İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİFENİL SÜBSTİTÜENTLER İÇEREN FTALOSİYANİNLER

DOKTORA TEZİ

Y. Kimyager Ayfer KALKAN

Anabilim Dalı : KİMYA

Programı : KİMYAGERLİK

HAZİRAN 2007

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİFENİL SÜBSTİTÜENTLER İÇEREN FTALOSİYANİNLER

DOKTORA TEZİ
Y. Kimyager Ayfer KALKAN
(509022107)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26 Mart 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 4 Haziran 2007

Tez Danışmanı :	**Prof.Dr. Zehra Altuntaş BAYIR**
Diğer Jüri Üyeleri	**Prof.Dr. Ahmet GÜL (İ.T.Ü.)**
	Prof.Dr. Esin HAMURYUDAN (İ.T.Ü.)
	Prof.Dr. Ulvi AVCIATA (Y.T.Ü.)
	Prof.Dr. Hikmet SAVCI (M.Ü.)

HAZİRAN 2007

ÖNSÖZ

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

Gerek tez çalışmalarımda gerekse öğrencilik ve akademik hayatımda bana yardımcı olan ve her türlü imkanı sağlayan değerli hocam Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e,

Çalışmalarım sırasında bana her konuda destek ve yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Makbule Burkut Koçak, Prof. Dr. Ali İhsan OKUR, Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN, Prof. Dr. Ali CİHAN, Yrd. Doç. Dr. Özgül SAĞLAM, Yrd. Doç. Dr. Şebnem SESALAN, Yrd. Doç. Dr. Hatice Akın DİNÇER, Araş. Gör. Rabia Zeynep Uslu KOBAK, Araş. Gör. İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Yasin ARSLANOĞLU, Araş. Gör. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. H. Yasemin YENİLMEZ AKKURT, Araş. Gör. Hande R. P. KARAOĞLU, Araş. Gör. Mert A. SEVİM, Araş. Gör. Şennur ÖKSÜZ, Uzman Barbaros AKKURT ve Ayşe AYTEKİN'e

Tez çalışmalarım sırasında yardımını benden esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ulvi AVCIATA'ya

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteği ile hep yanımda olan canım annem Selvi KALKAN, babam Veysel KALKAN ve kardeşlerim Hakan KALKAN, Tülay KALKAN ve Birol KALKAN'a
Sonsuz teşekkürler…

Mart 2007 **Ayfer Kalkan**

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **vi**
TABLO LİSTESİ **vii**
ŞEKİL LİSTESİ **viii**
ÖZET **xii**
SUMMARY **xvii**

1. GİRİŞ **1**

2. GENEL BİLGİLER **3**
2.1 Ftalosiyaninler 3
2.2 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları 7
2.2.1 Boya 7
2.2.2 Sensör Yapımı 8
2.2.2.1 Direcçli Gaz Sensörler 9
2.2.2.2 Optik Gaz Sensörler 9
2.2.2.3 Elektrokimyasal Sensörler 10
2.2.2.4 Kütle Sensörler 10
2.2.3 İnce Filmler 11
2.2.3.1 Langmuir-Blodgett Filmleri 12
2.2.4 Elektrokromik Görüntüleme 13
2.2.5 Sıvı Kristaller 14
2.2.6 Fotodinamik Terapi 18
2.2.7 Katalizörler 21
2.2.8 Optik Veri Depolama 22
2.2.9 Elektrofotografi 22
2.2.10 Fotovoltaik Alet Yapımı 23
2.2.11 Moleküler Yarı İletken 23
2.2.12 Ftalosiyaninlerin Optik Uygulamaları 23
2.3 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri 25
2.3.1 Ftalosiyaninlerde Seçimli Sentez Yaklaşımları 28
2.3.2 Tek Bir yapısal İzomerin Oluşumu 28
2.3.3 Asimetrik Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Seçimli Sentezleri 31
2.3.3.1 İstatistiksel Kondenzasyon 31
2.3.3.2 Subftalosiyanin Yaklaşımı 34
2.3.3.4 Polimerik Destek Yöntemi 36
2.3.4 A_2B_2 Türü ftalosiyaninlerin Sentezi 37
2.3.4.1 Çapraz-Sübstitüe Ftalosiyaninler (ABAB) 38
2.3.4.2 Komşu Ftalosiyaninler (AABB) 38
2.3.5 Düşük Simetrili Ftalosiyanin Analoglarının Seçimli Sentezinde Yeni Eğilimler 39
2.4 Alkinil Sübstitüe Ftalosiyaninler 41
2.4.1 Paladyum-Katalizörlüğünde Alkinil Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi 41

2.4.1.1 Kullanım Alanı ve Sınırlamalar 44
2.4.1.2 Kenetlenme Reaksiyonunda Hız 44
2.4.1.3 Regiokimya ve Stereokimya 45
2.4.1.4 Asetilen ile Gerçekleşen Çapraz Kenetlenme Reaksiyonlarının Sentetik Uygulamaları 46
2.4.2 Haloftalonitrillerden Oktaalkinil Ftalosiyaninlerin Sentezi 46
2.4.3 Oktaariletinil ve Oktaarilbutadinil Ftalosiyaninler 48
2.4.4 Ferroseniletinil Sübstitüe Tetrapirol Türevleri 51
2.4.5 Diels-Alder Yaklaşımı ile Oktaalkinil Ftalosiyaninler 53
2.4.6 Yıldız Şeklindeki Multi Porfirin-Ftalosiyanin Yapıları 54
2.5 Karboksilik Asit veya Ester Grubu Taşıyan Ftalosiyaninler ve Uygulamaları 56
2.5.1 Kanser Tedavisinde Kullanılabilir Ftalosiyaninlerin Sentezi Karakterizasyonu 60
2.5.2 Sıvı Kristal Ftalosiyaninler 65

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI 69

4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER 71
2.1 Kullanılan Cihazlar 71
2.2 Kullanılan Maddeler 71

5. DENEYSEL KISIM 72
5.1 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion Sentezi 72
5.2 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion 72
5.3 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid 73
5.4 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen 73
5.5 4,5-Dihekziltiyo ftalonitril 74
5.6 4,5-Di(feniletinil) ftalonitril 74
5.7 2,3,9,10,16,17- Hekzakis(hekziltiyo)-23,24-bis(feniletinil)-29H,31H-ftalosiyaninato Çinko (II) 75
5.8 2,3,9,10,16,17- Hekzakis(hekziltiyo)-23,24-bis(feniletinil)-29H,31H-ftalosiyaninato Nikel (II) 76
5.9 2,3,9,10,16,17- Hekzakis(hekziltiyo)-23,24-bis(feniletinil)-29H,31H-ftalosiyaninato Kobalt (II) 78
5.10 4-Nitro Ftalimid 79
5.11 4-Nitro Ftalamid 79
5.12 4-Nitro Ftalonitril 80
5.13 4-(4′-Karboksibifeniloksi) Ftalonitril 80
5.14 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karboksibifeniloksi)-ftalosiyanin 81
5.15 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karboksibifeniloksi)-ftalosiyaninato Çinko (II) 82
5.16 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karboksibifeniloksi)-ftalosiyaninato Kobalt (II) 83
5.17 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karbhekziloksibifeniloksi)-ftalosiyanin 84
5.18 4-(4′-karbhekziloksibifeniloksi) Ftalonitril 85
5.19 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karbhekziloksibifeniloksi)-ftalosiyaninato Çinko (II) 87
5.20 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karbhekziloksibifeniloksi)-ftalosiyaninato Kobalt (II) 88
5.21 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karbhekziloksibifeniloksi)-ftalosiyaninato Bakır (II) 89

6. SONUÇLAR VE YORUMLAR **91**

KAYNAKLAR **103**

EKLER **114**

ÖZGEÇMİŞ **158**

KISALTMALAR

P	:	Porfirin
Pc	:	Ftalosiyanin
Pz	:	Porfirazin
MPc	:	Metalli ftalosiyanin
SubPc	:	Subftalosiyanin
$LnPc_2$	:	Lantanit bisftalosiyanin
H_2Pc	:	Metalsiz ftalosiyanin
Li_2Pc	:	Lityum ftalosiyanin
DBU	:	1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DDCI	:	Disiklohekzilkarbodiimid
DMF	:	N,N-Dimetilformamid
DMSO	:	Dimetil sülfoksit
HOMO	:	En yüksek dolu molekül orbital
LUMO	:	En düşük boş molekül orbital
FAB-MS	:	Hızlı atom bombardıman-kütle spektroskopisi
NLO	:	Non-lineer optik
SHG	:	İkinci derece harmonik jenerasyon
THG	:	Üçüncü derece harmonik jenerasyon
LB	:	Langmuir-Blodgett
NIR	:	Yakın infra-red
NMR	:	Nükleer manyetik rezonans
PDT	:	Foto Dinamik Terapi
THF	:	Tetrahidrofuran
UV-Vis	:	Ultraviyole-Görünür
WORM	:	Bir kere yazılıp çok kez okunan diskler

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 5.1 4,5-Di(feniletinil) ftalonitril bileşiğine ait elementel analiz sonuçları……. 75

Tablo 5.2 2,3,9,10,16,17-Hekzakis(hekziltiyo)-23,24-bis(feniletinil)-29H,31H-ftalosiyaninato çinko (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları……76

Tablo 5.3 2,3,9,10,16,17-Hekzakis(hekziltiyo)-23,24-bis(feniletinil)-29H,31H-ftalosiyaninato nikel (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları……77

Tablo 5.4 2,3,9,10,16,17-Hekzakis(hekziltiyo)-23,24-bis(feniletinil)-29H,31H-ftalosiyaninato kobalt (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları…..79

Tablo 5.5 4-(4′-Karboksibifeniloksi) ftalonitril bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....81

Tablo 5.6 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karboksibifeniloksi)-ftalosiyanin bileşiğine ait elementel analiz sonuçları……...82

Tablo 5.7 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karboksibifeniloksi)-ftalosiyaninato çinko (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları…….83

Tablo 5.8 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karboksibifeniloksi)-ftalosiyaninato kobalt (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları…….84

Tablo 5.9 4-(4′-Karbhekziloksibifeniloksi) ftalonitril bileşiğine ait elementel analiz sonuçları……...85

Tablo 5.10 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karbhekziloksibifeniloksi)-ftalosiyanin bileşiğine ait elementel analiz sonuçları…….86

Tablo 5.11 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karbhekziloksibifeniloksi)-ftalosiyaninato çinko (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları 88

Tablo 5.12 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karbhekziloksibifeniloksi)-ftalosiyaninato kobalt (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları……89

Tablo 5.13 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karbhekziloksibifeniloksi)-ftalosiyaninato bakır (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları……..90

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Metalsiz ftalosiyanin bileşiğinin moleküler yapısı…….. 3
Şekil 2.2 : Bir lantanit sandviçkompleksinin yapısı 5
Şekil 2.3 : Subftalosiyanin (SubPc) ve süperftalosiyanin (SuperPc) 6
Şekil 2.4 : Naftaloftalosiyanin, antrasenftalosiyanin ve fenantroftalosiyanin 6
Şekil 2.5 : Bakır ftalosiyanin pigmentleri 8
Şekil 2.6 : Bir $LnPc_2$'nin UV-Vis spektrumu a) nötral yeşil hali, b) yükseltgenmiş kırmızı hali, c) indirgenmiş mavi hali…… 10
Şekil 2.7 : Langmuir-Blodgett film 13
Şekil 2.8 : Langmuir-Blodgett film türleri 13
Şekil 2.9 : Elektrokromik özelliğe sahip bir malzeme 13
Şekil 2.10 : Düzlemsel ftalosiyaninlerden oluşan makrodiskotik sıvı kristaller… 16
Şekil 2.11 : Sıvı kristal özellik gösteren tetra sübstitüe metalsiz ftalosiyanin 17
Şekil 2.12 : Tip 1 ve Tip 2 mekanizmaları için modifiye jablonski diyagramı..... 19
Şekil 2.13 : Bazı ikinci jenerasyon fotohissediciler 20
Şekil 2.14 : Aksiyal pozisyonlarında sübstitüent taşıyan fotohissedici ftalosiyaninler..... 21
Şekil 2.15 : Fotohissedici çinko ftalosiyaninler 21
Şekil 2.16 : NLO özellik gösteren indiyum ftalosiyaninler 24
Şekil 2.17 : a) Dimerik nikel ftalosiyanin b) Şiş-kebap polimerin şematik gösterimi..... 25
Şekil 2.18 : Temel ftalosiyanin başlangıç maddeleri 26
Şekil 2.19 : Ftalosiyanin siklotetramerizasyonuna uygun olmayan başlangıç maddeleri..... 26
Şekil 2.20 : Tetra sübstitüe ftalosiyaninin dört yapısal izomeri..... 29
Şekil 2.21 : D_{2h} simetrisine sahip ftalosiyaninler..... 31
Şekil 2.22 : İki farklı başlangıç maddesinden asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi 32
Şekil 2.23 : Elektron çekici ve elektron verici gruplara sahip asimetrik ftalosiyaninler..... 33
Şekil 2.24 : Subftalosiyaninlerin yapısal izomerleri 35
Şekil 2.25 : Subftalosiyanin yaklaşımı ile asimetrik ftalosiyanin sentezi..... 36
Şekil 2.26 : Subftalosiyanin ile halka kapanmasında oluşabilecek ürün karışımı 36
Şekil 2.27 : Polimerik destek yöntemiyle asimetriksübstitüe ftalosiyanin sentezi 37
Şekil 2.28 : Komşu ftalosiyanin sentezi 39
Şekil 2.29 : Triazol içeren makrohalkanın sentezi 40
Şekil 2.30 : Triazolhemiporfirazin sentezi 41
Şekil 2.31 : Paladyum-katalizli kenetlenme reaksiyonunun mekanizması 43
Şekil 2.32 : Aromatik dibromo bileşiklerinin alkinilasyon reaksiyonları 45
Şekil 2.33 : Halojenürlerin reaktivitelerine göre alkinilasyon reaksiyonları 46
Şekil 2.34 : 4,5-diiyodo ftalonitrilden oktaailkinil sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi 47

Şekil 2.35 : 3,4-dibromo ftalonitrilden oktaailkinil sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi 48
Şekil 2.36 : 4,5-Di-(p-ter-butilfeniletinil) ftalonitril ve 4,5-di-(p-noepentoksi-feniletinil) ftalonitril bileşiklerinin sentezi..... 49
Şekil 2.37 : Oktaarileltinil sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi..... 50
Şekil 2.38 : Oktaarilbutadinil sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi..... 51
Şekil 2.39 : Oktaferroseniletinil sübstitüe çinko ftalosiyaninlerin sentezi..... 52
Şekil 2.40 : Ferroseniletinil sübstitüe simetrik ve asimetrik naftalosiyanin sentezi..... 53
Şekil 2.41 : Oktaalkinil sübstitüe magnezyum ftalosiyaninlerin Diels-Alder yöntemiyle sentezi..... 54
Şekil 2.42 : Etin köprülü porfirin-ftalonitril bileşiğinin sentezi..... 55
Şekil 2.43 : Yıldız şeklinde multi porfirin-ftalosiyanin bileşiğinin sentezi 56
Şekil 2.44 : 4,5-dipentoksi ftalonitril (3) ve 4,5-[(4-etoksikarbonil)fenoksi]-ftalonitril (4)bileşiklerinin sentezi..... 57
Şekil 2.45 : İki karboksilik asit grubuna sahip asimetrik çinko ftalosiyanin sentezi..... 57
Şekil 2.46 : İki karboksilik asit grubuna sahip asimetrik çinko ftalosiyanin sentezi..... 58
Şekil 2.47 : Karboksifenoksi grubuna sahip asimetrik çinko ftalosiyanin..... 59
Şekil 2.48 : Ter-butil ve karboksilik asit grubuna sahip asimetrik çinko ftalosiyanin..... 60
Şekil 2.49 : Hekzadekakarboksi ftalosiyanin sentezi..... 61
Şekil 2.50 : Aksiyal pozisyonunda karboksilik asit grubu taşıyan oktafenoksi silikon ftalosiyanin sentezi..... 62
Şekil 2.51 : Ester (veya) asit grubuna sahip ftalonitril bileşiklerinin sentezi..... 63
Şekil 2.52 : Yeni çok fonksiyonlu çinko ftalosiyaninlerin sentezi..... 64
Şekil 2.53 : Suda çözünür çinko ftalosiyanin sentezi..... 65
Şekil 2.54 : Hacimli sübstitüentler taşıyan bakır ftalosiyanin sentezi 66
Şekil 2.55 : Tetra-(4-karboksifenoksi) ftalosiyaninler ve esterlerinin sentezi 67
Şekil 2.56 : 3a-DMSO ikili sisteminin a) mozaik b) Schlieren yapısı 68
Şekil 5.1 : 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion'un sentezi..... 72
Şekil 5.2 : 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion'un sentezi 72
Şekil 5.3 : 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid'in sentezi 73
Şekil 5.4 : 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen sentezi..... 73
Şekil 5.5 : 4,5-Dihekziltiyo ftalonitril sentezi..... 74
Şekil 5.6 : 4,5-Di(feniletinil) ftalonitril sentezi..... 75
Şekil 5.7 : 2,3,9,10,16,17-Hekzakis(hekziltiyo)-23,24-bis(feniletinil)-29H, 31H-ftalosiyaninato çinko (II)..... 76
Şekil 5.8 : 2,3,9,10,16,17-Hekzakis(hekziltiyo)-23,24-bis(feniletinil)-29H, 31H-ftalosiyaninato nikel (II) 77
Şekil 5.9 : 2,3,9,10,16,17-Hekzakis(hekziltiyo)-23,24-bis(feniletinil)-29H, 31H-ftalosiyaninato kobalt (II) 78
Şekil 5.10 : 4-Nitroftalimid sentezi..... 79
Şekil 5.11 : 4-Nitroftalamid sentezi 80
Şekil 5.12 : 4-Nitroftalonitril sentezi 80
Şekil 5.13 : 4-(4′-Karboksibifeniloksi) ftalonitril sentezi 81
Şekil 5.14 : 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karboksibifeniloksi)-ftalosiyanin 82
Şekil 5.15 : 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karboksibifeniloksi)-ftalosiyaninato çinko (II)..... 83

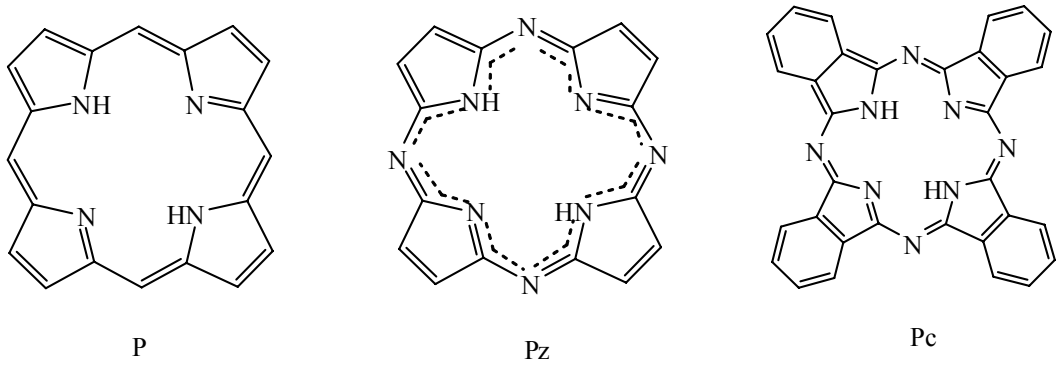
Şekil 5.16 : 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karboksibifeniloksi)-ftalosiyaninato kobalt (II) 84
Şekil 5.17 : 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karbhekziloksibifeniloksi)-ftalosiyanin…….. 85
Şekil 5.18 : 4-(4′-Karbhekziloksibifeniloksi) ftalonitril sentezi 86
Şekil 5.19 : 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karbhekziloksibifeniloksi)-ftalosiyaninato çinko (II) 87
Şekil 5.20 : 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karbhekziloksibifeniloksi)-ftalosiyaninato kobalt (II) 89
Şekil 5.21 : 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karbhekziloksibifeniloksi)-ftalosiyaninato bakır (II) 90
Şekil 6.1 : 4,5-Di(hekziltiyo) ftalonitril (**2**) ve 4,5-Di(feniletinil) ftalonitril (**3**).. 92
Şekil 6.2 : **3** bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu 92
Şekil 6.3 : Asimetrik sübstitüe ftalosiyaninler 94
Şekil 6.4 : **4**,**5** ve **6** no'lu bileşiklerin UV-Vis spektrumları 94
Şekil 6.5 : 4-(4′-karboksibifeniloksi) ftalonitril (**8**)..... 95
Şekil 6.6 : **8** no'lu bileşiğinin ^{13}C NMR (APT) spektrumu..... 96
Şekil 6.7 : Bifenilkarboksilikasit ve ester sübstitüe metalli ve metalsiz ftalosiyaninler..... 97
Şekil 6.8 : 4-(4′-karbhekziloksibifeniloksi) ftalonitril (**13**)..... 99
Şekil 6.9 : **13** no'lu bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu……... 100
Şekil 6.10 : **13** no'lu bileşiğinin ^{13}C NMR (APT) spektrumu…….. 100
Şekil 6.11 : ZnPc (**14**), CoPc (**15**), CuPc (**16**)…….. 101
Şekil 6.12 : **14** bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu…… 102
Şekil A.1 : **3** bileşiğinin IR spektrumu…… 114
Şekil A.2 : **3** bileşiğinin UV-Vis spektrumu 115
Şekil A.3 : **3** bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu 116
Şekil A.4 : **4** bileşiğinin IR spektrumu..... 117
Şekil A.5 : **4** bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu 118
Şekil A.6 : **4** bileşiğinin UV-Vis spektrumu 119
Şekil A.7 : **5** bileşiğinin IR spektrumu..... 120
Şekil A.8 : **5** bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu 121
Şekil A.9 : **5** bileşiğinin UV-Vis spektrumu 122
Şekil A.10 : **6** bileşiğinin IR spektrumu..... 123
Şekil A.11 : **6** bileşiğinin UV-Vis spektrumu 124
Şekil A.12 : **8** bileşiğinin IR spektrumu..... 125
Şekil A.13 : **8** bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu 126
Şekil A.14 : **8** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu 127
Şekil A.15 : **8** bileşiğinin UV-Vis spektrumu 128
Şekil A.16 : **9** bileşiğinin IR spektrumu..... 129
Şekil A.17 : **9** bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu 130
Şekil A.18 : **9** bileşiğinin FAB-MS spektrumu..... 131
Şekil A.19 : **9** bileşiğinin UV-Vis spektrumu 132
Şekil A.20 : **10** bileşiğinin IR spektrumu..... 133
Şekil A.21 : **10** bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu 134
Şekil A.22 : **10** bileşiğinin FAB-MS spektrumu..... 135
Şekil A.23 : **10** bileşiğinin UV-Vis spektrumu 136
Şekil A.24 : **11** bileşiğinin IR spektrumu..... 137
Şekil A.25 : **11** bileşiğinin FAB-MS spektrumu..... 138
Şekil A.26 : **11** bileşiğinin UV-Vis spektrumu 139
Şekil A.27 : **12** bileşiğinin IR spektrumu..... 140

Şekil A.28 : 12 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu 141
Şekil A.29 : 12 bileşiğinin FAB-MS spektrumu 142
Şekil A.30 : 12 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 143
Şekil A.31 : 13 bileşiğinin IR spektrumu 144
Şekil A.32 : 13 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu 145
Şekil A.33 : 13 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu 146
Şekil A.34 : 13 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 147
Şekil A.35 : 14 bileşiğinin IR spektrumu 148
Şekil A.36 : 14 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu 149
Şekil A.37 : 14 bileşiğinin FAB-MS spektrumu 150
Şekil A.38 : 14 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 151
Şekil A.39 : 15 bileşiğinin IR spektrumu 152
Şekil A.40 : 15 bileşiğinin FAB-MS spektrumu 153
Şekil A.41 : 15 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 154
Şekil A.42 : 16 bileşiğinin IR spektrumu 155
Şekil A.43 : 16 bileşiğinin FAB-MS spektrumu 156
Şekil A.44 : 16 bileşiğinin UV-Vis spektrumu 157

BİFENİL SÜBSTİTÜENTLER İÇEREN FTALOSİYANİNLER

ÖZET

Tetrapirol makrohalkalarının iki önemli sınıfı olan porfirin (P) ve ftalosiyaninler (Pc), temelde birbirinden farklıdırlar, porfirinler porfin molekülünden oluşurlar. Ftalosiyaninler ise porfirinlerin yapısal tetraazatetrabenzo analoglarıdır (Şekil 1). Ftalosiyaninler, porfirin iskeletindeki CH gruplarının yerine pirol halkalarının birbirlerine azot atomları ile bağlandığı porfirazin (Pz) türü bir merkeze sahiptirler. Porfirinler ya moleküler sistemlerde doğal olarak bulunmakta ya da orjinal sentetik ürünlerdir, ftalosiyaninler ise laboratuar çalışmalarından elde edilen tamamen sentetik maddelerdir.



Şekil 1 Porfirin (P), Porfirazin (Pz) ve Ftalosiyanin (Pc)

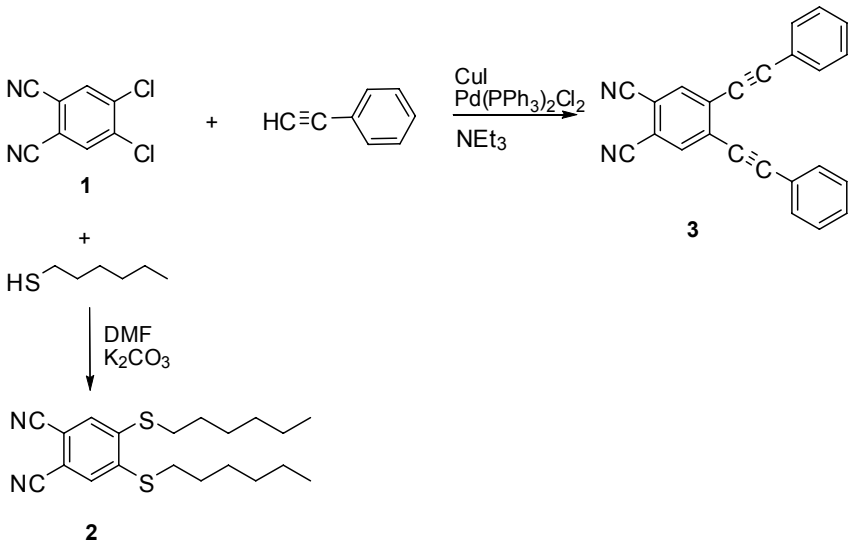
Ftalosiyaninler 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π-elektron sistemine sahip aromatik marosiklik yapılardır. Bu makrosiklikler üzerindeki 2-boyutlu π-elektron delokalizasyonu, endüstriden (katalizörler, fotoiletkenler) tıbba (fotodinamik terapi, PDT) kadar pek çok farklı uygulamalarıyla sonuçlanan, nadir fiziki özelliklerinin büyük miktarda artışına sebep olmaktadır. Bu yüzden ftalosiyaninler, olağanüstü optik ve elektriksel davranışlar gösteren kimyasal ve termal olarak dayanıklı bileşiklerdir.

Ftalosiyaninler, şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ bantları ile beraber düzlemsel heteroaromatik π-konjuge sisteminden dolayı genellikle mavi-yeşil renktedirler. Bu nedenle boya ve pigment olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ftalosiyaninlerin pek çok uygulamaları, onların karakteristik π-konjugasyonlarından kaynaklanmaktadır. Uygulama alanlarındaki spesifiklik, Pc halkasının modifikasyonu ile, merkezdeki metalin veya ligandların değiştirilmesi ile arttırılabilmektedir.

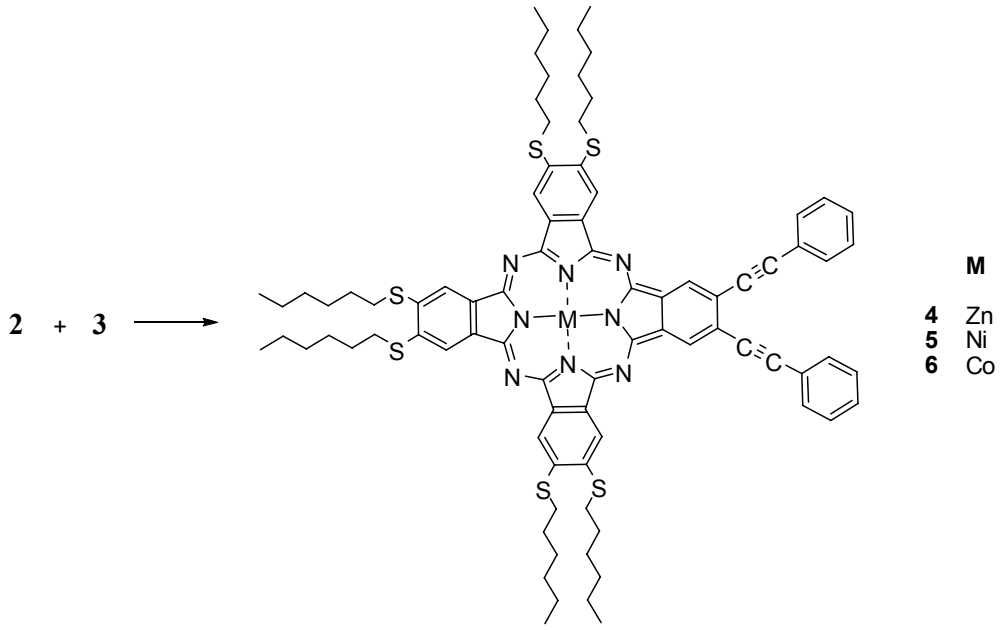
Çalışmanın ilk kısmında, üç benzen ünitesi üzerinde periferal hekziltiyo sübstitüentleri ile dördüncü benzende iki feniletinil grubunun bulunduğu asimetrik metalli ftalosiyaninler (MPc) sentezlenmiştir. Simetrik sübstitüe ftalosiyaninlerin hazırlanması için pek çok sentetik yol keşfedilmesine rağmen, asimetrik türlerin

hazırlanmasında birkaç yöntem uygulanabilmektedir. Farklı sübstitüentler taşıyan ftalosiyaninlerin hazırlanmasında en kolay yöntem, değişik gruplar taşıyan iki başlangıç maddesinin siklotetramerizasyonudur. Bu yöntemdeki en önemli problem, hedeflenen ftalosiyaninlerin tamamen benzer fiziksel ve kimyasal özellikler gösteren reaksiyon karışımından ayrılmasındaki zorluktur. İkinci bir yöntem, Leznoff ve Hall tarafından geliştirilen polimer destekli sentezdir. Bu metotda, bir diiminoizoindolin veya ftalonitrilin çözünmeyen bir polimere bağlanması sağlanıp farklı bir diiminoizoindolin ile reaksiyonu gerçekleştirilir. Simetrik ftalosiyanin uzaklaştırılmasından sonra asimetrik yapının polimer desteğinden ayrılması sağlanır. Üçüncü yöntem Kobayashi ve grubu tarafından tanımlanmıştır ve bu metod subftalosiyaninin (SubPc) farklı bir sübstitüent taşıyan ftalonitril ile halka genişlemesi reaksiyonundan ftalosiyanin oluşumunu içermektedir. Bu çalışmada istatistiksel kondenzasyon yöntemi tercih edilmiştir. 4,5-di(hekziltiyo)ftalonitril (**2**) ve 4,5-di(feniletilenil)ftalonitril (**3**) başlangıç maddeleri olarak seçilmiştir. **2** nolu bileşik, 4,5-dikloroftalonitril (**1**) ve hekzantiyolün, kuru DMF içerisindeki reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Bu nükleofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonunda K_2CO_3 baz olarak kullanılmıştır. **3** nolu bileşik ise, 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilikasitten 4 kademede hazırlanan 4,5-dikloroftalonitrilden (**1**) sentezlenmiştir. Sonogashira reaksiyon koşullarında fenilasetilenin aşırısının 4,5-dikloroftalonitril (**1**) ile trietilamin (NEt_3) içerisinde bis(trifenilfosfin)paladyum(II)klorür ($Pd(PPh_3)_2Cl_2$) ve bakır(I)iyodür (CuI) katalizörlerinin varlığında azot atmosferinde 90 ^oC'de ki çapraz kenetlenme reaksiyonundan **3** nolu bileşik üretilmiştir (Şekil 2). **2** ve **3** nolu bileşiklerin uygun metal(II) tuzlarının ($Zn(CH_3COO)_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$) varlığındaki kondenzasyonu asimetrik çinko, nikel ve kobalt komplekslerini (**4**-**6**) vermiştir (Şekil 3). Elde edilen bileşikler kromotografik yöntemler kullanılarak saflaştırılmıştır.

Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapıları, elementel analiz, ^1H NMR , IR ve UV-vis teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. **3** nolu bileşiğin IR spektrumunda 2238 cm^{-1}'de gözlenen C≡N gerilme titreşimine ait pik, ftalosiyaninlerde (**4**-**6**) gözlenmemektedir. **4**-**6** bileşiklerine ait IR spektrumları birbirine benzemektedir. Bu bileşiklerin IR spektrumlarında alkiltiyo gruplarından dolayı, 2987-2870 cm^{-1}'de şiddetli alifatik C-H gerilmeleri saptanmıştır. **3** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda, aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 7.92, 7.59 ve 7.42 ppm de tespit edilmiştir. Asimetrik ftalosiyaninlerin (**4**, **5**), ^1H NMR spektrumları önerilen yapılar ile uyum içindedir. **4** nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumunda aromatik protonlar ile, SCH_2, $SCCH_2$ ve CH_3 gruplarına ait protonlar sırası ile 7.90-7.42, 3.18, 1.88 ve 0.94 ppm'de gözlenmiştir. **5** nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumu **4** nolu bileşiğe ait spektruma benzemektedir. Tetrapirol sistemleri için en uygun veriler çözeltideki elektronik spektrumları ile verilmektedir. **4**-**6** bileşiklerinin elektronik absorpsiyon spektrumlarında Q bandları sırasıyla 727, 703 ve 711 nm'de gözlenmektedir. Bu ftalosiyaninlerin B bandları ise 329 nm civarında tespit edilmiştir.



Şekil 2 Dinitril Türevlerinin Sentezi



Şekil 3 Asimetrik Sübstitüe Metalli Ftalosiyaninler

Çalışmanın ikinci kısmında, periferal pozisyonlarında bifenilkarboksilik asit grupları taşıyan tetra sübstitüe metalsiz ve metalli (Zn (II) ve Co (II)) ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Ayrıca metalsiz ftalosiyanindeki bütün bifenilkarboksilik asit sübstitüentleri hekzanol ile esterleştirilmiştir. 4-(4′-karboksibifeniloksi)ftalonitril bileşiği (**8**), 4-nitroftalonitril (**7**) ve 4′-hidroksi-4-bifenilkarboksilik asidin kuru DMF içerisinde K_2CO_3 varlığındaki reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 4). 4-nitroftalonitril (**7**) ise, 4-nitroftalimidden üç kademede hazırlanmıştır. **8** bileşiğinin, lityum metali ile 1-pentanol içerisindeki siklotetramerizasyonu ve daha sonra HCl ile asitlendirilmesinin ardından metalsiz ftalosiyanin (**9**) elde edilmiştir. **9** bileşiği, $Zn(CH_3COO)_2$ veya $CoCl_2$ ile kuru DMF içerisindeki reaksiyonu ile metalli ftalosiyanin türevlerine geçilmiştir (**10, 11**) (Şekil 5). **9-11** nolu ftalosiyaninler piridin, DMSO ve DMF'te çözünmektedirler. Bu nedenle **9** nolu bileşiğin çözünürlüğünü arttırmak için, bifenil ünitelerine hekzil sübstitüentleri bağlanmıştır (**12**). **12** bileşiğinin sentezi, disiklohekzilkarbodiimid (DCCI) ve p-toluensülfonik asidin katalizörlüğünde piridin içerisinde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan bu yeni

bileşik $CHCl_3$, THF, CH_2Cl_2 gibi organik çözücülerde iyi bir çözünürlük göstermektedir.

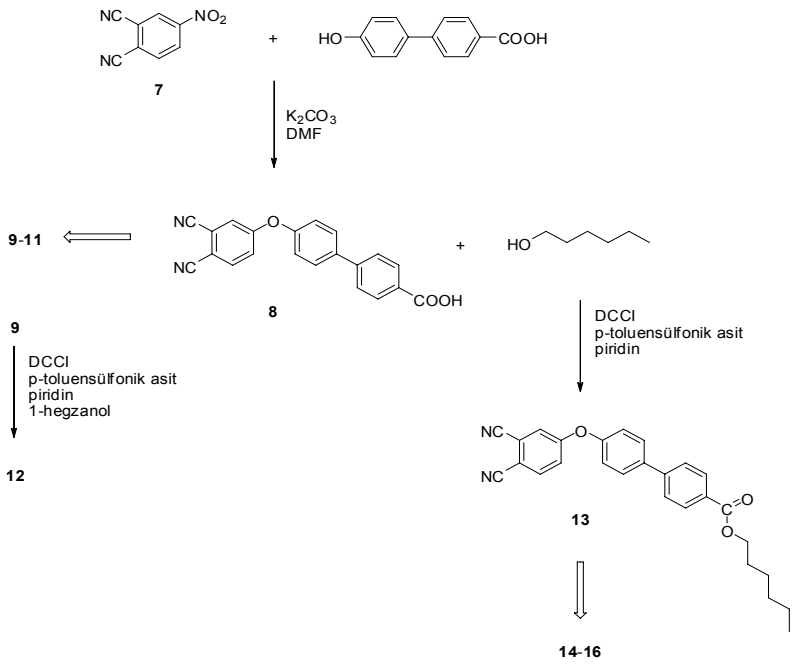
8 bileşiğinin IR spektrumunda 2238 ve 1681 cm^{-1}'deki şiddetli gerilme bandları C≡N ve C=O gruplarının varlığını göstermektedir. Bileşiğin ^1H NMR spektrumunda aromatik protonlar 8.14-7.34 ppm aralığında ve COOH grubuna ait proton ise 13.03 ppm'de görülmektedir. ^{13}C NMR (APT) spektrumunda, nitril karbonları beklendiği gibi 116.37 ve 115.85 ppm'dedir. Ayrıca karboksilik asidin karbon atomu 167.58 ppm de düşük alanda gözlenmiştir.

Metalsiz (**9**) ve metalli ftalosiyaninlerin (**10**, **11**) IR spektrumları birbirine benzemektedir. **9** ve **10** numaralı bileşiklerin ^1H NMR spektrumlarında aromatik protonlar sırası ile 8.01-7.38 ile 8.01-7.31 ppm aralıklarındadır. Ayrıca **10** bileşiğinin COOH protonları 12.78 ppm de tespit edilmiştir. **12** bileşiğinde 2927-2870 cm^{-1}'deki şiddetli gerilme bantları alkil gruplarına aittir. Ayrıca aynı bileşik için, 4.33-0.93 ppm aralığında beklendiği gibi alkil gruplarından kaynaklanan kimyasal kaymalar gözlenmiştir. FAB-MS ve MALDI-TOF sonuçlarına göre, **9-12** bileşiklerine ait $[M]^+$ pikleri sırasıyla 1363.4, 1426.3, 1420.3 ve 1698.8'de çıkmıştır.

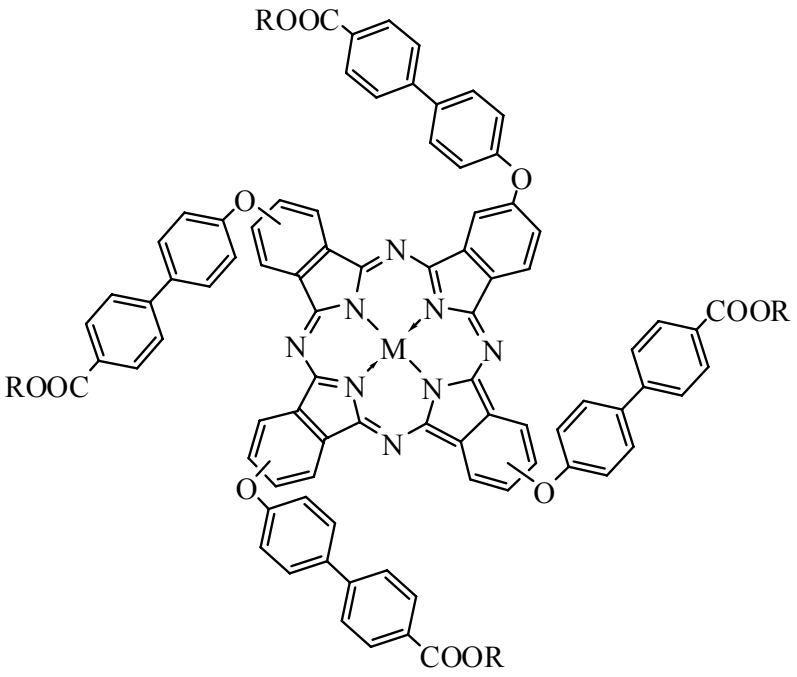
Çalışmanın son kısmında ise periferal pozisyonlarında karbhekziloksibifeniloksi gruplarına sahip yeni çözünür metalli ftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. İlk olarak **8** bileşiğinin 1-hekzanol ile piridin içerisinde disiklohegzilkarbodiimid (DCCI) ve p-toluensülfonik asit varlığındaki reaksiyonundan yeni dinitril bileşiği (**13**) hazırlanmıştır (Şekil 4). Daha sonra periferal tetra sübstitüye metalli ftalosiyaninler (Zn (II), Co(II) ve Cu (II)) (**14-16**), ftalonitril türevinin (**13**) uygun metal klorürler (veya asetat) ile DBU katalizörlüğünde 1-hekzanol içerisindeki reaksiyonundan sentezlenmişlerdir (Şekil 5). Elde edilen mavimsi-yeşil ftalosiyaninler, $CHCl_3$, THF, CH_2Cl_2 gibi pek çok çözücüde çözünmektedirler.

Yeni bileşikler, ^1H ve ^{13}C NMR, UV-vis, IR, elementel analiz ve kütle spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Ftalonitril türevinin (**13**) IR spektrumunda alifatik C-H ve C≡N gerilme titreşimleri 2959-2857 ve 2227 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca karakteristik C=O ve aromatik C-O-C titreşimleri 1710 ve 1250 cm^{-1}'de gözlenmiştir. **13** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda, OCH_2, $OCCH_2$ protonları 4.33 ve 1.78 ppm'de, alifatik CH_3 protonları 0.90 ppm'de ve aromatik protonlar ise 8.14-7.18 ppm aralığında ortaya çıkmıştır. Bileşiğin ^{13}C NMR (APT) spektrumunda da doymamış karbon atomları, 161.79-109.45 ppm, alkil karbon atomları 31.67-14.24 ppm ve nitril karbonları da 115.52 ile 115.11 ppm'de bulunmaktadır. Ftalosiyaninlerde (**14-16**), alifatik C-H, C=O ve C-O-C pikleri sırasıyla 2926-2856, 1713 ve 1230 cm^{-1}'de görülmüştür. **14** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda, aromatik protonlar 7.91-7.45 aralığında, OCH_2 protonları 4.21 ppm'de, alifatik CH_3 protonları 0.90 ppm ve CCH_2C protonları da 1.71-1.24 ppm aralığında tespit edilmiştir. Ftalosiyaninlerin FAB-MS spektrumlarında, önerilen yapılar için 1764.46 $[M]^+$ (**14**), 1755.06 $[M]^+$ (**15**) ve 635.23 $[M\text{-}4(C_{19}H_{21}O_2)]^+$ (**16**) pikleri saptanmıştır. **14-16** bileşikleri UV-vis spektrumunda sırasıyla 675, 664 ve 676 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait şiddetli tek bir Q bandı gösterirler. Bu ftalosiyaninlerin B bandları da UV bölgede 349-325 nm civarında ortaya çıkmaktadır.

Sonuç olarak, bu çalışmada üç yeni ftalonitril türevi sentezlenerek bunlardan on adet yeni ftalosiyanin bileşiği elde edilmiştir.



Şekil 4 Yeni Ftalonitrillerin, Metalli ve Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentezi



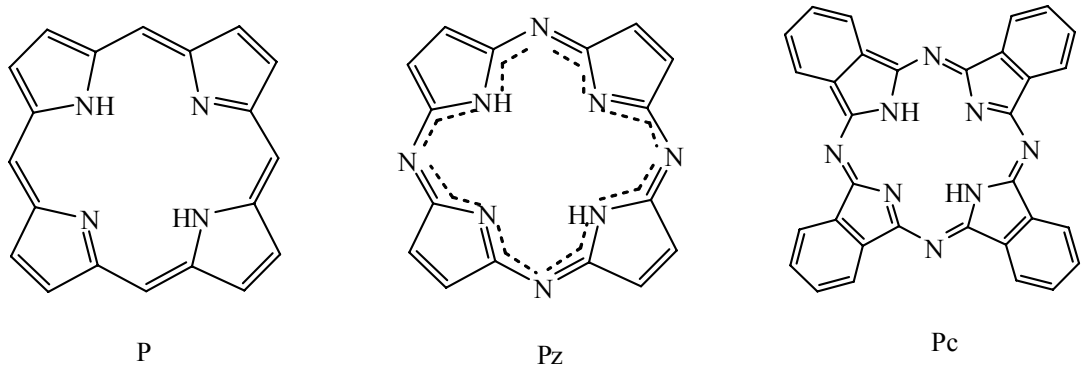
	M	R
9	2H	H
10	Zn	H
11	Co	H
12	2H	C_6H_{13}
14	Zn	C_6H_{13}
15	Co	C_6H_{13}
16	Cu	C_6H_{13}

Şekil 5 Tetra Sübstitüe Metalli ve Metalsiz Ftalosiyaninler

PHTHALOYANINES WITH BIPHENYL SUBSTITUENTS

SUMMARY

Porphyrins (P) and phthalocynines (Pc), the two main classes of the tetrapyrrolic macrocycles, differ basically as the porphyrins are formally derived from the porphine molecule, whereas phthalocyanines are constitutionally tetraazatetrabenzo analogues of porphyrins since they have a porphyrazine –type central core with N atoms bridging the pyrrole rings instead of the CH groups present in the porphyrin sceleton (Scheme 1). Porphyrins are either naturally occuring molecular systems or original synthetic products, whereas phthalocyanines derive exclusively from synthetic laboratory work.



P Pz Pc

Scheme 1 Porphyrin (P), Porphyrazine (Pz) and Phthalocyanine (Pc)

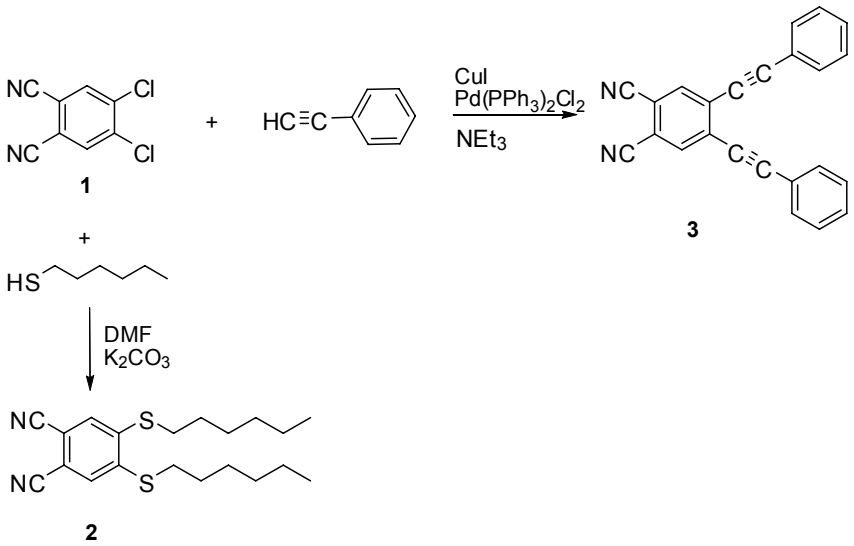
Phthalocyanines are 18 π-electron aromatic macrocycles comprising four isoindole units linked together through their 1,3-positions by aza bridges. The particular two dimentional π-electron delocalization over these macrocycles gives rise to a great number of unique physical properties, resulting in a diverse number of applications ranging from industrial (catalysts, photoconductors) to biomedical (photodynamic therapy, PDT). Thus phthalocyanines are chemically and thermally stable compounds that exhibit exceptional optical and electrical behaviour.

Phthalocyanines are generally blue-green in color due to the intense $\pi \rightarrow \pi^*$ bands associated with the planar heteroaromatic π-conjugation system. As a result, phthalocyanines have been used extensively in dyes and pigments. Most of the applications of phthalocyanines stem from their characteristic π-conjugation systems. Specificity in the applications of phthalocyanines can be introduced by modification of the phthalocyanine ring or by changes in the central metal or ligands.

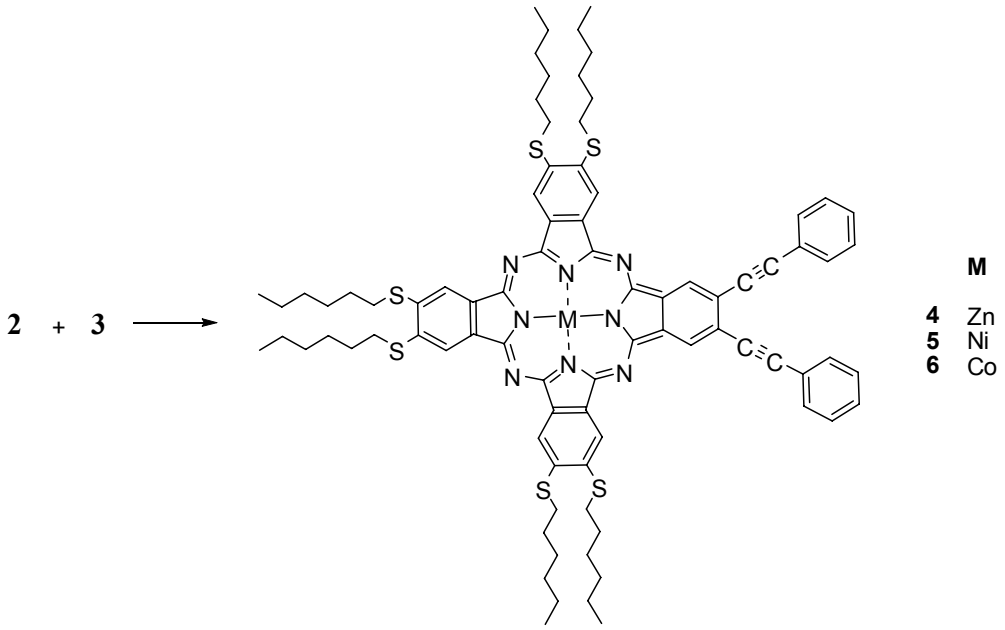
In the first part of this work, we report on the synthesis and characterisation of unsymmetrical metallophthalocyanines (MPc) which carry two peripheral hexylthio substituents on each of three of the benzenoid groups while the fourth one carries two phenylethynyl groups. Despite the variety of synthetic routes developed to prepare symmetrically substituted phthalocyanines, relatively few methods can be applied for preparing unsymmetrical ones. The most simple approach to the

preparation of phthalocyanines bearing different substituents is a mixed cyclization of two precursors with different substituents. The main problem with this method is the isolation of the desired phthalocyanines from a product mixture made up of components with similar physical and chemical properties. The second method is synthesis on a polymeric support developed by Leznoff and Hall, which consists in attaching a diiminoisoindoline or phthalonitrile to an insoluble polymer, making it react with a different diiminoisoindoline and, after removal of the symmetric phthalocyanine, releasing the unsymmetrical phthalocyanine from the polymer support. A third method has been described by Kobayashi and co-workers and involves the ring expansion of a subphthalocyanine (SubPc) to a phthalocyanine using a phthalonitrile unit which bears a different type of substituent to that on the subphthalocyanine. The first method was prefered in this work. 4,5-di(hexylthio)phthalonitrile (**2**) and 4,5-di(phenylethynyl)phthalonitrile (**3**) were chosen as starting materials. **2** was prepared from 4,5-dichlorophthalonitrile (**1**) and hexanethiol in dry DMF. K_2CO_3 was used as the base for this nucleophilic aromatic displacement. **3** was synthesised from 4,5-dichlorophthalonitrile (**1**) which is easily obtained from 4,5-dicholro-1,2-benzenedicarboxylic acid in four steps. Under typical Sonogashira reaction conditions, the cross-coupling reaction between an excess of phenylacetylene and dichlorophthalonitrile (**1**) in triethylamine (NEt_3) with bis(triphenylphosphine)palladium(II)chloride ($Pd(PPh_3)_2Cl_2$) and copper(I)iodide (CuI) as catalysts at 90 ^oC under nitrogen atmosphere produced **3 (**Scheme 2). Mixed condensation of **2** with **3** in the presence of the corresponding metal(II) salts ($Zn(CH_3COO)_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$) afforded the unsymmetrical zinc-, nickel- and cobalt-substituted complexes **4**-**6** (Scheme 3). All compounds were purified by colunm chromotography.

All these new compounds were characterized by elemental analysis, ^1H NMR , IR and UV-vis spectroscopies. In the IR spectrum of **3** the intense absorpsion band at 2238 cm^{-1}, corresponding to C≡N vibrations, dissappears after its conversion into the phthalocyanines (**4**-**6**). The IR spectrum of **4**-**6** were similar to each other. In the ^1H NMR spectrum of **3**, the aromatic protons appear at 7.92, 7.59 and 7.42 ppm. ^1H NMR spectrum of **4** exhibited the aromatic protons at around 7.90-7.42 ppm, the SCH_2, $SCCH_2$ and CH_3 protons at 3.18, 1.88 and 0.94 ppm respectively. The ^1H NMR spectrum of **5** is similar to that of **4**. The most revealing data for tetrapyrrol systems are given by their electronic spectra in solution. The electronic absorpsion spectra of **4**-**6** exhibit a Q band absorpsion at 727, 703 and 711 nm, respectively. B bands of these phthalocyanines appear in the UV region at about 329 nm.



Scheme 2 Synthesis of Dinitrile Derivatives



Scheme 3 Unsymmetrically Substituted Metallophthalocyanines

In the second part of this work, tetrasubstituted metal-free and metallo phthalocyanines (Zn (II) and Co (II)) carrying biphenylcarboxylic acid substituents on the periphery were synthesized. Also, all of the biphenylcarboxylic acid substituents of the metal-free phthalocyanine were esterified with hexanol. 4-(4′-carboxybiphenyloxy)phthalonitrile (**8**) was prepared from 4-nitrophthalonitrile (**7**) and 4′-hydroxy-4-biphenylcarboxylic acid in the presence of K_2CO_3 in dry DMF (Scheme 4). 4-nitrophthalonitrile (**7**), is obtained from 4-nitrophthalimide in three steps. The cyclisation of **8** by using lithium in 1-pentanol, and then acidification with HCl resulted with the formation of metal-free phthalocyanine (**9**). The reaction of metal-free phthalocyanine (**9**) with $Zn(CH_3COO)_2$ (or $CoCl_2$) in dry DMF gave the desired metallophthalocyanines (**10, 11**) (Scheme 5). The phthalocyanines **9-11** are only soluble in pyridine, DMSO and DMF. To improve the solubility of **9**, hexyl substituents were introduced into the biphenyl units (**12**). The synthesis of compound **12** was accomplished in pyridine in the presence of dicyclohexylcarbodiimide

(DCCI) and p-toluenesulfonic acid as catalyst. This new compound shows good solubility in organic solvents such as $CHCl_3$, THF, CH_2Cl_2.

In the IR spectrum of **8** the presence of C≡N and C=O groups is indicated by the intense stretching bands at 2238 and 1681 cm^{-1}. ^1H NMR spectrum of this compound exhibited the aromatic protons around 8.14-7.34 ppm and the COOH proton at 13.03 ppm. In the ^{13}C NMR (APT) spectrum of **8**, the nitrile carbons were observed at 116.37 and 115.85 ppm as expected. Also the carbon atom of carboxylic acid was observed at the lowest field at 167.58 ppm.

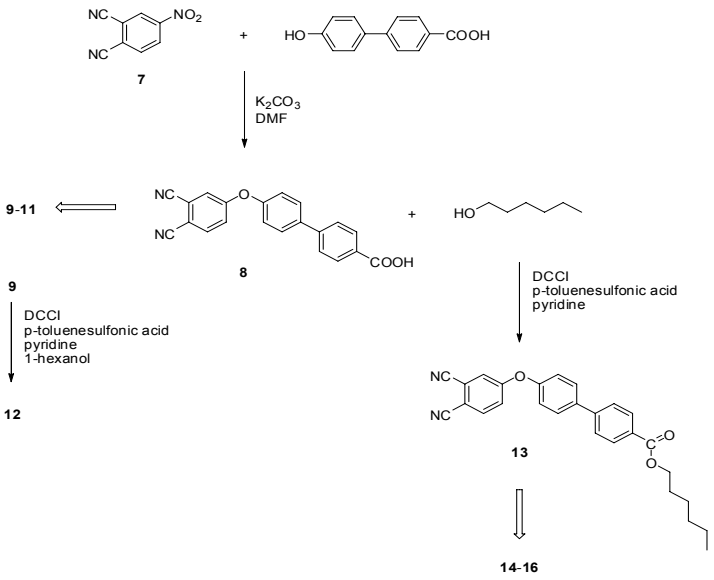
The IR spectra of metal-free (**9**) and metallo phthalocyanines (**10**, **11**) are very similar. In the ^1H NMR spectrum of **9** and **10**, aromatic protons appeared at 8.01-7.38 and 8.01-7.31 ppm, respectively. Also the COOH protons of compound **10** was confirmed at 12.78 ppm. In the IR spectrum of **12** indicated the presence of alkyl groups by the intense stretching bands at 2927-2870 cm^{-1}. Chemical shifts due to the alkyl protons of **12** were observed between 4.33 and 0.93 ppm as expected. In the FAB-MS and MALDI-TOF spectra of **9-12**, molecular ion peaks were observed at 1363.4, 1426.3, 1420.3 ve 1698.8, respectively.

In the last part of this work, , we report the synthesis and characterization of novel soluble metallophthalocyanines having carbhexyloxybiphenyloxy groups on the periphery. Firstly a new dinitrile compound (**13**) was synthesized by treating **8** with hexanol in pyridine in the presence of dicyclohexylcarbodiimide (DCCI) and p-toluenesulfonic acid (Scheme 4). Then, the peripherally tetra-substituted metallophthalocyanines (Zn(II), Co(II), Cu(II)) (**14-16**) were prepared from the phthalonitrile derivative **13** and corresponding anhydrous metal chloride (or acetate) catalyzed by DBU in 1-hexanol (Scheme 5). The blue-green phthalocyanines are soluble in a number of solvents such as THF, CH_2Cl_2, $CHCl_3$.

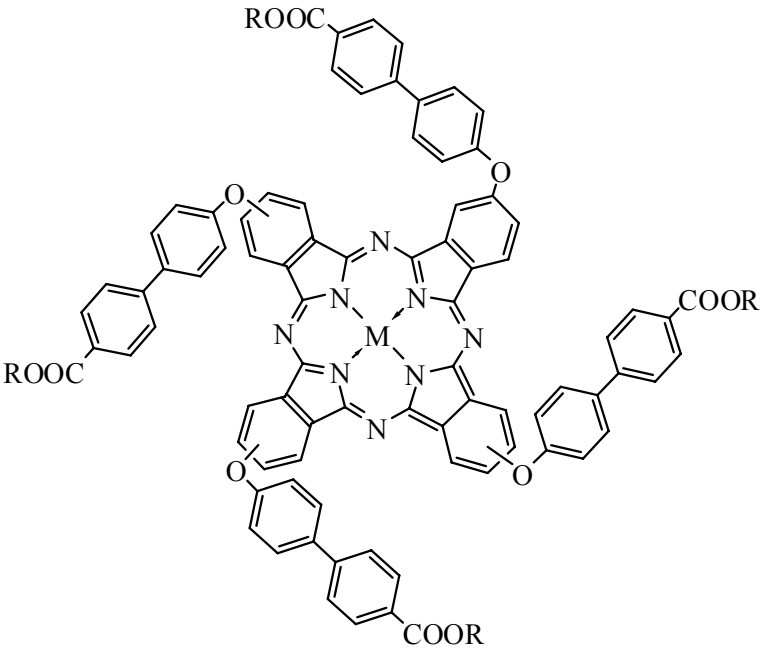
All these new compounds were characterized by elemental analysis, ^1H and ^{13}C NMR, UV/Vis, IR and Mass spectroscopy. In the IR spectrum of dinitrile compound **13**, aliphatic C-H and C≡N stretching vibrations appeared at 2959-2857 and 2227 cm^{-1}, respectively. In addition, the characteristic vibrations of the C=O and aromatic C-O-C were observed at 1710 and 1250 cm^{-1}, respectively. ^1H NMR spectrum of **13** exhibited the OCH_2, $OCCH_2$ protons at 4.33 and 1.78 ppm, the aliphatic CH_3 protons at 0.90 ppm and the aromatic protons at around 8.14-7.18 ppm. The ^{13}C NMR spectrum of **13** indicated protonated aromatic and unsaturated carbon atoms at 161.79-109.45 ppm. Alkyl carbon atoms appeared in the range at 31.67-14.24 ppm. Also the nitrile carbons were observed at 115.52 and 115.11 ppm.

IR spectra of all phthalocyanines **14-16** showed aliphatic C-H, C=O and C-O-C peaks at around 2926-2856, 1713 and 1230 cm^{-1}. In the ^1H NMR analyses of **14**, the aromatic protons appeared at 7.91-7.45 ppm, the OCH_2 protons 4.21 ppm, the aliphatic CH_3 protons at 0.90 ppm and the CCH_2C protons 1.71-1.24 ppm, respectively. In the FAB mass spectra of the phthalocyanines the presence of the characteristic molecular ion peaks at *m/z* = 1764.46 $[M]^+$ (**3**), 1755.06 $[M]^+$ (**4**) and 635.23 $[M- 4(C_{19}H_{21}O_2)]^+$ (**5**) confirmed the proposed structure. UV-Vis spectra of **14-16** exhibited intense single Q band absorption of the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions at 675, 664 and 676, respectively. B bands of these phthalocyanines appeared in the UV region at around 349-325 nm.

In conclusion, three novel phthalonitrile derivatives and corresponding ten phthalocyanines were synthesized in this study.



Scheme 4 Synthesis of Novel Phthalonitriles, Metallo and Metal Free Phthalocyanines



	M	R
9	2H	H
10	Zn	H
11	Co	H
12	2H	C_6H_{13}
14	Zn	C_6H_{13}
15	Co	C_6H_{13}
16	Cu	C_6H_{13}

Scheme 5 Tetra Substitüted Metallo and Metal Free Phthalocyanines

1. GİRİŞ

Ftalosiyaninler, 1928 yılında Imperial Chemical Industry şirketi tarafından İskoçya da yanlışlıkla sentezlenmelerinden itibaren plastik, kumaş, metal yüzeylerin renklendirilmesi ile boyar madde olarak endüstride yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar [1]. Aynı zamanda pek çok kimyacı, farklı alanlardaki potansiyel uygulamaları için metalli ftalosiyaninlerin ve türevlerinin fiziksel ve kimyasal incelemelerini yapmaya devam etmektedir. Ultraviyole görünür bölgede yüksek moleküler absorpsiyon katsayısına sahip sübstitüe olmamış ftalosiyaninler, ısıya, kimyasallara ve oksidasyona karşı direnç göstermek gibi mükemmel özelliklere sahiptirler. Ancak, makrohalkalar arasındaki molekül içi etkileşimler nedeniyle pek çok organik çözücüde çözünürlüklerinin olmaması, kullanım alanlarını oldukça kısıtlamaktadır [2-6]. Periferal pozisyonlara sübstitüentlerin ilave edilmesi, ftalosiyaninlerin konjuge 18-π elektron sistemleri arasındaki mesafeyi arttırmakta ve çözünürlüklerini kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle zenginleştirilmiş özelliklere sahip yeni ftalosiyaninlerin sentezi için çok fazla çaba harcanmaktadır.

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

Ftalosiyaninlerin elektronik, optik, yapısal ve koordinasyon özellikleri ve bu özelliklerin amaca göre modifiye edilebilmesi onlara klasik kullanımlarının dışında oldukça farklı uygulama alanları yaratmıştır. Bu uygulama alanlarına, bilgi teknolojisi, yarı iletkenler [7], fotohissediciler [8-10], elektrokromik araçlar [11], gaz sensörler [12], likit kristal malzemeler [13], moleküler materyaller ve non-lineer optik malzemeler [14], Langmuir-Blodgett filmler [15] ve pek çok katalitik proses

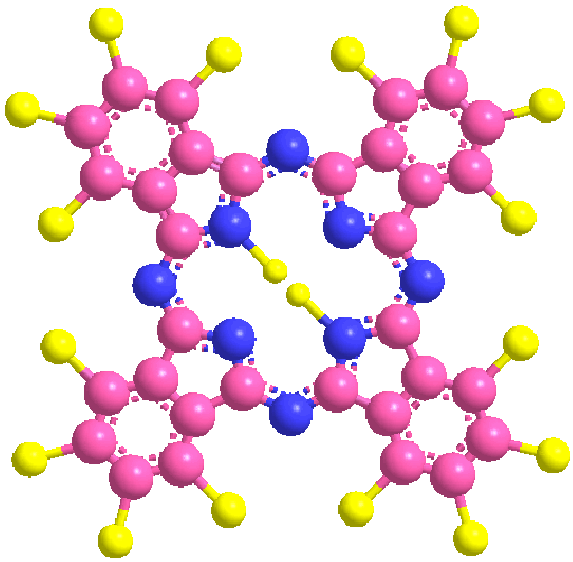
örnek olarak verilebilir [16]. Ancak ftalosiyaninlerin son yıllarda en çok dikkat çeken uygulama alanı, fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) fotohissedici olarak kullanılmalarıdır [17].

Tamamen sentetik olan ftalosiyaninler genellikle uygun başlangıç maddelerinden, bir metalin template etkisiyle elde edilirler. Ftalosiyaninlere özelliklerini geliştirmek amacıyla çeşitli sübstitüentleri eklemek için, uygun sübstitüe olmuş başlangıç maddelerinden yola çıkmak, daha sonra ftalosiyanin halkasına sübstitüent bağlamaktan daha kolay bir yöntemdir. Metalsiz ftalosiyaninler, alkali veya toprak alkali komplekslerinin metallerinin çıkarılmasıyla da hazırlanabilirler. Bu metal kompleksleri ftalonitriller ve diğer ftalosiyanin başlangıç maddelerinin metal alkolatlarla reaksiyonundan elde edilirler. Bu kondenzasyon reaksiyonunun mekanizması incelenmiş ve büyük bir olasılıkla bu mekanizma, ftalosiyanini oluşturan başlangıç maddelerinin adım adım polimerizasyonu veya merkezi metal iyonunun koordinasyonunun takip eden reaktif ara maddeleri ve halka kapanmasını içermektedir. Halka kapanması sadece metalin template etkisi ile gerçekleşmemekte ve bu koordinasyonun doğal stabilizasyonu ayrıca termal stabilizasyon ve ftalosiyanin makrohalkasının yapısında bulunan aromatikliği de kapsamaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyaninler

Koordinasyon bileşiklerinin geniş bir ailesini oluşturan ve porfirinler gibi tetrapirol türevi olan ftalosiyaninler, ilk kez 1907 yılında Londra'da bulunan South Metropolitan Gas Company'de çalışan A. Braun ve J. Tcherniac tarafından tesadüfen sentezlenmişlerdir [18]. Ardından 1927 yılında Fribourg Üniversitesi'nde Diesbach ve von der Weid, o-dibromobenzen ile bakır siyanürün reaksiyonu sırasında mavi renkli bakır ftalosiyanini elde etmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır [19]. Ftalosiyanin eldesi ile ilgili bir diğer çalışmada 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketinde, emaye kaplı 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 [20]. Tamamıyla rastlantılar sonucu ortaya çıkan bu maddeye daha sonra "ftalosiyanin" adı verilmiştir ve gerçek yapısı 1929 yılında Linstead'ın incelemeleri ve daha sonra Robertson'un X-ışını çalışmalarının sonucunda kesinlik kazanmıştır [21-24].

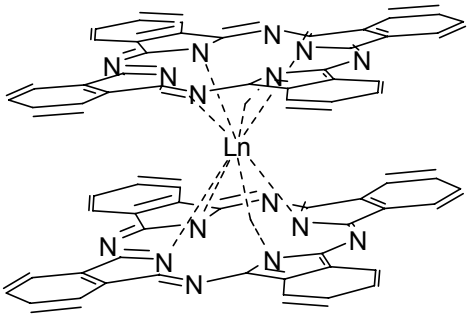


Şekil 2.1 Metalsiz Ftalosiyanin Bileşiğinin Moleküler Yapısı

Robertson'un metalsiz ftalosiyanin üzerinde yaptığı çalışmalar ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir (Şekil 2.1). Porfirinlerden farklı olarak simetride meydana gelen bu değişmenin sebebi mezo pozisyonunda bulunan azot atomlarının bağ açılarını değiştirmesidir. 16 üyeli iç makrohalkayı oluşturan bağlar porfirindeki bağlardan daha kısadır, yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü, bağları önemli ölçüde küçültmüştür. Bağ uzunlukları ve açılarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunu porfirine göre daha küçük olmasına neden olmaktadır. İç oyuğunun çapı 1.35 A^o olan ftalosiyanin molekülünün kalınlığı ise yaklaşık 3.4 A^o'dur.

Düzlemsel aromatik 18π-elektronuna sahip ftalosiyaninler elektronca zengin olmaları nedeniyle UV-vis bölgede şiddetli absorpsiyon pikleri verirler [25]. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan bu bantlar 500-720 nm aralığında Q, 320-420 nm aralığında B veya Soret ile 330-230 nm aralığında ise N ve L bantları şeklindedir [26-28]. Ftalosiyaninler için karakteristik olan Q bandı bölgesi molekülün metalli veya metalsiz olduğu hakkında bilgi vermektedir. Çünkü metalli ftalosiyaninler bu bölgede şiddetli tek bir pik verirken metalsiz ftalosiyaninler ise aynı bölgede eşit çift bant vermektedirler.

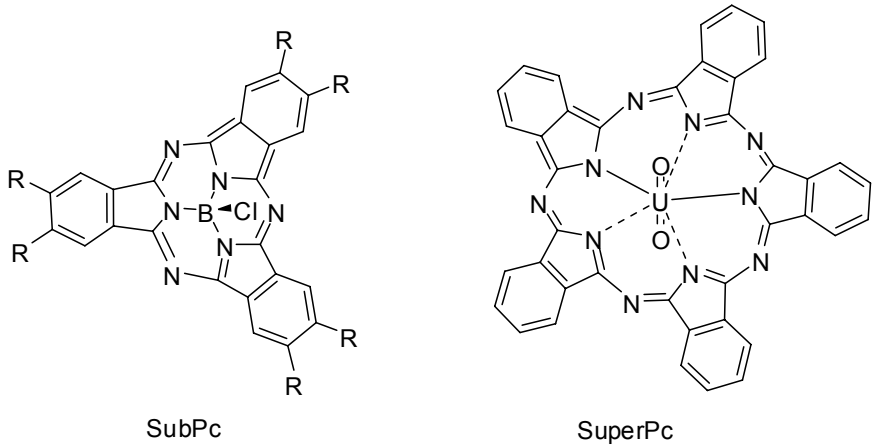
Ftalosiyanin ligandı, metallerin hemen hepsini koordine edebilmekte ve genellikle dört koordinasyonlu karedüzlem kompleksler oluşturmaktadır [25, 29-33]. Ancak daha yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metallerle karepiramit ya da oktahedral kompleksler de oluşturabilmektedir. Bu durumda merkez metal atomu, klor, su ya da piridin gibi bir veya iki eksenel ligandı koordine edebilmektedir. Aksiyal pozisyonlardaki sübstitüsyon çözünürlüğü arttırmakta ve moleküllerarası etkileşimleri azaltmaktadır bu da molekülleri optik özellikleri bakımından ilginç kılmaktadır. Ftalosiyanin ligandı, klasik metalli türevlerinin yanında nadir toprak elementleri ile sandviç türü (double-decker veya triple-decter) komplekslerde oluşturabilmektedir (Şekil 2.2). Bu tür sandviç türü komplekslerde (bisftalosiyanin, $LnPc_2$) bir lantanit iyonu iki ftalosiyanin halkası ile koordinasyona girmektedir. Ayrıca ftalosiyaninler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı ağ tipi polimerik yapılar oluşturabildikleri gibi ko-fasial veya yan sübstitüentlerle birbirine bağlı zincir şeklinde polimerler gibi daha karmaşık yapılarda oluşturabilmektedirler.



