İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

8-KİNOLİNOKSİ SÜBSTİTÜENTLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Melek NAKŞİ

Anabilim Dalı: KİMYA

Programı: KİMYAGERLİK

OCAK 2004

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

8 – KİNOLİNOKSİ SÜBSTİTÜENTLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Melek NAKŞİ
(509001251)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16 Aralık 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Ocak 2004

Tez Danışmanı : **Doç.Dr. Ali CİHAN**
Diğer Jüri Üyeleri: **Prof.Dr. Ahmet GÜL (İ.T.Ü.)**
Prof.Dr. Ulvi AVCIATA (Y.T.Ü.)

OCAK 2004

ÖNSÖZ

İstanbul Teknik Üniversitesi Fen–Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans araştırmamı yapabilmem için gerekli imkanları sağlayan Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e;

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde bana yol gösteren, bilgi ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Ali CİHAN'a;

Çalışmalarım sırasında yardımcı olan sayın Prof. Dr. Ali İhsan Okur, Prof. Dr. Makbule KOÇAK, Doç. Dr. Zehra Altuntaş BAYIR, Doç. Dr. Esin HAMURYUDAN, Doç. Dr. İsmail YILMAZ'a ve tüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı elemanlarına;

Çalışmalarım sırasında yardım ve desteğini esirgemeyen Anorganik Kimya Anabilim Dalı Araştırma Görevlisi sayın Hatice DİNÇER'e;

Çalışmalarım süresince bana yardımcı olan sevgili arkadaşım H. Yasemin YENİLMEZ'e;

Arkadaşlığımız boyunca bana her konuda destek olan canım arkadaşım Şafak FAİK'e;

Hayatım boyunca bana her konuda güvenen ve destekleyen canım anneme, babama ve kardeşlerime teşekkürü bir borç bilirim.

Ocak 2004 Melek NAKŞİ

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **v**
TABLO LİSTESİ **vi**
ŞEKİL LİSTESİ **vii**
ÖZET **ix**
SUMMARY **xii**

1. GİRİŞ

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyaninlerin Yapısı Ve Özellikleri 3
2.2. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri 7
2.2.1. Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin sentezi 7
2.2.1.1. Metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) sentezi 7
2.2.1.2. Metaloftalosiyanin (MPc) sentezi 8
2.2.2. Pc - Sandviç Kompleksler (MPc_2) 9
2.2.3. Periferal okta(op)-sübstitüe ftalosiyaninler 10
2.2.4. Non-periferal okta(onp)-sübstitüe ftalosiyaninler 12
2.2.5. Tetrasübstitüe ve Asimetrik olarak sübstitüe olmuş ftalosiyaninlerin sentezi ve kromatografik ayrımı 13
2.2.5.1.Tetrasübstitüe Ftalosiyaninler 15
2.2.5.2. Asimetrik Sübstitüe Ftalosiyaninler 19
2.3. Ftalosiyanin Analogları 24
2.3.1. Naftalosiyaninler 24
2.3.2. Antrasiyaninler 34
2.3.3. Tetranaftaloporfirinler 35
2.3.4. Tetraantraporfirinler 39
2.4. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı 39

3. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER **41**

3.1. Kullanılan Cihazlar 41
3.2. Kullanılan Maddeler 41

4. DENEYSEL KISIM **42**

4.1. 4-Nitro Ftalimid'in Sentezi 42
4.2. 4-Nitro Ftalamid'in Sentezi 42
4.3. 4-Nitro Ftalonitril'in Sentezi 43
4.4. 4 – [8-kinolinoksi] ftalonitril sentezi 43
4.5. Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc) Eldesi 44
4.6. Kobalt Ftalosiyanin (CoPc) Eldesi 45
4.7. Bakır Ftalosiyanin (CuPc) Eldesi 46

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR **48**

KAYNAKLAR **53**

EKLER **62**

ÖZGEÇMİŞ **70**

KISALTMALAR

Pc	:	Ftalosiyanin
H_2Pc	:	Metalsiz Ftalosiyanin
MPc	:	Metalli Ftalosiyanin
CoPc	:	Kobalt Ftalosiyanin
CuPc	:	Bakır Ftalosiyanin
FePc	:	Demir Ftalosiyanin
NiPc	:	Nikel Ftalosiyanin
ZnPc	:	Çinko Ftalosiyanin
MgPc	:	Magnezyum Ftalosiyanin
Nc	:	Naftalosiyanin
H_2Nc	:	Metalsiz Naftalosiyanin
MgNc	:	Magnezyum Naftalosiyanin
CuNc	:	Bakır Naftalosiyanin
MtNc	:	Metalli Naftalosiyanin
AlNc	:	Alüminyum Naftalosiyanin
VONc	:	Vanadyumoksit Naftalosiyanin
TAP	:	Tetraazaporfirin
Ac	:	Antrasiyanin
$CDCl_3$	:	Döteryumlu kloroform
TNP	:	Tetranaftaloporfirin
DMF	:	Dimetilformamid
DKM	:	Diklormetan
TantP	:	Tetraantraporfirin
MtTAntP	:	Metalli Tetraantraporfirin
DMSO	:	Dimetilsülfoksit
THF	:	Tetrahidrofuran
IR	:	Infra-red
MPc_2	:	Ftalosiyanin Sandviç Kompleks
DBN	:	1,5-Diazabicyclo [4, 3 ,0] non -5-ene (pyrolidine[1,2:a]1,4,5,6 TetrahydroPrimidine)
DBU	:	1,8-Diazabicyclo [5, 4 ,0] undec -7-ene (ocahydropyrimido (1,2 a)azepine)
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
UV-Vis	:	Ultraviyole – visible
EPR	:	Elektron Paramagnetik Rezonans

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Asimetrik olarak sübstitüe olmuş ftalosiyaninler (* izomer karışımı).....22
Tablo 2.2. 1,2 – Naftalosiyaninler (1,2-Nc).....25
Tablo 2.3. 2,3 – Naftalosiyaninler (2,3-Nc).....26
Tablo 4.1. 4 – [8-kinolinoksi] ftalonitril bileşiğinin elementel analiz sonuçları.....44
Tablo 4.2. H_2Pc bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....45
Tablo 4.3. CoPc bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....46
Tablo 4.4. CuPc bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....47

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1 : Ftalosiyanin ve Porfirin yapıları (a) Metalsiz Pc (b) Porfirin..... 2
Şekil 2.1 : a) Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc), b) Metalli Ftalosiyanin(MPc)..... 3
Şekil 2.2 : Metalli ftalosiyaninin basitleştirilmiş enerji diyagramı..... 5
Şekil 2.3 : Ftalosiyanin Analogları (a)Naftalosiyanin (b) Antrasen Pc (c) Tetranaftaloporfirin (d)Tetraantraporfirin..... 6
Şekil 2.4 : H_2Pc sentez şeması..... 8
Şekil 2.5 : MPc'nin sentez Şeması..... 9
Şekil 2.6 : Lantanid metal sandviç kompleksinin yapısı..... 9
Şekil 2.7 : 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi..... 10
Şekil 2.8 : 15-Crown-5-Sübstitüe Pc (MPc-op-CE)' nin Sentezi ve Yapısı..... 11
Şekil 2.9 : H_2Pc-op-CN ve Türevlerinin Sentezi..... 11
Şekil 2.10 : Non-periferal okta-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi (H_2Pc-onp-C_n)..... 12
Şekil 2.11 : Non-periferal Okta-sübstitüe Ftalosiyaninlerin ve Naftaloftalosiyaninlerin Sentezi (H_2Pc-onp-C_n)..... 13
Şekil 2.12 : 1,4-tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin yapısal izomerleri..... 14
Şekil 2.13 : Tetrasübstitüe ftalosiyaninler, a) 2,3-tetrasubstitue ftalosiyanin b) 1,4-tetrasübstitüe ftalosiyanin (izomer karışımı)..... 15
Şekil 2.14 : Tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi [49,53,54,55,57].... 16
Şekil 2.15 : [1,4- (2-Et-$C_6H_{12}O$)$_4$PcNi] kompleksinin HPLC –kromatogramı..... 17
Şekil 2.16 : [2,3-(BORO)$_4$PcNi]' nin HPLC kromatogramı..... 18
Şekil 2.17 : [2,3-(BORO)$_4$PcNi]' nin izomerlerinin UV/VIS-spektrumu..... 18
Şekil 2.18 : Trisübstitüe subftalosiyaninlerin yapısal izomerleri..... 19
Şekil 2.19 : Asimetrik olarak sübstitüe olmuş Pc'lerin, subftalosiyaninlerin halka açılması üzerinden sentezi 20
Şekil 2.20 : Substitüe ftalonitriller ve ftalosiyaninler..... 23
Şekil 2.21 : Asimetrik ftalosiyaninlerin istatistiksel sentezi..... 24
Şekil 2.22 : Tetra-tersiyer-bütil Nc'lerin **34,35,37,38** KBr'de IR spektrumu..... 30
Şekil 2.23 : Tetra-tersiyer-bütil Pc'lerin KBr'de IR spektrumu..... 31

Sayfa No

Şekil 2.24 : Tetra-tersiyer-bütillenmiş, metalsiz (I) TAP, (II) ftalosiyanin, (III) naftalosiyanin **34** ve (IV) antrasiyanin **62** bileşiklerinin piridin içindeki absorbsiyon spektrumları..... 33

Şekil 2.25 : Tetra-tersiyer-bütillenmiş, metalsiz (I) TAP, (II) ftalosiyanin, (III) naftalosiyanin **34** ve (IV) antrasiyanin **62** bileşiklerinin piridin içindeki MCD spektrumları..... 33

Şekil 2.26 : 1,2 Antrasiyanin..... 34

Şekil 2.27 : Metalli 2,3 Antrasiyanin türevleri..... 34

Şekil 2.28 : Tetra-1,2-naftaloporfirinler..... 36

Şekil 2.29 : Tetra-2,3-naftaloporfirinler..... 36

Şekil 2.30 : **62** bileşiğinin metalsizleştirilmiş türevinin toluen içinde MCD, absorbsiyon ve floresans spektrumu..... 38

Şekil 2.31 : Çinko- Tetraantraporfirin..... 39

Şekil 4.1 : 4-Nitro ftalimid'in sentezi..... 42

Şekil 4.2 : 4-Nitro ftalamid'in Sentezi..... 43

Şekil 4.3 : 4-Nitro ftalonitril'in sentezi..... 43

Şekil 4.4 : 4 – [8-kinolinoksi] ftalonitril eldesi..... 44

Şekil 4.5 : Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc) Türevinin Sentezi..... 45

Şekil 4.6 : Kobalt Ftalosiyanin (CoPc) Türevinin Sentezi..... 46

Şekil 4.7 : Bakır Ftalosiyanin (CuPc) Türevinin Sentezi..... 47

Şekil 5.1 : 4 – [8-kinolinoksioksi] ftalonitril **1**..... 48

Şekil 5.2 : Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc) **2**..... 49

Şekil 5.3 : Ftalosiyaninlerin görünür bölge absorbsiyon spektrumları (a) H_2Pc çözeltisi, (b) CuPc çözeltisi..... 50

Şekil 5.4 : Kobalt Ftalosiyanin (CoPc) **3**..... 51

Şekil 5.5 : Bakır Ftalosiyanin CuPc) **4**..... 51

Şekil A.1 : **(1)** Bileşiğinin IR Spektrumu..... 62

Şekil A.2 : **(1)** Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu..... 63

Şekil A.3 : **(2)** Bileşiğinin IR Spektrumu..... 64

Şekil A.4 : **(2)** Bileşiğinin a) DKM b) CH_3COOH c) H_2SO_4'deki UV-Görünür Bölge Spektrumları..... 65

Şekil A.5 : **(3)** Bileşiğinin IR Spektrumu..... 66

Şekil A.6 : **(3)** Bileşiğinin a) DMSO b) CH_3COOH c) H_2SO_4'deki UV-Görünür Bölge Spektrumları..... 67

Şekil A.7 : **(4)** Bileşiğinin IR Spektrumu..... 68

Şekil A.8 : **(4)** Bileşiğinin a) DKM b) Piridin c) CH_3COOH d) H_2SO_4'deki UV-Görünür Bölge Spektrumları..... 69

8-KİNOLİNOKSİ SÜBSTİTÜENTLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

ÖZET

Koordinasyon Kimyası, Anorganik Kimyanın en hızlı gelişen bilim dalıdır. Koordinasyon Kimyası, koordinasyon bileşikleri veya kompleksler diye tanımlanan bileşiklerle ilgilenir. Bir koordinasyon bileşiği, genel olarak metal olan bir merkez atomunun çevresinin iyon veya moleküllerle sarılıp bağ teşkil edilmesiyle oluşur. Merkez atoma bağlı olan gruplara ligand adı verilir.

Ligandlar belli bir geometride metal iyonuna elektron çifti verirler. Ligand bir Lewis bazı, metal iyonu da bir Lewis asididir. Ligand tek bir atom içeriyorsa, bu tür ligandlara bir dişli, iki donör atom içeriyorsa iki dişli, çok sayıda donör atom içeriyorsa bunlara da çok dişli ligandlar denilir. Bir metal iyonuyla çok dişli ligand arasındaki bağlanma sonunda, bir veya daha fazla halka oluşuyorsa meydana gelen molekül şelat bileşiği olarak adlandırılır. Makrosiklik ligand içeren koordinasyon bileşikleri bu yüzyılın başlarından beri bilinmekle birlikte bu makrosiklik komplekslerin sayısı ilk zamanlarda sınırlı kalmıştır. Biyolojik olarak önemli yapılara model oluşturan sentetik makrosiklik ligand içeren komplekslerin bulunmasıyla birlikte makrosiklik komplekslere olan ilgi artmıştır. Hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki hemin prostetik grubu bu biyolojik yapılara örnek olarak verilebilir. Bitkilerdeki fotosentez olayını katalize eden ve hayati öneme sahip yeşil pigment klorofil maddesi bir magnezyum pirol şelatıdır.

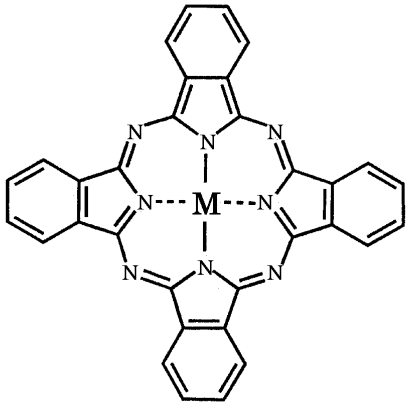
Ftalosiyanin (Pc) bileşikleri, uygulanma alanları geniş ve dayanıklı bir makrosiklik bileşik sınıfıdır. Pc'lerin, sahip oldukları elektronik, optik, magnetik gibi fiziksel özellikler bu bileşikleri araştırmalar için ilgi çekici kılmış ve malzeme biliminde geniş uygulama alanları bulmasına sebep olmuştur. Pc bileşiklerinin sahip oldukları zengin koordinasyon kimyası yüksek teknolojik uygulamalar için gerekli spesifik özelliklere sahip çeşitli bileşiklerin sentezlenmesini sağlamıştır.

Ftalosiyaninler ilk olarak 1907 yılında sentezlenmiş yapısı ise x-ışını analiziyle 65-70 yıl kadar önce doğrulanmıştır. Pc'ler iki boyutlu konjuge π-elektron sistemine sahiptir ve Pc makro halkasının içine 70'den fazla değişik metal atomu bağlanabilir. Pc halkasının periferal konumlarına fonksiyonel grupların sübstitüsyonu veya farklı merkez iyonların kullanılması ile çeşitli sayıda modifikasyonlar yapılabilir. Bunun yanında bir veya daha çok isoindol ünitesinin diğer heterosiklik ünitelerle formal sübstitüsyonu yoluyla Pc analogları elde edilebilir. Son on yıl içindeki çalışmalar bu tür modifikasyonlarla ilginç optik, elektriksel ve katalitik özelliklere sahip Pc türevlerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu üzerinde yoğunlaşmıştır.

İlk sentezlenmelerinden bu yana metal ftalosiyaninler mavi ve yeşil pigmentlerin üretiminde büyük teknolojik öneme sahiptir (Şekil 1). Öncelikle mürekkeplerde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde, jeans ve diğer giysilerin boyanmasında önemli endüstriyel ürünlerdir. Son zamanlarda ticari kullanımları giderek önem kazanmaktadır. Son yıllarda katalizörler, fotoiletkenler, fotosensörler, elektriksel iletkenler, fotovoltaik maddeler, elektrokromik display (gösterge) aletleri,

fotodinamik kanser terapisi ve diğer tıbbi uygulamalar, optik okuma/yazma disketleri ve ilgili bilgi depolama sistemleri, laser boyaları, sıvı kristal renkli display uygulamaları, iletken polimerler ve ısıya dayanıklı polimer uygulamaları açısından yoğun araştırmalar sürdürülmektedir. Bu uygulamaların çoğu ftalosiyanin halkasının π-konjuge sistemine ve metal atomunun niteliğine bağlıdır.

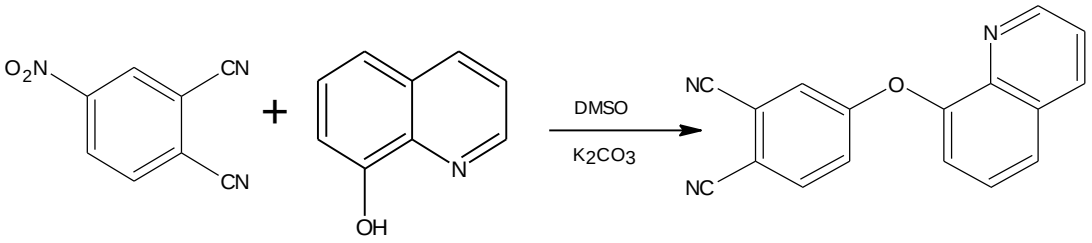
Elektriksel, optik, katalitik ve mezojenik materyal olarak uygunlukları nedeniyle çözünür Pc'ler çalışmalarda daha yoğun ilgi görmüştür. Bu özellikler çoğunlukla periferal ve eksenel sübstitüentlere bağlıdır.



Şekil. 1 Metalli Ftalosiyanin

Bu çalışmada, periferal konumda dört adet 8-kinolin grubuna sahip metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin sentezlenmesi amaçlanmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında, 8-hidroksi kinolin ve 4-nitroftalonitril'in Dimetilsülfoksit (DMSO) içerisinde, susuz Potasyum Karbonat (K_2CO_3) varlığında oda sıcaklığında nükleofilik sübstitüsyonu sonucunda 8-kinolinoksi grubuna sahip 1,2-disiyano türevi [**1]** elde edilmiştir (Şekil 2).



[1]

Şekil 2 4 – [8-kinolinoksi] ftalonitril **[1]** eldesi

[**1**] bileşiğinin IR spektrumunda Ar-H, C ≡ N, aromatik C=C ve aromatik C-O-C titreşim pikleri, 3055, 2238, 1574-1625, 1268-1114 cm^{-1}'de gözlenmiştir. 4-Nitroftalonitril bileşiğinde 1548 cm^{-1} de gözlenen $–NO_2$ piki kaybolmuştur.

[**1**] bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu beklenen yapı için karakteristik kimyasal kaymaları 7.3-8.8 ppm'de vermiştir. Elementel analiz sonuçları da $C_{17}H_9N_3O$ yapısı için hesaplanan değerler ile uyum içindedir.

Çalışmanın ikinci kısmında metalsiz ftalosiyanin türevi H_2Pc [**2**] sentezlenmiştir. H_2Pc türevi [**2**], 4-[8-kinolinoksi]ftalonitril [**1**] bileşiğinin hekzanol içerisinde 160 ^oC'de DBU ve $CuCl_2$ varlığında kondenzasyonu reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. [**2**] bileşiği metanol ve aseton ile yıkandıktan sonra asetik asitle saflaştırılmıştır.

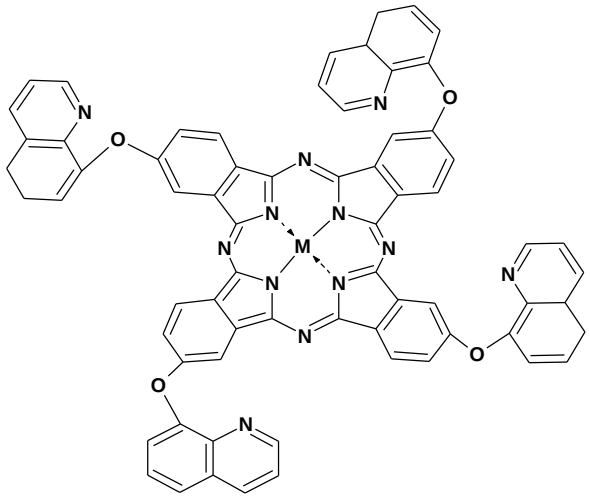
Çalışmanın sonraki kısımda metalli ftalosiyanin türevleri sentezlenmiştir. Co(II) ve Cu(II) ftalosiyanin türevleri [**3**] ve [**4**], [**1**] bileşiğinin hekzanol içerisinde $CoCl_2$ ve $CuCl_2$ metal tuzları ile beraber 160^oC'de kondenzasyon reaksiyonu sonucunda elde edilmiş ve kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır (Şekil 3).

Siyano türevinden ftalosiyanin oluşumunu belirleyen özellik IR spektrumunda keskin C≡N titreşim bandının kaybolmasıdır.

Metalsiz Pc türevinin **[2]** IR spektrumunda Ar-H pikleri 3055 cm^{-1}, C=C gerilme titreşimleri 1625-1574 cm^{-1}, C-O-C titreşim pikleri ise 1268-1114 cm^{-1} de gözlenmiştir. Ayrıca metalsiz ftalosiyanin türevinin [**2**], IR spektrumunda iç çekirdeğe ait N-H gruplarının titreşim bandları 3285 cm^{-1}'de gözlenmiştir.

Metalli CoPc **[3]** ve CuPc türevinin **[4]** IR spektrumunda Ar-H pikleri 3055 cm^{-1}, C=C gerilme titreşimleri 1625-1574 cm^{-1}, C-O-C titreşim pikleri ise 1268 ve 1114 cm^{-1} de gözlenmiştir.

UV spektrumu metalli ve metalsiz ftalosiyaninleri birbirinden ayırmakta kullanılabilir. Metalsiz ftalosiyaninin DKM içindeki UV spektrumunda Q bandı iki pik olarak 668 ve 702 nm'de gözlenirken, B bandı 343 nm'de ve kinoline ait olan bant ise 288 nm'de gözlenmiştir. CoPc'nin DMSO ve CuPc'nin DKM içindeki UV spektrumlarında Q bandları sırası ile tek pik olarak 665 ve 681 nm'de gözlenirken, B bandları iki metalli türevde sırasıyla 337 ve 340 nm'de gözlenmiştir.



Şekil 3 Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanin. M=2H[**2**], Co[**3**], Cu[**4**]

THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 8-QUINOLINOXY-SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Coordination chemistry is the main branch of inorganic chemistry growing amazingly in the recent decades. Coordination chemistry works on coordination compounds or complexes, which contain a central metal atom or ion, usually a metal ion surrounded by a cluster of ions or molecules, which are called ligands.

Metal ions are Lewis acids in that they can share electron pairs donated by ligands, which are therefore Lewis bases. A ligand attached directly through only one coordinating atom (or using one coordinating site on metal) is called monodentate ligand. If a ligand may be attached to metal ion through more than one atom, it is called multidendate (polydendate). Multidentate ligands are called chelating ligands and their complexes are called chelates.

Coordination compound containing macrocyclic ligands have been known and studied since the beginning of this century; however, until quite recently the number and variety of these compounds were limited. The development of the field of bioinorganic chemistry has been an important factor in enhancing the growth of interest in complexes of macrocyclic compounds since it has been recognized that many complexes containing synthetic macrocylic ligands may serve as models for biologically important species, which contain metal ions in macrocyclic ligand environment. The study of the properties and synthesis of macrocyclic complexes may have important consequences for biochemistry since many important compounds in living system such as chlorophyll, hemoglobin etc., contain macrocyclic porphyrin rings attached to metal atoms.

Phthalocyanines are a versatile and robust class of macrocyclic compounds. Pc compounds are very interesting for scientific study and are useful for many applications because of their interesting optical, magnetical, elctrical properties. Because of the rich coordination chemistry of Pc compounds, it has been possible to synthesize various compounds with spesific properties that are required for high technology applications.

The first Pc compound was synthesized by chance in 1907 and its structure was confirmed by x-ray analysis about 65-70 years ago. Phthalocyanines have a two-dimensional 18 π electron conjugated system, in which more than 70 different metal and also non metal ions can be incorporated. A number of modifications can be made in the macrocycle either by introduction of different central ions or by substitution of functional groups at the peripheral sites of the ring. Moreover, the formal substitution of one or more isoindole units by another heterocycle affords the phthalocyanine analogues. İn the last decade much effort has been devoted to the synthesis and characterizasyon of new Pc derivatives having intyeresting optical, electrical, and catalytic properties by making these modifications.

Since their synthesis early in this century, phthalocyanines have established themselves as blue and green dyestuffs par excellence (Figure 1). They are an important industrial commodity used primarily in inks, coloring, plastics and metal surfaces and dyestuffs for jeans and other clothing. More recently their use as the photoconducting agent in photocopying machines heralds a resurgence of interest in these species. In the coming decade, their commercial utility is expected to have significant ramifications.

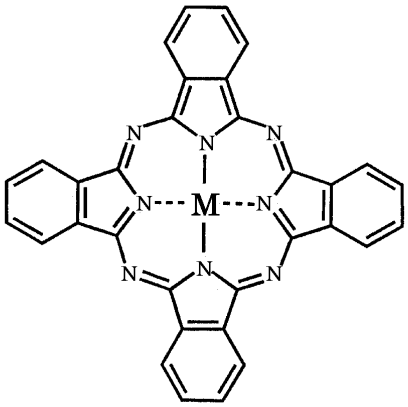
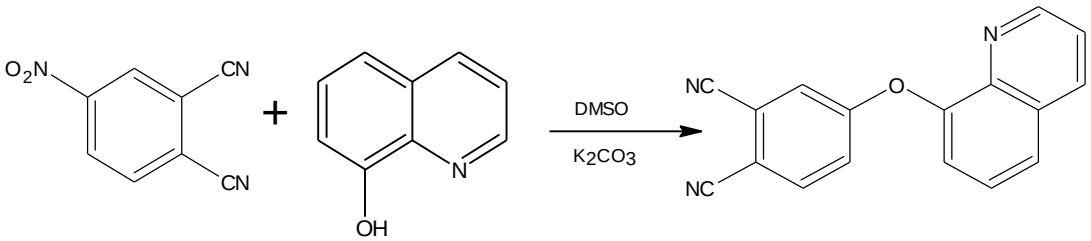


Figure 1 Metallo Phthalocyanine

Thus future potential uses of metal phthalocyanines include sensing elements in chemical sensors, electrochromic display devices, photodynamic reagents for cancer therapy and other medical applications, applications to optical computer read/write discs and related information storage systems, catalysts for control of sulfur effluents, electrocatalysis for fuel cell applications, photovoltaic cell elements for energy generation, laser dyes, new red-sensitive photocopying applications, liquid crystal color display applications and molecular metals and conducting, thermally stable polymers. Most of these applications are concerned with the large and flat π-conjugation system of Pcs as well as the type of central metal. In recent years there has been a growth in the number of laboratories exploring the fundamental academic aspects of phthalocyanine chemistry.

In the present study, our aim has been to prepare symmetrical metal-free and metallo phthalocyanines containing four 8-quinolinol groups on the periphery.

The starting compound for the cyclotetramerization to phthalocyanines was 4-quinolinoxy-phthalonitrile [**1**] and it was obtained by nucleophilic substition of 4-nitrophtalonitrile with 8-quinolinol in DMSO at room temperature in the presence of anhydrous K_2CO_3 (Figure 2).



[1]

Figure 2 Synthesis of 4 – [8-quinolinoxy] phthalonitrile **[1]**

In the IR spectrum of compound [**1**], stretching vibrations of Ar-H, C ≡ N, C=C and C-O-C appear at 3055, 2238, 1574-1625 and 1268-1114 cm^{-1}. Elemental analysis results are also in accordance with the expected values.

In the second part of this work, we synthesized metal-free phthalocyanines derivative H_2Pc [**2**]. It was obtained by condensation of [**1**] in hexanol at 160 ^oC in presence of DBU and $CuCl_2$. The product was first treated with methanol and acetone, and then purified by dissolving in acetic acid.

Synthesis of the metallo-phthalocyanines was the last step in the present work. Co (II) and Cu (II) phthalocyanine derivatives [**3**] and [**4**] were prepared by the cyclo-tetramerisation of **[1]** in hexanol in the presence of the corresponding metal-salt $CoCl_2$ or $CuCl_2$ at 160 ^oC. These products were purified by column chromatography (Figure 3).

A diagnostic feature of the phthalocyanine formation from the cyano derivatives is the disappearance of sharp intense C ≡ N vibration bands of the precursors in the IR spectrum.

In the IR spectrum of the metal free pc [**2]** stretching vibrations of Ar -H appeared at 3055 cm^{-1}, Ar-C=C appeared at 1625-1574 cm^{-1}, C-O-C appeared at 1268 and 1114 cm^{-1}. Also the inner core N-H groups have been identified through the streching vibrations at 3285 cm^{-1} in the IR spectrum.

In the IR spectrum of CoPc [**3]** and CuPc **[4]** stretching vibrations of Ar-H appeared at 3055 cm^{-1}, Ar-C=C appeared at 1625 and 1574 cm^{-1}, C-O-C appeared at 1268 ve 1114 cm^{-1}.

Electronic spectra can be efficiently used in order simply to differantiate metal free and metallo phthalocyanines. While Q band absorptions are splitted into two peaks in metal-free derivative at around 668 and 702 nm, B band absorption is at 343 nm. In metallo phthalocyanines, Q band absorpsions appears as an intense single peak at around 665 nm in CoPc and at 680 nm CuPc. B band absorptions appear at around 337 and 340 nm, respectively.

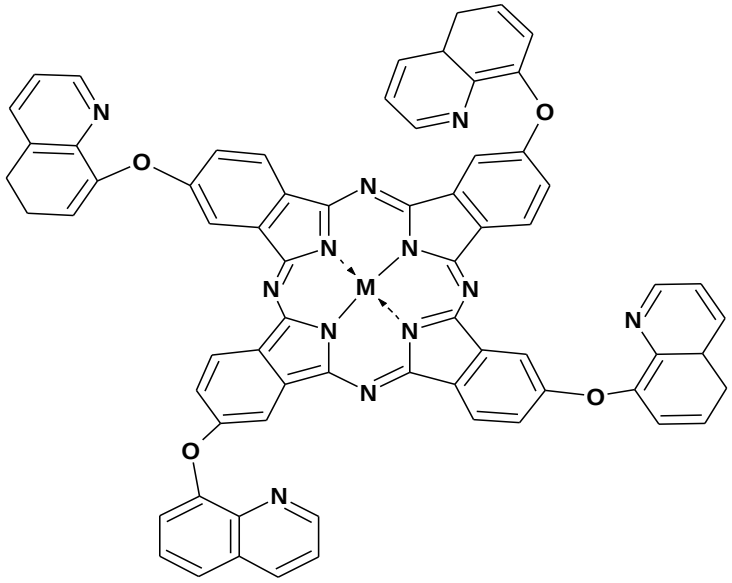


Figure 3 Metal Free and Metallo Phthalocyanines M=2H[**2**], Co [**3**], Cu [**4**]

1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyası ile ilgili modern çalışmalar Alfred Werner ve S. Mads Jorgensen ile başlamaktadır. Koordinasyon bileşiklerinde, merkezdeki metal iyonu elektron verici (donör) gruplarla bağ oluşturur. Oluşan komplekse koordinasyon bileşiği denir.

