

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİYOFEN SÜBSTİTÜE BOYAR MADDELERİN
HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yusuf TEKİN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet KANDAZ

Mayıs 2013

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYOFEN SÜBSTİTÜE BOYAR MADDELERİN
HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yusuf TEKİN

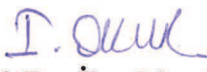
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 10 / 06 /2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Mehmet KANDAZ

Jüri Başkanı


Prof. Dr. İbrahim OKUR

Üye


Doç. Dr. Meryem Nilüfer
YARAŞIR

Üye

TEŞEKKÜR

Çalıőmamın hazırlanmasında bana her türlü desteği vererek çalıőmalarım sırasında bana yol gösteren kıymetli hocam sayın Prof. Dr. Mehmet KANDAZ'a, katkılarından dolayı en içten minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans eğitimim sırasında gerekli olan her türlü imkanı sağlayan Bölüm Başkanı Prof.Dr Mustafa Şahin DÜNDAR' a en içten dileklerle şükranlarımı sunarım.

Sıcak dostluklarını ve bilgilerini benden esirgemeyen hocalarım Doç. Dr. M. Nilüfer YARAŞIR, Ahmet T. BİLGİÇLİ, Armağan GÜNSELve Emre GÜZEL'e ayrı ayrı teşekkür ederim.

Bana maddi manevi her zaman destek olan eşim ve çocuklarıma da en samimi duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLOLAR LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
SUMMARY	xiii

BÖLÜM.1.

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM.2.

GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Ftalosiyanın Keşfi.....	3
2.2. Ftalosiyanın Türleri.....	8
2.2.1. Metalli ftalosiyanınlar	8
2.2.2. Metalsiz ftalosiyanınlar	10
2.2.3. Polimer ftalosiyanınlar	11
2.2.4. Subftalosiyanınlar	12
2.2.5. Naftaftalosiyanınlar	13
2.2.6. Süper ftalosiyanınlar	14
2.2.7. Çözünür ftalosiyanınlar	16
2.2.8. Asimetrik ftalosiyanınlar	17
2.3. Ftalosiyanınların Adlandırılması	18
2.4. Ftalosiyanınların Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	20
2.5. Ftalosiyanınların Sentezi	24
2.5.1. Metalsiz ftalosiyanın (H ₂ Pc) sentezi	27

2.5.2. Metalli ftalosiyenin (MPc) sentezi	28
2.5.3. Tetra süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi	29
2.5.4. Oktasüstitüe ftalosiyeninlerin sentezi.....	32
2.5.5. Sandviç ftalosiyenin sentezi (MPc ₂)	34
2.5.6. Multinükleer ftalosiyeninlerin sentezi.....	36
2.5.7. Naftalen kullanılması ile sentezleme.....	37
2.5.8. 1,3-Diiminoizoindolin kullanılması ile sentezleme.....	38
2.5.9 Metal/metal değişimi ile alkali-metal ftalosiyeninler üzerinden sentez.....	38
2.5.10. Halka büzülmesi ile superftalosiyeninler üzerinden sentez	39
2.5.11. Halka büyümesi ile beraber subftalosiyeninler üzerinden sentez.	39
2.5.12. Ftalonitril üzerinden sentez	40
2.5.13. Antrasenden ftalosiyenin sentezi	40
2.6. Ftalosiyenin Oluşum Mekanizması	41
2.7. Ftalosiyeninlerin Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri	44
2.8. Ftalosiyeninlerin Manyetik Özellikleri.....	45
2.9. Ftalosiyeninleri Saflaştırma Yöntemleri	46
BÖLÜM.3.	
UYGULAMA ALANLARI	49
3.1. Boyama	49
3.2. Reaksiyon Katalizleme	50
3.3. Analiz.....	51
3.4. Kromatografik Ayırma	51
3.5. Nükleer Kimya.....	51
3.6. Fotodinamik Terapi.....	52
3.6. Elektrokromik Görüntüleme	52
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL KISIM.....	53
4.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	53
4.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	53
4.1.2. Kullanılan cihazlar	53

4.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi	53
4.2.1. 4-(tiyofen-3-metoksi) ftalonitril (2a) sentezi	53
4.2.2. 3-(tiyofen-3-metoksi) ftalonitril (3a) sentezi	54
4.2.3. 2, 9, 16, 23 - [tetrakis - 4-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] çinko (II) ftalosiyanin (4a)'nın sentezi	55
4.2.4. 2, 9, 16, 23 - [tetrakis - 4-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] kobalt (II) ftalosiyanin (5a)'nın sentezi	56
4.2.5. 2, 9, 16, 23 - [tetrakis - 4-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] kurşun (II) ftalosiyanin (6a)'nın Sentezi	57
4.2.6. 1, 8, 15, 22 - [tetrakis - 3-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] çinko (II) ftalosiyanin (7a)'nın sentezi	58
4.2.7. 1, 8, 15, 22 - [tetrakis - 3-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] kobalt (II) ftalosiyanin (8a)'nın sentezi	58
4.2.8. 1, 8, 15, 22 - [tetrakis - 3-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] kurşun (II) ftalosiyanin (9a)'nın sentezi	59

BÖLÜM 5.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	64
5.1. 4-(tiyofen-3-metoksi) Ftalonitril (2a).....	66
5.2. 3-(tiyofen-3-metoksi) Ftalonitril (3a).....	67
5.3. 2, 9, 16, 23 - [tetrakis - 4-(tiyofen-3-metoksi) ftalonitril] Çinko (II) Ftalosiyanin (4a).....	68
5.4. 2, 9, 16, 23 - [tetrakis - 4-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] Kobalt (II) Ftalosiyanin (5a).....	68
5.5. 2, 9, 16, 23 - [tetrakis - 4-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] kurşun (II) Ftalosiyanin (6a).....	68
5.6. 1, 8, 15, 22 - [tetrakis - 3-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] Çinko (II) Ftalosiyanin (7a).....	69
5.7. 1, 8, 15, 22 - [tetrakis - 3-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] Kobalt (II) Ftalosiyanin (8a).....	69
5.8. 1, 8, 15, 22 - [tetrakis - 3-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] Kurşun (II) Ftalosiyanin (9a).....	69

KAYNAKLAR.....	71
EKLER	79
ÖZGEÇMİŞ	95

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Pc	: Ftalosiyanın
MPc	: Metal Ftalosiyanın
MPc ₂	: Sandviç Ftalosiyanın
kV	: Kilovolt
°C	: Santigrat Derece
°F	: Fahrennait Derece
°A	: Angstrom
kg	: Kilogram
mg	: Miligram
cm	: Santimetre
α	: Alfa
β	: Beta

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Ftalosiyanın İlk Sentez Yöntemi.....	3
Şekil 2.3.	Bromo Ksilen ve Bakır Siyanürden Dinitrile Asitlerin Hazırlanması .	4
Şekil 2.3.	Dibromobenzen Halkasına Nitril Bağlama Çalışması	4
Şekil 2.4.	Ftalik Anhidrit ve Amonyak dan Ftalimid Elde Etme Reaksiyonu	4
Şekil 2.5.	a) Pirel b) Porfirin c) Tetraazaporfin veya Porfirazin d) Phthalocyanine d) Phthalocyanine	5
Şekil 2.6.	a) Methine Grubu b) Aza Grubu	6
Şekil 2.7.	İzoindolün Tautomeri.....	6
Şekil 2.8.	Naftaloftalosiyanın, Antrasenftalosiyanın ve Fenantroftalosiyanın	7
Şekil 2.9.	İncelenen Metal Ftalosiyanınların Moleküler Yapıları:(a) Düzlemsel (MPc), (b) İki çekirdekli (Tl2Pc), (c) Konkav (PbPc), (d) Sandviç (e) Konjuge π -elektronik Bağlayıcı Sistemi.....	9
Şekil 2.10.	Metalsiz Ftalosiyanın	10
Şekil 2.11.	Polimer Ftalosiyanın	11
Şekil 2.12.	Subftalosiyanınların C_{3v} Koni Şekli	12
Şekil 2.13.	Subftalosiyanınların Yapı İzomeri Sentezi	13
Şekil 2.14.	Naftalosiyanın	13
Şekil 2.15.	Uranil di Klorit ve o-disiyanobenzen Türevlerinden DMF İçerisinde Süperftalosiyanın Eldesi.....	14
Şekil 2.16.	Süperftalosianininin Kuvvetli İçsel Geriliminden Dolayı Düzlemsellikten Uzaklaşması	14
Şekil 2.17.	SPcUO ₂ 'nin Elektronik Absorbsiyon Spektrumları.....	15
Şekil 2.18.	SPcUO ₂ nin Daralmaya Uğraması	15
Şekil 2.19.	Sülfonik ve Karboksilik Asit Süstitüe Ftalosiyanın.....	16
Şekil 2.20.	Ftalonitril'den Kondenzasyon Metoduyla Asimetrik Pc Eldesi	17
Şekil 2.21.	Solid-Phase Sentez Metodu	18
Şekil 2.22.	Ftalosiyanınların Adlandırılması	19

Şekil 2.23. CuPc (a) Triklirik α -Form (b) Monoklinik β -Form (c) Monoklinik γ Form	20
Şekil 2.24. Ftalosiyenin İçin Önmeli Uzaklıklar.....	21
Şekil 2.25. HOMO ve LUMO lar Arasındaki Geçişlerden Oluşan Q ve B Bandı.	22
Şekil 2.26. ZnPc İçin Enerji Geçişleri (Orbital Sıralaması ZINDO Hesaplamaları ve Spektral Ters Evrişim Çalışmalarına Dayanmaktadır.)	22
Şekil 2.27. MPc' lerin Sınır Orbitalleri.....	23
Şekil 2.28. H ₂ Pc UV-Vis Spektrum Grafiği ve Klasik MPc UV-Vis Spektrum Grafiği	23
Şekil 2.29. Ftalosiyeninlerin Genel Elde Edilme Yolları.....	26
Şekil 2.30. H ₂ Pc Hazırlanması ve MPc ye Dönüştürme Yöntemi	27
Şekil 2.31. Metalli Ftalosiyenin (MPc) Sentez Yöntemleri	28
Şekil 2.32. Metalli Ftalosiyenin Oluşma Mekanizması	29
Şekil 2.33. Non-periferal (α) tetrasüstitüe ftalosiyenin sentez yöntemi.....	30
Şekil 2.34. Periferal (β) tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin sentez yöntemi	30
Şekil 2.35. 4 Pozisyonunun Yapısal İzomerleri	31
Şekil 2.36. Oktasüstitüe Ftalosiyenin Eldesi.....	32
Şekil 2.37. Periferal ve Non-periferal Terasüstitüe Ftalosiyeninler ile Oktasüstitüe Ftalosiyeninlerin Elde Edilme Yöntemleri.....	33
Şekil 2.38. Sandviç Ftalosiyenin Örneği.....	34
Şekil 2.39. Lu Sandviç Ftalosiyenin Eldesi (i) DMF, K ₂ CO ₃ (1), (ii) MeOH, NH ₃ (2), (iii) Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O/DMF (3), CuCl/üre (4), (iv) Lu(OAc) ₃ /DMF (v) Li, amil alkol (6).....	35
Şekil 2.40. 1–4; (i) CoCl ₂ ·6H ₂ O, Etilen Glikol, 170–180 °C; (ii) Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O Kinolin, 180–190 °C; (iii) NaOH Çözeltisi, Güçlendirilmiş Zn, MeOH/THF, Reflux	36
Şekil 2.41. Kondenzasyon Yöntemiyle Naftalosiyenin Eldesi	37
Şekil 2.42. Halka Genişlemesi Yöntemiyle Naftalosiyenin Eldesi.....	37
Şekil 2.43. 1,3-Diiminoizindolin Kullanılması ile Ftalosiyenin Sentezleme.....	38
Şekil 2.44. Metal/metal değişimi ile ftalosiyenin eldesi	38
Şekil 2.45. Halka Büzülmesi İle Ftalosiyenin Eldesi	39
Şekil 2.46. Halka Büyümesi İle Ftalosiyenin Eldesi.....	39
Şekil 2.47. Ftalonitrilden Ftalosiyenin Eldesi	40

Şekil 2.48. Antrasenden Ftalosiyanın Sentezi.....	40
Şekil 2.49. Ftalosiyanın Oluşum Mekanizması	41
Şekil 2.50. Ftalosiyanın Reaksiyon Mekanizmasında Oluşan Ara Ürün	42
Şekil 2.51. Ftalosiyanın Reaksiyonunda Oluşan Dimerik ve Trimerik Ara Ürünler	42
Şekil 2.52. 1,3 Di İminoizoindolinin Nikel Kompleksi Yaparak Oluşturduğu Ara Ürünler	43
Şekil 2.53. Dimerik İzindolin Lityum Tuzu.....	43
Şekil 2.54. a) Metalli Ftalosiyanın İçin UV-Vis b) Metalsiz Ftalosiyanın İçin UV-Vis Grafiğikleri	44
Şekil 2.55. Derişik H ₂ SO ₄ İçinde Saflaştırılmayan Bazı Süstitüe Ftalosiyanınlar	47
Şekil 3.1. Pinen ve Verbenon.....	50
Şekil 4.1. 4-(tiyofen-3-metoksi) Ftalonitril Sentezi	54
Şekil 4.2. 3-(tiyofen-3-metoksi) Ftalonitril Sentezi	55
Şekil 4.3. 4-(tiyofen-3-metoksi) Ftalonitril Grup İçeren Metalli Ftalosiyanınin Genel Molekülü.....	60
Şekil 4.4. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 4-(tiyofen-3-metoksi) Ftalonitril] Çinko (II) Ftalosiyanın Şekli.....	61
Şekil 4.5. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 4-(tiyofen-3-metoksi) Ftalonitril] Kobalt (II) Ftalosiyanın Şekli.....	61
Şekil 4.6. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 4-(tiyofen-3-metoksi) Ftalonitril] Kurşun (II) Ftalosiyanın Şekli.....	62
Şekil 4.7. 1, 8, 15, 22 - [Tetrakis - 3-(tiyofen-3-metoksi) Ftalonitril] Çinko (II) Ftalosiyanın Şekli.....	62
Şekil 4.8. 1, 8, 15, 22 - [Tetrakis - 3-(tiyofen-3-metoksi) Ftalonitril] Kobalt (II) Ftalosiyanın Şekli.....	63
Şekil 4.9. 1, 8, 15, 22 - [Tetrakis - 3-(tiyofen-3-metoksi) Ftalonitril] Kurşun (II) Ftalosiyanın Şekli.....	63
Şekil 5.1. 4a, 5a, 6a Moleküllerinin THF İçinde Alınan Spektrumları.....	65
Şekil 5.2. 7a, 8a, 9a Moleküllerinin THF İçinde Alınan Spektrumları.....	65
Şekil 5.3. 2a Molekülünün C Atomları Numaralandırılmış Şekli.....	66
Şekil 5.4. 3a Molekülünün C Atomları Numaralandırılmış Şekli.....	67

TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1. 4-(tiyofen-3-metoksi) Ftalonitrile Ait Elementel Analiz Sonuçları.....	54
Tablo 4.2. 3-(tiyofen-3-metoksi) Ftalonitrile Ait Elementel Analiz Sonuçları.....	55
Tablo 4.3. (4a) Maddesine Ait Elementel Analiz Sonuçları	56
Tablo 4.4. (5a) Maddesine Ait Elementel Analiz Sonuçları	57
Tablo 4.5. (6a) Maddesine Ait Elementel Analiz Sonuçları	57
Tablo 4.6. (7a) Maddesine Ait Elementel Analiz Sonuçları	58
Tablo 4.7. (8a) Maddesine Ait Elementel Analiz Sonuçları	59
Tablo 4.8. (9a) Maddesine Ait Elementel Analiz Sonuçları	59

ÖZET

Anahtar kelimeler: Ftalosiyenin, Kurşun, Kobalt, Çinko,

Ftalosiyeninler 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π -elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik yapılardır. Bu makrosiklikler üzerindeki 2-boyutlu elektron delokalizasyonu nadir fiziki özelliklerinin büyük miktarlarda artışına sebep olur. Bu yüzden, ftalosiyeninler olağanüstü optiksel ve elektriksel davranışlar gösteren kimyasal ve termal olarak dayanıklı bileşiklerdir ve malzeme bilimi alanında çok geniş bir uygulama alanı bulurlar.

Bu çalışmada metalli ftalosiyeninler $\{M[\text{Pc-3-(tiyofen-3-metoksi)}]_4$ ve $M[\text{Pc-4-(tiyofen-3-metoksi)}]_4$ ($M = \text{Pb(II), Zn(II), Co(II),}$) elde edilmiştir. Bu ftalosiyeninler 3-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril ve 4-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril'in uygun metal tuzlarıyla $[\text{MX}_2]$ ($X=\text{Cl}$ veya $X=\text{Ac}$) N,N-dimetilaminoetanol ve 1,8-diazabisiklo[5,4,0] undeka-7-ene (DBU) ortamda reflux sıcaklığında siklotetramerizasyon reaksiyonuyla elde edilmişlerdir.

Ftalosiyeninler uygun metotlarla saflaştırıldıktan sonra yapıları elementel analizin yanısıra IR, UV-Vis, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve MS(kütle) spektrumları yardımıyla aydınlatılmıştır.

THE PREPARATION AND THE FEATURE ANALYSIS OF THE THIOPHENE SUBSTITUTED COLOURANTS

SUMMARY

Keywords: Phthalocyanines, Lead, Zinc, Cobalt,

Phthalocyanines (Pcs) are 18 π -electron aromatic macrocycles comprising four isoindole units linked together through their 1,3-positions by aza bridges. The particular two-dimensional electron delocalization over these macrocycles gives rise to a great number of unique physical properties. Thus, Phthalocyanines are chemically and thermally stable compounds that exhibit exceptional optical and electrical behavior. For these reasons, they find wide application in the area of materials science.

In the present work metallophthalocyanines $\{M[\text{Pc-3-(thiophene-3-ylmethoxy)}]_4$ and $\{M[\text{Pc-4-(thiophene-3-ylmethoxy)}]_4$ ($M=\text{Pb(II)}$, Zn(II) , Co(II)) were obtained from cyclotetramerization reaction of 3-(thiophene-3-ylmethoxy)phthalonitrile and 4-(thiophene-3-ylmethoxy)phthalonitrile with corresponding appropriate $[\text{MX}_2]$ ($X=\text{Cl}$ or $X=\text{Ac}$) in the presence of *N,N*-Dimethylaminoethanol and 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene (DBU) as a strong at reflux temperature.

All of the phthalocyanines were purified by chromatography. The elemental analysis, IR, UV-Vis, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and MS (Mass) spectra confirm the proposed structures of the compounds.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Ftalosiyanın kelimesi Greek asıllıdır. Naphta (maden yağı) kelimesi ile cyanine (koyu mavi) kelimelerinin birleşmesinden oluşur. Ftalosiyanınlar 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından tesadüfen bulunmuştur [1].

Ftalosiyanın (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Profesör Reignald P. Linstead tarafından kullanılmıştır [2]. Metalsiz ve süstitue olmamış ftalosiyanınin yapısı Profesör Reginald P. Linstead ve Robertson tarafından X-ışınları difraksiyon yöntemiyle aydınlatılmıştır [3]. Ftalosyanin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomu metaller ile yer değiştirerek metal ftalosiyanınlerini (PcM) oluşturur. Periferal H atomları(16 H atomu) halojen, organik veya inorganik bileşiklerle yer değiştirerek binlerce farklı yapıda ftalosiyanın yapılmıştır. 1933 yılında yapılarının aydınlatılıp yayınlanmasından sonra ftalosiyanın bileşikleri çok iyi mavi ve yeşil renkleriyle uzun yıllar boyar madde olarak kullanılmıştır.

Ftalosiyanınlar, hemoglobin, klorofil a ve B₁₂ vitamini gibi porfirinlere yapısal olarak benzemelerine rağmen, doğada mevcut değildirler [4].

Ftalosiyanınlar kimyasal ve termodinamik kararlılığa sahiptirler. Havada ve 400-500⁰C'ye kadar herhangi bir bozunmaya uğramazlar. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli yükseltgenlerin etkisi ile makro halkalara parçalanırlar [5].

Ftalosianinler yazıcı mürekkebi, boya, plastikler ve tekstilde renklendirici olarak kullanılmaktadır. Özellikle yazıcı mürekkeplerinde CuPc kullanımı oldukça önemli yer tutar. Işığa, ısıya ve çözücülere karşı dayanıklı olduklarından plastiklerde ve boyalarda mavi pigment olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek kaliteli mürekkep üretimi ve tekstil boyası olarak kullanılmaktadır [6].

Ftalosiyeninlerin fotovoltaiik ve güneş hücreleri, yarı iletken cihazlar, moleküler elektronik, Langmuir Blodgett ince filmler, elektrokromik görüntü aygıtları, düşük boyutlu iletkenler ve sentetik metaller, gaz sensörleri, sıvı kristaller, doğrusal olmayan optik, optik diskler, elektrokatalitik ajanlar ve fotodinamik kanser tedavisinde kullanımları gibi bazı teknik uygulamaları yoğun bir Şekilde araştırılmıştır [7, 8, 9].

Ftalosiyenin çekirdeğine periferel sübstitüentlerin eklenmesi, değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlayacaktır. Bu açıdan, başka metal iyonlarını bağlayabilecek verici grupları taşıyan makrohetero halkalı gruplar özellikle yararlıdır. Verici grup olarak yalnız oksijen içeren ta eterler, alkali ve toprak alkali metalleri ile katılma bileşiği oluştururken, makroaza halkaları geçiş metalleri ile kompleks oluşturur. Sübstitüe olmamış ftalosiyenin bileşikleri suda ve organik çözücülerde hiç çözünmediklerinden, ftalosiyenin kimyasındaki araştırmaların önemli bir diğer hedefi de çözünür ürünler elde etmektir [10].

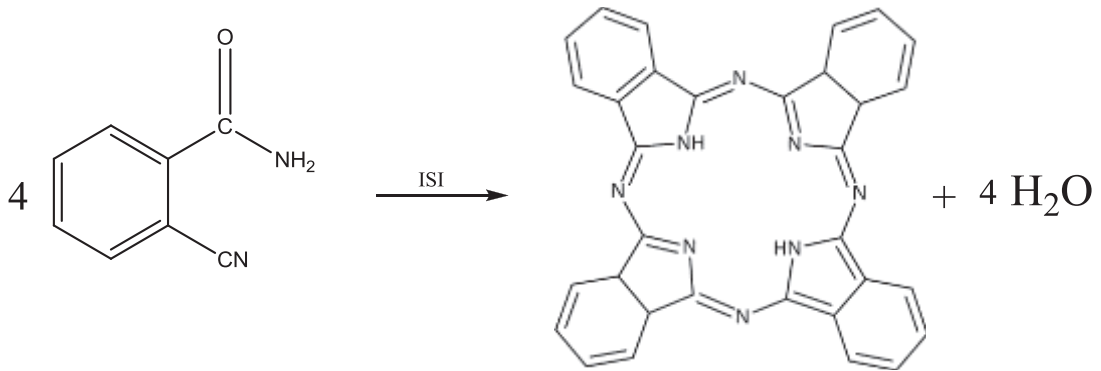
BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyanın Keşfi

Ftalosiyanın hakkında ilk kapsamlı çalışma 1930' lar da Linstead ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [11]. Keşfinden sonra ilk otuz yıl boyunca, ftalosiyanın termal, kimyasal ve fotokimyasal stabiliteleri nedeniyle kağıt ve tekstil sanayilerinde mavi ve yeşil ışığa dayanıklı pigmentler ve boyalar olarak kullanılmıştır [12].

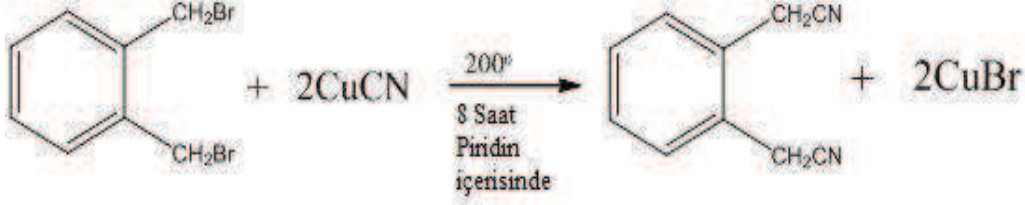
Ftalosiyanın terimini 1933 yılında ilk kez Imperial College of Science and Technology de görevli iken Prof. Reginald P. Linstead kullanmıştır [13].

Ftalosiyanın 1907 yılında South Metropolitan Gas Company de Braun ve Tcherniac tarafından kazara keşfedildi [14]. Ftalamid ve asetik anhidritten elde ettikleri o-siyanobenzamidin ısıtılmasından sonra çok az bir miktar mavi madde elde ettiler. Bu maddeyi soğutup alkolde çözdüler. Süzme işleminden sonra elde ettikleri madde şüphesiz ftalosiyanın idi.



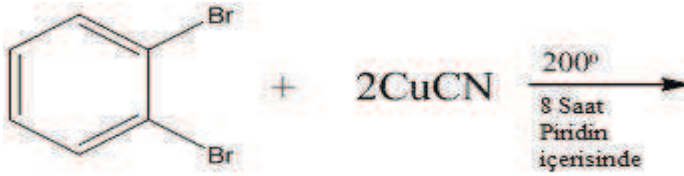
Şekil 2.1. Ftalosiyanın İlk Sentez Yöntemi

1923 yılında, Fribourg Üniversitesi'nde Diesbach ve arkadaşları piridin içinde bromo ksilen ve bakır siyanürden dinitrile asitlerin hazırlanmasını çalışmışlardır [15].



Şekil 2.2. Bromo Ksilen ve Bakır Siyanürden Dinitrile Asitlerin Hazırlanması

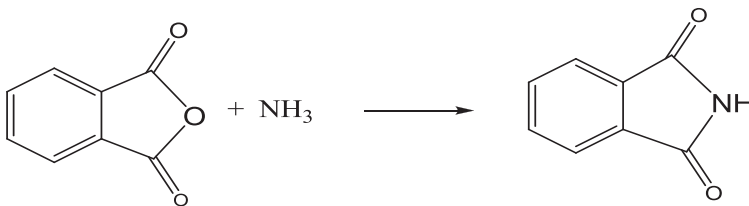
1927 yılında de Diesbach ve von der Weid benzen halkasına nitril bağlamayı denerken %23 oranında mavi bir ürün elde ettiler [16].



Şekil 2. 3. Dibromobenzen Halkasına Nitril Bağlama Çalışması

Elde ettikleri bu ürünün analizinden kimyasal formülünün $C_{26}H_{18}N_6Cu$ olduğunu tespit ettiler. de Diesbach ve von der Weid elde ettikleri ürünün alkalilere, konsantre sülfirik asite ve sıcaklığa dayanıklılığını gözlemlədiler. Bu ürün şüphesiz bakır ftalosiyanin idi.

1928 yılında ftalik anhidrit ve amonyak dan ftalimid elde etme çalışması sırasında kullanılan cam astarlı demir ketılın bozuk yüzeyinden demir ile reaksiyon olması sonucunda mavi safsızlık oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 2.4. Ftalik Anhidrit ve Amonyaktan Ftalimid Elde Etme Reaksiyonu

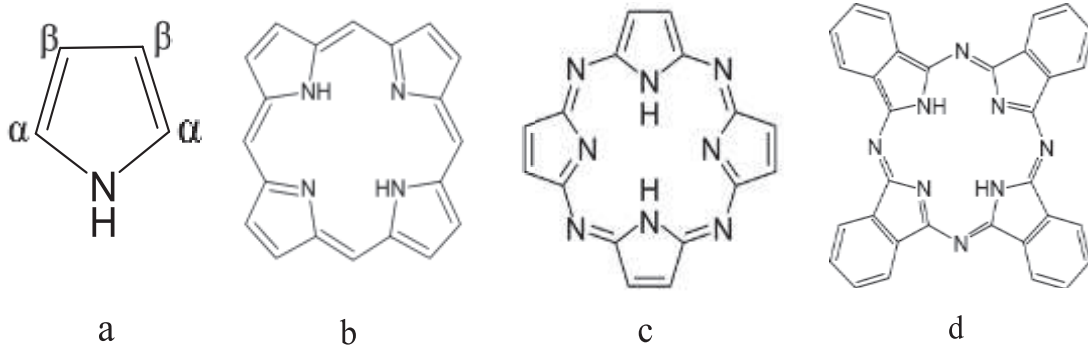
Dunworth ve Drescher bu demir bileşiğinin ön incelemelerini yaptılar. Kristal formuna, dayanıklılığına ve sülfirik asit tarafından kaldırılamayan demir içerdiğine dikkat çektiler.

1929 yılında ftalosiyanimler için ilk patent Dandridge, Drescher, and Thomas of Scottish Dyes Ltd. adına alındı [17].

1929 yılına kadar hiçbir araştırmacı ftalosiyanimlerin yapısını aydınlatma konusunda çalışma yapmamıştı. London Üniversitesi'nden Prof. Linstead ve öğrencileri Imperial Chemical Industries'den aldıkları ödenek ile 1929 yılında çalışmaya başladılar. Bu çalışma sonucunda ftalosiyanim (Pc) ve birkaç metal ftalosiyaniminin (MPc) yapısını aydınlatarak 1933 ve 1934 yıllarında duyurdular [18, 19, 20, 21, 22].

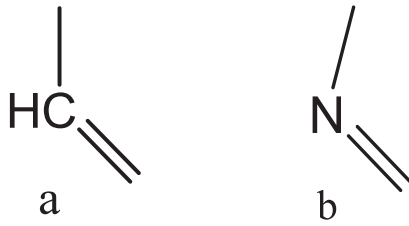
Organik bileşiklerden ftalosiyanim sınıfının keşfi 1934 yılında bu şekilde tamamlandı.

Ftalosiyanimler dört pirol halkası içeren makrosiklik bileşiklerdir. Porfirinler, porfirazinler ve tetrabenzotetraazaporfirazinler (ftalosiyanimler) pirol halkalarından oluşan bileşiklerdir.



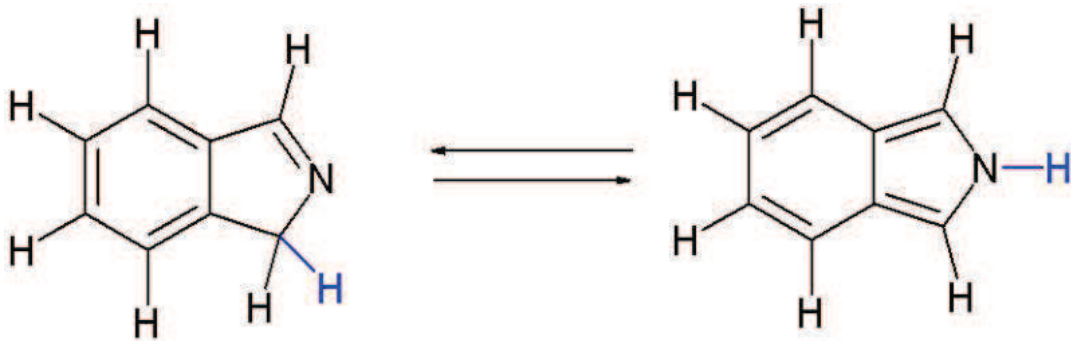
Şekil 2.5. a) Pirol b) Porfirin c) Tetraazaporfin veya Porfirazin d) Phthalocyanine

Pirol halkası dört methine grubu ile α karbonlarından bağlanırsa porfirin oluşur. Pirol halkası aza grubu ile α karbonlarından birbirlerine bağlanırsa porfirazin oluşur.



Şekil 2.6. a) Methine Grubu b) Aza Grubu

Ftalosiyanimler dört izoindolün kondenzasyonu sonucu oluşan bileşiklerdir şeklinde de ifade edilebilir.

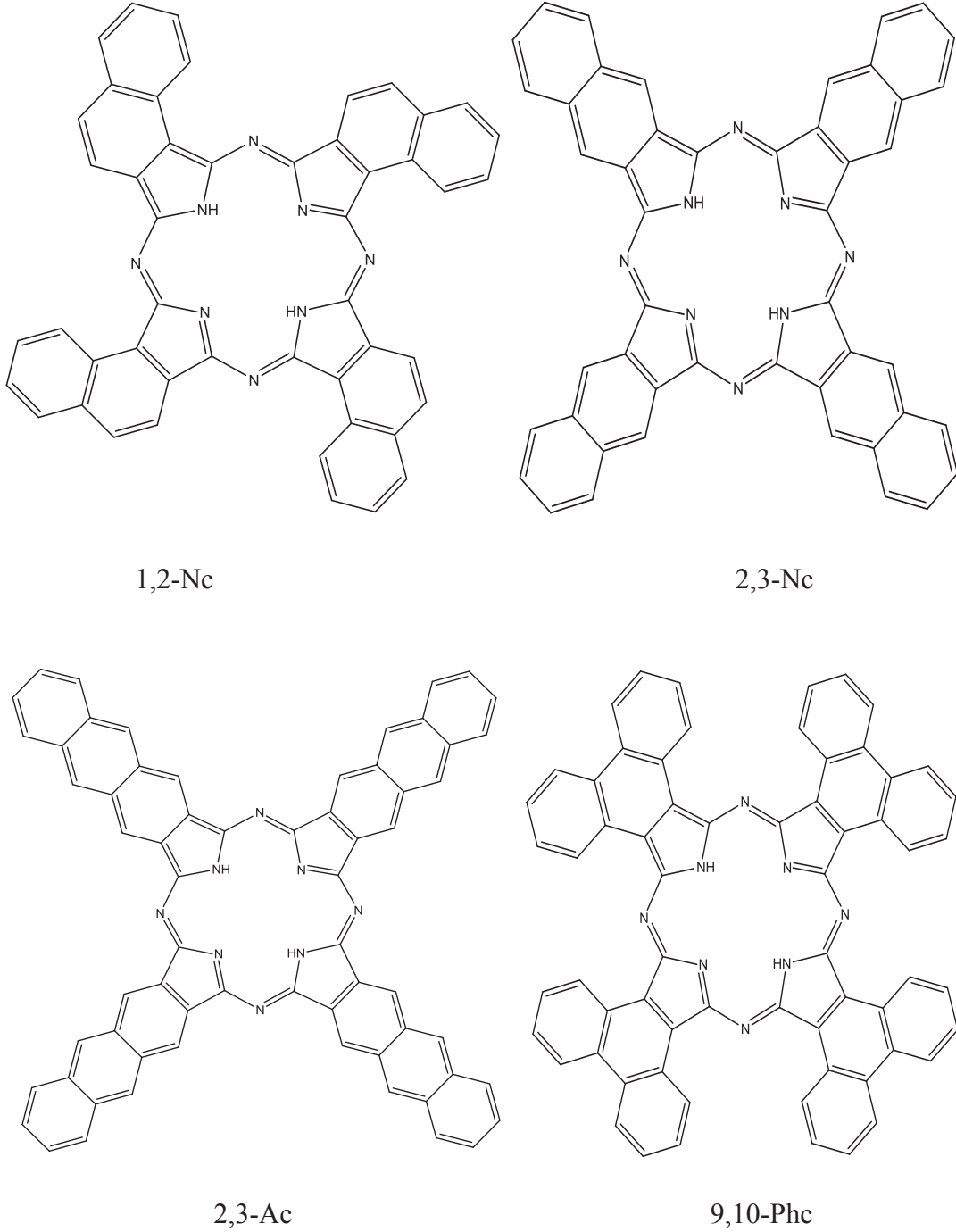


Şekil 2.7. İzoindolün Tautomeri

Metalsiz ftalosiyanimlerle yaptığı çalışmalarda Robertson ftalosiyanimin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ açılarındaki ve uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre küçülmesine neden olur [23].

Ayrıca porfirinlere göre yapıya katılan azo nitrojenleri moleküle ısı ve oksidasyona karşı çok daha iyi bir dayanıklılık katar [24]. Ancak artan π -konjugasyonu sebebiyle ftalosiyanim halkaları arasındaki agregasyon artmakta, bu yüzden molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalmaktadır. Benzen çekirdeğinin yerine genişletilmiş π -sistemleri içeren bazı ilave türevleri naftalen Pc, antrasen (2,3 -Ac) ve

fenantren (9, 10-Phc)Pc de ftalosiyenin ailesine dahildir. Naftalen sistemi için iki tip makro halka, 1,2-naftolasiyanin (1,2-Nc) ve 2,3-naftolasiyanin (2,3-Nc) bilinmektedir.



Şekil 2.8. Naftaloftalosiyanin, Antrasenftalosiyanin ve Fenantroftalosiyanin

2.2. Ftalosiyenin Türleri

2.2.1. Metalli ftalosiyenler

Ftalosiyenlerin merkezinde bulunan iki hidrojen atomunun yerine metal atomları yerleştirebilir. Bu şekilde kırk kadar metal yerleştirilmiş metalli ftalosiyenin yapılmıştır.

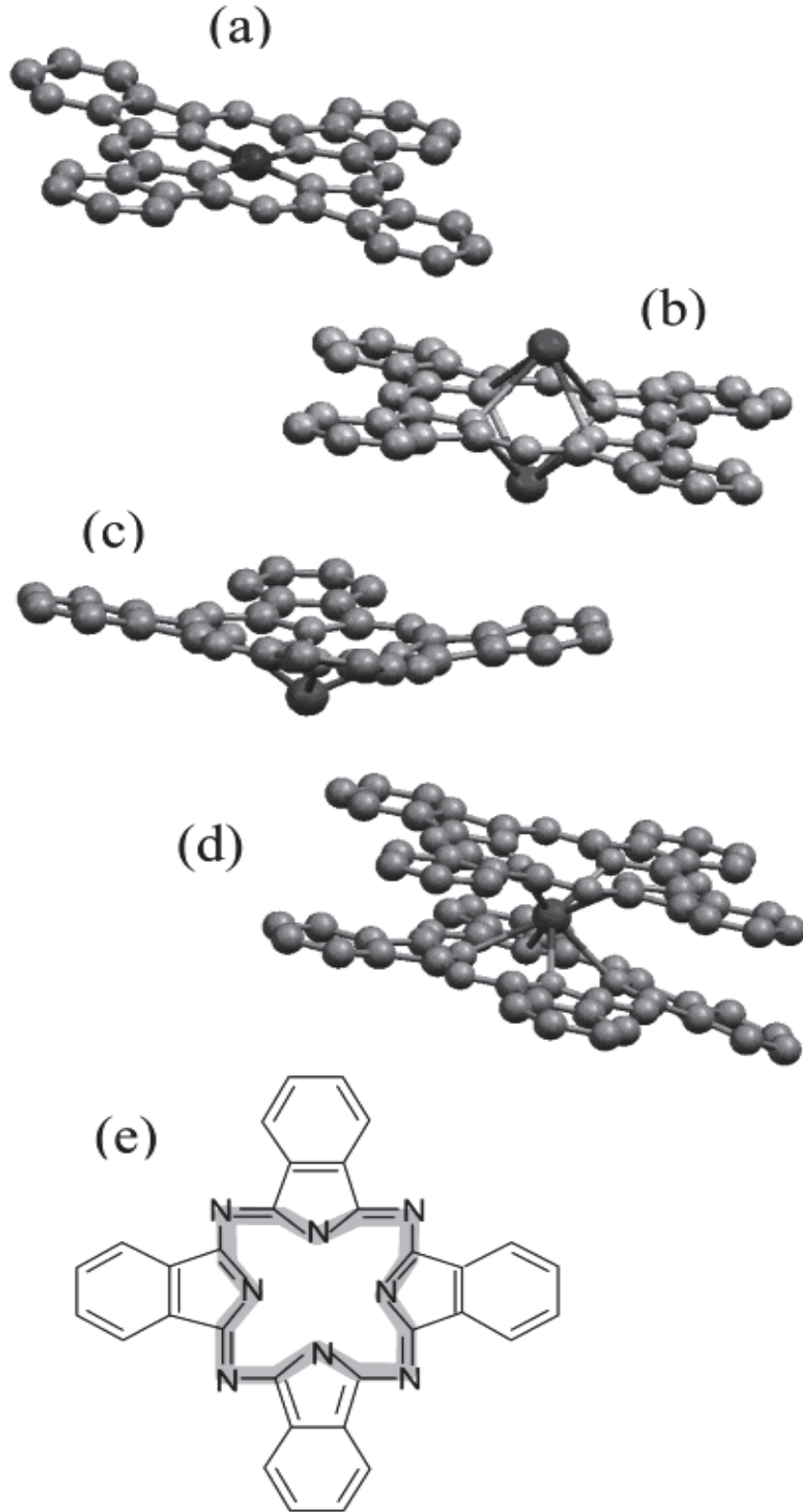
Metal ftalosiyenler endüstride birçok uygulamaları düşünülen ilginç türlerdir. Klorofil ve hemoglobine benzerlikleri Metal ftalosiyenlere olan ilgiyi artırmıştır. Yıllardır büyük oranlarda farklı Metal ftalosiyenler üretilmiştir [25, 26].

Makrosiklik düzlemsel aromatik bileşikler sınıfından olan metal ftalosiyenler özel kimyasal ve fiziksel özellikler taşır [27]. Metal ftalosiyenlerin optiksel, magnetik ve elektronik özellikleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır.

Metal ftalosiyenlerin spektrumlarının yorumlanması teorik araştırmalara konu olmuştur. Önceleri yarı ampirik yöntemler uygulandığı için hesaplamaların doğruluğu sorgulanabilirdi. Yakın zamanlarda yüksek dereceli hesaplamaların ana ilgi alanı metalsiz ftalosiyenlerin elektronik spektrumları olmuştur.

Araştırmalar göstermiştir ki metal ftalosiyenler D_{4h} nokta grubuna dahildir. Metal-N uzaklığı Fe, Co ve Ni Pc de en kısa halini alır. Metal iyonizasyonu Pc halkasını çok az etkilemektedir.

Pc molekül orbitalleri ile metal atomunun d orbitalleri birbiri ile karışmış örtüşmüş durumdadır. Metal orbitallerinin enerjileri Fe'den Zn'ye doğru (Fe, Co, Ni, Cu, Zn) azalırken Pc'nin molekül orbitallerinin enerjileri sabittir [28].

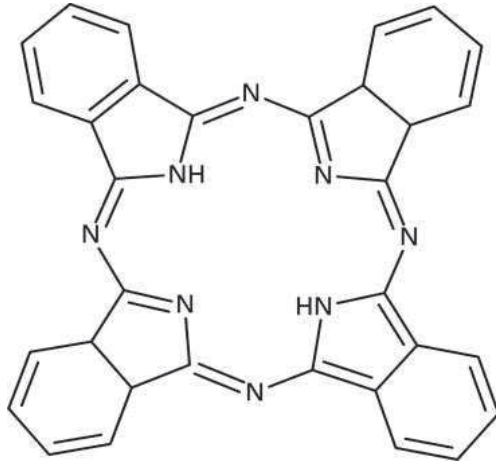


Şekil 2.9. İncelenen Metal Ftalosiyaninlerin Moleküler Yapıları: (a) Düzlemsel (MPc), (b) İki Çekirdekli (Tl₂Pc), (c) Konkav (PbPc), (d) Sandviç (LnPc₂), (e) Konjuge π -elektronik Bağlayıcı Sistemi

2.2.2. Metalsiz ftalosiyeninler

Metalsiz ftalosiyeninler (MfPc) boya ve otomobil sanayinde geniş kullanım alanına sahip mavi renkli ticari pigmentlerdir. Bunun dışında MfPc laser printerler için foto kondüktör olarak kullanılmasıyla da dikkatleri üzerine çekmektedir [29].

Metalsiz ftalosiyeninler ftalonitriller, 1,3-diiminoizoidoller, ftalik anhidritler ve ftalimidler gibi çeşitli öncüllerin yüksek kaynama noktasına sahip pentanol, N,N-dimetilformamid ve N,N-dimetilaminoetanol susuz çözücüler içinde bazik ortamda siklokondenzasyonundan elde edilmişlerdir [30, 31, 32, 33]. Ortamın bazikliğini DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) ile sağlayabiliriz.



Şekil 2.10. Metalsiz Ftalosiyenin

Eğer lityum ya da sodyum alkaloidler gibi bazik reaktifler kullanılırsa ftalosiyenin alkali metal kompleksleri (metalliftalosiyenin) oluşur. Bunu takiben elde edilen ürün asit ve su ile yıkanarak kolayca metalsiz ftalosiyenin (PcH₂) elde edilir [34].

Metalsiz ftalosiyeninler UV radyasyonu veya mikrodalga radyasyonu adıyla belirtilen elektro kimyasal yöntemler ile de elde edilebilmiştir. Fakat bu yöntemler periferel fonksiyonel olan ftalosiyenin bileşikleri için çok sıradan değildir. Dahası bu yöntemlerin yavaş reaksiyon hızı, düşük verim, yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler kullanma, ürünlerin izolasyonunun zorluğu ve sıkı reaksiyon koşullarının sıkça sebep olduğu kirlilikler gibi dezavantajları vardır [35, 36, 37, 38].

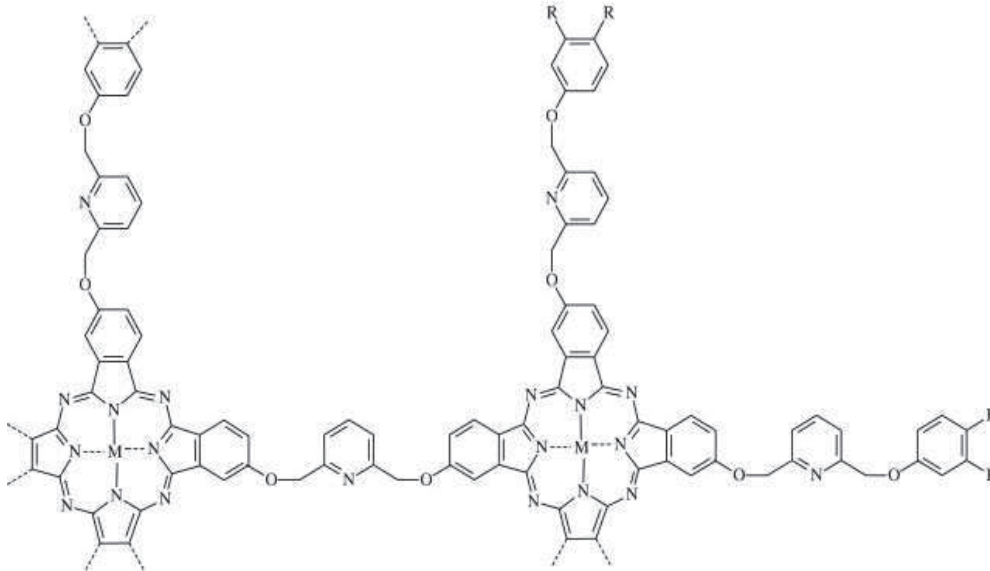
2.2.3. Polimer ftalosiyanimler

1950'ler de keşfedilen polimerik ftalosiyanimler gizemlerini sürdürmektedirler. Dahası bu tür ftalosiyanimlerin içsel özellikleri hakkında bilgilerimiz oldukça yetersizdir [39].

Polimerik ftalosiyanimler metaller veya metal tuzları ortamında tetrakarboxilli asit türevleri, çeşitli oksi-,arilendioksi, alkilendioksi-köprülü diftalonitriller ve aromatik tetrakarbonitriller gibi bifonksiyonel monomerlerin polisiklotetramerizasyon reaksiyonları ile hazırlanmaktadır [40].

Polimerik ftalosiyanimlerin elektriksel özellikleri konjuge yapıları, havaya, ışığa, sıcaklığa ve neme karşı dayanıklılıkları sebebiyle ilginçtir. Bu nedenle polimerik ftalosiyanimler çevreye dayanıklı elektriksel iletken malzemeler için uygun adaylardır [41].

Polimerik ftalosiyanimler organik çözücülerde çözünmezler. Ancak bazen konsantre sülfürik asitte kısmen çözünürler.

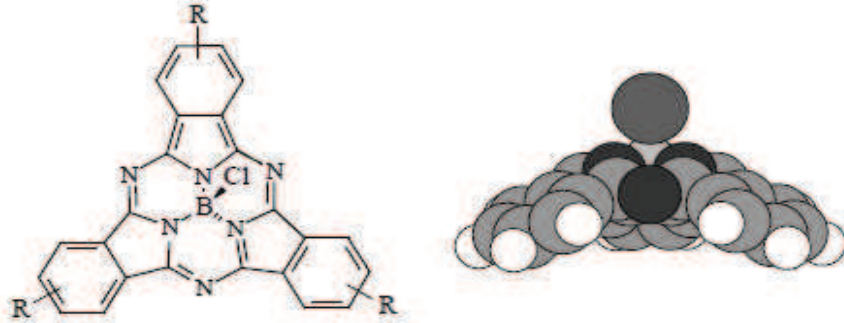


Şekil 2.11. Polimer Ftalosiyanim

2.2.4. Subftalosiyaninler

Meller ve Osskov tarafından 1972 de unsubstituted bir subftalosiyanin (SubPc) keşfedildi. İki yıl sonra Kietaibl tarafından X ışınları kristaloğrafisiyle yapıları aydınlatıldı.

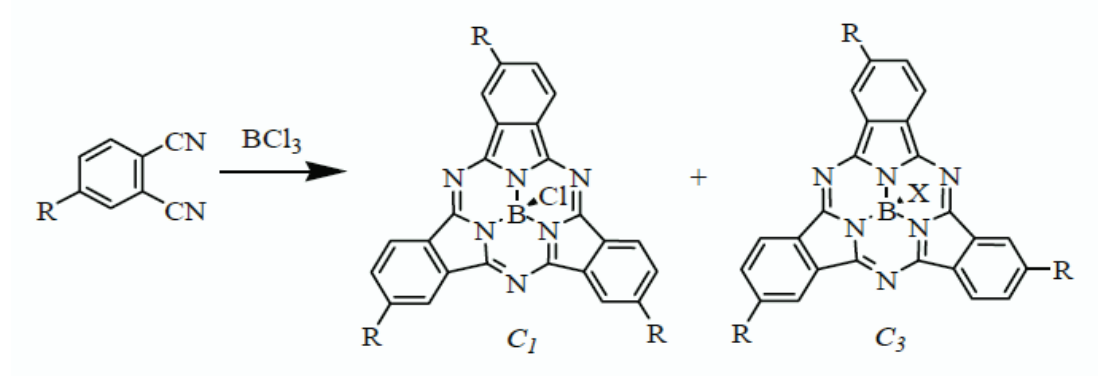
Subftalosiyaninler 14- π elektronlu eşsiz C_{3v} koni şekline sahip aromatik homolog ftalosiyaninlerdir [42]. Bu bileşiklerin doğrusal olmayan optik ve fotonik cihazlarda kullanılan ilginç fotofiziksel özellikleri vardır [43].



Şekil 2.12. Subftalosiyaninlerin C_{3v} Koni Şekli

Ftalosiyaninler düzlemsel veya düzleme yakın yapılara sahiplerdir. Subftalosiyaninlerin ise sahip oldukları eşsiz koni şekilli yapıları nedeniyle (diğerlerine göre) yüksek çözünürlük özellikleri vardır. Bu eşsiz özellikleri agregasyon yeteneklerini azaltır [44].

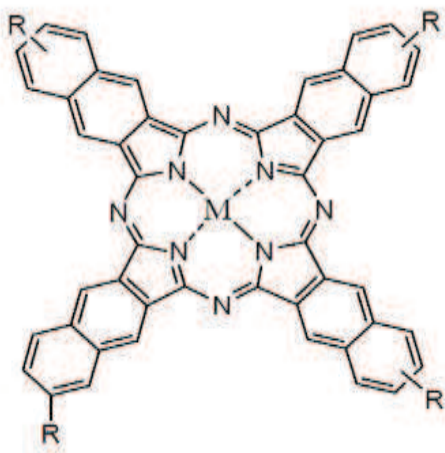
Subftalosiyaninler bir bor trihalid varlığında ftalosiyanin öncülerinin siklotrimerization reaksiyonu sonucunda sentez edilir. Simetrik substitüed ftalonitriller tek bir subftalosiyanin ürünü verirken asimetric sübstitüed ftalonitriller C_1 ve C_3 simetrisine sahip iki farklı subftalosiyanin yapı izomeri ürünü verirler.



Şekil 2.13. Subftalosiyeninlerin Yapı İzomeri Sentezi

2.2.5. Naftaftalosiyaninler

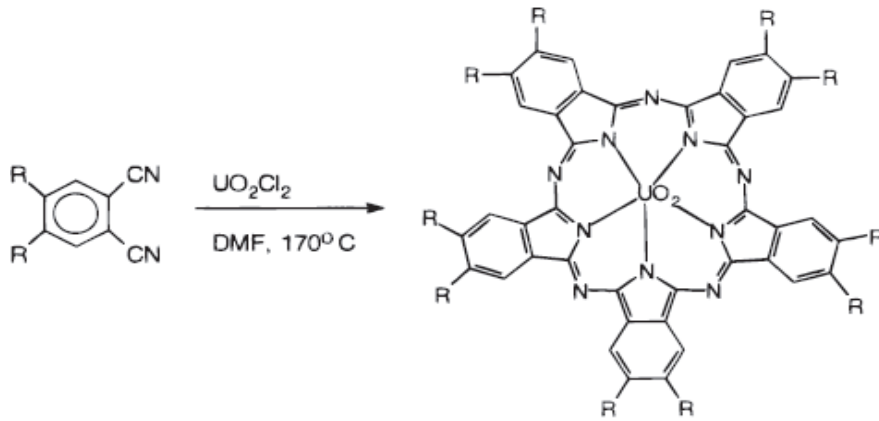
Naftalosiyaninler uzun dalga boylarında geniş UV-Vis absorpsiyonu göstermesi beklenen genişletilmiş π -elektron delokalizasyonlu ftalosiyanin türevleridir. Naftaftalosiyaninler herbir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar ve ışık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm'de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. Naftaftalosiyaninler genellikle koyu yeşil renkte kristalin bileşiklerdir. Naftaftalosiyaninler (NPC) ilave π -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İlave π -elektron sistemi NPC'lerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, foto iletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler. Naftaftalosiyanin şekil 2.14'te gösterilen en bilinen sentezi Lukyanest ve arkadaşları tarafından orjinal olarak geliştirilmiştir [45].



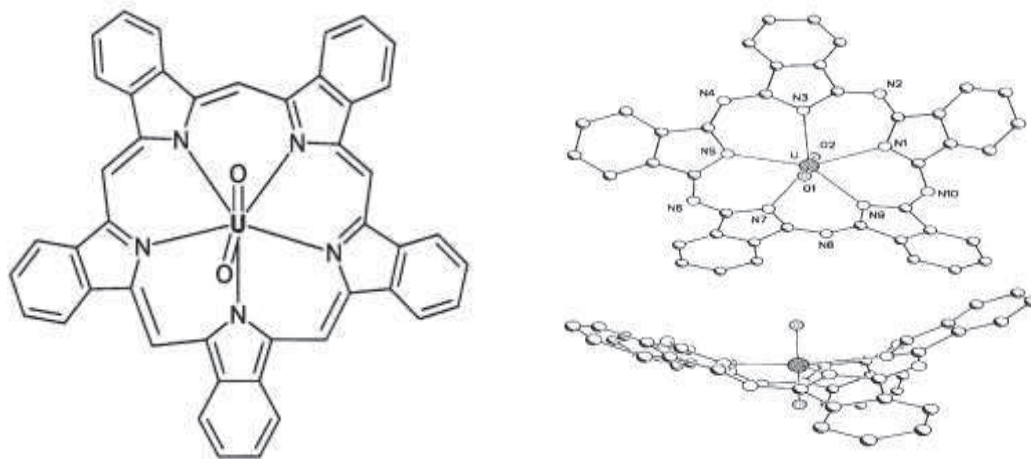
Şekil 2.14. Naftalosiyanin

2.2.6. Süper ftalosiyanimler

İlk kez 1975 yılında aktinide porfirin kompleksinin yapısal karakterizasyonu açıklandı. Bir genişletilmiş ftalosiyanim olan uranil kompleksinin x-ışınları difraksiyonu ile yapısı aydınlatıldığında bunun süperftalosiyanim olduğu Marks ve Day tarafından kaydedildi [46]. Bu yapısal çalışma daha önce U_2^{2+} ortamında yapılan standart ftalosiyanim çalışmalarında gözlenen anormallikleri de açıklamıştır [47]. Marks ve Day dört izoindol içeren normal bir ftalosiyanim elde etmeyi beklerken her bir uranil katyonu için beş izoindol içeren süperftalosiyanim elde etmişlerdi [48].

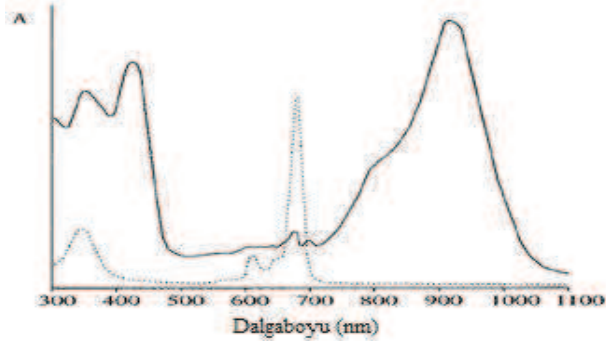


Şekil 2.15. Uranil di Klorit veo-disiyanobenzen Türevlerinden DMF İçerisinde Süperftalosiyanim Eldesi



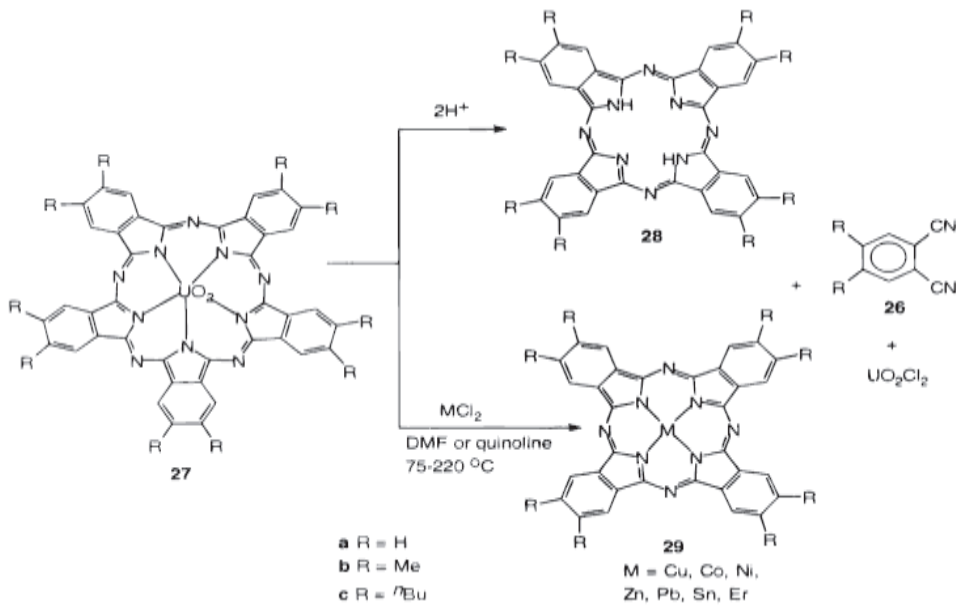
Şekil 2.16. Süperftalosianinin Kuvvetli İşsel Geriliminden Dolayı Düzlemsellikten Uzaklaşması (Bu Figürler Cambridge Crystallographic Database Tarafından Geliştirilmiştir.)

Süperftalosiyaninlerin elektronik spektrumları ftalosiyaninlerin Q ve soret bandlarının analogları şeklinde fakat 200 nm kırmızıya kayarak 910 ve 940nm’lerde yoğunlaşır. Süperftalosiyaninlerin yapısı düzlemsellikten hayli sapmıştır.



Şekil 2.17. SPcUO₂'nin Elektronik Absorbsiyon Spektrumları

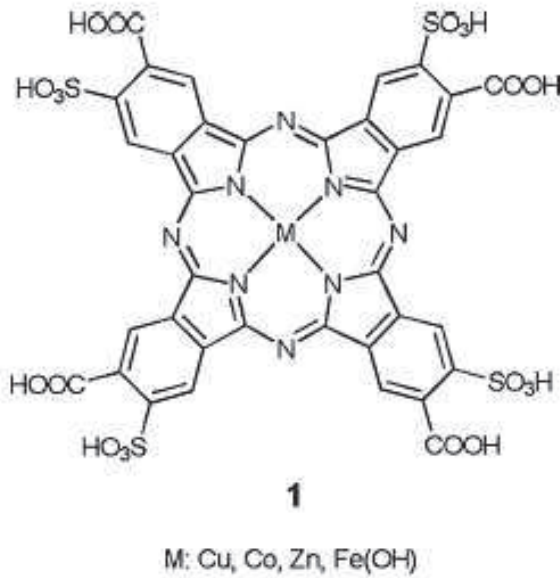
Porfirin ve ftalosiyanin komplekslerinin geleneksel demetalizasyon yöntemi SPcUO₂'e uygulandığında beklenildiği gibi metalsiz süperftalosiyanin oluşmamış bunun yerine halka metalsiz ftalosiyanine daralmıştır. Benzer bir deneme susuz Cu⁺², Co⁺², Ni⁺² ve Fe⁺³ kloritleri ile yapıldığında ise metalosiyaninler elde edilmiştir. Bu çalışmalar uranil kationunun süperftalosiyanin halkasının kararlılığında ne kadar önemli rolü olduğunu göstermiştir [49].



Şekil 2.18. SPcUO₂'nin Daralmaya Uğraması

2.2.7. Çözünür ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin en önemli dezavantajları olan düşük çözünürlük problemi elektron sunucu (alkil, alkoksi, alkilthio zincirleri veya bulky gruplar), elektron çekici sübstitüentler (kloro, bromo veya nitro) veya polar iyonlaşabilen gruplar (sülfonil, karbonil, amino veya kuaternize amonyum) bağlanarak giderilmiştir [50]. Sübstitüentin hacmi veya yapısından başka sübstitüentten dolayı meydana gelen simetri değişikliği de çözünürlüğü etkileyen sebeplerdendir [51]. Simetrik olmayan yapısından dolayı oluşan yüksek dipol momentin sonucu olarak tetra-sübstitüe Pc okta- sübstitüe Pc den daha fazla çözünürlüğe sahiptir [52,53].



Şekil 2.19. Sülfonik ve Karboksilik Asit Sübstitüe Ftalosiyanin

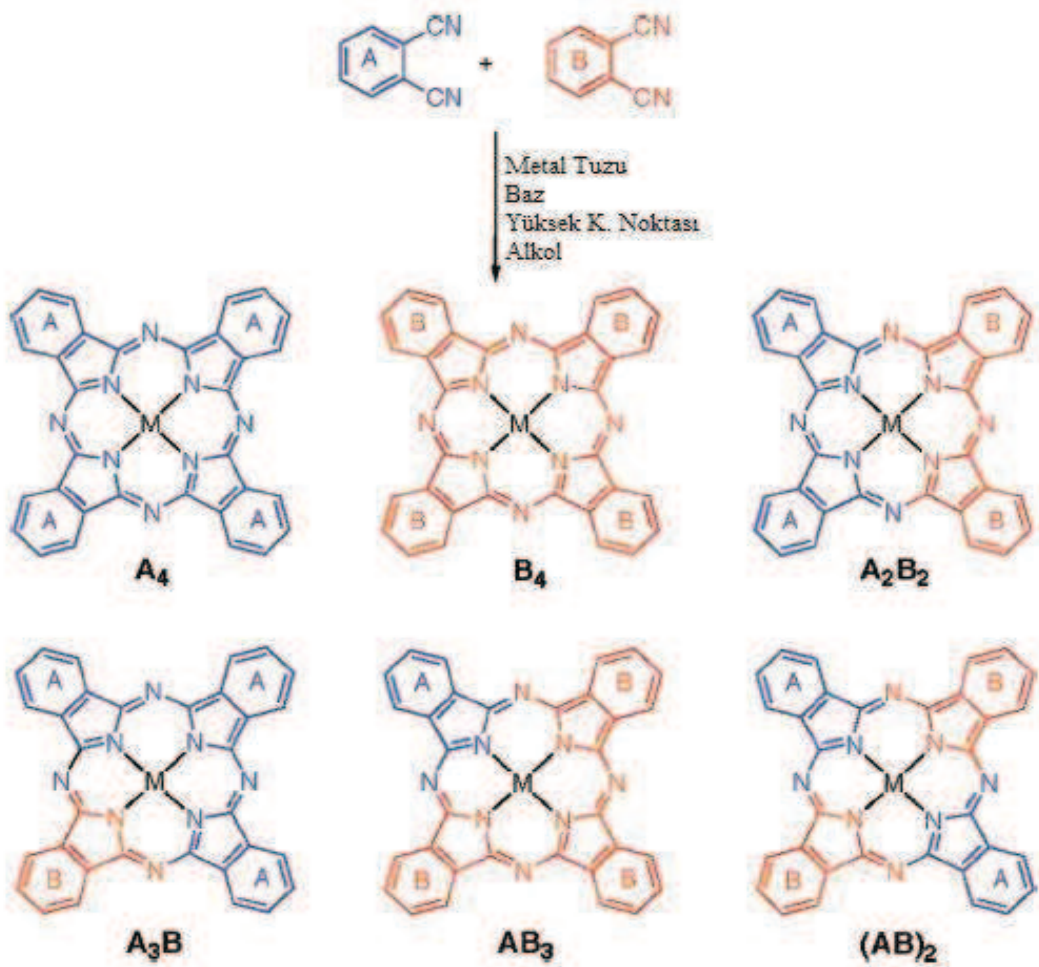
Ameliyat, kemoterapi ve radyasyon terapisi gibi geleneksel kanser terapileri hasta dokuları alma veya yok etme ile sağlıklı hücreleri koruma arasında çok ince bir denge kurmak zorundadır. Böylesi klasik tedaviler gelişigüzel sitotoksik özellikleri ile normal hücrelerin ölümü gibi ciddi etkilere neden olabilir. PDT (Photo Dynamic Therapy) kanser tedavilerinde alternatif bir yöntemdir.

Suda çözünen ftalosiyaninler fotodinamik terapi için cazip fotosensitizerler olarak görülürler [54]. Fotodinamik aktivasyon genellikle ftalosiyaninler gibi fotosensitizerlerin damar içine enjekte edilmesiyle başlar. Suda çözünme kanın

kendisi de hidrofilik sistem olmasından dolayı PDT uygulamaları için çok önemlidir. Suda çözünebilen ilaçlar damardan verilebilir [55].

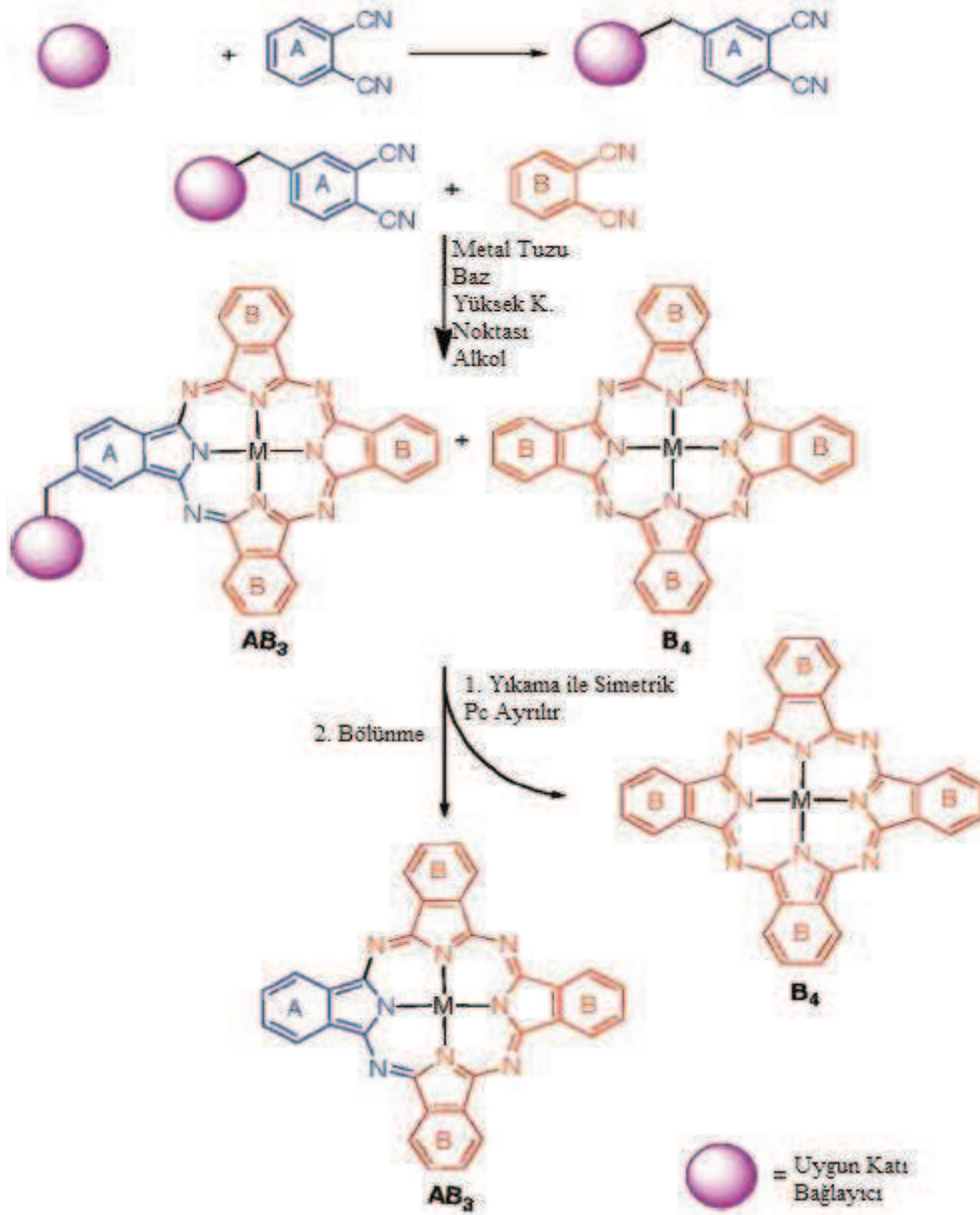
2.2.8. Asimetrik ftalosiyaninler

Asimetrik Pc sentezi için en çok kullanılan metot iki farklı ftalonitrilin veya türevlerinin istatistiksel kondenzasyonu metodudur [56]. Bu metot ile altı tür Pc elde edilir.



Şekil 2.20. Ftalonitril'den Kondenzasyon Metoduyla Asimetrik Pc Eldesi

Bir diğer asimetrik Pc sentezleme yöntemi ise “Solid-Phase” yöntemidir. Bu yöntem pek kullanılmaz. Lenzoff ve arkadaşlarının “Solid-Phase” sentez yöntemiyle asimetrik Pc sentezlemesi ilk olarak saf asimetrik Pc sentezi şeklinde lanse edilir [57, 58]. Solid-Phase yöntemi (Şekil 2.21) de gösterilmiştir.

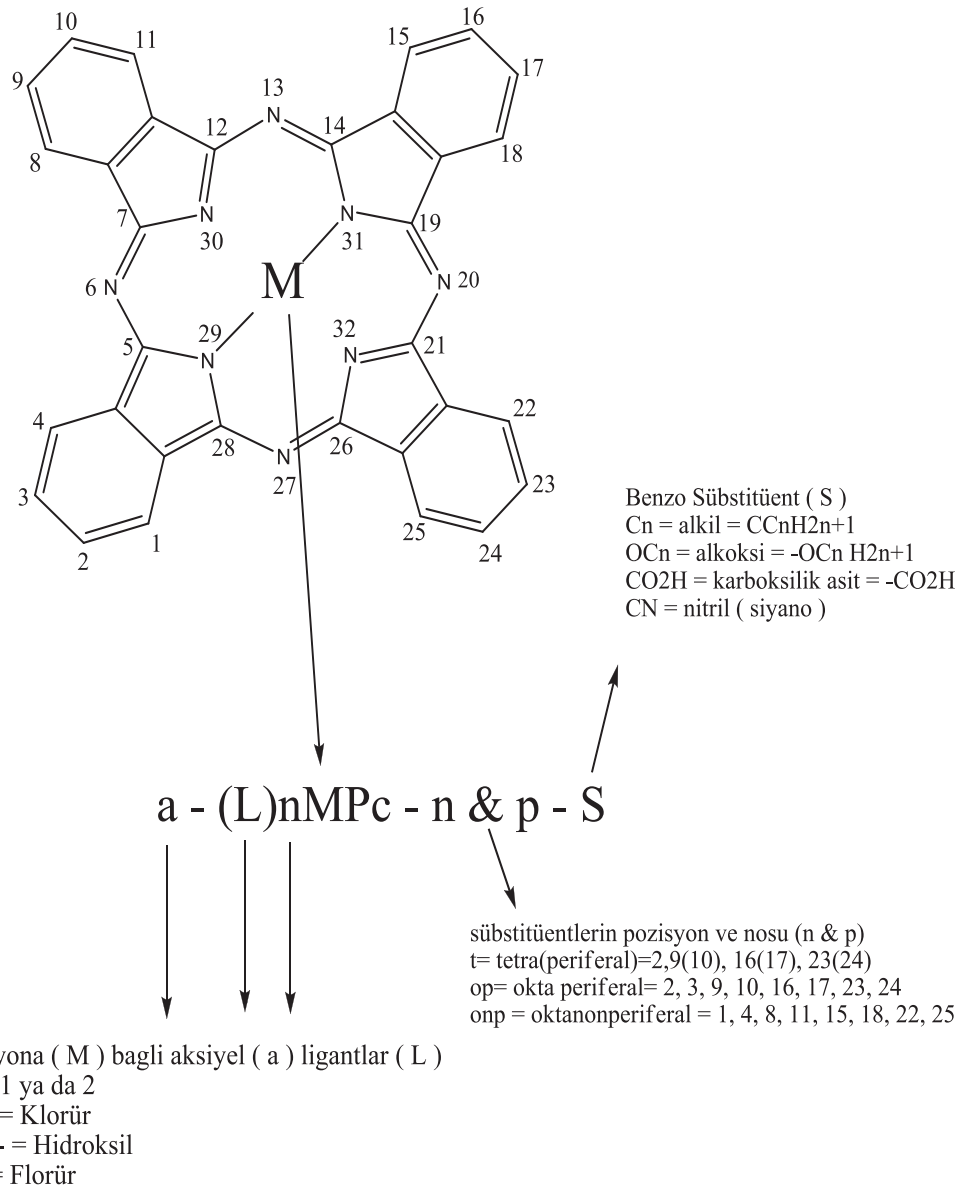


Şekil 2.21. Solid-Phase Sentez Metodu

2.3. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Makrohalkaya bağlanmış olan süstitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Bir sentez yöntemi kurulmasına rağmen, periferal olmayan tetra-süstitüe Pc'lerin madde özellikleriyle ilgili rapor yoktur. Buna karşıt olarak, periferal ve periferal olmayan süstitüentlerin her ikisini de taşıyan okta (o)- süstitüe ftalosiyeninlerden

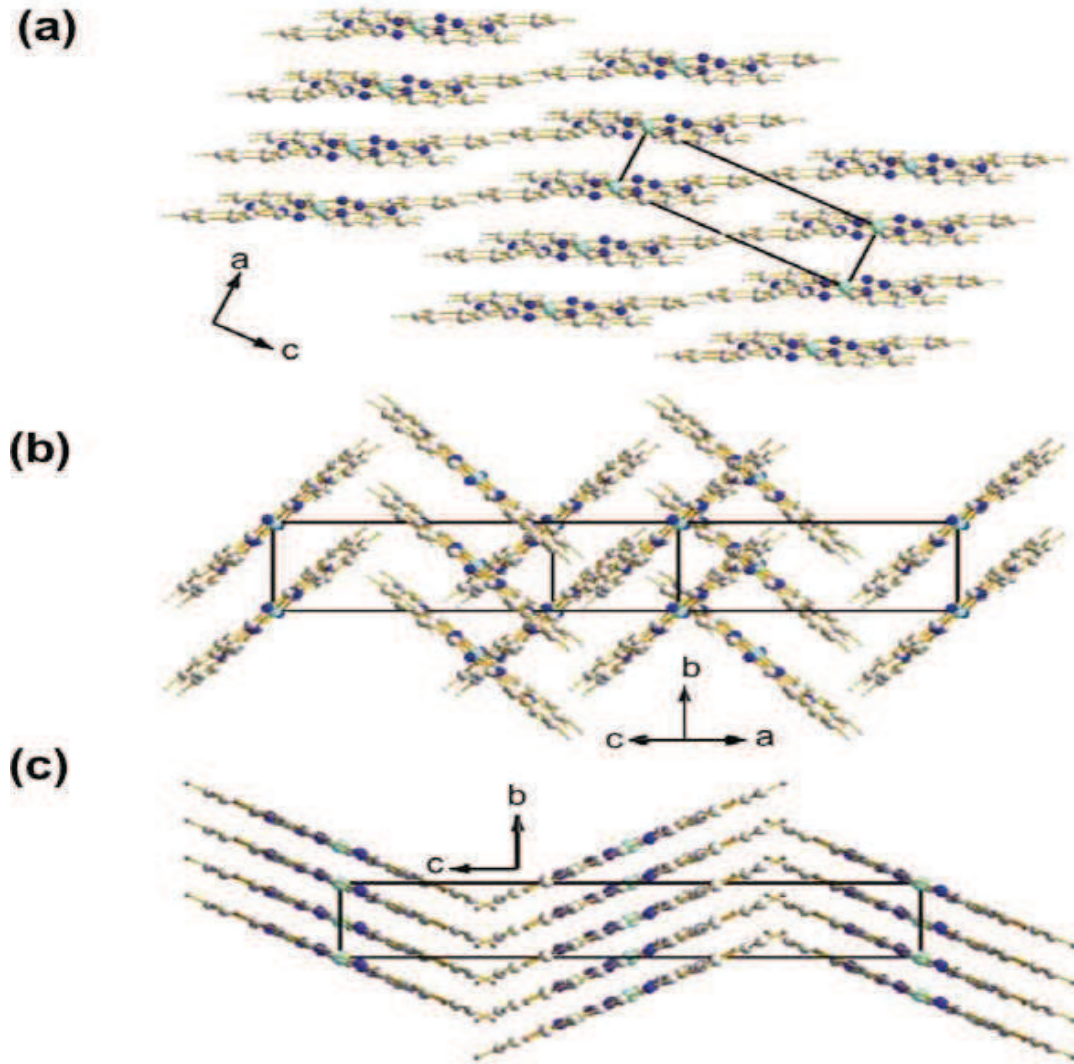
oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla Op ve On kısaltmaları ile gösterilirler. Örneğin 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 -oktaheksilftalosiyaninato Nikel (II), NiPc-onp-C6 olarak kısaltılır ve C6 her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferal olmayan alkil sübstituentini gösterir (örneğin heksil, -C6H13). Merkez metal atomuna bağlı her aksiyel ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yer alır. Örneğin 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 oktadesiloksiftalosiyaninosilisyum (IV) dihidroksit, a-(HO)₂S: Pc op-OC12 [59].



Şekil 2.22. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

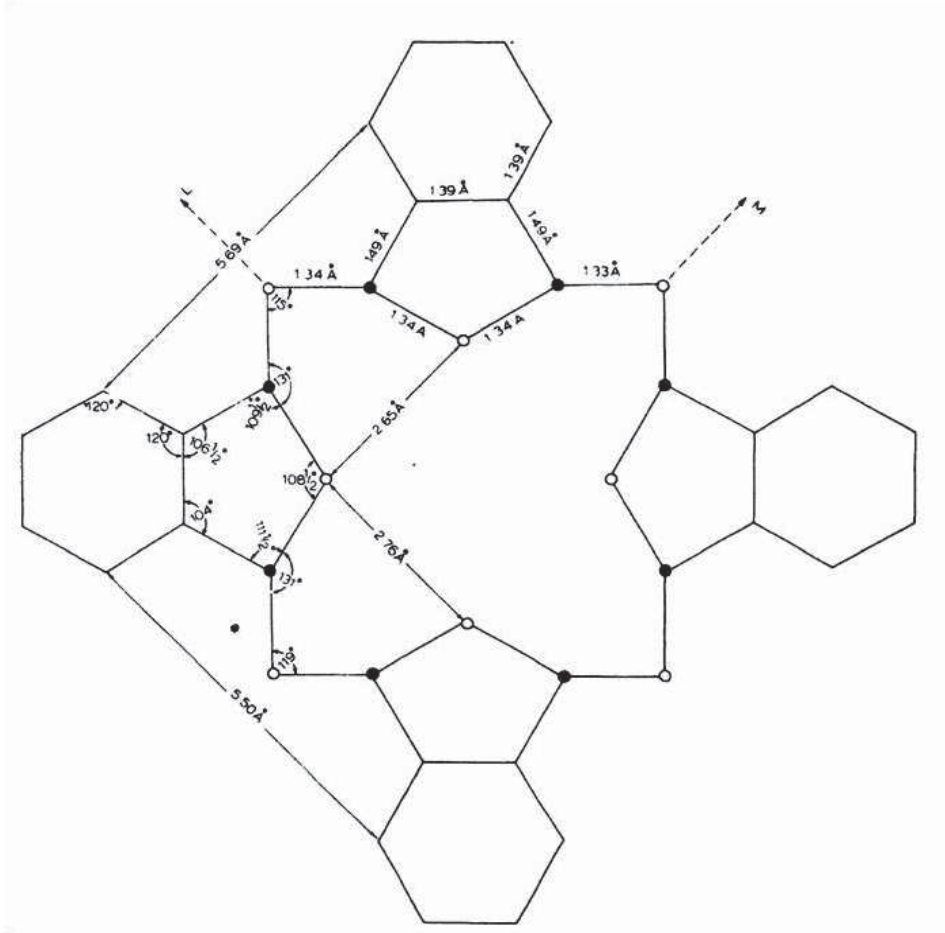
2.4. Ftalosiyeninlerin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyeninler kimyasal ve termal olarak stabil organik yarı iletken sınıftan bileşiklerdir. Bu özellikleri sayesinde ince film hazırlanması için uygundurlar [60]. α ve β form olmak üzere iki en az iki kristal yapı gösterirler [61-65]. β formu iki ftalosiyenin molekülünün bir birim hücrede yer aldığı $p2_1/a$ boşluk grubuna ait monoklinik bir yapı gösterir. X-Ray difraksiyon (XRD) çalışmaları yapan birçok bilim insanı tarafından α form tespit edilmiştir [66]. Üçüncü bir kristal yapı olan γ formu sadece parçacık boyutuyla α formundan farklılık göstermesiyle yeni bir form olarak tespit edilmiştir [67]. Tespit edilen diğer bir form χ formudur [68]. β formu daha stabil olan formdur ve belki de α formdan termal olarak elde edilebilir. [69].



Şekil 2.23. CuPc (a) Triklinik α -form (b) Monoklinik β -form (c) Monoklinik γ -form [70]

Robertson' un ikinci yayınında X-ışını Fourier analizi ile ftalosiyanın monoklinik kristal yapısında olduğu belirlenmiştir. Atomlar arası uzaklıklar ve bağ açıları tamamen belirlenmiştir [71].

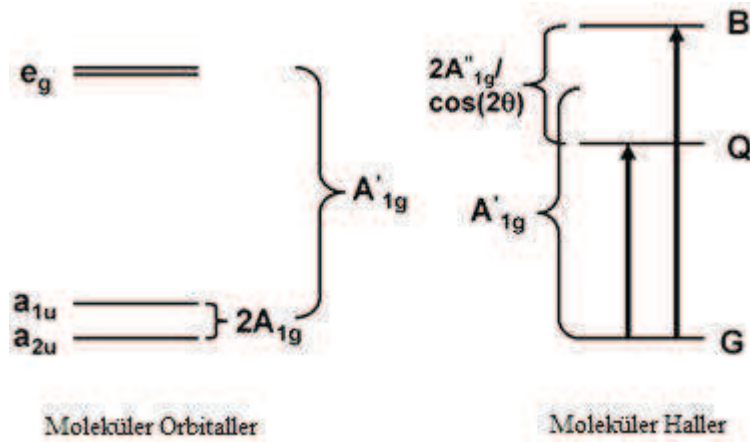


Şekil 2.24. Ftalosiyanın İçin Önemli Uzaklıklar

Metalli ftalosiyaninler ve metallsiz ftalosiyanindeki 29, 30, 31, 32 numaralı N-N arası uzaklıkların çok yakın olması metal tutulduktan sonra ftalosiyanın yapısının çok bozulmadığını gösterir.

Martin Gouterman 1960 larda porfirinlerin absorpsiyon spektrumlarını açıklamak için “four-orbital” modelini sundu. Bu modele göre porfirin sistemindeki absorpsiyon bantları (Q ve Soret bant) iki HOMO ve iki LUMO arasındaki geçişlerden kaynaklanmaktadır. Bu bantlar metal merkez ile ligantlar arasındaki

geçişler ile benzerdir. HOMO lar a_{1u} ve a_{2u} LUMO lar ise e_g seti olarak belirtilir (Şekil 2.25) [72].

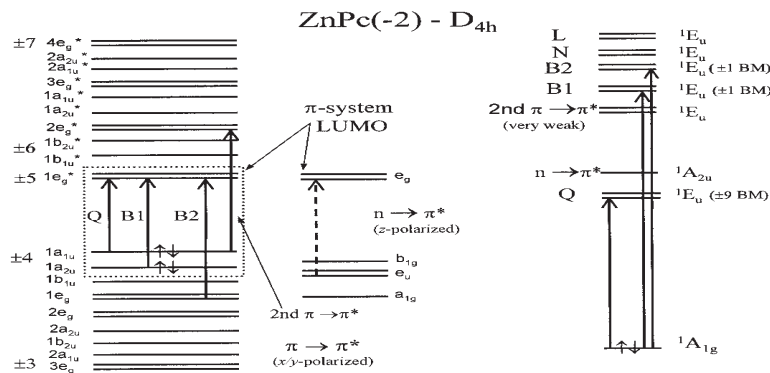


Şekil 2.25. HOMO ve LUMO' lar Arasındaki Geçişlerden Oluşan Q ve B Bandı

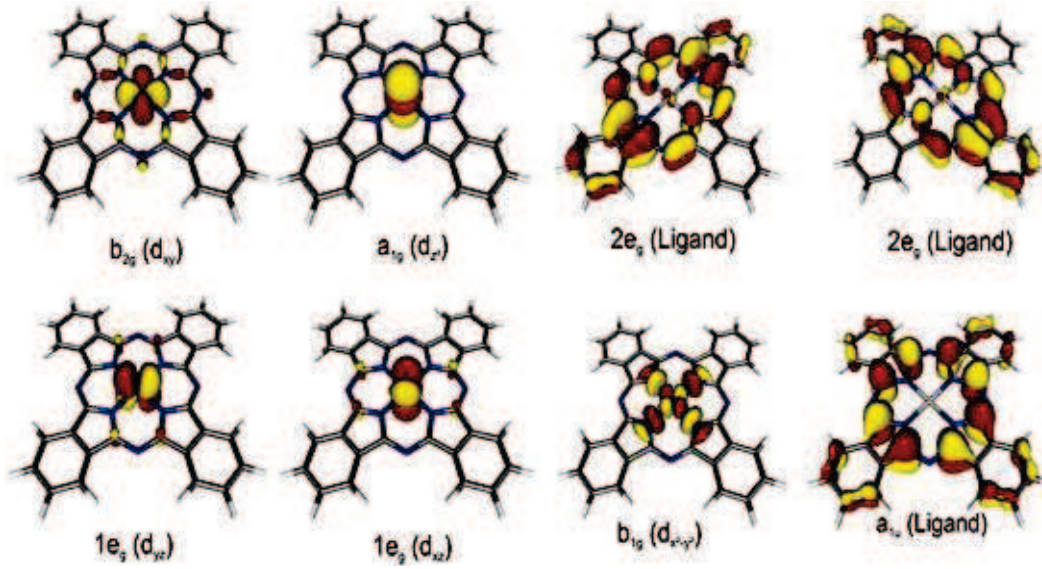
Ftalosiyaninlerin absorpsiyon bandının pozisyonu metal atomunun türüne, süstitüentin şablonuna ve halka annulasyon derecesine bağlıdır.

Bilinenin aksine ftalosiyaninler ve türevlerinin molekül orbital metotlarıyla incelenmiş ve genellikle ışık absorpsiyon özellikleri başarılı bir şekilde hesaplanmıştır (Şekil 2.26) [73].

1973 yılında Schaeffer MPc'ler için bir bant atama şeması öne sürmüştür. Bu şemaya göre MPc kompleksleri beş ana banda ayrılır. Bu bantlar sırayla 660, 320, 275, 245 ve 210 nm olan Q, B, N, L ve C bantlarıdır [74].

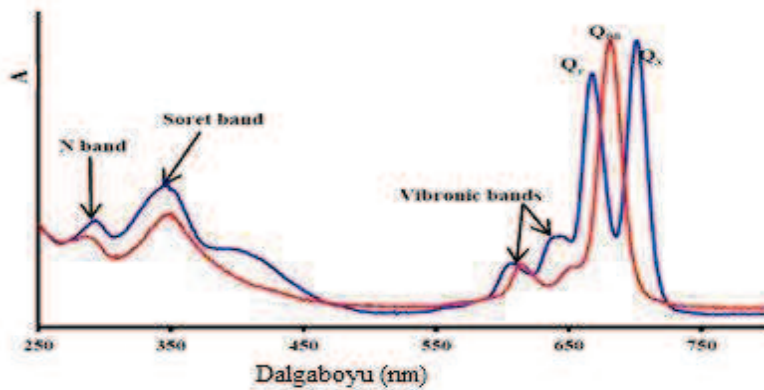


Şekil 2.26. ZnPc İçin Enerji Geçişleri



Şekil 2.27. MPc'lerin Sınır Orbitaleri

Düzlemsel metalli ftalosiyanın D_{4h} simetrisine göre daha düşük D_{2h} simetrisiyle metallsiz ftalosiyanın LUMO yörüngesi Q_x ve Q_y durumlarını oluşturur ve Q-bandı ikiye ayrılır. Tetrabütülamonyumhidroksit gibi kuvvetli bir baz kullanılarak metallsiz ftalosiyanın protonları uzaklaştırılıp D_{4h} simetrisinde Pc^{2-} anyonu olduğunda Q bandının ikiye ayrılması yok olur. Metalli ftalosiyanın Q-bandının yeri de merkez metal iyonuna bağlı olarak biraz değişebilir. Çözücü konsantrasyonu ve polaritesine bağlı olarak UV/VIS spektrumunda farklar oluşur. Genellikle metalli ftalosiyanın kloroform içinde alınan spektrumlarında 675 nm 'de şiddetli bir band, 640 nm 'de bir omuz ve 610 nm 'de zayıf bir band gözlenir. Bu bandlar monomerik ftalosiyandan kaynaklanmaktadır [75].



Şekil 2.28. H_2Pc UV-Vis Spektrum Grafiği ve Klasik MPc UV-Vis Spektrum Grafiği

Birçok periferel süstitüsyonun Q-bandının konumuna çok az etkisi vardır. Yalnız süstitüentler benzen halkalarıyla π -yörünge sisteminin uzamasına neden olursa durum degisiktir. Bu yüzden, naftalosiyeninler (NPc) Q-bandları 90 nm, antrosiyeninlerinki ise 170 nm kadar kırmızıya kayar (Kobayashi ve Isoda, 1993).

Süstitüe olmayan ftalosiyeninler (H_2Pc) ve türevleri organik çözücülerde düşük çözünlüklere sahiptirler. 40 °C de bir litre Benzen de H_2Pc veya $CuPc$ bir miligramdan daha az çözünlür. H_2Pc veya MPc bağı pirol halkaları arasında köprü oluşturan azot atomunu protonlaması nedeniyle asitler içinde kolayca çözünlür. Birçok ftalosiyenin ısıya kaşı çok dayanıklıdır. Erime yerine çoğu süblimleşir. Örneğin $CuPc$ 500 °C' nin üzerinde süblimleşir. Bazı ftalosiyeninler vakum altında 900 °C'de dahi stabildirler.

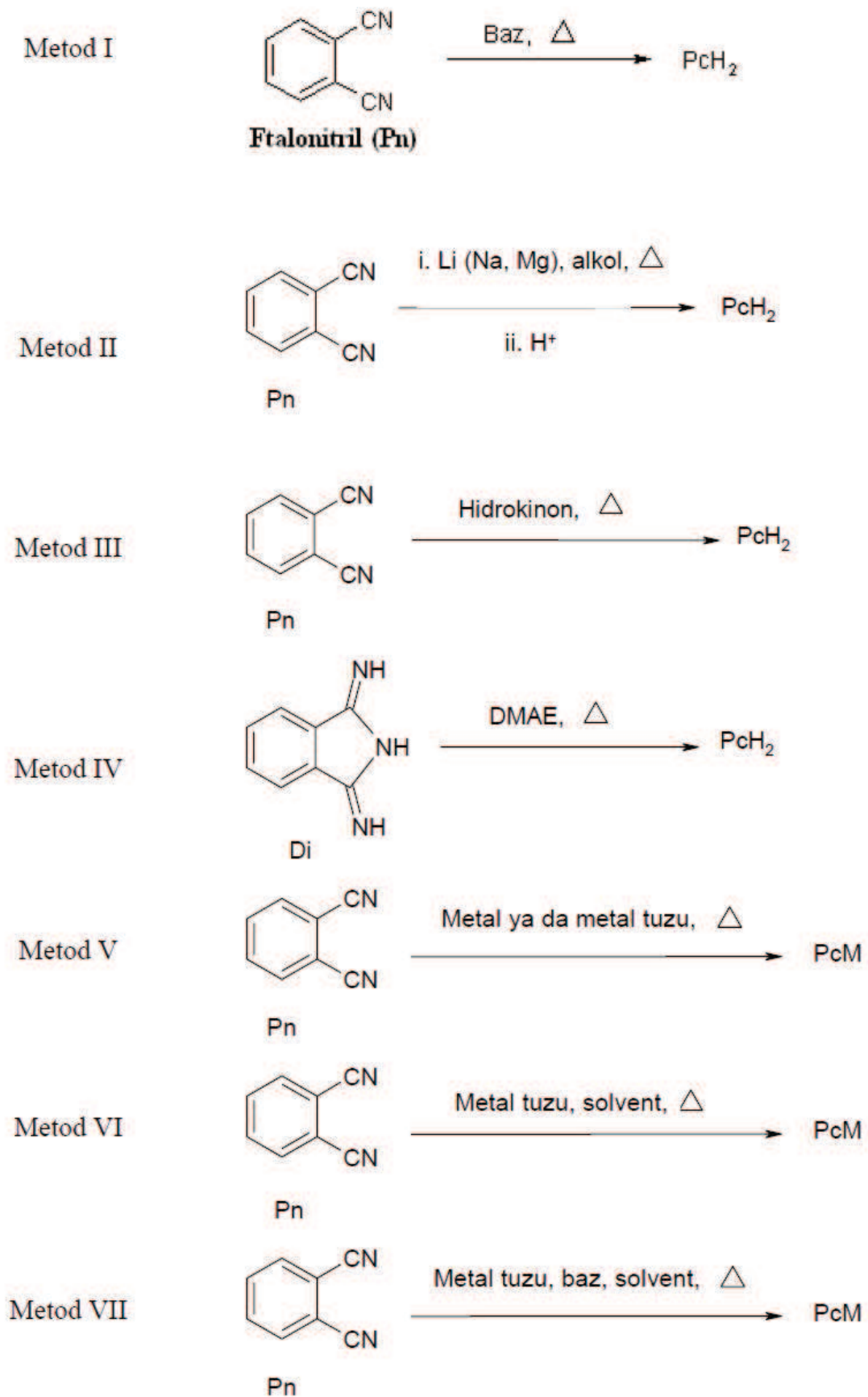
Süstitüe ftalosiyenin kompleksleri genellikle çok daha yüksek çözünlüğe sahiptirler. Bunlar, ısıya daha az dayanıklı ve çoğu zaman süblimleştirilemez. Süstitüe olmayan ftalosiyeninler ışığı 600-700 nm arasında kuvvetli absorplarlar. Fakat süstitüe olmaları durumunda absorbsiyon uzun dalgaboylarına kayabilir. Bunun sonucu renk aralığı da değişir ve saf maviden yeşil ve renksiz bölgelere kayar.

Ftalosiyeninlerin gösterdikleri yarı iletkenlik, fotoiletkenlik ve fotosensitizör gibi özelliklerinden dolayı da geniş olarak incelenmektedirler. Ftalosiyeninlerin lüminesans ve fosforesans özelliklerinin olduğu tespit edilmiştir.

Elektrovalent ftalosiyeninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler, organik çözücülerde çözünlmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olamazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülde ayrılır ve metalsiz ftalosiyeninler elde edilir. İkinci tip kovalent ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır, klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünlürler.

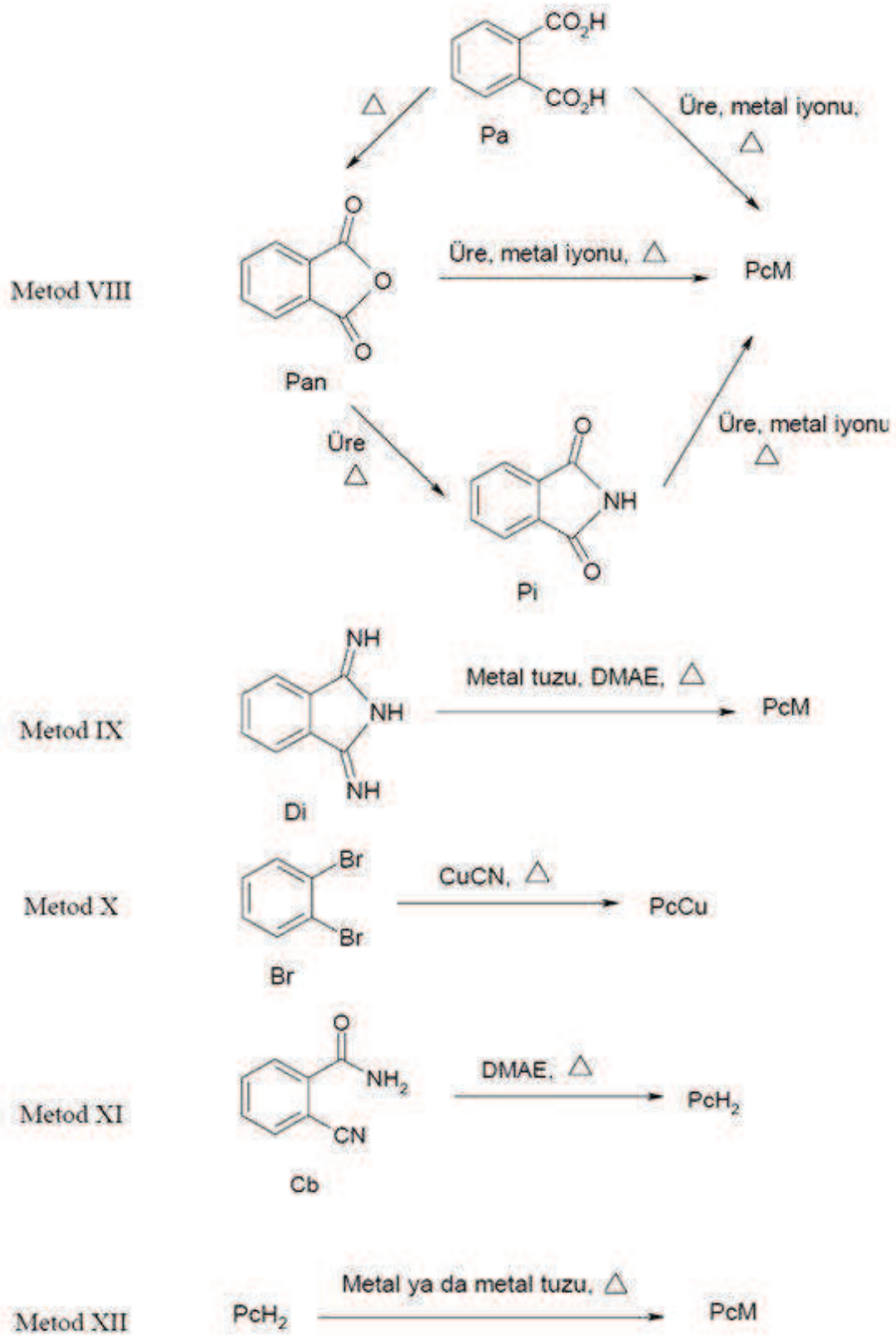
2.5. Ftalosiyeninlerin Sentezi

Ftalosiyeninlerin genel elde edilme metotları (Şekil 2.29)'da gösterilmiştir.



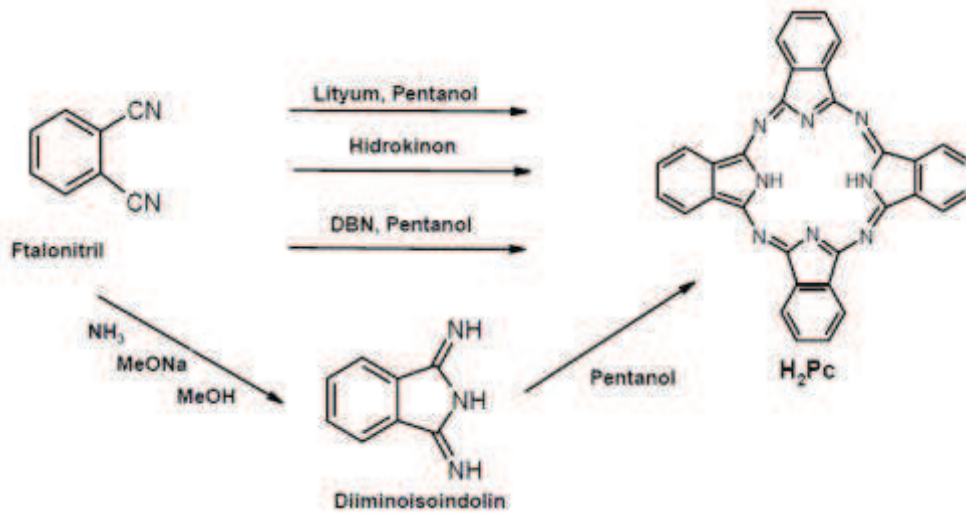
Şekil 2.29. Ftalosiyeninlerin Genel Elde Edilme Yolları [76]

Şekil 2.29. Ftalosiyaninlerin Genel Elde Edilme Yolları (Devamı)

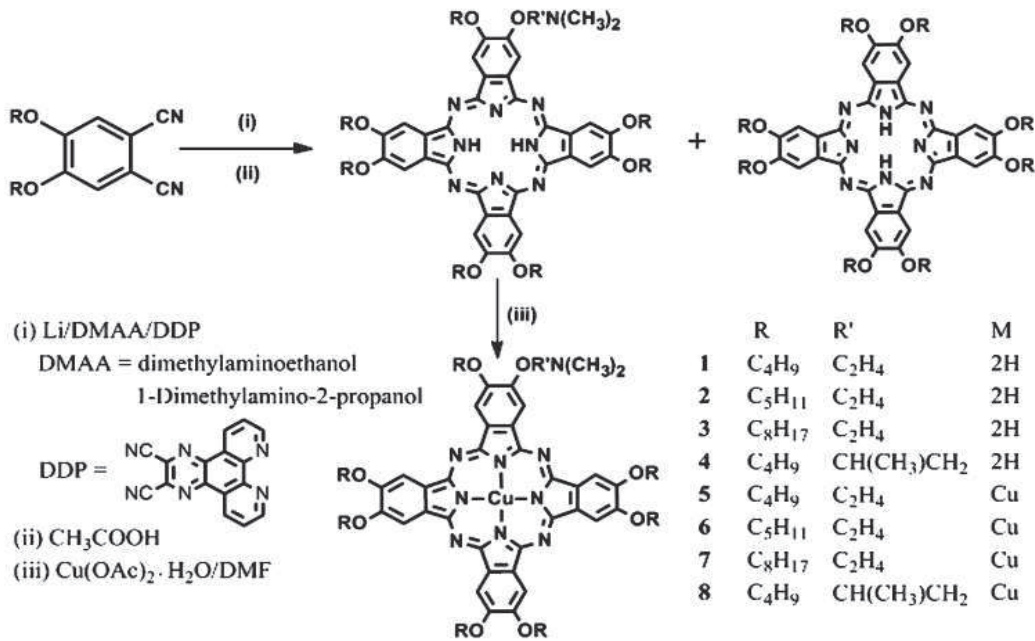


2.5.1. Metallsiz ftalosiyanin (H_2Pc) sentezi

Ftalosiyaninler yüksek sıcaklıkta ftalik asit veya disiyano türevlerinin siklotetramerizasyonu ile hazırlanır [77]. Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile elde edilen diiminoisoindolin, H_2Pc 'yi oluşturur [78]. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile H_2Pc hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile PcM safsızlığı oluşur [79].



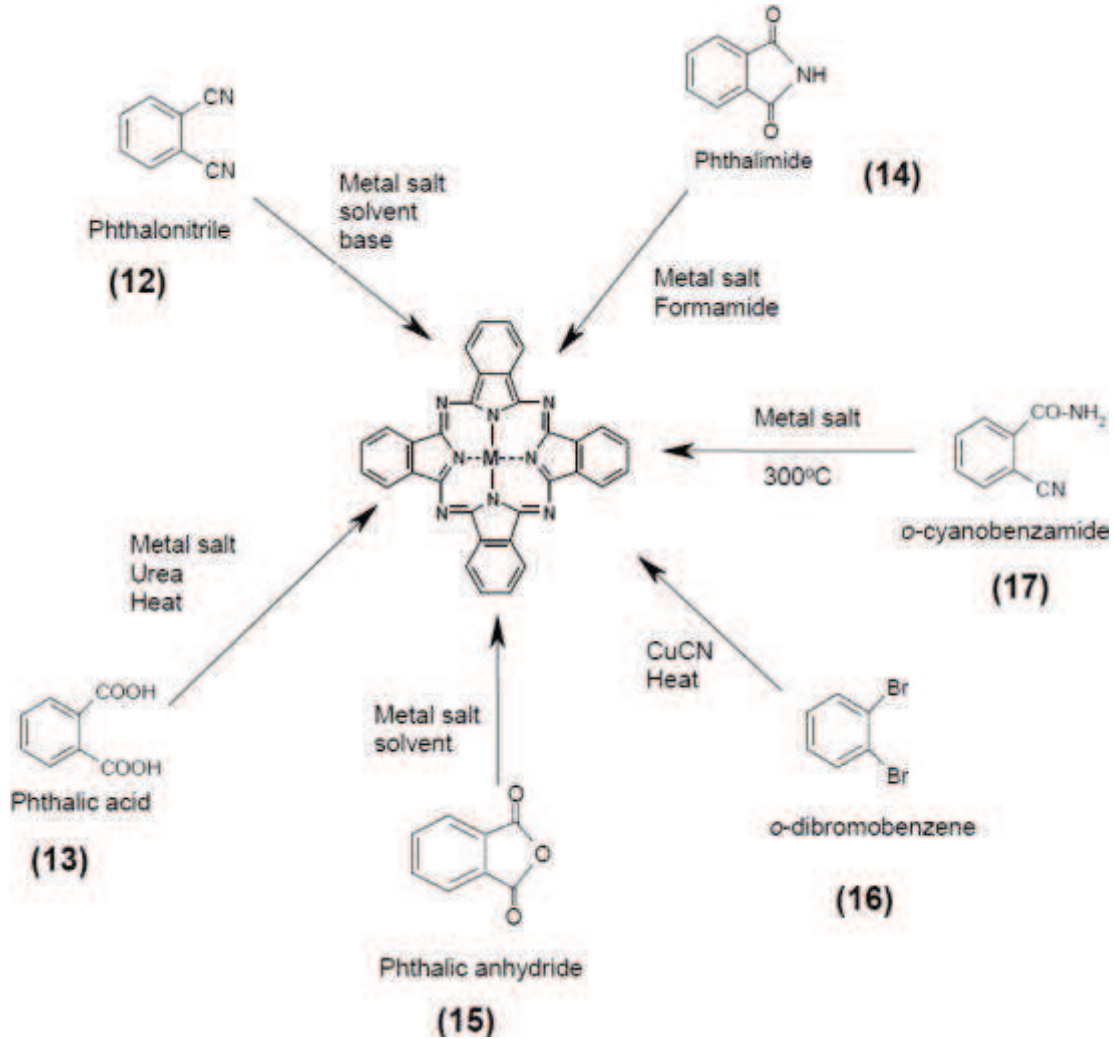
Şekil 2.29. H_2Pc Hazırlanması Yöntemi



Şekil 2.30. H_2Pc Hazırlanması ve MPC 'ye Dönüştürme Yöntemi

2.5.2. Metalli ftalosiyanin (MPc) sentezi

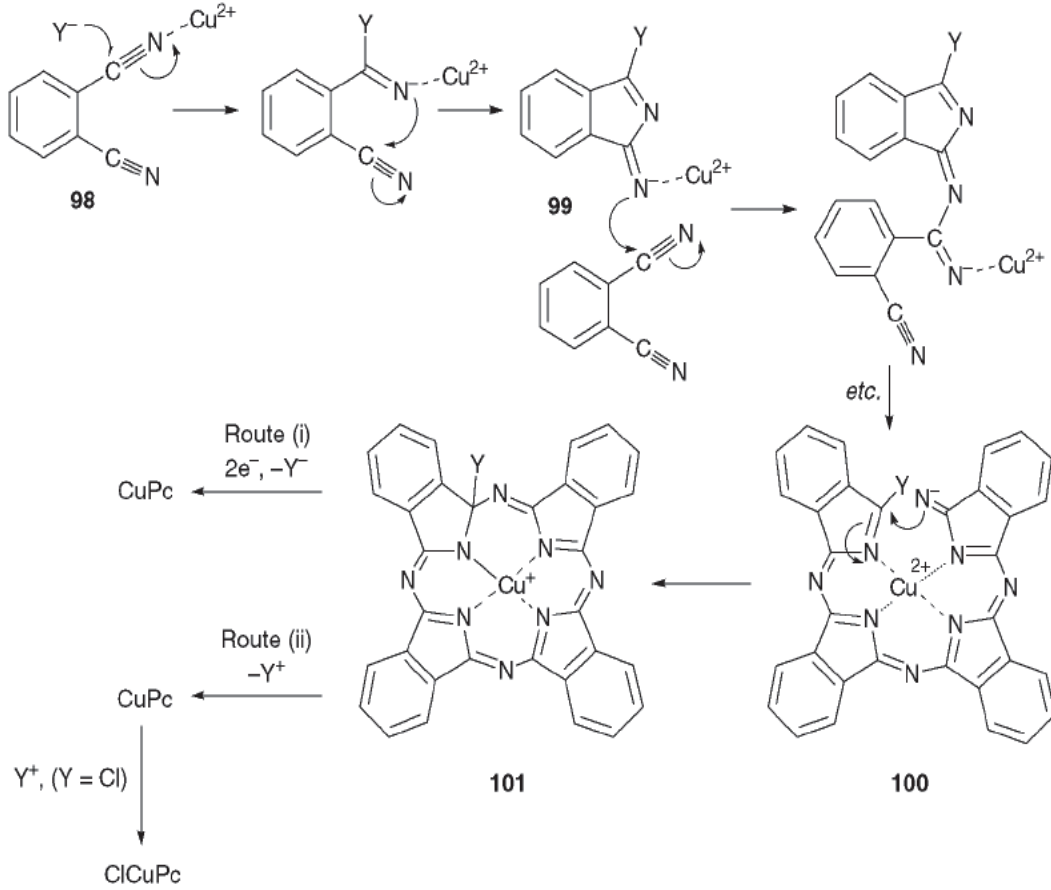
MPc metal şablonlu öncüllerin siklotetramerizasyon reaksiyonlarıyla elde edilebilir. Tipik öncüller ftalonitril (12) ftalik asit(13) ftalimid(14) ftalik anhidrit (15) o-dibromobenzen(16) o-siyanobenzamit (17) şekil 2.31 de gösterilmiştir.



Şekil 2.31. Metalli Ftalosiyanin (MPc) Sentez Yöntemleri

Metalli ftalosiyanin oluşturma reaksiyonunda ftalonitrilden çıktığında metal tuzunun anyonu nitril karbonuna saldırır ve üçlü bağın π -elektronlarından ikisi azot üzerine çıkar. Bu elektronların azot üzerine çıkması ve metal katyonun buraya saldırması ile eksi yük bitişikteki C atomuna aktarılır ve buradaki üçlü bağın π -elektronlarından ikisi azot atomuna çıkar. Bu kez de bitişikteki ftalonitrilin nitril

karbonuna saldırma sonucu zincirleme reaksiyon ile metal ftalosiyanin oluşur [80]. Reaksiyon mekanizması SN² tipindedir.



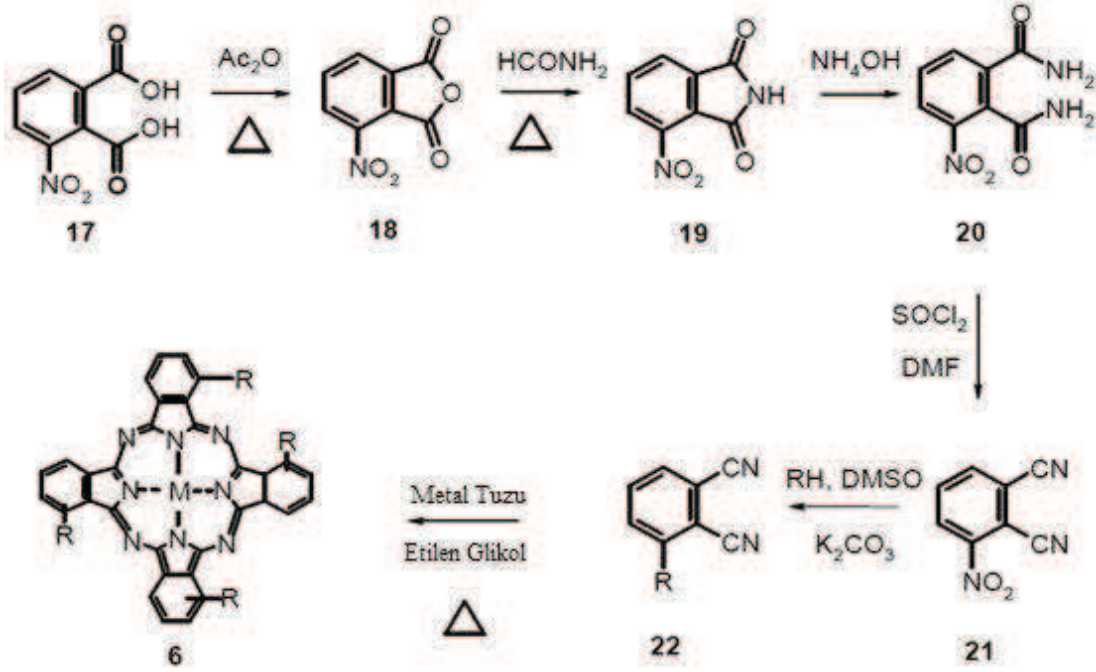
Şekil 2.32. Metalli Ftalosiyanin Oluşma Mekanizması

2.5.3. Tetra süstitüe ftalosiyaninlerin sentezi

Yukarıda verilen metotlar süstitüe olmayan ftalosiyaninler içindir. Ftalosiyaninlerin süstitüe türevleri çok sayıda yapılabilmektedir. Aşağıda tetra süstitüe ftalosiyanin örnekleri verilmiştir. Tetra süstitüe ftalosiyaninler kullanışlılığı artırmak için üretilmiştir. Süstitüentler ftalosiyaninlerin elektron dağılımlarını değiştirdikleri için iç özelliklerini değiştirir.

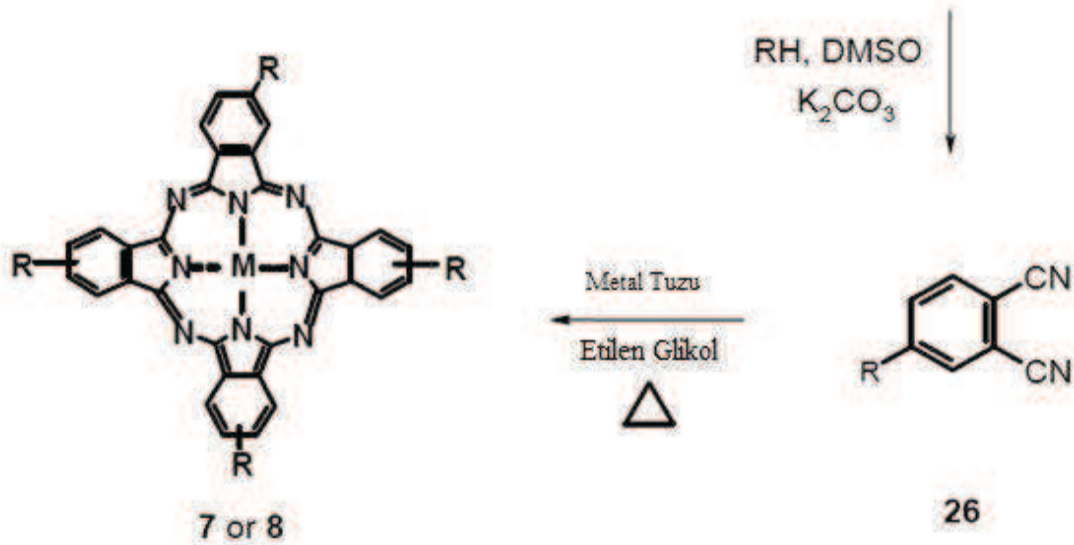
Şekil 2.33. 3-nitroftalonitrilin nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu ile non-periferel metalli ftalosiyanin sentezi gösterilmektedir. Bu yöntem de disiyano ticari olarak temin edilebilmektedir ya da kolayca hazırlanabilir ki avantajlıdır. 21 numaralı

3-nitroftalonitril aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile 22 numaralı süstitüe ftalonitrile dönüür.

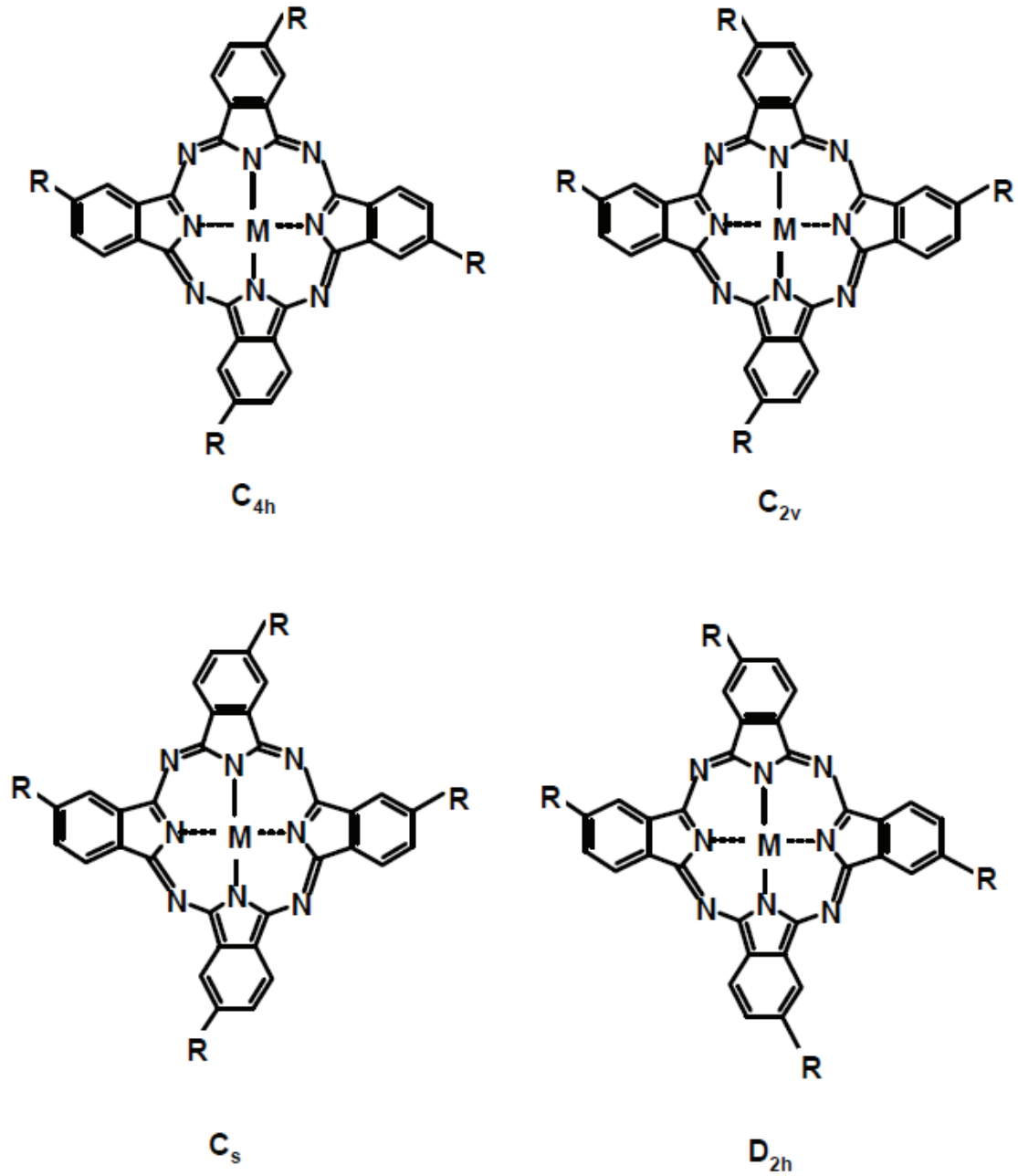


Şekil 2.33. Non-Periferel (α) Tetrasüstitüe Ftalosiyenin Sentez Yöntemi [81]

Benzer şekilde 3-nitro yerine 4-nitroftalonitril hazırlanır ve kolay ayrılabilen nitro grubu ile R grupları aromatik nükleofilik yerdeğiştirme ile yerdeğiştirilerek β metalli ftalosiyeninler hazırlanabilir.



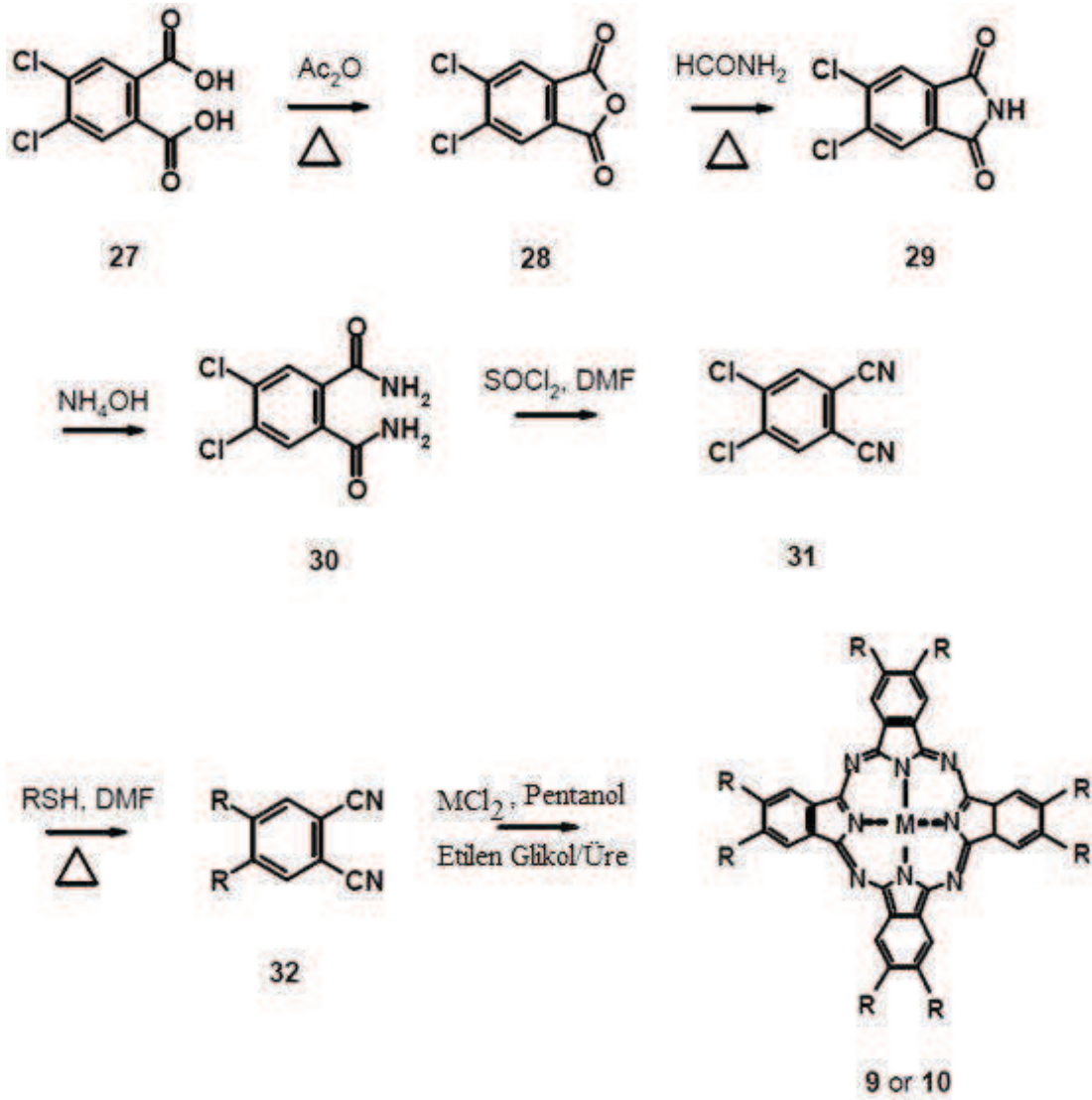
Şekil 2.34. Periferel (β) Tetrasüstitüe Ftalosiyeninlerin Sentez Yöntemi [82]



Şekil 2.35. 4 Pozisyonunun Yapısal İzomerleri [83]

Uzun zincirli veya büyük hacimli süstitüentler halka etkileşimlerinde önemli kesinti ve bozulmalara yol açarak ftalosiyanın çözünme özelliklerini artırır. Tetrasüstitüe ftalosiyanın düşük dereceli katılma yetenekleri, yapısal izomerleri ve yüksek dipolleri nedeniyle oktasüstitüe ftalosiyandan daha iyi çözünebilirler.

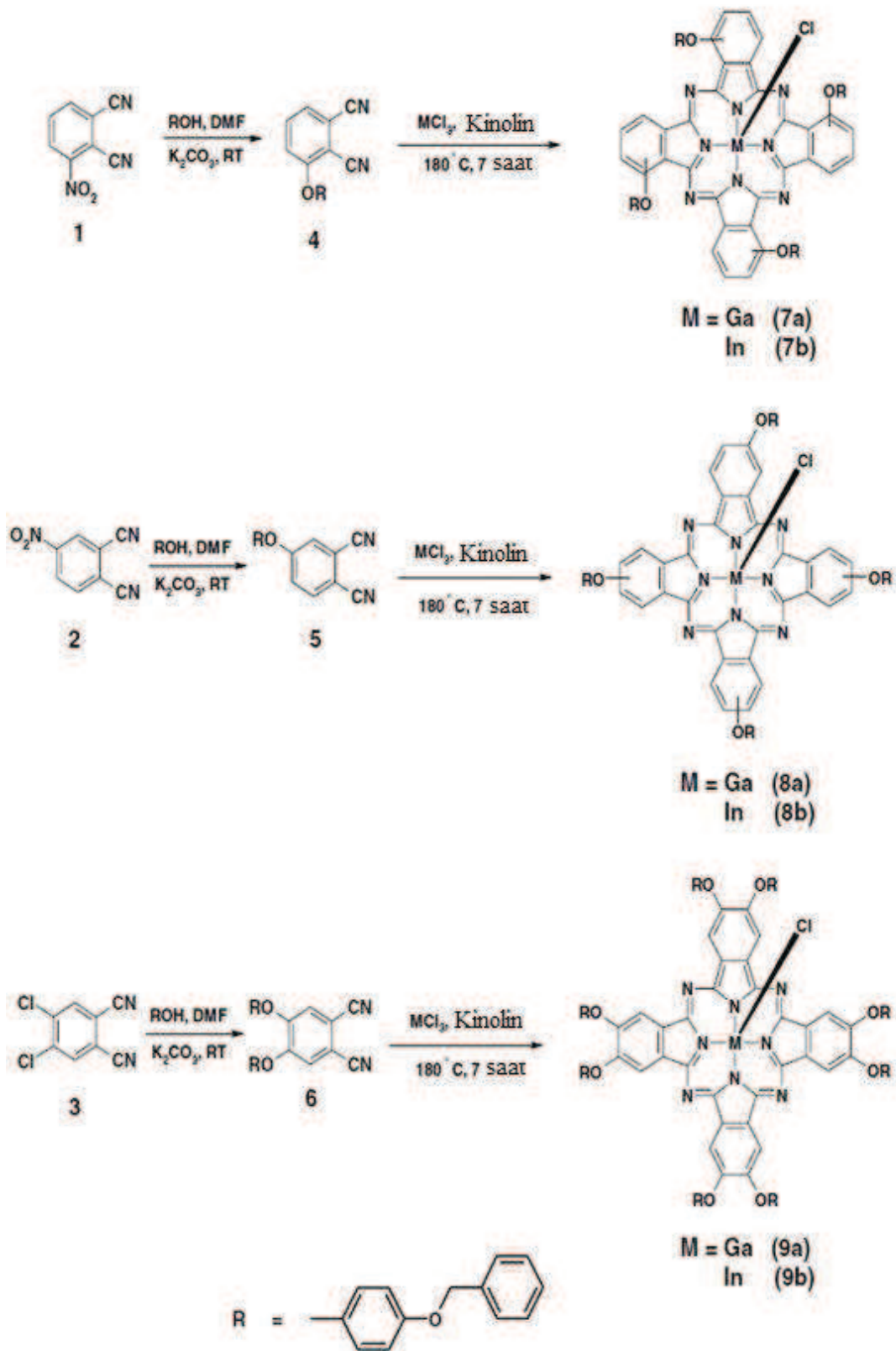
2.5.4. Oktasübstitüe ftalosiyanınların sentezi



Şekil 2.36. Oktasübstitüe Ftalosiyanın Eldesi [84]

Ucuz, ticari olarak mevcut reaktif, 1,2-dikloroftalikasit yaygın olarak 4,5 disübstitüeftalonitrillerin hazırlanmasında kullanılmıştır [85].

Aşağıda (Şekil 2.37) periferel ve non-periferel terasübstitüe ftalosiyanınlar ile oktasübstitüe ftalosiyanınların hazırlanması ile ilgili metotlar verilmiştir.

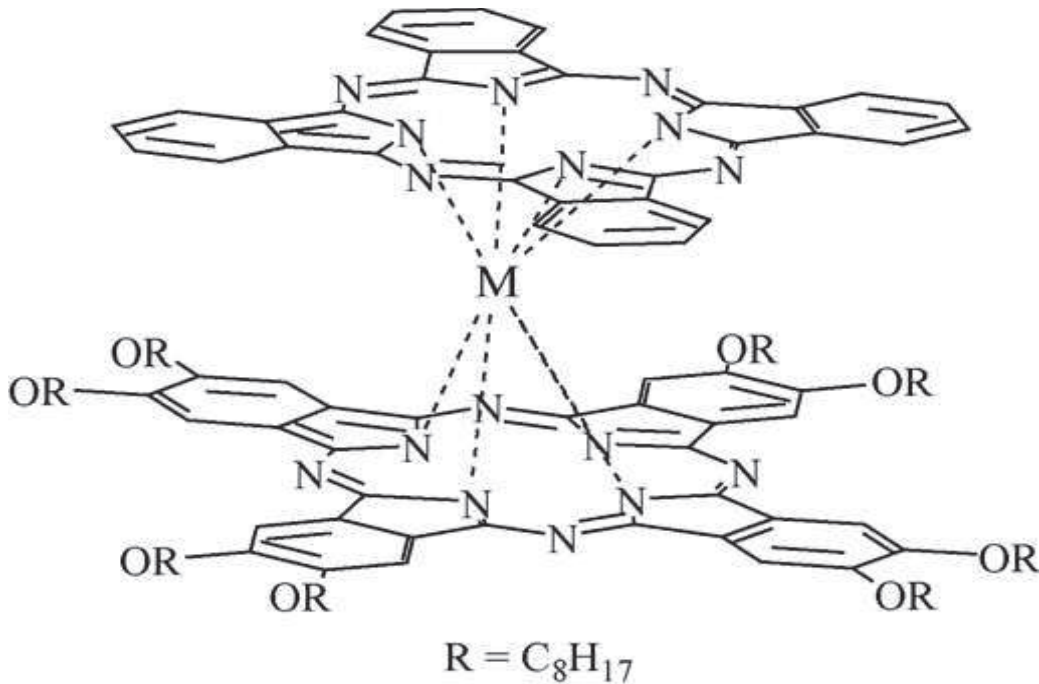


Şekil 2.37. Periferel ve Non-Periferel Terasüstitüe Ftalosiyeninler ile Oktasüstitüe Ftalosiyeninlerin Elde Edilme Yöntemleri [86]

2.5.5. Sandviç ftalosiyanın sentezi (MPc_2)

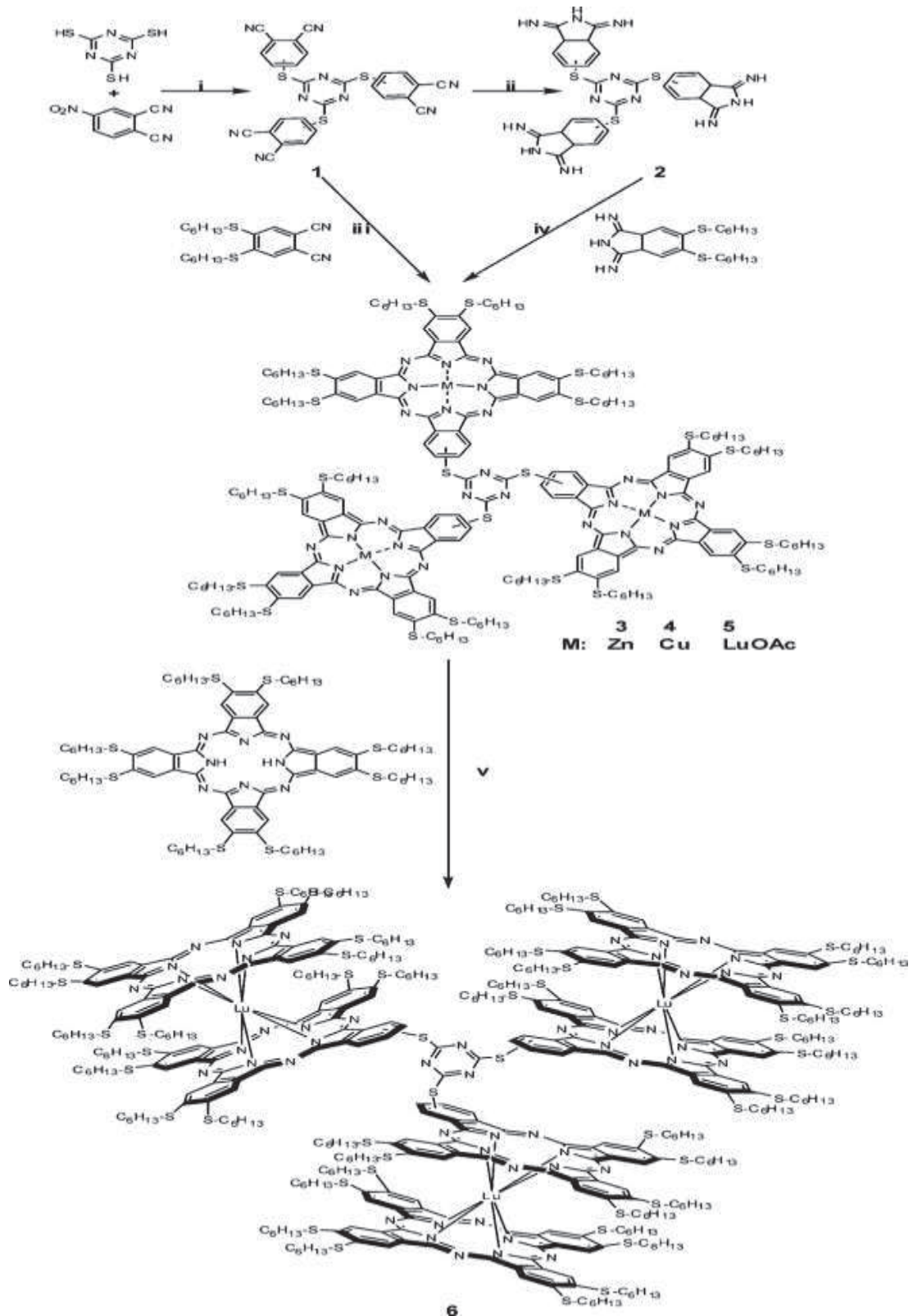
Sandviç tipi ftalosiyanınlar nadir bulunan çift katlı kompleksler şeklindedirler. Moleküler elektronik, opto-elektronik ve iyono-elektronik cihazlar da potansiyel uygulamaları için çalışılmıştır [87]

4-ftalonitril başlangıç maddesinin lantanit metali ile yönlendirme reaksiyonu yapılır. Bu reaksiyon kaynama noktası yüksek çözücülerde (1-kloronaftalen) lantanit tuzu ile ligandın geri soğutucu altında kaynatılması ile yapılır. Diğer yöntemse serbest ftalosiyanınin amil alkol içinde potasyum amilat ile deprotonlanması sonucu oluşan dianyon lantanit tuzu ile Pc_2Ln kompleksini verir [88].



Şekil 2.38. Sandviç Ftalosiyanın Örneği

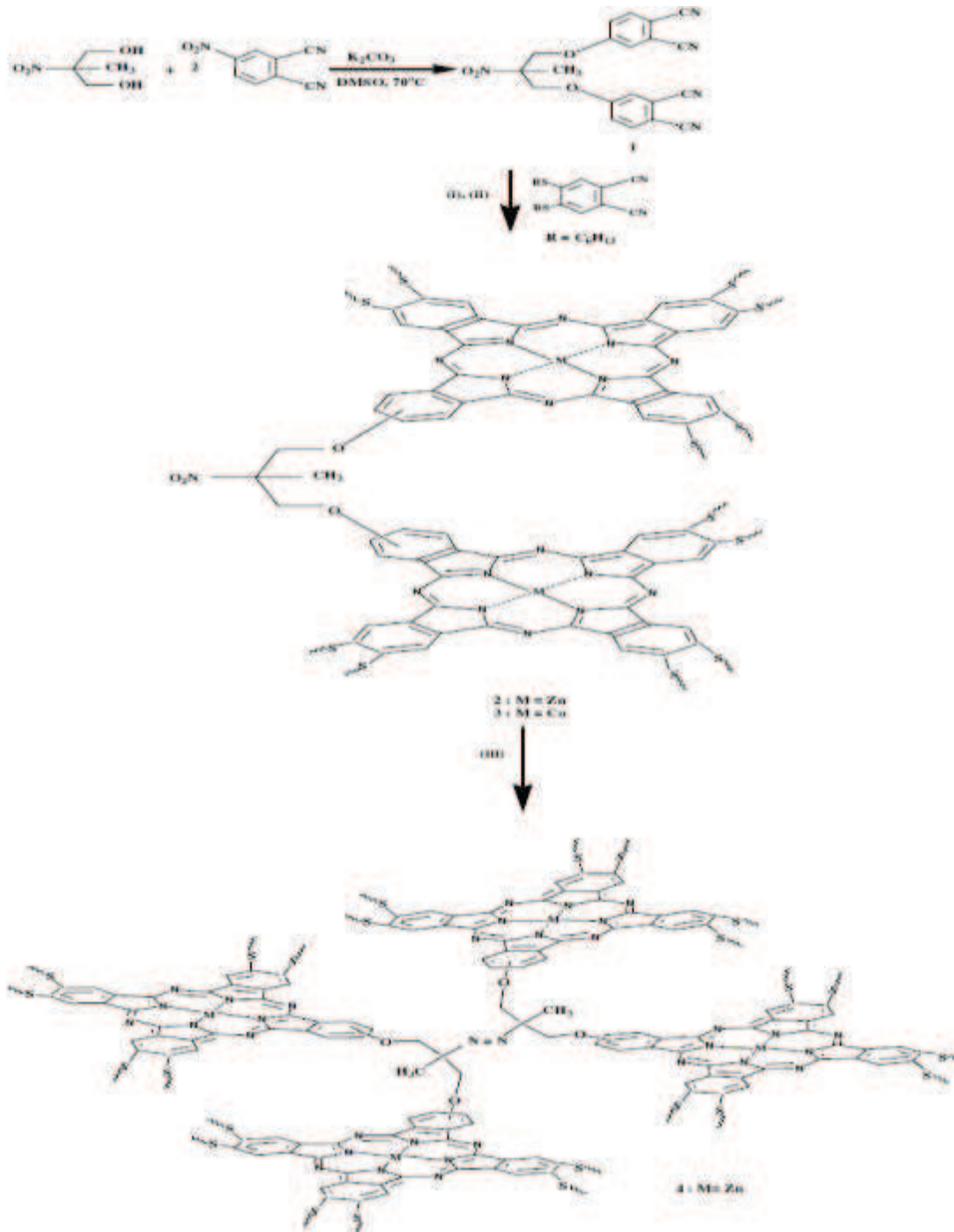
Çift katlı Lantanitlerden yapılan ftalosiyanınlar ve özellikle Lutesyum türevleri yeni fonksiyonel materyal maddeler geliştirmek amacıyla yoğun araştırmaların objesi haline gelmişlerdir. Bu tür ftalosiyanınların büyük konjuge π sistemleri ile metal iyonları arasında yakın etkileşim vardır. Bu konjuge sistemlerin kendileri arasında da güçlü etkileşimler oluşturması bir renk ranjı ile gelişmiş elektrokromizm ve gelişmiş içsel iletkenliğe sebep olur [89].



Şekil 2.39. Lu Sandviç Ftalosiyanın Eldesi (i) DMF, K_2CO_3 (1), (ii) MeOH, NH_3 (2), (iii) $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O/DMF$ (3), $CuCl/üre$ (4), (iv) $Lu(OAc)_3/DMF$ (5), (v) Li, Amil Alkol (6) [90]

2.5.6. Multinükleer ftalosiyanın sentezi

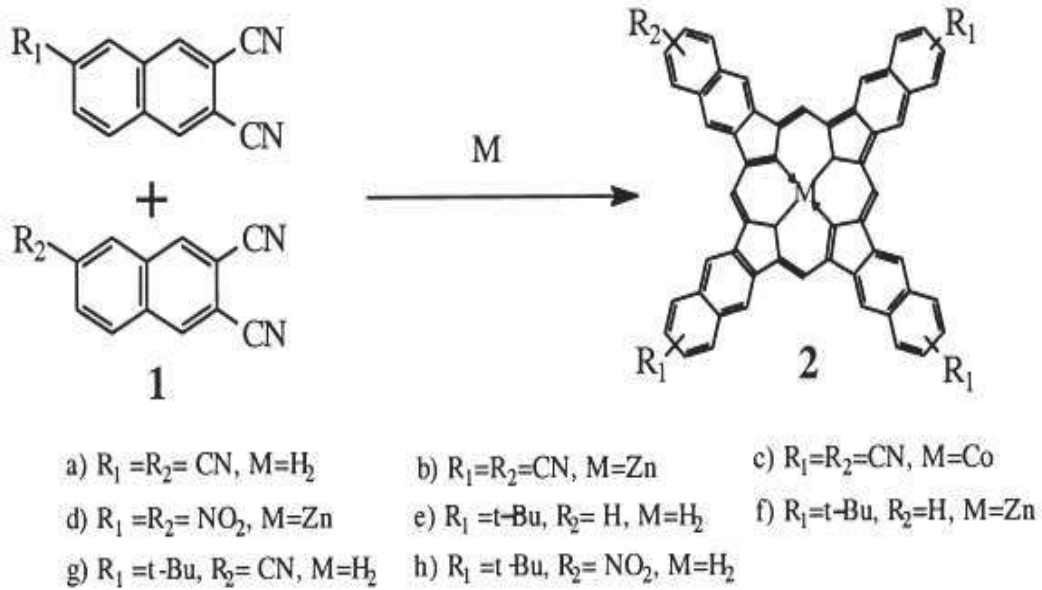
Bis-1,3-diiminoizoidolin, asırı miktardaki 5-neopentoksi-1,3-diiminoizoidolinle reaksiyona sokulduğunda %10 verimle 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanini ve metalsiz binükleer ftalosiyanini verir (Leznoff vd., 1985; Leznoff vd., 1984). Aşağıda bir multinükleer ftalosiyanın sentezi gösterilmektedir.



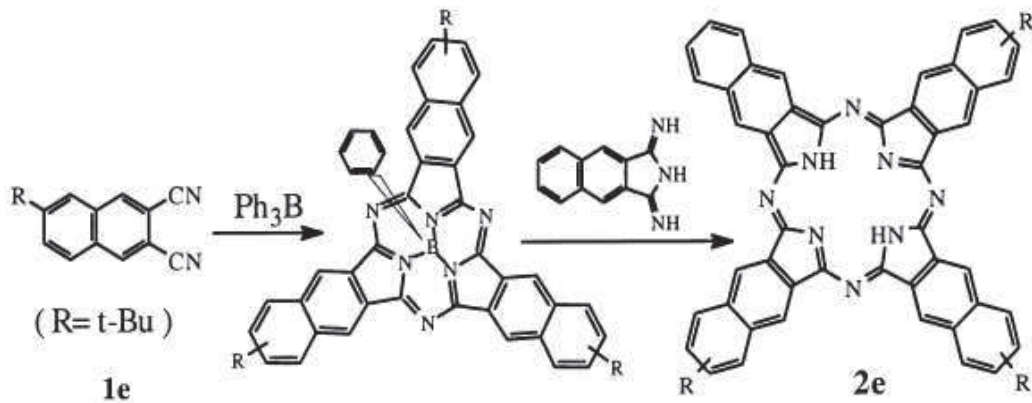
Şekil 2.40. 1–4; (i) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Etilen Glikol, 170–180 °C; (ii) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Kinolin, 180–190 °C; (iii) NaOH Çözeltisi, Güçlendirilmiş Zn, MeOH/THF, Reflux [91]

2.5.7. Naftalin kullanılması ile sentezleme

Siyano ve Nitro gruplar elektron alıcı olarak kullanılmış ve tetra-siyanoftalosiyanın 2,3,6 trisiyano naftalinden hızlı bir şekilde elde edilmiştir (Şekil 2.41). Benzer bir yolla tetra-siyano naftalosiyanatometal türevleri metal tuzları varlığında hazırlanabilir [92].



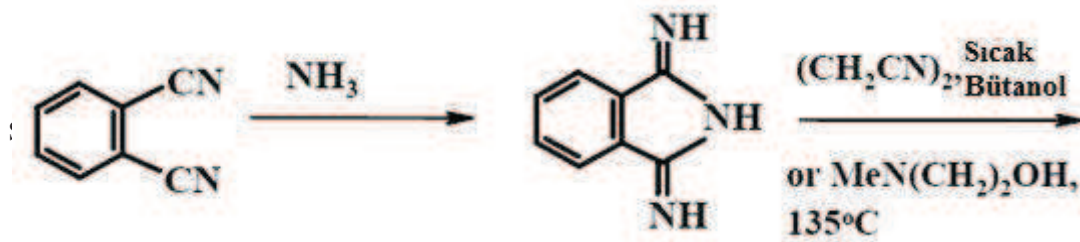
Şekil 2.41. Kondenzasyon Yöntemiyle Naftalosiyanın Eldesi [93]



Şekil 2.42. Halka Genişlemesi Yöntemiyle Naftalosiyanın Eldesi [94]

2.5.8. 1,3-Diiminoizindolin kullanılması ile sentezleme

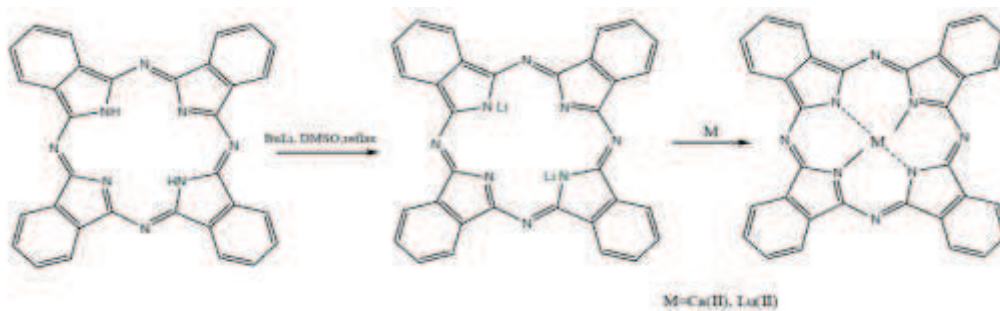
Ftalonitrilin metanoldeki çözeltisinden sodyum metoksit eşliğinde sıcakta amonyak gazı geçirilmesiyle elde edilen 1,3-diiminoizindolin bileşiminden de çeşitli ftalosiyanimler elde edilebilmektedir (Leznoff, Marcuccio, Greenberg, Lever ve Tomer, 1985). Elvidge ve Linstead 1,3-diiminoizindolini NiCl_2 ile sıcak formamidde ısıttıklarında %96 verimle metalli ftalosiyanimler elde edilmistir (Moser, 1983).



Şekil 2.43. 1,3-Diiminoizindolin Kullanılması ile Ftalosiyanim Sentezleme

2.5.9. Metal/metal değişimi ile alkali-metal ftalosiyanimler üzerinden sentez

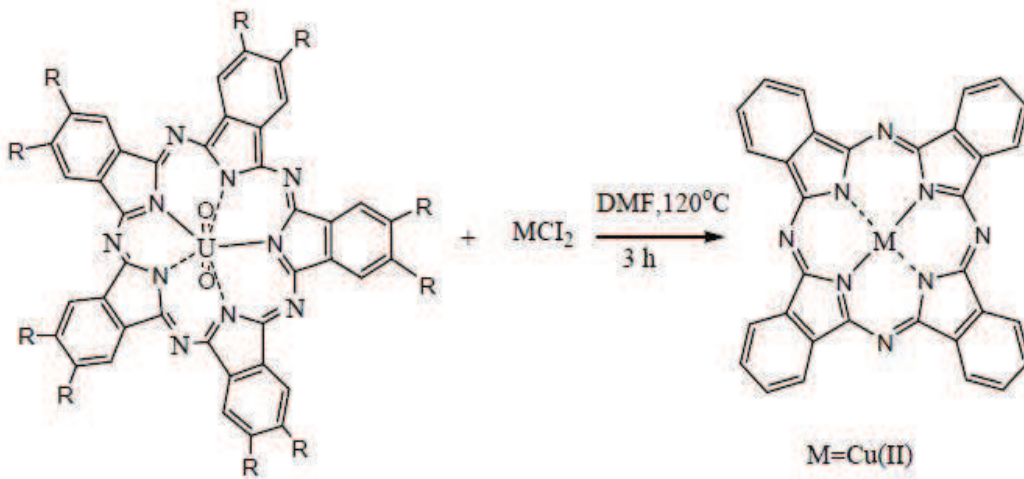
Eğer, sentez boyunca daha yüksek bir sıcaklık gerekirse daha yüksek kaynama noktasına sahip olan oktanol kullanılır. Daha sonra reaksiyon karışımı, istenen metal atomu ile beraber uygun metal ftalosiyanim-2'yi vermek üzere reflux edilir. Metalsiz ftalosiyanim PcH_2 , susuz DMSO ve BuLi'nin çözeltisinden oluşan karışım kaynama sıcaklığına ısıtılır. Bütan bitinceye kadar bu sıcaklıkta tutulur. Elde edilen ftalosiyanim dianyon-1 çözeltisine DMSO içerisindeki $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ ve $\text{Lu}(\text{OAc})_3$ ilave edildi. Karışım bir dakika kaynatılır, soğutulur ve su ile seyreltilir. Çöken madde süzülür, su ile yıkanır ve 150°C 'de kurutulur.



Şekil 2.44. Metal/Metal Değişimi ile Ftalosiyanim Eldesi

2.5.10. Halka büzülmesi ile superftalosiyanimler üzerinden sentez

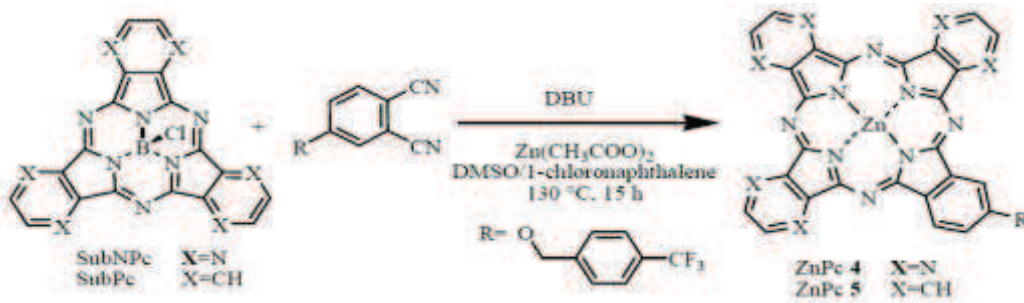
Asit ya da diğer metal iyonların varlığında, beş üiteli bir superftalosiyanim makrosikliği, metal ftalosiyanimler ya da metallsiz ftalosiyanimleri oluşturmak üzere büzülür. Bu reaksiyonun sentetik değerine göre sentetik ilgisi daha fazla olabilir. Susuz DMF'de çözünen kuru CuCl_2 'ye diokzouranyum (VI) superftalosiyanim ilave edilir ve karışım N_2 altında 120°C 'de üç saat ısıtılır. Bu süre sonunda. Solvent vakumda uzaklaştırılır ve ele geçen katı sırasıyla su, aseton ve etanol ile yıkanır ve kristal halindeki toz madde vakumda kurutulur [95].



Şekil 2.45. Halka Büzülmesi ile Ftalosiyanim Eldesi

2.5.11. Halka büyümesi ile beraber subftalosiyanimler üzerinden sentez

Subftalosiyanimler düzlemsel daralmaları nedeniyle aromatikliklerindeki azalma sonucu halka genişlemesi reaksiyonları verebilirler.

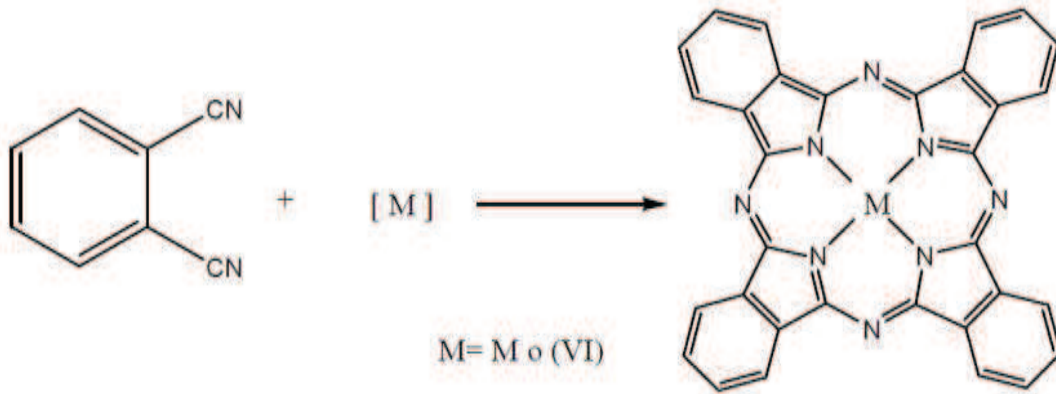


Şekil 2.46. Halka Büyümesi ile Ftalosiyanim Eldesi

2.5.12. Ftalonitril üzerinden sentez

Süstitüe olmayan ftalosiyanimler, metaller, alaşımlar, metal tuzları ya da metal koordinasyon bileşikleri ile ftalonitrilin reaksiyonunu takiben birleşirler. Bu bileşikler ve ftalonitrilin bir karışımı, ftalonitrilin erime noktasının üzerinde solventsiz ısıtılır.

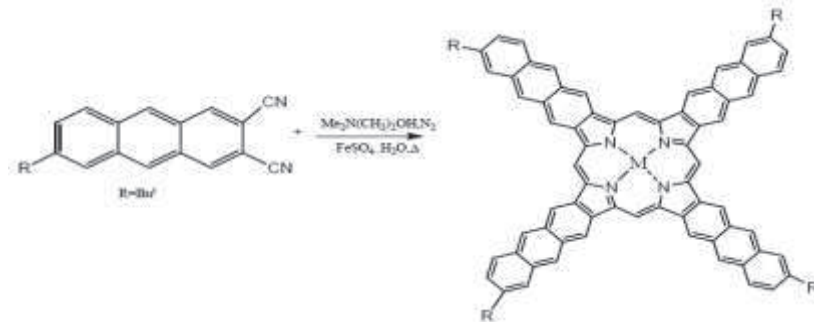
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve ftalonitril ile beraber, kapalı bir vakum sisteminde, 270°C ' de 45 dakika ısıtılır. Ele geçen mavi katı, sulu KOH ve H_2O ile yıkanır. Sonra alkol ve aseton ile renksiz oluncaya kadar yıkanır. Daha sonra bütan-2-ol ile altı saat sokslet cihazında ekstraksiyona tabi tutulur.



Şekil 2.47. Ftalonitrilden Ftalosiyanim Eldesi

2.5.13. Antrasenden ftalosiyanim sentezi

Antrasensiyanimler, 2,3-dikarbonitrillerden siklizasyon reaksiyonu ile elde edilirler[96].

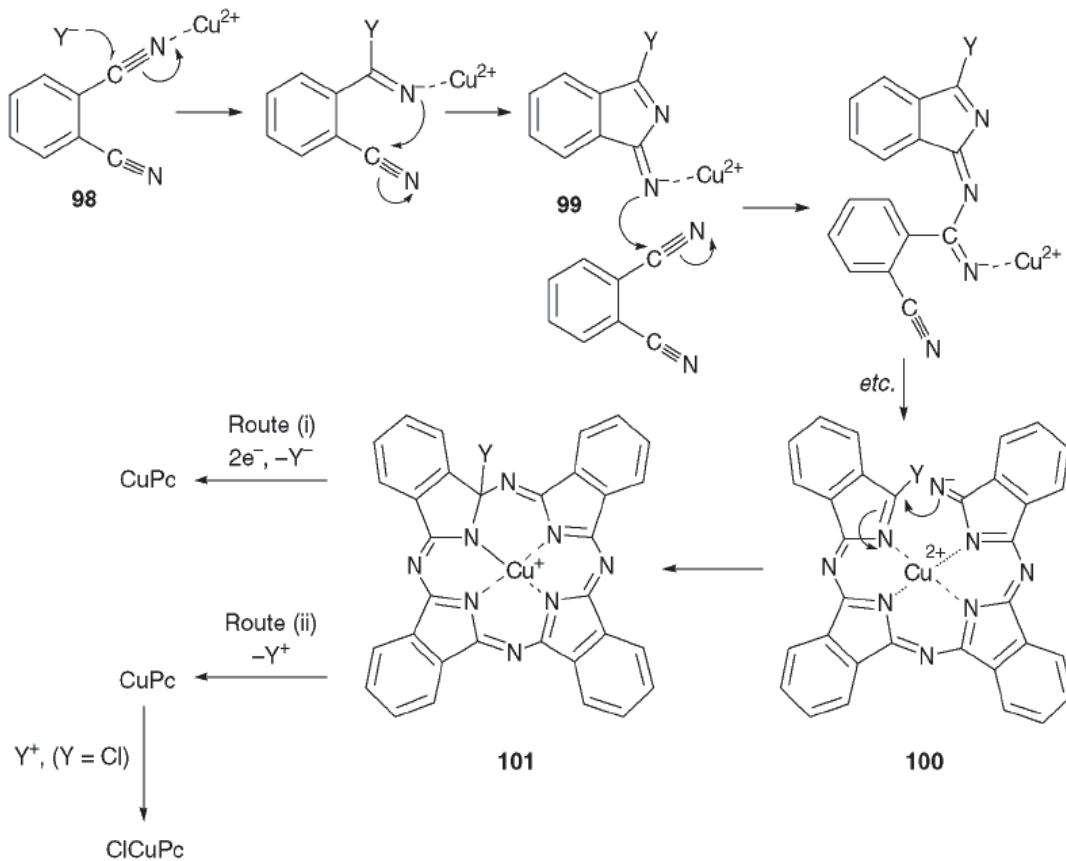


Şekil 2.48. Antrasenden Ftalosiyanim Sentezi

2.6. Ftalosiyanın Oluşum Mekanizması

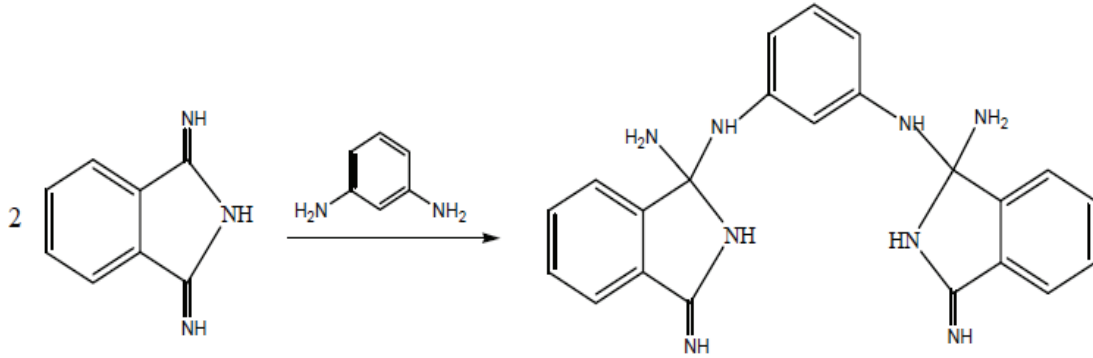
Ftalosiyanın oluşum mekanizmasının detaylı analizini yapmak zordur. Sentezde kullanılan çeşitli yöntemlerin bazılarında reaksiyon bilinen bir ara ürün üzerinden yürüdüğü gibi çoğunda oluşum mekanizması tam olarak belli değildir. Burada örnek olarak bakır ftalosiyanınin oluşum mekanizmasını ele alacağız.

Metal tuzunun anyonu nitril karbonuna saldırır ve üçlü bağın π -elektronlarından ikisi azot üzerine çıkar. Bu elektronların azot üzerine çıkması ve metal katyonun buraya saldırması ile eksi yük bitişikteki C atomuna aktarılır ve buradaki üçlü bağın π -elektronlarından ikisi azot atomuna çıkar. Bu kez de bitişikteki ftalonitrilin nitril karbonuna saldırma sonucu zincirleme reaksiyon ile metal ftalosiyanın oluşur. Reaksiyon mekanizması SN^2 tipindedir.



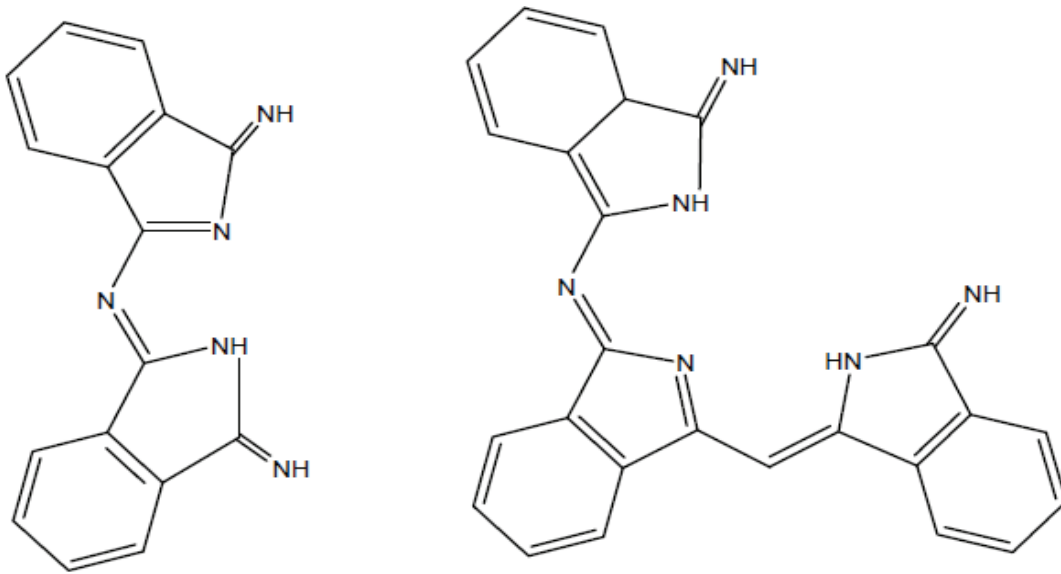
Şekil 2.49. Ftalosiyanınin Oluşum Mekanizması

Ftalosiyenin oluşumunda model sayılabilecek bir ara ürün bir diammin bileşininin, 1,3- diiminoizindolin ile reaksiyonundan oluşan karalı maddedir. Bu mekanizma üzerinden yürüyen reaksiyonlarda ftalosiyaninlere ulaşmak için metal-asetat eşliğinde imid-imid kondenzasyonu veya metalsiz olarak diğer bir amin bileşiği ile amino-imid kondenzasyonu ikinci basamak olarak meydana gelir [97].



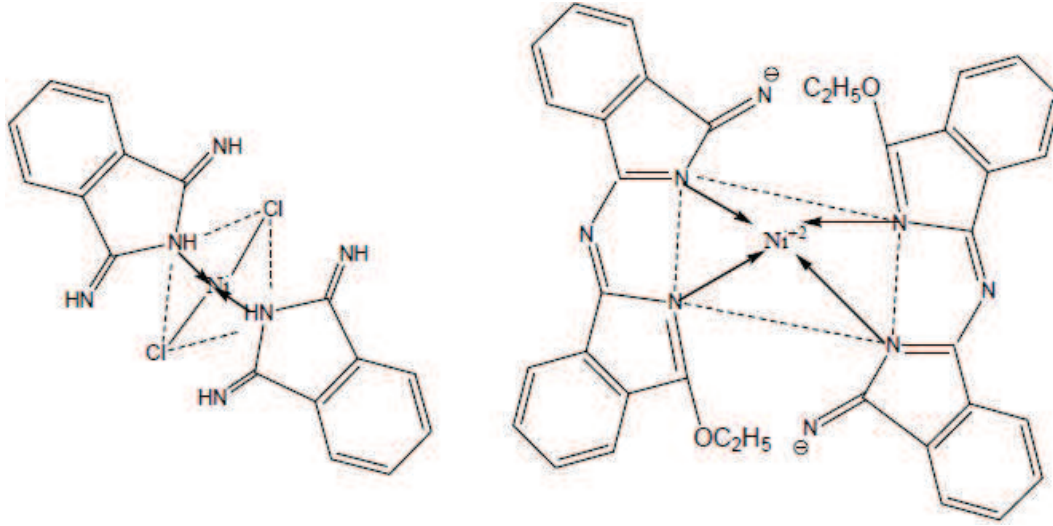
şekil 2.50. Ftalosiyenin Reaksiyon Mekanizmasında Oluşan Ara Ürün

1,3 –diiminoizindolinin substitüe ditiyoimid ile verdiği çapraz kondenzasyonda reaksiyon sonucu izindolin türevi dimerik ve trimerik yapıda ara ürünlerin oluştuğu düşünölmektedir [98].

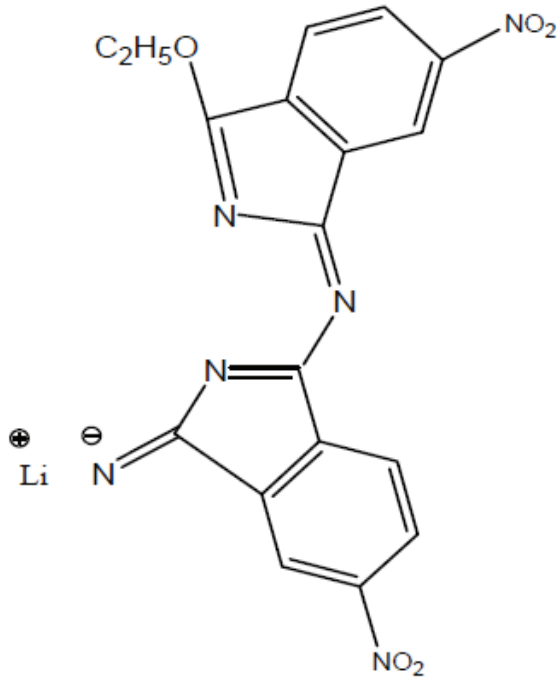


şekil 2.51. Ftalosiyenin Reaksiyonunda Oluşan Dimerik ve Trimerik Ara Ürünler

Later Hurley ve arkadaşları, nikel ftalosiyanın sentezi sırasında diiminoizindolin nikel kompleksi şeklinde iki ara ürün elde etmeyi başarmışlardır. Tetranitro ftalosiyanın sentezi sırasında dimerik izoindolin türevinin lityum tuzu izole edilmiştir [99].



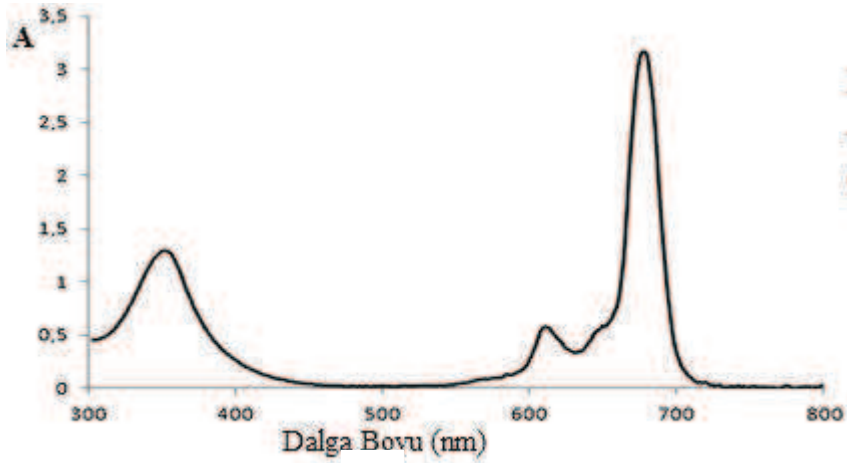
Şekil 2.52. 1,3 Di iminoizindolinin Nikel Kompleksi Yaparak Oluşturduğu Ara Ürünler



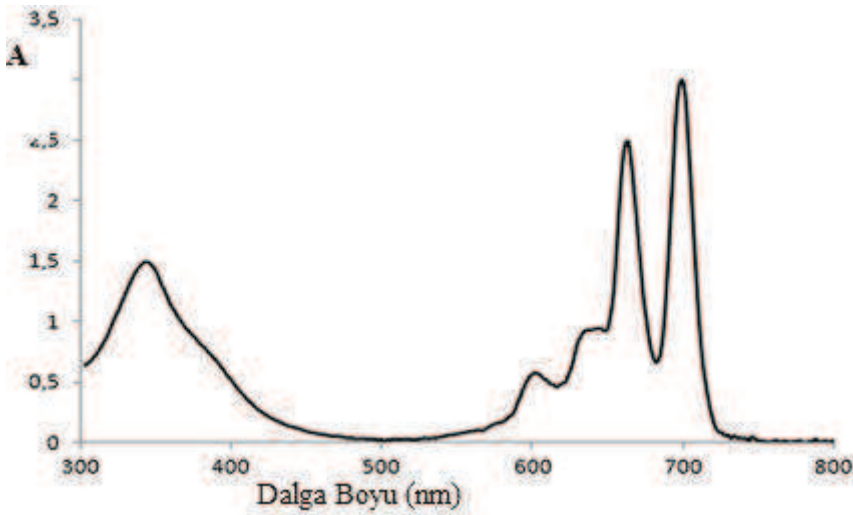
Şekil 2.53. Dimerik İzoindolin Lityum Tuzu

2.7. Ftalosiyeninlerin Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri

Ftalosiyeninlerin, bilinen organik çözücülerde 0,0001- 0,00001 M konsantrasyonlarda yapılan UV-vis ölçümlerinde, Q bantları olarak adlandırılan şiddetli $\pi-\pi^*$ geçişleri 600-700 nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metallsiz ve metalli ftalosiyeninleri ayırt etmek için de karakteristik bir bölgedir. Metallsiz ftalosiyeninler 600-700 nm aralığında eşit iki bant verirler. Çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak spektrum üzerinde farklılıklar meydana gelmektedir.



a



b

Şekil 2.54. a) Metalli Ftalosiyenin İçin UV-Vis b) Metallsiz Ftalosiyenin İçin UV-Vis Grafikleri

Ftalosiyenin absorpsiyon bandının pozisyonu metal atomunun türüne, süstitüentin şablonuna ve halka annulasyon derecesine bağlıdır.

M= Pt⁺², Zn⁺², Co⁺², Cu⁺² ve Ni⁺² olduğunda metalin ayrılması ve ftalosiyenin molekülünün parçalanması temel işlem değildir. Buna karşılık M=Mn⁺² olduğunda parçalanma söz konusudur ve [Mn(Pc)]⁺ ve [Mn(Pc)]⁺⁺ iyonlarının kararlı olmadığı da görülmektedir. Ayrıca bazı üç değerli metal komplekslerinin kütle spektrumunda [M=A1⁺³, Mn⁺³] kararlı moleküler iyonlar görülür. Bunlar çeşitli değerlerdeki komplekslerin kararlılıklarının metale göre değiştiğini göstermektedir.

Oldukça ilginç özelliklere sahip nadir toprak metal ftalosiyenin komplekslerinin spektroskopik teknikler kullanarak moleküler ve elektronik yapıları hakkında daha sınırlı bilgi sahibi olunmasına karşılık, Lutesyum ftalosiyenlerle ilgili çok geniş ve detaylı çalışmalar yapılmış ve yayınlanmıştır.

2.8. Ftalosiyenin Manyetik Özellikleri

Moleküler malzemeler kullanılarak ftalosiyenin ferromanyetlere geliştirilmesi oldukça ilgi çekmektedir. Birbirine komşu radikal konumları olan polimer ve birçok organometalik komplekslerin de içinde bulunduğu birçok sistem incelenmiştir. Bazı paramanyetik metalli ftalosiyenin katı fazlarında ferromanyetik molekül içi etkileşimler görüldüğü rapor edilmiştir. MnPc'nin β -kristal şekli kritik sıcaklığın üstünde yalnız paramanyetik özelliği gösteren bir ferromanyetik yük aktarım kompleksi oluşturur. β -CuPc'nin kristal yığınlarında tek boyutlu manyetik etkileşimler Lee ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Diklorometan kristallendirme çözücüsü olarak kullanıldığında elde edilmiş kristal şeklindeki ftalosiyenin sandviç komplekslerinde de tek boyutlu ferromanyetik zincirler belirlenmiştir. Sodyum metali ile indirgenmiş ftalosiyenler manyetik özellik gösterirler. Kısmen polarize edilmiş MnPc, FePc ve CoPc de aynı özellikleri gösterir ve kritik sıcaklıkları diğer organik sistemlerinkinden daha yüksektir. Optik saydamlık, çözünürlük ve işlenebilirlik gibi sıradan metalik sistemlerde görülenlerden farklı özelliklere sahip malzemelerle manyetikliği birleştiren moleküler mıknatıslar elde etmek amacıyla araştırmalar sürmektedir [100].

2.9. Ftalosiyeninleri Saflaştırma Yöntemleri

Ftalosiyenin kimyasında önemli engellerden biridir saflaştırma. Ftalosiyenin elde etmede kullanılan bütün metotlar reaksiyona girmeyen safsızlıklar içerir. Asit ve baz ile muamele, çözücüden geçirme, çözücü ekstraksiyonu, derişik H_2SO_4 ile muamele, vakum süblimasyonu ve kromatografi klasik saflaştırma metotlarıdır. Ftalosiyenin saflaştırmada ilk adım %10 NaOH, 2M HCl, metanol ve benzen ile sırasıyla muamele etmektir. Bu şekilde elde edilen katı kütle konsantre sülfürik asit içinde bulamaç haline getirilir ve buz üzerinde bırakılır. Esasen metal ftalosiyeninlerin çeşitli polimorflarının bir karışımı olan çökelti su ile yıkanır ve kurutulur. Bu yöntem, tepkimeye girmemiş maddelerin çıkarılması için yeterli olmasına rağmen, çeşitli polimorf ve oligomerler ayırlamaz.

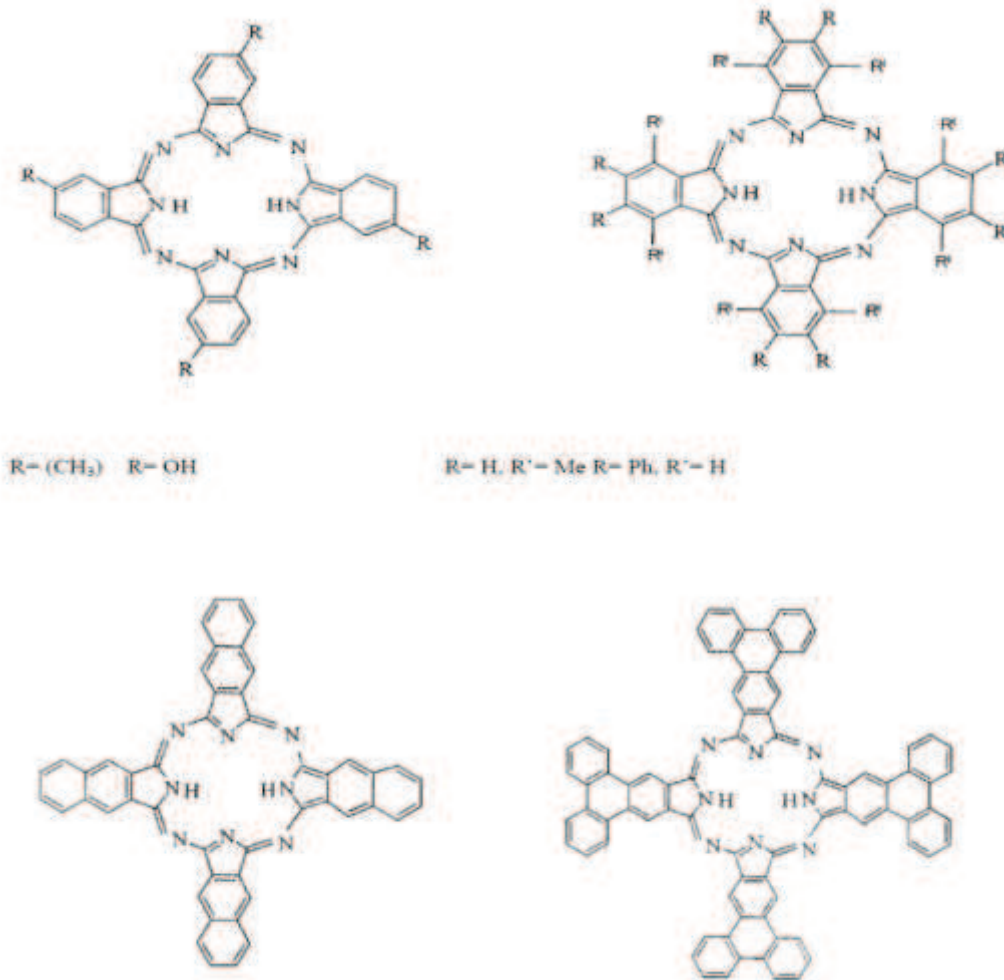
Linstead ve arkadaşları ftalosiyeninlerin $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ de yavaş fakat $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ de vakum altında hızlı bir şekilde süblimleştğini belirtmişlerdir. Bu yöntem metalli ftalosianinlerin çok saf kristalleri ve ince filmlerinin hazırlanması için uygun bulunmuştur. Buhar derin mavi renk alırken kristaller parlak mor renkli α -formunun karakteristik renginde oluşur. Kalınlığı 1000-4000 Å arasında MPc filmleri bu elverişli süblimleştirme tekniği ile hazırlanabilir [101].

Ftalosiyeninler özellikle de nadir toprak ftalosiyeninleri (nadir toprak ftalosiyeninleri ile Sc, Y ve 15 elementten oluşan Lantanitler kastedilmektedir) farklı bileşimlere sahip olan komplekslerin karışımı olarak bulunmuştur. Neodimyum, Praseodimyum, Erbium, Lutesyum ve Lantan ftalosiyeninleri iki form, mono ve di ftalosiyeninleri verir. Ftalosiyeninlerin çeşitli formları, genelde sadece kromatografi ile ayrılabilir.

Nadir toprak elementleri ile yapılan ftalosiyeninler DMF içinde çözülür ve Alüminyum Oksit kolonundan geçirilir ve Metanol yıkama sıvısı olarak kullanılır. Ayrıca NH_4Cl ile 1.2-benzen-metanol karışımında yıkanarak ayırım gerçekleştirilebilir. Neodimyum ftalosiyenin bu yöntem ile saflaştırılır. Lutesyum di ftalosiyenin nötr alüminyum kromatografisi ile saflaştırılmış çözücü olarak da DMF

kullanılmıştır. Walton ve arkadaşları Lutesyum ve İterbiyum di ftalosiyanimleri zaman alıcı kromatografik elüsyon teknikleri kaçınarak saflaştırabilmişlerdir. Ftalosiyanimleri kloroform içinde ekstrakte ederek saflaştırdılar. Çözücü buharlaştıktan sonra elde edilen yeşil bir toz kalıcı yabancı maddelerin izlerini silmek için asetik anhidrid, metanol ve aseton ile yıkandı.

Süstitüe ftalosiyanimler’de, süstitüe gruplar arasındaki mümkün olabilecek dipol etkileşimler ve molekül ağırlığındaki artış nedeniyle saflaştırma için süblimasyon yöntemi pek uygulanmaz. Bu türler, çözeltide agregasyona güçlü bir eğilim gösterebilir, su ve organik çözümlerde daha fazla çözünürler. Böylece, süstitüentlerin bağlanması sonucu artan çözünürlüğe bağlı olarak su veya organik çözümlerdeki çözünürlük farkından saflaştırma yapılması mümkündür.



Şekil 2.55. Derişik H₂SO₄ İçerisinde Saflaştırılmayan Bazı Süstitüe Ftalosiyanimler

Süstitüe ftalosiyeninler için öngörülen saflaştırma yöntemleri [102]:

1-Derisik sülfürik asit içinde çözüp, buzlu suda çöktürme

2-Aminoftalosiyeninler için derisik hidroklorik asitte çözüp, seyreltik bazla çöktürme

3-Alümina üzerinden kolon kromatografisi ve çözücünün buharlaştırılması veya yeniden kristallendirme

4-Normal, flas veya vakum metotları kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi ve çözücünün buharlaştırılması veya yeniden kristallendirme

5-Jel geçirgenlik kromatografisi

6-Çözünmeyen ftalosiyenin bileşiklerinin çeşitli çözücülerle yıkayarak safsızlıklarından ayırmak.

7-Çözünebilen ftalosiyenin bileşiklerini ekstraksiyon yöntemiyle çözünmeyen safsızlıklarından ayırmak, çözücüyü buharlaştırmak veya ekstrakte edilmiş süstitüe ftalosiyeninlerin yeniden kristallendirilmesi

8-Süblimasyon yöntemleri

9-İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC)

BÖLÜM 3. UYGULAMA ALANLARI

3.1. Boyama

Ftalosiyanimler yaygın olarak tekstil, boya, matbaa mürekkebi ve plastik sanayinde kullanılmaktadır. Non-colorant uygulamaları arasında katalizörler, yağlama yağları, analitik reaktifler, klinik tanı ajanları ve elektrikli cihazlar bulunmaktadır.

Ftalosiyanimler gölge aralığı oldukça sınırlı ve spektrumunun yalnızca mavi yeşil bölgeleri kapsamına rağmen ışığa olan mükemmel duyarlılığı ve emiciliği sayesinde birçok uygulamada kullanılır. Ftalosiyanimlerin çözünme problemi vardı fakat tekstil lifleri ve boyalar gibi uygulama alanları için çözünebilir türevleri hazırlanmıştır. Sulu dispersiyonlar şeklinde ftalosiyanim pigmentler reçine emülsiyonları ile ped-boyamada kullanılır. Asit, alkali ve solventlere karşı dayanıklılıkları ftalosiyanimleri iplik boyamada kullanışlı hale getirir. Bunlar, aynı zamanda PVC elyaflar, viskoz, kupramonyum selüloz, naylon, perlon L, vb. renklendirmede kullanılmıştır.

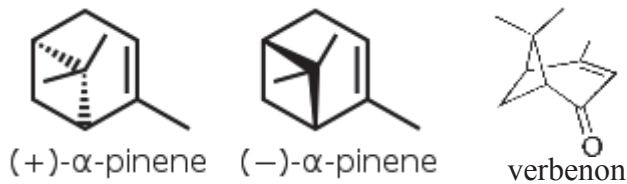
Hem mavi ftalosiyanim ve yeşil ftalosiyanim boya pigmentleri gibi geniş kullanım bulmuştur. Imperial Chemical Industries çalışanları ilk bulunuş yıllarında ftalosiyanimin çok üstün pigment özelliği olduğunun hemen farkına varmışlardır. Monastral Blue ticari adıyla bakır ftalosiyanim ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır (Cronshaw, 1942).

Metal yüzeyler metal ftalosiyanim ile doğrudan kaplanabilir. Büyük metal yüzeyler, aseton içinde ftalonitril çözeltisine daldırma, kurutma ve kapalı bir fırın içinde 3500 °C civarında sıcaklığa tabi tutarak metal ftalosiyanim ile kaplanabilir. Kaplama çok yapışkan ve renk tonu kullanılan metale bağlıdır. Ftalosiyanimler lastikler, poli stiren, poli üretan köpükleri, selüloz asetat kaplama, polysters, poliamidler, vinilklorür

polimerler ve diğer plastik ve polimerik malzemeler için renklendirici olmuştur. Bakır ftalosiyanın-sodyum sülfonat renkli baskılar üretmek için fotoğrafik işlemlerde kullanılmaktadır.

3.2. Reaksiyon Katalizleme

Ftalosiyanın katalizör olarak bahsedilmesi ilk kez moleküler hidrojenin aktivasyonu üzerinedir. Burada ftalosiyanın kristalleri ve bakır ftalosiyanın moleküler hidrojen ile su buharı ve oksijen arasındaki atomik yer değiştirmeyi katalizler. Ftalosiyanın birçok organik bileşiklerin oksidasyonunu katalizler. Kobalt, nikel ve demir ftalosiyanın α -pineni verbenona oksidasyonunu katalizler. α -pinen ve verbenon terpen sınıfı bileşiklerdir.



Şekil 3.1. Pinen ve Verbenon

Nikel ftalosiyanın 2-oktanon, 4-heptanon ve siklohegzanon gibi doymuş ketonların 120-130 °C de α -diketon ve aldehite oto oksidasyonunu katalizler. Doymamış yağ asitlerinin aerobik oksidasyonu demir ve kobalt ftalosiyanınlar tarafından katalizlenir [103]. Demir, kobalt, kalay ve bakır ftalosiyanınlar ve bunların türevleri kauçuk emülsiyonlaştırıcı katalizör olarak kullanılmaktadır. Kobalt tetrasülfoftalosiyanın polivinilamin'e bağlı olduğu zaman tiyollerin oto oksidasyonunu katalize edebilir [104].

Elektrokataliz özellikleri nedeniyle ftalosiyanınlar önemlidir. CoPc ile modifiye elektrotlar hidrazin ve tiyol bileşiklerine ilaveten çok sayıda elektron transferi işlemlerini katalize edebilir.

Ftalosiyanınlar iki nedenden dolayı elektrokatalizde önemli görülmüşlerdir.

- a) Biyolojik sistemlerdeki elektron taşıma süreçlerini anlamada çok önemli olan porfirinlerin elektronik ve yapısal analogları oldukları için.
- b) O_2 'nin elektrokatalitik indirgenmesi yakıt pilleri için önemlidir.

Ftalosiyanın düşük çözünürlükleri nedeniyle tetrasülfoftalosiyanın ve tetrakarboksiftalosiyanın gibi suda çözünebilen türleri sulu ortamlarda katalizör olarak kullanılabilirler.

3.3. Analiz

Birçok poliaromatik hidrokarbonlar kanser yapıcıdır. Endüstride uygulanan reaktif boyama yöntemiyle pamuk üzerine bağlanmış ftalosiyanın boyaların bu cins maddeleri adsorplama özellikleri vardır. Bu özellikleriyle su kirliliği analizlerinde kullanılırlar.

3.4. Kromatografik Ayırma

Aromatik bileşikler ftalosiyanın üzerine çok iyi şekilde adsorplanırlar. Bu özellikten yararlanılarak silikajelin ftalosiyanınla kaplanmasıyla oluşturulan sabit faz üzerinde aromatik bileşikler kromatografi yöntemiyle ayrılabilirler.

3.5. Nükleer Kimya

İyonlaştırıcı radyasyona karşı çok iyi derecede kararlı olduklarından ftalosiyanın nükleer kimyada birçok kullanımı vardır. Metalli ftalosiyanınların nötronlarla ışınlanması sonucu merkez metal atomundan zenginleşmiş radyonükleoidler (^{64}Cu , ^{60}Co , ^{99}Mo gibi) üretilir. Oluşan nükleoidler ftalosiyanınla şelatlaşmaz ve karışım sülfürik asitte çözülüp suda çöktürme sonrası filtrelenerek geride kalan MPC'den ayrılır.

3.6. Fotodinamik Terapi

Fotodinamik terapi (PDT) toksik olmayan ışığa duyarlı bileşiklerin kullanılmasıyla gerçekleştirilen fototerapi yöntemidir. Bu yöntemde ışık kötü huylu ve hastalıklı hücrelerin temizlenmesinde kullanılır. Bu yöntemde periferal sübstitüye ftalosiyanın kompleksleri fotosensitif olarak kullanılır. Fotosensitif maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Singlet oksijen yüksek enerjili ve kısa ömürlüdür.

3.7. Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm elektrokromik özellik ihtiva eden bir malzemenin bir elektrik potansiyeli çevrimi(örn.-1.5/1.5 aralığında gidip gelmek) uygulaması esnasında renk değiştirmesine denir.

Elektrokromizm küçük bir DC gerilim uygulandığında geri dönüşümlü renk değişikliği gösteren Elektroaktif malzemeler ile ilgilenir.

Ftalosiyanın türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar.

BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM

4.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

4.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Petrol eteri, etil alkol, aseton, DMF (Dimetilformamid), THF (Tetrahidrofur), potasyum karbonat, sodyum sülfat, N,N Dimetilaminoetanol, çinko asetat, kobalt(II) klorür, kurşun (II) klorür, 3-nitroftalonitril, 4-nitroftalonitril, silikajel, kloroform, DBU (1,8 diazabisiklo[5,4,0] undeka-7-ene).

4.1.2. Kullanılan cihazlar

Infrared spektroskopisi : ANTI UNICOM-Mattson 1000

Ultraviyole-visible spektroskopisi : UNICOM UV-2

MASS : Voyager- DETA PRO Maldi-Tof Spektrometer

¹H-NMR : Bruker 300

¹³C-NMR : Bruker 3500

4.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

4.2.1. 4-(tiyofen-3-metoksi) ftalonitril (2a) sentezi

Tiyofen-3-metanol (0.659 g, 5.78 mmol) ve 4-nitroftalonitril (1 g, 5.78 mmol) kuru 60 ml DMSO ile üç boyunlu içinde çözüldü. Üç boyunluya önce DMSO içindeki tiyofen-3-metanol konuldu. Bu çözeltiye kuru K₂CO₃ (1.90 g, 13.76 mmol)

potasyum karbonat ilave edildi. 1 saat karıştırıldıktan sonra karışıma 1 gr (5,78 mmol) 4-nitroftalonitril yarım saat sürede dikkatlice damlatıldı. Başlangıçta siyah renkte olan çözelti zamanla beyaz-gri renge dönüştü. 3 gün 60 °C sıcaklığında reaksiyona devam edildi. Reaksiyonun takibi TLC ile kontrol edildi. Daha sonra çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Soğutulan çözelti 250 cm³ buz-su karışımına damla damla döküldü ve elde edilen çözelti süzülükten sonra istenmeyen safsızlıkları gidermek için su ile yıkandı. Ürün kolonda saflaştırıldı.

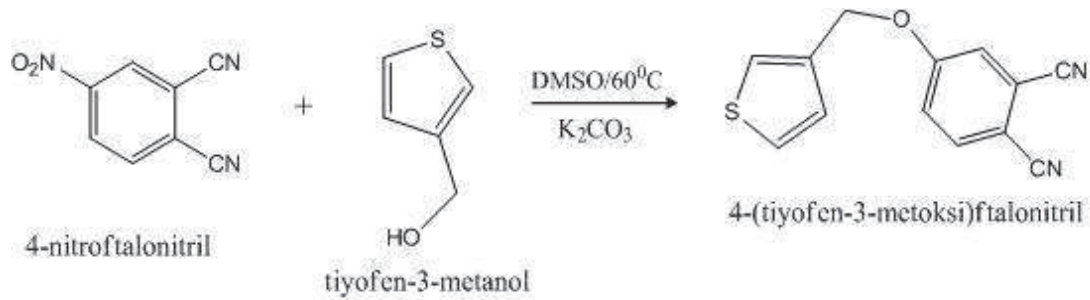
Verim = % 66 (1,01 g)

E.n.= 86 °C

MA(C₁₃H₈N₂OS) = 240 g/mol

Tablo 4.1. 4-(tiyofen-3-metoksi) ftalonitril ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	64.98	3.36	11.66
Deneysel	61.29	3.21	10.98



Şekil 4.1. 4-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril Sentezi

4.2.2. 3-(tiyofen-3-metoksi) ftalonitril (3a) sentezi

Tiyofen-3-metanol (0.659 g, 5.78 mmol) ve 3-nitroftalonitril (1 g, 5.78 mmol) kuru 60 ml DMSO ile üç boyunlu içinde çözüldü. Üç boyunluya önce DMSO içindeki tiyofen-3-metanol konuldu. Bu çözeltiye kuru K₂CO₃ (1.90 g, 13.76 mmol)

potasyum karbonat ilave edildi. 1 saat karıştırıldıktan sonra karışıma 1 gr (5,78 mmol) 4-nitroftalonitril yarım saat sürede dikkatlice damlatıldı. Başlangıçta siyah renkte olan çözelti zamanla beyaz-gri renge dönüştü. 3 gün 60 °C sıcaklığında reaksiyona devam edildi. Reaksiyonun tamlığı TLC ile kontrol edildi. Daha sonra çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Soğutulan çözelti 250 cm³ buz-su karışımına damla damla döküldü ve elde edilen çözelti süzöldükten sonra istenmeyen safsızlıkları gidermek için su ile yıkandı. Ürün kolonda saflaştırıldı.

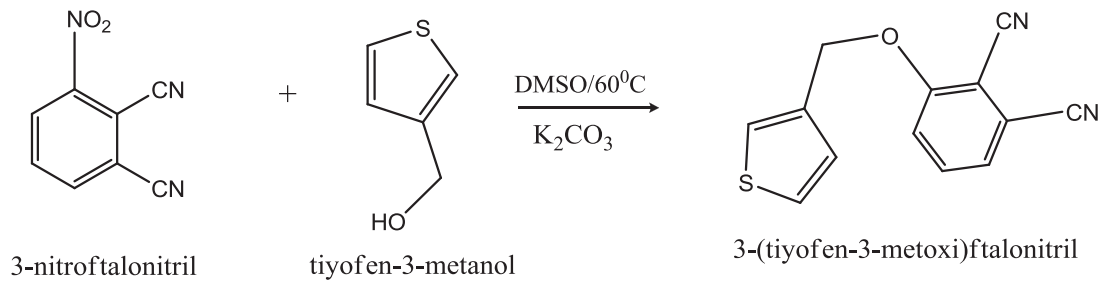
Verim = % 60 (1,01 g)

E.n.>130 °C

MA(C₁₃H₈N₂OS) = 240 g/mol

Tablo 4.2. 3-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	64.98	3.36	11.66
Deneysel	61.29	3.21	10.98



Şekil 4.2. 3-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril Sentezi

4.2.3. 2, 9, 16, 23 - [tetrakis - 4-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] çinko (II) ftalosiyanın (4a)'nın sentezi

0.1 gr (0,4 mmol) 2a ve kurutularak suyu tamamen uzaklaştırılan Zn(O₂CMe)₂ tuzu (0,04g ≈ 0,24 mmol) azot atmosferi altında kuru N,N Dimetilaminoetanol (7 ml) ve 0.05 cm³ DBU ortamında şilifli bir tüpte 150 °C sıcaklığında reaksiyona sokuldu.

Meydana gelen yeşil renkteki ürün azot atmosferi altında 5 saat karıştırıldı. Soğutulan karışım organik ve inorganik kirliliklerden kurtulmak için heksan, 2-propanol, etanol, asetonitril ile berraklaşana kadar yıkandı. Kirliliğin fazla olduğu görüldü ve THF ile süzgeç kağıdının altına geçirilen ürün Döner Buharlaştırıcı'da THF çekilerek kurutuldu ve temizlendi. Ürün CHCl_3 , THF, Aseton içinde çözünürdür.

Verim: % 48 (0,067g)

m.p. = >200 °C

MA ($\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_4\text{Zn}$): 1026,53

Tablo 4.3. (4a)'ya ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	61.06	3.48	10.75
Deneysel	60.29	3.21	10.05

4.2.4. 2, 9, 16, 23 - [tetrakis - 4-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] kobalt (II) ftalosiyenin (5a)'nın sentezi

0.1 gr (0,4 mmol) 2a ve kurutularak suyu tamamen uzaklaştırılan CoCl_2 tuzu (0,04g \approx 0,3 mmol) azot atmosferi altında kuru N,N Dimetilaminoetanol (7 ml) ve 0.05 cm^3 DBU ortamında şilifli bir tüpte 150 °C sıcaklığında reaksiyona sokuldu. Meydana gelen yeşil renkteki ürün azot atmosferi altında 5 saat karıştırıldı. Soğutulan karışım organik ve inorganik kirliliklerden kurtulmak için heksan, 2-propanol, etanol, asetonitril ile berraklaşana kadar yıkandı. Kirliliğin fazla olduğu görüldü ve THF ile süzgeç kağıdının altına geçirilen ürün Döner Buharlaştırıcı'da THF çekilerek kurutuldu ve temizlendi. Ürün CHCl_3 , THF, içinde çözünürken asetonda az çözünürdür.

Verim: % 45 (0,063g)

m.p. = >200 °C

MA (C₅₂H₃₂CoN₈O₄S₄): 1020,05

Tablo 4.4. (5a)'ya ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	61.76	3.65	10.67
Deneysel	60.19	3.31	10.12

4.2.5. 2, 9, 16, 23 - [tetrakis - 4-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] kurşun (II) ftalosiyanın (6a)'nın sentezi

0.1 gr (0,4 mmol) 2a ve kurutulmuş suyu tamamen uzaklaştırılan Pb(C₂H₃O₃)₂ tuzu (0,04g ≈ 0,3 mmol) azot atmosferi altında kuru N,N Dimetilaminoetanol (7 ml) ve 0.05 cm³ DBU ortamında şilifli bir tüpte 145 °C sıcaklığında reaksiyona sokuldu. Meydana gelen yeşil renkteki ürün azot atmosferi altında 8 saat karıştırıldı. Soğutulan karışım organik ve inorganik kirliliklerden kurtulmak için heksan ve alkolle berraklaşana kadar yıkandı. Ürün CHCl₃, THF, Aseton içinde çözünürdür.

Verim: % 37 (0,053g)

m.p. = >200 °C

MA (C₅₂H₃₂N₈O₄PbS₄): 1168,32

Tablo 4.5. (6a)'ya ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	53.46	2.76	9.59
Deneysel	52.95	2.86	9.12

4.2.6. 1, 8, 15, 22 - [tetrakis - 3-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] çinko (II) ftalosiyenin (7a)'nın sentezi

0.1 gr (0,4 mmol) 3a ve kurutularak suyu tamamen uzaklaştırılan Zn(O₂CMe)₂ tuzu (0,04g \approx 0,24 mmol) azot atmosferi altında kuru N,N Dimetilaminoetanol (7 ml) ve 0.05 cm³ DBU ortamında şilifli bir tüpte 150 °C sıcaklığında reaksiyona sokuldu. Meydana gelen yeşil renkteki ürün azot atmosferi altında 5 saat karıştırıldı. Soğutulan karışım organik ve inorganik kirliliklerden kurtulmak için heksan,2-propanol ve etil alkolle berraklaşana kadar yıkandı. Ürün CHCl₃, THF, Aseton içinde çözünürdür.

Verim: % 44 (0,061g)

m.p. = >200 °C

MA (C₅₂ H₃₂ N₈ O₄ S₄ Zn): 1026,53

Tablo 4.6. (7a)'ya ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	61.06	3.48	10.75
Deneysel	60.29	3.21	10.05

4.2.7. 1, 8, 15, 22 - [tetrakis - 3-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] kobalt (II) ftalosiyenin (8a)'nın sentezi

0.1 gr (0,4 mmol) 3a ve kurutularak suyu tamamen uzaklaştırılan CoCl₂ tuzu (0,04g \approx 0,3 mmol) azot atmosferi altında kuru N,N Dimetilaminoetanol (7 ml) ve 0.05 cm³ DBU ortamında şilifli bir tüpte 145 °C sıcaklığında reaksiyona sokuldu. Meydana gelen yeşil renkteki ürün azot atmosferi altında 8 saat karıştırıldı. Soğutulan karışım organik ve inorganik kirliliklerden kurtulmak için heksan,2-propanol ve etil alkolle berraklaşana kadar yıkandı. Ürün CHCl₃, THF, Aseton içinde çözünürdür.

Verim: % 40 (0,056g)

m.p. = >200 °C

MA (C₅₂H₃₂CoN₈O₄S₄): 1020,05

Tablo 4.7. (8a)' ya ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	61.76	3.65	10.67
Deneysel	60.19	3.31	10.12

4.2.8. 1, 8, 15, 22 - [tetrakis - 3-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] kurşun (II) ftalosiyenin (9a)'nın sentezi

0.1 gr (0,4 mmol) 3a ve kurutularak suyu tamamen uzaklaştırılan Pb(C₂H₃O₃)₂ tuzu (0,04g ≈ 0,3 mmol) azot atmosferi altında kuru N,N Dimetilaminoetanol (7 ml) ve 0.05 cm³ DBU ortamında şilifli bir tüpte 145 °C sıcaklığında reaksiyona sokuldu. Meydana gelen yeşil renkteki ürün azot atmosferi altında 8 saat karıştırıldı. Soğutulan karışım organik ve inorganik kirliliklerden kurtulmak için heksan ve alkolle berraklaşana kadar yıkandı. Ürün CHCl₃, THF, Aseton içinde çözünürdür.

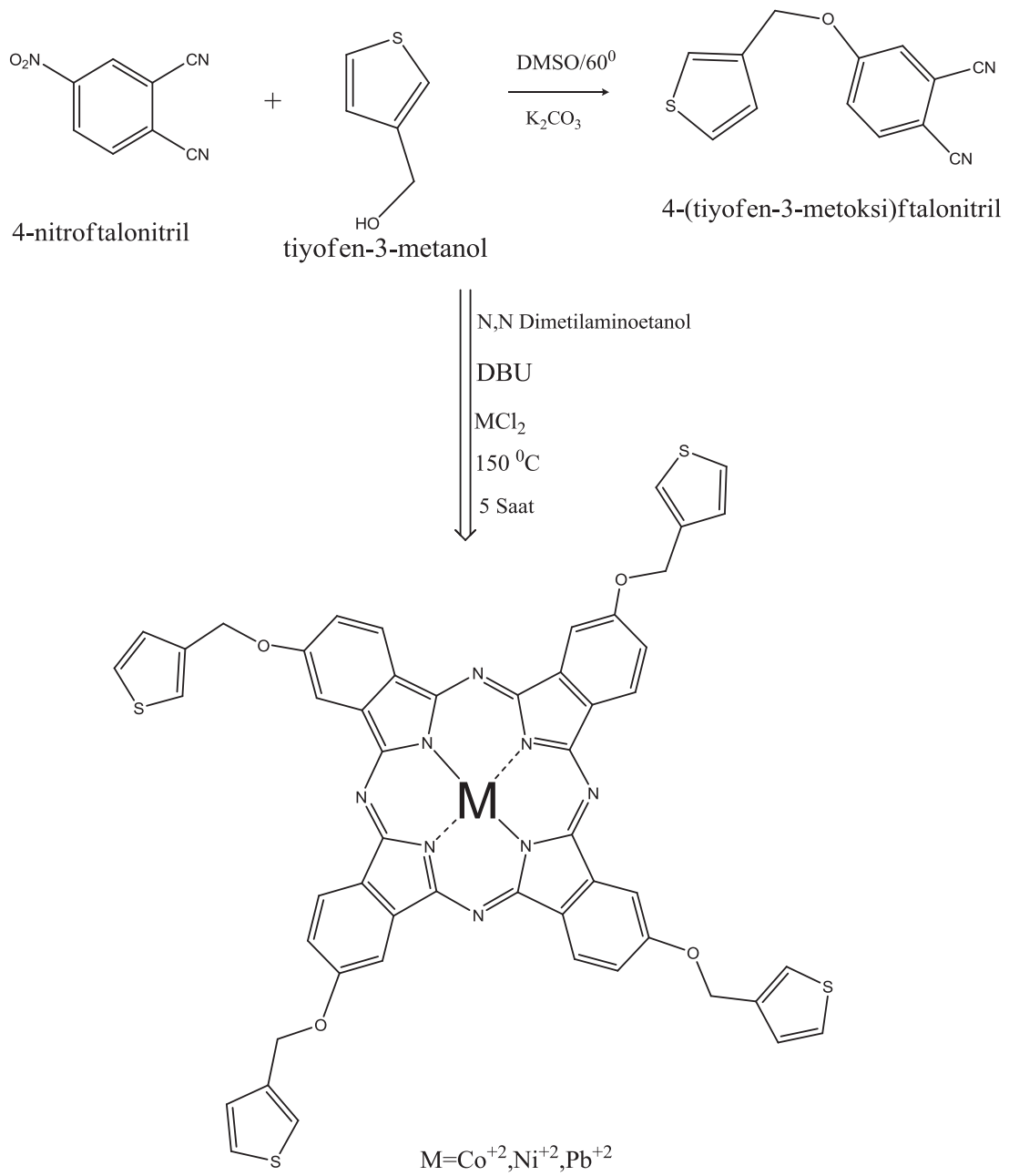
Verim: % 37 (0,05g)

m.p. = >200 °C

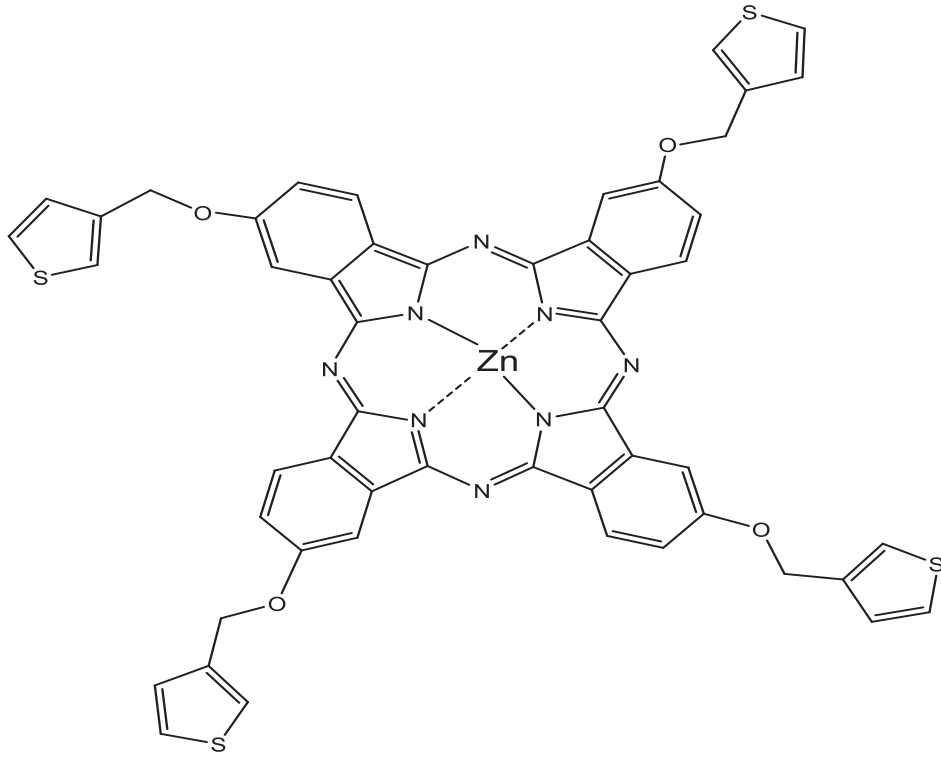
MA (C₅₂H₃₂N₈O₄PbS₄): 1168,32

Tablo 4.8. (9a)' ya ait elementel analiz sonuçları

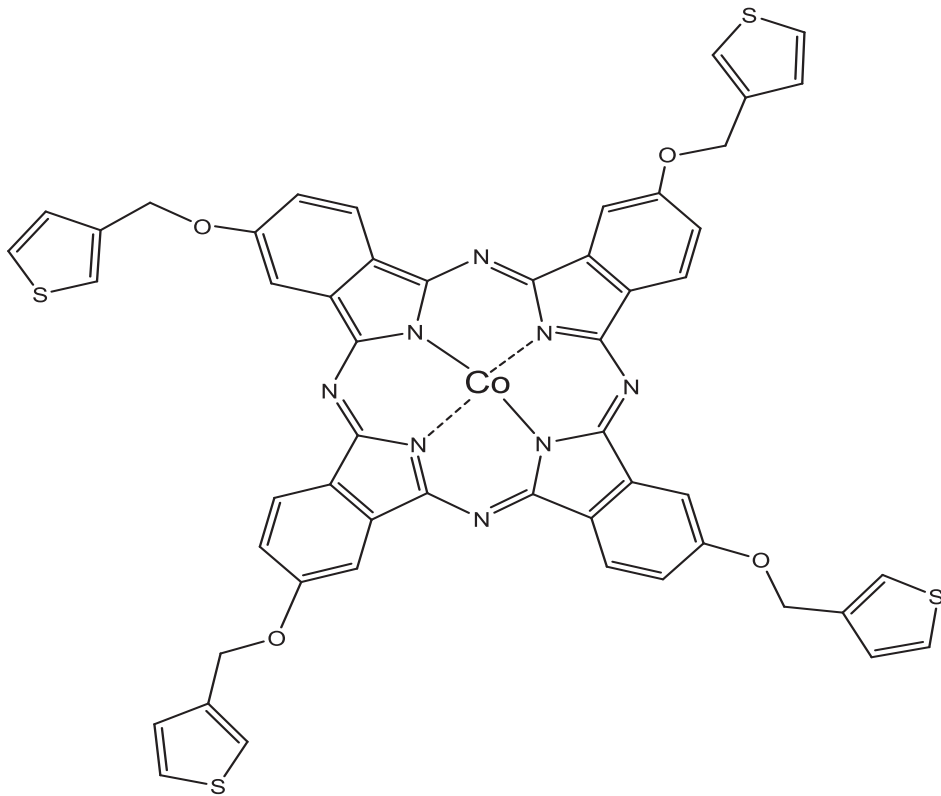
Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	53.46	2.76	9.59
Deneysel	52.95	2.86	9.12



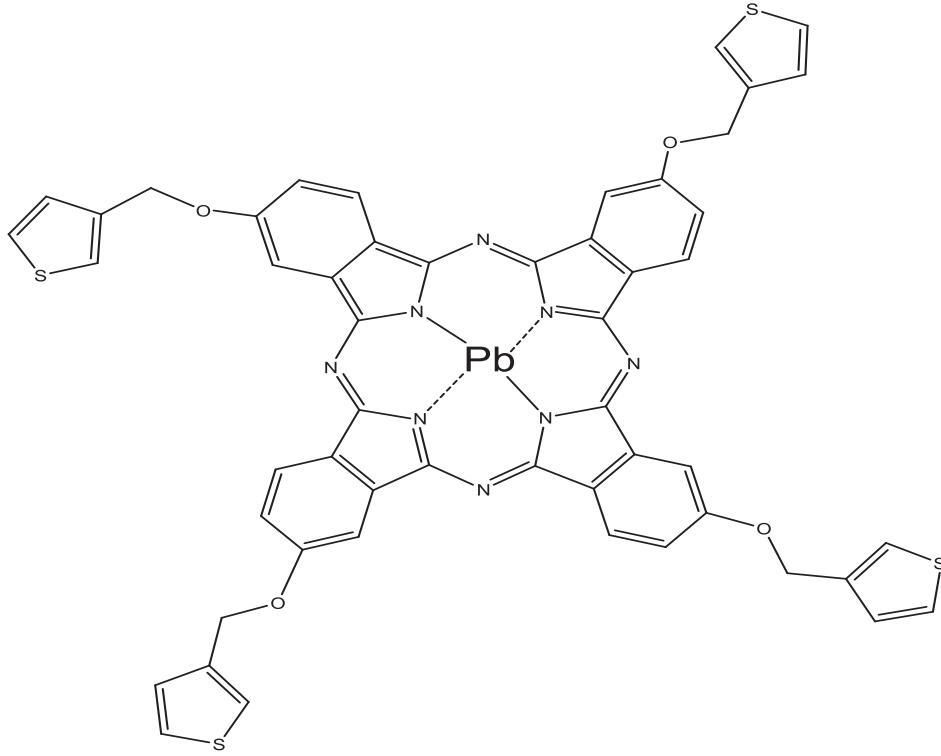
Şekil 4.3. 4-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril Grup İçeren Metalli Ftalosiyanınin Genel Molekülü



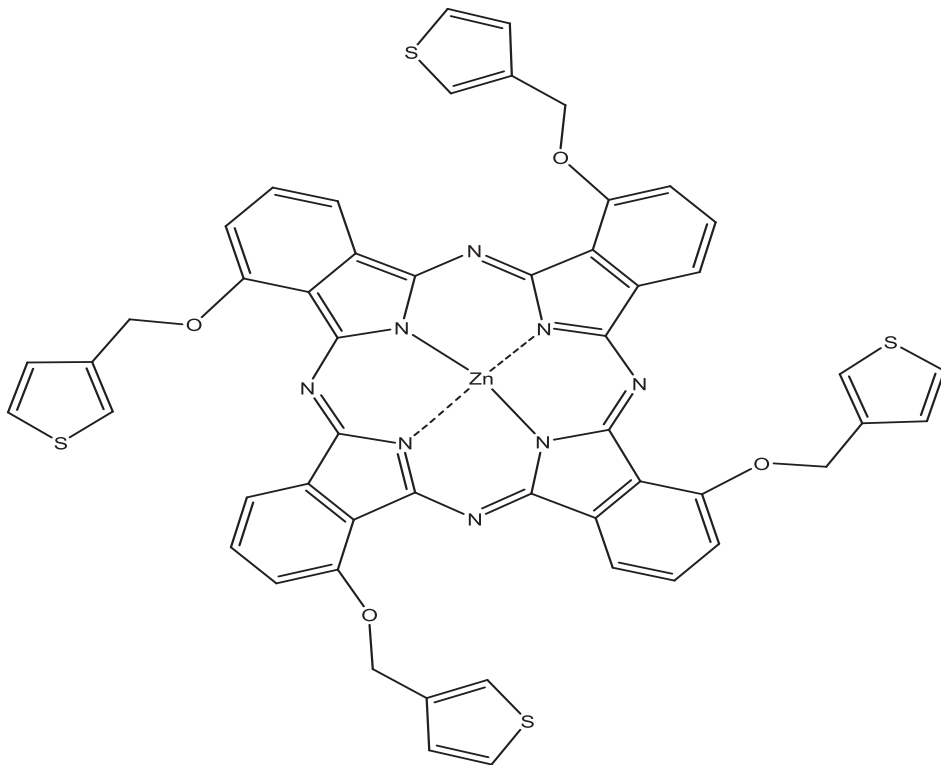
Şekil 4.4. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 4-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] Çinko (II) Ftalosiyanin Şekli



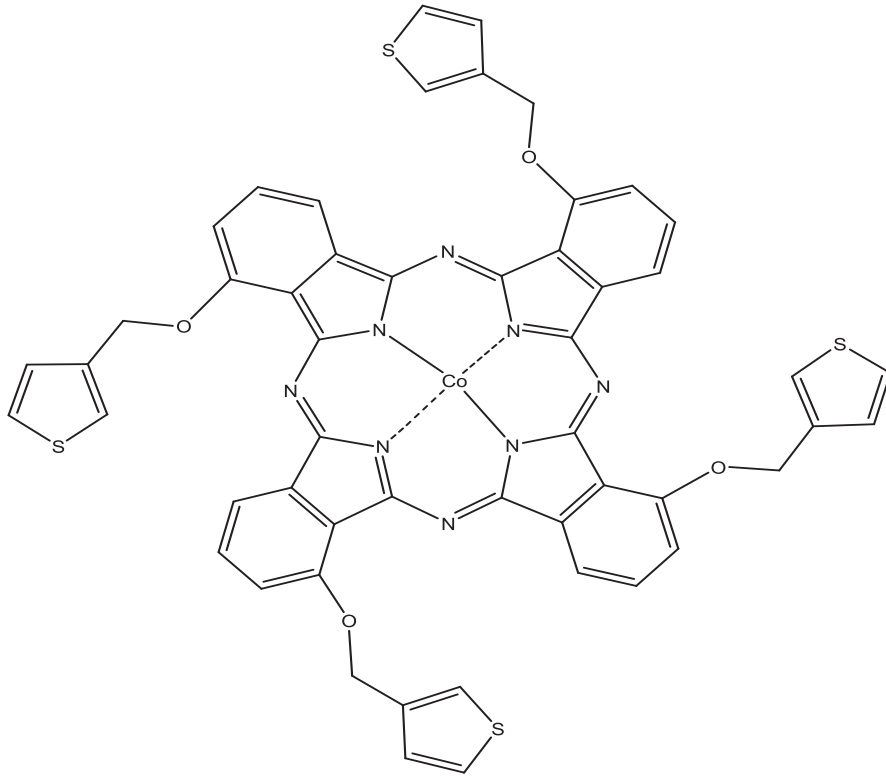
Şekil 4.5. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 4-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] Kobalt (II) Ftalosiyanin Şekli



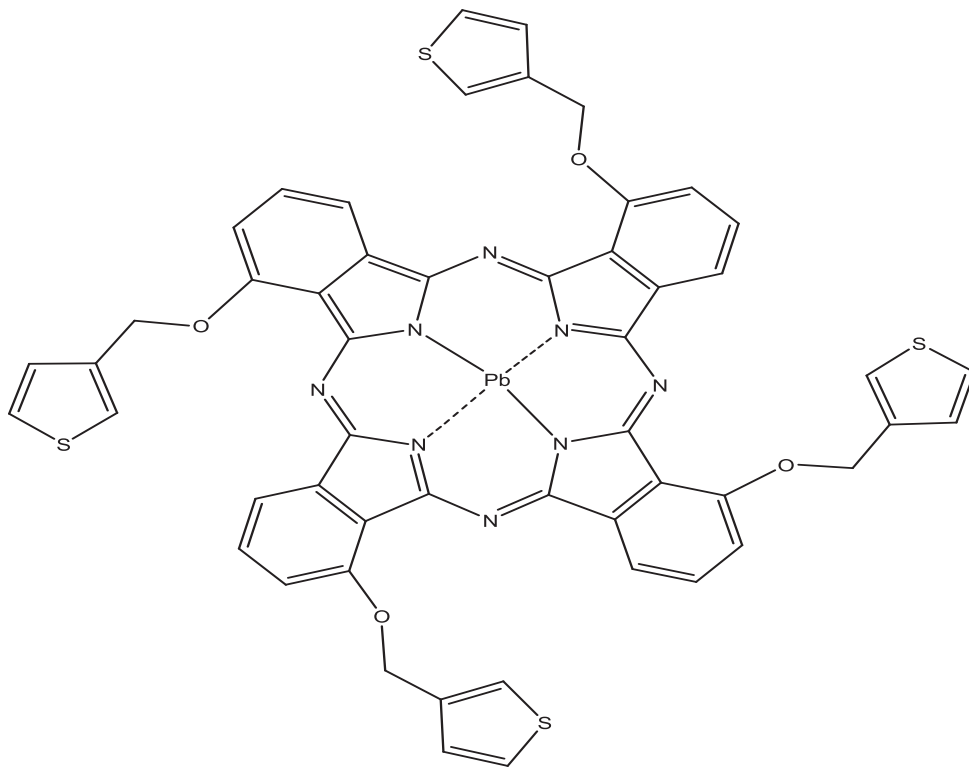
Şekil 4.6. 2, 9, 16, 23 - [Tetrakis - 4-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] Kurşun (II) Ftalosiyanın Şekli



Şekil 4.7. 1, 8, 15, 22 - [Tetrakis - 3-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] Çinko (II) Ftalosiyanın Şekli



Şekil 4.8. 1, 8, 15, 22 - [Tetrakis - 3-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] Kobalt (II) Ftalosiyenin Şekli



Şekil 4.9. 1, 8, 15, 22 - [Tetrakis - 3-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] Kurşun (II) Ftalosiyenin Şekli

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Koordinasyon kimyası anorganik kimyanın en hızlı gelişen dalıdır. Ftalosiyanın türevlerinin kullanım alanları her geçen gün artmaktadır. Özellikle sıvı kristal, katalizör, kimyasal sensör, non-lineer optik özellikleri ve fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde kullanmaya uygunlukları nedeniyle son yıllarda oldukça fazla çalışılmaktadır. Boyar madde ve pigment olmaları yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri depolanması, gaz sensör, lazer teknolojisi için kızılötesi boyar madde gibi birçok uygulamaları da bulunmaktadır.

Ftalosiyanın periferik ve nonperiferik pozisyonlarına değişik gruplar bağlanarak özellikleri değiştirilebilir. Yine ftalosiyanın merkezdeki metal atomları değiştirilerek özellikleri farklılaştırılabilir. Periferik pozisyonunda elektron çeken grup bulunan ftalosiyanın, periferik pozisyonda herhangi bir gruba sahip olmayan ftalosiyaninlere göre daha stabildirler.

Bu çalışmamda sentezlemiş olduğum ftalosiyandan molekülündeki O- köprüsü daha elektronegatif olduğundan Uv-vis grafiklerinden de açıkça anlaşıldığı üzere Q ve B bandlarında belirgin bir şekilde maviye kayma gözlenmiştir.

Oksijen atomunun daha elektronegatif olması uyarılabilecek elektronların ftalosiyanın molekülü tarafından daha sıkı tutulmasına yol açar. Bu yüzden bu elektronları uyarmak için daha yüksek enerjili bir UV ışınına gereksinim duyulur.

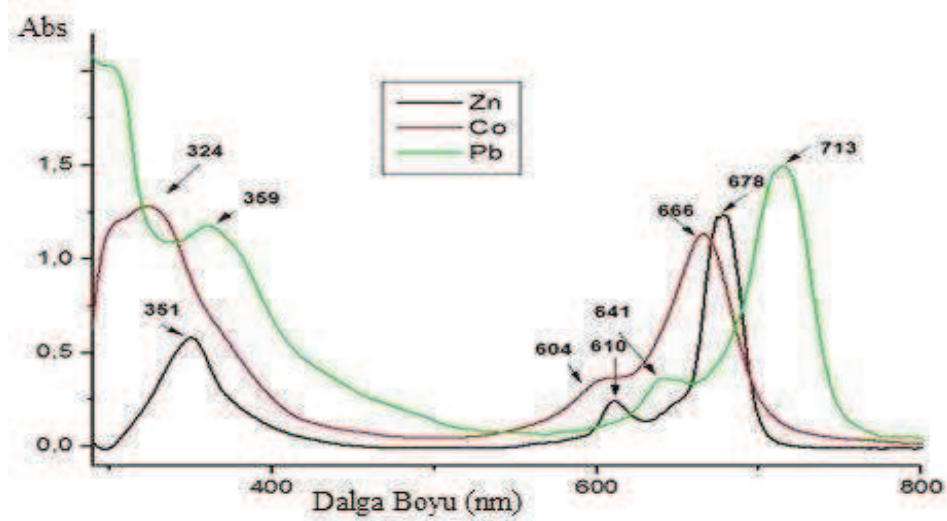
CoPc en solda UV-vis piki verirken, PbPc daha sağa kaymıştır. En sağda ise ZnPc UV-vis piki vermektedir.

Bunun sebebi küresel simetrik olan Zn metalinin ftalosiyanine kolayca tutunduğu ve yüksek dalga boylu ışınları absorblarken Co metali serbest elektronları ile halkaya

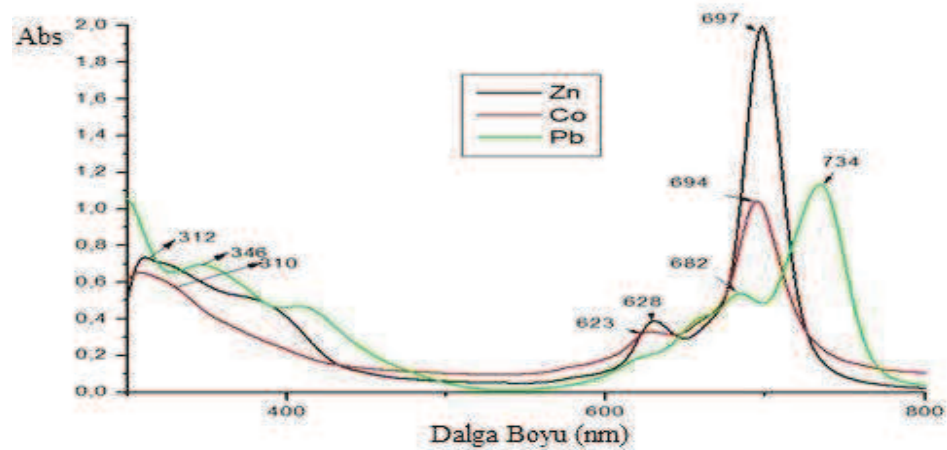
orbital örtüşmesi ile tutunur ve daha düşük dalgaboylu ışın absorblar. Peki bu durumda hangi Ftalosiyanın elektronik olarak daha kararlıdır? Bakış açım göre CoPc daha kararl elektronik yapıya sahip olmalı ki daha yüksek enerjili ışınları absorblasın.

PbPc de etkili olan Pb atomunun daha büyük olmasıdır. Pb atomu büyük olduğundan ftalosiyanine girmesi zor olur ve verim de daha düşüktür. Bunun sonucunda PbPc daha çabuk metalini bırakabilir. PbPc yi temizlerken dikkat edilmelidir.

UV-vis spektrumlarında da görülebileceği gibi 4a, 5a, 6a moleküllerine göre 7a, 8a, 9a moleküllerinde yaklaşık 20 nm kırmızıya kayma vardır.

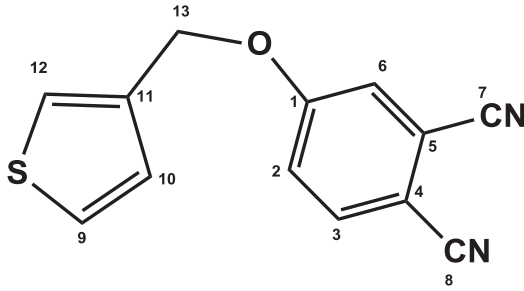


Şekil 5.1. 4a ,5a, 6a moleküllerinin THF İçinde Alınan Spektrumları



Şekil 5.2. 7a, 8a, 9a moleküllerinin THF İçinde Alınan Spektrumları

5.1. 4-(tiyofen-3-metoksi) Ftalonitril (2a)



Şekil 5.3. (2a) Molekülünün C Atomları Numaralandırılmış Şekli

% FT-IR (Thin film, disc) ν_{max} (cm⁻¹): 3109, 3084 (Ar-H sp²), 2937, 2877 (C-H sp³), 2222 (C≡N), 1591, 1502, 1487, 1409 (Aromatik halka titreşimi), 754, 707, 638 (Benzen Halkası CH bükülmesi), 833, 867 (Tiyofen Halkası C-H bükülmesi), 1249 (Ar-O-Alif), 2358 (O-CH₂), 800 (C-S)

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ : 8,15 (Ar-H), 7,81 (Ar-H), 7,56 (Ar-H), 5,23 (Metilen-H), 5,23 (Metilen-H), 6,70 (Tiyofen-H), 6,72 (Tiyofen-H), 7,50 (Tiyofen-H),

¹³C-NMR ([d₆]-DMSO): δ = 19,191 (C-13), 162,214 (C-1), 116,910 (C-2), 116,412 (C-6), 136,861 (C-11), 136,443 (C-3), 128,381 (C-10), 127,736 (C-9), 125,941 (C-12), 121,038 (C-5), 106,747 (C-7), 66,561 (C-4), 56,719 (C-8),

MS (Maldi-TOF, ditranol as matrix): m/z (100 %): 240.39 [M]⁺

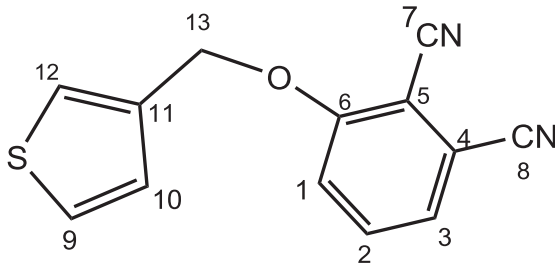
(2a) Maddesine ait IR spektrumu Ek A1 şeklinde gösterilmiştir.

(2a) Maddesinin DMSO-d₆'da alınan ¹H-NMR spektrumunda spektrum değerleri Ek A2 şeklinde gösterilmiştir.

(2a) Maddesinin DMSO-d₆'da alınan ¹³C-NMR spektrumunda spektrum değerleri Ek A3 şeklinde gösterilmiştir.

(2a) Maddesine ait MS (Maldi TOF) Spektrumu Ek A4 şeklinde gösterilmiştir.

5.2. 3-(tiyofen-3-metoksi) Ftalonitril (3a)



Şekil 5.4. (3a) Molekülünün C Atomları Numaralandırılmış Şekli

%. FT-IR (Thin film, disc) ν_{max} (cm⁻¹) : 3089 (Ar-H sp²), 2918, 2850(C-H sp³), 2227 (C≡N), 1581, 1471, 1452, 1417 (Aromatik halka titreşimi), 729, 688 (Benzen Halkası C-H bükülmesi), 827, 858 (Tiyofen Halkası C-H bükülmesi), 1286 (Ar-O-Alifatik), 800 (C-S).

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ : 7,80(C2-H), 7,65(C9-H) , 7,59(C2-H), 7,20(C4-H), 6,45(C12-H), 6,44 (C10-H), 5,29 (C13-H), 5,29 (C13-H),

¹³C-NMR ([d₆]-DMSO): δ = 19,238(C-13), 161,229(C-1), 116,453(C-2), 116,120(C-6), 136,770 (C-11), 136,420 (C-3), 128,075(C-10), 127,880 (C-9), 125,659 (C-12), 119,621 (C-5), 103,848(C-7), 67,267(C-4), 56,714(C-8).

(3a) Maddesine ait IR spektrumu Ek A5 şeklinde gösterilmiştir.

(3a) Maddesinin DMSO-d₆'da alınan ¹H-NMR spektrumunda spektrum değerleri Ek A6 şeklinde gösterilmiştir.

(3a) Maddesinin DMSO-d₆'da alınan ¹³C-NMR spektrumunda spektrum değerleri Ek A7 şeklinde gösterilmiştir.

**5.3. 2, 9, 16, 23 - [tetrakis - 4-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] Çinko (II)
Ftalosiyenin (4a)**

%. FT-IR (Thin film, disc) ν_{max} (cm⁻¹) : 3099 (Ar-H Sp²), 2917, 2849(C-H sp³), 1605, 1484, 1457(Aromatik halka titreşimi), 743, 692(Benzen Halkası C-H bükülmesi), 857,831 (Tiyofen Halkası C-H bükülmesi), 1279 (Ar-O-Alifatik), 771(C-S), 1393,1335 (tiyofen halka geofilimi), 1709 (imin C=N-C)

MS (Maldi-TOF,ditranol as matrix): m/z (100 %) : 1025,297 [M+H]⁺

(4a) Maddesine ait IR spektrumu Ek A8 şeklinde gösterilmiştir.

(4a) Maddesine ait MS (Maldi TOF) Spektrumu Ek A9 şeklinde gösterilmiştir.

**5.4. 2, 9, 16, 23 - [tetrakis - 4-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] Kobalt (II)
Ftalosiyenin (5a)**

%. FT-IR (Thin film, disc) ν_{max} (cm⁻¹) : 3097 (Ar-H Sp²), 2918, 2850(C-H sp³), 1606, 1521, 1477, 1460(Aromatik halka titreşimi), 750, 704, 651(Benzen Halkası C-H bükülmesi), 852,827 (Tiyofen Halkası C-H bükülmesi), 1273 (Ar-O-Alifatik), 794 (C-S), 1396,1367 (tiyofen halka geofilimi), 1724 (imin C=N-C)

(5a) Maddesine ait IR spektrumu Ek A10 şeklinde gösterilmiştir.

**5.5. 2, 9, 16, 23 - [tetrakis - 4-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] Kurşun (II)
Ftalosiyenin (6a)**

%. FT-IR (Thin film, disc) ν_{max} (cm⁻¹) : 3106 (Ar-H Sp²), 2938, 2867(C-H sp³), 1604, 1519, 1486, 1416(Aromatik halka titreşimi), 747, 712, 699(Benzen Halkası C-H bükülmesi), 855,832 (Tiyofen Halkası C-H bükülmesi), 1232 (Ar-O-Alifatik), 776(C-S), 1362,1285 (tiyofen halka geofilimi), 1719 (imin C=N-C)

(6a) Maddesine ait IR spektrumu Ek A11 şeklinde gösterilmiştir.

**5.6. 1, 8, 15, 22 - [tetrakis - 3-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] Çinko (II)
Ftalosiyenin (7a)**

%. FT-IR (Thin film, disc) ν_{max} (cm⁻¹) : 3097 (Ar-H Sp²), 2926, 2882 (C-H sp³), 1600, 1517, 1487,1468, 1417 (Aromatik halka titreşimi), 765, 634, 607 (Benzen Halkası C-H bükülmesi), 868,831 (Tiyofen Halkası C-H bükülmesi), 1234 (Ar-O-Alifatik), 794 (C-S), 1330,1269 (tiyofen halka geofilimi), 1716 (imin C=N-C)

(7a) Maddesine ait IR spektrumu Ek A12 şeklinde gösterilmiştir.

**5.7. 1, 8, 15, 22 - [tetrakis - 3-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] Kobalt (II)
Ftalosiyenin (8a)**

%. FT-IR (Thin film, disc) ν_{max} (cm⁻¹) : 3091 (Ar-H Sp²), 2936, 2927 (C-H sp³), 1600, 1517, 1487,1454, 1409 (Aromatik halka titreşimi), 765, 680, 638 (Benzen Halkası C-H bükülmesi), 868,831 (Tiyofen Halkası C-H bükülmesi), 1234 (Ar-O-Alifatik), 794 (C-S), 1328,1269 (tiyofen halka geofilimi), 1721 (imin C=N-C)

MS (Maldi-TOF,ditranol as matrix) : m/z (100 %) : 1021,297 [M+2H]⁺

(8a) Maddesine ait IR spektrumu Ek A13 şeklinde gösterilmiştir.

(8a) Maddesine ait MS (Maldi TOF) Spektrumu Ek A14 şeklinde gösterilmiştir.

**5.8. 1, 8, 15, 22 - [tetrakis - 3-(tiyofen-3-metoksi)ftalonitril] Kurşun (II)
Ftalosiyenin (9a)**

%. FT-IR (Thin film, disc) ν_{max} (cm⁻¹) : 3099 (Ar-H Sp²), 2928, 2864 (C-H sp³), 1606, 1487,1456,1394 (Aromatik halka titreşimi), 765, 696, (Benzen Halkası C-H bükülmesi), 856,829 (Tiyofen Halkası C-H bükülmesi), 1228 (Ar-O-Alifatik), 771 (C-S), 1336,1278 (tiyofen halka geofilimi), 1719 (imin C=N-C)

MS (Maldi-TOF,ditranol as matrix) : m/z (100 %) : 1069,821 [M+2H]⁺

(9a) Maddesine ait IR spektrumu Ek A15 şeklinde gösterilmiştir.

(9a) Maddesine ait MS (Maldi TOF) Spektrumu Ek A16 şeklinde gösterilmiştir

KAYNAKLAR

- [1] BERETTA, A. ATTİ Xth Congr. intern, chim. 4, 823 (1939).
- [2] HADDOCK, N. H. /. Soc. Dyers and Colourists. 61, 68 (1945).
- [3] LINSTEAD, R.P. and WHALLEY, M. Conjugated macro cycles. XXII tetraazaporphyrine and its metallic derivatives, J. Chem. Soc. pp. 4839-4846 (1952).
- [4] LEZNOFF, C. C. and LEVER, A. B. P. Phthalocyanines Properties and Applications, 4, VCH, New York (1996).
- [5] Y.GÖBEL, Y.GÖBEL, Yeni bir ftalosiyanın ve metal bileşimlerinin sentezi ve karakterizasyonu, KATÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Shf. 5, Temmuz 2008.
- [6] ÖZTÜRK Z.Z, MUSLUOĞLU E, AHSEN V, GÜL A and BEKAROĞLU O. J. Mater. Sci. 27: 6183-6186 (1992).
- [7] H. ALI, J.E. van LIER, Chem. Rev. 99, 2379 (1999).
- [8] N.B. MCKEWON, Phthalocyanine Materials, Cambridge University Press, Cambridge (1998).
- [9] K. KATRİN, A. NİHAL, C. TRACY, B. DAVID, M. HASAN, Cancer Res. 60. 5984 (2000).
- [10] CONSTABLE, E.C., Metals and Ligand Reactivity, Ellis Horwood Limited, England (1990)
- [11] LINSTEAD, R. P. J. Chem. Soc. 1022 (1934).
- [12] MOSHER, F. H. ; THOMAS A. L. The Phthalocyanines, CRC Press: Boca Raton, Fla. Vol. 2 (1983).
- [13] LINSTEAD, R. P., Brit. Assoc. Advance. Sci., Rep., 465-6 (1933).
- [14] BADISCHE Anilin- & Soda-Fabrik A.-G., British Patent 679,808 Sept. 24 (1952).
- [15] DIESBACH, H., SCHMIT, V., and DECKER, E., Helv. Chim. Acta, 6, 548-9 (1923).

- [16] DIESBACH, H., SCHMIT, V., and DECKER, E., *Helv. Chim. Acta*, 10, 886-8 (1927).
- [17] British Patent 322,169 Nov. 18(1929).
- [18] BYRNE, G. T., LINSTEAD, R. P., and LOWE, A. R., /. *Chem. Soc.*1017-22(1934).
- [19] DENT, C. E., and LINSTEAD, R. P., /. *Chem. Soc.* 1027-31(1934).
- [20] DENT, C. E., and LINSTEAD, R. P., /. *Chem. Soc.* 1033-9(1934).
- [21] DENT, C. E., and LINSTEAD, R. P., /. *Chem. Soc.* 1033-9(1934).
- [22] LINSTEAD, R. P., *Brit. Assoc. Advance. Sci., Rep.*, 465-6 (1933).
- [23] STILLMAN, M.J., THOMSON, A., Assignment of charge-transfer bands in some metal phthalocyanines-evidence for S:1 state of Iron(II) phthalocyanine in solution, *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.*70(5):790-804(1974).
- [24] A. B. P. LEVER, M. R. HEMPSTEAD, C. C. LEZNOFF, W. LIN, M. MELNIK, W.A. NEVIN, and P. SEYMOUR, *Recent Studies in Phthalocyanine Chemistry*, *Pure Appl. Chem.* Volume 58, No:11, 1467-1476 (1986).
- [25] H. ALI, J.E. van LIER, *Chem. Rev.* 99, 2379 (1999). Metalcomplexes as photo and radiosensitizers. *Chem. Rev.*, 99, 2379–2450 (1999).
- [26] E. ORTI and J. L. BREDAS J. For a review on phthalocyanine applications, *Am. Chem. Soc.* 114, 8669 (1992).
- [27] M.S. LIAO, S. SCHEINERA. Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg Department of Chemistry and Biochemistry, Utah State University, Logan, Utah 84322-0300 (2001).
- [28] M.S. LIAO, S. SCHEINERA, Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg Department of Chemistry and Biochemistry, Utah State University, Logan, Utah 84322-0300. 1-1-2001
- [29] S. MATSUMOTO, K. MATSUHAMA and J. MIZUGUCHI, *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* β Metal-free phthalocyanine. Volume 55, Part 1 (1999).
- [30] WOHRLE D.; SCHNURPFEIL G.; KNOTHE G. Efficient synthesis of phthalocyanines and related macrocyclic compounds in the presence of organic bases. *Dyes Pigments*, 18, 91–102 (1992).

- [31] COOK M. J.; DUNN A. J. ; HOWE, S. D.; THOMSON A. J.; HARRISON, K. J. Octa-alkoxy phthalocyanine naphthalocyanine derivatives: Dyes with Q-band absorption in the far red or near infrared. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 8, 2453–2458 (1988).
- [32] BRACH P. J.; GRAMMATICA S. J.; OSSANNA O. A.; WEINBERGER L. Improved synthesis of metal-free phthalocyanines. *J. Heterocycl. Chem.* 7, 1403–1405. (1970).
- [33] UCHIDA H.; YOSHIYAMA H.; REDDY P. Y.; NAKAMURA S.; TORU T. Novel synthesis of metal-free phthalocyanines from phthalimides and phthalic anhydrides with hexamethyldisilazane. *Synlett*, 13, 2083–2085. (2003).
- [34] TEREKHOV D.S., NOLAN K.J.M., MCARTHUR C.R., LEZNOFF C.C., Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octaalkylphthalocyanines and the effects of concentration and temperature on their ¹H-NMR spectra, *J. Org.Chem.*; 61:3034-3040. (1996).
- [35] KHARISOV B. I.; BLANCO, L. M.; TORRES-MARTINEZ L. M.; GARCIA-LUNA A. Electrosynthesis of phthalocyanines: Influence of solvent. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (8), 2880–2887. (1999).
- [36] KHARISOV B. I.; ORTIZ MENDEZ U.; ALMARAZ GARZA J. L.; ALMAGUER RODRIGUEZ J. R. Synthesis of non-substituted phthalocyanines by standard and non-standard techniques: Influence of solvent nature in phthalocyanine preparation at low temperature by UV-treatment of the reaction system. *New J. Chem.*, 29 (5), 686–692 (2005).
- [37] CHAUHAN S. M. S.; SRINIVAS K. A.; SRIVASTAVA P. K.; SAHOO B. Solvent-free synthesis of phthalocyanines. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 29, 548–550 (2005).
- [38] ROSS S. D.; FINEMAN M. The trimer of o-phthalonitrile. *J. Am Chem. Soc.* 72, 3302–3304 (1950).
- [39] KOKSHOROV Y. A.; SHERLE A. I.; TIKHONOV A. N., Thermo-induced changes in EPR spectra of metal-free oligo- and polyphthalocyanines, *Synth Met*, 149, 19 (2005).
- [40] SARANAVAN S.; MATHAI C. J.; ANANTHARAMAN M. R.; VENKATACHALM S.; PRABHAKARN P. V. J. Dielectric and conductivity studies on tetrameric cobalt phthalocyanines, *Appl Polym Sci.* 91, 2529 (2004).
- [41] SARANAVAN S.; MATHAI C. J.; ANANTHARAMAN M. R.; VENKATACHALM S.; PRABHAKARN P. V. J. Dielectric and conductivity studies on tetrameric cobalt phthalocyanines, *Appl Polym Sci.* 91, 2529 (2004).

- [42] J. RAUSCHNABEL, M. HANACK, *Tetrahedron Lett.* 36, 1629-1632 (1995).
- [43] B.DEL REY, U. KELLER, T. TORRES, G. ROJO, F. AGULLO-LOPEZ, S. NONELL, C. MARTI, S. BRASSLET, I. LEDOUX, J. ZYSS, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 12808-12817 (1998).
- [44] Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California 94720
- [45] A. GÜNSEL, Oksijen Köprülü Fonksiyonel Ftalosiyanın Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Shf.11, Mayıs 2008.
- [46] V.W. DAY, T.J. MARKS, W.A. WACHTER, *J. Am. Chem. Soc.* 97.4519. (1975).
- [47] J.E. BLOOR, J. SCHLABITZ, C.C. WALDEN, A. DEMERDACHE, *Can. J. Chem.* 42.2201. (1964).
- [48] V.W. DAY, T.J. MARKS, W.A. WACHTER, *J. Am. Chem. Soc.* 97.4519. (1975).
- [49] VANCOUVER B.C., Expanded Porphyrins and Their Heterologs Ayub Jasat and David Dolphin Department of Chemistry, University of British Columbia, 2036 Main Mall, Canada V6T 1Z1 Received March 5, 1997 (Revised Manuscript Received May 20, 1997).
- [50] CONG FD, NINGB, DU XG, MA CY, YU HF, CHEN B. Facile synthesis, characterization and property comparisons of tetraaminometallophthalocyanines with and without intramolecular hydrogen bonds. *Dyes and Pigments* 66(2): 149e54. (2005).
- [51] ŞENER MK, GÜL A, KOÇAK MB. Synthesis of tetra(tricarboethoxy)- and tetra(dicarboxy)-substituted soluble phthalocyanines. *J Porphyrins Phthalocyanines* 7:617e22 (2003).
- [52] HAMURYUDAN E. Synthesis and solution properties of phthalocyanines substituted with four crown ethers. *Dyes Pigm* 68(2e3):151e7. (2006).
- [53] HAMURYUDAN E. Synthesis and solution properties of phthalocyanines substituted with four crown ethers. *Dyes Pigm* 68(2e3):151e7. (2006).
- [54] GIUNTINI F, RAOL Y, DEİ D, MUNICCHI M, CHITI G, FABRIS C, et al. Synthesis of tetrasubstituted Zn(II)-phthalocyanines carrying four carboranyl units as potential BNCT and PDT agents. *Tetrahedron Letters* 46(17):2979–82. (2005).

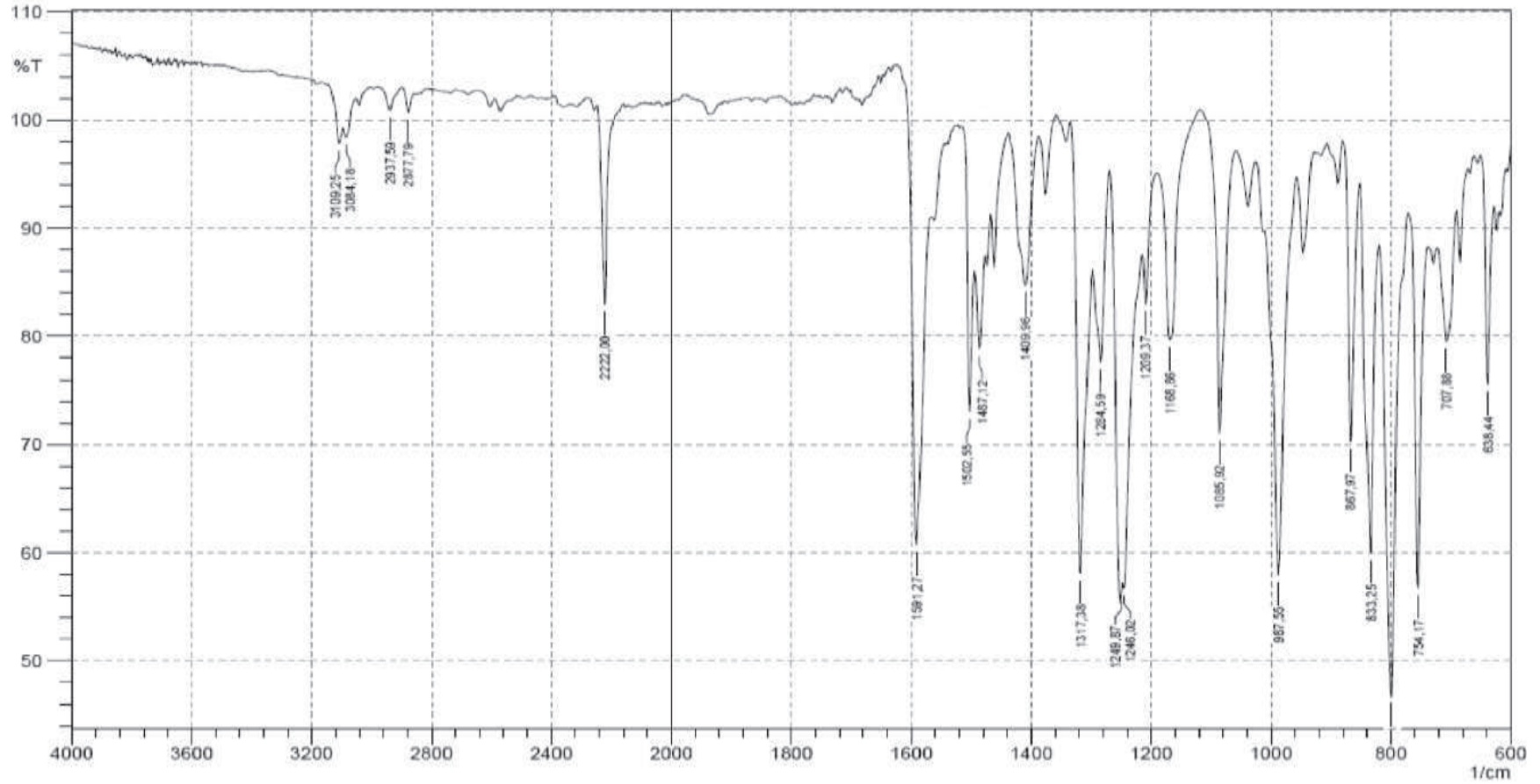
- [55] D.A. FERNANDEZ, J. AWRUCH, L.E. DICELIO, J. Photochem. Photobiol. B 41.227–232. (1997).
- [56] NG A. C. H.; LI X. Y.; NG D. K. P. Macromolecules 32, 5292–5298 (1999).
- [57] LEZNOFF C. C.; HALL T. W. Tetrahedron Lett. 23, 3023–3026. (1982).
- [58] HALL, T. W.; GREENBERG S.; MCARTHUR C. R.; KHOUW B.; LEZNOFF C. C. New J. Chem. 6, 653–658. (1982).
- [59] LEZNOFF C. C.; HALL T. W. Tetrahedron Lett. 23, 3023. (1982).
- [60] R.D.GOULD and R.I. BLYTH , phys. stat. sol. (a), 120, K57 (1990).
- [61] J.M. ASSOUR and W.K. KAHN , J.AMER. Chem. Soc., 87, 207 (1965).
- [62] G.SUSICH, Anal. Chem., 22, 425 (1950).
- [63] F.R. TARANTINO, D.H. STUBBS, T.F. COOKE and L.A. MELSHEIMER, Am. Ink Maker, 29, 425 (1950).
- [64] A.A. EBERT Jr., and H.B. GOTTLIEB, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3806 (1952).
- [65] F.W.KARAESK and J.C.DECIUS, Ibid., 74, 4716 (1952).
- [66] M.SHIGEMITSU, Bull. Chem. Soc., Jap.,32, 607 (1959).
- [67] J.W.EASTERS, U.S.Patent, 2, 620 (1956).
- [68] J.F.Byrne and P.F.Kurz, U.S.Patent, 3, 989 (1967).
- [69] A.N. SIDOROV and I.P.KOTLYAR, Sov. Phys. Opt. and Spectrosc., 11, 92 (1961).
- [70] I. BRUDER et al. / Organic Electronics 11.377–387 (2010).
- [71] Ibid. 1195-1209. (1936).
- [72] R.W. Larsen, J. Mikšovsk´a / Coordination Chemistry Reviews 251.1101–1127 (2007).
- [73] J. MACK, M.J. STILLMAN / Coordination Chemistry Re_iews 219–221.993–1032 (2001).
- [74] A.M. SCHAFFER M. GOUTERMAN, C. WEISS, Theor. Chim. Acta 30. 9. (1973).

- [75] B. BAĞDIR Yeni ftalosiyanın sentezi ve karakterizasyonu, KATÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Shf.13, İstanbul (2006).
- [76] T. TOPAL, Mikrodalga Enerjisi İle Yeni Ftalosiyanınların Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Shf 6, Gebze (2008).
- [77] C. C. LEZNOFF, A. B. P. LEVER, Phthalocyanines - Properties and Applications, VCH, New York, vol. I – IV, (1989 – 1996).
- [78] LEZNOFF C. C.; HALL T. W. Tetrahedron Lett. 23, 3023. (1982).
- [79] THOMPSON J.A., MURATA K., MILLER D.C., STANTON J.L., BRODERIC W.E., HOFFMAN B.M. and IBERS J.A., Inorg. Chem. 32: 3546 (1993).
- [80] RSC Paperbacks Colour Chemistry R. M. Christie Heriot-Watt University, Scottish Borders Campus, Galashiels, UK. (2001)
- [81] F. MATEMADOMBO Metallophthalocyanines as Electrocatalysts and Superoxide Dismutase Mimics, Doctor of Philosophy of Rhodes University, p: 13, July 2009.
- [82] F. MATEMADOMBO Metallophthalocyanines as Electrocatalysts and Superoxide Dismutase Mimics, Doctor of Philosophy of Rhodes University, p: 14, July 2009.
- [83] F. MATEMADOMBO Metallophthalocyanines as Electrocatalysts and Superoxide Dismutase Mimics, Doctor of Philosophy of Rhodes University, p: 15, July 2009.
- [84] F. MATEMADOMBO Metallophthalocyanines as Electrocatalysts and Superoxide Dismutase Mimics, Doctor of Philosophy of Rhodes University, p: 17, July 2009.
- [85] WÖHRLE D, ESKES M, SHIGEHARA K, YAMADA A. A simple synthesis of 4,5-disubstituted benzenes and octasubstituted phthalocyanines. Synthesis. 194–196 (1993).
- [86] M. DURMUŞ, T. NYOKONG, Synthesis, photophysical and photochemical properties of tetra- and octa-substituted gallium and indium phthalocyanines Volume 26, Issue 13, 6 August 2007, Pages 3323–3335 (2007).
- [87] J. JIANG, K. KASUGA, D.P. ARNOLD, in: H.S. NALWA (Ed.), Supramolecular Photo-sensitive and Electro-active Materials, Academic Press, New York, p. 113 (2001).

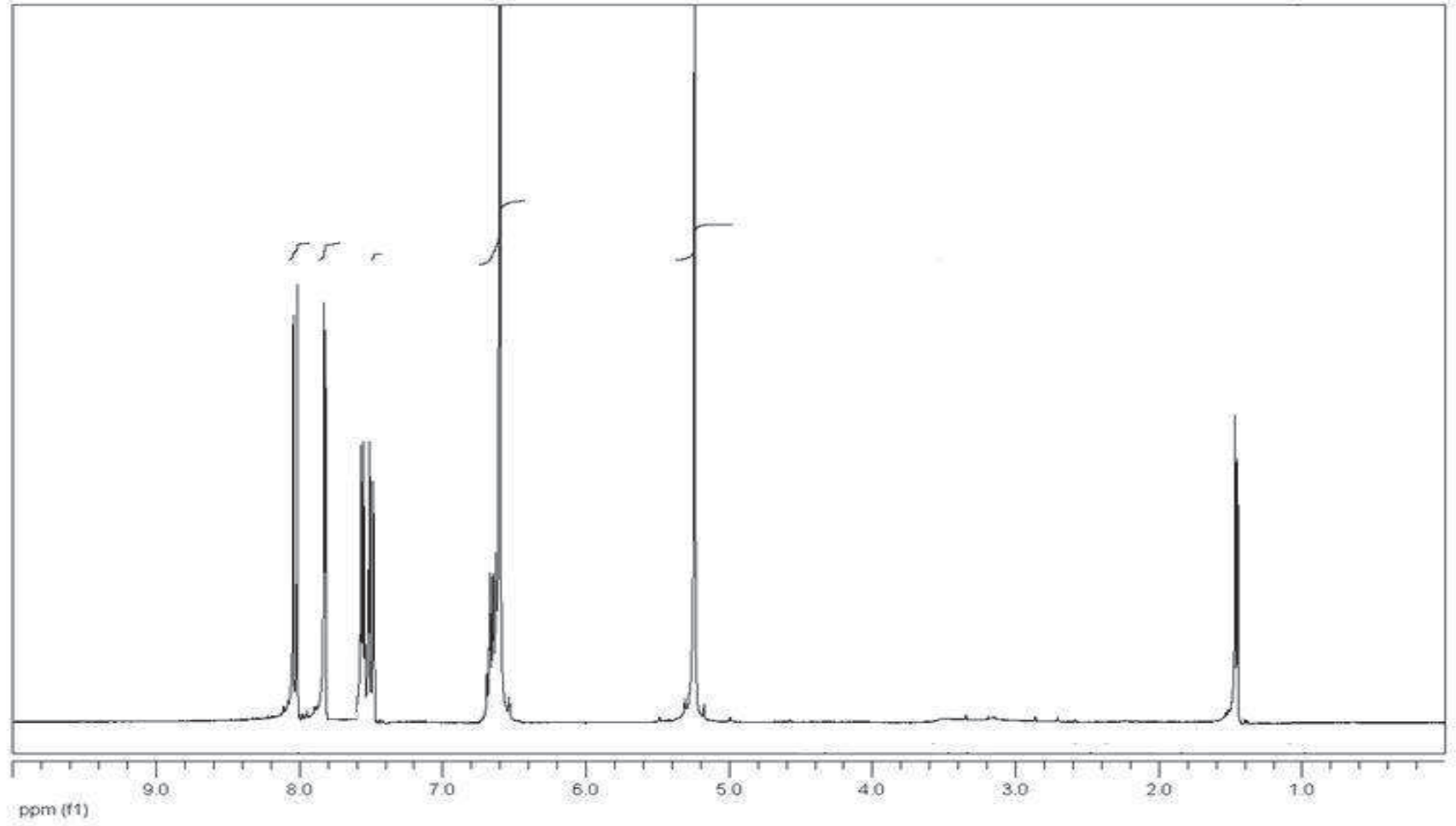
- [88] T. TOPAL, Mikrodalga Enerjisi İle Yeni Ftalosiyanınların Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Shf 6, Gebze (2008).
- [89] A. GÜNSEL, Oksijen Köprülü Fonksiyonel Ftalosiyanınların Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Shf.29, Mayıs 2008.
- [90] P. ŞEN, F. DUMLUDAĞ, B. SALİH, A.R.ÖZKAYA, Ö. BEKAROĞLU, Synthesis and electrochemical, electrochromic and electrical properties of novel s-triazine bridged trinuclear Zn(II), Cu(II) and Lu(III) and a tris double-decker Lu(III) phthalocyanines, Synthetic Metals, Volume 161, Issues 13–14, Pages 1245–1254 July 2011
- [91] T.CEYHAN, A. ALTINDAL, M.K. ERBİL, Ö. BEKAROĞLU Synthesis, characterization, conduction and gas sensing properties of novel multinuclear metallo phthalocyanines (Zn, Co) with alkylthio substituents, Polyhedron, Volume 25, Issue 3, Pages 737–746, 13 February 2006
- [92] KOVSHER EI, PUCHNOVA VA, LUKYANETS EA. Zh Org Khim;7: 369 (1971).
- [93] C.PENGLI, W. X IAOBING , T. DAIHUA, Z. ZHEN, Z. JIANCHENG, L. XINHO, Synthesis and spectral properties of new soluble naphthalocyaninatometal derivatives, Dyes and Pigments, Volume 48, Issue 2, Pages 85–92, February 2001
- [94] C.PENGLI, W. X IAOBING , T. DAIHUA, Z. ZHEN, Z. JIANCHENG, L. XINHO, Synthesis and spectral properties of new soluble naphthalocyaninatometal derivatives, Dyes and Pigments, Volume 48, Issue 2, Pages 85–92, February 2001
- [95] A. GÜNSEL, Oksijen Köprülü Fonksiyonel Ftalosiyanınların Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Shf.26, Mayıs 2008.
- [96] HANACK, M., HABERROTH, K. and RACK, M., Sythese und charakterisierung von substituierten nickelhemiporphyrinen, Chem. Ber. 126:1021-1024. (1993).
- [97] HURLEY, T.J., ROLOINSON, M.A. and TROTZ, S.I., Complexes derived from 1,3-diiminoizoidolne-containing ligands.II. The stepwise formation of nicel phthalocyanines, Inorg.Chem. 6:389-392 (1967).
- [98] OLIVER, S.W and SMITH, T.D., Oligomeric cyclization of dinitrile in the synthesis of phthalocyanines and related compounds : The role of the alkoxyed anion, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 6:389-392 (1987).

- [99] NEWTON, M.I., STARKE, T.K.H., WILLIS, M.R., MCHALE, G., "NO₂ detection at room temperature with copper phthalocyanine thin film devices", Sensors and Actuators, B, 67:307-311 (2000).
- [100] A. GÜNSEL, Oksijen Köprülü Fonksiyonel Ftalosiyanın Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Shf.42, Mayıs 2008.
- [101] HARIKUMAR P. S., Electrochemical Studie on Metal Phthalocyanines, Doctor of Philosophy. Department of Applied Chemistry Cochin Universty of Science and Technology Cochin – 682022 p.10, January 1990
- [102] B. BAĞDIR Yeni ftalosiyanın sentezi ve karakterizasyonu, KATÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Shf.36, İstanbul (2006).
- [103] MARKAS A.; T. GILMARTIN and J. P. HART, Development of Amperometric Sensors for Uric Acid Based on Chemically Modified Graphite-Epoxy Resin and Screen-printed Electrodes Containing Cobalt Phthalocyanine Analyst, Vol. 11 9, p: 243 February 1994,
- [104] MURRAY R.W., BRAD AJ., MARCEL D., Electroanalytical Chemistry New York, Vol. 13, 191-368 (1984).

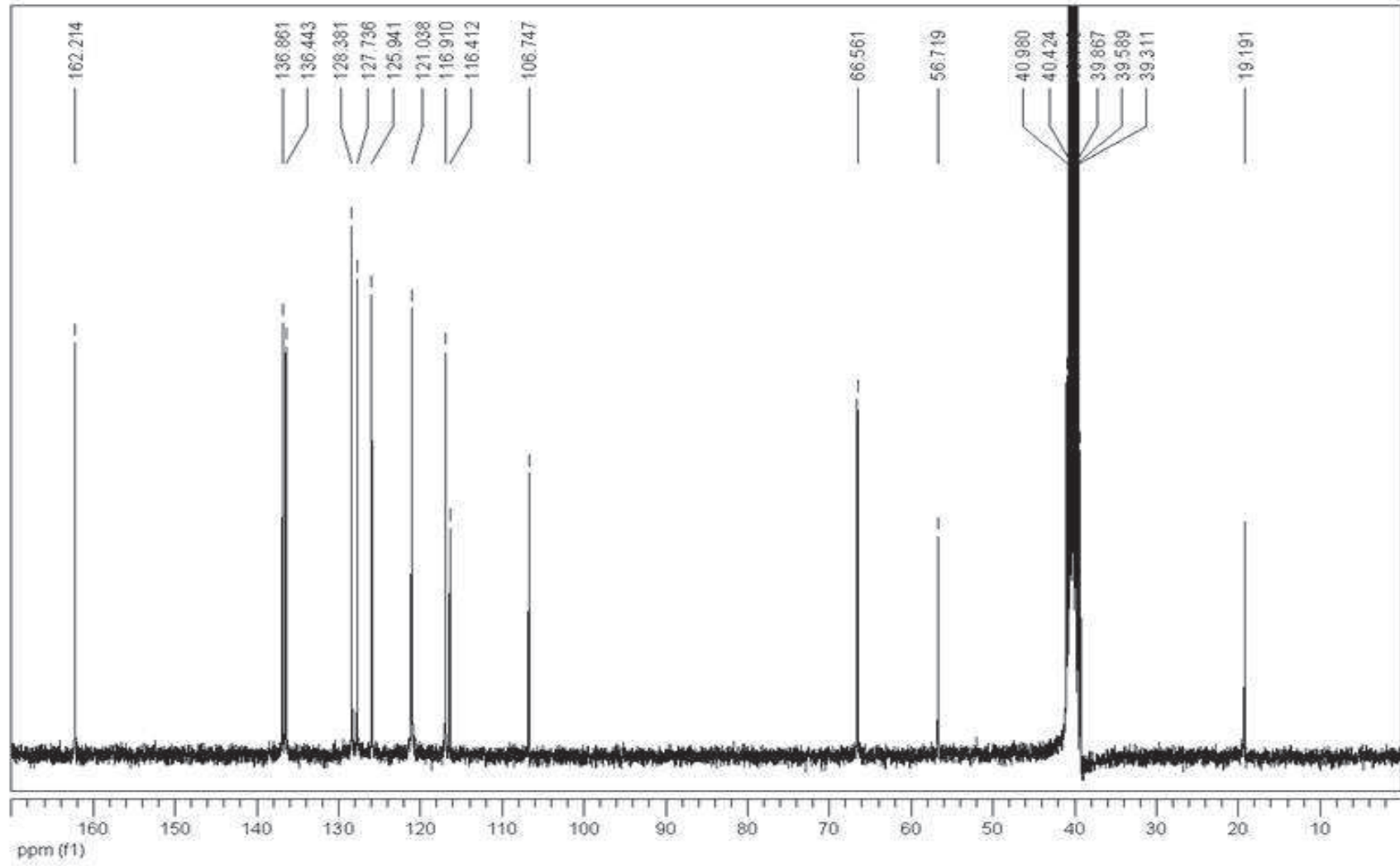
EKLER



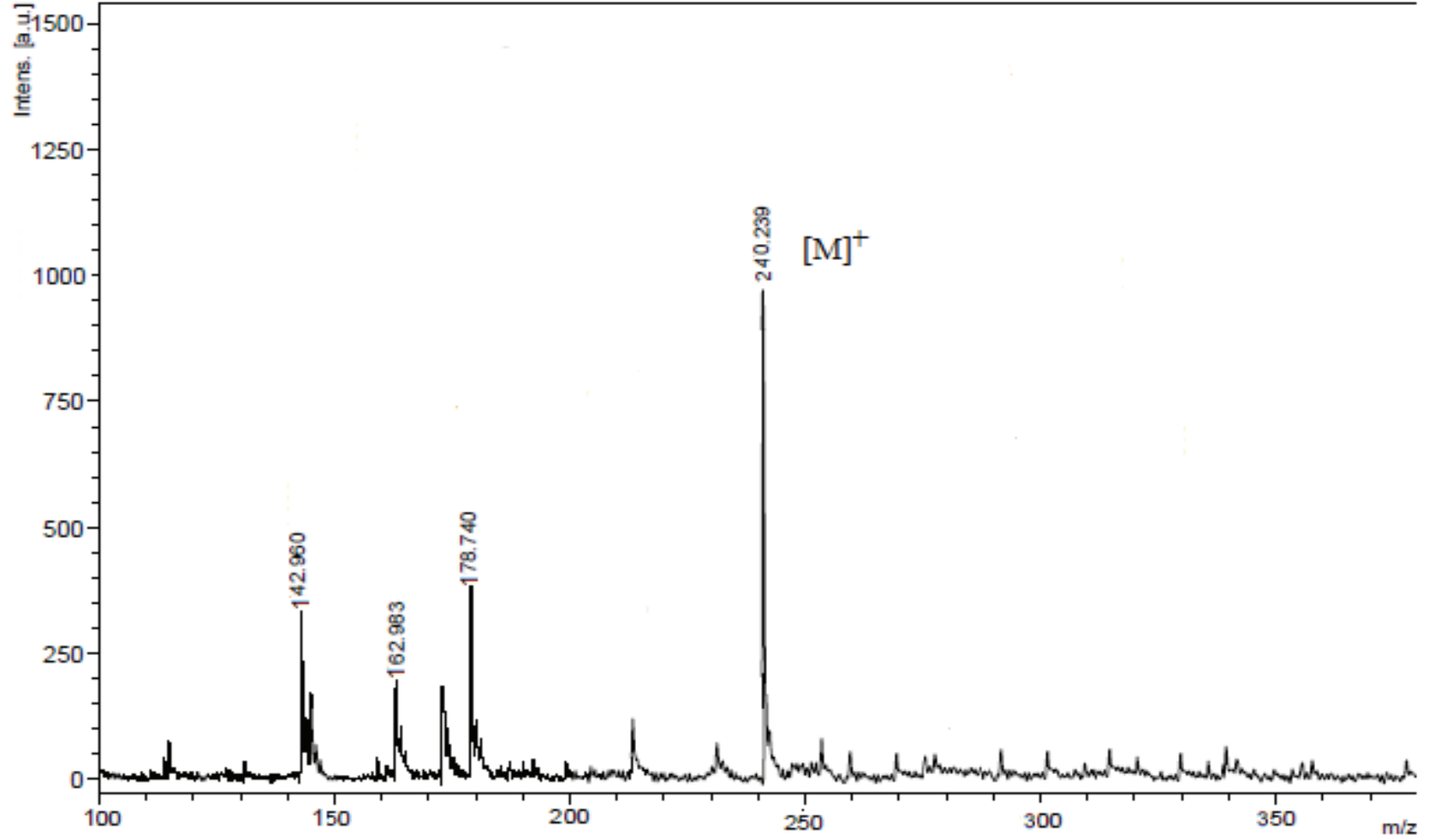
Şekil A.1. (2a) Maddesinin IR Spektrumu



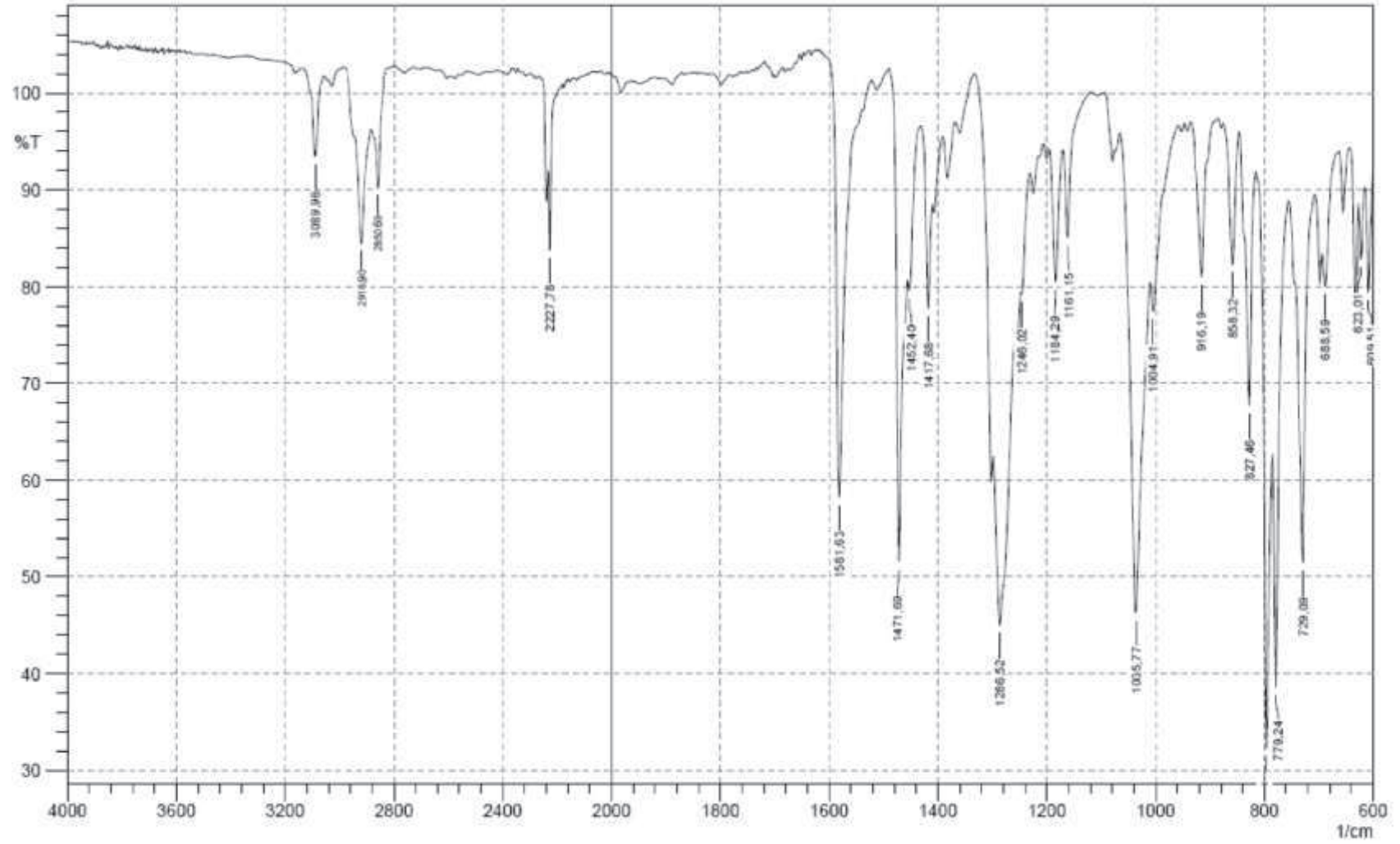
Şekil A.2. (2a) Maddesinin DMSO-d₆ 'da alınan ¹H-NMR Spektrumu



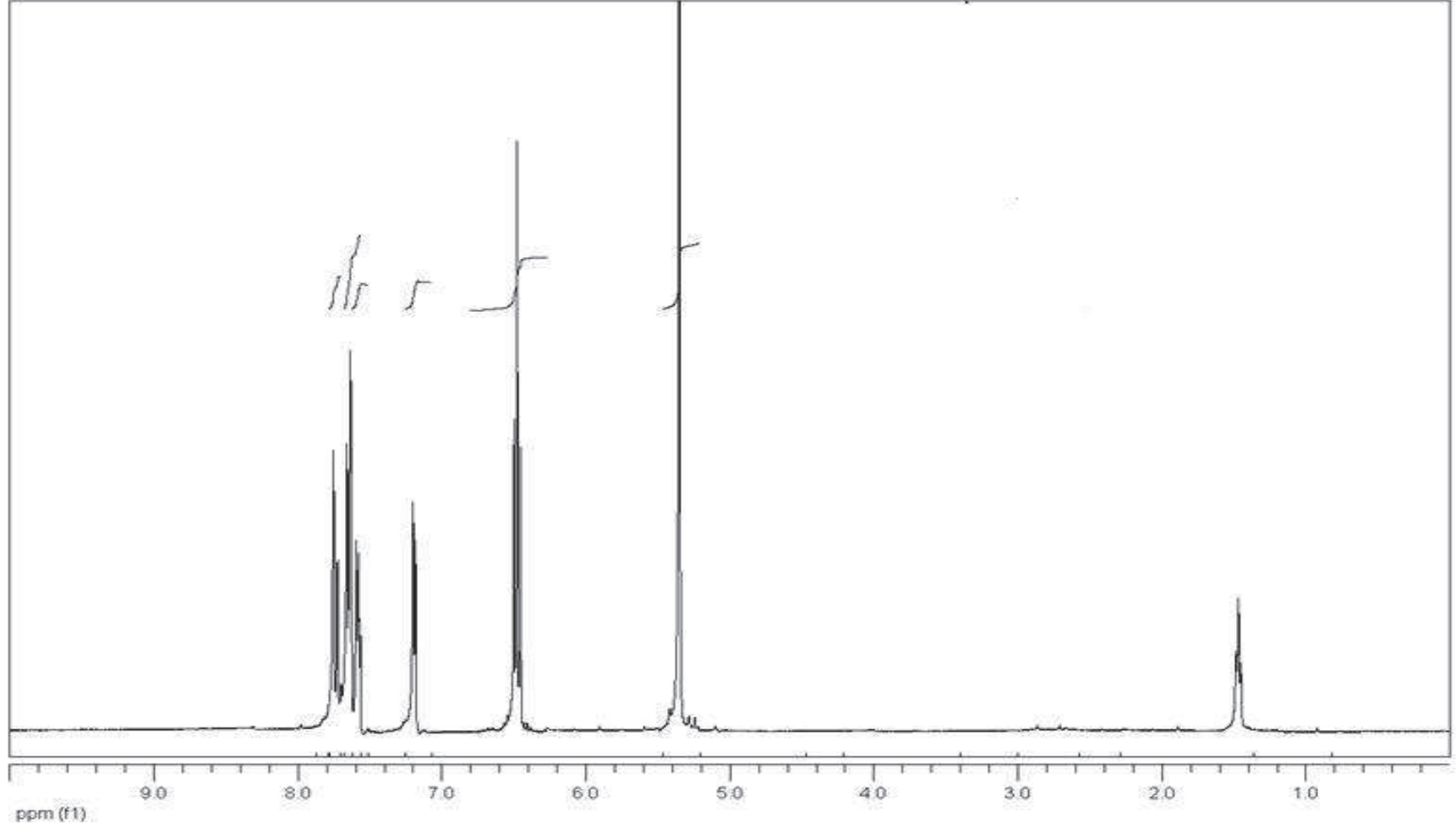
Şekil A.3. (2a) Maddesinin DMSO-d₆'da alınan ¹³C-NMR Spektrumu



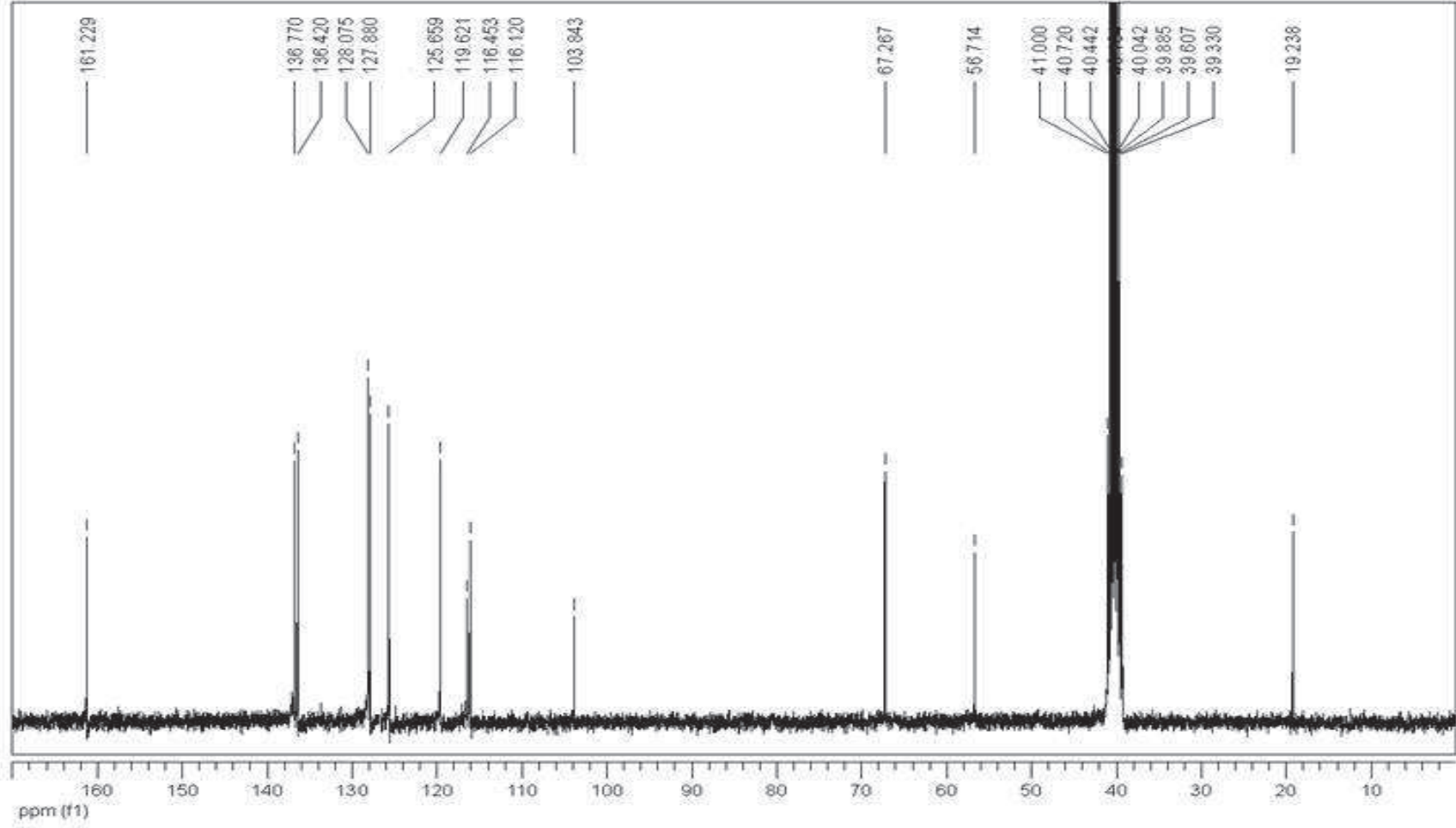
Şekil A.4 (2a) Maddesine ait MS (Maldi TOF) Spektrumu



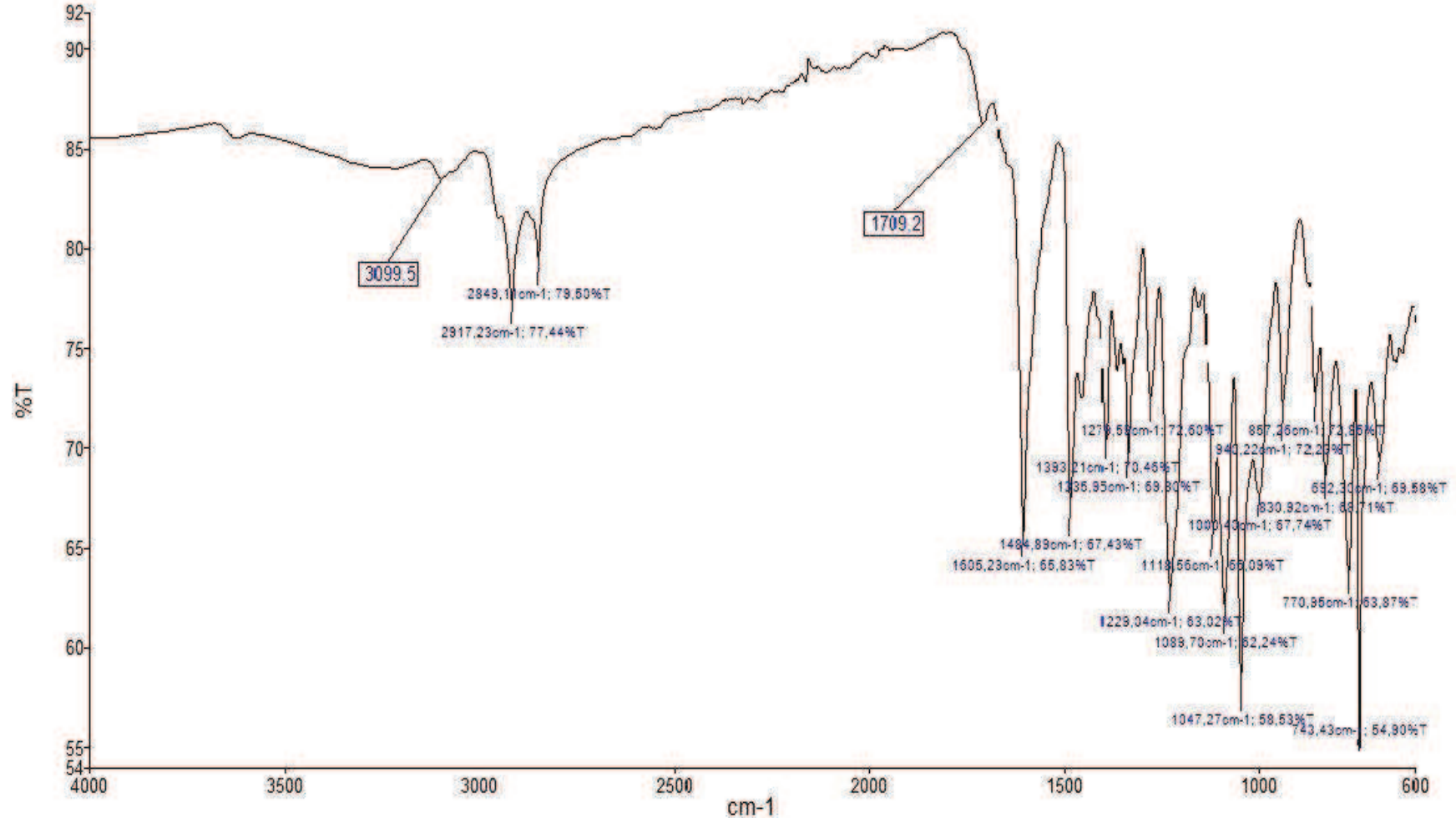
Şekil A.5. (3a) Maddesinin IR Spektrumu



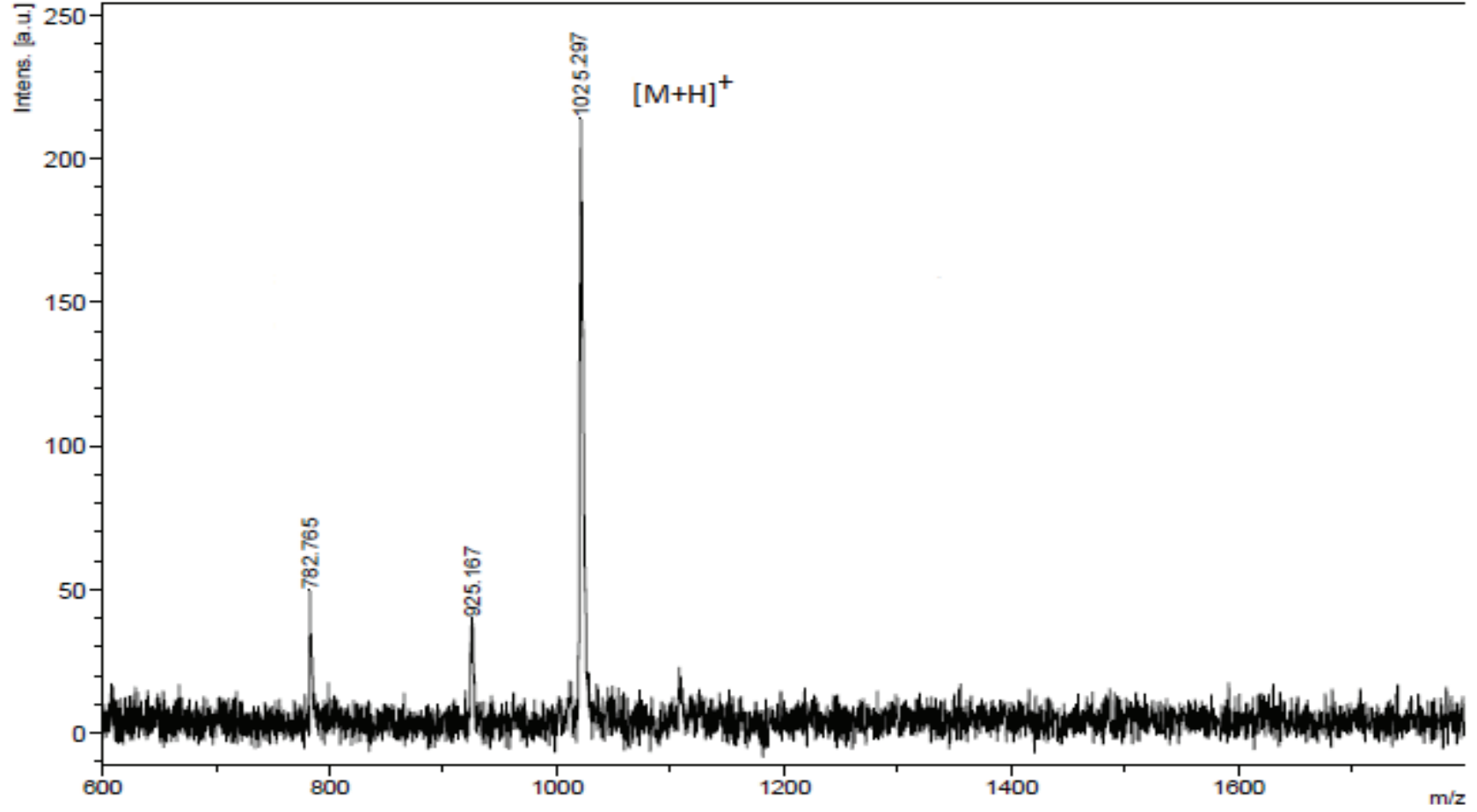
Şekil A.6. (3a) Maddesinin DMSO-d₆'da alınan ¹H-NMR spektrumu



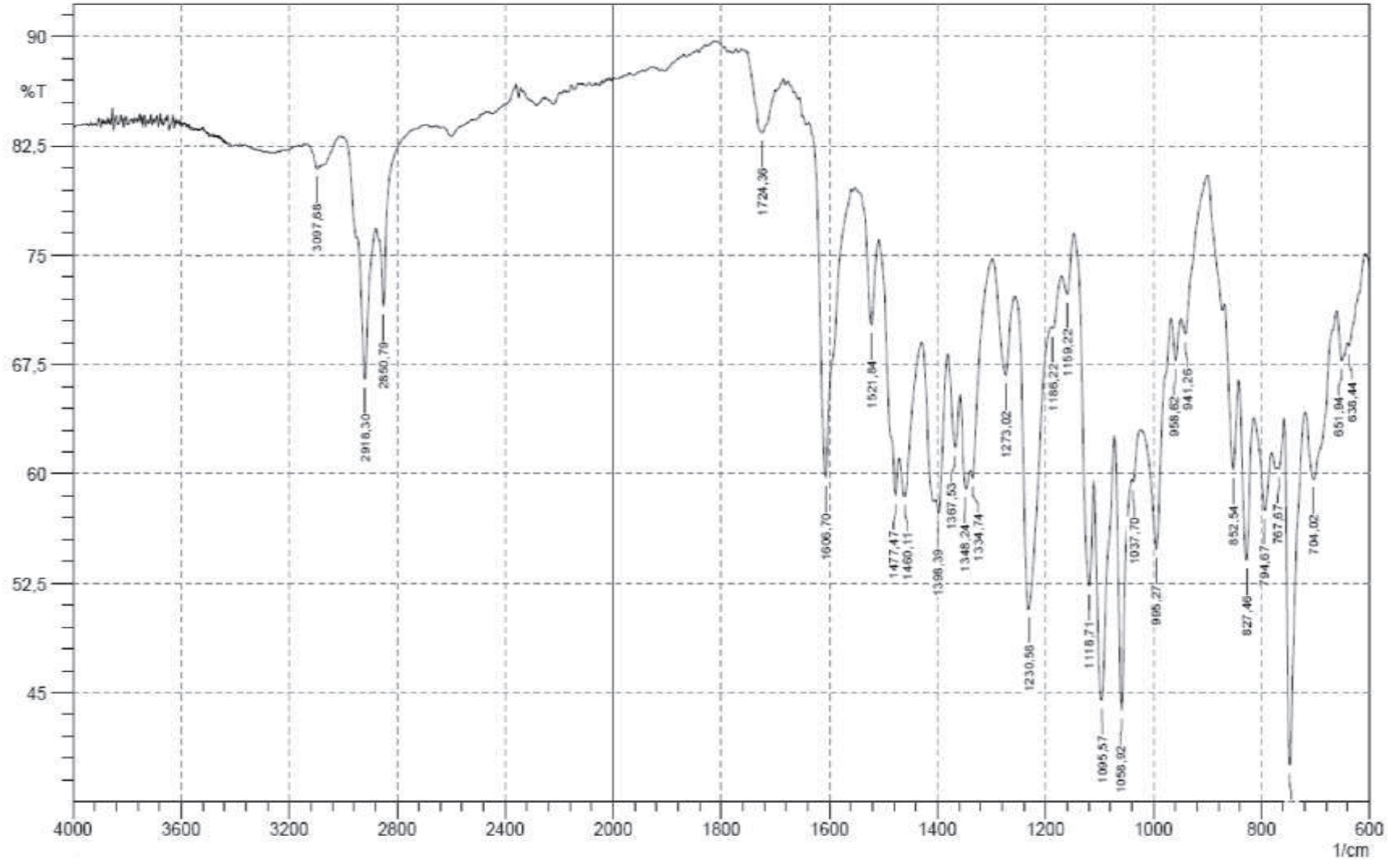
Şekil A.7. (3a) Maddesinin DMSO-d_6 'da alınan ^{13}C -NMR spektrumu



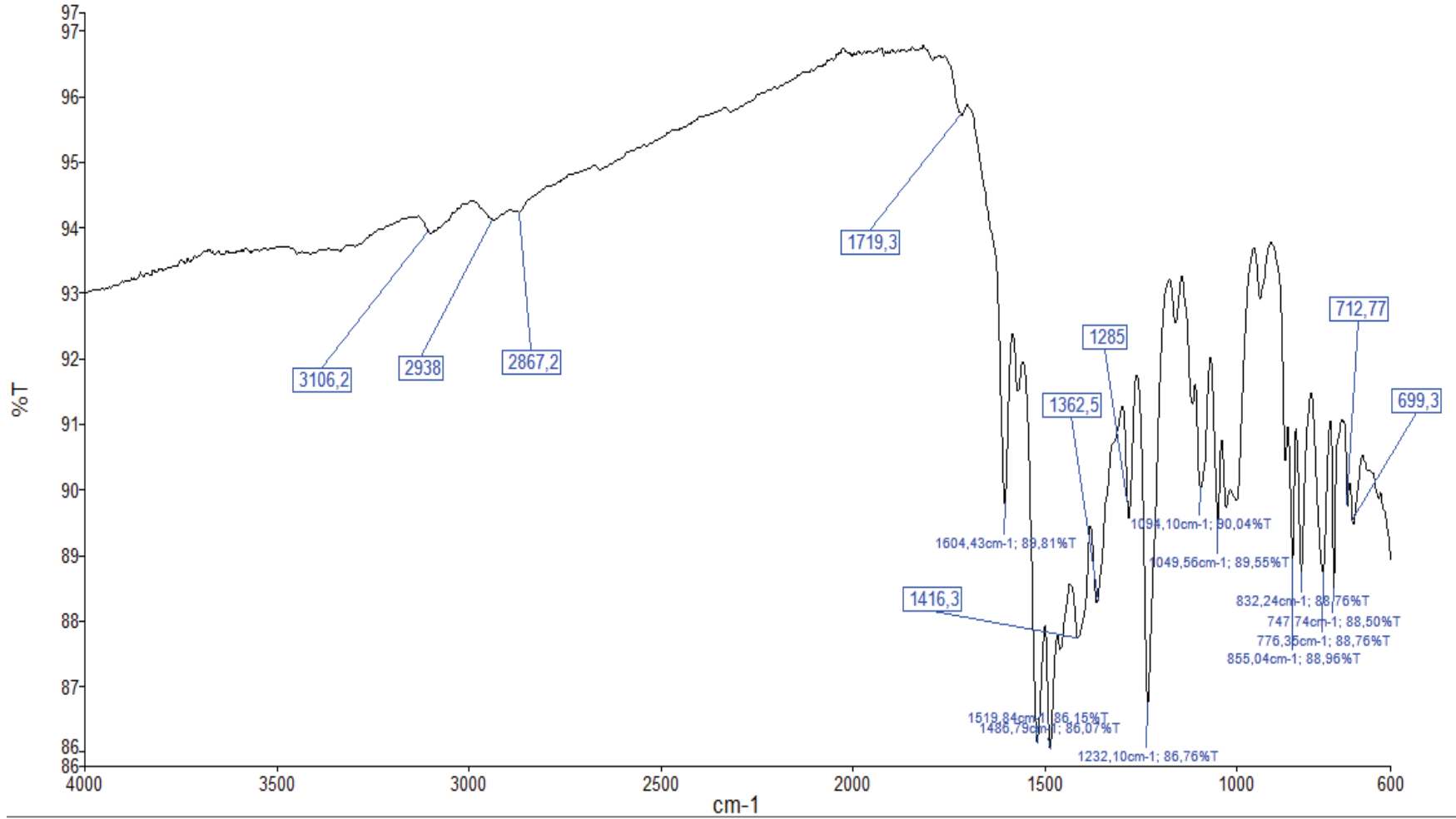
Şekil A.8. (4a) Maddesinin IR Spektrumu



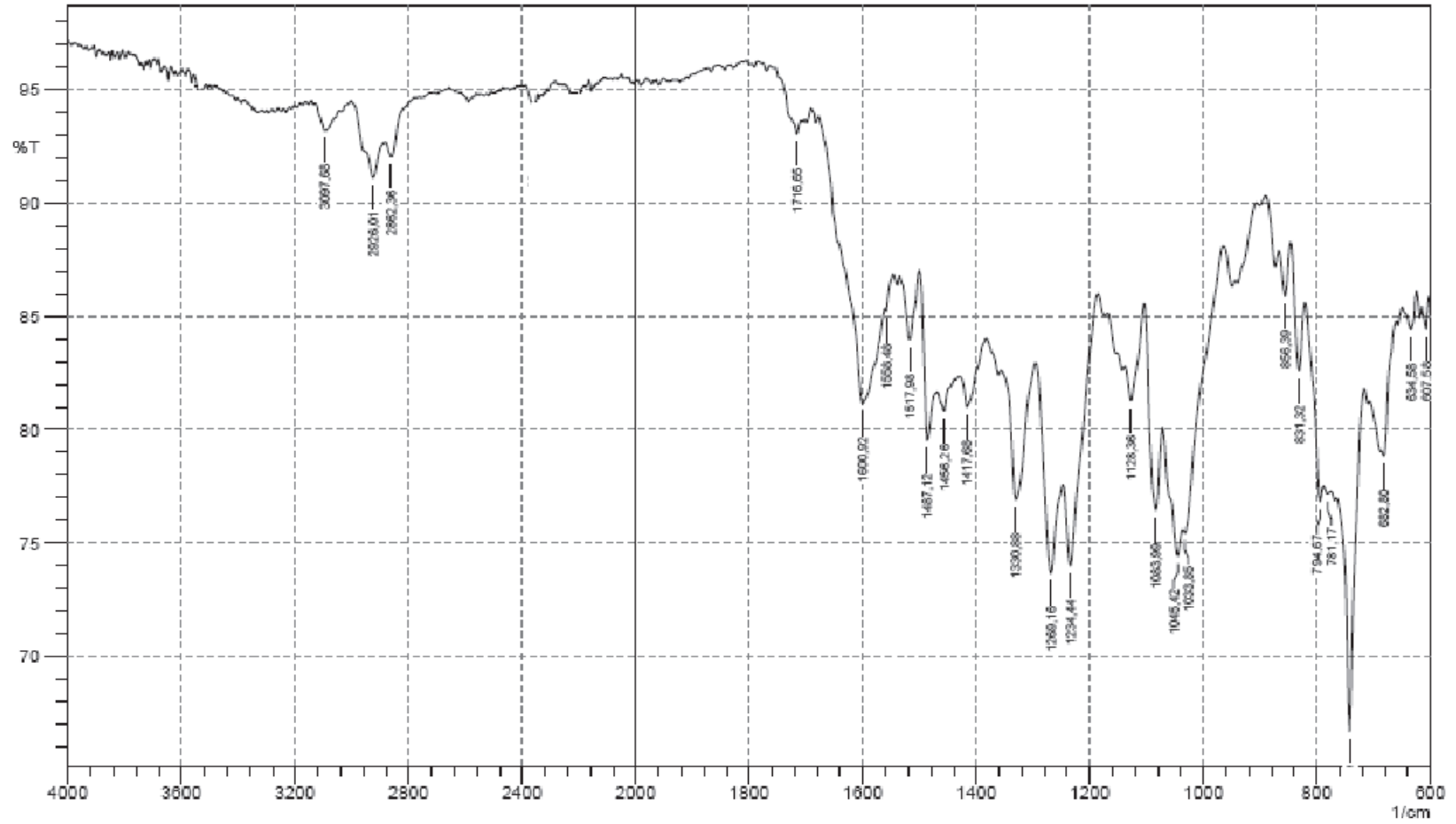
Şekil A.9. (4a) Maddesine ait MS (Maldi TOF) Spektrumu



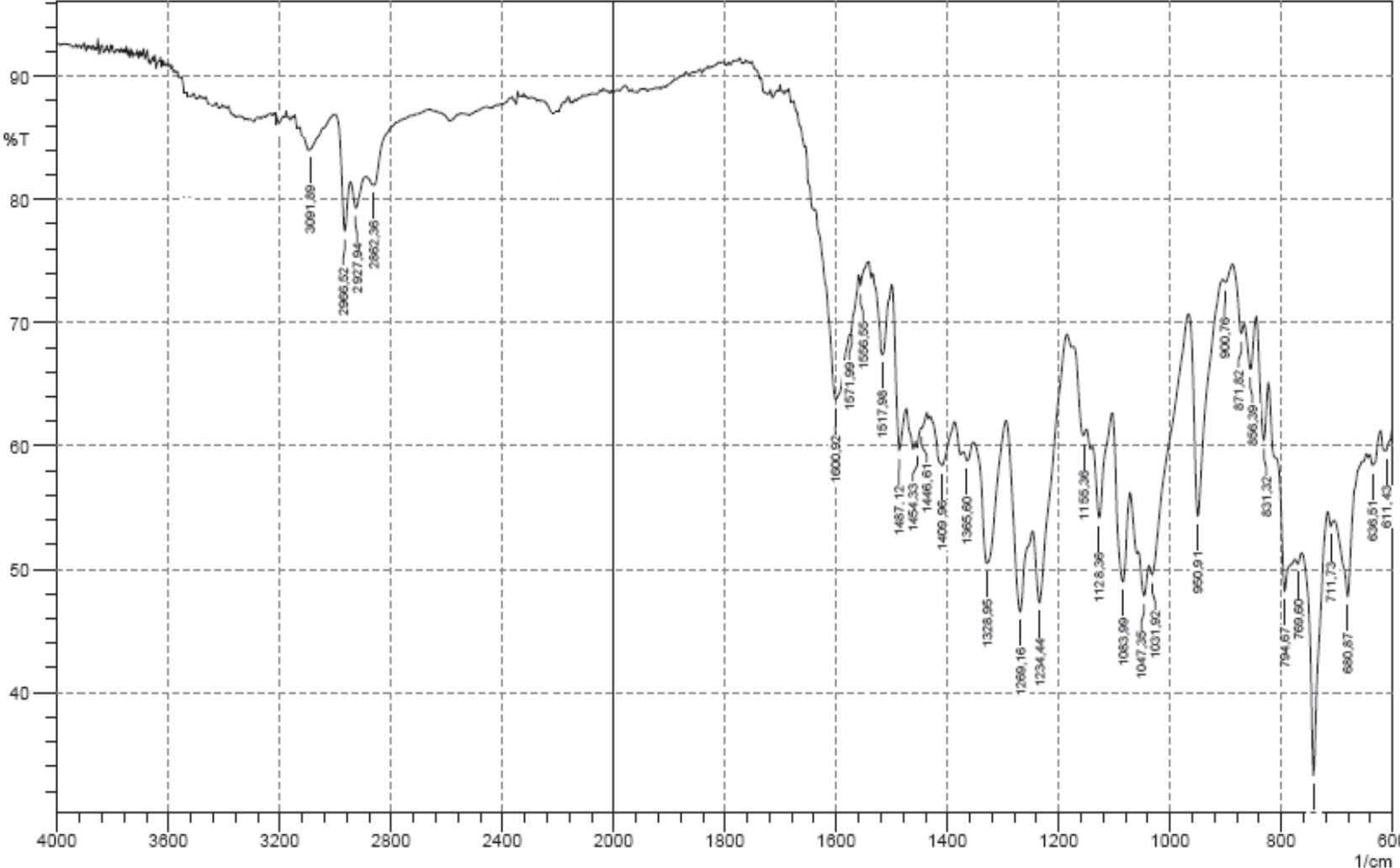
Şekil A.10. (5a) Maddesinin IR Spektrumu



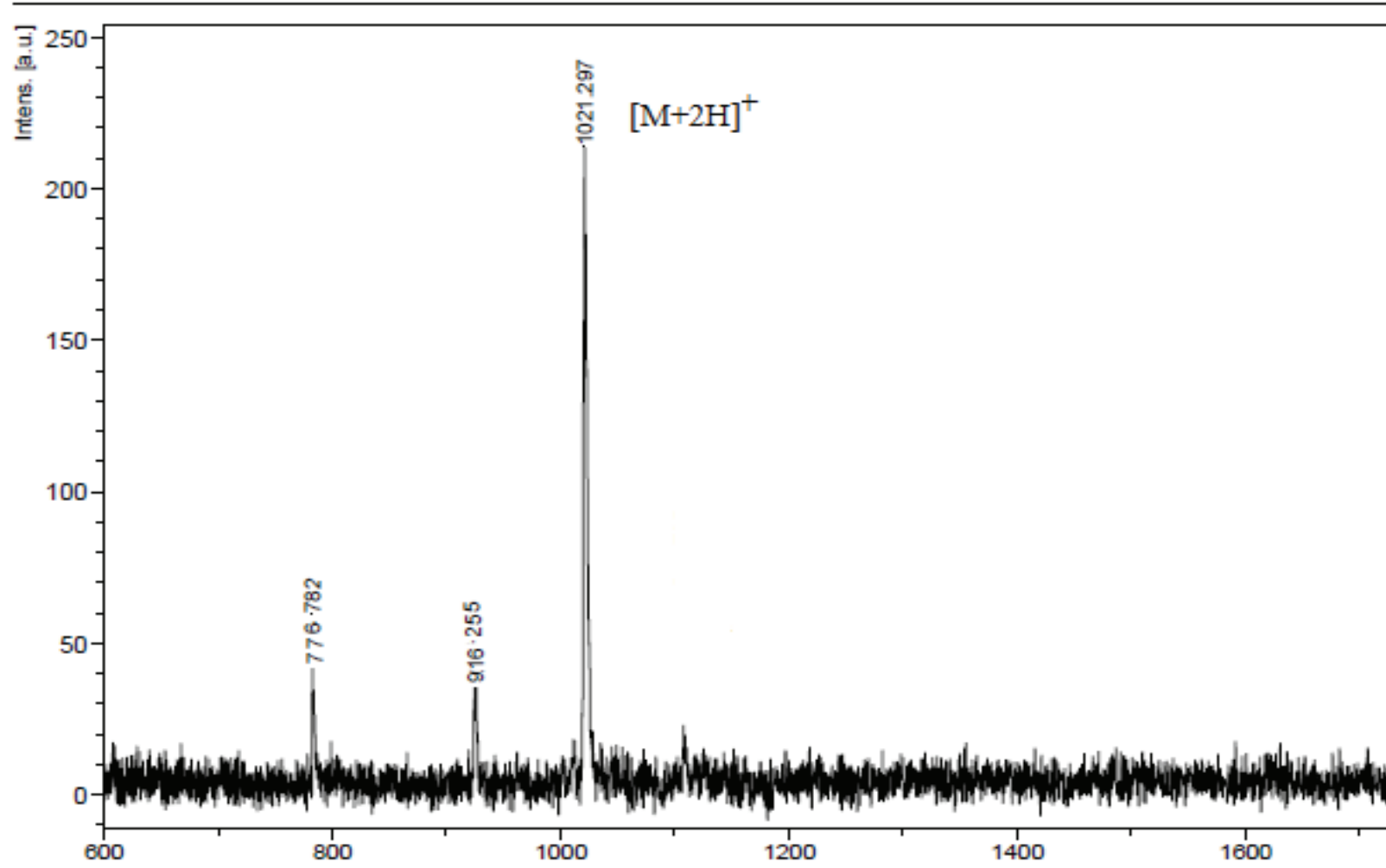
Şekil A.11. (6a) Maddesinin IR Spektrumu



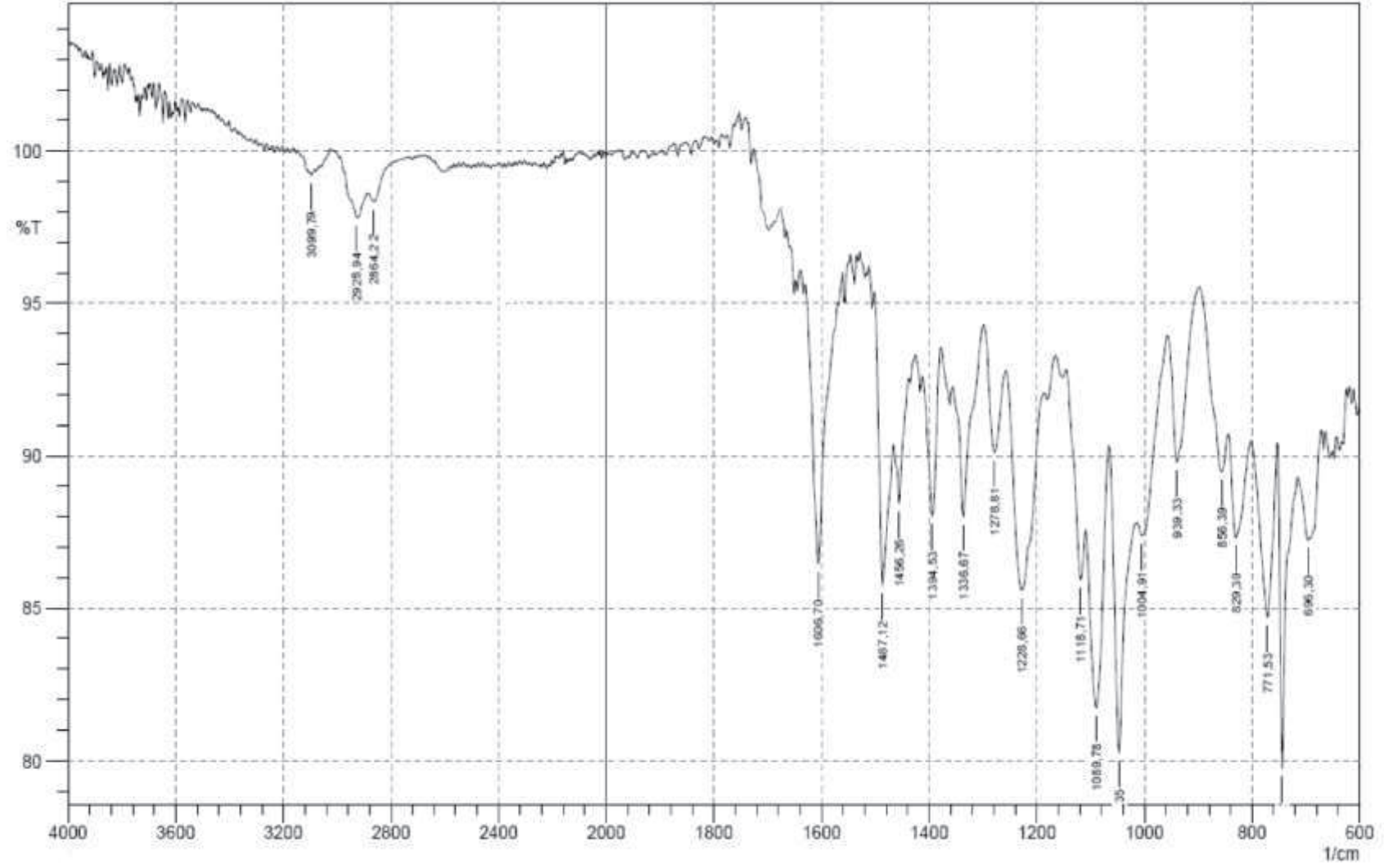
Şekil A.12. (7a) Maddesinin IR Spektrumu



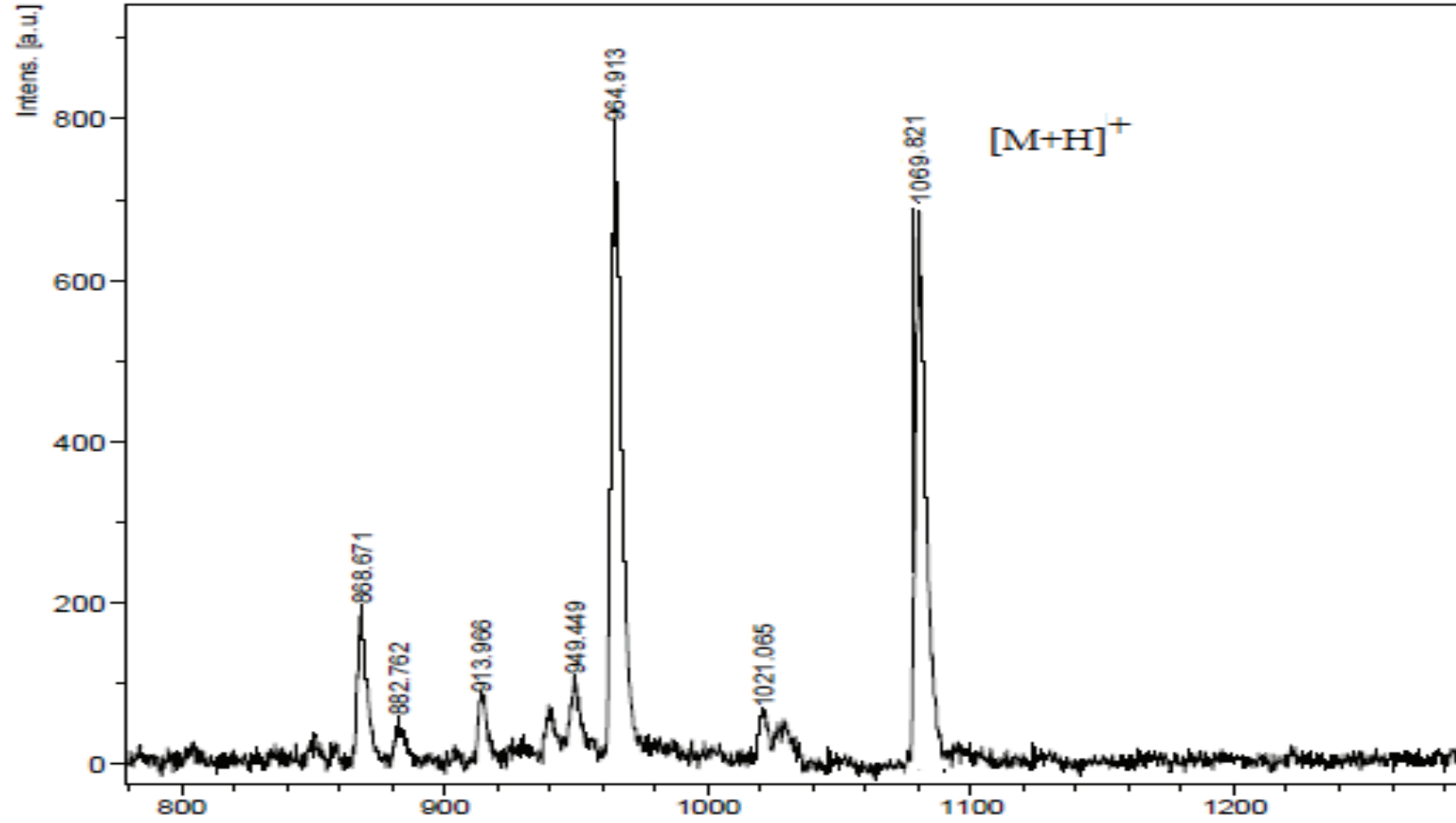
Şekil A.13. (8a) Maddesinin IR Spektrumu



Şekil A.14 (8a) Maddesine ait MS (Maldi TOF) Spektrumu



Şekil A.15. (9a) Maddesinin IR Spektrumu



Şekil A.16 (9a) Maddesine ait MS (Maldi TOF) Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Kırıkkale ilinin Keskin ilçesinde doğdu. İlköğrenimini Keskin Armutlu Köyü İlköğretim Okulu'nda, ortaokulu Kırıkkale Mehmet Akif Ersoy Ortaokulunda, liseyi Kırıkkale Kurtuluş Lisesi'nde tamamladı. 1994 yılında Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi'ne kaydını yaptırdı. 2000 Şubat döneminde adı geçen Fakülteden mezun oldu. 2001 Eylül döneminde Siirt Kurtalan ÇPL de öğretmenliğe başladı. 2004 yılında Balıkesir Gönen İlçesi Atatürk İÖO da Fen Bilgisi dersleri okuttuktan sonra şimdiki görev yeri olan Arifiye Anadolu Öğretmen Lisesi'ne 2008 yılında yapılan seçme sınavlarını başarıyla geçerek atandı. 2009 yılında SAÜ Kimya Bölümü Anorganik Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisansa başladı.