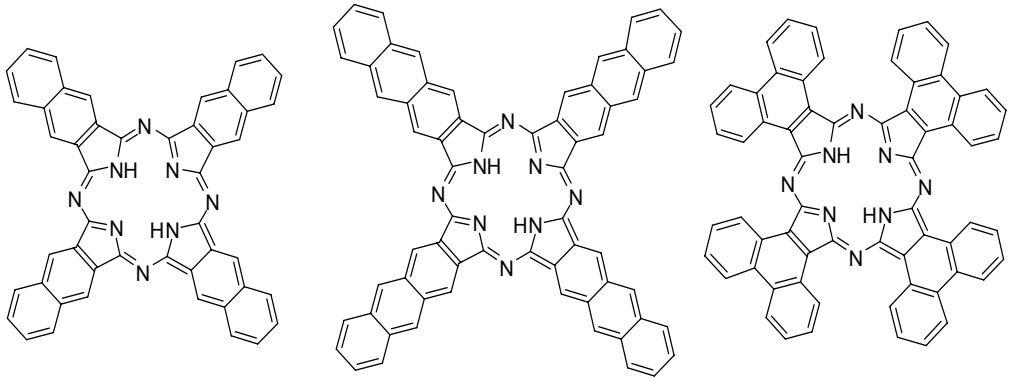
Şekil 2.2 Bir Lantanit Sandviç Kompleksinin Yapısı

Sıra dışı ftalosiyanin türevlerine örnek olarak, merkezde bor atomunun bulunduğu üç izoindolin ünitesinden oluşmuş subftalosiyaninler (SubPc) veya merkezde uranyumun bulunduğu beş izoindol biriminden oluşan süperftalosiyaninler (SüperPc) verilebilir (Şekil 2.3). Ayrıca benzen çekirdeği yerine genişletilmiş π-sistemine sahip naftalen, antrasen veya fenantren grupları bulunduran ftalosiyaninlerde mevcuttur (Şekil 2.4).

Ftalosiyaninler, başlangıç maddelerinin bir veya iki sübstitüent taşımasına göre tetra veya okta sübstitüe olarak ayrıldıkları gibi taşıdıkları grupların aynı veya farklı olmasına göre de simetrik veya asimetrik sübstitüe olarak da ayrılmaktadırlar. Tetra sübstitüe ftalosiyaninler genellikle birbirinden nadiren ayrılabilen dört yapısal izomerin bir karışımı olarak elde edilirler. Ancak tetra sübstitüe ftalosiyaninler organik çözücülerde çoğunlukla okta sübstitüe ftalosiyaninlerden daha yüksek çözünürlük gösterirler. Bu davranış izomer karışımından dolayı katı haldeki düşük düzenli yapı ve sübstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmelerinden kaynaklanan yüksek dipolmoment ile açıklanır. Uzun tetra veya okta alkil, alkoksi veya alkiltiyo sübstitüentlerinin periferal pozisyonlarda ftalosiyaninlere bağlanması bu bileşiklerin polar olmayan çözücülerdeki çözünürlüğünü arttırmaktadır [34-40]. Sülfo ve kuartermer amonyum grupları ise ftalosiyaninlerin geniş bir pH aralığında sulu çözeltilerde çözünürlüğünü sağlamaktadır [41-43]. Ftalosiyaninler periferal konumlarında pentaoksa, tetraaza, tetraoksamonoaza, tetratiya ve diazaditiya gibi ilave makro halkalar bulundurmaları durumunda değişik metal iyonları ile multi nükleer yapılar oluşturabilmektedirler.



Şekil 2.3 Subftalosiyanin (SubPc) ve Süperftalosiyanin (SuperPc)



Şekil 2.4 Naftalosiyanin, Antrasenftalosiyanin ve Fenantroftalosiayaninler

Oldukça sağlam yapıda makrosiklik bir bileşik olan ftalosiyaninin rengi koyu mavi ile koyu yeşil arasında değişmektedir. Sahip oldukları renklerinden dolayı çok kısa zamanda büyük ilgi çekmişlerdir. 1936 yılında Almanya'da I.G. Farbenindustrie ve 1937 yılında ABD'de Du Pont firması bakır ftalosiyanin üretimine başlamıştır. Günümüzde 50 000 tonun üzerinde üretimi yapılan en önemli endüstriyel ürünlerden biri haline gelmiştir. Uzun süredir boyar madde ve pigment olarak değerlendirilen ftalosiyaninler son yıllarda ise malzeme biliminden tıbba kadar çok daha farklı alanlarda değerlendirilmektedirler. Ftalosiyaninlerin dikkat çekici bir özelliği de supramolekül seviyesinde cevaplar oluşturabilecek sıvı kristaller ve ince filmler gibi kontrollü moleküler yapılarla geniş bir aralıkta yoğunlaşmış fazlar oluşturma yeteneğidir. Ftalosiyaninler genellikle kristal gruplar ya da polikristal bileşikler oluşturdukları için organik solventlerde çözünmezler. Ancak son yıllarda uzun zincirli lipofilik sübstitüentlerin eklenmesi onların polar olmayan solventlerdeki

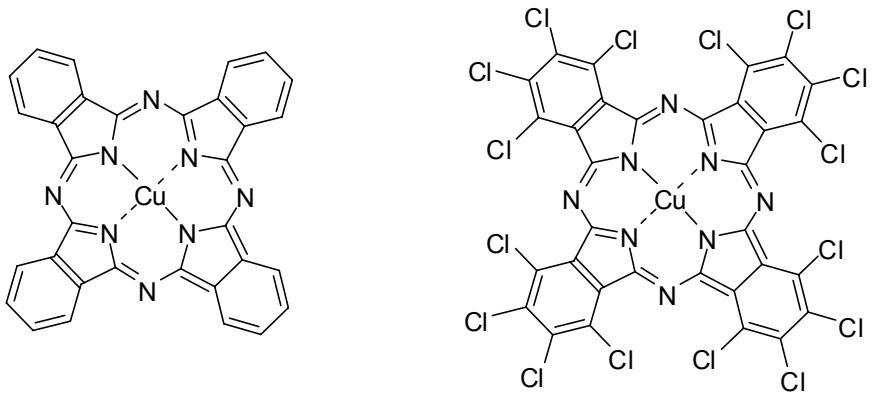
çözünürlüğünü arttırmış ve bazı durumlarda bu bileşiklerin termotropik özellikler göstermelerini sağlamıştır.

2.2 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

2.2.1 Boya

İlk defa 1907 yılında iki Alman kimyacı A. Braun ve J.Tcherniac tarafından bulunan mavi renkli bilinmeyen bir madde olan ftalosiyaninden sonra, 1927 yılında İsviçre de iki araştırmacı çalışmaları sırasında kazara bakır ftalosiyanin, bakırnaftaftalosiyanin ve oktametil bakır ftalosiyanin bileşiklerini sentezlemişlerdir. Ancak bu renkli maddenin gerçek keşfi sadece beyaz renkli ürünün oluşması beklenen reaksiyon balonunda mavi renkli bir maddenin oluşması ile Scottish Dyes şirketi tarafından yapılmıştır. Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismi ile bakır ftalosiyanin ilk kez 1953 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfirik asitten yeniden çöktürme ile α-tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanin pigmentinin parlaklığı arttırılmıştır (Şekil 2.5). Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β-tipi taneciklere dönüşmesini engellemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyaninler kullanılmıştır. Kısa süre sonra bakır ftalosiyaninin çözünürlüğünü arttırıcı bir veya daha fazla sülfo grubu içeren türevleri sentezlenmiştir [25]. Örneğin Direct Blue 86 sülfonik asit grubu taşıyan bakır ftalosiyaninin sodyum tuzu iken Direct Blue 199 ise amonyum tuzudur. Sülfonik asit grubuna sahip bakır ftalosiyaninlerin amin tuzları ise solvent boyalar olarak adlandırılmaktadırlar. Çünkü bu tür ftalosiyaninler pek çok solventte oldukça yüksek çözünürlüğe sahiptirler. Örneğin Solvent Blue 38 ve Solvent Blue 48 bu tür ftalosiyaninlere örnek olarak verilebilir. Phthalogen Dye IBN ise amin grubu taşıyan kobalt ftalosiyanin türevidir.

Mükemmel mavi ve yeşil renklere sahip ftalosiyaninler tekstil dışında inkjet, dolmakalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde ve kağıt endüstrisinde kullanılmaktadır. Bu gün endüstrinin gittikçe artan talebini karşılamak üzere yılda binlerce ton ftalosiyanin mavi ve yeşil boyar madde olarak üretilmektedir.



Phthalocyanine Blue BN Phthalocyanine Green G

Şekil 2.5 Bakır Ftalosiyanin Pigmentleri

2.2.2 Sensör Yapımı

Ftalosiyaninler elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında modifiye edilebilmesi nedeniyle sensör uygulamaları için oldukça ilginç malzemelerdir [44]. Farklı molekülerin neden olduğu bu değişim değişik metotlarla incelenip kaydedilebilmektedir [45-49]. İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyaninler en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabiliyor olması ftalosiyaninlerin en büyük avantajıdır. Özellikle elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ftalosiyaninlerin ısıya ve kimyasallara dayanıklı olmaları, mikroelektronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir-Blodgett filmleri oluşturabilmeleride ayrıca sensör uygulamalarında kullanılmalarını sağlayan diğer özellikleridir [50-52]. Merkezdeki metal atomu veya aksiyal pozisyonda bulunan ligandlar ftalosiyanin molekülünün kimyasal özelliklerini etkileyebilmektedir. Ayrıca pek çok simetrik ve asimetrik ftalosiyanin molekülünün sentezi mümkündür. Değişik özelliklere sahip ftalosiyaninlerin sentezlenebiliyor olması, hassas malzeme için test edilen bileşik sayısınında artmasını sağlamaktadır. Geniş ftalosiyanin ailesi içinde özellikle double-decker ftalosiyaninler, eşsiz fizikokimyasal özellikleri nedeniyle bu uygulamalar için çok daha uygun bileşiklerdir. Kendi gerçek yarı iletkenlikleri, zengin elektrokimyasal ve elektrokromik davranışları, çevrenin onların fizikokimyasal özelliklerinde meydana getirebileceği en ufak bir değişikliğin bile kolaylıkla ölçülebilmesini sağlamaktadır.

2.2.2.1 Dirençli Gaz Sensörler:

Ftalosiyanin esaslı sensörlerde en çok incelenilen, dirençli gaz sensörler olmuştur. Silikon, aliminyum veya cam üzerinde yer alan mikroelektrotlar üzerinde düzlemsel bir halde oluşturulmuş ftalosiyanin filmlerini içeren bu kimyasal dirençli sensörler geçen doğru akımın iletkenliğini ölçmektedirler. Bu konu ile ilgili ilk çalışmalarda doplanmamış hali ile yalıtkan olan metalli ftalosiyaninler (MPcs) kullanılmıştır [29]. Bu tür metalli ftalosiyaninlerin iletkenliği, oda sıcaklığında elektron çeken veya iten gazların varlığında değişmektedir. Ancak yanıtlama süreleri oldukça yavaştır (oda sıcaklığında yaklaşık 20 dakika). Halojenleri (Cl_2, Br_2 ve I_2) [53-55], ozonu (O_3) [56] ve azotoksitleri [57-58] içeren gazlar ppb seviyesinde tayin edilebilmektedirler. Ftalosiyaninler, yükseltgen gazlarla muamele edildikleri zaman iletkenlikte bir artış olduğu gözlenmiştir. İlk olarak gaz, oksijen gibi daha önceden adsorplanmış türlerle yer değiştirerek film tarafından adborplanır, daha sonra ftalosiyaninle akseptör gaz arasında yük transfer kompleksi oluşur. Son olarak film matriksi tarafından yük taşıyıcılar (boşluklar) meydana getirilir [29]. Bu yük taşıyıcılar iletkenliğin artmasını sağlamaktadır.

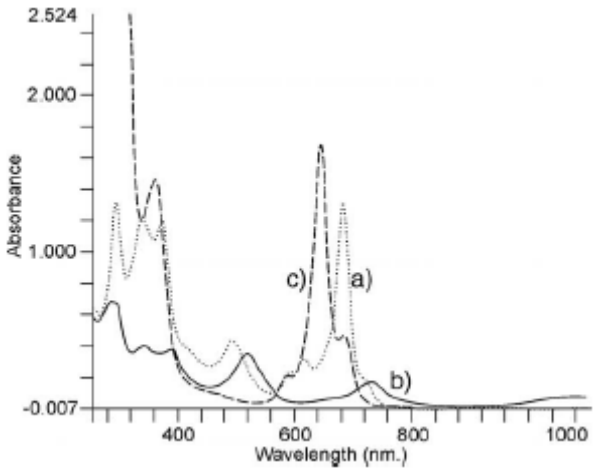
$$MPc + Ok. \longrightarrow [MPc - Ok._{ads.}] \longrightarrow [MPc^{+} - Ok.^{-}_{ads.}] \longrightarrow [MPc - Ok.^{-}_{ads.}] + h^{+} \qquad (2.1)$$

Ftalosiyanin esaslı dirençli sensörler, inorganik metal oksit yarıiletkenlerle (MOS) kıyaslandıklarında iki bakımdan avantajlıdırlar. Bunlardan birincisi, ftalosiyanin sensörler ile oda sıcaklığında çalışılabilmesidir. Diğer avantajları ise farklı organik yarı iletkenlere sahip ftalosiyaninlerin hazırlanabilmesidir. Ancak MPc'lerin iletkenliklerinin düşük olması elektriksel ölçümleri zorlaştırmaktadır. Diğer bir dezavantajları ise orijinal iletkenliği tekrar yükleyinceye kadar geçen süresinin uzun olmasıdır. Bu olumsuzluklar dirençli sensörlerde kullanılabilecek ftalosiyaninlerin kısıtlanmasına neden olmaktadır.

2.2.2.2 Optik Gaz Sensörler

Ftalosiyanin malzemenin optik özelliklerindeki değişime dayanan sensörlerde geliştirilmiştir. Elektron veren veya alan gazlara maruz bırakılmış ftalosiyanin ince filmlerinin UV-vis spektrumları değişebilmektedir. Bu değişimler, optik gaz sensörlerin tasarımında kullanılmaktadır [59-63]. Gazların elektronik absorpsiyon spektrumunda meydana getirdiği bu değişimler, metalli ftalosiyaninlere kıyasla nadir toprak elementlerinin bisftalosiyaninlerinde daha belirgindir. Bu tür kompleksilerin

ince filmleri NO_x, SO_2, CO, Br_2, Cl_2 ve NH_3 gibi gazlardan etkilenmektedir [64,65]. Örneğin NO_x gazı Q bandının daha yüksek dalga boyuna kaymasına ve filmin renginin yeşilden kırmızıya dönmesine neden olmaktadır. Spektrum orijinal haline birkaç saat sonra dönmektedir. Ancak amonyak gibi elektron donör gazlar ise Q bandının daha kısa dalga boyuna kaymasına ve filmin renginin maviye dönmesine neden olmaktadırlar (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Bir $LnPc_2$'nin UV-Vis Spektrumu a) Nötral Yeşil Hali, b) Yükseltgenmiş Kırmızı Hali, c) İndirgenmiş Mavi Hali

2.2.2.3 Elektrokimyasal Sensörler

Elektrot yüzeylerinin organik filmlerle kimyasal modifikasyonu elektrokimyasal sensörlerin ilerlemesinde önemli bir adım olmuştur [66]. Ftalosiyaninler ile modifiye edilmiş elektrotlar, pek çok inorganik, organik veya biyolojik bileşiğin saptanmasında ümit verici sonuçlar göstermiştir. Bu nedenle bazı ftalosiyaninler özellikle kobalt ftalosiyanin (CoPc) ve türevleri redoks sistemlerinin geniş bir aralığında yeterli elektrokatalitik etkiye sahiptirler. Ayrıca ftalosiyaninler, iyon seçici elektrotlarda da kullanılabilmektedirler. Bu durumda ftalosiyanin-doplu membranın potansiyometrik cevabı, analizlenecek olan anyonun ftalosiyanin molekülünün merkezindeki metale aksiyal pozisyondan koordinasyonuna dayanmaktadır.

2.2.2.4 Kütle Sensörler

Özellikle birkaç mm uzunluğunda ve birkaç mikron genişliğinde bir seri esnek kolun mono veya bisftalosiyaninlerle kaplandığı yeni bir kütle sensörü, Avrupa'daki bir

araştırma merkezi tarafından tasarlanmaktadır. Bu şekilde küçük boyuttaki sensörlerin birçok gaza karşı hassasiyetinin artacağı tahmin edilmektedir. Gelecek yıllar kütle sensörleri alanında yeni ilerlemeler getirecektir.

2.2.3 İnce Filmler

İnce filmler yaklaşık 1μm kalınlığındaki malzeme tabakalarıdır ve genellikle elektronik yarıiletken aletlerde ve optik kaplamalarda kullanılmaktadırlar. Bilgisayar hafızası gibi bazı alanlarda ise özellikle ferromanyetik ince filmler tercih edilmektedir. İnce film yapımında, vakumda ince film oluşturma, spin kaplama, sol-jel ve Langmuir-Blodget gibi farklı teknikler kullanılabilmektedir.

Kimyasal buhar deposition (CVD), yüksek saflıkta ve performansta katı malzemelerin elde edilmesinde kullanılan bir prosestir. Bu yöntemde substrat, istenilen yapıyı oluşturacak şekilde kendisiyle reaksiyona girebilen uçucu bir maddeye maruz bırakılır. Bu temas sırasında istenmeyen uçucu yan ürünlerde oluşmaktadır. Oluşan yan ürünler reaksiyon ortamından geçirilen gaz akışıyla uzaklaştırılır. CVD yöntemi, atmosfer basıncında, düşük basınçta ve ultrayüksek vakumda yapılabilmektedir.

Kolloidal bir süspansiyon olan sol-jeller, katı oluşturabilen jellerdir. Sıvıdan katı yapıya geçişi içeren bu yöntemde, gözenekli jel saf oksit malzemeler ile yüksek sıcaklıkta yakılmakta ve kimyasal olarak saflaştırılmaktadır. Doplama yapılarak jellere farklı özellikler kazandırılabilinmektedir. Bu yöntem seramik üretim proseslerinde veya metaloksitlerin ince filmlerinin yapımında kullanılmaktadır. Sol-jel esaslı malzemeler ayrıca optik, elektronik, uzay ve sensör gibi pek çok alanda da kullanılabilmektedir.

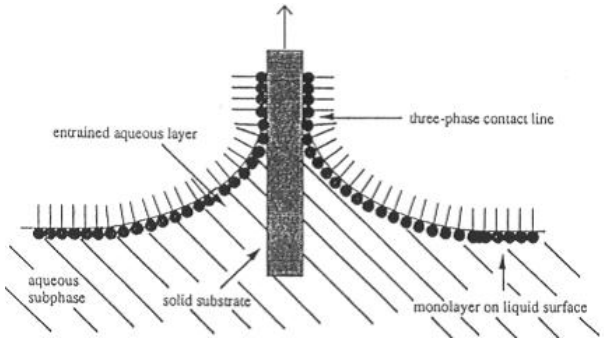
Spin kaplama, düz yüzeyler üzerinde ince filmlerin oluşturulduğu bir yöntemdir. Bu teknikte substratın üzerinde genellikle çözücünün aşırısı bulunur. Sıvının, merkezkaç kuvvetinin etkisi ile yayılabilmesi için substrat belirli bir hızda döndürülür. Bu işlem için spinner adı verilen cihazlar kullanılır. Döndürme işlemine film istenilen kalınlığa ulaşıncaya kadar devam edilir. Uygulanan çözücü uçucudur ve spinner ne kadar yüksek hızda döndürülürse filmin kalınlığıda o kadar ince olur. Çözeltinin konsantrasyonu ve çözücü, filmin kalınlığını etkileyen diğer faktörlerdir.

Değişik kalınlığa ve tanecik boyutuna sahip ftalosiyanin ince filmleri hazırlanabilmektedir. Bu tür ince filmlerin yapısal değişimleri, yüksek çözünürlüğe

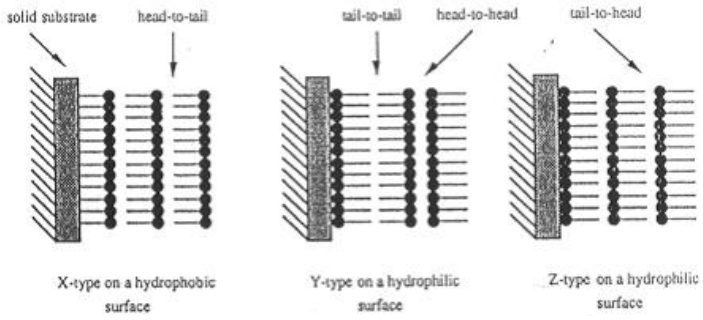
sahip X-ray difraksiyonu ile incelenebilmektedir. Ftalosiyanin ince filmlerinin yapımında en çok Langmuir-Blodgett (LB) tekniği kullanılmaktadır.

2.2.3.1 Langmuir-Blodgett (LB) Filmleri

Langmuir-Blodgett terimi, bilim adamı Irving Langmuir ve onun asistanı Katherine Blodgett'in adlarından gelmektedir. Bu iki araştırmacı 1900'lü yılların başında ince filmlerin benzersiz özelliklerini keşfetmişlerdir. Langmuir'in orijinal çalışması tekli tabakaların sıvı fazdan katı faza transferini içermekteydi. Birkaç yıl sonra Blodgett, Langmuir'in çalışmalarını genişletmiş ve çoklu tabakalar halinde filmlerin katı üzerine transfer etmeye çalışmıştır. Yağlar, polimerler ve diğer suda çözünmeyen atom veya moleküller hava/su ara yüzeyinde oldukça ince ve düzenli tekli tabakalar oluşturabilmektedirler. Bu filmler katı üzerine düzenli çoklu tabakalar şeklinde transfer edilebilmektedir ve bu yapılara LB filmler denmektedir. Bu şekilde birkaç nanometre kalınlığındaki tekli tabakalardan yüzlercesini içeren çoklu yapılar üretilebilmektedir. Bu teknikte genellikle amfifilik moleküller içeren çözelti temiz bir su yüzeyine yayılmaktadır. Çözücünün uçurulmasının ardından, kalan moleküller bir bariyer kullanılarak sıkıştırılmaktadırlar. Bu sıkıştırma moleküllerin, ara yüzeyde düzenli tekli tabakalar oluşturacak şekilde yönlenmelerini sağlamaktadır. Oluşan tabakalar, suyun ara yüzeyine dik bir şekilde daldırılan katıya transfer edilmektedirler (Şekil 2.7). LB tekniği moleküler düzeyde yapıyı kontrol eden düzenli tekli tabakaların elde edilmesinde kullanılmaktadır [50-52]. Bu tür filmler çeşitli fotokimyasal ve elektrokimyasal özellikler göstermektedirler. Hazırlanacak olan LB filmin türüne etki eden değişik parametreler vardır. Yayılan filmin yapısı, arafazın bileşimi ve sıcaklık, kullanılan katının yapısı, katının üzerinde filmin oluşturulma süresi en önemli faktörlerdir. Aynı madde üzerinde farklı türde LB filmler oluşturulabilmektedir (Şekil 2.8). Bunlardan en yaygın olanı tekli tabakaların katı üzerinde hem aşağı hem de yukarı yönde yönlendiği Y-tipidir. Eğer tekli tabakalar sadece yukarı doğru yönlenmiş ise Z-tipi, aşağı doğru yönlenmiş ise X-tipi olarak adlandırılmaktadırlar. Bu teknikte kullanılacak ftalosiyaninlerin, pek çok organik çözücüde çözünebilmesi ve amfifilik dereceleri oldukça önemlidir. Aksi takdirde hava/su ara yüzeyinde kararlı tekli tabakalar oluşturamazlar. Genellikle sübstitüe olmayan ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünmedikleri için LB film yapımında kullanılamazlar. Bu nedenle çözünürlüklerini arttıracak grupların ftalosiyanin halkasına bağlanması gerekmektedir.



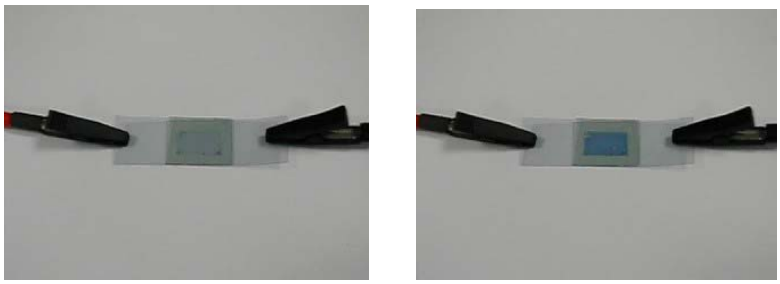
Şekil 2.7 Langmuir-Blodgett Film



Şekil 2.8 Langmuir-Blodgett Film Türleri

2.2.4 Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alan uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir (Şekil 2.9). Elektrokromik malzemeler pencerelerden geçen ışığın ve ısının miktarını kontrol etmek kullanıldıkları gibi, otomobil endüstrisinde farklı hava koşullarında aynaların renginin otomatik olarak değişiminde de kullanılmaktadırlar.



Şekil 2.9 Elektrokromik Özelliğe Sahip Bir Malzeme

Elektrokromik özellik gösteren ftalosiyaninler, görüntü panolarında ve akıllı malzemelerin yapımında kullanılmaktadırlar. En çok kullanılan elektrokromik ftalosiyaninler, nadir toprak elementlerinin bisftalosiyanin bileşikleridir. $LnPc_2$ genel formülüyle gösterilen nötral yeşil renkli üründen, $LnHPc_2$ formülü ile gösterilen

mavi renkli diğer bir ürüne geçilebilir. Bisftalosiyaninin indirgenme ürünü olan [Pc^{2-} $LnPc^{1-}$] oldukça ilginç spectral, elektrokromik, elektrokimyasal ve manyetik özellikler göstermektedir. Bu özellikler, molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanin halkasının π-elektron sistemleri arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Bir $LnPc_2$ molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde gösterilebilir [67]:

$$\begin{array}{ccccc} & LuPc_2^- & \rightleftharpoons & LuPc_2 & \rightleftharpoons & LuPc_2^+ \\ (Pc^{2-}Ln^{3+}Pc^{2-})^- & \rightleftharpoons & (Pc^{2-}Ln^{3+}Pc^-)^0 & \rightleftharpoons & (Pc^-Ln^{3+}Pc^-)^+ & (2.2) \\ \text{Mavi} & & \text{Yeşil} & & \text{Turuncu} & \end{array}$$

2.2.5 Sıvı Kristal

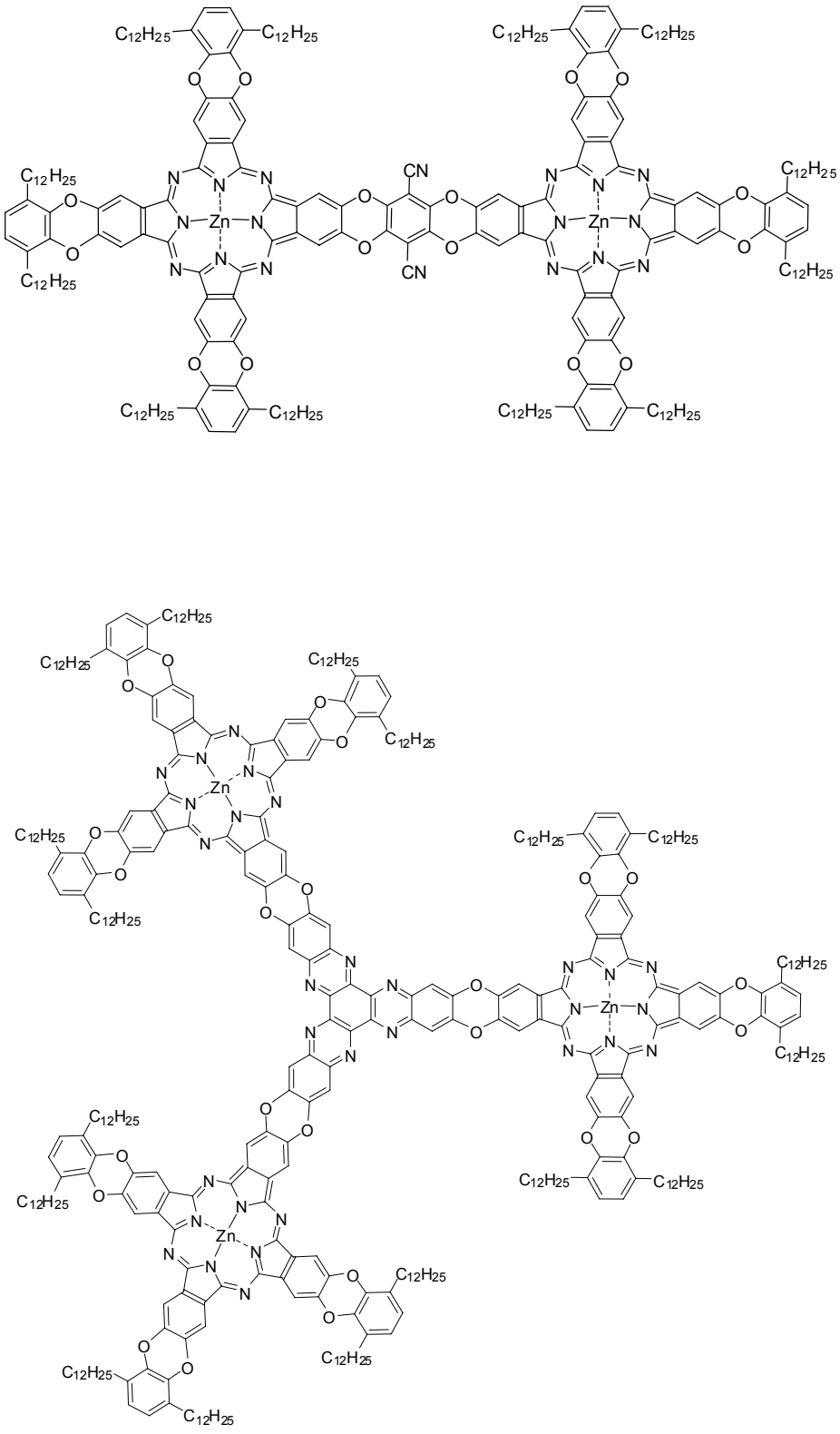
1888 yılında Avusturyalı bir botanist olan Friendrich Reinitzer, kolesteril benzoat isimli bir madde üzerinde çalışırken maddenin iki farklı erime noktasına sahip olduğunu tespit etmiştir. Katı haldeki madde sıcaklık arttıkça önce opak renkli bir sıvıya, sıcaklık daha da arttıkça opak renkli sıvının berrak bir hale dönüştüğünü keşfetmiştir. Bilim adamı bu opak renkli faza sıvı kristal faz adını vermiştir. Ancak uzun yıllar bu konu ile ilgili bir çalışma yapılmamıştır. Keşfinden 80 yıl sonra 1960'lı yılların ortalarında bilim adamları, elektriksel bir yük uygulaması altında sıvı kristalin, içerisinden geçirilmekte olan ışığın özelliklerini değiştirdiğini tespit etmişlerdir. Bu keşif sıvı kristal malzemenin görüntü oluşturma denemelerinde kullanılmasına neden olmuştur. Bu maddeler aynı anda katının ve sıvının fizikokimyasal özelliklerini gösterebilmektedirler. Ancak onları sıradan sıvılardan farklı kılan özellik moleküllerin yapısıdır. Sıvı kristallerin molekülleri uzun ve incedir. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, havacılık sanayinde, bilgisayar ekranları üretiminde, otomotiv sektöründe, kalite kontrol cihazlarının ekranlarında ve daha pek çok sektörde kullanılmaktadırlar.

Ftalosiyaninler çeşitli özellikleri sebebiyle değişik bilimsel ve teknolojik dalların ilgisini çekmektedirler. Ftalosiyanlerin periferal pozisyonlarına alkil, alkoksi, oligo yan zincirleri hatta taç eterler bağlanarak bu bileşiklere termotropik sıvı kristal özellik kazandırılabilir. Sıvı kristal ftalosiyaninlere olan ilginin nedeni bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarıdır. Ftalosiyanin metal kompleksleri diskotik metallomezojenler arasında en fazla çalışılmış konulardan

birisidir. Tetrakarboksilik asit sübstitüe ftalosiyaninin sodyum tuzunun liyotropik mezomorfizminin 1979 yılında rapor edilmiş olmasına rağmen bu sınıfın ilk termotropik bileşiği 1982 yılında J. Simon tarafından sentezlenmiştir [68].

Kolon şeklindeki sıvı kristal malzemeler, genellikle periferal pozisyonlarında alkil zincirleri taşıyan disk şeklindeki rijit aromatik bir molekülden oluşmaktadırlar [69-71]. Bu tür malzemeler ısıtıldıkları zaman kendiliğinden düzenlenerek moleküler kolonlar oluşturmaktadırlar. Bu durum özellikle elektronik yükün veya ışık enerjisinin anizotropik transferi için önemlidir [72,73]. Dolayısıyla bu tür malzemeler, yarı iletken aletlerde, transistorlerde, güneş hücrelerinde veya ışık yayan diyotlarda kullanılabilmektedirler [74,75]. Ftalosiyanin türevlerine dayanan kolon şeklindeki sıvı kristaller, 300-800 nm aralığında şiddetli absorpsiyon yapmaları ve HOMO-LUMO barajlarının (1.5-2.0 eV) düşük olması nedeniyle özellikle ilgi çekmektedirler. Bu tür ftalosiyaninler çok geniş sıcaklık aralığında (> 200 ^{o}C) kolon şeklinde mezofazlar oluşturabilmektedirler [25,68,76]. Merkezdeki π-orbitalleri elektronları delokalize etmekte ve disk düzlemine dikey halde uzamasını sağlamaktadır. π-orbitalleri komşu moleküllerin maksimum şekilde girişim yapma eğilimi, molekül yığınlarının kendi kendine düzenlenmesine neden olmakta, kolon eksenleri boyunca yük taşınmasını arttırmakta ve bilginin tek boyutlu yarı iletken bir telden geçmesini sağlamaktadır. Moleküllerdeki alifatik zincirler, yalıtkan bir kılıf oluşturacak şekilde yarı ilkten telin etrafını çevrelemektedirler.

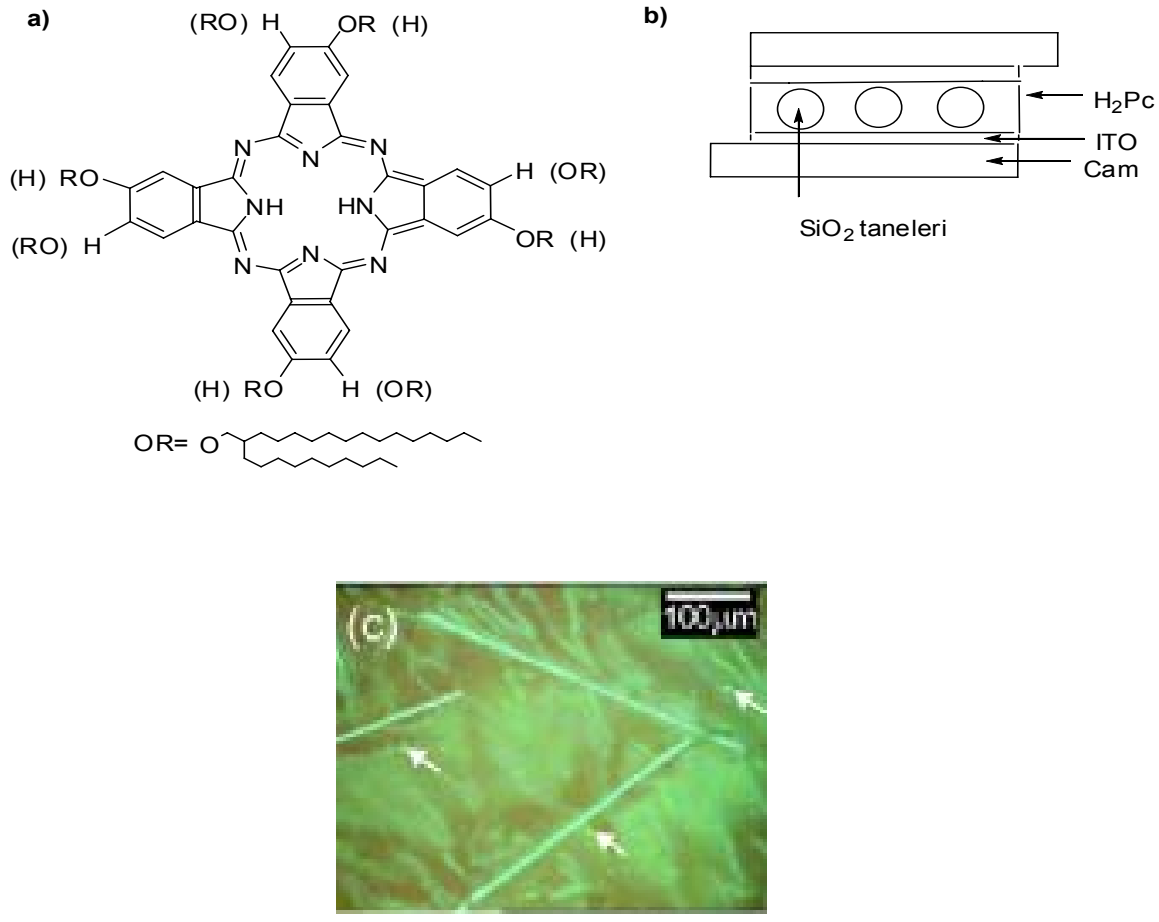
Non-periferal pozisyonlarında dodesil grupları taşıyan çinko ftalosiyanin dimer ve trimeri ısıtıldıklarında kolon şeklinde sıvı kristaller oluşturmaktadırlar (Şekil 2.10). [77]. Kolon şeklinde mezofazlarının oluşumunu arttırmak için merkez atom olarak çinko seçilmiştir [25]. Dimer ve trimer, polarize optik mikroskop ile incelendiklerinde, makrodiskotik malzemelerde olduğu gibi, her ikisininde oldukça geniş bir sıcaklık aralığında (100 ^{o}C ile bozunma sıcaklıklarının > 300 ^{o}C arasında) hekzagonal kolonlar şeklinde mezofazlar oluşturduğu gözlenmiştir.



Şekil 2.10 Düzlemsel Ftalosiyaninlerden Oluşan Makrodiskotik Sıvı Kristaller

Tetra sübstitüe metalsiz ftalosiyanin bileşiğinin ($H_2Pc(OC14, 10)_4$) (Şekil 2.11a), diferansiyel kolorimetri yöntemi ile yapılan incelemelerinde, oda sıcaklığının üzerinde iki faz geçişinin olduğu gözlenmiştir [78]. Bunlardan birincisi 333 K'de

dikdörtgen kolonlar şeklindeki sıvı kristal halden hekzagonal kolon fazına geçiş, ikincisi ise 453 K'de izotropik faza geçiştir. Molekülün kolon şeklindeki sıralanışı, izotropik erime sıcaklığına kadar ısıtılıp ardından oda sıcaklığına yavaşça soğutulması ile tespit edilebilmektedir. Bir yüzeyleri indiyum-kalay oksit (ITO) ile kaplanmış olan cam levhalar birbirlerinden 3 veya 5 μm çapındaki SiO_2 taneleri kullanılarak ayrılmış ve diskotik sıvı kristal özellik gösteren H_2Pc bu basit hücrenin köşelerine uygulanmıştır (Şekil 2.11b). Sıcaklığın 456 K izotropik faza çıkartılması kapiler bir etki yaratmış ve sıvı $H_2Pc(OC14, 10)_4$ ITO maddeleri arasındaki boşluğu doldurmuştur. Ardından sıcaklık 426 K'e kadar dakikada 1K olacak hızla daha sonra oda sıcaklığına kadar dakikada 20 K olacak şekilde düşürülmüştür. Polarize optik mikroskopla yapılan incelemede, ITO plakaları arasında diskotiklerin homeotropik şekilde sıralandığı tespit edilmiştir (Şekil 2.11c). Mikrografi çalışmasında ayrıca, homeotropik sıralanmaya özgü çizgi şeklinde kusurlar [79] ve SiO_2 boşlukları görülmüştür (bunlardan bazıları şekil üzerinde gözle görünürken, bazıları oklarla gösterilmiştir).



Şekil 2.11 Sıvı Kristal Özellik Gösteren Tetra Sübstitüe Metalsiz Ftalosiyanin

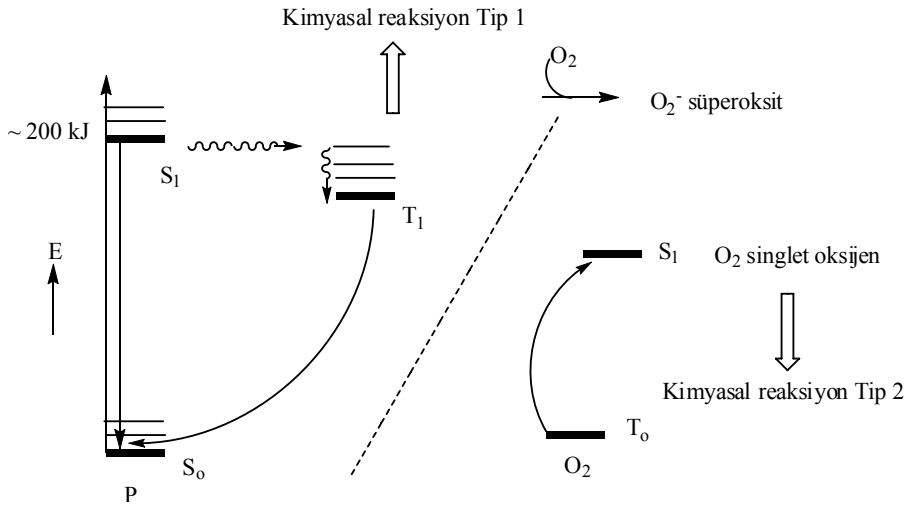
2.2.6 Fotodinamik Terapi

Işığın, tek başına veya kimyasal bir madde ile birlikte olan faydalı ve terapik etkisi insanoğlu tarafından uzun yıllardır bilinmektedir. Örneğin solaryum, eski Yunan ve Roma yerli mimarisinin bir örneğidir. Hindistan da ise furokomarin adlı kimyasal maddeyi içeren bitkiler güneş ışığı altında vitiligo denilen bir cilt hastalığının tedavisinde kullanılmaktaydı [80]. Finsen'in fototerapi ile ilgili çalışmaları ışığın modern tıpta da kullanılabileceğinin bir kanıtı olmuştur [81]. Fotodinamik etki ilk olarak Raab tarafından 1900 yılında keşfedilmiştir. 1913 yılında Meyer Betz, fotodinamik etkiyi insan vücudunda gözleyebilmek için kendine 200 mg hematoporfirin enjekte edip güneş ışığına çıktığında yüzünde ve ellerinde birtakım zararların oluştuğunu gözlemiştir. Auler ve Banzer 1942 yılında, porfirin verilmiş denek hayvanını UV ışık altına incelemişlerdir. Daha sonraki yıllarda Diamond ve grubu hassaslaştırılmış tümörlere görünür ışık ile zarar verilebileceğini tespit ederken, 1976 yılında ilk klinik uygulamalara başlanmıştır. 1993 yılından beri fotofirin Kanada, Amerika, Japonya ve bazı Avrupa ülkelerinde, çeşitli kanser türlerinin tedavisi için kullanılmaktadır. Günümüzde daha etkili fotohissedicilerin keşfi için çalışmalar devam etmektedir.

Tıp alanında bir devrim niteliğinde olan fotodinamik terapi (PDT), kanserin cerrahi müdahaleye gerek kalmadan, minimum zarar ile yapılabileceği alternatif bir tedavi yoludur. PDT'nin temelinde, belirli bir dalga boyundaki ışık ile aktif hale gelen bir fotohissedici bulunmaktadır. Kullanılacak olan ilaç (fotohissedici) kolay sentezlenebilmeli, sadece ışığın varlığında toksik etki göstermeli, kısa bir süre içinde normal hücrelerle kıyaslandığında hastalıklı hücrelere daha fazla seçicilik göstermeli ve sağlıklı hücrelerden çok kısa bir sürede temizlenebilmelidir. Tercih edilen ilaç yüksek fotodinamik etkiye ve fotostabiliteye sahip olmalıdır. PDT' de görünür spektrumun kırmızı bölgesi kullanılmaktadır çünkü kırmızı ışık diğer ışıklara göre dokuya daha derinden etki etmektedir. Kullanılan ışık, ilacı kimyasal olarak aktif hale getirip, sağlıklı hücrelere en az zararı veren kanserli hücreleri ise yok eden oksijenin toksik halinin oluşmasını sağlamaktadır.

PDT diğer cerrahi, radyoterapi ve kemoterapi yöntemlerinden daha avantajlıdır çünkü ışıkla tedaviyi içeren bu yöntemde yan etkiler yoktur. Ancak tek dezavantajı, fotohissedici sağlıklı hücrede yerleşebileceği için hastanın tedaviden sonra belirli bir süre karanlıkta kalması gerekmektedir.

Dokunun yıkımı için Tip 1 ve Tip 2 olmak üzere iki oksidatif mekanizma bulunmaktadır [82]. Bunlardan Tip 1'de fotohissedici, biomoleküle (veya oksijen) etkileşime girmekte ve hidrojen atomu (veya elektron) radikaller oluşturmak için transfer olmaktadır. Tip 2'de ise fotohissedicinin triplet uyarılmış halinden dioksijen molekülünün triplet ($^3\Sigma_g$) temel haline enerji transferi sonucunda singlet oksijen ($^1\Delta_g$) üretilmektedir (Şekil 2.12).

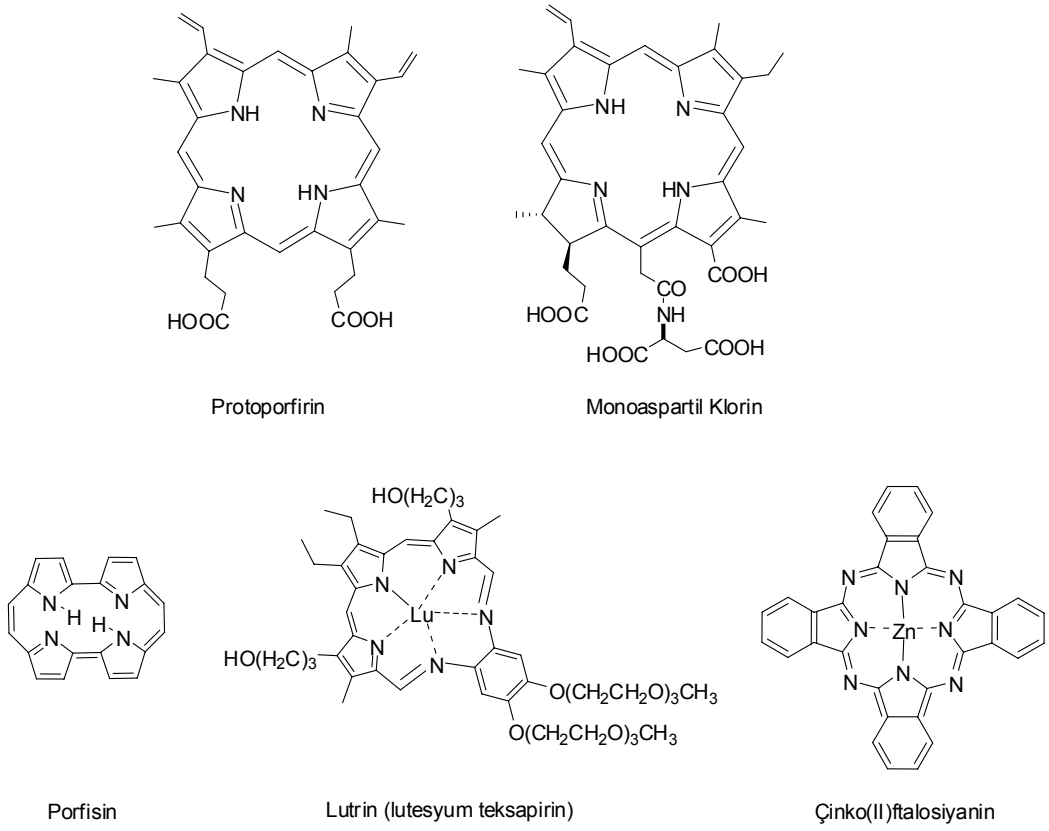


Şekil 2.12 Tip 1 ve Tip 2 Mekanizmaları İçin Modifiye Jablonski Diyagramı (P= porfirin)

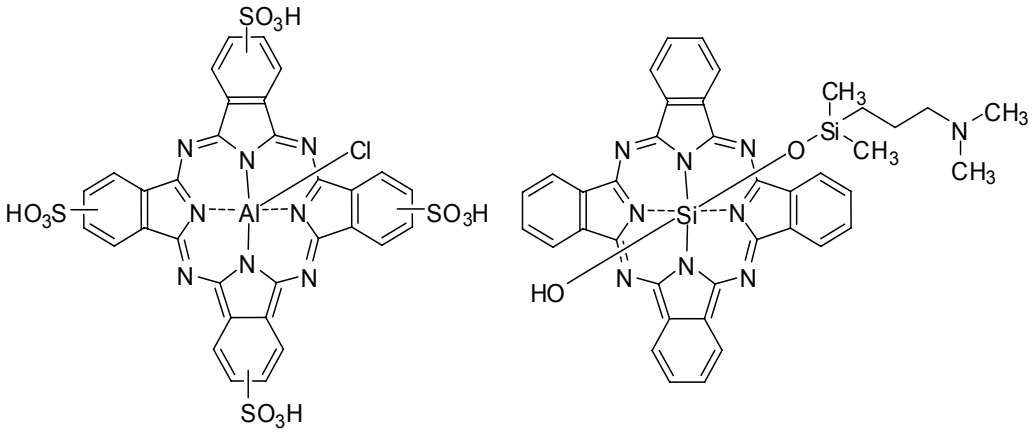
PDT'de genellikle porfirin türü malzemeler kullanılmaktadır. Bu tür bileşikler aromatik kararlılıkları, singlet oksijen kuantum verimlerinin yüksek olması ve kırmızı bölgede absorpsiyon yapabilmeleri nedeniyle avantajlıdırlar. Hematoporfirin (HpD) ve onun daha saf versiyonları olan fotofirin, fotosan ve fotohem gibi birinci jenerasyon olarak adlandırılan bileşikler PDT'de kullanılan ilk maddelerdir. Bu tür birinci jenerasyon fotohissedicilerin üç dezavantajı vardır. Seçiciliklerinin düşük olması, kırmızı bölgede zayıf absorpsiyon yapmaları (dolayısıyla derinlerde bulunan tümörlerin iyileştirilmesi daha zordur) ve fotohissedicilerin kompleks karışımları halinde bulunmasıdır.

Sentezlenmekte olan yeni hissedicilerin pek çoğu, porfirin türü bileşikler, ftalosiyaninler, teksapirinler ve porfisinlerden oluşmaktadır (Şekil 2.13). Bu grupta yer alan bileşiklerde ikinci jenerasyon fotohissedicilerdir. Ftalosiyaninlerin, çözelti içindeki agregasyon eğilimleri onların fotohissedici kabiliyetlerini azaltmaktadır. Bu

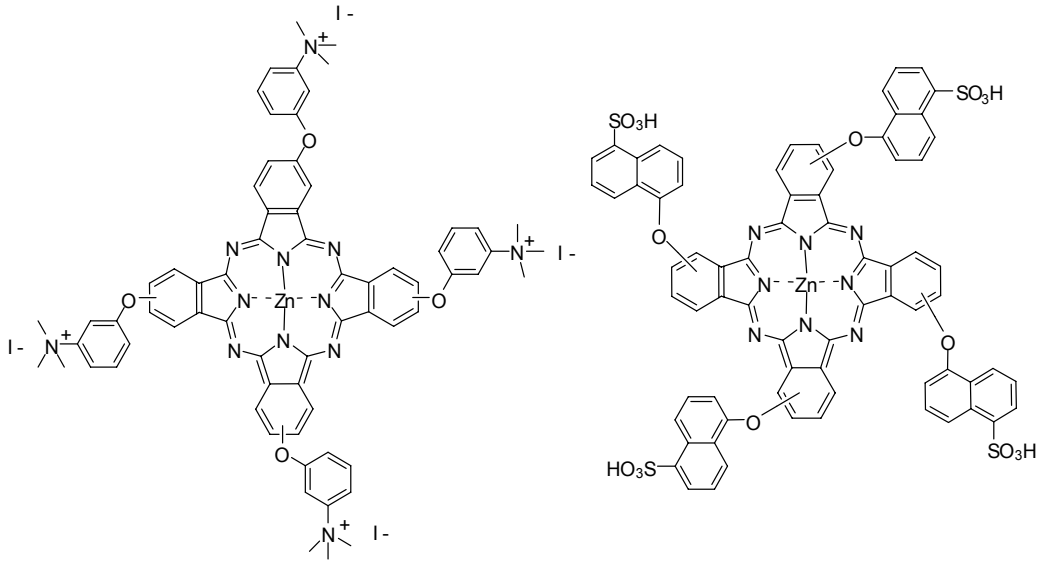
sorunu çözebilmek için silikon, germanyum veya kalay ftalosiyaninlere aksial pozisyonlarından belirli ligandlar bağlanmakta veya periferal pozisyonlarından hacimli sübstitüentler eklenmektedir (Şekil 2.14). Ayrıca çinko ve aliminyum gibi diamanyetik metaller PDT'de daha fazla tercih edilmektedir (Şekil 2.15). Fotohissedici olarak kullanılacak olan bileşiklerin vücutta daha kolay taşınabilmesi için hem suda hem de yağda çözünebilmesi gerekir. Son yıllarda bu amaca yönelik olarak asimetrik sübstitüe ftalosiyaninler sentezlenmektedir.



Şekil 2.13 Bazı İkinci Jenerasyon Fotohissediciler



Şekil 2.14 Aksiyal Pozisyonlarında Sübstitüent Taşıyan Fotohissedici Ftalosiyaninler



Şekil 2.15 Fotohissedici Çinkoftalosiyaninler

2.2.7 Katalizör

Özellikle redoks aktif metal iyonlarını içeren ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizlemektedir. Pek çok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanin (MPc) katalizörünün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Ayrıca, MPc'lerin katı fazda olduğu heterojen işlemler, katalizörün geri kazanımının kolay olması nedeniyle oldukça kullanışlıdır.

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt pillerinin geliştirilmesi amacı ile oksijenin indirgenmesidir. Lever ve grubu tarafından pahalı platin elektrotların yerine MPc ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır [83].

Ftalosiyaninler pek çok oksidasyon reaksiyonunu katalizlemektedirler. Uygun metaller ftalosiyanin oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artmaktadır. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir veya kobalt ftalosiyaninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Bu yöntem, Merox işlemi olarak bilinir ve yöntemin daha da iyileştirilmesi için çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanin bağlanmakta ve silikajelden oluşan kolloidal tanecikler kullanılmaktadır. Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidirler [83].

Heterojen reaksiyonlara örnek olarak, kobalt ftalosiyaninli elektrotlar kullanılarak karbondioksitin önce karbonmonokside daha sonra da karbonmonoksidin metanole indirgenmesi, kükürtdioksidin kalay ftalosiyanin ile yükseltgenmesi ve klorlu aromatiklerin sülfonik asit gruplarına sahip suda çözünür demir ftalosiyanin ile yok edilmesi verilebilir.

2.2.8 Optik Veri Depolama

Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağrılmasıdır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde, hem de bantlarda depolanmaktadır. Son yıllarda kompakt diskler üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması, bilgisayar ve müzik endüstrisi için önemli bir gelişme olmuştur. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile ftalosiyaninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirtilebilen ftalosiyanin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu maddeyi noktasal olarak süblimleştirmekte ve bu şekilde ortaya çıkan delikler de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işlemi gerçekleştirilmektedir [67, 83].

2.2.9 Elektrofotografi

Fotokopi devrimini 1938 yılında, Chester Carslon ilk Xerografik görüntüyü yaratarak başlatmıştır. 1944 yılında “elektrofotografi” adını verdiği projesini daha da geliştiren Carslon, üç yıl sonra ABD’li Haloid şirketi ile kendi teknolojisini kullanarak kopyalama makinalarının geliştirilmesi ve pazarlanması için bir lisans anlaşması imzalanmıştır. “Elektrofotografi” teriminin, işlemin tamamlanmasında “Xerografi”

ve ürünün tanımlanmaında da “Xerox” olarak benimsenmesi ise 1948 yılında gerçekleşmiştir.

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

Amorf selenyum metali elektrofotografik baskı işlemlerinde fotoiletken olarak kullanılmaktaydı. Ancak üretimindeki zorluklardan ve yüksek toksikliğinden dolayı yerini organik fotoiletken malzemelere bırakmıştır. Daha sonraki yıllarda titanyum ftalosiyaninler bu pazarda oldukça önemli yer elde etmişlerdir. Yakın zamanda ise galyum ve alimiyum-μ-okso dimer gibi yeni tip fotoiletken ftalosiyaninler piyasaya sunulmuştur. Galyum ftalosiyanin dimeri 850 nm civarında oldukça iyi bir duyarlılığa sahipken aliminyum ftalosiyanin dimeri ise 600-650 nm’deki duyarlılığı ile kısa dalga boyundaki çalışmalar için avantajlıdır.

2.2.10 Fotovoltaik Alet Yapımı

Yüksek konsantrasyonda ki camsı katı film içerisinde rastgele yönelmiş ftalosiyanin moleküllerinin serbest dağılma özelliklerinin incelenmesi, optik çalışmalaron odak noktasını oluşturmaktadır. Bir ftalosiyanin ile inorganik veya moleküler yarı iletkenin birleşmesi ile oluşmuş karma maddelerin oluşumu ve özelliklerini anlamak, fotovoltaik aletlerin tasarımı için oldukça önemlidir. Özellikle ardaşık çok tabakalı yapılar ileriki çalışmalar için caziptir.

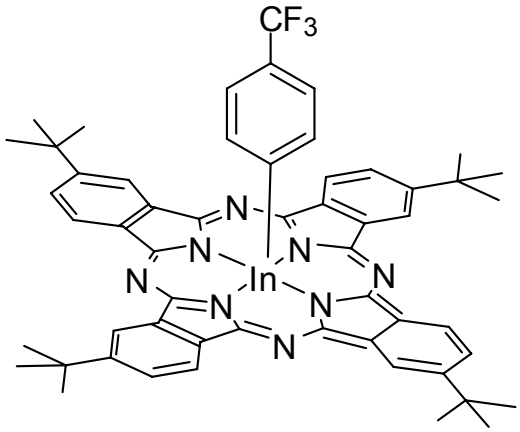
2.2.11 Moleküler Yarıiletken

Saf haldeki ftalosiyaninler temel olarak 2 eV’luk bant aralığı ile yalıtkan malzemelerdir. Ancak geniş π-sistemi nedeniyle küçük boyutlu kümeler yapabilmektedirler. İstenen π-π etkileşimi (iyi iletkenlik)için gerekli kümeleşme yeteneğine sahip olmaları, kimyasal ve elektrokimyasal yollarla iletkenlik veya değerlik bandına fazladan elektron veya boşluk eklenerek yapılmaktadır. Moleküler yarı iletkenler elektronik aletlerin imalatında gittikçe önem kazanmaktadırlar.

2.2.12 Ftalosiyaninlerin Optik Uygulamaları

Optiğin bir dalı olan non-lineer optik, ışığın nonlineer ortamdaki davranışını incelemektedir. 1960’lı yıllarda lazer mekanizmasına dayanan şiddetli ışık

kaynaklarının icadı, optik sensörlerin ve insan gözünün lazerlerden korunması için araştırma yapılmasını zorunlu kılmıştır [84,85]. Yakın zamanda bu konu ile ilgili bazı malzemeler ve cihazlar geliştirilmiştir. Bu yeni malzemeler içerisinde, NLO özellik gösteren organik ve organometalik bileşikler, sahip oldukları geniş nonlineerlikleri, kendilerine özgü cevaplama sürelerinin hızlı olması, oldukça geniş bir bant spektrumunda cevap vermeleri ve oluşumlarının kolay olması nedeniyle lazer ışığının şiddetinin azaltılmasında oldukça uygun adaylardır. Bu tür malzemelere örnek olarak porfirinler, ftalosiyaninler, fullerenler ve organometalik bileşikler verilebilir. Özellikle porfirin ve ftalosiyaninler, birtakım yapısal modifikasyonlarla NLO özellikleri değiştirilebildiği, hızlı cevaplama süreleri, absorpsiyon kayıplarının az olması, dielektrik sabitlerinin düşük olması, ısıya ve çevre koşullarına dayanıklı olmaları nedeniyle çok daha kullanışlıdırlar (Şekil 2.16).

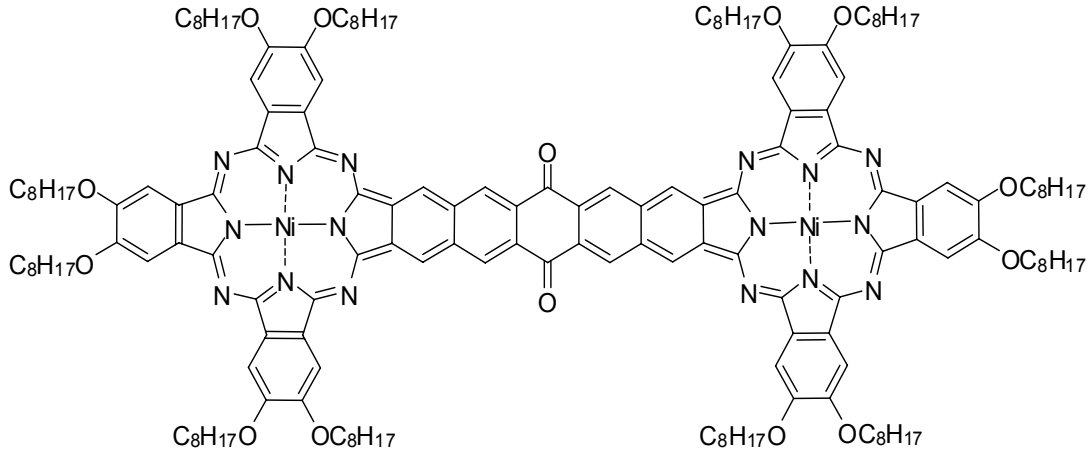


Şekil 2.16 NLO Özellik Gösteren İndiyum Ftalosiyanin

Son yıllarda ftalosiyaninler, ikinci harmonik jenerasyon (SHG), üçüncü harmonik jenerasyon (THG) ve optiksel azaltıcı cihazlar da kullanım için incelenmişlerdir [86-90]. Ftalosiyaninler simetri merkezine sahip oldukları düşünüldüğü için, NLO çalışmalarının pek çoğu üçüncü derece uygulamalarla ilgili olmuştur. Ancak simetri merkezi bulunmayan ftalosiyaninerin sentezi daha zor oluğundan, SHG özelliklerini incelemek için daha az çaba harcanmıştır. Düşük simetriye sahip ftalosiyaninler, özellikle ikinci derece NLO özellikler gösterdiklerinden daha çok telekominikasyon sistemlerinde, data üretiminde ve yüksek hızlı elektrooptik düğmelerde kullanılmaktadırlar. Düşük simetrili ftalosiyaninler, ya makro halkaya, elektron iten veya elektron çeken sübstitüentlerin bağlanması ile sentezlenirler ya da subftalosiyanin ve triazolhemiporfirazinler simetriyi azaltmak için kullanılırlar. Simetri merkezi olmayan bileşikler (subftalosiyaninler, triazolhemiporfirazinler gibi)

sahip oldukları zengin yük–akış yapıları ile farklı derecelerde NLO cevaplar verebilmektedirler [91,92]. Konjugasyonun ve kendi kendine düzenlenmenin ikinci ve üçüncü derece NLO özelliklere etkisini incelemek için ise daha çok ftalosiyanin esaslı merdiven veya şiş-kebap türü polimerler kullanılmaktadır (Şekil 2.17) [93].

a)



b)

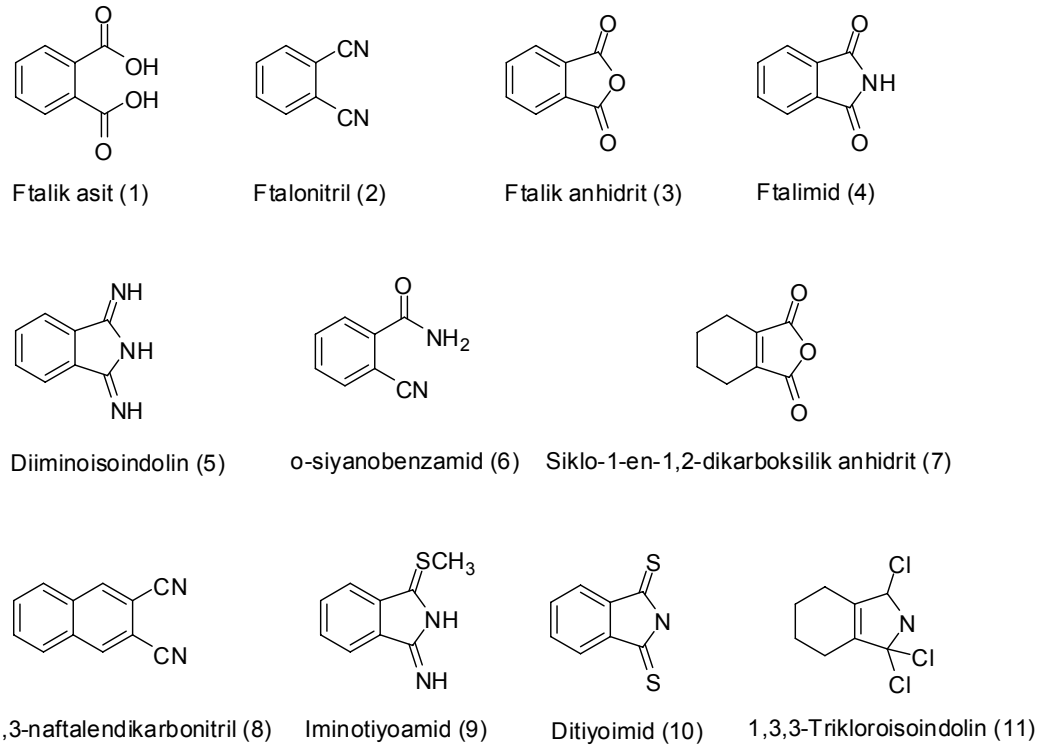


Şekil 2.17 a) Dimerik Nikel Ftalosiyanin b) Şiş-Kebap Polimerin Şematik Gösterimi

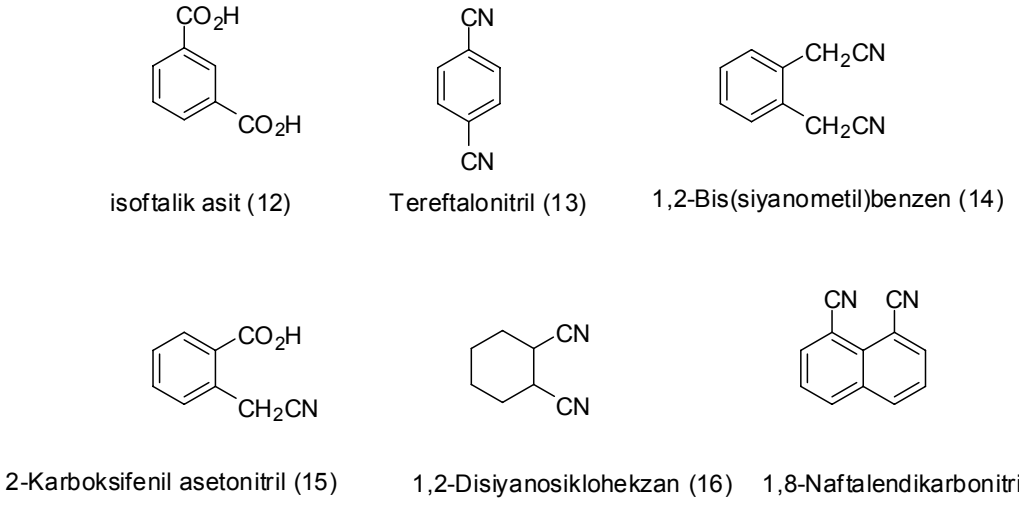
2.3 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri

Ftalosiyaninler ftalik asit (1), ftalonitril (2), ftalik anhidrit (3), ftalimid (4), diiminoisoindolin (5) ve o-siyanobenzamid (6) gibi orto-dikarboksilik asit türevlerinden elde edilirler (Şekil 2.18). Orto sübstitüsyon olması gerekli bir şarttır. Karboksilik asit veya diğer fonksiyonel grup, aromatik sistemden bir doymuş yada doymamış grupla ayrılamaz. Ayrıca bu fonksiyonel grupları taşıyan atomlar arasında çift bağ olmalı ya da kondenzasyon reaksiyonu sırasında çift bağın oluşumuna imkan sağlayan bir düzenlenme olmalıdır. İsoftalik asit (12), tereftalonitril (13), 1,2-bis(siyanometil)benzen (14), 2-karboksifenilasetonitril (15) ve 1,2-disiyanosiklohekzan (16) gibi bileşikler ftalosiyanin sentezlemek için uygun başlangıç maddeleri değillerdir (Şekil 2.19). Ftalosiyanin sentezi için gerekli olan

sınırlı ön şartlara rağmen, çok çeşitli başlangıç maddelerinin sentezi, ilginç ve faydalı fonksiyonel grupların ftalosiyanin halkasına eklenmesi ile ilgili pek çok gelişme olmuştur.



Şekil 2.18 Temel Ftalosiyanin Başlangıç Maddeleri



Şekil 2.19 Ftalosiyanin Siklotetramerizasyonuna Uygun Olmayan Başlangıç Maddeleri

Metalli ftalosiyaninlerin sentezi için farklı yöntemler vardır. Bu sentez yöntemlerinin hepsinin ortak özelliği ise, reaksiyonun birden fazla basamakta yürümesi ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesidir. Bu yöntemler aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

Ftalonitril veya ftalonitrilin sübstitüsyon ürünlerinin, metal veya metal tuzları ile reaksiyonundan.

Ftalikanhidrit, ftalimid veya bunların sübstitüsyon ürünlerinin inert çözücü içinde amonyum molibdat katalizörü varlığında metal veya metal tuzu ve üre ile olan reaksiyonundan.
o-dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin reaksiyonundan.

Metalsiz ftalosiyaninlerin veya Li_2Pc' nin metal tuzları ile reaksiyonundan. Ancak metalsiz ftalosiyaninlerin çoğu organik solventlerde çözünmediği için, metal takılabilmesi için gnellikle kinolin veya klornaftalen gibi yüksek kaynama noktalı aromatik çözücülerin kullanılması gerekmektedir. Liytum ftalosiyaninlerin çözünürlüğü daha iyi olduğu için MPc sentezinde kullanılması daha uygundur.

Metalli ftalosiyaninlerin metalinin, uygun şartlarda başka bir metalle yer değiştirmesiylede sentez mümkündür.

Yukarıda bahsedilen tüm yöntemlerde, siklotetramerizasyon için metal iyonunun template etkisinden faydalanılmaktadır.

