

STANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

PERFLOROALKOKSİT SÜBSTİTÜTE FALOSİYANİT KOMPLEKSLERİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Jale CEYLAN**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN

OCAK 2010

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarımda bana her aşamada bana yol gösteren, değerli vaktini her zaman ilgiyle bana ayırabilen, her türlü konuda yardımını ve desteğini gördüğüm değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN'a;

Ben dahil tüm öğrencilerinden engin bilgilerini ve yardımını asla esirgemeyen, çalışmalarımızın ilerlemesi için her türlü imkanı sağlayan değerli hocam Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e;

Çalışmalarımda her türlü yardımda bulunan Anorganik Kimya Anabilim Dalı üyesi değerli hocalarıma ve başta Uzman Dr. Barbaros AKKURT ve Araştırma Görevlisi Mukaddes Özçelebi olmak üzere tüm değerli Araştırma Görevlisi hocalarıma;

Sadece tez çalışmalarımla kalmayıp, hem öğrencilik hayatım ve hem de kişisel çalışmalarım için bana her zaman destek olan, beni yeri geldiğinde öğrencisi olduğum zaman da bir kardeşi olarak kabul eden, üzerimdeki emeli sonsuz, değerli hocam Anorganik Kimya Anabilim Dalı Araştırma görevlisi Sayın Yasin ARSLANOĞLU'na ve değerli eşi Birgül ARSLANOĞLU'na;

Yüksek lisans başlangıcında önderimim boyunca desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım Salim ÖZMEN'e;

Hayatım boyunca maddi-manevi daima yanımda olan ve bugünlere gelmemi borçlu olduğum sevgili aileme teşekkür ederim.

ARALIK 2009

Jale CEYLAN

Ç NDEK LER

Sayfa

ÖNSÖZ	iii
Ç NDEK LER	v
KISALTMALAR	vii
Ç ZELGE L STES	ix
EK L L STES	xi
ÖZET	xiii
SUMMARY	xv
1. G R	1
2. GENEL B LG LER	3
2.1 Ftalosiyeninler	3
2.2 Ftalosiyeninlerin Yapısı.....	4
2.3 Ftalosiyeninlerin Adlandırılması	6
2.4 Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri.....	6
2.5 Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri	8
2.6 Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri.....	9
2.7 Ftalosiyeninlerde Agregasyon	12
2.8 Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Metotları ve Safla tırılması	12
2.8.1 Sübstitüe olmamı ftalosiyeninlerin sentezi.....	14
2.8.2 Sübstitüe edilmi ftalosiyeninlerin sentezi.....	15
2.8.3 Ftalosiyeninlerin olu um mekanizması.....	23
2.8.4 Ftalosiyeninlerin safla tırılması için uygulanan metodlar	24
2.9 Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları	25
2.9.1 Boyar madde ve pigment	25
2.9.2 Katalizör	26
2.9.3 Sıvı kristal	27
2.9.4 Optik veri depolama.....	27
2.9.5 Sensör yapımı.....	28
2.9.6 Elektrokromik görüntüleme	28
2.9.7 Elektrofotografi	29
2.9.8 Fotodinamik terapi (PDT).....	29
2.9.9 Moleküler yarı iletken	30
3. FLOR GRUBU ÇEREN FTALOS YAN NLER	33
4. ÇALI MANIN AMACI VE KAPSAMI	41
5. KULLANILAN MADDELER VE C HAZLAR	43
5.1 Kullanılan Maddeler	43
5.2 Kullanılan Cihazlar	43
6. DENEYSEL KISIM	45
6.1 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandion [80]	45
6.2 5,6-dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion [80]	45

6.3	4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksamid [80]	45
6.4	4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen (1) [80].....	46
6.5	4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)ftalonitril (2).....	46
6.6	2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatonikel(II) (3).....	47
6.7	2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatoçinko(II) (4).....	48
6.8	2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatokobalt(II) (5).....	50
6.9	2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatobakır(II) (6).....	51
7. SONUÇLAR VE TARTI MALAR.....		53
KAYNAKLAR		57
EKLER.....		63
ÖZGEÇM		83

KISALTMALAR

Pc	:Ftalosiyenin
MPc	:Metalli Ftalosiyenin
Nc	:Naftalosiyenin
TABP	:Tetraazatetrabenzporfirinler
SubPc	:Subftalosiyenin
LnPc₂	:Lantanit bisftalosiyenin
H₂Pc	:Metalsiz Ftalosiyenin
Li₂Pc	:Lityum Ftalosiyenin
DBU	:1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DCC	:Disiklohekzilkarbodiimid
DMF	:N,N-Dimetilformamid
DMSO	:Dimetil Sülfoksit
HOMO	:Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	:Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MLCT	:Metal-Ligand Charge Transfer
LCMT	:Ligand-Metal Charge Transfer
FAB-MS	:Fast Atom Bombardment - Mass Spectrometry
NLO	:Non-lineer optik
LB	:Langmuir-Blodgett
NMR	:Nükleer Manyetik Rezonans
PDT	:Foto Dinamik Terapi
THF	:Tetrahidrofuran
UV-Vis	:Ultraviyole-Visible
GC-MS	:Gas Chromatography Mass Spectrometry
MALDI-MS	:Matrix-assisted laser desorption/ionization – Mass Spectrometer
WORM	:Write once read many

Ç ZELGE L STES

Sayfa

- Çizelge 6.1:** 4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)ftalonitril bile i ine ait elementel analiz sonuçları. 47
- Çizelge 6.2:** 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatonikel(II) bile i ine ait elementel analiz sonuçları. 48
- Çizelge 6.3:** 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatoçinko(II) bile i ine ait elementel analiz sonuçları. 49
- Çizelge 6.4:** 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatokobalt(II) bile i ine ait elementel analiz sonuçları. 51
- Çizelge 6.5:** 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatobakır(II) bile i ine ait elementel analiz sonuçları. 52

EK L L STES

Sayfa

ekil 2.1: Metalsiz (a), metalli (b) ftalosiyeninler ve porfirinlerin (c) genel yapıları.	4
ekil.2.2: Bir Lantanit sandviç kompleksinin yapısı.....	5
ekil.2.3: Subftalosiyenin ve Superftalosiyenin.....	5
ekil 2.4: Naftaloftalosiyenin (Nc), Antrasenftalosiyenin (Anc) ve Fenantroftalosiyeninler (Phc).....	6
ekil 2.5: Ftalosiyeninlerin adlandırılması.....	7
ekil 2.6: MPc'lerin enerji diyagramı.	10
ekil 2.7: H ₂ Pc ve MPc'nin genel UV-Vis spektrumu.....	10
ekil 2.8: 4 koordinasyonlu ve 6 koordinasyonlu (eksenel-süstitüe) metalli ftalosiyeninlerde agregasyon e ilimi.	12
ekil 2.9: Ftalosiyenin sentezinde kullanılan temel ba langıç maddeleri.	13
ekil 2.10: Metalsiz ftalosiyenin sentezi.	14
ekil 2.11: Metalli ftalosiyeninlerin sentezleri.....	15
ekil 2.12: Pc'nin süstitüsyon yapılabilen atomlarının numaralandırılması.	16
ekil 2.13: Tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin sentezi.....	16
ekil 2.14: MPc- <i>t</i> - <i>tb</i> 'nin Sentezi.	17
ekil 2.15: Tetra süstitüe ftalosiyeninlerin dört yapısal izomeri.	18
ekil 2.16: 2,3,9,10,16,17,23,24-okta süstitüe Pc'lerin sentezi.....	19
ekil 2.17: 15-crown-5-süstitüe Pc (MPc-op-CE)'nin sentezi ve yapısı. Reaksiyon artları (ii, iii, iv) ekil 2.16 ile aynıdır.....	20
ekil 2.18: Non-periferel okta-süstitüe Pc'lerin sentezi (H ₂ Pc-onp-CN).	20
ekil 2.19: Non-periferel okta-süstitüe Pc'lerin sentezi ve naftaloftalosiyeninlerin sentezi (H ₂ Pc-onp-C _n).	21
ekil 2.20: Eksenel olarak süstitüe edilmi SiPc'lerin sentezi.	22
ekil 2.21: Ftalosiyeninlerin olu um mekanizması.....	23
ekil 2.22: Bakır ftalosiyenin pigmentleri.....	25
ekil 3.1: Halojenli ftalosiyenin türevleri.	34
ekil 3.2: Oda sıcaklı ında flor süstitüentinin, ZnPc'nin amonyak'a kar ı (5.14 x 10 ⁻⁷ mol/ml) duyarlılı ına etkisi.	35
ekil 3.3: Florlu gruplarla ekstenel süstitüe Pc ve Nc bile iklerinin UV-Vis ve floresans spektrumları.	35
ekil 3.4: Floroalkil süstitüe Pc.....	36
ekil 3.5: Perfloroalkil süstitüe Pc kompleksleri.	37
ekil 3.6: ZnPc (3a) ile yapılan PDT sonrasında ya ayan tümörlü hücre yüzdesi....	38
ekil 3.7: HL-60 hücreleri (a) normal hücreler; (b) 25 µg mL ⁻¹ ZnPc (3b) içerisinde bekletilen hücreler; (c) 50 µg mL ⁻¹ ZnPc (3b) içerisinde bekletilen hücreler; (d) 100 µg mL ⁻¹ ZnPc (3b) içerisinde bekletilen hücreler.	38
ekil 3.8: Tetra-pentaflorobenziloksi süstitüe ftalosiyeninler.	39
ekil 3.9: p-N,N-dimetilaminoetantiyo süstitüe florlu ftalosiyenin türevi.....	40
ekil 6.1: 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandion sentezi.	45
ekil 6.2: 5,6-dikloro-1H-izoidol-1,3-(2H)-dion sentezi.	45

ekil 6.3: 4,5-dikloro-1,2-benzendikarbokamid sentezi.....	46
ekil 6.4: 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen sentezi.	46
ekil 6.5: 4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)ftalonitril sentezi.....	47
ekil 6.6: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatonikel(II).....	48
ekil 6.7: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatoçinko(II).....	49
ekil 6.8: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatokobalt(II).....	50
ekil 6.9: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatobakır(II).....	52
ekil 7.1: 4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)ftalonitril sentezi.....	53
ekil 7.2: Oktafloropektoksi süstitüe Pc kompleksleri.....	54
ekil 7.3: 3-6 Bile iklerinin UV-Vis spektrumları.....	56
ekil A.1: 4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)-ftalonitril bile i ine ait FT- IR Spektrumu	65
ekil A.2: 4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)-ftalonitril bile i ine ait ¹ H NMR Spektrumu	66
ekil A.3: 4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)-ftalonitril bile i ine ait ¹⁹ F NMR Spektrumu.....	67
ekil A.4: 4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)-ftalonitril bile i ine ait Kütle Spektrumu.....	68
ekil A.5: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatonikel(II) bile i ine ait FT-IR Spektrumu.....	69
ekil A.6: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatonikel(II) bile i ine ait UV-Vis Spektrumu.....	70
ekil A.7: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatonikel(II) bile i ine ait ¹ H NMR Spektrumu.....	71
ekil A.8: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatonikel(II) bile i ine ait ¹³ C NMR Spektrumu.....	72
ekil A.9: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatonikel(II) bile i ine ait ¹⁹ F NMR Spektrumu.....	73
ekil A.10: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatoçinko(II) bile i ine ait FT-IR Spektrumu.....	74
ekil A.11: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatoçinko(II) bile i ine ait UV-Vis Spektrumu.....	75
ekil A.12: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatoçinko(II) bile i ine ait ¹ H NMR Spektrumu.....	76
ekil A.13: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatokobalt(II) bile i ine ait FT-IR Spektrumu.....	77
ekil A.14: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatokobalt(II) bile i ine ait UV-Vis Spektrumu.....	78
ekil A.15: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatokobalt(II) bile i ine ait MALDI Kütle Spektrumu.....	79
ekil A.16: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatobakır(II) bile i ine ait FT-IR Spektrumu.....	80
ekil A.17: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatobakır(II) bile i ine ait UV-Vis Spektrumu.....	81

PERFLOROALKOKS SÜBST TUE FTALOS YAN N KOMPLEKSLER

ÖZET

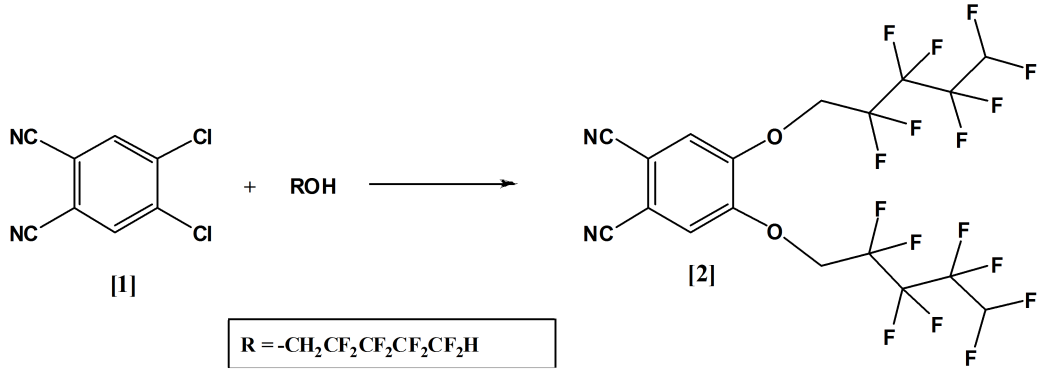
Ftalosiyanimler 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine ba lı dört izoindol ünitesinden olu an 18 -elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik yapılardır. Bu makrosiklikler üzerindeki elektron delokalizasyonu fiziki özelliklerinin büyük miktarda artı na sebep olur. Bu yüzden, ftalosiyanimler ola anüstü optiksel ve elektriksel davranı lar gösteren, kimyasal ve termal olarak dayanıklı bile iklerdir ve malzeme bilimi alanında çok geni bir uygulama alanı bulurlar.

Ftalosiyanimlerin organik çözücüler ve sudaki çözünürlü ü çok dü üktür. Bu durum ftalosiyanimlerin kullanımını kısıtlamaktadır. Makrosiklik yapının periferel ya da aksiyel konumlara, hacimli veya uzun zincirli ligandlar eklenerek bu sorun giderilebilir.

Elektron verici sübstitüentlere sahip ftalosiyanimler sıklıkla incelenmi olmasına ra men, elektron çekici özellikte sübstitüentlere sahip, özellikle flor atomları içeren ftalosiyanimlerin kapsamlı ara tırılmasına son yıllarda ba lanmı tır. Yapılan son çalı malarda özellikle bazı pentaflorobenziloksi, hegzadekafloro ve floroalkoksi sübstitüe ftalosiyanimlerin sentez ve özellikleri ara tırılmaktadır. Periferel konumlarda elektron çekici flor sübstitüentlerine sahip ftalosiyanimler polar, aprotik çözücülerde bile çözünebildi i gibi kimyasal sensörler için de iyi elektron donör grup olabilirler.

Bu çalı mada, periferel konumlarda oktafloropentoksi grupları ile oktasübstitüe edilmi ve yüksek çözünürlü e sahip yeni tip metalli ftalosiyanimlerin sentezi amaçlanmı tır.

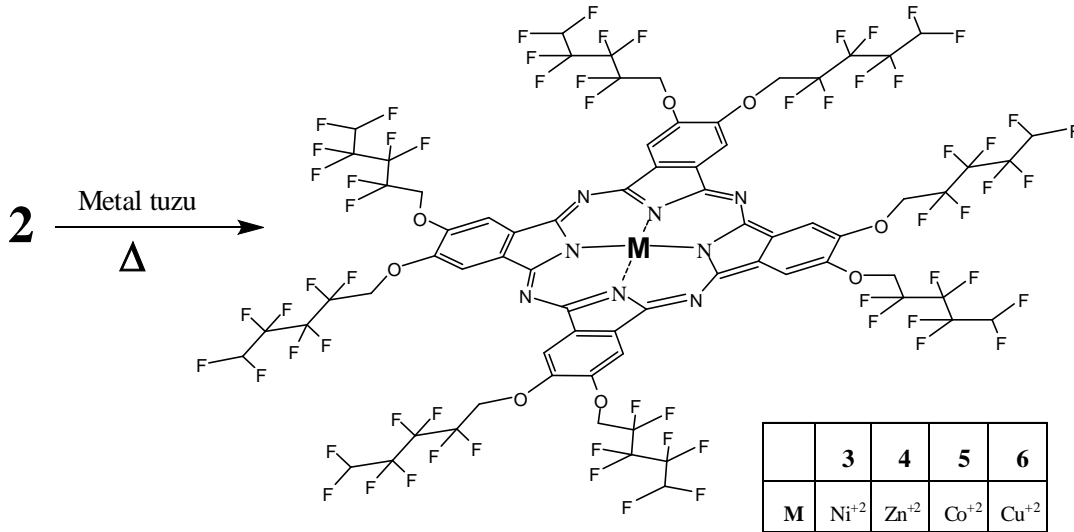
Çalı mada ilk olarak 3,4-dikloroftalonitril (1) kuru DMF içerisinde azot atmosferi altında çözülür ve ardından perfloro-1-pentanol bile i i karı ma ilave edilir. Baz olarak K_2CO_3 kullanıldı ı nükleofilik aromatik yerde i tirme reaksiyonu sonucu % 30 verimle 4,5-di(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalonitril (2) elde edilir (ekil 1).



ekil 1

2 bile i inin IR spektrumunda 2232 cm⁻¹'de C N ba ına ait karakteristik absorpsiyon piki gözlenmi tir. Maddenin CDCl₃ içerisinde alınan ¹H NMR spektrumunda aromatik yapıya ait protonlar 7.30 ppm'de, florlu zincirin sonundaki -CF₂H gruplarına ait protonlar 6.28-5.86 ppm arasında ve -OCH₂ gruplarına ait protonlar 4.63-4.54 ppm arasında gözlenmi tir. ¹⁹F NMR spektrumunda ise sırasıyla 139.97, 132.48, 127.81 ve 122.33 ppm de erlerinde alkil zincirindeki flor atomlarına ait pikler gözlenmi tir.

Metalli ftalosiyanın türevleri (3-6), susuz metal tuzları (NiCl₂, Zn(CH₃COO)₂, CoCl₂, CuCl₂) varlı ında 2 bile i inin siklotetramerizasyonu sonucu sentezlenmi tir (ekil 2). Kromatografik yöntemlerle safla tırılarak elde edilen bu yeni bile iklerin yapıları, FT-IR, UV-Vis, ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹⁹F NMR, GC-MS ve MALDI-TOF teknikleri kullanılarak aydınlatılmı tir.



ekil 2

Elde edilen ftalosiyanınların IR spektrumlarında 2 bile i indeki karakteristik siyano bandının kayboldu u gözlenmi tir. Bu bandın kaybolması, ftalosiyanın olu mu gösteren önemli özelliklerden biridir.

Sentezlenen 3-6 bile iklerinin elektronik absorpsiyon spektrumlarında Q bantları sırasıyla 661, 666, 665 ve 666 nm' de keskin tek pik olarak gözlenmi tir. Bu ftalosiyanınların B bantları ise 330-350 nm aralı ında tespit edilmi tir.

PERFLUOROALKOXY SUBSTITUTED PHTHALOCYANINE COMPLEXES

SUMMARY

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

A decisive disadvantage of phthalocyanines and metal phthalocyanines is their low solubility in organic solvents or water. This property limits the applications of phthalocyanines. The solubility can be increased, however, by introducing bulky or long chain groups, e.g., alkyl, alkoxy into the peripheral positions of the phthalocyanine framework.

Although phthalocyanines carrying electron-donating substituents have frequently been described, those with electron-withdrawing groups have not been extensively studied, especially those containing the highest electronegative fluorine atoms. In the case of electron-withdrawing peripheral fluorine substituents, Pcs can dissolve even in polar, aprotic solvents and become good electron donors for use as chemical sensors.

In this work, it is aimed to synthesize high soluble new type metallophthalocyanines octasubstituted with octafluoropentoxy groups in peripheral positions.

In the first part of this work, 3,4-dichlorophthalonitrile was dissolved in dry DMF under N₂ atmosphere and perfluoro-1-pentanol was added to this solution. 4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-octafluoropentoxy) phthalonitrile (2) was obtained in 30% yield, as a result of the base-catalyzed nucleophilic aromatic displacement by using K₂CO₃ (Figure 1).

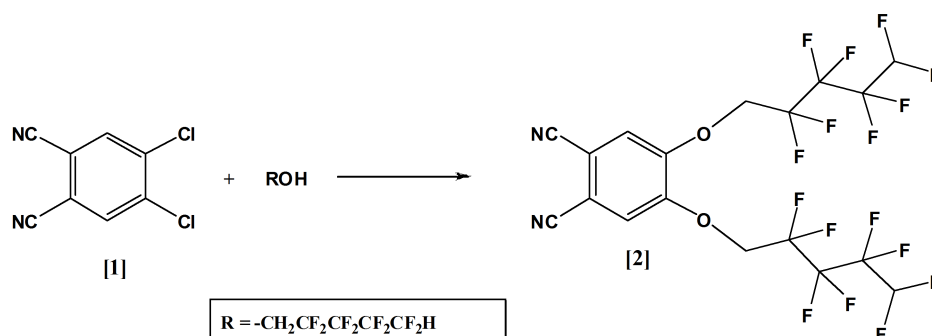


Figure 1

In the IR spectra of compound 2, stretching vibrations of C N bond appear at 2232 cm^{-1} . In the ¹H-NMR spectra of same compound taken in CDCl₃, aromatic protons were observed at 7.30 ppm, -CF₂H protons at the end of fluoro groups were found

between 6.28-5.86 ppm and $-OCH_2$ protons were found between 4.63-4.54 ppm. In the ^{19}F NMR spectra, the fluorine atoms in alkyl groups were observed at 139.97, 132.48, 127.81 ve 122.33 ppm respectively.

The metallophthalocyanine derivatives (**3-6**) were achieved by cyclo-tetramerization of the compound **2** in the presence of metal salts ($NiCl_2$, $Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, $CuCl_2$) (Figure 2). All these new compounds were characterized by FT-IR, UV-Vis, 1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR, GC-MS and MALDI-MS techniques.

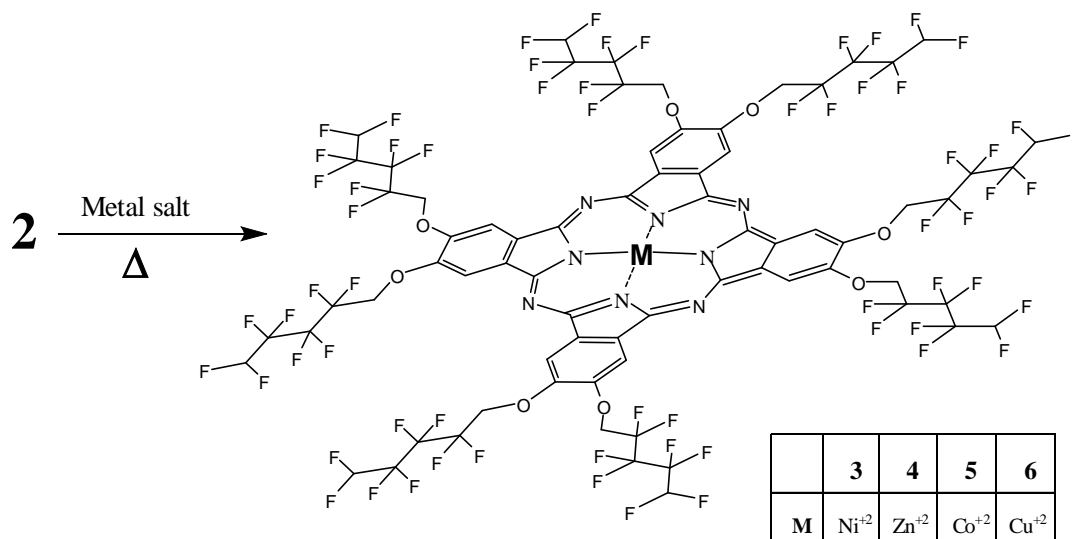


Figure 2

The characteristic vibration band of cyano group in the IR spectra was disappeared in the IR spectra of synthesized phthalocyanines. This disappearance is a diagnostic feature for the phthalocyanine formation.

UV-Vis spectra of **3-6** exhibited intense Q band absorption of the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions at 661, 666, 665 ve 666 nm respectively. B bands of these phthalocyanines appeared in the UV region between 330-350 nm.

1. G R

Ftalosiyeninler, 1907 yılında tesadüfen sentezlenmelerinden itibaren plastik, tekstil, metal yüzeylerde renk pigmenti olarak endüstride yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanan, günümüzün ilgi çekici makrosiklik bileşiklerinden biridir [1]. Yalnızca boyar madde olarak değil, başka teknolojik sistemler olmak üzere pek çok alandaki uygulamalarının geliştirilmesi amacıyla metali ftalosiyeninlerin ve türevlerinin fiziksel ve kimyasal incelemeleri yapılmaktadır. Ultraviyole görünür bölgede yüksek moleküler absorpsiyon katsayısına sahip süstitüe olmamı ftalosiyeninler, ısıya, kimyasallara ve oksidasyona karşı direnç göstermek gibi mükemmel özelliklere sahiptirler. Ancak, bileşik yapısının kendine özgü molekül içi etkileşimleri çözünürlüğü oldukça kısıtlamakta, bu yönüyle çeşitli uygulamalarda kullanımı zorla maktadır [2-6]. Benzo halkasındaki periferal ve non-periferal pozisyonlara süstitüentlerin ilave edilmesi, ftalosiyeninlerin konjuge 18- π elektron sistemleri arasındaki mesafeyi arttırmakta, çözünürlüklerini kolayla tırmakta hem de özelliklerinde çeşitlilik yaratmaktadır. Bu nedenle farklı uygulamalara yönelik yeni ftalosiyeninlerin sentezi ile birlikte ftalosiyeninler, anorganik kimya içerisinde oldukça zengin bir çalışma konusu olmaktadır.

Süstitüentlerin ilave edilmesinin yanı sıra, ftalosiyeninlere farklılık katan diğer nokta, merkezindeki halka boşluklarına 70'den fazla metal ve ametal katyonunu bağlanabilmesidir. Hemen hemen bütün metaller ile ftalosiyenin kompleksleri oluşturulabilir. Ayrıca sistemin elektronik yapısını değiştiren zengin süstitüent alternatiflerini makrosiklik yapısına bağlamak da mümkündür. Eğer bu süstitüentler hacimli gruplar veya hidrofobik karakterde uzun zincirler ise ftalosiyeninlerin organik çözücülerde çözünürlüğü artmasını sağlanabilmektedir.

Ftalosiyeninlerin elektronik, optik, yapısal ve koordinasyon özellikleri ve bu özelliklerin amaca göre modifiye edilebilmesi onlara klasik kullanımlarının dışında oldukça farklı uygulama alanları yaratmıştır. Bu uygulama alanlarına, bilgi teknolojisi, yarı iletkenler, ftohissediciler, elektrokromik araçlar, gaz sensörler, likit kristal malzemeler, moleküler materyaller ve non-lineer optik malzemeler,

Langmuir-Blodgett filmler ve pek çok katalitik proses örnek olarak verilebilir. Ancak ftalosiyaninlerin son yıllarda en çok dikkat çeken uygulama alanı, fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) fotohissedici olarak kullanılmalarıdır [7].

Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlere benzemelerine rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B₁₂ gibi doğada doğal olarak bulunmazlar, sentetik olarak üretilirler. Ftalosiyaninler tetrabenzotetraazaporfirinlerdir ve dört izoindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelirler. Genellikle uygun başlangıç maddelerinden, bir metalin template etkisiyle elde edilirler. Ftalosiyaninlere özelliklerini geliştirmek amacıyla çeşitli sübstitüentleri eklemek için, uygun sübstitüe olmu başlangıç maddelerinden yola çıkmak, daha sonra ftalosiyanin halkasına sübstitüent başlamakten daha kolay bir yöntemdir.

2. GENEL B LG LER

2.1 Ftalosiyeninler

Ftalosiyeninler ilk kez 1907 yılında Londra'daki South Metropolitan Gas Company'de çalışan A. Braun ve J. Tcherniac tarafından, asetik asit ve ftalimit maddelerinden orto-siyanobenzamid sentezi sırasında tesadüfen elde edilen koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak dikkat çekmiştir. Bundan 20 yıl sonra 1927'de Fribourg Üniversitesi'nde Diesbach ve von der Weid, orto-dibromobenzen'nin bakır siyanürle piridin içerisindeki reaksiyonu sonrasında mavi renkli bir ürün olarak ftalosiyenin elde etmiş ancak yapısı aydınlatılarak yeterli bilgi elde edilememiştir [8,9]. Ftalosiyenin yine tesadüfen elde edildiği bir diğer çalışmada 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketine gerçekleştirilmiş, emaye kaplı bir reaktör içerisinde ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında safsızlık olarak nitelendirilen bu bileşimin, reaktörün çizilmiş bölümlerinden açığa çıkması olan demir metali etkisiyle oluşan bir kompleks olduğu Dunsworth ve Drescher tarafından kanıtlanmıştır [10].

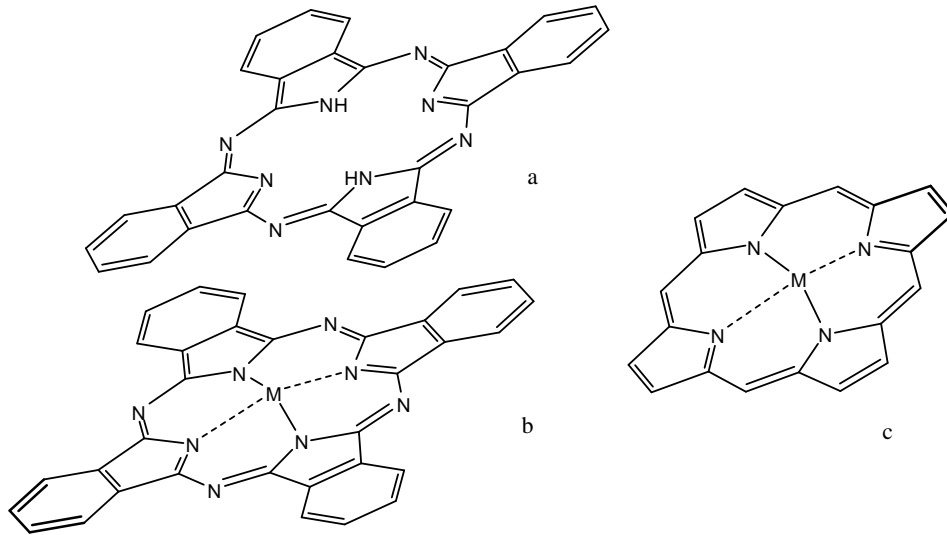
Koyu renkli ve oldukça kararlı bir yan ürün olarak elde edilen ftalosiyeninlerin yapısının araştırılması için ilk çalışmalar 1929 yılında Londra Üniversitesi'nde Linstead ve grubu tarafından yapılmaya başlanmış ve 1930-1940 yılları arasında çok sayıda metalli ftalosiyeninler sentezlemiştir [11].

Linstead ve grubunun ftalosiyeninler üzerine yaptığı çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle yapıları aydınlatılmış [12,13], daha sonra X-ışını ve elektron mikroskop gibi metotlarla böyle bir makrosiklik yapının varlığı kanıtlanmıştır.

Ticari olarak ilk ftalosiyenin 1935 yılında ICI (International Chemical Imperial) tarafından bakır kompleksi halinde üretilmiştir. Bu tarihten hemen sonra Almanya ve ABD'de bakır ftalosiyenin üretimine başlanmıştır. Günümüzde çeşitli metal kompleksleriyle birlikte tüm dünyada 50.000 tonun üzerinde üretimi yapılan en önemli endüstriyel ürünlerden biri haline gelmiştir.

2.2 Ftalosiyanın Yapısı

1930'lar da Linstead ve ekibinin yaptığı çalışmaları sonucunda ftalosiyanın dört izoindol biriminden oluşan simetrik oldukça konjuge makrosiklik bileşikler olduğu ve metali ve metalsiz birçok türevinin sentezi rapor edilmiştir [11]. Bu yapı kısa bir süre sonra Robertson ve ekibi tarafından nikel, bakır ve plütonyum ftalosiyanın X-ray kristal yapılarının açıklanmasıyla doğrulanmıştır [13]. Ftalosiyaninler sistematik olarak porfirinlere olan benzerliklerinden dolayı tetraazatetrazenoporfirinler (TABP) olarak da bilinirler (ekil 2.1).



