İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TÜR FONKSİYONEL GRUPLAR İÇEREN ÇÖZÜNÜR FTALOSİYANİNLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Zeliha Pınar ÖZ

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimyagerlik

OCAK 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TÜR FONKSİYONEL GRUPLAR İÇEREN ÇÖZÜNÜR FTALOSİYANİNLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Zeliha Pınar ÖZ
(509071214)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29 Aralık 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 21 Ocak 2009

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Zehra Altuntaş BAYIR
Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Ahmet GÜL (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Ulvi AVCIATA (Y.T.Ü)

OCAK 2009

ÖNSÖZ

Çalışmam boyunca her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen, değerli önerileriyle bana yol gösteren hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR'a,

Çalışmam sırasında bana yardımcı olan ve her türlü imkanı sağlayan Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e,

Tez çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN ve Prof. Dr. Makbule KOÇAK'a,

Manevi desteği ve tez çalışmalarım boyunca benden esirgemediği yardımlarıyla hep yanımda olduğunu hissettiren hocam Sayın Dr. Ayfer KALKAN'a,

Çalışmalarım sırasında bana her konuda destek olan Anorganik Kimya ABD Araştırma Görevlileri Yasin ARSLANOĞLU, Mukaddes ÖZÇEŞMECİ, İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Hande P. KARAOĞLU, Mert A. SEVİM, Rabia Zeynep USLU KOBAK, Yasemin YENİLMEZ AKKURT, Şennur ÖKSÜZ, Barbaros AKKURT ve Armağan ATSAY'a,

Manevi destekleri ile yanımda olan arkadaşlarım Şerife BAYAR, Jale CEYLAN, Gülruh DURUK ve Özge KURT'a,

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeden yanımda olan annem Hacer ÖZ, babam Osman ÖZ ve ağabeyim Koray Özer ÖZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2008

Zeliha Pınar Öz
Kimyager

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR iv
ŞEKİL LİSTESİ v
ÖZET vii
SUMMARY x

1. GİRİŞ 1

2. GENEL BİLGİLER 3

2.1. Ftalosiyaninler 3

2.2. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri 7

2.3. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri 8

2.4. Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri 10
2.4.1. Sübstitüye Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi 11
2.4.1.1. Metalli Ftalosiyanin (MPc) Sentezi 11
2.4.1.2. Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc) Sentezi 12
2.4.2 Sübstitüye Ftalosiyaninlerin Sentezi 13
2.4.2.1 Tetrasübstitüye Ftalosiyaninlerin Sentezi 14
2.4.2.2 Oktasübstitüye Ftalosiyaninlerin Sentezi 20
2.4.2.3 Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi 23

2.5. Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması İçin Uygulanan Yöntemler 27

2.6. Ftalosiyaninlerin Başlıca Kullanım Alanları 27
2.6.1. Pigment ve Boyar Madde 27
2.6.2. Kimyasal Sensör Yapımı 28
2.6.3. Nonlineer Optik Cihazlar 28
2.6.4. Optik Veri Depolama 29
2.6.5. Katalizör 29
2.6.6. Sıvı Kristal 30
2.6.7. Moleküler Yarı İletken 31
2.6.8. Fotodinamik Terapi 31

2.7. Flor Grubu İçeren Yapılar 32
2.7.1. Florlu Aromatik Bileşikler 32
2.7.2 Flor Grubu İçeren Ftalosiyanin Örnekleri 33

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI 39

4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER 41

4.1. Kullanılan Cihazlar 41

4.2. Kullanılan Maddeler 41

5. DENEYSEL KISIM **42**
5.1. 5-Nitro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion bileşiğinin-sentezi 42
5.2. 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid 42
5.3. 4-Nitroftalonitril 43
5.4. 4-(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi)ftalonitril (1) 44
5.5. 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi)-ftalosiyaninatoçinko(II) (2) 45
5.6. 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi)-ftalosiyaninatokobalt(II) (3) 46
5.7. 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi)-ftalosiyaninatobakır(II) (4) 47

6. SONUÇLAR VE YORUMLAR **48**
6.1. 4-(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi)ftalonitril (1) 48
6.2. Çinko (II) ftalosiyanin (2) 49
6.3. Kobalt (II) ftalosiyanin (3) 49
6.4. Bakır(II) ftalosiyanin (4) 50

KAYNAKLAR **51**

EKLER **54**

ÖZGEÇMİŞ **64**

KISALTMALAR

THF	: Tetrahidrofuran
DMF	: Dimetilformamid
IR	: Infra-Red
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
Pc	: Ftalosiyanin
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür
PDT	: Fotodinamik Kanser Terapisi
MPc	: Metalli Ftalosiyanin
H_2Pc	: Metalsiz Ftalosiyanin
SubPc	: Subftalosiyanin
SuperPc	: Superftalosiyanin
DBN	: 1,8-diazabisiklo(4,3,0)non-5-en
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
PTFE	: Politetrafloroetilen
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
Li_2Pc	: Lityum Ftalosiyanin
LB	: Langmuir-Blodgett
MW	: Mikro Dalga
PVC	: Poli Vinil Klorür
WORM	: Bir kere yazılıp çok kere okunan diskler
CFC	: Kloroflorokarbon
NiTTP	: Tetrafenilporfirinatonikel
FET	: Alan Etkili Transistör
DMSO	: Dimetilsülfoksit

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc)……... 3
Şekil 2.2 : Metalli ftalosiyanin (MPc)……...4
Şekil 2.3 : a) Ftalosiyaninin mümkün benzo alt durumları numaralandırılmış notasyon. b) Porfirinin makro çevrimine basit bir ornek: Porfirin…..5
Şekil 2.4 : Uranil ftalosiyanin (süperftalosiyanin)……10
Şekil 2.5 : Metalsiz ftalosiyanin elde metodu……...11
Şekil 2.6 : MPc'nin sentez şeması……....13
Şekil 2.7 : Tetrasübstitüye ftalosiyanin sentez şeması……...15
Şekil 2.8 : Tetrasübstitüye ftalosiyaninin yapısal izomerleri……....16
Şekil 2.9 : o-siyano benzamidden ftalosiyanin sentezi……..17
Şekil 2.10 : Ftalonitrilden ftalosiyanin sentezi……... 18
Şekil 2.11 : 1,3-diiminoisoindolinden ftalosiyanin sentezi……....19
Şekil 2.12 : Ftalikanhidritden ftalosiyanin eldesi……... 19
Şekil 2.13 : 15-Crown-5-sübstitüye pc'nin sentezi ve yapısı……..……... 20
Şekil 2.14 : H_2Pc-op-CN ve türevlerinin sentezi……....21
Şekil 2.15 : Non-periferal oktasübstitüye ftalosiyaninlerin sentezi……..…….....22
Şekil 2.16 : Non-periferal oktasübstitüye ftalosiyaninlerin ve Naftaloftalosiyaninlerin sentezi…….. 22
Şekil 2.17 : (a) Tetrasübstitüye ftalosiyanin (C_{4h} İzomeri), (b)Asimetrik sübstitüye ftalosiyanin……... 23
Şekil 2.18 : Asimetrik ftalosiyanin sentezi……..... 24
Şekil 2.19 : Yarı simetrik ftalosiyanin sentezi……..... 25
Şekil 2.20 : Subftalosiyanin üzerindeki asimetrik ftalosiyanin sentezi……..... 26
Şekil 2.21 : Perilen diimid bileşiğinin halex prosesi ile florlanma reaksiyonu..... 33
Şekil 2.22 : Flor-sübstitüye çinko ftalosiyanin…….. 34
Şekil 2.23 : Tetrafenilporfirinatonikel ve heksadekafloroftalosiyaninatokobalt Bileşiklerinin yapısı…… 35
Şekil 2.24 : NiTPP'in 2:1 molar oranda CoPc ve $CoPcF_{16}$ ile Au(111) üzerine çöktürülmüş halleri…… 35
Şekil 2.25 : $F_{16}CuPc$ ince film tabakasının sıcaklığa bağlı absorbasyon değişim grafiği…… 36
Şekil 2.26 : $F_{16}CuPc$ bileşiğinin SiO_2 üzerindeki ince film tabakasının β-faz görünümü…… 36
Şekil 2.27 : Heksadekafloro bakır ftalosiyanin……..……... 37
Şekil 2.28 : Cu(111) Substratı Üzerinde $F_{16}CuPc$ Mono Katman Görüntüsü …...37
Şekil 2.29 : Flor-sübstitüye porfirinin diklormetan (kesikli çizgi) ve $CHCl_3$ + %1 THF (düz çizgi) çözücülerinde alınan UV-Vis spektrumu..... 38

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 5.1 : 5-nitro-1*H*-izoindol-1,3(2*H*)-dion…….....42
Şekil 5.2 : 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid ……..43
Şekil 5.3 : 4-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril ……..43
Şekil 5.4 : 4-(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi)ftalonitril (**1**)……...44
Şekil 5.5 : Çinko (II) ftalosiyanin (**2**)……...45
Şekil 5.6 : Kobalt (II) ftalosiyanin (**3**) ……..46
Şekil 5.7 : Bakır (II) ftalosiyanin (**4**)…….47
Şekil A.1 : 4-(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi)ftalonitril (**1**) bileşiğine ait IR Spektrumu……54
Şekil A.2 : 4-(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi)ftalonitril (**1**) bileşiğine ait ^{1}H NMR Spektrumu…….55
Şekil A.3 : 4-(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi)ftalonitril (**1**) bileşiğine ait ^{13}C NMR (APT) Spektrumu.....56
Şekil A.4 : 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi-ftalosiyaninatoçinko (II) (**2**) bileşiğine ait IR spektrumu.....57
Şekil A.5 : 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi-ftalosiyaninatoçinko (II) (**2**) bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu.....58
Şekil A.6 : 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi-ftalosiyaninatoçinko (II) (**2**) bileşiğine ait UV spektrumu.....59
Şekil A.7 : 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi-ftalosiyaninatokobalt (II) (**3**) bileşiğine ait IR spektrumu.....60
Şekil A.8 : 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi-ftalosiyaninatokobalt (II) (**3**) bileşiğine ait UV spektrumu.....61
Şekil A.9 : 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi-ftalosiyaninatobakır (II) (**4**) bileşiğine ait IR spektrumu.....62
Şekil A.10 : 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi-ftalosiyaninatobakır (II) (**4**) bileşiğine ait UV spektrumu.....63

YENİ TÜR FONKSİYONEL GRUPLAR İÇEREN ÇÖZÜNÜR FTALOSİYANİNLER

ÖZET

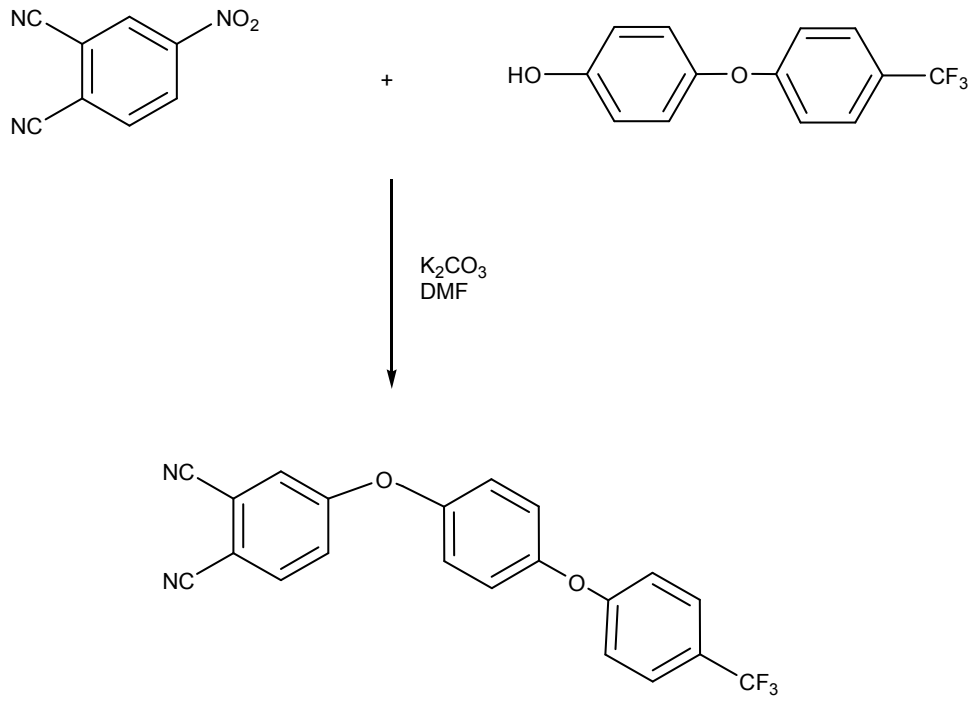
Ftalosiyaninler genellikle ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların sübstitüsyon ürünleri ile metal tuzları arasındaki reaksiyonlardan elde edilebilen, rengi maviden yeşile kadar değişebilen çok sağlam yapılı bileşiklerdir. Bir tetrapirol türevi olan ftalosiyaninler, zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile de ilgi çekmektedir. Öte yandan gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle ftalosiyaninler teorik kimyacılar ve spektropistler için önemli bir ilgi alanı oluşturmaktadır.

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

Merkez atom olarak 70'den fazla elemente ev sahipliği yapan ftalosiyaninler, periferal ve aksiyel konumlarda farklı grupların bağlanması ve çeşitli modifikasyonlarla özellikleri amaca göre şekillendirilen kararlı bileşiklerdir. Yarı iletken organik maddeler olan ftalosiyaninlerin elektriksel özellikleri, elektron çekici veya verici gruplar içeren sübstitüentlerin ilavesiyle değiştirilebilir. Flor-sübstitüe ftalosiyanin molekülleri yapılarında bulunan flor atomlarının yüksek derecede elektronegatif olması nedeniyle hem elektriksel özeliklerindeki farklılıklar, hem de polar çözücülerdeki çözünürlüklerinin yüksek olması nedeniyle dikkat çekmektedirler.

Bu çalışmada periferal konumda flor grupları içeren metaloftalosiyaninlerin sentezi amaçlanmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında 4-[4'-(triflorometil)fenoksi]fenol ve 4- nitroftalonitrilin DMF içerisinde, susuz potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında oda sıcaklığında (30°C) nükleofilik sübstitusyon sonucunda triflorometilfenoksi grubuna sahip 1,2-disiyano türevi **(1)** elde edilmiştir (Şekil 1).



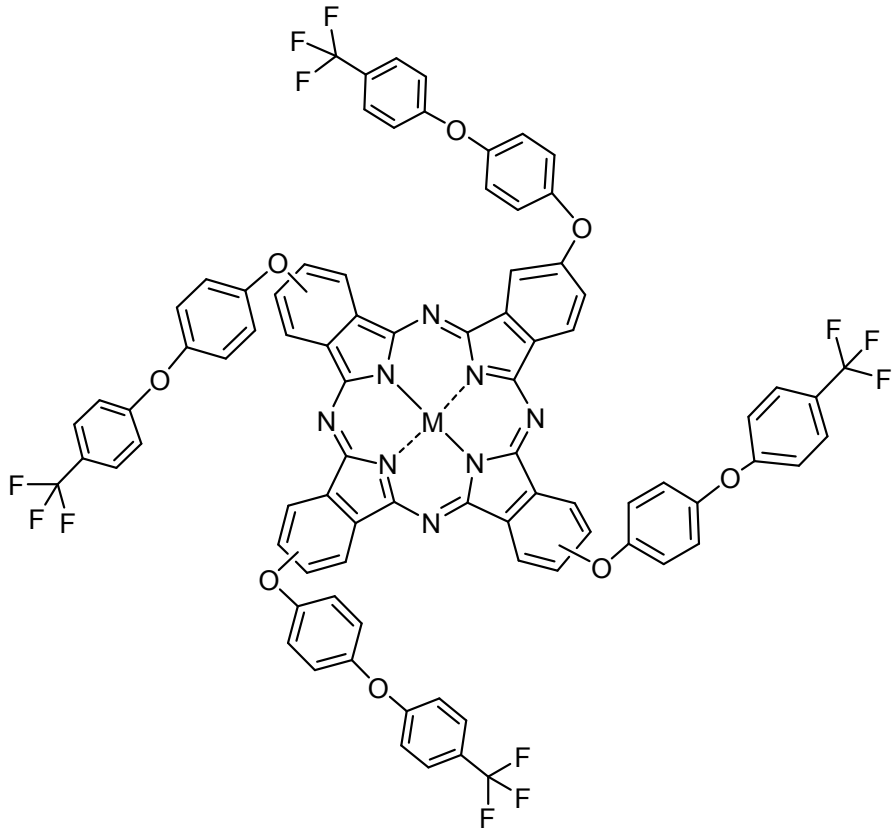
Şekil 1 (1)

1 bileşiğinin IR spektrumunda aromatik C-H, C≡N ve C-O-C titreşim pikleri sırasıyla 3111, 2233 ve 1235 cm^{-1}'de gözlenmiştir. 4-nitroftalonitril bileşiğinin IR spektrumunda gözlenen $–NO_2$ piki kaybolmuştur. **1** bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik protonlar 7.07-7.75 ppm arasında gözlenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında metalli ftalosiyanin türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Zn(II), Co(II) ve Cu(II) ftalosiyanin türevleri olan **2**, **3** ve **4**, karşılık gelen metal tuzları olan $Zn(COOCH_3)_2$, $CoCl_2$ ve $CuCl_2$ tuzlarının varlığında **1** bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu oluşmuşlardır.

Siyano türevinden ftalosiyanin oluşumunu belirleyen özelliklerden biri de IR spektrumunda keskin C≡N titreşim bandının kaybolmasıdır. Elde edilen ftalosiyaninlerde bu bandın kaybolduğu görülmüştür.

ZnPc **(2)**, CoPc **(3)** ve CuPc **(4)**'ün IR spektrumlarında aromatik C-H titreşim pikleri 3064, 3058 ve 3058 cm^{-1},bu bileşiklere ait C-O-C pikleri ise sırasıyla 1220, 1251 ve 1221 cm^{-1}'de gözlenmiştir. **2, 3** ve **4** nolu bileşiklerin UV-Vis spektrumunda sırasıyla 680 ve 673 ve 680 nm'de π-π* geçişlerine ait kuvvetli Q bandı görülmektedir. Zn-Pc'nin (**2**) ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik C-H'a ait protonlar δ 7.58-6.98 ppm arasında gözlemlenmiştir.



Şekil 2 ZnPc (**2**)
CoPc (**3**)
CuPc (**4**)

SOLUBLE PHTHALOCYANINES CONTAINING NEW TYPE FUNCTIONAL GROUPS

SUMMARY

Phthalocyanines are strong structured blue or green compounds which can be prepared from phthalonitriles, phthalimides and phthalic anhydrides or from the reaction of substitution products of these with the metal salts. Pcs which are derivatives of tetrapyrols, attrack attention with their wide application in coordination chemistry, catalysis and material science. On the other hand, they provide an important application area with their high stability, planar geommetry and electron delocalization.

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

Phthalocyanines are stable compounds that can have more than 70 elements as central atom and their properties can be modified by substituting different side groups at the peripheral or axial sites of the macrocycle. Phthalocyanines are semi-conducting organic materials whose electrical properties can be changed by addition of electron withdrawing substituents. Fluorine-substituted molecules are attracting attention with their highly electronegative fluorine atoms which provide different electrical properties and good solubility in polar solvents.

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

In the first part of this work, trifluoromethylphenoxy group containing 1,2-dicyanobenzene derivative (**1**) was obtained by nucleophilic substitution of 4-nitrophthalonitrile with 4-[4'-(trifluoromethyl)phenoxy]phenol in DMF at room temperature in the presence of anhydrous K_2CO_3 (Figure 1).

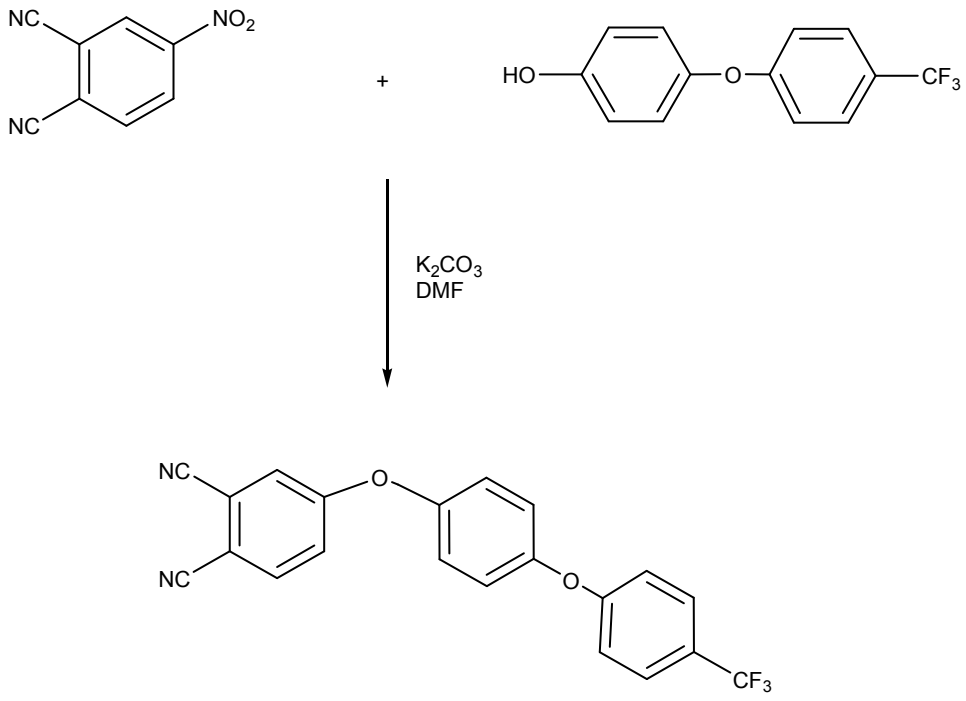


Figure 1 (1)

In the IR spectrum of compound **1**, stretching vibrations of aromatic C-H, C≡N and C-O-C appear at 3111, 2233 and 1235 cm^{-1} respectively. In the ^{1}H-NMR spectrum of compound **1**, aromatic protons were observed at 7.07-7.75 ppm.

In the second part of this work, we synthesized metal phthalocyanines derivatives. Zn(II), Co(II) and Cu(II) phthalocyanine derivatives **2**, **3** ve **4** were prepared by the cyclotetramerisation of **1** in the presence of the corresponding metal-salt $Zn(COOCH_3)_2$, $CoCl_2$ and $CuCl_2$. A diagnostic feature of the phthalocyanine formation from the cyano derivatives is the disappearance of sharp intense C≡N vibration bands of precursors in the IR spectrum.

In the IR spectrum of ZnPc **(2)**, CoPc **(3)** and CuPc **(4)** stretching vibrations of aromatic C-H appeared at 3064, 3058 and 3058 cm^{-1}, C-O-C appeared at 1220, 1251 and 1221 cm^{-1}. UV-vis spectra of **2**, **3** and **4** exhibited intense Q band absorpstion of the π-π^* transitions at 680, 673 and 680 nm, respectively. In the ^{1}H-NMR spectrum of ZnPc **(2)**, aromatic protons were observed between δ 7.58-6.98 ppm.

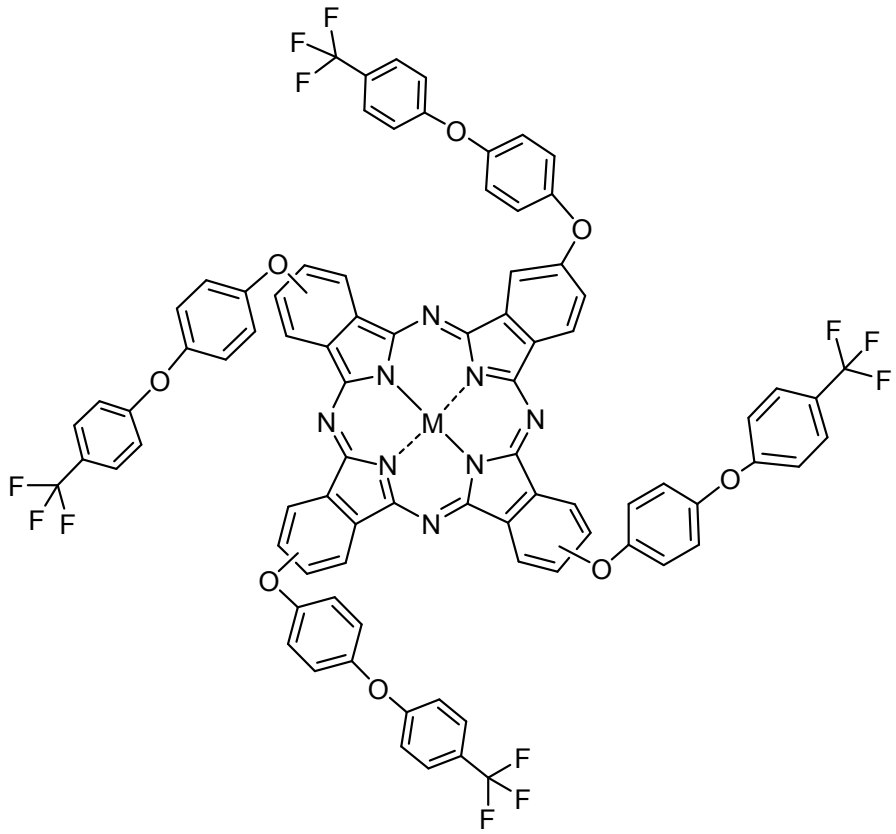


Figure 2 ZnPc (**2**)
CoPc (**3**)
CuPc (**4**)

1. GİRİŞ

Hızla gelişen bilim dallarından biri olan koordinasyon kimyasının ilk adımları 1895 yılında Alfred Werner tarafından atılmıştır. Koordinasyon bileşiklerindeki bazı maddeler, ilk zamanlarda kimyacılara çok karmaşık gelmiş ve bunlara kompleks bileşikler adı verilmiştir. Ancak günümüzde bu maddelere daha çok 'koordinasyon bileşikleri', bu bileşikleri inceleyen bilim dalına da 'koordinasyon kimyası' denir. Koordinasyon kimyası, organik ve anorganik kimya arasında bir ara kesit oluşturmaktadır.

Koordinasyon bileşikleri veya metal kompleksleri genellikle merkez atomu olarak bir metal içeren ve iyonlar veya moleküllerin bu metal atomunu sardığı bileşiklerdir. Kompleks, çözücüde kısmi bir dissosiasyona uğramasına rağmen bozulmaz. Bu nedenle kooordinasyon bileşikleri pek çok alanda yer almaktadır. İlaç sanayiinde, metal ekstraksiyonunda, elektrik ve elektronik sanayisinde, suların sertliğinin giderilmesinde, stabilizatör maddelerin sentezinde, tekstil sanayisinde boyar madde, polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör, antioksidan ve dezenfektan aracı olarak kullanılmaktadır.

Koordinasyon bileşikleri biyolojik yapılar için de çok büyük önem arz etmektedir. Buna örnek olarak hemoglobin molekülündeki *hem*'in prostetik grubu ve klorofil molekülü verilebilir. Hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerin oksijen üretmedeki fonksiyonları canlı yaşamı için son derece önemlidir. Özellikle Ti^{+}, Cd^{+2}, Hg^{+2}, Pb^{+2} gibi çok zehirli ağır metal katyonlarının sebep olduğu çevre kirliliğinin önlenmesinde de koordinasyon bileşikleri özel bir öneme sahiptir.

Tetrapirol türevleri olarak gruplandırabileceğimiz porfirinler, ftalosiyaninler, tetrabenzo porfirinler ve porfirazinler son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalar için üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturmaktadır. Bu gruptan ftalosiyaninler, gösterdikleri yüksek simetri ve düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle pek çok bilim kolunun ilgi odağı olmaktadırlar.

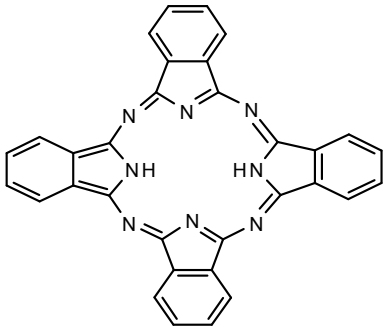
Ftalosiyaninler boya, elektriksel ve optik malzemeler olarak ticari kullanım alanlarının yanı sıra, yakıt pilleri, solar piller, kimyasal sensörler ve fotodinamik kanser terapisi (PDT) gibi ileri teknoloji uygulamalarıyla kullanım alanları her geçen gün artan makro yapılardır. Merkez atom olarak 70'den fazla elemente ev sahipliği yapan ftalosiyaninler, periferal ve aksiyel konumlarda farklı grupların bağlanması ve çeşitli modifikasyonlarla özellikleri amaca göre şekillendirilen kararlı bileşiklerdir.

2. GENEL BİLGİLER

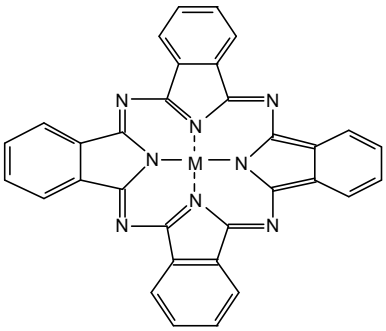
2.1 Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π-elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik yapılardır. Bu makrosiklikler üzerindeki 2-boyutlu π-elektron delokalizasyonu, endüstriden (katalizörler, fotoiletkenler) tıbba (fotodinamik terapi, PDT) kadar pek çok farklı uygulamalarıyla sonuçlanan, nadir fiziki özelliklerinin büyük miktarda artışına sebep olmaktadır [1-3]. Bu yüzden ftalosiyaninler, olağanüstü optik ve elektriksel davranışlar gösteren kimyasal ve termal olarak dayanıklı bileşiklerdir. Genellikle ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların sübstitüsyon ürünleri ile metal tuzları arasındaki reaksiyonlardan elde edilebilen ftalosiyaninler, rengi maviden yeşile kadar değişebilen çok sağlam yapılı bileşiklerdir.

Ftalosiyanin (kısaca Pc) Yunanca *naphtha* (mineral yağı) ve *cyanine* (koyu mavi) kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır. Renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen metalsiz ve metalli ftalosiyaninler (Şekil 2.1 ve 2.2) teknolojik ürünler sınıfına girmektedirler.



Şekil 2.1 Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc)



Şekil 2.2 Metalli Ftalosiyanin (MPc)

Ftalosiyanin adı verilen bileşik ilk defa orto di sübstitüye benzen türevlerinin kimyasal değişimi sırasında, renkli bir yan ürün olarak ortaya çıkmıştır. 1907 yılında Braun ve Tcherniac, Londra'da South Metropolitan Gas Company adlı şirkette çalışırken, ftalimid ve asetikasitten orto-siyanobenzamid hazırlanırken koyu çözünmez bir madde saptadılar. Benzer bir şekilde Diesbach ve Von der Weid 1927'de Friburg Üniversitesi'nde piridin içinde bakırsiyanür ve orto-dibromobenzenin reaksiyonu esnasında %23 verimle kararlı mavi bir materyal elde ettiler. Sonuç olarak bu yan ürünleri metalsiz ftalosiyanin ve bakır(II) ftalosiyanin olarak yorumlamak mümkündür.

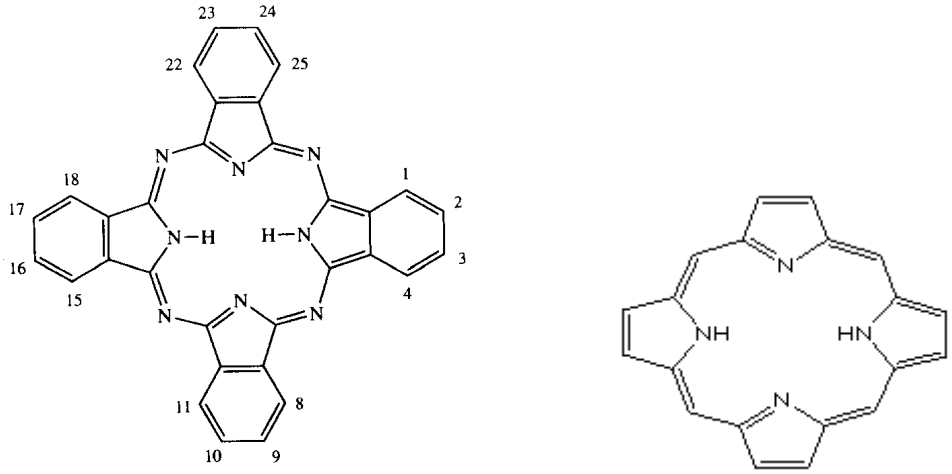
Ftalosiyaninin yapısının tamamen açıklamasına giden olaylar Scottish Dyes Ltd. Şirketinin Grangemouth tesislerinde (1928) ftalik anhidritten ftalimidin hazırlanmasıyla başladı. Bu çalışmalar esnasında mavi-yeşil bir bileşik saptandı. Scottish Dyes şirketinde Dandridge ve Dunswoth bu materyali inceledi. Bu kişilerin ilk çalışmaları demir içeren yan ürünün çözünmez ve kararlı bir pigment potansiyeli olduğunu saptamalarıdır. (Buna ilişkin patent 1929'da verildi.) 1929'da Scottish Dyes şirketini Imperial Chemical Industries (ICI) aldı. Ftalosiyaninin yapısını ve bazı metal türevlerinin sentezini açıklayan Journal of the Chemical Society'de bir dizi makale yazıldı.

1929 yılında Linstead ve ekibinin yaptığı çalışmalar ftalosiyanin molekülün gerçek yapısı belirlenmiştir. Linstead tarafından ftalosiyanin yapılarının porfirinlerle olan ilişkileri ve düzlemsel tabiatları araştırılmıştır. Linstead H_2P_c'nin doğru yapısına ulaşmak için oksidatif degradasyon ve ebülyoskopik moleküler kütle saptamasına yönelik analizler yapılmıştır. Linstead ftalosiyaninin değişik metal iyonları barındırmak için merkezinde yeterli ölçüde yer olan 4 iminoisoindolin ünitesinden oluşan simetrik ışınları difraksiyonu tekniğiyle doğrulandı. Ftalosiyanin doğal olarak

porfirin halka sistemi ile yakından alakalı olduğunu söylendi (Şekil 2.3). Farklar; 4 mezo pozisyonundan her birinde azot atomlarının olması ve 4 benzo alt ünitesinin yer almasıdır. Zaman zaman ftalosiyanin tetrabenzo-tetraazoporfirin olarak da belirtilir.

Metalsiz ftalosiyanin üzerinde yaptığı çalışmalarla Robertson, H_2Pc molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu D_{2h} distorsiyonu, pirol halkalarındaki eşitsizlikten değil, komşu mezo-azot atomlarınca oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır.

Metalsiz ftalosiyaninde 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinlerden daha kısadır, yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ açıları ve bağ uzunluklarındaki bu azalmalar merkezi koordinasyon oyuğunun porfirinlere göre 0,026 nm daha küçülmesine yol açmıştır.



a **b**

Şekil 2.3 a) Ftalosiyaninin mümkün olan benzo alt durumları numaralandırılmış notasyon. b) Porfirinin makro çevrimine basit bir ornek: Porfirin

Hückel'in aromatiklik teorisinde önerildiği şekilde, 18 π elektronu içerdiğinden porfirin makro halkası gibi ftalosiyanininde aromatik yapıda olduğu varsayılır. Ftalonitril (orto-disiyanobenzen)'den ftalosiyanin hazırlanmasına ilişkin deneysel detaylar da Linstead'in yayınları arasındadır. Yunanca naftadan gelen phtal takısının ve Yunancadan gelen siyanin (mavi) kelimelerinin bir kombinasyonu olarak bu terim

türetilmiştir. Imperial Kolej'de yapılan ftalosiyanin araştırmaları, ftalosiyaninin en aşağı 24 farklı metal iyonlarıyla kompleks yaptığını, heterohalkalar içeren 1,2-disiyano türevlerinden ftalosiyanin analoglarının sentezi çalışmalarını ve tetrabenzoporfirin gibi birçok ara bileşiklerin senteziyle ftalosiyanin halka sistemleri ve porfirin arasındaki ilişkinin ortaya konmasını içerir.

Koordinasyon oyuğunun boyutları ligand ve metal iyonu arasındaki uyumun derecesini ortaya koyar. Katı halde molekül geometrisinin değerlendirilmesinde X-ışını kristallografisi en güvenilir yöntemdir. Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırabileceğimiz ftalosiyaninler bu yöntemle yapısı kesin olarak belirlenen bileşiklerdir. Yapı itibariyle porfirin grubundan olan ftalosiyaninler dört izoindol biriminin kondenzasyon ürünü olarak görülebilirler. Porfirindeki metin grupları ile aza köprüleri yer değiştirmişlerdir.

Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyaninlerin artık boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızılötesi boyar madde ve tek-dimensiyonlu metaller için pek çok uygulaması bulunmaktadır. Öte yandan gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle ftalosiyaninler teorik kimyacılar ve spektropistler için önemli bir ilgi alanı oluşturmaktadır.

1935 yılında ilk kez büyük ölçüde üretilerek piyasaya verilen ve patenti alınan ftalosiyanin boyası bir ftalosiyanin polisülfonattır. 1935'li yıllardan sonra da birçok fabrika tarafından endüstriyel üretimine başlanmıştır.

Periferal pozisyonlarına çeşitli sübstitüentlerin takılmasıyla farklı özellikler kazandırılmış olan birçok metalli ve metalsiz ftalosiyaninin sentezi ve özelliklerinin incelenmesiyle ilgili çok sayıda yayın bulunmaktadır. Boyar madde olması dışında ftalosiyaninlerin önemli özellikleri şöyle sıralanabilir:

- Ftalosiyaninler kolayca kristallenebildiğinden ve süblimleşebildiğinden çok saf ürünler elde edilir.
- Kimyasal ve termal kararlılığa sahiptirler. Kuvvetli asitler ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli oksidantların (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makrohalka bozunur.

- Havada 400-500 ^{0}C'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 ^{0}C'dan önce dekompoze olmaz.
- Makrosiklik halkadaki 18 π elektronundan oluşan π-sistemi UV'de 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyonlara sebep olur.
- Periyodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsiyle sentezlenebilen metal ftalosiyaninlerde, metal iyonu türünün fiziko kimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır. Makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri, kompleks olarak bağlanmış metalin tabiatına oldukça hassas bir şekilde bağlıdır.

2.2 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninlerin eldesinde başlangıç maddesi olarak *o*-dikarboksilli asitler ya da bu asitlerin amid, imid ve nitril türevleri kullanılır. Karboksil gruplarının doymamış aromatik gruba direkt bağlı olması ftalosiyaninlerin sentezi için gereklidir. Ayrıca, karboksil ve siyano gruplarını taşıyan karbon atomlarının arasında çift bağ bulunmalıdır.

Ftalosiyaninler dört iminoizoindol biriminden oluşan oldukça gergin yapıdaki moleküllerdir. Ftalosiyanin molekülünün merkezini oluşturan isoindolin hidrojen atomları, metal iyonlarıyla kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar.

Metalli ftalosiyaninlerin eldesinde metal iyonunun template etkisi ürün verimini arttırdığından, metalli ftalosiyaninlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyaninlere göre daha yüksek olmaktadır.

Metal atomunun ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri üzerindeki önemi büyüktür. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygunsa molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından büyük ya da küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır.

Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere ikiye ayrılırlar. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyon sonucunda metal iyonu molekülden ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Lityum ftalosiyanin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında

çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin elde edilir. Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Bunlar vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden nitrik asit dışında anorganik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Ftalosiyaninlerin hepsi nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiklerinde, yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler.

Metalli ftalosiyaninler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak görev yaparlar. Alkanlar, olefinler ve aromatikler, alkoller, aldehitler, alkil aromatikler, fenoller, aminler, kümenler, polimerler ve şekerler, demir, bakır veya kobalt ftalosiyanin ortamında moleküler oksijen ile yükseltgenirler. Ayrıca, hidrojenasyon, dehidrojenasyon, polimerizasyon, izomerizasyon, redüktif dehalojenasyon, hidrojenatif termal kraking (kırma), otooksidasyon, epoksidasyon, dekarboksilasyon ve Fischer-Tropsch sentezi ftalosiyaninler tarafından katalizlenen reaksiyonlar arasındadır.

2.3 Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

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.

Rengi maviden yeşile kadar değişebilen ftalosiyanin 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. Sübstitüent içermeyen ftalosiyanin moleküllerinin röntgen yapı analizleri, π-elektronlarınca zengin olan ftalosiyanin ligandının rezonans durumları

hakkında bilgi verir. Sübstitüent içermeyen ftalosiyaninlerde benzen halkaları benzenoid yapılarını korurlar. Bu makrosiklik halka 16 atomu ve 18 π-elektron sistemiyle Hückel Kuralına göre aromatik bir yapıdadır. Makrosiklik halkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötralite sağlanmaktadır.

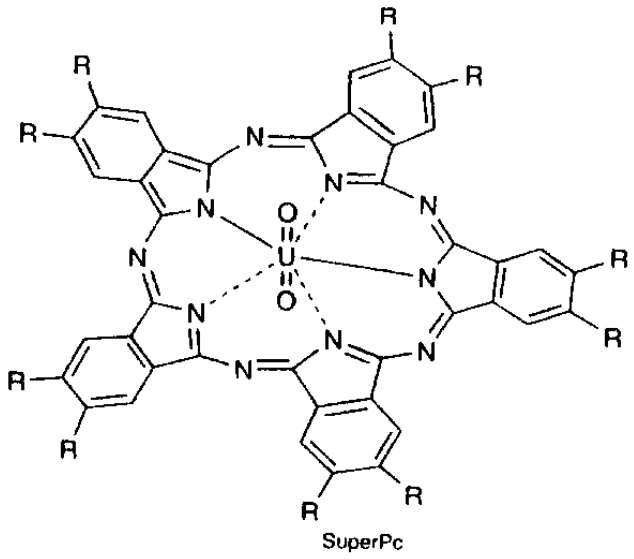
Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakumda ve 500 ^{0}C'nin üzerinde süblimleşirler. Bazı ftalosiyaninler vakum altında 900 ^{0}C'de dahi stabildirler. Ftalosiyaninler 600-700 nm'de görünür bölgede absorbsiyon yaparlar.

İletkenlikler 10^{-15} ile 10^{-1} Scm^{-1} arasında değişmektedir. Ftalosiyaninlerin iletkenlikleri, intermoleküler yapıda değişiklik yapılarak ya da tetrasiyanetilen, 0-kloranil ve özellikle I_2 gibi elektron akseptörlerle doplanarak önemli ölçüde arıtılmaktadır. Bu sayede ftalosiyaninlerin iletkenlikleri 10^3 Scm^{-1}'e kadar yükselebilmektedir.

Ftalosiyaninlerin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın 2 hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu, Zn gibi metallerle doldurulur.

Metallo ftalosiyanin molekülü D_{4h} simetrisine sahiptir. Çeşitli moleküllerin eksenel olarak metale bağlanmasıyla, kare düzlemselden beş koordinasyonlu sistemlere dönüşür.

Sıra dışı ftalosiyanin türevlerine örnek olarak, merkezde bor atomunun bulunduğu üç izoindolin ünitesinden oluşmuş subftalosiyaninler (SubPc) veya merkezde uranyumun bulunduğu beş izoindol biriminden oluşan süperftalosiyaninler (SuperPc) verilebilir. Ftalonitrilin uranil iyonu varlığında kondenzasyonu beş isoindol birimi içeren ve süperftalosiyanin ($SpcUO_2$) adı verilen bir makro halka oluşumu ile sonuçlanır (Şekil 2.4). Konjuge 18 π-elektron sistemine sahip ftalosiyaninlerden farklı olarak, süper ftalosiyaninler 22 π-elektron sistemine sahiptirler. Çoğu ftalosiyaninlerde metal-azot bağı uzunluğu yaklaşık 1.85-2.05 ^{0}A iken superftalosiyaninlerde uranil-azot bağı uzunluğu 2.5-2.6 ^{0}A civarındadır.



Şekil 2.4 Uranil ftalosiyanin (süperftalosiyanin)

2.4 Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri

Metalsiz ftalosiyaninler ftalonitril ve aminlerin, fenollerin veya alkali metal alkolatların arasındaki reaksiyonlardan elde edilir (Şekil 2.5). 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:

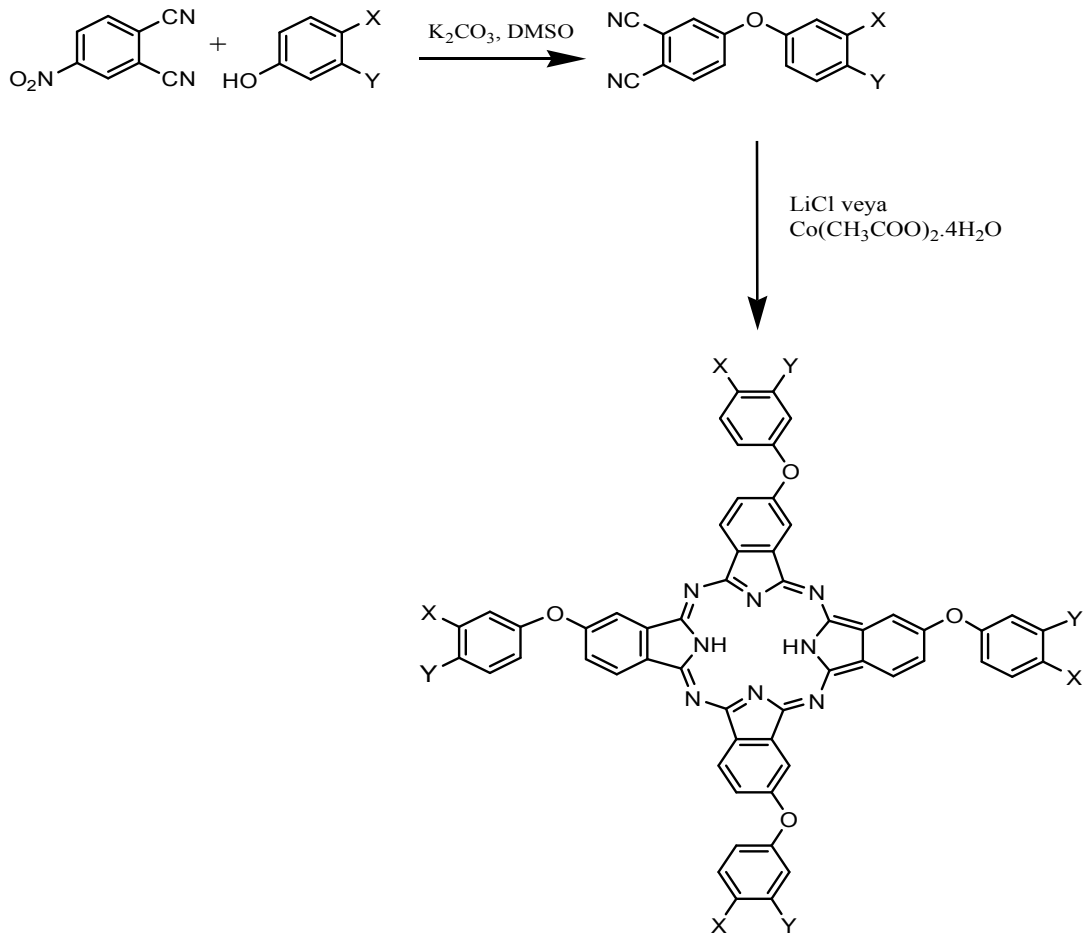
1- Ftalonitril veya bunun substitüsyon ürünleri ile metal ve metal tuzlarının reaksiyonundan,

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 2.5 Metalsiz Ftalosiyanin Elde Metodu

2.4.1 Sübstitüye Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.4.1.1 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.

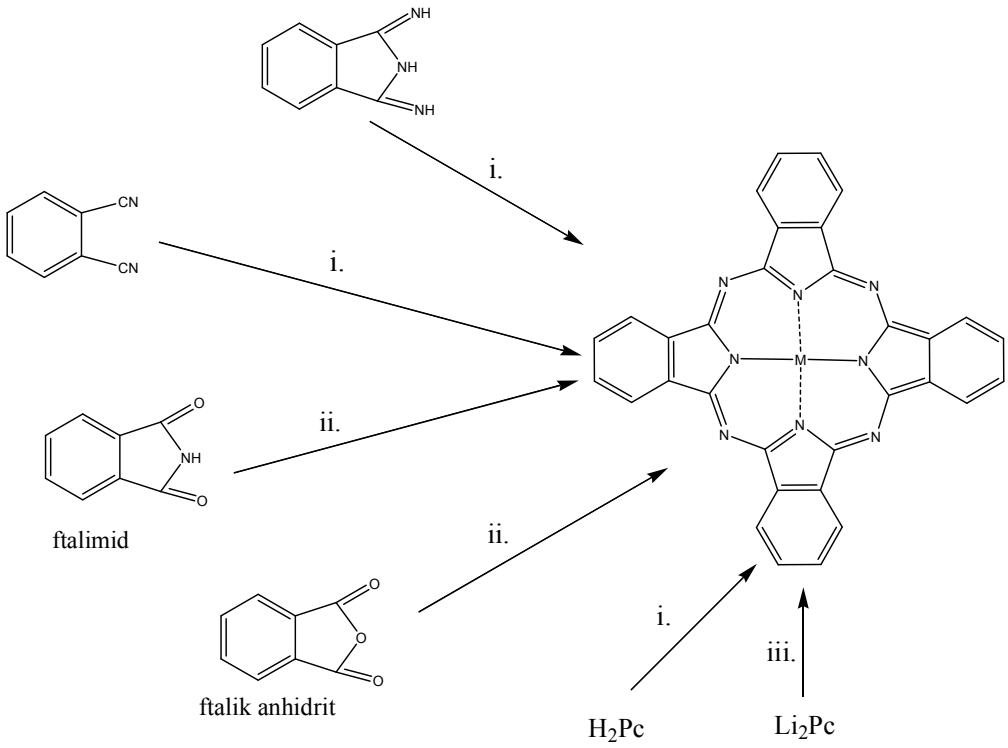
Metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) elde etmek için, çok sayıda ftalonitrilin siklotetramerizasyon yöntemi vardır [4]. İlk olarak, ftalonitril ve amonyağın reaksiyonundan oluşan diiminoisoindolinin başlangıç formunu içerir. Diisoiminoindolin uygun ortamlarda H_2Pc yapısına dönüşür [5]. Ftalonitril için gerekli indirgeyici katkı maddesi olan hidrokinon (4:1) içinde siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) hazırlanması sağlanır [6]. 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 [3,4]. 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 [7].

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.

2.4.1.2 Metalli Ftalosiyanin (MPc)

Metalli ftalosiyanin (MPc), ftalonitrilden ya da diiminoisoindolinden siklotetramerizasyon ile metal yönlendirme etkisi gösteren metal iyonu kullanılarak sentezlenebilir (Şekil 2.6). 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 2.6 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.

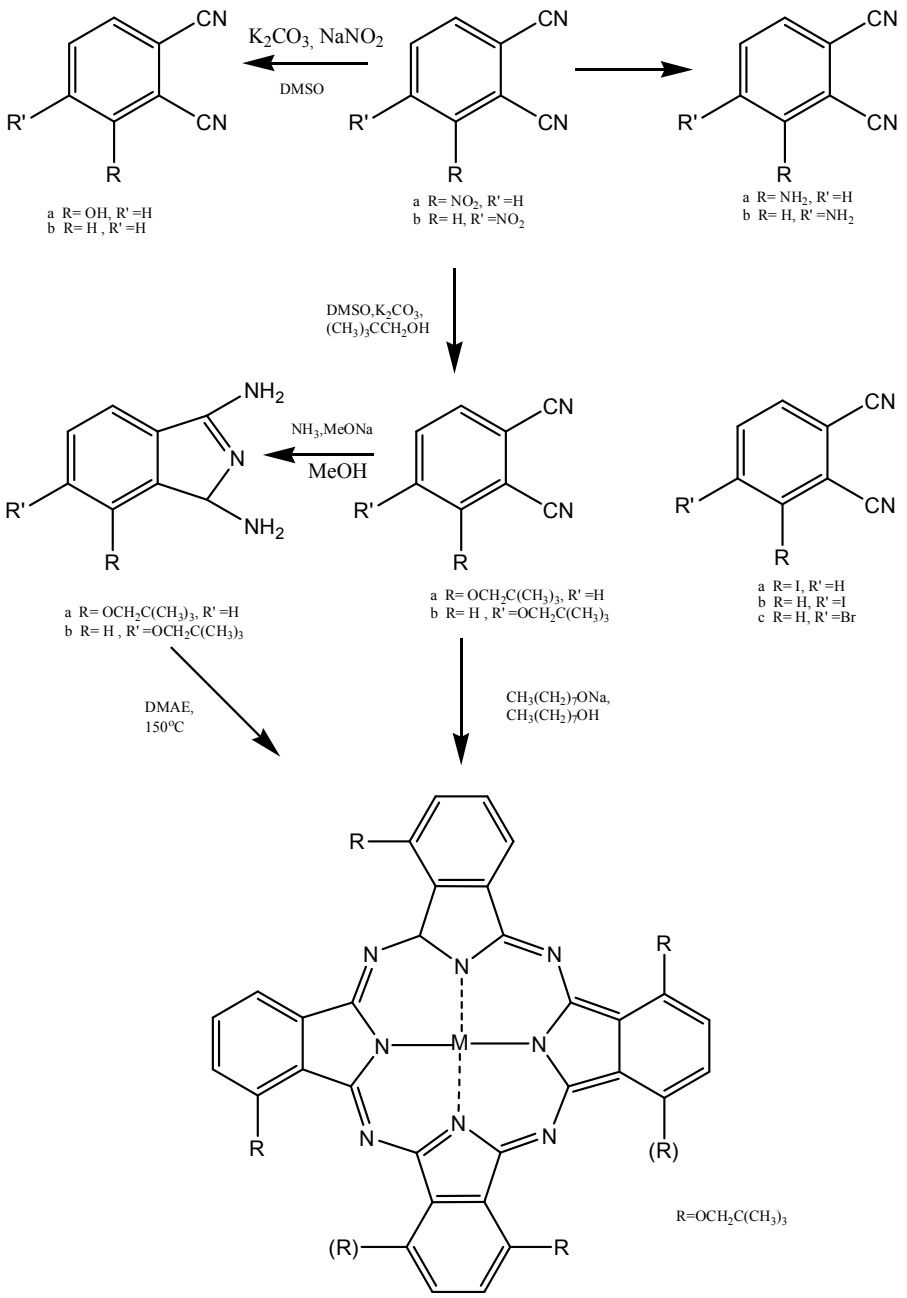
2.4.2 Sübstitüye Ftalosiyaninlerin Sentezi

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 derişik 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 sübstitüentler 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.

2.4.2.1 Tetrasübstitüye Ftalosiyanin Sentezi

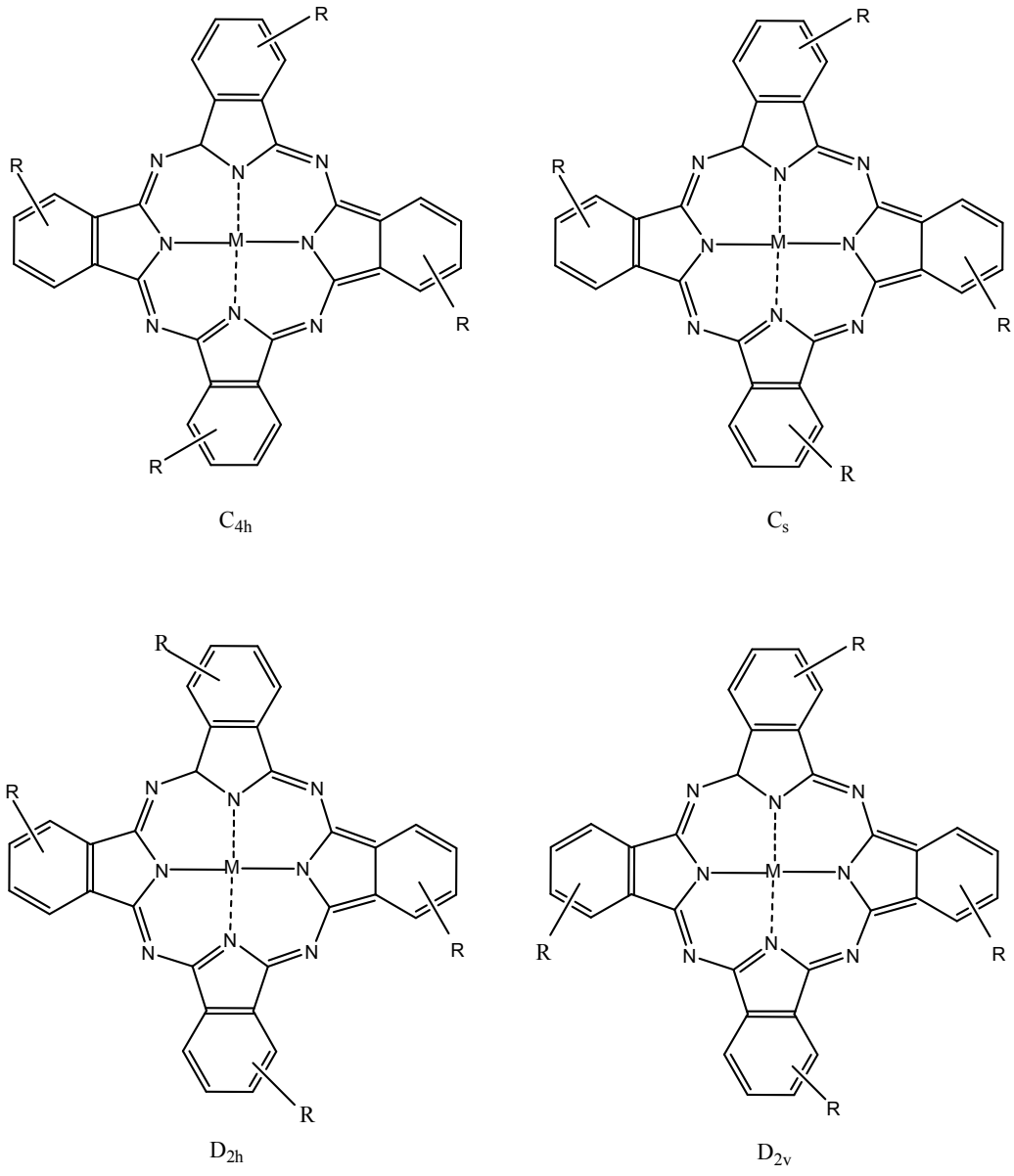
Tetrasübstitüye ftalosiyaninler elektrokimyasal, fiziksel kimya ve biyoloji alanlarında çok kullanılan maddelelerdir. Tetrasübstitüye ftalosiyaninler periferal ve non-periferal şeklinde sübstitüentlerin makrosiklik yapıdaki pozisyonuna göre ikiye ayrılır. Periferal sübstitüye ftalosiyaninler 4-sübstitüye ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken, non-periferal sübstitüye ftalosiyaninler ise başlangıç maddesi olarak 3-sübstitüye ftalonitril türevleri kullanılır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Tetrasübstitüye Ftalosiyanin Sentez Şeması

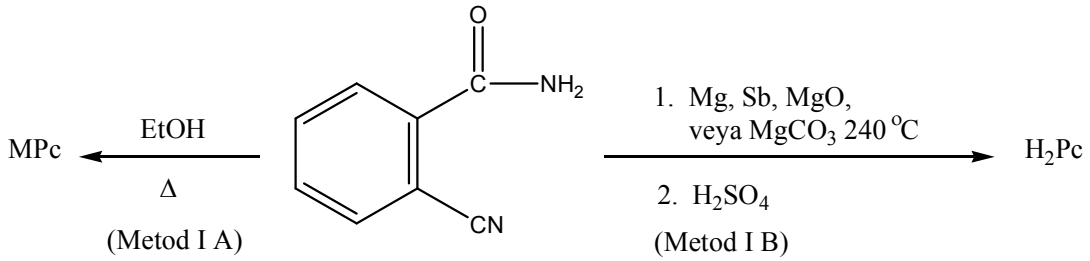
MPc-*t*-tb gibi tetra-sübstitüye ftalosiyaninler D_{2h}, C_{4h}, C_{2v} ve C_s simetrilerinde dört izomer karışımı olarak sentezlenirler (Şekil 2.8). İstatistik olarak 4:2:1:1 oranında regioizomerik karışım şeklinde hazırlanabilir. Bu izomerlerin ayrılmasında kromotografik teknikler kullanılabilir. Bu izomerler kristal düzeni olumlu yönde etkileyerek çözünürlüğü arttırır. Buna karşın çok düzenli hacimli malzeme ya da 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 2.8 Tetrasübstitüye Ftalosiyaninin Yapısal İzomerleri

İlk olarak ftalosiyanin sentezi o-siyano benzamidin etanol içinde reflaks edilmesiyle, düşük verimle gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.9, 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 2.9, Metod I B).

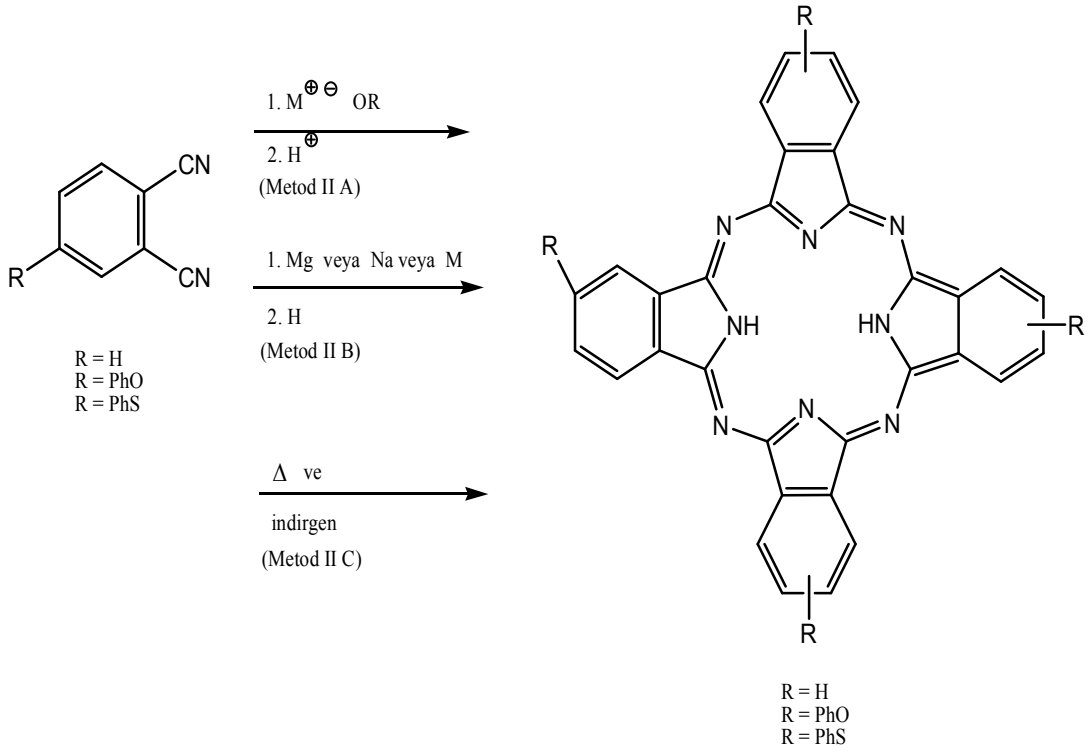


Şekil 2.9 o-siyano benzamidden Ftalosiyanin Sentezi

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 [8]. Elde edilen metalli ftalosiyaninden derişik H_2SO_4 ile direkt olarak metalsiz ftalosiyanine geçilebilir (Şekil 2.10, 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.

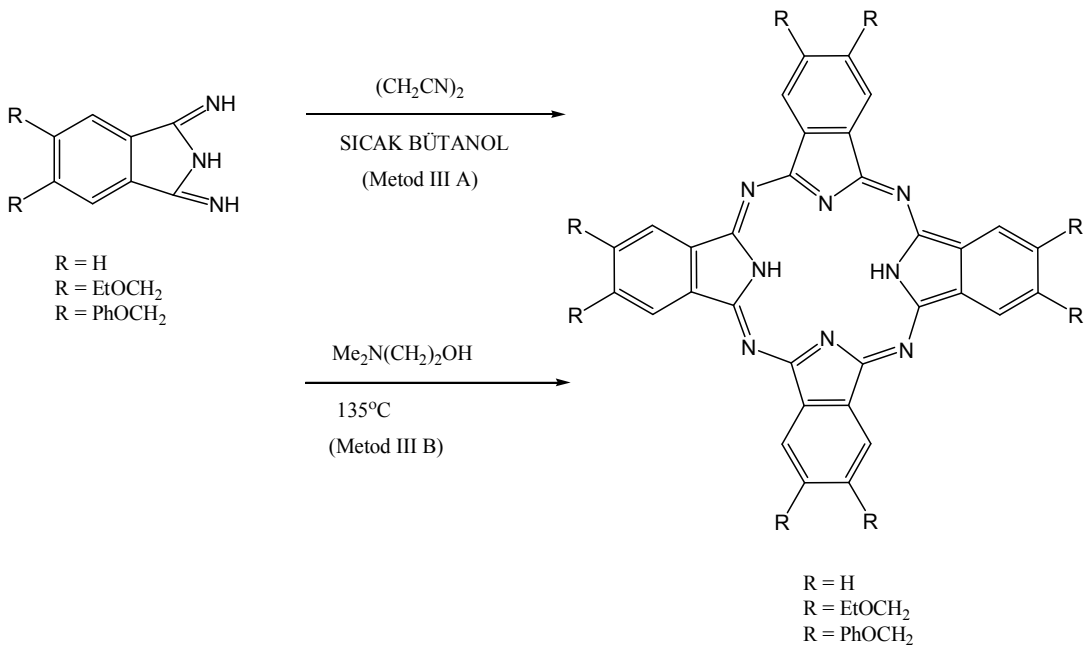
Ftalonitril, 200°C'nin üzerinde magnezyum veya sodyum metali ile reaksiyona sokularak elde edilen metalli ftalosiyanin derişik H_2SO_4 muamele edilerek metalsiz ftalosiyanine geçilmiştir (Şekil 2.10, Metod II B). Hidrokinon, tetrahidropiron veya 4,4 dihidrobifenil kullanılarak, sübstitüye ftalonitrilin kapalı tüp içinde 180°C'de reaksiyona sokulmasıyla sübstitüye metalsiz ftalosiyanin elde edilmiştir (Şekil 2.10, Metod II C).



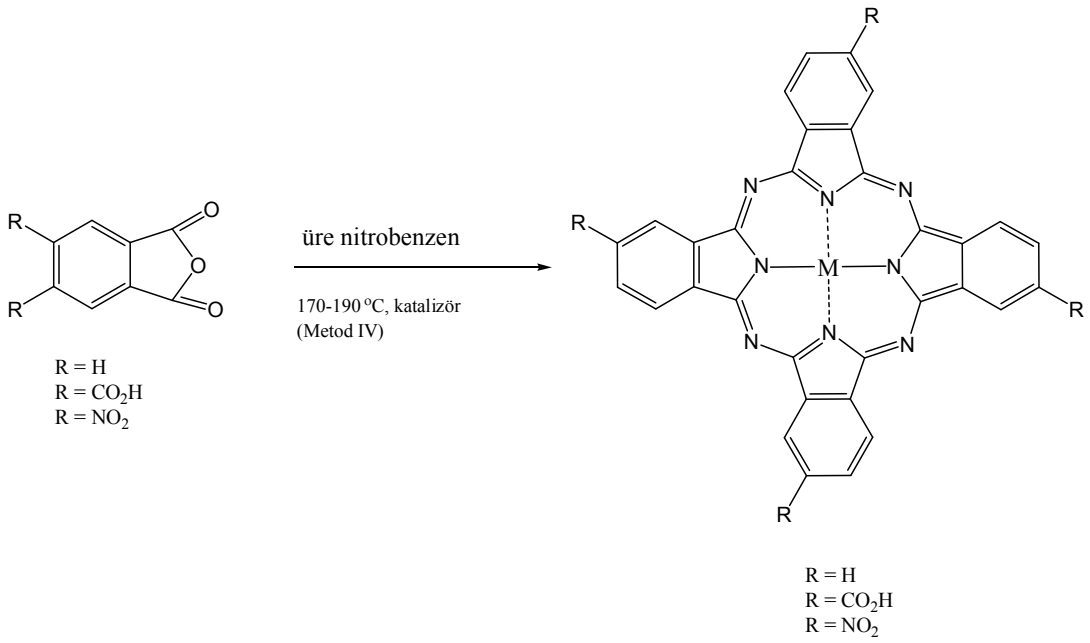
Şekil 2.10 Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi

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 2.11, Metod III A). Ayrıca isoiminoindolin bileşiği 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde reflaks edilerek metalsiz ftalosiyanin elde edilmiştir (Şekil 2.11, 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 2.12).



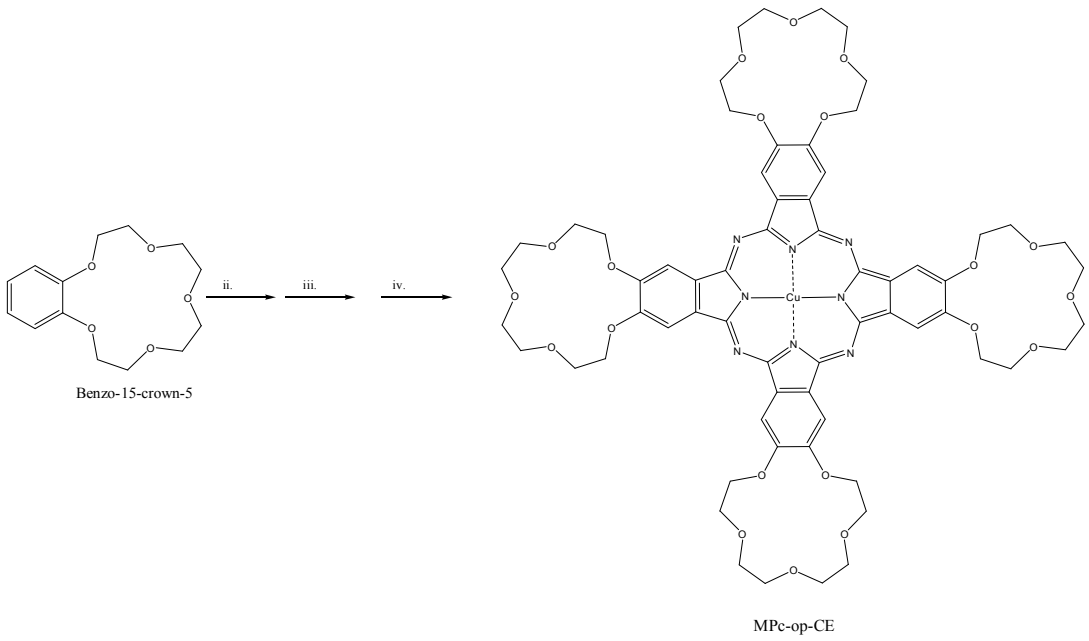
Şekil 2.11 1,3-diiminoisoindolinden Ftalosiyanin Sentezi



Şekil 2.12 Ftalikanhidritden Ftalosiyanin Eldesi

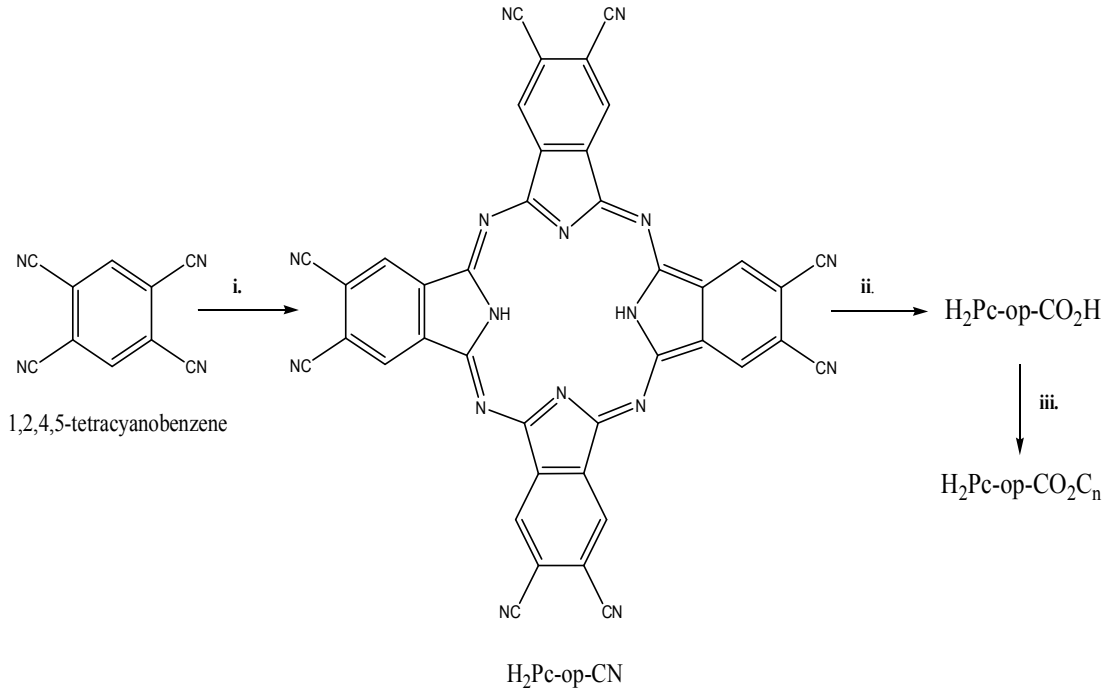
2.4.2.2 Oktasübstitüye Ftalosiyaninlerin Sentezi

Periferal Okta(op)-sübstitüye ftalosiyaninler uygun uzunlukta genellikle pentilden (-C_5H_{11}) daha uzun, alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücüde çözünebilen ve çoğunlukla 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 çok kademeli reaksiyonlar sonucunda Pc elde edilir (Şekil 2.13). Bu yol poli(etilenoksi)-sübstitüye ftalosiyaninlerin [MPc-op-O(EO)NCI] sentezinde kullanılır [9].



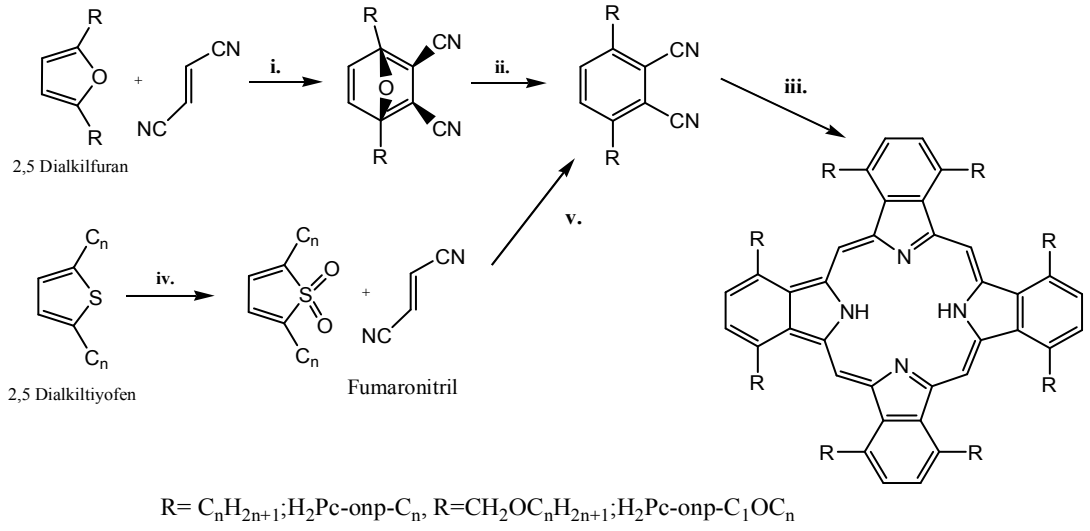
Şekil 2.13 15-Crown-5-Sübstitüye Pc (MPc-op-CE)'nin Sentezi ve Yapısı

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 2.14).



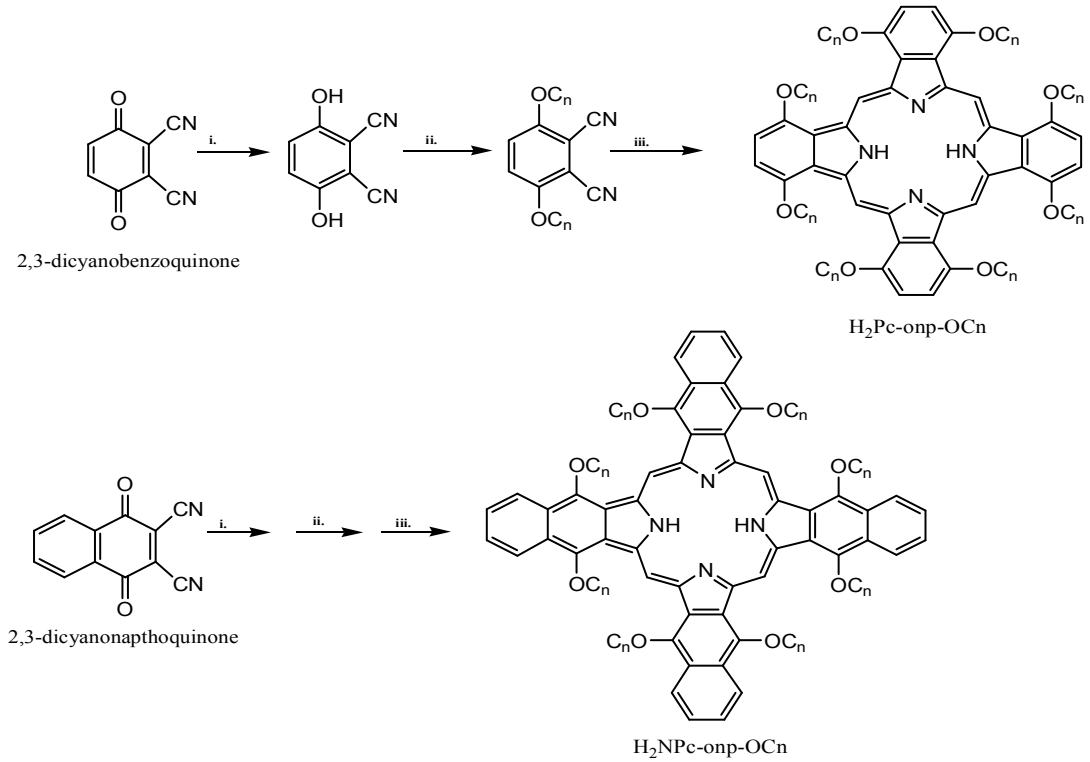
Şekil 2.14 H_2Pc-op-CN ve Türevlerinin Sentezi

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 2.15). 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 2.15 Non-periferal Okta-sübstitüye Ftalosiyaninlerin Sentezi (H_2Pc-onp-C_n)

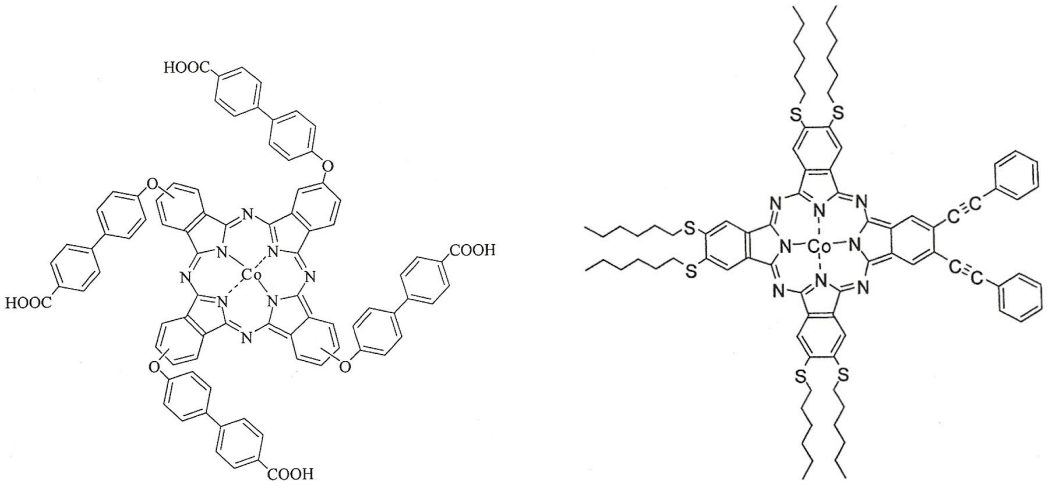
Aynı araştırma grubu MPc-onp-C_n serisinin başlangıç maddesi olarak 2,3-disiyano-1,4-benzokinon'un kullanıldığı etkili bir yol bulmuştur (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 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.

2.4.2.3 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 2.17).

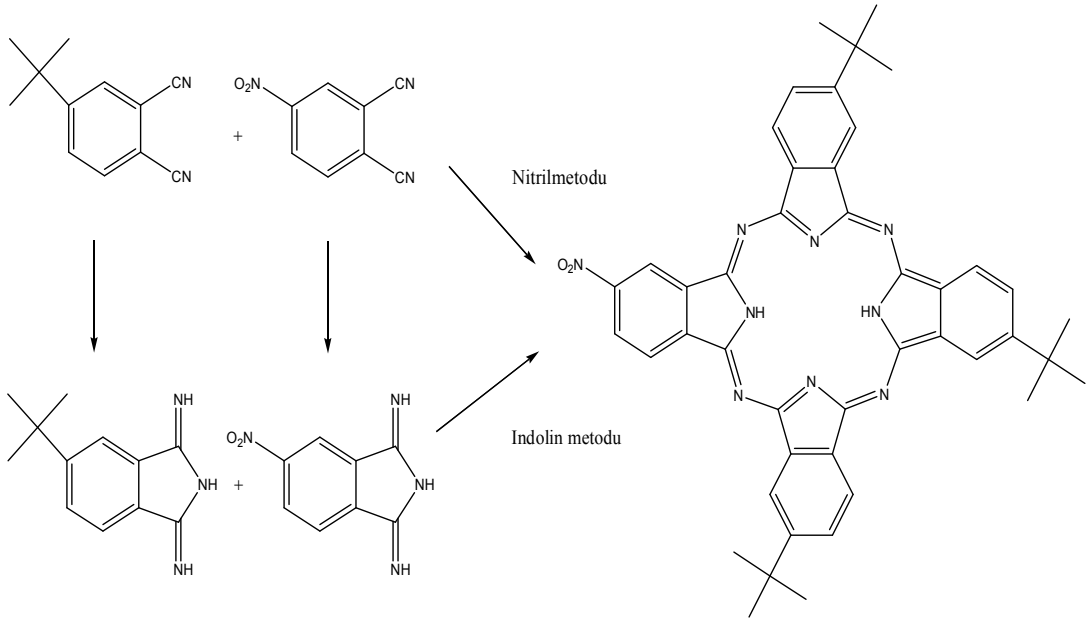


a **b**

Şekil 2.17 (a) Tetrasübstitüye Ftalosiyanin (C_{4h} izomeri), (b) Asimetrik Sübstitüye Ftalosiyanin

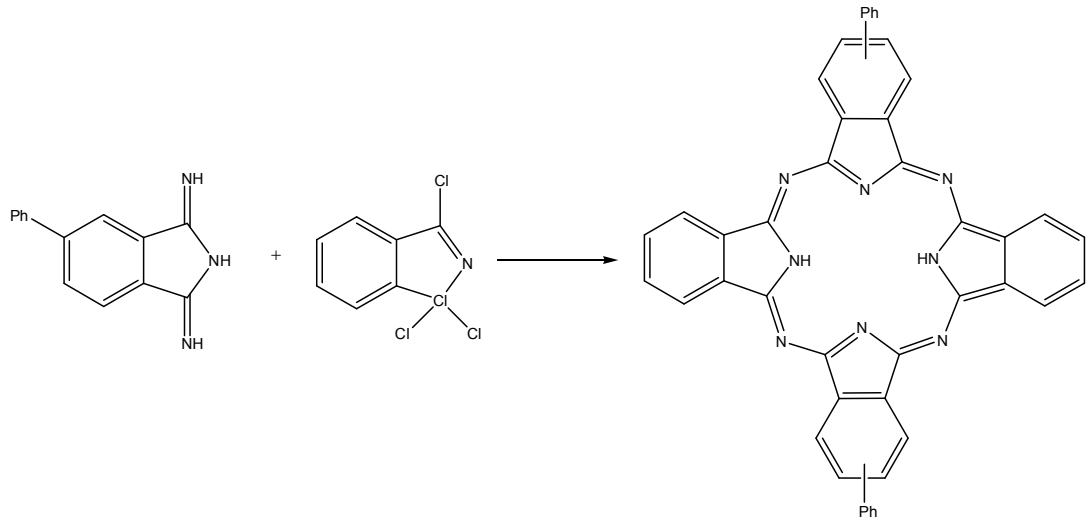
Bu yöntemlerden en çok kullanılan istatistiksel karışım (kondenzasyon) yöntemidir [10,11]. İki farklı sübstitüye ftalonitrilin veya diisoiminoindolinin istatistiksel reaksiyonuna dayanmaktadır. İki farklı ftalonitril kullanıldığında teorik olarak 6 farklı ürünün ortaya çıkması mümkündür [12]. İki başlangıç 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 2.18).



Şekil 2.18. Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi

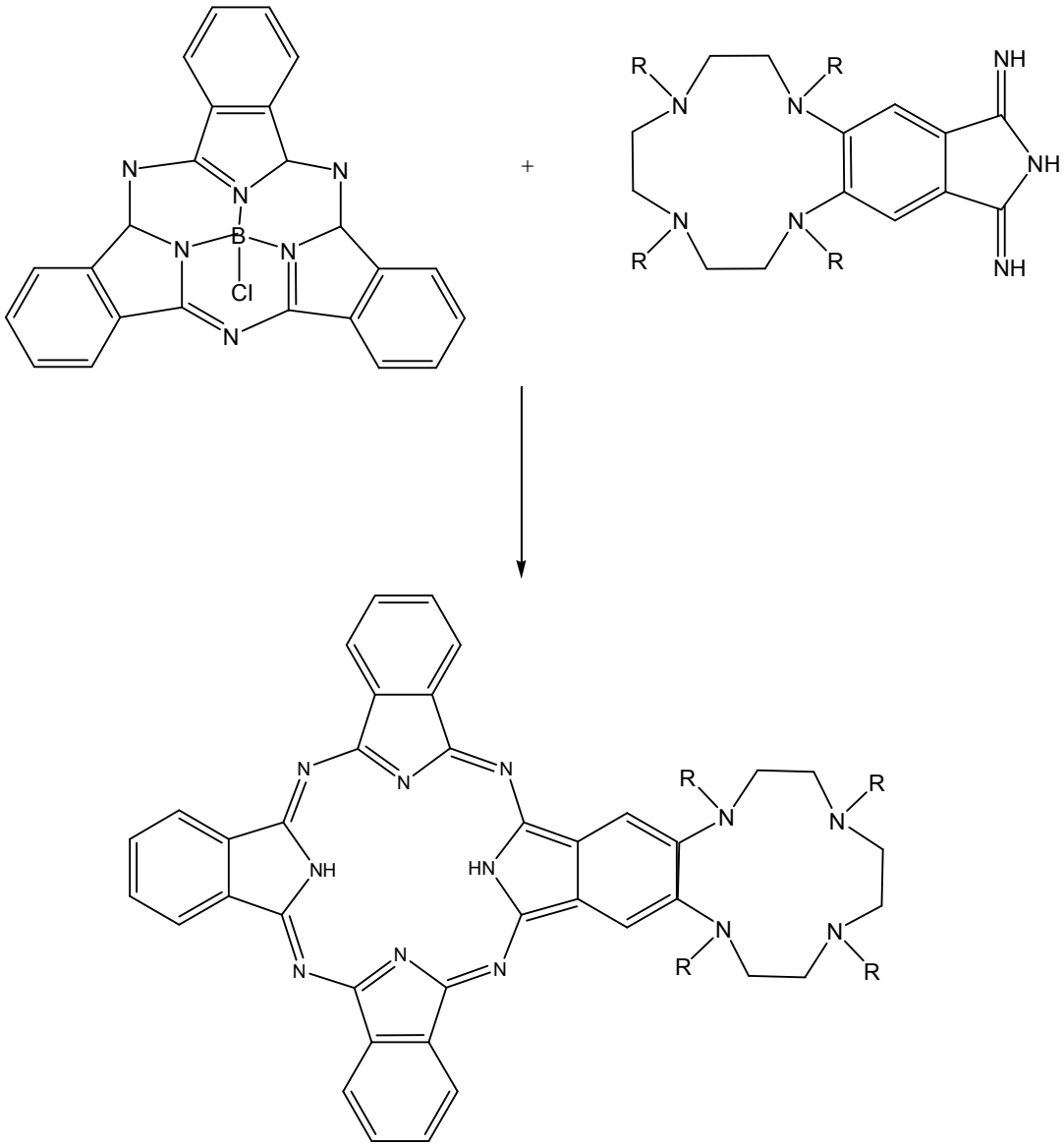
Herhangi bir iminoisoindolin 1,3,3-trikloroisoindolinle reaksiyonu sonucunda yarı simetrik bir ftalosiyanin sentezinin gerçekleştirilmesi bir diğer asimetrik ftalosiyanin sentez yöntemidir. 5-fenil-1,3-diiminoisoindolinin oda sıcaklığında 1,3,3-triklorisoindolinle muamele edilmesiyle difenilftalosiyanin elde edilir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19 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 [5,13].

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 2.20) [14].



Şekil 2.20 Subftalosiyanin Üzerindeki Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi

2.5 Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması İçin Uygulanan Yöntemler

Sübstitüye olmayan metalsiz ve metalli ftalosiyaninler yüksek sıcaklığa ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklı olduklarından süblimasyon metoduyla veya derişik sülfürik asit içinde çözüp takiben buzlu suda çöktürmekle saflaştırılabilirler. Sübstitüye olmayan ftalosiyaninlerin çözünme problemleri olması nedeniyle genel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile saflaştırılmaları da mümkün olamamaktadır.

Çözünürlüğü arttırılmış sübstitüye ftalosiyaninlere diğer organik bileşiklere uygulanan daha yaygın saflaştırma yöntemleri uygulanabilir. Genellikle saflaştırma için alümina veya silikajelin absorban olarak kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği uygulanabilir. Sübstitüye ftalosiyaninler için sübstitüe gruplar arasındaki olası dipol girişimlerden dolayı süblimasyon yöntemi uygun değildir. Ayrıca, bazı sübstitüye ftalosiyaninler asite karşı dayanıksız olduklarından sülfürik asitle saflaştırma yöntemi tercih edilmemektedir.

2.6 Ftalosiyaninlerin Başlıca Kullanım Alanları

2.6.1 Pigment ve 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 ftalosiyanin 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 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 Pigment Blue 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.

2.6.2 Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyaninler elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında modifiye edilmesi nedeniyle sensör uygulamaları için oldukça ilginç malzemelerdir [15]. Elektrot yüzeylerinin organik filmlerle kimyasal modifikasyonu elektrokimyasal sensörlerin ilerlemesinde önemli bir adım olmuştur [16]. Organik yarı iletkenlerin elektriksel özellikleri, çeşitli dimorfik formların kristal modifikasyonu üzerine kurulmuştur. Ayrıca bu esnada organik yarıiletkenlerin elektiriksel özellikleri, hazırlanma sırasındaki etkilerden termotropik işlemlerden etkilenirler [17]. Metal kompleksleri ve ftalosiyaninlerin tek ya da çoklu kristal tabakalar halinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksit (NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algılarlar [18].

2.6.3 Nonlineer Optik Cihazlar

Optiğin bir dalı olan non-lineer optik, ışığın nonlineer ortamdaki davranışını incelemektedir. 1960'lı yıllarda lazer mekanizmasına dayanan şiddetli ışık kaynaklarının icadı, optik sensörlerin ve insan gözünün lazerden korunması için araştırma yapılmasını zorunlu kılmıştır [19-20]. Günümüzde nonlineer optik cihazların gelişiminde yarı iletken kuantum yapılı cihazlar baskın olmasına rağmen ftalosiyaninli cihazlar da yavaş yavaş artmaktadır. Ftalosiyanin bileşikleri yüksek oranda konjüge makrohalkanın içindeki iki boyutlu dekolize π elektronlarından kaynaklanan yüksek nonlineerite gösterirler. Son yıllarda ftalosiyaninler, ikinci harmonik jenerasyon (SGH), üçüncü hamonik jenerasyon (THG) ve optiksel azaltıcı cihazlar da kullanım için incelenmişlerdir [21-25]. Bunlardan düşük simetriye sahip ftalosiyaninler, özellikle ikinci derece NLO gösterdiklerinden daha çok telekominikasyon sistemlerinde, data üretiminde ve yüksek hızlı elektro-optik düğmelerde kullanılmaktadır.

Nonlineer optiklerin gelişimi elektronik bilgisayarların teorik limitlerinin aşılmasına olanak sağlamıştır. Organik nonlineer optik malzemelerin inorganik malzemelerin verdiği yanıttan daha hızlı yanıt vermesi beklenmektedir. Çünkü organik malzemelerin optik nonlineeritesi π elektronlarından kaynaklanmaktadır. Bunlar

elektrik alandaki değişikliklere nonlineeritesi kafes elektronlarına dayanan inorganik malzemelerden daha hızlı cevap vermektedirler.

2.6.4 Optik Veri Depolama

Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağrılmasıdır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde, hem de bantlarda depolanmaktadır. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyaninler, WORM üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilen ftalosiyanin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir [19, 26].

2.6.5 Katalizör

Metaloftalosiyaninler yükseltgenme, indirgenme ve organik bileşiklerin diğer reaksiyonlarında etkili biyomimetik katalizörler olarak kullanılırlar. Geçiş metali içeren ftalosiyaninler birçok 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.

2.6.6 Sıvı Kristal

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

Ftalosiyaninler çok çeşitli metal iyonlarıyla kararlı kompleks oluşturabilme özelliğine sahiptirler. Sekiz dodesiloksimetil yan zinciri ile sübstitüe edilmiş, metal içeren veya metalsiz ftalosiyanin türevleri çok geniş sıcaklık aralıklarında mezofaz özellik gösterirler [27].

Pb(II) ve Sn(II) iyonları ftalosiyanin boşluklarına girmezler ve düzlemsel kompleksler oluştururlar. Alkoksi metil ($CH_2OC_nH_{2n+1}$) sübstitüe edilmiş ftalosiyaninato kurşun(II) kompleksleri n=8 ve 12 olduğunda oda sıcaklığında kararlı olan bir heksagonal sütunsu mezofaz oluştururlar. Bu nedenle kurşun iyonunun varlığı ciddi bir şekilde sıvı kristal ftalosiyaninlerin faz geçiş sıcaklıklarını düşürür. X-ışını kırınımı verileri n=12 bileşiği için kolonlar arası mesafenin 31 Å olduğunu gösterir. Bu veriler aynı yan zincire sahip diğer ftalosiyanin komplekslerinde bulunmuş kolonlar arası mesafelerle tam bir uyum içindedir. Benzer Sn(II) kompleksleri kararlı değildir. Bu kompleksler havanın varlığında direkt olarak dihidroksi kalay(IV) bileşiğine dönüşürler. Okside edilmiş bu bileşik saf olarak Sn(II) kompleksinin H_2O_2 ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmiştir [28]. Bu bileşik dikdörtgen sütunsu mezofazı ve daha yüksek sıcaklıklarda büyük ihtimalle H_2O kaybına bağlanabilen başka bir faz gösterir. Son olarak polimerik sıvı kristal maddesi oluşturan izotropik sıvı polimerizasyonu meydana gelir. Değişik ftalosiyanin metal komplekslerinin geçiş sıcaklıkları karşılaştırılırken; erime noktaları (kristalden sıvı kristale geçiş) için, Pb < Mn < Cu < $Sn(OH)_2$ < Zn = 2H ve

berraklaşma noktaları (sıvı kristalden sıvıya geçiş) için ise, $Sn(OH)_2 < Pb < 2H < Mn < Cu = Zn$ sıraları tespit edilmiştir.

2.6.7 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.

2.6.8 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. Tetrapirol türevi olan porfirin ve ftalosiyaninler günümüzde fotodinamik kanser terapi yönteminde kullanılan en önemli fotoduyarlı maddelerdendir [29]. 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 sübstitüye 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.

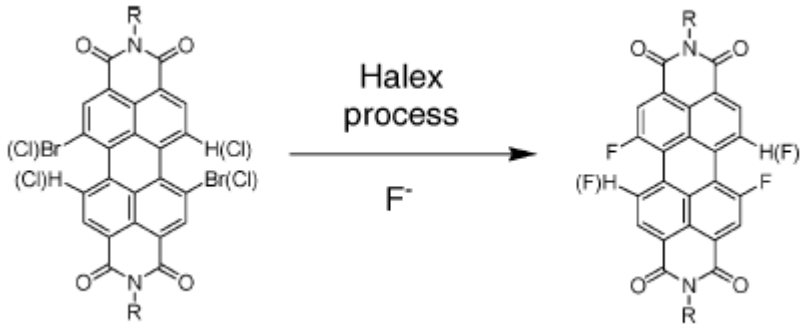
2.7 FLOR GRUBU İÇEREN YAPILAR

Flor en reaktif element olup O_2 ve asal gazlar dahil tüm elementlerle tepkimeye girer. Fazla reaktif olmasının nedeni F-F bağının kolay kopması yani dissosiasyon enerjisinin az olmasıdır. En elektronegatif element olan flor, Scheele tarafından 1771'de keşfedilmiş ve Moissan tarafından 1886'da bir kalsiyum florit minerali olan florspardan izole edilmiştir [30]. Florlu organik bileşiklerin endüstriyel olarak uygulaması 1930'larda kloroflorokarbonların (CFC) soğutucu olarak kullanılmasıyla başlamıştır. Flor içeren ilaçlar ve pestisidler florlanmamış benzer moleküllerle kıyaslandıklarında çoğunlukla çok daha aktiftir. Daha iyi sistematik etkiye ve dayanıklılığa sahip olduklarından ve daha düşük dozajda kullanıldıklarından dolayı en çok tercih edilen farmasötikler arasında yer alırlar. Ayrıca florokarbonlar, hidrokarbonlara göre yüksek termal ve kimyasal kararlılık ve düşük moleküller arası çekim kuvvetlerine sahip olduklarından dikkat çekmektedir [31].

2.7.1 Florlu Aromatik Bileşikler

Florlu aromatik bileşiklerin kimyası günümüzde oldukça ilgi çekmekte ve bunların uygulama alanları üzerine önemli çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle heksaflorobenzen, pentaflorobenzen, dekaflorobifenil, oktafloronaftalen ve bunların pek çok türevlerinin geliştirilmiş nicelikleri ile ticari olarak uygulamaları mevcuttur. Flor içeren grupların aromatik yapıya eklenmesi ile termal kararlılık, iletkenlik gibi özelliklerin değiştirilmesi mümkün olduğundan akışkanların ve polimerlerin hazırlanmasında ara madde olarak kullanılmaktadırlar.

Günümüzde organik alan etkili transistorlerin ve güneş pillerinin uygulama alanlarının artması organik yarı iletkenlere olan ilgiyi artırmıştır. Wurthner ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptığı çalışmada klor ve brom içeren perilen diimid molekülleri nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile florlanmıştır (Şekil 2.21). Flor atomlarının perilen diimid molekülüne değişik elektrokimyasal ve optik özellikler kazandırması ile organik alan etkili transistorler ve organik ışık yayan aletlerde kullanımının artacağı düşünülmektedir [32].



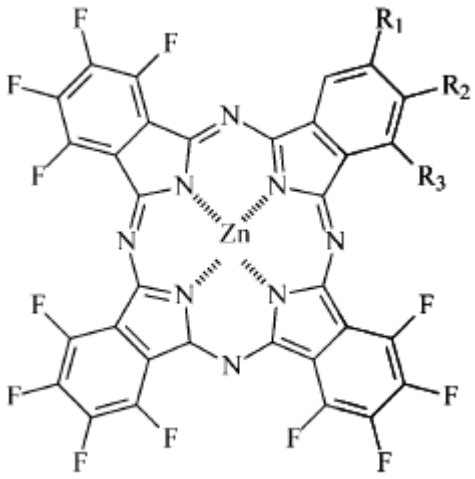
Şekil 2.21 Perilen diimid Bileşiğinin Halex Prosesi ile Florlanma Reaksiyonu

2.7.2 Flor Grubu İçeren Ftalosiyanin Örnekleri

Flor-sübstitüye ftalosiyaninler ve porfirinlerin elektronik yapıları, reaktiviteleri ve uygulama alanları üzerine yapılmış önemli çalışmalar bulunmaktadır. Makrosiklik yapıya uygun sübstitüentlerin eklenmesi ile amaca uygun modifikasyonlar yapılarak değişik uygulama alanları için yeni türler elde edilebilir.

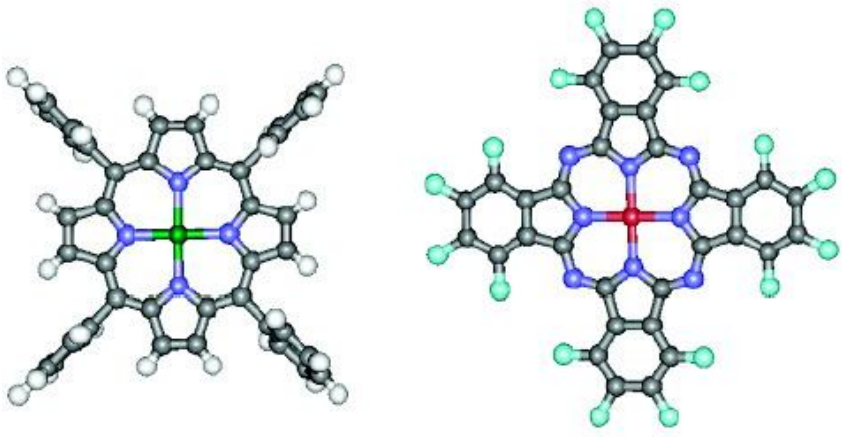
Sharman ve Lier'in 2005 yılında yaptıkları çalışmada PDT uygulamalarındaki en etkin tür olan singlet oksijen üretiminde flor-sübstitüe ftalosiyaninlerin etkinliği araştırılmıştır. Bu amaçla sentezlenen 12 flor atomu içeren çinko ftalosiyaninlerin, EMT-6 türündeki tümor hücrelerine karşı uygulanan fotodinamik terapide etkin oldukları belirtilmiştir (Şekil 2.22).

Aynı zamanda bu çalışmada kromofor gruplarındaki hidrojen atomlarının flor atomları ile yer değiştirmesiyle oluşan molekül içi singlet-triplet geçişlerinin foto hissedici etkiyi artırdığı belirtilmiştir [33].

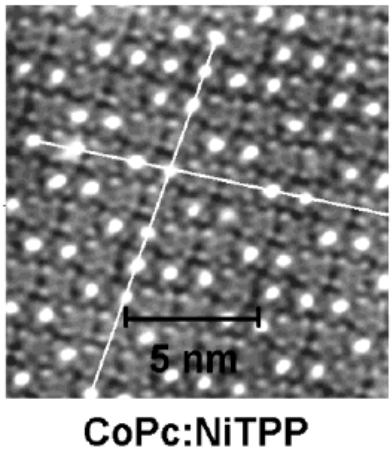


Şekil 2.22 Flor-sübstitüye Çinko Ftalosiyanin

Ftalosiyanin ince filmlere ve ilgili moleküler yarı iletkenlere karşı elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı yoğun bir ilgi bulunmaktadır. İnce filmlerin, elektronik, opto-elektronik ve gaz duyarlılığı gibi pek çok kullanım alanı bulmaktadır. 2003 yılında Scudierove ekibinin yaptığı ince film çalışmasında kullanılan tetrafenilporfirinatonikelin (NiTPP) 2:1 molar oranda kobalt ftalosiyanin ve heksadekafloroftalosiyaninatokobalt ($CoPcF_{16}$) ile Au(111) üzerine çöktürülmüş halleri incelenmiş ve flor sübstitüsyonunun iyi düzenlenme ve stokiyometrik yapının oluşumunda belirgin bir rol oynadığı gözlenmiştir (Şekil 2.23 ve 2.24) [34].

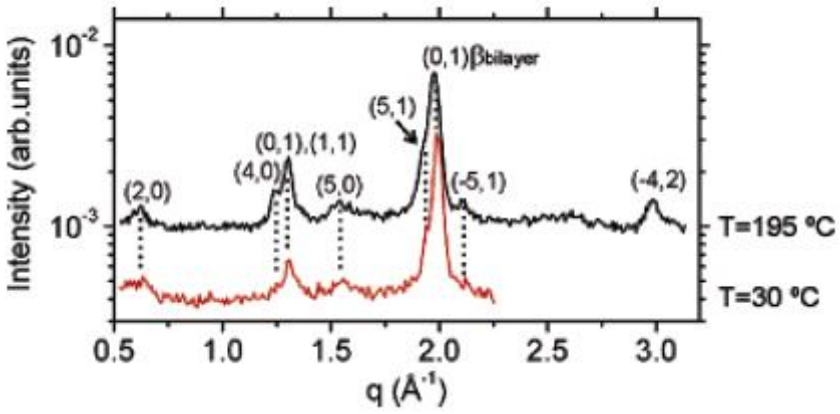


Şekil 2.23 Tetrafenilporfirinatonikel ve Heksadekafloroftalosiyaninatokobalt Bileşiklerinin yapısı



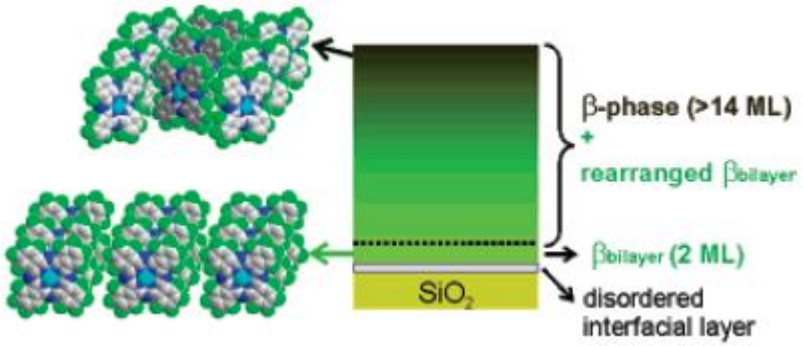
Şekil 2.24 NiTPP'in 2:1 Molar Oranda CoPc ve $CoPcF_{16}$ ile Au(111) Üzerine Çöktürülmüş Halleri

Bir başka ince film çalışması da Oteyza ve grubu tarafından 2006 yılında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada organik bir molekül olan $F_{16}CuPc$ bileşiğinin SiO_2 üzerine çöktürülmüş ince filminin değişen sıcaklık değerlerinden bağımsız olarak yapısal özelliklerini koruduğu belirtilmiştir (Şekil 2.25).



Şekil 2.25 $F_{16}CuPc$ İnce Film Tabakasının Sıcaklığa Bağlı Absorbasyon Değişim Grafiği

Aynı çalışmada, $F_{16}CuPc$ bileşiğinin yapısındaki flor atomlarının sağladığı elektriksel değişikliklerin moleküler π orbitallerinin yana yatıklığını etkilediği ve bu sebeple oluşan yük taşınımının organik alan etkili transistorlerdeki uygulama alanını artıracağı tespit edilmiştir [35].



Şekil 2.26 $F_{16}CuPc$ Bileşiğinin SiO_2 Üzerindeki İnce Film Tabakasının β-faz Görünümü

Mikroelektronik uygulamalar için en umut verici moleküllerden biri de heksadekafloro bakır ftalosiyanindir (Şekil 2.27). Çünkü bu molekül, biriktirme şartlarına bağlı olan, iyi hareketliliğe sahip n-tipi yarı iletken olması sebebiyle ve ayrıca buharlaştırmayla kolaylıkla biriktirilebildiği için tercih edilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı ince film transistörlerinde n-kanalı olarak, ayrıca elektriksel temas amacıyla farklı metallerle arayüz oluşturması için de kullanılmıştır.

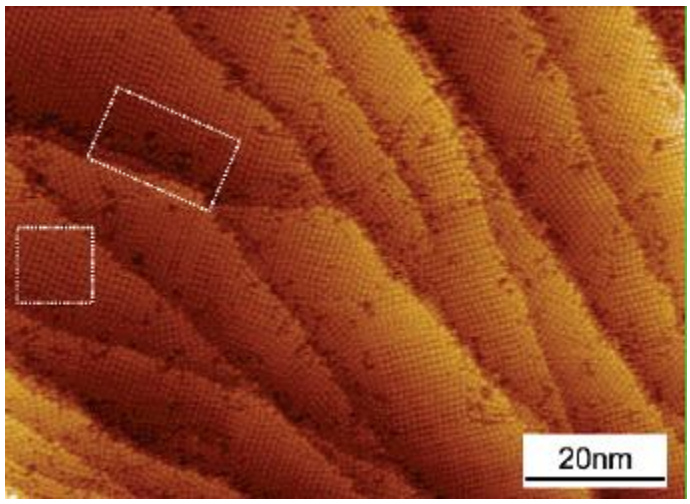
Lozzi ve grubu, bu molekülü incelemiş ve SiO_2 yüzeylerine tutturulan $F_{16}CuPc$ moleküllerinin SiO_2 ile etkileşimleri nedeniyle FET uygulamalarında elektriksel özellikleri oldukça fazla değiştireceğini bildirmiştir [36].



Şekil 2.27 Heksadekafloro Bakır Ftalosiyanin

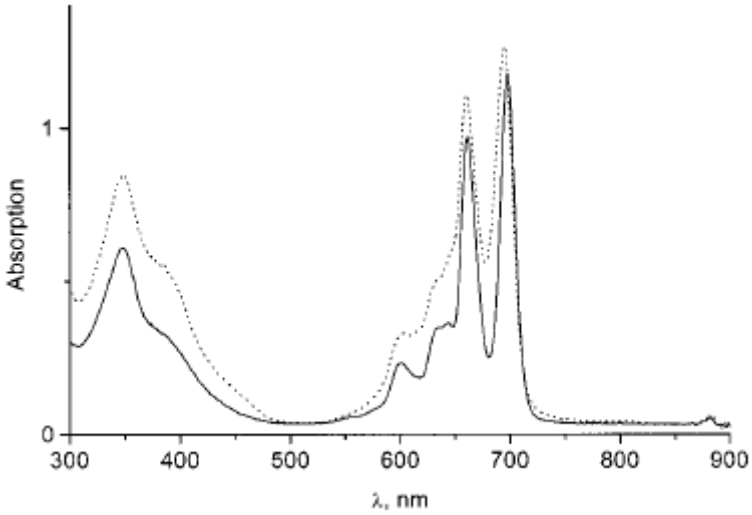
Wakayama'nın 2006 yılında yaptığı çalışmada heksadekafloro bakır ftalosiyanin molekülü Cu(111) yüzeyi üzerine çöktürülerek ince film oluşturulmuştur. Bu çalışmada organik moleküllerin yönlenme şekillerinin kullanılan çöktürme yüzeyine bağlı olarak değiştiğine değinilmiştir. SiO_2 yüzeylerine tutturulan $F_{16}CuPc$

molekülleri yukarı doğru yönlenme gösterirken, elektronca zengin Cu(111) yüzeyinin molekülleri yatay yönlendirdiği belirtilmiştir (Şekil 2.28) [37].



Şekil 2.28 Cu(111) Substratı Üzerinde $F_{16}CuPc$ Mono Katman Görüntüsü

Bir başka flor-sübstitüye ftalosiyanin çalışması da Hanack ve Vagin tarafından 2004 yılında yapılmıştır. Bilindiği üzere düzlemsel ve oldukça büyük yapılı moleküller olan ftalosiyaninler istiflenme eğilimindedirler. Bu özellikler, ftalosiyaninlerin organik çözücülerdeki ve sudaki çözünürlüklerini düşürür, agregasyona sebep olur ve optik özelliklerini sınırlar. Hanack ve Vagin'in yaptığı çalışmada porfirin ve ftalosiyanin halkalarına periferal pozisyonlarda triflorometilfenil ve triflorometilfenoksi sübstitüentler eklenmiş ve spektral özellikleri kıyaslanmıştır. Çalışma sonucunda flor-sübstitüye ftalosiyanin ve porfirazinlerin THF, diklormetan, kloroform gibi organik çözücülerde oldukça iyi çözünürlüklere sahip oldukları saptanmıştır (Şekil 2.29) [38].



Şekil 2.29 Flor-sübstitüye Porfirinin Diklormetan (kesikli çizgi) ve $CHCl_3$ + %1 THF (düz çizgi) Çözücülerinde Alınan UV-Vis Spektrumu

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Organik ve anorganik kimya arasında bir ara kesit oluşturan koordinasyon kimyası günümüzde anorganik kimyanın en hızlı gelişen dallarından biridir. Koordinasyon bileşiklerinden tetrapirol türevi olarak da nitelendirebileceğimiz ftalosiyaninler, gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle pek çok bilim kolunun ilgi odağı olmaktadırlar.

Ftalosiyaninlerin yüksek ısı, ışık, asit ve bazlara karşı olan dayanıklılığı, bunların kullanım alanlarının gelişen teknolojiye paralel olarak oldukça geniş bir alana yayılmasını sağlamıştır. Kimyasal sensör, sıvı kristal, katalizör, non-lineer optik malzeme olarak birçok alanda kullanılmalarının yanı sıra fotodinamik kanser tedavisinde fotoduyarlı madde olarak önemli rol oynamaktadırlar. Ftalosiyaninlerin periferal ve nonperiferal pozisyonlarına amaca uygun çeşitli sübstitüentlerin ilavesiyle değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni türlerin elde edilebilir. Ayrıca, merkezdeki metal iyonunun farklı olması, uygulama alanlarındaki çeşitliliği arttıran faktörlerden biridir. Bu şekilde ftalosiyaninlere çözünürlük, ısısal kararlılık, elektriksel iletkenlik ve redoks potansiyelleri gibi uygulama alanları açısından önemli özelliklerin kazandırılması ve geliştirilmesi sağlanabilir.

Yarı iletken organik maddeler olan ftalosiyaninlerin elektriksel özellikleri, elektron çekici veya verici gruplar içeren sübstitüentlerin ilavesiyle değiştirilebilir. Flor-sübstitüe ftalosiyanin molekülleri yapılarında bulunan flor atomlarının yüksek derecede elektronegatif olması nedeniyle hem elektriksel özeliklerindeki farklılıklar, hem de polar çözücülerdeki çözünürlüklerinin yüksek olması nedeniyle dikkat çekmektedirler [30].

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak kullanılan 4-[4'-(triflorometil)fenoksi]-fenol'ün 4-nitrobenzen-1,2-dikarbonitril ile kuru DMF eklenip çözülerek, K_2CO_3 varlığında azot ortamındaki reaksiyonundan, florlu gruplar içeren ftalonitril **(1)** bileşiği elde edilmiştir. **1** bileşiğinin 2-dimetilaminoetanol içerisinde Zn,Co ve Cu

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	: Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR (ATR sampling accessory)
Ultraviyole-Visible Spektrometresi	: Ati-Unicam UV/ Vis Spectrometer UV2
^{1}H NMR Spektrometresi	: Bruker-Spectrospin AC-FT-NMR 200 MHz.
^{13}C NMR Spektrometresi	:Bruker-Spectrospin AC-FT-NMR 200 MHz.

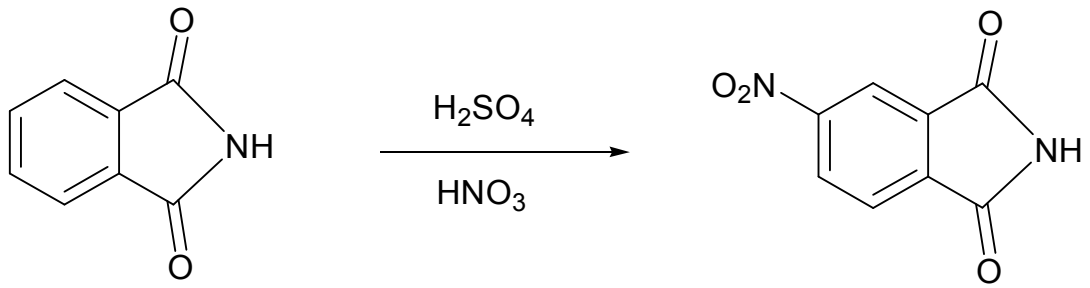
4.2 Kullanılan Maddeler

Sülfirik asit (H_2SO_4), dumanlı nitrik asit (HNO_3), ftalimid, % 32'lik amonyak çözeltisi, etanol, dimetil formamid (DMF), tiyonil klorür ($SOCl_2$), sodyum bikarbonat, potasyum karbonat, diklormetan, çinkoasetat ($Zn(CH_3COO)_2$), kobalt klorür ($CoCl_2$), bakır klorür ($CuCl_2$), tetrahidrofuran (THF), 2-dimetilaminoetanol, hegzan, toluen, metanol.

5. DENEYSEL KISIM

5.1 5-nitro-1*H*-izoindol-1,3(2*H*)-dion [39]

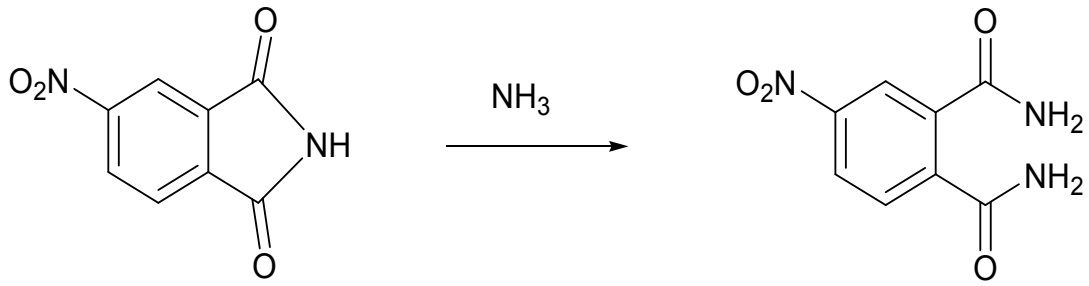
200 ml sülfat asidi ve 500 ml dumanlı nitrat asidi karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (0.272 mol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15°C' yi geçmeyecek şekilde 1-1.5 saat içinde katılır ve karıştırılır. 30 dakika buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35°C' ye yükseltilir. 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 [39]

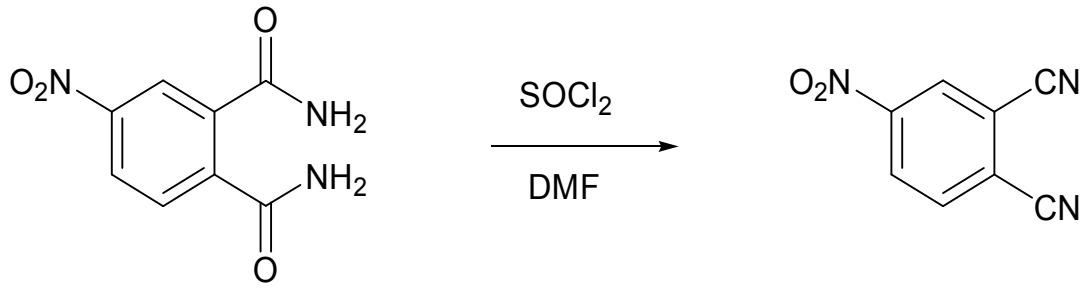
30 g 4-nitro ftalimid 168 ml % 32' lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Bu sürenin sonunda süzülür, soğuk saf su ve THF ile yıkanır. Reaksiyon süresince 4-nitro ftalimidin rengi sarı iken 4-Nitrobenzen-1,2-dikarboksamid oluştukça beyazlaşır. Buradan reaksiyonun gerçekleştiği 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-Nitroftalonitril [39]

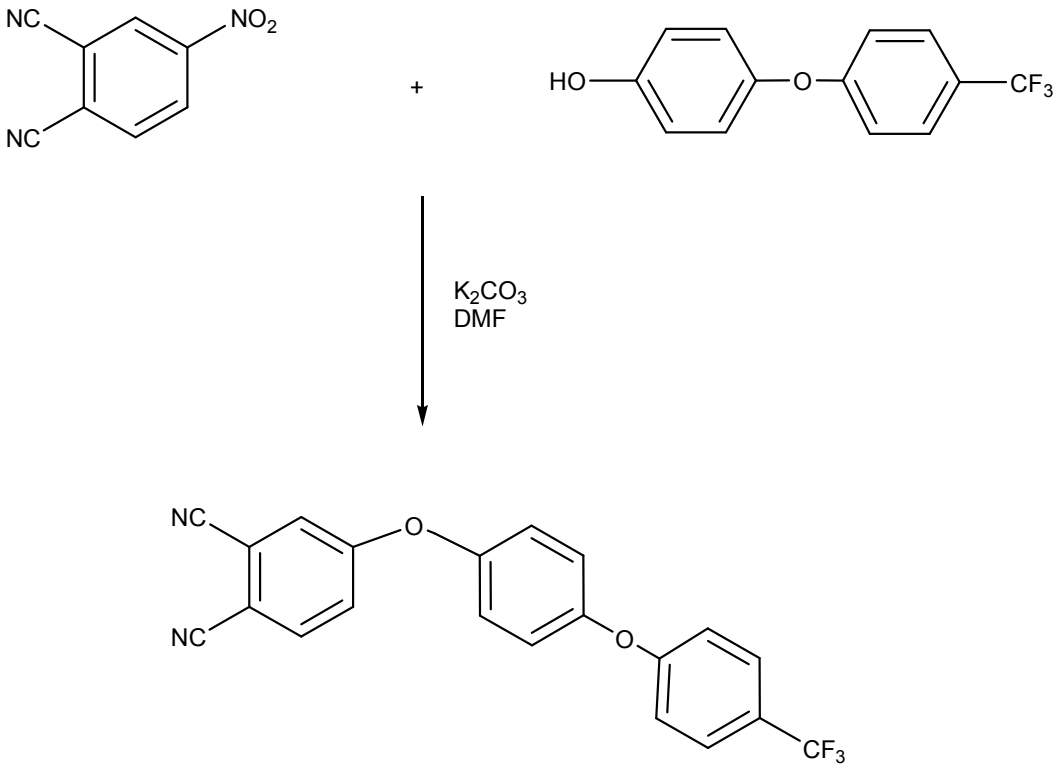
70 ml kuru dimetil formamid (DMF) üç boyunlu bir balonda azot atmosferinde buz banyosunda 0 ^{o}C' ye soğutulur ve 7.3 ml tiyonil klorür ($SOCl_2$) iç sıcaklık 5 ^{o}C' yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir. Ekleme bittikten sonra azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür ($CaCl_2$)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



Şekil 5.3 4-Nitrobenzen-1,2-dikarbonitril

5.4 4-(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi)ftalonitril (1)

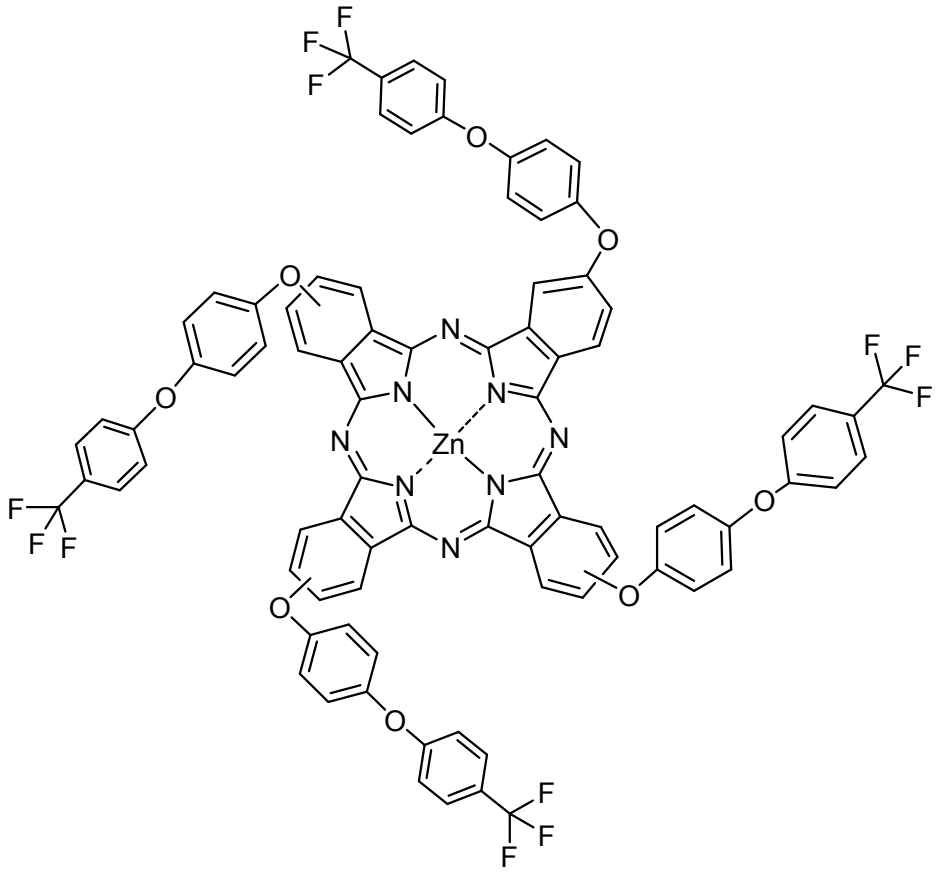
0,300 g (1,73 mmol) 4-nitroftalonitril bileşiği, 0,88 g (3,46 mmol) 4-[4'-(triflorometil)fenoksi]-fenol ve 32 ml DMF azot atmosferinde oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon karışımına 0,96 g (7,70 mmol) K_2CO_3 porsiyonlar halinde yaklaşık 1,5 saat içerisinde ilave edilir. 2 saat sonra azot gazı kesilir ve reaksiyon 48 saat boyunca karıştırılır. 100 ml buzlu su karışımına dökülen reaksiyon karışımının çökmesi beklenir. Çökelti süzülür ve nötralleşene kadar saf su ile yıkanır, kurutulur. Petrol eteri ile kristallendirilen ürün süzüldükten sonra kurumaya bırakılır. Ürün metanol, dietileter, DMSO, toluen, kloroform, asetonitril ve etilasetatta çözünmektedir. Verim:0,533 g (%81), E.N.:113 ^{0}C, $C_{21}H_{11}F_3N_2O_2$



Şekil 5.4 4-(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi)ftalonitril (**1**)

5.5 2, 9, 16, 23-tetrakis 4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi)-ftalosiyoninatoçinko (II) (2)

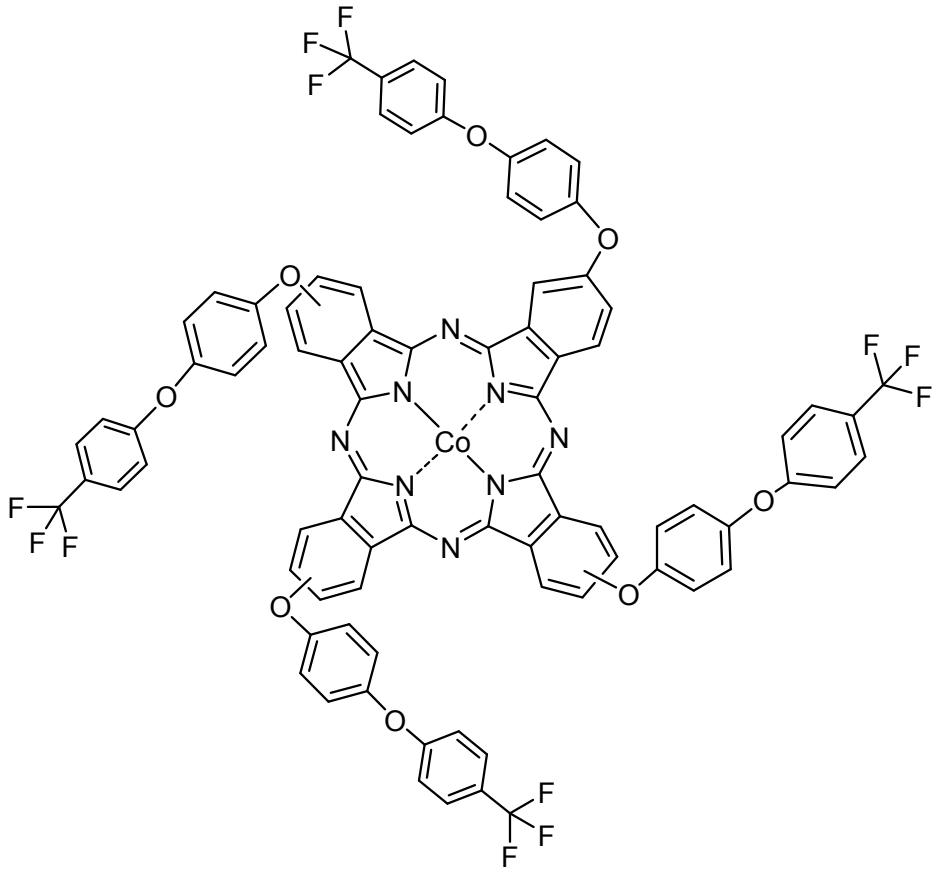
0.200 g (0.52 mmol) 4-(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi)ftalonitril (**1**) ve 0.025 g (0.13 mmol) çinko asetat, 2 ml 2-dimetilaminoetanol içerisinde 145 ^{o}C' de 24 saat N_2 altında kapalı tüpte karıştırılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra buzlu su ilave edilerek ürün çöktürülür. Oluşan çökelti süzüldükten sonra sıcak hegzan ile yıkanır. Mavimsi-yeşil ürün önce metanol daha sonra THF yürütücüleri ile silika jel yardımıyla kolon kromatografisi tekniği kullanılarak saflaştırılır. Ürün kloroform, THF, DMSO, asetonda, metanol ve etanolde çözünmektedir. Verim: 0.050 g (%24), E. N.> 200 ^{o}C, $C_{84}H_{44}F_{12}N_8O_8Zn$



Şekil 5.5 Çinko (II) Ftalosiyanin (2)

5.6 2, 9, 16, 23-tetrakis (4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi)-ftalosiyoninatokobalt (II) (3)

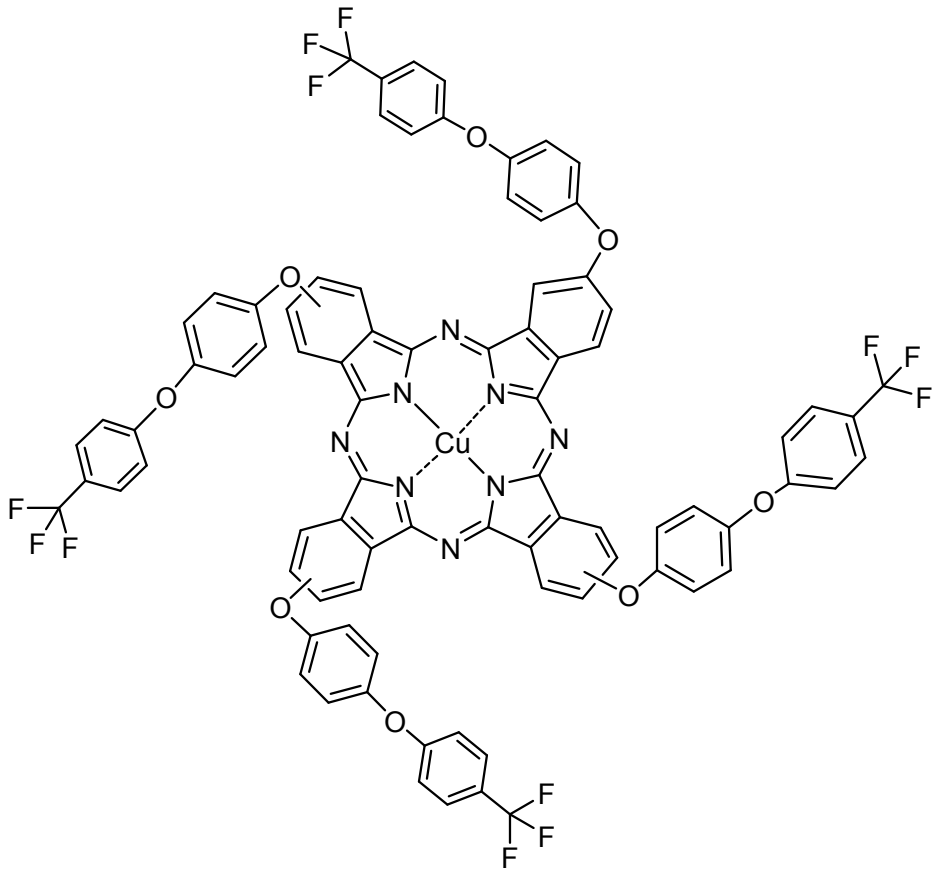
0.250 g (0.65 mmol) 4-(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi)ftalonitril (**1**) ve 0.02 g (0.162 mmol) kobalt klorür, 2,5 ml 2-dimetilaminoetanol içerisinde 145 ^{o}C' de 24 saat N_2 altında karıştırılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra buzlu su ilave edilerek ürün çöktürülür. Oluşan çökelti süzüldükten sonra vakum etüvünde kurutulur. Mavi renkteki ürün 5:1 Toluen:THF karışımında silika jel yardımıyla kolon kromatografisi tekniği kullanılarak saflaştırılır. Madde kloroform, THF, aseton, dietileterde ve DMSO'da çözünmektedir. Verim: 0.080g (%31), E. N.> 200 ^{o}C, $C_{84}H_{44}F_{12}N_8O_8Co$



Şekil 5.6 Kobalt (II) Ftalosiyanin (3)

5.7 2, 9, 16, 23-tetrakis (4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi)-ftalosiyoninatobakır (II) (4)

0.300 g (0.78 mmol) 4-(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi)ftalonitril (**1**) ve 0.024 g (0.18 mmol) bakır klorür, 3 ml 2-dimetilaminoetanol içerisinde 145 ^{o}C' de 24 saat N_2 altında karıştırılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra buzlu su ilave edilerek ürün çöktürülür. Oluşan çökelti süzüldükten sonra vakum etüvünde kurutulur. Yeşil renkteki ürün 3:1 Diklormetan:Hegzan karışımında silika jel yardımıyla kolon kromatografisi tekniği kullanılarak saflaştırılır. Madde kloroform, THF, aseton, dietileterde ve DMSO'da çözünmektedir. Verim: 0.044 g (%14), E. N.> 200 ^{o}C, $C_{84}H_{44}F_{12}N_8O_8Cu$



Şekil 5.7 Bakır (II) Ftalosiyanin (4)

6. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalar için üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturan ve bir tetrapirol türevi olan ftalosiyaninler, zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile de ilgi çekmektedir. Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyaninlerin artık boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızılötesi boyar madde ve tek-dimensiyonlu metaller için pek çok uygulaması bulunmaktadır. Ftalosiyaninlerin periferal pozisyonlarına amaca uygun çeşitli sübstitüentler eklenmesi ve merkezdeki metal iyonunun değiştirilmesi gibi çeşitli modifikasyonlar yapılarak değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni türler elde edilebilir. Flor-sübstitüye ftalosiyanin molekülleri yapılarında bulunan flor atomlarının yüksek derecede elektronegatif olması nedeniyle hem polar çözücülerdeki çözünürlüklerinin yüksek olması, hem de elektriksel özelliklerindeki farklılıklar nedeniyle dikkat çekmektedirler. Bu çalışmada, periferal konumda dört adet triflorometilfenoksi grubuna sahip metalli ftalosiyaninlerin sentezi ve spektroskopik olarak karakterizasyonu amaçlanmıştır.

6.1 4-(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi)ftalonitril (1)

Çalışmanın ilk kısmında 4-[4'-(triflorometil)fenoksi]fenol ve 4-nitroftalonitrilin DMF içerisinde, susuz potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında oda sıcaklığında (30°C) nükleofilik sübstitusyon sonucunda [4-(triflorometil)fenoksi]fenol grubuna sahip 1,2-disiyano türevi **(1)** elde edilmiştir. 48 saat süre sonunda reaksiyon karışımı buzlu suya dökülerek çöktürülmüş, nötralleşmeye kadar suyla yıkanmıştır. Yaklaşık % 81 verimle elde edilen, erime noktası 113 ˚C olan bu dinitril türevinin **(1)** IR spektrumunda 2233 cm^{-1}'de C≡N gruplarına ait gerilme titreşimleri, 3111 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilim bandları ve C-O-C gruplarına ait pikler 1235 cm^{-1}'de gözlenmiştir. **1** bileşiğinin $CDCl_3$ içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde aromatik protonlar 7,75-7.07 ppm arasında multiplet olarak görülmektedir.

Aynı bileşiğin $CDCl_3$ içinde alınan ^{13}C NMR(APT) spektrumunda, C≡N gruplarının karbonları ise 114.97 ve 115.363 ppm'de tespit edilmiştir. Protonlanmış aromatik ve doymamış karbon atomları ise 165.77-116.99 ppm aralığında gözlenmiştir.

6.2 Çinko (II) Ftalosiyanin (2)

Çinko ftalosiyanin (**2**), **1** bileşiğinin; azot atmosferinde susuz çinko asetat varlığında, 2-dimetilaminoetanol içinde, siklotetramerizasyonuyla %24 verimle elde edilmiştir. Reaksiyon 145 ˚C sıcaklıkta, yaklaşık 24 saat sürdürülmüş ve bu süre sonunda elde edilen ürün saf su ve sıcak hegzan ile yıkanmış, kurutulmuş, silikajel malzeme kullanılan kolon kromotografisi ile önce metanol sonra THF yürütücüleri kullanılarak saflaştırılmıştır. **2** bileşiğinin IR spektrumunda 3064 cm^{-1} aromatik C-H ve C-O-C gruplarına ait gerilme titreşim bandı 1220 cm^{-1}'de gözlenmiştir.

2 bileşiğinin $CDCl_3$ içinde alınan ^1H-NMR spektrumu incelendiğinde aromatik protonlara ait pikler δ 7.58-6.98 ppm arasında gözlemlenmiştir.

2 nolu bileşiğin UV-Vis spekrumu incelendiğinde B ve Q bölgelerinde ftalosiyaninler için karakteristik olan bantlar gözlemlenmiştir. Diklormetan içerisinde 348 nm'de B bandı, 680 nm'de ise Q bandına ait pik agregasyon pikleri ile birlikte gözlemlenmiştir. Karakteristik B ve Q bandları literatürle uyumludur [40].

6.3 Kobalt (II) Ftalosiyanin (3)

Kobalt ftalosiyanin (3), **1** bileşiğinin susuz kobalt klorür ile 2-dimetilaminoetanol içerisinde N_2 atmosferinde 24 saat karıştırılmasıyla % 31 verimle elde edilmiştir. Reaksiyon 145 °C sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Elde edilen ürün buzlu suya çöktürülüp süzüldükten sonra saf suyla nötralleştirilmiştir. Kurutulan bileşik, 5:1 Toluen:THF yürütücüsü ile silikajel malzeme kullanılan kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırılmıştır. **3** bileşiğinin IR spektrumunda 3058 cm^{-1}'de aromatik C-H, 1251 cm^{-1}'de C-O-C gerilme titreşimleri gözlenmiştir.

3 nolu bileşiğin UV-Vis spekrumu incelendiğinde B ve Q bölgelerinde ftalosiyaninler için karakteristik olan bantlar gözlemlenmiştir. Diklormetan içerisinde 340 nm'de B bandı, 673 nm'de ise Q bandına ait pik agregasyon pikleri ile birlikte gözlemlenmiştir.

6.4 Bakır (II) Ftalosiyanin (4)

Bakır ftalosiyanin (4), **1** bileşiğinin susuz bakır klorür ile 2-dimetilaminoetanol içerisinde N_2 atmosferinde 24 saat karıştırılmasıyla % 14 verimle elde edilmiştir. Reaksiyon 145 °C sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Elde edilen ürün buzlu suya çöktürülüp süzüldükten sonra saf suyla nötralleştirilmiştir. Kurutulan yeşil renkteki ürün 3:1 Diklormetan:Hegzan karışımında silika jel yardımıyla kolon kromatografisi tekniği kullanılarak saflaştırılmıştır. **4** bileşiğinin IR spektrumunda 3058 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme titreşim bantları, 1221 cm^{-1}'de C-O-C grubuna ait gerilme titreşimi gözlenmiştir.

4 nolu bileşiğin UV-Vis spekrumu incelendiğinde B ve Q bölgelerinde ftalosiyaninler için karakteristik olan bantlar gözlemlenmiştir. Diklormetan içerisinde 340 nm'de B bandı, 680 nm'de ise Q bandına ait pik agregasyon pikleri ile birlikte gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

[1] **Leznoff, C.C. and Lever, ABP.,** 1989-1996. Phtalociyanines Properties and Applications, **Vols**. **1-4**, VCH, Weinheim.

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

[3] **Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. and Yamada, A.,** 1993. A simple synthesis of 4,5-disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24- octasubstituted phthalocyanines, *Synthesis*, 1993(2), 194-197.

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

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

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

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

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

[9] **Koray, A.R., Ahsen, V., Bekeroğlu, Ö.,** 1986. Preparation of Soluble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moieties, J. Chem. Soc.

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

[11] **Kalkan, A., Koca, A., Bayir, Z. A.,** 2004. Unsymmetrical Phthalocyanines with Alkynyl Substituents, Polyhedron, **23**, 3155-3162.

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

[13] **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.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[24] **De la Torre, G., Torres, T. and Agullo-Lopez, F.**, 1997. The Pthalocyanine Approach to Second Harmonic Generation, *Adv., Mater.*, **9**, 265-269.

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

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

[27] **Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D. and Weber, P.,** 1982. Annelides. 7. Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines. Toward liquid crystalline one-dimensional conductors, *J. Am. Chem. Soc.,* **104(19)**, 5245-5247.

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

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

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

[31] **Mueller, A., Kowalewski, T. and Wooley, K.L.,** 1998. Synthesis, Characterization, and Derivatization of Hyperbranched Polyfluorinated Polymers, *Macromolecules,* **31(3)**, 776-786.

[32] **Wurthner F., Osswald P., Schmidt R., Kaiser T.,** 2006. Synhtesis and Optical and Electrochemical Properties of Core-Fluorinated Perylene Bisimides, *Organic Letters*, **17**, 3765-3768.

[33] **Sharman M. W., Lier J. E.**, 2005. Synthesis and Photodynamic Activity of Novel Asymmetrically Substituted Fluorinated Phthalocyanines, *Bioconjugate Chem.*, **16**, 1166-1175.

[34] **Scudiero, I., Hipps, K.W. and Barlow, D.,** 2003. A self-organized two-dimensional bimolecular structure, *J. Phys. Chem. B,* **107**, 2903-2909.

[35] **Oteyza D. G., Barrena E., Osso O. J., Sellner S. and Dosch H.**, 2006. Thickness-Dependent Structural Transitions in Fluorinated Copper-phthalocyanine (F_{16}CuPc) Films, J. Am. Chem. Soc., **128**, 15052-15053.

[36] **Lozzi, L. and Santucci, S.,** 2003. XPS study of the FCuPc/SiO_2 interface, *Surf. Sci.,* **532-535**, 976-981.

[37] **Wakayama Y.**, 2006. Assembly Process and Epitaxy of the F_{16}CuPc Monolayer on Cu(111), *J. Phys. Chem*, **111**, 2675-2678.

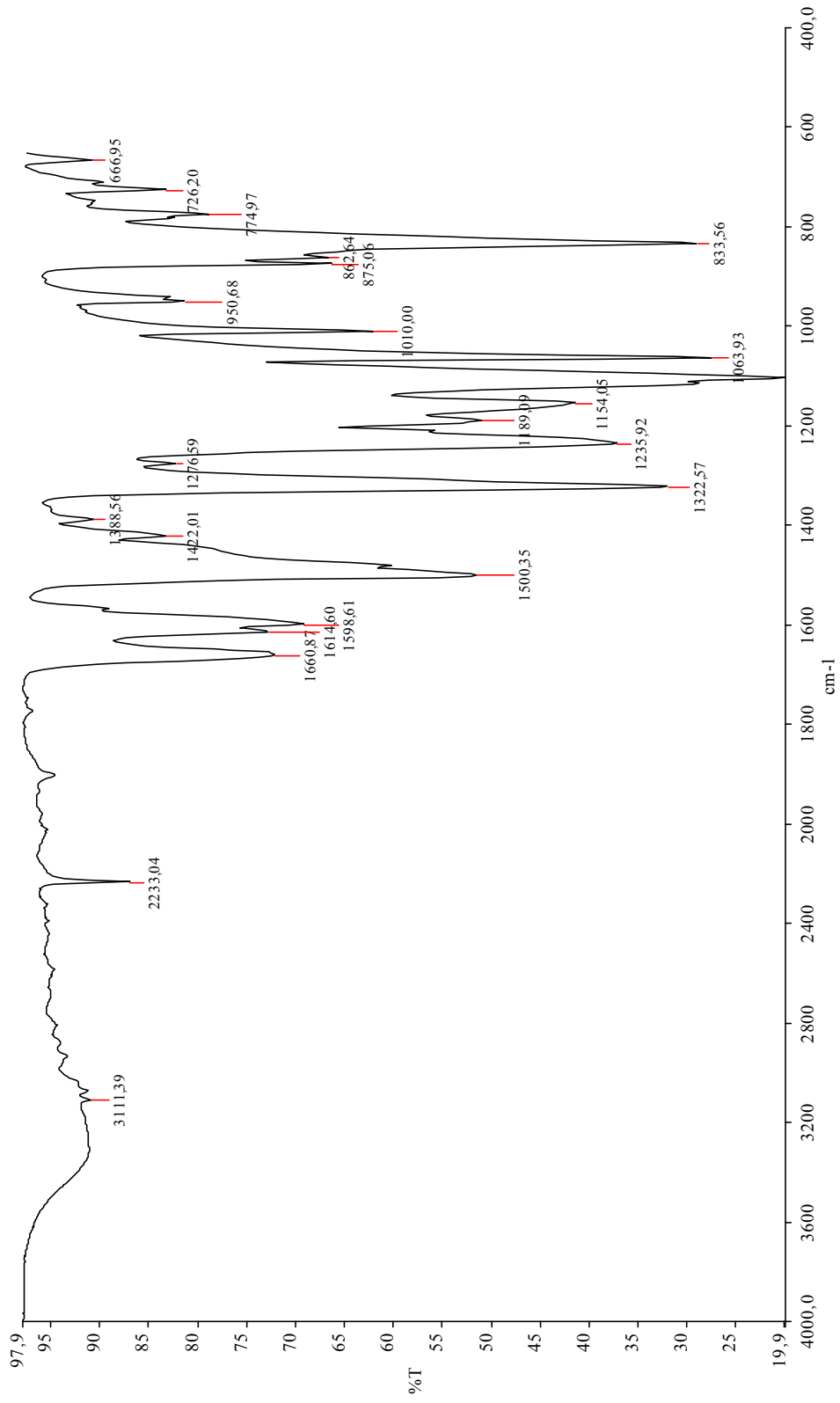
[38] **Vagin, S. and Hanack, M.**, 2004. Synthesis and Some Properties of Aryl- and Aryloxy-Substituted Phthalocyanines and Their Metal Complexes: A Comparison with Porphyrazine and Naphthalocyanine Analogues, *Eur. J. Org. Chem.*, 600-606.

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

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

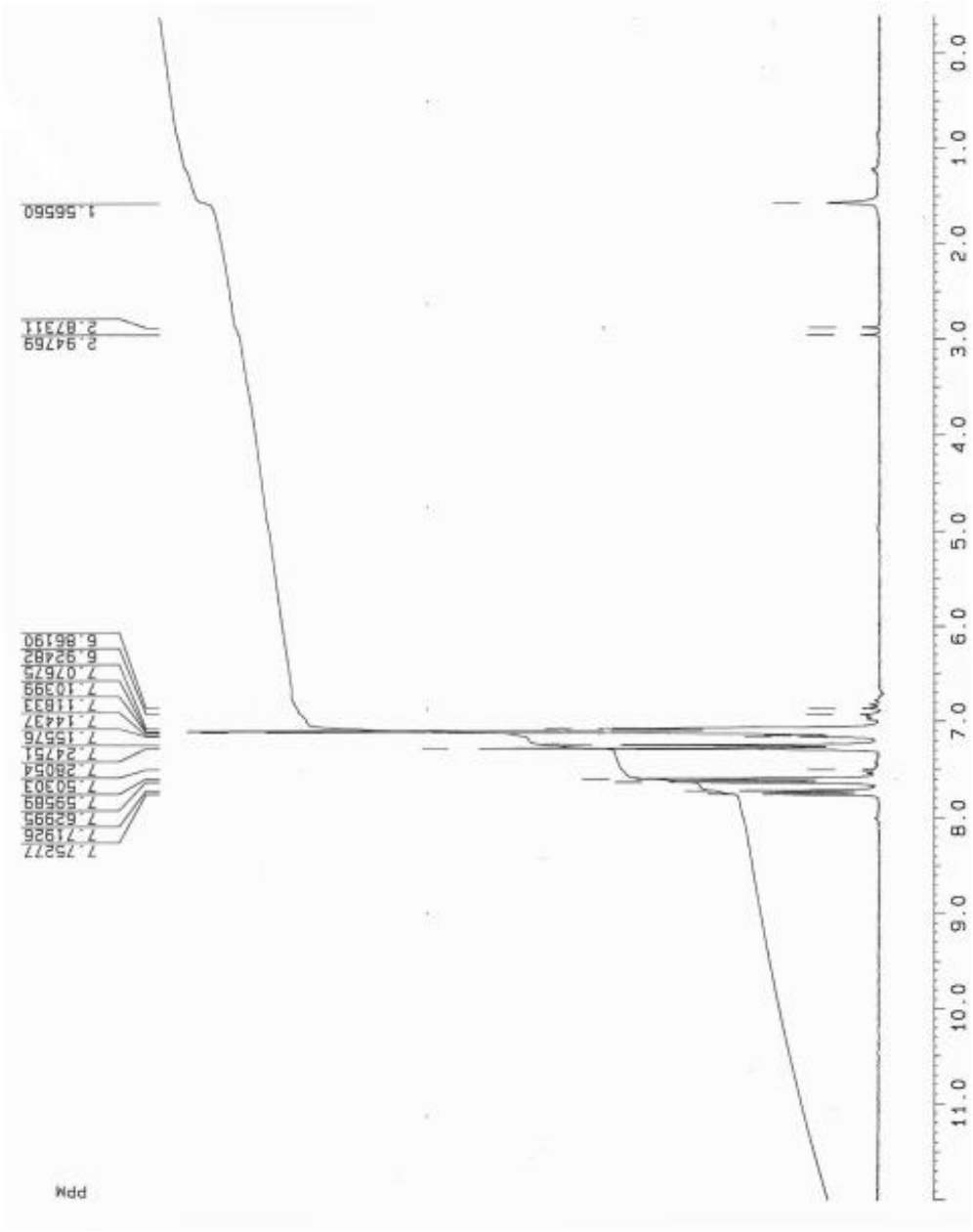
EKLER

A.1



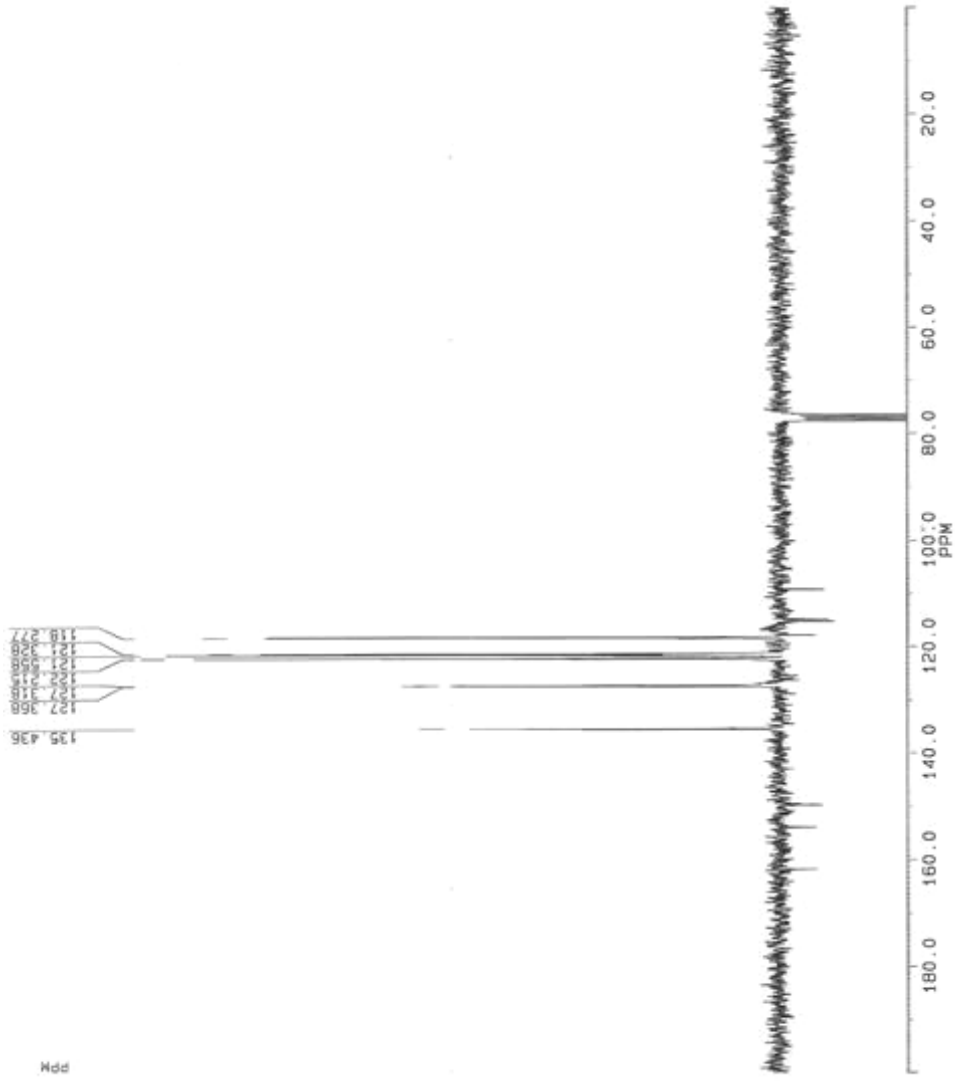
Şekil A.1 4-(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi)ftalonitril (**1**) bileşiğine ait IR Spektrumu

A.2



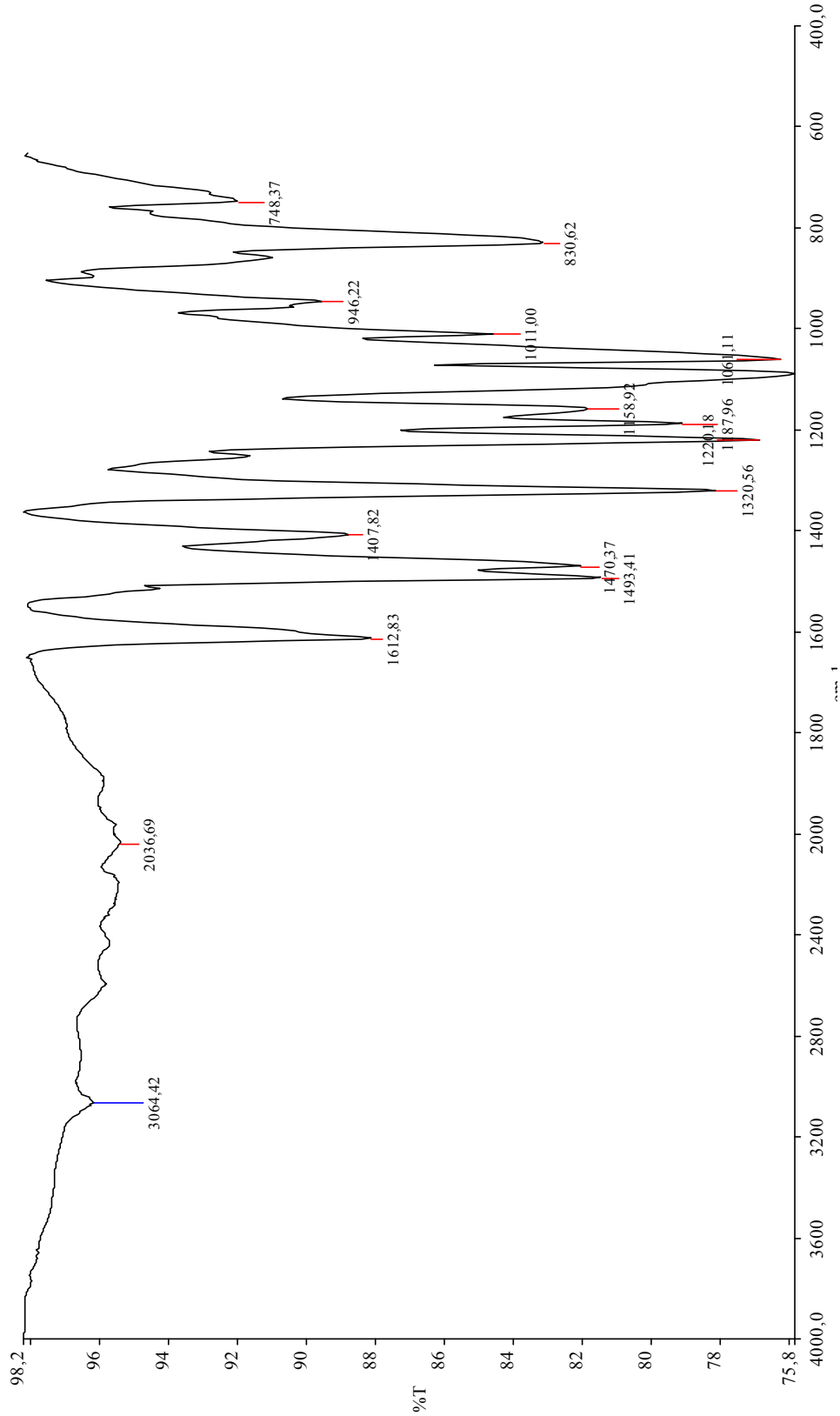
Şekil A.2 4-(4'-(4-(trifloromethil)fenoksi)fenoksi)ftalonitril (**1**) bileşiğine ait ^{1}H NMR Spektrumu

A.3



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

A. 4

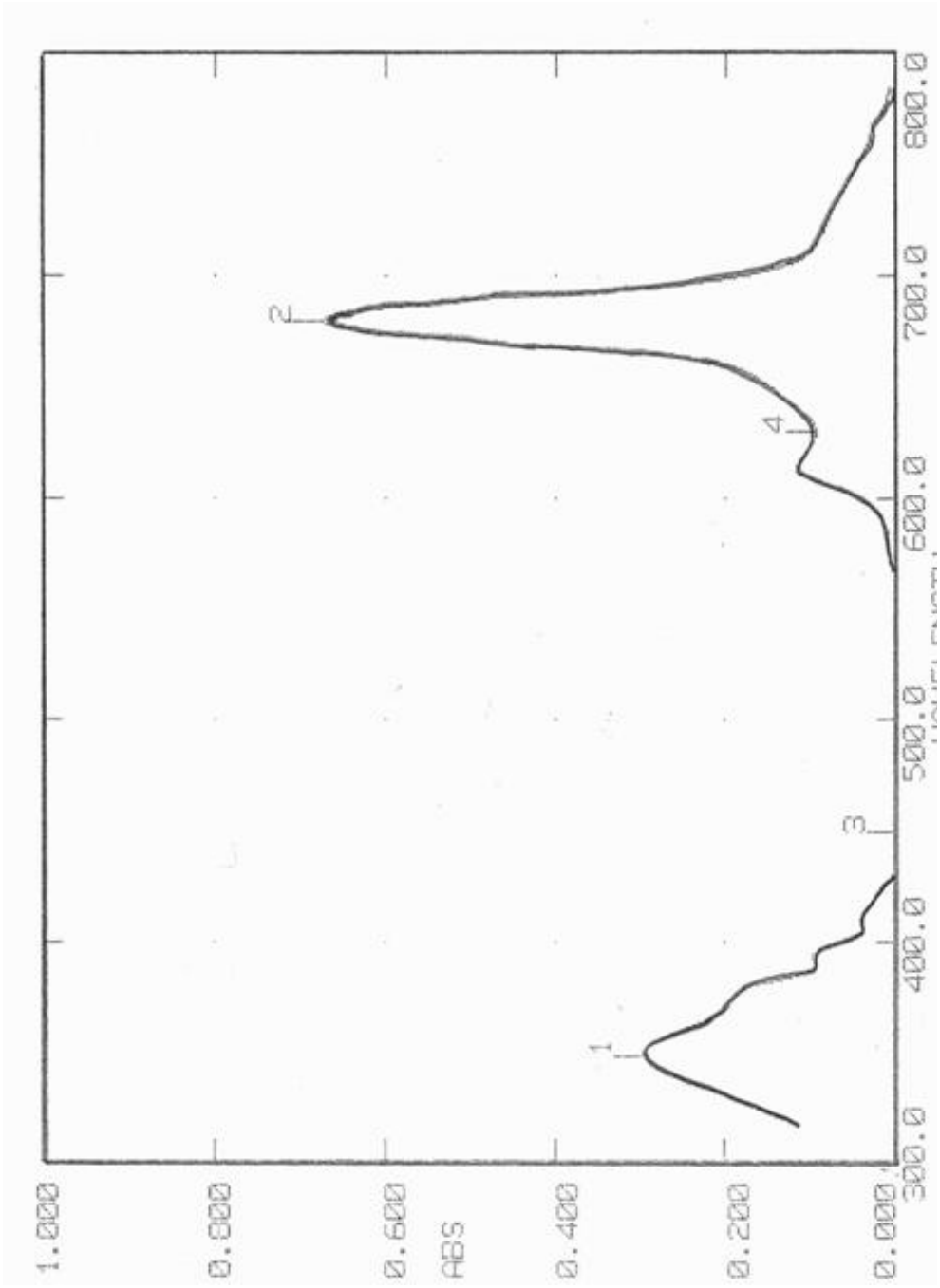


Şekil A.4 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi- ftalosiyoninatoçinko (II) (**2**) bileşiğine ait IR Spektrumu

A.5

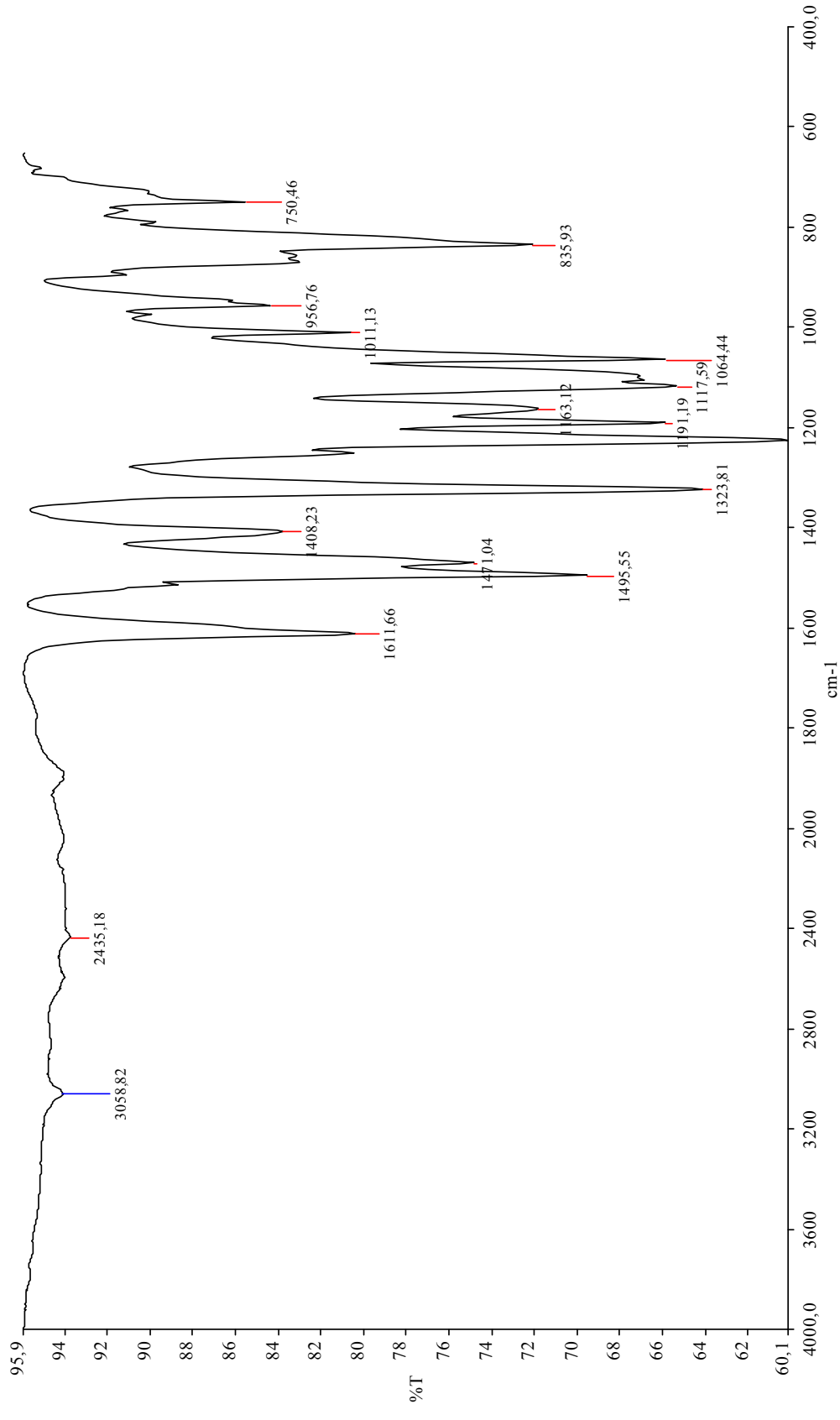
Şekil A.5 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi- ftalosiyoninatoçinko (II) (**2**) bileşiğine ait H-NMR Spektrumu

A.6

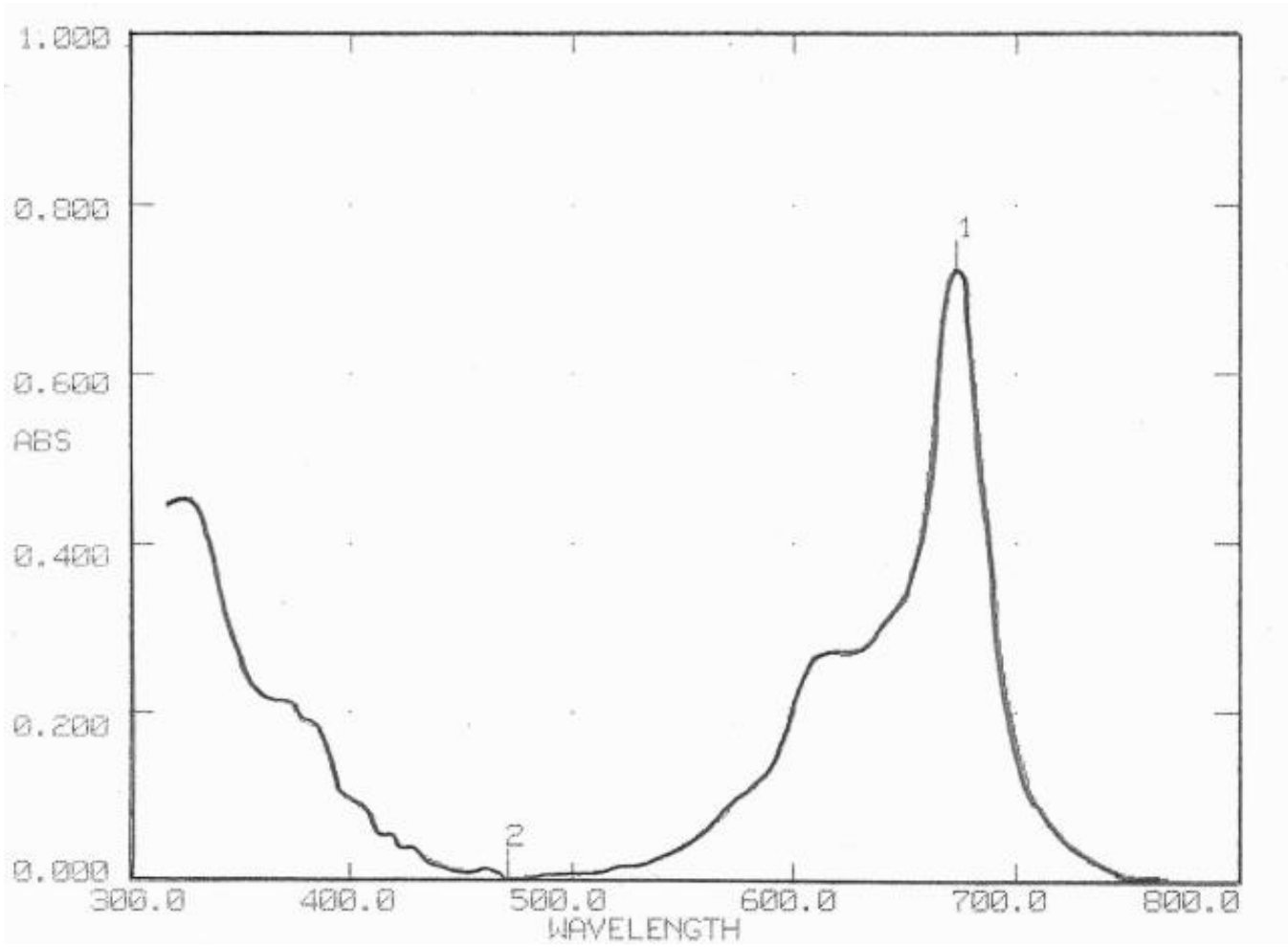


Şekil A.6 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi- ftalosiyoninatoçinko (II) (**2**) bileşiğine ait UV Spektrumu

A.7

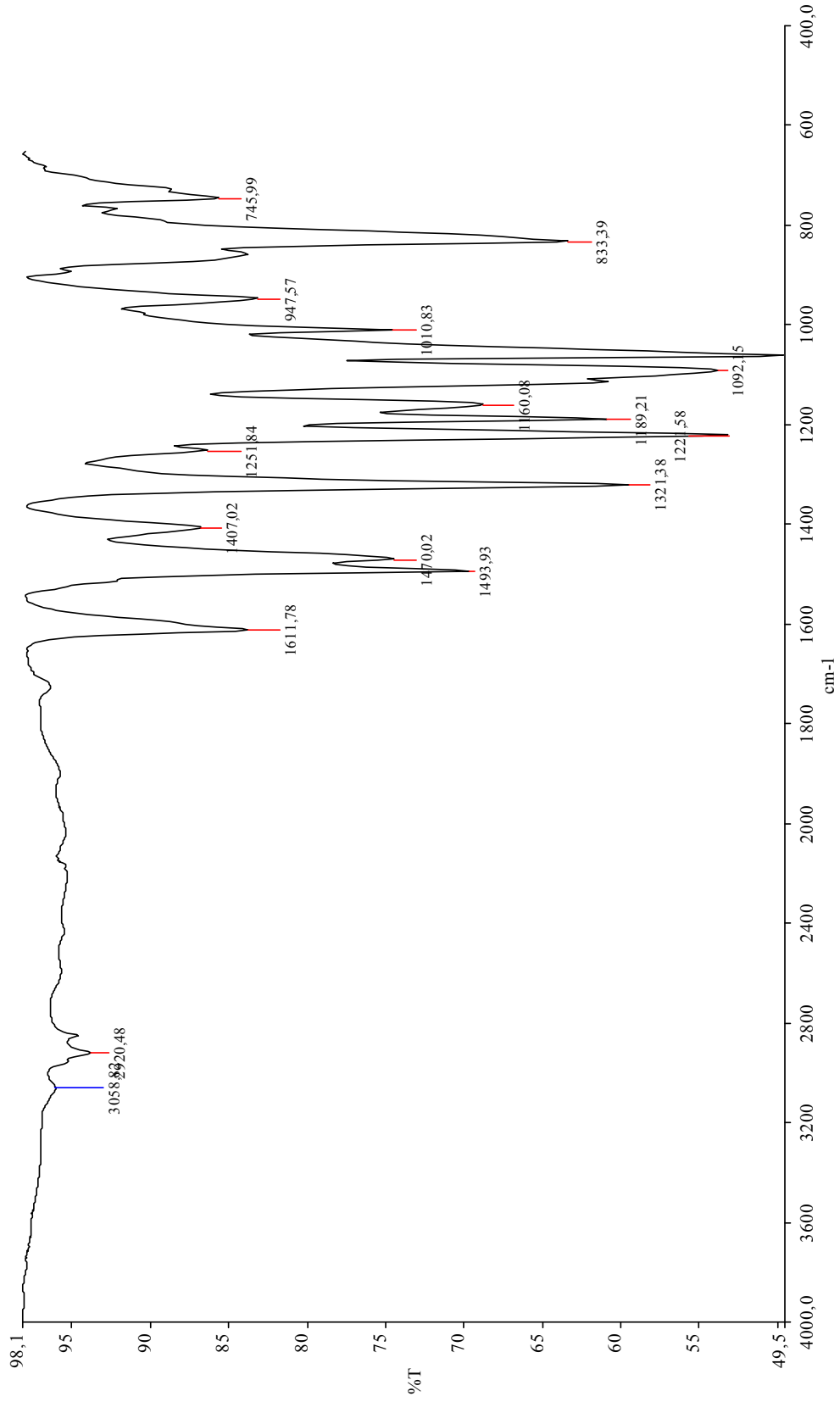


Şekil A.7 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi- ftalosiyoninatokobalt (II) (**3**) bileşiğine ait IR Spektrumu



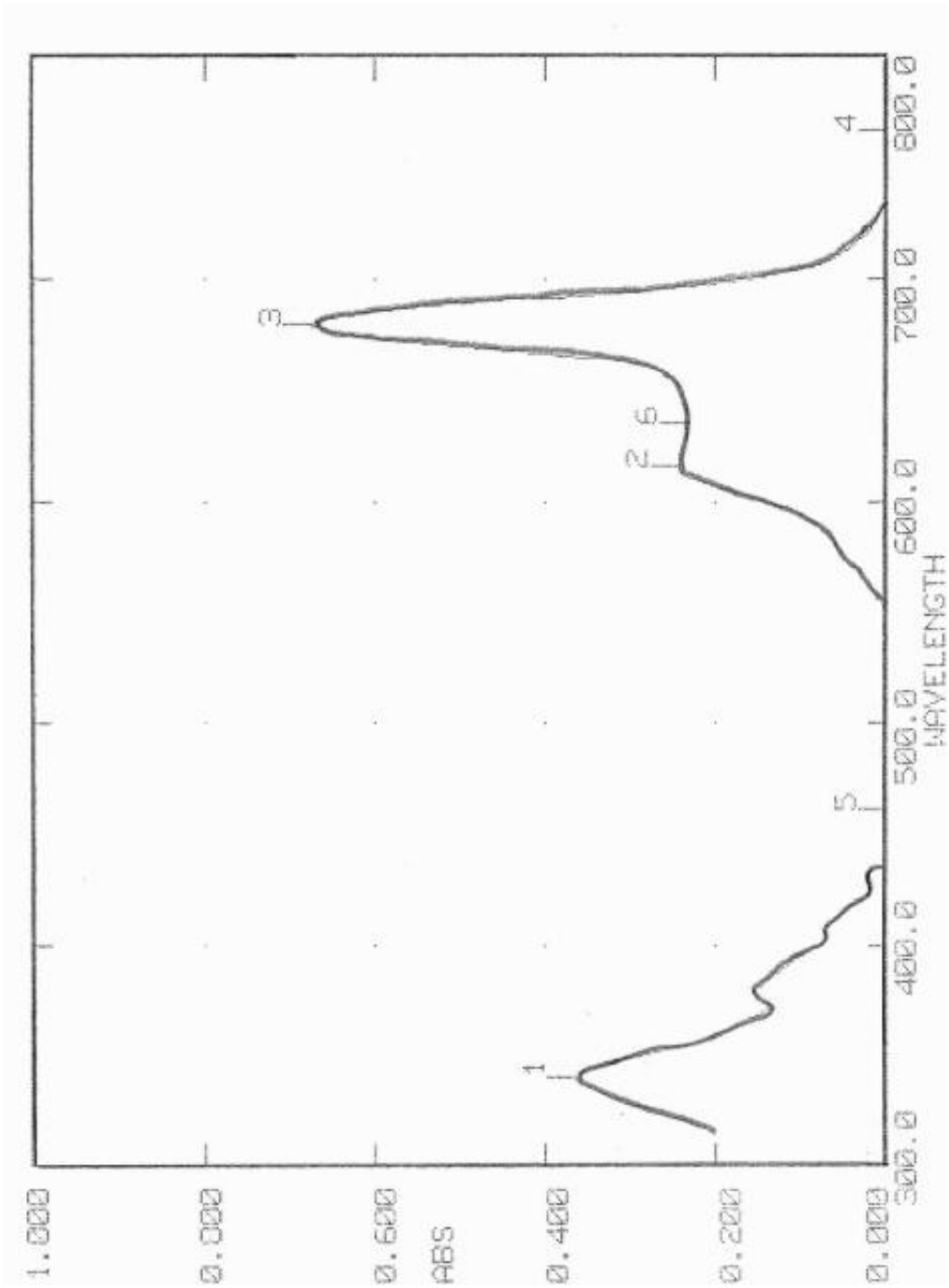
Şekil A.8 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi- ftalosiyoninatokobalt (II) (**3**) bileşiğine ait UV Spektrumu

A.9



Şekil A.8 2, 9,16, 23-tetrakis(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi- ftalosiyoninatobakır (II) (**4**) bileşiğine ait IR Spektrumu

A.10



Şekil A.8 2, 9, 16, 23-tetrakis(4'-(4-(triflorometil)fenoksi)fenoksi- ftalosiyoninatobakır (II) (**4**) bileşiğine ait UV Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Zeliha Pınar ÖZ

Doğum Teri ve Tarihi: Bakırköy-18.08.1985

Adres: Kartaltepe Mah., Kendirli Sok., No:2, D:19, Bakırköy / İstanbul

Eğitim Bilgileri

Lise: Bayrampaşa Anadolu Lisesi (2003)

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (2007)