İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI SÜBSTİTÜENTLER İÇEREN KURŞUN FTALOSİYANİNLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Hatice ÇERLEK

509031213

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Kimyagerlik

Tez Danışmanı:Prof.Dr. Makbule Burkut KOÇAK

MAYIS-2005

ÖNSÖZ

Çalışmamın başlangıcından itibaren bana her türlü desteği sağlayan, tavsiyeleri ve çözüm önerileriyle her konuda yanımda olduğunu hissettiren saygıdeğer hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Makbule Burkut KOÇAK'a,
Çalışmalarım süresince ihtiyaç duyduğumuz her konuda cömertçe yardımda bulunan ve engin bilgisiyle her türlü problemi açıklığa kavuşturan gerek akademik gerek insani tavrıyla örnek aldığım hocam Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e,
Tez çalışmalarım sırasında ilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Doç.Dr. Esin HAMURYUDAN, Prof. Dr. Ali İhsan OKUR, Doç. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR ve Prof.Dr. Ali CİHAN'a,
Çalışmalarımın laboratuvar aşamasında benimle her tecrübesini ve her heyecanını paylaşan, kendisinden çok şey öğrendiğim araştırma görevlisi arkadaşım Hatice Akın DİNÇER'e,
Çalışmalarım sırasında ve tezin yazımı aşamasında gösterdikleri büyük özveriden dolayı değerli arkadaşlarım Mukaddes SELÇUKOĞLU, İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Barbaros AKKURT, Rabia Zeynep USLU, Ayfer KALKAN, Yasin ARSLANOĞLU ve diğer Anorganik Kimya Anabilim Dalı Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.
Hayatım boyunca bana gösterdikleri her türlü özveriden ve verdikleri maddi-manevi destekten dolayı sevgili aileme teşekkür ederim.

Mayıs 2005 Hatice ÇERLEK

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **ii**

KISALTMALAR ..... **vi**

ŞEKİL LİSTESİ ..... **vii**

TABLO LİSTESİ ..... **x**

ÖZET ..... **xi**

SUMMARY ..... **xiii**

1. GİRİŞ **1**

2. GENEL BİLGİLER **2**

2.1 Ftalosiyaninler 2

2.2 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması 7

2.3 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 9

2.4 Ftalosiyaninlerin Sentezi 10

2.4.1 Sübstitüe Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi 10

2.4.1.1 Metalsiz Ftalosiyanin (H2Pc) Sentezi 10

2.4.1.2 Metalli Ftalosiyanin (MPc) Sentezi 11

2.4.1.3 Sandviç Ftalosiyanin (MPc2) Sentezi 12

2.4.2 Sübstitüe Edilmiş Ftalosiyaninlerin Sentezi 13

2.4.2.1 Eksenel Olarak Sübstitüe Ftalosiyaninler 13

2.4.2.2 Benzo-Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi 14

2.4.2.3 Tetrasübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi 15

2.4.2.4 Oktasübstitüe Ftalosiyaninler 20

2.4.2.5 Asimetrik Ftalosiyaninler 23

2.4.2.6 Naftalosiyaninler (NPc) 27

2.4.3 Makrosiklik Gruplar Taşıyan Ftalosiyaninlerin Sentezi 27

2.4.3.1 O_n Makrosiklik Grup taşıyan Pc'ler [6] 27

2.4.3.2 Oksijen ve Kükürt Köprülü (O_n) Makrohalkalar İçeren Ftalosiyaninler 29

2.4.3.3 (O_nN_n) Makrohalkaları İçeren Ftalosiyaninler 31

2.4.3.4 (N_n) Makrohalkaları İçeren Ftalosiyaninler 33

2.4.3.5 (S_n) Makrosikliklerini İçeren Ftalosiyaninler 35

2.4.3.6 (N_n) ve (O_n) Makrosikliklerinin Herikisini de İçeren Ftalosiyaninler 36

2.4.3.7 Makrosiklik Gruplar Taşıyan Polimerik Ftalosiyaninler 37

2.4.3.8 Makrosiklik Gruplar İçeren Asimetrik Ftalosiyaninler 39

2.5 Ftalosiyaninlerin Yeni Sentez Yöntemleri 39

2.6 Ftalosiyaninlerin Saflaştırma Yöntemleri 41

2.7 Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizması 43

2.8 Ftalosiyaninlerde Agregasyon 45

2.9 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları 46

2.9.1 Tekstil ve İlgili Uygulamalar 46

2.9.2 Nonlineer Optik Cihazlar 46

2.9.3 Sıvı Kristal 46

2.9.4 Moleküler Yarı İletken 47

2.9.5 Elektrofotografi 48
2.9.6 Optik Veri Depolama 48
2.9.7 Fotodinamik Terapi 48
2.9.8 İnfrared Absorplayıcı 49
2.9.9 Kimyasal Sensör Yapımı 50
2.9.10 Katalizör 50

2.10 Ftalosiyaninlerin Elektriksel ve Optik Özellikleri [68] 51
2.10.1 Ftalosiyaninlerin Elektrik İletkenliği 52
2.10.2 Ftalosiyaninlerde Foto-İletkenlik [68] 59
2.10.3 Ftalosiyaninlerin Optik Absorpsiyonu [68] 61

2.11 Kurşun Metali İçeren Çeşitli Yapıların İncelenmesi 61
2.11.1 Kurşun Metali 61
2.11.2 Kurşun Ftalosiyanin Eldesi İçin Kullanılmış Sentez Yöntemleri 62
2.11.3 (1, 8, 15, 22- Tetrasübstitüe ftalosiyaninato) Kurşun Komplekslerinin Sentezi, Yapısı, Spektroskopik Özellikleri ve Elektrokimyası : 66
2.11.4 İndirgenmiş Kurşun Ftalosiyaninin Dmf'te Demetalasyon Özellikleri ve Redoks Özellikleri 67
2.11.5 PbPc/TiO_2 Yapılarının Fotoelektrik Karakteristikleri 68
2.11.6 Kırmızı Bir Ftalosiyaninin Yapısal Karakterizasyonu 68
2.11.7 Kurşun Ftalosiyaninlerin Geometrisi ve Elektronik Yapısı 71
2.11.7.1 Geometri 72
2.11.7.2 Elektronik Yapı 75
2.11.8 Merkez Atomu Düzlem Dışı Koordine Olan Ftalosiyaninler 76
2.11.8.1 Giriş 76
2.11.8.2 Moleküler Yapılar 76
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI 88
4. KULLANILAN MADDELER VE ALETLER 90

4.1 Kullanılan Maddeler 90

4.2 Kullanılan Aletler 90
5. DENEYSEL KISIM 91

5.1 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion Sentezi [91] 91

5.2 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion Sentezi [91] 91

5.3 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid [91] 92

5.4 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen Sentezi(1) [91] 92

5.5 5-Nitro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion bileşiğinin-sentezi [45] 93

5.6 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid bileşiğinin sentezi [45] 93

5.7 4-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril bileşiğinin sentezi [45] 94

5.8 1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-metil)benzen bileşiğinin (1) sentezi [92] 94

5.9 1-hekzantiyol-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-metil)benzen bileşiğinin (2) sentezi [93] 95

5.10 Dietil (3,4-disiyanofenil)malonat bileşiğinin (3) sentezi [94] 96

5.11 2,9,16,23-Tetra(dietoksimalonil)-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato kurşun(II) bileşiğinin (4) sentezi (1 ligandından çözücüsüz ortamda ftalosiyanin eldesi) 96
5.12 2,9,16,23-Tetra(dihekzoksimalonil)-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato kurşun(II) bileşiğinin (5) sentezi 97
5.13 2,9,16,23-Tetra(dihekzoksimalonil)-3,10,17,24-tetrahekziltiyo ftalosiyaninato kurşun(II) bileşiğinin (6) sentezi 98
5.14 2,9,16,23-Tetra(dihekzoksimalonil) ftalosiyaninato kurşun(II) bileşiğinin (7) sentezi 99
6. SONUÇLAR VE YORUMLAR 101
6.1 1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-metil) benzen (1) : 101
6.2 1-hekzantiyol-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-metil) benzen (2) 102
6.3 Dietil 3,4-disiyanofenilmalonat bileşiği (3) : 102
6.4 2,9,16,23-Tetra(dietoksimalonil)-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato kurşun(II) bileşiği (4) : 102
6.5 2,9,16,23-Tetra(dihekzoksimalonil)-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato kurşun (II) bileşiği (5) : 103
6.6 2,9,16,23-Tetra(dihekzoksimalonil)-3,10,17,24-tetrahekziltiyo ftalosiyaninato kurşun (II) bileşiği (6) : 104
6.7 2,9,16,23-Tetra(dihekzoksimalonil) ftalosiyaninato kurşun(II) bileşiği (7) : 104
6.8 Ftalosiyaninlerin UV-Vis Ölçümleri : 105
KAYNAKLAR 107
EKLER 114
ÖZGEÇMİŞ 136

KISALTMALAR

Ac	:Antrasen
DBU	:1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMF	:N,N-Dimetilformamit
DMSO	:Dimetil sülfoksit
E.N.	:Erime noktası
H2Pc	:Metalsiz ftalosiyanin
HOMO	:En yüksek dolu molekül orbitali
IR	:İnfra-red
LB	:Langmuir-Blodgett
LUMO	:En düşük boş molekül orbitali
MPc	:Metalli ftalosiyanin
MW	:Mikrodalga
Nc	:Naftalosiyanin
NMR	:Nükleer manyetik rezonans spektrometri
Pc	:Ftalosiyanin
Phc	:Fenantren
Sub-Pc	:Subftalosiyanin
Super-Pc	:Süperftalosiyanin
THF	:Tetrahidrofuran
UV-Vis	:Ultraviyole-Görünür
LEED	:Low-energy electron diffraction
WORM	:Bir kere yazılıp çok kez okunan diskler
FDT	:Fonksiyonel yoğunluk teorisi
OFET	:Organik alan etki transistörleri
CGM	:Yük üretici materyal
OP	:Optik sınırlama
NLO	:Lineer olmayan optik

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanin 3
Şekil 2.2 Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc) 3
Şekil 2.3 Metalli Ftalosiyanin (MPc) 4
Şekil 2.4 Superftalosiyanin ve Subftalosiyanin 4
Şekil 2.5 Naftaloftalosiyanin, Antrasenftalosiyanin ve Fenantroftalosiyaninler [15] ... 5
Şekil 2.6. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması 8
Şekil 2.7 Pc Molekülünün Geometrik Yapısı 9
Şekil 2.8 H_2Pc 'nin sentez şeması 11
Şekil 2.9 Metalli Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri 12
Şekil 2.10 Lutesyum Sandviç Kompleksi 12
Şekil 2.11 Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş SiPc' lerin Sentezi 14
Şekil 2.12 Pc'nin Sübstitüsyon Yapılabilen Atomlarının Numaralandırılması 15
Şekil 2.13 Tetrasübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi 16
Şekil 2.14 MPc-*t*-tb'nin Sentezi 17
Şekil 2.15 2(3)-tetrasübstitüe ftalosiyaninlerde C_{2v} ve C_{4h} simetrileri gösteren yapısal izomerler 18
Şekil 2.16 2(3)-tetrasübstitüe ftalosiyaninlerde D_{2h} ve C_s simetrisi gösteren yapısal izomerler 18
Şekil 2.17 Periferal Tetrasübstitüe Ftalosiyanin Sentezi: Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Alkol, susuz potasyum karbonat, dimetilformamit, 50°C. ii. Ftalonitril siklotetramerizasyonu. 19
Şekil 2.18 Periferal Tetrasübstitüe MPc Sentezi İçin Ftalik anhidrit Yolu 19
Şekil 2.19 1(4)-tetrasübstitüe Ftalosiyaninlerin Yapısal İzomerleri 20
Şekil 2.20 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktasübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi 21
Şekil 2.21 H_2Pc-*op*-CN ve Türevlerinin Sentezi 22
Şekil 2.22 Non-periferal oktasübstitüe ftalosiyaninler (H_2Pc-*onp*-C_n) 22
Şekil 2.23 Non-periferal Oktasübstitüe Pc ve NPc'ler 23
Şekil 2.24 (a) Tetrasübstitüe ftalosiyanin (C_{4h} izomeri), (b) Asimetrik sübstitüe Ftalosiyanin 24
Şekil 2.25 Asimetrik Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezinin Genel Şeması 25
Şekil 2.26 Subftalosiyanin Üzerinden Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi 26
Şekil 2.27 Yarı Simetrik Ftalosiyanin Sentezi 26
Şekil 2.28 NPc Sentezi 27
Şekil 2.29 Benzo-l5-crown-5 içeren metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin sentezi [6] 28
Şekil 2.30 Crown-eter sübstitüe IV A grubu ftalosiyaninlerin sentez şeması [6] 28
Şekil 2.31 Dört esnek $-CH_2-O-$ köprüsü üzerinde taç-eter sübstitüe ftalosiyaninler [6]. 29
Şekil 2.32 Sekiz esnek $-CH_2-O$ köprüsü üzerinden taç-eter sübstitüe bakır ftalosiyanin [6] 30
Şekil 2.33 Dört S köprüsü üzerinden taç-eter sübstitüe ftalosiyaninler [6] 30
Şekil 2.34 Dört tane 16-üyeli diazadioksa-makrosiklik gruplar içeren bakır ftalosiyanin [6] 31
Şekil 2.35 Diazatrioksa halkaları ile sübstitüe ftalosiyanin 32
Şekil 2.36 N-asetil Pc_2Lu ve N-kuaternize Pc_2Lu [6] 33
Şekil 2.37 Dört tane 14-üyeli tetraaza-makrosiklik içeren ftalosiyaninler [6]. 34
Şekil 2.38 Dört tane 15-üyeli tetraazamakrosiklik içeren ftalosiyaninler [6]. 35
Şekil 2.39 Tetratiya sübstitüe ftalosiyaninler [6]. 36

Şekil 2.40 Herbiri 15-crown-5 ünitesine bağlanmış, 4 tane 14-üyeli tetraaza-makrosiklik içeren ftalosiyaninler [6] 37
Şekil 2.41 Taç-eter içeren polimerik ftalosiyaninler [6]. 38
Şekil 2.42 15-crown-5 içeren asimetrik ftalosiyaninler 39
Şekil 2.43 Monoaza-15-crown-5 içeren asimetrik ftalosiyaninler. 39
Şekil 2.44 Mikrodalga (MW) Reaksiyonunun Şematik Gösterimi 40
Şekil 2.45 Mikrodalga Enerjisi ile Ftalosiyanin Sentezi 40
Şekil 2.46 Soğuk Konsantre Sülfürik Asit ile Saflaştırılamayan Bazı Ftalosiyanin Örnekleri 42
Şekil 2.47 Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizması 44
Şekil 2.48 Merkez metal atomlarının L ligandıyla bağlandığı istiflenmiş düzende, metal-makrohalka kompleksinin genel yapısı. 54
Şekil 2.49 Ftalosiyaninlerde bir yük fotojenerasyonunun mekanizmasının şematik gösterimi. 60
Şekil 2.50 Tablodaki bazı R gruplarına ait yapı şekilleri 64
Şekil 2.51 Pb[Pc(α-$OC_5H_{11})_4$] X-ray görüntüsü 67
Şekil 2.52 Kırmızı ftalosiyanin sentez yöntemi 69
Şekil 2.53 1—4 bileşiklerinin THF'te 350-1000 nm arasındaki absorpsiyon spektrumları ve iç kısımda 400-600 nm bölgesinin genişletilmiş hali 70
Şekil 2.54 PbPc molekülünün üstten ve yandan görünüşü [88] 72
Şekil 2.55 Birkaç PbPc model molekülüyle birlikte InSb(100)-(4X2)/c(8X2) yapısı. 75
Şekil 2.56 Bir ftalosiyanin kompleksinin düzlemden uzaklaşma aşamaları 77
Şekil 2.57 Neredeyse tam dışbükey-dışbükey çakışmasından dolayı düzeltilmiş makrohalka taşıyan CN5 komplekslerinin yandan görünüşü [90]. 79
Şekil 2.58 Merkez atomları düzlem dışı koordinasyon yapmış, dışbükey-dışbükey çakışma yapan ftalosiyanin komplekslerinin dik (yukarıdan) ve yan görünüşleri [90]. 81
Şekil 2.59 Merkez atomları düzlem dışı koordinasyon yapmış, içbükey-içbükey çakışma yapan ftalosiyanin komplekslerinin dik (yukarıdan) ve yan görünüşleri [90]. 82
Şekil 2.60 Merkez atomu düzlem dışı koordine olmuş ftalosiyanin koplekslerinin üç temel sütunsu yapısının karşılaştırılması. 85
Şekil 2.61 Monoklinik PcPb'in kristal yapısı, PBPHCY [90] 86
Şekil 5.1 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion'un sentezi 91
Şekil 5.2 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion'un sentezi 91
Şekil 5.3 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid'in sentezi 92
Şekil 5.4 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzenin sentezi 92
Şekil 5.5 5-Nitro-1*H*-izoindol-1,3(*2H*)-dion sentezi 93
Şekil 5.6 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid sentezi 94
Şekil 5.7 4-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril sentezi 94
Şekil 5.8 1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-metil)benzen bileşiğinin (1) sentezi 95
Şekil 5.9. 1-hekzantiyol-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-metil)benzen (2) bileşiğinin sentezi 96
Şekil 5.10 Dietil 3,4-disiyanofenilmalonat (3) bileşiğinin bileşiğinin sentezi 96
Şekil 5.11 2,9,16,23-Tetra(dietoksimalonil)-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato kurşun(II) bileşiğinin (4) sentezi (1 ligandından çözücüsüz ortamda ftalosiyanin eldesi) 97
Şekil 5.12 2,9,16,23-Tetra(dihekzoksimalonil)-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato kurşun(II) bileşiğinin (5) sentezi 98

Şekil 5.13 2,9,16,23-Tetra(dihekzoksimalonil)-3,10,17,24-tetrahekziltiyo ftalosiyaninato kurşun(II) bileşiğinin (6) sentezi 99
Şekil 5.14 2,9,16,23-Tetra(dihekzoksimalonil) ftalosiyaninato kurşun (II) bileşiğinin (7) sentezi 100
Şekil 6.1 (4) bileşiğinin demetalasyona uğramadan önceki ve sonraki UV-Vis spektrumu (çözücü:THF) 105

Sayfa No

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Çeşitli Ftalosiyaninlerin 300 K'deki iletkenlikleri [68] 53
Tablo 2.2 Çeşitli istiflenmiş ftalosiyaninlerin 300 K'deki σ iletkenlikleri [68]. 55
Tablo 2.3 Doplanmış polimerik ftalosiyaninlerin oda sıcaklığında iletkenlikleri [68]. 58
Tablo 2.4 Sübstitüe olmamış Bazı PbPc'lerin sentezleri [90]. 62
Tablo 2.5 Farklı sübstitüentler taşıyan bazı PbPc'lerin sentezi [90]. 63
Tablo 2.6 Hesaplanan monoklinik ve triklinik PbPc kristallerine ait bağ uzunluklarının (A^o) ve bağ açılarının (deg) önceden alınmış X-ışını difraksiyonu verileri ile karşılaştırılması. 73
Tablo 2.7 Her elementin bitişiğinde verilmiş yapı numaralarıyla beraber merkez atomuyla düzlem dışı koordine olan komplekslerin periyodik tablosu 76

FARKLI SÜBSTİTÜENTLER İÇEREN KURŞUN FTALOSİYANİNLER

ÖZET

Heteroatomik sistemler olan ftalosiyaninler, termal kararlılıkları, kimyasal dirençleri, elektriksel, optiksel veya sıvı-kristal özelliklerinden dolayı sadece teorik alanda değil, uygulamada da büyük öneme sahiptirler.

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

Pc makrohalkası genellikle dianyon olarak bulunur (Pc^{2-}) ve farklı oksidasyon basamaklarına yükseltgenip indirgenir. Pek çok iyon makrohalkaya çok kuvvetli tutunur ve makrohalkayı bozmadan bu iyonları uzaklaştırmak imkansız gibidir. Uygun metal iyonu seçilirse, makrohalka oluşumu süresince template etki sağlanır. Metal iyonlarının çoğu, makrohalkayı bozmaz; hatta çok büyük olan metal iyonları bile Pc oyuğuna uygun hale gelir. Örneğin Pb^{2+}, ftalosiyanin halkasının düzleminin üzerinde durur.

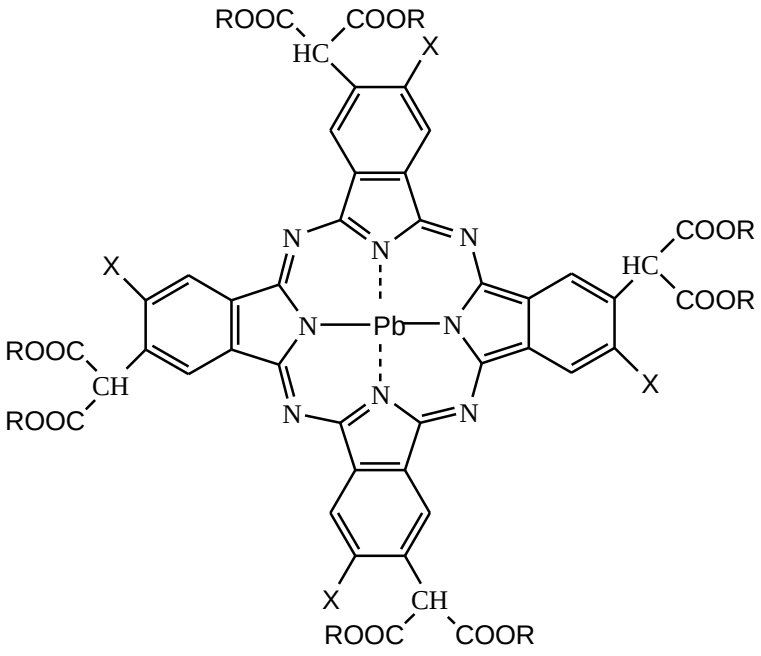
Bugüne kadar ftalosiyaninlerde merkez atom olarak 70'den fazla farklı element kullanılmıştır. Ftalosiyanin ligandı metallerin hemen hepsiyle koordine edilebilir. Kare düzlem ftalosiyanin halkasının koordinasyon sayısı dörttür. Ftalosiyaninlerin daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallerle birleşmesi kare piramit, kare düzlem ya da oktahedral yapılarla sonuçlanır. Böyle durumlarda merkez metal atomu klorür, su ya da piridin gibi ligandlarla eksenel olarak koordine olur. Ftalosiyaninler lantanit ve aktinitler ile sandviç yapı kompleksi oluştururlar. Bu yapıda iki ftalosiyanin halkasının sekiz azot atomu ile koordine edilmiş bir merkez metal atomu bulunur.

Ftalosiyaninler genelde ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, siyanobenzamid, ftalonitril isoiminoindolin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinin yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içinde veya doğrudan ısıtılmasıyla elde edilir.

Ftalosiyanin makrohalkasında, moleküller arası etkileşimlerden dolayı periferal olarak sübstitüe olmamış türevler pratik olarak organik solventlerde çözünmez. Ftalosiyaninin periferal pozisyonlarına hacimli grupların sübstitüsyonu çözünürlüğü artırır. Bu yüzden tetra- ve okta- sübstitüe ftalosiyaninler geniş bir biçimde çalışılmıştır.

Bu çalışmada, periferal pozisyonlarda her bir benzo birimi üzerinde bir dihekzilmalonat ve bunun yanında bir kloro **(5)** bir hekziltiyo grubu **(6),** veya bir hidrojen taşıyan **(7)** PbPc'ler 1-hekzanol içerisinde sentezlenmiştir. Ayrıca bir dietilmalonat ve bir kloro grubu taşıyan **(4)**, Pb ftalosiyanin çözücüsüz ortamda, katı fazda sentezlenmiştir.

Elde edilen bileşiklerin yapıları UV-VIS, IR, ^{1}H-NMR, FAB-MASS teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.



	R	**X**
4	C_2H_5	H
5	C_6H_{13}	Cl
6	C_6H_{13}	SC_6H_{13}
7	C_6H_{13}	H

Şekil 1

LEAD PHTHALOCYANINES CONTAINING DIFFERENT SUBSTITUENTS

SUMMARY

The phthalocyanines which are heteroatomic systems due to their thermal and chemical stability, electrical, optical or liquid-crystal properties have considerable importance not only in theoretical field, but also in many different area of application.

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

Phthalocyanine macrocycle, usually as a dianion, is oxidized or reduced to different oxidation states. Many ions are strongly attached to the macrocycle and it is almost impossible to separate these. When a suitable metal ion is chosen, it provides template effect during the formation of macrocycle. Most of the metal ions, do not destroy the macrocycle, even some kind of large metal ions become suitable for the Pc cavity. For example Pb^{2+} lies above the Pc plane.

To date, more than seventy different elements, have been used as central atoms in Pcs. Pc ligand can be coordinated to nearly all of the metals. The coordinated number of square planar Pc ring is four. The phthalocyanines coordinated to the metals which prefer higher coordination number, result square pyramidal, square planar or octahedral structures. In such cases, central metal atom is coordinated to ligands like chloro, aqua or pyridine in axial positions. Pcs form sandwich complexes with lanthanides and actinides. In their structures, one central atom, coordinated to eight nitrogen atoms of Pc ring, is present.

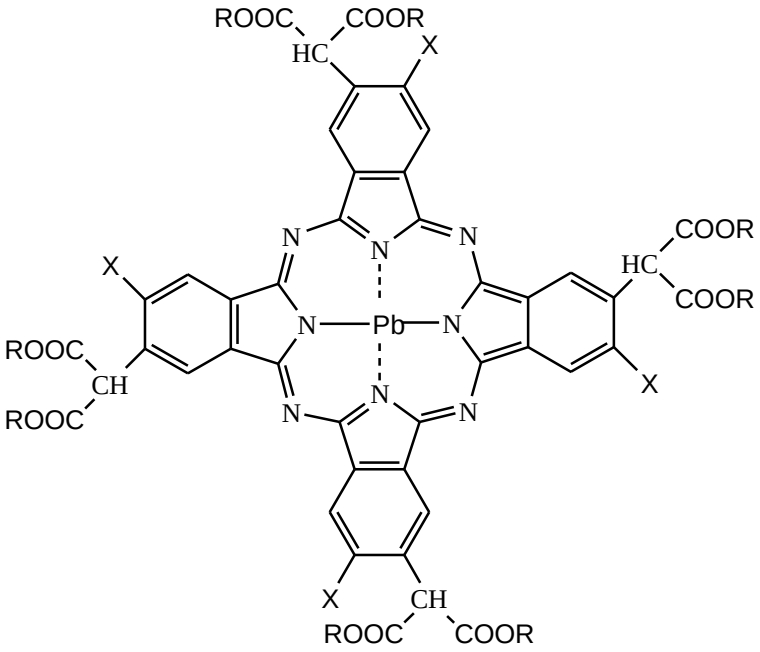
Pcs are usually prepared by heating phtalic acid, phthalic anhydride, phthalimide, cyanobenzamide, phthalonitrile, isoiminoindoline or 1,2-dibromobenzene derivatives directly or in a high-boiling solvent.

In Pc macrocycle, non-peripherally substituted derivatives are practically insoluble in organic solvents due to intermolecular interactions. Substitution of bulky groups to

the peripheral positions of Pc ring increases the solubility, therefore tetra- and octa-substituted Pcs have commonly been studied.

In this study, PbPcs containing one dihexylmalonate moiety on each benzo unit were synthisized; the other moieties to the ortho- positions to this moiety were chloro **(5),** hexylthio **(6),** and hydrogen **(7).** A last compound containing one diethylmalonate and one chloro **(4)** group on each benzo unit was synthisized without using any solvent in the solid phase.

The structures of the complexes obtained were elucidated by using UV-VIS, IR, ^{1}H-NMR, FAB-MASS techniques.



	R	**X**
4	C_2H_5	H
5	C_6H_{13}	Cl
6	C_6H_{13}	SC_6H_{13}
7	C_6H_{13}	H

Figure 1

1. GİRİŞ

Son yıllarda hem temel bilim, hem uygulamalı çalışmalar üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturan ve bir tetraizoindol türevi olan ftalosiyaninler, zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile de ilgi çekmektedir [1-5].

Ftalosiyaninlerin potansiyel kullanımları için yapılan son çalışmalar kimyasal sensörlerde hassas elementler, elektrokromik display cihazlar, kanserin fotodinamik terapisi ve diğer tıbbi uygulamalar, optiksel bilgisayarda okuma/ yazma disklerindeki ve ilgili bilgi depolama sistemlerindeki uygulamaları, yakıt hücresi uygulamalarında elektrokataliz, enerji üretiminde fotovoltaik hücre elementleri, lazer boyaları, kırmızıya hassas yeni fotokopi uygulamaları, sıvı-kristal renkli display uygulamaları ve moleküler metaller ve iletken polimerleri içermektedir. Öte yandan gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle ftalosiyaninler teorik kimyacılar ve spektroskopistler için önemli bir ilgi alanı oluşturmaktadır [7].

Son yıllarda elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite, elektronik özellik, vs. gibi değişik özelliklerinin tespit edilmesi ftalosiyaninlere yeni uygulama alanları açmıştır. Periferal pozisyonlarına çeşitli sübstitüentlerin takılması değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimini sağlayacaktır. Bu açıdan, başka metal iyonlarını da bağlayabilecek donör gruplarını taşıyan makrohalkalı gruplar özellikle yararlıdır. Donör grubu olarak yalnız oksijen ihtiva eden taç eterler alkali metalleri ile katılma bileşikleri oluştururken, makroaza halkaları geçiş metalleri ile kompleks oluştururlar [8].

Sübstitüe grup içermeyen ftalosiyaninler, suda ve organik çözücülerde hiç çözünmezler. Periferal pozisyonlara hacimli gruplar veya uzun zincirlerin ilave edilmesi bir taraftan çözünürlüğü artırırken diğer taraftan değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlar barındıran yeni malzeme üretimini sağlayacaktır [9].

2. GENEL BİLGİLER

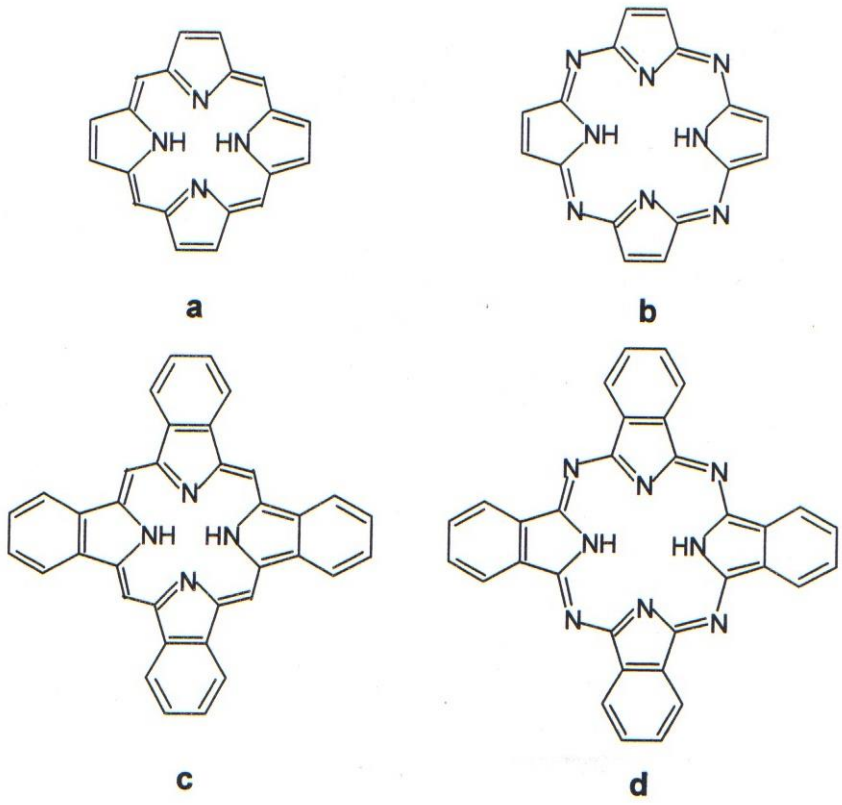
2.1 Ftalosiyaninler

Sentetik olarak elde edilen en önemli boyar madde gruplarından olan ftalosiyaninler, (kısaca Pc) ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac isimli araştırmacılar tarafından ftalimid ve asetikanhidrit ile *o*-siyanobenzamid sentezi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak bir rastlantı sonucu bulunmuştur [10]. Daha sonra 1927 yılında Diesbach ve Von der Weid tarafından piridin içinde *o*-dibromobenzen ve bakır (I) siyanürden, 1,2-disiyanobenzen sentezi sırasında bakır kompleksi olarak elde edilmiştir.

Ftalosiyanin eldesi ile ilgili bir başka çalışma da 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketi Grangemounth tesislerinde emaye kaplama bir reaktörde, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında gerçekleşmiş ve safsızlık olarak nitelendirilen maddenin reaktörün hasarlı bölümlerinden açığa çıkmış olan demir metali ile oluşan bir kompleks olduğu Dunsworth ve Drescher tarafından kanıtlanmıştır [11].

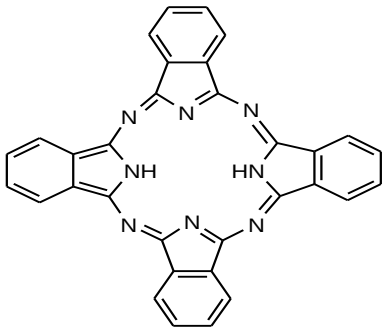
Ftalosiyanin molekülünün gerçek yapısı 1929 yılında Linstead ve ekibinin çalışmaları sonucunda belirlenmiştir [12]. Linstead tarafından ftalosiyanin yapılarının porfirinlerle olan ilişkileri ve düzlemsel tabiatları araştırılmıştır.

Koordinasyon oyuğunun boyutları ligand ve metal iyonu arasındaki uyumun derecesini ortaya koyar. Katı halde molekül geometrisinin değerlendirilmesinde X-ışını kristalografisi en güvenilir yöntemdir. Makrohalka tetrapirol türevleri pek çok kimyasal mekanizmada yer alan porfirin türevleri ile yakın analogları olan porfirazin, ftalosiyanin ve tetrabenzoporfirinleri kapsarlar (Şekil 2.1). Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırabileceğimiz ftalosiyaninler dört izoindol biriminin kondenzasyon ürünü olarak görülebilirler. Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B_{12} gibi doğal olarak bulunmazlar, tamamen sentetik ürünlerdir. Ftalosiyaninlerin porfirin yapısından farkı; dört benzo birimi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Porfirindeki metin grupları aza köprüleri ile yer değiştirmişlerdir (Şekil 2.1) [13].

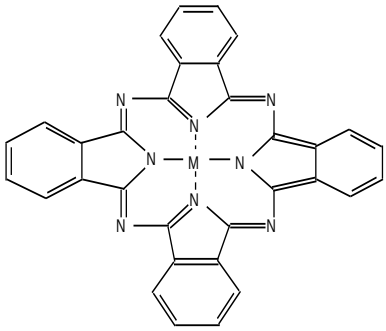


Şekil 2.1 a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanin

18 π elektronlu düzlemsel bir makro halka olan ftalosiyaninler dört izoindolin biriminin 1,3-konumlarından azo köprüleriyle bağlanması sonucu oluşmaktadırlar [14].

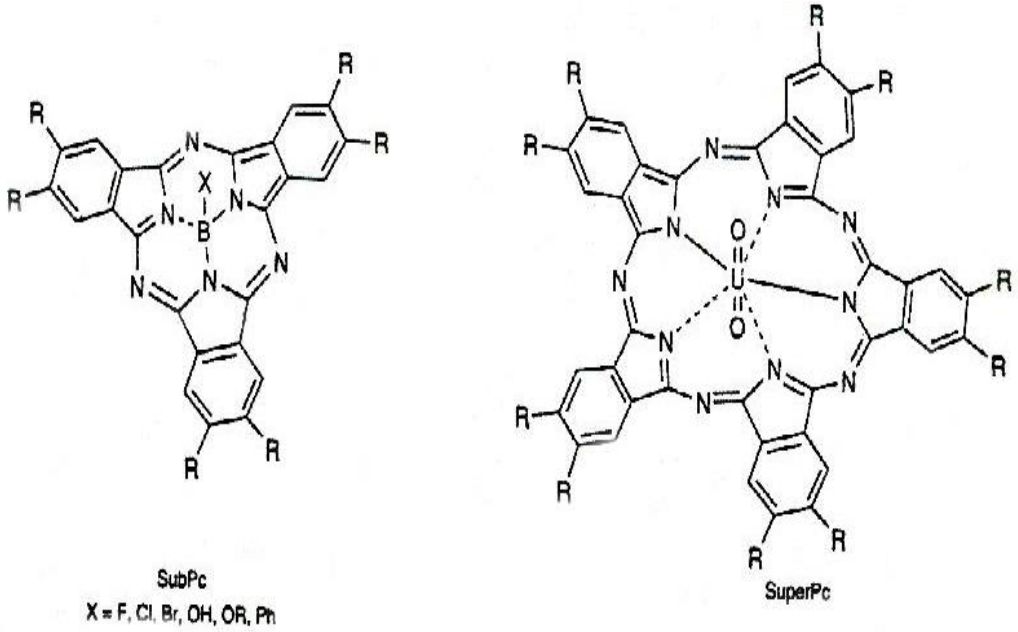


Şekil 2.2 Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc)



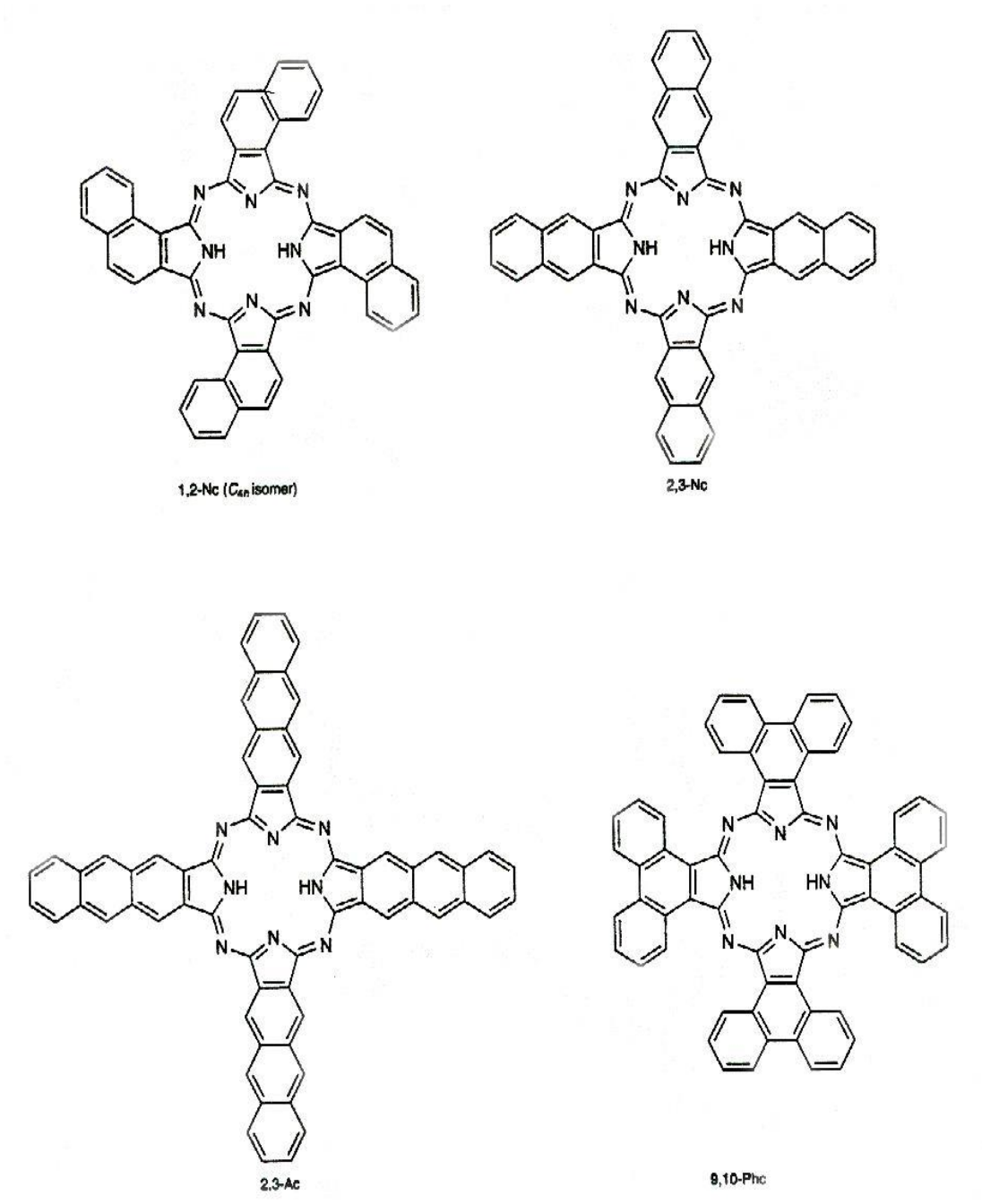
Şekil 2.3 Metalli Ftalosiyanin (MPc)

Günümüzde 70'e yakın sayıda değişik element, ftalosiyaninin merkez atomu olarak kullanılmıştır. Neredeyse tüm metaller ve bor, silisyum, germanyum ve arsenik gibi bazı metaloidler ve muhtemelen metal olmayan fosfor, bir ftalosiyanin ligandı ile koordine olabilir. Kare düzlem ftalosiyaninin koordinasyon sayısı dörttür. Yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile kombinasyonu, kare tabanlı piramit veya oktahedral yapıyla sonuçlanır. Bazı durumlarda merkez metal atomu, su, klor veya piridin gibi bir veya iki aksiyel ligantla koordine olabilir. Lantanitler ve aktinitler ile beraber, sandviç yapılı bir kompleks; iki ftalosiyanin ve bir merkez metale sekiz koordine azot atomu bağlanması ile oluşur. Diğer ender görülen ftalosiyanin halkaları; merkezde bor ve buna bağlı üç izoindol ünitesinden oluşan subftalosiyaninler (SubPc) ve uranyum merkezli beş izoindol ünitesinden oluşan süperftalosiyaninlerdir. (SuperPc) [15].



Şekil 2.4 Superftalosiyanin ve Subftalosiyanin

Benzen çekirdeğinin yerine, naftalen, antrasen(2,3-Ac) ve fenantren(9,10-Phc) gibi genişlemiş π– sistemi içeren bazı ek Pc türevleri de vardır. Bunlar da ftalosiyanin ailesine bağlıdır. Naftalen sistemi için iki tip makrosiklik, 1,2-naftalosiyanin (1,2-Nc) ve 2,3-naftalosiyanin (2,3-Nc) bilinmektedir [15].



Şekil 2.5 Naftaloftalosiyanin, Antrasenftalosiyanin ve Fenantroftalosiyaninler [15]

Robertson, metalsiz ftalosiyaninlerle yaptığı çalışmalarda ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu mezo-azot atomları tarafından

oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır, yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ uzunlukarındaki ve bağ açılarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre daha küçük olmasına neden olur [16].

Ftalosiyanin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen tüm metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli Pc sentezlenebilir. Makrosiklik halkadaki (4n+2) kuralına uyan 18 π elektron sistemi morötesi (UV) spektrumda 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur. Pc molekülüne farklı özellikler kazandırmak amacıyla periferal konumlarına çeşitli sübstitüentlerin, makrohalkaların bağlanması ve koordinasyon boşluğuna değişik metallerin eklenmesi söz konusudur. Pc'ler bozunmadan süblimleştiğinden ve kolay kristallendiğinden çok saf ürünler elde edilebilir. Isısal yönden kararlıdırlar ve 400-500^{o}C'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900°C'den önce dekompoze olmaz. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli yükseltgenlerin (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makrohalka bozunur [16].

Reaksiyona girmemiş başlangıç maddesi ve yan ürünleri uzaklaştırmak ve dikkatli bir şekilde temizlemek, ftalosiyanin sentezinin önemli bir parçasıdır. Ayrıca sentez süresince istenmeyen metal-iyon safsızlıklarının oluşması ftalosiyaninin elektronik davranışını etkiler [16].

Ftalosiyaninler pigment olarak çok kısa zamanda büyük ilgi çekmiş ve 1935'li yıllardan sonra birçok fabrika tarafından endüstriyel olarak üretilerek piyasaya sunulmuştur. Suda çözünen ilk ftalosiyanin boyası ftalosiyaninlerin polisulfonatlarıdır. Diğer türevleri, piridil ftalosiyanin türevlerinin amonyum tuzları ve sulfonil klorürlü olanlarıdır. Günümüzde ftalosiyaninler yazıcı mürekkebi, boya, plastikler ve tekstilde renklendirici olarak kullanılmaktadır. Özellikle yazıcı mürekkeplerinde bakır ftalosiyanin kullanımı oldukça önemli yer tutar. Yeşilimsi mavi renk tonuna sahip bakır ftalosiyanin renkli yazıcılar için uygundur. Işığa, ısıya ve çözücülere karşı dayanıklı olduklarından plastiklerde ve boyalarda mavi pigment olarak kullanılmaktadır. Klorlu ve bromlu türevleri yeşil organik boyar madde olarak

çok önemlidir. Ayrıca yüksek kaliteli mürekkeplerin üretiminde (tükenmez kalemlerde, ink jetlerde v.b) ve tekstil boyası olarak kullanılmaktadırlar [14].

Boyar madde ve pigment olarak değerlendirilen metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin son zamanlarda malzeme biliminde de çeşitli uygulamaları bulunmaktadır. Örneğin, nonlinear optik malzeme olarak [17,18], sıvı kristal olarak [19-21], moleküler yarı iletken olarak [22], elektrofotografide [23], optik veri depolamada [14], fotodinamik kanser tedavisinde [24], yakıt hücrelerinde [25], fotoelektrokimyasal hücrelerde [25], fotovoltaik hücrelerde [26], gaz sensör cihazlarda algılayıcı olarak [27], elektrokromik madde olarak [28] ve fotosensitizer olarak [29] ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı ileri teknoloji malzemelerinin yapımında geniş bir şekilde kullanılmaktadırlar Bunların yanında gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle ftalosiyaninler ilgi çekmeye devam etmektedir [30].

Sübstitüe olmamış ftalosiyanin bileşiklerinin suda ve organik çözücülerde çözünürlüklerinin çok düşük olması, yapılacak araştırmalar ve kullanım alanları açısından engel teşkil etmektedir. Bu amaçla periferal pozisyonlara hacimli gruplar veya uzun zincirlerin ilave edilmesi çözünürlük problemini ortadan kaldırırken farklı uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlayacaktır. Bu açıdan başka metal iyonlarını bağlayabilecek donör grupları taşıyan makrohetero halkalı gruplar özellikle yararlıdır. Donor grup olarak yalnız oksijen içeren taç eterler, alkali ve toprak alkali metalleri ile etkileşirken, aza eterli geçiş metalleri ile kompleks oluşturur [14].

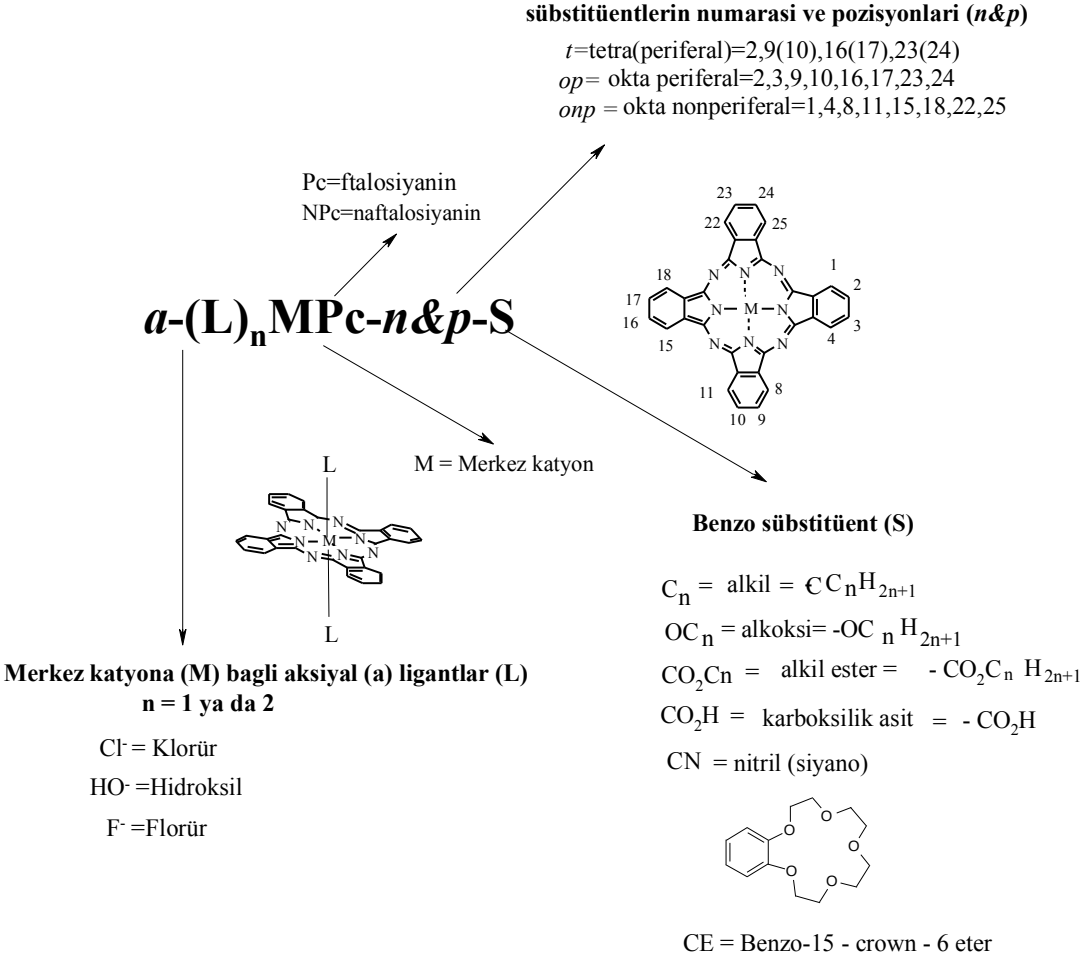
2.2 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Şekil 2.4 Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılmasını göstermektedir. Makrosiklik sübstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferal ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları periferal olmayan (np) yerlerdedir. t- kısaltması genellikle dört izomerden oluşan periferal olarak tetra-sübstitüte bir Pc'yi ifade eder. Örneğin metalsiz tetra-tersiyer-butil Pc, H_2Pc-t-tb olarak kısaltılır. Makrohalkaya bağlanmış olan sübstitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Bir sentez yöntemi kurulmasına rağmen, periferal olmayan tetra-sübstiüte Pc'lerin madde özellikleriyle ilgili rapor yoktur [6]. Buna karşıt olarak, periferal ve periferal

olmayan sübstitüentlerin her ikisini de taşıyan okta (o)- sübstitüte ftalosiyaninlerden oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla O_p ve O_{np} kısaltmaları ile gösterilirler. Örneğin 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzilftalosiyaninato Nikel (II), NiPc-onp-C_6 olarak kısaltılır ve C_6 her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferal olmayan alkil sübstitüentini gösterir (örneğin hekzil, -C_6H_{13}).

Merkez metal atomuna bağlı her eksenel ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yer alır. Örneğin 2,3,9,10,16,17,23,24 oktadesiloksiftalosiyaninatosilisyum (IV) dihidroksit, a-$(HO)_2S$: Pc-op-OC_{12}.] [6].

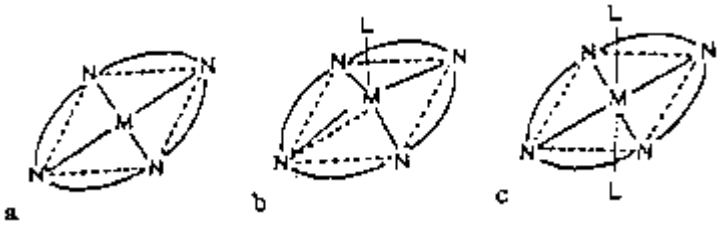
Ftalosiyanin bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.6. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

2.3 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Metalli ftalosiyanin molekülü D_{4h} simetrisindedir. Çeşitli moleküllerin eksenel olarak metale bağlanmasıyla kare düzlemsel yapı, beş koordinasyonlu piramit yapıya ya da altı koordinasyonlu sistemlere dönüşür (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Pc Molekülünün Geometrik Yapısı

a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu

b) Kare piramit, beş koordinasyonlu

c) Oktahedral, altı koordinasyonlu

Ftalosiyaninlerin eldesinde aromatik *o*-dikarboksilli asitle ya da bu asitlerin amid, imid, dinitril türevleri başlangıç maddeleri olarak kullanılır. Karboksil gruplarının doymamış aromatik gruba direkt bağlı olması, karboksil ve siyano guplarını taşıyan karbon atomlarının arasında çift bağ bulunması gereklidir. Ftalosiyanin molekülü dört iminoizoindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır.

Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı 1.35 A^o olan boşluk çapından büyük yada küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır.

Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrovalent

Ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundurur ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyonu sonucunda metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Vakumda 400-500 ^0C de bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden HNO_3 dışında anorganik asitlerle reaksiyonunda bir değişiklik olmaz.

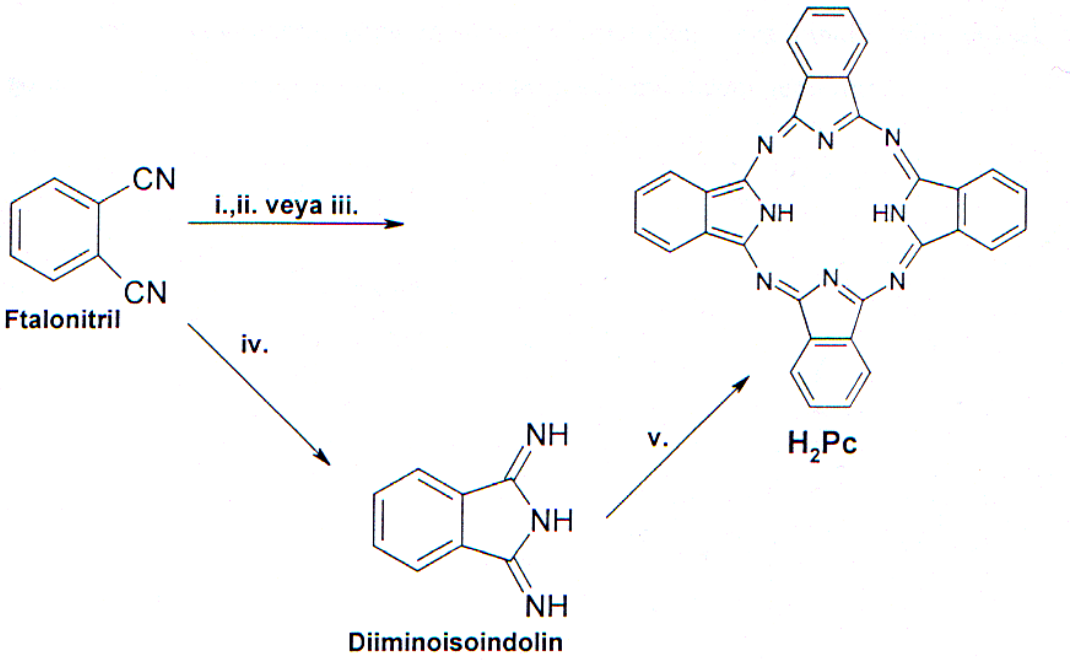
Bütün ftalosiyaninler HNO_3 ve $KMnO_4$ gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler. Metalli ftalosiyaninler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yaparlar [31].

2.4 Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.4.1 Sübstitüe Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.4.1.1 Metalsiz Ftalosiyanin (H2Pc) Sentezi

Ftalosiyaninler çeşitli ftalik asit türevlerinden elde edilebilinir, ancak endüstriyel yöntemde ftalik anhidritten elde edilmesi daha ekonomik olsa da ftalonitril kullanılarak bir laboratuarda daha saf ürünler daha kolay elde edilebilir. Bu yüzden, genelde ftalonitril'den (1,2-disiyanobenzen) ftalosiyanin sentezi yöntemi kullanılır. Ftalonitrilden H_2Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır (Şekil 2.8). Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoisoindolin oluşumu başlar. Diisoiminoindolün H_2Pc'yi oluşturur. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin (ağırlıkça 4 : l oranında) siklotetramerizasyonu ile de H_2Pc hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı oluşur, Benzer şekilde 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) yada 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bazlar da kullanılabilir ve oldukça yüksek verimle metalsiz Pc elde edilir. Bu baz ftalonitrilin pentanol çözücüsü içerisinde veya eriterek siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir. Bir diğer metotda ise ftalonitrilin 135-140°C'de n-pentanol veya diğer alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi disodyum ftalosiyanini verir. Elde edilen metallo ftalosiyaninin derişik H_2SO_4 ile direkt olarak muamelesiyle metalsiz ftalosiyanine geçilebilir [16].

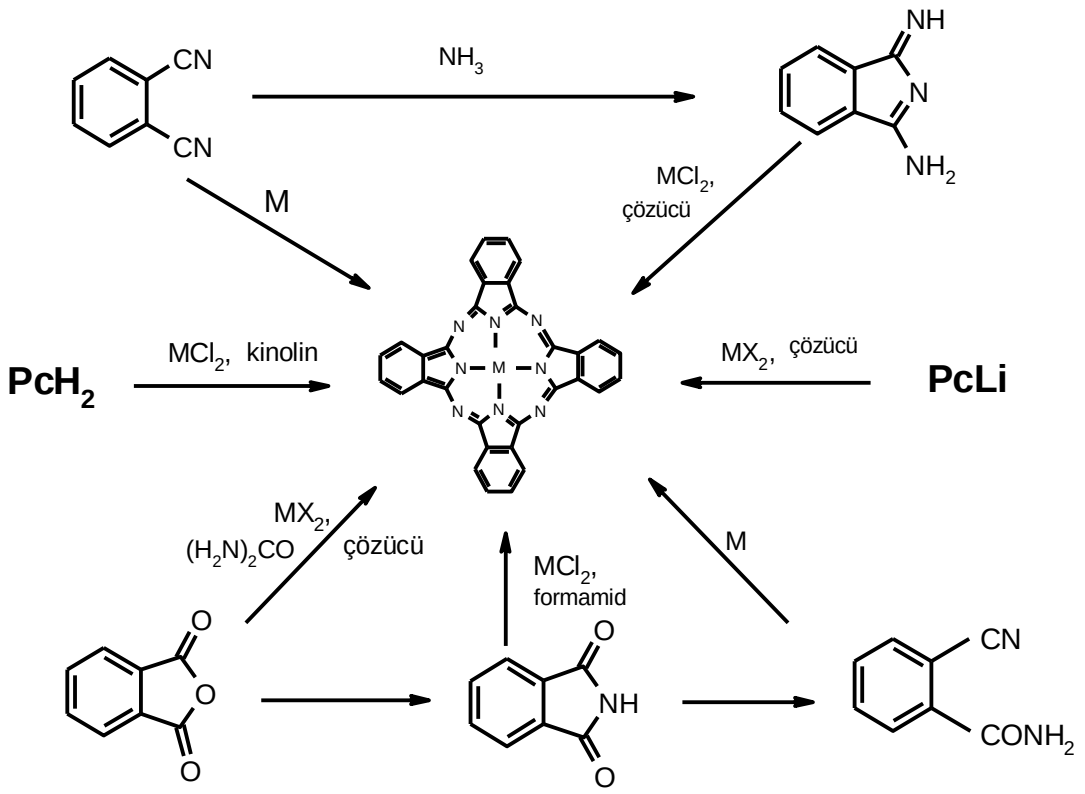


Şekil 2.8 H_2Pc 'nin sentez şeması

Başlangıç maddeleri ve şartlar, i. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz, ii. Hidrokinonla eritme, iii. Pentanol çözücüsünde veya eriterek l,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ile ısıtma, iv. Amonyak (NH_3), sodyum metoksid, metanolde geri soğutucu altında kaynatma, v. Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma. [16].

2.4.1.2 Metalli Ftalosiyanin (MPc) Sentezi

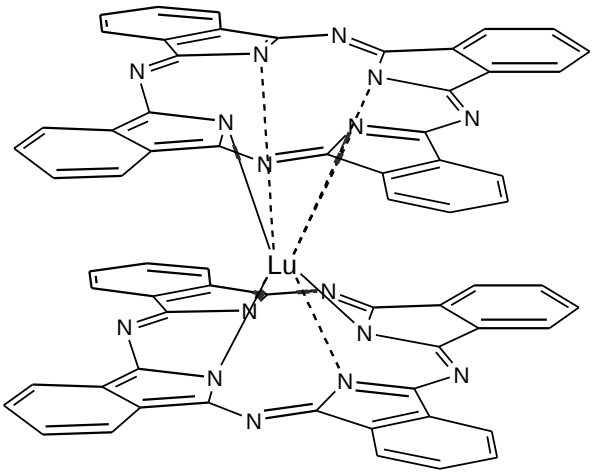
Metalli ftalosiyanin, template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoisoindolinin siklotetramerizasyonu sonucu basit bir şekilde sentezlenebilir (Şekil 2.9). Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H_2Pc ya da Li_2Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc oluşturulabilir. H_2Pc'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir [14].



Şekil 2.9 Metalli Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri

2.4.1.3 Sandviç Ftalosiyanin (MPc2) Sentezi

Lantanit metal iyonları (lutesyum, Lu^{3+} gibi) iki ftalosiyanin halkalı kompleks oluşturur. Bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılırlar (Şekil 2.10) ve kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler.



Şekil 2.10 Lutesyum Sandviç Kompleksi

Uygun lantanit asetat tuzları ile ftalonitrilin türevlerinden erime reaksiyonu ile sandviç kompleksler hazırlanabilir. Ham ürün, MPc_2, H_2Pc ve bir miktar üçlü ftalosiyanin kompleksi (M_2Pc_3) içerir [14].

2.4.2 Sübstitüe Edilmiş Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.4.2.1 Eksenel Olarak Sübstitüe Ftalosiyaninler

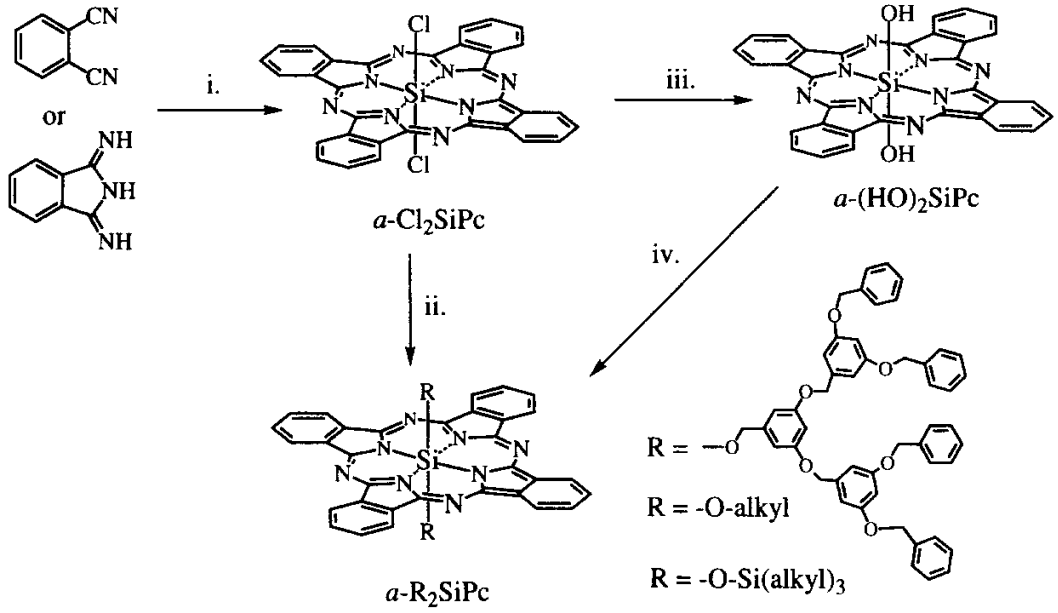
MPc'nin merkezindeki iyonun eksen konumuna ligandların bağlanması mümkündür. Eksenel sübstitüsyon, çözünürlüğü arttırır ve yüz–yüze moleküller arası etkileşimi azaltır. Bu sebeplerden dolayı bu tip bileşiklere optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilgi duyulmaktadır. Genellikle kovalent bağlı eksenel ligandlar merkez iyonunun oksidasyon basamağının +3 veya +4 olmasını ister. SiPc, GePc ve SnPc'nin çok sayıda eksenel sübtitüe türevleri mevcuttur. Ayrıca uygun ligandlar (piridin) çok sayıda metal iyonu ile koordinasyon bağı oluştururlar. Bu ligandların sayısı MPc'in piridin ve kinolin içindeki çözünürlüğünü arttırır [16].

I) Oksotitanyum (IV) ve Oksovanadyum (IV) Pc'ler ve İlgili Bileşikler

Oksotitanyum Pc, *a*–OTiPc, foto iletken olarak ticari önemi olan ve üzerine çok sayıda çalışma yapılan bir maddedir. Bu madde, ftalonitril veya diiminoisoindolin ve titanyum üç klorür arasındaki reaksiyonla hazırlanır. Bu reaksiyonu hidroliz ve aynı anda sonuç *a*–ClTiPc kompleksinin oksidasyonu takip eder. Benzer metod ile ilgili *a*-OVPc komplekside üretilir. Üzerine çok sayıda çalışma yapılan *a*-ClAlPc kompleksi, aluminyum triklorür ve ftalonitril arasındaki benzer reaksiyon ile hazırlanır. Bu bileşiklerin, sulu asit veya baz ile hidrolizi *a*–HOAlPc'yi verir [16].

II) Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş SiPc, GePc ve SnPc:

Silisyum tetraklorür varlığında ftalonitril veya diiminoisoindolin siklotetramerizasyonu ile *a*-Cl_2SiPc elde edilir [32]. *a*-Cl_2SiPc'nin sulu sodyum hidroksitle hidrolizi *a*-$(OH)_2$SiPc'yi verir. *a*-$(OH)_2$SiPc, Pc-polisiloksan [*a*-OSiPc]$_n$ oluşumu için başlangıç maddesidir. *a*-Cl_2SiPc'nin alkol, alkil halojenür ve klorosilanlarla reaksiyonu sonucu ilginç maddeler oluşur (*a*-R_2SiPc, Şekil 2.11) [33,34]. Bu kompleksler pek çok organik çözücüde çözünür. Eksenel substitüentleri farklı SiPc'ler de hazırlanabilir.



Şekil 2.11 Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş SiPc' lerin Sentezi

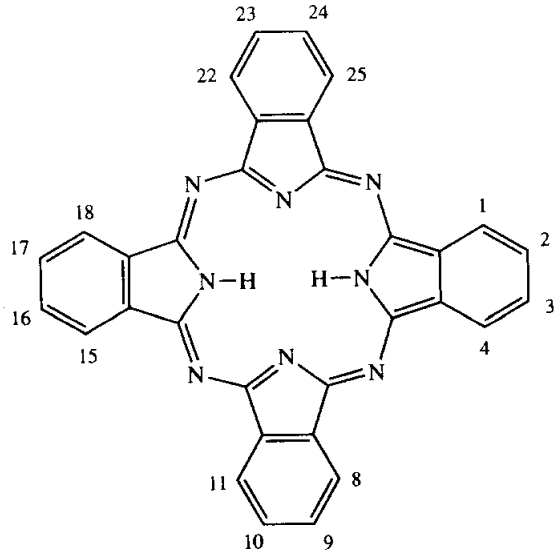
Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Silisyum tetraklorürle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücüde (kinolin gibi) ısıtma. ii. Katalizör olarak uygun bir baz kullanılarak uygun bir alkolle toluen içerisinde 80°C' de reaksiyon. iii. Asidik ve/veya bazik şartlarda hidroliz. iv. Uygun alkil veya silil klorürle kuru piridin içerisinde kaynatma.

Ayrıca, belirtilen bu sentez teknikleri Naftalosiyaninlere (NPc) uygulanabilir [32]. GePc ve SnPc'nin sentezleri de benzer şekilde yapılmaktadır [35]. Eksenel olarak sübstitüe edilmiş bazı SiPc'ler ve SiNPc'ler ticari olarak da bulunmaktadırlar.

2.4.2.2 Benzo-Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

Benzen üzerinde sübstitüenti olmayan H_2Pc ve MPc genellikle pek çok organik çözücüde çözünmez (aksiyal olarak sübstitüe olmuş ftalosiyaninler ve bazı Li_2Pc, MgPc dışında). Bunlar sadece konsantre sülfürik asit içerisinde protone olmuş halde veya yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücüde ısıtılarak çözünürler. Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, ftalosiyanin halkasındaki periferal (p=2,3,9,10,16,17,23,24) ve periferal olmayan (np=1,4,8,11,15,18,22,25) konumdaki benzen kısımlarına (Şekil 2.12) sübstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Sübstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü arttırırlar. Halkanın uygun sübstitüsyonu ile sıvı

kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyaninin elektronik özellikleri değiştirilebilir.



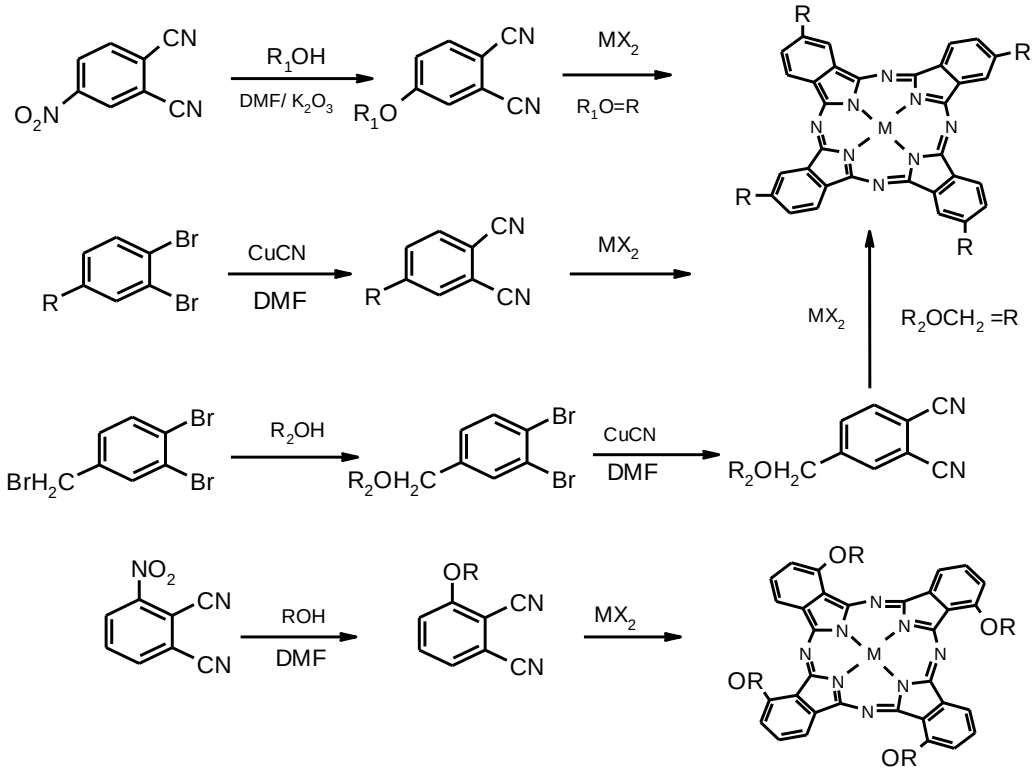
Şekil 2.12 Pc'nin Sübstitüsyon Yapılabilen Atomlarının Numaralandırılması

Bir çok durumda, sübstitüe ftalosiyaninler istenen sübstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilirler [14].

2.4.2.3 Tetrasübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

Tetrasübstitüe ftalosiyaninler sübstitüentlerin makrosiklik yapı üzerindeki pozisyonlarına göre periferal ve non-periferal olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

Periferal sübstitüe ftalosiyaninler 4-sübstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken non-periferal sübstitüe ftalosiyaninlerde başlangıç maddesi olarak aşağıda belirtildiği gibi 3-sübstitüe ftalonitril türevleri kullanılır (Şekil 2.13).



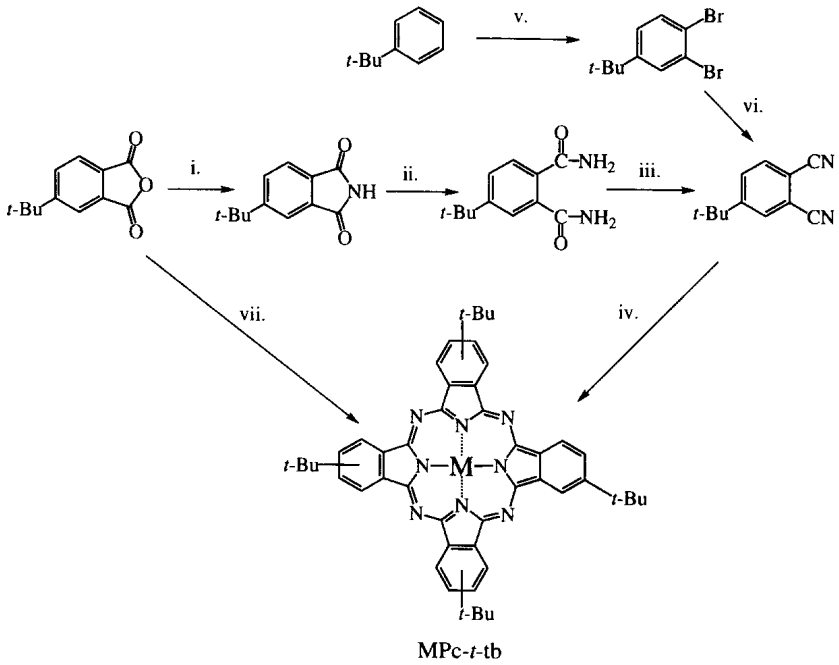
Şekil 2.13 Tetrasübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

Tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezleri esnasında dört yapısal izomerden oluşan bir karışım ele geçer. Elde edilen izomer karışımlarını birbirlerinden ayırmak için temel olarak iki metod vardır. Bunlardan birisi karışımın kromatografik olarak ayrılması [36-38], diğeri ise seçici sentez ile tek izomerin sentezlenmesidir [39]. İzomerlerin varlığı kristal düzeninin dağılımını pozitif yönde etkiler ve dolayısıyla çözünürlüğü arttırır; bununla birlikte eğer çok düzenli hacimli malzeme ya da ince film isteniyorsa dezavantajı vardır.

I) Periferal Tetrasübstitüe Ftalosiyaninler

Tetra-*tersiyer*-butil ftalosiyanin (MPc-*t*-tb) en yaygın çalışılan ftalosiyanin türevidir. Bunun nedeni ise dört tane hacimli sübstitüentlerinden dolayı organik çözücülerin çoğunda yüksek çözünürlüğe sahip olmalarıdır. Ayrıca, *tersiyer*-butil grupları ftalosiyanin sisteminin moleküler davranışı üzerinde minimal elektronik etkiye sahiptir. MPc-*t*-tb ilk kez Luk'yanets'in grubu tarafından Şekil 2.14'te gösterilen sentez yolu kullanılarak sentezlenmiştir [40] ve bu sentezlere ilaveler 1982'de Hanack ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [32]. Alternatif olarak daha kısa sentez yolu (Şekil 2.14 v ve vi) *tersiyer*-butil-benzenden ftalonitril ve ftalonitrilden de

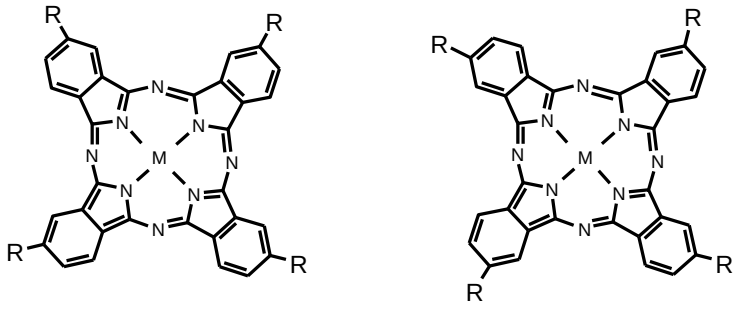
ftalosiyanin sentezi şeklinde verilmiştir [41]. Ayrıca 4-*tersiyer*-butilftalik anhidritten de MPc-*t*-tb'nin sentezi yapılmaktadır (Şekil 2.14 vii) [32].



Şekil 2.14 MPc-*t*-tb'nin Sentezi

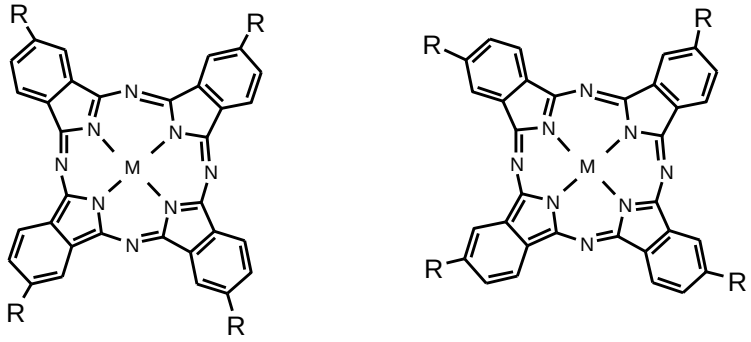
Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Üre, ısı. ii. Amonyak. iii. Fosfor pentaklorür kullanılarak dehidratasyon iv. Ftalonitril tetramerizasyonu. v. Demir katalizör ve brom kullanılarak bromlama. vi. CuCN, DMF, kaynatma. vii. Metal tuzu ve üreyle eritme.

MPc-*t*-tb'nin yapısı dört yapısal izomer karışımından oluşmaktadır (Şekil 2. 15,16) İsomerik karışımlar 4-*tersiyer*-butilftalonitril gibi asimetrik başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonu esnasında oluşur, oysa simetrik 3,6- ve 4,5-disübstitüe ftalonitriller tek izomerden oluşan sübstitüe ftalosiyanin ürünleri verirler.



C_{2v} C_{4h}

Şekil 2.15 2(3)-tetrasübstitüe ftalosiyaninlerde C_{2v} ve C_{4h} simetrileri gösteren yapısal izomerler

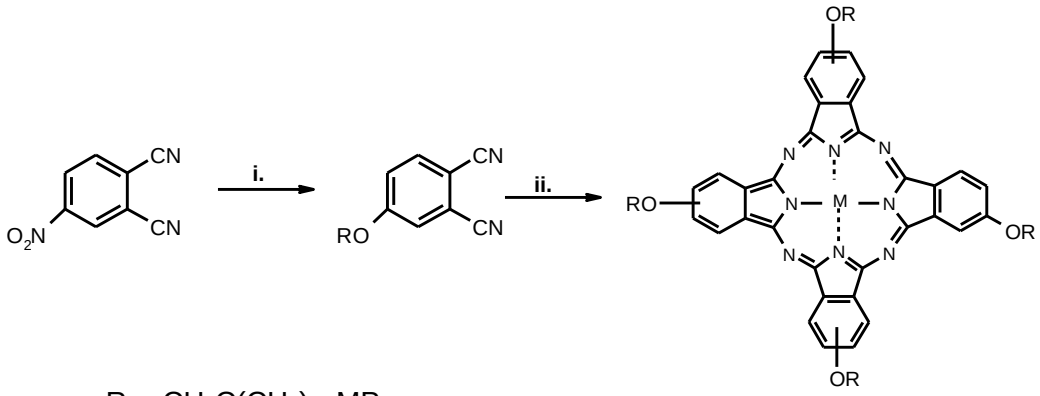


D_{2h} C_s

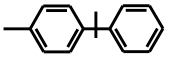
Şekil 2.16 2(3)-tetrasübstitüe ftalosiyaninlerde D_{2h} ve C_s simetrisi gösteren yapısal izomerler

2(3)-tetrasübstitüe bileşiklerde dört yapısal izomer oranları %12.5 C_{4h}, %25 C_{2v}, %50C_s ve %12.5 D_{2h}'dır.

Tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılan diğer yaygın bir yol ise, ticari olarak mevcut 4-nitroftalonitrilin bir alkol ile yer değiştirme reaksiyonu (aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu) sonucu bir eter zinciri vasıtasıyla sübstitüe edilmiş ftalonitril hazırlanmasıdır (Şekil 2.17). İleri teknoloji malzemesi özelliklerine sahip pek çok tetra-sübstitüe ftalosiyaninler bu yolla hazırlanırlar [42]. Özellikle, tetra-kümilfenoksi ftalosiyaninler (MPc-*t*-cp) ve tetra-neopentoksi ftalosiyaninlerin (MPc-*t*- np) ileri teknoloji malzemeler alanında önemleri büyüktür.



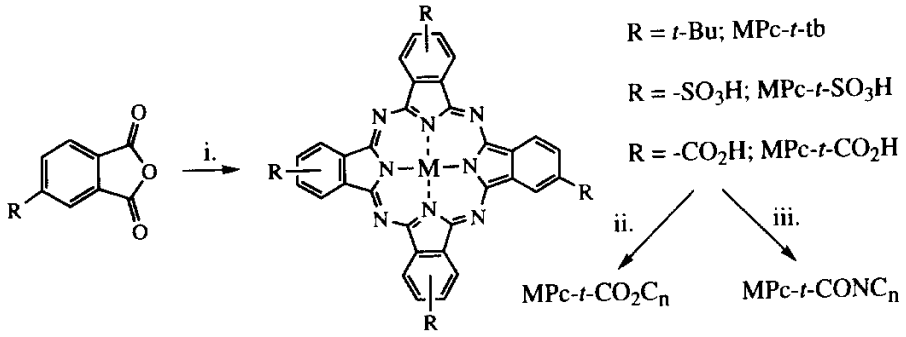
R= $-CH_2C(CH_3)_2$: MPc-t-np

R=  : Mpc-*t*-cp

R=$-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOCH_3$: MPc-*t*-$(EO)_nC_1$

Şekil 2.17 Periferal Tetrasübstitüe Ftalosiyanin Sentezi: Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Alkol, susuz potasyum karbonat, dimetilformamit, 50°C. ii. Ftalonitril siklotetramerizasyonu.

Suda çözünen MPc-*t*-SO_3H ve MPc-*t*-CO_2H türevleri gibi tetrasübstitüe metal ftalosiyaninlerin (M=Cu, Ni, Fe, Zn, vb) sentezi için uygulanan bir başka yol ise sübstitüe edilmiş ftalik anhidritin template siklotetramerizasyonudur (Şekil 2.18) [43]. MPc-*t*-CO_2H uygun alkollerle esterleştirilebilir.

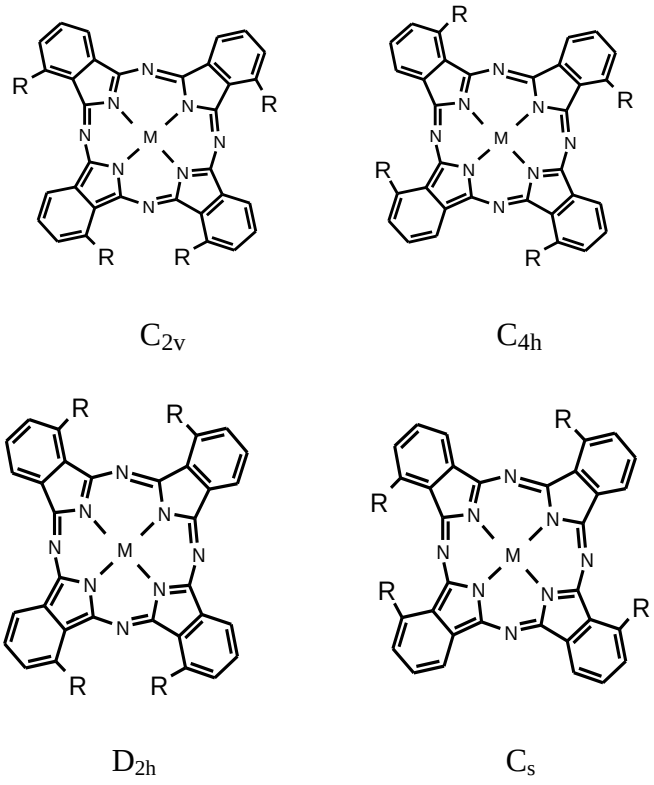


Şekil 2.18 Periferal Tetrasübstitüe MPc Sentezi İçin Ftalik anhidrit Yolu

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Üre ve metal tuzu ile eritme ii. Asit klorür oluşturmak için tiyonil klorür bunu takiben uygun alkol ile reaksiyon. iii. Asit klorür yapmak için tiyonil klorür, bunu takiben uygun alkil aminle reaksiyon.

II) Periferal Olmayan Tetrasübstitüe Ftalosiyaninler

Periferal olmayan tetrasübstitüe ftalosiyaninler de dört yapısal izomer olarak elde edilirler. (Şekil 2.19). Burada izomer oranı merkez metal iyonuna ve periferal sübstitüentlerin yapısına bağlıdır.



Şekil 2.19 1(4)-tetrasübstitüe Ftalosiyaninlerin Yapısal İzomerleri

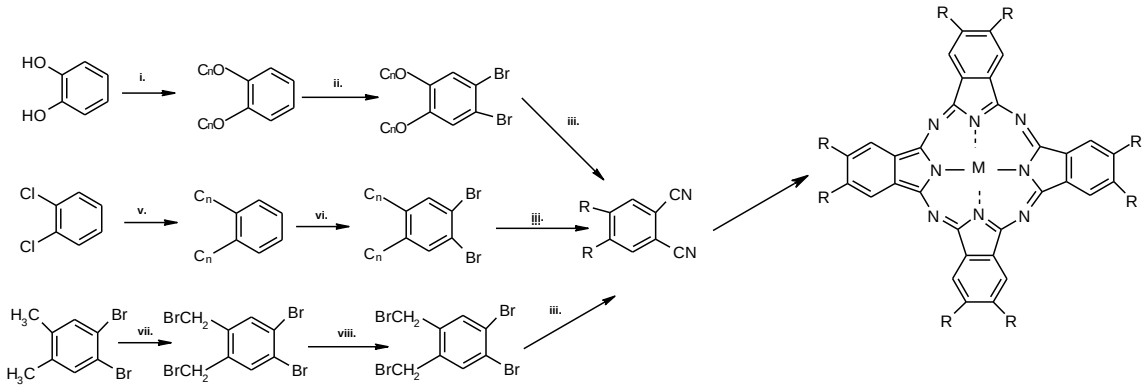
Non-periferal tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin analitik olarak bütün izomerlerine tamamen ayrılması nitrofenil ile modifiye edilmiş silikajel kolon kullanarak HPLC yardımıyla yapılabilmektedir [14].

2.4.2.4 Oktasübstitüe Ftalosiyaninler

I- Periferal Okta(op)-Sübstitüe Ftalosiyaninler:

Tek-izomerli ftalosiyaninler olan periferal okta(op)-sübstitüe ftalosiyaninler 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilirler [36]. Uygun uzunlukta (genellikle pentilden daha uzun, $-C_5H_{11}$) 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*-C_1OC_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 2.20).



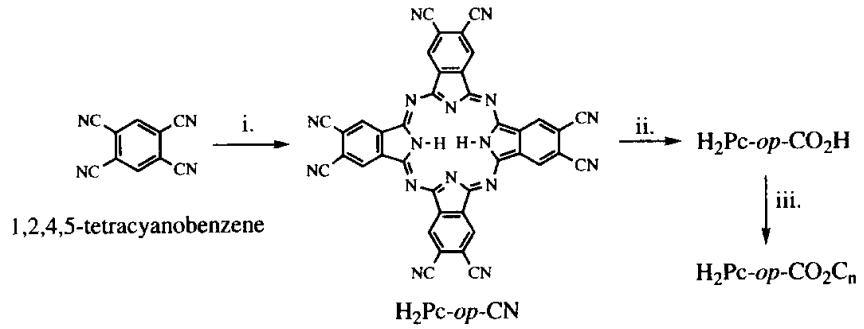
R= -OC_nH_{2n+1}; MPc-*op*-OC_n, **R**= -C_nH_{2n+1}; MPc-*op*-C_n, **R**= -$CH_2OC_nH_{2n+1}$; MPc-*op*-C_1OC_n,

R= -$O(CH_2CH_2O)_nCH_3$; MPc-*op*-$(OE)_nC_1$

Şekil 2.20 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktasübstitüe 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), DMF, geri soğutucu altında kaynatma (150°C). iv. Ftalonitril siklotetramerizasyonu. v. Uygun alkil grignard reaktifi, 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.

Uygun reaksiyon şartlarında 1,2,4,5-tetrasiyanobenzenden oligomerik yan ürünler olmadan okta-siyanoftalosiyanin (H_2Pc-*op*-CN) hazırlanabilir (Şekil 2.21) [8]. H_2Pc-*op*-CN'nin tam hidrolizi suda çözünen H_2Pc-*op*-CO_2H'ı verir. Bu da basit bir ester-oluşturma reaksiyonunda kullanılabilir.

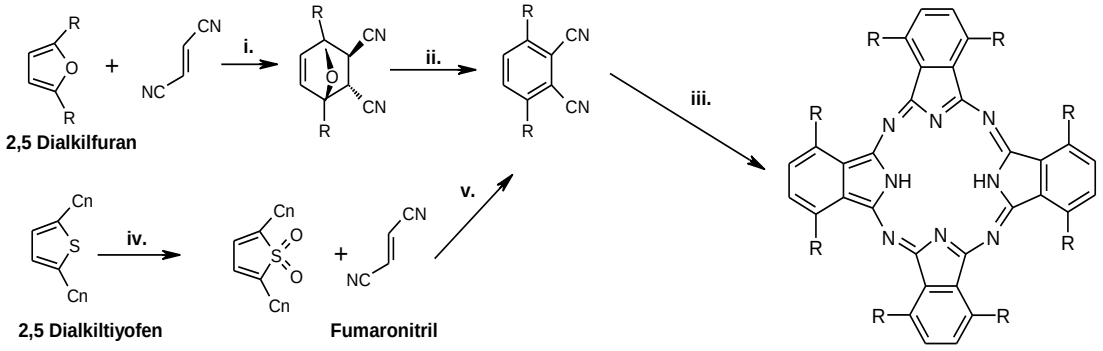


Şekil 2.21 H_2Pc-*op*-CN ve Türevlerinin Sentezi

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Lityum, propanol, kaynatma. ii. Sulu baz kullanılarak hidroliz. iii. Tiyonil klorür, bunu takiben uygun alkolle reaksiyon.

II) Non-periferal Okta(onp)-Sübstitüe Ftalosiyaninler

Sıvı kristal özellik gösteren non-periferal okta-alkil-sübstitüe ftalosiyaninleri (MPc-onp-C_n) sentezlemek için Cook ve arkadaşları iki yeni metot geliştirdiler [43]. Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller uygun 2,5-dialkilfuran ya da tiyofen'den sentezlenir (Şekil 2.22). Ana reaksiyon fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleşir. Tiyofen yolu basit MPc-onp-C_n'erin 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.

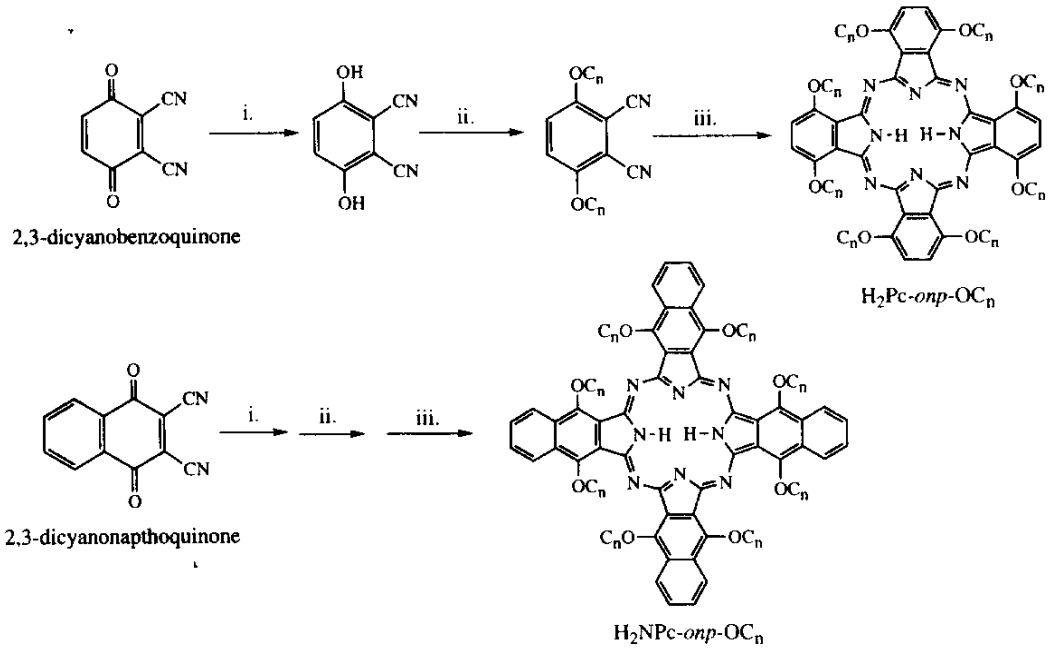


R= C_nH_{2n+1}; H_2Pc-*onp*-C_n, **R**= $CH_2OC_nH_{2n+1}$; H_2Pc-*onp*-C_1OC_n

Şekil 2.22 Non-periferal oktasübstitüe ftalosiyaninler (H_2Pc-*onp*-C_n)

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Aseton, 0°C ii. Lityum bis(trimetilsilil) amit, THF, -78°C, sulu bitirme iii. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben sulu hidroliz iv. Klorbenzoik asit, diklormetan v. 200°C

Aynı araştırma grubu MPc-*onp*-C_n serisinin sentezinde başlangıç maddesi olarak 2,3-disiyano-1,4-benzokinon'un kullanıldığı etkili bir yol bulmuştur [44] (Şekil 2.23).



Şekil 2.23 Non-periferal Oktasübstitüe Pc ve NPc'ler

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 [14].

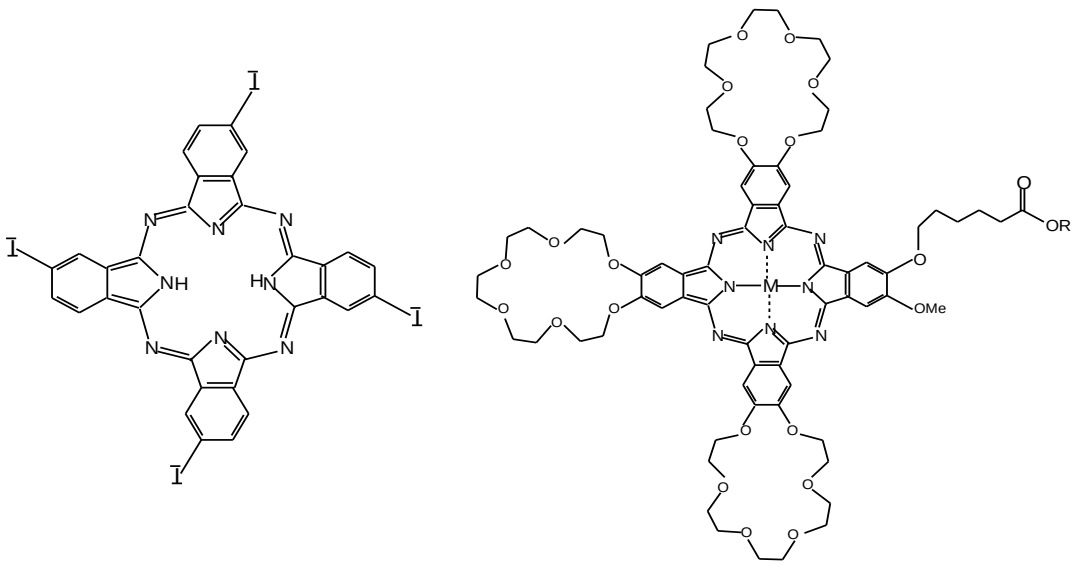
2.4.2.5 Asimetrik Ftalosiyaninler

Üzerinde farklı sübstitüent gruplar bulunduran Pc'ler, oligomer ve polimer sentezlerinde ve LB filmlerinin yapımında kullanılırlar. Asimetrik ftalosiyaninlerin pek çoğu sıvı kristal özellik taşır. Asimetrik Pc'ler iki veya daha fazla farklı ftalonitril türevlerinin kondenzasyonu ile izomer karışımları halinden elde edilir, fakat bu izomerleri birbirinden ayırmak güçtür.

Asimetrik veya düşük simetrili ftalosiyaninler, periferal pozisyonlardaki sübstitüentlerin farklı olmasından dolayı bu şekilde adlandırılırlar. Bu tür asimetrik ftalosiyanin ve porfirazinler kendi kendine düzenlenme özelliklerinden dolayı son derece ilgi çekmektedirler.

Asimetrik makrohalkaları sentezlemek için pek çok yöntem geliştirilmesine rağmen farklı ftalosiyanin karışımlarının ortamda bulunması istenilen ürünün ayrı izolasyonunu ve dolayısıyla saflaştırılmasını zorlaştırmaktadır.

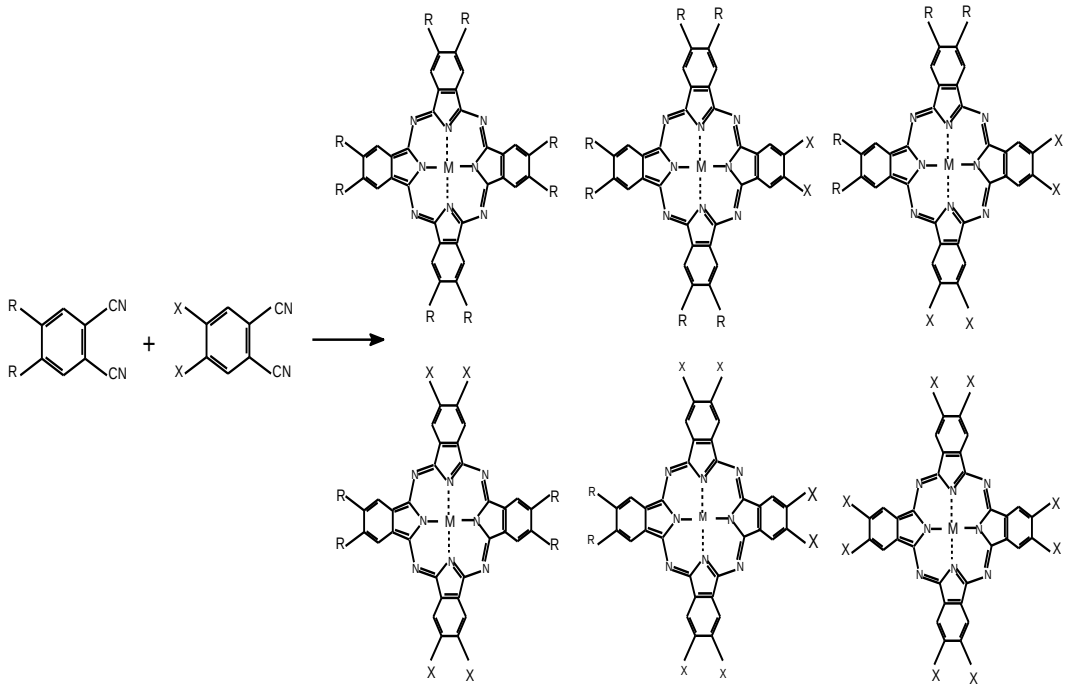
Asimetrik Pc'leri sentezlemek için başlıca üç yöntem kullanılır. Bunlar istatiksel karışım yöntemi, polimer destekli sentez yöntemi ve subftalosiyanin yöntemidir. (Şekil 2.24), simetrik ve asimetrik sübstitüe Pc'e bir örnektir.



(a) (b)

Şekil 2.24 (a) Tetrasübstitüe ftalosiyanin (C_{4h} izomeri), (b) Asimetrik sübstitüe Ftalosiyanin

Bu yöntemlerden en çok kullanılanı istatistiksel karışım yöntemidir. Buna göre sübstitüe ftalonitril veya diiminoisoindolin karışımı siklotetramerizasyon sonucu asimetrik ftalosiyanin oluştururlar. İki farklı ftalonitril kullanıldığında teorik olarak 6 farklı ürünün ortaya çıkması mümkündür (Şekil 2.25). İki başlangıç maddesinin birbirlerine göre oranları kontrol edilerek istenilen asimetrik ftalosiyanin iyi verimle üretilebilir. Bu tür reaksiyonlarda stokiyometri önemli rol oynar ve genellikle 3:1 molar oranlarda bir reaktanın aşırısı kullanılır. Böylece, reaktanın fazlalığından dolayı büyük miktarda ftalosiyanin oluşmasına rağmen, istenilen A_3B formasyonundaki asimetrik ftalosiyanin de sentezlenmiş olur.



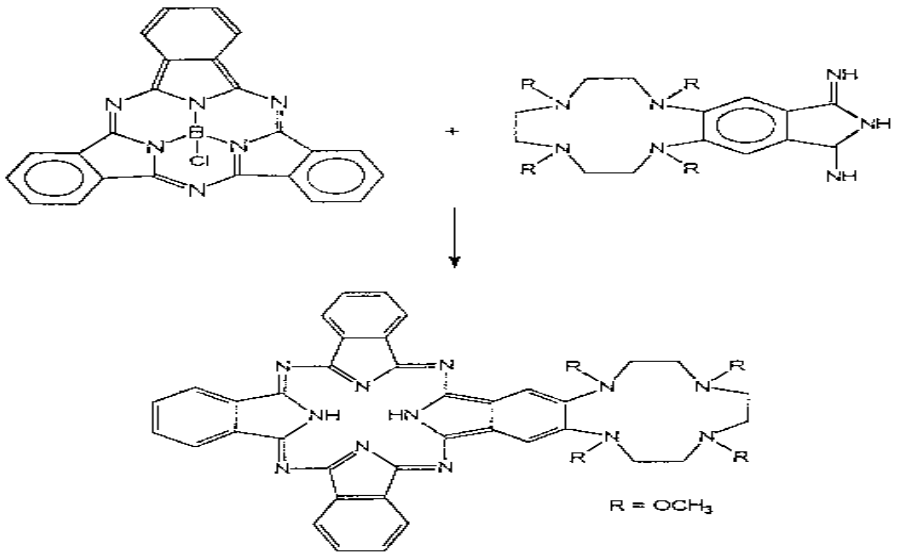
Şekil 2.25 Asimetrik Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezinin Genel Şeması

İstenilen asimetrik ftalosiyanin, standart kromotografi teknikleriyle reaksiyon karışımından ayrılabilir. Bu yöntemde elektronik karakter veya sübstitüentlerin pozisyonu istenilen ürünün oranlarını belirler.

Asimetrik A_3BPc'nin seçici sentezinde bir diğer yöntem Leznoff ve grubu tarafından geliştirilen polimer destekli sentez yöntemidir. Bu yöntem 1.3-diiminoisoindolin veya ftalonitrilin, çözünmeyen bir polimere bağlanmasını ve ardından başka bir çözünür diiminoisoindolinin aşırısı ile reaksiyona girmesini içerir. Son olarak simetrik ftalosiyaninin kopması ile istenilen A_3BPc polimerden sentezlenmiş olur. Bu yöntem yaygın olarak kullanılmasa da son yıllarda katı fazların sentezinde yeni yöntemlerin geliştirilmiş olması bakımından umut verici olmuştur.

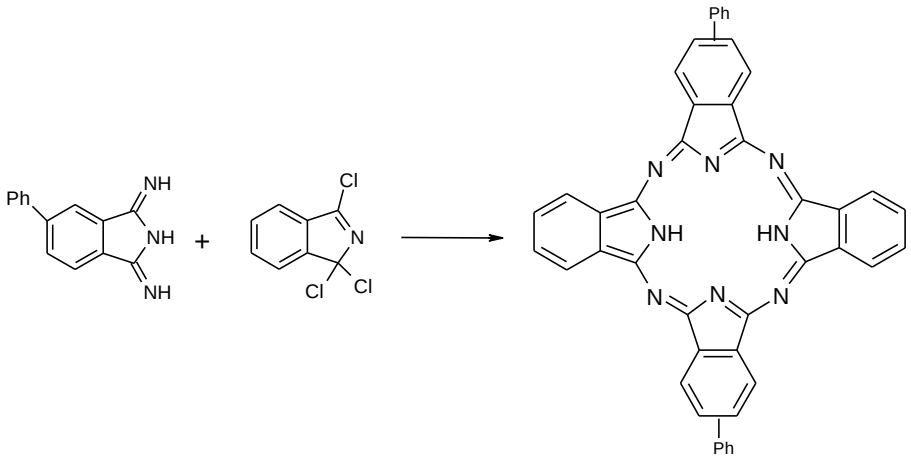
Asimetrik ftalosiyanin sentezinde, subftalosiyanin yöntemi Kobayashi tarafından geliştirilmiştir. Subftalosiyaninlerin yapısı, uygun diiminoisoindolinle reaksiyona girdiği zaman, onları asimetrik ftalosiyaninlerin sentezinde iyi bir sentetik belirleyici yapmaktadır. Üç birimli bir makrohalkanın (SubPc) sübstitüentli bir diiminoisoindolin ile halka genişlemesi yoluyla asimetrik ftalosiyanin sentezlenir. Bu yöntemin izomer karışımı yöntemine göre üstün yönleri; verimin daha iyi olması, asimetrik ftalosiyaninin kolon kromotografisi ile kolaylıkla saflaştırılabilmesi ve en önemlisi reaksiyondaki bir ftalosiyaninin seçiciliğidir. Ancak son yıllarda yapılan

halka genişlemesi reakiyonlarında, çözücü gibi pek çok faktöre bağlı olarak seçici olmayan bir yol izlendiği görülmüştür (Şekil 2.26).