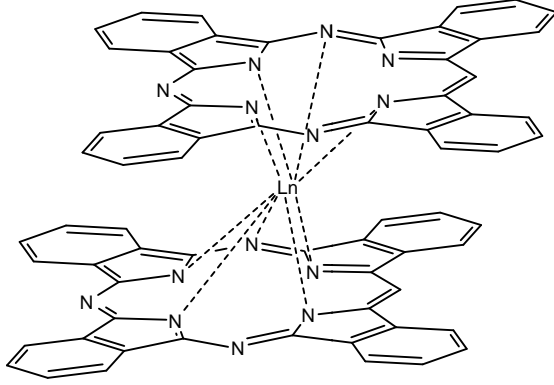
ekil 2.1: Metalsiz (a), metali (b) ftalosiyaninler ve porfirinlerin (c) genel yapıları.

Genel olarak ftalosiyaninler dört izoindolin biriminin 1,3-konumlarından azo köprüleriyle bağlanması sonucu oluşan 18- elektronlu düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadır.

Robertson'un metalsiz ftalosiyanın üzerinde yaptığı çalışmaları sonucunda metalsiz ftalosiyanın molekülünün D_{2h} simetrisine, metali ftalosiyanın molekülünün D_{4h} simetrisine sahip olduğu ortaya çıkmıştır.

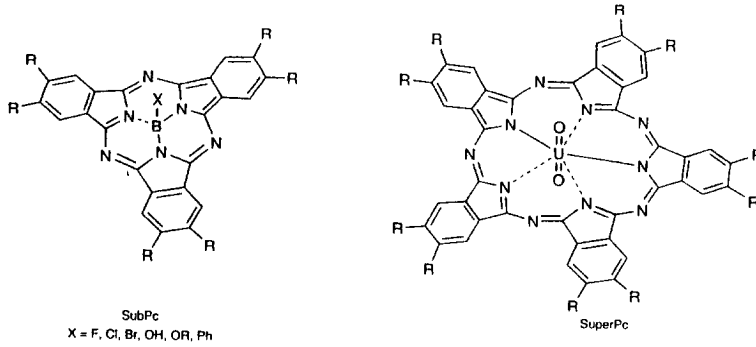
Ftalosiyanın ligandının iç oyuk çapı 1.35 \AA , molekül kalınlığı ise yaklaşık 3.4 \AA olarak hesaplanmıştır. Mevcut oyuk çapının uygunluğu ve molekülün oluşum mekanizması kolaylığı nedeniyle ftalosiyaninler, metallerin hemen hepsiyle ve bazı yarı metaller ile koordine edilerek çeşitlendirilebilirler. Kare düzlem ekindeki ftalosiyanın halkasının koordinasyon sayısı dördür. Daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallerle oluşan komplekslerde kare piramit, tetrahedral ya da oktahedral yapılar oluşması mümkündür. Bu durumlar genellikle merkezdeki metal

atomunun klorür, su ya da piridin gibi ligandlarla eksensel olarak koordine olmasıyla gerçekleşir. [14-16]. Ftalosiyanimler ayrıca lantanit ve aktinitlerle 8 koordinasyonlu sandviç yapıli kompleksler oluşturabilir (ekil 2.2).



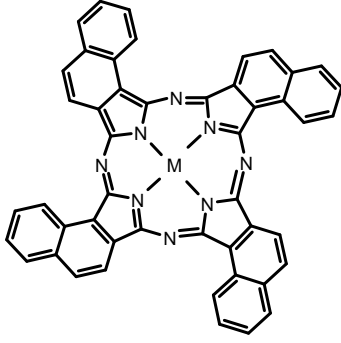
ekil.2.2: Bir Lantanit sandviç kompleksinin yapısı.

Dörtlü koordinasyona sahip olmayan farklı yapıda ftalosiyanim türevleri de bulunmaktadır. Bunlar, merkezde bor atomu bulunması nedeniyle üç izoindolin ünitesinden oluşan subftalosiyanimler (SubPc) [17,18] ve merkezde uranyum bulunmasıyla be izoindolin biriminden oluşan süperftalosiyanimdir (SuperPc) (ekil. 2.3) [19,20].

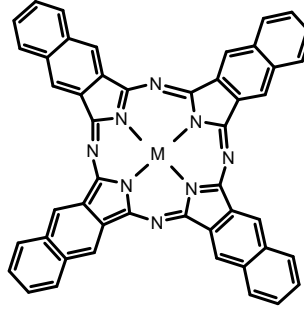


ekil.2.3: Subftalosiyanim ve Süperftalosiyanim.

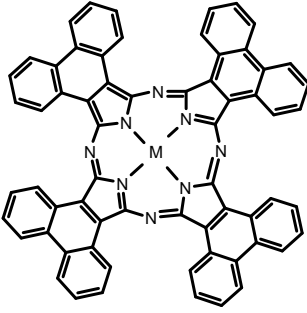
Ayrıca benzen çekirdeğinin yerine genişletilmiş π -sistemlerine sahip naftalen (1,2-Nc ve 2,3-Nc) antrasen (Anc) ve fenantren (Phc) grupları içeren Pc türevleri de ftalosiyanim ailesinin önemli üyelerindedir (ekil 2.4).



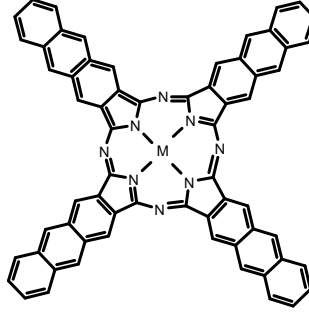
1,2-NcM



2,3-NcM



PhcM



AncM

ekil 2.4: Naftaloftalosiyenin (Nc), Antrasenftalosiyenin (Anc) ve Fenantroftalosiyeninler (Phc).

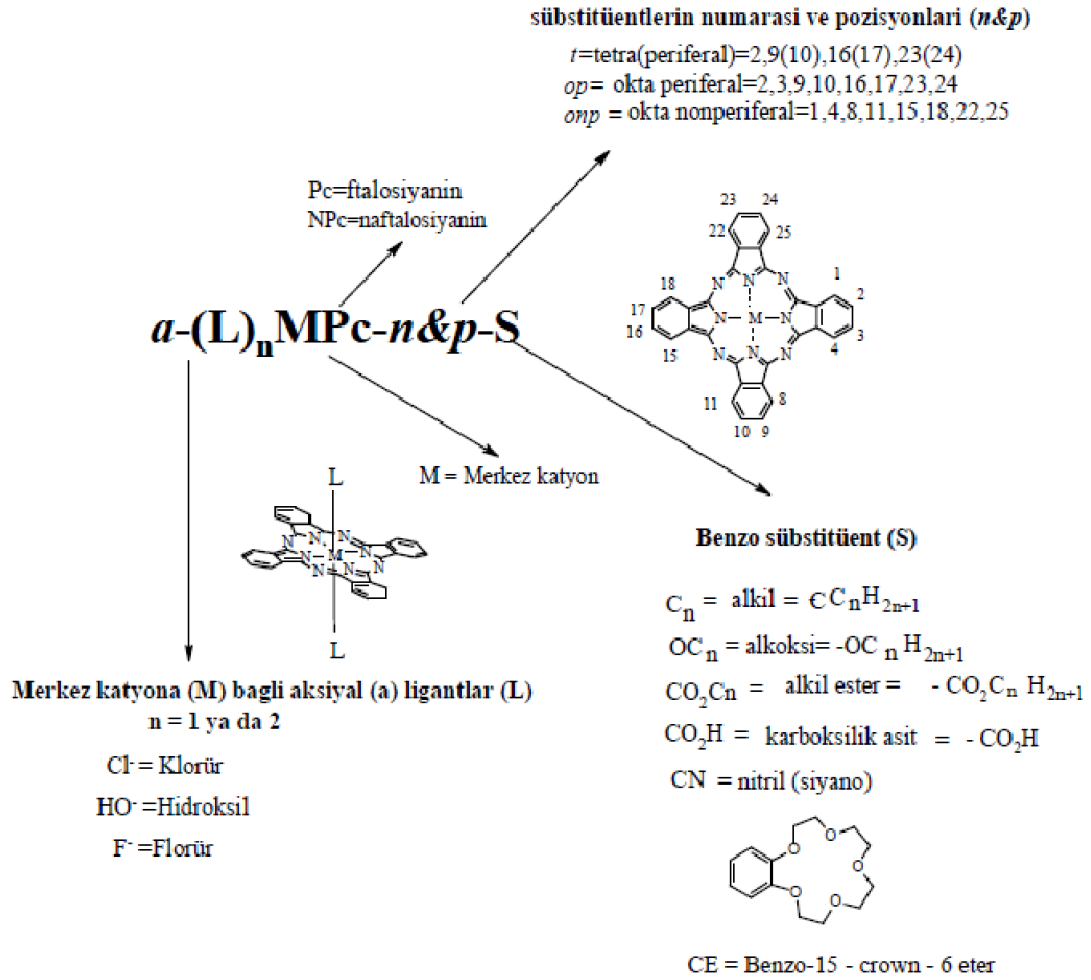
2.3 Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Ftalosiyenin bile iklerinin adlandırılması ematik olarak ekil 2.5'te verilmi tir.

2.4 Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyeninler, o-dikarboksilli asitler ya da bu asitlerin amid, imid ve nitril türevlerinin ba langıç maddesi olarak kullanılmasıyla sentezlenebilirler. Bu sentez a amasında gerekli olan, karboksil gruplarının doymamı aromatik gruba direkt ba lı olmasıdır. Ftalosiyenin sentezi için gereken bir di er art da, karboksil ve siyano gruplarını ta ryan karbon atomlarının arasında çift ba bulunması gerekmesidir.

Ftalosiyenin molekülü dört iminoizoindol biriminin olu turdu u oldukça gergin bir yapıdır. Ftalosiyenin molekülünün merkezinde bulunan izoindolin ünitesine ait hidrojen atomlarının metal iyonlarıyla yer de i tirmesiyle metal içeren ftalosiyeninler olu maktadır.



ekil 2.5: Ftalosiyeninlerin adlandırılması.

Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri daha çok merkezdeki metal atomuna ve hidrojen atomuna ba lı olarak de i ebilmektedir. Ftalosiyenin sentezi sırasında reaksiyon ortamında bulunan metal iyonunun template etki göstererek ürün verimini arttırması, metalli ftalosiyeninlerin de önemini arttırdı ı söylenebilir. Metal iyonunun çapı molekülün oyuk çapına uygun büyüklükte olmasıyla molekül daha kararlı hale gelir. Olu an bu kararlı yapılar 100°C ya da daha yüksek sıcaklıklara, atmosferik oksidasyona, radyoaktif ı malara ve hatta bazı metalli kompleksleri ile kuvvetli asitlere kar ı dahi stabil kalabilmektedir. Ancak metalin iyon çapı 1.35 Å olan bo luk çapından büyük ya da küçük olursa, metal atomları ftalosiyeninlerden ayrılması veya yapısında farklı özellikler olu turması mümkün olabilmektedir.

Metalli ftalosiyeninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki ayrı grupta incelenebilir. Elektrovalent ftalosiyeninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler,

sulu alkol ve su ile reaksiyon sonucunda metal iyonu molekülden ayrılarak metallsiz ftalosiyanın elde edilir. Kovalent ftalosiyanın kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlı özellikteki ftalosiyaninlerdir. Bunlar vakum altında 400-500°C sıcaklıkta bozunmadan süblimle irler. Elektrovalent ftalosiyaninler seyreltik anorganik asitler ile muamele edildi inde metal iyonu molekülden ayrılarak metallsiz ftalosiyaninler geçi gözlenir. Ancak kovalent ftalosiyaninlerde metal ile ligand arasındaki kimyasal ba lar, nitrik asit dı ndaki anorganik asitlerlerin molekül yapısını bozamayaca ı kadar çok sa lamdır, molekül herhangi bir de i ikli e u ramaz. ki grup arasındaki kararlılı ın farklı olması, molekülün çözünürlü ünde de etkili olmaktadır. Elektrovalent ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünebilirken, kovalent ftalosiyaninlerin çözünürlükleri oldukça kısıtlıdır. Bu problemin a ı lmasındaki di er en önemli etken, makrohalkaya ba lanabilecek süstitüentler çe itlendirilmesiyle çözünürlük gibi pek çok özelli inin geli tirilebilmesidir.

Ftalosiyaninlerin hemen hemen hepsi nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktifler varlı ında, yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönü ürler.

2.5 Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Yüksek sıcaklı a kar ı kararlılı ı çok yüksek olan ftalosiyanın bile iklerinin ço unun erime noktası yoktur, sadece yüksek vakum altında iken 500°C üzerindeki sıcaklıklarda süblimle irler. Bazı ftalosiyaninler ise vakum altında 900°C'de dahi stabil halde kalabilmektedir. Bu özelli i sonucunda, ftalosiyanın molekülleri oda sıcaklı ında katı halde bulunmaktadır. Bu nedenle kristal yapısı hakkında çe itli çalı malar yapılmı tır.

Katı haldeki süstitüent içermeyen ftalosiyaninlerin 3 farklı formu mevcuttur.

Bunlar; -formu, -formu ve X-formu olarak adlandırılır [21]. ve formları kristal yapıdadır, X-formu ise -formu'nun ö ütüilmesi ile elde edilir.

Bu üç yapı içerisinde en çok kar ıla ılan -formu'dur ve bu yapının elde edilmesi için sentez sırasında polar çözücülerin kullanılması gerekir. -formu'nun elde edilmesi için ise organik çözümler kullanılmaktadır ve -formu ile kıyaslandı ında daha kararlı bir yapıya sahiptir. -formu'nun yüksek sıcaklıklarda tutulması ve

organik çözücü ile temas ettirilmemesi gerekmektedir, aksi takdirde π -formuna geçi gözlenir.

Porfirinler [22] ile süstitüe edilmemi kobalt ftalosiyenin moleküllerinin (CoPc) [23] röntgen yapı analizlerinde yapılan karılaştırmaya göre, pirolük π , -karbon ba₂nın π , -karbon ba₂ndan daha uzun oldu u gözlenmiştir. Bu veriler ışığında ftalosiyenin ligandının π -elektronlarınca zengin oldu u hakkında bilgiler elde edilmiştir.

Özellikle metalle oluşturulan ftalosiyenin bileşikleri, derişik sülfürik asit içerisinde çözünür, kloronaftalen ve kinolinde ise çözünürlükleri az miktarda olsa da bulunmaktadır. Her ftalosiyenin molekülündeki merkez metal atomu, toprak alkali ve alkali grubundan ise veya elektrokovalent bağlarla tutulan bir metal ise (örn. Sb, Cd) bu durumda oluşan bileşik kloronaftalen ve kinolinde çözünmez ve süblimlemez.

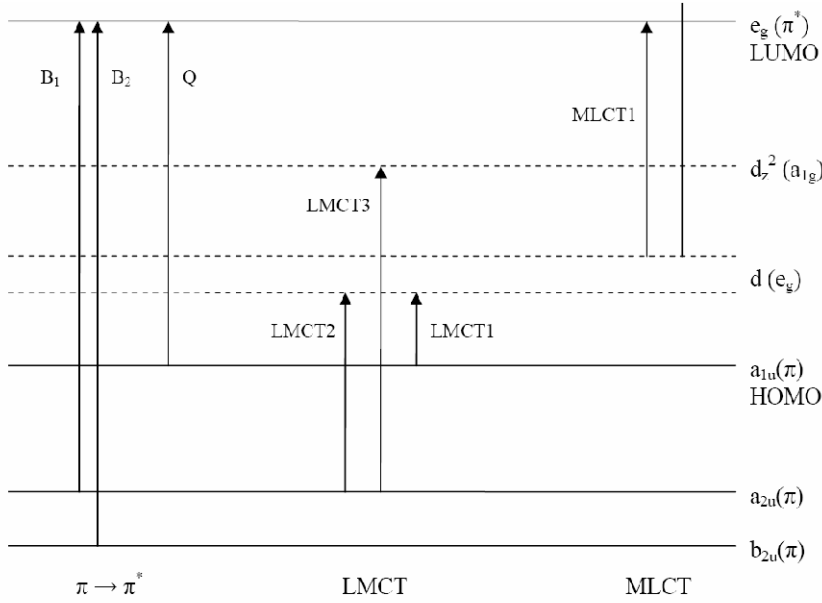
Ftalosiyenin kimyasal özelliklerinde oldu u gibi, bağıta çözünürlüğü olmak üzere sahip oldu u fiziksel özellikleri de makrohalkanın çeşitli süstitüyentler ile türevlendirilmesi yardımıyla deşitirilebilir. Bu yönde ilk ürünler, sanayide uzun süre kullanılmı olan sülfolama ve sülfoklorlamayla suda çözünür hale getirilen ftalosiyenlerdir. Mono- veya di-süstitüe ftalikasit türevlerinden metalli veya metalsiz ftalosiyenin sentezlemek de çözünürlüğü arttırmak amacıyla yapılacak dişer bir yöntemdir.

2.6 Ftalosiyenlerin Spektral Özellikleri

Ftalosiyenler, π -elektronca zengin olmalarından ötürü önemli bir özellik olarak UV-Vis bölgede karakteristik absorpsiyon piklerine sahiptirler. Bu pikler; görünür bölgenin sonuna doğru, genellikle 600-720 nm aralığında iddetli bir pik olarak gözlenen Q-bandı ve görünür bölgenin mavi kısmına doğru, 300-400 nm arasında iddeti ve keskinliği daha az olan B (SORET) bandı olarak adlandırılırlar.

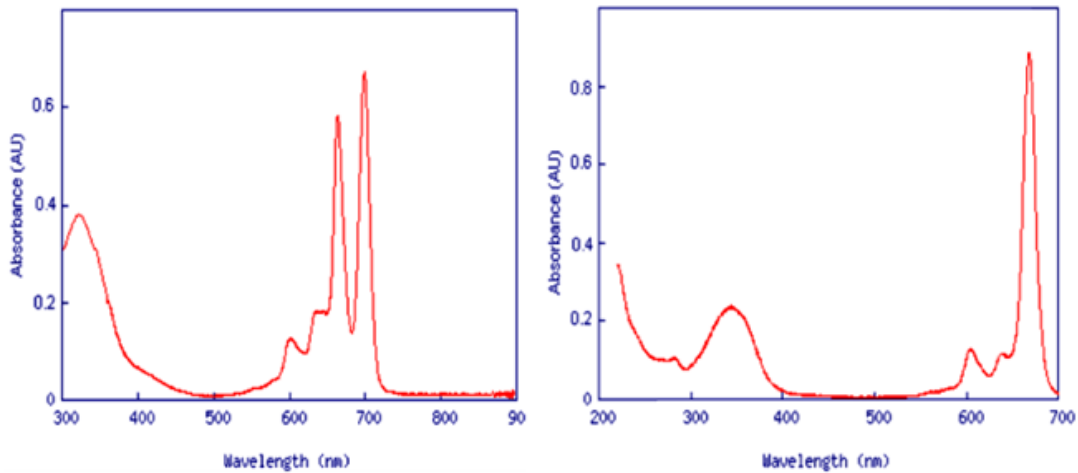
iddetli Q bandı, π - π^* geçişlerinden kaynaklanır ve bu geçişler temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki geçişlerdir. B (SORET) bandı ise a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile eg orbitali arasındaki geçişten kaynaklanır (Şekil 2.6). Spektrumda görülen dişer pikler Metal-ligant (MLCT), Ligant-Metal (LCMT) yük

transfer geçi lerinden ya da dimerik komplekslerin sistemleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanabilir [24].



ekil 2.6: MPc'lerin enerji diyagramı.

Q bandının nasıl ortaya çıkacağı bir molekülün simetrisiyle yakından ilgilidir. D_{4h} simetrisindeki metallerde tek bir absorpsiyon piki görünürken, indirgenmiş D_{2h} moleküler simetriye sahip metallerde Q bandı x ve y yönünde polarize olduğundan ikiye ayrılarak şiddeti birbirine yakın iki pik oluşmaktadır [25] (ekil 2.7).



ekil 2.7: H₂Pc ve MPc'nin genel UV-Vis spektrumu.

Q bandının yeri ve şiddeti madde konsantrasyonuna, analizde kullanılan çözücüye, merkezdeki metal atomuna ve sübstitüentlerin makro halkaya bağlı konumuna

göre de i ebilir. Genellikle polar çözücüler kullanıldı nda ve konsantrasyon yüksek tutuldu unda agregasyon (yumakla ma) artar ve agregasyonun artmasıyla Q bandının solunda bir omuz olu ur, dolayısıyla iddetinde belirgin bir azalma görülür. Benzer ekilde halkanın geometrisi de bandın iddetini de i tirebilir. 4 koordinasyonlu sitemlerde agregasyon sıklıkla görülürken 6 koordinasyonlu komplekslerde sterik engelden dolayı agregasyon görülmez. Sübstitüentlerin esas etkisi ise bandın çıktığı yerde ortaya çıkmaktadır, iddetinde çok fazla de i iklik yarattığı söylenemez. Periferel konumdaki sübstitüentler e er Nc'lerde oldu u gibi konjugasyonunu geni letmiyorsa Q bandının konumunu pek etkilemez ve ancak konjugasyonunu arttırıyorsa Q bandının kırmızıya kaymasına neden olur. Periferel olmayan konumdaki sübstitüentlerin elektron verici grupları ise Q bandında batokromik kaymaya (kırmızıya kayma) neden olur.

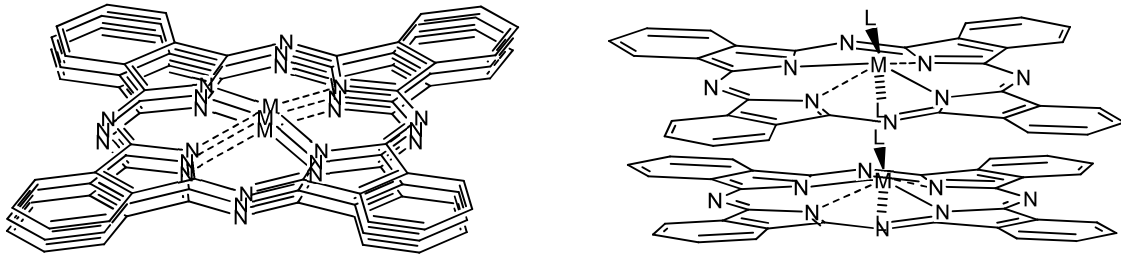
Metalli ftalosiyeninlerin IR spektrumları genellikle birbirlerine benzer ve kısmen karma ık ekilde ortaya çıkar. Aromatik halkadan kaynaklanan karakteristik bantlardan C-H gerilme bandı 3030 cm^{-1} de, C-C gerilme titre im bandı 1600 cm^{-1} ve 1475 cm^{-1} civarında, düzlem dı ı C-H e ilme bantları $750-790\text{ cm}^{-1}$ arasında görülür. Metalsiz Pc'lerde 3298 cm^{-1} civarında görülen N-H gerilme titre im bandı ile metalli türevlerine göre ayırt edici bir özellik olu ur. MPC'lerin kükürt içeren türevlerinde baskın olan bant aril C-S gerilme titre im bandı olup $715-670\text{ cm}^{-1}$ arasında ortaya çıkmaktadır.

$^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında sübstitüe olmamı MPC'lerin periferel ve non-periferel pozisyondaki Hidrojen atomlarının sinyalleri e it iddetinde gözlenir. Okta sübstitüe ftalosiyeninler düzgün spektrumlar verirken tetra sübstitüe ftalosiyeninlerin sinyalleri genellikle yayvandır. Bunun nedeni okta sübstitüe ftalosiyeninler tek bir izomerden olu urken tetra sübstitüe Pc'lerin izomer karı ımı halinde bulunmalarıdır.

Halkaya eklenen sübstitüentlerin yapısına ve ba landığı konuma göre manyetik alan sinyalleri dü ük alana ya da yüksek alana kayabilir. Genel olarak elektron sunan gruplar sinyalleri dü ük alana kaydırırken, elektron çekici gruplar tersi etki yapar. Ayrıca aynı grupların periferel veya non-periferel konumlarına ba lanması da farklılık yaratabilir. Genellikle non-periferel sübstitüentler içeren MPC'lerin spektrumları aynı grupları içeren periferel sübstitüe analoglarına göre daha dü ük alana kaymaktadır.

2.7 Ftalosiyaninlerde Agregasyon

Ftalosiyaninlerin agregasyonu genellikle moleküllerin üst üste istiflenmesi sonucunda monomer yapıların dimer ve büyük kompleks yapılara dönüşmesi nedeniyle olur. Pc halkalarında gerçekleşen bu etkileşimde kimyasal bağlar olmaz. Agregasyonun varlığı absorpsiyon spektrumunda Q bandının maviye kayması, bandın yayılması ve şiddetinin azalmasıyla bir omuz oluştuğunda ortaya çıkar. Altı koordinasyonlu MPc komplekslerinde aksiyel substitüsyon agregasyon oluşumunu engellerken, dört koordinasyonlu komplekslerinde ise agregasyonla sıklıkla karşılaşılır (Şekil 2.8).

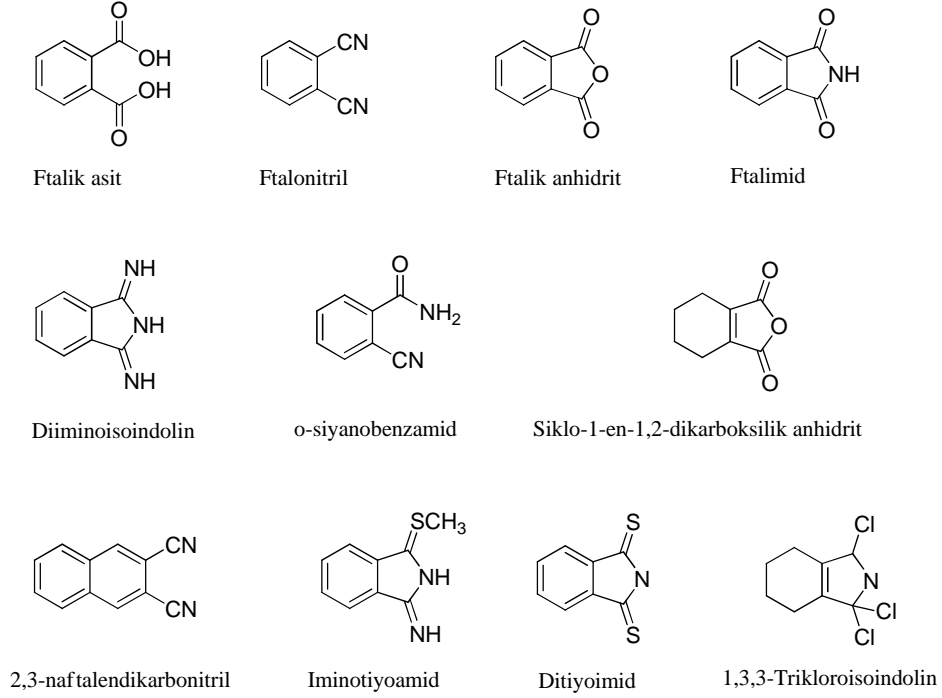


Şekil 2.8: 4 koordinasyonlu ve 6 koordinasyonlu (eksenel-sübstitüe) metalleri ftalosiyaninlerde agregasyon eğilimi.

Agregasyon birkaç uygulamada istenilen bir özellik olabilirken, genellikle istenmeyen ve Pc moleküllerinin bazı özelliklerini kamufle eden bir durumdur. Özellikle fotodinamik terapi çalışmaları için ciddi bir problem olmaktadır. PDT’de fotoyararlı özelliği önemli olan Pc moleküllerinde oluşacak agregasyon molekülü inaktif hale getirmektedir.

2.8 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri ve Saflaştırılması

Ftalosiyaninlerin sentezleri istenilen ürüne göre farklı yöntemler uygulanarak ve farklı başlangıç maddelerinden yola çıkarak gerçekleştirilmektedir. Bu amaçla ftalonitril, ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoizindol, o-siyanobenzamid gibi çeşitli başlangıç maddeleri geliştirilmiştir (Şekil 2.9). Bunların içinde en kolay sentez yöntemine ve en yüksek verimle ftalonitril ile başlanılan süreç sonunda ulaşılabilmektedir [26]. Ftalik anhidrit kullanımı ise ucuz olmasına rağmen kısmen düşük verimle sonuçlanmaktadır. Ayrıca üre gibi bir azot kaynağı, amonyum molibdat ya da borik asit gibi bir kataliz kullanımı da gerektirir.



ekil 2.9: Ftalosiyenin sentezinde kullanılan temel ba langıç maddeleri.

Metalsiz Pc'ler ftalonitril ile alkali metal alkolatlar veya DBU, DBN gibi kuvvetli bazlar arasındaki reaksiyonlardan elde edilirler. Di er bir sentez yöntemi olan, elektrokovalent MPc'lerin komplekslerinden metalin çıkarılması, metalsiz Pc'lerin eldesinde en uygun yöntemdir [27]. MPc sentez yöntemlerini ise u ekilde sıralamak mümkündür.

- o-dihalojenli aromatikler ile metal siyanürlerin reaksiyonundan,
- Ftalonitril ya da ftalonitrilin sübsitüsyon ürünleri ile metal ya da metal tuzlarının reaksiyonundan,
- Metalsiz ftalosiyaninlere metal ilavesi ile ya da MPc'lerin metalinin ba ka bir metal ile yer de i tirmesinden
- Ftalikanhidrit, ftalimid veya bunların sübsitüsyon ürünlerinin inert çözücü içinde amonyum molibdat katalizörü yardımıyla metal ya da metal tuzu ve üre olan reaksiyonundan.

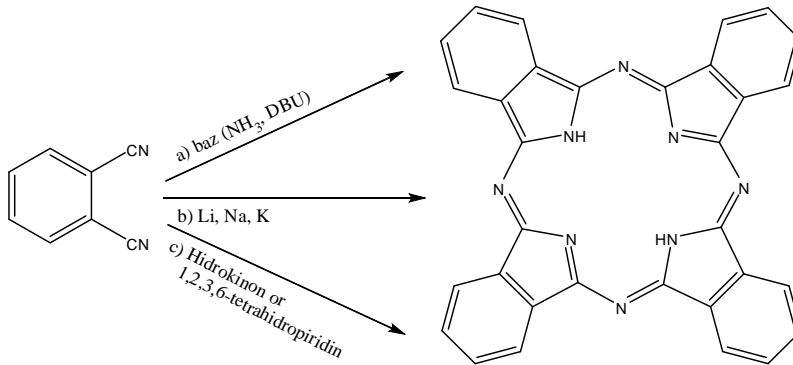
2.8.1 Sübstitüe olmamı ftalosiyenin sintezi

2.8.1.1 Metalsiz ftalosiyenin (H_2Pc)

Pc'ler çe itli ftalik asit türevlerinden elde edilebilirler. Endüstriyel yöntemde ftalik anhidritten elde edilmesi daha ekonomik olsa da laboratuvar çalı malarında ftalonitril kullanılarak daha saf ve verimli ürünler daha kolay elde edilebilir. Bu nedenle, genelde ftalonitrilden (1,2-disiyanobenzen) ftalosiyenin sintezi yöntemi kullanılır.

Ftalonitrilden H_2Pc olu turmak için çe itli siklotetramerizasyon metotları vardır (ekil 2.10) [28]. Bu metotları kısaca öyle sıralayabiliriz:

- Amonyak ya da DBU gibi bir bazlarla
- Alkol içerisinde Li^+ , Na^+ , K^+ gibi metallere
- Siklotetramerizasyon reaksiyonu için gerekli olan iki elektronu ve protonu sa layan hidrokinon ya da 1,2,3,6-tetrahidropiridin gibi organik indirgen ajanlarla birlikte ısıtılmasıyla elde edilebilir. [29-30]

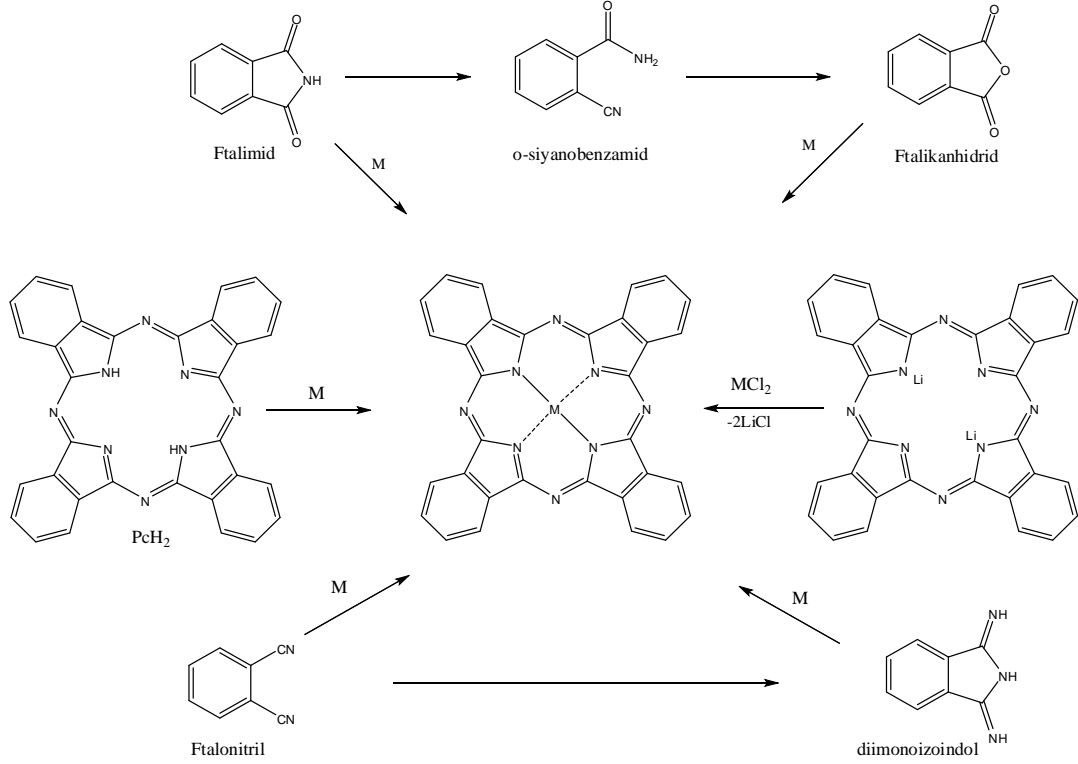


ekil 2.10: Metalsiz ftalosiyenin sintezi.