Çok sayıda orto-disübstitüe benzen türevi ftalosiyanin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılabilir, fakat en yaygın olarak kullanılanı ftalonitrildir (1,2-disiyanobenzen). Ftalonitrilden H_2Pc eldesi için çok çeşitli siklotetramerzasyon yöntemi vardır [24]. Ftalonitril, alkali metal alkolatlar ile DBU veya DBN gibi kuvvetli bir baz varlığındaki reaksiyonundan metalsiz ftalosiyanin sentezlenebilir. Diiminoisoindolin de H_2Pc sentezi için bir çıkış maddesidir ve ftalonitrilin amonyakla reaksiyonundan elde edilir. Diiminoisoindolinden H_2Pc'ye ftalonitrilden daha ılımlı koşullarda geçilebilir [116]. Ftalonitrilin hidrokinonun erime noktasındaki siklotetramerizasyonu ile de H_2Pc elde edilebilir. Benzer olarak 1,8-diaza bisiklo[4.3.0]non-5-en(DBU) gibi nükleofilik olmayan sterik olarak engellenmiş baz, ftalonitrilin erime noktasında veya pentanol çözeltisinde siklotetramerizasyonu için etkili maddedir. Metalsiz ftalosiyanin eldesinde diğer bir sentez yöntemi ise, elektrovalent metalli ftalosiyaninlerin komplekslerinden metalin çıkarılmasıdır [29].

Sübstitüe olmamış ftalosiyaninler süblimasyon veya konsantre sülfirik asit içerisinde çözme ve ardından buzlu suda çöktürme ile saflaştırılabilirler. Sübstitüentsiz ftalosiyaninler aside ve ısıya dayanıklı oldukları için basit yıkama işlemleri uygulanabilmektedir. Çözünürlüğü fazla sübstitüentli ftalosiyaninler ise alümina veya silikajelin sabit faz olarak kullanıldığı kolon kromotografisi tekniği ile saflaştırılabildikleri gibi kristtalllendirme veya ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilmektedir.

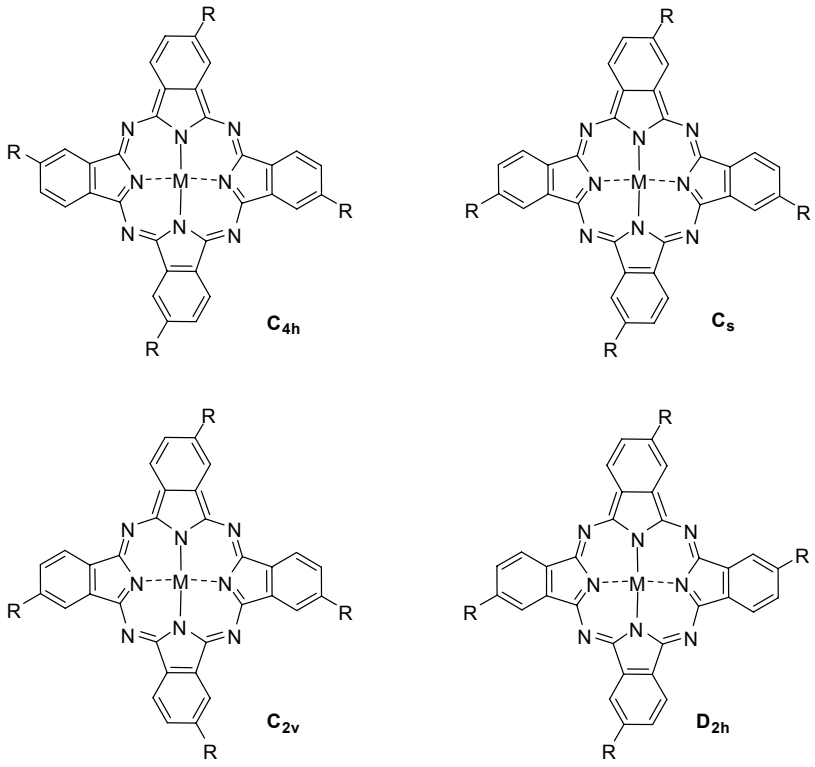
2.3.1 Ftalosiyaninlerde Seçimli Sentez Yaklaşımları

18 π-elektronuna sahip aromatik yapıdaki ftalosiyaninler, iki boyutlu π-elektron delokalizasyonu sebebiyle farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler [29-32]. Bu özellikler ftalosiyaninlerin oldukça geniş bir uygulama alanı bulmalarını sağlamaktadır. Sübstitüentsiz veya simetrik sübstitüe ftalosiyaninler sadece üçüncü-derecede cevaplar verirken, düşük simetrili ftalosiyaninler ilginç ikinci-derece nonlineer optik (NLO) özellik göstermeleri nedeniyle son yıllarda oldukça fazla ilgi çekmektedirler [94]. Sentezlenmiş olan asimetrik ve regioizomerik olarak saf ftalosiyaninler ise bilim adamlarını bu konuda farklı sentez yöntemlerinin bulunması için motive etmektedir. Asimetrik ftalosiyaninler genellikle iki farklı ftalonitrilin kondenzasyonu ile sentezlenmektedirler. Ancak bu yöntemde reaksiyon ortamında ürün karışımı olması istenilen yapının ayrılmasını zorlaştırmaktadır ve genellikle kromotografik yöntemler kullanılarak hedeflenen ftalosiyanin saflaştırılmaktadır. Ancak seçici olmayan bu yöntemde verimler oldukça düşüktür. Diğer taraftan, monosübstitüe ftalonitril gibi asimetrik sübstitüe bir başlangıç maddesi ile simetri merkezi olmayan ftalosiyaninler elde edilebilmektedir. Ancak bu durumda reaksiyon ortamında yine izomer karışımı bulunmaktadır ve sadece saf izomerler ikinci-derece nonlineer optik özellik gösterdiği için, dört farklı izomeri içeren karışımda böyle bir özellik gözlenmemektedir. Bu durum ftalosiyaninlerin sentezinde seçici yöntemlerin geliştirilmesine neden olmuştur.

2.3.2 Tek Bir Yapısal İzomerin Oluşumu

Monosübstitüe bir başlangıç maddesinin siklotetramerizasyonu sonucunda C_s, D_{2h}, C_{2v} ve C_{4h} simetrilerinde dört farklı yapısal izomer oluşmaktadır (Şekil 2.20). Bu izomerler reaksiyon karışımında genellikle % 12.5 D_{2h}, % 12.5 C_{4h}, % 25 C_{2v} ve % 50 C_s oranında bulunmaktadırlar. Bu durum ilk olarak Linstead tarafından 1936

yılında tespit edilmiştir [95]. Linstead 1,2-naftalosiyaninlerin sentezi sırasında her bir izomeri birbirinden ayırarak, karakterizasyonunu başarmıştır. Ancak genellikle izomer karışımlarını çözünürlük ve agregasyon özellikleri nedeniyle birbirinden ayırmak oldukça güçtür. Ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerlerinden sadece birinin seçimli sentezi için iki farklı yöntem bulunmaktadır. Bunlar istatistiksel yaklaşım ve direk yaklaşımdır.



Şekil 2.20 Tetra Sübstitüe Ftalosiyaninin Dört Yapısal İzomeri

İstatistiksel yaklaşım başlangıç maddesi olan ftalonitrilin değişik varyasyonları kullanılarak ya da reaksiyon koşulları değiştirilerek seçiciliğin arttırılması yöntemidir. 4-sübstitüe ftalil türevi eğer başlangıç maddesi olarak kullanılırsa dört farklı izomer oluşmaktadır. 1993 yılında Hanack ve grubu tetrakis(2-etilhekziloksi)ftalosiyaninato nikel (II) bileşiğinin izomerlerini HPLC ile birbirinden ayırmayı başarmışlardır [96].

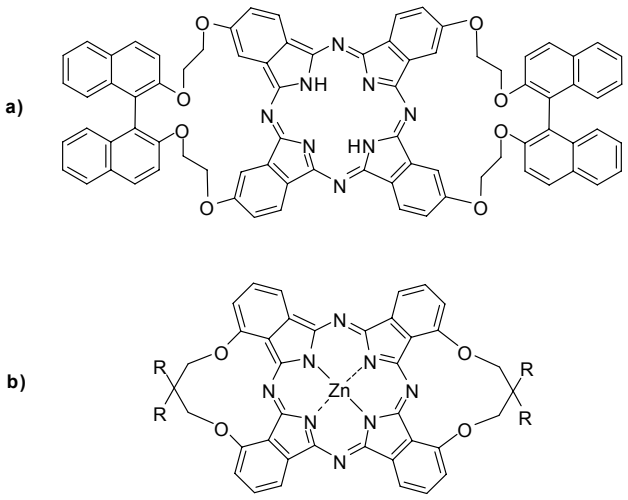
Diğer taraftan 3-sübstitüe bir başlangıç maddesi kullanıldığında reaksiyon koşullarına göre seçici olarak tek bir izomerin sentezi mümkündür. Pek çok araştırmacı C_{4h} simetrisindeki izomerin sentezi için 3-sübstitüe ftalonitril türevi ile lityum-alkolatları tercih etmiştir. Bu durum, bu tür reaksiyonların, sıcaklığa ve ortamda bulunan alkolatın türüne oldukça bağlı olduğunu göstermektedir. Örneğin,

Leznoff ve grubu düşük sıcaklıkta (140 ^{o}C yerine, oda sıcaklığı veya 50 ^{o}C'de) Li/oktanolü baz olarak kullanıp, C_{4h} simetrisinde 3-alkoksi sübstitüe ftalosiyaninleri sentezlemeyi başarmıştır [97]. 1,2-disiyanobenzen kullanılarak yine aynı koşullar altında % 100 verim ile C_{4h} izomeri sentezlenmiştir. Kasuga ve grubu izomelerin dağılımının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Li/pentonolat bazı varlığında değişik 3-alkoksi sübstitüe ftalosiyaninleri sentezlemiştir [98]. Bu çalışmada C_{4h} izomerini % 86 verimle elde etmeyi başarmış ayrıca bu izomerin oluşumun reaksiyonun sıcaklığı düştükçe, arttığını tespit etmişlerdir.

Hanack ve grubu, merkezdeki metal atomları ve diiminoizoindolindeki sübstitüentlerin pozisyonlarına göre seçimli ftalosiyanin oluşumu ile ilgili reaksiyon koşullarını incelemiş ve iki mekanizma önermiştir [99]. Birinci mekanizma, bazik koşullar altında (Li/alkol) 3-alkoksi-1-imidoindolinlerin reaksiyonunu içermektedir. Bu koşullarda, 3-sübstitüe ftalonitrilde, her iki siyano grubu üzerindeki yük dağılımı, yüksek bir verimle C_{4h} izomerinin oluşumuna yetecek kadar farklıdır. Diğer taraftan, 4-sübstitüe ftalonitrilde ise her iki siyanür grubu aynı yük dağılımına sahip oldukları için benzer reaksiyon koşullarında dört izomerin istatistiksel dağılımını verirler. İkinci mekanizma ise Zn^{II}, Ni^{II} veya Cu^{II} gibi metallerin template etkisiyle gerçekleştirilmiştir. Polar bir solvent içerisinde dört ftalonitril ünitesi metal ile siklotetramerizasyondan önce veya tetramerizasyon sırasında koordine olmaktadır. Bu reaksiyonda 3- veya 4-sübstitüe disiyano türevi kullanıldığında bir seçicilik söz konusu değildir. İzomerlerin dağılımı, istatistiksel kondenzasyonda saptanan değerlere yakındır. Sadece 3-sübstitüe ftalonitril türevi kullanıldığında düşük simetrili D_{2h} izomerinin beklenenden daha düşük oranda oluştuğu (% 12.5 yerine %2-3) gözlenmiştir. Bu durum, izomerin oluşumu sırasındaki uygun olmayan sterik etkileşimlerin bir sonucu olabilir. Bu çalışmalar, seçiciliğin çok az da olsa metalin template etkisine bağlı olduğunu göstermektedir. Şaşırtıcı bir şekilde, aynı reaksiyon şartlarında 3-pozisyonunda çiral sübstitüent taşıyan bir ftalonitril kullanıldığında C_{4h} izomerinin oranının istatistiksel dağılımdan daha yüksek çıktığı (% 12.5 yerine % 29) gözlenmiştir [99].

Tek bir yapısal izomerin seçimli sentezinde kullanılan diğer bir yöntem ise direk yaklaşım metodudur. Bu yöntem, tetramerizasyonda sadece tek bir izomerin oluşumunu sağlayacak özel ftalonitril türevlerinin tasarlanmasını içermektedir. Bu yöntemde uygun mesafede birbirlerine simetrik olarak bağlanmış iki ftalonitril

ünitesinden D_{2h} simetrisindeki izomer sentezlenebilmektedir. Kobayashi ve grubu 4-pozisyonlarında optikçe aktif 2,2′-dihidroksi-1,1′-binaftil grupları taşıyan iki ftalonitrille bağlanmış D_{2h} izomerini sentezlemiştir [100] (Şekil 2.21a). Leznoff ve grubuda, 3-pozisyonlarında 2,2-disübstitüe propan-1,3-diol grupları taşıyan ftalonitrillerden yine D_{2h} simetrisinde ftalosiyanin sentezlemiştir [101] (Şekil 2.21b).



Şekil 2.21 D_{2h} Simetrisine Sahip Ftalosiyaninler

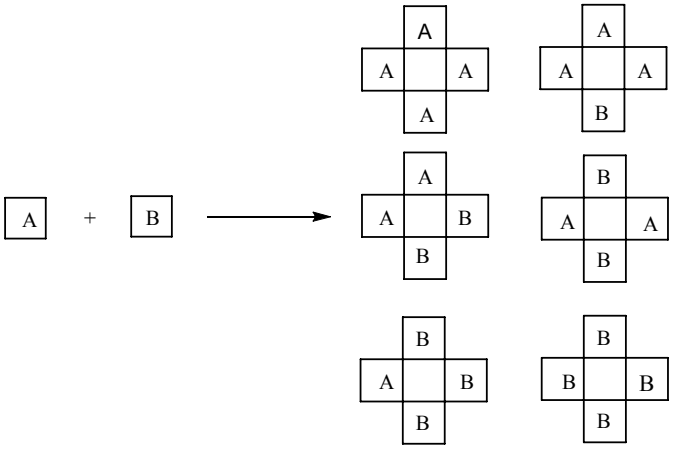
2.3.3 Asimetrik Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Seçimli Sentezleri

Son yıllarda araştırmacılar, asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezinde seçici metodlar bulmak için gayret etmektedirler. Asimetrik yapılar genellikle iki farklı izoindol ünitesi (A ve B) içermektedirler. Hedeflenen ürünün türüne göre (A_3B veya A_2B_2) spesifik yaklaşımlar uygulanabilmektedir. A_3B türü bir asimetrik ftalosiyanin sentezi için üç farklı yöntem vardır. Bunlar, istatistiksel kondenzasyon yöntemi, subftalosiyanin yaklaşımı ve polimer destekli sentez yöntemidir.

2.3.3.1 İstatistiksel Kondenzasyon

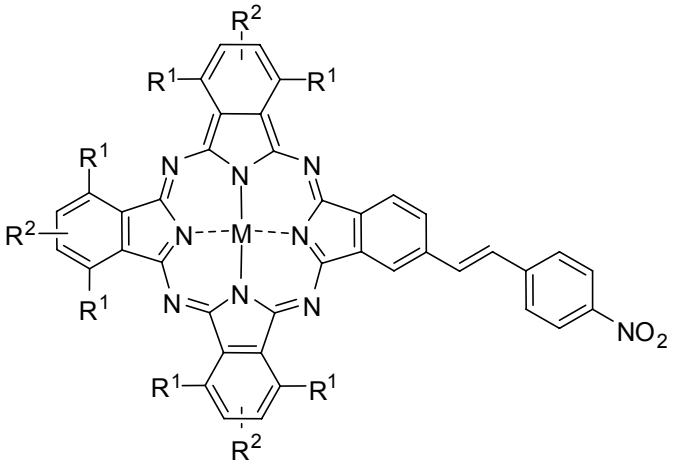
Simetrik sübstitüe ftalosiyaninler genellikle ftalonitrillerin veya 1,3-diiminoizoindolinlerin siklotetramerizasyon reaksiyonu ile sentezlenirler. Asimetrik ftalosiyaninler ise farklı sübstitüentler taşıyan iki başlangıç maddesinin kondenzasyonundan elde edilirler. Asimetrik veya düşük simetrili ftalosiyaninler periferal pozisyonlarındaki sübstitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadırlar. Temelde seçiciliği olmayan bu yöntemde altı farklı ürün elde edilmekte, istenilen makro halkayı ayırmak için kromotografik teknikler gerekmekte ve genellikle ftalosiyanin moleküllerinin agregasyon eğilimleri bu tip istatistiksel

karışımların birbirinden ayrılmasını güçleştirmektedir (Şekil 2.22). Bu yöntem kullanılarak seçilmiş bir ürüne ulaşılamamasına rağmen, hedeflenen ürünün verimini arttırmak için bazı yaklaşımlar geliştirilmiştir.



Şekil 2.22 İki Farklı Başlangıç Maddesinden Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi

İstatistiksel kondenzasyon, genellikle bir farklı ve üç aynı izoindol birimlerini içeren (A_3B) ftalosiyaninlerin hazırlanması için kullanılmaktadır [102]. Tores ve grubu tarafından üzerinde hem elektron verici (A) hem de elektron çekici (B) grupları taşıyan asimetrik ftalosiyaninler sentezlenmiştir [103] (Şekil 2.23). Bu tür yapılar molekül üzerinde ikinci-derece NOL etkiye sahip asimetrik yük dağılımının oluşmasını sağlamaktadırlar. Ancak A_2B_2 türündeki (komşu AABB veya çapraz ABAB) yapıların sentezi için farklı yöntemler geliştirilmek zorunda kalınmıştır. İstatistiksel kondenzasyon yöntemi ile sentezlenen ve kromotografik yöntemlerle saflaştırılan bu tür yapılara ait çok az örnek bulunmaktadır [104].



a R^1= H, R^2= $C(CH_3)_3$
b R^1= C_8H_{17}, R^2= H
c R^1= OC_8H_{17}, R^2= H

Şekil 2.23 Elektron Çekici ve Elektron Verici Gruplara Sahip Asimetrik Ftalosiyaninler

Başlangıç maddelerinin (A ve B) miktarı kontrol edilerek istenilen A_3B türevinin verimi arttırılabilir. Aynı reaktiviteye sahip iki ftalonitril türevinin 3:1 oranı kullanılarak yapılan reaksiyondan A_4 33 %, A_3B 44 % ve diğer çapraz kondenzasyon ürünleri ise 23 % ile elde edilirler. Genellikle 3:1 molar oranı istenilen ürünün 10-20 % verimle elde edilmesini sağlamaktadır [102]. Bu tür istatistiksel kondenzasyon yöntemlerde hedeflenen yapının reaksiyon karışımından kromotografik yöntemlerele ayrılmasını kolaylaştırmak için, daha çok çözünürlük özellikleri ve reaktiviteleri birbirinden farklı olan başlangıç maddeleri tercih edilmektedir. Şekil 2.21'de görüldüğü gibi 3,6-pozisyonunda tert-butil grupları veya hidrokarbon zincirleri gibi grupları taşıyan başlangıç maddeleri, hem A_3B ürününün saflaştırılmasını kolaylaştırmakta hem de ftalosiyaninin çözünürlüğünü arttırıp makrohalkanın agregasyonunu azaltmaktadır. Alkinil ve oligo(oksoetilen) gibi polariteleri birbirinden farklı sübstitüentleri taşıyan asimetrik ftalosiyaninler de kromotografik yöntemlerle oldukça başarılı bir şekilde ayrılabilmektedirler [105]. Aynı zamanda dendrik sübstitüentlerde A_3B maddesini ayrılmasını kolaylaştıran gruplardır [106].

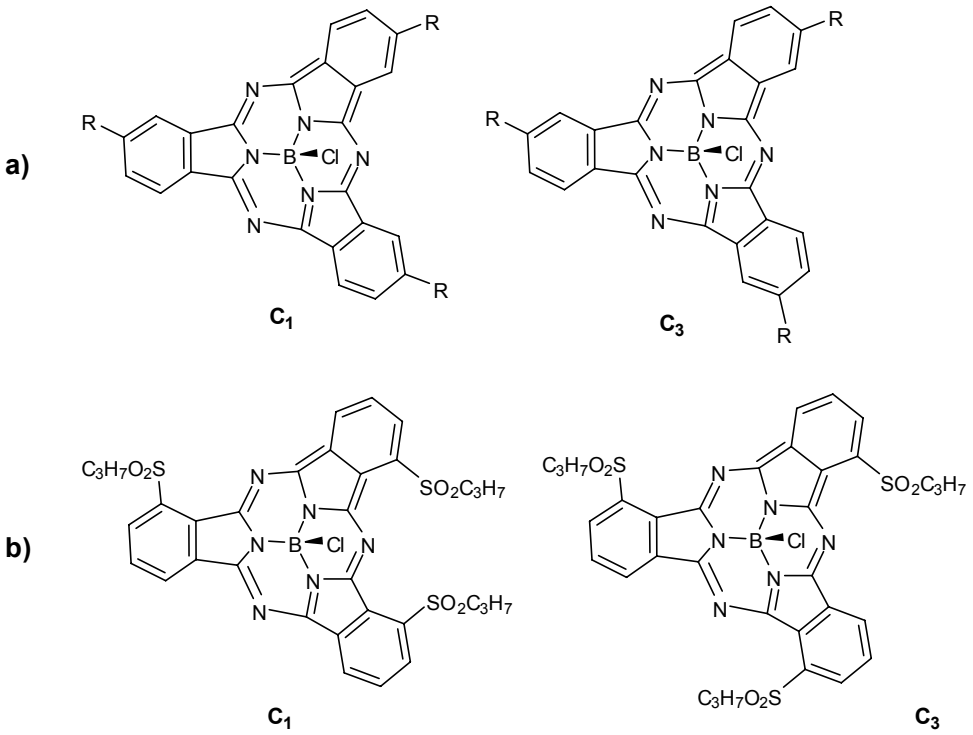
Cook ve grubu, 3,6-disübstitüe ftalonitril (A) ile başka bir ftalonitrili (B) 9:1 oranında kullanarak asimetrik ftalosiyanin sentezlemiştir [107]. Her ne kadar bu oran simetrik (A_4) ürününün miktarını arttırıp asimetrik (A_3B) ürününün miktarını azaltsa da, diğer çapraz kondenzasyon ürünlerinin oluşmaması, istenilen asimetrik yapının saflaştırılmasını kolaylaştırmıştır. Ayrıca bu oran B'nin reaktivitesinin A'dan daha

fazla olması durumunda oldukça uygundur, çünkü birden fazla B sübstitüenti taşıyan ürünün oluşması ihtimalini de azaltmış olmaktadır. Bununla beraber olası ftalosiyaninlerin sayısını azaltmanın bir diğer yoluda, 3,6-pozisyonunda makrohalkanın agregasyonunu azaltacak hacimli veya rijit sübstitüentler (fenil gibi) taşıyan A maddesi ile hacimli gruplar taşımayan B maddesini kullanmaktır [108].

2.3.3.2 Subftalosiyanin Yaklaşımı

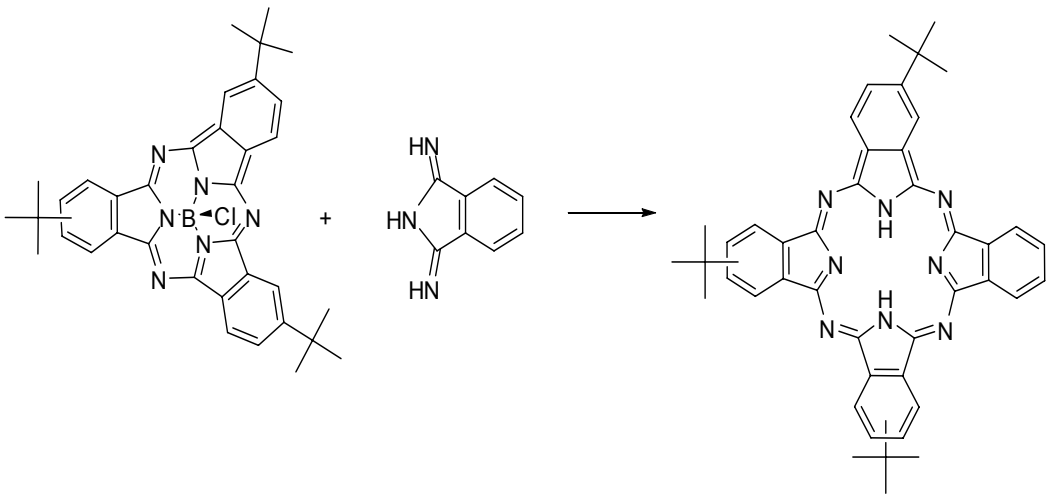
Subftalosiyaninler, asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerin hazırlanmasında önemli başlangıç maddeleridir [109]. 14 π-elektronuna sahip koni şeklindeki subftalosiyaninler, ftalonitrillerden hazırlanırlar ve iki yapısal izomerin (C_1 ve C_3) karışımı halinde bulunurlar (Şekil 2.28). Subftalosiyaninler ilginç fiziksel özellikler göstermelerine rağmen daha yüksek analogları ile kıyaslandıklarında onlarla ilgili araştırmalar henüz başlangıç aşamasındadır. 1995 yılında Hanack ve grubu, tri-ter-butilsübstitüe subftalosiyaninin yapısal izomerlerini birbirinden ayırmayı başarmış ve bu izomerlerin 3:1oranında (C_1/C_3) bulunduklarını tespit etmiştir [110] (Şekil 2.24a). 3-propilsülfonil-1,2-disiyanobenzenin BCl_3 ile 1-kloronaftalen içindeki reaksiyonundan C_1 ve C_3 yapısal izomerlerinin istatistiksel değerin aksine 9:1 oranında oluştukları gözlenmiştir (Şekil 2.24b). Bu sonuç reaksiyonun dimerik bir ara ürün üzerinden ilerlediği ve başlangıç maddesindeki sterik etki nedeniyle bu oranda gerçekleşmiş olabileceği yönündedir.

Şu ana kadar asimetrik sübstitüe subftalosiyanin sentezi ile ilgili çok az örnek bulunmaktadır. Yapılan çaılşamaların ışığında henüz bu tür bileşiklerin sentez mekanizması ve verimleri ile ilgili bir şey söylemek için henüz çok erkendir.



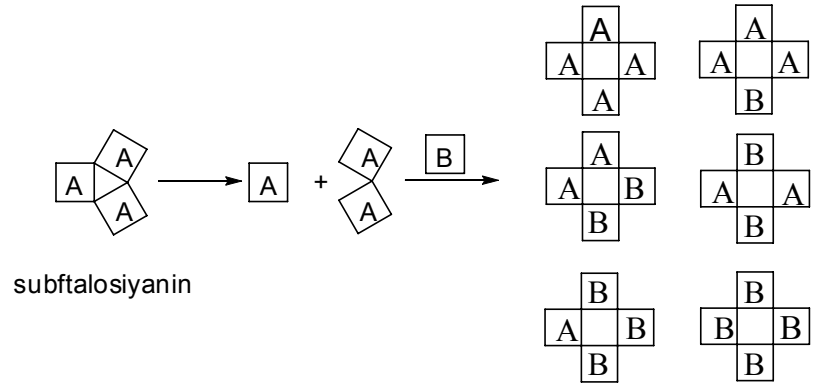
Şekil 2.24 Subftalosiyaninlerin Yapısal İzomerleri

A_3B yapısındaki asimetrik ftalosiyaninlerin seçimli sentezi ile ilgili bu yöntem ilk defa Kobayashi ve grubu tarafından 1980 yılında bulunmuştur [111] (Şekil 2.25). Geometrik olarak gergin olan subftalosiyanin çekirdeği diiminoizoindolin (veya süksinimid) türevinin varlığında hızlı bir şekilde açılmakta ve A_3B asimetrik yapısını oluşturmak için diiminoizoindolin ile halka genişlemesi reaksiyonu vermektedir. Bu reaksiyon pek çok durumda oldukça seçici ve etkilidir. Ayrıca daha önce sentezlenemeyen ftalosiyaninlerin sentezlenmesine de olanak sağlamıştır [112].



Şekil 2.25 Subftalosiyanin Yaklaşımı ile Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi

Son yıllarda yapılan çalışmalar bu sentetik yöntemin, hem reaksiyon koşullarına hem de başlangıç maddelerinin özelliklerine oldukça bağlı olduğunu göstermiştir [113,114]. Örneğin, tipik bir halka genişlemesi diiminoizoindolin türevinin 6-9 molar ekivalent aşırısı kullanılarak subftalosiyaninin DMSO/1-kloronaftalen veya diklorobenzen ya da (dimetilamino)etanol çözücüleri içerisinde 80-100 ^{o}C'de 5-12 saat aralığında bekletilmesiyle gerçekleşmektedir. Bu tür reaksiyonlarda istenilen asimetrik yapı 3-90 % verimle elde edilebilmektedir. Torres ve grubu 1995 yılında yaptıkları çalışmalarıyla, kısmen veya tamamen subftalosiyanin halka açılması reaksiyonunun başlangıç maddesi diiminoizoindolini de içeren altı farklı ürün karışımının oluşacağı bir reaksiyon olabileceğini ileri sürmüştür [112] (Şekil 2.26). Wöhrle ve grubu ise yaptıkları çalışmalarında metalin template etkisinin, hem A_3B maddesi hem de reaksiyon karışımındaki diğer ürünlerin verimlerini arttırdığını tespit etmişlerdir. Yine bu çalışmada, subftalosiyaninin kendisinden daha az reaktif bir ftalonitril türevi ile DBU gibi kuvvetli bir baz varlığında iyi bir verimle A_3B maddesini oluşturduğu görülmüştür [115]. Subftalosiyanin yaklaşımı ile asimetrik ftalosiyanin sentezinde, en yüksek verimler ve en iyi seçicilik, subftalosiyaninin hiçbir sübstitüent taşımadığı veya elektron çekici gruplar ile diiminoizoindolin türevinin elektron veren sübstitüentlere sahip olması durumunda elde edilmiştir.

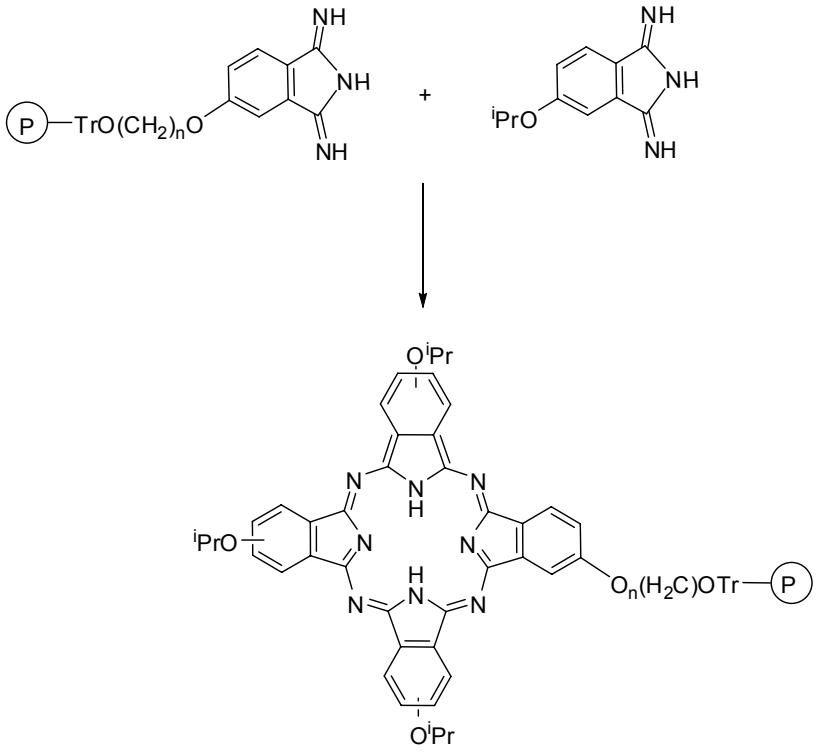


Şekil 2.26 Subftalosiyanin ile Halka Kapanmasında Oluşabilecek Ürün Karışımı

2.3.3.3 Polimerik Destek Yöntemi

A_3B yapısındaki asimetrik ftalosiyaninlerin seçimli sentezi ile ilgili bu yöntem Leznoff ve Hall tarafından geliştirilmiştir [116] (Şekil 2.27). Bu metotda, bir diiminoizoindolin veya ftalonitrilin (B) çözünmeyen bir polimere bağlanması

sağlanıp farklı bir diiminoizoindolin (A) ile reaksiyonu gerçekleştirilir. Ardından ilk olarak simetrik ftalosiyanin (A_4) daha sonra hedeflenen asimetrik yapı polimer desteğinden kopartılır. Bu yöntemde verimler yaklaşık 20-25 % civarındadır. Modifiye edilmiş silika jeller, bu tür katı faz reaksiyonlarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu yöntemdeki en önemli kısıtlama ise kullanılacak olan ftalonitrillerdeki fonksiyonel grupların polimere bağlanıp daha sonra yine polimerden ayrılabilecek gruplar olması gerektiğidir. Ancak son yıllarda gerek katı-faz teknolojisindeki ilerlemeler ve gerekse pek çok katı fazın ticari olarak yaygın bir şekilde bulunabilmesi bu yöntem ile asimetrik ftalosiyaninlerin sentezinde oldukça ümit verici bir gelişme olmuştur.



Şekil 2.27 Polimer Destek Yöntemiyle Asimetrik Sübstitüe Ftalosiyanin Sentezi

2.3.4 A_2B_2 Türü Ftalosiyaninlerin Sentezi

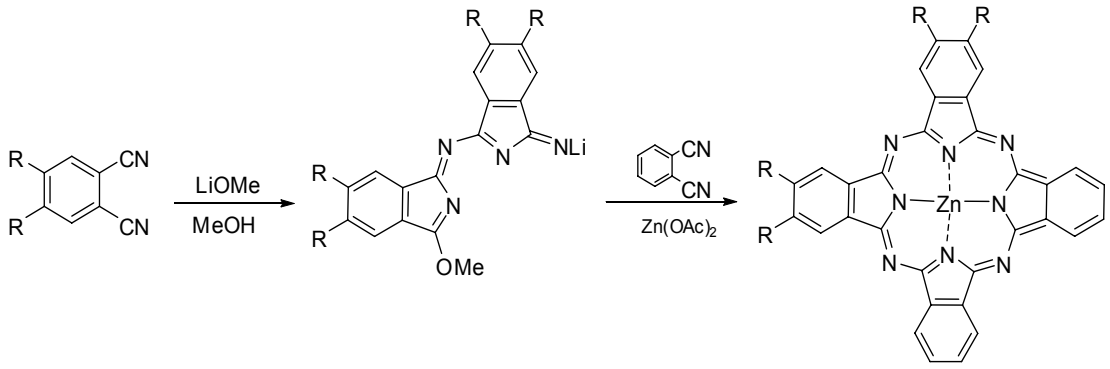
İstatistiksel karışım halinde bulunan bir reaksiyondan A_2B_2 türü ftalosiyaninler nadiren ayrılabilmişlerdir. Bu yapıdaki asimetrikler AABB ve ABAB gibi iki izomerin karışımı halinde bulunurlar ve bu iki izomer benzer çözünürlük özelliklerine sahip olduğu için kromotografide aynı fraksiyon olarak toplanırlar. Ancak son on yılda bu konu ile ilgili önemli çalışmalar yapılmıştır.

2.3.4.1 Çapraz-Sübstitüe Ftalosiyaninler (ABAB)

1990 yılında Young ve grubu, D_{2h} simetrisindeki bu tip ftalosiyaninlerin seçimli sentezi için patentli bir yöntem denemiştir [117]. Ftalosiyanin bazlı merdiven şeklindeki polimerlerin hazırlanmasında, bu tür yapı taşları oldukça çekicidir. Bu prosedür, 1,3-diminoizoindolin ve 1,3,3-trikloroizoindolinin gibi iki farklı ftalil türevinden bir baz ve indirgeme ajanı varlığında yumuşak koşullarda ftalosiyanin sentezini içermektedir. Çalışmayı yapan grup, bu indirgeyici kenetlenme reaksiyonunun sonucunda, ftalosiyaninin % 50 gibi oldukça yüksek bir verim elde edildiğini ve sadece ABAB ürününün oluştuğunu ileri sürmüştür. Farklı araştırma grupları yine benzer reaksiyon koşullarında D_{2h} simetrisinde ftalosiyaninleri sentezlemiş ancak Young'un elde ettiği kadar yüksek bir verim (15-25 %) elde edememişlerdir [118]. Bu konu ile ilgili bir diğer çalışma, 1,3-diminoizoindolin ve 1-H-izoindol-1,3(2H)-dition bileşiklerini 1:1 oranında içeren bir çapraz kondenzasyon reaksiyonudur. Bu reaksiyondan ABAB türü ftalosiyanin, diğer olası ftalosiyaninlerin yanında oldukça yüksek miktarda elde edilmiştir.

2.3.4.2 Komşu Ftalosiyaninler (AABB)

Leznoff ve grubu yakın zamanda AABB türü asimetrik bir yapının sentezi için bir yöntem geliştirmiştir [119]. Bu yöntem, kolaylıkla izole edilebilen ve başka bir ftalonitril ile yumuşak koşullarda reaksiyon verebilen bir yarım ftalosiyanini içermektedir. Leznoff çalışmasında 4,5-bis(3,3-dimetil-1-butinil)ftalonitril ile lityum alkoksiti metanol içerisinde kaynatarak elde ettiği ara ürünü bir sonraki adımda ftalonitril ile tepkime verdirip AABB yapısındaki ftalosiyanini diğer olası ftalosiyaninlerin yanında % 20 verimle sentezlemeyi başarmıştır (Şekil 2.28). Kobayashi'de 2,2′-dihidroksi-1,1′-binaftil gibi köprülerle birbirine bağlı bis(ftalonitriller) kullanarak komşu ftalosiyaninleri % 20-25 verimle sentezlemiştir [120].

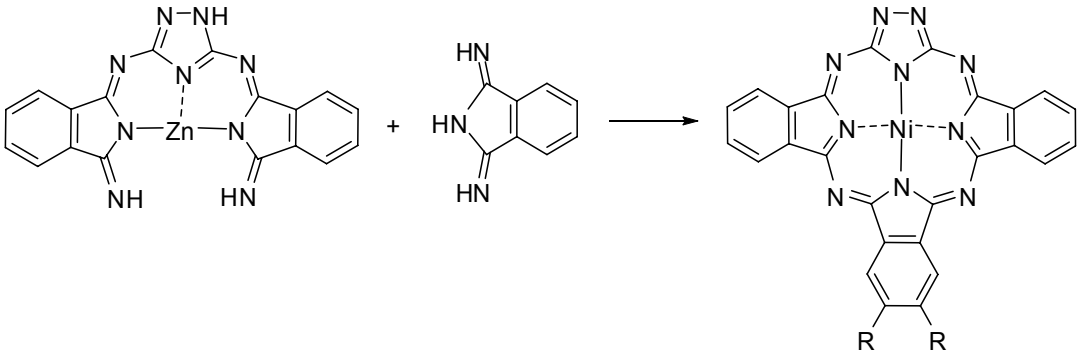


Şekil 2.28 Komşu Ftalosiyanin Sentezi

2.3.5 Düşük Simetrili Ftalosiyanin Analoglarının Seçimli Sentezlerinde Yeni Eğilimler

Ftalosiyaninler, porfirazinler, hemiporfirazinler gibi porfirine benzeyen metalli makrohalkalar kimyasal esneklikleri nedeniyle, yapısal izomerlerinin veya asimetrik türevlerinin seçimli olarak sentezlenmesine olanak sağlamaktadırlar.

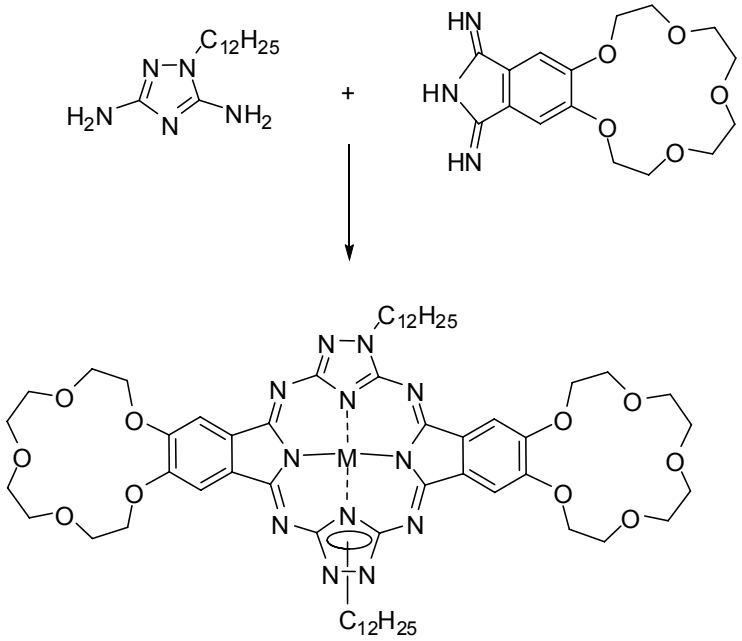
Makrosiklik yapının modifikasyonu ile triazol içeren düşük simetrili ftalosiyaninler sentezlenebilmektedir. Şekil 2.29'da da görüldüğü gibi A_3B yapısındaki ftalosiyaninde B grubu benzen, piridin, pirol, tiadiazol veya triazol gibi heterosiklik bir grup olabilir. Bu yeni heterosiklik grup yapıya porfirazin karakteri kazandırmaktadır. Daha sonra bu tür yapılar tri-kuarter ftalosiyaninler olarak adlandırılmışlardır. Torres ve grubu tarafından sentezlenen, triazolftalosiyanin olarak adlandırılan (triazol grubu taşıyan) yapı, ftalosiyaninler ile izoelektroniktir ve hem fiziksel hemde optik özelliklerini korumaktadır [121]. Bu tür bileşikler, 3,5-diamino-1,2,4-triazol ve 1,3-diminoizoindolinin uygun oranlardaki karışık kondenzasyonundan sentezlenirler. Ancak Torres, asimetrik sübstitüe triazolftalosiyaninlerin seçimli sentezi için kademeli bir yöntem kullanmıştır. Bu çalışmada 3,5-diamino-1,2,4-triazol ve 1,3-diminoizoindolinin reaksiyonundan oluşan üç üniteli metal kompleks ara ürünü daha sonra tekrar bir 1,3-diminoizoindolin türeviyle reaksiyona girip hedeflenen yapıyı vermiştir (Şekil 2.29). Bu esnek yöntemde verimler genellikle % 35-60 aralığındadır.



Şekil 2.29 Triazol İçeren Makrohalkanın Sentezi

A_2B_2 türü ftalosiyanin anologları, makrosiklik kimyanın içindeki ilginç maddelerdir. İki boyutlu konjuge π-elktronlarına sahip iki izoindol ve iki (hetero) aromatik gruplardan oluşan hemiporfirazinler bunlara bir örnektir. Bu ABAB-türü makrohalkalar genellikle 1,3-diminoizoindolinin türevleri ile bir diamino sübstitüe (hetero) aromatik bileşiğin 1:1 oranındaki karışık kondenzasyonundan elde edilirler. 1,3-diminoizoindolinin siklotetramerizasyonu ile ftalosiyanin oluşsa bile, bu çalışmada sadece hedeflenen yapının varlığı gözlenirken ftalosiyanin oluşumu tespit edilmemiştir.

Şekil 2.30'de bir triazolhemiporfirazin sentezinin akım şeması görülmektedir [122]. Bu bileşik Torres ve grubu tarafından 1,3-diminoizoindolinin uygun miktardaki 3,5-diamino-1,2,4-triazol bileşiği ile reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bu çalışmada maddenin çözünürlüğünü artırmak için triazol ünitelerine lipofilik sübstitüentler ilave edilmiştir. N-sübstitüe triazol ile izoindolün reaksiyonundan, triazoldeki sübstitüentin pozisyonuna göre iki regio izomer elde edilmektedir (Şekil 2.30). Eğer asimetrik sübstitüe bir izoindol kullanılacak olursa oluşacak olan izomerlerin sayısı artabilir.



Şekil 2.30 Triazolhemiporfirazin Sentezi

2.4 Alkinil Sübstitüe Ftalosiyaninler

2.4.1 Pd-Katalizörlüğünde Alkinil Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

Pd-katalizli alkinilasyon, alkinlerin sentezinde son yıllarda oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [123,124]. Şu ana kadar kullanılan üç farklı yöntem vardır. Bunlar Stephens- Castro reaksiyonu [125], Heck reaksiyonu [126] ve Sonogashira reaksiyonudur [127-129].

Stephens-Castro Reaksiyonu

$$R^1C{\equiv}CCu + XR^2 \longrightarrow R^1C{\equiv}CR^2 \qquad (2.3)$$

Heck Reaksiyonu

$$R^1C{\equiv}CH + XR^2 \xrightarrow{\text{kat. } PdL_n,\ baz} R^1C{\equiv}CR^2 \qquad (2.4)$$

Sonogashira Reaksiyonu

$$R^1C{\equiv}CH + XR^2 \xrightarrow[baz]{\text{kat. } PdL_n,\ \text{kat. CuI}} R^1C{\equiv}CR^2 \qquad (2.5)$$

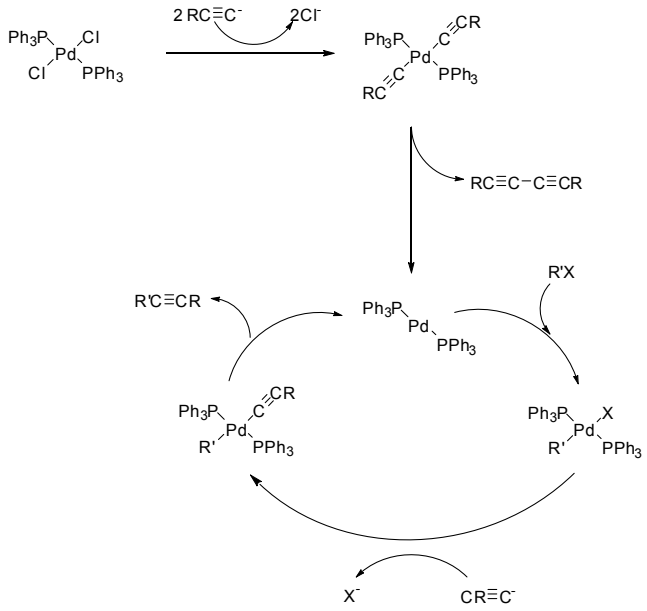
Stephens-Castro reaksiyonu, bakır(I)arilasetilenlerin iyodo alkinlerle yaptığı çapraz kenetlenme reaksiyonudur [125]. Hem reaksiyon koşullarının zorluğu hem de bakır

asetilidlerin hazırlanmasındaki zorluklar nedeniyle bu reaksiyonun kullanımı kısıtlıdır.

Sonogashira reaksiyonu, uç alkinlerin aril veya vinil halojenürlerle kenetlenme reaksiyonudur ve Kenkichi Sonogashira ile Nobue Hagihara tarafından 1975 yılında bulunmuştur [127]. Bu reaksiyon, Stephens-Castro ve Heck reaksiyonlarından [125,126] daha ılımlı koşullarda başarılı bir şekilde gerçekleşmektedir. Sonogashira reaksiyonu için, R^2 grubu bir aril, heteroaril, (siklo)olefinik grup veya allenik bir sistem olabilir. R^1 grubu için bir kısıtlama yoktur. Asetilenin kendisi ile reaksiyonu durumunda ise disübstitüe $R^1C{\equiv}CR^1$ yapısı elde edilir.

Sonogashira reaksiyonu, sıfır değerlikli paladyum kompleksi ile Cu(I)halojenür gibi iki katalizör varlığında alifatik veya sikloalifatik amin türü bir solvent kullanılarak bazik ortamda yapılmaktadır. Paladyum kompleksi, karbon-halojen bağına oksidatif katılma ile organik halojenürlerin aktive olmasını sağlamaktadır. Bu tür bir reaksiyon için tetrakis-(trifenilfosfin)paladyum(0) gibi bir fosfin paladyum kompleksi kullanıldığı gibi Pd(II) kompleksleri de (bis-(trifenilfosfin)paladyum(II)klorür gibi) kullanılabilir. Çünkü bu tür kompleksler uç alkinlerin reaksiyon ortamında tüketilmesi sırasında Pd (0)'a indirgenebilirler. Bakır (I) halojenürler ise uç alkinlerle reaksiyona girip bakır asetilidleri oluştururlar ve bu aktif türler kenetlenme reaksiyonunu etkilemektedir. Reaksiyonun bazik koşullarda yapılmasının nedeni, reaksiyon süresince oluşan hidrojen-halojenürleri nötralleştirmek içindir. Alifatik amin aynı zamanda Pd(0) kompleksinin üretilmesinde indirgenme ajanı olarak da kullanılmaktadır. Reaksiyon süresince havasız bir ortama ihtiyaç vardır çünkü Pd(0) kompleksi havada stabil değildir.

Sonogashira reaksiyonu, hem oldukça yumuşak reaksiyon koşulları gerçekleştiği hem de pek çok türdeki fonksiyonel grupları tolere edebildiği için pirollere, indollere, piridinlere, furanlara, tiazol ve benzotiazollere, oksazol ve benzoksazollere, imidazollere, pirazin, kinoksalinlere ve pirimidinlere de uygulanabilmektedir.



Şekil 2.31 Pd-Katalizli Kenetlenme Reaksiyonunun Mekanizması

Reaksiyonun detaylı mekanizması tam olarak tespit edilememesine rağmen, sübstitüsyon ile oluşan bis-(trifenilfosfin)dialkinilpaladyum (II) kompleksinin, indirgeyici eliminasyon ile katalitik bir tür olan bis-(trifenilfosfin)paladyum (0) kompleksi ile dimerik asetilen yapısını oluşturmak üzere dekompoze olduğu yönündedir (Şekil 2.31). Koordinasyonunu tamamlamamış olan Pd kompleksi olefinik (veya aril) halojenürler ile oksidatif katılma ürünü oluşturmaktadır. Asetilen anyonunun nükleofilik atağı ve son olarak indirgeyici eliminasyon reaksiyonu ile hedeflenen disübstitüe asetilen ve $Pd(PPh_3)_2$ elde edilmektedir. Bakır(I)halojenürlerin aminler içerisinde gerçekleşen kenetlenme reaksiyonlarını kolaylaştırdığı tespit edilmiştir [126, 127]. Fakat reaksiyonun hangi kademesinde etkili olduğu henüz bilinmemektedir. En muhtemel tahmin ise bakıralkilinidlerin oluştuğu ve bu bileşiğinde $(Ph_3P)_2Pd(R')(C{\equiv}CR)$ kompleksini oluşturmak için $(Ph_3P)_2Pd(X)R'$ bileşiği ile reaksiyona girdiğidir. Reaksiyon mekanizması ile ilgili genel gözlemler şöyledir.

a) Aşırı miktarda trifenilfosfin paladyum katalizörünün kullanılması reaksiyonun yavaşlamasına veya durmasına neden olur.
b) Piperidin, pirolidin veya diizipropilamin kullanılması durumunda reaksiyon hızı nispeten daha zayıf bazik (ör. dietilamin) çözücülerdekine göre artar. Bunun nedeni asetilidin bazik çözücülerde oluşumunun daha kolay olmasıdır.

2.4.1.1 Kullanım Alanı ve Sınırlamalar

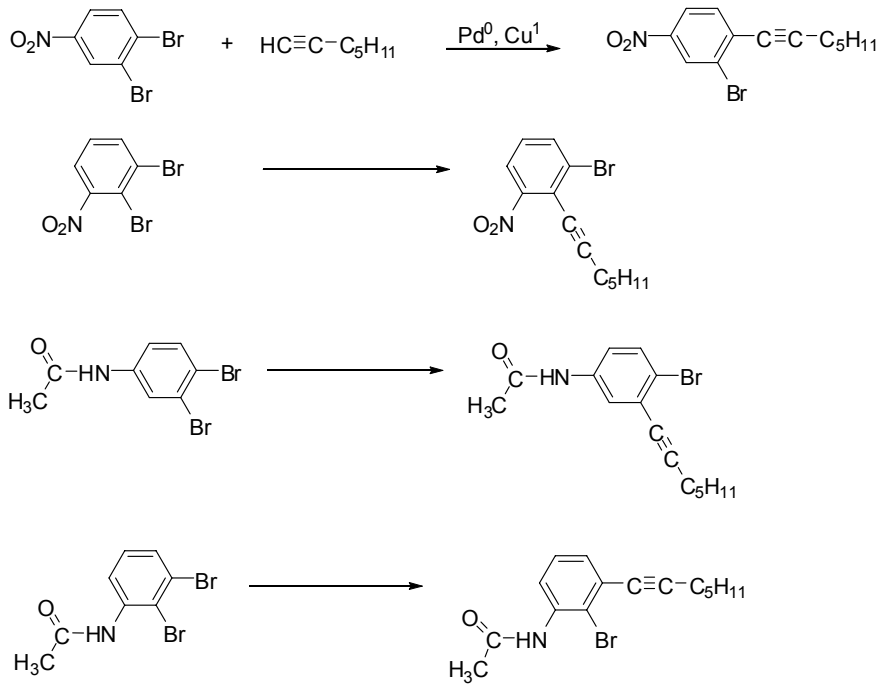
Asetilenlerin sp^2-halojenürler ile Pd (Cu) katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonlarının oldukça geniş bir kullanım alanı vardır. Ancak bazı kısıtlamalarda söz konusudur. 1,3-dienler veya daha fazla doymamışlık içeren sistemler ısısal olarak kararsızdırlar ve bozunma reaksiyonuna yatkındırlar. Bu yüzden bu tür bileşikler sp^2-iyodürler, vinil bromür veya 2-bromopiridin gibi bromürler ile reaksiyona girerlerse iyi sonuçlar elde edilebilir. Çünkü kullanılan bu tür iyodür ve bromürler 20-50 ^oC aralığında yeteri kadar reaktiftirler. İlk yapılan kenetlenme reaksiyonları 1,1 veya 1,2-dikloroeten ve –C(Cl)=N- türü aktive edilmiş klorlu bileşiklerle sınırlandırılmıştı. Fakat yakın zamanda Alami ve Linstrumelle [130] vinilik (RCH=CHCl) klorlarında oda sıcaklığında CuI ve $PdCl_2.(CH_3C{\equiv}N)_2$ ve $PdCl_2.(PhC{\equiv}N)_2$ varlığında sorunsuz bir şekilde reaksiyon verebileceğini tespit etmişleridir. Bu tür kenetlenme reaksiyonlarında piperidin gibi oldukça kuvvetli bir baz solvent olarak kullanılır. Olefinik klorların kenetlenme reaksiyonunda $Pd(PPh_3)_4$ ve $PdCl_2(PPh_3)_2$gibi komplekslerin katalitik etkinliğinin düşük olduğu tespit edilmiştir. Ancak diğer taraftan olefinik-iyodürlerin çapraz kenetlenme reaksiyonlarında $Pd(PPh_3)_4$ oldukça iyi katalitik etki göstermektedir.

2.4.1.2 Kenetlenme Reaksiyonunda Hız

Arilklorürler, arilbromür veya iyodürlere göre daha az reaktivite gösterirler. Örneğin p-bromobenzonitril, p-klorobenzonitrile göre 400 kez daha reaktiftir. Genellikle vinilik halojenürler aril halojenürlerden daha kolay reaksiyon verirler. Bir heteroaril halojenürde, halojen atomu asetilenik bir grup ile sübstitüe olduğu için analoğu olan aril halojenürlerden daha hızlıdır. Eğer halojen hetero atoma göre α-pozisyonunda ise daha uzakta olan halojen atomuna göre daha reaktiftir. Singh ve Just [131] grubu para sübstitüe aril halojenürlerin 1-heptin ile oda sıcaklığında NEt_3 içerisindeki reaksiyon hızlarını ölçmüşlerdir. Buna göre OCH_3, NH_2 gibi elektron verici gruplar sübstitüsyonun kolaylığını azaltırken, C≡N ve CH=O grupları kenetlenmeye olanak sağlamaktadır. Dieck ve Heck alkilasetilenlerin, fenilasetilenlerden daha az reaktif olduğunu tespit etmişlerdir [126].

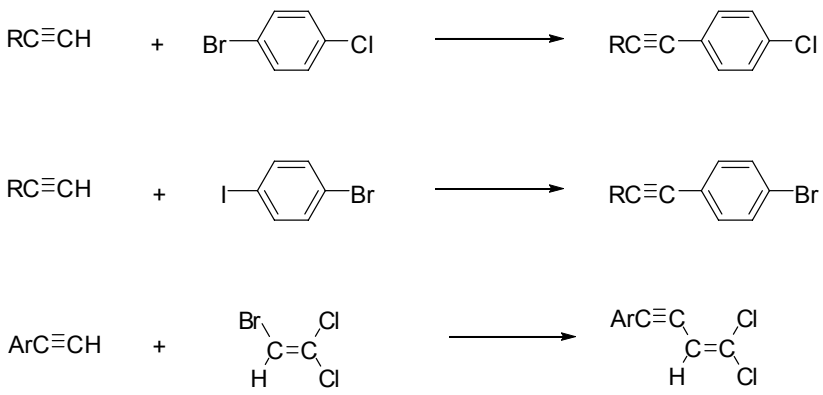
2.4.1.3 Regiokimya ve Stereokimya

1,2-dibromo-4-nitrobenzen ve 1,2-dibromo-3-nitrobenzen ekivalent miktarda alkin ile Pd (0) ve Cu (I) varlığında reaksiyona girdiğinde para ve orto pozisyonlardaki brom atomları meta pozisyonundaki brom atomundan daha hızlı yer değiştirdikleri için monoalkilinasyon ürünü oldukça iyi verimle elde edilebilir. Ancak dibromoasetamidobenzen türü bileşiklerde meta pozisyonundaki brom atomu yavaşta olsa spesifik olarak reaksiyona girmeyi tercih eder (Şekil 2.32).



Şekil 2.32 Aromatik Dibromo Bileşiklerinin Alkinilasyon Reaksiyonları

n-propilamin, t-butilamin veya dietilamin içindeki kenetlenme reaksiyonlarında sadece $Pd(PPh_3)_4$ katalizörü kullanılır. Disübstitüsyon reaksiyonlarında asetilenin aşırısını kullanıp, daha uzun süre kaynatmak etkili olabilir. Cu (I)'in yardımcı katalizör olarak kullanılması durumunda di-sübstitüsyon için reaksiyon süresi oldukça kısalır. Halojenürlerin reaktivitelerindeki farklılık onların regiospesifik performanslarınıda etkilemektedir. Aşağıda bununla ilgili örnekler verilmiştir (Şekil 2.33).



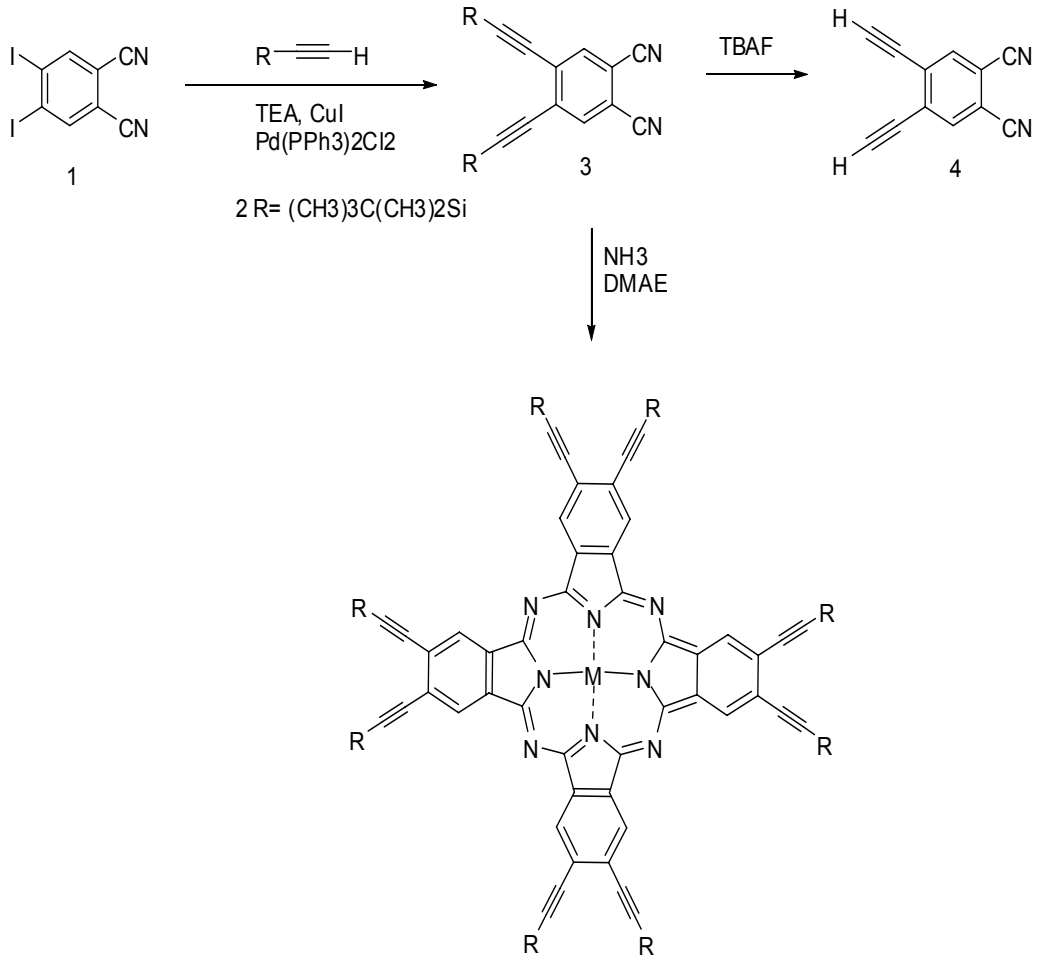
Şekil 2.33 Halojenürlerin Reaktivitelerine Göre Alkinilasyon Reaksiyonları

2.4.1.4 Asetilen ile Gerçekleşen Çapraz Kenetlenme Reaksiyonlarının Sentetik Uygulamaları

1. Pd veya Pd-Cu katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonları, terminal asetilenik gruplar içeren alkinlerin sentezinde kullanılabilirler.
2. Pd/Cu katalizörlüğünde trimetilsililasetilenin (Me_3Si) kenetlenme reaksiyonundan di-, polietinilarenler ve hetarenler sentezlenebilir.
3. Kenetlenme reaksiyonlarının ardından bazen halkalaşma reaksiyonu olabilir. Bunun için siklohalojenür bleşiğinin vic-pozisyonunda reaktif bir fonksiyonel grubun olması gerekir.
4. Biyolojik açıdan ilginç maddeler sentezlenebilir.
5. Faz-transfer koşulları altında kenetlenme reaksiyonları yapılabilir.

2.4.2 Haloftalonitrillerden Oktaalkinil Ftalosiyaninlerin Sentezi [132]

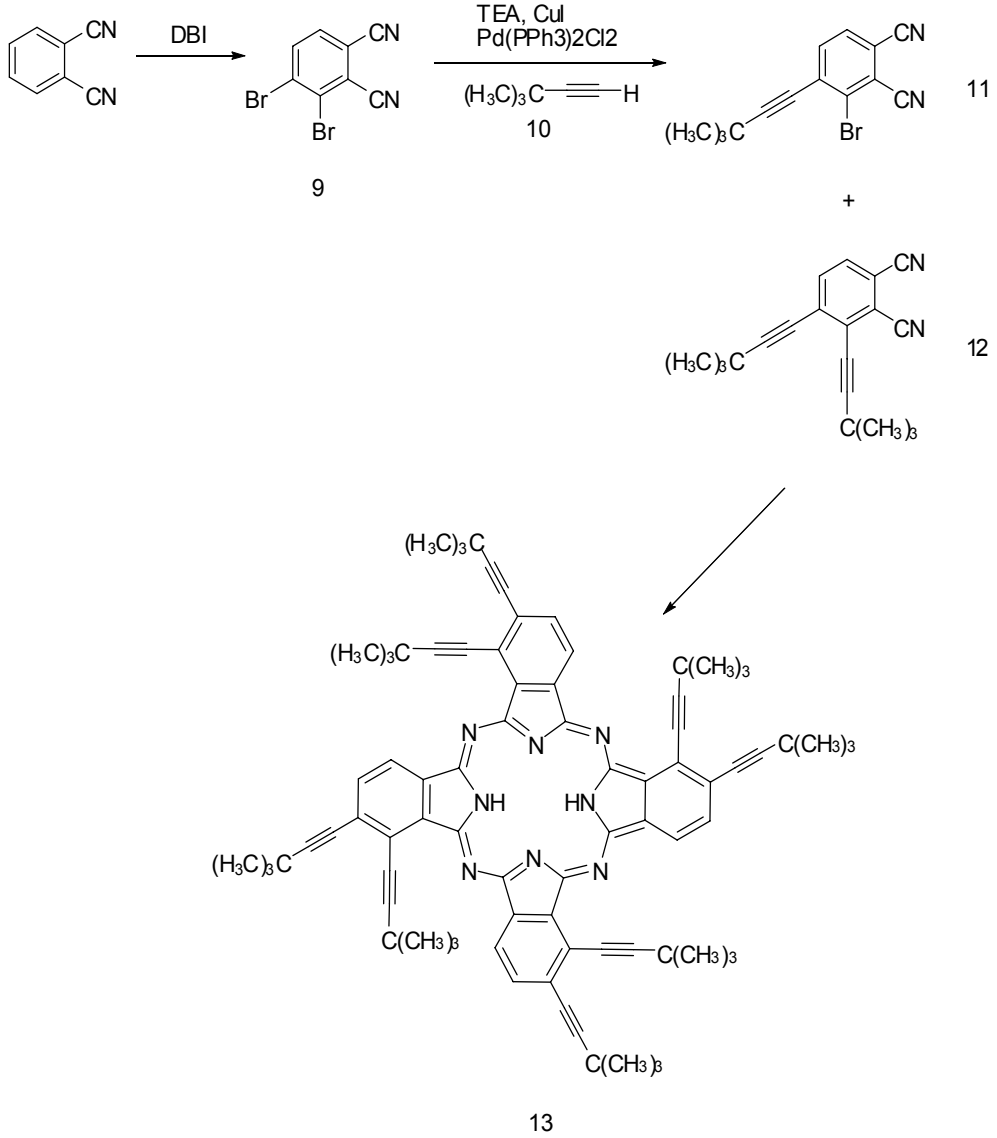
Leznoff ve grubu tarafından yapılan bu çalışmada, 4,5-diiyodoftalonitrilin (**1**) ter-butildimetilsililasetilen (**2**) ile Sonogashira reaksiyon koşullarında yapılan reaksiyonundan 4,5-bis(ter-butildimetilsililetinil)ftalonitril bileşiği (**3**) elde edilmiş ve okta sübstitüe ftalosiyanin türevlerine geçilmiştir (Şekil 2.34). **3** bileşiği tetrabutilamonyum florür (TBAF) ile muamele edilerek 4,5-bis(etinil)ftalonitril (**4**) türevine geçilmiş ancak bu bileşikten ftalosiyanin sentezlenememiştir.



5 M= H_2, R= $(CH_3)_3C(CH_3)_2Si$
6 M= Zn, R= $(CH_3)_3C(CH_3)_2Si$
7 M= H_2, R= H
8 M= Zn, R= H

Şekil 2.34 4,5-Diiyodoftalonitrilden Oktaalkinil Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

Leznoff ve grubu tarafından yapılan diğer çalışmada, ftalonitril dumanlı sülfirik asit içerisinde dibromoizosiyanürik asit (DBI) ile muamele ederek 3,4-dibromoftalonitril (**9**) bileşiğini sentezlemiş ve bu bileşiğin ter-butilasetilen (**10**) ile Sonagashira reaksiyon koşullarındaki tepkimesinden **11** ve **12** nolu bileşikler elde edilmiştir. **12** bileşiğinden okta sübstitüe ftalosiyanin (**13**) tek bir izomer halinde sentezlenmiştir **(**Şekil 2.35**)**. 3-pozisyonunda hacimli bir grup taşıyan ftalonitrilin siklotetramerizasyonundan, tetra sübstitüe ftalosiyaninin sadece tek bir izomeri elde edilmiştir.

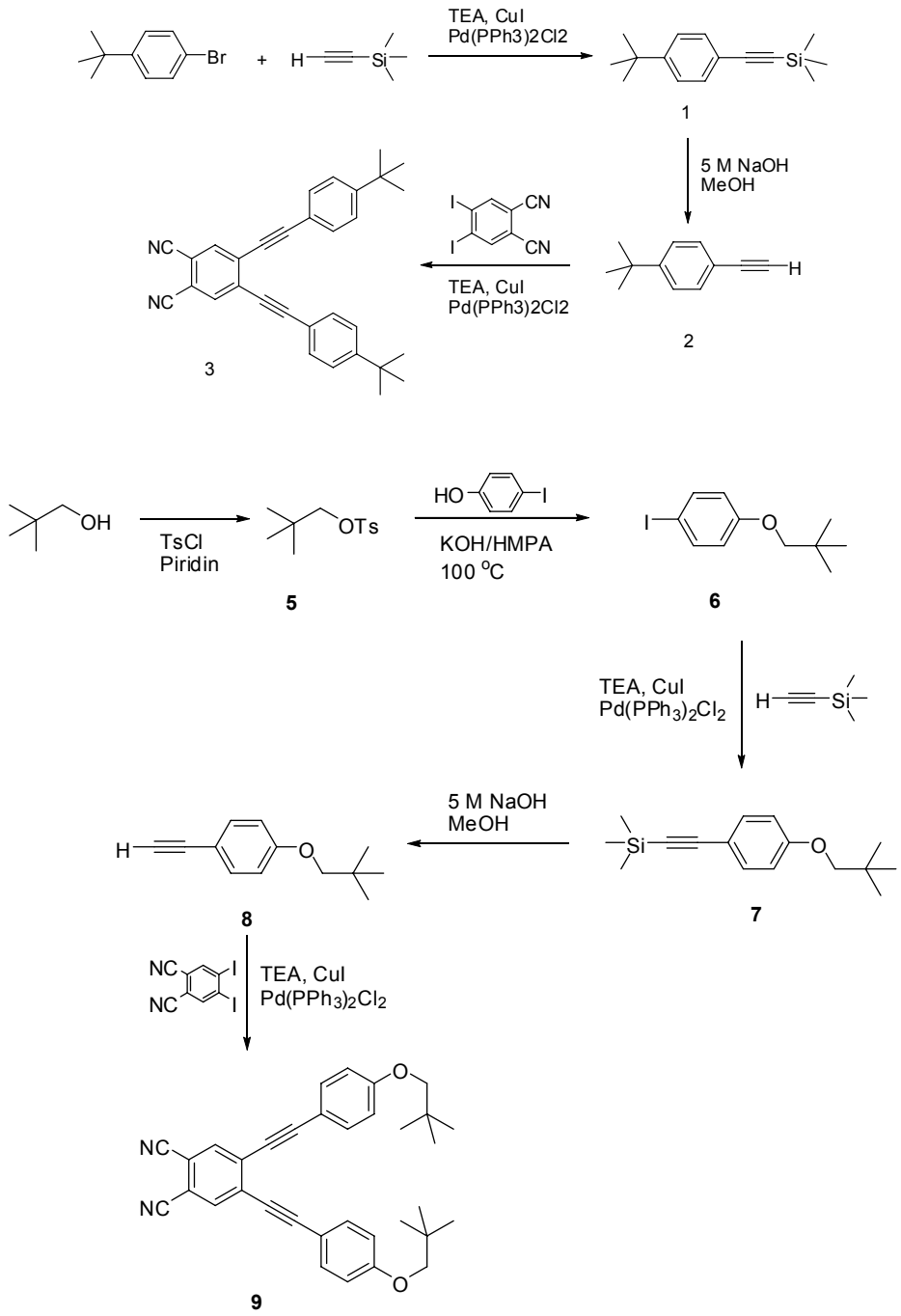


Şekil 2.35 3,4-Dibromoftalonitrilden Oktaalkinil Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

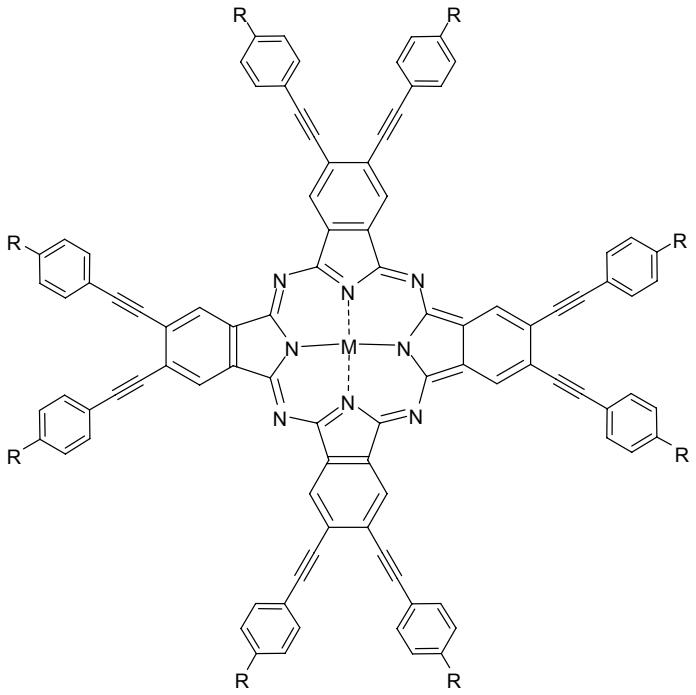
2.4.3 Oktaariletinil ve Oktaarilbutadinil Ftalosiyaninler [133]

Leznoff ve Suchozak tarafından yapılan bu çalışmada, periferal pozisyonlarda sekiz adet fenil grubu içeren ftallosiyaninler sentezlenmiştir (Şekil 2.36). Bu nedenle ilk olarak 1-bromo-4-ter-butilbenzenin, trimetilsililasetilen ile Pd (Cu) katalizli reaksiyonundan 1-trimetilsilil-2-(*p-tert*-butilfenil)asetilen (**1**) hazırlanmış, ardından *p-tert*-butilfenilasetilen (**2**) türevine geçilmiştir. **2** bileşiğinin 4,5-diiyodoftalonitril ile reaksiyonundan elde edilen ftalonitril türevinden (**3**) hedeflenen ftalosiyanin (**4**) sentezlenmiştir.

