İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PERİFERAL SÜBSTİTÜYE ÇÖZÜNÜR FTALOSİYANİNLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Emine Gülruh DURUK

Anabilim Dalı: KİMYA

Programı: KİMYAGERLİK

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR

HAZİRAN 2008

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PERİFERAL SÜBSTİTÜYE ÇÖZÜNÜR FTALOSİYANİNLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Emine Gülruh DURUK
509051228

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 05 Mayıs 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Haziran 2008

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet GÜL (İ.T.Ü.)

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA (Y.T.Ü.)

HAZİRAN 2008

ÖNSÖZ

Çalışmam boyunca her türlü desteği sağlayan ve değerli önerileriyle bana her zaman yol gösteren hocam ve tez danışmanın Sayın Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR'a,
Çalışmam boyunca yardımını esirgemeyen ve özveriyle her türlü imkanı sağlayan Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e,
Çalışmalarım sırasında tecrübeleri ve özverisiyle yardımını ve desteğini esirgemeyen sayın Ayfer KALKAN'a,
Çalışmalarım sırasında maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen Mukaddes ÖZÇEŞMECİ, İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Şennur YILMAZ, Hande PEKBELGİN ve diğer Anorganik Kimya Anabilim Dalı Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma,
Ayrıca manevi destekleri ile yanımda olan arkadaşlarım Şerife BAYAR ve Zeynep KÖKÇE'ye,
Hayatım boyunca bana gösterdikleri özveriden, destek ve yardımlarından dolayı sevgili annem Sakine DURUK, babam Halil DURUK, kardeşim Emre DURUK'a ve tüm aileme teşekkür ederim.

Mayıs 2008 **Emine Gülruh Duruk**

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **v**

ŞEKİL LİSTESİ **vi**

ÖZET **viii**

SUMMARY **xi**

1. GİRİŞ **1**

2. GENEL BİLGİLER **3**

2.1 Tetrapirol makrohalkalar 3
2.2 Porfirinler 4
2.3 Porfirazinler 6
2.4 Hemiporfirazinler 8
2.5 Ftalosiyaninler 8
2.5.1 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri 10
2.5.2 Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri 11
2.6 Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri 12
2.6.1 Sübstitüye Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi 13
2.6.1.1 Metalsiz Ftalosiyaninler (H_2Pc) 13
2.6.1.2 Metalli Ftalosiyaninler (MPc) 14
2.6.2 Sübstitüye Ftalosiyaninlerin Sentezi 15
2.6.2.1 Tetrasübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi 16
2.6.2.2 Oktasübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi 22
2.6.2.3 Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi 25
2.7 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları 29
2.7.1 Pigment-Boyar Madde 29
2.7.2 Fotodinamik Terapi 30
2.7.3 Elektrofotografi 31
2.7.4 Elektrokromik Görüntüleme 31
2.7.5 Fotovoltaik Alet Yapımı 32
2.7.6 Kimyasal Sensör Yapımı 32
2.7.7 Nonlineer Optik Cihazlar 32

2.7.8 Optik Veri Depolama 33
2.7.9 Katalizör 33
2.7.10 Moleküler Yarı İletken 34
2.7.11 Sıvı Kristal 35
2.8 Sıvı Kristal Özellik Gösteren Ftalosiyaninler 38
2.9 Karboksilik Asit Grubu İçeren Ftalosiyaninler 41
2.10 Amin Grubu İçeren Ftalosiyaninler 45

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI 48

4. KULLANILAN MADDELER VE ALETLER 49
4.1 Kullanılan Maddeler 49
4.2 Kullanılan Aletler 49

5. DENEYSEL KISIM 51
5.1 5-nitro-1*H*-izoindol-1,3(2*H*)-dion Bileşiğinin Sentezi 51
5.2 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid Bileşiğinin Sentezi 51
5.3 4-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril Bileşiğinin Sentezi 52
5.4 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril Sentezi (1) 53
5.5 4-(4'-oktilaminkarbonilbifeniloksi)ftalonitril Sentezi (2) 54
5.6 Çinko (II) ftalosiyanin (3) 55
5.7 Kobalt (II) ftalosiyanin (4) 56

6. SONUÇLAR VE YORUMLAR 57
6.1 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (1) 57
6.2 4-(4'-oktilaminkarbonilbifeniloksi)ftalonitril (2) 58
6.3 Çinko (II) ftalosiyanin (3) 59
6.4 Kobalt (II) ftalosiyanin (4) 59

KAYNAKLAR 61

EKLER 69

ÖZGEÇMİŞ 81

KISALTMALAR

Pc	**:**Ftalosiyanin
MPc	**:**Metalli-ftalosiyanin
H_2Pc	**:**Metalsiz-ftalosiyanin
CuCN	**:**Bakır Siyanür
DMF	**:**Dimetilformamid
$SOCl_2$	**:**Tiyonil Klorür
PDT	**:**Fotodinamik Kanser Tedavisi
NaCl	**:**Sodyum Klorür
HpH_2	**:**Hemiporfirazin
DBN	**:**1,8-diazabisiklo(4,3,0)non-5-en
DBU	**:**1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
Li_2Pc	**:**Lityum Ftalosiyanin
PTFE	**:**Politetrafloroetilen
EPR	**:**Elektron paramagnetik rezonans spektroskopisi
H_2SO_4	**:**Sülfirik Asit
$NiCI_2$	**:**Nikel Klorür
PVC	**:**Poli vinil klorür
LB	**:**Langmuir-Blodgett
BNC	**:**Stabil form kristaller
CD	**:**Kompakt disk
MO	**:**Magneooptikal disk
DLC	**:**Diskotik sıvı kristaller
OLEDs	**:**Organik alan-etkili transistorler
OPVs	**:**Organik fotovolvoikler
POM	**:**Polarize optik mikroskopi
DSC	**:**Diferansiyel tarama kalorimetresi
NaCN	**:**Sodyum Siyanür
THF	**:**Tetrahidrofuran
DMSO	**:**Dimetilsülfoksit

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

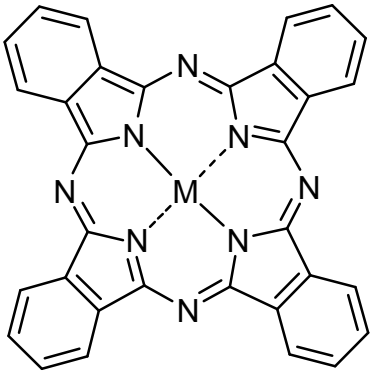
Şekil 2.1 : a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanin…….3
Şekil 2.2 : Tip I ve Tip III Porfirin……..5
Şekil 2.3 : Klorofilin Yapısı……6
Şekil 2.4 : Photoporphyrin IX……6
Şekil 2.5 : Metalli ve Metalsiz Porfirazin……...7
Şekil 2.6 : Hemiporfirazin Eldesi……8
Şekil 2.7 : a)Metalsiz Ftalosiyanin(H_2Pc), b)Metalli Ftalosiyanin (MPc)……..9
Şekil 2.8 : Metalsiz Ftalosiyanin Elde Metodu……13
Şekil 2.9 : MPc'nin Sentez Şeması……...15
Şekil 2.10 : Tetrasübstitüye Ftalosiyanin Sentez Şeması……17
Şekil 2.11 : Tetrasübstitüye Ftalosiyaninin Yapısal İzomerleri……...18
Şekil 2.12 : o-siyano benzamidden Ftalosiyanin Sentezi……19
Şekil 2.13 : Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi……..20
Şekil 2.14 : 1,3-diiminoisoindolinden Ftalosiyanin Sentezi……...21
Şekil 2.15 : Ftalikanhidritden Ftalosiyanin Eldesi……..21
Şekil 2.16 : 15-Crown-5-Sübstitüye Pc'nin Sentezi ve Yapısı……..……..22
Şekil 2.17 : H_2Pc-op-CN ve Türevlerinin Sentezi……...23
Şekil 2.18 : Non-periferal Oktasübstitüye Ftalosiyaninlerin Sentezi……..……....24
Şekil 2.19 : Non-periferal Oktasübstitüye Ftalosiyaninlerin ve Naftaloftalosiyaninlerin Sentezi……..24
Şekil 2.20 : (a) Tetrasübstitüye Ftalosiyanin (C_{4h} İzomeri), (b)Asimetrik Sübstitüye Ftalosiyanin…….25
Şekil 2.21 : Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi……...26
Şekil 2.22 : Yarı Simetrik Ftalosiyanin Sentezi……..27
Şekil 2.23 : Polimer Üzerinden Sentezlenen Asimetrik Ftalosiyanin……27
Şekil 2.24 : Subftalosiyanin Üzerindeki Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi……...28
Şekil 2.25 : Lutesyum Ftalosiyaninde Elektrokromik Dönüşümleri……...32
Şekil 2.26 : Asimetrik Sıvı Kristal……..36
Şekil 2.27 : Diskotik Sıvı Kristal……37
Şekil 2.28 : Taç Eter Grupları Bulunan Diskotik Sıvı Kristal……37
Şekil 2.29 : Tetrasübstitüye Ftalosiyanin Türevleri……..……..38
Şekil 2.30 : 110^{o}C'deki Polarize Mikroskopta Columnar Hegzagonal Mezofaz ve Columnar Dikdörtgen Mezofaz……..39
Şekil 2.31 : Oktasübstitüye Diskotik Sıvı Kristaller Ftalosiyaninler…..……41
Şekil 2.32 : 2, 9, 16, 23-Tetrasübstitüye Ftalosiyanin…..……...43
Şekil 2.33 : Asimetrik ve Simetrik Tetrasübstitüye Karboksilat Grubu İçeren Ftalosiyaninler…….45
Şekil 2.34 : 6-aminohegzanoik Asit ve Dietilamin Grupları İçeren Ftalosiyanin…….46
Şekil 2.35 : 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis [(dioktilaminokarbonil)metoksi] ftalosiyanin} bakır (II)……47

Şekil 5.1 : 5-nitro-1*H*-izoindol-1,3(2*H*)-dion……...51
Şekil 5.2 : 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid……..52
Şekil 5.3 : 4-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril……..52
Şekil 5.4 : 4-(4'-Karboksibifeniloksi) ftalonitril (**1**)…….53
Şekil 5.5 : 4-(4'-oktilaminokarboksibifeniloksi)ftalonitril (**2**)……..54
Şekil 5.6 : Çinko (II) ftalosiyanin (**3**)……55
Şekil 5.7 : Kobalt (II) ftalosiyanin (**4**)……...56
Şekil A.1 : 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (**1**) bileşiğine ait IR Spektrumu……69
Şekil A.2 : 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (**1**) bileşiğine ait ^{1}H NMR Spektrumu……70
Şekil A.3 : 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (**1**)bileşiğinine ait ^{13}C NMR Spektrumu……71
Şekil A.4 : 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (**1**) bileşiğine ait UV Spektrumu……72
Şekil A.5 : 4-(4'-oktilaminokarboksibifeniloksi)ftalonitril (**2**) bileşiğinine ait IR Spektrumu……...73
Şekil A.6 : 4-(4'-oktilaminokarboksibifeniloksi)ftalonitril (**2**) bileşiğinine ait ^{1}H-NMR Spektrumu……74
Şekil A.7 : 4-(4'-oktilaminokarboksibifeniloksi)ftalonitril (**2**) bileşiğinine ait UV Spektrumu……..75
Şekil A.8 : 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-oktilaminokarboksibifeniloksi)-ftalosiyoninato çinko (II) (**3**) bileşiğine ait IR Spektrumu……...76
Şekil A.9 : 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-oktilaminokarboksibifeniloksi)-ftalosiyoninato çinko (II) (**3**) bileşiğine ait ^{1}H-NMR Spektrumu……77
Şekil A.10 : 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-oktilaminokarboksibifeniloksi)-ftalosiyoninato çinko (II) (**3**) bileşiğine ait UV Spektrumu……78
Şekil A.11 : 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-oktilaminokarboksibifeniloksi)-ftalosiyoninato kobalt (II) (**4**) bileşiğine ait IR Spektrumu……..79
Şekil A.12 : 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-oktilaminokarboksibifeniloksi)-ftalosiyoninato kobalt (II) (**4**) bileşiğine ait UV Spektrumu……80

PERİFERAL SÜBSTİTÜYE ÇÖZÜNÜR FTALOSİYANİNLER

ÖZET

Ftalosiyaninler (Yunanca karşılığı naphtha-neft yağı ve cyanide-koyu mavi kelimesinden gelen) yıllardır bilinen önemli boyar maddelerdir. İlk ftalosiyanin 1907 yılında, 1,2-siyanobenzamid' in özellikleri üzerinde çalışılırken kazara sentezlenmiştir. Benzamid alkolik çözeltilerde kaynatılırken, çözünmeyen mavi bir ürün gözlemlenmiştir. 20 yıl sonra, dibrombenzen ve CuCN' den 1,2-disiyanobenzamid sentezleme çalışmalarında bakır ftalosiyanin oluştuğu gözlemlenmştir. Linstead ve çalışma arkadaşları ftalosiyaninler genel gösterim biçimi olan yapılarını, şekil 1' de ifade edildiği gibi, ilk defa aydınlatmışlardır. Çok fazla sayıda metalliftalosiyaninler (MPc şeklinde ifade edilen) literatürlerde geniş bir şekilde yer tutan binlerce yayını kapsayan çalışmaların konusu olmuştur. Boya ve pigment olarak kullanılmalarının yanı sıra MPc' ler sahip olukları ilgi çekici özellikleri dolayısıyla bilimsel çalışmalarda kullanılmaktadır.



Şekil 1 Metaloftalosiyaninlerin moleküler yapısı

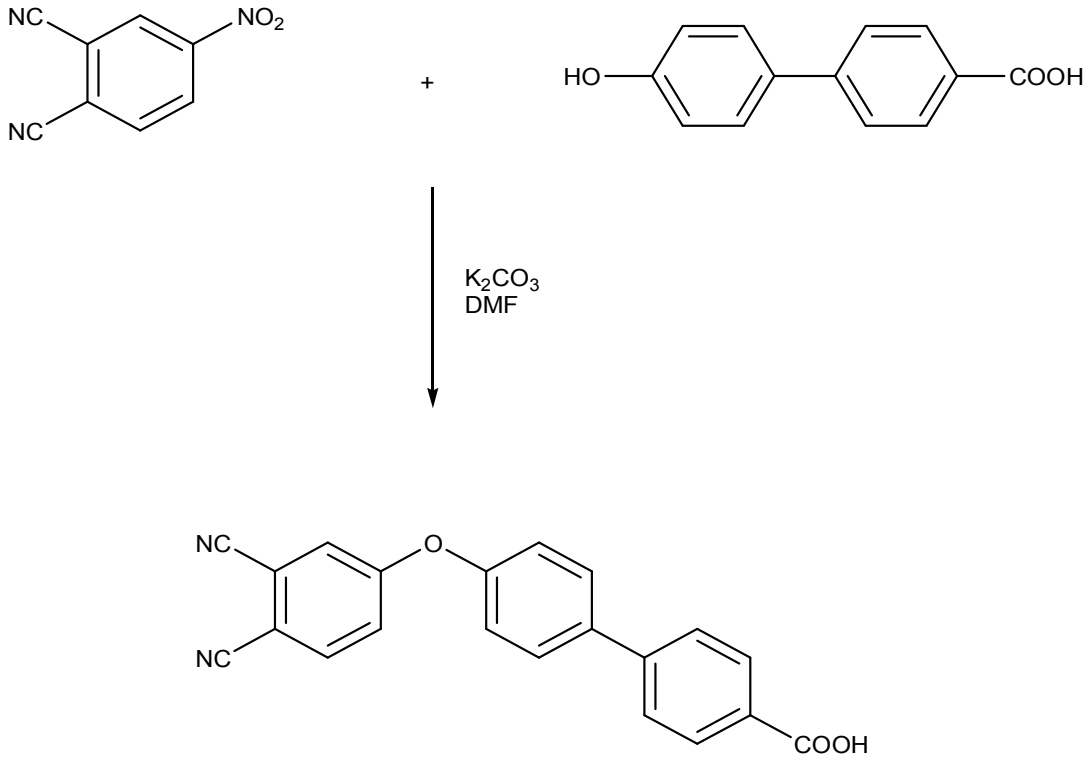
Ftalosiyaninler, moleküler kimyada moleküllerin saf bir şekilde (10^{14}–10^{16} traps cm^{-3}) elde edilmesi için gerekli olan kristallenme ve süblimleşme yöntemleri ile saflaştırılırlar. Olağandışı bir şekilde termal ve kimyasal kararlılık gösterirler. Havada sıcaklık artışıyla dikkate değer herhangi bir bozunma göstermezken, vakum altında 900°C'nin altında çok kompleks bir şekilde kararlılıklarını sürdürürler. Kuvvetli asitler (H_2SO_4) yada kuvvetli bazlara karşı dayanıklıdırlar. Yalnızca çok güçlü oksidasyona neden olan faktörler (dikromat ve seryum tuzları) ftalosiyanin yapısını ftalimid ya da ftalik aside dönüştürebilir. Dikkate değer optik özellikler gösterirler. 18-π elektron sistemleri sayesinde görünür bölgede 400 ve 700 nm arasında çözelti içerisinde sonlanma katsayıları 2×10^5 l mol^{-1} cm^{-1} olan çok güçlü absorbsiyon piki verirler. Çok yönlü kimyasal bir sistemleri vardır. Periyodik

cetvelde IA' dan 5B' ye kadar elmentlerin tümüyle kompleks birleşiği oluşturabilir ve 70'den fazla bilinen MPc mevcuttur.

Ftalosiyanin halkaına bağlı olan metalin cinsine bağlı olarak fizikokimyasal özelliklerinde farklılaşma görülür. Örneğin moleküler yapının yükseltgenme-indirgenme davranışları veya fotokimyasal uyarılmış halin yapısı kompleksteki metal iyonuna bağlı olarak değişir. Ayrıca halka üzerindeki sunstitüenterin değiştirilmesiyle de ftalosiyanin halkasının özelliği değiştirir.

Bu çalışmada periferal gruplarında amid grupları içeren metaloftalosiyanin sentezi amaçlanmıştır.

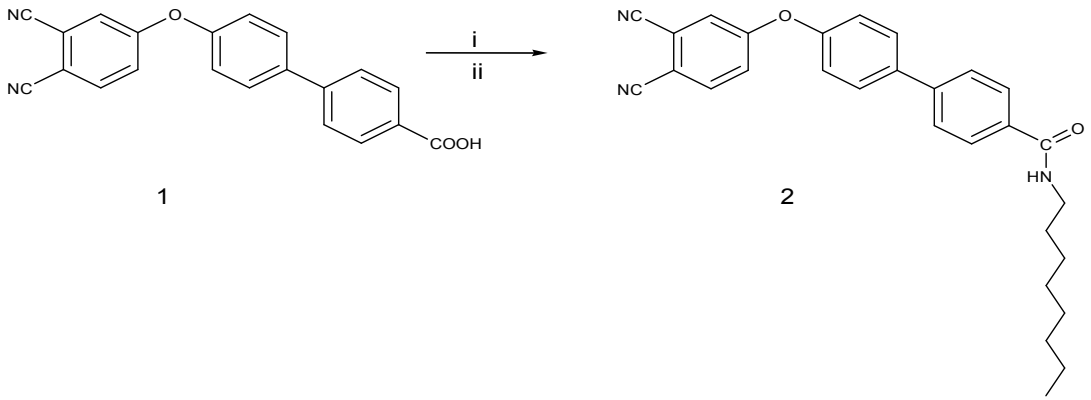
Çalışmamızın ilk aşamasında periferal pozisyonlarında dört 4-oktilaminokarbonilbifeniloksi grubu içeren simetrik ftalosiyaninler elde edilmiş ve karakterize edilmiştir. Ftalosiyanin yapısını elde etmede kullanılan başlangıç bileşiği; 4-(4'-karbonilbifeniloksi)ftalonitril (**1**) 4-nitroftalonitrilin 4-hidroksi-4-bifenilkarbokslik asid ile DMF içinde oda sıcaklığında K_2CO_3 varlığında sentezlenmiştir (Şekil 2).



Şekil 2 4-(4'-karbonilbifeniloksi)ftalonitril (**1**)

1 nolu bileşiğin IR spektrumunda aromatik C-H, C≡N, C=O ve C-O-C titreşim pikleri sırasıyla 3065, 2237, 1679 ve 1250 cm^{-1}'de gözlenmiştir. ^{1}H-NMR spektrumunda asit gubuna ait proton 13.03 ppm'de, aromatik protonlar ise δ 8.14-7.34 ppm aralığında gözlemlenmiştir.

4-(4'-karbonilbifeniloksi)ftalonitrilin (**1**) $SOCl_2$ içerisinde, piridin varlığında, N_2 altında, 24 saatlik reaksiyonu sonucunda elde edilen ürün saflaştırılmadan diğer kademeye geçilmiştir. Elde edilen ürünün oktilamin ile trietilamin varlığında diklormetan içerisindeki reaksiyonundan 4-(4'-oktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (**2**) sentezlenmiştir (Şekil 3).

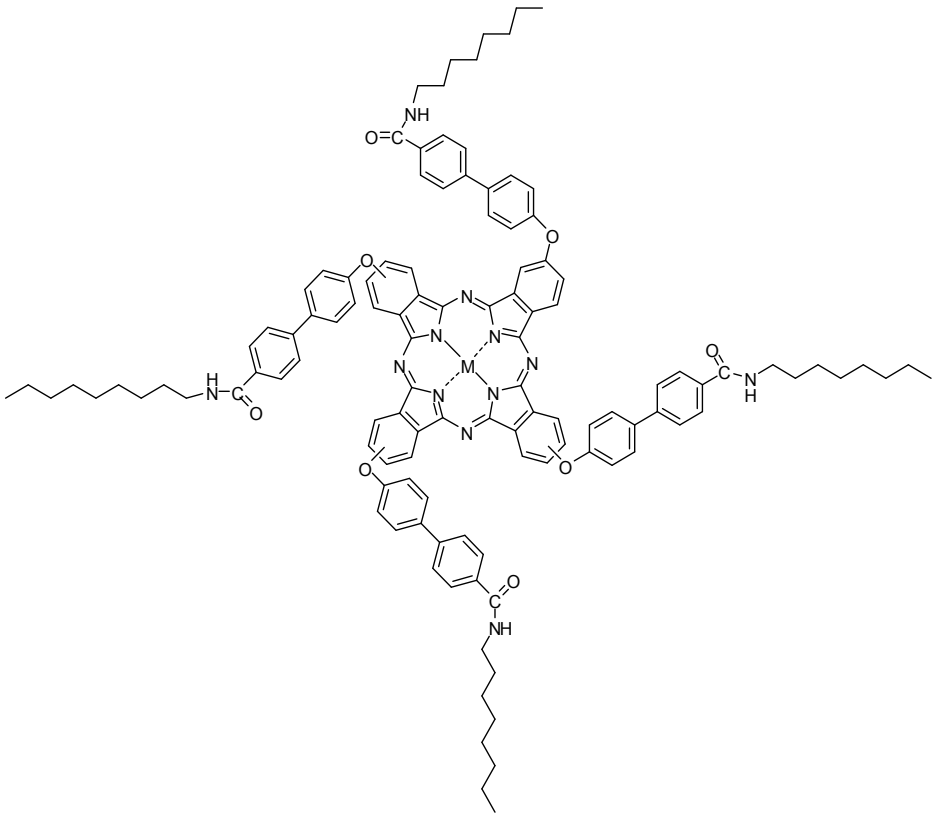


Şekil 3 4-(4'-oktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril Sentezi (**2**)

2 nolu bileşiğin IR spektrumunda N-H, alifatik C-H, C≡N, C=O ve C-O-C titreşim pikleri sırasıyla 3315, 2958-2956, 2233, 1632 ve 1250 cm^{-1}'de gözlenmiştir. ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik gruba ait protonlar δ 7.86, 7.14 ppm aralığında gözlenirken, δ 3,72 ppm'de NCH_2, δ 6.13 ppm'de N-H grubuna ait protonlar ve δ 1.86-0.87 ppm aralığında da alifatik protonlar tespit edilmiştir.

Sentezin bir sonraki aşamasında, metaloftalosiyanin türevleri sentezlenmiştir. Zn (II) ve Co (II) ftalosiyanin türevleri olan **3**, **4** karşılık gelen metal tuzları Zn-$(COOCH_3)_2$, $CoCl_2$ varlığında **2** bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucunda oluşmuştur (Şekil 4).

ZnPc (**3**) ve CoPc (**4**)'nin IR spektrumlarında aromatik C-H, alifatik C-H, C-O-C titreşim bantlarına karşılık gelen ve sırasıyla 2924-2853 cm^{-1}, 3030-3070 cm^{-1}, 1230 cm^{-1}'de görülen pikler gözlemlenmiştir. **3**, **4** bileşiklerinin UV-vis spektrumunda sırasıyla 681 ve 664 nm'de π-π* geçişlerine ait kuvvetli Q bandı görülmektedir. Zn-Pc'nin (**3**) ^{1}H-NMR spektrumunda ise, NCH_2, aromatik ve alifatik C-H ait protonlar sırasıyla δ 5.76 ppm, δ 7.96-7.31 ppm, δ 1.91-0.86 ppm'de gözlemlenmiştir.

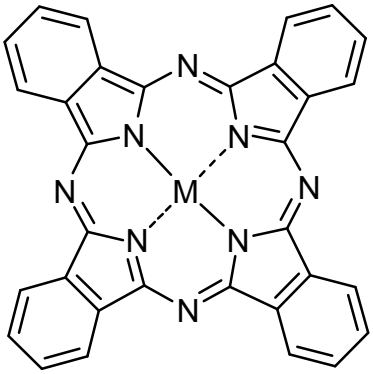


Şekil 4 ZnPc (**3**)
CoPc (**4**)

PERIPHERAL SUBSTITUTED SOLUBLE PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Phthalocyanines (from the Greek naphtha and cyanide, rockoil and dark blue) are colorants which have been known for many years. The first phthalocyanine was produced accidentally in 1907 during a study of the properties of 1,2-cyanobenzamide. On heating an alcoholic solution of the benzamide, a highly insoluble blue product precipitated. Twenty years later, a copper phthalocyanine was obtained during an attempted preparation of 1,2-dicyanobenzene from dibromobenzene and CuCN. However, it was Linstead and coworkers in the 1930s who fitted these earlier observations into a systematic scheme showing that a vast range of phthalocyanines were all based on the structure shown in Sche. 1 . A huge number of different metallophthalocyanines (abbreviated as MPc) have been produced and studied, with a concomitant large literature of tens of thousands of publications. Apart from their uses as dyes or pigments, MPcs show a number of special properties which account for the great interest they have always aroused.



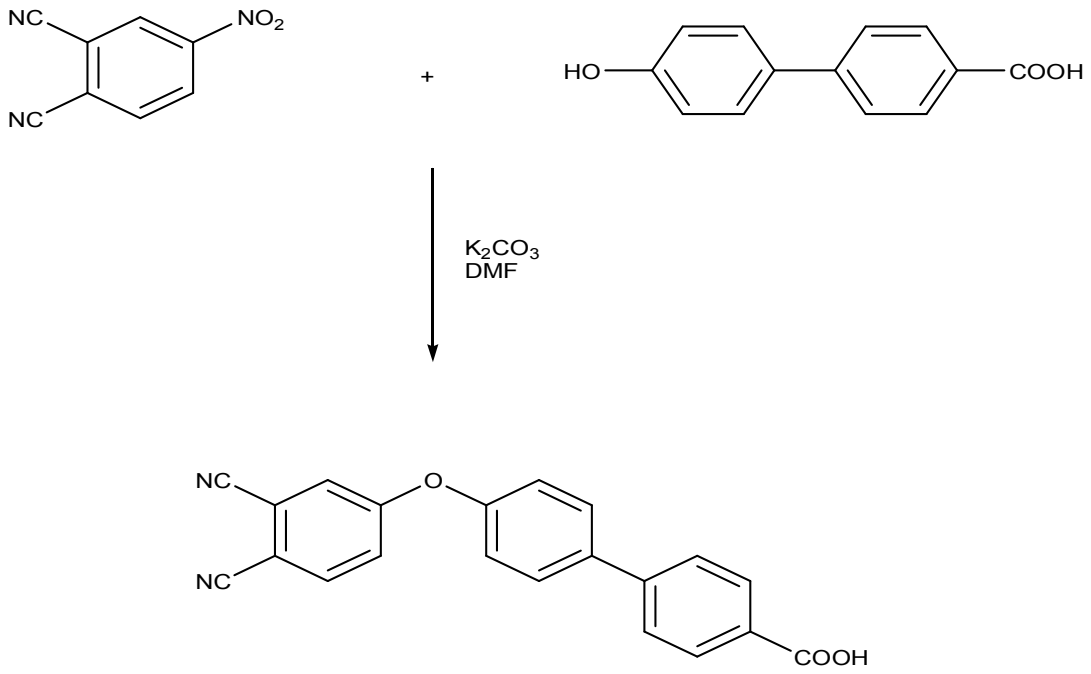
Scheme 1 Molecular structure of metallophthalocyanines

They are easily crystallized and sublimed, resulting in materials of a purity (10^{14}–10^{16} traps cm^{-3}) which is rare in molecular chemistry. They show an exceptional thermal and chemical stability. In air MPcs undergo no noticeable degradation up to several hundred degrees centigrade and in vacuum most complexes do not decompose below 900 °C . Strong acids (conc. H_2SO_4) or strong bases do not affect conventional MPcs. Only very strong oxidizing agents (dichromate or ceric salts) can break the molecules down to phthalimide or phthalic acid . They show remarkable optical properties. The conjugated π system, containing 18 electrons, leads to very intense absorption bands in the visible at 400 nm and 700 nm with extinction coefficients of the order of 2×10^5 l mol^{-1} cm^{-1} in solution. They provide a versatile chemical system. Elements from groups IA to VB can all combine with the phthalocyanine ring and more than 70 different MPcs are known.

The nature of the sequestered metal ions has an influence on the physicochemical properties of the MPc. For example, the oxido–reduction behavior of the molecular unit or the nature of the photochemical excited state may be altered by changing the metal ion in the complex. By varying substituents on the ring, the range of properties of the MPcs may be expanded even further.

In this work, it is aimed to synthesize metal phthalocyanines containing four amid groups in peripheral positions.

In the first part of this work, we report on synthesis and characterization of symmetrical metallophthalocyanines (MPc ; ZnPc and CoPc) which carry peripheral four 4-octylaminocarboxybiphenyloxy groups. The starting compound for the cyclotetramerization to the phthalocyanines was 4-(4'-carboxybiphenyloxy)phthalonitrile (**1**) and it was obtained by nucleophilic substitution of 4-nitrophthalonitrile with 4-hydroxy-4-biphenylcarboxylic acid in DMF at room temperature in the presence of anhydrous K_2CO_3 (Scheme 2)

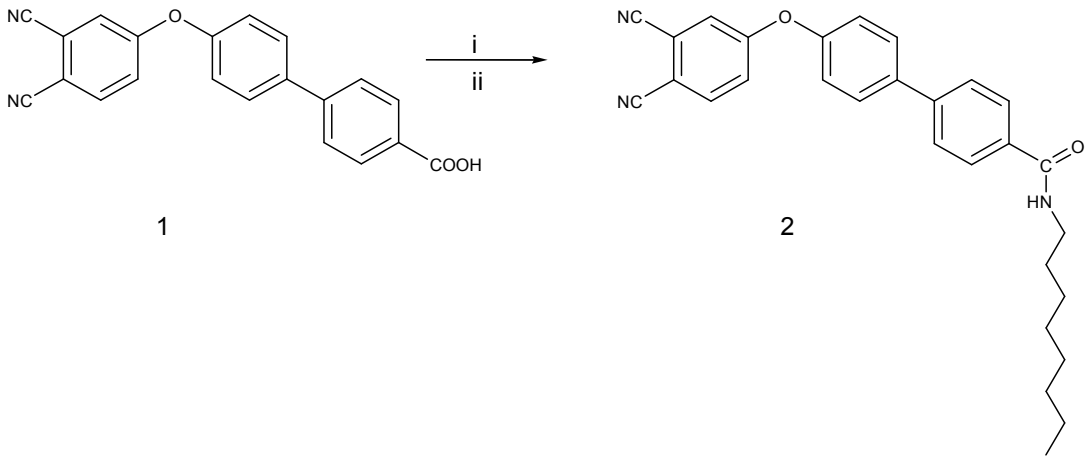


Scheme 2 4-(4'-carbonylbiphenyloxy)phthalonitrile (**1**)

In the IR spectrum of compound **1**, stretching vibrations of aromatic C-H, C≡N, C=O and C-O-C appear at 3065, 2237, 1679 and 1250 cm^{-1}.In the ^{1}H-NMR spectrum of compound **1**, protons of aromatic and protons of acid appear at δ 8.14-7.34 ppm and 13.03 ppm.

Next, to synthesize the 4-(4'-octylaminocarbonylbiphenyloxy)phthalonitrile (**2**), 4-(4'-carboxybiphenyloxy)phthalonitrile (**1**) in thionlychloride with 2-3 drops of pyridine. The reaction was lasted 24 h under N_2. Without purification that crude

product was used in the next step. 4-(4'-octylaminocarbonylbiphenyloxy)phthalonitrile (**2**) was obtained by reaction of octylamino, triethylamine, in dichloromethane (Scheme 3).

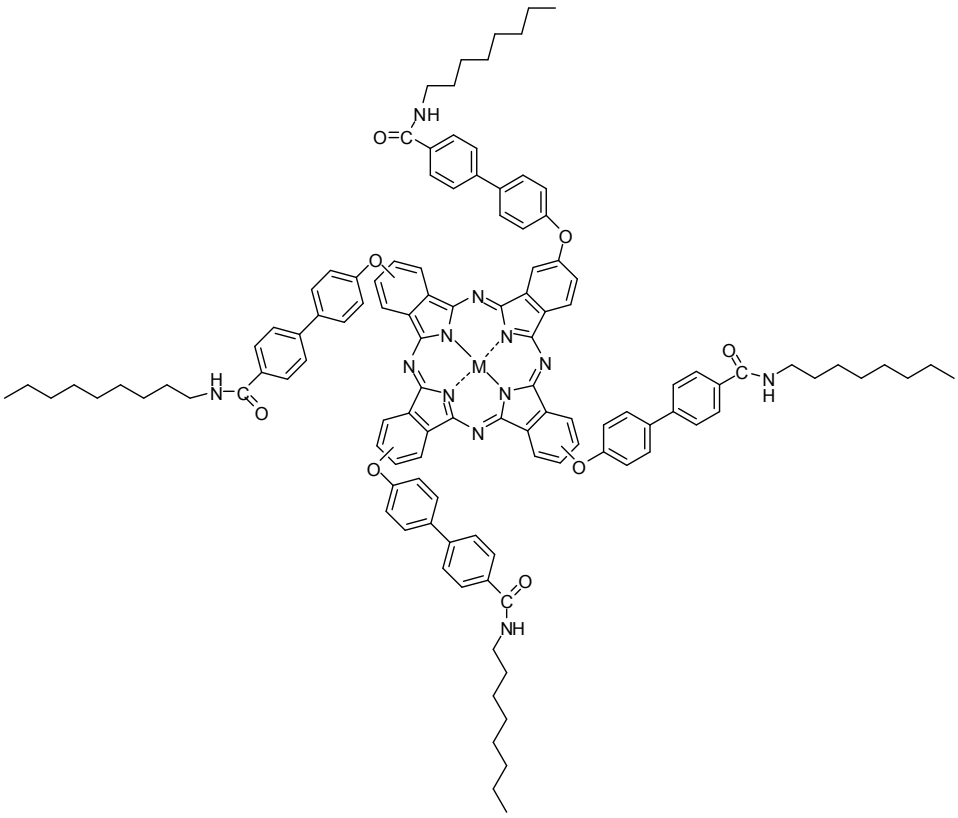


Scheme 3 Synthesis of 4-(4'-octylaminocarboxybiphenyloxy)phthalonitrile (**2**)

In the IR spectrum of compound **2**, aliphatic C-H and C≡N stretching vibrations appeared at 2958-2956 cm^{-1} and 2233 cm^{-1}, respectively. In addition, the characteristic vibrations of C=O and aromatic C-O-C were observed at 1632 and 1250 cm-1, respectively.

The next step of in this work, metal phthalocyanines derivatives were synthesized. Zn (II) and Co (II) phthalocyanine derivatives **3**, **4** were prepared by the cyclotetramerisation of **2** in the presence of the corresponding metal-salt Zn-$(COOCH_3)_2$, $CoCI_2$ (Scheme 4).

In the IR spectrum ZnPc (**3**) and CoPc (**4**) showed aliphatic C-H, C-O-C peaks at around , 2924-2853 cm^{-1}, 1230 cm^{-1}. UV-vis spectra of 3,4 exhibited intense Q band absorpstion of the π-π* transitions at 681 and 664 nm, respectively. In the ^{1}H-NMR spectrum of Zn-Pc (**3**) exhibited aromatic protons 7.96-7.31 ppm, CH_2N protons at 5.76 ppm. Chemical shifts due to the alkyl protons of **3** were observed between 1.91-0.86 ppm as expected.



Scheme 4 ZnPc (**3**)
CoPc (**4**)

1.GİRİŞ

20. yüzyılın başından beri bir çok alanda kulanılmakta ve günümüzde de detaylı bir şekilde incelenmekte olan ftalosiyaninler (Pc) dört iminoizoindolin ünitesinden oluşmuş simetrik makro halkalardır. Ftalosiyaninler boya, elektriksel ve optik malzemeler olarak ticari kullanım alanlarının yanı sıra, yakıt pilleri, solar piller, kimyasal sensörler ve fotodinamik kanse terapisi (PDT) gibi ileri teknoloji uygulamarıyla kullanım alanları her geçen gün artan makro yapılardır.

Sübstitüye olmayan ftalosiyaninler ultraviyole görünür bölgede yüksek moleküler absorbsiyon katsayısına sahip olmaları nedeniyle, kimyasallara, oksidasyona, ve ısıya karşı çok yüksek bir kararlılık gösterirler. Fakat makroyapıları arasında molekül içindeki molekül içi etkileşmelerinin olmayışı nedeniyle suda ve organik çözücülerde hiç çözünmezler [1-5]. Ftalosiyanin kimyasındaki çalışmaların en önemli hedeflerinden biride çözünür ürünler elde etmektir. Bu amaçla kullanım hedefine uygun ftalosiyaninlerin eldesi için, sübstitüe gruplar ftalosiyanin makroyapılarına bağlanır. Sübstitüye grupların bağlanması sonucunda ftalosiyaninlerin artan 18-π elektron konjugasyonlarıyla çözünürlükleri arttırılabilmektedir.

Ftalosiyaninlerin periferal pozisyonlarına alkil, alkoksi, oligo yan zincirleri veya crown eter bağlanarak, bu bileşiklere termotropik sıvı kristal özellik kazandırılabilir. Sıvı kristal ftalosiyaninlerinin çok büyük bir önem teşkil etmesinin nedeni bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarıdır.

Makro halkalarının içine 70'den fazla metal atomu bağlanarak ftalosiyanin türevleri elde etmek mümkündür. Bunun yanı sıra bir veya daha fazla izoindol ünitelerinin, diğer heterosiklik ünitelere formal sübstitüsyonu yoluyla ftalosiyanin analogları elde edilebilir.

Ftalosiyaninler fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) toksisitesinin olmaması, tümöre olan seçiciliği, esnek kimyası, doku yayılımı için uygun dalga boylarındaki ışık absorbsiyonu, uyarılmış haldeki uygun özellikleri dolayısıyla fotosensitizer olarak kullanılmaktadır.

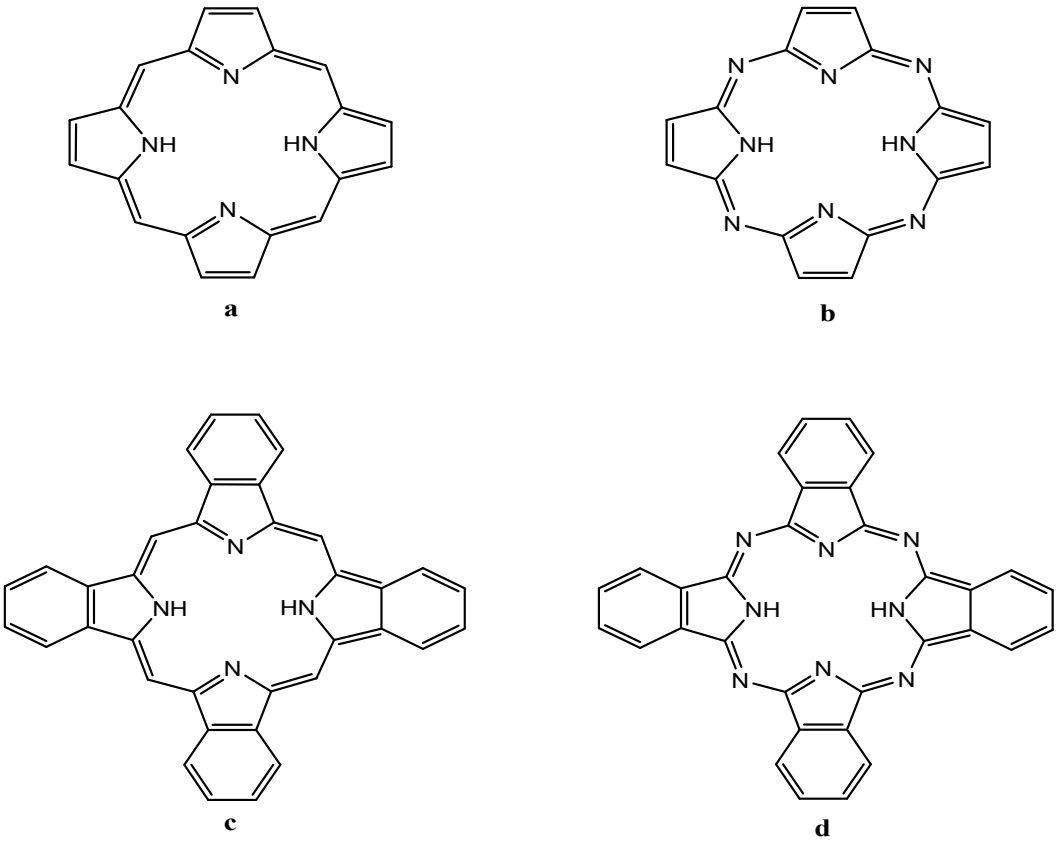
Sentetik yapılar olan ftalosiyaninler nükleofilik ve elektrofilik aromatik sübstitüsyon gibi bilinen aromatik kimya reaksiyonları ile elde edilebilir. Metalli veya metalsiz ftalosiyaninler halojenasyon, sülfolama, ve nitrolama gibi elektrofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarından bir ürün karışımı şeklinde elde edilir.Sübstitüye olmayan metalsiz ftalosiyaninler, erimiş NaCl veya içinde doğrudan klorlama ile benzen halkaları üzerinde mevcut olan 16 uygun yer kısmen veya tamamen klor atomları ile doldurulabilir.

Ftalosiyaninler üzerinde yapılan çalışmalardaki asıl hedef, ftalosiyanin ve ftalosiyanin grupları içeren molekül ve polimerik yapıların yerleşimi, yapısal, kimyasal ve fiziksel karekterizasyonuyla birlikte malzeme olarak kulanım alanlarının geliştirilmesidir.

2 GENEL BİLGİLER

2.1 Tetrapirol Makrohalkalar

Dokuz veya daha fazla üyeli ve de en az üç hetero atom içeren bileşikler makrosiklilk bileşikler olarak adlandırılır. Tetrapirol türevi olan makro halkalı yapılar bir çok kimyasal mekanizmada yer alan porfirin ve buna benzer türevleri olan porfirazin, tetrabenzoporfirinler ve ftalosiyanin yapılarıdır (Şekil 2.1). Biyolojik olarak hayati fonksiyona sahip hemoglobin, canlı yaşam döngüsünde yadsınamaz önem taşıyan klorofil bileşiklerinin porfirin ve korrin yapılarında makro yapılar olması nedeniyle ftalosiyanin ve porfirin yapılarıyla ilgili bir çok çalışma yapılmıştır.

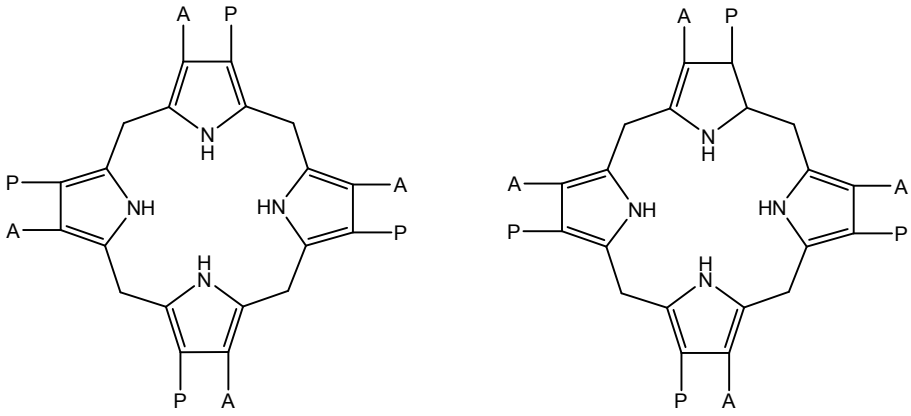


Şekil 2.1 a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanin

Tetrapirol türevlerinin gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu en belirgin özellikleridir. Tetrapirol makro halkaları konjuge π-elektron sistemleri ve kararlı yapıları ile katalitik fonksiyon gösterebilen bileşiklerdir. Bu makrosiklik yapılar, π-elektron sayıları, fiziksel özellikleri (yüksek termal kararlılıkları ve çözünürlük özellikleri gibi) ve kare düzlem moleküler geometrileri gibi benzer özellikleri dolayısıyla ftalosiyanin benzeri yapılar olarak ifade edilebilir. Bunun sonucunda tetrapirol türevi yapıların gaz sensör, optik veri depolama, elektrofotografi, lazer teknolojisi ve sıvı kristal için boyar madde olarak kullanımasını sağlamıştır. Ftalosiyaninler katalitik ve fotokatalitik uygulamalarda kullanılırken, porfirinler ise biyokimyasal prosesde çok önemli bir yer teşkil eder. Ftalosiyaninlerin ve porfirazinlerin aksine tetra benzo porfirinler ve porfirazinler üzrindeki çalışmalar daha sınırlıdır.

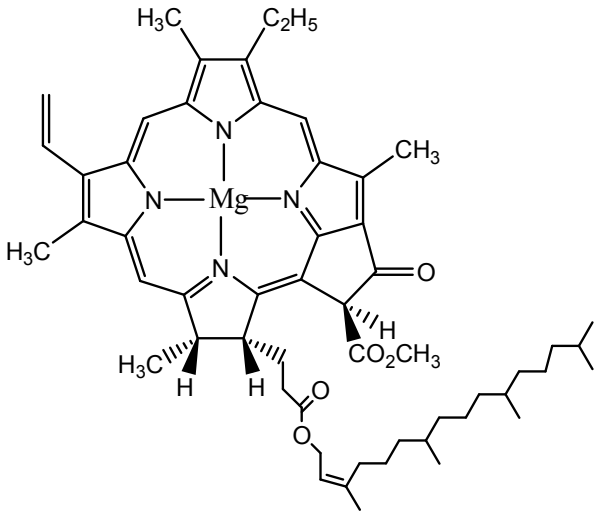
2.2 Porfirinler

Porfirin, dört metilden (-CH=) köprüsüyle birbirine bağlı dört pirol halkasından ibaret olan porfin halka sistemi ihtiva eden molekül sistemidir. Porfin halka sistemi doğada bulunmaz ve hiç bir substituent ihtiva etmez. Pirol halkalarında bulunan tersiyer atomları dolayısıyla bütün porfirinler zayıf bazdır. Genellikle yan zincirlerdeki karboksil gruplarından dolayı asit olduklarından zayıf amfoter özellik gösterirler. Porfirinler ihtiva ettikleri konjuge bağların rezonans özelliği dolayısıyla karakteristik absorbsiyon spektrumları verirler. Organik çözücülerdeki veya inorganik asitlerdeki çözeltileri çok kuvvetli kırmızı floresans gösterirler. Bu floresanstan profirinlerin aranması ve miktar tayininde yararlanılır. Doğada genellikle I ve III numaralı porfirin şekli bulunur. Porfirinlerdeki yan grupların dizilimi simetrik olduğu takdirde Tip I; asimetrik olduğu takdirde Tip III izomerleri oluşur. Tip III izomerleri en fazla bulunan ve önemli olan tiptir.

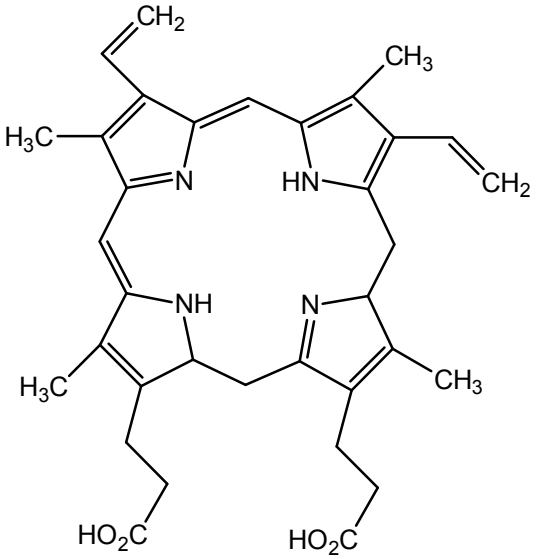


Şekil 2.2 Tip I ve Tip III Porfirin

Doğada bulunan porfirinler, porfin çekirdeğindeki hidrojenlerin yerine çeşitli yan grupların (asetil, propil, metil, vinil) bağlanmasıyla oluşurlar. Porfirin halka sistemindeki pirollerin azot atomları, demir magnezyum, bakır, çinko gibi bazı metal atom iyonları ile şelat kompleksleri teşkil ederler. Protoporfirinlerin demirli metal iyonu içeren porfirin sistemleri kanın kırmızı rengini veren hemoglobin, kasın kırmızı rengini veren miyoglobin, sitokrom, sitokrom oksidaz, katalaz ve peroksidazlar demir atomu içeren porfirinlerdir. Klorofilse (Şekil 2.3.)metal iyonu olarak magnezyum içerir ve yeşil renkli olan bir porfirindir. Protoporfirin IX' un (Şekil 2.4.) Fe^{2+} iyonu ile meydana getirdiği kelat bileşiğine hem adı verilir. Bu bileşikte Fe^{2+} pirol halkasındaki azotların iki hidrojeni yerine geçmiş diğer iki azot atomuyla koordine kovalent bağ meydana getirmiştir.



Şekil 2.3 Klorofilin Yapısı



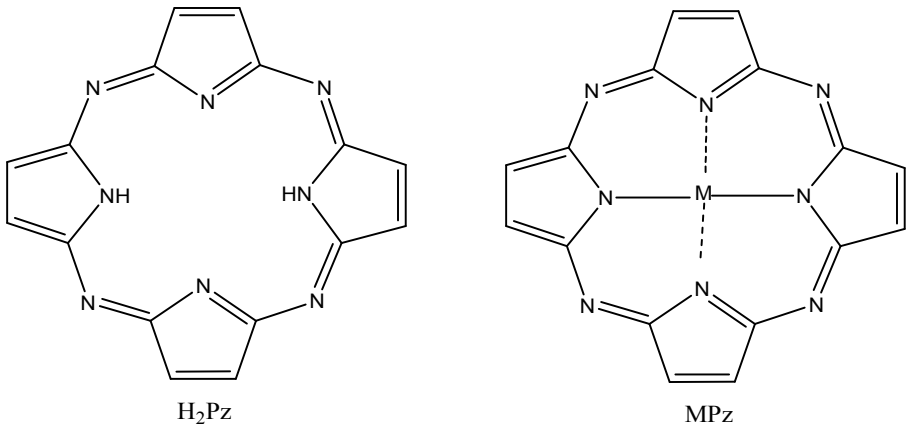
Şekil 2.4 Photoporphyrin IX

2.3 Porfirazinler

İlk olarak sentezleri 81 yıl öncesine dayanan porfirazinler, Linstead ve Cook tarafından difenilmaleonitril ve Mg tozu yardımıyla Mg-porfirazin eldesi ile sentezlenmiştir. Porfirazin kompleksleri porfirin komplekslerinin nötral yapılarına benzer yapılarından dolayı özellikle sentetik ürünler alanında ve sentetik kimyada

önemli bir yer tutarlar [6-8]. Merkezlerindeki C_8H_8 halkası dört tane pirol grubu ile çevrelenmiştir.Bu yüzden, porfirinlerdeki sondan ikinci merkez halkanın dört –CH= yerine içerdikleri dört mezo-pirol nitrojenle bu yapılardan farklılık gösterirler [9]. Metalli porfirazinler D_{4h} simetrisine sahiptirler. Metaloporfirazinler (MPc) geliştirilmiş delokalize 18-π elektron sistemleri, yüksek termal kararlılık ve fotokatalitik aktivite gösteren konjuge makrosiklik sistemleri sayesinde biyometrik fotokatalizörler olarak kullanılırlar [10-11]. Porfizarinler yarı iletkenler, elektrokromik araçlar, güneş pilleri, nonlineer optik malzemeler, kanserli hücrelerin tedavisinde, gaz sensör olarak uygulama alanlarında kullanılmaktadır [12-18]. Reaktif porpirazin molekül yapıları, ileri teknolojik uygulamaların gelişimi için bir ilgi çekici makro bileşiklerdir [19-26]. Porfirazinlerin üzerindeki heteroatomların (N, O ve S) oluşturulmuş periferal kısımları, istenilen geometrileri elde etmek ve çözünürlüğü arttırmak için dış siklik metal iyonlarına bağlanır [26-28]. Fonksiyonel olarak oluşturulmuş ftalosiyaninler, absorbsiyonun görünür bölgeden, yakın IR veya UV bölgeye kaymasıyla optik geçirgenlik bozulur.

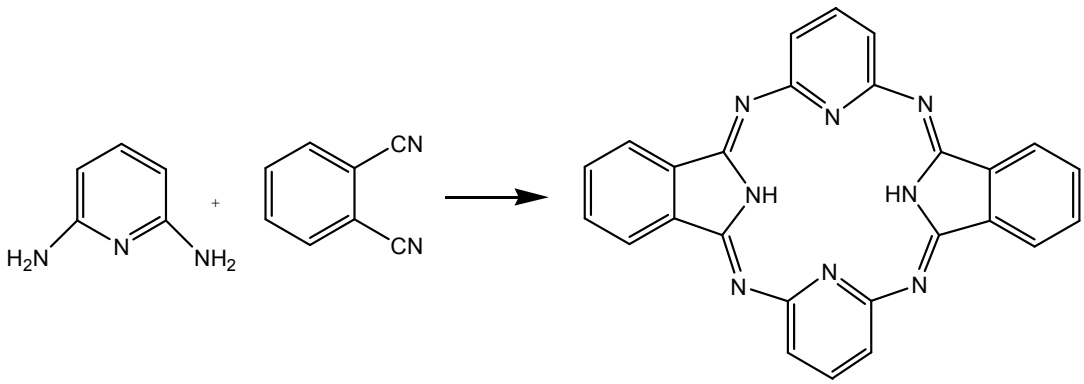
Metalsiz porfirazinler süksinomidlerin nitrobenzen, klorbenzen gibi yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler içerisinde ısıtılması veya mağnezyum porfirazin eldesinden sonra, magnezyum asit asit kullanılarak uzaklaştırılmasıyla elde edilir [29-30]. Metalsiz porfirazinler ise genellikle ilgili metal tuzunun metalsiz porfirazinle reaksiyonundan elde edilir [Şekil 2.5]



Şekil 2.5 Metalli ve Metalsiz Porfirazin

2.4. Hemiporfirazinler

Birer ftalosiyanin analoğu olan hemiporfirazinler (HpH_2), ftalosiyaninlerden farklı olarak iki karşılıklı isoindolin halkası yerine iki pridin halkasının gelmesiyle oluşmuş makrosiklik bileşiklerdir. İlk olarak Linstead ve Elvidge tarafından 1952 yılında, 1,3-diiminoizoindolin ve 2,6-diaminopridinin kondenzasyonu sonucunda elde edilmiştir [Şekil 2.6]. Gösterdikleri fotofiziksel davranışlar diğer makro moleküllerden (ftalosiyanin ve porfirin) belirgin bir şekilde farklılık gösterir. Porfirinlere göre daha kısa dalga boylarında absorbsiyon yaparlar (350 nm) ve 420 ve 670 nm'lerde uyarılmış haldeki iki tautomerizasyonlarının uyarılmış hallerini ifade eden iki emisyon piki verirler [31]. Makrosiklik yapıları 20π elektronu gösterir ve ftalosiyaninlerden oldukça farklı özellikler göstermektedir. Metalli kompleksleri 6'lı koordinasyon oluşturabilirler. Hemiporfirazinlrin çeşitli ürünleri su ve hidroklorik asit gibi protik dönorlerle incelenmiş ve hemiporfirazin ligandının aza gruplarının oldukça kararlı olduğu bulunmuştur [32].



Şekil 2.6 Hemiporfirazin Eldesi

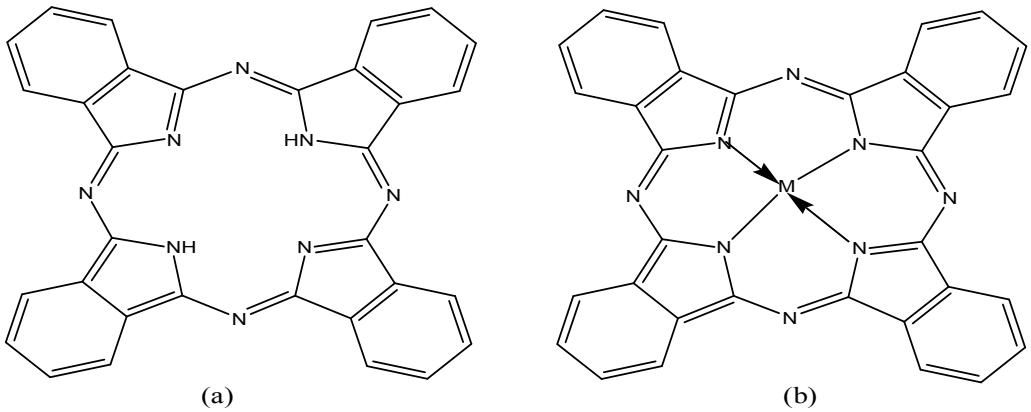
2.5 Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler 20. yüzyılda keşfedilen ilk yeni kromofor türevleridir. Ftalosiyaninlerin yapılarına dair en açıklayıcı çalışmalardan en önemlisi Linstead ve grubu tarafından yapılmıştır. Çeşitli metal ftalosiyaninlerinin sentez metodları

geliştirilmiştir ve bunun sonucunda ftalosiyaninlerin ticari kullanımı sağlamıştır. Ftalosiyaninlerin yüksek stabiliteleri, sentezlenen metal türevlerinin kimyasal ve kimyasal özellikleri onları pek çok bilimsel çalışmanın temeli haline getirmiştir. 63 farklı metalin ftalosiyanin kompleksleri hazırlanmış ve piyasada satılmaktadır.

Ftalosiyaninler 18 π elektron sistemine sahip düzlemsel bir makro yapıdan oluşan tetrabenzotetraaza porfirinlerdir ve dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünleridir [Şekil 2.7]. Yapısal olarak porfirinlere benzerler fakat tamamen sentetik ürünlerdir dolayısıyla hemoglabin, klorofil, A vitamini B_{12} vitamini gibi doğal olarak bulunmazlar. Ftalosiyaninler kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler.Sadece kuvvetli yükseltgenlerle ftalik asit ve ftalimide parçalanmaları dışında, kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Periyodik tablodaki 70'den fazla metalle kompleks oluşturabilirler. Bağlanan metal iyonu ftalosiyaninin fizikokimyasal özelliğine önemli ölçüde etkir. Çözünürlükleri yapılarına bağlanan periferal ve nonperiferal sübstitüentlerle değiştirilebilir.

Metalsiz ftalosiyanin fotosensitiv ve yarı iletkenlik özellikleri ile karakterize edilir. Ticari uygulamalarda kısmen ftalosiyanini kendisi kullanılmakla birlikte daha çok metal türevleri kullanılır. Ftalosiyaninler günümüzde sentetik, plastik, aluminyum elyafın renklendirilmesi, yakıt pillerinde, tektilde baskı boyamada, duvar boyamada, matbaa mürekkeplerinde, sıvı kristal olarak, laserde, yağlayıcı maddelerde ve bunlara benzer geniş bir kullanım alanına sahiptir.



Şekil 2.7 a)Metalsiz Ftalosiyanin(H_2Pc), b)Metalli Ftalosiyanin (MPc)

2.5.1 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atom ya da hidrojen atomlarına bağlıdır. Birçok ftalosiyanin metal türevlerine bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda atmosferik oksidasyona karşı stabildir. Nem durumunda kuvvetli oksidasyon vasıtasıyla ftalimidlere oksitlenirler. Susuz ortamda yapılan yükseltgenme işlemleri tekrar başlangıç maddelerine indirgenebilen ürünler vermektedir.

Ftalosiyanin molekülü oldukça gergin bir yapıda olup, dört imionindolin çekirdeğinden oluşur. Metal içeren ftalosiyaninlerin eldesi sırasında ortamda bulunana metal iyonunun templete etkisi ürün veriminin yükseltgenmesini sağlar. Metal ftalosiyaninlerin ilginç bir özelliğide, örneğin demir ftalosiyanin oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yapıyor olmasıdır. Böylece ftalosiyanin varlığında benzaldehit hava ile benzoik aside oksitlenebilir.

Metal içeren ftalosiyaninler genel olarak iki bölümde toplanabilir; elektrovalent ve kovalent. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Lityum ftalosiyanin diğerlerinden farklı olarak oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin oluşur. Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır. İnert ortamda 400-500°C sıcaklıkda bozunmaksızın süblime olabilirler. Metalli ftalosiyaninin aromatik bir karakter taşıyor olması ve metal-ftalosiyanin bağının çok güçlü olması nedeniyle nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlere karşı yapılarını koruyabilirler. Metalli ftalosiyanin komplekslerinin kararlılığı, ancak metal iyonu çapının, ftalosiyanin molekülünün oyuk çapına uygun olmasıyla gerçekleşir.

Ftalosiyaninler genel olarak suda çözünmezler. Elektrovalent ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşılık kovalent türde olanlar 1-klornaftelen gibi bazı organik çözücülerde çözünürler. Ftalosiyanin yapısına çeşitli

sübstitüe grupları eklenmesiyle organik çözücülerdeki çözünürlükleri artabilir. Ftalosiyaninler potasyum permanganat ve nitrik asit gibi kuvvetlı oksitleyici reaktiflerle muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler.

Ftalosiyaninler, bir merkez simetriye sahip kare düzlem moleküllerinin kristal yapısındadırlar. Merkerleri kristal yapıda bir bükülme olmaksızın 2 hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu benzeri metallerle doldurulabilir. Metalin dört valansı ko-planar olmalıdır. Fe, Co, Be ve Mn türevi metallerle oluşan kristalleri düzlemsel simetriyi gösterirler. $CoCl_2$' deki kobaltın ve berilyumun tetrahedral simetrisine karşın, kobalt ve berilyum ftalosiyaninlerinin düzlemsel konfigurasyonları, ftalosiyanin yapısının kararlılığını gösreririr.

2.5.2 Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Rengi maviden yeşile kadar değişebilen falosiyanin pigmentleri, maddenin kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak koyu maviden metalik bronz yeşile kadar çeşitli renk skalası gösterir. Örneğin kobalt ftalosiyanin türevleri kırmızımsı ve daha az parlakken, bakır ftalosiyaninin rengi ise daha açık renkli ve daha parlaktır. Buna karşın, ftalosiyaninin kendisi, bakır ftalosiyaninin alfa formundan biraz daha yeşildir. Nikel ftalosiyanin ise bir dereceye kadar yeşildir. Kalay, aluminyum, kurşun ve demir türevleri bakır türevleri ile karşılaştırıldığında yeşil-kirli ya da yeşil-gri renk tonundadır.

Ftalosiyaninlerin üretim şekillerine göre farklı kristal yapıları mevcuttur. Bu kristal yapıları arasında en mühim olanları α-formu ve termodinamik yönden daha kararlı olan β-formudur. α-formu sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanin moleküllerinden oluşurken, β-formunda ise metal atomu , ikisi komşu moleküldeki metal atomuyla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. β-ftalosiyaninin yoğunluğu 1,43 g/cm^3' dür. Ftalosiyaninler 600-700 nm'de görünür bölgede absorbsiyon yaparlar.

Birçok ftalosiyanin suda ve organik solventlerde çözünürlüğü çok düşüktür. Bununla birlikte α-formu polar çözücülerde çok az miktarda çözünür ve kolayca β-formuna dönüşür. Ftalosiyanin ve metaloftalosiyanin yapıları konsantre sülfirik asitte

çözünür, ayrıca çok az miktarda kloronaftalen ve kinolinde çözünürler. Çözünen bileşikler, konsantre sülfirik asit çözeltisinin su ile seyreltilmesinden sonra çökerler. Ftalosiyanin zamana, sıcaklığa ve asit konsantrasyonuna bağlı olarak bozunur.

Ftalosiyanin molekülünde eğer merkezi metal atomu, periyodik tablonun 1A ve 2A grubundaki metalerden biri veya kadminyum ve antimon gibi elektrovalent bağlar ile tutunan bir metal ise, o zaman ftalosiyanin kloronaftalen ve kinolinde çözünemez ve süblimleşemez. Bu tip metaller sulu sistemde kuvvetli asitler ile ftalosiyanin oluşturularak uzaklaştırılabilir. Ftalosiyaninler, yarı iletken, foto iletken ve fotosensitizör olarak incelenmektedir. Ftalosiyaninlerin luminesans ve fosforesans özellikleri tespit edilmiştir.

2.6 Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri

Metalsiz ftalosiyaninler ftalonitril ve aminlerin, fenollerin veya alkali metal alkolatların arasındaki reaksiyonlardanelde edilir [Şekil 2.8]. Bir diğer yol ise elektrokovalent metalli ftalosiyaninlerin komplekslerinden metalin çıkarılması metodudur. Bu yol metalsiz ftalosiyanin eldesinde kullanılan en genel yöntemdir.

Metalloftalosiyaninlerin sentez yöntemleri ise şu şekilde özetlenebilir.

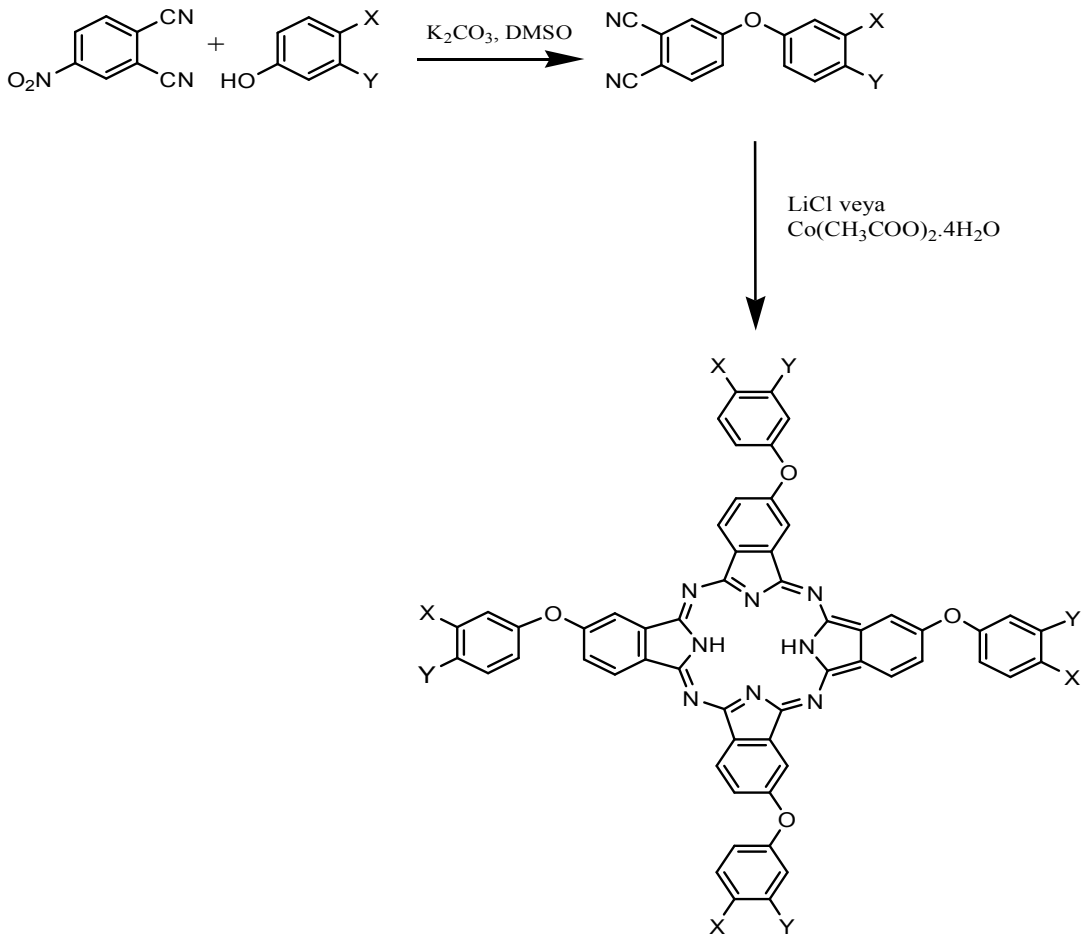
1- Ftalonitril veya bunun substitüsyon ürünleri ile metal ve metal tuzlarının reaksiyonundan,

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

3- o-dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin reaksiyonlarından,

4- Metalsiz ftalosiyaninlere metal ilavesi veya metalli ftalosiyaninlerin uygun şartlarda metalinin başka bir metalle yer değiştirmesinden,

Bu sentez yöntemlerinin hepsinde, reaksiyon birden fazla basamakta yürümekte ve genel olarak yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.



Şekil 2.8 Metalsiz Ftalosiyanin Elde Metodu

2.6.1 Sübstitüye Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.6.1.1 Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc)

Orto-disübstitüye benzen türevleri ftalosiyanin başlangıç maddesi olarak tercih edilebilir, buna karşın çok sayıda sentez çalışmasında, ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılmaktadır.

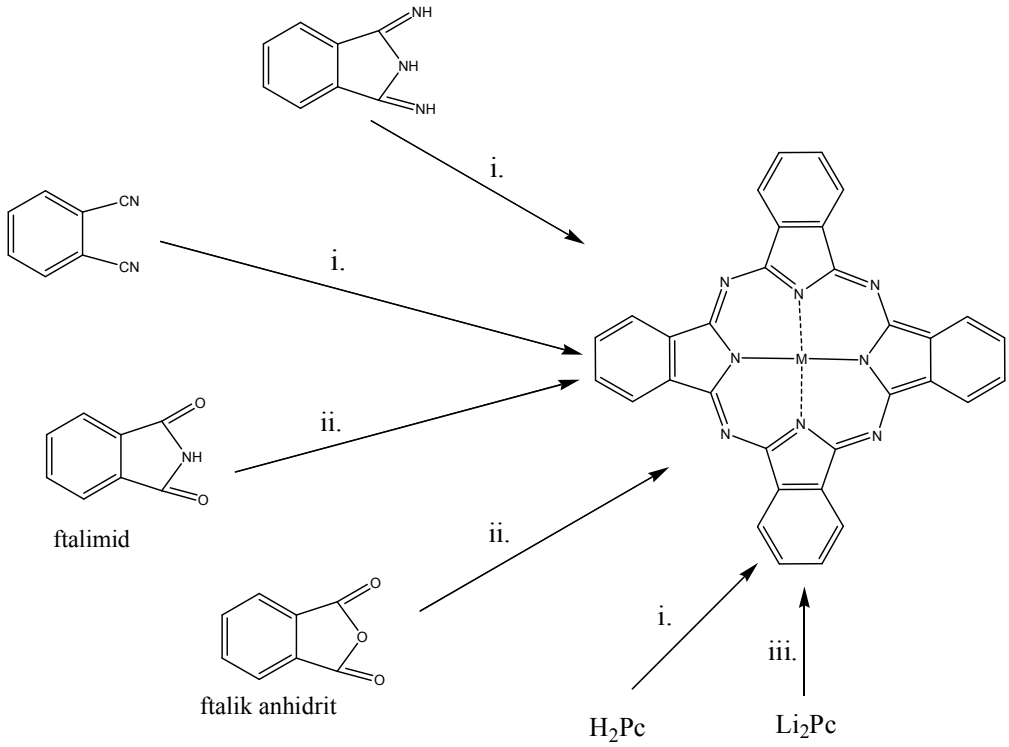
Metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) elde etmek için, çok sayıda ftalonitrilin siklotetramerizasyon yöntemi vardır [33]. İlk olarak, ftalonitril ve amonyağın reaksiyonundan oluşan diiminoisoindolinin başlangıç formunu içerir. Diisoiminoindolin uygun ortamlarda H_2Pc yapısına dönüşür [34]. Ftalonitril için

gerekli indirgeyici katkı maddesi olan hidrokinon (4:1) içinde siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) hazırlanması sağlanır [35]. Buna benzer örnek olarak, 1,8-diazabisiklo(4,3,0)non-5-en (DBN) veya 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) 'nun baz olarak pentanol çözeltisi veya eriğinin içerisindeki ftalonitrilin siklotetramerizasyonu için etkili bir katkıdır [36-37]. Buna ilave olarak H_2Pc, pentanol içinde çözünmüş ftalonitril geri soğutucu altında, lityum çözeltisi ile reaksiyona sokularak, uygun bir şekilde elde edilen Li_2Pc'in seyreltik sulu asit çözeltisiyle demetalizasyona uğratılarak elde edilebilir [38].

Elektronik çalışmalarda, H_2Pc kullanılmaktadır. Bu alanda H_2Pc, ftalonitril veya hidrokinon'un politetrafloroetilen (PTFE) veya kuartz reaksiyon kabı içerisinde tekrar kristallendirilerek elde edilir. Çözünmeyen H_2Pc çeşitli çözücülerle yıkanarak sokslet ekstraksiyonunu kullanarak ve sonunda süblimasyon tekrarları ile saflaştırılır. Metal-iyon safsızlığı derecesi, elektron paramagnetik rezonans spektroskopisi (EPR) kullanarak ölçülebilir.

2.6.1.2 Metalli Ftalosiyanin (MPc)

Metalli ftalosiyanin (MPc), ftalonitrilden ya da diiminoisoindolinden siklotetramerizasyon ile metal yönlendirme etkisi gösteren metal iyonu kullanılarak sentezlenebilir [Şekil 2.9]. Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin nikel(II) klorür ya da bakır (II) asetat) ve bir azot kaynağı (üre) varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarakda sentezlenebilir. Alternatif olarak, H_2Pc ya da LiPc ve metal tuzu arasındaki reaksiyonlada MPc oluşturulabilir. H_2Pc'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılması gerekir.



Şekil 2.9 MPc'nin Sentez Şeması
Başlangıç maddeleri ve şartlar, i. Metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde (kinolin gibi) ısıtma, ii.Üre ve metal tuzu varlığında yüksek kaynama noktasına sahip solvent ile ısıtma, iii. Metal tuzu ile etanolde ısıtma.

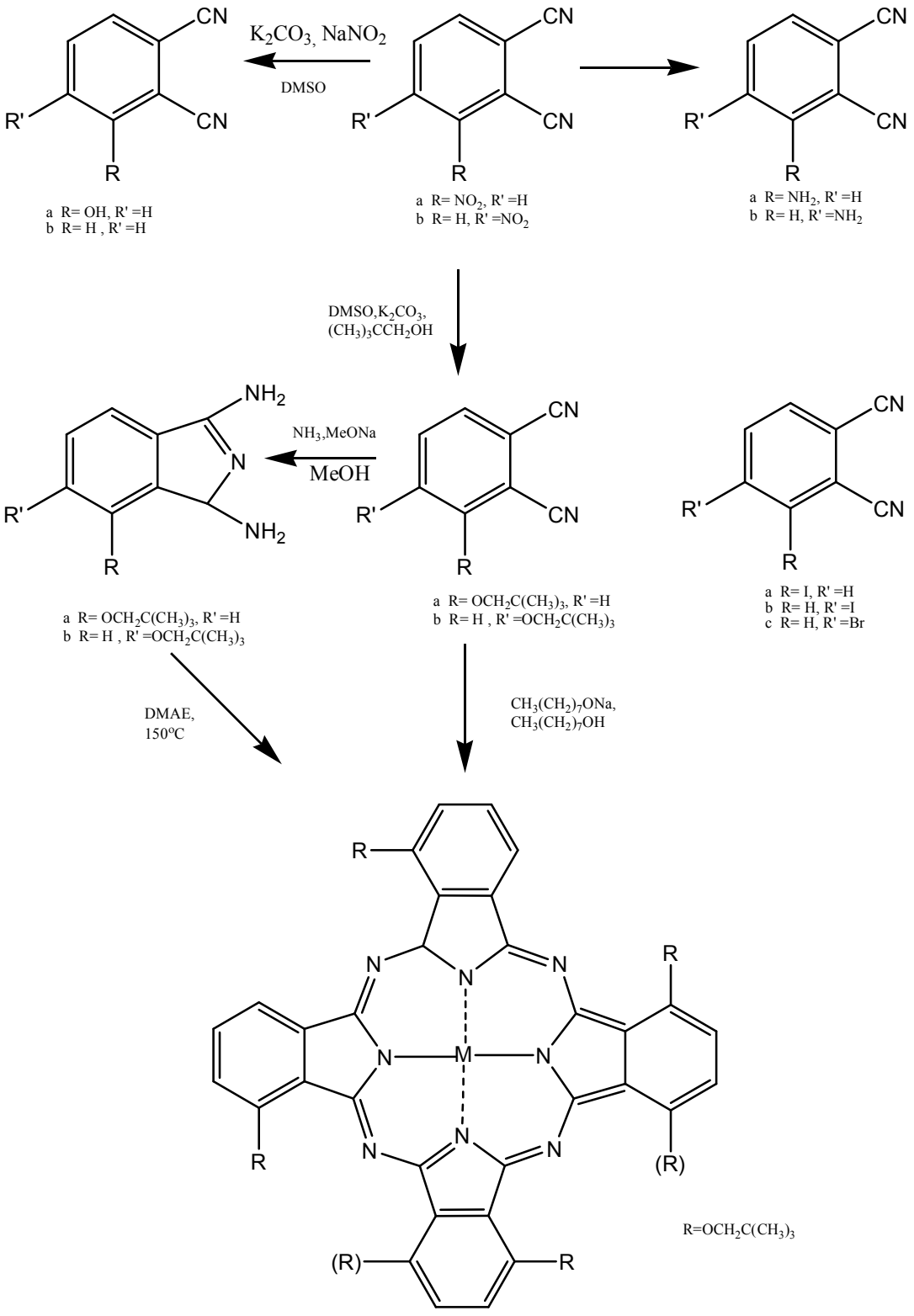
2.6.2 Sübstitüye Ftalosiyaninlerin Sentezi

Periferal konumlarda sübstitüentleri içermeyen metalli ve metalsiz ftalosiyaninler yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde çözünmezler (MgPc, Li_2Pc ve eksenel olarak sübstitüye Pc bu genellemeye uymayan birkaç istisnadır). Bu maddeler sadece konsantre sülfürik asitte, protonlanmış formda veya 1-klornaftalen gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerde ısıtılarak çözünürler. Ftalosiyaninlerin organik çözücüler içerisindeki çözünürlüğü, ftalosiyaninlerde bazen halkaları üzerindeki periferal (p = 2,3,9,10,16,17,23,24) veya nonperiferal (np = 1,4,8,11,15,18,22,25) pozisyonlarına yerleştirilerek büyük miktarda arttırılabilir. Bu sübstitüentler, kristal formuna sahip moleküller arası etkileşimi azaltır. Halka üzerindeki uygun sübstitüentlerle sıvı kristal formundaki türevlere geçilebileceği gibi, maddenin kendi içnde tekrar yeni bir düzenlemeye giderek ftalosiyanin sisteminin elektronik özelliklerini değiştirebilirler.

Çoğu durumda, sübstitüye ftalosiyanin ftalonitril türevlerinden hazırlanır. Ticari olarak kullanılan sülfolanmış ve halojenlenmiş türevler, boya ve pigment olarak kullanılmak için uygundur. Bu bileşikler önceden hazırlanmış ve genel olarak aromatik elektrofilik sübstitüsyon mekanizmasıyla oluşan Pc halkasının direk sübstitüsyonu ile hazırlanır ve farklı derecelerde sübstitüsyon ürünleri karışımını verir.

2.6.2.1 Tetrasübstitüye Ftalosiyanin Sentezi

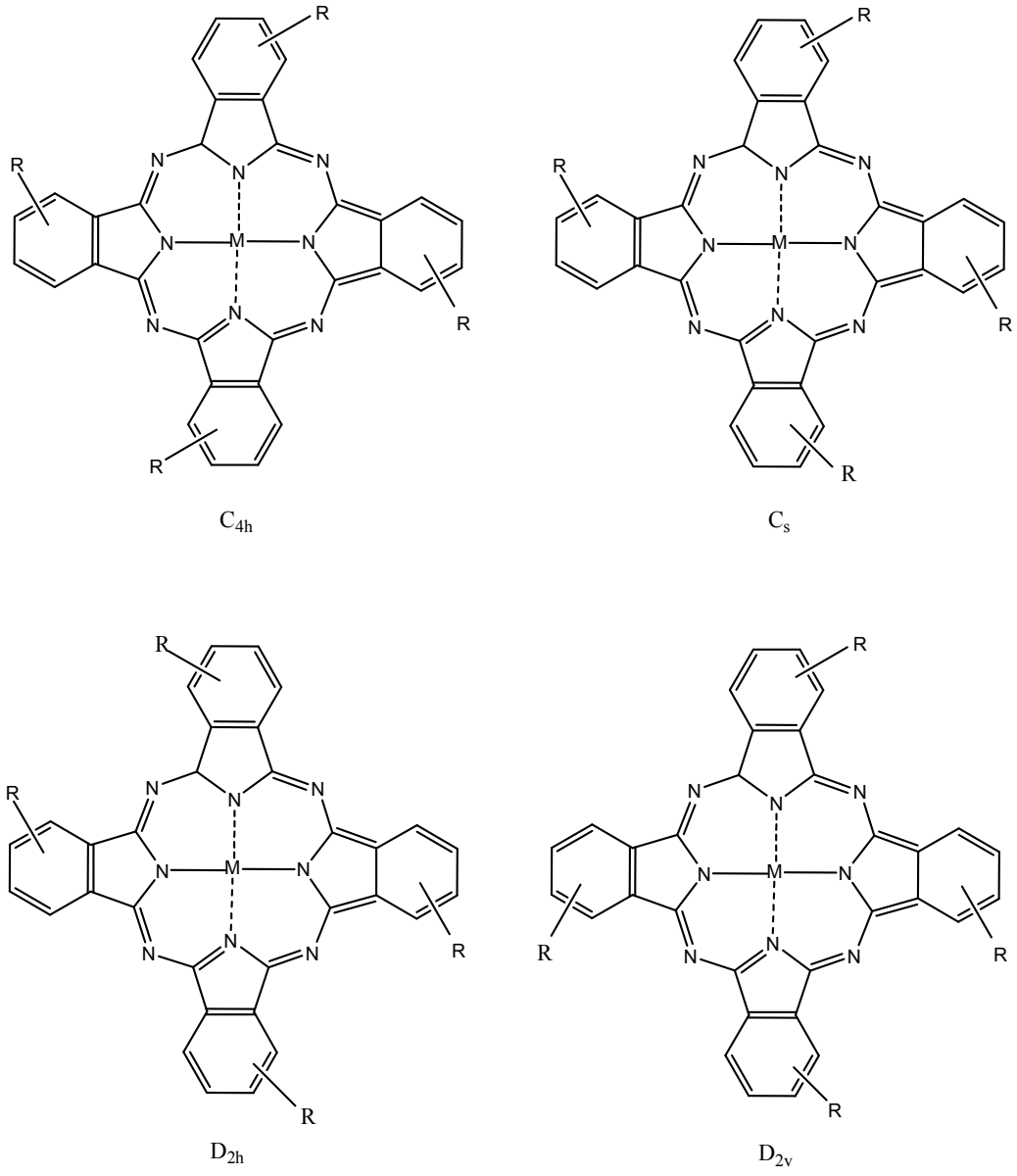
Tetrasübstitüye ftalosiyaninler elektrokimyasal, fiziksel kimya ve biyoloji alanlarında çok kullanılan maddelelerdir. Tetrasübstitüye ftalosiyaninler periferal ve non-periferal şeklinde sübstitüentlerin makrosiklik yapıdaki pozisyonuna göre ikiye ayrılır. Periferal sübstitüye ftalosiyaninler 4-sübstitüye ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken, non-periferal sübstitüye ftalosiyaninler ise başlangıç maddesi olarak 3-sübstitüye ftalonitril türevleri kullanılır [Şekil 2.10].



Şekil 2.10 Tetrasübstitüye Ftalosiyanin Sentez Şeması

MPc-*t*-tb gibi tetra-sübstitüye ftalosiyaninler D_{2h}, C_{4h}, C_{2v} ve C_s simetrilerinde dört izomer karışımı olarak sentezlenirler [Şekil 2.11]. İstatitistik olarak 4:2:1:1 oranında regioizomerik karışım şeklinde hazırlanabilir. Bu izomerlerin ayrılmasında

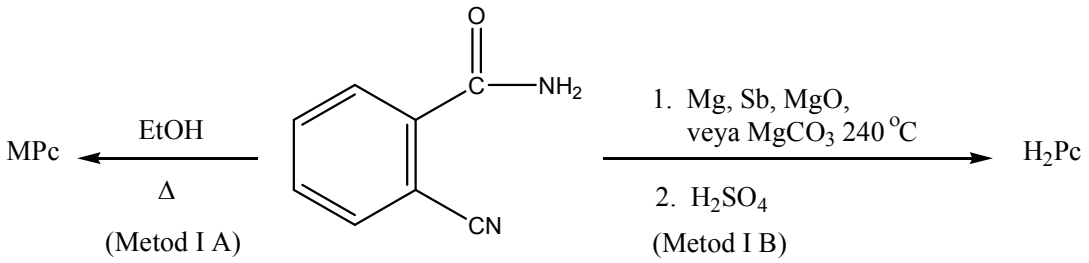
kromotografik teknikler kullanılabilir. Bu izomerler kristal düzeni olumlu yönde etkileyerek çözünürlüğü arttırır. Buna karşın çok düzenli hacimli malzeme yada ince film oluşumu isteniyorsa izomer varlığı bir dezavantaj oluşturur. İzometrik karışımlar 4-tersiyer-bütilftalonitril gibi asimetrik başlangıç maddelerinin sikloteramerizasyonu sonucunda oluşur, bunun aksine, simetrik 3,6- ve 4,5-disübstitüye ftalonitriller tek izomerden oluşan sübstitüye ftalosiyanin ürünleri verirler.



Şekil 2.11 Tetrasübstitüye Ftalosiyaninin Yapısal İzomerleri;

İlk olarak ftalosiyanin sentezi o-siyano benzamidin etanol içinde reflaks edilmesiyle, düşük verimle gerçekleştirilmiştir [Şekil 2.12, Metod I A]. Daha sonra Linstead

tarafından yapılan çalışmada o-siyano benzamid, magnezyum, antimon metali veya magnezyum oksit ve magnezyum karbonat gibi magnezyum tuzları ile 230°C üzerine ısıtılarak önce metalli ftalosiyanin, derişik H_2SO_4 ile muamele edilerek metalsiz ftalosiyanin elde edilmiştir [Şekil 2.12, Metod I B].



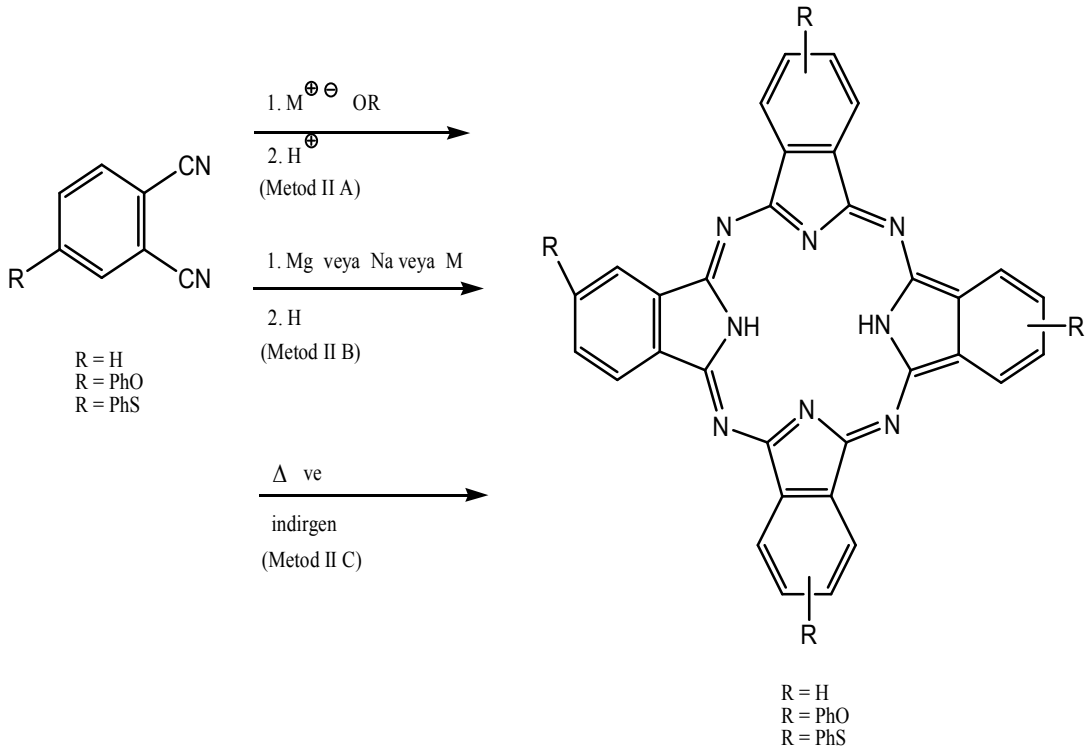
Şekil 2.12 o-siyano benzamidden Ftalosiyanin Sentezi

Tetrasübstitüye ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılan yaygın olan bir kullanım alanıda ftalonitrilden sentezlenme metodlarıdır. Ftalonitrilin 135-140°C'de n-pentanol veya diğer alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi disodyum ftalosiyanini verir. Faydalı malzeme özelliklerine sahip pek çok tetrasübstitüye ftalosiyaninler bu yolla hazırlanır [39]. Elde edilen metalli ftalosiyaninden derişik H_2SO_4 ile direkt olarak metalsiz ftalosiyanine geçilebilir [Şekil 2.13, Metod II A]. Bu metotda ftalonitrilin, 2-N, N-dimetilaminoetanolde amonyak gazıyla muamelesiyle %90 verimle, asitle muameleye gerek kalmadan metalsiz ftalosiyanin elde edilir.

Ftalosiyaninler kuvvetli bazik şartlara karşı stabil olduklarından bu metotla çok çeşitli sübstitüye ftalosiyaninler elde etmek mümkündür. Aynı metotla, ftalonitril özetlisi standart şartlar altında UV ışığı ile bir ön ısıtma eşliğinde, 1,8-diazabisiklo[5,4,0] undek-7-ene(DBU) ya da 1,5-diazabisiklo [4,3,0] non-5-ene (DBN) gibi kuvvetli bazlarla reaksiyon vererek oldukça yüksek verimle metalsiz ftalosiyanin elde edilmiştir.

Ftalonitril, 200°C'nin üzerinde magnezyum veya sodyum metali ile reaksiyona sokularak elde edilen metalli ftalosiyanin derişik H_2SO_4 muamele edilerek metalsiz ftalosiyanine geçilmiştir [Şekil 2.13, Metod II B]. Hidrokinon, tetrahidropiron veya 4,4 dihidrobifenil kullanılarak, sübstitüye ftalonitrilin kapalı tüp içinde 180°C'de

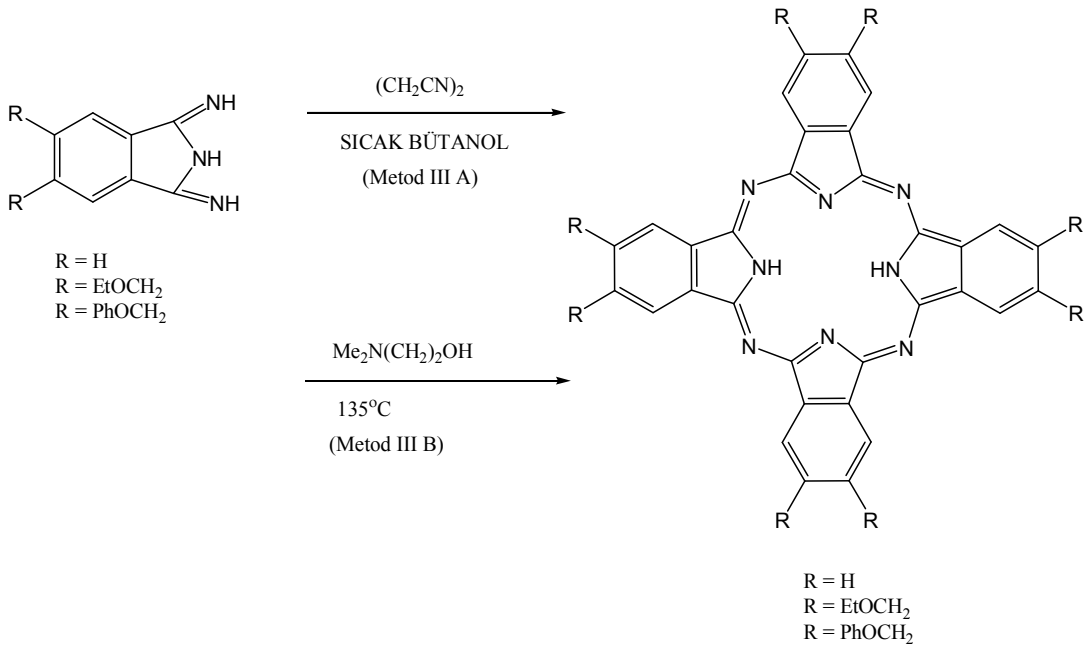
reaksiyona sokulmasıyla sübstitüye metalsiz ftalosiyanin elde edilmiştir [Şekil 2.13, Metod II C].



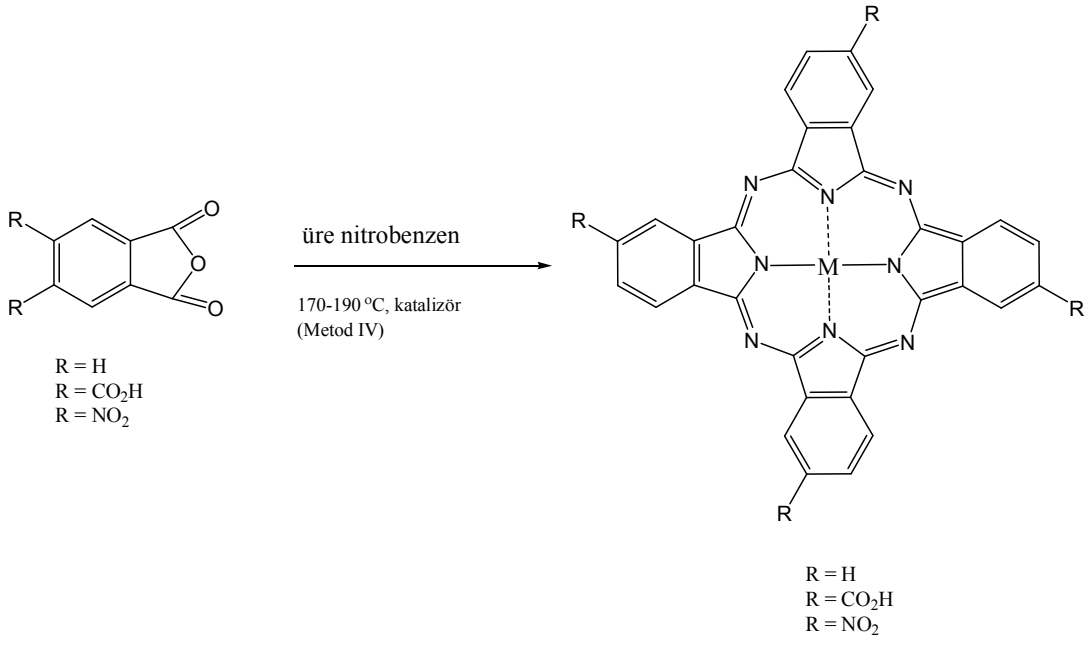
Şekil 2.13 Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi

Ftalonitrilin metanoldeki çözeltisinden sodyum metoksit varlığında amonyak gazı geçirilerek 1,3-diiminoisoindolin elde edilmektedir. 1,3-diiminoisoindolin bileşiği sıcak formamid içinde $NiCl_2$ ile muamele edilerek %96 verimle metalli ftalosiyanin elde edilmiştir. Yine 1,3-diiminoisoindolin süksinonitril veya kaynayan tetralin gibi hidrojen verici bir reaktifle ısıtıldığında metalsiz ftalosiyanin elde edilmiştir [Şekil 2.14,Metod III A]. Ayrıca isoiminoindolin bileşiği 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde reflaks edilerek metalsiz ftalosiyanin elde edilmiştir [Şekil 2.14, Metod III B].

Metalli ftalosiyaninler için, ftalikanhidrit veya ftalik asit, ftalimid gibi bileşikler başlangıç maddesi olarak kullanılabilir. 170-190°C'de nitro benzen içinde çözülmüş olan ftalik anhidrit, katalizör olarak amonyum molibdat kullanılarak, üre ve MCI_2 (metal tuzu) ile reaksiyona sokularak metalli ftalosiyaninler elde edilmektedir [Şekil 2.15].



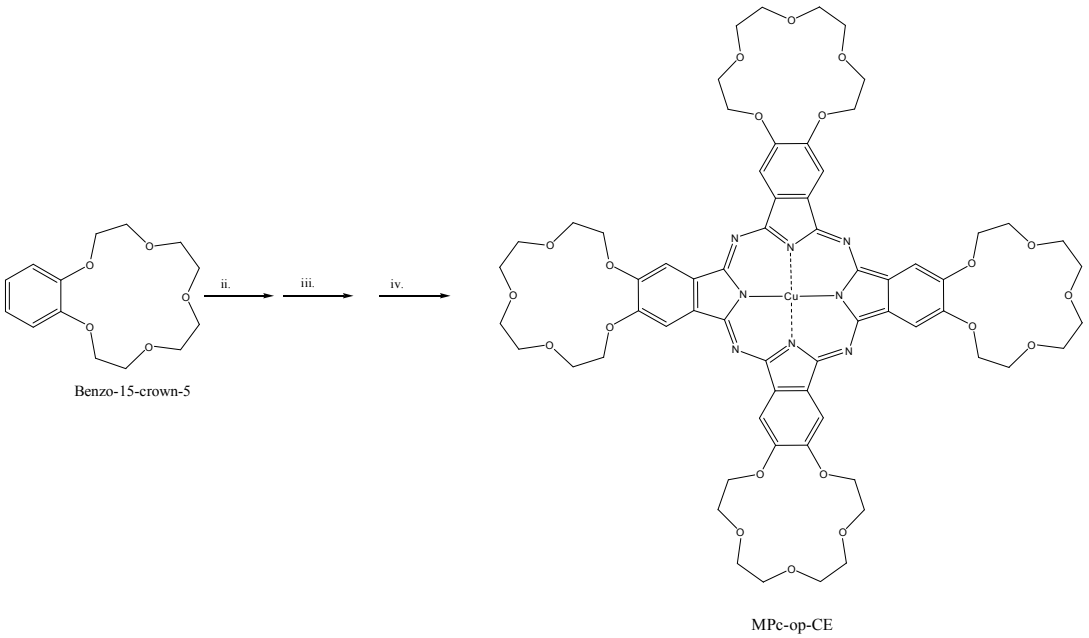
Şekil 2.14 1,3-diiminoisoindolinden Ftalosiyanin Sentezi



Şekil 2.15 Ftalikanhidritden Ftalosiyanin Eldesi

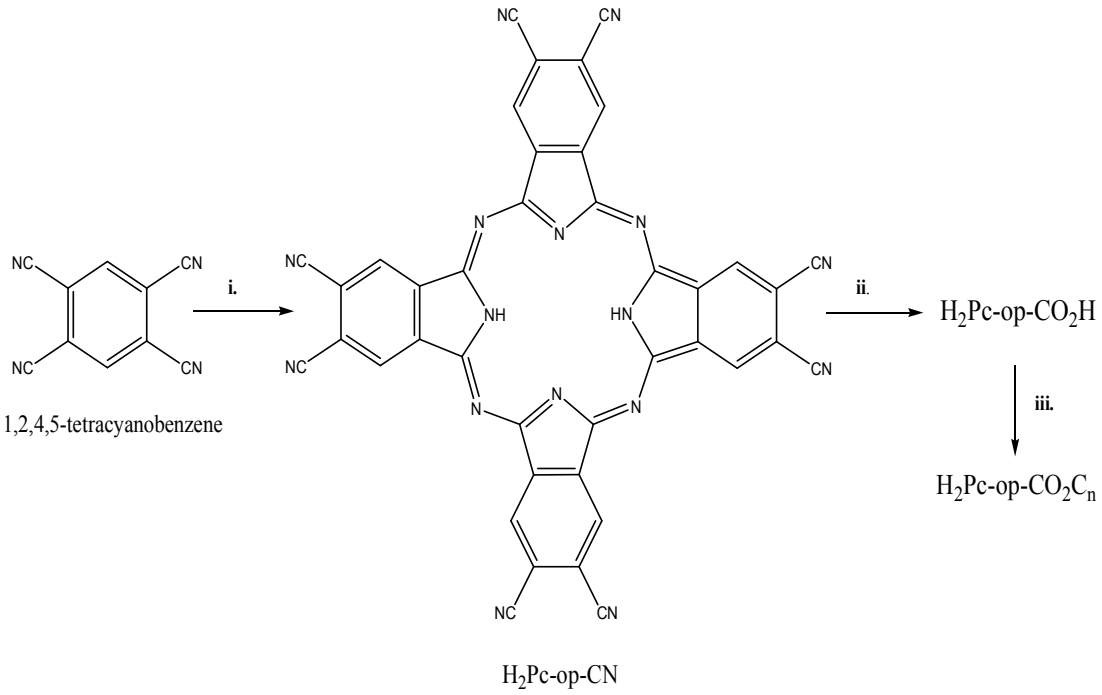
2.6.2.2 Oktasübstitüye Ftalosiyaninlerin Sentezi

Periferal Okta(op)-sübstitüye ftalosiyaninler makul uzunlukta genellikle pentilden (-C_5H_{11}) daha uzun, alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücüde çözünebilen ve sıvı kristal özellik gösteren 4,5-disübstitüye ftalonitrilden hazırlanabilen yapılardır.4,5-Dialkilftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok basit kovalent bağ (MPc-op-C_n), bir eter bağı (MPc-op-C_1OCn), ya da bir oksimetilen kısmı (MPc-op-OC_n) olabilir. Buna örnek olarak, 1,2-Dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır (I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirip bir ftalonitrile dönüşmesi verilebilir. İlginç diğer bir Pc türevide dört taç eterin periferal konumlarına bağlanmış olduğu ftalosiyanindir (MPc-op-CE). Başlangıç maddesi olarak benzo-15-crown-5' in kullanıldığı ii-iv reaksiyonlarından elde edilir [Şekil 2.16]. Bu yol poli(etilenoksi)-sübstitüye ftalosiyaninlerin [MPc-op-O(EO)NCI] sentezinde kullanılır.



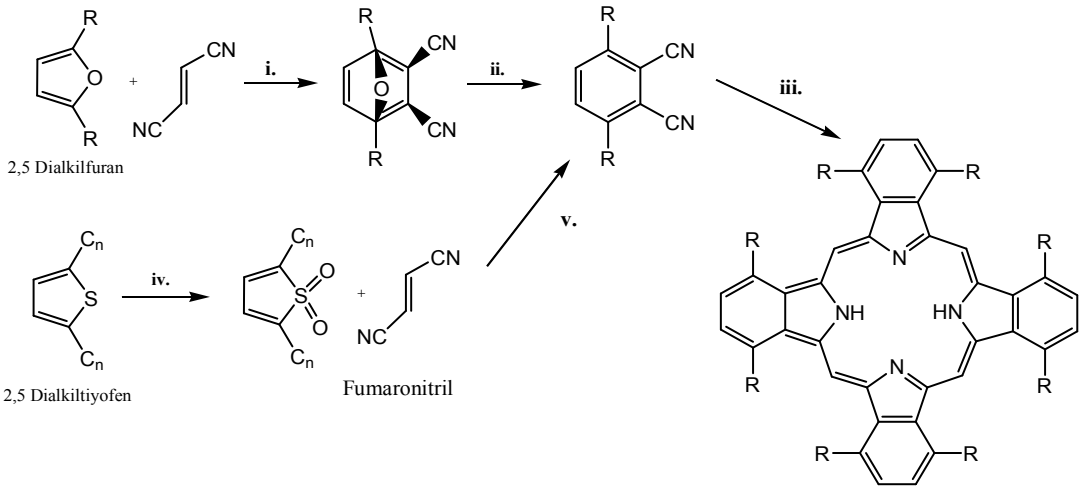
Şekil 2.16 15-Crown-5-Sübstitüye Pc (MPc-op-CE)'nin Sentezi ve Yapısı

Uygun reaksiyon şartlarında 1,2,4,5-tetrasiyanobenzenden oligomerik yan ürünler olmadan okta-siyanoftalosiyanin (H_2Pc-op-CN) hazırlanabilir. H_2Pc-op-CN'nin tam hidrolizi suda çözünen H_2Pc-op-CO_2H'ı verir. Buda basit ester oluşturma reaksiyonunda kullanılabilir, sıvı kristal H_2Pc-op-CO_2C_n sistemi hazırlanabilir [Şekil 2.17].



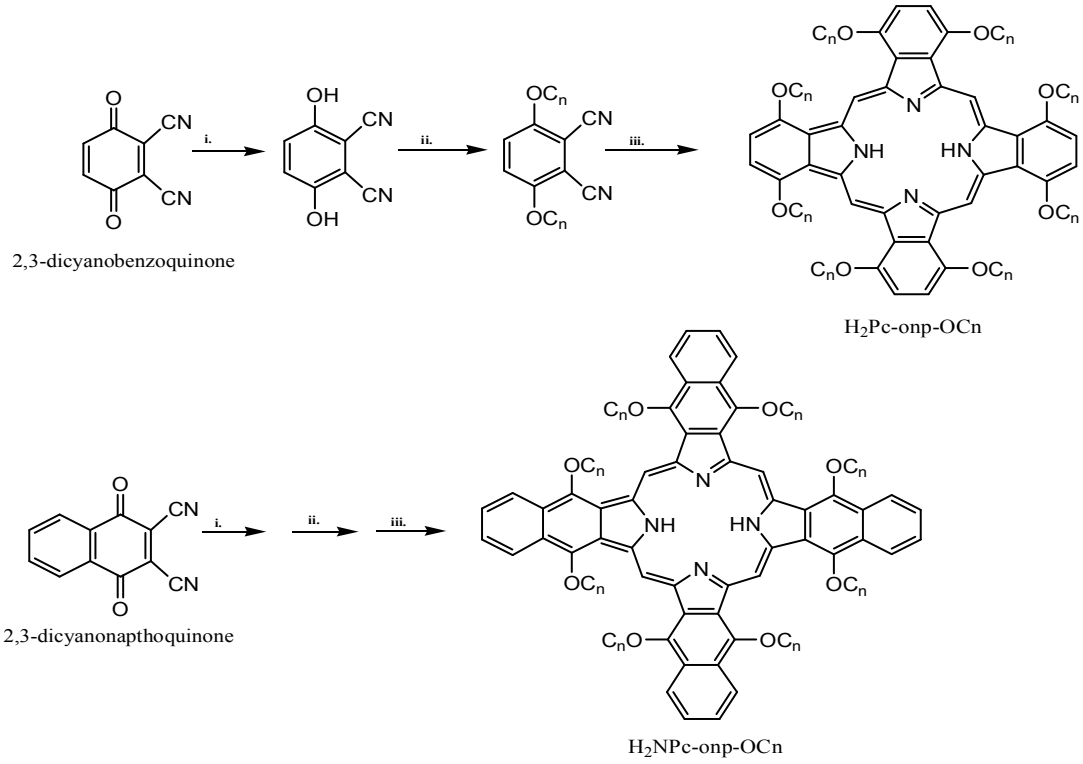
Şekil 2.17 H_2Pc-op-CN ve Türevlerinin Sentezi

Cook ve grubu sıvı kristal özellik gösteren okta-alkil-sübstitüye ftalosiyaninleri (MPc-onp-C_n) sentezlemek için gerekli olan iki yeni metod geliştirdiler. Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller uygun 2,5-dialkil furan ya da tiyofenden sentezlenir [Şekil 2.18]. Anahtar reaksiyon fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleştirilir. Tiyofen yolu basit MPc-onp-C_n' lerin sentezi için çok daha etkilidir ama furan yolu daha esnektir, fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir. Asimetrik ftalosiyanin sentezinde de bu yol kullanılır. Furan yolu sıvı kristal MPc-onp-COC_n serisinin hazırlanmasında da kullanılır.



Şekil 2.18 Non-periferal Okta-sübstitüye Ftalosiyaninlerin Sentezi (H_2Pc-onp-C_n)

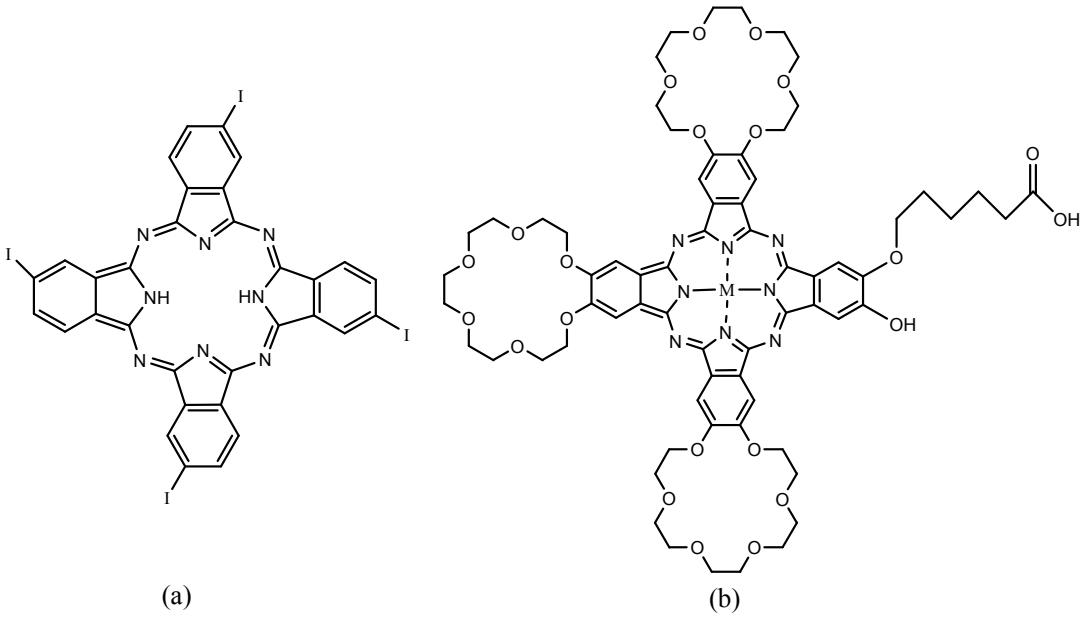
Aynı araştırma grubu MPc-onp-C_n serisinin başlangıç maddesi olarak 2,3-disiyano-1,4-benzokinon'un kullanıldığı etkili bir yol bulmuştur [Şekil 2.19].



Şekil 2.19 Non-periferal Oktasübstitüye Ftalosiyaninlerin ve Naftaloftalosiyaninlerin Sentezi (H_2Pc-onp-Cn); Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Sulu çözeltide sodyum metabisülfitle indirgeme ii. Uygun alkil halojenür, asetonla geri soğutucu altında kaynatma, potasyum karbonat iii. Lityum, pentanolle geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben suyla hidroliz.

2.6.2.3 Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi

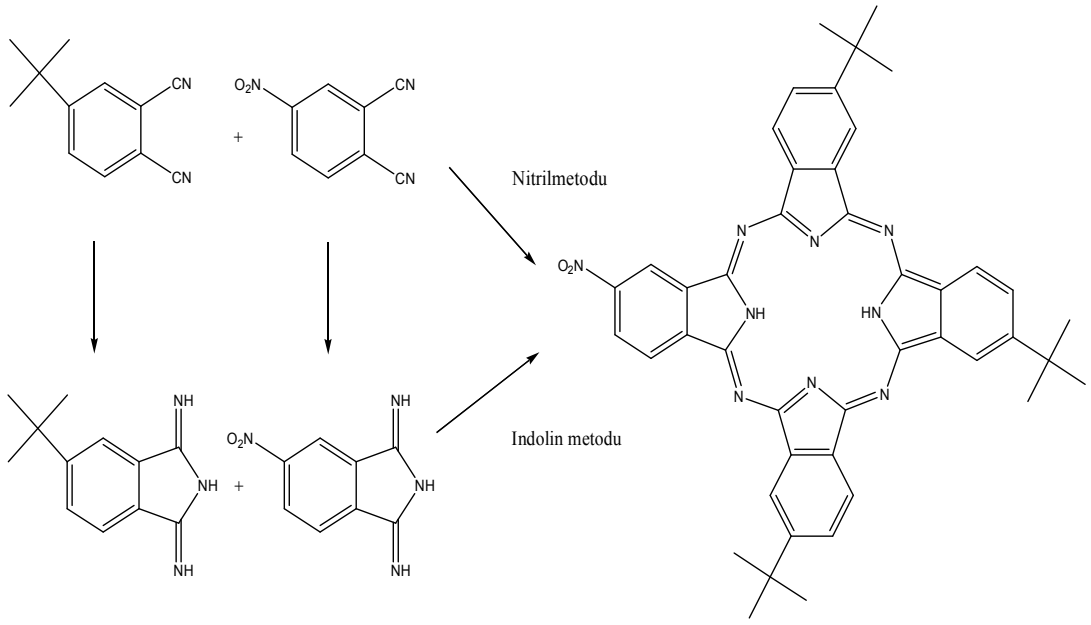
Asimetrik veya düşük simetrili ftalosiyaninler, periferal pozisyonlarındaki sübstitüentlerin farklı olasından dolayı bu şekilde adlandırılırlar. Bu tür asimetrik ftalosiyaninler kendi kendilerine düzenlenme özelliklerinden dolayı son derece ilgi çekmektedir. Asimetrik makrohalkaları sentezlemek için pek çok yöntem geliştirilmesine rağmen Pc karışımlarının ortamda bulunması istenilen ürünün ayrı izolasyonu ve dolayısıyla saflaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Düzensiz olarak sübstitüye olmuş ftalosiyaninlerin, oligomer ve polimer sentezlerinde ve Langmuir-Blodgett (LB) film eldesinde uygulamaları vardır. Pek çoğu sıvı kristal davranış gösterir. Asimetrik ftalosiyaninleri sentezlemek için başlıca üç yöntem kullanılır. Bunlar istatistiksel karışım (kondenzasyon) yöntemi, polimer destekli sentez yöntemi ve subftalosiyanin yöntemidir. Aşağıda simetrik ve asimetrik sübstitüye ftalosiyaninler örnekler halinde görülmektedir [Şekil 2.20].



Şekil 2.20 (a) Tetrasübstitüye Ftalosiyanin (C_{4h} izomeri), (b) Asimetrik Sübstitüye Ftalosiyanin

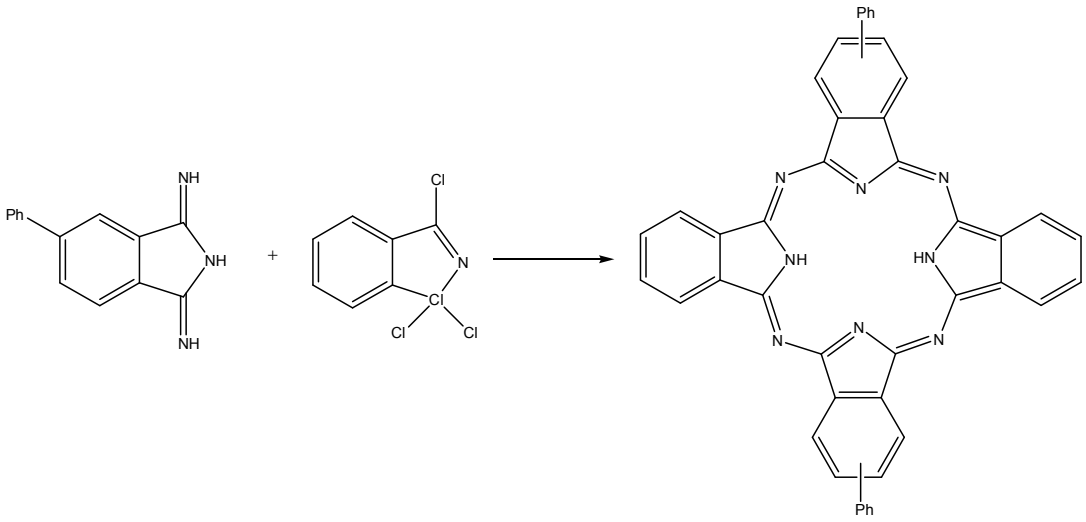
Bu yöntemlerden en çok kullanılan istatistiksel karışım (kondenzasyon) yöntemidir [40]. İki farklı sübstitüye ftalonitrilin veya diisoiminoindolinin istatistiksel reaksiyonuna dayanmaktadır. İki farklı ftalonitril kullanıldığında teorik olarak 6 farklı ürünün ortaya çıkması mümkündür [41]. İki başlangıç maddesinin birbirine göre oranları kontrol edilerek istenilen asimetrik ftalosiyanin iyi verimle üretilebilir.

Bu tür reaksiyonlarda stokiyometri önemli rol oynar ve genellikle 3:1 molar oranlarda bir reaktanın aşırısı kullanılır. Böylece, reaktanın fazlalığından dolayı büyük miktarda ftalosiyanin oluşmasına rağmen, istenilen A_3B formundaki asimetrik ftalosiyanin sentezlenmiş olur. İstenilen asimetrik ftalosiyanin, standart kromotografi teknikleriyle reaksiyon karışımından ayrılabilir. Mononitro tri-t-butil ftalosiyanin bu yöntemle sentezi yapılan asimetrik ftalosiyaninlere örnek olarak verilebilir [Şekil 2.21].



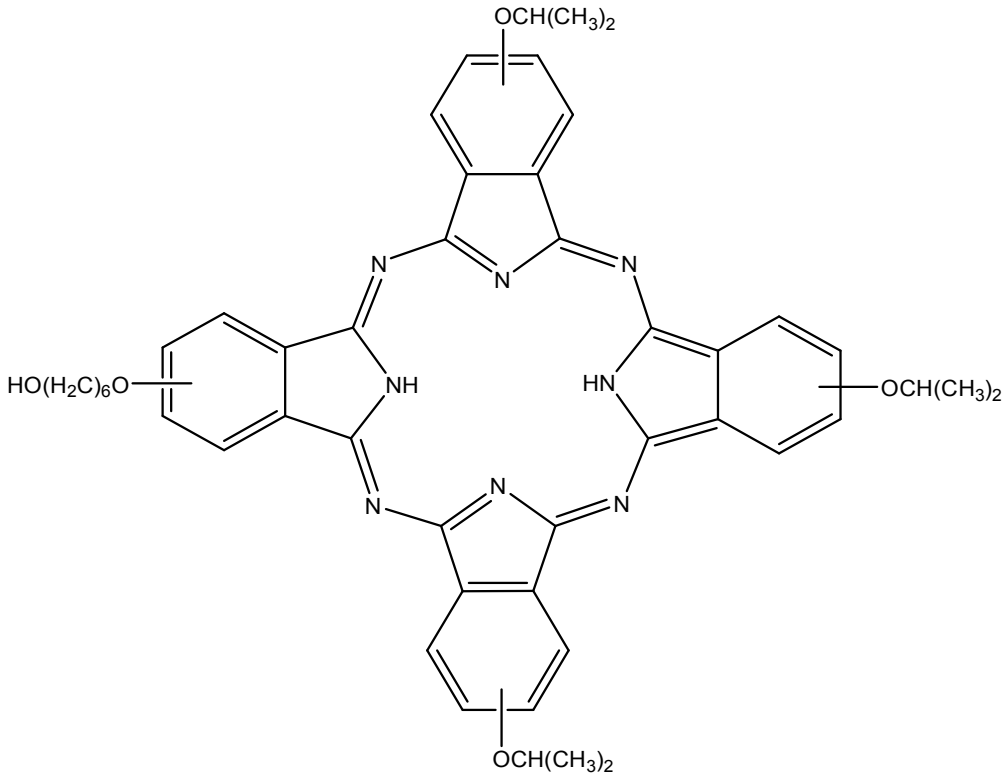
Şekil 2.21. Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi

Herhangi bir iminoisoindolin 1,3,3-trikloroisoindolinle reaksiyonu sonucunda yarı simetrik bir ftalosiyanin sentezinin gerçekleştirilmesi bir diğer asimetrik ftalosiyanin sentez yöntemidir. 5-fenil-1,3-diiminoisoindolinin oda sıcaklığında 1,3,3-triklorisoindolinle muamele edilmesiyle difenilftalosiyanin elde edilir [Şekil 2.22].



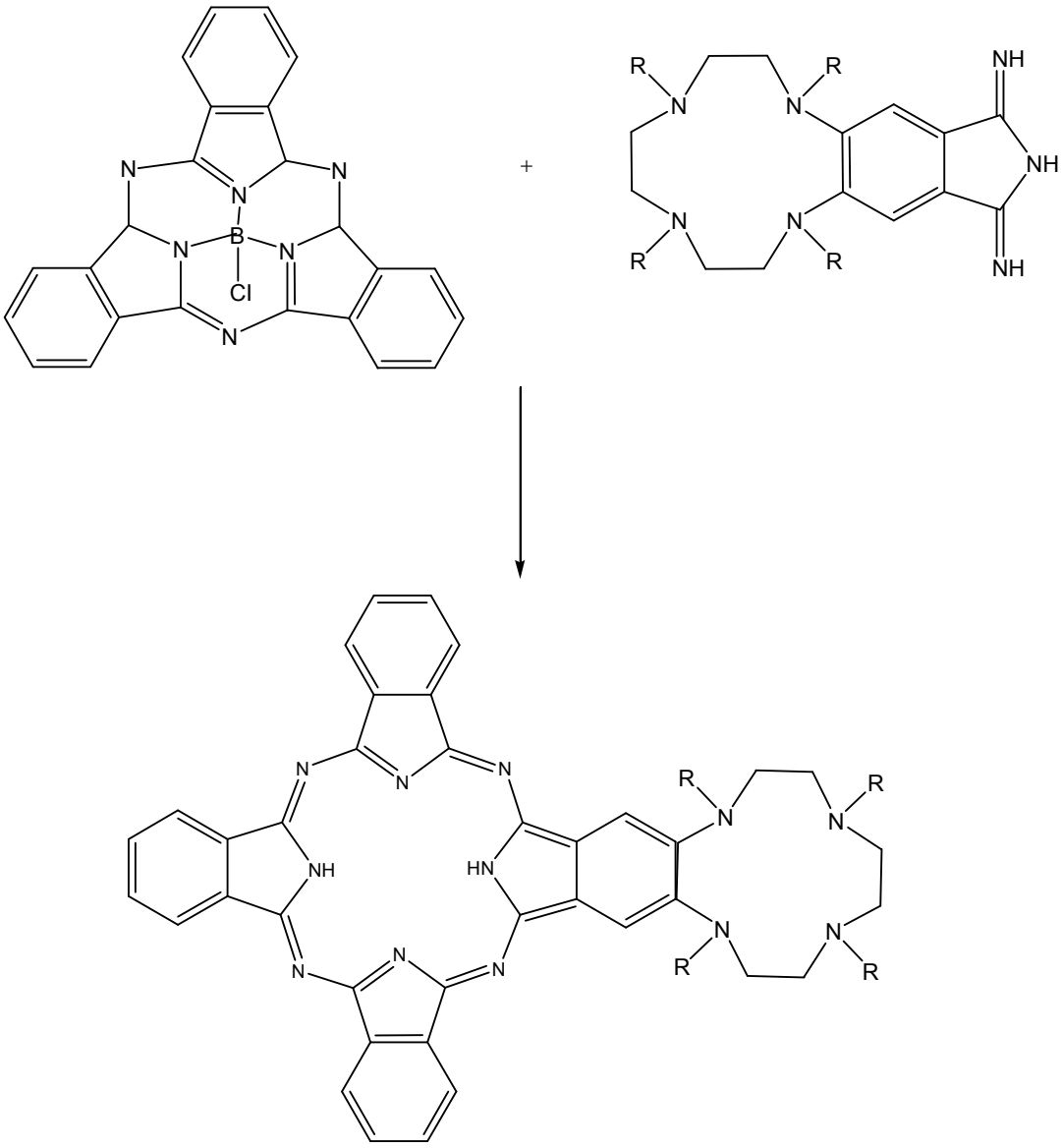
Şekil 2.22 Yarı Simetrik Ftalosiyanin Sentezi

Fonksiyonel grup içeren herhangi bir polimer zincirine bağlanan bir ftalonitril grubu ile farklı fonksiyonel içeren diğer bir ftalonitril kondenzasyonu ile asimetrik ftalosiyaninler sentez edilir. Sentezlenen ftalosiyaninler polimer zinciri üzerinde kalabildiği gibi, serbest hale getirmek de mümkündür [Şekil 2.23] [42-43].



Şekil 2.23 Polimer Üzerinden Sentezlenen Asimetrik Ftalosiyanin

Asimetrik ftalosiyaninlerin bu ilave yöntemlerine alternatif sentez metodu ise, ftalonitrilin bor halojenürler ile kondenzasyonu sonucu, bor atomunun üç ftalonitril ile halka oluşturmasıyla elde edilen ve subftalosiyanin adı verilen bir makrosiklik molekül kullanılır. Subftalosiyaninin, farklı sübstitüye grup içeren bir iminoisoindolinin fazlasıyla (yaklaşık yedi katı), dimetilsülfoksit : x-klornaftalen (2:1) karışımında, 80-90 °C'de karıştırılması sonucu asimetrik ftalosiyanin oluşur. Subftalosiyaninlerin tetraaza halka veya monoaza taç eter grubu içeren iminoisoindolinin reaksiyonu bu yönteme örnek olarak verilebilir [Şekil 2.24] [44-45].



Şekil 2.24 Subftalosiyanin Üzerindeki Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi

2.7 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

2.7.1 Pigment - Boyar Madde

Ftalosiyaninler pigment olarak kullanıldığı gibi boyar maddelerin pek çok çeşidinde de kullanılırlar. Direkt ve reaktif boyalar, fiziksel ve kimyasal bağlarla bağlanan suda çözünen boyalar, fiziksel ve kimyasal bağlarda bağlanan çözücülerde çözünen boyalar, azoreaktif boyalar, reaktif olmayan azo boyaları, sülfür boyaları ve vat boyaları bunlara örnek olarak verilebilir. Çeşitli ftalosiyanin pigmentler, boyaları renklendirmede, baskı mürekkeplerinde, plastikler ve tekstil boyalarında kullanılır. İnce partiküllü iyi dispers olan ftalosiyanin pigmentler de polimer çözeltisinin içine ilave edilir, sonra işlem yapılır. Bakır ftalosiyonin sülfonatların türevleri ile difenil guniadin tükenmez kalemler renklendirici olarak kullanılır. Bakır ftalosiyanin pigmentleri, deterjanların, sabunların ve diğer temizleyicilerin renklendirilmesinde, dokunmuş veya dokunmamış cam elyafın üzerine kaplanan polimerlerin renklendirilmesinde kullanılır.

Piyasada çok kullanılan ve kullanım halinde pek çok türevi bulunan, temel yapısı bakır ftalosiyanin BC kristal olan Pigment Blue 15, CI 74160 bir boyar maddedir. BC tipi, yağlı boyalarda, sulu boyalarda, yağlı matbaa mürekkeplerinde, hafif petrol çözücüleri içeren boyalarda, yumuşak proses gerektiren PVC gibi plastiklerde ve tekstil baskı boyalarında kullanılır. Stabil form kristallenmeyen (BNC) tipteki Pigment Blue 15:1 boyar maddesi baskı mürekkeplerinde emayelerde, yağlı boyalarda, ressamların boyalarında, zemin muşambalarında, plastiklerde, kağıtta, iplik boyamada, reçine emisyonlarıyla pad boyacılığında kullanılır.

Yaklaşık 14 adet klor atomu içeren poliklorlanmış bakır ftalosiyanin olan yeşil ftalosiyaninler (ticari adı ; Pigment Gren 7, CI 74260) Pigment Blue 15, CI 74160 ile hemen hemen aynı uygulama alanlarında kullanılırlar ve ilave uygulama alanları da vardır. Buna örnek olarak, otomobil kaplamaları, boya tabaka oluşturucuları, selüloz, asetat, selüloz nitrat, polietilen, polipropilen kullanım alanları verilebilir.

2.7.2 Fotodinamik Terapi

Fotodinamik kanser tedavisi (PDT) kanser tedavisinde radyasyon terapi, kemoterapi ve cerrahi müdahele yöntemlerinin yanı sıra kullanılan alternatif ve etkinliği gün geçtikçe göz önüne çıkan, kanserojen dokunun seçimli olarak yok edilmesini sağlayan tıbbi bir tedavi metodudur. Ftalosiyaninler günümüzde fotodinamik kanser terapi yönteminde kullanılan en önemli fotoduyarlı maddelerden biridir. Renkli bileşikler olan fotosensitizerler tercihli olarak tümörlere, virüslere, bakteri, mantar ve parazitlere bağlanarak, vücut dokusunu infekte eden biyolojik kontaminantları ışık aktivasyonu ile parçalarlar. Bunun yaygın versiyonunda, damardan enjekte edilen dye vücuda alınır ve kötü doku tarafından alıkonulur; uygun dalga boyundaki görünür bölgedeki uyarılmış cytotoxic ajanlar üretir. Habis ve normal doku arasındaki en büyük fark normal dokuya zarar vermeden spesifik olarak tümörün yıkımı gerçekleştirilir.

Ftalosiyaninler PDT için çekici hale getiren özellikler taşırlar; bu özellikler, toksitesinin olmaması, tümöre olan seçiciliği, esnek kimyası (sensitizer istenen hidrofile, lipofilite ya da ampifilitesinin seçilebilmesiyle dokuya yerleşimi sağlar), derin doku yayılımı için uygun dalga boylarındaki ışık absobsiyonu, uyarılmış haldeki uygun özellikleri ve sonuç olarak yüksek fotodinamik etkileridir.

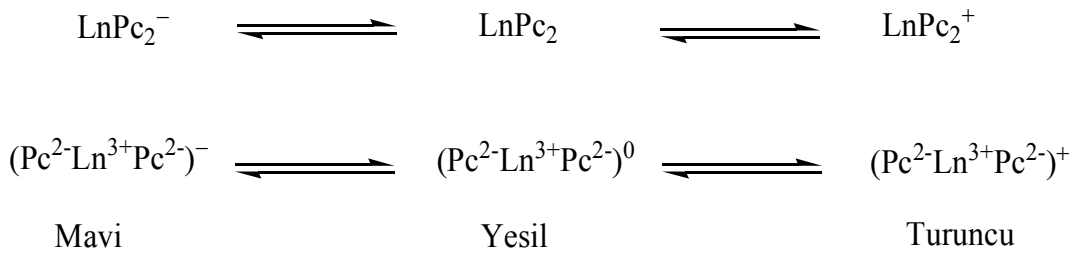
Bugüne kadar, Al^{3+} ve Zn^{2+}'ün farklı derecelerde sülfolanmış ftalosiyaninleri en yaygın fotosensitizerlardı. İlginin artmasıyla Si(IV)Pc gibi diğer ftalosiyanin türevleri de yapılmıştır. Sülfonasyon derecesi, aksiyel sübstitüentlerin sayısı ve yapısı yağlarda ve suda ftalosiyaninlerin çözünürlüğünü etkiler. Ftalosiyanin iskeleti kolestrol grupları ile sübstitüe edildiğinde kanserli hücrelere karşı afinite göstermiştir. Ge(IV)Pc'nin aksiyal olarak kolestrol parçaları yerleştirilmiş ve iyi sonuç vermiştir. Farmokinetik çalışmalarda hidrofobik ftalosiyaninler kullanılıyor, bunlar çoğunlukla serum proteinleriyle birleştirilir. Örneğin [^{67}Ga]Pc-sülfolanmış $GaPcS_n$ lipoproteinlere bağlanması daha düşüktür, buna karşın sülfonasyon albümine bağlanma oranı yüksektir.

2.7.3 Elektrofotografi

1938 yılında Chester Calson tarafından geliştirilen ve ‘’Xerografi’’ olarak ifade edilebilen elektrofotografi, görünür bir hal elde etmek için, elektrostatik görünür olmayan ifadelerin yüzeysel yük elemanlarının fotoiletken yüzeye yansımasıdır. Elekterofotografinin esasında iki temel olgu söz konusudur. Bunlar; karşı elektrik yüke ilgisi olan materyaller ve ışıkla uyarıldığında daha iyi iletken bir hal alan maddelerdir. Elektrofotografinin ilk yıllarında amorf selenyum metali baskı işlemlerinde fotoiletken olarak kullanılırdı, ancak üretimindeki zorluklar ve yüksek toksikliğinden dolayı artık seramik ve organik fotoiletkenler kullanılmaktadır. Ftalosiyaninler elektrofotografi işleminde hem fotoiletken kopya oluşumu, hem de substrat kopya ürüteminde yer alırlar. Titanyum ftalosiyaninler ve yakın geçmişte kullanılmaya başlanan galyum ve alimiyum-μ-okso dimer gibi fotoiletken türleri piyasada kullanılmaktadır.

2.7.4 Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm, elektiriksel uyarılma uygulandığında meydana gelen absorbsiyon spektrumunun maddede meydana getirdiği değişikleri ifade eden bir özelliktir. Geçirgenliği veya ışınlara bağlı yansımayı kontrol edebilen üretilmiş elektrokromik araçlar elektrokromik araçlar elde edilir. Elektrokromik araçların pratik uygulamaları başlıca, otomobillerde küçük pencere, bilgi ekranı, dikiz aynası araçlarında kullanılır. Bu alanda kullanılan elektrokromik özellik gösteren ftalosiyaninler, görüntü panoları ve akıllı malzeme yapımında kullanılır. Bilinir, en çok kullanılan elektrokromik özellik gösteren ftalosiyaninler nadir toprak metallerinin (lantanitler) bisftalosiyanin birleşikleridir. Bu bileşikler yeşil bir ürün görüntüsünde olan $LnPc_2$ ve mavi renkte görünen $LnHPc_2$’dir. Dianyon şeklinde, LnPc2’ elektrokromik ürünün bir indirgenme ürünü olan ($Pc^{2-}Ln^{3+}Pc^{2-}$), bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özelliğe sahip bir üründür. Sahip olduğu bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanin halkasındaki π-elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir $LnPc_2$ molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde gösterilebilir [Şekil 2.25].



Şekil 2.25 Lutesyum Ftalosiyaninde Elektrokromik Dönüşümleri

2.7.5 Fotovoltaik Alet Yapımı

İnce film fotovoltaikler sürdürülen enerji çemberinde önemli bir rol oynarlar. Yüksek konsantrasyondaki camsı katı film içerisinde rastgele yönelmiş ftalosiyanin moleküllerinin serbest dağılma özelliklerinin incelenmesi, optik çalışmaların odak noktasını oluşturmaktadır. İnorganik veya moleküler yarı iletkenin ftalosiyanin ile birleştirilmesi ile oluşturulmuş maddelerin oluşum ve özelliklerini anlamak, fotovoltaik aletlerin dizaynı için oldukça önemlidir. Özellikle ardışık çok tabakalı yapılar ileriki çalışmalar için caziptir.

2.7.6 Kimyasal Sensör Yapımı

Organik yarıiletkenlerin elektiriksel özellikleri, çeşitli dimorfik formların kristal modifikasyonu üzerine kurulmuştur. Ayrıca bu esnada organik yarıiletkenlerin elektiriksel özellikleri, hazırlanma sırasındaki etkilerden termotropik işlemlerden etkilenirler [46]. Metal kompleksleri ve ftalosiyaninlerin tek ya da çoklu kristal tabakalar halinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksit (NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algılarlar [47].

2.7.7 Nonlineer Optik Cihazlar

Özellikle son birkaç yıl içerisinde modern teknolojide, telekominikasyon gibi, kullanılan bütün optik araçlarda yarar sağlayan bir gelişme göze çarpmaktadır. Örneğin, iletişim teknolojisinde elektronik araçlarda optik örneklerin değiştirilmesiyle bu cihazların bilgilerin işlenmesi, taşınması ve depolanması için

etkili bir hızlandırıcı olmasını sağlanmıştır. Bu açıdan bakıldığında, genliğin değişmesi, polarizasyon, yön veya optik ışınların fazları belirginlik kazanır. Organik bileşiklerde en önemli doğrulamanın ilk koşulu, lazer atışlarına benzeyen hızlı bir şekilde değişen elektromanyetik dalgalar ile konjuge moleküller birbirini etkilediğinde, yüksek polariziteye ulaşmış ve yeniden hızlı yük dağıtımı delokalize π-konjuge elektronlarının ağlarının görüntüleridir.

Konjuge organik moleküller arasında ftalosiyaninler sahip oldukları nonlineer optik (NLO) malzeme özellikleriyle yüksek termal olmalarının yanı sıra, kimyasal stabilitelerinin yanında saflaştırılmalarının ve hazırlanmalarının kolaylığı gibi ftalosiyaninlerin göze çarpan özellikleri sayesinde önemli bir yer tutmaktadır [48].

2.7.8 Optik Veri Depolama

Kompakt diskler (CD) ve magneooptikal diskler (MO) gibi optik veri depolama araçları işitsel ve görsel depolama araçlarında ayrıca dış bilgisayar bilgi depolama araçlarında da gittikçe gerekli bir yer tutar hale gelmiştir. Bu tür araçlarda lazer ışınları bilgi depolama ve okuma işlemleri sırasında kullanılmaktadır. Lazer vuruşları 1μm kalınlığına odaklanmasıyla birleştirilmiş manyetik hafızadan daha fazla kapasiteye sahip yüksek yoğunluktaki optik hafızalar elde edilebilmiştir. Kimyasal kararlılıkları ayrıca yarı iletken lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile ftalosiyaninler, uzun süreli optik veri depolanmasında ilgi çekici malzemeler olmuştur.

2.7.9 Katalizör

Metaloftalosiyaninler yükseltgenme, indirgenme ve organik bileşiklerin diğer reaksiyonlarında etkili biyomimetik katalizörler olarak kullanılırlar. Geçiş metali içeren ftalosiyaninler bir çok reaksiyonu etkin olarak katalizler. Bu proses oksijenin hidrojenle elektroindirgenmesini içerir. Bu işlem genel olarak hidrojen peroksit vermek üzere $2e^-$ indirgenmesi ile olur. Fakat bu işlem bazen de su 4 elektron indirgeme mekanizması üretir. Eğer bu işlemler uygun bir elektrot yüzeyine taşınırsa, hidrojen temiz ve direkt şekilde elektrik kuvvetine dönüşür.

Kobalt ftalosiyanin sülfonat ve vanadyum ftalosiyanin sülfonat petrolde merkaptan ve diğer sülfür bileşiklerinin hava oksidasyonunu katalizler ve petrol, hidrojen sülfür ve disülfitten sülfür bileşiklerini çözmede kullanılan kostik çözeltilerini oksitler. Metal ftalosiyanin sülfonat katalizörleri petrolün kükürdünü gidermede kullanılır. Magnezyum ftalosiyanin ve demir ftalosiyanin, kümen'in havayla oksidasyonunu katalizler. İsopropanol, asetona bakır ftalosiyaninin ya da diğer metal ftalosiyaninlerin katalizör olarak kullanılmasıyla katalizlaer. Ftalosiyaninler özelliklede kobalt ftalosiyanin, nikel-metal esas olmak üzere yakıt pillerinde oksijen salıverilmesi için kullanılır. Polimerik kobalt ftalosiyanin yakıt pili elektrodu olarak kullanılır.

Metal ftalosiyaninler karbon monoksidin C_1-C_5 hidrokarbonlar formuna hidrojenasyonu katalizlemede kullanılır. Bazı metal ftalosiyaninler; oda sıcaklığında, elementel sodyum filmi ile temasta olduğu zaman azottan amonyağın oluşumunu katalizler. Boyar madde atıklarının hava oksidasyonu, kobalt ftalosiyanin sülfonat katalizörün kullanılmasıyla başarılmıştır. Kobalt ftalosiyanin ya da ftalosiyanin, sigara filtrelerinde sigara dumanından azot oksitlerin uzaklaştırılmasını katalizlemede kullanılır.

Metalsiz bakır ve bakır ve diğer metal ftalosiyaninler yakıtlarda deneysel olarak yanma oranı katalizörleri gibi kullanılırlar. Ftalosiyaninler, metilakrilatların nitrillerin ve polimetilenlerin polimerizasyonunu katalizlemede kullanılır.

2.7.10 Moleküler Yarı İletken

Ftalosiyaninler yarı iletken malzemelerdir ve optik alanda sahip oldukları potansiyel özellikleri nedeniyle çok geniş bir alanda kullanılırlar. Ftalosiyaninlerin yarı iletken özellikleri kimyasal yapıları, ftalosiyanin halkasına bağlı bulunan sübstitüye gruplar, merkez metal atomu ve konjuge sistemlerine göre değişir. UV-vis bölgede ftalosiyanin molekülleri çok iyi optik absorbsiyon özellik gösterirler. Bir çok metal ftalosiyaninin çok iyi bir optik absorbsiyon göstermesi ve 600-700 nm bölgesinde emisyon spektrumu verdiğinin bulunmasıyla, bu alanda optik genişleme için uygun maddelerdir. Buna ilave olarak refractive index'deki değişimler ftalosiyaninlerin kontrollü optik özellikleri için önemlidir.

2.7.11 Sıvı Kristal

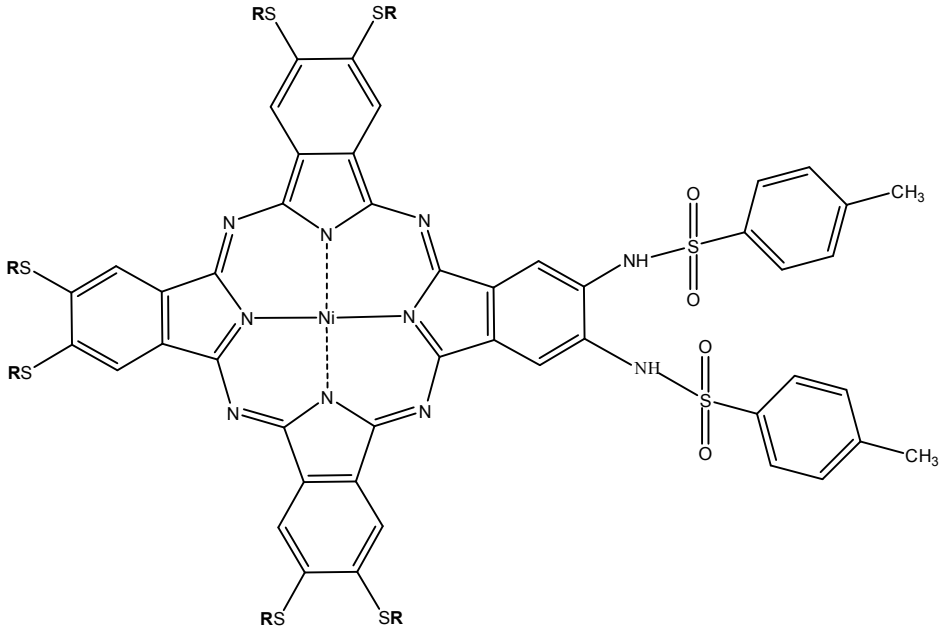
Sıvı kristaller kendiliğinden anizotropi gösteren, kondense olmuş akışkanlardır. Sıvı kristallerde, akma ve damlacık oluşturma özellikleri ile uzun mesafelerde, moleküller arası düzen oluşturma özellikleri gösterirler. Sıvı kritaller, normal manyetik veya elektrik alanın uygulanmasıyla monokristal oluşması, kolesterik sıvı kristallerde optikçe aktiflik, renk değişimi ile sonuçlanan sıcaklığa karşı hassasiyet (kolesterik-nematik) gibi bazı özelliklere sahiptirler. Sıvı kristaller termotropik sıvı kristaller (kalomatik-çubuk şeklinde, diskotik-disk şeklinde) ve liyotropik sıvı kristaller olmak üzere genel bir çerçevede iki kısma ayrılır. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler havacılık sanayinde, bilgisayar ekranlarının üretiminde, dijital ürünlerde, otomativ sektöründe ve daha bir çok alanda kullanılmaktadır.

Ftaosiyanin filmlerinin teknik alanda kullanımları genel olarak moleküler yönelmelerinin kontrol edilebilmeleri ile alakalıdır. Langmuir-Blodgett (LB) filmlerinin oluşumuna ilave olarak spin-kaplama teknolojisi yönelmiş ftalosiyanin plakalarının hazırlanmasında kullanışlı bir metod olduğu açığa çıkmıştır. LB filmleri organik laminar ince film tabakalarının gözlenmesinde kullanılabilir. Fakat bunun gerçekleştirilebilmesi için karışık prosedürlerin, özel şartları, yavaş transfer oranı gibi şartların sağlanması gereklidir. Spin kaplama sistemi LB metoduna göre kolay ve hızlı bir şekilde filmlerinin hazırlanması gibi özellikler bakımından daha ilgi çekici endüstriyel uygulama alanlarına sahiptir.

Birçok çözünür ftalosiyanin sutün halindeki mesofaz şeklinde gözükür. Bu kristal-mesofaz filmlerinin ısıtılmasıyla, homojenlikleri bozunmadan filmler long-range (uzun-alan) düzenini alırlar. Mesomorfik düzenleme ile birlikte uygulanan spin-kaplama tekniğiyle oldukça düzenli ve tek form filmler oluşturulabilir. Moleküller arası etkileşme ile yayvan disk-şeklindeki moleküllerin agrege olmuş columnar (sütun şeklindeki) yapının oluşmasını sağlar.

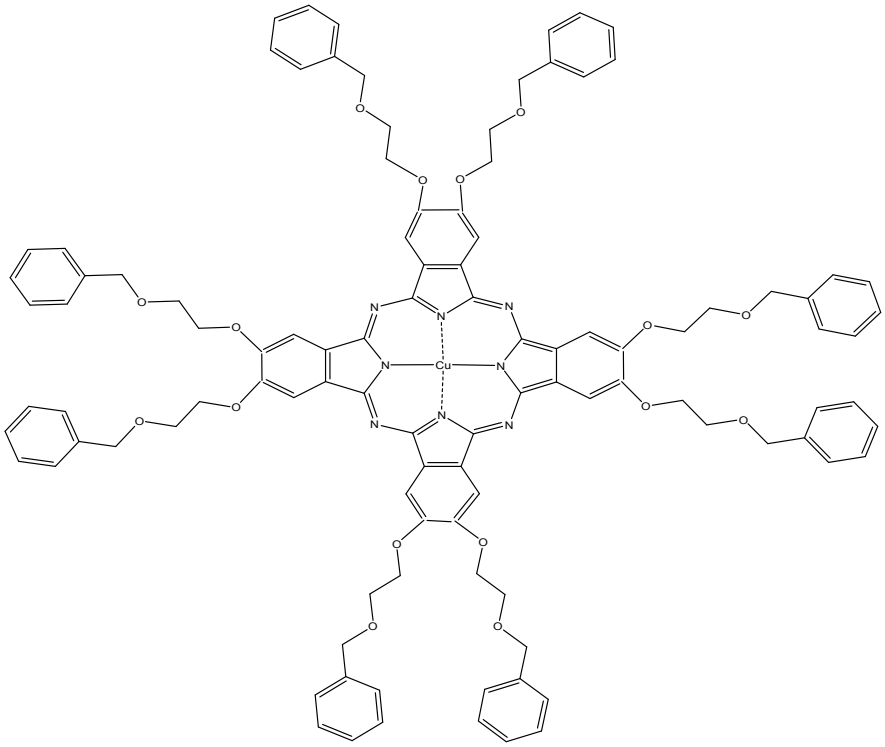
Ftalosiyaninlerin bilinen formu columnar sıvı kristaldir. Ftalosiyaninlerin sıvı kristal gösterme özellikleri bağlı olan sübstitüentin karakterine, pozisyonuna, sayısına ve merkez atomun cinsine göre farklılık gösterir. Okto ya da tetra sübstitüye alkil-, alkoksi-, alkoksimetil-, oligo(etilenoksi)-, alkiltiya-, oligo(etilenoksi)tiya- ya da

crown eter- gruplarının bağlanmasıyla termotropik veya liyotropik özellik gösteren çok önemli sıvı kristal türleri elde edilmiştir. Benzer özellikleri asimetrik olarak sübstitüe gruplarında gösterdiği tespit edilmiştir [49] [Şekil 2.26].

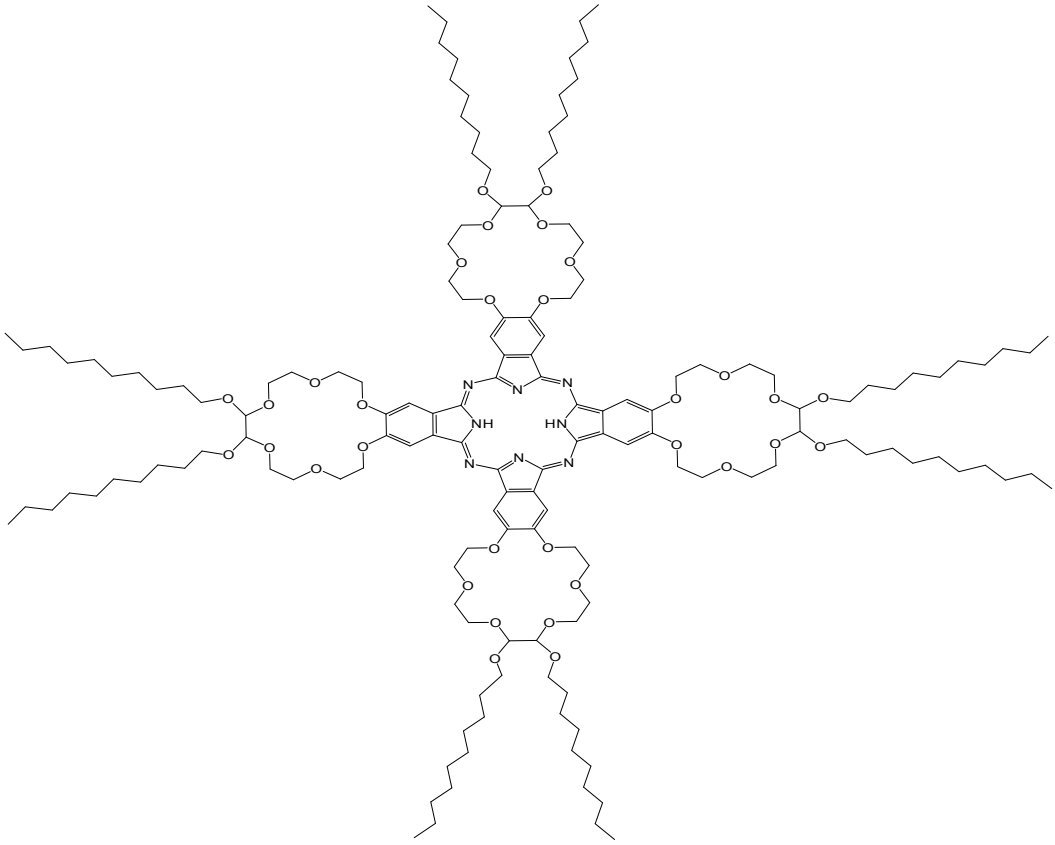


Şekil 2.26 Asimetrik Sıvı Kristal

Çok önemli diskotik sıvı kristal türevi olan ftalosiyanin türevleri tespit edilmiştir. Diskotik sıvı kristaller (DLC) sahip oldukları benzersiz özellikleri ile birleşmiş konjuge polimerlerden farklılık gösteren, genel olarak yeni jenerasyon organik yarı iletkenler olarak görülen kristal türleridir. Diskotik sıvı kristaller, organik alan-etkili transistorler (OLEDs) ve organik fotovolvoikler (OPVs) gibi teknolojide gelişmiş elektronik araçlar olarak kullanılırlar. Uygun yan zincirlerin eklenmesiyle substitüe gruplar eklenmemiş kristal yapılarından farklı yan zincirli diskotik sıvı kristal türü elde edilir [50] [Şekil 2.27]. Ayrıca gene diskotik likit kristal özelliği gösteren yapısında taç eter grupları içeren verilerin hızlı, küçük ve yüksek yoğunluklu depolanmasını sağlamada önemli rol oynayan ftalosiyanin türevleri geliştirilmiştir [51] [Şekil 2.28].



Şekil 2.27 Diskotik Sıvı Kristal

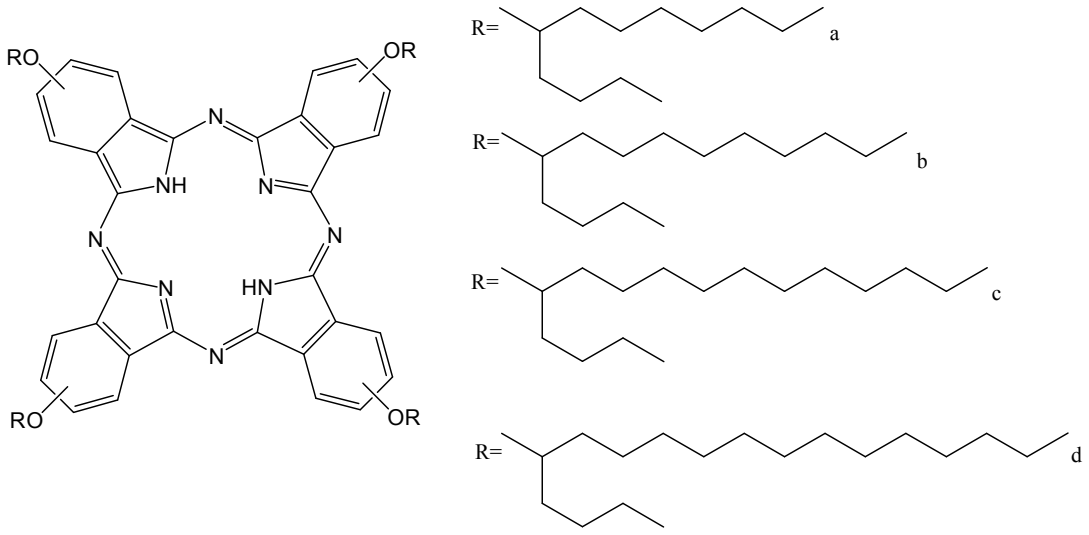


Şekil 2.28 Taç Eter Grupları Bulunan Diskotik Sıvı Kristal

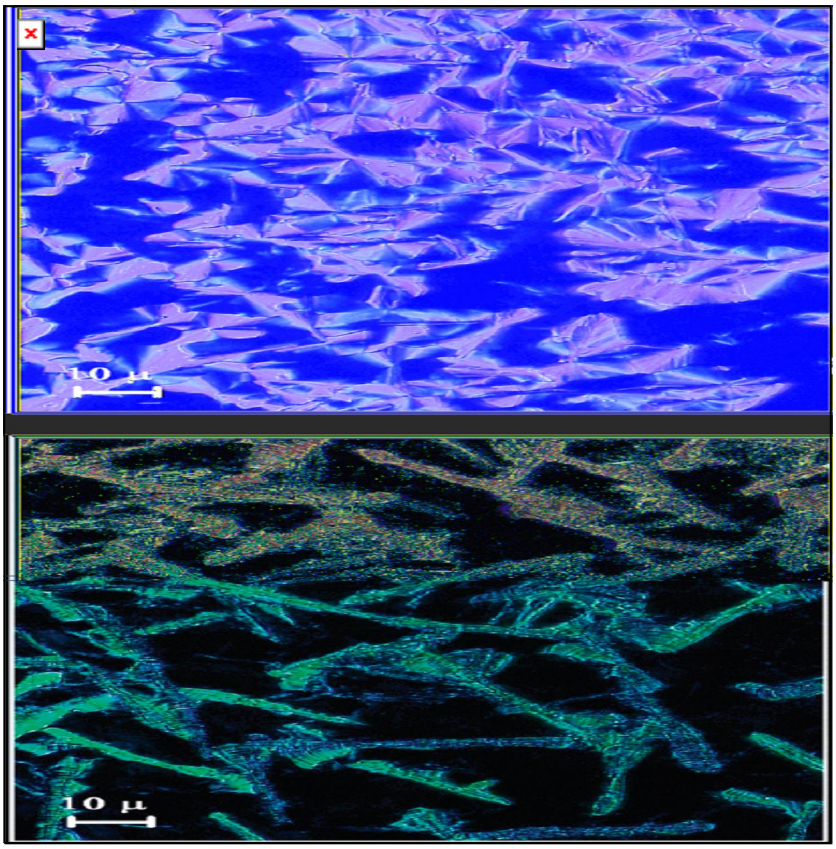
2.8 Sıvı Kristal Özellik Gösteren Ftalosiyaninler

1982'de Piechocki ve grubu mesojenik ftalosiyaninleri sentezlediğinden beri, optik, elektronik özelliklerinden dolayı optoelektronik araçların geliştirilmesinde giderek artan bir ilgiyle incelenmekte ve yeni türleri elde edilmektedir. Yakın bir tarihte oda sıcaklığında sıvı kristal özelliği gösteren ftalosiyaninler elde edilmiştir [52-53]. Bu tür ftalosiyaninlerin en dikkate değer özellikleri yapılarında oluşmuş bozuklukların düzenlenebilme olanaklarıdır. Collard tarafından yapılan çalışma sonucunda dallanmış yan zincirli sıvı kristal örneklerinin hem saflıkarında hem de kristal-mezofaz tranzisyon sıcaklık geçişlerinde bir azalma olduğunu gözlemlenmiştir.

Termotropik özellik gösteren metalsiz dallanmış alifatik zincirleri içeren alkoksi tetrasübstitüe içeren yeni ftalosiyanin türleri elde edilmiştir [Şekil 2.29]. Bu yapıların faz karakterleri polarize optik mikroskopi (POM), diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ile açıklanmıştır. Buna göre ftalosiyanin türevlerindeki ısısal değişme yapılarında değişme şeklinde gözlemlenmiştir Şekil 2.30'da hegzagonal columnar mezofaz yapıları görülmektedir. Soğutma işlemiyle üst kısımdaki mezofaz görüntüsü açığa çıkarken, soğutma işleminin daha da arttırılmasıyla paralel-çapraz bir mezofaz görüntüsüne sahip oluyor. Bu durum columnar dikdörtgen fazına geçişin gerçekleşmiş olmasıyla açıklanabilir.

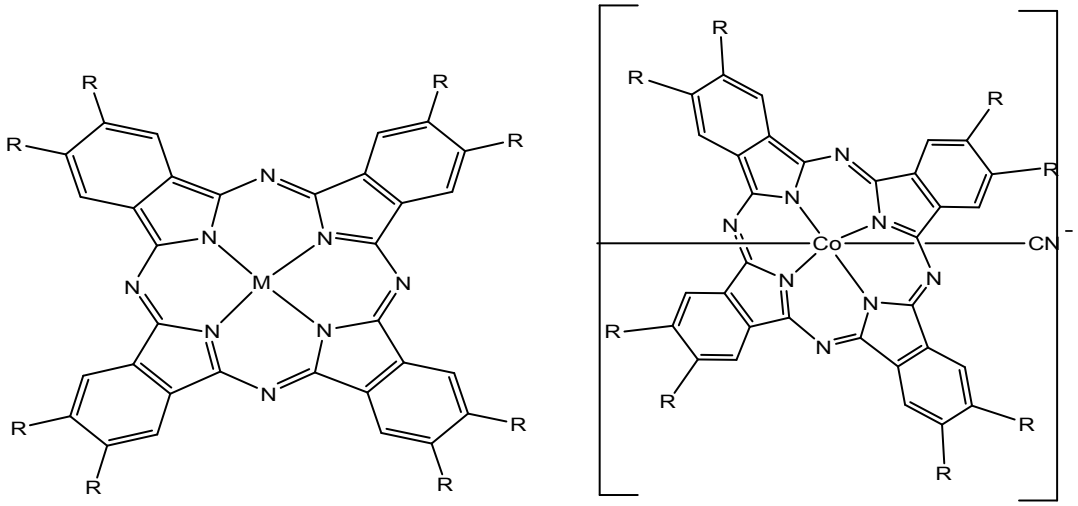


Şekil 2.29 Tetrasübstitüye Ftalosiyanin Türevleri



Şekil 2.30 110^{o}C'deki Polarize Mikroskopta Columnar Hegzagonal Mezofaz (Üstte) ve Columnar Dikdörtgen Mezofaz (Altta).

Tetrasubstitüye diskotik sıvı kristallerden farklı olarak oktasubstitüe Co, Ni ve Pb dodesiloksimetilen ftalosiyanin türevlerin 100 ^{o}C 'nin altında mezofaz özelliği gösterirken kobalt ftalosiyanin yapısı NaCN ile polimerik bir yapı oluşur [Şekil 2.30]. Ayrıca aynı şekilde diskotik Zn ve Mn komplekslerinin oluştuğu da tespit edildi[Şekil2.31].

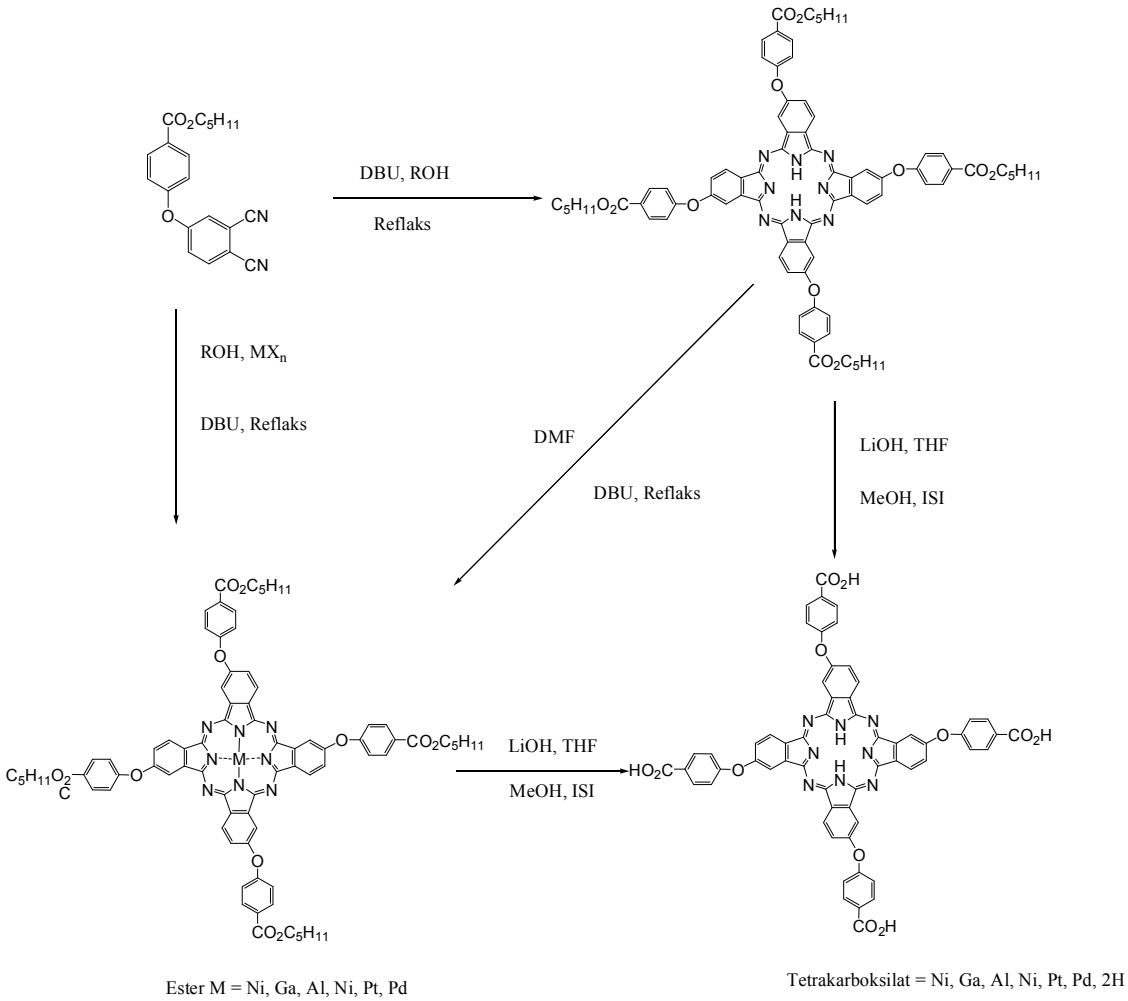


Şekil 2.31 Oktasübstitüye Diskotik Sıvı Kristaller

2.9 Karboksilik Asit Grubu İçeren Ftalosiyaninler

Ftalosiyanin molekülleri genellikle güç çözünen bileşiklerdir. Değişik sübstitüentler içeren ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Bu sübstitüentler ftalosiyaninlerin yalnızca çözünürlüklerine değil aynı zamanda fiziksel ve kimyasal davranışları üzerinde de etki ettiği görülmüştür. Literatürde ftalosiyanin eldesinde öncelikli hedef olan çözünür olmaları ve agregasyon etkileri üzerine bazı çalışmalar yer alır [54-55]. Örneğin Liu ve çalışma arkadaşları 16 karboksilik asit grubu bağlı ftalosiyanin türevleri sentezleyerek, agregasyonu azalmış kanser tedavisinde kullanılan potansiyel fotoduyarlı maddeler elde edildi [56].

Alkoksi sübstitüye periferal pozisyonlarında 4 ve daha fazla (8 ve 16) karboksilat grubu içeren Metaloftalosiyaninler (Al, Ga, Zn, Ni, Pt, Pd) elde edilmiştir [57] [Şekil2.32].



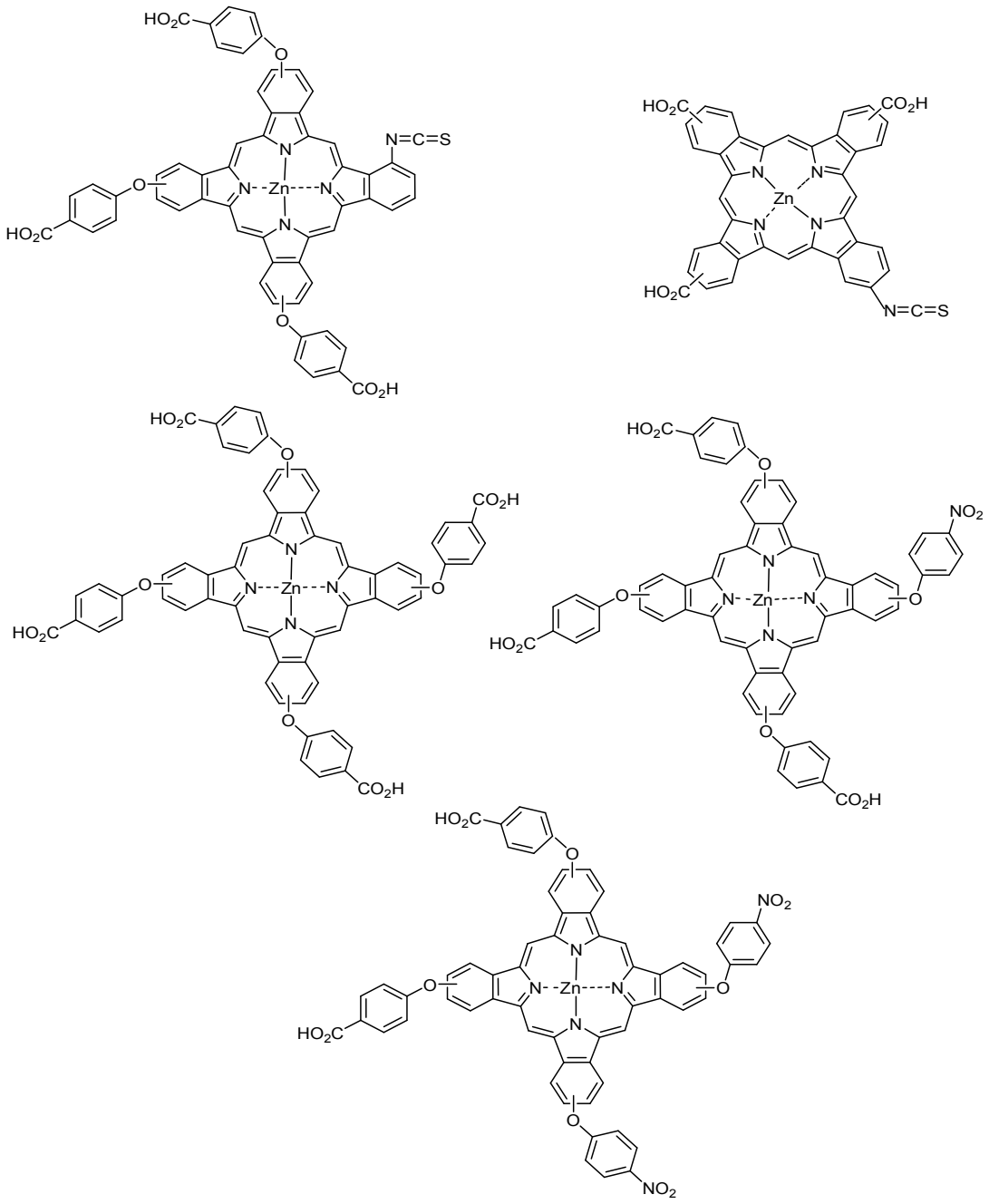
Şekil 2.32 2, 9, 16, 23-Tetrasübstitüye Ftalosiyanin

Tetrakarboksilat grubu içeren metaloftalosiyaninlerin UV'deki spektroskopik özellikleri incelendiğinde örneğin ZnPc, 677 nm'de tek absorbsiyon pikini vermiştir. 675 nm'de uyarıldığında, 687 nm'de maksimum gösteren güçlü bir floresans piki verir. Elde edilen her bir MPc'nin floresanas ömürü tespit edilmiştir. Buna göre örneğin ZnPc' nin floresans ömrü kinetiğinin görülür bir şekilde sonlandığında tek eksponanasiyel fonksiyonu 3.1 ns iken, AlPc' nin floresans ömrü çift eksponanasiyel fonksiyonu 5.0 and 0.64 ns'de tespit edilmiş.

Deneyler sonucunda floresans kuantum alanının ve ömrünün bağlı olan karboksilik asit gruplarına göre bir değişiklik göstermediği tespit edilmiş ve değişikliğin bağlı olan metale göre meydana geldiği izlenmiştir. MPc' ler kendiliğinden-agrege olma eğilimlerinden dolayı sulu solventlerde zayıf bir çözünürlük gösterirler. Bu yüzden agregasyon özelliğin azaltmak amacıyla makrohalkanın periferal pozisyonlarına

polar/iyonik gruplar ilave edilir. Böylece makrohalkaların kendi arasındaki etkileşme azaltılmış olur. Bu çalışmada da periferal pozisyondaki karboksilik asit gruplarının agregasyonu kısmen engellediği tespit edilmiştir [57].

Bir başka çalışmada da tetrasübstitüe asimetrik ve simetrik karboksilat grubu taşıyan ZnPc türevleri sentezlenmiştir [58]. Bu yapılardaki negatif yüklü karboksilat gruplarının Pc halkasına eklenmesiyle yüksek çözünürlük özelliği kazanmış yapılar elde edilmiştir. Elde edilen yapıların uygun fotofiziksel özellikleri ve yüksek çözünürlüklerinden dolayı, genetik deneylerde kullanılması gerekli olan çok duyarlı floresans analizlerinde uygun floresan özellikler gösterirler [Şekil 2.33].

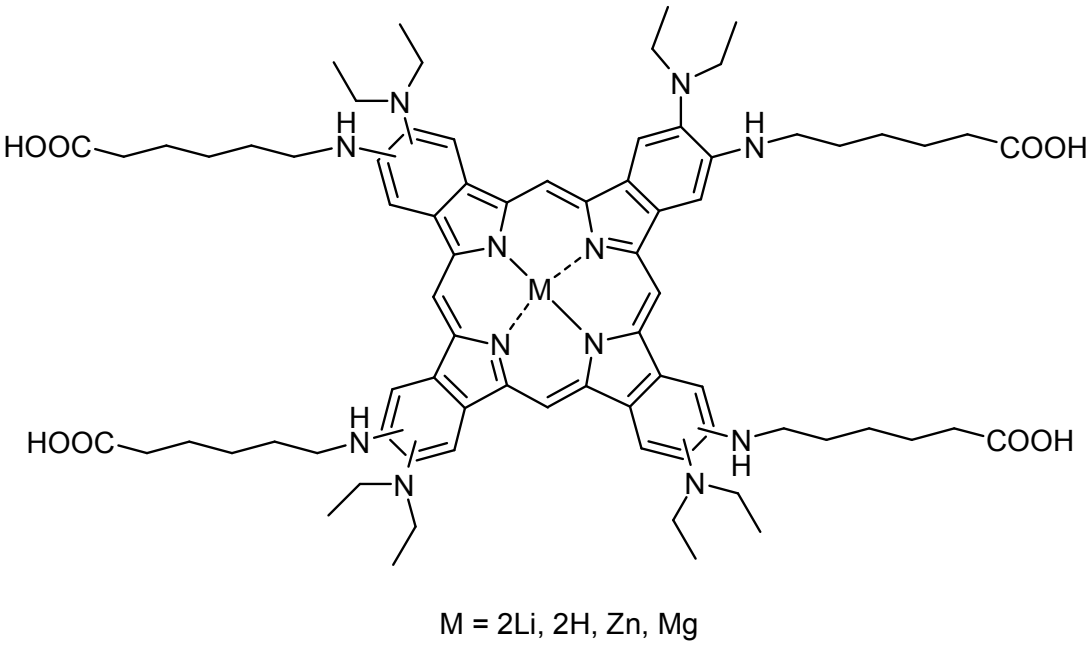


Şekil 2.33 Asimetrik ve Simetrik Tetrasübstitüye Karboksilat Grubu İçeren Ftalosiyaninler.

2.10 Amin Grubu İçeren Ftalosiyaninler

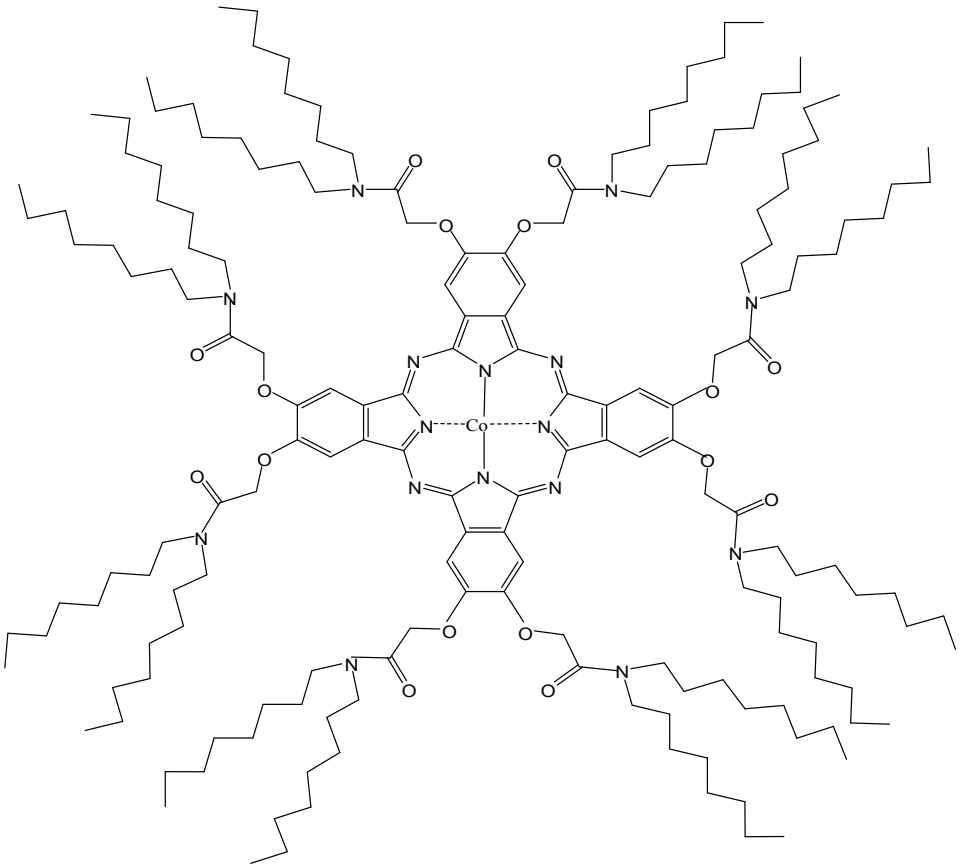
Ftalosiyaninlerin daha öncede belirtildiği gibi endüstriyel boya, PDT'de uygun ajan, kimyasal sensör, elektrokatalizör, nonlineer optik malzeme olarak kullanılmaktadır. Ftalosiyaninlerin ve ayrıca Aza-ftalosiyaninlerin sahip oldukları tek olumsuz özellikleri, konjuge-π sistemleri dolayısıyla gösterdikleri yüksek agregasyon ile

çözelti içerisinde dimerik yada oligomerik yapılar oluşturmalarıdır. Çözünürlüğün olmayışı bu maddelerin saflaştırılmasını ve karakterizasyonunu engelleyerek bazı kullanım alanlarında işlevlerini sınırlandırmaktadır. Agregasyonu önlemek amacıyla periferal pozisyonlarına uzun zincirli ve hacimli sübstitüentler ilave edilmiştir [59]. Bu amaçla periferal pozisyonlarına karboksilik asit grubuyla suda çözünürlüğü sağlayan (sodyum tuzu olarak) uzun zincirli grup içeren 6-aminohegzanoik asit ile agregasyonu önlemek amacıyla dietilamin grupları farklı metal türleriyle birlikte bağlanmıştır [60] [Şekil 2.34].



Şekil 2.34 6-aminohegzanoik Asit ve Dietilamin Grupları İçeren Ftalosiyanin

Amin grubu taşıyan sentezlenmiş oktasübstitüe ftalosiyanin yapısı olan {2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis [(dioktilaminokarbonil)metoksi]ftalosiyanin}bakır (II) UV-Vis bölgede piridin ve loroform çözücülerinde tipik Q tek bandını 676 nm'de gösterirken, polar protik solventler olan etanol, metanol ve n-bütanolde ise 637 nm'de ikili yada oklu bant eklinde görülmüştür. Elde edilen bu CuPc' den çıkarılan dikkate değer bir diğer gözlem ise, CuPc'nin 8 amid zincirinin nükleofilik merkezleri çözelti içerisinde katyon koordinasyonu ile sandviç moleküllere benzer bir agregasyon göstererek kofasial dimerlerin oluşmasını sağlamaktadır (Şekil 2.35) [61].



Şekil 2.35 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis [(dioktilaminokarbonil)metoksi] ftalosiyanin}bakır (II)

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Koordinasyon bileşiklerinden olan ftalosiyaninler ve metal kompleksleri, günümüz teknolojik ürünleri arasında kullanılmaktadır. Ftalosiyaninler sahip oldukları etkili elektronik ve optik özelliklerinden dolayı kimyasal sensör, sıvı kristal, katalizör non-lineer optik malzeme olarak bir çok alanda kullanılmaktadır.Özellikle fotodinamik kanser terapisinde fotoduyarlı maddeler olarak kullanılıyor olabilmeleri son yıllarda ftalosiyaninler üzerine olan ilgiyi arttırmıştır.

Ftalosiyaninler başlangıç maddelerinin bir veya iki sübstitüent taşımasına göre tetra ve okta sübstitüye olarak sınıflandırılabilirler. Tetrasübstitüye ftalosiyaninler kolaylıkla ayrılamayan dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilebilirler. Tetra sübstitüye ftalosiyaninlerin çözünürlükleri okta sübstitüye ftalosiyaninlerden daha yüksektir. Bu davranış izomer karışımından dolayı katı haldeki düşük düzenli yapı ve sübstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmelerinden kaynaklanan yüksek dipol moment ile açıklanabilir. Ftalosiyaninlerin periferal pozisyonlarına uzun alkil zincirleri yada hacimli grupların bağlanması bu bileşiklerin çözünürlüklerini arttırmaktadır. Ayrıca ftalosiyanin halkasındaki metal iyonunun değiştirilmesiylede uygulamaya yönelik yeni tip malzemeler elde edilmektedir.

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (**1**) [62] bileşiğinden yola çıkılarak tiyonil klorür içerisinde, pridin eklenip çözülerek oluşan reaksiyon karışımı saflaştırılmaksızın, oktilamin ve trietilamin varlığında diklormetan içerisindeki reaksiyonu sonucunda amid grupları içeren ftalonitril (**2**) elde edilmiştir. **2** bileşiğinin 2-dimetilaminoetanol içerisinde Zn ve Co metal tuzlarıyla muamelesi sonucunda yeni tip ftalosiyaninler sentezlenmiştir.

Elde edilen yeni bileşikler IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR (APT), UV-Vis spektral teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

4.1 Kullanılan Cihazlar

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

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.

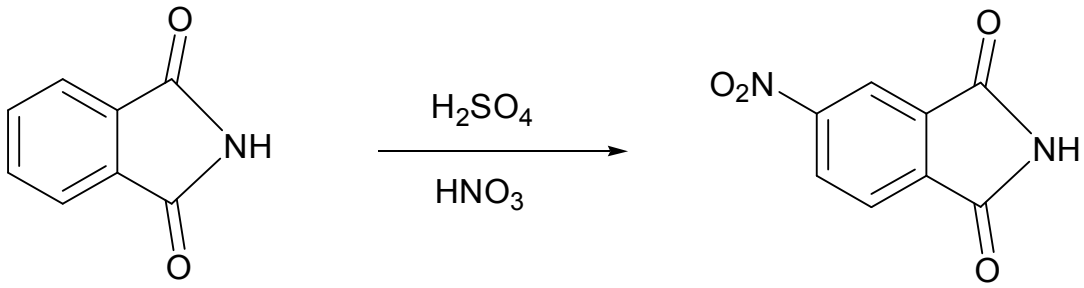
4.2 Kullanılan Maddeler

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), dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), hidroklorik asit (HCl), trietil amin, diklormetan (CH_2Cl_2), karbon tetraklorür (CCl_4), çinkoasetat ($Zn(CH_3COO)_2$), kobalt(II) klorür, tetrahidrofuran (THF), aseton, 4′-hidroksi-4-bifenilkarboksilik asit, asetik asit (CH_3COOH), oktilamin (C_9H_7N), 2-dimetilaminoetanol ($C_4H_{11}NO$), n-hegzan, metanol (CH_2OH).

5 DENEYSEL KISIM

5.1 5-nitro-1*H*-izoindol-1,3(2*H*)-dion [63]

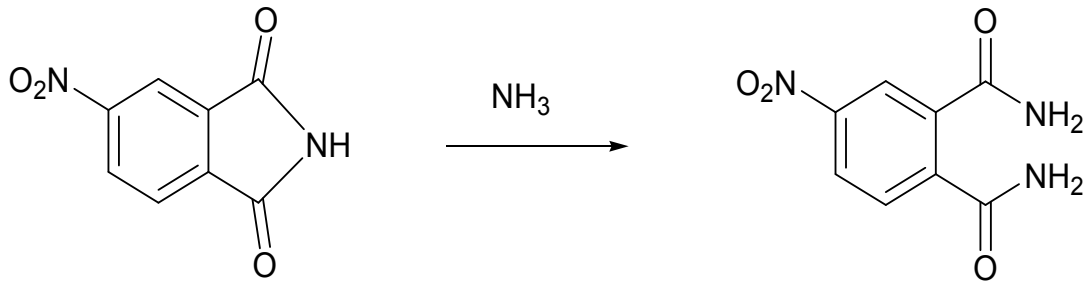
200 ml sülfat asidi ve 500 ml dumanlı nitrat asidi karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (0.272 mol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15°C' yi geçmeyecek şekilde 1-1.5 saat içinde katılır ve karıştırılır. 30 dakika buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35°C' ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat süresince de bu sıcaklıkta karıştırılıp karışım 0°C' ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkli 4-nitroftalimid (5-nitro-1*H*-izoindol-1,3(2*H*)-dion) çöker, süzülür, çözelti asitliği gidip nötralleşene kadar saf suyla yıkanır ve yaklaşık 900 ml etanolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etanolle yıkanır ve vakum etüvünde 80-90°C' de kurutulur. Verim: 30.8 (% 77), E. N. 195°C



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

5.2 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid [63]

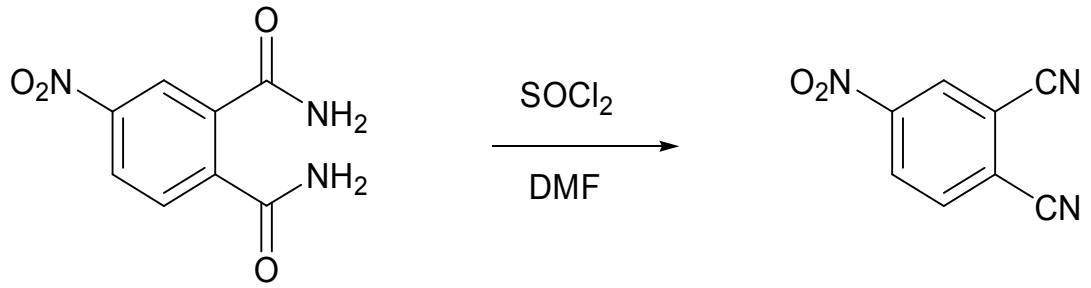
30 g 4-nitro ftalimid 168 ml % 32' lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Bu sürenin sonunda süzülür, soğuk saf su ve THF ile yıkanır (Reaksiyon süresince 4-nitro ftalimidin rengi sarı iken 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid oluştukça beyazlaşır. Buradan reaksiyonun gerçekleştiği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



Şekil 5.2 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid

5.3 4-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril [63]

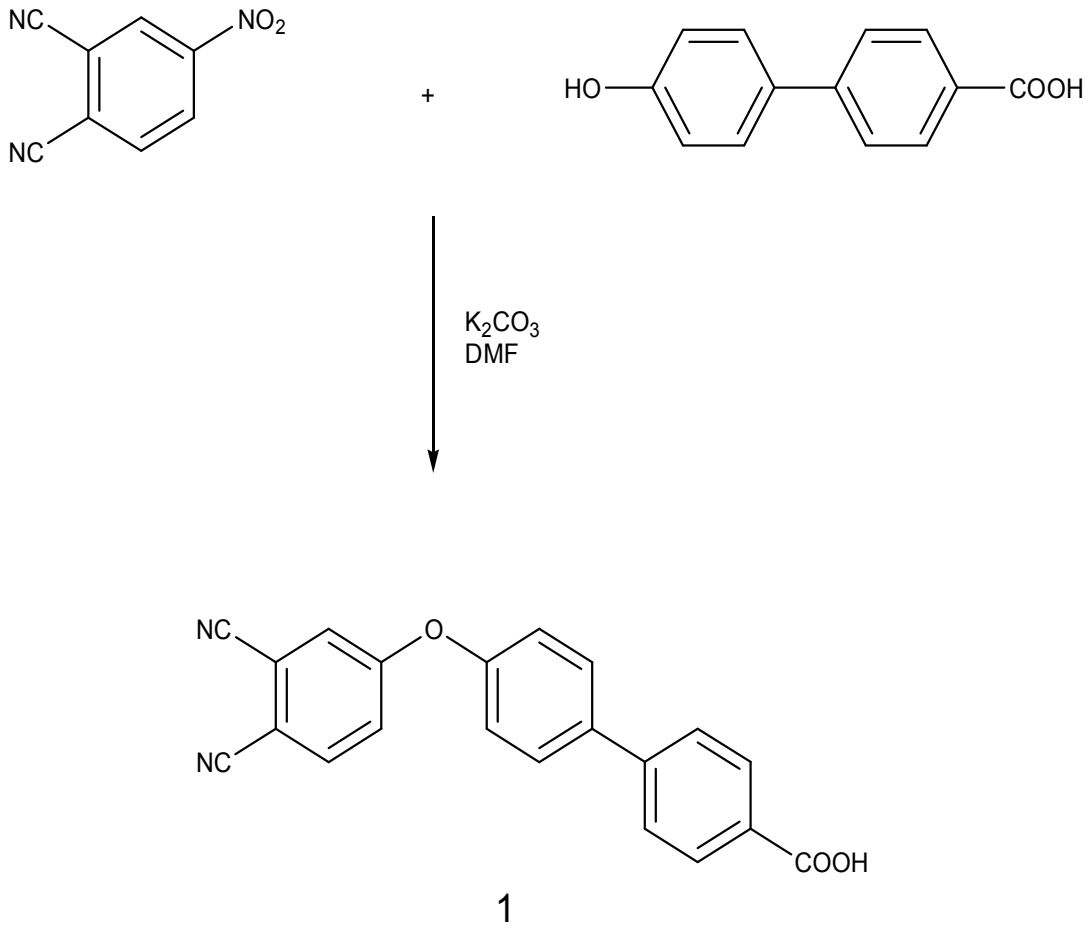
70 ml kuru dimetil formamid (DMF) üç boyunlu bir balonda azot atmosferinde buz banyosunda 0 ^{o}C' ye soğutulur ve 7.3 ml tiyonil klorür ($SOCl_2$) iç sıcaklık 5 ^{o}C' yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir. Ekleme bittikten sonra azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür ($CaCl_2$) 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 5.3 4-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril

5.4 4-(4'-Karboksibifeniloksi) ftalonitril Sentezi (1) [62]

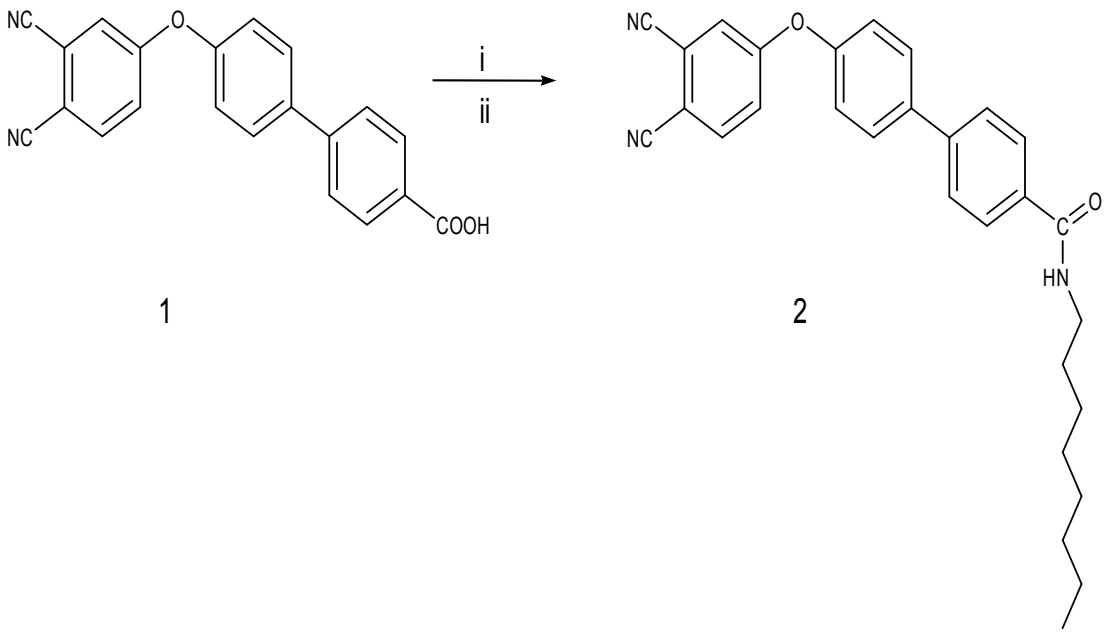
1 g 4-nitroftalonitril (5.78 mmol) ve 2.48 g 4'-hidroksi-4-bifenilkarboksilik asit (11.56 mmol) 30 ml kuru DMF içerisinde çözülür. 3.18 g (23.12 mmol) susuz K_2CO_3 iki saat süre ile reaksiyon karışımına porsiyonlar halinde ilave edilir. Reaksiyon oda sıcaklığında azot atmosferi altında 48 saat devam 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 ^oC, $C_{21}H_{12}N_2O_3$



Şekil 5.4 4-(4'-Karboksibifeniloksi) ftalonitril (1)

5.5 4-(4'-oktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril Sentezi (2)

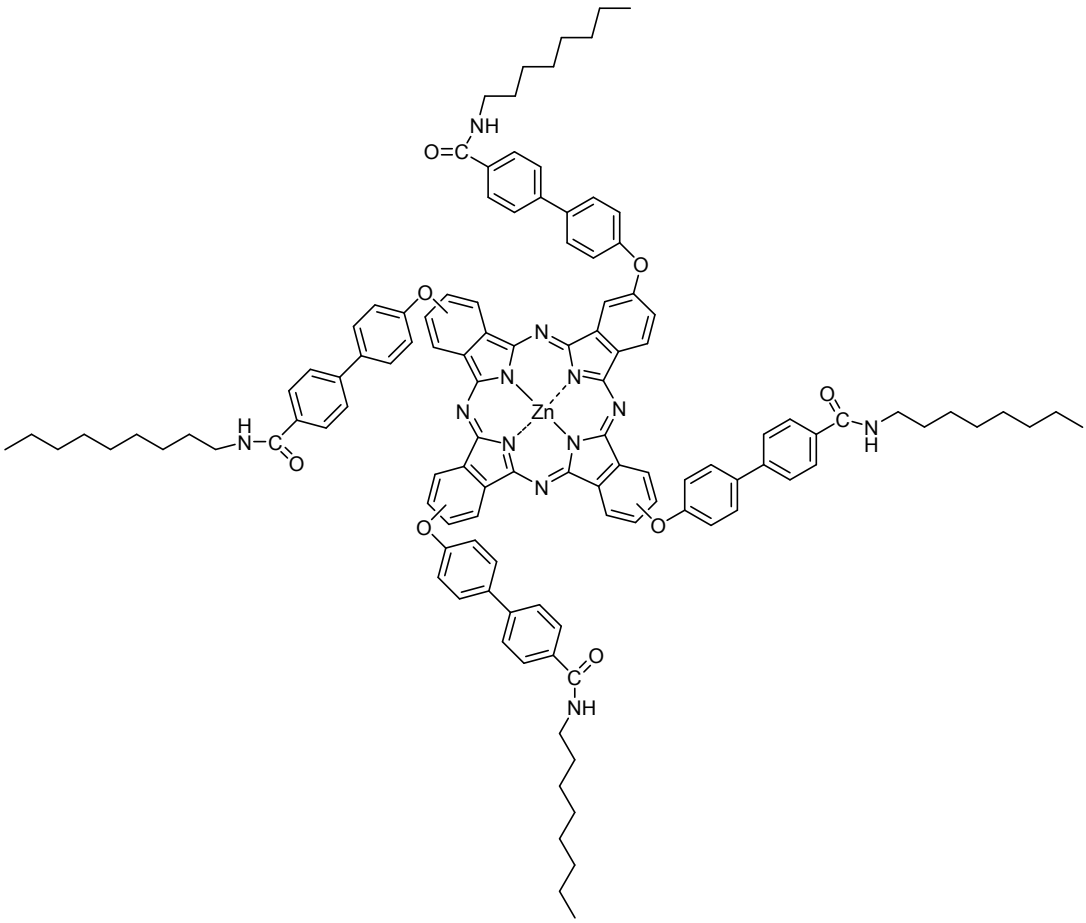
0.5 g (1.47 mmol) 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril, 25 ml tiyonil klorür içerisinde, 2-3 damla piridin eklenerek çözülür. Reaksiyon karışımı 24 saat, N_2 atmosferi altında karıştırılır. Açık sarı renkli bir ürün oluşur. Reaksiyon karışımının çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra geride kalan katı madde 20 ml diklormetan içerisinde çözülür. 0.58 ml (3.48 mmol) oktilamin ve 0.59 ml (4.18 mmol) trietilamin 20 ml diklormetan içerisindeki çözeltisi reaksiyon ortamına eklenir ve 80°C' de, N_2 altında, 48 saat reaksiyon devam ettirilir. Bu sürenin sonunda karışım 100 ml buzlu suya dökülür, oluşan çökelti süzülür. Bej-sarı madde diklormetan-hegzan karışımı ile silika jel yardımıyla kristallendirilerek saflaştırılır. Verim : 0.48 g (% 72), E.N. : 85.9 ^oC, $C_{29}H_{29}N_3O_2$



Şekil 5.5 4-(4'-oktilaminokarboksibifeniloksi)ftalonitril (2)
i: $SOCl_2$, piridin, ii: trimetilamin, diklormetan, oktilamin

5.6 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-oktilaminokarboksibifeniloksi)-ftalosiyoninato çinko (II) (3)

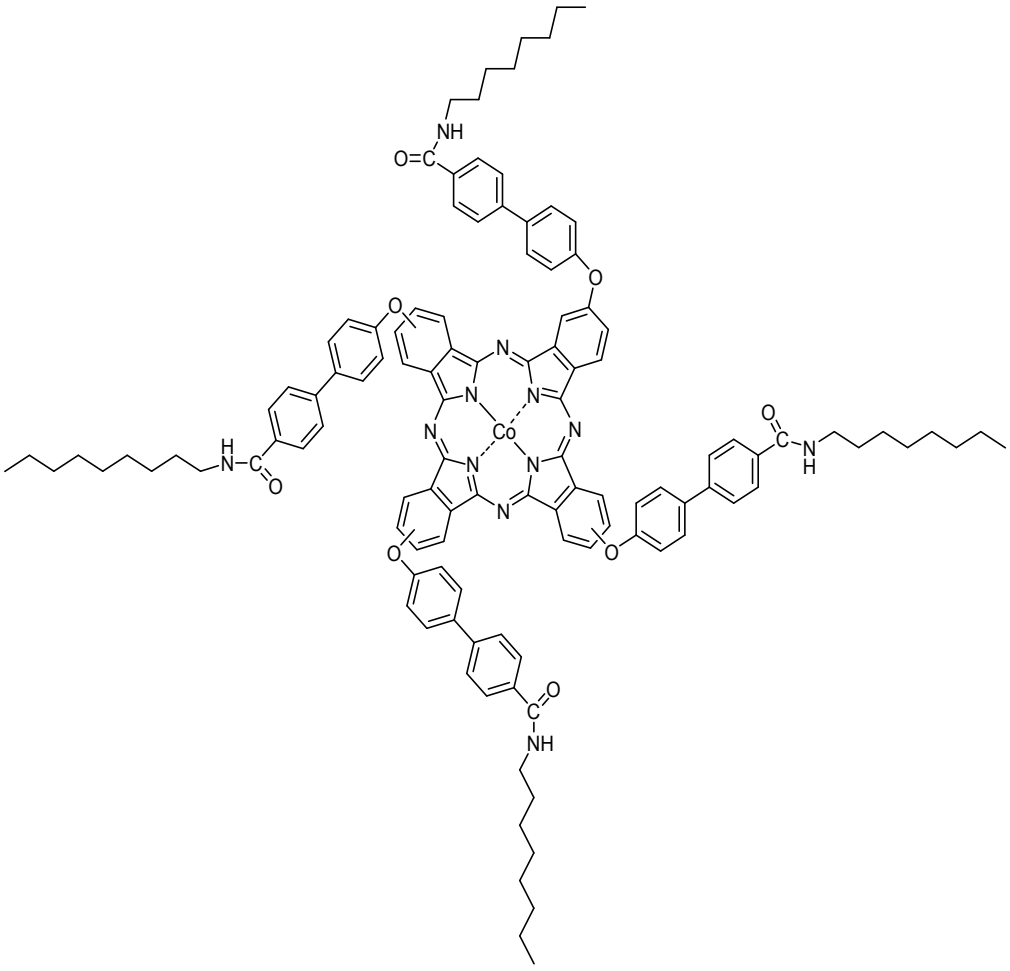
0.250 g (0.55 mmol) 4-(4'-oktilaminokarboksibifeniloksi)ftalonitril (**2**) ve 0.025 g (0.13 mmol) çinko asetat, 1.5 ml 2-dimetilaminoetanol içerisinde 145 ^{o}C' de 24 saat N_2 altında karıştırılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol ilave edilerek ürün çöktürülür. Oluşan çökelti süzüldükten sonra metanol ve kloroform ile yıkanır. Mavimsi-yeşil ürün asetik asit içerisinde 1 gün karıştırılması sonucunda asetik asidin uzaklaştırılıp daha sonra suyla nötralleştirilir. 5:1 Toluen:THF karışımında silikada jel yardımıyla kolon kromotografisi tekniği kullanılarak saflaştırılır. Verim: 0.90 (%45), E. N.> 200 ^{o}C, $C_{120}H_{130}N_{12}O_8Zn$



Şekil 5.6 Çinko (II) ftalosiyanin (3)

5.7 2,9,16,23-tetrakis(4'-oktilaminokarboksibifeniloksi)-ftalosiyoninato kobalt (II) (4)

0.200 g (0.44 mmol) 4-(4'-oktilaminokarboksibifeniloksi)ftalonitril (**2**) ve 0.014 g (0.11 mmol) kobalt klorür, 1.5 ml 2-dimetilaminoetanol içerisinde 145 ^{o}C' de 24 saat N_2 altında manyetik balık yardımıyla karıştırılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol ilave edilerek ürün çöktürülür. Oluşan çökelti süzüldükten sonra metanol ve hegzan ile yıkanır. Mavimsi-yeşil ürün asetik asit içerisinde 2 gün karıştırılması sonucunda asetik asidin uzaklaştırılıp daha sonra suyla nötralleştirilir. 5:1 THF:Metanol yürütücüsüyle alimüna jel kullanılarak kolon kromotografisi tekniği ile saflaştırılır. Verim: 0.065 (%23.4), E. N.> 200 ^{o}C, $C_{120}H_{130}N_{12}O_8Co$



Şekil 5.7 Kobalt (II) ftalosiyanin (4)

6. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmada periferal pozisyonlarında amid grubları içeren, simetrik ftalosiyaninlerin sentezi amaçlanmıştır. İlk olarak 4-nitroftalonitrilden yola çıkılarak 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (**1**) [62] bileşiği hazırlanmış, bu bileşiktende hedeflenen 4-(4'-oktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (**2**) Hazırlanan bu amid türevinin uygun metal tuzları ile siklotetramerizasyonu sonucunda hedeflenen metaloftalosiyaninler elde edilmiştir.

4-(4'-oktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (**2**), 4-nitroftalonitrilden birkaç basamaklı reaksiyon ile elde edilir. Öncelikle 4-nitroftalonitrilin 4'-hidroksi-4-bifenilkarboksilik asit ile DMF içerisinde K_2CO_3 varlığında 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (**1**) [62] sentezlenmiştir. 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (**1**) tiyonil klorür ile birkaç damla pridin varlığında açil klorür elde edilip ardından oktilamin ilavesiyle 80°C'de klor gruplarının oktilaminle yerdeğiştirmesi sonucunda 4-(4'-oktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (**2**) yapısı elde edilir. Ftalonitril türevinin metaloftalosiyanine dönüşmesi (**3, 4**) susuz metal tuzlarının (Zn-$(COOCH_3)_2$, $CoCl_2$) 2-dimetilaminoetanol içerisinde azot atmosferi altında reaksiyonu sonucunda oluşmuştur. Elde edilen ftalosiyaninler DMSO, DMF, THF, CH_2CI_2'de çözünmektedir. Sentezlenen bu bileşiklerin yapısı IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spektral teknikleri ile aydınlatılmıştır.

6.1 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (1) [62]

4-(4'-karboksibifeniloksi) ftalonitril (**1**) başlangıç maddesi, 4-nitro ftalonitril ve 4'-hidroksi-4-bifenilkarboksilik asit bileşiklerinin kuru DMF içerisinde K_2CO_3 varlığındaki 48 saatlik reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. 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 renkli ürün % 55 verim ile elde edilmiştir.

1 bileşiğinin IR spektrumunda 3065 cm^{-1}'de aromatik C-H, 2237 cm^{-1}'de C≡N, 1679 cm^{-1}'de C=O ve 1183-1007 cm^{-1} aralığında C-O-C simetrik ve asimetrik gerilmeleri gözlenmiştir. Maddenin dötoro 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 görülmektedir. Aynı bileşiğin dötoro 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 dedir. 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.

6.2 4-(4'-oktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (2)

4-(4'-karboksibifeniloksi) ftalonitril (**1**) başlangıç maddesi, tiyonil klorür ile birkaç damla pridin varlığında N_2 altında 24 saat boyunca karıştırılması sonucunda açil klorür elde edilir. Elde edilen madde saflaştırılmaksızın oktilamin, trietilamin, diklormetan ilavesiyle 80°C'de 48 saat boyunca gerçekleşen reaksiyon sonucunda madde buzlu suya dökülür ve yaklaşık %72 verimle elde edilen, erime noktası 85.9°C olan 4-(4'-oktilaminokarbonilbifeniloksi)ftalonitril (**2**) yapısı elde edilir. IR spectrumunda, 2233 cm^{-1}'de C≡N, 3315 cm^{-1}'de N-H, 1632 cm^{-1}'de C=O ve 1250 cm^{-1} C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Bileşiğe ait alifatik ve aromatik C-H gerilme titreşimleri 2958-2956 ve 3080 cm^{-1}'de görülmektedir. Özellikle bağlanan oktil amin grubunun alifatik C-H gerilme titreşimi 2924 cm^{-1}'de çok keskin bir pik vermektedir. **2** nolu bileşiğin $CDCI_3$ içerisinde alınan ^{1}H NMR spekturumunda aromatik proton pikleri 7.86-7.14 ppm arasında görülmektedir. NCH_2 grubuna ait proton 3.72 ppm'de, NH protonuna ait proton 6.13 ppm'de, alifatik protona ait pikler 1.86-0.87 ppm aralığında gözlemlenmiştir.

6.3 Çinko (II) Ftalosiyanin (3)

Çinko ftalosiyanin (**3**), **2** bileşiğinin susuz çinkoasetat ile 2-dimetilaminoetanol içerisinde N_2 atmosferinde 24 saat karıştırılmasıyla % 45 verimle elde edilmiştir. Reaksiyon 145 °C sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Elde edilen ürün asetik asit içerisinde 1 gün karıştırılıp asetik asidin uzaklaştırılıp daha sonra suyla nötralleştirilmiştir. **3** bileşiğinin IR spektrumunda 2924-2853 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilme titreşim bantları, 1230 cm^{-1}'de C-O-C grubuna ait gerilme titreşimi gözlenmiştir.1600 cm^{-1}'de C=O, ayrıca 3070 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme titreşimi bantı gözlemlenmiştir.

3 nolu bileşiğin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^1H NMR spekturumunda 7.96-7.31 ppm aralığında aromatik protonlara ait pikler tespit edilmiştir. 5.76 ppm'de NCH_2 , 1.91-0.86 ppm'de CH_2 gruplarına ait protonlar gözlemlenmiştir.

3 nolu bileşiğin UV-Vis spekrumu incelendiğinde B ve Q bölgelerinde ftalosiyaninler için karakteristik olan bantlar gözlemlenmiştir. DMSO içerisinde 365 nm'de B bandı, 681 nm'de ise Q bandına ait pik agregasyon pikleri ile birlikte gözlemlenmiştir.

6.4 Kobalt (II) Ftalosiyanin (4)

Kobalt ftalosiyanin (4), **2** bileşiğinin susuz kobalt klorür ile 2-dimetilaminoetanol içerisinde N_2 atmosferinde 24 saat karıştırılmasıyla % 23 verimle elde edilmiştir. Reaksiyon 145 °C sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Elde edilen ürün asetik asit içerisinde 2 gün karıştırılıp asetik asidin uzaklaştırılıp daha sonra suyla nötralleştirilmiştir. **4** bileşiğinin IR spektrumunda 2922-2852 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilme titreşim bantları, 1230 cm^{-1}'de C-O-C grubuna ait gerilme titreşimi gözlenmiştir. 1600 cm^{-1}'de C=O, ayrıca 3058-3056 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme titreşimi bantı gözlemlenmiştir.

4 nolu bileşiğin UV-Vis spekrumu incelendiğinde B ve Q bölgelerinde ftalosiyaninler için karakteristik olan bantlar gözlemlenmiştir. DMSO içerisinde 348 nm'de B bandı, 664 nm'de ise Q bandına ait pik agregasyon pikleri ile birlikte gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

[1] **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.

[2] **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.

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

[4] **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.

[5] **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.

[6] **McCleverty, J.A., Meyer, T.J. (Eds.)**, Comprehensive Chemistry II, vol. 9, *Elsevier*, Amsterdam, 2004.

[7] **Monk, P.M.S., Mortimer , R.J., Rosseinsky, D.R.,** 1995. Fundamental and Applications, VCH Publishers, Weinheim,*P.Electrochromism*.

[8] **Gregory, P.**, 1991. High - Technology Applications of organic Colorants, Plenium Press, New York.

[9] **Kadish, K.M., Smith, K.M., Guilard, R.,** 2003. *The Porphyrin Handbook*, Academic, New York,

[10] **Van Nostrum, C.F., Nolte, R.J.M.,** 1996. *Chem. Commun,.* **21,** 2385–2392.

[11] **Peng, Z., Wen L., Cai, P., Wang, C., B. Zhang, Qin, Z.,** *Chem. Online*. (2002) 02058.

[12] **Obirai, J.C., Nyokong, T.**, 2007. Thiol oxidation at 2 -mercaptopyrimidine-appended cobalt phthalocyanine modified glassy carbon electrodes, *J. Electroanal. Chem.,* **600**, 251-256.

[13] **Kobayashi, N.,** 2001. Optically active phthalocyanines Coord. Chem. Rev., **219**, 99-123.

[14] **Sehlotho, N., Nyokong, T.,** 2006. Electrocatalytic oxidation of thiocyanate, l-cysteine and 2-mercaptoethanol by self-assembled monolayer of cobalt tetraethoxy thiophene phthalocyanine, *J. Electroanal. Chem*., **51**, 4463- 4470.

[15] **Song, C., Zhang, L., Zhang, J.,** 2006. Structures and properties of 2,3,9,10,16,17,23,24 –octasubstituted phthalocyaninato- lead complexes: The substitutional effect study on the basis of density functional theory calculations, *J. Electroanal. Chem.*, **801**, 71-80.

[16] **Rodriguez - Morgade, M.S., Stuzhin, P.A.,** 2004. Supramolecular Phthalocyanine Dimers Based on the Secondary Dialkylammonium Cation / Dibenzo - 24 - crown - 8 Recognition Motif, *J. Porphyrins Phthalocyanines,* **8** (9)1129.

[17] **Luk'yanets, E.A.,** 1996. Separation of C_{60} and C_{70} fullerenes on silica modified with phthalocyanine *Mol. Mater.* **1** (1992) 209.

[18] **Poon, K.W., Liu, W., Chan, P.K., Yang, Q., Chan, T.W.D., Mak, T.C. W., Ng, D.K.P.,** 2007. Host - Guest Interactions of 4 -Carboxyphenox Phthalocyanine and β-Cyclodextrins in Aqueous Media ,*J. Org. Chem.*, **66** (2001) 1553.

[19] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.,** Phthalocyanines Properties and Applications, VCH Publishers, New York, 1989.

[20] **Kocak, M., Okur, A.I., Cihan, A., Gul, A., Bekaroglu, Ö .,** 2000. Novel crown ether-substituted phthalocyanines, *Dyes Pigments*, **45**, 9-14.

[21] **Sesalan, B. S., Koca, A., Gül, A.,** 2003. Synthesis and electrochemical properties of porphyrazines with annulated 1,4-dithiaheterocycles, *Polyhedron*, **22**, 3083-3090.

[22] **Ozkaya AR., Gurek, AG., 1997.** Electrochemical and spectral properties of octakis(hexylthio)- substituted phthalocyanines, *Polyhedron.*, **16** (11) 1877-1883.

[23] **Hasanov, B., Gul, A.,** 2001. Synthesis and properties of octakis(octylthio)porphyrazinatoiron derivatives, *Synth. React. Inorg.* Met. Org. Chem., **31**, 673-680.

[24] **Ozturk, R., Guner, S., Aktaş, B., Gul, A.**,2005. Synthesis, chracterization and EPR studies of supramolecular porphyrazines, *Supramol. Chem*., **17**(3), 233-241.

[25] **Saglam, O ., Gul, A.,** 2001. Porphyrazines with appending eight crownethers, *Polyhedron*, **20**, 269-275.

[26] **Fuchter, M.J., Beall, L.S., Baum, S.M., Montalban, A.G., Sakellariou, E.G., Mani, N.S., Miller, T., Vesper, B.J., White, A.J.P., Williams, D.J., Barrett, A.G.M. , Hoffman, B.M.,** 2005. *Tetrahedron* , **61** (25) 6115.

[27] **Zhong, C., Zhao, M., Goslinski, T., Stern, C., Barrett, A.G.M., Hoffman, B.M.,** 2006., *Inorg. Chem*., **45** (10) 3983.

[28] **Beall, L.S., Mani, N.S., White, A.J.P., Williams, D.J., Barrett, A.G.M., Hoffman, B.M.,** 1998. J. Org. Chem. **63** (17) 5806.

[29] **Ficken, G.E., Linstead, R.P.,** 1952. Cojugated Macrocyles , XXIII, Tetracyclohexenotetraazaporhine, *J. Chem. Soc*., 4846-4854.

[30] **Ficken, G.E., Linstead, R.P.,** 1955. Heterocyclic Imines and Amines. IV. Imidines from 3, 4, 5, 6 - tetrahydrophthaic acid and cis-hexahydrophthalicacid. An Unusual Dehydrogenation, *J. Chem. Soc*., 525-3529.

[31] **Persico, V., Carotenuto, M., Peluso, A.,** 2004**.** The Photophysics of Free-Base Hemiporphyrazine: A Theoretical Study, *J. Phys. Chem.,* **108***,* 3926-3931.

[32] **Agostinell, E. i, Attanasıo, D., Collamati, I., Fares, V.,** Hemiporphyrazine,a Porphyrin-Related Macrocycle That Induces Rhombicall Compressed Stereochemistries: Structure and Properties of Bis (pyridine) (hemiporphyrazinato)nickel(II), *Inorg. Chem.,* 1984, **23***,* 1162-1165

[33] **Thompsan, J.A., Murata, K., Miller, D.C., Stanton, J.L., Broderick, W.E., Hoffman, B.M., Ibers, J.A.,** 1993. Sythesis of high purity phthalocyanines, *Inorganic Chem.*, **32** (16), 3546-3533.

[34] **Leznoff C.C., Hall, T.W.,** 1982. The Synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support, *Tetrahedron Letters*, **23** (30), 3023-3026.

[35] **Achar, B.N., Lokesh, K.S.,** 2004, Studies on tetra- amine phthalocyanines, *J. Organomet. Chem.*, **689** (21), 3357-3361.

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

[37] **Thompsan, J.A., Murata, K., Miller, D.C., Stanton, J.L., Broderick W.E., Hoffman, B.M., Ibers, J.A.,** 1993. Sythesis of high purity phthalocyanines, *Inorganic Chem.*, **32** (16), 3546-3533.

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

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

[40] **Sastre, A., del Rey, B., Torres, T.**, 1996. Synthesis of novel unsymmetrically substituted push-pull phthalocyanines, *J. Am. Chem. So.*, **102** (19), 6027.

[41] **Clarkson, G. J., Hassan, B.M., Maloney, D.R.M., Mckeown, N.B.**, 1996. Thermotropic and lyotropic mesophase behavior of some novel Phthalocyanine - centered poly(oxyethylene)s, *macromolecules*, **29**, 1854-8597.

[42] **Leznoff, C.C., Hall, T.W.,** 1982. The synthesis of a soluble, unsymmetrica phthalocyanine on a polymer support, *Tetrahedron Lett.* **23** (30), pp. 3023-3026.

[43] **Clarkson, G.J., Mckeown, N.B. and 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 , *Journal of the Chemical Society* , Perkin Transactions **1**, 1817-1823.

[44] **Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroğlu, Ö.,** 1992. Unsymmetrical phthalocyanine with a single macrocyclic substituent, *Chem. Ber.*, **125**, pp. 2337-2339.

[45] **Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S., Os, T.**, 1990. New route to unsymmetrical phthalocyanine anologues by the use of structually distorted subphthalocyanines, *Journel of American Chemical Society*, **112**, 9640-9641.

[46] **Mohammed, K. A., Collins, R. A.,** 1986. Phase behaviour of copper and zinc phthalocyanines, *Ther. Acta*, **104**, 377-381

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

[48] **Mathews, S.J., Chaitanya Kumar, S., Giribabu, L., Venugopal Rao, S.**, 2007 . Nonlinear optical and optical limiting properties of phthalocyanines in solution and thin films of PMMA at 633 nm studied using a cw laser. *Materials Letters*, **61** (2007), 4426–4431.

[49] **Yuksel, F., Atilla, D., Ahsen, V.,** 2007. Synthesis and characterization of liquid crystalline unsymmetrically substituted phthalocyanines, *Polyhedron*, **26** (2007), 4551–4556.

[50] **Minch, B. A., Xia, W., Donley, C. L., Hernandez, R. M., Carter, C., Carducci, M. D., Dawson, A., O'Brien, D. F., Armstrong , N. R.**, 2005. Octakis(2-benzyloxyethylsulfanyl) Copper (II) Phthalocyanine: A New Liquid Crystalline Discotic Material with Benzyl- Terminated, Thioether-Linked Side Chains*, Chem. Mater.*, **17**, 1618-1627.

[51] **Nostrum, C. F.V., Picken, S. J., Schouten, A.J., Nolte, R. J. M.**, 2005. Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether - Substituted Phthalocyanines : Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (40); 9957-9965.

[52] **Schouten, P. G., Van der Pol, J. F., Zwikker, J. W., Drenth, W., Picken, S. J** ., 1991. Microwave conductivity in the columnar, discotic mesophase of undoped, peripherally octa- alkoxy substituted phthalocyanines *Mol. Cryst. Liq. Cryst.,* **195**, 291-305.

[53] **Nostrum, C. F., Bosman, A. W., Gelinck, G. H., Picken, S. J., Schouten,P. G., Warman, G. M., Schouten A. J., Nolte, R. J. M,** 1993,. *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. 1120-1122. Collard, D. M.; Lillya, C. P. *J. Am. Chem. Soc.,* **1989**, *111*, 1829-1830.

[54] **Cuellar, E.A., Marks, T.J.**, 1981. Synthesis and characterization of metallo and metal - free octaalkylphthalocyanines and uranyl decaalkyl superphthalocyanines, *Inorg Chem*., **20** (11),3766–3770.

[55] **Sakamoto, K., Kato, T., Ohno-Okumura E., Watanabe, M., Cook, MJ**, 2005. Synthesis of novel cationic amphiphilic phthalocyanine derivatives for next generation photosensitizer using photodynamic therapy of cancer, *Dyes Pigm.*, **64**(1),63–71.

[56] **Liu,W., Jensen, T.J., Fronczek, F.R., Hammer, R.P., Smith, K.M., Vicente, M.G. H.**, 2005. Synthesis and cellular studies of nonaggregated water-soluble phthalocyanines, *J. Med. Chem.*, **48**(4)1033–1041.

[57] **Verdree, V.T., Pakhomov, S., Su, G., Allen, M.W., Countryman, A.C., Hammer, R. P. , Soper , S. A.** , 2007. Water Soluble Metallo-Phthalocyanines: The Roleof the Functional Groups on the Spectral and Photophysical Properties, *J Fluoresc*, **17**, 547–563.

[58] **Hammer, R.P., Owens, C.V., Hwang, S.H., Sayes, C.M., Soper, S.A.**, 2002. Asymmetrical, Water-Soluble Phthalocyanine Dyes for Covalent Labeling of Oligonucleotides, *Bioconjugate Chem.,* **13***,* 1244-1252.

[59] **Kalkan, A., Aytekin, A., Bayır, Z.,** 2006. Metalophthalocyanines with rod-shaped substituents, *Tran. Met. Chem.*, **31**, 720-723.

[60] **Zimcik, P., Miletin, M., Ponec J., Kostka, M., Fiedler, Z.**, 2003. Synthesis and studies on photodynamic activity of new water - soluble azaphthalocyanines, *J. of Photochem. Photobio. Chem*., **155**, 127–131.

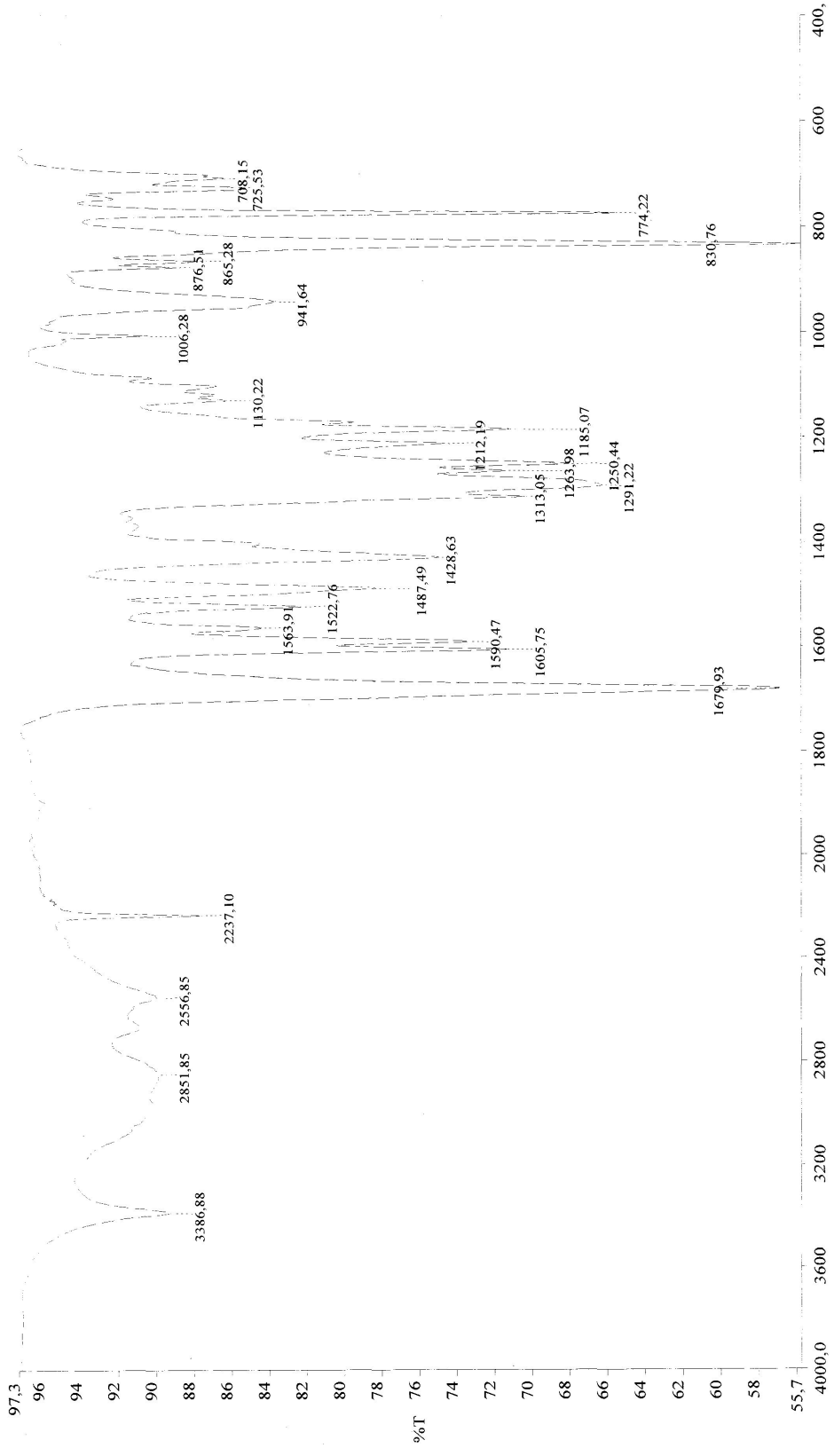
[61] **Torres, T., Duro, J.S.**, 1992. synthesis and aggretion properties in solution of a new copper phthalocyanine : {2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 – Octakis - [(dioctylaminocarbonyl) methoxy] phthalocyaninato } copper (II), *Chem, Ber.*, **126**, 269-271.

[62] **Kalkan, A., Bayir, Z.A.**, 2006. Phthalocyanines with rigid carboxylic acid containing pendant arms, *Polyhedron*, **25**, 39-42.

[63] **Young, J., Onyebuagu, W.**, 1990. Synthesis and Characterization of disubstituted Phthalociyanines, *J. Org. Chem.*, **55**, 2155-2159.

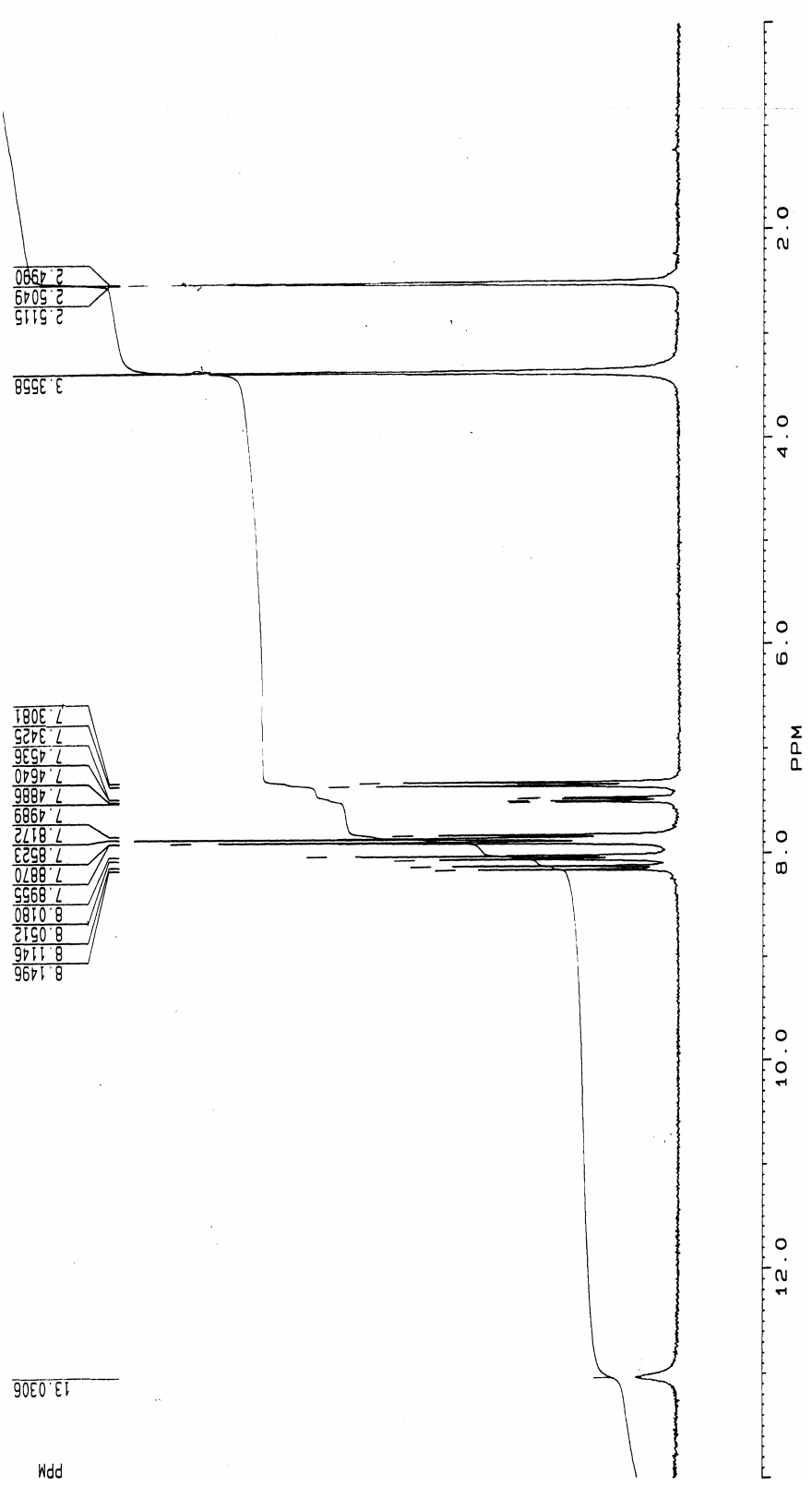
EKLER

A.1



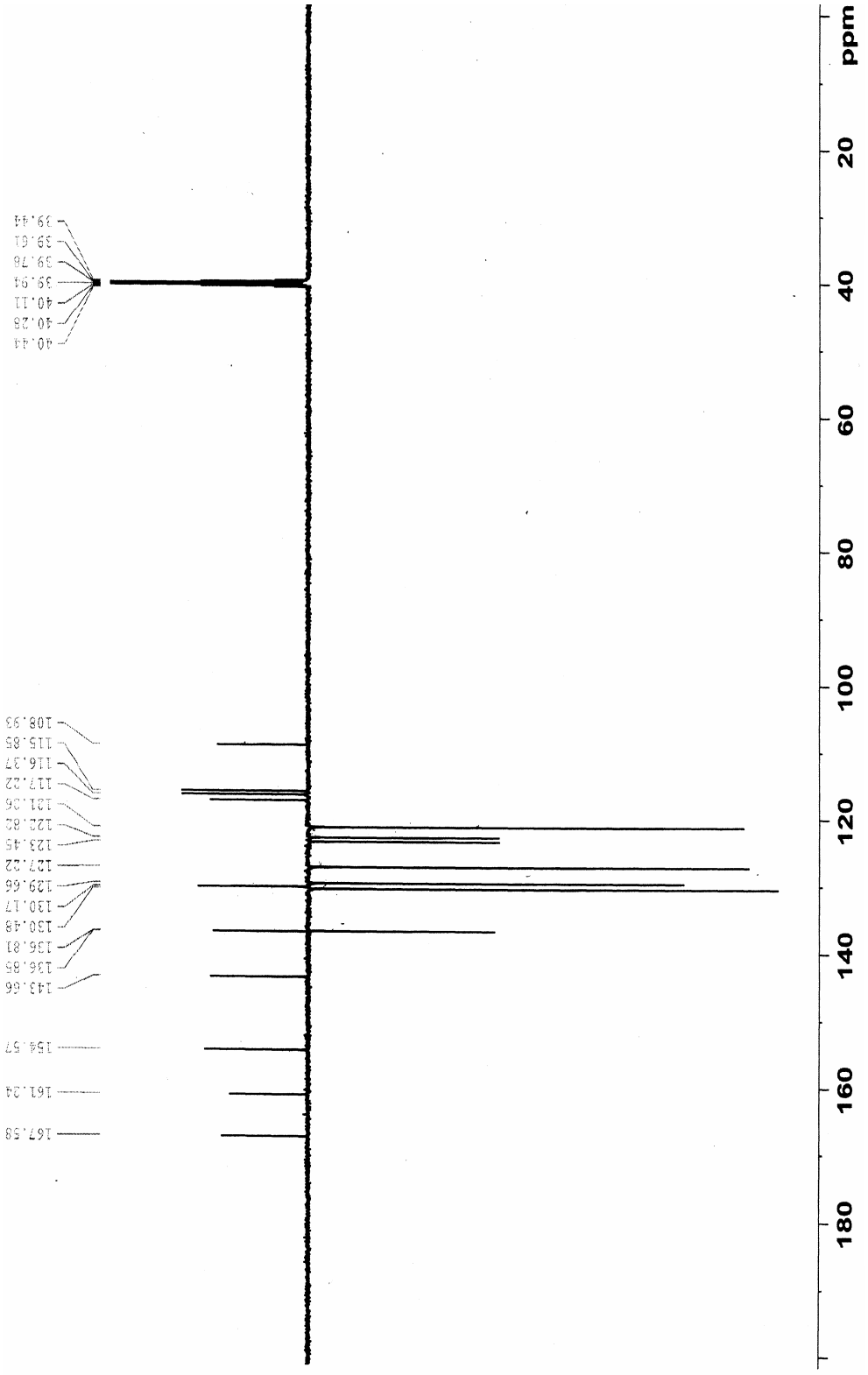
Şekil A.1 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (**1**) bileşiğine ait IR Spektrumu

A.2



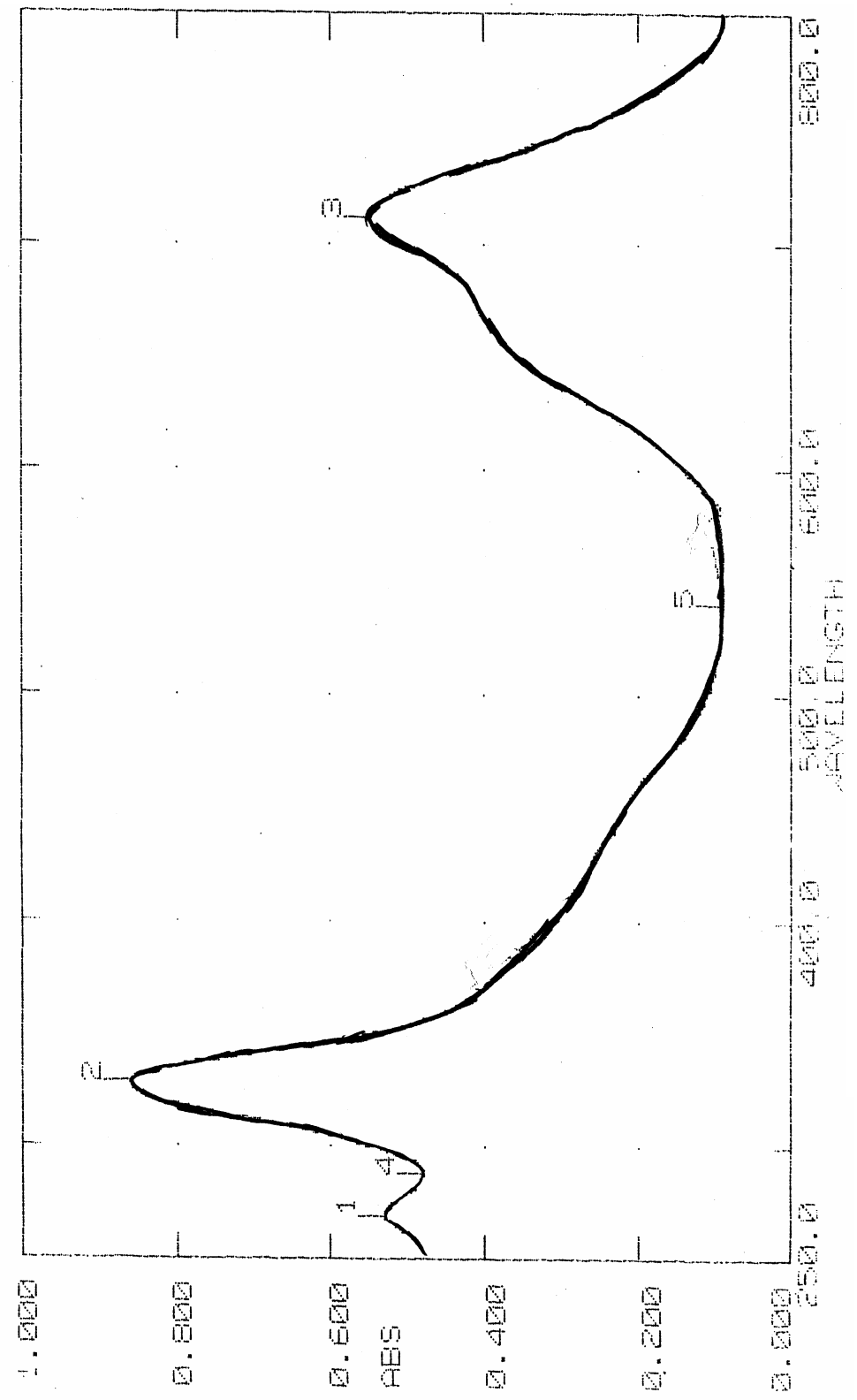
Şekil A.2 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (**1**) bileşiğine ait ^{1}H NMR Spektrumu

A.3



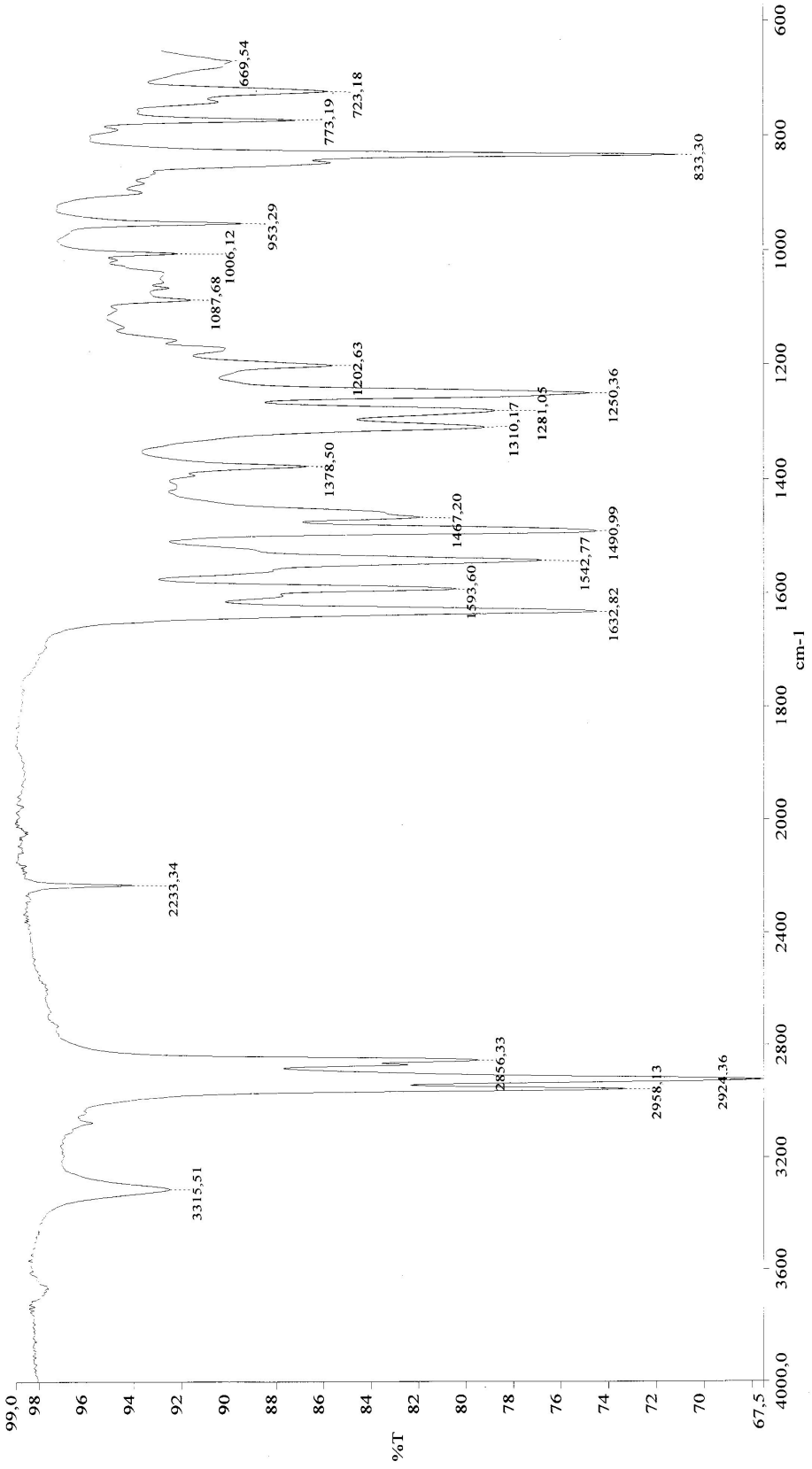
Şekil A.3 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (**1**) bileşiğine ait ^{13}C NMR Spektrumu

A. 4



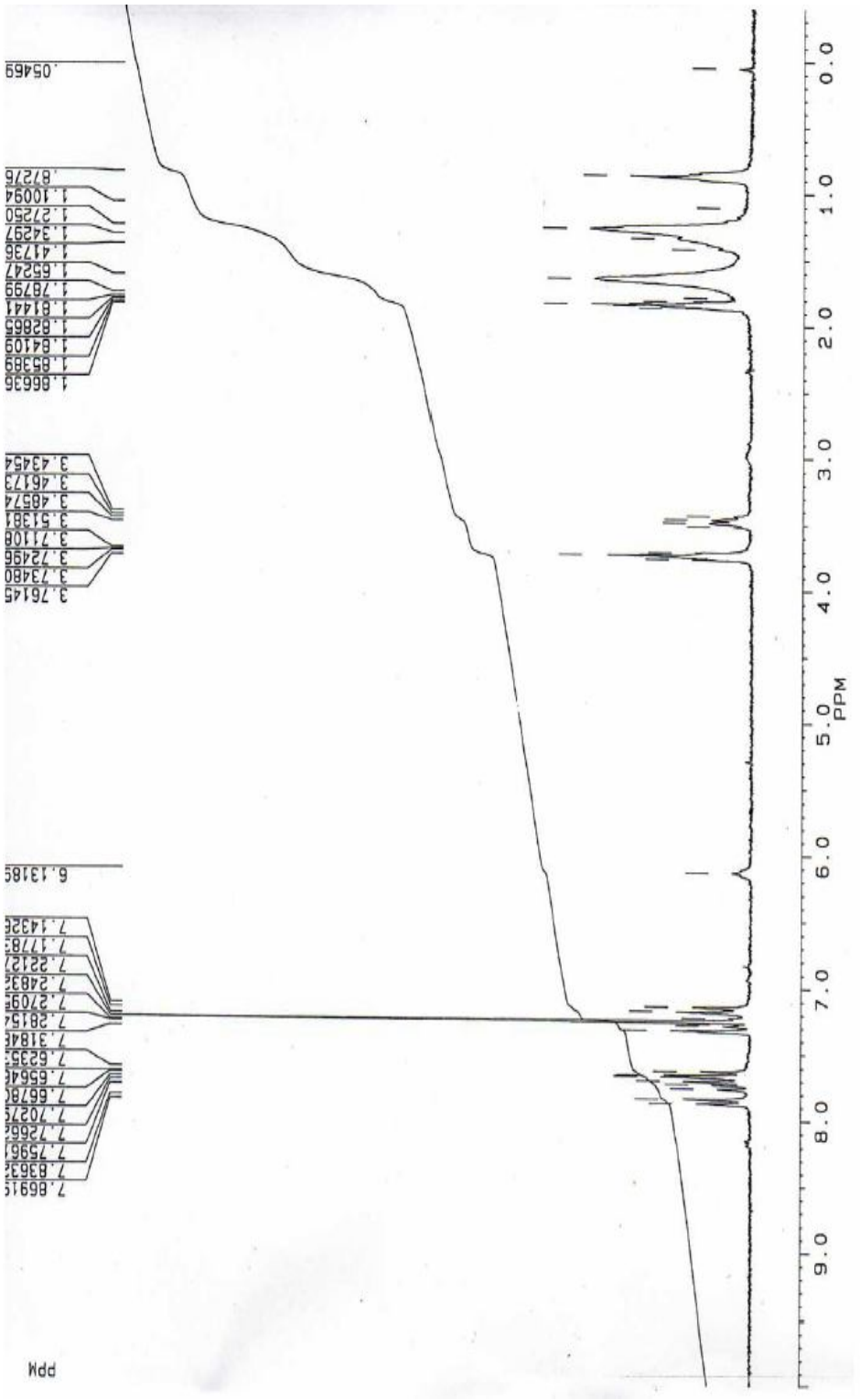
Şekil A.4 4-(4'-karboksibifeniloksi)ftalonitril (**1**) bileşiğine ait UV Spektrumu

A.5



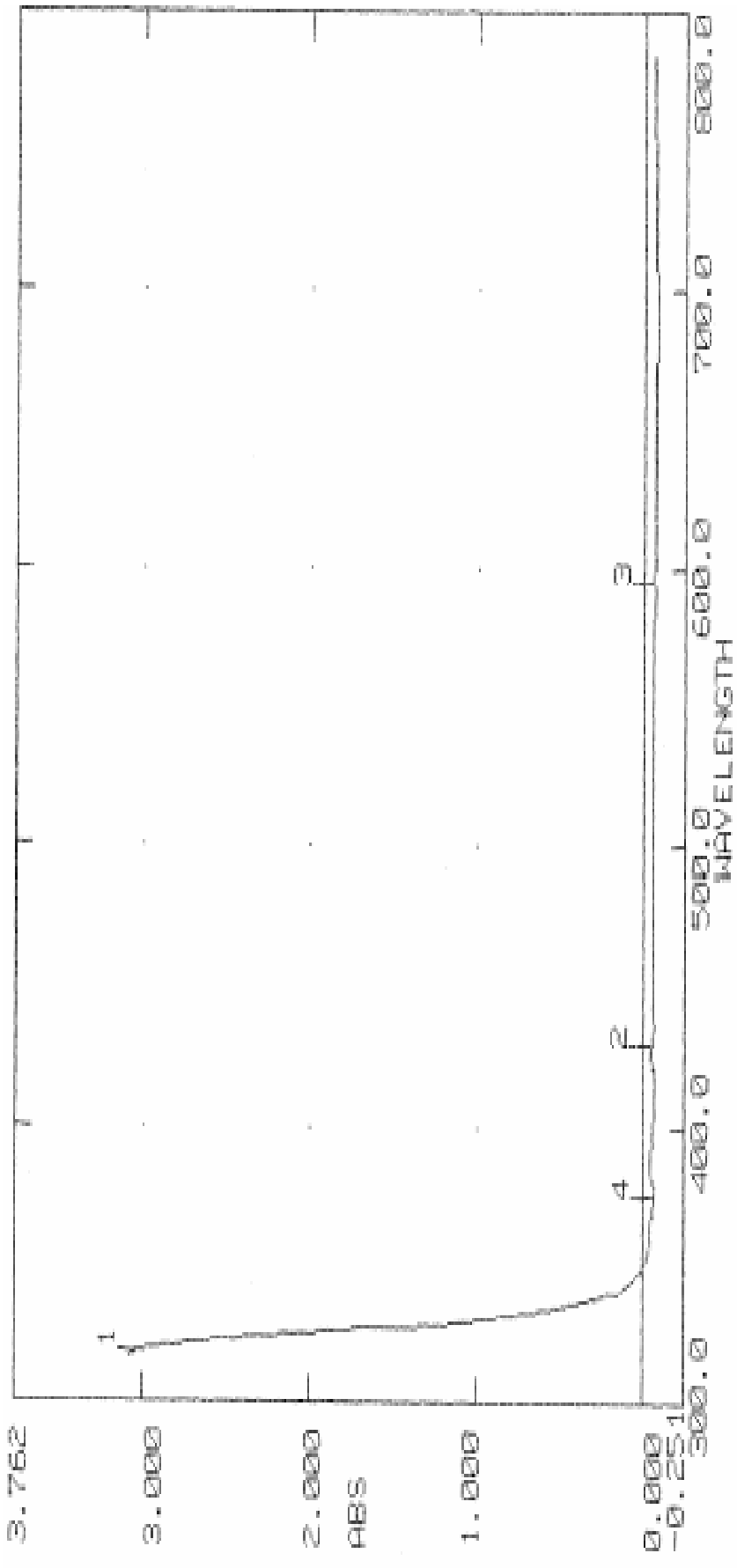
Şekil A.5 4-(4'-oktilaminokarboksibifeniloksi)ftalonitril (**2**) bileşiğine ait IR Spektrumu

A.6



Şekil A.6 4-(4'-oktilaminokarboksibifeniloksi)ftalonitril (**2**) bileşiğine ait ^{1}H-NMR Spektrumu

A.7



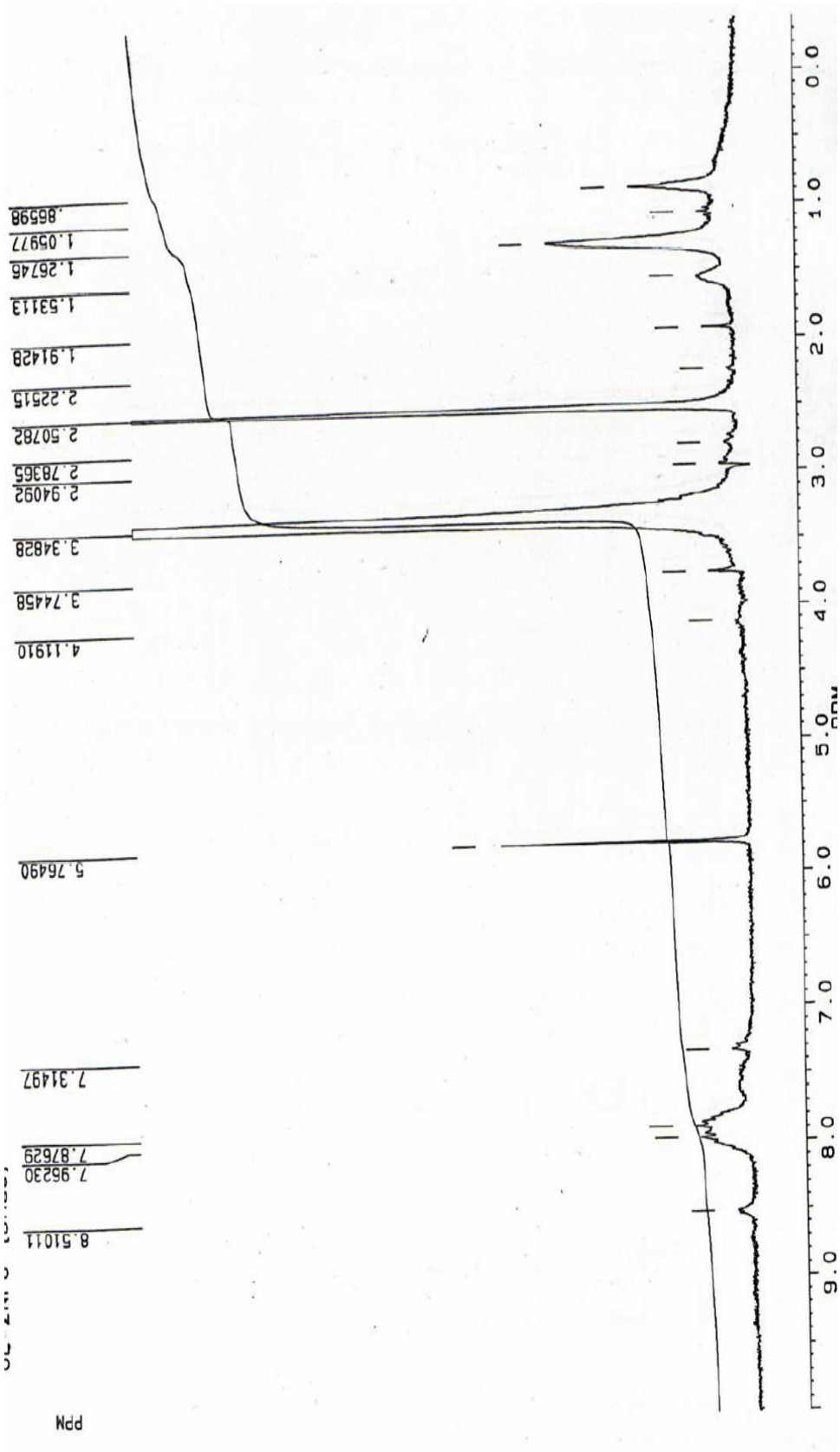
Şekil A.7 4-(4'-oktilaminokarboksibifeniloksi)ftalonitril (**2**) bileşiğine ait UV Spektrumu

A. 8



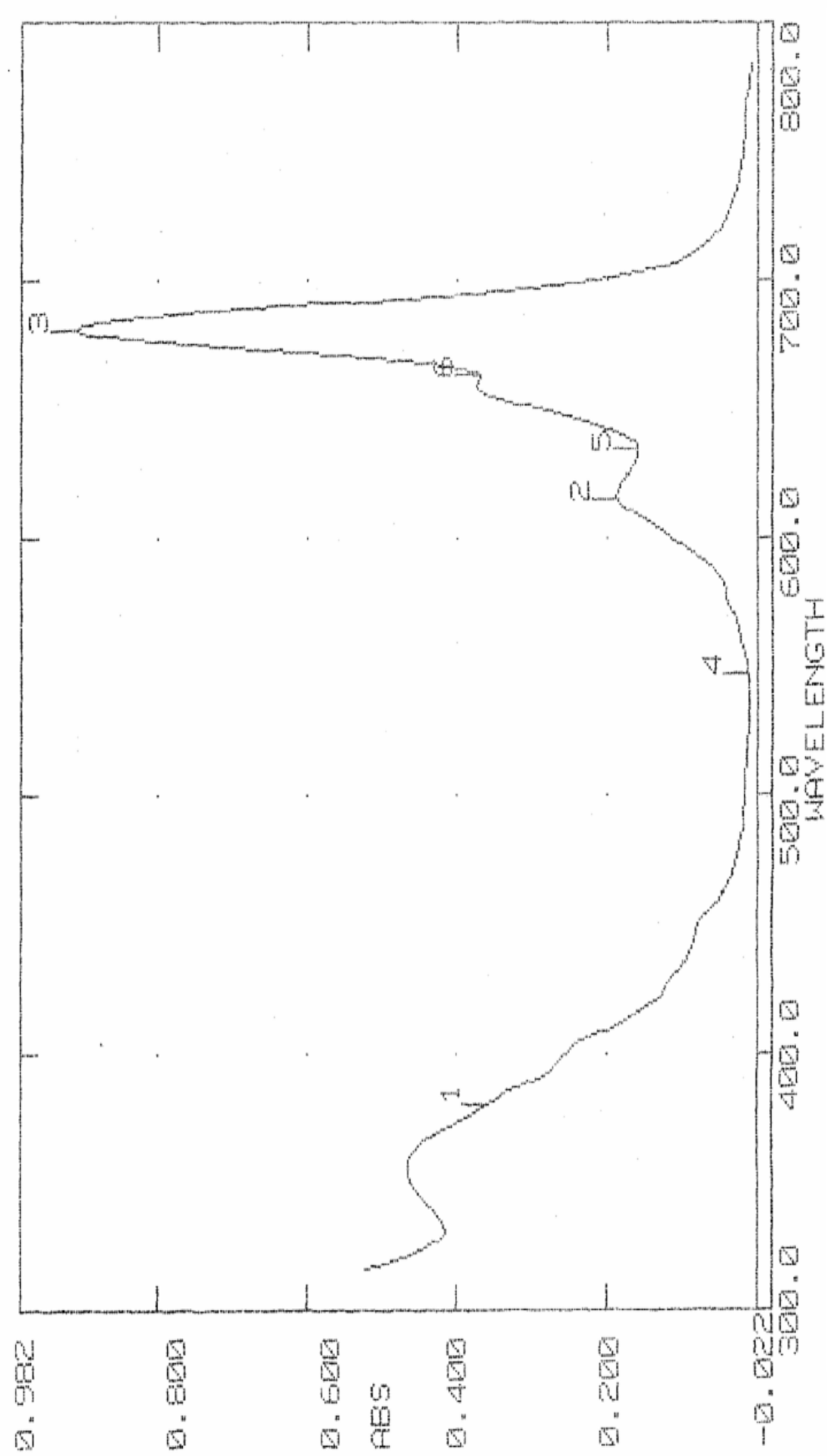
Şekil A.8 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-oktilaminokarboksibifeniloksi)- ftalosiyoninato çinko (II) (**3**) bileşiğine ait IR Spektrumu

A.9



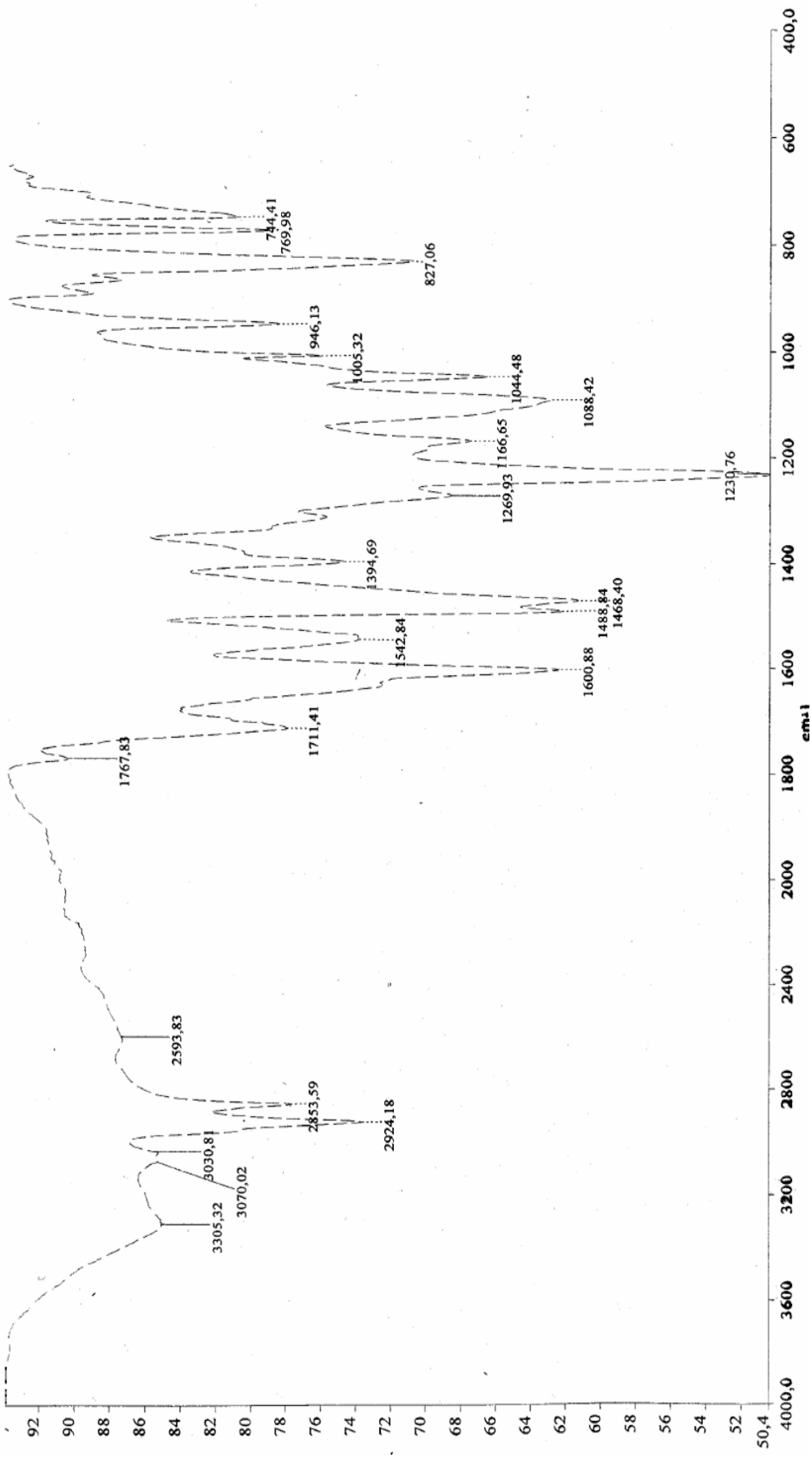
Şekil A.9 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-oktilaminokarboksibifeniloksi)- ftalosiyoninato çinko (II) (**3**) bileşiğine ait ^{1}H-NMR Spektrumu

A.10



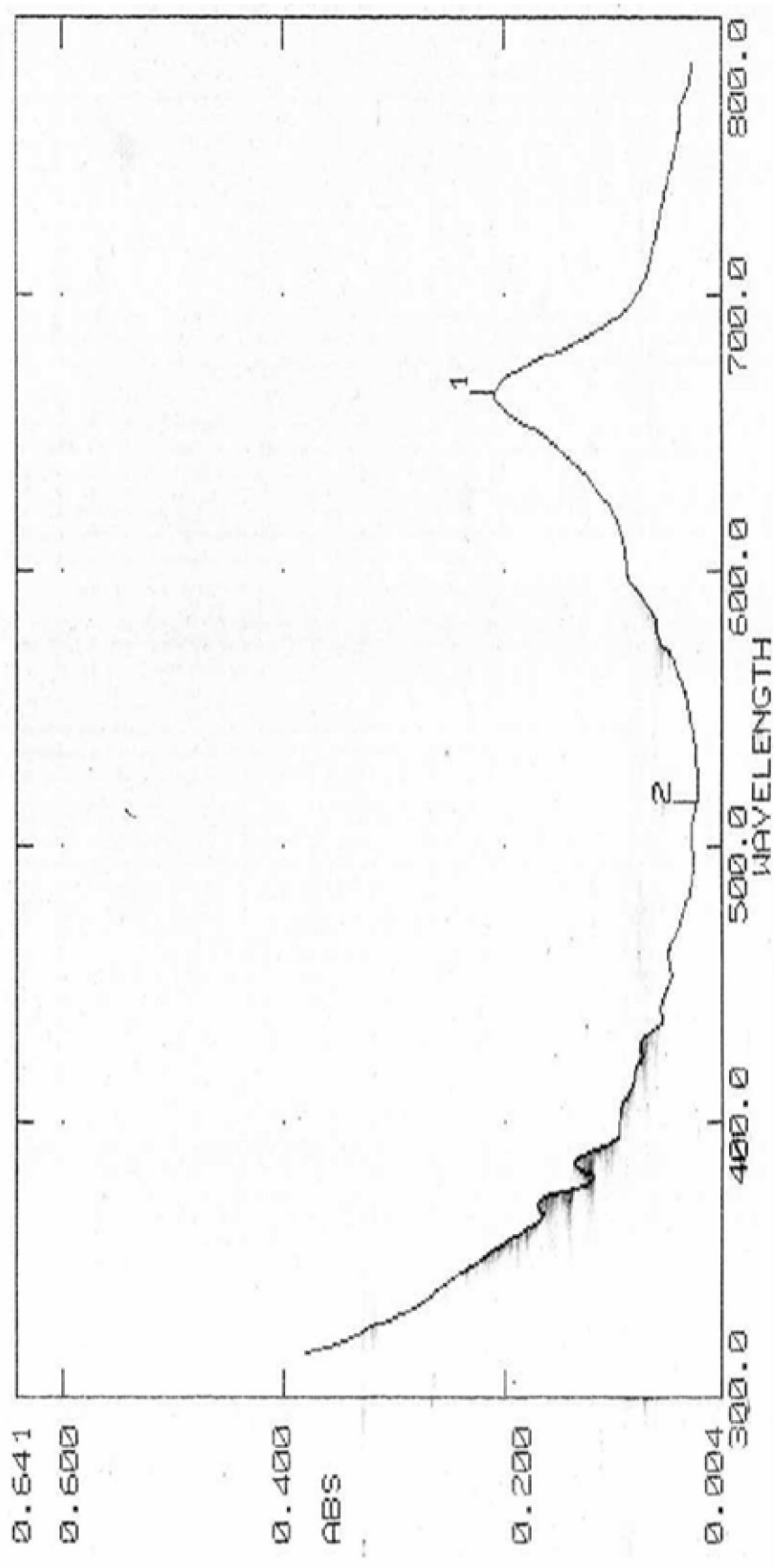
Şekil A.10 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-oktilaminokarboksibifeniloksi)- ftalosiyoninato çinko (II) **(3)** bileşiğine ait UV Spektrumu

A.11



Şekil A.11 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-oktilaminokarboksibifeniloksi)- ftalosiyoninato kobalt (II) (**4**) bileşiğine ait IR Spektrumu

A.12



Şekil A.12 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-oktilaminokarboksibifeniloksi)- ftalosiyoninato kobalt (II) (**4**) bileşiğine ait UV Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında İstanbul'da doğdu. 2000 yılında Üsküdar Kız Lisesiden Mezun oldu. 2001 yılında Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girip 2005 yılında mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Kimya Bölümüne girip 2006 yılında Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen aynı bölümde yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.