2.8.1.2 Metaloftalosiyenin (MPc)

Metalli ftalosiyeninler ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalik asit, ftalimid ve türevlerinin DMF, DMSO, kinolin, hidrokinon gibi yüksek kaynama noktasına sahip inert çözücüler içerisinde, metal veya metal tuzu varlı nda kaynatılmasıyla elde edilir. Metallik ftalosiyeninlerin sintezinde izlenen en basit yöntem, template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoisindolinin siklotetramerizasyonu ile gerçekleştirilmektedir. Kimi zaman DBU gibi bir baz kayna ı da kullanılması da gerekebilir. Çok fazla tercih edilen yöntemler olmamasına rağmen alternatif olarak metalsiz ftalosiyeninlerden geçi de yapılabilir. Bunun için metal veya metal tuzu varlı nda 1-kloronaftalen, kinolin gibi aromatik çözücüler ile kaynatılarak metalsiz

Pc'ler metallendirilebilir veya lityum gibi (Li_2Pc) metal içeren ftalosiyanınların uygun aralarda metalinin başka bir metalle yer değiştirmesinden de metalli ftalosiyanınlar elde edilir (ekil 2.11) [30].

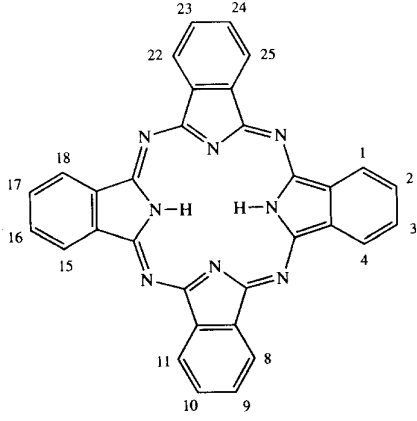


ekil 2.11: Metalli ftalosiyanınların sentezleri.

2.8.2 Sübstitüe edilmi ftalosiyanınların sentezi

2.8.2.1 Benzo-sübstitüe ftalosiyanınların sentezi

Benzen üzerinde sübstitüenti bulunmayan ftalosiyanınlar genellikle pek çok organik çözücüde çözünmez. Pc'lerin çözünürlük sorunu, ftalosiyanın halkasındaki periferel ($p=2,3,9,10,16,17,23,24$) ve non-periferel ($np=1,4,8,11,15,18,22,25$) olarak adlandırılan konumlardaki benzen kısımlarına sübstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda giderilir (ekil 2.12). Sübstitüentler, kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltmasına neden olarak Pc'lerin çözücü içerisindeki çözünürlüğünü artırırlar. Sübstitüentleri içeren benzo-sübstitüe Pc'ler, ftalonitril türevleri üzerinden kolaylıkla hazırlanabilir. Bu şekilde uygun sübstitüyonlar ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya Pc'in elektronik özellikleri değiştirilerek uygulamalardaki verimliliği artırılabilir.

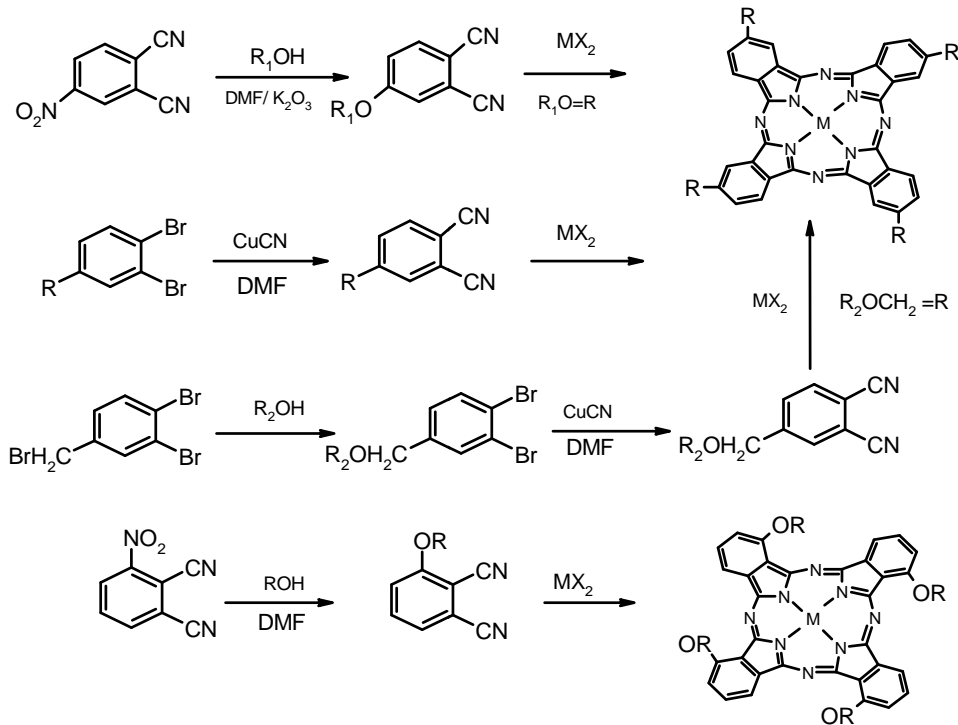


ekil 2.12: Pc'nin süstitüsyon yapılabilen atomlarının numaralandırılması.

2.8.2.2 Tetra-süstitüe ftalosiyanimler

Tetrasüstitüe ftalosiyanimler süstitüentlerin makrosiklik yapı üzerinde ba landıkları konuma göre periferel ve non-periferel olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

Periferel süstitüe ftalosiyanimler 4-süstitüe ftalonitrillerden ba lanarak sentezlenirken non-periferel süstitüe ftalosiyanimlerde ba langıç maddesi olarak a a ıda belirtildi i gibi 3-süstitüe ftalonitril türevleri kullanılır (ekil 2.13).

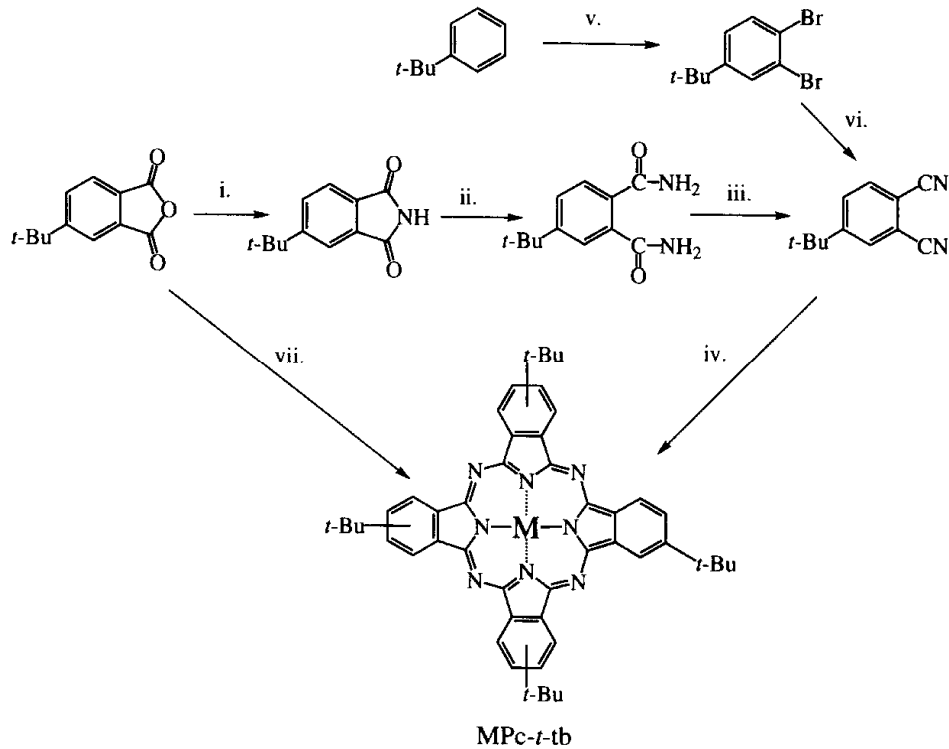


ekil 2.13: Tetrasüstitüe ftalosiyanimlerin sentezi.

Tetra süstitüe ftalosiyanimlerin sentezleri sonrasında dört yapısal izomerden olu an bir karı m elde edilir. Elde edilen izomer karı mlarını temel olarak iki metod

kullanarak birbirlerinden ayırmak mümkündür. Bunlardan birisi karışımın kromatografik olarak ayrılması [31-33], diğeri ise seçici sentez ile tek izomerin sentezlenmesidir [34]. İzomerlerin varlığı kristal düzeninin dağılımını pozitif yönde etkiler ve dolayısıyla çözünürlüğü artırır; diğeryandan eşer çok düzenli hacimli malzeme ya da ince film isteniyorsa dezavantajı vardır.

Tetra-tertiyer-butil ftalosiyanın (MPc-t-tb) en yaygın çalışılan ftalosiyanın türevidir. Bunun nedeni ise dört tane hacimli sübstitüentlerinden dolayı organik çözücülerin çoğunda yüksek çözünürlüğe sahip olmalarıdır. Ayrıca, tertiyer-butil grupları ftalosiyanın sisteminin moleküler davranışını üzerinde minimal elektronik etkiye sahiptir. MPc-t-tb ilk kez Lukyanets'in grubu tarafından ekil 2.14'te gösterilen sentez yolu kullanılarak sentezlenmiştir [35] ve bu sentezlere ilaveler 1982'de Hanack ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [36]. Alternatif olarak daha kısa sentez yolu tertiyer-butil-benzenden ftalonitril ve ftalonitrilden de ftalosiyanın sentezi eklende verilmiştir [37]. Ayrıca 4-tertiyer-butilftalik anhidritten de MPc-t-tb'nin sentezi yapılmaktadır [36].

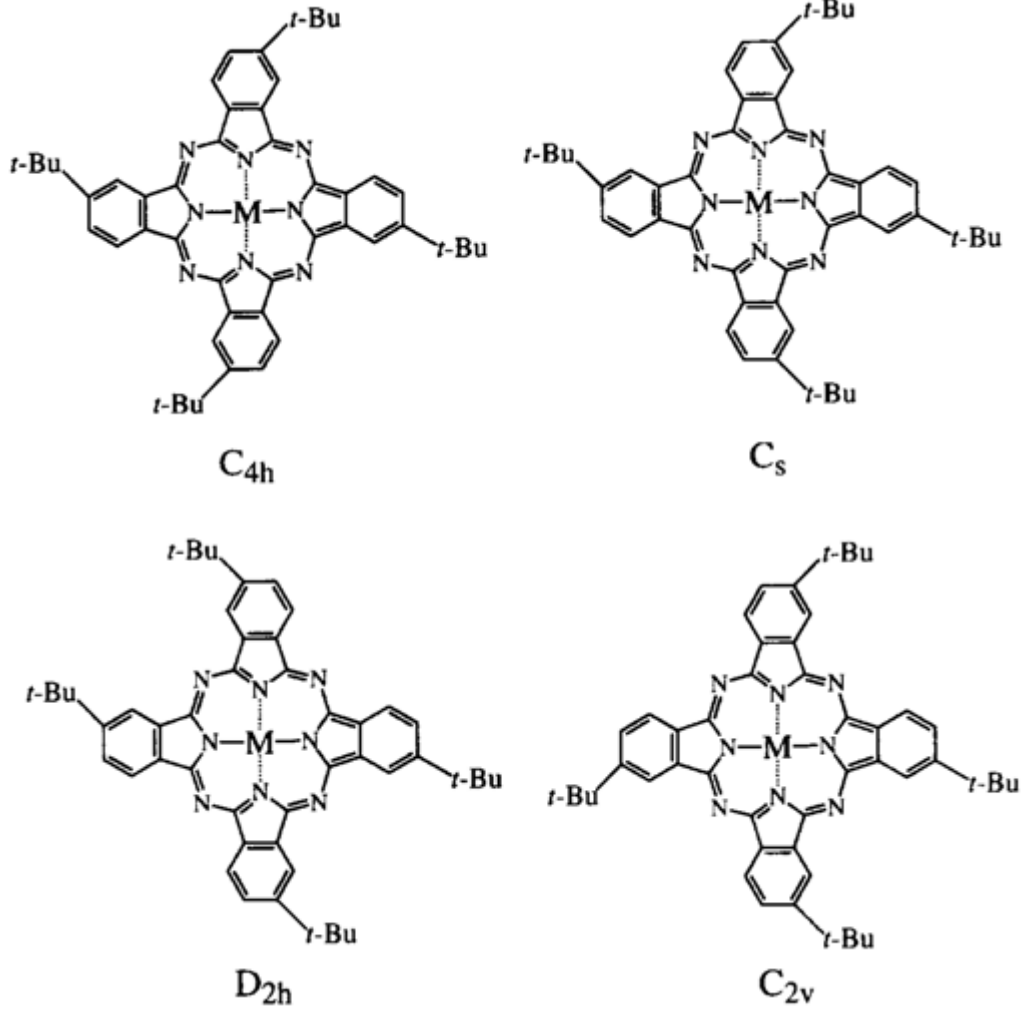


ekil 2.14: MPc-t-tb'nin Sentezi.

Bağlantı 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 (ekil 2.15). zomerik karışımlar 4-terciyer-butilftalonitril gibi asimetrik bağlanış maddelerinin siklotetramerizasyonu esnasında oluşur, oysa simetrik 3,6- ve 4,5-disübstitüe ftalonitriller tek izomere dönüşürler.



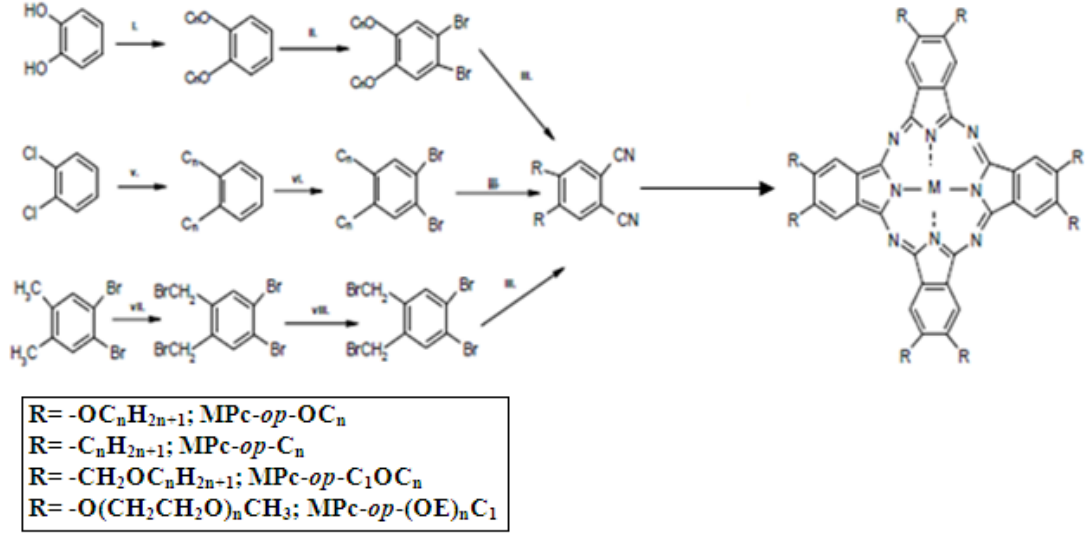
ekil 2.15: Tetra sübüstitüe ftalosiyeninlerin dört yapısal izomeri.

Periferel konumlarda oldu u gibi non-periferel tetrasübstitüe ftalosiyeninlerde de dört yapısal izomer elde edilir. zomer oranı merkezdeki metal iyonuna ve periferel sübüstitüentlerin yapısına ba lı olarak de i mektedir.

2.8.2.3 Okta-sübstitüe ftalosiyeninler

Periferel okta(op)-sübstitüe ftalosiyeninler: Bu tip ftalosiyeninler tek izomerlidir ve 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilir [31]. Genellikle pentilden daha uzun (-

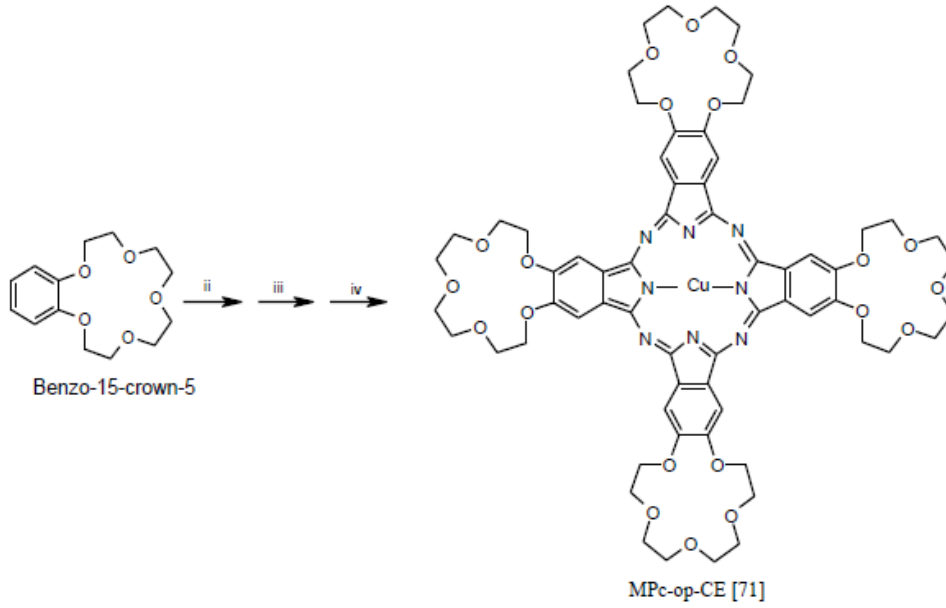
C_5H_{11}) alkil zincirli türevler içeren Pc'lerin çözünürlüğü fazladır kolumnar sıvı kristal özellik gösterir. 4,5- dialkylftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok basit bir kovalent bağ (MPc-op- C_n), bir eter bağ (MPc-op- C_1OC_n) ya da bir oksimetilen kısmı (MPc-op- OC_n) olabilir. 1,2- dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır (I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirilmesi ile ftalonitrile dönüşür. (ekil 2.16)



ekil 2.16: 2,3,9,10,16,17,23,24-okta süstitüe Pc'lerin sentezi.

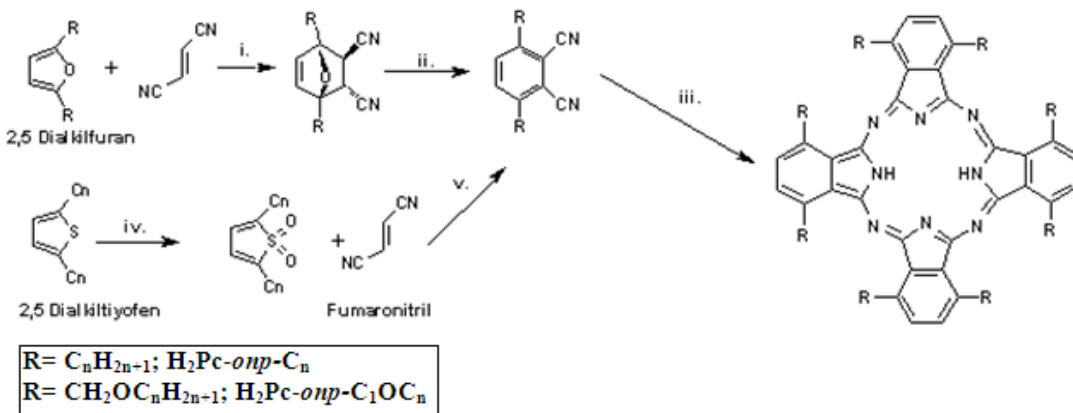
Ba langıç maddeleri ve artlar: i. Uygun alkil halojenür, potasyum hidroksit ve faz transfer katalizörü, $100^\circ C$. ii. Brom, diklormetan, $0^\circ C$. iii. Bakır(I)siyanür (CuCN), dimetilformamid, geri so utucu altında kaynatma ($150^\circ C$) iv. Ftalonitril siklotetramerizasyonu v. Uygun alkil grignard reaktifi, Ni katalizör, dietileter, geri so utucu altında kaynatma, 48 saat vi. Brom, demir katalizörü, diklormetan, 24 saat vii. NBS, $1\text{ } \mu\text{g}$, benzoil peroksit, kabrontetraklorür, viii. Uygun alkol, baz katalizör

Periferel konumlardan okta-süstitüe edilmi farklı bir Pc örne i de, dört taç eter ile türevlendirilen ftalosiyandır (MPc-op-CE). Ba langıç maddesi olarak 15-crown-5'in kullanıldı ı bir dizi reaksiyon sonucunda elde edilir (ekil 2.17) [32].



ekil 2.17: 15-crown-5-sübstitüe Pc (MPC-op-CE)'nin sentezi ve yapısı. Reaksiyon arları (ii, iii, iv) ekil 2.16 ile aynıdır.

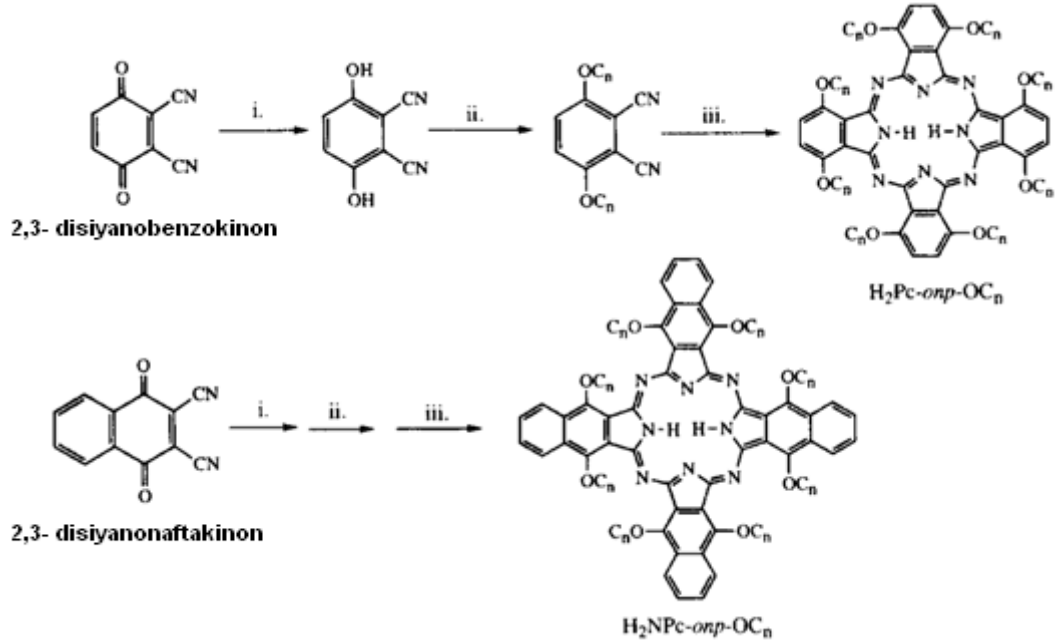
Non-periferel okta(onp)-sübstitüe ftalosiyeninler: Sıvı kristal özellik gösteren non-periferel okta-alkil-sübstitüe ftalosiyeninlerin (MPC-onp-C_n) sentezi için Cook ve grubunun çalı malarıyla geli tirilen iki yeni metot vardır [38]. Öncelikle gerekli olan 2,5-dialkilfuran ya da 2,5-dialkiltiyofen sentezlenir (ekil 2.18). Anahtar reaksiyon fumaronitril ve be üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleşir. Tiyofen yolu ile sentez daha basit ve etkili ekilde gerçekleşirken, furan yolu daha da etkili sonuçlar verir. Fonksiyonel olarak uygun bir ekilde korunmu karboksilik asit ile alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir. Asimetrik Pc sentezinde de bu metot kullanılabilir. Furan yolu sıvı kristal MPC-onp-COC_n serisinin hazırlanmasında da kullanılır [39].



ekil 2.18: Non-periferel okta-sübstitüe Pc'lerin sentezi (H₂Pc-onp-CN).

Ba langıç maddeleri ve artlar: i. Aseton, 0°C ii. Lityum bis(trimetilsilil) amid, THF, -78°C, sulu çalı ma iii. Lityum, pentanolde geri so utucu altında kaynatma, bunu takiben sulu hidroliz iv. Klorobenzoik asit, diklorometan v. 200°C

Aynı ara tırma grubu MPc-onp-C_n serisinin sentezinde, ba langıç maddesi olarak 2,3-disiyan-1,4-benzokinonun kullanıldı ı etkili bir yol bulmu tur (ekil 2.19) [40].



ekil 2.19: Non-periferal okta-sübstitüe Pc'lerin sentezi ve naftaloftalosiyeninlerin sentezi (H₂Pc-onp-C_n).

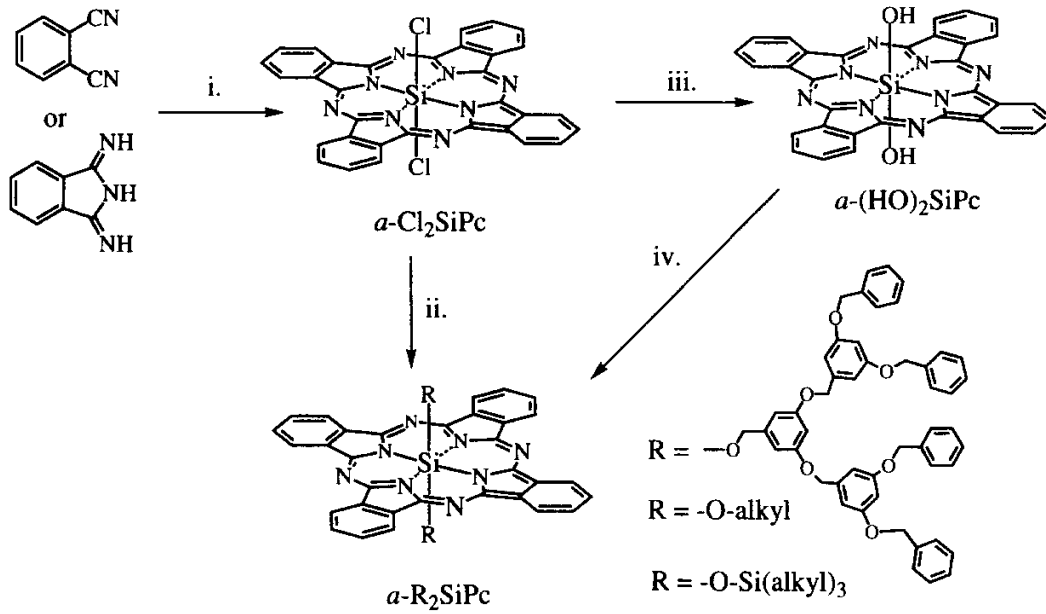
Ba langıç maddeleri ve artlar; i. Sulu çözeltide sodyum metabisülfitle indirgeme ii. Uygun alkil halojenür, asetonla geri so utucu altında kaynatma, potasyum karbonat iii. Lityum, pentanolla geri so utucu altında kaynatma, bunu takiben suyla hidroliz

2.8.2.4 Eksenel sübstitüe ftalosiyeninler

Eksenel sübstitüsyon, MPc'nin merkezindeki iyonun eksen konumuna ligandların ba lanması ile gerçekleşir. Moleküller arası etkile imi azalttı ı için çözünlü ü artırıcı etkisi vardır. Bu sebeplerden ötürü bu tip bile iklere optik ve elektronik özellikler bakımından ilgi duyulmaktadır. Genellikle oksidasyon basama mın +3 veya +4 oldu u metaller ile kovalent ba lı eksenel ligandlar ile eksenel sübstitüe Pc'ler olu turulabilir. SiPc, GePc ve SnPc'nin bu ekilde çok sayıda eksenel sübstitüe türevleri mevcuttur. Ayrıca piridin gibi bazı uygun ligantlar ile çok sayıda metal iyonu arasında koordinasyon ba ı olu turabilir [41]. Bu ligandların sayısı MPc'nin piridin ve kinolin içindeki çözünlü ünü artırır.

Ftalonitril veya diiminoisindolin ile titanyum klorür arasında olan reaksiyon ile a-CITiPc kompleksi hazırlanır ve bunu takiben a-CITiPc kompleksinin hidrolizi ve kendili inden oksidasyonu ile oxo-titanyum ftalosiyenin (a-OTiPc) sentezlenir. oxo-titanyum ftalosiyenin fotoiletken olarak ticari öneme sahip ve üzerinde çok çalı ılmı olan bir maddedir [42]. Benzer bir metot a-OVPc kompleksi için de uygulanır. Üzerinde çok çalı ılmı olan a-ClAlPc de alüminyum triklorür ve ftalonitril arasındaki benzer reaksiyon ile hazırlanır [43]. Bu bile i in sulu asit veya baz ile hidrolizlenmesi ile a-HOAlPc elde edilir.

Silisyum tetraklorür varlı ında ftalonitril veya diiminoisindolin siklotetramerizasyonu ile a-Cl₂SiPc elde edilir [36]. a-Cl₂SiPc'nin sulu sodyum hidroksitle hidrolizi a-(OH)₂SiPc'yi verir. a-(OH)₂SiPc, Pc-polisiloksan [a-OSiPc]_n oluşumu için ba langıç maddesidir. a-Cl₂SiPc'nin alkol, alkil halojenür ve klorosilanlarla reaksiyonu sonucu ilginç özellikli maddeler oluşur (a-R₂SiPc, ekil 2.20) [44,45]. Bu kompleksler pek çok organik çözücüde çözünür. Eksenel substitüentleri farklı SiPc'ler de hazırlanabilir.



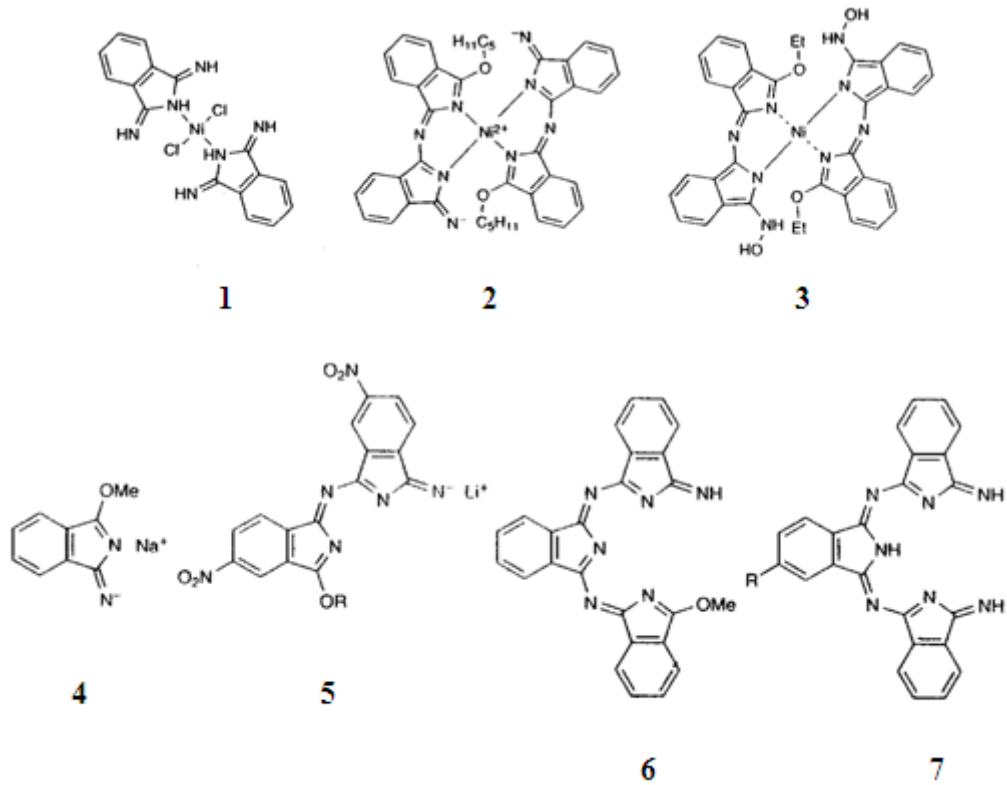
ekil 2.20: Eksenel olarak süstitüe edilmi SiPc' lerin sentezi.

Ba langıç maddeleri ve artlar: i. Silisyum tetraklorürle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücüde (kinolin gibi) ısıtma. ii. Katalizör olarak uygun bir baz kullanılarak uygun bir alkolle toluen içerisinde 80°C' de reaksiyon. iii. Asidik

ve/veya bazık artlarda hidroliz. iv. Uygun alkil veya silil klorürle kuru piridin içerisinde kaynatma.

2.8.3 Ftalosiyanınlerin olu um mekanizması

Ftalosiyanınlerin reaksiyon mekanizmasının detaylı analizini yapmak, kullanılan ba langıç maddeleri ve uygulanan reaksiyon artlarının çok çe itli olması ve genellikle reaksiyonların yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesi nedeniyle oldukça zordur. Ancak her reaksiyonda geçerli olaca ı kesin olmamakla birlikte, olu um mekanizması için bazı öneriler vardır [36,46]. Ftalonitril gibi ftalik asitlerin üre ile eritilerek ftalik anhidrite dönü mesiyle olan mekanizma kabul edilmi tir ama tam olarak anla ılamamı tır. Örne in 1-pentanolde nikel(II) klorür ve izoindolin reaksiyonunda gözlenen ara ürünler 1 ve 2'nin [47] veya kar ılı tırmalı bir elektrokimyasal metotla gözlenen 3'ün olu umu [48] genelle tirilemez (ekil 2.21). Özellikle metalsiz ftalosiyanınlerde, reaksiyonda template etki gözlenmez ve olu um izole edilmi 4, 5, 6 ve varsayılan 7 numaralı ara ürünlerin üzerinden gerçekleşmektedir [49].



ekil 2.21: Ftalosiyanınlerin olu um mekanizması.

E er aynı reaksiyon artları uygulanırsa metalli ve metallsiz ftalosiyanınlerin olu um mekanizmalarındaki fark tartı ılabilir. Baz olarak kendi alkoksitini içeren bir alkol çözeltisi içerisindeki ftalonitril türevinden ba layarak ftalosiyanın olu umu reaksiyonu çalı ılmı tır [50-52]. Son zamanlarda önerilen husus ise ftalosiyanınleri olu turacak ilk ara ürünün (5 numaralı bile ik gibi bir dimerik tür) olu umu sırasında metal atomu varlı ında bile template etkinin olmamasıdır [50,53,54]. Daha sonra metal atomu dimerik tür için ve ftalonitril moleküllerine saldırmak için koordinasyon merkezi olarak hareket eder, bu da reaksiyonu destekleyen uzaysal bir yakınlık sa lar. Son zamanlara kadar büyük sübstitüentli simetrik olmayan ftalosiyanınlerden ba layan ftalosiyanınlerin olu umunda farklı ürün karı ımlarını açıklayabilmek için template etki kullanılıyordu. Bunlara örnek olarak 3,5-di-tert-ftalonitril [50], 3-(2-etilhekziloksi)ftalonitril ve 3-(4-butilbenziloksi)ftalonitril [52] verilebilir. Metalli ftalosiyanınler a a ı yukarı beklenen istatikselsel ürün karı ımını gösterirken metal template etkisi olmayan bir reaksiyon ço unlukla en az sterik engelli izomeri verir. D_{4h} simetrisindeki 1,8,15,22-(2-etilhekziloksi)ftalosiyanın izomeri buna örnektir. 3,5-di-tert-butilftalonitrilin oktan-1-ol içerisinde lityum oktanolat ile reaksiyona sokulursa hiç ftalosiyanın olu maz [50].

Sadece sterik engel de il elektronik etki de ftalonitrillerin siklokondenzasyonunda önemli bir etkidir [50,52].

2.8.4 Ftalosiyanınlerin safla tırılması için uygulanan metodlar

Sübstitüe edilmemi ftalosiyanınleri, süblimasyon veya konsantre sülfirik asit içerisinde çözüp ve ardından buzlu suda çöktürerek safla tırmak mümkündür. Ftalosiyanınlerin asit ve ısıya dayanıklı olmaları, bu metotların safla tırma amaçlı kullanılmasına olanak sa lamaktadır.

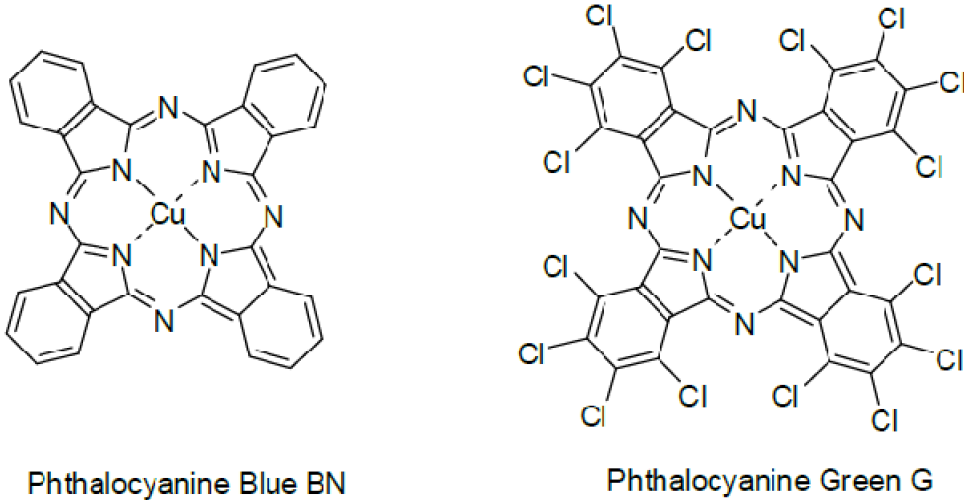
Sübstitüe edilerek çözünlü ü arttırılmı ftalosiyanınlere ise di er organik bile ikler için uygulanan safla tırma yöntemlerinin uygulanması gerekir. Bunun için uygulanan en yaygın yöntem, absorban olarak alümina veya silikajelin kullanıldı ı kolon kromatografisi tekni idir. Kristallendirme ve ekstraksiyon i lemleri de uygulanabilir. Bazı durumlarda sübstitüe olmamı ftalosiyanınler için uygulanan metotlar da uygulanabilir, ancak molekül a ırlı ı arttıkça termal kararlılık dü er ve süblimasyon yapmak zorla ır. Sübstitüe ftalosiyanınlerin aside kar ı dayanıklılıkları azaldı ı için sülfirik asitle safla tırma genellikle önerilmez.

Su ve organik çözücüler kullanılarak basit yıkama ve ekstraksiyon gibi işlemlerle de safsızlıklar uzaklaştırılabilir.

2.9 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

2.9.1 Boyar madde ve pigment

Imperial Chemical Industries çalışanları ilk bulunuş yıllarında ftalosiyaninin çok üstün boyar madde özelliği olduğunu hemen farkına varmışlardır. İlk kez 1935 yılında bakır ftalosiyaninin Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismiyle endüstriyel olarak üretimi başlamıştır. Sülfürik asitten yeniden çöktürmeyle -tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanin pigmentinin parlaklığı artırılmıştır (ekil 2.22). Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat -tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere halojenlenmiş ftalosiyaninler kullanılmış, bu sayede kararlılığını artırılması sağlanmıştır. Kısa süre sonra suda çözünme özelliği gösteren sülfolanmış ftalosiyaninler ve tekstil kullanımları için daha kalıcı olacak boyalar bulunmuştur [55].



ekil 2.22: Bakır ftalosiyanin pigmentleri.

Sülfonik asit grubu taşıyan bakır ftalosiyaninin sodyum tuzu Direct Blue 86, amonyum tuzu da Direct Blue 199 olarak adlandırılır. Sülfonik asit grubuna sahip bakır ftalosiyaninlerin amin tuzları ise pek çok solventte oldukça yüksek çözünürlüğe sahip oldukları için solvent boyalar olarak adlandırılmaktadırlar. Solvent Blue 38 ve Solvent Blue 48 bu tür ftalosiyaninlere örnek olarak verilebilir. Phthalogen Dye IBN ise amin grubu taşıyan kobalt ftalosiyanin türevidir.

Mükemmel mavi ve ye il boyar maddeler olarak ftalosiyanimler tekstil dı ında inkjet dolma kalem mürekkeplerinde, plastiklerde ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini kar ılamak üzere mavi ve ye il boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanim üretilmektedir [55].

2.9.2 Katalizör

Birçok önemli kimyasal reaksiyonun katalizinde özellikle redoks aktif metal iyonlarını içeren ftalosiyanimler kullanılmaktadır. Bu reaksiyonlar, genellikle reaksiyona giren maddeler ile MPC katalizörünün çözelti fazında oldu u homojen katalitik i lemlerdir. Ayrıca, MPC'lerin katı fazda oldu u heterojen i lemler, katalizörün geri kazanımının kolay olması nedeniyle tercih edilebilmektedir.

Maliyeti dü ük yakıt pillerinin geli tirilmesinde oksijenin indirgenmesi amacıyla katalitik sistemler üzerinde çalı malar yapılmaktadır. Bunlardan biri, Lever ve grubunun pahalı platin elektrotların yerine MPC ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine yaptıkları ara tırmalardır [56].

Ftalosiyanimler aynı zamanda pek çok oksidasyon reaksiyonunda katalizör görevi görmektedirler. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzakla tırılmasında kristal demir veya kobalt ftalosiyanimler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Bu yöntem, Merox i lemi olarak bilinir ve yöntemin daha da iyile tirilmesi için çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanim ba lanmakta ve silikajelden olu an kolloidal tanecikler kullanılmaktadır. Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyanimler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidirler [56].

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

Alkanlar, olefinler, aromatikler, alkoller, aldehytler, alkil aromatikler, fenoller, aminler, kümenler, polimerler ve ekerler; demir, bakır veya kobalt ftalosiyanim ortamında moleküler oksijen ile yükseltgenirler. Ayrıca, hidrojenasyon, dehidrojenasyon, polimerizasyon, izomerizasyon, redüktif dehalojenasyon,

hidrojenatif termal kraking (kırma), otooksidasyon, epoksidasyon, dekarboksilasyon ve Fischer-Tropsch sentezi ftalosiyanimler tarafından katalizlenen reaksiyonlar arasındadır.

2.9.3 Sıvı kristal

Ftalosiyanimler çok çe itli metal iyonlarıyla kararlı kompleks olu turabilme özelli ine sahiptirler. Tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli nedeniyle sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyanimler ilgi çekmektedir.

Sekiz dodesiloksimetil yan zinciri ile süstitüe edilmi ftalosiyanim türevlerinin çok geni sıcaklık aralıklarında mezofaz özellik gösterdikleri gözlenmi tir [57]. Pb(II) ve Sn(II) iyonları ftalosiyanim bo luklarına girmezler ve düzlemsel kompleksler olu tururlar. Alkoksi metil ($\text{CH}_2\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$) süstitüe edilmi ftalosiyanimato kur un(II) kompleksleri $n=8$ ve 12 oldu unda oda sıcaklı nda kararlı olan bir hegzagonal sütunsu mezofaz olu tururlar. Bu nedenle kur un iyonunun varlı ı ciddi bir ekilde sıvı kristal ftalosiyanimlerin faz geçi sıcaklıklarını dü ürür. X-ı mı kırınımı verileri $n=12$ bile i i için kolonlar arası mesafenin 31 \AA oldu unu gösterir. Bu veriler aynı yan zincire sahip di er ftalosiyanim komplekslerinde bulunmu kolonlar arası mesafelerle tam bir uyum içindedir. Benzer Sn(II) kompleksleri kararlı de ildir. Bu kompleksler havanın varlı nda direkt olarak dihidroksi kalay(IV) bile i ine dönü ürler. Okside edilmi bu bile ik saf olarak Sn(II) kompleksinin H_2O_2 ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmi tir. Bu bile ik dikdörtgen sütunsu mezofazı ve daha yüksek sıcaklıklarda büyük ihtimalle H_2O kaybına ba lanabilen ba ka bir faz gösterir. Son olarak polimerik sıvı kristal maddesi olu turan izotropik sıvı polimerizasyonu meydana gelir. De i ik ftalosiyanim metal komplekslerinin geçi sıcaklıkları kar ıla tırılırken; erime noktaları (kristalden sıvı kristale geçi) için, $\text{Pb} < \text{Mn} < \text{Cu} < \text{Sn}(\text{OH})_2 < \text{Zn} = 2\text{H}$ ve berraklaşma noktaları (sıvı kristalden sıvıya geçi) için ise, $\text{Sn}(\text{OH})_2 < \text{Pb} < 2\text{H} < \text{Mn} < \text{Cu} = \text{Zn}$ sıraları tespit edilmi tir [36].

2.9.4 Optik veri depolama

Üzerine yüksek yo unlukta optik veri depolanabilen kompakt diskler (CD), özellikle bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yepyeni bir çı ır açmı tir. Bu alandaki ara tırmalar sonucunda ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan boya ların geli tirmesi önem kazanmı tir [58]. Bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında, çok iyi

kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanimler büyük avantaj sağlamaktadır. ince film haline getirilen ftalosiyanim malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimle tirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir [59].

2.9.5 Sensör yapımı

Ftalosiyanimler elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında modifiye edilebilmesi nedeniyle sensör uygulamaları için oldukça ilginç malzemelerdir [60]. Farklı moleküllerin neden olduğu bu değişimdeki metodlarla incelenip kaydedilebilmektedir [61-62]. indirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyanimler en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi ftalosiyanimlerin en büyük avantajıdır. Özellikle elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ftalosiyanimlerin ısıya ve kimyasallara dayanıklı olmaları, mikroelektronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir-Blodgett filmleri oluşturabilmeleri de ayrıca sensör uygulamalarında kullanılmasını sağlayan diğer özellikleridir [63-64]. Merkezdeki metal atomu veya aksiyel pozisyonda bulunan ligandlar ftalosiyanim molekülünün kimyasal özelliklerini etkileyebilmektedir. Ayrıca pek çok simetrik ve asimetrik ftalosiyanim molekülünün sentezi mümkündür. Değişik özelliklere sahip ftalosiyanimlerin sentezlenebiliyor olması, hassas malzeme için test edilen bileşik sayısında artmasını sağlamaktadır. Geniş ftalosiyanim ailesi içinde özellikle double-decker ftalosiyanimler, eşsiz fizikokimyasal özellikleri nedeniyle bu uygulamalar için çok daha uygun bileşiklerdir. Kendi gerçek yarı iletkenlikleri, zengin elektrokimyasal ve elektrokromik davranışları, çevrenin onların fizikokimyasal özelliklerinde meydana getirebileceği en ufak bir değişikliğin bile kolaylıkla ölçülebilmesini sağlamaktadır.

2.9.6 Elektrokromik görüntüleme

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

Elektrokromik özellik gösteren ftalosiyanimler, görüntü panolarında ve akıllı malzemelerin yapımında kullanılmaktadırlar. En çok kullanılan elektrokromik ftalosiyanimler, nadir toprak elementlerinin bisftalosiyanim bileşikleri. LnPc_2 genel formülüyle gösterilen nötrale renkli üründen, LnHPc_2 formülü ile gösterilen mavi renkli diğeri bir ürüne geçilebilir. Bisftalosiyanimin indirgenme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{LnPc}^{1-}]$ oldukça ilginç spektral, elektrokromik, elektrokimyasal ve manyetik özellikler göstermektedir. Bu özellikler, molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanim halkasının π -elektron sistemleri arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır [59].

2.9.7 Elektrofotografi

Fotokopi devrimini 1938 yılında, Chester Carlson ilk Xerografik görüntüyü yaratarak başlatmıştır. 1944 yılında “elektrofotografi” adını verdiği projesini daha da geliştiren Carlson, üç yıl sonra ABD’li Haloid şirketi ile kendi teknolojisini kullanarak kopyalama makinelerinin geliştirilmesi ve pazarlanması için bir lisans anlaşması imzalamıştır. “Elektrofotografi” teriminin, geliştirilmesinde “Xerografi” ve ürünün tanımlanmasında da “Xerox” olarak benimsenmesi ise 1948 yılında gerçekleşmiştir.

Elektrofotografi, ışık ve elektrik bir kopya üretmek için kullanan önemli bir teknolojidir. Ftalosiyanimler hem fotokondaktörde kopya oluşum süreci, hem de substrat kopya üretiminde görev yapan oldukça önemli kimyasal maddelerdir.

Amorf selenyum metali elektrofotografik baskı süreçlerinde fotoiletken olarak kullanılmaktaydı. Ancak üretimindeki zorluklardan ve yüksek toksisite nedeniyle dolaylı olarak yerini organik fotoiletken malzemelere bırakmıştır. Daha sonraki yıllarda titanyum ftalosiyanimler bu pazarda oldukça önemli yer elde etmişlerdir. Yakın zamanda ise galyum ve alüminyum, -okso dimer gibi yeni tip fotoiletken ftalosiyanimler piyasaya sunulmuştur. Galyum ftalosiyanim dimeri 850 nm civarında oldukça iyi bir duyarlılığa sahipken alüminyum ftalosiyanim dimeri ise 600-650 nm’deki duyarlılığı ile kısa dalga boyundaki ışıklar için avantajlıdır.

2.9.8 Fotodinamik terapi (PDT)

Fotodinamik tedavi, tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde son yıllarda geliştirilen ve umut vaat eden bir yöntemdir. Bu yöntemde substitüe olmuş ftalosiyanim kompleksleri fotoalgılayıcı olarak kullanılır. Fotoalgılayıcı maddenin tümörlü doku

üzerine yerle mesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümör dokuyu yok eder. Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımaktayken uyarıldığında oluşan singlet oksijen farklı yönlerde iki elektron bulundurur ve temel haldekinden daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü olur [36].

Porfirin ve ftalosiyanın absorpladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olması bazı sınırlamalar getirmektedir. Fototerapi uygulanan hastanın kendini uzun süre güne ışınlarından koruması gerekmektedir. Vücuda verilen fotoalgılayıcı maddenin vücutta yayılmasını önlemek için izotiyosiyanat grupları bulunduran yeni fotoalgılayıcı maddeler sentezlenmiştir. Bu yeni tip maddeler kanser hücrelerine uygun olarak seçilen antikorum amin gruplarına bağlanmakta ve böylece fotoalgılayıcı antikorumla adreslenmektedir. Fotoalgılayıcı bağlanmamış antikorum vücuda verildiğinde bütün vücuda yayılmadan tümör hücrelerinde toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında oluşan singlet oksijen kanserli hücreleri yok eder. Böylece, hasta güne ışınlarını almış olsa bile diğer hücrelerde bir hasar olmaz [65].

Kloroamonyum ftalosiyanınin sülfonik asit türevleri ve çinko ftalosiyanınin detaylı bir şekilde incelenmektedir. Sülfonik asit türevi optimum değerler göstermektedir. Çinko ftalosiyanın için disülfonik asit en etkilidir. Birçok durumda, bu malzemeler porfirinlerden daha seçici ve daha duyarlıdır.

Ftalosiyanıninlerin fotodinamik kanser terapisinde ışına duyarlı materyal özelliği göstermeleri çoğunlukla merkezdeki metal atomuna bağlıdır. Al ve Zn gibi diamagnetik metalleri içeren ftalosiyanınler fotobiyolojik olarak aktif iken, Fe, Co, Cu veya Ni gibi paramagnetik metalleri içerenler için aktivite gözlenmemiştir.

Fotodinamik terapi uygulamaları, kanserli ve çeşitli kan belyelerindeki gram negatif bakteri ve virüslerin (HIV gibi) çeşitli fotouyarıcılar kullanılarak inaktivasyonu ile genişletilmiştir [36].

2.9.9 Moleküler yarı iletken

Bir ftalosiyanınin makrohalkasının, komşu atomların geniş π-sistemi içinde birbirleriyle etkileşim içinde oldukları ve böylelikle daha küçük boyutlu olabildikleri kümeler yapma eğilimi vardır. Normalde saf haldeki ftalosiyanıninlerin temel olarak 2 eV'luk band aralığı vardır yani yalıtkandırlar. Geniş π - etkileşimi (iyi iletkenlik)

için gerekli kümelemeye sahip olmaları, kimyasal veya elektrokimyasal yollarla iletkenlik veya valens bandına fazladan elektron veya boşluk ekleyerek yapılır.

Moleküler yarı iletkenler, elektronik aletlerin imalatında gittikçe önem kazanmaktadırlar. Elektron transferinde hekzadekafloro bakır ftalosiyanın gibi metal kompleks pigmentler potansiyel olarak gösterilmektedir.

3. FLOR GRUBU ÇEREN FTALOS YAN NLER

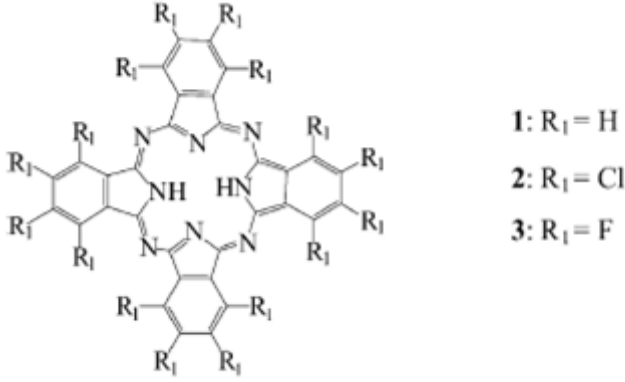
Periyodik cetvelde en elektronegatif element olan flor, Scheele tarafından 1771'de kefedilmiştir. İnsan vücudunda di ve kemik yapısında bulundu u ve yapıdaki dayanıklılı ı arttırıcı bir etkiye sahip oldu u bilinmektedir. Ancak flor grubu içeren organik bile ikler hakkında ara tırmalar 19.yy'ın sonlarından itibaren görülmektedir. 1927 yılında Balz ve Schiemann tarafından aromatik bir halka içindeki florun tanınması için ilk pratik yöntem geli tirilmiştir [66]. Florokarbonlar, hidrokarbonlara göre yüksek termal, kimyasal kararlılık ve dü ük moleküller arası çekim kuvvetlerine sahip olduklarından dikkat çekmektedir [67].

Flor içeren ilaçlar ve pestisitler dikkate de er fiziksel özelliklere sahiptir. Flor içermeyen benzer moleküllerden çok daha aktif oldukları söylenebilir. Daha iyi sistematik etkiye ve dayanıklılı a sahip olduklarından ve daha dü ük dozajda kullanıldıklarından dolayı en çok tercih edilen farmasötikler arasında yer alırlar.

Flor süstitüsü ile birlikte ftalosiyaninlerin ve porfirinlerin elektronik yapısı, reaktivitesi, fiziksel ve kimyasal özellikleri de i iklikler göstererek uygulama alanları üzerinde de önemli sonuçlar do urmaktadır. Bu ekilde uygulama alanlarının geli tirilmesi ve geni letilmesi sa lanabilir.

Japonya'da 1999 yılında Ando ve çalı ma grubu tarafından yapılan bir çalı mada, kanser te hisi ve terapisinin uygulamaları amacıyla flor grubu içeren porfirin türevlerinin sentezi gerçekte tirilmiştir [68]. Çalı mada, neden flor gruplarının seçildi i hakkında bazı yorumlar yapılmı tır. Flor atomunun hidrojen atomuna boyut olarak çok yakın olmasından ötürü süstitüent içermeyen porfirinlere benzeyen ancak çok daha aktif özellikteki moleküller elde edilmesi amaçlanmıştır. Florlu bile iklerin aktif oldukları kadar çok kararlı yapıda olmaları da avantaj katacak bir di er özellik olarak dü ünülmü tür. Biyolojik sistemlerde oldukça az bulunan florlu bile iklerin tümörlü doku veya vücut üzerindeki takibi ve belirlenmesi de ¹⁹F-NMR yöntemiyle kolaylıkla yapılabilir.

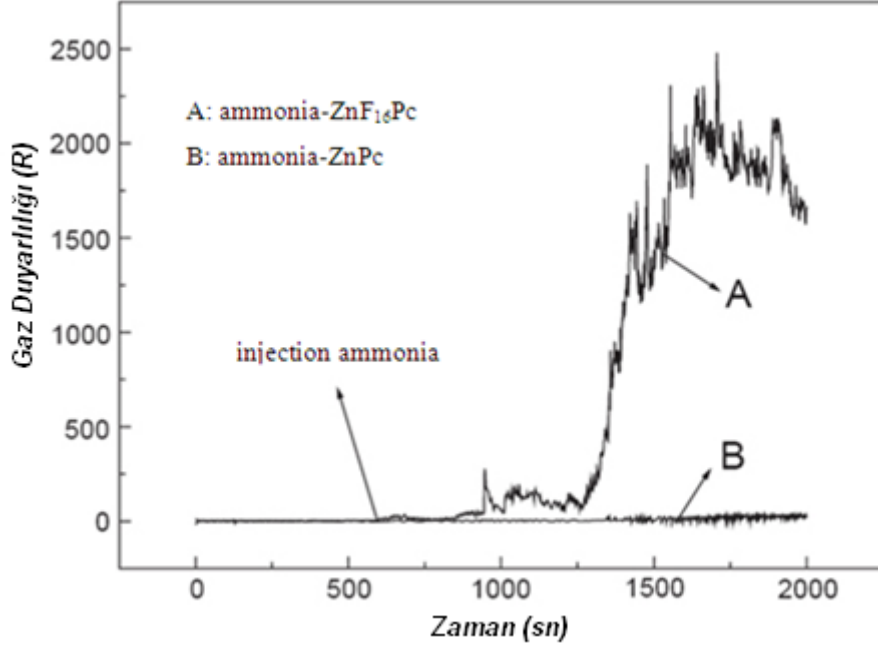
Halojenlerle süstitüe edilen porfirin ve ftalosiyanın kompleksleri, oksidasyon katalizörü olarak sıklıkla kullanılmaktadır. 2006 yılında yayımlanan bir çalı mada ise klor ile flor atomlarını içeren Pc'lerin farklı metaller ile birlikte pek çok kompleksinin sentezlenerek kataliz reaksiyonlarında gösterdikleri verim kar ıla tırılmı tır (ekil 3.1) [69].



ekil 3.1: Halojenli ftalosiyanın türevleri.

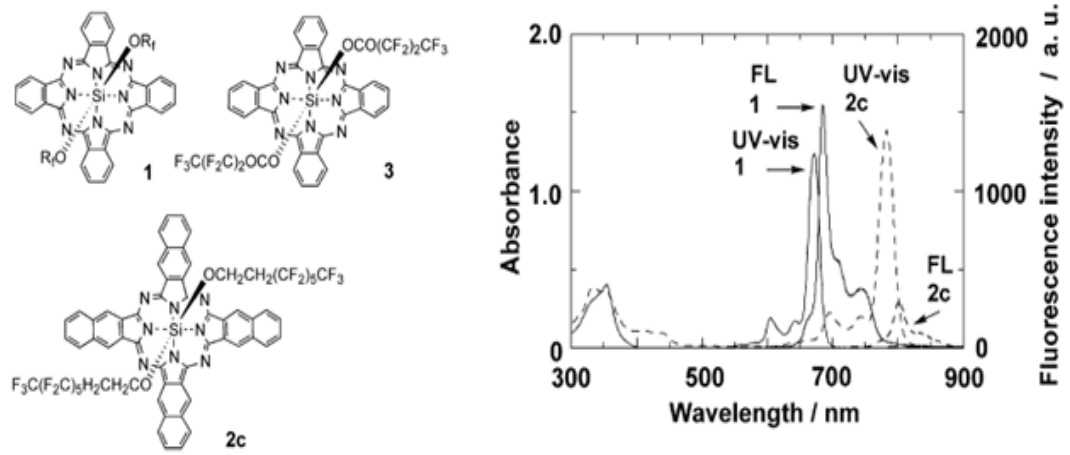
Çalı manın sonusunda, stirenin katalizör varlı ında siklopropanlama reaksiyonlarındaki en yüksek verimler, hegzadekaflor süstitüe ftalosiyanınların Fe, Cu ve Ru kompleksleri varlı ında elde edilmi tir. Aynı grubun aynı bile ikleri nitren transfer katalizörü olarak kullandıkları çalı manın sonucunda da yine florlu Pc'lerin daha etkili oldu u gözlenmi tir [70].

Ftalosiyanınların incelenen uygulama alanlarından biri de kimyasal sensör olarak kullanılmalarıdır. Schöllorn ve arkadaş ları tarafından yapılan çalı mada ZnF₁₆Pc ve ZnPc filmlerinin amonyak ve H₂ gazına kar ı duyarlılıkları ölçülmü ve florlu Pc'lerden oldukça iyi sonuçlar elde edilmi tir [71]. Xingfa ve gurubu tarafından yapılan ara tırmada ise ZnPc ve flor süstitüe ZnPc (ZnF₁₆Pc) filmlerinin amonyak, trimetilamin, trietilamin ve metilamine kar ı gas sensör özellikleri çalı ılmı ve florlanmanın duyarlılı ı ve cevap verme süresini önemli ölçüde iyile tirdi i gözlemlenmi tir (ekil 3.2) [72]. Ayrıca yapılan ölçümlerde ZnF₁₆Pc'nin filminin uzun dönemde mükemmel bir kararlılı ı a sahip oldu u, 6 ay sonra bile hassasiyetinde ve cevap verme süresinde büyük miktarda de i menin gerçekleşlemedi i gözlenmi tir.



ekil 3.2: Oda sıcaklığında flor süstituentinin, ZnPc'nin amonyak'a karşı (5.14×10^{-7} mol/ml) duyarlılığına etkisi.

Wang ve grubunun 2004 yılında yaptıkları bir çalışmada aksiyel konumlardan florlu alkil zinciri ile süstitüe edilen ftalosiyanın ve naftalosiyanın moleküllerinin UV-Vis absorpsiyon ve floresans emisyonu incelenmiştir (ekil3.3)[73].

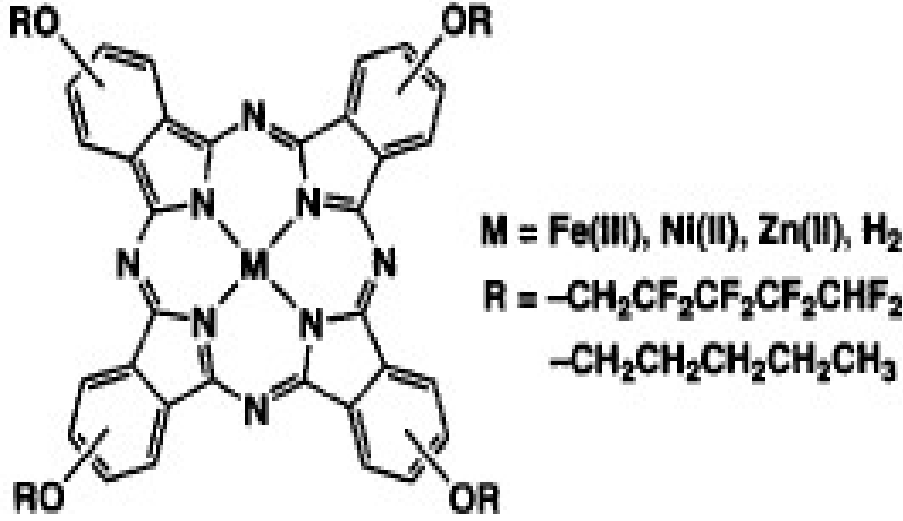


ekil 3.3: Florlu gruplarla aksiyel süstitüe Pc ve Nc bileşiklerinin UV-Vis ve floresans spektrumları.

Pc ve Nc bileşiklerinde silikona bağlanan florlu gruplar nedeniyle agregasyon gözlenmediği gibi özellikle UV-Vis spektrumu alınan ftalosiyanın türevinin floresans şiddetinin yüksek değerlerde olduğu saptanmıştır.