Şekil 2.26 Subftalosiyanin Üzerinden Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi

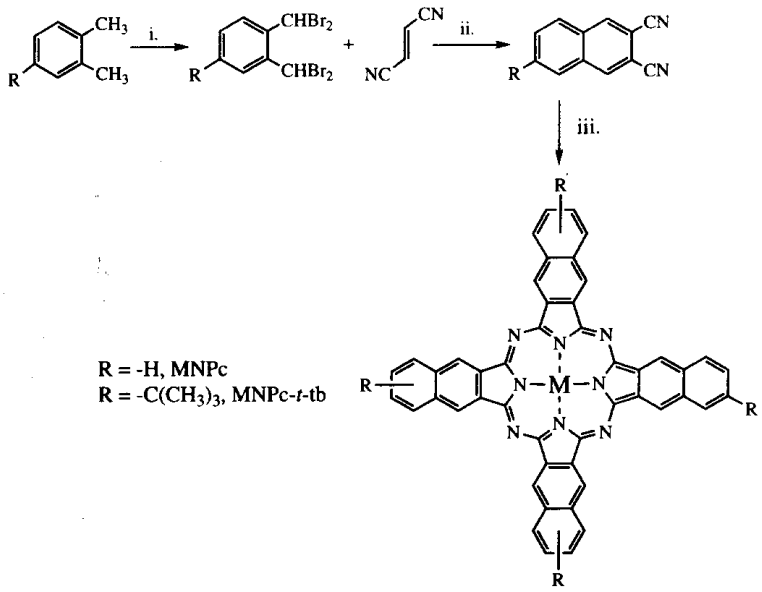
Bir diğer asimetrik ftalosiyanin sentez yöntemi ise, herhangi bir iminoizoindolin ile 1,3,3-triklorizoindolinin kullanıldığı yarı simetrik ftalosiyanin sentezidir. Bunlar karşılıklı benzo birimlerinde benzer grupları içeren asimetrik disübstitüe türevleri, trikloroizoindolin ile diiminoizoindolin türevlerinin siklotetramerizasyonundan hazırlanır [45]. 5-fenil-1,3-diiminoizoindolinin, trietilamin varlığında, 1,3,3-triklorizoindolin ile oda sıcaklığında reaksiyona girdiğinde, aşağıda gösterildiği gibi yarı simetrik bir ftalosiyanin ele geçer [46].



Şekil 2.27 Yarı Simetrik Ftalosiyanin Sentezi

2.4.2.6 Naftalosiyaninler (NPc)

Naftalosiyaninler yaygın konjüge bir yapı gösterirler ve çözeltileri yakın IR' e bile (800 nm civarında) absorpsiyon yaparlar. Bu nedenle fotoelektronik malzeme olarak ilginç özellik gösterirler.



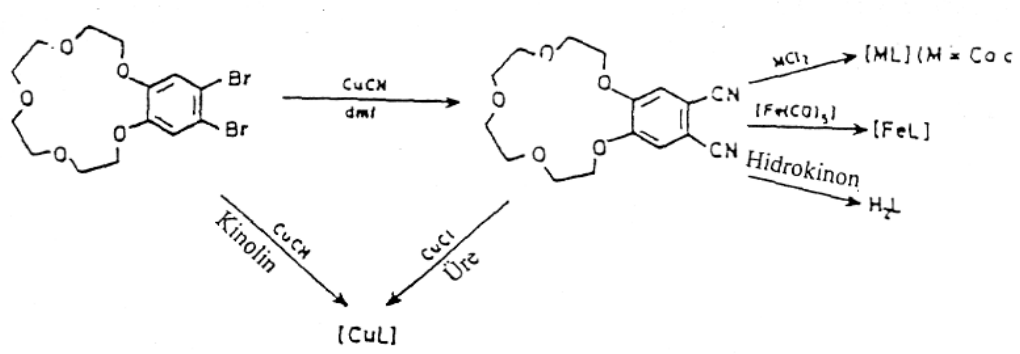
Şekil 2.28 NPc Sentezi

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. N-Bromsüksinimid, ışık, benzoilperoksid, karbon tetraklorür (çözücü). ii. Susuz sodyum iyodür, DMF, 80°C iii. Ftalonitrilin siklotetramerizasyonu.

2.4.3 Makrosiklik Gruplar Taşıyan Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.4.3.1 O_n Makrosiklik Grup taşıyan Pc'ler [6]

15-crown-5 grubu taşıyan CuPc' lerin sentezi birbirinden bağımsız olarak çalışan üç ayrı grup tarafından kısa zaman aralıklannda sentezlenip yayınlanmıştır. Dört tane benzo-15-crown grubu taşıyan molekül çözünür ftalosiyaninlerin yeni bir sınıfının ilk örneğidir. Bu bileşik diklorometan, kloroform, aseton, etanol, metanol, piridin, DMSO ve DMF' de kolaylıkla çözünmektedir (Şekil 2.29).

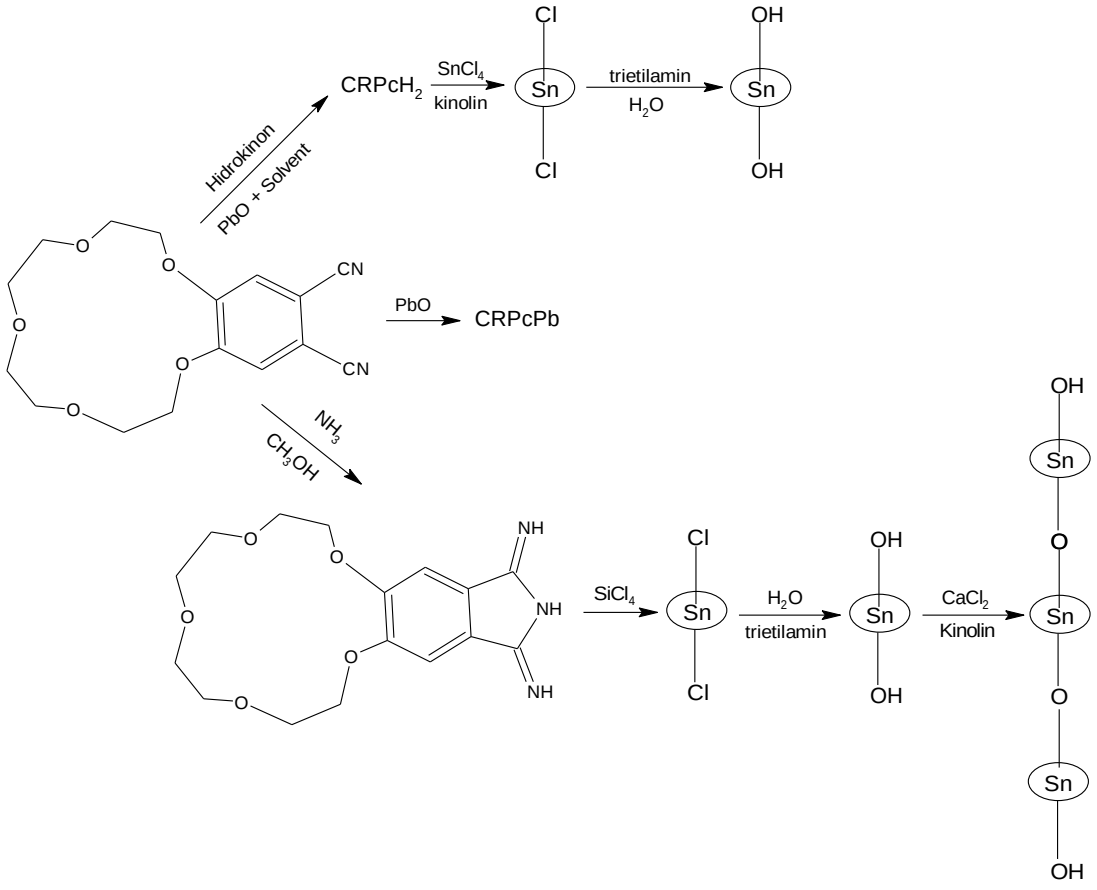


Şekil 2.29 Benzo-l5-crown-5 içeren metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin sentezi [6]

Taç-eter grubu taşıyan metalsiz ftalosiyanin (cpc), disiyanobenzo-15-crown-5 türevinin, hidrokinon ile kapalı tüp içerisinde ısıtılmasıyla elde edilir (Şekil 2.30) [6].

Taç-eter grubu taşıyan metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin alkali-metal bağlama özellikleri alkali tuzlarının sudan kloroform fazına ekstraksiyonuyla incelenmiştir. Bütün bileşikler en yüksek eğilimi potasyum iyonuna karşı göstermişlerdir.

Ayrıca crown-eter grubu içeren 4A grubu metal ftalosiyaninler de sentez edilmiştir [6].

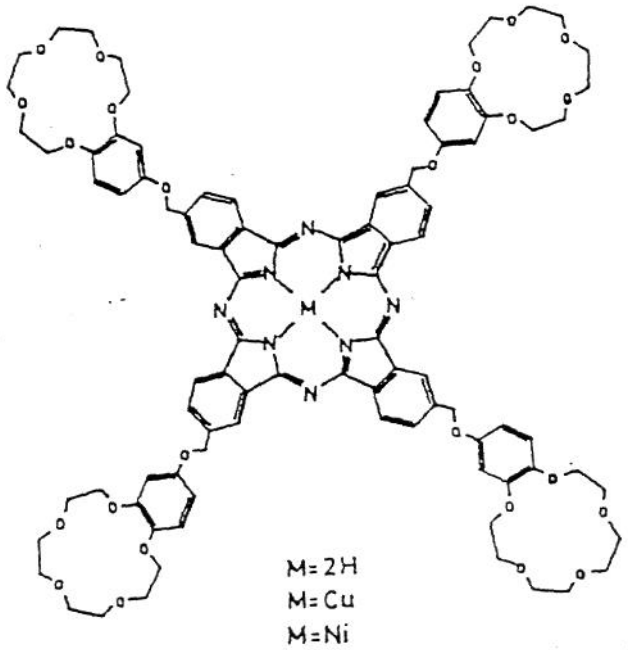


Şekil 2.30 Crown-eter sübstitüe IV A grubu ftalosiyaninlerin sentez şeması [6]

2.4.3.2 Oksijen ve Kükürt Köprülü (O_n) Makrohalkalar İçeren Ftalosiyaninler

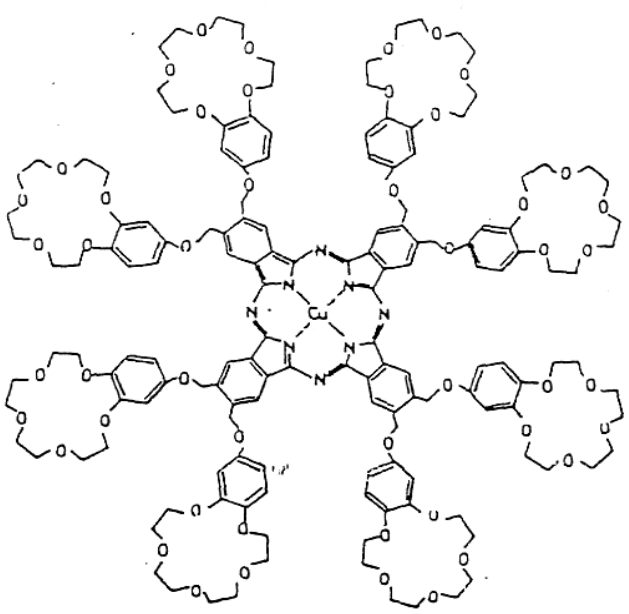
Bu tip bileşiklerde taç-eter halkası esnek -CH_2-O- köprüleri vasıta ftalosiyanin çekirdeğine bağlanmıştır.

l-bromometil-3,4-dibromobenzen ve 4-hidroksi-(benzo-15-crown-5)'den başlayarak taç-eter makrohalkaları taşıyan serbest, bakır ve nikel ftalosiyaninler hazırlanmıştır (Şekil 2.31). Bu ftalosiyaninlerin alkali iyon bağlama kabiliyetlerinin ölçümleri K^+ iyonuna karşı en yüksek affiniteyi gösterdikleri gözlenmiştir ve CuPc > NiPc > H_2Pc sırasını takip eden kararlılıkta moleküllerarası sandviç kompleksler oluştururlar [6].



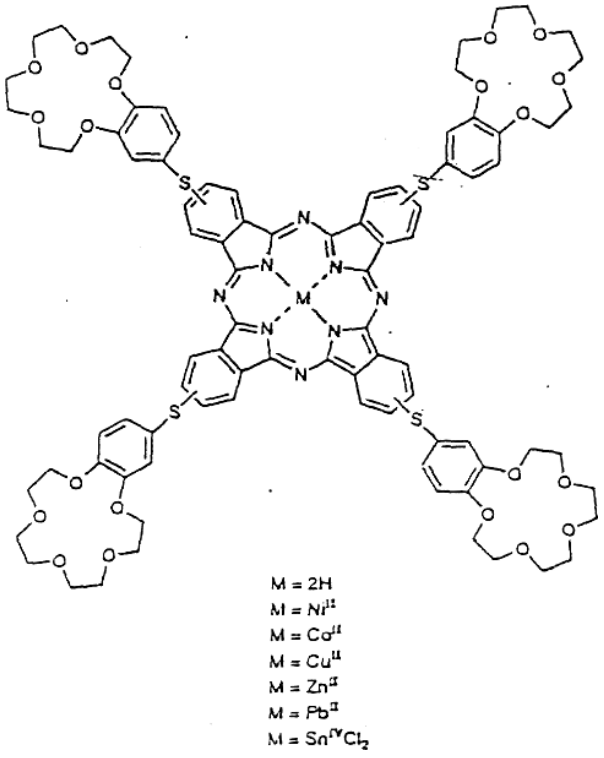
Şekil 2.31 Dört esnek –CH_2-O- köprüsü üzerinde taç-eter sübstitüe ftalosiyaninler [6].

• CH_2-O- zincirleriyle bağlı sekiz crown-eter grubu içeren bakır ftalosiyaninler de sentez edilmiştir (Şekil 2.32) [6]. Alkali metal iyonu varlığında spektrumlarının değerlendirilmesi, bu ftalosiyanindeki taç eter gruplarının alkali metaller ile molekül içi kompleksleşme yaptığı ve ftalosiyanin çekirdeğinin agregasyona yol açacak moleküller arası etkileşimin meydana gelmediğini ortaya koymuştur [6].



Şekil 2.32 Sekiz esnek $-CH_2-O$ köprüsü üzerinden taç-eter sübstitüe bakır ftalosiyanin [6]

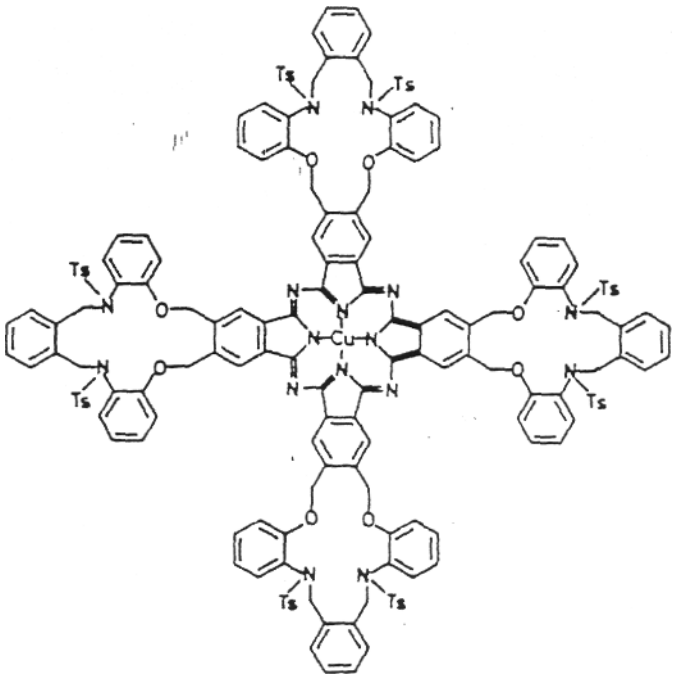
Son zamanlarda, sülfonil köprüleri üzerinden dört taç-eter grubu ile birleşmiş nikel(II), bakır(II), kobalt(II), çinko(II), kurşun(II) ve kalay (IV) ftalosiyanin kompleksleri hazırlanmıştır (Şekil 2.33). Tüm bu ftalosiyaninler diğer taç-eterli ftalosiyaninler gibi çoğu organik solventlerde çözünürler [6].



Şekil 2.33 Dört S köprüsü üzerinden taç-eter sübstitüe ftalosiyaninler [6]

2.4.3.3 (O_nN_n) Makrohalkaları İçeren Ftalosiyaninler

o-Nitrofenol'den yola çıkarak 16-üyeli simetrik tetrabenzodiazadiokza makrohalka grubu içeren bakır ftalosiyanin sentez edilmiştir (Şekil 2.34). Bu ftalosiyanin kloroform, diklormetan, DMF'te çözünmektedir. Çeşitli yöntemler kullanılmasına rağmen tosil grubunun hidrolizi mümkün olmamıştır ve bu yüzden diazadiokza makrosiklik gruplarının geçiş metali kompleskleri hazırlanamamıştır [6].



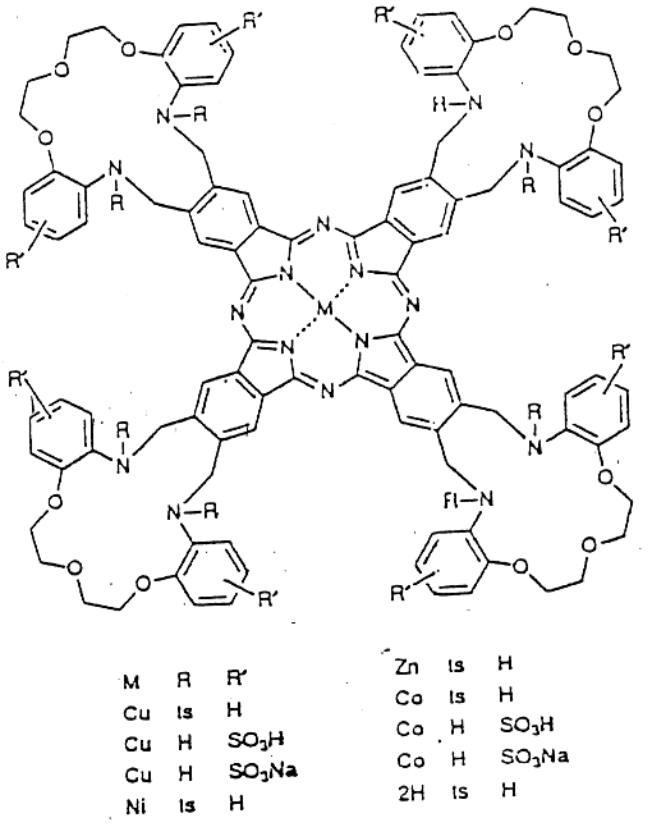
Şekil 2.34 Dört tane 16-üyeli diazadioksa-makrosiklik gruplar içeren bakır ftalosiyanin [6]

17-üyeli triokzadiaza-makrohalka içeren ftalosiyanin kompleksleri de hazırlanmıştır (Şekil 2.35). Metal iyonuna bağlı olarak elde edilen ftalosiyaninlerin verimi düşüktür. N-tosil türevleri çoğu organik solventlerde çözünmektedirler.

Tosil gruplarının hidrolizi yüksek sıcaklıkta sülfürik asit kullanarak başarılmıştır. Ancak, bu makrosiklik grubun aromatik halkalarının sülfolanmasına neden olmuştur. Bu polar gruplardan dolayı, ftalosiyaninler suda çözünmektedir. Sekiz–SO_3H grubunun NaOH ile –SO_3Na'ya dönüştürülmesi, suda oldukça çözünür ürünlerin oluşmasını sağlamıştır. Bu yüzden alkali-metal bağlama özellikleri incelenememiştir. Triokzadiaza-makrosiklik gruplarının geçiş metali kompleksleri izole edilememiştir.

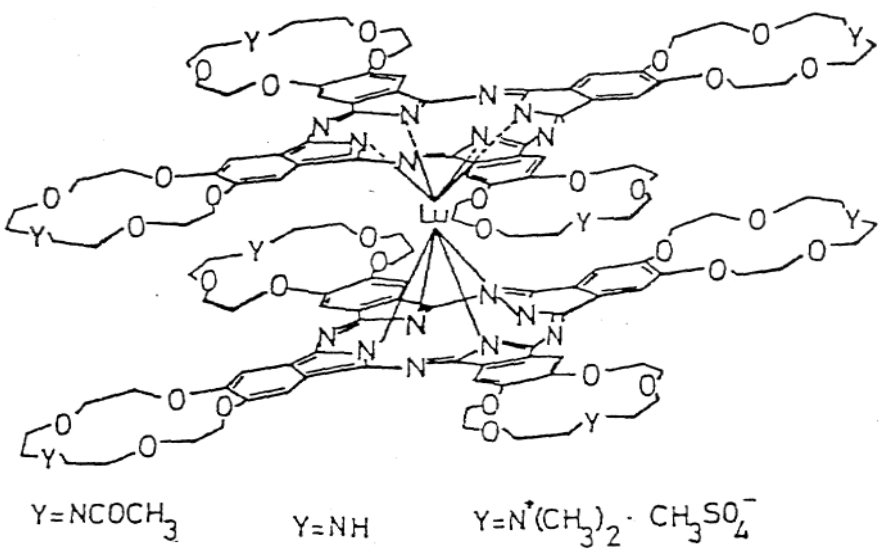
Dibromo bileşiği ve CuCN ile başlanarak monoazabenzo-15-crown-5(acpc) grubu taşıyan ftalosiyaninin dimetilsülfat ile metilasyonu kuaternize bakır ftalosiyanin

oluşturan kuaternize amonyum tuzunu vermiştir. Bu iki ftalosiyanin sırasıyla DMSO ve suda çözünmektedir [6].



Şekil 2.35 Diazatrioksa halkaları ile sübstitüe ftalosiyanin

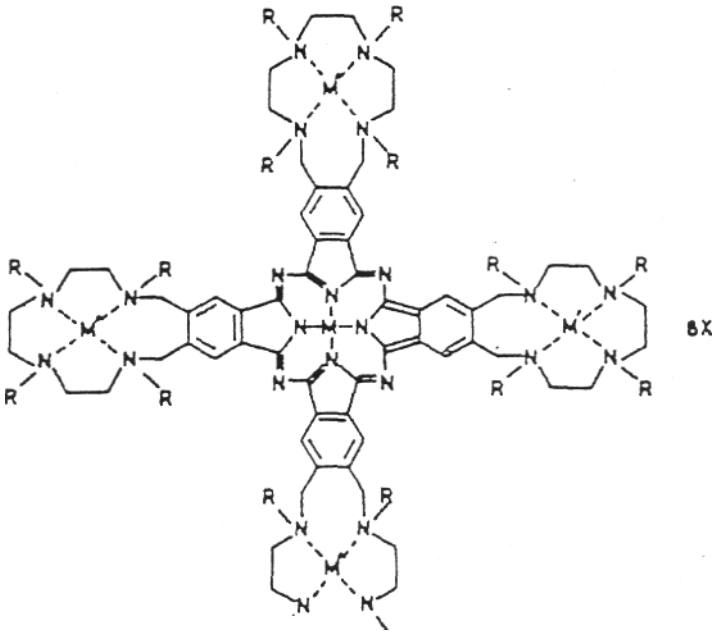
Suda çözünen ilk lutesyum $(acpc)_2$ dahi sentez edilmiştir (Şekil 2.36). $Lu(acpc)_2$ komplekslerinin çözelti renkleri (kloroform ve suda) yeşildir, bu durum komplekslerinin nötral Lu(III) formunda olduğunu gösterir [6].



Şekil 2.36 N-asetil Pc_2Lu ve N-kuaternize Pc_2Lu [6]

2.4.3.4 (N_n) Makrohalkaları İçeren Ftalosiyaninler

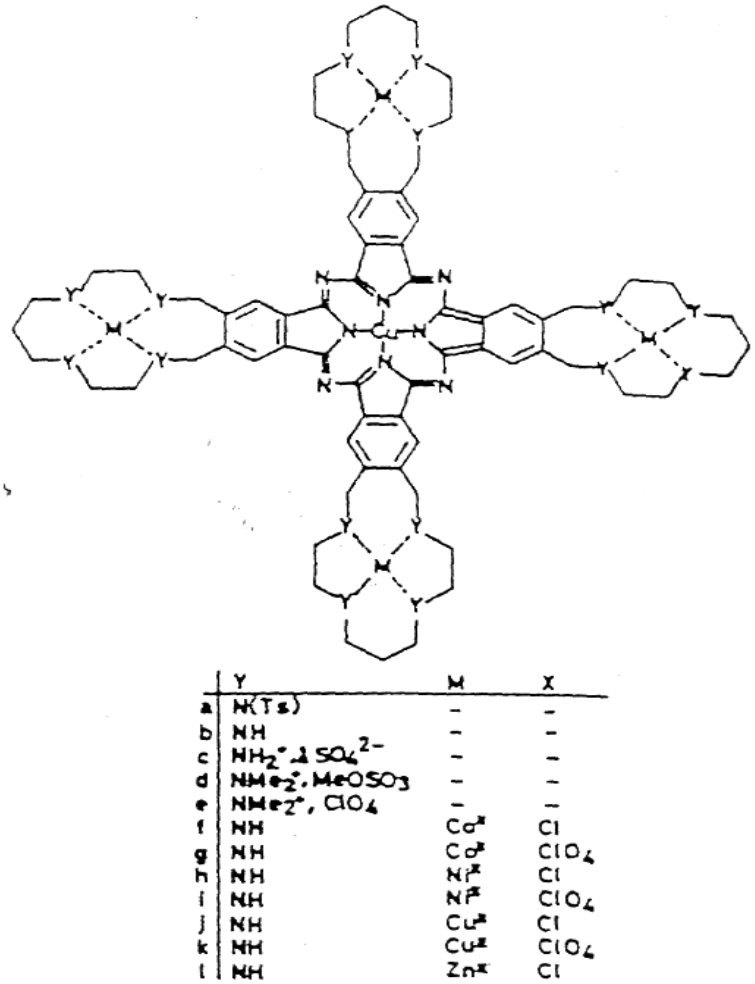
Dibrom bileşiklerinden yola çıkarak 14 ve 15 üyeli tetraaza-makrosiklik gruplar içeren Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Sn(IV) ftalosiyaninlerin sentezi gerçeklestirilmiştir [59-60]. Poliaza-makrosiklik grupları içeren f ftalosiyaninler homo ve hetero-penta nükleer geçiş metali kompleksleri oluşturabilirler. Tetraaza-dibrombenzenin CuCN varlığında TMÜ içerisinde kapalı tüpte siklotetramerizasyonu dört tetra-azamakrosiklik içeren bakır ftalosiyanini vermiştir (Şekil 2.37). Bu ftalosiyanindeki tosil grupları 100°C H_2SO_4 ile muamele sonucunda hidroliz edilmiştir. Bu bakır ftalosiyanin NaOH ile notralizasyonundan sonra stokiyometrik oranda $NiCl_2$ ile etanolde muamele edilmesiyle pentanükleer kompleks elde edilmiştir. Bu kompleks suda çözünmektedir [6].



	R	**M**	**M[1]**	**X**
a	Ts	Cu	–	–
b	H	Cu	–	–
c	H	Cu	Ni	Cl
d	Ts	N	–	–
e	Ts	Co	–	–
f	Ts	$SnCl_2$	–	–

Şekil 2.37 Dört tane 14-üyeli tetraaza-makrosiklik içeren ftalosiyaninler [6].

Dört tane 15-üyeli tetraaza-makrosiklik grupları ile sübstitüe olmuş ftalosiyanin durumunda (Şekil 2.38), pentanükleer kompleksler içeren Cu(II) ve Zn(II) sentezlenmiştir.

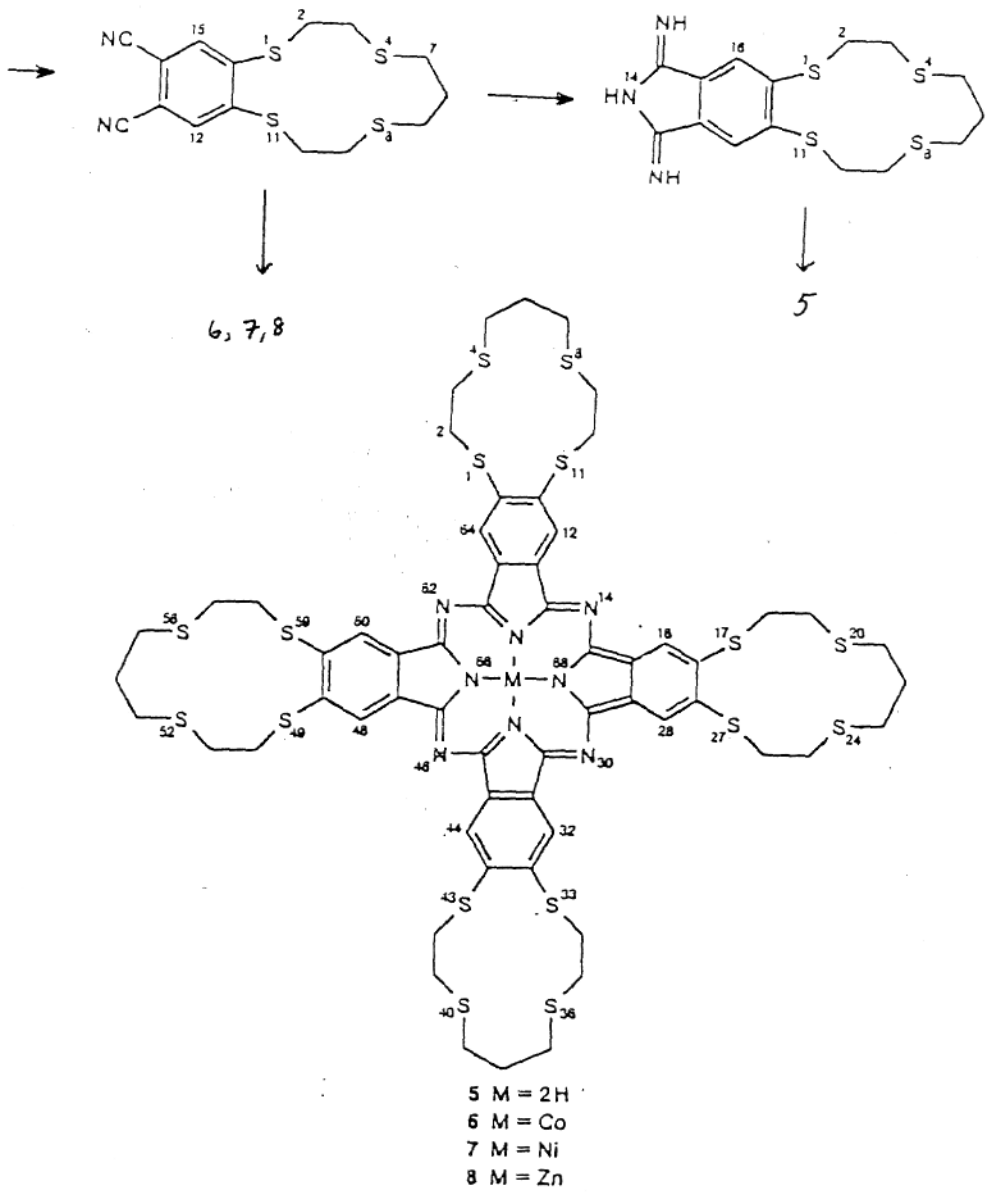


	Y	M	X
a	N(Ts)	–	–
b	NH	–	–
c	NH_2^+, $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	–	–
d	NMe_2^+, $MeOSO_3^-$	–	–
e	NMe_2^+, ClO_4^-	–	–
f	NH	Co^{II}	Cl
g	NH	Co^{II}	ClO_4
h	NH	Ni^{II}	Cl
i	NH	Ni^{II}	ClO_4
j	NH	Cu^{II}	Cl
k	NH	Cu^{II}	ClO_4
l	NH	Zn^{II}	Cl

Şekil 2.38 Dört tane 15-üyeli tetraazamakrosiklik içeren ftalosiyaninler [6].

2.4.3.5 (S_n) Makrosikliklerini İçeren Ftalosiyaninler

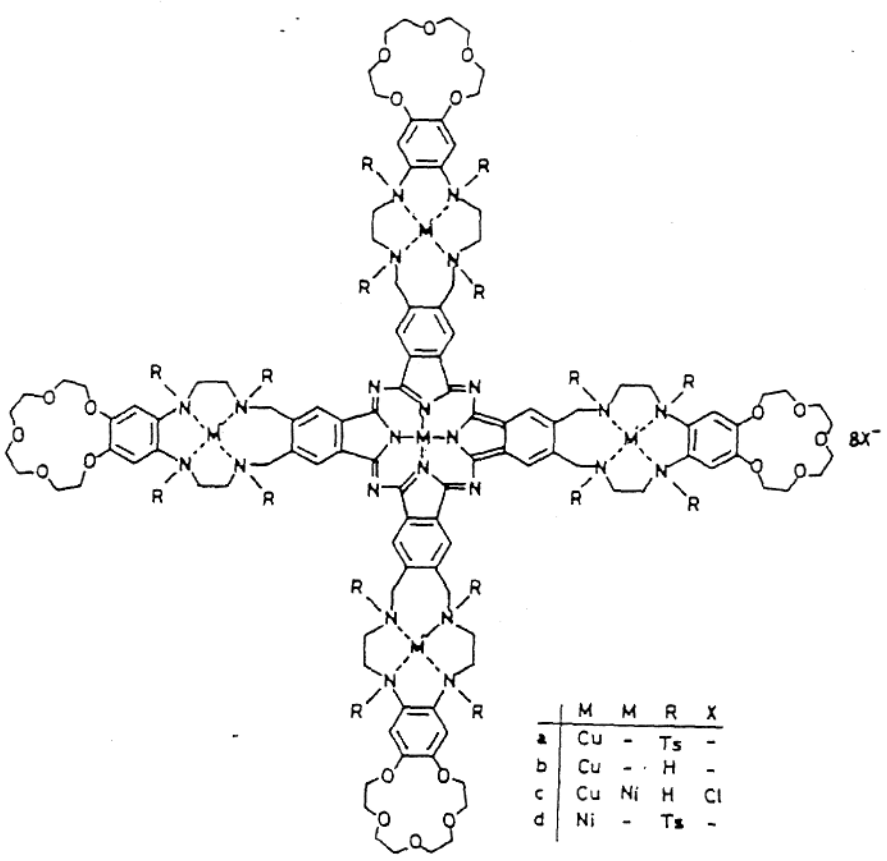
Son yapılan çalışmalarda tetratiya makrosiklik gruplar taşıyan ftalosiyanin türevi sentez edilmiştir. Bu ftalosiyanin için kullanılan sentez yöntemi diğer makrosiklik grup taşıyan ftalosiyanin sentezinden farklıdır. Dibrom türevi yüksek kaynamalı solvent kullanarak kapalı tüpte ftalosiyanine dönüştürülemedigi gibi, Rosenmund Von Braun yöntemini kullanarak da dinitril türevine dönüştürülememiştir. Tetratiya makrosiklik gruplar taşıyan ftalosiyanin, 4,5-dikloroftalonitril ile bir ditiyol arasındaki nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile elde edilmiştir (Şekil 2.39). Tetraaza makrosiklik crown-eter sübstitüe analoglarıyla karşılaştırıldığında edilen bu ftalosiyanin türevi yaygın olarak kullanılan organik solventlerde çözünmemektedir.



Şekil 2.39 Tetratiya sübstitüe ftalosiyaninler [6].

2.4.3.6 (N_n) ve (O_n) Makrosikliklerinin Herikisini de İçeren Ftalosiyaninler

Bu çalışmalann ileriki bir adımında, herbiri bir 15-crown-5 ünitesine bağlanmış 4 tane 14-üyeli tetraaza-makrosiklikleri taşıyan ftalosiyanin sentezlenmiştir (Şekil 2.40). Bu iki makrosiklik grubun kombinasyonu, hem geçiş metali hem de alkali-metal iyonlanyla iyonik yapıda bileşikler oluşturan ve çözünürlükleri farklı olan ftalosiyaninler vermiştir.



Şekil 2.40 Herbiri 15-crown-5 ünitesine bağlanmış, 4 tane 14-üyeli tetraaza-makrosiklik içeren ftalosiyaninler [6]

Bakır ftalosiyanin türevinin taç-eter gruplarının alkali metal pikratlarıyla etkileşimi kloroformda yapılmıştır. Alkali metal iyonlan arasında en yüksek affinitenin K^+ iyonuna karşı oldugu gözlenmiştir. Bu durum, taç-eter üniteleri ile K^+ iyonu arasında sandviç tipi kompleksin oluşumuna atfedilebilir. Tosil gruplarının H_2SO_4 ile hidrolizinden sonra elde edilen kompleksin halojenlenmiş solventlerde çözünürlüğü çok düşük olmasına rağmen, metanol ve etanolde çözünürlüğü artmıştır. Tosil grubu içermeyen bu bileşiğin pentanükleer kompleksi, $NiCl_2$ ile absolut metanol içerisinde muamele edilmesiyle elde edilmiştir [6].

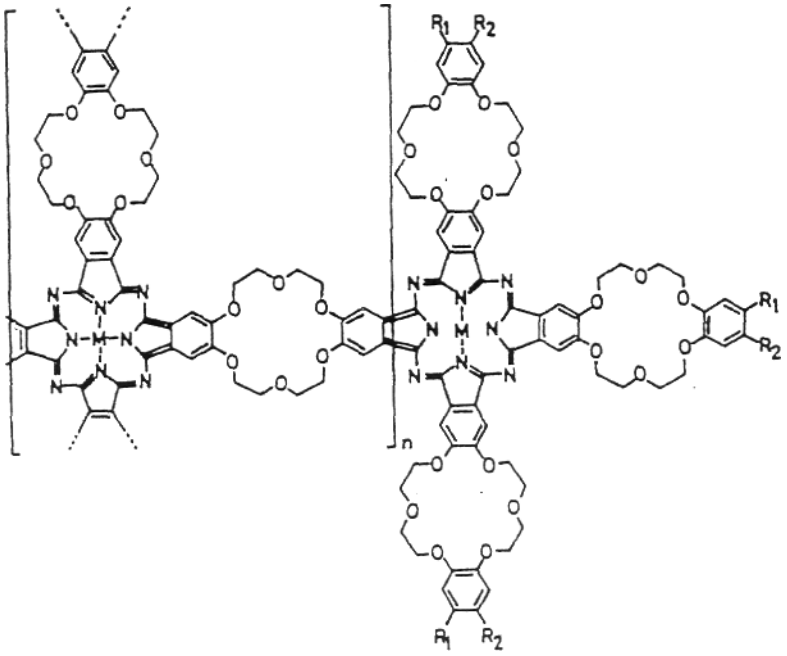
2.4.3.7 Makrosiklik Gruplar Taşıyan Polimerik Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler esas olarak iki tip polimer oluşturabilirler: Biri yüzden-yönelmiş eş-yüzeyli polimerlerdir.

Bu üstüste yığılmış ve koprü oluşturmuş ftalosiyaninato-metal kompleksler, metal-ftalosiyaninler ile diğer organik ve anorganik difonksiyonel maddelerin reaksiyonuyla elde edilebilirler.

İkinci tip ftalosiyanin polimeri network polimerleridir ; Bu polimerler ideal olarak bis(ftalonitril) monomerlerinden elde edilirler.

Taç-eter grubu içeren network polimer tipinde ftalosiyaninlerin ilk örneği tetrabromodibenzo-18-crown-6'dan yola çıkılarak sentez edilmiştir. Polimerleşme reaksiyonları solvent olarak piridin kullanılarak kapalı tüp içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.41). Alkali-metal iyonlan ile bağ yapma özellikleri polar solvent olan THF içerisinde yapılmıştır. Bu ölçümlerin sonuçları dibenzo-18-crown-6 ünitelerinin Na^+ iyonuna nazaran K^+ iyonuna karşı daha yüksek bir eğilim gösterdiklerini ispat etmiştir [6].



M=2H, Cu, Ni, Co, Fe

Şekil 2.41 Taç-eter içeren polimerik ftalosiyaninler [6].

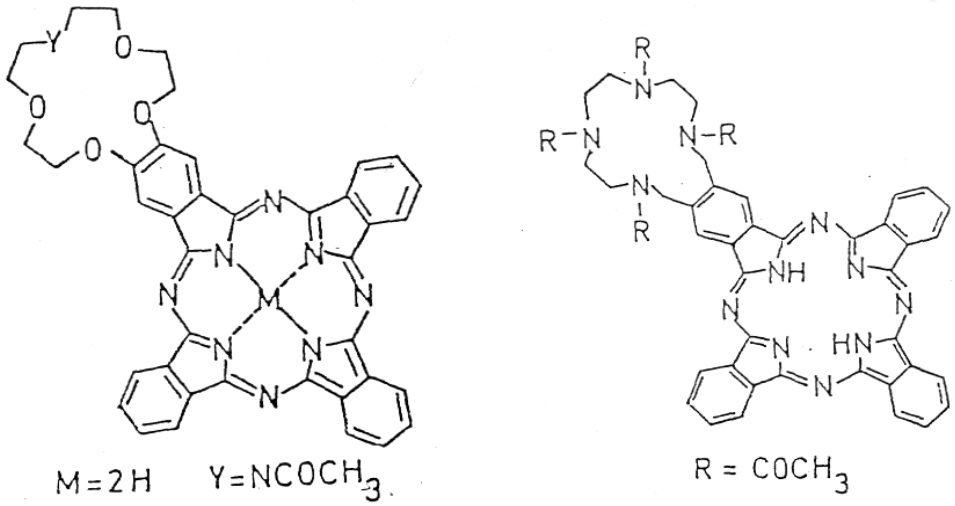
Monoaza-15-crown-5 bileşiğinin dibrom türevi ile bis(asitklorür) türevlerinden yola çıkılarak iki boyutlu network polimerler elde edilmiştir (Şekil 2.42). Bu ftalosiyaninlerin havada ve oda sıcaklığında elektriksel iletkenlikleri ölçülmüş, ve hacimli gruplar içeren ftalosiyaninlerden daha düşük değerlere sahip oldukları bulunmuştur.

2.4.3.8 Makrosiklik Gruplar İçeren Asimetrik Ftalosiyaninler

Subftalosiyanin ve iminoizoindol bileşiklerinden yola çıkarak, dimetilsülfoksit, o-diklorobenzen, 1-klornaftalen veya 2-klornaftalen solvent karışımında ve 80°C de bazı yeni asimetrik ftalosiyaninler sentez edilmistir.

Tek bir makrosiklik grup taşıyan asimetrik ftalosiyaninler bor kompleksleri ile 15-crown-5, monoaza-15-crown-5 ve iminoizoindol türevleri ve tetraaza-siklodekan ile reaksiyonundan elde edilmistir (Şekil 2.42 ve 43).

Tüm bu asimetrik ftalosiyaninler DMSO:1-Klornaftalen ortammdan su ilave edilerek çöktürülmüş ve filtrasyon ile izole edilmiştir. Bu ftalosiyaninlerin çözünürlüğü aynı grupları taşıyan tetra-sübstitüe ftalosiyaninlere nazaran daha düşüktür [6].



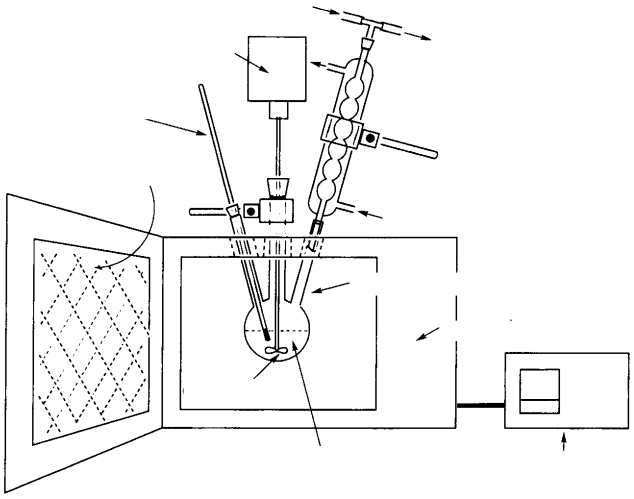
Şekil 2.42 15-crown-5 içeren asimetrik ftalosiyaninler

Şekil 2.43 Monoaza-15-crown-5 içeren asimetrik ftalosiyaninler.

2.5 Ftalosiyaninlerin Yeni Sentez Yöntemleri

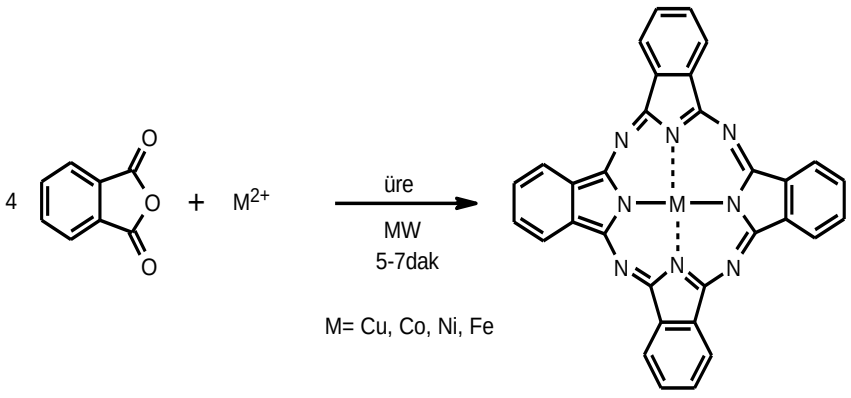
Ftalosiyanin bileşiklerinin bilinen klasik sentez yöntemlerinin yanı sıra yeni sentez yöntemleri geliştirmek için yapılan çalışmalar giderek hız kazanmaktadır. Geliştirilen bu yeni yöntemlerle daha kolay, daha ekonomik, daha kısa sürede ve daha verimli reaksiyonlar geliştirmek amaçlanmaktadır. Bu yöntemlerin başında MW enerjisi kullanılarak yapılan reaksiyonlar gelmektedir. Mikrodalga enerjisi kullanılarak kimyasal reaksiyonlar daha kısa sürede ve verimli olmaktadır. Ayrıca bu reaksiyonlar genellikle solventsiz ortamda gerçekleştiğinden daha temiz şartlar altında oluşmakta

ve oluşan ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir. Bu nedenle bu tip reaksiyonlar temiz kimya (Green Chemistry) sınıfına girerler [47].



Şekil 2.44 Mikrodalga (MW) Reaksiyonunun Şematik Gösterimi

1998 yılında A.Shaabani tarafından yapılan çalışmada, ftalik anhidrit ile metal tuzları üre varlığında çözücü kullanmadan kuru şartlarda mikrodalga enerjisi uygulayarak reaksiyona sokulmuştur. Bu yöntemle klasik yöntemlere nazaran çok daha kısa bir sürede ve yüksek verimle ftalosiyanin sentezi yapılmıştır. Bu çalışmada sübstitüe olmamış Cu, Co, Ni ve Fe ftalosiyanin türevlerinin sentezleri yapılmıştır (Şekil 2.45) [32].



Şekil 2.45 Mikrodalga Enerjisi ile Ftalosiyanin Sentezi

2001 yılında J. Silver ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, diiminoisoindolen kinolin varlığında $SiCl_4$ ile mikrodalga enerjisi altında etkileştirilerek $SiPcCl_2$

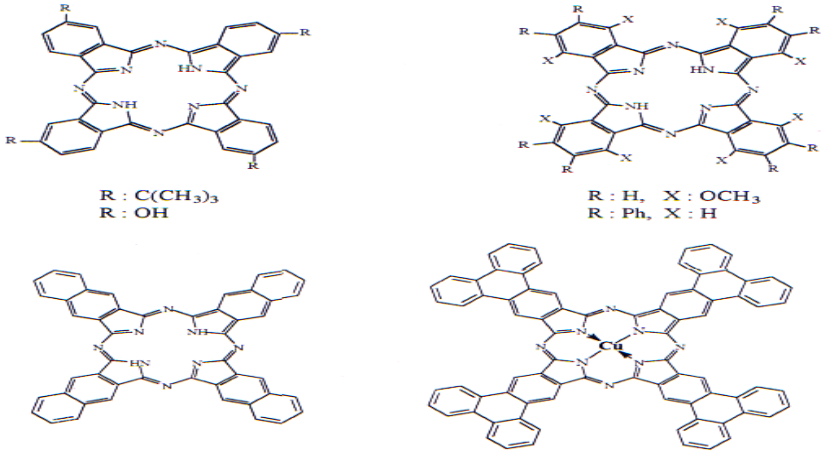
bileşiği sentezlenmiştir. Klasik yöntemle %71 olan reaksiyon verimi bu reaksiyonda %91'dir. Ayrıca klasik yöntemde reaksiyon saatlerce kaynatılırken mikrodalga enerjisi yardımıyla reaksiyon 5 dakikada tamamlanmıştır [48].

Son yıllarda oda sıcaklığında ftalosiyanin sentezini yapabilmek için az sayıda da olsa çalışmalar yapılmaktadır. N.Kobayashi ve arkadaşları tarafından 2000 yılında yapılan çalışmada baz olarak sodyum metoksit kullanarak THF içerisinde 20^{o} C'de metalsiz ftalosiyanin ve daha sonra da bu metalsiz ftalosiyanin içerisine Zn ve Cu tuzlarının ilavesiyle metalli ftalosiyanin türevleri sentezlenmiştir [49].

2.6 Ftalosiyaninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Ftalosiyanin ve metaloflalosiyanin türleri klasik yöntem olarak, süblimasyon veya konsantre sülfürik asitte hazırlanan çökeltilerinin su ile yeniden çöktürülmesi ile saflaştırılabilirler. Ancak bu yöntem çok yüksek sıcaklıklara ve kuvvetli asitlere dayanıklı olan, substitue gruplar içermeyen ftalosiyaninlere uygulandığı için fazla kullanılan bir yöntem değildir. Ayrıca bu tür bileşiklerin çözünme problemleri olması nedeniyle genel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile saflaştırılmalarıda mümkün olamamaktadır. Fakat çözünme yeteneği olan bazı metaloftalosiyaninlerin ekstraksiyon ve kristallendirme ile saflaştırılmaları mümkündür [16].

Substitue ftalosiyaninlerin daha çok organik molekül özelliği göstermeleri sebebiyle ekstrem şartlara karşı dayanıklılıkları azdır. Bu yüzden klasik yöntemlerle saflaştırılmaları pek uygun olmayan bu maddelerin, substitue grubun yapısına bağlı olarak moleküldeki dipol momentin ve de maddenin çözünürlüğünün artması mümkündür. Ayrıca bu şekilde çözünürlüğü artan ftalosiyanin analoglarının derişik sülfat asidi içerisinde çözünmesi de maddenin parçalanmasına neden olmaktadır. Bu yüzden derişik sülfat asidi ile çözüp yeniden çöktürmek de sübstitüe ftalosiyaninler için iyi bir saflaştırma yöntemi değildir. Polar organik çözücülerde çözünebilen ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında en iyi yöntem, maddeyi alümina kolonundan kromatografi etmektir.



Şekil 2.46 Soğuk Konsantre Sülfürik Asit ile Saflaştırılamayan Bazı Ftalosiyanin Örnekleri

Ftalosiyaninlerin göstermiş oldukları fiziksel özelliklere göre saflaştırılmalarında belirli yöntemler önerilebilir. Bu doğrultuda substitue ftalosiyaninlerin saflaştırılmalarında aşağıdaki yöntemler kullanılmaktadır.