Çalışmada ayrıca neopentil grupları taşıyan metalsiz ve lityum ftalosiyaninlerde sentezlenmiştir (**10**, **11**) (Şekil 2.37).



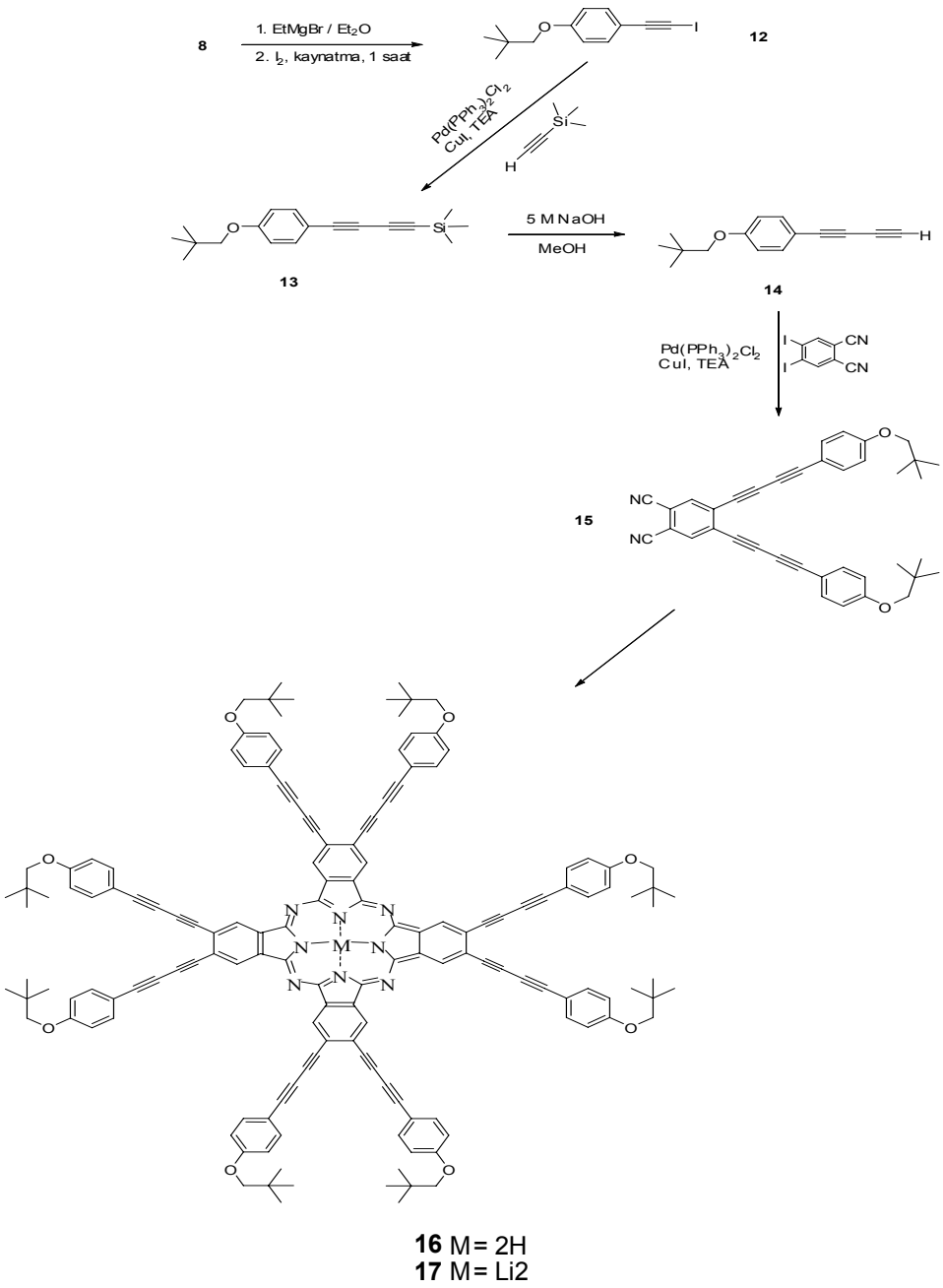
Şekil 2.36 4,5-Di-(p-*ter*-butilfeniletinil)ftalonitril ve 4,5-Di-(p-noepentoksifeniletinil)ftalonitril Bileşikleinin Sentezi



4 M= H_2 R= $C(CH_3)_3$
10 M= H_2 R= $OCH_2C(CH_3)_3$
11 M= Li_2 R= $OCH_2C(CH_3)_3$

Şekil 2.37 Oktaariletinil Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

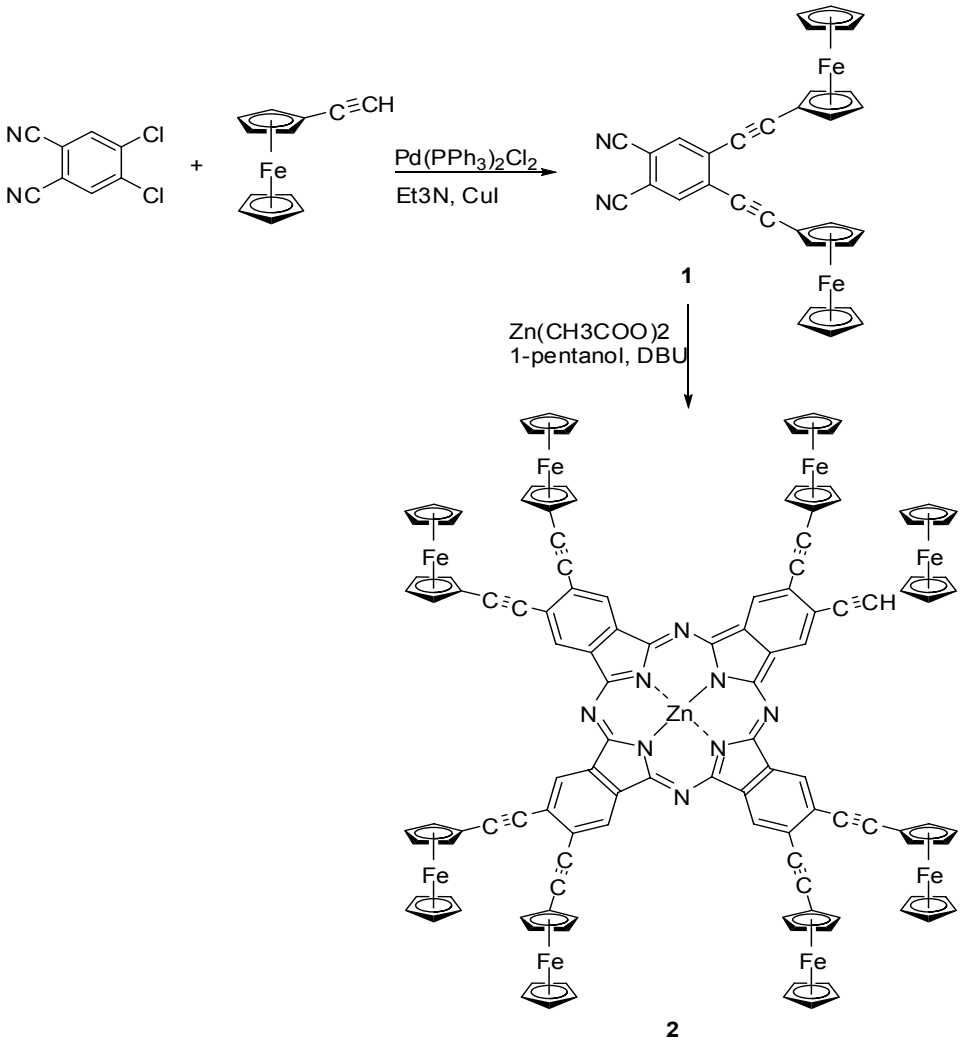
8 bileşiğinden başlayarak neopentoksifenilbutadinil gruplarına sahip yeni bir ftalonitril türevi hazırlanmış (**15**) ardından metalsiz (**16**) ve lityum ftalosiyanin (**17**) elde edilmiştir (Şekil 2.38).



Şekil 3.38 Oktaarilbutadinil Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

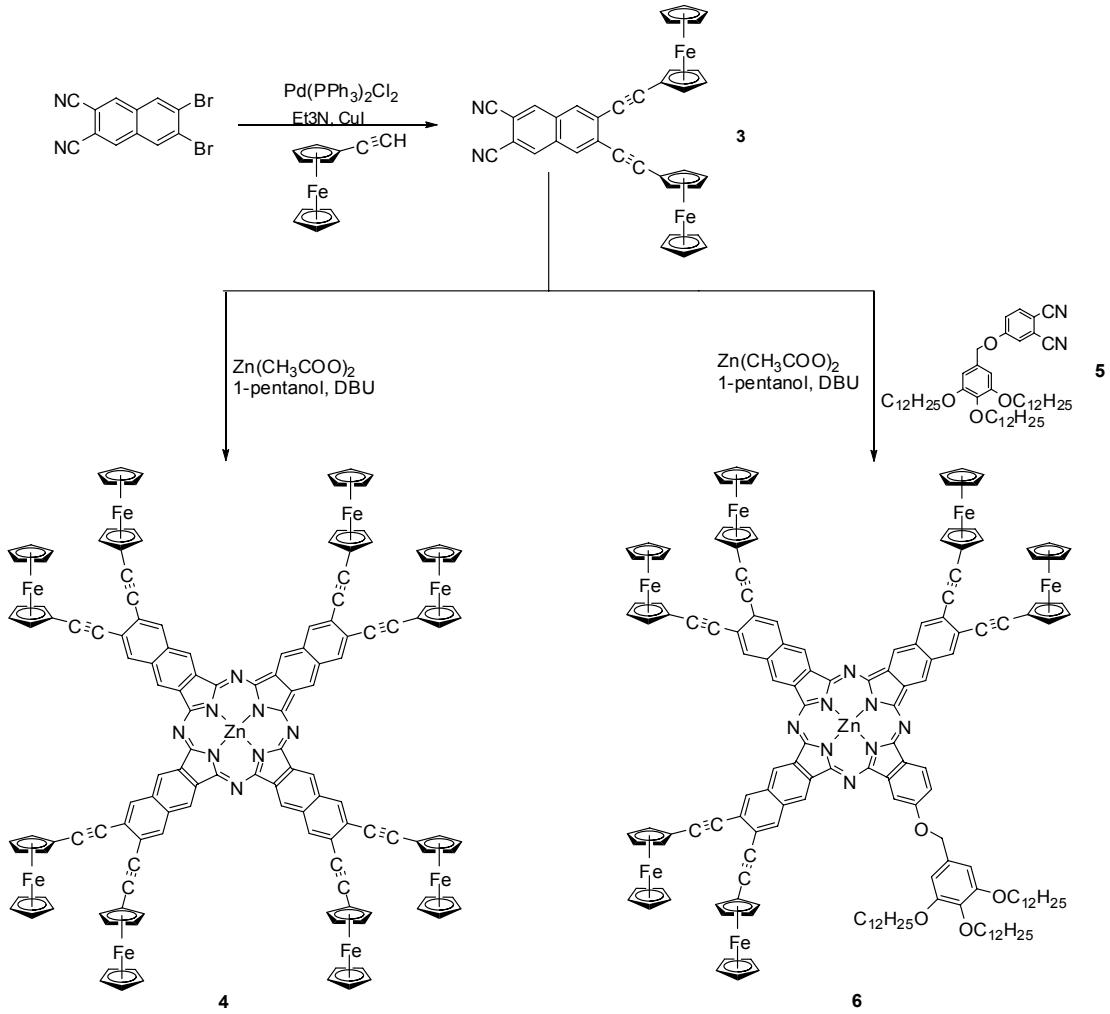
2.4.4 Ferroseniletinil Sübstitüe Tetrapirol Türevleri [134]

Bu çalışmada ferroseniletinil sübstitüe simetrik ve asimetrik ftalosiyaninler sentezlenmiş ve elektrokimyasal ölçümleri yapılmıştır (Şekil 2.39). 4,5-dikloroftalonitrilin ve 6,7-dibromonaftalonitrilin, ferroseniletin ile reaksiyonundan **1** ve **3** numaralı ftalonitril bileşikleri sentezlenmiş ve çinko ftalosiyanin türevlerine geçilmiştir (**2**, **4**).



Şekil 2.39 Okta Ferroseniletinil Sübstitüe Çinko Ftalosiyanin Sentezi

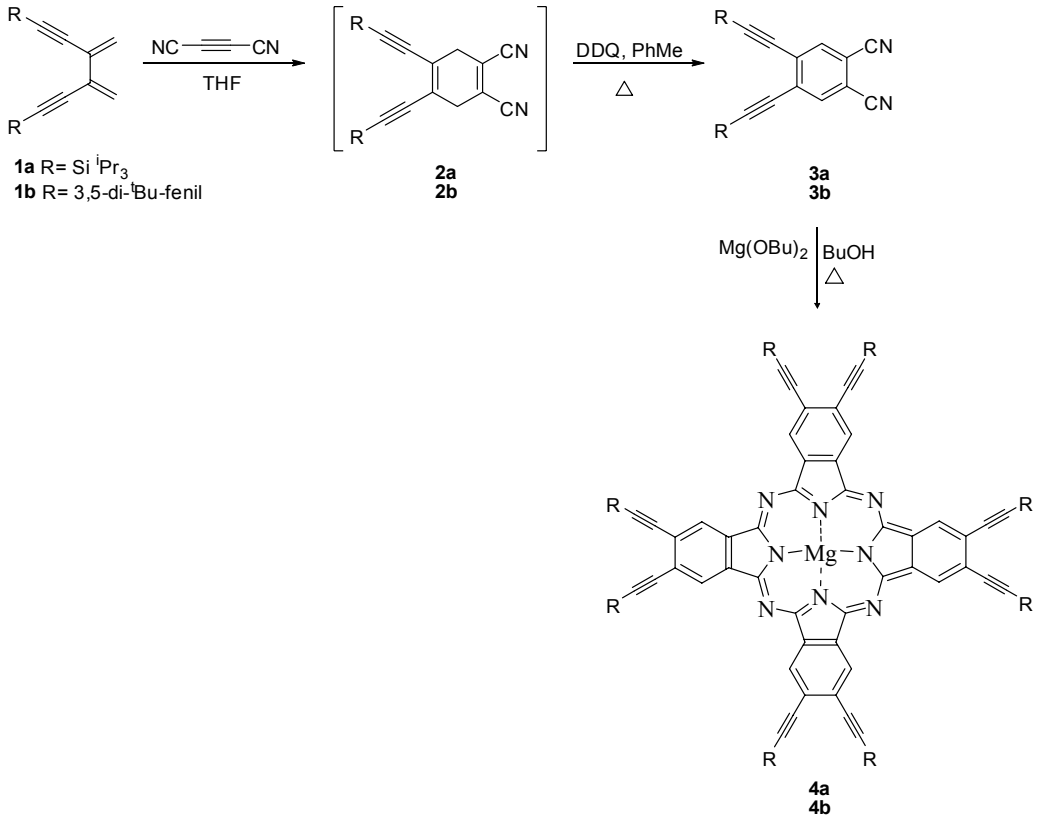
Çalışmada ayrıca **3** ve **5** bileşiklerinin istatistiksel kondenzasyonu ile asimetrik sübstitüe çinko ftalosiyaninde (**6**) hazırlanmıştır (Şekil 2.40).



Şekil 2.40 Ferroseniletinil Sübstitüe Simetrik ve Asimetrik Naftalosiyanin Sentezi

2.4.5 Diels-Alder Yaklaşımı ile Oktaalkinil Ftalosiyaninler [135]

Asetilenik ünitelere sahip bileşikler IR yakın bölgede (NIR) absorpsiyon yaptıkları için lazer yazıcılarda, optik disklerde ve tıpla ilgili pek çok alanda kullanılmaktadırlar. Özellikle bu tür sübstitüentler taşıyan porfirin ve ftalosiyaninler fotodinamik kanser tedavisi için oldukça uygun foto hissedicilerdir. Bu çalışmada yukarıda bahsedilen çalışmalardan farklı olarak alkinil sübstitüe ftalonitriller (**3a**, **3b**), Sonogashira reaksiyon koşullarına göre değil farklı bir yöntem kullanılarak Diels-Alder reaksiyonu ile hazırlanmışlardır. Ardından bu ftalonitrillerden magnezyum ftalosiyaninlere (**4a**, **4b**) geçilmiştir (Şekil 2.41).

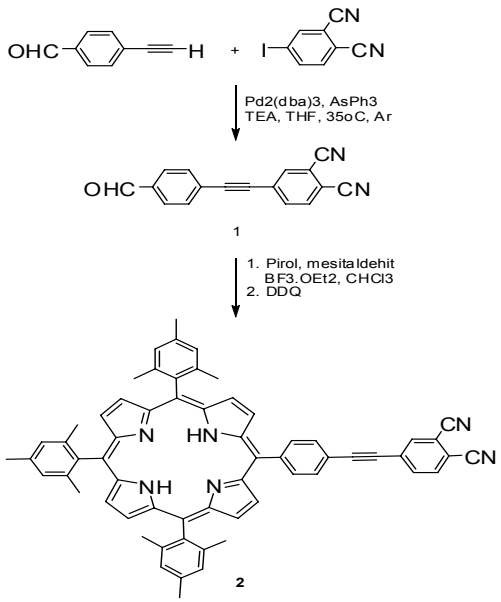


Şekil 2.41 Oktaalkinil Sübstitüe Magnezyum Ftalosiyaninlerin Diels-Alder Yöntemi ile Sentezi

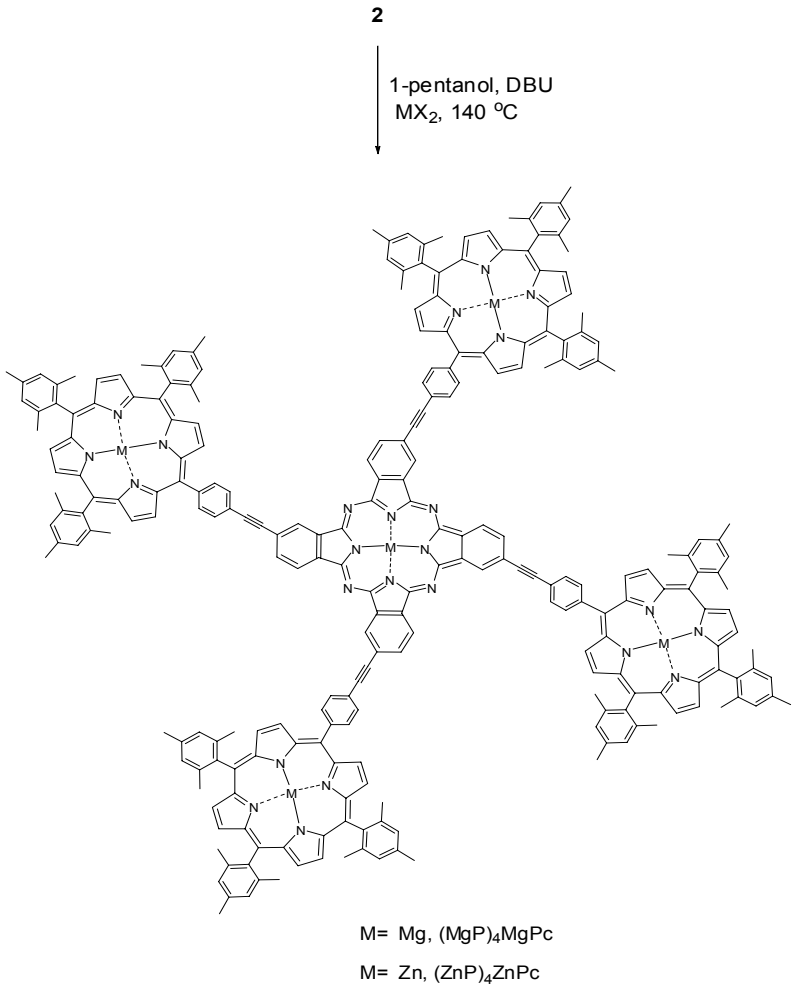
2.4.6 Yıldız Şeklindeki Multiporfirin-Ftalosiyanin Yapıları [136]

Periferal pozisyonlarında metalli, merkezde ise metalsiz porfirin içeren yıldız şeklinde yapılar sentezlenmiştir. Bu tür yapılarda periferal pozisyondaki metalli porfirinlerin ışık hasadı yaptıkları tespit edilmiştir. Absorplanan ışık, düşük enerjili metalsiz porfirinlere enerji transferini sağlamaktadır. Porfirinler genellikle mavi bölgede kuvvetli, kırmızı bölgede zayıf absorpsiyon yaparken, klorofiller ve bakterioklorofiller ise hem mavi hem de kırmızı bölgede kuvvetli absorpsiyon yapmaktadırlar. Ancak porfirinlerin aksine ftalosiyaninler kırmızı bölgede şiddetli absorpsiyon yaparlar. Porfirin-ftalosiyanin karışık sistemleri, kendi elektronik özelliklerini korudukları için bu tür pigmentler her iki bölgede de kuvvetli absorpsiyon yapmaktadır. Sentezlenmiş olan multiporfirin yapıları multiftalosiyanin yapılarından daha fazladır. Ancak tetraporfirin-ftalosiyanin pendantları ile ilgili çalışmalar çok fazla değildir. Etin köprülü porfirin-ftalosiyanin yapıları iki farklı yöntem ile sentezlenebilir. Bu yöntemlerden birincisi, porfirin, ftalosiyanin bloklarının paladyum varlığındaki kenetlenme reaksiyonu ile birbirlerine bağlanmalarıdır. Ancak bu yöntemde, tamamlanmamış reaksiyon ürünleri ve yan

reaksiyonlar sonucunda oluşan türler ortamda fazla miktarda bulunabilmekte ve tüm bu safsızlıklar saflaştırmayı zorlaştırmaktadır. Diğer yöntem ise porfirin-ftalonitrilin sikloteramerizasyonu ile istenilen yapının sentezidir. Bu yöntemde ftalosiyanin oluşumunu kolaylaştırmak için metalin template etkisinden faydalanılmaktadır, ayrıca paladyum katalizli kenetlenme reaksiyonu ilk yönteme göre daha küçük moleküllerin hazırlanmasında kullanıldığı için saflaştırma daha kolay yapılabilmektedir. Lindsey ve grubu tarafından yapılan bu çalışmada ikinci yöntem tercih edilmiştir. 4-iyodoftalonitrilden yola çıkılarak ilk olarak etin köprülü porfirin ftalonitril bileşiği hazırlanmış (**2**) ardından 1-pentanol içerisinde uygun metal tuzları ile reaksiyonundan magnezyum ve çinko multiporfirin-ftalosiyanin yapılarına geçilmiştir (Şekil 2.42, 2.43). Magnezyum porfirinler aside ve silika jele (kromotografide kullanılan) karşı inert değillerdir ve metalsiz türevine dönüşürler. Magnezyum ftalosiyaninlerde aside karşı inert değillerdir ancak silika jel ile çok uzun süre karıştırılsalar bile metalsiz türevine dönüşmezler. Dolayısıyla $(MgP)_4MgPc$ bileşiğinin silika jel ile CH_2Cl_2 içerisinde karıştırılması sonucunda $(H_2P)_4MgPc$ bileşiğine geçilmiştir. Bu maddenin ise $CHCl_3$ içinde oda sıcaklığında çinko asetat ile reaksiyonu $(ZnP)_4MgPc$ bileşiğini vermiştir. $(MgP)_4MgPc$ (ve $(ZnP)_4MgPc$) bileşiğinin TFA ile muamele edilmesi sonucunda tamamı metalsiz $(H_2P)_4H_2Pc$ yapısına geçilmiştir.



Şekil 2.42 Etin Köprülü Porfirin-Ftalonitril Bileşiğinin Sentezi



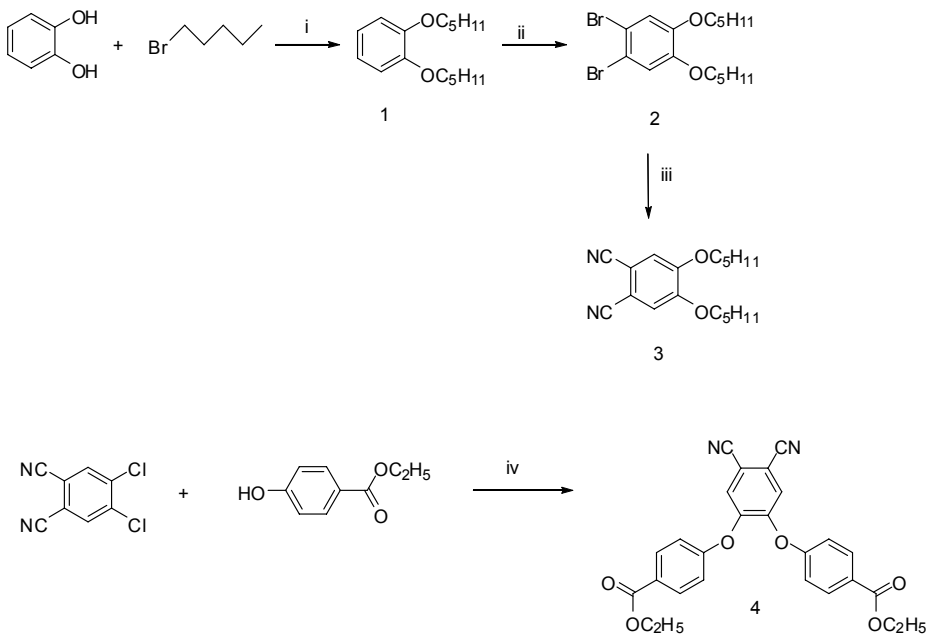
Şekil 2.43 Yıdız Şeklinde Multi Porfirin-Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi

2.5 Karboksilik Asit veya Ester Grubu Taşıyan Ftalosiyaninler ve Uygulamaları

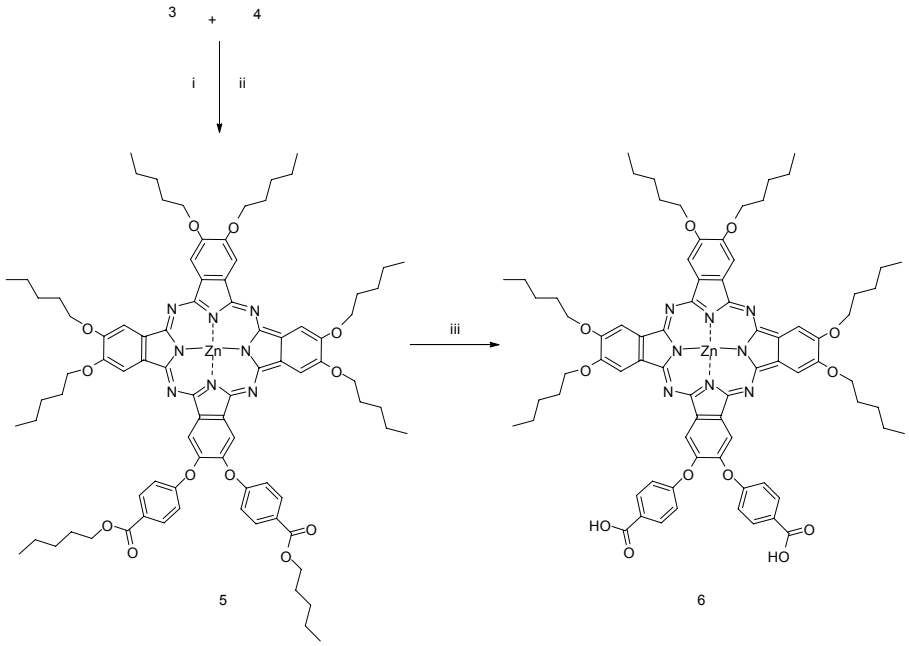
Son yıllarda karboksilik asit veya ester gruplarına sahip ftalosiyaninlerin sentezi ile ilgili çok fazla çalışma yapılmaktadır. Bu tür bileşiklere olan ilginin bu kadar artmasının nedeni pH-hassas boyaların yapımında [137], fotodinamik kanser tedavisinde foto hissedici olarak [138], yakıt hücreleri ve güneş hücrelerinde katalizör olarak [139] ve daha pek çok bilimsel ve teknolojik alanda kullanılabilecek olmalarından kaynaklanmaktadır [140,141].

Bu çalışmada iki adet karboksilik asit grubu ile altı adet pentoksi grubuna sahip asimetrik sübstitüe çinko ve rutenyum ftalosiyanin sentezlenmiş ve fotoelektrokimyasal özellikleri incelenmiştir [142]. Kullanılacak olan başlangıç maddelerinden 4,5-dipentoksiftalonitril (**3**), katehol ve 1-bromopentandan, diğer başlangıç maddesi 4,5-[(4-etoksikarbonil)fenoksi]ftalonitril (**4**) ise 4,5-dikloroftalonitril ve etil-4-hidroksi benzoattan sentezlenmiştir (Şekil 2.44). **3** ve **4**

numaralı bileşiklerin reaksiyonundan önce lityum ftalosiyanin elde edilmiş daha sonra çinko türevine geçilmiştir (**5**) (Şekil 2.45). Çinko ftalosiyanindeki ester grupları hidroliz ile karboksilik aside dönüştürülmüştür (**6**) (Şekil 2.45).

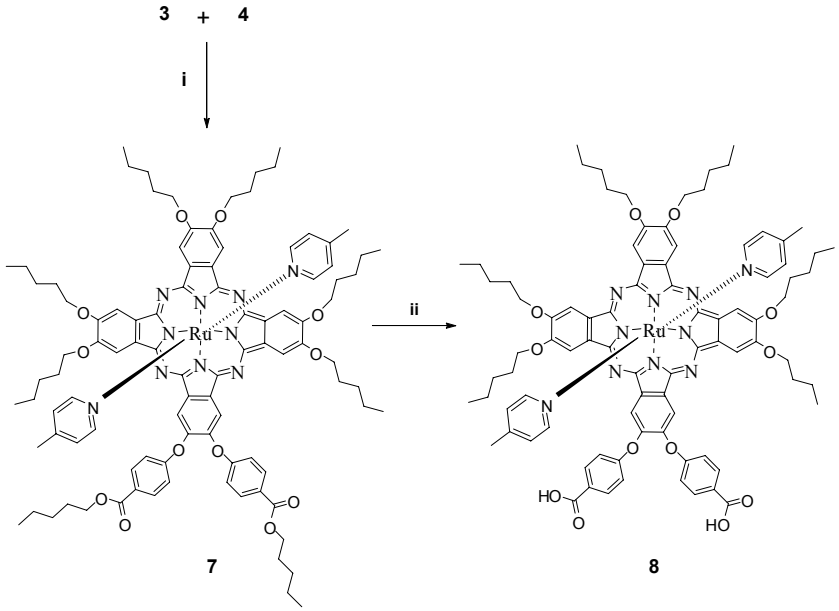


Şekil 2.44 4,5-dipentoksiftalonitril (**3)** ve 4,5-[(4-etoksikarbonil)fenoksi]ftalonitril (**4**) Bileşiklerinin Sentezi



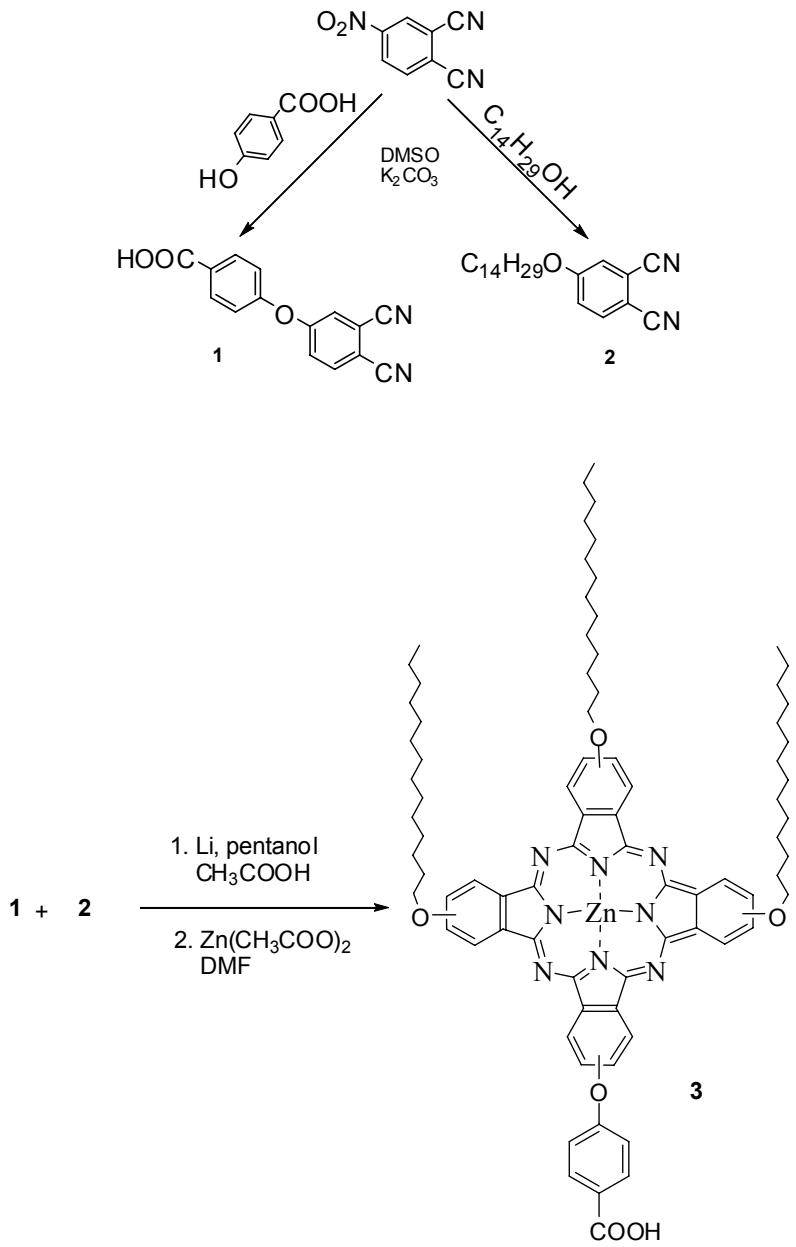
Şekil 2.45 İki Karboksilik Asit Grubuna Sahip Asimetrik Çinko Ftalosiyanin Sentezi

3 ve **4** bileşiklerinden ayrıca asimetrik sübstitüe rutenyum ftalosiyaninin (**7**) sentezlenmiş ve hidroliz ile asit türevine (**8**) geçilmiştir (Şekil 2.46). Hazırlanan **6** ve **8** numaralı ftalosiyaninler TiO_2 yüzeyine başarılı bir şekilde bağlanmış ve renkli filmler oluşturmuşlardır. Ftalosiyaninlerin COOH gruplarının, TiO_2 yüzeyi ile güçlü bir etkileşime girdiği ve moleküllerin yarı iletken yüzeye dikey bir şekilde bağlandığı tespit edilmiştir.



Şekil 2.46 İki Karboksilik Asit Grubuna Sahip Asimetrik Rutenyum Ftalosiyanin Sentezi

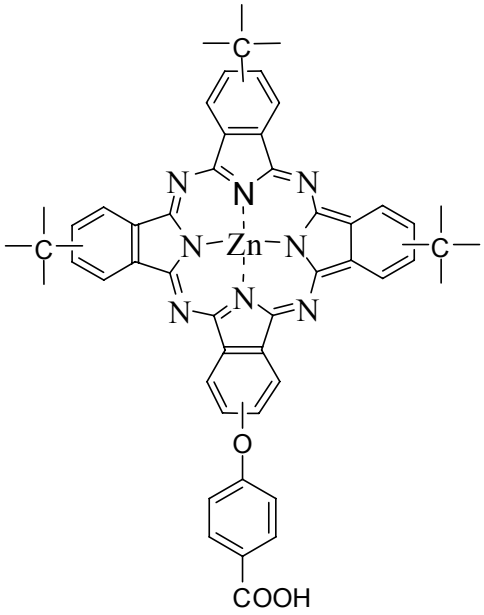
Bu çalışmada karboksilik asit grubu taşıyan çinko ftalosiyanin sentezlenmiş ve LB yöntemi kullanılarak TiO_2 ile çoklu tabakalar oluşturması sağlanmıştır (Şekil 2.47) [143]. 4-nitroftalonitrilin, 4-hidroksibenzoik asit ile reaksiyonundan **1** ve tetradesil alkol ile reaksiyondan **2** numaralı ftalonitril türevleri hazırlanmıştır. Bu iki dinitril bileşiğinin lityum metali varlığında iststistiksel kondenzasyonundan elde edilen LiPc önce asitlendirilip daha sonra çinko asetat ile mumele edilerek çinko ftalosiyanine (**3**) geçilmiştir.



Şekil 2.47 Karboksifenoksi Grubuna Sahip Asimetrik Çinko Ftalosiyanin Sentezi

Wöhrle ve grubu tarafından yapılan bu çalışmada, periferal pozisyonlarında karboksilik asit ve tert-butil grupları taşıyan asimetrik çinko ftalosiyanin hazırlanmış ve nano boyutlu TiO_2 elektrotlar hazıralnmıştır (Şekil 2.48) [144]. Bu nedenle 4-tert-butilftalonitril ve 3-[4-(3,4-disiyanofenoksi)fenil]propiyonik asit bileşiklerinin reaksiyonundan ilk olarak lityum ftalosiyanin hazırlanmış, ardından asitlendirilerek serbest hale dönüştürülen ftalosiyaninin çinko asetat ile muamelesi sonucunda çinko türevine geçilmiştir. Bu tür çalışmalarda, uyarılmış halinin özelliklerinin çok iyi karakterize edildiği çinko veya aliminyum gibi metaller tercih edilmektedir. Ayrıca TiO_2 yüzeyine tutunabilen COOH grupları, elektronik olarak uyarılmış kompleksin

π* orbitali ile TiO_2 filminin 3d fonksiyonu arasında iyi bir elektronik kenetlenme sağlamaktadır. Bu nedenle karboksilik asit grubuna sahip ftalosiyaninler özellikle fotohissedici olarak seçilmektedirler.



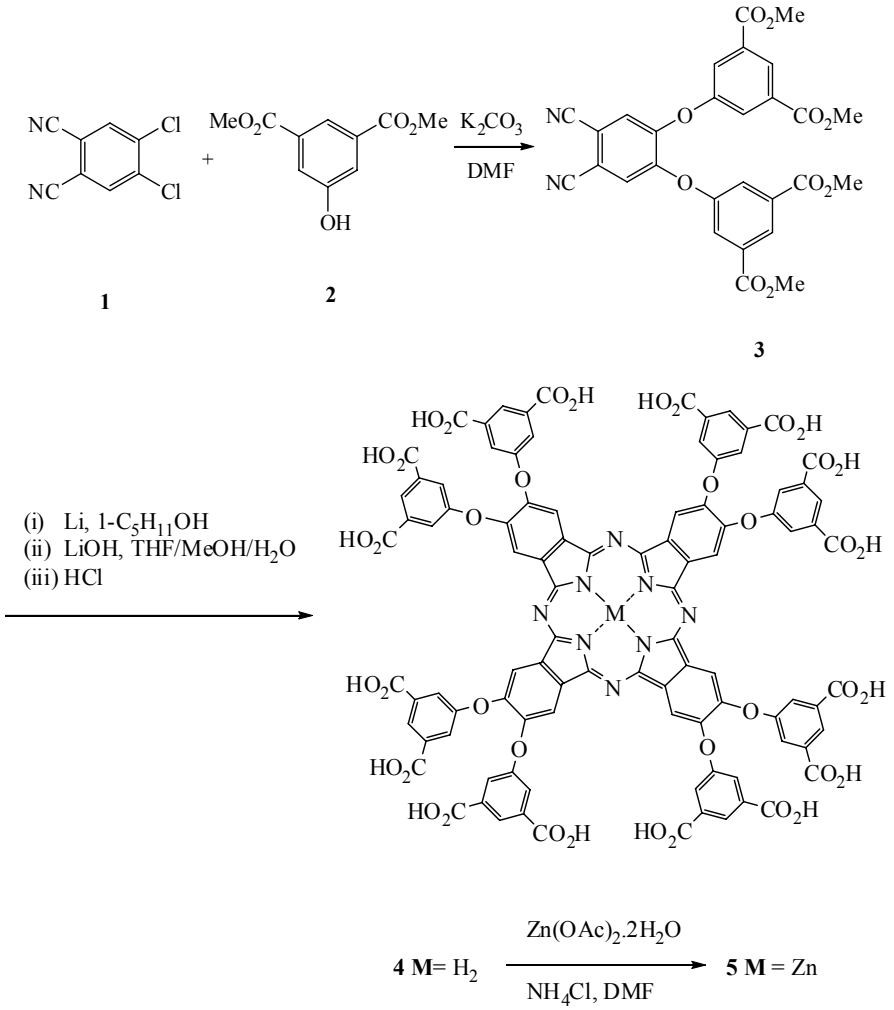
Şekil 2.48 Tert-butil ve Karboksilik Asit Grubuna Sahip Asimetrik Çinko Ftalosiyanin

2.5.1 Kanser Tedavisinde Kullanılabilir Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Çinko ftalosiyaninler fotodinamik kanser tedavisinde, fotohissedici olarak oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu tür bileşiklerin seçiciliğini arttırmak için, tümör seçici Y-şeklinde proteinler içeren bazı modeller tasarlanmıştır. Bu tür protein-hissedici koordine yapılar için iki yöntem bulunmaktadır. Ancak her iki yöntemde de hissedicinin yeteri kadar suda çözünmesi ve agregasyon eğilimin düşük olması gerekmektedir. Suda çözünürlük, çok veya az dallanmış alkil veya alkoksi köprüleri ile makro halkaya bağlanmış karboksilik asit grupları ile sağlanabilir. Bu köprüler sterik etkiyle, komşu iki makro halka arasındaki mesafeyi arttırdıkları için halkaların agregasyon eğilimleri yeteri kadar azaltılmış olmaktadır. Ayrıca izomer karışımları daha iyi fotodinamik özelliğe sahip olduklarından, onların saf halde ayrılmalarına gerek yoktur.

Bu çalışmada iki yeni hekzadeka-karboksi ftalosiyaninlerin sentezi yapılmış ve fotodinamik terapideki aktiviteleri incelenmiştir (Şekil 2.49) [145]. Bu nedenle ilk

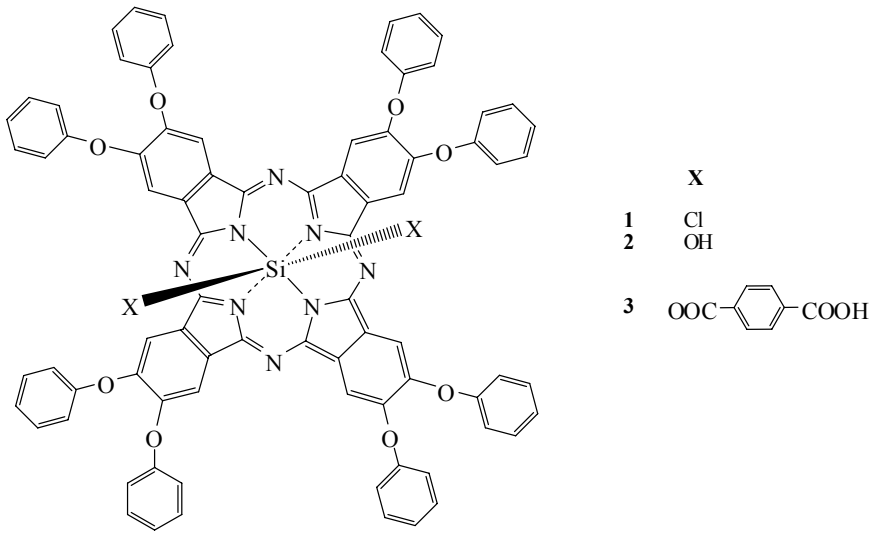
olarak 4,5-dikloro ftalonitrilin (**1**) dimetil,5-hidroksiizoftalat (**2**) ile reaksiyonundan yeni bir dinitril bileşiği (**3**) elde edilmiştir. **3** bileşiğinden metalsiz (**4**) ve çinko ftalosiyanine (**5**) geçilmiştir. Sentezlenen her iki ftalosiyaninin fotodinanik etkinlikleri incelenmiş ve singlet-oksijen üreticisi oldukları tespit edilmiştir.



Şekil 2.49 Hekzadeka Karboksi Ftalosiyanin Sentezi

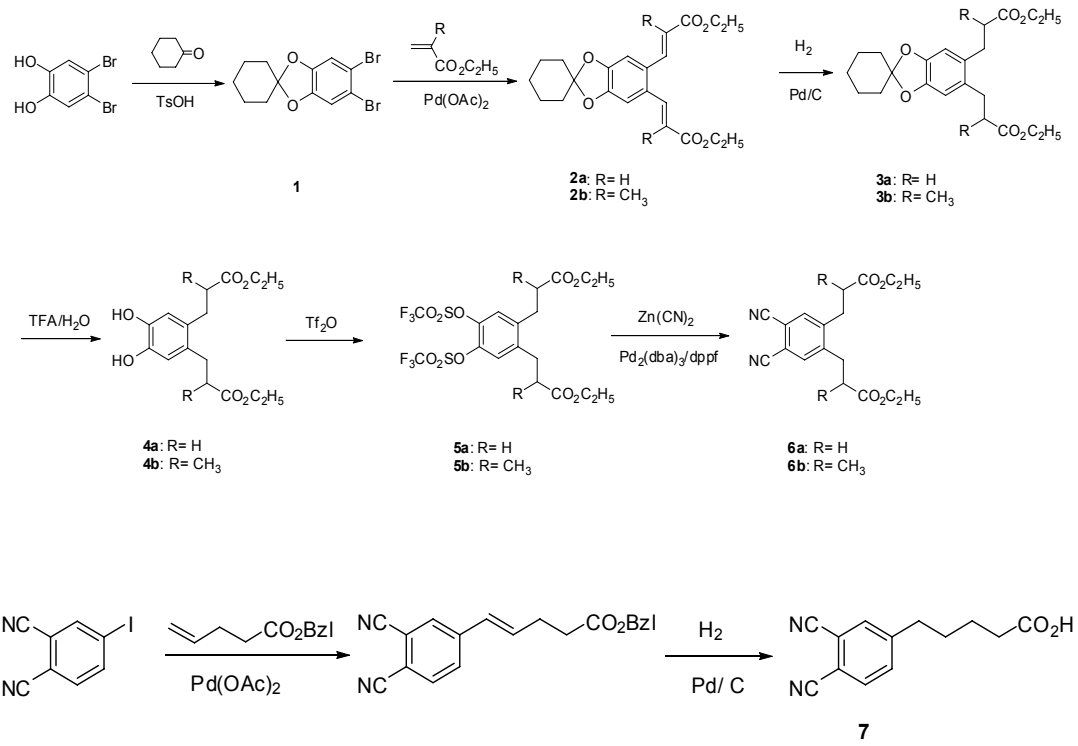
Pek çok aksial sübstitüe silikon ftalosiyanin (SiPc) sentezlenmiş ve fotodinamik ajan olarak kullanımları incelenmiştir. Yapılan bu çalışmalar, SiPc'lerin ve onların analoglarının hem fotodinamik terapide kullanılabileceğini hem de kandaki bazı virüsleri inaktive ettiğini göstermiştir. Ancak aksial pozisyondaki sübstitüentlerin, ftalosiyaninin fotokimyasal özelliklerini nasıl etkilediği çok fazla araştırılmamıştır. Bu çalışmada, aksial konumdaki ligandların ftalosiyaninin fotostabilitesi ve singlet oksijen üretimine olan etkisi araştırılmıştır ve bu nedenle aksial konumlarından sübstitüe olmuş oktafenoksi silikon ftalosiyaninlerin sentezlenmiştir (Şekil 2.50) [146]. İlk olarak 4,5-difenoksiftalonitrilinden diiminoizoindolin türevi sentezlenmiş

ardından $SiCl_4$ ile reaksiyonundan bis(kloro)oktafenoksisilikon ftalosiyanine (**1**) geçilmiştir. Bu ftalosiyaninin hidroliz edilmesiyle bis(hidroksi) oktafenoksisilikon ftalosiyanin (**2**) hazırlanmıştır. Aksiyal pozisyonunda karboksilik asit grubu taşıyan ftalosiyanin türevine, **1** ve **2** nolu maddelerin her ikisi ile geçilmiştir (**3**).



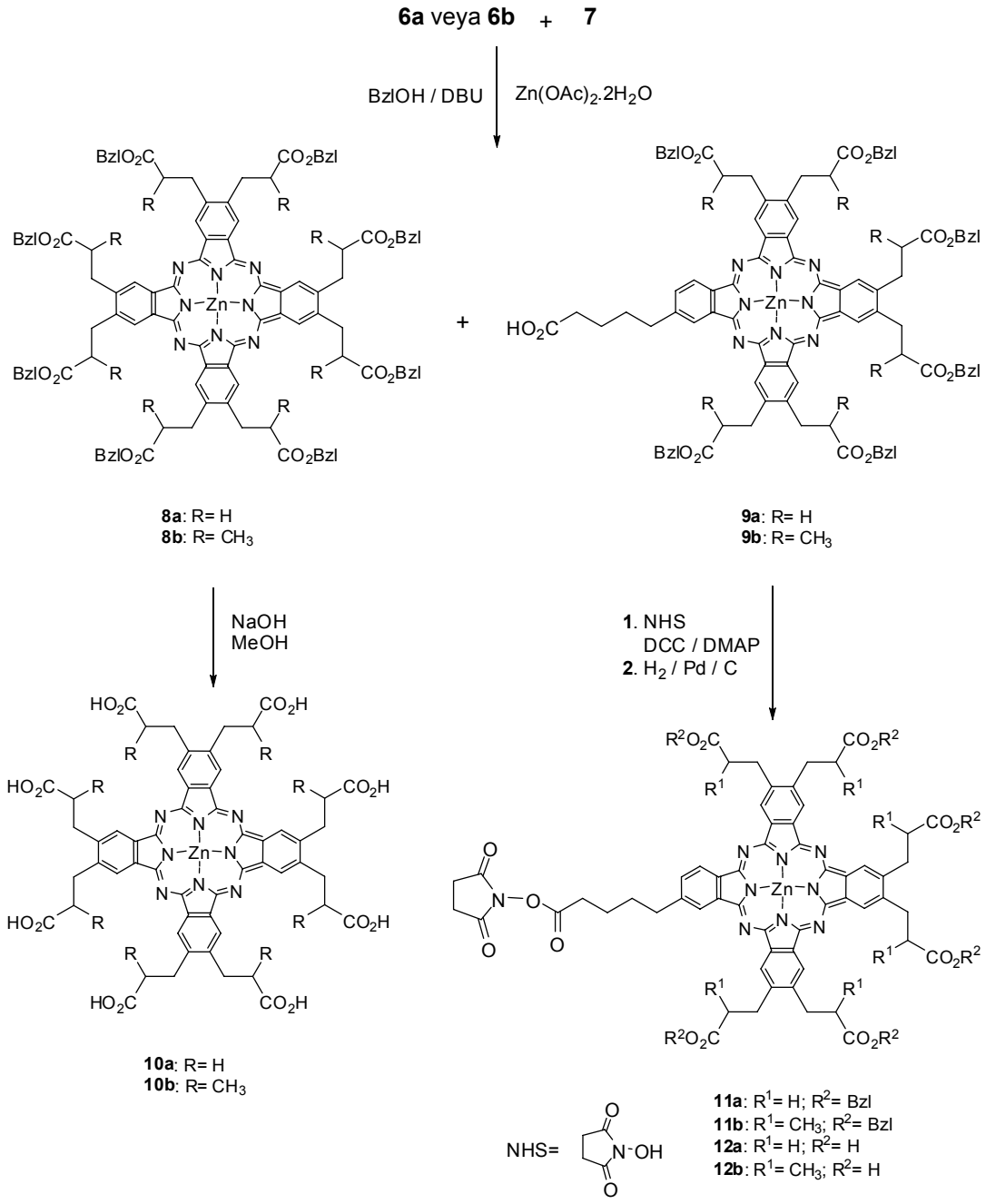
Şekil 2.50 Aksiyal Pozisyonunda Karboksilik Asit Grubu Taşıyan Oktafenoksi Silikon Ftalosiyanin Sentezi

Bu çalışmada yeni çok fonksiyonlu özelliklere sahip çinko ftalosiyaninlerin sentezi yapılmıştır [147]. Ftalosiyaninin proteine bağlanabilmesi için süksinimidil aktif ester gibi bir uygun grup kullanılabilmektedir. Ancak ftalosiyaninle protein arasında istenmeyen etkileşimleri engellemek için bu uç grubun bir alkil zinciri ile makro halkaya bağlanması gerekmektedir. Bu nedenle hedeflenen ftalosiyaninleri sentezlemek amacıyla iki farklı dinitril türevi kullanılmıştır. Dinitril sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan 4,5-dibromokateholdeki, katehol grupları daha sonraki aşamalarda kromotografik saflaştırmanın mümkün olabilmesi için siklohekzanon kullanılarak korunmuştur (**1**). Dibromo bileşiğinden (**1**), beş kademede hedeflenen dinitril bileşiğine geçilmiştir (**6a**, **6b**). Karboksilik asit grubu taşıyan diğer ftalonitril türevi ise 4-iyodoftalonitrilin, Heck reaksiyonu koşullarında pent-4-enoikasitbenzil ester ile reaksiyonundan sentezlenmiştir (**7**) (Şekil 2.51).



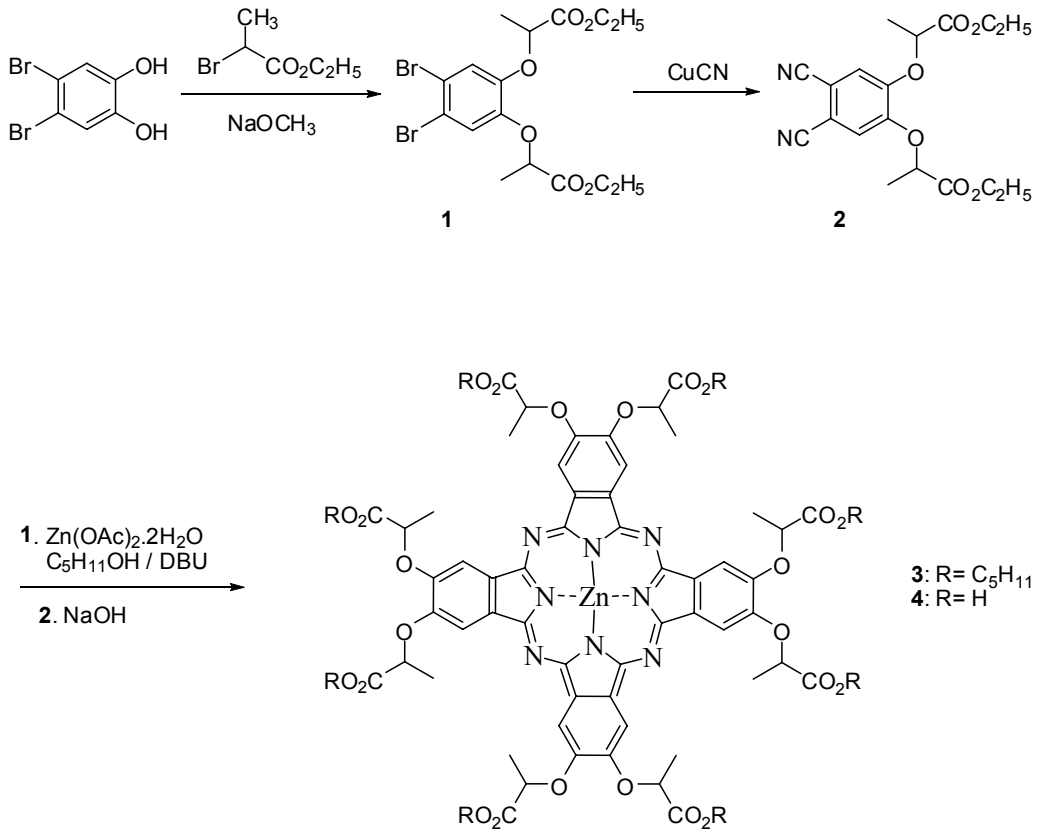
Şekil 2.51 Ester (veya Asit) Gruplarına Sahip Ftalonitril Bileşiklerinin Sentezi

6a ve **6b** bileşiklerinin **7** nolu ftalonitril ile istatistiksel kondenzasyonu sonucunda hedeflenen simetrik (**8a** ve **8b**) ve asimetrik yapılar (**9a** ve **9b**) elde edilmiştir (Şekil 2.52). Simetrik ftalosiyaninler (**8a** ve **8b**) NaOH ile hidroliz edilerek oktakarboksilik asit türevlerine (**10a** ve **10b**) dönüştürülmüşlerdir. Asimetrik ftalosiyaninler ise önce N-hidroksisüksinimid (NHS) ile aktif ester türevine (**11a** ve **11b**) daha sonra aktif ester fonksiyonu korunarak diğer ester gruplarının katalitik hidrojenasyonu ile aside (**12a** ve **12b**) dönüştürülmüştür (Şekil 2.52).



Şekil 2.52 Yeni Çok Foksiyonlu Çinko Ftalosiyaninlerin Sentezi

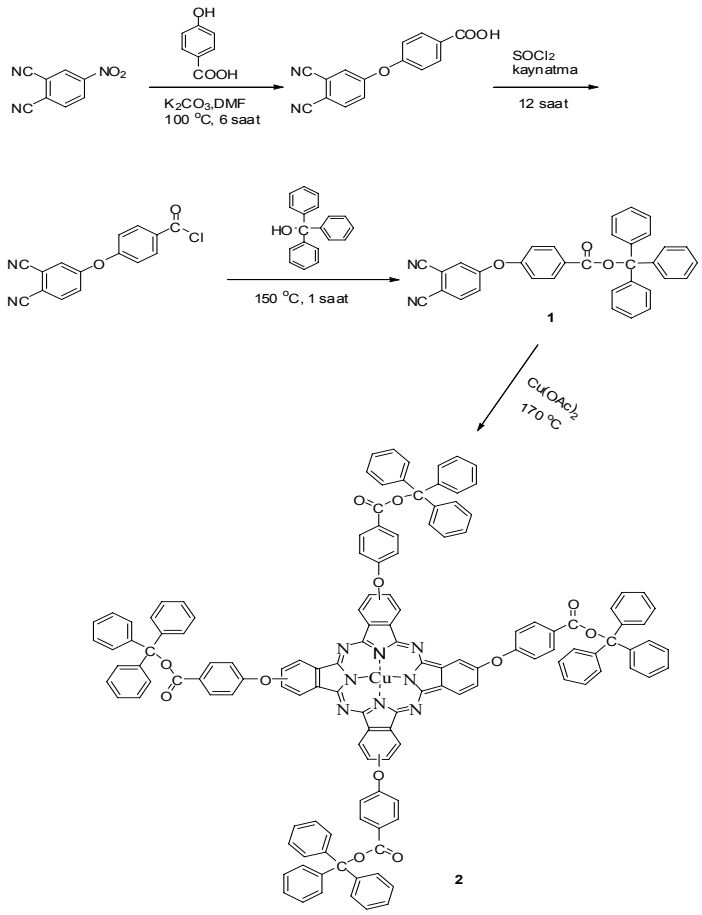
Hanack ve grubu tarafından yapılan bu çalışmada, 4,5-dibromokatekolden yola çıkılarak suda çözünür ftalosiyaninler sentezlenmiştir (Şekil 2.53) [147]. 4,5-dibromokatekolün 2-bromoproipiyonat ile reaksiyonundan **1** bileşiği sentezlenmiştir. **1** bileşiğinden Rosenmund-von Braun reaksiyonu ile elde edilen nitril türevinden (**2**) çinko ftalosiyanine (**3**) geçilmiştir. Etil gruplarının pentil grupları ile yer değiştirdiği ftalosiyaninin, kromotografik saflaştırma işlemlerinin ardından hidroliz ile karboksilik asit sübstitüe türevine geçilmiştir (**4**).



Şekil 2.53 Suda Çözünür Çinko Ftalosiyanin Sentezi

2.5.2 Sıvı Kristal Ftalosiyaninler [148, 149]

Periferal pozisyonlarında, hacimli tritil gruplarının bağlı olduğu p-oksibenzoik asit sübstitüentleri taşıyan bakır ftalosiyanin sentezlenmiş ve mezomorfik karakteri ile cam oluşumu özelliği incelenmiştir (Şekil 2.54). 4-nitroftalonitrilin p-oksibenzoik asit ile reaksiyonundan 4-fenoksi-4′-karboksiftalonitril bileşiği sentezlenmiştir, ardından hedeflenen dinitril bileşiğine geçilmiştir (**1**). Bu dinitril bileşiğinin bakır asetat ile reaksiyonundan bakır ftalosiyanin (**2**) hazırlanmıştır. Sentezlenen ftalosiyaninin sıvı kristal özelliği polarize mikroskop, DSC ve X-ışınları kırınımı yöntemleriyle incelenmiştir.

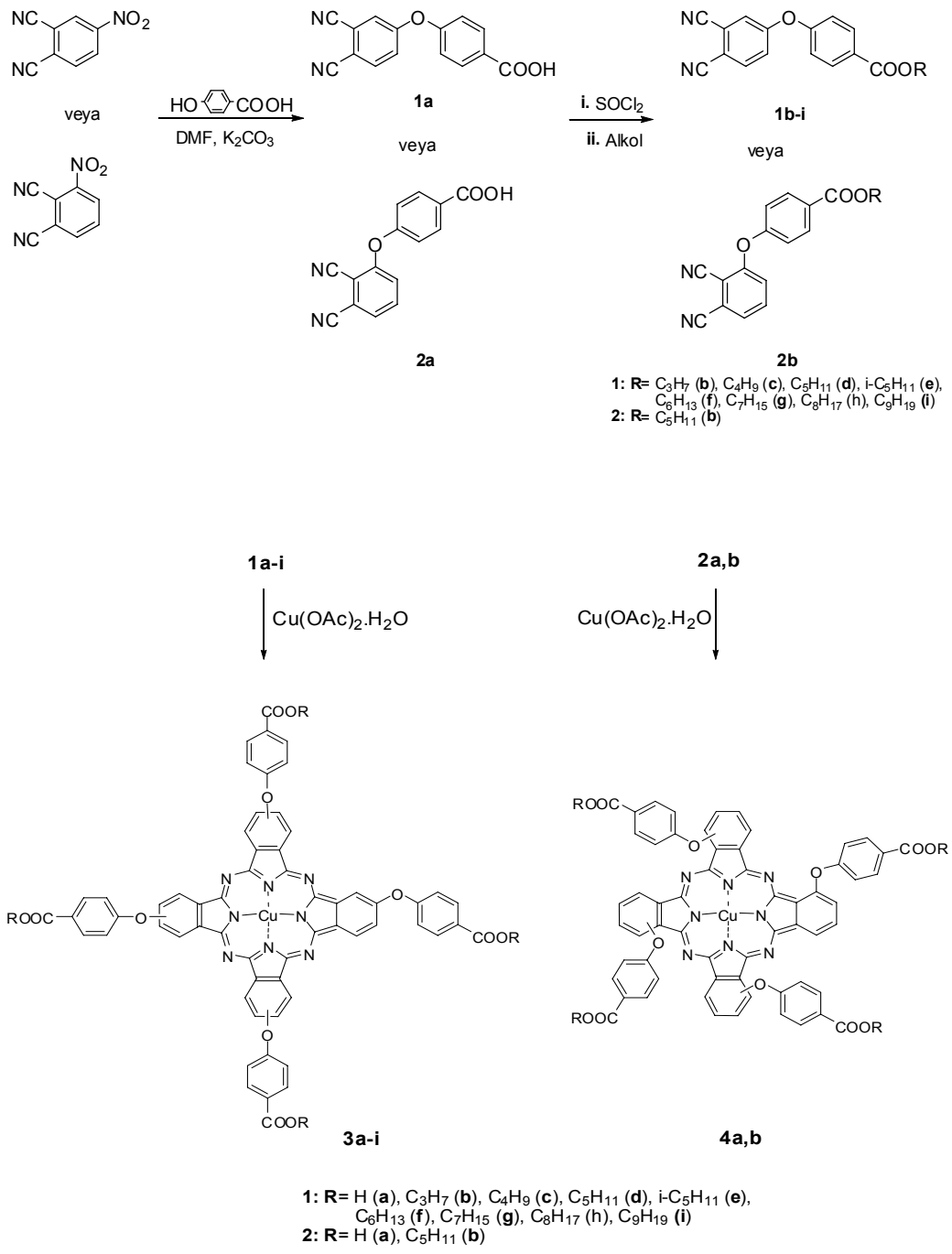


Şekil 2.54 Hacimli Sübstitüentler Taşıyan Bakır Ftalosiyanin Sentezi

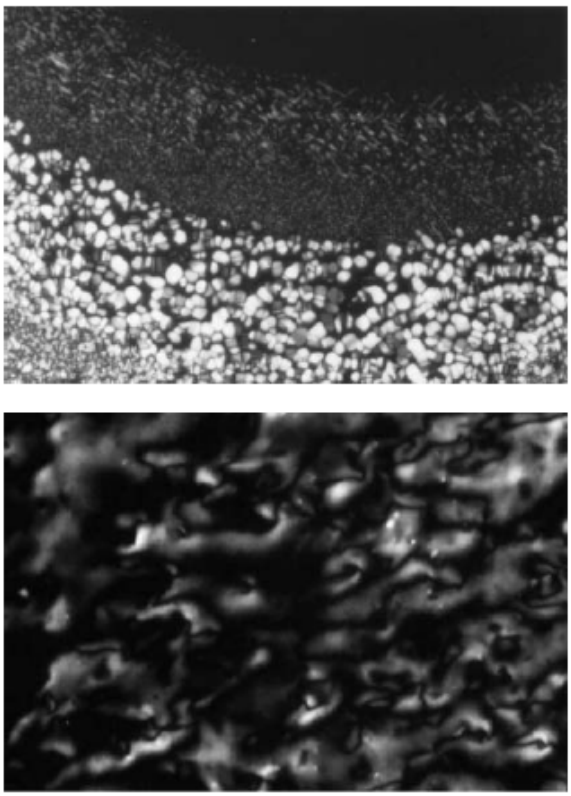
Yakın zamana kadar sıvı kristal özellikleri incelenen bileşikler arasında en iyilerinin, hidrofobik okta sübstitüe ftalosiyaninler olduğu düşünülmüştür ve yapılan tüm çalışmalarda diskotik mezojenlerle ilgilenilmiştir. Amfotropik özelliklere sahip (hem termotropik hem liyotropik mezomorfizm) tetra sübstitüe ftalosiyaninler ise daha az incelenmişlerdir. Ancak yapılan çalışmalar da tetra-4-(n-alkoksikarbonil)ftalosiyaninato bakır (II) bileşiğinin, organik solventlerle ikili sistemlerinde hem termotropik hem de liyotropik mezomorfizm gösterdiği kanıtlamıştır. Bunun yanı sıra hacimli gruplar taşıyan tetra sübstitüe ftalosiyaninler sadece mezomorfik özelliklere sahip olmakla kalmayıp aynı zamanda camsı yapılarda oluşturabilmektedirler. Bu özelliklere sahip malzemelerde, güneş hücrelerinin üretiminde optoelektronikler olarak kullanılabilmektedirler.

4-nitroftalonitril (ve 3-nitroftalonitrilin) 4-hidroksibenzoik asit ile reaksiyonundan elde edilen ftalonitrillerden (**1a ve 2a**), hedeflenen esterli türevlerine geçilmiştir (**1b-i, 2b**) (Şekil 2.55). Ftalonitril türevlerinin bakır (II) ftalosiyaninleri hazırlanmış (**3a-i, 4a,b**) (Şekil 2.55) ve sıvı kristal özellikleri incelenmiştir. Periferal pozisyonunda

OC_6H_4COOH gruplarını taşıyan **3a**, termotropik mezofaz göstermezken iki türlü liyotropik mezofaz göstermiştir (Şekil 2.56). Ester ftalosiyaninlerin tamamı, değişik organik solventlerde (**3b-i**) hem temotropik hemde liyotropik mezofazlara sahiptir. Ancak non-periferal pozisyondaki benzen halkalarının mezomorfik özellikleri (termotropik ve liyotropik) engellediği görülmüştür.



Şekil 2.55 Tetra (4-karboksifenoksi) Ftalosiyaninler ve Esterlerinin Sentezi



Şekil 2.56 3a-DMSO İkili Sisteminin a) Mozaik Yapısı b) Schlieren Yapısı

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Anorganik Kimyanın en hızlı gelişen dalı Koordinasyon Kimyası'dır. Koordinasyon Kimyası'nın önemli bir kısmını oluşturan ve tetrapirol türevi olarak adlandırılan ftalosiyaninler, gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle pek çok araştırmanın ilgi odağı olmaktadırlar. Işığa, ısıya, asitlere ve bazlara karşı kararlı olan dirençleri ile ftalosiyaninlerin kullanım alanları gelişen teknolojiye paralel olarak her geçen gün artmaktadır. Ftalosiyaninlerin endüstriyel amaçlı kullanılabilirliği, gösterdikleri üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

Boyar madde ve pigment olmalarının yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri depolaması, gaz sensör, lazer teknolojisi için kızılötesi boyar madde gibi pek çok uygulama alanları bulunmaktadır. Uygulama alanlarındaki bu çeşitliliği sağlayan faktörlerden biri, ftalosiyanin çekirdeğine bağlı fonksiyonel grupların ve merkezdeki metal atomunun farklılığıdır. Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünürlüğünün bulunmaması, bu bileşiklerin özelliklerinin incelenmesini ve çeşitli uygulama alanlarında kullanılmalarında engel teşlik etmektedir. Ftalosiyanin kimyasındaki araştırmaların en önemli hedefi onların çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğünün arttırılmasıdır. Amaca uygun sübstitüe grupların ftalosiyanin halkasının periferal veya non-periferal konumlarına bağlanması ve farklı merkez metal iyonlarının kullanılmasıyla ftalosiyaninlerin çözünürlüğü arttırıldığı gibi ısısal kararlılık, elektriksel iletkenlik ve redoks potansiyelleri gibi uygulama alanlarında da önemli ek özelliklerin oluşması ve geliştirilmesi sağlanabilir. Bu amaçla grubumuz tarafında çözünürlüğü arttıran hacimli sübstitüentler, polar gruplar, alkil zincirleri veya makrohalkalar taşıyan değişik metalli ftalosiyaninler sentezlenmiştir.

Çalışmanın ilk kısmında periferal pozisyonlarında hekziltiyo ve feniletinil grupları taşıyan okta sübstitüe asimetrik metalli ftalosiyaninler (Zn, Ni, Co) sentezlenmiştir. Bu nedenle ilk olarak 4,5-dihekziltiyo ftalonitril (**2**) ve 4,5-di(feniletinil) ftalonitril (**3**) bileşikleri 4,5-dikloroftalonitrilden yola çıkılarak hazırlanmışlardır. Daha sonra

hazırlanan bu ftalonitrillerin 3:1 oranındaki miktarları kullanılarak uygun metal tuzları ($Zn(CH_3COO)_2$, $NiCl_2$ ve $CoCl_2$) ile 1-pentanol içerisinde DBU varlığındaki reaksiyonundan hedeflenen asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlere (**4**-**6**) geçilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında, ilk olarak 4-nitroftalonitrilin, 4′-hidroksi-4-bifenilkarboksilik asit ile reaksiyonundan 4-(4′-karboksibifeniloksi) ftalonitril bileşiği sentezlenmiş (**8**) ve bu dinitril türevinden önce Li_2Pc hazırlanmış ardından asitle muamele edilerek metalsiz türevine (**9**) geçilmiştir. Çinko (**10**) ve kobalt (**11**) ftalosiyaninler ise metalsiz ftalosiyaninin kuru DMF içerisinde $Zn(CH_3COO)_2$ ve $CoCl_2$ tuzları ile reaksiyonundan elde edilmişlerdir. Ancak hazırlanan bu ftalosiyaninlerin DMF, DMSO ve piridin dışındaki çözücülerde çözünürlüğü bulunmamaktadır. Çözünürlüğü arttırmak amacı ile ftalosiyanin üstü bir reaksiyon denenmiş ve metalsiz ftalosiyanindeki karboksilik asit grupları hekzanol kullanılarak esterleştirilmiştir (**12**). Hazırlanan bu yeni ftalosiyanin artık $CHCl_3$, THF ve CH_2Cl_2 gibi pek çok çözücüde oldukça yüksek bir çözünürlüğe sahiptir. Aynı ftalosiyanin üstü reaksiyon metalli türevlerde de denenmiş fakat verimlerinin oldukça düşük olması nedeniyle başlangıç ftalonitrilinin esterleştirilmesine karar verilmiştir. Bu nedenle ilk etapta 4-(4′-karboksibifeniloksi) ftalonitril bileşiğinin 1-hekzanol ile piridin içerisinde disiklohekzilkarbodiimid ve p-toluensülfonik asit varlığındaki reaksiyonundan 4-(4′-karbhekziloksibifeniloksi) ftalonitril (**13**) bileşiği hazırlanmış ardından bu ftalonitrilin metal tuzlarının template etkisindeki reaksiyonuyla metalli ftalosiyaninlere geçilmiştir (**14**-**16**). Bu ftalosiyaninlerin sentezi sırasında transesterifikasyonu engellemek amacıyla solvent olarak 1-hekzanol tercih edilmiştir. elde edilen bu metalli ftalosiyaninler pek çok çözücüde oldukça yüksek çözünürlüğe sahiptirler.

Sentezlenen tüm yeni ftalonitril bileşiklerinin ve ftalosiyaninlerin yapıları, elementel analiz, IR, UV-vis, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve kütle spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

4.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometre : Ati-Unicam Mattson 1000 FTIR, Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR (ATR sampling accessory)

Ultraviyole-Visible Spektrometresi : Ati-Unicam UV/ Vis Spectrometer UV2

^{1}H NMR Spektrometresi : Bruker- Spectrospin 250 MHz, Inova 500 Spec.

^{13}C NMR Spektrometresi : Inova 500 Spec.

Elementel Analiz : Carlo-Erba 1106

Kütle Spektrometresi : Ultima Fourier Transform, Varian 711Spec.

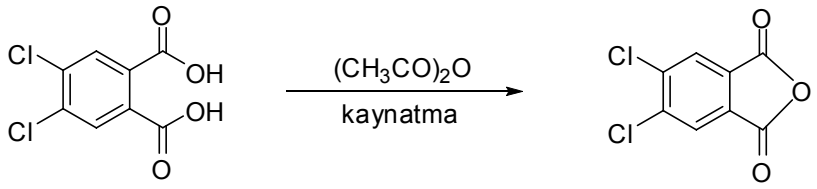
4.2 Kullanılan Maddeler

Sülfirik asit (H_2SO_4), dumanlı nitrik asit (HNO_3), ftalimid, % 32'lik amonyak, tiyonil klorür ($SOCl_2$), sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$), potasyum karbonat (K_2CO_3), sodyum karbonat (Na_2CO_3), sodyum sülfat (Na_2SO_4), 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit, asetik anhidrit, petrol eteri, dietileter, formamid, % 25' lik amonyum hidroksit, etanol, metanol, dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), hidroklorik asit (HCl), metalik lityum, 1-hekzantiyol, 1-pentanol, 1-hekzanol, trietil amin, bis(trifenilfosfin)paladyum(II) klorür, bakır(I)iyodür, fenil asetilen, hekzan, siklohekzan, kloroform ($CHCl_3$), diklormetan (CH_2Cl_2), karbon tetraklorür (CCl_4), çinko(II)asetat, kobalt(II) klorür, nikel(II) klorür, bakır(II) klorür, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undek-7-en (DBU), tetrahidrofuran (THF), aseton, 4′-hidroksi-4-bifenilkarboksilik asit, asetik asit (CH_3COOH), disiklohekzilkarbodiimid (DCCI), p-toluensülfonik asit.

5. DENEYSEL KISIM

5.1.1 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion [150]

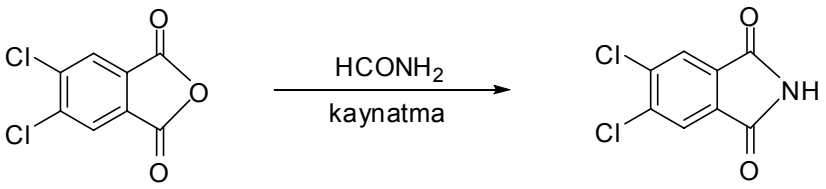
30 g (0.127 mol) 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit, 70 ml asetik anhidrit ile 12 saat süreyle yağ banyosunda geri soğutucu altında kaynatılır. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımında oluşan çökelti süzülür, önce petrol eteri daha sonra dietil eter ile yıkanır. Beyaz renkli ürün 100 ^{o}C' de vakumda kurutulur. 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 Sentezi

5.2 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion [150]

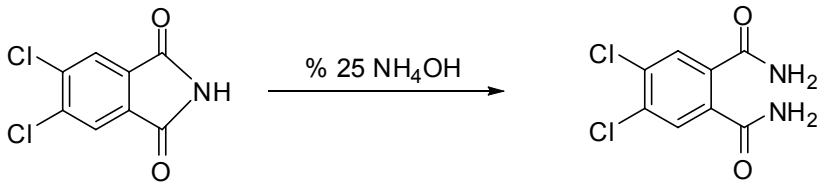
22 g (0.1 mol) 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion 30 ml formamid içerisinde 6 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatılır. Karışım soğutulunca oluşan çökelti bol suyla yıkanır. Elde edilen beyaz renkli ürün 100 ^{o}C' de vakumda kurutulur. Verim: 21.2 g (% 98), E.N. 193-195 ^{o}C, $C_8H_3Cl_2NO_2$.



Şekil 5.2 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion Sentezi

5.3 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid [150]

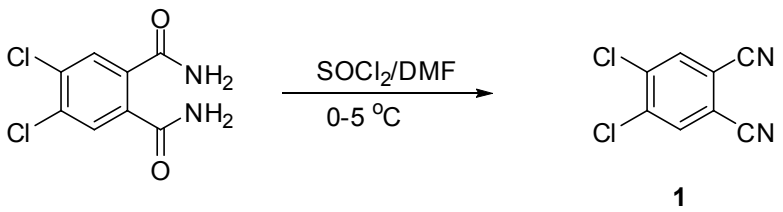
21 g (0.1 mol) 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion, 300 ml % 25'lik amonyum hidroksit içerisinde oda sıcaklığında 48 saat süreyle karıştırılır. Oluşan açık sarı renkteki çökelti süzülür ve nötralleşinceye kadar saf su ile yıkanır. Çökelti etanolden kristallendirilir. Beyaz renkli kristaller 100 ^{o}C' de vakumda kurutulur. Verim: 18 g (% 77), E.N. 245-247 ^{o}C, $C_8H_6Cl_2N_2O_2$.



Şekil 5.3 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarbokamid Sentezi

5.4 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen (1) [150]

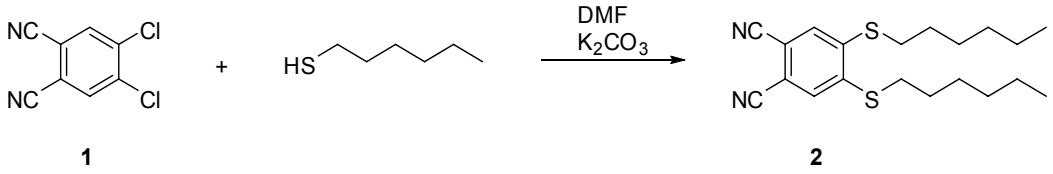
70 ml tiyonil klorür ($SOCl_2$), 0 ^{o}C' ye soğutulmuş susuz dimetilformamid (DMF) içine yavaş yavaş ilave edilir ve sistem tümüyle azot altında tutulur. Daha sonra reaksiyon karışımına 18 g (0.086 mol) 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid 2 saat süreyle iç sıcaklık 5 ^{o}C'yi geçmeyecek şekilde ilave edilir. Karışım 5 saat 0-5 ^{o}C arasında, daha sonra 12 saat süreyle de oda sıcaklığında karıştırılır. Sarı renkli çökeltilerin bulunduğu reaksiyon karışımı 700 ml buzlu suya yavaş yavaş ilave edilir. Çökelti süzülür, bol suyla yıkanır ve metanolden kristallendirilir. Beyaz renkli kristal madde 100 ^{o}C' de vakumda kurutulur. Verim: 13 g (% 76), E.N. 182-184 ^{o}C, $C_8H_6Cl_2N_2$.



Şekil 5.4 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen Sentezi

5.5 4,5-Dihekziltiyo ftalonitril (2) [151]

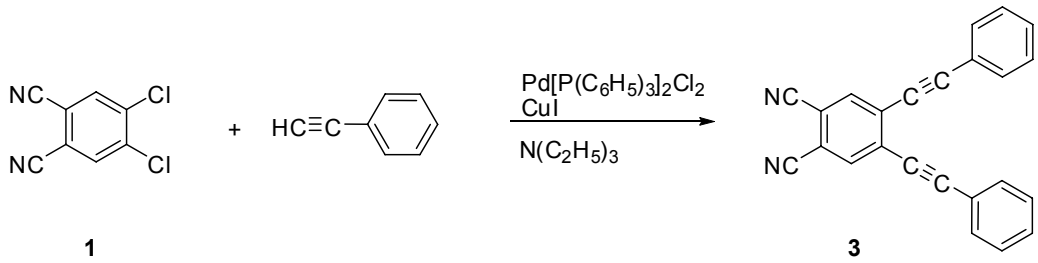
7.165 g (60.6 mmol) hekzantiyol 35 ml kuru DMF içerisinde azot altında çözülür ve üzerine 5.91 g (30 mmol) 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen ilave edilir. 15 dakikalık karıştırmanın ardından 15 g (109 mmol) K_2CO_3 2 saat süre ile porsiyonlar halinde ortama eklenerek karıştırmaya devam edilir. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldıktan sonra 100 ml buzlu suya dökülür ve kloroform (50 ml x 3) ile ekstraksiyon yapılır. Birleştirilen organik fazlar önce sodyumkarbonat (Na_2CO_3) (% 5) ile muamele edilip daha sonra sodyumsülfat (Na_2SO_4) üzerinden kurutulur. Solventi uçurulan yağımsı madde etanolden kristallendirilir. Beyaz renkli iğne şeklindeki kristaller vakumda kurutulur. Verim: 8.55 g (% 79), E.N. 70 ^oC, $C_{20}H_{28}N_2S_2$.



Şekil 5.5 4,5-Dihekziltiyo ftalonitril Sentezi

5.6 4,5-Di(feniletinil) ftalonitril (3)

1 g (5.10 mmol) 4,5-dikloro ftalonitril (**1**) 100 ml trietil amin içerisinde çözülür. Üzerine 0.2 g (0.30 mmol) bis(trifenilfosfin)paladyum(II) klorür, 0.04 g (0.20 mmol) bakır(I) iyodür ve son olarak 3.34 ml (30.45 mmol) fenil asetilen ilave edilir. Reaksiyon karışımı azot atmosferinde 90 ^oC' de 24 saat karıştırılır. Reaksiyon ilerledikçe ortamda koyu kahverengi bir çökelti oluşur. 24 saatlik sürenin sonunda karışım süzülür ve elde edilen kahverengi çökelti hekzan ile yıkanıp, kurutulur. Silikajel kullanılarak 50:1 kloroform: hekzan karışımında yapılan kolon kromotografisi ile sarı renkli ürün elde edilir. Sentezlenen madde kloroform, diklormetan ve THF gibi organik çözücülerde çözünmektedir. Verim: 0.67 g (% 40), E.N. 190 ^oC. Bileşiğe ait IR, ^1H NMR ve UV-vis spektrumları ektedir. $C_{24}H_{12}N_2$ (328 g/mol)



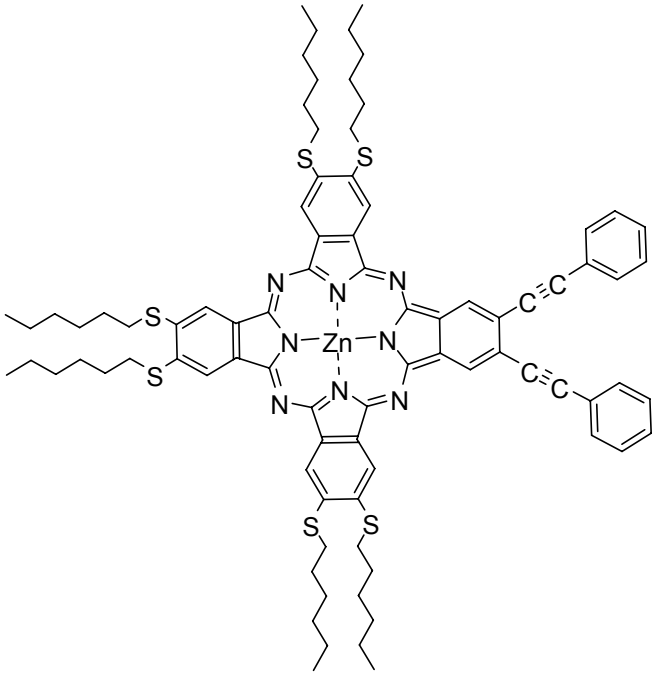
Şekil 5.6 4,5-Di(feniletinil) ftalonitril Sentezi

Tablo 5.1 4,5-Di(feniletinil) ftalonitril bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	87.79	3.68	8.53
Pratik	87.07	3.66	8.33

5.7 2,3,9,10,16,17-Hekzakis(hekziltiyo)-23,24-bis-(feniletinil)-29H, 31H-ftalosiyaninato çinko (II) (4)

0.33 g (0.91 mmol) 4,5-dihekziltiyo ftalonitril (**2**), 0.1 g (0.31 mmol) 4,5-di(feniletinil) ftalonitril (**3**), ve 0.056 g (0.31 mmol) $Zn(CH_3COO)_2$ bir kalp balonun içerisine konur. Reaksiyon karışımı 4 ml kuru 1-pentanol içerisinde 20 μl DBU varlığında N_2 altında 24 saat kaynama sıcaklığında karıştırılır. Koyu yeşil reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra etanol eklenerek ürünün katı halde çökmesi sağlanır. Çökelti süzüldükten sonra sıcak etanol ve metanol ile birkaç kez yıkanarak reaksiyona girmeyen maddelerin uzaklaştırılması sağlanır. Yeşil renkli madde 50:1'lik kloroform: metanol karışımı ile kolon kromotografisi ile saflaştırılır (kolonda silika jel dolgu maddesi kullanılmıştır). Ürün THF, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0.06 g (% 14), E.N. >200 ^oC. Bileşiğe ait IR, ^1H NMR ve UV-vis spektrumları ektedir. $C_{84}H_{96}N_8S_6Zn$ (1474.76 g/mol)



4

Şekil 5.7 2,3,9,10,16,17-Hekzakis(hekziltiyo)-23,24-bis(feniletinil)-29H, 31H-ftalosiyaninato çinko (II)

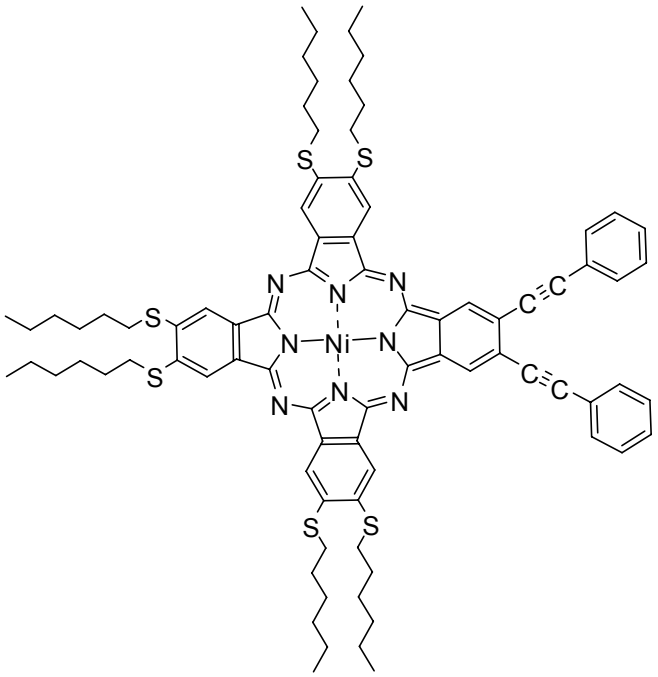
Tablo 5.2 2,3,9,10,16,17-Hekzakis(hekziltiyo)-23,24-bis(feniletinil)-29H, 31H-ftalosiyaninato çinko (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	68.41	6.51	7.60
Pratik	68.28	6.49	7.47

5.8 2,3,9,10,16,17-Hekzakis(hekziltiyo)-23,24-bis-(feniletinil)-29H, 31H-ftalosiyaninato nikel (II) (5)

0.66 g (1.82 mmol) 4,5-dihekziltiyo ftalonitril (**2**), 0.2 g (0.62 mmol) 4,5-di(feniletinil) ftalonitril (**3**), 0.08 g (0.62 mmol) $NiCl_2$ ve 40 µl DBU, 8 ml kuru 1-hekzanol içerisinde bir kalp balonda N_2 altında 36 saat riflaks ettirilir. Oda sıcaklığına soğutulan karışımın üzerine etanol eklenerek ürün çöktürülür. Süzülen katı ürün sıcak etanol ve metanol ile yıkandıktan sonra kolon kromotografisi ile saflaştırılır. Yeşil renkli maddeye önce 5:1 hekzan: THF daha sonra 5:1 THF: DMF karışımı ile kolon yapılarak saflaştırılır. Elde edilen madde THF, $CHCl_3$, CH_2Cl_2,

DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0.04 g (% 5), E.N. >200 ^{o}C. Bileşiğe ait IR, ^{1}H NMR ve UV-vis spektrumları ektedir. $C_{84}H_{96}N_8S_6Ni$ (1468.30 g/mol)



5

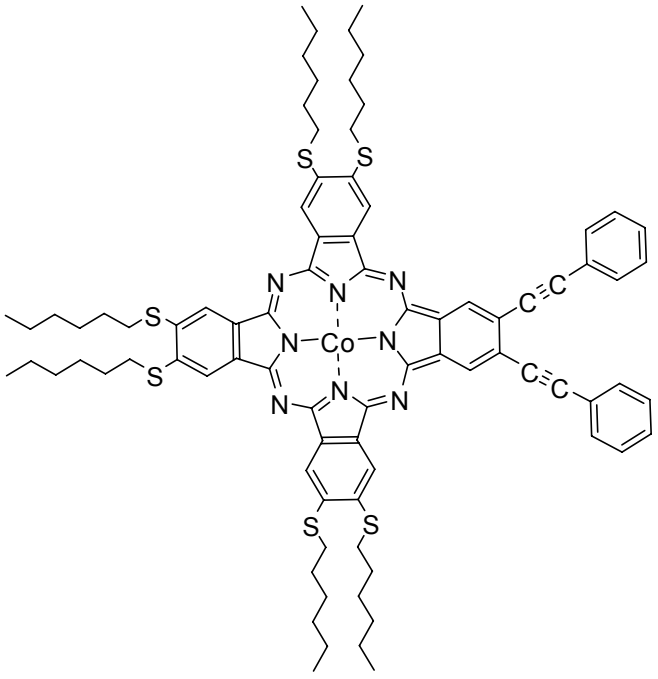
Şekil 5.8 2,3,9,10,16,17-Hekzakis(hekziltiyo)-23,24-bis(feniletinil)-29H, 31H-ftalosiyaninato nikel (II)

Tablo 5.3 2,3,9,10,16,17-Hekzakis(hekziltiyo)-23,24-bis(feniletinil)-29H, 31H-ftalosiya-ninato nikel (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	68.72	6.54	7.63
Pratik	68.53	6.41	7.33

5.9 2,3,9,10,16,17-Hekzakis(hekziltiyo)-23,24-bis-(feniletinil)-29H, 31H-ftalosiyaninatokobalt (II) (6)

Bir kalp balon içerisinde 0.66 g (1.82 mmol) 4,5-dihekziltiyo ftalonitril (**2**), 0.2 g (0.62 mmol) 4,5-di(feniletinil) ftalonitril (**3**) ve 0.08 g (0.62 mmol) $CoCl_2$, 40 µl DBU varlığında 8 ml kuru 1-pentanol içerisinde azot atmosferinde 24 saat kaynama sıcaklığında tutulur. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan karışımın üzerine etanol eklenerek ürün katı halde çöktürülür. Süzülen çökelti sıcak etanol ve aseton ile yıkandıktan sonra 2:1 hekzan: THF karışımı kullanılarak kolon kromotografisi ile saflaştırılır. Elde edilen yeşil renkli madde THF, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0.07 g (% 8), E.N. >200 ^oC. Bileşiğe ait IR, ^1H NMR ve UV-vis spektrumları ektedir. $C_{84}H_{96}N_8S_6Co$ (1468.31 g/mol)



6

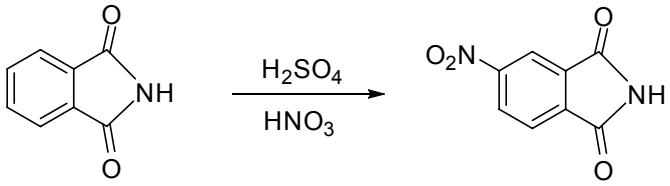
Şekil 5.9 2,3,9,10,16,17-Hekzakis(hekziltiyo)-23,24-bis(feniletinil)-29H, 31H-ftalosiyaninato kobalt (II)

Tablo 5.4 2,3,9,10,16,17-Hekzakis(hekziltiyo)-23,24-bis(feniletinil)-29H, 31H-ftalosiyaninato kobalt (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	68.71	6.54	7.63
Pratik	68.35	6.36	7.50

5.10 4-Nitro ftalimid [117]

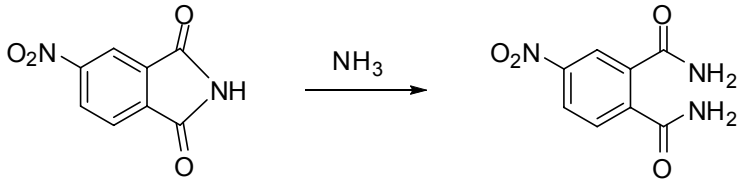
200 ml sülfirik asit ve 50 ml dumanlı nitrik asit karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (0.272 mol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15 ^{o}C' yi geçmeyecek şekilde 1-1.5 saat içerisinde katılır ve karıştırılır. ½ saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35 ^{o}C' ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat bu sıcaklıkta karıştırılan reaksiyon karışımı 0 ^{o}C' ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkte çöken 4-nitroftalimid, önce süzülür asitliği gidip nötralleşinceye kadar saf su ile yıkanır ve yaklaşık 850-900 ml etanolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkol ile yıkanır ve vakumda 80-90 ^{o}C' de kurutulur. Verim: 36.5 g (% 70), E.N. 195 ^{o}C, $C_8H_4N_2O_4$.



Şekil 5.10 4-Nitro ftalimid Sentezi

5.11 4-Nitro ftalamid [117]

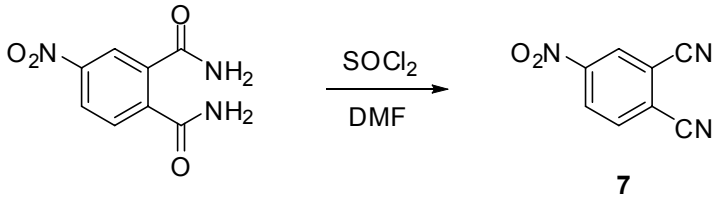
30 g 4-nitro ftalimid 168 ml % 32' lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Bu sürenin sonunda süzülür, soğuk saf su ve THF ile yıkanır (Reaksiyon süresince 4-nitro ftalimidin rengi sarı iken 4-nitro ftalamid oluştukça beyazlaşır. Buradan reaksiyonun gerçekleştiği anlaşılır). Verim: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



Şekil 5.11 4-Nitro ftalamid Sentezi

5.12 4-Nitro ftalonitril (7) [117]

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

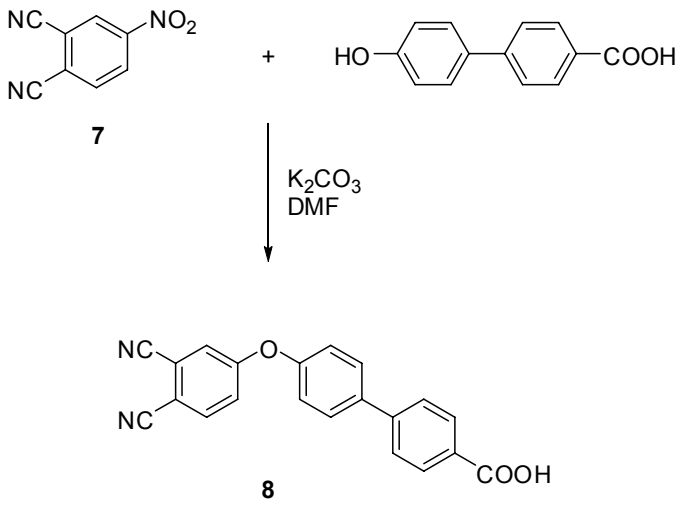


Şekil 5.12 4-Nitro ftalonitril Sentezi

5.13 4-(4′-Karboksibifeniloksi) ftalonitril (8)

0.5 g 4-nitroftalonitril (2.89 mmol) (**7**) ve 1.24 g 4′-hidroksi-4-bifenilkarboksilik asit (5.78 mmol) 15 ml kuru DMF içerisinde çözülür. 1.59 g (11.56 mmol) susuz K_2CO_3 iki saat süre ile reaksiyon karışımına porsiyonlar halinde ilave edilir. Reaksiyon oda sıcaklığında azot atmosferi altında 48 saat devam ettirilir. Bu sürenin sonunda 100 ml buzlu suya dökülen karışıma hidroklorik asit ilave edilerek pH değeri 1'e ayarlanır. Oluşan çökelti önce süzülür daha sonra nötralleşinceye kadar saf su ile yıkanır ve kurutulur. Son olarak bej renkli ürün metanol-su karışımından kristallendirilir. Elde

edilen madde THF, DMF, DMSO gibi çözücülerde çözünmektedir. Verim: 0.54 g (% 55), E.N. >200 ^{o}C. Bileşiğe ait IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve UV-vis spektrumları ektedir. $C_{21}H_{12}N_2O_3$ (340 g/mol)



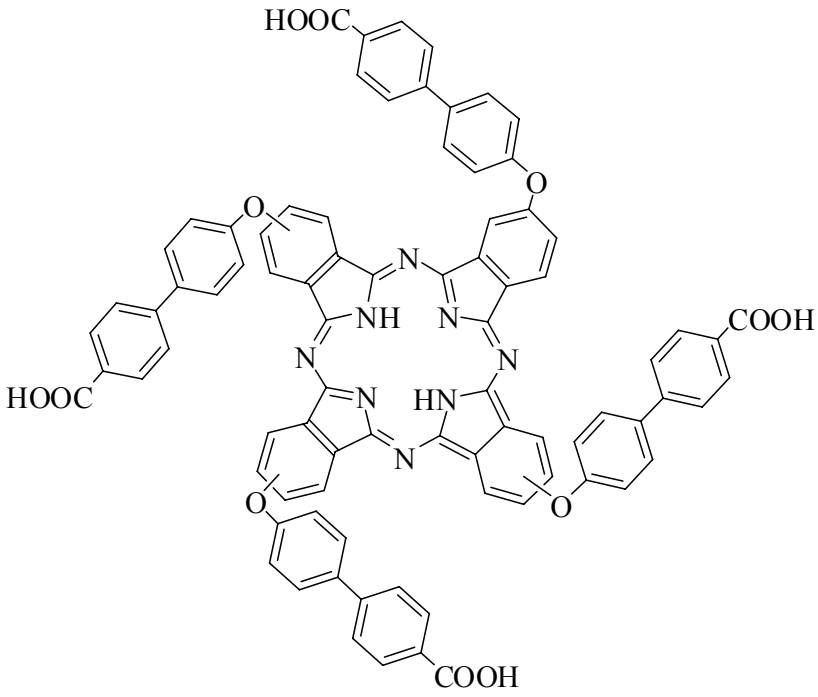
Şekil 5.13 4-(4′-Karboksibifeniloksi) ftalonitril Sentezi

Tablo 5.5 4-(4′-Karboksibifeniloksi) ftalonitril bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	74.11	3.55	8.23
Pratik	74.10	3.52	8.22

5.14 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karboksibifeniloksi)-ftalosiyanin (9)

0.5 g (1.47 mmol) 4-(4′-karboksibifeniloksi) ftalonitril (**8**), 6 ml kuru 1-pentanol içerisinde N_2 altında 140 ^{o}C' de karıştırılır. 15 dakika sonra reaksiyon ortamına 0.07 g (10.30 mmol) elementel lityum ilave edildiğinde ise karışım yeşil renk olur. 1 saat süre ile riflaks ettirilen reaksiyon daha sonra ilk olarak oda sıcaklığına soğutulur ardından hidroklorik asit eklenip asitlendirilir. Oluşan çökelti santrifüjlenip önce su ardından etanol ve aseton ile yıkanıp kurutulur. Mavimsi-yeşil renkli madde sadece DMF, DMSO ve piridin' de çözünmektedir. Verim: 0.34 g (% 17), E.N. >200 ^{o}C. Bileşiğe ait IR, ^{1}H NMR, UV-vis ve MALDI-TOF spektrumları ektedir. $C_{84}H_{50}N_8O_{12}$ (1363.3 g/mol)



9

Şekil 5.14 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karboksibifeniloksi)-ftalosiyanin

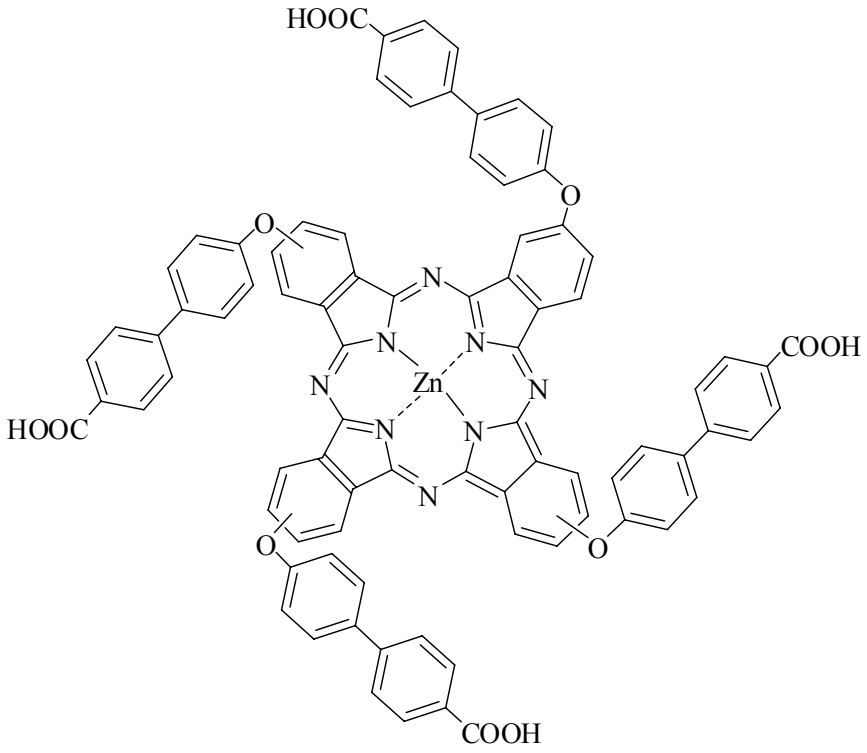
Tablo 5.6 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karboksibifeniloksi)-ftalosiyanin bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	74.01	3.67	8.22
Pratik	73.99	3.65	8.19

5.15 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karboksibifeniloksi)-ftalosiyaninato çinko (II) (10)

0.2 g (0.14 mmol) metalsiz ftalosiyanin (**9**) 20 ml kuru DMF içerinde çözülür. Daha sonra üzerine 0.27 g (1.46 mmol) $Zn(CH_3COO)_2$ ilave edilerek 80 ^oC' de 24 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma 100 ml dietileter eklenerek yeşil renkli katının çökmesi sağlanır. Oluşan çökelti süzülüp kurutulduktan sonra 10 ml CH_3COOH içerisinde oda sıcaklığında 2 saat süreyle karıştırılır. Süzülen katı madde etanol ve aseton ile yıkanıp kurutulur. Bu madde DMF, DMSO ve piridin dışındaki diğer çözücülerde çözünmemektedir. Verim: 0.10 g (% 48), E.N. >200 ^oC. Bileşiğe

ait IR, ^{1}H NMR, UV-vis ve FAB-MS spektrumları ektedir. $C_{84}H_{48}N_8O_{12}Zn$ (1425.39 g/mol)



10

Şekil 5.15 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karboksibifeniloksi)-ftalosiyaninato çinko (II)

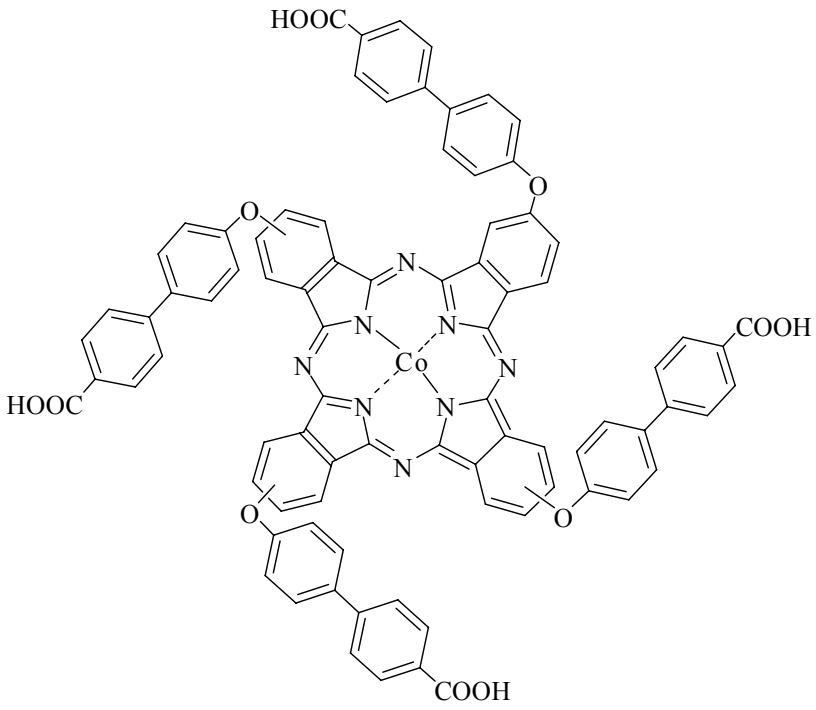
Tablo 5.7 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karboksibifeniloksi)-ftalosiyaninato çinko(II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	70.72	3.37	7.85
Pratik	70.70	3.34	7.83

5.16 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karboksibifeniloksi)-ftalosiyaninato kobalt (II) (11)

0.20 g (0.14 mmol) metalsiz ftalosiyanin (**9**) ve 0.19 g (1.46 mmol) susuz $CoCl_2$, 20 ml kuru DMF içerisinde azot atmosferinde 80 ^oC' de 18 saat karıştırılır. Yeşil renkli reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra 100 ml dietieter ilave edilerek çöktürülür. Oluşan çökelti süzülüp kurutulduktan sonra 10 ml asetik asit içerisinde 2 saat süreyle karıştırılır. Ardından yeniden süzülüp sıcak etanol ve aseton ile yıkanıp kurutulur.

Madde sadece DMF, DMSO ve piridinde çözünmektedir. Verim: 0.10 g (% 51), E.N. >200 ^{o}C. Bileşiğe ait IR, ^{1}H NMR, UV-vis ve MALDI-TOF spektrumları ektedir. $C_{84}H_{48}N_8O_{12}Co$ (1418.93 g/mol)



11

Şekil 5.16 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karboksibifeniloksi)-ftalosiyaninato kobalt (II)

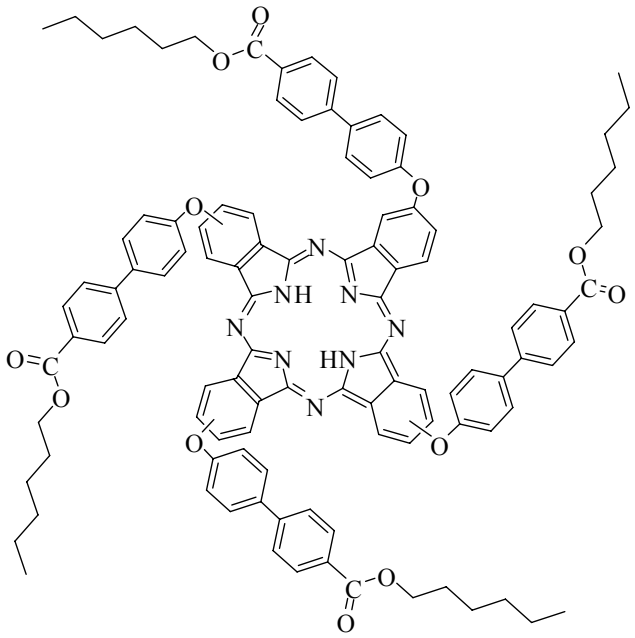
Tablo 5.8 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karboksibifeniloksi)-ftalosiyaninato kobalt(II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	71.04	3.38	7.89
Pratik	71.02	3.37	7.86

5.17 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karbhekziloksibifeniloksi)-ftalosiyanin (12)

0.20 g (0.14 mmol) metalsiz ftalosiyanin (**9**), 0.22 ml (1.76 mmol) 1-hekzanol, 0.36 g (1.76 mmol) disiklohekzilkarbodiimid (DCCI) ve 0.03 g (0.14 mmol) p-toluensülfonik asit 15 ml kuru piridin içerisinde azot atmosferinde oda sıcaklığında 72 saat karıştırılır. Bu sürenin sonunda karışım önce süzülür ardından solventi

vakumda uzaklaştırılır. Elde edilen katı 10 ml kloroformda çözüldükten sonra ilk olarak % 10'luk Na_2CO_3 (50 ml) çözeltisi ile daha sonra suyla yıkanır. Ayrılan organik faz Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra kloroform vakumda uzaklaştırılır. Yeşil renkli katı 1:1 oranında hazırlanmış etanol:siklohekzan karışımı (20 ml) ile yıkandıktan sonra kurutulur. Madde THF kullanılarak kolon kromotografisi ile saflaştırılır. Elde edilen ürün $CHCl_3$, CH_2Cl_2 ve THF'de çok iyi bir çözünürlüğe sahiptir. Verim: 0.05 g (% 21), E.N. >200 ^oC. Bileşiğe ait IR, ^1H NMR, UV-vis ve FAB-MS spektrumları ektedir. $C_{108}H_{98}N_8O_{12}$ (1698.80 g/mol)



12

Şekil 5.17 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karbhekziloksibifeniloksi)-ftalosiyanin

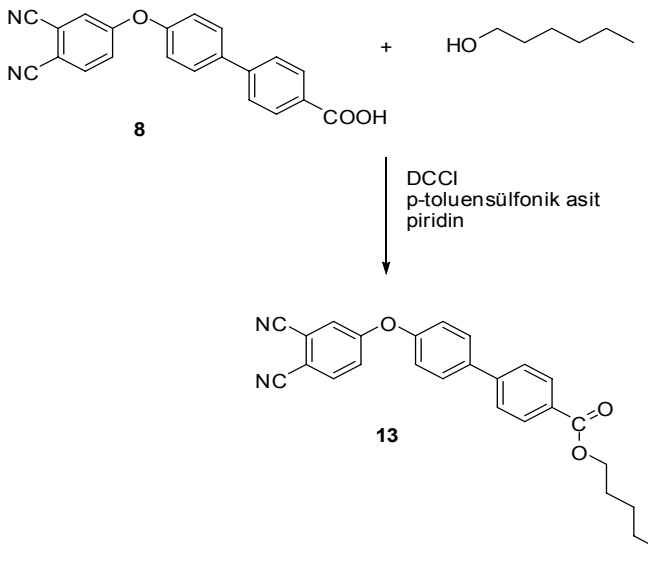
Tablo 5.9 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karbhekziloksibifeniloksi)-ftalosiyanin bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	76.34	5.76	6.59
Pratik	76.31	5.75	6.59

5.18 4-(4′-Karbhekziloksibifeniloksi) ftalonitril (13)

0.5 g (1.47 mmol) 4-(4′-karboksibifeniloksi) ftalonitril (**8**), 0.9 g (4.41 mmol) disiklohekzilkarbodiimid (DCCI), 0.28 g (1.47 mmol) p-toluensülfonik ve 0.53 ml

(4.41 mmol) 1-hekzanol 25 ml kuru piridin içerisinde oda sıcaklığında azot altında 48 saat karıştırılır. Reaksiyon ilerledikçe disiklohekzilüre yan ürünü çökmeye başlar. Açık bej renkli reaksiyon karışımı süzülerek önce disiklohekzilüre ayrılır daha sonra piridin vakumda uzaklaştırılır. Kalan katı 20 ml $CHCl_3$ içinde çözülür ve ilk olarak % 10'luk Na_2CO_3 (100 ml) çözeltisi ile daha sonra suyla yıkanır. Ayrılan organik faz Na_2SO_4 ile kurutulup kloroform vakumda uzaklaştırıldıktan sonra kalan kısım 20 ml CH_2Cl_2 ile muamele edilerek 2 gün süre ile 0^oC'de bekletilir. Bu sürenin sonunda süzülüp solventi uçurulan beyaz renkli madde kloroform kullanılarak yapılan kolon kromotografisiyle saflaştırılır. Elde edilen ürün THF, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 gibi pek çok çözücülerde çözünmektedir. Verim: 0.37 g (% 61), E.N. 98 ^oC. Bileşiğe ait IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve UV-vis spektrumları ektedir. $C_{27}H_{24}N_2O_3$ (424 g/mol)



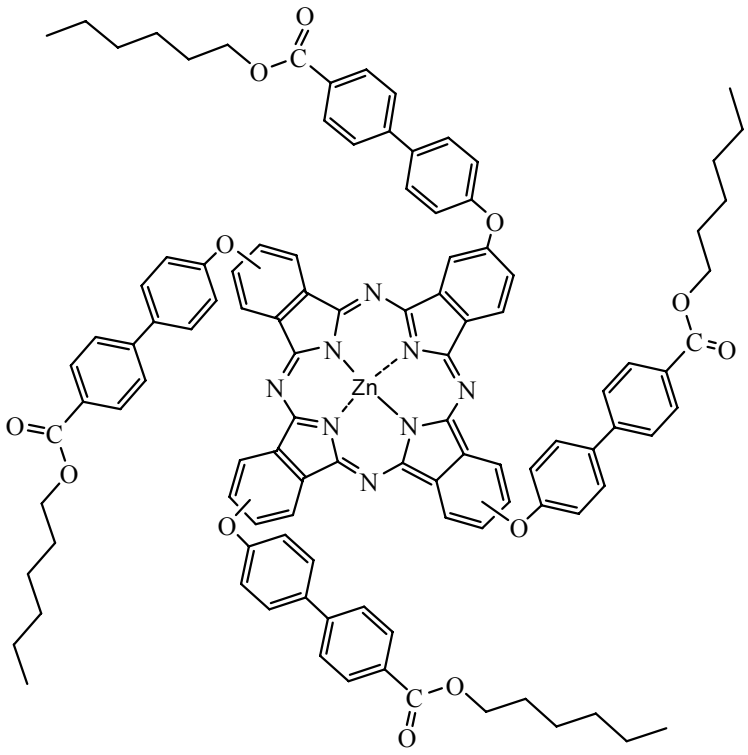
Şekil 5.18 4-(4′-Karbhekziloksibifeniloksi) ftalonitril Sentezi

Tablo 5.10 4-(4′-Karbhekziloksibifeniloksi) ftalonitril bileşiğine ait elementel analiz Sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	76.39	5.70	6.60
Pratik	76.32	5.68	6.60

5.19 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karbhekziloksibifeniloksi)-ftalosiyaninato çinko (II) (14)

0.35 g (0.83 mmol) 4-(4′-karbhekziloksibifeniloksi) ftalonitril (**13**), 0.04 g (0.21 mmol) $Zn(CH_3COO)_2$ ve 2.5 ml kuru 1-hekzanol bir tüp içine konur. Tüpten N_2 gazı geçirilirken ortama 62 μl DBU eklenir 150 ^oC'de 24 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına metanol eklenerek ürünün katı halde çökmesi sağlanır. Oluşan çökelti süzüldükten sonra birkaç kez sıcak etanol ve metanol ile yıkanarak kurutulur. Mavimsi-yeşil renkli madde 5:1 $CHCl_3$:CCl_4 karışımı kullanılarak kolon kromotografisi ile saflaştırılır. Elde edilen çinko ftalosiyanin pek çok organik çözücüde çözünmektedir. Verim: 0.19 g (% 54), E.N. >200 ^oC. Bileşiğe ait IR, ^1H NMR, UV-vis ve FAB-MS spektrumları ektedir. $C_{108}H_{96}N_8O_{12}Zn$ (1763.43 g/mol)



14

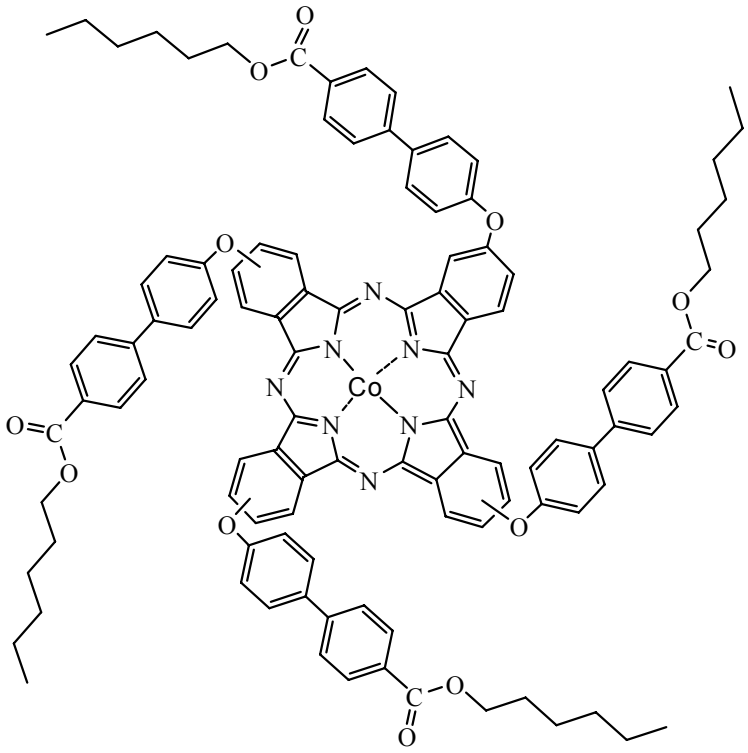
Şekil 5.19 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karbhekziloksibifeniloksi)-ftalosiyaninato çinko (II)

Tablo 5.11 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karbhekziloksibifeniloksi)-ftalosiyaninato çinko (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	73.55	5.49	6.35
Pratik	73.51	5.43	6.31

5.20 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karbhekziloksibifeniloksi)-ftalosiyaninato kobalt (II) (15)

0.30 g (0.71 mmol) 4-(4′-karbhekziloksibifeniloksi) ftalonitril (**13**), 0.02 g (0.18 mmol) susuz $CoCl_2$ ve 53 μl DBU 2 ml kuru 1-hekzanol içerisinde azot altında kaynama sıcaklığında 24 saat karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirilir. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma metanol eklenerek ürün çöktürülür, çökelti santrifüjlenir ve birkaç kez sıcak metanol ile yıkanır. Mavi renkli kobalt ftalosiyanin 10:1 $CHCl_3$:MeOH karışımı kullanılarak kolondan saflaştırılır. Bu ürününde çözünürlüğü oldukça yüksektir. Verim: 0.10 g (% 33), E.N. >200 ^oC. Bileşiğe ait IR, ^1H NMR, UV-vis ve FAB-MS spektrumları ektedir. $C_{108}H_{96}N_8O_{12}Co$ (1756.97 g/mol)



15

Şekil 5.20 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karbhekziloksibifeniloksi)-ftalosiyaninato kobalt (II)

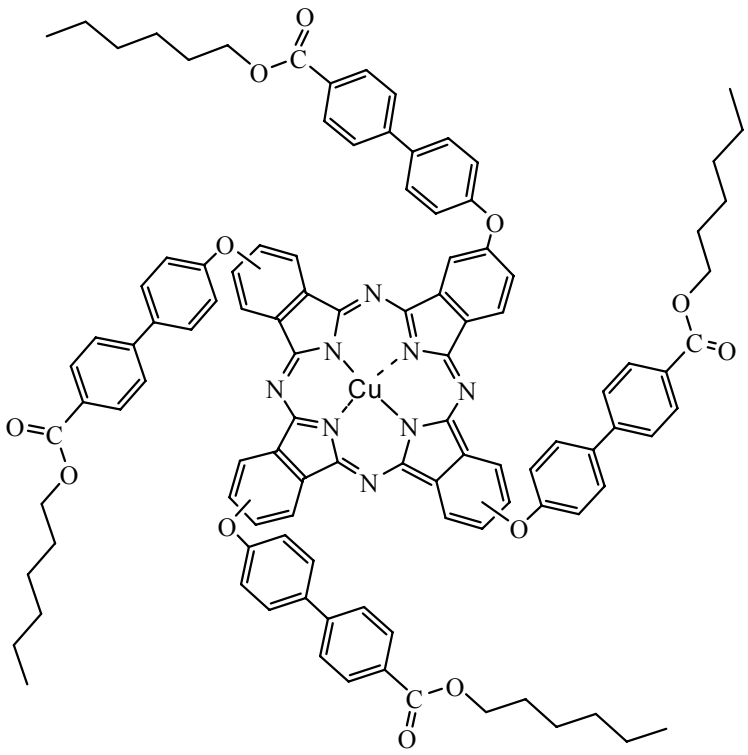
Tablo 5.12 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karbhekziloksibifeniloksi)-ftalosiyaninato kobalt (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	73.82	5.52	6.37
Pratik	73.80	5.49	6.31

5.21 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karbhekziloksibifeniloksi)-ftalosiyaninato bakır (II) (16)

0.20 g (0.47 mmol) 4-(4′-karbhekziloksibifeniloksi) ftalonitril (**13**), 0.02 g (0.12 mmol) susuz $CuCl_2$ ve 35 μl DBU 1.5 ml kuru 1-hekzanol içerisinde azot altında 150 ^oC'de 24 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma metanol eklenerek mavi renkli ürün çöktürülür, çökelti santrifüjlenir ve birkaç kez sıcak metanol, etanol ve aseton ile yıkanır. Bakır ftalosiyanin $CHCl_3$ kullanılarak kolondan saflaştırılır. Ürün oldukça yüksek çözünürlüğe sahiptir. Verim: 0.06 g (% 329), E.N. >200 ^oC. Bileşiğe

ait IR, ^{1}H NMR, UV-vis ve FAB-MS spektrumları ektedir. $C_{108}H_{96}N_8O_{12}Cu$ (1761.58 g/mol)



16

Şekil 5.21 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karbhekziloksibifeniloksi)-ftalosiyaninato bakır (II)

Tablo 5.13 2,9,16,23-Tetrakis(4′-karbhekziloksibifeniloksi)-ftalosiyaninato bakır (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	73.63	5.51	6.35
Pratik	73.59	5.45	6.30

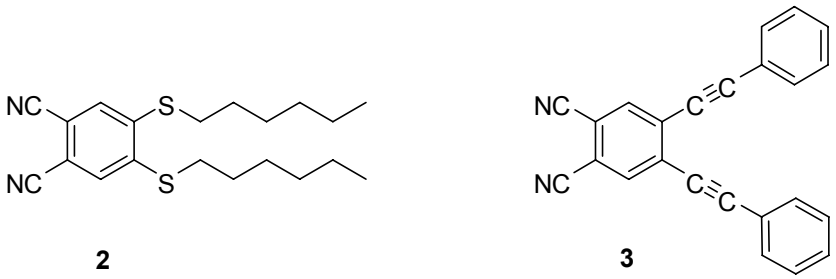
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma üç kısımdan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk kısmında, üç benzo ünitesi üzerinde ikişer adet hekziltiyo sübstitüentleri ile dördüncü benzo ünitesi üzerinde iki adet feniletinil gruplarının bulunduğu asimetrik sübstitüe metalli ftalosiyaninlerin sentezi amaçlanmıştır. İlk olarak farklı sübstitüentler içeren dinitril türevleri hazırlanmış (**2**, **3**), bu hazırlanan bileşiklerin uygun şartlarda siklotetramerizasyonları ile ftalosiyanin türevlerine geçilmiştir (**4**-**6**). Çalışmanın ilk kısmında elde edilen yeni bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR, ^{1}H NMR ve UV-vis gibi spektral teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır.

4,5-Di(hekziltiyo) ftalonitril (**2**) ve 4,5-Di(feniletinil) ftalonitril (**3**) başlangıç maddeleri olarak seçilmiştir (Şekil 6.1). **2** numaralı ftalonitril bileşiği, 4,5-dikloro ftalonitrilin hekzantiyol ile K_2CO_3 varlığında kuru DMF içerisindeki reaksiyonundan literatüre göre hazırlanmıştır [153]. **3** numaralı bileşik ise, Sonogashira reaksiyon koşullarına göre fenilasetilendeki asetilenik protonun 4,5-dikloroftalonitrildeki klor grupları ile paladyum ve bakır katalizörlüğünde gerçekleştirilen kenetlenme reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Reaksiyon, 4,5-dikloroftalonitrilin, fenilasetilenin aşırısı ile bis(trifenilfosfin)paladyum(II)klorür ve bakır(I)iyodürün katalitik varlığında trietilamin içerisinde yapılmıştır. Bu reaksiyon, dikloroftalonitril ile fenilasetilenin farklı stokiyometrik oranları ile denenmiş ve en iyi sonuçlar 1:6 (4,5-dikloroftalonitril: fenilasetilen) oranında kullanıldıkları zaman elde edilmiştir. Reaksiyonun trietilamin gibi bir baz içerisinde yapılmasının nedeni ise, reaksiyon süresince oluşacak olan asidin trietilamin ile nötralleştirilmesini sağlamaktır. Elde edilen sarı renkli bu yeni dinitril bileşiği (**3**), kromotografik yöntemlerle saflaştırılmış ve %40 verimle elde edilmiştir. Bu tür paladyum katalizli kenetlenme reaksiyonları, ftalosiyanin halkasına ilginç grupların bağlanmasını sağladıkları için oldukça önemlidir.

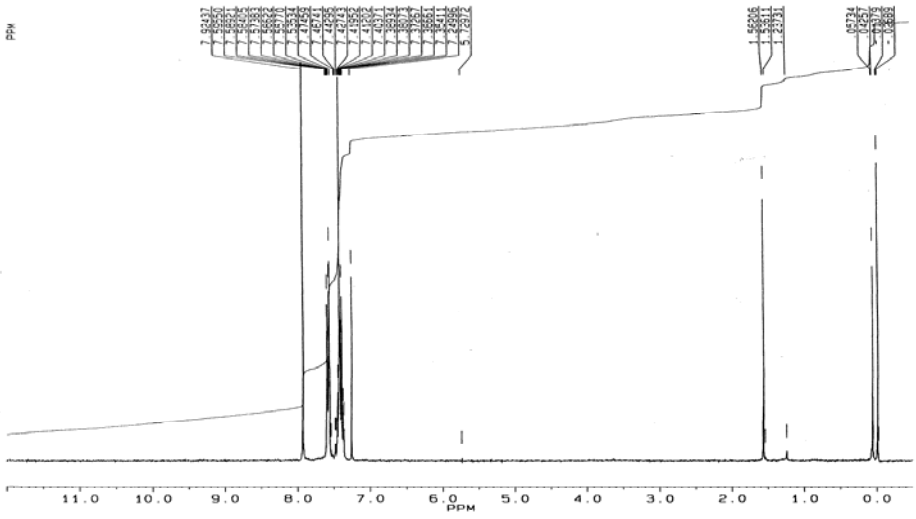
Kenetlenme reaksiyonları ile alkinil veya alkenil fonksiyonel gruplarına sahip asimetrik ftalosiyaninler sentezlenebilmekte ve bu asimetrik yapılar non-lineer

optik etki gösterebilmektedir.



Şekil 6.1 4,5-Di(hekziltiyo) ftalonitril (**2**) ve 4,5-Di(feniletinil) ftalonitril (**3**)

3 bileşiğinin IR spektrumunda 3080 cm^{-1}'de aromatik CH gruplarına, 2238 cm^{-1}'de ise C≡N grubuna ait gerilme titreşimleri gözlenmiştir. C≡C gruplarına ait gerilme titreşimleri genellikle 2200 cm^{-1} civarında çok zayıf bir pik halinde ortaya çıkmaktadırlar. **3** bileşiğinin IR spektrumunda bu gruba ait 2212 cm^{-1}'de çok zayıf bir gerilme titreşimi tespit edilmiştir. Maddenin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda aromatik yapıya ait protonlar 7.92, 7.59 ve 7.42'de sırasıyla singlet, dublet ve multiplet olarak tespit edilmiştir. Bileşiğin $CHCl_3$ içerisinde alınan UV-vis spektrumunda 279, 307 ve 349 nm'de üç ayrı absorpsiyon pikine rastlanmıştır (Şekil 6.2).



Şekil 6.2 3 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu

Asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerin (A_3B) sentezi için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar, istatistiksel kondenzasyon yöntemi, polimer destekli yöntem ve son olarak subftalosiyanin yöntemi olmak üzere üç başlık altında toplanabilir. Bu metotlar içerisinde en yaygın olarak kullanılanı ise iki farklı ftalonitrilin veya

diiminoizoindolinin istatistiksel kondenzasyonudur. Aynı reaktiviteye sahip iki farklı ftalonitril türevinin kondenzasyonunda, A_4 maddesi % 33, A_3B maddesi % 44 ve diğer maddeler ise % 23 verimle elde edilirler. Farklı çözünürlük özelliğine sahip ftalonitriller kullanılması durumunda hedeflenen asimetrik ftalosiyanin çözünürlüğü farklı olan reaksiyon karışımındaki diğer maddelerden daha kolay ayrılabilir. Bu çalışmada **2** (**A**) ve **3** (**B**) numaralı ftalonitrillerin istatistiksel kondenzasyonu ile asimetrik ftalosiyaninler sentezlenmiştir (**4**-**6**) (Şekil 6.3). Her iki ftalonitrilin çözünürlük özellikleri birbirinden farklıdır ve bu durumda istenilen asimetrik ftalosiyanini (A_3B) reaksiyon karışımından ayırmak nispeten daha kolaydır. Periferal konumlardaki uzun hekziltiyo grupları hem A_3B maddesinin çözünürlüğünü arttırmakta hem de makro halkanın agregasyonunu azaltmaktadır.

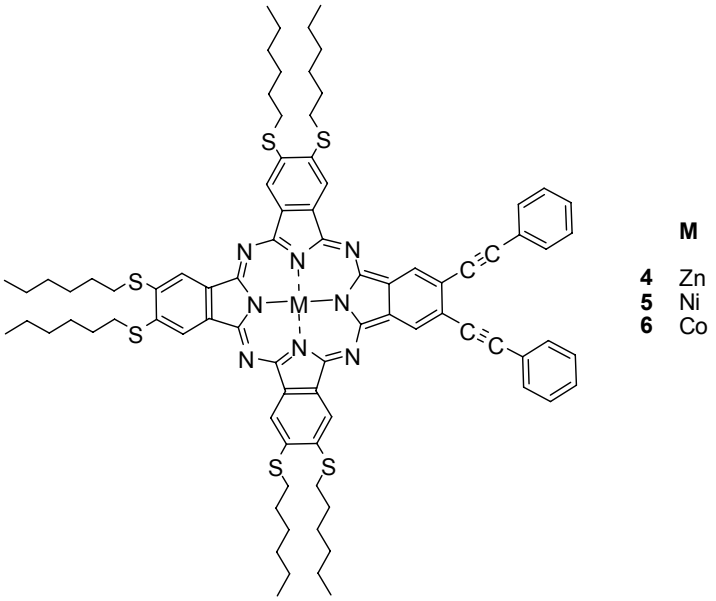
2 ve **3** nolu bileşiklerin uygun metal tuzları ile ($Zn(CH_3COO)_2$, $NiCl_2$ ve $CoCl_2$) DBU varlığında 1-pentanol (veya 1-hekzanol) içerisindeki istatistiksel kondenzasyonu ile elde edilen asimetrik ftalosiyaninler (**4**-**6**) kolon kromotogrofisi ile saflaştırılmıştır. Bileşiklerin IR spektrumunda, başlangıç maddelerine ait 2238 cm^{-1}'deki C≡N pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. Buda siklotetramerizasyonun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. **4**-**6** bileşiklerinin IR spektrumda 3080 cm^{-1}'de aromatik CH gruplarına, 2987-2870 cm^{-1} aralığında ise alifatik CH gruplarına ait gerilme titreşimleri tespit edilmiştir. IR spektrumunlarında alifatik CH gruplarına ait gerilme titreşimlerinin bulunması, ftalosiyaninde uzun hekziltiyo gruplarının mevcut olduğunu doğrulamaktadır.

4 bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda, aromatik protonlar 7.90-7.42 ppm aralığında multiplet olarak, alifatik SCH_2 , $SCCH_2$ gruplarına ait protonlar 3.18 ve 1.88 ppm de sırasıyla triplet ve quintet olarak, alifatik CCH_2C ve CH_3 gruplarına ait protonlar ise 1.62 ve 0.94 ppm de multiplet ve triplet olarak gözlenmiştir.

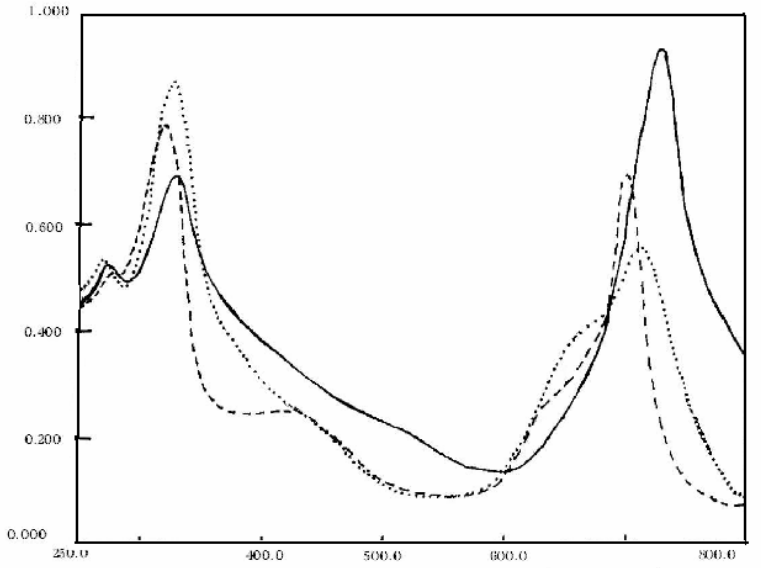
5 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu **4** nolu bileşiğin spektrumu ile benzerlik göstermektedir. 7.91-7.78 ppm aralığında aromatik protonlara ait pikler multiplet olarak, alifatik SCH_2, $SCCH_2$, CCH_2C ve CH_3 gruplarına ait protonlar ise 3.22, 1.93, 1.66 ve 0.97 ppm de sırasıyla triplet, quintet, multiplet ve triplet olarak bulunmuştur.

Aromatik yapıda 18 π elektronuna sahip ftalosiyaninler, UV-vis bölgede gösterdikleri tipik elektronik geçişler yardımıyla etkin bir şekilde incelenebilmektedir. Başka bileşiklerin yapı analizinde çok az katkı sağladığı bilinen UV-vis spektrumları, ftalosiyaninlerin analizinde en önemli araçlardan biri olmuştur.

Ftalosiyaninler için 300-400 nm aralığında gözlenen B bandı ve 600-700 nm aralığında gözlenen Q bandı bu bileşiklerin oluşumunun en önemli kanıtıdır. **4-6** bileşiklerinin Q bantları sırasıyla 727, 703 ve 711 nm de, B bandları ise yaklaşık 329 nm civarında UV bölgede tespit edilmiştir (Şekil 6.4). Oktakis hekziltiyo sübstitüe ftalosiyaninlerin Q bandları 700 nm'nin üzerinde çıkmaktadır. Benzenoid halkaların dan birinin feniletilenil ile yer değiştirmesi batokromik kaymaya neden olmaktadır.



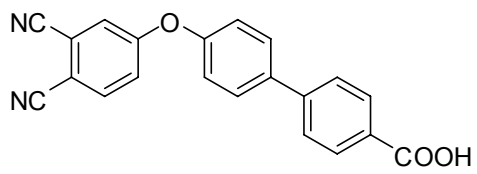
Şekil 6.3 Asimetrik Sübstitüe Ftalosiyaninler



Şekil 6.4 **4** (—), **5** (----) ve **6** (…) nolu bileşiklerin UV-vis spektrumları

Çalışmanın ikinci kısmında periferal pozisyonlarında bifenilkarboksilik asit grupları taşıyan tetra sübstitüe metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin sentezi amaçlanmıştır. Çözünürlüğü arttırmak için sentezlenen metasiz ftalosiyanindeki asit grupları ftalosiyanin üstü reaksiyon ile, uzun zincirli bir alkol kullanılarak esterleştirilmiştir. Hem başlangıç maddesinin hem de elde edilen ftalosiyaninlerin yapıları kütle, elementel analiz, IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, ve UV-vis spektral teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır.

4-(4′-karboksibifeniloksi) ftalonitril (**8**) başlangıç maddesi, 4-nitro ftalonitril ve 4′-hidroksi-4-bifenilkarboksilik asit bileşiklerinin kuru DMF içerisinde K_2CO_3 varlığındaki reaksiyonundan sentezlenmiştir (Şekil 6.5). Bu aromatik nüklefilik sübstütüsyon reaksiyonunda K_2CO_3 baz olarak kullanılmıştır. Reaksiyon sırasında potasyum tuzu halinde ortama çöken madde daha sonrasında buzlu suya eklendiğinde çözünmektedir. Ardından HCl ile ortam asitlendirildiğinde istenilen dinitril bileşiği karboksilik asit halinde çökmektedir. Oluşan çökelti saf su ile yıkanıp nötralleştirildikten sonra metanol-su karışımından kristallendirilmiş ve bej rekli ürün % 55 verim ile elde edilmiştir.

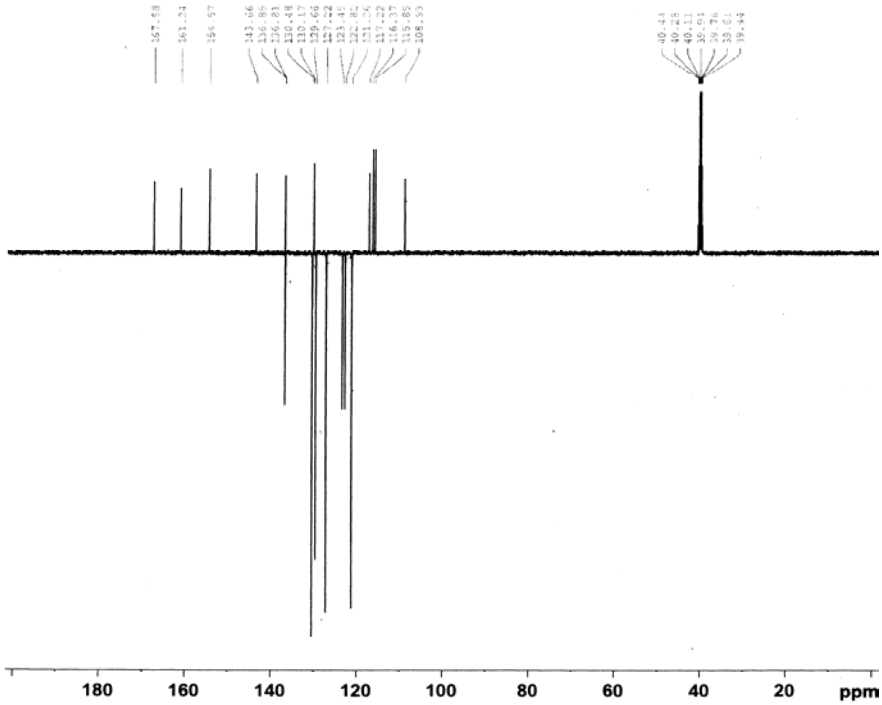


8

Şekil 6.5 4-(4′-karboksibifeniloksi) ftalonitril (**8**)

8 bileşiğinin IR spektrumunda 3055 cm^{-1}'de aromatik CH, 2238 cm^{-1}'de C≡N, 1681 cm^{-1}'de C=O ve 1183-1007 cm^{-1} aralığında C-O-C simetrik ve asimetrik gerilmeleri gözlenmiştir. Maddenin d-DMSO içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda, asit grubununa ait proton 13.03 ppm de singlet olarak gözlenirken, aromatik yapıya ait protonlar 8.14 ve 8.05 pm de dublet, 7.85 ppm de multiplet, 7.49, 7.46 ve 7.34 ppm de ise yine dublet olarak tespit edilmişlerdir. Aynı bileşiğin d-DMSO içinde alınan ^{13}C NMR (APT) spektrumunda, karboksilik asit grubuna ait karbon 167.58 ppm de, C≡N gruplarının karbonları ise 116.37 ve 115.85 ppm de çıkmıştır (Şekil 6.6). Benzen ve bifenil halkalarına ait aromatik karbonlar ise 161.24-108.93 ppm

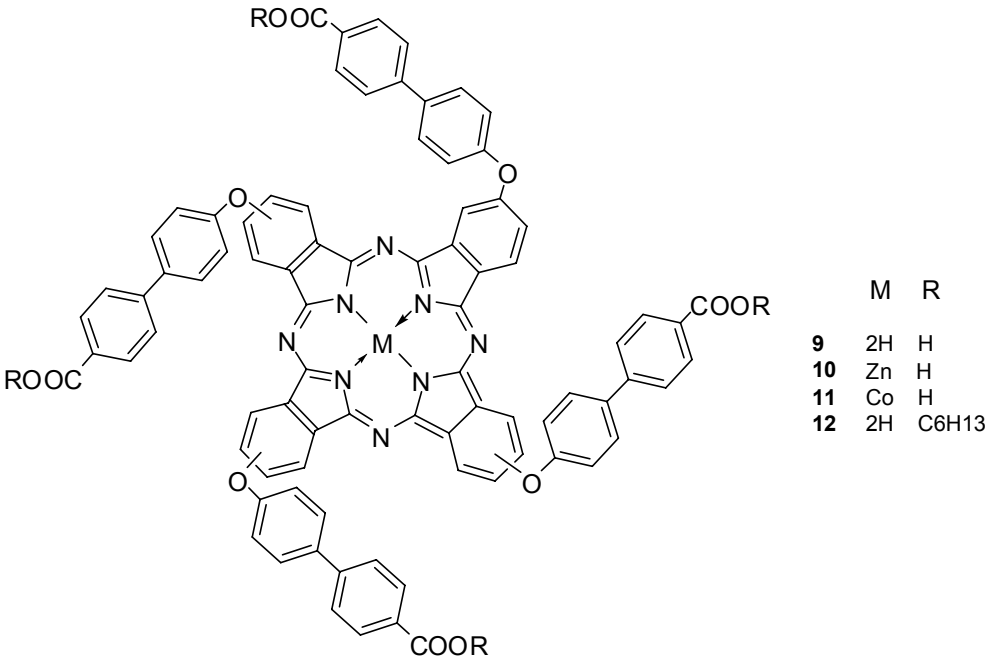
aralığında gözlenmiştir. Bileşiğin THF içerisinde alınan UV-vis spektrumunda 291 nm'de absorpsiyon piki görülmektedir.



Şekil 6.6 8 no'lu Bileşiğinin ^{13}C NMR (APT) Spektrumu

Metalsiz ftalosiyaninler genellikle, ftalonitril veya diiminoizoindolin gibi ftalik asit türevlerinin siklotetramerizasyonu ile hazırlanmaktadırlar. Diğer bir yol ise ftalonitril ile lityum alkoksitten önce alkali metal ftalosiyaninin hazırlanması ve ardından mineral asit ile muamele edilerek demetalizasyon ile metalsiz ftalosiyaninin elde edilmesidir. Bu çalışmada ikinci yöntem takip edilmiştir. 4-(4′-karboksibifeniloksi) ftalonitril (**8**) bileşiğinin lityum metali ile 1-pentanol içerisindeki reaksiyonundan yeşil renkli lityum ftalosiyanin (Li_2Pc) elde edilmiş daha sonra metalsiz türevine geçilmiştir. **8** numaralı bileşiğin pentanoldeki karışımına lityum metali eklenir eklenmez renk yeşile dönmektedir. Karışım bu haliyle kaynama sıcaklığında 1 saat karıştırılıp oda sıcaklığına soğutulduktan sonra üzerine HCl eklendiğinde lityum ftalosiyaninden metalsiz ftalosiyanine dönüşüm sağlanmıştır (**9**). Sıcak etanol ve aseton ile yıkanarak temizlenen metalsiz ftalosiyanin (**9**) % 17 verimle elde edilmiştir (Şekil 6.7). Ürünün DMF, DMSO ve piridin dışındaki organik çözücülerde çözünürlüğü bulunmamaktadır. **9** bileşiğinin IR spektrumunda, 3310 cm^{-1}'de NH, 3050 cm^{-1}'de aromatik CH ve 1683cm^{-1}'de ise C=O grubuna ait titreşimler gözlenmiştir. Maddenin d-DMSO içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda, aromatik protonlar 8.01-7.38 ppm aralığında görülmektedir. Bileşiğin MALDI-TOF

yöntemiyle alınan kütle spektrumunda 1363.40 $[M]^+$ mol pikinin yanında, 1317.40' ta $[M^+$-COOH-H] parçalanma ürününe ait iyon piki gözlenmektedir.



Şekil 6.7 Bifenilkarboksilikasit ve Ester Sübstitüe Metalli ve Metalsiz Ftalosiyaninler

Metalli ftalosiyaninler, genellikle ftalonitril bileşiğinin yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler (1-pentanol, 1-hekzanol gibi) içerisinde N-donör bir baz (DBU, piridin) ve uygun metal tuzunun varlığında sentezlenmektedirler (Şekil 6.7). Diğer bir yöntem ise metalsiz ftalosiyaninin metal tuzu ile uygun bir çözücü içindeki reaksiyonudur. Bu çalışmada son yöntem kullanılmış ve **9** bileşiğinin metal tuzu ile ($Zn(CH_3COO)_2$ ve $CoCl_2$) kuru DMF içerisinde azot atmosferindeki reaksiyonundan metalli ftalosiyaninler (**10**,**11**) elde edilmiştir. Ancak sentezlenen bu bileşiklerin çözünürlüklerinin dahada azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni kullanılan metal tuzlarındaki metal (II) iyonlarının karboksilik asit grupları ile kompleksleşmesidir. Bu sorunu gidermek için, elde edilen maddeler asetik asit ile oda sıcaklığında birkaç saat karıştırılmış ve böylece hedeflenen serbest karboksilik asit gruplarına sahip çinko (**10**) ve kobalt ftalosiyaninlere (**11**) dönüştürülmüştür. **10** ve **11** numaralı bileşikler sadece DMF, DMSO ve piridinde çözünmektedirler. Metalli ftalosiyaninlerin (**10**,**11**) IR spektrumları **9** bileşiğinin IR spektrumuna benzemektedir. Aradaki en önemli fark ise, metalsiz ftalosiyaninde (**9**) 3310 cm^{-1}'de gözlenen NH titreşiminin metalli ftalosiyaninlerde gözlenmemesidir. Her iki bileşikte aromatik CH gerilme titreşimleri 3050 cm^{-1}'de, C=O grubuna ait titreşimleri ise 1688

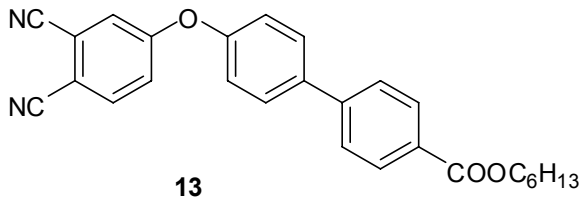
ve 1687 cm^{-1}'de gözlenmiştir. **10** bileşiğinin d-DMSO içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda, aromatik protonlar 8.01-7.31 ppm aralığında multiplet, COOH grubuna protonlar ise 12.78 ppm de geniş bir pik olarak çıkmaktadır. **10** bileşiğinin FAB ve **11** bileşiğinin MALDI-TOF yöntemiyle alınan kütle spektrumunda, mol pikleri 1426.3 $[M]^+$ (**10**) ve 1420.3 $[M]^+$ (**11**) de gözlenmiştir.

Elde edilen metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin çözündüğü solventler oldukça kısıtlıdır, ancak bifenilkarboksilik asit grupları ftalosiyaninlere pek çok farklı grubun bağlanabilmesine olanak sağlamaktadır. Çözünürlüğü arttırmak için **9** bileşiğindeki bifenil gruplarına hekzil sübstitüentleri ilave edilmiş ve böylece tetrakis-(4′-karbhekziloksibifeniloksi)ftalosiyanin (**12**) bileşiğine geçilmiştir (Şekil 6.7). Bu yeni madde (**12**), **9** bileşiğinin 1-hekzanol ile disiklohekzilkarbodiimid (DCCI) ve p-toluensülfonik asitin varlığında piridin içerisindeki reaksiyonundan sentezlenmiştir. Elde edilen ftalosiyanin $CHCl_3$, CH_2Cl_2 ve THF gibi pek çok solventte oldukça yüksek çözünürlüğe sahiptir. **12** bileşiğinin IR spektrumunda, 3310 cm^{-1} (NH), 3080 cm^{-1} (aromatik CH) ve 1689 cm^{-1} (C=O) titreşimlerinin yanı sıra 2927-2870 cm^{-1} aralığında alkil gruplarına ait şiddetli gerilme pikleri bulunmaktadır. Maddenin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda, aromatik yapıya ait protonlar 8.10 - 7.36 ppm aralığında multiplet, OCH_2 grubuna ait protonlar 4.33 ppm de triplet, CCH_2C gruplarına ait protonlar 1.78-1.65 ppm aralığında multiplet ve CH_3 protonları ise 0.93 ppm de triplet olarak tespit edilmiştir. Bileşiğin FAB yöntemiyle alınan kütle spektrumunda 1698.8 de [M] mol piki görülmektedir.

9 ve **12** numaralı bileşikler için Q bandı 600-700 nm aralığında ikiye yarılmış bir halde çıkmaktadır. Bu metalsiz ftalosiyaninler için simetri azalması nedeniyle karakteristik bir durumdur. Metalli ftalosiyaninler ise aynı bölgede şiddetli tek bir pik vermektedirler. **9** bileşiğinin Q bandı 668 ve 700 nm'de **12** bileşiğinin ki ise 668 ve 699 nm de tespit edilmiştir. Her iki bileşiğin B bandı ise 340 nm ler civarındadır. Metalli ftalosiyaninler (**10**, **11**) için B ve Q bantlarının absorpsiyonları beklenildiği gibi 679, 664 nm ve 347, 343 nm de gözlenmektedir.

Çalışmanın son kısmında, yeni çözünür karbhekzikoksibifeniloksi sübstitüe metalli ftalosiyaninlerin sentezi amaçlanmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapıları, kütle, elementel analiz, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve UV-vis teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır.

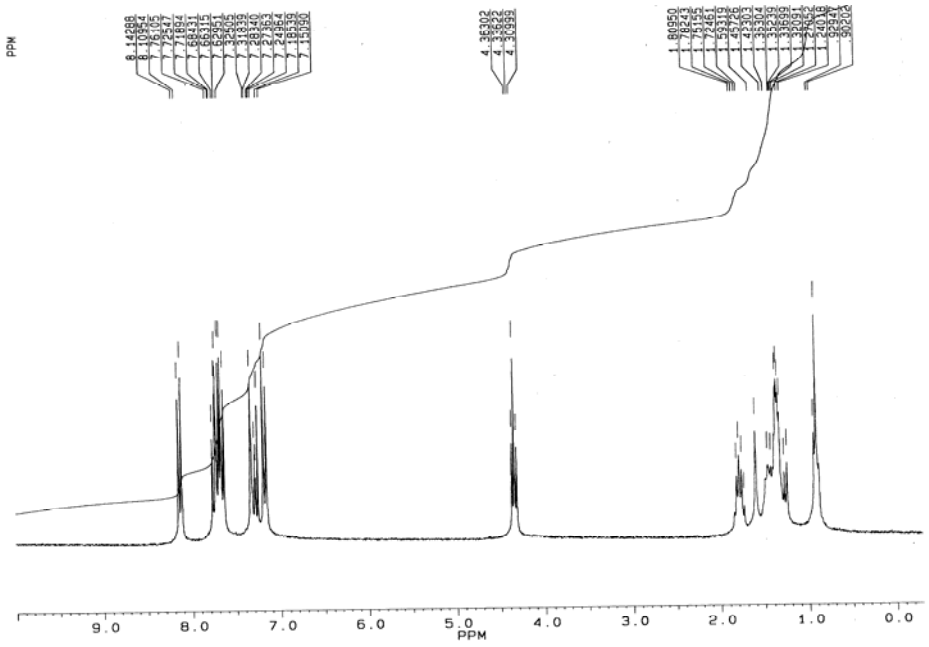
4-(4′-karbhekziloksibifeniloksi) ftalonitril (**13**) bileşiği, **8** bileşiğindeki karboksilik asit ucuna hekzil grubunun ilave edilmesi ile sentezlenmiştir (Şekil 6.8). Reaksiyon oda sıcaklığında piridin içerisinde DCCI ve p-toluensülfonik asit varlığında gerçekleştirilmiştir. DCCI ester bağının oluşumunu kolaylaştırmak için kullanılmıştır. Disiklohekzilüre yan ürünü, maddenin diklormetan ile 0^{o}C'de iki gün muamele edilip süzülmesiyle uzaklaştırılmıştır. Ardından kolon kromotografisi ile saflaştırılan beyaz renkli ürün % 61 verimle elde edilmiştir.



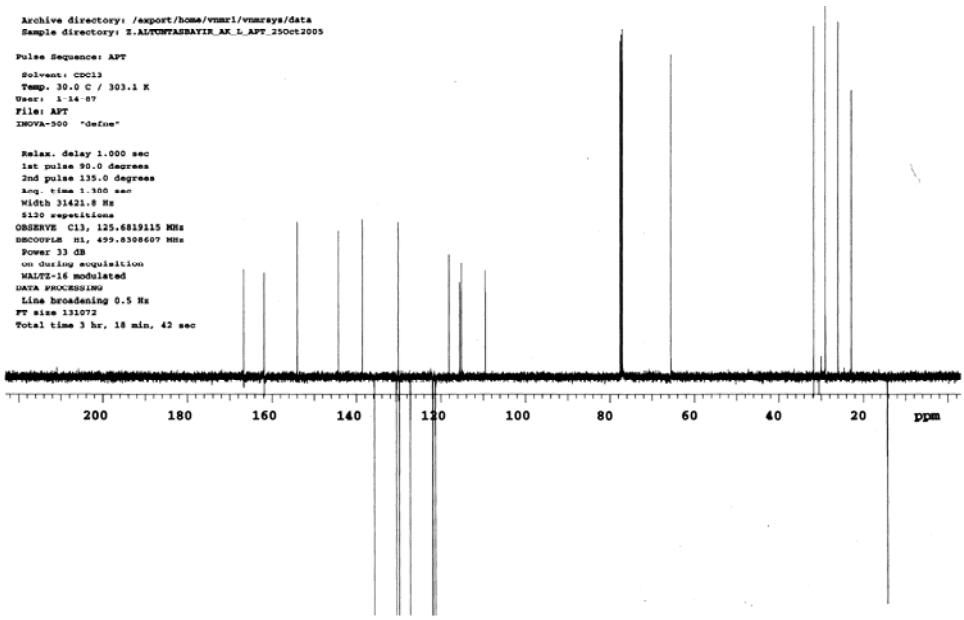
13

Şekil 6.8 4-(4′-karbhekziloksibifeniloksi) ftalonitril (**13**)

13 bileşiğinin IR spektrumunda, alifatik C-H ve C≡N gerilme titreşimleri 2959-2857 aralığı ile 2227 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Ayrıca C=O ve C-O-C titreşimleri ise 1710 ve 1250 cm^{-1}'de bulunmaktadır. Bileşiğin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda, aromatik protonlar 8.14-7.18 ppm aralığında gözlenirken, OCH_2 ve $OCCH_2$ gruplarının protonları 4.33 ve 1.78 ppm de triplet ve quintet olarak, alifatik CCH_2C protonları 1.45-1.24 ppm de multiplet ve CH_3 gruplarına ait protonlar ise 0.90 ppm de triplet olarak belirlenmiştir (Şekil 6.9). Aynı bileşiğin $CDCl_3$ içinde alınan ^{13}C NMR (APT) spektrumunda, karbonil karbonu 166.62 ppm de, C≡N gruplarının karbonları ise 115.52 ve 115.11 ppm de tespit edilmiştir. Protonlanmış aromatik ve doymamış karbon atomları 161.79-109.45 ppm aralığında, alkil gruplarının karbonları ise 31.67-14.24 ppm aralığında gözlenmiştir (Şekil 6.10). Bileşiğin THF içerisinde alınan UV-vis spektrumunda 270 nm'de absorpsiyon pikine rastlanmıştır.



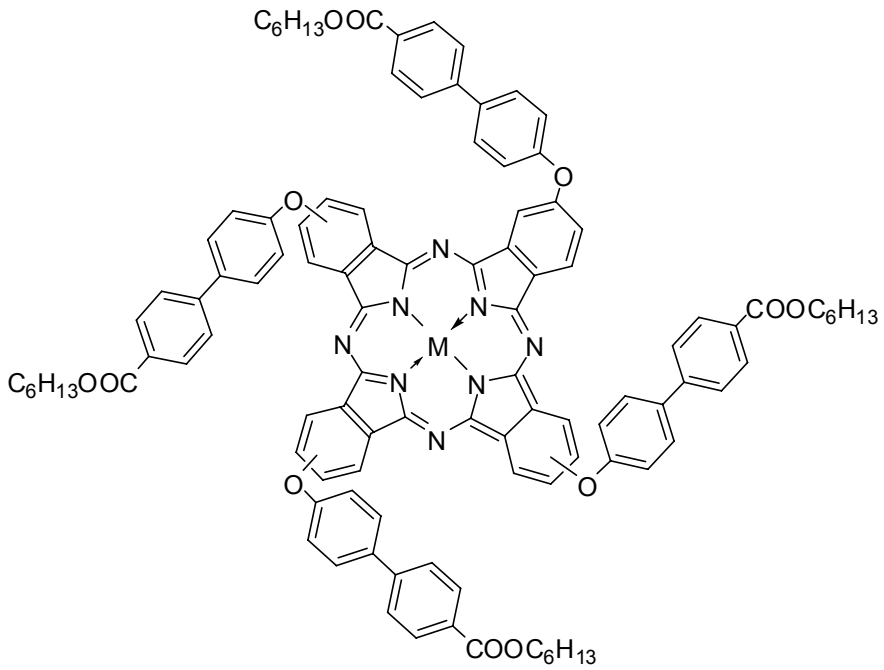
Şekil 6.9 13 no'lu Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu



Şekil 6.10 13 no'lu Bileşiğinin ^{13}C NMR (APT) Spektrumu

Periferal tetra sübstitüe metalli ftalosiyaninler (Zn (II), Co (II) ve Cu (II)) (**14**-**16**), ftalonitril türevinin (**13**) susuz metal klorür (veya asetat) ile DBU katalizörlüğünde 1-hekzanol içerisinde sentezlenmiştir (Şekil 6.11). Ftalosiyanin sentezinde kaynama

noktası yüksek herhangi bir alkol kullanılabilmektedir. Ancak kullanılan reaksiyon koşulları ftalonitril bileşiğindeki (**13**) ester gruplarının transesterifikasyonuna neden olabilir. Bu çalışmada solvent olarak 1-hekzanol tercih edilmesinin nedeni ftalonitrildeki hekzil grupları transesterifikasyona uğrasa bile sonuç ürünün değişmeyecek olmasıdır. Sentezlenen **14-16** nolu maddeler silika jel dolgu maddesi ile kromotografik yöntemler kullanılarak saflaştırılmışlardır. Elde edilen mavi-yeşil renkli metalli ftalosiyaninler pek çok organik çözücüde oldukça yüksek çözünürlüğe sahiptirler.

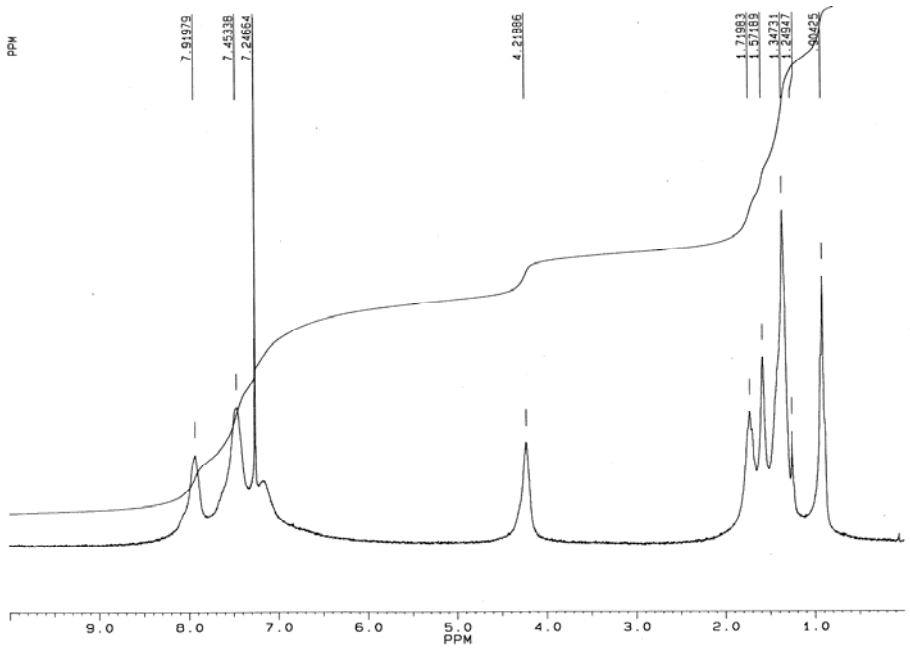


Şekil 6.11 ZnPc (**14**), CoPc (**15**), CuPc (**16**)

14-16 bileşiklerinin IR spektrumları benzerlik göstermektedir. Her üç ftalosiyaninde alifatik C-H, C=O ve C-O-C gruplarına ait pikler yaklaşık olarak 2926-2856, 1713 ve 1230 cm^{-1}'de gözlenmiştir. **14** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda, aromatik protonlar 7.91-7.45 ppm aralığında multiplet, OCH_2 protonları 4.21 ppm de triplet, CCH_2C protonları 1.71-1.24 ppm aralığında multiplet ve CH_3 protonları ise 0.90 ppm de triplet olarak belirlenmiştir (Şekil 6.12). **14** bileşiği ile **13** nolu ftalonitril türevinin ^1H NMR spektrumları karşılaştırıldığında, **14** nolu madde de absorpsiyon pikleri daha geniştir. Bunun nedeni reaksiyondan elde edilen ürünün pozisyon izomerlerinin karışımı olması ve her bir pozisyon izomerinin birbirinden biraz farklı kimyasal kaymalar göstermesidir. Önerilen yapılar için FAB yöntemiyle alınan kütle

spektrumlarında 1764.46 $[M]^+$ (**14**), 1755.06 $[M]^+$ (**15**) ve 635.23 $[M\text{-}4(C_{19}H_{21}O_2)]^+$ (**16**) pikleri tespit edilmiştir.

14-16 bileşiklerinin UV-vis pektrumlarında Q bantları sırası ile 675, 664 ve 676 nm de gözlenirken B bantları ise 349-325 nm aralığında görülmektedir.



Şekil 6.12 14 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu

KAYNAKLAR

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

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

[3] **Sugimori, T., Okamoto, S., Kotoh, N., Handa, M., Kasuga K.,** 2000. Phthalocyanine Obtained from Phthalocyanines with Phenyl Derivatives: A New Method for the Synthesis of the Phthalonitriles by Use of Suzuki-Coupling Reaction, *Chem. Lett*., **10**, 1200-1201.

[4] **Kobayashi, N., Muranaka, A.,** 2000. A Mutually Perpendicular Phthalocyanine Pentamer Obtained by a One-Step Reaction, *Chem. Commun*., **19**, 1855-1856.

[5] **Muto, T., Tema, T., Kimura, M., Hanabusa, K., Shiria, H.,** 2000. A new Phthalocyanine Derivative Having Peripheral 2-tyienyl Substituents, *Chem. Commun.*, **17**, 1649-1650.

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

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

[8] **Kudrevich, S., Brasseur, N., LaMadeleine, C., Gilbert, S., Van Lier, J.E.,** 1997. Synthesis and Photodynamic Activities of Novel Trisulfonated Zinc Phthalocyanine Derivatives, *J. Med. Chem.*, **40**, 3897-3904.

[9] **Ali, H., Van Lier, J.E.**, 1999. Metal Complexes as Photo- and Radiosensitizers, *Chem. Rev.*, **99**, 2379-2450.

[10] **Liu, W., Jensen, T.J., Fronczek, F.R., Hammer, R.P., Smith, K.M., Vicente, M.G.H**., 2005. Synthesis and Cellular Studies of Nonagregated Water-Soluble Phthalocyanines, *J. Med. Chem.*, **48**, 1033-1041.

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

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

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

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

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

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

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

[18] **Braun, A. And Tcherniac, J.**, 1907. Uber die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phatalamid, Ber. Deutsch. Chem. Ges., **40**, 2709-2714.

[19] **De Deisbach, H. and Von der Weid, E.**, 1927. Quelques Sels Complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helvetica Chimica Acta*, **10**, 886-888.

[20] **Soppok, R.**, 1979. Ullmans Enzyclöpedia der Technischen Chemie, Urban& Schwarzenberg, München, Bd., **18**, 501.

[21] **Linstead, R.P.**, 1934. Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters, *J. Chem. Soc.*, **28**, 1016-1017.

[22] **Linstead, R.P. and Lowe, A.R.,** 1934. Phthalocyanines V. The Molucular Weight of Magnesium Phthalocyanine, *J. Chem. Soc.*, **28**, 1031-1033.

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

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

[25] **McKeown, N.B.**, 1998. Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, *Cambridge University Pres.*Cambridge.

[26] **Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Bekaroğlu, Ö.**, 1999. Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Four 11-Membered Triaza Macrocycles, *J. Chem. Res.*, (S), **12**, 702-703.

[27] **Gürsoy, S., Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Bekaroğlu, Ö.**, 2000. Synthesis and Characterization of New Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, *Monatsh. Chem.*, **131**, 287-292.

[28] **Koçak, M., Cihan, A., Okur, A.İ., Gul, A., Bekaroğlu, Ö.**, 2000. Novel Crown Ether-Substituted Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, **45**, 9-14.

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

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

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

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

[33] **Elvidge, J.A., Lever, A.B.P.**, 1959. Manganese Phthalocyanine as an Oxygen Carrier, Inorganic Chemistry Research Laboratories Imperial College, London S.W. 7, 159.

[34] **Clarkson, G.J., McKeown, N.B., Treacher, K.E.**, 1995. Synthesis and Characterization of Some Novel Phthalocyanines Containing Both Oligo(Ethyleneoxy) and Alkyl or Alkoxy Side-Chains - Novel Unsymmetrical Discotic Mesogens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, **14**, 1817-1823.

[35] **Duro, J.A., Torre de la, G., Barbera, J., Serrano, J.L., Torres, T.**, 1996. Synthesis and Liquid Crystal Behaviour of Metal-Free and Metal-Containing Phthalocyanines Substituted with Long-Chain Amide Groups, *Chem. Mater.*, **8**, 1061-1066.

[36] **Kalkan, A., Bayır, Z.A.,** 2003. Synthesis and Characterisation of Unsymmetrical Porphyrazines Containing Bis(hydroxyethylthio) Substituents, *Monatsh Chem.,* **60**, 1555-1560.

[37] **Hamuryudan, E., Bayır, Z.A., Bekaroğlu, Ö.**, 1999. Dioxadiaza Macrocycle-Substituted Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, **43**, 77-81.

[38] **Calvete, M., Hanack, M.**, 2003. A Binuclear Phthalocyanine Containing Two Different Metals, *Eur. J. Org. Chem.*, **11**, 2080-2083

[39] **Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Gürek, A.G., Bekaroğlu, Ö.**, 1997. Synthesis and Characterization of Octakis(Hydroxyl-ethylthio)-Substituted Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 349-353.

[40] **Öztürk, R., Güner, S., Aktaş, B., Gül, A.**, 2005. Synthesis, Characterization and EPR Studies of Supramolecular Porphyrazines, *Supramol. Chem.*, **17** (3), 233-241.

[41] **Dinçer, H.A., Gül, A., Koçak, M.B.**, 2004. A Novel Route to 4-chloro-5-alkyl Phthalonitrile and Phthalocyanines Derived from It, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **8**, 1204-1208.

[42] **Choi, C.F., Tsang, P.T., Huang, J.D., Chan, E.Y.M., Ko, W.H., Fong, W.P., et al.**, 2004. Synthesis and in Vitro Photodynamic Activity of New Hexadeca-Carboxy Phthalocyanines, *Chem. Commun.*, **19**, 2236-2237.

[43] **Bayır, Z.A.**, 2005. Synthesis and Characterization of Novel Soluble Octa-Cationic Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, **65**, 235-242.

[44] **Rodriguez-Mendez, M.L.**, In, grimes, C.A., Dickey, E.C., Pishko, M.V. editrors. Enscyclopedia of Sensors. America Scientific Publishers, New York.

[45] **Jiang, J., Kasuga, K., Arnold, D.P.** In: Nalva H.S. editor, 2001. Supramolecular Photoactive and Electroactive Materials, Academic Pres, New York.

[46] **Armstrong, N.R.**, 2000. Phthalocyanines and Porphyrins as Materials, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 414-417.

[47] **Lever, A.B.P**., 1999. The Phthalocyanines - Molecules of Enduring Value; a Two-Dimensional Analysis of Redox Potentials, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **3**, 488-499.

[48] **Guillaud, G., Simon, J., Germain, J.P.**, 1998. Metallophthalocyanines - Gas Sensors, Resistors and Field Effect Transistors, *Coord. Chem. Rev.*, **178**, 1433-1484.

[49] **Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z., Bekaroğlu, Ö**., 1996. Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, *Appl. Organomet. Chem.*, **10**, 557-577.

[50] **Petty, M.C.**, 1996. Langmuir-Blodgett Films, Canbridge University Pres., Cambridge.

[51] **Mukhopadhyay, S., Hogarth, C.A.**, 1994. Gas-Sensing Properties of Phthalocyanine Langmuir-Blodgett-Films, *Adv. Mater.*, **6**, 162-164.

[52] **Roberts, G.G.**, 1990. Langmuir-Blodgett Films, Plenum Pres, New York.

[53] **Parr, A.T.J., Krier, A., Collins, R.A.**, 1993. Adsorption and Bulk Diffusion of Chlorine in Monoclinic Lead Phthalocyanine Thin-Film Gas Sensors, *Thin Solid Films*, **230**, 225-228.

[54] **Altındal, A., Öztürk, Z.Z., Dabak, S., Bekaroğlu, Ö.**, 2001. Halogen Sensing Using Thin Films of Crosswise-Substituted Phthalocyanines, *Sens. Actuators B Chem.*, **77**, 389-394.

[55] **Miyata, T., Kawaguchi, S., Ishii, M., Minami, T**., 2003. High Sensitivity Chlorine Gas Sensors Using Cu-Phthalocyanine Thin Films, *Thin Solid Films*, **425**, 255-259.

[56] **Schütze, A., Pieper, N., Zacheja, J.**, 1995. Quantitative Ozone Measurement Using a Phthalocyanine Thin-Film Sensor and Dynamic Signal Evaluation, *Sens. Actuators B Chem.*, **23**, 215-217.

[57] **Liu, C.J., Peng, C.H., Ju, Y.H., Hsieh, J.C.**, 1998. Titanyl Phthalocyanine Gas Sensor for NO_2 Detection, *Sens. Actuators B Chem.*, **52**, 264-269.

[58] **Wilson, A., Wright, J.D.**, 1992. Understanding and Optimizing NO_2-Sensing Using Semiconducting Phthalocyanine Films, *Mole. Cryst. Liq. Cryst.*, **211**, 321-326.

[59] **Zhu, D.G., Petty, M.C., Haris, M.**, 1990. An Optical Sensor for Nitrogen-Dioxide Based on a Copper Phthalocyanine Langmuır-Blodgett-Film, *Sens. Actuators B Chem.*, **2**, 265-269.

[60] **Capone, S., Mongelli, S., Rella, R., Siciliano, P., Valli, L.**, 1999. Gas Sensitivity Measurements on NO_2 Sensors Based on Copper(II) Tetrakis(N-Butylaminocarbonyl)Phthalocyanine LB Films, *Langmuir*, **15**, 1748-1753.

[61] **Hu, W.P., Liu,, Y.Q., Xu, Y., Liu, S.G., Zhou, S.Q., Zeng, P.J.**, et al., 1999. The Gas Sensitivity of Langmuir-Blodgett Films of a New Asymmetrically Substituted Phthalocyanine, *Sens. Actuators B Chem.*, **56**, 228-233.

[62] **Souto, J., de Saja, J.A., Gobernado, M.I., Rodriguez-Mendez, M.L., Aroca, R.**, 1993. NO(X) Gas-Detection with Langmuir-Blodgett Monolayers of Tetra-Tert-Butyl Phthalocyanine Complexes, *Sens. Actuators B Chem.*, **16**, 306-311.

[63] **Campbell, D., Collins, R.A.**, 1995. Spectral Response of Monoclinic and Triclinic Lead Phthalocyanine to Nitrogen-Dioxide, *Thin Solid Films*, **261**, 311-316.

[64] **Souto, J., Aroca, R., de Saja, J.A.**, 1994. Gas-Adsorption and Electrical-Conductivity of Langmuir-Blodgett-Films of Terbium Bisphthalocyanine, *J. Phys. Chem.*, **98**, 8998-9001.

[65] **Souto, J., Rodriguez-Mendez, M.L., de Saja-Gonzalez, J., de Saja, J.A.,** 1996. Ac Conductivity of Gas-Sensitive Langmuir-Blodgett Films of Ytterbium Bisphthalocyanine, *Thin Solid Films*, **285**, 888-890.

[66] **Cattral, R.W.**, 1997. Chemical Sensors, Oxford University Pres, United Kingdom.

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

[68] **Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D., Weber, P.**, 1982. Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines-Toward Liquid Crystalline One Dimensional Conductors, *J. Am. Chem. Soc*., **104**, 5245-5247.

[69] **Chandrasekhar, S., Sadashiva, B.K., Suresh, K.A.**, 1977. Liquid-Crystals of Disc-Like Molecules, *Pramana*, **9**, 471-480.

[70] **Herwig, P., Kayser, C.W., Müllen, K., Speiss, H.W.**, 1996. Columnar Mesophases of Alkylated Hexa-Peri-Hexabenzocoronenes with Remarkably Large Phase Widths, *Adv. Mater.*, **8**, 510-513.

[71] **Fox, M.A., Vincent, J.R., Melamed, D., Torimoto, T., Liu, C.Y., Bard, A.**, 1998. Effect of Structural Variation on Photocurrent Efficiency in Alkyl-Substituted Porphyrin Solid-State Thin Layer Photocells, *Chem. Mater.*, **10**, 1771-1776.

[72] **Van De Craats, A.M., Warman, J.M., Müllen, K., Geerts, Y., Brand, J.**, 1998. Rapid Charge Transport Along Self-Assembling Graphitic Nanowires, *Adv. Mater.*, **10**,36-38.

[73] **Liu, C.Y., Pan, H.L., Tang, H., Fox, M.A., Bard, A.J.**, 1995. Effect of Structural Order on the Dark Current and Photocurrent in Zinc Octakis(Beta-Decoxyethyl)Porphyrin Thin-Layer Cells, *J. Phys. Chem.*, **99**, 7632-7636.

[74] **Schmidt-Mende, L., Fechtenkötter, A., Müllen, K., Moons, E., Friend, R.H., MacKenzie, J.D.**, 2001. Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics, *Science*, **293**, 1119-1122.

[75] **Boden, N., Bushby, R.J., Clements, J., Movaghar, B.**, 1999. Device Applications of Charge Transport in Discotic Liquid Crystals, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2081-2086.

[76] **Liu, C.Y., Pan, H.L., Fox, M.A., Bard, A.J.**, 1997. Reversible Charge Trapping/Detrapping in a Photoconductive Insulator of Liquid Crystal Zinc Porphyrin, *Chem. Mater.*, **9**, 1422-1429.

[77] **Makhseed, S., Bumajdad, A., Ghanem, B., Msayib, K., McKeown, N.B.**, 2004. Macrodiscotic Liquid Crystals Derived from Planar Phthalocyanine Oligomers, *Tetrahedron Letters*, **45**, 4865-4868.

[78] **Diebel, C., Janssen, D., Heremans, P., De Cupere, V., Geerts, Y., Benkhedir, M.L., Adriaenssens, G.J.**, 2006. Charge Transport Properties of a Metal-Free Phthalocyanine Discotic Liquid Crystal, *Organic Electronics*, **7**, 495-499.

[79] **Van Der Pol, J.F., Neeleman, E., Zwikker, J.W., Nolte, R.J.M., Drenth, W., Aerts, J., Visser, R., Picken, S.J.**, 1989. Homologous Series of Liquid-Crystalline Metal Free and Copper Octa-Normal-Alkoxyphthalocyanines, *Liq. Cryst.*, **6**, 577-592.

[80] **Bonnet, R.**, 1995. Photosensitizers of the Porphyrin and Phthalocyanine Series for Photodynamic Therapy, *Chem. Soc. Rev.*, **1**, 19-33.

[81] **Finsen, N.R.**, 1901. Phototherapy, Arnol: London, english Translation : Sequeira,J.H.

[82] **Bonnet, R.**, 2000. Chemical Aspects of Photodynamic Therapy, Gordon and Breach Science, Amsterdam.

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

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

[85] **Anderberg, B., Wolbarsht,, M.L.**, 1992. Laser weapons: The Dawn of a New Military Age, Plenum Pres, New York.

[86] **Rojo, G., Martin, G., Agullo-Lopez, F., Torres, T., Heckmann, H., Hanack, M.**, 2000. Second-harmonic generation from axially substituted indium phthalocyanines *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7066-7070.

[87] **Henari, F., Davey, A., Blau, W., Haisch, P., Hanack, M.**, 1999. The Electronic and Non-Linear Optical Properties of Oxo-Titanium Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **3**, 331-338.

[88] **Nalwa, H.S., Miyata, S.**, 1997. Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers. Chemical Rubber Corp, Boca Raton, Florida.

[89] **De La Torre, G., Torres, T., Agullo-Lopez, F.**, 1997. The Phthalocyanine Approach to Second Harmonic Generation, *Adv. Mater.*, **9**, 265-269.

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

[91] **Del Rey, B., Keller, U., Torres, T., Rojo, G., Agullo-Lopez, F., Nonell, S., Marti, C., Brasselet, S., Ledoux, I., Zyss, J.**, 1998. Synthesis and Nonlinear Optical, Photophysical, and Electrochemical Properties of Subphthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12808-12817.

[92] **Fernandez-Lazaro, F., Torres, T., Hauschel, B., Hanack, M.**, 1998. Hemiporphyrazines as Targets for the Preparation of Molecular Materials: Synthesis and Physical Properties, *Chem. Rev.*, **98**, 563-575.

[93] **Engelkamp, H., Van Nostrum, C.F., Nolte, R.J.M., Picken, S.J.**, 1998. Shish Kebab-Like Chirality, *Chem. Commun*. , **9**, 979-980.

[94] **Fernandez-Lazaro, F., Maya, E.M., Nicolau, M., Torres, T.**, 1999. Advances in Porphyrin Chemistry, ISUCT Pres, St. Petersburg.

[95] **Linstead, R.P., Bradbrook, E.F.**, 1936. Naphthalene-1,2-Dinitrile, *J. Chem. Soc.*, **30**, 1744-1748.

[96] **Hanack, M., Schmid, G., Sommerauer, M.**, 1993. Chromatographic-Separation of the 4 Possible Structural Isomers of a Tetrasubstituted Phthalocyanine- Tekrakis(2-Ethylhexyloxy)Phthalocyaninatonickel(II), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1422-1424.

[97] **Leznoff, C.C., Hu, M., Nolan, K.J.M.**, 1996. The Synthesis of Phthalocyanines at Room Temperature, *Chem. Commun.*, **10**, 1245-1246.

[98] **Kasuga, K., Asano, K., Lin, L., Sugimori, T., Handa, M., Abe, K., Kikkawa, T., Fujiwara, T.**, 1997. Preparation and Some Properties of One Structural Isomer of Tetra-Substituted Phthalocyanine; 1,8,15,22-Tetrakis(Pentan-3'-yloxy)Phthalocyanine and its Metal(II) Complexes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 1859-1865.

[99] **Rager, C., Schmid, G., Hanack, M.**, 1999. Influence of Substituents, Reaction Conditions and Central Metals on the Isomer Distributions of 1(4)-Tetrasubstituted Phthalocyanines, *Chem. Eur. J.*, **5**, 280-288.

[100] **Kobayashi, N., Kobayashi, Y., Osa, T.**, 1993. Optically-Active Phthalocyanines and Their Circular-Dichroism, *J. Am.Chem.Soc.*, **115**, 10994-10995.

[101] **Drew, D.M., Leznoff, C.C.**, 1994. The Synthesis of Pure 1,11,15,25-Tetrasubstituted Phthalocyanines as Single Isomers Using Bisphthalonitriles, *Synlett*, **8**, 623-624.

[102] **Aoudia, M., Cheng, G.Z., Kennedy, V.O., Kenney, M.E., Rodgers, M.A.J.**, 1997. Synthesis of a Series of Octabutoxy- and Octabutoxybenzophthalocyanines and Photophysical Properties of Two Members of the Series, *J. Am.Chem.Soc.*, **119**, 6029-6039.

[103] **De La Torre, G., Torres, T.**, 1997. Synthesis and Characterization of Highly Conjugated Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 221-226.

[104] **Polley, R., Linssen, T.G., Stihler, P., Hanack, M.**, 1997. Synthesis, Seperation and Characterization of Naphthobenzo-Condensed Porphyrazinato Nickel(II) Complexes, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 169-179.

[105] **Clarkson, G.J., Cook, A., McKeown, N.B., Treacher, K.E., Ali-Adib, Z.,** 1996. Synthesis and Characterization of Mesogenic Phthalocyanines Containing a Single Poly(Oxyethylene) Side Chain: an Example of Steric Disturbance of The Hexagonal Columnar Mesophase, *Macromolecules*, **29**, 913-917.

[106] **Brewis, M., Clarkson, G.J., Holder, A.M., McKeown, N.B.**, 1998. Phthalocyanines Substituted with Dendritic Wedges: Glass-Forming Columnar Mesogens, *Chem. Commun.*, **9**, 969-970.

[107] **McKeown, N.B., Chambrier, I., Cook, M.J.**, 1990. Synthesis and Characterization of Some1,4,8,11,15,18,22,25-Octa-Alkyl-22,25-Bis(Carboxypropyl)Phthalocyanines and 1,4,8,11,15,18-Hexa-Alkyl-22,25-Bis(Carboxypropyl)Phthalocyanines, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, **4**, 1169-1177.

[108] **Kobayashi, N., Ashida, T., Osa, T.**, 1992. Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry, and Spectroelectrochemistry of a Zinc Phthalocyanine with D(2h) Symmetry, *Chem. Lett.*, **10**, 2031-2034.

[109] **Kobayashi, N.**, 1999. Synthesis, Optical Properties, Structures and Molecular Orbital Calculations of Subazaporphyrins, Subphthalocyanines Subnaphthalocyanines and Related Compounds, J. *Porphyrins Phthalocyanines*, **3**, 453-467.

[110] **Hanack, M., Geyer, M.**, 1994. Synthesis and Separation of Structural Isomers of Tri-Tert-Butylsubphthalocyaninatophenylboron(III), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **19**, 2253-2254.

[111] **Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S.I., Osa, T.**, 1990. New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogs by the Use of Structurally Distorted Subphthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9640-9641.

[112] **Sastre, A., Torres, T., Hanack, M.**, 1995. Synthesis of Novel Unsymmetrical Monoaminated Phthalocyanines, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 8501-8504.

[113] **Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroğlu, Ö.**, 1992. Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent, *Chem. Ber.*, **125**, 2337-2339.

[114] **Dabak, S., Gül, A., Bekaroğlu, Ö.**,1994. Hexakis(Alkylthio)-Substituted Unsymmetrical Phthalocyanines, *Chem. Ber.*, **127**, 2009-2012.

[115] **Weitemeyer, A., Kliesch, H., Wöhrle, D.**, 1995. Unsymmetrically Substituted Phthalocyanine Derivatives via a Modified Ring Enlargement Reaction of Unsubstituted Subphthalocyanine, *J.Org. Chem.*, **60**, 4900-4904.

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

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

[118] **Dabak, S., Bekaroğlu, Ö.**, 1997. Synthesis of Phthalocyanines Crosswise-Substituted with Two Alkylsulfanyl and Two Amino Groups, *New J. Chem.*, **21**, 267-271.

[119] **Nolan, K.J.M., Hu, M., Leznoff, C.C.**, 1997. "Adjacent" Substituted Phthalocyanines *Synlett*, **5**, 593-594.

[120] **Kobayashi, N.**, 1998. Optically Active 'Adjacent' Type Non-Centrosymmetrically Substituted Phthalocyanines, *Chem. Commun.*, **4**, 487-488.

[121] **Nicolau, M., Cabezon, B., Torres, T.**, 1999. Triazolephthalocyanines: Synthesis, Supramolecular Organization and Physical Properties, *Coord. Chem. Rev.*, **192**, 231-243.

[122] **Fernandez-Lazaro, F., Torres, T., Hauschel, B., Hanack, M.**, 1998. Hemiporphyrazines as Targets for the Preparation of Molecular Materials: Synthesis and Physical Properties, *Chem. Rev.*, **98**, 563-575.

[123] **Brandsma, L., Heus-Kloos, Y.A., Van Der Heiden, R., Verkruijsse, H.D.**, 1988. Preparative Acetylenic Chemistry, 2nd ed., Elsevier, New York.

[124] **Brandsma, L., Vasilevsky, S.F., Verkruijsse, H.D.**, 1998. Application of Transition Metal Catalysts in Organic Synthesis, Springer-Verlag, New York.

[125] **Stephens, R.D., Castro, C.E.**, 1963. The Substitution of Aryl Iodides with Cuprous Acetylides. A Synthesis of Tolanes and Heterocyclics, *J. Org. Chem.*, **28**, 3313-3315.

[126] **Dieck, H.A., Heck, F.R.**, 1975. Palladium Catalyzed Synthesis of Aryl, Heterocyclic and Vinylic Acetylene Derivatives, *J. Organomet. Chem.*, **93**, 259-263.

[127] **Sonogashira, K., Tohda, Y., Hagihara, N.**, 1975. Convenient Synthesis of Acetylenes - Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromoalkenes, Iodoarenes, and Bromopyridines, *Tetrahedron Lett.*, **50**, 4467-4470.

[128] **Sonogashira, K.**, 1998. In Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions 203-229: Diederich,F., Stang, P.J. eds. Wiley-VCH, Weinheim.

[129] **Sonogashira, K.**, 2002. In Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis 493-529. Negishi, E. ed. Wiley-Interscience, New York.

[130] **Alami, M., Linstrumelle, G.**, 1991. An Efficient Palladium-Catalyzed Reaction of Vinyl Chlorides with Terminal Acetylenes, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 6109-6112.

[131] **Singh, R., Just, G.**, 1989. Rates and Regioselectivities of the Palladium-Catalyzed Ethynylation of Substituted Bromobenzenes and Dibromobenzenes, *J. Org. Chem.*, **54**, 4453-4457.

[132] **Leznoff, C.C., Li, Z., Isago, H., D'Ascanio, A.M. and Terekhov, D.S.**, 1999. Syntheses of Octaalkynylphthalocyanines from Halophthalonitriles, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **3**, 406-416.

[133] **Leznoff, C.C., Suchozak, B.**, 2001. Octaarylethynyl and Octaarylbutadiynyl Phthalocyanines, *Can. J. Chem.*, **79**, 878-887.

[134] **Poon, K.W., Liu, W., Chan, P.K., Yang, Q., Dominic Chan, T.W., Mak, T.C.W., and Dennis, K.P.Ng.**, 2001. Tetrapyrrole Derivatives

Substituted with Ferrocenylethynyl Moieties. Synthesis and Electrochemical Studies, *J. Org. Chem.*, **66**, 1553-1559.

[135] **Faust, R., Mitzel, F.**, 2000. NIR Chromophores from Small Acetylenic Building Blocks: A Diels-Alder Approach to Octaalkynylphthalocyanines, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, **22**, 3746-3751.

[136] **Li, J., Diers, J.R., Seth, J., Yang, S.I., Bocian, D.F., Holten, D., and Lindsey, J.S.**, 1999. Synthesis and Properties of Star-Shaped Multiporphyrin-Phthalocyanine Light-Harvesting Arrays, *J. Org. Chem.*, **64**, 9090-9100.

[137] **Ogawa, K., Kinoshito, S.I., Nakahara, H.**, 1990. Proton-Pumping by Purple Membrane in Combined Multilayers with a Phthalocyanine Derivative, *Chem. Lett.*, **11**, 2025-2028.

[138] **Mironov, A.F.**, 1997. Fotodinamicheskaya Terapiya Raka [Photodynamic Therapy of Cancer], in Uspekhi Khimii Porfirinov [Adv. Porphyrin Chemistry], Golubchikov, O.A. ed., Izd. NII Khimii at Saint-Petersburg State University, 1, 357, St.-Petersburg.

[139] Patent Applications 61-223056 (Japan), R.Zh. Khim. ["Chemistry" Abstract Journal], 1987, 20N198P (in Russian)

[140] **Gregory, P.**, 2000. Industrial Applications of Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 432-437.

[141] **Leznoff, C.C., D'Ascano, A.M., and Yıldız, S.Z.**, 2000. Phthalocyanine Formation using Metals in Primary Alcohols at Room Temperature, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 103-111.

[142] **Yanagisawa, M., Korodi, F., Bergquist, J., Holmberg, A., Hagfeldt, A., Akermark, B., Sun, L.**, 2004. Synthesis of Phthalocyanines with Two Carboxylic Acid Groups and Their Utilization in Solar Cells Based on Nano-Structured TiO_2, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **8**, 1228-1235.

[143] **Xu, H., Li, H., Liu, K.**, 2001. Synthesis of Novel Amphiphilic Zinc Phthalocyanines and Fabrication of Zinc Phthalocyanine-Titanium Oxide Multilayers, *Dyes and Pigments*, **49**, 9-14.

[144] **Nazeeruddin, MD.K., Humphry-Baker, R., Gratzel, M., Wöhrle, D., Schnurpfeil, G., Schneider, G., Hirth, A., Trombach, N.**, 1999. Efficient Near-IR Sensitization of Nanocrystalline TiO_2 Films by Zinc and Aluminum Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **3**, 230-237.

[145] **Choi, C.F., Tsang, P.T., Huang, J.D., Chan, E.Y.M., Ko, W.H., Fong, W.P., Dennis, K.P.Ng.**, 2004. Synthesis and in Vitro Photodynamic Activity of New Hexadeca-Carboxy Phthalocyanines, *Chem. Commun.*, **19**, 2236-2237.

[146] **Maree, M.D., Kuznetsova, N., Nyokong, T.**, 2001. Silicon Octaphenoxyphthalocyanines: Photostability and Singlet Oxygen Quantum Yields, *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **140**, 117-125.

[147] **Drechsler, U., Pfaff, M., Hanack, M.**, 1999. Synthesis of Novel Functionalised Zinc Phthalocyanines Applicable in Photodynamic Therapy, *Eur. J. Org. Chem.*, **12**, 3441-3453.

[148] **Usol'tseva, N.V., Bykova, V., Anajeva, G., Zharnikova, N., Kudrik, E.V.**, 2004. Mesomorphism and Glass Formation of Phthalocyanine Metal Complexes with Bulky Substituents, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **411**, 329-336.

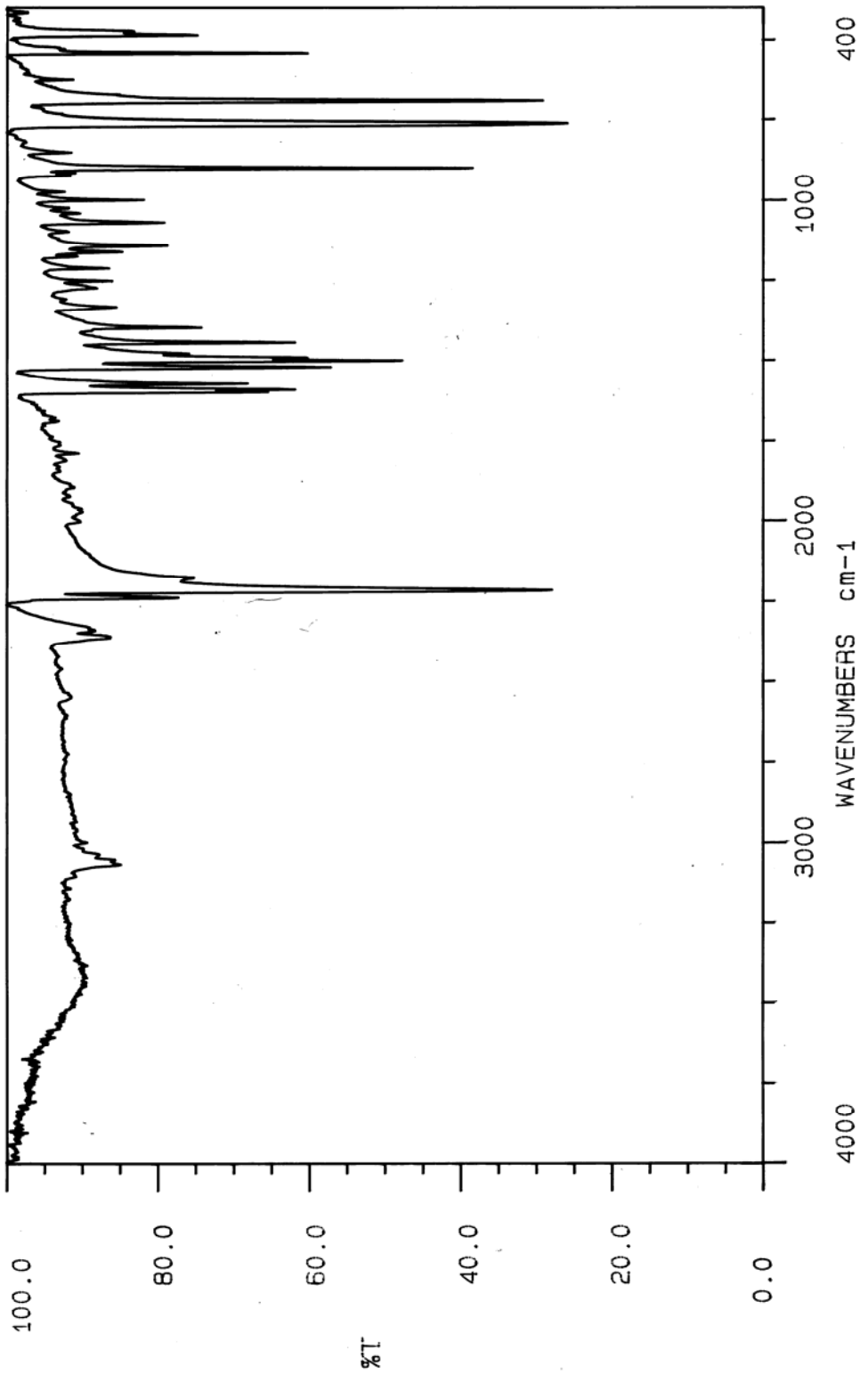
[149] **Kudrik, E.V., Smirnova, A.I., Maizlish, V.E., Tararykina, T.V., Shaposhnikov, G.P., and Usol'tseva, N.V.**, 2006. Copper 2,9(10), 16(17), 23(24)- and 1,8(11), 15(18), 22(25)-tetra-(4-carboxyphenoxy)phthalocyanines and Their Esters: The Synthesis and Liquid-Crystalline Properties, *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, **55** (6), 1028-1037.

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

[151] **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.*, **9**, 1419-1423.

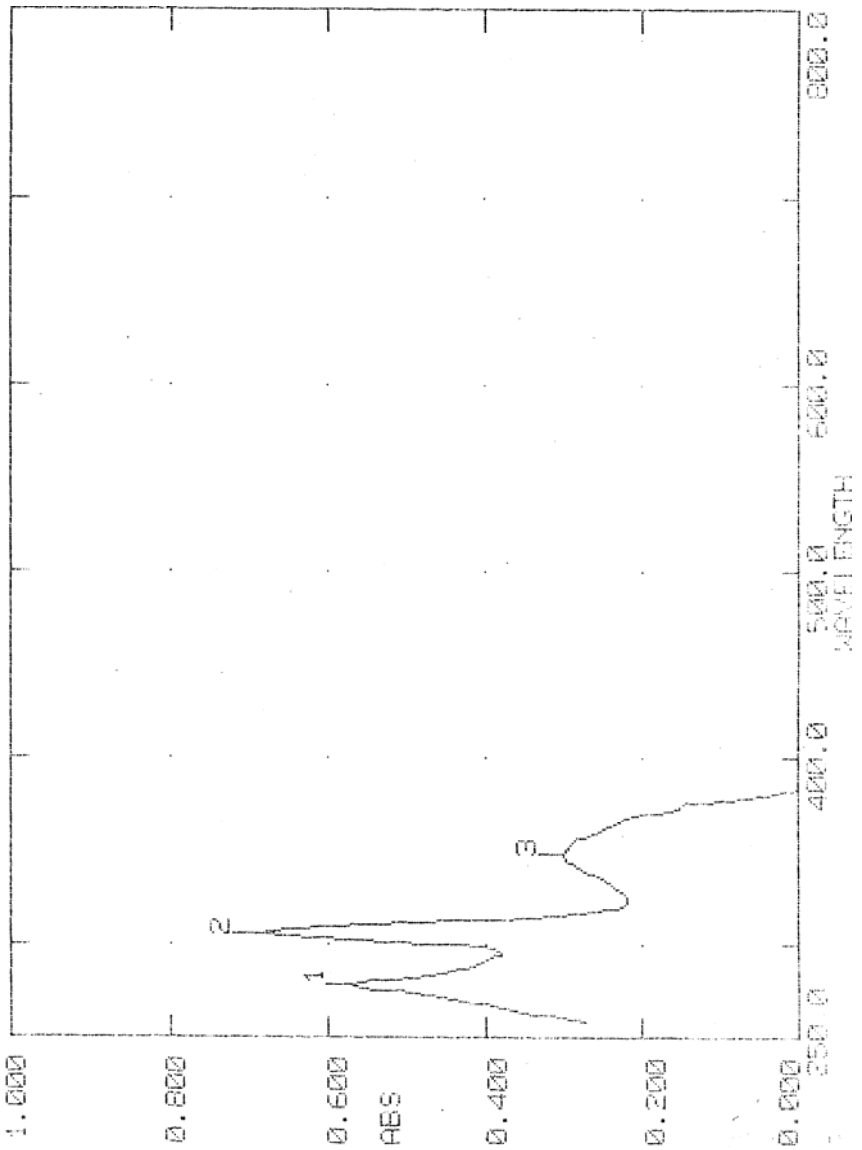
EKLER

EK A 1



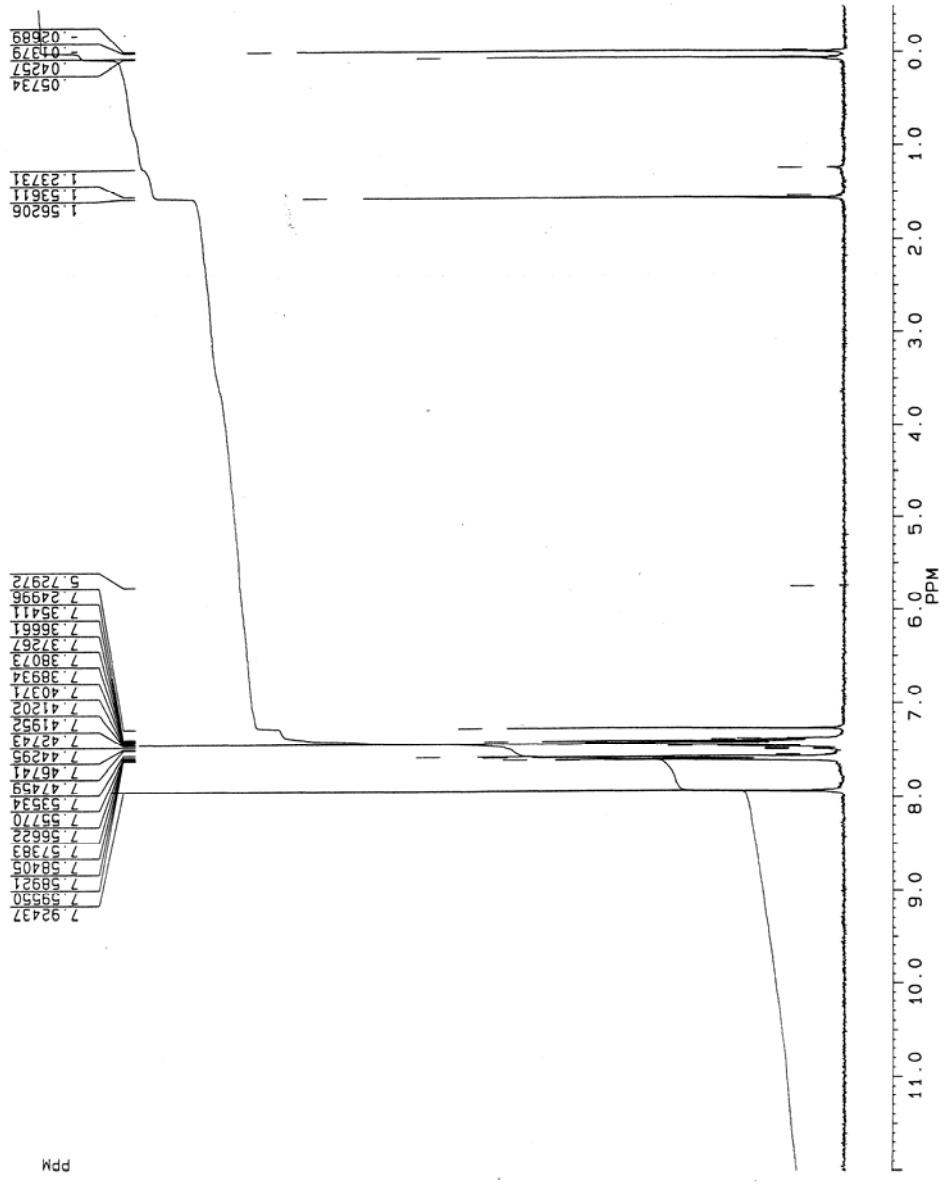
Şekil A. 1 **3** bileşiğinin IR spektrumu

EK A 2



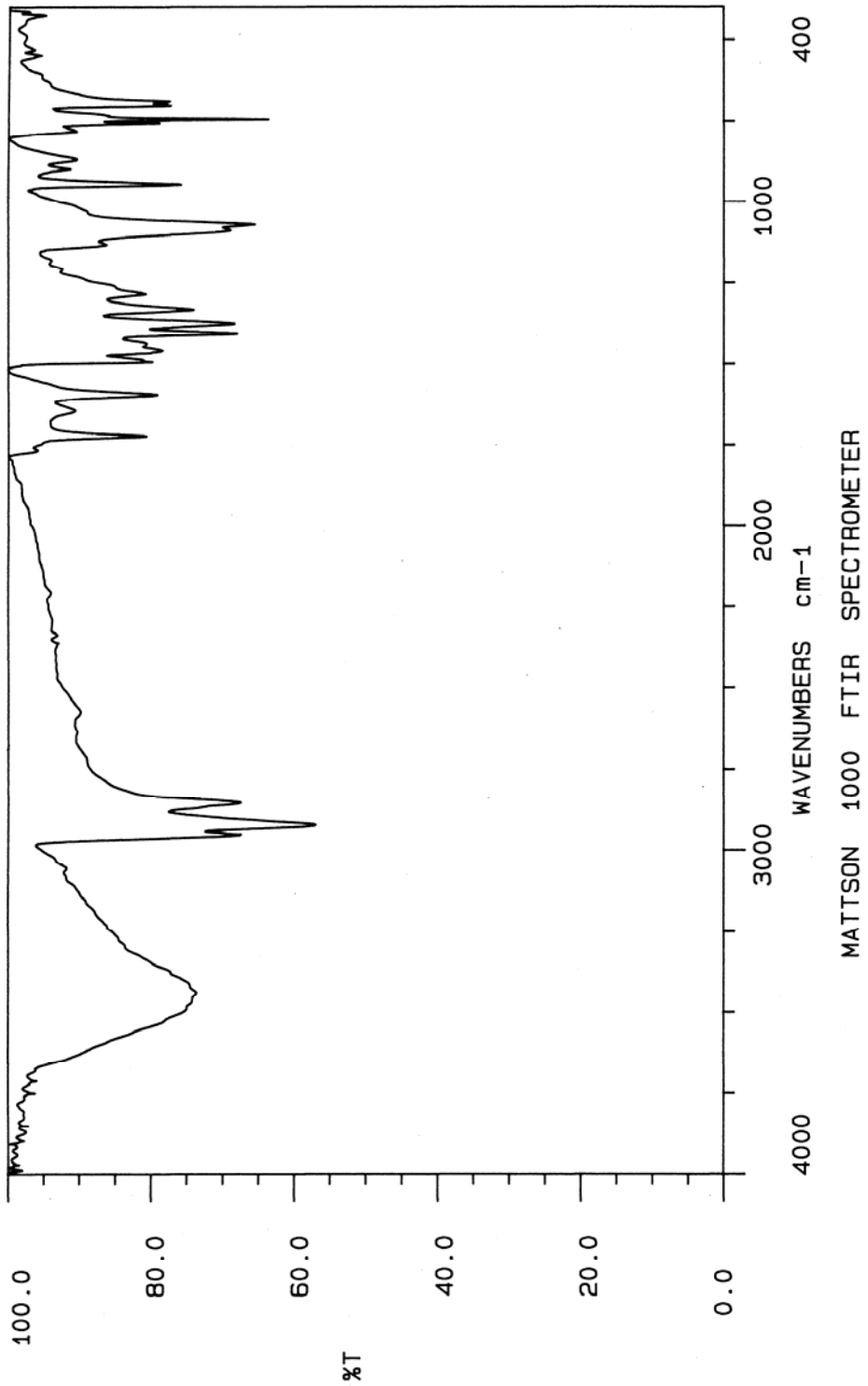
Şekil A. 2 **3** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

EK A 3



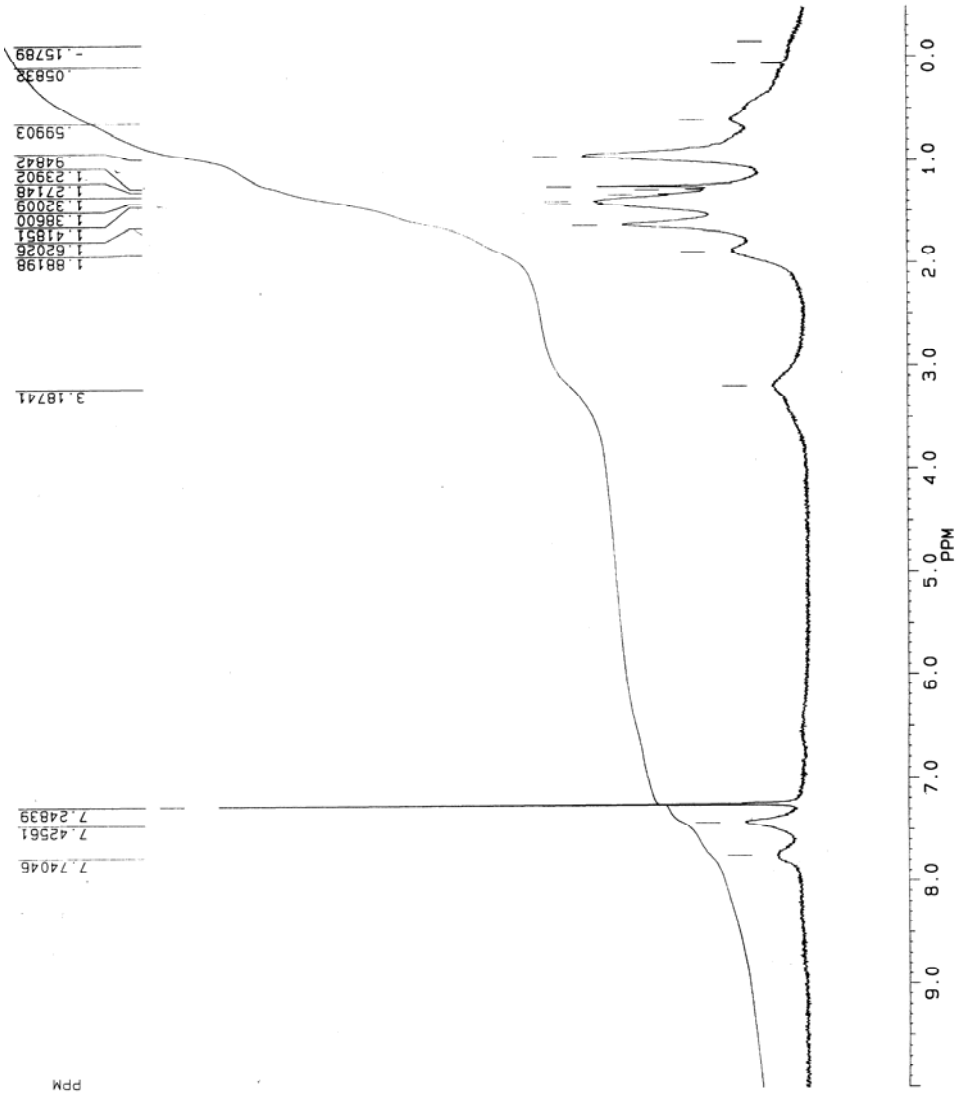
Şekil A. 3 **3** bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu

EK A 4



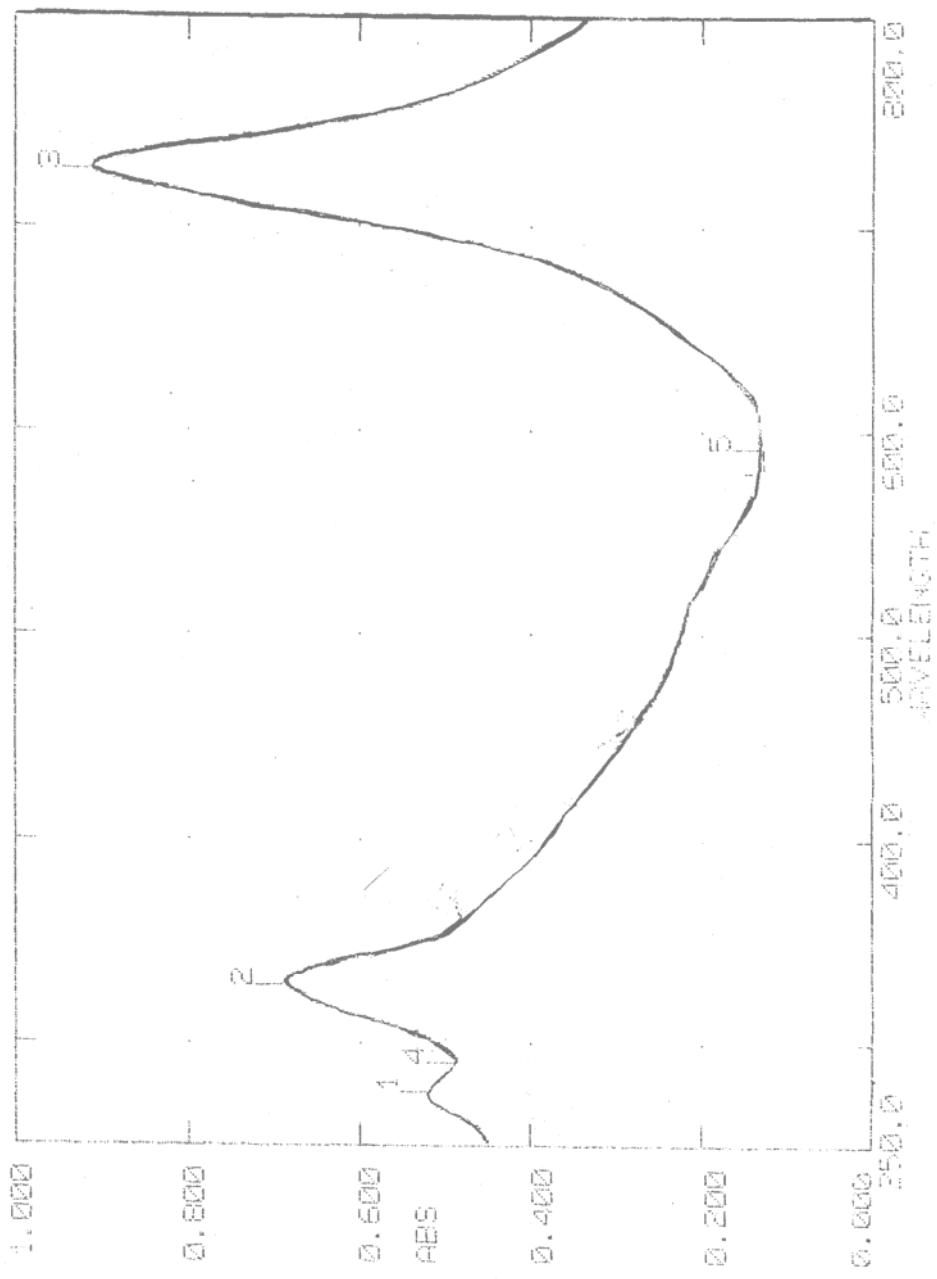
Şekil A. 4 **4** bileşiğinin IR spektrumu

EK A 5



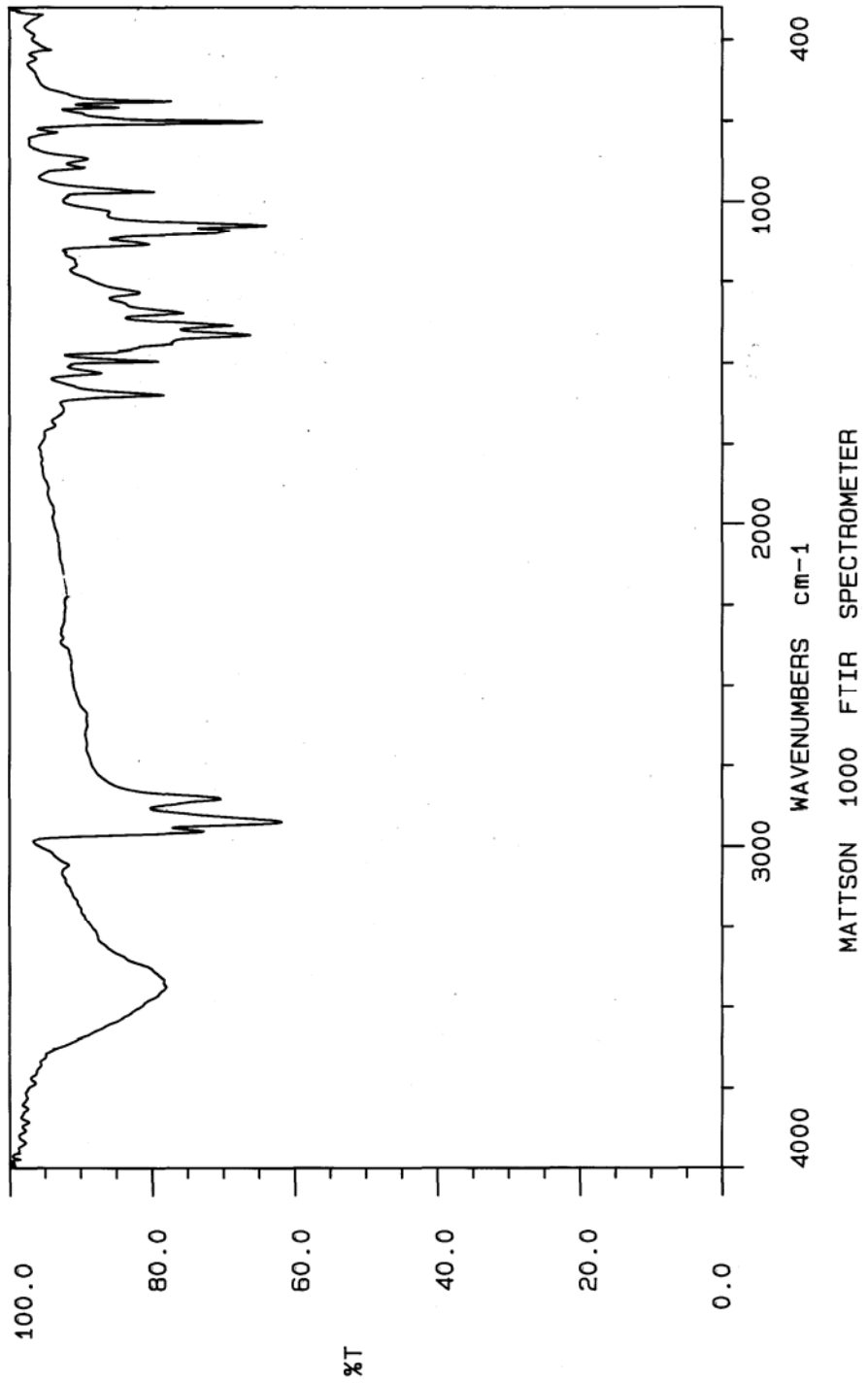
Şekil A. 5 **4** bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu

EK A 6



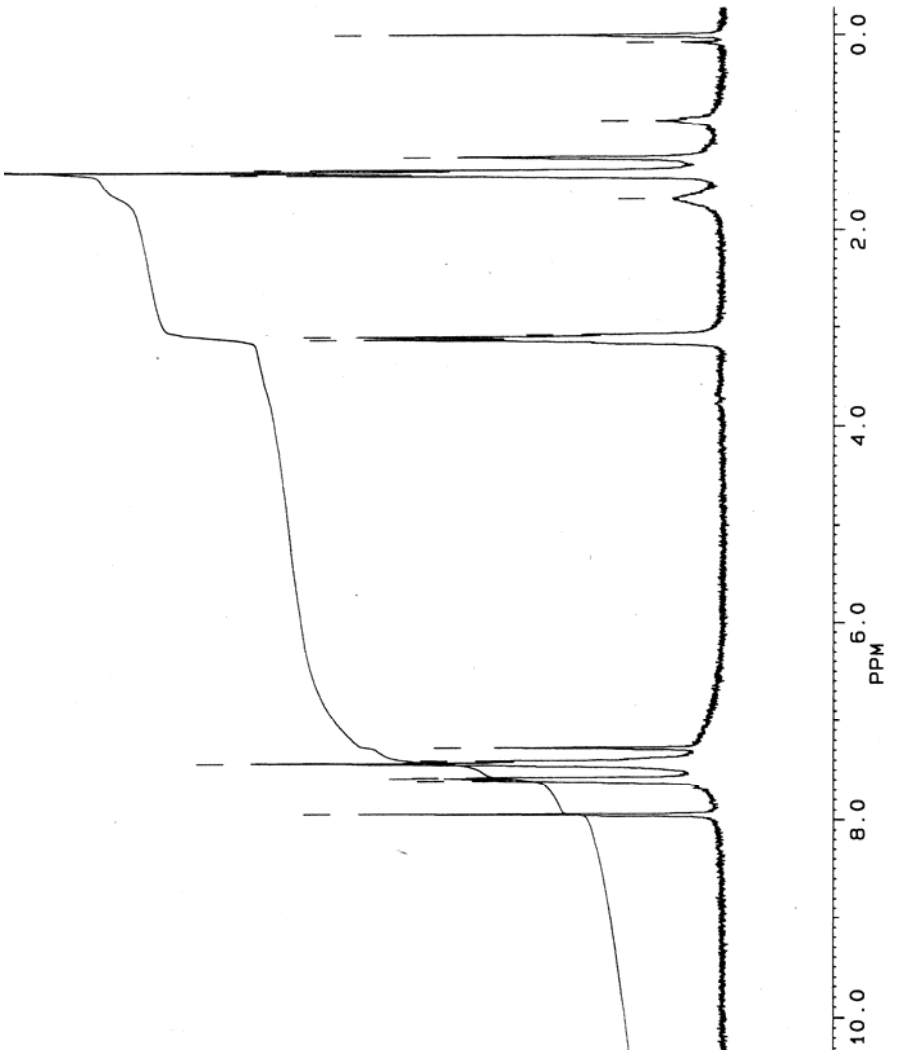
Şekil A. 6 **4** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

EK A 7



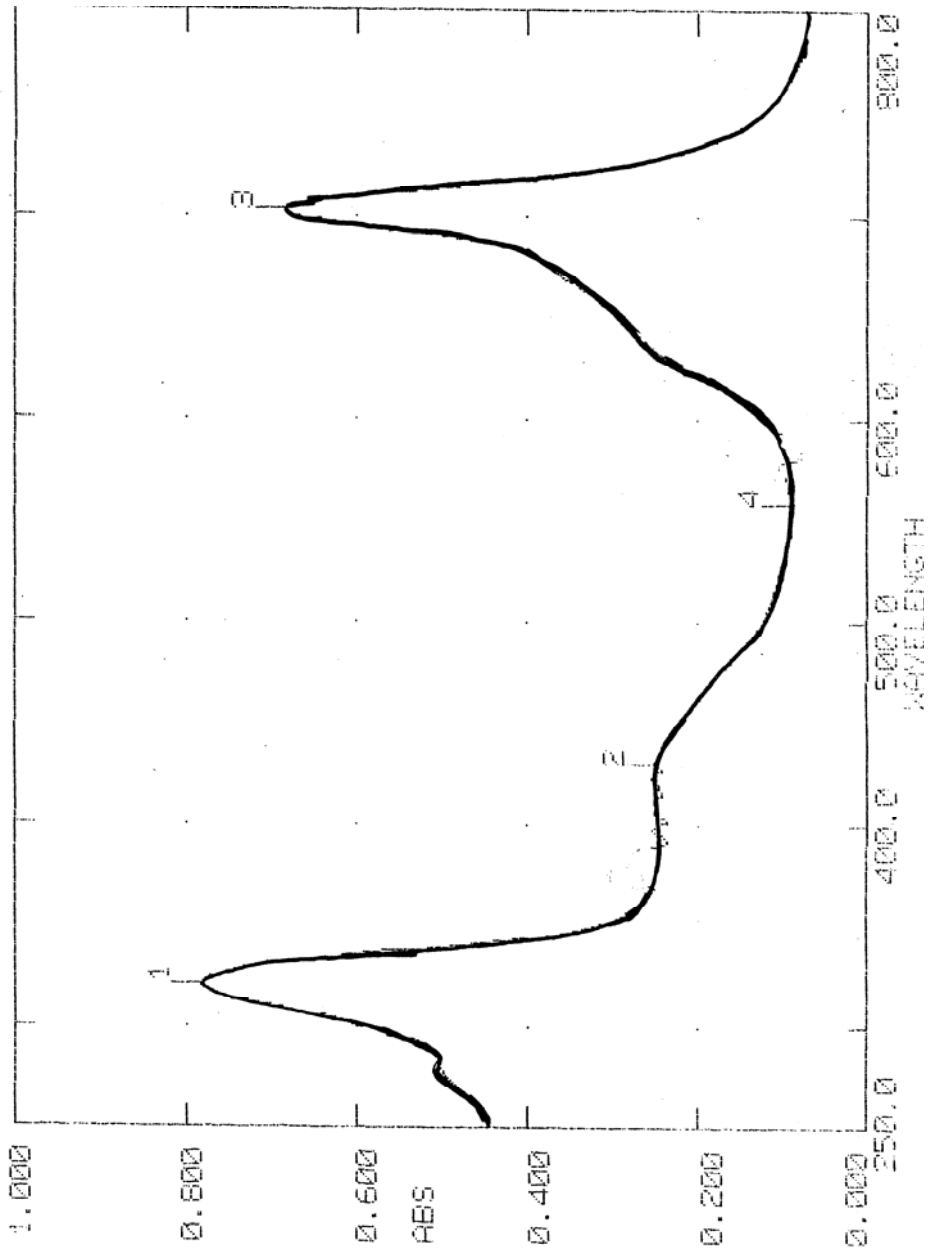
Şekil A. 8 **5** bileşiğinin IR spektrumu

EK A 8



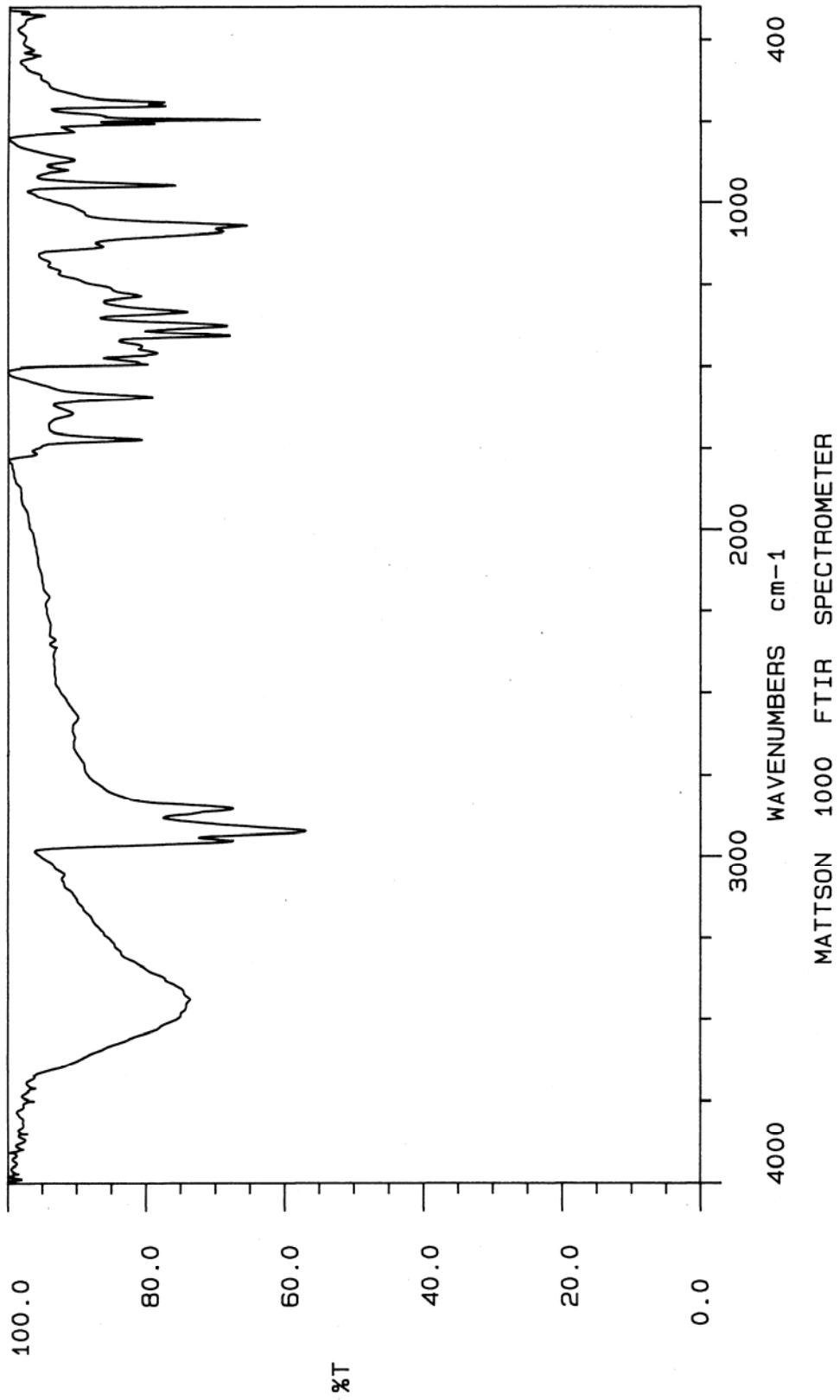
Şekil A. 8 **5** bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu

EK A 9



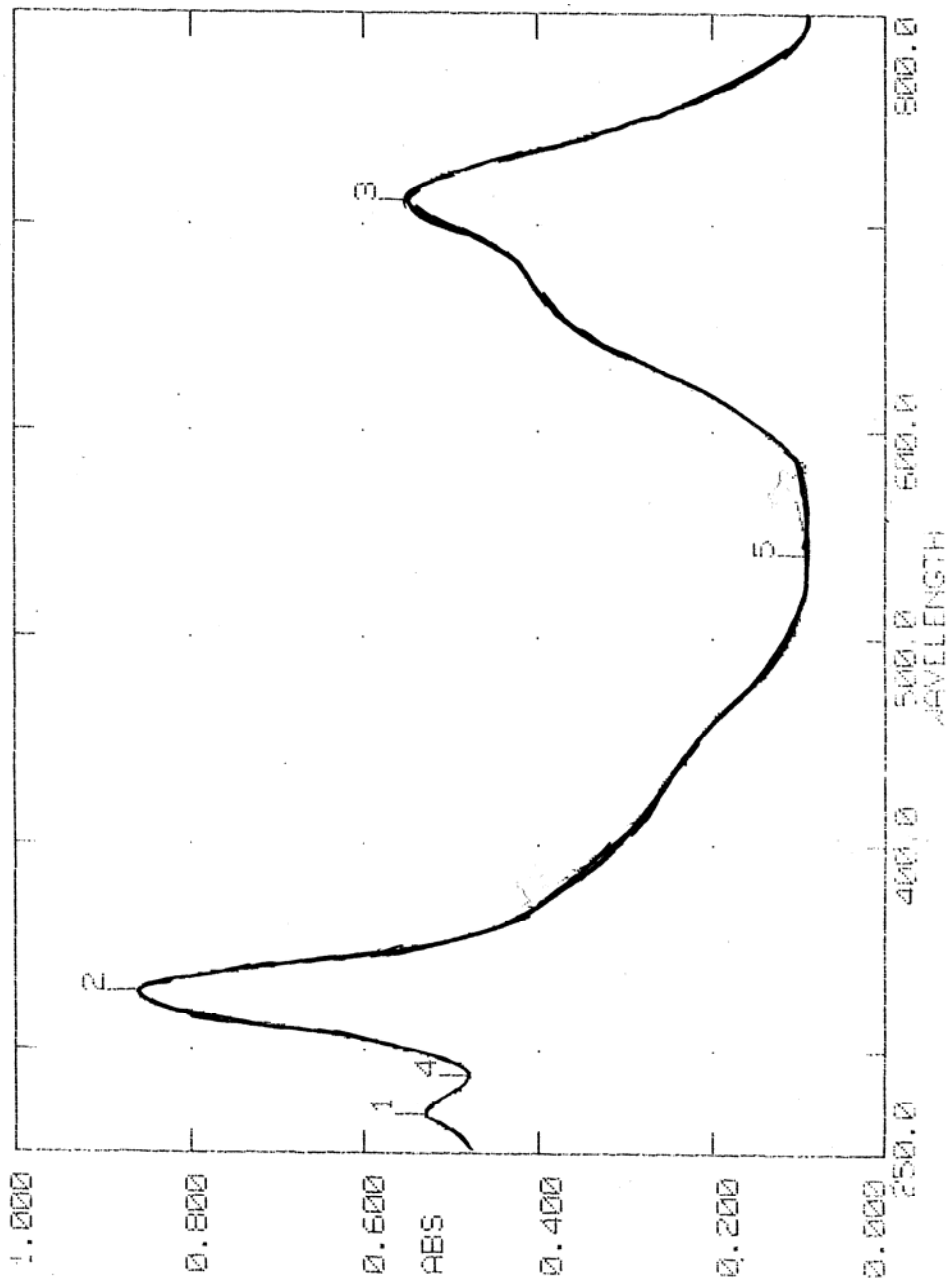
Şekil A. 9 **5** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

EK A 10



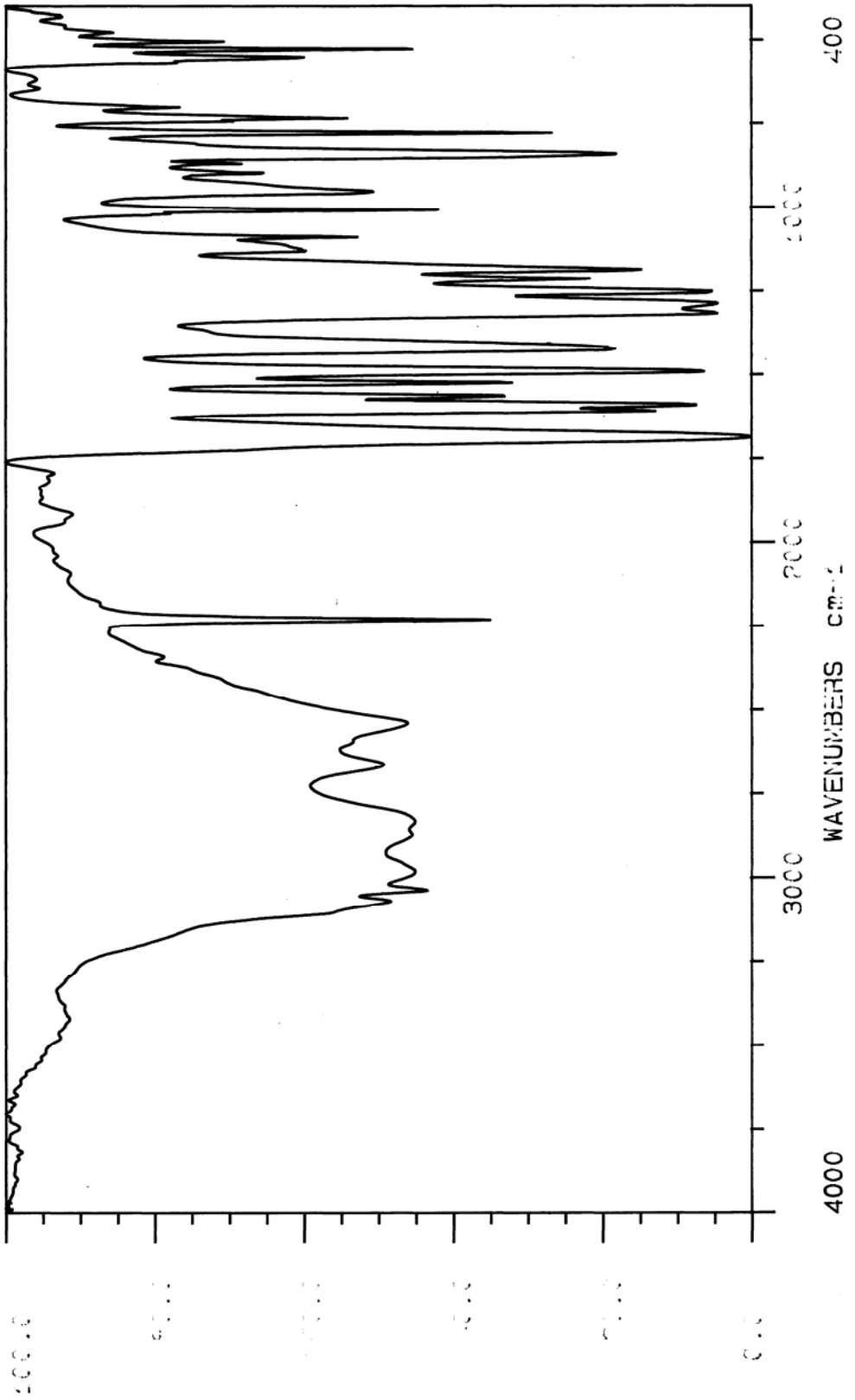
Şekil A. 10 **6** bileşiğinin IR spektrumu

EK A 11



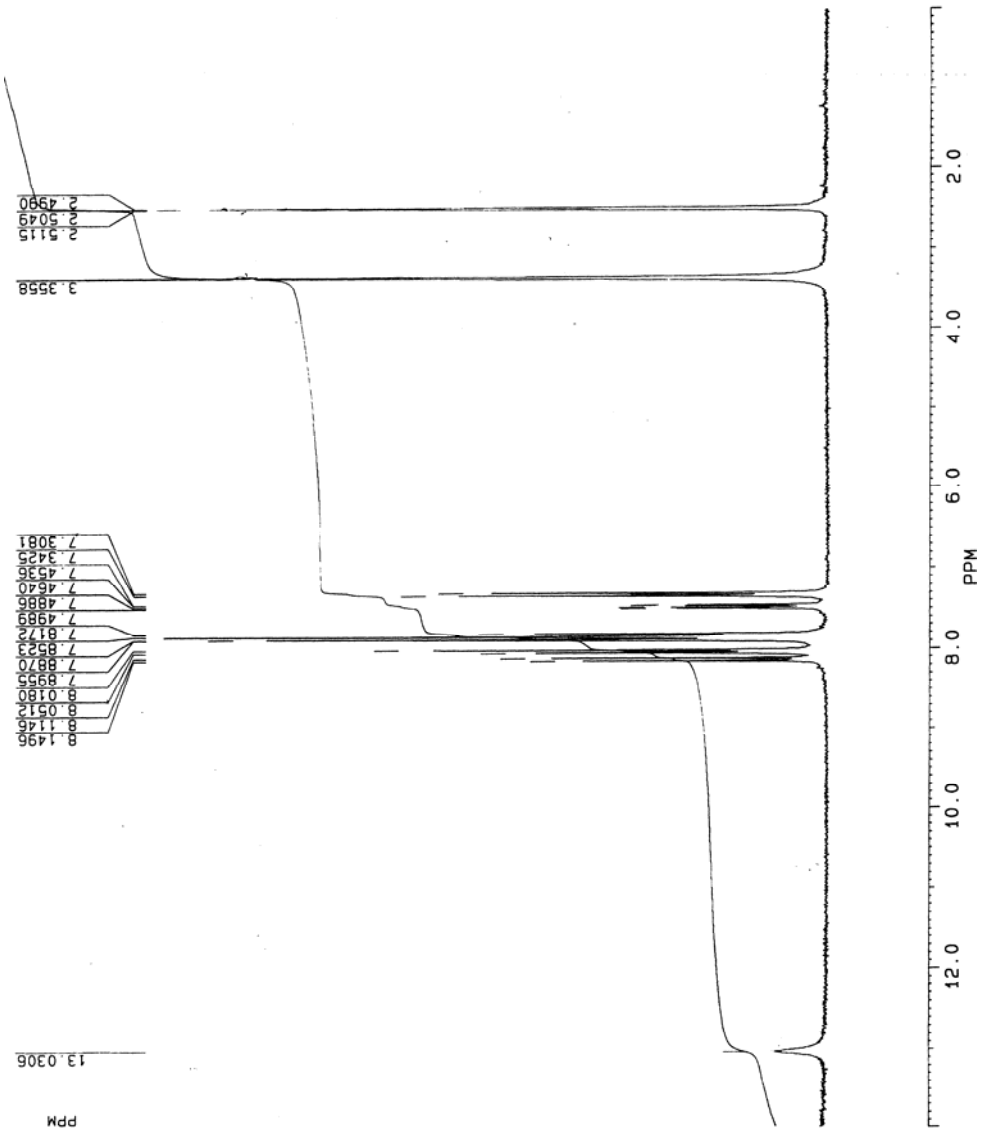
Şekil A. 11 **6** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

EK A 12



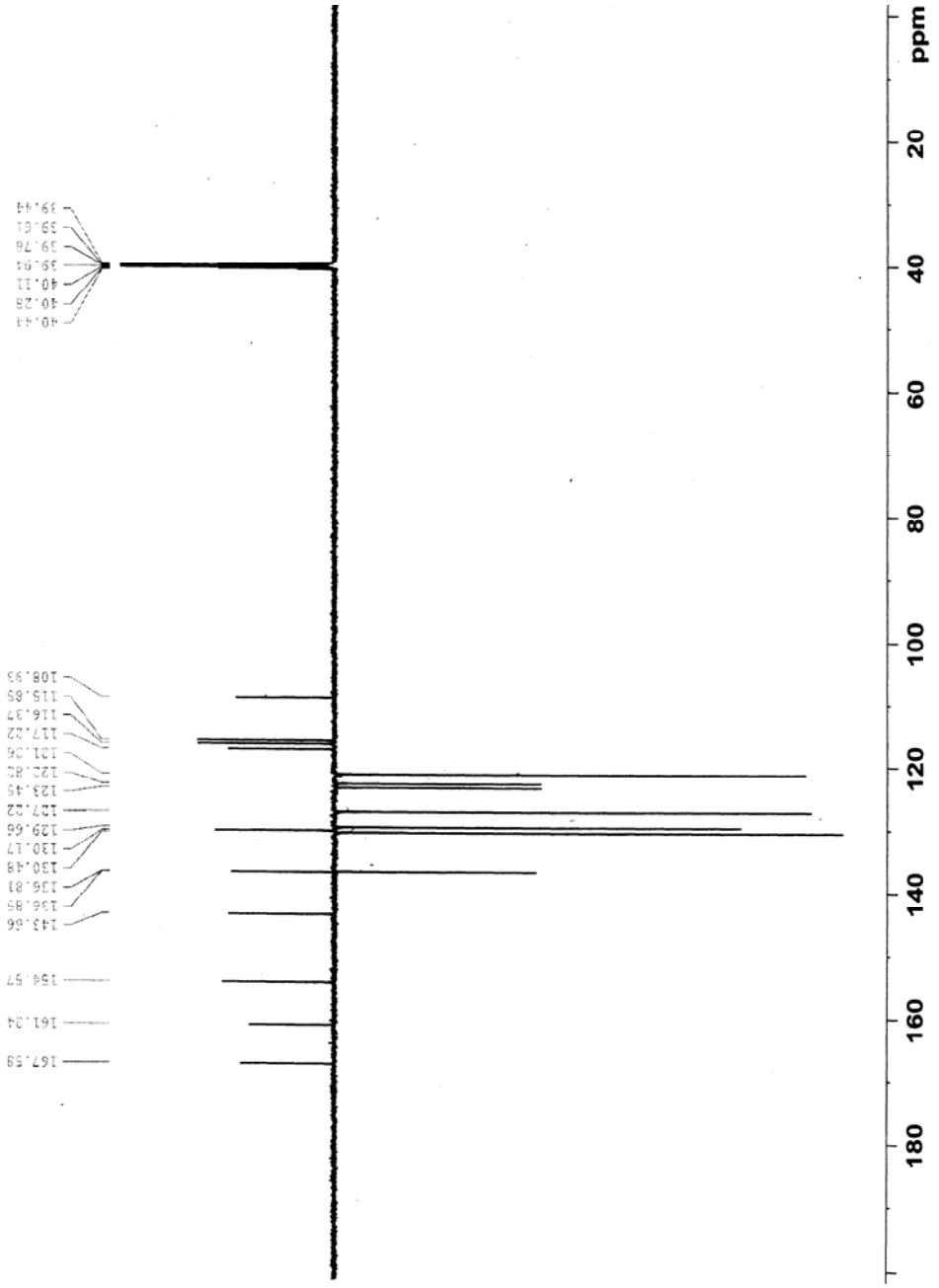
Şekil A. 12 **8** bileşiğinin IR spektrumu

EK A 13



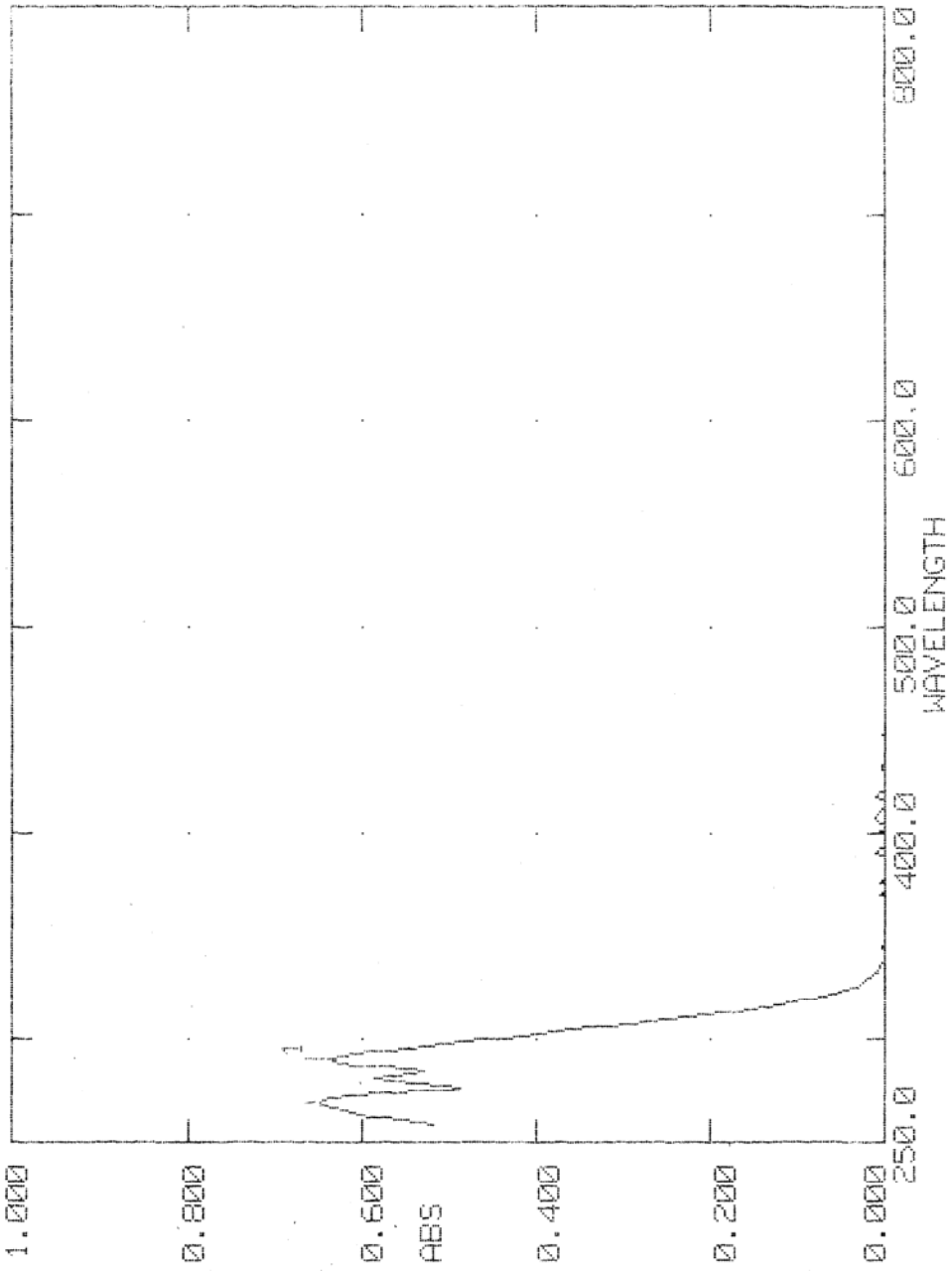
Şekil A. 13 **8** bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu

EK A 14



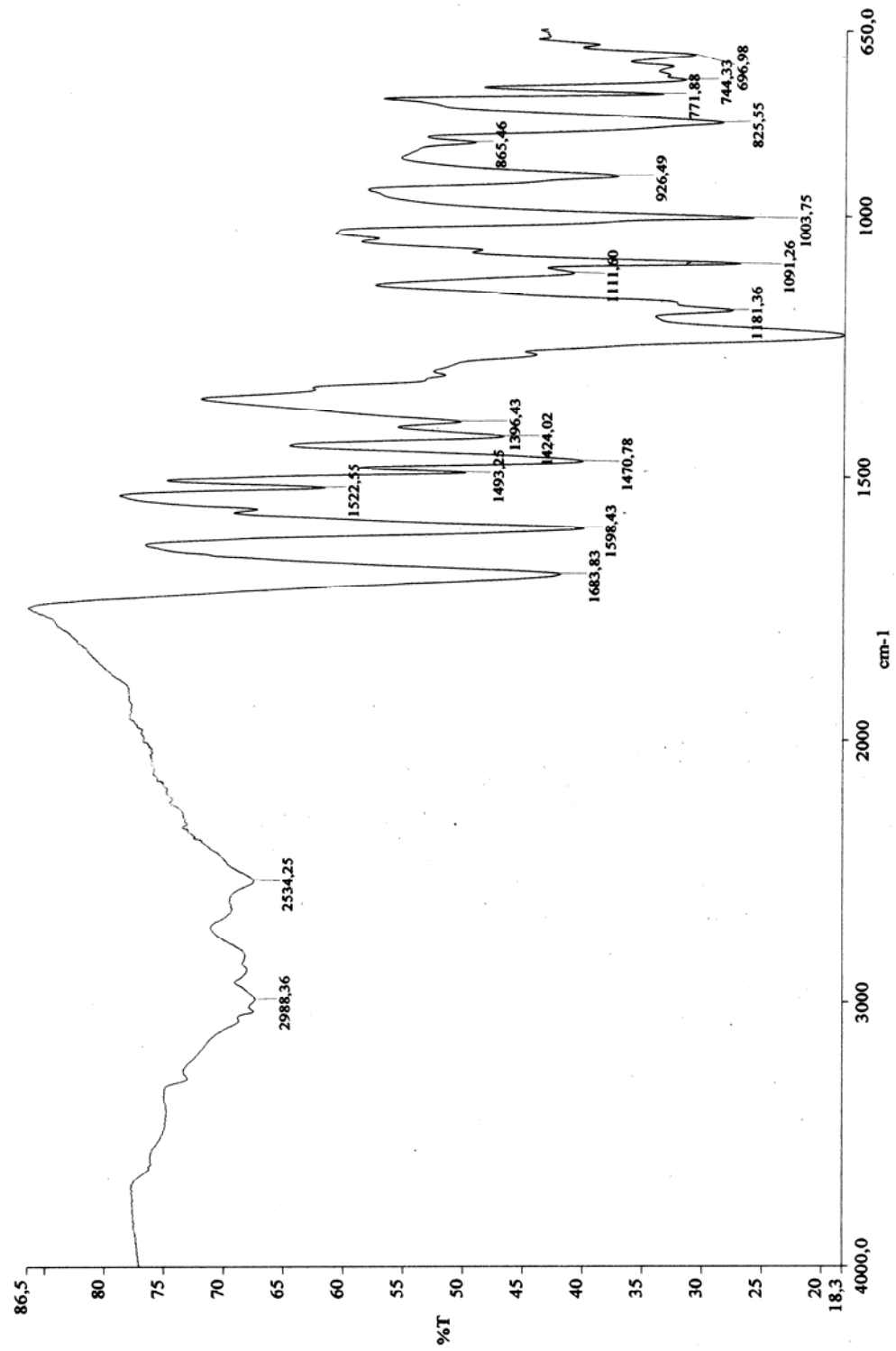
Şekil A. 14 **8** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

EK A 15

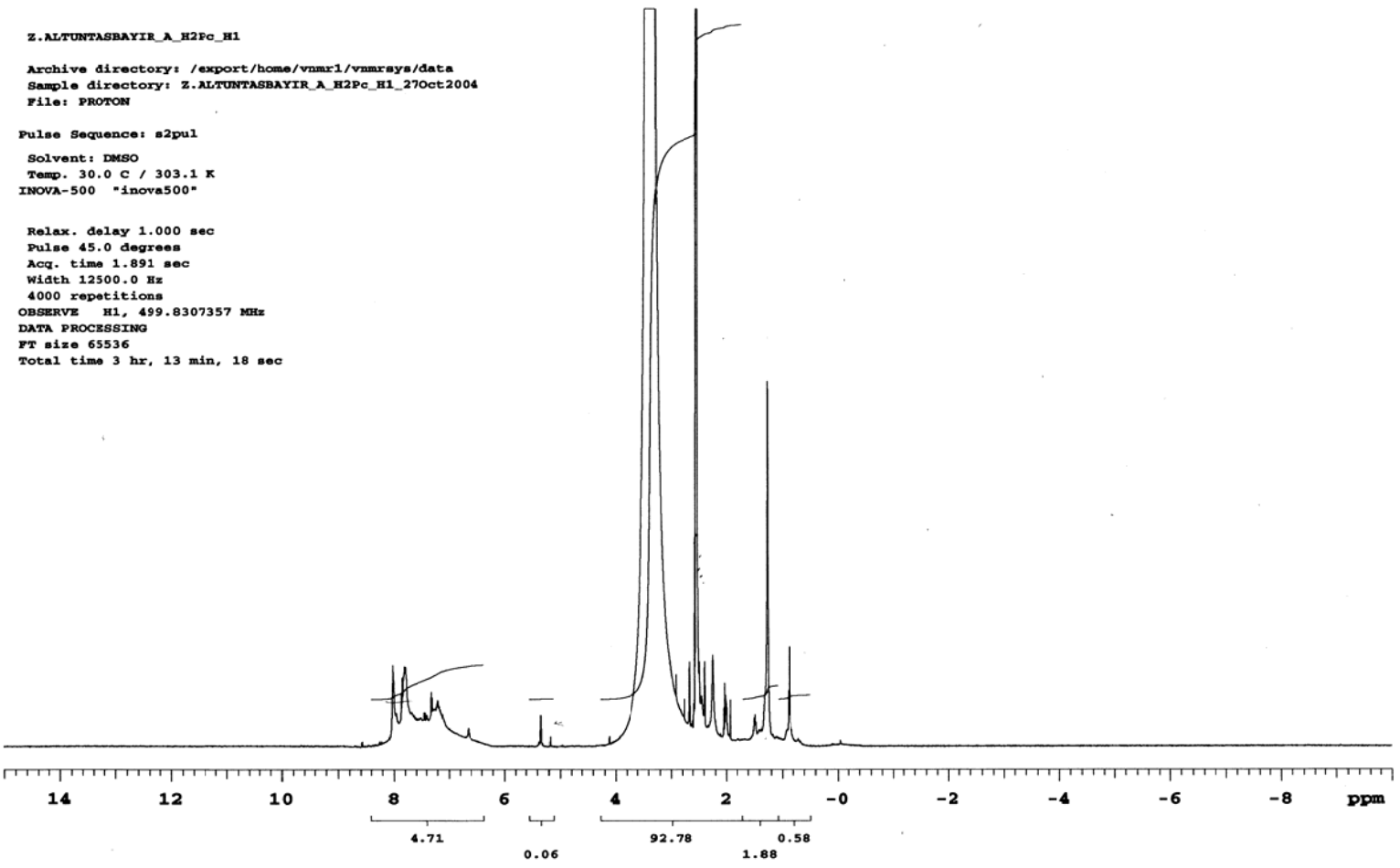


Şekil A. 15 **8** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

EK A 16

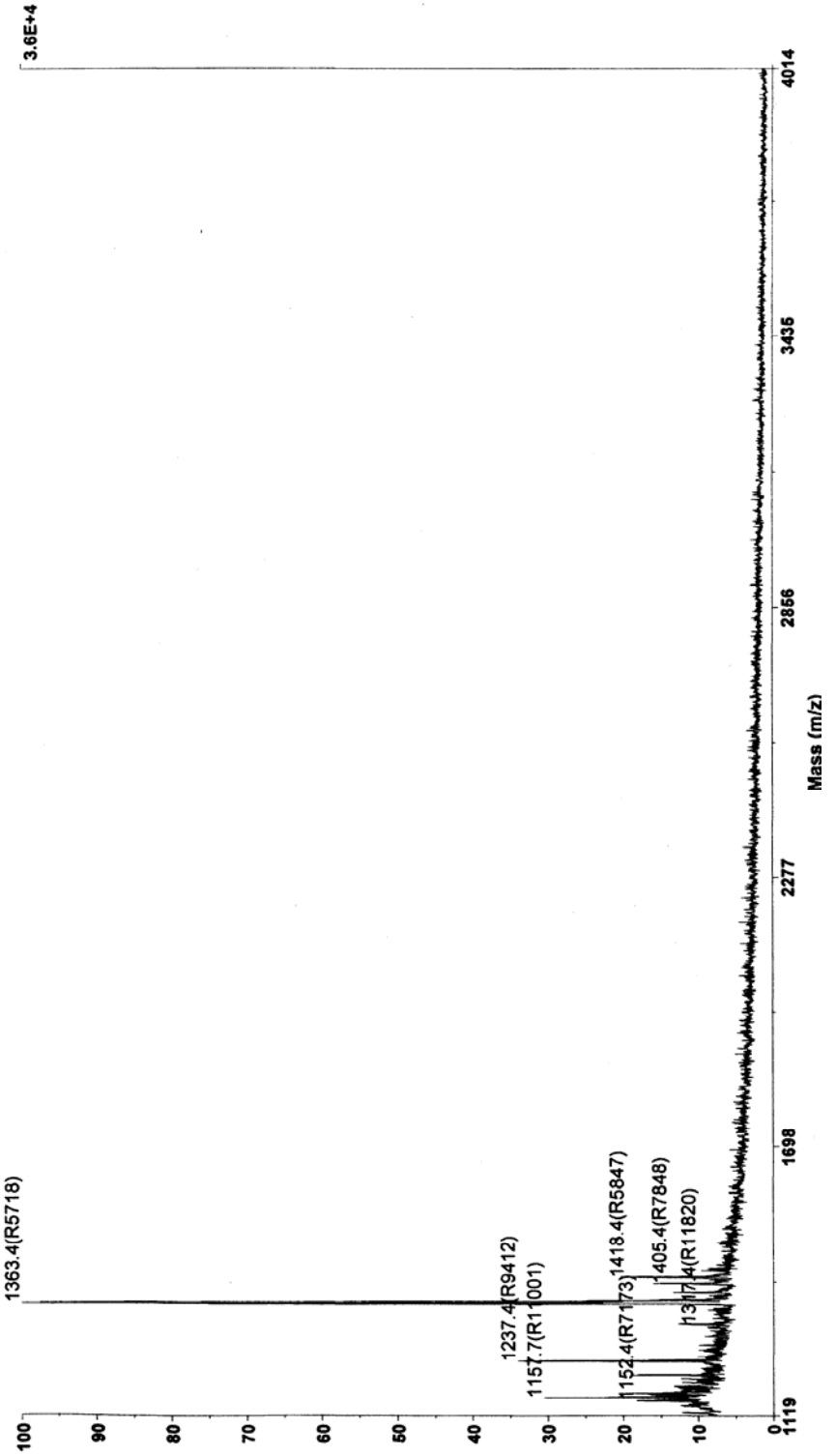


Şekil A. 16 **9** bileşiğinin IR spektrumu



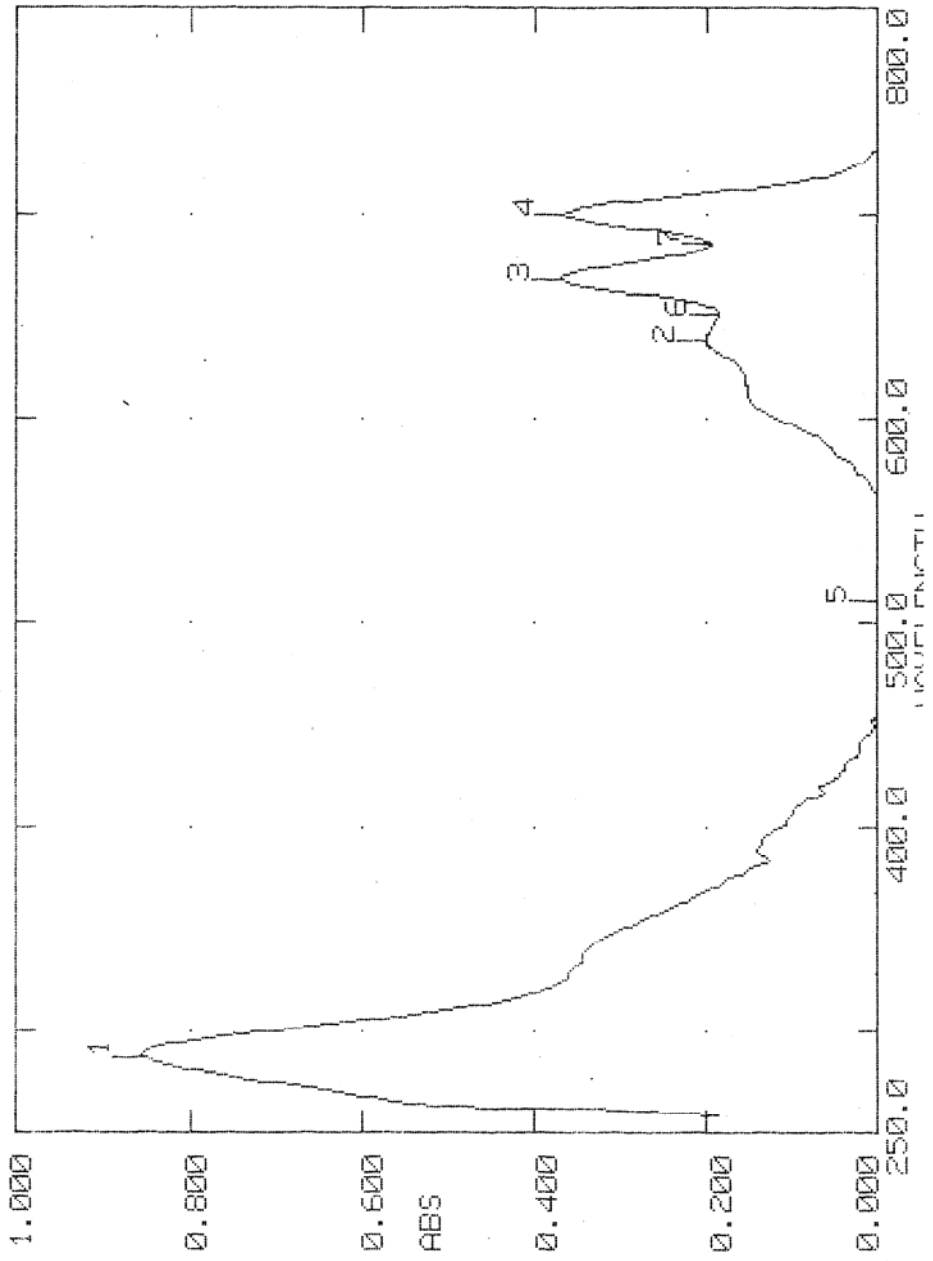
Şekil A. 17 **9** bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu

EK A 18



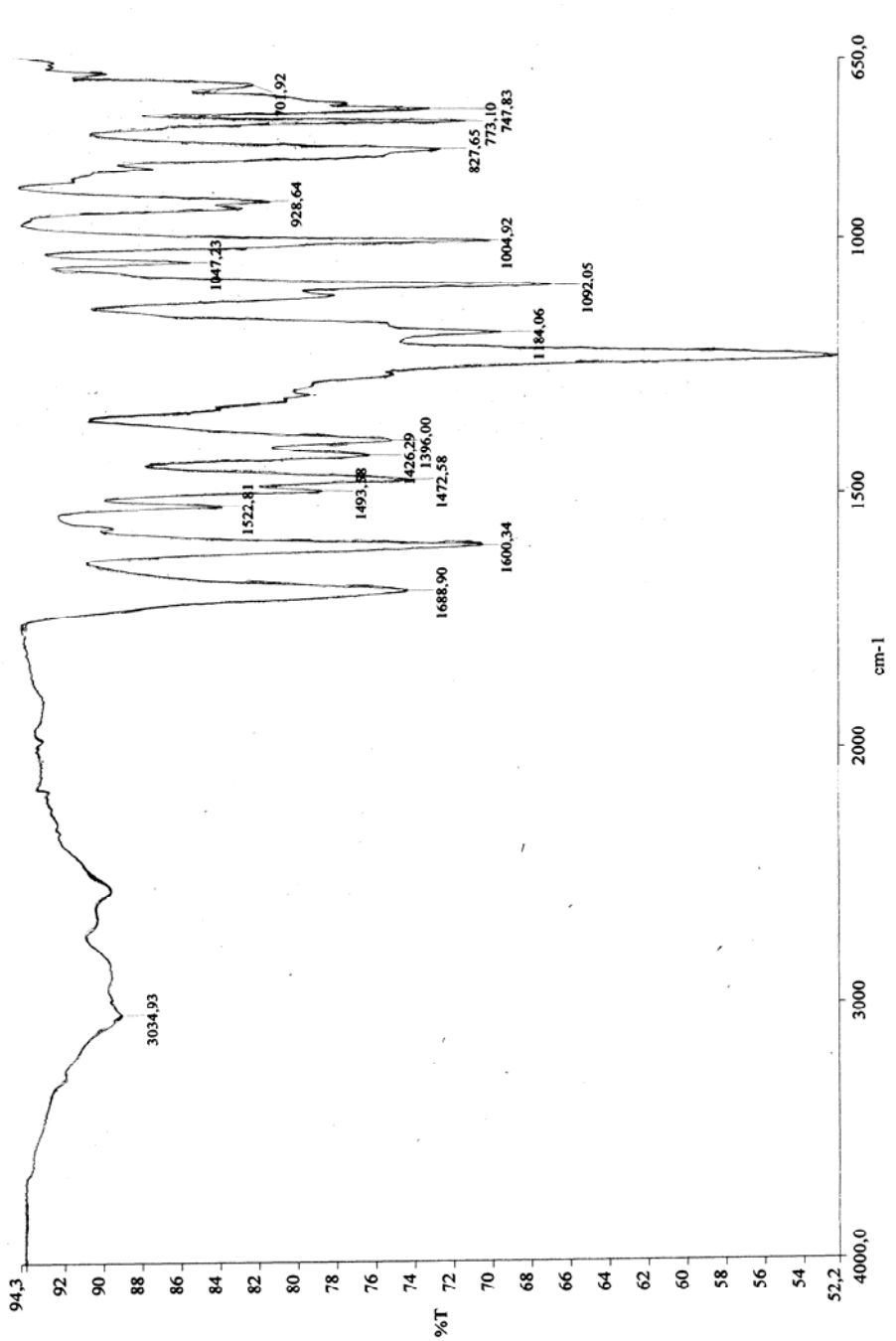
Şekil A. 18 **9** bileşiğinin FAB-MS spektrumu

EK A 19



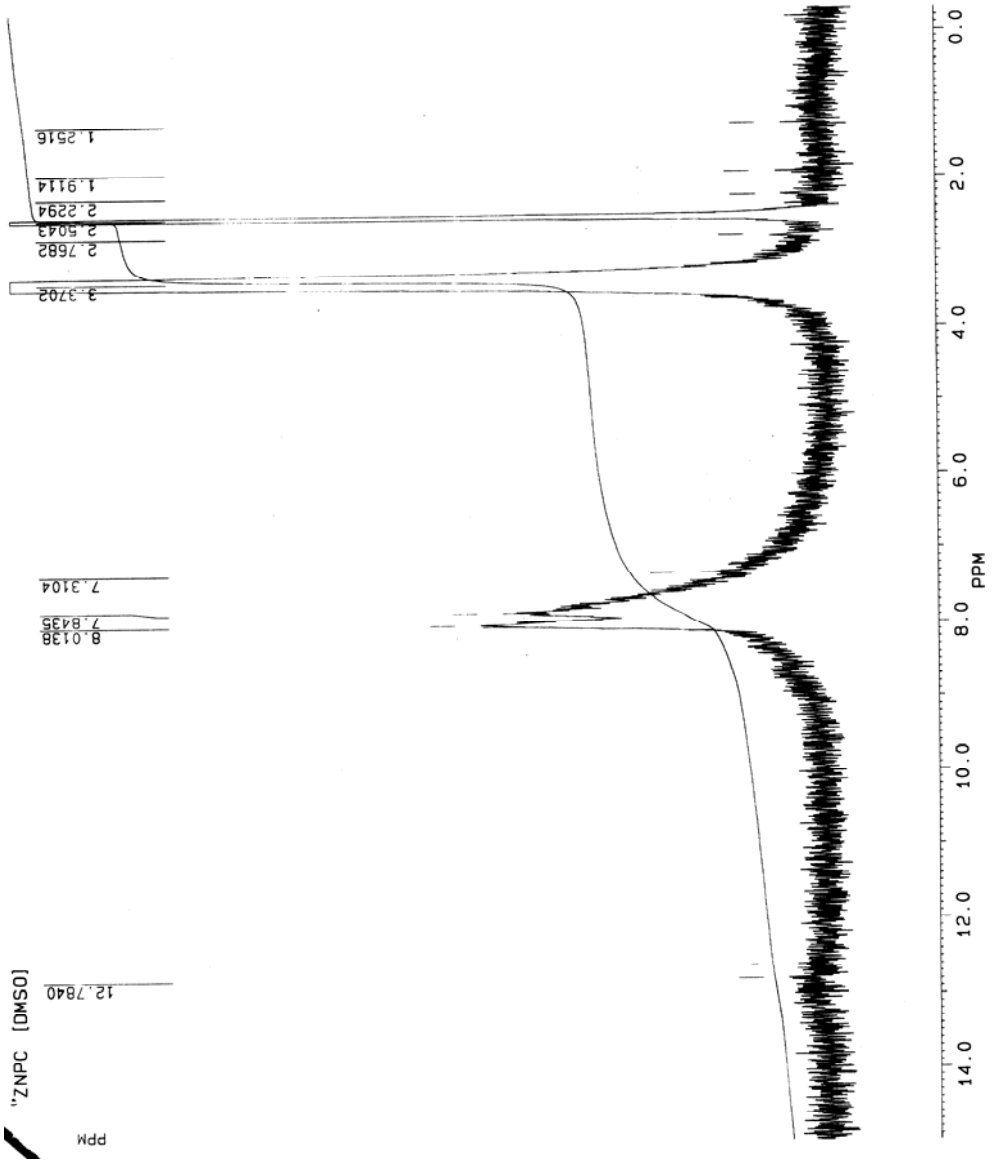
Şekil A. 19 **9** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

EK A 20



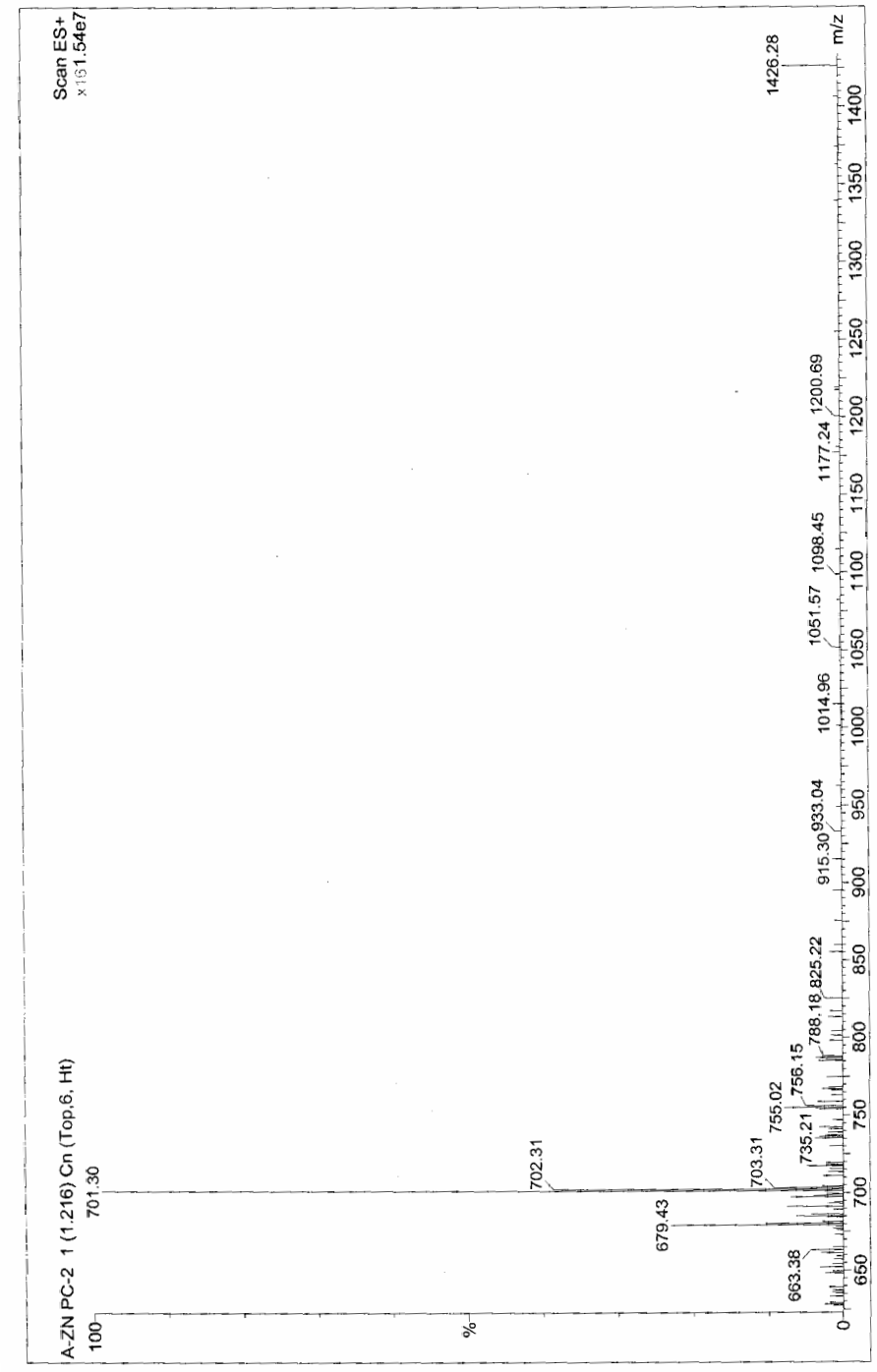
Şekil A. 20 **10** bileşiğinin IR spektrumu

EK A 21



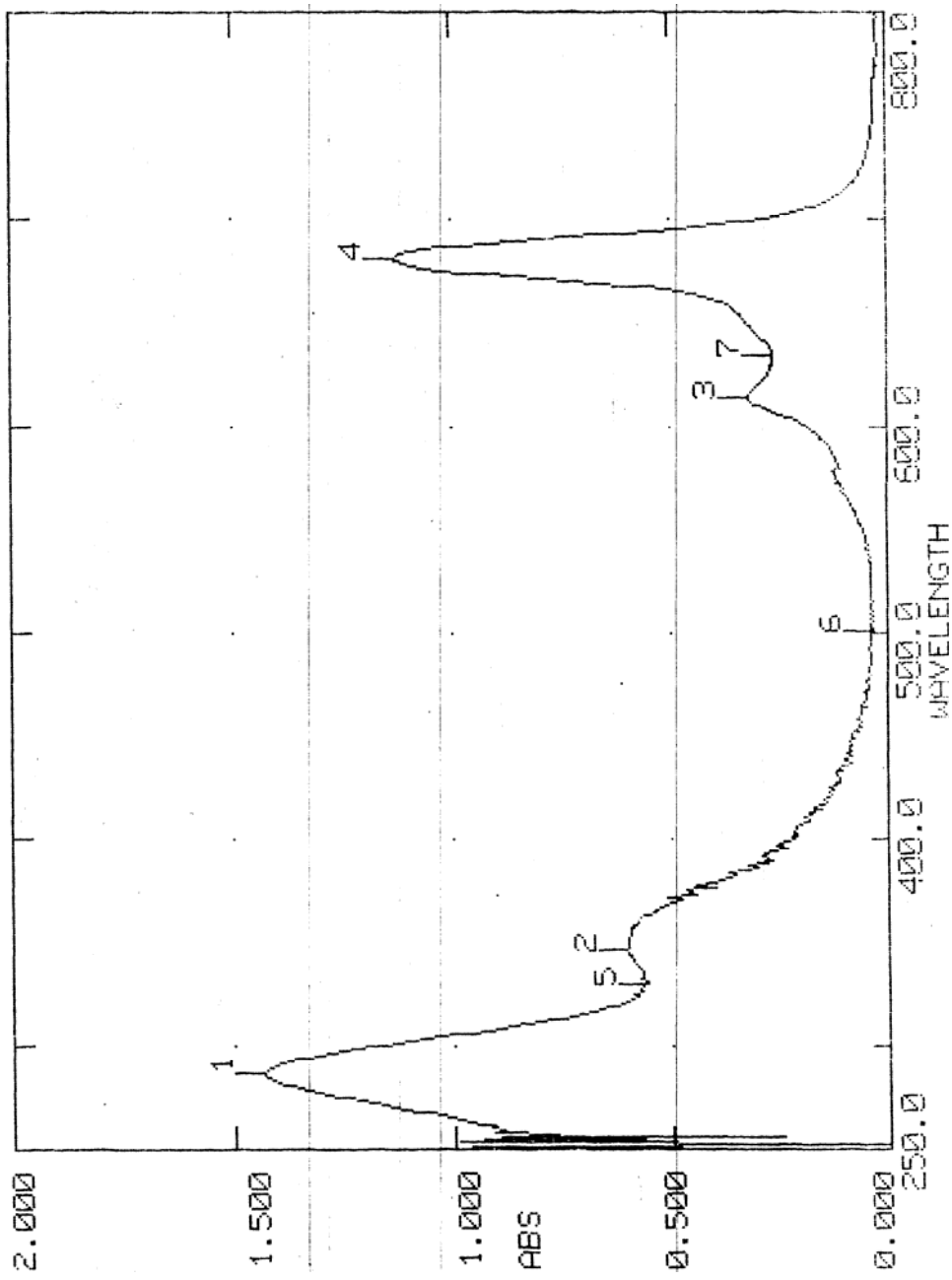
Şekil A. 21 **10** bileşiğinin ^{1} H NMR spektrumu

EK A 22



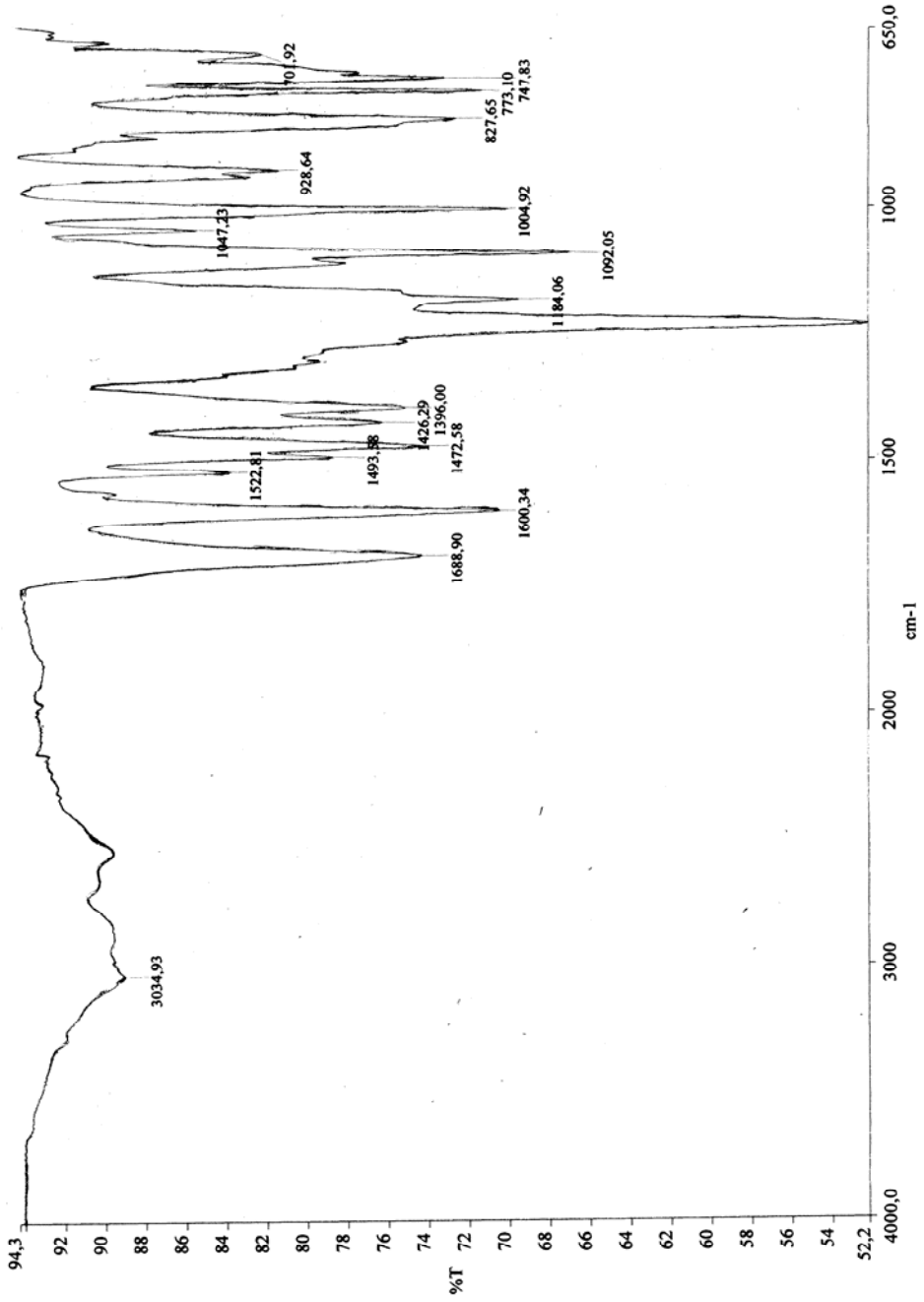
Şekil A. 22 **10** bileşiğinin MAB-MS spektrumu

EK A 23



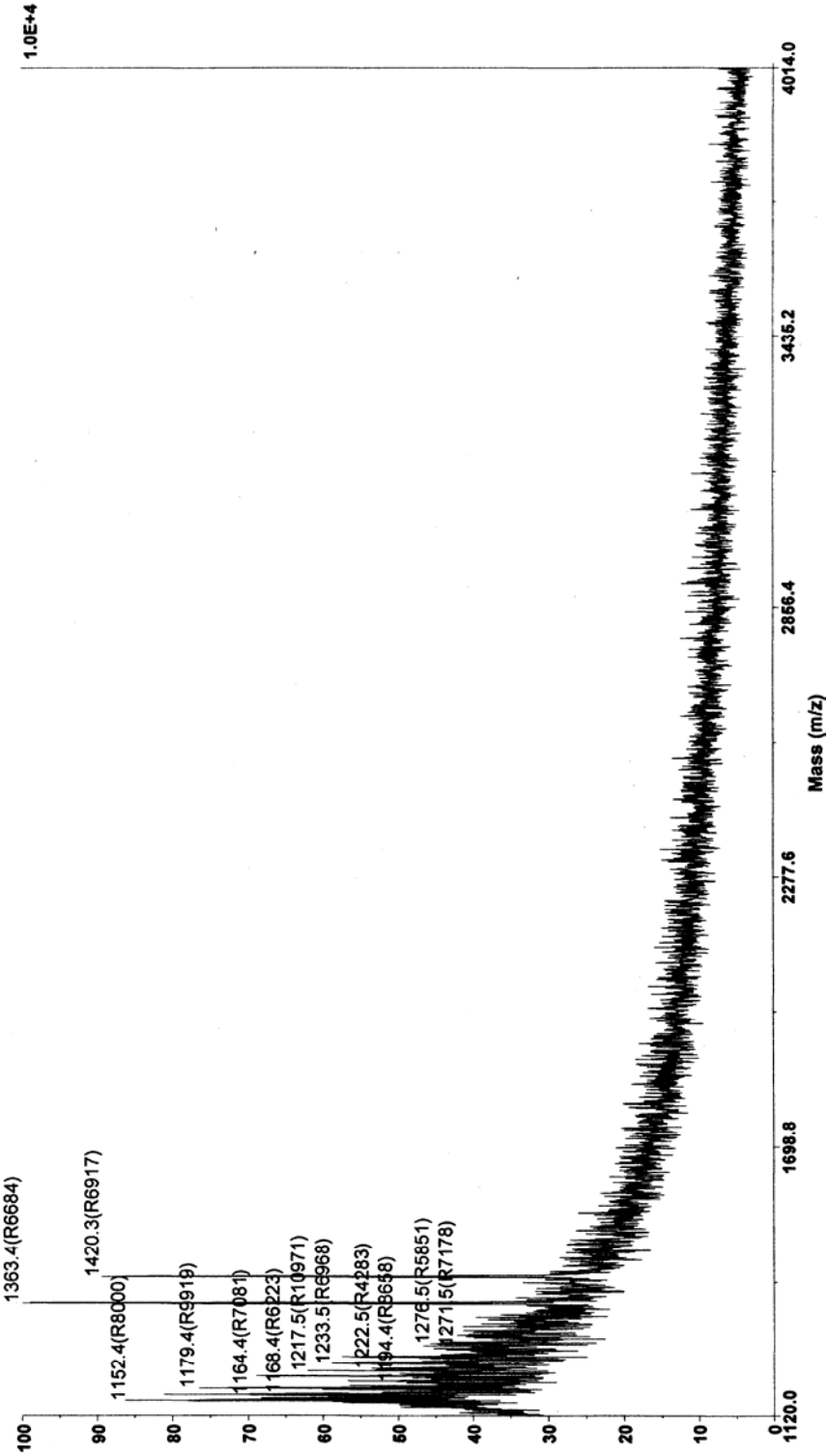
Şekil A. 23 **10** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

EK A 24



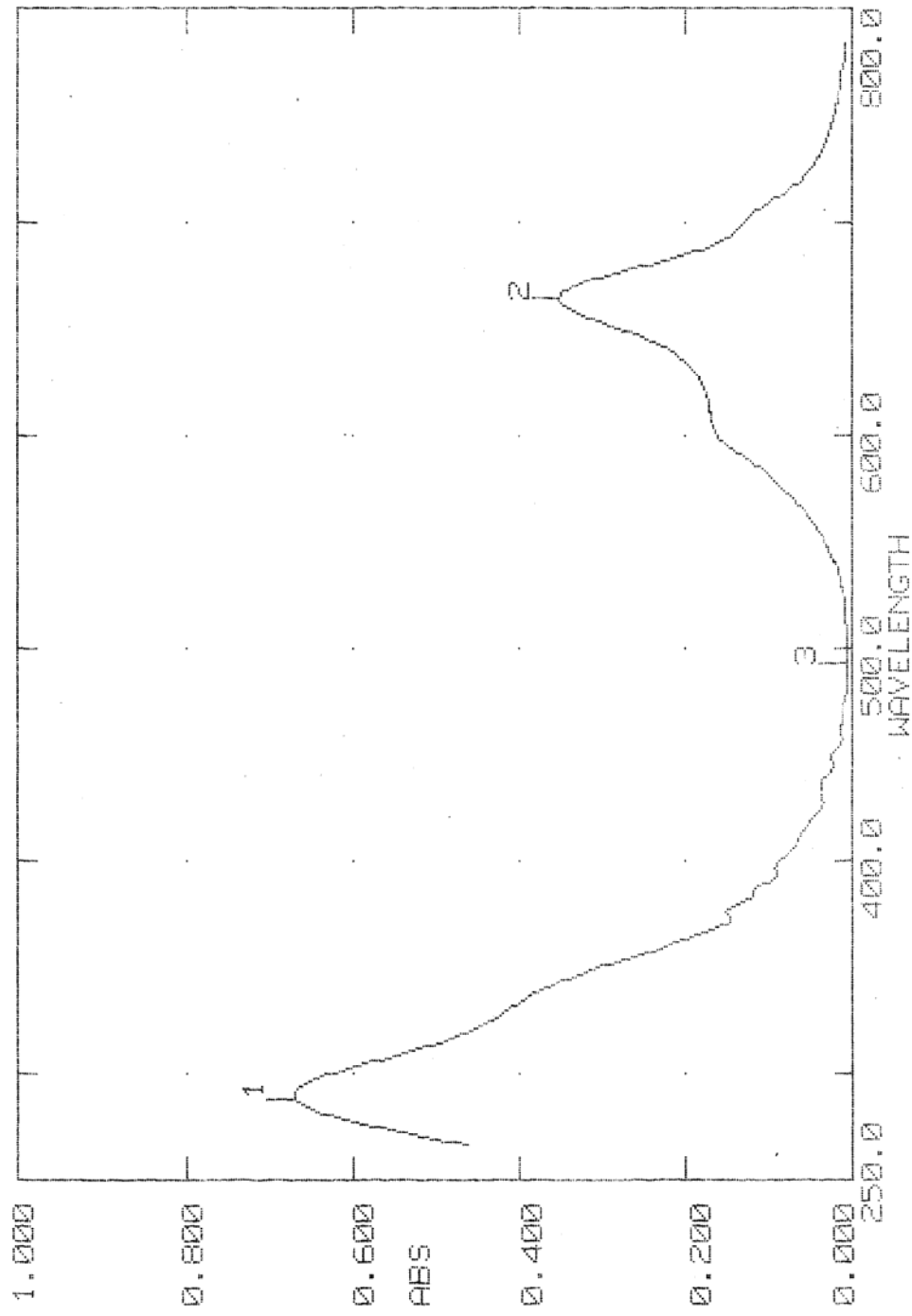
Şekil A. 24 **11** bileşiğinin IR spektrumu

EK A 25



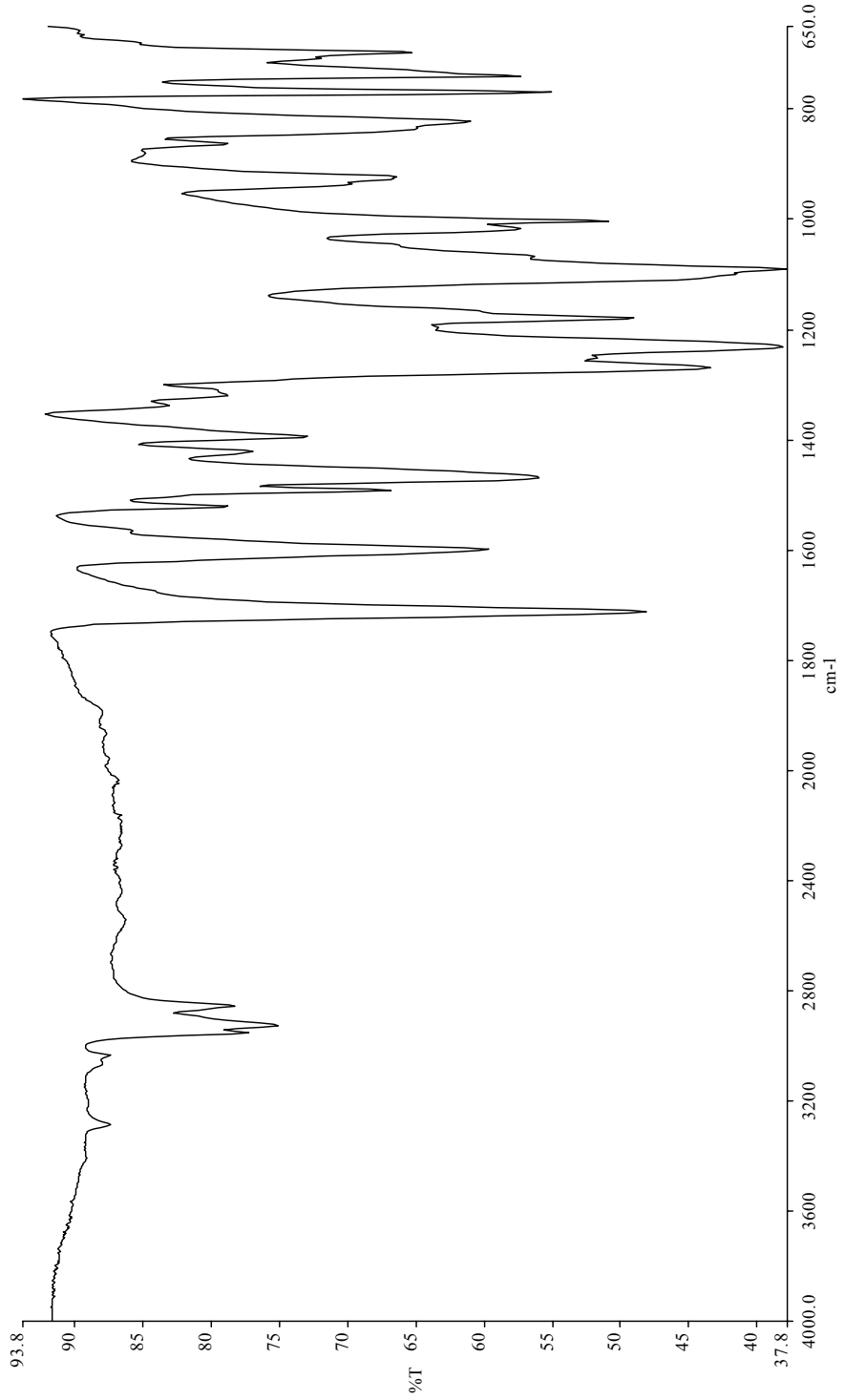
Şekil A. 25 **11** bileşiğinin FAB-MS spektrumu

EK A 26



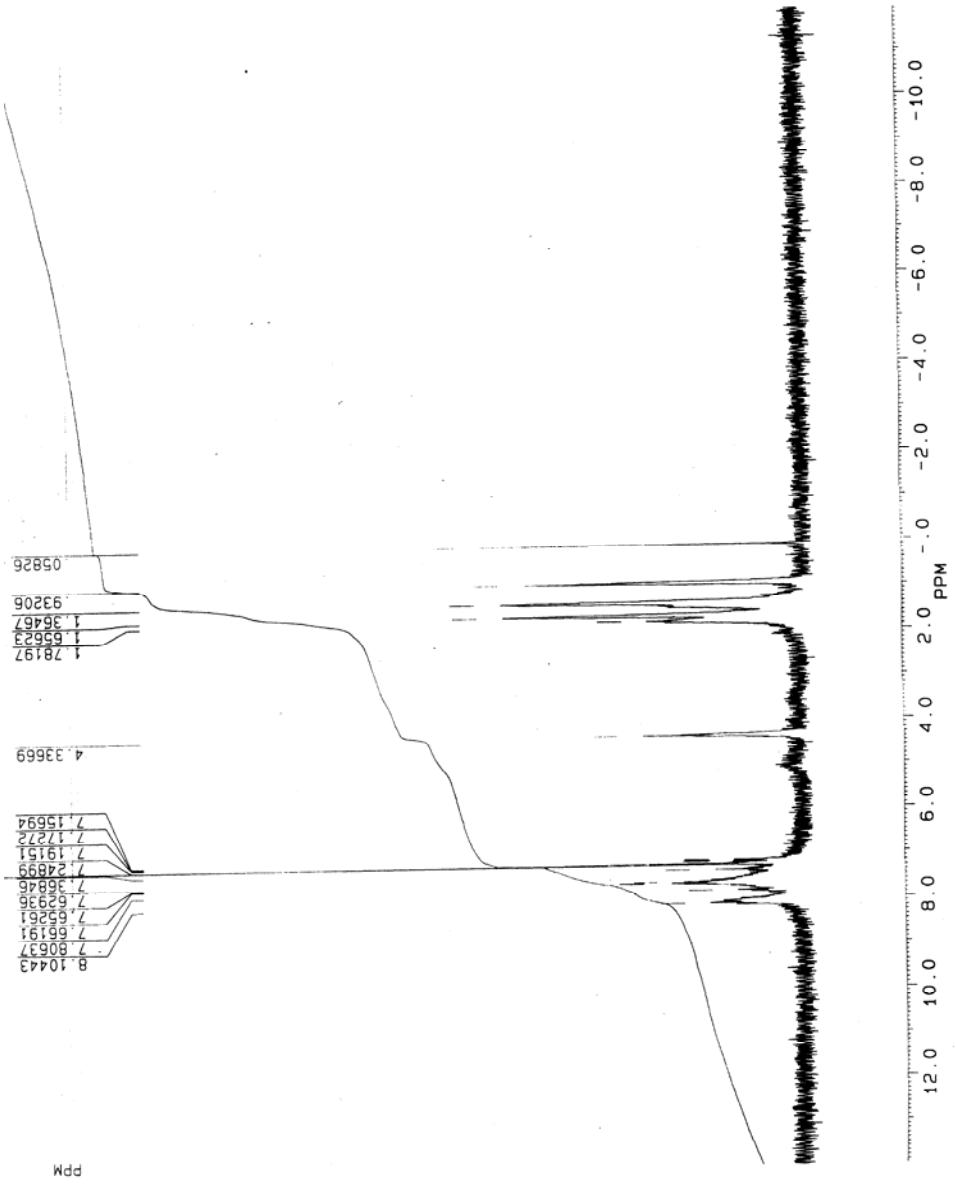
Şekil A. 26 **11** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

EK A 27



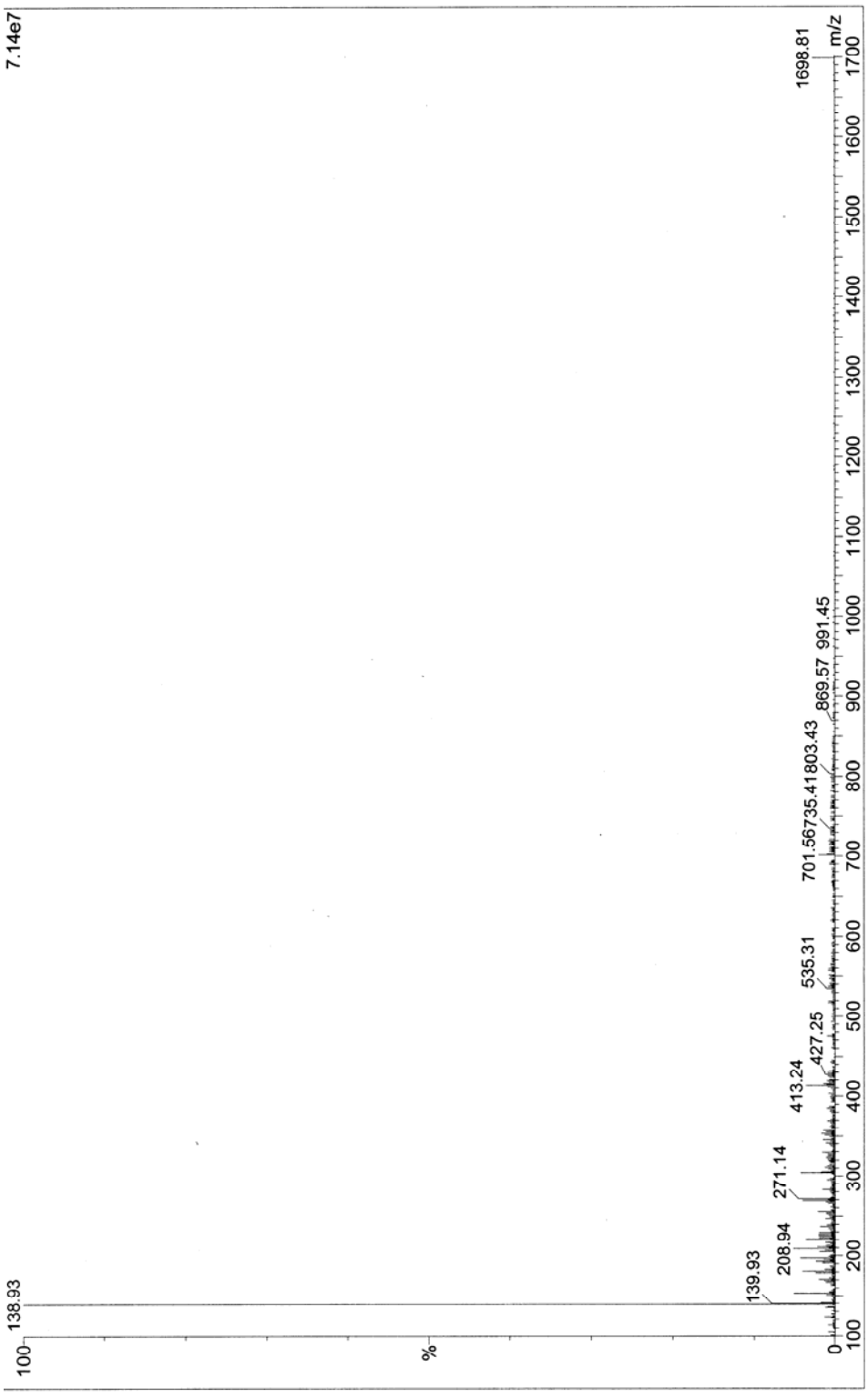
Şekil A. 27 **12** bileşiğinin IR spektrumu

EK A 28



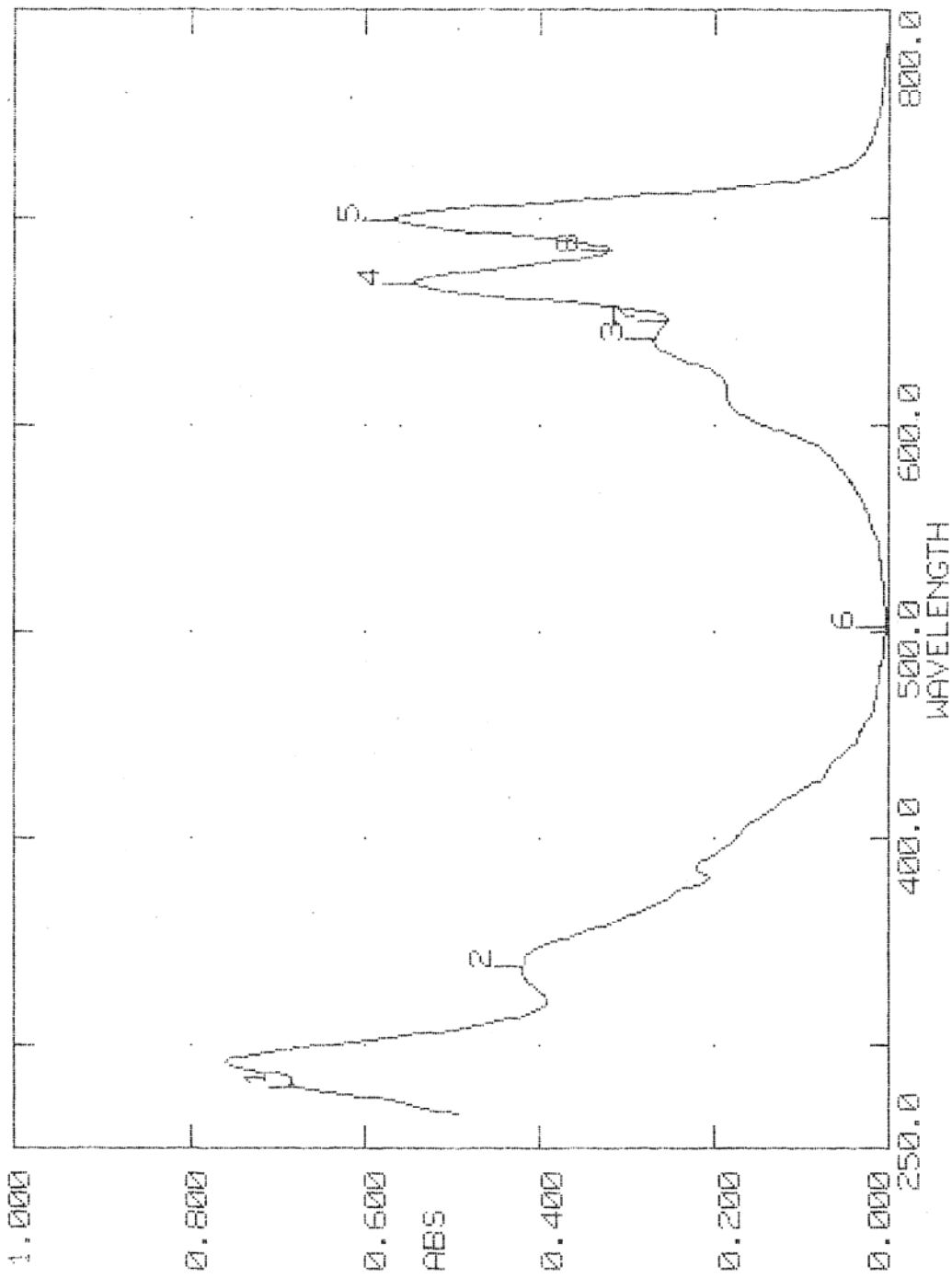
Şekil A. 28 **12** bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu

EK A 29



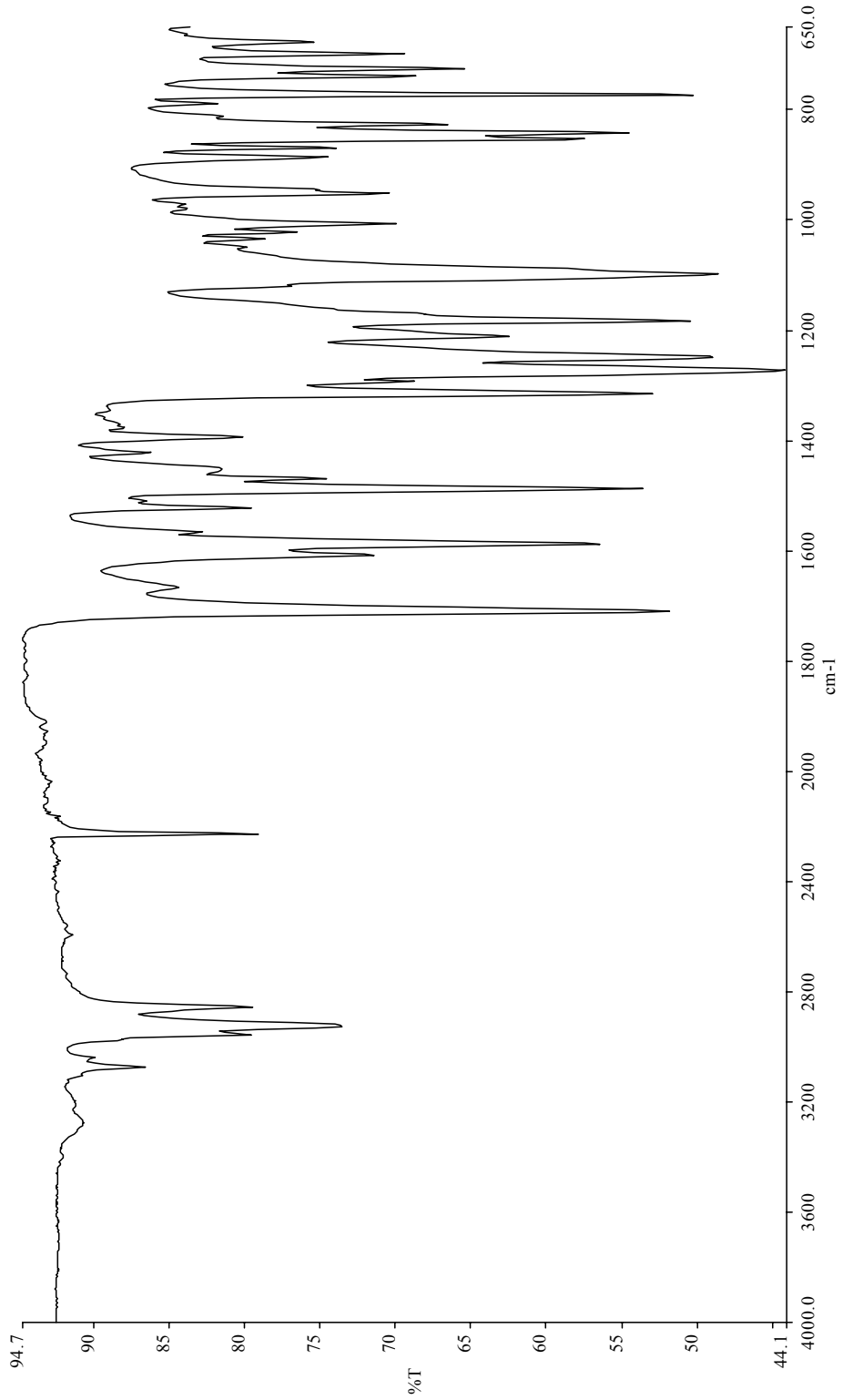
Şekil A. 29 **12** bileşiğinin FAB-MS spektrumu

EK A 30



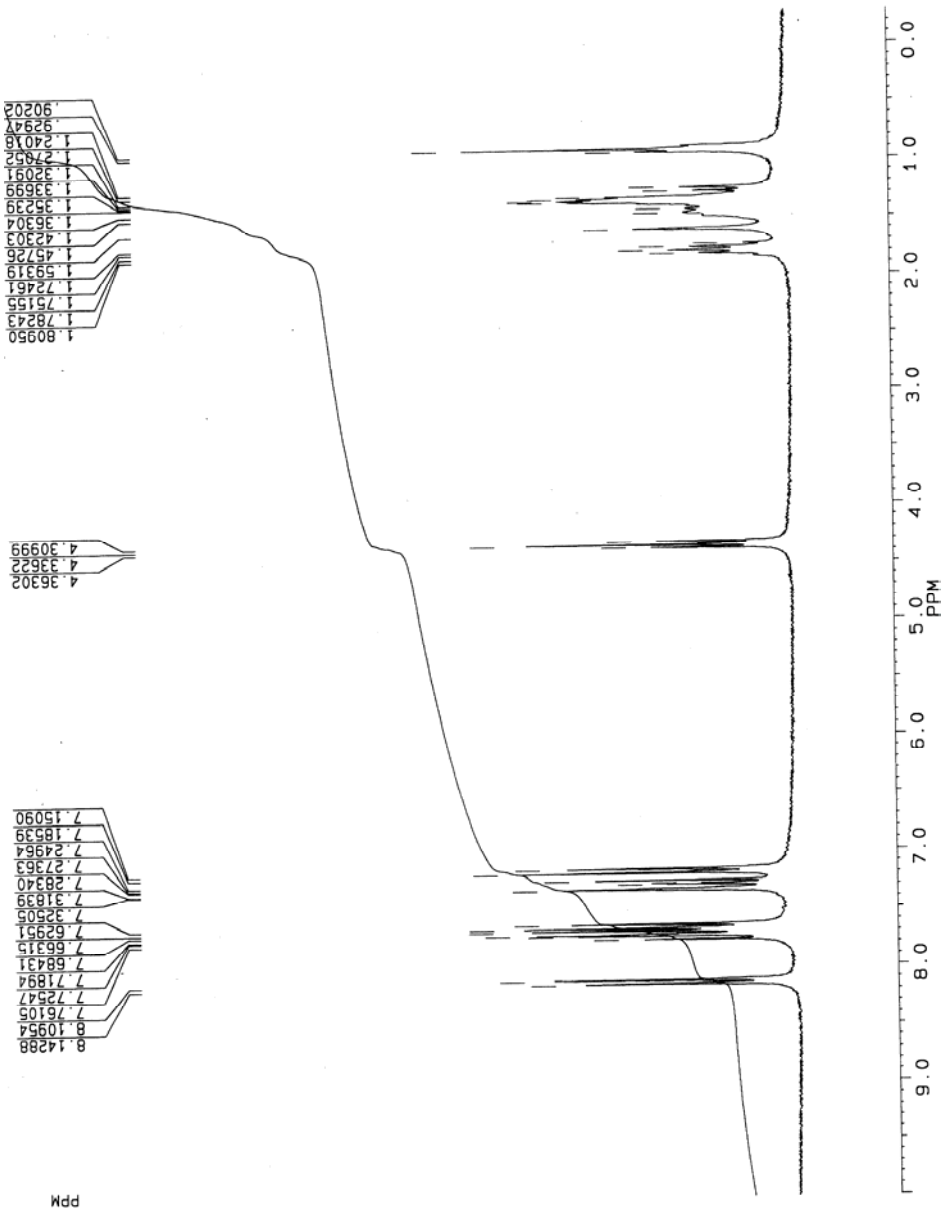
Şekil A. 30 **12** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

EK A 31



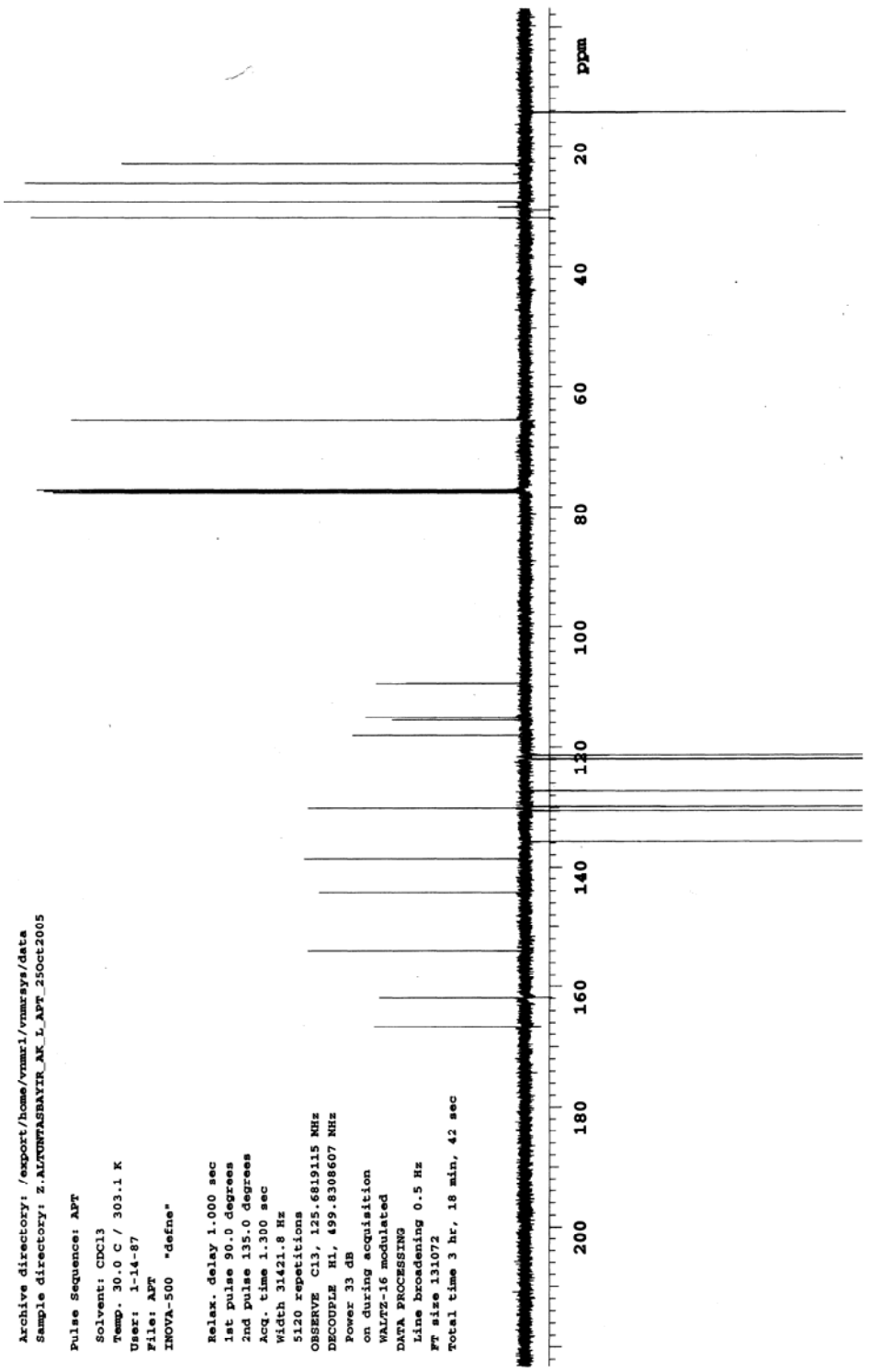
Şekil A. 31 **13** bileşiğinin IR spektrumu

EK A 32



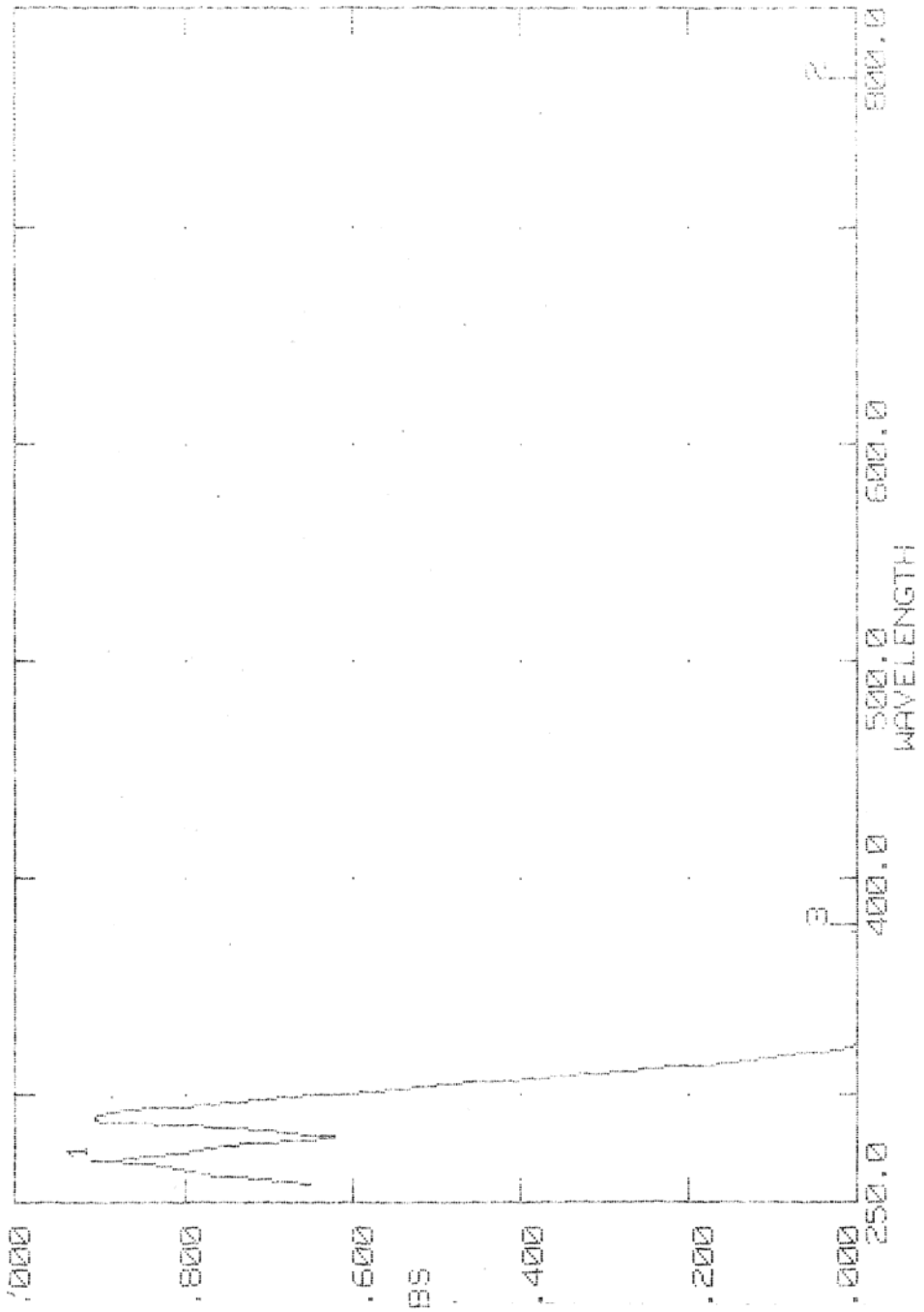
Şekil A. 32 **13** bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu

EK A 33



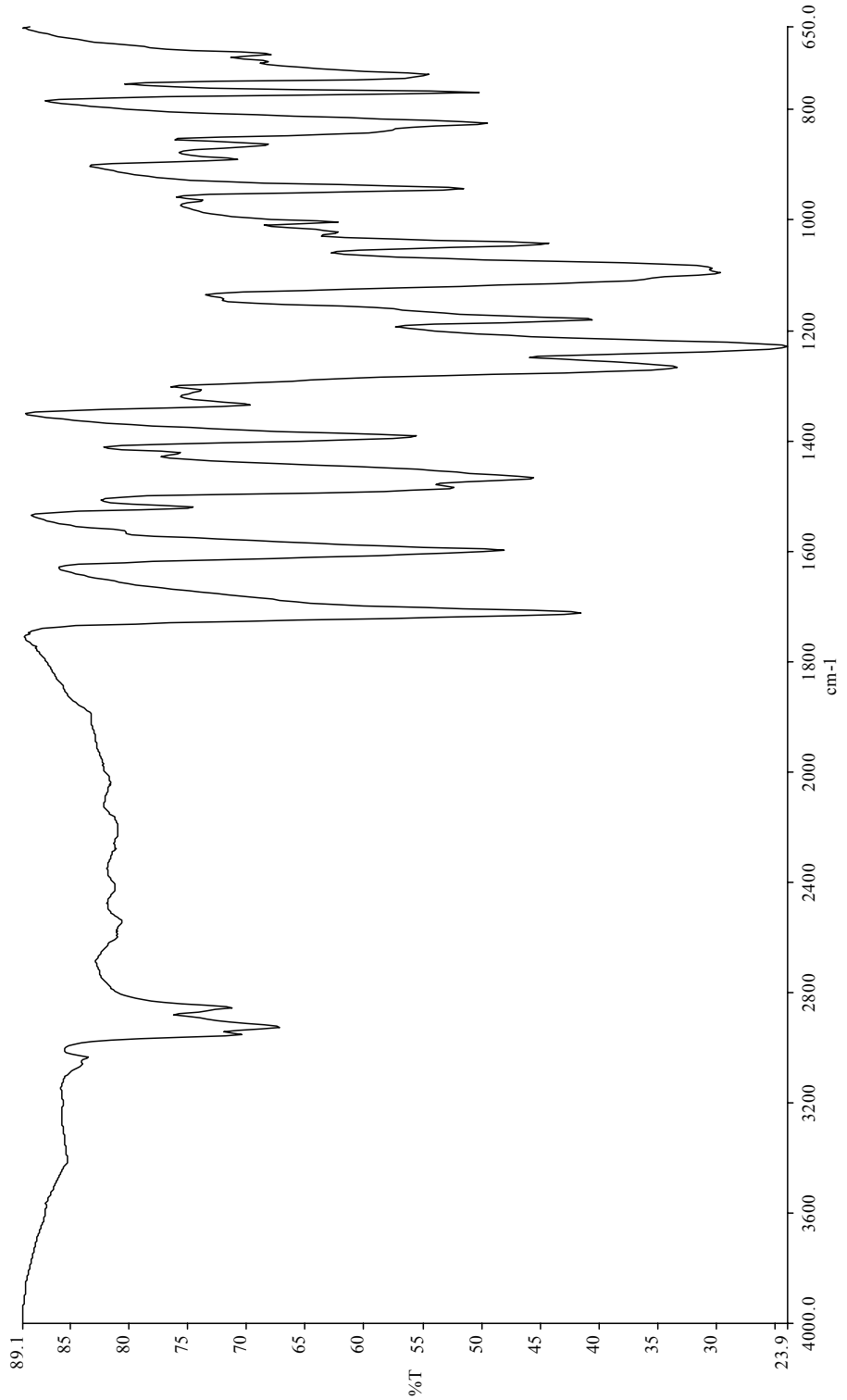
Şekil A. 33 **13** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

EK A 34



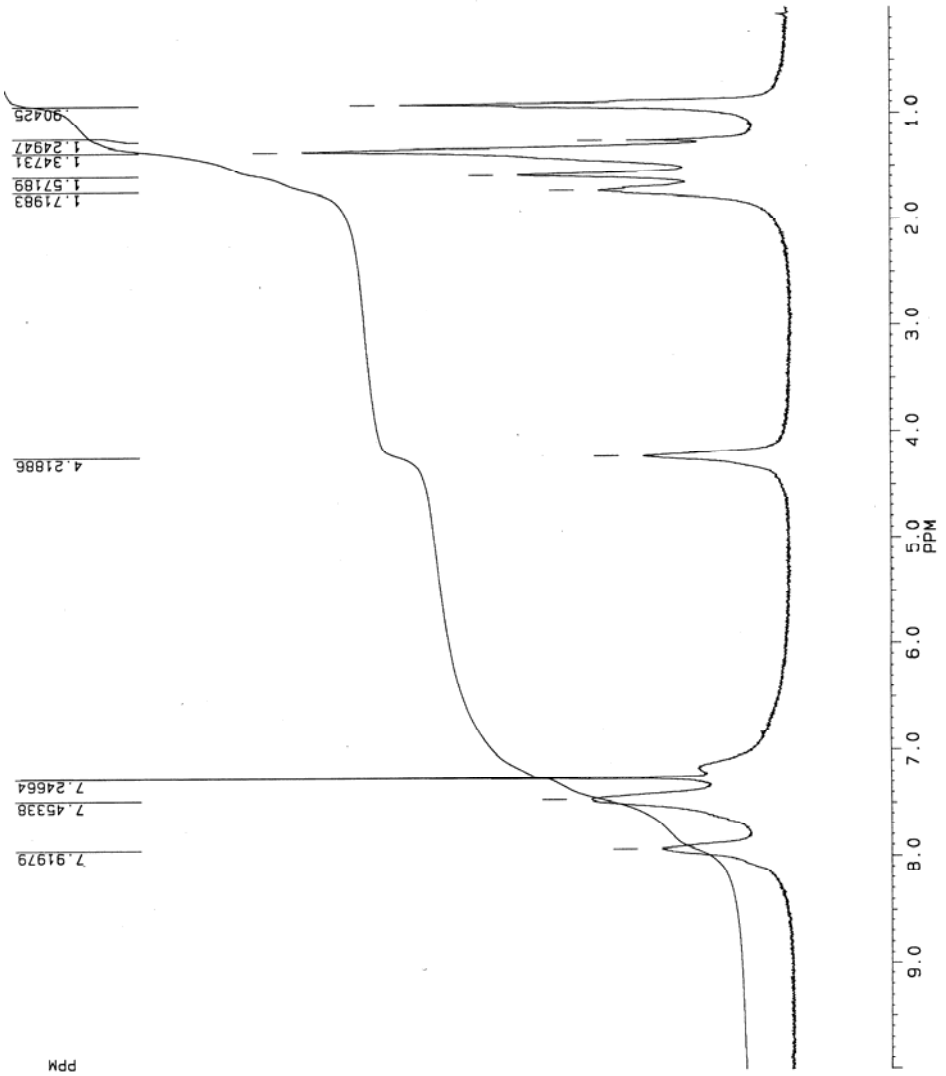
Şekil A. 34 **13** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

EK A 35



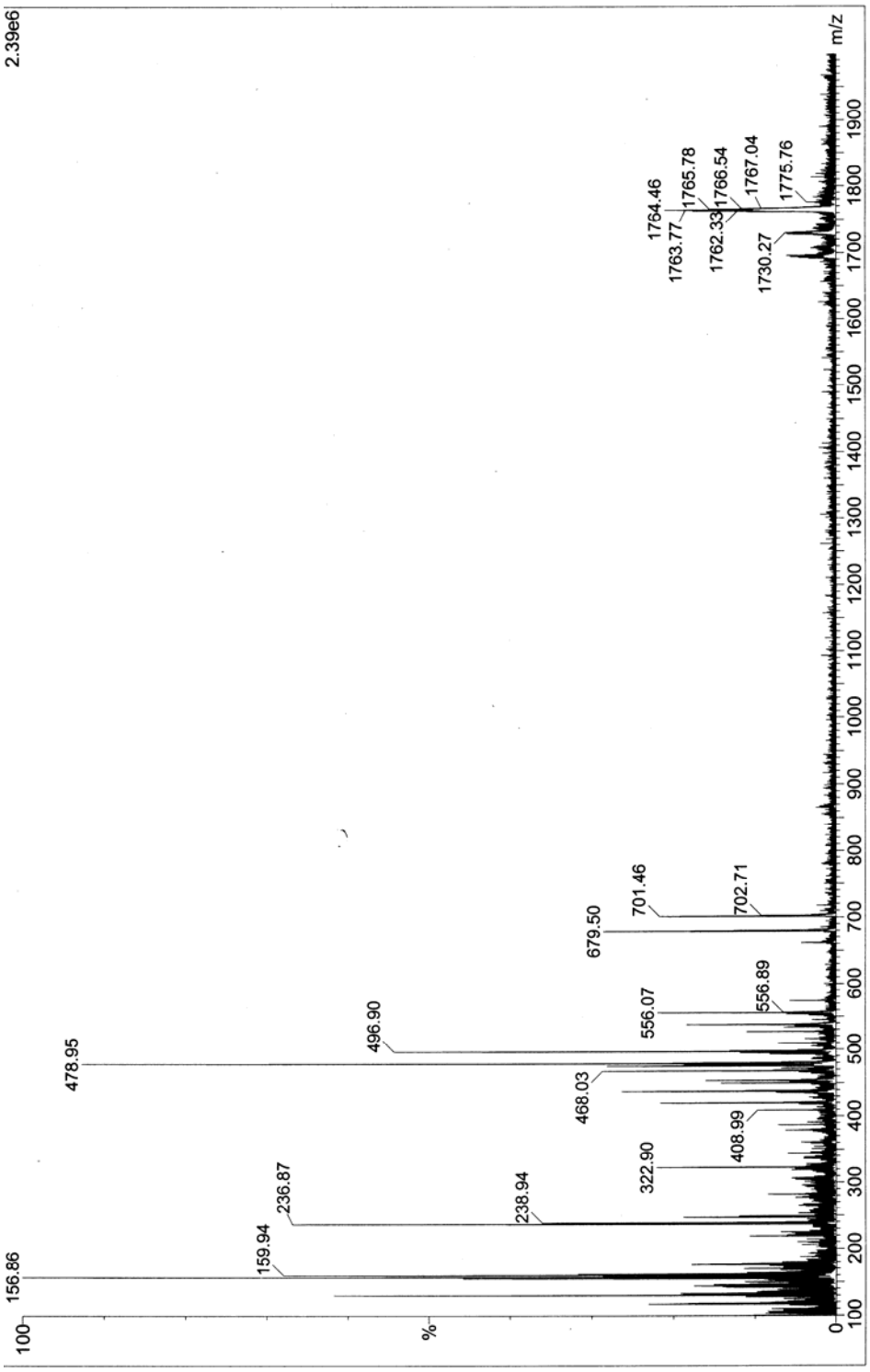
Şekil A. 35 **14** bileşiğinin IR spektrumu

EK A 36



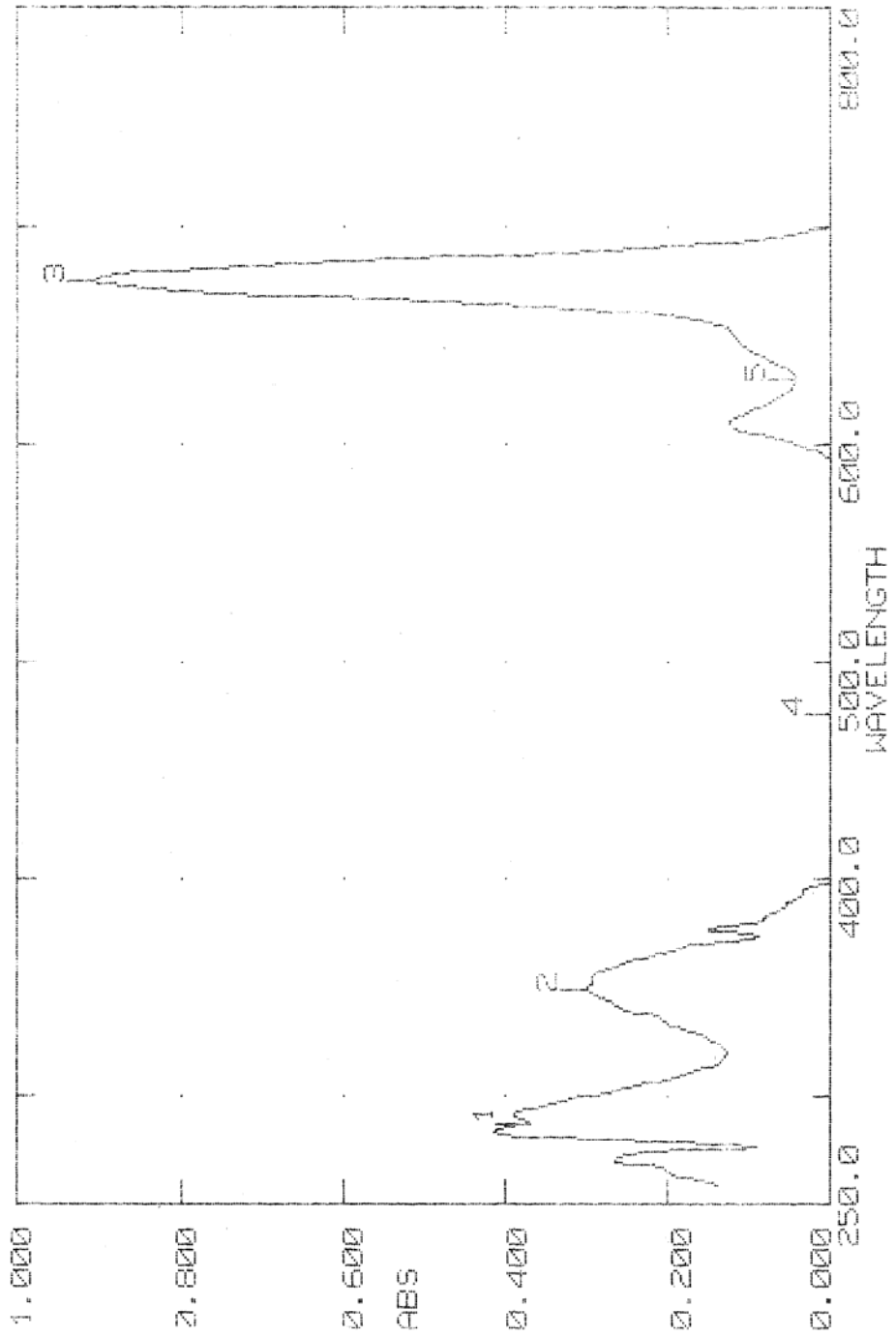
Şekil A. 36 **14** bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu

EK A 37



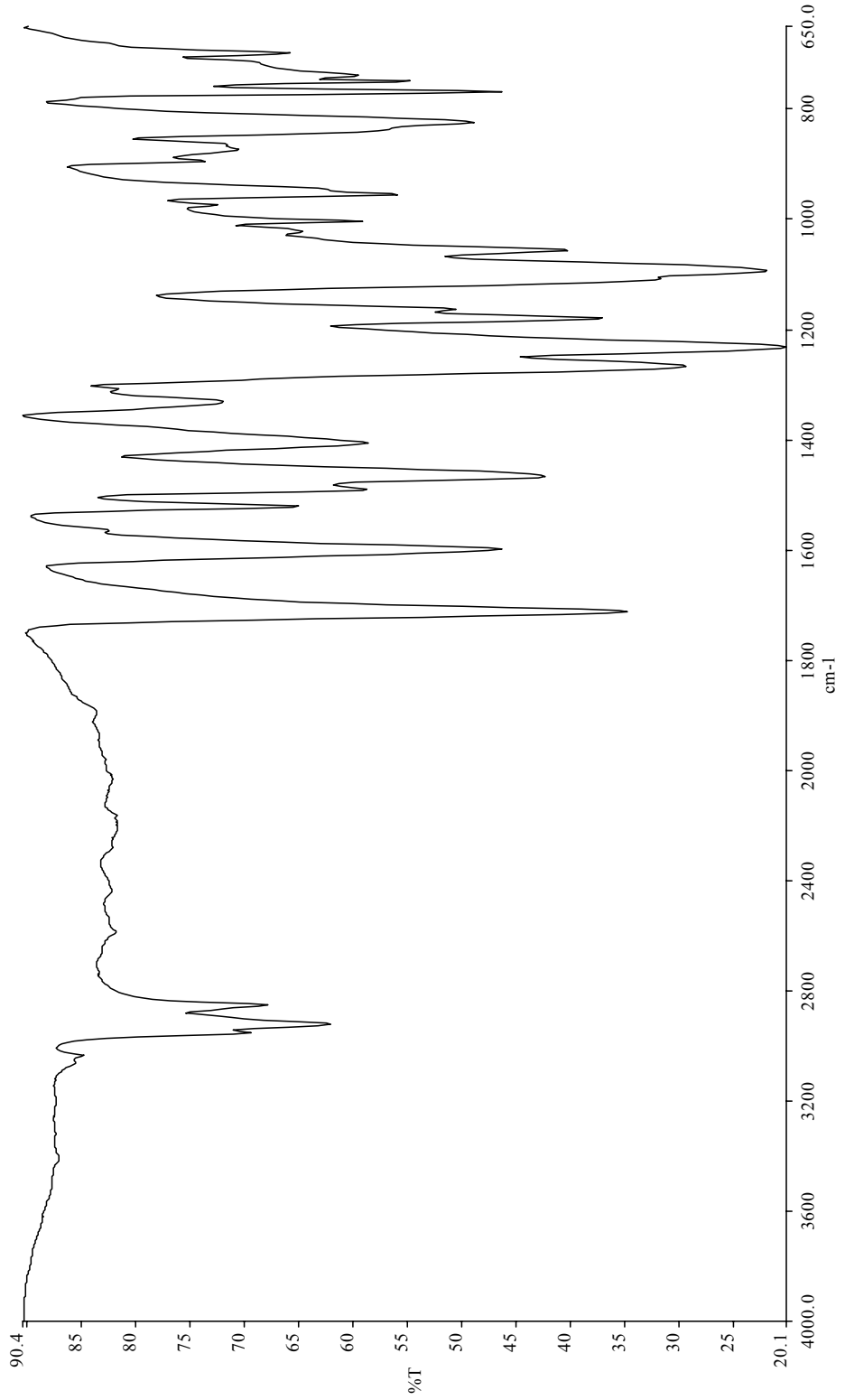
Şekil A. 37 **14** bileşiğinin FAB-MS spektrumu

EK A 38



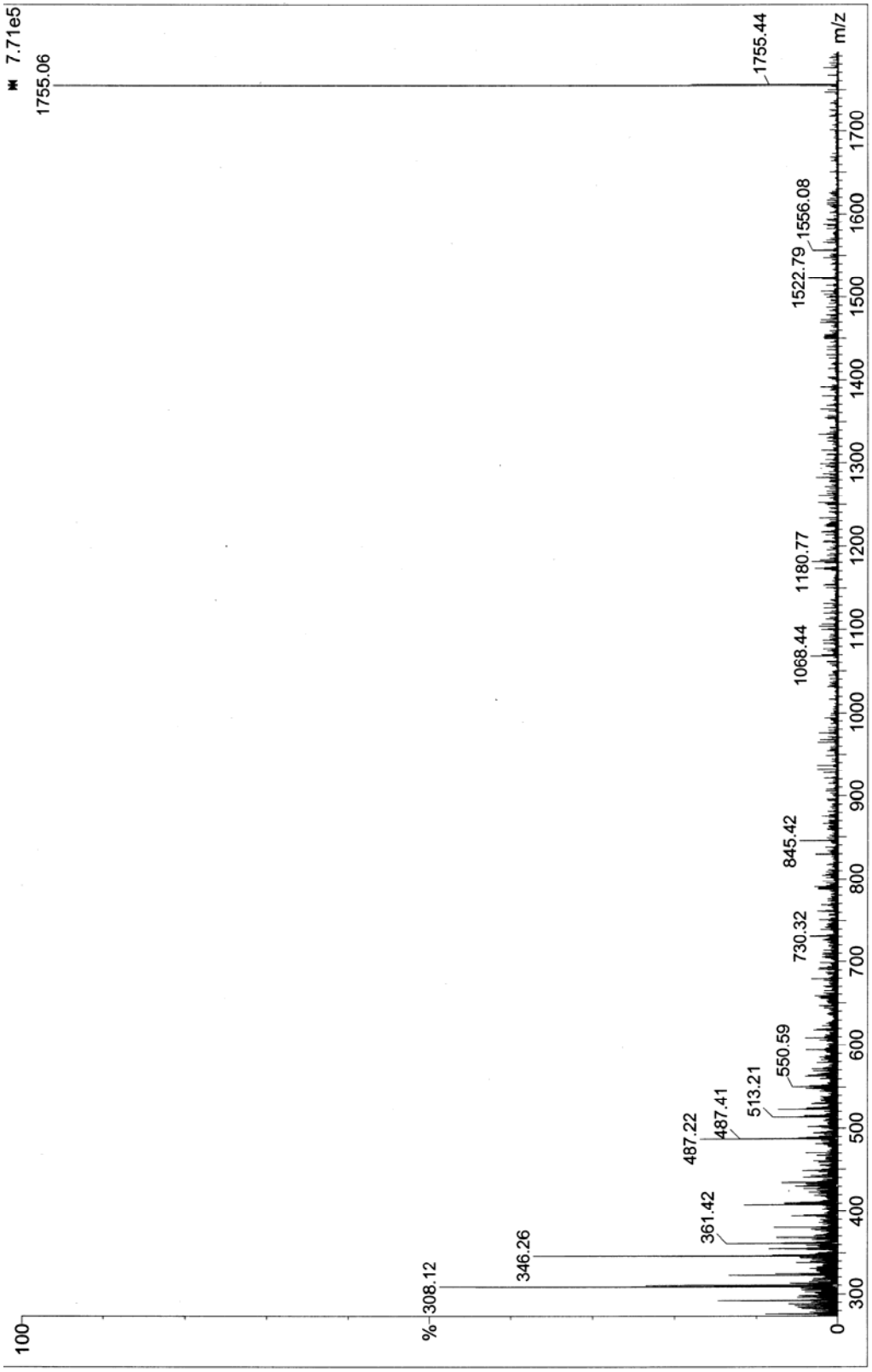
Şekil A. 38 **14** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

EK A 39



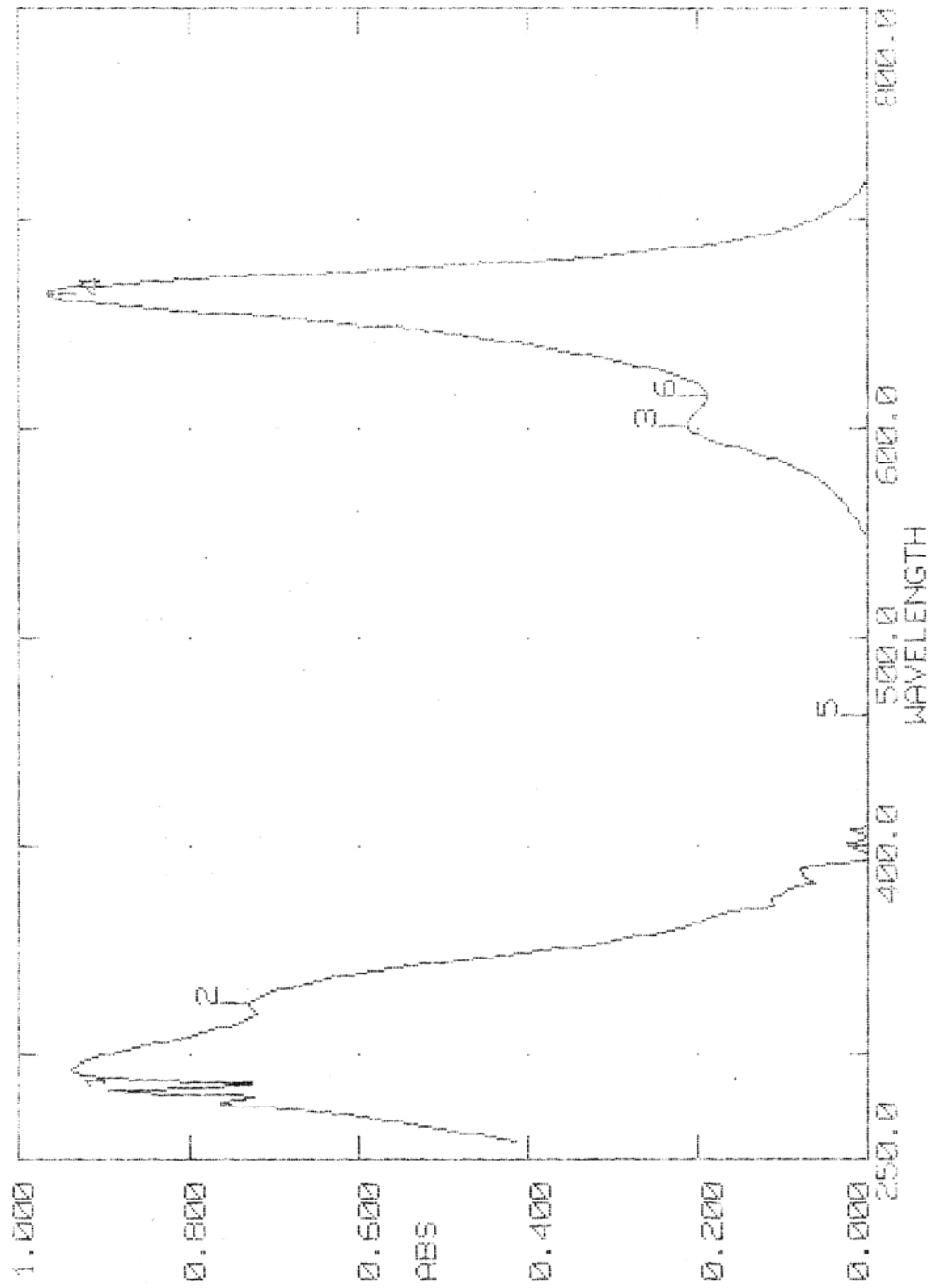
Şekil A. 39 **15** bileşiğinin IRspektrumu

EK A 40



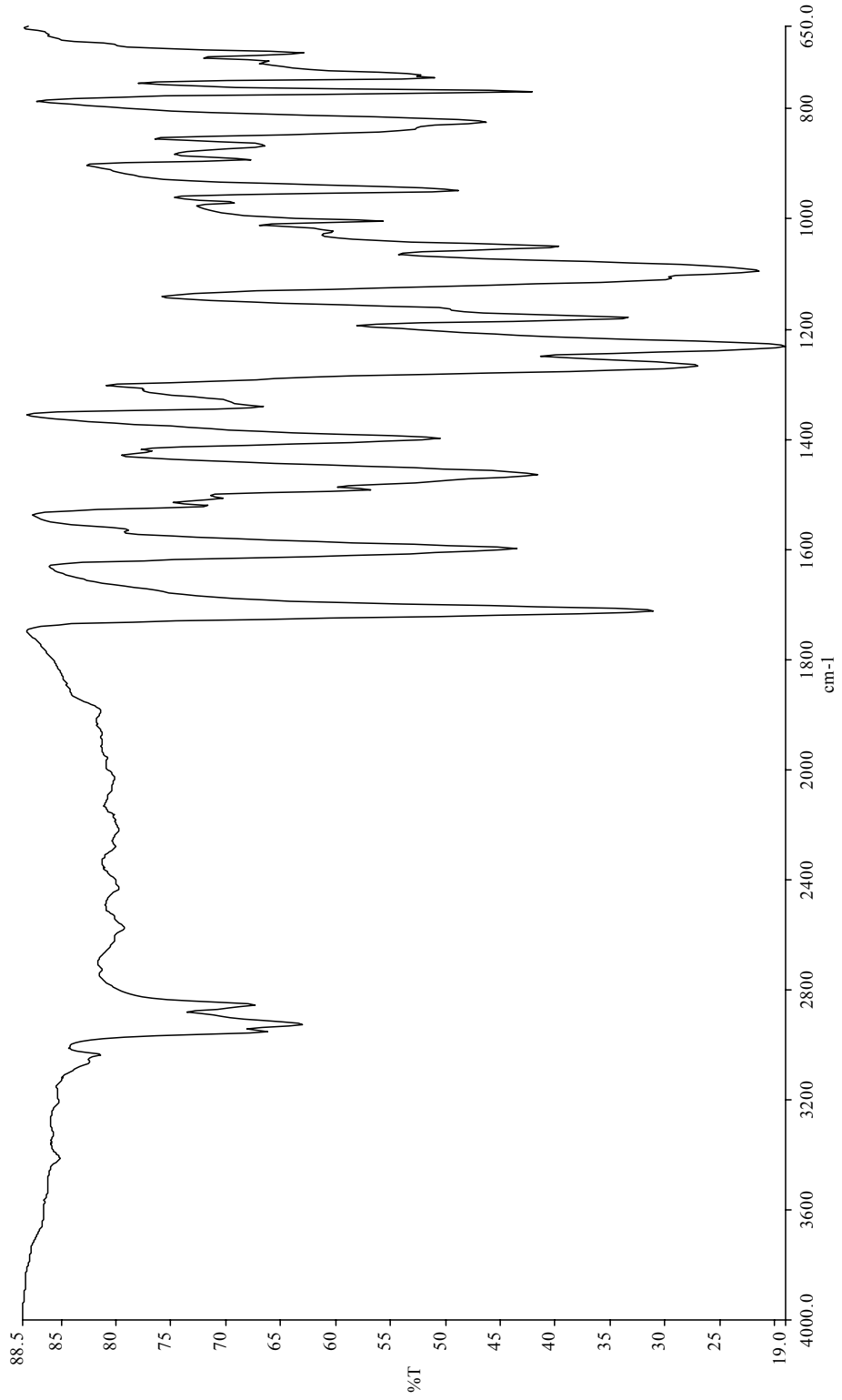
Şekil A. 40 **15** bileşiğinin FAB-MS spektrumu

EK A 41



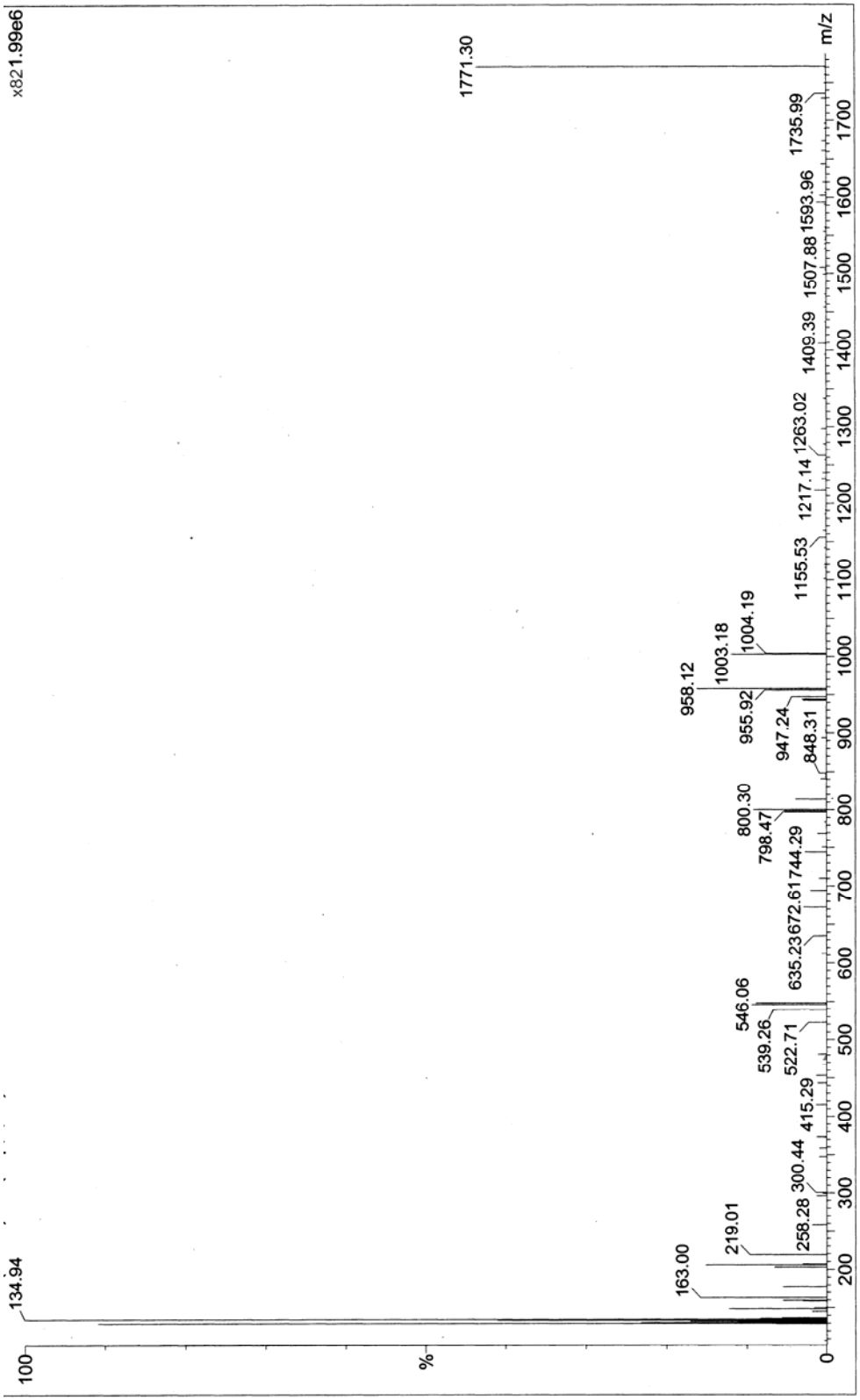
Şekil A. 41 **15** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

EK A 42



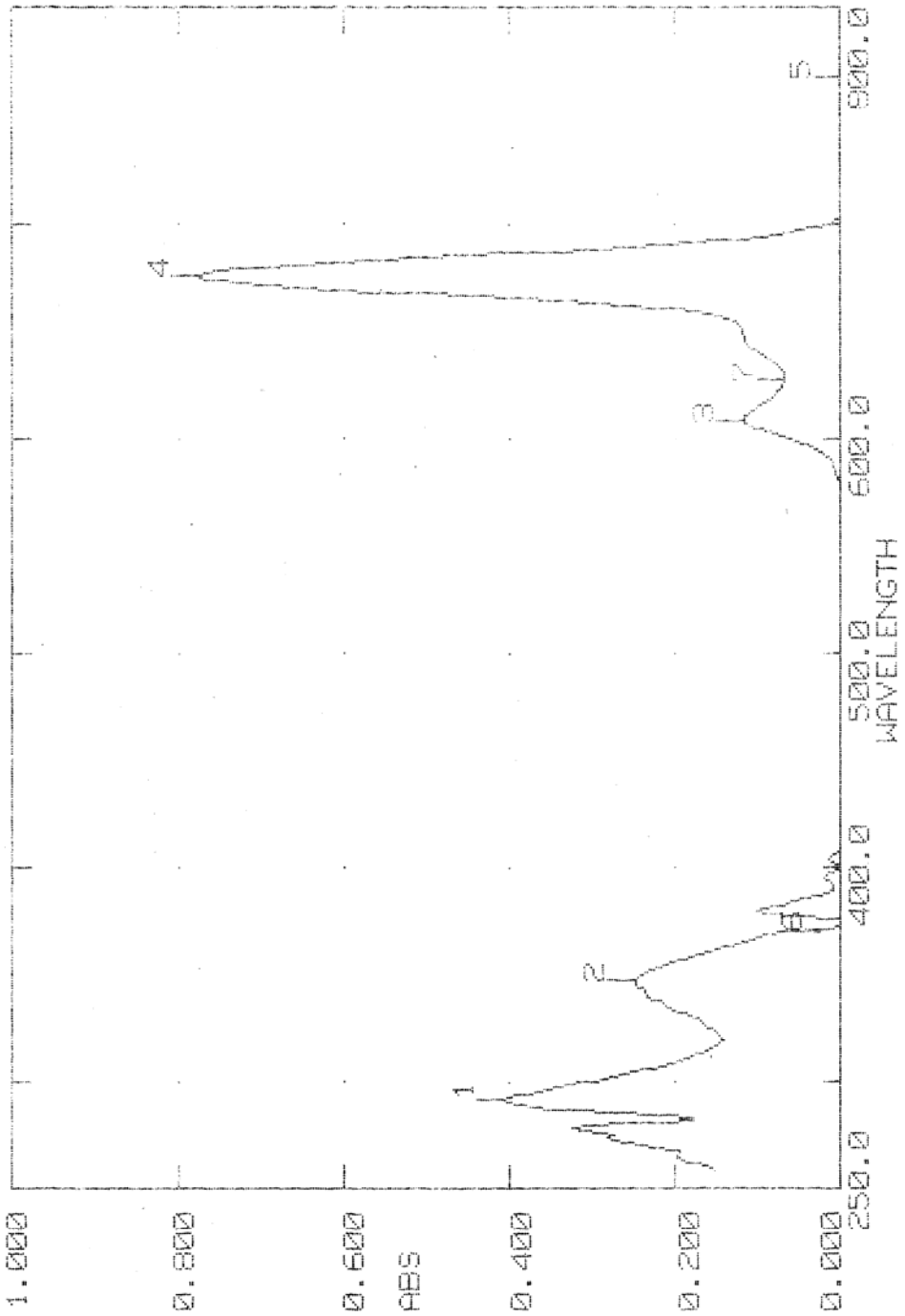
Şekil A. 42 **16** bileşiğinin IR spektrumu

EK A 43



Şekil A. 43 **16** bileşiğinin FAB-MS spektrumu

EK A 44



Şekil A. 44 **16** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

16 Mayıs 1977 yılında Gümüşhane'de doğdu. 1994 yılında Ümraniye Lisesini bitirdi ve aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'ne başladı. 1999 yılında yılında lisans eğitimini tamamlayıp kimyager olarak mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimine başladı. 2003 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Zehra Altuntaş Bayır danışmanlığında doktora eğitimine başladı. 2001 yılında Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi oldu. 2006 yılında 3 ay süre ile Almanya'da ki Dresden Teknik Üniversitesi'nde araştırmada bulundu.

Doktora çalışmasının yayınlandığı makaleler:

Ayfer Kalkan, Atıf Koca, Zehra Altuntaş Bayır, Unsymmetrical Phthalocyanines with Alkynyl Substituents, *Polyhedron*, **23**, 3155-3162 (2004).

Ayfer Kalkan, Zehra Altuntaş Bayır, Phthalocyanines with Rigid Carboxylic Acid Containing Pendant Arms, *Polyhedron*, **25**, 39-42 (2006).

Ayfer Kalkan, Sadık Güner, Zehra Altuntaş Bayır, Synthesis and EPR Studies of Metallophthalocyanines Containing Four Carbhexyloxybiphenyloxy Substituents, *Dyes and Pigments*, **74**, 636-641 (2007).