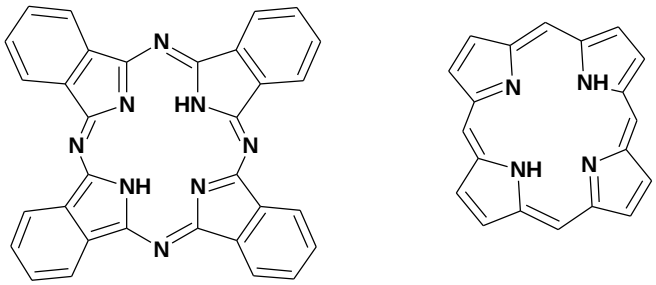
En az dokuz üyeli ve en az üç heteroatomu olan halkalı bileşiklere makrosiklik bileşikler denir. Porfirin ve benzer yapıdaki ftalosiyanin (Pc) pigmentleri de ilk sentezlenen ve yapısı aydınlatılan makrosiklik bileşiklerdendir.

Birer tetrapirol türevi olan Pc'ler ve porfirinler son yıllarda hem temel bilimlerde hem de uygulamalı çalışmalarda üzerinde önemle durulan konulardan biri olmuştur [1-4]. Porfirinler dört pirol halkasından oluşmuş halkalı bileşiklerdir. Zengin koordinasyon kimyaları, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile dikkat çekerler [5].

Pc'ler uygulanma alanları geniş ve dayanıklı bir bileşik sınıfıdır. Pc bileşiği birçok metal iyonunu alabilecek büyüklükteki merkezi bir boşluğu olan dört iminoizoindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makro halkadır. Yapısı porfirin sistemine benzemektedir (Şekil 1.1). Görülen farklar dört benzo ünitesi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Pc'ler tetrabenzotetraaza porfirin olarak adlandırılır. Porfirin makro halkası gibi Pc de düzlemsel 18 π elektronuyla aromatik davranış göstermektedir [6].

Metalsiz ftalosiyaninler (PcH_2) ilk defa 1907'de 2-siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak elde edildi [7]. İlk sentezlenmelerinden sonra Pc'ler mavi- yeşil boya ve pigment olarak kullanılmıştır. Endüstride pigment olarak kullanımlarının yanında son zamanlarda ise fotokopi makinelerinde fotoiletken olarak, kimyasal sensör olarak, kanser terapisinde foto dinamik ajan olarak kullanılmakta bunun yanında diğer medikal uygulamalarda, bilgisayar yazıcı ve okuyucu disklerinde, deodorantlarda, non-lineer optikte, elektro katalizde, likit kristallerde, Langmuir-Blodgett filmlerinde uygulama alanı bulmaktadırlar [8].

Bu uygulamaların çoğu Pc'lerin π konjugasyonuna ve metal iyonunun türüne bağlıdır. Bu amaçlarla her yıl 50.000 tondan fazla monomerik Pc üretilmektedir [9].



(a) **(b)**

Şekil 1.1 Ftalosiyanin ve Porfirin yapıları (a) Metalsiz Pc (b) Porfirin

Ftalosiyaninlerin ileri teknoloji malzemelerinin yapımında geniş bir şekilde kullanılmasından dolayı yeni ftalosiyanin türevlerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

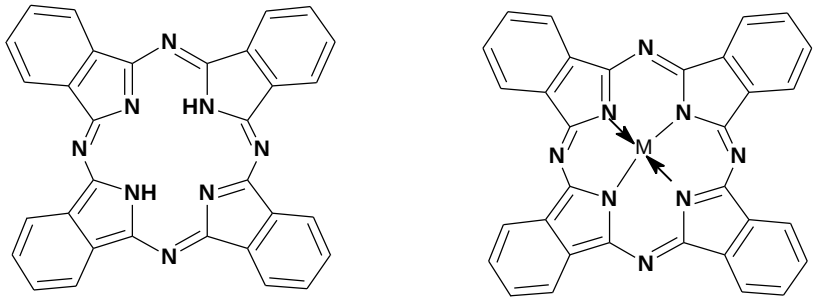
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyaninlerin Yapısı Ve Özellikleri

Ftalosiyaninler 18 π elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşan tetrabenzotetraaza porfirinlerdir ve dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünleridir.

Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlere benzerdir [10]. Fakat hemoglobin, klorofil A ve vitamin B_{12} gibi doğal olarak bulunamazlar.

Metalsiz ftalosiyaninler (PcH_2) ilk defa 1907'de 2-siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir. 1927'de piridin varlığında 1,2-dibromobenzenin bakır(I)siyanür ile ısıtılması sonucunda %23 verimle bakır ftalosiyanin elde edildi [6]. Ftalosiyanin terimi ilk olarak 1933'te Linstead tarafından kullanıldı. 1929'dan 1933'e kadar Linstead ve grubu Pc'lerin yapısını aydınlatmaya çalışmış ve çeşitli metal ftalosiyaninlerin sentez metotlarını geliştirmiştir (Şekil 2.1)**.** Bugüne kadar Pc'lerde merkez atom olarak 70'ten fazla farklı element kullanılmıştır. Ftalosiyanin ligandı metallerin hemen hepsiyle koordine olarak metalli ftalosiyanin (MPc) oluşturabilir.



(a) (b)

Şekil 2.1 a) Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc), b) Metalli Ftalosiyanin (MPc)

Metalli ftalosiyaninler, örneğin Cu, Ni, Pt v.s. düzlemsel yapıdadırlar. Kare düzlem yapıdaki bu şelatların koordinasyon sayısı dörttür. Bileşiklerin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Su veya amonyak gibi ligandların bir veya iki tanesinin ilavesiyle 5 veya 6 koordinasyon sayılı kare piramidal veya oktahedral yapılar

oluşur. Düzlemsellikten sapma 0.3 A° dur. Ftalosiyanin molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak 3.4 A° dur. Molekülün simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır.

Ftalosiyaninlerin üretim şekline göre bir çok kristal yapısı gözlenmiştir. 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.

Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, fiziksel ve kimyasal özellikleri periferal pozisyondaki substitüentlerle değiştirilebilmektedir. Bu yönde ilk ürünler, sanayide uzun süre kullanılmış olan sülfolama ve sülfoklorlamayla suda çözünür hale getirilen ftalosiyaninlerdir. İkinci bir yol ise, mono- veya di-sübstitüe ftalikasit türevlerinden metalli veya metalsiz ftalosiyanin sentezidir.

Porfirin ve sübstitüent içermeyen kobalt ftalosiyanin (CoPc) moleküllerinin röntgen yapı analizlerinde pirolik α, β -karbon bağının β, β -karbon bağından oldukça uzun olduğu tespit edilmiştir. Bu veriler, π elektronlarınca zengin olan ftalosiyanin ligandının rezonans durumları hakkında bilgi verir.

Bu makrosiklik halka 16 atomu ve 18-π elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik bir yapıdadır. Makrosiklik halkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallik sağlanmaktadır.

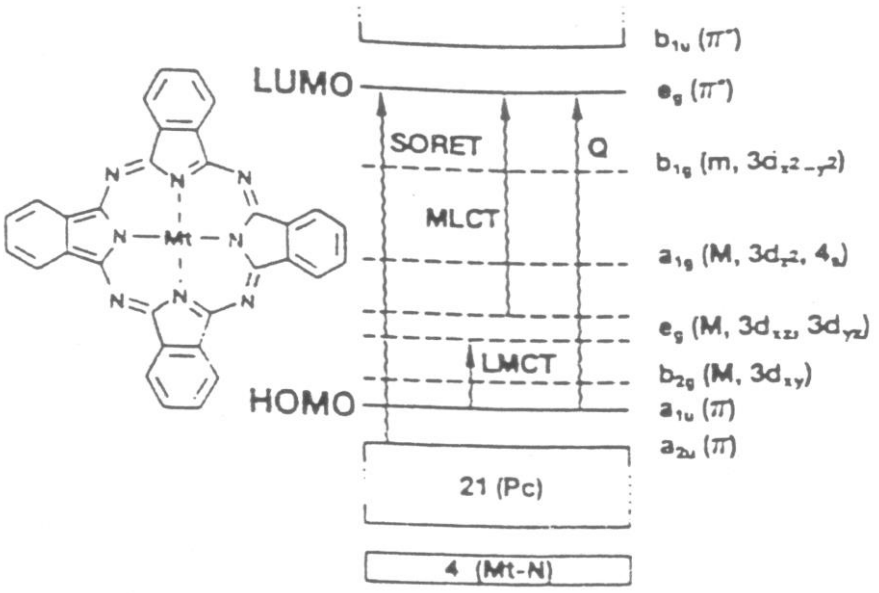
Ftalosiyaninler π elektronlarınca zengin olmaları nedeniyle UV/Vis bölgede farklı absorpsiyon pikleri verirler. Bunlar $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişleridir ve şu şekilde sıralanırlar:

- Q bantları 720-500 nm
- B veya soret bantları 420-320 nm
- N bantları 330-285 nm
- L bantları 270-230 nm' dir.

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bantları ftalosiyaninlerin metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verir. Metalsiz ftalosiyaninler eşit çift bant verirken, metalli ftalosiyaninler tek ve daha şiddetli bir bant verirler. Bunun nedeni metalli ftalosiyaninlerden metalsiz ftalosiyaninlere geçişte simetrinin azalmasıyla (D_{4h} 'dan D_{2h} geçişi) LUMO da dejenerasyona neden olması bu nedenle de metalsiz

ftalosiyaninlerde Q bandında yarılma gözlenmesidir. Metalli ftalosiyaninler de 650-750 nm'de Q bandı verir ve bu da HOMO→LUMO geçişine tekabül etmektedir. Q bandındaki pikler metal iyonu ve çözücülere göre farklılık gösterebilirler.

Ftalosiyaninlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için molekül orbital enerji düzeyi diyagramında elektronların dizilişleri ve temel ve uyarılmış hallerinin anlaşılması önem kazanmaktadır. Metal iyonunun s-, p- ve d-orbitalleri, merkezdeki azot atomlarının 4 σ hibrit orbitali ve makro halkanın 40-π orbitali kullanılarak basit bir LCAO-MO modeli oluşturmak suretiyle enerji şeması hakkında yorum yapılabilir. Metal atomu ile azot atomları arasında 4 adet kuvvetli bağ yapan σ orbitali ve 21 adet bağ yapan ve bağ yapmayan π orbitali mevcuttur. HOMO-LUMO orbitalleri arasında 1.6 eV' luk bir enerji farkı vardır. Dikkate alınması gereken, metal iyonunun 3d-, 4s- kombinasyonundan oluşan ve enerji seviyesi HOMO seviyesi altında olan 5 orbital daha mevcuttur (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Metalli ftalosiyaninin basitleştirilmiş enerji diyagramı

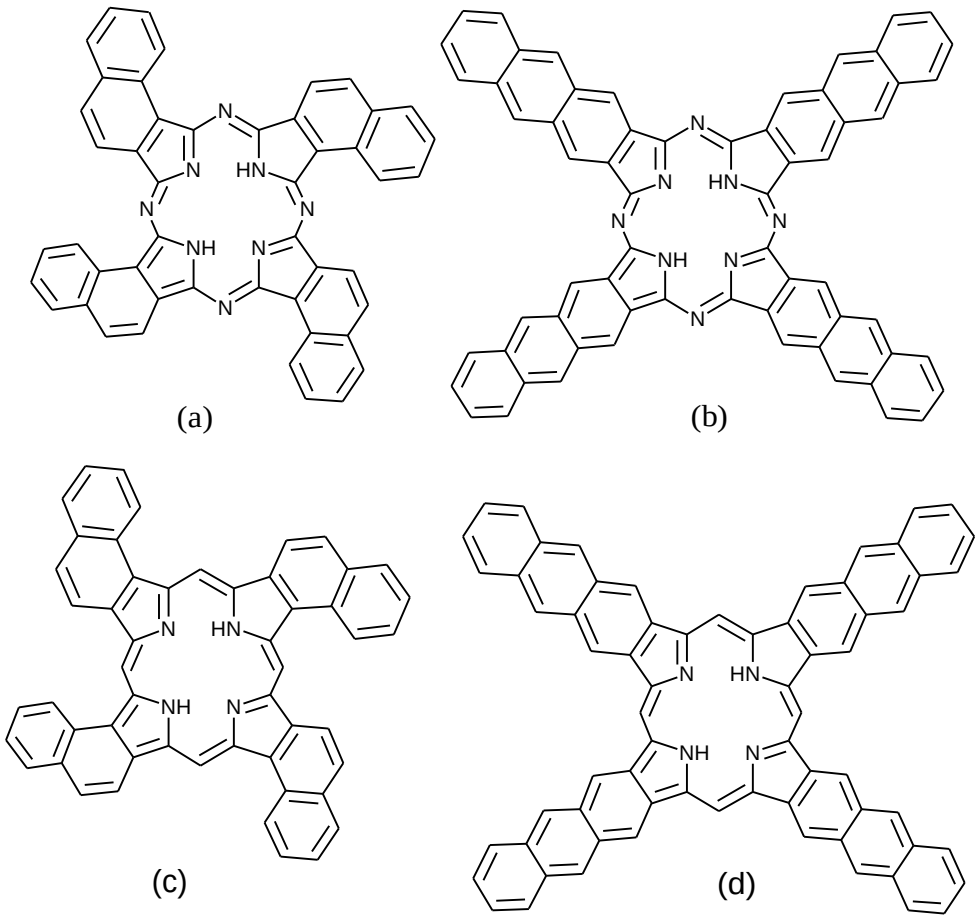
Şekil 2.2 'de görüldüğü gibi ftalosiyaninlerin Q ve Soret bantlarındaki ve π → π * ve n→ π * geçişleri düzenlenebilmektedir. Bu geçişler çevre şartlarına (çözücü, eksenel koordinasyon v.s.), substitüsyonlara, metal iyonunun büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyonuna bağlıdır.

Son yıllarda elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite, elektrokromik özellik gibi değişik özelliklerin tespit edilmesi ftalosiyaninlere yeni uygulama alanları açmıştır. Ftalosiyaninlerin çekirdeğine periferal substitüentlerin eklenmesi, değişik uygulama

alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlayacaktır. Bu açıdan başka metal iyonlarını bağlayabilecek donör grupları taşıyan makro hetero halkalı gruplar özellikle yararlıdır.

Sübstitue olmamış ftalosiyanin bileşikleri su ve organik çözücülerde hiç çözünmedikleri için Pc kimyasındaki araştırmaların önemli bir amacı da çözünür Pc elde etmektir. Ftalosiyaninlerin çözünürlükleri, fiziksel ve kimyasal özellikleri aromatik halkaya Butil, NR_2, OR, COOH, CN gibi uygun substitüentlerin takılmasıyla değiştirilebilir [11,12].

Benzen çekirdeğinin yerine genişletilmiş π sistemleri içeren bazı ilave türevleri naftalen Pc, antrasen Pc, ftalosiyanin analoglarına dahildir. Bunun yanında porfirin grubuna dahil olan tetranaftaloporfirin ve tetraantraporfirinler de Pc'lere yakınlıkları nedeniyle bu grupta incelenebilir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Ftalosiyanin Analogları (a) Naftalosiyanin (b) Antrasen Pc
(c) Tetranaftaloporfirin (d) Tetraantraporfirin

Sübstitüe olmayan ftalosiyaninler süblimasyon veya konsantre sülfürik asit içerisinde çözme ve bunu takiben suda çöktürme ile saflaştırılabilir. Bu klasik metotlar ftalosiyaninlerin saflaştırılması için uygulanabilir, çünkü ftalosiyaninler asit ve ısıya dayanıklıdır. Su ve organik çözücüler kullanılarak basit yıkama ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir.

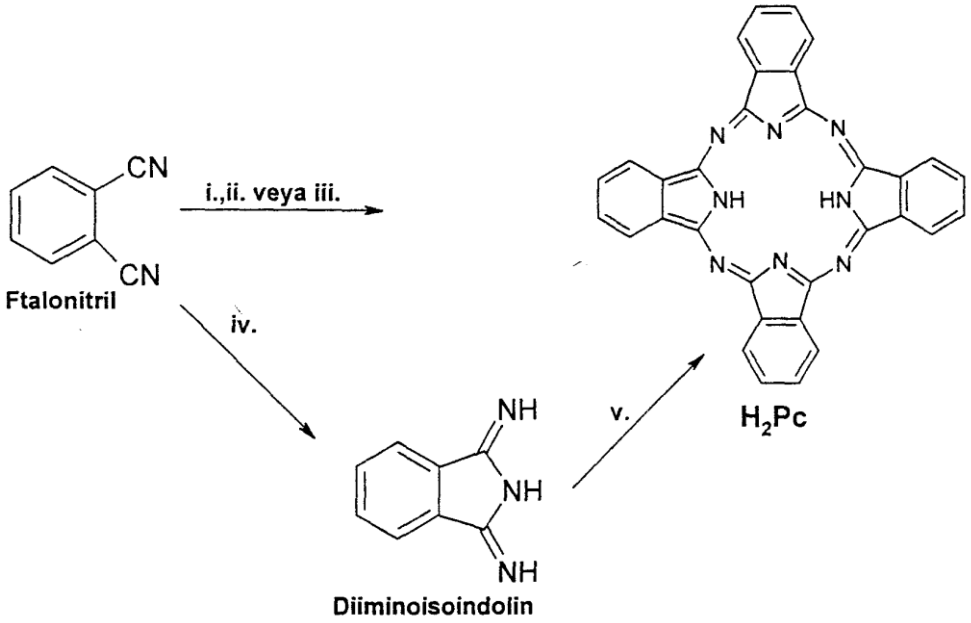
Çözünürlüğü arttırılmış sübstitüe ftalosiyaninlere diğer organik bileşiklere uygulanan daha yaygın saflaştırma yöntemleri uygulanabilir. Genellikle saflaştırma için alümina veya silikajelin absorban olarak kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği uygulanabilir. Kristallendirme ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir. Bazı durumlarda sübstitüe olmamış ftalosiyaninler için uygulanan metotlar da uygulanmasına rağmen molekül ağırlığı arttıkça termal kararlılık düşer ve süblimleştirme yapmak zorlaşır. Sübstitüe ftalosiyaninlerin aside karşı dayanıklılıkları azaldığı için sülfürik asitle saflaştırma önerilmez.

2.2. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri

2.2.1. Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin sentezi

2.2.1.1. Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc)

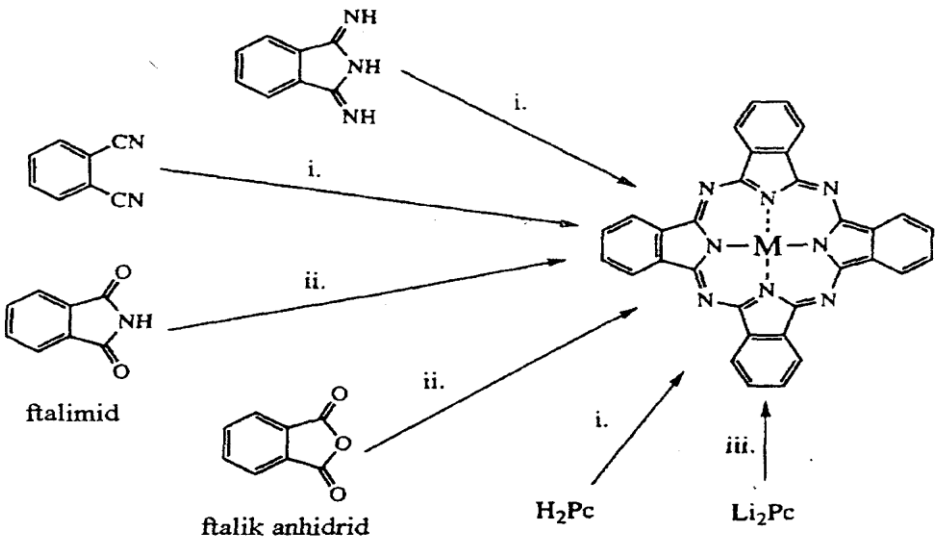
Genelde ftalonitril'den (1,2-disiyanobenzen) ftalosiyanin sentezi yöntemi kullanılmaktadır. Ftalonitrilden yola çıkılarak çeşitli şekillerde H_2Pc oluşturulabilir (Şekil 2.4) [13]. Bu metotlardan ilkinde pentanol içinde çözünmüş ftalonitrilin geri soğutucu altında, lityum çözeltisi (lityum pentoksit) ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilen Li_2Pc 'nin seyreltik sulu asit çözeltisiyle metalsizleştirilmesi ile H_2Pc elde edilebilir [14]. İkinci yöntemde ftalonitrilin gerekli indirgeyici katkı olarak erimiş hidrokinon (4:1 ağırlık oranı) içinde siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanin hazırlanır. Diğer bir yöntemde 1,8–diazobisiklo(4,3,0)non–5–ene (DBN)'un nükleofillik engelleyici baz olarak kullanıldığı pentanol çözeltisi içerisinde ftalonitril'in siklotetramerizasyonu sağlanabilir [15]. Son yöntem olarak ftalonitril ile amonyağın reaksiyonundan oluşan diiminoisoindolin H_2Pc formuna dönüşür [16].



Şekil 2.4 H_2Pc sentez şeması. Başlangıç maddeleri ve şartlar; i. Lityum, pentanolde geri soğutucuda kaynatma, sulu hidroliz. ii. Hidrokinon ile eritme. iii. Pentanol çözeltisi veya eriyiğinin içerisinde, 1, 8-diazabicyclo [4, 3, 0] non-5-ene (DBN) ile ısıtma iv. Amonyak (NH_3), sodyum metoksit, metanol ile geri soğutucu altında kaynatma v. Yüksek kaynama noktalı bir alkol ile geri soğutucu altında kaynatma.

2.2.1.2. Metaloftalosiyanin (MPc) sentezi

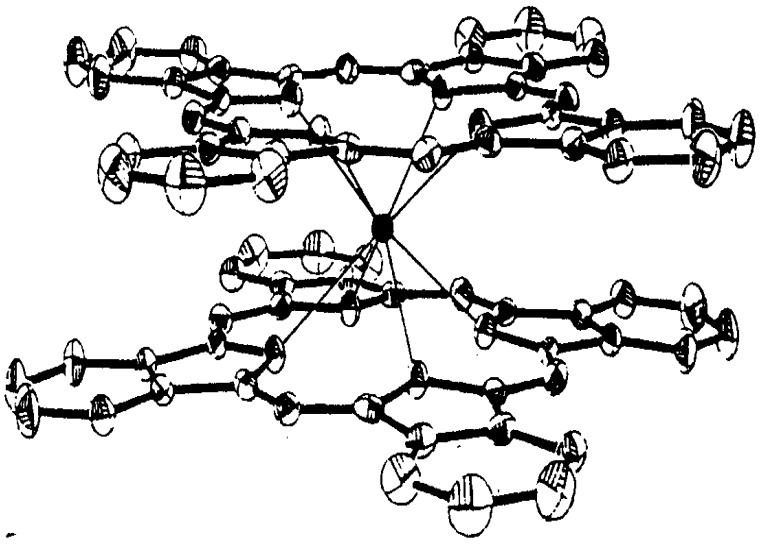
Çok basit bir şekilde MPc, direkt olarak ftalonitril veya diiminoisoindolinden, siklotetramerizasyon için template metal iyonu kullanılarak hazırlanabilir (Şekil 2.5). Ayrıca metal tuzları (bakır (II) asetat veya nikel (II) klorür) ve nitrojen kaynağı varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid de kullanılarak sentezlenebilir. Alternatif olarak, H_2Pc veya Li_2Pc ile uygun metal tuzları arasındaki reaksiyonların çoğu ile de MPc elde edilebilir.



Şekil 2.5 MPc'nin sentez Şeması; i. Metal tuzu ile kaynama noktası yüksek çözücüde ısıtma. ii. Üre ve metal tuzu varlığında kaynama noktası yüksek çözücüde ısıtma. iii. Metal tuzu ile etanolde ısıtma.

2.2.2. Pc - Sandviç Kompleksler (MPc_2)

Lantanit metal iyonları (Lutesyum, Lu^{+3}) iki Pc halkalı kompleksler oluştururlar. Bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılır (Şekil 2.6). Kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü etkileşim nedeniyle ilginç elektronik özelliklere sahiptirler. Sandviç kompleksler, lantanit asetat tuzları ile ftalonitril türevlerinden hazırlanabilir. Ham ürün MPc_2, H_2Pc ve bazı tri- ftalosiyanin kompleksler (M_2Pc_3) içerir.



Şekil 2.6 Lantanid metal sandviç kompleksinin yapısı

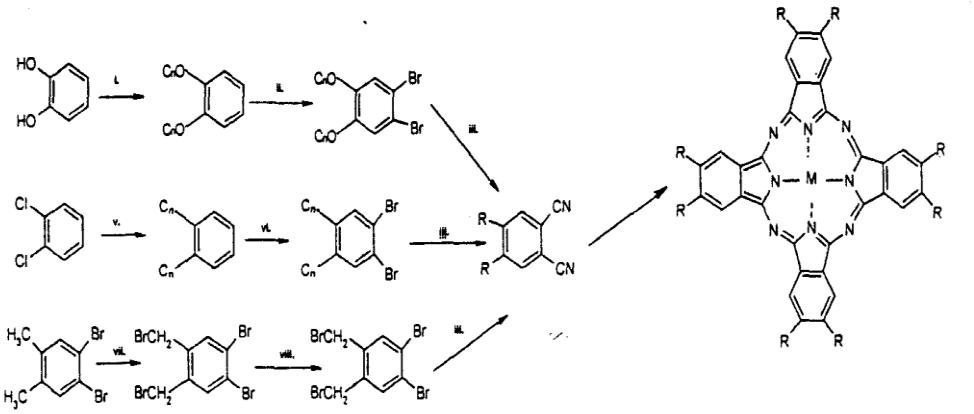
2.2.3. Periferal okta(op)-sübstitüe ftalosiyaninler

Bu tek-izomerli ftalosiyaninler 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilir. Makul uzunlukta genellikle pentilden (-C_5H_{11}) daha uzun, alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücüde çözünür ve kolumnar sıvı kristal özellik gösterir.

4,5-Dialkilftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok basit bir kovalent bağ (MPc-op-C_n), bir eter bağı (MPc-op-C1OC_n) ya da bir oksimetilen kısmı (MPc-op-OC_n) olabilir.

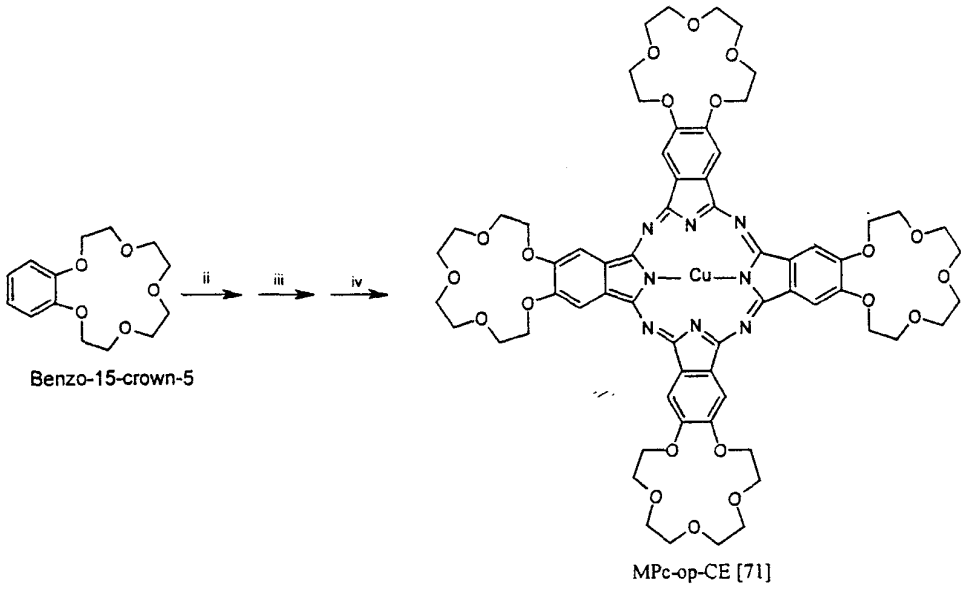
1,2-Dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır (I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirmesi ile ftalonitrile dönüştürülür (Şekil 2.7).

Diğer ilginç bir Pc türevi de dört taç eterin periferal konumlarına bağlanmış olduğu ftalosiyanindir (MPc-op-CE). Başlangıç maddesi olarak benzo-15-crown-5' in kullanıldığı ii-iv reaksiyonlarından elde edilir (Şekil 2.8). Bu yol poli(etilenoksi)-sübstitüe ftalosiyaninlerin [MPc-op-O(EO)nC1] sentezinde de kullanılır.



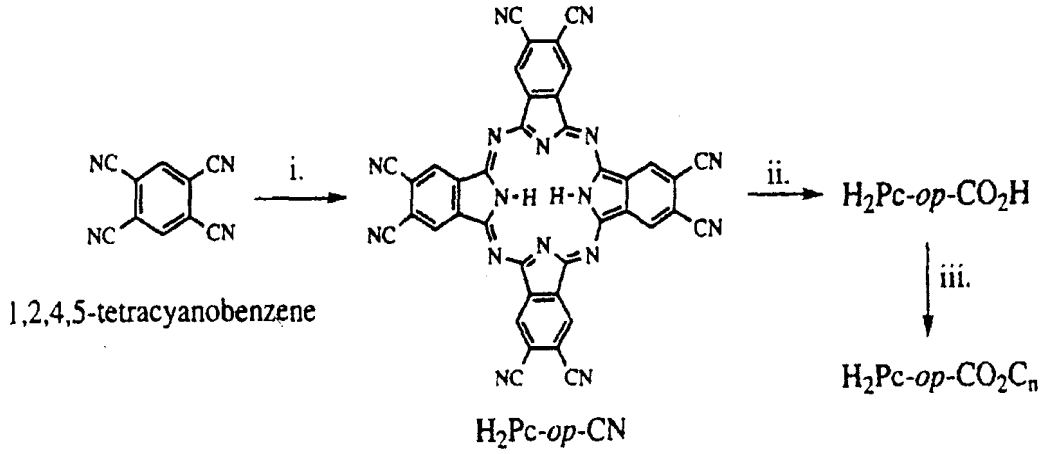
R= -OC_nH_{2n+1}; MPc-*op*-OC_n, **R**= -C_nH_{2n+1}; MPc-*op*-C_n, **R**= -$CH_2OC_nH_{2n+1}$; MPc-*op*-C_1OC_n,
R= -$O(CH_2CH_2O)_nCH_3$; MPc-*op*-$(OE)_nC_1$,

Şekil 2.7 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi. Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Uygun alkil halojenür, potasyum hidroksit ve faz transfer katalizörü, 100°C. ii. Brom, diklormetan, 0°C. iii. Bakır(I)siyanür (CuCN), dimetilformamit, geri soğutucu altında kaynatma (150°C). iv. Ftalonitril siklotetramerizasyonu. v. Uygun alkil Grignard reaktifı, nikel katalizör, dietileter, geri soğutucu altında kaynatma, 48 saat. vi. Brom, demir katalizörü, diklormetan, 24 saat. vii. N-bromsüksinimid, ışık, benzoil peroksit, karbontetraklorür. viii. Uygun alkol, baz katalizör



Şekil 2.8 15-Crown-5-Sübstitüe Pc (MPc-op-CE)'nin Sentezi ve Yapısı. Reaksiyon şartları ii. Brom, diklormetan, 0 °C. iii. Bakır(I)siyanür (CuCN), dimetilformamit, geri soğutucu altında kaynatma (150°C). iv. Ftalonitril siklotetramerizasyonu.

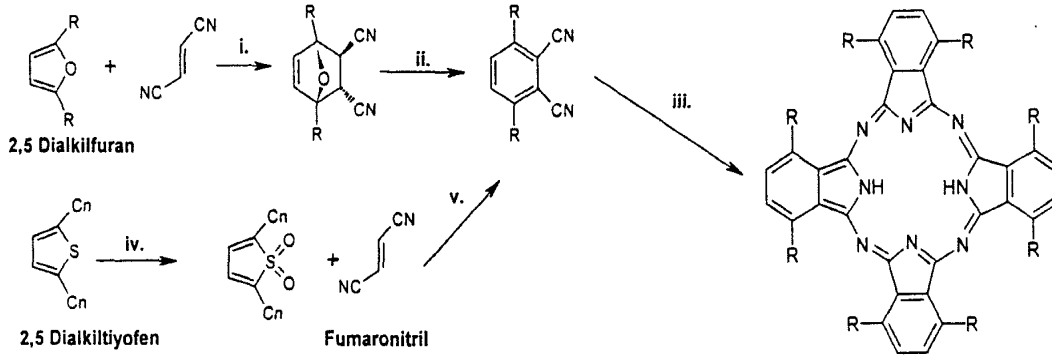
Uygun reaksiyon şartlarında 1,2,4,5-tetrasiyanobenzenden oligomerik yan ürünler olmadan okta-siyanoftalosiyanin (H_2Pc-op-CN) hazırlanabilir. H_2Pc-op-CN' nin tam hidrolizi suda çözünen H_2Pc-op-CO_2H' ı verir. Bu da basit bir ester-oluşturma reaksiyonunda kullanılabilir, sıvı kristal H_2Pc-op-CO_2C_n sistemi hazırlanabilir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 H_2Pc-op-CN ve Türevlerinin Sentezi. Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Lityum, propanol, kaynatma ii. Sulu baz kullanılarak hidroliz iii. Tiyonil klorür, bunu takiben uygun alkolle reaksiyon.

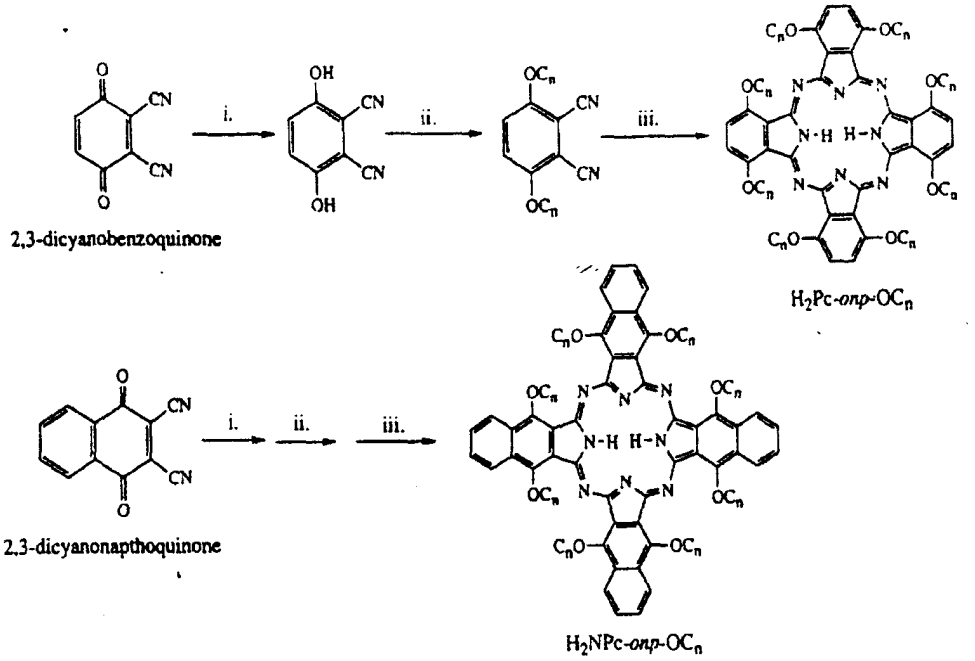
2.2.4. Non-periferal okta(onp)-sübstitüe Ftalosiyaninler

Cook ve arkadaşları sıvı kristal özellik gösteren non-periferal okta-alkil-sübstitüe ftalosiyaninleri (MPc-onp-Cn) sentezlemek için iki yeni metot geliştirdiler. Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller uygun 2,5-dialkilfuran ya da tiyofen'den sentezlenir (Şekil 2.10). Anahtar reaksiyon fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleşir. Tiyofen yolu basit MPc-onp-C_n' lerin sentezi için çok daha etkilidir ama furan yolu daha esnektir, fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir. Asimetrik ftalosiyanin sentezinde de bu yol kullanılır. Furan yolu sıvı kristal MPc-onp-COC_n serisinin hazırlanmasında da kullanılır .



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

Şekil 2.10 Non-periferal okta-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi (H_2Pc-onp-C_n); Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Aseton, 0°C ii. Lityum bis(trimetilsilil) amit, tetrahidrofuran, -78 ^oC, sulu çalışma iii. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben sulu hidroliz iv. Klorbenzoik asit, diklormetan v. 200°C

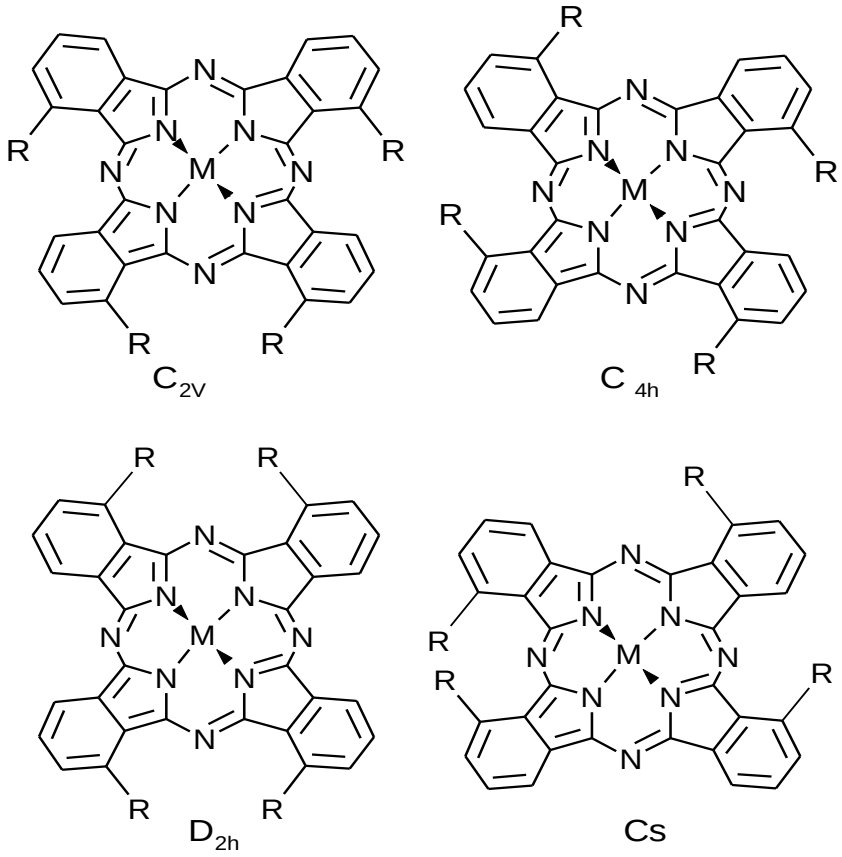


Şekil 2.11 Non-periferal Okta-sübstitüe Ftalosiyaninlerin ve Naftaloftalosiyaninlerin Sentezi (H_2Pc-onp-C_n); Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Sulu çözeltide sodyum metabisülfitle indirgeme ii. Uygun alkil halojenür, asetonla geri soğutucu altında kaynatma, potasyum karbonat iii. Lityum, pentanolle geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben suyla hidroliz

Aynı araştırma grubu MPc-onp-C_n serisinin sentezinde başlangıç maddesi olarak 2,3-disiyano-1,4-benzokinon'un kullanıldığı etkili bir yol bulmuştur (Şekil 2.11).

2.2.5. Tetrasübstitüe ve asimetrik olarak sübstitüe olmuş ftalosiyaninlerin sentezi ve kromatografik ayrımı

Ftalosiyaninlerin bazı ilginç özellikleri malzeme biliminde önemli yer tutmalarına neden olmuştur [17]. Tetra ve simetrik-okta sübstitüe türevleri nonlineer optikte Langmuir-Blodgett (LB) filmleri olarak ve organik yarı iletkenler olarak kullanışlı bileşiklerdir [18, 19, 20-24].

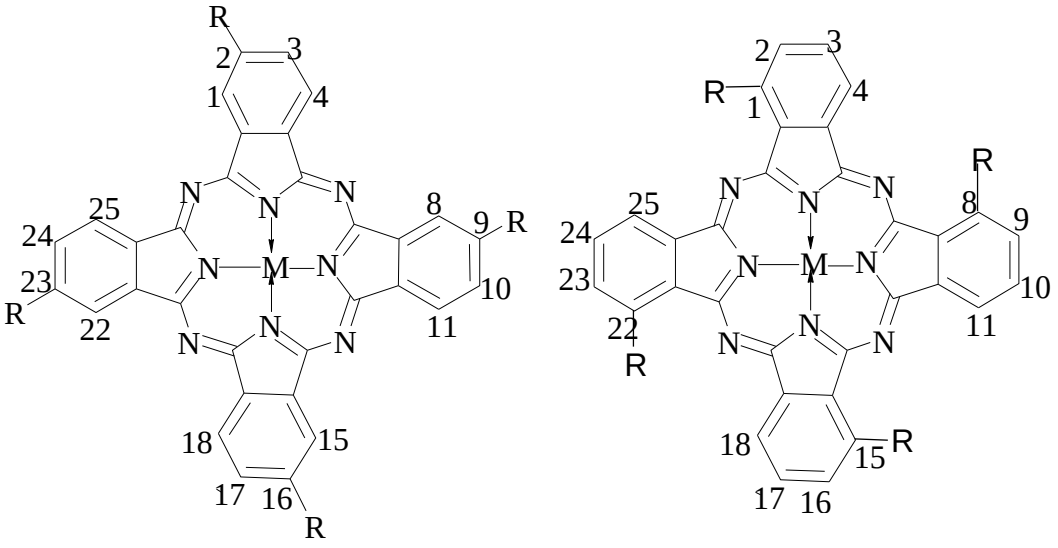


Şekil 2.12 1,4-tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin yapısal izomerleri.

Monosübstitüe ftalonitril veya türevlerinden başlanarak sentezlenen tetra-sübstitüe Pc'ler, oktasübstitüe Pc'lerden farklı olarak dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilir (Şekil 2.12). Substitüent pozisyonlarına bağlı olarak (özellikle 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 ve 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24) tetrasübstitüe fatalosiyaninlerin iki türünün fiziksel ve kimyasal davranışlarındaki farklılık ilgi çekicidir (Şekil 2.13). Saf izomerlerin elde edilmesinde iki temel yöntem mevcuttur. Bunlardan birincisi kromatografik ayrım [25-27] diğeri ise bir izomerin seçici sentezidir [28-30].

Son yıllarda sübstitüe ftalosiyaninlerin başka bir türü ilgi çekmektedir. Bunlar değişik izoindolenin birimleri içeren asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerdir. Bu bileşikler aynı zamanda non lineer optikte de önem taşır. Ayrıca LB filmleri [20,22] ve polimerler [31] için önemli materyallerdir. Bunun yanında çinko ve alüminyum türevlerinin fotodinamik kanser terapisinde kullanım alanları vardır [1, 2, 3, 32-34]. Ancak asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerin sentez ve izolasyonları sentetik kimyada hala uğraştırıcı bir durumdur. Bunları elde etmede şimdiye kadar üç strateji geliştirilmiştir. Bunlardan birincisi polimerik destekli yöntem [35-37], ikincisi subftalosiyanin yöntem [38-41], üçüncüsü ise ftalonitril ve farklı yapılardan yola

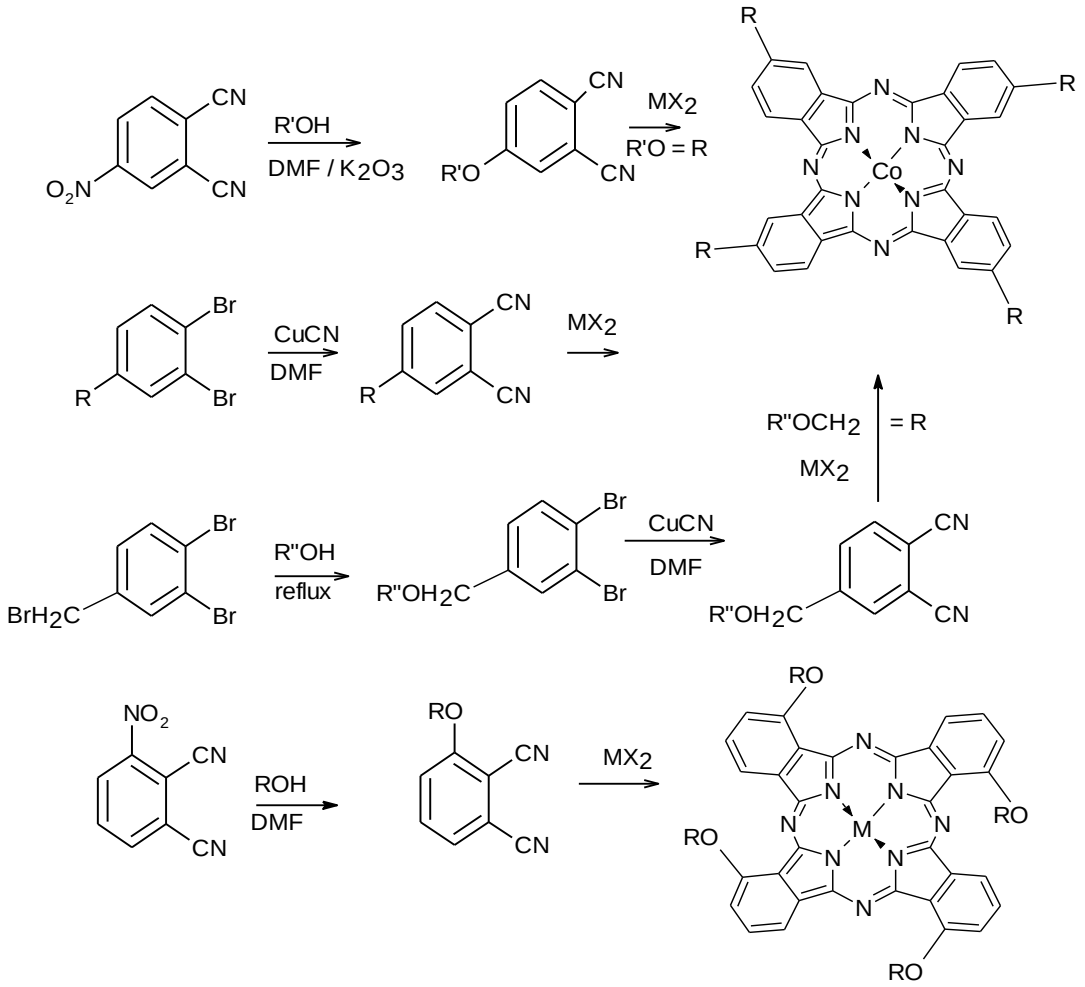
çıkılarak yapılan ftalosiyanin sentezlerinde oluşan karışımlarının ayrılmasını içeren istatistiksel kondenzasyon yöntemidir [31,42-52]. Sonuncusu gelişmiş kromatografik yöntemler gerektirir.



Şekil 2.13 Tetrasübstitüe ftalosiyaninler, a) 2,3-tetrasubstitue ftalosiyanin b)1,4-tetrasübstitüe ftalosiyanin (izomer karışımı).

2.2.5.1. Tetrasübstitüe Ftalosiyaninler

Şekil 2.14'de görüldüğü gibi 1,4-sübstitüe ftalosiyaninler, 3-sübstitüe ftalonitrillerden sentezlenebilirken; 2,3-tetrasübstitüe ftalosiyaninler 4-sübstitüe analoglardan sentezlenebilir. Her iki durumda da dört muhtemel izomer karışımı elde edilir. 2,3-sübstitue bileşikleri her zaman %12,5 C_{4h}-, %25 C_{2v}-, %50 C_s ve %12,5 D_{2h} izomerlerinin karışımını verir. Fakat 1,4- sübstitüe olanların bileşimi merkez metal iyonuna ve periferal sübstitüentin yapısına bağlıdır. Verilen nokta grupları tamamen düzlemsel ftalosiyaninler ve kübik simetriye sahip sübstitüentler için geçerlidir. Genelde merkez metalde eksenel sübstitüenti olmayan ftalosiyaninler ayrılabilir. Çünkü eksenel ligand ayırma şartlarında her zaman kararlı değildir. Eksenel ligand olarak tersiyer-bütil izonitril grupları içeren demir ftalosiyanin [R_4PcFe (tBuNC)$_2$] çalışmalarında HPLC-kromatogramlarında serbest eksenel ligand görülmüştür. Yapısal izomerlerin kromatografik ayrımının ilk olarak uygulandığı ftalosiyanin türü tetra-tersiyer-bütil sübstitüe 1,2-naftalosiyaninlerdir [1,2-NcFe(C_6H_{11}NC)$_2$] [56]. Fakat yalnızca C_{4h}- izomeri diğer üçünden ayrılmıştır.



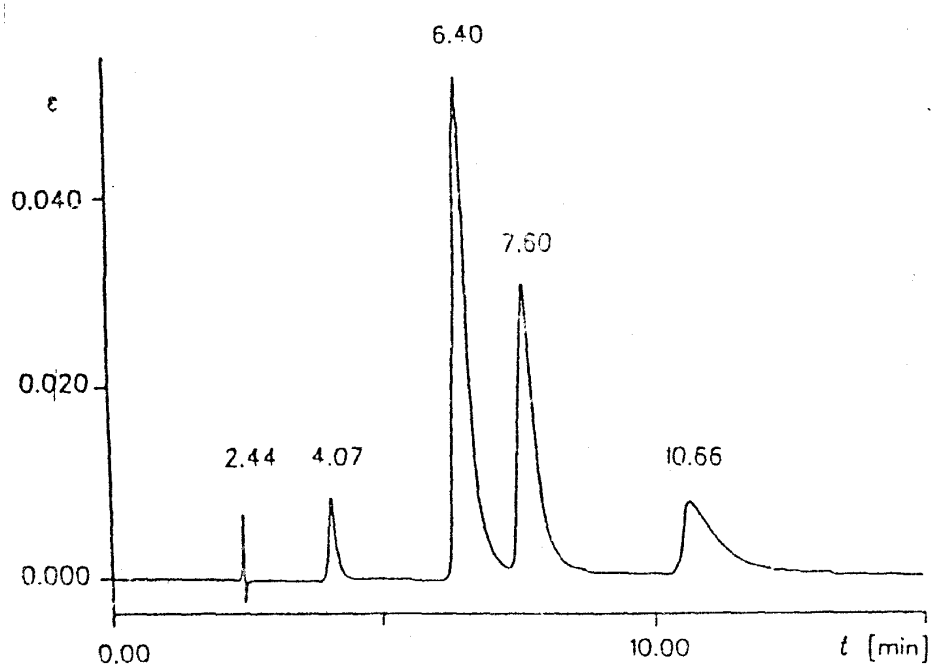
Şekil 2.14 Tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi [49, 53, 54, 55, 57].

Tam olarak ayrımı gerçekleştirilen ilk bileşik 1,4-tetrasübstitüe ftalosiyanin grubuna dahil olan 1,4-tetrakis(2-etilheksiloksi)ftalosiyaninatonikel(II) [1,4-(2-Et-$C_6H_{12}O)_4$PcNi] kompleksidir. Yöntem olarak silika jel kolonuyla yapılan HPLC uygulanmıştır [41]. Dört izomer aynı zamanda MPLC yöntemi ile de izole edilmiştir. İzomerlerin nokta grupları H-NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir.

Şekil 2.15 [1,4-(2-Et-$C_6H_{12}O)_4$PcNi] kompleksinin HPLC kromatogramını göstermektedir. Kromatograma göre karışım % 4 D_{2h}- , %50 C_s- , %31 C_{2v} - ve %15 C_{4h}- izomerlerini içermektedir. Bu verilen beklenen verilerden farklıdır. D_{2h}-izomerini düşük veriminin, periferal sübstitüentlerin güçlü sterik engellemelerinden kaynaklandığı söylenebilir. Metalsiz ftalosiyaninde [1,4- (2-Et-$C_6H_{12}O$)$_4$PcH$_2$], C_{4h}-izomerinin yüzdesi % 90 'a çıkarken D_{2h} -izomerine rastlanmaz [57].

Yukarıda açıklandığı gibi merkez metali Ni olan veya metalsiz 2,3-tetrasubstitüe ftalosiyaninler dört izomer karışımı şeklindedir. Dört izomerin oranında periferal

sübstitüentlerin etkisi yoktur. Bunun yanında 2,3-substitue-ftalosiyaninlerin oluşumunda sübstitüentler arasında sterik etkileşimler olmaz. Bu da izomerlerin ayrımını güçleştirir.

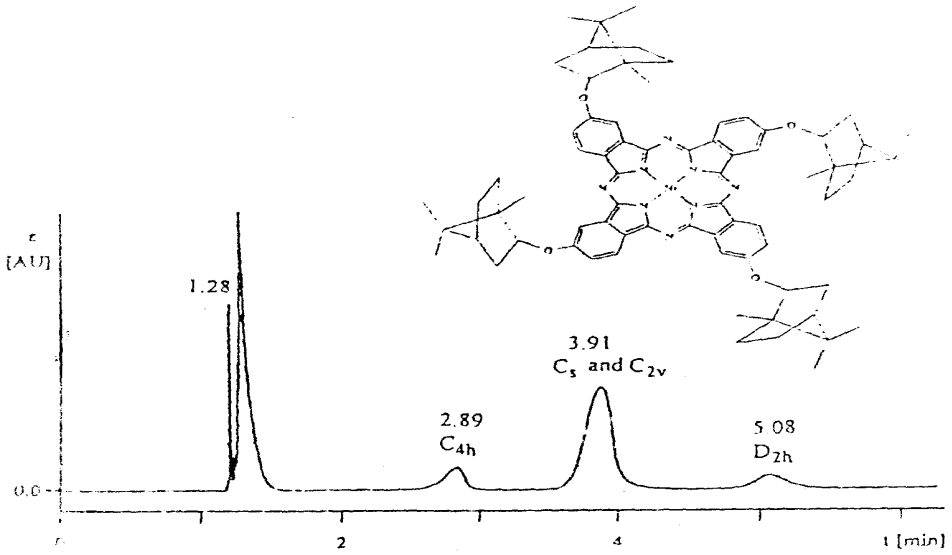


Şekil 2.15 [1,4-(2-Et-$C_6H_{12}O$)$_4$PcNi] kompleksinin HPLC– kromatogramı

2,3-tetra-tersiyer-bütil-ftalosiyaninatonikelin [2,3-(t-Bu)$_4$PcNi] bileşiğinin dört izomeri, MPLC ile silika jel kolonunda 60:40 oranında kullanılan toluen ve hekzan ile ayrılmıştır [58]. İki uygulamadan sonra C_s- izomerinin oranını %93 ve C_{2v}-izomerinin oranını %76'ya çıkarmak mümkündür. Fakat bu metot diğer iki izomer için seçicilik göstermez. İzomerlerin saflığı ^{1}H-NMR spektroskopisi ile kontrol edilmiştir.

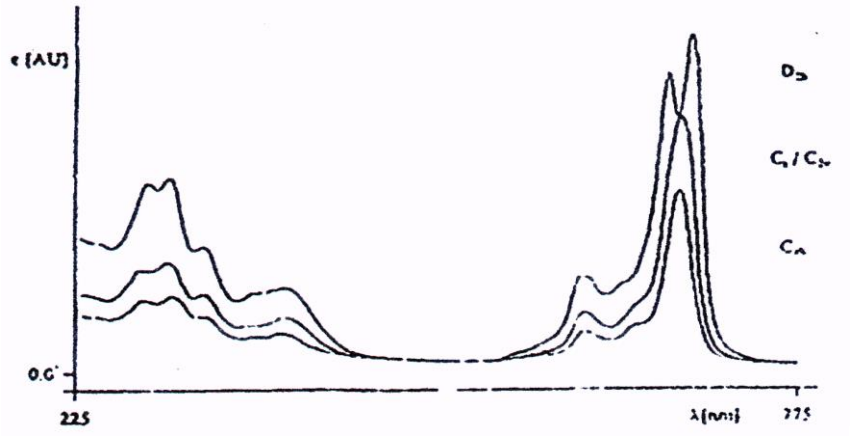
Merkez atom olarak nikel ve hidrojen içeren 2,3-tetrasübstitüe alkoksiftalosiyaninlerin [(RO)$_4$PcM] kromatografik ayrımları için çalışmalar yapılmıştır. Alkoksi grubunun elektronik etkilerinin ayrımı kolaylaştıracağı düşünülmüştür. Fakat [2,3-(2-Et-$C_6H_{12}O$)$_4$PcNi] gibi 2,3–tetrasübstitüe alkoksiftalosiyaninler, nitrofenille modifiye edilmiş silika jelle ayrılamamıştır. Bu yüzden 2,3–tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin ayrımı için yeni HPLC uygulamalarına gerek duyulmuştur. π-π etkileşimleri nedeniyle nitrofenilkinolin kullanılması ftalosiyaninlerde en iyi sonucu vermiştir [59]. Nitrofenilkinolin fazıyla 1,4-sübstitüe

ftalosiyaninler tamamen ayrılabilir. Altıdan çok karbon içeren yan zincir grubu veya $C_6H_{11}O$, $C_8H_{15}O$, $C_8H_{17}O$, 4-Et-$C_6H_{10}O$ gibi halka grupları içeren 2,3–sübstitüe alkoksiftalosiyaninlerin C_{4h}- ve D_{2h}- izomerleri kolayca ayrılabilir.



Şekil 2.16 [2,3-(BORO)$_4$PcNi]'nin HPLC kromatogramı

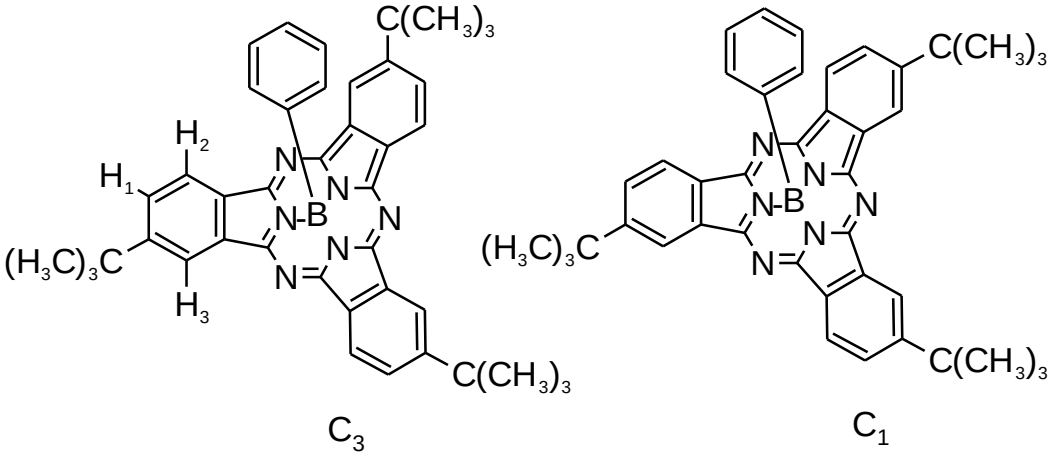
C_{2v}- ve C_s- izomerlerinin oranı arttırılabilir. Bu 2,3-tetraborniloksiftalosiyaninatonikel(II) [2,3-(BORO)$_4$PcNi] (Şekil 2.16) ve metalsiz 2,3-tetrasiloktiloksiftalosiyanin [2,3-($C_8H_{15}O$)$_4$PcH_2] ile kanıtlanmıştır. Her iki ftalosiyanin yürütücü olarak THF ve n-hekzan kullanılarak HPLC ile ayrılmıştır. Ayrılan ve miktarı arttırılan izomerler UV/VIS, ^{1}H-NMR ve DEPT-NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.



Şekil 2.17 [2,3-(BORO)$_4$PcNi]' nin izomerlerinin UV/VIS-spektrumu

1,4-sübstitüe NiPc'lerden farklı olarak 2,3-substitue NiPc'lerin D_{2h}- izomeri UV spektrumunda 18 nm'de yarılmış bir Q-bandı vermiştir [47] (Şekil 2.17). Bu taktirde 2,3-substitue makrosikliğinin düzlemselliği periferal substituentlerce bozulmamıştır.

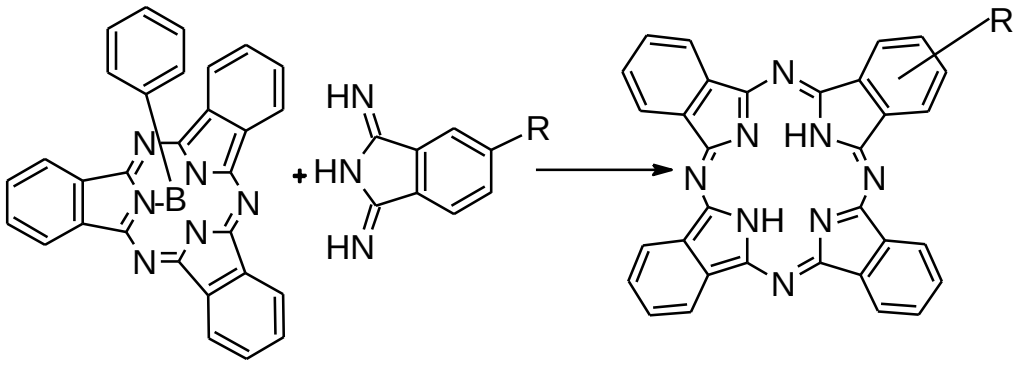
Düzlemsel trisübstitüe subftalosiyaninler C_1- ve C_3- olmak üzere iki izomer oluşturur (Şekil 2.18) [60]. Tri-tert-butilsubftalosiyaninatofenilboron(III) kompleksinin iki izomerinin ayrımı ilk olarak HPLC ile gerçekleştirilmiştir. Ayrımda nitrofenil kolonu kullanılmıştır. Yürütücü olarak toluen ve n-hekzan (1:1) kullanılmıştır. Ayrılan izomerler ^{1}H-NMR-spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. [t-Bu_3sPcB(Ph)] kompleksinin C_3- izomerinde tersiyer-butil grubu için bir pik, C_1 izomeri için üç pik görülmüştür. Aromatik bölge pikleri her iki komplekste de doğrulanmış ve simetri göstermiştir.



Şekil 2.18 Trisübstitüe subftalosiyaninlerin yapısal izomerleri

2.2.5.2. Asimetrik Sübstitüe Ftalosiyaninler

Asimetrik olarak sübstitüe olmuş ftalosiyaninleri elde etmede kullanılan üç yöntemden ikisi olan polimer destekli yöntem ve subftalosiyanin yöntemi, monosübstitüe ve 3:1 oranında iki tür izoindolin grubundan oluşan makrosikliklerin hazırlanmasında kullanılan özel metotlardır. Her iki yöntemde de bazı zorluklar vardır. İlk yöntem büyük miktardaki sentezler için uygun değildir. İkincisi ise subftalosiyanin halkasının açılması sürecinde oluşan ürünlerin karışımını verir [41] (Şekil 2.19). Monofonksiyonel ftalosiyaninlerin seçimli sentezleri yalnızca bir monoaminoftalosiyanin için yapılabilmiştir. Bu bölümde temel olarak asimetrik olarak sübstitüe olmuş Pc'lerin sentezi ve istenen ürünün kromatografik izolasyonu üzerinde durulmuştur.



Şekil 2.19 Asimetrik olarak sübstitüe olmuş Pc'lerin, subftalosiyaninlerin halka açılması üzerinden sentezi.

Tablo 2.1 asimetrik bazı Pc örneklerini göstermektedir. Düzgün LB-filmlerinin yapılabilmesi için üç hidrofobik ve bir hidrofilik izoindol halkası içeren 1,4,8,11,15,18-hekzaalkil-22,25-bis(karboksipropil) ftalosiyaninleri sübstitüe ftalonitrillerin kondenzasyonu ile sentezlenmiştir [42]. İstenen ürün silikajel kolonu ile reaksiyonda oluşan simetrik oktaalkil sübstitüe yapıdan ayrılmıştır. Aynı yolla C_{2v}- simetrisindeki bir ftalosiyanin sentezlenmiş ve flaş kromatografisi ile ayrılmıştır. Sentez için 1,2-disiyano-4,5-diiminoizoindolenin bir dialkoksimetilen sübstitüentli diiminoizoindoleninle 1:3 oranında tepkimeye sokulmuştur [61].

Sübstitüe 1,3-diiminoizoindoleninlerin, nitro-1,3,3-trikloroizoindolenin ile reaksiyonu D_{2h}- simetrisindeki disübstitüe Pc'lere öncülük etmiştir [49]. Bunun yanında iki farklı sübstitüentli ftalonitrilden başlanarak D_{2h}-simetrisine sahip bir ZnPc elde edilmiştir. Bunlardan biri hacimli iki fenil sübstitüenti içerir. Sonraki adımda ise jel kromatografisi uygulanmıştır [44]. Ayrıca üç didodesiloksi ftalo birimleri ve bir tetrafenil grubundan seçimli olarak bir ftalosiyanin hazırlanmıştır. Bu arada çok az miktarda yan ürün oluştuğu görülmüştür [48]. Moleküler modelleme çalışmalarına göre tetrafenil sübstitüe diiminoizoindolenin, başlangıç maddesi olarak alındığında kondenzasyonu mümkün olmamaktadır. Bu yüzden düzlemsel ve yakın tetrafenil grupları ile sübstitüe olmuş birimlerin oluşturulmaması gerekir. Uygun olarak sübstütüe olmuş diiminoizoindoleninlerden yola çıkıldığında, akseptör süstitüent olarak bir nitro grubu ve dönor sübstitüent olarak tersiyer-bütil grubu içeren, bir ftalosiyanin türevi elde edilmiştir [50]. Analog metal ftalosiyaninler, 4-nitroftalonitrilin tersiyer-bütilftalonitril ile metal tuzlarının varlığında reaksiyona sokulmasıyla elde edilmiştir. Daha sonra nitro grubunun amino grubuna indirgenmesi ve sisteme bir sülfonil grubunun eklenmesi monosülfonatotetra-t-bütil

sübstitüe metal Pc'lere öncülük etmiştir [51]. İki nitril grubu olan o-ftalonitril ve 2,3-disiyanonaftalenin metal tuzu varlığında tepkimesi ile oluşan bir grup asimetrik benzosübstitüe ZnPc kompleksi BIO-BEADS SX-8 (BIO-RAD) kolonu ile kromatografik olarak izole edilmiştir [45].

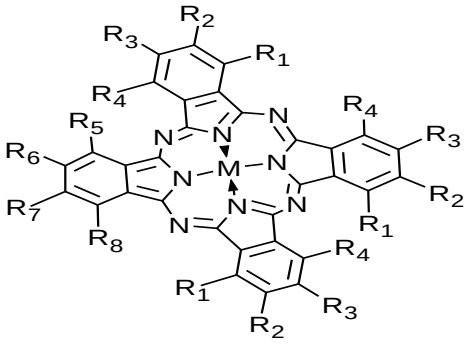
Asimetrik ftalosiyaninlerin ayrılmasında kullanılacak kromatografik yöntemler agredasyon özellikleri dikkate alınarak modifiye edilmiştir [62].

Son zamanlarda farklı sübstitüentler içeren ftalonitrillerin kondenzasyonu ile bir sülfonik asit, karboksilik asit veya amino grubu içeren ftalosiyaninler sentezlenip kromatografik izolasyonları yapılmıştır.

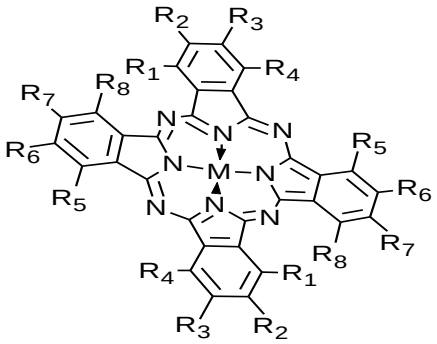
Genelde, farklı A ve B gibi iki ftalonitrilin (Şekil 2.20) nikel tuzları varlığında reaksiyonundan altı çeşit ftalosiyanin beklenir (Şekil 2.21). Bunlar dört A veya B birimlerini içeren (AAAA veya BBBB), üç tane A ve bir tane B birimi içeren (AAAB), üç tane B birimi ve bir tane A birimi içeren (BBBA), iki tane A ve iki tane B birimi içeren (iki izomer olarak ABAB VE AABB) sistemler olarak tanımlanabilir. Tetrafenil ftalonitrilin **1,** çeşitli alkil- ve alkoksi sübstitüentli ftalonitriller ve 1,2-naftalosiyaninler ile kondenzasyonu sonucu bir ürün karışımı oluşur (Şekil 2.20). Bu karışım silika jel kolonu ile yürütücü olarak toluen/hekzan kullanılarak kromatografi ile ayrılabilir [63, 64].

Simetrik (Oktaheptilftalosiyaninato)nikel **3d** hariç Şekil 2.21'deki **3-7** ftalosiyaninleri kloroform, toluen gibi yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde iyi çözünürlük göstermiştir. Simetrik olan oktaheptil ve benzo grubu ile kondanse olmuş **3f** ftalosiyanini izole edilememiştir. Referans [52]'ye göre tetrafenilftalonitrilin **2a-f** ile kondenzasyonları süresince simetrik hekzadekafenil ftalosiyaninatonikel **8** (Şekil 2.21) bileşiği kendi kondenzasyonunu oluşturmamıştır. Bunun nedeni ise fenil gruplarının sterik engellemesidir. Fakat referans [47]'ye göre **5-7** sistemlerinden çok yakın tetrafenil birimleri içeren ve yüksek verimli ftalosiyaninler elde edilmiştir.

Tablo 2.1 Asimetrik olarak sübstitüe olmuş ftalosiyaninler (* izomer karışımı)

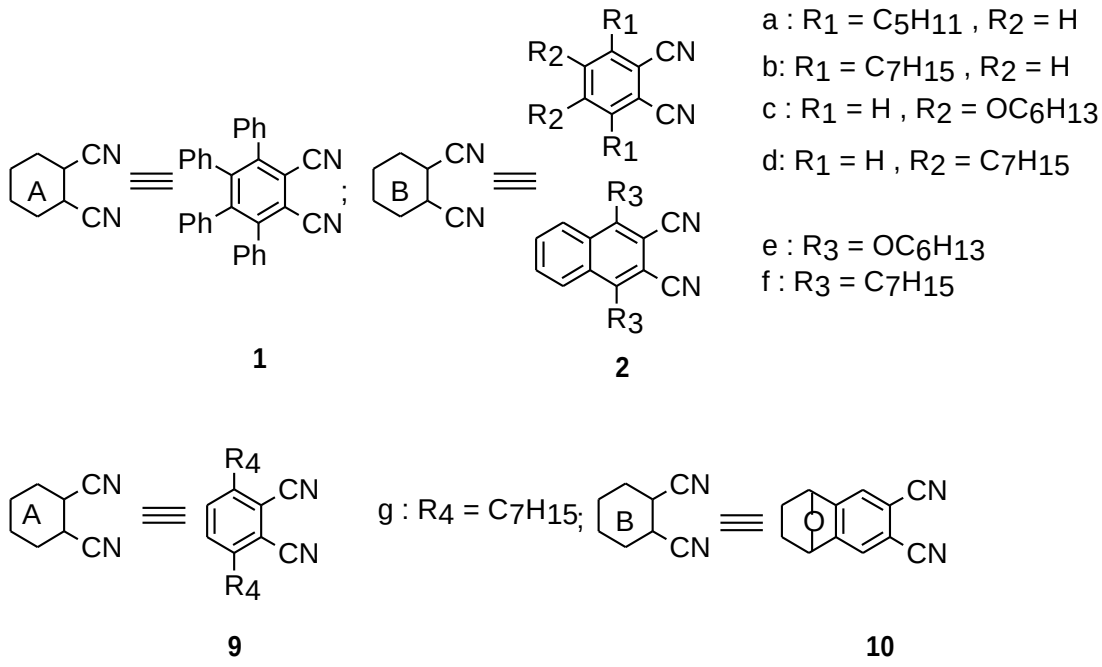


a



b

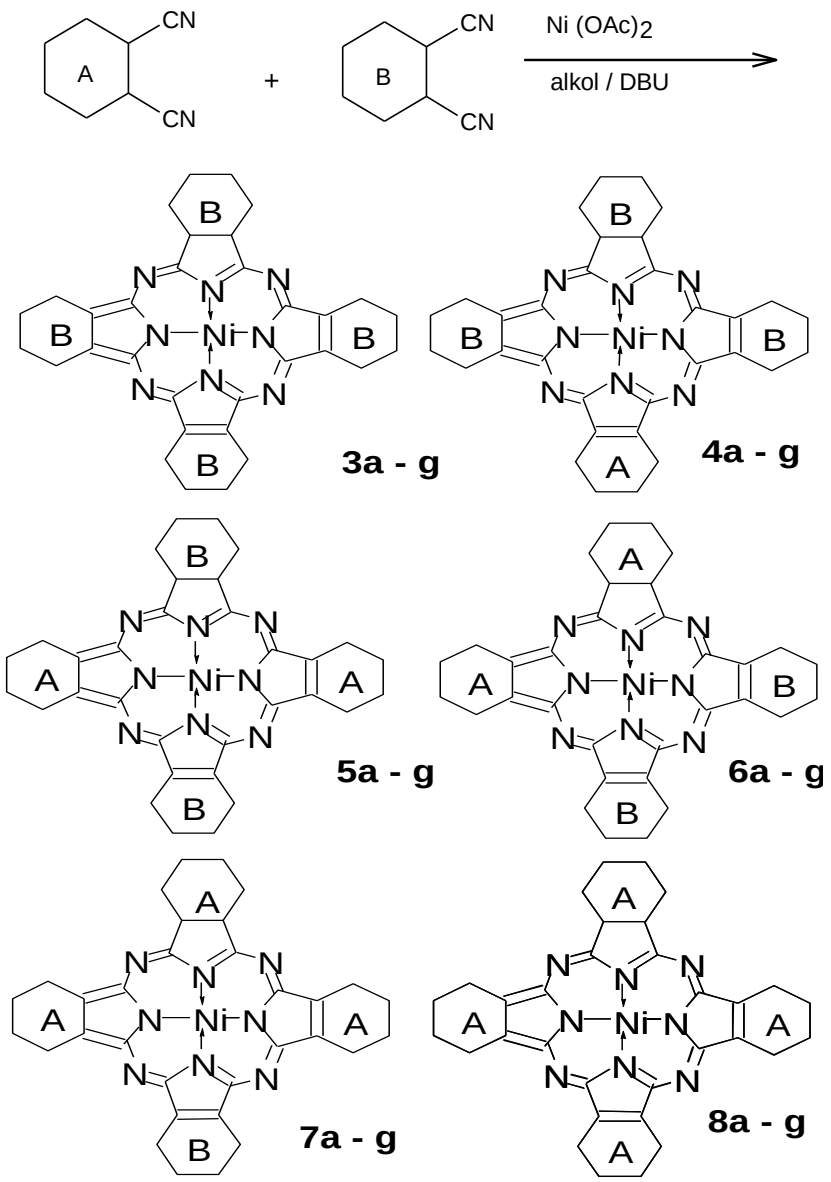
A	Ref	**B**	Ref
R_1, R_4= alkil, R_5, R_8 = C_3H_6COOH, M = H_2, Cu	42	R_2,R_3 = OCH_3, R_5, R_8 = Ph, M = Zn	44
R_2,R_3 = CH_2Oalkil, R_6, R_7 = CN, M = H_2	61	R_2 veya R_3 =NO_2, R_6 veya R_7 = alkoksi veya ariloksi, M = H_2, Cu, Co*	49
R_1, R_2, R_3, R_4 = H_2, R_5, R_6, R_7, R_8 = Ph, M = H_2 R_2,R_3 = $OC_{12}H_{25}$, R_5, R_6, R_7, R_8 = Ph, M = H_2	48	R_1, R_2, R_3, R_4 = H_2, R_5, R_6, R_7, R_8 = Ph, M = H_2, R_2,R_3 = $OC_{12}H_{25}$, R_5, R_6, R_7, R_8 = Ph , M = H_2	48
R_2 veya R_3= t-bu, R_6 veya R_7= NO_2, M=H_2*	50		
R_2 veya R_3 = t-bu, R_6 veya R_7 = NO_2, NH_2, SO_3Na, Cl , M= Zn, Cu* R_2 veya R_3 = t-bu , R_5 veya R_8 = NO_2, NH_2, SO_3Na, Cl , M= Zn, Cu* R_1, R_2, R_3, R_4 = t-bu, R_6 veya R_7 = NH_2, SO_3Na, Cl, M= Zn* etc.	51		
R_2 veya R_3 = $OCH_2C(CH_3)_3$, R_6 veya R_7 = t-bu, M= H_2* R_2 veya R_3 = $OCH_2C(CH_3)_3$, t-bu, R_6 veya R_7 =kondanse benzen, M= H_2* R_2 veya R_3 = t-bu, R_6 veya R_7 = kondanse benzen, M= H_2* R_2 veya R_3 = OCH_2OCH_3, R_6 veya R_7 = C=$C(CH_2)_5CH_3$, M= Zn*	62		
R_6 veya R_7 = t-bu, M = Zn*	47		



Şekil 2.20 Substitüe ftalonitriller ve ftalosiyaninler

3-7 arasındaki sistemlerinin alkoksi sübstitüe ftalosiyaninlerinin **3a-7a** ve **3c-7c** kolondan alınma sıralarında ilk fraksiyon **7a, c** bileşiklerini, ikinci fraksiyon **6a, c** ve **5a, c** izomerlerini son fraksiyon ise **3a, c** simetrik ftalosiyaninlerini içerir. Alkil sübstitüe NiPc'lerin **3b-7b** ve **3d- 7d** ve benzo grubu ile kondenzasyon yapmış NiPc' lerin alınma sırası ise bu sıranın tersinedir. İlk fraksiyon simetrik **3b, d** ftalosiyaninlerini ve **3f** naftaloftalosiyanini içerirken son fraksiyon **7b, d** ve **7f** bileşiklerini içerir.

Polimerlerin geliştirilmesinde kullanılan asimetrik ftalosiyaninlerin yüksek çözünürlük, uygun yapı (D_{2h}- simetrisi) ve halka sistemlerinde birbirine bağlanabilen uygun sübstitüentler içermesi gerekir. Stereospesifik özellikleri, yan reaksiyon kabiliyetlerinin zayıf olması ve yüksek verimleri nedeniyle polimerizasyon için Diels-Alder-reaksiyonları kullanılmıştır. Diheptilftalonitrilin **9,** enofilik 6,7-disiyano-1,2,3-substitue,4-tetrahidro-2,3-dimetilen-1,4-epoksi-naftalen **10** (Şekil 2.20) ile kondenzasyonu altı ürün **3g-8g** (Şekil 2.21) vermiştir. Bunlardan **6f** ve **7f** polimer hazırlamada uygundur. İki fonksiyonlu **6f** köprü oluşturucu birim ve tek fonksiyonlu **7f** ftalosiyanini ise terminal birimi olarak uygundur.



Şekil 2.21 Asimetrik ftalosiyaninlerin istatistiksel sentezi

2.3. Ftalosiyanin Analogları

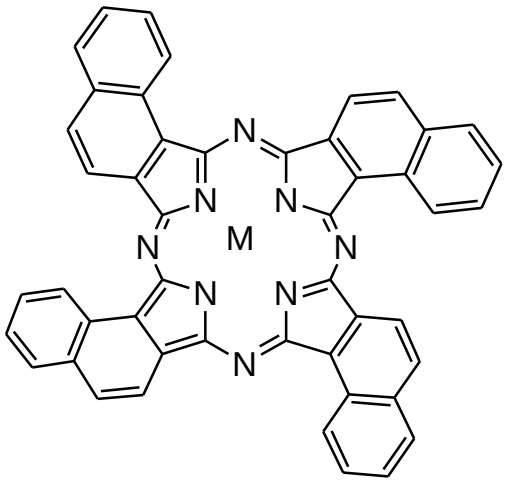
2.3.1. Naftalosiyaninler

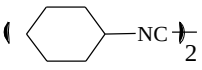
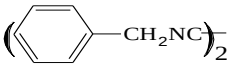
Tablo 2.22'de **11-18** numaraları ile gösterilmiş bileşiklere 1,2-naftalosiyaninler (1,2-Nc) denir. 1,2-disiyanonaftalen veya 1,2-naftalik anhidritten sentezlenirler. Bu bileşikler farklı pozisyonlardaki dört izomerin karışımı halinde elde edilir. Linstead 1,2-disiyanonaftalen'den 370 ^{0}C'te ve 80 dakikada MgNc kompleksini **11**, α ve β formlarının 2,5:1 oranında karışımı halinde elde edilmiştir. α formu koyu yeşil, eterde çözünebilir yapıdayken, β formu ise koyu yeşil ve çözünmeyen yapıdadır [65]. Bu bileşiğin α formu etil alkol, aseton, etil asetat ve kloroformda özellikle de eterde

çözünürdür. α veya β formunun konsantre sülfürik asit ile uygulanması sonucu kompleks **12**'nin α veya β formu oluşur. **12** bileşiğinin α formu kaynama noktası düşük çözücülerde çözünmez, fakat kaynayan anilinde çözünür. β formu kloronaftalenden kristallendirme yolu ile saflaştırılmıştır. 1,2-disiyanonaftalenin bakır tuzları ve çinko tozları ile 270-300 ^{0}C'de reaksiyonu ve sonra da kloronaftalenden kristallendirilmesi ile **13** ve **14** bileşikleri oluşur. Bu iki bileşik, **11** bileşiğinin metal değişimi reaksiyonu ile de elde edilebilir. 1,2-Nc'ler ısıya ve kimyasallara karşı Pc'lerden daha dayanıklıdır. Nitrik asit ve seryum(III)sülfat içinde yavaşça oksitlenirler. **15** kompleksinin sentetik prosedürü bulunamamıştır. Fakat **11**, **13**, **14** kompleksleriyle benzer olduğu düşünülmektedir [66].

1,2-naftalendinitril, pentakarbonildemir ile etilen glikol veya 1-kloronaftalen içinde azot atmosferinde 1 saat reaksiyona sokulmuş ve % 30 verimle 1,2-Nc'lerin demir kompleksi [Fe-1,2-Nc] sentezlenmiştir [67, 68]. Bu bileşiğin tersiyer- bütil-, siklohekzil-, benzil izosiyanid ile 50-60 ºC'de birkaç saat reaksiyona sokulmasıyla **16-18** bileşikleri oluşmuştur.

Tablo 2.2 1,2–Naftalosiyaninler (1,2-Nc)



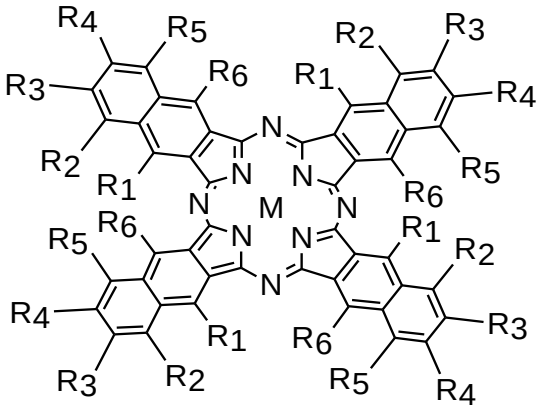
11 M = Mg
12 M = H_2
13 M = Cu
14 M = Zn
15 M = VO, AlCl, Ga
16 M = $Fe[(CH_3)_3C\text{-}NC\text{-}]_2$
17 M = 
18 M = 

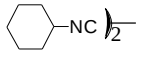
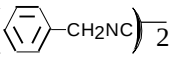
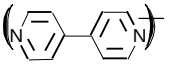
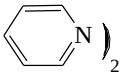
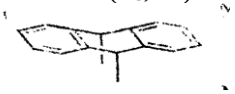
Saflaştırma işlemi silika-jel kolonunda kromatografi yoluyla yapılmıştır. **17** bileşiğinin izomerlerinden birinin x-ışını difraksiyonu dört naftalen biriminin bir TAP iskeletine saat yönünde bağlandığını göstermiştir [67].

1,2-Nc'lerin spektroskopik özelliklerini açıklayan veriler yetersizdir. **16-18** bileşikleri için ^{1}H-NMR spektrumları vardır [67]. Aromatik protonlara ait piklerin aromatik bölgede çıkması **16-18** bileşiklerindeki Fe'nin iki valensli, düşük spinli olduğunu gösterir.

Yurlova **13** bileşiğinin IR spektrumunu ve organik yarı iletken olarak incelemiş ve aktivasyon enerjisini 0.89 eV olarak bildirmiştir [69]. Bu değer CuPc (1.2 eV) ve Cu-1,2-Ac **56** (0.72 eV) için verilen değerlerin arasında bir değerdir. **16-18** için belirtilen Soret ve Q bantlarını pozisyonları FePc'ler ile karşılaştırılmıştır. **16-18** bileşiklerinin Soret bantları ~20-30 nm daha uzun dalga boylarına kaymış olmasına rağmen, Q bandı aşağı yukarı aynı bölgededir.

Tablo 2.3 2,3–Naftalosiyaninler (2,3-Nc)



19 M = H_2 $R_1 – R_6$ =H-
20 M = Mg
21 M = Zn
22 M = VO, Co, Ni
23 M = Cu, Pb, Pd
24 M = AlOH
25 M = GaOH
26 M = $SnCl_2$
27 M = $Mn(OCOCH_3)$
28 M = Fe
29 M = Fe[$(CH_3)_3$C-NC-]
30 M = 
31 M = 
32 M = 
33 M = 
34 M = H_2 R_3 = $(CH_3)_3$C- ve Rs =H-
35 M = VO
36 M = Zn
37 M = Cu
38 M = Co
39 M = Ni, Pb
40 M = $SnCl_2$
41 M = $Mn(OCOCH_3)$
42 M = VO veya Cu
R_3 = 1-Adamantil ve Rs =H-
43 M = H_2 (R_3, R_4)

44 M = Mg, VO, Co veya AlCl
45 M = H_2 R_1 = Ph ve Rs = H-
46 M = VO, Mn , Cu
47 M = VO veya Zn R_1 = $(CH_3)_3$C-Ph-
R_2 = $(CH_3)_3$C-
48 M = VO veya Cu R_3 =R_4 = Cl Rs= H
49 M = VO veya Cu R_3 =R_4 = Br
50 M = H_2 R_1 =R_6 = OR Rs = H
51 M = Cu
52 M = $Ge(OSi(C_2H_5)_3)_2$ R_1 =R6 = H
53 M = $Ge(OSi(n\text{-}C_4H_9)_3$
54 M = $Ge(OSi(n\text{-}C_6H_{13})_3$
55 M = $Ge(OSi(n\text{-}C_4H_9)_3)_2$

19-55 bileşikleri genel olarak naftalosiyaninler olarak adlandırılsa da 1,2-Nc'lerden ayırmak için 2,3-Nc'ler olarak adlandırılırlar (Tablo 2.3). En basit metalsiz 2,3-substitue-Nc **19**, 2,3-disiyano-naftalenin, amilalkol içinde sodyum izoamilatla kaynatılması ve sonraki aşamada iki sodyum atomunun iki proton ile değiştirilmesi sonucu elde edilmiştir .

Bu bileşik bir çok organik solventte çözünür. **20-28** bileşikleri nitril ve uygun metal tuzu veya tozu ile solventli veya solventsiz ortamda elde edilmiştir. Gerekirse katalizör olarak amonyum molibdat kullanılır [70]. Vogler **21** bileşiğinin sentezi için farklı bir metot önermiştir [71]. Bu metoda göre naftalen-2,3-dikarboksilik asitin, çinko tuzu ve aşırı üre ile 310 ^{o}C' de 40 dakika süreyle reaksiyona sokulmasıyla %18 verimle **21** bileşiği oluşur. Aynı zamanda Pentakarbonildemir ve 2,3-disiyanonaftalen etilen glikol içinde kaynatıldığında %20 verimle **28** bileşiğini verir [72]. Hanack **28** bileşiğini aşırı tersiyer-bütilizosiyanat, siklohekzilizosiyanat, benzilizosiyanat, 4,4'- bipiridil veya piridin ile reaksiyona sokarak **29-33** bileşiklerini sentezlemiştir [73]. Tersiyer-bütil içeren **34-41** bileşikleri ilk olarak %20- %60 verimle 1971 yılında sentezlenmiştir [74]. Başlangıç maddesi olarak kullanılan 6-tersiyer-bütil-2,3-disiyanonaftalen bileşiği 4-tersiyer-bütil-o-ksilenden 1,2-bis(dibromometil)-4-tersiyer-bütilbenzen üzerinden bilinen yolla sentezlenmiştir [75,76]. **19**, **34** bileşikleri nitril bileşiğinin sodyum izo-amilat ile izoamilalkol içinde ısıtılması ile elde edilirken **35-41** bileşikleri nitril bileşiğinin uygun metal tuzu veya tozu varlığında ve genellikle amonyum molibdat içeren bir solventle tepkimeye sokulması ile oluşur. Tersiyer-bütil grubu nedeniyle bu bileşikler birçok solventte çözünür ve kolon kromatografisi ile saflaştırılabilir. Manganez kompleksleri çoğu zaman **41** bileşiğinde olduğu gibi eksenel ligand içerir. Bu durumda manganez üç valenslidir. Gal'pern R_3 ve R_5 pozisyonlarında tersiyer-bütil grupları ve brom grupları içeren Nc'ler bildirmiştir [77]. Buna göre brom kompleksin çözeltideki kararlılığını arttırmaktadır. **42** bileşiğinin sentez yöntemi **34**, **35** ve **37** bileşikleri ile benzerdir [78].

Tetra-6,7-dibenzobarrelen-2,3-Nc'ler **43, 44** hakkındaki bilgiler 1987 yılına dayanmaktadır [79]. Başlangıç maddesi olarak 6,7-dibenzobarrelen-2,3-naftalendikarbonitril kullanılabilir. Fakat başlangıç maddesi olarak 2,3-dimetiltripsen kullanılması en iyi metottur.

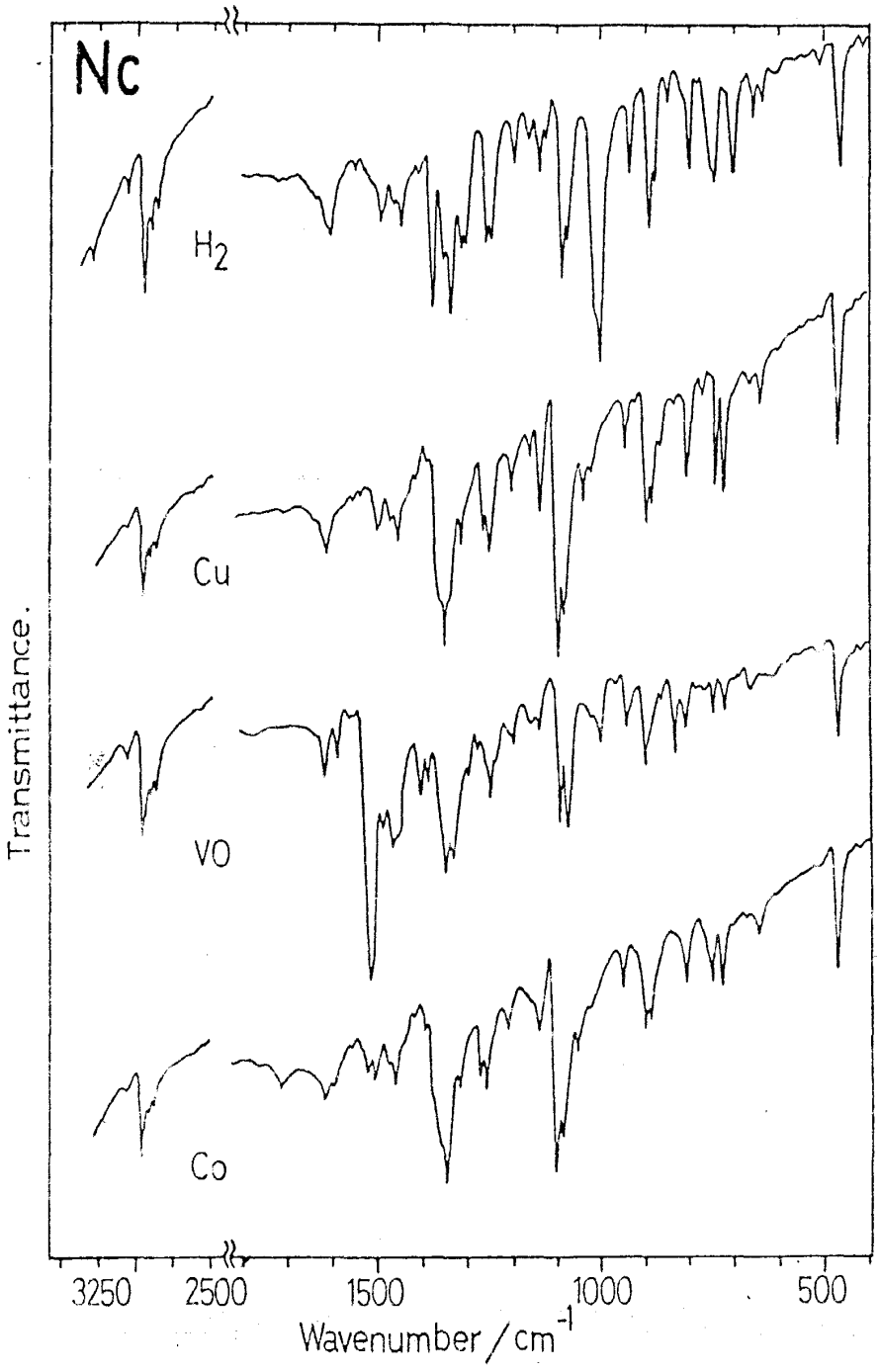
2,3-dimetiltripsen bileşiğinden tetrabrom türevinin sentezlenmesi ve sonraki aşamada fumaronitril ile reaksiyona sokulmasıyla %76 verimle dinitril bileşiği oluşur.

Metalli kompleks **44** ise nitril bileşiğinin metal tuzları ile üre, sodyum sülfat ve katalitik miktardaki amonyum molibdat varlığında 1-bromonaftalen içinde ısıtılmasıyla %10-50 verimle elde edilmiştir. Metalsiz kompleks **43**, magnezyum kompleksinin asit ile uygulanması ile elde edilir. Sübstitüent olarak fenil grubu içeren Nc'lerde **45-47** başlangıç maddesi olarak 1-fenil-2,3-naftalen-dikarboksilik anhidrit kullanılmıştır. Bu bileşik fenilpropiolik asidin asetik anhidrit içinde ısıtılmasıyla kolayca elde edilmiştir [80,81]. Diğer başlangıç maddesi olan 1-fenil-2,3-naftalendikarbonitril bileşiği anhidritin imide çevrilmesi ve dehidrasyonu ile elde edimiştir. **46** bileşiği, anhidritin aşırı üre ve solvent varlığında metal tuzları ile tepkimesinden veya nitril bileşiğinin metal tuzları ile tepkimesinden %30-70 verimle elde edilir. Metalsiz **45** bileşiği çinko kompleksinin asitle metalsizleştirilmesi reaksiyonuyla hazırlanmıştır. **45** bileşiğinin çözünürlüğü tersiyer-bütil içeren Nc'lerin **35-41** çözünürlüğünden daha yüksektir. **47** bileşiğinin çözünürlüğü ise **45** bileşiğinin çözünürlüğünden ~100 kat fazladır. Halojen atom içeren **48** ve **49** bileşikleri, halojenlenmiş 2,3-disiyanonaftalenin metal tuzları, amonyum molibdat ve solvent olarak 1-kloronaftalen varlığında tepkimeye sokulmasıyla %30-50 verimle elde edilir [82,83]. Bunun yanında CuNc'nin, tiyonil klorür ile katalizör olarak alüminyum klorür varlığında klorlanması sonucu Heptadekaklorinli CuNc elde edilmiştir. Son dönemlerde okta (n-alkoksi) Nc'ler **50, 51** üzerine çalışmalar yapılmıştır [84]. R gubu olarak etil, propil, bütil, pentil ve oktil zincirleri kullanılmış alkoksi grubu içeren Pc'ler bulunmaktadır [84,85]. Başlangıç maddesi olan 1,4-dialkoksi-2,3-disiyanonaftalen bileşikleri 2,3-disiyanonaftalen-1,4-diol ve alkil iyodürden potasyum karbonat varlığında %40-80 verimle sentezlenmiştir. Metalsiz kompleks **50** ise pentanol içinde lityum metali veya tetrahidrofuran içinde bütil-lityum kullanılarak %10-30 verimle sentezlenmiştir. **52-55** kompleksleri ise kovalent bağlı ve hacimli trialkil-siloksi grupları nedeniyle karakteristik özellik gösterir [86,87]. Başlangıçta 1,3-diiminobenz(*f*)izoindolin bileşiği tri-n-bütilamin ve tetrahidronaftalen karışımında, germanyum veya silikon tetraklorür ile reaksiyona sokulur. Reaksiyon sonunda eksenel ligand olarak iki klorür grubu içeren Nc'ler elde edilir. Bu bileşiklerin hidrolizi ile iki hidroksil grubu içeren Nc'ler sentezlenmiş olur.

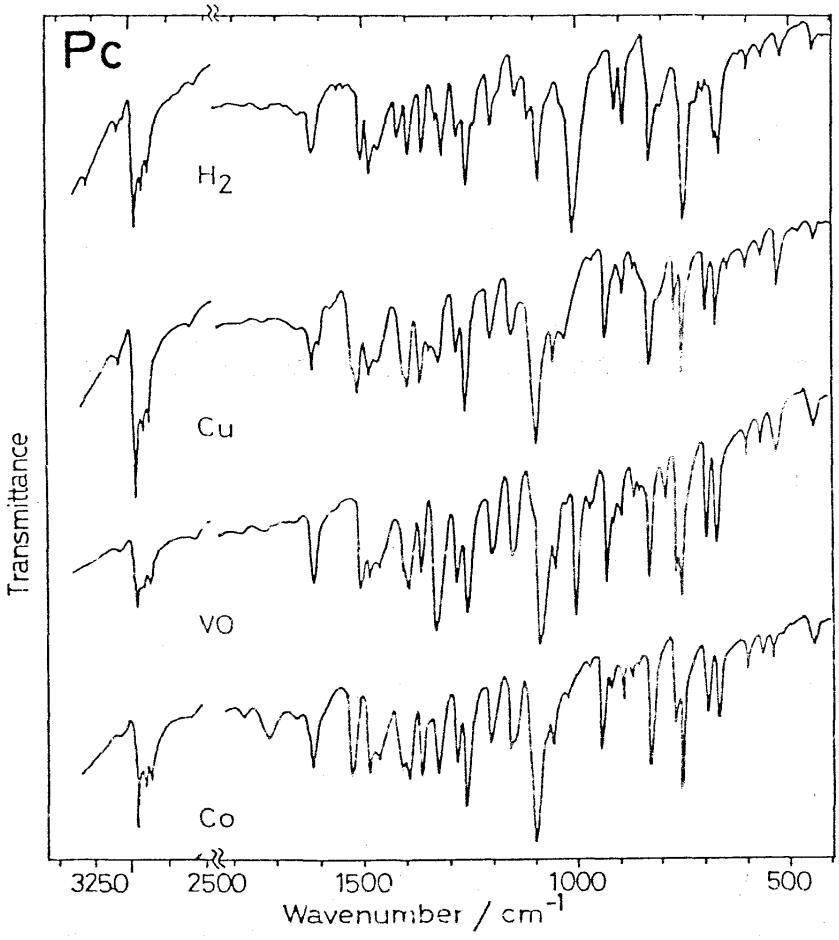
Bu bileşikler tri-n-bütilamin gibi bir baz varlığında trialkil-klorasilana karşı duyarlıdır.

Çinko-Nc **21** kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu döteryumlu DMSO içinde belirlenmiştir [69]. 1, 4, 5, 8 ve 6, 7 protonları 7.17 ppm noktasında singlet, 6.14 ppm noktasında kuartet, 5,38 ppm noktasında kuartet olarak belirmiştir. **54** bileşiğinin $CDCl_3$ içindeki spektrumu bildirilmiştir [87]. Spektrumda 1, 4, 5, 8 ve 6, 7 protonları ~9.96, 8.54, ve 7.77 ppm'de görülmüştür. Alkil grup protonları Nc halkasının etkisiyle ~-2.5 ve 0.5 ppm arasında görülmüştür. Buna göre aromatik protonların pozisyonu merkez metalin türüne göre kayma gösterir. **34** bileşiğinin döteryumlu pridin içinde 500 MHz deki ^{1}H NMR spektrumu elde edilmiştir. 1,4 protonları, tersiyer bütil grubunun protonları ve NH protonları ~8.87, 1.78 ve -1.64 ppm de tespit edilmiştir. NH protonlarının pozisyonları karşılaştırıldığında tersiyer bütil TAP (-2.47), Pc(-2.17) ve Nc için π sistemlerinin genişliği arttırıldığında halka akım etkisinin azaldığı ortaya çıkmıştır.

13 bileşiğinin IR spektrumu ve bazı MtNc bileşiklerinin spektrumları rapor edilmiş fakat çok iyi açıklanamamıştır [69,89]. Bunun üzerine birkaç tersiyer-bütil Nc'nin IR spektrumları çekilmiştir (Şekil 2.22). Bunların tetraazoporfirinlere (TAP) ve Pc'lere (Şekil 2.23) ait olanlardan daha kolay anlaşılır olduğu görülmüştür. Tersiyer-bütil grubuna ait olan hariç MtNc için karakteristik bantlar 470-472, 724-725, 742-749, 808-812, 888-901, 946-947, 1082-1088, 1100-1104, 1142-1144 ve 1343-1359 cm^{-1} aralıklarında gözlenmiştir. Bunlardan 888-901 cm^{-1} aralığındaki bantlar dublet, 1343-1359 cm^{-1} aralığındaki bantlar multiplettir. 1082-1088, 1100-1104 ve 1343-1359 cm^{-1} aralığındaki bantlar şiddetlidir. 470-472 cm^{-1} arasındaki bantlar naftalen yapısına ait olabilir [90]. **54** bileşiğinin KBr veya talyum substratları ile IR spektrumları çekilmiştir [91]. 800-1050 cm^{-1} arasında Si-C gerilmesi, CH_3 salınması, Si-O gerilmesine ait üç pik, 700-800 cm^{-1} arasında C-H eğilmesine ait iki pik belirlenmiştir.



Şekil 2.22 Tetra-tersiyer-bütil Nc'lerin **34,35, 37, 38** KBr'de IR spektrumu



Şekil 2.23 Tetra-tersiyer-bütil Pc'lerin KBr 'de IR spektrumu

2,3-Nc'lerin absorbsiyon spektrumları ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır [70-74, 77-79, 80, 82-84, 86, 87, 91-99]. Q bant absorbsiyonu benzer Pc'lerinkinden 80-100 nm uzun dalga boyuna kaymıştır. Bu değer 750-840 nm arasındadır. Bu durum Nc'lerin daha büyük aromatik sistemlerinden kaynaklanmaktadır. Poli-substitüe Nc'lerin Q bandı 800 nm'den uzun dalgaboylarına kayarken, periferal sübstitüente sahip olmayan MtNc'lerin Q bandı ise 800 nm'den kısa dalga boylarına uzanır. **46**, **50** ve **51** bileşiklerinin çoğunun Q bandı 800 nm'den uzun dalga boylarında görülür. Bu noktada özellikle alkoksi, amino veya açilamido gruplarının etkisi dikkat çekicidir [82,84]. Mesela bir tetraamino-sübstitüe bileşiği olan VONc'nin kinolinde Q bandı 870 nm'de görülür [82]. Bu dalgaboyu Nc'ler için olağandışı uzun bir dalga boyudur. Bunun yanında elde edilen veriler; MtNc'lerin Q bandı absorbsiyon katsayısının, benzer sübstitüentli Nc serisine göre büyük olduğunu göstermiştir. Pc'lerden Nc'lere gidildikçe Q bandının daha uzun dalga boylarına kayması soret bandının da daha uzun dalda boylarına yayılmasına sebep olur. Bunun bir örneği ZnNc bileşiğinde **21**, görülmüştür [90]. Bantlardan en az iki tanesi 332 nm'de

bulunan Soret bandından uzun dalgaboylarında görülmüştür. Metalsiz Nc'ler spektrumlarında dört Q bandı vermez ve bu özellikleriyle metalsiz TAP ile Pc'lerden ayrılırlar (Şekil 2.24). Nc filmlerinin de absorbsiyon spektrumları birkaç çalışmayla incelenmiştir [86,89,97]. Bunlarda Q bandı çözücü ile çekilenlerle karşılaştırıldığında 50-70 nm kadar uzun dalga boyuna kaymıştır.

1,2 ve 2,3-Nc'lerin moleküler orbital hesaplamaları valans etkili Hamiltonian kuantum tekniği ile yapılmıştır [99]. Deneysel verilere göre, 2,3-H_2Nc'lerde HOMO-LUMO enerji aralığı (1.64 eV; 757 nm) 1,2-H_2Nc'lerde olduğundan (1.84 eV; 675 nm) daha küçüktür.

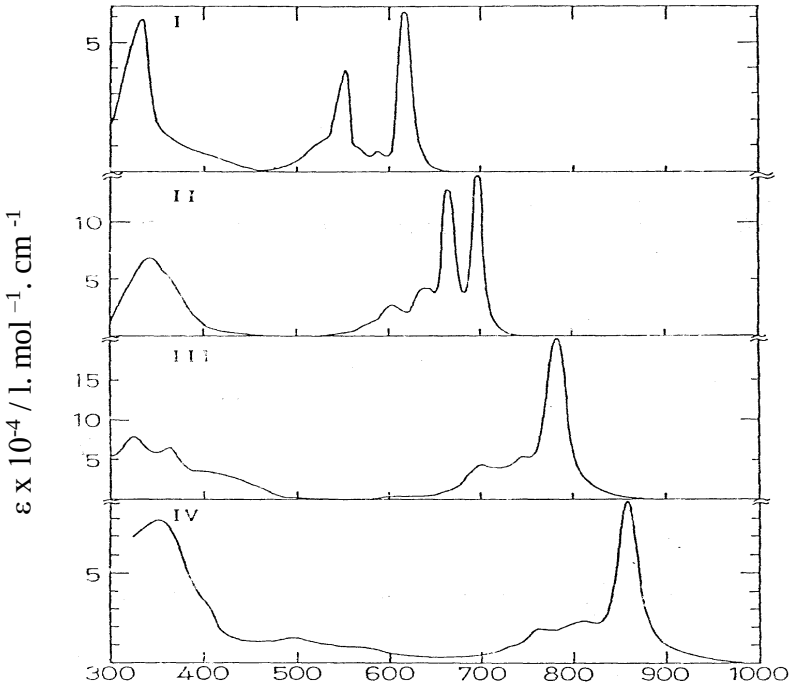
Triflorasetikasit veya sülfürik asit gibi kuvvetli bir asit içerisinde veya alüminyum klorür veya bromür gibi Lewis asitlerinin varlığında, Q bantları daha uzun dalgaboylarına kayar [83,93,99]. Bu kayma miktarının en uç değeri 480 nm olarak bulunmuştur [83]. Pc'lere paralel olarak bu kaymanın sebebinin mezo-azotlara protonların, alüminyum klorür veya bromürün katılması olduğu düşünülmektedir [100,101].

Şekil 2.25 Tetra-tersiyer-bütillenmiş, metalsiz TAP, ftalosiyanin, naftalosiyanin ve antrasiyanin bileşiklerinin piridin içindeki MCD spektrumlarını göstermektedir.

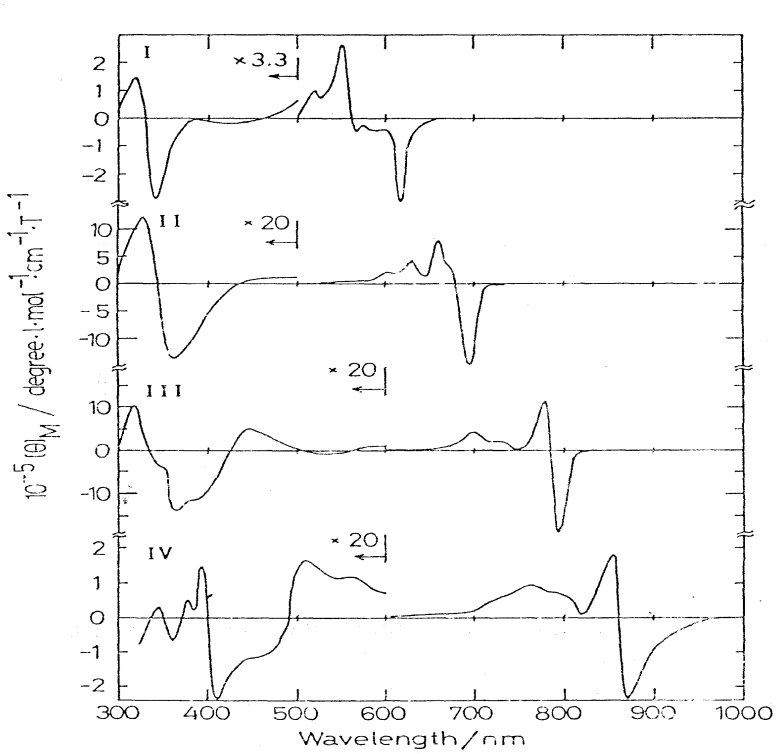
Nc'lerin luminesans özellikleri üzerine yapılmış birkaç çalışma vardır [84,87,96,98,102]. Tera-tersiyer-bütil AlNc 770 ve 1000 nm arasında floresans bantları gösterir. Bu değerler DMSO içinde $\varphi F = 0.18$ ve $\tau = 2.7$ ns için [95] veya toluende $\tau = 2.7$ ns için [94] belirlenmiştir. ΦF ve τ değerleri tersiyer-bütil AlPc için olan değerlerden daha küçüktür [95].

H_2-, Pb- ve VONc'lerin oda sıcaklığındaki elektrik dirençleri bir çizelge ile gösterilmiştir [89]. Yarı iletken özelliği gösterirler. Nc'lerin elektrik iletkenliği Pc'lerden daha fazladır.

Alüminyum(III) ve çinko sülfolanmış Nc'lerin bazı fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri, kanser tedavisindeki uygulamaları üzerine incelemeler yapılmıştır [103]. Tri- ve di-sülfolanmış Nc'ler üzerine sudaki çözünürlükleri nedeniyle incelemeler yapılmıştır.



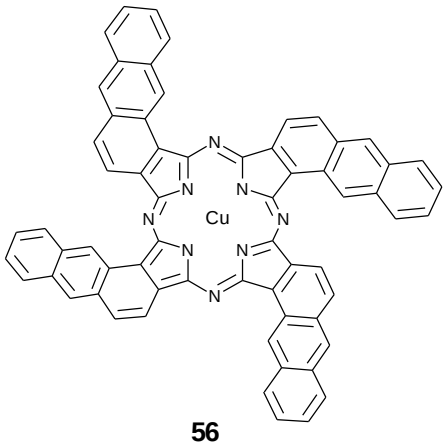
Şekil 2.24 Tetra-tersiyer-bütillenmiş, metalsiz (I) TAP, (II) ftalosiyanin, (III) naftalosiyanin **34** ve (IV) antrasiyanin **62** bileşiklerinin piridin içindeki absorbsiyon spektrumları.



Şekil 2.25 Tetra-tersiyer-bütillenmiş, metalsiz (I) TAP, (II) ftalosiyanin, (III) naftalosiyanin **34** ve (IV) antrasiyanin **62** bileşiklerinin piridin içindeki MCD spektrumları.

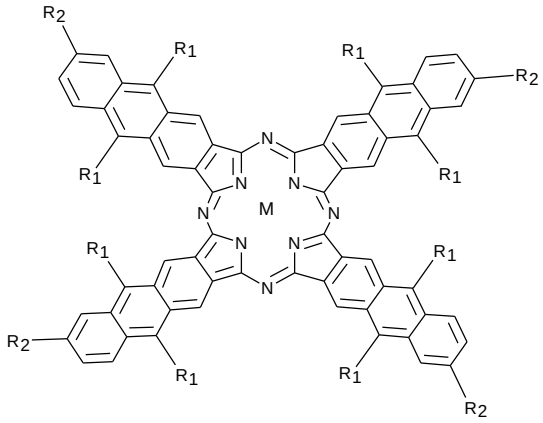
2.3.2.Antrasiyaninler

56 bileşiği bilinen tek 1,2-antrasiyanindir (1,2-Ac) (Şekil 2.26) [69]. IR absorbsiyonları 730, 830, 890, 950, 1230, 1330, 1410, 1610, ve 1670 cm-1 bölgelerinde belirlenmiştir. Metalli 2,3-Ac'lerin çoğu 1986'da bulunmuştur [92] (Şekil 2.27). Bu bileşikler antrasen-2,3-dikarboksilik asit veya anhidritinin, metal tuzları, amonyum molibdat, aşırı üre varlığında genellikle 1-kloronaftalen içinde 230-260 ºC'de birkaç saat ısıtılmasıyla yüksek verimle (%40-84) elde edilmiştir. Benzer olarak **58** bileşiği 9,10-dibromantrasen-2,3-dikarboksilik anhidrit kullanılarak %43-86 verimle elde edilmiştir [92]. Oktafenilli **59-61** bileşikleri 1971 yılında ilk Ac'ler olarak bildirilmiştir [104]. Bu bileşik nitril metoduyla 9,10-difenil-2,3-disiyanoantrasen kullanılarak hazırlanmıştır. Bu başlangıç materyali disiyanoetilenin 9,10-difenilantrasene Diels-Alder katılmasıyla %82 verimle elde edilmiştir [105].



56

Şekil 2.26 1,2-Antrasiyanin



57 R_1=R_2=H- M= VO, Cu veya AlCl

58 R_1=Br-, R_2=H- M= VO, Cu, AlCl

59 R_1=Ph-, R_2=H- M= VO

60 M=Cu

61 M=AlCl

62 R_1 H-, R_2=$(CH_3)_3$C- M= H_2

63 M= Co

Şekil 2.27 Metalli 2,3-Antrasiyanin türevleri

Bunun yanında okta-tersiyer-bütil vanadyum ve bakır türevleri 9,10-(p-tersiyer-bütil-fenil)-2,3-disiyanoantrasenin, vanadyum triklorür veya bakır asetat, üre ve katalitik miktarda amonyum molibdat ile 250-275 ^{o}C'de 1 saat reaksiyona sokulmasıyla elde edilmiştir [106].

H_2Ac **62** bileşiği, yakın zamanda isoindolin metodu ile koyu kahve renkli bir katı olarak %12 verimle elde edilmiştir [107]. Bunun için önce 6-tersiyer-bütil-2.3-disiyanoantrasen amonyak gazıyla sodyum metoksit varlığında reaksiyona sokulmuş daha sonra da N,N-dimetilaminoetanol içinde 5 saat geri soğutucu altında kaynatılmış ve kromatografi ile saflaştırılmıştır. Bu H_2Ac bileşiği kararsızdır, çözücü içinde birkaç saatte ve hatta katı halde bile birkaç günde bozunur.

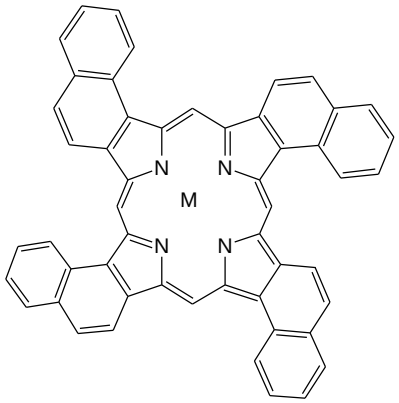
Kobalt kompleksi **63**, 6-tersiyer-bütil-disiyanoantrasenin ve kobalt klorürün etilen glikol içinde 5 saat reaksiyona sokulmasıyla koyu kahve renkli toz şeklinde elde edilmiştir.

Ac'lerin NMR ve IR verileri tespit edilmemiştir. 2,3-Ac'lerin Q-band absorbsiyonu 830-935 nm arasında belirtilmiştir [83, 92, 93, 104] ve metalsiz **62** bileşiği tersiyer-bütil H_2Nc **34**, bileşiğinde olduğu gibi D_{2h}- absorbsiyonu (Şekil 2.24) ve MCD (Şekil 2.25) spektrumu göstermemiştir. Sülfürik asitte çözünme ile veya alüminyum tribromür gibi bir Lewis asidi varlığında, mezo azotlarının protonlanması veya koordinasyonu ile Q bandı 310-370 nm'ye kadar kayar. Kayma miktarı Pc'lerde olduğundan büyük fakat Nc'lerde olduğundan küçüktür [83].

61 bileşiğinin floresans verileri toplanmıştır [95]. DMSO içinde, floresans spektrumu 900 ve 1200 nm arasında $\Phi F<0.1$ ve $\tau=1.0$ ns olarak bulunmuştur.

2.3.3. Tetranaftaloporfirinler

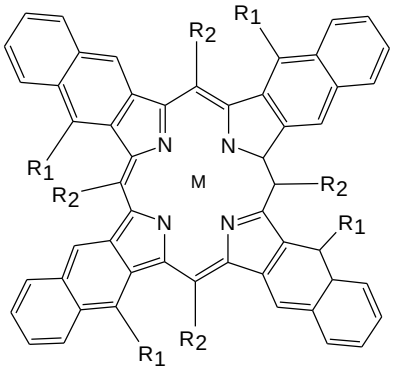
64 ve **65** ile gösterilen bileşiklere tetra-1,2-naftaloporfirinler (1,2-TNP) denmektedir (Şekil 2.28) . Zn-1,2-TNP **64**, potasyum 1,2-naftalendikarboksimid, sodyum asetat ve çinko asetat karışımının 390-400 ^{o}C'de ısıtılmasıyla %25 verimle elde edilmiştir. **64** bileşiğinin HCl gazı ile DMF içinde muamele edilmesiyle **65** bileşiği %25 verimle elde edilmiştir [108]. Naftalosiyaninlerde bahsedildiği gibi bu bileşiklerin π-konjuge sistemleri radyal olarak genişlediğinde absorbsiyon spektrumları (özellikle pozisyonlar) değişmektedir.



64 M = Zn

65 M = H_2

Şekil 2.28 Tetra-1,2-naftaloporfirinler



66	R_1=R_2=H-	M= Zn
67		M= H_2
68		M= Fe(Py)$_2$
69		M=Co(II)
70		M=Co(III)Cl
71		M= Co(III)CN
72	R_1=Ph-, R_2=H-	M= Zn
73	R_1=H-, R_2=Ph-	M= Zn
74		M= H_2

Şekil 2.29 Tetra-2,3-naftaloporfirinler

Zn-2,3-TNP **66** bileşiğinin orijinal üretimi, 3-(karboksimetil)-5,6-benzoftaloimidin ve çinko asetatın 340-360 ^oC'de reaksiyona sokulmasıyla elde edilir, daha sonra ise iki metot daha denenmiştir [108, 109]. Ftalimidin bileşiği, 1-nitroso-2-anthrol'den iki kademeli reaksiyonla %60 verimle elde edilmiştir (Şekil 2.29).

66 bileşiğinin kloroform-derişik hidroklorik asit karışımında veya triflorometan-sulfonik asitte inert atmosferde oda sıcaklığında 15 dakika metalsizleştirilmesi ile **67** bileşiği %80 verimle oluşur [108,110]. 1-(2,3-dihidro-1hidroksi-3-oxo-(1H)-benz[f]izoindol) asetikasit dihidratın taze hazırlanmış demir(II) asetat içinde 350^oC'de azot altında reaksiyonu ve ürünün piridinle ekstraksiyonu ile **68** bileşiği %3 verimle elde edilir [110]. 170^oC'de 3 saat vakum ile piridin uzaklaştırılır.

67 bileşiğine piridin içinde kobalt eklenmesi daha sonra da ürünün asitle muamelesi sonucu **69** bileşiği %33 verimle elde edilir. **69** bileşiğinin tiyonil klorür ile nitrobenzen içinde veya potasyum siyanür ile etanol içinde yükseltgenmesi sonucu %78 verimle **70** bileşiği veya %85 verimle **71** bileşiği oluşur [110].

Tetrafenil bileşiği **72**, 1-fenil-2,3-naftalendikarboximid, sodyum asetat ve çinko asetatın 350-360^{o}C'de 1-2 saat reaksiyonu ile elde edilir.

2,3-naftalendikarboksimidin veya potasyum tuzunun, fenil asetik asit ve çinko asetat ile benzer reaksiyonuyla %25 verimle **73** bileşiği oluşur. **73** bileşiğinin hidrojen gazı ile kloroform içinde metalsizleştirilmesi reaksiyonu ile %73 verimle **74** bileşiği oluşur [108].

68 bileşiğinin NMR verileri toplanmıştır [110]. Naftalen halkasındaki üç farklı proton piridin içinde 7.84, 8.68 ve 10,16 ppm'de görülmüştür. Dört mezo-proton sinyalleri 11.42 ppm'de görülmüştür.

68-71 bileşiklerinin IR verileri üzerine bir çalışma yapılmıştır [110].

73 ve **74** bileşiklerinin elektronik spektrumları incelenmiştir [108]. İlgili TBP bileşikleriyle karşılaştırıldıklarında Q bantları yoğunlaşmış ve 50-60 nm uzun dalga boylarına kaymıştır. Soret bantları ise 35-45 nm kayma göstermiştir.

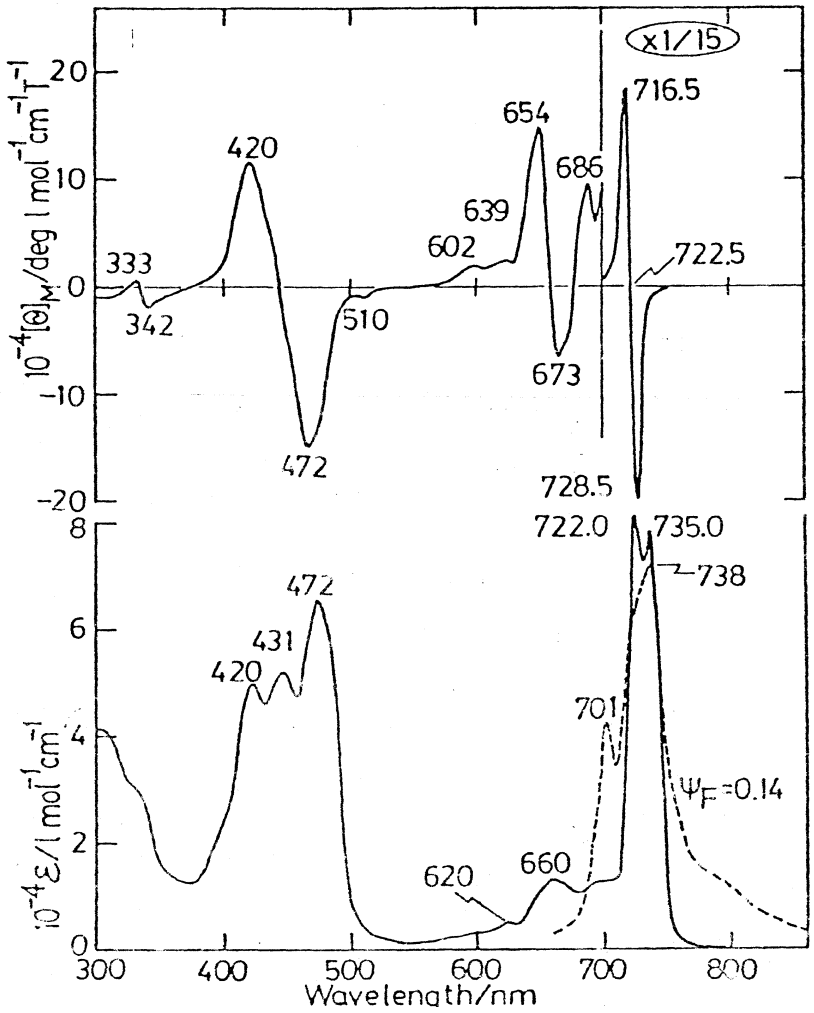
68 bileşiğinin piridin içinde Q ve Soret bantları 684 ve 421 nm'de **69** bileşiğininde ise 689 ve 425 nm'de belirmiştir [110].

Şekil 2.30 **72** bileşiğinin metalsiz türevinin absorbsiyon ve MCD spektrumunu göstermektedir. Bu türler dahil olmak üzere Qx ve Qy bantları metalsiz TNP'lerde (ca. 200-400 cm^{-1}), metalsiz TBP'lerde (ca. 900-1300 cm^{-1}) veya genel olarak porfirinlerde olduğundan (2000-3000 cm^{-1}) daha az keskinlik gösterir. Bu durum Şekil 2.24 ve 2.25' de metalsiz TAP bileşikleri için gösterilmiştir.

Polikristal **69** bileşiği g = 2.42 ve 1.99 olmak üzere iki ESR sinyali vermiştir [110]. Bu değerler düşük spinli kare-düzlemsel düzendeki kobalt porfirinler ve Pc'ler için karakteristiktir. Benzer olarak polikristal **70** bileşiği g = 2.00, 2.47 ve 2.0028 noktalarında sinyal vermiş ve **71** bileşiği ise yalnızca g = 2,0031 noktasında sinyal vermiştir.

56-61 bileşiklerinin ve bazı oksitlenmiş bileşiklerinin iletkenliği MPc bileşikleriyle birlikte bir çizelgeyle belirtilmiştir [110]. **67** bileşiği için verilen değer H_2Pc için verilenden daha büyüktür. Bu π-konjuge sisteminin iletkenliği arttırdığını gösterir. Eksenel ligandların olmaması durumunda kobalt kompleksinin iletkenliği demir ve çinko bileşiklerinden büyüktür.

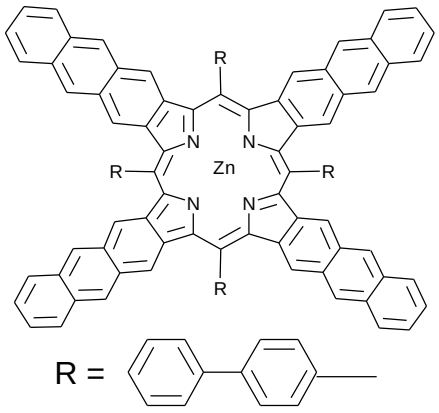
Kobalt(III) kompleksleri ise kobalt(II) komplekslerine nazaran daha büyük değerlere sahiptir. Burada özellikle **70** bileşiği için verilen $9x10^{-2}$ S/cm değeri dikkat çeker.



Şekil 2.30 62 bileşiğinin metalsizleştirilmiş türevinin toluen içinde MCD absorbsiyon ve floresans spektrumu.

2.3.4. Tetraantraporfirinler

Çinko tetraantraporfirin (ZnTAntP) **75** bileşiği kaydedilmiş tek TantP bileşiğidir (Şekil 2.31). 2,3-antrasendikarboksimid, sodyum p-bifenil asetat ve çinko asetatın 350-360 ºC de ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Q ve Soret bantları dioxan içinde 772 ve 465 nm'de belirlenmiştir. Mezo-tetrafenil ZnTNP **73** bileşiğinin spektrumu ile karşılaştırıldığında, bu piklerin 75-30 nm kadar uzun dalga boyuna kaydığı görülür. Yapılan hesaplamalar, MtTAntP bileşiklerinin Q bandının 800 nm civarında bekleneceğini göstermiştir [111]



75

Şekil 2.31 Çinko Tetraantraporfirin

2.4. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Ftalosiyaninler, tetrapirol bileşiklerinin ana türevlerinden biridir. Sahip oldukları özellikler nedeniyle ftalosiyaninler özellikle malzeme biliminde ve tıpta geniş uygulama alanlarına sahiptir. Bu bileşikler fonksiyonel boyar maddeler olarak, katalizör olarak, foto dinamik tedavi ve tümör tedavisinde fotohissedici olarak, optik okuyucu ve yazıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmakta ayrıca havada bulunan istenmeyen kokuları uzaklaştırıcı filtrelerde, korozyon önleyicilerde, katı yağlayıcılarda, sıvı kristal göstergelerde non-lineer optik malzemelerde de kullanılmaktadırlar.

Ftalosiyaninlerin önemli özelliklerinden biri, yapısındaki dört benzen halkası üzerinde elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonları oluşturabilmeleridir. Molekülün etrafındaki 16 pozisyonun hepsi aynı derecede sübstitüsyona müsaittir. Pc'ler

bağlanan bu grupların elektron çekici ve verici özelliklerine göre farklı fiziksel ve kimyasal nitelikler gösterirler.

Bu çalışmada, ftalosiyanin çekirdeğine 8-hidroksikinolin sübstitüentleri bağlanmış metalsiz, kobalt, bakır ftalosiyanin türevlerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle önce 8-hidroksikinolinin, ftalonitril ile potasyum karbonat varlığındaki reaksiyonuyla 4–[8-kinolinoksi] ftalonitril sentezlenir. Bu bileşik metalsiz Pc ve diğer metal türevlerinin sentezlenmesinde kullanılan başlangıç bileşiğidir.

Bu çalışmada Co ve Cu tuzları kullanılarak önce metalsiz ftalosiyanin daha sonra da metal kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapısı IR, UV ve elementel analiz yöntemleri ile incelenecek ve yapıları aydınlatılacaktır.

3. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

3.1. Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometre	: Ati-Unicam Mattson 1000 FTIR
Ultraviyole-visible Spektrometre	: Ati-Unicam UV/Vis Spectrometer UV2
NMR Spektrometresi	: Bruker – Spectrospin 250 MHz
Element Analiz	: Carlo-Erba 1106

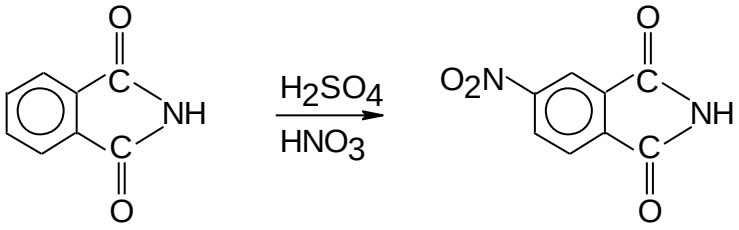
3.2. Kullanılan Maddeler

Potasyum karbonat, kloroform, etil alkol, aseton, bakır klorür, kobalt klorür, hekzanol, DBU, DMSO, Tetrahidrofuran (THF), amonyak, DKM, sülfürik asit, dumanlı nitrat asidi, ftalimid, tiyonil klorür, sodyum bikarbonat, Merck, Fluka ve Aldrich firmalarına ait saf çözücü ve kimyasal maddelerdir.

4. DENEYSEL KISIM

4.1. 4-Nitro Ftalimid'in Sentezi

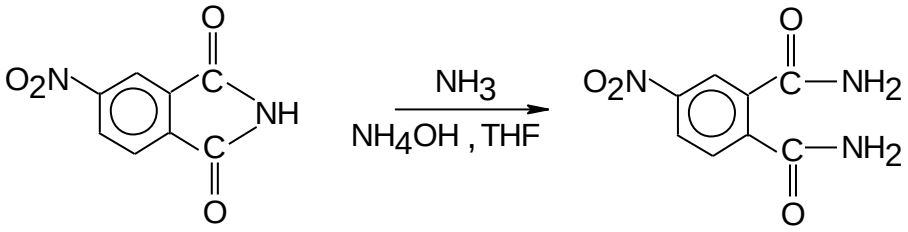
200 ml sülfat asidi 50 ml dumanlı nitrat asidi karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (0.272 mol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15 ^{o}C'yi geçmeyecek şekilde 1-1.5 saat içinde katılır ve karıştırılır. Yarım saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35^{o}C'ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat süresince de bu sıcaklıkta karıştırılıp karışım 0 ^{o}C'ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkli 4-nitroftalimid çöker, süzülür, çözelti asitliği gidip nötralleşene kadar saf suyla yıkanır ve yaklaşık 850-900 ml etil alkolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkolle yıkanır ve vakum etüvünde 80-90^{o}C'de kurutulur (Şekil 4.1). $C_8H_4N_2O_4$ verim: 36.5 g. (%70) E.N. 195^{o}C



Şekil 4.1 4-Nitro ftalimid'in sentezi

4.2. 4-Nitro Ftalamid'in Sentezi

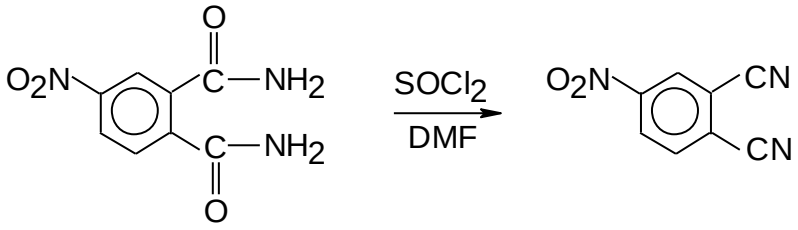
30 g 4-nitro ftalimid 168 ml %32'lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır, süzülür, soğuk saf su ile yıkanır, daha sonra da THF ile yıkanır. Reaksiyon süresince ftalimidin rengi sarı iken amid oluştukça beyazlaşır (Şekil 4.2). Buradan da reaksiyonun gerçekleştiği anlaşılır. $C_8H_7N_3O_4$ verim: 24 g (%73) EN.197^{o}C



Şekil 4.2 4-Nitro ftalamid'in Sentezi

4.3. 4-Nitro Ftalonitril'in Sentezi

70 ml kuru dimetil formamid üç boyunlu bir balonda azot gazı verilerek buz banyosunda 0 ^oC ye soğutulur ve 7.3 ml tiyonil klorür iç sıcaklık 5 ^oC yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir ve azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür borusu takılır. Bu sırada renk sararır. Daha sonra 10 g (0.048 mol) 4-nitroftalamid porsiyonlar halinde 0-5 ^oC arasındaki bu karışıma katılır. Buz banyosunda karıştırmaya 1 saat daha devam edilir. Karışım 2 saatte oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500 g buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün filtreden süzülür, önce suyla, sonra 250 ml %5'lik sodyum bikarbonat çözeltisiyle ve son olarak yine suyla yıkanır ve 110-120 ^oC'deki vakum etüvde kurutulur (Şekil 4.3). $C_8H_3N_3O_2$ verim: 7.4 g (%90) E.N. 141 ^oC



Şekil 4.3 4-Nitro ftalonitril'in sentezi

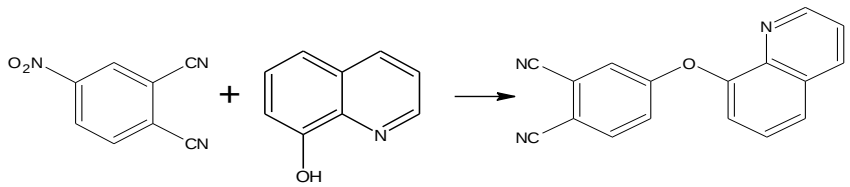
4.4. 4–[8-kinolinoksi] ftalonitril sentezi 1

50 ml'lik üç boyunlu bir balona azot ortamında 15 ml susuz DMSO ilave edilerek 15 dakika karıştırılır. Daha sonra ortama, azot gazı altında 1.4 g (9.64 x 10^{-3} mol) 8-hidroksikinolin ve 1,73 g (1 x10^{-2} mol) 4-nitroftalonitril ilave edilir. Karışımın rengi açık turuncu bir renk alır. Bu ilave işleminden 10 dakika sonra ortama susuz K_2CO_3 ilavesine başlanır. K_2CO_3 eklendikçe reaksiyonun rengi koyulaşır. Toplam 2 g

K_2CO_3 porsiyonlar halinde 2 saat içersinde balona ilave edilir. Bu işlem sonunda karışım kahve rengine döner. K_2CO_3 ilavesinden sonra belli sürelerde reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilir. 26 saat sonra açık yeşil bir renk alan reaksiyonda bütün başlangıç maddelerin reaksiyona girdiği tespit edildikten sonra reaksiyon durdurulmuştur. Bundan sonra karışım 500 ml buzlu suya dökülerek çöktürülür. Elde edilen ürün, bol su ile yıkandıktan sonra vakum etüvde 1 gece kurutulur. Kurutma işleminden sonra etil alkol-su karışımından kristallendirilerek süzülür. Elde edilen açık sarı renkli saf ürün yine su ile yıkandıktan sonra vakum etüvde kurutulur. Ürün $CHCl_3$, DMSO ve asetonda çözünürdür (Şekil 4.4). Bileşiğe ait elementel analiz sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir. IR ve NMR spektrumları ise ektedir (Şekil A.1- A.2). $C_{17}H_9N_3O$ verim: 2,161g (%79,9). Erime Noktası: 197 ^oC

Tablo 4.1. 4–[8-kinolinoksi] ftalonitril bileşiğinin elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	75.27	3.34	15.49
Pratik	75.48	3.61	15.20



Şekil 4.4. 4–[8-kinolinoksi] ftalonitril eldesi

4.5. Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc) Eldesi 2

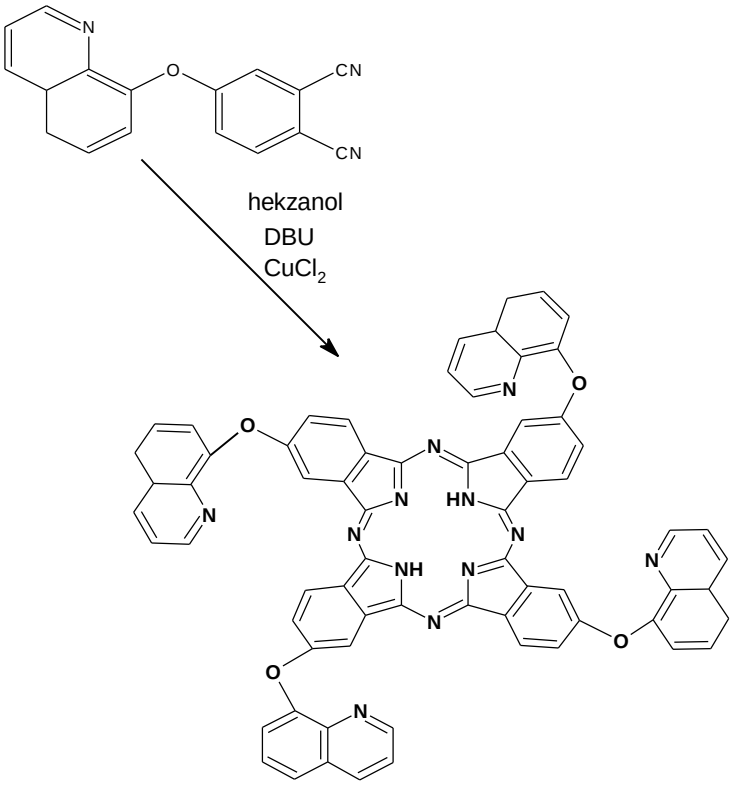
1,5 ml n-hekzanol azot altında şilifli bir tüpe konulur. 0,271 g (10^{-3} mol) 4–[8-kinolinoksi] ftalonitril ve 0,034 g ($2{,}5x10^{-4}$ mol) bakır klorür ($CuCl_2$) ve bir damla DBU ilave edilir. Yağ banyosunda 100–110 ^oC'ye ulaşınca azot gazı kesilerek tüpün ağzı kapatılır. Reaksiyon 160 ^oC'de 24 saat boyunca devam eder. Başlangıçta gri-yeşil olan renk zamanla koyulaşır. 24 saat sonunda ürün yaklaşık 20 ml hekzan ile çöktürülüp süzülür. Çökelti metanol ve aseton ile geri soğutucu altında kaynatılır. Sarı renkli süzüntü atılır. Elde edilen ham ürün asetik asitle saflaştırılır. Bunun için ürün %99'luk 5 ml (d=1,094 gr/ml) asetik asitte çözülerek suyla 20 ml'ye tamamlanır. Elde edilen 4,3 M çözelti süzülür. Buzlu suda soğutma yapılarak 30 ml 4,5 M Derişik NaOH çözeltisinden damla damla 30 ml eklenerek çöktürülür. Elde

edilen yeşil madde süzülerek PH nötr olana kadar suyla yıkanır. Ürün vakum etüvde kurutulur (Şekil 4.5). Ürün DKM'de çözünürdür. Bileşiğe ait elementel analiz sonuçları Tablo 4.2'de verilmiştir.

IR ve UV–görünür bölge spektrumları ise ektedir (Şekil A.3-A.4). $C_{68}H_{38}N_{12}O_4$ verim: 237 mg (% 87).

Tablo 4.2 H_2Pc bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	75.13	3.52	15.46
Pratik	75.80	3.15	15.85



Şekil 4.5 Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc) Türevinin Sentezi

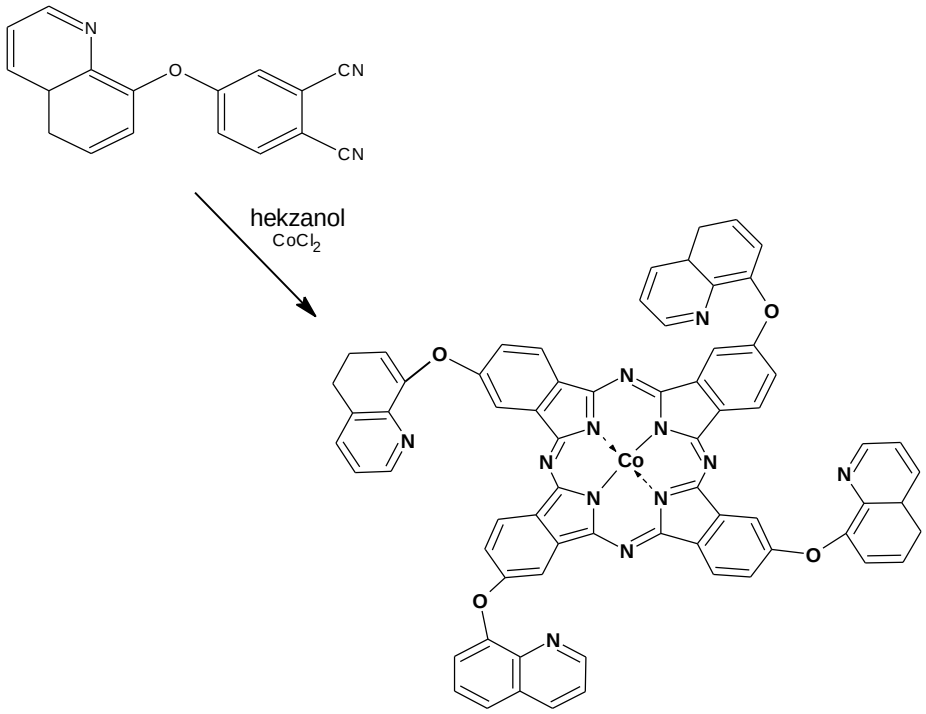
4.6. Kobalt Ftalosiyanin (CoPc) Eldesi 3

1,5 ml n-hekzanol azot altında şilifli bir tüpe konulur. 0,1356 g (0,5 mmol) 4–[8-kinolinoksi] ftalonitril ve 0,016125 g (1.25×10^{-4} mol) kobalt klorür ($CoCl_2$) ilave edilir. Yağ banyosunda ısıtılmaya başlanır. Ortamın sıcaklığı 100–110 ^oC'ye ulaşınca

azot gazı kesilerek tüpün ağzı kapatılır. Reaksiyon 160 ºC'de 24 saat boyunca devam eder. Başlangıçta açık mavi olan renk zamanla koyulaşır. 24 saat sonunda ürün yaklaşık 20 ml hekzan ile çöktürülüp süzülür. Çökelti hekzan ile kaynatılarak süzülür. Sarı renkli süzüntü atılır. Elde edilen ürüne silika jel kolonu ile yürütücü ve çözücü olarak 4/100 metanol/$CHCl_3$ kullanılarak kolon kromatografisi uygulanır. Ürün vakum etüvde kurutulur (Şekil 4.6). Bileşiğe ait elementel analiz sonuçları Tablo 4.3'de verilmiştir. IR ve UV-Görünür Bölge spektrumu ise ektedir (Şekil A.5- A.6). $C_{68}H_{36}N_{12}O_4$ Co verim: 21,8 mg (% 15,25).

Tablo 4.3 CoPc bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	71.39	3.17	14.69
Pratik	70.95	3.52	14.75



Şekil 4.6 Kobalt Ftalosiyanin (CoPc) Türevinin Sentezi

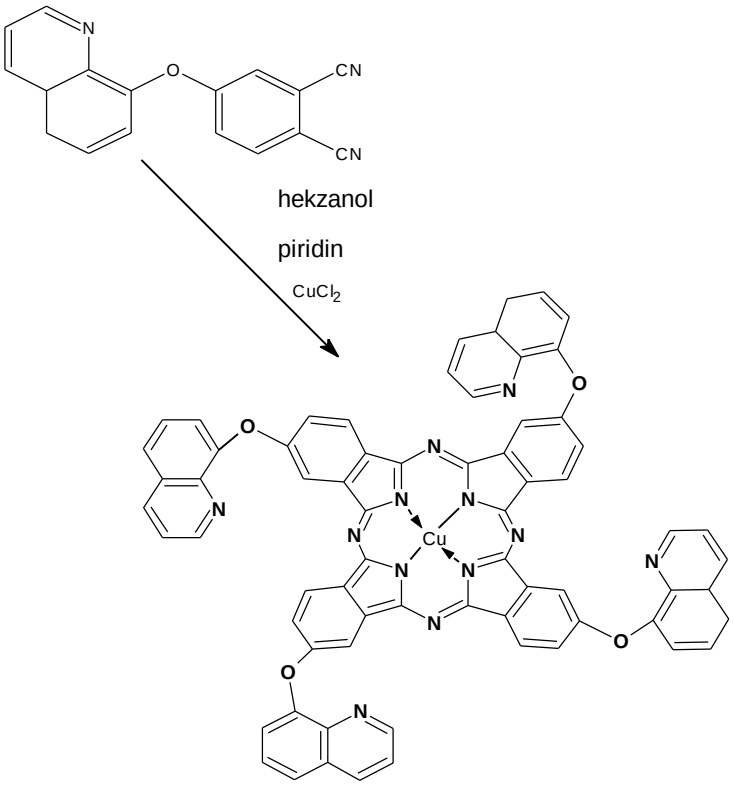
4.7. Bakır Ftalosiyanin (CuPc) Eldesi 4

1,5 ml n-hekzanol azot altında şilifli bir tüpe konulur. 0,271 g (10^{-3} mol) 4–[8-kinolinoksi] ftalonitril ve 0,034 g (2,5 x10^{-4} mol) bakır klorür ($CuCl_2$) ve bir damla piridin ilave edilir. Yağ banyosunda 100–110 ºC'ye ulaşınca azot gazı kesilerek

tüpün ağzı kapatılır. Reaksiyon 160 ºC'de 24 saat boyunca devam eder. 24 saat sonunda ürün yaklaşık 20 ml hekzan ile çöktürülüp süzülür. Çökelti metanol, aseton ve etanol ile yıkanır. Sarı renkli süzüntü atılır. Elde edilen ürün silika jel kolonu ile kromatografi yöntemiyle çözücü ve yürütücü olarak metanol/DKM (1/10) kullanılarak saflaştırılır. Ürün vakum etüvde kurutulur (Şekil 4.7). Bileşiğe ait elementel analiz sonuçları Tablo 4.4'de verilmiştir. IR ve UV-Görünür bölge spektrumları ise ektedir (Şekil A.7- A.8). $C_{68}H_{36}N_{12}O_4Cu$ verim: 28,48 mg (% 10).

Tablo 4.4 CuPc bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

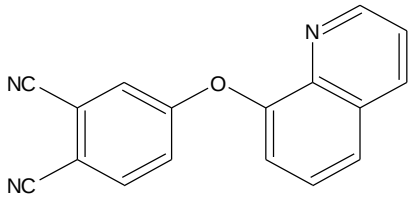
Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	71.10	3.16	14.63
Pratik	71.35	3.05	14.40



Şekil 4.7 Bakır Ftalosiyanin (CuPc) Türevinin Sentezi

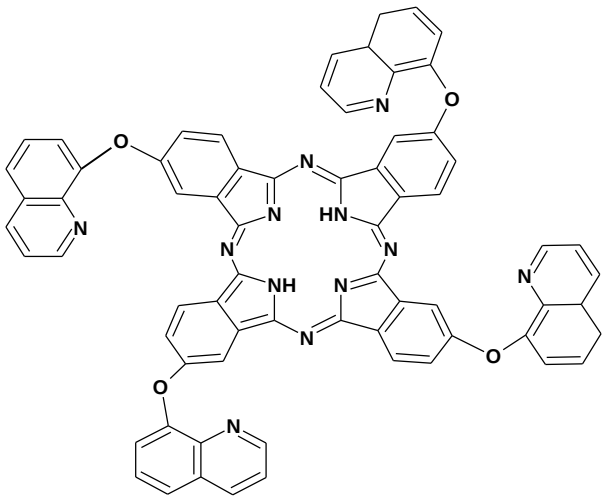
5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmada fonksiyonel gruplarla sübstitüe olmuş yeni ftalosiyaninlerin sentezi amaçlanmıştır. Sübstitüent olarak 8-kinolinoksi grubu seçilmiştir. Sübstitüe ftalosiyanin sentezindeki genel prosedüre uygun şekilde önce sübstitüe ftalonitril türevi hazırlanmıştır. Bu amaçla 4–nitroftalonitril ile 8-hidroksikinolin, DMSO içerisinde K_2CO_3 varlığında oda sıcaklığında 24 saat boyunca reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyon sırasında 4–Nitroftalonitril bileşiğindeki nitro grubu ile kinolin bileşiğindeki hidroksi grubunun aromatik nükleofilik sübstitüsyonu gerçekleşmiş ve 4–[8-kinolinoksi] ftalonitril **1** bileşiği elde edilmiştir (Şekil 5.1). Bu bileşik suda çöktürülüp, su-etil alkol karışımında kristallendirilmiştir.



Şekil 5.1 4–[8-kinolinoksi] ftalonitril **1**

1 bileşiğinin IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik C≡N gerilme titreşimleri 2238 cm^{-1}'de tek pik halinde çıkarken, kinolin halkasına ait gerilme titreşimleri 3055 cm^{-1} ve aromatik C=C gerilme titreşimleri 1574-1625 cm^{-1}'de çıkmıştır. Yine bu bileşiğe ait aromatik C-O-C düzlem içi ve düzlem dışı titreşim pikleri 1268 cm^{-1} ve 1114 cm^{-1}' de gözlenmiş, 4-Nitroftalonitril bileşiğinde 1548 cm^{-1} de gözlenen $–NO_2$ piki kaybolmuştur. **1** bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda beklendiği şekilde aromatik protonlara ait kimyasal kaymalar 7.3–8.8 ppm aralığında gözlenmiştir. Son olarak, elementel analiz sonuçları beklenilen yapıyı desteklemektedir.

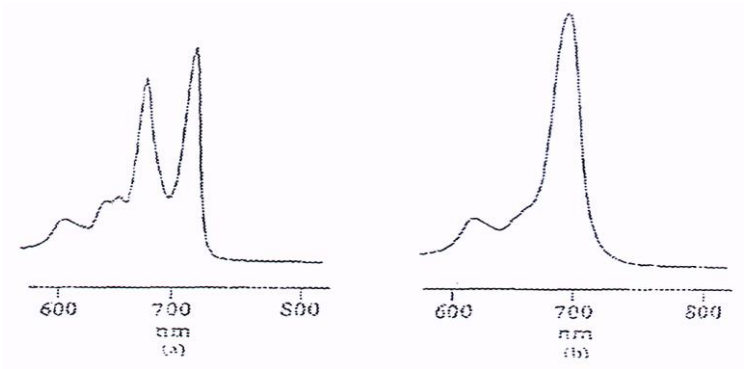


Şekil 5.2 Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc) **2**

1 bileşiğinden metalsiz ftalosiyanine **2** geçmek için bu dinitril bileşiği hekzanol içersinde DBU ve $CuCl_2$ varlığında 24 saat 160 ^oC'de ısıtılmıştır (Şekil 5.2). Bu aşamadan sonra elde edilen çözelti hekzan ile çöktürüldükten sonra ürün önce metanol ve aseton ile geri soğutucu altında kaynatılmış daha sonra ise asetik asitle saflaştırılmıştır. 4–[8-kinolinoksi] ftalonitril bileşiğinin, tetra(kinolinoksi) ftalosiyanine **2** dönüştüğü IR spektrumunda C≡N gerilme titreşimlerinin kaybolmasından anlaşılabilir. **2** bileşiğine ait IR spektrumunda C≡N gerilme titreşimlerine ait pik kaybolmuş durumdadır. Ayrıca 3285 cm^{-1}'de ftalosiyanin çekirdeğindeki N-H grubuna ait gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Aromatik halkaya ait gerilme titreşimleri 3055 cm^{-1} ve aromatik C= C gerilme titreşimleri 1625 cm^{-1}, 1574 cm^{-1} de çıkmıştır. Yine bu bileşiğe ait aromatik C-O-C düzlem içi ve düzlem dışı titreşim pikleri 1268 cm^{-1} ve 1114 cm^{-1}'de gözlenmiştir.

Çok keskin renkleri ve zengin π- elektronlarıyla ftalosiyaninler morötesi ve görünür (UV/Vis) bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Pc'lerin, bilinen organik çözücülerde 10^{-4}–10^{-5} M konsantrasyonlarda yapılan UV/Vis ölçümlerinde, Q bantları olarak adlandırılan şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 600-700 nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metalli ve metalsiz Pc'leri ayırt etmek için kullanılır. Metalsiz Pc'ler 600-700 nm aralığında iki eşit bant verirler. Metalli Pc'ler ise aynı bölgede şiddetli tek bir bant verirler. Metalli Pc'lerde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri çözücü konsantrasyonu, polaritesi ve merkezdeki metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Genelde metalli Pc'lerin kloroform içinde alınan UV/Vis spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir bant, 640 nm'de bir omuz ve 610 nm'de zayıf

bir bant gözlenir. Bu bantlar monomerik Pc'lerden kaynaklanmaktadır. Metanol gibi polar çözücülerde spektrum alındığında 675 nm'deki Q bandının şiddetinin oldukça azaldığı, 630 nm'de yeni bir bant meydana geldiği görülür. Bu da agredat oluşumunu gösterir. Metalsiz Pc ve tipik bir metalli Pc olan CuPc'nin karakteristik çözelti absorbsiyon spektrumu (Şekil 5.3)'de görülmektedir. Her iki durumda da 670-690 nm arasında Q-bandı olarak adlandırılan şiddetli absorplama vardır. 320-370 nm arasında da B-bandı denilen bir absorpsiyon bandı bulunur. 600 nm civarındaki absorpsiyon pikleri Q-bandının titreşim tonlarına aittir. Q-bandı ftalosiyanin makro halkasının çevre şartlarına ve sübstitüsyona bağlıdır.

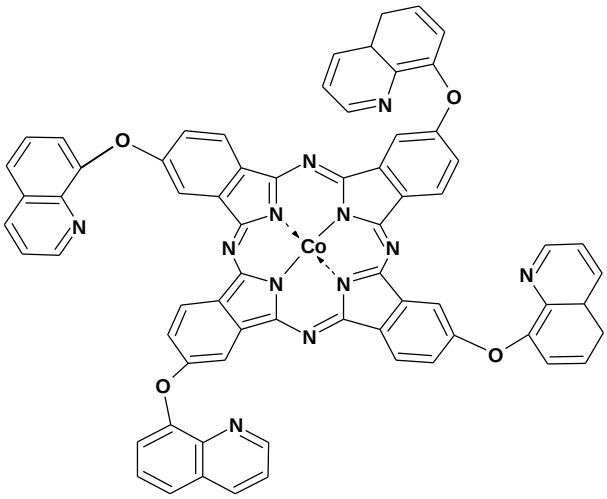


Şekil 5.3 Ftalosiyaninlerin görünür bölge absorbsiyon spektrumları (a) H_2Pc çözeltisi, (b) CuPc çözeltisi

2 bileşiğinin UV- görünür bölge spektrumu incelendiğinde, ftalosiyanin yapıları için karakteristik olan B ve Q bandları gözlenmektedir. Ayrıca metalsiz ftalosiyaninlere has bir özellik olarak Q bandının ikiye yarılması **2** bileşiğinin oluştuğunun kanıtıdır. Bu bileşiğin diklormetan'da alınan UV–spektrumunda B bandı 343 nm'de [ϵ ; 2.39x 10^3 lt.mol^{-1}.cm^{-1}], Q bandı 668 nm'de [ϵ ; 3,33x10^4 lt.mol^{-1}.cm^{-1}] ve 703 nm'de [ϵ ; 3,76 x 10^4 lt.mol^{-1}.cm^{-1}] ayrıca kinoline ait olan bant 286 nm'de [ϵ ; 2,20 x10^4 lt.mol^{-1}.cm^{-1}] gözlenmiştir. Elementel analiz sonuçları beklenen yapıyı desteklemektedir.

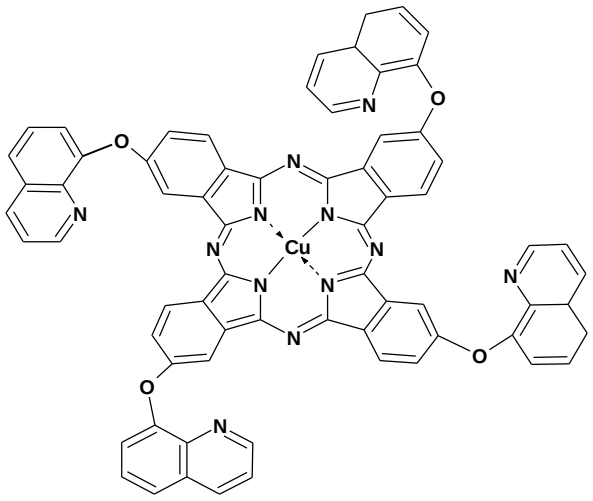
CoPc türevinin eldesi için **1** bileşiği, azot altında $CoCl_2$ ile çözücü olarak hekzanol kullanarak 24 saat 160 ºC'de ısıtılır (Şekil 5.4). Elde edilen çözelti hekzan ile çöktürülüp süzülür ve kolon kromatografisi ile saflaştırılır. CoPc bileşiğine **3** ait IR spektrumunda C ≡ N gerilme titreşimlerinin ait pik kaybolmuş durumdadır. Aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimleri 3055 cm^{-1}'de aromatik C = C gerilme titreşimleri 1625 cm^{-1} ve 1574 cm^{-1}'de çıkmıştır. Yine bu bileşiğe ait C-O-C düzlem içi ve düzlem dışı titreşim pikleri 1268 cm^{-1} ve 1114 cm^{-1}' de gözlenmiştir. **3**

Bileşiğinin UV- görünür bölge spektrumları incelendiğinde, ftalosiyanin yapıları için karakterislik olan B ve Q bandları gözlenmektedir. Bu bileşiğin DMSO' da alınan UV – spektrumunda B bandı 337 nm'de [ϵ ; 4,36 x 10^4 lt.mol^{-1}.cm^{-1}], Q bandı da 665 nm'de [ϵ ; 1.60 x 10^4 lt.mol^{-1}.cm^{-1}] gözlenmiştir.



Şekil 5.4 Kobalt Ftalosiyanin (CoPc) **3**

CuPc türevinin **4** eldesi için **1** bileşiği, azot altında $CuCl_2$ ile çözücü olarak hekzanol kullanarak piridin varlığında 24 saat 160 ^{0}C' de ısıtılır (Şekil 5.5). Elde edilen ürün hekzan ile çöktürüldükten sonra sırası ile metanol ve etanol ile yıkanarak, Metanol / DKM'da çözülüp kolon kromotografisi (silika jel) yöntemiyle saflaştırılmıştır.



Şekil 5.5 Bakır Ftalosiyanin (CuPc) **4**

CuPc bileşiğine **4** ait IR spektrumunda C≡N gerilme titreşimlerinin ait pik kaybolmuş durumdadır. Aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimleri 3055 cm^{-1} ve

aromatik C=C gerilme titreşimleri 1625 cm^{-1}, 1574 cm^{-1}'de çıkmıştır. Yine bu bileşiğe ait aromatik C-O-C düzlem içi ve düzlem dışı titreşim pikleri 1268 cm^{-1} ve 1114 cm^{-1}'de gözlenmiştir. **4** bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumları incelendiğinde, ftalosiyanin yapıları için karakterislik olan B ve Q bandları gözlenmektedir. Ayrıca D_{4h} simetrisindeki metalli ftalosiyaninlere has bir özellik olarak Q bandının tek pik halinde olması **4** bileşiğinin UV-görünür bölge spektrumlarında diğer bir beklenen olaydır. Bu bileşiğin piridinde alınan UV spektrumunda kinoline ait bant 307 nm'de [ϵ; 4.91x 10^4 $lt.mol^{-1}.cm^{-1}$], B bandı 344 nm'de [ϵ; 4.62x 10^4 $lt.mol^{-1}.cm^{-1}$], Q bandı da 680 nm'de [ϵ; 5.1 x 10^4 $lt.mol^{-1}.cm^{-1}$] gözlenmiştir. Yine bu bileşiğe ait elementel analiz sonuçları beklenen yapıyı desteklemektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P.,**1989. Phthalociyanines Properties and Application, 1, VCH, Weinheim.

[2] **Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P.,** 1989. Phthalociyanines Properties and Application, 2, VCH, Weinheim.

[3] **Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P.,** 1989. Phthalociyanines Properties and Application, 3, VCH, Weinheim.

[4] **Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P.,** 1989. Phthalociyanines Properties and Application, 4, VCH, Weinheim.

[5] **Berezin, B.D.,** 1978. Coordination Compounds of porphyrins and Phthalocyanines, Newyork.

[6] **McKeown, N., B.,** 1998. Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function, *Cambridge University Press*.

[7] **Braun, A. and Tcherniac, J.,** 1907. Uberdie Producte der Einwirkung Von Acetanhydrid auf Phtalamid, *Ber. Deutsch Chem.* Ges., **40**, 2709-2714.

[8] **Kobayashi, N.,** 1999. Phthalocyanines, Current Opinion in Solid State and Materials Science, **4**, 345-353.

[9] **Kobayashi, N.,** 2002. Dimers, trimers and oligomers of phthalocyanines and related compounds, *Coordination Chemistry Reviews*, **227,** 129-152.

[10] **Melson, G.A.,** 1979. Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, *Plenum Press*, New York.

[11] [11 a] **Hanack, M., Metz, J. and Pawlowski, G.,** 1982. Lösliche trans-di-1-alkinyl- und polytransethinyl(tetraalkylphthalocyaninato)metall-IVB-derivate, *Chem. Ber*., **115,** 2836.

[11 b] **Metz, J., Schneider, P. and Hanack, M.,** 1984. Synthesis and properties of substituted (phthalocyaninato)iron and –cobalt compounds and their pyridine adducts, İnorg.*Chem*., **23**, 1065.

[12] **Ozan, N. and Bekaroğlu, Ö.,** 2003. Synthesis and characterizasyon of a triazine containing three phthalocyanines, *Polyhedron*, **22**, 819-823.

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

[14] **McKeown, N.B., Chambrier, I. And Cook, M.J.,** 1990. Synthesis and characterization of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octaalkylphthalocyanines and 1,4,8,11,15,18-hexaalkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions,* **1**, 1169-1177.

[15] **Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. and Yamada, A.,** 1993. A simple synthesis of 4,5-disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines, *Synthesis*, 194-196.

[16] **Thompson, J.A., Murata, K., Miller, D.C.,Stanton, J.L., Broderick, W.E., Hoffman, B.M. and Ibers, J.,** 1993. Synthesis of high purity phthalociyanines conductors H_2(Pc)I and Ni(Pc)I, *Inorganic Chemistry*, **32**, 3546-3553.

[17] **Hanack, M. and Lang, M.,** 1994. Conducting stacked metallophthalocyanines and related compounds, *Adv. Mater.*, **6,** 819.

[18] **Casstevens, M., Samok, M., Pfleger, J. and Prasad, P.N.,** 1990. Dynamics of third-order nonlinear optical processes in Langmuir–Blodgett and evaporated films of phthalocyanines, *j.Chem.Phys.*, **92**, 2019.

[19] **Simon, J., Bassoul, P. and Norvez, S.,** 1989. Molecular materials .3. Towards optoelectronics finalities, *New. J. Chem.*, **13**, 13.

[20] **Roberts, G.G., Petty, M.C., Baker, S., Fowler, M.T. and Thomas, N.j.,** 1985. Electronic devices incorporating stable phthalocyanine Langmuir-Blodgett films, *Thin Solid Films*, **132**, 113.

[21] **Cook, M.J., Dunn, A.J., Daniel, F.M., Hart, R.C.O., Richardson, R.M. and Roser, S.j.,** 1988. Fabrication of ordered Langmuir-Blodgett multilayers of octa-n-alkoxy phthalocyanines, *Thin Solid Films*, **159**, 395.

[22] **Palacin, S., Lesieur, P., Stefanelli, I. and Barraud, A.**, 1988. Structural studies of intermolecular interactions in pure and diluted films of a redox-active phthalocyanine, *Thin Solid Films*, **159**, 83.

[23] **Mohammad, M.A., Ottenbreit, P., Prass, W., Schnurpfeil, G. and Wöhrle, D.,** 1992. Mono- and Multilayer prepared from Phthalocyanine Derivatives containing polar and cationic Substituents, *Thin Solid Films*, **213**, 285.

[24] **Schultz, H., Lehmann, H., Rein, M. and Hanack, M.,** 1991. Phthalocyaninatometal and related complexes with special electrical and optical properties, *Struct Bonding*, Berlin, **74,** 41.

[25] **Hanack, M. and Renz, G.,** 1988. (1,2-Naphthalocyaninato)eisen(II)-Verbindungen mit Isocyaniden als axiale Liganden; Kristallstruktur eines Isomeren des Bis(cyclohexylisocyanid)-(1,2 naphthalocyaninato)eisen(II), *Chem. Ber*., **121,** 1479.

[26] [26 a] **Hannack, M., Schmid, G., and Sommerauer, M.,** 1993. Chromatographische Trennung der vier möglichen Strukturisomere eines tetrasubstituierten Phthalocyanins: Tetrakis(2-ethylhexyloxy)phthalo-cyaninatonickel(II), *Angew. Chem.,* **105,** 1540.

[26 b] **Hannack, M., Schmid, G., and Sommerauer, M.,** 1993. Chromatographische Trennung der vier möglichen Strukturisomere eines tetrasubstituierten Phthalocyanins: Tetrakis(2-ethylhexyloxy)phthalo-cyaninatonickel(II), *İnt. Ed. Eng.,* **32,** 1422.

[27] **Hanack, M., Meng, D., Beck, A., Sommerauer, M. and Subramanian, L.R.,** 1993. Separation of Structural Isomers of Tetra-*tert*-Butylphthalocyaninatonickel(II), *J. Chem. Soc. Chem. Commun*., 58.

[28] **Gasbard, S. and Maillard, P.,** 1987. Structure des phthalocyanines tetra tertio-butylees:mecanisme de la synthese, *Tetrahedron*, **43,** 1083.

[29] **Drew, D.M. and Leznoff, C.C.,** 1994. The Synthesis of Pure 1,11,15,25-Tetrasubstituted Phthalocyanines as Single Isomers Using Bisphthalonitriles, *Synlett*, 623.

[30] **Greenberg, S., Lever, A.B.P. and Leznoff, C.C.,** 1987. Approaches towards the synthesis of a 2,9,16,23-tetrasubstituted phthalocyanine as a pure ısomer, *Can. J. Chem.,* **66,** 1059.

[31] **Feucht, C., Linβen. and Hanack, M.,** 1994. Synthese dienophiler und enophiler Phthalocyanine, *Chem. Ber.*, **127**, 113-118.

[32] **Handerson, B.A. and Dougherty, T.J.,** 1992. How does photodynamic therapy work, *Photochem. Photobiol*, **55,** 145.

[33] **Wöhrle, D., Ardeschirpur, A., Heuermann., Müller, S., Graschew, G., Rinneberg, M., Kohl, M. and Neukammer, J.,** 1992. Polymeric Porphyrins as New Photocatalysts in the Photodynamic Therapy of Cancer, *Makromol. Chem*., *Makromol. Symp*., **59**, 17.

[34] **Wöhrle, D., Shopova, M., Müller, S., Milev, A.D., Mantareva, V.N. and Kraster, K.K.,** 1993. Liposome-Deli-vered Zn(II)-2,3-Naphthalocyanines as Potential Sensitizers for PDT: Synthesis, Photochemical, Pharmacokinetic and Phototherapeutic Studies, *Photochem. Photobiol*, **B 21**, 155.

[35] **Leznoff, C.C., Svirskaya, P.I., Khouv,B., Cerny, R.L., Seymour, P. and Lever, A.B.P.,** 1991. The Syntheses of Monometallated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanines and Pentanuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methods, *J.Org.Chem*., **56**, 82.

[36] **Wöhrle, D. and Krawczyk, G.,** 1986. Polymeric Bound Porphyrines and Their Precursors .2. Solid-Phase Synthesis of a Monosubstituted Phthalocyanine, *Polym. Bull*., **15**, 193.

[37] **Leznoff, C.C. and Hall, T.V.,** 1982. The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support, *Tetrahedron. Lett*., **23**, 3023.

[38] **Kobayashi, N., Kondo. R., Nakajima, S. and Osa, T.,** 1990. New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogues by the Use of Structually Distorted Subphthalocyanines, *j. Am. Chem. Soc*., **112**, 9640.

[39] **Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö.,** 1992. Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent, *Chem. Ber*., **125,** 2337.

[40] **Kasuga, K., Idehara, T., Handa, M. and Isa K.,** 1992. Preparation of Unsymmetrical Phthalocyanine by Means of a Ring Expansion of Subphthalocyanine, I*norg. Chim. Acta.*, **196**, 127.

[41] **Weitemeyer, A., Kliesch, H. and Wöhrle, D.,** 1995. Unsymmetrically Substituted Phthalocyanine Derivatives via a Modified Ring Enlargement Reaction of Unsubstituted Subphthalocyanines, *J. Org. Chem.,* **60**, 4900.

[42] **McKeown, N.B., Chambrier, I. and Cook, M.J.,** 1990. Synthesis and Characterization of Some 1,4,8,11,15,18,22,25-Octa-Alkyl-22,25-Bis(Carboxypropyl)Phthalocyanines and 1,4,8,11,15,18-Hexa-Alkyl-22,25-Bis(Carboxypropyl)Phthalocyanines, *J. Chem.Soc. Perkin. Trans. I,* 1169.

[43] **Marcuccio, S.M., Svirskaya, P.I., greenberg, S., Lever, A.B.P., Leznoff, C.C. and Tomer, K.B.,** 1985. Binuclear Phthalocyanines Covalently Linked Through 2-Atom And 4-Atom Bridges, *Can. J. Chem*., **63**, 3057.

[44] **Kobayashi, N., Ashida, T. and Osa, T.,** 1992. Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry, and Spectroelectrochemistry of a Zinc Phthalocyanine with D(2h) Symmetry, *Chem. Lett.*, 2031.

[45] **Ikeda, Y., Konami, H., Hatano, M. and Mochizuki, K.,** 1992. Synthesis of nonsymmetrically benzo-substituted phthalocyanines and their electronic-spectra, *Chem. Lett*., 763.

[46] **Vigh, S., Lam, H., Janda, P., Lever, A.B.P., Leznoff, C.C. and Cerny, R.L.,** 1991. Synthesis and Electrochemistry of Linear and Cofacial Conjugated Binuclear Phthalocyanines Covalently Linked by Alkyne and Alkene Bridges., *Can. J. Chem.*, **69**, 1457.

[47] **Konami, H. and Hatano, M.,** 1988. Thesis and spectroscopic properties of Zn(II) mono-2-(tert-butyl)phthalocyanine, *Chem. Lett*., 1359.

[48] **Yang, J., Rogers, T.C. and Van De Mark, M.R.,** 1993. Synthesis of 1,2,3,4-Tetraphenyl-9,10,16,17,23,24,-Hexadodecyloxyphthalocyanine, *J.Heterocyclic Chem*., **30**, 571.

[49] **Young, J.G. and Onyebuagu, W.,** 1990. Synthesis and Characterization of Di-Disubstituted Phthalocyanines, *J. Org Chem*., **55**, 2155.

[50] **liu, Y., Zhu, D., Wata, T., Yamada, A. and Sasabe, H.,** 1994. Synthesis and Characterization of a Novel Unsymmetrical Metal-Free Phthalocyanine with Donor-Acceptor Substituents, *J. Heterocyclic. Chem*., **31**, 1017.

[51] **Kudrevich, S.V., Ali, H. and Van Lier, J.E.,** 1994. Syntheses of Monosulfonated Phthalocyanines, Benzonaphthoporphyrazines and Porphyrins via The Meerwein Reaction, *J. Chem Soc. Perkin. Trans*.I, 2766.

[52] **Subbotin, N.B., Nemykin, V.N. and Voloshin, Y.Z.,** 1993. A synthesis of novel non-symmetrical phthalocyanines., *Mendelev Commun*., 121.

[53] **Hanack, M., Metz, J. and Pawlowski, G.,** 1982. Lösliche trans-di-1-alkinyl- und polytransethinyl(tetraalkylphthalocyaninato)metall-IVB derivate, *Chem Ber*., **115**, 2836.

[54] **Dreβen, M.,** 1992. *Dissertation Universitat Tübingen*.

[55] **Leznoff, C.C., Hu, M., McArthur, C.R., Qin, Y. And van Lier, J.E.,** 1994. The Syntheses of 2,9,16-23- and 1,8,15,22-Tetrahydroxyphthalocyanines, *Can. J. Chem*., **72**, 1990.

[56] **Hanack, M., Renz, G., Strähle, J. and Schmid, S.,** 1988. (1,2-Naphthalocyaninato)eisen(II)-Verbindungen mit Isocyaniden als axialeLiganden; Kristallstruktur eines Isomeren des Bis(cyclohexylisocyanid)-(1,2-naphthalocyaninato)eisen(II), *Chemb Ber*., **121**, 1479.

[57] **Schmid, G.,** 1995. *Dissertation Universitat Tübingen*.

[58] **Hanack, M., Meng, D., Beck, A., Sommerauer, M. and Subramanian, L.R.,** 1993. Separation of Structural Isomers of Tetra-Tert-Butylphthalocyaninatonickel(II), *J. Chem. Soc. Chem. Commun*., 58.

[59] **Sommerauer, M.,**1995. *Dissertation Universitat Tübingen*.

[60] **Hanack, M. and Geyer, M.,** 1994. Synthesis and Separation of Structural Isomers of Tri-Tert-Butylsubphthalocyaninatophenylboron(III), *J. Chem. Soc. Chem. Commun*.,2253.

[61] **Piechoki, C. and Simon, J.,** 1985. Synthesis of a Polar Discogen - a New Type of Discotic Mesophase, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*., 259.

[62] **Leznoff, C.C., McArthur, C.R. and Qin, Y.,** 1993. Phthalocyanine Modified Silica Gels and Their Application in the Purification of Unsymmetrical Phthalocyanines, *Can. J. Chem*., **71**, 1319.

[63] **Linβen, T.G. and Hanack, M.,**1994. Synthesis, Separation and Characterization of Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, *Chemb Ber*., **127**, 2051.

[64] **Linβen, T.G.,** 1995. *Dissertation Universitat Tübingen*.

[65] **Bradbrook, E.F. and Linstead, R.P.,** 1936. *J. Chem. Soc*., 1744.

[66] **Gryaznov, Yu. M., Lebedev, O.L. and Chastov, A.A.,** 1966. *Opt. Spectrosc*., **20**, 278.

[67] **Hanack, M., Renz, G., Strahle, J. and Schmid, S.,** 1991. Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-Naphthalocyaninato)Iron Compounds and Bisaxially Coordinated Isocyanide Complexes, *Idem. J. Org. Chem*., **56**, 3501.

[68] **Metz, J., Schneider, O. and Hanack, M.,** 1984. Synthesis and Properties of Substituted (Phthalocyaninato)iron and –cobalt Compounds and Their Pyridine Adducts, *Inorg Chem*., **23**, 1065.

[69] **Yurlova, G.A.,** 1971. Effect of Ligand on Cyanine Properties, *J. Gen. Chem. USSR,* **41**, 1333.

[70] **Mikhalenko, S.A. and Luk'yanets, E.A.,** 1969. *J. Gen. Chem. USSR*., **39,** 2495.

[71] **Vogler, A. and Kunkely, H.,** 1980. Template Synthesis and Optical-Spectra of Zinc-2,3-Naphthalocyanine, *Inorg. Chim. Acta*, **44**, L209.

[72] [72 a] **Deger, S. and Hanack, M.,** 1986. Electrically conducting μ-(1,4-diisocyanobenzene)-2,3-naphthalocyaninatoiron(II), *Synt. Met*., **13,** 319.

[72 b] **Keppeler, V., Degar, S., Lange, A. and Hanack, M.,** 1987**.** S-Tetrazine as Ligand for Monomeric and Bridged Macrocyclic Metal-Complexes, *Angew.Chem. Int.Ed. Engl*., **26,** 344.

[73] **Deger, S. and Hanack, M.,** 1986. Bisaxially Substituted 2,3-Naphthalocyaninato iron Compounds, *Isr. J. Chem.,* **27,** 347.

[74] **Kovshev, E.I., and Lık'yanets, E.A.,** 1972. Phthalocyanines and Related Compounds .10. Synthesis and Electron Absorption-Spectra of Tetra-6-Tert-Butyl-2,3-Naphthalocyanines, *J. Gen. Chem. USSR,* **42,** 691.

[75] **Ito, K., Ueda, H., Kodera, N., Kosuke, S., Kuruma, H. and Tanimoto, K.,** 1969. *Jpn. Patent; Chem. Abstr.,* **71,** 70299u.

[76] **Kovshev, E.I., Puchnova, V.A. and Luk'yanets.,** 1971**.** Phthalocyanines and Related Compounds .6. Synthesis of Substituted Naphthalene-2,3-Dicarbonitriles, *J. Org. Chem. USSR,* **7,** 364.

[77] **Gal'pern, M. G.,Talismanova, T.D., Tomilova, L.G.and Luk'yanets, E. A.,** 1985. Phthalocyanes and related-compounds .25. Tetra-5-brom-tetra-7-tert-butyl-2, 3-naphthalocyanes,
J. *Gen. Chem., USSR,* **55**, 1099-1106.

[78] **Gal'pern, M. G., Dikolenko, E. G., Donyagina, V. F., Isaev, S. D., Kozlov O. F. and E. A. Luk'yanets.,** 1980. Adamantyl-Substituted Phthalocyanines with Unusual Properties, *Zh. Obshch. Khim.,* **50**, 2390.

[79] **Shatsskaya, T. A., Gal'pern, M. G., Skvarchenko, V. R. and Luk'yanets, E. A.,** 1986. Phthalocyanines and related-compounds .27. Metal-complexes of octa-tert-butyltetra-2, 3-triptycenoporphyrazine,
J. Gen. Chem. USSR, **56 (2**), 392-397.

[80] **Goncharova, G. I., Gal'pern, M.G. and Luk'yanets, E. A.,** 1982. Phthalocyanines and related-compounds .21. Tetra-1-phenyl-naphtalocyanines, *J.Gen.Chem. USSR,* **52(3)**, 666-670.

[81] **Michael, A. and Bucher, J. E.,** 1898. *Am. Chem. J.,* **20**, 89.

[82] **Kovshev, E. I. and Luk'yanets, E. A.,** 1972. Phthalocyanines and Related Compounds .11. Substituted 2, 2,3-Naphthalocyanines, *J. Gen. Chem.USSR,* **42**, 1584.

[83] **Freyer, W. and Minh, L.Q.,** 1987. Influence of lewis-acids on the absorption behavior of substituted metallotetraazaporphins, *J. Prakt. Chem.,* **329**, 365.

[84] **Cook, M. J., Dunn, A. J., Howe, S. D. and Thomson, A.J.,** 1988. Octa-alkoxy phthalocyanine and naphthalocyanine derivatives - dyes with q-band absorption in the far red or near-infrared, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **7**, 2453.

[85] **Ford, W. E., Richter, B. D., M. E. Kenney. and Rodgers, M. A.,** 1989. Photoproperties of alkoxy-substituted phthalocyanines with deep-red optical absorbance, *Photochem. Photobiol,* **50**, 277.

[86] **Iwakabe, Y., Numata, S., Kinjo, N. and Kakuta, A.,** 1990. Synthesis and spectroscopic properties of germanium naphthalocyanines, *Bull. Chem.* Soc. *Jpn.,* **63**, 2734.

[87] **Wheeler, B. L., Nagasubramanian, G., Bard, A. J., Schechtman, L. A., Dininny, D. R. and Kenney, M. E.,** 1984. A Silicon Phthalocyanine and a Silicon Naphthalocyanine: Synthesis, Electrochemistry, and Electrogenerated Chemiluminescence, *J. Am. Chem. Soc.,* **106**, 7404.

[88] **Ikeda, Y.,** 1989. *Master Thesis,* Tohoku University.

[89] **Kaplan, M. L., Lovinger, A. J., Reents, W. D. and Schmidt, P. H.,** 1984. The preparation, spectral properties, and x-ray structural features of 2,3-naphthalocyanines, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.,* **112**, 345.

[90] **Cannon, C. G. and Sutherland, G. B. B. M.,** 1951. *Spectrochim. Acta.,* **4**, 373.

[91] **Hayashida, S. and Hayashi, N.,** 1990. Effect of axial substituents on the aggregate of silicon naphthalocyanine in the vacuum-deposited thin-films, *Chem. Lett.,* 2137.

[92] **Freyer, W. and Minh, L. Q.,** 1986. Synthesis of metal-complexes of tetra-(2,3-anthra)-tetraazaporphin and comparison of their electronic absorption-spectra with other linearly annellated tetraazaporphin systems, *Monatsh. Chem.,* **117**, 475.

[93] **Freyer, W., *Chem, Z.,*** *1986.* Electronic-spectra of tetra-[2,3-(9,10-anthraquino)]-tetraazaporphin and of related-compounds, **26,** 216-217.

[94] **Freyer, W., Minh, L. Q. and Teuchner, K.,** 1988. Spectroscopical characteristics of acenanellated tetraazaporphins, Z. *Chem.,* **28,** 25.

[95] **Freyer, W. and Teuchner, K.,** 1988. Luminescence of acenannellated metallotetraazaporphins, *J. Photochem. Photobiol. A,* **45**,117.

[96] **Firey, P. A. and Rodgers, M. A. J.,** 1987. Photo-properties of a silicon naphthalocyanine - a potential photosensitizer for photodynamic therapy, *Photochem. Photobiol,* **45**, 535.

[97] **Yanagi, H., Ashida, M., Elbe, J. and Wohlre, *D.,*** *1990.* Crystal Growth and Molecular Orientation of Vanadyl-naphthalocyanine in Thin Films, *J. Phys. Chem.,* **94**, 7056.

[98] **Volker, A., Adick, Schmidt, H.J.R. and Brauer, H.D.,** 1989. *Chem. Phys. Lett.,* **159**, 103.

[99] **Orti, E., Piqueras, M.C., Crespo, R. and Bredas, J.L.,** 1990. Influence of Annelation on The Electronic-Properties of Phthalocyanine Macrocycles, *Chem. Mat.,* **2**,110.

[100] **Gaspard, S., Verdaguir, M. and Viouy, R.,** 1972. Study on phthalocyanins in sulfuric-acid solutions, *J. Chim. Phys. Physcochim. Biol.,* **69**,1740.

[101] **Ledson, D.L. and Twigg, M.V.,** 1975. Acid-base behavior of phthalocyanine, *Inorg. Chim. Acta,* **13**, 43.

[102] **Ford, W. E., Richter, B. D., Rodgers, M.A.J. and Kenney, M.E.,** 1989. Quenching of naphthalocyanine triplets by O2 - application of the sandros equation, *J. Am. Chem. Soc.,* **111,** 2362.

[103] **McCubbin, I. and Phillips, D.,** 1986. The photophysics and photostability of zinc(ii) and aluminum(iii) sulfonated naphthalocyanines, *J. Photochem.*, **34**, 187.

[104] **Kopranenkov, V.N. and Luk'yanets, E.A.,** 1971. Anthracene Analogs of Phthalocyanine, *J. Gen. Chem.*USSR, **41,** 2366.

[105] **Rigaudy, J. and Ricard, M.M.,** 1968. Double addition dienique du dicyanacetylene au diphenyl-9,10-anthracene, *Tetrahedron,* **24**, 3241.

[106] **Kopranenkov, V.N., Rumyantzeva, G.I. and Luk'yanets, E.A.,** 1974. *Anilino-Dyes Ind.,* 6.

[107] **Brach, P.J., Grammatica, S.J., Ossanna, O.A. and Weinberger, L.,** 1970. Metal-free phthalocyanines and analogous Pigments, *J. Heterocycl.Chem.,* **7,** 1403.

[108] **Kopranenkov, V.N., Vorotnikov, A.M., Dashkevich, S.N. and Luk'yanets, E.A.,** 1985. Phthalocyanines and Related-Compounds .24. Synthesis and Electron Absorption-Spectra of Tetra-1,2-Naphthoporfins and Tetra-2,3-Naphthoporfins, *J. Org. Chem.*USSR, 803.

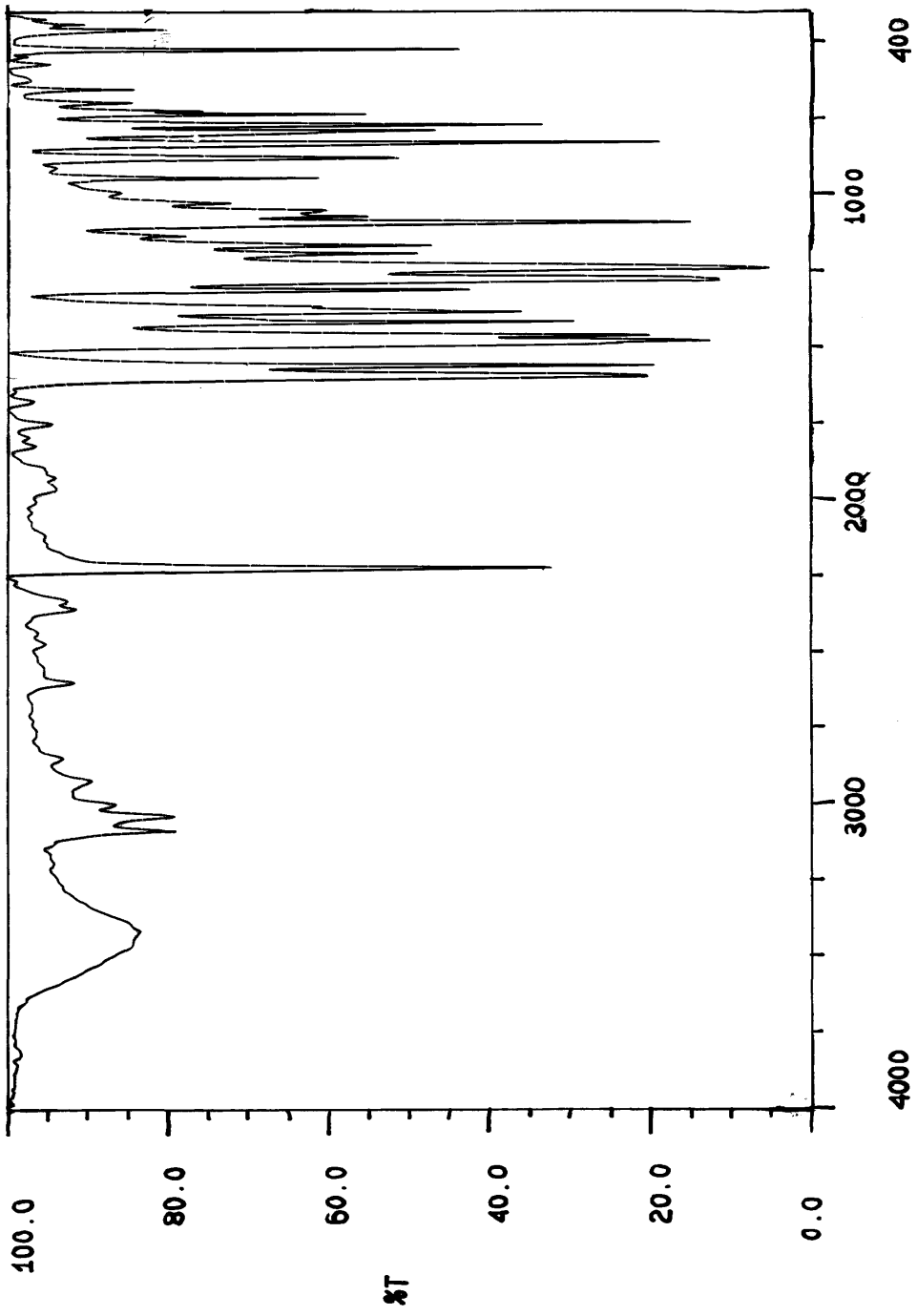
[109] **Kopranenkov, V.N., Vorotnikov, A.M. and Luk'yanets, E.A.,** 1979. Zinc Tetra-2,3-Naphthoporphine, *J. Org. Chem.*USSR, **49 (12)**, 2783-2784.

[110] **Rein, M. and Hanack, M.,** 1988. Synthese von Tetra(2,3-naphtho)porphinatoeisen- und -cobalt-Komplexen., *Chem. Ber.*, **121**, 1601.

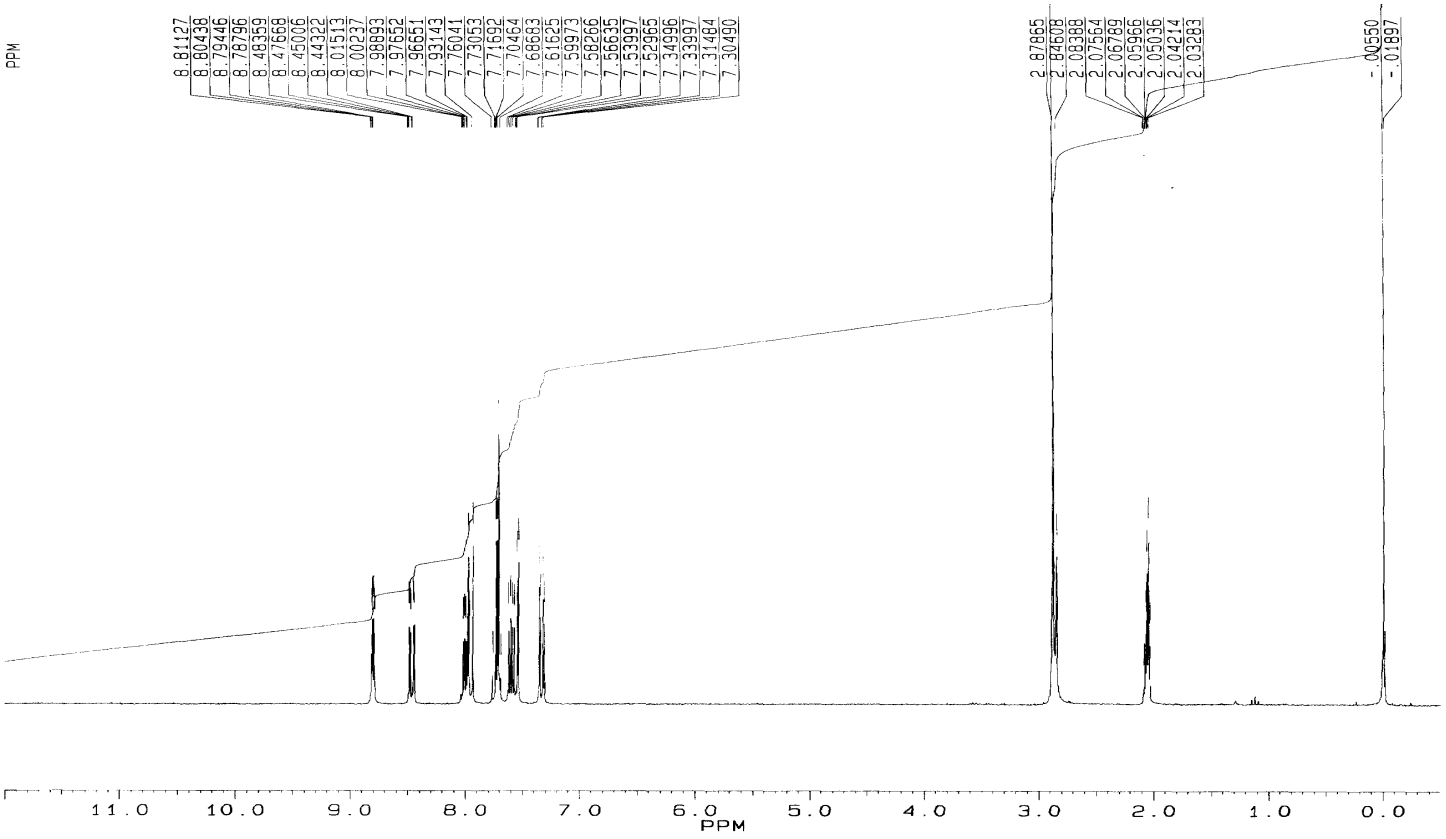
[111] **Kuz'mitskii, V.A., Solov'ev, K.N. and Kopranenkov, V.N.,** 1988. *J. Appl. Spectrosc.*, 1037.

EKLER

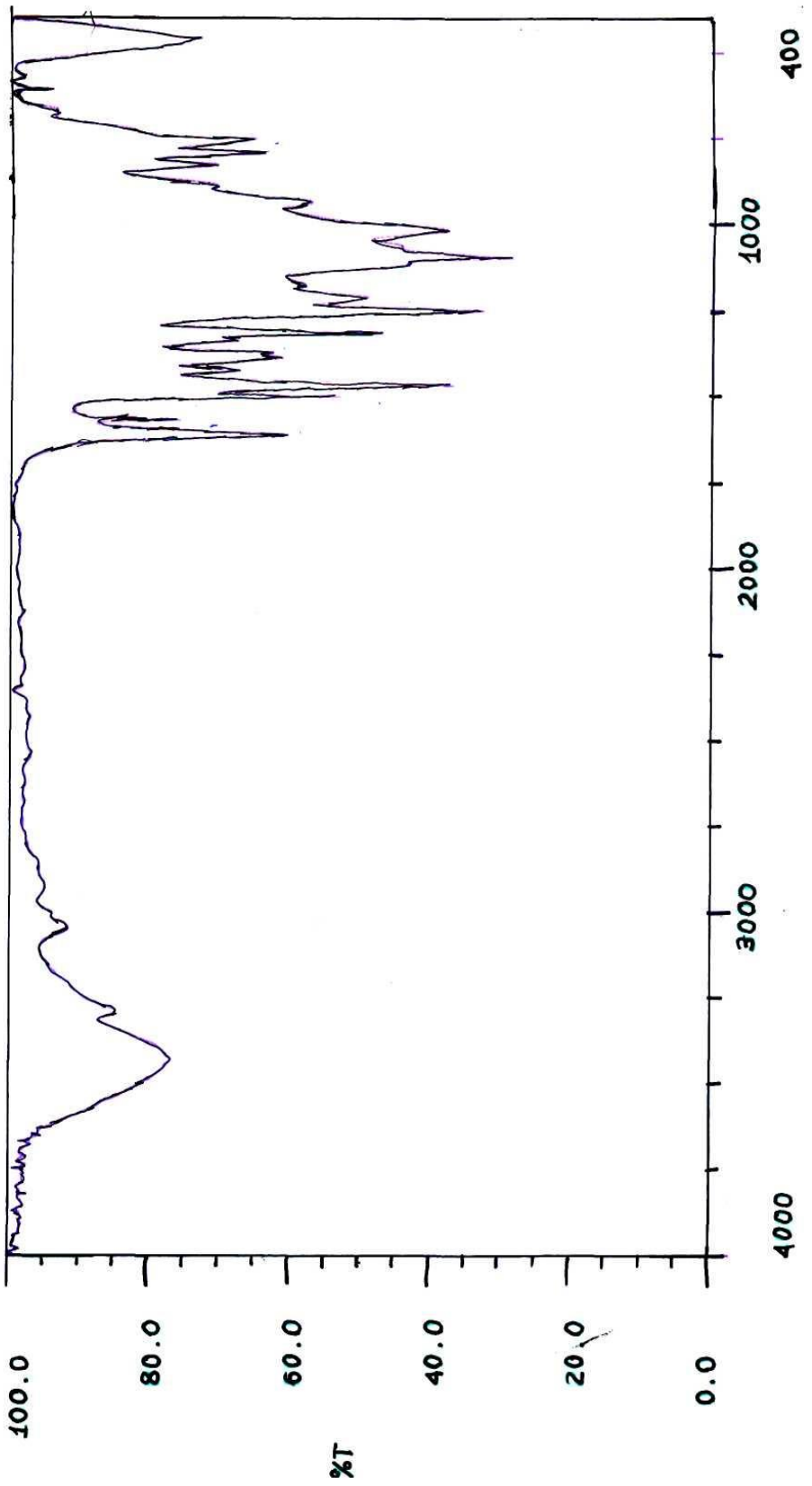
EK A



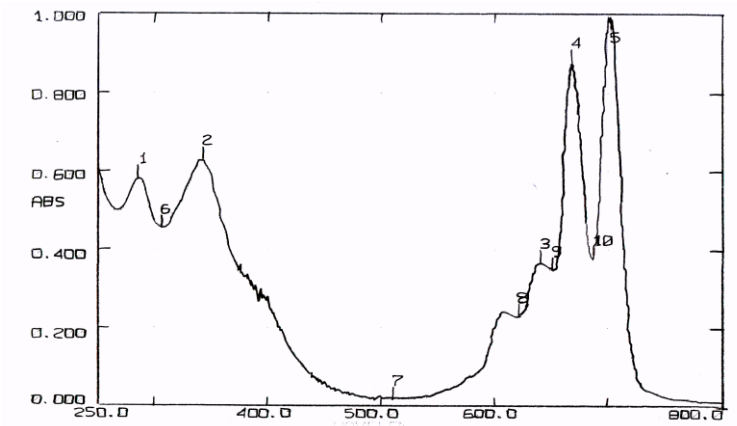
Şekil A.1 (1) Bileşiğinin IR Spektrumu



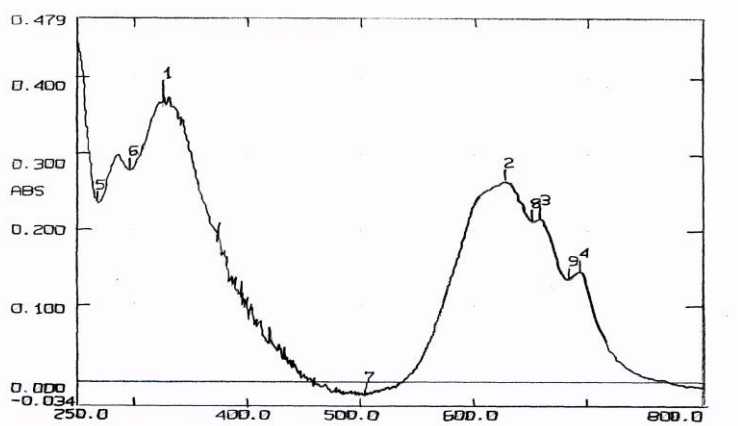
Şekil A.2 (1) Bileşiğinin ^{1}HNMR Spektrumu



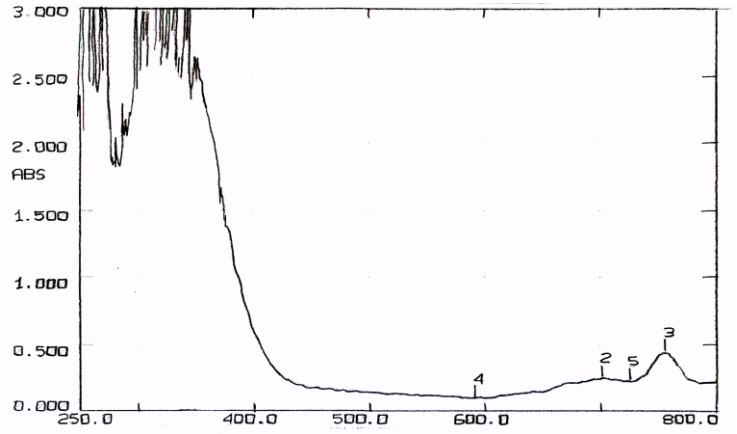
Şekil A.3 (2) Bileşiğinin IR Spektrumu



(a) DKM

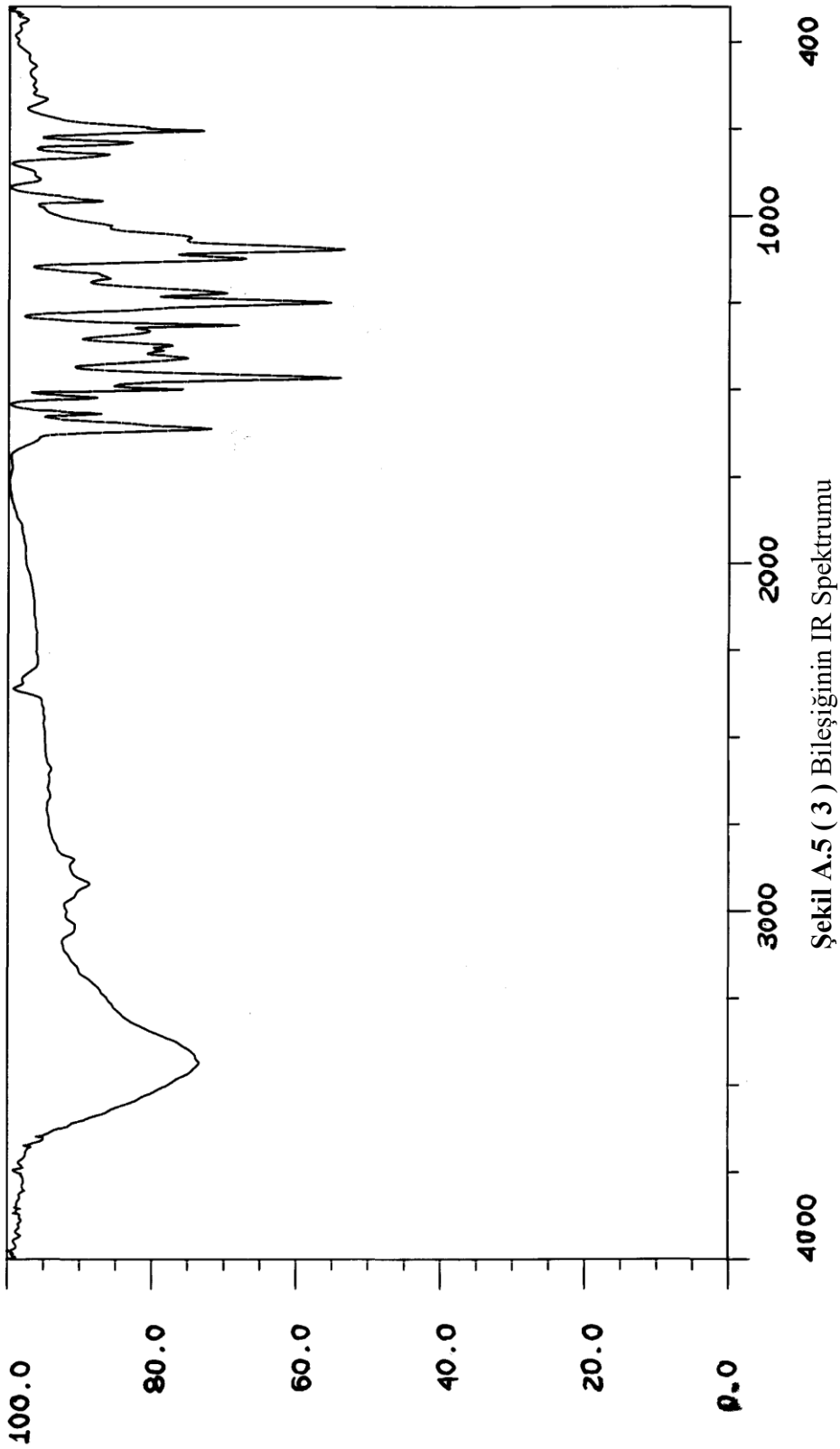


(b) CH_3COOH

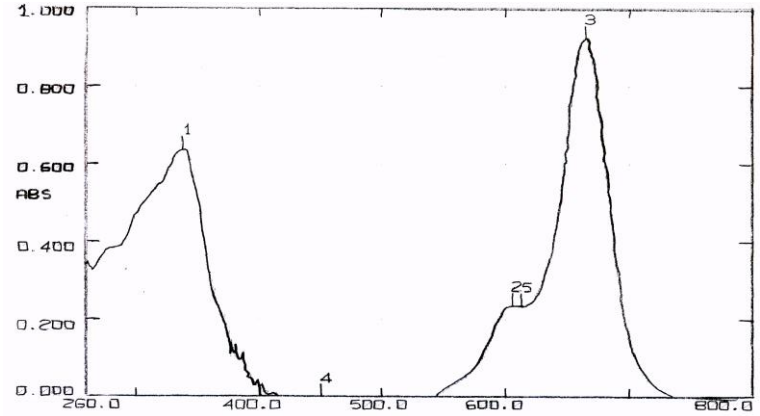


(c) H_2SO_4

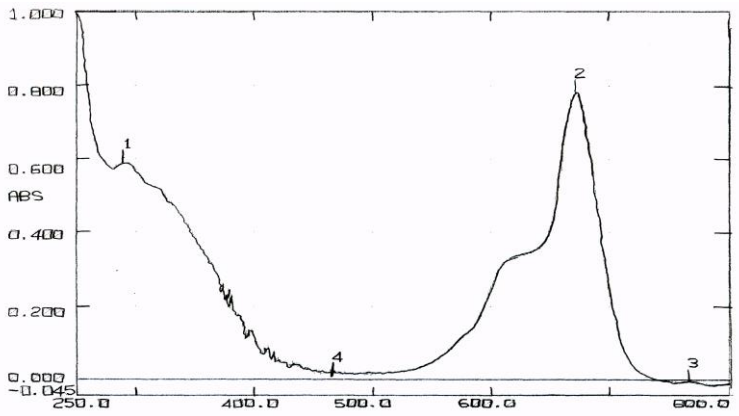
Şekil A.4 (2) Bileşiğinin a) DKM b) CH_3COOH c) H_2SO_4'deki UV-Görünür Bölge Spektrumları



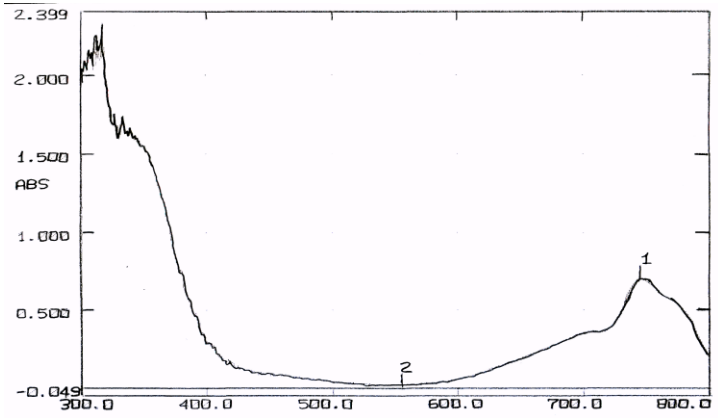
Şekil A.5 (3) Bileşiğinin IR Spektrumu



(a) DMSO

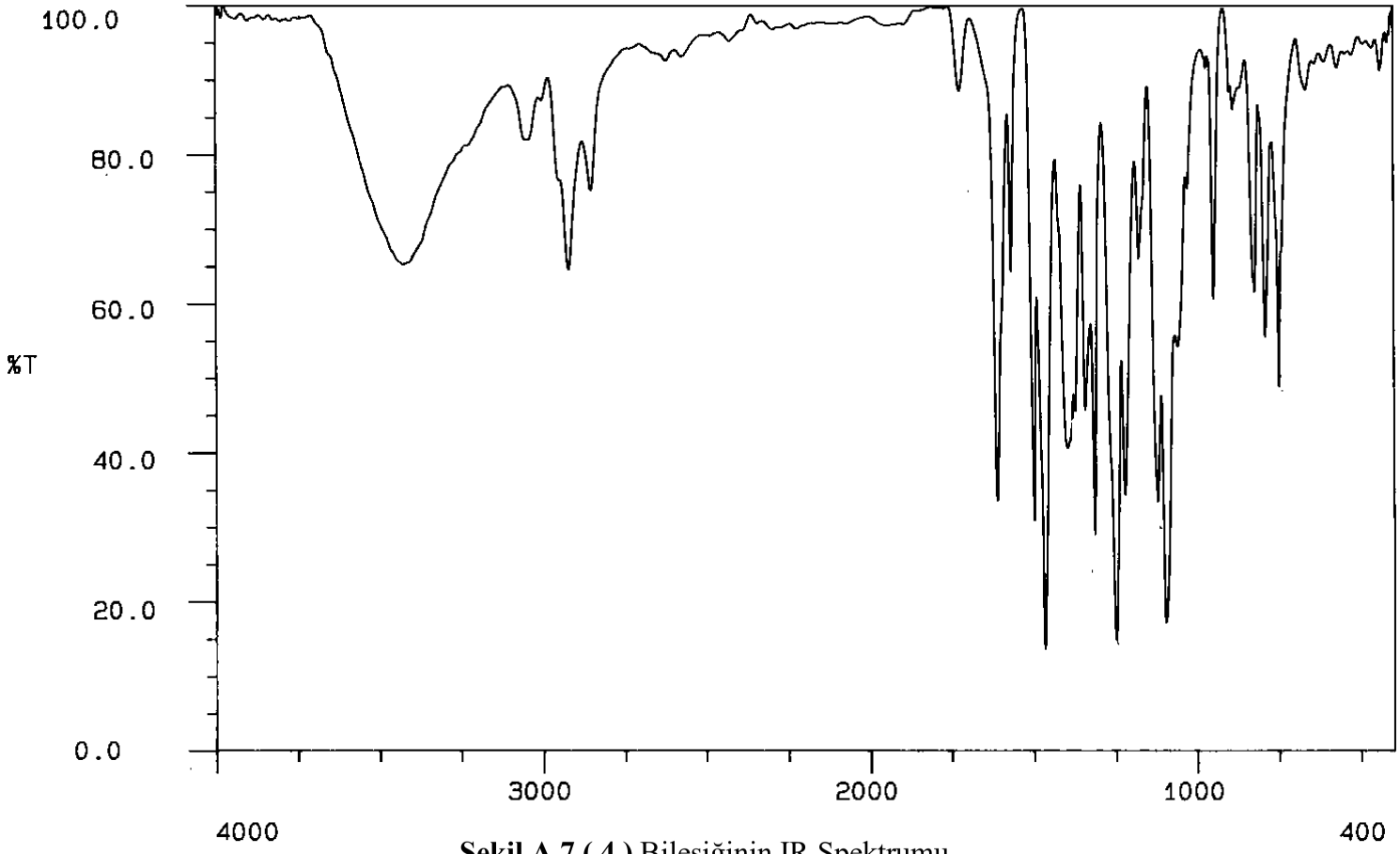


(b) CH_3COOH

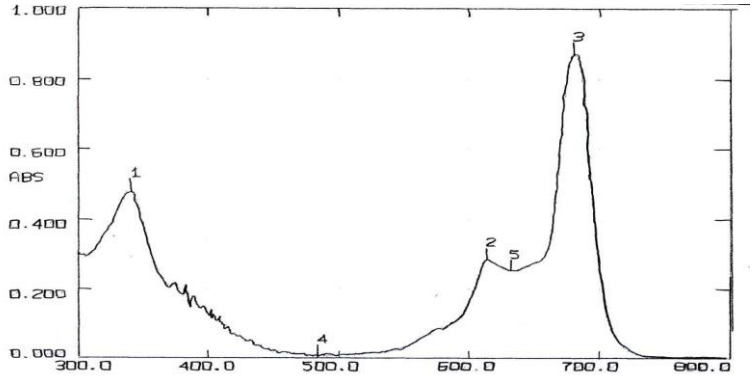


(c) H_2SO_4

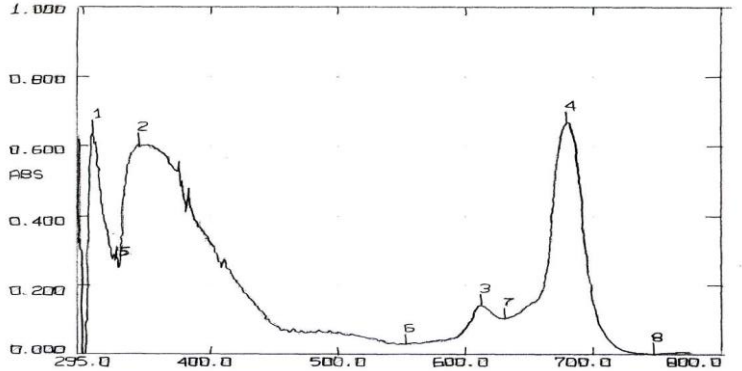
Şekil A.6 (3) Bileşiğinin a) DMSO b) CH_3COOH c) H_2SO_4'deki UV-Görünür Bölge Spektrumları



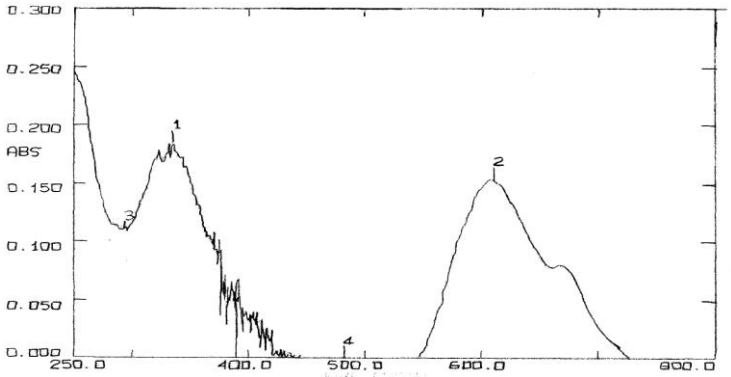
Şekil A.7 (4) Bileşiğinin IR Spektrumu



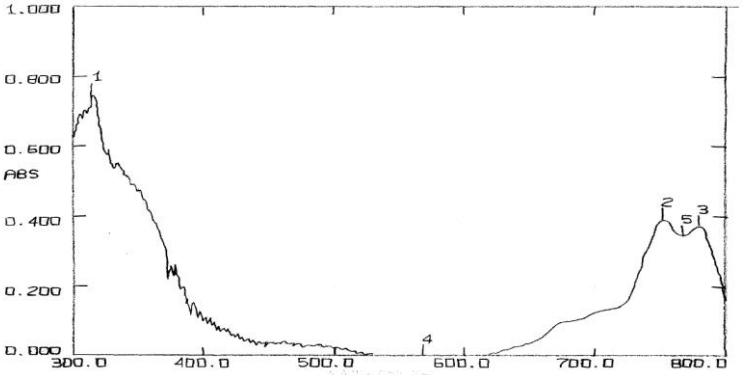
(a) DKM



(b) PİRİDİN



(c) CH_3COOH



(d) H_2SO4

Şekil A.8 (4) Bileşiğinin a) DKM b) PİRİDİN c) CH_3COOH d) H_2SO_4'deki UV-Görünür Bölge Spektrumları

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Siirt'te doğdu. Orta ve Lise öğrenimini İstanbul'da tamamladıktan sonra 1996 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi. 2000 yılında bu bölümden kimyager olarak mezun oldu. Bir yıl hazırlık okuduktan sonra 2001 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Bahçelievler Kocasinan Teknik Lise ve Endüstri Meslek Lisesinde Kimya öğretmeni olarak çalışmaktadır.