Sugimori ve arkadaşlarının 1998 yılında yaptıkları çalışmada süstituent gruplardaki flor atomlarının elektron çekici etkisinin yapının elektrokimyasal özellikleri

üzerindeki önemi de erlendirilmi tir. Ayrıca bu çalı mada yer alan floroalkil-sübstitüe bile iklerin polar solventlerdeki çözünürlü ünün yüksek olu u, flor atomunun di er elementlere göre elektronegatifli inin yüksek olu u ve hidroksi grubundaki oksijen atomu ile beraber izoelektronik yapıya sahip olu u ile açıklanmı tır (ekil 3.4) [74].



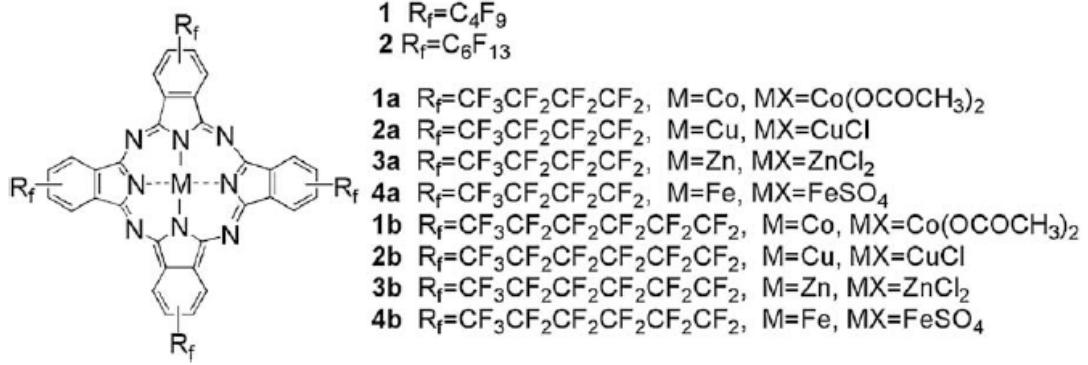
ekil 3.4: Floroalkil sübstitüe Pc.

Ftalosiyanınların son zamanlarda üzerinde çokça çalı ılan uygulama alanlarından biri de kanser tedavisinde foto hissedici olarak kullanılmalarıdır. Bugüne kadar ço unlukla hemoporfirin türevleri ve porfirinin foto hissedici olarak kullanılıyordu. Ancak bu tür kompleksler kısmen kısa dalga boylarında absorpsiyon yaptıklarından dokunun fazla derin olmayan yüzeysel kısımlarında etkili olabiliyordu. Bu nedenle daha yüksek dalga boylarında absorpsiyon yapan kompleksler PDT için daha uygundur. Ftalosiyanınlar ı ı a kar ı dayanıklılık, uyarılmı triplet haldeki ömürlerinin uzun olması ve görünür bölgede kırmızı alanda yüksek molar absorpsiyon gibi foto fiziksel avantajlara sahiptir.

Yapılan bir çalı mada hidrofobik bir bile ik olan ZnF_{16}Pc 'in tümörlü dokularda seçici olarak toplandı ı ancak PDT etkisinin dü ük oldu u görülmü tür [75]. Bu zayıf PDT etkisinin nedeni tam olarak açıklanamamakla birlikte Pc'nin hücrelerde agregasyona u radı ı bununla foto dinamik aktiviteyi azalttı ı dü ünülmektedir.

Daha çok sayıda flor içeren ftalosiyanınların foto dinamik terapideki etkinli i ile ilgili bu yıl Çin'de yapılmı bir çalı mada Tao Qiu ve grubu perflorobütıl ve

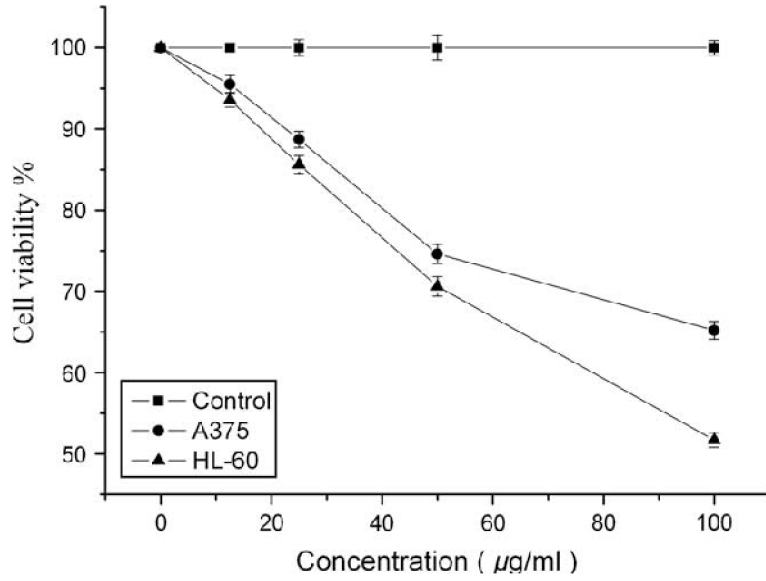
perfloroheksil ile tetra-sübtitüe edilmi ftalosiyeninleri incelemi lerdir (ekil 3.5) [76].



ekil 3.5: Perfloroalkil sübtitüe Pc kompleksleri.

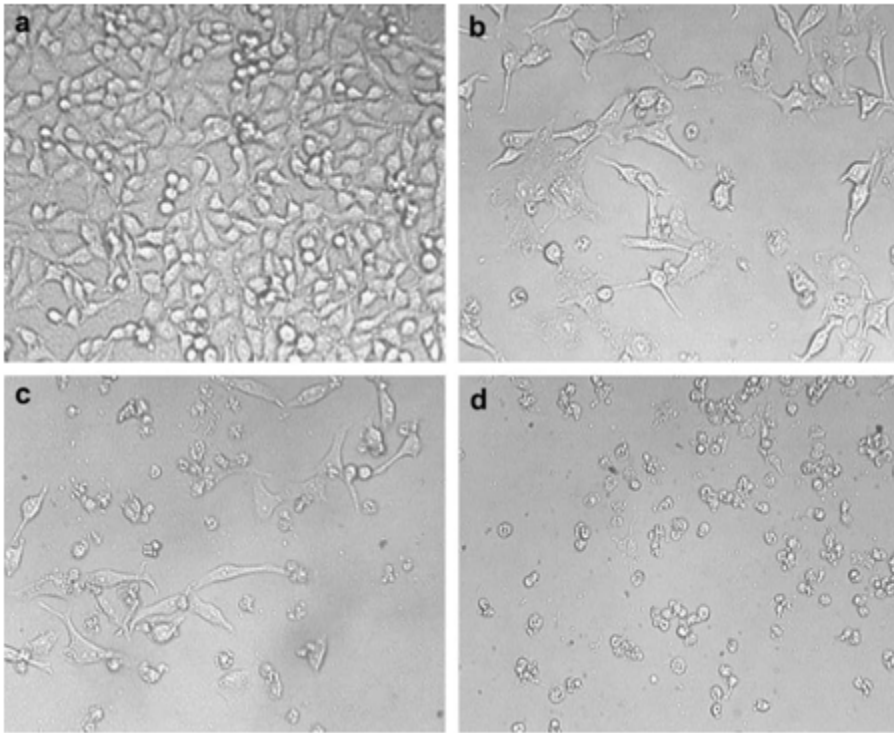
Ara tırmanın sonucunda ilk olarak, elde edilen ftalosiyeninlerin etanol, metanol, etil asetat ve THF gibi polar çözücülerde yüksek çözünebilirliğe sahip olmasına rağmen, kloroform benzen gibi daha düşük polariteli çözücülerde çözünebilirliğin az olduğunu belirtilmiştir. Yapılan literatür çalışmasında flor içermeyen alkil zincirleriyle sübtitüe edilmi ftalosiyeninlerde tersi bir durum ortaya çıktı, polar çözücülerde çözünebilirliği az, daha az polar çözücülerde ise çözünebilirliği fazla olan bileşiklerin varlığı bulunmuştur. Oluşan bu ters etki, flor atomunun yüksek elektronegatiflik özelliğine bağlıdır.

Çalışmanın devamında perflorobütül (3a) ve perfloroheksil (3b) grupları taşıyan çinko ftalosiyenin bileşiklerinin HL-60 olarak adlandırılan lösemi hücreleri ile A375 olarak adlandırılan melanotik kanser hücrelerine karşı gösterdikleri fotodinamik etki incelenmiştir. Tümörlü dokuların ışığa maruz kalmasından sonra canlı hücre sayısında ciddi şekilde azalmalar tespit edilmiştir (ekil 3.6)



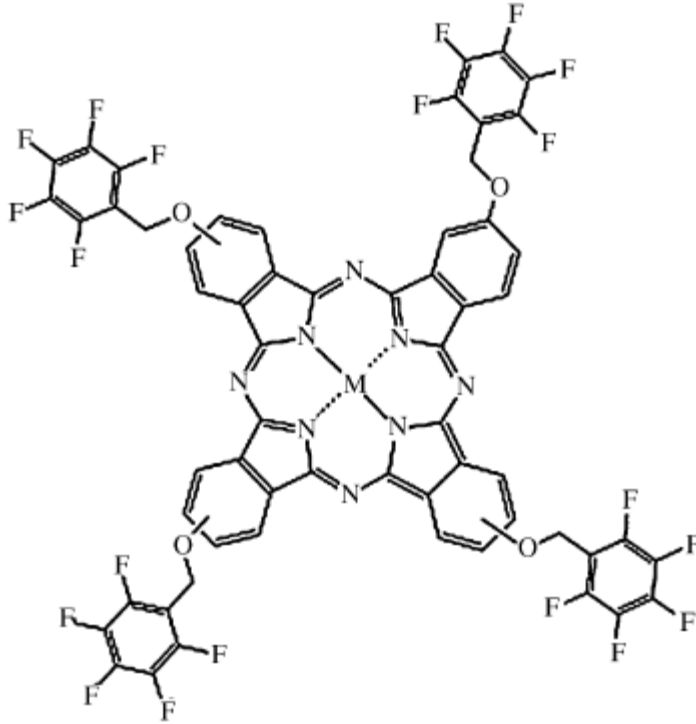
ekil 3.6: ZnPc (3a) ile yapılan PDT sonrasında ya ayan tümörlü hücre yüzdesi.

Flor sayısının daha çok ve zincirin daha uzun oldu u perflorohekszil ile süstitüe edilmi çinko ftalosiyeninler fotodinamik etkinli inin ise biraz daha fazla oldu u anla ılmı tır. Ftalosiyenin konsatrasyonundaki artı a ba lı olarak tedavi edilen HL-60 hücrelerin gösterimi ise u ekilde ortaya çıkmı tır (ekil 3.7).



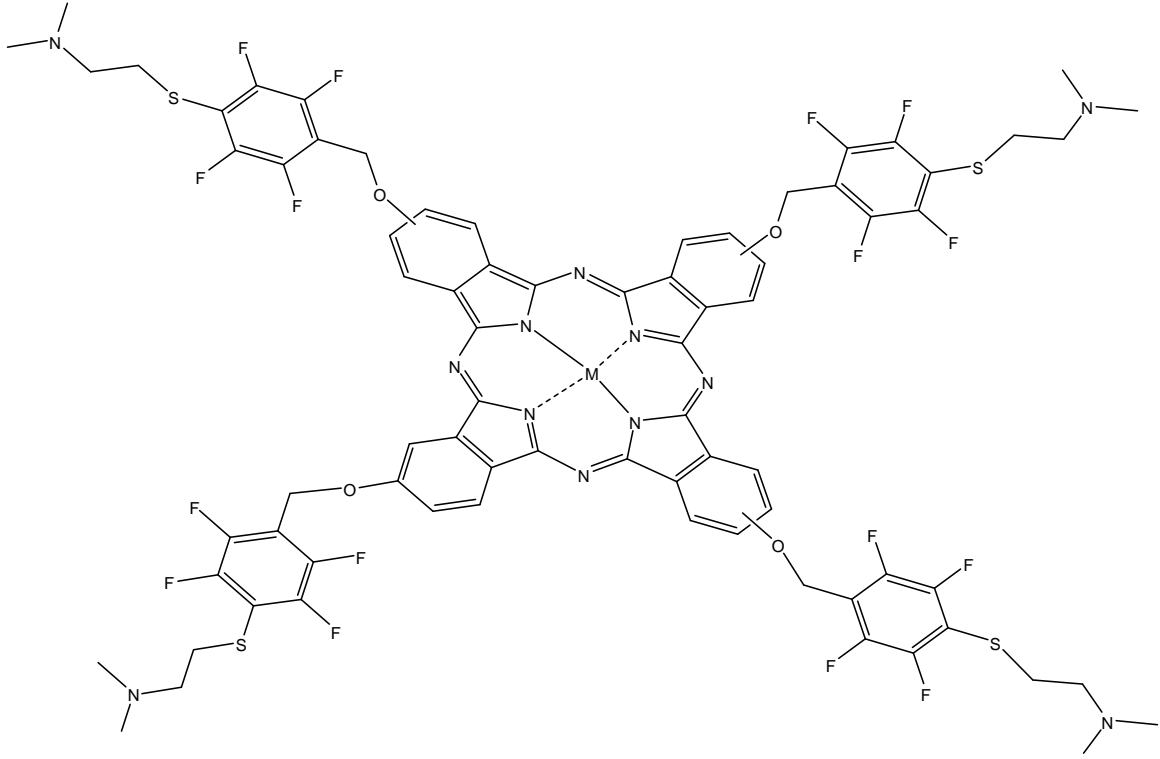
ekil 3.7: HL-60 hücreleri (a) normal hücreler; (b) 25 µg mL⁻¹ ZnPc (3b) içerisinde bekletilen hücreler; (c) 50 µg mL⁻¹ ZnPc (3b) içerisinde bekletilen hücreler; (d) 100 µg mL⁻¹ ZnPc (3b) içerisinde bekletilen hücreler.

Grubumuzun bir di er çalı ma konusunda, pentaflorobenziloksi ile tetra sübstitüe edilmi metalsiz ve metalli ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu gerçekle tirilmi tir (ekil 3.8) [77]. Periferal konumlarda tetra- pentaflorobenziloksi sübstitüe çinko, nikel ve kobalt ftalosiyeninlerin spektral ve elektrokimyasal özellikleri üzerine çalı malar yapılmı ve komplekslerin redoks prosesleri incelenmi tir. Elektron çekici tetra- pentaflorobenziloksi sübstitüentleri, fenoksi türevlerine sahip ftalosiyani nlere göre indirgenme prosesinin pozitif kaymasına sebep oldu u görülmü tür [78].



ekil 3.8: Tetra-pentaflorobenziloksi sübstitüe ftalosiyeninler.

Ayrıca bu konudaki sentezin geli tirilmesi niteli inde, pentaflorobenziloksi gruplarının para- pozisyonundaki Flor atomun nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonlarına kar ı oldukça reaktif olmasıyla yeni sentezler gerçekle tirilebilmektedir (ekil 3.9). Regioselektif sübstitüsyon, pentaflorofenil gruplarının sadece para-flor atomlarında oldukça yüksektir. e itli fonksiyonel polihalojen bile ikleri; alkoksit, tiyol, primer ve sekonder aminler gibi e itli nükleofiller tarafından para-flor atomlarının regioselektif sübstitüsyonu ile hazırlanırlar [79].



ekil 3.9: p-N,N-dimetilaminoetantiyo süstitüe florlu ftalosiyenin türevi.

4. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Birçok ftalosiyanın 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 elde edilmesi için ftalosiyanın periferik ve nonperiferik pozisyonlarına amaca uygun çeşitli substituentler eklenebilir. Ayrıca, merkezdeki metal iyonunun farklı olması, uygulama alanlarındaki çeşitliliği arttıran faktörlerden biridir. Bu şekilde ftalosiyanın çözünürlüğü arttırılabilir gibi ısısal kararlılık, elektriksel iletkenlik ve redoks potansiyelleri gibi uygulama alanları açısından önemli özelliklerinin oluşması ve genişletilmesi sağlanabilir. Bu amaçla bölümümüzde çözünürlüğü arttıran hacimli substituentler, polar gruplar, alkil zincirler veya makrohalkalar taşıyan farklı metal atomlarıyla kompleks oluşturmuş birçok ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilmiştir. Flor-substitüe ftalosiyanın molekülleri yapılarında bulunan flor atomlarının yüksek derecede elektronegatif olması nedeniyle hem polar çözücülerdeki çözünürlüklerinin yüksek olması, hem de elektriksel özelliklerindeki farklılıklar nedeniyle dikkat çekmektedirler.

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafloropentanol bileşiği seçilmiştir ve bu maddeden yola çıkılarak 4,5-dikloroftalonitril ile nükleofilik substitüsyon reaksiyonu sonucu bir eter zinciri vasıtasıyla substitüe edilmiş ftalonitril (2) hazırlanmıştır. Sonraki çalışmalarında, 2 bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu yüksek çözünürlüğe sahip ve agregasyonu düşük, ileri özellikleri incelenmek üzere literatürde bulunmayan, yeni metallerle ftalosiyaninler elde edilmiştir. Elde edilen bu yeni bileşikler elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹⁹F-NMR, GC-MS ve MALDI-MS spektral teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

5. KULLANILAN MADDELER VE C HAZLAR

5.1 Kullanılan Maddeler

4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit, asetik anhidrit, petrol eteri, dietil eter, formamid, % 25'lik amonyum hidroksit, etanol, dimetil formamid (DMF), tiyonil klorür (SOCl_2), metanol, 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafloropentanol, dimetil sülfoksit (DMSO), sodyum karbonat (Na_2CO_3), diklorometan (CH_2Cl_2), sodyum sülfat (Na_2SO_4), toluen, silikajel, nikel(II) klorür, etil asetat, n-hekzan, çinko(II) asetat, kobalt(II) klorür, bakır(II) klorür.

5.2 Kullanılan Cihazlar

FT-IR : Perkin Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer

UV--Visible : Scinco SD 1000

^1H -NMR : Bruker AC-FT-NMR 200 Mhz

^{13}C -NMR : Bruker AC-FT-NMR 200 Mhz

^{19}F -NMR : Varian UNITY INOVA 470MHz NMR

GC – MS : Perkin Elmer Clarus 500

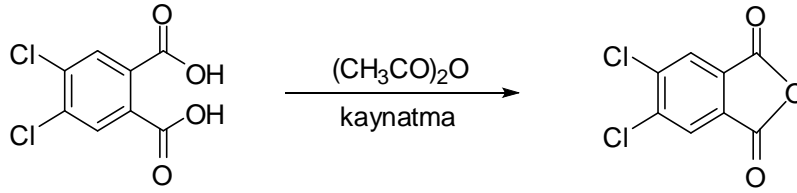
MALDI-MS : Bruker Microflex LT

Elementel Analiz: Carlo-Erba 1106

6. DENEYSEL KISIM

6.1 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandion [80]

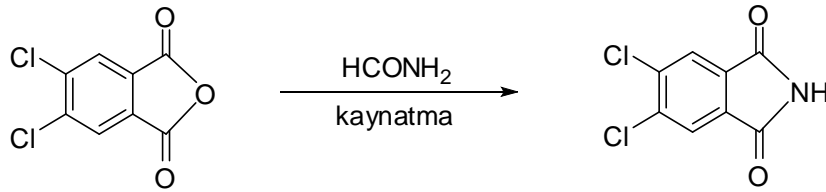
4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit (30 g, 0.127 mol) ile asetik anhidrit (70 ml), 12 saat süreyle ya banyosunda geri so utucu altında kaynatılır. Bu sürenin sonunda sıcaklığına so utulan reaksiyon karı mında olu an çökelti süzülür, önce petrol eteri daha sonra dietil eter ile yıkanır. Beyaz renkli ürün 100°C’ de vakumda kurutulur. Verim: 25.7 g (%93) E.N: 184-186 °C, C₈H₂Cl₂O₃.



ekil 6.1: 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandion sentezi.

6.2 5,6-dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion [80]

5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion (22 g, 0.1 mol) formamid (30 ml) içerisinde 6 saat süreyle geri so utucu altında kaynatılır. Karı m so utulunca olu an çökelti bol suyla yıkanır. Elde edilen beyaz renkli ürün vakum etüvünde kurutulur. Verim: 21.2 g (% 98), E.N: 193-195 °C, C₈H₃Cl₂NO₂.

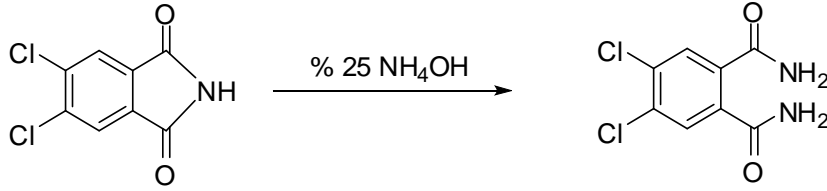


ekil 6.2: 5,6-dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion sentezi.

6.3 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksamid [80]

5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion (21 g, 0.1 mol), % 25’lik amonyum hidroksit içerisinde (300 ml) oda sıcaklığı nda 48 saat süreyle karı tırılır. Olu an açık sarı

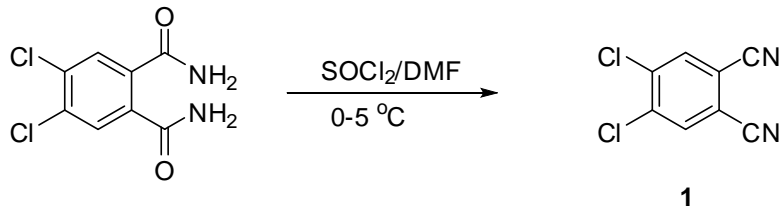
renkteki çökelti süzülür ve nötralle inceye kadar saf su ile yıkanır. Çökelti etanolden kristallendirilir. Beyaz renkli kristalize madde 100°C' de vakumda kurutulur. Verim: 18 g (%77), E.N: 245-247 °C, C₈H₆Cl₂N₂O₂.



ekil 6.3: 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksamid sentezi.

6.4 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen (1) [80]

70 ml tanyonil klorür (SOCl₂), 0°C' ye so utulmuş susuz dimetilformamid (DMF) içine yavaş yavaş ilave edilir ve sistem tümüyle azot altında tutulur. Daha sonra reaksiyon karışımına 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid (18 g, 0.086 mol) 2 saat süreyle iç sıcaklık 5°C'yi geçmeyecek şekilde ilave edilir. Karışım 5 saat 0-5°C arasında, daha sonra 12 saat süreyle de oda sıcaklığında karıştırılır. Sarı renkli çökeltilerin bulunduğu reaksiyon karışımı buzlu suya yavaş yavaş ilave edilir. Çökelti süzülür, bol suyla yıkanır ve metanolden kristallendirilir. Beyaz renkli kristalize ürün 100°C' de vakum etüvünde kurutulur. Verim: 13 g (%76), E.N: 182-184 °C, C₈H₆Cl₂N₂.

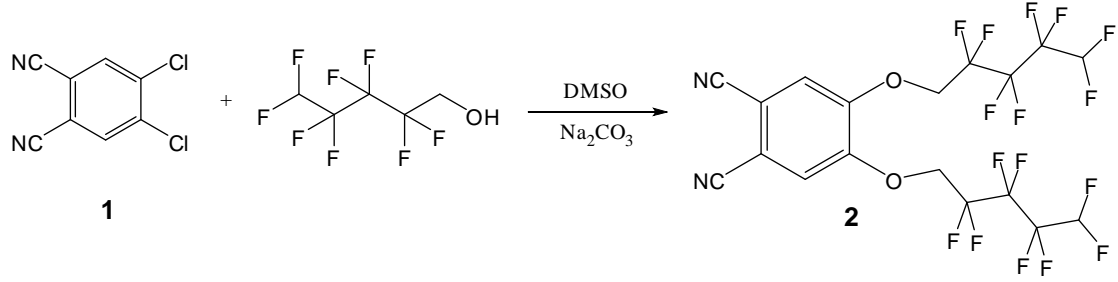


ekil 6.4: 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen sentezi.

6.5 4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)ftalonitril (2)

2,2,3,3,4,4,5,5-oktafloropentanol (1.62 g, 7.0 mmol) ve 4,5-dikloroftalonitril (0.6 g, 3.0 mmol) kurutulmuş DMF (5 ml) içerisinde azot atmosferi altında karıştırılır. 15 dakika azot atmosferi altında karıştırılmaya devam edildikten sonra 2 saat içerisinde porsiyonlar halinde susuz K₂CO₃ (1.6 g, 15.0 mmol) ilavesi yapılır. Reaksiyon karışımı 36 saat boyunca 100°C sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirilip 100 ml suya dökülerek çöktürülür ve süzildikten sonra bol miktarda suyla

yıkanır. Diklorometan (50 ml x 3) ile ekstraksiyon yapılır organik faza geçen ürün ayrılarak Na₂SO₄ ile kurutulur ve çözücüsü rotary’de uçurulur. Elde edilen ürün dolgu maddesi olarak silikajel kullanılan kolon kromatografisinde toluen/metanol (100:1) çözelti karımı ile yürütülerek saf olarak elde edilir. Bile i e ait FT-IR, ¹H NMR, ¹⁹F NMR ve GC-MS spektrumları ektedir. Verim: 0.52 g (%30) E.N: 74-76°C, C₁₈H₈F₁₆N₂O₂ (588.24 g/mol),



ekil 6.5: 4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)ftalonitril sentezi.

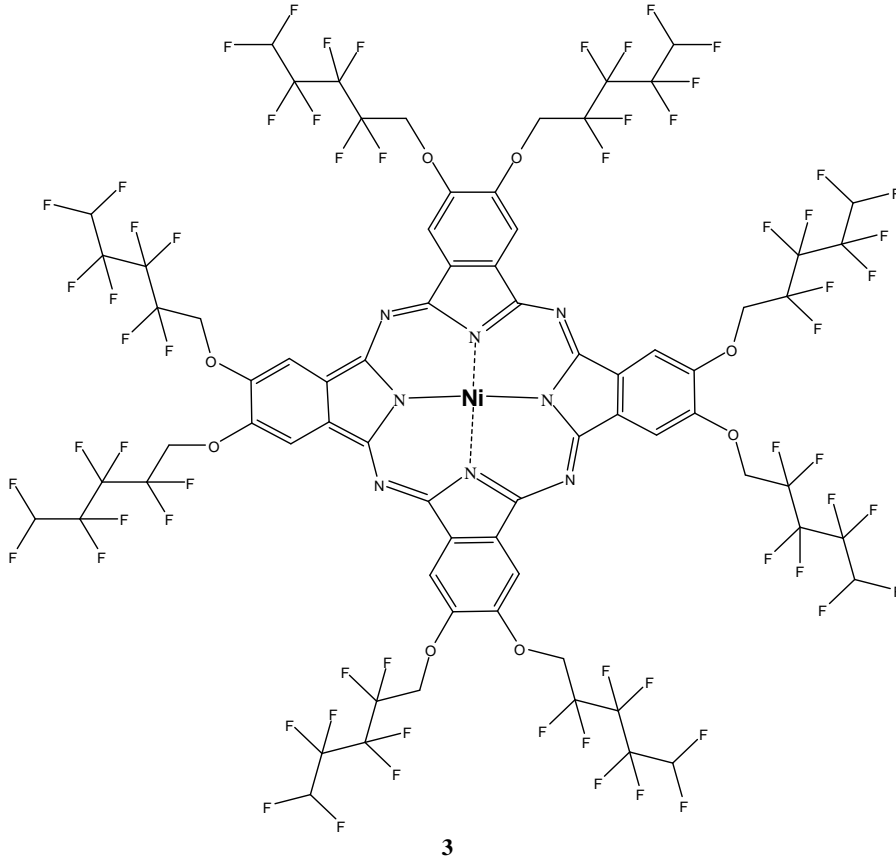
Çizelge 6.1: 4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)ftalonitril bile i ine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	36.75	1.37	4.76
Pratik	36.66	1.25	4.71

6.6 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)ftalosiyaniatonikel(II) (3)

4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)ftalonitril (0.12 g, 0.2 mmol) ve susuz NiCl₂ (0.013 g, 0.1 mmol) 1 ml kuru DMF içerisinde kapalı tüpte N₂ atmosferi altında 150°C'de 30 saat karıştırılır. Olu an koyu ye il karı ım oda sıcaklı ına so utulduktan sonra ham ürün saf su ilavesiyle çöktürülür ve süzülür. Çökelti sıcak su ve kloroformla yıkanır ve ardından vakumda kurutulur. stenilen ürün dolgu maddesi olarak silikajel kullanılan kolon kromatografisinde etilasetat/hekzan (1:1) çözelti karı ımı ile yürütülerek safla tırılır. Kolondan mavimsi ye il kısım ayrılır ve çözücüsü uçurularak ürün saf olarak elde edilir. Ürün Etanol, THF, Aseton, Dietil eter, CH₂Cl₂, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0.03g

(%25), E.N. >200°C. C₇₂H₃₂F₆₄N₈NiO₈ (2411.66 g/mol). Bile i e ait IR, UV-Vis, ¹H NMR, ¹³C NMR ve ¹⁹F NMR spektrumları ektedir.



ekil 6.6: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyaniatonikel(II).

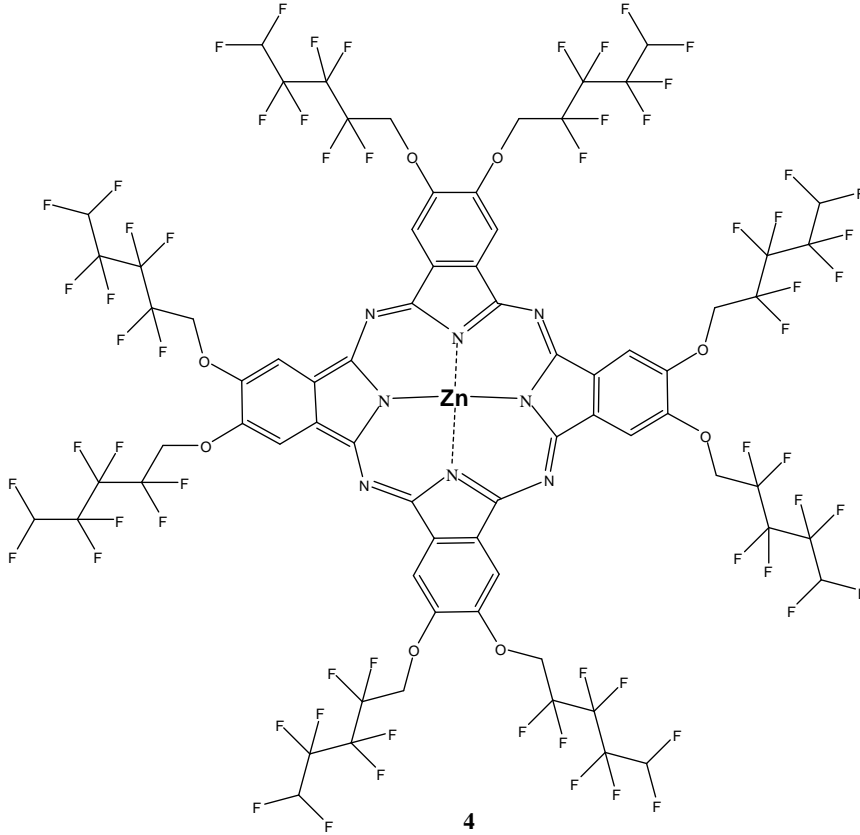
Çizelge 6.2: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyaniatonikel(II) bile i ine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	35.33	1.24	4.58
Pratik	35.21	1.09	4.45

6.7 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyaniatoçinko(II) (4)

4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)ftalonitril bile i i (0.18 g, 0.3 mmol) ve Zn(CH₃COO)₂ (0.018 g, 0.1 mmol) karı mı kuru kuruya 150°C' de 72 saat kapalı tüpte N₂ atmosferi altında karı tırılır. Olu an koyu renkli karı m oda sıcaklı ına

so utulduktan sonra su ile muamele edilir, süzülür, dietil eter (25x2) ile çözünerek su ile ekstrakte edilir. Ayrılan organik faz, Na₂SO₄ eklenerek kurutulur ve çözücüsü uçurulur. Koyu ye il renkteki saf ürün, etilasetat/hekzan (1:1) karı ımının yürütücü olarak kullanıldı ı silikajel üzerinden kolon kromatografisi ile izole edilir. Elde edilen ürün Etanol, THF, Aseton, Dietil eter, CH₂Cl₂, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0.02g (%11) E.N. >200°C. C₇₂H₃₂F₆₄N₈O₈Zn (2418.38 g/mol). Bile i e ait IR, UV-Vis ve ¹H NMR ektedir.



ekil 6.7: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyaniatoçinko(II).

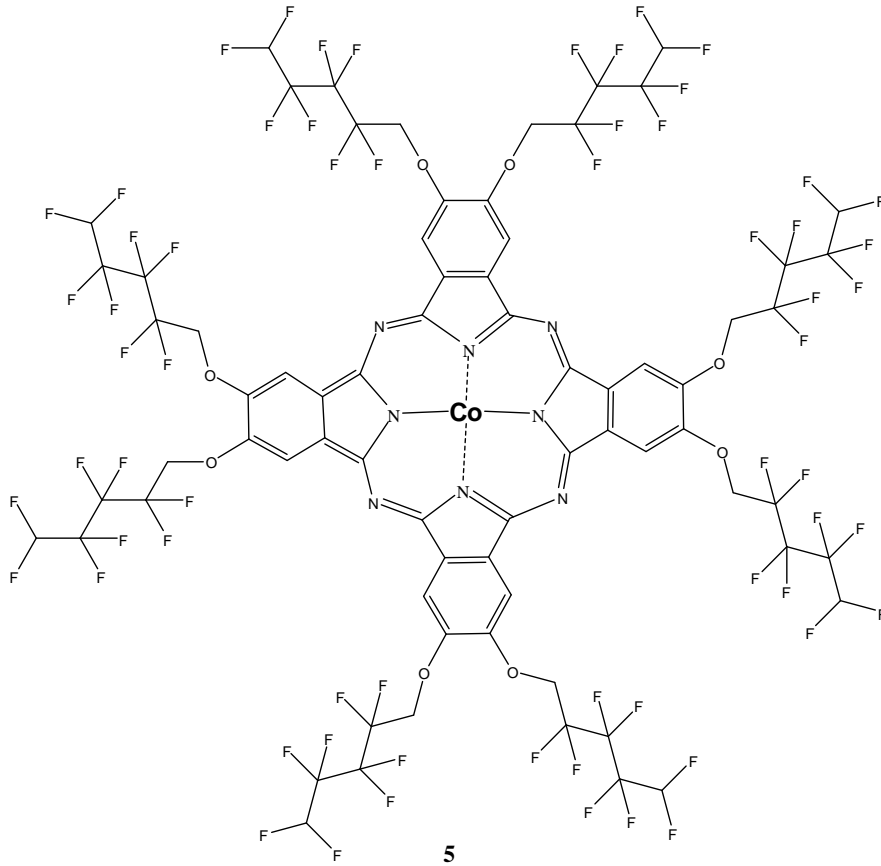
Çizelge 6.3: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyaniatoçinko(II) bile i ine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	60.74	4.75	8.61
Pratik	60.43	4.71	8.46

6.8 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)

ftalosiyaninatokobalt(II) (5)

4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)ftalonitril (0.15 g, 0.25 mmol) ve CoCl_2 (0.03 g, 0.12 mmol) karı ımı, 150°C 'de 36 saat boyunca kapalı bir tüpte N_2 atmosferi altında kuru kuruya reaksiyona sokulur. Olu an koyu renkli karı ım oda sıcaklı ına so utulup önce kloroform ile yıkanır, daha sonra dietil eter (25 ml x 3) ile ekstraksiyon yapılarak ba langıç maddeleri reaksiyon karı ımından uzakla tırılır. Organik fazda bulunan ürün Na_2SO_4 ile kurutulur ve rotaryde çözücüsü uçurulur. Koyu mavi renkli ürün, yürütücü olarak etilasetat/hekzan (1:1) karı ımının, dolgu maddesi olarak silikajelin kullanıldı ı kolon kromatografisi ile saf olarak elde edilir. Ürün MeOH, THF, Aseton, Dietil eter, CH_2Cl_2 , DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0.05g (%33), E.N. $>200^\circ\text{C}$. $\text{C}_{72}\text{H}_{32}\text{CoF}_{64}\text{N}_8\text{O}_8$ (2411.90 g/mol). Bileşige ait IR, UV-Vis ve MALDI-MS spektrumları ektedir.



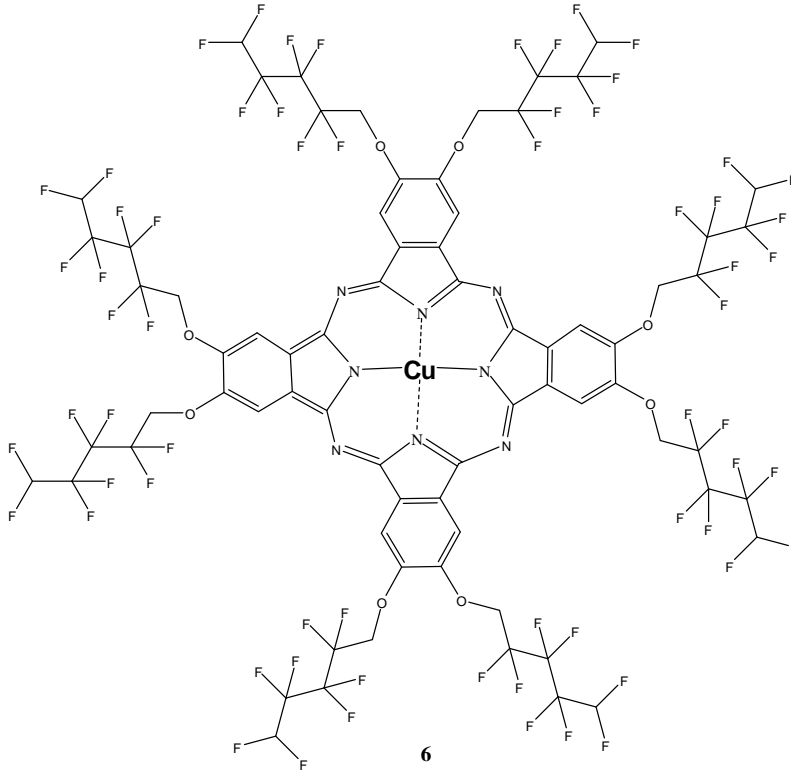
ekil 6.8: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)ftalosiyaninatokobalt(II).

Çizelge 6.4: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyaniminatokobalt(II) bile i ine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	60.55	4.74	8.59
Pratik	60.32	4.67	8.28

6.9 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyaniminatobakır(II) (6)

4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)ftalonitril bile i i (0.1 g, 0.17 mmol) ve CuCl₂ (0.009 g, 0.08 mmol) karı ımı, kapalı bir tüpte kuru kuruya 150°C'de 48 saat N₂ atmosferi altında karı tırılır. Olu an koyu ye il renkteki karı ım oda sıcaklı ına getirilerek kloroform ile yıkanır ve dietil eter ile ekstrakte edilir. Organik faz Na₂SO₄ ile kurutulup çözücüsü uçurulduktan sonra elde edilen koyu ye il renkteki ürüne, içerisindeki safsızlıklardan kurtulmak için silikajel dolgu maddesi üzerinden etilasetat/hekzan (1:1) yürütücü sistemi yardımıyla kolon kromatografisi yapılır. Ürün MeOH, THF, Aseton, Dietil eter, CH₂Cl₂, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0.03g (%29) E.N. >200°C. C₇₂H₃₂CuF₆₄N₈O₈ (2416.52 g/mol). Bile i e ait IR ve UV-Vis spektrumları ektedir.



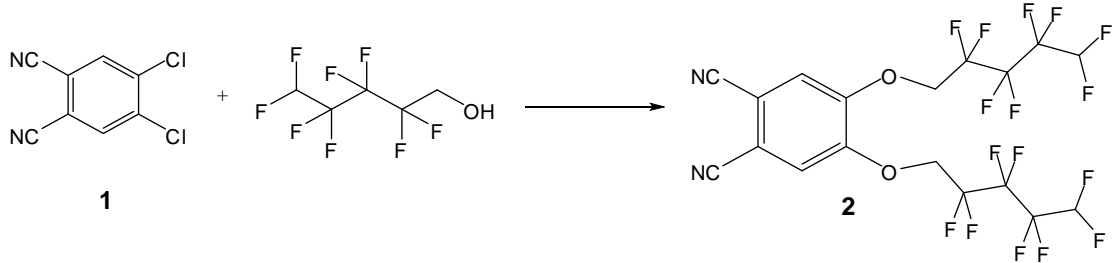
ekil 6.9: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatobakır(II).

Çizelge 6.5: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatobakır(II) bile i ine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	62.23	5.63	8.48
Pratik	62.12	5.57	8.28

7. SONUÇLAR VE TARTI MALAR

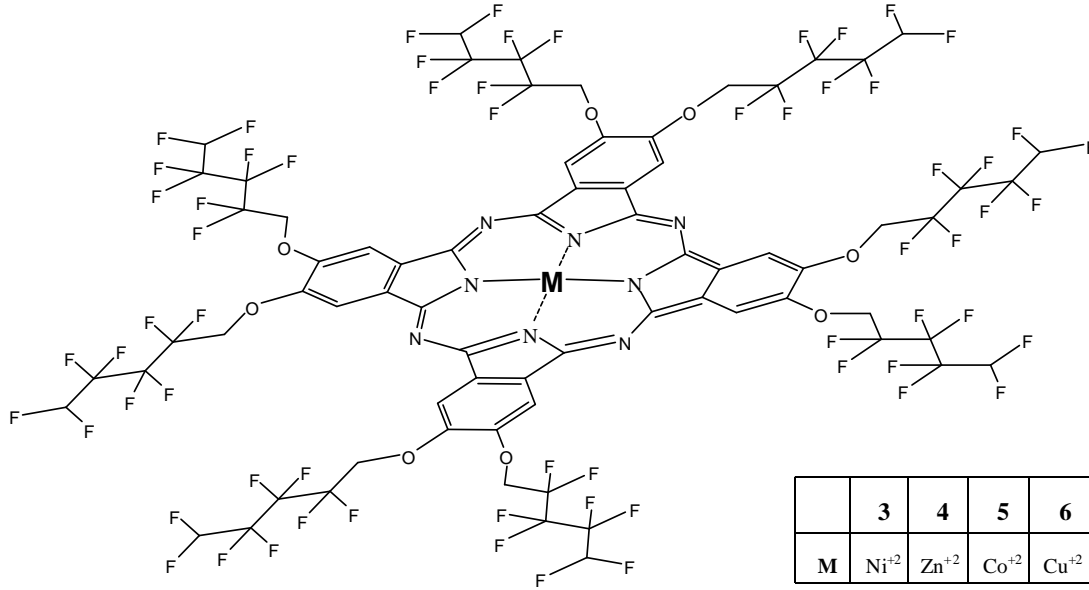
Bu çalışmada periferik konumlarda 4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) grupları ihtiva eden, çözünürlüğü yüksek ve agregasyon özelliği düşük olan oktafloropentoksi metalleri ve metalleri ftalosiyanimlerin sentezi amaçlanmıştır. Bu amaçla başlangıç maddesi sentezi için ilk olarak, 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafloropentanol ve 4,5-dikloroftalonitrilin (1) DMF içerisinde, susuz potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında 36 saat boyunca $100^\circ C$ sıcaklığında nükleofilik substitüsyon sonucu 4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)ftalonitril (2) elde edilmiştir (ekil 7.1). Reaksiyon sonucu elde edilen koyu renkli karışım, diklorometan ile ekstrakte edilerek organik fazaya alınmıştır, organik çözücünün uçurulmasından sonra geriye kalan koyu renkli katı maddeyi en uygun şekilde saflandırmak için TLC analizleri yapılmıştır. Bu analizler, reaksiyon sonucunda iki ürünün oluştuğunu göstermektedir. Ligand sentezi sırasında 1 ile 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafloropentanol bileşiminin reaksiyonu sonucunda istenilen 2 bileşiminin yanında, 4-(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)-5-kloro-ftalonitril bileşiği de az miktarda oluşmuştur. İstenilen 2 bileşiminin izolasyonu amacıyla öncelikle toluen/metanol (100:1) çözücü sistemiyle silikajel üzerinden kolon kromatografisi yapılmıştır ve kolondan gelen ilk fraksiyonun ayrılması ile bileşimin önemli bir kısmı elde edilmiştir. Kolondan ayrılan ikinci fraksiyon iki maddeyi de içerdiğinden, bu kısma yapılan p-TLC sonucunda 2 bileşimi saf olarak elde edilmiştir ve bütün yapılar GC-MS ve 1H NMR analizleri ile doğrulanmıştır.



ekil 7.1: 4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)ftalonitril sentezi.

Çalışmanın devamında, elde edilen 2 bileşiminin çeşitli metal tuzları ($NiCl_2$, $Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, $CuCl_2$) varlığında yüksek sıcaklık ve uygun ortam

ko ulla rında siklotetramerizasyonu sonucunda metalli ftalosiyenin bile i klerine geçilmi tir (ekil 7.2). Sentezlenen bu yeni bile i klerin yapıları elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR, GC-MS ve MALDI-MS gibi spektral teknikler kullanılarak aydınlatılmı tir.



ekil 7.2: Oktafloropektoksi sübtitüe Pc kompleksleri.

2 bile i inin IR spektrumunda $3131\text{-}3058\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik CH gruplarına, 2990 cm^{-1} civarında alifatik CH gruplarına, 2238 cm^{-1} 'de ise C N grubuna ait gerilme titre imleri gözlenmi tir. C-F gruplarına ait gerilme titre imleri genellikle $1241\text{-}1112\text{ cm}^{-1}$ civarında ortaya çıkmaktadır. Maddenin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda aromatik yapıya ait protonlar 7.30 ppm 'de singlet olarak, florlu zincirin sonundaki $-\text{CF}_2\text{H}$ gruplarına ait protonlar $6.28\text{-}5.86\text{ ppm}$ arasında ve $-\text{OCH}_2$ gruplarına ait protonlar $4.63\text{-}4.54\text{ ppm}$ arasında gözlenmi tir. 2 bile i indeki florlu grupların karakterizasyonu amacıyla CDCl_3 içerisinde alınan ^{19}F NMR spektrumunda sırasıyla -139.97 , -132.48 , -127.81 ve -122.33 ppm de erlerinde alkil zincirindeki flor atomlarına ait pikler gözlenmi tir.

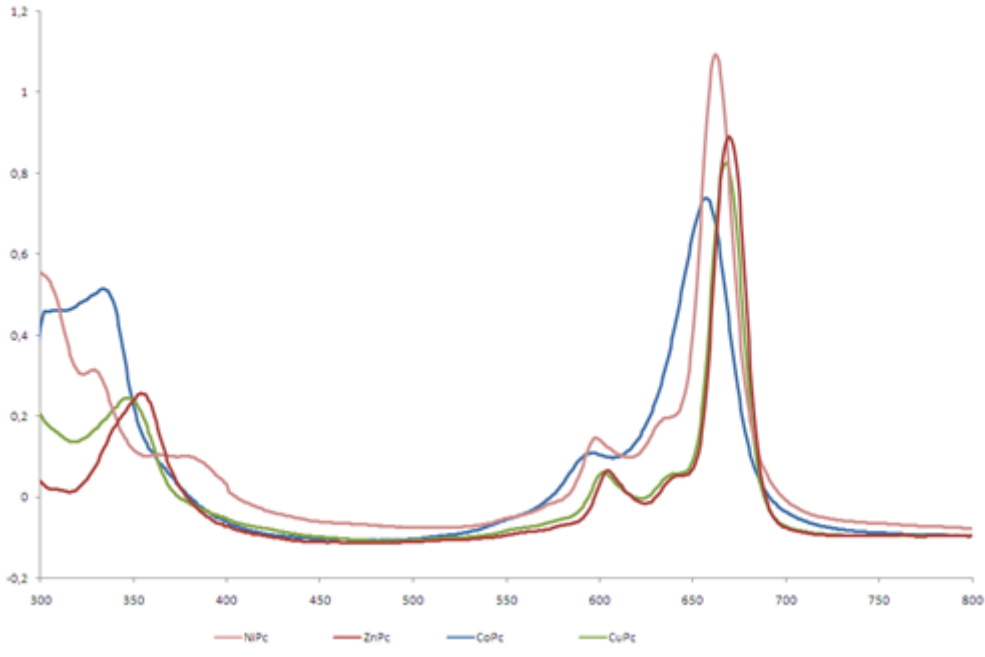
Metalliftalosiyenin sentezi için 2 bile i inin, azot atmosferinde uygun metal tuzları ile (NiCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoCl_2 , CuCl_2), çözücü varlı ında veya kuru kuruya, siklotetramerizasyonu ile elde edilmi tir. Reaksiyon 150°C sıcaklıkta, yakla ık 30 saat sürdürülmü ve bu süre sonunda elde edilen ürün sıcak saf su ile yıkanmı , kurutulmu , ekstrakte edilmi ve silikajel malzeme kullanılan kolon kromatografisi ile (etilasetat:hekzan, 1:1) safla tırlmı tir. 3-6 ftalosiyenin bile i klerinden alınan IR

spektrumlarında siklotetramerizasyon sonrası yok olması beklenen, 2 ba langıç maddesine ait 2238 cm^{-1} 'deki C N pikinin kayboldu u gözlenmi tir. 3-6 bile iklerinin IR spektrumunda 3058 cm^{-1} 'de aromatik CH gruplarına, $2987\text{-}2867\text{ cm}^{-1}$ aralı nda ise alifatik CH gruplarına ait gerilme titre imleri tespit edilmi tir. IR spektrumlarında alifatik CH gruplarına ait gerilme titre imlerinin bulunması, ftalosiyaninde uzun alkil gruplarının mevcut oldu unu do rulamaktadır.

3 bile i inin d_6 -DMSO içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda, 8.09 ppm 'de aromatik protonlara ait pikler $7.24\text{-}6.97\text{ ppm}$ aralı nda $-\text{CF}_2\text{H}$ grubuna ait $5.12\text{-}5.05\text{ ppm}$ aralı nda ise $-\text{OCH}_2$ grubuna ait protonlar gözlenmi tir. 4 bile i inin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu 3 nolu bile i in spektrumu ile benzerlik göstermektedir. $8.54\text{-}7.90\text{ ppm}$ aralı nda aromatik protonlara ait, $7.69\text{-}7.37\text{ ppm}$ aralı nda $-\text{CF}_2\text{H}$ grubuna ait ve $5.12\text{-}5.05\text{ ppm}$ aralı nda ise $-\text{OCH}_2$ grubuna ait protonlar gözlenmi tir. 3 bile i inin d_6 -DMSO içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumunda ftalosiyanın halkasındaki aromatik karbonlara ait pikler sırasıyla $168.81, 149.65, 130.99, 114.66\text{ ppm}$ de alifatik zincir üzerindeki karbonlara ait pikler sırasıyla $111.53, 108.32, 107.21, 104.86\text{ ve }66.27\text{ ppm}$ 'de gözlenmi tir. 3 bile i inin d_6 -DMSO içerisinde alınan ^{19}F NMR spektrumu ile ligandın spektrumu oldukça benzerdir. Alkil zincirindeki flor atomlarına ait pikler sırasıyla $-141.97, -133.05, -127.88\text{ ve }-122.71\text{ ppm}$ de erlerinde gözlenmi tir.

5 bile i inin MALDI-MS yöntemiyle alınan kütle spektrumlarında 2412.40 [M]^+ mol piki gözlenmi tir.

Aromatik yapıda 18 elektronuna sahip ftalosiyaninler, UV-Vis bölgede gösterdikleri tipik elektronik geçi ler yardımıyla etkin bir ekilde incelenebilmektedir. Ba ka bile iklerin yapı analizinde çok az katkı sa ladı ı bilinen UV-Vis spektrumları, ftalosiyaninlerin analizinde en önemli araçlardan biri olmu tur. Metaloftalosiyanın türevleri olan NiPc(3), ZnPc(4), CoPc(5) ve CuPc(6) bile iklerinin THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarında Q bantları sırasıyla $661, 666, 655\text{ ve }666\text{ nm}$ 'de iddetli tek band olarak gözlenmi , B bantları ise $330\text{-}350\text{ nm}$ aralı nda ortaya çıkmı tir (ekil 7.3). Sentezlenen tüm bile iklerin UV-Vis spektrumunda agregasyonun önemli ölçüde engellendi i gözlenmi tir.



ekil 7.3: 3-6 Bile iklerinin UV-Vis spektrumları.

KAYNAKLAR

- [1] **Dandridge, A.G., Dunworth, S.W., Drescher, H.A.E and Thomas, A.L. (ICI)**, 1929. Scottish Dyes, United Kingdom Patent, No: GB322169.
- [2] **Michael, J.C., Adrian, J.D., Steven D.H., Andrew, J.T., Kenneth, J.H.**, 1988. Octa-Alkoxy Phthalocyanine and Naphthalocyanine Derivatives: Dyes with Q-Band Absorption in the Far Red or Near Infrared, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 2453-2458.
- [3] **Sugimori, T., Okamoto, S., Kotoh, N., Handa, M., Kasuga K.**, 2000. Phthalocyanine Obtained from Phthalocyanines with Phenyl Derivatives: A New Method for the Synthesis of the Phthalonitriles by Use of Suzuki-Coupling Reaction, Chem. Lett., 10, 1200-1201.
- [4] **Kobayashi, N., Muranaka, A.**, 2000. A Mutually Perpendicular Phthalocyanine Pentamer Obtained by a One-Step Reaction, Chem. Commun., 19, 1855-1856.
- [5] **Muto, T., Tema, T., Kimura, M., Hanabusa, K., Shiria, H.**, 2000. A new Phthalocyanine Derivative Having Peripheral 2-tyienyl Substituents, Chem. Commun., 17, 1649-1650.
- [6] **VanderPol, J.F., Neeleman, E., Van Miltenburg, J.C., Zwikker, J.W., Nolte, R.J.M., Drenth, W**, 1990. A Polymer with the Mesomorphic Order of Liquid Crystalline Phthalocyanine, Macromolecules, 23, 155-162.
- [7] **Kalkan A.**, 2007, Bifenil Süstitüentler çeren Ftalosiyeninler, Doktora Tezi, .T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, stanbul
- [8] **Moser F.H., Thomas, A.L.** The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, CRC. Vol. II, Boca Raton: Florida, 1983.
- [9] **De Diesbach H. ve von der Weid E.** Helv. Chim. Acta, 1927; 10: 886.
- [10] **Soppok, R.**, 1979. Ullmans Enzyklöpedia der Technischen Chemie, Urban Schwarzenberg, München, Bd., 18, 501.
- [11] **Linstead R.P.** 1934. Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters, J. Chem. Soc., 28, 1016-1017.
- [12] **Linstead R.P. ve Lowe A.R. J.** Chem. Soc., 1934; 1031.
- [13] **Robertson I.M.**, 1935. An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds, J. Chem. Soc., 29, 615-621.
- [14] **Ahsen V., Gürek A.G., Luneau D. ve Pecaut J.** Inorg. Chem., 2001; 40: 18, 4793.
- [15] **Andre J.-J, Holczer K., Petit P., Riou M.T., Clarisse C., Even R., Fourmigue M. ve Simon J.**, J. Chem. Phys. Lett., 1985; 115: 463.

- [16] **Meller A. ve Ossko A.** Monatsh. Chem., 1972; 103: 150.
- [17] **Kietaibl H.** Monatsh. Chem., 1974; 105: 405.
- [18] **Geyer M., Plenzig F., Rauschnabel J., Hanack M., del Rey B, Sastre A., Torres T.** Synthesis, 1996: 1139
- [19] **Day V.W., Marks T.J. ve Wachter W.A.** J. Am. Chem. Soc., 1975; 97: 4519.
- [20] **Marks T.J. ve Stojakovic D.R.** J. Am. Chem. Soc., 1978; 100: 1695.
- [21] **Horn D. ve Honigmann B.** Cong. FATICEOP 12, 1974; s.181, Verlag Chemie, Weinheim.
- [22] **Arslano lu, Y.,** 2004. Yeni tip çözünür titanyum ftalosiyanimlerin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, .T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, stanbul.
- [23] **Lever, A.B.P., Licoccia, S., Magnell, K., Minor, P.C. and Ramaswamy, B.S.,** 1982. Mapping of the energy levels of metallophthalocyanines via electronic spectroscopy, electrochemistry and photochemistry. In: ACS Symp. Series, 201, 237-252.
- [24] **Leznoff C. C., Lever A. B. P.,** Phthalocyanines Properties and Applications Vol. 3., VCH Publishers, New York, 1993
- [25] **E. Orti, J. L. Bredas, C. Clarisse,** 1990. Electronic structure of phthalocyanines: Theoretical investigation of the optical properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals, J. Chem. Phys., 92, 1228
- [26] **P. Yiru, H. Fenghua, L. Zhipeng, C. Naisheng and H. Jinling.,** 2004. Synthesis and characterization of an unsymmetrical diimide-disulfonato phthalocyaninatozinc dipotassium salt, Inorg. Chem. Commun, 7, 967.
- [27] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.,** 1989. Phthalocyanines Properties and Application, 1, VCH, Weinheim.
- [28] **Moser F.H., Thomas A.L** 1983. The Phthalocyanines, Volume 1: Properties, Boca Raton, Florida: CRC Press.
- [29] **M. Brewis, G.J. Clarkson, P. Humberstone, S. Makhseed and N.B. Mckeown,** 1998. The synthesis of some phthalocyanines and naphthalocyanines derived from sterically hindered phenols, Chem. Eur. J., 4, 1633.
- [30] **N.B. Mckeown, I. Chambrier and M.J. Cook,** 1990. Synthesis and characterisation of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa-alkyl- and 1,4,8,11,15,18-hexa-alkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1, 1169.
- [31] **Yang, Y.C., Ward, J.R. and Seiders, R.P.,** 1985. Dimerization of Cobalt(II) tetrasulfonated phthalocyanine in Water and aqueous alcoholic solutions, Inorg. Chem.,24(12), 1765-1769
- [32] **Pawlowski, G. and Hanack, M.,** 1980. A convenient synthesis of octasubstituted phthalocyanines, Synthesis, 1980(4), 287-289.

- [33] **Koray, A.R., Ahsen, V. and Bekaro lu, Ö.**, 1986. Preparation of novel, soluble phthalocyanine with crown ether moieties, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 127, 932-933.
- [34] **Wöhrle, D., Meyer, G. und Wahl, B.** 1980. Polymere phthalocyanine und ihre vorstufen, Teil 1. Reaktive oktafunktionelle phthalocyanine aus 1,2,4,5-tetracyanobenzol, *Macromol. Chem.*, 181, 2127-2135.
- [35] **Ford, W.E., Rodgers, M.A.J., Schechtman, L.A., Sounik, J.R., Rihter, B.D. and Kenny, M.E.**, 1992. Synthesis and photochemical properties of aluminum, gallium and tin naphthalocyanines, *Inorg. Chem.*, 31(16), 3371-3377.
- [36] **Durmu , 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.
- [37] **Hanack, M., Metz, J. und Pawlowski, G.**, 1982. Lösliche trans-di-1-alkinyl- und polytrans-ethinyl(tetraalkylphthalocyaninato)metall-IVB-Derivate, *Chem. Ber.*, 115, 2836.
- [38] **Dulog L. Ve Gittinger A.** 1993. *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemist an Physics*, 194: 394.
- [39] **McKeown N.B. ve Cook M.J.** 1990. *Journal Of The American Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1169.
- [40] **Cambridge A.N., Cook M.J., Harrison K.J. ve McKeown M.C.** 1991. *Journal Of The American Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 3053.
- [41] **Cariati, F., Galizzioli, D., Morazzoni, F., and Busetto, C.**, 1975. New adducts of phthalocyanine cobalt(II) with pyridine and 4- methylpyridine and their vibrational, magnetic and electronic properties I. Reactivity towards oxygen., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* , 556-561
- [42] **Ghosez, P., Cot, R., Gastoonguay, L., Veilleux, G., Denes, G. and Dodelet, J.P.**, 1993. Characterisation of a highly photoactive molecular semiconductor: oxotitanium phthalocyanine. *Chem. Mater.*, 5, 1581-1590.
- [43] **Wynne, K.J.**, 1984. Crystal and molecular structure of chloro(phthalocyaninato)gallium(III), Ga(Pc)Cl, and chloro(phthalocyaninato)aluminum(III), Al(Pc)Cl. *Inorg. Chem.*, 23(26), 4658-4663.
- [44] **Joyner, R.D. and Kenney, M.E.**, 1962. Phthalocyaninosilicon Compounds. *Inorg. Chem.*, 1, 236-238.
- [45] **Krüger, C. and Kenney, M.E.**, 1962. Dialkoxyphtalocyaninosilicon Derivatives, *J. Org. Chem.*, 28, 3379-3381.
- [46] **Gaspard, S. et Maillard, P.H.**, 1987. Structure des phtalocyanines tetra tertio-butylees: mecanisme de la synthese, *Tetrahedron*, 43(6), 1083-1090.
- [47] **Hurley, T.J., Robinson, M.A. and Trotz, S.I.**, 1967. Complexes derived from 1,3-diiminoisindoline-containing ligands. II. Stepwise formation of nickel phthalocyanine, *Inorg. Chem.*, 6(2), 389-392.

- [48] **Yang, C.H. and Chang, C.**, 1982. Complexes derived from phthalonitrile, the intermediates to nickel phthalocyanine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2539-2540
- [49] **Leznoff, C.C., Greenberg, S., Khouw, B. and Lever, A.B.P.**, 1987. The Syntheses of Mono and Disubstituted Phthalocyanines Using a Dithioamide, *Can. J. Chem.*, 65, 1705-1713.
- [50] **Rodríguez Morgade, S. and Hanack, M.**, 1997. Synthesis, Separation and Characterization of the Structural Isomers of Octa-tert-butylphthalocyanines and Dienophilic Phthalocyanine Derivatives, *Chem.: Eur. J.*, 3, 1042-1051.
- [51] **Leznoff, C.C., Hu, M., McArthur, C.R., Qin, Y. and van Lier, J.E.**, 1994. The Syntheses of 2,9,16-23- and 1,8,15,22-Tetrahydroxyphthalocyanines, *Can. J. Chem.*, 72, 1990-1998.
- [52] **Leznoff, C.C., Hu, M. and Nolan, K.J.M.**, 1996. The Synthesis of Phthalocyanines at Room Temperature, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1245-1246.
- [53] **Hanack, M., Renz, G., Strahle, J. and Schmid, S.**, 1991. Synthesis and characterization of substituted (1,2-naphthalocyaninato)iron compounds and bisaxially coordinated isocyanide complexes, *J. Org. Chem.*, 56(11), 3501-3509.
- [54] **Oliver, S.W. and Smith, T.P.**, 1987. Oligomeric cyclization of dinitriles in the synthesis of phthalocyanines and related compounds, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1579-1582.
- [55] **McKeown N.B.**, *Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1998.
- [56] **Thomas, A.L.**, 1990. *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, Boca Raton, Florida.
- [57] **Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D. and Weber, P.**, 1982. Annelides. 7. Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines. Toward liquid crystalline one-dimensional conductors, *J. Am. Chem. Soc.*, 104(19), 5245-5247.
- [58] **Emmelius M., Pawlowski G. ve Vollmann H.W.** *Angew.Chem. Int. Ed.*, 1989; 28: 1445.
- [59] **Moussavi M., De Cian A., Fischer J. ve Weiss R.** *Inorg. Chem.*, 1988; 27: 1287
- [60] **Rodríguez-Mendez, M.L.**, In, grimes, C.A., Dickey, E.C., Pishko, M.V. editors. *Encyclopedia of Sensors*. America Scientific Publishers, New York.
- [61] **Jiang, J., Kasuga, K., Arnold, D.P.** In: Nalva H.S. editor, 2001. *Supramolecular Photoactive and Electroactive Materials*, Academic Pres, New York.
- [62] **Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z., Bekaro lu, Ö.**, 1996. Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, *Appl. Organomet. Chem.*, 10, 557-577.

- [63] **Petty, M.C.**, 1996. Langmuir-Blodgett Films, Cambridge University Pres., Cambridge.
- [64] **Roberts, G.G.**, 1990. Langmuir-Blodgett Films, Plenum Pres, New York.
- [65] **Phillips D.** In Progress in Reaction Kinetics, Kemp T.J., Donovan R.J. ve Rodgers M.A.J. (Eds), 1997; 22: 175.
- [66] **Becker, A.**, 1996. Inventory of industrial fluoro-biochemicals, Eyrolles, Paris.
- [67] **Mueller, A., Kowalewski, T. and Wooley, K.L.**, 1998. Synthesis, Characterization, and Derivatization of Hyperbranched Polyfluorinated Polymers, *Macromolecules*, 31(3), 776-786.
- [68] **Ando, A. and Kumadaki, I.**, 1999. Progress on the syntheses of fluorine analogs of natural porphyrins potentially useful for the diagnosis and therapy of certain cancers, *J. Fluorine Chem.*, 100, 135-146.
- [69] **Hui-Hua Liu, Yi Wang, Yuan-Jie Shu, Xiang-Ge Zhou, Jiang Wu, Sheng-Yong Yan**, 2006, Cyclopropanation of alkenes catalyzed by metallophthalocyanines, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246, 49-52
- [70] **Sheng-Yong Yan, Yi Wang, Yuan-Jie Shu, Hui-Hua Liu, Xiang-Ge Zhou**, 2006, Nitrene transfer reaction catalyzed by substituted metallophthalocyanines, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 248, 148-151
- [71] **B. Schöllhorn, J.P. Germain, A. Pauly, C. Maleysson, J.P.** , 1998. Blanc, *Thin Solid Films*, 326, 245.
- [72] **Xingfa Ma, Hongzheng Chen, Minmin Shi, Gang Wu, Mang Wang, Ji Huang.**, 2005. High gas-sensitivity and selectivity of fluorinated zinc phthalocyanine film to some non-oxidizing gases at room temperature. *Thin Solid Films*, 489, 257 – 261.
- [73] **Mingxing Wang, Kazumasa Funabiki, Masaki Matsui**, 2004, Solubility of novel silicon phthalocyanines substituted with polyfluoroalkoxy groups at axial sites, *Dyes and Pigments*, 62, 115-119
- [74] **Sugimori, T., Horike, S.-I., Handa, M. and Kasuga, K.**, 1998. Preparation and some properties of perfluoroalkoxy-substituted phthalocyanine complexes of iron(III), nickel(II) and zinc(II), *Inorg. Chim. Acta*, 278, 253-255.
- [75] **R.W. Boyle, J.E.V. Lier**, 1996. Hexadecafluorinated zinc phthalocyanine: photodynamic properties against the EMT-6 tumour in mice and pharmacokinetics using Zn as a radiotracer, *Br. J. Cancer*, 73 , 49–53.
- [76] **Tao Qiu, Xiaoyong Xu, Jianwen Liu, Xuhong Qian**, 2009, Novel perfluoroalkyl phthalocyanine metal derivatives: Synthesis and photodynamic activities, *Dyes and Pigments*, 83, 127-133
- [77] **Mukaddes Selcukoglu, Esin Hamuryudan**, 2007, Novel phthalocyanines with pentafluorobenzyloxy-substituents, *Dyes and Pigments*, 74, 17-20
- [78] **Atif Koca, Ali Rıza Ozkaya, Mukaddes Selcukoglu, Esin Hamuryudan**, 2007, Electrochemical and spectroelectrochemical characterization of

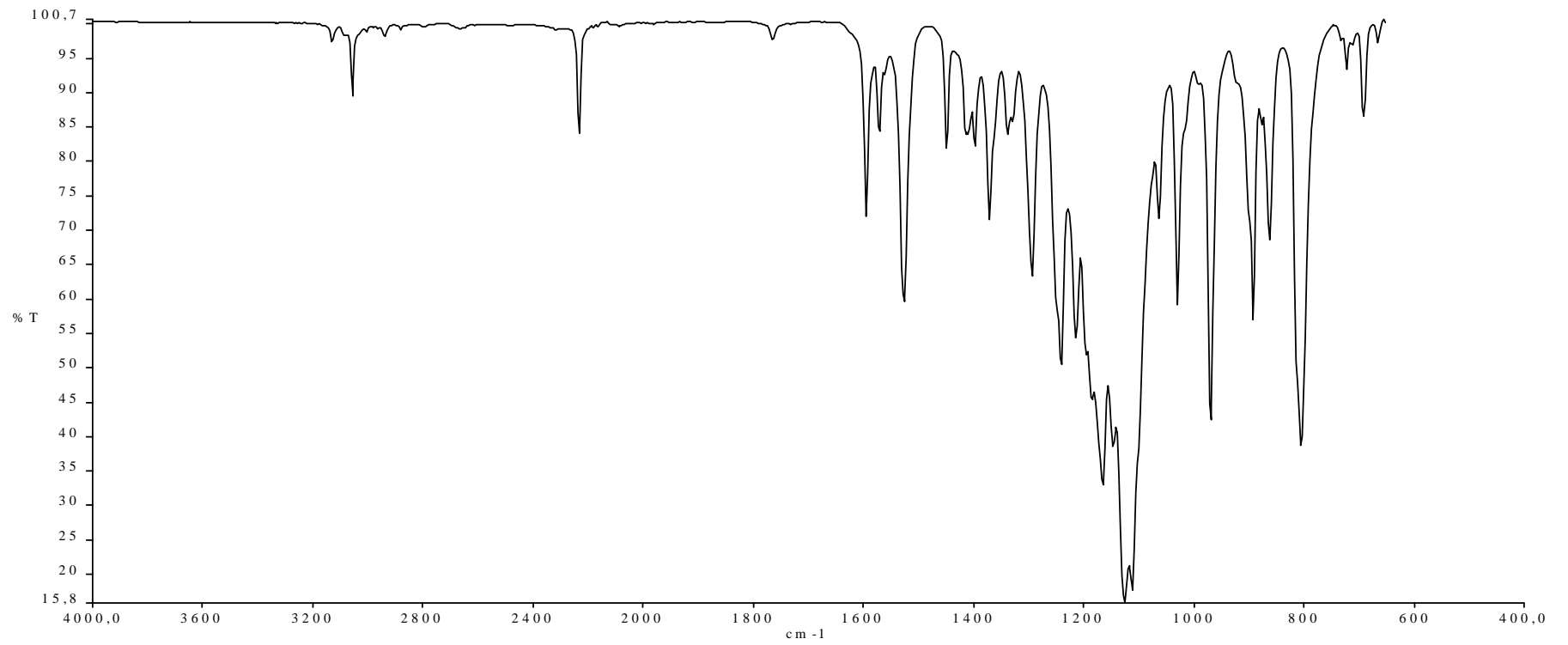
the phthalocyanines with pentafluorobenzyloxy substituents,
Electrochimica Acta, 52, 2683–2690

- [79] **Mukaddes Ozcesmeci, Esin Hamuryudan**, 2008, The synthesis and characterization of functionalized polyfluorinated phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 77, 457-461
- [80] **Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., Yamada, A.**, 1993. A Simple Synthesis of 4,5-Disubstituted-1,2-Dicyanobenzene and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted Phthalocyanines, *Synthesis*, 2, 194-196.

EKLER

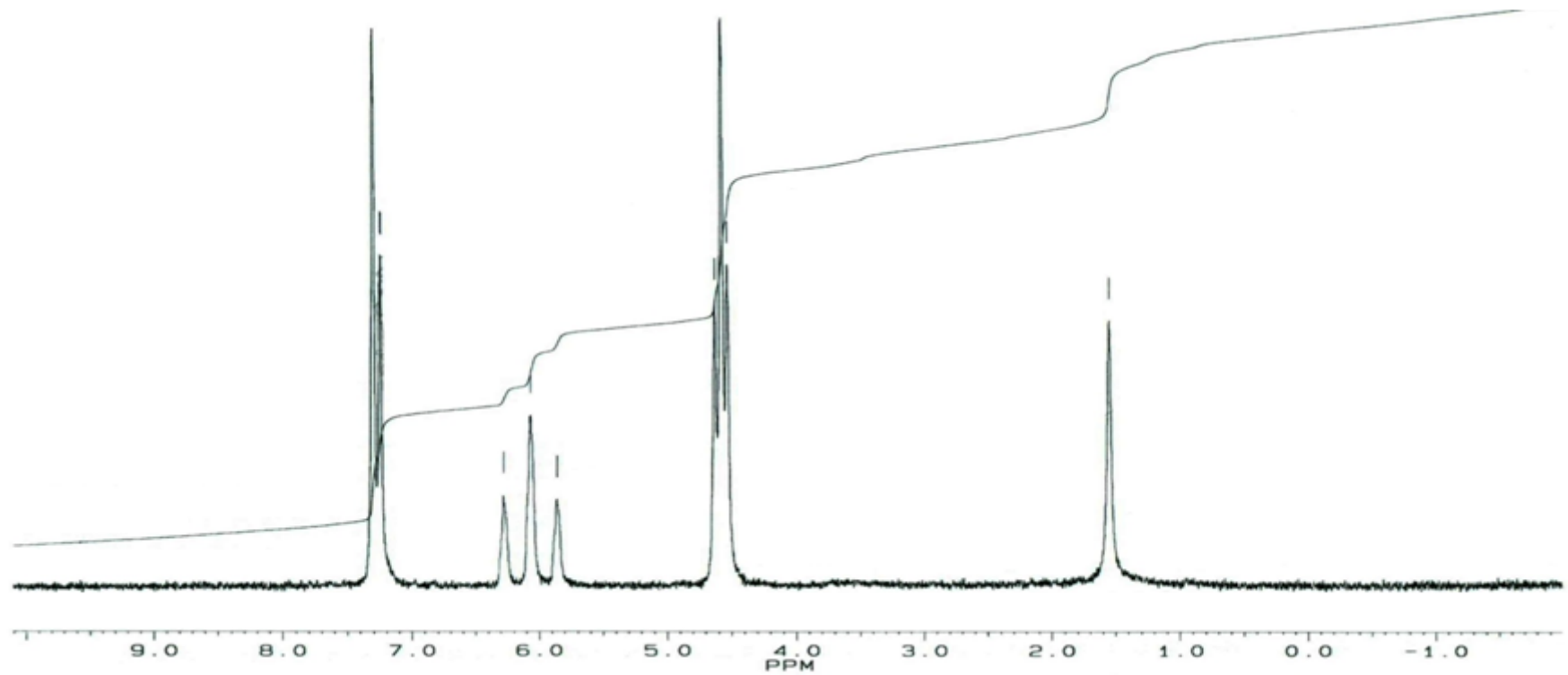
- Ek A.1:** 4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)-ftalonitril bile i ine ait FT-IR Spektrumu
- Ek A.2:** 4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)-ftalonitril bile i ine ait ¹H NMR Spektrumu
- Ek A.3:** 4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)-ftalonitril bile i ine ait ¹⁹F NMR Spektrumu.
- Ek A.4:** 4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)-ftalonitril bile i ine ait Kütle Spektrumu.
- Ek A.5:** 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatonikel(II) bile i ine ait FT-IR Spektrumu.
- Ek A.6:** 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatonikel(II) bile i ine ait UV-Vis Spektrumu.
- Ek A.7:** 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatonikel(II) bile i ine ait ¹H NMR Spektrumu.
- Ek A.8:** 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatonikel(II) bile i ine ait ¹³C NMR Spektrumu.
- Ek A.9:** 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatonikel(II) bile i ine ait ¹⁹F NMR Spektrumu.
- Ek A.10:** 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatoçinko(II) bile i ine ait FT-IR Spektrumu.
- Ek A.11:** 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatoçinko(II) bile i ine ait UV-Vis Spektrumu.
- Ek A.12:** 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatoçinko(II) bile i ine ait ¹H NMR Spektrumu.
- Ek A.13:** 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatokobalt(II) bile i ine ait FT-IR Spektrumu.
- Ek A.14:** 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatokobalt(II) bile i ine ait UV-Vis Spektrumu.
- Ek A.15:** 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatokobalt(II) bile i ine ait MALDI Kütle Spektrumu.
- Ek A.16:** 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatobakır(II) bile i ine ait FT-IR Spektrumu.
- Ek A.17:** 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanimatobakır(II) bile i ine ait UV-Vis Spektrumu.

EK A.1



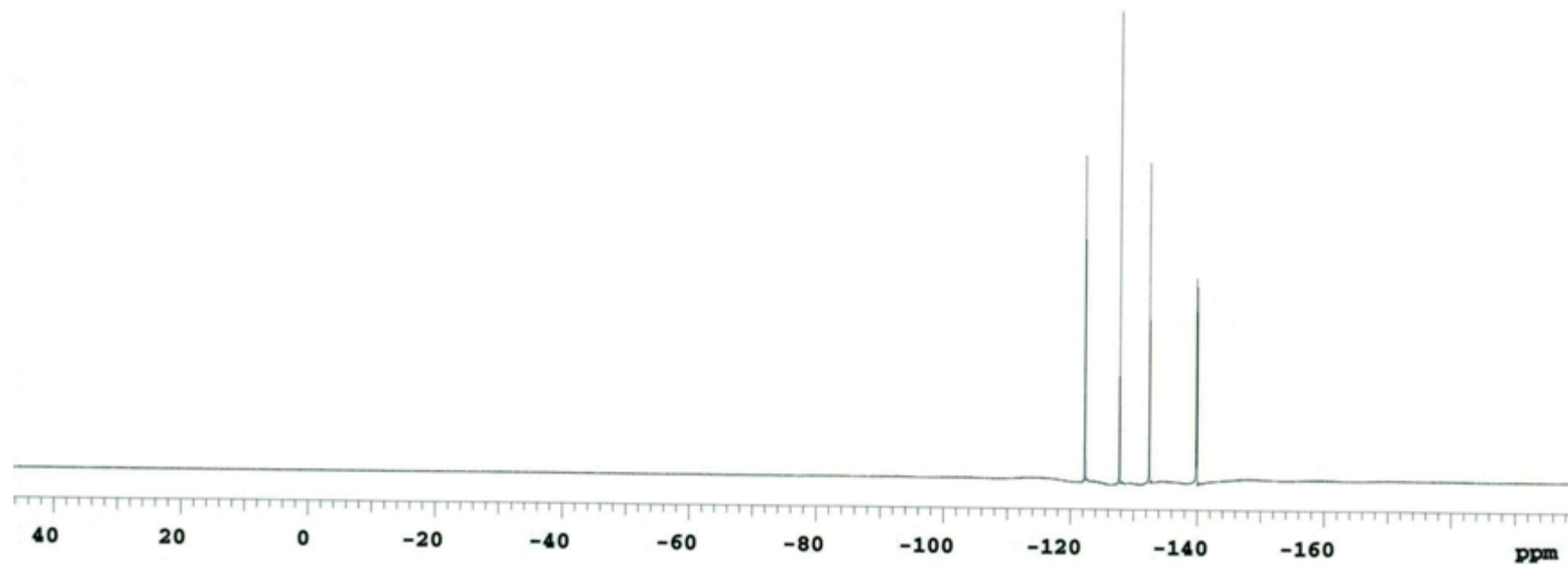
ekil A.1: 4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)-ftalonitril bile i ine ait FT-IR Spektrumu

EK A.2



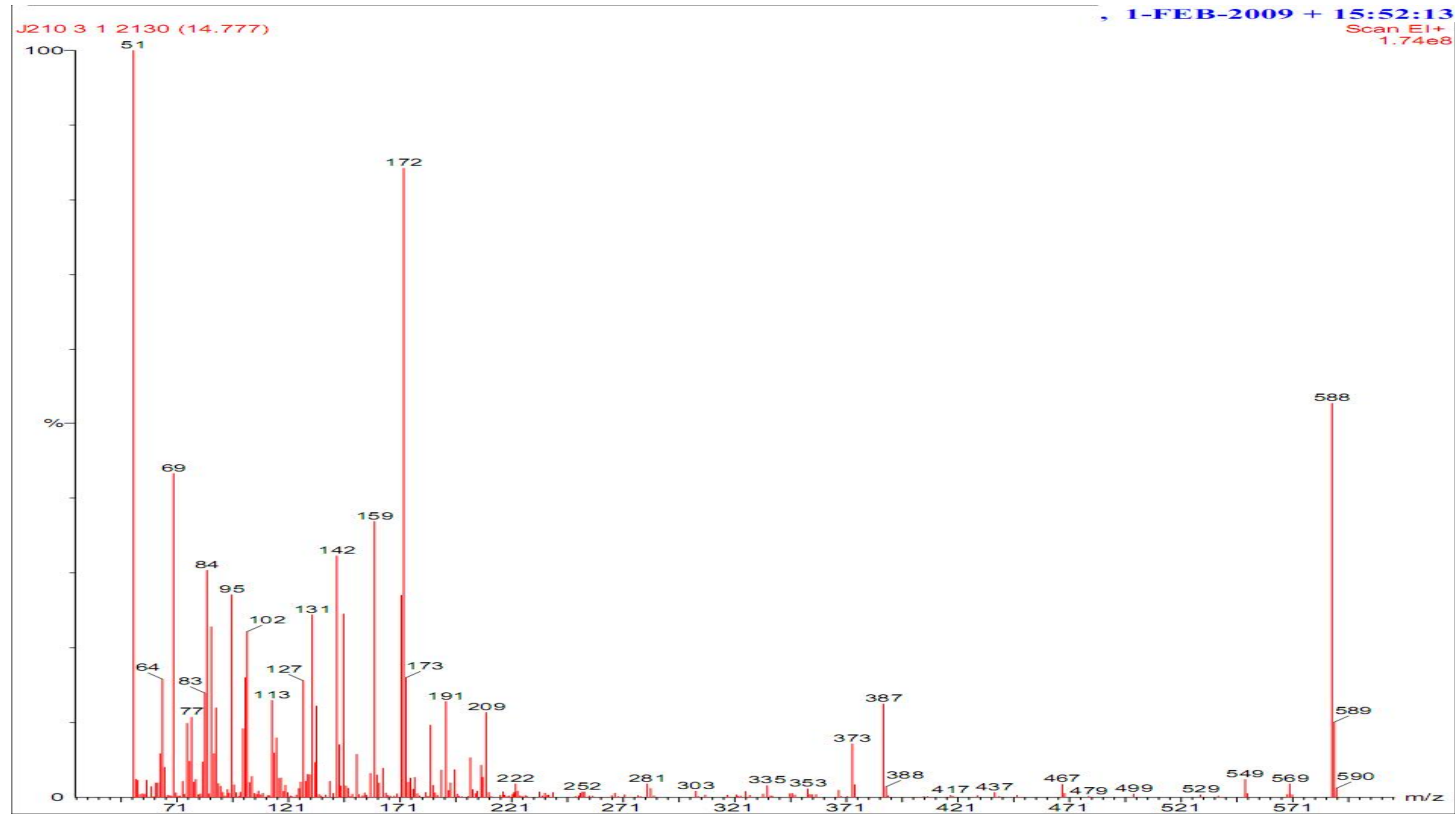
ekil A.2: 4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)-ftalonitril bile i ine ait ^1H NMR Spektrumu

EK A.3



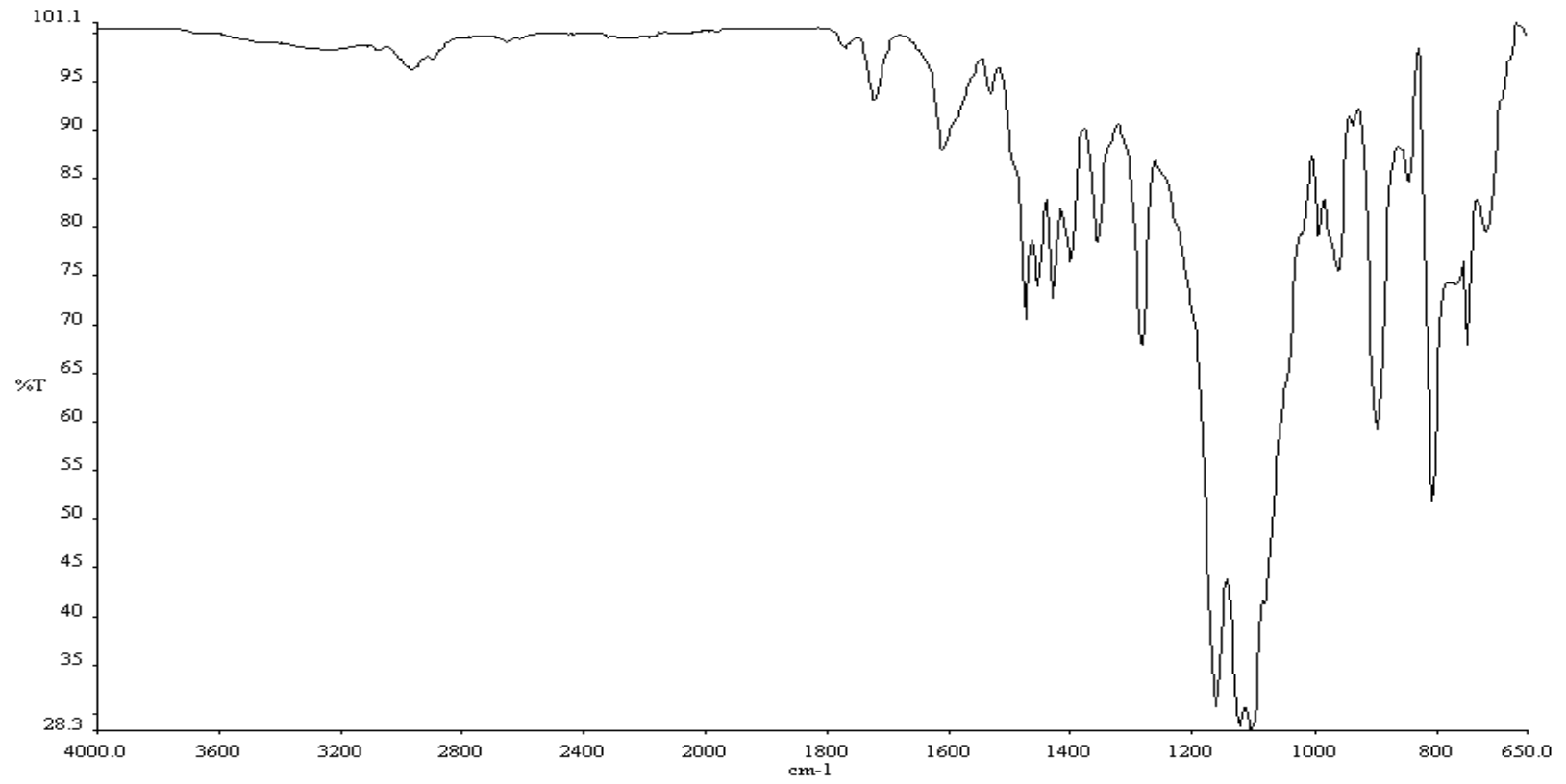
ekil A.3: 4,5-bis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi)-ftalonitril bile i ine ait ^{19}F NMR Spektrumu.

EK A.4



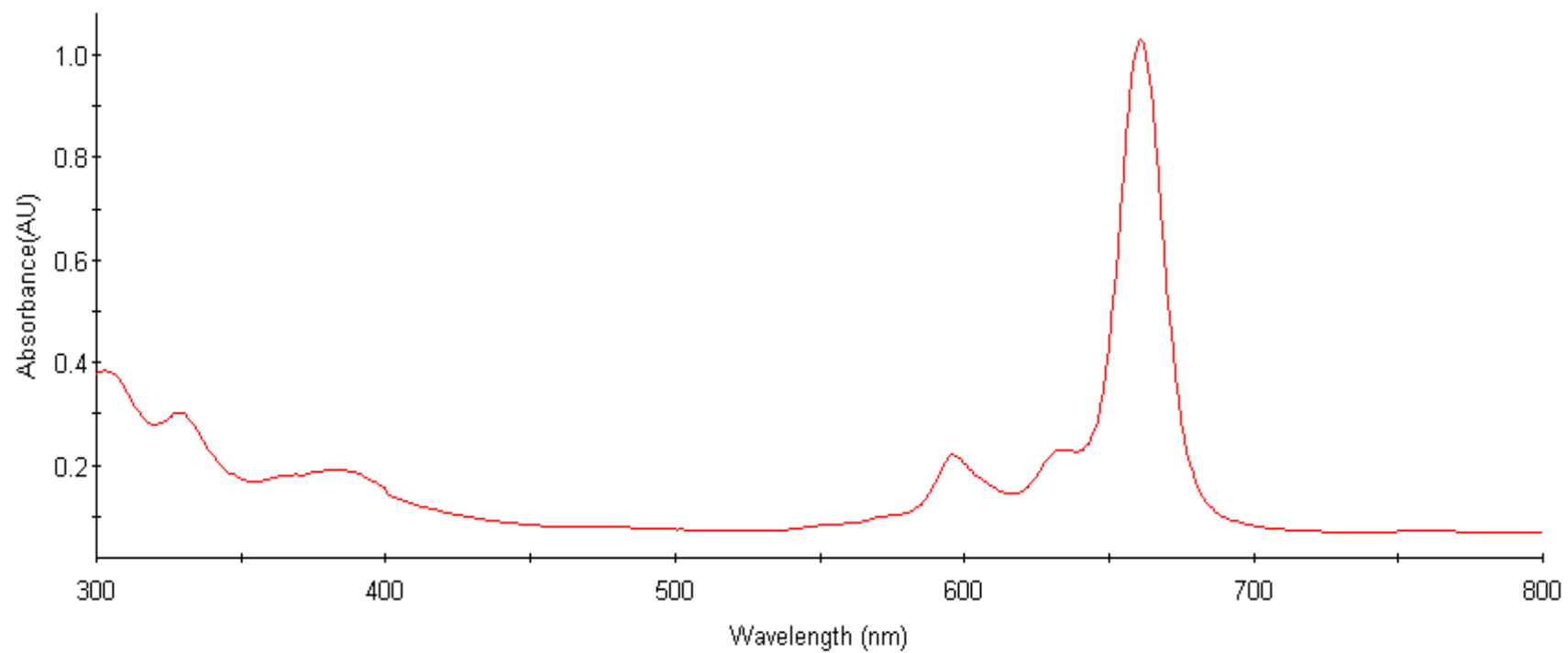
ekil A.4: 4,5-bis(2,2,3,3,4,4,5,5-oktafloropentoksi)-ftalonitril bile i ine ait Ktle Spektrumu.

EK A.5



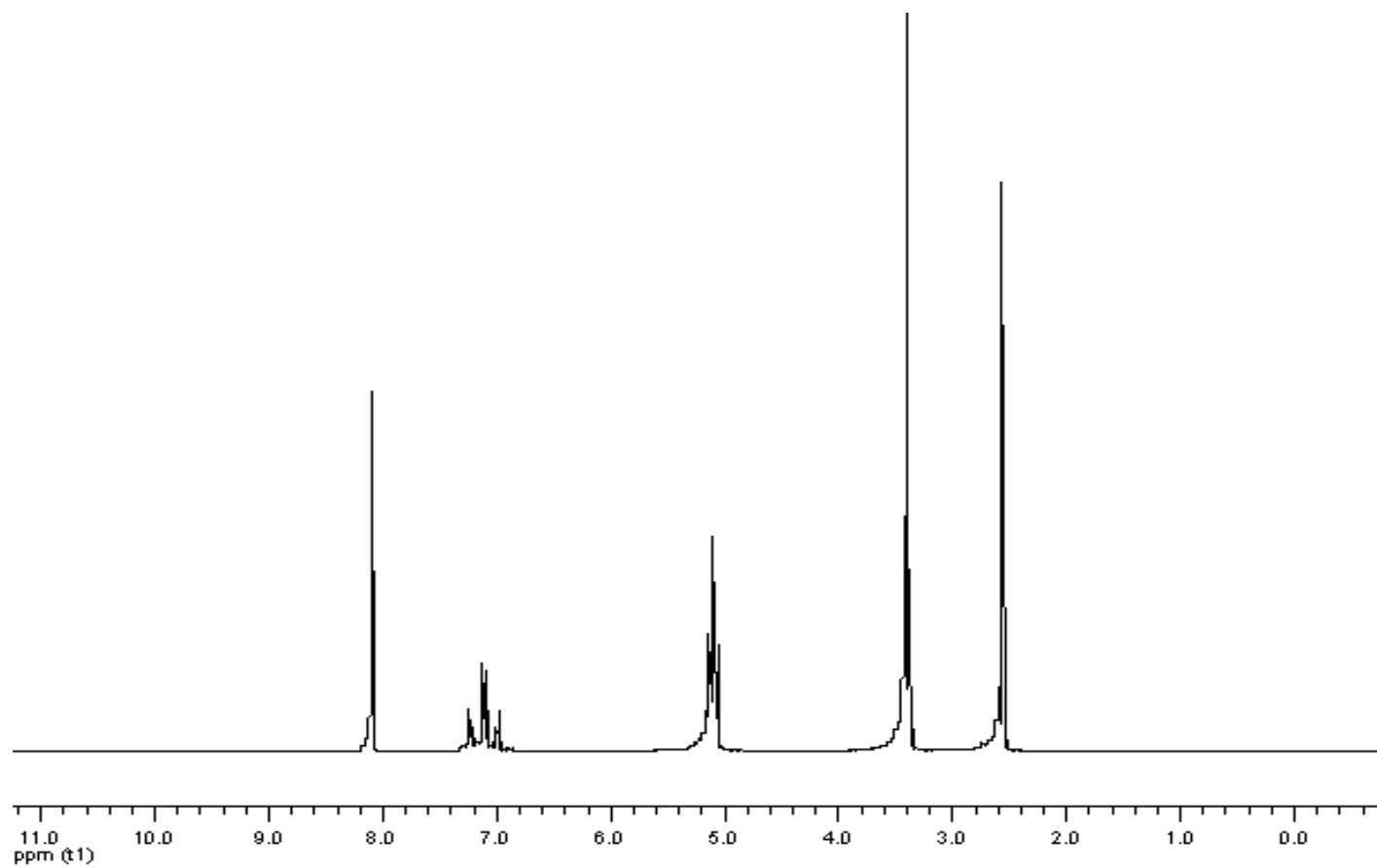
ekil A.5: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyaniatonikel(II) bile i ine ait FT-IR Spektrumu.

EK A.6



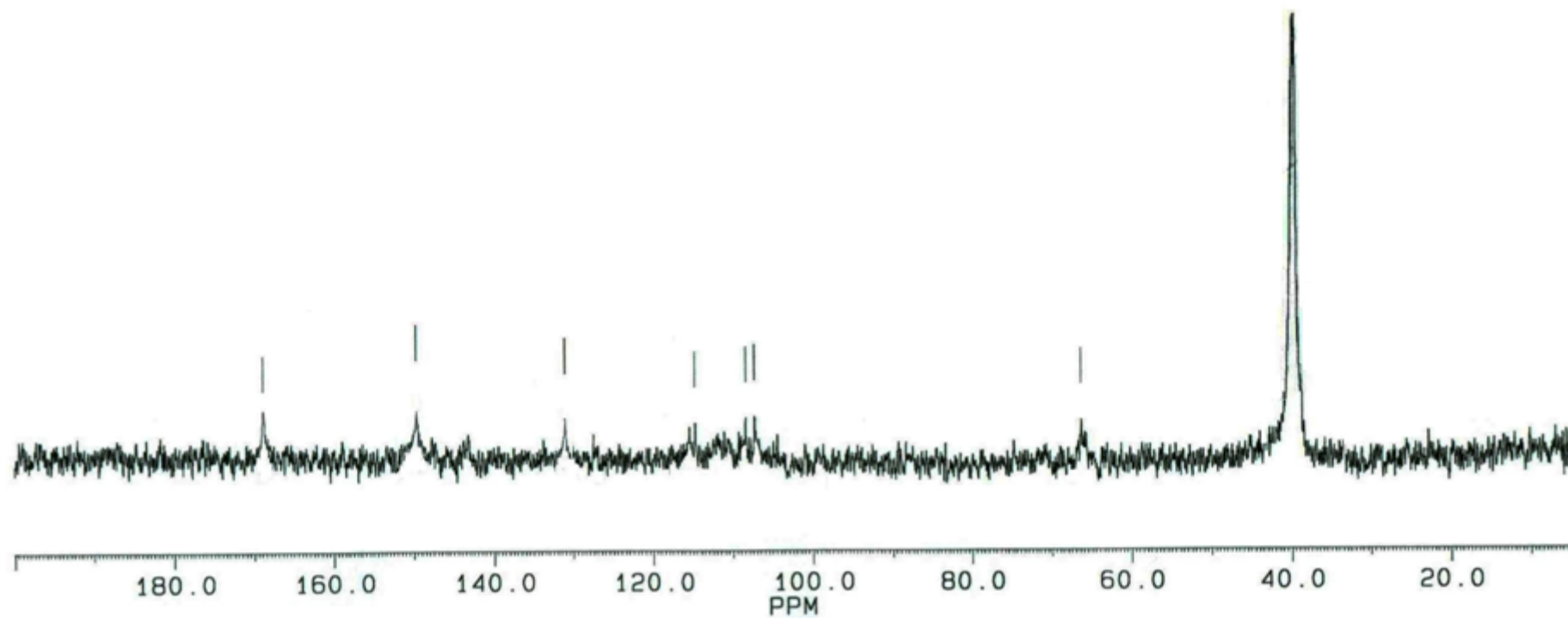
ekil A.6: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyaninatonikel(II) bile i ine ait UV-Vis Spektrumu.

EK A.7



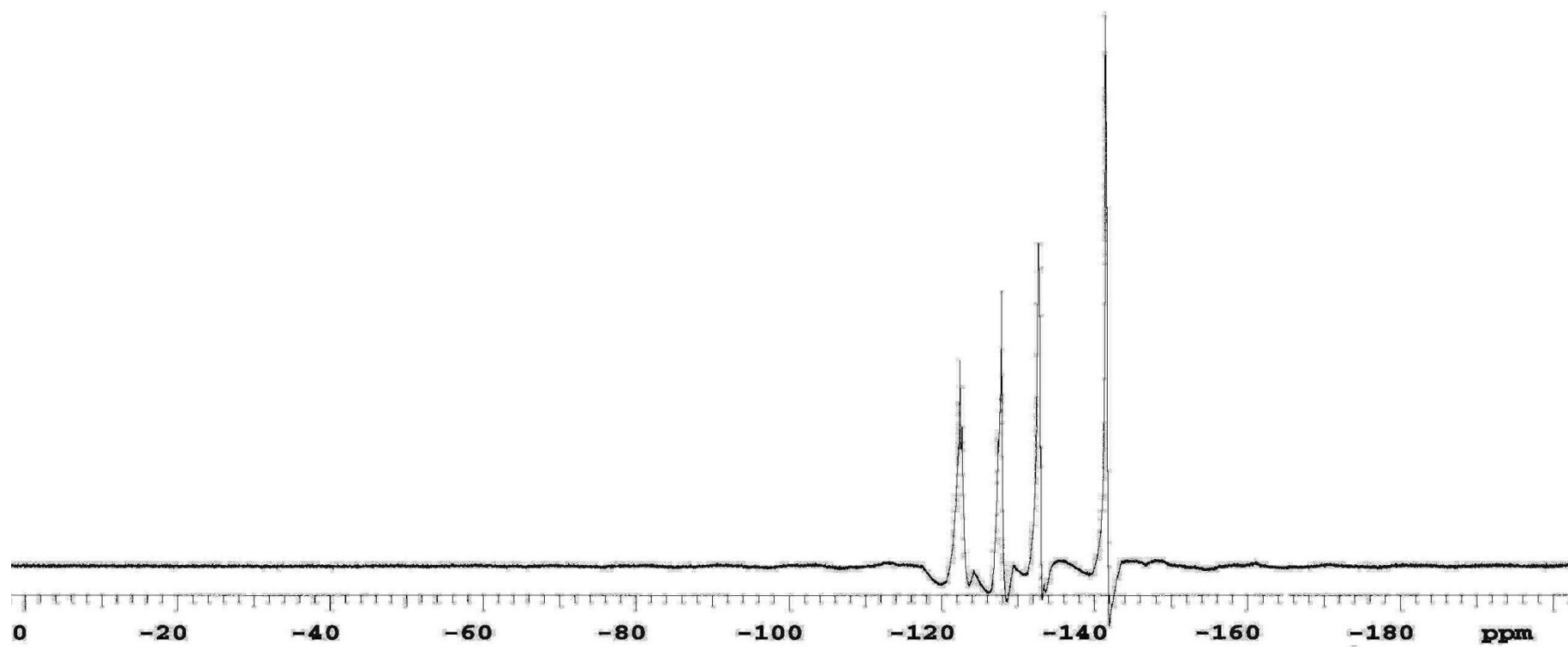
ekil A.7: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyaninatonikel(II) bile i ine ait ¹H NMR Spektrumu.

EK A.8



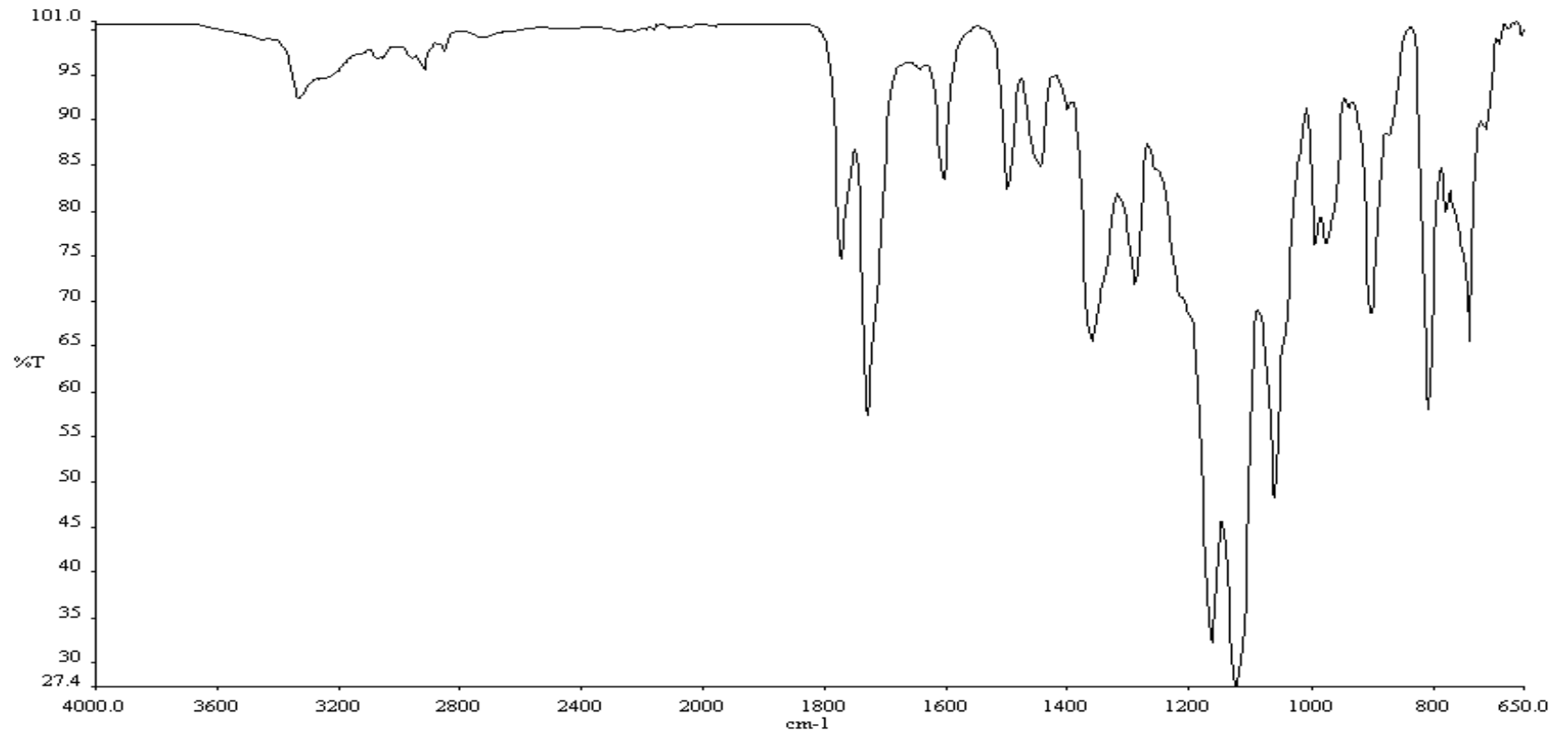
ekil A.8: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyaninatonikel(II) bile i ine ait ^{13}C NMR Spektrumu.

EK A.9



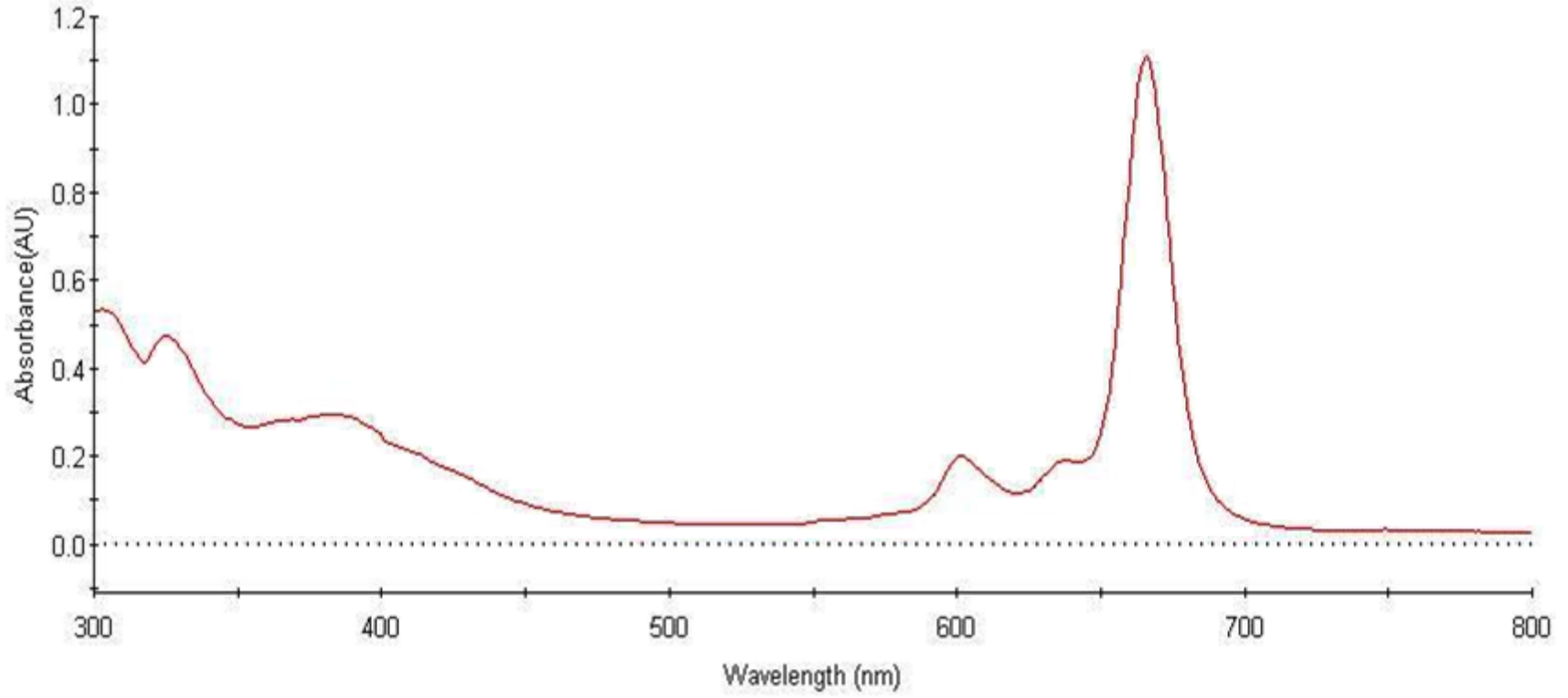
ekil A.9: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyaniatonikel(II) bile i ine ait ^{19}F NMR Spektrumu.

EK A.10



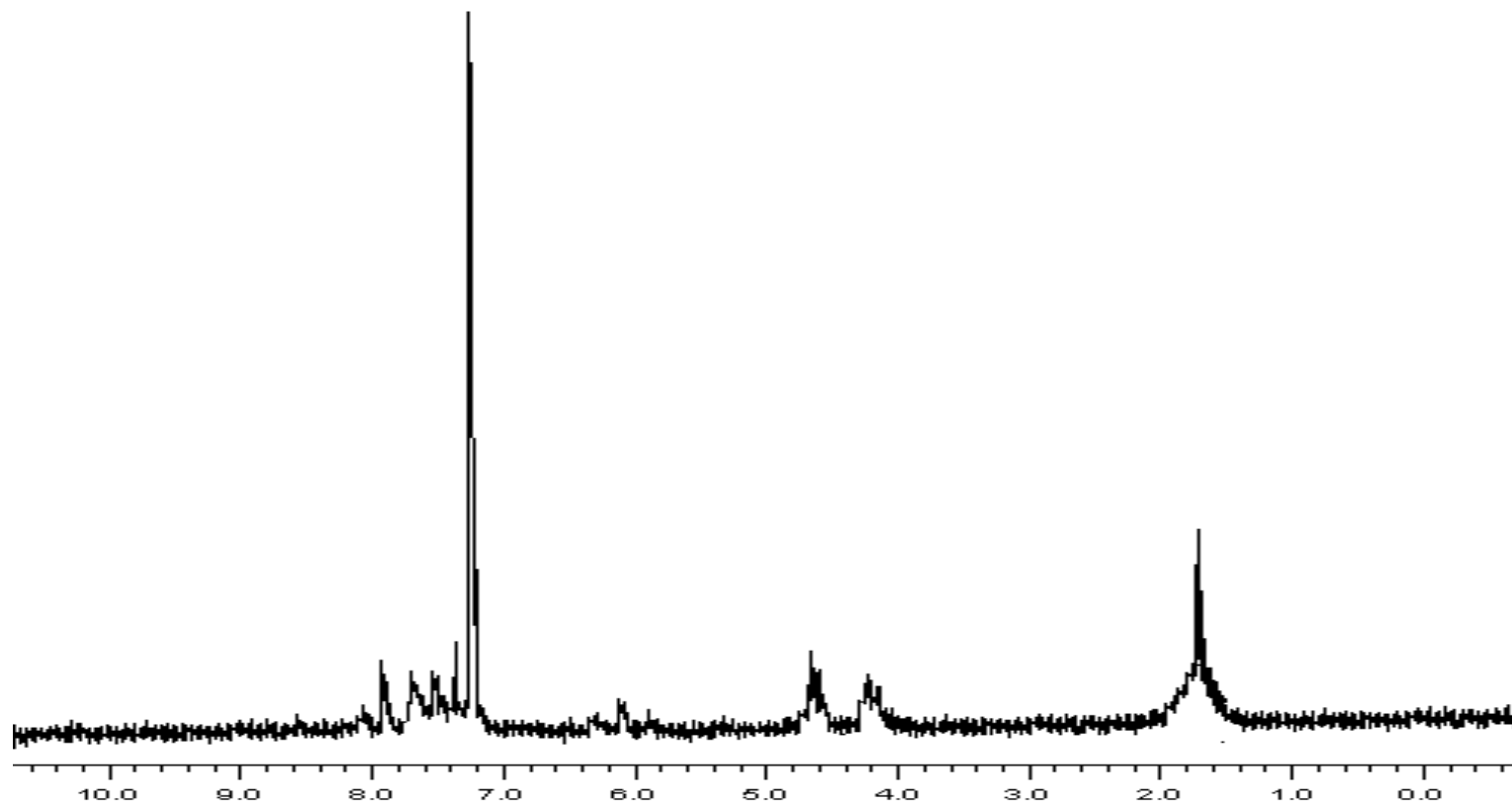
ekil A.10: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyaniatoçinko(II) bile i ine ait FT-IR Spektrumu.

EK A.11



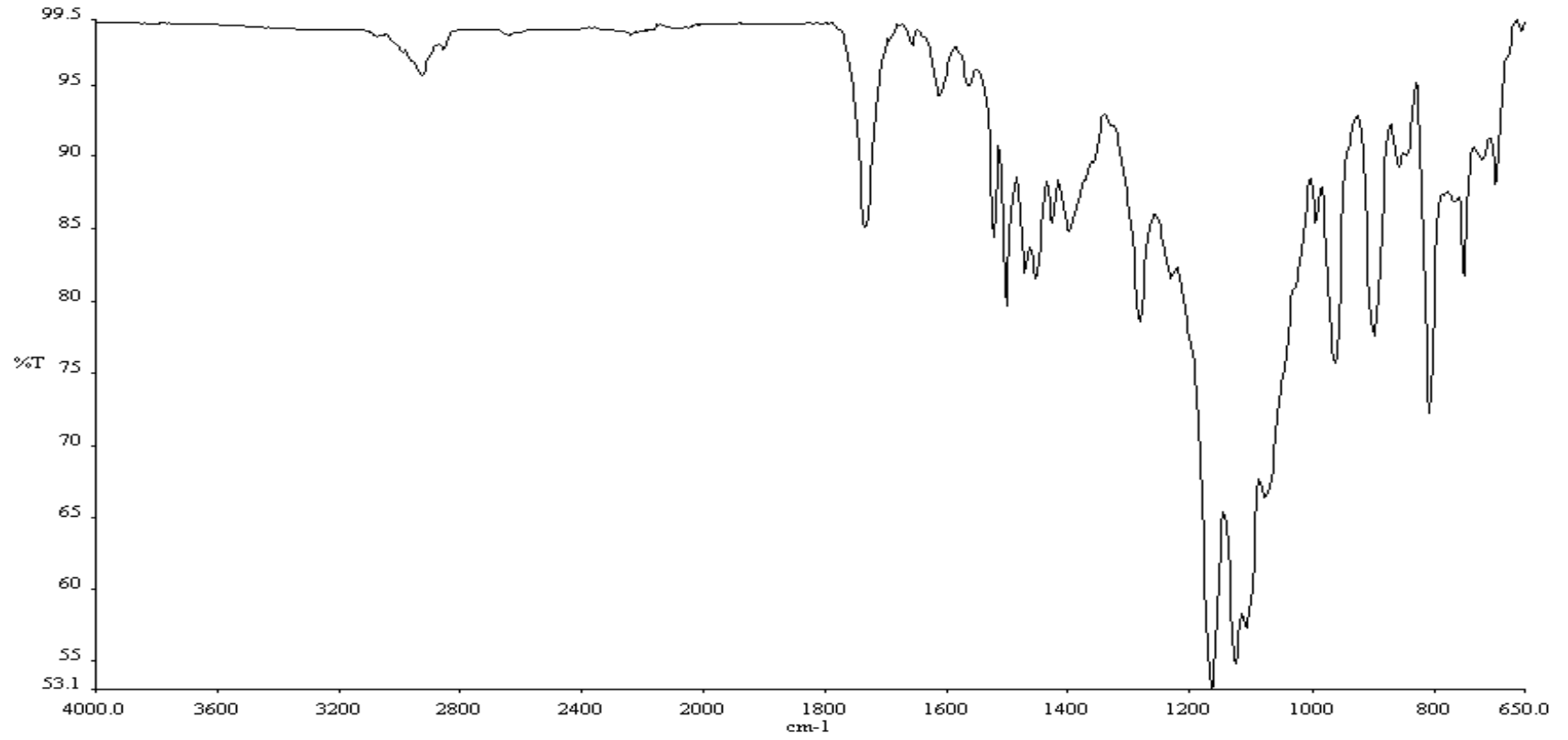
ekil A.11: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyaniatoçinko(II) bile i ine ait UV-Vis Spektrumu.

EK A.12



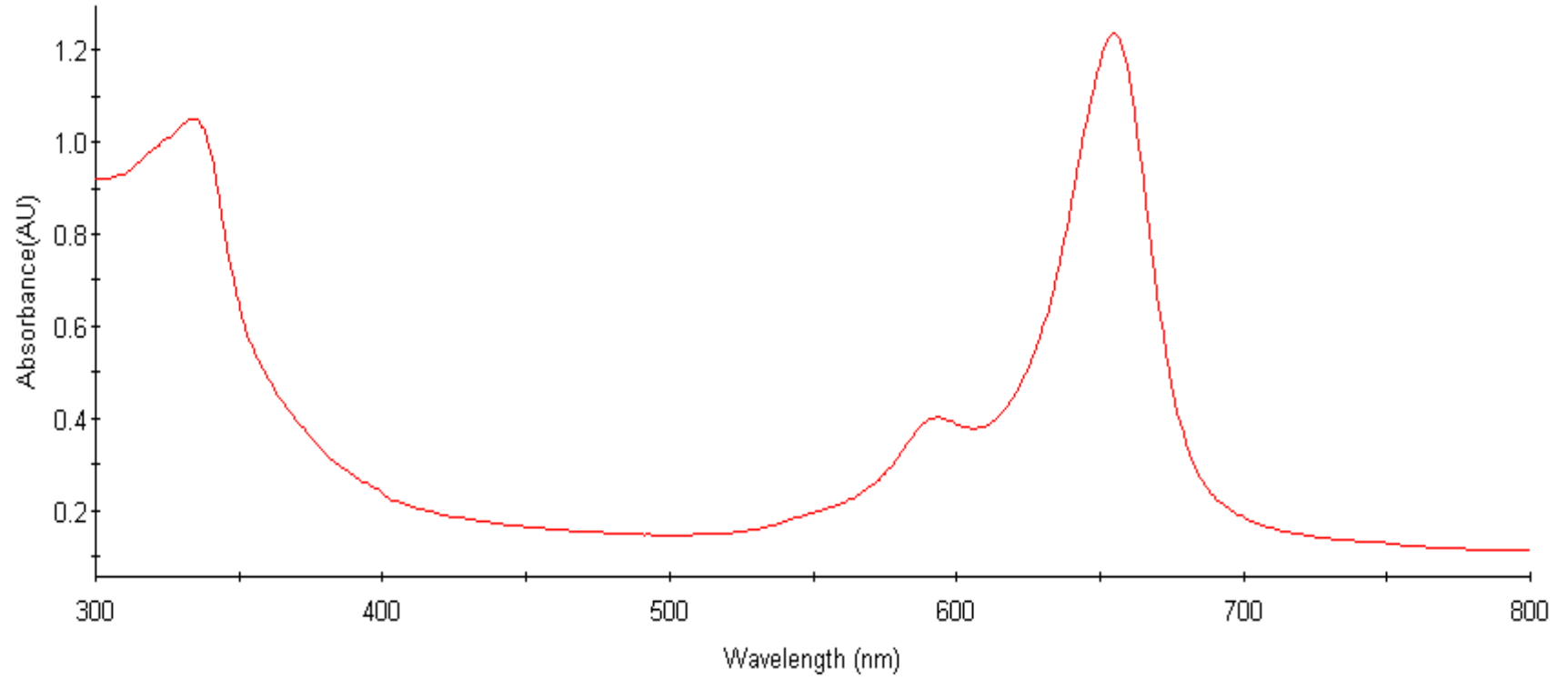
ekil A.12: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyaninatoçinko(II) bile i ine ait ¹H NMR Spektrumu.

EK A.13



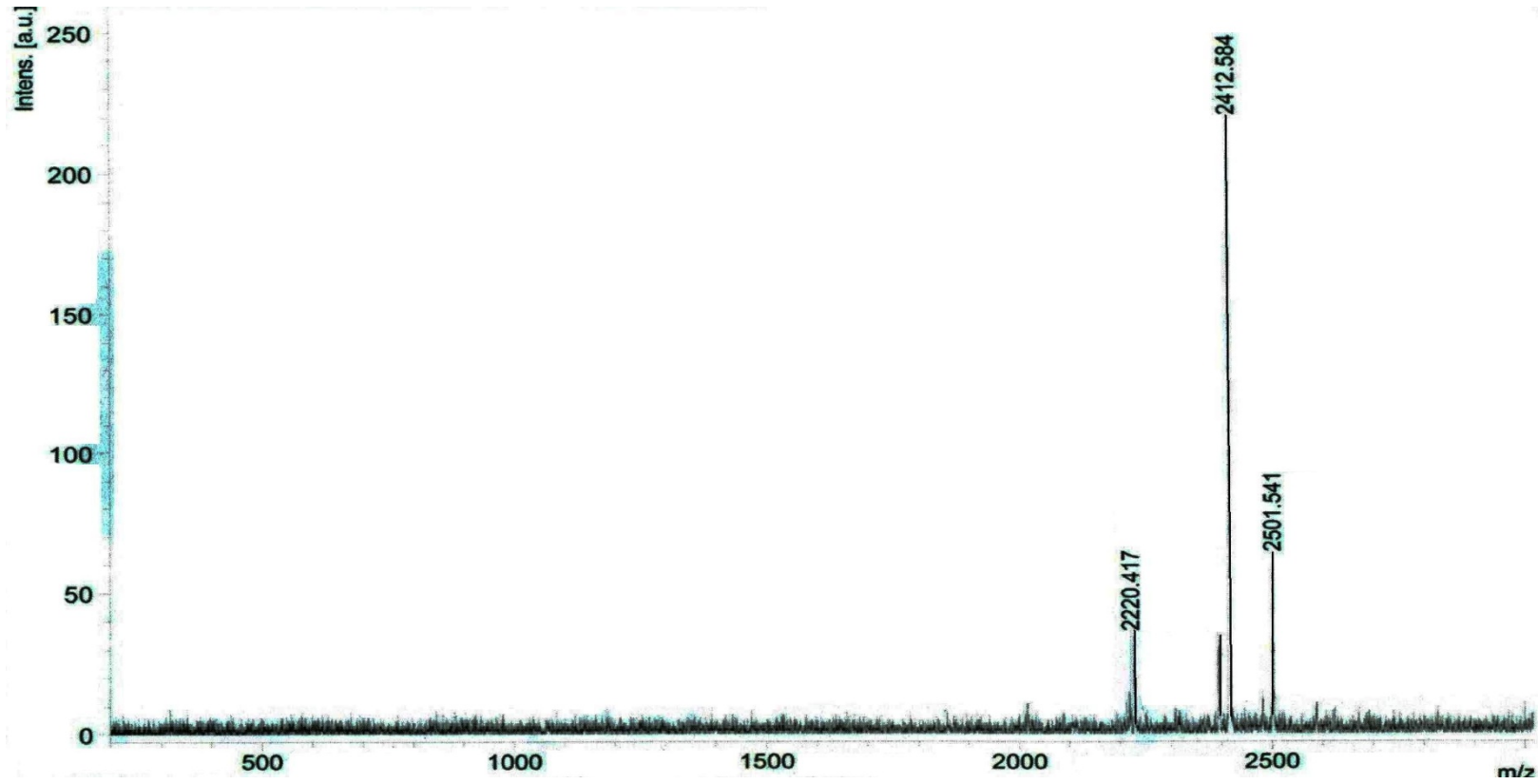
ekil A.13: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyaninatokobalt(II) bile i ine ait FT-IR Spektrumu.

EK A.14



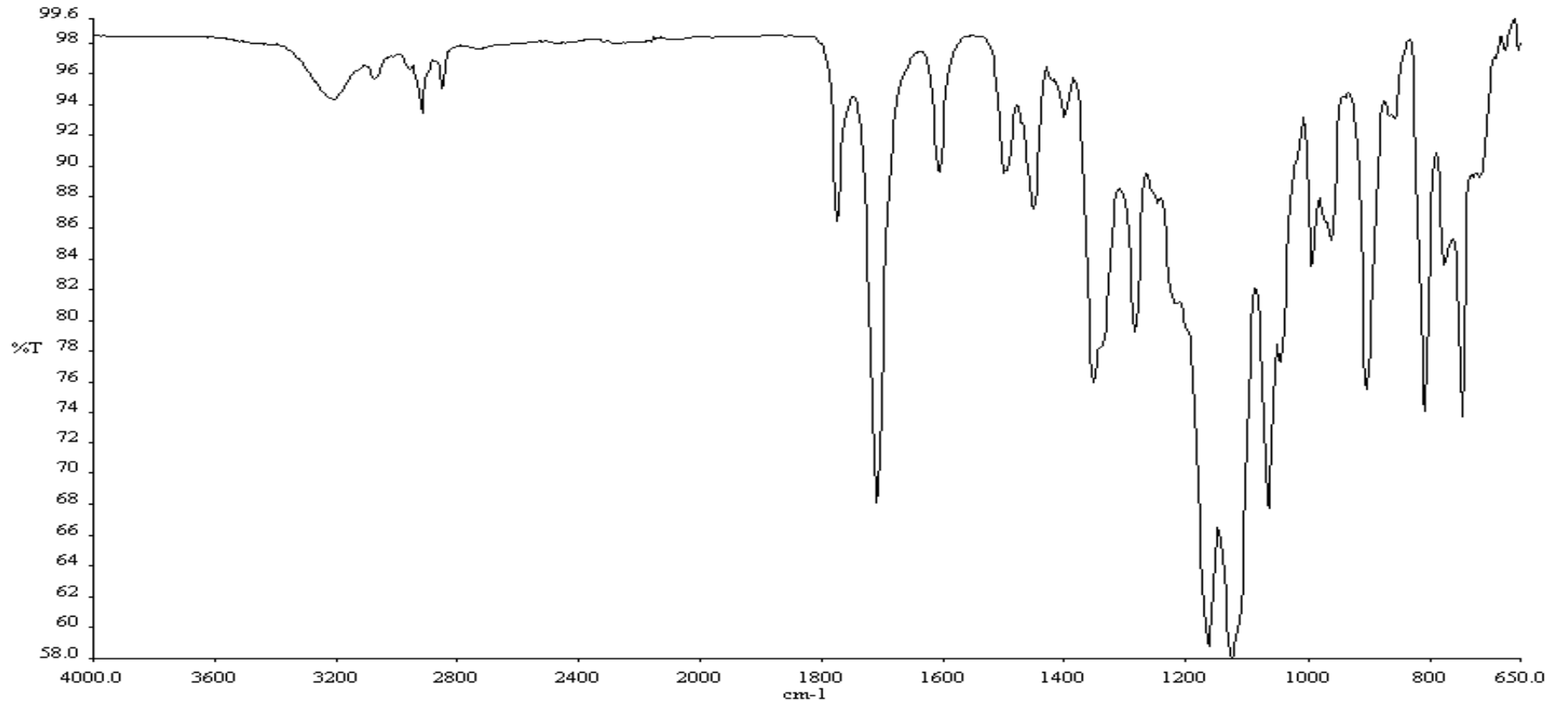
ekil A.14: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyaninatokobalt(II) bile i ine ait UV-Vis Spektrumu.

EK A.15



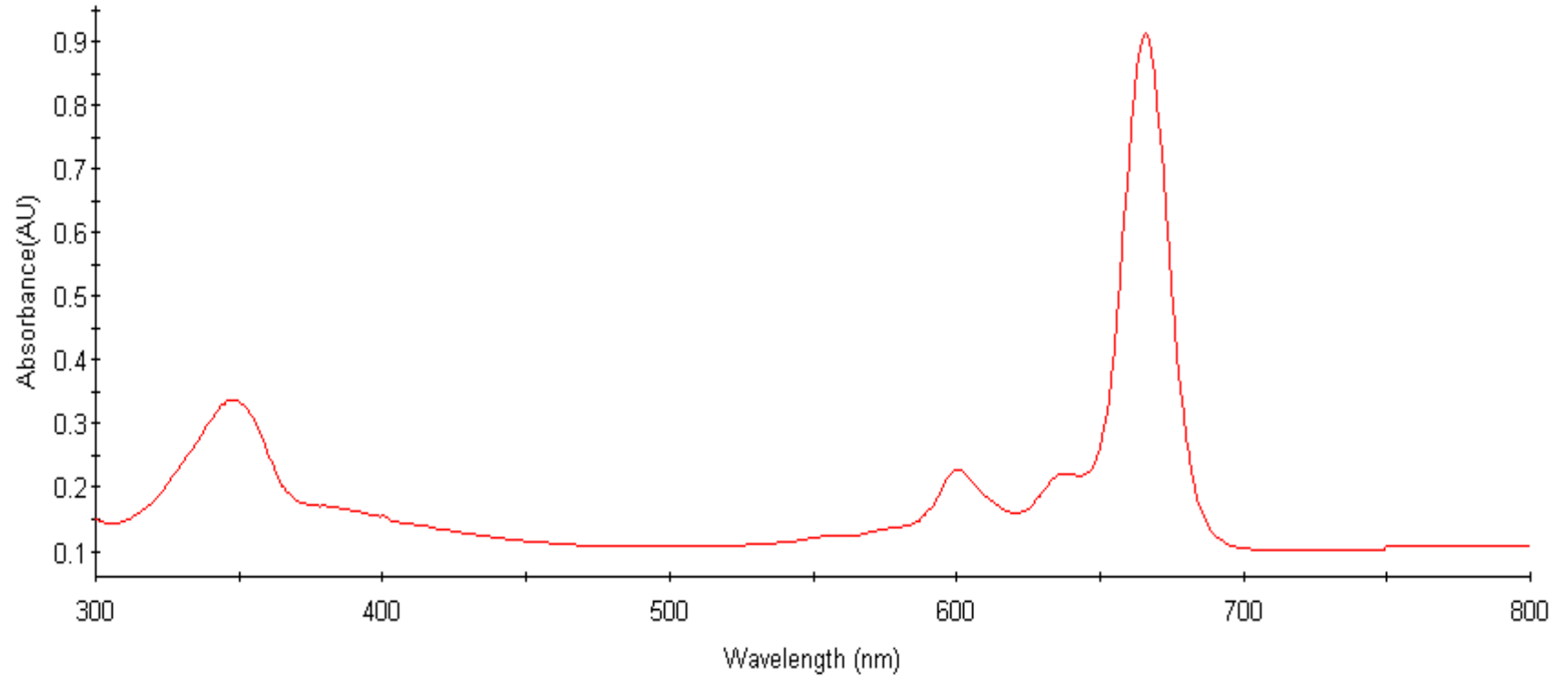
ekil A.15: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyaniatokobalt(II) bile i ine ait MALDI Kütle Spektrumu.

EK A.16



ekil A.16: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyanatobakır(II) bile i ine ait FT-IR Spektrumu.

EK A.17



ekil A.17: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2',2',3',3',4',4',5',5'-oktafloropentoksi) ftalosiyaninatobakır(II) bile i ine ait UV-Vis Spektrumu.

ÖZGEÇM



Ad Soyad: Jale Ceylan

Do um Yeri ve Tarihi: stanbul – 21.04.1985

Lisans Üniversite: stanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü