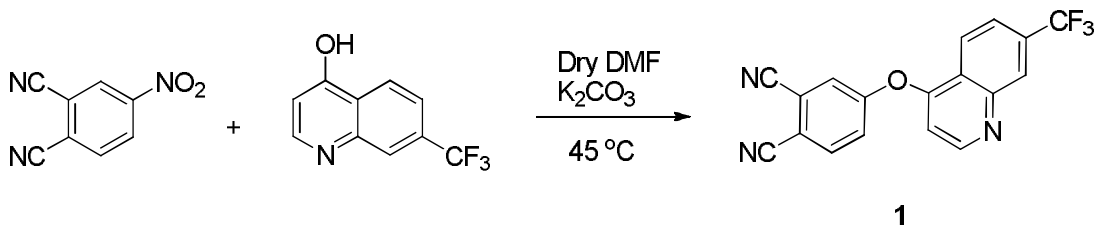
Phthalocyanines were discovered by accident in 1907, as a minor during the synthesis of o-cyanobenzamide by Braun and Tcherniac. The meaning of phthalocyanine from the Greek for naphtha (rock oil) and cyanine (dark blue), was first used by Reginald P. Linstead of Imperial College of Science and Technology in 1933 to describe this new class of organic compounds.

Phtalocyanines are able to entrap more than 70 metal and ametal cations inside their innerring spaces. Furthermore, it is possible to bind a variety of substitue mixture, which changes electronic structure of the system, to macrocyclic molecule. These groups can improve Pc's solubility in organic solvents, if they have bulky or long-chain hydrophobic structures.

Fluorine-substituted phthalocyanines are attracting attention with their highly electronegative fluorine atoms which provide different electrical properties and good solubility in polar solvents.

In this work, it is aimed to synthesize and characterize metal free and metallo phthalocyanines containing four 7-triflouromethylquinoline groups in peripheral positions.. All these new compounds were characterized by ^{1}H-NMR, UV/Vis, IR and Mass spectroscopy.

In the first part of this work, 4-((7-(trifluoromethyl)quinoline-4-yl)oxy)phthalonitrile (**1**) was prepared from the nucleophilic substitution reaction of 4-nitrophthalonitrile and 4-hydroxy-7-triflouromethylquinoline in the presence of K_2CO_3 in dry DMF at 45 ^{o}C (Figure 1). 4-nitrophthalonitrile, is obtained from 4-nitrophthalimide in three steps.



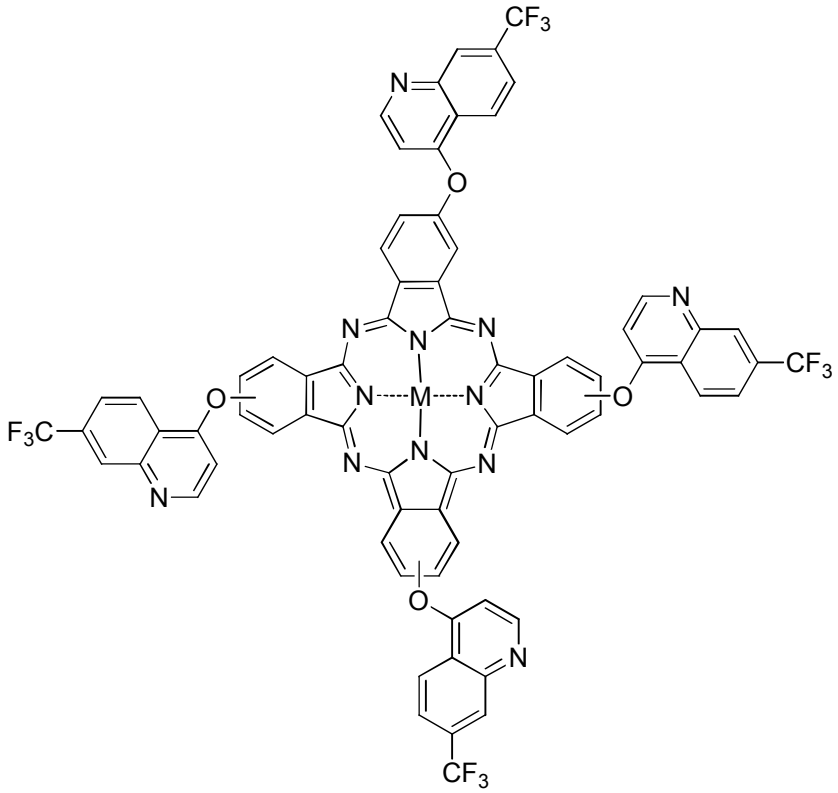
1

Figure 1 : Synthesis of Dinitrile Derivative (**1**)

In the IR spectrum of compound **1**, stretching vibrations of aromatic C-H, C≡N ve C-O-C appeared at 3047, 2237 and 1238 cm^{-1} respectively. In the IR spectrum of 4-nitrophthalonitrile the absorption band corresponding to –NO_2 vibrations

dissappears after its conversion into the phthalonitrile derivative (**1**). In the ^{1}H-NMR spectrum of compound **1,** aromatic protons were observed at 7.20-8.98 ppm. In the mass spectrum of compound **1**, molecular ion peak was observed at 339.

In the second part of this work, tetrasubstituted metal-free and metallo phthalocyanines were synthesized. The cyclisation of dinitrile compound (**1**) in n-pentanol at 145 ^oC resulted with the formation of metal-free phthalocyanine (**2**). The reaction of metal-free phthalocyanine (**2**) with corresponding metal salts ($Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$ ve $InCl_3$) in dry DMF gave the desired metallophthalocyanines (Figure 2). All compounds were purified by colunm chromotography. These new phthalocyanines (**2-6**) show good solubility in common solvents such as THF, CH_2Cl_2, ethylacetate, DMF, DMSO.



M= 2H (**2**), Zn (**3**), Co (**4**), MnCl (**5**), InCl (**6**)

Figure 2 : Tetra substituted metal-free and metallo phthalocyanines

A diagnostic feature of the phtalocyanine formation from the cyano derivatives is the disappearance of sharp intense C≡N vibration bands of precursor. The IR spectra of metal-free (**2**) and metallo phthalocyanines (**3-6**) are very similar. In the IR spectrum of H_2Pc **(2),** ZnPc **(3)**, CoPc (**4**), MnPc **(5)** and InPc **(6)** strecthing vibrations of aromatic C-H and C-O-C groups appeared around 3066 cm $^{-1}$ and 1257cm^{-1} respectively. In the IR spectrum of **2** indicated the presence of NH groups by the stretching band at 3286 cm^{-1}. In the ^{1}H NMR spectrum of **3** and **6**, aromatic protons appeared at 8.90-7.45 and 9.18-7.24 ppm, respectively. UV-Vis spectra of **3-6** exhibited intense single Q band absorption of the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions at 670, 658, 713 and 690 nm respectively. B bands of these phthalocyanines appeared in the UV region at around 330-359 nm. The spectrum of compound **2** is somewhat different with a splitted Q band around 661 and 693 nm indicating the lower symmetry (D_{2h})

of the metal-free derivative. B band of metal-free phthalocyanine (**2**) was observed at 337 nm. In the MALDI-MS spectra of the phthalocyanines the presence of the characteristic molecular ion peaks at *m/z*= 1416.14 $[M]^+$ (**4**), 1447.68 $[M]^+$ (**5**) and 1508.11 $[M+1]^+$ (**6**) confirmed the proposed structure.

In conclusion, one novel phthalonitrile derivative and corresponding five phthalocyanines were synthesized in this study.

1. GİRİŞ

1928 yılında İskoçya'daki Imperial Chemical Industry şirketi tarafından yanlışlıkla sentezlenmelerinden itibaren ftalosiyaninler, plastik, kumaş, metal yüzeylerin renklendirilmesi ile boyar madde olarak endüstride yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar [1]. Ultraviyole görünür bölgede yüksek moleküler absorpsiyon katsayısına sahip sübstitüe olmamış ftalosiyaninler, ısıya, kimyasallara ve oksidasyona karşı yüksek direnç göstermek gibi özelliklere sahiptirler. Ancak, makrohalkalar arasındaki molekül içi etkileşimler nedeniyle pek çok organik çözücüde çözünürlüklerinin olmaması, kullanım alanlarını oldukça kısıtlamaktadır [2-3]. Periferal pozisyonlara sübstitüentlerin ilave edilmesi, ftalosiyaninlerin konjuge 18-π elektron sistemleri arasındaki mesafeyi arttırmakta ve çözünürlüklerini kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle zenginleştirilmiş özelliklere sahip yeni ftalosiyaninlerin sentezi için çok fazla çaba harcanmaktadır.

Ftalosiyaninler, halka boşluklarına periyodik cetveldeki 70'den fazla metal ve ametal katyonunu bağlama yeteneğine sahiptirler. Ayrıca sistemin elektronik yapısını değiştiren geniş bir sübstitüent karışımını makrosikliğin yapısına bağlamak mümkündür. Bu gruplar hacimli veya uzun zincirli hidrofobik yapıda ise ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünürlüğünün artmasını sağlamaktadırlar. Ftalosiyaninlerin moleküler yapısında, halkanın π-sisteminin büyütülmesi, izoindol ünitelerinin sayısının değiştirilmesi veya bazı izoindol ünitelerinin farklı heterosiklik gruplarla yer değiştirmesi gibi yaklaşımlarla rasyonel değişiklikler yapılabilmektedir.

Ftalosiyaninlerin elektronik, optik, yapısal ve koordinasyon özelliklerin amaca göre modifiye edilebilmesi onlara klasik kullanımlarının dışında oldukça farklı uygulama alanları yaratmıştır. Ftalosiyaninlerin son yıllarda en çok dikkat çeken uygulama alanı, fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) fotohissedici olarak kullanılmalarıdır [4]. Diğer uygulama alanlarına ise optik veri depolamada [5], yarı iletkenler [6], elektrokromik araçlar [7], gaz sensörler [8], likit kristal malzemeler [9], moleküler materyaller ve non-lineer optik malzemeler [10], Langmuir-Blodgett filmler [11] ve çok sayıda katalitik proses örnek olarak verilebilir [12].

2. GENEL BİLGİLER

Temelleri 1895 yılında Alfred Werner tarafından atılmış olan koordinasyon kimyasında bazı maddeler, o dönemde kimyacılara çok karmaşık gelmiş ve bunlara kompleks bileşikler adını vermişlerdir. Günümüzde koordinasyon kimyası adını alan kimyanın bu dalı merkez atomu olarak bir metal içeren ve iyonlar veya moleküllerin bu metal atomunu sardığı bileşikleri inceler. İlk kez 1907 yılında A. Braun ve J. Tcherniac tarafından Londra'da asetik asit ve orto-siyanobenzamid sentezi esnasında koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak ftalosiyanin elde edilmiştir [13]. Ftalosiyaninler kimyasal ve termik açıdan kararlılıklara sahiptirler. Yüksek sıcaklıklarda bozunmaya uğramazlar. Öyle ki, havada 500 ^{0}C'ye kadar vakumda ise 900 ^{0}C'ye kadar ftalosiyaninlerde bir bozulma gözlenmez. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Ftalosiyaninlerin saflaştırılması kolaydır. Kristallendirme ve süblimleştirme en çok kullanılan saflaştırma metodudur. Ftalosiyaninler periyodik tablodaki hemen hemen tüm metallerle kompleks oluşturabilmektedirler. Ftalosiyanin yapımında kullanılan metalin cinsi ftalosiyaninin fiziksel ve kimyasal özelliği açısından karakteristiktir. Günümüzde yapılan araştırmalar sonunda ftalosiyaninlerin yüzlerce kullanım alanı olduğu tespit edilmiştir. Mükemmel mavi ve yeşil renklerde elde edilen ftalosiyaninler matbaa sektörü, plastik, alüminyum, sentetik elyafların renklendirilmesi, boya sektörü, tekstil sektörü, hidrokarbonların yükseltgenmesi, yakıt pilleri, yarı iletken madde teknolojisi, sıvı kristal teknolojisi, fotodinamik kanser tedavisi gibi birbirinden farklı yerlerde kullanılmaktadır.

2.1 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerini merkezinde bulunan metal atomu tarafından belirlenmekle beraber hidrojen atomlarının da katkısı mevcuttur (Şekil 2.1). Eğer merkezdeki metal atomunun büyüklüğü merkez boşluğunun çapına uygunsa molekül kararlıdır. Ancak metalin iyon çapı 1.35 ^{0}A'dan ne kadar farklı ise metal atomu ftalosiyaninden o kadar kolay ayrılır. Ftalosiyaninler dört koordinasyonlu yapılardan kare düzlem, beşli koordinasyonlu kare piramit, altı koordinasyonlu oktahedral

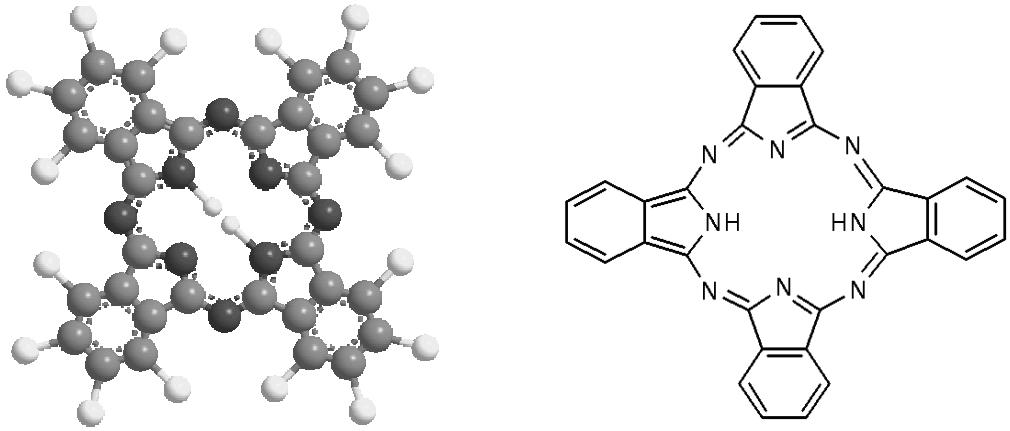
yapıları verir. Ftalosiyanin molekülü oldukça gergin bir yapıda olup, dört iminoizoindolin çekirdeğinden oluşur. Metal içeren ftalosiyaninlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun yönlendirici etkisi ürünün veriminin artmasını sağlar.

Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere ikiye ayrılır. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundururlar. Organik çözücülerde çözünürler. Kovalent ftalosiyaninler elektrovalent ftalosiyaninlere göre daha kararlıdır. Elektrovalent ftalosiyaninlerin merkezinde bulunan metal atomu, sulu ortamda, seyreltik asidik ortamda kolaylıkla ayrılırken; kovalent ftalosiyaninlerde ise HNO_3 dışında hiçbir şekilde merkezindeki metal atomu yapıdan ayrılmaz. Tüm ftalosiyaninler HNO_3 ve $KMnO_4$ ile tepkime vererek ftalimide dönüşürler.

Ftalosiyaninler mavi ve yeşil renk arasında farklı tonajlarda oldukça parlak pigmentlere sahiptirler. Kobalt ftalosiyaninler ve daha az parlakken, bakır ftalosiyaninlerinin rengi ise daha açık renkli ve daha parlaktır. Kalay, alüminyum, kurşun, demir türevleri bakır türevleri ile karşılaştırıldığında yeşil-gri tondadır. Ftalosiyaninler 600 - 700 nm' de görünür bölgede absorpsiyon yaparlar. Ftalosiyaninlerin luminesans ve fosforesans özellikleri tespit edilmiştir. Ftalosiyaninler kristal yapılarında dolayı α ve β olmak üzere ikiye ayrılır. Üst üste sıkı bir şekilde istiflenmiş olan ftalosiyanin molekülleri α formunu oluştururken; metal atomu ikisi komşu moleküldeki metal atomuyla olmak üzere oktahedral bir yapı oluşturduğu yapı ise β formunu oluşturmaktadır.

Ftalosiyaninlerin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın 2 hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu, Zn gibi metallerle doldurulur. Metalli ftalosiyanin molekülü D_{4h} simetrisine sahiptir. Çeşitli moleküllerin eksenel olarak metale bağlanmasıyla, kare düzlemselden beş koordinasyonlu sistemlere dönüşür.

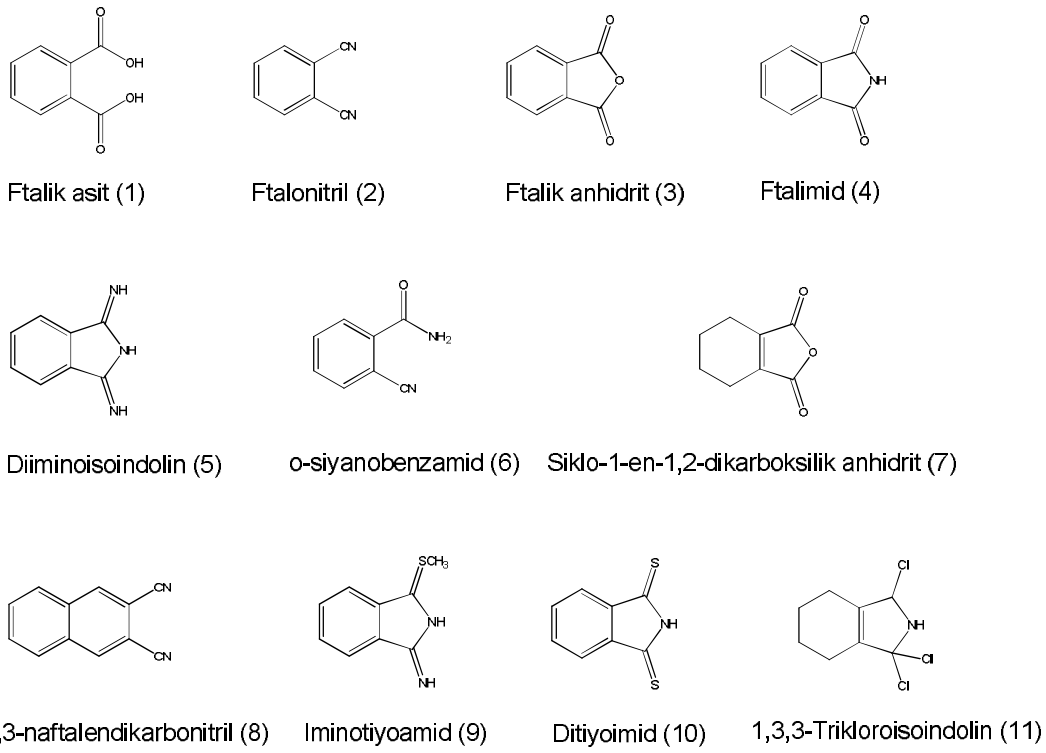
Sıra dışı ftalosiyaninlere, merkezde bor atomunun bulunduğu üç izoindolin ünitesinden oluşan subftalosiyaninler (SubPc) veya merkezde uranyumun bulunduğu beş izoindol biriminden oluşmuş süperftalosiyaninler (SuperPc) türevleri örnek olarak verilebilir. Konjuge 18 π-elektron sistemine sahip olan ftalosiyaninlerden farklı olarak, süper ftalosiyaninler 22 π-elektron sistemine sahiptirler.



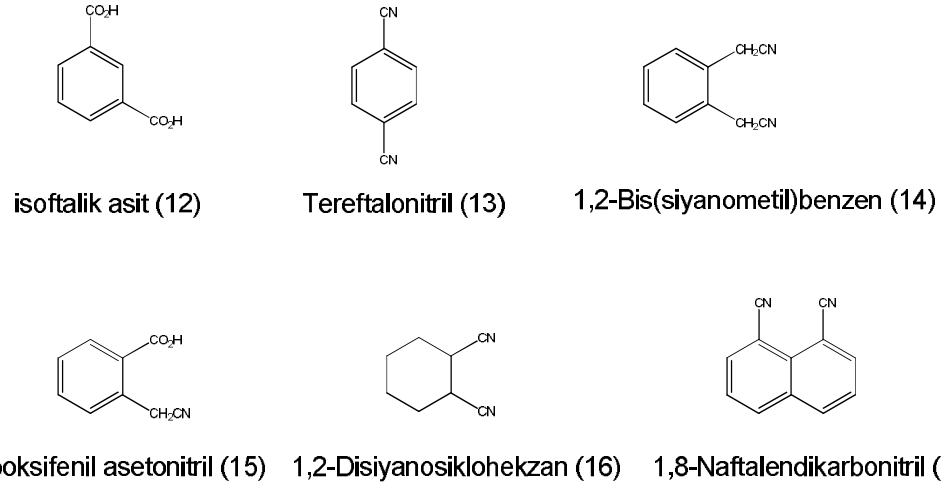
Şekil 2.1 : Metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) bileşiğinin moleküler yapısı

2.2 Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri

Ftalosiyaninler ftalik asit (1), ftalonitril (2), ftalik anhidrit (3), ftalimid (4), diiminoisoindolin (5) ve o-siyanobenzamid (6) gibi orto-dikarboksilik asit türevlerinden elde edilirler (Şekil 2.2). Orto sübstitüsyon olması gerekli bir şarttır. Karboksilik asit veya diğer fonksiyonel grup, aromatik sistemden bir doymuş yada doymamış grupla ayrılamaz. Ayrıca bu fonksiyonel grupları taşıyan atomlar arasında çift bağ olmalı ya da kondenzasyon reaksiyonu sırasında çift bağın oluşumuna imkan sağlayan bir düzenlenme olmalıdır. Ftalosiyanin sentezi için gerekli olan sınırlı ön şartlara rağmen, çok çeşitli başlangıç maddelerinin sentezi, ilginç ve faydalı fonksiyonel grupların ftalosiyanin halkasına eklenmesi ile ilgili pek çok gelişme olmuştur. İsoftalik asit (12), tereftalonitril (13), 1,2-bis(siyanometil)benzen (14), 2-karboksifenilasetonitril (15) ve 1,2-disiyanosiklohekzan (16) gibi bileşikler ise ftalosiyanin sentezlemek için uygun başlangıç maddeleri değillerdir (Şekil 2.3).



Şekil 2.2 : Temel ftalosiyanin başlangıç maddeleri



Şekil 2.3 : Ftalosiyanin siklotetramerizasyonuna uygun olmayan başlangıç maddeleri

2.2.1 Sübstitüye Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.2.1.1 Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc)

Metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) elde etmek için, çok sayıda ftalonitrilin siklotetramerizasyon yöntemi vardır [14]. Ayrıca H_2Pc, pentanol içinde çözünmüş ftalonitril geri soğutucu altında, lityum çözeltisi ile reaksiyona sokularak, uygun bir şekilde elde edilen Li_2Pc'in seyreltik sulu asit çözeltisiyle demetalizasyona uğratılarak elde edilebilir [15]. Metalsiz ftalosiyanin eldesinde diğer bir sentez

yöntemi ise, elektrovalent metalli ftalosiyaninlerin komplekslerinden metalin çıkarılmasıdır [16]. Ftalonitrilin, alkali metal alkolatlar ile DBU veya DBN gibi kuvvetli bir baz varlığındaki reaksiyonundan da metalsiz ftalosiyanin sentezlenebilir. Diiminoisoindolinde H_2Pc sentezi için bir çıkış maddesidir ve ftalonitrilin amonyakla reaksiyonundan elde edilir. Diiminoizoindolinden H_2Pc'ye ftalonitrilden daha ılımlı koşullarda geçilebilir [17].

2.2.1.2 Metalli Ftalosiyanin (MPc)

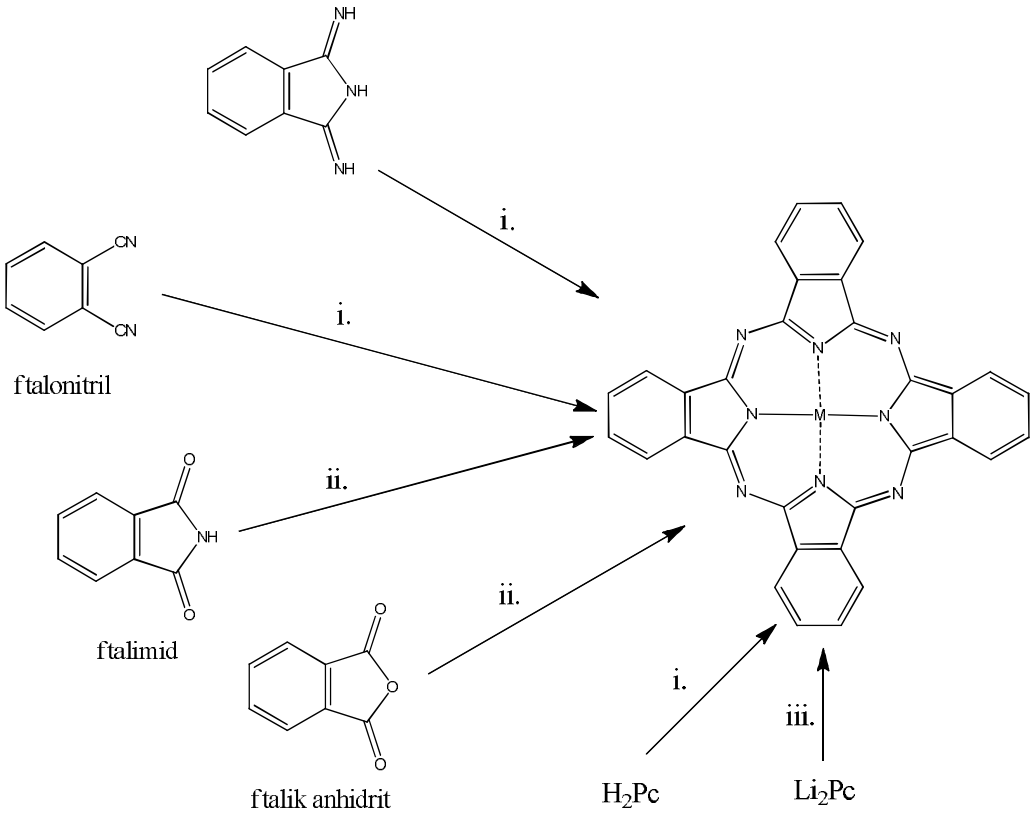
Metalli ftalosiyaninlerin sentezi için farklı yöntemler vardır. Bu sentez yöntemlerinin hepsinin ortak özelliği ise, reaksiyonun birden fazla basamakta yürümesi ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesidir (Şekil 2.4). Metalli ftalosiyaninlerin sentezi için kullanılan yöntemler şunlardır:

1- Ftalonitril veya bunun sübstitüsyon ürünleri ile metal ve metal tuzlarının reaksiyonundan,

2- Ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların substitüsyon ürünlerinin, inert çözücü içinde amonyum molibdat katalizörü yardımıyla metal veya metal tuzu ve üre ile olan reaksiyonundan,

3- O-dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin reaksiyonundan,

4- Metalsiz ftalosiyaninlere, metal ilavesi veya metalli ftalosiyaninlerin uygun şartlarda metalinin başka bir metalle yer değiştirmesiyle elde edilebilirler.



Şekil 2.4 : Metalli ftalosiyanin sentez şeması: Başlangıç maddeleri ve şartlar, **i.** Metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde (kinolin gibi) ısıtma, **ii.** Üre ve metal tuzu varlığında yüksek kaynama noktasına sahip solvent ile ısıtma, **iii**. Metal tuzu ile etanolde ısıtma.

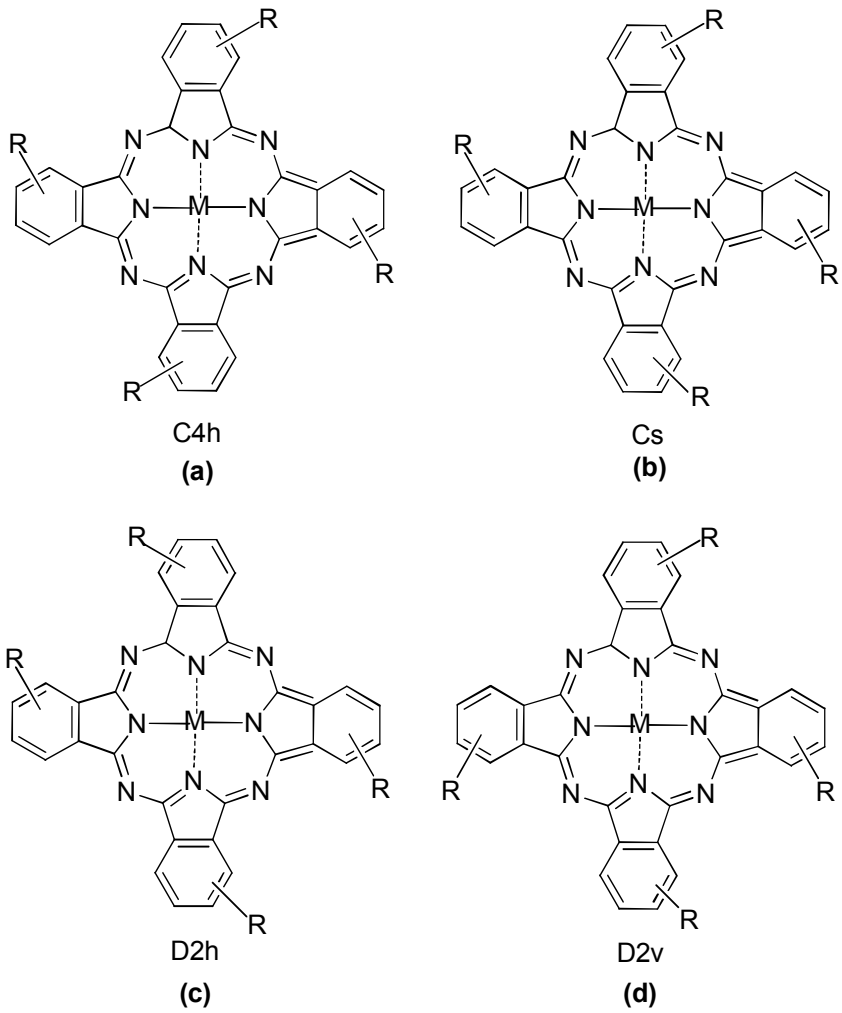
2.2.2 Sübstitüye Ftalosiyaninlerin Sentezi

Çoğu kez, sübstitüye ftalosiyaninler ftalonitril türevlerinden hazırlanır. Ticari olarak kullanılan sülfolanmış ve halojenlenmiş türevler, boyar madde olarak kullanılmak için uygundur. Bu bileşikler, önceden hazırlanmış ve genel olarak aromatik elektrofilik sübstitüsyon mekanizmasıyla oluşan Pc halkasının direk sübstitüsyonu ile hazırlanır ve farklı derecelerde sübstitüsyon ürünleri karışımını verirler.

2.2.2.1 Tetra Sübstitüye Ftalosiyaninlerin Sentezi

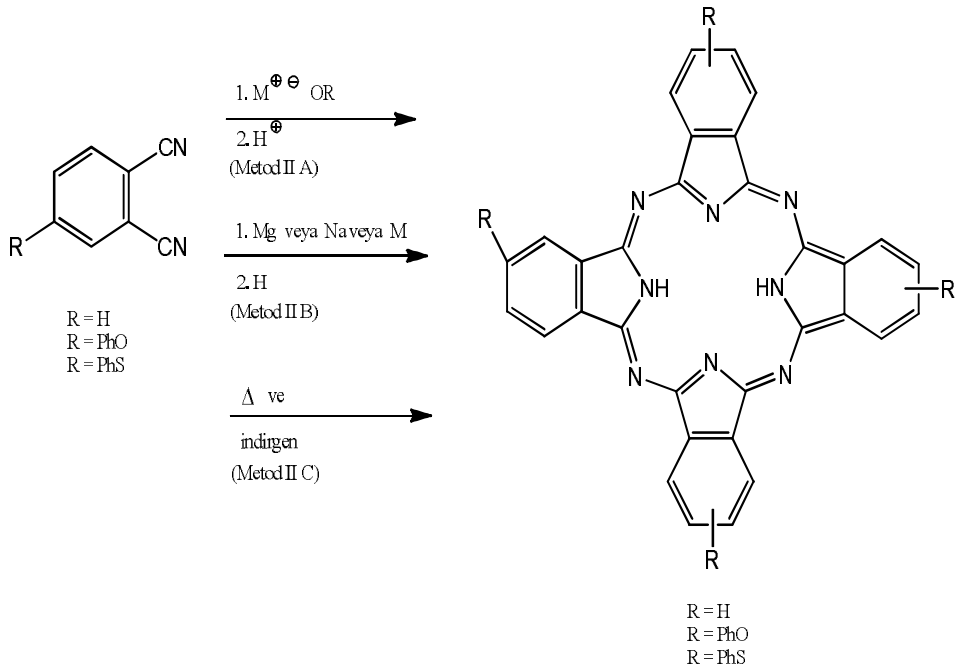
Tetra sübstitüye ftalosiyaninler elektrokimyasal, fiziksel kimya ve biyoloji alanlarında çok kullanılan ve üzerinde en fazla araştıma yapılan ftalosiyaninlerdir. Bunun nedeni dört tane sübstitüent içermelerinden dolayı organik çözücülerin çoğunda yüksek çözünürlüğe sahip olmalarıdır.

Tetrasübstiye ftalosiyaninler D_{2h}, C_{4h}, C_{2v} ve C_s simetrilerinde dört izomer karışımı olarak sentezlenirler (Şekil 2.5). Kromatografik teknikler sayesinde bu 4 izomer ayrılabilir. Bu izomerler kristal düzeni olumlu yönde etkileyerek çözünürlüğü arttırır.



Şekil 2.5 : Tetra sübstitüye ftalosiyaninin yapısal izomerleri

Tetrasübstitüye ftalosiyaninlerin sentezinde çeşitli methodlar kullanılmaktadır. Yaygın olarak ftalonitrilden yola çıkılarak sentezlenmektedirler. Sübstitüe olmuş ftalonitrilin 135-140 °C'de n-pentanol veya diğer alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi disodyum ftalosiyanini verir [18]. Elde edilen metalli ftalosiyaninden derişik H_2SO_4 ile direkt olarak yaklaşık %90 verimle metalsiz ftalosiyanine geçilebilir (Şekil 2.6, Metod II A). Ayrıca ftalonitril, 200°C'nin üzerinde magnezyum veya sodyum metali ile reaksiyonundan elde edilen metalli ftalosiyaninin derişik H_2SO_4 muamele edilmesi sonucu metalsiz ftalosiyanine geçilmiştir (Şekil 2.6, Metod II B). Diğer bir yöntemde ise hidrokinon, tetrahidropiron vs. kullanılarak, sübstitüye ftalonitrilin kapalı bir ortamda 180°C'de reaksiyona sokulmasıyla sübstitüye metalsiz ftalosiyanin elde edilmiştir (Şekil 2.6, Metod II C).



Şekil 2.6 : Ftalonitrilden ftalosiyanin sentezi

2.2.2.2 Okta Sübstitüye Ftalosiyaninlerin Sentezi

Okta sübstitüye ftalosiyaninlerin sentezinde 4,5-dikloroftalonitril yaygın bir başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. 4,5-dikloroftalonitrilden hazırlanan ve özellikle uzun alkil zincirleri taşıyan dinitril türevlerinden sentrezlenecek olan okta sübstitüye ftalosiyanin türevleri pek çok organik çözücüde çözünebilmekte ve çoğunlukla sıvı kristal özellik göstermektedir. Bu tür ftalosiyaninlerde 4 taç eter periferal konumda bağlanarak (MPc-op-CE) yazımı ile gösterilir.

2.3 Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması

Ftalosiyaninlerin saflaştırılması günümüzde problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Piyasada metalli ftalosiyaninler her zaman %100 saf olamamakta, metalsiz ftalosiyanin de içerebilmektedir. Genellikle saflaştırma için alümina veya silikajelin absorban olarak kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği uygulanabilir. Sübstitüye olmayan ftalosiyaninlerin çözünme problemleri olması nedeniyle genel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile saflaştırılmaları da mümkün olamamaktadır. Sübstitüye ftalosiyaninler için sübstitüye gruplar arasındaki olası dipol girişimlerden dolayı süblimasyon yöntemi uygun değildir. Bazı ftalosiyaninler asite karşı dayanıksız olduklarından sülfürik asitle saflaştırma yöntemi tercih

edilmemektedir. İyi çözünen ftalosiyaninlerin saflaştılmasında kullanılan en iyi method ekstraksiyon işlemidir.

Ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında genel olarak kullanılan bazı yöntemler şunlardır:

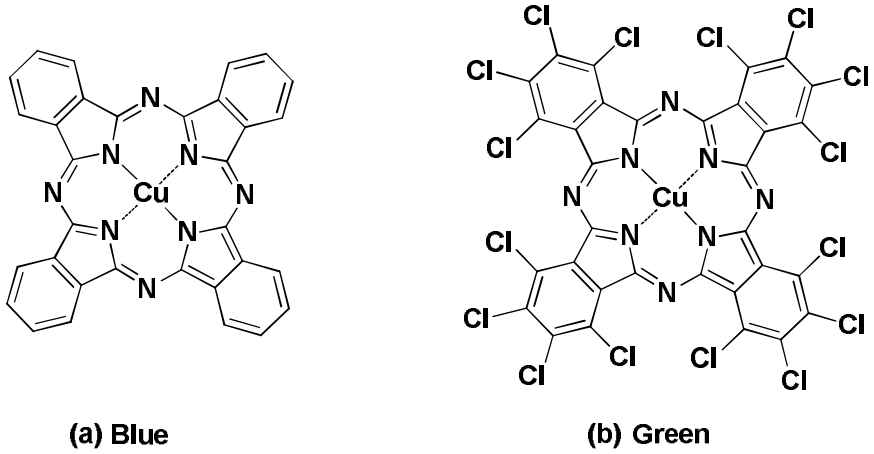
- Alüminyum oksit ve silika jel kullanarak kolon kromatografisi yöntemi
- Çeşitli çözücülerle yıkanarak safsızlıkların çözülerek uzaklaştırılması yöntemi (Düşük çözünürlüklere sahip ftalosiyaninlere uygulanır)
- Farklı organik çözücülerle muamelesi sonucu çözünmeyen safsızlıkların süzerek uzaklaştırılması yöntemi (Yüksek çözünürlüğe sahip ftalosiyaninlere uygulanır)
- Amino sübsititüye ftalosiyaninler, konsantre HCl içinde çözelti haline getirilerek, organik kirlillikleri ekstraksiyon işlemi sonunda seyreltik baz çözeltisi ile yeniden çöktürülmesi yöntemi
- GPC (Jel permasyon kromatografi) yöntemi
- Süblimasyon yöntemi
- HPLC (Yüksek performans sıvı kromatografi) yöntemi

2.4 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

2.4.1 Pigment – Boyar Madde

İlk kez 1907 yılında iki Alman kimyacı A. Braun ve J.Tcherniac tarafından bulunan mavi renkli bilinmeyen bir madde olan ftalosiyaninden sonra, 1927 yılında İsviçre de iki araştırmacı çalışmaları sırasında kazara bakır ftalosiyanin, bakırnaftaftalosiyanin ve oktametil bakır ftalosiyanin bileşiklerini sentezlemişlerdir. Ancak bu renkli maddenin gerçek keşfi sadece beyaz renkli ürünün oluşması beklenen reaksiyon balonunda mavi renkli bir maddenin oluşması ile Scottish Dyes şirketi tarafından yapılmıştır. Bakır ftalosiyanin ilk kez 1953 yılında Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismi ile endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır (Şekil 2.7).

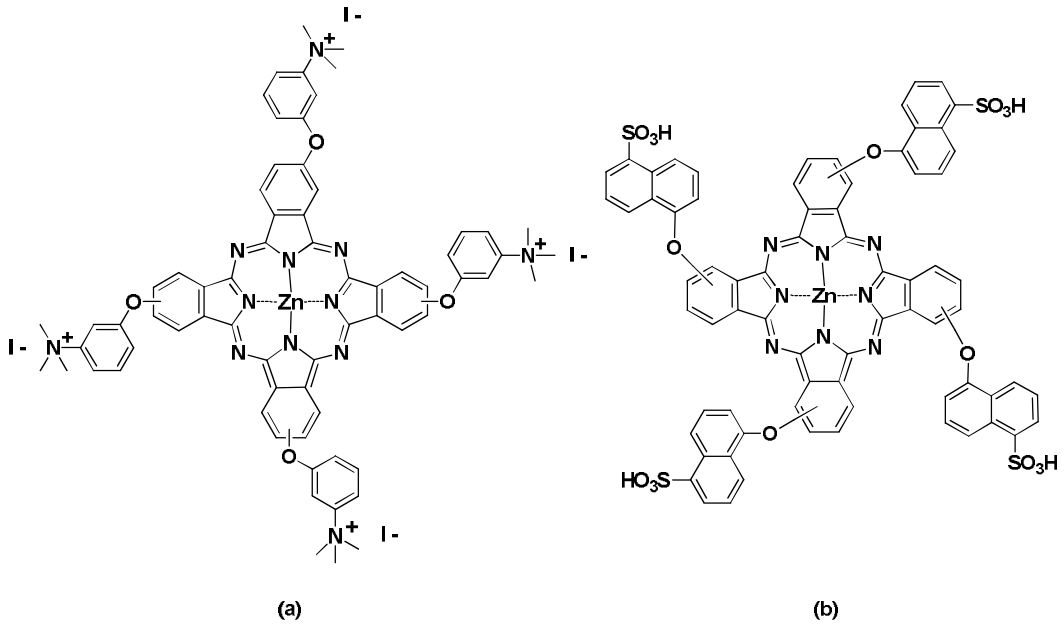
Mükemmel yeşil ve mavi renklere sahip ftalosiyaninler tekstil dışında inkjet, dolmakalem mürekkeplerinde, metal ve plastik yüzeylerin renklendirilmesinde ve kağıt endüstrisinde kullanılmaktadır.



Şekil 2.7 : Bakır ftalosiyanin pigmentleri

2.4.2 Fotodinamik Terapi

Tıp alanında bir devrim niteliğinde olan fotodinamik terapi (PDT), kanserin cerrahi müdahaleye gerek kalmadan, minimum zarar ile yapılabileceği alternatif bir tedavi yoludur. PDT'nin temelinde, belirli bir dalga boyundaki ışık ile aktif hale gelen bir fotohissedici bulunmaktadır. Kullanılacak olan ilaç (fotohissedici) kolay sentezlenebilmeli, sadece ışığın varlığında toksik etki göstermeli, kısa bir süre içinde normal hücrelerle kıyaslandığında hastalıklı hücrelere daha fazla seçicilik göstermeli ve sağlıklı hücrelerden çok kısa bir sürede temizlenebilmelidir. Tercih edilen ilaç yüksek fotodinamik etkiye ve fotostabiliteye sahip olmalıdır. Bu tedavi yönteminde, damardan enjekte edilen boya, vücuda alınarak kötü doku tarafından alıkonulur ve uygun dalga boyundaki bir ışın ile uyarıldığında singlet oksijen üretir. Kötü huylu kanser hücresinin yıkımını normal dokuya zarar vermeden yapılır. Ftalosiyaninler günümüzde fotodinamik kanser terapisi yönteminde yaygın bir şekilde kullanılan önemli fotohissedicilerdir [19]. Özellikle Zn^{2+} ve $Al^{3+'}$ ün farklı derecelerde sülfolanmış ftalosiyaninleri en çok kullanılan fotoalgılayıcılardır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 : Fotohissedici çinko ftalosiyaninler

2.4.3 Elektrofotografi

Elektrofotografi görünür bir hal elde etmek için, elektrostatik görünür olmayan ifadelerin yüzeysel yük elemanlarının fotoiletken yüzeye yansıması olarak tanımlanırken ilk kez 1938 yılında Chester Calson tarafından geliştirilmiştir. Elektrofotografi yönteminde ışık ve elektrik bir kopya üretmek için kullanılır. Ftalosiyaninler hem fotokondaktörde kopya oluşum prosesi, hem de substrat kopya üretiminde görev yapan oldukça önemli kimyasal maddelerdir. Bu alanda özellikle titanyum, galyum ve aluminyum ftalosiyaninler tercih edilmektedir.

2.4.4 Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm, elektrokromik özellik ihtiva eden bir malzemenin bir elektrik potansiyeli çevrimi uygulaması sırasında renk değiştirmesine denir. Bu renk değiştirme esnasında malzemede optik olarak ışık geçirgenliği (%T), yansıtması (R) ve emiliminde (α) değişiklikler gerçekleşir. Başlıca kullanım alanları arabaların dikiz aynaları, tavan camları, güneş gözlükleri, binalarda kullanılan pencere camları, saat ekranları ve reklam panolarıdır. Geliştirilmekte olan alanlar ise tekstil uygulamaları, kaplama malzemeleri, kamuflaj malzemeleri ve televizyon ekranlarıdır. Bu alanda en çok kullanılan ftalosiyaninler lantanitlerin bisftalosiyanin bileşikleridir. Bu bileşiklerden $LnPc_2$ yeşil renkli ürün iken, $LnHPc_2$ formülü ile gösterilen bileşik ise mavi renklidir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 : Elektrokromik özelliğe sahip bir malzeme

2.4.5 Fotovoltaik Alet Yapımı

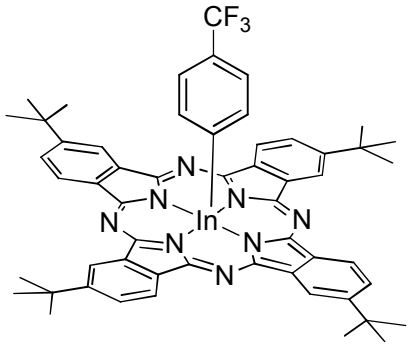
Yüksek konsantrasyondaki camsı katı film içerisinde rastgele yönelmiş ftalosiyaninlerin serbest dağılma özelliklerinin incelenmesi, bu alanda optik çalışmaların odak noktasını oluştururken alternatif enerji bakımından da günümüzde oldukça önemlidir.

2.4.6 Kimyasal Sensör Yapımı

Bazı ftalosiyanin çeşitleri tek ya da çoklu kristal tabakalar halinde sensör cihazlarında kullanılarak başta azot oksitler olmak üzere bir takım gazları ve çözücü buharlarını algılarlar [20].

2.4.7 Nonlineer Optik Cihazlar

Optiğin bir dalı olan non-lineer optik, ışığın nonlineer ortamdaki davranışını incelemektedir. Günümüzde nonlineer optik cihazların gelişiminde yarı iletken kuantum yapılı cihazlar baskın olmasına rağmen ftalosiyaninli cihazlar da ağırlığını artırmaya başlamışlardır. Ftalosiyaninler, yüksek oranda konjuge makrohalkanın dekolize π elektronlarından kaynaklanan yüksek nonlineerlik gösterirler. Bu nedenle ftalosiyaninlerin, telekomünikasyon başta olmak üzere elektronik sektörlerde de yıldızı parlamaktadır (Şekil 2.10).



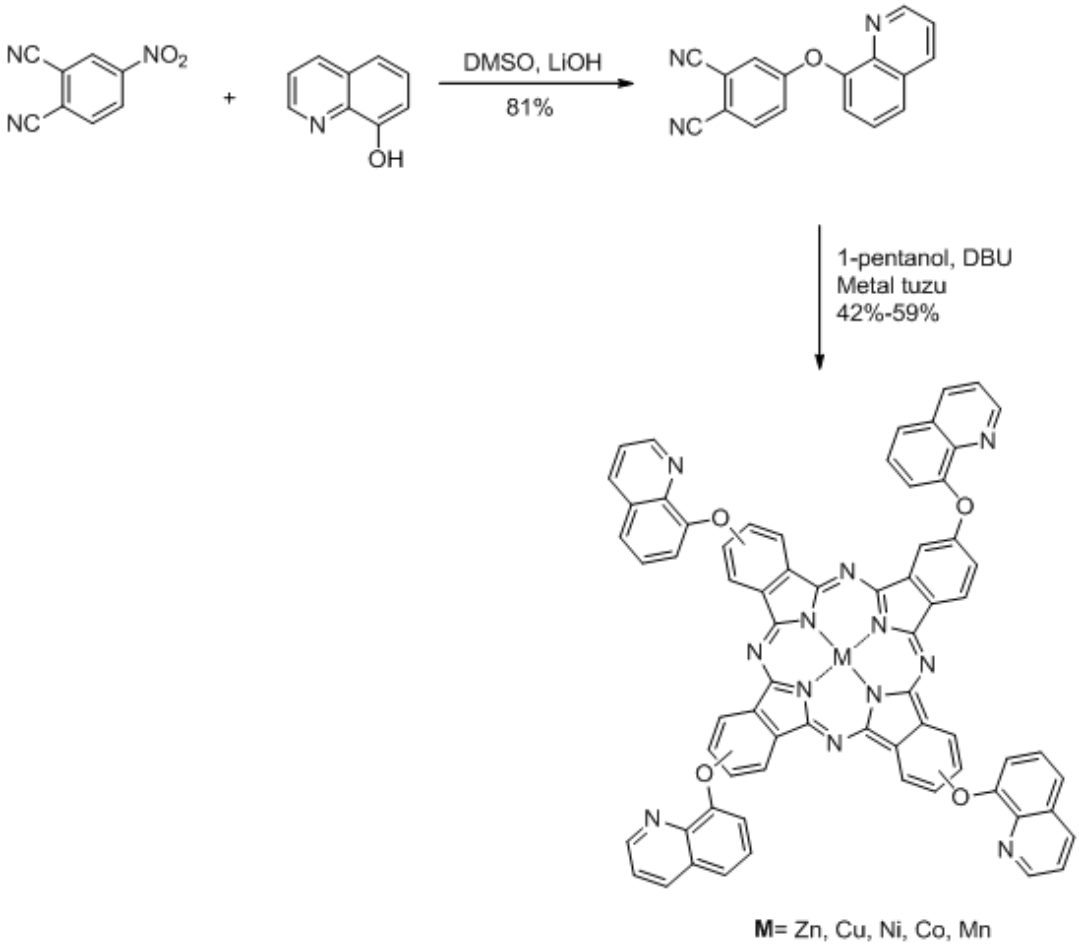
Şekil 2.10 : NLO özellik gösteren indiyum ftalosiyanin

2.4.8 Optik Veri Depolama

Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağrılmasıdır. Ftalosiyaninler çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için uygunlukları yüzünden bu alanda çok geniş bir kullanıma sahiptir. İnce film haline getirilen ftalosiyanin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir [21, 22].

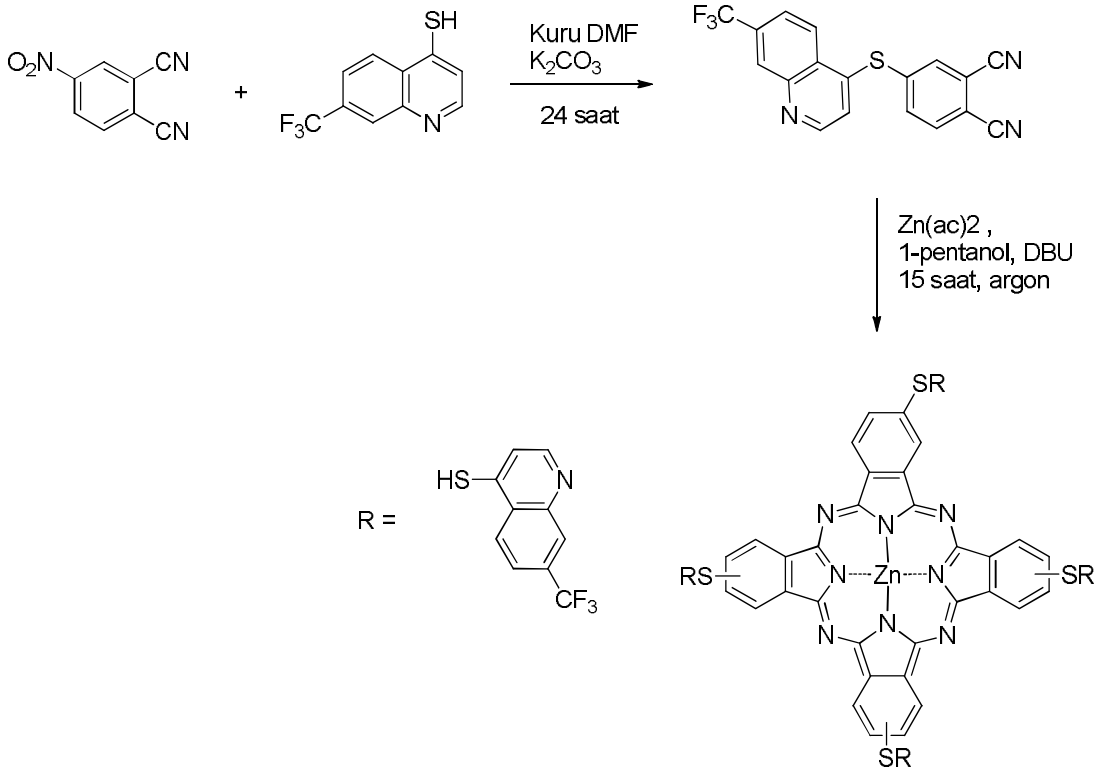
2.5 Kinolin Sübstitüye Ftalosiyanin Türevleri

Xiguang ve grubu tarafından yapılan bu çalışmada, 4-nitroftalonitril ve 8-hidroksi kinolinin kuru DMSO içerisinde LİOH varlığındaki reaksiyonundan 4-(kinolin-8-iloksi)ftalonitril bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen dinitril bileşiğinin 1-pentanol içerisinde DBU varlığında uygun metal tuzları ile reaksiyonundan, çinko, kobalt, bakır, nikel ve mangan ftalosiyaninleri hazırlanıştır (Şekil 2.11). Sentezlenen metalli ftalosiyaninler $CHCl_3$, CH_2Cl_2, piridin, kinolin, DMF ve DMSO gibi organik çözücülerde çok iyi çözünürken, aseton ve metanolde ise oldukça az çözünmektedirler. Hazırlanan ftalosiyaninlerin çözelti içindeki fotostabiliteleri oldukça zayıftır [23]. Özellikle çinko ftaloisyaninin kloroform içerisinde hazırlanan çözeltisi, güneş ışığına maruz bırakıldığında mavi-yeşil olan çözelti rengi yarım saatlik süre içinde sarıya dönüşmekte ve Q bandı kaybolmaktadır. Bakır ftalosiyanin çözeltisinin rengi iki gün sonra değişirken, nikel, kobalt ve mangan ftalosiyanin çözeltilerinin renginde bir haftalık bir sürenin sonunda bile önemli bir değişme gözlenmemiştir.



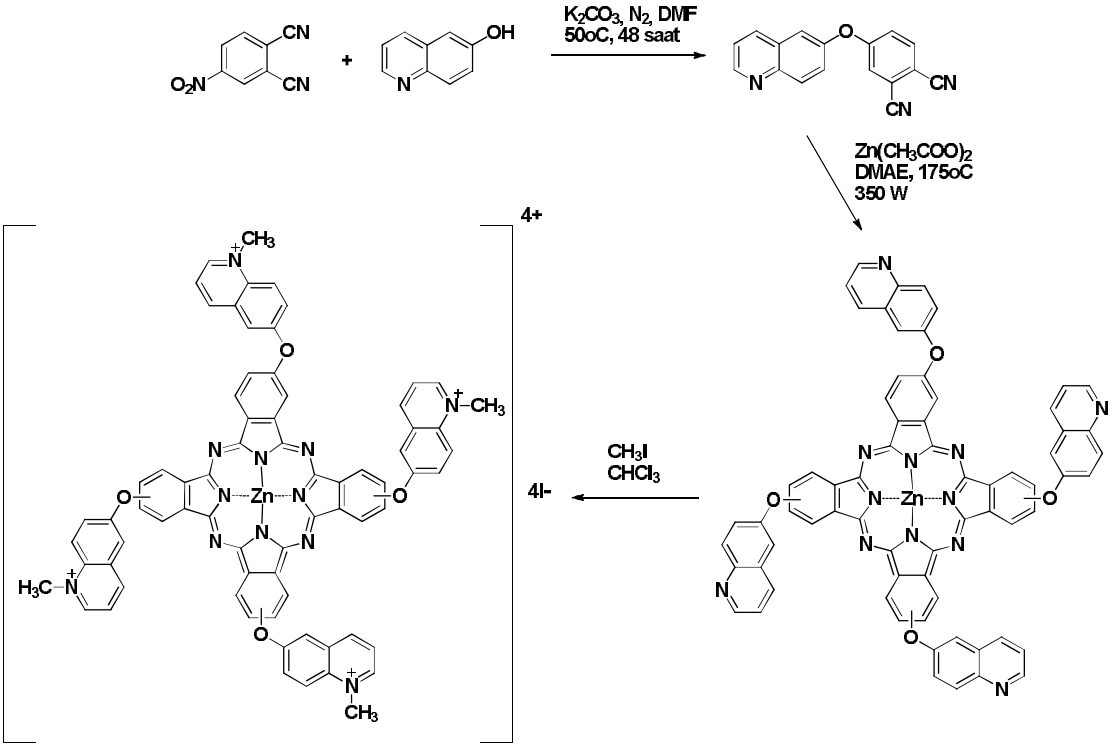
Şekil 2.11 : Tetra-(kinolin-8-iloksi) metalli ftalosiyanin sentezi

Tebello Nykong ve grubu tarafından yapılan bu çalışmada, 4-nitroftalonitril ve 7-(triflorometil)kinolin-4-tiol bileşiğinin kuru DMF içerisinde K_2CO_3 varlığındaki reaksiyonundan 4-(7-(triflorometil)kinolin-4-tiyo)-ftalonitrili bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşiğin, DBU varlığında 1-pentanol içerisinde çinko asetat ile 15 saatlik reaksiyonu sonucu çinko ftalosiyanin elde edilmiştir (Şekil 2.12). Reaksiyon sonucu elde edilen ham ürün çeşitli çözücülerle yıkandıktan sonra kolon kromatografisi ile saflaştırılarak %7 verimle elde edilmiştir. Elde edilen ftalosiyaninin $CHCl_3$, diklorometan, DMSO, DMF, THF ve toluen gibi pek çok çözücüde iyi bir çözünürlüğe sahip olmasının yanı sıra flor sübstitüye grupların agregasyonu azalttığı gözlenmiştir [24]. Çinko ftalosiyaninin UV-Vis spektrumunda diğer çinko ftalosiyanin türevleriyle kıyaslanınca bir kırmızıya kayma gözlenmiştir. Floro gruplarının varlığının triplet-kuantum verimlerini arttırdığı gözlenmiştir.



Şekil 2.12 : Tetrakis-[7-(trifloromethil)kinolin-4-tiyo] sübstitüye çinko ftalosiyanin

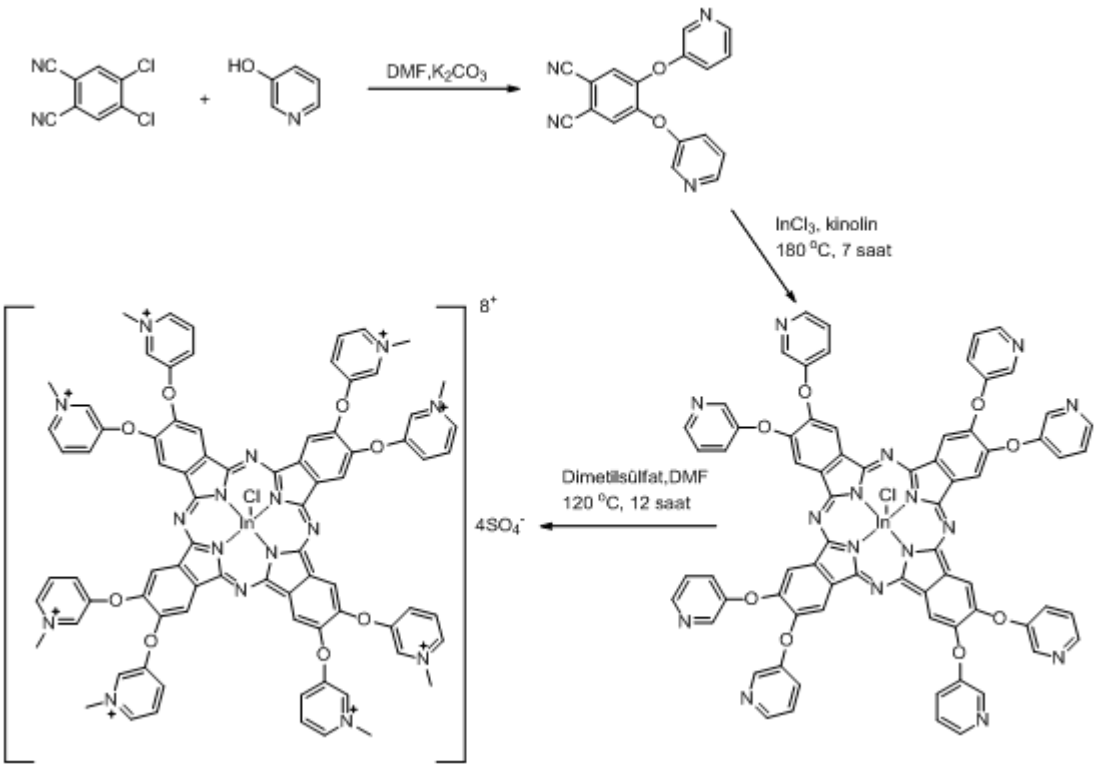
Bu çalışmada da yine 4-nitroftalonitrilden yola çıkılmış, ilk olarak 6-hidroksikinolin ile aromatik nükleofilik sübstütüsyon reaksiyonundan 4-(kinolin-6-iloksi)ftalonitrilden bileşiği sentezlemiştir. Hazırlanan dinitril bileşiğinin çinko asetat ile 2-(dimetilamino)etanol içerisinde 175 ^{o}C microdalga fırındaki 10 dakikalık reaksiyonu sonucu yeni tür tetrakis-(6-oksikinolin)ftalosiyaninato çinko (II) elde edilmiştir (Şekil 2.13). Elde edilen çinko ftalosiyaninin kloroform içerisinde iyodometan ile 5 saatlik reaksiyonu sonucunda katyonik türevine geçilmiştir. Benzer bir prosedür 4,5-dikloroftalonitrilden yola çıkılarak denenmiş ve önce oktasübstitüye çinkoftalosiyanin sentezlenerek ardından katyonik türevine geçilmiştir [25]. Hazırlanan ftalosiyaninlerin singlet-oksijen kuantum verimleri ölçülmüş ve özellikle katyonik ftalosiyaninlerin suda çözünüyor olmalarının fotofiziksel ve fotokimyasal değerleri arttırdığı tespit edilmiştir.



Şekil 2.13 : Kinolin sübstitüye çinko ftalosiyanin sentezi

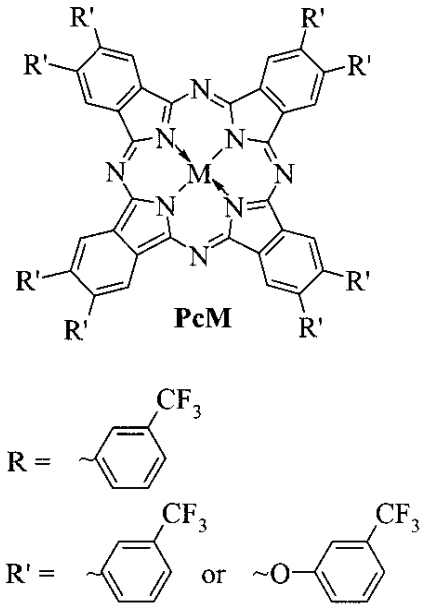
2.6 Indiyum Ftalosiyanin Türevleri

Merkezinde büyük bir metal atomlarından biri olan indiyum barındıran, 2,3-oktakis-(3-piridiloksiftalosiyaninato) indiyum (III) bileşiği yüksek sıcaklık ve yüksek kaynamalı noktalı bir çözücü varlığında (kinolin) sentezlenmiştir (Şekil 2.14). Bu çalışmada ayrıca sentezlemiş olan indiyum ftalosiyaninin DMF içerisinde dimetilsülfat ile 120 ^{o}C ve 12 saatlik reaksiyonu sonucunda katyonik türevide hazırlanmıştır.



Şekil 2.14 : Okta sübstitüye indiyum(III) ftalosiyanin sentezi

Bu çalışmada Hanack ve ekibi, 4,5-Bis[*m*-(triflorometil)fenil]ftalonitril ve 4,5-Bis[*m*-(triflorometil)fenoksi]ftalonitril bileşiklerinden aril ve ariloksi sübstitüye indiyum ftalosiyaninler sentezlenmiştir (Şekil 2.15) [27].



Şekil 2.15 : (Triflorometil)fenil ve (triflorometil)fenoksi sübstitüye indiyum ftalosiyaninler

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Koordinasyon kimyasının dikkat çeken konularından birisi olan ftalosiyaninler ve türevlerinin kullanım alanları, ftalosiyaninlerin ısıya, oksidasyona, kimyasallara karşı dirençli olmalarıyla da birlikte gelişen teknolojiyle paralel olarak her geçen gün artmaktadır. Boyar madde ve pigment olmaları yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri depolanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızılötesi boyar madde ve tümörlere karşı fotodinamik terapi gibi birçok uygulamaları bulunmaktadır.

Değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni türlerin eldesi için ftalosiyaninlerin periferal ve nonperiferal pozisyonlarına amaca uygun çeşitli sübstitüentler eklenir. Ayrıca, merkezdeki metal iyonunun farklı olması, uygulama alanlarındaki çeşitliliği arttıran faktörlerden biridir. Bu şekilde ftalosiyaninlerin çözünürlüğü artttırılabildiği gibi ısısal kararlılık, elektriksel iletkenlik ve redoks potansiyelleri gibi uygulama alanları açısından önemli özelliklerinin oluşması ve genişletilmesi sağlanabilir. Flor-sübstitüe ftalosiyanin molekülleri yapılarında bulunan flor atomlarının yüksek derecede elektronegatif olması nedeniyle hem elektriksel özeliklerindeki farklılıklar, hem de polar çözücülerdeki çözünürlüklerinin yüksek olması nedeniyle dikkat çekmektedirler [28].

Bu çalışmada 4-hidroksi-7-triflorometilkinolin, 4-nitroftalonitril ile kuru DMF içerisinde, K_2CO_3 varlığında 45 °C' de azot ortamındaki reaksiyonundan florlu gruplar içeren 4-((7-(triflorometil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril **(1)** bileşiği elde edilmiştir. **1** nolu dinitril türevinin n-pentanol içerisinde 145 ^{o}C'deki siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanin (**2**) elde edilmiştir. Metalsiz ftalosiyaninin (**2**) uygun metal tuzları ile ($Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$ ve $InCl_3$) kuru DMF içerisindeki reaksiyonundan ise hedeflenen metalli ftalosiyaninlere (**3-6**) geçilmiştir. Elde edilen yeni bileşikler IR, ^{1}H-NMR, Mass ve UV-Vis spektral teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

4.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometre	: Ati-Unicam Mattson 1000 FTIR, Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR (ATR sampling accessory)
UV-Visible Spektrometresi	: Scinco LabProPlus UV/ Vis Spectrometer
^{1}H NMR Spektrometresi	: Bruker- Spectrospin 250 MHz, Inova 500 Spec.
Kütle Spektrometresi	: Perkin Elmer Clarus 500 MS, Bruker microflex LT MALDI-TOF MS.

4.2 Kullanılan Maddeler

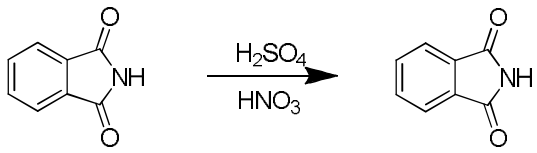
Sülfirik asit (H_2SO_4), dumanlı nitrik asit (HNO_3), ftalimid, % 32'lik amonyak çözeltisi, etanol, dimetil formamid (DMF), tiyonil klorür ($SOCl_2$), sodyum bikarbonat, potasyum karbonat (K_2CO_3), diklormetan, tetrahidrofuran (THF), 4-hidroksi-7-triflorometilkinolin, DBU, hegzan, toluen, metanol, dimetilsülfoksit (DMSO), petrol eteri, dietil eter, kloroform ($CHCl_3$), 1-pentanol, sodyumkarbonat (Na_2CO_3), sodyumsülfat (Na_2SO_4), aseton, $Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$, $InCl_3$.

5. DENEYSEL KISIM

5.1 Başlangıç maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

5.1.1 5-nitro-1*H*-izoindol-1,3(2*H*)-dion [29]

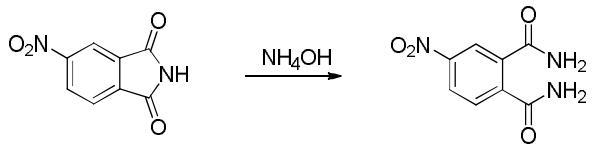
200 ml sülfat asidi ve 500 ml dumanlı nitrat asidi karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (0.272 mol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15°C' yi geçmeyecek şekilde 1-1.5 saat içinde katılır ve karıştırılır. 30 dakika buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35°C' ye yükseltilir. 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-nitroftalimid (5-nitro-1*H*-izoindol-1,3(2*H*)-dion) çöker, süzülür, çözelti asitliği gidip nötralleşene kadar saf suyla yıkanır ve yaklaşık 900 ml etanolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etanolle yıkanır ve vakum etüvünde 80-90°C' de kurutulur. Verim: 30.8 (% 77), E. N. 195°C



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

5.1.2 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid [29]

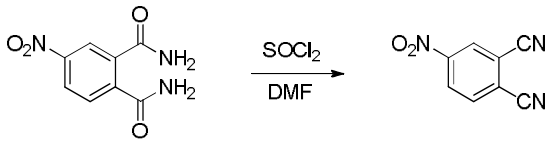
30 g 4-nitro ftalimid 168 ml % 32' lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Bu sürenin sonunda süzülür, soğuk saf su ve THF ile yıkanır. Reaksiyon süresince 4-nitro ftalimidin rengi sarı iken 4-nitrobenzen-1,2-dikarboksamid oluştukça beyazlaşır. Buradan reaksiyonun gerçekleştiği anlaşılır. Verim: 24 g (% 73), E.N. 197 ^{o}C, $C_8H_7N_3O_4$.



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

5.1.3 4-Nitroftalonitril [29]

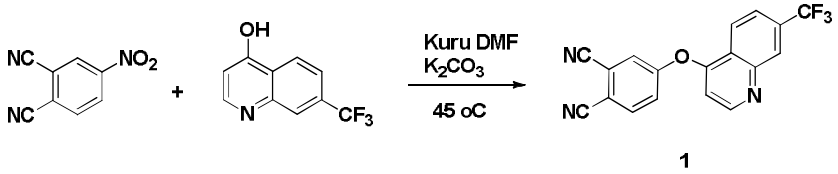
70 ml kuru dimetil formamid (DMF) üç boyunlu bir balonda azot atmosferinde buz banyosunda 0 ^{o}C' ye soğutulur ve 7.3 ml tiyonil klorür ($SOCl_2$) iç sıcaklık 5 ^{o}C' yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir. Ekleme bittikten sonra azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür ($CaCl_2$) borusu takılır. Bu sırada renk sararır. 10 g (0.048 mol) 4-nitro ftalamid porsiyonlar halinde 0-5 ^{o}C arasında reaksiyon karışımına eklenir ve 1 saat süreyle buz banyosunda karıştırmaya devam edilir. Bu sürenin sonunda reaksiyon 2 saat süreyle de oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500 g buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün süzülür, önce saf suyla daha sonra 250 ml % 5' lik sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$) çözeltisiyle, son olarak yine saf suyla yıkanır ve 110-120 ^{o}C' de vakumda kurutulur. Verim: 7.4 g (% 90), E.N. 141 ^{o}C, $C_8H_3N_3O_2$.



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

5.1.4 4-((7-(Trifloromethil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril (1)

1,00 g (5,78 mmol) 4-nitroftalonitril bileşiği, 1,8 g (8,67 mmol) 4-hidroksi-7-triflorometilkinolin ve 40 ml kuru DMF azot atmosferinde 45 ^{0}C sıcaklıkta karıştırılır. Reaksiyon karışımına 2,35 g (17,30 mmol) K_2CO_3 porsiyonlar halinde yaklaşık 1,5 saat içerisinde ilave edilir. 2 saat sonra azot gazı kesilir ve reaksiyon 48 saat boyunca 45 ^{0}C sıcaklıkta karıştırılır. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışım 200 ml buzlu suya dökülerek ürünün çökmesi sağlanır. Çökelti süzülür ve nötralleşene kadar saf su ile yıkanır. Silikajel kullanılarak 5:2 Etilasetat:Hekzan karışımına yapılan kolon kromotografisi ile beyaz renkli ürün elde edilir. Ürün THF, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, DMF, etilasetat ve aseton gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Bileşiğe ait IR, ^{1}H NMR, UV-vis ve MS spektrumları ektedir. Verim: 1.18 g (% 60), E.N. 188 ^{o}C. $C_{18}H_8F_3N_3O$ (339.27 g/mol).

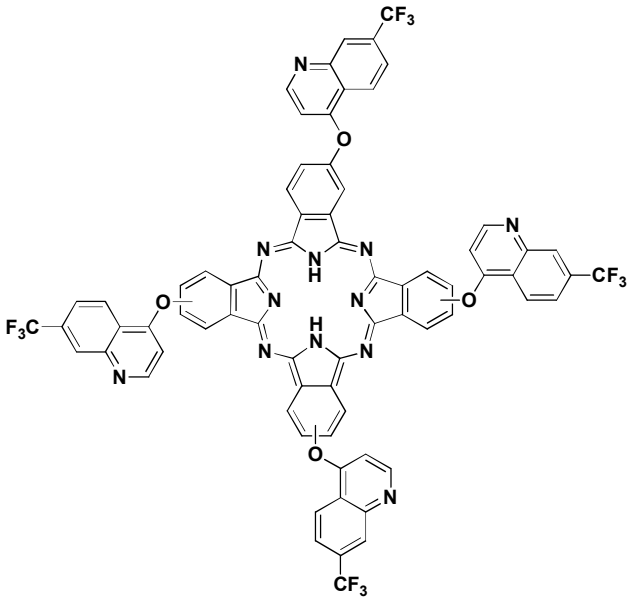


1

Şekil 5.4 : 4-((7-(trifloromethil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril sentezi

5.1.5 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((7-(Triflorometil)kinolin-4-il)oksi) ftalosiyanin (2)

0.5 g (1.47 mmol) 4-((7-(triflorometil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril (**1**), 2 ml n-pentanol ve 1 damla DBU varlığında 145 ^{o}C' de N_2 altında kapalı tüpte 24 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 1:1 metanol:su ilave edilerek ürün çöktürülür. Oluşan çökelti süzüldükten sonra metanol ile yıkanır. Mavi renkli madde önce metanol daha sonra THF yürütücüleri ile silika jel yardımıyla kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır. Ürün THF, CH_2Cl_2, DMF, etilasetat ve DMSO'da çözünmektedir. Bileşiğe ait IR ve UV-vis spektrumları ektedir. Verim: 0.31 g (% 62), E. N.> 200 ^{o}C, $C_{72}H_{34}F_{12}N_{12}O_{47}$ (1359. 10 g/mol).

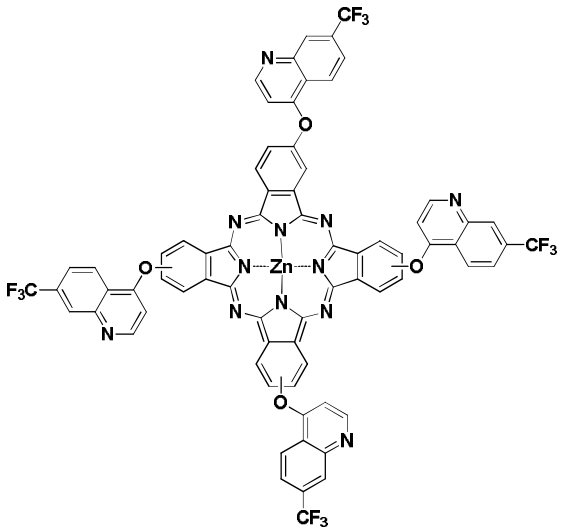


2

Şekil 5.5 : Metalsiz ftalosiyanin bileşiği

5.1.6 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((7-(Triflorometil)kinolin-4-il)oksi)-ftalosiyaninato çinko (II) (3)

0.13 g (0.0956 mmol) metalsiz ftalosianin (**2**) 15 ml kuru DMF içerisinde çözülür. Daha sonra üzerine 0.02 g (0.0956 mmol) $Zn(CH_3COO)_2$ ilave edilerek 90^{o}C' de N_2 altında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra dietiletere (100 ml) ilave edilerek çöktürülür. Oluşan çökelti süzüldükten sonra kurutulur. Mavi renkli ürün 5:2 THF:Hekzan karışımı ile kolon kromatografisi tekniği kullanılarak saflaştırılır (kolonda silikajel dolgu maddesi kullanılmıştır). Ürün THF, CH_2Cl_2, DMF, etilasetat ve DMSO'da çözünmektedir. Bileşiğe ait IR, ^{1}H NMR ve UV-vis spektrumları ektedir. Verim: 0.042 g (% 31), E. N.> 200 ^{o}C, $C_{72}H_{32}F_{12}N_{12}O_4Zn$ (1422.46 g/mol).

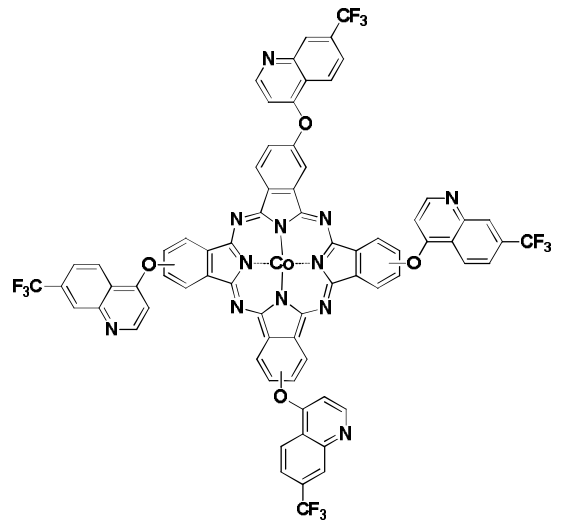


3

Şekil 5.6 : Çinko ftalosiyanin bileşiği

5.1.7 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((7-(Triflorometil)kinolin-4-il)oksi)-ftalosiyaninato kobalt (II) (4)

0.13 g (0.0956 mmol) metalsiz ftalosiyanin (**2**) 15 ml kuru DMF içerisinde çözülür. Daha sonra üzerine 0.012 g (0.0956 mmol) $CoCl_2$ ilave edilerek 110^oC' de N_2 altında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra dietiletere (100 ml) ilave edilerek çöktürülür. Oluşan çökelti süzüldükten sonra kurutulur. Mavi renkli ürün silika jel dolgu maddesi kullanılarak 5:2 THF:Hekzan karışımında kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırılır. Ürün THF, CH_2Cl_2, DMF, etilasetat ve DMSO'da çözünmektedir. Bileşiğe ait IR, UV-vis ve MALDI-MS spektrumları ektedir. Verim: 0.056 g (% 42), E. N.> 200 ^oC, $C_{72}H_{32}$ Co $F_{12}N_{12}O_4$ (1416.02 g/mol).

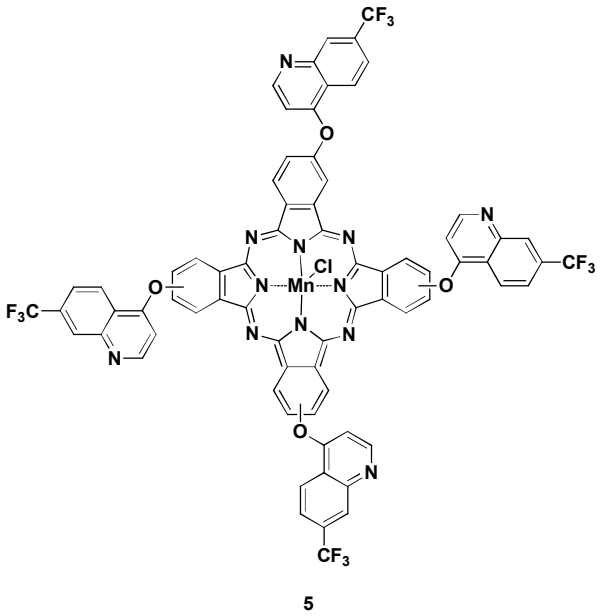


4

Şekil 5.7 : Kobalt ftalosiyanin bileşiği

5.1.8 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((7-(Triflorometil)kinolin-4-il)oksi)-ftalosiyaninato mangan(III) klorür (5)

0.13 g (0.0956 mmol) metalsiz ftalosiyanin (**2**) ve 0.018 g (0.143 mmol) $MnCl_2$ 15 ml kuru DMF içerisinde 110^oC' de N_2 altında 48 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra vakum yardımıyla DMF uçurulur. Kahverengi ürün 1:1 THF:Metanol yürütücüsü kullanılarak kolon kromatografisi tekniğiyle saflaştırılır (kolonda silikajel dolgu maddesi kullanılmıştır). Ürün THF, CH_2Cl_2, DMF, etilasetat, DMSO, aseton, metanol ve toluen dahil olmak üzere çok sayıda çözücüde çözünmektedir. Bileşiğe ait IR, UV-vis ve MALDI-MS spektrumları ektedir. Verim: 0.037 g (% 29), E. N.> 200 ^oC, $C_{72}H_{32}ClF_{12}MnN_{12}O_4$ (1447.47 g/mol).



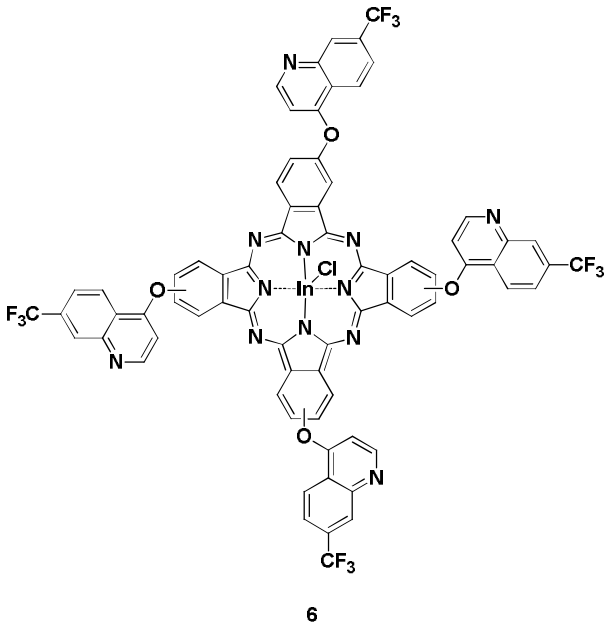
5

Şekil 5.8 : Mangan ftalosiyanin bileşiği

5.1.9 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((7-(Triflorometil)kinolin-4-il)oksi)-ftalosiyaninato indiyum(III) klorür (6)

0.1 g (0.0735 mmol) metalsiz ftalosiyanin (**2**) ve 0.025 g (0.11 mmol) $InCl_3$ 15 ml kuru DMF içerisinde 100^oC' de 48 saat N_2 altında karıştırılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra vakum yardımıyla DMF uçurulur. Yeşil renkli ürün hiç bir yürütücüde yürümediğinden dolayı eter, n-hekzan ve metanol ile yıkanarak saflaştırılır. Ürün THF, CH_2Cl_2, DMF, DMSO, etilasetat, metanol, aseton ve toluen gibi bir çok çözücüde çözünmektedir. Bileşiğe ait IR, ^1H NMR, UV-vis ve MALDI-

MS spektrumları ektedir. Verim: 0.045 g (% 40), E. N.> 200 ^{o}C, $C_{72}H_{32}$ Cl In $F_{12}N_{12}O_4$ (1507.35 g/mol).



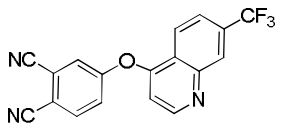
Şekil 5.9 : İndiyum ftalosiyanin bileşiği

6. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Porfirinlerin sentetik analoğu olan ftalosiyaninler, dört izoindol ünitesi ile delokalize 18-π elektronuna sahip düzlemsel aromatik makro halkalardır. Kendilerine özgü koyu yeşil-mavi renklerinden dolayı endüstride kullanılmaya başlayan ftalosiyaninlerin absorpsiyon spektrumları, görünür bölgede genellikle 620-700 nm civarında şiddetli Q-bandları göstermektedir. Ftalosiyaninler bu yüzden tekstil ve mürekkep sanayinde uzun yıllardır boyar madde olarak kullanılmaktadırlar. Ftalosiyaninlerin periferal pozisyonlarına amaca uygun çeşitli sübstitüentler eklenmesi ve merkezdeki metal iyonunun değiştirilmesi gibi çeşitli modifikasyonlar yapılarak değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni türler elde edilebilir. Flor-sübstitüye ftalosiyanin molekülleri yapılarında bulunan flor atomlarının yüksek derecede elektronegatif olması nedeniyle hem polar çözücülerdeki çözünürlüklerinin yüksek olması, hem de elektriksel özelliklerindeki farklılıklar nedeniyle dikkat çekmektedirler.

Bu çalışmada, periferal konumda dört adet 7-triflorometilkinolin grubuna sahip metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin sentezi ve spektroskopik olarak karakterizasyonu amaçlanmıştır.

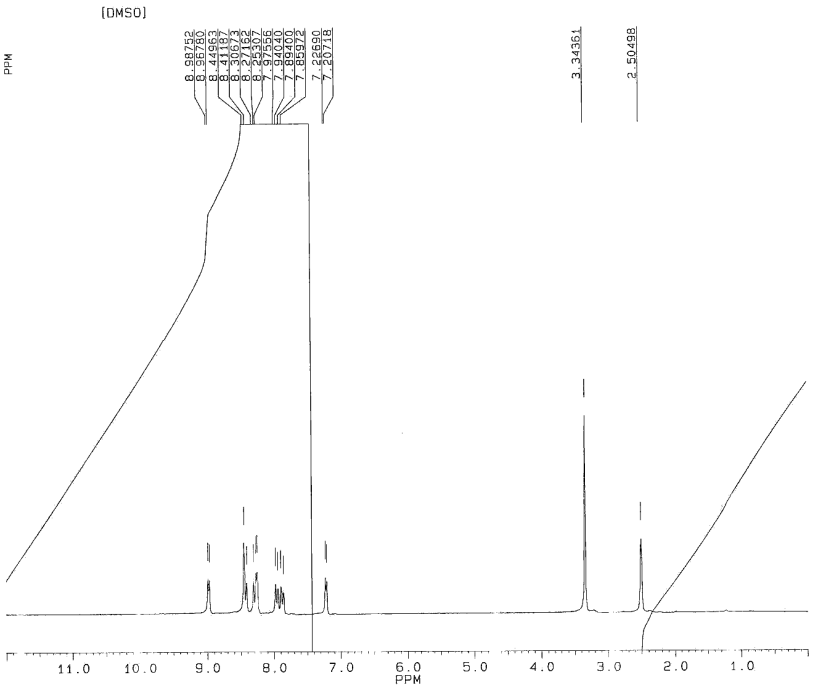
Çalışmanın ilk kısmında 4-hidroksi-7-triflorometilkinolin ve 4-nitroftalonitrilin kuru DMF içerisinde, susuz potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında 45 °C' deki nükleofilik sübstitusyon reaksiyonu sonucunda 4-((7-(triflorometil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril **(1)** bileşiği elde edilmiştir (Şekil 6.1). 48 saatlik sürenin sonunda reaksiyon karışımı önce oda sıcaklığına soğutulmuş ardından buzlu suya dökülerek çöktürülmüştür. Oluşan çökelti nötralleşinceye kadar suyla yıkanmıştır. Yaklaşık % 60 verimle elde edilen beyaz rekli bileşiğin erime noktası 188 ˚C'dir.



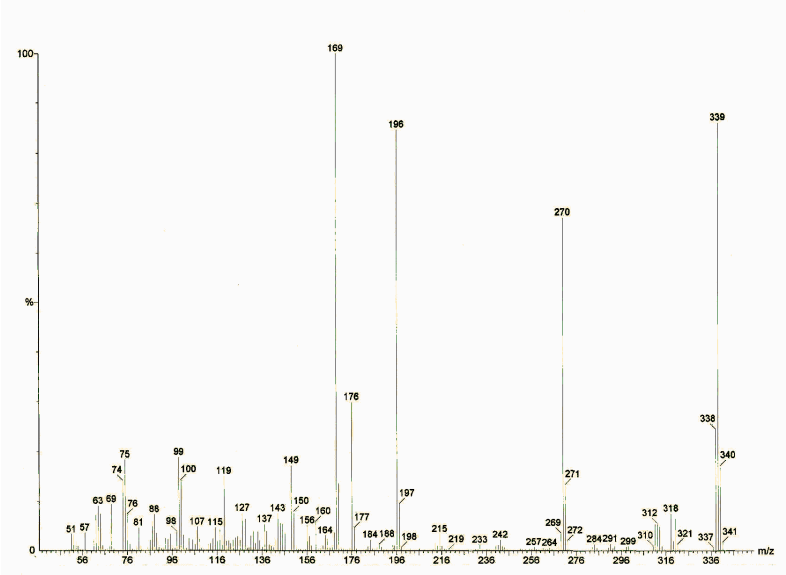
1

Şekil 6.1 : 4-((7-(triflorometil)kinolin-4-il)oksi)ftalonitril **(1)**

Sentezlenen dinitril türevinin **(1)** IR spektrumunda 2237 cm^{-1}'de C≡N gruplarına ait gerilme titreşimleri, 3047 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme titreşimleri ve 1238 cm^{-1}'de de C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimleri gözlenmiştir. **1** bileşiğinin d-DMSO içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde aromatik protonlar 8.98-7.20 ppm arasında yapıyı destekleyecek şekilde gözlenmiştir (Şekil 6.2). **1** nolu bileşiğin EI tekniği ile alınan kütle spektrumunda 339 (m/z) moleküler iyon piki tespit edilmiştir (Şekil 6.3).

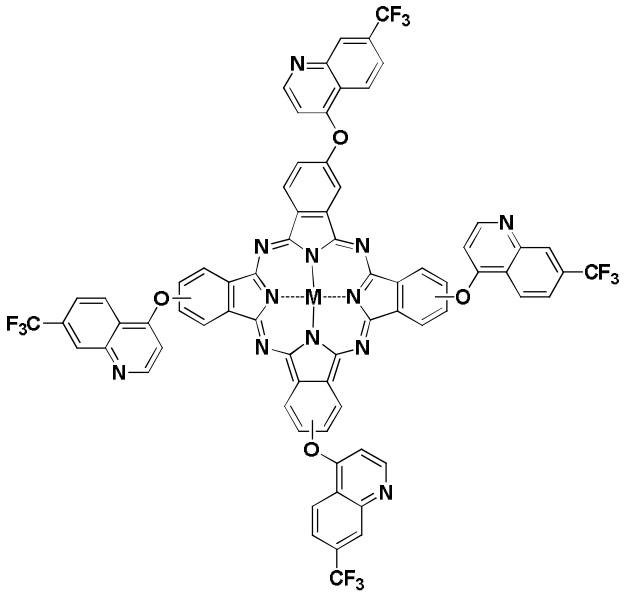


Şekil 6.2 : 1 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 6.3 : 1 bileşiğinin kütle spektrumu

Metalsiz ftalosiyanin bileşiği (**2**), **1** nolu dinitril türevinin azot atmosferinde n-pentanol içinde DBU varlığında siklotetramerizasyonuyla % 62 verimle elde edilmiştir (Şekil 6.4). Reaksiyon 145 ˚C sıcaklıkta, yaklaşık 24 saat sürdürülmüş ve bu süre sonunda elde edilen ürün 1:1 metanol:su ile çöktürülüp metanol ile yıkanmış, kurutulmuş, silikajel malzeme kullanılan kolon kromotografisi ile önce metanol sonra THF yürütücüleri kullanılarak saflaştırılmıştır. **2** nolu bileşiğinin IR spektrumunda 3286 cm^{-1}'de NH, 3066 cm^{-1} aromatik C-H ve 1257 cm^{-1}'de C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimleri gözlenmiştir. **2** nolu bileşiğin UV-Vis spekrumu incelendiğinde B ve Q bölgelerinde ftalosiyaninler için karakteristik olan bantlar gözlemlenmiştir. THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 337 nm'de B bandı, 661 ve 693 nm'de ise Q bandına ait karakteristik absorpsiyon pikleri gözlemlenmiştir. Karakteristik B ve Q bandları literatürle uyumludur [30].



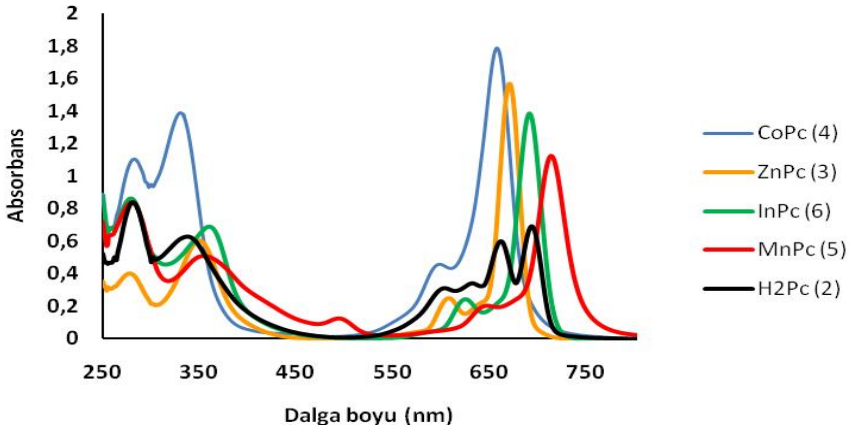
Şekil 6.4 : Tetra sübstitüye metalsiz (**2**) ve metalli ftalosiyaninler (**3-6**)

Metalli ftalosiyaninler, genellikle ftalonitril bileşiğinin yüksek kayna noktasına sahip çözücüler (n-pentanol, n-hekzanol gibi) içerisinde N-donör bir baz (DBU, piridin) ve uygun metal tuzunun varlığında sentezlenmektedir. Diğer bir yöntem ise metalsiz ftalosiyaninin metal tuzu ile uygun bir çözücü içindeki reaksiyonudur. Bu çalışmada ikinci yöntem kullanılmış ve **2** nolu bileşiğin uygun metal tuzları ile ($Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$ ve $InCl_3$) kuru DMF içerisindeki azot atmosferindeki reaksiyonundan hedeflenen metalli ftalosiyaninler (**3-6**) elde edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen çinko (**3**), kobalt (**4**) ve mangan (**5**) ftalosiyaninler kromatografik yöntemlerle

saflaştırılırken, indiyum ftalosiyanin (**6**) ise farklı çözücülerle yıkanarak temizlenmiştir. Bu yöntem ile çinko, kobalt, mangan ve indiyum ftalosiyaninler sırasıyla % 31, % 42, % 29 ve % 40 verimle elde edilmiştir. Elde edilen ftalosiyaninler (**2-6**) THF, CH_2Cl_2, etilasetat, DMF ve DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedirler (Şekil 6.5). Bu bileşiklerin THF içerisinde hazırlanan M= $14x10^{-6}$ mol/L konsantrasyondaki çözeltilerine ait UV-Vis spektrumları şekil 6.6 de görülmektedir.



Şekil 6.5 : CoPc (**4**), InPc (**6**), ZnPc (**3**), MnPc (**5**) ve H_2Pc (**2**)'nin THF içindeki çözeltileri (M= $14x10^{-6}$ mol/L)



Şekil 6.6 : CoPc (**4**), InPc (**6**), ZnPc (**3**), MnPc (**5**) ve H_2Pc (**2**)'nin uv-vis spektrumlar (M= $14x10^{-6}$ mol/L, çözücü THF)

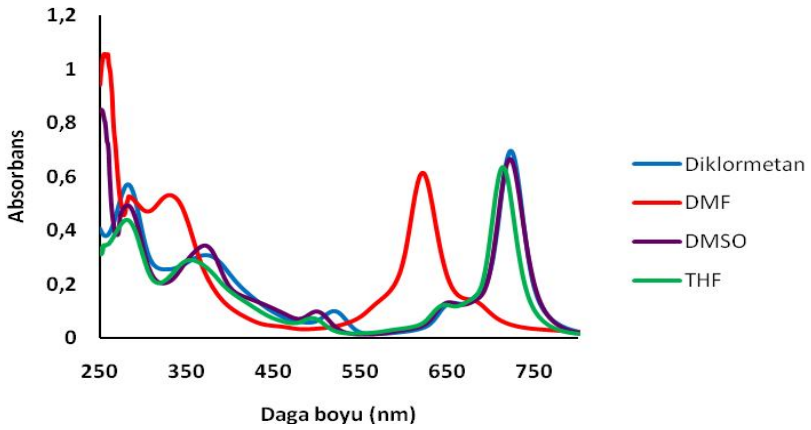
Çinko ftalosiyanin **(3)** bileşiğinin IR spektrumunda 3064 cm^{-1}'de aromatik C-H, 1258 cm^{-1}'de ise C-O-C gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Bu bileşiğin THF içerisinde alınan UV-Vis spekrumunda 349 nm'de B bandına, 670 nm'de ise Q bandına ait pikler gözlenmiştir. Çinko ftalosiyanin bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ^{1}H-NMR spektrumda aromatik protonlar 8.90-7.45 ppm aralığında yapıya uygun şekilde gözlenmiştir.

Kobalt ftalosiyanin (**4**) bileşiğinin IR spektrumunda 3066 cm^{-1}'de aromatik C-H, 1257 cm^{-1}'de ise C-O-C gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Bu bileşiğin THF içerisinde alınan UV-Vis spekrumunda 330 nm'de B bandına, 658 nm'de ise Q bandına ait pikler gözlenmiştir. **4** nolu bileşiğin MALDI tekniği ile alınan kütle spektrumunda 1416.14 $[M]^+$ moleküler iyon piki tespit edilmiştir.

Mangan ftalosiyanin (**5**) bileşiğinin IR spektrumunda 3068 cm^{-1}'de aromatik C-H, 1259 cm^{-1}'de ise C-O-C gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Bu bileşiğin THF içerisinde alınan UV-Vis spekrumunda sırasıyla 354, 493 ve 713 nm'de yapıya uygun absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. Mangan ftalosiyaninin DMF içerisindeki çözeltisi mavi renkte iken, THF'te yeşil, aseton, DMSO ve diklormetan içerisinde ise kahverengine doğru bir kayma gözlenmektedir (Şekil 6.7). Mangan ftalosiyaninin (**5**) farklı çözücüler içerisinde hazırlanan M= $14x10^{-6}$ mol/L konsantrasyondaki çözeltilerine ait UV-Vis spektrumları şekil 6.8 de görülmektedir. **5** nolu bileşiğin MALDI tekniği ile alınan kütle spektrumunda 1447.68 $[M]^+$ moleküler iyon piki tespit edilmiştir.



Şekil 6.7 : MnPc (**5**) bileşiğinin sırasıyla aseton, DMF, CH_2Cl_2, THF ve DMSO içerisindeki çözeltileri (M= $6.9x10^{-6}$ mol/L)



Şekil 6.8 : MnPc (**5**) bileşiğinin farklı çözücülerdeki uv-vis spektrumları (M= 14x 10^{-6} mol/L)

İndiyum ftalosiyanin (**6**) bileşiğinin IR spektrumunda 3067 cm^{-1}'de aromatik C-H, 1260 cm^{-1}'de ise C-O-C gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Bu bileşiğin THF içerisinde alınan UV-Vis spekrumunda 359 nm'de B bandına, 690 nm'de ise Q bandına ait pikler gözlenmiştir. İndiyum ftalosiyanin bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ^{1}H-NMR spektrumda aromatik protonlar 9.18-7.24 ppm aralığında yapıya uygun şekilde gözlenmiştir. **6** nolu bileşiğin MALDI tekniği ile alınan kütle spektrumunda 1508.11 $[M+1]^{+}$ piki tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

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

[2] **Michael, J.C., Adrian, J.D., Steven D.H., Andrew, J.T., Kenneth, J.H.,** 1988. Octa-Alkoxy Phthalocyanine and Naphthalocyanine Derivatives: Dyes with Q-Band Absorpsion in the Far Red or Near Infrared, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 2453-2458.

[3] **VanderPol, J.F., Neeleman, E., Van Miltenburg, J.C., Zwikker, J.W., Nolte, R.J.M., Drenth, W**, 1990. A Polymer with the Mesomorphic Order of Liquid Crystalline Phthalocyanine, *Macromolecules*, **23**, 155-162.

[4] **Hannack, M., Lang, M.**, 1994. Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related-Compounds, *Adv. Mater.*, **6**, 819-833.

[5] **Emmelius, M., Pavlowski, G., Vollmann, H.W.,** 1989. Materials for Optical-Data Storage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. **28**, 1445-1471.

[6] **Boyle, R.W., Leznoff, C.C., Van Lier, J.E.**, 1993. Biological-Activities of Phthalocyanines.16.Tetrahydroxy- and Tetraalkylhydroxy Zınc Phthalocyanines - Effect of Alkyl Chain-Length on Invitro and Invivo Photodynamic Activities, *Br. J. Cancer*, **67**, 1177-1181.

[7] **Schlettwein, D., Wöhrle, D., Jaeger, N.I.**, 1989. Reversible Reduction and Reoxidation of Thin-Films of Tetrapyrazinotetraazaporphyrins, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2882-2886.

[8] **Dogo, S., Germain, J.P., Maleysson, C., Pauly, A.**, 1992. Interaction Of NO_2 with Copper Phthalocyanine Thin-Films .2. Application to Gas Sensing, *Thin Solid Films*, **219**, 251-256.

[9] **Simon, J., Sirlin, C.**, 1989. Mesomorphic Molecular Materials for Electronics, Optoelectronics, Iono-Electronics - Octaalkyl-Phthalocyanine Derivatives, *Pure Apply Chem.*, **61**, 1625-1629.

[10] **Torre de la, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F., Torres, T.**, 1998. Phthalocyanines and Related Compounds: Organic Targets for Nonlinear Optical Applications, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1671-1683.

[11] **Cook, M.J., McKeown, N.B., Simmons, J.M., Thomson, A.J., Daniel, M.F., Harrison, K.J., et al**, 1991. Spectroscopic and X-Ray-Diffraction Study of Langmuir-Blodgett-Films of Some 1,4,8,11,15,18-Hexaalkyl-22,25-Bis(Carboxypropyl)-Phthalocyanines, *J. Mater. Chem.*, **1**, 121-127.

[12] **Lever, A.B.P., Hempstead, M.R., Leznoff, C.C., Liu, W., Melnik, M., Nevin, W.A., et. al**, 1986. Recent Studies in Phthalocyanine Chemistry, *Pure Apply Chem.*, **58**, 1467-1476.

[13] **Moser, F.H.,** 1983. The Phthalocyanines, Properties. CRC. Boca Raton, Florida, pp. 1-20.

[14] **Moser, F.H. and Thomas, A.L.**, 1983. The Phthalocyanines, Manufacture and Applications,CRC. Vol II, Boca Raton: Florida.

[15] **McKeown, N.B. , Chambrier, I. and Cook, M.J.,** 1990. *Journal of the Chemical Society*, Perkin Transsactions **1**, 1169-1177.

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

[17] **Leznoff, C.C., Hall, T.W.**, 1982. The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3023-3026.

[18] **Hanack , M., Beck D.Y., Sommerauer M. and Subramanian L.R.**, 1993. Separation of structural isomers of tetra - tert - butyl - phthalocyaninatonickel(II), J.*Chem. Soc.Chem. Commun*., **1993**, 58-60.

[19] **Allen, C.M., Sharman, W. M. and Vanlier, J.E.**, 2001. *J. Porphyrns Phthalocyanines*, **5**, 161.

[20] **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.

[21] **Maiman, T.H.,** 1960. Situmulated Optical Radiation in Ruby, *Nature*, **187**, 493-494.

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

[23] **Cong, F., Tian, D., Gao, J., Duan, W., Ma, C., Du, X.**, 2009. Synthesis, characterization and photostability of several soluble tetra(quinolin-8-yloxy)metallophthalocyanines, *Inorganica Chimica Acta*, **362**, 243-246.

[24] **Erdoğmuş, A., Nyokong, T.,** 2010. Novel, soluble, FluXoro functional substituted zinc phthalocyanines; synthesis, characterization and photophysicochemical properties, *Dyes and Pigments*, **86**, 174-181.

[25] **Bıyıkoğlu, Z., Durmuş, M., Kantekin, H.**, 2010. Synthesis, photophysical and photochemical properties of quinoline substituted zinc (II) phthalocyanines and their quaternized derivatives, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **211**, 32-41.

[26] **Durmuş, M., Erdoğmuş, A., Ogunsipe, A., Nyokong, T.**, 2009. The synthesis and photophysicochemical behaviour of novel water-soluble cationic indium(III) phthalocyanine, *Dyes and Pigments*, **82**, 244-250.

[27] **Vagin, S., Hanack, M.**, 2004. Synthesis and Some Properties of Aryl- and Aryloxy-Substituted Phthalocyanines and Their Metal Complexes: A Comparison with Porphyrazine and Naphthalocyanine Analogues, *Eur. J. Org. Chem.*, 600-606.

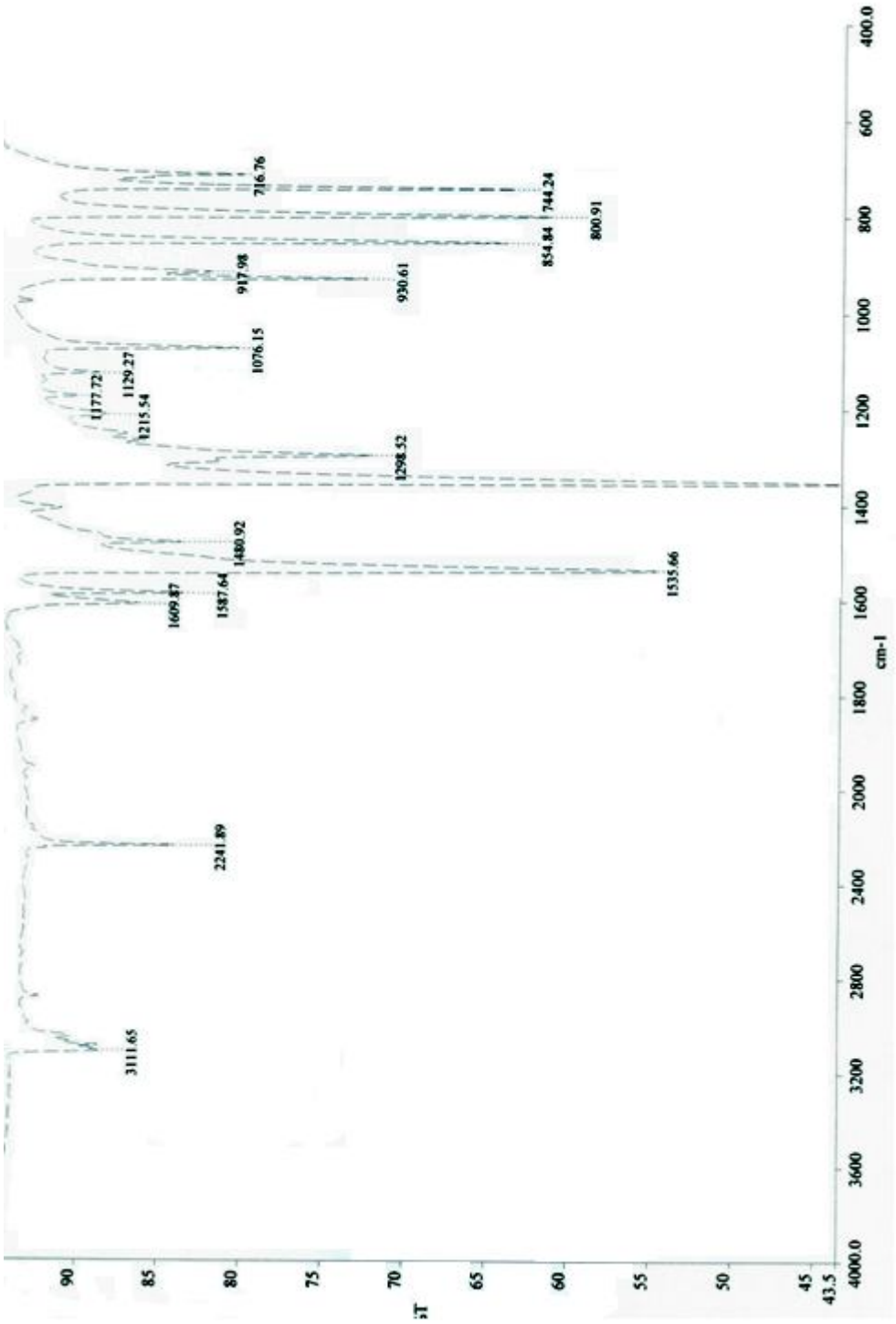
[28] **Selçukoğlu M.**, 2004. Florlu Gruplar İçeren Ftalosiyaninler, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

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

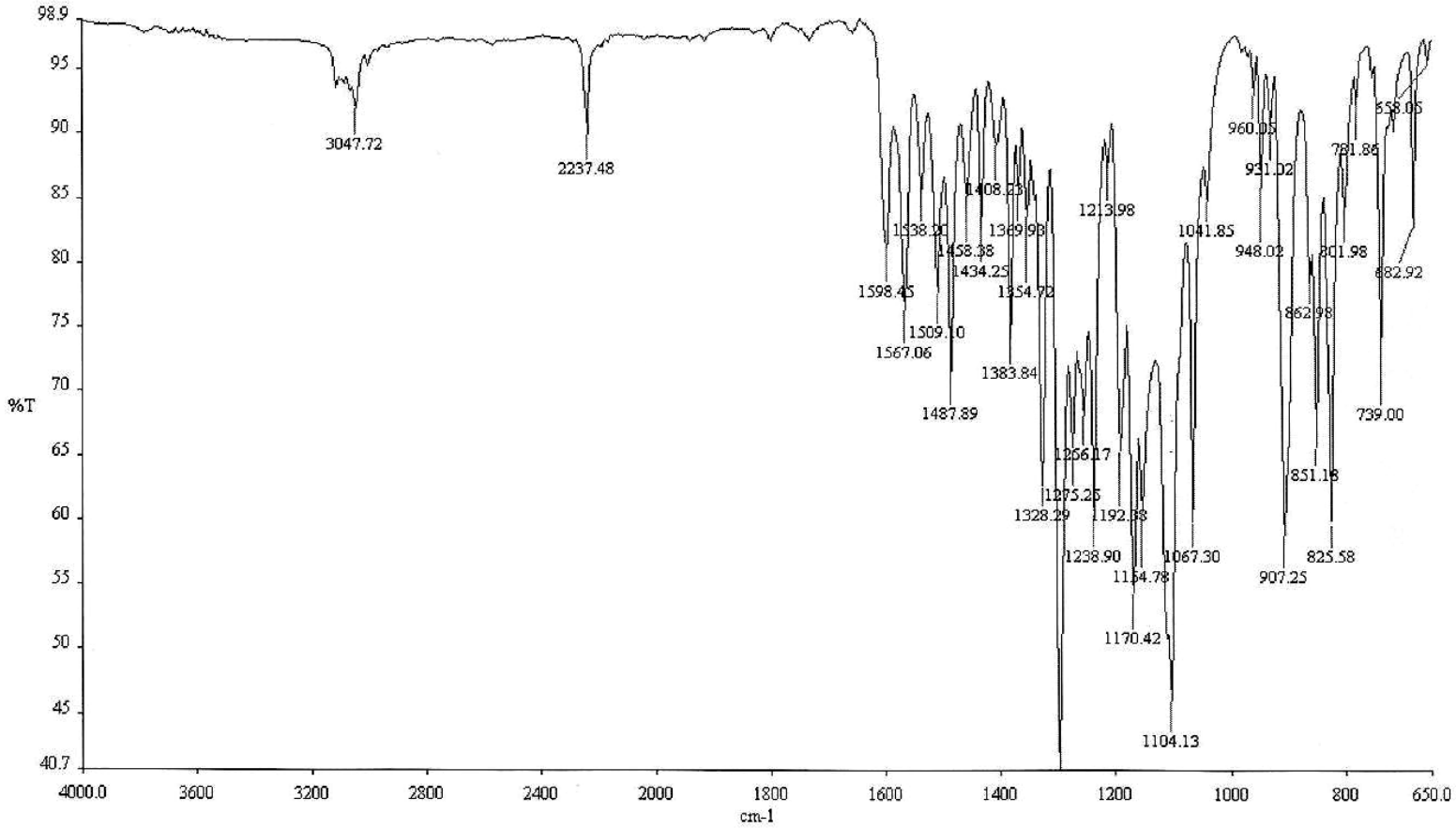
[30] **Bayir, Z. A.**, 2005. Synthesis and Characterisation of Novel octa-Cationic Phthalocyanines, *Dyes Pigments*, **65**, 235.

EKLER

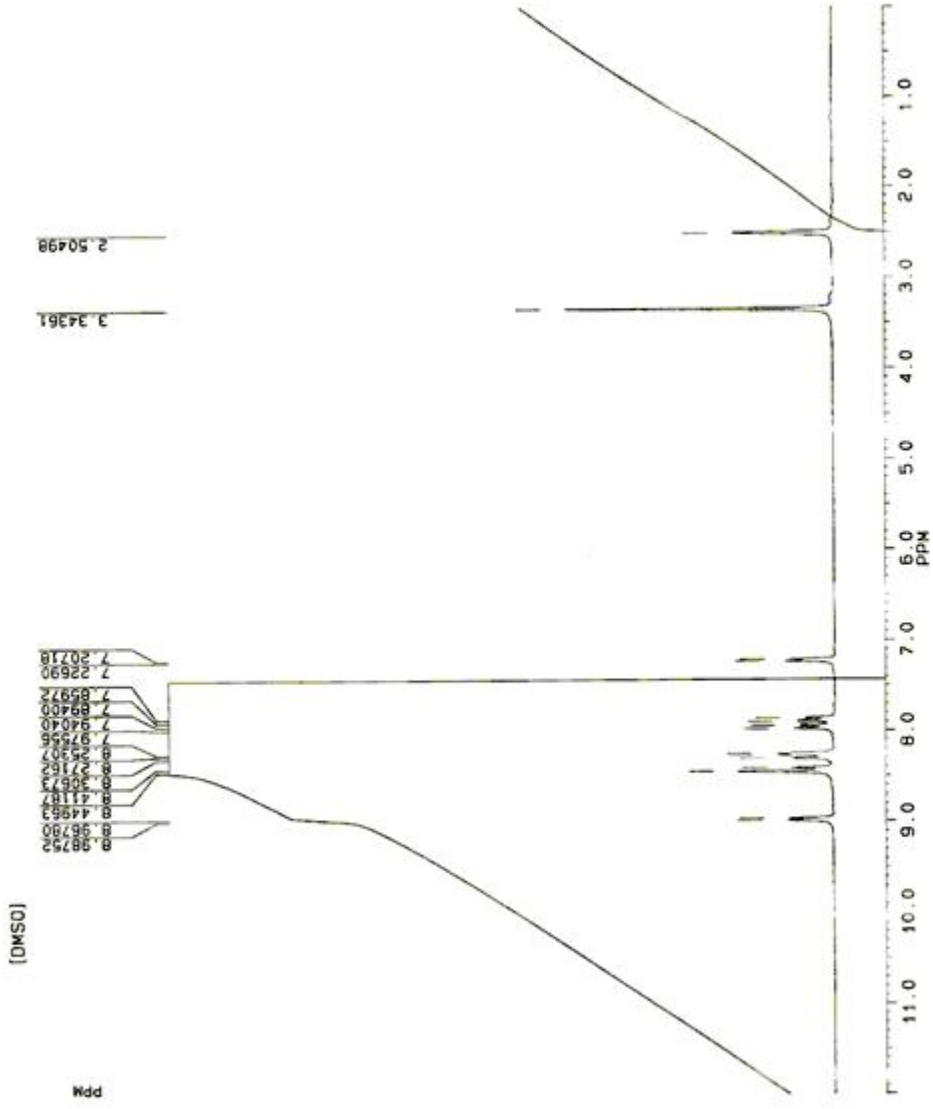
EK A: Sentezlenen bileşiklere ait yapısal analiz spektrumları



Şekil A.1 : 4-nitroftalonitril bileşiğinin IR spektrumu



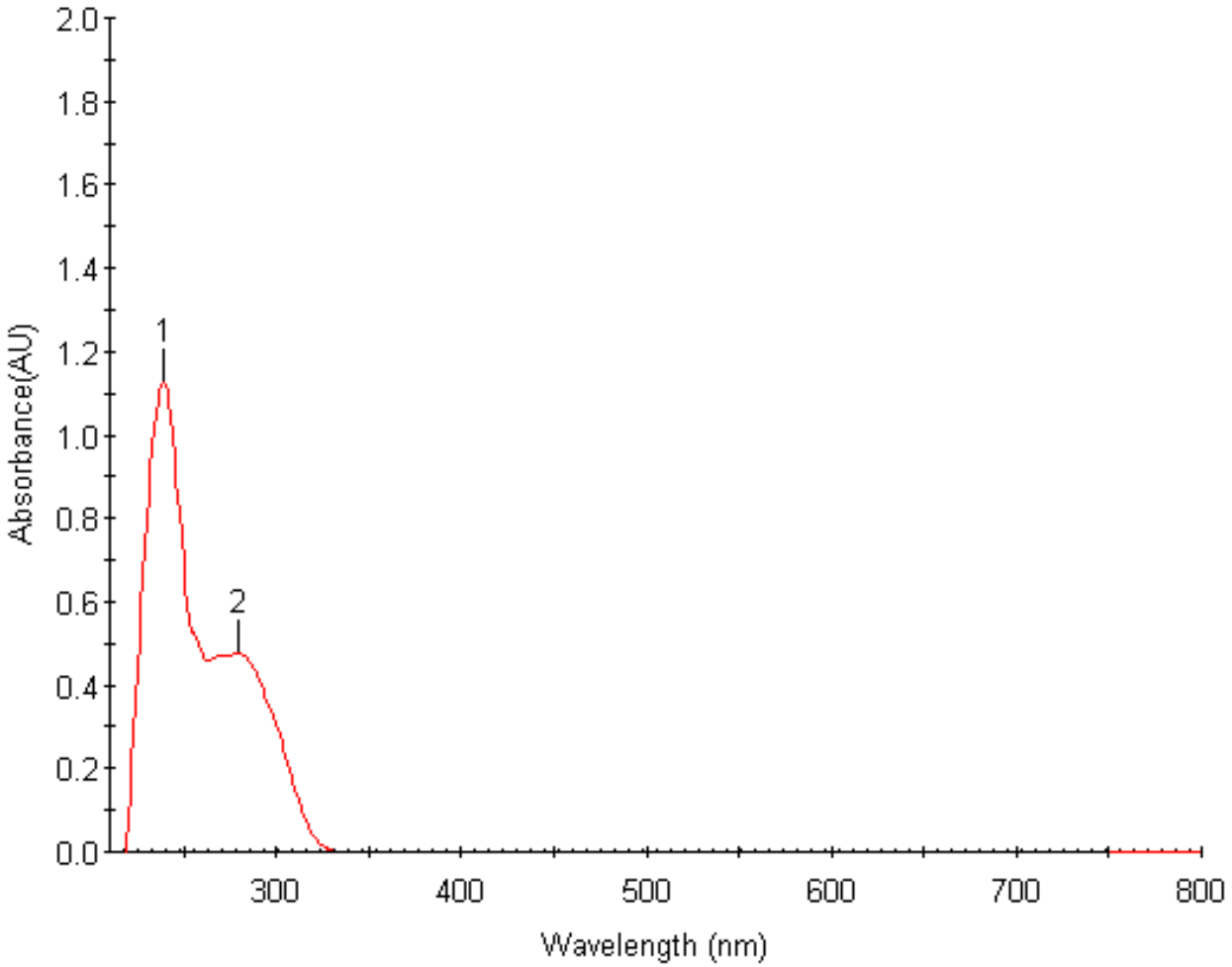
Şekil A.2 : 1 bileşiğinin IR spektrumu



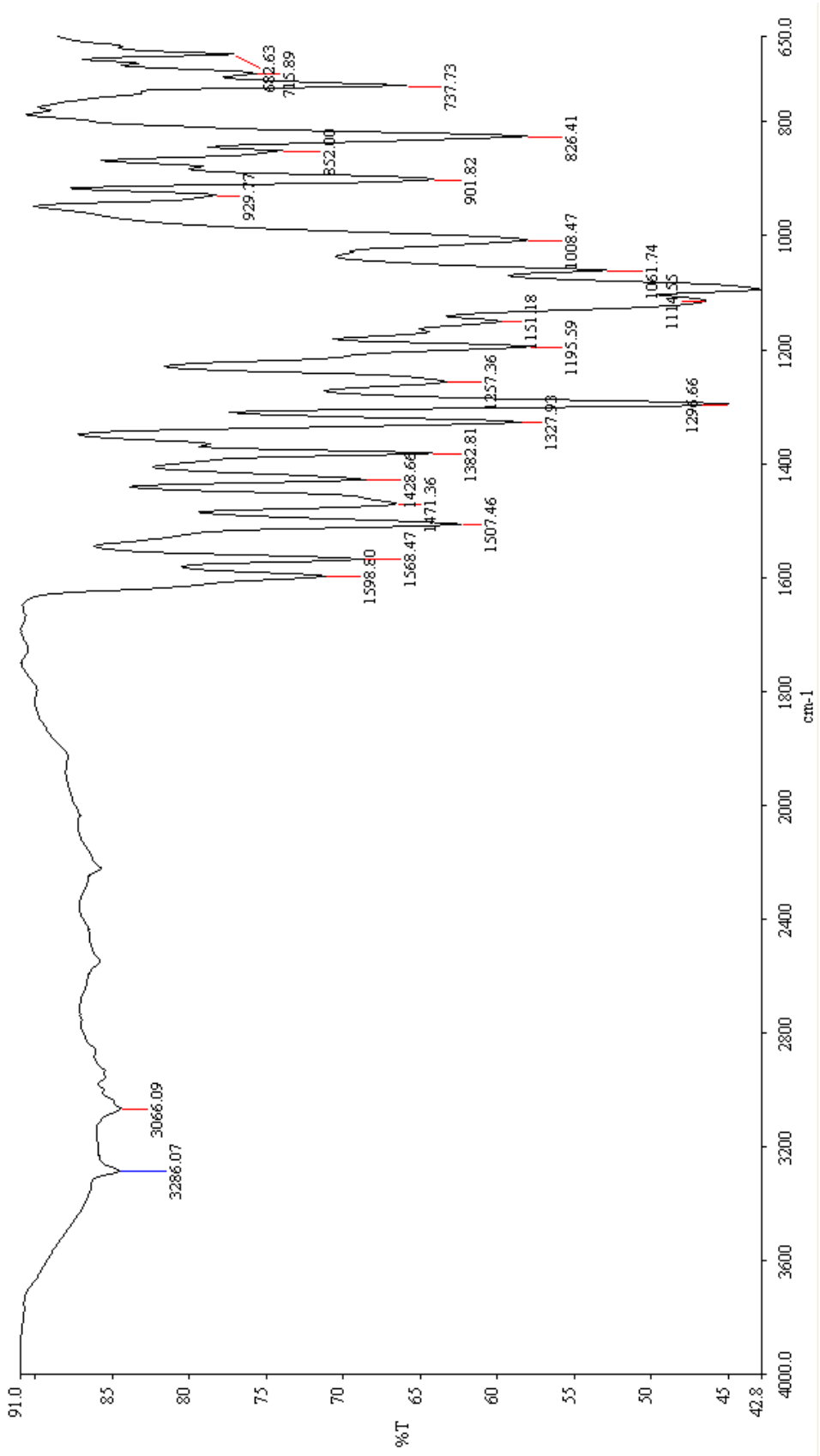
Şekil A.3 : 1 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu



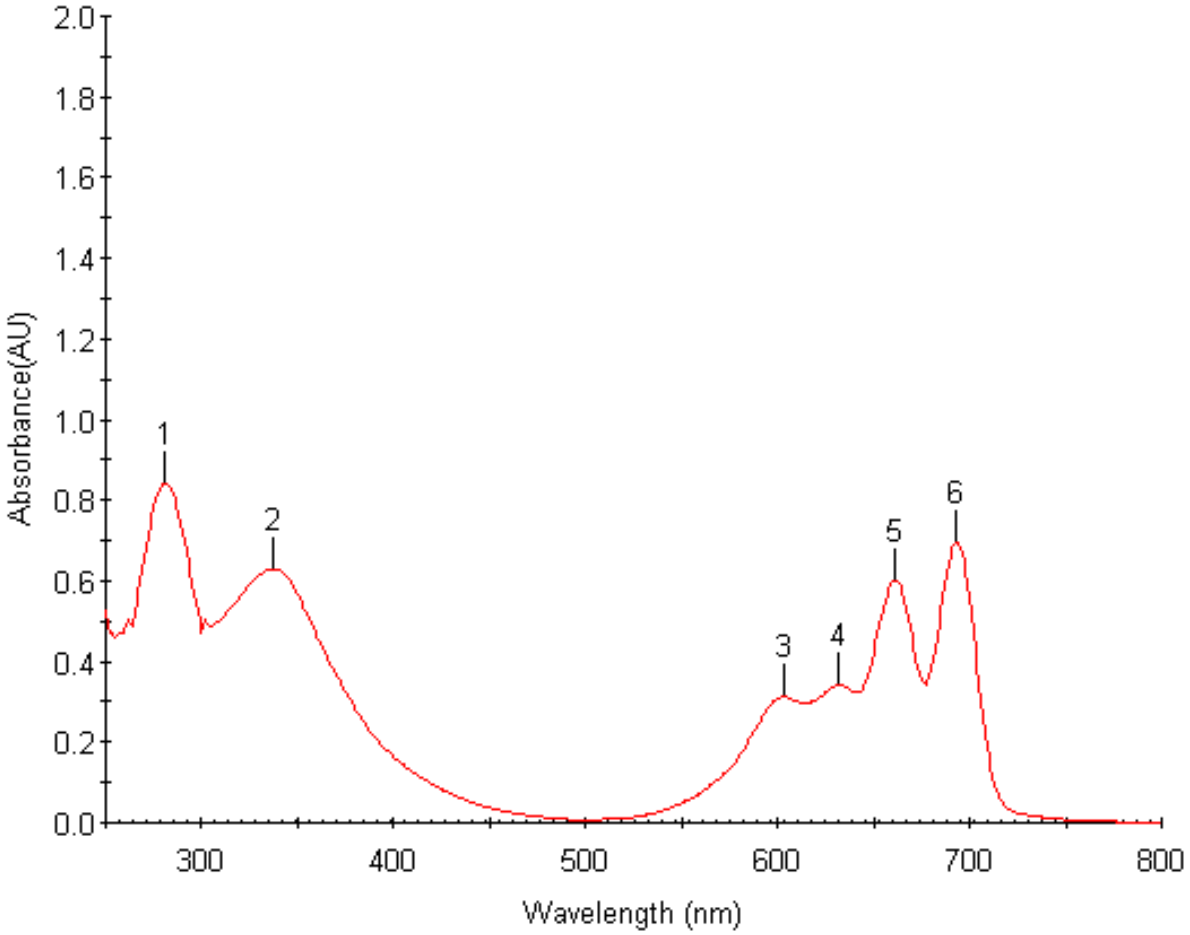
Şekil A.4 : 1 bileşiğinin kütle spektrumu



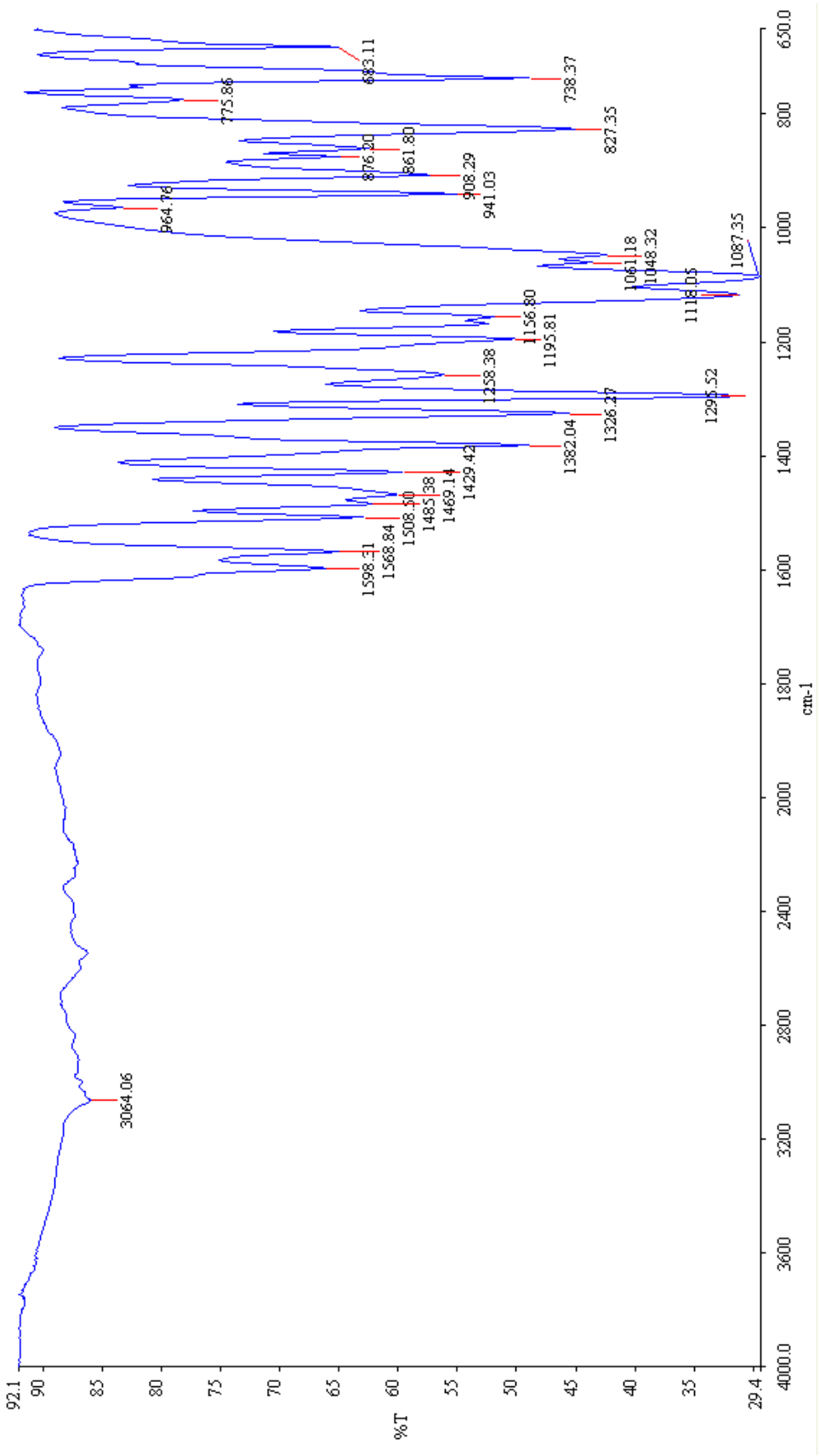
Şekil A.5 : **1** bileşiğinin UV-Vis spektrumu



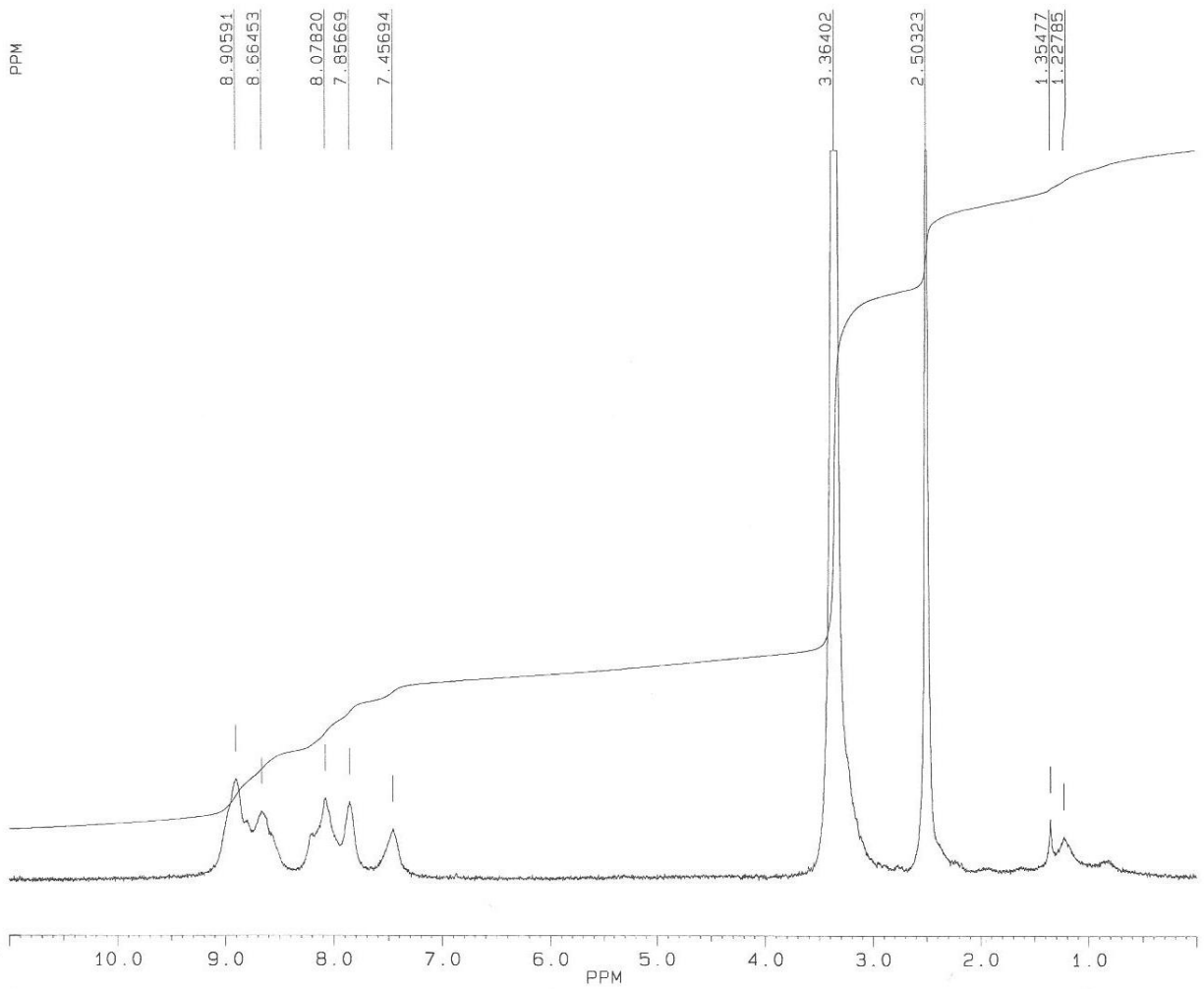
Şekil A.6 : 2 bileşiğinin IR spektrumu



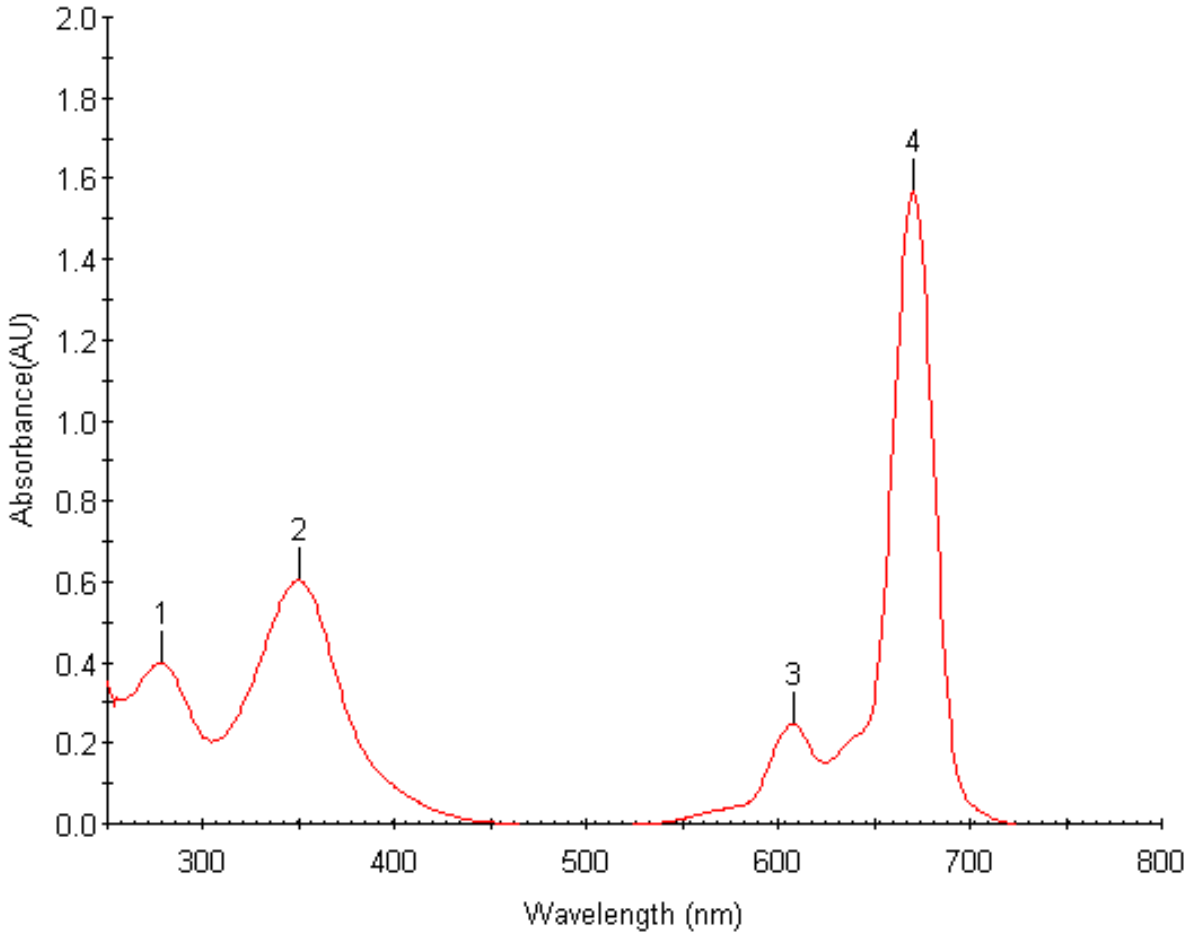
Şekil A.7 : 2 bileşiğinin UV-Vis spektrumu



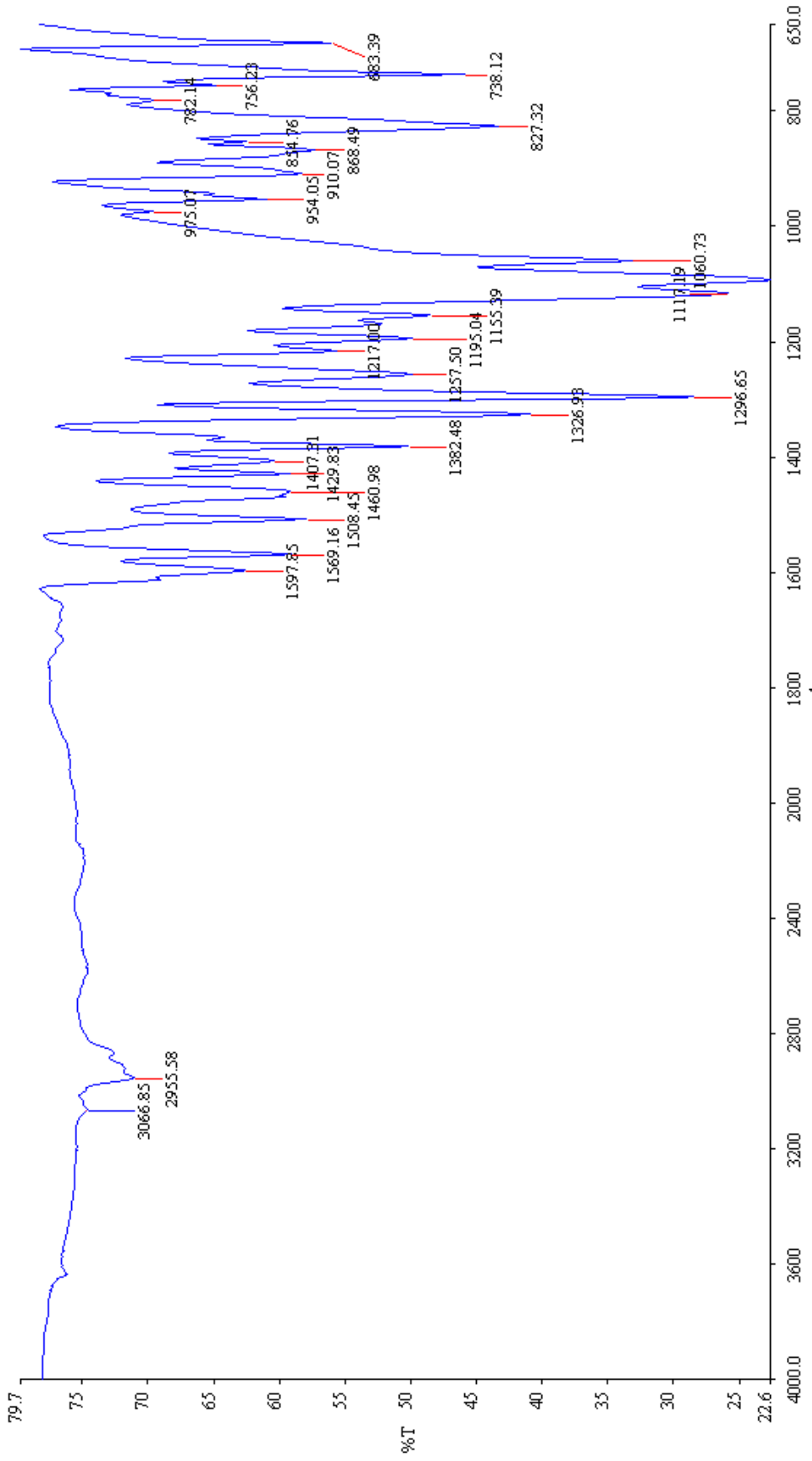
Şekil A.8 : 3 bileşiğinin IR spektrumu



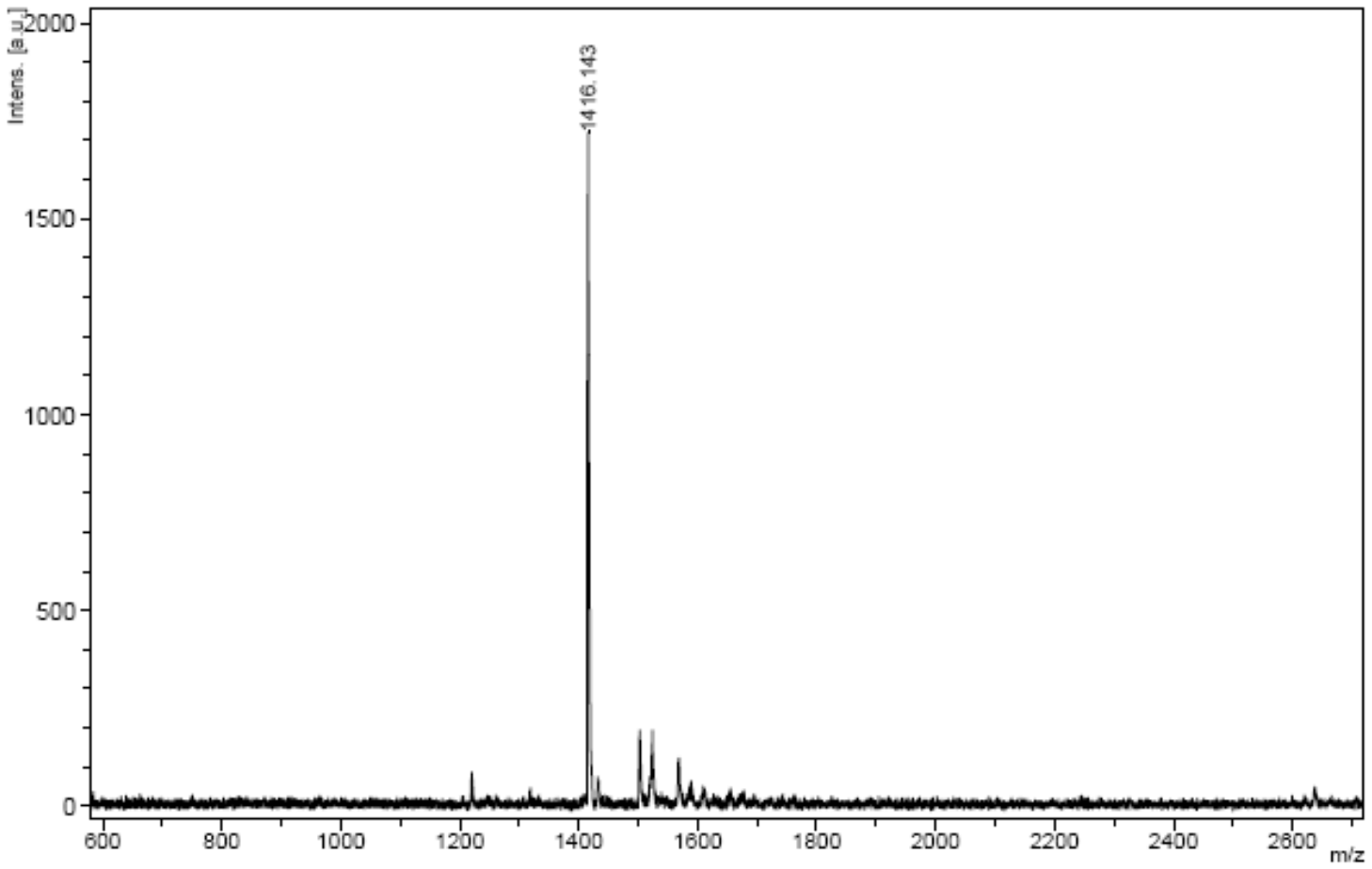
Şekil A.9 : 3 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu



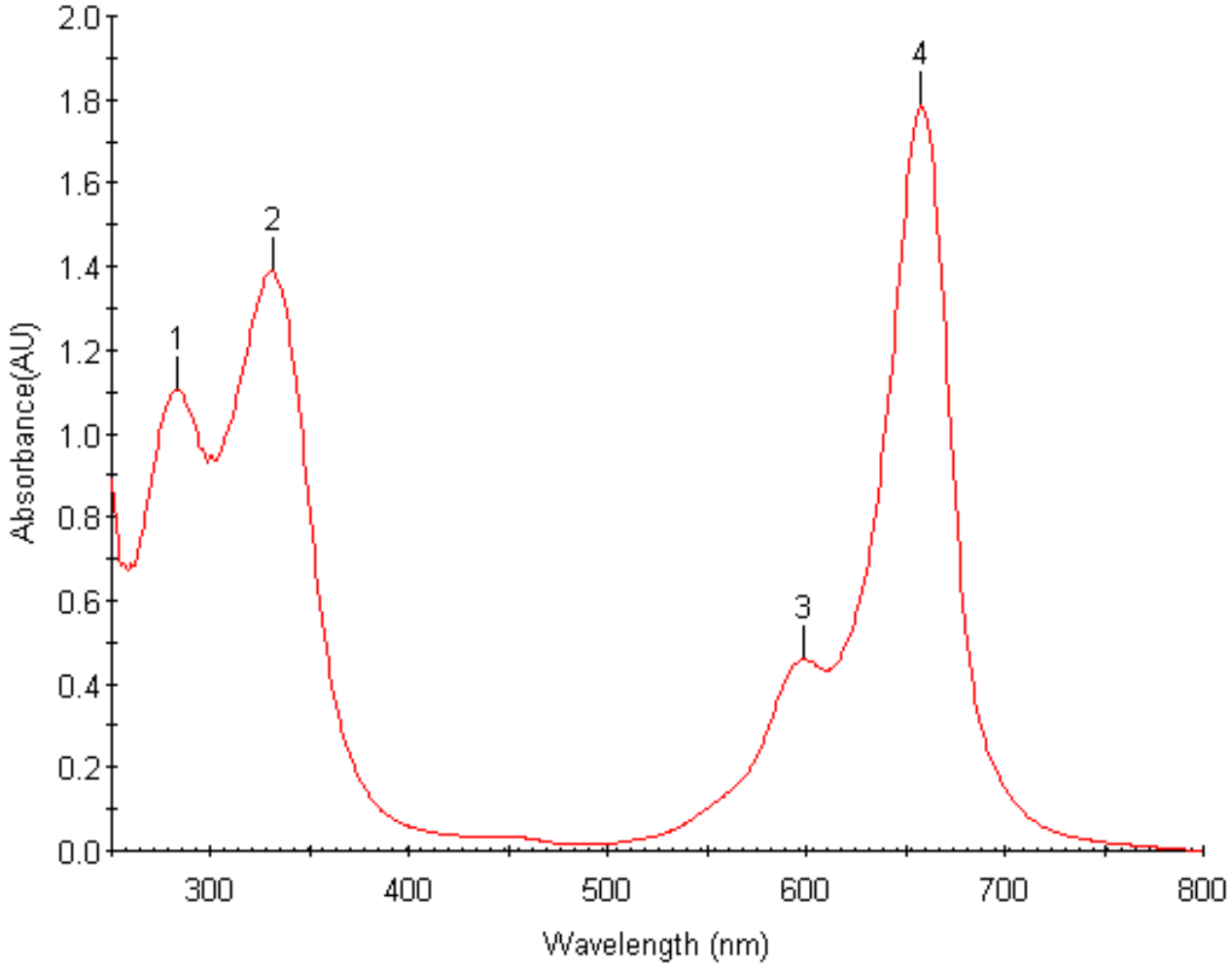
Şekil A.10 : 3 bileşiğinin UV-Vis spektrumu



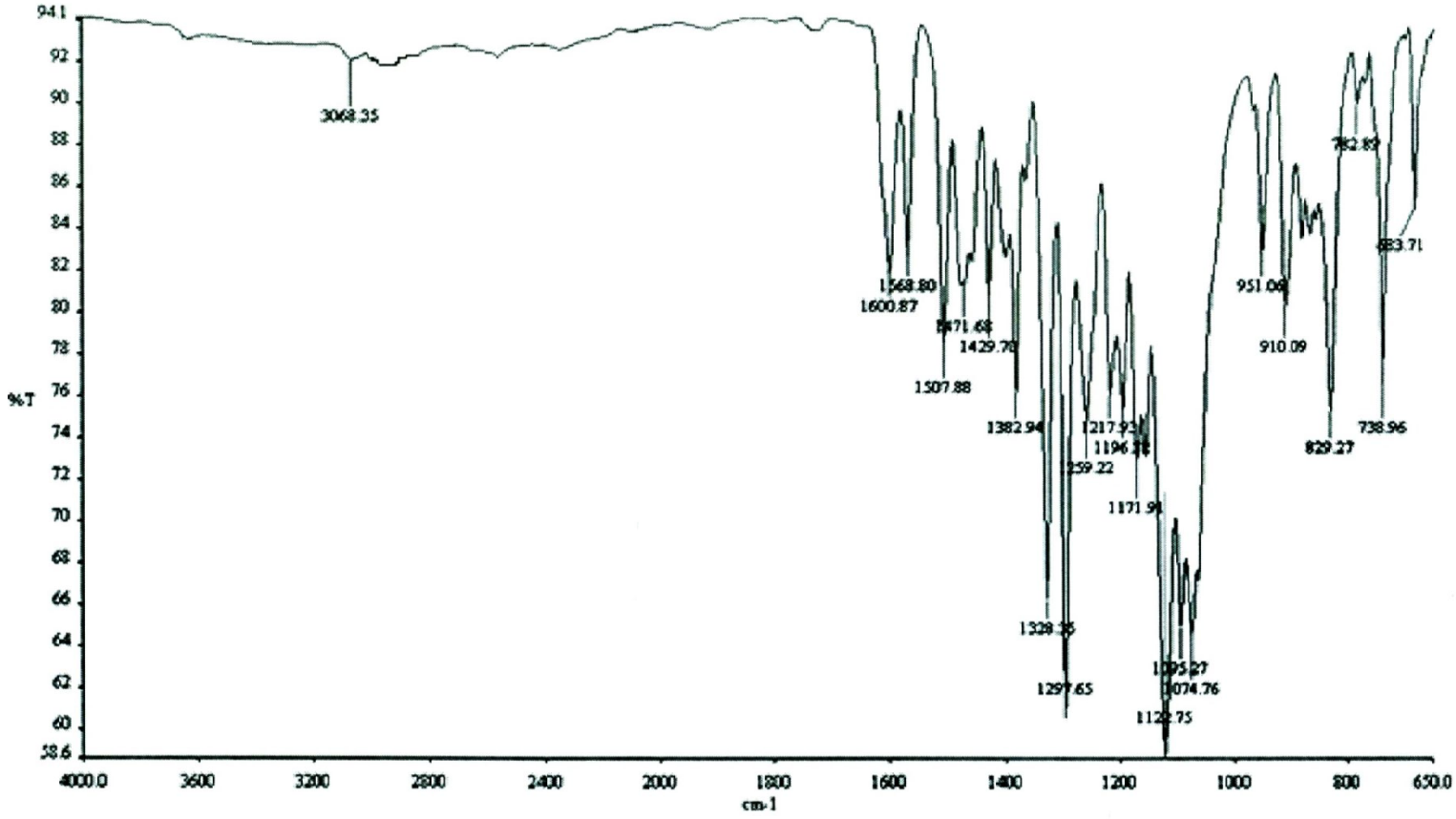
Şekil A.11 : 4 bileşiğinin IR spektrumu



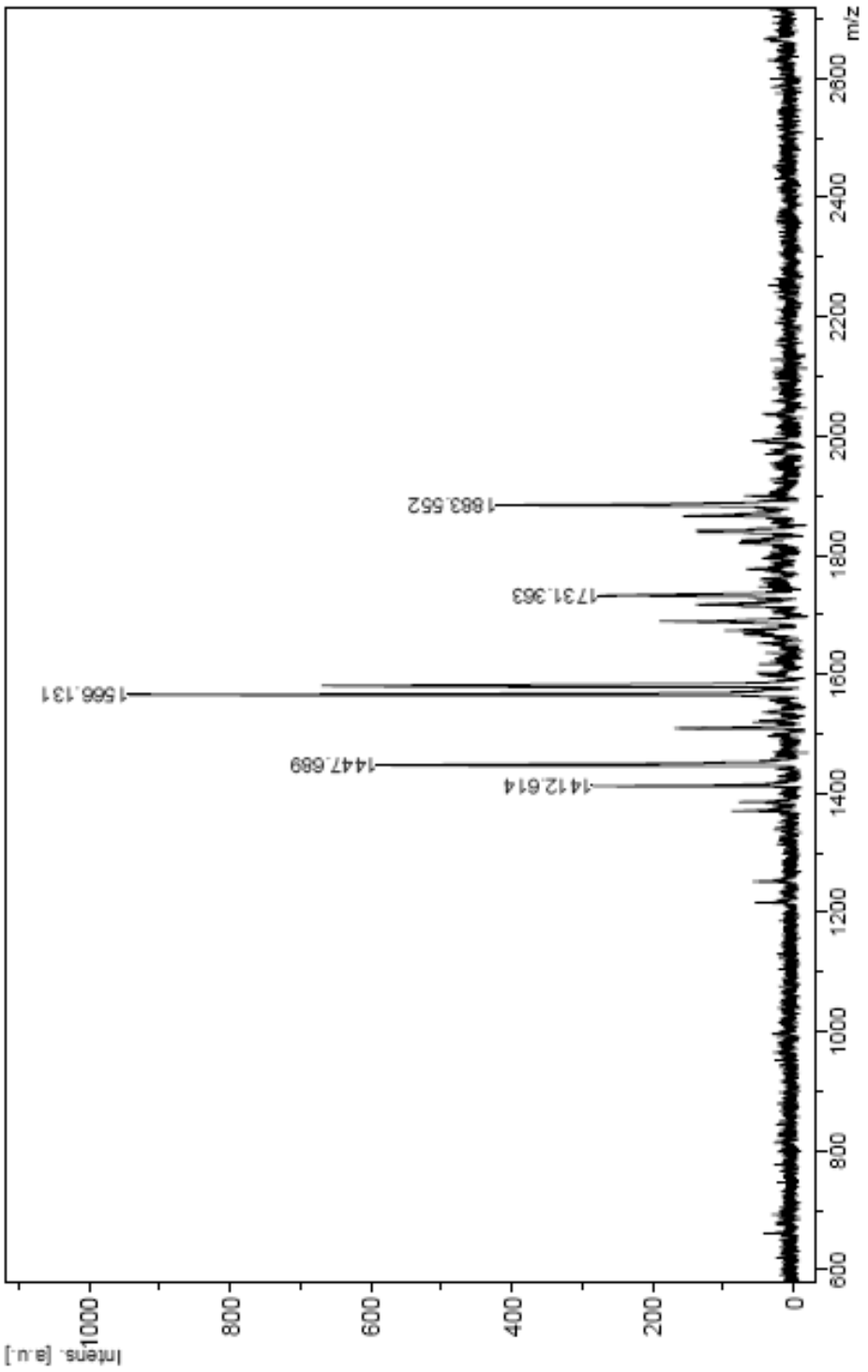
Şekil A.12 : 4 bileşiğinin kütle spektrumu



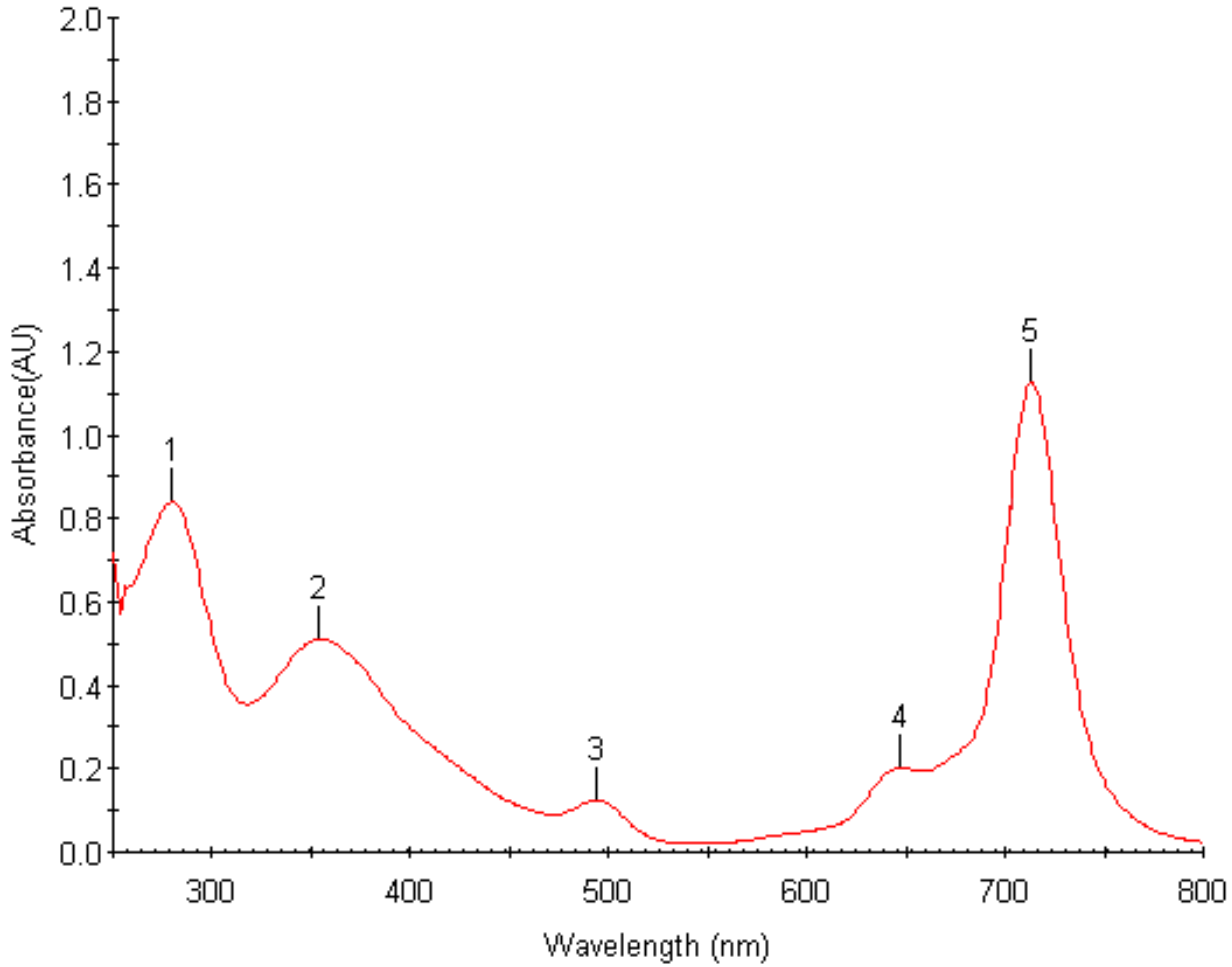
Şekil A.13 : 4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu



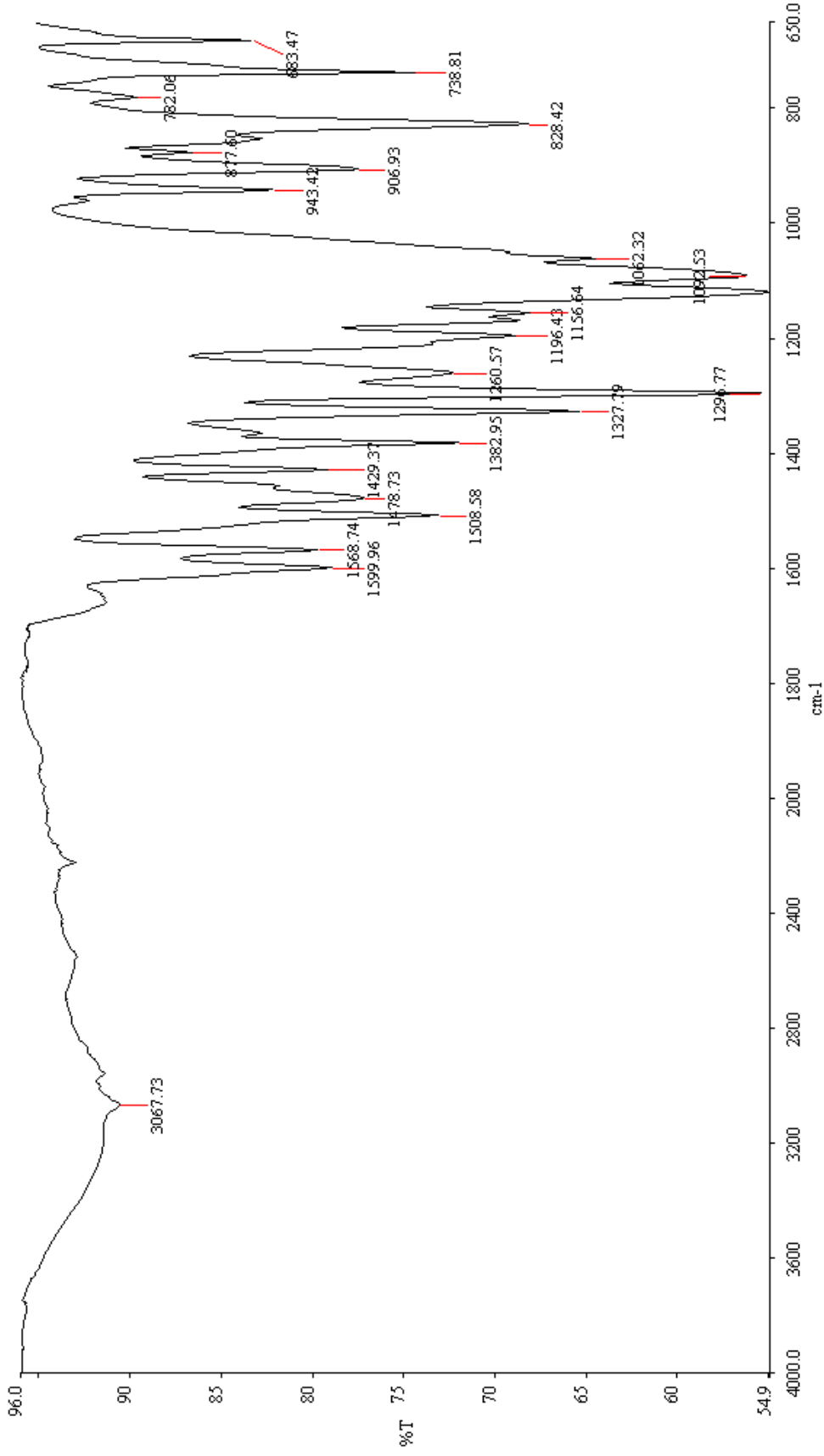
Şekil A.14 : 5 bileşiğinin IR spektrumu



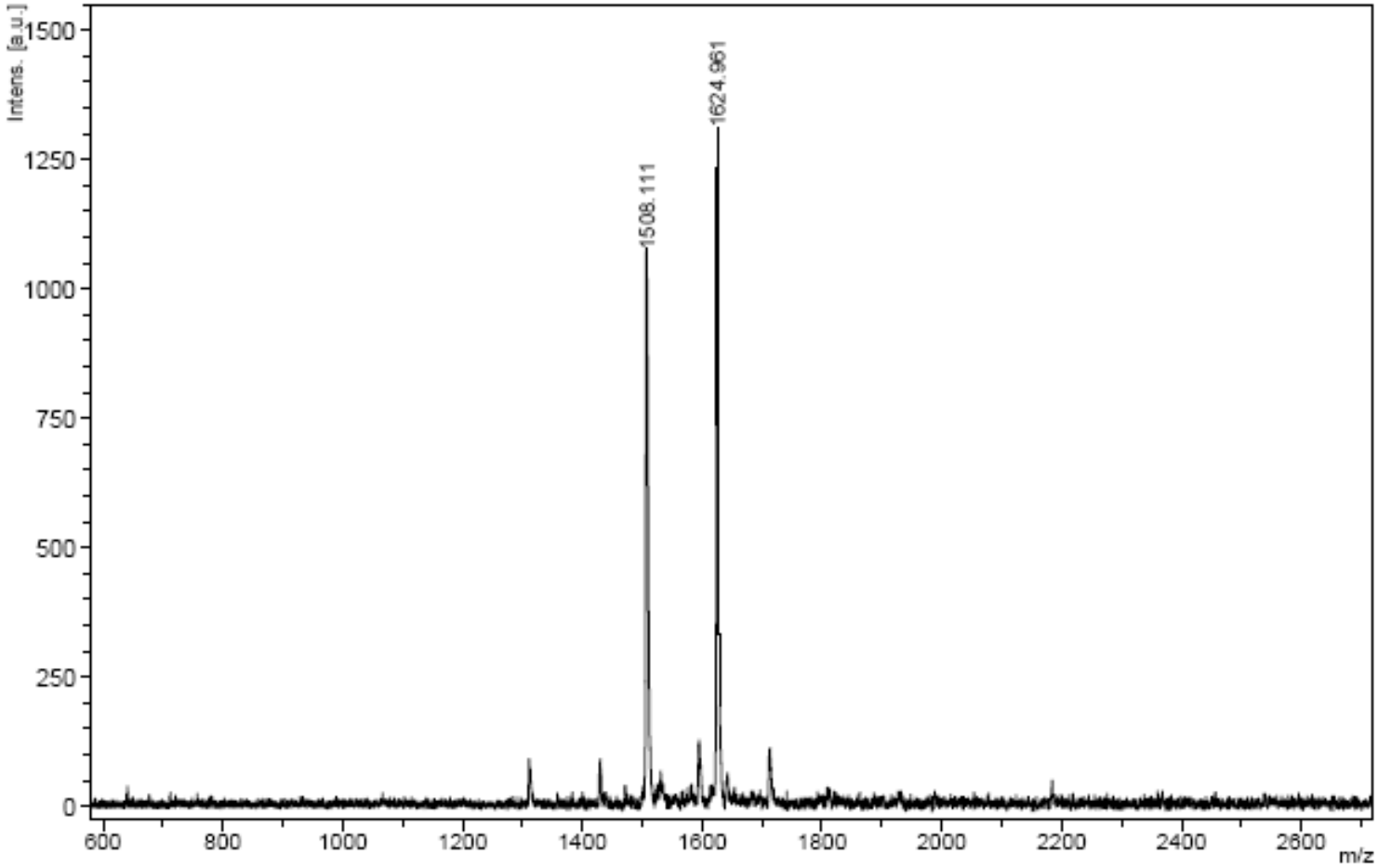
Şekil A.15 : 5 bileşiğinin kütle spektrumu



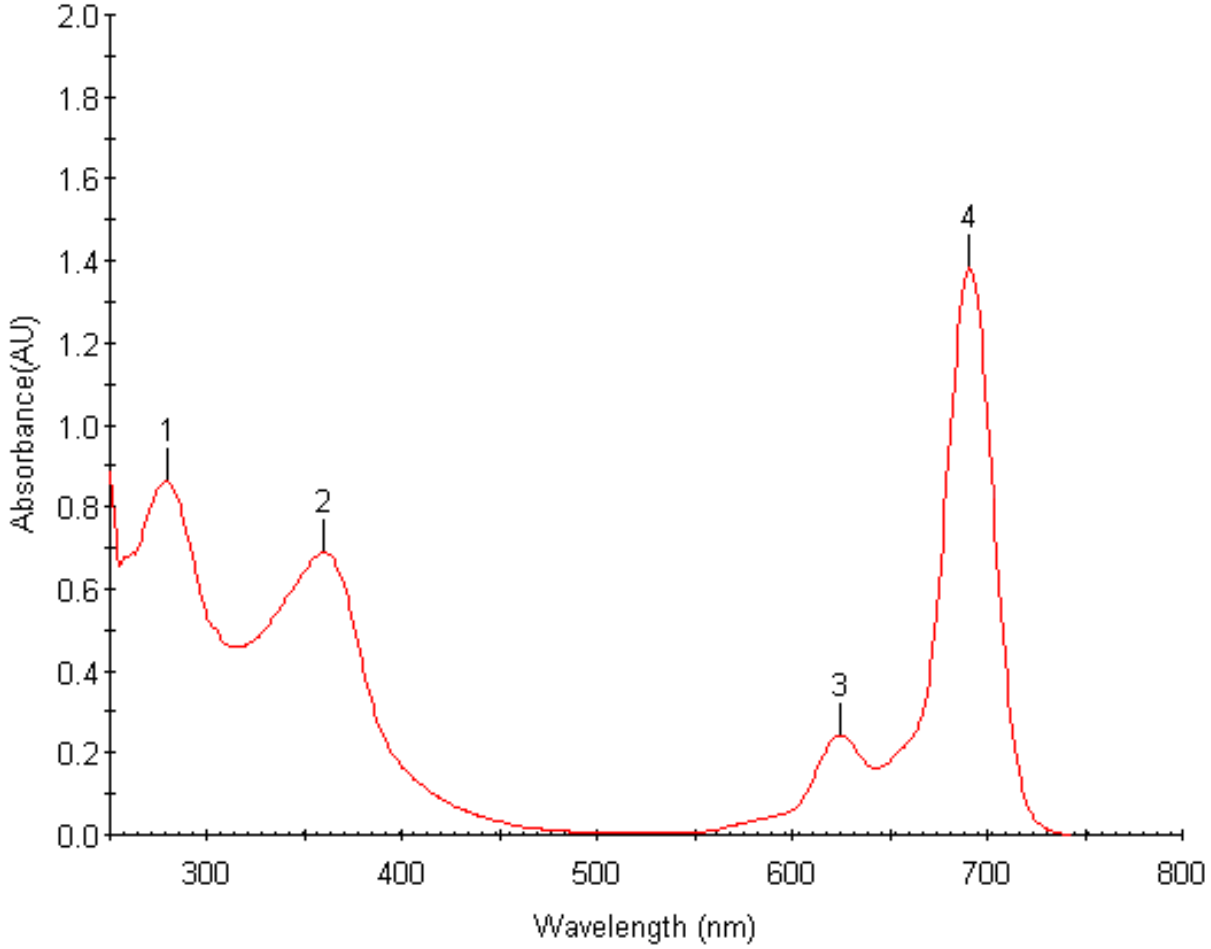
Şekil A.16 : 5 bileşiğinin UV-Vis spektrumu



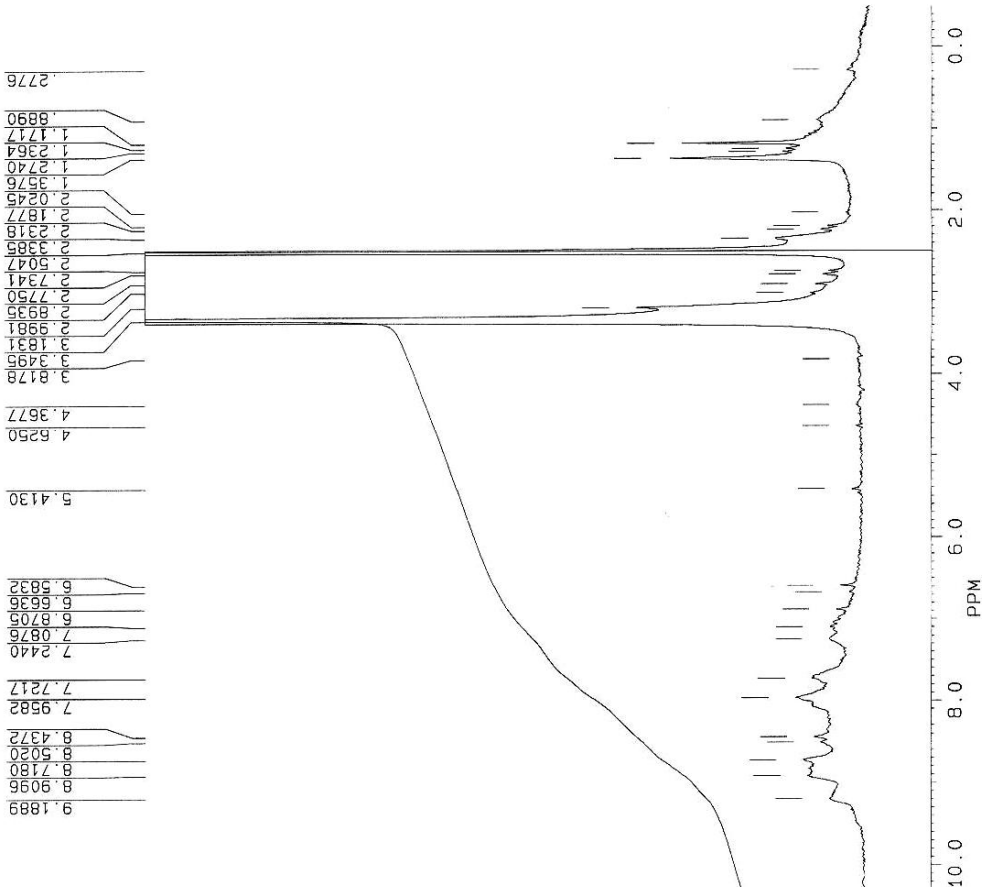
Şekil A.17 : 6 bileşiğinin IR spektrumu



Şekil A.18 : 6 bileşiğinin kütle spektrumu



Şekil A.19 : 6 bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Şekil A.20 : 6 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Halit KOÇAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Erzurum – 13.06.1985

Adres: Emniye Evleri Mah. Akarsu Cad. No:40/1 34413 Kağıthane/İstanbul

Lisans Üniversite: İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü