

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FONKSİYONEL GRUPLARA SAHİP FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Başak Sezgi BİLEN**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Kimya Programı**

**MAYIS 2014**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FONKSİYONEL GRUPLARA SAHİP FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Başak Sezgi BİLEN**

**(509121001)**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Kimya Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN**

**MAYIS 2014**



*Her zaman yanımda olan aileme,*



## ÖNSÖZ

Çalışmalarım sürecinde her türlü kolaylığı sağlayan, uygulama ve değerlendirme aşamasında bilgi ve birikimleriyle bana yardımcı olan, her an ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocam tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN'a; Lisans ve yüksek lisans boyunca yardımlarını benden esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e;

Yedi senedir her türlü desteği veren ve hep yanımda olduğunu bildiğim, tezimde de büyük emeği olan değerli hocam Doç. Dr. Yasin ARSLANOĞLU'na;

Çalışmalarım sırasında bana her konuda destek ve yardımcı olan olan Sayın Prof. Dr. Ali CİHAN, Prof. Dr. Makbule Burkut Koçak, Prof. Dr. Zehra BAYIR, Prof. Dr. Ozan Sanlı Şentürk, Yrd. Doç.Dr. Özgül SAĞLAM, Doç. Dr. Şebnem SESALAN, Doç. Dr. Hatice AKIN DİNÇER, Doç. Dr. Ayfer KALKAN BURAT, Dr. Rabia Zeynep USLU KOBAK, Dr. İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Dr. H. Yasemin YENİLMEZ, Dr. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ, Dr. Hande R. P. KARAOĞLU, Dr. A. Mert SEVİM, Araş. Gör. Armağan ATSAY'a,

Tez yazım aşamasındaki yardımlarından dolayı değerli hocam Dr. Barbaros AKKURT'a, maddelerin analizindeki yardımı için Dr. Argun Talat GÖKÇEÖREN'e, çalışmamın deneysel kısmında yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. İlgin NAR'a;

İlk deneyimden beri laboratuvar arkadaşlığı yaptığım, hayatımdaki neşesi ve desteğiyle her zaman daha iyi hissetmemi sağlayan Z.Neslihan EROL'a, yüksek lisansa ilk başladığımda her zaman olduğu gibi bilgilerini benle paylaşan, sorunlarıma çözüm bulmaya çalışan Ekrem KAPLAN'a,

Yüksek lisans ile hayatıma giren laboratuvar ortamı sağladıkları gibi her türlü sıkıntıda da yanımda olan Bilal Buğra UYSAL, Altuğ BAYRAM, Ahmet ŞİRİN, Murat DESDE, Cemre BİLAL ve Sibel ARIKAN'a;

Lisans hayatımı güzelleştirdikleri gibi yüksek lisansımı da güzelleştiren, hayatıma iyi ki girdiler dediğim, Nazlı ÖZOKUR, Esra TUNÇEL, Onur KAYNAK ve Mehmet Ali AYDEMİR'e;

On senelik arkadaşlığımız boyunca her zaman yanımda olduklarını bana hissettiren, beraber büyüdüğümüz Gülsüm SARIYILDIZ, Seda ÇİFTÇİ, Serra MEMİŞ, meslektaşım Özge AZERİ, Burcu DEMİRALP, Emine İŞCAN, Tuğberk YILDIRIM, Süleyman ŞEHİT ve Almanya'da da olsa hep yanımda olan Erdem GÜVELİ'ye;

Başarılarımda ve başarısızlıklarımda her zaman yanımda duran, her kararımı destekleyen, maddi manevi her türlü desteği veren çok sevdiğim annem Songül BİLEN, babam Seyfi BİLEN ve ablam Ekin Sevil HAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2014

Başak Sezgi BİLEN

Kimyager





## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ .....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ .....	xv
ÖZET .....	xvii
SUMMARY .....	xix
<b>1 GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2 GENEL BİLGİLER.....</b>	<b>3</b>
2.1 Ftalosiyanın Tarihsel Keşfi .....	3
2.2 Ftalosiyanın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	5
2.3 Ftalosiyanın Adlandırılması .....	7
2.4 Ftalosiyanın Genel Sentez Yöntemleri.....	7
2.4.1 Ftalosiyanın başlangıç maddeleri .....	7
2.4.2 Metal içermeyen ftalosiyanın sentezi .....	9
2.4.3 Metal içeren ftalosiyanın sentezi .....	10
2.4.4 Sandviç ftalosiyanın sentezi (MPC <sub>2</sub> ).....	10
2.4.5 Benzo-süstitüe ftalosiyanın sentezi .....	11
2.4.6 Tetrasüstitüe ftalosiyanın .....	12
2.4.7 Oktasüstitüe ftalosiyanın .....	16
2.4.8 Asimetrik süstitüe ftalosiyanın sentezi.....	18
2.4.8.1 İstatistiksel kondenzasyon yöntemi .....	19
2.4.8.2 Subftalosiyanın yöntemi .....	19
2.4.8.3 Polimerik destek yöntemi .....	19
2.5 Ftalosiyanın Başlıca Kullanım Alanları .....	20
2.5.1 Boya.....	20
2.5.2 Ink jet baskı .....	21
2.5.3 Elektrofotografi .....	21
2.5.4 Optik filtreler .....	21
2.5.5 Non-lineer optik cihazlar .....	22
2.5.6 Organik alan etkili transistörler .....	23
2.5.7 Sensörler, ışık yayan cihazlar ve optik veri depolama ortamı .....	23
2.5.8 Düşük band aralığına sahip moleküler güneş pilleri .....	24
2.5.9 Fotodinamik terapi.....	25
2.6 ‘Click’ Kimyası .....	26
2.6.1 Azid-Alkin Huisgen Siklokatalizasyonu ve Mekanizması .....	26
2.6.1.1 Azid- Alkin Siklokatalizasyonda Kullanılabilen Katalizörler.....	28
2.6.1.2 Bakır Katalizörü Üzerinde Ligand Etkisi .....	29
2.6.2 ‘Click’ Kimyası Kullanılan Ftalosiyanın Örnekleri .....	29
<b>3 ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI.....</b>	<b>35</b>
<b>4 KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER.....</b>	<b>37</b>
4.1 Kullanılan Cihazlar.....	37

4.2	Kullanılan Maddeler .....	37
<b>5</b>	<b>DENEYSEL KISIM.....</b>	<b>39</b>
5.1	4-Nitroftalimid Sentezi .....	39
5.2	4-Nitroftalamid Sentezi.....	39
5.3	4-Nitroftalonitril Sentezi (1) [74] .....	40
5.4	4-(3-bütinoksi)ftalonitril bileşiğinin sentezi (2) .....	40
5.5	2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(3-bütinoksi)- ftalosiyanimato çinko (II) sentezi (3).....	41
5.6	2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(3-bütinoksi)ftalosiyanimato kobalt (II) sentezi (4).....	42
5.7	Azidoferosen sentezi (5) [75] .....	43
5.8	2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-propanoksi-1-ferrosenil-1,2,3-triazol) ftalosiyanimato kobalt (II) bileşiği denemesi (6) [76] .....	44
5.9	2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-propanoksi-1-ferrosenil-1,2,3-triazol) ftalosiyanimato çinko (II) bileşiği denemesi (7) [77] .....	44
<b>6</b>	<b>SONUÇLAR VE YORUMLAR .....</b>	<b>47</b>
6.1	Başlangıç Ligandının Sentezi ve Karakterizasyonu .....	47
6.2	3-Bütinoksi Grubu İçeren Ftalosiyaniminlerin Sentezi ve Karakterizasyonu ....	49
6.3	Azidoferosen Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu .....	53
6.4	Ferosen Süstitüe Ftalosiyaniminlerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	54
	<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>55</b>
	<b>EKLER .....</b>	<b>61</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>73</b>

## KISALTMALAR

<b>Pc</b>	: Ftalosiyenin
<b>MPc</b>	: Metalli ftalosiyenin
<b>SubPc</b>	: Subftalosiyenin
<b>SuperPc</b>	: Süper Ftalosiyenin
<b>H<sub>2</sub>Pc</b>	: Metalsiz ftalosiyenin
<b>LizPc</b>	: Lityum ftalosiyenin
<b>HOMO</b>	: En yüksek dolu molekül orbital
<b>LUMO</b>	: En düşük boş molekül orbital
<b>FT-IR</b>	: Fourier Transform Infra Red
<b><sup>1</sup>H NMR</b>	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
<b><sup>13</sup>C NMR</b>	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
<b>PDT</b>	: Foto Dinamik Terapi
<b>THF</b>	: Tetrahidrofuran
<b>UV-vis</b>	: Ultraviyole-Görünür
<b>CuAAC</b>	: Bakır katalizli azid-alkin siklokatılma
<b>DBN</b>	: 1,5-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
<b>DBU</b>	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undes-7-en
<b>DCM</b>	: Diklorometan
<b>DMAE</b>	: 2-(N,N-dietilamino)etan
<b>DMF</b>	: N,N-Dimetilformamid
<b>DMSO</b>	: Dimetil sülfoksit
<b>PMDETA</b>	: N,N,N',N'',N''-pentamethildietilenetriamin
<b>MALDI-TOF</b>	: Matris Destekli Lazer Desorpsiyon İyonizasyon



## ÇİZELGE LİSTESİ

<b>Çizelge 5.1</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(3-bütünoksi)- ftalosiyanimato çinko (II) bileşğine ait elementel analiz sonuçları.....	41
<b>Çizelge 5.2</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(3-bütünoksi)- ftalosiyanimato kobalt (II) bileşğine ait elementel analiz sonuçları. ....	43



## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Metalsiz (H <sub>2</sub> Pc) ve metalli (MPc) ftalosiyanimler. ....	3
Şekil 2.2: Subftalosiyanim ve Superftalosiyanim. ....	4
Şekil 2.3: Naftaloftalosiyanim, antrasenftalosiyanim ve fenantroftalosiyanimler. ....	5
Şekil 2.4: Ftalosiyanim molekülünün geometrik yapısı.....	5
Şekil 2.5: $\alpha$ -MPc ve $\beta$ -MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi. ....	6
Şekil 2.6: Ftalosiyanimlerin adlandırılması. ....	7
Şekil 2.7: Ftalosiyanim sentezi için bazı başlangıç maddeleri.....	8
Şekil 2.8: Dilyumlu ftalosiyanimden MPc sentezi. ....	8
Şekil 2.9: H <sub>2</sub> Pc'nin Sentez Şeması. ....	9
Şekil 2.10: Metalli ftalosiyanimlerin genel sentez yöntemi.....	10
Şekil 2.11: Bir lantanit sandviç kompleksinin yapısı.....	11
Şekil 2.12: Ftalosiyanim halka sisteminin kabul edilen numaralandırılışı. ....	11
Şekil 2.13: Tetrasübstitüe ftalosiyanimlerin sentezi. ....	12
Şekil 2.14: MPc- <i>t</i> -tb'nin sentezi. ....	13
Şekil 2.15: 2(3)-tetrasübstitüe ftalosiyanimlerde C <sub>2v</sub> , C <sub>4h</sub> , D <sub>2h</sub> ve C <sub>s</sub> simetrisi gösteren yapısal izomerler. ....	14
Şekil 2.16: Periferel tetrasübstitüe ftalosiyanim sentezi. ....	15
Şekil 2.17: Periferel tetrasübstitüe MPc sentezi için ftalikanhidrit yolu.....	15
Şekil 2.18: 1,(4)-tetrasübstitüe ftalosiyanimlerin yapısal izomerleri. ....	16
Şekil 2.19: 4,5-disübstitüe ftalonitrilden oktasübstitüe ftalosiyanimlerin sentezi. ....	17
Şekil 2.20: 15-crown-5 sübstitüe ftalosiyanim sentezi. ....	17
Şekil 2.21: Non-periferel okta-sübstitüe ftalosiyanimlerin sentezi.....	18
Şekil 2.22: İki farklı başlangıç maddesinden asimetric ftalosiyanimlerin sentezi. ....	18
Şekil 2.23: Subftalosiyanim yöntemi ile asimetric ftalosiyanim sentezi. ....	19
Şekil 2.24: Polimerik destek yöntemiyle asimetric sübstitüe ftalosiyanim sentezi. ...	20
Şekil 2.25: 'Click' reaksiyonlarının toplu gösterimi.....	27
Şekil 2.26: Cu(I) katalizli Huisgen 1,3-dipolar siklokatılmanın reaksiyon mekanizması. ....	28
Şekil 2.27: TBTA ve PMEDTA ligandlarının şekilleri. ....	29
Şekil 2.28: 4,5-dibromoftalonitrilin sentez aşamaları. ....	30
Şekil 2.29: Oktatriazol fonksiyonel gruplu ftalosiyanimin sentez aşaması. ....	30
Şekil 2.30: Click reaksiyonu için sentezlenen uç alkin yan gruplu ftalosiyanimler (3a-3d). ....	31
Şekil 2.31: 3d türevi ftalosiyanim ile 5a-5g türevi azidler arasında click reaksiyonu. ....	32
Şekil 2.32: Asimetric ZnPcN <sub>3</sub> ün sentezlenme aşamaları. ....	33
Şekil 2.33: Polyizosiyanopeptit(1) sentezi.....	33
Şekil 2.34: Azidoporfirinin etinilferrosen ile yapılan click reaksiyonu şeması. ....	34
Şekil 5.1: 4-Nitroftalimid sentezi.....	39
Şekil 5.2: 4-Nitroftalamid sentezi.....	40
Şekil 5.3: 4-Nitroftalonitril sentezi.....	40
Şekil 5.4: 4-(3-Bütinoksi)ftalonitril bileşiğinin sentezi. ....	41

<b>Şekil 5.5:</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(3-bütünoksi)- ftalosiyanimato çinko (II).	42
<b>Şekil 5.6:</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(3-bütünoksi)- ftalosiyanimato kobalt (II).	43
<b>Şekil 5.7:</b> Azidoferosenin sentezi.	44
<b>Şekil 5.8:</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-propanoksi-1-ferrosenil-1,2,3-triazol) ftalosiyanimato kobalt (II)	45
<b>Şekil 5.9:</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-propanoksi-1-ferrosenil-1,2,3-triazol) ftalosiyanimato çinko (II).	46
<b>Şekil 6.1:</b> 2 bileşiğinin IR spektrumu.	48
<b>Şekil 6.2:</b> 2 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.	48
<b>Şekil 6.3:</b> 2 bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.	49
<b>Şekil 6.4:</b> 3 bileşiğinin UV-vis spektrumu.	50
<b>Şekil 6.5:</b> 3 bileşiğinin IR spektrumu.	50
<b>Şekil 6.6:</b> 3 bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	51
<b>Şekil 6.7:</b> 4 bileşiğinin UV-vis spektrumu.	52
<b>Şekil 6.8:</b> 4 bileşiğinin IR spektrumu.	52
<b>Şekil 6.9:</b> 4 bileşiğinin kütle spektrumu.	53
<b>Şekil 6.10:</b> 5 bileşiğinin IR spektrumu.	54
<b>Şekil 6.11:</b> 5 bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	54
<b>Şekil A. 1:</b> 4-(3-bütünoksi) ftalonitrilin IR spektrumu.	62
<b>Şekil A. 2:</b> 4-(3-Bütünoksi)ftalonitril bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.	63
<b>Şekil A. 3:</b> 4-(3-Bütünoksi)ftalonitril bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.	64
<b>Şekil A. 4:</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(3-bütünoksi)- ftalosiyanimato çinko (II) bileşiğinin DMSO içerisindeki UV-visible Spektrumu.	65
<b>Şekil A. 5:</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(3-bütünoksi)- ftalosiyanimato çinko (II) IR spektrumu.	66
<b>Şekil A. 6:</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(3-bütünoksi)- ftalosiyanimato çinko (II) <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	67
<b>Şekil A. 7 :</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(3-bütünoksi)- ftalosiyanimato kobalt (II) bileşiğinin DMF içerisindeki UV-visible Spektrumu.	68
<b>Şekil A. 8:</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(3-bütünoksi)- ftalosiyanimato kobalt (II) bileşiğinin IR spektrumu.	69
<b>Şekil A. 9:</b> 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(3-bütünoksi)- ftalosiyanimato kobalt (II) bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.	70
<b>Şekil A. 10:</b> Azidoferosen bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	71
<b>Şekil A. 11:</b> Azidoferosen <sup>13</sup> C NMR spektrumu.	72



## FONKSİYONEL GRUPLARA SAHİP FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

### ÖZET

Tetrapireol türevlerinin önemli bir üyesi olan ftalosiyanimler, 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18  $\pi$ -elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik yapılardır. Ftalosiyanimler ilk defa 1907 yılında, o-siyanobenzamidin sentezi sırasında yan ürün olarak tesadüfen bulunmuşlardır.

Ftalosiyanimin molekülünün merkezi, periyodik tablonun hemen hemen tüm metal iyonları ile koordine edilebilme özelliğine sahiptir. Bu özellik sayesinde, makromolekülün çok değişik özelliklere sahip olması sağlanabilmektedir. Bugüne dek ftalosiyanimlerin sentezinde merkez atom olarak 70'den fazla farklı element kullanılmıştır. Ftalosiyanimin bileşiklerin çoğunda makrosiklik yapı düzlemseldir. Kare düzlem yapısındaki bu ftalosiyanimin halkasının koordinasyon sayısı dördür. Ftalosiyanimlerin, daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallerle birleşmesi sonucu kare piramit ya da oktahedral yapılar elde edilir. Bu tip durumlarda merkez metal atomu klorür, su veya piridin gibi ligandlarla aksenal olarak koordine olur. Ftalosiyanimler lantanit ve aktinitler ile sandviç yapı kompleksi oluştururlar. Bu yapıda iki ftalosiyanim halkasının sekiz azot atomu ile koordine edilmiş bir merkez metal atomu bulunur.

Periferal olarak süstitüent içermeyen metallsiz ve metalli ftalosiyanimlerin organik çözücülerde ve sulu ortamlarda çözünmemesi, uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Periferal konumlara süstitüentlerin ilave edilmesiyle moleküller arası mesafe arttığından çözünürlük artmaktadır.

Ftalosiyanimler, şiddetli  $\pi \rightarrow \pi^*$  bantları ile beraber düzlemsel heteroaromatik  $\pi$ -konjuge sisteminden dolayı genellikle mavi-yeşil renktedirler. Bu nedenle boya ve pigment olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ftalosiyanimlerin pek çok uygulamaları, onların karakteristik  $\pi$ -konjugasyonlarından kaynaklanmaktadır. Uygulama alanlarındaki spesiflik, Pc halkasının modifikasyonu ile arttırılabilmektedir. Örneğin merkezdeki metalin veya ligandların değiştirilmesi sayesinde ftalosiyanimlere farklı özellikler katılabilmektedir.

Hızlı, tekrarlanabilir, düşük yan ürünlü ve yüksek toleranslı reaksiyon koşulları ile kullanışlı bir sentetik metod olan azidler ve alkinler arasındaki 1,3-dipolar halka katılması, 'click' reaksiyonu olarak büyük ilgi görmektedir. Uç alkinil grubu bulunan ftalosiyanimlerde 'click' kimyası ile uç azid grubu bulunan herhangi molekül ile reaksiyona girme potansiyeline sahiptir. Bu çalışmada da ilk olarak periferal konumlarında 3-bütinoksi grubuna sahip metalli ftalosiyanimlerin sentezi amaçlanmıştır. Daha sonra uç alkinden yararlanılarak 'click' kimyasıyla farklı fonksiyonel gruplar eklenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada fonksiyonel grup olarak birçok uygulama için önemli bir bileşik olan ferrosen bileşikleri seçilmiştir. Bu grupların seçilmesinin sebebi elektrokatalitik uygulamalar gibi kullanım alanlarının

yanında ftalosiyanimlerde önemli bir sorun olan çözünürlüğün artırılması sonucu iki metal içeren multinükleer makrosiklik bir yapının eldesi planlanmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında, 4-(3-bütinoksi)ftalonitril (**2**), 4-nitroftalonitrilin (**1**), 3-bütin-1-ol ile kuru DMF içerisinde ve susuz potasyum karbonat ( $K_2CO_3$ ) varlığında 100-110 °C’ de azot atmosferi altında 20 saatte, nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir.

**2** bileşiğinin IR spektrumunda aromatik  $C\equiv C-H$ ,  $C-H$ ,  $C\equiv N$ ,  $C\equiv C$  sırasıyla 3307, 3103,2232 ve 2128  $cm^{-1}$ ’de gözlenmiştir. **2** bileşiğinin  $^1H-NMR$  spektrumunda aromatik protonlar 7.73-7.20 ppm arasında gözlenmiştir. Ayrıca uç alkine ait proton 2.07 ppm de gözlenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında periferel tetra süstitüe metalli ftalosiyanimlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. 4-(3-bütinoksi)ftalonitril (**2**) bileşiğinin uygun metal tuzları ( $Zn(CH_3COO)_2$ ,  $Co(CH_3COO)_2$ ) varlığında gerçekleştirilen reaksiyonun sonucunda hedeflenen metalli ftalosiyanimler ( $Zn$  (**3**),  $Co$  (**4**)) sentezlenmiştir.

Siyano türevinden ftalosiyanim oluşumunu belirleyen özelliklerden biri de IR spektrumunda keskin  $C\equiv N$  titreşim bandının kaybolmasıdır. Elde edilen ftalosiyanimlerde bu bandın kaybolduğu görülmüştür.

Çalışmanın üçüncü aşaması olan ‘click’ reaksiyonu için bromoferrosenden yola çıkarak azidoferosen (**5**) sentezlenmiştir. **5** bileşiğinin IR spektrumunda  $N_3$  piki 2112  $cm^{-1}$  de tespit edilmiştir. Son aşamada ise azidoferosen ve uç alkin gruplarına sahip ftalosiyanimler (**3,4**) ‘click’ reaksiyonu ile triazol üzerinden ferrosen süstitüe türevine geçilmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada yeni tip ftalosiyanim bileşikleri sentezlenmiş ve elektrokimyasal uygulama alanlarında kullanım potansiyeline sahip ferrosen bileşikleri “click kimyası” reaksiyonları kullanılarak makrosiklik yapıya eklenmiştir. Bundan sonraki aşamada bu bileşiklerin elektrokimyasal çalışmaları yapılarak uygulama potansiyeli incelenecektir.

## SYNTHESIS OF PHTHALOCYANINES HAVING FUNCTIONAL GROUPS

### SUMMARY

Phthalocyanines, an important class of the tetrapyrrole derivatives, are 18  $\pi$ -electron aromatic macrocycles comprising four isoindole units linked together through their 1,3-positions by aza bridges. Phthalocyanines were discovered by chance in 1907, as a minor impurity during the synthesis of o-cyanobenzamide.

The core of a phthalocyanine is capable of coordinating almost all metal ions and this in turn enables the macrocycle to have a great range of properties. To date, as central atoms in Pcs, more than seventy different elements have been used. The macrocyclic structure of phthalocyanine compounds are mostly planar and the coordination number of square planar Pc ring is four. The phthalocyanines coordinated to the metals which prefer higher coordination number, result square pyramidal or octahedral structures. In such cases, central metal atom is coordinated to ligands like chloro, aqua or pyridine in axial positions. Phthalocyanines form sandwich complexes with lanthanides and actinides. In their structures, one central atom, coordinated to eight nitrogen atoms of Pc ring, is present.

Applications of peripherally unsubstituted metal-free and metallophthalocyanines are limited due their insolubility in most organic solvents and aqueous media. The solubility of phthalocyanines can be improved by introduction of substituents on the periphery of the molecule, since these substituents increase the distance between the stacked phthalocyanines.

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

Phthalocyanines that are completely synthetic materials are used in energy transfer, electrophotography, optic data collection, gas sensor, liquid crystal, laser technology, one-dimensional metals as well as dyes and pigments.

Apart from the potential use of phthalocyanines as novel optoelectronic materials, these systems can also serve as models for the study of energy and electron-transfer processes in artificial photosynthetic systems. In addition, both classes of these tetrapyrrole derivatives are efficient photosensitizers for photodynamic therapy.

'Click chemistry' is a chemical term introduced by Sharpless in 2001 and describes chemistry tailored to generate substances quickly and reliably by joining small units together. 'Click' reaction have been recognized as a useful synthetic methodology due to their being fast, quantitative, reproducible, resistant to side reactions, and highly tolerant to reaction conditions. Nowadays there are several processes have

been identified under this term in order to meet these criterias such as nucleophilic ring opening reactions, non-aldol carbonyl chemistry, thiol additions to carbon-carbon multiple bonds (thiol-ene and thiol-yne), and cycloaddition reactions. The best known click reaction is the copper-catalyzed Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition between azides and terminal alkynes.

The cycloaddition first described by Rolf Huisgen involves an alkyne and an azide undergoing a cycloaddition leading to a triazole cycle. The reaction met the click chemistry concept criteria when its conditions were considerably softened by the use of copper catalysts. In contrast to uncatalyzed conditions, the use of copper(I) salts ensures of the exclusive formation of the 1,2,3-triazole, with the regioselective formation of the 1,4-regioisomer. the required conditions are exceptionally soft: no high temperature or extreme pH conditions are necessary. The possible solvent range is very wide, including water.

Terminal alkynyl phthalocyanines are potential building blocks for click chemistry with any molecule bearing terminal azide group. In this work, firstly it is aimed to synthesize metallo phthalocyanines containing 3-butynoxy group in the peripheral positions. Then, it has been studied to functionalize phthalocyanines that we synthesized before, from the alkyne groups with the aid of click chemistry. In this study, ferrocene compounds were chosen because of their usage in many important applications such as electrocatalytic devices.

Ferrocene is a redox-active, chemically stable and non-toxic molecule that is neutral in biological media. It was aimed the synthesis of multinuclear macrocyclic compounds bearing ferrocene groups which is important for solubility in common solvents. their multiple redox active centers are also of great importance for the development of molecular-based electronic devices or molecular electrogenic sensors. Their ability to reversibly accept and/or release several electrons at distinct potentials is utilized in multi-electron redox catalysis and can be used for multibit information storage at the molecular level.

In the first part of the study, 4-(3-butynoxy)phthalonitrile was synthesized from 4-nitrophthalonitrile and 3-butyn-1-ol by the nucleophilic substitution reaction in the presence of  $K_2CO_3$  at 100-110 °C in dry DMF under  $N_2$  atmosphere for 20 hours.

In the IR spectrum of compound **2**, stretching vibrations of aromatic  $C\equiv C-H$ ,  $C-H$ ,  $C\equiv N$  ve  $C\equiv C$  appeared at 3307, 3103, 2232 and 2128  $cm^{-1}$  respectively. In the  $^1H$ -NMR spectrum of compound **2**, aromatic protons were observed at 7.73-7.20 ppm. Furthermore protons which belong alkyne-terminated were observed at 2.07 ppm.

In the second part of this work, peripheral tetrasubstituted metallo phthalocyanines were synthesized. The desired metallo phthalocyanines (Zn (**3**), Co (**4**)) were achieved by the reaction of 4-(3-butynoxy)phthalonitrile (**2**) in the presence of metal salts ( $Zn(CH_3COO)_2$ ,  $Co(CH_3COO)_2$ ).

A diagnostic feature of the phthalocyanine formation from the cyano derivatives is the disappearance of sharp intense  $C\equiv N$  vibration bands of precursors in the IR spectrum. It is showed that this band is vanished for the obtained phthalocyanines.

For the click reaction which is the third part of this study, azidoferrocene (**5**) was synthesized in basis of bromoferrocene. In the IR spectrum of compound **5**,

stretching vibrations of  $N_3$  was confirmed at  $2112\text{ cm}^{-1}$ . Finally, click reaction was tried with azidoferrocene and phthalocyanines bearing alkyne-terminated (**3,4**).

In this study, novel type phthalocyanine compounds were synthesized and ferrocene compounds which has an important usage potential in important areas were added to macrocyclic structure via “click” chemistry reactions. In the next step, electrochemical studies of these compounds will be studied for usage in possible applications.



## 1 GİRİŞ

Ftalosiyanimler, vücutta oksijenin taşınmasını sağlayan hemoglobin ve fotosentezde temel görevi üstlenen klorofil gibi doğada bulunan porfirinlere yapısal olarak benzeyen sentetik tetrapirrol türevleridir. Doğadaki benzerlerinin özelliklerinin incelenmesinde uygun birer moleküler model olan ftalosiyanimler, zamanla eşsiz özelliklerinin keşfedilmesiyle birlikte birçok uygulamada porfirinlere üstünlük sağlamış bugün ise üzerinde en çok çalışılan koordinasyon ve makrosiklik bileşikleridir.

Ftalosiyanimler dört isoindol ünitesinden oluşan 18  $\pi$ -elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik bileşiklerdir. Ftalosiyanimlerin periferel süstitüent içermeyenleri organik çözücülerde çözünmemektedirler. Periferel pozisyonlara süstitüentlerin ilave edilmesi, ftalosiyanimlerin konjuge 18- $\pi$  elektron sistemleri arasındaki mesafeyi arttırmakta ve çözünlüklerini kolaylaştırmaktadır. Ftalosiyanim halkası üzerine farklı fonksiyonel grupların eklenmesiyle ftalosiyanimin fiziksel özelliklerinde istenilen değişiklikler yapılabilmektedir. Ftalosiyanimler 70'den fazla metalik ve ametalik iyonu halka boşluğuna kabul edebilecek kabiliyettedirler. Metal ve ametal iyonunun türü kompleksin fiziko kimyasal özelliklerini de önemli ölçüde etkilemektedir. Metalli ftalosiyanimlerin eldesinde metal iyonunun template etkisi ile ürün verimi arttığından, metalli ftalosiyanimlerin eldesinde ürün verimi metallsiz ftalosiyanimlere göre daha yüksek oranda olmaktadır.

Ftalosiyanimler, 1928 yılında Imperial Chemical Industry şirketi tarafından İskoçya da yanlılıkla sentezlenmelerinden itibaren plastik, kumaş, metal yüzeylerin renklendirilmesi ile boyar madde olarak endüstride yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Isı, ışık ve kimyasallara karşı dayanıklılıklarının yanı sıra son yıllarda eşsiz fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin tespit edilmesi ftalosiyanimlere yeni uygulama alanları açmıştır. Bunlardan bazıları optik veri depolanma, gaz sensör, sıvı kristaldir. Çeşitli kimyasal reaksiyonlarda homojen ve heterojen kataliz olarak

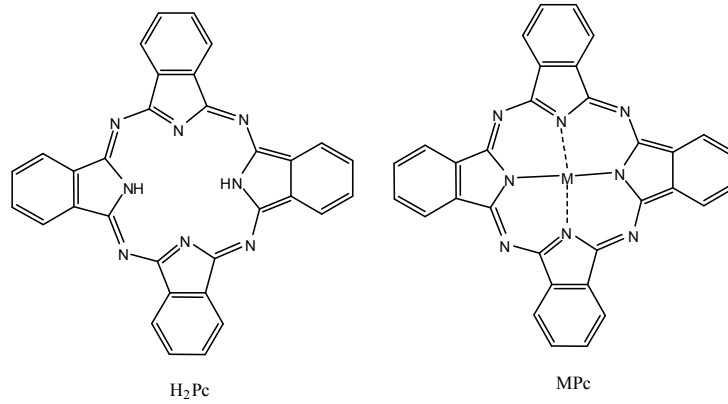
kullanımları artarak devam etmektedir. Dikkat çeken uygulama alanlarından biride foto dinamik kanser tedavisinde (PDT) foto hissedici olarak kullanılmalarıdır.



## 2 GENEL BİLGİLER

### 2.1 Ftalosiyanın Tarihsel Keşfi

Ftalosiyanınlar, 18  $\pi$ -elektron sistemine sahip düzlemsel makrosiklik yapılarıdır. Kompleksleşmemiş ve metalli ftalosiyanınlar özellikle boyar madde özellikleri göz önüne alınarak yıllardır detaylı bir şekilde araştırılmaktadır. Ftalosiyanınlar hemoglobin, klorofil A ve vitamin B<sub>12</sub> gibi porfirinlerle yapısal olarak benzer olsa da, doğada bulunmayan sentetik materyallerdir. Ftalosiyanınların porfirin yapısından farkı; dört benzo birimi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Biçimsel olarak ftalosiyanınlar, tetrabenzotetraazaporfirinler olarak ya da 4 adet iminoizindolin ünitesinin kondenzasyon ürünü olarak göz önüne alınabilir.

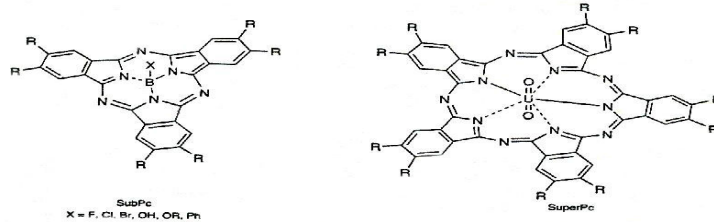


Şekil 2.1: Metalsiz (H<sub>2</sub>Pc) ve metalli (MPc) ftalosiyanınlar.

İlk ftalosiyanın 1907 yılında 2-siyanobenzamidin hazırlanışı sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir [1]. 1927'de bakır içeren ftalosiyanın, piridin içinde 1,2-dibromo benzen ile bakır (I) siyanürün ısıtılmasıyla % 23 verimle elde edilmiştir. Ftalosiyanın terimi 1933'te Linstead tarafından kullanılmıştır. 1929-1939 yılları arasında Linstead ftalosiyanınların yapılarını açıklığa kavuşturmuş ve çeşitli metal ftalosiyanınlar için farklı sentetik metotlar geliştirmiştir [2,3].

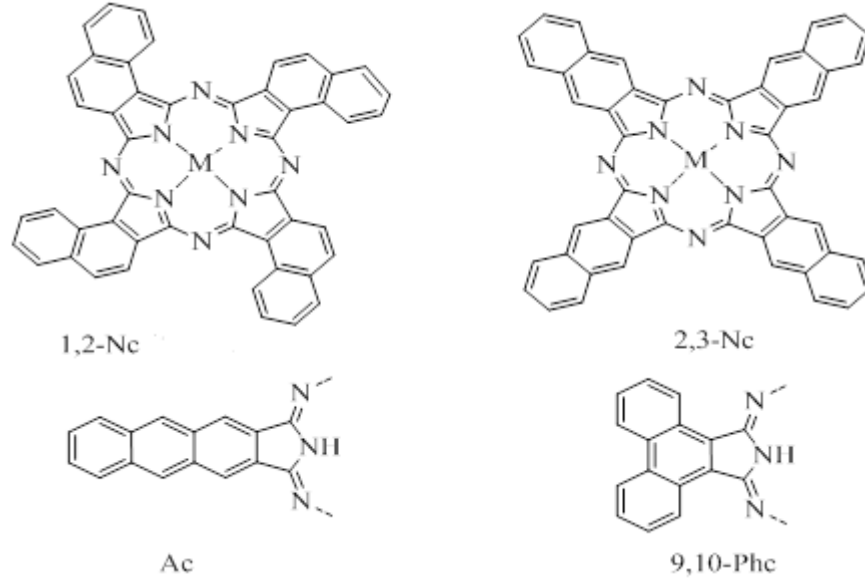
Bakır ftalosiyeninlerin endüstriyel üretimine, 1935 yılında ICI (Imperial Kimya Endüstrileri) tarafından başlanmıştır ki bu üretim ftalik anhidrid, üre ve metal tuzlarından geliştirilmiştir. 1936 ve 1937 yıllarında I.G.Farben Endüstrisi ve Du Pont bu gelişmeleri takip etmişlerdir. Bakır ftalosiyeninlerin ışığa, kimyasallara ve ısıya dayanıklılığı gibi uygun özelliklerinden dolayı, mavi pigment olan CuPc, endüstriyel olarak boyama, plastik, tekstil ve daha da önemlisi baskı mürekkebi olarak kullanılmaktadır. Periferal konumlarda, hidrojenin klor ve bromla yer değiştirmesiyle yeşil pigment olarak ftalosiyenin elde etmek mümkündür [4]. Klorlama ile mavimsi-yeşil ftalosiyenin oluşurken, bromlamada ise sarımsı-yeşil ftalosiyenin elde edilir.

Ftalosiyenin merkez atomu olarak 70 civarında element kullanılmıştır. Periyodik cetveldeki pek çok metal bir ftalosiyenin ligandı ile koordine olabilir. Koordinasyon sayısı dört olan ftalosiyeninler kare düzlem geometrisindedirler. Koordinasyon sayısı dörtten fazla olanlar ise kare piramid veya oktahedral yapı tercih ederler. Bazı durumlarda merkez metal atomu, su, klor veya piridin gibi bir veya iki aksiyel ligantla koordine olabilir. Lantanitler ve aktinitler merkez atom olarak kullanıldığında ise iki ftalosiyenin bir merkez metale sekiz koordine azot atomu bağlanması ile sandviç yapılar oluşur [5-7]. Diğer ender görülen ftalosiyenin halkaları; merkezde bor ve buna bağlı üç izoindol ünitesinden oluşan subftalosiyeninler (SubPc)[8] ve uranyum merkezli beş izoindol ünitesinden oluşan süperftalosiyeninlerdir (SuperPc). Konjuge 18  $\pi$ -elektron sistemine sahip ftalosiyeninlerden farklı olarak, süper ftalosiyeninler 22  $\pi$ -elektron sistemine sahiptirler [9].



Şekil 2.2: Subftalosiyenin ve Superftalosiyenin.

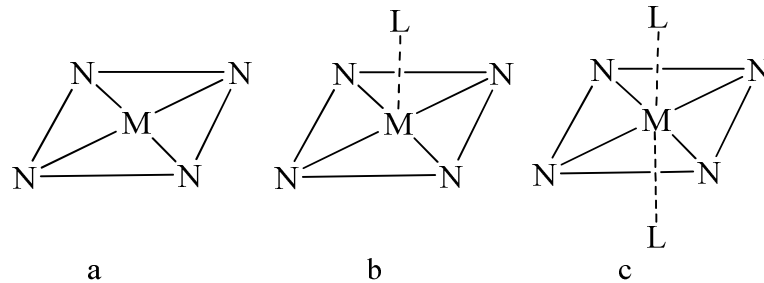
Benzen çekirdeğinin yerine, naftalen (NPc), antrasen (2,3-APc) ve fenantren (9,10-PhPc) gibi genişlemiş  $\pi$ - sistemi içeren bazı ek türevler vardır. Bunlarda ftalosiyanın ailesine bağlıdır. Naftalen sistemi için 1,2-naftalosiyanın (1,2-NPc) ve 2,3-naftalosiyanın (2,3-NPc) olmak üzere iki tip makrosiklik bileşik bilinmektedir.



**Şekil 2.3:** Naftaloftalosiyanın, antrasenftalosiyanın ve fenantroftalosiyanınlar.

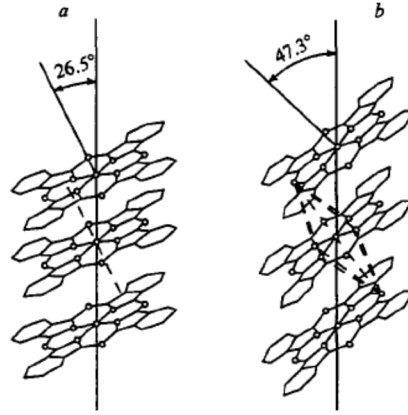
## 2.2 Ftalosiyanınların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Metalli ftalosiyanın bileşiği  $D_{4h}$  simetrisindedir ve kare düzlemsel yapıdadır (Şekil 2.4, a). Çeşitli moleküllerin aksenal olarak metale bağlanmasıyla beş koordinasyonlu kare piramit yapı (Şekil 2.4, b) veya altı koordinasyonlu oktahedral yapı (Şekil 2.4, c) meydana gelir.[10,11] Düzlemsellikten sapma  $0,3^\circ A'$  dur. İç oyuğunun çapı  $1,35 A^\circ$  olan ftalosiyanın bileşiğinin kalınlığı ise yaklaşık olarak  $3,4^\circ A'$ dur.



**Şekil 2.4:** Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısı.

Ftalosiyenin bileşiklerinin üretim şekline göre değişen birçok kristal yapısı mevcuttur [12]. En önemli kristal yapıları  $\alpha$ -formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan  $\beta$ -formudur.  $\beta$ -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral yapıya sahiptir. Bununla beraber  $\alpha$ -formu daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyenin moleküllerini içermektedir.



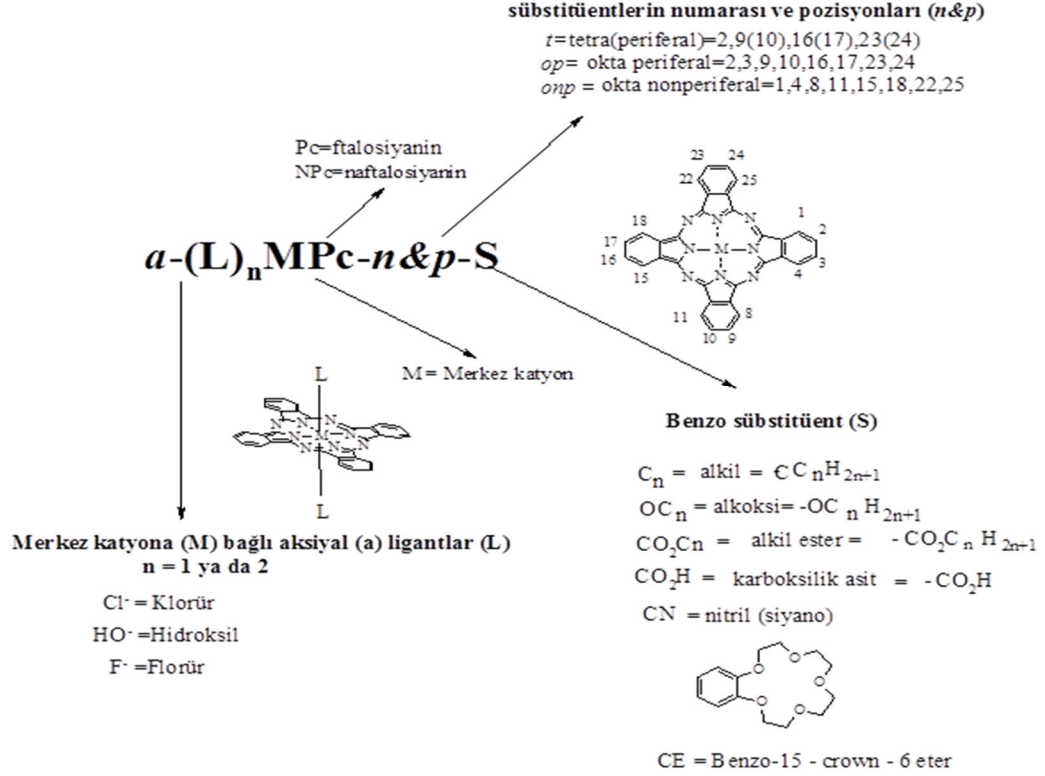
**Şekil 2.5:**  $\alpha$ -MPc ve  $\beta$ -MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi.

Ftalosiyeninlerin  $\pi$ -elektronlarına sahip olmaları, UV-vis bölgede farklı absorpsiyon değerlerine sahip olmasını sağlar. Q bantları olarak adlandırılan şiddetli  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri 600 – 700 nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metalli ve metalsiz Pc'leri ayırt etmek için kullanılır. Metalsiz Pc'ler bu bölgede iki eşit bant oluştururken metalli Pc'ler şiddetli tek bir bant verirler. Metallik Pc'lerde  $\pi \rightarrow \pi^*$  çözücü konsantrasyonu, polarite ve merkezi metal atomuna bağlı olarak spektrum üzerinde farklılıklar meydana gelmektedir. 420-320 nm arasında B-bandı denilen absorpsiyon bandı, 330-285 nm aralığında N-bandı ve 270-230 nm aralığında L-bandı gözlenir.

Metallik ftalosiyeninlerin eldesinde metal iyonunun template etkisi ürün verimini arttırdığından, metallik ftalosiyeninlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyeninlere göre daha yüksek olmaktadır. Metal atomunun ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri üzerindeki önemi büyüktür. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygunsa, molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı 1.35 Å° olan boşluk çapından büyük ya da küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyeninlerden daha kolay ayrılır.

## 2.3 Ftalosiyanın Adlandırılması

Ftalosiyanın bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması Şekil 2.6’da verilmiştir.

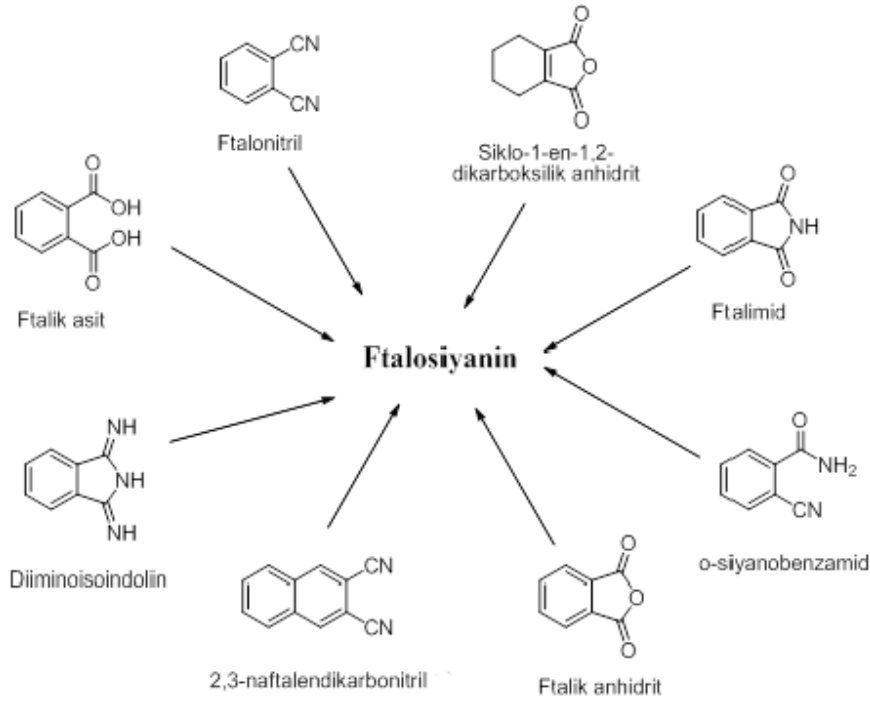


Şekil 2.6: Ftalosiyanın Adlandırılması.

## 2.4 Ftalosiyanın Genel Sentez Yöntemleri

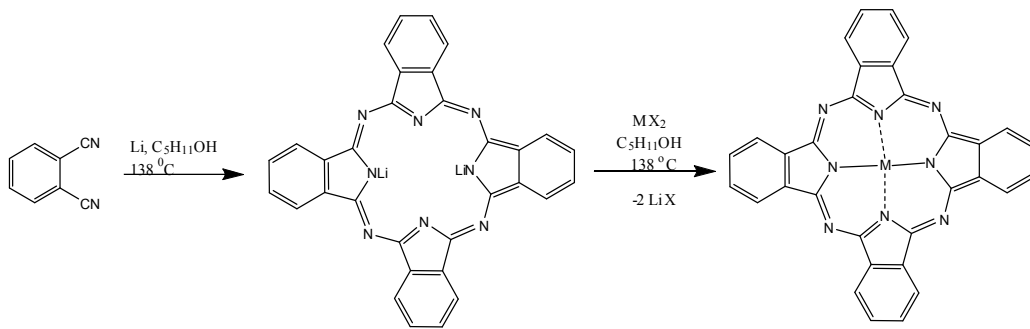
### 2.4.1 Ftalosiyanın başlangıç maddeleri

Pek çok alanda kullanım alanı bulan ftalosiyanın, ftalik asit, ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoisoindolin ve o-siyanobenzamid gibi orto-dikarboksilik asit türevlerinden sentezlenirler (Şekil 2.7). Ftalosiyanın sentezi için, başlangıç maddesindeki fonksiyonel gruplar taşıyan atomlar arasında çift bağ veya kondenzasyon reaksiyonu sırasında çift bağın oluşmasını sağlayan bir düzenlenme olması gerekmektedir.



**Şekil 2.7:** Ftalosiyanın sentezi için bazı başlangıç maddeleri.

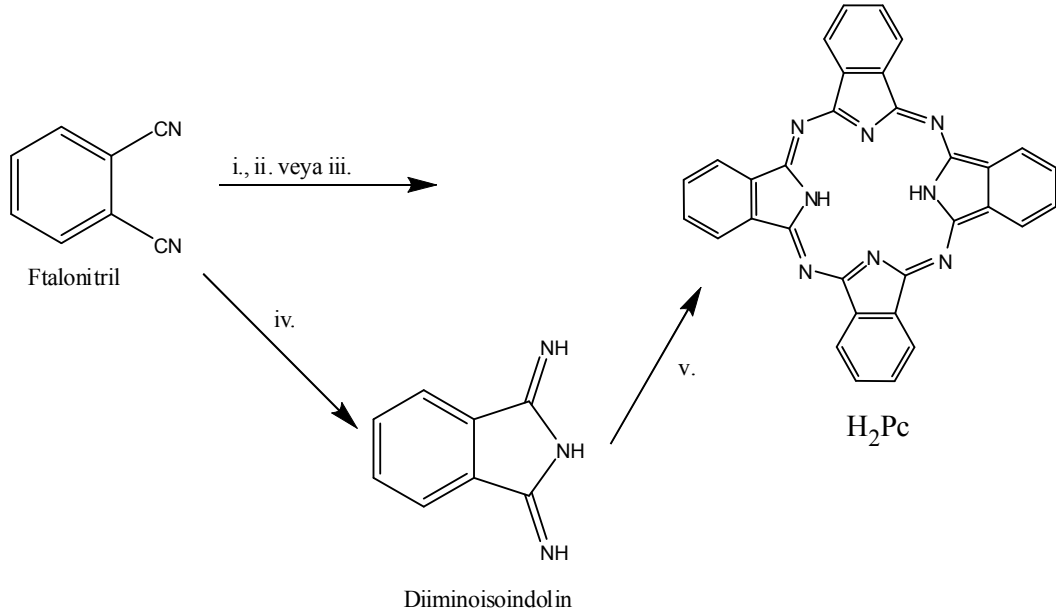
Alkali-metal ftalosiyanimlerden de metal değişimiyle metalli ftalosiyanimler (MPc) sentezlenebilir. Örneğin dilyumlanmış ftalosiyanimler değişik metal tuzlarıyla metalli ftalosiyanim verirler (Şekil 2.8). Bu sentez genellikle bir çözücü içerisinde gerçekleştirilir. Eğer alkali-metal ftalosiyanimli reaksiyon karışımına hidroklorik asit, su veya metanol gibi proton vericiler eklenirse metallsiz ftalosiyanimler (H<sub>2</sub>Pc) oluşur.



**Şekil 2.8:** Dilyumlu ftalosiyanimden MPc sentezi.

## 2.4.2 Metal içermeyen ftalosiyaninlerin sentezi

Ftalosiyanin sentezi için laboratuvarlarda çoğunlukla ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Ftalonitrilden  $H_2Pc$  oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon yöntemleri vardır (şekil 2.9) [13]. Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoisoindolin oluşumu başlar. Diiminoisoindolinün  $H_2Pc$ 'yi oluşturur [14]. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin (ağırlıkça 4:1 oranında) siklotetramerizasyonu ile de  $H_2Pc$  hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile  $MPc$  safsızlığı oluşur [15]. Benzer şekilde 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bir baz da kullanılabilir. Bu baz ftalonitrilin pentanol çözücüsü içerisinde veya eriterek siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir [16]. Diğer bir yöntem de pentanolde çözünen lityum metalinin çözeltisine yani lityumpentanolat çözeltisine ftalonitril katılıp kaynatılmasıdır ve böylece  $Li_2Pc$  hazırlanabilir. Bu  $Li_2Pc$ 'nin sulu asit çözeltisi kullanılarak demetalizasyonu sonucu  $H_2Pc$  hazırlanabilir [17].

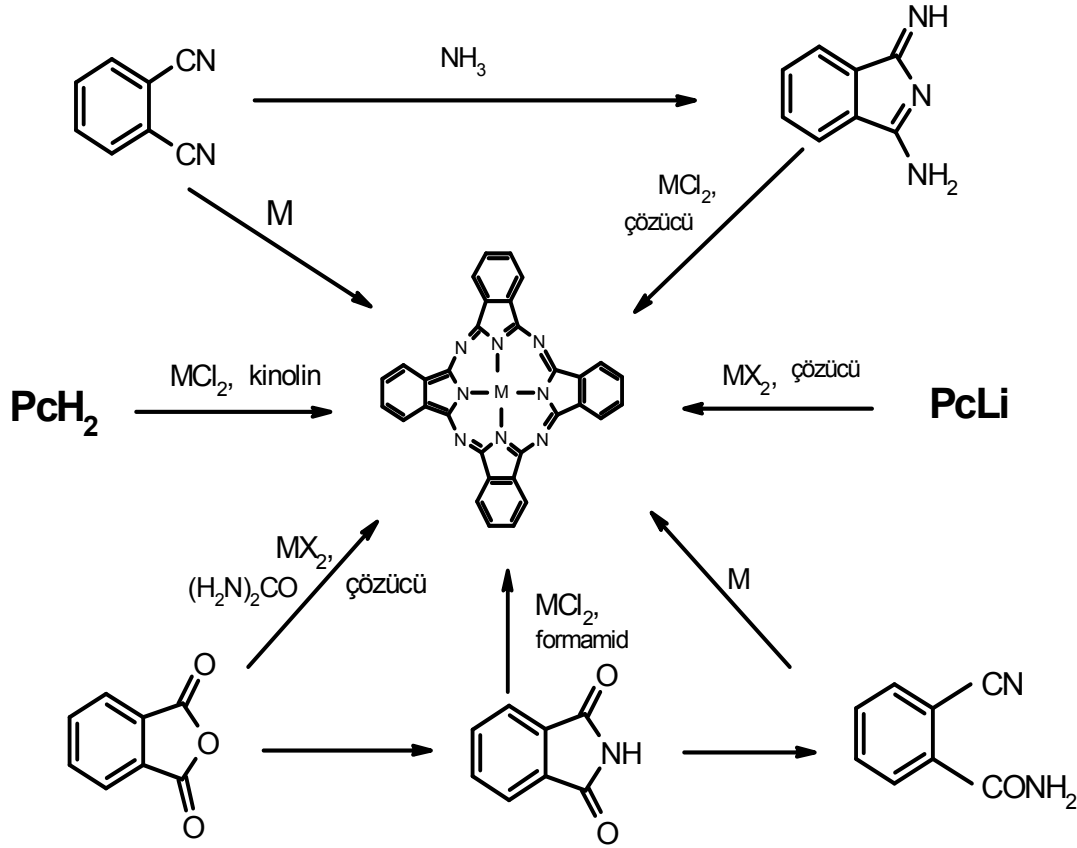


Şekil 2.9:  $H_2Pc$ 'nin Sentez Şeması.

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz. ii. Hidrokinonla eritme. iii. Pentanol çözücüsünde veya eriterek 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ile ısıtma. iv. Amonyak ( $NH_3$ ), sodyum metoksid, metanolde geri soğutucu altında kaynatma. v. Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma.

### 2.4.3 Metal içeren ftalosiyanın sentezi

Metalli ftalosiyanın, template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoisindolinin siklotetramerizasyonu sonucu basit bir şekilde sentezlenebilir (Şekil 2.10). Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H<sub>2</sub>Pc ya da Li<sub>2</sub>Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc oluşturulabilir. Çoğu H<sub>2</sub>Pc'nin organik çözücülerde çözünmemesi kloranaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir.



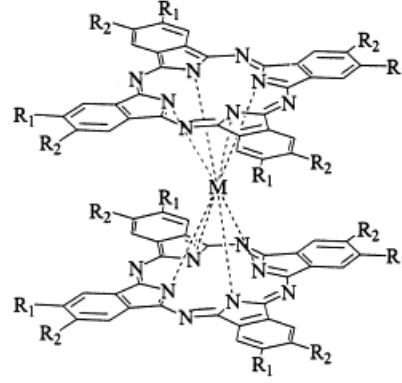
Şekil 2.10: Metalli ftalosiyanın genel sentez yöntemi.

### 2.4.4 Sandviç ftalosiyanın sentezi (MPc<sub>2</sub>)

Lantanit metal iyonları (lutesyum, Lu<sup>3+</sup> gibi) iki ftalosiyanın halkalı kompleks oluşturur. Bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılır (şekil 2.11). Kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler.



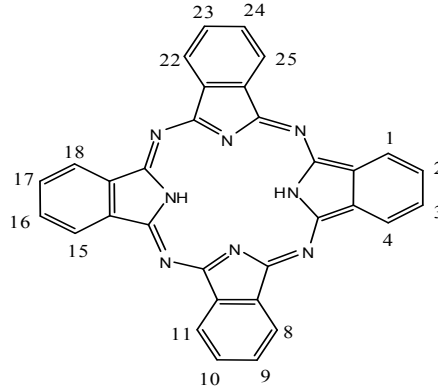
Uygun lantanit asetat tuzları ile ftalonitrilin türevlerinden erime reaksiyonu ile sandviç kompleksler hazırlanabilir [18,19]. Ham ürün,  $MPc_2$ ,  $H_2Pc$  ve bir miktar üçlü ftalosiyanin kompleksi ( $M_2Pc_3$ ) içerir.



**Şekil 2.11:** Bir lantanit sandviç kompleksinin yapısı.

#### 2.4.5 Benzo-süstitüe ftalosiyaninlerin sentezi

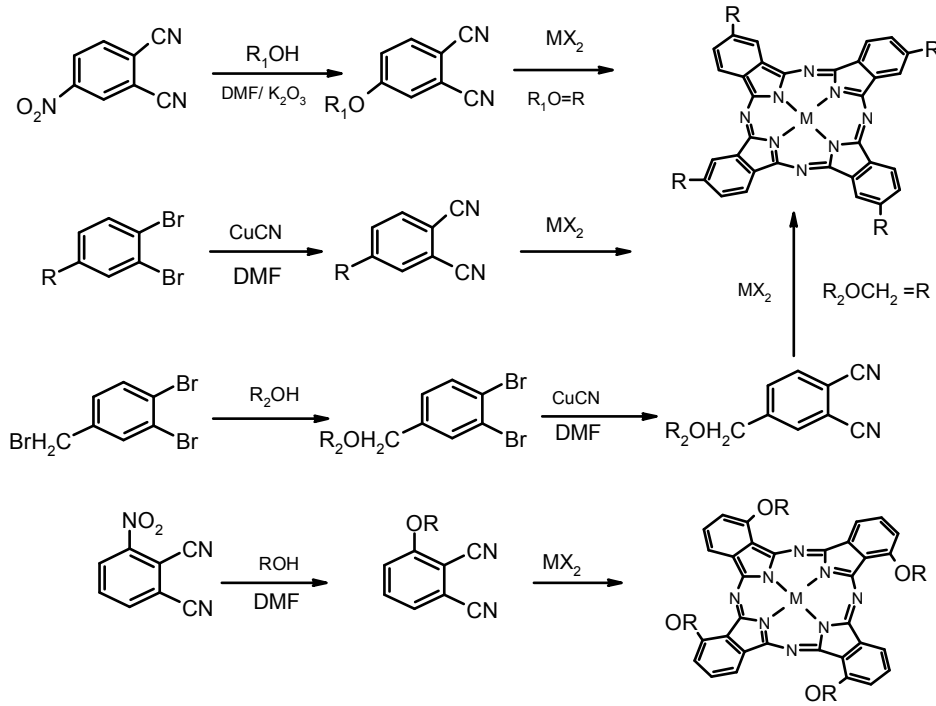
Benzen üzerinde süstitüenti olmayan  $H_2Pc$  ve  $MPc$  genellikle pekçok organik çözücüde çözünmez.  $Pc$ 'lerin çözünürlüğü, ftalosiyanin halkasındaki periferal ( $p=2,3,9,10,16,17,23,24$ ) ve periferal olmayan ( $np=1,4,8,11,15,18,22,25$ ) konumundaki benzen kısımlarına süstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda arttırılır. Süstitüentler, kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve  $Pc$ 'lerin çözücü içerisindeki çözünürlüğünü arttırır. Halkanın uygun süstitüsyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya  $Pc$ 'in elektronik özellikleri değiştirilebilir. Birçok durumda, süstitüe  $Pc$ 'ler, istenen süstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilir.



**Şekil 2.12:** Ftalosiyanin halka sisteminin kabul edilen numaralandırılışı.

#### 2.4.6 Tetrasübstitüe ftalosiyeninler

Tetrasübstitüe ftalosiyeninler sübstitüentlerin makrosiklik yapı üzerindeki pozisyonlarına göre periferal ve non-periferal olmak üzere iki gruba ayrılırlar; periferal sübstitüe ftalosiyeninler 4-sübstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken non-periferal sübstitüe ftalosiyeninlerde başlangıç maddesi olarak aşağıda belirtildiği gibi 3-sübstitüe ftalonitril türevleri kullanılır.

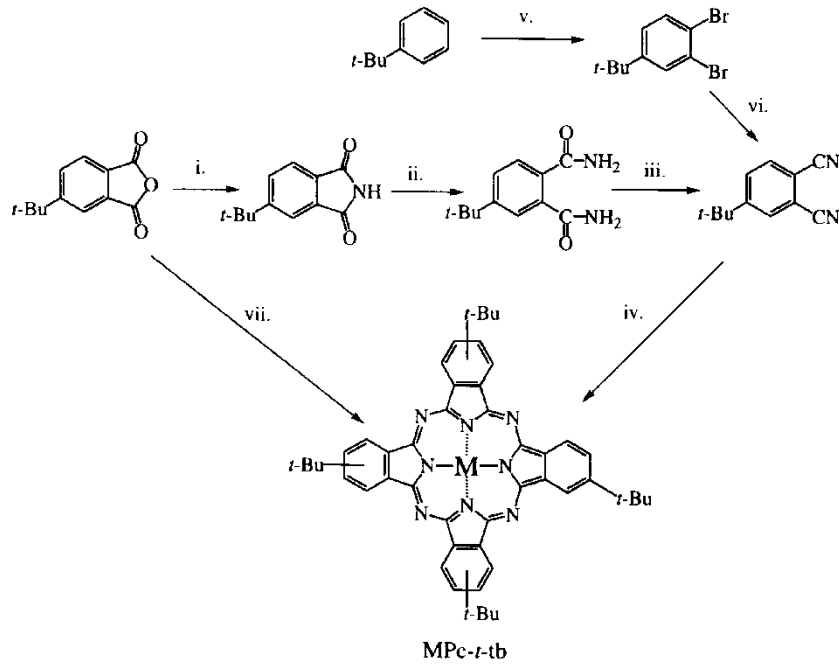


Şekil 2.13: Tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi.

Tetra sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezleri esnasında dört yapısal izomerden oluşan bir karışım ele geçer. Elde edilen izomer karışımlarını birbirlerinden ayırmak için temel olarak iki metod vardır. Bunlardan birisi karışımın kromatografik olarak ayrılması [20-22], diğeri ise seçici sentez ile tek izomerin sentezlenmesidir [23]. İzomerlerin varlığı kristal düzeninin dağılımını pozitif yönde etkiler ve dolayısıyla çözünürlüğü artırır; bununla birlikte eğer çok düzenli hacimli malzeme ya da ince film isteniyorsa dezavantajı vardır.

Tetra-terciyer-butil ftalosiyenin (MPc-t-tb) en yaygın çalışılan ftalosiyenin türevidir. Bunun nedeni ise dört tane hacimli sübstitüentlerinden dolayı organik çözücülerin çoğunda yüksek çözünürlüğe sahip olmalarıdır. Ayrıca, terciyer-butil grupları ftalosiyenin sisteminin moleküler davranışı üzerinde minimal elektronik etkiye

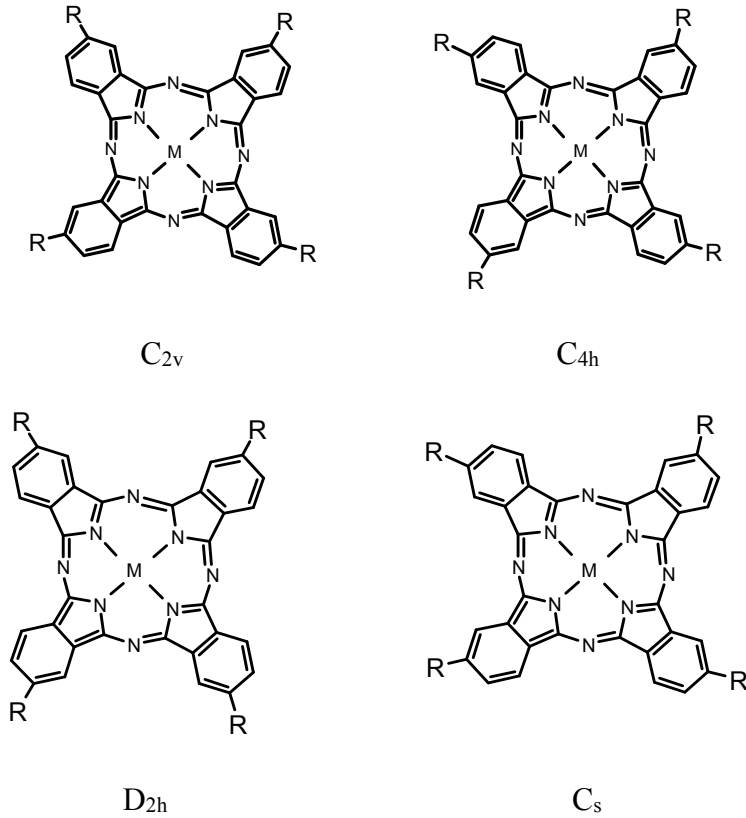
sahiptir. MPC-t-tb ilk kez Luk'yanets'in grubu tarafından Şekil 2.14'de gösterilen sentez yolu kullanılarak sentezlenmiştir [24] ve bu sentezlere ilaveler 1982'de Hanack ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [25]. Alternatif olarak daha kısa sentez yolu (Şekil 2.14, v ve vi) tersiyer-butil-benzenden ftalonitril ve ftalonitrilden de ftalosiyanın sentezi şeklinde verilmiştir [26]. Ayrıca 4-tertiyer-butilftalik anhidritten de MPC-t-tb'nin sentezi yapılmaktadır (Şekil 2.14, vii) [27].



Şekil 2.14: MPC-t-tb'nin sentezi.

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

MPC-t-tb'nin yapısı dört yapısal izomer karışımından oluşmaktadır. İzomerik karışımlar 4-tertiyer-butilftalonitril gibi asimetric başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonu esnasında oluşur, oysa simetric 3,6- ve 4,5-disübstitüe ftalonitriller tek izomerden oluşun sübstitüe ftalosiyanın ürünleri verirler.

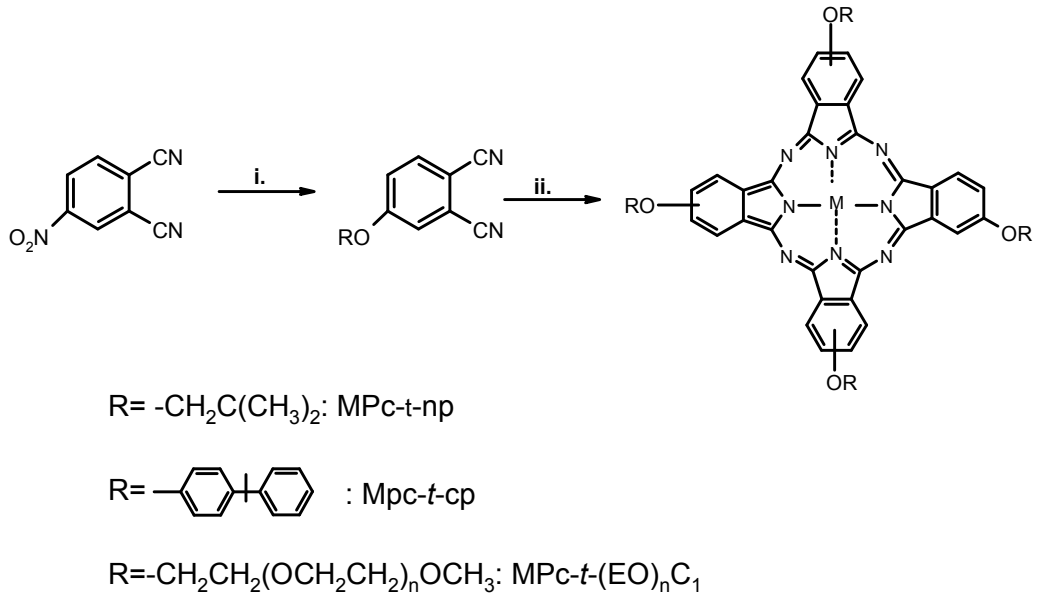


**Şekil 2.15:** 2(3)-tetrasübstitüe ftalosiyanimlerde C<sub>2v</sub>, C<sub>4h</sub>, D<sub>2h</sub> ve C<sub>s</sub> simetrisi gösteren yapısal izomerler.

2(3)-tetrasübstitüe bileşiklerde dört yapısal izomer oranları %12.5 C<sub>4h</sub>, %25 C<sub>2v</sub>, %50 C<sub>s</sub> ve %12.5 D<sub>2h</sub>'dır.

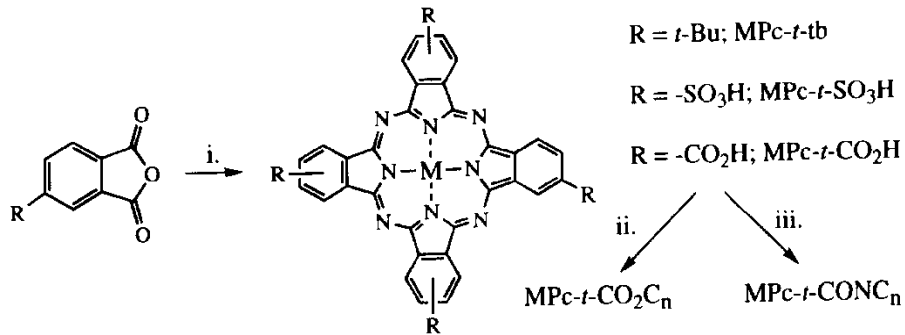
Tetrasübstitüe ftalosiyanimlerin sentezinde kullanılan diğer yaygın bir yol ise, ticari olarak mevcut 4-nitroftalonitrilin bir alkol ile yer değiştirme reaksiyonu (aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu) sonucu bir eter zinciri vasıtasıyla süstitüe edilmiş ftalonitril hazırlanmasıdır (Şekil 2.16). Bu yolla sentezlenen ftaloiyanimlere örnek olarak tetra-kümilfenoksi ftalosiyanimler (MPc-*t*-cp) ve tetra-neopentoksi ftalosiyanimler (MPc-*t*-np) verilebilir [27].

Suda çözünen MPc-*t*-SO<sub>3</sub>H ve MPc-*t*-CO<sub>2</sub>H türevleri gibi tetrasübstitüe metal ftalosiyanimlerin (M=Cu, Ni, Fe, Zn, vb) sentezi için uygulanan bir başka yol ise süstitüe edilmiş ftalik anhidritin template siklotetramerizasyonudur (Şekil 2.17) [28]. MPc-*t*-CO<sub>2</sub>H uygun alkollerle esterleştirilebilir.



**Şekil 2.16:** Periferel tetrasübstitüe ftalosiyenin sentezi.

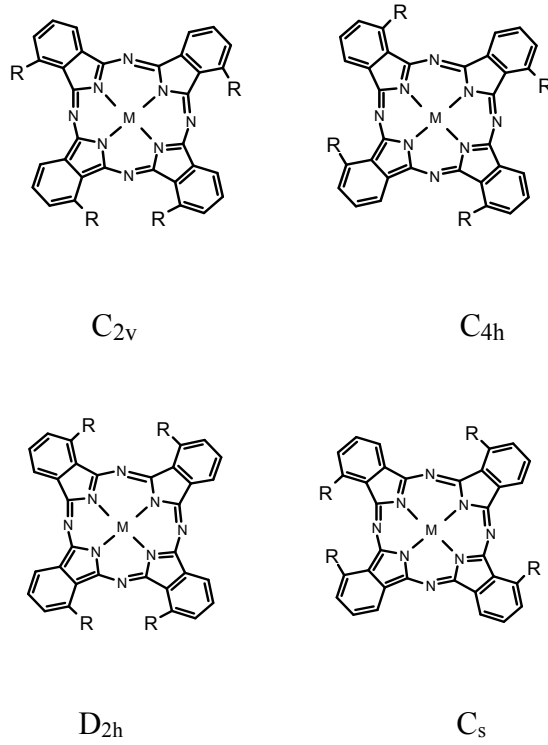
Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Alkol, susuz potasyum karbonat, dimetilformamit, 50°C. ii. Ftalonitril siklotetramerizasyonu.



**Şekil 2.17:** Periferel tetrasübstitüe MPc sentezi için ftalikanhidrit yolu.

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

Non-periferel tetrasübstitüe ftalosiyeninler de dört yapısal izomer olarak elde edilirler. (Şekil 2.18). Burada izomer oranı merkez metal iyonuna ve periferel süstitüentlerin yapısına bağlıdır.

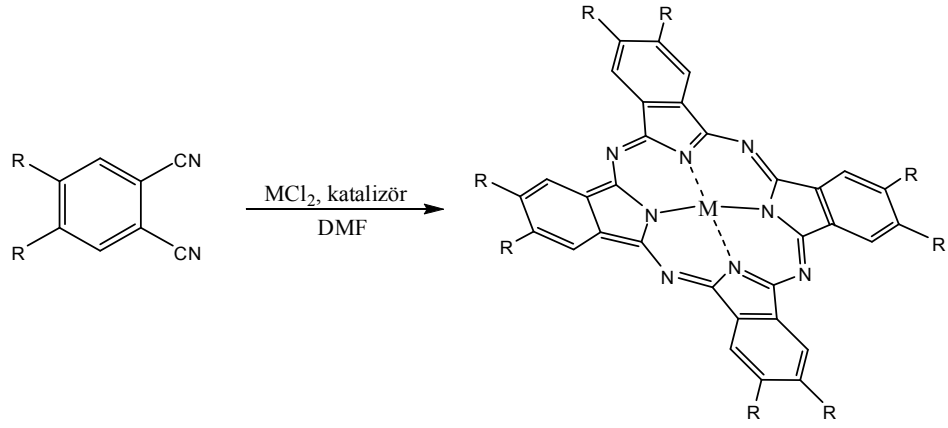


**Şekil 2.18:** 1,(4)-tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin yapısal izomerleri.

#### 2.4.7 Oktasübstitüe ftalosiyeninler

Başlangıç maddesinin sübstitüsyon konumuna bağı olarak 1,4,8,11,15,18,22,25 (non-periferel) veya 2,3,9,10,16,17,24 (periferel) okta sübstitüe ftalosiyenin bileşikleri elde edilebilir. Oktasübstitüe ftalosiyeninlerin sentezindeki en önemli avantaj tetrasübstitüe ftalosiyeninlere göre daha az ve saf izomer oluşumu dolayısıyla saflaştırılmalarının daha kolay olmasıdır. Oktasübstitüe ftalosiyeninler, 4,5-disübstitüe ftalonitrillerin siklotetramerizasyonları ile hazırlanabilirler. Oktasübstitüe ftalosiyeninler özellikle likit kristal [29] ve non-lineer optik [30] uygulamalarında kullanılmaktadırlar (Şekil 2.19).

Bu tip ftalosiyeninlere ilginç bir örnek olarak sentezi ilk defa Prof. Dr. Özer Bekaroğlu ve grubu tarafından gerçekleştirilen taç eter sübstitüe ftalosiyeninler verilebilir (Şekil 2.20). Sentezlenen bu ftalosiyenin türevi bilinen ve çok kullanılan çözücülerde kolay çözünebilmektedir. Bu çözünürlük özelliği sayesinde spektrofotometrik ölçümleri de kolayca yapılabilmektedir.



**Şekil 2.19:** 4,5-disübstitüe ftalonitrilden oktasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi.

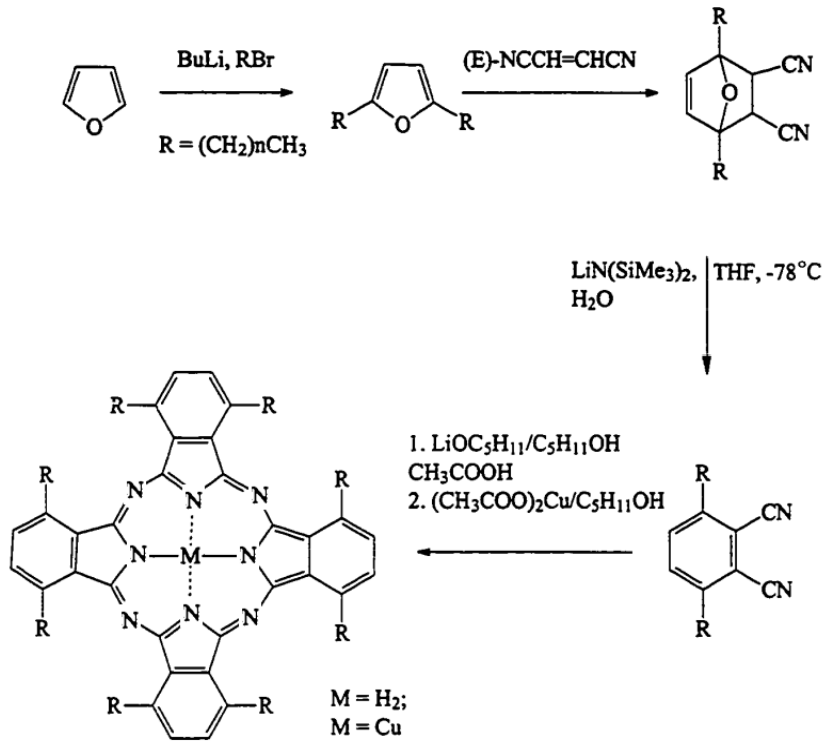


**Şekil 2.20:** 15-crown-5 sübstitüe ftalosiyanin sentezi.

Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Brom,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . ii.  $\text{CuCN}$ , DMF,  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . iii. Ftalonitril siklotetramerizasyonu.

Taç eter sübstitüe metalli ve metalsiz ftalosiyanin türevlerinin sentezi için benzo-15-crown-5'in dibromo türevinden yola çıkılmıştır. Taç eterlerin alkali metal tutma özelliklerinden faydalanılarak sulu fazdan organik faza metallerin geçiş ölçümleri yapılmış ve  $\text{K}^+$  iyonunu seçimli olarak tuttuğu gözlenmiştir [31-36].

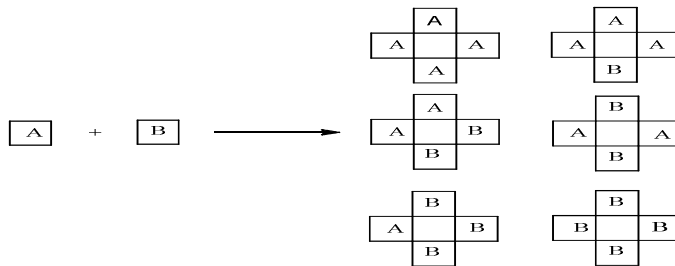
Sıvı kristal özellik gösteren non-peripheral okta-alkil-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi Cook ve grubu tarafından geliştirilen (MPC-onp-Cn) metodla sentezlenmiştir.



Şekil 2.21: Non-periferal okta-sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi.

#### 2.4.8 Asimetrik sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

Asimetrik ftalosiyeninlerin sentezinde genellikle A ve B gibi iki farklı başlangıç maddesinden yola çıkılarak AAAA, AABB, ABBB, ABAB, AAAB ve ABBA gibi iki farklı izoindolin ünitesi içeren altı farklı madde karışımı oluşur (Şekil 2.22). Hedeflenen ürünün türüne göre farklı sentez yöntemleri uygulanmaktadır. Bunlar, istatistiksel kondenzasyon yöntemi, subftalosiyenin yaklaşımı ve polimer destekli sentez yöntemidir.



Şekil 2.22: İki farklı başlangıç maddesinden asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi.

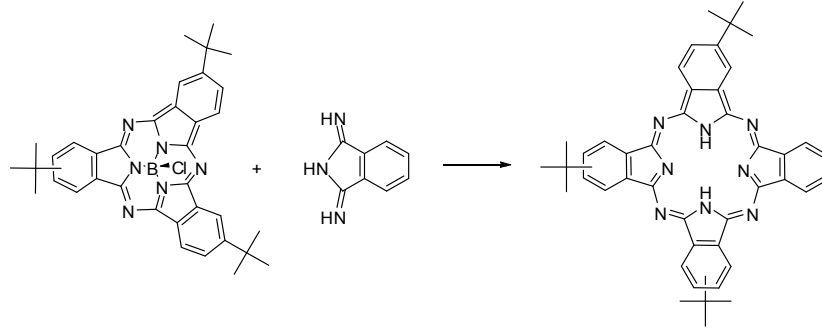


#### 2.4.8.1 İstatistiksel kondenzasyon yöntemi

Temelde seçiciliği olmayan bu yöntemde altı farklı ürün elde edilmekte, istenilen makro halkayı ayırmak kromatografik teknikler kullanılmaktadır. Bu yöntem kullanılarak seçilmiş bir ürüne ulaşılamaz, ancak hedeflenen ürünün verimini arttırmaya çalışılır. İstatistiksel kondenzasyon, genellikle bir farklı ve üç aynı izoindol birimlerini içeren (AAAB veya BAAA) ftalosiyanın hazırlanması için kullanılmaktadır [37]. Aynı reaktiviteye sahip iki ftalonitril türevinin 3:1 oranında reaksiyona sokulmasıyla A<sub>4</sub> 33 %, A<sub>3</sub>B 44 % ve diğer çapraz kondenzasyon ürünleri ise 23 % oranında elde edilirler. Genellikle 3:1 molar oranı istenilen ürün 10-20 % verimle sentezlenmektedir [37].

#### 2.4.8.2 Subftalosiyanın yöntemi

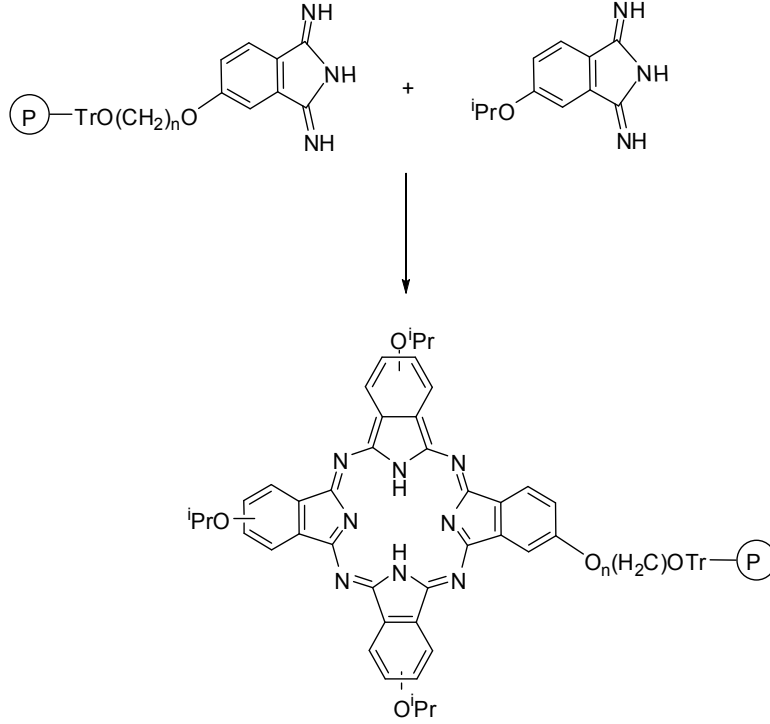
Asimetrik süstitüe ftalosiyanın hazırlanmasında kullanılan yöntemlerden biride subftalosiyanın yöntemidir [38]. AAAB yapısındaki asimetrik ftalosiyanın sentezi için kullanılan bu yöntem ilk defa Kobayashi ve grubu tarafından 1990 yılında uygulanmıştır (Şekil 2.23) [39].



Şekil 2.23: Subftalosiyanın yöntemi ile asimetrik ftalosiyanın sentezi.

#### 2.4.8.3 Polimerik destek yöntemi

AAAB yapısındaki asimetrik ftalosiyanın sentezi için kullanılan yöntem Leznoff ve Hall tarafından geliştirilmiştir (Şekil 2.24) [40]. Bu metotda, bir diiminoizoindolin veya ftalonitrilin (B) çözünmeyen bir polimere bağlanması sağlanıp farklı bir diiminoizoindolin (A) ile reaksiyonu sağlanır. Daha sonra hedeflenen asimetrik yapı polimer desteğinden kopartılır, verim yaklaşık 20-25 % civarındadır.



**Şekil 2.24:** Polimerik destek yöntemiyle asimetrik süstitüe ftalosiyanın sentezi.

## 2.5 Ftalosiyanın Başlıca Kullanım Alanları

### 2.5.1 Boya

Diğer metal türevlerinin sentezlenmesine rağmen bakır ftalosiyanın önemini günümüzde hala korumaktadır. Bakır ftalosiyanın, oldukça canlı ve kararlı renkler sağlayan bir bileşiktir. Diğer metal türevi ftalosiyanınlar; Soret bantlarındaki absorpsiyonlarındaki farklılıklar nedeniyle daha sarı-yeşil renkler vermekte ve bakır ftalosiyanine kıyasla daha zayıf kimyasal kararlılık sergilemektedirler. Bakır ftalosiyanınlar hem pigment hem de boya olarak kullanılmaktadırlar.

Cl-Pigment Mavi 15 kodlu bakır ftalosiyanın de dahil olmak üzere ftalosiyanınların genelde polimorfik karakterleri nedeniyle çeşitli kristal formlarda bulunmaktadır. Bakır ftalosiyanın  $\alpha$  ve  $\beta$  olmak üzere iki ana kristal formda bulunmaktadır. Pigment olarak kullanılan uygun  $\beta$  formunun eldesi için bakır ftalosiyanınlar yağ asidi aminler gibi katkı maddeleriyle ezilirler. Pigment kullanımına uygun özellikteki  $\alpha$  formu ise sülfürik asitten çöktürme ve sodyum klorür ile ezme yöntemleriyle elde edilmektedir.

Halojen substitüentler, özellikle klor ve brom, varlığında  $\alpha$ -formunun kararlılığı artmaktadır. Bununla birlikte substitüsyon derecesine bağlı olarak absorpsiyonda batokromik kaymalara neden olan substitüentlerin yapıya ilavesiyle mavimsi-yeşil ve yeşil renkte pigmentler sentezlenebilmektedir. Arabaların en popüler renklerinden olan yeşil rengi sağlayan Klor Pigment Yeşil 7 kodlu klorlu bakır ftalosiyanın bileşiği, bu tür ftalosiyaninlere örnek olarak verilebilir. Ftalosiyanın boyaları pamuk ve kağıt gibi selülozik materyallerin boyanması için uygun boyalardır [41].

### **2.5.2 Ink jet baskı**

Ftalosiyanın boyaları arasında bakır ftalosiyanın boyaları, yukarıda bahsedilen özellikleri nedeniyle ink jet baskıda temel renk olarak tercih edilmektedirler. Günümüzde ink-jet baskılarda yaygın bir şekilde kullanılan boya Cl-Direkt Mavi 199 kodlu ftalosiyanın bileşiğidir. Bu ftalosiyanın türevi; pek çok koşulda yüksek çözünürlük sergilemektedir, ancak kağıttaki kullanımlarında suya olan cevapları düşük kalmaktadır.

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda zwitter-iyonik yapıya sahip Cl-Pigment Mavi 15 kodlu ftalosiyanın türevinin yapısında bazik amin grupları ve sülfonik asit grupları bulunmaktadır. Boya yapısındaki sülfonat ve serbest amino grupları nedeniyle alkali mürekkepte çözünürken, amin ve sülfonat grupları arasında gerçekleşen zwitter-iyon oluşumu nedeni ile kağıt üzerinde çözünmemektedir [42].

### **2.5.3 Elektrofotografi**

Işık ve elektriğin kullanımı ile görüntü oluşturma işlemi olan elektrofotografi; özellikle fotokopi ve lazer baskı alanlarında yaygın kullanımı olan bir teknolojidir. Ftalosiyaninler substrat üzerinde görüntü oluşturma ve fotoiletken teknolojilerinde kullanılan ana bileşiklerdir. Modern lazer yazıcılarda görüntünün oluşturulmasında kullanılan materyaller arasında en etkili olan madde titaniloksiftalosiyanın tip IV polimorfudur [43]. Bu bileşiğin yarı-iletken kızılötesi lazerlerle uyumluluğu mükemmeldir. Renkli fotokopi cihazlarında ve lazer yazıcıların tonerlerinde Cl-Pigment Mavi 15 kodlu bakır ftalosiyanın pigmenti kullanılmaktadır.

### **2.5.4 Optik filtreler**

Monomerik ftalosiyanın kromoforlar; fotokimyasal kararlılıkları ve spektral absorpsiyonları nedeni ile optik filtre uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Bu

özellikler; ftalosiyeninleri ışın kaynağı yoğunluğunun ve spektral dağılımının kontrolü ve ayarlanması için ideal bileşikler haline getirmektedirler.

Ftalosiyeninlerin dar aralıklı Q-bandları, dalgaboyunda keskin bir eşiğin oluşmasına olanak sağlamaktadırlar. Organik boyaların kullanıldığı filtrelerde, boya cam, jelatin veya plastik üzerine homojen bir tabaka halinde kaplanmalıdır. Jelatin filtrelerde suda çözünebilir boyalar kullanılmaktadır [44]. Suda çözünür dendrimerik ftalosiyeninler haricindeki pek çok monomerik ftalosiyenin bu koşullar altında kuvvetli agregasyon sergilediğinden jelatin filtrelerde kullanılamamaktadır [45].

Ftalosiyenin bileşiklerinin termoplastik ve termoset polimerlerle dağılımları; esnek optik filtrelerin üretilmesine olanak tanımaktadır. Bu esnek optik filtreler, istenilen şekil ve boyutlarda kesilerek işlenebilirler. Ftalosiyeninlerin; polimer matriksine uyumluluk göstermeleri ve plastik içinde homojen monomerik boya çözeltileri oluşturmaları gerekmektedir. Ftalosiyenin periferel grupları uyumluluğu arttıracak yönde çeşitlendirilebilir; örneğin kumilfenoksi gruplarının varlığı tetra-substitue ftalosiyeninlerin polikarbonat matriksine dağılımını teşvik etmektedir.

Termoplastik polimerlerin kullanıldığı durumlarda dağılım; polimer ve ftalosiyenin bileşiğinin çözeltilsinin hazırlanmasıyla basit bir şekilde sağlanır. Bu çeşit filtreler; vinilasetat-etilen kopolimerinin okta- $\alpha$ -butoksi substitue ftalosiyeninler ile örtülmesiyle elde edilir [46].

### **2.5.5 Non-linear optik cihazlar**

Optik sınırlandırıcılar; ışığın belli bir aralıkta ve yoğunlukta ayrılmasında kullanılan non-linear optik cihazlardır. Birçok ftalosiyenin non-linear optik özellikleri incelenmiş ve yüksek non-linear absorpsiyon katsayılı materyallerdeki kullanımları incelenmiştir. Tersinir absorpsiyon mekanizmaları ardışık iki-fotonlu mekanizmaların bir çeşididir. Ftalosiyenin kromoforu öncelikle birinci singlet uyarılma düzeyine uyarılır ve ardından birinci uyarılmış triplet düzeye hızlı bir istemli geçiş gerçekleşir. Eğer bu triplet düzey varlığını yeterince uzun bir süre boyunca sürdürebilirse ikinci foton absorpsiyonunun olduğu eşik düzeyi popülasyonuna ulaşır ve böylece birinciden ikinci uyarılmış triplet düzeyine geçiş gerçekleşir. Bu ikinci geçiş; yüksek bir geçiş momentine sahiptir ve bu geçiş baskın geçiş haline gelir. Bu ikinci geçiş ışıkta güçlü bir non-linear güçsüzleşmeye neden olur [47].

Optik sınırlandırıcılı cihazlarda kullanılabilmesi için ftalosiyanın çok kısa optik yol uzunluğuna sahip olmaları gerekmektedir. Bu nedenle ftalosiyanın bileşikleri derişik çözeltileri veya geçirgen ince filmleri halinde hazırlanmalıdır. Çözeltideki agregasyonun düşürülebilmesi için aksiyel konumlara substitüent ilave edilmelidir. Bu tür çalışmalarda; aksenel florofenil ve triflorometilfenil substitüe indiyum ftalosiyanınlar ve aksenel sübstituent olarak katehol içeren titanyum ftalosiyanınlar çözeltileri halinde kullanılmaktadır. Sıvı ftalosiyanınların ince filmlerinde de agregasyon gözlemlenmektedir. Katı-faz filmlerde ise heksadekaperfloroalkoksi substitüe ftalosiyanın bileşiminin çeşitli metal türevleri kullanılmakta ve bu sistemlerde kuvvetli nonlineer absorpsiyonlar elde edilmektedir [48].

#### **2.5.6 Organik alan etkili transistörler**

Organik alan etkili transistörler (OFETler) moleküler elektronikteki potansiyel uygulamaları nedeni ile son zamanlarda çok dikkat çekmektedirler. Ftalosiyanınlar bu tür cihazların aktif birer bileşenidir [49]. Bu konuda gerçekleştirilen ilk çalışmalarda ftalosiyanın tabanlı transistörler; yarıiletken (LuPc<sub>2</sub>) ve yalıtkan (ZnPc) ftalosiyanınlardan oluşan iki katlı yapılarıdır. Daha sonraları alan etkili transistörlerin üretiminde, hem p-tipi yarı iletkenlik (havada) hem de n-tipi davranış (vakumda) sergileyen aktif yarıiletken ftalosiyanınların kullanımına başlandı. Ftalosiyanın yarıiletken (doğal ya da doplanmış yalıtkan) katman genelde, yüksek eşik voltajına neden olan hataların çokça gözlemlendiği ince filmlerdir [50]. Ftalosiyanınların doğal yük-taşıma özelliklerinin incelenmesi ve yüksek hareketlilik eldesi için tek kristal ve submikrometre boyutlu tek kristal-sıralı bakır ftalosiyanın kuşakları, sentezlenmiş ve OFET cihazları üretilmiştir. Bu cihazlar düşük eşik voltajı ve yüksek taşıyıcı mobilitesi sergilemektedirler [51].

#### **2.5.7 Sensörler, ışık yayan cihazlar ve optik veri depolama ortamı**

Ftalosiyanınların ince film iletkenlikleri; düşük konsantrasyondaki NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ve NH<sub>3</sub> gibi gazlara karşı yüksek hassasiyet (100 ppb derecesinde) göstermektedir. Paladyum-esaslı detektörlerin hem hassasiyetleri hem de tersinirlik karakterleri uygun boyutlardadır. Morfoloji, sıcaklık, merkez metali ve periferel sübstitüentlerin ftalosiyanın ince filminin duyarlılığına olan etkileri incelenmiştir. İnce film alanında

en ümit verici sonuçlara LuPc<sub>2</sub>, YPc<sub>2</sub>, RuPc<sub>2</sub> ve TiPc<sub>2</sub> gibi çift katlı ftalosiyanimler durumunda ulaşılmıştır [52]. Analitik cihazların etkinliklerinin artırılması için moleküler reseptörler büyük öneme sahiptir. Anyonların kimyasal, biyolojik ve çevresel proseslerde üstlendikleri önemli roller nedeniyle özellikle anyon türlerinin tespiti için uygun reseptörlerin hazırlanmasına yönelik ilgi artmaktadır. Siyanür ve florür iyonları için subftalosiyanim-esaslı seçici kolorimetrik ve floresans kemodesimetreler geliştirilmektedir. Bu anyonlar sulu çözeltilerinde seçici olarak ppm seviyelerinde tayin edilebilmektedirler [53].

Ftalosiyanimlerin organik ışın yayıcı cihazlardaki (LED) kullanımı da oldukça önemlidir. Son zamanlarda lineer ana zincire ve çoklu taşıyıcı iletim yapısına sahip ftalosiyanim temelli iletken polimerlerinin LED ve fotoelektrik dönüştürücülerdeki kullanımları ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Ayrıca; iki farklı okuma/yazma dalga boylu ftalosiyanim-esaslı optik veri kayıt alanı sistemleriyle ilgili çalışmalar da bulunmaktadır. Ftalosiyanim ve subftalosiyanim boyalar CD teknolojilerinin kritik bileşenlerini oluşturmaktadır [54].

### **2.5.8 Düşük band aralığına sahip moleküler güneş pilleri**

Ftalosiyanimler; etkin foton hasadı, zengin redoks kimyası ve p-tipi yarı iletkenlik özelliklerini sağlayan 700 nm civarında yüksek uyarılma katsayısını sağlayan bileşiklerdir. Ayrıca bu bileşikler yüksek kararlılığa, yüksek LUMO enerji seviyesine ve nispeten yüksek boşluk hareketliliğine sahiptirler. Bu özellikleri nedeniyle ftalosiyanimler, güneş enerjisi dönüştürme sistemlerindeki uygulamalar için üzerinde en çok çalışma gerçekleştirilen bileşik sınıfını oluşturmaktadırlar.

Ftalosiyanimler ve yarıiletken polimer ve/veya fulleren gibi akseptör moleküllerle birlikte fotovoltajik cihazlara anten olarak eklenmektedirler [55]. Bu bağlamda; ftalosiyanim-C<sub>60</sub> ve ftalosiyanim-esaslı polimer örnekleri sentezlenmiş ve bu örneklerden bazıları konjuge polimer/ fulleren karışımlarına ilave edilmiştir. Ancak bu yapılardan ele edilen verimlerin çok düşük olduğu gözlenmiştir [56]. Boya ile hassaslaştırılmış güneş pillerinde (DSSC) fotonlar; gözenekli metal oksit gibi geniş band aralığına sahip materyal tabakası üzerindeki boya molekülleri tarafından toplanmaktadır. Uv/mavi/kırmızı/yakın IR spektral alanlarındaki yoğun absorpsiyonları nedeniyle ftalosiyanimler DSSC'lerde boya olarak kullanılmaktadırlar [57].

### 2.5.9 Fotodinamik terapi

Fotodinamik terapi (PDT) kanser, cilt, kalp ve damar hastalıklarının tedavisinde kullanılan bir yöntemdir. PDT yönteminde fotosensitizer vücuda alınır ve hedef dokunun ışına mahruz bırakılmasının ardından fotonla doku seçimli bir şekilde yok edilir. Hedef dokunun seçimli tahribini içerdiğinden PDT; cerrahi, kemoterapi ve radyasyon terapisi gibi mevcut diğer tedavilerden daha üstün özellikler sergilemektedir. Tedavinin seçimli olmasını sağlayan faktörler; fotosensitizer konsantrasyonunun hedef ve çevresindeki normal dokular arasından farklı olması ve hedef dokunun görünür ışıkla uyarılmasıdır [58].

Fotosensitizerin fotodinamik etkinliği, fotooksidatif reaksiyonlara dayanmaktadır. Fotosensitizer ışıkla singlet halin triplet hale sistemiçi dönüşüm prosesi üzerinden uyarılır. Fotosensitizerin etkinlik gösterebilmesi için triplet hal durumunu uzun süreyle koruması gerekmektedir [59].

İlk nesil fotosensitizerler hematoporfirin türevi (HpD) bileşiklerdir. Oligomerik bileşenlerinin tümör dokularına olan yüksek ilgileri nedeniyle, PDT’de HpD’nin kısmi saflaştırılmış versiyonu olan ‘fotofrin’ kullanılmaktadır. HpD’nin iki temel dezavantajı bulunmaktadır; (i) HpD daha yüksek dalga boylarında düşük absorpsiyonlara sahiptir. (ii) Melanin ve hemaglobin gibi kromoforlar; ışığı absorblamaları ve saçmaları nedeniyle ışığın dokuya nüfusunu azaltmaktadırlar [60].

Birinci nesil fotosensitizerlerin bu dezavantajları nedeni ile PDT’nin etkinliğinin artırılması için ikinci nesil fotosensitizerler geliştirilmiştir. Bu tür bileşikler; daha uzun dalga boylu ışığı absorplamakta ve kırmızı dalga boyu bölgesinde kuvvetli absorpsiyon bandları vermektedirler. Dokulardan çok daha iyi nüfus edebildiği için kırmızı ışık tercih edilmektedir [61].

Ftalosiyanın ve naftalosiyanın uzun dalga boylu ışığı kuvvetli bir şekilde absorpladıklarından PDT’de çok düşük dozlarda kullanılırlar. Ayrıca, bu bileşikler 400-600 nm arasındaki ışığı kuvvetli bir şekilde absorplamadıklarından güneş ışığına olan duyarlılığı azaltır. Enjeksiyon için gerekli olan suda-çözünür olma gerekliliğini sağladıklarından ftalosiyanınlerden sülfolanmış çinko ve alüminyum ftalosiyanınler; foto uyarılmış triplet halin yaşam süresinin oksijen gibi hücrel hasarı sağlayan anahtar türlerin oluşumunu sağlayacak kadar uzun olması ve maksimum absorpsiyon

bandlarının uzun-dalgaboyu bölgesinde olması nedeni ile PDT uygulamaları için uygun birer fotosensitizerdirler [62].

## 2.6 'Click' Kimyası

Kolb, Finn ve Sharpless, 2001 yılında iki molekülü hızlı ve güvenilir şekilde bir araya getirmek amacıyla 'click' reaksiyonunu adı altında bilinen reaksiyonları birleştirmişlerdir [63]. Click kimyası tek bir cümle ile özetlenebilir: Yapılması kolay moleküller [64]. 'Click' kimyası geniş kullanım alanı olan, çok yüksek verimli, yan ürünsüz ya da kolay ayrılabilen yan ürünlü ve stereospesifik bir reaksiyon olarak bilinmektedir. Başlangıç materyal ve reaktantların kolay bulunur olması, su gibi zararsız veya kolay uzaklaştırılabilir çözücüler kullanılması ve sonuç ürünün kolay elde edilmesi nedeniyle 'click' reaksiyonu geniş bir araştırma alanına sahiptir. 'Click' kimyası siklokatılma, nükleofilik halka açılması, aldol tipi olmayan karbonil kimyası, karbon-karbon çoklu bağlarına katılma gibi pek çok reaksiyon tipini içermektedir (Şekil 2.25). Bu nedenle organik sentezlerde, polimer kimyasında, biyomedikal alanlarda, ilaç kimyasında büyük bir öneme sahip olmaya başlamıştır. En çok bilinen 'click' reaksiyonu azid ve uç alkin arasında gerçekleşen bakır katalizli Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma. Bu reaksiyon kısaca bakır katalizli azid-alkin siklokatılma (CuAAC) olarak bilinmektedir [65].

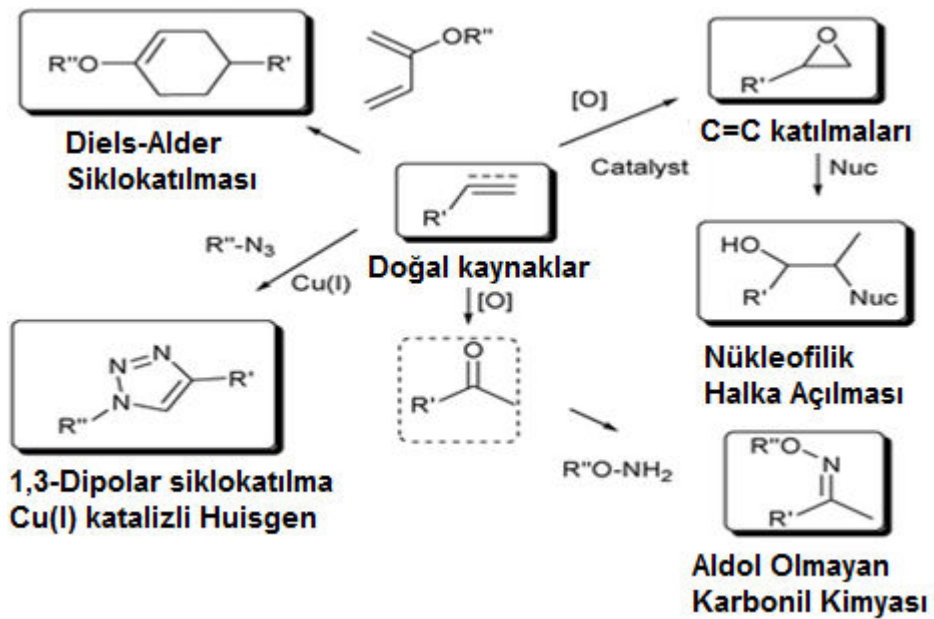
### 2.6.1 Azid-Alkin Huisgen Siklokatılması ve Mekanizması

Uç alkin ve azidin siklokatılma reaksiyonu ile triazol halkası oluşturma reaksiyonu ilk kez Rolf Huisgen tarafından keşfedilmiştir. 2001 yılında Tornøe ve Meldal tarafından Huisgen siklokatılma reaksiyonuna bakır katalizörü katılıp reaksiyon ortamı ılımanlaştırılarak 'click' kimyasına uygun bir hale getirilmiştir. Bu reaksiyon 'click' kimyasının tüm şartlarını mükemmel bir şekilde yerine getirir ve bu yüzden ki yararlanması son derece basit ve güvenilirdir. Katalizör kullanılmayan reaksiyonlara göre Cu(I) tuzları kullanıldığında uç alkin ve azid moleküllerinden etkili ve regioseçimli olarak 1,4-disübstitüe 1,2,3-triazol ürünü ılımlı koşullarda sentezlenebilmektedir. Reaksiyon ortamı için yüksek sıcaklık ve pH değişimleri gerekli değildir. Reaksiyon için pek çok solvent kullanılabilir, bu solventlere örnek olarak su verilebilir. Katalizörsüz reaksiyonuna göre oldukça hızlı gerçekleşir.



CuAAC sterik engellerden etkilemez. Süstitüe primer, sekonder, tersiyer ve aromatik azidler bu dönüşüme kolaylıkla katılırlar. Bu nedenlerden dolayı katalizli Huisgen siklokatılma reaksiyonu hassas bileşenler ve biomoleküllerin sentezi için kullanılabilir.

Genellikle halka katılması reaksiyonları planlanmış bir mekanizmayla ilerler. Oysa CuAAC ile gerçekleştirilmiş moleküler yapı ve deneysel kinetik veri yavaş yavaş yürüyen bir reaksiyon gibi görünmektedir. Deneysel bulgu ve Cu(I)'in alkinle kolayca etkileşmesi esas alındığında reaksiyonun ilk basamağı Cu(I) alkin dimerinin pi kompleksleşmesidir (Şekil 2.26). Daha sonra uçtaki protonun asetilden ayrılması ile Cu-asetilen kompleksi oluşur. Cu(I) in pi kompleksleşmesi baz eklenmesiz sulu bir çözücü içerisinde protonun ayrılmasını sağlayacak derecede uç alkinin pKa'sını 9.8 pH birimi kadar aşağı çeker. Eğer asetonitril gibi bazik olmayan bir çözücü kullanılırsa N,N'-diizopropilamin (DIPEA) veya 2,6-lutidin gibi bir baz eklenmesi zorunlu hale gelmektedir.



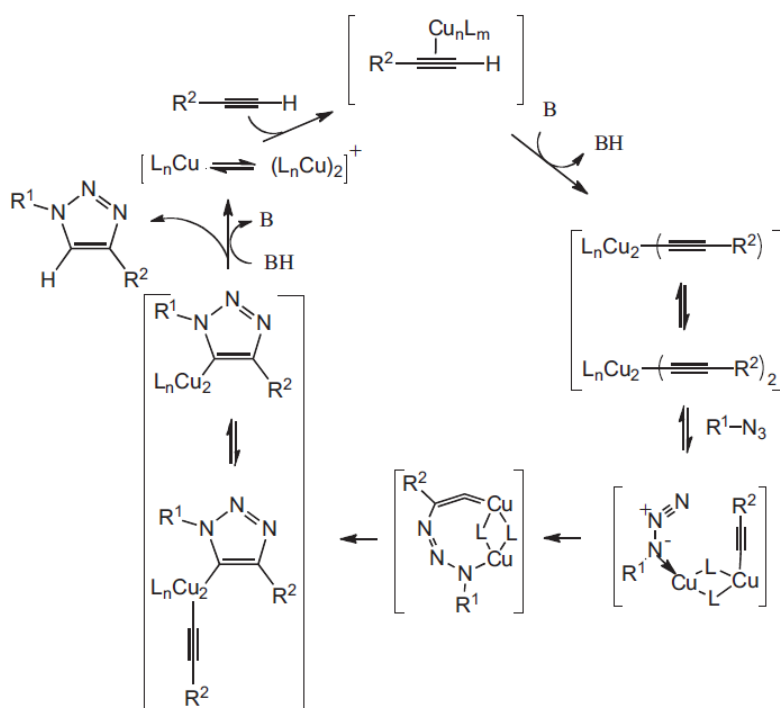
Şekil 2.25: 'Click' reaksiyonlarının toplu gösterimi.

Şekil 2.26'da devam eden basamakta azid de bulunan azot atomu, Cu-asetilen kompleksinde Cu a bağlı ligandlardan birinin yerine geçer. Elektronik faktörler ve yakınlıktan dolayı diğer azot atomunu alkindeki karbona kolaylıkla atak edebilir. Triazolü oluşturmak için azot üzerindeki eşleşmemiş elektron çifti karbona atak

ettiğinde metalohalka daralır ve bakır dimerine bağlı triazol halkası oluşur oluşmaz, yapıya bağlı Cu dimeri hemen ikinci bir alkin ile kompleks oluşturur. Ancak, bu ikinci alkin kompleksi, elverişsiz yapısından dolayı halka katılmasına dahil olamaz ve yapıdan ayrılır. Son bir protonlanmayla Cu(I) katalizörü, farklı substratlar ile yeni bir katalitik döngüye katılmak için 1,2,3-triazolden ayrılır [66].

### 2.6.1.1 Azid- Alkin Siklokattılmada Kullanılabilen Katalizörler

CuAAC reaksiyonlarında aktif katalizör oluşturmak için pek çok yöntem vardır. En çok kullanılan tekniklerden biri Cu(II) tuzunu (CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O gibi) Cu(I) tuzu şekline indirgemektir. İndirgeyici ajan olarak genellikle sodyum askorbat kullanılır. Bu yöntemin avantajları, ucuz, su içinde gerçekleştirilebilmesi ve inert atmosfere gerek duyulmamasıdır.



**Şekil 2.26:** Cu(I) katalizli Huisgen 1,3-dipolar siklokattılmanın reaksiyon mekanizması.

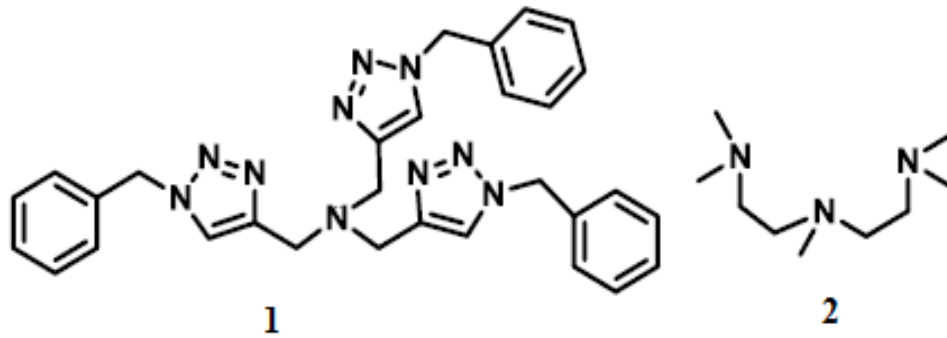
Katalizör oluşturmada ikinci yol Cu(I) tuzunu direkt eklemektir. Son yıllarda bu tarz pek çok bileşik oluşturulmuştur (CuBr, CuI, CuOTf·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (OTf=triflorometansülfanat), [Cu(NCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>] gibi). Bu metotta indirgeyici ajana

gerek yoktur, fakat inert bir ortamda ve organik bir çözücü içerisinde yapılmak zorundadır.

Katalizör oluşturmada bir başka yol ise bakır metalinin amin tuzuyla oksitlenmesidir. Bu yolda pek çok dezavantaj görülmektedir. Uzun reaksiyon zamanı ve çok miktarda bakır gerekmektedir. Ayrıca daha pahalıdır ve metalin çözünmesi için hafif asidik bir ortam gerekmektedir. Bu da reaktantlar arasında bulunan ve aside hassas olan fonksiyonel gruplara zarar verebilir [67].

### 2.6.1.2 Bakır Katalizörü Üzerinde Ligand Etkisi

'Click' reaksiyonunda kullanılan liganların, Cu(I) katalizörünün katalik özelliğine hiçbir etkisi bulunmamasına rağmen, reaksiyon hızının artması ve Cu(I) katalizörünün ortamdaki oksijenden dolayı yükseltgenmesini engellemek için kullanılırlar [68]. Eğer katalizör reaksiyon ortamında yüksek konsantrasyon da bulunmuyorsa, CuAAC reaksiyonunun hızı azalır. Bu durum biyolojik reaksiyonlar için bir büyük bir problemdir [69]. Tris(benziltriaziolimetil)amin (TBTA) (**1**) organik sentezlerde en çok kullanılan ligandken, N,N,N',N',N''-pentametildietilentriamin (PMDETA) (**2**) polimer kimyasında yaygın olarak kullanılmaktadır [68].



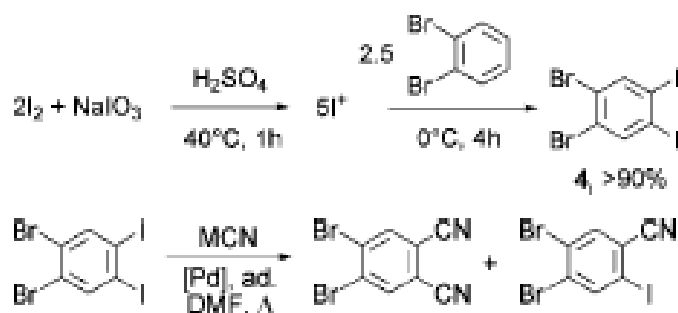
Şekil 2.27: TBTA ve PMDETA ligandlarının şekilleri.

### 2.6.2 'Click' Kimyası Kullanılan Ftalosiyanın Örnekleri

'Click' kimyasının, CuAAC, birçok çalışmada yeni polimerler ve materyallerin sentezi için yararlı olduğu ispat edilmiştir. CuAAC son derece yüksek verimli ve reaksiyon şartlarındaki uygunluğundan dolayı ftalosiyanınlerin modifikasyonu için ideal bir reaksiyondur.

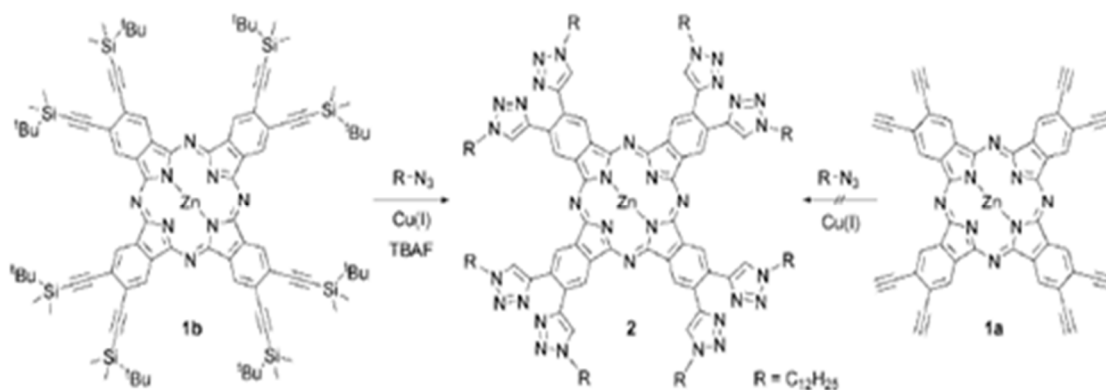
Ftalosiyanimleri türevlendirmek için kullanan yöntemlerin yüksek sıcaklık ve yüksek oranda toksik maddeler içermesi nedeniyle hassas gruplar içeren ftalosiyanimlerin sentezlenmesi oldukça zordur. Alan E. Rowan ve grubu bu çalışmalarında hassas triazol grupları içeren ftalosiyanimleri, 'click' kimyasından yararlanarak sentezlemişlerdir.

Baslangıç maddesi 4,5-dibromoftalonitril, 1,2-dibromobenzenin iyotlanmasıyla elde edilmiştir. Baslangıç maddesi 4,5-dibromoftalonitril, 1,2-dibromobenzenin iyotlanmasıyla elde edilmiştir. Baslangıç maddesi 4,5-dibromoftalonitril, 1,2-dibromobenzenin iyotlanmasıyla elde edilmiştir.



**Şekil 2.28:** 4,5-dibromoftalonitrilin sentez aşamaları.

Asetilen uç gruplarına Sonogashira kenetlenme reaksiyonu ile *tert*-bütildimetilsilil koruması yapılarak istenilen ftalonitril türevi elde edilip ftalosiyanimin eldesine gidilmiştir. Daha sonra click reaksiyonuyla yeni tip oktatriazol fonksiyonel gruplu ftalosiyanim sentezlenmiştir.

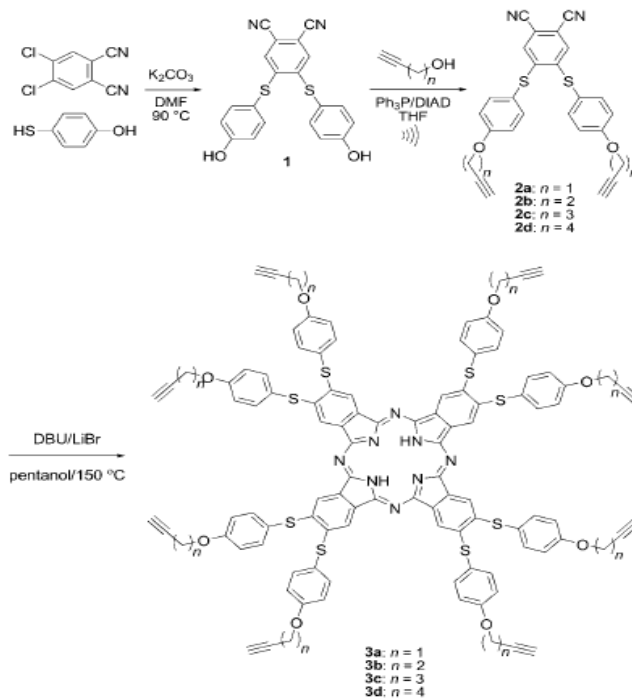


**Şekil 2.29:** Oktatriazol fonksiyonel gruplu ftalosiyanimin sentez aşaması.

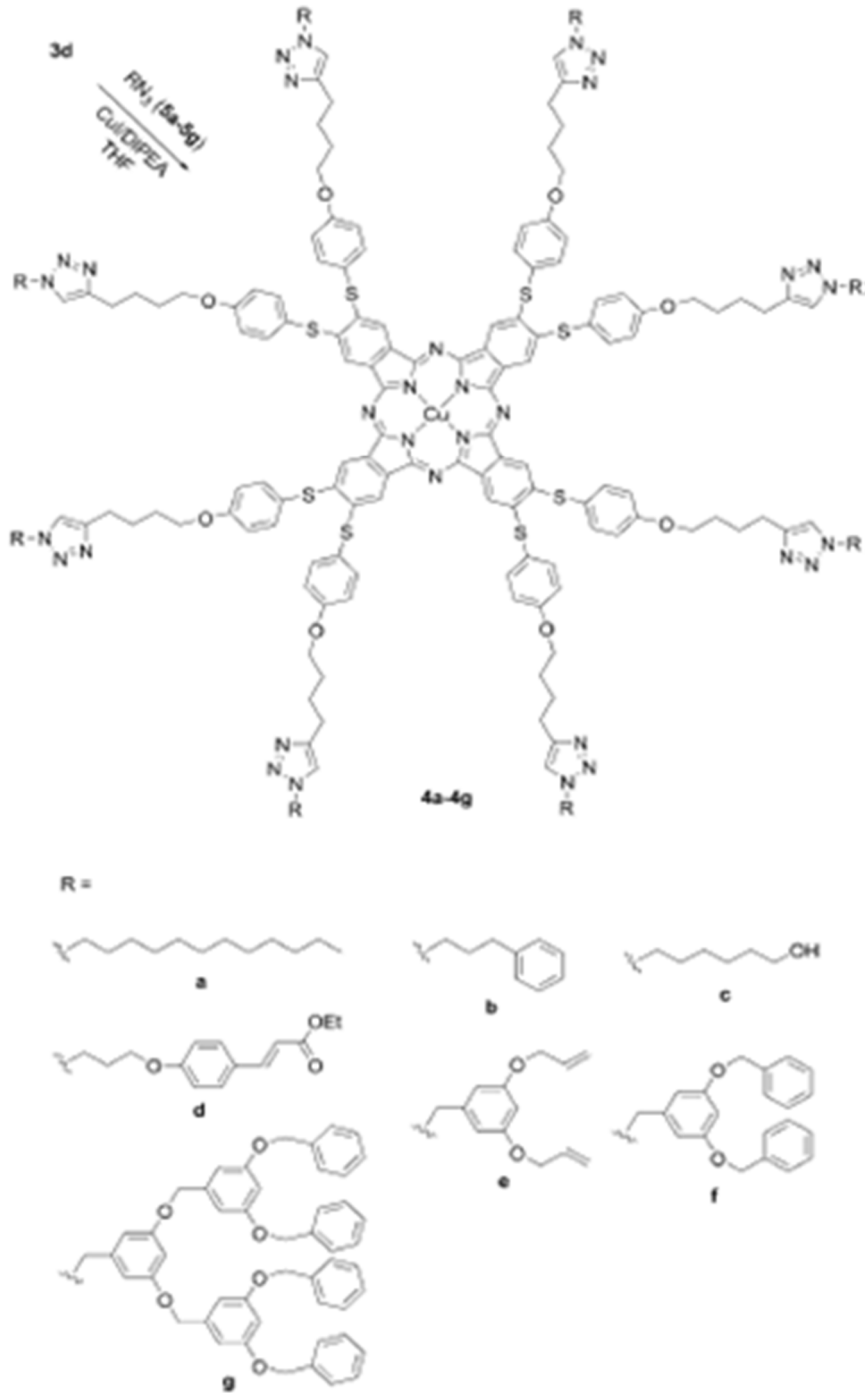
Koruma grubu olmayan **1a** türevi ftalosiyanınin çözünürlüğünün kötü olması nedeniyle click reaksiyonu gerçekleşmezken, koruma grubu bulunan **1b** türevi ftalosiyanın de click reaksiyonu yüksek verim ve kolay bir prosesle sentezlenilmiştir [70].

Ftalosiyanınler yüksek LUMO enerjili,  $\pi$ - $\pi$  etkileşimli porfirin türevi sentetik maddelerdir. Yakın IR bölgede absorpsiyon yapabilen ftalosiyanınler organik güneş pillerinde, fotovoltatik pencerelerde kullanılabilir. Dominic McGrath ve ekibi bakır katalizli azid-alkin siklokatalıma reaksiyonu kullanarak yakın IR bölgede absorpsiyon yapan çözünebilir ftalosiyanınler sentezlemişlerdir. Ftalosiyanınin  $\beta$  pozisyonundaki bulunan ariltiyo grubu sayesinde absorpsiyonu yakın IR bölgeye kaymaktadır.

Click reaksiyonu için sentezlenen **3b-3d** türevi ftalosiyanınler DCM, THF gibi pek çok organik çözücüde çözünebildikleri için **3d** türevi ftalosiyanine farklı azid gruplarıyla click reaksiyonu uygulanmıştır [71].



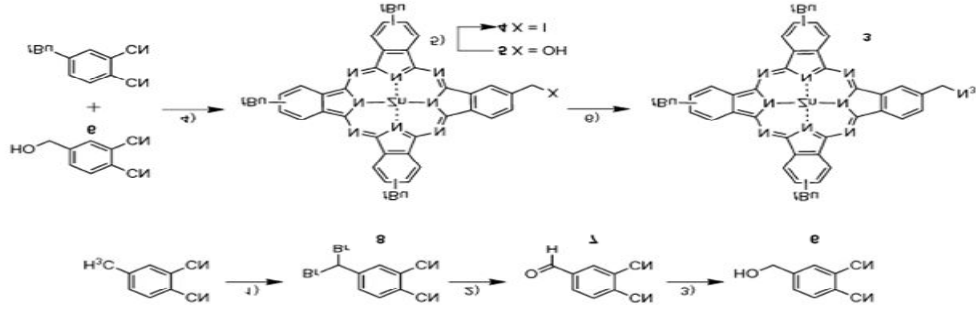
**Şekil 2.30:** Click reaksiyonu için sentezlenen uç alkin yan gruplu ftalosiyanınler (3a-3d).



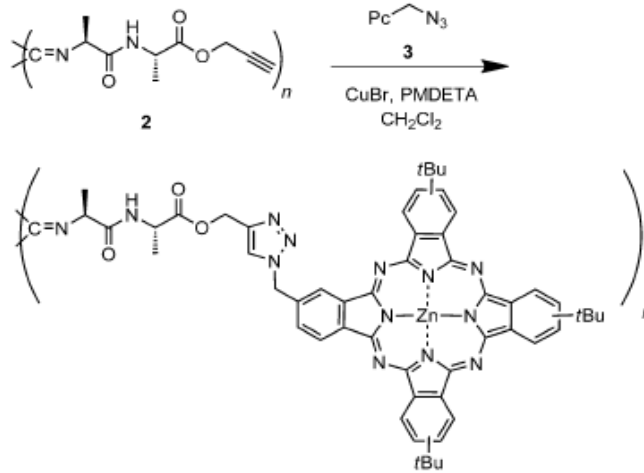
**Şekil 2.31:** 3d türevi ftalosiyanın ile 5a-5g türevi azidleri arasında click reaksiyonu.

CuAAC molekülüleri bir araya getirmek için oldukça güçlü bir reaksiyondur. CuAAC reaksiyonu kullanarak uç alkin içeni ya da uç azid içeren polizosiyanopeptidler

kolaylıkla sentezlenebilir. Torres ve grubu yan grup olarak ftalosiyanın içeren poliizosiyand yapısını sentezlemişlerdir. Alkin uçlu poliizosiyandır  $L,L$ -PIAAPE **2** ve asimetrik  $ZnPcN_3$  **3** un CuAAC reaksiyonuyla birleşmesi sonucu  $L,L$ -PIAAPEZnPC **1** sentezlenmiştir. Ftalosiyaninler polimer yapısı etrafında sarmal bir şekilde sıralanmışlardır [72].



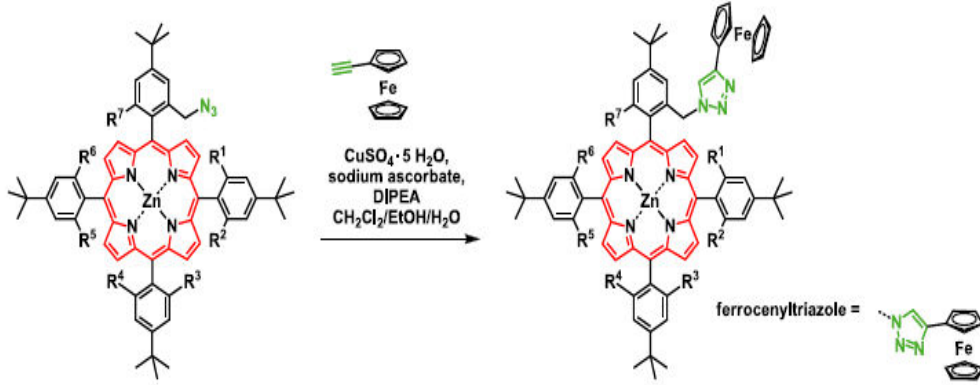
**Şekil 2.32:** Asimetrik  $ZnPcN_3$  ün sentezlenme aşamaları.



**Şekil 2.33:** Polyizosiyanopeptit(1) sentezi.

Bakır(I) katalizli siklokatılma reaksiyonu sübsitüe olmuş porfirinlerin sentezi için oldukça kullanışlı bir reaksiyondur. Ferrosen-porfirin birleşiminin ilginç özellikleri nedeniyle bu çalışmada ethinil ferrosen ile click reaksiyonu denemiştir. Redoks aktif merkezlerinden dolayı moleküler elektrojen sensörlerin ve moleküler elektronik aletlerin gelişimi için önemli bileşiklerdir. Farklı potansiyellerde birkaç elektronu alma veya verme özelliklerinden dolayı multi-elektron redoks katalizörü olarak

kullanılabilirler. Nina Lang bu çalışmada azidoferrosen ile etinil ferrosen reaksiyona sokularak ferrosen porfirinlere dönüştürülmüştür [73].



**Şekil 2.34:** Azidoporfirinün etinilferrosen ile yapılan click reaksiyonu şeması.

‘Click’ kimyasının ftalosiyanimlere ve porfirinlere uygulanması ile ilgili yukarıda bazı örnekler verilmiştir. Çok geniş kullanım alanı bulunan ftalosiyanimlere bu müthiş tekniğin uygulanışı ileriki yıllarda daha da çok artacaktır.



### 3 ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen dalı koordinasyon kimyasıdır. Koordinasyon kimyasının önemli bir kısmını oluşturan tetrapirel türevleri arasında yer alan ftalosiyanimler, gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalar için üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturmaktadır. Birçok ftalosiyanimin yüksek ısı, ışık, asit ve bazlara karşı olan dayanıklılığı, bunların kullanım alanlarının gelişen teknolojiye paralel olarak oldukça geniş bir alana yayılmasını sağlamıştır. Boyar madde ve pigment olmaları yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri depolanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızılötesi boyar madde ve tümörlere karşı fotodinamik terapi gibi birçok uygulamaları bulunmaktadır.

Değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni türlerin eldesi için ftalosiyanimlerin periferik ve nonperiferik pozisyonlarına amaca uygun çeşitli süstituentler eklenir. Ayrıca, merkezdeki metal iyonunun farklı olması, uygulama alanlarındaki çeşitliliği arttıran faktörlerden biridir. Bu şekilde ftalosiyanimlerin çözünürlüğü arttırılabildiği gibi ısısal kararlılık, elektriksel iletkenlik ve redoks potansiyelleri gibi uygulama alanları açısından önemli özelliklerinin oluşması ve genişletilmesi sağlanabilir. Bu amaçla çözünürlüğü arttıran hacimli süstituentler, polar gruplar, alkil zincirler veya makrohalkalar taşıyan farklı metal atomlarıyla kompleks oluşturmuş birçok ftalosiyanim bileşiği sentezlenmiştir. Alkinil grupları oldukça reaktifler ve bu nedenle farklı gruplar ekleyerek çözünürlük kolayca arttırılabilmektedir. Ferrosen bileşiği ise redoks-aktif, kimyasal olarak oldukça stabil ve toksik olmayan bir moleküldür. Ferrosen bağlanan ftalosiyanimler de iki farklı redoks aktif merkez bulunduğu için molekül içi elektron transfer çalışmaları için oldukça mükemmel bir örnektir. Ayrıca bu tip ftalosiyanimler hem çözünürlüğü hem de elektroaktif özelliği arttığı için katalitik uygulamalar için de kullanılabilirler. 'Click' kimyası geniş kullanım alanı olan, çok yüksek verimli, kromotografik

yöntemler kullanılmadan ayrılabilen zararsız yan ürünler oluşturan ve stereospesifik bir reaksiyondur. Bakır (I) katalizli azid-alkin siklokatalizasyon reaksiyonu da ftalosiyanimlere kolay ve ılımlı bir ortamda farklı fonksiyonel gruplar eklememize olanak sağlamaktadır. Bu çalışmada fonksiyonel grup olarak birçok uygulama için önemli bir bileşik olan ferrosen bileşikleri seçilmiştir. Bu grupların seçilmesinin sebebi elektrokatalitik uygulamalar gibi kullanım alanlarının yanında ftalosiyanimlerde önemli bir sorun olan çözünürlüğün artırılması sonucu iki metal içeren multinükleer makrosiklik bir yapının eldesi planlanmıştır. Bu nedenlerden dolayı bu çalışmada da ‘click’ reaksiyonu kullanılarak çözünürlüğü düşük olan alkin uçlu ftalosiyanimlerin çözünürlüğünü artırmak ve ferrosenin redoks-aktif özelliğini kullanarak farklı kullanım alanları için yeni tip ftalosiyanim sentezlemek amaçlanmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında 4-ftalonitril (**1**) ve 3-bütin-1-ol’ ün DMF içerisinde, 50 °C’de ve 20 saat süren reaksiyon sonucunda 4-(3-bütinoksi)ftalonitril (**2**) bileşiği sentezlenmiştir. Burada baz olarak K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılmıştır. Bu çalışmanın ikinci kısmında elde edilen başlangıç dinitril bileşiğinin uygun şartlarda siklotetramerizasyon reaksiyonları ile ftalosiyanim türevlerine (**3-4**) geçilmiştir.

Çalışmanın üçüncü kısmı için ilk olarak bromoferrosenden sodyum azid ve bakır(I)klorür varlığında etanol içerisinde azidoferrosen (**5**) sentezlenmiştir. Son aşamada ise sentezlenen metalli alkin uçlu ftalosiyanim bileşiklerinin, azidoferrosen ile uygun koşullar altında ‘click’ reaksiyonu sonucu planlanan triazol grupları üzerinden ferrosen süstitüe ftalosiyanimler sentezlenmiştir (**6-8**).

Sentezlenen yeni bileşiklerin yapısı elementel analiz, FTIR, UV-vis, NMR, MASS spektral yöntemleri kullanılarak analiz edilmiştir.

## 4 KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

### 4.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometresi	:	Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR
Ultraviyole-Vis. Spektrometresi	:	Ati-Unicam UV/ Vis spektrometre UV2
	:	Scinco UV/ Vis spektrometre
<sup>1</sup> H NMR Spektrometresi	:	Varian Unity Inova 500 MHz
<sup>13</sup> C NMR Spektrometresi	:	Varian Unity Inova 500 MHz
Kütle Spektrometresi	:	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS Spektrometre

### 4.2 Kullanılan Maddeler

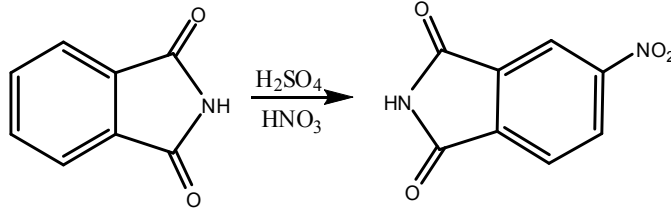
Sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), dumanlı nitrik asit (HNO<sub>3</sub>), ftalimid, tiyonil klorür (SOCl<sub>2</sub>), % 32' lik amonyak, sodyum bikarbonat (NaHCO<sub>3</sub>), potasyum karbonat (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), etanol, metanol, dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), dimetilaminoetanol (DMAE), kloroform (CHCl<sub>3</sub>), diklorometan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), dietileter, çinko(II)asetat, kobalt(II)asetat, bakır(I)klorür (CuCl), bakır(I)bromür (CuBr), bakır(II)sülfatpentahidrat (CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O), N,N,N',N'',N''-pentamethildietilenetriamin (PMDETA), sodyum azid (NaN<sub>3</sub>), sodyum askorbat, tetrahidrofuran (THF), 8-diazabisiklo[5.4.0]-undec-7-en (DBU), 3-bütün-1-ol, bromoferrosen.



## 5 DENEYSEL KISIM

### 5.1 4-Nitroftalimid Sentezi

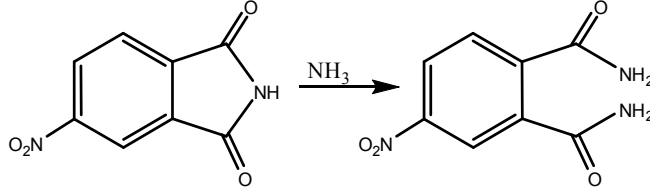
Sülfirik asit (200 ml) ve dumanlı nitrik asit (50 ml) karışımı buz banyosunda soğutularak ftalimid (40 gr, 0,272 mol) porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15 °C' yi geçmeyecek şekilde 1-1.5 saat içerisinde katılır ve karıştırılır. Yarım saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35 °C' ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat bu sıcaklıkta karıştırılan reaksiyon karışımı 0 °C' ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkte çöken 4-nitroftalimid, önce süzülür nötralleşinceye kadar saf su ile yıkanır ve yaklaşık 850-900 mL etanolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkol ile yıkanır ve vakumda 80-90 °C' de kurutulur. Verim: 36,5 gr (% 70), E.N. 195 °C, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



Şekil 5.1: 4-Nitroftalimid sentezi.

### 5.2 4-Nitroftalamid Sentezi

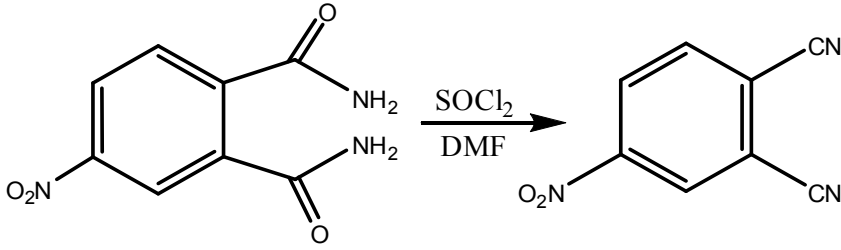
4-Nitroftalimid (40 gr, 0,156 mol) % 32' lik amonyak (168 ml) içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Bu sürenin sonunda süzülür, soğuk saf su ve THF ile yıkanır. (Reaksiyon süresince 4-nitroftalimidin rengi sarı iken 4-nitro ftalamid oluştuğça beyazlaşır. Buradan reaksiyonun gerçekleştiği anlaşılır.) Verim: 24 gr (% 73), E.N. 197 °C, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



**Şekil 5.2:** 4-Nitroftalamid sentezi.

### 5.3 4-Nitroftalonitril Sentezi (1) [74]

Kuru dimetil formamid (DMF) (70 ml) üç boyunlu bir balonda azot atmosferinde buz banyosunda 0 °C' ye soğutulur ve tiyonil klorür (SOCl<sub>2</sub>) (7,3 ml) iç sıcaklık 5 °C' yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir. Ekleme bittikten sonra azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür (CaCl<sub>2</sub>) borusu takılır. Bu sırada renk sararır. 4-Nitroftalamid (10 gr, 0,048 mol) porsiyonlar halinde 0-5 °C arasında reaksiyon karışımına eklenir ve 1 saat süreyle buz banyosunda karıştırmaya devam edilir. Bu sürenin sonunda reaksiyon 2 saat süreyle de oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500 gr buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün filtreden süzülür, önce saf suyla daha sonra 250 ml % 5' lik sodyum bikarbonat (NaHCO<sub>3</sub>) çözeltisiyle, son olarak yine saf suyla yıkanır ve 110-120 °C' de vakumda kurutulur. Verim: 7,4 gr (% 90), E.N. 141 °C, C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

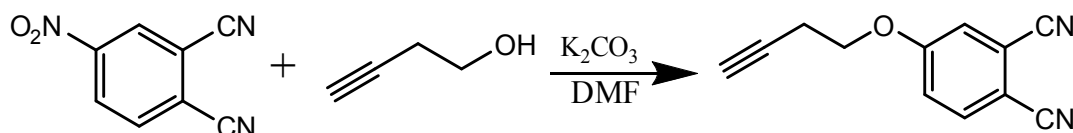


**Şekil 5.3:** 4-Nitroftalonitril sentezi.

### 5.4 4-(3-bütünoksi)ftalonitril bileşiğinin sentezi (2)

4-Nitroftalonitril (1,2 gr, 6,93 mmol) ve 3-bütün-1-ol bileşiği (0,390 gr, 1,9 mmol) 20 ml kuru DMF içinde çözülür. Susuz K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2,0 gr, 14,4 mmol) karışıma porsiyonlar halinde eklenir. 15 dakika azot atmosferi altında karıştırılmaya devam ettikten sonra reaksiyon 100-110 °C' de 20 saat boyunca karıştırılır. Oluşan reaksiyon karışımı 500 ml buzlu suya yavaş yavaş ilave edilir. Çökelti süzildükten

sonra diklorometan (20 ml x 3) ve su ile ekstrakte edilir. Organik fazın kaba suyunu almak için Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenir. Çözücüsü uçurulan kaba ürün silikajel dolgu malzemesinin kullanıldığı kolon kromatografisinde diklorometan yürütücüsü ile krem renkli ürün elde edilir. Verim: 0,7 gr (%51.48). E.N. 97 °C. Bileşiğe ait IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR spektrumları ektedir. C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O(196,21 g/mol).



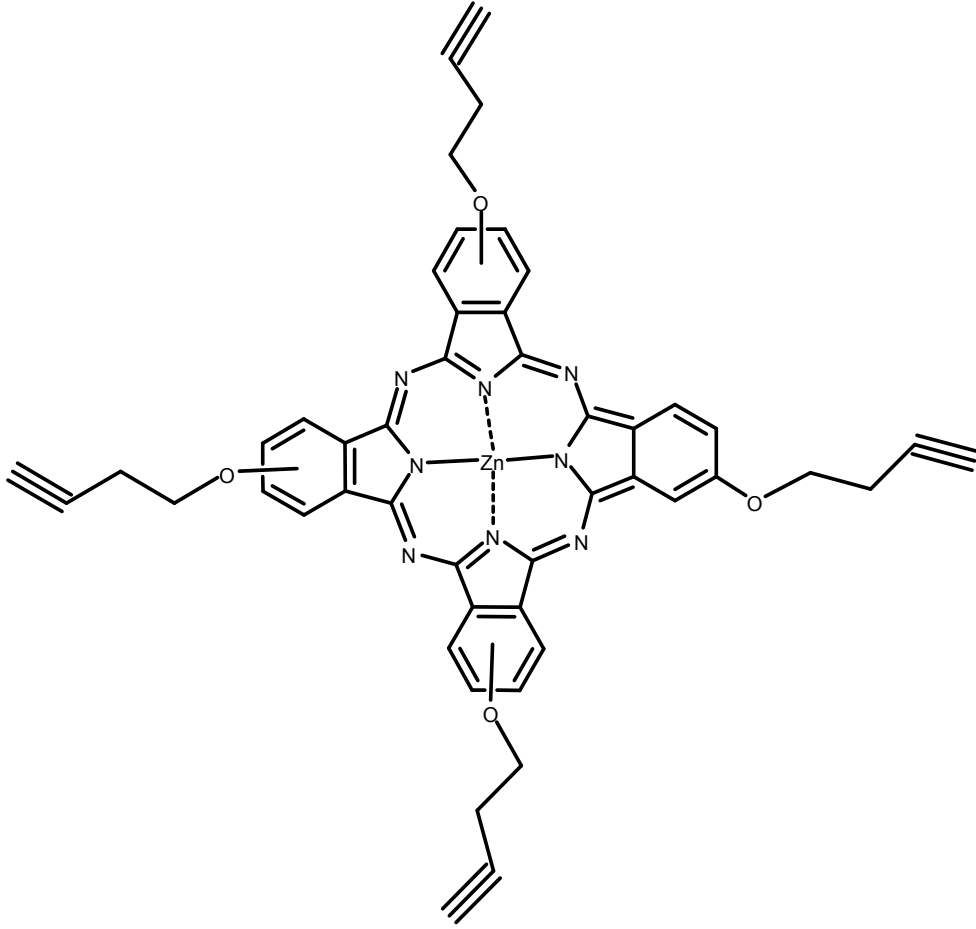
Şekil 5.4: 4-(3-Bütinoksi)ftalonitril bileşiğinin sentezi.

### 5.5 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(3-bütinoksi)- ftalosiyanimato çinko (II) sentezi (3)

4-(3-bütinoksi)ftalonitril (50 mg, 0,254 mmol) ve susuz Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (12,5 mg, 0,068 mmol) varlığında dimetilaminoetanol (DMAE) (0,5 ml) içerisinde kaynama sıcaklığında 24 saat kapalı tüpte N<sub>2</sub> atmosferi altında karıştırılır. Oluşan koyu yeşil karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra karışım su-metanol (2:1) ilavesiyle çöktürülür ve süzülür. Çökelti birkaç defa su-metanol (2:1) ile ardından hegzan ve dietileter ile yıkanır. Çökelti vakumda kurutulularak safsızlıklar kısmen uzaklaştırılır. Yeşil renkli ürün CHCl<sub>3</sub>/MeOH (10:1) karışımının yürütücü olarak kullanıldığı silika jel üzerinden kolon kromatografisi ile saf olarak elde edilir. E.N. > 200 °C. Bileşiğe ait IR, <sup>1</sup>H NMR ve UV-vis spektrumları ektedir. C<sub>48</sub>H<sub>32</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Zn (850,23 g/mol).

### Çizelge 5.1 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(3-bütinoksi)- ftalosiyanimato çinko (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	67,81	3,79	13,18
Pratik	67,72	3,73	13,69

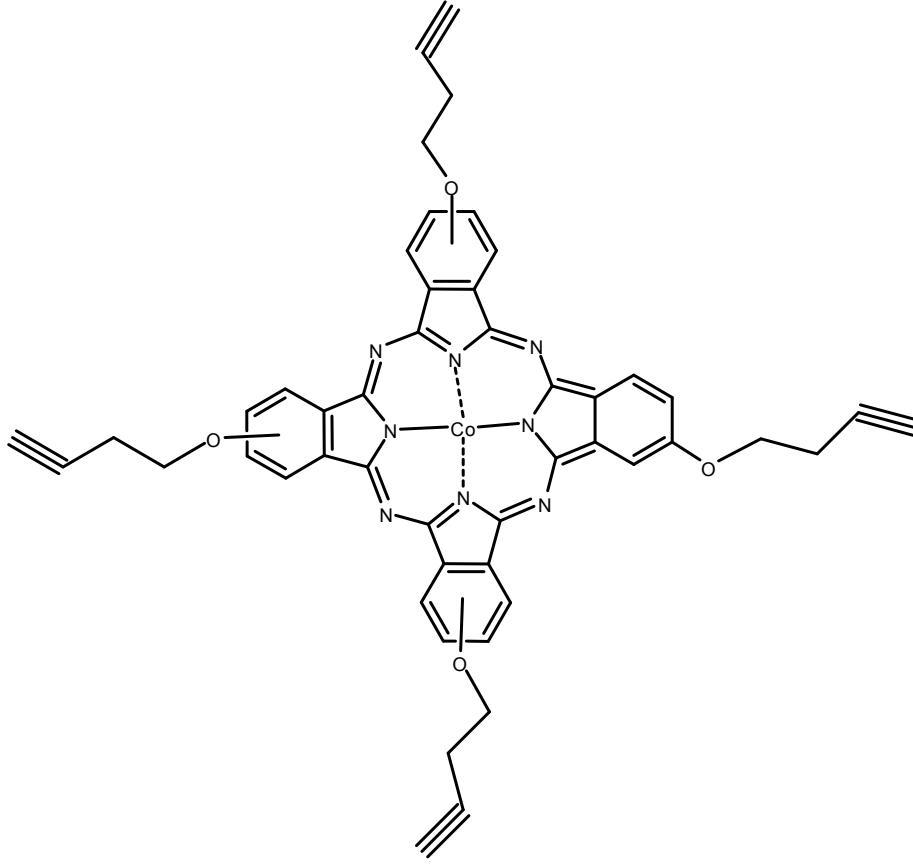


**Şekil 5.5:** 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(3-bütinoksi)- ftalosiyanimato çinko (II).

#### 5.6 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(3-bütinoksi)ftalosiyanimato kobalt (II) sentezi (4)

4-(3-bütinoksi)ftalonitril (50 mg, 0,254 mmol) ve susuz  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (12,5 mg, 0,07 mmol) varlığında dimetilaminoetanol (0,5 ml) içerisinde kaynama sıcaklığında 30 saat kapalı tüpte  $\text{N}_2$  atmosferi altında karıştırılır. Oluşan koyu mavi karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra karışım su-metanol (3:1) ilavesiyle çöktürülür ve süzülür. Çökelti birkaç defa su-metanol (3:1) ile ardından hegzan ve dietiler ile yıkanır. Çökelti vakumda kurutularak safsızlıklar kısmen uzaklaştırılır. Koyu mavi renkli ürün  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (10:1) karışımının yürütücü olarak kullanıldığı silika jel üzerinden kolon kromatografisi ile saf olarak elde edilir. E.N. > 200 °C. Bileşiğe ait IR,  $^1\text{H}$  NMR ve UV-vis spektrumları ektedir.  $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_4\text{Co}$  (843,75 g/mol).





**Şekil 5.6:** 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(3-bütinoksi)- ftalosiyanimato kobalt (II).

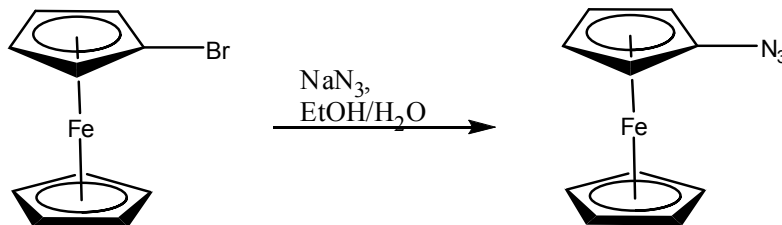
**Çizelge 5.2** 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(3-bütinoksi)- ftalosiyanimato kobalt (II) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
<b>Teorik</b>	68,33	3,82	13,38
<b>Pratik</b>	68,27	3,78	13,30

### 5.7 Azidoferrosen sentezi (5) [75]

Sodyum azid (150 mg, 2,3 mmol) suda (2 ml) çözülür ve daha sonra içerisinde bromoferrosen (135 mg, 0,5 mmol) ve CuCl (130 mg, 1,31 mmol) bulunan etanol (10 ml) içerisine eklenir. Çözelti renginin koyu kahverengiye döndüğü gözlemlenir. Reaksiyon kabı ışık almayacak şekilde alüminyum folyo ile kaplanır ve 72 saat boyunca karıştırılır. Ürün suya (100 ml) dökülür ve dietileter (4 x 20 ml) ile ekstraksiyon yapılır. Dietiletere geçen ürün Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutulur ve çözücü

uzaklaştırılarak ürün elde edilir. Verim: 0,1 gr (%78). Bileşiğe ait IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR spektrumları ektedir. C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>FeN<sub>3</sub>(227,04 g/mol).



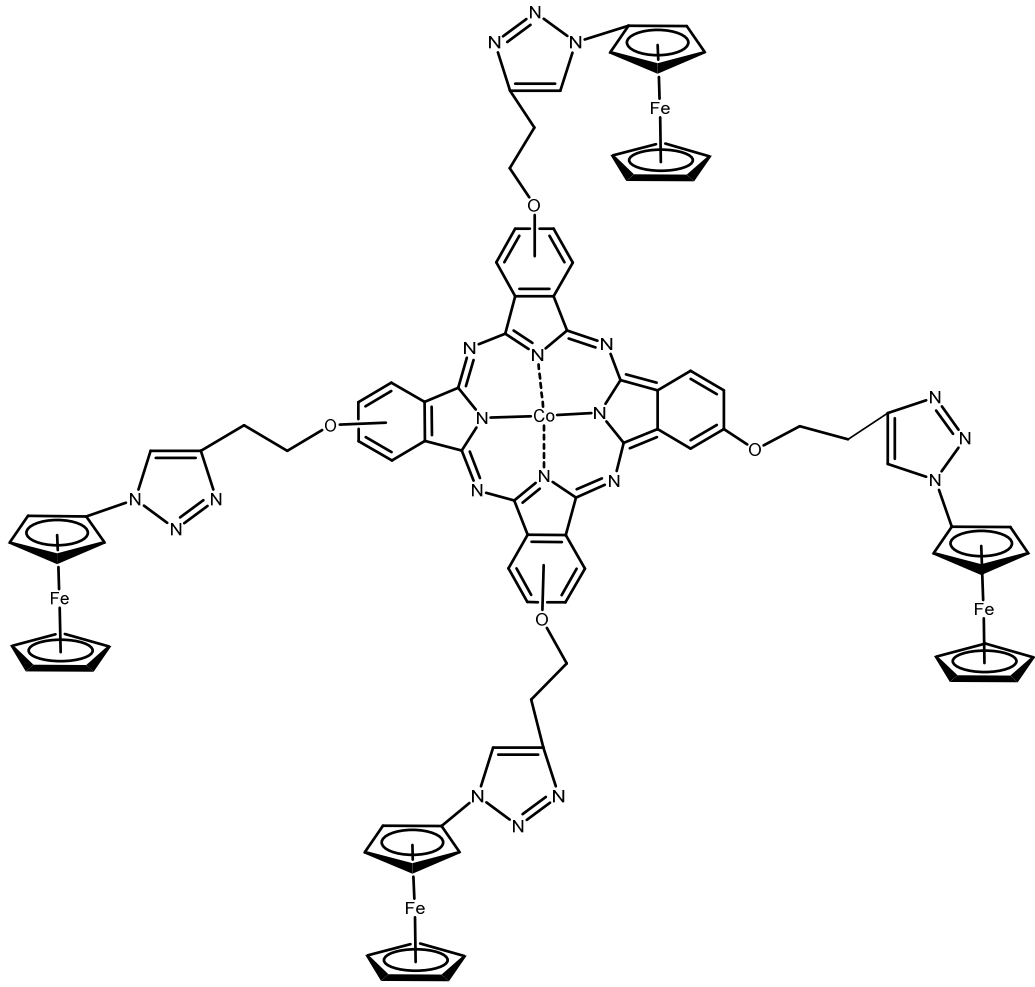
Şekil 5.7: Azidoferrrosenin sentezi.

### 5.8 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-propanoksi-1-ferrosenil-1,2,3-triazol) ftalosiyanimato kobalt (II) bileşiği denemesi (6) [76]

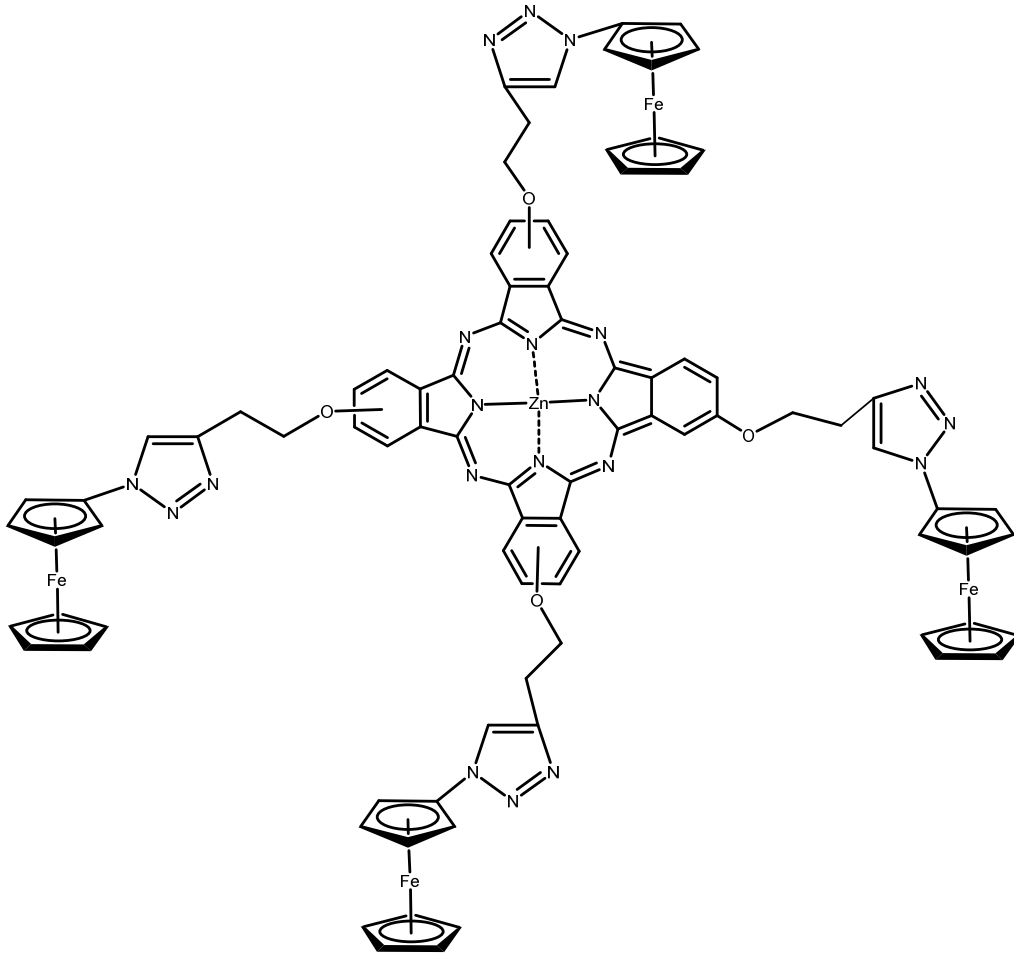
4 bileşiği (12 mg, 0,014 mmol), azidoferrrosen (14 mg, 0,061 mmol), sodyum askorbat (12 mg, 0,06 mmol) ve CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O (15 mg, 0,06 mmol) 4 ml THF/H<sub>2</sub>O (1:1) içerisinde çözülür. Reaksiyon oda sıcaklığında N<sub>2</sub> atmosferinde 24 saat boyunca karıştırılır. Solvent uzaklaştırıldıktan sonra ürünün DCM fazına geçmesi beklenir. Ham ürün, reaksiyona girmemiş azidi almak için önce DCM, daha sonra da sırasıyla metanol, hegzan ve dietileter ile yıkanır (Şekil 5.8).

### 5.9 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-propanoksi-1-ferrosenil-1,2,3-triazol) ftalosiyanimato çinko (II) bileşiği denemesi (7) [77]

3 bileşiği (40 mg, 0,047 mmol), azidoferrrosen (42,7 mg, 0,18 mmol), katalizör olarak kullanılan CuBr (54 mg, 0,37 mmol) ve PMDETA (0,078 ml, 0,37 mmol) DMF (5 ml) içerisinde çözülür. Daha sonra çözeltiye 'degaze' işlemi uygulanarak çözünmüş gazlardan (oksijen, vs.) uzaklaştırılır. Bu işlemi yapmak için DMF sıvı azot ile dondurulur sonra, ortama vakum uygulanır ve DMF tekrardan eritilir. Bu işlem üç kere tekrarlanır. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılır. Saflaştırma işlemi için önce CuBr'yi uzaklaştırmak üzere çözelti nötral alüminadan geçirilir. DMF uçurulduktan sonra sonuç ürün elde edilir. Elde edilen ürün sırasıyla DCM, metanol, hegzan ve dietil eterle yıkanır (Şekil 5.9).



**Şekil 5.8:** 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-propanoksi-1-ferrosenil-1,2,3-triazol) ftalosiyanimato kobalt (II) .



**Şekil 5.9:** 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-propanoksi-1-ferrosenil-1,2,3-triazol) ftalosiyaninato çinko (II).

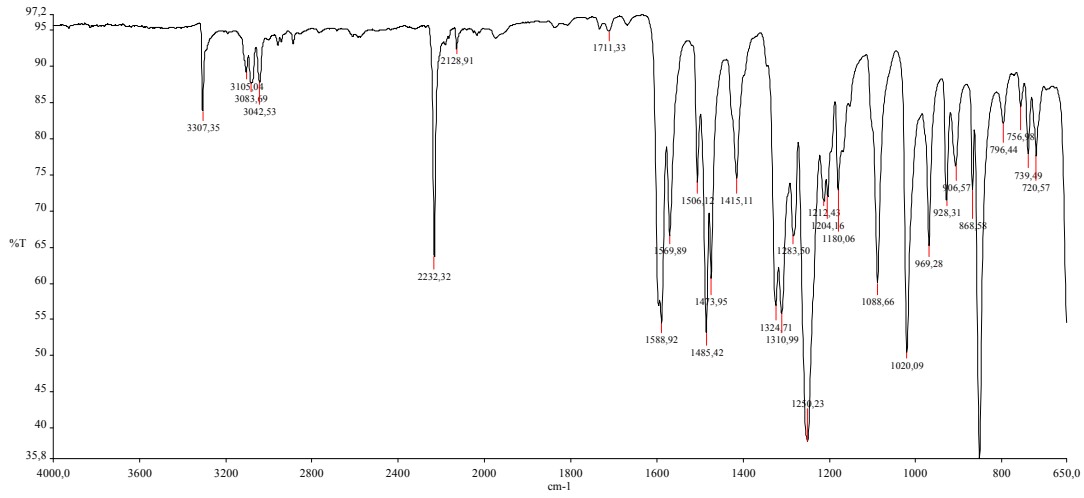
## 6 SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmada periferik konumlarında dört adet 3-bütinoksi grubu bulunan ftalosiyanyler sentezlendikten sonra click kimyası ile farklı fonksiyonel gruplar ilave etmek amaçlanmıştır. Bu nedenle ilk olarak 4-(3-bütinoksi) ftalonitril (**2**) bileşiği sentezlenmiştir. **2** bileşiği ve uygun metal tuzları varlığında siklotetramerizasyon reaksiyonu ile hedeflenen ftalosiyanyinlere (**3-4**) geçilmiştir. Çalışmanın ikinci kısmı için bromoferrosenden azidoferosen (**5**) elde edilmiş, **3** ve **4** bileşikleri ile click reaksiyonu denenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları, elementel analiz, FT-IR, UV-vis, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve kütle spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

### 6.1 Başlangıç Ligandının Sentezi ve Karakterizasyonu

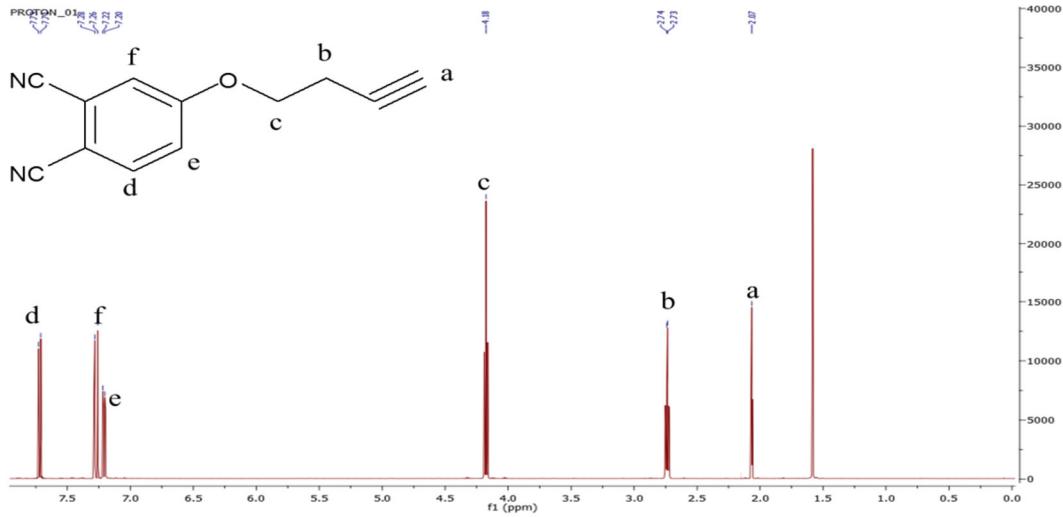
4-(3-bütinoksi)ftalonitril (**2**) bileşiği, 3-bütin-1-ol bileşiğindeki -OH grubunun 4-nitroftalonitrildeki nitro grubu ile yerdeğiştirme yeteneğinden yararlanılarak, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında kuru DMF içerisinde aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonuna göre sentezlenmiş ve uygun yöntemlerle başlangıç maddesi saflaştırılmıştır. **2** bileşiği diklorometan, kloroform ve etil asetat gibi organik çözücülerde çözünmektedir. Elde edilen bileşiğin yapıları FT-IR, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR gibi çeşitli spektral teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır.

Elde edilen dinitril türevinin (**2**) IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik C≡N gerilmesi 2232 cm<sup>-1</sup> de tek pik halinde gözlenmiştir. Ayrıca 3103-3042 cm<sup>-1</sup> aralığında aromatik C-H gerilme titreşimleri, 1250 cm<sup>-1</sup> de ise C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimleri tespit edilmiştir. Ftalonitrile bağlanan 3-bütin-1-ol süstitüe grubunun pikleri, C≡C alkin ve C≡C-H uç alkine ait hidrojenin gerilme titreşimleri sırasıyla 2128 cm<sup>-1</sup> ve 3307 cm<sup>-1</sup> civarlarında gözlenmiştir.

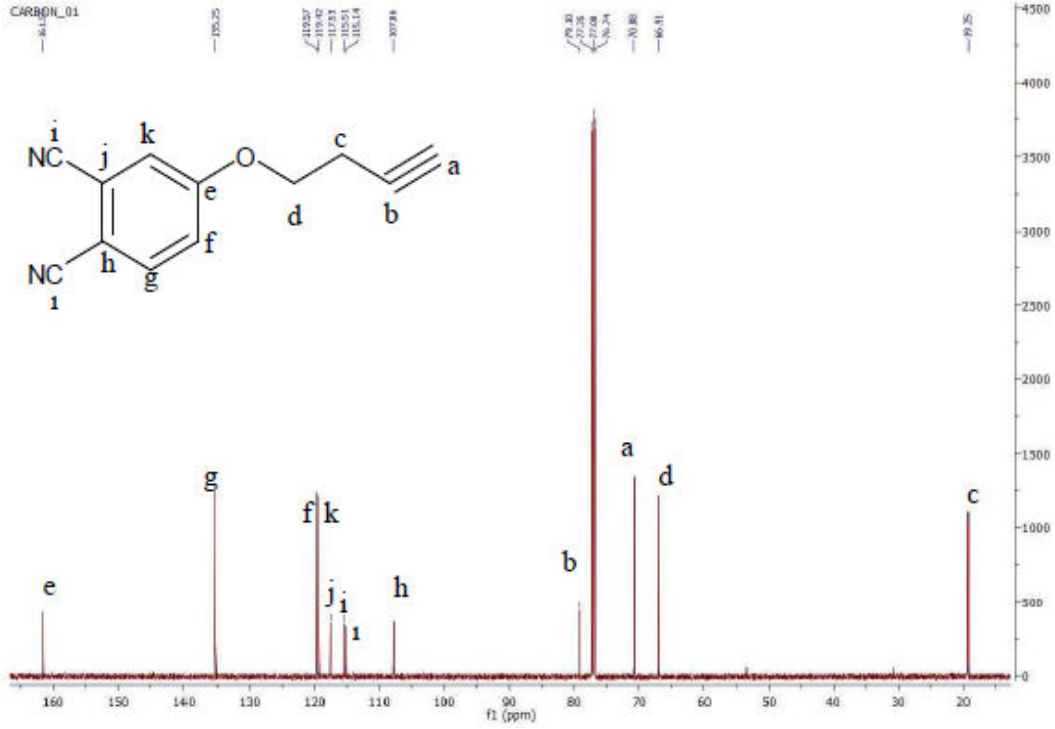


Şekil 6.1: 2 bileşiğinin IR spektrumu.

2 bileşiğinin  $d\text{-CHCl}_3$  içinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda beklendiği gibi aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 7,73-7,20 ppm aralığındayken,  $\text{C}\equiv\text{CH}$  ye ait protonun kimyasal kayma değeri 2.07 ppm de tespit edilmiştir.  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda ise uç alkin karbonunun kimyasal kayma değeri 19.29 ppm de gözlenmiştir.



Şekil 6.2: 2 bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



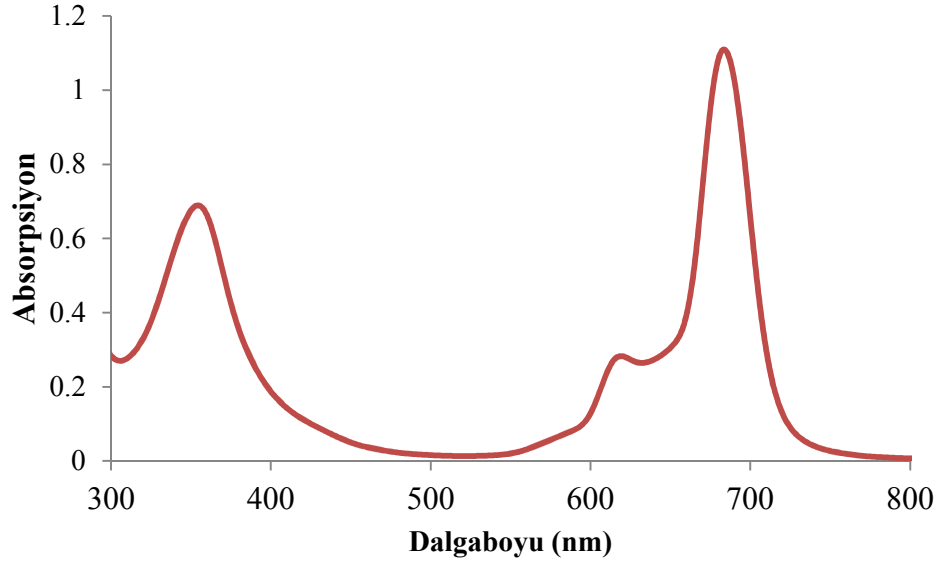
Şekil 6.3: 2 bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

## 6.2 3-Bütinoksi Grubu İçeren Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu

Metalli ftalosiyaninler, N,N-dimetilamino-etanol (DMAE) gibi bazik bir çözücü veya n-pentanol gibi bir çözücü içerisinde  $\text{NH}_3$ , DBU veya DBN gibi bir baz kullanılarak, uygun bir metal tuzu varlığında ftalonitrilin ısıtılmasıyla siklotramerizasyon reaksiyonu sonucunda sentezlenebilirler. Bu çalışmada sentezlenen dinitril türevinin (2) DMAE içerisinde uygun metal tuzları kullanılarak farklı fonksiyonel gruplara sahip ftalosiyaninler sentezlenmiştir.

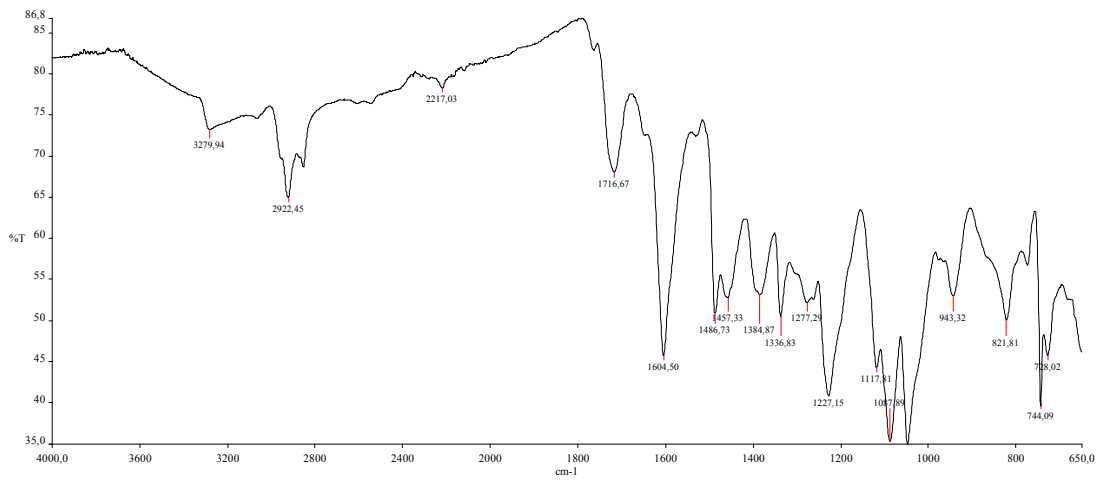
Çinko ftalosiyanin bileşiği (3), 2 nolu dinitril bileşiğin susuz çinko asetat ile DMAE içinde DBU varlığında kaynama sıcaklığında 24 saat süren bir reaksiyon sonucunda sentezlenmiştir. 3 bileşiği DMSO ve DMF gibi organik çözücülerde çözünmektedir. 3 bileşiğinin UV-vis spektrumu incelendiğinde ftalosiyanin yapıları için karakteristik bölge olan B ve Q bantları gözlenmiştir. Bileşiğin DMSO içerisinde alınan UV-vis

spektrumunda 354 nm’ de B bandı, 683 nm’ de ise Q bandına ait absorpsiyon pikleri tespit edilmiştir.



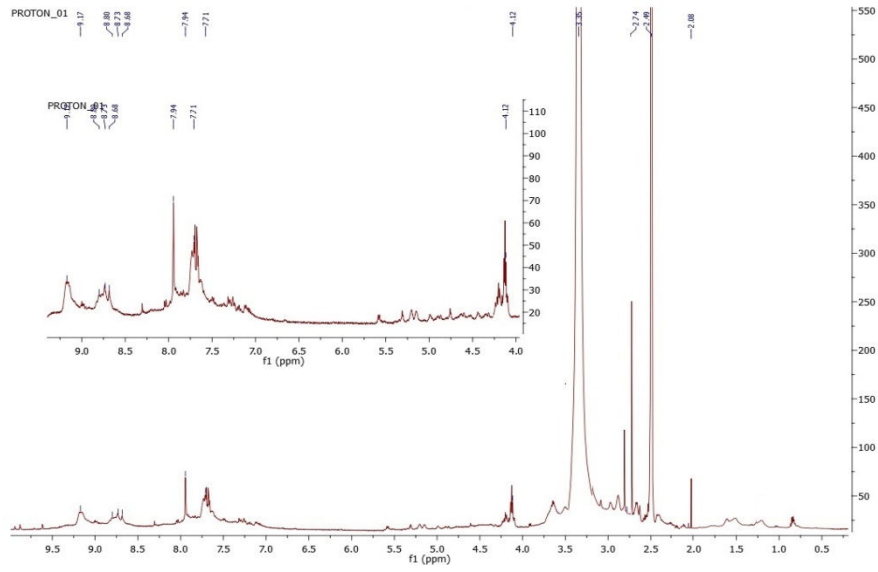
Şekil 6.4: 3 bileşiğinin UV-vis spektrumu.

3 bileşiğinin IR spektrmunda ftalonitril bileşiğine ait 2232  $\text{cm}^{-1}$ ’ deki keskin  $\text{C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolması ftalosiyanın oluşumu için en önemli veridir. Ayrıca, IR spektrumunda 2922  $\text{cm}^{-1}$  civarında aromatik C-H, süstitüe grubuna ait  $\text{C}\equiv\text{C}$  gerilme titreşimi 2217  $\text{cm}^{-1}$  ve  $\text{C}\equiv\text{C-H}$  uç alkine ait hidrojenin gerilme titreşimi ise 3279  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmiştir.



Şekil 6.5: 3 bileşiğinin IR spektrumu.

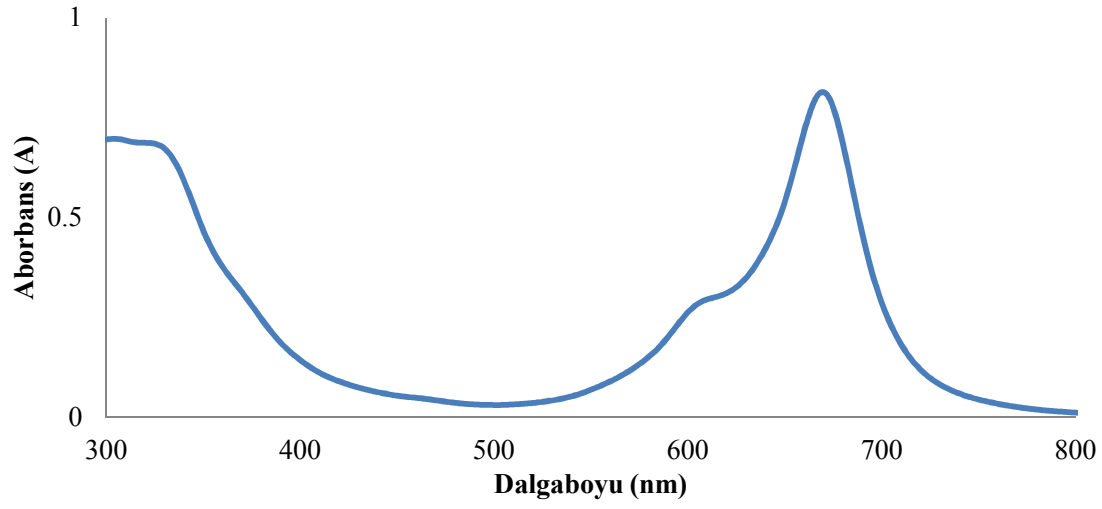




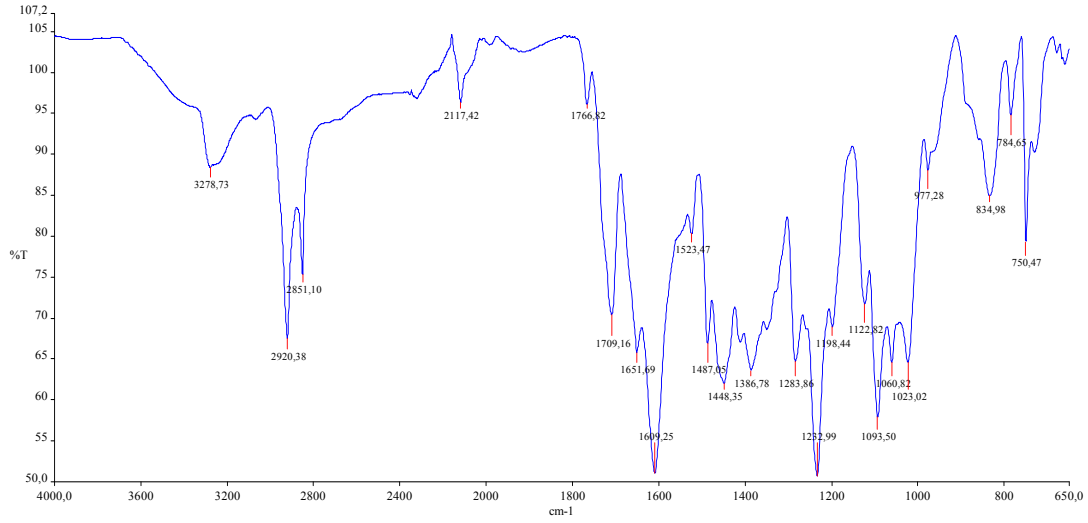
**Şekil 6.6:** 3 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

Çinko ftalosiyanın bileşiğinin (3), d-DMSO içerisinde alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda ftalosiyanın halkasına ait aromatik hidrojenler 7.71-8.80 ppm civarında, uç alkene ait hidrojen ise 2.08 ppm de gözlenmiştir.

Kobalt ftalosiyanın bileşiği (4), 2 bileşiğinin  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ile DMAE içerisinde azot ortamında sentezlenmiştir. 4 bileşiği DMSO ve DMF gibi organik çözücülerde çözünmektedir. Bu bileşiğin DMSO içerisinde alınan UV-vis spektrumunda Q bandı 663 nm'de, B bandı ise 309 nm'de gözlenirken, bileşiğe ait IR spektrumunda da 2920-2851  $\text{cm}^{-1}$  civarında aromatik C-H gerilme titreşimleri belirlenmiştir, ayrıca 3-bütün-1-ol grubuna ait  $\text{C}\equiv\text{C}$  ve  $\text{C}\equiv\text{C-H}$  pikleri sırasıyla 2117 ve 3278  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmiştir.

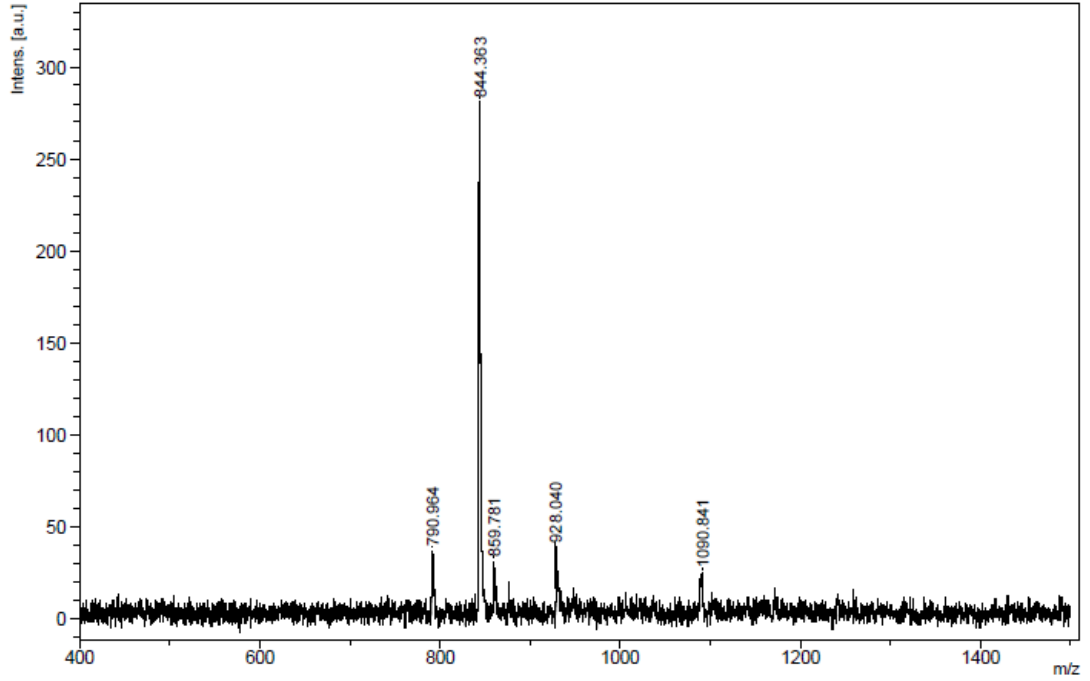


Şekil 6.7: 4 bileşiğinin UV-vis spektrumu.



Şekil 6.8: 4 bileşiğinin IR spektrumu.

Kobalt ftalosiyanın bileşiğinin (4) MALDI-TOF yöntemiyle alınan kütle spektrumunda ise 844,363 [M+1]<sup>+</sup> piki tespit edilmiştir.

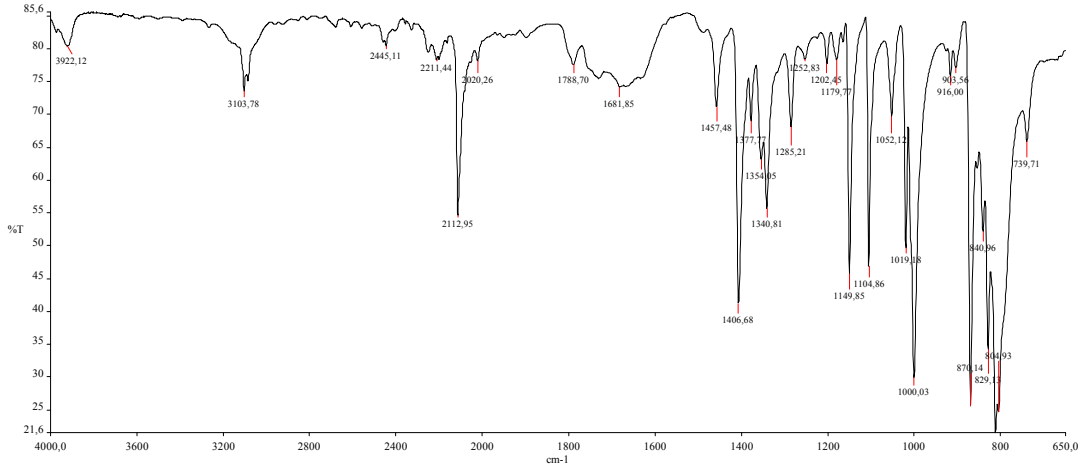


Şekil 6.9: 4 bileşiğinin kütle spektrumu.

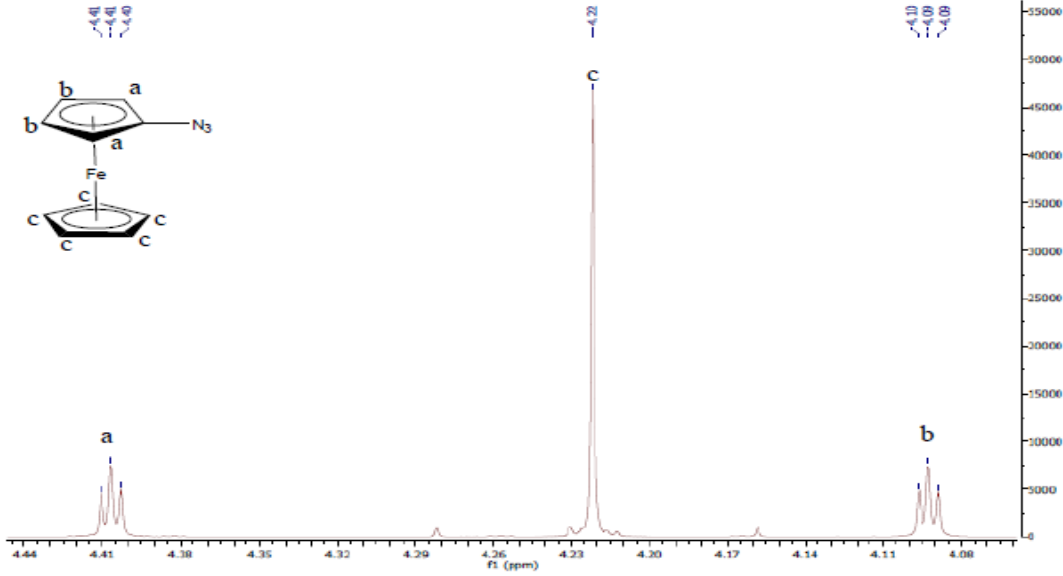
### 6.3 Azidoferosen Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Son yıllarda ‘click’ kimyası yeni birçok bileşiğin sentezinde yaygın olarak kullanılan bir metottür. 1,2,3 triazoller oluşturmak için kullanılan uç alkin ve azidin, Cu(I) kataliz varlığında Huisgen 1,3- dipolar halka katılması reaksiyonu ‘click’ kimyasına örnek bir modeldir. Bu çalışmada ilk adım olarak uç alkin süstitüe ftalosiyanınlerin sentezi ve daha sonra ‘click’ kimyasının ftalosiyaninlere uygulanması amaçlanmıştır. Bu nedenle click reaksiyonunda kullanılmak üzere bromo ferrosenden  $\text{NaN}_3$  ve  $\text{CuCl}$  varlığında etanol ve su içerisinde 72 saatlik bir reaksiyon sonucunda azidoferosen (**5**) sentezlenmiştir. **5** bileşiği diklorometan, kloroform, etanol gibi pek çok organik çözücüde çözünmektedir.

**5** bileşiğinin IR spektrumunda  $3103 \text{ cm}^{-1}$  de aromatik hidrojenler tespit edilmiştir, ayrıca bileşiğin en spesifik piki  $2112 \text{ cm}^{-1}$  de bulunan oldukça kuvvetli azido grubuna ait gerilme titreşimidir. **5** bileşiğinin  $\text{d-CHCl}_3$  içinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda ferrosene ait iki farklı siklopentadien bileşiğinin kimyasal kayma değerleri beklenildiği gibi 4.09-4.41 ppm arasında ikisi triplet, biri singlet olarak gözlenmiştir.



Şekil 6.10: 5 bileşiminin IR spektrumu.



Şekil 6.11: 5 bileşiminin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

#### 6.4 Ferrosen Süstitüe Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu

Kobalt (4) ve çinko (3) ftalosiyanınlar azidoferosen ile deneysel kısımda belirtilen koşullarda azot atmosferinde 24 saatlik reaksiyon sonucu sentezlenmişlerdir. 6 ve 7 numaralı bileşiklerin DMSO içerisinde çekilen UV-vis spektrumları incelendiğinde ftalosiyanınlar için karakteristik olan B ve Q bandları 3 ve 4 bileşikleri ile benzer şekilde oldukları gözlenmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] **Braun, A., Tcherniac, J.**, 1907. Über die producte der einwirkung von auf acetanhydrid phtalamid, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesselschaft*, **40**, 2709-2714.
- [2] **Byrne, G.T., Linstead, R.P., Lowe, A.R.**, 1934. Phthalocyanines. Part I.A. New type of syntetic colouring matter, *Journal Of The Chemical Society*, 1016-1017.
- [3] **Linstead, R. P.**, 1993. *Br. Assoc. Adv. Sci. Rep.* 465.
- [4] **Ger. Patent 2 504 150, 1975**; Geren, H.; Fabian, W. (BASF AG); 1976. Chem. Abstr. 85, 178982.
- [5] **Turek, P., Petit, P., Adre, J.J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G., Maitrot, M. J.**, 1987. A new series of molecular semiconductors: phthalocyanine radicals. *Am. Chem. Soc.* 109, 5119.
- [6] **Bouvet, M., Gaudillat, P., Suisse, J.-M.**, 2013. Lanthanide macrocyclic complexes: from molecules to materials and from materials to devices. *J. Porph. Phthalo.*, 17 (8-9), 628.
- [7] **Andre, J.J., Holczer, K., Petit, P., Riou, M.T., Clarisse, C., Evn, R., Fourmigue, M.**, 1985. Electrical and magnetic properties of thin films and single crystals of bis(phthalocyaninato)lutetium, *J. Chem. Phys. Lett.* 115, 463.
- [8] **Meller, A., Ossko, A.**, 1972. Phthalocyaninartige Bor-Komplexe, *Monatsh. Chem.* 103, 150.
- [9] **Marks, T. J., Stojakovic, D. R.**, 1978. Large metal ion-centered template reactions. Chemical and spectral studies of the "superphthalocyanine" dioxocyclopentakis(1-iminoisoinolinato)uranium(VI) and its derivatives, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 1705.
- [10] **Fischer, M. S., Templeto Dh, Zalkin, A., Calvin, M.**, 1971. Structure and chemistry of porphyrins - crystal and molecular structure of monohydrated dipyridinated magnesium phthalocyanin complex, *Journal of the American Chemical Society*, 93, 11, 2622.
- [11] **Mooney, J. R., Choy, C. K., Knox, K., Kenney, M. E.**, 1975. Determination of sipc-o-sime bond angle common to shift-reagent compounds  $(\text{ch}_3)\text{si}(\text{pcsi})\text{chis}(\text{ch}_3)_3$  ( $\text{chi}=1-5$ ) by an induced shift technique and determination of structure of  $\text{pcsi osi}(\text{ch}_3)_3$  2 by x-ray crystallography, *Journal of the American Chemical Society*, 97, 11, 3033-3038.
- [12] **Kobayashi, N., Lever, A. B. P.**, 1987. Cation-induced or solvent-induced supermolecular phthalocyanine formation - crown-ether substituted

phthalocyanines, *Journal of the American Chemical Society*, 109, 24, 7433-7441.

- [13] Moser, F.H., Thomas, A.L., 1983. *The Phthalocyanines, Volume 1: Properties*, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- [14] Leznoff, C.C., Hall, T.W., 1982. The Synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support, *Tetrahedron Lett.*, 23, 3023-3026.
- [15] Thompson, S.A., Murata, K., Miller, D.C., Stanton, J.L., Broderick, W.E., Hofmann, B.M., Ibers, J.A., 1993. Synthesis of High-Purity Phthalocyanines (Pc): High Intrinsic Conductivities in the Molecular Conductors H<sub>2</sub>(Pc)I and Ni(Pc)I, *Inorg. Chem.*, 32, 3546-3553.
- [16] Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., Yamada, A., 1993. A simple synthesis of 4,5-disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines, *Synthesis*, 2, 194-197.
- [17] McKeown, N.B., Chambrier, I., Cook, M.J., 1990. Synthesis and characterisation of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octaalkyl and 1,4,8,11,15,18,hexaalkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1, 1169-1177.
- [18] Ahsen V., Gürek A.G., Lüneau D., Pecaut J., 2001. Synthesis, Structure, Spectroscopic Properties, and Magnetic Properties of an Octakis(Alkylthio)-Substituted Lutetium(III) Bisphthalocyanine, *Inorganic Chemistry*, 40,4793.
- [19] De Cian A., Moussavi M., Fischer J., Weiss R., 1985. Synthesis, structure, and spectroscopic and magnetic properties of lutetium(III) phthalocyanine derivatives: LuPc<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and [LuPc(OAc)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O.2CH<sub>3</sub>OH, *Inorganic Chemistry*, 24,3162.
- [20] Yang, Y.C., Ward, J.R., Seiders, R.P., 1985. Dimerization of Cobalt(II) tetrasulfonated phthalocyanine in Water and aqueous alcoholic solutions, *Inorg. Chem.*, 24, 1765-1769.
- [21] Pawlowski, G., Hanack, M., 1980. A convenient synthesis of octasubstituted phthalocyanines, *Synthesis*, 4, 287-289.
- [22] Koray, A.R., Ahsen, V., Bekaroğlu, Ö., 1986. Preparation of novel, soluble phthalocyanine with crown ether moieties, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 127, 932-933.
- [23] Wöhrle, D., Meyer, G., Wahl, B., 1980. Polymere phthalocyanine und ihre vorstufen, Teil 1. Reaktive oktafunktionelle phthalocyanine aus 1,2,4,5-tetracyanobenzol, *Macromol. Chem.*, 181, 2127-2135.
- [24] Ford, W.E., Rodgers, M.A.J., Schechtman, L.A., Sounik, J.R., Rihter, B.D., Kenny, M.E., 1992. Synthesis and photochemical properties of aluminum, gallium and tin naphthalocyanines, *Inorg. Chem.*, 31, 3371-3377.

- [25] **Durmuş, M.**, 2004. Yeni tip non-periferel alkoksi süstitüe ftalosiyenin türevlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, *Doktora Tezi*, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Kocaeli.
- [26] **Hanack, M., Metz, J., Pawlowski, G.**, 1982. Lösliche trans-di-1-alkinyl- und polytrans-ethinyl(tetraalkylphthalocyaninato)metall-IVB-Derivate, *Chem. Ber.*, 115, 2836.
- [27] **Hanack, M., Meng, D.Y., Beck, A., Sommerauer, M., Subramanian, L.R.**, 1993. Separation of structural isomers of tetra-tert-butyl-phthalocyaninatonicel(II), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 58.
- [28] **Marcuccio, S.M., Greenberg, S., Lever, A.B.P., Leznoff, C.C., Tomer, K.B.**, 1985. Binuclear phthalocyanines covalently linked through two- and four-atom bridges, *Can. J. Chem.*, 63, 3057-3069.
- [29] **Lee L.K, Sabelli N.H., Le Breton P.R.**, 1982. Theoretical Characterization of Phthalocyanine, Tetraataporphyrin, Tetrabenzoporphyrin, and Porphyrin Electronic Spectra, *Journal of Physic Chemistry*, 86, 3926-3931.
- [30] **Taube R.**, 1974. New aspects of the chemistry of transition metal phthalocyanines, *Pure Applied Chemistry*, 38, 427.
- [31] **Lever A.B.P., Licoccia S., Magnell K., Minor C., Ramaswamy B.S.**, 1982. *Adv.Chem.Ser.*, 201, 237.
- [32] **Elvidge, J.A., Barot, N.R.**, 1977. *The Chemistry of Double Bounded Functional Groups*, Part II, Willey, London.
- [33] **Elvidge, J.A., Golden, J.H.**, 1957. Conjugated Macrocycles .XXVIII. Adducts from Diiminoizoindolin and Arylene-m-diamines and a New Type Cross-conjugated Macrocycle with Three-quartersof The Chromophore of Phthalocyanine, *J.Chem. Soc.*, 700-709.
- [34] **Hanack, M., Haberroth, K., Rack, M.**, 1993. Sythese und Charakterisierung von Substituierten Nickelhemiporphyrinen, *Chem. Ber.*, 126, 1021-1024.
- [35] **Leznoff, C.C., Greenberg, S., Khouw, B., Lever, A.B.P.**, 1987. The Synthesis of Mono- and Disubstituted Phthalocyanines Using a Dithioimide, *Can. J. Chem.*, 65, 1075-1713.
- [36] **Hurley, T.J., Rolinson, M.A., Trotz, S.I.**, 1967. Complexes Derived from 1,3-Diiminoizoindolne-Containing Ligands. II. The Stepwise Formation of Nickel Phthalocyanine, *Inorg. Chem.*, 6, 389-392.
- [37] **Aoudia, M., Cheng, G. Z., Kennedy, V. O., Kenney, M. E., Rodgers, M. A. J.**, 1997. Synthesis of a series of octabutoxy- and octabutoxybenzophthalocyanines and photophysical properties of two members of the series, *Journal of the American Chemical Society*, 119, 6029-6039.
- [38] **Kobayashi, N.**, 1999. Synthesis, optical properties, structures and molecular orbital calculations of subazaporphyrins, subphthalocyanines

subnaphthalocyanines and related compounds, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3, 453-467.

- [39] Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S., Osa, T., 1990. New route to unsymmetrical phthalocyanine analogs by the use of structurally distorted subphthalocyanines, *Journal of the American Chemical Society*, 112, 9640-9641.
- [40] Leznoff, C. C., Hall, T. W., 1982. The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support, *Tetrahedron Letters*, 23, 3023-3026.
- [41] Gregory, P., 2000. Industrial applications of phthalocyanines. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4, 432-437.
- [42] Thomas, A.L., 1990. *Phthalocyanine Research and Applications*. Boca Raton Florida: CRC Press.
- [43] Enokida, T., Hirohashi R. J., Nakamura T., 1990. Polymorphs of oxotitanium phthalocyanine and their applications for photoreceptors. *J. Imag. Sci.*, 34, 234-242.
- [44] Suzuki, Y., 1990. *Infrared Absorbing Dyes*. New York: Plenum Press.
- [45] Ng, A. C. H., Li, X., Ng, D. K. P., 1999. Synthesis and photophysical properties of nonaggregated phthalocyanines bearing dendritic substituents. *Macromolecules*, 32, 5292-5298.
- [46] Van Haeringen, C. J., West, J. S., Davis, F. J., Gilbert, A., Hadley, P., Pearson, S., Henbest, R. G. C., 1998. The development of solid spectral filters for the regulation of plant growth. *Photochem. Photobiol.*, 67, 407-413.
- [47] Nalwa, H. S., Shirk, J. S., 1996. *Phthalocyanines: Properties and Applications*. New York: VCH Publishers.
- [48] Tian, M., Wada, T., Sasabe, H. J., 1997. Synthesis of unsymmetrically substituted dodecakis(trifluoroethoxy)-phthalocyaninato vanadyl complexes. *Heterocyclic Chem.*, 34, 171-176.
- [49] Guillaud, G., Simon, J., Germain, J. P., 1998. Metallophthalocyanines-gas sensors, resistors and field effect transistors. *Coord. Chem. Rev.*, 180, 1433-1484.
- [50] Zhang, J., Wang, H., Yan, X., Wang, J., Shi J., Yan, D., 2005. Phthalocyanine composites as high-mobility semiconductors for organic thin-film transistors. *Adv. Mater.*, 17, 1191-1193.
- [51] Tang, Q., Li, H., He, M., Hu, W., Liu, C., Chen, K., Zhu, D., 2006. Low threshold voltage transistors based on individual single-crystalline submicrometer-sized ribbons of copper phthalocyanine. *Adv. Mater.*, 18, 65-68.
- [52] Generosi, A., Paci, B., Abertini, V.R., Perfetti, P., Paoletti, A. M., Pennesi, G., Caminiti, R., 2005. Evidence of a rearrangement of the surface structure in titanium phthalocyanine sensors induced by the interaction

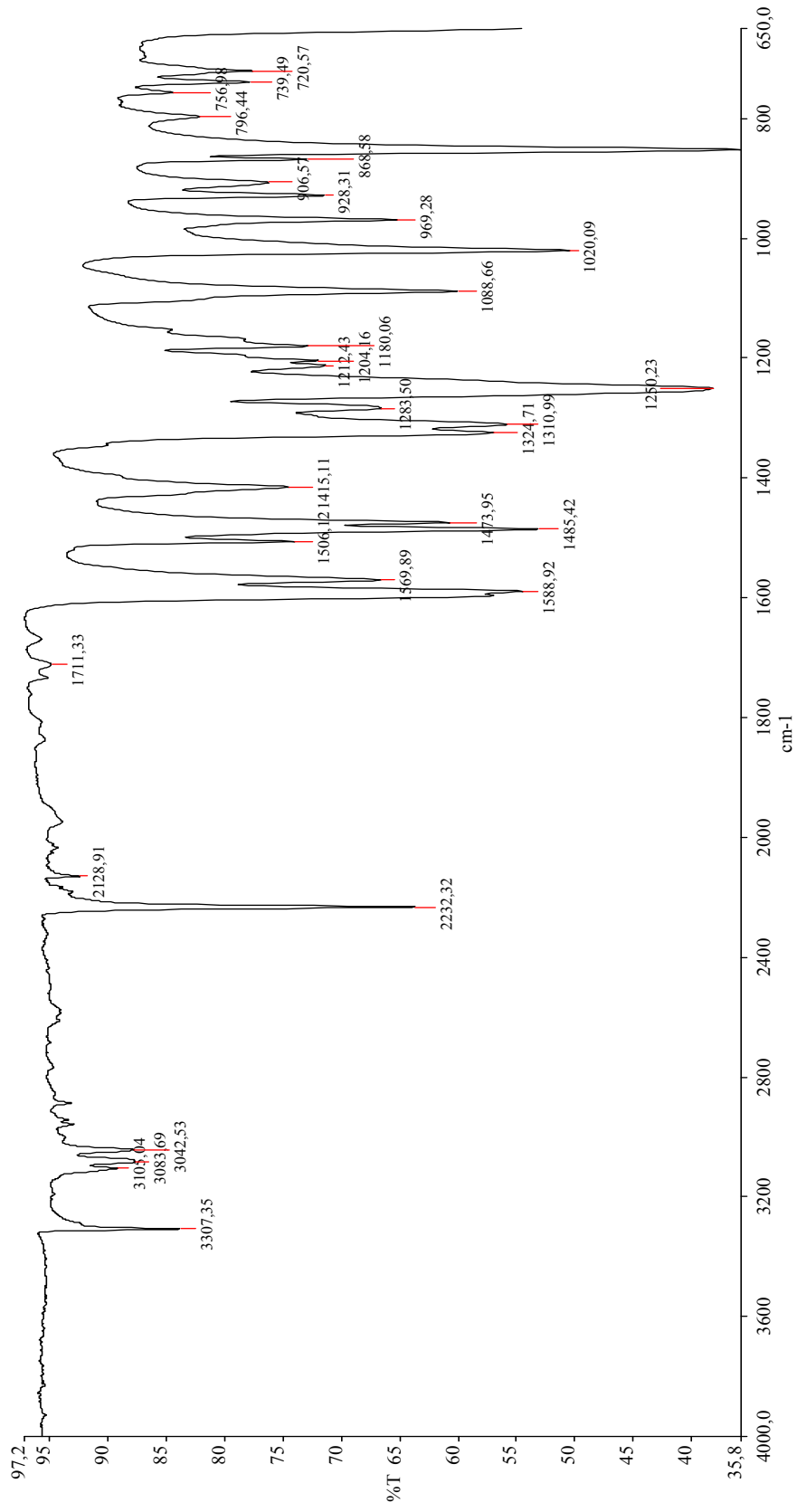


- with nitrogen oxides molecules. *Appl. Phys. Lett.*, 87, 181904-1-181904-3.
- [53] Palomares, E., Martínez-Díaz, M. V., Torres, T., Coronado, E., 2006. A highly sensitive hybrid colorimetric and fluorometric molecular probe for cyanide sensing based on a subphthalocyanine dye. *Adv. Funct. Mater.*, 16, 1166–1170.
- [54] Uehara, M., 2006. *EPO Patent No. WO2006/075724*. Munich: European Patent Office.
- [55] Rostalki, J., Meissner, D., 2000. Photocurrent spectroscopy: a new method for the investigation of charge carrier generation and transport mechanisms in organic p/n junction solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 63, 37-47.
- [56] Martínez-Díaz, M. V., Esperanza, S., de la Escosura, A., Catellani, M., Yunus, S., Luzzati, S., Torres, T., 2003. New polythiophenes bearing electron-acceptor phthalocyanine chromophores. *Tetrahedron Lett.*, 44, 8475-8478.
- [57] Hagfeldt, A., Graetzel, M., 1995. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chem. Rev.*, 95, 49-68.
- [58] Levy, G. J., Obochi, M., 1996. New applications in photodynamic therapy introduction. *Photochem. Photobiol.*, 64, 737-739.
- [59] Bonnett, R., 1995. Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy. *Chem. Soc. Rev.*, 24, 19-33.
- [60] Phillips, D., 1997. Chemical mechanisms in photodynamic therapy with phthalocyanines. *Prog. Reaction Kinetics*, 22, 175-300.
- [61] Wilson, B. C., 1989. *Photosensitizing Compounds: Their Chemistry, Biology and Clinical Use*. Chichester, UK: Wiley&Sons Ltd.
- [62] Tabata, K., Fukushima, K., Oda, K., Okura, I., 2000. Selective aggregation of zinc phthalocyanines in the skin. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4, 278-284.
- [63] Liang, L., Astruc, D., 2011. The copper(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC) ‘click’ reaction and its applications. An overview. *Coord. Chem. Rev.*, 255, 2933-2945.
- [64] Kolb, H.C., Finn, M.G., and Sharpless, K.B., 2001. Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions, *Angewandte Chemie-International Edition*, 40, 2004-2021.
- [65] Dumoulin, F., Ahsen V., 2011. Click chemistry: the emerging role of the azide-alkyne Huisgen dipolar addition in the preparation of substituted tetrapyrrolic derivatives. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 15, 481-504.
- [66] Christopher, D. H., Xin-Ming, L., Dong, W., 2008. Click Chemistry, A Powerful Tool for Pharmaceutical Sciences , *Pharmaceutical Research*, 25, 10.

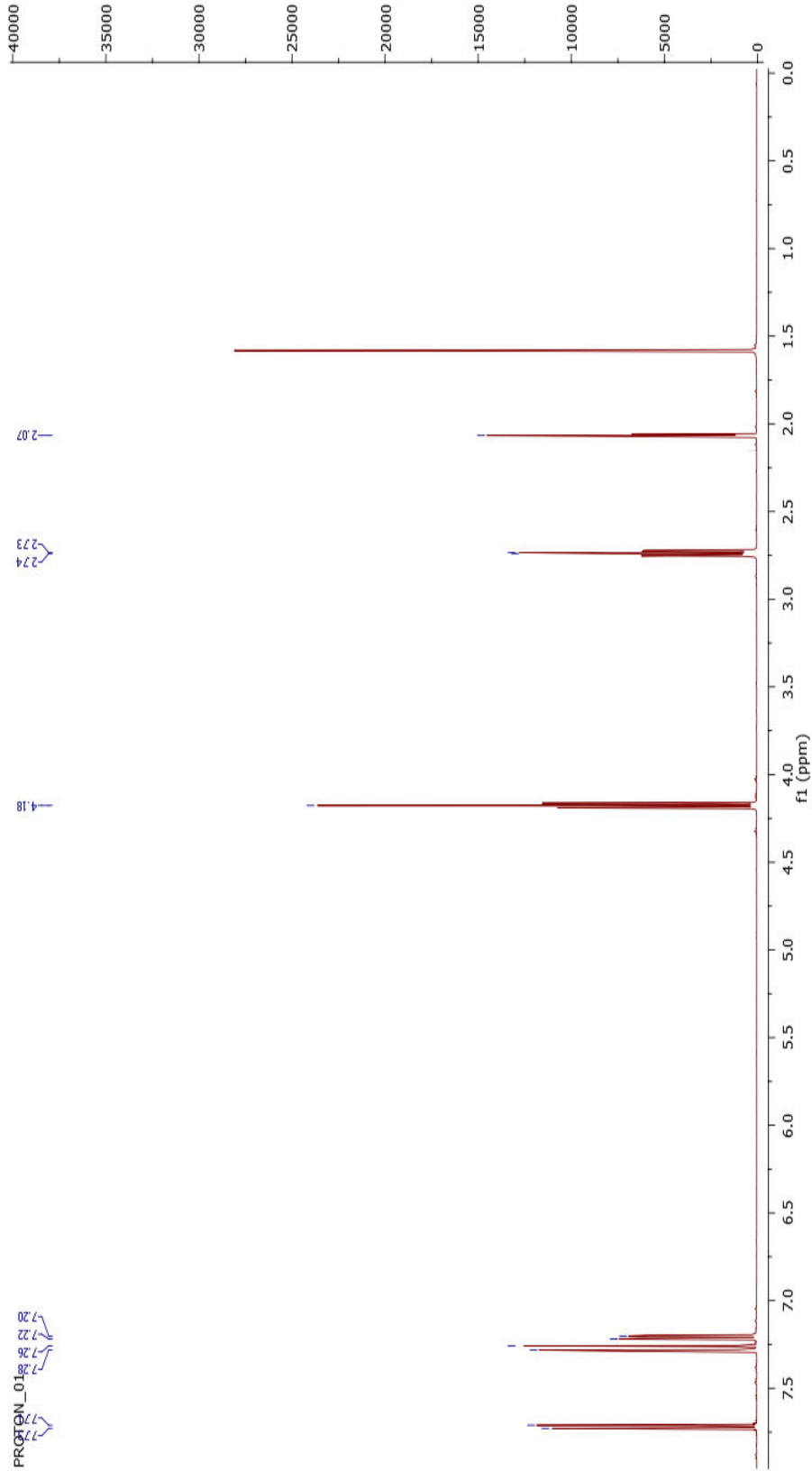
- [67] **Tornøe, C. W., Meldal, M.**, 2001. Peptides, Proc. Am. Pept.Symp., *American Peptide Society and Kluwer Academic Publishers*, 263–264.
- [68] **Meldal, M., Tornøe, C.W.**, 2008, Cu-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition, *Chem. Rev.*, 108, 2952–3015.
- [69] **Golas, P.L., Tsarevsky, N.V., Sumerlin, B.S., Matyjaszewski, K.**, 2006. Catalyst Performance in “Click” Coupling Reactions of Polymers Prepared by ATRP: Ligand and Metal Effects, *Macromolecules*, 39, 6451.
- [70] **Juricek, M., Kouwer, P.H.J., Rehak, J., Sly, J., Rowan, A.E.**, 2008. A Novel Modular Approach to Triazole-Functionalized Phthalocyanines Using Click Chemistry, *J. Org. Chem.*, 74, 21-25.
- [71] **Mayukh, M., Lu, C.W., Hernandez, E., McGarth, V.**, 2011. Peripheral Substitution of a Near-IR-Absorbing Soluble Phthalocyanine Using ‘Click’ Chemistry, *Chem. Eur. J.*, 17, 8472-8478.
- [72] **Lopez-Duarte, I., Martinez-Diaz, M.V., Schwartz, E., Koepf, M., Kouwer, P.H.J., Rowan, A.E., Nolte, R.J.M., Torres, T.**, 2012. Postfunctionalization of Helical Polyisocyanopeptides with Phthalocyanine Chromophores by ‘Click Chemistry’, *ChemPlusChem*, 77, 700-706.
- [73] **Lang, N.**, 2010. Multiple ‘click’ reactions on porphyrins, *Doktora Tezi, Friedrich-Alexander-Universitat Erlangen-Nürnberg*
- [74] **Young, J.G., Onyebuagu, W.**, 1990. Synthesis and characterization of di-substituted phthalocyanines, *J. Org. Chem.*, 55, 2155.
- [75] **Plazuk, D., Rychlik, B., Blauz, A., Domagala, S.**, 2012. Synthesis, electrochemistry and anticancer activity of novel ferrocenyl phenols prepared via azide-alkyne 1,3-cycloaddition reaction, *Journal of Organometallic Chemistry*, 715,102-112.
- [76] **Yılmaz, Y., Şener, M.K., Erden, İ., Avciata, U.**, 2009. Derivatization and in situ metallation of phthalocyanine using click chemistry, *Polyhedron*, 28,3419-3424.
- [77] **Gunay, U.S., Ozsoy, B., Durmaz, H., Hizal, G., Tunca, U.**, 2013. V-Shaped Graft Copolymers via Triple Click Reactions: Diels–Alder, Copper-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition, and Nitroxide Radical Coupling, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 51, 4667-4674.

## **EKLER**

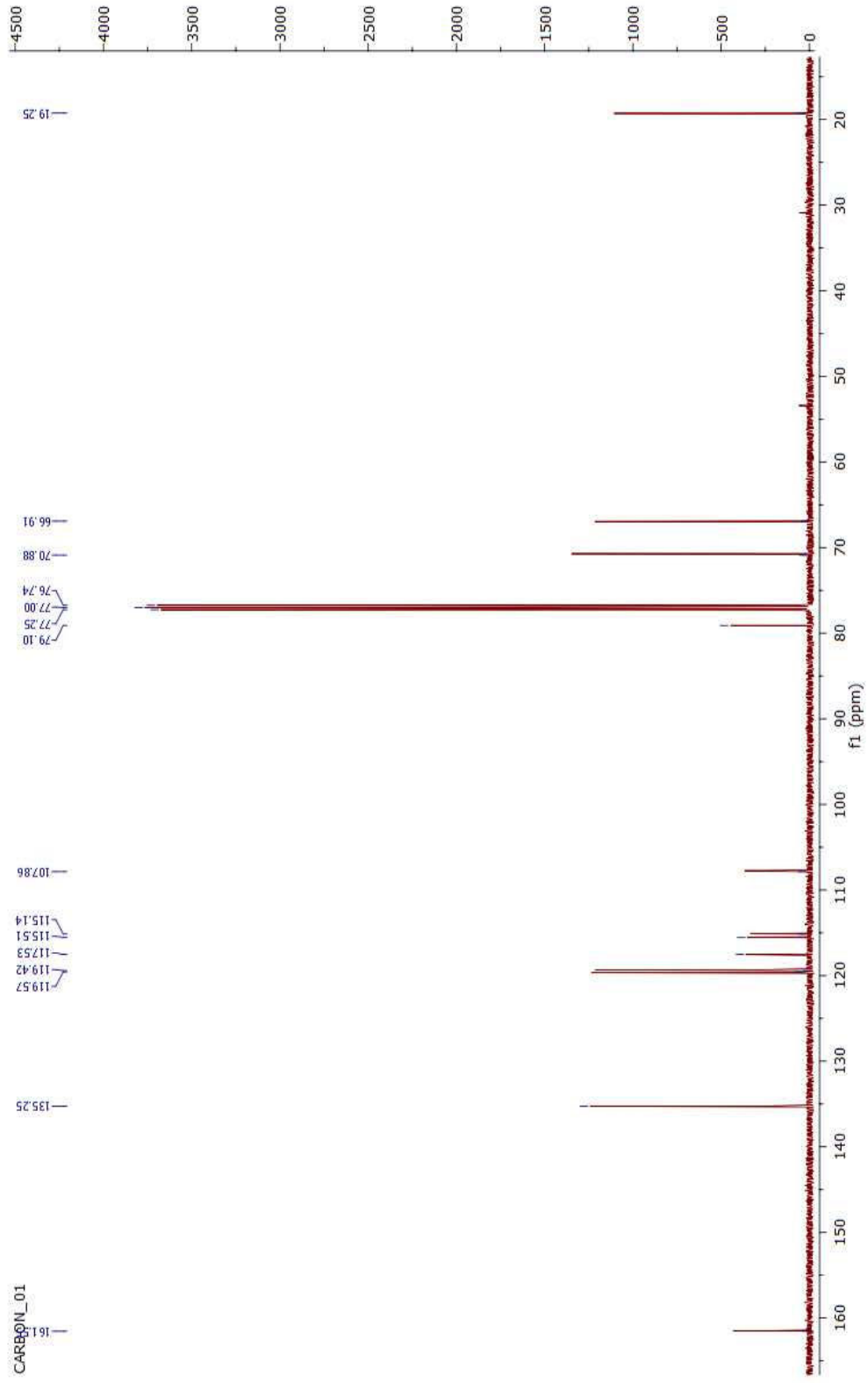
**EK A:** Sentezlenen bileşiklere ait yapısal analiz spektrumları



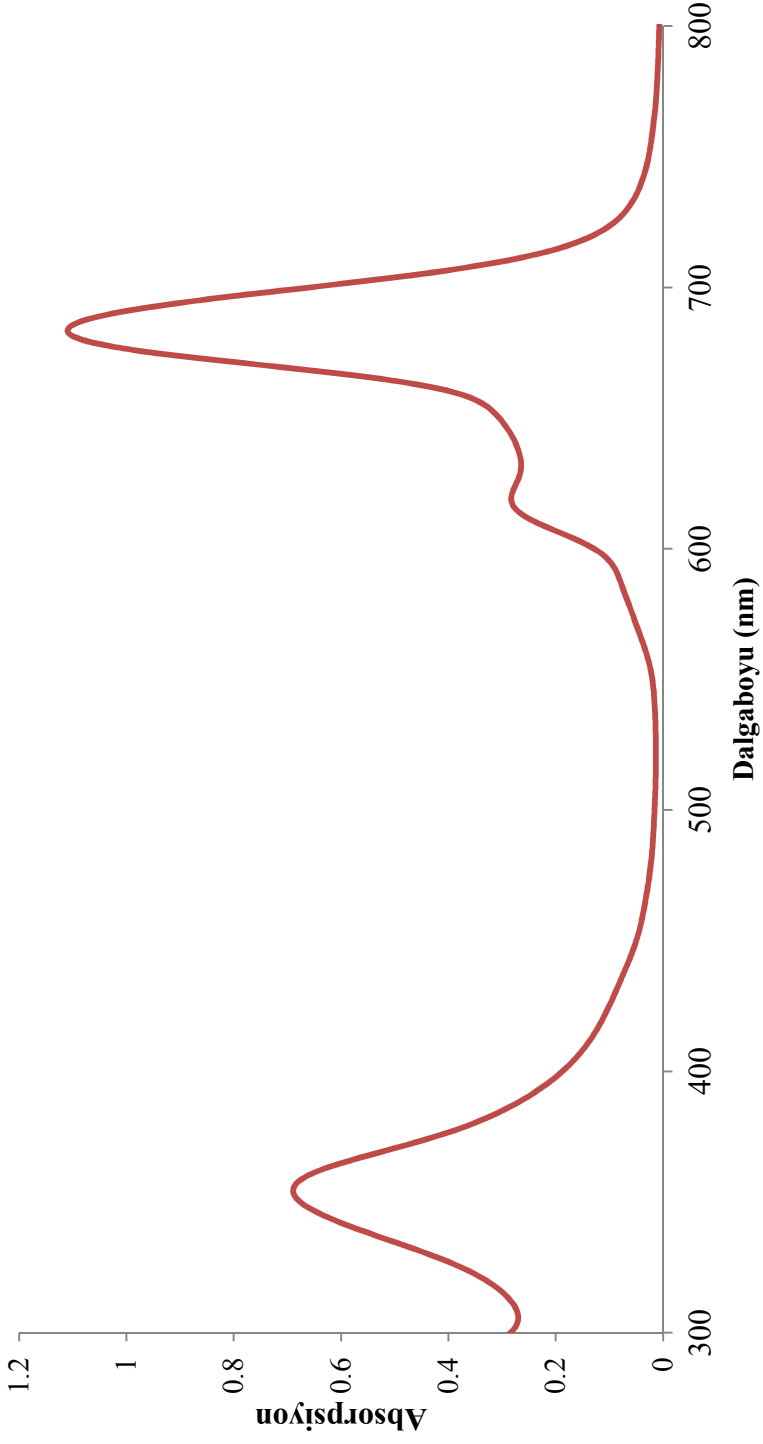
**Şekil A. 1:** 4-(3-büyükoks) ftalonitril'in IR spektrumu.



**Şekil A. 2:** 4-(3-Bütinoksi)ftalonitril bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



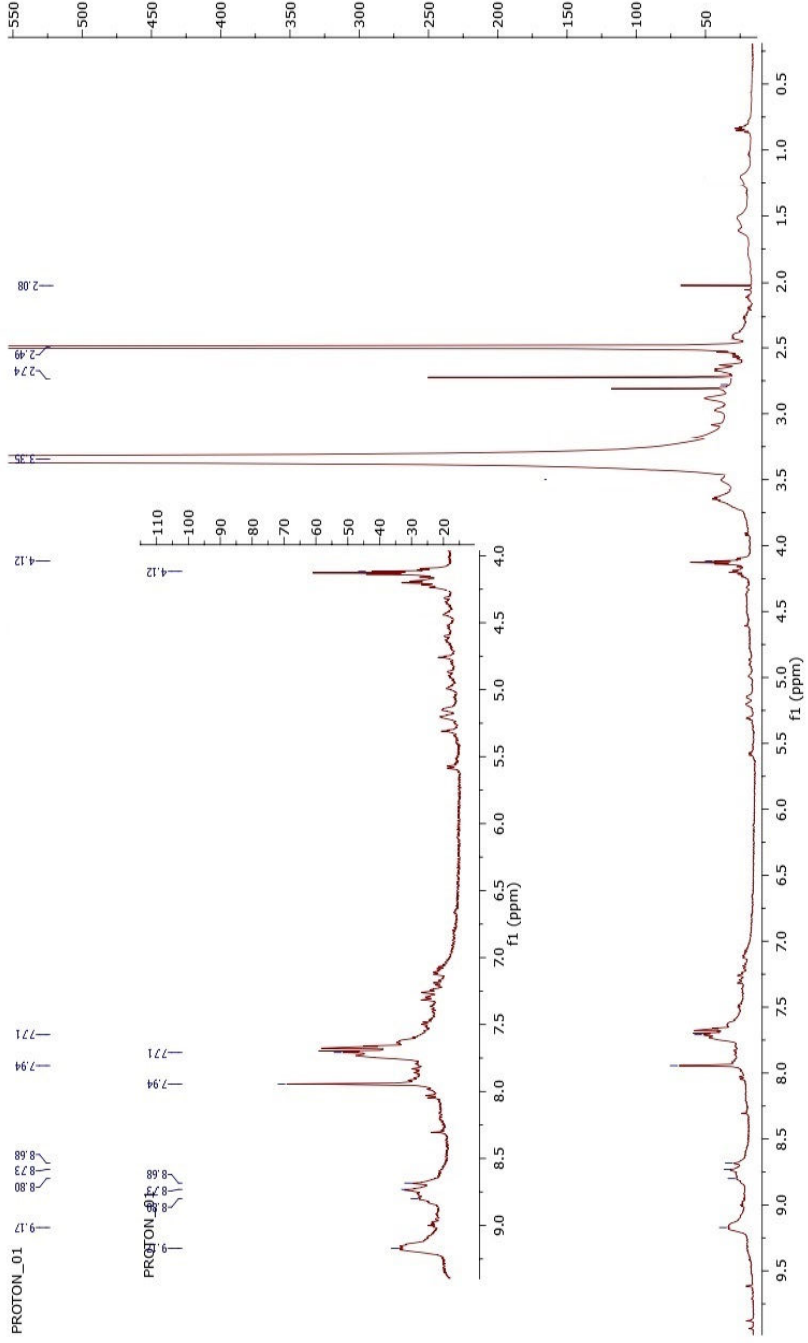
Şekil A. 3: 4-(3-Bütinoksi)ftalonitril bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu.



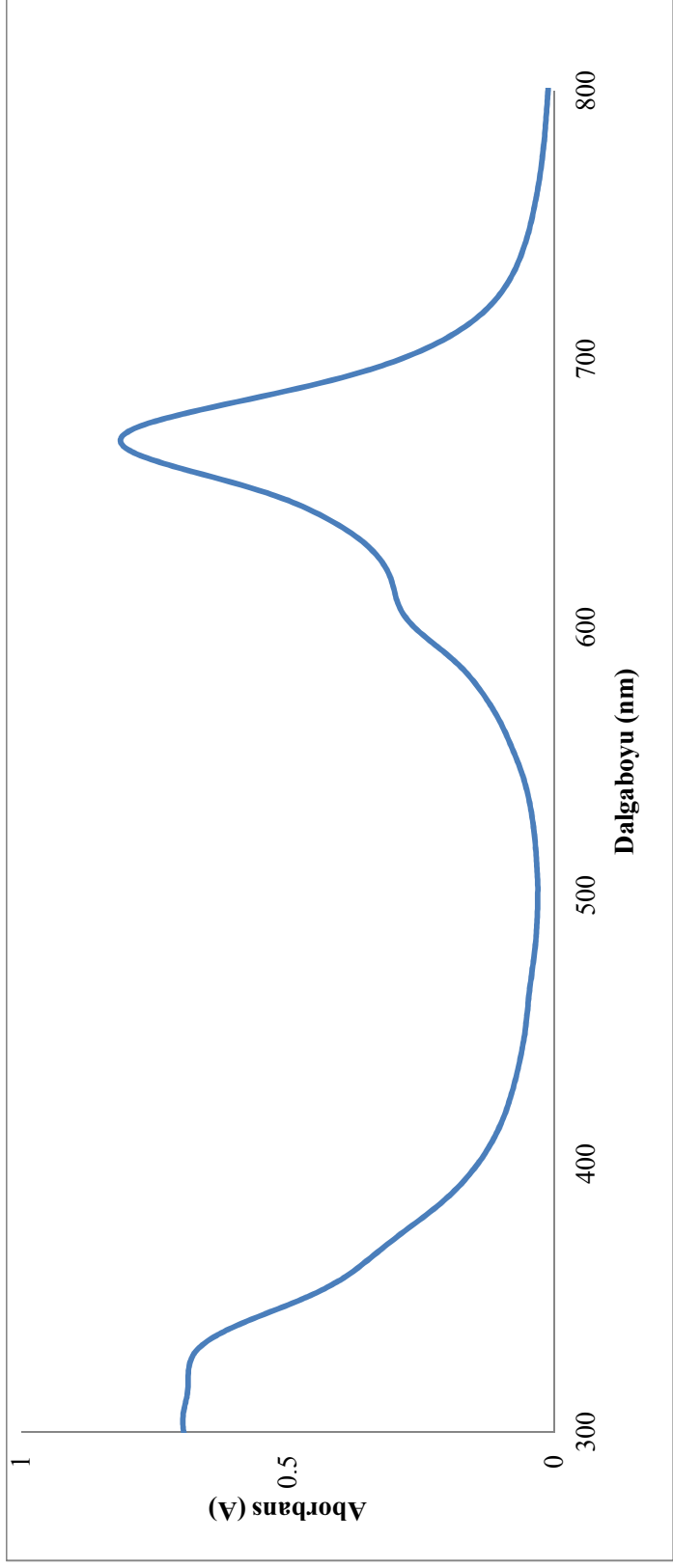
**Şekil A. 4:** 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(3-bütünoksi)- ftalosiyanimato çinko (II) bileşiğinin DMSO içerisindeki UV-vis Spektrumu.



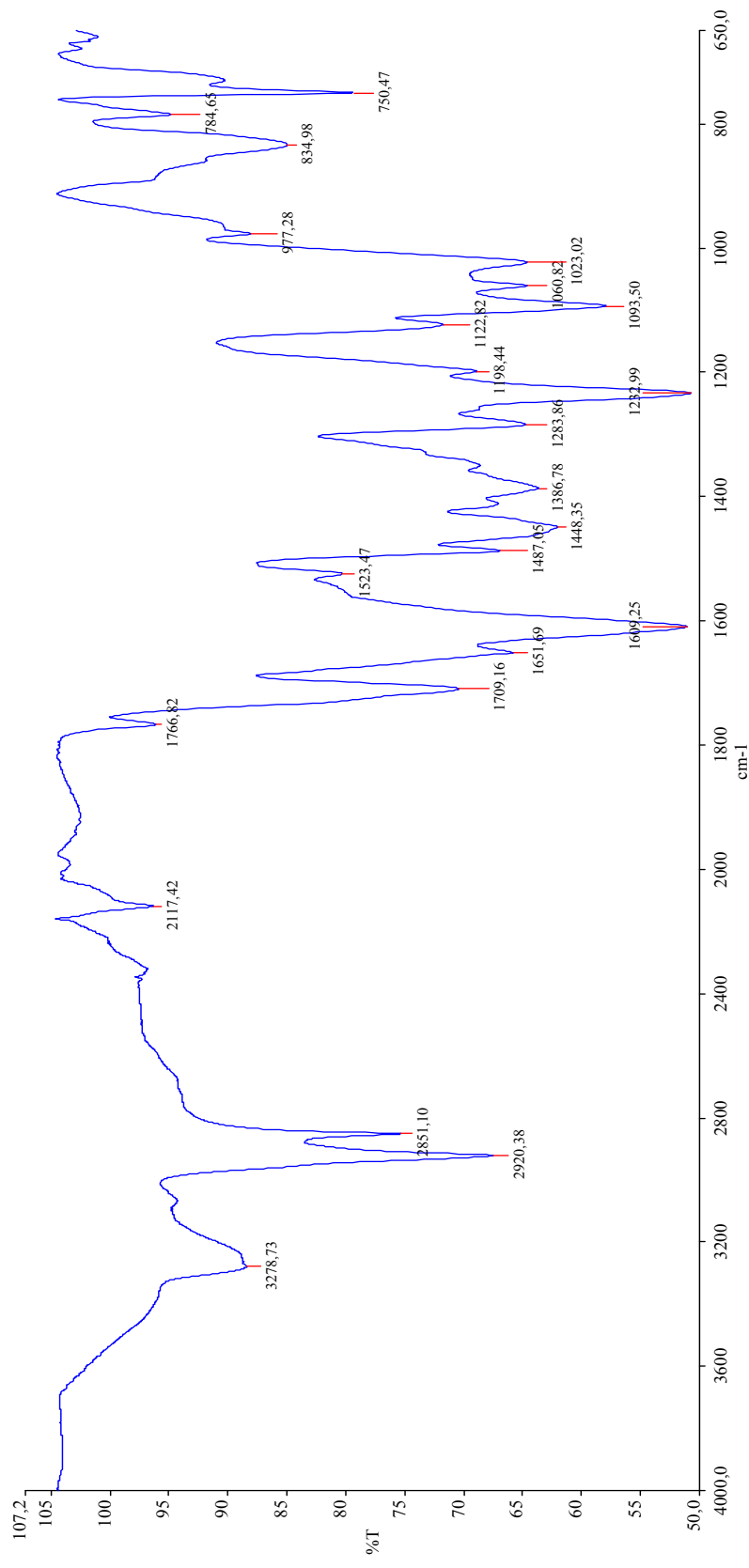




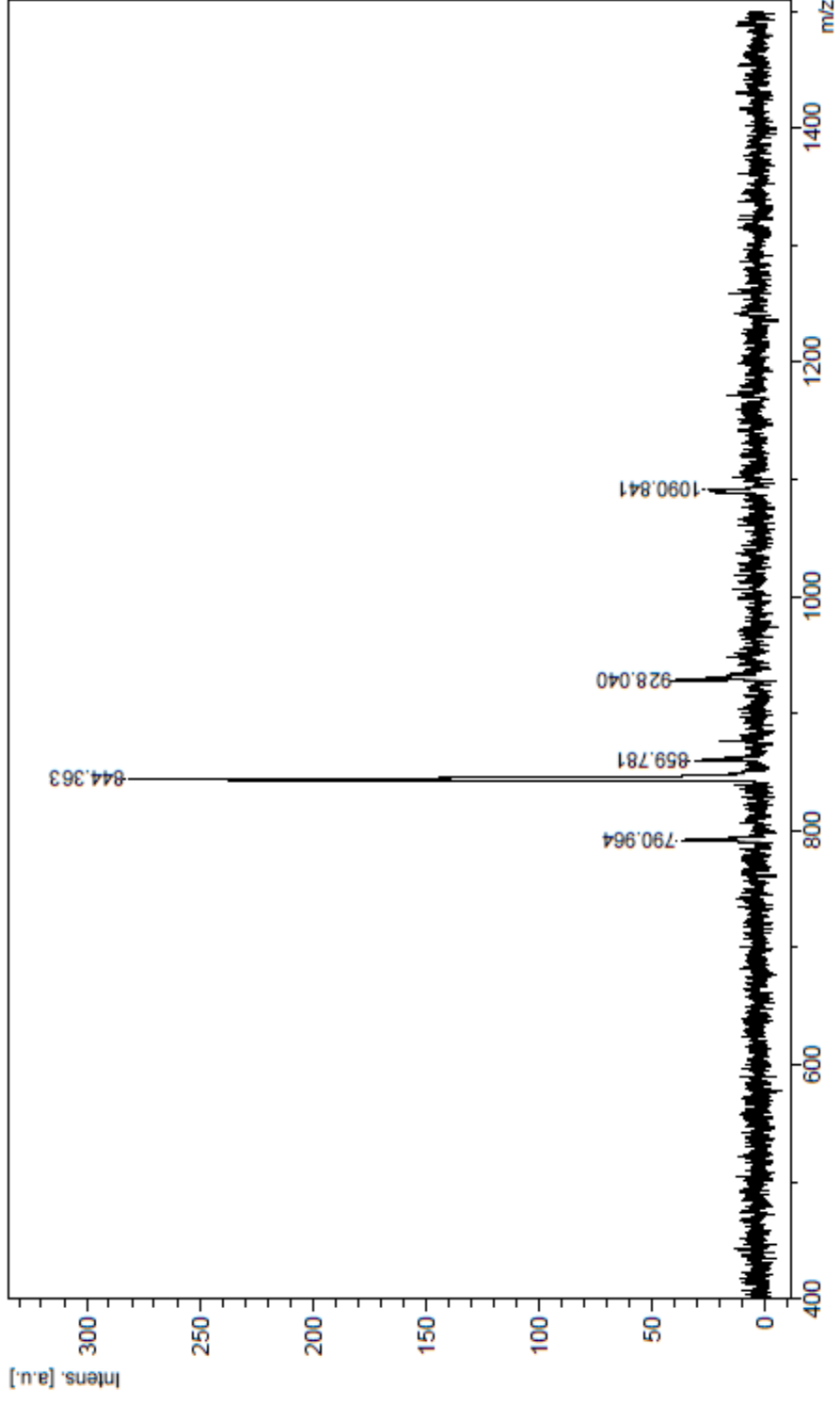
**Şekil A. 6:** 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(3-bütinoksi)- ftalosiyanimato çinko (II)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.



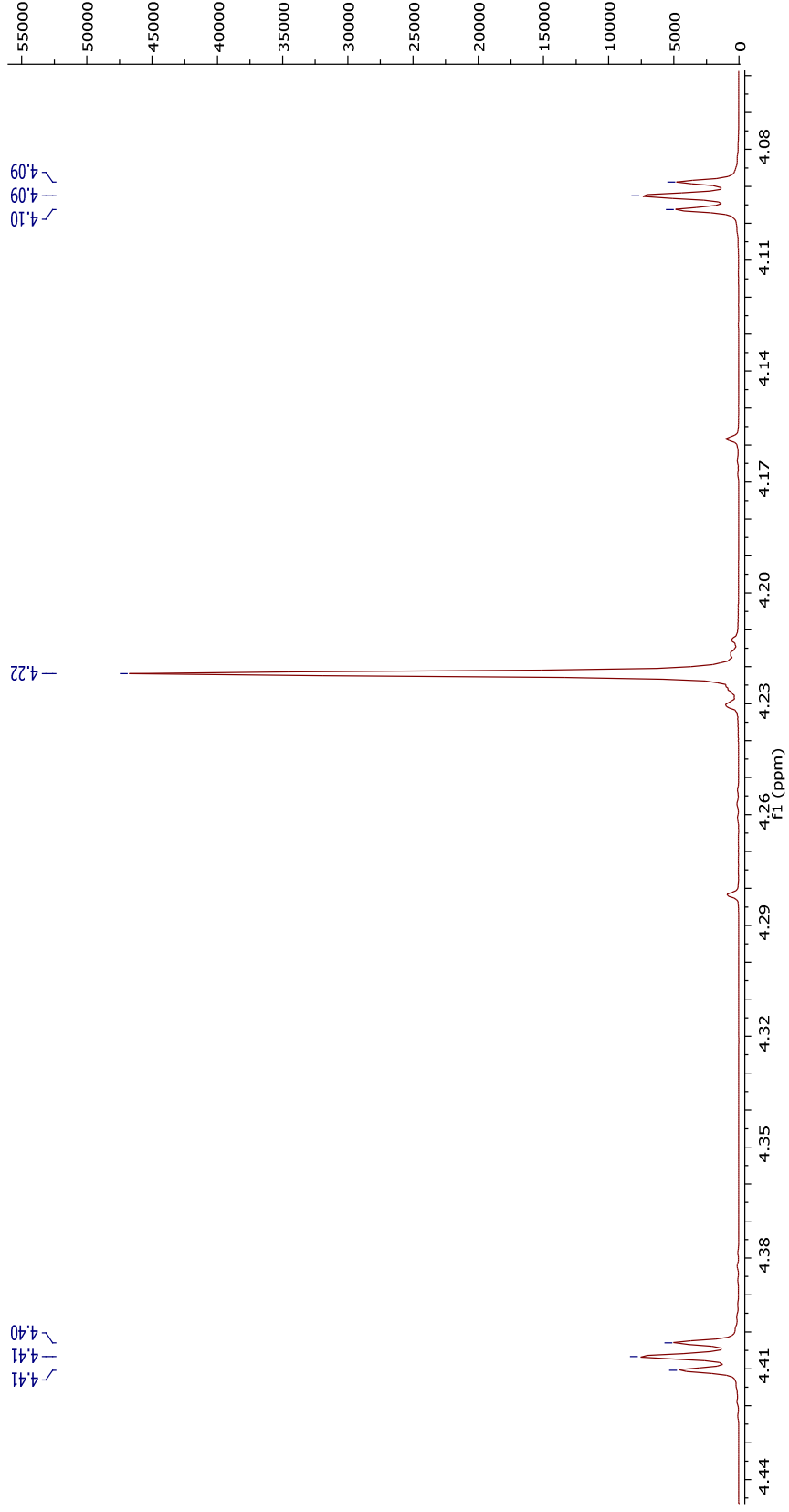
**Şekil A. 7 : 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(3-bütünoksi)- ftalosiyanimato kobalt (II) bileşiğinin DMSO içerisindeki UV-vis Spektrumu.**



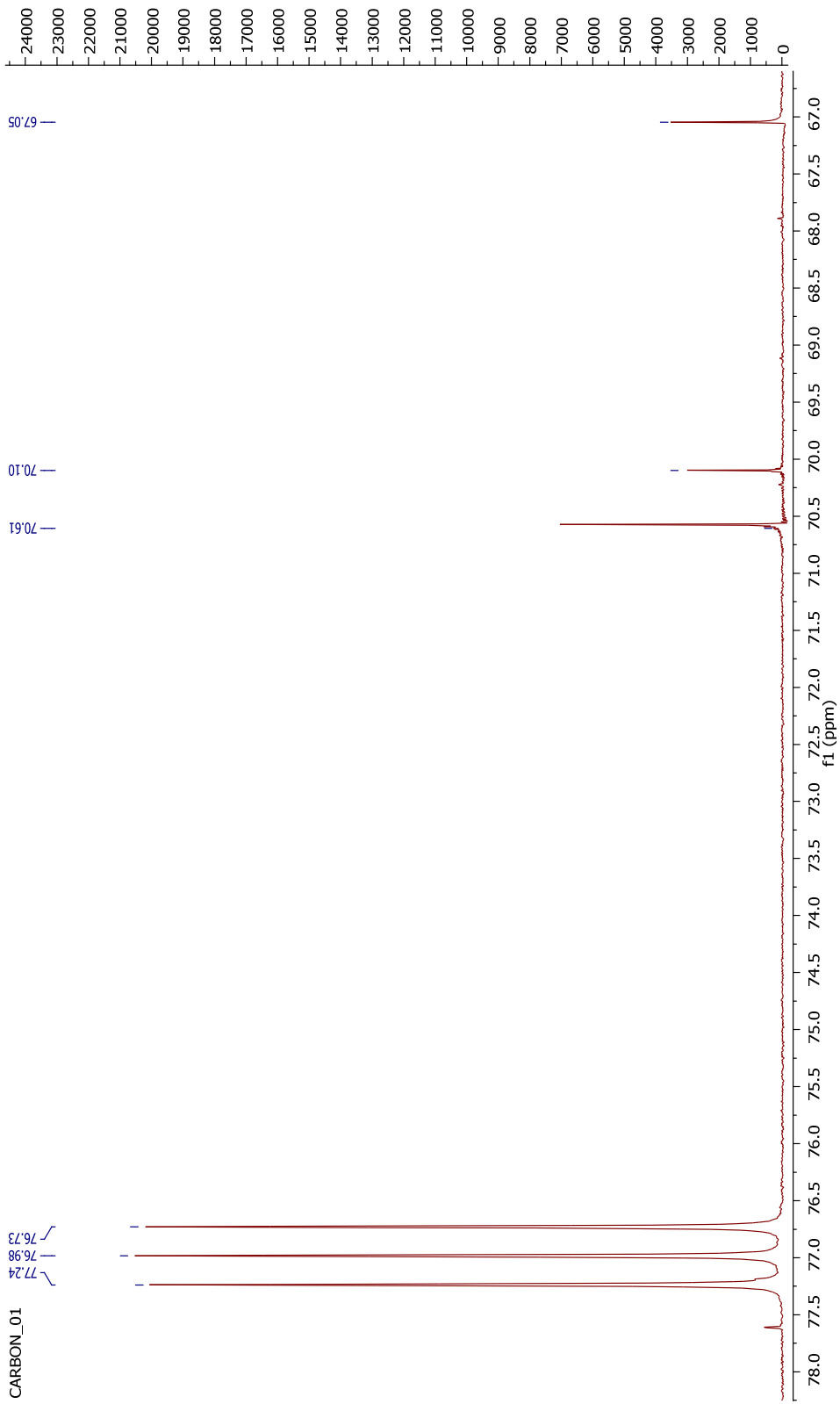
**Şekil A. 8:** 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(3-bütünoksi)- ftalosiyanimato kobalt (II) bileşiğinin IR spektrumu.



**Şekil A. 9:** 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(3-bütünoksi)- ftalosiyanimato kobalt (II) bileşğinin MALDI-TOF spektrumu.



**Şekil A. 10:** Azidoferrosen bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.



Şekil A. 11: Azidoferrosen  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad:** Başak Sezgi BİLEN

**Doğum Yeri ve Tarihi:** İstanbul - 14.04.1989

**Adres:** Nurtepe Mah. Dargın Sok. No:4 Kat:2

Kağıthane/İstanbul

**E-Posta:** basaksezgibilen@gmail.com

**Lisans:** İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü

## TEZDEN TÜRETİLEN BİLDİRİLER

**Bilen, B.Ş., Arslanoğlu, Y., Hamuryudan, E.,** (2013). ‘Synthesis of metallated phthalocyanines substituted with butynyl groups for potential use in “click” chemistry reaction’, The 18th European Symposium on Organic Chemistry (ESOC 2013) 7-14 July, Marseille, France.