Pc'lerin konsantre sülfat asidindeki çözeltilerinin, su veya buz ile çöktürülmesi ile saflaştırma. Ancak bazı ftalosiyaninler bu yöntemle tamamen saflaştırılamazlar (Şekil 2.46)

Amino-substitue ftalosiyaninler, konsantre HCl içinde çözelti haline getirilmek ve sulu baz çözeltileri yardımıyla yeniden çöktürmek suretiyle,

Alümina üzerinden kolon kromatografisi sonrası çözücünün buharlaştırılması veya kristallendirilmesi ile,

Slika-jel üzerinden kolon kromatografisinin normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasından sonra çözücünün evapore edilmesi veya kristallendirme ile,

Jel-permasyon yöntemi ile,

Çözünürlük özellikleri az olan substitue ftalosiyaninler, çeşitli çözücülerle yıkanarak safsızlıklann çözünüp uzaklaştırılması suretiyle,

Çözünebilir ftalosiyaninlerin, çözünmeyen safsızlıklardan, çeşitli çözücüler ile ekstrakte edilmesi ve bunu takiben çözücünün uzaklaştırılması veya kristallendirme ile,

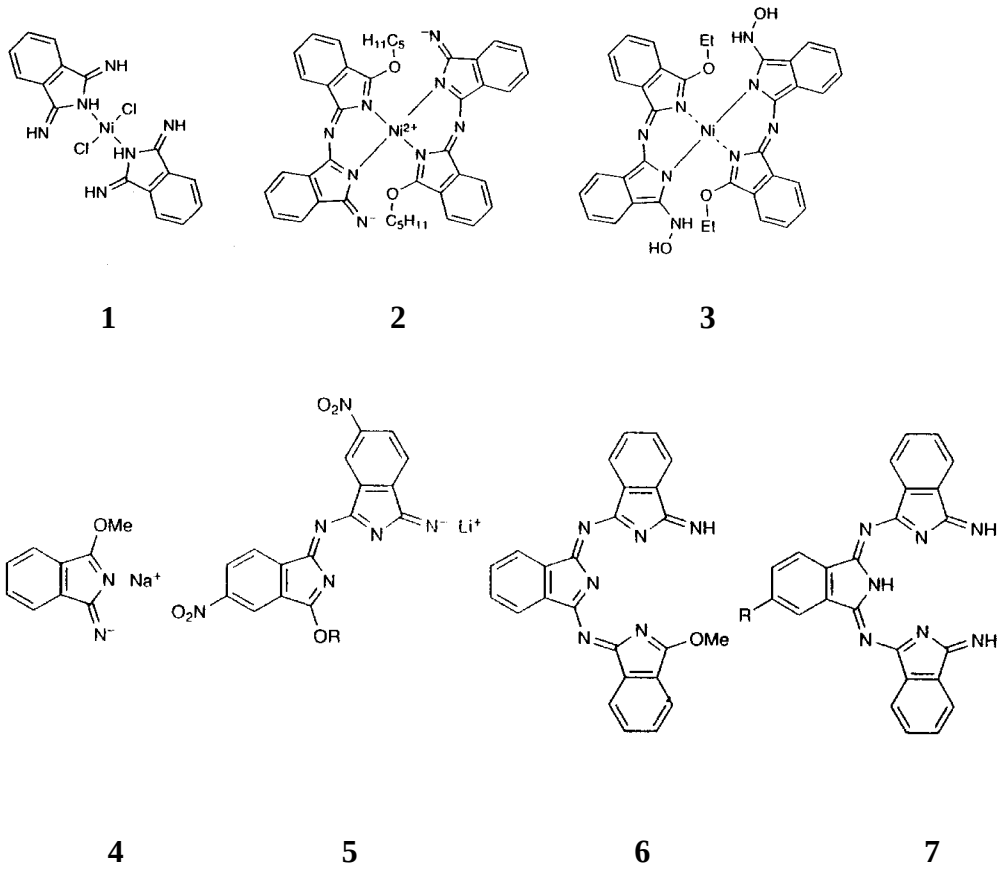
Süblimasyon yöntemleri ile,

İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) teknikleri içeren diğer yöntemlerle saflaştırılabilirler.

Bu yöntemlerin kullanılmasında bazı zorluklar vardır. Soğuk konsantre sülfirik asit ile bütün ftalosiyaninlerin saflaştırılamayacağı daha önce de ifade edilmişti. Amino-substitue ftalosiyaninlerin temizlenmesinde ise derişik hidroklorik asit ile çözünürleştirme işlemi sırasında, diğer amino grubu içeren safsızlıklar da çözünürleştirilmekte ve böylece saflaştırma mümkün olamamaktadır. Kromatografik yöntemlerle yapılan saflaştırmalar, temel haldeki ftalosiyaninler için iyi sonuç vermektedir. Ancak, ftalosiyaninler çoğunlukla agregasyon sonucu istiflenmiş durumdadırlar. Bu olay, kromatografik yöntemlerden özellikle TLC ve kolon kromatografisinde bantların birbirine girmesine ve tatbik edilen maddelerin ilerlemesine engel olmakta ve bu yöntemleri zorlaştırmaktadır. Jel-permasyon kromatografisinde ise polimerik ftalosiyaninlerin küçük molekül ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkaması mümkündür. Bu nedenle, bu yöntem uygulanmadan önce kolon kromatografisi ile ön temizleme işlemi yapılmalıdır. İyi çözünen ftalosiyaninler için en iyi saflaştırma yöntemi " ekstraksiyon" olarak önerilmektedir [16].

2.7 Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizması

Kullanılan başlangıç maddeleri ve uygulanan reaksiyon şartlarının çok çeşitli olması ve genellikle reaksiyonların yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesi nedeniyle ftalosiyaninlerin reaksiyon mekanizmasının detaylı analizini yapmak zordur. Buna rağmen oluşum mekanizması için öneriler vardır [50]. Ftalonitril gibi ftalik asitlerin üre ile eritilerek ftalik anhidrite dönüşmesiyle olan mekanizma kabul edilmiştir ama tam olarak anlaşılamamıştır [14]. Örneğin 1-pentanolde nikel (II) klorür ve izoindolin reaksiyonunda gözlenen ara ürünler 1 ve 2'nin [51] veya karşılaştırmalı bir elektrokimyasal metotla gözlenen 3'ün oluşumu [52] genelleştirilemez.



Şekil 2.47 Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizması

Özellikle metalsiz ftalosiyaninlerde, reaksiyonda template etki gözlenmez ve oluşum izole edilmiş 4, 5, 6 ve varsayılan 7 numaralı ara ürünlerin üzerinden gerçekleşmektedir (Şekil 2.47) [53].

Eğer aynı reaksiyon şartları uygulanırsa metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin oluşum mekanizmalarındaki fark tartışılabilir. Baz olarak kendi alkoksitini içeren bir alkol çözeltisi içerisindeki ftalonitril türevinden başlayarak ftalosiyanin oluşumu reaksiyonu çalışılmıştır [54-56]. Son zamanlarda önerilen husus ise ftalosiyaninleri oluşturacak ilk ara ürünün (5 numaralı bileşik gibi bir dimerik tür) oluşumu sırasında metal atomu varlığında bile template etkinin olmamasıdır [54,57,58]. Daha sonra metal atomu dimerik tür için ve ftalonitril moleküllerine saldırmak için koordinasyon merkezi olarak hareket eder, bu da reaksiyonu destekleyen uzaysal bir yakınlık sağlar. Son zamanlara kadar büyük sübstitüentli simetrik olmayan ftalosiyaninlerden başlayan ftalosiyaninlerin oluşumunda farklı ürün karışımlarını açıklayabilmek için template etki kullanılıyordu. Bunlara örnek olarak 3,5-di-*tert*-ftalonitril [54], 3-[2-etilheksiloksi)-ftalonitril ve 3-(4-butilbenziloksi)ftalonitril [56] verilebilir. Metalli

ftalosiyaninler aşağı yukarı beklenen istatiksel ürün karışımını gösterirken metal template etkisi olmayan bir reaksiyon çoğunlukla en az sterik engelli izomeri verir. D_{4h} simetrisindeki 1,8,15,22-(2-etilheksiloksi)ftalosiyanin izomeri buna örnektir. 3,5-di-*tert*-butilftalonitrilin oktan-1-ol içerisinde lityum oktanolat ile reaksiyona sokulursa hiç ftalosiyanin oluşmaz [54]. Sadece sterik engel değil elektronik etki de ftalonitrillerin siklokondenzasyonunda önemli bir etkidir [54,56].

2.8 Ftalosiyaninlerde Agregasyon

Agregasyon fotodinamik terapi çalışmaları için ciddi bir problemdir. Hidrofilik gruplarla sübstitüe olmuş ftalosiyaninler düzleme dik bir şekilde istiflenirler. Agregasyon için bu itici kuvvet hidrofobik karakterdedir ve su ile temas etmemeye meyillidir. Bunun sonucu olarak ftalosiyaninler daha yüksek sıralanmış kümeler oluştururlar [59].

Agregasyonun varlığı spektrokimyasal olarak absorpsiyon pikinin daha kısa dalga boyuna kayması (hipsokromizm) ile gözlenir. İstiflenmiş Pc moleküllerinin disagregasyonu metanol, etanol, piridin ya da dimetilsülfoksit gibi çözücülerin ilave edilmesi [60] ile ya da katyonik misel içine alarak kolaylaşmaktadır. Alüminyum ftalosiyaninlerin metanol içerisindeki maksimum absorpsiyon bandı 670 nm (Q-bandı) civarındadır [14]. Üzerine su ilave edildiğinde ise, ikinci absorpsiyon bandı 640 nm civarında gözlenmiştir. Bu bant dimer absorpsiyonunu belirler [61]. Dimer absorpsiyonu Q-bandının molar ekstinksiyon katsayısında gözle görülür bir düşüşe neden olur. Karşılıklı iki düzlemsel makrohalkadan oluştuğuna inanılan dimerler ya yığın şeklinde ya da sarmal konformasyonda bulunabilir. Spektral davranış moleküler dimerlere uygulanan exciton teori ile açıklanabilir [62]. Sonuç olarak dimerin singlet-singlet absorpsiyon spektrumu monomer absorpsiyonuna bağlı olarak maviye kayacaktır.

Ftalosiyanin dimerlerinin absorpsiyonu kümeleşme gösteren monomerlerden daha yüksek enerjide olur ama yasaklı kırmızıya kayma hali mevcuttur ve kompleks ortamında gözlenen söndürme fenomeni ile açıklanabilir.

Metallerin agregasyon sıralaması Cu>H>Fe>VO>Zn>Co>Al şeklindedir. Fotodinamik terapide foto uyarıcıların birikmesiyle oluşan fotodinamik reaksiyonların neden olduğu istenmeyen yan etkilerden kaçınmak gerekmektedir.

Ftalosiyanin molekülleri foto uyarıcı olarak kullanılabilir ama agregasyon yapan ftalosiyaninler inaktiftir.

2.9 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

2.9.1 Tekstil ve İlgili Uygulamalar

Bakır ftalosiyaninler önemli boya ve pigmentler olarak bilinirler. Cl Pigment Blue 15 çok iyi haslık özeliklerinden dolayı en geniş kullanılan parlak mavi pigmenttir. Kırmızı olanyarı kararlı α–form boyama için tercih edilirken, yeşil olan kararlı β-polimorf yazıcı mürekkebi olarak kullanılır.

Suda çözünebilen Pc boyaları normalde hem sülfonik hem de sülfonamid grupları içermelerine rağmen sadece sülfonik asit içerebilirler.bunlar kağıt için direkt boya ve pamuk için reaktif boya olarak kullanılırlar, bunlara örnek olarak Cl Pigment Blue 199 ve Cl Pigment Blue 71 verilebilir. Bu boyalar ayrıca tekstilde mürekkep püskürtmeli baskılarda kullanılır [63].

2.9.2 Nonlineer Optik Cihazlar

Günümüzde nonlineer optik cihazların gelişiminde yarı iletken kuantum yapılı cihazlar baskın olmasına rağmen ftalosiyaninli cihazlar da yavaş yavaş artmaktadır. Ftalosiyanin bileşikleri yüksek oranda konjüge makrohalkanın içindeki iki boyutlu delokalize π elektronlarından kaynaklanan yüksek nonlinearite gösterirler.

Nonlineer optiklerin gelişimi elektronik bilgisayarların teorik limitlerinin aşılmasına olanak sağlamıştır. Organik nonlinear optik malzemelerin inorganik malzemelerin verdiği yanıttan daha hızlı yanıt vermesi beklenmektedir. Çünkü organik malzemelerin optik nonlineeritesi π elektronlarından kaynaklanmaktadır. Bunlar elektrik alandaki değişikliklere nonlineeritesi kafes elektronlarına dayanan inorganik malzemelerden daha hızlı cevap vermektedirler [14].

2.9.3 Sıvı Kristal

Sıvı kristal ftalosiyaninlere olan ilginin nedeni, bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarıdır (İletken zincirler diskotik mezofaz kolonlarından oluşturulabilirler).

Ftalosiyaninler çok çeşitli metal iyonlarıyla kararlı kompleks oluşturabilme özelliğine sahiptirler. Sekiz dodesiloksimetil yan zinciri ile sübstitüe edilmiş, metal içeren veya metalsiz ftalosiyanin türevleri çok geniş sıcaklık aralıklarında mezofaz özellik gösterirler [64].

Pb(II) ve Sn(II) iyonları ftalosiyanin boşluklarına girmezler ve düzlemsel kompleksler oluştururlar. Alkoksi metil ($CH_2OC_nH_{2n+1}$) sübstitüe edilmiş ftalosiyaninato kurşun(II) kompleksleri n=8 ve 12 olduğunda oda sıcaklığında kararlı olan bir hegzagonal kolomnar mezofaz oluştururlar. Bu nedenle kurşun iyonunun varlığı ciddi bir şekilde sıvı kristal ftalosiyaninlerin faz geçiş sıcaklıklarını düşürür. X-ışını kırınımı verileri n=12 bileşiği için kolonlar arası mesafenin 31 Å olduğunu gösterir. Bu veriler aynı yan zincire sahip diğer ftalosiyanin komplekslerinde bulunmuş kolonlar arası mesafelerle tam bir uyum içindedir. Benzer Sn(II) kompleksleri kararlı değildir. Bu kompleksler havanın varlığında direkt olarak dihidroksi kalay(IV) bileşiğine dönüşürler. Okside edilmiş bu bileşik saf olarak Sn(II) kompleksinin H_2O_2 ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmiştir [32]. Bu bileşik dikdörtgen sütunsu mezofazı ve daha yüksek sıcaklıklarda büyük ihtimalle H_2O kaybına bağlanabilen başka bir faz gösterir. Son olarak polimerik sıvı kristal maddesi oluşturan izotropik sıvı polimerizasyonu meydana gelir. Değişik ftalosiyanin metal komplekslerinin geçiş sıcaklıkları karşılaştırılırken; erime noktaları (kristalden sıvı kristale geçiş) için, Pb < Mn < Cu < $Sn(OH)_2$ < Zn=2H ve berraklaşma noktaları (sıvı kristalden sıvıya geçiş) için ise, $Sn(OH)_2$ < Pb < 2H < Mn < Cu=Zn sıraları tespit edilmiştir.

2.9.4 Moleküler Yarı İletken

Bir ftalosiyanin makrohalkasının, komşu atomların geniş π-sistemi içinde birbirleriyle etkileşim içinde oldukları ve böylelikle daha küçük boyutlu olabildikleri kümeler yapma eğilimi vardır. Normalde saf haldeki ftalosiyaninlerin temel olarak 2 eV'luk band aralığı vardır yani yalıtkandırlar. İstenen π- π etkileşimi (iyi iletkenlik) için gerekli kümeleşmeye sahip olmaları, kimyasal veya elektrokimyasal yollarla iletkenlik veya valens bandına fazladan elektron veya boşluk ekleyerek yapılır.

Moleküler yarı iletkenler, elektronik aletlerin imalatında gittikçe önem kazanmaktadırlar. Elektron transferinde heksadekafluoro bakır ftalosiyanin gibi metal kompleks pigmentler potansiyel olarak gösterilmektedir.

2.9.5 Elektrofotografi

Elektrofotografi, ışığı ve elektriği bir kopya üretmek için kullanan önemli bir teknolojidir. Ftalosiyaninler hem fotokondaktörde kopya oluşum prosesi, hem de substrat görünen kopya üretiminde görev yapan oldukça önemli kimyasal maddelerdir.

Amorf selenyum metali elektrofotogrofik baskı işlemlerinde fotoiletken olarak kullanılmaktaydı. Üretim zorluklarından ve yüksek toksikliğinden dolayı yerini organik fotoiletken malzemelere bıraktı. Bunu takip eden on yıl içinde titanil(oxo titanyum) ftalosiyaninler pazarda en önemli yeri elde ettiler. Bunlar arasında y-formu en duyarlısı olarak belirtilmiştir. Bir süre önce galyum ftalosiyanin ve alüminyum mu-oxo dimer gibi yeni foto iletken ftalosiyaninler piyasaya sunuldu.

Galyum ftalosiyaninin dimeri 820 nm'nin altında titanil ftalosiyaninin y-formundan biraz daha az duyarlıdır. Fakat 850 nm civarında oldukça iyi duyarlılığa sahiptir. Alüminyum ftalosiyaninin dimeri 600-650 nm arasında foto duyarlıdır ve kısa dalga boylarında odukça avantajlıdır ve görüntülemenin çözünürlüğünü geliştirmektedir.

Tonerler, güzel siyan renklerinden ve özellikle ışığa ve ısıya karşı çok iyi haslık özelliklerinden dolayı bakır ftalosiyaninleri, Cl Pigment Blue 15 renklendirici olarak kullanırlar. Metalsiz pigmentler yeşil ve magenta renklendirici olarak kullanılırlar [31].

2.9.6 Optik Veri Depolama

Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağrılmasıdır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde, hem de bantlarda depolanmaktadır. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyaninler, WORM üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilen ftalosiyanin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir [65].

2.9.7 Fotodinamik Terapi

Fototerapi, klinik tedavide görünür bölge ya da görünür bölgeye yakın dalga boylu ışınların veya bu ışınlara duyarlı maddelerin tedavi aracı olarak kullanılmasıdır.

Fotodinamik terapi, kanser tedavisi için bir seçenek sunmaktadır. Seçici olarak tümörün dokusunu yok eden, fotouyarıcı olarak adlandırılan bir ilacın ve lazer ışığının kombinasyonu kullanılır [32]. İdeal bir fotouyarıcı tümör dokusunun etrafına yerleşir, normal dokuya toksik olmaz , ışıkla aktive edildiğinde hem tümöre hem de tümör içeren normal dokulara yoğun bir şekilde nüfuz eder ve cytotoxic ajan üretiminde fotokimyasal olarak etkindir. Ne ışık ne de fotouyarıcı tek başına bir cytotoxic tür oluşturmayacağı için, hem hastalıklı hem de normal doku birlikte aynı ışık dozuna maruz kalabilir.

Fotodinamik terapi uygulamaları, kanda ve çeşitli kan bileşiklerindeki gram negatif bakteri ve virüslerin (HIV gibi) çeşitli fotouyarıcılar kullanılarak inaktivasyonu ile genişletilmiştir [32].

Porfirin araştırmalarının ilk zamanlarında hemotoporfirinler fotouyarıcı olarak kullanılmıştır. Bu bileşikler 590-680 nm arasında maksimum absorbansa sahiptir. Dokulara nüfuz etme derinliğini geliştirmek için daha uzun dalga boylarında absorpsiyon yapan bileşikler araştırılmıştır.

Fotouyarıcılar elbette dokulara toksik olmamalıdır, 630 nm den daha uzun dalga boylarında absorpsiyon yapabilmeli, hasarlı dokulara karşı seçiciliği olmalı ve yüksek verimlilikle singlet oksijen oluşturmalıdır. Ftalosiyanin bileşikleri bu uygulamalar için ümit verici malzemelerdir. Kloroamonyum ftalosiyaninin sulfonik asit türevleri ve çinko ftalosiyanin detaylı bir şekilde incelenmektedir. Sülfonik asit türevi optimum değerler göstermektedir. Çinko ftalosiyanin için disülfonik asit en etkilidir. Bir çok durumda, bu malzemeler porfirinlerden daha seçici ve daha duyarlıdır.

Ftalosiyaninlerin fotodinamik kanser terapisinde ışığa duyarlı materyal özelliği göstermeleri çoğunlukla merkezdeki metal atomuna bağlıdır. Al ve Zn gibi diamagnetik metalleri içeren ftalosiyaninler fotobiyolojik olarak aktif iken, Fe, Co, Cu veya Ni gibi paramagnetik metalleri içerenler için aktivite gözlenmemiştir.

2.9.8 İnfrared Absorplayıcı

Ftalosiyaninler renklendirici olarak birçok istenilen niteliğe sahiptir. Öreneğin, en iyi mavi ve yeşil pigmentler bakır ftalosiyaninlerdir. Organik çözücüler içinde yüksek çözünürlüğü olan tamamen klorlanmış yeşil pigmentlerin infrared absorplayıcılara yavaşça dönüşmesi önemli bir gelişmedir. En yüksek performans pigmentleri planar

moleküllerdir. Hidrojen bağı ve ve Van der Waals kuvvetleri gibi moleküller arası etkileşimler kararlı bir kristal kafes oluştururlar. Bakır Pc pigmentler ilk örneklerdir. Bunlar son derece planar büyük makrosikliklerdir. Pc yüzeyinin altında ve üstünde uzanan sterik olarak etkili sekiz tiyofenol grupla infrared absorplayıcıya dönüşümü düzlemselliği yok eder. Bu ise, bu gibi moleküllerin organik çözücülerde çözünürlüğünü açıklar.

Ftalosiyanin infrared absorplayıcılarının birçok uygulama alanları vardır. Örneğin, bunlar kağıt paralar için yüksek seviyede güvenlilik özelliği için ve bilgisayarda düzlem teknolojisinde yakın infrared radyasyonunu ısıya çevirmede kullanılırlar. Aynı zamanda otomobillerin ön camlarında ve binaların camlarında güneş perdesi olarak kullanılır ve bunlar gün ışığının geçmesine izin veririken, ısınmaya neden olan radyasyon bileşenlerinin geçmesini engeller. Ftalosiyaninler dayanıklılıklarıyla ün yapmalarına rağmen, ışık haslıkları otomobiller için yaklaşık 10 yıl ve pencereler için yaklaşık 25 yıldır.

2.9.9 Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyaninler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksit (NO_X) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algılarlar [66].

2.9.10 Katalizör

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyaninlerin birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizledikleri bilinmektedir. Çoğu reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanin katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyaninin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizörün geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır.

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrodları yerine metalli ftalosiyanin ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır [67].

Ftalosiyanin bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallerle ftalosiyanin oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham

petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyaninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox Yöntemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanin bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır.FePc ve CoPc'nin hidrojen sülfür elimine etmesi ile ilgili yetenekleri, evde kullanılan deodorantların yapımı için yol gösterici olmuştur. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir [67].

Kobalt ftalosiyaninli elektrodlar üzerinde yapılan karbondioksidin önce karbon monokside daha sonra da karbonmonoksidin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, Kalay ftalosiyanin ile kükürtdioksidin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-*t*-SO_3H kullanılarak yokedilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır [67].

2.10 Ftalosiyaninlerin Elektriksel ve Optik Özellikleri [68]

Ftalosiyaninlerin en önemli özellikleri keskin ve belirgin Q- bandı ve daha geniş ve daha az belirgin B- bandıyla karakterize edilebilen absorpsiyon spektrumları, yoğun mavi-yeşil renkleri ve gelişmiş bir aromatik yapıyla asosiye olmuş yüksek kimyasal kararlılığıdır.

Bunun yanında ftalosiyaninlerin yüksek simetrik yapısı fotokimyasal [15], fotofiziksel, redoks ve koordinasyon özelliklerini sağlayarak, ftalosiyaninlerin bir çok farklı uygulamasına fırsat vermektedir.

Ftalosiyaninlerin boya ve pigment olarak geleneksel kullanımının yanında, modern teknolojide yer alması, zerografik makineler, elektrokromik ekranlar, optik sınırlayıcılar, kaydedilebilir dijital çok amaçlı diskler (DVDler) ve organik iletkenler gibi ileri teknolojik araçlara uygulanmasıyla desteklenerek sürekli gelişmektedir.

Uygulamaların bu kadar çeşitlilik göstermesine rağmen, bu gibi araçların hayata geçirilmesiyle ilgili ftalosiyanin özelliklerinin sayısı nispeten düşüktür.

Aslında, iletkenlik, optik absorbans (lineer ve non-lineer),fotoiletkenlik gibi bir kaç ftalosiyanin özelliğinin analizi, günümüzdeki kullanımında ftalosiyanin temelli materyallerin uygulanabilirliği ile ilişkili neredeyse her görüşü kapsamaya yeterli olabilir.

2.10.1 Ftalosiyaninlerin Elektrik İletkenliği

Ftalosiyaninlerin iletkenliği üzerine yapılan çalışmalar genellikle, büyük ölçüde anorganik yarı iletkenler için geliştirilen band teorisini hesaba katarak analiz edilmişti. Aslında, ftalosiyaninlerin elektrik iletkenliğinin sıcaklığa bağımlılığı aşağıdaki bağıntıyla ifade edilir:

$$\sigma (T) = \sigma_{o\,exp} (-E_a / kT) \qquad \text{(Denklem 2.1)}$$

Bu bağıntıda 1/T değeri sıfıra giderken, iletkenlik değeri σ_o , ve Boltzman sabiti k, ($1.38x10^{-4}$ $J.K^{-1}$) ve aktivasyon enerjisi E_a'dır. Daha sonraları, düşük potansiyel değerleri uygulandığında ftalosiyaninlerin aşağıdaki bağıntıya uyan elektriksel iletkenlik σ ile genellikle ohmik davranış sergiledikleri gözlenmiştir.

$$\sigma = N' q \mu \qquad \text{(Denklem 2.2)}$$

Denklem-2.2'de N' ,yük taşıyıcı yoğunluğu (cm^{-3}); q ,taşıyıcı ile taşınan yük © ve μ yük taşıyıcı mobilitedir ($cm^2.s^{-1}.V^{-1}$). Oda sıcaklığında N' nün ftalosiyaninler için tipik değerleri 10^8-10^{10} $cm^2.s^{-1}.V^{-1}$ arasındadır [21]. Ftalosiyaninlerde ve diğer moleküler materyallerde, yük taşıyıcı mobilitesi aşağıdaki genel ifadeye göre T ile değişir.

$$\mu = a .T^{-n} \qquad \text{(Denklem 2.3)}$$

Burada a bir sabit ve n, $-3 \leq n \leq 0$ aralığında değişen bir parametredir. Denklem-2.3'teki a ve n parametrelerinin ikisi de ftalosiyaninlerin valans ve iletkenlik bantları arasındaki boşluğun genişliğine bağlıdır.

Katı halde ftalosiyaninler, elektrik iletkenliği (σ) değerlerinin oda sıcaklığında 10^{-5} $S.cm^{-1}$ den daha fazla olmayan değerleriyle, doğal yalıtkanlar gibi davranır [21,22].

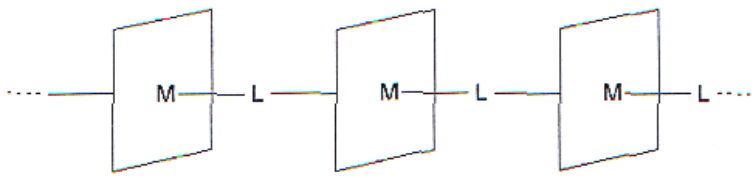
Bu ise metalli ftalosiyaninlerin katıhalde en yaygın α ve β düzenlenmelerinin, sürekli bir iletkenlik yolunun oluşumu için gerekli olan, bitişik ftalosiyanin molekülleri arasındaki nonbonding (veya antibonding) π-moleküler orbitallerinin yeterli derecede çakışmasına izin vermediğinden dolayıdır.

Tablo 2.1 Çeşitli Ftalosiyaninlerin 300 K'deki iletkenlikleri [68]

Bileşik	**σ (S·cm^{-1})**
α-PcH_2	1,3 x 10^{-10}
β-PcH_2	2,4 x 10^{-15}
PcMg	1,0 x 10^{-6}
PcTiO	5,0 x 10^{-10}
PcVO	5,0 x 10^{-7}
PcMn	2,5 x 10^{6}
PcFe	2,0 x 10^{-10}
β-PcCo	1,0 x 10^{-10}
α-PcNi	7,1 x 10^{-9}
β-PcNi	2,5 x 10^{-5}
α-PcCu	1,0 x 10^{-7}
β-PcCu	5,0 x 10^{-14}
α-PcZn	2,1 x $10^{—8}$
β-PcZn	2,3 x $10^{–12}$
PcZr	2,0 x 10^{-10}
PcPt	1,0 x 10^{-17}
Pc_2Sn	1,0 x 10^{-8}
Pc_2Pr	1,0 x 10^{-8}
Pc_2Nd	0,7 x 10^{-3}
Pc_2Gd	1,0 x 10^{-7}
Pc_2Ho	0,6 x 10^{-5}
Pc_2Er	0,4 x 10^{-5}
Pc_2Lu	2,1 x 10^{-6}

Böyle bir özellik ftalosiyaninlerin iletkenliğini, yük taşıyıcının efektif mobilitesini (μ) katı boyunca düşürerek etkiler. Diğer organik iletkenlere benzer olarak, elektron atlamasının mekanizması genellikle nötr ftalosiyaninlerin elektrik alanına uygulanmasında, elektrik iletkenliğinin prosesi süresince gerçekleşir. Sonuç olarak katı ftalosiyaninlerin sıcaklığındaki (T) değişimlerinin, elektrik iletkenliklerinin farkedilebilir değişimlerini etkilediği bulunmuştur. (Eşitlik-1). Elektron atlaması termal-aktiflenmiş bir proses olduğundan ftalosiyaninlere hidrostatik basınç uygulanması da sıçrama yerleri arasındaki uzaklığı azaltarak ftalosiyanin iletkenliğini değiştirebilir. Bu etki, izotermal şartlarda ftalosiyanin iletkenliğine basıncın etkisini konu alan bir dizi çalışmayla kanıtlanmıştır.

Katı metalli ftalosiyaninlerde moleküler düzenlenmenin anizotropisi, elektrik iletkenliğinin de de elektrik anizotropik olduğu fikrini öne sürer, çünkü katı halde metalli ftalosiyaninin (PcM) elektronik yapısı üzerine yapılan hesaplamalar, elektronların öncelikle tek boyutlu yığında (=stack) yüzeysel olarak düzenlenen PcM molekülleri arasında atlama eğiliminde olduğunu göstermiştir (Şekil 2.48).



Şekil 2.48 Merkez metal atomlarının L ligandıyla bağlandığı istiflenmiş düzende, metal-makrohalka kompleksinin genel yapısı.

Yukarıdaki şekilde, kareler koordinasyon yapmış makrohalkayı göstermektedir.

Bu bağlamda merkez metali M'nin cinsine bağlı olarak, pirazin, fenilendiamin, etinil, siyano ve tiyosiyanat gibi iki dişli ligandlar veya oksijen veya sülfür gibi (Şekil 2.48) iki değerlikli atomların köprü oluşturduğu PcM'lerin polimerizasyonu, başarılı bir yaklaşımla, sonuçta oluşan sistemlerde $[PcM(L)]_n$ elektrik iletkenliğinin artmasıyla sonuçlanır. Aslında, bu yığınlanmış sütunsu sistemlerde, elektrik iletkenliği, istiflenme ekseni boyunca, saf nötral halinde, $1 S.cm^{-1}$ kadar yüksek değerlere erişebilir (Tablo 2.1). Daha önceden işaret edildiği gibi, yığınlanmış $[PcM(L)]_n$'lerde ftalosiyaninler boyunca yük taşıyıcılarının (boşluklar ve daha az sıklıkla, elektronlar) iletimi için gerekli yapısal ön şartlar; farklı oksidayon basamakları taşıyan komşu ftalosiyanin halkalarının arasında bulunan non-bonding π

orbitallerinin üst üste çakışması ve yığın kafesindeki köprüleri makrohalkaları bağlayan bağa karşılık gelen ilave bir kanalın varlığıdır.

Yığınlanmış polimerize PcM'ler durumunda, Tablo 2.2'deki veriler, nötr yığınlanmış polimerize ftalosiyaninlerin iletkenliğinde en yüksek artışlara yol açan siyano- ve tetrazin- köprüleri boyunca PcM'lerinin polimerizasyonunu gösterir. Bu boşluk boyunca ve oluşan yığınlanmış kafesin elektronik yapısını modifiye eden köprülenmiş makrohalkaları bağlayan bağ boyunca olan, yeni ilave moleküller arası etkileşimlerinin (π orbital-π etkileşimleri)varlığından kaynaklanır. Boşluk boyunca olan etkileşimler, yüzeysel yığınlanmış makrohalkaların arasındaki boşluk eksenel ligandın yönlenmesi ve büyüklüğü tarafından kontrol edilir. Yönlenme, ligand içinde herhangi bir elektronik konjügasyon olmadığında, oluşan kompleksin iletkenliği üzerinde istenmeyen etkilere neden olur. Yapısı temel olarak fiziksel olan, diazabisiklooktadien köprülü ftalosiyaninler bu etkiyi gösterir. Diğer taraftan, L ligandının yığınlanmış köprülü poliftalosiyaninlerdeki kimyasal yapısı, oluşan köprülü komplekslerin $[PcM(L)]_n$ iletkenlikleri üzerinde belirleyici bir rol de oynayabilir. Bu ise içinde tetrazinin elektronik-konjüge yol oluşturduğu tetrazin-köprülü yığınlanmış poliftalosiyaninler durumudur. Bunun nedeni, akseptör görevi üstlenen köprü ligandının (LUMO) orbitali ile, donör görevi yapan metal-makrohalka kompleksinin (HOMO) orbitali arasındaki enerji farkıdır.

Tablo 2.2 Çeşitli istiflenmiş ftalosiyaninlerin 300 K'deki σ iletkenlikleri [68].

tz= tetrazin, pyz=pirazin, dib=diizosiyanobenzen

Bileşik	**σ (S, cm^{-1})**
$[2,3NcFe(Tz)]_n$	$3,0 \times 10^{-3}$
$[2,3NcCo(CN)]_n$	$1,0 \times 10^{-2}$
$[PcFe(tz)]_n$	$2,0 \times 10^{-2}$
$[PcRu(tz)]_n$	$2,0 \times 10^{-2}$
$[(CH_3)_3PcFe(tz)]_n$	$1,0 \times 10^{-2}$
$[PcRu(tz)]_n$	$1,0 \times 10^{-2}$
$[PcOs(tz)]_n$	$1,0 \times 10^{-2}$

Bileşik	**σ (S, cm^{-1})**
$[PcFe(CN)]_n$	$6,0 \times 10^{-3}$
$[2,3\text{-}NcFe(dib)]_n$	$2,0 \times 10^{-3}$
$[2,3\text{-}NcFe(CN)]_n$	$1,0 \times 10^{-3}$
$[PcFe(dib)]_2$	$2,0 \times 10^{-5}$
$[PcMn(CN)]_2$	$1,0 \times 10^{-5}$
$[PcSiO]_n$	$5,5 \times 10^{-6}$
$[PcRu(dib)]_n$	$2,0 \times 10^{-6}$
$[PcFe(pyz)]_n$	$1,0 \times 10^{-6}$
$[PcRu(pyz)]_n$	$1,0 \times 10^{-7}$
$[((t\text{-}Bu)_4)PcSiO]_n$	$8,0 \times 10^{-9}$
$[PcSnO]_n$	$1,2 \times 10^{-9}$
$[PcSiO]_n$	$2,2 \times 10^{-10}$
$[(t\text{-}Bu)_4PcGeO]_n$	$8,0 \times 10^{-11}$

Böyle bir fark, köprülü poliftalosiyaninlerin enerji bandı boşluğunu oluşturur ve yük taşıyıcılarının üretimi için gereken aktivasyon enerjisine karşılık gelir. Metal-makrohalka kompleksinin ve yarı iletkenlik özelliklerine erişmek için köprü olan ligandın uygun bir kombinasyonu, makrohalkalar HOMO ve LUMO'ya sahip olduğunda gerçekleştirilir. (FDT) Fonksiyonel Yoğunluk Teorisi'ne dayanan, yakın geçmişteki hesaplamalar; $[PcM(L)]_n$ in doğal yarı iletkenlik özelliklerinin, büyük ölçüde daha ön bantlara bağlı olduğunu göstermiştir. İletkenlik bandı L='nin pirazin, triazin, bipiridin olduğu ligand orbitallerinin köprü olduğu bir makrohalka karışımıyla oluşturulurken, değerlik bandı; çoğunlukla M=Fe (II), Ru(II), Os(II) olduğu d_{xy} simetrili geçiş metalleri orbitalleri ile oluştururlar. Tetrazin köprülü poliftalosiyaninlerin özel durumunda ise, iletkenlik bandı çoğunlukla ligandın π-sistemi tarafından oluşturulur. Siyano köprülü ftalosiyaninler, merkez atomu ve ligand M=Co(III) veya M=Ru olduğunda makrohalkanın arasında lokalize olmuş bir orbitaller karışımı antibağ orbitalleri tarafından oluşturulan iletim bandına sahiptir.

Kimyasal terim ifadesinde, metal-makrohalka kompleksi, nötral halde bile, yığınlanma ekseni boyunca üst üste dizilmiş donör-akseptör çiftlerini oluşturmak için ligandı indirgemelidir.

HOMO-LUMO bant aralığı elektrokimyasal tekniklerle makrohalkanın oksidasyon potansiyelinin ve köprü ligandının indirgenme potansiyelinin ve köprü ligandının indirgenme potansiyelinin ayrı belirlenmesi ile değerlendirilebilir .

Ftalosiyaninlerde yarı iletkenlik, ftalosiyaninler nötral saf halindeyken, Denklem 2.1'in geçerliliği ile ifade edildiği gibi, hareketli yük taşıyıcılarının (Denklem 2.2'deki $N^{\cdot}$ terimi) düşük konsantrasyonunun varlığından dolayıdır.

Hareketli yük taşıyıcılarının varlığı, farklı oksidasyon basamakları olan ftalosiyaninlerin varlığını çağrıştırır.

Ftalosiyaninlerin doğal yarı iletkenliği, organik alan etki transistörleri (OFET'ler) gibi araçların üretilmesine yol açmıştır. Bu gibi yenilikçi elektronik araçların geliştirilmesi ftalosiyaninlerin elektrik iletkenliği ve moleküler yapısı, kristal yapısı ve film morfolojisi arasındaki ilişkilerin çalışmasını, yeni ftalosiyanin moleküllerinin, genişletilmiş yük taşıma özellikleri gösteren, yoğun fazlarda geliştirilmesi amacıyla yürütülmüştür.

İletken polimerlere benzer bir şekilde, ftalosiyaninlerin iletkenliği, σ değerlerinin bir kaç derece büyüklüğü ölçüsünde artmasına yol açan, uygun redoks vasıtaları olan yükseltgenme-indirgenme süreçlerinin yardımıyla artırılabilir (Tablo 2.3). Bu ise genellikle yük taşıyıcı yoğunluğunun artmasından ve daha az ölçüde de, yükseltgenmiş / indirgenmiş türlerin yapısal yeniden düzenlenmesini takip eden yük taşıyıcı hareketliliğinin atmasından kaynaklanmaktadır. Aslında, redoks süreci, bir elektriksel yük taşıyan ftalosiyanin radikalini üretir.

Katı hal redoks süreci, aynı zamanda ftalosiyaninlerin eğimli α veya β düzenlenmelerinin yığınlanmış sütunsu yapılara dönüşümünü de içerir, bundan dolayı ön π moleküler orbitallerinin çakışmasını ve yığınlanma ekseni boyunca daha etkin elektron delokalizasyonunu hızlandırır.

Ftalosiyaninlerin elektrik iletkenliğinin, redoks süreçleri yardımıyla değişimi, elektron-akseptör veya elektron-donör özelliği olan gazların belirlenen sensörlerinin gelişimi için düşünülebilir.

Bu sensörlerin çalışma prensibi; ftalosiyaninlerin uygun redoks çözeltileri ile yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları verdiklerindeki geniş çeşitlilikteki iletkenlik değerlerine bağlıdır.

Yığın oluşturmamış ftalosiyaninlere benzer olarak, yığınlanmış ftalosiyaninlerin elektrik iletkenliği de yük taşıyıcı sayısının artışına yol açan redoks süreçleri boyunca artırılabilir. Bu ise polimerik kompleksi oluşturan moleküler birimlerin indirgenmesi veya kısmi oksidasyonun bir sonucudur.

Tablo 2.3'te, bazı kısmen yükseltgenmiş (doplanmış), yığınlanmış ftalosiyaninlerin σ değerleri yığınlanmanın köprü oluşturmayan iyotlanmış PcNi durumu gibi yükleme sürecinin bir sonucu olduğu durumları da dahil ederek verilmiştir.

Tablo 2.3 Doplanmış polimerik ftalosiyaninlerin oda sıcaklığında iletkenlikleri [68].

Bileşik	**Doplanan (mol Pc başına mol)**	**σ (S·cm^{-1})**
PcNi	BF_4 (0,33)	1 x 10^3
PcNi	I (1)	6,0 x 10^2
PcPt	I (0,93)	2,4
PcNi	I (0,56)	0,7
$[PcAl(F)]_n$	I (3,3)	5,1
$[PcAl(F)]_n$	BF_4 (0,44)	3,0 x 10^{-2}
$[PcAl(F)]_n$	BF_4 (0,90)	1
$[PcAl(F)]_n$	PF_6 (0,38)	4,2 x 10^{-3}
$[PcAl(F)]_n$	PF_6 (0,59)	0,3
$[PcSi(O)]_n$	Br (1,12)	9,5 x 10^{-1}
$[PcSi(O)]_n$	I (1,55)	1,4

Bileşik	Doplanan (mol Pc başına mol)	σ (S·cm^{-1})
$[PcFe(pyz)]_n$	I (2,54)	2 x 10^{-1}
$[PcCo(CN)]_n$	I (1,6)	0,6
$[PcGa(F)]_n$	I (2,1)	0,15
$[PcGe(O)]_n$	I (2,0)	1 x 10^{-2}

2.10.2 Ftalosiyaninlerde Foto-İletkenlik [68]

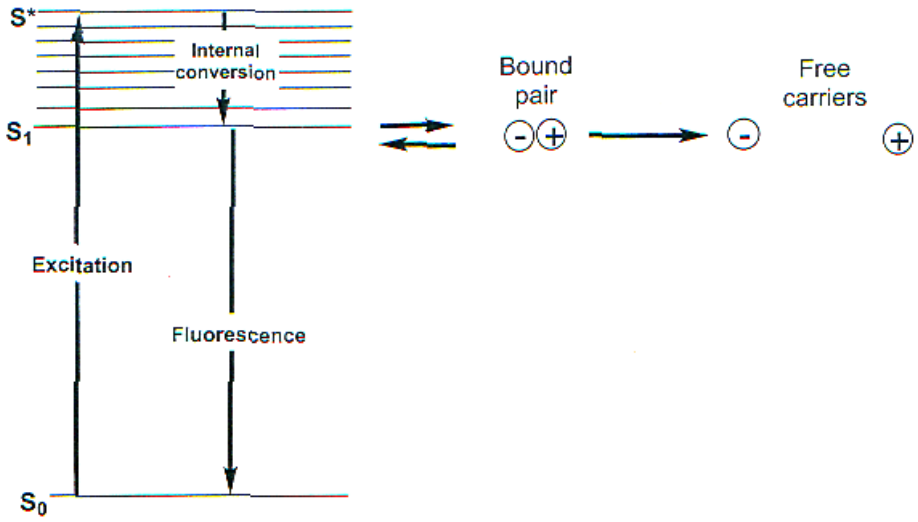
Ftalosiyaninlerde foto-iletkenliğin belirlenme tarihi, karmaşık ve iç içe geçmiş bir yol yardımıyla karakterize edilmiştir. Bu ise, bazı ftalosiyaninlerin foto-iletkenlik özellikleri hakkında ilk çıkarımlardan dolayıdır ki, daha sonra, çevreden adsorplanmış ve etkili bir foto-aktiflenmiş akseptör rolü oynayan oksijenin varlığının bir sonucu olarak sonuçlanmıştır.

Bu sebeple, foto-iletkenlik prosesi, ftalosiyaninlerin doğal özelliklerinden dolayı değildir. Aynı zamanda PcM'lerde foto-iletkenliğin, merkez atomunun oksijenle eksenel olarak koordine olma yeteneğiyle ilişkili olduğu da bulunmuştu. Böyle bir bulgu, yapısında büyük bir ölçüde oksijen içeren ve oksijen adsorpsiyonu üzerine foto-iletkenliğin göreceli şekilde daha düşük bağımlılığını gösteren PcTiO gibi farklı etkinlikte foto-iletken moleküllerin tanımlanmasına yol açtığından dolayı çok önemliydi. Bazı özel durumlarda, örneğin PcMn ve PcFe, oksijenin varlığı, oluşan yükseltgenmiş ftalosiyaninin fotojenere taşıyıcıların hareketliliğini büyük ölçüde azaltan tuzak yerlerine taşıyabildiğinden dolayı; foto-iletkenlik için zararlıdır. Kısmi yükseltgen gazların yokluğunda bir materyalin foto-iletkenliği σ_{foto} , doğal bir özellik olur ve maddenin ışınlandırılmış (σ_{irr}) ve karanlıktaki iletkenliği σ arasındaki fark olarak tanımlanır. Doğal foto-iletkenlik şartlarında, yük taşıyıcıların konsantrasyonu ışımanın dalga boyuna bağlıdır (λ), yani N' (λ), ve gelen ışığın yoğunluğu (I) ile doğru orantılıdır. Orantı sabiti, kuantum verimi (η)'yı verir; bu da fotojenere taşıyıcıların sayısının belli bir enerjiyle aynı zamanda ve aynı materyal oranında absorplanmış foton sayısına oranıdır.

Ftalosiyaninler durumunda η değeri 10^{-9}'dan 10^{-3}'e kadar bir kaç farklı mertebede olabilir ve Q- bandı absorpsiyonunun dalga boyunda, ftalosiyaninlerin ışınlanmaya maruz tutulmasıyla ulaşılan en yüksek değere erişebilir. Ftalosiyaninlerde foto-iletkenliğin oluşumu, zerografik (fotokopi) kullanımları için yük üretici materyallerin (CGM's) gelişmesinde uygulama bulmuştur. Özellikle, PcTiO'nun Faz II ve [208] Y formu , günümüzde zerografik makinelerde en çok kullanılan (CGM)'lerdendir.

PcTiO gibi Pc-esaslı foto-iletkenlerin en ilginç yönü kuantum verimi η'nün uyarıcı ışık dalga boyunu ve elektriksel alana zayıf anlamda bağlılığıdır.

Bu gerçekler, fotonun absorpsiyonunu takip eden enerji aşırısının hızlı bir iç dönüşümüne dayanan bir modelde açıklanmıştır. Hızlı dönüşüm prosesi, elektrik alanı altında, sonunda serbest hareketli taşıyıcıları vermek üzere ayrılan sınırlı bir zıt yük çiftinin üretimiyle sonuçlanır (Şekil 2.49)



Şekil 2.49 Ftalosiyaninlerde bir yük fotojenerasyonunun mekanizmasının şematik gösterimi.

Şekilde S_0 S_1 ve S* sırasıyla temel, en düşük, en yüksek uyarılmış vibronik enerji seviyelerini gösterir.

2.10.3 Ftalosiyaninlerin Optik Absorpsiyonu [68]

UV-vis-NIR'da metal ftalosiyaninlerde ışık absorpsiyonunun kaynağı geniş ölçüde çalışılmıştır. PcM'lerin spektral özellliklerinin Şekil 2.49'da gösterilen genel elektronik yapıdan kaynaklandığı sonucu çıkarılmıştır.

Sırasıyla π-π^* ($a_{1u} \rightarrow e_g$ veya HOMO-LUMO) (yaklaşık dalgaboyu aralığı $660< \lambda <720$ nm)ve a_{2u} – LUMO (yaklaşık dalga boyu aralığı $300< \lambda <450$ nm) geçişlerine karşılık gelen, tipik Q- ve B- bantları, PcM'lerin basit spektral açıklanmasına imkan verir.

Q- ve B- bantlarının geçiş enerjileri için bir aralığın varlığı; bu enerjilerin halka sübstiütentlerine merkez atomun cinsi ile belirlenmiş molekülün simetrisine, periferal sübstiütentlerin konumlarına ve Pc makrohalkasının moleküler çevresine bağlılığından dolayıdır.

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

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

Ftalosiyaninler, ikinci harmonik üretim, hiper-Rayleigh saçılması, üçüncü harmonik üretim veya optik sınırlama (optical limiting) (OL) gibi ikinci ve üçüncü derece NLO özellikler de gösterebilirler.

2.11 Kurşun Metali İçeren Çeşitli Yapıların İncelenmesi

2.11.1 Kurşun Metali

Kurşun; serbest porfirinlere, kurşun asetatla DMF'te kaynatılarak nötral, eksenel olmayan koordine olmuş Pb^{II} türlerini vermek üzere eklenir [69]. +2 yükseltgenme basamağı, kurşun porfirinler için kararlı olduğu bilinen tek basamaktır.

Pb^{IV} porfirinler ise, Pb^{II} porfirinin klor gazıyla oksidasyonuyla [70] kimyasal ve de elektrokimyasal [71,72] olarak elde edilmiştir.

Pb^{II} katyonunun nispeten daha geniş iyonik çapı, Pb^{II} (TPrP) [69]'da, düzlemin 1.1 A^{O} daha fazla uzağında yerleşmesine neden olur ve bunun sonucu olarak, Pb^{II} porfirinler kolaylıkla demetalasyona ve transmetalasyona giderler.

Diklorometan/su karışımında Pb^{II} (OEP) az miktarda demetalasyona uğrar, buna rağmen Pb^{II} porfirinlerin denge sabitleri, karşılık gelen Zn porfirinin [73] denge sabitlerinden yaklaşık 10^8 defa daha küçüktür.

Verilen bir Pb^{II} porfirinin demetalasyona uğramasındaki kararlılığı, porfirin makrohalkasının bazikliği ve asit çözücülü reaksiyonun hızıyla ilişkilidir.

Pb^{IV} porfirinlerin ise, su varlığında demetalasyona gittiği bildirilmiştir [73].

2.11.2 Kurşun Ftalosiyanin Eldesi İçin Kullanılmış Sentez Yöntemleri

Aşağıdaki tablolarda günümüze dek sentezlenmiş belli kurşun ftalosiyaninler; sentez yöntemleri, başlangıç materyalleri (B.M.), sentez koşulları, yüzde verim belirtilerek verilmiştir.

Tablonun devamında tabloda R olarak gösterilen grupların yapı şekilleri ve devamında tabloda numaralarla ifade edilen sentez yöntemlerinin kısa açıklamaları verilmiştir.

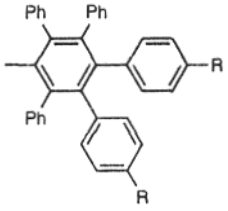
Tablo 2.4 Sübstitüe olmamış Bazı PbPc'lerin sentezleri [90].

M	**Ürün**	**Yöntem**	**B. M.**	**Reaktifler, Çözücü ve Reaksiyon Şartları**	**Verim %**
Pb	PcPb	V	Pn	PbO, 200^{o} C,0.25 h	90
Pb	PcPb	VI	Pn	PbO, 1-kloronaftalen, kaynatma	16
Pb	PcPb	VII	Pn	$PbCl_2$,DBU, *n*-pentan-1-ol, kaynatma, 6 h	77
Pb	PcPb	VII	Pn	$PbCl_2$, DBN (100%), *n*-pentan-1-ol, kaynatma, 36 h	69
Pb	PcPb	XIII	$PcLi_2$	$PbOAc_2$, EtOH,3 h	n.r.

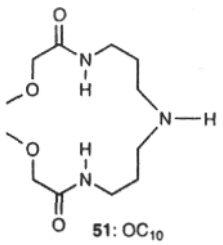
Tablo 2.5 Farklı sübstitüentler taşıyan bazı PbPc'lerin sentezi [90].

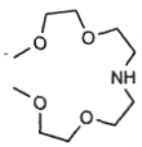
R	**M**	**Ürün**	**Yöntem**	**B.M.**	**Reaktifler, Çözücü ve Reaksiyon Şartları**	**Verim %**
Ph	Pb	PcPb	V	Pn	$PbOAc_2$, $(NH_4)_2MoO_4$, 250°C, 7 h	68
15:C_{44}	Pb	PcPb	V	Pn	PbO	27
NH_2	Pb	PcPb	XII	PcH_2	$Pb(acac)_2$, DMSO, rt, 0.1 h	70
51:OC_{15}	Pb	PcPb	V	Pn	PbO, 210° C, 14 h	49
78:SC_{14}	Pb	PcPb	V	Pn	PbO, eriyik	n.r.
$CH_2OC_8H_{17}$	Pb	PcPb	VI	Pn	PbO, etilenglikol, 190° C, 5h	35
OBu	Pb	PcPb	VII	Pn	$PbCl_2$, DBU (100% mol.conc.), *n*-pentan-1-ol, riflaks, 36 h	66
$O(CH_2CH_2O)_2CH_3$	Pb	PcPb	VI	Pn	PbO, kloronaftalen, 200° C, 66 h	33
$OCH_2CH(Et)Bu$	Pb	PcPb	V	Pn	PbO, 210° C, 14 h	42
48:OC_8	Pb	PcPb	S	Pc(S)	Konst. H_2SO_4'te amidin hidrolizi, 125° C, 5 h	51
52:OC_{10}	Pb	PcPb	VI	Pn	PbO, 200° C, 6 h	18
53:OC_{11}	Pb	PcPb	S	Pc(S)	52'nin kuaternizasyonu, S=Asetil amid:dimetil	53

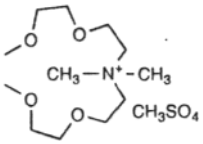
15:C_{44}



51:OC_{15}







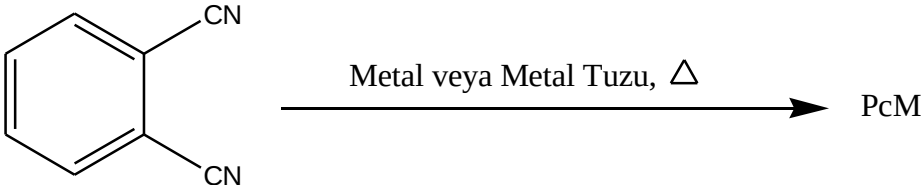
48:OC_8

52:OC_{10} 53:OC_{11}

Şekil 2.50 Tablodaki bazı R gruplarına ait yapı şekilleri

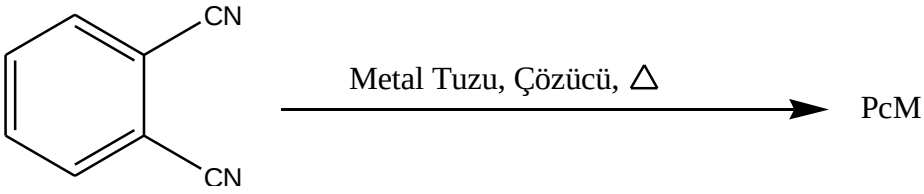
Yöntem (V): Çözücüsüz Ortamda Erimiş Ftalonitrilden Metal Pc Sentezi:

Ftalonitrili bir metal veya metal tuzuyla, çözücüsüz ortamda ısıtmak, Pc elde etmenin doğrudan ve faydalı yollarından biridir. Çoğu reaksiyonunun 200 °C'yi aşan sıcaklıklarda başladığı bilinmektedir. Sübstitüe olmamış MPc'lere ek olarak, sübstitüe edilmiş türevler de bu metod kullanılarak sentezlenmiştir. Bununla beraber bu yöntem [43], düşük termal stabilitesi olan sübstitüentlere uygun değildir. Bazı metal halojenürler ise, Pc halkasının monohalojenasyonu ile sonuçlandığından dolayı kaçınılmalıdır [12] (Örnek: $FeCl_3$, $CuCl_3$, $ZnCl_2$).



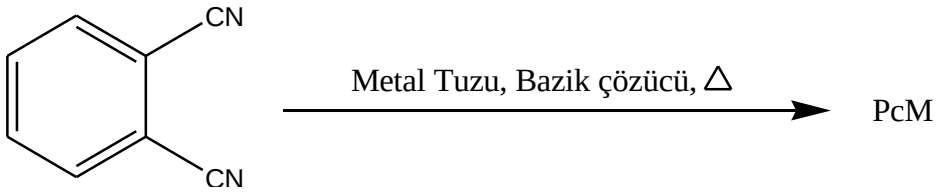
Yöntem (VI):Çözücü İçerisinde Ftalonitrilden Metal Pc Sentezi:

Ftalonitrilin uygun metal bileşikleriyle siklotetramerizasyonu çözücü içerisinde gerçekleştirilebilir. Bu metod için faydalı çözücüler; yüksek kaynama noktasına sahip, kinolin, DMF, DMAE ve 1-kloronaftalen [44,45] gibi çözücülerdir. Çözücülerin kullanılması, metal halojenürlerden, monohalojenli Pc' lerin oluşmasını engeller. Belli reaktif metaller için (örneğin; lityum, sodyum ve magnezyum), metal alkoksit, uygun bir alkole eklenmesiyle elde edilir.



Yöntem (VII): Ftalonitril ve Bir Bazdan Metal Pc Sentezi:

DBU veya DBN'nin bir metal tuzu ve pentanol gibi bir çözücüyle birleştirilmesi, ftalonitrillerin, metal içeren Pc sentezi için siklotetramerizasyonu için kolay ve etkili bir yöntem sunar.

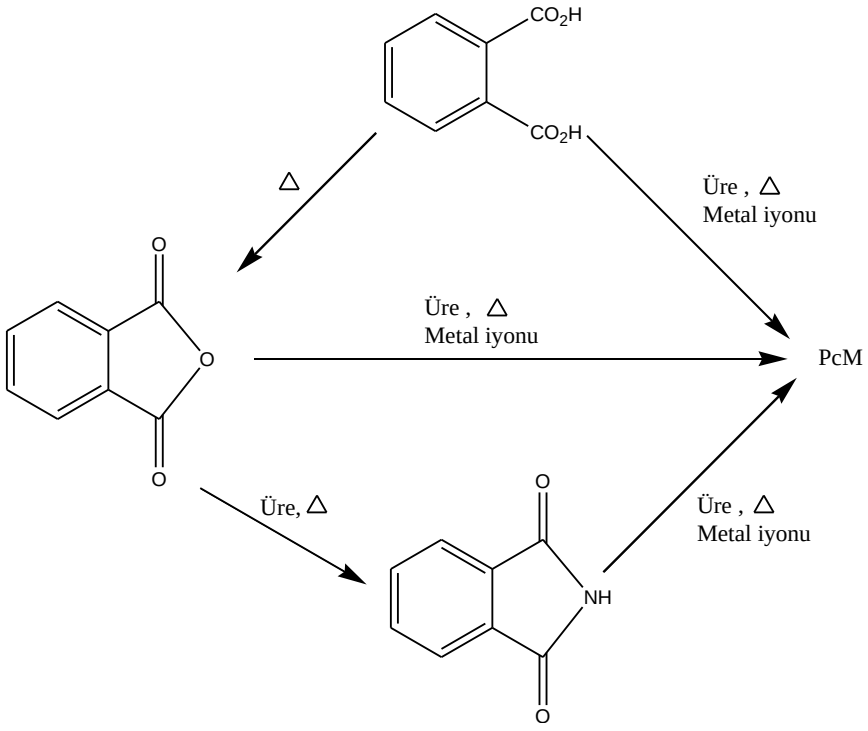


Yöntem (VIII): Ftalimid, Ftalik Asit veya Ftalik Anhidritten Metal Pc Sentezi:

Ftalimid, ftalik anhidrit veya ftalik anhidrit, herbiri metal içeren Pc'lerin sentezi için faydalı başlangıç maddeleridir (Wyler Metodu).

Aslında çoğu ticari amaçlı proses, başlangıç materyali olarak daha pahalı olan ftalonitril yerine ftalik anhidrite dayanır. Uygun metal tuzuna ek olarak, amonyum molibdat ise katalizör olarak kullanılır. Bu tarz reaksiyonlar, nitrobenzen gibi solventlerin de kullanılmasına karşın, genellikle erimiş halde gerçekleştirilir.

Ftalik asitin, ftalik anhidrit yoluyla; ftalik anhidrit ve ftalimid ara basamaklarının reaksiyonlarından izole edilmesiyle ftalamide dönüştüğü kesindir. Bu metodla sübstitüe Pc'ler de üretilebilir.



Yöntem (XII): Metalsiz Pc'lerden Metalli Pc Sentezi:

PcH_2'nin bir çok metal iyonuyla kompleksleştirilmesi temiz ve yüksek verimli bir reaksiyondur. Bu yöntem özellikle belli organik çözücülerde çözünebilen türevlere uygundur. Sübstitüe olmamış, metal içeren ftalosiyaninlerin eldesi için 1-kloronaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücüler gereklidir .

$$PcH_2 \xrightarrow{\text{Metal veya Metal Tuzu, } \triangle} PcM$$

Yöntem (XIII): Metal Değişimi Yoluyla Metalli Pc Sentezi:

Li ve Na gibi yapıdan kolaylıkla çıkabilen iyonların Pc halkası tarafından daha sıkıca tutulan iyonlarla yer değiştirmesi, çözünmeyen, sübstitüentsiz Pc'lerin eldesi için mükemmel bir yöntemdir. Bu metotta $PcLi_2$ ve $PcNa_2$'nin, susuz EtOH veye aseton gibi polar çözücülerde iyi çözünebilmesinin avantajı kullanılır. Genellikle, gereken Pc reaksiyon karışımından hızlı çöktürme yoluyla daha saf bir şekilde elde edilir.

$$PcM' \xrightarrow{\text{Metal veya Metal Tuzu, } \triangle} PcM$$

Yöntem (S): Önceden Oluşturulmuş Pc'lerin Modifikasyonundan Pc Sentezi:

Bu genel metod, Pc türevlerini elde etmede çok farklı bir sentetik yaklaşım sunar ve sübstitüentlerin daha önceden oluşturulmuş bir Pc'e katılmasını veya modifikasyonunu içerir. Sübstitüe olmamış Pc'lerin üzerine standart aromatik elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonları endüstride yaygın olarak kullanılır. Bununla beraber, Pc halkasının sağladığı 16 olası sübstitüsyon yeri, bu reaksiyonlardan kompleks ürün karışımlarının oluşmasıyla sonuçlanır.

Buna karşılık, varolan sübstitüentlerin önceden oluşmuş Pc türevlerine, rutin ve faydalı reaksiyonları kullanarak dönüştürülmesi, güçlü bir tekniktir.

Klasik siklotetramerizasyon reaksiyonları için gereken sert şartlara uygun olmayan fonksiyonel grupların girişine öncelikle uygun bir tekniktir.

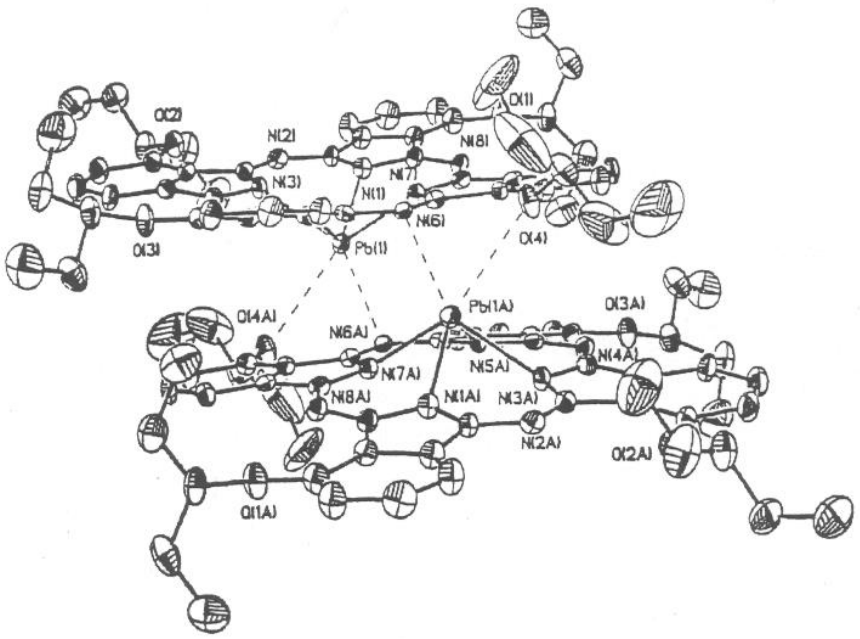
2.11.3 (1, 8, 15, 22- Tetrasübstitüe ftalosiyaninato) Kurşun Komplekslerinin Sentezi, Yapısı, Spektroskopik Özellikleri ve Elektrokimyası :

Kurşun, periyodik cetveldeki çeşitli metal elementleri arasında, kurşun ftalosiyanin komplekslerinin non-lineer optik materyaller olarak potansiyel kullanımına karşın, diğer metallere oranla daha az çalışılmıştır [74-76]. Çalışmalar büyük ölçüde

sübstitüe olmamış analoglarına odaklanmıştır, bu yüzden günümüze dek sadece birkaç sübstitüe olmuş (ftalosiyaninato) kurşun(II) kompleksi bildirilmiştir. [77].

Nadir toprak metali içeren ftalosiyaninato komplekslerinin durumuna benzer olarak, kurşun metali, Pc halkasının merkez boşluğuna tamamen giremez ancak geniş iyonik çapından dolayı ligandın üst kısmına yerleşir.

Oluşan moleküller C_4 simetrisi taşır, bu yüzden temelde bir kiraliteye sahiptir. [78].



Şekil 2.51 Pb[Pc(α-$OC_5H_{11})_4$] X-ray görüntüsü

2.11.4 İndirgenmiş Kurşun Ftalosiyaninin Dmf'te Demetalasyon Özellikleri ve Redoks Özellikleri

Ftalosiyaninlerin elektrokimyasal araştırmalarındaki gelişmeler Pc ve biyolojik açıdan alakalı porfirinler arasındaki benzerlikten olduğu kadar Pc'lerin güneş enerjisi dönüştürme sistemlerinde ve elektrokatalizde kullanılmasından da kaynaklanmaktadır.

Pc ligandı, PcH_2, kendi başına elektroaktiftir ve iki basamakta elektro okside olabilir veya dört basamakta elektro indirgenebilir. Ek olarak, elektroaktif bir metal merkezi içeren Pc'ler aynı zamanda birinci oksidasyon ve birinci redüksiyona gidebilir.

PbPc üzerine daha önceden yapılmış çalışmalar, bu kompleksin merkez Pb^{+2} iyonunun geniş hacminden ve Pc ligandındaki birinci yükseltgenme ve birinci

indirgenmenin yerinden dolayı sadece orta düzeyde kararlı olduğunu açığa çıkarmıştır.

Ek olarak yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri, diğer yedi grup ftalosiyaninleri için yük/yarıçap oranıyla uyum göstermez.

2.11.5 PbPc/TiO_2 Yapılarının Fotoelektrik Karakteristikleri

Fotoelektrokimyasal pillerde, pillerin toplam performansını etkileyen faktörler; gözenek büyüklüğü ve dağılımı, parçacık yüzey alanı ve redoks reaksiyonlarının iki karşı elektrottaki hızı ve verimliliği ve boya yüzeyidir [79].

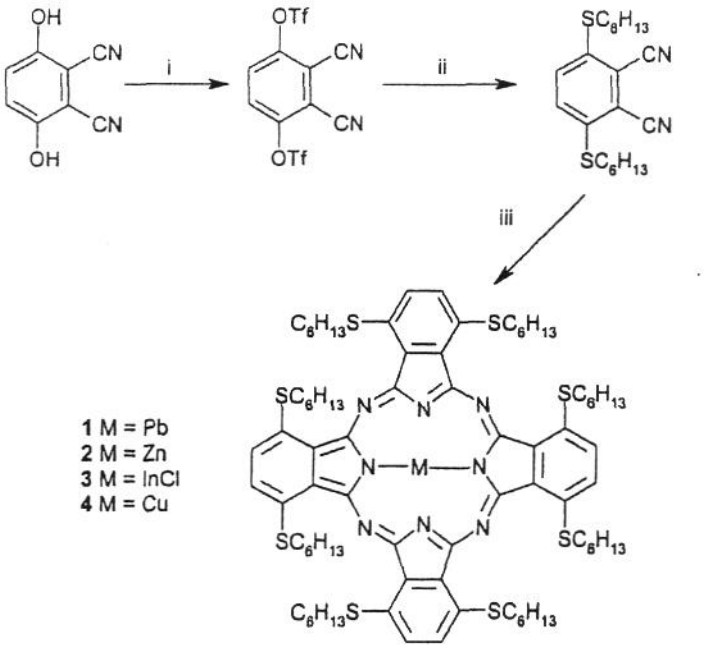
Bu tür pillerde kullanılmaya aday, olası bir alternatif boya grubu ise metal Pc türevleridir. Bu tarz boyalar düşük maliyetlidir ve daha kolay elde edilebilir. Ayrıca kuvvetli ve geniş spektral absorpsiyonla, ışık hızlılığı ve termal stabilite yoluyla karakterize edilir [80, 81].

PbPc boya molekülleri üzerine yapılan bir çalışmada, PbPc boya molekülleri moleküler yapıları göz önünde bulundurularak seçilmiştir. Kurşun atomu Pc birimine geniş iyon çapından dolayı zayıf bağlanır ve moleküler düzlemin dışında yer alır. Vakumda süblime edilerek hazırlanmış PbPc filmleri bu araştırmayla daha iyi anlaşılmıstır; bunun bir indirgenmiş araküme potansiyel bariyer engelinden sıçrayan yük taşıyıcıları ile ilişkili olduğuna inanılır [82].

2.11.6 Kırmızı Bir Ftalosiyaninin Yapısal Karakterizasyonu

Metal Pc'ler ticari öneme sahip mavi/yeşil boya ve pigmentlerdir. Bu yoğun renkleri, π-π^* geçişinden kaynaklanan 700 nm'deki (Q- bandı) kuvvetli ve dar bir absorpsiyon bandının sonucudur [83]. Bu geçişin enerjisi, bir ölçüde merkez atomuna bağlıdır. Bununla beraber, sübstitüentler, özellikle makrohalkanın non-periferal pozisyonlarında yer alanları (1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25), belli batokromik kaymalara yol açan, çok daha çarpıcı etkiler gösterebilirler.

Aslında, yakın infrared absorplayıcı Pc boyalarına örnekler, oksijen (λ_{max} ca. 760 nm) [84]ve sülfür (λ_{max}. > 7800 nm) [85] atomlarından bağlı, non-periferal sübstitüentleri taşıyan türevleri içerir. Bununla birlikte, Q- bandını belirgin olarak maviye kaydıran, kayda değer herhangi bir yapısal modifikasyon yoktur. (Şekil 2.52)

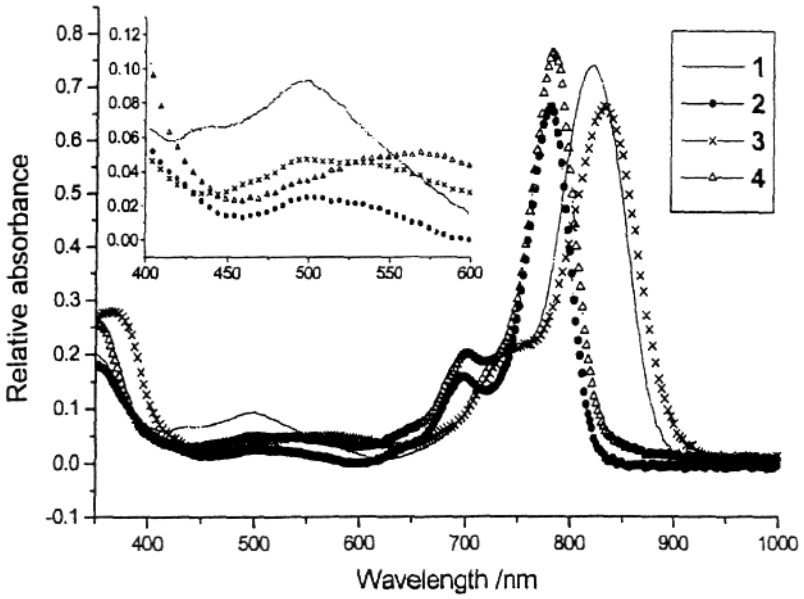


Şekil 2.52 Kırmızı ftalosiyanin sentez yöntemi

Reaktifler ve Şartlar*:* i Triflik anhidrit, 2,6-lutidin, CH_2C1_2, -20 °C to RT, 65%. ii Hexanethiol, $K_2C0_{3)}$ DMSO, RT, 70%. iii $M(OAc)_2$ or $InCl_3$, DBU, PeOH, kaynatma 15-55% M'e bağımlı.

Mavi veya yeşilden farklı Pc boya materyallerinin araştırılması için dizayn edilen bir programda, Q- bandının dışında, sübstitüent ve metal merkezlerinin geçiş enerjilerine etkisi incelenmiştir [86]. Bunlar normalde UV spektrumunda oluşan Soret, N, L ve Q geçişleridir. Non-periferal olarak sübstitüe dört Pc'in incelendiği bu çalışmada, tüm Pc'ler 450-600 nm arasında bir görünür bölge geçişi sergilemişlerdir.

Şekil 2.53'de, bahsedilen dört bileşik için IR'ye yakın UV spektrumunu gösterir. Bu grupta Q- bandının yakın IR'ye kaydığı ve λ_{max} ın metale bağlı olduğu açığa çıkar.



Şekil 2.53 1—4 bileşiklerinin THF'te 350-1000 nm arasındaki absorpsiyon spektrumları ve iç kısımda 400-600 nm bölgesinin genişletilmiş hali

Q- bandının mavi kısmına denk gelen zayıf absorpsiyon, Pc absorpsiyonlarının genel bir özelliğidir ve bir üst vibrasyonel seviyeye geçişin bir göstergesidir. Bununla beraber, 450-600 nm bölgesinde de zayıf ve geniş bir bant bulunur (Şekil 2.53). Bu iki zayıf bandın enerjileri metal merkezine duyarlıdır ve dört Pc türevinin renk çeşitlemesine katkıda bulunur. Bu yüzden, çözücü fazında Zn türevi (2) kahverengi, kloroindium türevi (3) leylak rengi ve bakır türevi (4) mordur. Kurşun türevi (1) ise kırmızı bir boya olacağını koyu kırmızı iğne-prizmalı kristallenerek ve çeşitli organik çözücülerde kırmızı çözelti vererek kanıtlamıştır. Bu kristallerin cam bir slayda yayılmasıyla oluşturulan (1) kompleksinin parlatılmış filmi 859 nm'de bir Q- bandı verir. Bu da çözücü fazındaki λ_{max} =818 nm ile karşılaştırılır. Katı halde daha uzun dalga boylarına kayma, örneğin, monoklinik formda sübstitüe olmamış, "shuttle-cock" şekilli Pc'lerin sütunsu istifinden farklı bir istifi gösterir [87]. (1)'in X-ışını kristalografisi bunu doğrulamıştır.

Oda sıcaklığında X-ışını yapısı analizi, triklinik hücrede tek bir molekül gösterir; bu moleküllerin çiftleri simetri merkezlerinde yatar. Molekül merkezleri, yani Pb, 8 tane N ve 32 tane sp^2 C atomu iyi çözünür ve saflaştırılır.

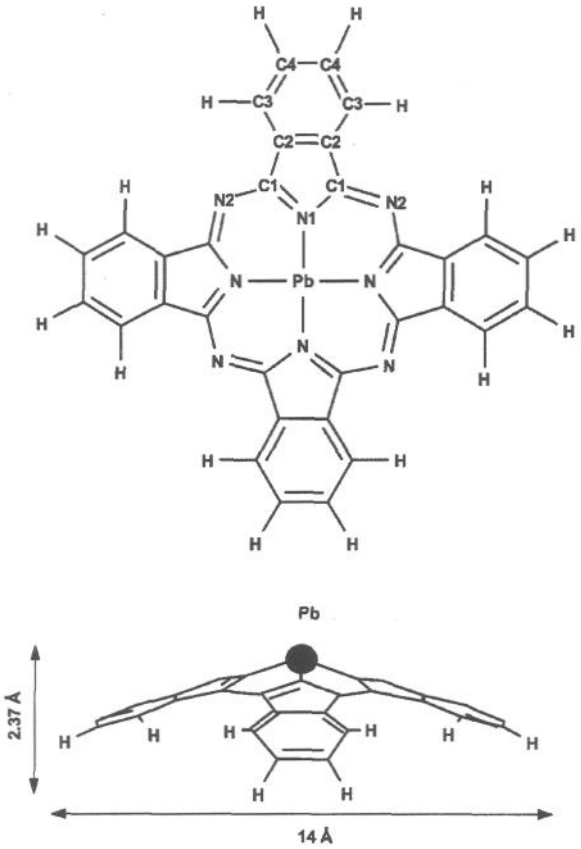
2.11.7 Kurşun Ftalosiyaninlerin Geometrisi ve Elektronik Yapısı

Organik materyal filmleri, geleneksel yarıiletkenlere veya reaktifliği olan metalik yüzeylere; ultra hızlı optik cevaplama, kimyasal sensör ve biyouyumluluk gibi yeni özellikler kazandırmada kullanılır.

Metalsiz ftalosiyaninler (H_2Pc) de metalli ftalosiyaninler (MPc) gibi 10^{-12} S m^{-1} den 10^{-4} S m^{-1} ye kadar uzanan geniş bir iletkenlik aralığına sahip, kristal oluşturan, konjüge aromatik makrohalkalardır ve görünür ve ultraviyole spektrum aralığında zengin bir absorpsiyon spektrumları vardır. Metalik ya da iletken bir yüzeye kaplanmış Pc filmleri, genellikle lineer nano yapılar veya düzenli iki boyutlu (2D) diziler oluştururlar. Aslında, moleküler katılar diğer anorganik materyallere göre ya amorf ya da düşük iletkenliğe sahip poli kristallerdir. Bu yüzden, iletkenliğin artırılabileceği moleküler yapıların elde edilmesi hayati önem taşır. Metalli ftalosiyaninler gibi organometalik moleküller, böyle bir durumda epey ümit vericidir. Bir metal iyonunun varlığı, özellikle bunun bir geçiş metali olması, substrattan moleküle yük enjeksiyonu yanında moleküller arası yük transferini de kolaylaştırır.

PbPc izole molekülünün ve ince PbPc filmlerinin incelenmesi üzerine yapılan bir çalışmada, Şekil 2.54, molekülün iki boyutlu bir gösterimini ve makrohalkadan uzakta duran merkez atomunun yandan görünüşünü içerir. Kristal forma göre, monoklinik fazda kurşun atomunun çapı 0.91 A^o ve triklinik fazda 1.28 A^o dur. Monoklinik fazda kristallendirildiğinde yığının dikey ekseni boyunca doğru akım (dc) iletkenliği daha yüksek olur (10^{-4} S m^{-1}). Moleküler bir filmin elektronik özellikleri, elektronik yapısına olduğu kadar molekülün geometrisine de bağlıdır. Bu özelliklerin ikisi de moleküller arası veya molekül-yüzeyi etkileşimleriyle daha fazla veya daha aza uyarlanabilir. Bunun sonucu olarak, moleküler geometrinin ve elektronik yapının bilinmesi bu etkileşimleri anlayabilmede hayati öneme sahip noktalardır. Günümüze dek PbPc yapısı üzerine kuantum kimyası metotlarını kullanan çok az sayıda çalışma yapılmıştır. Papageorgiou ve grubunun çalışması [88], PbPc molekülünün temel halini (ground state), DFT (Fonksiyonel Yoğunluk Teorisi) çerçevesinde açıklamaya çalışmıştır. Hesaplanan geometri, triklinik ve monoklinik PbPc kristallerinin daha önceki X- ışını difraksiyonu ölçümleriyle karıştırılmıştır. Hesaplanan temel hal elektronik yapısı ince bir PbPc filminin (CL) iç seviyelerinin (core levels) ve değerlik bandının PES (High Resolution Synchroton-

Radiation Photoelectron Spectroscopy) ölçümleri ile karşılaştırılmıştır. Çalışma, molekül/yarıiletken arafazları gibi heterojen materyallerin daha derinden anlaşılması için saf molekülün VB (Valence Band) ve CL özelliklerinin doğrulanmasını vurgulamıştır.



Şekil 2.54 PbPc molekülünün üstten ve yandan görünüşü [88]

2.11.7.1 Geometri

Hesaplamalara dayanılarak, uygun hale getirilmiş serbest PbPc molekülleri, C_{4v} simetrisi taşıyan düzlemsel olmayan (nonplanar) bir geometri sergiler. Kurşun atomunun, dört izoindol azot atomu tarafından belirlenen düzlemden uzaklığı 1.32 A^o dur. Molekülün toplam yüksekliği; merkez atomundan benzen halkasının hidrojen atomlarına kadar ölçülmüş uzaklık cinsinden 2.37A^o dur [88].

Tablo 2.6 Hesaplanan monoklinik ve triklinik PbPc kristallerine ait bağ uzunluklarının (A^o) ve bağ açılarının (deg) önceden alınmış X-ışını difraksiyonu verileri ile karşılaştırılması.

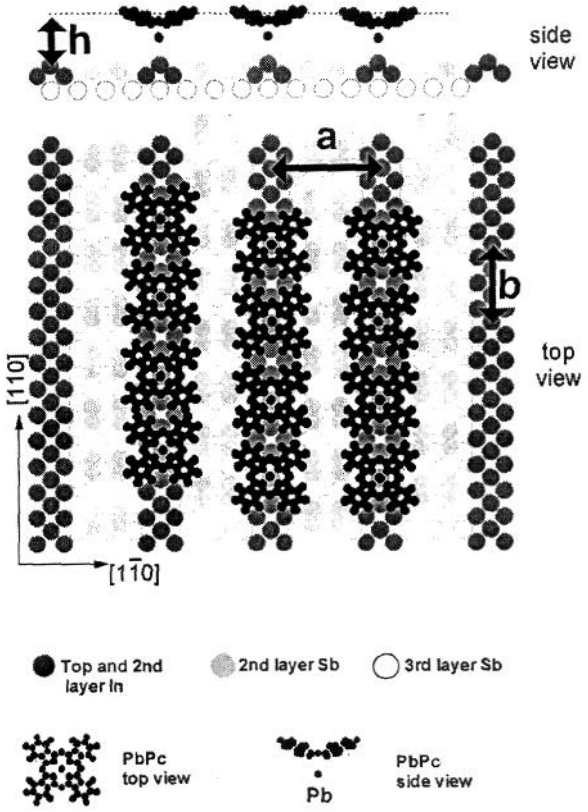
Bond lengths (Å)	Monoclinic	Triclinic	This work
Pb-N1	2.21	2.36	2.43
N1-C1	1.38	1.37	1.37
C1-N2	1.35	1.33	1.33
C1-C2	1.49	1.46	1.46
C2-C3	1.39	1.40	1.39
C3-C4	1.44	1.40	1.40
C4-C4	1.38	1.40	1.41
Angles (deg)			
N1-Pb-N1	80.0	73.0	72.3
Pb-N1-C1	124.5[a]	122.6	123.0
N1-C1-N2	130.5[a]	128.1	128.0
N1-C1-C2	110.0	109.8	108.5
C1-N2-C1	120.0	124.2	124.7
N2-C1-C2	119.0	122.8	123.2
C1-C2-C2	105.5[a]	106.6	106.6
C1-C2-C3	131.5[a]	132.5	132.4
C2-C2-C3	122.0[a]	121.6	121.0
C2-C3-C4	116.0	117.2	117.8
C3-C4-C4	122.5[a]	121.6	121.1

[a]Mean value.

C_{4v} simetrisinden dolayı, yalnızca Şekil 2.54'te numaralandırılan yedi atom bütün molekülün geometrisini karakterize etmeye yeterlidir. Bu yedi atom ise; kurşun (Pb) atomu, pirol (N1) ve köprü aza (N2) azot atomları, pirol (C1) ve benzen (C2, C3, C4) karbon atomlarıdır. Tablo 2.6'da, hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları; monoklinik ve triklinik PbPc kristal yapısının X-ışını difraksiyonu ölçümlerinin deneysel sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Triklinik kristalde, deneysel sonuçlarla uyum genel anlamda mükemmeldir. Bununla beraber, Pb-N1 uzaklığı olması gerekenden fazla hesaplanmıştır. Bu farklılık, monoklinik ve triklinik kristallerin ikisinde de, molekülün moleküller arası etkileşimden dolayı daha az veya daha çok bozulmasından kaynaklanır. Moleküller arası etkileşimler, monoklinik kristalde triklinik faza göre daha kuvvetlidir. Bunun nedeni, yığın içindeki bitişik moleküller arasındaki çakışmanın monoklinik fazda tam; triklinik fazda ise kısmi olmasıdır. Özellikle, PbPc moleküllerinin daha yakın dizilmiş olduğu, Pb-Pb uzaklığının 3.73A^o olduğu moleküler kolonda aynı yönelmeye sahip monoklinik yapıda, moleküller arası etkileşimler daha kuvvetlidir. Bu düzenlenme, moleküllerin yalnızca benzen halkası bölgesinde çakıştığı, Pb atomlarının arasındaki uzaklığın 6.42 A^o ve 8.33 A^o

olduğu triklinik kristaldeki gerçek yapıdan oldukça farklıdır. Bu durumda C_{4v} simetrisinden sapma, bağ uzunluklarındaki farklılıklar ihmal edildiğinde, dört izoindol azot atomunun belirlediği düzleme göre periferal benzen halkalarının eğiliminden kaynaklanır. Tablo 2.6'da belirtildiği gibi farklı atomları birleştiren bağlar arasındaki açılar da ölçülen triklinik faz verileriyle oldukça uyumludur. Bir kez daha, daha kuvvetli moleküler etkileşim, molekülü, monoklinik fazda bozar. Bozulma, çoğunlukla merkez halkanın atomlarını , örneğin N1-Pb-N1 açısını etkiler ve daha düz bir şekilde yansıtılır.

Bu çalışmanın sonuçları yukarıda bahsedilen düşüncelerle paraleldir: (i) Pb atomunun, dört izoindol azot atomunun belirlediği düzlemden uzaklığı 0.92 A^o (monoklinik kristalde). 1.28 A^o (triklinik kristalde) veya 1.32 A^o dur (bu çalışmadaki izole molekülde (ii) Pb-N1 bağ uzunluğu 2.21 A^o (monoklinik kristalde), 2.36 A^o (triklinik kristalde) veya 2.43 A^o dur) (bu çalışmadaki izole molekülde) [88]. Pb-N1 uzaklığı serbest molekülle kıyaslandığında, kristal yapıda daha kısalmıştır. Kısalma, monoklinik kristalde önemlidir ancak triklinik kristalde neredeyse ihmal edilebilecek derecededir. Bu yüzden, izole PbPc molekülünün hesaplanmış geometrisinin triklinik kristal yapı içindeki PbPc molekülünün geometrisi ile oldukça uyum sağladığı söylenebilir.



Şekil 2.55 Birkaç PbPc model molekülüyle birlikte InSb(100)-(4X2)/c(8X2) yapısı.

Çalışma grubu tarafından da DFT içinde kuantum hesaplamaları kullanılarak hesaplandığı gibi, model PbPc molekülleri nötr ve izole PbPc moleküllerinin temel halindeki optimize edilmiş geometrisine karşılık gelir. Resimde PbPc molekülünün yandan görünüşüne karşılık gelen bölüm, düzlemin dışına çıkmış kurşun atomunun daha iyi görülebilmesi için büyütülmüştür [89].

2.11.7.2 Elektronik Yapı

Merkez kurşun atomumun bazı substratlarla etkileşimi, PbPc ince filmlerinin düzenlenmesinde hayati bir rol oynar. Papageorgiou ve grubunun yaptığı çalışmada [89], PbPc molekülünün LEED (low-energy electron diffraction) kalıplarında moleküler zincirlerin oluşturduğu temiz InSb yüzeyinin indiyum atom şeritlerinin en üstünde seçili olarak tutulduğu gösterilmiştir. Bu özel tutunma modu, iki etki alanlı kare yapı oluşturan CuPc'in aynı yüzeydeki tutunmasından farklıdır. PbPc molekülünün adsorpsiyonu, büyük ölçüde, molekülün merkez kurşun atomunun yüzeydeki indiyum atomları ile etkileşimiyle kontrol edilir. Bu ise, merkez metal atomunun cinsinin filmin yapısında önemli bir rol oynadığını gösterir.

Bu çalışmayla izole PbPc molekülünün ve nötr kurşun ftalosiyanin molekülünün temel durum elektronik yapısı ve geometrisi DFT çerçevesine kuantum hesaplamaları yapılarak sunulmuştur. Önceki çalışmalarda C_{4v} simetrisinin kesinleştirilememiş olmasının nedeni, elektronların etkileşiminin ihmal edilmesidir. Çalışma, elektronların etkileşimlerini de hesaba katarak C_{4v} simetrisinin doğru simetri olduğunu kanıtlamıştır [88].

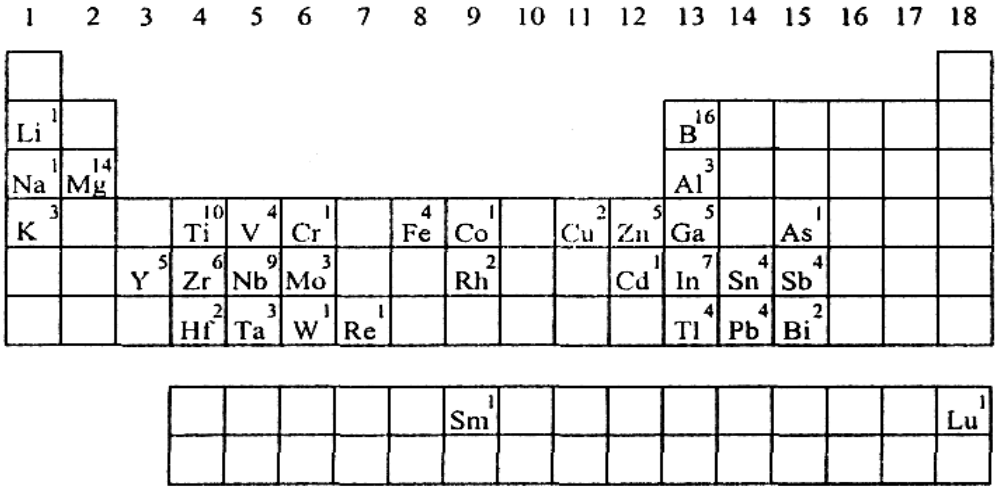
2.11.8 Merkez Atomu Düzlem Dışı Koordine Olan Ftalosiyaninler

2.11.8.1 Giriş

Merkez atomuyla düzlem dışı koordine olan komplekslerin periyodik tablosu ilgili şekilde, her elementin bitişiğinde verilmiş yapı numaralarıyla gösterilmiştir. Bu bölümde; CN5, $CN6_{cis}$,$CN7_{cis}$, $CN8_{cis}$ komplekslerinin yapısal yönlerine yoğunlaşılacaktır.

A. CN5, $CN6_{cis}$,$CN7_{cis}$, ve $CN8_{cis}$ Kompleksleri

Tablo 2.7 Her elementin bitişiğinde verilmiş yapı numaralarıyla beraber merkez atomuyla düzlem dışı koordine olan komplekslerin periyodik tablosu



(CN5, CN6cis, CN7cis, and CN8cis kompleksleri dahil, bis- ve tris- ftalosiyaninler hariç) [90].

2.11.8.2 Moleküler Yapılar

Şekil 2.56.a'da, merkez atomu düzlem dışı koordine olmuş tipik bir Pc kompleksi ve bir eksenel ligand gösterilmektedir. Buradan itibaren, merkez atomları düzlem dışı koordine olmuş Pc kompleksleri; tüm eksenel ligandlarını merkez atomunun bir

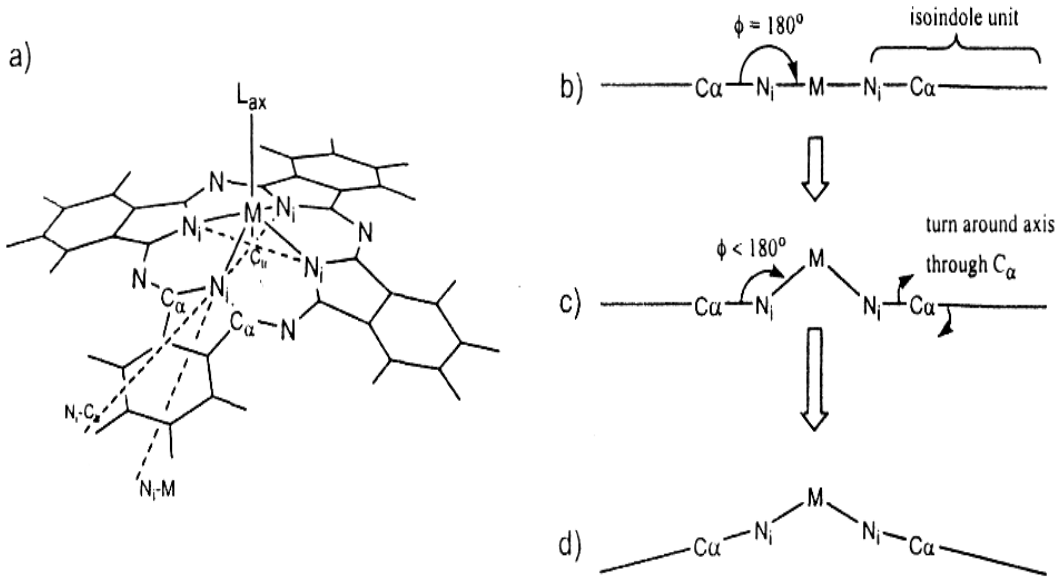
tarafında ve Pc makrohalkasını diğer tarafta bulundurduklarını vurgulamak amacıyla "cis kompleksleri" olarak adlandırılacaktır.

Aynı zamanda, merkez atomu düzlem dışı koordine olmuş metal ftalosiyaninler ve sadece bir eksenel ligand taşıyan PcM-X, bu adlandırılmaya dahil edilecektir; çünkü bu kompleksler, bir tarafında iki veya daha fazla eksenel ligand taşıyan komplekslerle yapısal benzerlikler gösterirler.

CN5 komplekslerinde, merkez atomunu çevreleyen ligandlar, dört izoindol azot atomunun temelini oluşturduğu, kare-piramitsel bir koordinasyon oluştururlar.

Basit metal ftalosiyaninlerin çoğunda, Pc molekülleri düzlemsel bir konformasyon benimserler (Şekil 2.56.b).

Büyük bir iyonun Pc halkasına koordine olduğu durumda ise, iyon merkezdeki boşluğa giremez, bunun yerine dört izoindol azot atomu tarafından (N_i) belirlenen düzlemin 0.1-1.8 A^o kadar uzağında, halkanın üzerine oturmayı tercih eder (Şekil 23.56.c). Bu durum izoindol biriminin düzlemi ile N_i –M bağı arasında $180^{o'}$den küçük bir (ϕ) açısıyla sonuçlanır.



Şekil 2.56 Bir ftalosiyanin kompleksinin düzlemden uzaklaşma aşamaları

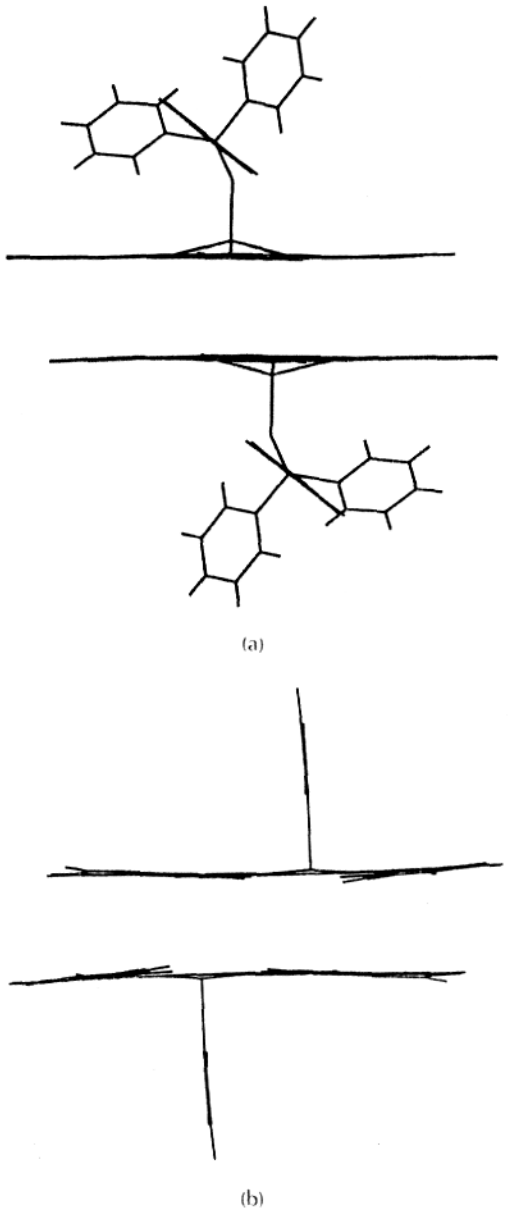
a) Düzlem dışı koordine olmuş bir M merkez atomunu ve L_{ax} eksenel ligandını taşıyan bir ftalosiyanin kompleksinin yapısı. b) Düzlem içinde koordine olmuş küçük merkez atomlu bir kompleks modeli. c) Düzlem dışı koordine olmuş, normalden

büyük bir merkez atomu taşıyan makrohalkanın fincan tabağı şekline gelmeden önceki ve sonraki hali [90].

Böyle bir bağlanma durumu, Pc makrohalkasına, özellikle sp^2 izoindol azot atomlarına konformasyonel bir stres getirir. Makrohalka, bu duruma izoindol birimlerini C_α atomları boyunca eksen etrafında döndürerek ve izoindol (Şekil 2.56.c,d) birimiyle N_i –M bağı arasındaki açıyı artırarak cevap verir. Son açı ise, komşularla etkileşim sonucu oluşan, molekülü itme etkileşimiyle düzleştiren ve açıyı küçülten bir etkileşim ile 180^o'' lik bir açı arasındaki bir enerji uzlaşmasından kaynaklanır.

Gerçek moleküler yapıda, molekülün her bir çeyreği, farklı kristal atomlarına maruz kaldığını kanıtlayan farklı açılara sahip olabilir.

PcPb (PBPHPY)'nin monoklinik polimorf formundaki Pc molekülleri, düzlemsellik içermeyen, bir fincan tabağı benzeri yapı benimserken, tam olarak düzlemsel makrohalkalar PcZnCl, [C_{2V}-1,2-NcCo-py][2py] ve [PcMg-OPϕ_3][THF] yapılarında bulunurlar (Şekil 2.57).



Şekil 2.57 Neredeyse tam dışbükey-dışbükey çakışmasından dolayı düzeltilmiş makrohalka taşıyan CN5 komplekslerinin yandan görünüşü [90].

Dikkat çekici shuttle-cock (badminton topu) yapıları ise, makrohalkaları tamamen düzeltmede başarısız olan, komşularla içbükey etkileşimin olduğu subftalosiyaninler durumunda da bulunabilir.

PcPb ve PcSn moleküllerinin fincan-tabağı şekli STM taramalarında açıkça görülebilir. Bu yayınlarda yazarlar; merkez atomunun makrohalkanın bir tarafından diğer tarafına tünelleme yapabildiğini de belirtmişlerdir.

Friedel ve grubu 1970'te, bir cis-kompleksinin yapısını, [PcSn (SNPHCY) Kalay (II) ftalosiyanini] ilk defa bildirmiştir. Burada Sn (II) iyonu merkezdeki boşluğa

yerleşebilmekte için çok büyüktür. Bu yüzden düzlemin 1.11 A^o üzerinde düzlem dışı koordinasyon yapmıştır. Kalay atomunun üzerindeki bir serbest elektron çifti eksenel ligand olarak yerini alır. Bu yapıya özdeş bir yapı (SNPHCY01), 1992'de Kubiak ve Janczak tarafından bildirilmiştir. Bu yapıda ise PcSn, bir komşu ile içbükey olarak üst üste çakışmasıyla kısmi olarak düzelmiş bir fincan tabağı yapısı benimser.1973'te, Ukei; Kurşun (II) ftalosiyaninin (PBPHCY) monoklinik polimorf yapısını yayınladı. Bu ise Rietveld'in hesapladığı C-PcTiO yapısı ve PcReN öngörülen, bozulmamış shuttlecock yapısının dışındaki tek bilinen yapıdır [90].

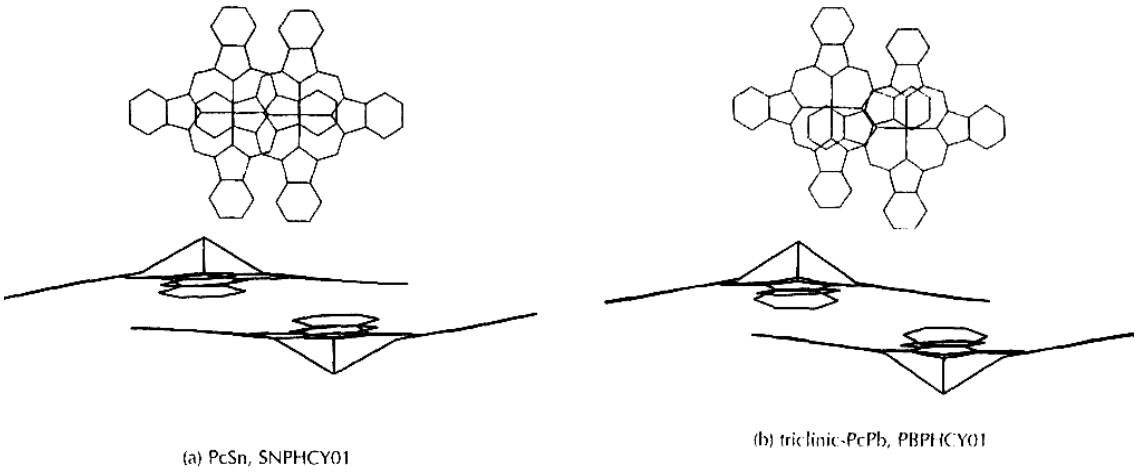
PBPHCY'de, izoindol birimlerinin düzlemleri, düzlemsellikten 14^o sapar ve 0.906 A^o yer değiştirir. Ukei, aynı zamanda 1976'da PcVO (VPHTHC) Vanadil ftalosiyaninin II polimorfunun yapısal modelini ve triklinik birim hücresini bildirmişlerdir. Aynı zamanda I-PcVO için PcPb'in monoklinik modifikasyonuna benzeyen bir model önermişlerdir.

PcVO'nun tam yapısı daha sonra, 1980'de Ziolo ve grubu tarafından yayınlanmış ve (VPHTHC) ve vanadyumun düzlemin 0.575 A^o uzağında yerleştiğini bulmuşlardır.

1982'de, Iyechika ve grubu PbPc (PBPHCY01) için triklinik yapısının triklinik polimorfunun tam yapısını bildirmişlerdir.

Bu yapı, ikisi de PcSn'nin moleküler yapısına çok benzeyen fakat daha düzlemsel olan, kristalografik bakımdan farklı iki molekül içerir. Kurşun atomunun düzlemden uzaklığının triklinik formda 1.290 A^o iken monoklinik polimorfunun neden 0.906 A^o olduğuna bir açıklama getirilmemiştir.

I-PcTiO (BITSAY) ve II-PcTiO (BITSAY01) polimorflarının kristal yapıları, 1982'de Hiller ve grubu tarafından yayınlanmıştır. İki yapı da birçok benzerlik göstermektedir. Titanyum atomları ise sırasıyla düzlemin 0.70 A^o (I) ve 0.72 A^o (II) kadar üzerindedir.



Şekil 2.58 Merkez atomları düzlem dışı koordinasyon yapmış, dışbükey-dışbükey çakışma yapan ftalosiyanin komplekslerinin dik (yukarıdan) ve yan görünüşleri [90].

2.11.8.3. Katı Hal Düzenlenmesi

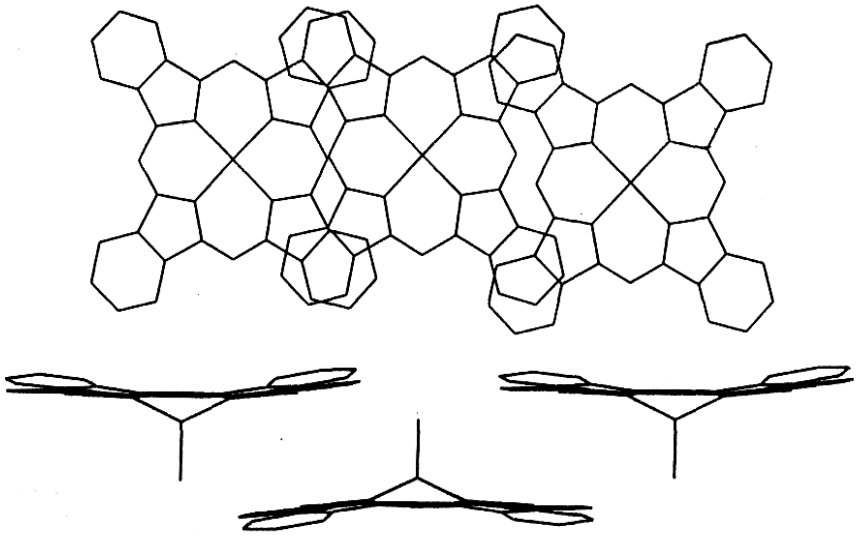
Daha önce de bahsedildiği gibi, tüm cis kompleksleri (CN5, $CN6_{cis}$,$CN7_{cis}$, $CN8_{cis}$) oldukça farklı iki tarafı olan "kırık" bir geometri benimseyen Pc makrohalkalarına sahiptir.

Dışbükey taraf; makrohalka, merkez atomu ve koordine eksenel ligandları içerirken, içbükey taraf makrohalka bileşiğini yalnız oluşturmaktadır. Bu komplekslerde, farklı taraflar; farklı kristal çevrelerine yol açan komşularla farklı etkileşimlere sahiptir.

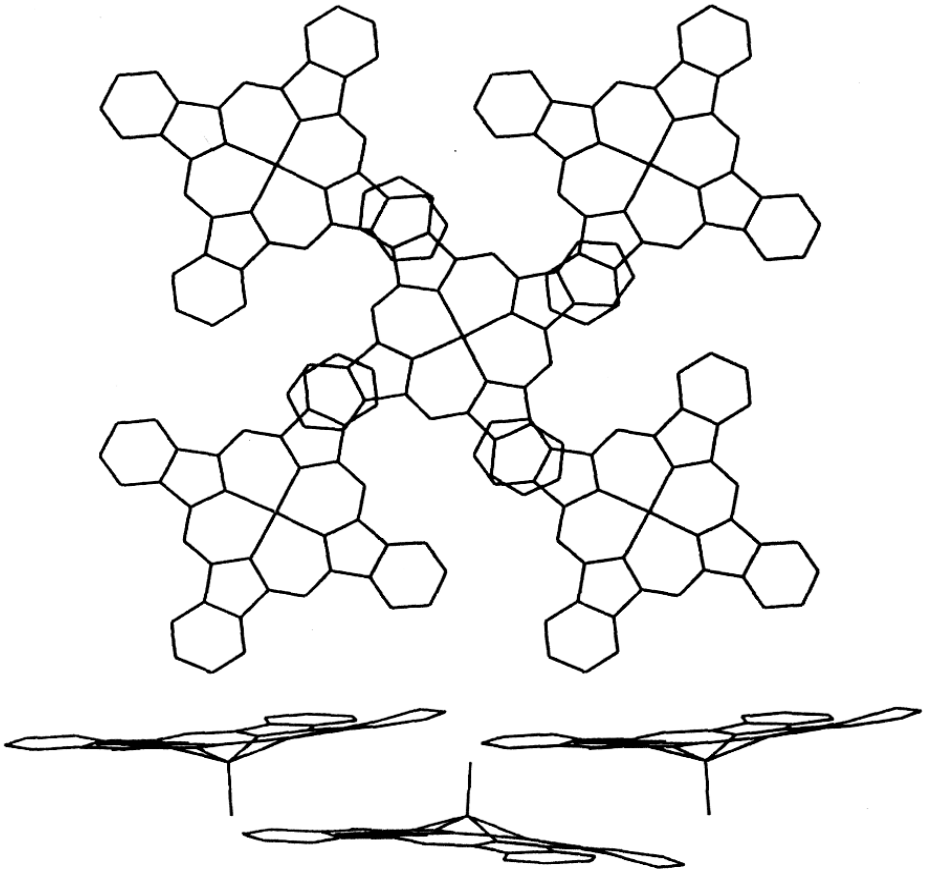
Cis kompleksleri genellikle, birbiriyle içbükey-içbükey veya dışbükey-dışbükey gibi benzer taraflar yoluyla etkileşir.

Bu duruma istisnalar; PcPb'nin monoklinik polimorfunu, PcTiO ve PcReN'nin C polimorflarını içerir. Bu kompleksler birbirleriyle iki farklı taraftan etkileşirler (içbükey-dışbükey). Bu ise, ya PcTiO ve PcReN'de olduğu gibi eksenel ligandlar ve merkez atomu arasındaki etkileşimden veya monoklinik PcPb'de olduğu gibi iki takım izoindol azot atomu ve merkez atomu arasındaki etkileşimlerden dolayıdır.

Makrohalkaların dışbükey taraflarının temel etkileşimleri şekil 2.59'da gösterilmiştir. Ya Şekil 2.59'un üst kısmında olduğu gibi, N_{br} moleküler ekseni boyunca bir çakışmayı gösteren bir tarzda, bir molekül diğer ikisine koordine olur, ya da Şekil 2.59'un alt kısmında olduğu gibi dört moleküle koordine olur.



(a) II-PcTiO, BITSAY01



(b) I-PcTiO, BITSAY

Şekil 2.59 Merkez atomları düzlem dışı koordinasyon yapmış, içbükey-içbükey çakışma yapan ftalosiyanin komplekslerinin dik (yukarıdan) ve yan görünüşleri [90].

Dört moleküle koordinasyon tabakalanma (layer-like) tipi düzenlenmelere yol açarken, iki moleküle koordinasyon, sütunsu (columnar-type) düzenlenmelere yol açar.

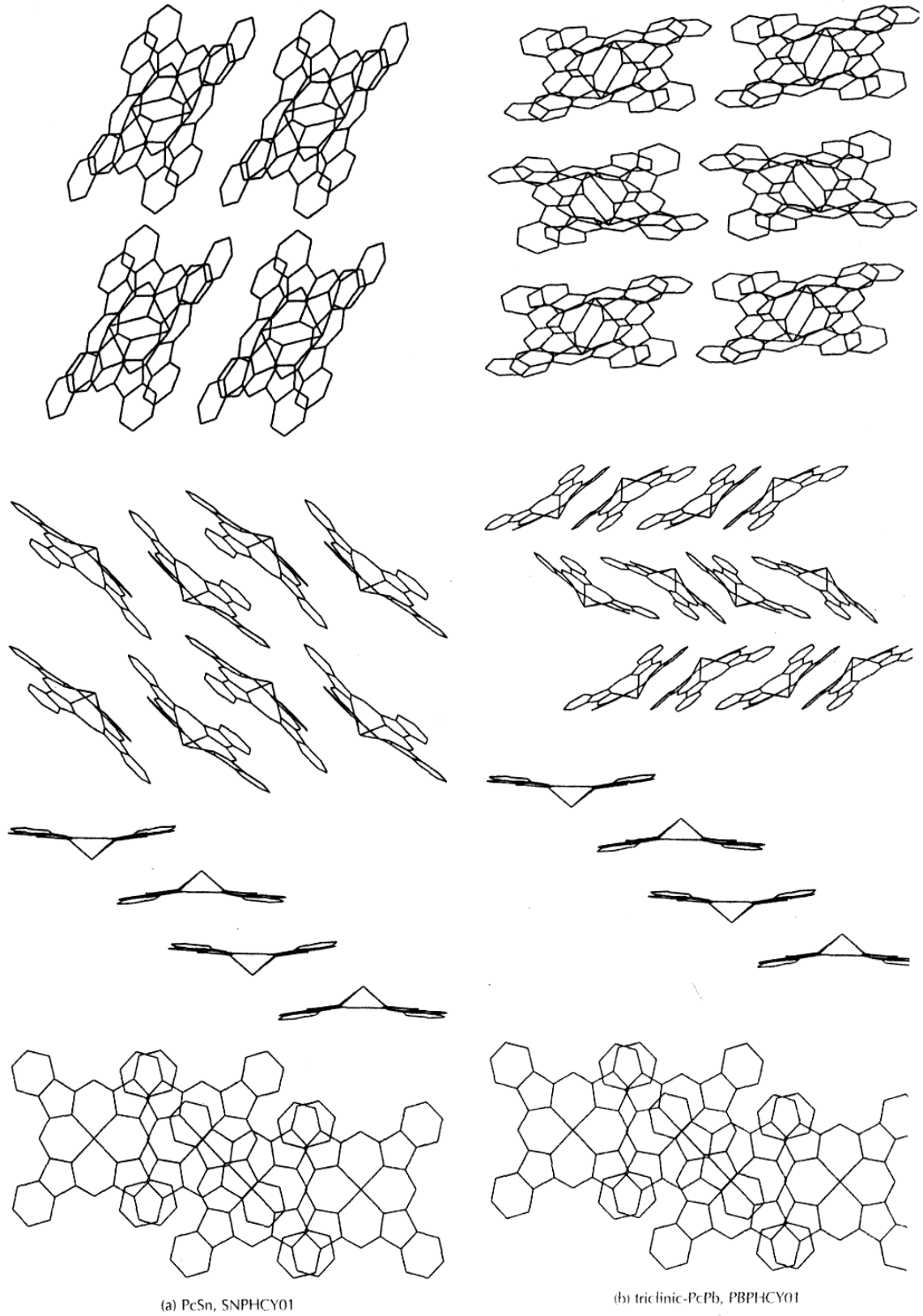
Üç temel sütun şeklinde düzenlenme (Şekil 2.60.a-c, üst sıra) bilinmektedir :

1) Sütun eksenleri ya SNPHYC01'de olduğu gibi (Şekil 2.60.a), tüm özdeş sütunlarla tetragonal bir ağ oluşturabilirler.

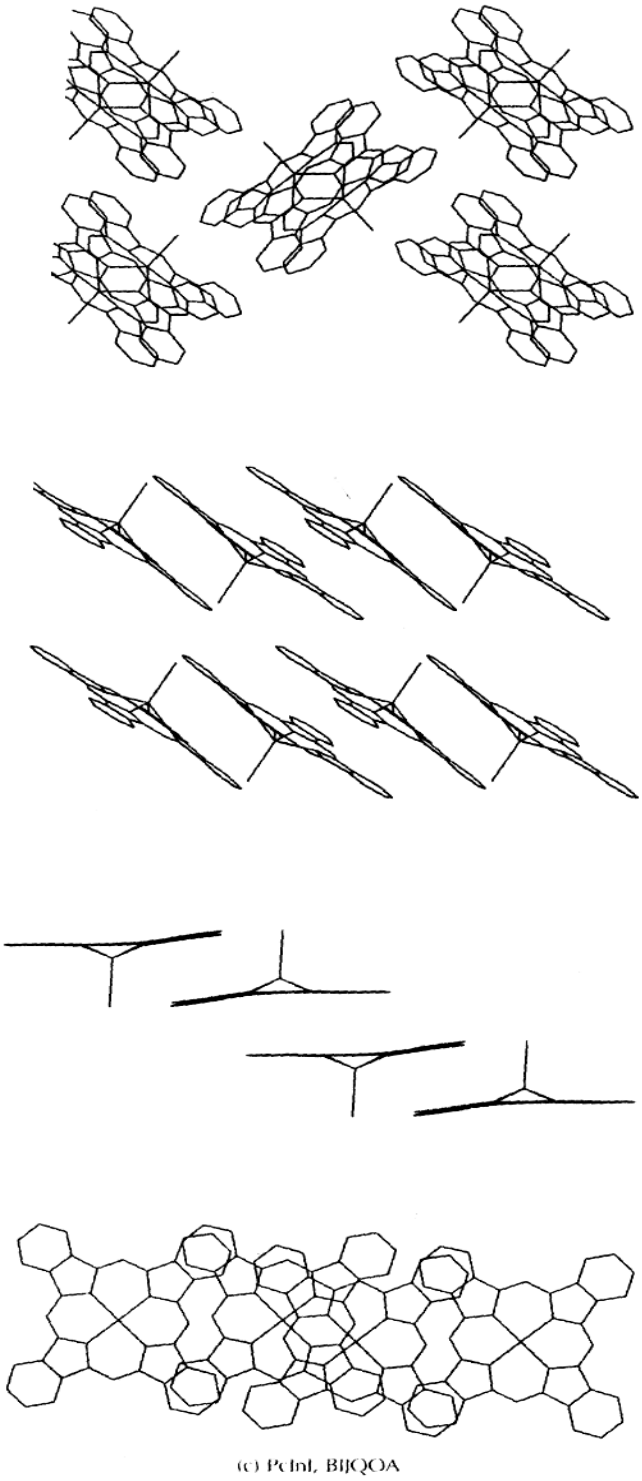
2) PBPHCY01'de olduğu gibi (Şekil 2.60.b),bir ağ ekseni boyunca farklı yönelmenin sütunları ile tetragonal bir ağ oluşturabirler.

3) BIJQOA'da olduğu gibi (Şekil 2.60.c), psödo-tetragonal bir ağ oluştururlar [90].

(Şekil 2.60)'taki ikinci sıra, dikey sütunlara yan taraftan bakışı gösterir, üst sırada ise sütunlar, SNPHCY01'de ve PBPHCY01'de paraleldir, fakat BIJQOA'da karşılıklı ilişkidedir. 3. sırada paralel görünüşten verilen moleküller, sütunlarda kayan-yığınlanmış düzenlenmeyi benimser, dördüncü sıradaki görünüş ise dikeydir. SNPHCY01'de, molekül çiftleri basamak-basamak dislokalizedir. PBPHCY01 daha küçük bir dislokasyon vermiştir ve BIJQOA'da daha da küçüktür.



a) PcSn, SNPHCY01 b) Triklinik-PcPb, PBPHCY01

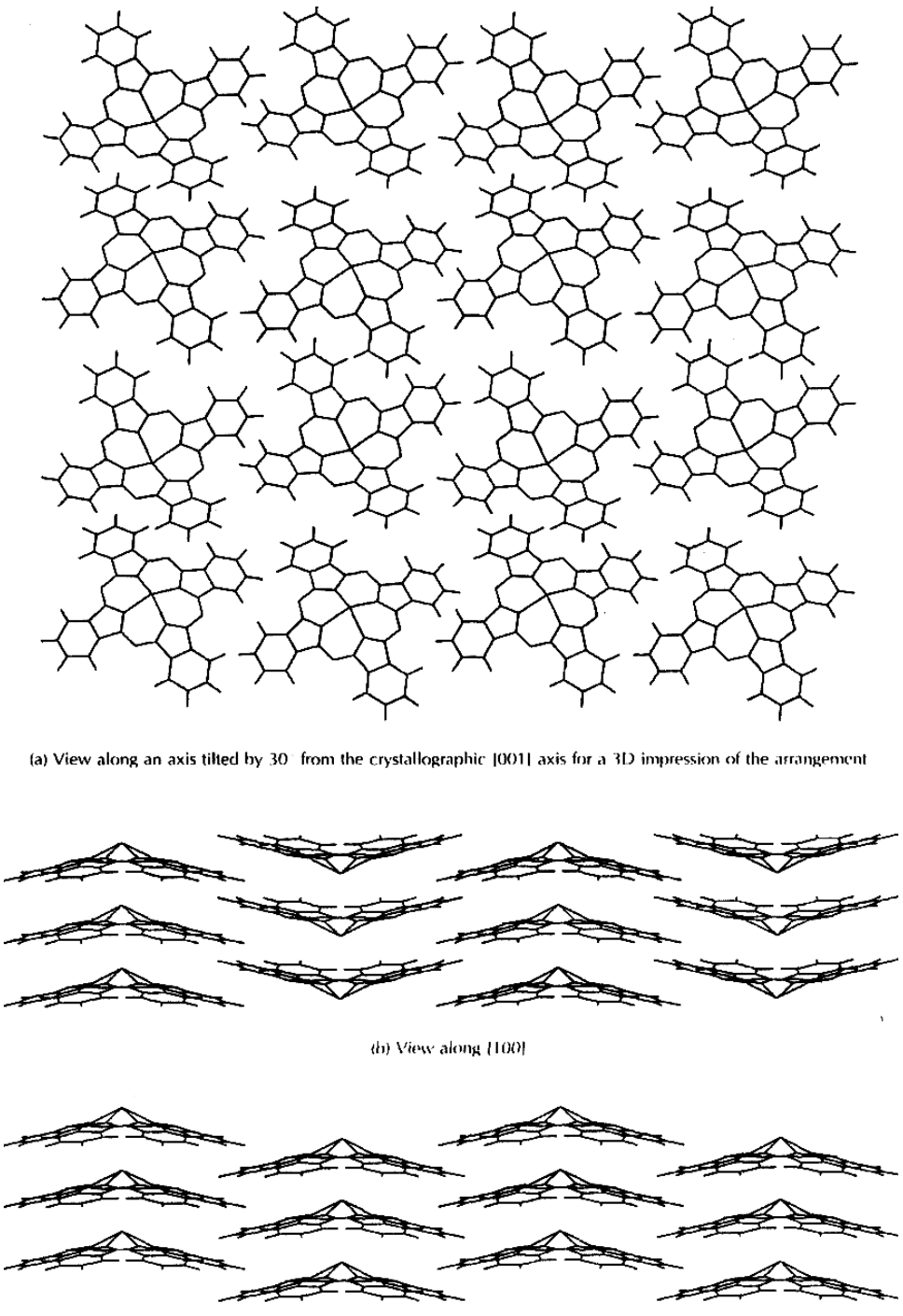


c) PcInI,BIJQOA

Şekil 2.60 Merkez atomu düzlem dışı koordine olmuş ftalosiyanin koplekslerinin üç temel sütunsu yapısının karşılaştırılması.

En üst sıra sütun ekseni boyunca bir görünüştür; 2. sıra ,1. sıradan dikey bir sayfaya dik görünüm, 3. ve 4. sıralar; 1. sıradaki sütunlara yandan ve yukarıdan görünümleri verir.

Tabakalı veya kayan-yığınlanmış kolonlarda oluşan moleküllerin karşılıklı baş-baş veya kuyruk-kuyruk düzenlenmelerine zıt olarak, monoklinik PcPb'in düzenlenmesi büyük ölçüde farklıdır. (Şekil 2.61)



Şekil 2.61 Monoklinik PcPb'in kristal yapısı, PBPHCY [90]

(Şekil 2.61.a)'da moleküller, kristalografik c eksenine paralel 1D sütunlarda baş-kuyruk olarak düzenlenmiştir.

(Şekil 2.61.b)'de, kolonların yönlenmesi, b ekseni boyunca aşağı ve yukarı arasında karşılıklı değişir.

(Şekil 2.61.c)'de ise, a ekseni boyunca kolonun yönlenmesi özdeştir. Fakat moleküllerin komşu kolonlarda yerleşmesi ± b/2 kadar değişir.

(Şekil 2.61. a-b-c) [90].

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Koordinasyon kimyasının dikkat çeken konularından birisi olan ftalosiyaninler ve türevlerinin kullanım alanları, gelişen teknolojiye paralel olarak her geçen gün artmaktadır. Uygulama alanlarından dolayı gördükleri ilgi nedeniyle de bilimsel araştırmalarda da oldukça revaçtadırlar.

Ftalosiyaninlerin endüstriyel amaçlı kullanılabilirliği, gösterdikleri üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Özellikle sıvı kristal, katalizör, kimyasal sensör, non-lineer optik özellikleri ve fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde kullanmaya uygunlukları nedeniyle son yıllarda oldukça fazla çalışılmaktadır.

Boyar madde ve pigment olmaları yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri depolanması, gaz sensör, lazer teknolojisi için kızılötesi boyar madde gibi birçok uygulamaları da bulunmaktadır.

Değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni türlerin eldesi için ftalosiyaninlerin periferal ve nonperiferal pozisyonlarına amaca uygun çeşitli sübstitüentler eklenir. Ayrıca, merkezdeki metal iyonunun farklı olması, uygulama alanlarındaki çeşitliliği arttıran faktörlerden biridir. Bu şekilde ftalosiyaninlerin çözünürlüğü artttırılabildiği gibi ısısal kararlılık, elektriksel iletkenlik ve redoks potansiyelleri gibi uygulama alanları açısından önemli özelliklerinin oluşması ve genişletilmesi sağlanabilir. Bu amaçla grubumuzda çözünürlüğü arttıran hacimli sübstitüentler, polar gruplar, alkil zincirler veya makrohalkalar taşıyan farklı metal atomlarıyla kompleks oluşturmuş birçok ftalosiyanin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Kurşun atomunun bazı substratlarla etkileşimi, PbPc ince filmlerinin düzenlenmesinde hayati bir rol oynar. PbPc molekülünün adsorpsiyonu, büyük ölçüde, molekülün merkez kurşun atomunun yüzeydeki atomlar ile etkileşimiyle kontrol edilir. Bu ise, merkez metal atomunun cinsinin filmin yapısında önemli bir rol oynadığını gösterir.

Bu çalışmada, periferal pozisyonlarda her bir benzo birimi üzerinde bir dihekzilmalonat ve bunun yanında bir kloro (5), bir hekziltiyo grubu (6) veya bir hidrojen taşıyan (7) PbPc'ler 1-hekzanol içerisinde sentezlenmiştir. Ayrıca bir dietilmalonat grubu ve bir kloro taşıyan (4), Pb ftalosiyanin çözücüsüz ortamda, katı fazda sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları UV-VIS, IR, ^{1}H-NMR, FAB-MASS teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

4. KULLANILAN MADDELER VE ALETLER

4.1 Kullanılan Maddeler

4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit, asetik anhidrit, asetik asit, petrol eteri, dietil eter, formamid, P_2O_5, amonyum hidroksit, tiyonil klorür ($SOCl_2$), 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksamid, Sülfat asidi, dumanlı nitrat asidi, ftalimid, etil alkol, amonyak çözeltisi, THF, DMF, kalsiyum klorür, sodyum karbonat, aseton, diklorometan, etil asetat, dietil eter, n-heksan, $Pb(OAc)_2.3H_2O$, 1-hekzanol, DBU, metanol, diklorometan, dietil malonat, $CHCl_3$, tetrabutilamonyumtetrafloroborat, PbO, 1-hekzantiyol, saf su.

4.2 Kullanılan Aletler

IR: Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer (ATR sampling accessory)

UV: ATI-UNICAM UV-2

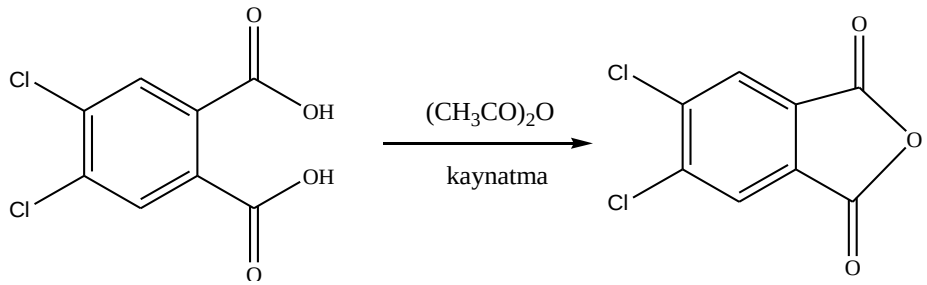
^{1}H-NMR: Bruker AC-FT-NMR 200 MHz

MASS: VG Zabspec GC-MS spectrometer

5. DENEYSEL KISIM

5.1 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion Sentezi [91]

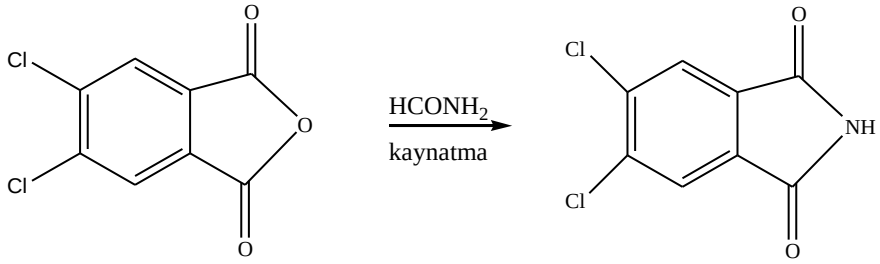
4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit (30 g, 0.127 mol) 50 ml asetik anhidrit ile 5 saat süreyle yağ banyosu üzerinde geri soğutucu altında kaynatılır ve oluşan asetik asit yavaş olarak kuruluğa yakın olacak şekilde distillenir. Geriye kalan açık bej renkli çökelti soğutulur ve önce petrol eteri ile daha sonra dietil eterle yıkanır. Beyaz renkli ürün 100 ^{o}C'de vakum etüvünde kurutulur. Verim: 25.7 g (% 93), E.N. 184-186 ^{o}C, $C_8H_2Cl_2O_3$.



Şekil 5.1 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion'un sentezi

5.2 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion Sentezi [91]

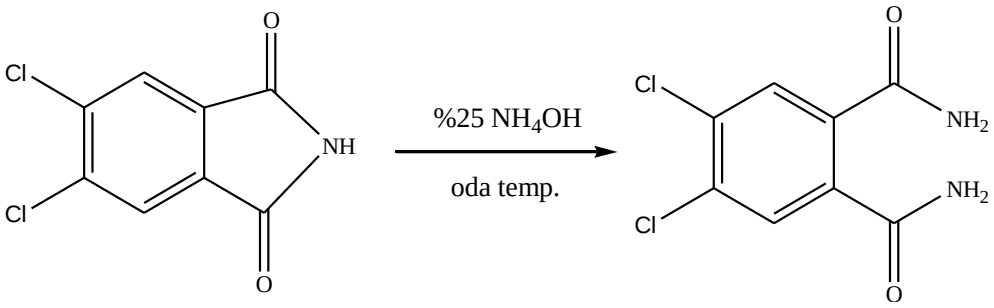
5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion (22 g, 0.1 mol) formamid (30 ml) içerisinde 3 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatılır. Karışım soğutulunca oluşan çökelti bol suyla yıkanır. Elde edilen beyaz renkli ürün 100 ^{o}C'de P_2O_5 üzerinden kurutulur. Verim: 21.2 g (% 98), E.N. 193-195 ^{o}C, $C_8H_3NO_2$.



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

5.3 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid [91]

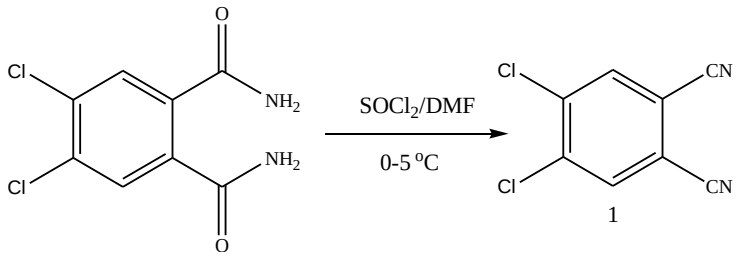
5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion (22 g, 0.1 mol), 300 ml % 25'lik amonyum hidroksit içinde oda sıcaklığında 48 saat süreyle karıştırılır. Oluşan açık sarı renkli çökelti süzülür ve nötralleşene kadar saf suyla yıkanır. Çökelti etanolde çözülüp kristallendirilir. Beyaz renkli kristal madde 100 ^{o}C'de vakum etüvünde kurutulur. Verim: 18 g (% 77), E.N. 245-247 ^{o}C, $C_8H_6N_2O_2$.



Şekil 5.3 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid'in sentezi

5.4 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen Sentezi(1) [91]

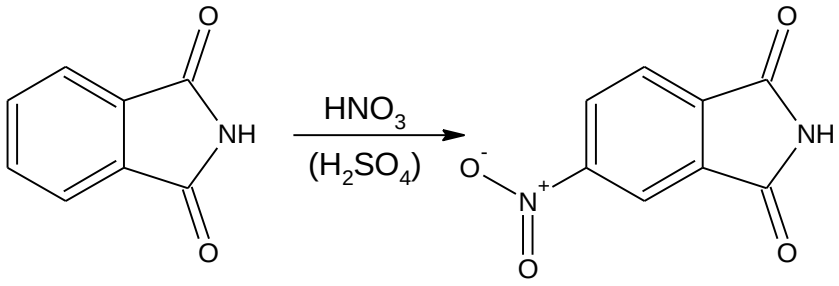
70 ml tiyonil klorür ($SOCl_2$), 0 ^{o}C'ye soğutulmuş susuz dimetilformamid içine ilave edilir ve sistem tümüyle azot atmosferinde tutulur. Daha sonra bu karışıma 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksamid (20 g, 0.086 mol) 2 saat süreyle ilave edilir. Karışım önce 5 saat 0-5 ^{o}C arasında, daha sonra 12 saat süreyle de oda sıcaklığındsa karıştırılır. İçinde sarı renkli çökeltiler bulunan reaksiyon karışımı 700 ml buzlu suya yavaş yavaş ilave edilir. Çökelti süzülür, bol suyla yıkanır ve metil alkolden kristallendirilir. Beyaz renkli kristal madde 100^{o}Cde vakum etüvünde kurutulur. Verim: 13 g (% 76), E.N. 182-184 ^{o}C, $C_8H_2Cl_2N_2$.



Şekil 5.4 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzenin sentezi

5.5 5-Nitro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion bileşiğinin-sentezi [45]

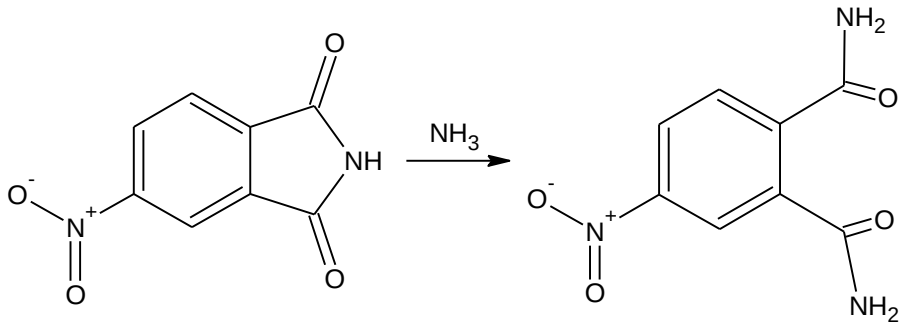
200 mL sülfat asidi ve 50 mL dumanlı nitrat asidi karışımı buz banyosunda soğutularak ftalimid (40 g, 0.272 mol) porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15°C yi geçmeyecek şekilde 1-1.5 saat içinde katılır ve karıştırılır. 30 dakika buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35°C'ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat süresince de bu sıcaklıkta karıştırılıp karışım 0°C ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkli 4-nitroftalimid (5-nitro-1*H*-izoindol-1,3(2*H*)-dion) çöker, süzülür, çözelti asitliği gidip nötralleşene kadar saf suyla yıkanır ve yaklaşık 900 mL etanolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etanolle yıkanır ve vakum etüvünde 80-90°C de kurutulur. $C_8H_4N_2O_4$ verim: 26.19 g (%50) E.N. 194°C.



Şekil 5.5 5-Nitro-1*H*-izoindol-1,3(*2H*)-dion sentezi

5.6 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid bileşiğinin sentezi [45]

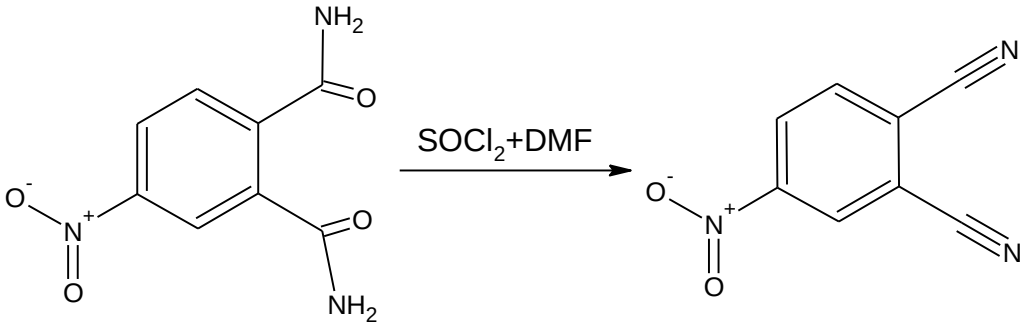
26.19 g 4-nitroftalimid 147 mL %32 lik amonyak çözeltisi içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımı buzdolabında çökmeye bırakılır. Çökelti önce saf su ile nötralleşene kadar, sonra THF ile iyice yıkanır. Beyaz 4-nitrobenzen,1,2-dikarboksamid vakum etüvünde 110-120°C de kurutulur. $C_8H_7N_3O_4$ verim: 28.51 g (%53) E.N. 197°C.



Şekil 5.6 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid sentezi

5.7 4-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril bileşiğinin sentezi [45]

107 mL DMF üç boyunlu bir balonda azot gazı verilerek buz banyosunda 0°C ye soğutulur ve 12 mL tiyonil klorür iç sıcaklık 5°C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir ve azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür borusu takılır. Bu sırada renk sararır. Daha sonra 4-nitroftalamid (15.23 g, 0.073 mol) porsiyonlar halinde 0-5°C arasında bu karışıma ilave edilir. Buz banyosundaki karıştırmaya 1 saat kadar devam edilir. Karışım 2 saat de oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 800 mL buzlu suya dökülür. Çökmenin tamamlanması için karışım buzdolabına konur. Çöken beyaz 4-nitrobenzen,1,2-dikarbonitril filtreden süzülür, önce suyla, sonra %5'lik sodyum bikarbonat çözeltisiyle, son olarak yine suyla yıkanır ve 110-120°C deki vakum etüvünde kurutulur. $C_8H_3N_3O_2$ verim: 9.96 g (%79) E.N. 140°C.

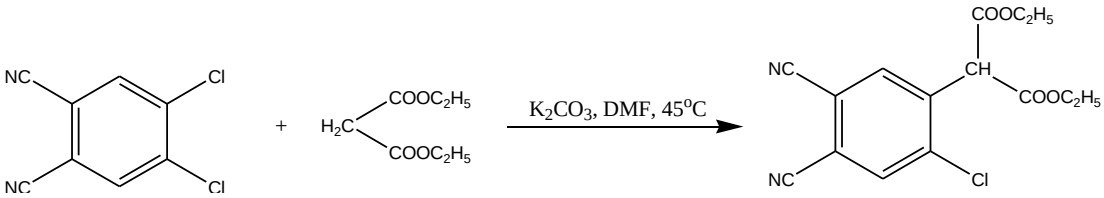


Şekil 5.7 4-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril sentezi

5.8 1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-metil)benzen bileşiğinin (1) sentezi [92]

4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen (3g, 15.2 mmol) maddesi 25 cm^3 kuru DMF'te N_2 atmosferi altında çözülür. Daha sonra dietil malonat (11.65 ml, 76.1 mmol) eklenir.

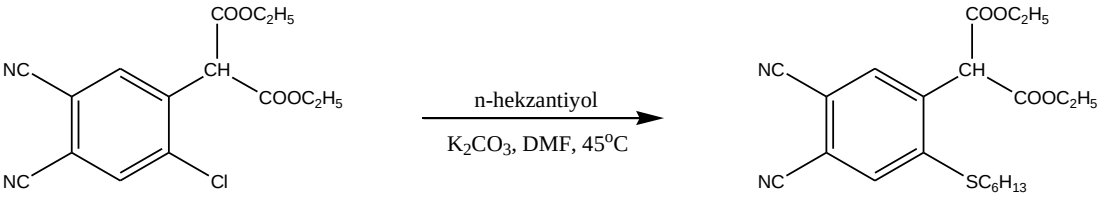
Renk turuncuya dönüp iyice çözününce, susuz K_2CO_3 (18.06 g, 130.9 mmol) porsiyonlar halinde 2 saat içerisinde ilave edilir. Reaksiyon karışımından 1 saat daha N_2 gazı geçirildikten sonra reaksiyon 50°C'de 48 saat kadar sürdürülür ve kapatılır. Daha sonra buzlu suya yavaşça dökülür. Buzlu su karışımı tamamen eridiğinde açık sarı-somon renginde bir katı çöker. Bu çökelti suyla yıkanır, 75°C vakum etüvünde kurutulur. Hekzanda kristallendirilir. Kristaller süzülerek tekrar hekzanla yıkanır, 60°C vakum etüvünde kurutulur. Oluşan bileşik, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, MeOH, THF ve asetonda çözünmektedir. $C_{15}H_{13}O_4N_2Cl$ verim: 3.89 g (% 79.6) E.N. 98°C. Bu bileşiğe ait IR ve NMR sonuçları ektedir.



Şekil 5.8 1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-metil)benzen bileşiğinin (1) sentezi

5.9 1-hekzantiyol-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-metil)benzen bileşiğinin (2) sentezi [93]

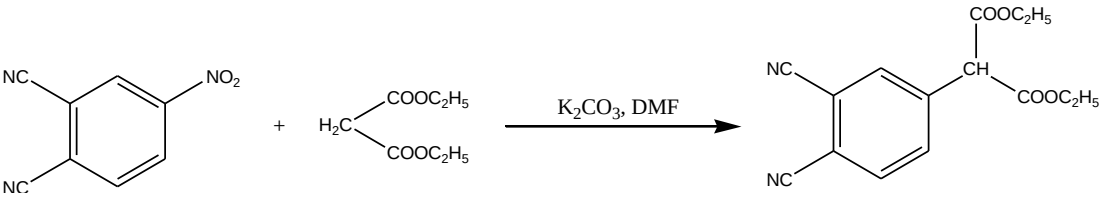
1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-metil)benzen (1) (2 g, 6.2 mmol) maddesi, 13 cm^3 kuru DMF'te 45°C'de N_2 atmosferi altında çözülür. Daha sonra hekzantiyol (0.87 ml, 6.2 mmol) eklenerek 15 dakika karıştırılır. Susuz K_2CO_3 (1.5 g, 10.66 mmol) porsiyonlar halinde 2 saat içerisinde ilave edilir. Reaksiyon karışımından 1 saat daha N_2 gazı geçirildikten sonra reaksiyon 48 saat sürdürülür. Elde edilen karışım 400 cm^3 buzlu suya yavaşça dökülür. Oluşan krem rengi-açık sarı renkli katı süzülerek alınır ve süzüntü nötralleşene kadar suyla yıkanır. Vakum etüvünde 50°C'de kurutulduktan sonra hekzanda kristallendirilir. Oluşan bileşik, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, MeOH, THF ve asetonda çözünmektedir. $C_{21}H_{26}N_2O_4S$ verim: 2.49 g (% 80.14) E.N. 58 °C [94].). Bu bileşiğe ait IR ve NMR sonuçları ektedir.



Şekil 5.9. 1-hekzantiyol-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-metil)benzen (2) bileşiğinin sentezi

5.10 Dietil (3,4-disiyanofenil)malonat bileşiğinin (3) sentezi [94]

4-nitroftalonitril (1.503 g, 8.67 mmol), susuz DMF'te (20 ml) inert atmosferde çözülür. Bu karışıma tetrabütilamonyum tetrafloroborat (0.289 g, 0.87 mmol) eklenir. K_2CO_3 (1.8 g, 13 mmol) porsiyonlar halinde 2 saat içerisinde ilave edilir. Karışım sıcaklığı 50°C ye ulaşınca dietilmalonat (3.42 ml, 22 mmol) pipetle damlatılarak ilave edilir. Karışım 50°C de 24 saat karıştırılarak reaksiyon tamamlanır. Elde edilen turuncu-koyu kahve renkli karışım buzlu suya dökülür. Oluşan çökelti önce suyla, sonra hekzanla yıkanır. Vakum etüvünde kurutulduktan sonra iki kez etanolde kristallendirilir. Beyaz, çok ince kristaller elde edilir. Oluşan bileşik etanol, metanol, THF, asetonda çözünmektedir. $C_{15}H_{14}N_2O_4$ verim: 5.8 g (% 58.6) E.N. 71°C. Bu bileşiğe ait IR spektrumu ektedir.

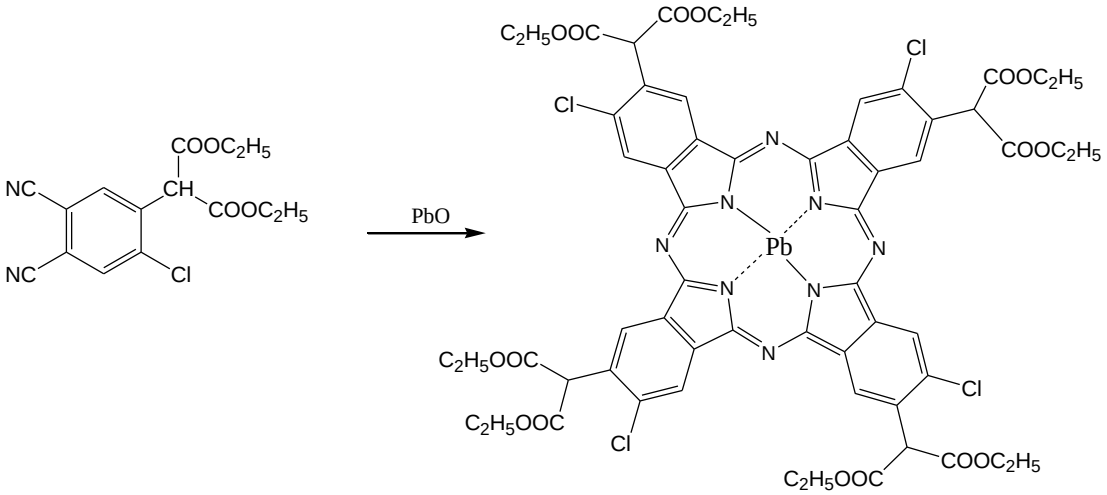


Şekil 5.10 Dietil 3,4-disiyanofenilmalonat (3) bileşiğinin bileşiğinin sentezi

5.11 2,9,16,23-Tetra(dietoksimalonil)-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato kurşun(II) bileşiğinin (4) sentezi (1 ligandından çözücüsüz ortamda ftalosiyanin eldesi)

1 ligandı (100 mg, 0.31 mmol) ve susuz PbO (23.2 mg, 0.1 mmol) bir tüpte N_2 gazı altında yağ banyosu içerisinde 130°C'de 24 saat karıştırılır. Elde edilen koyu kahverengi-siyah renkli madde (PbPc) önce soğuk metanolde çöktürülür ve süzülür. Soğuk metanolle birçok kez yıkanır, her yıkama sonunda yeşil renge daha yaklaşılır. Silikajel kolonda 100:2 $CHCl_3$/MeOH karışımından hızlı, daha sonra yine silikajel

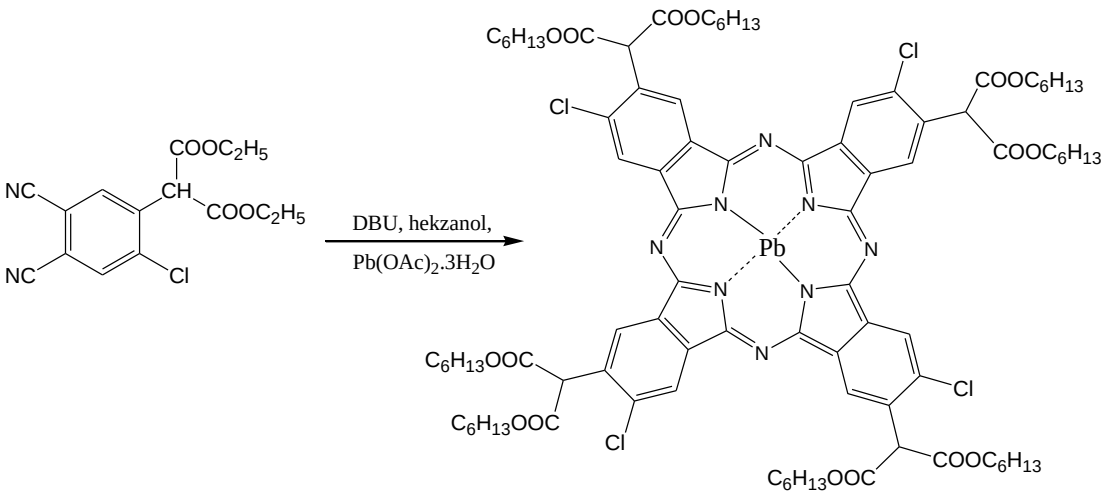
kolonda 100:2 $CHCl_3$/THF karışımından hızlı bir şekilde geçirilerek saf olarak ayrılır. Oluşan PbPc THF ve $CHCl_3$ da çok iyi çözünmektedir. $C_{60}H_{52}N_8O_{16}Cl_4Pb$ verim: 25 mg (%22). Bu bileşiğe ait IR,UV-Vis, MASS, ve NMR sonuçları ektedir.



Şekil 5.11 2,9,16,23-Tetra(dietoksimalonil)-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato kurşun(II) bileşiğinin (4) sentezi (1 ligandından çözücüsüz ortamda ftalosiyanin eldesi)

5.12 2,9,16,23-Tetra(dihekzoksimalonil)-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato kurşun(II) bileşiğinin (5) sentezi

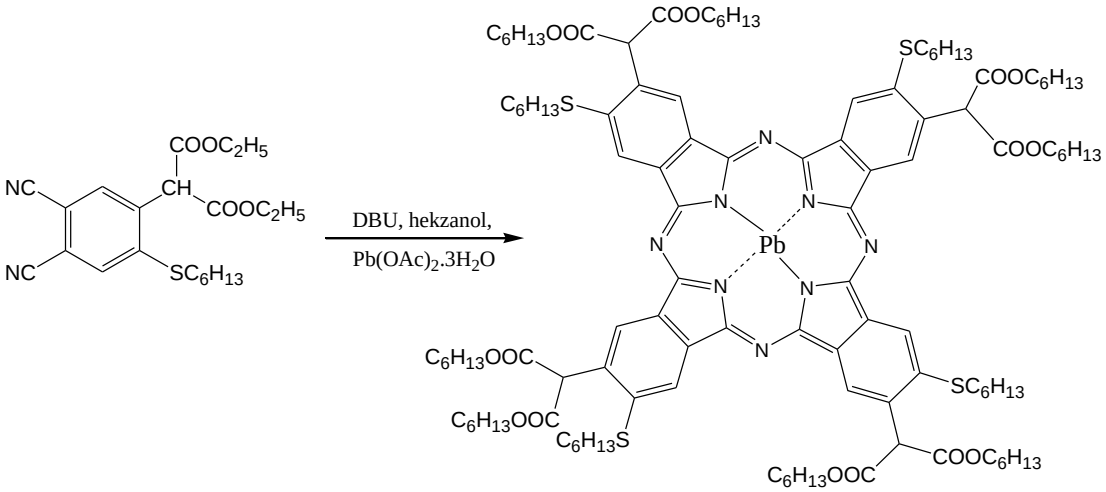
1 ligandı (100 mg, 0.31 mmol), $Pb(OAc)_2 .3H_2O$ (39.5 mg, 0.1 mmol) ve 1-hekzanol (1ml) N_2 gazı altında karıştırılır. Karışımın sıcaklığı 100^o C'ye ulaştığında DBU (10 μl) ilave edilir, bir süre daha N_2 gazı geçirildikten sonra reksiyon tüpü kapatılır. Reaksiyon 160°C'de 24 saat sürdürülür. Elde edilen yeşil PbPc soğuk metanolde çöktürülür ve süzülür. Soğuk metanolle birçok kez yıkandıktan sonra silikajel kolonda 100:5 $CHCl_3$/THF karışımından çok hızlı, daha sonra yine silikajel kolonda 100:2 $CHCl_3$/THF karışımından hızlı bir şekilde ve üçüncü kez 100:3 $CHCl_3$/MeOH karışımından yine hızlı bir şekilde geçirilerek saf olarak ayrılır. Oluşan PbPc THF ve $CHCl_3$ da çok iyi çözünmektedir. $C_{92}H_{116}N_8O_{16}Cl_4Pb$ verim: 30 mg (%20). Bu bileşiğe ait IR,UV-Vis, MASS, ve NMR sonuçları ektedir.



Şekil 5.12 2,9,16,23-Tetra(dihekzoksimalonil)-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato kurşun(II) bileşiğinin (5) sentezi

5.13 2,9,16,23-Tetra(dihekzoksimalonil)-3,10,17,24-tetrahekziltiyo ftalosiyaninato kurşun(II) bileşiğinin (6) sentezi

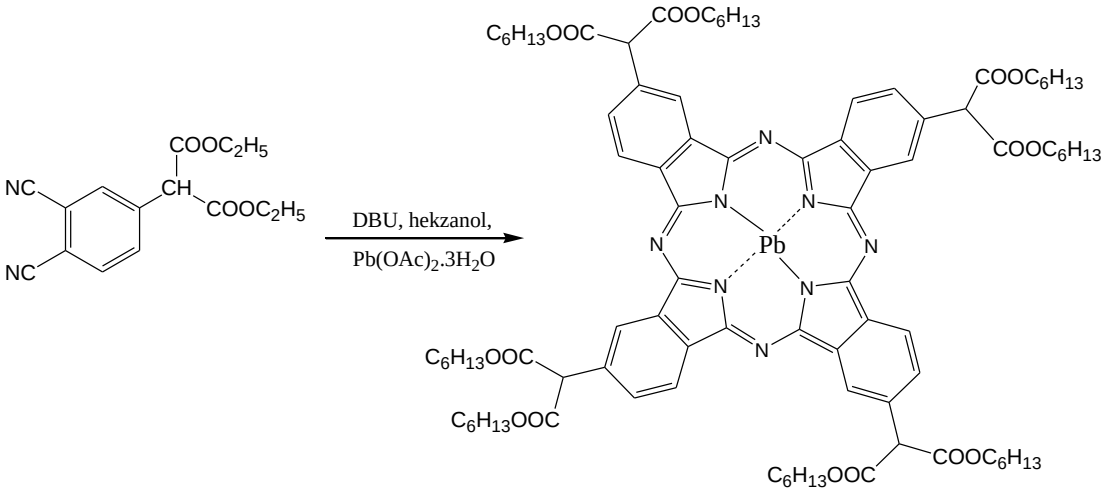
2 ligandı (100 mg, 0.25 mmol), $Pb(OAc)_2 .3H_2O$ (31.3 mg, 0.08 mmol) ve 1-hekzanol (1ml) N_2 atmosferinde karıştırılır. Sıcaklığı 100^o C'ye ulaştığında tamamen çözünen bu karışıma DBU (10 μl) ilave edilir, bir süre daha N_2 gazı geçirildikten sonra reksiyon tüpü kapatılır. Reaksiyon 160°C'de 24 saat sürdürülür. Elde edilen yeşil PbPc soğuk metanolde çöktürülür ve süzülür. Soğuk metanolle birçok kez yıkandıktan sonra silikajel kolonda 100:2 $CHCl_3/CH_2Cl_2$ karışımından geçirilerek saf olarak ayrılır. Oluşan PbPc THF ve $CHCl_3$ da çok iyi çözünmektedir. $C_{116}H_{168}N_8O_{16}S_4Pb$ verim: 25 mg (%18) Bu bileşiğe ait IR,UV-Vis, MASS, ve NMR sonuçları ektedir.



Şekil 5.13 2,9,16,23-Tetra(dihekzoksimalonil)-3,10,17,24-tetrahekziltiyo ftalosiyaninato kurşun(II) bileşiğinin (6) sentezi

5.14 2,9,16,23-Tetra(dihekzoksimalonil) ftalosiyaninato kurşun(II) bileşiğinin (7) sentezi

3 ligandı (100 mg, 0.35 mmol), $Pb(OAc)_2 .3H_2O$ (44.1 mg, 0.12 mmol) ve 1-hekzanol (1ml) N_2 atmosferi altında karıştırılır. Sıcaklığı 100^oC'ye ulaştığında tamamen çözünmüş olan bu karışıma DBU (10 μl) ilave edilir, bir süre daha N_2 gazı geçirildikten sonra reaksiyon tüpü kapatılır. Reaksiyon 160°C'de 24 saat sürdürülür. Elde edilen yeşil PbPc soğuk metanolde çöktürülür ve süzülür. Soğuk metanolle birçok kez yıkama yoluyla saflaştırılır. Oluşan PbPc THF ve $CHCl_3$ da çok iyi çözünmektedir. $C_{92}H_{120}N_8O_{16}Pb$ verim: 28 mg (%18). Bu bileşiğe ait IR,UV-Vis, MASS, ve NMR sonuçları ektedir.



Şekil 5.14 2,9,16,23-Tetra(dihekzoksimalonil) ftalosiyaninato kurşun (II) bileşiğinin (7) sentezi

6. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Kurşun atomunun geniş iyonik çapı ftalosiyanin halkasının oyuğuna tam yerleşememesine neden olur. Bundan dolayı kurşun yapıdan kolaylıkla ayrılabilir. Bu sebeple günümüze kadar sentezlenebilmiş kurşun ftalosiyanin yapısı oldukça azdır.

Kurşun ftalosiyanin sentezini gerçekleştirebilmek için en uygun reaksiyon koşullarını sağlamak çok önemlidir.

Bu çalışmada üç farklı liganddan yola çıkılarak merkez atomu kurşun olan farklı ftalosiyaninlerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sentezi gerçekleştirmede iki ayrı yöntem izlenmiştir. Yöntemlerden biri; ligand ve metal tuzunun çözücü ortamında reaksiyonu, diğeri ligand ve metal tuzunun çözücü kullanmadan kuru şartlarda gerçekleştirilen reaksiyonudur.

Çözücü ortamında gerçekleştirilen sentez yönteminde ligandların üçü de istenilen ftalosiyanini vermiştir. Kuru şartlarda gerçekleştirilen reaksiyonda ise, yalnızca bir ligandın ftalosiyanini sentezlenebilmiştir. Ancak, zamanla kurşun atomu yapıdan ayrılmış ve ürün metalsiz ftalosiyanine dönüşmüştür.

6.1 1-kloro-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-metil) benzen (1) :

Çalışmanın ilk kısmında 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzenin kuru DMF içerisinde N_2 atmosferinde çözülmesi ve dietil malonat ilavesiyle **1** bileşiği elde edilmiştir. Oluşan bu dinitril türevinin **(1)** IR spektrumunda (Şekil A.1) 2234 cm^{-1}'de C≡N gruplarına ait gerilme titreşimleri, 2988-2890 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilim bandları, 3050 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilim bandları, 1729 cm^{-1} ester C=O grubu ve 1190-1115 cm^{-1}'de C-O-C gruplarına ait pikler gözlenmiştir. **1** bileşiğinin $CDCl_3$ içinde alınan ^{1}H-NMR (Şekil A.2) spektrumu incelendiğinde aromatik halkaya ait iki proton δ 8.04-7.85 ppm arasında, CH grubuna ait tek proton 5.22 ppm'de, CH_2 gruplarına ait dört proton δ 4.33-4.20 ppm'de, CH_3 gruplarına ait altı proton 1.31-1.23 ppm arasında gözlenmiştir. Kütle spektrumu analizinde de moleküle ait 321.1 m/z'de (MH^+) piki önerilen yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır [92].

6.2 1-hekzantiyol-3,4-disiyano-6-(1,1-dikarbetoksi-metil) benzen (2)

1 bileşiğinin kuru DMF içerisinde N_2 atmosferinde çözülmesi ve hekzantiyol ilavesiyle, **2** bileşiği elde edilmiştir. Oluşan dinitril türevinin **(2)** IR spektrumunda (Şekil A.3) 3080 cm^{-1}de aromatik CH, 2978-2876 cm^{-1} arasında alifatik CH, 2238 cm^{-1}'de CN, 1727 cm^{-1}'de C=O, 1295 cm^{-1}'de C-O ester, 1190-1115 cm^{-1}'de C-O-C grupları gözlenmiştir. Maddenin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda 7.83 ppm'de (s, H, aromatik H), 7.57 ppm'de (s, H, aromatik H), 5.17 ppm'de (s, H, CH), 4.33-4.15 ppm'de (q, 4H, CH_2), 3.02-2.97 ppm'de (t, 2H, S-**CH_2**), 1.75-1.41 ppm'de (m, 2H, S-C-**CH_2**), 1.41-1.38 ppm'de (m, 2H, S-C-C-**CH_2**), 1.31-1.24 ppm'de (S-C-C-C-**CH_2-CH_2** ve $COOCH_2$**CH_3**), 1.04-0.85 ppm'de (m, 3H, S-C-C-C-C-C-**CH_3**) şeklinde gözlenmiştir (Şekil A.4) [93].

6.3 Dietil 3,4-disiyanofenilmalonat bileşiği (3) :

3 bileşiğinin eldesi için 4-nitroftalonitril susuz DMF'te inert atmosferde çözülüp tetrabütilamonyum tetrafloroborat eklenmiştir. Karışım sıcaklığı 50°C ye ulaşınca dietilmalonat pipetle damlatılarak ilave edilmiş ve 50°C de 24 saat karıştırılarak reaksiyon tamamlanmıştır. Elde edilen turuncu- koyu kahve renkli karışım buzlu suya dökülmüştür. Oluşan çökelti önce suyla sonra hekzanla yıkanmış ve vakum etüvünde kurutulduktan sonra iki kez etanolde kristallendirilmiştir. Beyaz, çok ince kristaller elde edilmiştir. Elde edilen bu dinitril türevinin (3) IR spektrumunda (Şekil A.5) 2237 cm^{-1}'de C≡N gruplarına ait gerilme titreşimleri, 2986-2890 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilim bantları, 3051 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilim bantları, 1739 ve1721 cm^{-1}'de ester C=O grubu iki pik halinde gözlenmiştir. 3 bileşiğinin $CDCl_3$ içinde alınan ^1H-NMR spektrumu incelendiğinde aromatik halkaya ait üç proton δ 7.91-7.82 ppm arasında, CH grubuna ait tek proton δ 4.69 ppm'de, CH_2 gruplarına ait dört proton δ 4.24 ppm'de ve CH_3 gruplarına ait altı proton δ 1.27 ppm'de gözlenmiştir.

6.4 2,9,16,23-Tetra(dietoksimalonil)-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato kurşun(II) bileşiği (4) :

4 bileşiği, **1** ligandı ve susuz PbO'nun çözücü kullanılmadan kapalı tüpte N_2 atmosferinde reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Oluşan ürün, iki kez hızlı şekilde

kolon kromatografisi kullanarak saflaştırılmıştır. Diğer ligandlardan çözücüsüz ortamda Pc sentezleyebilmek için farklı bir çok sıcaklıkta reaksiyon gerçekleştirilmiş ancak hiç bir şekilde PbPc yapısına ulaşılamamıştır. **1** ligandı ise, 130^{o} C'de kuru ortamda PbO ile istenilen yapıyı (**4** bileşiğini) vermiştir. Fakat zamanla metalsiz ftalosiyanine döndüğü gözlenmiştir.

4 bileşiğinin IR spektrumunda (Şekil A.6), nitril gruplarının karakteristiği olan 2234 cm^{-1}'deki keskin pikin gözlenmemesi ftalosiyanin oluşumu için en önemli veridir. Ayrıca, 2981 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilim bantları, 1733 cm^{-1}'de ester C=O grubu ve 1176 cm^{-1}'de C-O-C gruplarına ait pikler gözlenmiştir. Bileşiğin $CDCl_3$ içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu (Şekil A.7) incelendiğinde aromatik halkaya ait protonlar δ 7.97-7.87 ppm arasında, CH grubuna ait tek proton δ 5.60-5.27 ppm'de, CH_2 gruplarına ait protonlar δ 4.27 ppm'de ve CH_3 gruplarına ait protonlar δ 1.41-0.83 ppm arasında gözlenmiştir. Kütle spektrumu (elektron sprey) (Şekil A.8) analizinde de moleküle ait 1491.29 m/z'de (M^{+}) piki önerilen yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

6.5 2,9,16,23-Tetra(dihekzoksimalonil)-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninato kurşun (II) bileşiği (5) :

1 ligandı ve $Pb(OAc)_2 .3H_2O$ bileşiğinin 1-hekzanol içerisinde, DBU varlığında N_2 atmosferinde transesterifikasyon reaksiyonu ile birlikte, sentezi amaçlanan ftalosiyaninlerden biri olan **(5)** bileşiği elde edilmiştir. Oluşan ürün, üç kez hızlı şekilde kolon kromatografisi kullanarak saf olarak ayrılmıştır. **5** bileşiğinin IR spektrumunda da (Şekil A.9), nitril gruplarının karakteristiği olan 2234 cm^{-1}'deki keskin pikin gözlenmemesi ftalosiyanin oluşumu için kanıttır. Ayrıca, alifatik C-H gerilim bantları **4** bileşiğinin piklerine göre çok daha belirgin şekilde 2924-2855 cm^{-1} arasında gözlenmiştir. Bu durum, etil grubu ile hekzil grubunun yer değiştirerek transesterifikasyonun gerçekleştiği yönünde önemli bir kanıttır. 1730 cm^{-1}de **5** bileşiğine ait ester C=O grubu ve 1730 ve 1163 cm^{-1}'de C-O-C gruplarına ait pikler sırasıyla gözlenmiştir. **5** bileşiğinin $CDCl_3$ içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu (Şekil A.10) incelendiğinde aromatik halkaya ait protonlar δ 7.52 ppm'de, CH ve ilk CH_2 gruplarına ait protonlar δ 4.10 ppm'de, ikinci CH_2 gruplarına ait protonlar δ 2.28 ppm'de, üçüncü CH_2 gruplarına ait protonlar δ 1.65 ppm'de, dördüncü ve beşinci CH_2 gruplarına ait protonlar δ 1.43-1.29 ppm arasında ve CH_3 gruplarına ait

protonlar δ 1.26-0.85 ppm arasında gözlenmiştir. Kütle spektrumu (elektron sprey) (Şekil A.11) analizinde de moleküle ait 1940.43 m/z'de (M^+) piki önerilen yapının doğruluğunu göstermektedir.

6.6 2,9,16,23-Tetra(dihekzoksimalonil)-3,10,17,24-tetrahekziltiyo ftalosiyaninato kurşun (II) bileşiği (6) :

6 bileşiği, **2** ligandı ve $Pb(OAc)_2 .3H_2O$ bileşiğinin 1-hekzanol içerisinde DBU varlığında N_2 atmosferinde reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Oluşan ürün, bir kez hızlı şekilde kolon kromatografisi kullanarak saf olarak ayrılmıştır. **6** bileşiğinin IR spektrumunda da (Şekil A.12), nitril gruplarının karakteristiği olan 2238 cm^{-1}'deki keskin pikin gözlenmemesi ftalosiyanin oluşumunu için kanıttır. Ayrıca, 2953-2855 cm^{-1} arasında alifatik C-H gerilim bantları, 1731 cm^{-1} de ester C=O grubu ve 1161 cm^{-1}'de C-O-C gruplarına ait pikler gözlenmiştir. **6** bileşiğinin $CDCl_3$ içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu (Şekil A.13) incelendiğinde aromatik halkaya ait protonlar δ 9.08-7.32 ppm arasında, CH ve ilk CH_2 gruplarına ait protonlar δ 4.22-3.40 ppm arasında, sonraki dört alifatik CH_2 grubuna ve sülfüre bağlı beş CH_2 grubuna ait protonlar δ 2.77-1.27 ppm arasında, alifatik CH_3 ve sülfüre bağlı CH_3 gruplarına protonlar δ 1.009-0.81 ppm arasında gözlenmiştir. Kütle spektrumu (elektron sprey) (Şekil A.14) analizinde de moleküle ait 2265.47 m/z'de görülen (M^+) piki önerilen yapının doğruluğunu göstermektedir.

6.7 2,9,16,23-Tetra(dihekzoksimalonil) ftalosiyaninato kurşun(II) bileşiği (7) :

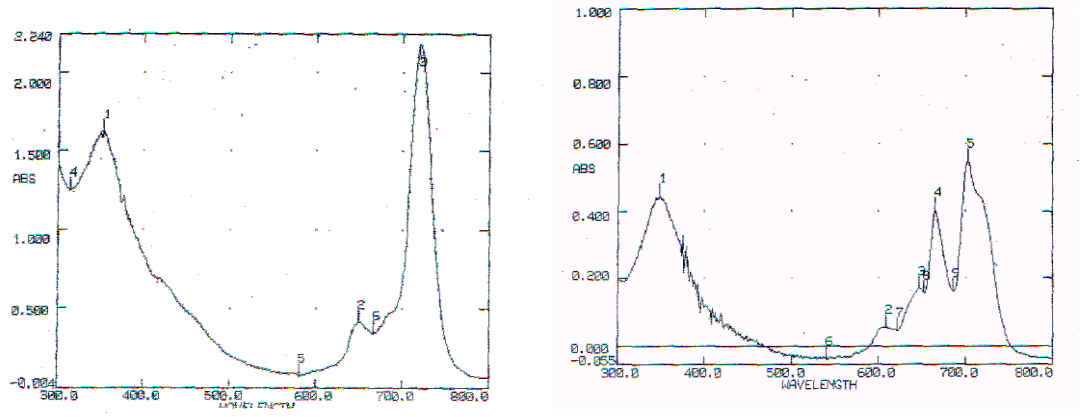
7 bileşiğinin eldesi ise, 3 ligandı, $Pb(OAc)_2 .3H_2O$ bileşiğinin 1-hekzanol içerisinde DBU varlığında N_2 atmosferinde reaksiyonuyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün soğuk metanolle birçok kez yıkama yoluyla saflaştırılmıştır. 7 bileşiğinin IR spektrumunda da (Şekil A.15) , nitril gruplarının karakteristiği olan 2237 cm^{-1}'deki keskin pikin gözlenmemesi ftalosiyanin oluşumu için kanıttır. Ayrıca, 2982-2855 cm^{-1} arasında alifatik C-H gerilim bantları, 1720 cm^{-1} de ester C=O grubu ve 1081 cm^{-1}'de C-O-C gruplarına ait pikler gözlenmiştir. 7 bileşiğinin $CDCl_3$ içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu (Şekil A.16) incelendiğinde aromatik halkaya ait protonlar δ 9.09-7.72 ppm arasında, CH ve ilk CH_2 gruplarına ait protonlar δ 4.19-2.77 ppm arasında, sonraki dört alifatik CH_2 gruplarına ait protonlar δ 2.48-1.20 ppm arasında,

CH_3 gruplarına ait protonlar δ 0.8043 ppm arasında gözlenmiştir. Kütle spektrumu (elektron sprey) (Şekil A.17) analizinde de moleküle ait 1803.18 m/z'de görülen (M^++2) piki önerilen yapının doğruluğunu göstermektedir.

6.8 Ftalosiyaninlerin UV-Vis Ölçümleri :

Ftalosiyaninlerde 320-420 nm bölgesinde görülen B bandı ve 600-700 nm bölgesinde gözlenen Q bandı bu bileşiklerin karakterizasyonu için en önemli kanıttır. Farklı sübstitüentler taşıyan kurşun ftalosiyanin türevleri olan **4, 5, 6** ve **7** bileşiklerinin kloroformda çekilmiş UV-Vis spektrumlarında srasıyla 720, 719, 740 ve 721 nm'de şiddetli tek Q bandı, 352, 354, 415 ve 350 nm'de B bandı gözlenmiştir.

Ftalosiyaninlerin kararlılığı ortamdaki oyuk çapıyla metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Metallerin çapı Pc halkasının oyuk çapı değerinden önemli ölçüde büyük veya küçük olduğunda, metal ftalosiyaninden ayrılabilir.



a) Demetalasyondan önce a) Demetalasyondan sonra

Şekil 6.1 (4) bileşiğinin demetalasyona uğramadan önceki ve sonraki UV-Vis spektrumu (çözücü:THF)

Çözücüsüz ortamda sentezi gerçekleştirilebilen tek bileşik olan **4** bileşiği, sentezlendikten bir süre sonra (iki ay) metalsiz ftalosiyanine dönmüştür. **4** bileşiği için başlangıçta IR, MASS, NMR ve UV-Vis ölçümlerinde istenilen yapının sağlandığı görülmüştür. Ancak kloroformda çekilmiş en son UV-Vis spektrumunda Q bandının 665 ve 702 nm'de olmak üzere çift bant verdiği gözlenmiştir. Buna sebep geniş iyonik çapı olan ve makrohalka düzleminde oldukça uzakta bulunan kurşun iyonunun zamanla demetalasyona uğramaya eğilimli olmasıdır. Kurşun atomunun bu

özelliği göz önünde bulundurularak ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında kolon kromatografisi hızlı şekilde uygulanmıştır.

Mavi veya yeşilden farklı Pc boya materyalleri üzerine yapılan bir araştırmada, sübstitüent ve merkez metali türünün geçiş enerjilerine ve ftalosiyaninin rengine etkisi incelenmiştir. Non-periferal olarak sübstitüe dört Pc'in incelendiği bu çalışmada, tüm Pc'ler 450-600 nm arasında bir görünür bölge geçişi sergilediği halde metale göre Q bandının belirgin şekilde değiştiği gözlenmiştir. Ancak merkez atomunun kurşun olduğu Pc türevinde Q bandının yakın IR'ye kaydığı (859 nm) gözlenmiş ve λmax'ın metale bağlı olduğu açıklanmıştır. Çalışmamızda kullanılan ligandların değişik metallerle sentezlenmiş Pc'lerinde Q bandı 700 nm civarında gözlenirken, aynı ligandların kurşun atomunun kullanıldığı ftalosiyanin türevlerinde ise, Q bandı, 720 nm ve üzerinde gözlenmiştir. Bu da bahsedilen çalışmayla paralel bir şekilde kurşunun, Q bandını yakın IR'ye kaydırdığını kanıtlamaktadır [95-98].

Çalışmamızda sentezlenen dört farklı ftalosiyanine bakıldığında ise, hekziltiyo sübstitüenti taşıyan 6 bileşiğinin; aynı yerde Cl veya H bulunduran diğer iki ftalosiyanin bileşiğine (720 nm) nazaran Q bandını belirgin ölçüde yakın IR'ye kaydırdığı gözlenmiştir (740 nm). Burada gözlenen kayma, sübstitüentin hacmine ve sülfür atomu içermesine bağlanabilir. Çünkü sülfür atomu genellikle λ_{max}'ı kırmızıya kaydırma eğilimindedir [99,100].

KAYNAKLAR

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

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

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

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

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

[6] **Gürsoy, S.,** 1999. Yeni sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi *Doktora Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[7] **Stuzhin, P.A., Khelevina, O.G.,** 1996. Azaporphyrins: Strukture of the reaction centre and reactions of complex formation, *Coordination Chem. Rev*., **147**, pp. 41-86.

[8] **Koray, A.R., Ahsen, V., Bekaroğlu, Ö.,** 1986. Preparation of A Novel Soluble Copper Phthalocyanine With Crown Ether Moieties., *J.Chem.Soc., Chem. Commun*., pp. 932-933.

[9] **Sirlin C., Bosio, L., Simon, J., Ahsen, V., Yılmazer, E., Bekaroğlu, Ö.,** 1987. Ion channel containing mesophases. Structural characteristics of condensed phases of crown ether substituted phthalocyanines, *Chem. Phys. Lett.*, **139**, pp.362-364.

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

[11] **Soppok, R.,** 1979. Ullmans Enzyclöpedia der technischen Chemie, Urban & Schwarzenberg, München, Bd. **18**, pp. 501.

[12] **Linstead, R.P.,** 1934. Phthalocyanines, *J.Chem.Soc*., pp. 1016-1031.

[13] **Diesbach, H., Von der Weid, E.,** 1927. Derivatives of cumidinic and pyromellitic acids, *Helv. Chim. Acta*., **10**, pp. 886.

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

[15] **Sevim, A.M.,** 2004. Yeni çözünür ftalosiyaninlerin sentezi ve agregasyon özelliklerinin incelenmesi *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[16] **Arslanoğlu, Y.**, 2004. Yeni tip çözünür titanyum ftalosiyaninlerin sentezi, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[31] **Koçak, M.B., Gül, A., Dinçer, H., Şener M.K.,** 2004. Periferal Dendritik Sübstitüentler İçeren Ftalosiyaninler, İstanbul Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu Projesi.

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

[33] **Joyner, R.D. and Kenney, M.E.,** 1962. Phthalocyaninosilicon Compounds. *Inorg. Chem.,* **1**, 236-238.

[34] **Krüger, C. and Kenney, M.E.,** 1962. Dialkoxyphthalocyaninosilicon Derivatives, *J. Org. Chem.,* **28**, 3379-3381.

[35] **Weeler, B.E., Nagasubramanian, G., Bard, A.J., Schechtman, L.A., Dinning, D.R. and Kenney, M.E.,** 1984. A silicon phthalocyanine and a silicon naphthalocyanine: synthesis, electrochemistry, and electrogenerated chemiluminescence, *J. Am. Chem. Soc.,* **106**, 7404-7410.

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

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

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

[39] **Ford, W.E., Rodgers, M.A.J., Schechtman, L.A., Sounik, J.R., Rihter, B.D. and Kenny, M.E.,** 1992. Synthesis and photochemical properties of aluminum, gallium and tin naphthalocyanines, *Inorg. Chem.,* **31(16)**, 3371-3377.

[40] **Hanack, M., Metz, J. und Pawlowski, G.,** 1982. Lösliche trans-di-1-alkinyl- und polytrans-ethinyl(tetraalkylphthalocyaninato)metall-IVB-Derivate, *Chem. Ber.*, **115**, 2836.

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

[42] **Marcuccio, S.M., Greenberg, S., Lever, A.B.P., Leznoff, C.C. and Tomer, K.B.,** 1985. Binuclear phthalocyanines covalently linked through two- and four-atom bridges, *Can. J. Chem.,* **63**, 3057-3069.

[43] **Cammidge, A.N., Cook, M.J., Harrison, K.J., and McKeown, N.B.,** 1991. Synthesis and characterisation of some octa(alkoxymethyl)-phthalocyanines; a new series of discotic liquid crystals, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1**, 3053-3058.

[44] **Wynne, K.J.,** 1984. Crystal and molecular structure of chloro(phthalocyaninato)gallium(III), Ga(Pc)Cl, and chloro(phthalocyaninato)aluminum(III), Al(Pc)Cl. *Inorg. Chem.,* **23(26)**, 4658-4663.

[45] **Young, J.G. and Onyebuagu, W.,** 1990. Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines, *J. Org. Chem.,* **55(7)**, 2155-2159.

[46] **Korkmaz, N.**, 2002, Dimetilaminoetiltiyo grupları içeren asimetrik porfirazinler, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[47] **Kingston H.M., Skip, Haswell, S.J.,** 1997. *Microwave-Enhanced Chemistry*, American Chemical Society, Washinton, DC.

[48] **Davies, D.A., Schnik, C., Silver, J., Sosa-Sanchez, J.L. and Riby, P.G.,** 2001. A High Yield, Microwave Heated, Method For the Preparation of [(Phthalocyaninato)Bis(Chloro)Silicon(IV)], *J. Porph. Phthaloc.,* **5**, 376-380.

[49] **Nemykin V.N., Kobayashi, N., Mystsyk V.M. ve Volkov S.V.,** 2000. *Chem. Lett.,* 546.

[50] **Gaspard, S. et Maillard, P.H.,** 1987. Structure des phtalocyanines tetra tertio-butylees: mecanisme de la synthese, *Tetrahedron*, **43(6)**, 1083-1090.

[51] **Hurley, T.J., Robinson, M.A. and Trotz, S.I.,** 1967. Complexes derived from 1,3-diiminoisoindoline-containing ligands. II. Stepwise formation of nickel phthalocyanine, *Inorg. Chem.*, **6(2)**, 389-392.

[52] **Yang, C.H. and Chang, C.,** 1982. Complexes derived from phthalonitrile , the intermediates to nickel phthalocyanine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2539-2540.

[53] **Leznoff, C.C., Greenberg, S., Khouw, B. and Lever, A.B.P.,** 1987. The Syntheses of Mono and Disubstituted Phthalocyanines Using a Dithioamide, *Can. J. Chem.,* **65**, 1705-1713.

[54] **Rodríguez Morgade, S. and Hanack, M.,** 1997. Synthesis, Separation and Characterization of the Structural Isomers of Octa-tert-butylphthalocyanines and Dienophilic Phthalocyanine Derivatives, *Chem.: Eur. J.,* **3**, 1042-1051.

[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**, 1990-1998.

[56] **Leznoff, C.C., Hu, M. and Nolan, K.J.M.,** 1996. The Synthesis of Phthalocyanines at Room Temperature, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1245-1246.

[57] **Hanack, M., Renz, G., Strahle, J. and Sichmid, S.,** 1991. Synthesis and characterization of substituted (1,2-naphthalocyaninato)iron compounds and bisaxially coordinated isocyanide complexes, *J. Org. Chem.,* **56(11)**, 3501-3509.

[58] **Oliver, S.W. and Smith, T.P.,** 1987. Oligomeric cyclization of dinitriles in the synthesis of phthalocyanines and related compounds, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 1579-1582.

[59] **Hush, N.S. and Woolsey, I.S.,** 1971. The electronic absorption spectra of phthalocyanine monomers and dimers, *Mol. Phys.,* **21**, 465.

[60] **Darwent, J.R., Douglas, P., Harriman, A., Porter, G. and Richoux, M.C.,** 1982. Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen., *Coord. Chem. Rev.,* **44**, 83-126.

[61] **Henderson, B.W. and Dougherty, T.J.,** 1984. *Porphyrin Localisation and Treatment of Tumours,* Eds: Darian, D.R. and Gomer, C.J., Liss A.L. (Inc.), New York.

[62] **Kasha, M., Rawls, H.R. and El-Bayoumi, M.A.,** 1965. The exciton model in molecular spectroscopy, *Pure Appl. Chem.*, **11**, 371-392.

[63] **Gordon, P.F., Gregory, P.,** 1983. *Organic Chemistry in Color.*, Springe-Verlag, Berlini Chapter 5, 219-226.

[64] **Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D. and Weber, P.,** 1982. Annelides. 7. Discotic mesophases obtained from substituted

metallophthalocyanines. Toward liquid crystalline one-dimensional conductors, *J. Am. Chem. Soc.,* **104(19)**, 5245-5247.

[65] **Moussavi, M., De Cian, A., Fischer, J. and Weiss, R.,** 1988. Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine, *Inorg. Chem.,* **27(7)**, 1287-1291.

[66] **Zhou, Z., Jasse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z. and Bekaroğlu, Ö.,** 1996. Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, *Appl. Organomet. Chem.,* **10**, 557.

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

[68] **Dini, D., Hanack, M.,** 2004. ,Phthalocyanines as materials for advanced technologies:some examples *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **8** 915-933.

[69] **Barkigia, K.G., Fajer, j., Adler, A.D., Williams, G.J.B.,** 1980. *Inorg. Chem.,* 19, 2057.

[70] **Ferguson, J.A., Meyer, T.J., Whitten, D.G.,** 1972. , *Inorg. Chem.,* **11,** 2767.

[71] **Richoux, M.C., Neta, P., Harriman, A.J.,** 1986. *Chem. Soc. ,Faraday Trans.,* **2** , 82, 201.

[72] **Haye, S.E., Hambright, P.,** 1984. *Inorg. Chem.,* **23,** 4777

[73] **Tabata, M., Suenaga, K.,** 1991. *Bull. Chem. Soc. Jpn.,*. **64,** 469.

[74] **Ukei, K.,** 1976., *Acta Crystallogr.*. (a) Ukei, K., 1976.*J. Phys. Soc. Jpn*., **40**, 140.

[75] **Iyechika, Y., Yakushi, K., Ikemota, Kuroda, H.** 1982. , *Acta Crystallogr.*. B**38**, 766.

[76] **Przyborowski, F., Hamann, C.,** 1982. *Res. Technol.* **17**, 1041.

[77] **Bluhm, T.L., Wagner, H.J., Loutfy, R.O.,** 1983. , *J.Mater. Sci. Left*. **2**, 85.,

[78] **Burnham, P.M.,Cook, M.J., Gerrard, L.A., Heeney, M.J., Hughes, D.L.,** 2003., *Chem. Commun*. 2064.

[79] **Hodgson, S.,** 2001. *Wilkie J. Int. Ceram*. **1** 49-53.

[80] **Ray, A.K., Nabok, A.V., Hassan, A.K., Omar, O:, Taylor, R., Cook, M.J.,** 1998 *Philos. Mag.* B. **78** 53-64

[81] **He., J.J., Benko, G., Korodi, F., Polivka, T., Lomoth, R., Akermark, B., Sun, L.C., Hagfeldt, A., Grennberg H.,** 2001. *J. Am. Chem. Soc.*,**124** 4922-32

[82] **Ray, A.K., Tracey, S.M., Hassan, A.K.,** 1999. IEE *Proc. Sci.Meas. Technol,*. **146** 205-9.

[83] **Stillman M.J., Nyokong, T.,** 1989. Phthalocyanines: Properties and Applications, e.d. C.C. Leznoff and A. B. P. Lever, VCH, New York.

[84] **Cook M.J., Dunn, A.J., Howe, S.D., Thomson A.J.,, Harrison, K.J.,** 1988. *J.Chem. Soc., Perkin Trans. I.* 2453

[85] **Duggan, P.J., Gordon, P.F.,** 1985. Eur. Pat.Appl., EP 155780 (*Chem. Abstr*., 1986, **105**, 70242), Oguchi, T.,Aihara, Eur. Pat. Appl., 1992, EP 519423 (*Chem. Abstr*., 1992, **117**, 61660).

[86] **Auger, A., Blau, W.J., Burnham, P.M., Chambrier, I., Cook, M.J.,Isare, B., Nekelson, F., O'Flaherty, S.M.,** 2003. *J. Mater. Chem.* **13**, 1042.

[87] **Ukei, K.,** 1973. *Acta. Crystallogr.,* **B29**, 2290.

[88] **Papageorgiou, N., Ferro, Y., Salomon, E., Allouche, A., Layet, J.M., Giovanelli, L., Lay, G.Le.,** 2003. Geometry and electronic structure of lead phthalocyanine: Quantum calculations via density-functional theory and photoemission measurements. *Physical Review B,* **68**, 235105.

[89] **Papageorgiou, N., Ferro, Y., Layet, J.M., Giovanelli, L., Mayne, A.J., Dujardin, G., Oughaddou, H., Lay, G.Le,** 2003. Self-assembled molecular chains formed by selective adsorption of lead- phthalocyanine on InSb(100)-(4X2)/*c*(8X2), *Applied Physical Letters,* Volume 82, Number 15.

[90] **Kadish, K.M., Smith, K.M., Guilard, R.,** 2003. Phtalocyanine complexes with an out of plane coordinated central atom, *The Porphyrin Handbook*, Volume **20** 42-63.

[91] **Wohrle, D., Eskes, M., Shigera, K., Yamada, A.,** 1993. A simple synthesis of 4,5-disubstituted-1,2-dicyanobenzene and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phtalocyanines, *Synthesis,* 194-196.

[92] **Dinçer, H.A, Gül, A., Koçak, M.B.,** 2004. A novel route to 4-chloro-5-alkyl-phthalonitrile and phthalocyanines derived from it, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines,* **8**, 1204-1208

[93] **Dinçer, H.A.,** (Henüz Yayınlanmadı). Alkil Ftalodinitril Türevlerinin Sentezi ve Ftalosiyaninlerinin Hazırlanması *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[94] **Roze, M.P., Berzin'sh, E.L., Neiland, O.Y.,D.,** 1992. Synthesis of 3,4-dicyanophenylmalonicesters and Their Use in The Production of Soluble Phtalocyanines, *Zhurnal Organicheskoi Khimiii*, **28**, 827-830.

[95] **Ahsen, V. Yılmazer, E. Bekaroğlu, Ö.** 1988. Synthesis and Properties of (18-Crown-6)-bridged Phthalocyanines Network Polymers, *Makromol. Chem., 189, 2533.*

[96] **Gürek, A.G., Bekaroğlu, Ö.,** 1994. Octakis(alkylthio)-substituted Phthalocyanines and their Interactions with Silver(I) and Palladium(II) Ions, *J.Chem Soc. Dalton Trans*., 1419.

[97] **Gümüş, G. Gül, A. Bekaroğlu, Ö.,** 1994. Synthesis and Characterization of a New Metal-free Phthalocyanine with Aminoethylsulfanyl substituents, *J.Chem Res*., (S) 430.

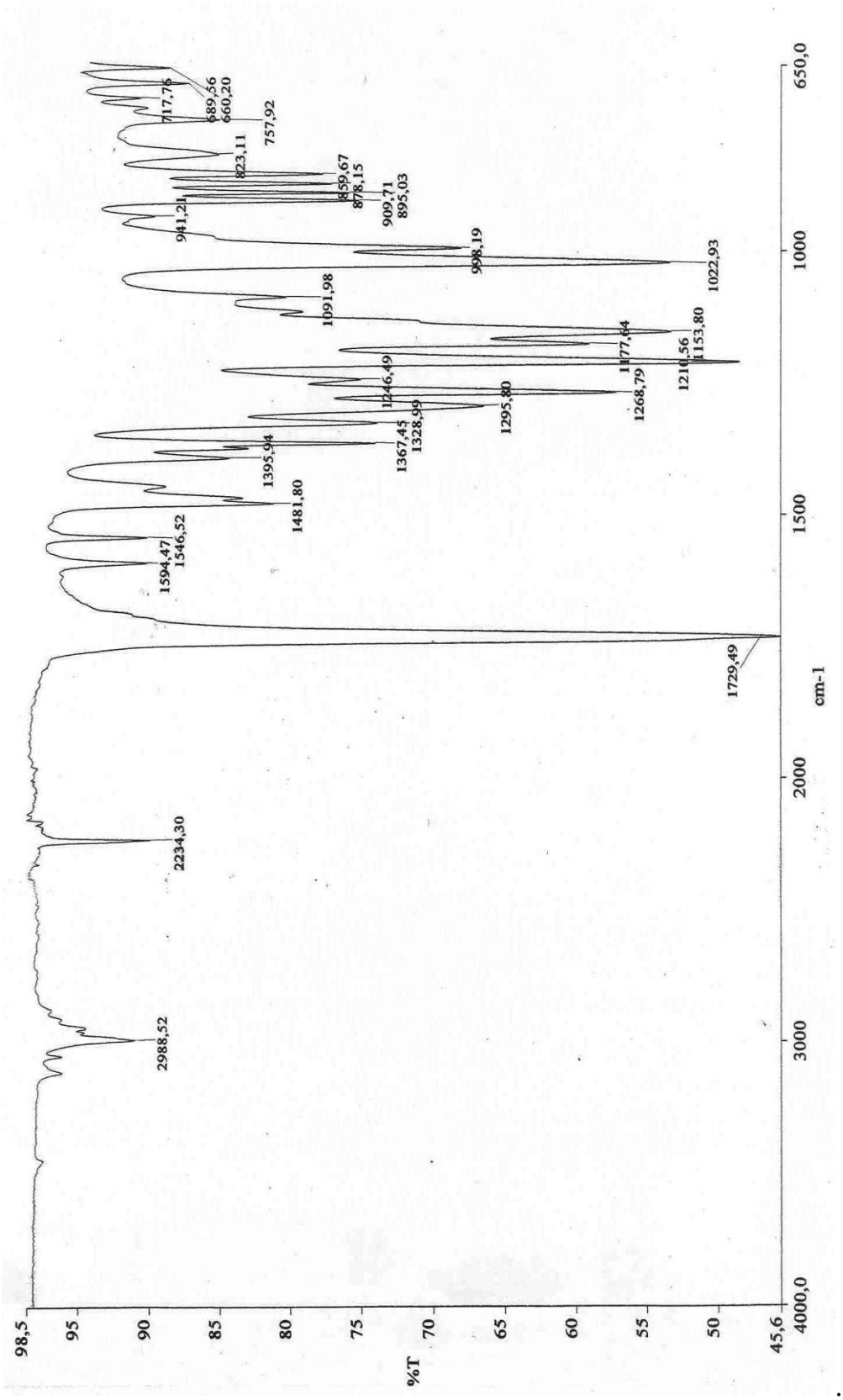
[98] **Bayır, Z.A.,** 2004. Synthesis and Characterization of novel soluble octa-cationic phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, **65**(2005), 235-242.

[99] **Ahsen, V., Yılmazer E., Gül, A. Bekaroğlu, Ö.,** 1988. Synthesis and Characterization of Germanium Phthalocyanines Containing Crown Ether Moieties, *J.Chem. Research* (S), 234.

[100] **Koçak, M.B., Gürek, A.G., Gül A., Bekaroğlu Ö.,** 1994. Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Four 14-Membered Tetraaza Macrocycles, *Chem.Ber.,* **127**, 355.

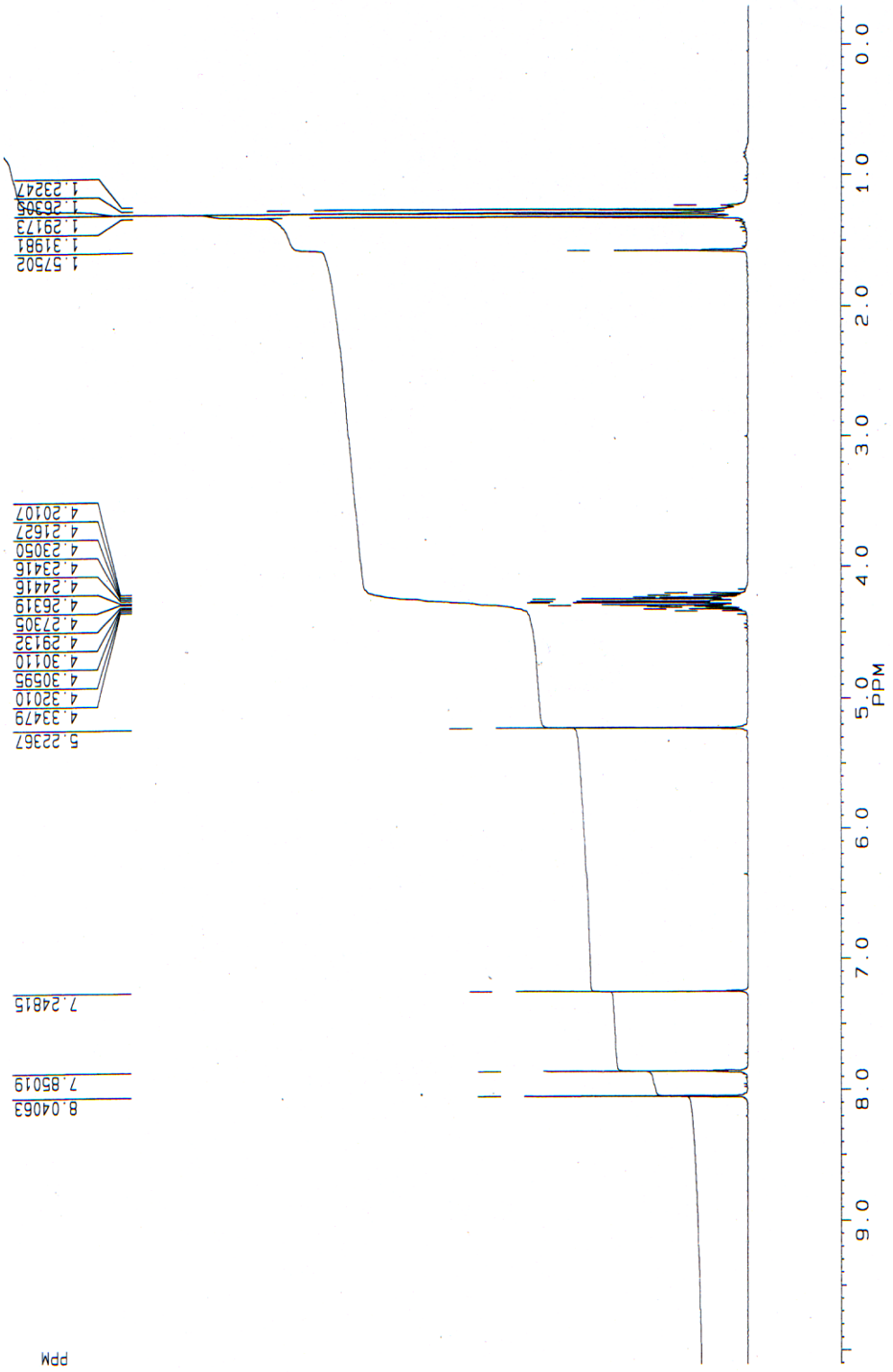
EKLER

A.1



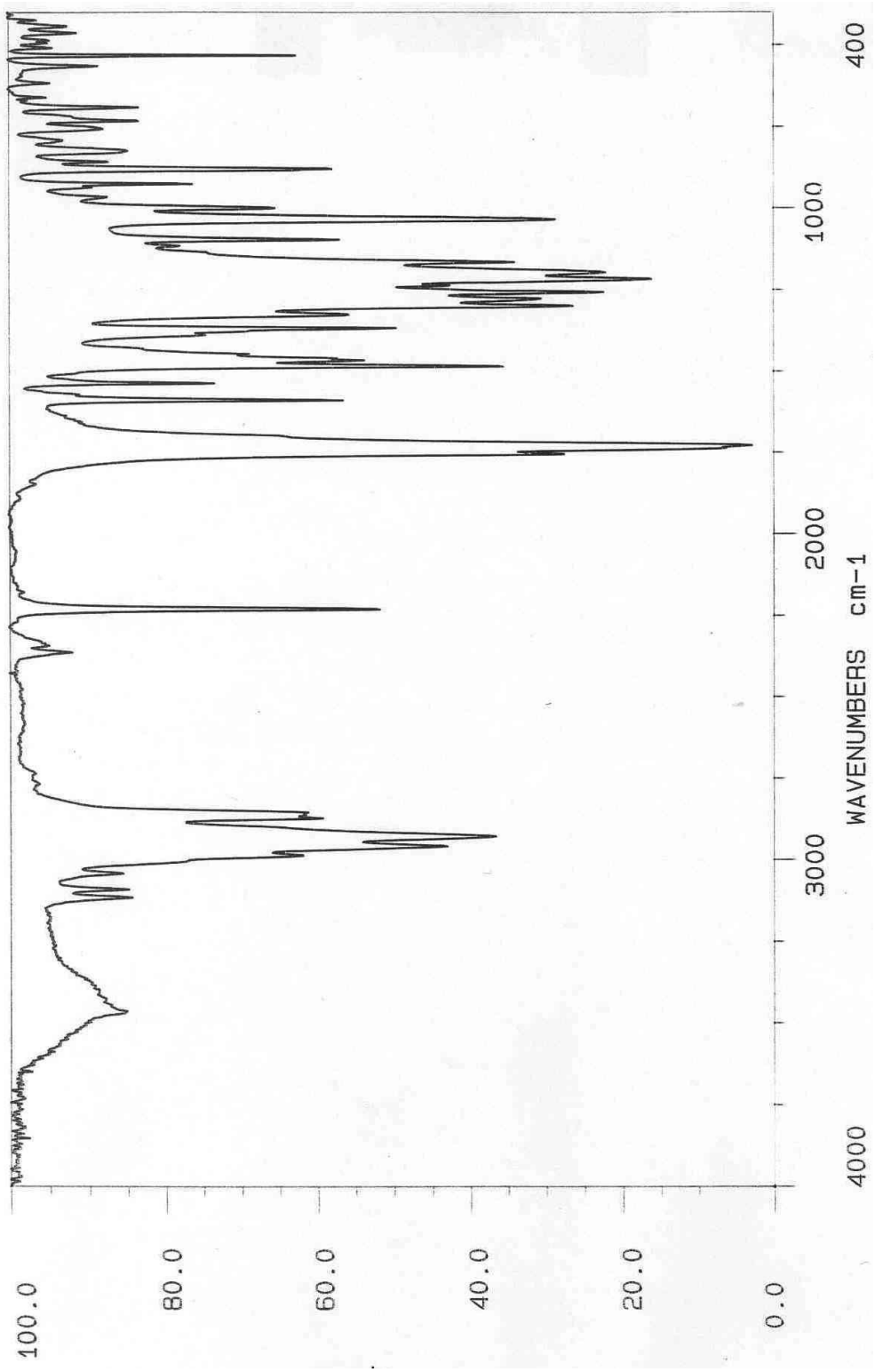
Şekil A.1 (1) bileşiğine ait IR spektrumu

A.2



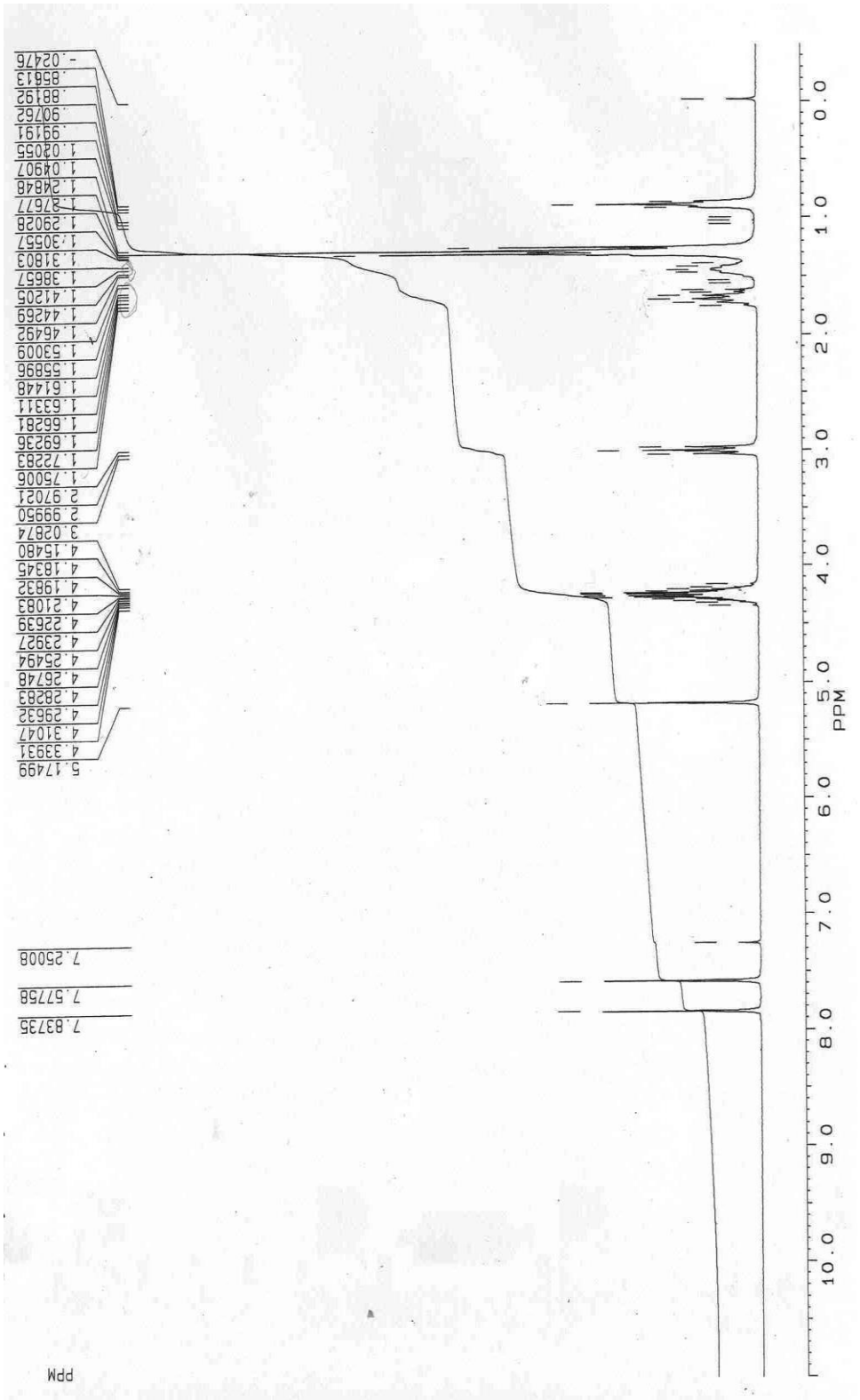
Şekil A.2 (1) bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu

A.3



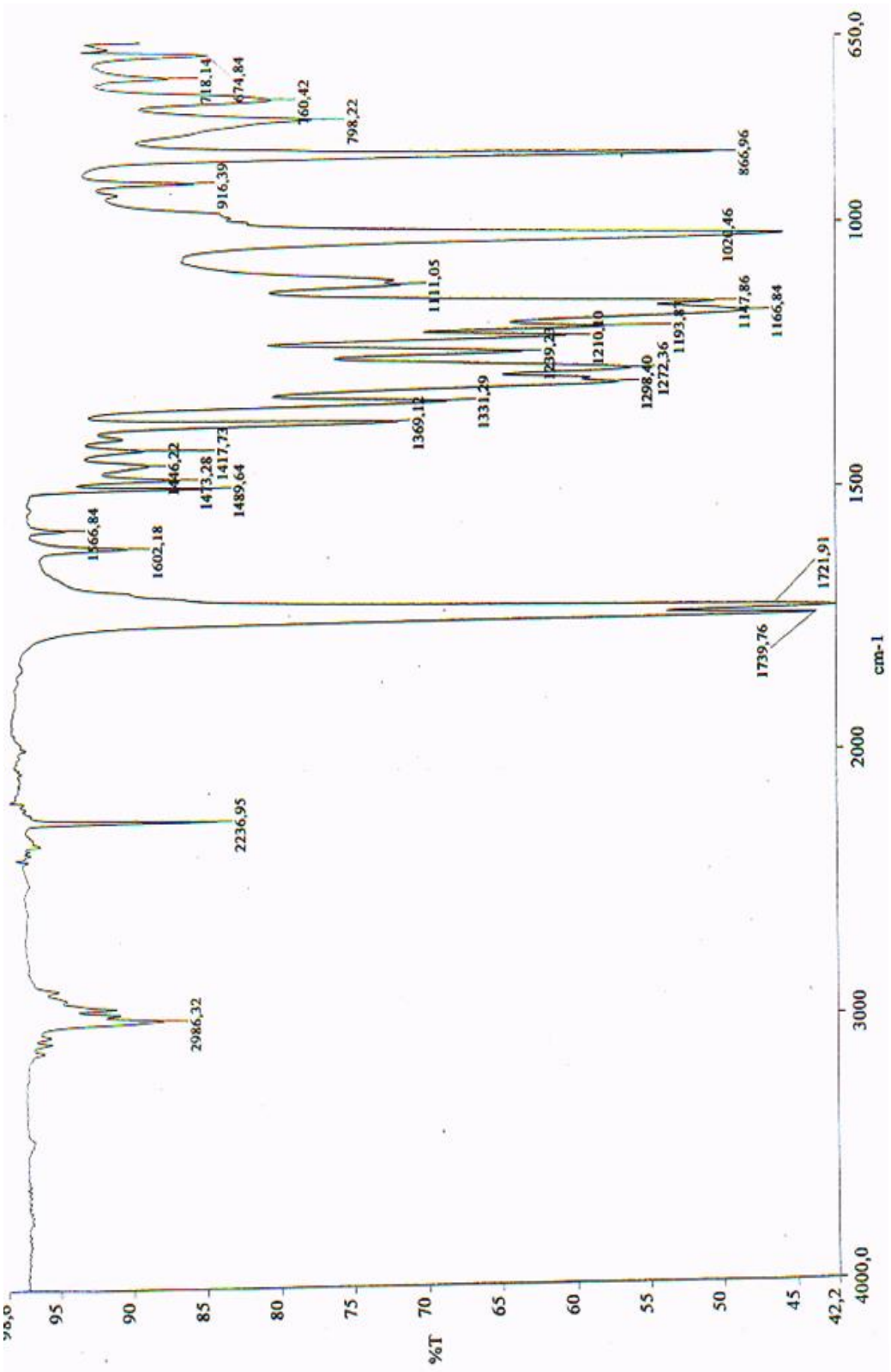
Şekil A.3 (2) bileşiğine ait IR spektrumu

A.4



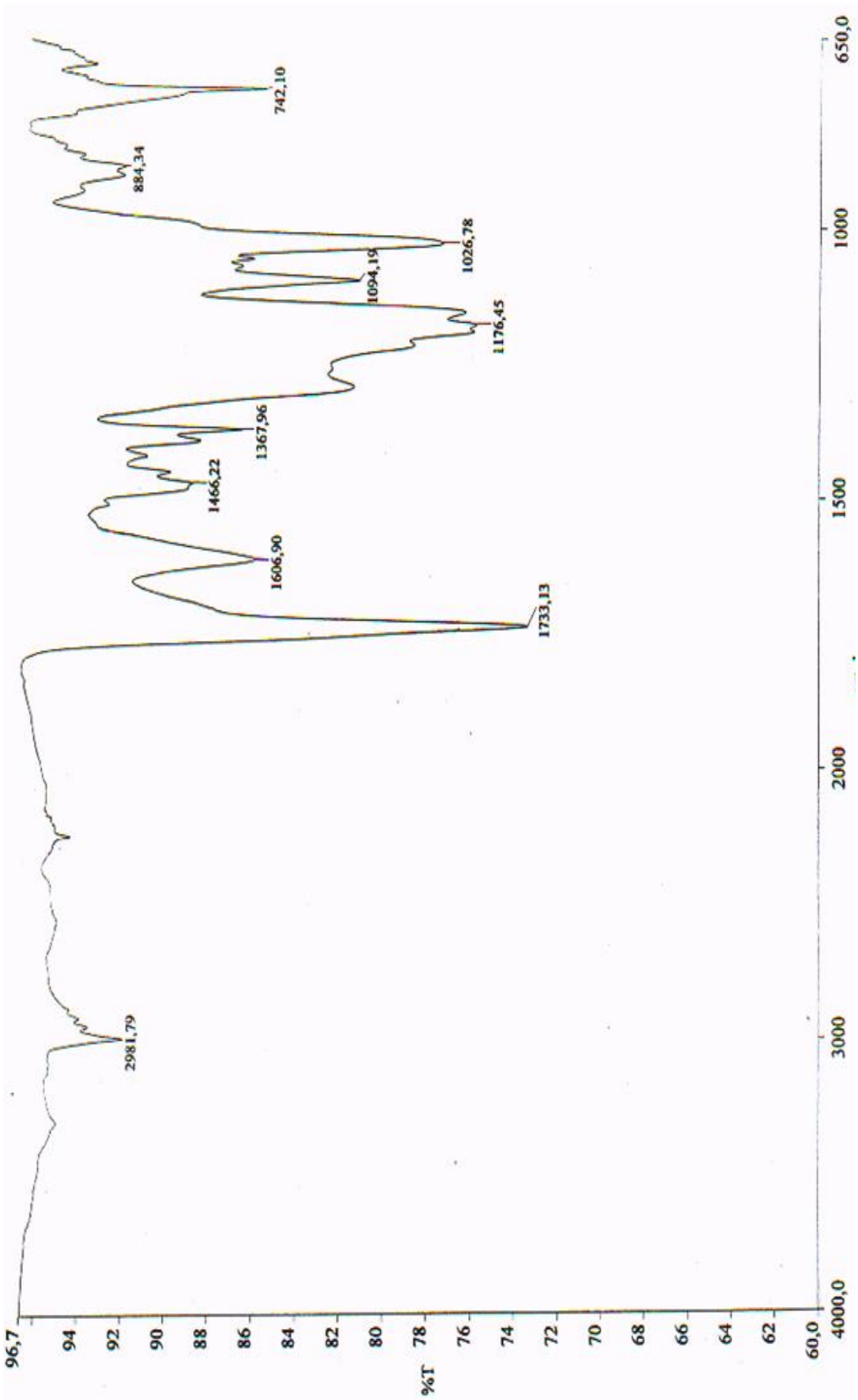
Şekil A.4 (2) bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu

A.5



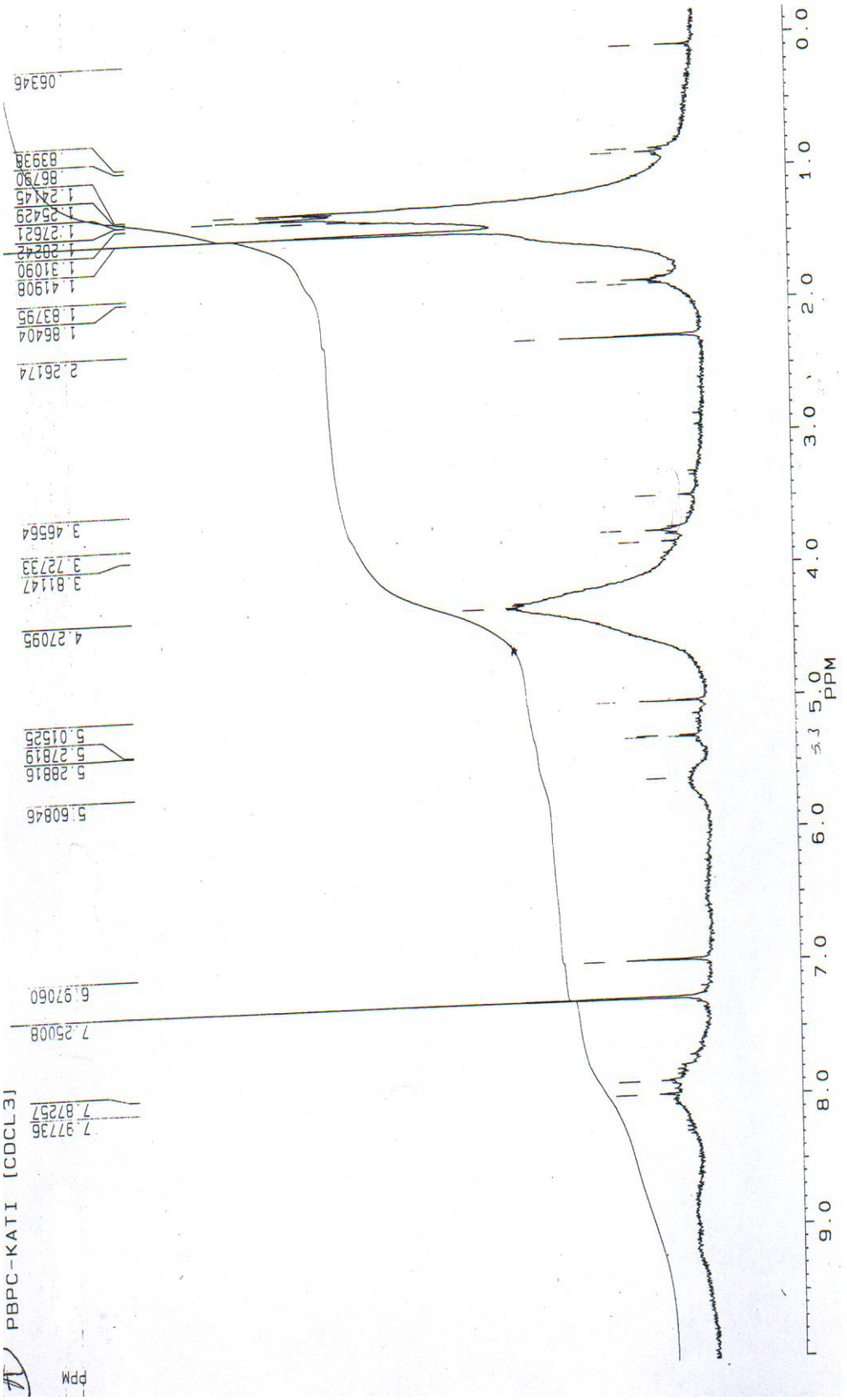
Şekil A.5 (3) bileşiğine ait IR spektrumu

A.6



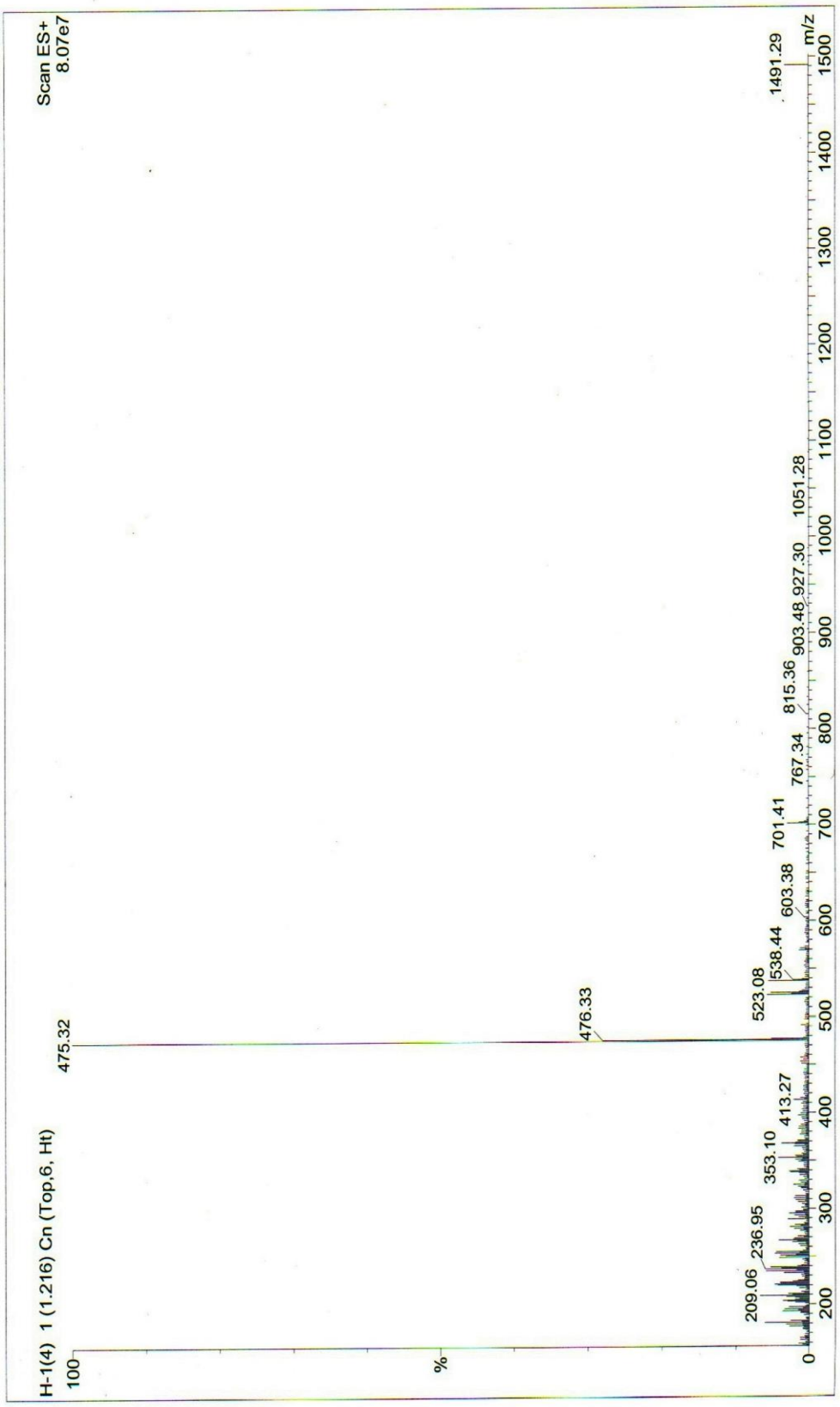
Şekil A.6 (4) bileşiğine ait IR spektrumu

A.7



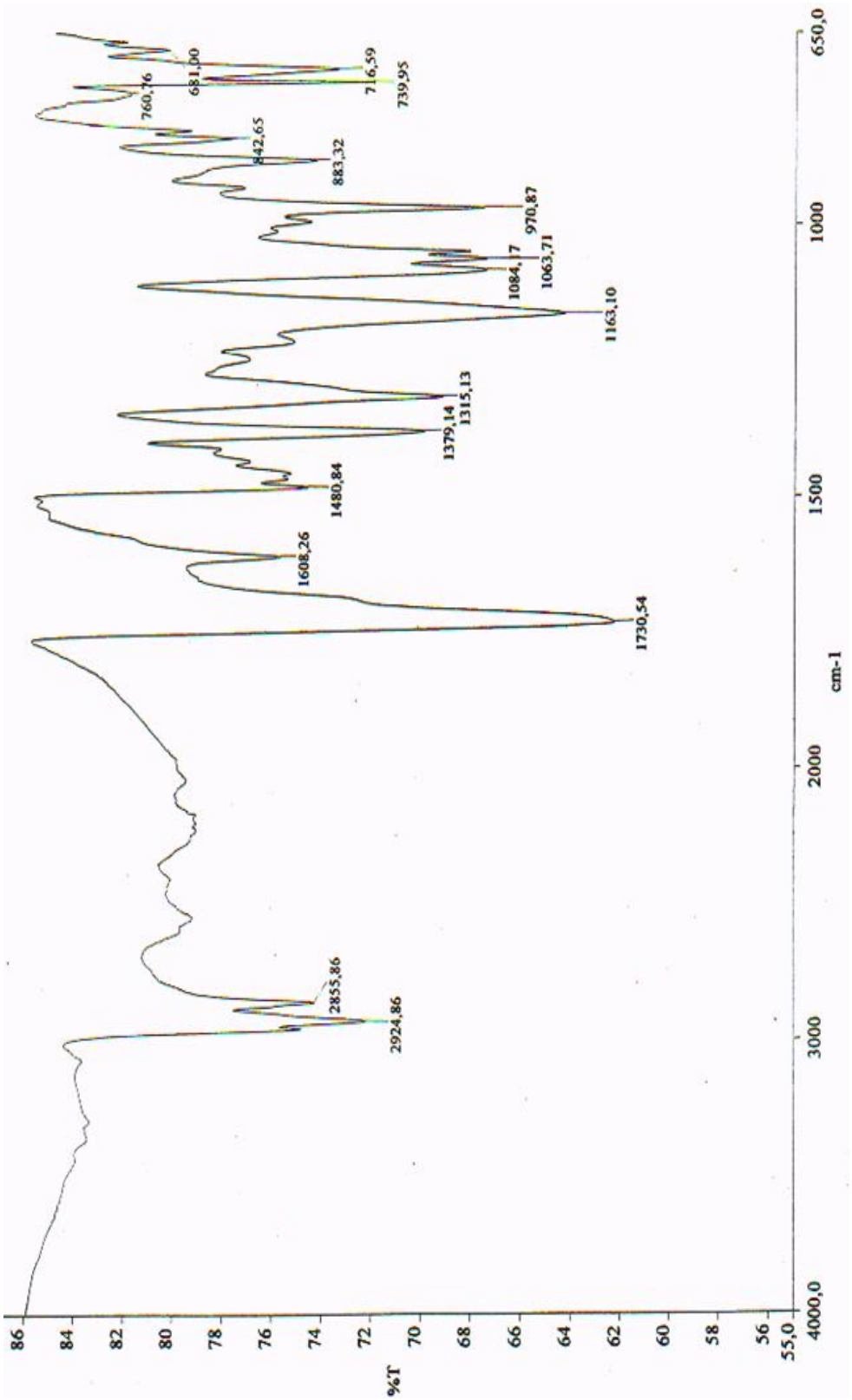
Şekil A.7 (4) bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu

A.8



Şekil A.8 (4) bileşiğine ait MASS spektrumu

A.9



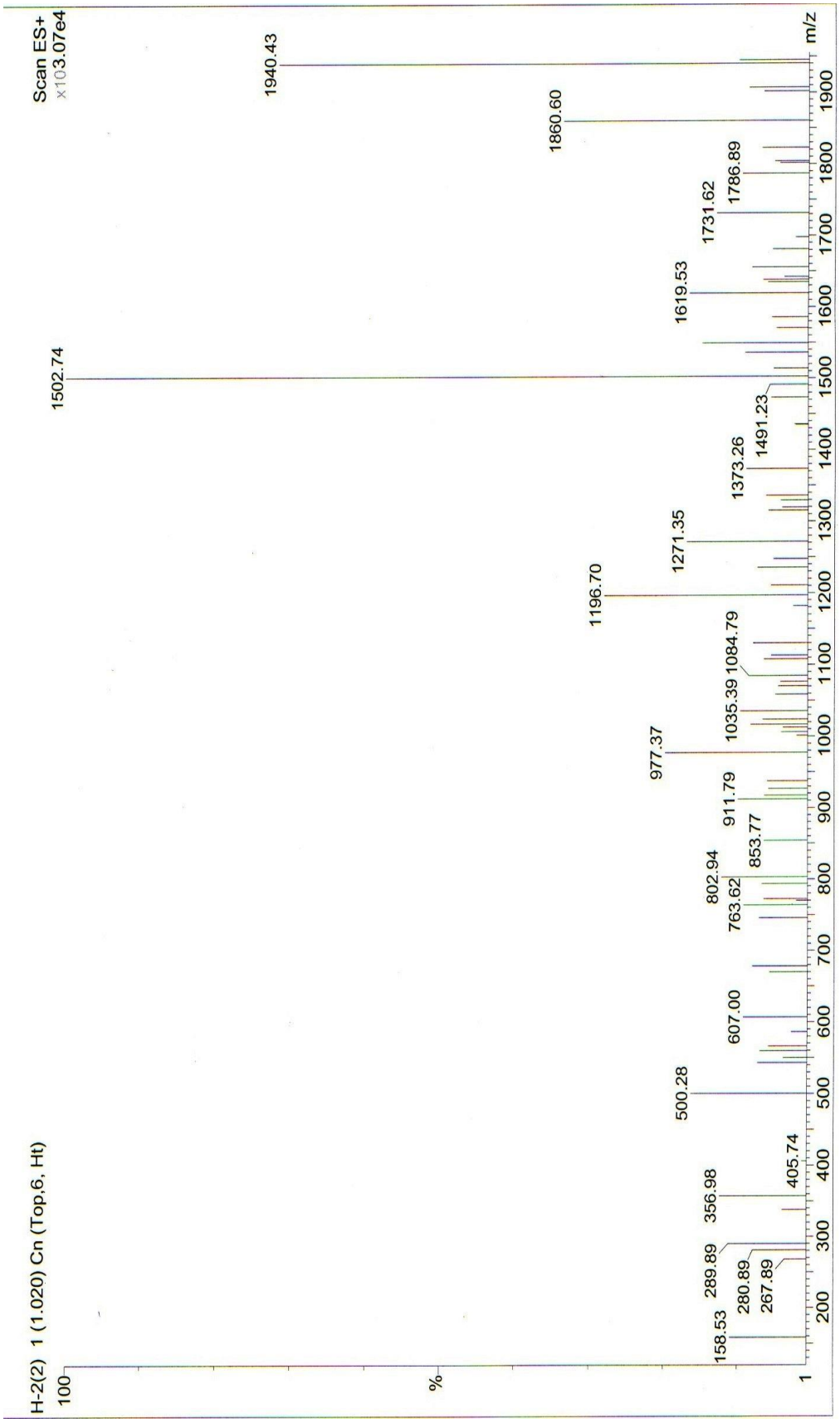
Şekil A.9 (5) bileşiğine ait IR spektrumu

A.10



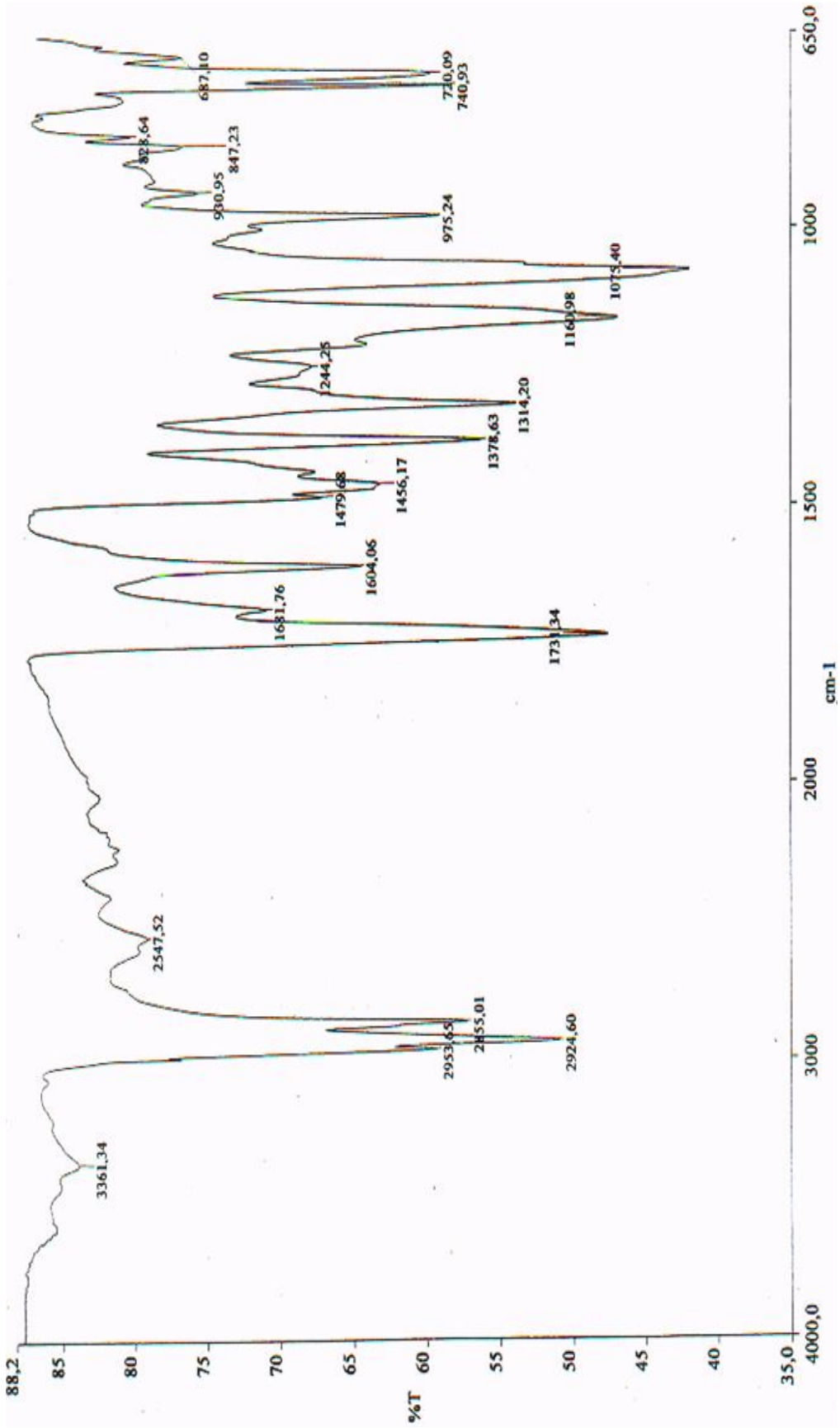
Şekil A.10 (5) bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu

A.11



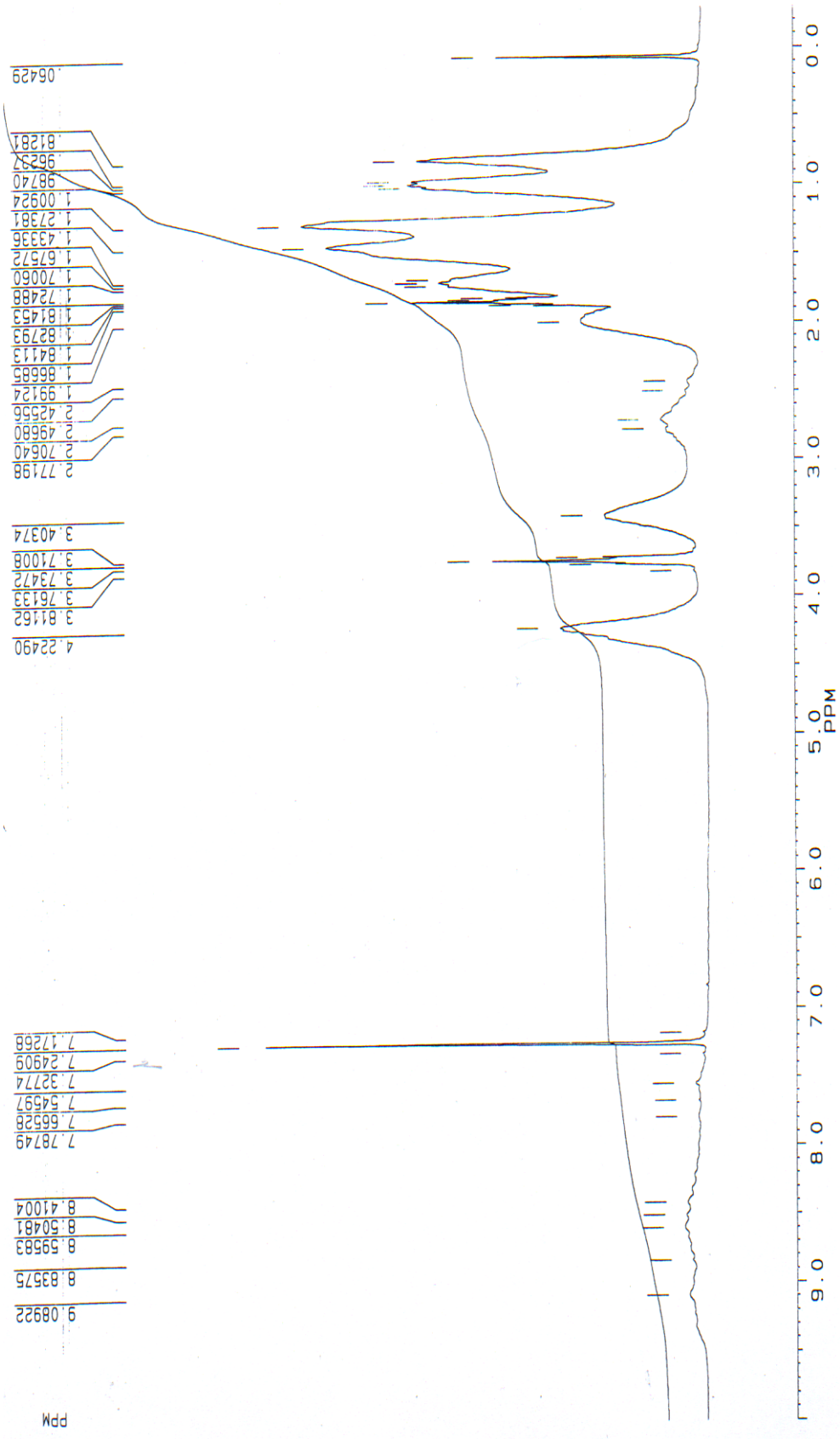
Şekil A.11 (5) bileşiğine ait MASS spektrumu

A.12



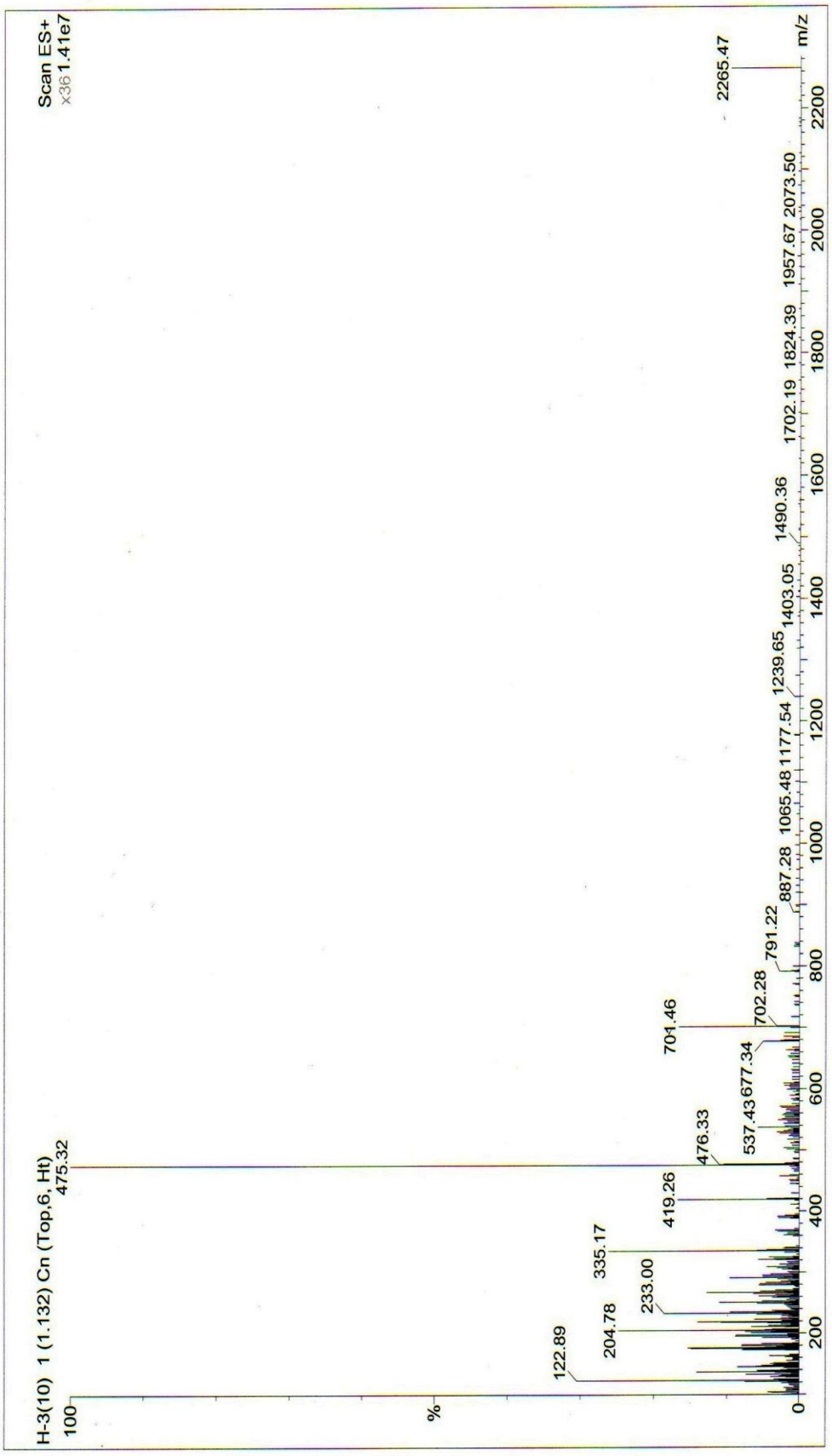
Şekil A.12 (6) bileşiğine ait IR spektrumu

A.13



Şekil A.13 (6) bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu

A.14



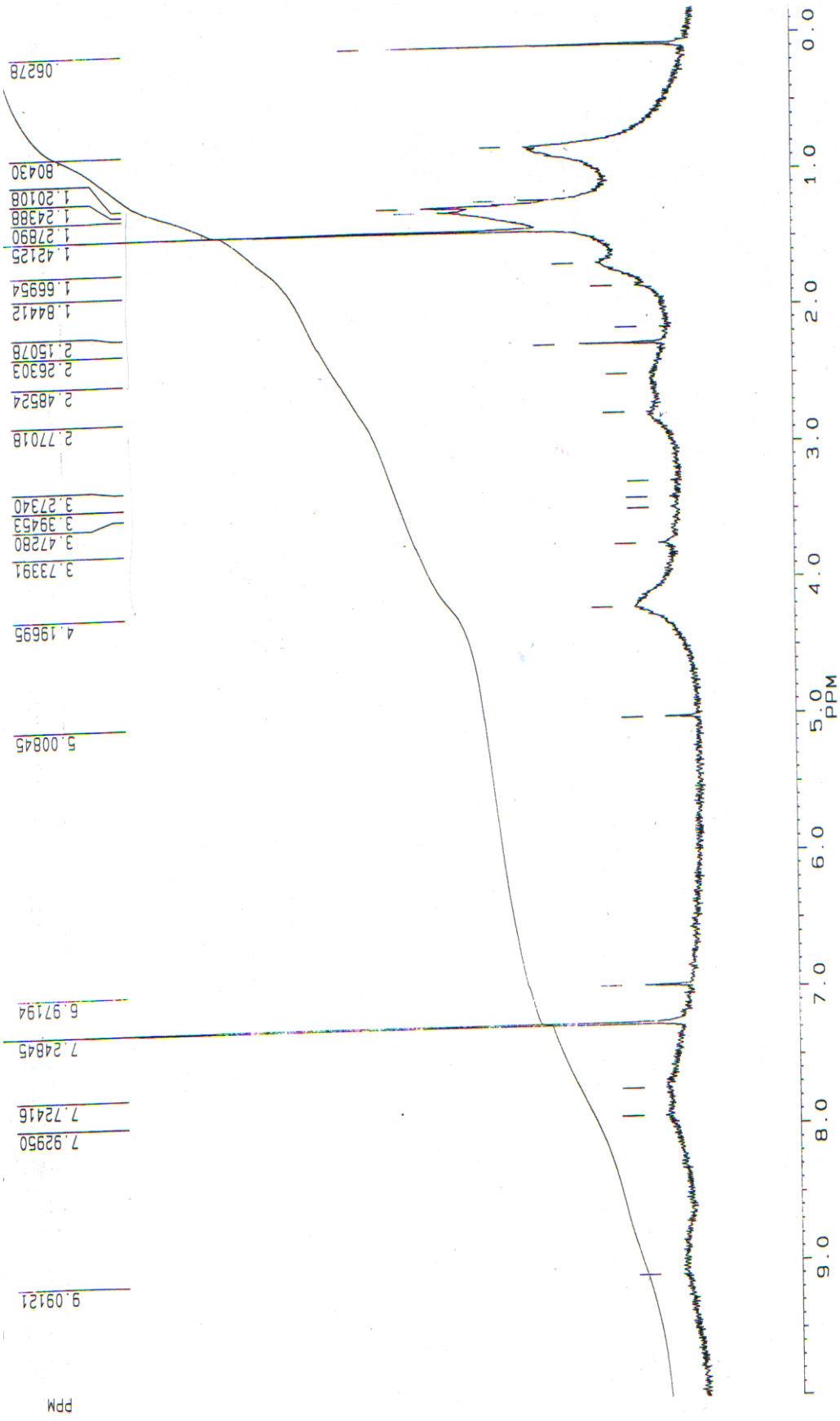
Şekil A.14 (6) bileşiğine ait MASS spektrumu

A.15



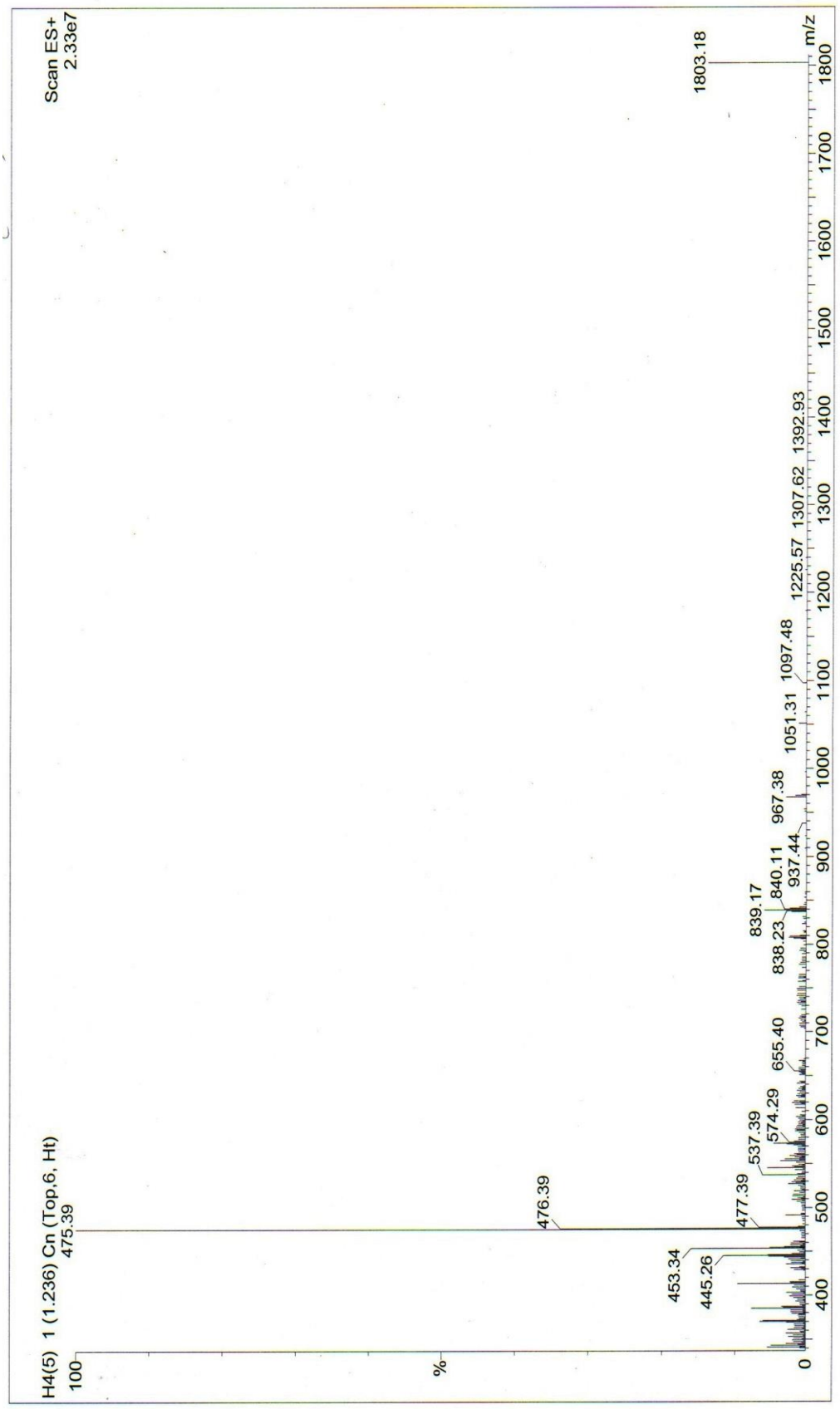
Şekil A.15 (7) bileşiğine ait IR spektrumu

A.16



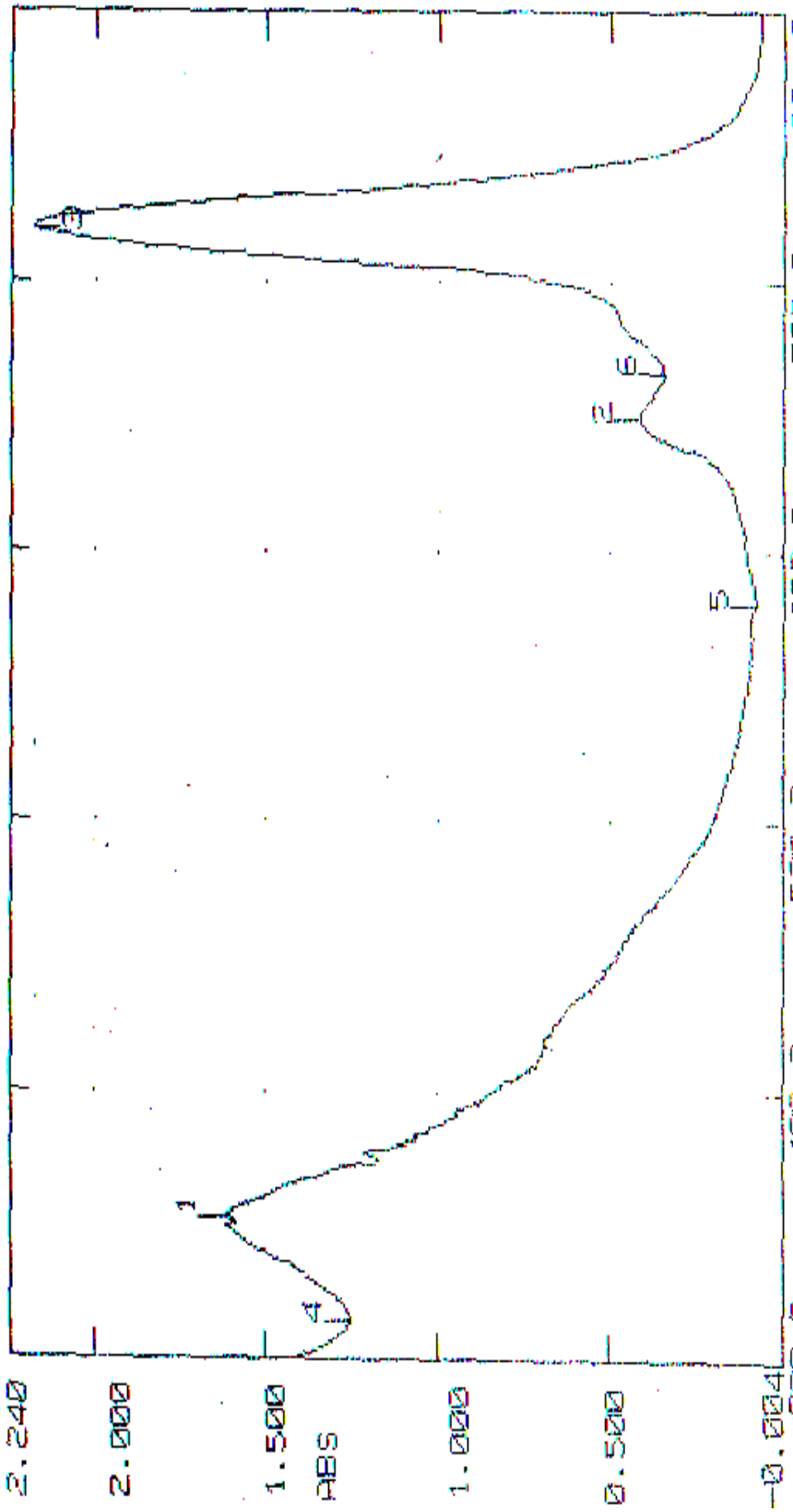
Şekil A.16 (7) bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu

A.17



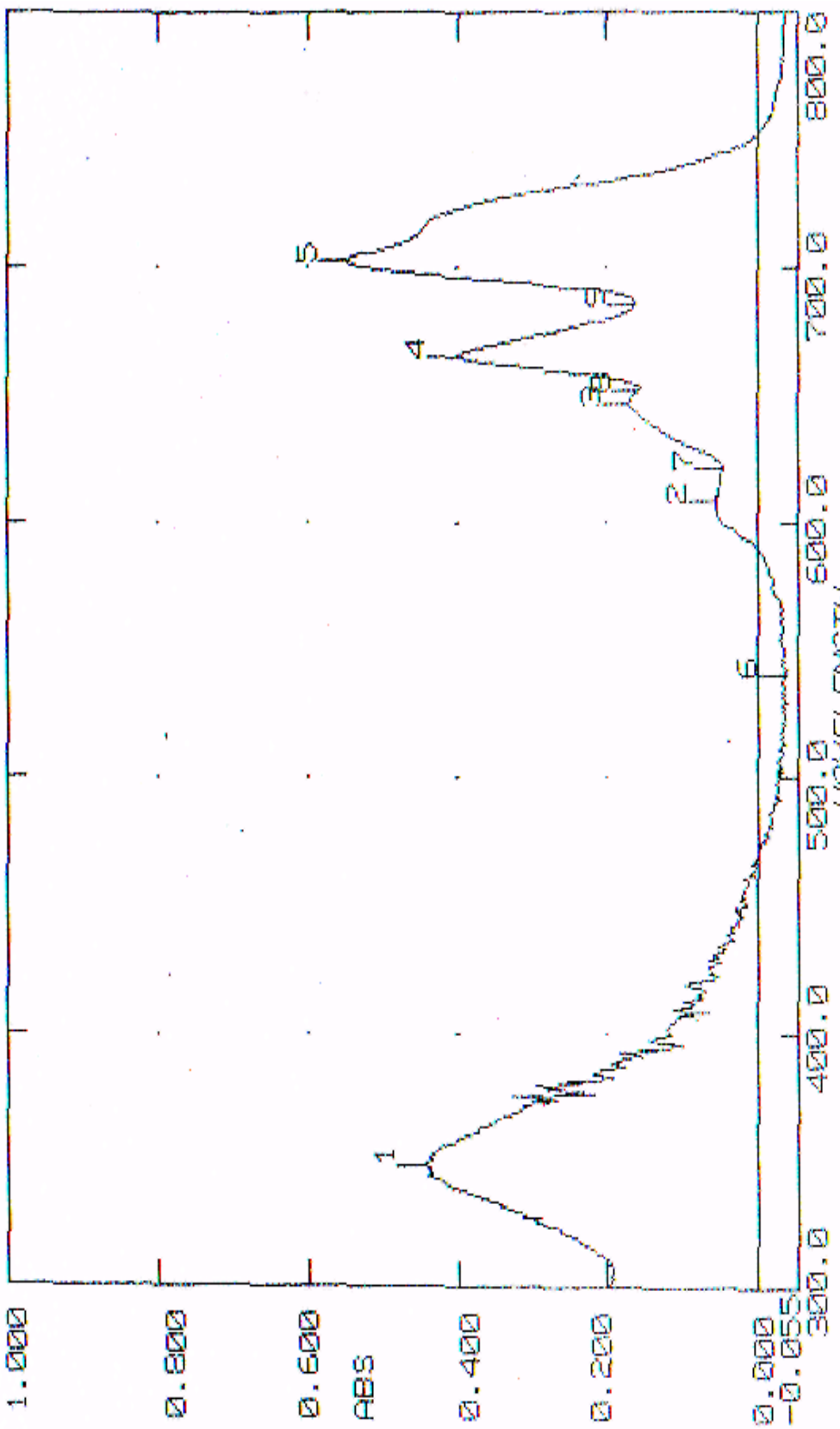
Şekil A.17 (7) bileşiğine ait MASS spektrumu

A.18



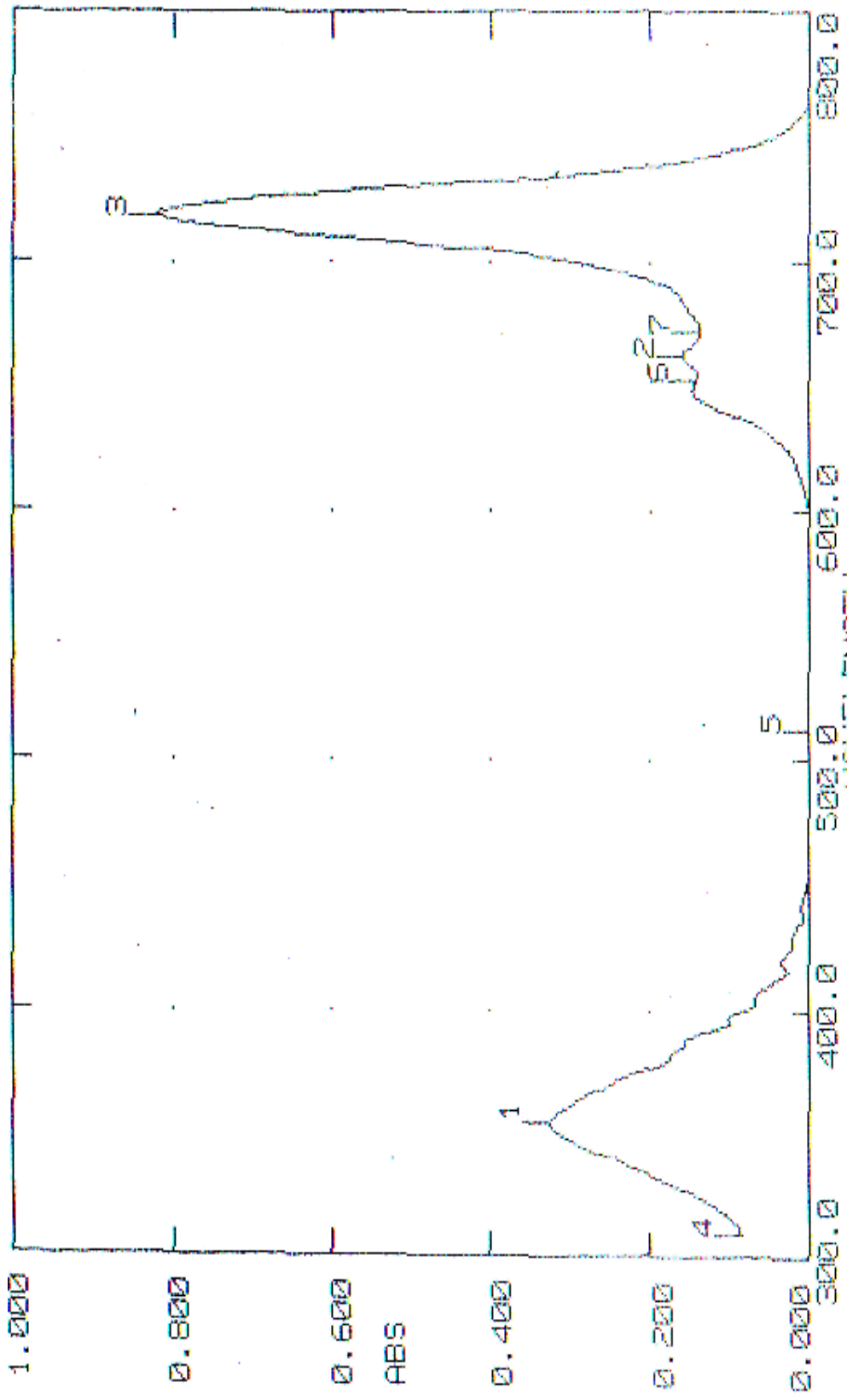
Şekil A.6.28 (4) bileşiğinin, $CHCl_3$'te çekilmiş UV-Vis spektrumu (metalli)

A.19



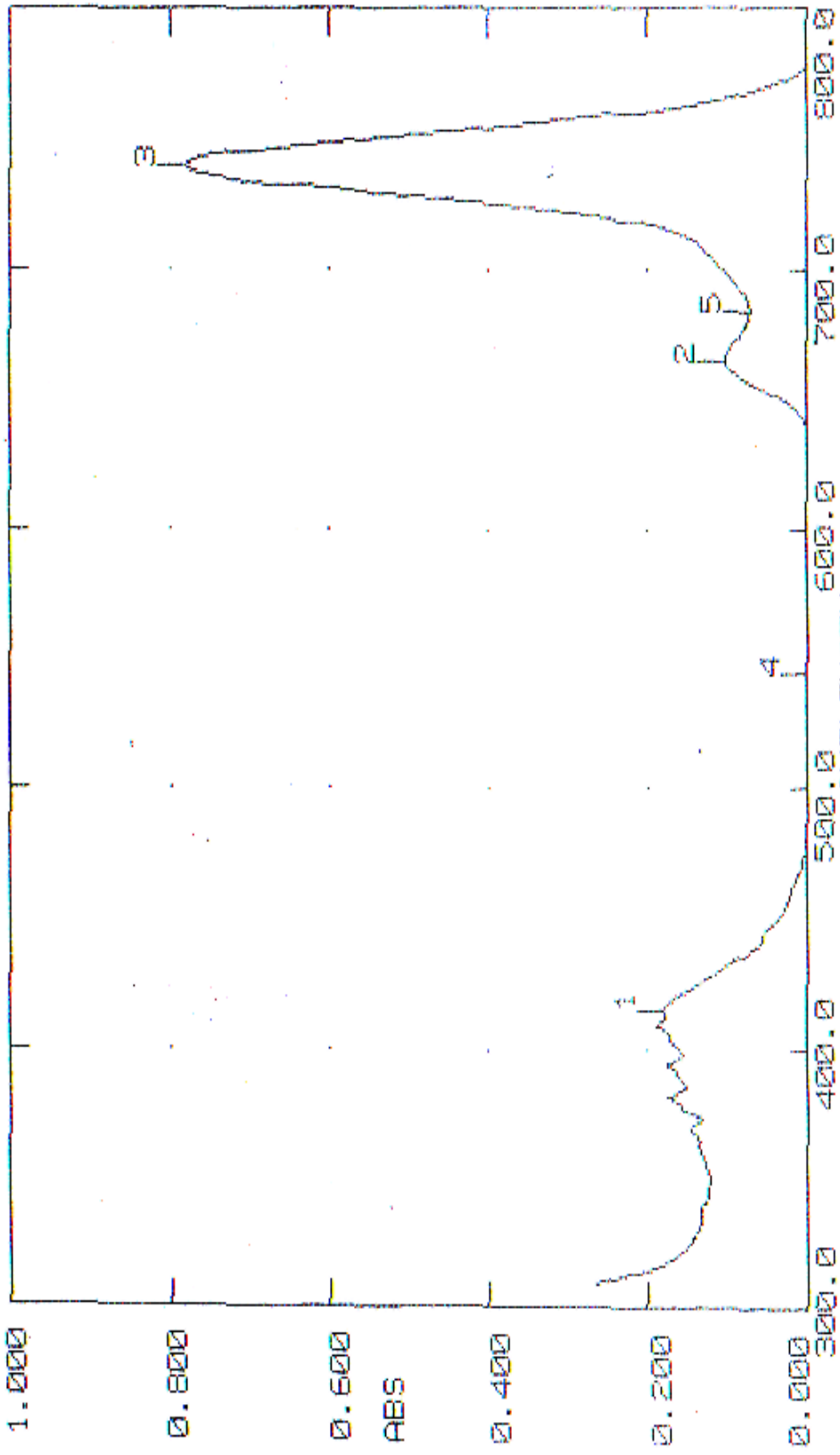
Şekil A.19 (4) bileşiğinin, $CHCl_3$'te çekilmiş UV-Vis spektrumu (metalsiz)

A.20



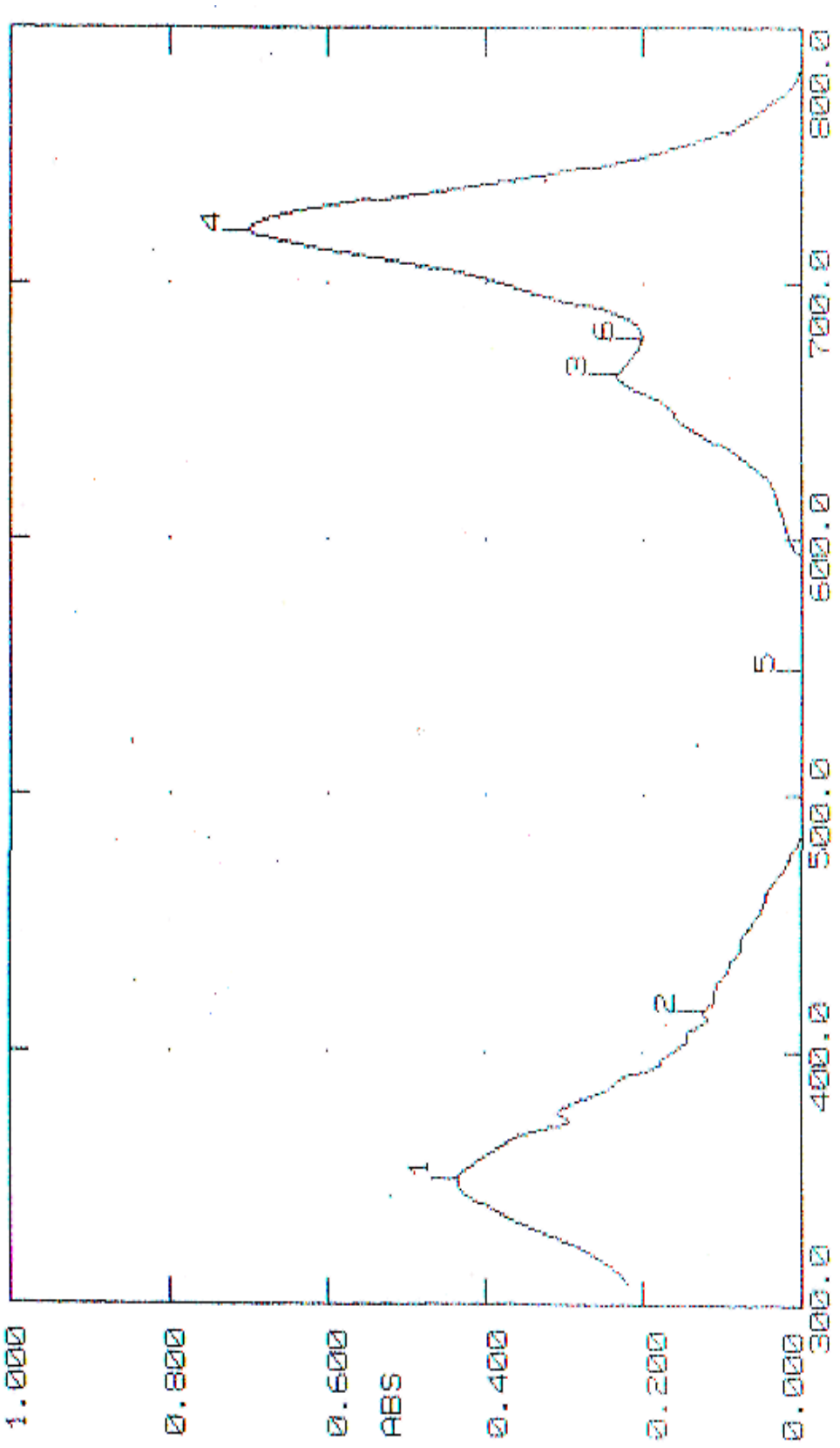
Şekil A.20 (5) bileşiğinin, $CHCl_3$'te çekilmiş UV-Vis spektrumu

A.21



Şekil A.21 (6) bileşiğinin, $CHCl_3$'te çekilmiş UV-Vis spektrumu

A.22



Şekil A.22 (7) bileşiğinin, $CHCl_3$'te çekilmiş UV-Vis spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Sakarya'da tamamladı. 1999 yılında Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girip 2003 yılında kimyager olarak mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü'ne girip Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen aynı bölümde yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.