

TC
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



2,2'-METİLENBİSFENOKSİ KÖPRÜLÜ BAZI METALLİ VE METALSİZ
POLİMERİK FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FERDA ERŞAHİN

DOKTORA TEZİ

TC
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

2,2'-METİLENBİSFENOKSİ KÖPRÜLÜ BAZI METALLİ VE METALSİZ
POLİMERİK FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FERDA ERŞAHİN

KİMYA ANABİLİM DALI

SAMSUN
2017

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Ferda Erşahin tarafından hazırlanan “2,2'-Metilenbisfenoksi Köprülü Bazı Metalli ve Metalsiz Polimerik Ftalosiyanimlerin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 18/05/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman Doç. Dr. Erbil Ağar
Kimya Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri

Başkan	Prof. Dr İsmail E. GÜMRÜKÇÜOĞLU Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı
Üye	Prof. Dr. Prof. Dr. Metin YAVUZ Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı
Üye	Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı
Üye	Doç. Dr. Cihan KANTAR Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı
Üye	Doç. Dr. Erbil AĞAR Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım. .../.../2017

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

18/05/2017

Ferda ERŞAHİN

ÖZET

Doktora Tezi

2,2'-METİLENBİSFENOKSİ KÖPRÜLÜ BAZI METALLİ VE METALSİZ POLİMERİK FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ferda ERŞAHİN
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Erbil Ağar

Porfirinlerin sentetik analogları olan ftalosiyanimler, yüksek π -elektron konjugasyonuna sahip makromoleküllerdir. Eşsiz optik özellikleri ve termal kararlılıkları sebebiyle ftalosiyanimler baskı mürekkeplerinde, kaplamalarda, boya ve plastiklerde mavi-yeşil pigment olarak kullanılmalarının yanı sıra kimyasal sensör, sıvı kristal, elektrofotografi, katalizör, gaz sensör, optik veri depolama, elektrokromik gösterge cihazları, fotokopi, lazer teknolojisi, güneş pilleri, nonlineer optik, nükleer kimya, fotodinamik terapi, bilgisayar teknolojisi, tekstil gibi pek çok alan da yoğun olarak kullanıma sahiptir. Ftalosiyanim bileşiklere çeşitli süstitüe grupların bağlanmasıyla çözünürlük özellikleri artırılabilir. Süstitüe grup içermeyen ftalosiyanimler organik çözücülerde iyi çözünmediğinden ve uygulamaya yönelik (başlangıç maddeleri ve ürünlerin) uygun çözücülerde çözünür olmaları istendiğinden son yıllarda ftalosiyanim kimyasındaki araştırmalar çözünürlük üzerine yoğunlaşmıştır. Bu tez çalışmasında toplam on yedi bileşik sentezlenmiştir. Beş bileşik literatüre uygun şekilde, oniki bileşik ilk kez sentezlenmiştir. Sırasıyla sentezlenen 4-nitroftalimit (I), 4-nitroftalamit (II), 4-nitroftalonitril (III) ve *N,N',N'',N'''*-tetra(p-tolilsülfonyl)triethilen tetraamin (IV) ve 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril (VII) bileşikleri literatüre uygun şekilde sentezlendi. Bu bileşiklerden yola çıkılarak ftalosiyanim başlangıç maddeleri olarak seçilen 4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan-1⁶,3⁶-diol (V), 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan-1⁶,3⁶-diil)bis(oksi))diftalonitril (VI) bileşikleri sentezlendi. Periferel pozisyonlarında 4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan-1⁶,3⁶-diol grubu taşıyan tetra süstitüe metallsiz (1) ve sırasıyla susuz metal tuzları (CuCl₂, NiCl₂, CoCl₂ ve Zn(Ac)₂) ile reaksiyonu sonucunda CuPc (2), NiPc (3), CoPc (4) ve ZnPc (5) ftalosiyanim polimerleri ve diğer bir grup ftalosiyanim polimeri olarak periferel pozisyonlarında 2,2'-metilenbis(4-klorofenol) grubu içeren tetra süstitüe metallsiz (6) ve sırasıyla susuz metal tuzları (CuCl₂, NiCl₂, CoCl₂ ve Zn(Ac)₂) ile reaksiyonu sonucunda CuPc (7), NiPc (8), CoPc (9) ve ZnPc (10) ftalosiyanim polimerleri sentezlenerek literatüre kazandırıldı. Sentezlenen ftalosiyanim polimerlerinin yapıları FT-IR, UV-Vis., ¹H-NMR, elementel analiz, TGA ve DTA teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

18/05/2017, 209 sayfa

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanim, metallsiz ftalosiyanim, metalli ftalosiyanim, polimerik ftalosiyanim, makrosiklik, TGA.

ABSTRACT

Doctoral Thesis

INVESTIGATION OF SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF 2,2'-METHYLENEBISPHENOXY BRIDGED SOME METAL-FREE AND METALLATED POLYMERIC PHTHALOCYANINS

Ferda ERŞAHİN
Ondokuz Mayıs University
Graduate School of Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Doç. Dr. Erbil AĞAR

Phthalocyanines which are synthetic analogs of porphyrines are macromolecules having high π -electron conjugation. Since their unique optical properties and thermal stability phthalocyanines are vastly used in printing inks, coating, used as blue-green pigment in paint and plastics, chemical sensors, liquid crystal, electrophotography, catalyst, gas sensor, optic data storage, electrochromic indicator devices, copy machines, laser technology, solar cells, nonlinear optics, nuclear chemistry, photodynamic therapy, computer Technologies and textile. The resolution of the Phthalocyanine complexes can be increased by connecting several substitute groups. The studies related to the chemistry of the phthalocyanines have been centered on dissolve because of some reasons such as not including substitute group, not being well-dissolved in organic solvents and besides all of these it's wanted the practicum materials (starting materials and yields) to be solvable in proper solvents. In this thesis study, a total of seventeen compounds were synthesized. In accordance with five compound literatures, twelve compounds were synthesized for the first time. Respectively 4-nitrophthalimide (I), 4-nitrophthalamide (II), 4-nitrophthalonitrile (III), *N*, *N'*, *N''*, *N'''*- tetra(*p*-tolylsulfonyl) triethylenetetraamine (IV), (Methylenebis(4-chloro-2,1-phenylene)bis(oxy))diphthalo nitrile (VII) were synthesized according to literature. From these compounds, starting materials phthalocyanine-4,7,10,13-tetrathosyl-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzene cyclotri decan-1⁶,3⁶-diol (V), 4,4'-((4,7,10,13-tetrathosyl-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-di benzenesulphotridecapenta-1⁶, 3⁶-diyl)bis(oxy) (VI) synthesized for the first time. Polymers of tetra-substitution metal free phthalocyanine (1) bearing group 4,7,10,13-tetratosyl-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzene cyclotridecapenta-1⁶,3⁶-diol and the reaction with anhydrous metal salts (CuCl₂, NiCl₂, CoCl₂ ve Zn(Ac)₂) polymers of CuPc (2), NiPc (3), CoPc (4) and ZnPc (5) phthalocyanine were synthesized and added in literature. Another group of phthalocyanine polymers of tetra-substitution metal free phthalocyanine (6) bearing group 2,2'-methylenebis (4-chlorophenol) and the reaction with anhydrous metal salts (CuCl₂, NiCl₂, CoCl₂ ve Zn(Ac)₂) polymers of CuPc (7), NiPc (8), CoPc (9) and ZnPc (10) phthalocyanine were synthesized and added in literature. Molecular structures of phthalocyanine polymers sythesized were analyzed and characterized by FT-IR, UV-Vis., ¹H-NMR, elemental analysis, TGA ve DTA techniques.

18/05/2017, 209 pages

Keywords: Phthalocyanine, metal-free phthalocyanine, metallophthalocyanine, polymeric phthalocyanine , macrocyclic, TGA.

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez yazma ve laboratuvar çalışmalarım süresinde bana her türlü imkanı sağlayan her zaman tecrübelerinden yararlandığım, güler yüzüyle yardımlarını ve tecrübelerini benden esirgemeyen saygıdeğer hocam ve tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Erbil AĞAR'a,

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki öğrencilik ve akademik hayatımda yardımları esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Ayşen AĞAR'a , Doç. Dr. Mustafa MACİT'e, Prof. Dr. Atiye Nur ONAR'a,

Çalışmalarım süresince bana yardımcı olan tez izleme komite üyesi Sayın Prof. Dr. İsmail E. GÜMRÜKÇÜOĞLU'na, Prof. Dr. Metin YAVUZ'a ve aramızdan erken yaşta ayrılan saygıdeğer hocamız Prof. Dr. Şamil IŞIK'a,

Doktora çalışmalarım boyunca her zaman yanımda olan, beni destekleyen, eşim Mustafa ERŞAHİN'e, annem Gülsüm GÜNEY'e, babam Ömer GÜNEY'e, kayınvalidem Nurten ERŞAHİN'e, abim Ferhat GÜNEY'e, çocuklarım Eda ERŞAHİN'e ve Turgut Efe ERŞAHİN'e,

Laboratuvar çalışma arkadaşlarım Hande ESERCİ'ye, Onur Erman DOĞAN'a, Seda Nur AYGÜN'e ve Fatih KAVRAZ'a,

Her türlü konuyu paylaşabildiğim her zaman yanımda olan sevgili arkadaşlarım Esin TÜMER'e, Gülhan UĞUR'a, Şerife BERBER'e, Gül KAVAZAK'a, Yusuf DEMİREL'e ve Funda İNCE'ye sonsuz teşekkürler.

Bu tez çalışması, PYO.FEN 190410.014 nolu Bilimsel Araştırma Projesi olarak Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

Mayıs 2017, Samsun

Ferda ERŞAHİN

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	İ
ABSTRACT.....	İİ
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	İİİ
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	İV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	Vİİİ
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	İX
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XVİİİİ
1.GİRİŞ.....	1
2. TEMEL BİLGİLER.....	7
2.1. Ftalosiyanın Yapısı ve Adlandırılması.....	7
2.2. Metalli Ftalosiyaninler ve Merkezinde Kullanılan Metaller.....	9
2.3. 1A Grubu Ftalosiyaninler.....	10
2.3.1. Hidrojen içeren metallsiz (H ₂ Pc) ftalosiyaninler.....	10
2.3.2. Lityum içeren ftalosiyaninler.....	11
2.3.3. Sodyum içeren ftalosiyaninler.....	11
2.3.4. Potasyum içeren ftalosiyaninler.....	11
2.4. 2A Grubu Ftalosiyaninler.....	12
2.4.1. Berilyum içeren Ftalosiyaninler.....	12
2.4.2. Magnezyum içeren ftalosiyaninler.....	12
2.4.3. Kalsiyum içeren ftalosiyaninler.....	13
2.4.4. Baryum içeren ftalosiyaninler.....	13
2.5. 2B Grubu Ftalosiyaninler.....	13
2.5.1. Çinko içeren ftalosiyaninler.....	13
2.5.2. Kadmiyum içeren ftalosiyaninler.....	14
2.5.3. Cıva içeren ftalosiyaninler.....	14
2.6. 3A Grubu Ftalosiyaninler.....	14
2.6.1. Alüminyum içeren ftalosiyaninler.....	14
2.6.2. Galyum, İndiyum, Talyum içeren ftalosiyaninler.....	16
2.7. 4A Grubu Ftalosiyaninler.....	16
2.7.1. Silisyum içeren ftalosiyaninler.....	16
2.7.2. Germanyum içeren ftalosiyanin.....	18
2.7.3. Kalay içeren ftalosiyaninler.....	19
2.7.4. Kurşun içeren ftalosiyaninler.....	21
2.8. 5A Grubu Ftalosiyaninler.....	22
2.8.1. Arsenik içeren ftalosiyaninler.....	22
2.8.2. Antimon içeren ftalosiyaninler.....	22
2.9. 4B Grubu Ftalosiyaninler.....	22
2.9.1. Titanyum içeren ftalosiyaninler.....	22
2.9.2. Zirkonyum ve Hafniyum içeren ftalosiyaninler.....	23
2.10. 5B Grubu Ftalosiyaninler.....	23
2.10.1. Vanadyum içeren ftalosiyaninler.....	23
2.11. 6B Grubu Ftalosiyaninler.....	24
2.11.1. Molibden ve Volfram içeren ftalosiyaninler.....	24
2.11.2. Krom içeren ftalosiyaninler.....	24
2.12. 7B Grubu Ftalosiyaninler.....	26
2.12.1. Mangan içeren ftalosiyaninler.....	26
2.13. 8B Grubu Ftalosiyaninler.....	28
2.13.1. Demir içeren ftalosiyaninler.....	28

2.13.2. Rutenyum içeren ftalosiyanimler	28
2.13.3. Osmiyum içeren ftalosiyanimler	29
2.13.4. Kobalt içeren ftalosiyanimler	29
2.13.5. Rodyum içeren ftalosiyanimler	30
2.13.6. Nikel içeren ftalosiyanimler	30
2.13.7. Paladyum içeren ftalosiyanimler	30
2.13.8. Platin içeren ftalosiyanimler	30
2.14. 1B Grubu Ftalosiyanimler	31
2.14.1. Bakır içeren ftalosiyanimler	31
2.14.2. Gümüş içeren ftalosiyanimler	31
2.14.3. Altın içeren ftalosiyanimler	32
2.15. Lantanid Grubu Ftalosiyanimler	32
2.16. Aktinid Grubu Ftalosiyanimler	33
2.17. Ftalosiyanimin Türevleri	33
2.17.1. Taç eterli ftalosiyanimler	33
2.17.2. Süper ftalosiyanimler	36
2.17.3. Kiral ftalosiyanimler	37
2.17.4. Naftaftalosiyanimler (NcPc)	38
2.17.5. Subftalosiyanimler (SubPc)	39
2.17.6. Asimetrik ftalosiyanimler	41
2.17.7. Çözünebilir ftalosiyanimler	43
2.17.8. Aza ftalosiyanimler	43
2.17.9. Polimer yapıda ftalosiyanimler	44
2.17.9.1. Dimer tipi ftalosiyanimler	45
2.17.9.2. Trimer tipi ftalosiyanimler	46
2.17.9.3. Sepet tipi (ball-type) ftalosiyanimler	47
2.17.9.4. Ağ (network) örgülü ftalosiyanimler	48
2.17.9.5. Köprülü (şiş-kebab) ftalosiyanimler	49
2.17.9.6. Sandviç tipi ftalosiyanimler	51
2.18. Ftalosiyanimlerin genel özellikleri	53
2.18.1. Ftalosiyanimlerin fiziksel özellikleri	53
2.18.2. Ftalosiyanimlerin molekül ağırlığı	54
2.18.3. Ftalosiyanimlerin manyetik özellikleri	55
2.18.4. Ftalosiyanimlerin moleküler geometrisi	56
2.18.5. Ftalosiyanimlerin simetri özellikleri	57
2.18.6. Ftalosiyanimlerin elektrokimyasal özellikleri	61
2.18.7. Ftalosiyanimlerin agregasyon (kümelenme) özellikleri	63
2.18.8. Ftalosiyanimlerin yükseltgenme ve indirgenme özellikleri	65
2.18.9. Ftalosiyanimlerin fotoiletkenlik özellikleri	66
2.18.10. Ftalosiyanimlerin çözünürlük özellikleri	66
2.19. Ftalosiyanimlerin spektrokimyasal özellikleri	66
2.19.1. Ftalosiyanimlerin absorpsiyon özellikleri	66
2.19.2. Ftalosiyanimlerin IR spektral özellikleri	69
2.19.3. Ftalosiyanimlerin ¹ H-NMR spektral özellikleri	69
2.19.4. Ftalosiyanimlerin kütle (MS) spektral özellikleri	70
2.20. Ftalosiyanimlerin oluşum mekanizması ve sentez yöntemleri	71
2.20.1. Ftalosiyanimlerin oluşum mekanizması	71
2.20.2. Ftalosiyanimlerin genel sentez yöntemleri	74
2.20.2.1. Tetra ve okta sübstitüe ftalosiyanimlerin sentezi	76
2.20.2.2. Ftalosiyanimlerin modifikasyonları	77

2.20.2.2.1. Amonyaklama / ftalik asit türevlerinin dehidrasyonu	79
2.20.2.2.2. Rosenmund-von braun reaksiyonu	81
2.20.2.2.3. Diels-Alder ve diğer halka katılma reaksiyonları.....	82
2.20.2.3. Sübstitüe ftalonitrillerin modifikasyonları	83
2.20.2.3.1. Nükleofilik aromatik sübstitüsyon	83
2.20.2.3.2. Ayrılan grup olarak nitro grubu.....	84
2.20.2.3.3. Ayrılan grup olarak N_2^+	86
2.20.2.3.4. Ayrılan grup olarak halojenler.....	86
2.20.2.4.1. Heck reaksiyonu	88
2.20.2.4.2. Suzuki reaksiyonu	88
2.20.2.4.3. Stille kenetlenmesi.....	89
2.20.2.5. Halojenasyon	90
2.20.2.6. Simetrik olmayan ftalosiyanınların sentezi	90
2.20.2.6.1. A_3B tipi ftalosiyanınların sentezi.....	91
2.20.2.6.1.1. İstatiksel kondenzasyon metodu	91
2.20.2.6.1.2. Subftalosiyanın metodu	91
2.20.2.6.1.3. Polimerizasyon yaklaşımıyla sentez	92
2.20.2.6.2. A_2B_2 tipi ftalosiyanınların sentezi.....	93
2.20.2.7. Yıldız şeklinde multiporfirin ftalosiyanın sentezi	94
2.20.2.8. Çift-katlı (sandviç) tipi ftalosiyanın sentezi	96
2.21. Ftalosiyanınların saflaştırma yöntemleri	97
2.22. Ftalosiyanınların uygulama alanları	97
2.22.1. Boyar madde ve pigment uygulamaları.....	99
2.22.2. Baskı mürekkep uygulamaları.....	102
2.22.3. Katalizör	103
2.22.4. Sensör	104
2.22.4.1. Gaz sensörler	105
2.22.5. Yüzey filmleri.....	106
2.22.6. Reaksiyon katalizleme.....	108
2.22.7. Elektrokromik görüntüleme	109
2.22.8. Optik veri depolama	109
2.22.9. Optik filtreler	110
2.22.10. Organik alan etkili transistörler	111
2.22.11. Elektrofotografi	111
2.22.12. Optik uygulamalar	112
2.22.13. Kimyasal sensörler ve ışık yayan cihazlar	113
2.22.14. Organik güneş pilleri	114
2.22.15. Fotodinamik terapi (PDT) uygulamaları	116
2.22.16. Sıvı kristal.....	118
3. MATERYAL METOT VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR	121
3.1. Kullanılan kimyasallar	121
3.2. Kullanılan cihazlar	121
3.3. Deneysel çalışmalar	122
3.3.1. Ftalimitden 4-nitroftalimid bileşiğinin (I) sentezi.....	124
3.3.2.4-Nitroftalimitden 4- nitroftalamid bileşiğinin (II) sentezi.....	124
3.3.3.4- Nitroftalamitden 4-nitroftalonitril bileşiğinin (III) sentezi	125
3.3.4.N,N',N'',N'''-tetra(p-tolilsülfonil)trietilentetraamin bileşiğinin (IV) sentezi ...	125

3.3.5.4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan 1 ⁶ ,3 ⁶ -diol (V) bileşiğinin sentezi	126
3.3.6.4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan-1 ⁶ ,3 ⁶ -diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiğinin (VI) sentezi.....	127
3.3.6.1. 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan-1 ⁶ ,3 ⁶ -diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiği (VI) içeren metalsiz ve metalli ftalosiyanın polimerlerinin sentezi ve deneysel sonuçları	130
3.3.6.1.1. Metalsiz ftalosiyanın polimerinin (H ₂ Pc) (1) sentezi ve deneysel sonuçları	130
3.3.6.1.2. Bakır içeren ftalosiyanın polimerinin (CuPc) (2) sentezi ve deneysel sonuçları	132
3.3.6.1.3. Nikel içeren ftalosiyanın polimerinin (NiPc) (3) sentezi ve deneysel sonuçları	134
3.3.6.1.4. Kobalt içeren ftalosiyanın polimerinin (CoPc) (4) sentezi ve deneysel sonuçları	136
3.3.6.1.5. Çinko içeren ftalosiyanın polimerinin (ZnPc) (5) sentezi ve deneysel sonuçları	138
3.3.6.2. 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan-1 ⁶ ,3 ⁶ -diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiği (VI) içeren metalsiz ve metalli ftalosiyanın polimerlerinin TGA/DTA verileri.....	140
3.3.7. 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril (VII) bileşiğinin sentezi.....	146
3.3.7.1. 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril (VII) bileşiği içeren metalsiz ve metalli ftalosiyanın polimerlerinin sentezi ve deneysel sonuçları	150
3.3.7.1.1. Metalsiz ftalosiyanın polimerinin (H ₂ Pc) (6) sentezi ve deneysel sonuçları	150
3.3.7.1.2. Bakır içeren ftalosiyanın polimerinin (CuPc) (7) sentezi ve deneysel sonuçları	153
3.3.7.1.3. Nikel içeren ftalosiyanın polimerinin (NiPc) (8) sentezi ve deneysel sonuçları	154
3.3.7.1.4. Kobalt içeren ftalosiyanın polimerinin (CoPc) (9) sentezi ve deneysel sonuçları	157
3.3.7.1.5. Çinko içeren ftalosiyanın polimerinin (ZnPc) (10) sentezi ve deneysel sonuçları	158
3.3.7.2. 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril (VII) bileşiği içeren metalsiz ve metalli ftalosiyanın polimerlerinin TGA/DTA verileri.....	161
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	167
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	181
KAYNAKLAR	183
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

λ_{\max}	Maksimum dalga boyu
Å	Angstrom
Δ	Isı
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad derece
E_g	Yasak bant genişliği
λ	Dalga boyu

KISALTMALAR

DMSO	Dimetilsülfoksit
DBU	1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en
DMF	N,N-dimetilformamit
E.N.	Erime noktası
FT-IR	Infrared (Kızıl Ötesi)
HOMO	En yüksek dolu molekül orbital
LUMO	En düşük boş molekül orbital
LB	Langmuir-Blodgett
MO	Moleküler orbital
NLO	Non-Lineer optik
NMR	Nükleer magnetik rezonans
NPc	Naftalosiyanınların
PDT	Fotodinamik terapi
Ps	Porfirin
Pzs	Porfirazin
Pc	Ftalosiyanın
SubPc	Subftalosiyanın
SuperPc	Süperftalosiyanın
TPP	Tetrafenilporfirin
TAP	Tetraazaporfirin
TGA	Termogravik analiz

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1. Ftalosiyanınlerin porfirin sistemi ile olan ilişkisini gösteren şema	2
Şekil 1. 2. Ftalimitten Metalsiz Ftalosiyanın Eldesi	3
Şekil 1. 3. o-dibromobenzenden Metalsiz Ftalosiyanın Eldesi	3
Şekil 2.1. Metalsiz ftalosiyanın yapısı	7
Şekil 2.2. Ftalosiyanınlerin adlandırılması	8
Şekil 2.3. Metalli ftalosiyanın yapısı.....	9
Şekil 2.4. Ftalosiyanınlerin merkez boşluklarında kullanılan metaller.....	10
Şekil 2.5. Bazı alüminyum ftalosiyanın bileşikleri	15
Şekil 2.6. Bazı silikon ftalosiyanın bileşikleri	17
Şekil 2.7. Bazı germanyum ftalosiyanın bileşikleri	19
Şekil 2.8. Bazı kalay ftalosiyanın bileşikleri.....	21
Şekil 2.9. Bazı krom ftalosiyanın bileşikleri.....	25
Şekil 2.10. Mangan ftalosiyanınlerin oksijen köprü mekanizmaları.....	27
Şekil 2.11. Bazı mangan ftalosiyanın bileşikleri.....	27
Şekil 2.12. Demir ftalosiyanın kimyası.....	28
Şekil 2.13. Taç eter sübtitüeftalosiyanın yapısı.....	34
Şekil 2.14. Benzo[15-crown-5] sübtitüeftalosiyanın sentez şeması	34
Şekil 2.15. Eksenel pozisyonda sübtitüent içeren taç eterli ftalosiyanın yapısı	35
Şekil 2.16. Taç eterli ve aza grubu ihtiva eden asimetrik ftalosiyanınlerin yapısı.....	35
Şekil 2.17. Sübtitüe süper ftalosiyanın sentezi ve yapısı.....	36
Şekil 2.18. Kiral ftalosiyanın sentezinde kullanılabilecek başlangıç bileşiği ve bundan sentezlenen kiral ftalosiyanın yapısı.....	37
Şekil 2.19. (a) 1,2-naftaftalosiyanın, (b) 2,3-naftaftalosiyanın yapıları.....	39
Şekil 2.20. (a)aksiyal sübtitüe SubPc,(b)dimerik SubPc,(c)binükleer SubPc türevleri	40

Şekil 2.21. Subftalosiyenin molekülü için en uygun yapılar	41
Şekil 2.22. Asimetrik ftalosiyenin yapısı ve sentez reaksiyonu.....	42
Şekil 2.23. İki farklı ftalonitrilin (1 ve 2) kondenzasyonu ile sentezlenen asimetrik ftalosiyenler.....	42
Şekil 2.24. 1,4- ve 2,3-sübstitüe çözünebilir ftalosiyenler.....	43
Şekil 2.25. Ftalosiyenlerin aza-analog türevlerinin yapısı.....	44
Şekil 2.26. Halka üzerinden birbirine bağlanmış ftalosiyen dimerlerinin gösterimi	45
Şekil 2.27. Ferrosenilimin bilezik grup içeren dimerik ftalosiyen yapısı (Ş. Abdurrahmanoğlu vd., 2006).....	46
Şekil 2.28. Trimer tipi metal içeren ftalosiyen yapısı.....	46
Şekil 2.29. Triple-decker polimer ftalosiyen yapısı.....	47
Şekil 2.30. Sepet tipi (ball-type) ftalosiyen yapısı.....	48
Şekil 2.31. Hegzanükleer top-tipi ftalosiyen yapısı	48
Şekil 2.32. Ağ örgülü metal içeren ftalosiyenlerin genel yapısı	49
Şekil 2.33. Şiş kebab ftalosiyenlerin gösterimi.....	50
Şekil 2.34. Germanyum içeren köprülü ftalosiyen yapısı.....	50
Şekil 2.35. Dendimer grup içeren köprülü ftalosiyen sentezi ve yapısı.....	51
Şekil 2.36. Sandviç tipi ftalosiyenlerin genel yapısı.....	52
Şekil 2.37. Sandviç tipi ftalosiyenlerin HOPG üzerindeki adsorpsiyon geometrilerinin şematik gösterimi.....	53
Şekil 2.38. Ftalosiyenlerin Kristal Yapılarının Şematik Olarak Gösterimi	54
Şekil 2.39. Ftalosiyen molekül yapısının geometrik yapısı ve parametreleri	56
Şekil 2.40. Ftalosiyen, NiPc ve PtPc moleküllerinin X-ray analiziyle bağ açıları ve uzaklıklarının gösterimi.....	59
Şekil 2.41. Ftalosiyenlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi.....	60
Şekil 2.42. (a)Metal içeren ftalosiyen(D_{4h}), (b)metalsiz ftalosiyen(D_{2h}) simetri yapıları.....	61
Şekil 2.43. Ana grup ftalosiyenlerin ters polarizasyonlu HOMO-LUMO enerji düzeylerinin iyon yarıçapı/değerlik elektron sayılarına göre değişimi ve bazı geçiş metal iyonlarının redoks potansiyelleri	62

Şekil 2.44. Metal içeren ftalosiyenin enerji seviyeleri ve olası elektron transfer türleri	63
Şekil 2.45. H ve J tipi agregasyon modelleri	63
Şekil 2.46. H ve J tipi agregasyon sonucu Q bandındaki spektral değişimlerin gösterimi.....	64
Şekil 2.47. Metal içeren ftalosiyanelere ait spesifik absorpsiyon spektrumu.....	67
Şekil 2.48. Ftalosiyenin UV-Vis. spektrumlarında Q ve B bantlarına neden olan elektron geçişleri	68
Şekil 2.49. 2-karboksiftalosiyenin çinko(II) yapısına ait kütle spektrumu	71
Şekil 2.50. Template etki ile halka yapısının oluşumu	71
Şekil 2.51. Template etkisi ile ftalosiyenin oluşumu	72
Şekil 2.52. Template etki ile farklı birimlere sahip halka oluşumu	72
Şekil 2.53. Ftalosiyenin molekülü için önerilen oluşum mekanizması.....	74
Şekil 2.54. Sübstitüe ftalosiyenlerin sentez yöntemleri ve öncü bileşikleri.....	75
Şekil 2.55. Tetra sübstitüe ftalosiyenin izomerleri.....	77
Şekil 2.56. 4,5-dikloroftalonitril bileşiğinin ftalik asit türevinden sentezi	79
Şekil 2.57. Rosenmund-von braun reaksiyonları için önerilen π mekanizması.....	81
Şekil 2.58. Tiyofenlerin diels-alder reaksiyonuyla 3,6-dialkilftalonitril sentezi	83
Şekil 2.59. Diels-alder kimyasıyla asetilenik ftalonitril sentezi.....	83
Şekil 2.60. 4-nitroftalonitrilin ftalimid bileşiğinden sentezi	84
Şekil 2.61. Dendritik ftalonitril sentezi	85
Şekil 2.62. p-tiyotolil, p-tolilsulfinil, p-tolilsulfonyl içeren ftalonitrillerin sentezi	85
Şekil 2.63. 3- ve 4-iyodoftalonitril bileşiklerinin sentezi.....	86
Şekil 2.64. Paladyum katalizörlüğünde ftalosiyenin sentezi (Tian vd, 2000).....	87
Şekil 2.65. Heck reaksiyonuyla sübstitüe ftalonitril sentezi	88
Şekil 2.66. Fenil sübstitüe ftalonitrillerin suzuki reaksiyonu ile sentezi.....	89
Şekil 2.67. Stille kenetlenme reaksiyonuyla sübstitüe ftalonitril sentezi.....	89
Şekil 2.68. Simetrik olmayan ftalosiyenlerin sınıflandırılması	90

Şekil 2.69. İki farklı ftalonitril (A ve B) kondenzasyonu ile sentezlenen ftalosiyanın türevleri	91
Şekil 2.70. Subftalosiyanın yöntemiyle asimetric ftalosiyanın sentezi	92
Şekil 2.71. Polimerizasyon yaklaşımıyla asimetric ftalosiyanın sentezi	93
Şekil 2.72. Cis- A ₂ B ₂ türü ftalosiyanın sentezi	93
Şekil 2.73. Trans-A ₂ B ₂ türü ftalosiyanın sentezi	94
Şekil 2.74. Yıldız şeklinde multi porfirin-ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi	95
Şekil 2.75. Sandviç tipi ftalosiyanın sentezi	96
Şekil 2. 76. Bakır ftalosiyanın pigmentleri	100
Şekil 2.77. Gaz sensörlerinin şematik gösterimi	106
Şekil 2.78. Gaz sensörlerinde ftalosiyanın gazları algılama mekanizması	106
Şekil 2.79. Langmuir-Blodgett film gösterimi	107
Şekil 2.80. Çok katlı Langmuir-Blodgett film türleri	107
Şekil 2.81. LnPc ₂ molekülünün elektrokromik dönüşümleri	109
Şekil 2.82. Optik özellik gösteren indiyumftalosiyanın yapısı	112
Şekil 2.83. Güneş pillerinde kullanılan bazı ftalosiyanın yapıları.	115
Şekil 2.84. Fotovoltaik pilde ftalosiyanınlar	115
Şekil 2.85. Kanserli hücrelerin PDT ile tedavisinde kullanılan fotosensitizerin tümörlü dokudaki tedavi süreci. a) tümöre sahip olan hasta, b) damar yoluyla ışığa duyarlı madde (PS) uygulanması, c) ilacın hedefe ulaşması için bekleme süresi, d) bölge ışıklandırılması, e) tümörlü dokunun küçülmesi.....	117
Şekil 2.86. Kanser tedavisi için klinik araştırmalarda kullanılan Pc yapıları	117
Şekil 2.87. Poli (oksoetilen)-süstitüe bakır ve lutesyum ftalosiyanınların sıvı kristal özellikleri.....	119
Şekil 3.1. 4-nitroftalimid bileşiğinin (I) sentez reaksiyonu 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan-1 ⁶ ,3 ⁶ -diil)bis (oksi))diftalonitril bileşiği (VI) içeren metalsiz ve metalli ftalosiyanın polimerlerinin sentezinin özet gösterimi	122
Şekil 3.2. 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril (VII) bileşiği içeren metalsiz ve metalli ftalosiyanın polimerlerinin sentezinin özet gösterimi.....	123

Şekil 3.3. 4-nitroftalimid bileşiğinin (I) sentez reaksiyonu.....	124
Şekil 3.4. 4-nitroftalamid bileşiğinin (II) sentez reaksiyonu.....	124
Şekil 3.5. 4-nitroftalonitril bileşiğinin (III) sentez reaksiyonu	125
Şekil 3.6. <i>N,N',N'',N'''</i> -tetra (p-tolilsülfonil)trietilentetraamin bileşiğinin (IV) sentez reaksiyonu	126
Şekil 3.7. 4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan 1 ⁶ ,3 ⁶ -diol (V) bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	126
Şekil 3.8. 4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan 1 ⁶ ,3 ⁶ -diol bileşiğine (V) ait IR spektrumu.....	127
Şekil 3.9. 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotride kaptan-1 ⁶ ,3 ⁶ -diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiğinin (VI) sentez reaksiyonu	128
Şekil 3.10. 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklo tride kaptan-1 ⁶ ,3 ⁶ -diil) bis(oksi))diftalonitril bileşiğine (VI) ait IR spektrumu	129
Şekil 3. 11. 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotride kaptan-1 ⁶ ,3 ⁶ -diil) bis(oksi))diftalonitril bileşiğine (VI) ait ¹ H-NMR spektrumu	129
Şekil 3.12. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H ₂ Pc) (1) ait IR spektrumu	131
Şekil 3.13. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H ₂ Pc) (1) ait UV-Vis. spektrumu	131
Şekil 3.14. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H ₂ Pc) (1) ait ¹ H-NMR spektrumu	132
Şekil 3.15. Bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (2) ait IR spektrumu.....	133
Şekil 3.16. Bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (2) ait UV-Vis. spektrumu	134
Şekil 3.17. Nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait IR spektrumu	135
Şekil 3.18. Nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait UV-Vis. spektrumu.....	135
Şekil 3.19. Nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait ¹ H-NMR spektrumu	136
Şekil 3.20. Kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (4) ait IR spektrumu.....	137
Şekil 3.21. Kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (4) ait UV-Vis. spektrumu	137

Şekil 3.22. Çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait IR spektrumu	138
Şekil 3.23. Çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait UV-Vis. spektrumu	139
Şekil 3.24. Çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait ¹ H-NMR spektrumu	139
Şekil 3. 25. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H ₂ Pc) (1) ait TGA ve DTA spektrumu	140
Şekil 3.26. Bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (2) ait TGA ve DTA spektrumu	141
Şekil 3. 27. Nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait TGA ve DTA spektrumu	142
Şekil 3.28. Kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (4) ait TGA ve DTA spektrumu	143
Şekil 3. 29. Çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait TGA ve DTA spektrumu	144
Şekil 3.30. 4,4'-(4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotride kaptan-1 ⁶ ,3 ⁶ -diil)bis(oksi)difaloni-tril (VI) bileşiği içeren metallsiz ve metalli ftalosiyanın polimerlerinin tahmini moleköl yapısı	145
Şekil 3.31. 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))difaloni-tril (VII) bileşiğinin sentez reaksiyonu	146
Şekil 3.32. Atom numaralandırma şemasıyla 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))difaloni-tril (VII) bileşiğinin bir görünüşü. % 50 olasılık seviyesinde çizilmiş yer değiştirme elipsleri	146
Şekil 3.33. 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))difaloni-tril (VII) kristalinin üç boyutlu uzaydaki diziliş i	147
Şekil 3.34. 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))difaloni-tril (VII) bileşiğinin IR spektrumu	149
Şekil 3.35. 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))difaloni-tril (VII) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	150
Şekil 3.36. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H ₂ Pc) (6) ait IR spektrumu	151
Şekil 3.37. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H ₂ Pc) (6) ait UV-Vis. spektrumu	152
Şekil 3.38. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H ₂ Pc) (6) ait ¹ H-NMR spektrumu	152

Şekil 3.39. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (7) ait IR spektrumu	153
Şekil 3.40. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (7) ait UV-Vis. spektrumu	154
Şekil 3.41. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (8) ait IR spektrumu	155
Şekil 3.42. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (8) ait Uv-Vis. spektrumu	156
Şekil 3.43. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (8) ait ¹ H-NMR spektrumu	156
Şekil 3.44. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (9) ait IR spektrumu	157
Şekil 3.45. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (9) ait UV-Vis. spektrumu	158
Şekil 3.46. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (10) ait IR spektrumu	159
Şekil 3.47. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (10) ait UV-Vis. spektrumu	160
Şekil 3.48. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (10) ait ¹ H-NMR spektrumu	160
Şekil 3. 49. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H ₂ Pc) (6) ait TGA ve DTA spektrumu	161
Şekil 3.50. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (7) ait TGA ve DTA spektrumu	162
Şekil 3. 51. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (8) ait TGA ve DTA spektrumu.....	163
Şekil 3.52. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (9) ait TGA ve DTA spektrumu.....	164
Şekil 3. 53. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (10) ait TGA ve DTA spektrumu	165
Şekil 3.54. 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diflalonitril (VII) bileşiği içeren metallsiz ve metalli ftalosiyanın polimerlerinin tahmini molekül yapısı	166
Şekil 3.55. 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotride kaptan-16,36-diil)bis(oksi))diflalonitril bileşiği (VI) içeren metallsiz ve	

- metalli ftalosiyanin polimerlerinde teorik hesaplamaların yapıldığı monomer yapısı (M:2H, Cu, Ni, Co, Zn) 178
- Şekil 3.56. 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril (VII) bileşiği içeren metallsiz ve metalli ftalosiyanin polimerlerinde teorik hesaplamaların yapıldığı monomer yapısı (M:2H, Cu, Ni, Co, Zn)..... 178
- Şekil 3.57. 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotride kaptan-16,36-diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiği (VI) içeren metallsiz ve metalli ftalosiyanin polimerlerinin (1-5) UV spektrumlarının üstüste gösterimi 179
- Şekil 3.58. 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril (VII) bileşiği içeren metallsiz ve metalli ftalosiyanin polimerlerinin (6-10) UV spektrumlarının üstüste gösterimi 179



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2. 1. Subftalosiyenin için merkez atom yarıçapları ve halka büyüklükleri.....	41
Çizelge 2.2.Ftalosiyeninlerin molekül ağırlıkları	55
Çizelge 2.3. Ftalosiyenin geometrik parametre değerleri	57
Çizelge 2.4. Nikel, bakır ve platin içeren ftalosiyeninlerin X-ray analiz sonuçları.....	58
Çizelge 2.5. Berilyum, kobalt, demir ve magnezyum ftalosiyeninlerin X-ray sonuçları.....	60
Çizelge 3.1. 4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotride kaptan-1 ⁶ ,3 ⁶ -diol bileşiğine (V) ait elementel analiz sonuçları	127
Çizelge 3.2. 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotri dekaptan-1 ⁶ ,3 ⁶ -diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiğine (VI) ait elementel analiz sonuçları	128
Çizelge 3.3. Sentezlenen metallsiz ftalosiyenin polimerine (H ₂ Pc) (1) ait elementel analiz sonuçları.....	130
Çizelge 3.4. Bakır içeren ftalosiyenin polimerine (CuPc) (2) ait elementel analiz sonuçları	133
Çizelge 3.5. Nikel içeren ftalosiyenin polimerine (NiPc) (3) ait elementel analiz sonuçları	134
Çizelge 3.6. Kobalt içeren ftalosiyenin polimerine (CoPc) (4) ait elementel analiz sonuçları	136
Çizelge 3.7. Çinko içeren ftalosiyenin polimerine (ZnPc) (5) ait elementel analiz sonuçları	138
Çizelge 3.8. [C ₂₉ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ O ₂] kristaline ait kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri.....	147
Çizelge 3.9. [C ₂₉ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ O ₂] kristaline ait geometrik parametreler (Å,°).	148
Çizelge 3.10. 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril (VII) [C ₂₉ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ O ₂] molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å,°). ...	148
Çizelge 3.11. 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril (VII) bileşiğinin elementel analiz sonuçları.....	149
Çizelge 3.12. Sentezlenen metallsiz ftalosiyenin polimerine (H ₂ Pc) (6) ait elementel analiz sonuçları.....	151

Çizelge 3.13. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (7) ait elementel analiz sonuçları	153
Çizelge 3.14. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (8) ait elementel analiz sonuçları	155
Çizelge 3.15. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (9) ait elementel analiz sonuçları	157
Çizelge 3.16. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (10) ait elementel analiz sonuçları	159



1. GİRİŞ

Bir merkezi atomun, ligant adı verilen ve üzerinde elektron fazlalığı bulunan nötral yada eksi yüklü değişik sayıda atom veya atom gruplarının sarılmasıyla oluşan bileşiğe “koordinasyon bileşiği” denilmektedir. Bu bileşiklerin özelliklerini inceleyen bilim dalı da "koordinasyon kimyası" olarak bilinmektedir.

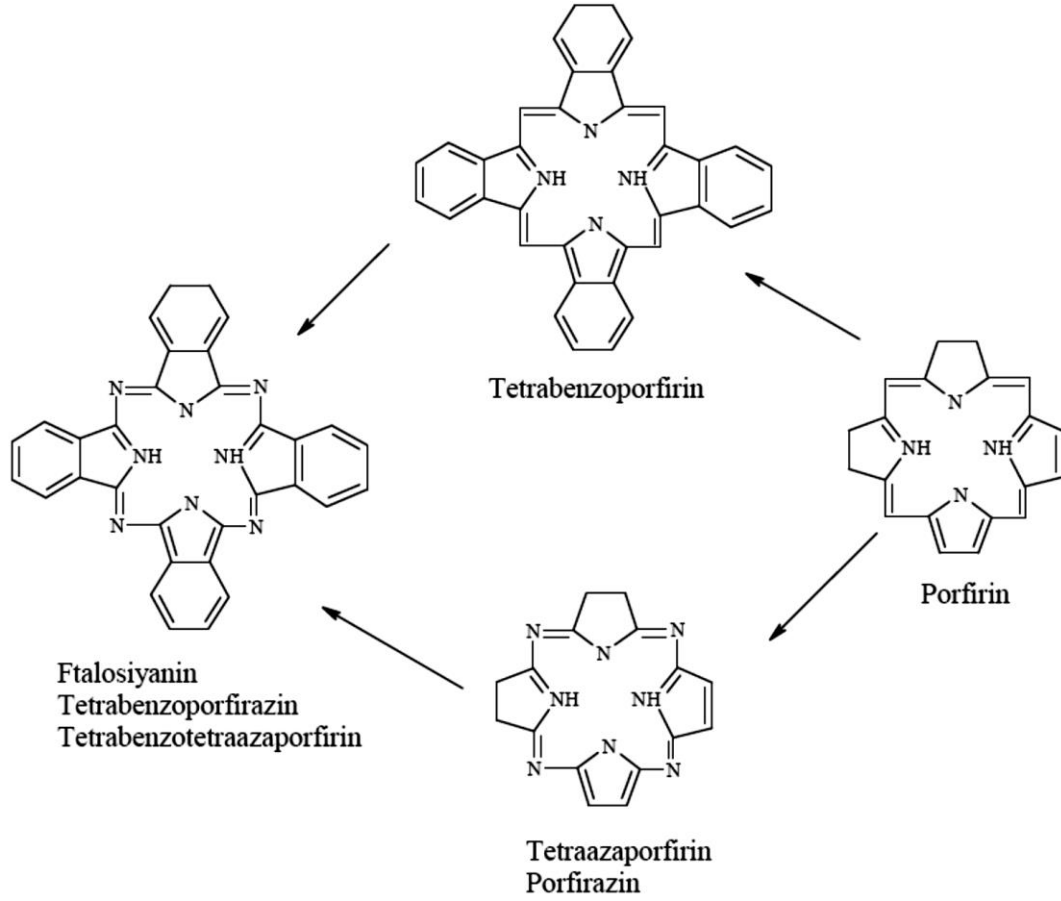
Koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki ilk çalışmalar 1891 yılında A.Werner tarafından yapılmış ve bu çalışmaları 1913 yılında Nobel ödülünü kazanmasına neden olmuştur.

Koordinasyon bileşiklerinin endüstrideki önemi giderek artmaktadır. Boyarmadde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidan, katalizör ve dezenfektan maddelerin sentezinde, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta, yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Koordinasyon bileşikleri arasında önemli bir yere sahip olan makrosiklik bileşikler; en az dokuz üyeye sahip ve bu üyelerin en az üçü hetero atom olan halkalı bileşiklerdir. Makrosiklik bileşiklerle ilgili en büyük gelişme, 1967 yılında C. J. Pedersen'in taç eterlerle ilgili yaptığı bir çalışmadır. Pedersen, bu çalışmasıyla 1987 yılında Nobel Kimya ödülünü almıştır (Pedersen, 1967).

Makrosiklik bileşiklere ftalosiyeninler, kriptandlar, rotaksenler, kaliksarenler, porfirazinler, homo- ve hetero taç eterler gibi bileşik grupları girer (McKeown, 1998).

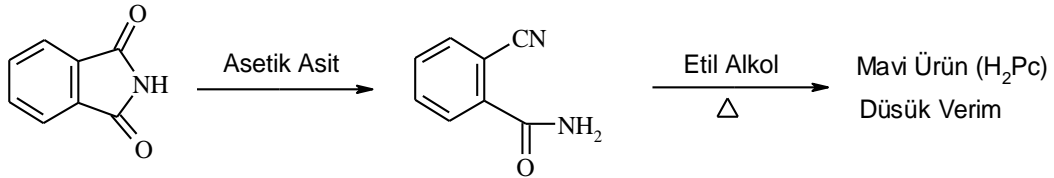
Makrohalkalı bileşikler arasında en popüler olanlarından ve yoğun olarak araştırılanlardan birisi “tetrapirrol bileşikleri” sınıfıdır (Leznoff, 1993). Tetrapirrol bileşiklerde pirrol heterohalkaları birbirinden karbon veya azot grupları ile ayrılır. Karbon ile ayrılmış heterohalkalar “porfirin”, azot ile ayrılmış olanlar ise, benzen halkası içerip içermemesine göre “porfirazin” ve “ftalosiyenin” olarak isimlendirilmektedir.



Şekil 1. 1. Ftalosiyeninlerin porfirin sistemi ile olan ilişkisini gösteren şema

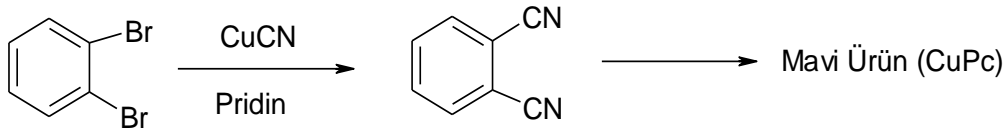
Porfirinler, ftalosiyeninler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler, tetrapirrol türevleridir (Şekil 1.1.). Bu yapılar, son yıllarda hem temel bilim hem de uygulamalı çalışmalar için üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturmaktadır. Porfirinler sadece biyoloji açısından önem taşımakla kalmayıp zengin koordinasyon kimyası, çeşitli sentezlenebilme metotları ve sayısız teknolojik uygulamaları nedeniyle de ilgi çekmektedirler. Ftalosiyeninler, tamamen sentetik ürünlerdir. Bunların boyar madde, pigment ve ileri teknoloji malzemesi olarak değerlendirilmeleri yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal ve lazer teknolojisi için kızılötesi boyar madde gibi pek çok uygulaması bulunmaktadır. Porfirin bileşiklerine doğal yaşamda vücutta oksijenin taşınmasını sağlayan hemoglobinin ve fotosentezde temel görevi üstlenen klorofil gibi bileşiklerde rastlanmaktadır. Porfirazin ve ftalosiyeninler, porfirin bileşiklerinin sentetik analoglarıdır, yani doğal yaşamda yer almayan, tamamen sentetik bileşiklerdir. Çok kararlı bir bileşik sınıfından olan süstitüent içermeyen ftalosiyenin türevleri su ve organik çözücülerde az çözünmektedirler (Leznoff, 1996)

Sentetik bir makro halka bileşik olan ftalosiyanın ilk kez 1907 yılında Londra'daki South Metropolitan Gas Company şirketinde çalışan Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında tesadüfen mavi renkli bir yan ürün olarak sentezlenmiştir (Braun and Tcherniac, 1907) (Şekil 1.2.).



Şekil 1. 2. Ftalimitten Metalsiz Ftalosiyanın Eldesi

1927 yılında ise Fribourg Üniversitesinde çalışan De Diesbach ve Von der Weid o-dibromobenzen ile bakır siyanürü ($CuCN$) piridin geri akışı altında reaksiyon yaparak benzenin nitrillerini yapmaya çalışırken %23 verimle mavi renkli bir ürün elde etmişlerdir (Şekil 1.3.) (de Diesbach and von der Weid, 1927). Aynı zamanda bu kompleksin çok kararlı bir ürün olduğunu ve elde edilen ftalosiyanın bileşiğinin sülfürik asite ve ışığa karşı son derece dayanıklı olduğunu gözlemlemişlerdir. Daha sonra Hindsight ilk yan ürünü metalsiz ftalosiyanın bileşiği, ikinci yan ürünün ise bakır(II) ftalosiyanın bileşiği olarak tanımlamıştır.



Şekil 1. 3. o-dibromobenzenden Metalsiz Ftalosiyanın Eldesi

Bu bileşik sınıfının yapısının aydınlatılması 1928'de Scottish Dyes Ltd şirketinin Grangemouth fabrikasında, ftalikanhidrit ve gaz amonyaktan endüstriyel yolla ftalimid sentezi sırasında başlamıştır. Camla kaplı olan tepkime kabındaki çatlaktan sızan reaksiyon karışımının çelik dış tabakayla tepkimesi sonucu çok kararlı, çözünmeyen, pigment özelliği gösteren demir ftalosiyanın bir yan ürün ortaya çıkar (Dandridge vd, 1929). Şirket yetkilileri koyu mavi renkli maddenin yapısını öğrenmek için bir örneğini Profesör Jocelyn F. Thorpe'ye, Imperial College'ye (Londra) gönderirler. Profesör Thorpe bu mavi pigmenti yeni atadığı bir öğretim

üyesi olan ve bilimsel yönüyle gelecek vaad ettiğine inandığı Reginald Patrick Linstead'a (1902-1966) çalışması için vermiştir. Linstead'in elementel analiz, ebuloskopik moleküler kütle tayini, oksidatif degradasyon (ftalimide dönüşüyor) teknikleriyle yapıyı incelemesi ve Profesör J. Monteath Robertson'un X-ray difraksiyon tekniklerini kullanarak yaptığı çalışmalar sonucunda ftalosiyanın yapısı aydınlatılmıştır (Leznoff, 1993). 1930 yılında Davy Faraday Laboratuvarında ftalosiyanın bağ açıları, uzaysal konfigürasyonu belirlenmiştir (Robertson, 1935b).

1933 yılında ftalosiyanın kelimesini ilk kez Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metalsiz ve metalli ftalosiyanınlar ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır(Thomas, 1990). Linstead tarafından çeşitli ftalik asit türevlerinden elde edildiklerini işaret etmek için temeli eski Yunancada “naphta (rock oil)” olan phthal ön eki ile yine Yunancada mavi anlamına gelen “cyanine” kelimelerini birleştirerek bu yeni maddeyi ftalosiyanın (phthalocyanine) Yunanca karşılıklarından türetilmiştir (Moser and Thomas, 1983b).

Ftalosiyanınların keşfedilmesini izleyen ilk 30 yıl içerisinde ki ilk yıllarında yalnızca pigment özellikleri bilinen ve boya endüstrisinde kullanılan ftalosiyanınların (Byrne vd, 1934) günümüzde katalizör (Korzhenevskii vd, 2006),yarı-iletken (Zhang vd, 2010), Langmuir Blodget film (Deák vd, 2006), sıvı-kristal (Gürek, 2006), güneş pili (Loi vd, 2003), optik veri depolama (Gregory, 2000) non-lineer optik (Dini vd, 2005) ve fotodinamik terapi (PDT) ile kanser tedavisinde (Rosenthal and Ben-Hur, 1996), malzemeler olarak kullanımları bilinmektedir. Ftalosiyanınlar, yüksek termal, kimyasal ve fotokimyasal kararlılıklarından dolayı ışığa dayanıklı mavi yeşil pigment olarak kağıt ve tekstil endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmışlardır (Herbst and Hunger, 2004; Lavallee, 1982; Moser and Thomas, 1983a). İlk ftalosiyanın komplekslerinin hemen hemen hepsi periferal pozisyonlarında süstitüe olmuş ve 1-kloro veya 1-bromonaftalen, kinolin gibi yüksek kaynama noktalı çözücülerde düşük çözünürlüğe sahiptirler. Merkez atomun değiştirilmesi ve/veya aksiyel koordinasyona uğraması, ftalosiyanın makro halkasındaki mezo atomların değiştirilmesi ve periferal modifikasyonu(McKeown, 2003; Rodriguez-Morgade vd, 2003; Sharman and Van Ijer, 2003) ftalosiyanın yapısının değiştirilmesi için temel yollardır. Periferal terimi ftalosiyanındeki benzen halkalarındaki bütün süstitüentleri

kapsamaktadır, ftalosiyenin halkasındaki 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22 ve 25 pozisyonları α pozisyonlarını, 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23 ve 24 β pozisyonlarını kapsamaktadır. Periferal süstitüentlerin değiştirilmesi ftalosiyenin suda ve yaygın organik çözücülerdeki çözünlüğünü büyük oranda artırır ve ftalosiyenin optik ve redoks özelliklerini etkileyerek spesifik ileri teknoloji uygulamalarında kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır. Periferal süstitüentler ayrıca köprü özellikleriyle ftalosiyenlere kontrollü supramoleküler ve benzer yapı (örneğin heterojen kataliz) özellikleri katmaktadır (Kimura and Shirai, 2003; Thordarson vd, 2003). Ftalosiyenin metal komplekslerinin özellikleri, ftalosiyenin halkasına bağlı süstitüentlere ve merkez metal iyona bağlanan ligantlara göre son derece kuvvetli bir şekilde değişip, bu kadar geniş bir kullanım alanı bulmasında halka merkezindeki metal atomu ve halkaya bağlı olan süstitüentlerin özellikleri etkilidir. Endüstriyel talepler doğrultusunda farklı merkez atomu ve/veya süstitüe gruplar içeren ftalosiyenler sentezlenmekte ve özellikleri incelenmektedir (Rella vd., 2002; Bo vd., 2008). şaşmaz ve arkadaşları farklı merkez atomu kullanarak (Cu, Ni, Co, Zn, Fe) değişik ftalosiyenin türevleri sentezlemişlerdir (şaşmaz vd, 1999; Ağar vd. 1996).

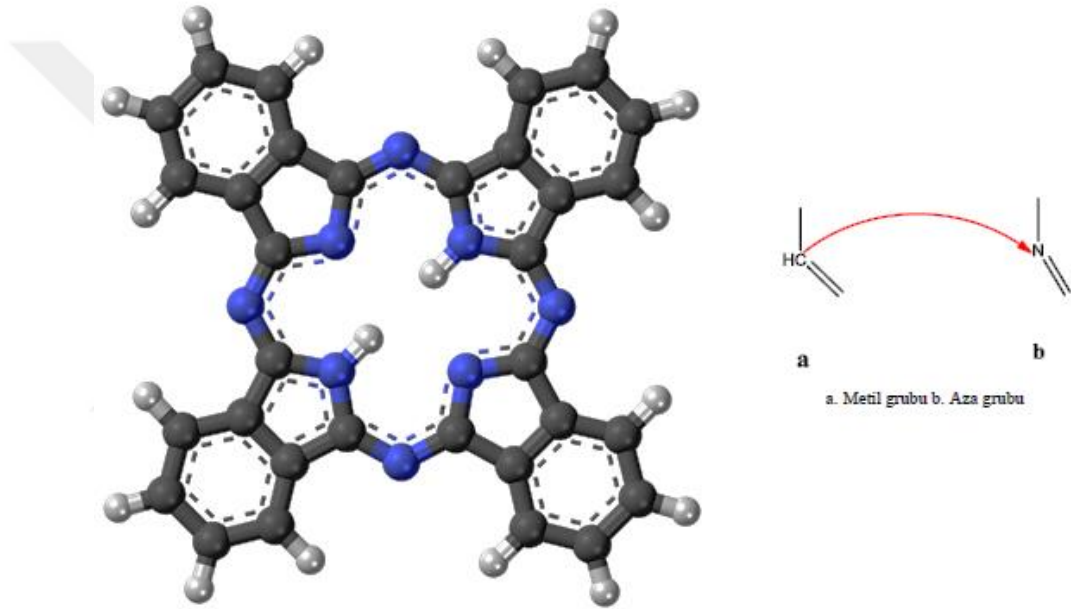
Bu çalışmada, ftalosiyenlerin periferal pozisyonlarında sırasıyla 4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan¹⁶,³⁶-diol ve 2,2'-metilenbis(4-klorofenol) gruplarını içeren tetra süstitüe metalsiz ftalosiyenin H₂Pc (1,6) ve metal içeren CuPc (2,7), NiPc (3,8), CoPc (4,9), ZnPc (5,10) on tane özğün polimerik yapıda ftalosiyenin polimerleri sentezlendi. Sentezlenen metalsiz ve metalli ftalosiyenin polimerlerinin yapıları FT-IR, UV-Vis., ¹H-NMR, elementel analiz, TGA ve DTA teknikleri kullanılarak karakterize edildi.



2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyanın Yapısı ve Adlandırılması

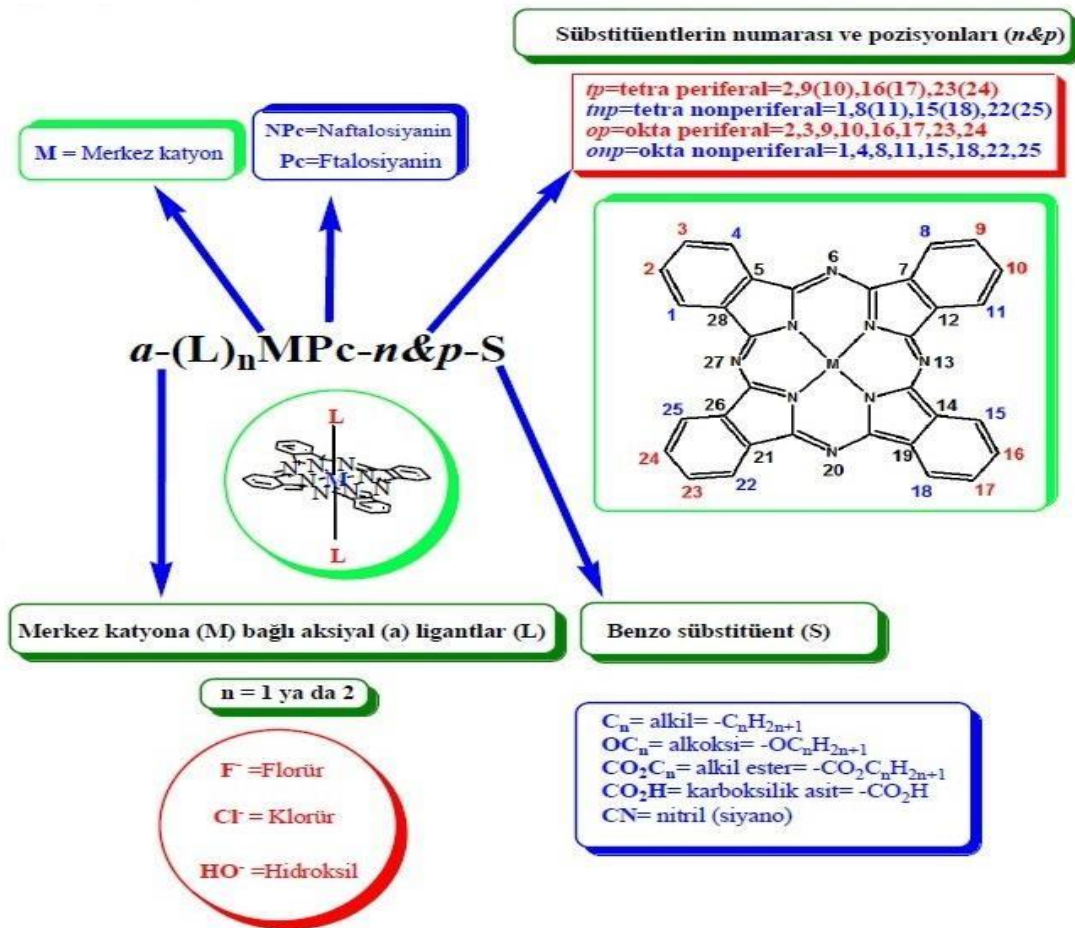
Yapısal olarak B₁₂ vitamini, hemoglobin ve klorofil gibi doğal porfirinlere benzemesine rağmen doğada bulunmayan sentetik olarak üretilen ftalosiyaninler, 1,3 pozisyonundan aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π -elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik yapılardır. Ftalosiyaninlerin porfirin yapısından farkı; dört benzo birimi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Porfirindeki metil grupları aza köprüleriyle yer değiştirmişlerdir (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Metalsiz ftalosiyanın yapısı

Robertson metalsiz ftalosiyaninlerle yaptığı çalışmalarda, ftalosiyanın molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır, yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ uzunluklarındaki ve bağ açılarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre daha küçük olmasına neden olur (Dulog vd, 1993). Ayrıca porfirinlere göre yapıya katılan azo nitrojenleri moleküle ısı ve oksidasyona karşı çok daha iyi bir dayanıklılık katar (Stillman and Thomson, 1974).

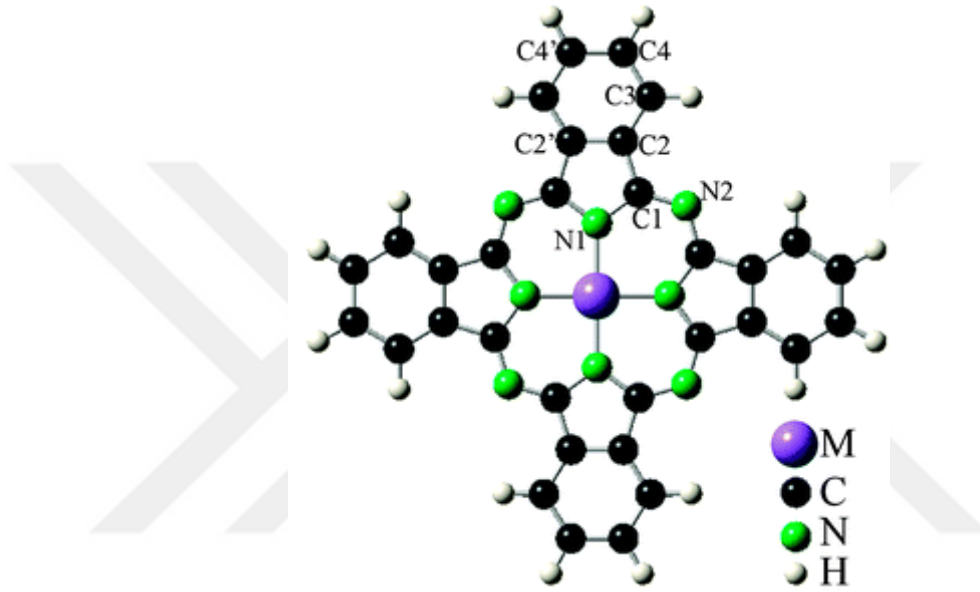
Ftalosiyenin çekirdeklerinde, benzen halkasının boşa kalan konumları çeşitli şekilde adlandırılmaktadır. Bunlardan biri Şekil 2.2’de gösterildiği gibi alfa konumlarında kalan karbonlara non-periferal, beta konumlarında kalan ise periferal karbonlar denmektedir. Ftalosiyenin halka sistemi kabul edilen numaralandırma Şekil 2.2’de verilmiştir. Makrosiklik substitüsyon için ftalosiyenin molekülünde benzen üniteleri üzerinde toplam 16 adet uygun yer bulunmaktadır. Bunlar 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı periferal (p) konumundaki karbon atomları ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı periferal olmayan (np) konumdaki karbon atomlarıdır. Adlandırılmalarda kullanılan t- kısaltması genellikle dört izomerden oluşan periferal olarak tetra-substitüe ftalosiyanini temsil etmektedir (McKeown, 1998).



Şekil 2.2. Ftalosiyeninlerin adlandırılması

2.2. Metalli Ftalosiyanimler ve Merkezinde Kullanılan Metaller

Ftalosiyanimler, merkez boşluklarına yerleştirilebilen katyonların çeşidi ile halkaya ilave edilebilen fonksiyonel grupların konum ve türlerine göre oldukça geniş yelpazede modifiye edilebilirler. Ftalosiyanimlerin fiziksel özelliklerini büyük ölçüde belirleyen merkez boşluktaki elementel iyondur ve periyodik tablodaki yetmiş civarındaki element bu boşluğa yerleştirilebilir (Şekil 2.4.) (Dini and Hanack, 2003; Jiang, 2010).



Şekil 2.3. Metalli ftalosiyanim yapısı

Genellikle birinci sıra geçiş metalleri kare düzlem kompleksler oluştururlar, çünkü ftalosiyanim bileşiğinin merkez kısmında 4 adet pirol azotundan kaynaklanan boşluğa yerleşebilecek kadar çapa sahiptirler (Şekil 2.3.) (Leznoff, 1993). Metallerin iyon çapları büyük olduğunda boşluğun içine tam olarak yerleşemez ve bu yüzden karepiramit ya da oktahedral kompleksler oluştururlar. Koordinasyonu tamamlamak için aksenal ligand olarak su, klor veya piridin koordine olmaktadır (Leznoff, 1989).

İminoizoidolin ünitelerini bağlayan köprülerin cinsi koordinasyon boşluğunun çapını belirler ve dolayısıyla metan köprülerine nazaran azametinin köprülerine sahip ftalosiyanim molekülünün merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre daha küçük olmasına neden olmuştur. Ftalosiyanim molekülünün oyuk çapı 1.35 Å'dır, kalınlığı yaklaşık 3.4 Å'dur ve düzlemsellikten sapma 0.3 Å'dur (Webb and Fleischer, 1965).

2.3.2. Lityum içeren ftalosiyanimler

Lityum ftalosiyanimin temel olarak amil alkol içerisinde lityum amiloksit ve ftalonitril reaksiyonu sonucunda oluşur (Barrett vd, 1938). Fakat aynı zamanda lityum hidrür (Ltd., 1954) veya lityum metali ve ftalonitril ile de hazırlanabilir. Hazırlanan lityum ftalosiyanimler asetonda yeniden kristallendirilerek kolaylıkla saflaştırılır. Yüksek çözünürlük yetenekleri lityum komplekslerini çift ayırma reaksiyonlarında çok kullanışlı kılar. Birçok değişken metalli ftalosiyanimler lityum ftalosiyanim reaksiyonu ve aseton, DMF (dimetilformamid) veya kinolin çözücülerinde uygun metal tuzları tarafından oluşturulabilir (Barrett vd, 1938; Frigerio and Coley, 1963; Frigerio, 1962). Moleküler polarizebiletisi bakır ftalosiyanim için $120 \pm 30 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ ve baryum ftalosiyanim için $62 \pm 6 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ olmasının aksine lityum ftalosiyanimlerin moleküler polarizebiletisi $16 \pm 3 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ olarak bulunmuştur (Drechsler and Müller, 1952).

2.3.3. Sodyum içeren ftalosiyanimler

Sodyum ftalosiyanimin amil alkol içerisinde sodyum amiloksit ile ftalonitril (Barrett vd, 1936) veya sodyum hidrür ile ftalonitril (Ciba.Ltd., 1954) 'in reaksiyonu sonucunda hazırlanabilir. Sodyum ftalosiyanimin süblimleşmez, metanol ile kolaylıkla metal çıkarılabilir iken daha yüksek alkollerle kısmen daha az metal uzaklaştırır (Dent vd, 1934). Kompleks etil alkol içerisinde sadece metalsiz türevleri verildiğinde metil iyodür ile tepkime vermektedir (Barrett vd, 1936).

2.3.4. Potasyum içeren ftalosiyanimler

Potasyum ftalosiyanimler potasyum amiloksit ve ftalonitril ile reaksiyonu sonucunda hazırlanmaktadır (Barrett vd, 1936). Literatürde kompleks yapıları çok az görülmektedir. 1A grubunda daha güçlü metalli ftalosiyanimler henüz görülmemektedir.

2.4. 2A Grubu Ftalosiyenler

2.4.1. Berilyum içeren Ftalosiyenler

Berilyum metali ve ftalonitril reaksiyonu sonucunda bilinen berilyum tek kare düzlemsel türevi olan berilyum ftalosiyenin ürünü elde edilmiştir (Barrett vd, 1936). Hem susuz berilyum hem de magnezyum ftalosiyenler nemle çok kolay bir şekilde kararlı dihidrat oluşturmak üzere reaksiyona girmektedirler. Dehidrasyon sadece vakum içerisinde süblimleşme ile etkilenebilir. Sidorov berilyum ve magnezyum ftalosiyenlerin suyla süblime katmanlarının ilişkisi kızılötesi spektroskopi ile incelemiştir (Wihksne and Newkirk, 1961). Ftalosiyenlerin ünitelerinden ortaya çıkan bazı absorpsiyon bandlarının su buharı ile etkileştiğinde değiştiğini göstermiştir. Bu tür bir davranış diğer ftalosiyenlerde farkedilmemiştir. Berilyum subftalosiyenin ve farklı sübstitüe berilyum subporfirazin komplekslerin yapıları ilk defa incelenmiştir. Onların fotokimyasal özellikleri, fotokimyasal aktivite zaten bilinen bor ile ilgili bileşiklere zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları kullanarak karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda bu komplekslerin gaz fazında termodinamik olarak stabil yapılar olduğu bulunmuştur (Montero-Campillo vd, 2016).

2.4.2. Magnezyum içeren ftalosiyenler

Klorofilin sentetik analogları olduğu farkedildiğinden bu yana birçok çalışma konusu olan magnezyum ftalosiyenler, magnezyum veya magnezyum oksit ve o-siyanobenzamid reaksiyonu sonucunda elde edilmektedir (Byrne vd, 1934). Birçok çalışma bu sentetik analogların fotosentez, lüminesans, flüoresan vb. gibi özellikler arasındaki ilişki üzerine yoğunlaşmıştır. Aynı zamanda magnezyum ftalosiyenlerin asetik asit, hidrojen bromür, hidrojen klorür, döteryum klorür, bromür ile etkileştirilerek süblime durumu incelenmiştir (Sidorov and Terenin, 1961). Magnezyum ftalosiyenler aynı zamanda aniline, 2,4-lutidin, piridin, kinolin, o-toluidin, aseton, etanol, metanol, etil sülfür, etil merkaptan ve tiyofen (Tsumaki vd, 1960) ile çeşitli ürünler verebilmektedir (Gachkovskii, 1950; Krasnovskii, 1948). Aynı zamanda magnezyum ftalosiyenler ftalonitril, sodyum siyanit ve magnezyum tozu (Farbenindustrie I. G., 1937) veya ftalimid ve magnezyum ya da ftalamid ve

magezyum imit ile reaksiyonu sonucunda hazırlanabilmektedir (Lever, 1965). Magnezyum ftalosiyanınin dört farklı izomeri sentezlenerek yapıları aydınlatılmıştır (Chen vd, 2016).

2.4.3. Kalsiyum içeren ftalosiyanınler

Bu kompleksler sönmemiş kireç (kalsiyum oksit) ve ftalonitril (Barrett vd, 1936) veya etanol içerisinde kalsiyum klorür ve lityum ftalosiyanın reaksiyonu sonucunda elde edilebilmektedir. Kalsiyum ftalosiyanınler süblimleşmemektedir (Barrett vd, 1938).

2.4.4. Baryum içeren ftalosiyanınler

Baryum ftalosiyanınler baryum hidroksit ve ftalonitril reaksiyonu sonucunda oluşurlar ve süblimleşmemektedirler. Kalsiyum ftalosiyanınlerle kıyaslandığında soğuk hidroklorik asit ile daha kolay metal uzaklaşmaktadır (Barrett vd, 1936).

2.5. 2B Grubu Ftalosiyanınler

2.5.1. Çinko içeren ftalosiyanınler

Bu kompleksler ftalonitril ve çinko tozu (Anonim, 1952; Barrett vd, 1936) veya saf etanol içerisinde çinko klorür ve lityum ftalosiyanın reaksiyonu sonucunda sentezlenmektedir. Çinko klorür ve ftalonitril kullanılarak yapılan reaksiyon sonucunda nükleer halojen ürünlerinin oluşumuna sebep olmaktadır (Barrett vd, 1938). Çinko ftalosiyanınler kolaylıkla süblimleşir ve konsantre sülfürik asit içerisinde değişmeden çöktürebilmektedir (Berezin, 1961, 1962b). Kompleks piridin içerisinde çinko asetat olarak 250 günde radyoaktif izotop olan Zn^{65} değişimine karşı inerttir (Atkins Jr and Garner, 1952). Alan emisyon mikroskopunda potansiyel iyonlaşma 7.0 ± 0.5 eV değerinde bulunmuştur (Gomer and Speer, 1953). Mc Cartin aseton çözücüsü içerisindeki çinko ftalosiyanınle çeşitli organik akseptörler arasındaki etkileşimi spektroskopik olarak araştırmıştır. 668 nm'de absorpsiyon piki güçlü Lewis asitinde genişleyerek daha düşük seviyeye geldiğini gözlemiştir (Livingston and Mc Cartin, 1963). Çinko ftalosiyanınler uyarılmış halde bir elektron verici (donor) olarak işlev gördüğüne inanılmaktadır. Son yıllarda Zn metali içeren

ftalosiyaninler üzerine ilgi giderek artmıştır. Çinko ftalosiyaninler üzerinde özellikle karbon nanotüp üzerinde araştırmalar yapılmaktadır (Drozdek vd, 2016; Osifeko and Nyokong, 2016). Yuan ve arkadaşları bir ve dört süstitüe grup içeren farklı çinko ftalosiyaninler sentezleyerek bu ftalosiyaninlerin *Candida albicans*'a karşı antifungal fotodinamik aktivitelerini incelemişlerdir. α süstitüe ftalosiyaninlerin β süstitüelerden daha fazla antifungal fotoaktivitesinin olduğunu bulmuşlardır (Zheng vd, 2016). Son yıllarda yapılan bir çalışmada anyonik ve katyonik süstitüe grup içeren simetrik çinko içeren ftalosiyaninler (ZnPc) sentezlenmiş ameliyat sırasında alınan göğüs dokuları üzerinde çeşitli deneyler yapılmıştır (Abramczyk vd, 2017).

2.5.2. Kadmiyum içeren ftalosiyaninler

Kadmiyum ftalosiyaninler ile ilgili çok az şey bilinmekte olup ftalonitril ve kadmiyum talaşı ile reaksiyonu sonucunda kadmiyum ftalosiyanin elde edilebilmektedir. Bu ftalosiyaninler süblimleşmezler ve neredeyse tüm çözücülerde çözünmezler. Kadmiyum ftalosiyaninlerin konsantre sülfürik asit tarafından metalleri uzaklaştırılabilirler (Barrett vd, 1936).

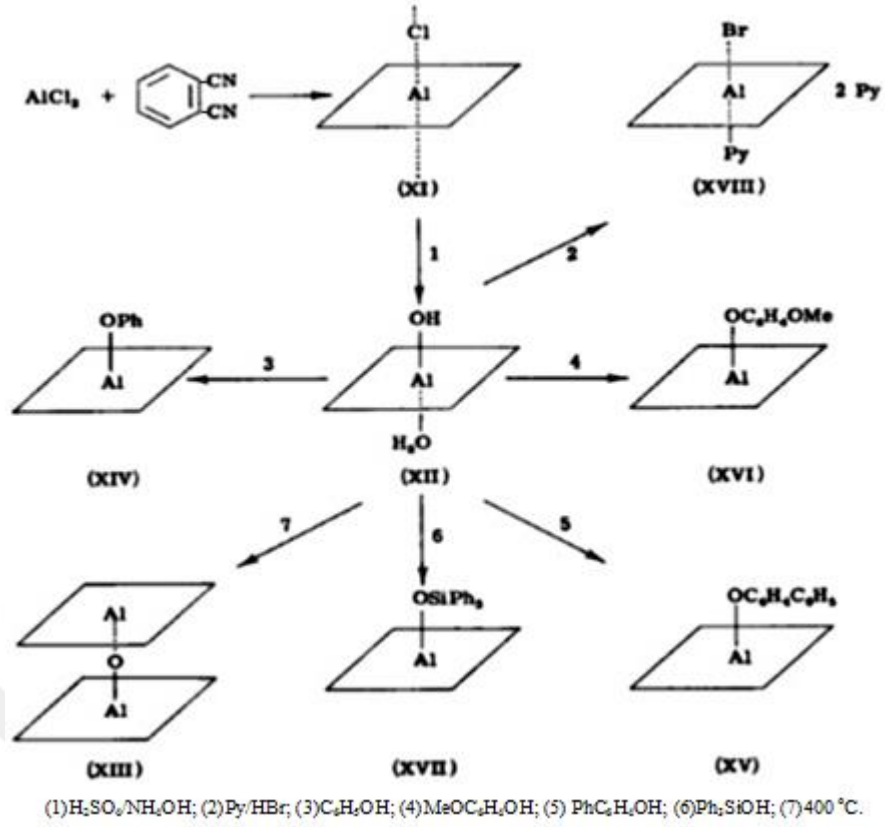
2.5.3. Cıva içeren ftalosiyaninler

Hg (II) ftalosiyaninleri saf alkol içerisindeki lityum ftalosiyaninleri ve cıva klorür etkileşimi sonucunda hazırlanmaktadır (Barrett vd, 1938). Cıva ftalosiyaninler kloronaftalin içinde kaynatılarak veya konsantre sülfürik asit yardımıyla metal uzaklaştırılır ve süblimleşmezler (Linstead., 1939).

2.6. 3A Grubu Ftalosiyaninler

2.6.1. Alüminyum içeren ftalosiyaninler

Alüminyum ftalosiyanin türevlerinin çok geniş yelpazesi bulunmakta olup bunlarla ilgili birçok makale bulunmaktadır. Literatürde alüminyum ftalosiyaninlerin reaksiyonları Şekil 2.5'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Bazı alüminyum ftalosiyanın bileşikleri

Triklorür ve ftalonitril, o-siyanobenzamid veya metalsiz ftalosiyanın (Colaitis, 1956b), kinolinde kaynatılarak da elde edilebilen alüminyum klorür ftalosiyanın(XI); (XI) hidroksi türevi (Owen and Kenney, 1962b) konsantre sülfürik asit içerisinde çözünür ve hemen ardından sulu amonyak veya su ile çöktürülür. Bu kompleks – mono ve trihidrat olarak var olabilmektedir. İki su molekülü kolaylıkla uzaklaştırılabilmektedir.

Monohidrat (XII) muhtemelen krom türevinin altı koordine analogu olabileceği düşünülmektedir. (XII) $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtıldığında ilk olarak su uzaklaştırılır ardından oksit oluşturarak yoğunlaşır. Muhtemelen iki çekirdekli türevi olan oksit, 0.1 N HCl ve 15 N NaOH ile reflüx edildiğinde veya suyla kaynatıldığında ise hidroliz olmadığı gözlemlenmiştir. Fakat Al-O-Al bağı oda sıcaklığında konsantre sülfürik asit içerisinde veya 6 N HCl ile reflüx işlemine tabi tutulduğunda solvasyona (çözünen maddenin moleküllerinin çözücü molekülleri içerisinde iyonlaşması durumudur. Ortamın PH'nın değişmesidir) uğramaktadır (Owen and Kenney, 1962b). (XII) de bulunan su gruplarının hidrojen atomları asidiktir; NaOH ile reaksiyona girerek tuz oluşturmaktadır (Barrett vd, 1936).

Bu sebeple Owen ve Kenney (Owen and Kenney, 1962b) bir seri ariloksi alüminyum ile çeşitli fenol grupları bulunan (XII) den türevlerini sentezlemişlerdir. Bu kompleksler fenol, p-fenilfenol ve p-metoksifenol (XIV,XV,XVI) ile sulu amonyak ile kaynatıldığında hidrolize karşı dirençli fakat süblime olduklarında bozunabildikleri görülmüştür. Triphenylsilanol triphenylsilaoksi-alüminyum ftalosiyenin (XVII) reaksiyonu benzer formda olup bu form Si-Al-Si bağ sistemine sahiptir. Bu kompleks hiçbir bozulma olmaksızın kolayca süblimleşir ve 12 N sülfürik asitte reflükse oldukça dirençlidir. (XVII) kompleksi beş koordine monomer yerine altı koordine polimer yapısı oluşturmaktadır (Heitsch vd, 1963). Hidroksi (XII) ile HBr ve piridin reaksiyonunda bromoalüminyum ftalosiyenin tripiridinate (XVIII) oluşabilmekte ve piridin yapıdan kolaylıkla uzaklaşabilmektedir (Kenney, 1959). Bu alüminyum ftalosiyenin kızılötesi spektrumuda yaklaşık 903cm^{-1} 'de bir bant ile karakterize edilmiştir (Putseiko, 1963).

2.6.2. Galyum, İndiyum, Talyum içeren ftalosiyenler

Galyum klorür, indiyum klorür, talyum klorür ftalosiyenleri o-siyano benzamid ve ilgili halojen tuzu ile kinolinde kaynatılması sonucunda elde edilebilmektedir (Colaitis, 1956a). Bu kompleksler ne alüminyum klorür ftalosiyenlerle ne de birbirleriyle izomorf değildir. Aynı zamanda galyum klorür ftalosiyenin galyum triklorür ve ftalonitril ile 300°C 'de kurutulması sonucunda elde edilebilmektedir (Schwartz vd, 1969). Ayrıca saf alkol içerisinde lityum ftalosiyenin ve talyum hidroksit ile reaksiyonu sonucunda yapısı belirlenemeyen parlak yeşil ürün elde edilmiştir (Barrett vd, 1938). Galyum ve indiyum metali içeren ftalosiyenlerin sentezlenerek karakterizasyonu, fotokimyasal özellikleri ve agregasyon davranışları incelenmiştir (Bilgiçli vd, 2015; Konarev vd, 2016a).

2.7. 4A Grubu Ftalosiyenler

2.7.1. Silisyum içeren ftalosiyenler

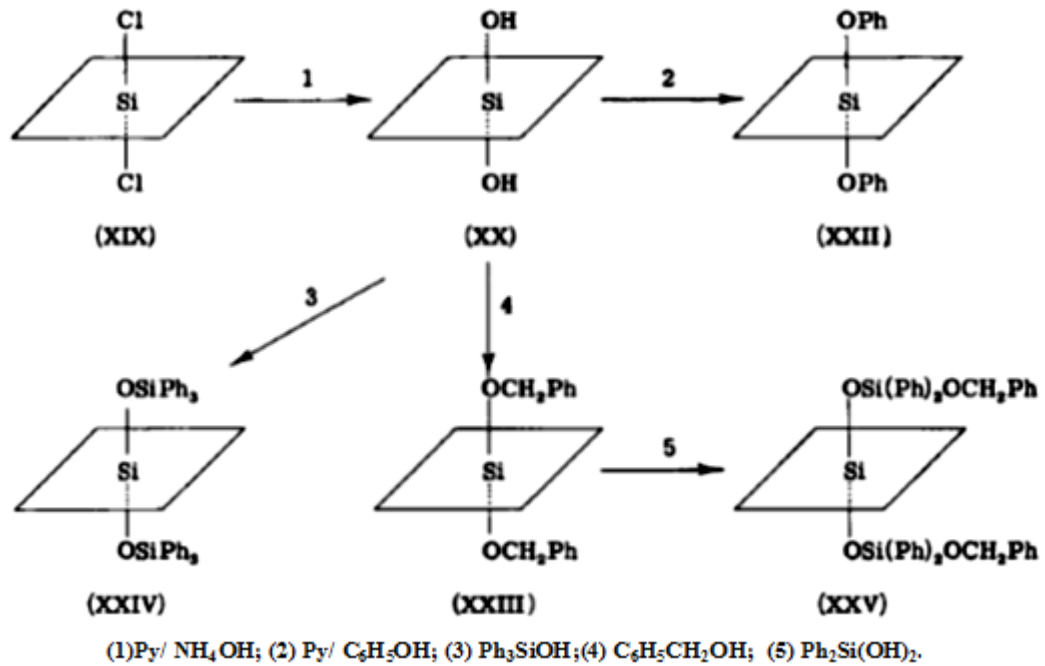
Diklorosilikon ftalosiyenin Şekil 2.6'da verilen (XIX) silikontetraklorid ve ftalonitrilin kinolin içerisinde 200°C 'de reaksiyonu sonucunda elde edilmektedir (Cook, 1960). Mavi-yeşil kristal halinde olan bu ftalosiyenin 430°C 'de vakumda kolaylıkla süblimleşir ve eşit hacimlerde sulu amonyak, piridin ile kaynatıldığında

hidrolize uğrayarak dihidroksisilikon ftalosiyanın (XX) oluşmaktadır (Krueger and Kenney, 1963b). Uygun disiyanat, ditiyosiyanat ve diselenosiyanat gruplarını klorüre dönüşümü uygun gümüş psödohalojenür ile reaksiyonu sonucunda gerçekleşmektedir. Bu komplekslerin tiyosiyanat ve selenosiyanat açısından silikon bağlarının azot atomlarını içerdiği düşünülmüştür.

Dihidroksi (XX) ftalosiyoninleri alüminyum ftalosiyoninlerine çok benzer davranışlar göstermektedir fakat yeterli asit ile tuz oluşturamamaktadır (Joyner and Kenney, 1962a). IR spektrumunda 3535 cm^{-1} 'de gelen $-\text{OH}$ gerilme bandı ise $-\text{OH}$ deformasyonu sonucunda 831 cm^{-1} 'de geldiği gözlenmiştir. Kompleksin 400°C 'de suyunu kaybetmesiyle polimerleşmesi aşağıdaki gibi olmaktadır.



Joyner ve Kenney hidroksi moleküllerinin yüzdesini kullanarak su miktarları üzerine çalışmışlar ve x sabitinin değerini 10 ile 10^2 olarak hesaplamışlardır. Yukarıdaki reaksiyona göre oluşan havaya dayanıklı toz halinde mavi renkte siloksan polimeri hiçbir süblimleşme olmaksızın birkaç saat 520°C 'de vakumda kalabilen termal kararlılığı oldukça fazladır (Joyner and Kenney, 1962b). Aynı zamanda kompleksde hiçbir ayrışma olmaksızın konsantre sülfürik asitte çözünmekte olup hidrolitik olarak stabildir (Owen and Kenney, 1962a). IR spektrümünde 987 cm^{-1} 'de gelen bant Si-O-Si gerilme titreşim bandı olarak bulunmuştur (Kroenke vd, 1963).

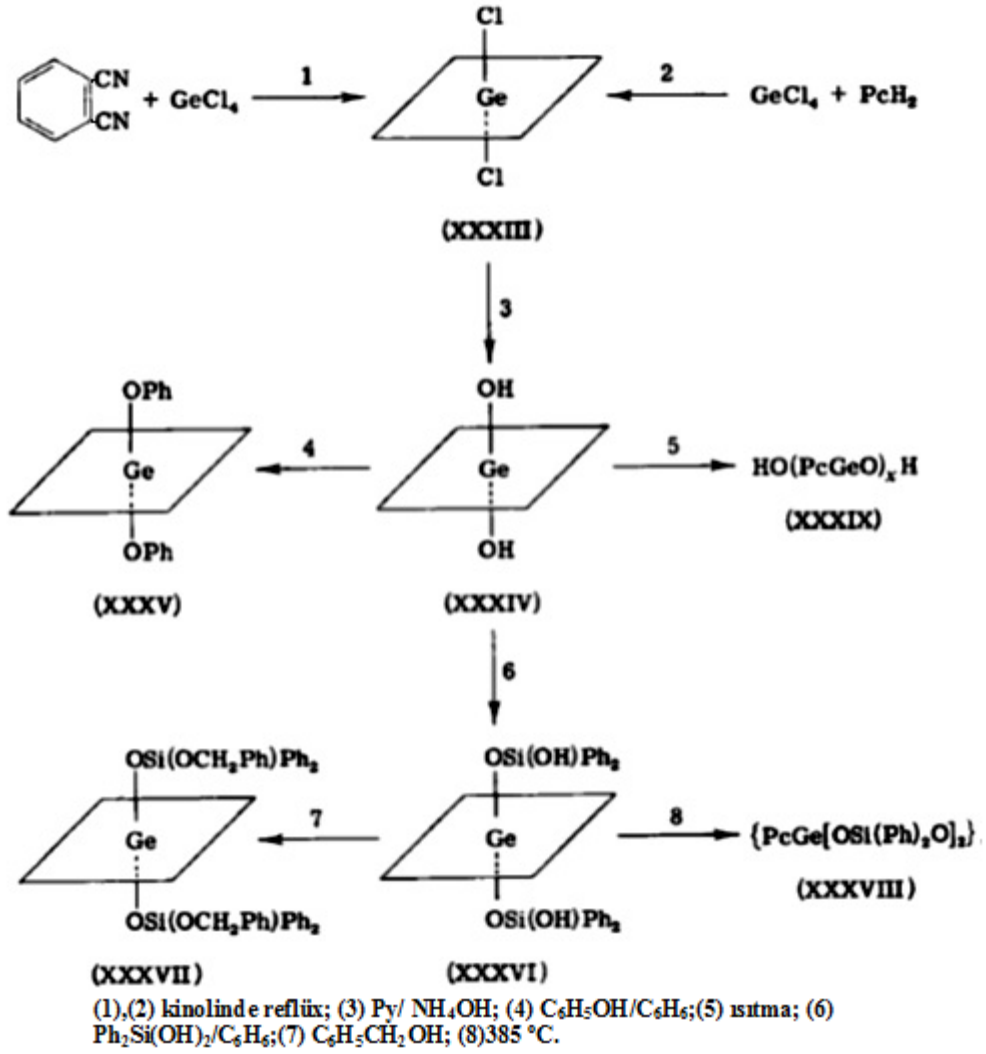


Şekil 2.6. Bazı silikon ftalosiyanın bileşikleri

Şekil 2.6'da gösterildiği gibi (XX) kompleksi piridin içerisinde fenolle difenoksilikon ftalosiyanın (XXII), benzil alkol ile (XXIII) ftalosiyanın, trifenilsilanol ile (XXIV) ftalosiyanınları elde edilmektedir (Aylett, 1960; Krueger and Kenney, 1963b).

2.7.2. Germanyum içeren ftalosiyanın

Germanyum ftalosiyanın kompleksleri alüminyum ve silikon ftalosiyanın ürünlerine benzemektedirler (Joyner vd, 1962; Joyner and Kenney, 1960). Şekil 2.7'de gösterilen dikloro kompleksi (XXXIII) germanyum tetraklorür ile ya o-siyanobenzamid yada metalsiz ftalosiyanın reaksiyonu sonucunda elde edilmektedir. Oluşan dikloro kompleksi (XXXIII) buhar veya amonyum hidroksit tarafından hidrolize oldukça dirençlidir bu nedende vakumlu süblimleştirme ile saflaştırılabilmektedir. Dikloro germanyum kompleksi konsantre sülfürik asit ile hidroksi gruplarına dönüştürülerek (XXXIV) elde edilebilmektedir. Dihidroksi gruplarının –OH gerilme titreşim bandı IR spektrumunda 3500 cm^{-1} 'de gelmektedir. Fenol ile yoğunlaşarak difenoksigermanyum ftalosiyanın (XXXV) yapısına dönüşmektedir. Aynı zamanda di-p-fenilfenoksi- ve bis(trifenilsiloksi) germanyum ftalosiyanın yapılarında olduğu görülmüştür (Joyner vd, 1962; Joyner and Kenney, 1960). Diphenylsilanediol, bis(diphenylhydroxysiloxy) germanyum ftalosiyanınlarının (XXXVI) dioksan içerisindeki çözünürlükleri yüksektir, kristallendirilebilmektedirler. Bu komplekslerin IR spektrumunda –OH gerilme titreşim bantları 3545 cm^{-1} 'de gelmektedir (Joyner vd, 1962). (XXXVI) ftalosiyanın kompleksi benzil alkol ile reaksiyonu sonucunda bis(diphenylbenzyloxysiloxy) germanyum ftalosiyanın (XXXVII) oluşturmaktadır. Bu kompleksin oldukça ilginç C-O-Si-O-Ge-O-Si-O-C iskeleti bulunmakta olup, 385°C 'de kendi kendine yoğunlaşır poligermanosiloksan $[\text{PcGe}(\text{OSi}(\text{Ph})_2\text{O})_2]_x$ polimer formuna (XXXVIII) dönüşmektedir. (XXXIV) germanyum ftalosiyanını ısıtıldığında $\text{HO}(\text{PcGeO})_x\text{H}$ (XXXIX) formuna dönüşür. Simetrik Ge-O-Ge titreşimi 899 cm^{-1} 'de meydana gelmektedir (Kroenke vd, 1963). Tüm germanyum ftalosiyanınlerin keskin bant bölgesi $900-906\text{ cm}^{-1}$ 'de gözükmekte bu nedenle silikon ftalosiyanınlerden net bir şekilde ayırt edilebilmektedir (Joyner vd, 1962). Şekil 2.7 de gösterilen XXXIII ve XXXVI yapılarına uygun olarak sentezlenen silisyum ve/veya germanyum metallerini içeren ftalosiyanınler özetlenmektedir (Lessard vd, 2015).



Şekil 2.7. Bazı germanyum ftalosiyanın bileşikleri

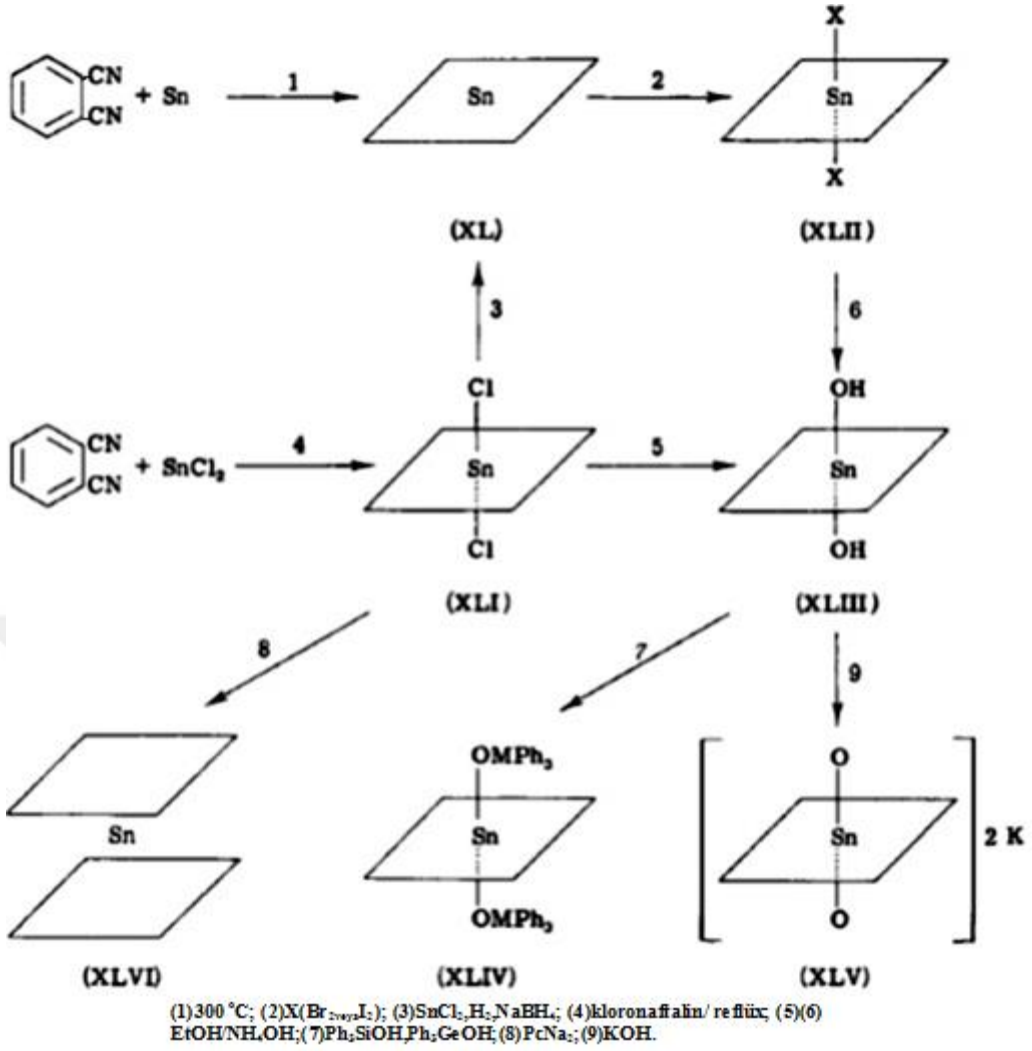
2.7.3. Kalay içeren ftalosiyanınlar

Kalay ve türevleri ilk olarak Linstead ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır (Barrett vd, 1936). Hem kalay hemde kalay türevi ftalosiyanınlar karakterize edilmiştir. Ftalonitril ve kalay klorür arasındaki şiddetli ekzotermik reaksiyonu sonucunda yeşil renkli diklorokalay ftalosiyanın Şekil 2.8’de gösterilen (XLI) yapısı elde edilmiştir. Cl-Sn-Cl gerilme titreşimi 299 cm⁻¹’de gelmektedir (Kroenke and Kenney, 1964a). Aynı bileşik kalay ve kalay klorür ile metallsiz ftalosiyanın reaksiyonu sonucunda da elde edilmektedir (Barrett vd, 1936). Kalay klorür veya hidrojen gazı kinolin içerisinde indirgenmesiyle (XLI) mavi-siyah katı kristal kare düzlem ftalosiyanın (XL) bileşiği vermektedir (Kroenke & Kenney, 1964b). Kalay ftalosiyanın iyot veya bromla oksidasyonu uygun dihalojenür (XLII) (X=I,Br) oluşumuna neden

olmaktadır. Bu yapı hidroliz olarak dihidroksit (XLIII) yapısını meydana getirmektedir (asimetrik O-Sn-O titreşimi 563 cm^{-1} 'de ve -OH gerilme titreşimi 3510 cm^{-1} 'de gelmektedir). XLIII trifenilsilanol ve trifenilgermanol reaksiyonu ile trifenilsiloksi (XLIV, M=Si), bis(trifenilgermanoksi) (XLIV, M=Ge) türevleri elde edilmektedir (Kroenke and Kenney, 1964a).

Halojenlerin hidrolitik kararlılığı değişkenlik göstermektedir. Bu sebeple sulu amonyum hidroksit ile reflüks edildiklerinde iyot 45 dakika içerisinde, klor 45 saat içinde tamamıyla hidroliz olurken flor hidroliz olmamaktadır. Bu sebeple komplekslerin kloronaftalin içerisindeki çözünürlük sıralaması $F < Cl < I$ şeklinde sıralanmaktadır (Kroenke and Kenney, 1964b). Diklorokalay ftalosiyanini disodyum ftalosiyaninlerle çok ilginç reaksiyon vererek farklı homojen faz bis(phthalocyanine)-Sn(IV) formunu oluşturur (Barrett vd, 1936). XLVI kompleksinin iki polimorf formu α ve β olarak bilinmektedir (Whalley, 1961). Bu polimorf ftalosiyaninlerin IR spektrumlarında diğer ftalosiyaninlerden ayırt edilmesinde çok büyük farklılıklar yoktur.

Kalay ftalosiyaninler (XLVI) iki ftalosiyanin ünitesi arasında Sn atomu bağlanmasıyla sandviç yapıları oluşturabilmektedir (Fernelius, 1948). $[\text{SnPhPc}^{2-}]^+(\text{BPh}_4)^-\cdot\text{C}_6\text{H}_{14}$ ve $[\text{SnPhPc}^{3-}]\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ftalosiyanin komplekslerinin kristali yapıları anyonik ve dianyonik durumları karşılaştırılarak incelenmiştir (Konarev vd, 2016c).



Şekil 2.8. Bazı kalay ftalosiyanın bileşikleri

2.7.4. Kurşun içeren ftalosiyanınlar

Kurşun monoksit ve ftalonitril bileşiğinin ekzotermik reaksiyonu sonucunda kurşun ftalosiyanınlar elde edilmektedir (Barrett vd, 1936; Kroenke and Kenney, 1964b). Konsantrasyonla sülfürik asit ile metal kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Süblimleştiği zaman veya kinolinde yeniden kristallendirildiği zaman saf yeşil kristaller elde edilir. Kurşun ftalosiyanın sentezlendiğinde farklı izomerler (C_{4h}, C_{2v}, C_s ve D_{2h}) gözlenmemiştir. Sentezlenen kurşun ftalosiyanın THF, DMF, DMSO, piridin, diklormetan gibi çoğu çözücüde çözünmektedir. Ayrıca yapısı ¹H-NMR, kütle spektroskopisi, UV/Vis. spektroskopisi ile aydınlatılmıştır (Demirbaş vd, 2016).

2.8. 5A Grubu Ftalosiyeninler

2.8.1. Arsenik içeren ftalosiyeninler

Dimetilformamid (DMF) içerisinde dilyum ftalosiyenin ile arseniktriklorürün reaksiyonu sonucunda arsenik klorür ftalosiyenin bileşiği elde edilmektedir (Kroenke and Kenney, 1964b).

Son zamanlarda yapılan bir çalışmada $[(ArS)_8PcP(OMe)_2]^+$ ve $[(ArS)_8PcAs(OMe)_2]^+$ ftalosiyenin kompleksleri farklı bir metotla sentezlenmiş ve arsenik merkez metalli ftalosiyeninlerin dikkat çekici şekilde 960–1400 nm bölgesinde floresans göstermiştir (Furuyama vd, 2013).

2.8.2. Antimon içeren ftalosiyeninler

Kloronaftalin içerisinde antimon triklorür ve metallsiz ftalosiyenin reflüks edilmesi sonucunda koyu yeşil antimon klorür ftalosiyenini elde edilmektedir (Barrett vd, 1938). Bu kompleks hiçbir bozulma olmaksızın süblimleşir. Konsantre sülfürik asit veya kinolinde kaynatılması sonucunda metal uzaklaştırılır. Antimon ve ftalonitrilin 300°C’de reaksiyonu sonucunda diantimon ftalosiyenin ($PcSb_2$) bileşiği elde edilir. Sb-Sb zincirleriyle antimon ftalosiyenin üniteleri oluşmaktadır (Barrett vd, 1938).

2.9. 4B Grubu Ftalosiyeninler

2.9.1. Titanyum içeren ftalosiyeninler

Titanyum triklorür ve dilyum ftalosiyenin havasız ortamda kinolin çözücüyle reaksiyonu sonucunda titanyum(III)klorür ftalosiyenin kompleksi elde edilmiştir. Bu d^1 kompleksi 1.79 B.M manyetik momentumuna sahiptir (Taube, 1963). Katı durumunda hava oksidasyonuna karşı kararlıdır fakat sıvı durumunda oksidasyona uğramaktadır. Oksidasyon ürününün yapısı titanyum(IV)oksi ftalosiyeninidir (Shklover vd, 1964). Titanyum(IV)oksi ftalosiyenin IR spektrumunda karakteristik bandı 978 cm^{-1} ’de gelmekte ve bu bant Ti=O gerilme titreşim bandıdır. Bu kompleks beş koordine yaparak kare piramit şeklindedir (Taube, 1963).

Son zamanlarda, üç farklı suda çözünen peripheral tetra-sübstitüe titanyum(IV)ftalosiyenin DNA-bölünmesi, DNA-ayrılması, DNA-bağlanması

üzerine absorpsiyon spektroskopisi, termal denatürasyon ve jel elektroforezi üzerinde araştırma yapılmıştır (Özel vd, 2016).

2.9.2. Zirkonyum ve Hafniyum içeren ftalosiyanimler

Hem zirkonyum hemde hafniyum tetraklorürleri 170°C’de ftalonitril ile ftalosiyanim kompleksleri oluşturmaktadır. Sülfürik asit içerisinde kristallendirildiklerinde dihidrosizirkonyum(IV) ve hafniyum(IV)kloro ftalosiyanim dihidrat olarak şekillenmektedirler (Plyushchev vd, 1964). Zirkonyum metali yüksek plastik özelliği sayesinde korozyona karşı dirençlidir. Zirkonyum yaygın olarak nükleer sanayide kullanılır, bu bağlamda zirkonyum ftalosiyanimler gelişen teknolojiye büyük ilgi uyandırmaktadır. Zirkonyum ftalosiyanimin genel metoda göre sentezlenip silikon ve cam üzerine uygulanarak organik yarı iletkenlik üzerine araştırmalar yapılmaktadır (Dronov vd, 2016).

2.10. 5B Grubu Ftalosiyanimler

2.10.1. Vanadyum içeren ftalosiyanimler

Vanadyum pentaoksitin ftalonitril ile reaksiyonu sonucunda oksovanadyum(IV) ftalosiyanim kompleksi vermektedir (Barrett vd, 1936). Bu kompleks süblimleşebilir ve konsantrite sülfürik asitte değişmeden yeniden düzenlenebilmektedir. IR spektrumu üzerinde yapılan çalışmalarda şiddetli V=O gerilme titreşim bandı 1017 cm⁻¹(Taube, 1963), 1004 cm⁻¹, 1003 cm⁻¹ (Selbin vd, 1963) olarak ölçülmüştür. Kompleksin 1.71 B.M. manyetik momentine sahiptir (Senff and Klemm, 1939), titanyum analoglarıyla izomorf yapıdadır. Yapılan çalışmalarda vanadyumun radikal anyonların güçlü şekilde $\pi \rightarrow \pi$ formunda dimerleşme gösterdiği kanıtlanmıştır. Vanadyum ftalosiyanimin radikal anyon tuzu tek kristali basit bir metodla elde edilmiş ve yapısı aydınlatılmıştır (Konarev vd, 2015). Son yıllarda vanadyum ftalosiyanimlerin manyetik özellikleri ve etkileri üzerinde çalışmalar devam etmektedir (Wang vd, 2017).

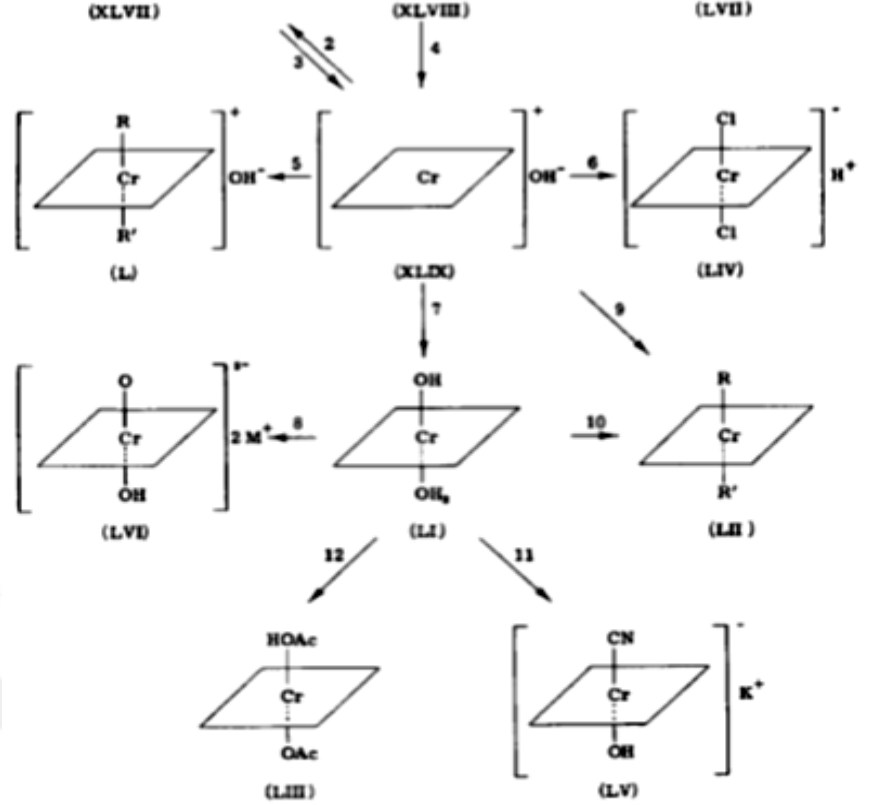
2.11. 6B Grubu Ftalosiyeninler

2.11.1. Molibden ve Volfram içeren ftalosiyeninler

Molibden ftalosiyeninlerden literatürde defalarca bahsedilmiştir (Haak and Nolta, 1963; Linstead, 1939) fakat yeteri kadar karakterize edilmemiştir. Molibdendioksit, ftalonitril ile 260°C'de reaksiyonu sonucunda polimerik oksomolibden ftalosiyenin kompleksi oluşmaktadır (Baillie vd, 1964). Aynı sentez yöntemiyle volfram ftalosiyenin elde edilmeye çalışılmış fakat başarısız olunmuştur (Barrett vd, 1938). Geçiş elementlerinden olan molibden metalli ftalosiyenin nör, monoanyonik ve dianyonik durumunda koordinasyon kimyası, enerji diyagramı gibi özellikleri detaylı şekilde incelenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır (Konarev vd, 2016b).

2.11.2. Krom içeren ftalosiyeninler

Krom ftalosiyeninler literatürde birçok kez bahsedilmiş ve karakterize edilmiştir (Anderson vd, 1938; Barrett vd, 1936; Cook, 1938; Linstead, 1939; Livingston, 1958; Riggleman and Drickamer, 1961). Bu bileşiklerin ilk araştırmaları ftalonitril ile krom tuzlarının ısıtılmasıyla oluşan karışımlarla hız kazanmıştır. Krom ftalosiyeninlerin kimyası Şekil 2.9'de gösterildiği gibi Elvidge ve Lever tarafından aydınlatılmıştır (Elvidge and Lever, 1959c, 1961).



(1) süblime; (2) CH_3COOH ; (3) H_2O ; (4) $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; (5) alkol; (6) HCl/MeOH ; (7) $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{CH}_3\text{COOH}$; (8) alkali; (9) asit; (10) asitanhidrit; (11) KCN/EtOH ; (12) asetik anhidrit reflüx Krom ftalosiyanın kromasyonu. (1) süblime; (2) CH_3COOH ; (3) H_2O ; (4) $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; (5) alkol; (6) HCl/MeOH ; (7) $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{CH}_3\text{COOH}$; (8) alkali; (9) asit; (10) asitanhidrit; (11) KCN/EtOH ; (12) asetik anhidrit reflüx.

Şekil 2.9. Bazı krom ftalosiyanın bileşikleri

Krom asetatın ftalonitril ile 270°C 'de ekzotermik reaksiyonu sonucunda asetakrom(III)ftalosiyanın karışımı (XLVII) elde edilmektedir. Karışım organik çözücülerle yıkandığı zaman, yaygın olarak krom (III) ftalosiyanın hidroksit (XLIX) hidrolize uğramaktadır. Hidroksit metanol ile ısıtıldığı zaman ($\text{R}=\text{R}'=\text{MeOH}$) dimetanol formu oluşmaktadır.

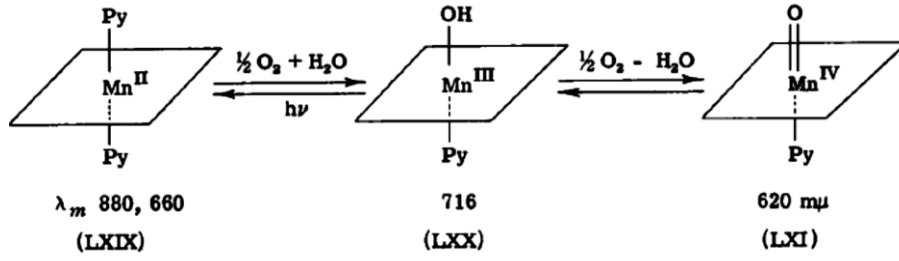
Bu kompleksin su içeren formu (LI) oldukça kararlı olması nedeniyle sadece süblimleşme ile etkilenecek (XLIX) formuna dönüşmektedir. LI ftalosiyanini asetik anhidrit ve propiyonik anhidrit ile kısmen (LII) formundaki ftalosiyanini vermektedir. Hidroksiaqua LI kompleksi asetik anhidrit ile kaynatıldığında (LIII) kompleksi elde edilir. Sübstitüe grupları değiştirilerek farklı krom ftalosiyanınler yapılabilir. Şimdiye kadar yapılan bu komplekslerin katı durumunda havaya karşı güçlü dirençlerinin olduğu, piridin çözücüyle saflaştırıldığı diğer çözücülerle oksitlendiği görülmüştür (Elvidge and Lever, 1959c, 1961).

2.12. 7B Grubu Ftalosiyanimler

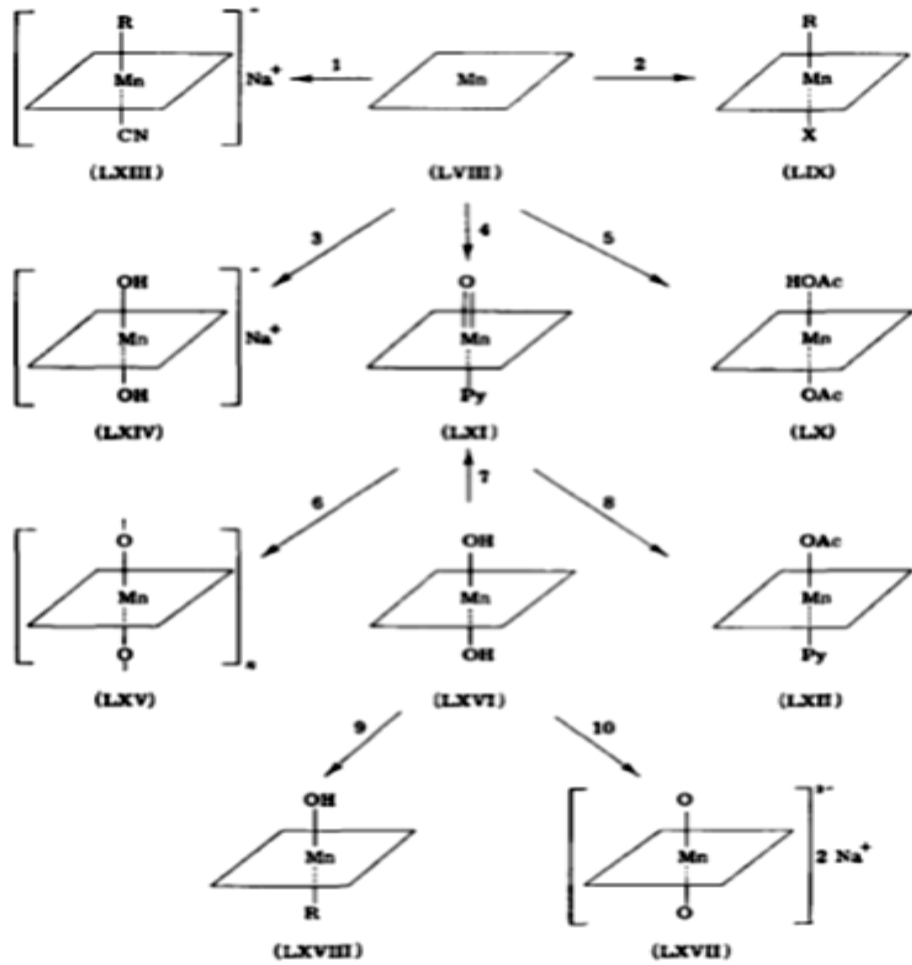
2.12.1. Mangan içeren ftalosiyanimler

Ftalosiyanim komplekslerinin içerisinde en eşsiz olanı 0'dan 4'e kadar yükseltgenebilmesi ile mangan ftalosiyanimlerdir. Mangan ftalosiyanimlerin genel kimyası Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Mangan metali ve ftalonitril veya o-siyanobenzamid ile reaksiyonu sonucunda mangan (II) ftalosiyanim (LVIII) ürünü elde edilmektedir (Barrett vd, 1936). Alternatif olarak mangan asetat ve ftalonitril reaksiyonu ile elde edilebilmektedir (Rutter and McQueen, 1960). Mangan ftalosiyanimlerin metalleri sülfürik asit ile kolaylıkla uzaklaştırılabilir (Berezin, 1961). İki veya dört değerlikli türevleri çözücü içerisinde kolaylıkla okside olmaktadır. Absorpsiyon spektrumları iki değerli mangan türevleri yaklaşık 880 nm , üç değerlikli mangan yaklaşık 720 nm (Engelsma vd, 1962) ve dört değerlikli mangan yaklaşık 620 nm absorpsiyon göstermektedir (Elvidge and Lever, 1959b).

Mangan ftalosiyanim soğuk asetik asit ile (LX) kompleksini, analog kromik kompleksi (LIII) oluşturularak saf asit-piridin ile birlikte oksipiridinmangan (IV) ftalosiyanim (LXI) oluşturmaktadır. Oksijenle reaksiyon tersinirdir (Elvidge and Lever, 1959a). Bu çözücüye su eklenmesiyle hidrat peroksit mangan ftalosiyanim kompleksleri olarak şekillendirilebilmektedir (Przywarska-Boniecka and Jezowska-Trzebiatowska, 1964) fakat daha çok (LXI) yapısının hidrat kompleksleri daha iyi oluşmaktadır. Bu kompleksin manyetik momentum 1.79 B.M (Przywarska-Boniecka and Jezowska-Trzebiatowska, 1964) olarak bulunmuştur. (LXI) kompleksinin IR spektrumunda Mn=O gerilme titreşim bandı 1096 cm⁻¹ olarak bulunmuştur. (LXI) piridin solüsyonun içerisinde asit ilave edilmesiyle indirgenerek üç değerlikli durumuna geçmesiyle (LXIII) kompleksi elde edilmektedir (Şekil 2.11.) (Engelsma vd, 1962).



Şekil 2.10. Mangan ftalosiyeninlerin oksijen köprü mekanizmaları



(1) NaCN/EtOH/N₂; (2)alkol; (3)EtOH/NaOH; (4)Py/O₂; (5) CH₃COOH; (6) nitrate; (7)Py; (8) CH₃COOH; (9) MeOH/KCN,KCNS,KCN,Se; (10) EtOH/NaOH

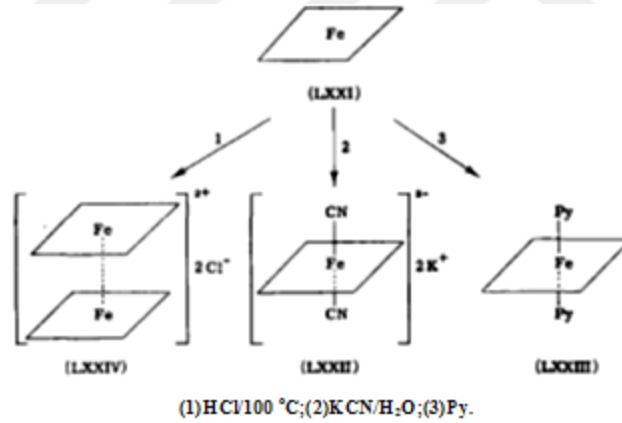
Şekil 2.11. Bazı mangan ftalosiyenin bileşikleri

2.13. 8B Grubu Ftalosiyenler

2.13.1. Demir içeren ftalosiyenler

o-siyanobenzamid ile demir teli 250°C'de reaksiyonu sonucunda demir ftalosiyenin (LXXI) oluşmaktadır. Bu kompleks ilk defa Grangemouth tarafından 1928 yılında sentezlenmiştir. Demir ftalosiyoninlerin bazı reaksiyonları Şekil 2.12'de gösterildiği gibi süblimleşmeyle kolaylıkla saflaştırılabilmektedir (Barrett vd, 1936; Barrett vd, 1938; Byrne vd, 1934). Çoğu ftalosiyenler gibi demir ftalosiyenlerde suda çözünmezler fakat oldukça olağan dışı bir reaksiyonla suda ve alkolde çözünür hale gelebilmektedir. Potasyum siyanitle diamagnetik dipotasyum ftalosiyenin disiyanodemir (II) (LXXII) ürünü elde edilmektedir.

Bu kompleks kolaylıkla hidrolize uğramaktadır. Piridin, kinolin gibi organik çözücülerde demir ftalosiyenlerin altı koordine kompleksleri şekillendirilebilmektedir. Dipiridin demirftalosiyenin (LXXIII) buna örnek gösterilebilir (Barrett vd, 1938; Giesemann, 1956).



Şekil 2.12. Demir ftalosiyenin kimyası

2.13.2. Rutenyum içeren ftalosiyenler

Kreuger ve Kenney tarafından rutenyum (II) ftalosiyenin kompleksi sentezlenmiştir (Krueger and Kenney, 1963a). O-siyanobenzamid ile rutenyum triklorür reaksiyonu sonucunda süblimleşmesi çok zor olan rutenyum (II) ftalosiyenin elde edilebilmekte olup bu kompleks kare düzlemsel yapıdadır.

2.13.3. Osmiyum içeren ftalosiyanimler

Osmiyumtetraoksit ftalonitril ile ısıtıldığında osmiyum türevi diamagnetik sülfat-osmiyum (IV) ftalosiyanim (Berezin, 1962b) kompleksi sentezlenmektedir. Bu kompleks konsantre sülfürik asit içerisinde son derece çözünür olduğu bulunmuştur ve konsantre sülfürik asit içerisinde kristallendirilebilmektedir.

Osmiyum (IV) kompleksinin diamagnetik özelliği sıradışıdır d^4 konfigürasyonu 2.0 B.M. değerinin üzerinde olduğu bulunmuştur. Berezin ve Sosnikova osmiyum ftalosiyanimlerin π -bağlarının çok önemli olduğunu ve bu sebepten d_{xz}, d_{yz} enerji orbitalleri yeteri kadar düşük değerde dört elektron çifti olduğunu öne sürmüşlerdir (Figgis vd, 1960).

2.13.4. Kobalt içeren ftalosiyanimler

Kobalt ftalosiyanimler katı kobalt metalinin ftalonitril ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir (Barrett vd, 1936). Kobalt ftalosiyanimler hiçbir ayrışma (bozunma) olmaksızın konsantre sülfürik asitte çözünür. Bu ftalosiyanimler özellikle alkali ve siyanür solüsyonlarında çözünmezler.

Demir (II) ve yüksek oksidasyon durumundaki manganın kolaylıkla altı koordine durumunda ftalosiyanimler türevleri oluşturabilirken kobalt oldukça isteksizdir. Yedinci elektron büyük ihtimalle d_{z^2} orbitalindedir (Gibson vd, 1958; Griffith, 1958) ve bu başka ligantlarla birleşmesini engellemektedir. Kobalt ftalosiyanim piridinde kolaylıkla çözünür, elektron-spin rezonans spektrumu (Griffith, 1958) çözücü ve kompleks arasındaki ilişkilendirilenden farklı yapıdadır. Piridindeki absorpsiyon spektrumu kloronaftalindeki absorpsiyon spektrumundan farklıdır. Piridinde yeniden kristallendirildiği takdirde yalnızca oldukça gevşek bağlı monopiridin vermekte, çözücüyü uzaklaştırabilmek için eterle yıkamak etkili olmaktadır (Barrett vd, 1936). Kobalt ftalosiyanimler piridin çözücüsü içerisinde radiokobalt (Co^{60}) ile yer değiştirmezler (West, 1952). Kobalt ftalosiyanimler $Co(III)$ türevlerine oksitlenme eğilimleri nötral veya temel çözücülerde başarısız olmuştur. Fakat kobalt ftalosiyaniminin nitratkobalt(III) ftalosiyanimine 10-20°C'de nitrobenzen içerisinde nitrik asitle oksitlendiği gözlemlenmiştir (Bienert and Rosch, 1956).

2.13.5. Rodyum içeren ftalosiyeninler

Klororodyum(III) ftalosiyenin rodyum triklorür ile ftalonitrilin reaksiyonu sonucunda elde edilmektedir. Bu kompleks konsantre sülfürik asit içerisinde kararlıdır. Bisülfatrodyum(III) ftalosiyenin bilinen genel çözücülerde çözünmektedir (Berezin, 1963).

2.13.6. Nikel içeren ftalosiyeninler

Nikel ftalosiyeninlerin geleneksel sentezi 270°C'de o-siyanobenzamid ile nikel reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır (Barrett vd, 1936). Alternatif sentezleri ftalik anhidrit, üre, nikel klorür heksahidrat ve ammonyum molibdat triklorobenzen içerisinde 200°C'de reaksiyonlarını içermektedir (Ebert Jr and Gottlieb, 1952).

Konsantre sülfürik asit içerisinde oldukça kararlıdırlar, kolayca süblimleşirler ve altı koordine formunda türevler oluşturma eğiliminde değildirler (Barrett vd, 1936). Tek değerlikli ve sıfır değerlikli nikel ftalosiyeninler önceki kısımlarda bahsedilen lityum tuzları gibi hazırlanabilmektedir. İlki bir tane eşleşmemiş elektrona sahip ikincisi diamagnetiktir (Taube vd, 1963).

2.13.7. Paladyum içeren ftalosiyeninler

Ftalonitril, paladyum klorür ile ısıtıldığı zaman ilk olarak paladyumkloroftalosiyenin oluşmuştur. Diğer çekirdeğinde farklı halojenler yerleştirilmiş ftalosiyeninler gibi bu kompleksde süblimleşmez. Paladyum ftalosiyeninlerin türevleri tetrasiklohekzen tetrazaporfin ile siyah paladyum yada saf alkol içerisindeki lityum ftalosiyenin üzerine paladyum klorür reaksiyonları sonucunda oluşturulmaktadır (Barrett vd, 1938). Aynı zamanda kaynayan ftalonitril içerisinde siyah paladyumun çözünmesiyle oluşan reaksiyon sonucunda hazırlanabilir.

2.13.8. Platin içeren ftalosiyeninler

Platin ftalosiyeninler ftalonitril ve platin klorür reaksiyonu sonucunda hazırlanabilmektedir (Barrett vd, 1936). Ftalonitril ve platin metalinin reaksiyonu sonucunda yalnızca metalsiz türevleri elde edilmektedir. Platin ftalosiyeninler soğuk

nitrik asite karşı dirençli ve oksitleyici maddelere karşı oldukça kararlıdır (Elvidge, 1961).

2.14. 1B Grubu Ftalosiyanimler

2.14.1. Bakır içeren ftalosiyanimler

1927 yılında Diesbach ve Von Der Weid piridin içerisinde bakır siyanürle o-dibromobenzeni 200°C'ye ısıttıklarında beklenmeyen mavi ürün elde ettiklerini bildirmişlerdir. Bu belirsiz ürün tam olarak anlaşılmasına rağmen ftalosiyanim alanında yapılan ilk ftalosiyanim olan bakır ftalosiyanim olduğu bulunmuştur (Dandridge, (1929)). Bakır(II) ftalosiyanim en iyi piridin, kloronaftalin veya kinolin içerisinde ftalonitril üzerine bronz bakırın 270°C'de kaynatılarak elde edilir (Delacote and Schott, 1962). Bu kompleks aynı zamanda ftalonitril ve bakır tuzlarının reaksiyonu sonucunda elde edilebilmektedir. Bakır klorür ve ftalonitril reaksiyonları sonucunda şekillenen bakır(II) ftalosiyanimin 200°C'nin altında şekillendiği görülmüş fakat 200°C'nin üzerinde halojenli ftalosiyanimlerin olduğu gözlenmiştir. Bakır(II) ftalosiyanim konsantre sülfirik asit, erimiş potasyum hidroksit ve kaynayan hidroklorik asite karşı oldukça kararlı yapıdadır fakat nitrik asitte bakır tuzları ve ftalonitril bozunmaktadır (Delacote and Schott, 1962).

2.14.2. Gümüş içeren ftalosiyanimler

Gümüş ftalosiyanimler oda sıcaklığında saf alkol içerisinde gümüş nitrat ve dilyum ftalosiyonun reaksiyonu sonucunda veya kloronaftalin içerisinde gümüş sülfat ve kurşun ftalosiyanim reaksiyonu sonucunda elde edilebilmektedir (Barrett vd, 1938). Gümüş ftalosiyanimler sülfirik asit tarafından çok hızlı şekilde bozunur (Berezin, 1962a) ve yeniden kristallendirilemezler.

Özgün araştırmacılar gümüş (II) ve hidrojen gümüş (I) ftalosiyanimleri arasındaki formülasyonu ayırt edememişlerdi. Bu noktada elektron-spin rezonans çalışmaları iki grup araştırmacı tarafından yapıldı. Kholmogorov ve Glebovsky (Kholmogorov and Glebovsky, 1962), dar hattı (4.8gauss) $g=2.0023$ olarak bulmuşlar buna ek olarak paramanyetik ve diamanyetik ölçümler yaparak gümüş metalinin oksidasyonunu açıkça ifade etmişlerdir (Kholmogorov and Baranov, 1963).

Maccragh ve Koski (MacCragh and Koski, 1963), hattı $g=2.003$ (6 gauss) olarak bulmuşlardır. Ayrıca örnekleri benzen ve etanol ile yıkadıklarında gümüşlerin karakteristik hatlarının oksidasyon durumunda aralıksız uzaklaştırabildiklerini farketmişlerdir. Son yıllarda gümüş ftalosiyanınların fotoaktivasyona etkileri üzerine çalışılmaktadır (Tomeček vd, 2017).

2.14.3. Altın içeren ftalosiyanınlar

Altın bromür 1,3-diiminoisindoline ile Au(II) türlerinin karakteristik elektron-spin rezonans spektrumuna sahip olan belirsiz formülde altın içeren ftalosiyanın formu oluşturmak üzere reaksiyona girer (MacCragh and Koski, 1965). Son yıllarda yapılan bir çalışmada pentoksi süstitüe grup içeren altın ftalosiyanının yapısı aydınlatılmıştır (Bilal vd, 2016).

2.15. Lantanid Grubu Ftalosiyanınlar

Lantan, neodim, seryum, prometyum, samaryum, evropyum, gadolinyum, disprosiyum, holmiyum, erbiyum, tulyum, iterbiyum ve lutesyum metallerinin sülfatlı türevleri kısaca özetlenmiştir (Frigerio, 1962). Kloroerbiyum (III) ftalosiyanın dihidrat 150°C 'de ftalonitril ve erbiyum triklorid reaksiyonu sonucunda elde edilebilmektedir. Derişik sülfürik asit yardımıyla metaller uzaklaştırılır. Samaryum (III) ftalosiyanın samaryum format ve ftalonitril reaksiyonunda elde edilebilmektedir. 1-bromonaftalin içerisinde kaynatılmasıyla bozunmaya uğrar (Frigerio, 1962). Seryum ftalosiyanın literatürde bahsedilmiş olup henüz tam olarak karakterize edilmemiştir (Kholmogorov and Glebovsky, 1962).

Evropyum, gadolinyum ve iterbiyum metali içeren ftalosiyanınlar 250°C 'de o-siyanobenzamid ile gerekli metalin trikloridinin reaksiyonu sonucunda elde edilebilmektedir. Lantanid grubu ftalosiyanınlar aseton, etanol gibi yaygın çözüncülerde dikkatte değer çözünlüğe sahiptir. $(\text{AcO})\text{TbPc}$, $(\text{AcO})\text{DyPc}$ $(\text{AcO})\text{HoPc}$, $(\text{AcO})\text{ErPc}$, $(\text{AcO})\text{TmPc}$, $(\text{Cl})\text{YbPc}$ ve $(\text{AcO})\text{LuPc}$ kompleksleri sentezlenip UV/Vis spektrumları incelenmiştir. Lantanid grubunun neodim metalini içeren NdPc sentezlenip X-ray kristalografisinde incelendiğinde double-decker yapısı oluşturduğu gözlemlenmiştir (Lomova vd, 2015). Lantanid metallerini içeren sandviç tipi ftalosiyanınların IR spektrumları kapsamlı şekilde incelenmiştir (Jiang vd, 1999).

2.16. Aktinid Grubu Ftalosiyanimler

Toryum ftalosiyanim piridin içerisinde 260°C’de toryumtetraflorid ile ftalonitril reaksiyonunu sonucunda oluşmaktadır (Wolf and Jahn, 1955). Uranyum ftalosiyanim (UO₂Pc) dilityum ftalosiyanim ve bis(dimetilformamid)uranyum asetat reaksiyonunda ürün olarak gözlenmiştir (Frigerio, 1962). Aynı zamanda uranyum asetat ve ftalit anhidrit reaksiyonu sonucunda da elde edilebilmektedir (Kobyshev vd, 1963). Bloor ve arkadaşları uranyum klorid ve ftalonitril ile dimetilformamid içerisinde 180°C’de reaksiyonu gerçekleştirerek uranyum ftalosiyanim elde etmişlerdir. Daha sonra farklı kızılötesi ve görünür absorpsiyon spektrumlarını yayınlamışlardır (Kobyshev vd, 1963).

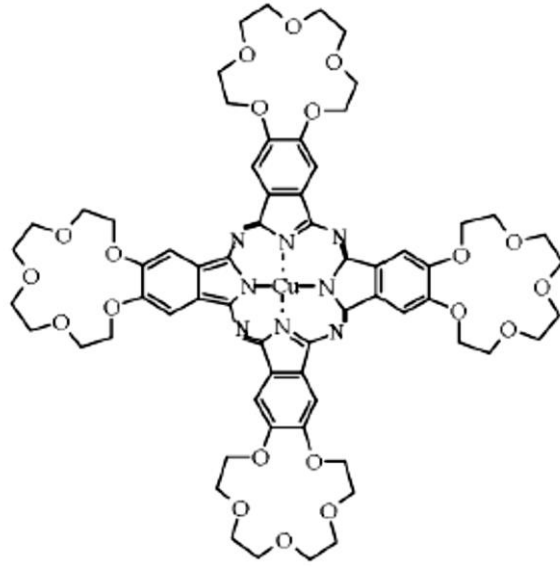
Uranyum ftalosiyanim (Bloor vd, 1964) asimetrik gerilme frekansı 920 cm⁻¹ olan doğrusal O-U-O bant sistemine sahiptir. Ayrıca 278 cm⁻¹’de gelen O-U-O eğilme titreşimi olarak değerlendirilen bir bant gözlenmektedir. 1-kloronaftalin içerisinde uranyum ftalosiyanim elektronik spektrumunda 500-800 m bölgesinde hiçbir absorpsiyon yoktur. Tüm diğer ftalosiyanimler bu bölgede bant göstermektedir. [(Pc)Ln(Pc)]⁻·TBA⁺ (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) kompleksleri sentezlenerek yapıları aydınlatılmıştır (Wang vd, 2016).

2.17. Ftalosiyanim Türevleri

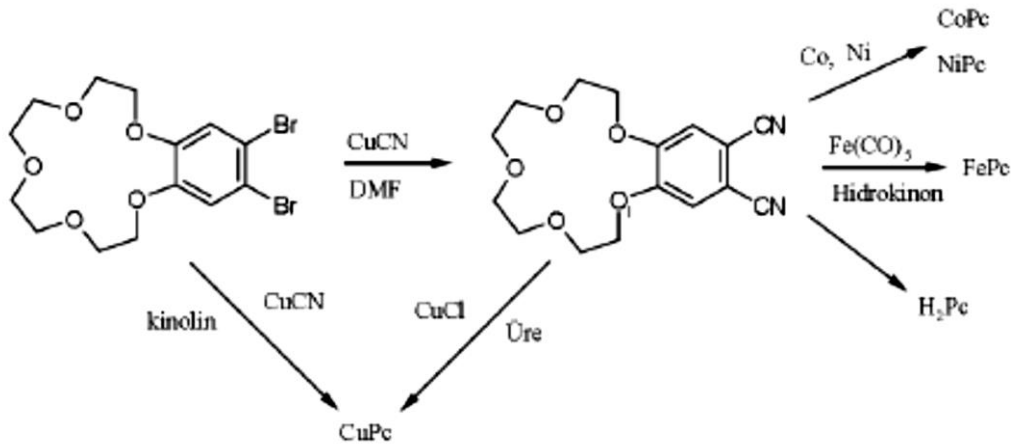
2.17.1. Ta eterli ftalosiyanimler

Ftalosiyanimler genellikle organik çözücülerde az çözünen bileşiklerdir. Değerik sübstitüent içeren ftalosiyanimler sentezlenmiştir (şekil 2.13.). Sübstitüent içeren ftalosiyanimlerin yalnız çözünürlüklerine değer aynı zamanda fiziksel ve kimyasal davranışları üzerinede etki ettiği grlmştir. Taç eter ünitelerine bağlanmış bir molekül olan 15-crown-5 taşıyan bakır ftalosiyanim çözünür ftalosiyanim sınıfının ilk örneğidir. Benzo-15-crown-5’in bromlanması, bakır siyanür ile kinolin veya piridin içerisinde siklotetramerizasyonu ile elde edilmiştir. Sentezlenen taç eter ftalosiyanim gerek metalsiz gerekse metalli türevlerinin çözünürlükleri önemli derecede artırarak kloroform, diklormetan ve DMF gibi organik çözücülerde çözünmesini mümkün kılmaktadır.

Diğer metalli ftalosiyaninleri sentezlemek amacıyla dibromo benzo-15-crown-5, disiyano türevine dönüştürülmüş ve bunun yüksek kaynama noktalı çözücü içerisinde NiCl_2 , CoCl_2 ve $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gibi metal tuzlarıyla reaksiyonundan, ilgili metal kompleksleri hazırlanmıştır. Metalsiz ftalosiyanin, dinitrilin hidrokinonla reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 2.14). Bu bileşik, taç eterlerin karakteristik özelliği olan alkali metal bağlananlarından faydalanılarak sulu fazdan organik faza metal iyonlarının geçişini sağlamıştır. Ayrıca bu tür ftalosiyaninler sıvı kristal özellik gösterdiği tespit edilmiştir ve bu tür sıvı kristallere diskotik mezofaz adı verilmiştir (Pondaven vd, 1992).

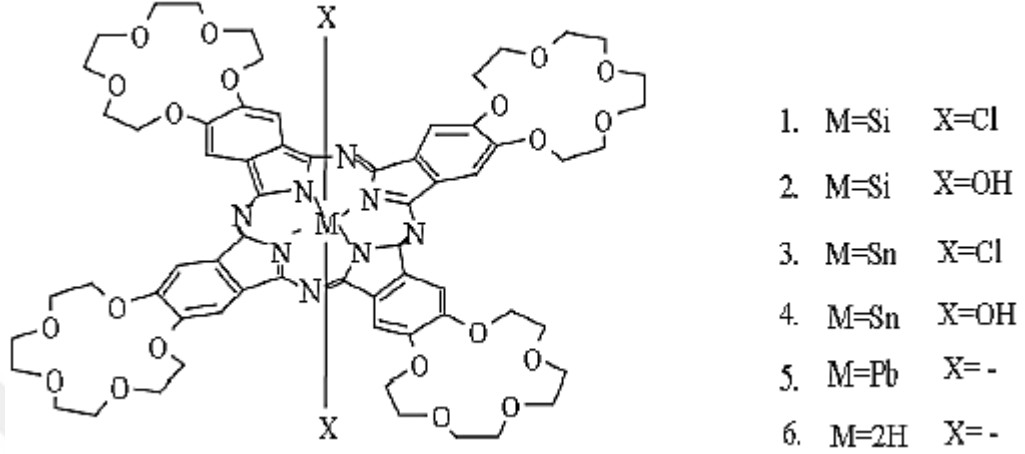


Şekil 2.13. Taç eter sübtitüeftalosiyanin yapısı



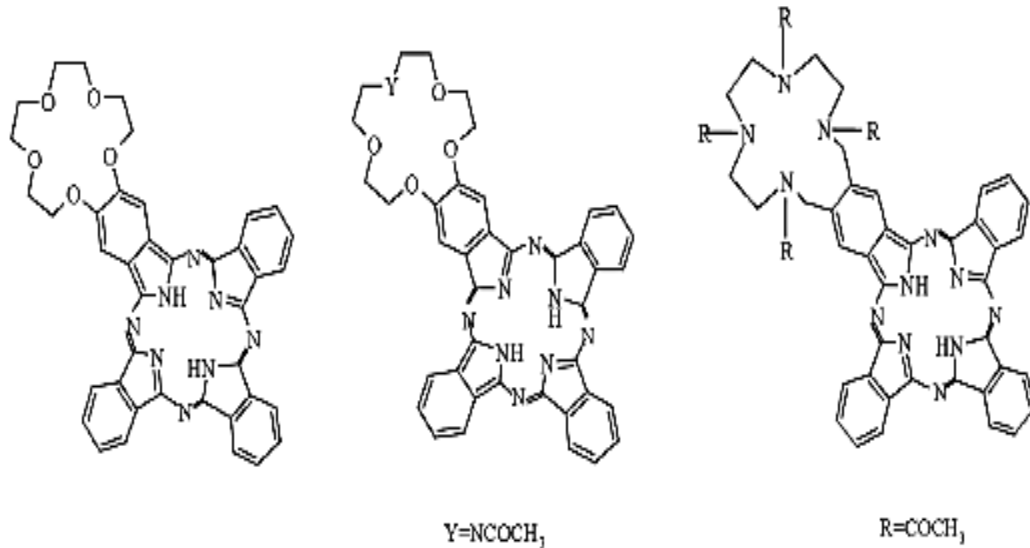
Şekil 2.14. Benzo[15-crown-5] sübtitüeftalosiyanin sentez şeması

Eksenel pozisyonda $-Cl$, $-OH$ ve tiya eter grupları içeren ftalosiyanimler literatürde sentezlenmiştir. 4',5'-disiyanobenzo(15-crown-5) bileşiği ve bu bileşiğin diiminoisindolin türevi sentezlenerek, $SiCl_4$, $SnCl_2$, $GeCl_4$ ve PbO ile IV A grubu elementlerinin ftalosiyanimleri sentezlenmiştir (Şekil 2.15) (Jiang vd, 2000).



Şekil 2.15. Eksenel pozisyonda süstitüent içeren taç eterli ftalosiyanim yapısı

Yapılan diğer bir çalışmada taç eter ve aza-eter grupları içeren asimetrik ftalosiyanimler ve bu ftalosiyanimleri içeren eter gruplarını ihtiva eden diiminoisindolin bileşiğiyle bor kompleksinin 1-klornaftalen ve DMSO karışımında reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir (Şekil 2.16).

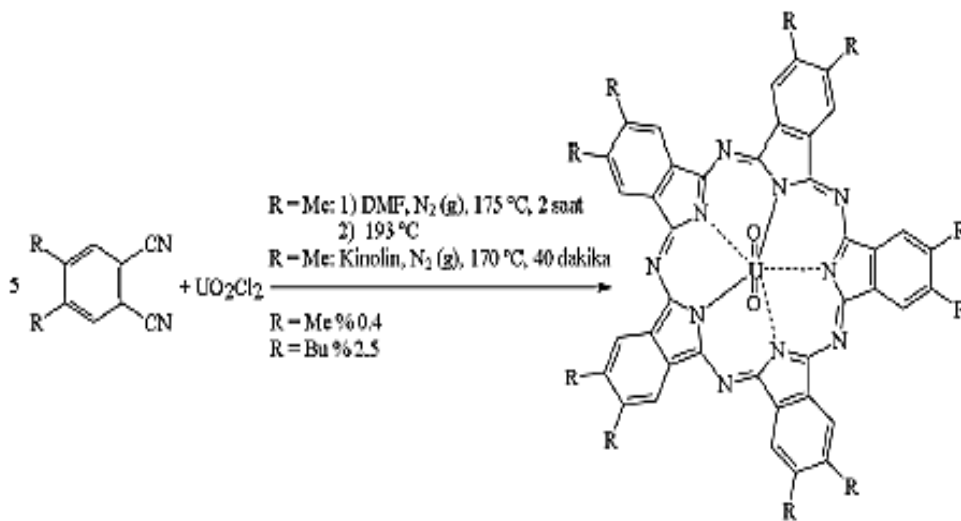


Şekil 2.16. Taç eterli ve aza grubu ihtiva eden asimetrik ftalosiyanimlerin yapısı

2.17.2. Süper ftalosiyanimler

Susuz uranyum klorürün *o*-disiyanobenzen ile olan reaksiyonu siklik yapıda dört alt birimli normal ftalosiyanim kompleksi oluşumuyla sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis(2-iminoizindol) kompleksi süperftalosiyanim (SuperPc) elde edilir (Şekil 2.17). Süperftalosiyanimler 22 π -elektronuna sahip konjuge makrosikliklerdir ve uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride ftalosiyanim çekirdeğindeki azot atomlarıyla koordine olmasıyla oluşur.

Burada uranyum atomuyla azot atomu arasındaki bağ uzunluğu 2.5-2.6 Å ya da 1.85-2.05 Å'dür. X-ışını kırınım çalışmaları, uranyum atomunun pentagonal bipiramidal geometride ortalama 0.20 Å'luk bir sapma ile ftalosiyanim çekirdeğindeki beş azot atomu ile koordine halde bulunduğunu gösterir. Süperftalosiyanimlerin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm'de yoğun bir bant, 810 nm'de bir omuz ve 420 nm'de tekrar yoğun bir bant gözlenir. Bu bantlar diğer ftalosiyanim türevlerinde gözlenen Soret ve Q bantlarının analoglarıdır. Asit yada diğer metal iyonlarının varlığında süperftalosiyanim makrosikliği, metal ftalosiyanimler yada metalsiz ftalosiyanimleri oluşturmak üzere büzülür (Marks, 1978). Uranyundioksit süperftalosiyaniminden uranyum iyonunun Cu, Co, Zn, Ni yada Fe ile yer değiştirme girişimleri benzer yapıda dört alt birimde metalftalosiyanim türevlerinin elde edilmesine neden olur (Marks, T.J. and Stojakovic, D.R., 1978).



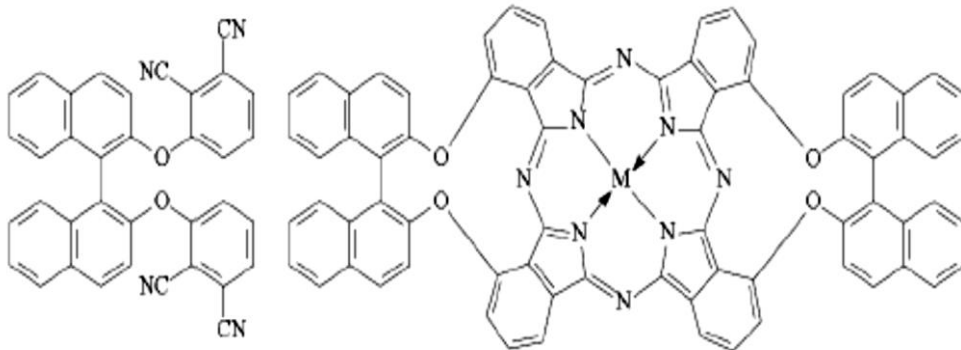
Şekil 2.17. Süstitüe süper ftalosiyanim sentezi ve yapısı

2.17.3. Kiral ftalosiyanyer

Porfirin bileşiklerinden hemoproteinler ve klorofiller yıllardır bilinmektedir. Sentetik kiral porfirinler son 20 yıldır yoğun olarak çalışılmaktadır. Ftalosiyanyerlerde kirallık hemen hemen incelenmeyen parametrelerden birisidir. Ftalosiyanyer genellikle template reaksiyonlarla sentezlenmektedir, bunun sonuçlarından biri ftalosiyanyerlerin moleküler yapılarının kontrolünde yaşanan güçlüklerden kaynaklanmaktadır.

Ancak, bazı durumlarda kiral ftalosiyanyerler, kiral porfirinlerden daha cazip özelliklere sahiptirler. Örneğin, kiral ftalosiyanyerler kendiliğinden agregasyona eğilimli olduklarından heliksel iskeleti oluşturmak için tek boyutlu olarak istiflenebilirler. Ayrıca ftalosiyanyerlerin sirküler dikroizm (CD) oluşum mekanizmalarını analiz edebilmek porfirinlere göre daha uygundur. Bunun sebebi geçişi sağlayan en uzun dalga boyuna karşılık gelen Q bandı çok daha yoğun ve keskindir. Bu doğrultuda çalışmalar kiral ftalosiyanyerler üzerinde yoğunlaşmıştır.

Son zamanlarda, merkezi simetrik olmayan süstitüe ftalosiyanyer ve türevlerinin hazırlanması ve bunların spektroskopik özellikleri açıklanmıştır. Bu bileşiklerin sentezinde kullanılabilen başlangıç bileşiklerinden biri Şekil 2.18'de belirtilen ftalonitril türevi, ticari olarak bulunan (S)-(-) veya (R) (+)-2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftil ile 3-nitroftalonitrilden sentezlenirken herhangi bir optikçe aktiflik kaybı olmamıştır. Bundan da önemlisi, bileşiğin yapısında bulunan hacimli grupların sterik engellemelerinden dolayı ftalosiyanyer sentez şartlarında, bu bileşik rasemik karışım oluşturmaktadır. Ayrıca bu bileşiğin diğer izoindilindiimin veya ftalonitril türevleri ile reaksiyona tabii tutulması sonucu yeni tür kiral ftalosiyanyerler elde edilebilmektedir (Kobayashi, 2001).



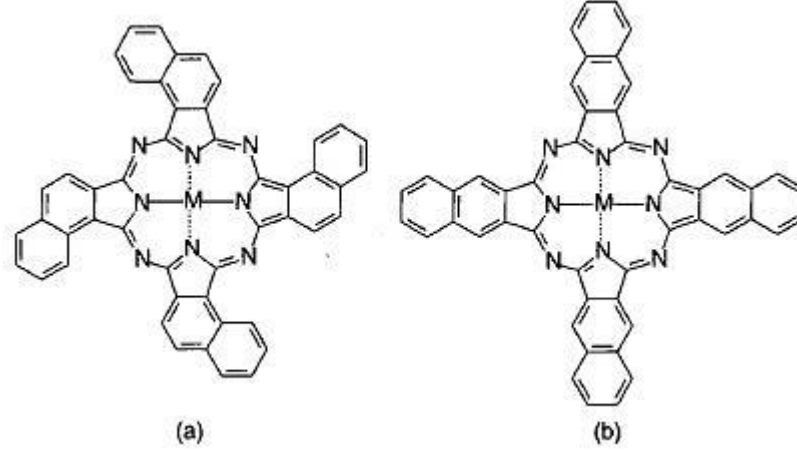
Şekil 2.18. Kiral ftalosiyanyer sentezinde kullanılabilen başlangıç bileşiği ve bundan sentezlenen kiral ftalosiyanyer yapısı

Sentezlenen bu başlangıç bileşiği (S)-(-) formu kullanılarak elde edilen tüm ftalosiyanınların, CD spektrumu bu ftalosiyanınların elde edilen UV-Vis. spektrumuyla aynı ve ya ters yönlü olduğu gözlenmiştir. Ayrıca optikçe aktif binaftil birimlerinin sayısının artması CD sinyallerinin şiddetinin de artırdığı belirlenmiştir (Kobayashi, 1999).

2.17.4. Naftaftalosiyanler (NcPc)

Naftaftalosiyaninler her bir izoindol alt birimlerine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşan yapılardır. Işık spektrumunda 740-780 nm'de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. Süperftalosiyaninler beş tane izoindolin ile uranyumoksit ve Sn⁴⁺ gibi geniş yarıçaplı katyonlarla template etkisi sonucu oluşurlar. İlave π -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çeken koyu yeşil renkli kristal bileşiklerdir. Kolaylıkla süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılabilirler (Hanack vd, 1991).

Naftalin türevleri için bilinen iki çeşit makrosiklik; 1,2-naftaftalosiyanin ve 2,3-naftaftalosiyaninlerdir (Şekil 2.19). İlave π -elektron sistemi naftaftalosiyaninlerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, foto iletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler (Ali and Van Lier, 1999; Hanack vd, 1991). Yapısal olarak izomer olmalarına rağmen 2,3-Nc C_{4h} formundadır. Naftaftalosiyaninler 1,2- veya 2,3-disiyanonaftalin veya diğer naftalin türevlerinden sentezlenebilir. 1,2-naftaftalosiyaninler termal ve kimyasal kararlılığı diğer ftalosiyaninlerden daha fazladır, bu sistem içerisinde merkez atom olarak oldukça geniş element aralığına sahiptir. 2,3-naftaftalosiyaninlerin çözünür türevleri elde edilebilir, kolon kromatografisinde kolaylıkla saflaştırılabilir (Hanack vd, 1988).



Şekil 2.19. (a) 1,2-naftaftalosiyenin, (b) 2,3-naftaftalosiyenin yapıları

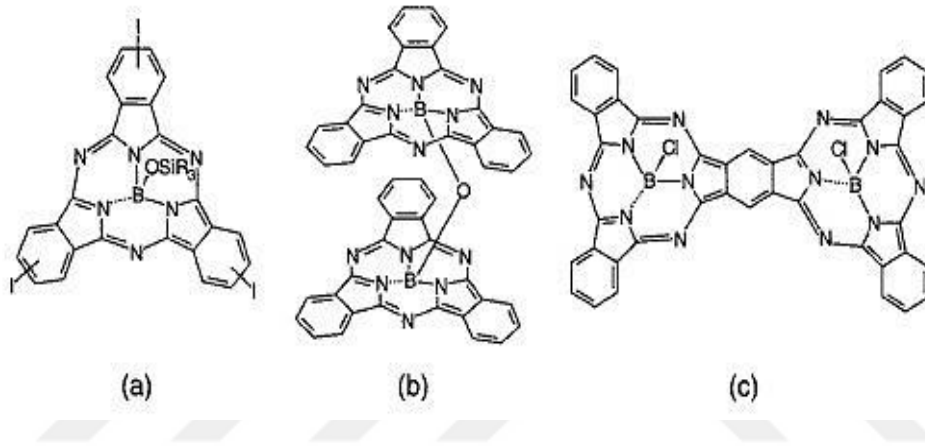
Neoplastik hastalıklar için ümit verici tedavi olan fotodinamik terapide en gerekli bileşen ışığa duyarlı ajanlardır. Bu ajanlar çeşitli kriterleri karşılayan optiksel absorbands spektrumuna sahip olmalıdırlar. Bunlar hemoglobinin ve diğer doku absorplayıcıları tarafından absorplandığı koyu-kırmızı spektral bölgede olmalıdırlar. Bundan başka fotofiziksel karakteristiğe, kimyasal kararlığa sahip olmalı, toksik olmaması gerekmektedir. Naftalosiyaninleri fotodinamik terapi amacı olarak geliştirilmek üzere araştırmalar yapılmaktadır (Ford vd, 1992).

2.17.5. Subftalosiyaninler (SubPc)

1972 yılında Meller ve Ossko tarafından ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan sentezlenen subftalosiyaninler düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrosikliklerdir (Meller and Ossko, 1972). Yapısında aksiyel konumdaki ligand kasenin açık tarafından merkezdeki bor atomuna doğru uzanan subftalosiyaninler delokalize olmuş $14-\pi$ elektronu ihtiva ettikleri için UV-Vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır ve Soret bandı ile Q bandına benzer absorpsiyon pikleridir. Subftalosiyaninler hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli maddelerdir (Claessens vd, 2013; Claessens vd, 2002).

Yüzey biliminde, özellikle subftalosiyanin türevi kloro(subftalosiyanato) bor (Berner vd, 2003) subphthalocyanine dimerleriyle beraber dikkat çekmektedir (Nickel vd, 2012).

Trisübstitüe SubPc C_3 ve C_1 nokta grubundan oluşan iki yapısal izomerinden oluşmaktadır. Hanack ve arkadaşları tri-tert-bütülSubPc'nin izomerlerini HPLC yardımıyla ayırmayı başarmışlardır (Hanack and Geyer, 1994). Makrosiklin üzerinden gerçekleştiren diğer bir modifikasyonu, hidroksil, alkoksi ya da sililoksi grubu ile aksenal halojen atomu ile yer değiştirmesidir (Engel and Yao, 1997; Geyer vd, 1996; Kasuga vd, 1996). Sübstitüe olmayan SubPcCl faz-transfer katalizör etkisi altında hidroksi gruplarıyla reaksiyonunda bir dimerik oksobisSubPc ve SubPcOH ftalosiyanimleri oluşur (Geyer vd, 1996). Diğer simerik analog iki SubPc alt ünitesinin benzen halkasını paylaşmasıyla oluşur (Şekil 2.20).

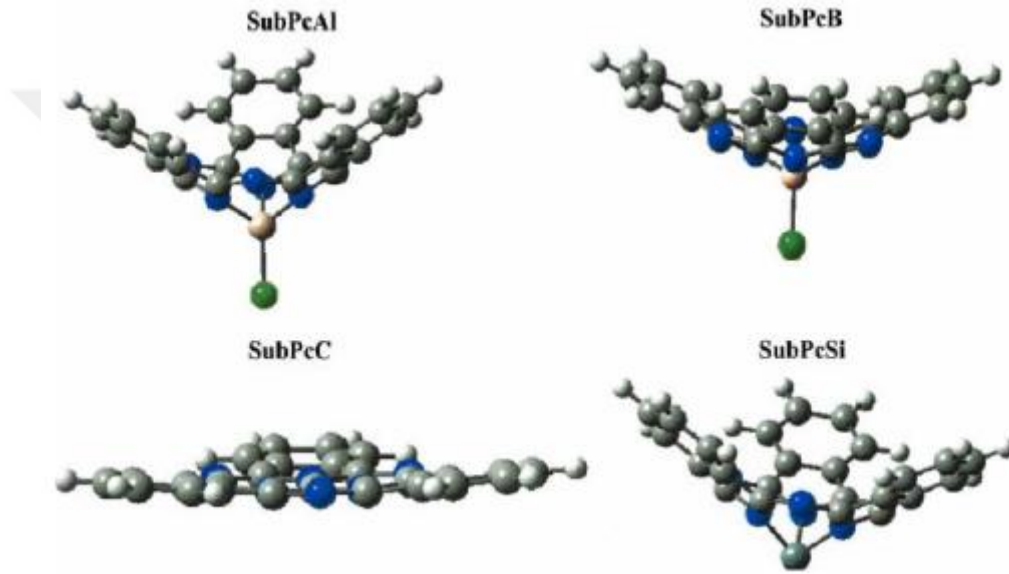


Şekil 2.20. (a)aksiyal sübstitüe SubPc,(b)dimerik SubPc,(c)binükleer SubPc türevleri

Subftalosiyanimler ftalosiyanimlerden farklı olarak koni biçimindeki bileşiklerdir. Molekülün konfirmasyonunu halkadaki boşluk büyüklüğü ve merkez atomun yarıçapı belirler. Ftalosiyanimler düzlemsel yapılardır, fakat düzlemselliğin derecesi merkez atomun yarıçapına bağlıdır. Örneğin, sübstitüe olmayan NiPc gibi metal ftalosiyanimler (MPcs) düzlemselken, diğer büyük yarıçaplı atomlar (Sn, Pb) geometriyi değiştirirler. Şimdiye kadar karbon ve silisyum (IV Grup) ve bor ve alüminyum (III. Grup) atomlarının merkezde bulunduğu üç üniteli SubPc ve dört üniteli Pc'ler araştırılmıştır. Çizelge 2.1. SubPc ler için için uygun yapıların boşluk büyüklüklerini ve uygun merkez atom yarıçaplarını göstermektedir. Boşluk büyüklükleri merkez atom ile azot atomu arasındaki uzaklıktan oluşmuştur. Merkez atom, karbon gibi küçük yarıçaplı ise halka boşluğunu tam olarak doldurur ve molekülü düzlemsel hale getirir. Bor, alüminyum ve silisyum gibi daha büyük yarıçaplı atomlar ise halka boşluğuna tam olarak giremediğinden molekülü konkav biçimine getirir (Şekil 2.21).

Çizelge 2. 1. Subftalosiyanin için merkez atom yarıçapları ve halka büyüklükleri

	Boşluk Büyüklüğü	Merkez atomun kovalent yarıçapı	Boşluktaki N- X bağ uzunluğu	Normal N-X bağ uzunluğu
BSubPc	2.43	0.88	1.5	1.57
AlSubPc	2.97	1.43	1.51	1.35
CSubPc	2.22	0.77	1.32	1.83
SiSubPc	2.74	1.17	1.98	1.57

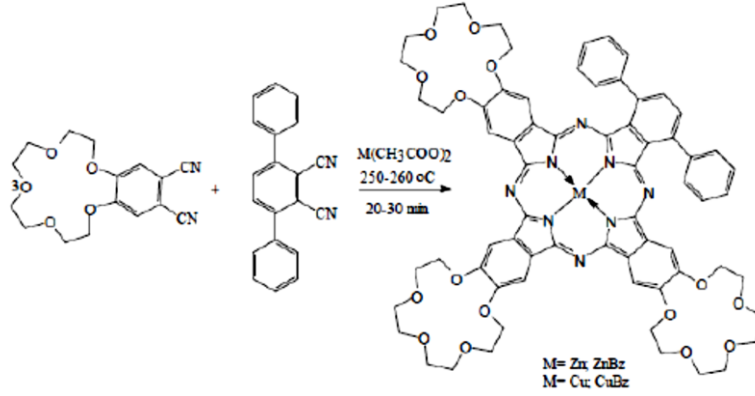


Şekil 2.21. Subftalosiyanin molekülü için en uygun yapılar

2.17.6. Asimetrik ftalosiyaninler

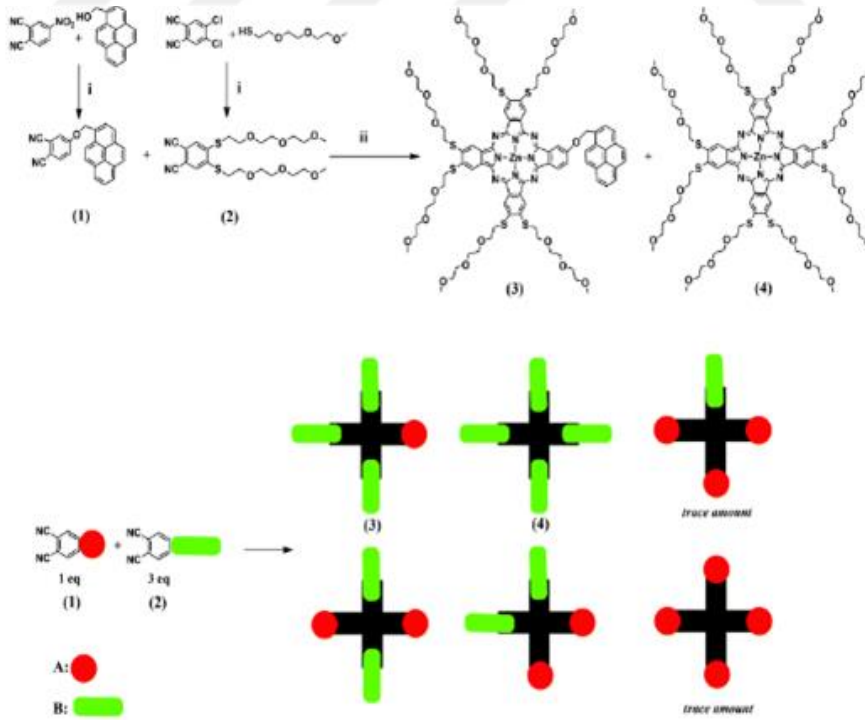
Asimetrik ftalosiyaninler, asimetrik süstitüe bir ftalonitril ile (3-, 4-, 3,4-, 3,5-, 3,4,5-, 3,4,6-süstitüe hali) ya da iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilir. Bu sentez iki ekivalent disiyanobenzo-15-taç-5, iki ekivalent 3,6- difenilftalonitril ve 0.5 ekivalent çinko(II) veya bakır(II) asetat 250-260°C'de 20-30 dakika ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.22.). Birkaç kez farklı çözücü sistemleri ile bazik alümina kolondan geçirilmiştir (Kobayashi vd, 1996). Asimetrik monosubstitue ftalonitriller, tetrasubstitue ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerik karışımını oluştururlar. İki farklı izoindolin birimi ihtiva eden asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi için dört tane metod mevcuttur. Bunlar polimer destek yöntemi (Leznoff vd, 1991),

subftalosiyenin büyümesi, izoindolin-diimin ve 1,3,3- trikloroizoindolinin reaksiyonu ve ürünlerin ayrılmasını takip eden statik kondenzasyondur (Linßen and Hanack, 1994).



Şekil 2.22. Asimetrik ftalosiyenin yapısı ve sentez reaksiyonu

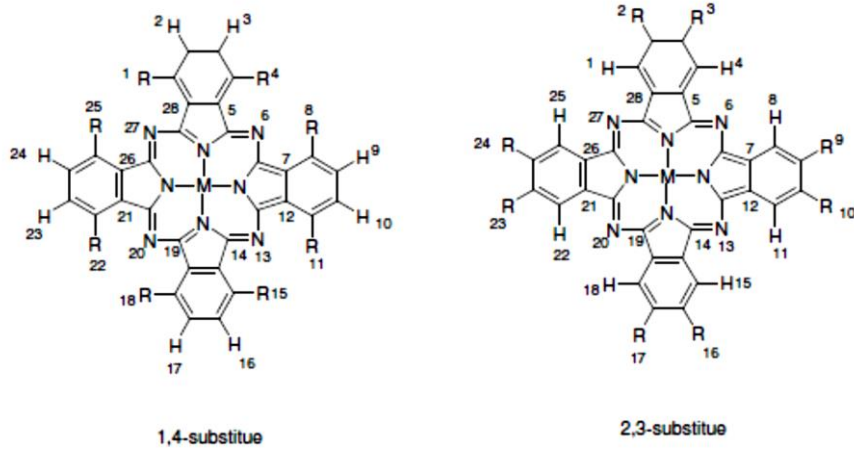
Asimetrik ftalosiyenin sentezinde en fazla kullanılan yöntem iki farklı süstitüe ftalonitrilin veya diiminoizoindolin karışımının siklotramerizasyonudur. Teorik olarak iki farklı ftalonitrilden altı farklı ftalosiyenin oluşur (Sirlin vd, 1987; Tuncel vd, 2014). Asimetrik ftalosiyeninlerin saflaştırması zor olduğu için çalışmaları sınırlı kalmıştır (Şekil 2.23).



Şekil 2.23. İki farklı ftalonitrilin (1 ve 2) kondenzasyonuyla sentezlenen asimettik ftalosiyeninler

2.17.7. Çözünebilir ftalosiyanimler

Ftalosiyanimin çekirdeği etrafındaki periferal sübstütentlerin uzun zincirli olması ile ya da büyük hacimli gruplar ihtiva etmesi ile ve metal içeren ftalosiyanimlerde merkezi metal atomunun aksiyal ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine izin verilmesi durumunda ftalosiyanimlerin çözünürlüğü arttırılabilir (Şekil 2.24) (Kennedy vd, 1986).



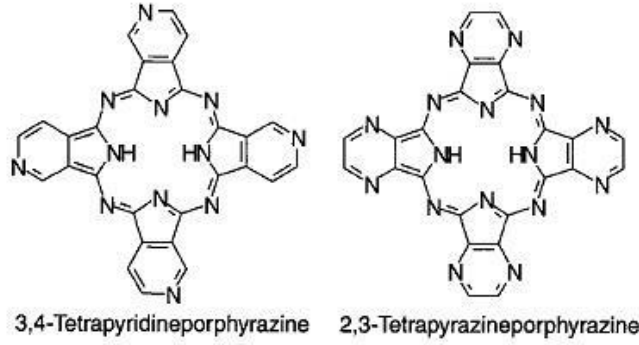
Şekil 2.24. 1,4- ve 2,3-sübstütüe çözünebilir ftalosiyanimler

Tetra ve oktasübstütüe çözünür ftalosiyanimler üzerinde oldukça fazla araştırma yapılmıştır. Genelde tetrasübstütüe ftalosiyanimlerin çözünürlüğü daha fazladır. Bu durum tetrasübstütüe ftalosiyanimlerin dört yapısal izomerin karışım şeklinde elde edilmesinden kaynaklanır (Leznoff, 1996; Schmid vd, 1996). Aynı zamanda daha az simetrik izomerler daha yüksek dipol momente sahiptir (Sommerauer vd, 1996).

2.17.8. Aza ftalosiyanimler

Ftalosiyanimlerin aza analogları porfirazin çekirdeğinde dört heterosiklik azot atomu kondanse biçiminden oluşmaktadır (Kudrevich and van Lier, 1996; Leznoff, 1992). Galpern ve Lu'yanets bu tür analogların gelişmesinde dikkate değer katkılarda bulunmuş (Kudrevich vd, 1996) olmalarına rağmen Linstead ve arkadaşları ftalosiyanimlerin aza analoglarını ilk kez sentezlemişlerdir (Linstead, 1937). Ftalosiyanim aza-analoglarının sentezi karşılık gelen azot ihtiva eden heterosiklikleri (Şaşmaz vd, 1999) o-dinitril türevlerinin tetramerizasyon ile elde edilir. O-dikarboksilik türevleri veya o-karboksiamin türevlerinden biri kullanılabilir, fakat

saflaştırma prosesi oldukça yorucudur. Ftalosiyanimler benzer şekilde, çevresine lipofilik zincir gruplarının getirilmesi organik çözücüler içinde çözülebilen makrosikllerin oluşmasını sağlar. Bu süstitüe bileşikleri doğru süstitüe öncülerin tetramerizasyonu veya periferazotların uzun alkil zincirleriyle kuaternizasyonu sonucunda hazırlanabilmektedir (Kobayashi and Nevin, 1998; Palacin vd, 1986). Ftalosiyanimlerin aza-analog türevlerinin yapısı Şekil 2.25’de verilmiştir.



Şekil 2.25. Ftalosiyanimlerin aza-analog türevlerinin yapısı

2.17.9. Polimer yapıda ftalosiyanimler

Ftalosiyanimleri içeren polimerlerin sentezinde birkaç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar içinde en kolay olanı, bir yan grup vasıtasıyla ftalosiyanimin polistiren gibi normal bir polimer zincirine ya da polikondenze yan gruplara bağlanmasıdır (Qiu vd, 2005). Polimerik ftalosiyanimlerin elektriksel özellikleri konjuge yapıları, havaya, ışığa, sıcaklığa ve neme karşı dayanıklılıkları sebebiyle ilginçtir. Taşıdıkları bu özelliklerinden dolayı polimer ftalosiyanimler çevreye dayanıklı elektriksel iletken malzemeler için uygun adaylardır (Saravanan vd, 2006). Polimer ftalosiyanimler 500°C’ye kadar oldukça iyi termal kararlılık gösterirler. Bu tarz yarı iletken polimerlerin iletkenliği düşük molekül ağırlıklı ftalosiyanimlerden daha yüksektir. Ayrıca ince polimer filmler gelişmiş elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal özellikler gösterirler.

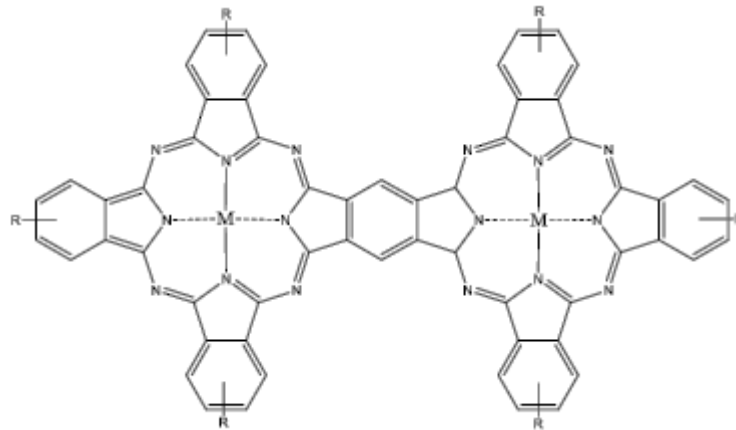
Organik çözücülerde çözünmeyen polimer ftalosiyanimler bazen konsantre sülfürik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarında ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden Sokslet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileri ile muamele edilerek saflaştırılırlar. Polimer tarzdaki ftalosiyanimlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili yayınların sayısı diğer ftalosiyanim türlerine göre oldukça azdır (Wöhrle vd, 2000).

Monomerik ftalosiyeninlerin yanı sıra farklı kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı dimer, trimer, sandviç tipi, sepet tipi (ball-type) , ağ örgülü, şiş kebab tipi polimer ftalosiyenin çeşitleri aşağıda sınıflandırılmıştır.

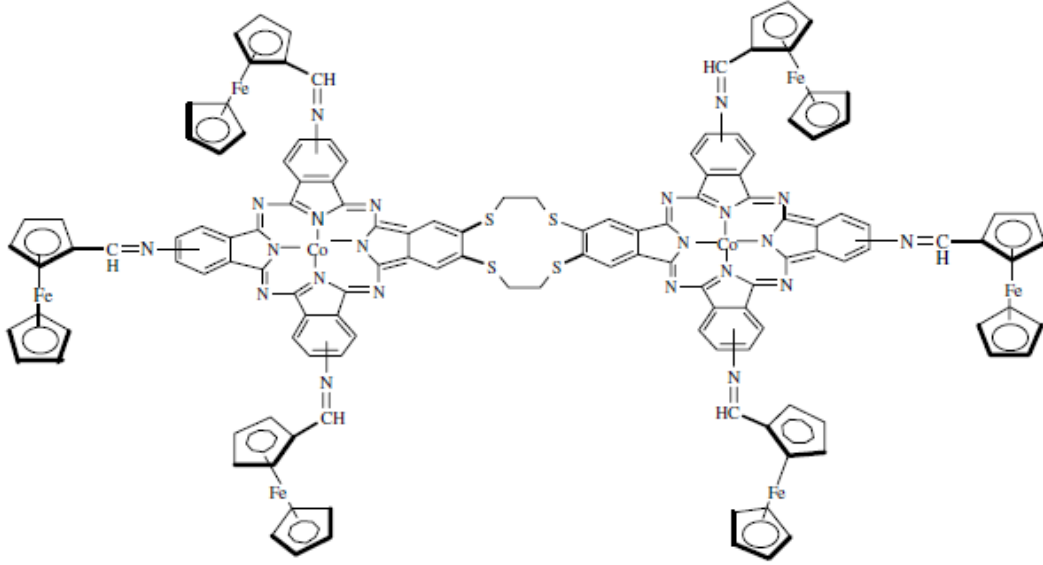
2.17.9.1. Dimer tipi ftalosiyeninler

Ftalosiyeninlerin kontrollü yapılara dönüştürülmesi, kapsamlı araştırmaların hedefi olmuştur. Çözelti içinde, ince filmlerde ve katı haldeki π - π etkileşimlerinin yanı sıra, ftalosiyeninler için metal-ligand, hidrojen-bağlama ve androjen-bağlayıcı etkileşimleri bildirilmiştir.

Organik grupların J-agregalarının flüoresan olduğu, oysa H-agregalarının floresan olmadığı bilinmektedir. Bu nedenle, kafa-kuyruk dimerleri ve J-agregaları, optik özelliklerini en üst düzeye çıkarmak için oldukça uygundur. Bununla birlikte, birkaç floresan ftalosiyenin hariç, yüz yüze dimerler ve H-agregaları gözlemlenmiştir. Çinko ve magnezyum iyonlarına sahip imidazolil grubunun tamamlayıcı koordinasyonundan ortaya çıkan, yüksek derecede floresan ftalosiyenin dimerleri sentezlenmiştir (Kameyama vd, 2005). Dimer tipi ftalosiyeninlere örnek olarak, halka üzerinden birbirine bağlanmış ftalosiyenin dimerlerinin gösterimi Şekil 2.26.'da, ferrosenilimin bilezik grup içeren dimerik ftalosiyenin yapısı Şekil 2.27.'de verilmiştir.



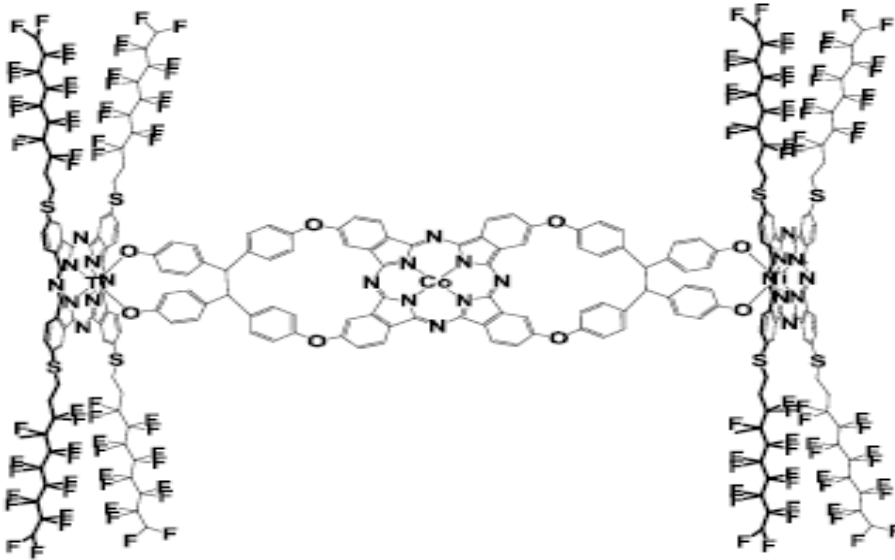
Şekil 2.26. Halka üzerinden birbirine bağlanmış ftalosiyenin dimerlerinin gösterimi



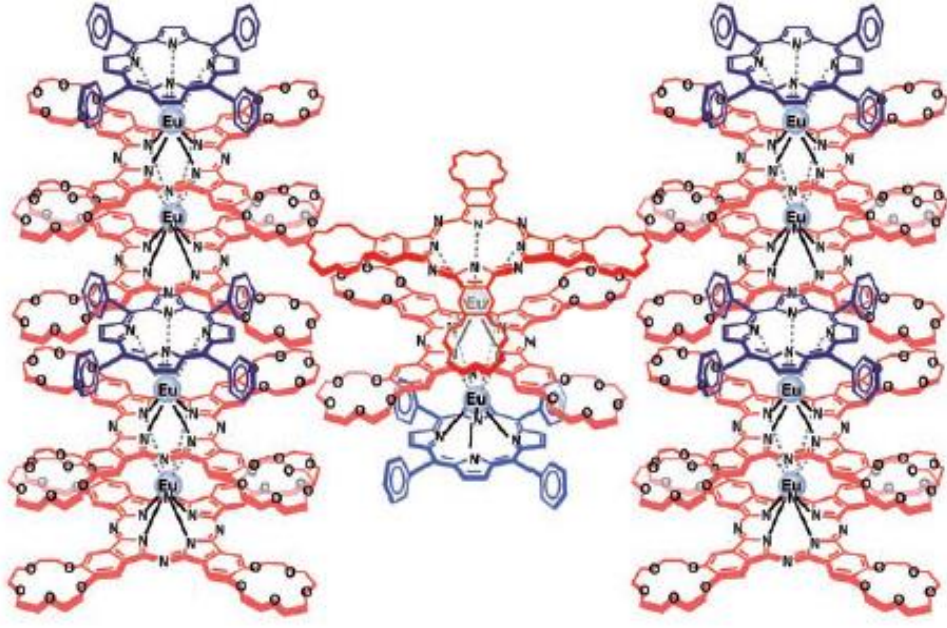
Şekil 2.27. Ferrosenilimin bilezik grup içeren dimerik ftalosiyanın yapısı (Ş. Abdurrahmanoğlu vd., 2006)

2.17.9.2. Trimer tipi ftalosiyaninler

Trimerik bileşikler ise bir grup tarafından birbirine düzlemsel olarak bağlanmış üç ftalosiyanin bileşiği içerirler (Şekil 2.28). Sandviç tip ftalosiyaninler de trimer bileşikler oluşturabilmektedir (Şekil 2.29). Çeşitli çalışmalarda elde edilen trimer ftalosiyanin örnekleri bulunmaktadır (Yoshimoto vd, 2007).



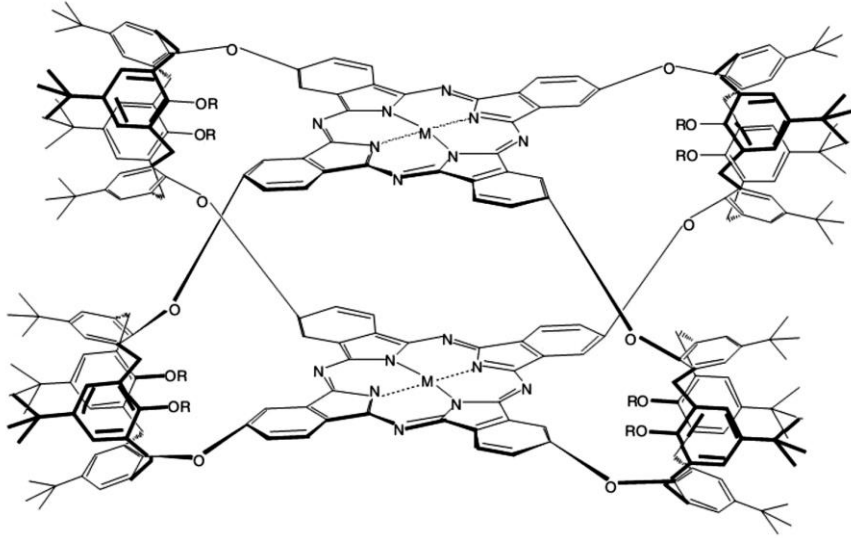
Şekil 2.28. Trimer tipi metal içeren ftalosiyanın yapısı



Şekil 2.29. Triple-decker polimer ftalosiyanın yapısı

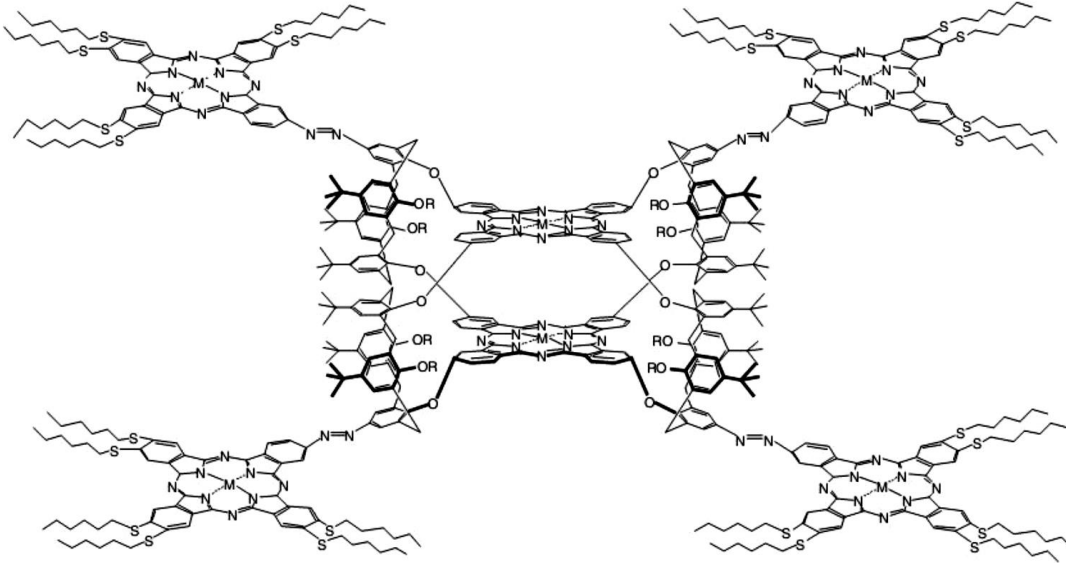
2.17.9.3. Sepet tipi (ball-type) ftalosiyanınlar

Bu tip dimer yapıdaki ftalosiyanınlar periperal konumdaki gruplardan simetrik olarak birbirine bağlıdır. 1,2-bis(3,4-disiyanofenoksimetil)-benzene, kurşun asetat ve DBU kullanılarak diklorobenzen çözücü ortamında ve argon atmosferinde elde edilen sandviç tip ftalosiyanınların % 1.84'lük verime sahip olması yeni yöntemlerin araştırılmasına ve kullanılmasına sebep olmuştur. Bu tür bileşiklerin sentezinde % 33'e varan verim sağlayan katı-faz metodu tercih edilmeye başlanmıştır. Bu metotta katalizör varlığında çinko asetatın fazlası (10 faktör) 250°C'de 5 dakika ısıtılarak çalışılmaktadır (Tolbin vd, 2002, 2003). Sepet tipi (ball-type) ftalosiyanın yapısı (Şekil 2.30)'de verilmiştir.



Şekil 2.30. Sepet tipi (ball-type) ftalosiyanin yapısı

Periperal konumdaki fonksiyonel grup bileşiklerine de ayrı ftalosiyaninlerin eklenmesi de mümkündür, bu tür bileşiklere ise hegzanükleer top-tipi ftalosiyaninler adı verilmiştir (Şekil 2.31) (Bekaroğlu, 2010).

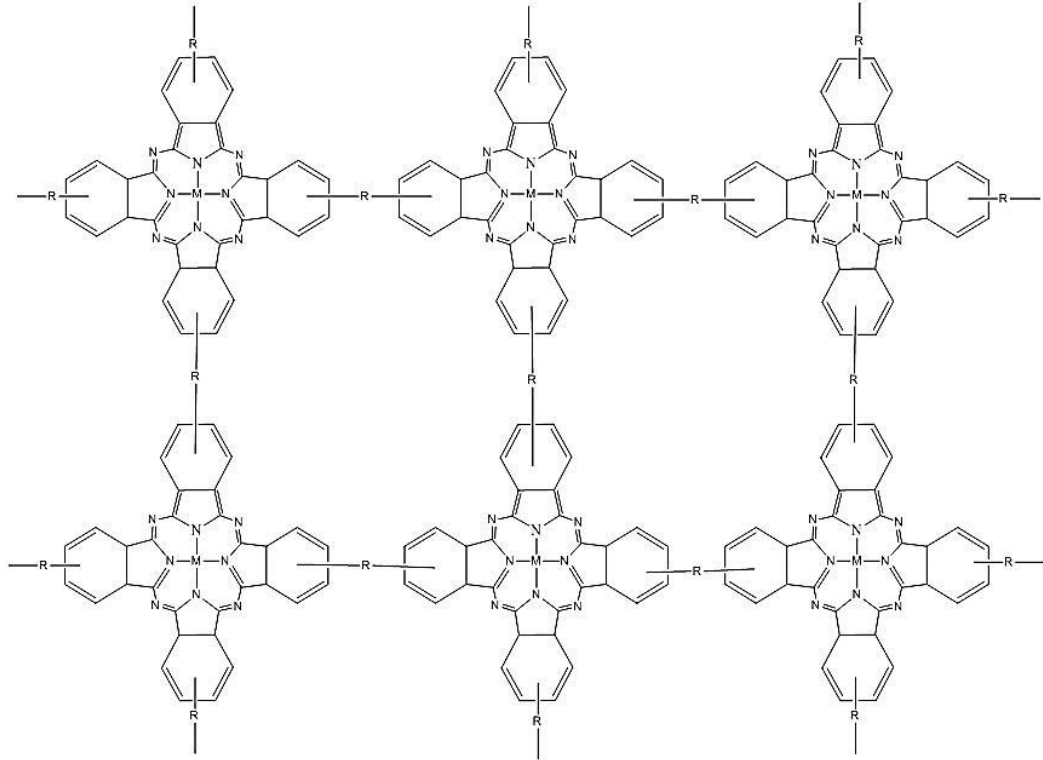


Şekil 2.31. Hegzanükleer top-tipi ftalosiyanin yapısı

2.17.9.4. Ağ (network) örgülü ftalosiyaninler

İlk kez bu polimerler Marvel ve Martin tarafından çalışılmıştır (Marvel and Martin, 1958). Bu tip polimerler ağ şeklinde olup şekil vermesi, karakterize edilmeleri, ürünü oluşan yan ürünlerden ve başlangıç maddelerinden arındırılması zordur. Ağ

polimerlerinde birbirine komşu ftalosiyanın halkaları ile eşleşerek bağlanırlar ve ağ şeklini alırlar (Akdemir vd, 2006). Sübstitüe grupların bağlanması çözünürlüğü arttırmakta ve kullanım alanlarında uygulanabilir kılmaktadır. Network örgülü ftalosiyanınların keşfinden bu yana birçok farklı türevleri sentezlenmiştir. Ağar ve arkadaşları değişik sübstitüe gruplar kullanarak ağ örgülü ftalosiyanın polimerleri sentezini gerçekleştirmişlerdir (Ağar vd, 1998). Polimer ftalosiyanınların üzerinde durulmasının ana sebeplerinden biride binlerce değişik kombinasyonlarda farklı sübstitüe grup ihtiva etmesidir. Sübstitüe grupların bağlanması çözünürlüğü arttırmakta, dolayısıyla kullanım alanlarında uygulanabilir kılmaktadır. Literatür taramalarında dikkat çekici ağ örgülü ftalosiyanınlar görülmektedir (Kantar vd, 2008; Özil vd, 2007). Ağ örgülü metal içeren ftalosiyanınların genel yapısı Şekil 2.32’de verilmiştir.



Şekil 2.32. Ağ örgülü metal içeren ftalosiyanınların genel yapısı

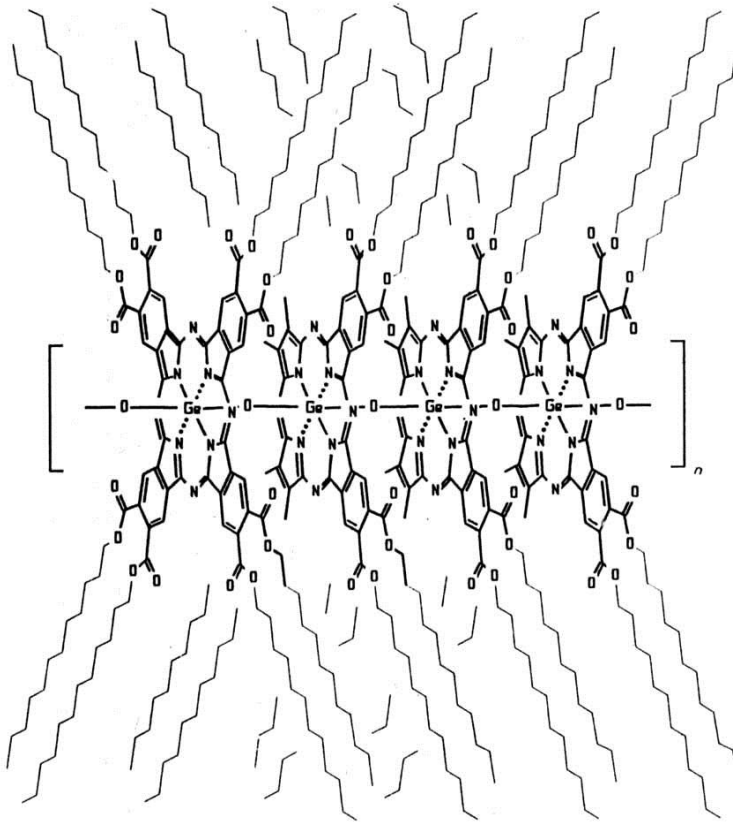
2.17.9.5. Köprülü (şiş-kebab) ftalosiyanınlar

Lineer polimerler ftalosiyanın halkanın merkezi kavitede yerleşik metal iyonlara (M) ilişik aksiyel liganlar üzerinden (L) bağlanması ile hazırlanır. Aksial liganda sahip ftalosiyanınlar Ge, Sn, Si gibi +4 yükseltgenme basamağına sahip metallerle bu tip

polimerler sentezlenebilir. Bu tip köprülü polimerlerin yüksek çözünürlükteki elektron mikroskobu kullanılarak yapısı aydınlatılabilir (Kawase vd, 1993). Şekil 2.33.'de şiş kebab ftalosiyanınların gösterimi ve Şekil 2.34.'de Germanyum içeren köprülü ftalosiyanın yapısı verilmiştir.

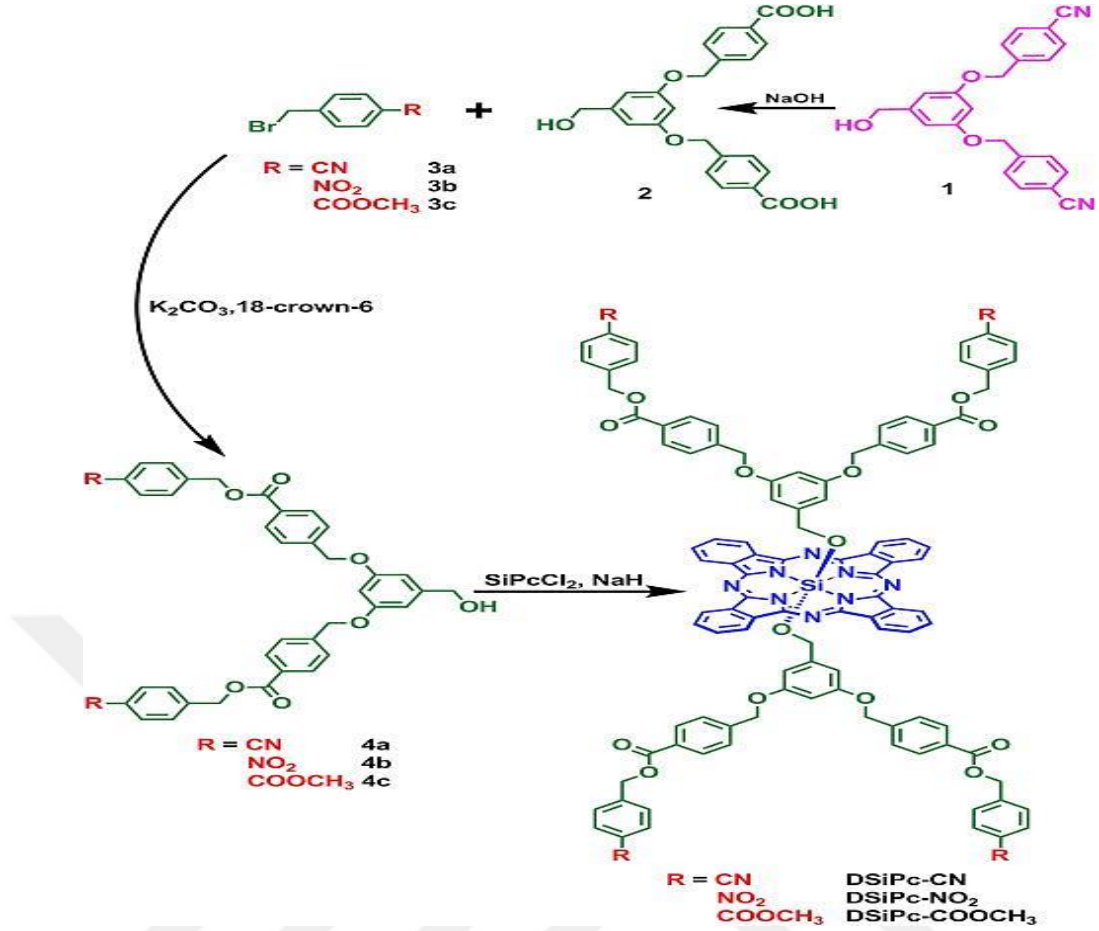


Şekil 2.33. Şiş kebab ftalosiyanınların gösterimi



Şekil 2.34. Germanyum içeren köprülü ftalosiyanın yapısı

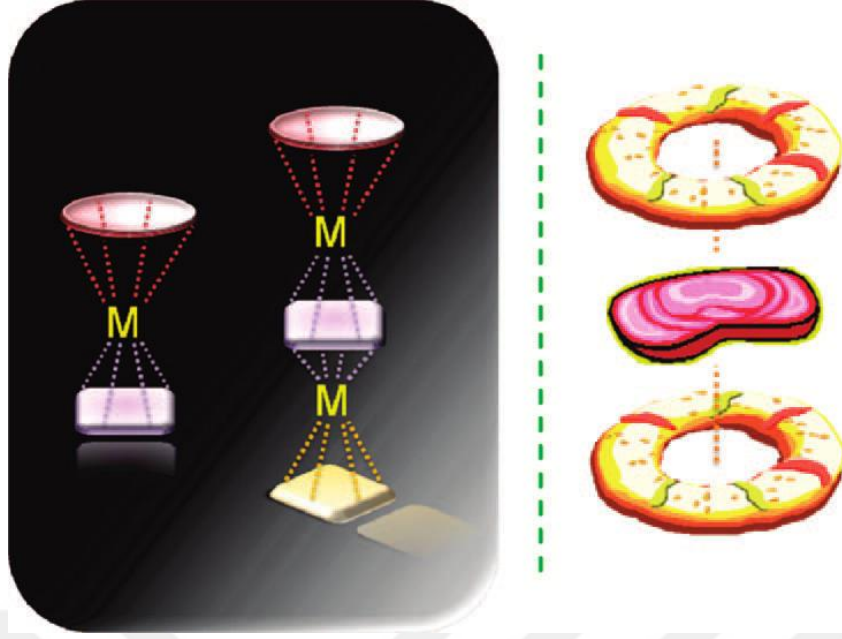
Şekil 2.35'de sentezlenen köprülü ftalosiyanın türevlerinin karakteristik özellikleri IR, ¹H-NMR, ESI-MS ve MALDL-TOF kütle spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatılmıştır (Ma vd, 2016). Yapılan çalışmada çok ilginç floresans özellikleri bulunmuş olup, yeni ve etkili bir ışık toplama sistemi moleküler tasarımına göre geliştirilebileceği vurgulanmıştır.



Şekil 2.35. Dendimer grup içeren köprülü ftalosiyanın sentezi ve yapısı

2.17.9.6. Sandviç tipi ftalosiyanimler

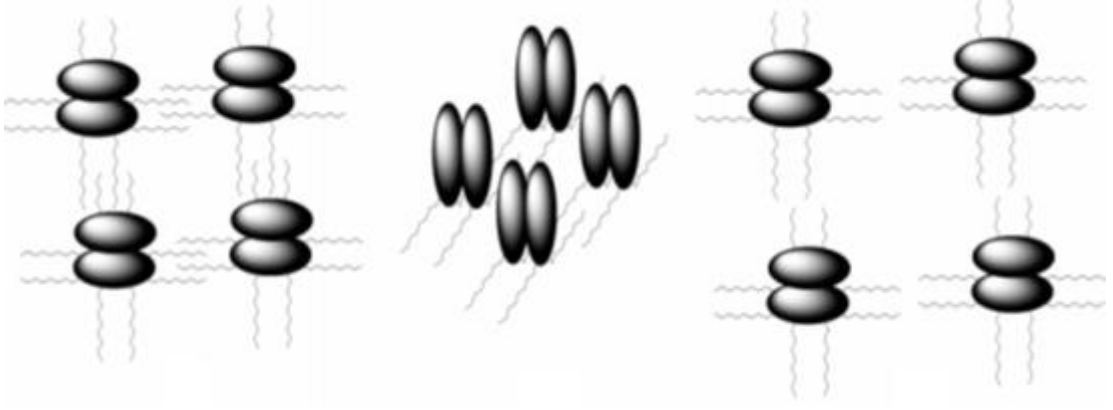
Bu tür yapılarda; uç grup olarak; -C₁₀H₂₁, -CH₂OC₆H₁₃, -OC₉H₁₇ gibi gruplar kullanılırken, metal merkezi olarak; İtiryum, Zirkonyum, Hafniyum, Kalay, İndiyum, Titanyum, Civa, Bizmut gibi yüksek koordinasyona ulaşılabilir metallere kullanılmaktadır (Kobayashi, 2002; McKeown, 1999). Lantanid ve aktinid türevleri de ağırlıklı olarak çalışılmıştır. Bu türlerin hazırlanmasında en basit yöntem; bir metal tuzu ve ftalonitril karışımının 280-290°C'de ısıtılmasıdır. Birçok X-ışını kristalografik çalışması; iki ftalosiyanın düzleminin çekirdekleri arasındaki uzaklığın 2.70±0.04Å olduğunu ve çoğunlukla bikonkav yapı gösteren saucer-shaped şekli oluşturduğunu göstermiştir. Bu düzlemler, birbirlerine göre ~42°'lik bir açıyla merkez etrafında dönerler (Kobayashi, 2002; Leznoff, 1993). İki ftalosiyanın düzlemi arasındaki bükülme açısı çoğu kez lantanid metal merkezinin büyüklüğüne bağlıdır. Bazı lantanid metalleri arasında, daha küçük olanlar daha büyük bükülme açısına sahiptir.



Şekil 2.36. Sandviç tipi ftalosiyanın genel yapısı

Klasik olan simetrik sandviç ftalosiyanın yanı sıra asimetrik sandviç tipi ftalosiyanın olağandışı elektriksel ve optik özellik göstermeleri bakımından önemlidir. Bir ftalosiyanın halkasının çevresindeki sübstütientler fizikokimyasal özelliklerine etki etmektedir. Asimetrik dimerik bileşikler, çevresinde bulunan farklı sübstütientlerin oluşturduğu elektron delokalizasyonu ve polarizasyonu bakımından simetrik olanlara karşı üstünlük göstermektedir (Ceyhan vd, 2007).

Ftalosiyanın ligandı, klasik metallerin yanında nadir toprak elementleri ile iki katlı veya üç katlı sandviç türü kompleksler de oluşturabilmektedir (Şekil 2.36). Bu tür sandviç türü komplekslerde, bir lantanit ya da aktinit iyonu ile koordinasyona giren iki ftalosiyanın halkası varlığında, sekiz azot atomu ile koordine edilmiş bir merkez metal atomu içeren sandviç yapı kompleksi oluşur (Pushkarev vd, 2012). Sandviç tipi ftalosiyanın HOPG üzerindeki adsorpsiyon geometrilerinin şematik gösterimi Şekil 2.37’de verilmiştir.



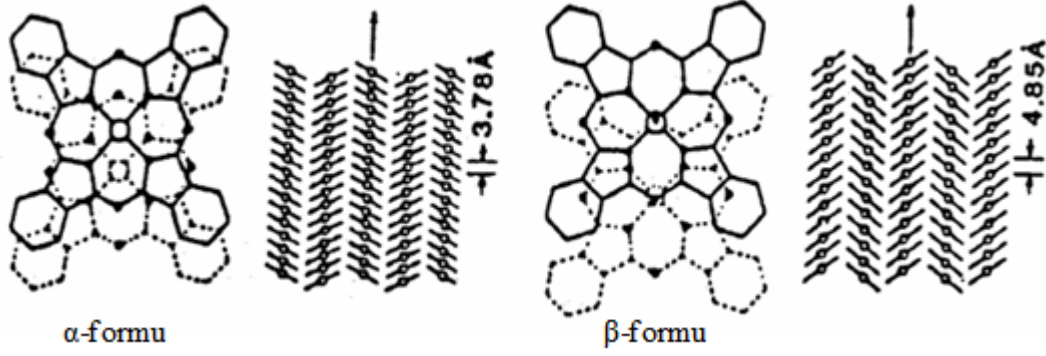
Şekil 2.37. Sandviç tipi ftalosiyanınların HOPG üzerindeki adsorpsiyon geometrilerinin şematik gösterimi

2.18. Ftalosiyanınların genel özellikleri

2.18.1. Ftalosiyanınların fiziksel özellikleri

Renk ve yüksek kararlılık ftalosiyanınların iki önemli fiziksel özelliğidir. Ftalosiyanınlar düzlemsel heteroaromatik π -konjuge sistemi nedeniyle şiddetli π - π^* geçişleri gösteren bu nedenle genellikle mavi ve yeşil renkli bileşiklerdir. Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakumda ve 500°C'nin üzerinde süblimleşirler. Bazı ftalosiyanınlar vakum altında 900°C'de dahi kararlıdır.

Süstitüe olmamış ftalosiyanınların, en önemli kristal yapısı α - ve β -yapısıdır (Robertson, 1935b). Bunlar arasında renk, çözünürlük, termodinamik kararlılık farkı vardır. β -yapısı, α -yapısına göre daha kararlıdır. Sentez aşamasında polar çözücü kullanıldığında α -yapısı, organik çözücü kullanıldığında β -yapısı oluşur. Ayrıca, α -yapısı 200°C ve daha yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β -yapısı elde edilir (Moser, 1983). Bu yapılar x-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilir. β -Formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. α -Formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanın moleküllerinden oluşmaktadır (Janczak and Kubiak, 1992; Kubiak and Janczak, 1992). Ftalosiyanınların kristal yapılarının şematik olarak gösterimi Şekil 2.28'de verilmiştir.



Şekil 2.38. Ftalosiyanın Kristal Yapılarının Sematik Olarak Gösterimi

2.18.2. Ftalosiyanın molekül ağırlığı

Robertson, Linstead ve Dent, maksimum molekül ağırlığının tayininde, ftalosiyanın kristalinin hücre boyutlarını kullanmışlardır:

$$\text{Molekül Ağırlığı} = \text{Hücre hacmi} \times \text{Yoğunluk} / \text{Hücre başına düşen molekül sayısı}$$

Bileşikteki metal yüzdesinin elementel analizle belirlenmesiyle elde edilen bilgi, kristale ait değerle kombine edilerek gerçek molekül ağırlığı kesin bir şekilde saptanabilir. Sonuçların, bu yapıların belirlenmesinde ne kadar önemli olduğu kanıtlanmıştır. Çünkü çözünürlüğün az olması, molekül tayininde kullanılan diğer yöntemlerin kullanılabilirliğini zorlaştırmakta, ya da imkansız kılmaktadır. Elementel analizle belirlenen, bileşikteki metal yüzdesi, olabilecek minimum molekül ağırlığını verir. Her iki yöntemle belirlenen molekül ağırlıkları uyum içinde olduğundan, Çizelge 2.2’de verilen rakamlar gerçek molekül ağırlıklarını göstermektedir. Aside dayanıklı ftalosiyanın molekül ağırlıkları, çözücü olarak sülfürik asidin kullanıldığı kriyoskopik yöntemle tayin edilmiştir. Günümüzde sentezlenen çok farklı ftalosiyanın molekül ağırlıklarının belirlenmesinde en etkili yöntem kütle spektroskopisidir.

Çizelge 2.2. Ftalosiyeninlerin molekül ağırlıkları

	Nikel Ftalosiyenin	Bakır Ftalosiyenin	Platin Ftalosiyenin
Minimum Molekül Ağırlığı	559	573	720
Maksimum Molekül Ağırlığı	586	583	712
Hesaplanan Molekül Ağırlığı	571	576	707

2.18.3. Ftalosiyeninlerin manyetik özellikleri

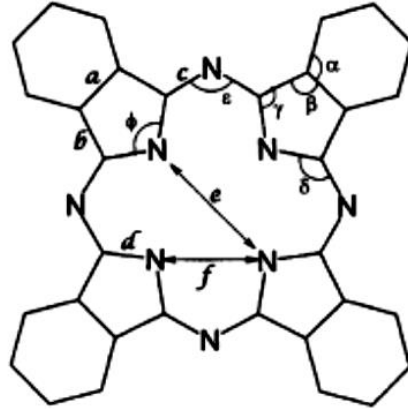
Moleküler malzemeler kullanılarak ftalosiyeninlerin ferromanyetlere geliştirilmesi oldukça ilgi çekmektedir. Birbirine komşu radikal konumları olan polimer ve birçok organometalik komplekslerin de içinde bulunduğu birçok sistem incelenmiştir. Bazı paramanyetik metalli ftalosiyeninlerin katı fazlarında ferromanyetik molekül içi etkileşimler görülmüştür. MnPc'nin β -kristal şekli kritik sıcaklığın üstünde yalnız paramanyetik özelliği gösteren bir ferromanyetik yük aktarım kompleksi oluştururlar. β -CuPc'nin kristal yığınlarında tek boyutlu manyetik etkileşimler Lee ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Diklorometan kristallendirme çözücüsü olarak kullanıldığında elde edilmiş kristal şeklindeki ftalosiyenin sandviç komplekslerinde de tek boyutlu ferromanyetik zincirler belirlenmiştir.

Sodyum metali ile indirgenmiş ftalosiyeninler manyetik özellik gösterirler. Kısmen polarize edilmiş mangan, demir ve kobalt içeren ftalosiyeninler de aynı özellikleri gösterir ve kritik sıcaklıkları diğer organik sistemlerinkinden daha yüksektir.

Optik saydamlık, çözünürlük ve işlenebilirlik gibi sıradan metalik sistemlerde görülenlerden farklı özelliklere sahip malzemelerle manyetikliği birleştiren moleküler mıknatıslar elde etmek amacıyla araştırmalar sürmektedir.

2.18.4. Ftalosiyeninler molekül geometrisi

Substitüe grup içermeyen ftalosiyenin halkasının geometrisi çeşitli araştırmacılar tarafından Pc tek kristal üzerinde temel kristalografik çalışmalar sonucunda belirlenmiştir (Robertson and Woodward, 1937a).



Şekil 2.39. Ftalosiyenin molekül yapısının geometrik yapısı ve parametreleri

Yüksek simetri substitüe grup içermeyen ftalosiyenin halka geometrisi (D_{4h}) tam olarak geometrik parametrelerin belirlenmesini kolaylaştırmıştır. Bazı parametreler ftalosiyenin halka sisteminde merkez metal atomuna göre ve koordinasyonuna göre farklılık göstermektedir. Ftalosiyenini merkez kavitesi oldukça geniş değerlik aralığında (yaklaşık 50-150pm) olmakla birlikte bu özelliği sayesinde periyodik tabloda neredeyse her elementle koordinasyon yapabilme yeteneğine sahiptir.

Atomların boyutu ve çeşitli birleşme değeri ile koordine olup ftalosiyenin halkası farklı geometrilerde merkez metalli ftalosiyenin molekül kompleksleri vermektedir (Engel, 1997). Ftalosiyeninlerin standart oksidasyon (yükseltgenme) durumu -2 değerliğindedir. Merkez atomun koordinasyon durumu +1 değerli H, Li, Na, K...vb. ile +5 değerli Mo, Ta, W, Re...vb. arasında sıralanabilir.

Pc molekül şeklinin büyük önem Pc moleküllerinin mekansal ve komşu moleküller arasında görece olarak tanımlanmasını belirlenmesinde rolü ile ilgilidir. Bağlı moleküler oryantasyon moleküler katılar ve etkileri gibi yoğunluk veya Pc yoğunlaştırılmış fazların elektronik iletim ve fotoiletimi olarak moleküller arası etkileşimleri, bağımlı olan tüm bu özellikler kristal yapıları moleküler paketleme kontrol eder (Wihksne and Newkirk, 1961). Ftalosiyenin molekül yapısının geometrik yapısı Şekil 2.39'da ve parametreleri Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Ftalosiyanın geometrik parametre değerleri

Parametreler	Uzunluk(pm)	Açı(derece)
a	140	-
b	150	-
c	140	-
d	135	-
e	365-450	-
f	260-285	-
α	-	120
β	-	105
γ	-	110
δ	-	120-130
ϵ	-	115-125
ϕ	-	100-110

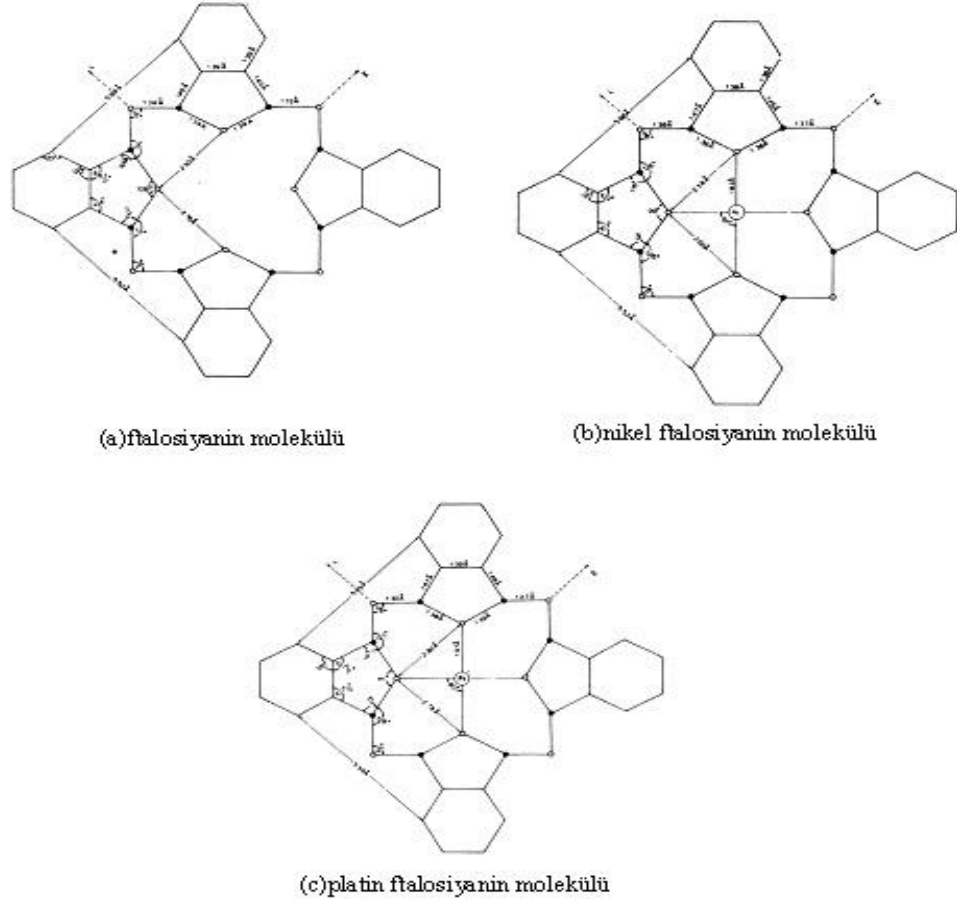
2.18.5. Ftalosiyanın simetri özellikleri

Robertson ftalosiyanınları de kapsayan organik moleküllerin direk X-ray analizleri üzerine çalışmıştır. Yaptığı çalışmalarda ftalosiyanın merkez simetrisinin metale göre kristal yapısını değiştirerek düzenlenebilir olduğunu bulmuştur. Robertson ftalosiyanınların X-ray çalışmalarını Davy Faraday Reserch Laboratory of the Royal Institution kurumunda gerçekleştirmiş ve beş cilt olarak yayınlamıştır (Linstead and Robertson, 1936; Robertson, 1936; Robertson and Woodward, 1937a; Robertson and Woodward, 1937b; Robertson and Woodward, 1940). İlk yayınında bakır, nikel ve platin metali içeren ftalosiyanınların kristallerini 500°C'nin yukarısında karbondioksit buharında düşük basınçta uzun iğneler halinde elde etmiştir ve yayınında elde ettiği kristallerini X-ray analiz sonuçlarıyla karşılaştırarak açıklamıştır. Nikel, bakır ve platin içeren ftalosiyanınların X-ray analiz sonuçları Çizelge 2.4.'de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Nikel, bakır ve platin içeren ftalosiyanın X-ray analiz sonuçları.

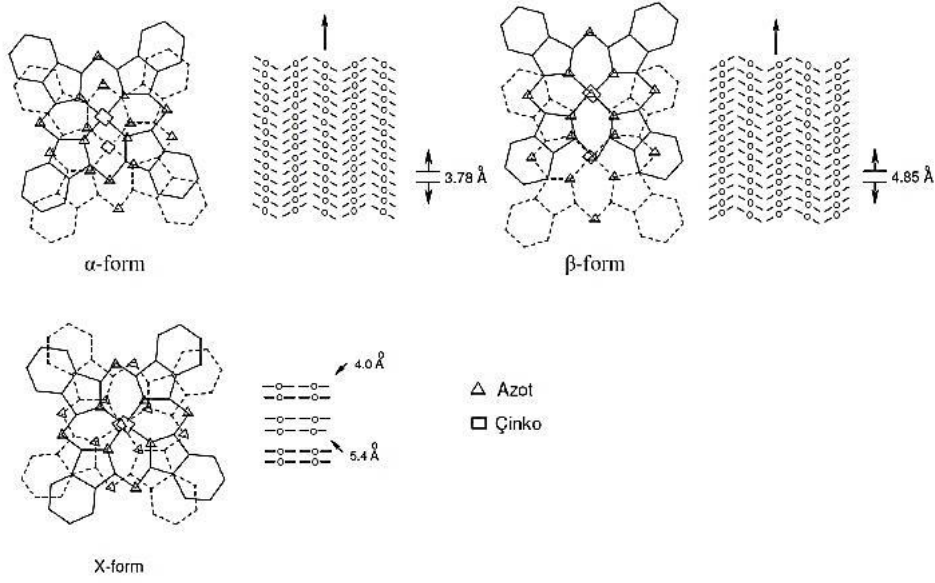
	Ftalosiyanın	Nikel ftalosiyanın	Bakır ftalosiyanın	Platin ftalosiyanın
a, Å	19.85	19.9	19.6	23.9
b, Å	4.72	4.71	4.79	3.81
c, Å	14.8	14.9	14.6	16.9
β	122.25°	121.9°	120.6°	129.6°
C₂⁵h	P2 ₁ /a	P2 ₁ /a	P2 ₁ /a	P2 ₁ /a
Bir hücredeki mols.	2	2	2	2
Moleküler simetri	merkez	Merkez	Merkez	Merkez
Å³	1173	1186	1180	1186
Yoğunluk(bulunan)	1.44	1.63	1.63	1.98
Yoğunluk(hesaplanan)	1.445	1.59	1.61	1.97
Molekül ağırlığı	514	571	576	707
Bir birim hücredeki elektron,F(000)	532	584	586	684

Analiz sonuçlarında ftalosiyanın iç çekirdek yapısının 16 karbon sistemi ve azot atomlarından oluşan sistemiyle yakından porfirinlere benzediği ayrıca çift bağ ve tek bağ rezonans sistemine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Aynı zamanda merkez simetrisine sahip olan tüm moleküllerin genel sterokimyasının belirlenmesinin çok önemli olduğunu vurgulanmıştır. Ftalosiyanın, NiPc ve PtPc moleküllerinin X-ray analiziyle bağ açıları ve uzaklıklarının gösterimi Şekil 2.40.'da verilmiştir.



Şekil 2.40. Ftalosiyanin, NiPc ve PtPc moleküllerinin X-ray analiziyle bağ açıları ve uzaklıklarının gösterimi

Ftalosiyaninler genellikle isomorfik kristal yapıdadırlar. Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin α -formu ve β -formu olmak üzere iki tip kristal yapısı vardır. Bu iki tip yapı arasında çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık açısından farklar vardır. β -formu, α -formuna göre daha karardır ve en çok rastlanan yapıdır. Bu yapılar X-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilirler. β -formu yanında üçüncü bir yapı olarak da X-formu bulunmaktadır. α -formu, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. X-kristal yapısı ise α -formunun öğütülmesi ile elde edilir. Ftalosiyaninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi Şekil 2.41.'de verilmiştir. Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka 0.3 Å sapma ile düzlemseldir. Ftalosiyanin molekülünün kalınlığı yaklaşık 3.4 Å dır ve molekül simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır (Iyechika vd, 1982).



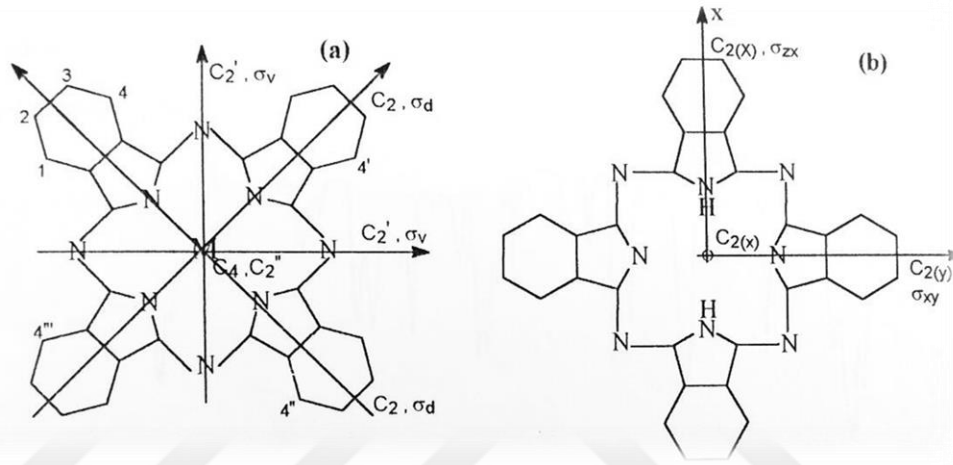
Şekil 2.41. Ftalosiyeninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

Robertsonun diğer yayını berilyum, demir, kobalt ve magnezyum metali içeren ftalosiyeninlerin tek monoklinik kristallerinin X-ray analizle belirlenmesi üzerindedir (Çizelge 2.5) (Robertson, 1935a).

Çizelge 2.5. Berilyum, kobalt, demir ve magnezyum ftalosiyeninlerin X-ray sonuçları

	Berilyum Ftalosiyenin	Kobalt ftalosiyenin	Demir ftalosiyenin	Magnezyum ftalosiyenin
a, Å	21.2	20.2	20.2	20.2
b, Å	4.84	4.77	4.77	4.75
c, Å	14.7	15.0	15.0	15.1
β	121.0°	121.3°	121.6°	129.7°
C_2^5h	P2 ₁ /a	P2 ₁ /a	P2 ₁ /a	P2 ₁ /a
Bir hücredeki mols.	2	2	2	2
Moleküler simetri	merkez	Merkez	Merkez	Merkez
Å ³	1293	1235	1231	1233
Yoğunluk(bulunan)	-	-	-	-
Yoğunluk(hesaplanan)	1.33	1.53	1.52	1.52
Molekül ağırlığı	521	571	568	567
Bir birim hücredeki elektron,F(000)	536	582	580	578

Pirrolük hidrojenler ftalosiyanın düzleminde ise D_{2h} nokta grubuna sahip olması, ancak pirrolük hidrojenlerin ftalosiyanın düzleminde farklı bir düzlemde bulunabileceğide belirtilmiştir. Sonraki yıllarda yaptıkları çalışmalarda van der Waals yarıçapları ve atomlar arası uzaklıklar için bilinen değerleri kullanarak pirrolük hidrojenlerin ftalosiyanın düzleminde farklı olarak cis, trans düzlemlerinde bulunabileceğini vurgulamışlardır. Eğer cis durumundaysa pirrolük hidrojenler nokta grubunun C_{2v} , trans durumundaysa pirrolük hidrojenler nokta grubunun C_{2h} olduğunu kanıtlamışlardır (Şekil 2.42.).

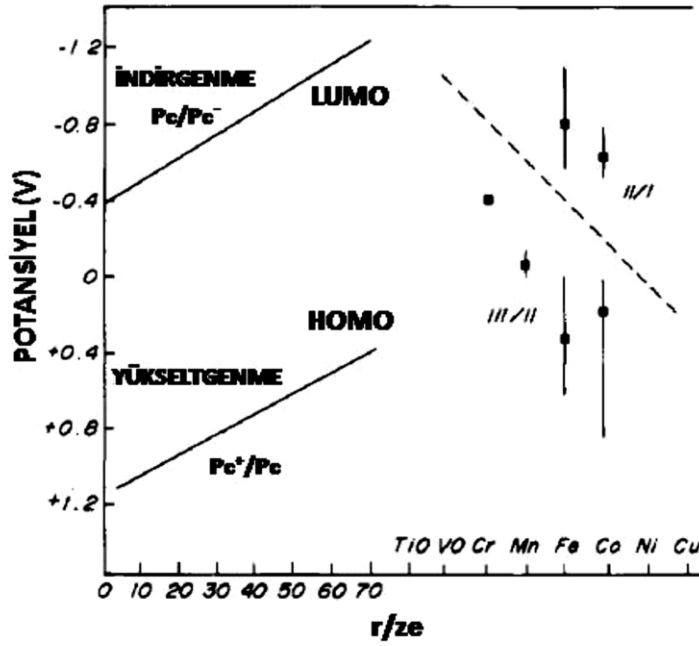


Şekil 2.42. (a) Metal içeren ftalosiyanın (D_{4h}), (b) metalsiz ftalosiyanın (D_{2h}) simetri yapıları

2.18.6. Ftalosiyanınların elektrokimyasal özellikleri

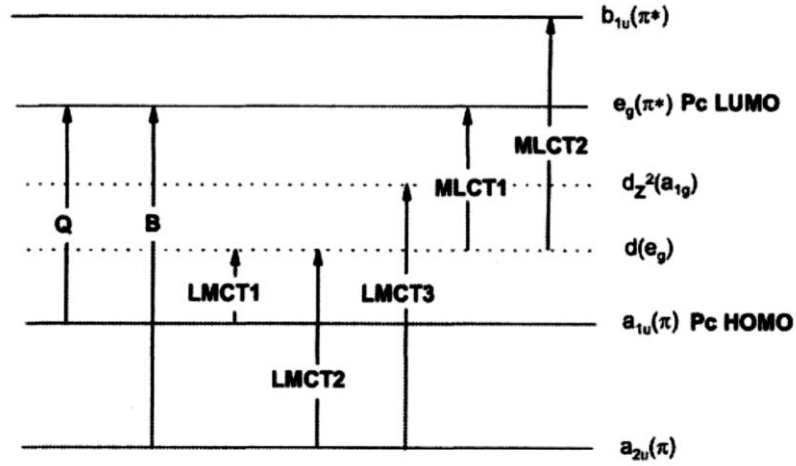
Ftalosiyanınlar; merkez metal iyonunun türüne, bulunduğu çözücü ortamının çeşidine, bağlanılan ligandların çeşit ve konumlarına ve agregasyon olup olmamasına bağlı olarak farklı redoks davranışları sergileyebilirler (Esenpınar vd, 2009). Bu parametrelerle isteğe göre modifiye edilebilme özelliğine sahip metal içeren ftalosiyanınlar kendine özgü redoks davranışları sayesinde uygulamada yer bulmaktadır (Lever vd, 1993).

Temel halde iki negatif yük taşıyan ftalosiyanın halkası, ardışık tek elektron transferli yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları ile anyon ve katyon radikallerine dönüşebilirler (Isago, 2003). Redoks aktif metal merkezi içermeyen ftalosiyanınlar için ilk indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri arasındaki fark HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki farka eşittir ve temel haldeki ftalosiyanınlar için yaklaşık olarak 1.5 V'dur (Lever and Minor, 1981).



Şekil 2.43. Ana grup ftalosiyanimin ters polarizasyonlu HOMO-LUMO enerji düzeylerinin iyon yarıçapı/değerlik elektron sayılarına göre değişimi ve bazı geçiş metal iyonlarının redoks potansiyelleri

Merkezdeki boşluğa yerleştirilen redoks-aktif metallerle birlikte ftalosiyanimin halkasının yanı sıra metal yükseltgenme ve indirgenmeleri de meydana gelebilir. Ftalosiyanimin halkasının yükseltgenme ve indirgenme potansiyel aralığında eğer bir ya da daha fazla metal redoks reaksiyonları meydana gelirse, bu merkez metallerin d seviyelerinin, ftalosiyanimin π -HOMO ile π^* -LUMO enerji düzeyleri arasında olduğu sonucuna varılabilir. Şekil 2.43'deki grafik ve redoks potansiyelleri incelendiğinde hangi metallerin d seviyelerinin ftalosiyanimin HOMO-LUMO düzeyleri arasına gelebileceği hesaplanabilir. Bu gibi durumlarda metalden liganda (MLCT) ve ligandan metale (LMCT) yük transferleri gözlemlenebilir. Ftalosiyanimin HOMO-LUMO enerji seviyeleri ile metal d enerji düzeyleri arasındaki metalden liganda ve ligandan metale olası elektron transferleri tasvir edilmiştir (Şekil 2.44.) (Dini and Hanack, 2003).

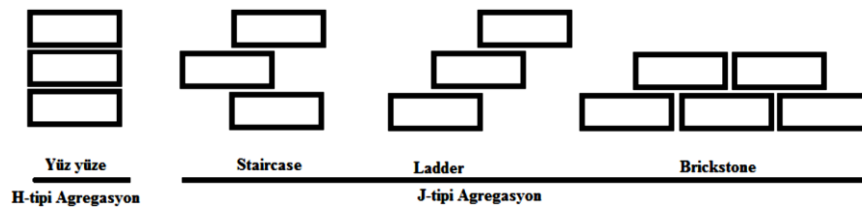


Şekil 2.44. Metal içeren ftalosiyanın enerji seviyeleri ve olası elektron transfer türleri

2.18.7. Ftalosiyanın agregasyon (kümelenme) özellikleri

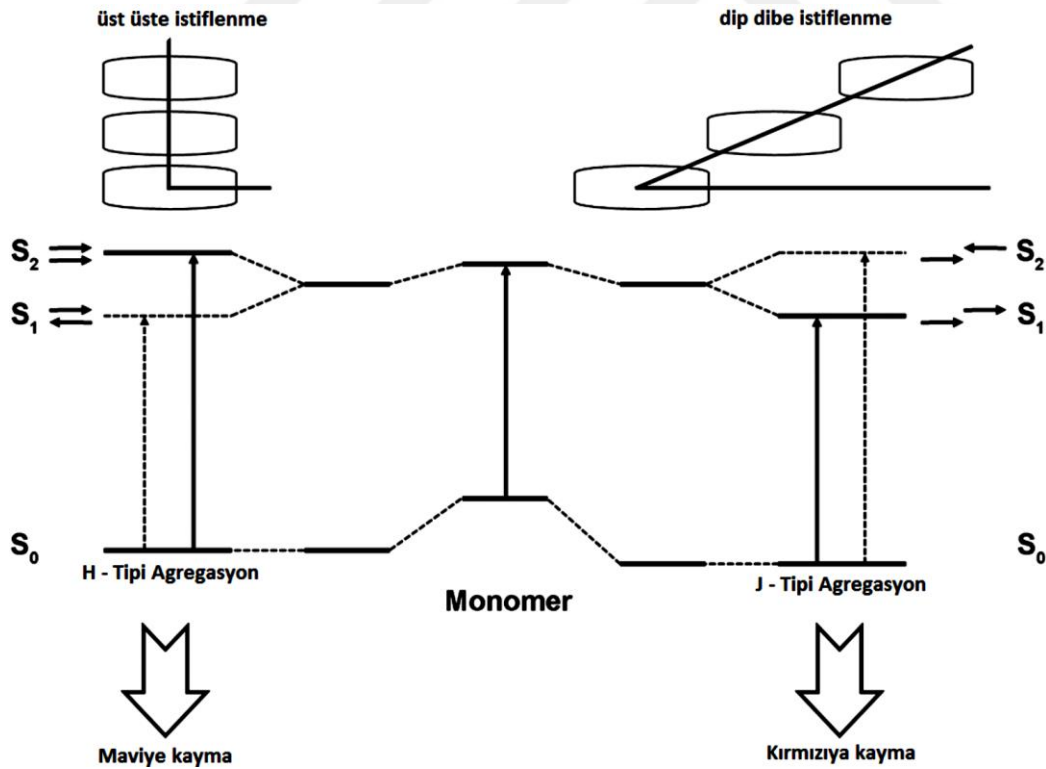
Ftalosiyanın düzlemsel yapıları ve güçlü π -elektron sistemleri sebebiyle agrega olma eğilimindedir. Agregasyon düzlemsel ftalosiyanın halkalarının, van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle çeşitli formlarda dimerik veya oligomerik istiflenmeler meydana getirmesidir. Agregasyon, ftalosiyanın fotofiziksel özelliklerini belirgin biçimde değiştiren bir olaydır. Agrega ftalosiyanın moleküler sisteminde meydana gelen değişiklikler sebebiyle Q bandında yayvanlaşma ve yarılmalar gözlenebileceği gibi, kırmızıya (J tipi agregasyon) veya maviye (H tipi agregasyon) kaymalarda gözlenebilir (Lever vd, 1993).

H tipi agregasyon ftalosiyanın halkalarının birbiri üzerine yığılması (face to face) ile meydana gelir. J tipi agregasyonda ise ftalosiyanın molekülleri kenar-kenar (edge to edge) etkileşimi ile yığılır. H tipi agregasyonda yüz yüze yığılma gerçekleşirken J tipi agregasyonda birkaç yığılma modeli mevcuttur. Bu modellerden üçü “ladder”, “staircase” ve “brickstone” dur. Şekil 2.45’de H ve J tipi agregasyonlara ait yığılma modelleri görülmektedir (Hollingsworth, 2009).



Şekil 2.45. H ve J tipi agregasyon modelleri

Eşleşme uyarım modeline göre birbiriyle etkin biçimde eşleşmiş moleküller arası etkileşim sonucu uyarılmış düzey (E) dejenere olarak yarılr ve iki yeni uyarılmış düzey (E' – E'') ortaya çıkar. Agregasyon sonucu oluşan dimerik yapıların π elektron bulutlarının örtüşmesi ile LUMO orbitali yarılr. Eşleşme uyarım modeline (excitation coupling theory) göre H tipi agregasyonda, yarılan LUMO orbitalinden, yüksek enerjili olan (1E_u) orbitali geçiş izinli, düşük enerjili 1E_g orbitali ise geçiş yasaklıdır. Bu sebeple H tipi agregasyon görülen ftalosiyanınlerde geçiş enerjisindeki artış dalgaboyunda maviye kaymaya neden olur. Düşük enerjili dejenere orbitale geçiş yasaklı olmasına rağmen azda olsa gerçekleşen elektron geçişi UV-vis spektrumunda yayvan bir banta neden olur. Öte yandan J tipi agregasyonda H tipi agregasyonun tam tersi olarak bu defa geçiş izinli orbital düşük enerjilidir. Bu sebeple J tipi agregasyon görülen ftalosiyanınlerde geçiş enerjisindeki azalma nedeniyle kırmızıya kayma gözlenir (Modibane, 2009). Metalli ftalosiyanın molekülünde agregasyona bağlı orbital dejenerasyonu ve geçişler Şekil 2.46'de görülmektedir.



Şekil 2.46. H ve J tipi agregasyon sonucu Q bandındaki spektral değişimlerin gösterimi

Ftalosiyeninlerin agregasyon özellikleri substitüentlerin bağlanma pozisyonu ve tipine, kullanılan çözücünün polaritesine bağlı olarak değişir. Ftalosiyeninlerin özellikle α -pozisyonuna bağlanmış hacimli substitüenler oluşturdukları sterik etki sebebiyle agregasyonu azaltmada etkili olurlar. Ayrıca hacimli substitüenler ftalosiyenin halkasının düzlemselliğini bozmaları sebebiyle agregasyonu düşürmede etkilidirler (Isago, 2003).

2.18.8. Ftalosiyeninlerin yükseltgenme ve indirgenme özellikleri

Ftalosiyeninlerin göze çarpan kararlılığı atmosferik basınçta 100°C 'de veya özellikle metal komplekslerine bağlı olarak daha yüksek sıcaklıklarda oksidasyona karşı dirençli olmasıdır. Fakat sulu asit çözeltisi güçlü asitleyici etkendir ve ftalosiyeninleri ftalimidler gibi ftalik kalıntılara oksitler. 1927 yılında Diesbach ve Von Der Weid piridin içerisinde bakır ftalosiyeninle o-dibromobenzen den o-disiyanobenzenin oluşumları üzerinde çalışmışlardır. Sıcak nitrik asitin bakır ftalosiyenini benzen türevlerine kadar parçaladığını bulmuşlardır. Çoğu ftalosiyenin konsantre sülfürik asit çözücüsü içerisinde az miktar nitrik asit içeren formik asit eklendiğinde çözücüye güçlü renk vermektedir. Bu reaksiyon eğer ftalosiyenin dört halojen atomdan daha fazla içeriyor ise gerçekleşmez (de Diesbach and von der Weid, 1927).

Bir grup atomun veya bir atomdan elektronların eklenmesi gibi indirgeme tanımı bakımından, ftalosiyenin molekülünde indirgeme merkez metal atomunda veya dört fenilen halkalarının 16 periperal karbon atomlarında yer alabilmektedir. Molekülün merkezindeki indirgenmenin büyüklüğü, belirli bir metal atomu ile elde edilebilen valans(değerlik) durumlarının sayısı ve ftalosiyenin ligantı ile sınırlıdır. Ftalosiyenin molekülünün merkezinde en yüksek değerlik durumu; kalay(IV) ftalosiyenininin kinolin içerisinde kaynatılarak hidrojen gazıyla iki değerlik indirgenerek dikloro kalay ftalosiyenin dört değerlik olarak elde edilmiştir. Kalay ftalosiyenindeki kalayın dört değerliği her iki tarafında yer alan ftalosiyenin iki paralel molekülleri tarafından karşılanmaktadır. Merkez metal atomun tam indirgenmesi(sıfır değerliğinde olması) Watt ve Dawes tarafından bakır ftalosiyeninde elde edilmiştir (Griffith, 1958).

2.18.9. Ftalosiyeninlerin fotoiletkenlik özellikleri

Ftalosiyeninlerde elektrik iletkenliği ftalosiyenin gövdesine bir elektrik alanı uygulanmasının yanı sıra ışığın sıkıştırılmasıyla da indüklenebilmektedir. Ftalosiyeninlerin fotoelektrik duyarlık gösterdiği 1949 yılında Putseiko tarafından bulunmuştur. Putseiko toz ftalosiyenin ince, şeffaf izolasyon yastıklar arasında sıkıştırılmış ve bir kondansatör yerleştirmiştir. Elektriksel iletkenlik şeffaf elektrotta -70 Voltta +70 Volt potansiyelinden daha büyük olduğu keşfedilmiş, aynı zamanda elektrik iletkenliği -70 Volt uygulandığı potansiyelinden alanı daha büyük olmuştur. Aydınlanma beyaz ışık tarafından ve tek renkli ışık olmuştur. Bu sonuçlara dayanarak elektronik iletkenlikten ziyade ftalosiyenin delik iletkenliği sergilediği kabul edilmiştir (Putseiko, 1949).

2.18.10. Ftalosiyeninlerin çözünürlük özellikleri

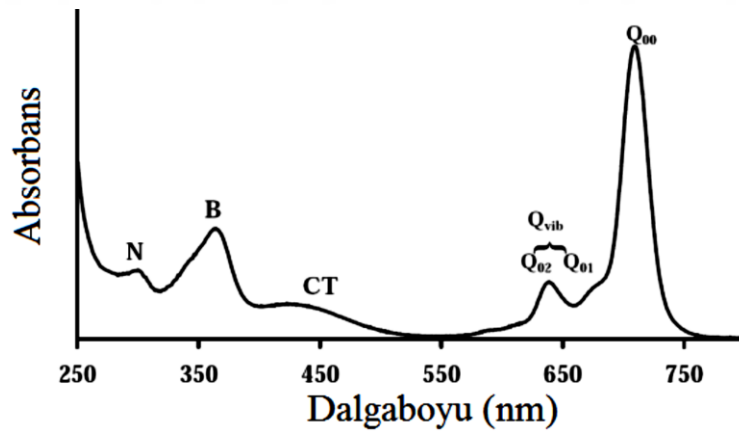
Ftalosiyeninler ve ftalosiyeninlerin metal türevleri çoğu yaygın çözücüler ve suda çözünmezler. Ftalosiyeninlerin 1-kloronaftalin, piridin, piridin/eter ve kinolin içerisinde bir kısım çözünmekten çözünmemeye kadar değişkenlik göstermektedir, fakat bekletilme derecelerine göre çökme eğilimleri vardır. Kurşun ftalosiyenin ve diklorofen ftalosiyenin kinolin çözücüsünde kristallendirilerek saflaştırılabilmektedir (Barrett vd, 1936). Magnezyum ftalosiyenin molekül ağırlığının belirlenebilmesi için naftalin çözücüsünde kaynatılarak yeterli çözünme sağlanmaktadır (Linstead and Lowe, 1934). Lityum ftalosiyeninler amil alkol içerisinde iyi çözünürlüğe sahiptir. Metal ftalosiyeninlerin çözünürlüğünü arttırmak için bir prosedür Pedersen tarafından bir yöntem geliştirilmiştir (Pedersen, 1957). Pedersenin yaptığı araştırmada bakır ftalosiyenin belirli oksitleyici maddelerle geri oksidasyona tabi tutulduğunda yaklaşık % 68 oranında çözünürlüğün attığını bulmuştur. Fakat son zamanlarda sentezlenen farklı süstitüe grup içeren ftalosiyeninlerin suda çözünürlüklerinin oldukça iyi olduğu gözlemlenmiştir (Monahan vd, 1972).

2.19. Ftalosiyeninlerin spektrokimyasal özellikleri

2.19.1. Ftalosiyeninlerin absorpsiyon özellikleri

Ftalosiyeninlerin absorpsiyon spektrumlarındaki en belirgin karakteristik özellikleri

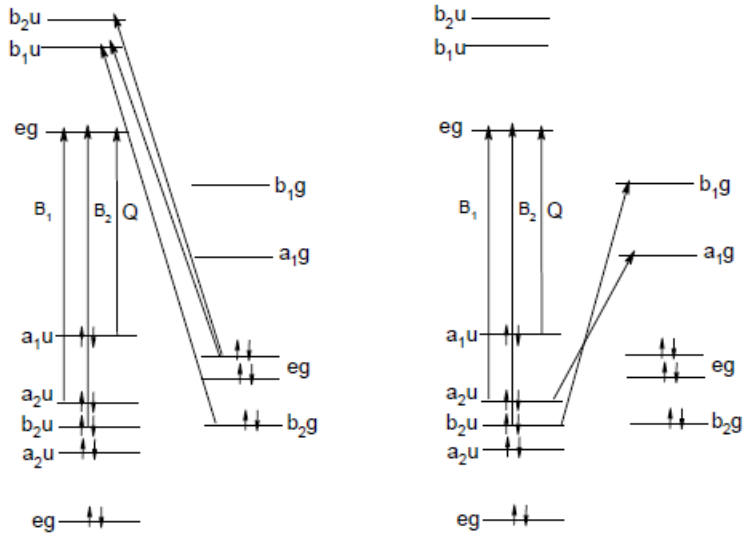
600-750 nm arasında gözlenen keskin Q bandı ve 350 nm civarında gözlenen yayvan B (soret) bandıdır. B bandı B₁ ve B₂ olmak üzere iki tanedir. Q bandına, şiddeti Q bandının yaklaşık %10'u kadar olan bir veya iki adet zayıf titreşim bandı (Q_{vib}) eşlik eder. Metal içeren ftalosiyanimlerde metalin varlığı molekülün simetrisini D_{2h}'den D_{4h}'a yükseltir. Halka merkezine göre daha büyük metal taşıyan ftalosiyanimlerde molekülün simetrisi C_{4v}'ye düşer. Metalli ftalosiyanimlerin absorpsiyon spektrumunda oldukça şiddetli Q ve B bantları gözlenir. Q bandı a_{1u} (π) simetrisindeki HOMO orbitali ile eg simetrisindeki (π*) LUMO orbitalleri arasında gerçekleşen elektron geçişi ile gözlenir. B (soret) bandı ise a_{2u} ve b_{2u} simetrikli orbitallerden eg simetrikli orbitale elektron geçişi ile gerçekleşir ve B₁ ve B₂ bantlarının üst üste çakışması ile çoğunlukla yayvan tek bant olarak gözlenir. Yük transfer geçişleri (CT) genel olarak Q ve B bantları arasında yaklaşık 400-500 nm civarında çok zayıf bantlar olarak gözlenebilir. Yük transferi liganttan metale doğru ise ligant-metal yük transfer bandı (LMCT), metalden liganda doğru ise metal-ligant yük transfer bandı (MLCT) olarak adlandırılır. 300 nm'nin altında yüksek enerjili geçişlerden kaynaklanan N bandı çözücü gibi birçok ögeden kaynaklanan karakteristik olmayan geçişlere aittir. Metalli bir ftalosiyanine ait UV-vis spektrumu Şekil 2.47'de gösterilmiştir (Leznoff, 1992, 1993).



Şekil 2.47. Metal içeren ftalosiyanimlere ait spesifik absorpsiyon spektrumu

Metalsiz ftalosiyanimlerde metal içeren ftalosiyanimlerden farklı olarak Q bandı ikiye yarılr. Bu yarılmının sebebi metalsiz ftalosiyanimlerin, metal içeren ftalosiyanimlerle karşılaştırıldığında simetrisinin düşmesidir. Molekül simetrisindeki azalma ile LUMO orbitali dejenere olarak ikiye yarılr ve bunun neticesinde Q_x ve Q_y olarak tanımlanan iki geçiş meydana gelir. Yapılan çalışmalar metal içeren ftalosiyanimlere ait Q

bandının osilatör gücünün metallsiz ftalosiyanimlere göre iki kat daha fazla olduğunu göstermiştir. Metallsiz ve metal içeren ftalosiyanimlere ait elektron geçişleri Şekil 2.48’da gösterilmiştir (Moser and Thomas, 1983a).



Şekil 2.48. Ftalosiyanimlerin UV-Vis. spektrumlarında Q ve B bantlarına neden olan elektron geçişleri

Absorpsiyon spektrumunun pozisyonu, görünümü ve şiddeti periferel ligantlara, bağlanan metale, çözücüye bağlı olduğu kadar molekülün agregasyon özelliklerine de bağlıdır. Periferel olmayan substitüe ftalosiyanimlerde, periferel olanlarla karşılaştırıldığında daha yüksek kırmızıya kayma gözlenir. Periferel olmayan pozisyonlara elektron salıcı substitüentlerin bağlanması, HOMO-LUMO enerji aralığının küçülmesi sebebiyle daha yüksek dalgalı boylarında Q ve B bandı gözlenmesine sebep olur. Bunun tersine periferel substitüe ftalosiyanimlerde elektron salıcı substitüentlerle daha düşük dalgalı boylu Q ve B bantları elde edildiği görülmüştür. Elektron çekici substitüentlerin bağlanması durumunda ise durum bir öncekinin tam tersidir (Kadish vd, 2010). Farklı polaritedeki çözücülerin absorpsiyon spektrumdaki bantlarda çeşitli değişikliklere yol açtığı bilinmektedir. Genel olarak artan polarite ile Q bandında kırmızıya kayma gözlenmektedir. N,N-dimetilformamit, dimetilsülfoksit, piridin gibi çözücüler ftalosiyanimin Q bandının kırmızıya kaymasına sebep olur. Konjuge ve aromatik çözücülerinde aynı etkiyi gösterdiği bilinmektedir. Diklorometan, kloroform gibi asidik çözücüler halka oksidasyonu üzerinde etkili olarak zamanla Q bandının 500 nm civarında yayvan bir bant şeklinde

gözlenmesine sebep olur. Ayrıca bu tip çözücülerin serbest elektron çifti bulundurmamaları sebebiyle agregasyonu arttırdıkları bilinmektedir (Kadish vd, 2010).

2.19.2. Ftalosiyanınların IR spektral özellikleri

Ftalosiyanınların bitişik aromatik halkalarının C-H gerilme titreşimleri 3046-3060 cm^{-1} bölgesinde, C=C gerilme titreşimleri 1580-1610 cm^{-1} civarında düşük-orta şiddette gözlenebilir. 1580 cm^{-1} 'de gözlenen gerilme titreşimi pirol halkasına bağlı C-C aromatik gerilme titreşimlerinden ileri gelir. 1283-1289, 1158-1167, 1091-1096 ve 1033-1060 cm^{-1} 'de gözlenen orta-düşük şiddetli pikler Ar - H düzlem içi eğilme titreşimleridir. Düzlem dışı eğilme titreşimleri ise Ar - H 720-770 cm^{-1} aralığında gözlenir (Ziminov vd, 2006).

1500-1530 cm^{-1} aralığında gözlenen şiddetli pikler mezo pozisyonunda bulunan (-N=) köprü azot atomuna ait gerilme titreşimlerinden ileri gelir. 1420-1480 cm^{-1} aralığında gözlenen pikler izoindol biriminden kaynaklanan gerilme titreşimlerinden ileri gelir. 1396-1407 cm^{-1} ve 1320-1365 cm^{-1} 'de gözlenen -C=C-N = grubu titreşimi bütün ftalosiyanınlar için karakteristiktir. İzoindol halkasına ait şiddetli simetrik titreşimlere ait pikler 1112-1120 cm^{-1} 'de gözlenir. Metalsiz ftalosiyanınlarda 3280 cm^{-1} civarında gözlenen pikler halka merkezinde bulunan NH gerilme titreşimlerinden ileri gelir (Ziminov vd, 2006).

Yapılan çalışmalar ftalosiyanın halkasına periferik pozisyonlarından - CH₂, - O- , -NH- gibi köprü gruplarla bağlanan süstitüentlerin makrosiklik halka formasyonunu çok az etkilediğini göstermiştir. Öte yandan ftalosiyanın halkasına bağlanan metalin izoindol ve pirolden kaynaklanan titreşimleri etkilediği bilinmektedir. Metalin atomik yarıçapındaki artışın 1500-1520 cm^{-1} aralığında gözlenen mezo pozisyonundaki azot ve pirol halkasından ileri gelen titreşimleri daha yüksek frekanslara kaydıracağı gözlemlenmiştir (Ziminov vd, 2006).

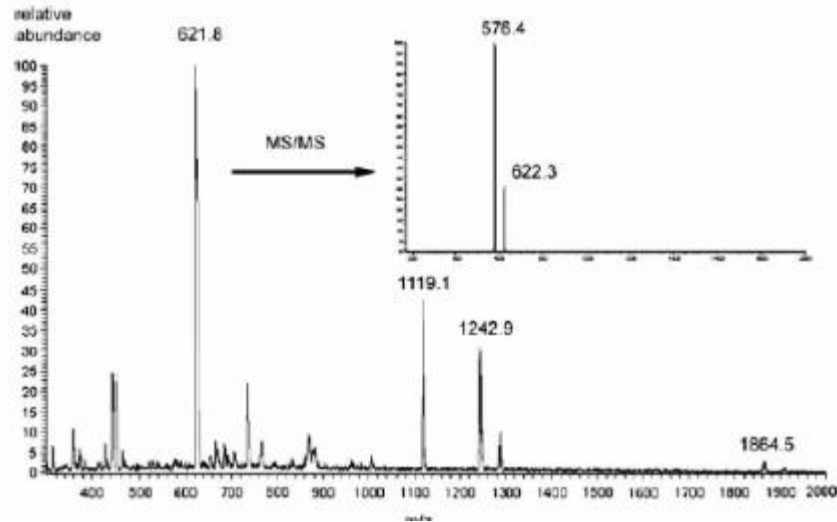
2.19.3. Ftalosiyanınların ¹H-NMR spektral özellikleri

Simetrik metalli ftalosiyanınların ¹H-NMR sinyalleri ftalosiyanın halkasının ikincil alanından kaynaklanan perdeleme etkisi sebebiyle daha düşük alanlarda gözlenir. Periferik ve nonperiferik hidrojen atomları süstitüe olamayan ftalosiyanınlarda eşit

oranda rezonansa gelir. Reaksiyon ürününün izomer karışımından oluşması sebebiyle tetrasübstitüe ftalosiyeninlerde $^1\text{H-NMR}$ sinyalleri genellikle yayvan pikler şeklinde gözlenir. Okta sübstitüe metalli ftalosiyeninlerde ise tek bir izomer oluşması sebebiyle $^1\text{H-NMR}$ sinyalleri daha belirgin pikler halinde gözlenir. Co^{+2} , Mn^{+3} , Fe^{+2} , Cu^{+2} gibi geçiş metallerinin bulunduğu metal içeren ftalosiyeninlerde metal kationlarının paramagnetik özellikleri sebebiyle $^1\text{H-NMR}$ sinyalleri genellikle yayvan pikler halindedir. Aksiyel ligantların veya halkaya bağlı sübstitüentlerin bulunduğu metal komplekslerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları son derece karmaşıktır. Sübstitüent-halka etkileşimleri protonları normalde oldukları yerden daha aşağı veya yukarı alana kaydırabilir (Göksel, 2016; Suito, 1980).

2.19.4. Ftalosiyeninlerin kütle (MS) spektral özellikleri

Ftalosiyeninlerin kütle spektrumlarında, molekül iyonlarının stabilitesi ve moleküler parçalanma hakkında fikir vermektedir. Genelde metalli ftalosiyeninlerin spektrumları başlıca $[\text{M}(\text{Pc})]^+$ ve $[\text{M}(\text{Pc})]^{+2}$ molekül iyonlarını göstermektedir. Metal; Pt(II), Zn(II), Co(II), Fe(II), La(II), Cu(II) ve Ni(II) olduğunda metalin ayrılma ve Pc molekülünün parçalanması esas değildir. Ancak $\text{M}=\text{Mn}(\text{II})$ olduğunda parçalanma söz konusudur ve $[\text{M}(\text{Pc})]^+$ ve $[\text{M}(\text{Pc})]^{+2}$ iyonlarının stabil olmadığı da görülmektedir. Ayrıca trivalent metal $[\text{M}=\text{Al}(\text{III})]$, $[\text{Mn}(\text{III})]$ komplekslerinin MS spektrumunda stabil molekül iyonlar gözlenmektedir. Bunlar çeşitli değerlerdeki komplekslerin stabilitelerinin metale göre değiştiğini göstermektedir. Şekil 2.49'da kütle spektrumu gösterilmiştir. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki 321,8 olarak ikinci iyonizasyonda COOH kaybı nedeniyle 576,4'de pik gözlenmiştir (Chen vd, 2006a).

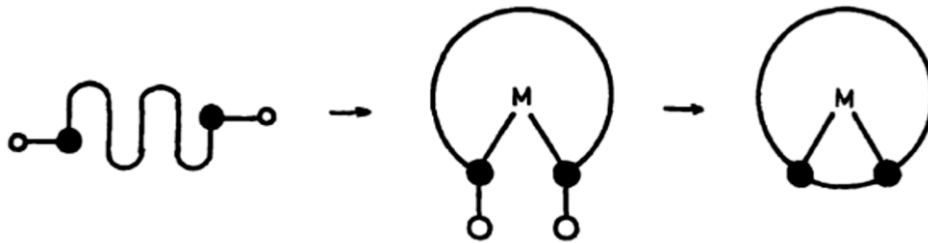


Şekil 2.49. 2-karboksiftalosiyenin çinko(II) yapısına ait kütle spektrumu

2.20. Ftalosiyaninlerin oluşum mekanizması ve sentez yöntemleri

2.20.1. Ftalosiyaninlerin oluşum mekanizması

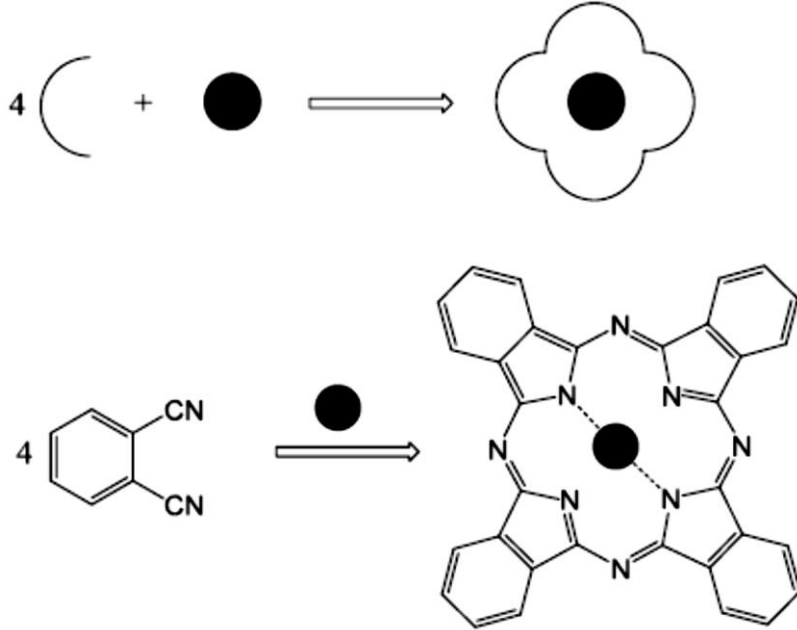
Makrosiklik bileşiklerin hazırlanmasında esas problemlerden biri reaktanların siklik yerine asiklik ürünler vermek üzere yönelmeleri endişesidir. Bu halka kapanma metal iyonu kontrolünde uygun mevkilerde donör atomların bulunması ile gerçekleştirilebilir ve template etki olarak adlandırılır. Buna göre ortama ilave edilen metal iyonu istenilen yönlendirmeyi sağlayarak halkanın kapatılmasını gerçekleştirebilir. Metal iyonunun halka çapına uygun olması tepkime verimini artırır.



Şekil 2.50. Template etki ile halka yapısının oluşumu

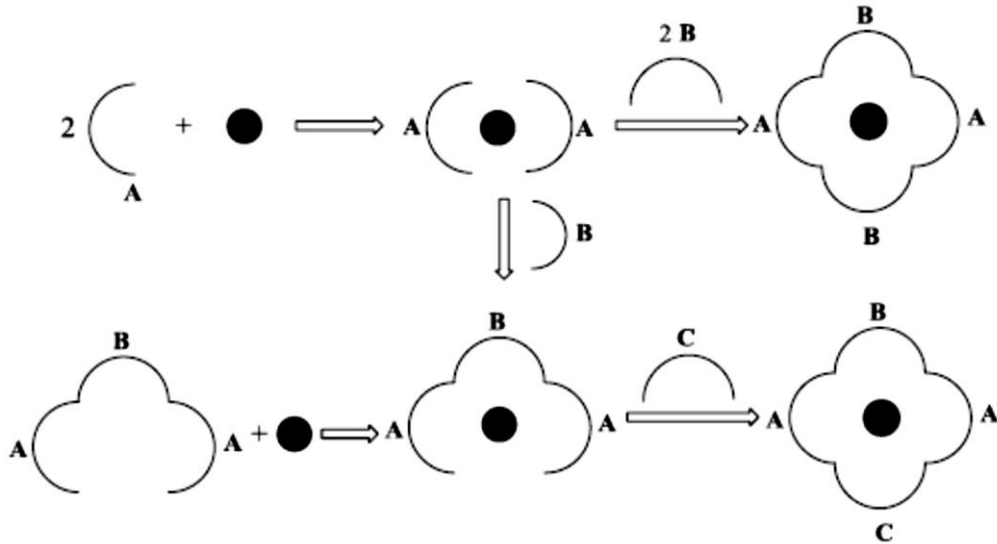
Şekil 2.50'de template etki ile halka oluşumu görülmektedir. Birçok halka kapatma tepkimesinde geçici veya kalıcı olarak template etkiden faydaniılmaktadır. Metal template etki ile makrosiklik oluşumu genellikle iki şekilde yürür.

1. Moleküller metal etrafında her biri kendi aralarında bağ oluşturarak tek adımda bir araya gelerek makrosikliği oluştururlar. Buna örnek olarak ftalosiyanın sentezi örnek gösterilebilir (Şekil 2.51.).



Şekil 2.51. Template etkisi ile ftalosiyanın oluşumu

2. Farklı yapıdaki birimler metal etrafında bir araya gelerek birkaç kademede makrosikliği oluştururlar (Şekil 2.52.).



Şekil 2.52. Template etki ile farklı birimlere sahip halka oluşumu

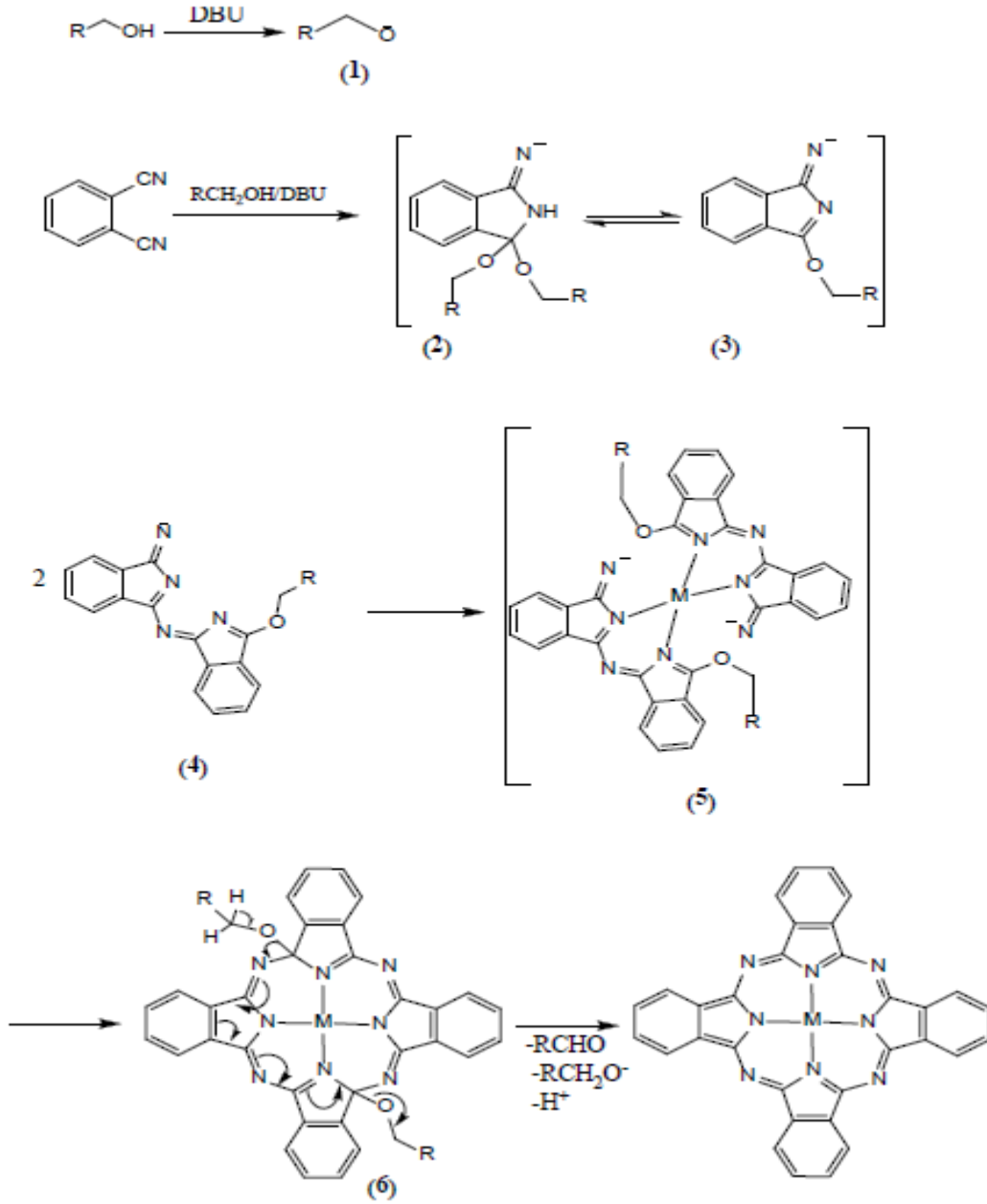
Yukarıda farklı yapıdaki birimlerden (A, B ve C) halka oluşumu şematik olarak gösterilmiştir. Bu metodun belli başlı avantajları vardır. Bunlar;

- Doğrudan doğruya metal komplekslerinin elde edilmesi,
- Yüksek oranda seyreltik çalışmaya gerek kalmaması,
- Tepkime verimlerinin daha yüksek olması,
- Oluşan maksrosiklik halkanın istenilen izomeriye yönlendirilebilmesi olarak sayılabilir.

Bu yöntemin eksikliklerine bakıldığında;

- Tüm metallerin template etki göstermemesi nedeniyle uygun metalin seçilmesi,
- Bazen metalsiz yapıya geçilmesi,
- Kompleks halindeki makrosiklik bileşiklerin çözünürlüklerinin az olması olarak sıralanabilir.

Ftalosiyanın oluşum mekanizması henüz tam olarak aydınlatılmamasına rağmen sentez reaksiyonu sırasında izole edilebilen bazı ürünlerden yola çıkılarak bir mekanizma önerilmiştir. Şekil 2.53'de önerilen mekanizmaya göre; reaksiyon, çözücü olarak da kullanılan uzun zincirli bir alkolden baz olarak kullanılan DBU'nun bir proton koparması ile başlar. Oluşan ürün (1) ftalonitiril molekülü ile reaksiyona girerek iminoizoindol türevlerini (2 ve 3) meydana getirir. Oluşan iminoizoindol birimleri dimerleşerek diiminoizoindol birimlerini (4) meydana getirir. Bu birimlerin metal etkisinde bir araya gelmesiyle oluşan ara ürünler (5 ve 6) üzerinden ftalosiyanın molekülü oluşur (Agboola, 2007).

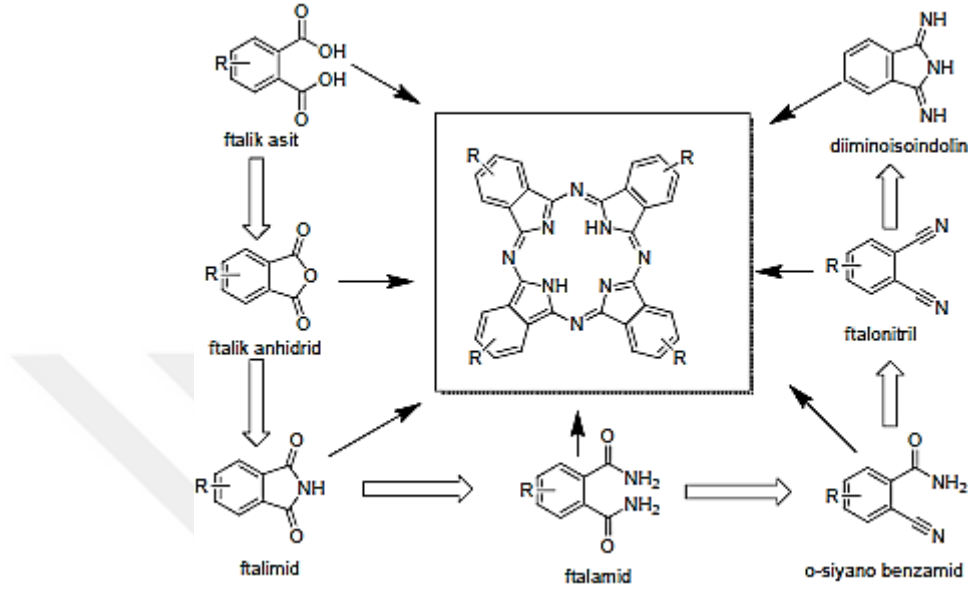


Şekil 2.53. Ftalosiyenin molekülü için önerilen oluşum mekanizması

2.20.2. Ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemleri

Ftalosiyanin kompleksleri; ftalik asit, ftalonitril, ftalik anhidrid, ftalimid, diiminoisoindolin ve o-siyano benzamid gibi aromatik orto-dikarboksilik asit türevleri olan ftalosiyanin öncü bileşiklerinin metal-kalıp etkisiyle siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucunda elde edilirler (Şekil 2.54). Ftalosiyaninlerin öncü bileşiklerinin orto-süstitüe olmaları gerekli bir şarttır. Karboksilik asit veya ilgili fonksiyonel gruplar aromatik sistemden doymuş bir atom

ya da doymamış bir yapı ile ayrılmamalıdır. Fonksiyonel grupları taşıyan atomların arasında çift bağ bulunmalı ya da kondenzasyon reaksiyonu sırasında çift bağ oluşumunu sağlayacak yönde bir yeniden düzenlenme gerçekleşmelidir (Sharman and Van Lier, 2003).



Şekil 2.54. Sübstitüe ftalosiyanınların sentez yöntemleri ve öncü bileşikleri

Ftalik asit türevlerinin yanısıra o-dihalobenzen ve o-halobenzonitriller de bakır siyanür varlığında ısıtıldığında ftalonitril oluşumu *in situ* bir şekilde gerçekleştiğinden ftalosiyanın oluşturabilirler (Kaplan vd, 1984). Ftalosiyanın bileşiklerinin yapısından kaynaklanan sınırlamalar nedeniyle ftalosiyanınların modifikasyonları konusunda çeşitli kısıtlamalar mevcuttur. Ftalonitril bileşikleri gümüş ve civa dışında pek çok metal ile yüksek verimlerde ftalosiyanın kompleksi oluşturabilmektedirler (Berezin and Berezin, 1981). Ftalonitrillerin reaksiyonu bir metal iyonu kaynağı varlığında uygun bir yüksek kaynama noktalı çözücü içinde basit ısıtma işlemini içermektedir. Ftalik anhidrid ve ftalimid yöntemini kullanarak ftalosiyanın oluşturabilmek için üre gibi bir azot kaynağına ve borik asit veya amonyummolibdat gibi bir katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca kondenzasyon reaksiyonuna uygun fonksiyonel grupların ilavesi konusunda sergiledikleri uyumsuzluklar nedeniyle ftalimid ve ftalik anhidrit türevi bileşiklerin kullanımları uygun bir yöntem değildir. Buna rağmen; üretim maliyetinin düşük olması nedeniyle büyük miktardaki endüstriyel ftalosiyanın üretiminde yaygın olarak ftalik anhidrit kullanılmaktadır (Booth, 1971). Yüksek saflıkta ürün vermelerine rağmen daha

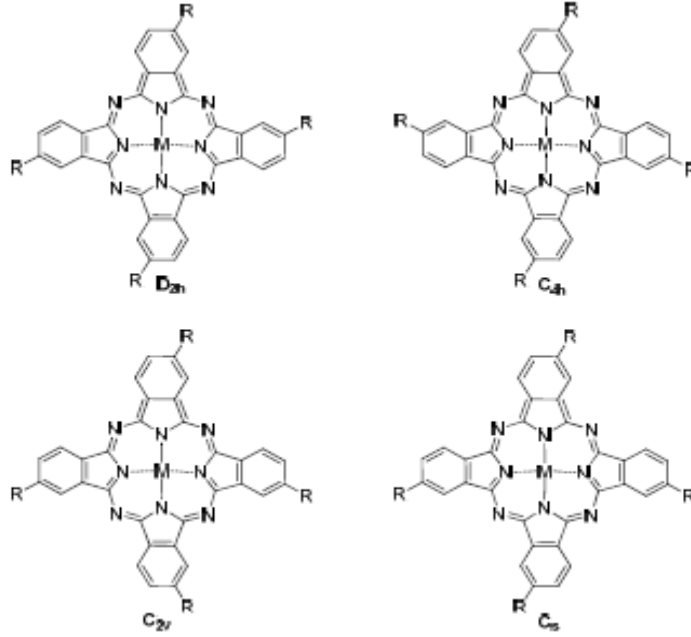
pahalı bileşikler olduklarından ftalonitriller; daha çok yüksek-teknoloji uygulamalarında ve küçük ölçekli üretimlerde tercih edilmektedirler. Üretimlerinin pek çok farklı sentetik yöntemle gerçekleştirilebilmesi, kondenzasyon reaksiyonlarında % 30-50 gibi yüksek verimlere ulaşılabilmesi nedeniyle diğer o-ftalik asit türevlerine kıyasla ftalonitriller daha fazla tercih edilmektedirler.

2.20.2.1. Tetra ve okta süstitüe ftalosiyanınların sentezi

Ftalosiyanınlar; ftalosiyanın öncü bileşiklerinin metal-kalıp etkisiyle siklotetramerizasyonu yoluyla sentezlenmektedir. Siklotetramerizasyon reaksiyonları genelde yüksek sıcaklıklarda ve klorobenzen, kinolin, nitrobenzen, 1-kloronaftalen gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler ya da reaktif eriyikleri içerisinde gerçekleştirilir. Ftalosiyanın makrohalka oluşumu; DBU, piperidin veya sikloheksilamin gibi kuvvetli organik baz varlığında 1-pentanol ya da benzer bir alkol içerisinde kaynatma yöntemiyle de gerçekleştirilebilir (Sharman and Van Lier, 2003). Bu durumda kuvvetli organik baz elektron akseptör gibi davranarak alkolat oluşumunu tetiklediğinden ftalosiyanın oluşumu daha ılımlı reaksiyon koşullarında elde edilebilir (Wöhrle vd, 1992).

Metalsiz ftalosiyanınlar; ftalonitril veya başka bir ftalosiyanının öncü bileşiğinin metal alkolatlarla verdiği reaksiyon sonucu oluşturulan alkali ve toprak alkali metal komplekslerinin demetalizasyonu yöntemiyle elde edilmektedir. Metalsiz ftalosiyanınlar ftalosiyanının öncü bileşiklerinin metal iyonu kaynağının bulunmadığı koşullar altındaki kondenzasyon reaksiyonuyla da sentezlenebilmektedirler. Metalsiz ftalosiyanınlar; ftalonitrillerin dioksan içerisinde hidrojen ile veya N,N-dimetilaminoetanol içerisinde amonyak ile verdikleri reaksiyonlarla da elde edilebilmektedirler (Wöhrle vd, 1992). Ftalosiyanın komplekslerinin oluşumuyla sonuçlanan bu kondenzasyon yöntemleri incelendiğinde; ftalosiyanının öncü bileşiklerinin veya reaktif ara kademe bileşiklerinin basamaklı polimerizasyonunu takip eden merkez metal iyonunun koordinasyonu ve halka kapanması kademelerini içeren bir mekanizmayla ftalosiyanınların oluşumunun gerçekleştiği düşünülmektedir (Owen and Kenney, 1962b). Halka kapanmasını sağlayan yalnızca metal iyonunun yönlendirme etkisi değil aynı zamanda termodinamik stabilizasyon ve ftalosiyanının makrohalkasının oluşumuyla ortaya çıkan ilave aromatikliktir. Monosüstitüe ftalonitrillerin kondenzasyonuyla

tetrasüstitüe ftalosiyeninler elde edilirken 4,5-disüstitüe ftalonitriller gibi disüstitüe ftalonitriller ise oktasüstitüe ftalosiyeninleri oluşturmaktadır (Owen and Kenney, 1962b).



şekil 2.55. Tetra süstitüe ftalosiyenin izomerleri

Disüstitüe ftalik asit türevlerinin siklotramerizasyonuyla okta süstitüe ftalosiyeninler elde edilmektedir. Bu oktasüstitüe ftalosiyeninler simetrik nitelikleri nedeniyle tek bir izomer halinde bulunurlar. 4,5-konumlarında süstitüent içeren ftalonitriller gibi simetrik öncü bileşiklerin varlığında tek bir izomer oluşurken 1,2-veya 3,4-konumlarında iki farklı süstitüent taşıyan disüstitüe ftalonitriller, monosüstitüe ftalonitrillerde (şekil 2.55.) olduğu gibi, izomer karışımı oluşmaktadır (Nemykin and Lukyanets, 2010). Katı hal düzenlenme derecelerinin düşük olması ve çözücü molekülleri ile kuvvetli bir şekilde etkileşmeleri nedenleriyle oktasüstitüe ftalosiyeninlere kıyasla tetrasüstitüe ftalosiyeninler daha yüksek çözünlük sergilemektedirler Ayrıca makrohalkanın periferal konumlarındaki süstitüentlerin asimetrik düzenlenmeleri nedeniyle simetrisi daha düşük olan izomerler daha yüksek dipol momentlere sahiptirler (Chen vd, 2006b).

2.20.2.2. Ftalosiyeninlerin modifikasyonları

Ftalosiyeninlerin ileri teknoloji malzemelerde kullanımını sağlamak amacıyla fiziksel ve kimyasal özelliklerinin geliştirilmesi için modifiye edilmektedir. Ftalosiyeninlerin

modifikasyonu için temelde 2 farklı yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler; (i) Ftalosiyanın halkasındaki N-H protonlarının metal iyonu veya yarımetal elementi ile değiştirilmesi (ii) ftalosiyanın halkasının periferal modifikasyonudur (Cook, 2002).

İlk modifikasyon yönteminin sahip olduğu bazı sınırlamalar nedeniyle ftalosiyanın modifikasyonları için daha çok ftalosiyanın benzoid halkalarına süstitüent eklenmesi yöntemi tercih edilmektedir. Çeşitli süstitüentlerin periferal konumlara katılmasıyla hedef ftalosiyanın sudaki veya genel organik çözücülerdeki çözünürlüğü artırılabilir ve spesifik yüksek teknoloji uygulamaları için gerekli redoks özellikleri ftalosiyanın yapısına kazandırılabilir (Lukyanets and Nemykin, 2010).

Ftalosiyanın halkasına periferal süstitüentlerin ilavesi için iki ana yöntem bulunmaktadır. İlk yaklaşım; önceden sentezlenmiş olan ftalosiyanın halkasına süstitüentlerin aromatik elektrofilik süstitüsyon veya halka katılımı reaksiyonlarıyla katılmasını içermektedir (Claessens vd, 2008).

Bu yönteme örnek olarak boya endüstrisinde sıklıkla kullanılan ftalosiyanın sülfolanması reaksiyonu verilebilir. Bu reaksiyonda; ftalosiyanın makrohalkası % 20-30 serbest SO_3 içeren dumanlı sülfirik asit içerisinde ısıtılmaktadır. Sert reaksiyon koşullarının kullanıldığı bu yöntemle ürün makrohalka tek bir izomer halinde değil bir izomer karışımı halinde elde edilmektedir. Ayrıca ürünlerin izolasyonu ve saflaştırılması oldukça fazla çaba gerektirmektedir (Gregory, 2000).

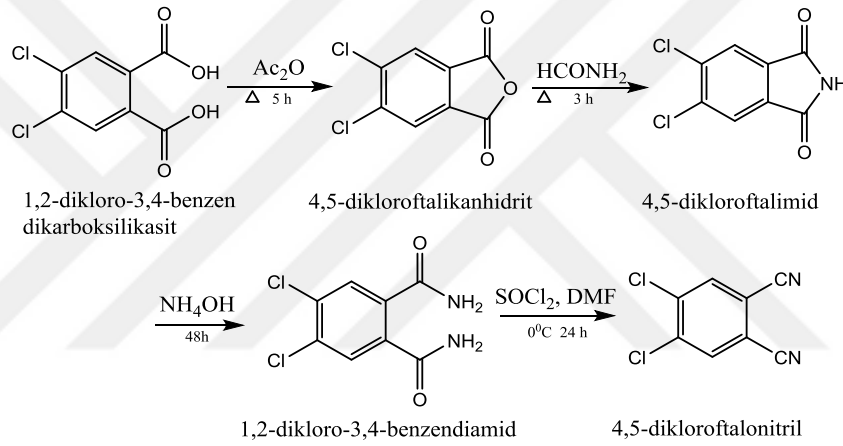
İkinci yöntem; süstitüe ftalosiyanın öncü bileşiklerinin kondenzasyonu ile kontrollü sayıda süstitüent içeren ftalosiyanın eldesini içermektedir. Bu yöntemde kullanılan öncü bileşikler; orto- ftalik asit türevleri (anhidritler, imidler, amidler ve nitriller) özellikle süstitüe ftalonitrillerdir. Süstitüentlerin bağlı oldukları konum önceden bilindiğinden istenen yapıdaki ftalosiyanın kontrollü eldesi mümkün olmaktadır. Örneğin monosüstitüe öncü bileşiklerin tetramerizasyonu ile tetrasüstitüe ftalosiyanın sentezlenmektedir (McKeown, 2003).

Süstitüe ftalosiyanın sentezinde en çok kullanılan öncü bileşik türü ftalonitrillerdir. Ftalonitriller diğer ftalik asit türevlerinden basamaklı sentez yöntemiyle elde edilmektedirler. Ftalonitriller eldesinde karboksilik asitler sırasıyla

anhidrit, imid ve diamidlere dönüştürülmekte ve son basamakta istenen ftalonitril türevleri sentezlenmektedir (Moser and Thomas, 1964).

2.20.2.2.1. Amonyaklama / ftalik asit türevlerinin dehidrasyonu

Bu yöntemde dikarboksilik asit bileşiğinin amonyaklanmasıyla elde edilen diamidlerden su çekilerek nitriller sentezlenmektedir. Ftalonitril sentezi için kullanılan yöntemlerden ilki ftalik asit transformasyonudur. Bu sentez yöntemi asit anhidrit-imid-amid-nitril sıralamasının olduğu “asidik” yöntem olarak isimlendirilmektedir (Şekil 2.56). Asidik yöntem için verilebilecek en iyi örnek 1,2-dikloro-3,4-benzendikarboksilik asitten 4,5-dikloroftalonitrillerin sentezidir (Sharman and Van Lier, 2003).



Şekil 2.56. 4,5-dikloroftalonitril bileşiğinin ftalik asit türevinden sentezi

Ftalik asidin, asetik anhidrit içerisinde kaynatılmasıyla ftalik anhidrid yüksek verimlerle elde edilir. Bu dehidratasyon reaksiyonunda diskloheksil karbodimid veya difosforpentoksit gibi dehidratasyon ajanları da kullanılabilir ancak asetik anhidritin kullanıldığı yöntem reaksiyon hızlarının ve verimlerinin yüksek olması nedeniyle tercih edilmektedir (Wöhrle vd, 1993).

Ftalik anhidritten ftalimid eldesi; formamid içerisinde kaynatma yöntemiyle gerçekleştirilmektedir. Formamid 180°C’de ayrışarak karbonmonoksit ve amonyak oluşturduğundan reaksiyonda hem çözücü hem de amonyak kaynağı olarak görev almaktadır. Azot kaynakları olarak amonyum hidroksit, amonyum karbonat, amonyum siyonat veya amonyak gazının kullanıldığı reaksiyonlar da mevcut olmakla birlikte, bu reaksiyonların verimleri yüksek reaksiyon sıcaklığı ve sert reaksiyon koşullarında gerçekleştirildiklerinden oldukça düşüktür (March, 1992).

Ftalamide dönüştürülmesi için ftalimid konsantre sulu amonyum hidroksit veya amonyum karbonat içerisinde reaksiyona sokulur. Reaksiyon sıcaklığı kullanılan ftalimidin türüne göre değişiklik göstermektedir. Amonyum hidroksit hem ftalik anhidridlerin ftalimidlerden eldesi için hem de ftalimidlerden ftalamidlerin hazırlanmasında kullanılmakla birlikte bu iki reaksiyon birbirlerinden tamamen farklı özelliktedir. Ftalamid sentezinde sulu amonyum hidroksit kullanılır ve reaksiyon sıcaklığı 20-60°C aralığındadır. Ftalimid sentezi 290°C gibi yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir ve sulu çözücünün ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Ftalonitrillerin elde edildiği son kademe olan dehidratasyon işlemi reaksiyonunun en önemli basamağını oluşturmaktadır. Amidlerin dehidratasyonu ile nitrillerin eldesinde fosfor pentaoksit gibi dehidratasyon ajanları kullanılmaktadır (Bieron and Dinan, 1970).

Ftalonitrillerin sentezi için değişik reaksiyon koşulları uygulanmaktadır. Bunların arasında en popüler olanlar; kuru dioksan/piridin içerisindeki trifloroasetik anhidritin veya DMF içindeki tiyonil klorürün kullanıldığı yöntemleridir (George and Snow, 1995).

Dinitrillerin yüksek saflıkta ve yüksek verimlerle eldesine olanak sağlayan dimetilformiminyum klorürün (Vilsmeier reaktifi) eldesi tiyonilklorür yöntemi için önemlidir (Ziegenbein, 1965).

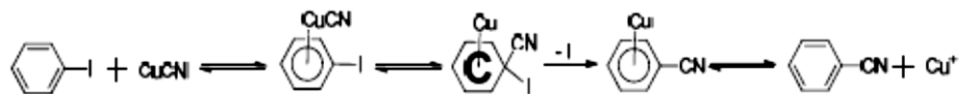
3- ve 4- nitroftalonitril gibi önemli bazı ftalonitriller; ftalimidlerin bu metod kullanılarak konsantre sülfirik asit içerisinde nitrik asit ile nitrolanmasıyla (Aranyos vd, 1999) ya da ticari olarak bulunan 3-nitroftalik anhidritlerden elde edilmektedirler. Nitro gruplarının nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarına karşı reaktivitelerinin yüksek olması ve diazonyum tuzlarına dönüştürülebilmeleri nedeniyle bu iki ftalonitril türevi bileşik; hedeflenen yapıda tetra-süstitüe ftalosiyanınlerin hazırlanmasında oldukça önemli bir yere sahiptir. Ayrıca bu yöntem; okta süstitüe ftalosiyanınlerin sentezlendiği 4,5-dihaloftalonitrillerin eldesi için de kullanılmaktadır. 4,5-dihaloftalonitriller; ftalimidin % 30 dumanlı sülfirik asit içindeki iyodizasyonu ya da bromlanmasıyla hazırlanan başlangıç malzemelerinden (Terekhov vd, 1996) veya 1,2-dikloro-4,5-benzendikarboksilik asit bileşiğinden sentezlenmektedirler (Wöhrle vd, 1993).

Bu yöntemin bazı dezavantajları bulunmaktadır. Basamaklı reaksiyon olması

nedeniyle her ne kadar her bir basamağın verimi görece yüksek olsa da toplam verim oldukça düşüktür. Yapıya ilave edilebilecek fonksiyonel grupların sayısı ve türü ftalonitrillerin elde edildiği dehidratasyon reaksiyonunun oldukça sert koşulları tarafından sınırlandırılmaktadır. Ftalonitriller endüstriyel olarak ftalimidlerin veya amonyum ftalatın katalitik dehidratasyonu ile de elde edilebilirler. Bu yöntemde bazik alüminyum fosfat katalizörü 300-550°C sıcaklıkta kullanılmaktadır (Haddock, 1945).

2.20.2.2.2. Rosenmund-von Braun reaksiyonu

Ftalonitrillerin sentezleri için en popüler metodlardan biri de Rosenmund-von Braun reaksiyonu olarak isimlendirilen siyano-dehalojenasyon reaksiyonudur. Bu yöntemde aril halojenürler CuCN kullanılarak arilnitrillerine dönüştürülmektedir. Aynı reaksiyon koşullarında KCN veya NaCN gibi diğer siyanürler; aril halojenürlerle reaksiyon vermemektedirler ancak belirli bazı nikel, kobalt ve paladyum kompleksleri varlığında alkali siyanürler; arilhalojenürleri nitrillerine dönüştürülebilmektedirler. Bu potansiyel yöntem; o-siyano ya da o-halojen grubu arilhalojenürlerin, geçiş-metal-katalizörlü reaksiyonlara karşı reaktivitelerini azalmasına neden olmaktadır. CuCN'nin kullanıldığı siyanodehalojenasyon reaksiyonunun mekanizması tam olarak anlaşılacak şekilde birlikte mekanizmanın elektron-transfer prosesini ve ya bakır(I) siyanür ile arilhalojenür arasında oluşan π kompleksini içerdiği düşünülmektedir (Şekil 2.57). Oluşan kompleksler kararsız yapıdadır ve hedeflenen ftalonitriller diklorometan ile ekstraksiyon yöntemiyle elde edilebilir (Ellis and Romney-Alexander, 1987).



Şekil 2.57. Rosenmund-von Braun reaksiyonları için önerilen π mekanizması

Bu yöntem kullanılarak alkil, alkoksi, alkiltiyoo, hidroksi, açıl, formil, karboksi, karboksi ester, nitro ve amin gibi çok çeşitli fonksiyonel grupları ihtiva eden ftalonitriller sentezlenebilmektedir. Ancak arilhalojenürün reaktivitesi ve Rosenmund-von Braun reaksiyonunun verimi ortamda bulunan sübstituentlerden

etkilenmektedir (Connor vd, 1990). Bununla birlikte oksidatif işlemler fonksiyonel grupların çeşitliliğini kısıtlamaktadır. Ayrıca reaksiyondan yüksek sıcaklıklarda Cu^{+2} iyonu kaynağı olan $CuCN$ varlığında gerçekleştirildiğinden bazen yan ürün olarak bakır ftalosiyanimler oluşabilmektedir (Drager and O'Brien, 2000).

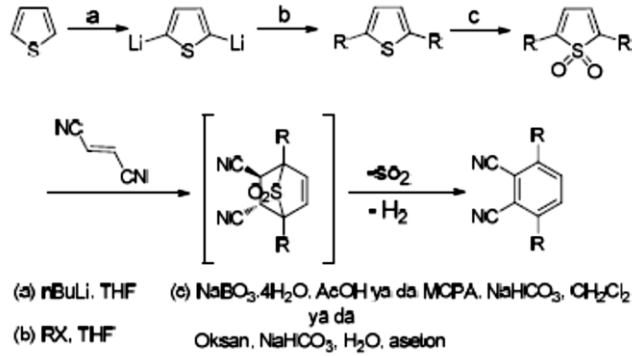
Rosenmund-von Braun reaksiyon ürünlerinin reaksiyon karışımından saf olarak elde edilebilirliği oldukça düşüktür ve reaksiyon verimleri oldukça düşüktür. Birden fazla sayıda halojen ihtiva eden sübstratların reaksiyonuyla polikarbonitriller elde edilebilir ancak bu reaksiyon koşullarında bir halojenür reaksiyondan etkilenmeyebilir. Bu durum ftalonitrillerin eldesinin tamamlanamamasına neden olabilmektedir (Islyaikin vd, 2000).

2.20.2.2.3. Diels-Alder ve diğer halka katılma reaksiyonları

Ftalonitril, naftalonitril ve diğer yüksek dereceli aromatik orto dinitrillerin sentezi için kullanılan bir diğer yöntem de Diels-Alder ve diğer halka katılma reaksiyonlarıdır. Diels-Alder reaksiyonları; ftalonitril sentezleri için oldukça yararlı özellikler sağlamaktadırlar. Ayrıca; ftalonitriller gibi altı üyeli halkaların çoklu sübstitüsyonu ve çok çeşitli sübstitüentlerin moleküle kontrollü ve tahmin edilebilir şekilde ilavesi için uygun özellikteki reaksiyonlardır. Bu 4+2 halka katılımı reaksiyonu; bir dien ve bir dienofil arasında σ bağlarının kendiliğinden oluşmalarını sağlayacak yöndeki reaksiyon mekanizmaları üzerinden yürümektedir.

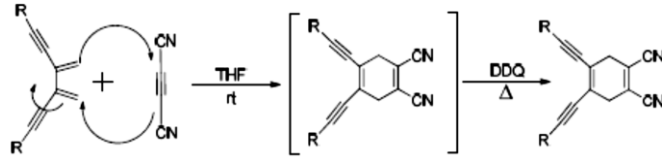
Hemen hemen bütün konjuge dienler halka katılımı reaksiyonlarını vermekte birlikte etilen ve basit olefinler zayıf dienofilleri oluşturmaktadırlar. Bu durumun üstesinden gelebilmek için moleküle elektron çekici fonksiyonel gruplar ilave edilmektedir. Elektron çekici gruplar; reaktif karbon merkezleri üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltarak dienofili aktive etmektedirler. Ftalonitrillerde bu görevi yerine getiren en önemli fonksiyonel grup CN grubudur. Ftalonitril sentezinde kullanılan dienofillerden en önemlilerinden biri olan fumaronitril ($NCCH=CHCN$). Önemli fonksiyonalteler ihtiva eden ftalonitrillerin Diels-Alder reaksiyonlarıyla eldesine örnek olarak 3,6-dialkil grupları taşıyan ftalonitril bileşiğinin sentezi verilebilir. Bu reaksiyonda dienofil olarak fumaronitril; dien olarak da 2,5-dialkiltiofen-1,1-dioksit kullanılmıştır. Bu başlangıç maddeleri tiyofenin dilyumlanmış türevi üzerinden dialkillenmesinin ardından gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyonu ile elde edilmiştir. Fumaronitrilin halka katılımının ardından

sülfür dioksit reaksiyon ortamından in situ olarak uzaklaştırılır ve dehidrojenasyonla hedeflenen 3,6-dialkilftalonitril bileşiği elde edilir (Şekil 2.58) (McKeown vd, 1990).



Şekil 2.58. Tiyofenlerin diels-alder reaksiyonuyla 3,6-dialkilftalonitril sentezi

Asetilenik ftalonitrillerin; disiyoasetilenin dienofil, çapraz konjuge dimetilenheksadienin dien olarak kullanıldığı reaksiyonlarla sentezleri Diels-Alder kimyası içermektedir (Şekil 2.59) (Faust and Mitzel, 2000).



Şekil 2.59. Diels-alder kimyasıyla asetilenik ftalonitril sentezi

2.20.2.3. Sübstitüe ftalonitrillerin modifikasyonları

Ftalonitrillere ortodinitril fonksiyonitelerinin ilavesi için kullanılan yöntemler; ftalosiyanın öncü bileşiklerinin uzak konumlarına önemli fonksiyonel grupların katılması için uygun değildir. Ayrıca bir kaç basamaktan oluşan bu yöntemlerin verimleri düşüktür. Sübstitüe ftalosiyanın hazırlanması için daha basit bir yöntem olan önceden hazırlanmış ftalonitril molekülünün modifikasyonu kullanılabilir.

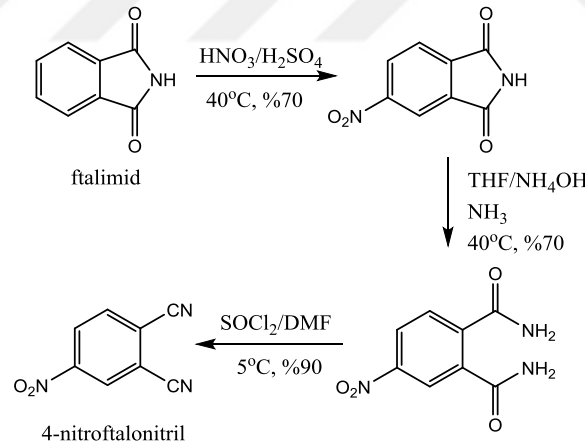
2.20.2.3.1. Nükleofilik aromatik sübstitüsyon

Sübstitüe ftalosiyanın modifikasyonu için en yaygın şekilde kullanılan yöntem nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarıdır. Yüksek elektron yoğunluğu nedeniyle aromatik sistem pozitif türleri çekmekte ve elektrofilik sübstitüsyon

reaksiyonlarına eğilim göstermektedir. Nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonları başarılı olabilmesi için molekülde uygun bir ayrılan grubun bulunması gerekmektedir. Yapısında kuvvetli elektron çekici bir grup olan dinitril fonksiyonlitesinin bulunması ftalonitrillerde nükleofilik atağın gerçekleşmesini sağlamaktadır.

2.20.2.3.2. Ayrılan grup olarak nitro grubu

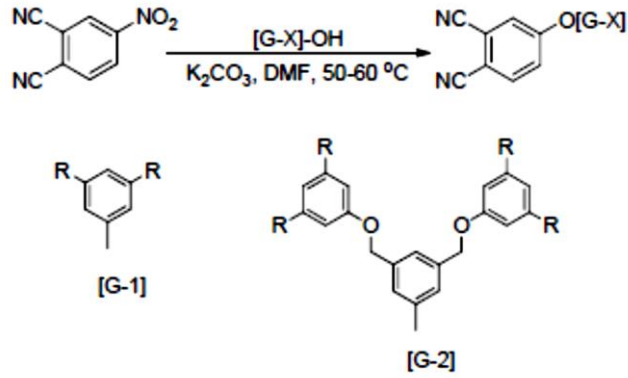
Nitro grubunun nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonları için etkin bir ayrılan grup olmasına rağmen belirli bazı nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonları için, pikrik asit sentezinde olduğu gibi, ayrılan gruplar olarak halojenler tercih edilmektedir. Ayrılan grup etkinliğinin sıralaması şu şekildedir; $F > NO_2 > OTs > SOPh > Cl, Br, I > N_3 > NR_3^+ > OAr, OR, SR, NH_2$. Ancak bu sıralama reaksiyonda kullanılan nükleofilin yapısından etkilenmektedir. 3- ve 4-nitroftalonitrillerin bulunurluklarının yüksek olması ve ftalimidin nitronlanmasının ardından kolaylıkla sentezlenebilmeleri nedeniyle monosüstitüe ftalonitrillerin hazırlanmasında NO_2 grubu sıklıkla tercih edilmektedir (Şekil 2.60) (Aranyos vd, 1999).



Şekil 2.60. 4-nitroftalonitrilin ftalimid bileşiginden sentezi

3- ve 4-nitro ftalonitrildeki NO_2 grubunun ayrılan grup olarak, çeşitli alifatik ve fenolik alkollerin ise nükleofil olarak kullanıldığı çok sayıda reaksiyon mevcuttur. Reaksiyon DMSO veya DMF gibi kuru polar aprotik çözücü içerisinde gerçekleştirilirken sodyum veya potasyum karbonat baz olarak kullanılmaktadır. Genelde kuru potasyum karbonat reaksiyon ortamına porsiyonlar halinde uzun bir zaman zarfında ilave edilir (Snow vd, 1984).

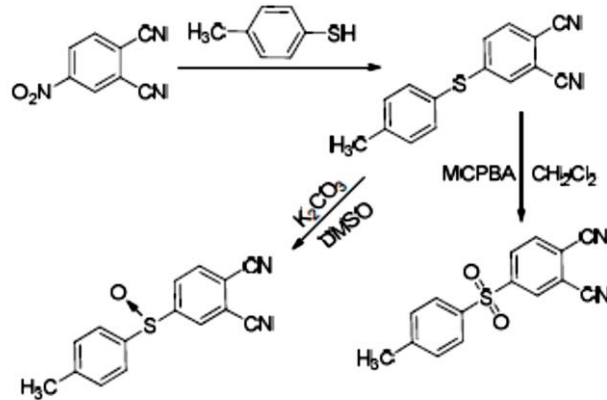
Nükleofilik karakteri zayıf olan alkoller durumunda reaksiyon koşulları modifiye edilmekte; reaksiyonlar daha polar çözücüler içinde daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmekte ve daha kuvvetli bazlar kullanılmaktadır. Nitro grubunun nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonundan poly(arileter) dendrimerler gibi oldukça farklı ftalonitril türevlerinin sentezleri gerçekleştirilebilmektedir (Şekil 2.61) (Ng vd, 1999).



Şekil 2.61. Dendritik ftalonitril sentezi

4-nitroftalonitrillerin polyalkollerle olan nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarından bis- ve tetranükleer ftalonitriller elde edilmektedir. Bu polinükleer ftalonitrillerin siklotetramerizasyonu ile hedeflenen geometrilere sahip polynükleer ftalosiyaninler sentezlenmektedir (McKeown, 1999).

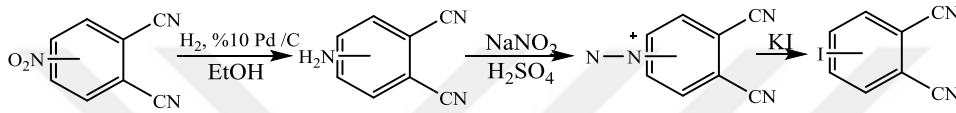
Monosüstitüe ftalonitrillerin nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarında nükleofil olarak özellikle tiyoller kullanılmaktadırlar. Uzun zincir tiyoller (Gürol vd, 1994) ve tiyofenoller (Sastre vd, 1996) nitroftalonitril türevleriyle olan reaksiyonlarında nükleofil olarak kullanılmaktadırlar (Şekil 2.62)



Şekil 2.62. p-tiyotolil, p-tolilsulfinil, p-tolilsulfonyl içeren ftalonitrillerin sentezi

2.20.2.3.3. Ayrılan grup olarak N₂⁺

Diazonyum grubu; mükemmel bir ayrılan grup çeşididir ve çok çeşitli süstitüent ile yer değiştirebilmektedir. Diazonyum tuzu üzerinden yürütülen reaksiyonlarla ftalonitril molekülüne ilave edilen ilgi çekici gruplardan biri de ferrosenlerdir (Jin vd, 1994). Diazonyum tuzu reaksiyonlarının süstitüe ftalonitril sentezindeki temel işlevi; diazonyum tuzu ile potasyum iyodürün sudaki reaksiyonuyla molekül yapısına iyot ilavesini gerçekleştirmesidir (Şekil 2.63) (Leznoff vd, 1995). Elde edilen aril iyodürler; paladyum katalizli reaksiyonlar üzerinden çok farklı süstitüent türlerinin yapıya bağlanmasını sağlamaktadır.



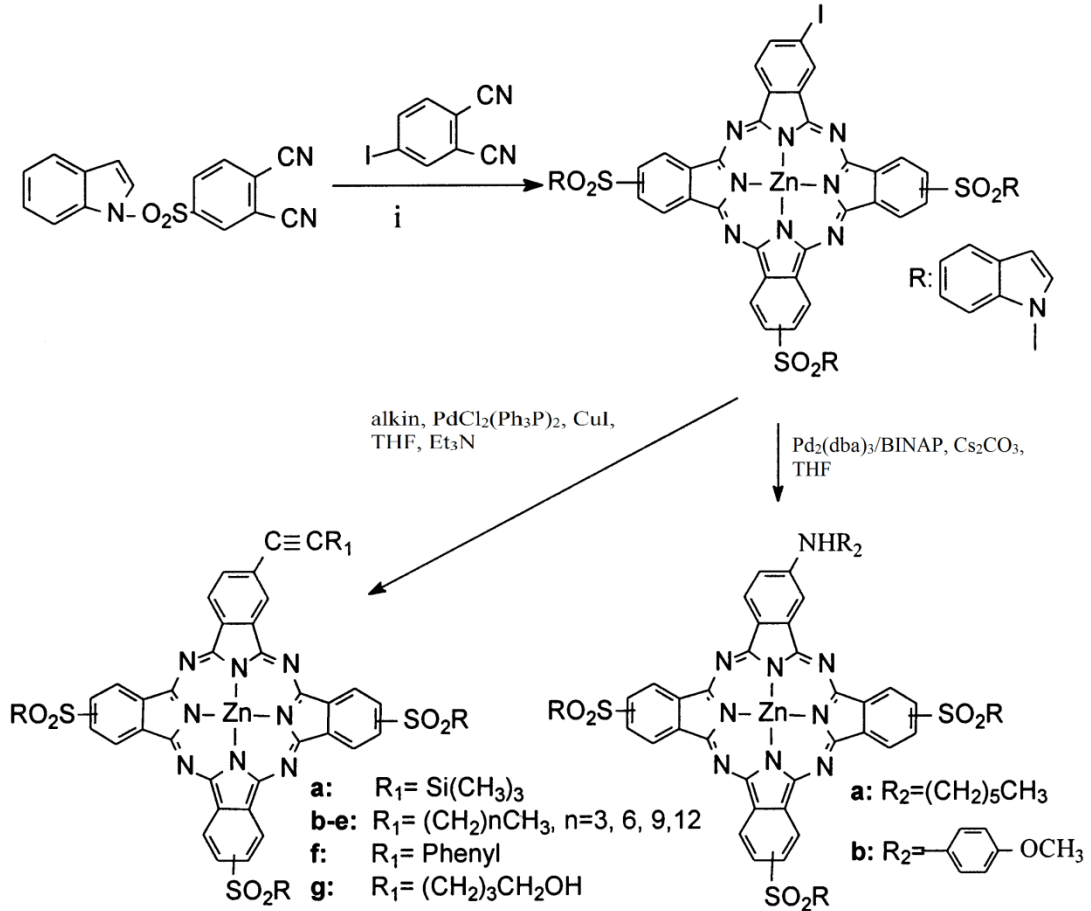
Şekil 2.63. 3- ve 4-iyodoftalonitril bileşiklerinin sentezi

2.20.2.3.4. Ayrılan grup olarak halojenler

Dinitro bileşikleri; monosüstitüe ftalonitril sentezlerinde sıklıkla kullanılan 3- ve 4-nitroftalonitriller kadar yaygın değildir. Ancak, 4,5-dikloroftalonitril gibi dihalojenli öncü bileşik türevleri kolaylıkla hazırlanabilmektedirler. Halojen ihtiva eden öncü bileşikler; süstitüe ftalonitrillerin ve ftalonitril türevlerinin farklı türlerinin sentezlerinde kullanılabilirler. Reaksiyon koşulları ayrılan grup olarak nitronun kullanıldığı reaksiyonlardakine benzemekle birlikte bu tür reaksiyonlarda çözücü olarak THF ve dimetil asetamid de kullanılmaktadır. Halojen süstitüsyon reaksiyonlarında alkol ve aminlerin her ikisi de nükleofil olarak kullanılmaktadır (Ağar vd, 1997). Nitronun ayrılan grup olduğu reaksiyonlardan farklı olarak bu reaksiyonlarda nükleofil olarak alkoller yaygın bir şekilde kullanılmamaktadırlar. Alkollere ve aminlere kıyasla daha kuvvetli nükleofil olmaları ve reaksiyonlarının verimlerinin yüksek olması nedeniyle nükleofil olarak daha çok tiyoller tercih edilmektedir (Bayır vd, 1997). Süstitüe ftalosiyenin sentezinde ağırlıklı olarak 4,5-dikloroftalonitriller kullanılırken tetrasüstitüe türevlerinin sentezi tetrafloroftalonitriller üzerinden gerçekleştirilmektedir. Ayrılan grup olarak etkinliği en yüksek halojen florudur. Ayrıca 4 adet kuvvetli elektron çekici flor grubu; aromatik ftalonitril sistemini nükleofilik atağa karşı aktive etmektedir. Azot, oksijen, kükürt ve

fosfor nükleofilleri; florür iyonunun nükleofilik yer değiştirme reaksiyonunu etkilemekte böylece mono-, di- ve tetra- sübtitüe ftalonitril türevlerinin sentezine neden olmaktadır (Birchall vd, 1970).

Palladyum katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyonlar Heck, Stille, Suzuki gibi palladyum katalizörlü reaksiyonlar organik kimya için önemli sentez yöntemleridir (Şekil 2.64.). Palladyum karbon-karbon bağ oluşumu ve moleküle yeni fonksiyonel grupların ilavesi için birçok fırsat sağlamaktadır. İlimli reaksiyon koşullarının yanısıra çok çeşitli ve farklı özelliklere sahip fonksiyonel grupların yapıya ilavesindeki yüksek toleransları nedeniyle palladyum katalizli reaksiyonlar sıklıkla kullanılmaktadırlar. Bu reaksiyonların diğer önemli avantajları arasında; yüksek kimyasal verim, basit reaksiyon prosedürleri ve kısa sentetik yöntemlerin varlığı sayılabilir. Uygun başlangıç maddeleri ve çok geniş çeşitlilikleri nedeniyle sübtitüe ftalonitril ve ftalosiyanın sentezi için palladyum katalizli reaksiyonlar tercih edilmektedirler (Sonogashira vd, 1975).

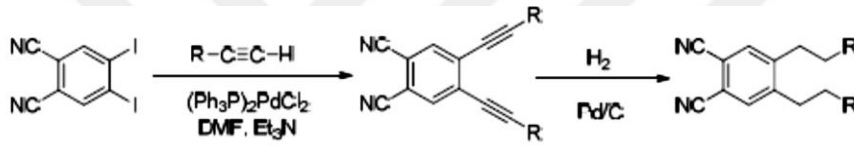


Şekil 2.64. Paladyum katalizörlüğünde ftalosiyanın sentezi (Tian vd, 2000)

2.20.2.4.1. Heck reaksiyonu

Haloaren ve alkenlerin palladyum-katalizli kenetlenme reaksiyonları Heck reaksiyonları olarak isimlendirilmektedir. Temel prosedür; aril halojenürler (I > Br >> Cl) ile terminal alken ya da alkinlerin (Ph₃P)₄Pd, (Ph₃P)₂PdCl₂ ve Pd(OAc)₂ gibi palladyum katalizörü varlığındaki reaksiyonlarını içermektedir (De Meijere and Meyer, 1995).

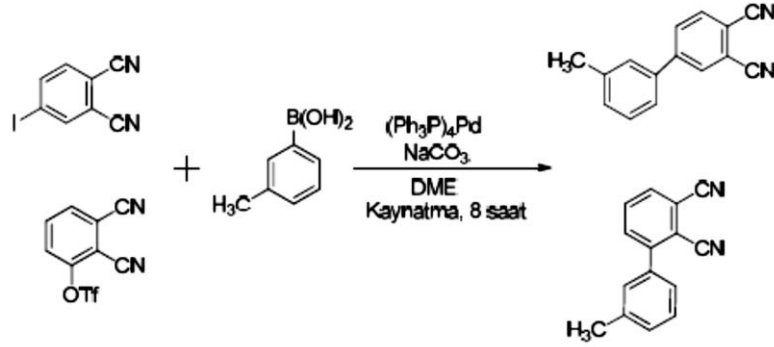
Ftalonitril sentezinde Heck reaksiyonları, moleküle terminal alkinlerin ilavesi için kullanılmaktadır. 3- ve 4-iyodoftalonitril, 4,5-dikloro- ve 4,5-diiyodoftalonitril, 3,4-dibromoftalonitril gibi uygun halojenli başlangıç maddeleri kullanılmaktadır. Örnek olarak; bir seri alkinil sübtitüe ftalonitril bileşiğinin 4,5-diiyodoftalonitril bileşiğinden bakır içermeyen palladyum (II) katalizörünün kullanıldığı Heck reaksiyonuyla eldeleri verilebilir (Şekil 2.65) (Terekhov vd, 1996).



Şekil 2.65. Heck reaksiyonuyla sübtitüe ftalonitril sentezi

2.20.2.4.2. Suzuki reaksiyonu

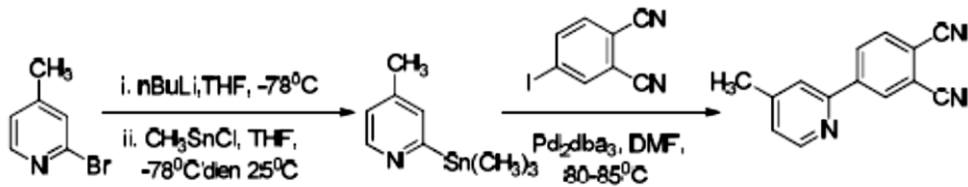
Organoboron bileşikleri ve organik halojenür veya triflatların palladyum katalizli çapraz kenetlenmelerini içeren Suzuki reaksiyonu veya Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonları pek çok önemli organik molekülün sentezinde kullanılmaktadır. Bu tür reaksiyonlarda (Ph₃P)₄Pd gibi palladyum(0) katalizörü ve baz olarak genelde potasyum ya da sodyum karbonat kullanılmaktadır (Miyaura and Suzuki, 1995). Son zamanlarda ftalonitrillere fonksiyonel grupların ilavesinde Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonları sıklıkla kullanılmaktadır. Bu sentez yönteminin kullanıldığı çalışmalara örnek olarak 4-iyodoftalonitril ve 3-trimetilfloro metansulfoniloksi ftalonitril bileşiklerinden fenilsübtitüe ftalonitrilin yüksek verimle eldesi verilebilir (Şekil 2.66) (Sugimori vd, 2000).



Şekil 2.66. Fenil sübtitüe ftalonitrillerin suzuki reaksiyonu ile sentezi

2.20.2.4.3. Stille kenetlenmesi

Stille kenetlenme reaksiyonlarında, organik elektrofiller ile organokalay reaktiflerinin arasında palladyum katalizörlerinin varlığında gerçekleşen reaksiyonlarıyla karbon-karbon bağları oluşmaktadır (Stille, 1986). Diğer palladyum katalizli reaksiyonlarda olduğu gibi, Stille kenetlenmelerinde de reaksiyon koşulları ılımlıdır ve reaksiyonda pek çok farklı türdeki gruplar tolere edilebilmektedir. Ayrıca Stille reaksiyonuyla hedeflenen bileşik stereo- ve regioseçici olarak yüksek verimlerle elde edilebilir. Heck reaksiyonunda olduğu gibi palladyum(0) katalizörünün kullanıldığı Stille kenetlenme reaksiyonu oksidatif katılma/transmetalasyon/indirgen eliminasyon basamaklarından oluşmaktadır (Farina, 1996). Yeni tür arilftalonitrillerin sentezinde Stille reaksiyonunun kullanımına örnek olarak 2-(3,4-disiyanofenil-4-metil)piridin bileşiğinin 4-iyodoftalonitril ve uygun bir organokalay reaktifinden yüksek verimle eldesi verilebilir (Şekil 2.67) (Aranyos vd, 1999).



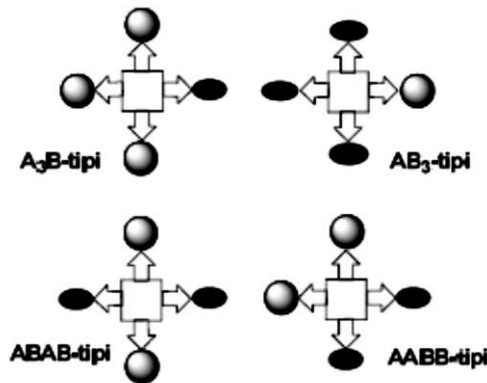
Şekil 2.67. Stille kenetlenme reaksiyonuyla sübtitüe ftalonitril sentezi

2.20.2.5. Halojenasyon

Nükleofilik süstitüsyon ve palladyum katalizörlü reaksiyonlarla süstitüe ftalonitril türevlerinin sentezi için halojenlenmiş ftalonitrillerin önemi büyüktür. Basit monohalojenürlü ftalonitrillerin sentezi; amino türevlerinden diazonyum tuzu üzerinden gerçekleştirilmektedir. Polihalojenürlü ftalonitrillerin sentezi ise daha karmaşıktır ve genelde elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarının uygulanmasını gerektirmektedirler; örneğin 4,5-diiyodoftalonitrilin sentezi için ftalimid dumanlı sülfürik asit içinde iyotlanır. Bu yöntem uygulandığında 4,5-diiyodoftalamid bileşiğinin yanısıra 3,4-diiyodoftalimid ve 4,5-diiyodoftalik asit bileşikleri de yan ürün olarak elde edilmektedir. Hedeflenen ürün ftalik asit olduğu durumda Soxhlet ekstrasyonu ile, 3,4- ve 4,5-diiyoda türevleri durumunda ise amonyaklama ve hidrasyon kademelerinin ardından reaksiyon karışımından ftalonitril bileşikleri halinde ayrılırlar (Terekhov vd, 1996).

2.20.2.6. Simetrik olmayan ftalosiyenin sentezi

Son zamanlarda simetrik olmayan ftalosiyenin sentezi konusundaki çalışmalar bu tip ftalosiyenin sergiledikleri kendilerine has fizikokimyasal özellikleri ve ileri teknoloji malzemeler alanındaki olası kullanımları nedeniyle hız kazanmıştır. Simetrik olmayan ftalosiyenin iki farklı isoindol alt ünitesinin (A ve B) kodenzasyonu ile elde edilirler. Bugüne kadar 4 farklı simetrik olmayan ftalosiyenin bileşiği (A_3B , AB_3 , $ABAB$ ve $AABB$) bildirilmiştir (Şekil 2.68) (Dumoulin vd, 2009).

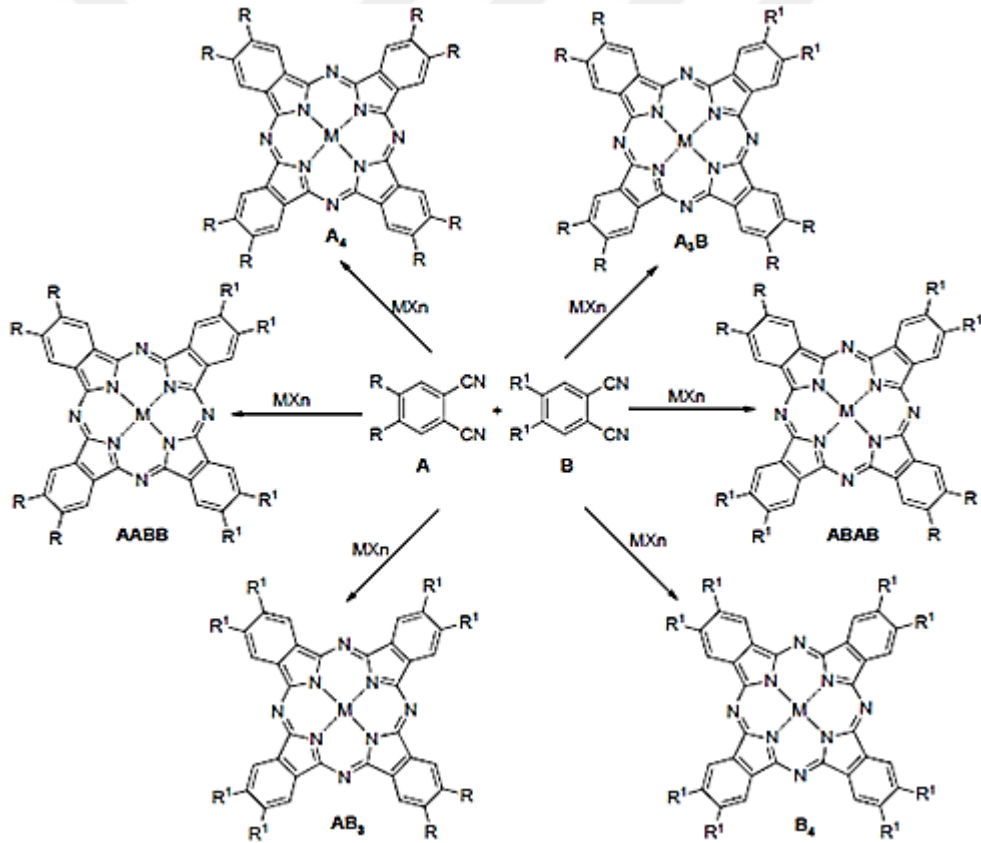


Şekil 2.68. Simetrik olmayan ftalosiyenin sınıflandırılması

2.20.2.6.1. A₃B tipi ftalosiyanın sentezi

2.20.2.6.1.1. İstatiksel kondenzasyon metodu

A₃B tipi ftalosiyanın sentezinde en çok kullanılan yöntem istatistiksel kondenzasyon yöntemidir. Bu yöntemle 6 farklı bileşikten oluşan bir karışım elde edilmektedir (Şekil 2.69). Bu yöntemle genelde 3:1'den 9:1'e kadar değişik oranlarda A ve B isoindol üniteleri kullanılarak istenen A₃B bileşiğinin eldesi hedeflenmektedir. Bazı durumlarda süstituentlerin farklı etkileri göz önünde bulundurularak 10:1 hatta daha yüksek oranlar (örneğin 40:1) uygulanmaktadır. Benzer polaritede kimyasal yapıların oluştuğu durumlarda hedeflenen asimetrik ftalosiyanın ayrılması güçleşmektedir (Nevin vd, 1987).

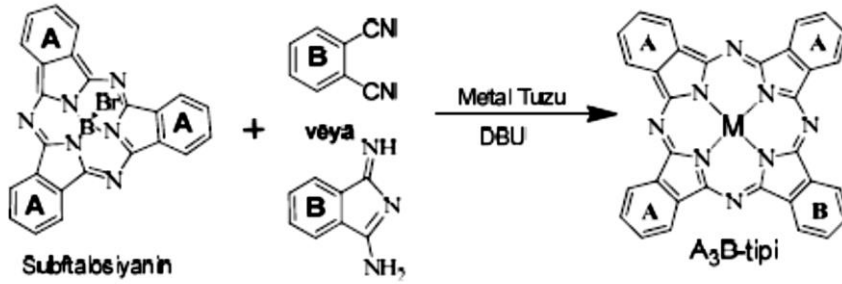


Şekil 2.69. İki farklı ftalonitri (A ve B) kondenzasyonu ile sentezlenen ftalosiyanın türevleri

2.20.2.6.1.2. Subftalosiyanın metodu

Subftalosiyanınlar, düzlemsel olmayan koni-şekilli 14 π elektronuna sahip trigonal

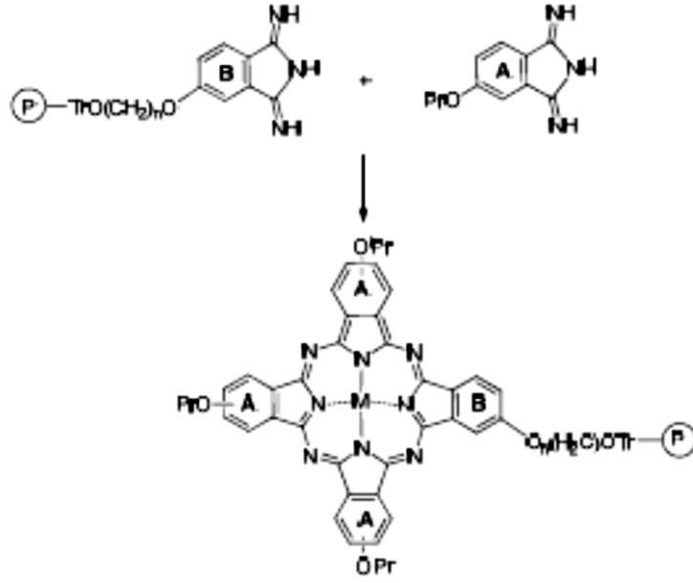
geometrilik aromatik bileşiklerdir. Subftalosiyenin en önemli uygulama alanı; süstitüe ftalonitril veya diiminoisindolinlerin kullanıldığı halka genişlemesi yöntemiyle simetrik olmayan ftalosiyenin sentezidir (Şekil 2.70) (de la Torre vd, 2000). Subftalosiyenlerin ftalonitril veya diiminoisindolinlerle reaksiyonlarında ortamda DBU gibi kuvvetli bazın ve metal tuzunun bulunması halka genişlemesi reaksiyonunun verimini arttırmaktadır. İstatistiksel kondenzasyona kıyasla subftalosiyenin yönteminin bazı üstünlükleri bulunmaktadır. Bu avantajlar; (a) daha yüksek verim (b) yüksek seçicilik (c) yüksek etkinlik (d) basit saflaştırma yöntemlerinin yeterli olmasıdır (Kobayashi vd, 1999).



Şekil 2.70. Subftalosiyenin yöntemiyle asimetric ftalosiyenin sentezi

2.20.2.6.1.3. Polimerizasyon yaklaşımıyla sentez

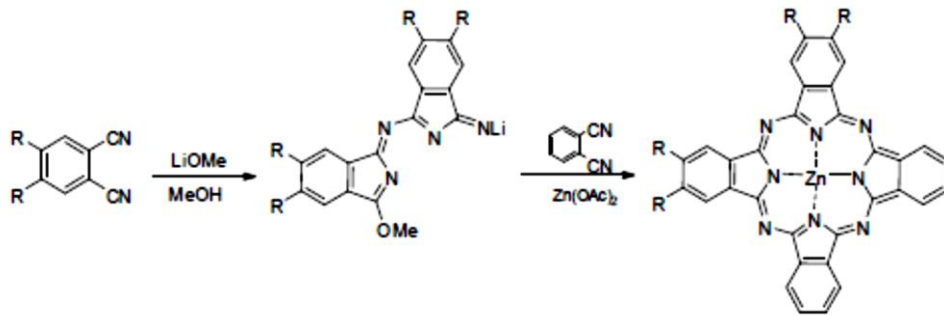
1982 yılında Leznoff ve çalışma arkadaşları A₃B tipi ftalosiyenlerin seçimli sentezleri için polimerizasyon yaklaşımı (katı-faz sentez) yöntemini geliştirmişlerdir. Bu yöntemle öncelikle çözünmeyen polimer üzerine ftalonitril veya diiminoisindolin bağlanır ve ardından bu başlangıç polimeri farklı bir süstitüe ftalonitril veya diiminoisindolinin aşırısıyla muamele edilir. Son kademedede A₃B-tipi ftalosiyenin polimerden koparılarak hedef ftalosiyenin elde edilir (Şekil 2.71). Bu yöntem yaygın olarak uygulanmamaktadır; sadece çok az sayıdaki çalışmada bu yöntem kullanılmıştır (Leznoff and Hall, 1982).



Şekil 2.71. Polimerizasyon yaklaşımıyla asimetrik ftalosiyanın sentezi

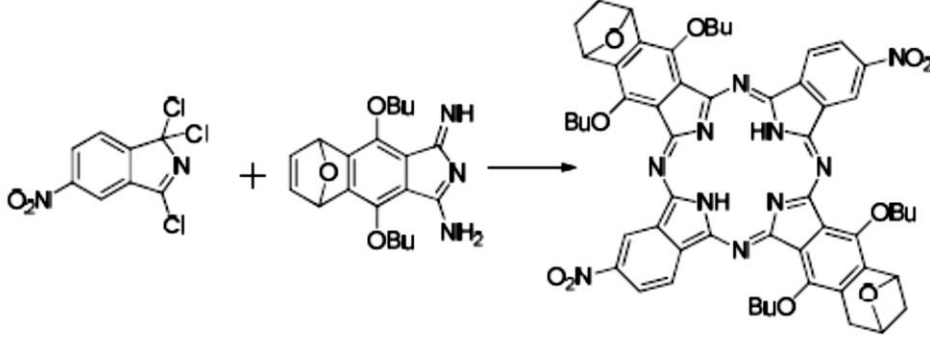
2.20.2.6.2. A₂B₂ tipi ftalosiyanın sentezi

A₂B₂ ftalosiyanın sınıfı bileşikler; benzo sübtüentlerin dağılımına göre AABB (cis-A₂B₂) ve ABAB (trans-A₂B₂) olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Benzer çözünürlük karakterleri ve kimyasal polaritelere sahip olmaları nedeniyle cis- ve trans- A₂B₂ türlerinin birbirinden ayrılabilmesi oldukça zordur. Bu nedenle sentezlerinde seçimli sentez metodları uygulanmalıdır. Cis-A₂B₂ türü ftalosiyanınlar reaktif arabileşikler (yarı ftalosiyanın) üzerinden sentezlenebilmektedir. Bu sentez yönteminde; iki adet isoindolin iskeletinden oluşan reaktif arabileşik; farklı bir ftalonitril ile ılımlı reaksiyon koşulları altında tepkimeye sokulmaktadır (Şekil 2.72) (Nolan vd, 1997).



Şekil 2.72. Cis- A₂B₂ türü ftalosiyanın sentezi

trans-A₂B₂ türü ftalosiyeninler için direk yöntem olarak çapraz kondenzasyon metodu uygulanmaktadır. Bu metod diiminoisindolin türevinin, 1,3,3-trikloro isindolin veya başka bir sterik engelli iminoisindolin ile baz ve indirgenme ajanı varlığındaki reaksiyonunu içerir (Şekil 2.73) (Young and Onyebuagu, 1990).



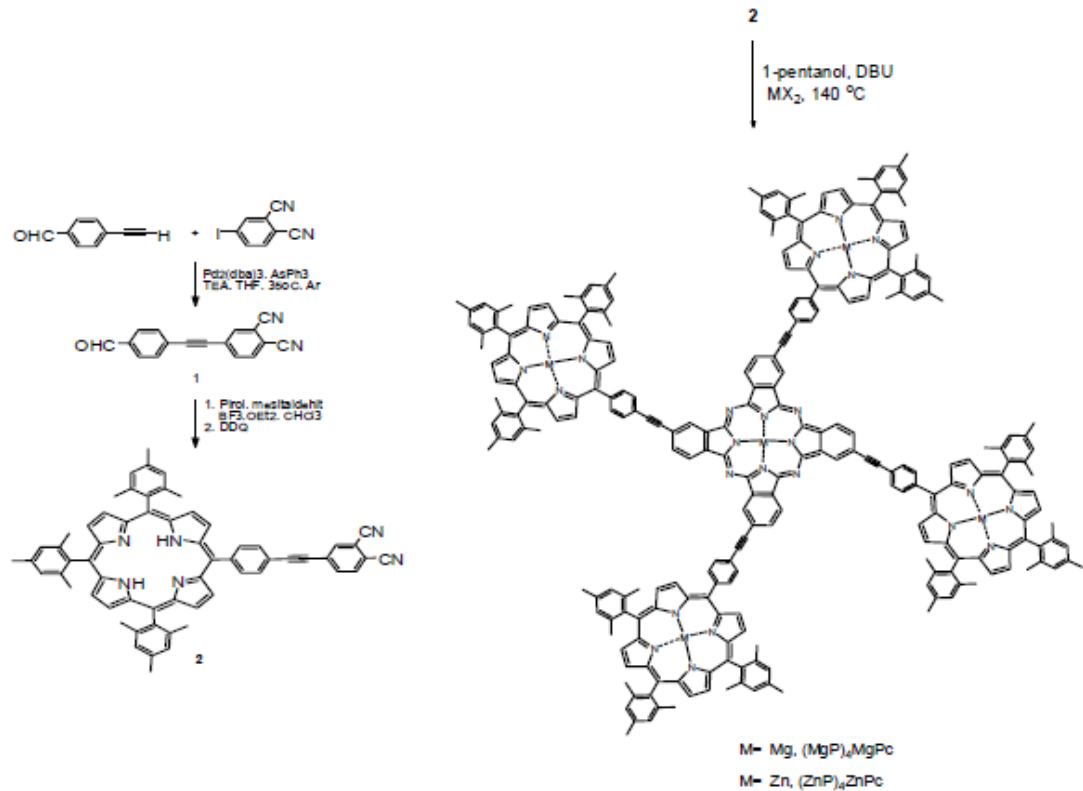
Şekil 2.73. Trans-A₂B₂ türü ftalosiyenin sentezi

2.20.2.7. Yıldız şeklinde multiporfirin ftalosiyenin sentezi

Periferel pozisyonlarında metali, merkezde ise metalsiz porfirin içeren yıldız şeklinde yapılar sentezlenmiştir. Bu tür yapılarda periferel pozisyondaki metali porfirinlerin ışık hasadı yaptıkları tespit edilmiştir. Absorplanan ışık, düşük enerjili metalsiz porfirinlere enerji transferini sağlamaktadır. Porfirinler genellikle mavi bölgede kuvvetli, kırmızı bölgede zayıf absorpsiyon yaparken, klorofiller ve bakterioklorofiller ise hem mavi hem de kırmızı bölgede kuvvetli absorpsiyon yapmaktadırlar. Ancak porfirinlerin aksine ftalosiyeninler kırmızı bölgede şiddetli absorpsiyon yaparlar. Porfirin-ftalosiyenin karışık sistemleri, kendi elektronik özelliklerini korudukları için bu tür pigmentler her iki bölgede de kuvvetli absorpsiyon yapmaktadır. Sentezlenmiş olan multiporfirin yapıları multiftalosiyenin yapılarından daha fazladır. Ancak tetraporfirin-ftalosiyenin pendantları ile ilgili çalışmalar çok fazla değildir. Eten köprülü porfirin-ftalosiyenin yapıları iki farklı yöntem ile sentezlenebilir. Bu yöntemlerden birincisi, porfirin, ftalosiyenin bloklarının paladyum varlığındaki kenetlenme reaksiyonu ile birbirlerine bağlanmalarıdır. Ancak bu yöntemde, tamamlanmamış reaksiyon ürünleri ve yan reaksiyonlar sonucunda oluşan türler ortamda fazla miktarda bulunabilmekte ve tüm bu safsızlıklar saflaştırmayı zorlaştırmaktadır. Diğer yöntem ise porfirin-ftalonitrilin siklotramerizasyonu ile istenilen yapının sentezidir. Bu yöntemde ftalosiyenin oluşumunu kolaylaştırmak için metalin template etkisinden faydalanılmaktadır,

ayrıca paladyum katalizli kenetlenme reaksiyonu ilk yöntemle göre daha küçük moleküllerin hazırlanmasında kullanıldığı için saflaştırma daha kolay yapılabilmektedir. Lindsey ve grubu tarafından yapılan bu çalışmada ikinci yöntem tercih edilmiştir. 4-iyodoftalonitrilden yola çıkılarak ilk olarak etin köprülü porfirin ftalonitril bileşiği hazırlanmış (2) ardından 1-pentanol içerisinde uygun metal tuzları ile reaksiyonundan magnezyum ve çinko multiporfirin-ftalosiyenin yapılarına geçilmiştir (Şekil 2.74). Magnezyum porfirinler aside ve silika jelle (kromatografide kullanılan) karşı inert değildir ve metallsiz türevine dönüşürler.

Magnezyum ftalosiyenlerde aside karşı inert değildir ancak silika jelle ile çok uzun süre karıştırılırsa bile metallsiz türevine dönüşmezler. Dolayısıyla $(MgP)_4MgPc$ bileşiğinin silika jelle ile CH_2Cl_2 içerisinde karıştırılması sonucunda $(H_2P)_4MgPc$ bileşiğine geçilmiştir. Bu maddenin ise $CHCl_3$ içinde oda sıcaklığında çinko asetat ile reaksiyonu $(ZnP)_4MgPc$ bileşiğini vermiştir. $(MgP)_4MgPc$ (ve $(ZnP)_4MgPc$) bileşiğinin TFA ile muamele edilmesi sonucunda tamamı metallsiz $(H_2P)_4H_2Pc$ yapısına geçilmiştir (Li vd, 1999).

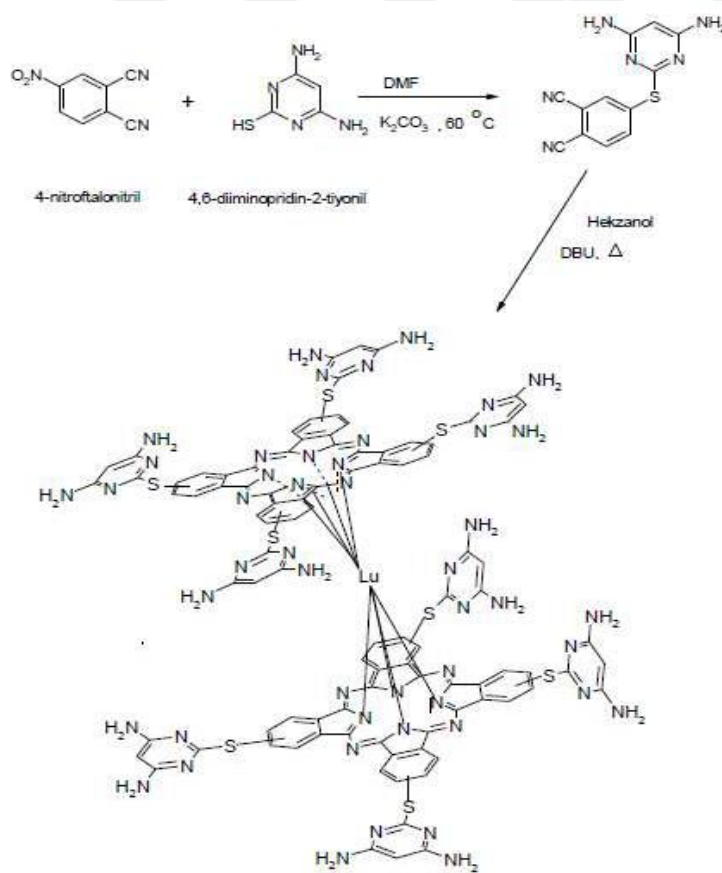


Şekil 2.74. Yıldız şeklinde multi porfirin-ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi

2.20.2.8. Çift-katlı (sandviç) tipi ftalosiyanın sentezi

Sandviç türü nadir toprak metal iyonları içeren yapıların hazırlanmasında bir takım yöntemler kullanılır. Bu yöntemler şunlardır. 4-ftalonitril başlangıç maddesinin lantanit metali ile yönlendirme reaksiyonu yapılır. Bu reaksiyon kaynama noktası yüksek çözücülerde (1-kloronaftalen) lantanit tuzu ile ligandın geri soğutucu altında kaynatılması ile yapılır. Diğer yöntemse serbest ftalosiyanınin amil alkol içinde potasyum amilat ile deprotonlanması sonucu oluşan dianyon lantanit tuzu ile Pc_2Ln kompleksini verir (Kocak, 2000).

Çift katlı Lantanitlerden yapılan ftalosiyanınler ve özellikle Lutesyum türevleri yeni fonksiyonel materyal maddeler geliştirmek amacıyla yoğun araştırmaların objesi haline gelmişlerdir (Şekil 2.75.). Bu tür ftalosiyanınlerin büyük konjuge π sistemleri ile metaliyonları arasında yakın etkileşim vardır. Bu konjuge sistemlerin kendileri arasında da güçlü etkileşimler oluşturması bir renk ranjı ile gelişmiş elektrokromizim ve gelişmiş içsel iletkenliğe sebep olur (Yağlıoğlu vd, 2008).



Şekil 2.75. Sandviç tipi ftalosiyanın sentezi

2.21. Ftalosiyeninlerin saflaştırma yöntemleri

Temel haldeki ftalosiyeninler için kromatografik yöntemlerle yapılan saflaştırma işlemleri iyi netice vermektedir. Ancak ftalosiyeninler genellikle agregasyon nedeniyle kümelenmiş durumdadır. Bundan dolayı kromatografik yöntemlerden özellikle TLC ve kolon kromatografisinde agregasyon, işlem uygulanan maddelerin ilerlemesini engeller, bantların birbirine girmesine ve bu yöntemlerin zorlaşmasına sebep olur. Jel-permasyonkromatografisinde ise polimerikftalosiyeninlerin küçük molekül ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkayabilir. Bu sebeple Jel-permasyonkromatografisi uygulanmadan önce kolon kromatografisi ile ön temizleme işlemi yapılmalıdır. İyi çözünen ftalosiyeninler için en iyi saflaştırma, ekstraksiyon yöntemi olarak önerilmektedir (Leznoff, 1996). Ftalosiyeniler

1. Derişik sülfirik asitteki çözeltilerinin su veya buz ilavesiyle çöktürülerek
2. Derişik hidrokrorikasit içinde çözümlenerek daha sonra üzerine baz içeren çözelti ilavesi ile çöktürülerek
3. Herhangi bir organik çözücüde çözümlenerek alümina üzerinden kolon kromatografisi ile izole edilerek, ve elde edilen çözeltinin çözücüsü uzaklaştırılarak veya yeniden kristallendirilerek
4. Herhangi bir organik çözücüde çözüldükten sonra normal silikajel kullanılarak kolon kromatografisi ile flaş veya vakum metodları kullanılarak ayrılır ve sonra çözücüsü evaporatörde uzaklaştırılarak veya tekrar kristallendirilerek
5. Jel permasyon kromatografisi kullanılarak
6. Çözülmeyen sübstitüentli ftalosiyeninlerin farklı çözücüler ile yıkayıp safsızlıkları uzaklaştırılarak
7. Çözünen sübstitüentli ftalosiyeninlerin çözülmeyen safsızlıklardan farklı çözücülerle ekstraksiyonu ve bunu takiben çözücüyü uzaklaştırılarak
8. Süblimasyon metodları kullanılarak
9. Diğer metodlarla birlikte ince tabaka kromatografisi (TLe) kullanılarak
10. Yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) kullanılarak saflaştırılabilir.

2.22. Ftalosiyeninlerin uygulama alanları

Ftalosiyeninler ilk eldelerinden beri bilim ve teknolojinin içerisinde olmuştur. Özellikle başlangıç maddelerinin bol ve ucuz olması ftalosiyenin bileşiklerinin

hazırlanması için büyük bir kolaylık olmuştur. Ayrıca bu bileşikler bir çok teorik çalışma için idealdir. Kimya bilim ve teknolojisinde çok fazla kullanılması ve yaygın olması kullanım yerlerine göre, satılan ticari kuruluşlarda oldukça fazla ilgi görmesine sebep olmaktadır.

İlk ftalosiyanimler ticari olarak 1935’de I.G.Farbenindustrie, Ludwigshaferi’de bakırfталosiyanimin üretimine başladı. Du Pont Company’de 1935’li yıllarda bu boyar maddenin üretimine başlanmıştır (Thomas, 1990). Fталosiyanimlerin endüstriyel özelliği ilk başlarda ICI çalışanları tarafından hemen fark edilmiştir. Hatta 1935’te ticari ismi Monastral Fast Blue olan Bakır ftalosiyanimin üretimine başlamaları bunu göstermiştir (McKeown, 1998).

ICI yetkilileri ve İngiliz bilim adamları bu buluşu İngiliz Kimyasının bir zaferi olarak görmüşlerdir. Bu önemli durumu açıklayan ve anlatan “The Discovery of a Pigment: The Story of Monastral Blue (1940)” adlı eğlenceli bir bilimsel film bile yapmışlardır (McKeown, 1998).

Bakır ftalosiyanimin parlaklığının çok iyi olması, α -tipi küçük partiküllü ftalosiyanimlerin, sülfürikasitte sülfolandırılmaları üretiminin geliştirilmesine sebep olmuştur. Suda çözünen ftalosiyanimler, temel olarak sülfolandırılmış ftalosiyanimleri ele almıştır. Daha sonraki yıllarda ise hızlı bir şekilde tekstil boyası olarak kullanılan reaktif boyaların gelişmesine neden olur (McKeown, 1998).

1985 yılındaki ABD’deki veriler ftalosiyanim pigment ve boyalarının üretiminin yıllık 6.400 ton ve oniki farklı ürün çeşidinin olduğunu göstermektedir. 1987 yılında ise yıllık üretim 47.000 ton’dur. Bugün endüstride mavi ve yeşil renklendirici talebini karşılamak için Dünya çapında binlerce ton ftalosiyanim üretilmektedir (Wöhrle, 2001).

Keşfinin ilk yıllarında yalnızca pigment özellikleri bilinen ve boya endüstrisinde kullanılan ftalosiyanimlerin günümüzde aşağıda belirtilen alanlarda kullanım alanı bulmaktadır.

- 1-Reversible gas sensör özelliklerinden dolayı (kimyasal sensör) aygıt yapımında,
- 2-Elektronik cihazların imalatında,
- 3-Fталosiyanimlerin zengin π elektron sistemlerinden dolayı, kanser terapisi ve diğer uygulamalarda fotodinamik belirteç olarak (ZnPc, AlOHPc, R= -SO₃H),
- 4-Optiksel kompütör olarak okuyucu/yazıcı diskler gibi uygulamalarda ve anlatılan bilgileri depolama sistemlerinde,

- 5-Sülfür ayrılmasında katalizör olarak CoPc R=-SO₃H),
- 6-Elektrik akımı veren cihazlar için elektrokatalizör olarak,
- 7-Enerji jeneratörleri ve pil hücrelerinin yapımında,
- 8-Lazer boya ve yarı iletken malzeme olarak,
- 9-Fotokopi makinelerinde (TiOPc),
- 10-Renkli sıvı kristal yapımında,
- 11-Polimerik davranışları ile petro kimya endüstrisinde ve pek çok endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır.

2.22.1. Boyar madde ve pigment uygulamaları

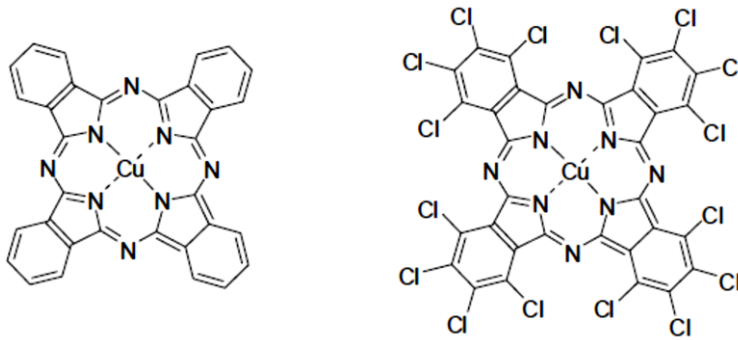
Ftalosiyanın renk tonu aralığı, sınırlı olmasına ve sadece spektrumun mavi yeşil kısmını kaplamasına rağmen, mükemmel dayanıklılık (solmama) özellikleri, temiz oluşu ve rengin yoğunluğu, maddenin pek çok alanda kullanılmasını sağlamıştır. Mükemmel mavi ve yeşil boya maddeleri olarak ftalosiyaninler tekstil dışında inkjet dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyarmadde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanin üretilmektedir (McKeown, 1998).

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, zwitter iyonik yapıya sahip CI-pigment mavi 15 kodlu ftalosiyanin türevinin yapısında bazik amin grupları ve sülfonik asit grupları bulunmaktadır. Boya yapısındaki sülfonat ve serbest amino grupları nedeniyle alkali mürekkepte çözünürken, amin ve sülfonat grupları arasında gerçekleşen zwitter-iyon oluşumu nedeni ile kağıt üzerinde çözünmemektedir. Hem ftalosiyanin mavi (bakır ftalosiyanin) hem de ftalosiyanin yeşil (klorun 14–16 atomlarını içeren bakır polikloro ftalosiyanin), boya pigmentleri olarak geniş kullanım alanı bulmuştur (Thomas, 1990).

Ftalosiyanin mavi ve yeşil, tüm boya çeşitlerinde kullanıma sahiptir; dış boyalar, çeşitli tiplerde emülsiyon boya, otomobil cilaları örnek olarak verilebilir. Koyu ya da pastel tonlarda dış ortamın etkilerine karşı mükemmel bir dayanıklılık gösterirler. Boya sistemlerinin dayanıklılığı uygun biçimde formüle edildiklerinde istenen standartlara uyması için kristalize olmayan tipleri geliştirilmiştir. Ftalosiyaninlerin diğer pigmentlerle karışımı, boya alanında bazı özel kullanımlar bulmuştur. Buna örnek olarak, bakır ftalosiyaninin % 5–75 halojene edilmiş

izodibenzatronlarla daha kırmızı bir pigment oluşturmak için karıştırılmasını verebiliriz. Yine, bakır ftalosiyanınin % 33–90 oranında sarı α -aromatik açilamino antrakinin ile yeşil renk vermek üzere karıştırılmasını; metalik alüminyum ile ya da krom hidroksit – demir hidroksit kombinasyonu ile olağan dışı boya etkileri oluşturmak için karıştırılması örnek verilebilir. Boya ve laktama için uygun olan ftalosiyanınlerin taşıyıcılarda hazırlanan dispersiyonları yıllardır mevcuttur. Metalli ftalosiyanınler, metal yüzeyler üzerinde doğrudan metalli ftalosiyanın oluşturarak metal yüzeyleri kaplamada kullanılmaktadırlar. Geniş metal yüzeyler, bunları ftalonitrilin asetonadaki çözeltisine daldırıp, kurutup daha sonra metali kapalı bir etüvde yaklaşık 350°C’de ısıtarak metalli ftalosiyanınle kaplanabilir. Ayrıca, 310°C’de ftalonitrilin buharına tutarak da kaplama yapılabilir. Kaplama, oldukça dayanıklıdır; rengin tonu kullanılan metale bağlıdır ancak, çoğunlukla kızıl mavidir (Thomas, 1990).

Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismi ile bakır ftalosiyanınin ilk kez 1953 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfürik asitten yeniden çöktürme ile α -tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanınin pigmentinin parlaklığı artırılmıştır (Şekil 2.76). Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β -tipi taneciklere dönüşmesini engellemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyanınler kullanılmıştır. Bakır ftalosiyanınin çözünürlüğünü arttırmak için bir veya daha fazla sülfü grubu içeren türevleri sentezlenmiştir. Sülfonik asit grubuna sahip bakır ftalosiyanınlerin amin tuzları ise solvent boyalar olarak adlandırılmaktadırlar. Çünkü bu tür ftalosiyanınler pek çok solventte oldukça yüksek çözünürlüğe sahiptirler (Heinfling-Weidtmann vd, 2001).



Şekil 2. 76. Bakır ftalosiyanınin pigmentleri

Ftalosiyanınlerin ticari önemi üç temel faktöre bağlıdır:

a) Maviden yeşile kadar uzanan hoş berrak renklere sahip olmaları;

b) Kimyasal yönden son derece kararlı olmaları;

c) Işığa karşı mükemmel dayanıklılıklarıdır.

Diğer renklere karşı bu özelliklerin tümünü bir arada bulmak güçtür. Klorofil ve hemoglobin gibi doğal boyalarla karşılaştırıldıklarında, klorofil ve hemoglobin ışıkla, ısıyla ve ılımlı koşullarda bile kimyasallarla kolaylıkla bozunmaktadırlar. Ftalosiyanimler eşsiz özelliklere sahiptirler. Çok pahalı olmalarına rağmen bunların renk koyulukları ve özellikle dayanıklı olmaları maliyetlerini azaltmaktadır (Gregory, 2000). Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyanimler; tekstilde, inkjet dolma kalem mürekkeplerinde, plastiklerde ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Günümüzde, endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanim üretilmektedir (Bekaroğlu, 1996). Spor arabalar başta olmak üzere, arabaların boyanmasında mavi ve yeşil pigmentler kullanılmaktadır. Bakır ftalosiyanimler başlı başına mavi pigmentlerdir. Bilindiği gibi bunlar pek çok polimorfik formlara sahiptirler. Bunlardan α - ve β -formları daha önemlidir. Orta derecede kararlı kızıl mavi α -formu daha çok yağlı boyamada tercih edilirken, daha kararlı yeşilimsi mavi β -formu bandrollerde kullanılan mürekkeplerde tercih edilmektedir (Gregory, 2000). Boya sensörlü güneş pilleri üzerine yapılan çalışmalarda, ftalosiyanim ve türevleri önemli bir yer tutmaktadır. Bu çalışmalarda, ilgili tetrapirel metal kompleksleri ve ftalosiyanimlerin uygulamaları incelenmektedir. Bağladıkları grupların pozisyonları ve türlerine göre simetrik, asimetrik ve eksenel süstitüe olarak ayrı ayrı incelenmektedirler (Li vd, 2010).

Tekstil baskı mürekkepleri için reçinelerin geliştirilmesiyle birlikte, ftalosiyanim pigmentleri, bu tür tekstil uygulamalarında artan bir kullanım alanı bulmuştur. Demir ftalosiyanim ya da onun sülfonatu, tekne boyları için baskı yardımcıları olarak kullanılmaktadırlar. Tekstil baskı mürekkeplerinin pek çok formülasyonu, ftalosiyanim pigmentlerini genellikle, % 10, % 20 ya da daha fazla pigment içeren, “pat” ya da “hamur” olarak adlandırılan, sulu dispersiyonlar halinde kullanılmaktadır. Sulu dispersiyon halindeki ftalosiyanim pigmentleri, reçine emülsiyonları ile birlikte, kâğıt boyamada da kullanılmaktadır. Ftalosiyanimlerde büyük ve rijit makrosiklik grupların bulunması selüloz (pamuk ve kâğıt) gibi açık zincirli yapılara sahip substratların boyanabilmesine olanak sağlamaktadır (Bergsten-Torralba vd, 2009; Dolencb, 2009).

2.22.2. Baskı mürekkep uygulamaları

Bugün kullanılan ftalosiyanimler, toz edilmesi oldukça güç olan eski ürünlerle kıyaslanırsa büyük bir gelişim olarak kabul edilir. 3 silindirli değirmende 2 geçişle tüm etkinliğinin % 98'ine sahip olacak şekilde geliştirilen tonerler mevcuttur. Reçineli ftalosiyanimler, daha yumuşak mürekkep, daha iyi akış ve gelişmiş bir doku sağlayan ilk ürünlerdir. Hala da bazı mürekkep türleri için kullanılmaktadırlar.

Bakır ftalosiyaniminin hem metastabil α -tipi, daha kırmızı tondadır ve kristalizasyonu arttıran çözücüler içermeyen taşıyıcılarda kullanılabilir. Sabun kaplayıcı baskı (sabunların üstüne yapılan), poster boyaları, karton mürekkepleri ve etiket baskısında kullanılır. Hem kristalize ve floküle olmayan hafif klorlanmış α -tipi, hem de daha yeşil olan, ancak, kristalize ve floküle olmayan β -tipi, kristalizasyona yol açan çözücülerle pigmentin temas halde olabileceği çözücü tipi mürekkeplerde kullanılır. β -bakır ftalosiyaniminin bazı türleri floküle olabilir, dolayısıyla, kullanılan sistemdeki flokülasyonun derecesinin tespit edilmesi gerekir. β -bakır ftalosiyanimin, "tavus kuşu tonu" olarak da bilinen bu ftalosiyanimin, 3 ya da 4 renk işlemi mürekkeplerinde kullanılır. Flokülasyon, pigmentle alüminyum p-tersiyer bütül benzoat ya da alüminyum benzoatın çöktürülmesi sonucu bertaraf edilir.

Ftalosiyanimin yeşili de, tüm baskı mürekkeplerinde kullanılır. Boya, kristalize olmayan bir boyadır ancak, bazı sistemlerde floküle olabilir. Floküle olamayan tipler de geliştirilmiştir. Yeşilin ton aralığı, son zamanlarda, sarıya doğru genişletilmiştir. Ftalosiyanimler, sabuna, aside, deterjana, alkaliye mükemmel bir direnç gösterirler; parafin ve çözücülerde çözünemezler, ışığa dayanıklıdırlar. Milori mavisinden iki kat daha güçlüdürler. Tavus kuşu mavisinin Eriyoglisin tipinden 4-7 kez, Ultramarin mavisinden 20 kez daha güçlü boyalardır. Ftalosiyanimler, uzun yağ alkidleri, ısı-ayarlı vernikler (buhara dayanıklı), hintyağı, madeni yağ, fleksografik mürekkep taşıyıcıları, parlak cilalar ve taş basma verniklerde mevcuttur. Ftalosiyanimler, maleik anhidrit ve akrilik asit içeren asit reçinelerine katılabilirler.

Permut ftalosiyanimlere baskı mürekkebi formülasyonu yapanlar için çekici kılacak özellikleri listelemiştir; Baskı mürekkebi (yayıncılık için): 4 renk baskı için kalıcı mavi.

- Metal litografi (taş basma): Kimyasal maddeler, yağlar ya da gıda asitleriyle reaksiyona girmez. Çözücüler ve yağlarda sızmaz.

- Flesografik ve gravür mürekkepleri: Alkoller, esterler ya da ketonlarda sızmaz. Yüksek asit reçineleri ile reaksiyona girmez. Geçirgen filmlerde kalıcıdır.
- Buhar-ayarlı mürekkepler: Glikollerle sızmaz, fumarik reçinelerle reaksiyona girmez.
- Litografi: Kalıcı işlem boyasıdır, döküm çözeltileri ile reaksiyona girmez.
- Gıda sarıcalar: Tereyağı ya da diğer gıda yağlarında sızmaz, laktik ve sitrik asitlerle reaksiyona girmez. Balmumu kaplamalarda sızmaz, toksit değildir.
- Sabun sarıcalar: Sabunda akmaz. Sabun ya da alkalilerle etkilenmez

2.22.3. Katalizör

Katalizörler hem endüstriyel önemleri hem de kimya bilimine katkıları nedeni ile kimyada önemli araştırma alanlarından biri olup kimya ve petrol rafineri işlemlerinin yaklaşık %90'ında kullanılmaktadırlar. Genel anlamıyla homojen ve heterojen olarak sınıflandırılabilir. Heterojen katalizörler homojen katalizörlere göre daha az etkin olmalarına karşılık dönüşüm işlemi sonunda kolaylıkla ortamdan alınabildiklerinden endüstriyel işlemlerde daha sık kullanılır (Filippova vd, 1995).

Yapay katalizörler bir anorganik asit veya baz kadar basit olabileceği gibi geçiş metal kompleksleri gibi oldukça karmaşık bir yapıya da sahip olabilirler. Geçiş metalleri içeren katalizörlerin çoğu makrohalkalı metal bileşikleridir. Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanin katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyaninin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizörün geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır (Filippova vd, 1995).

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrodları yerine metalli ftalosiyanin ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır (Thomas, 1990).

Ftalosiyanin bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallerle ftalosiyanin oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyaninler

heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem MeroX işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanın bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyanınlar özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidirler (Nemykin vd, 2007).

Ftalosiyanınların katalizör özelliğinden özellikle petrol ürünlerinde ve sularda istenmeyen kükürlü bileşiklerin disülfid, sülfat gibi zararsız ürünlere dönüştürülüp uzaklaştırılmasında yararlanılmaktadır (Sun vd, 2006).

2.22.4. Sensör

Başta radikal lantanid bisftalosiyanınlar olmak üzere ftalosiyanınlar ve metal kompleksleri; yarı iletkenlik, elektriksel, optik ve redoks özellikleri nedeniyle sensör uygulamalarında sıkça kullanılmaktadırlar (De Saja and Rodriguez-Mendez, 2005). Ftalosiyanınlar tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında halojen (Cl_2 , Br_2 ve I_2) (Altındal vd., 2001; Miyata vd., 2003), ozon (O_3) (Schütze vd, 1995) ve azotoksit (NOX) (Wilson and Wright, 1992) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar (Zhou vd, 1996).

İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyanınlar en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi ve farklı organik yarı iletkenlere sahip ftalosiyanınların hazırlanabilmesi, ftalosiyanınların en büyük avantajıdır (Leznoff, 1989).

Ftalosiyanınların optik özelliklerindeki değişimlere dayanan sensörler de yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Elektron veren veya alan gazlara maruz bırakılmış ftalosiyanın ince filmlerinin UV-vis spektrumları değişebilmektedir. Bu değişimler, optik gaz sensörlerin tasarımında kullanılmaktadır (Campbell and Collins, 1995; Capone vd, 1999). Gazların elektronik absorpsiyon spektrumunda meydana getirdiği bu değişimler, metalli ftalosiyanınlara kıyasla nadir toprak elementlerinin bisftalosiyanınlarında daha belirgindir. Bu tür komplekslerin ince filmleri NO_2 , SO_2 , CO ve NH_3 gibi zehirli, patlayıcı ve organik gazlardan etkilenmektedir (Guo vd, 2008). Organometalik komplekslerin çok geniş bir sınıfını oluşturan geçiş metalli ftalosiyanınlarla elektrot yüzeylerinin kimyasal modifikasyonu elektrokimyasal sensörlerin ilerlemesinde önemli bir adım olmuştur.

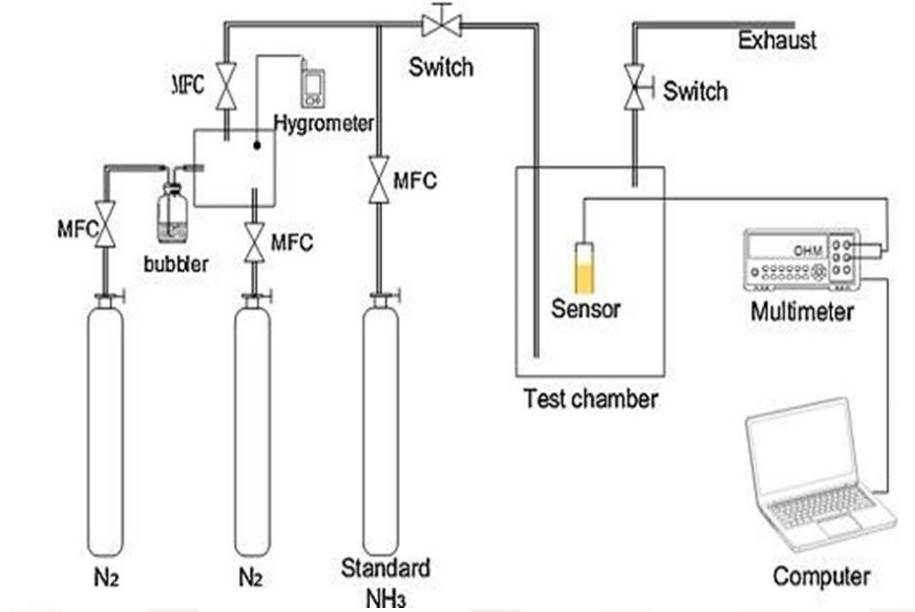
Ftalosiyanimler ile modifiye edilmiş elektrotlar, pek çok inorganik, organik, endüstriyel ve biyolojik bileşimin saptanmasında ümit verici sonuçlar göstermiştir. Bu nedenle bazı ftalosiyanimler özellikle kobalt ftalosiyanim (CoPc) ve türevleri redoks sistemlerinin geniş bir aralığında yeterli elektrokatalitik etkiye sahiptirler (Sivanesan and John, 2010). Ayrıca ftalosiyanimler, iyon seçici elektrotlarda da kullanılabilirler. Bu durumda ftalosiyanim-doplu membranın potansiyometrik cevabı, analizlenecek olan anyonun ftalosiyanim molekülünün merkezindeki metale aksiyal pozisyondan koordinasyonuna dayanmaktadır (Shahrokhian and Sourı, 2004).

2.22.4.1. Gaz sensörler

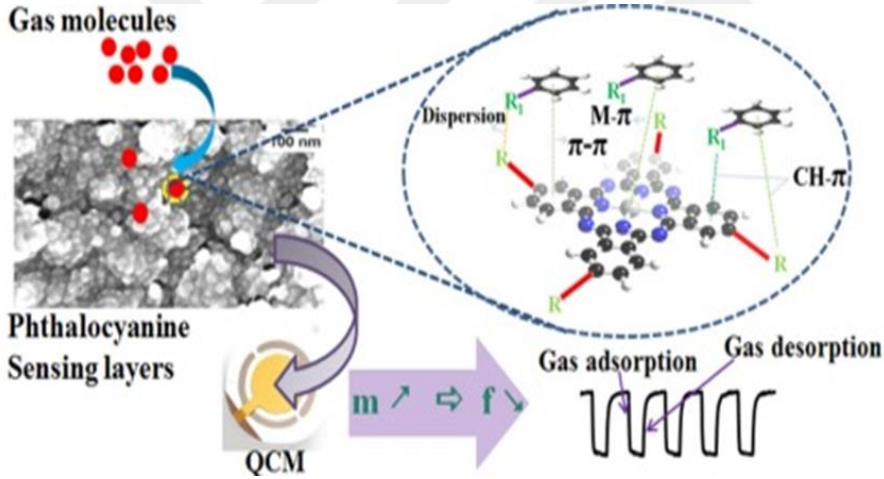
Bir gaz sensör sistemi, konsantrasyon, pH, basınç vb kimyasal bir girişi elektriksel yada optik sinyale dönüştüren aygıtlardır. Diğer bir ifadeyle kimyasal sensörler, kimyasal bilgiyi elektronik bilgiye dönüştüren aygıtlar olarak da tanımlanabilirler. Bir kimyasal sensör sistemi temel olarak dört birimden oluşmaktadır. Bunlar;

- Algılama Birimi
- Transduser Birimi
- Elektronik Birimi
- Pattern (Örüntü) Tanıma Birimidir.

Algılama Birimi: Ortamda bulunan ve algılanmak istenen kimyasal maddeyle etkileşen ve bu etkileşim sonucunda fiziksel özelliklerinde bazı değişimler olan “algılayıcı” bir malzemeden oluşur. Bir kimyasal sensör sisteminde en önemli birim algılama birimidir. Algılayıcı malzeme ile hedef moleküller arasındaki etkileşim, elektron alış-verişine, kütle değişimine dayalı, optik özelliklerinde değişim oluşturacak türden veya ısı alış-verişine dayalı bir etkileşim olabilir. İdeal bir kimyasal gaz sensöründe algılama birimi; ısı ve kimyasal olarak kararlı olmalı, ortamdaki gaz molekülleri ile etkileşmesi seçici ve hızlı olmalı ayrıca etkileşme sonucuna fiziksel özelliklerindeki değişim kolayca ölçülebilecek büyüklükte olmalıdır (Kumar vd, 2016; Zhihua vd, 2016). Gaz sensörlerinin şematik gösterimi Şekil 2.77’de, gaz sensörlerinde ftalosiyanimlerin gazları algılama mekanizması Şekil 2.78’de verilmiştir.



Şekil 2.77. Gaz sensörlerinin şematik gösterimi

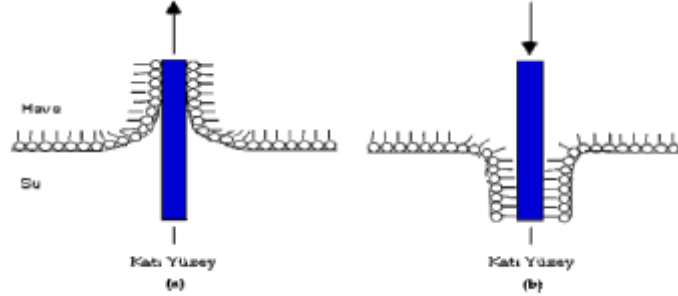


Şekil 2.78. Gaz sensörlerinde ftalosiyanın gazları algılama mekanizması

2.22.5. Yüzey filmleri

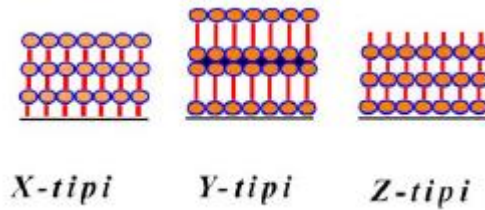
Yüzey tabakalarının bileşimi, çözelti yüzeylerinden ince kesitler olarak ve onların bileşimini analiz ederek bulunabilir. Tek molekül kalınlığa sahip yüzey filmlerine tek tabaka adı verilir. Bu tek tabakaların bir katı desteğe aktarılmış haline, bunları incelemek için teknikler geliştirmiş olan Irwing Langmuir ve Katherine Blodgett'e atfen, Langmuir-Blodgett filmi adı verilir. Langmuir-Blodgett (LB) filmleri, su-hava ara yüzeyinde, su üzerine yayılmış hidrofilik ve hidrofobik olmak üzere iki bölümden oluşan suda çözünmeyen amfifilik moleküllerin katı yüzey üzerine düzenli

çoklu tabakalar şeklinde transfer edilmesiyle oluşur (Şekil 2.79). LB tekniği moleküler düzeyde yapıyı kontrol eden düzenli tekli tabakaların elde edilmesinde kullanılmaktadır (Binks, 1991; Mukhopadhyay and Hogarth, 1994).



Şekil 2.79. Langmuir-Blodgett film gösterimi

Aynı madde üzerinde farklı türde LB filmler oluşturulabilmektedir (Şekil 2.80). Bunlardan en yaygın olanı tekli tabakaların katı üzerinde hem aşağı hem de yukarı yönde yönlendiği Ytipidir. Eğer tekli tabakalar sadece yukarı doğru yönlenmiş ise Z-tipi, aşağı doğru yönlenmiş ise X-tipi olarak adlandırılmaktadırlar. Bu teknikte kullanılacak ftalosiyanın, pek çok organik çözücünde çözünebilmesi ve amfifilik dereceleri oldukça önemlidir. Aksi takdirde hava/su ara yüzeyinde kararlı tekli tabakalar oluşturamazlar (Binks, 1991).



Şekil 2.80. Çok katlı Langmuir-Blodgett film türleri

Ftalosiyanın ince filmlerinin yapımında en çok LB tekniği kullanılmakta olup bunlar yaklaşık 1µm kalınlığındaki tabakalarıdır. Genellikle süstitüe olmayan ftalosiyanın organik çözücülerde çözünmedikleri için LB film yapımında kullanılamazlar. Bu nedenle çözünürlüklerini arttıracak grupların ftalosiyanın halkasına bağlanması gerekmektedir (Petty, 1996).

Son yıllardaki çalışmalar, zararlı gazları detekte edecek hassas ve ucuz gaz sensörlerin LB ince film tekniği yardımı ile organik moleküllerden üretilebileceğini gösterdi (Choudhury vd, 2006). Organik LB filmleri; telekomünikasyon

endüstrisinde, optik anahtar, elektronik sanayisinde baskı devre üretimlerinde, süperiletkenlik çalışmalarında, elektronik cihazlarda kapasitör olarak kullanılabilir. Piroelektrik malzemeler, askeri, sanayi ve uzay araştırmalarında sıcaklık değişimine duyarlı sensörler olarak, yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları termal kameralar, gece görüntüleme cihazları, hırsız ve yangın alarmları gibi güvenlik sistemleri olarak sıralanabilir. Bu tür sensörler ile çevre kirliliğinin ölçülmesi ve önlenmesinde kullanılacak gaz sensörleri LB film tekniği yardımı ile daha hassas ve daha düşük maliyet ile üretilebilir (Zhavnerko and Marletta, 2010).

2.22.6. Reaksiyon katalizleme

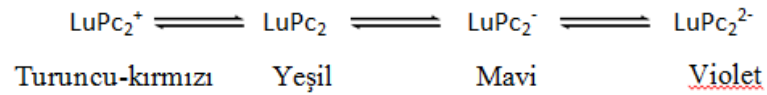
Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyanimler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Sitokrom P450 gibi biyolojik olarak gerekli porfirin içeren metalli enzimlerle çok sık karşılaştırılırlar. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanim katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyanimin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizör geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı yüzünden oldukça ilginçtir. Üzerinde çok çalışılan heterojen katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrotların yerine MPc ile kaplanmış yüksek oriyantasyonlu pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır. Birçok MPc oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesini değil de hidrojen peroksite iki elektronlu indirgenmesini katalizler. Dört elektronlu indirgenme üzerine sürdürülen çalışmaların birinde periferik olarak süstituentleri bulunan bazı CoPc ve FePc türevlerinin etkili olduğu bulunmuştur. Metalli ftalosiyanimler suyun yararlı bir yakıt olan hidrojene indirgenmesinde fotoalgılayıcı olarak da önerilmektedir. Ftalosiyanimler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizlerler. Uygun metalli ftalosiyanimlerle kompleks yapıldığında oksijenin reaktivliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalama reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal FePc ya da CoPc'ler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere MPc bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyanimler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir çünkü metalli ftalosiyanimin kendi

kendine yükseltgenmesi olmaz. CoPc'li karbon elektrotlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbon monoksitine daha sonra da karbon monoksitin metanolde elektrokimyasal indirgenmesi, SnPc ile kükürt dioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-t-SO₃H kullanarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır (Kobayashi and Lever, 1987).

2.22.7. Elektrokromik görüntüleme

Elektrokromizm elektrik alanı uygulanması sonucu maddenin renginin değişmesine neden olan tersinir işlem olarak tanımlanır. Birçok ftalosiyanın materyalleri, özellikle lantanit metal iyonlarının sandviç yapılı dimer kompleksleri, bu özelliği gösterir. Bu komplekslerden yapılan filmler birkaç farklı renk döngüsü gösterir. Bu nedenle görüntüleme cihazlarında kullanmak amacıyla birçok araştırmaya konu olmuştur (Rodríguez-Morgade and Hanack, 1997).

En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyaninler nadir toprak metallere (lantanitler) bisftalosiyaninleridir. Bu komplekslerin direk sentezleriyle genel formülü LnPc₂ olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc₂ olan nötral mavi bir ürün elde edilebilir. Nötral mavi ürün, LnPc₂'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgeme ürünü olan [Pc²⁻Ln³⁺Pc²⁻] anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanid bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanın halkasındaki π-elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir LnPc₂ molekülünün elektrokromik dönüşümleri Şekil 2.81'deki şekilde özetlenebilir (Markovitsi vd, 1987).



Şekil 2.81. LnPc₂ molekülünün elektrokromik dönüşümleri

2.22.8. Optik veri depolama

Kompakt diskler üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması, bilgisayar ve müzik endüstrisi için son yıllarda önemli bir gelişme olmuştur. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile

ftalosiyeninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilebilen ftalosiyenin malzeme üzerine verilen yüksek odaklı lazer ısıtma bu maddeyi noktasal veya kabarcık olarak süblimleştirmekte ve bu şekilde ortaya çıkan delikler de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işlemi gerçekleştirilmektedir (Emmelius vd, 1989).

2.22.9. Optik filtreler

Metalli ftalosiyeninler, moleküllerin birbirlerine paralel dizildikleri kristaller oluşturduklarında iyot gibi bir elemanla uygun depolama yapılırsa moleküler metaller oluşur. Metalli ya da metallsiz ftalosiyeninler kullanılarak görünür ışığı tutup kızılötesi ışınları geçiren optik filtreler yapılır. Monomerik ftalosiyenin kromoforlar; fotokimyasal kararlılıkları ve spektral absorpsiyonları nedeni ile optik filtre uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Bu özellikler, ftalosiyeninleri ışın kaynağı yoğunluğunun ve spektral dağılımının kontrolü ve ayarlanması için ideal bileşikler haline getirmektedirler. Ftalosiyeninler dar aralıklı Q-bandları, dalgaboyunda keskin bir eşiğin oluşmasına olanak sağlamaktadırlar. Organik boyaların kullanıldığı filtrelerde, boya cam, jelatin veya plastik üzerine homojen bir tabaka halinde kaplanmalıdır. Jelatin filtrelerde suda çözünen boyalar kullanılmaktadır. Suda çözünür dendrimerik ftalosiyeninler haricindeki pek çok monomerik ftalosiyenin bu koşullar altında kuvvetli agregasyon sergilediğinden jelatin filtrelerde kullanılamamaktadır (Ng vd, 1999).

Ftalosiyenin bileşiklerinin termoplastik ve termoset polimerlerle dağılımları; esnek optik filtrelerin üretilmesine olanak tanımaktadır. Bu esnek optik filtreler, istenilen şekil ve boyutlarda kesilerek işlenebilirler. Ftalosiyeninlerin; polimer matriksine uyumluluk göstermeleri ve plastik içinde homojen monomerik boya çözeltileri oluşturmaları gerekmektedir. Ftalosiyeninlerin periferik grupları uyumluluğu arttıracak yönde çeşitlendirilebilir; örneğin kumilfenoksi gruplarının varlığı tetra sübstitüe ftalosiyeninlerin polikarbonat matriksine dağılımını teşvik etmektedir. Termoplastik polimerlerin kullanıldığı durumlarda dağılım; polimer ve ftalosiyenin bileşiğinin çözeltilisinin hazırlanmasıyla basit bir şekilde sağlanır. Bu çeşit filtreler; vinilasetat-etilen kopolimerin okta- α -butoksi sübstitüe ftalosiyeninler ile örtülmesiyle elde edilir (Haeringen vd, 1998).

2.22.10. Organik alan etkili transistörler

Organik alan etkili transistörler (OFET'ler) moleküler elektronikte potansiyel uygulamaları nedeni ile son zamanlarda çok dikkat çekmektedir. Ftalosiyanimler bu tür cihazların aktif birer bileşenidir (Guillaud vd, 1998). Bu konuda gerçekleştirilen ilk çalışmalarda ftalosiyanimin tabanlı transistörler; yarıiletken (LuPc₂) ve yalıtkan (ZnPc) ftalosiyanimlerden oluşan iki katlı yapılarıdır. Daha sonraları alan etkili transistörlerin üretiminde, hem p-tipi yarıiletkenlik (havada) hem de n-tipi davranış (vakumda) sergileyen aktif yarıiletken (doğal ya da doplanmış yalıtkan) katman genelde, yüksek eşik voltajına neden olan hataların çokça gözlemlendiği ince filmlerdir (Zhang vd, 2005). Ftalosiyanimlerin doğal yük taşıma özelliklerinin incelenmesi ve yüksek hareketlilik eldesi için tek kristal ve submikrometre boyutlu tek kristal sıralı bakır ftalosiyanim kuşakları, sentezlenmiş ve OFET cihazları üretilmiştir. Bu cihazlar düşük eşik voltajı ve yüksek taşıyıcı mobilitesi sergilemektedirler (Tang vd, 2006).

2.22.11. Elektrofotografi

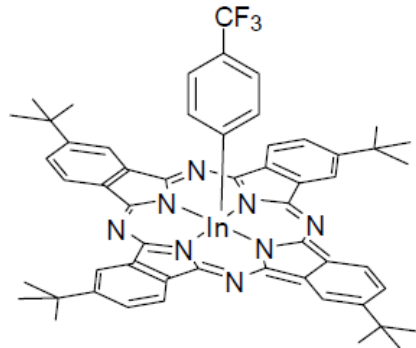
Işık ve elektriğin kullanımı ile görüntü oluşturma işlemi olan elektrofotografi, özellikle fotokopi ve lazer baskı alanlarında yaygın kullanımı olan bir teknolojidir. Ftalosiyanimler hem fotokondaktörde kopya oluşum prosesi, hem de substrat görünen kopya üretiminde görev yapan oldukça önemli kimyasal maddelerdir. Modern lazer yazıcılarda latent görüntünün oluşturulmasında kullanılan materyaller arasında en etkili olan madde titaniloksiftalosiyanimin tip IV polimorfudur. Bu bileşiğin yarıiletken kızılötesi lazerlerle uyumluluğu mükemmeldir. Renkli fotokopi cihazların ve lazer yazıcıların tonerlerinde CI-Pigment Mavi 15 kodlu bakır ftalosiyanim pigmenti kullanılmaktadır (Enokida vd, 1990).

Amorf selenyum metali elektrofotografik baskı işlemlerinde fotoiletken olarak kullanılmaktaydı. Üretim zorluklarından ve yüksek toksikliğinden dolayı yerini organik fotoiletken malzemelere bıraktı. Bunu takip eden on yıl içinde titanil (oksotitanyum) ftalosiyanimler pazarda en önemli yeri elde ettiler. Bunlar arasında y-formu en duyarlısı olarak belirtilmiştir. Bir süre önce galyum ftalosiyanim ve alüminyum μ -okso dimer gibi yeni fotoiletken ftalosiyanimler piyasaya sunuldu. Galyum ftalosiyaniminin dimeri 820 nm'nin altında titanil ftalosiyaniminin y-formundan

biraz daha az duyarlıdır. Fakat 850 nm civarında oldukça iyi duyarlılığa sahiptir. Alüminyum ftalosiyanınin dimeri 600–650 nm arasında foto duyarlıdır ve kısa dalga boylarında oldukça avantajlıdır ve görüntülemenin çözünürlüğünü geliştirmektedir (Enokida vd, 1990).

2.22.12. Optik uygulamalar

Optiğin bir dalı olan non-lineer optik, ışığın nonlineer ortamdaki davranışını incelemektedir. 1960'lı yıllarda lazer mekanizmasına dayanan şiddetli ışık kaynaklarının icadı, optik sensörlerin ve insan gözünün lazerlerden korunması için araştırma yapılmasını zorunlu kılmıştır (Anderberg vd, 1992). Yakın zamanda bu konu ile ilgili bazı malzemeler ve cihazlar geliştirilmiştir. Bu yeni malzemeler içerisinde, NLO özellik gösteren organik, organometalik bileşikler ve inorganik kompleksler sahip oldukları geniş nonlineerlikleri, kendilerine özgü cevaplama sürelerinin hızlı olması, oldukça geniş bir bant spektrumunda cevap vermeleri ve oluşumlarının kolay olması nedeniyle lazer ışığının şiddetinin azaltılmasında oldukça uygun adaylardır. Bu tür malzemelere örnek olarak porfirinler, ftalosiyaninler, fullerenler ve organometalik bileşikler verilebilir. Merkeze metal iyonunun bağlanması, lineer optik spektrumunda yoğun bir yük transfer geçişine sebep olur, nonlineer optik özelliği artırır. Özellikle porfirin ve ftalosiyaninler, birtakım yapısal modifikasyonlarla NLO özellikleri değiştirilebildiği, hızlı cevaplama süreleri, absorpsiyon kayıplarının az olması, dielektrik sabitlerinin düşük olması, ısıya ve çevre koşullarına dayanıklı olmaları nedeniyle çok daha kullanışlıdır (Şekil 2.82) (Roberts vd, 2009).



Şekil 2.82. Optik özellik gösteren indiyumftalosiyanınin yapısı

Son yıllarda ftalosiyeninler, ikinci harmonik jenerasyon (SHG), üçüncü harmonik jenerasyon (THG) ve optik azaltıcı (OL) cihazlarda kullanım için incelenmişlerdir (Rojo vd, 2000). Ftalosiyeninler simetri merkezine sahip oldukları düşünüldüğü için, NLO çalışmalarının pek çoğu üçüncü derece uygulamalarla ilgili olmuştur. Ancak simetri merkezi bulunmayan ftalosiyeninlerin sentezi daha zor olduğundan, SHG özelliklerini incelemek için daha az çaba harcanmıştır. Düşük simetriye sahip ftalosiyeninler, özellikle ikinci derece NLO özellikler gösterdiklerinden daha çok telekomünikasyon sistemlerinde, data üretiminde ve yüksek hızlı elektrooptik düğmelerde kullanılmaktadırlar. Düşük simetrikli ftalosiyeninler, ya makro halkaya, elektron iten veya elektron çeken süstitüentlerin bağlanması ile sentezlenirler ya da subftalosiyenin ve triazolhemiporfirazinler simetriyi azaltmak için kullanılırlar. Simetri merkezi olmayan bileşikler (subftalosiyeninler, triazolhemiporfirazinler gibi) sahip oldukları zengin yük-akış yapıları ile farklı derecelerde NLO cevaplar verebilmektedirler (Jin vd, 2005).

2.22.13. Kimyasal sensörler ve ışık yayan cihazlar

Literatürde kimyasal sensörlerin farklı tanımları verilmektedir. Kimyasal sensörlerin özellikleri ve gereksinimleri hakkındaki tartışmalar hala devam etmektedir. IUPAC tarafından verilen tanım aşağıdaki gibidir:

Bir kimyasal sensör; kimyasal bilgiyi yararlı analitik sinyale dönüştüren bir kısımdır. Bu bahsedilen kimyasal bilgi, analitin kimyasal bir reaksiyonundan ya da incelenen sistemin fiziksel bir özelliğinden kaynaklanabilir. Bir kimyasal sensör, analizörün gerekli bir bileşenidir. Kimyasal sensöre ek olarak; analizöre örnek verme, örnek taşıma, sinyal işleme, veri işleme (processing) gibi fonksiyonları gerçekleştiren kısmı içerebilir.

Kimyasal sensörler iki temel kısım içerir:

- Reseptör kısmı
- Transducer kısmı

Bazı kimyasal sensörler, bir membran araç içerebilir. Bir kimyasal sensörün reseptör kısmında, kimyasal bilgi transducer tarafından ölçülebilen enerji şekline dönüştürülür. Transducer kısmı; örnek hakkındaki kimyasal bilgiyi taşıyan, enerjiyi yararlı analitik sinyale dönüştürebilen kısımdır. Böyle olunca transducer seçimlilik göstermez. Wolfbeis'e göre; ideal bir kimyasal sensör; kimyasal ya da biyokimyasal

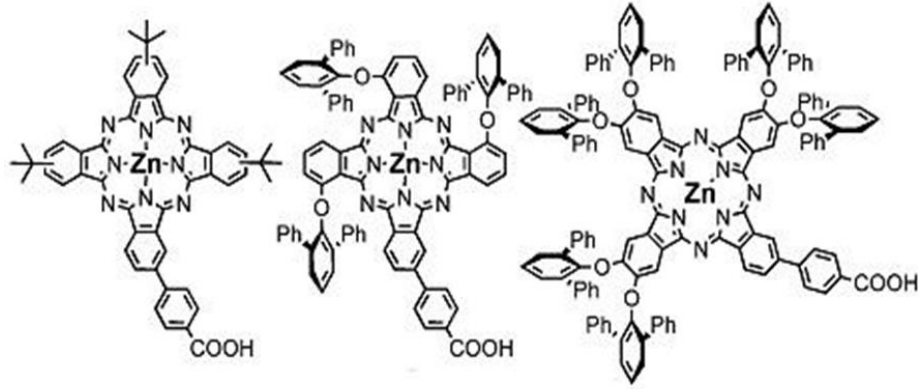
bir türün derişimini nicel ve tersinir olarak ölçebilen cihazdır. Genel bir tanıma işlemi ve bu işlemi bir sinyale dönüştürme özeliği vardır. Böyle bir sensör doğrudan örneğin içine daldırılabilir ve ölçüm sonuçları çok kısa sürede gösterilir. Örnek verme, reaktif ekleme ya da seyreltme gerekli değildir.

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

2.22.14. Organik güneş pilleri

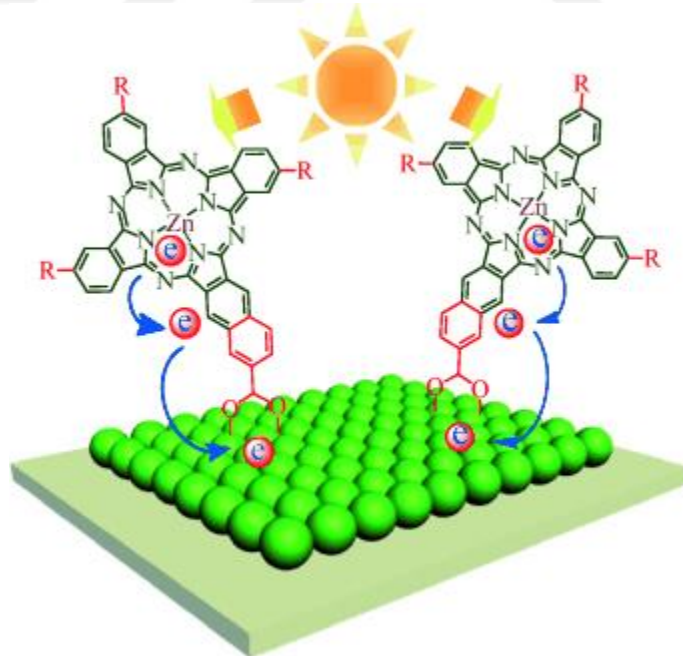
Ftalosiyanınler, etkin foton hasadı, zengin redoks kimyası ve p-tipi yarı iletkenlik özelliklerini sağlayan 700 nm civarında yüksek uyarılma katsayısını sağlayan bileşiklerdir. Ayrıca bu bileşikler yüksek kararlılığa, yüksek LUMO enerji seviyesine ve görece yüksek boşluk hareketliliğine sahiptirler. Bu özellikleri nedeniyle ftalosiyanınler, Güneş enerji dönüştürme sistemlerindeki uygulamalar için üzerinde en çok çalışma gerçekleştirilen bileşik sınıfını oluşturmaktadırlar. Ftalosiyanınler ve yarı iletken polimer veya fulleren gibi akseptör moleküllerle birlikte fotovoltaiik cihazlara anten olarak eklenmektedirler. Bu bağlamda; ftalosiyanın-C60 diyot ve ftalosiyanın esaslı polimer örnekleri sentezlenmiş ve bu örneklerden bazıları konjuge polimer/fulleren karışımlarına ilave edilmiştir. Ancak, bu yapılardan elde edilen verimlerin çok düşük olduğu gözlenmiştir (Martí vd, 2003). Boya ile hassaslaştırılmış güneş pillerinde (DSSC) fotonlar; gözenekli metal oksit gibi geniş bant aralığına sahip materyal tabakası üzerindeki boya molekülleri tarafından toplanmaktadır. Uv/mavi/kırmızı/yakın IR spektral alanlarındaki yoğun absorpsiyonları nedeniyle ftalosiyanınler DSSC'lerde boya olarak kullanılmaktadırlar (Hagfeldt and Graetzel, 1995). Boya hassas güneş pilleri (DSSC) düşük maliyetli, hafif ve esnek cihazlar olarak giderek artan bir ilgi çekmektedir. Metalli (MPc) IR-yakını bölgede güçlü emilim bantları sahip, ancak MPc istihdam DSSC verimlilikleri etkileyici olmamıştır (de la Torre vd, 2007). Verimliliđi artırabilmek için çeşitli sübtitüe metalli ftalosiyanınler sentezlenmiştir (Şekil 2.83.)

(Cid vd, 2009; Loutfy and Sharp, 1979; Loutfy vd, 1981; Ragoussi vd, 2012; Suemori vd, 2005).



Şekil 2.83. Güneş pillerinde kullanılan bazı ftalosiyenin yapıları.

Ftalosiyeninler optik absorpsiyonları, organik yarıiletken olmaları ve ışıl iletkenlikleri (foto iletkenlik) sayesinde elektronik ve fotoelektronik cihazlarda kullanılırlar. Foto iletken olarak lazer yazıcılarda bulunmalarının yanı sıra CD (Compact Disk), aktif matris LCD ekran (Liquid Crystal Display) ve organik güneş pillerinin (Photovoltaic Cell) de yapısında yer almaktadırlar (Wöhrle vd, 2012). Fotovoltaik pilde ftalosiyeninlerin gösterimi Şekil 2.84’de verilmiştir.



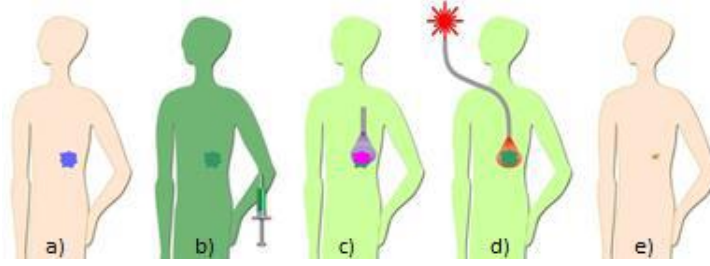
Şekil 2.84. Fotovoltaik pilde ftalosiyeninler

Ftalosiyeninler ve yarı iletken polimer veya fulleren gibi akseptör moleküllerle birlikte fotovoltaik cihazlara anten olarak eklenmektedirler (Rostalski and Meissner,

2000). Bu bağlamda; ftalosiyenin-C60 diyod ve ftalosiyenin-esaslı polimer örnekleri sentezlenmiş ve bu örneklerden bazıları konjuge polimer/fulleren karışımlarına ilave edilmiştir. Ancak bu yapılardan elde edilen verimlerin çok düşük olduğu gözlenmiştir (Martí vd, 2003). Boya ile hassaslaştırılmış güneş pillerinde (DSSC) fotonlar; gözenekli metal oksit gibi geniş band aralığına sahip materyal tabakası üzerindeki boya molekülleri tarafından toplanmaktadır. Uv/mavi/kırmızı/yakın IR spektral alanlarındaki yoğun absorpsiyonları nedeniyle ftalosiyaninler DSSC’lerde boya olarak kullanılmaktadırlar (Hagfeldt and Graetzel, 1995).

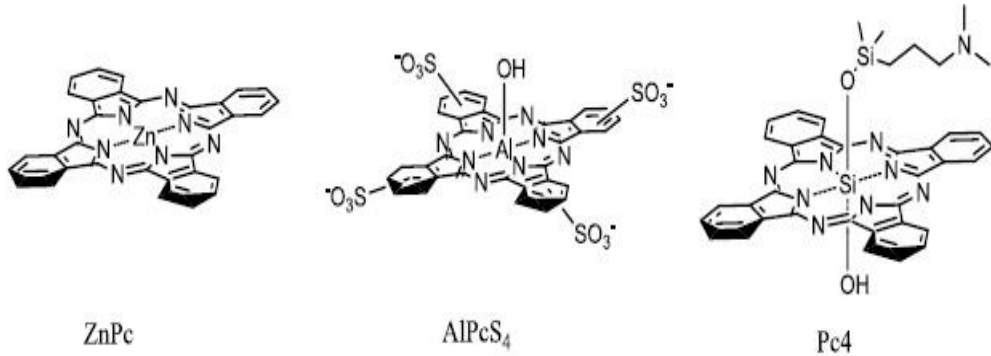
2.22.15. Fotodinamik terapi (PDT) uygulamaları

Günümüzde, kanser tedavisinde bütün Dünyada yaygın olarak kullanılan üç ana yöntem; ameliyat, kemoterapi ve radyoterapidir. Radyoterapi ışınla (x-ışını) tedavi yöntemidir. Vücudun içinden ve dışından ışınlama olarak ikiye ayrılır. Dıştan tedavide, x-ışınları bir makineden doğrudan kanserli organa ve çevresindeki dokuya yönlendirilir. İçten tedavide ise, içine radyoaktif madde konulan kapsüller kişinin vücut boşluğuna, tümörün üzerine ya da çevresine yerleştirilir. Bazı kişilere yalnızca tek bir seans tedavi uygulanırken, bazılarının birkaç seansa ihtiyacı olabilir. Bazı hastalarda radyoterapiden sonra yorgunluk, deride kızarıklık ya da yanma hissi, mide bulantısı, kusma ve ishal gibi yan etkiler görülebilir. Ameliyat, kemoterapi ve radyoterapiye destek olarak, bağışıklık sistemini, kanserle savaşma yönünde çalışmaya özendirilen ilaç (immunoterapi) tedavileri de yapılmaktadır. Bu üç ana kanser tedavi yöntemine alternatif olabilecek olan fotodinamik terapi (photodynamic therapy (PDT)) A.B.D, Almanya, Japonya, İngiltere, Fransa, Hollanda, Kanada gibi birçok ülke sağlık kurumu tarafından birçok kanser tedavi uygulamaları için onaylanmıştır. PDT 1960’ların başında şekillenmeye başlamış, 1980’lerin başında Amerikan Yiyecek ve İlaç Kurulu’nun (Food and Drug Administration (FDA) hematoporphyrin (HpD) türevi olan Photofrin isimli ilacın klinik uygulamalarına onay vermesiyle birçok kanserin tedavisinde uygulanmaya başlanmıştır. PDT, ışığa-duyarlı-ilacın (photosensitizer) hastaya damar yoluyla verilmesini (veya topikal olarak uygulanmasını) takiben bu ilacın tümörlü dokuda birikmesinin ardından, belli dalgaboyundaki ışık ile uyarılarak tümörü yok etmesi prensibine dayanır (Şekil 2.85.). Işığa-duyarlı bu ilaçların normal dokuya kıyasla tümörlü dokuda birikme ve muhafaza edilebilme eğilimleri çok daha fazladır (Kessel, 2004).



Şekil 2.85. Kanserli hücrelerin PDT ile tedavisinde kullanılan fotosensitizerin tümörlü dokudaki tedavi süreci. a) tümöre sahip olan hasta, b) damar yoluyla ışığa duyarlı madde (PS) uygulanması, c) ilacın hedefe ulaşması için bekleme süresi, d) bölge ışıklandırılması, e) tümörlü dokunun küçülmesi

Işık, normal dokuyla karşılaştırıldığında tümörlü dokuda daha uzun süre kalabilir. Fotosensitizer tarafından soğurulduğunda gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda, açığa çıkan aşırı reaktif ve son derece toksik 1O_2 , sadece o bölgede nekroz oluşumuna neden olur. 1O_2 ' in dokudaki ömrü çok kısa ($t < 5 \times 10^{-7} s$) ve lokaldir (difüzyon mesafesi yaklaşık = 0.1 μm). Böylelikle çevre dokuya zarar vermeden tümörlü bölgedeki hücrelerin ölmesi sağlanır (Patterson vd, 1990).



Şekil 2.86. Kanser tedavisi için klinik araştırmalarda kullanılan Pc yapıları

PDT'de birçok fotosensitizer (FS) ajan kullanılmaktadır. Fotodinamik terapi günümüzde kullanılan fotosensitizer ajanlar içinde Chloro aluminum tetra sulfon phthalocyanine-CASPC, Çinko ftalosiyenin, Silikon naftalosiyenin (Pc4) şeklinde isimlendirilen ftalosiyenin ajanlar da mevcuttur. Bu ajanlar 2. Kuşak FS'lar olup diamagnetik metal iyon içerirler ve 650-700 nm dalga boyunda ışığı güçlü bir şekilde absorbe eder. PDT alanında etkili olduğu kaydedilmiş birçok ftalosiyenin çalışmaları da mevcuttur. Bunların bazıları halen araştırma aşamasında olup pratikte henüz kullanılmayan ajanlardır (Muehlmann vd, 2015). Kanser tedavisi için klinik araştırmalarda kullanılan Pc yapılarına örnekler Şekil 2.86'da verilmiştir.

2.22.16. Sıvı kristal

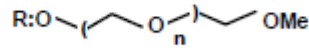
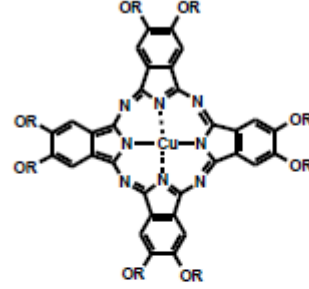
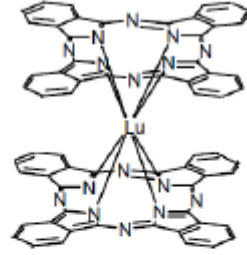
Anisotropik moleküllerden oluşan bazı organik maddelerde kristal halden sıvı hale geçiş iki veya daha fazla adımda gerçekleşir. Bu tür maddelerde katı ve sıvı fazlar arasında, hem katı hem de sıvı halin özelliklerinden bazılarını gösteren, termodinamik açıdan kararlı ilave fazlar oluşur. Bu özelliğe sahip maddelere sıvı kristal adı verilir. Bu fazda moleküller arası düzenlilik ve yönelim en belirgin özellikler olup bu yapı anizotropiktir. Moleküllerin dizili olmalarına rağmen hareketli oldukları sıvı kristal ara fazına, “mezomorfik faz” ya da sadece “mezofaz” denilir. Mezofazı (arafaz) oluşturan bu moleküllere de “mezojen” denir.

Sıvı kristal yapılar çift kırınımlı (birefringent) çözelti ve eriyikler oluştururlar. Bu özellikleri nedeniyle polarize ışığın kullanıldığı optik metodlarla incelenebilmektedirler. Ana zincirin kırılmadan düz bir şekilde bulunmasına neden olan sert yapılar eriyik halde veya çözültide sıvı kristal faz oluşumuna yol açarlar. Sert, çubuk şekilli moleküller sıvı kristal bölgelerde uzun moleküler eksenleri boyunca tercih edilen yönde düzenlenirler. Bu düzenlenmeler polarize mikroskop ile parlak veya daha çok renkli alanlar olarak görülebilirler.

Sıvı kristaller, pratik uygulamaları açısından büyük bir öneme sahiptirler ve saatler, hesap makinaları, dizüstü bilgisayar ekranları gibi elektrikli gösterge cihazlarında büyük ölçüde kullanılırlar. Bu özelliklerin tümü sıvı kristallerin anisotropik madde olmalarının sonucudur. Sıvı kristaller, uygulanan elektrik ya da magnetik alanların yönüne göre yönetici vektöre bağlı olarak farklı davranış gösterirler. Ayrıca sıvı kristal ekranların kullanıldığı osilografi ve televizyon göstergeleri de geliştirilmiştir.

Ftalosiyanın metal kompleksleri diskotik metallomezojenler arasında en fazla çalışılmış konulardan birisidir. 4,4,4,4-tetrakarboksilik asid ftalosiyanın sodyum tuzunun liyotropik mesomorfizminin 1979 yılında sentezlenmiş olmasına rağmen bu sınıfın ilk termotropik bileşiği Simon ve arkadaşları tarafından 1982 yılında sentezlenmiştir. Sıvı kristal ftalosiyaninlere olan ilgi bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyellerinden kaynaklanmaktadır. Ftalosiyaninler birçok özelliğinin yanı sıra, sahip oldukları yan gruplara bağlı olarak sıvı kristal özellik gösterirler. Sekiz dodesiloksimetil yan zinciri ile süstitüe edilmiş, metal içeren veya metalsiz ftalosiyanın türevleri çok geniş sıcaklık aralıklarında mezofaz özellik gösterirler. X-ışını kırınım verileri bu moleküllerde merkez atomundan bağımsız

olarak 31 Å luk sabit tabaka parametrelili iki boyutlu bir hegzagonal yapı gösterir. Poli (oksoetilen)-sübstitüe bakır ve lutesyum ftalosiyeninlerin sıvı kristal özellikleri Şekil 2.87'de verilmiştir.



n : 0 1a 2c
 : 1 1b
 : 2 1c
 : 3 1d

Bileşik	Mezomorfik Özellikler(°C)
1a C ₁₁₂ H ₁₂₈ O ₃₂ N ₁₆ Lu	K 264 I
1b C ₁₄₄ H ₁₉₂ O ₄₈ N ₁₆ Lu	K 138 I
1c C ₁₇₆ H ₂₅₆ O ₆₄ N ₁₆ Lu	K 53 Col _b 57 I
1d C ₂₀₉ H ₃₂₀ O ₈₀ N ₁₆ Lu	Sıvı
2c C ₈₈ H ₁₂₈ O ₃₂ N ₈ Cu	K 62 Col _b 260 ^x I

K: Kristal faz

I: İzotropik sıvı faz

X: 260 °C' de bozunmayla birlikte erime

Şekil 2.87. Poli (oksoetilen)-sübstitüe bakır ve lutesyum ftalosiyeninlerin sıvı kristal özellikleri



3. MATERYAL METOT VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR

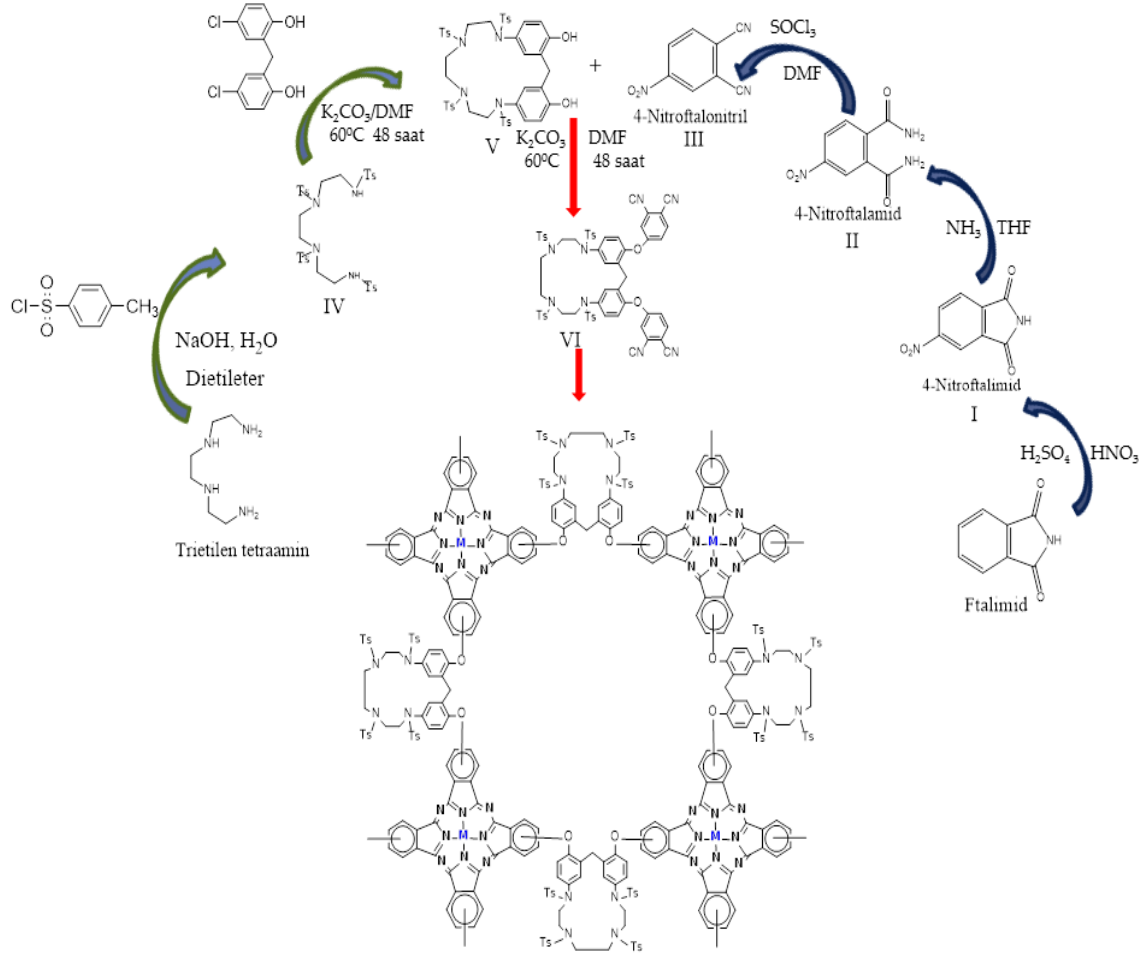
3.1. Kullanılan kimyasallar

Trietilentetraamin, p-toluen sülfonil klorür, 2,2'-Metilenbis(4-klorfenol), kloroform (CHCl₃), dietanolamin, ftalimit, tiyonil klorür (SOCl₂), DMF (N,N-dimetilformamid), potasyum karbonat (K₂CO₃), susuz metal tuzları (CuCl₂, NiCl₂, CoCl₂, Zn(CH₃COO)₂), DBU (1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene), Etil alkol, sülfirik asit (H₂SO₄), amonyak gazı (NH_{3(g)}), HNO₃ (nitrik asit), dimetil sülfoksit (DMSO), tetrahudrafuran (THF), dietil eter, potasyum bromür (KBr), metil alkol, petrol eteri, piridin, derişik hidroklorik asit (HCl), sodyum bikarbonat (NaHCO₃), derişik amonyak (NH₃).

3.2. Kullanılan cihazlar

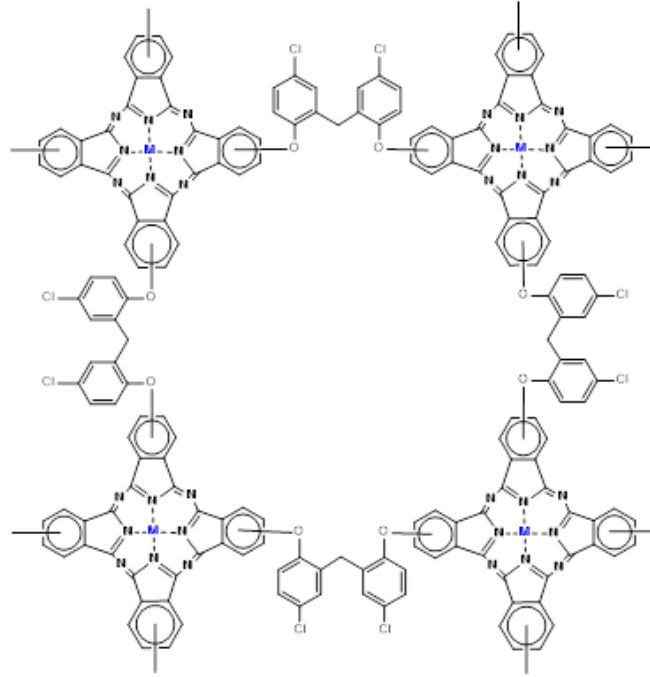
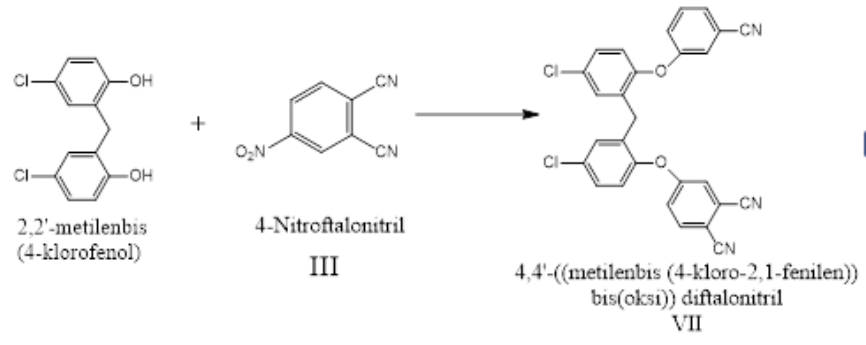
- Erime Noktası Tayin cihazı Electrothermal -IA9200 sentezlenen maddelerin E.N(mp) tayini için kullanıldı.
 - Hassas terazi tüm hassas tartım işlemlerinde kullanıldı.
 - Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı sentez süreçlerinin gerçekleştirilmesi için kullanıldı.
 - Differential thermal analysis TA Q600 SDT+BRUKER TENSOR 27 FTIR (TGA,DTA),
 - Vertex 80V Bruker FTIR spektrometresi,
 - GBC CINTRA 20 UV-Vis spektrometresi,
 - Elementel analiz sonuçları marka:Costech model:ECS 4010,
- Ftalosiyanın moleküler yapısının aydınlatılmasında kullanıldı.

3.3. Deneysel çalışmalar



M	2H	Cu	Co	Ni	Zn
	1	2	3	4	5

Şekil 3.1. 4-nitroftalimid bileşiğinin (I) sentez reaksiyonu 4,4'-((4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan-1,3,6,6'-diil)bis(oksi))diflalonitril bileşiği (VI) içeren metallsiz ve metalli ftalosiyanın polimerlerinin sentezinin özet gösterimi

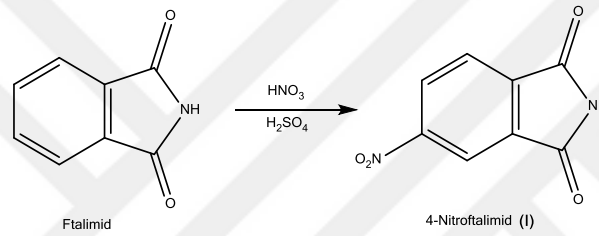


M	2H	Cu	Co	Ni	Zn
	6	7	8	9	10

Şekil 3.2. 4,4'-((metylenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril (VII) bileşiği içeren metallsız ve metalli ftalosiyanın polimerlerinin sentezinin özet gösterimi

3.3.1. Ftalimitden 4-nitroftalimid bileşiğinin (I) sentezi

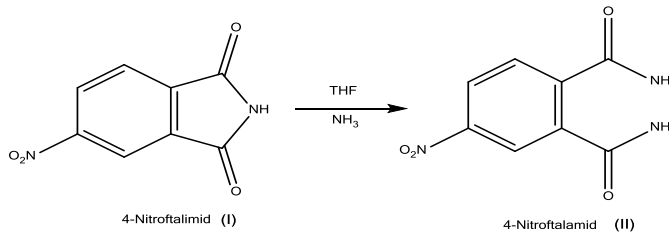
4-Nitroftalimit (I) bileşiğinin sentezi için bir litrelik bir balonda derişik sülfirik asit ve % 100 lük nitrik asidin 4:1 (V/V) oranında hazırlanmış 250 ml'lik karışımına, 40 g (0.27 mol) ftalimit, sıcaklık 15°C geçmeyecek şekilde yaklaşık 15 dakika aralıklarla ilave edildi. Sıcaklık yavaşça 35°C çıkarıldı ve bu sıcaklıkta 45-50 dakika karıştırıldı. Karışımın renginin sarıya döndüğü gözlemlendi. Karışımın sıcaklığı 0°C'ye düşürüldü ve 1000 g buza sıcaklığı 15°C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş döküldü. Oluşan çökelek vakumda süzülerek soğuk suyla yıkanıp kurutuldu. Etil alkolde kristallendirildi. 36.50 g ürün elde edildi. Verim: % 70, Erime noktası: 194°C. Kapalı formülü $C_8H_4N_2O_4$ (192.13 g/mol) (Young and Onyebuagu, 1990).



Şekil 3.3. 4-nitroftalimid bileşiğinin (I) sentez reaksiyonu

3.3.2. 4-Nitroftalimitden 4-nitroftalamid bileşiğinin (II) sentezi

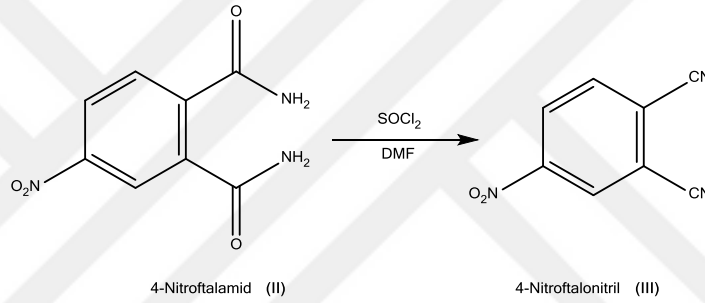
4-Nitroftalamid (II) bileşiğinin sentezi için iki litrelik balonda, 50 g (0.26 mol) 4-nitroftalimit (I) 500 ml tetrahidrofuran (THF)'da çözüldü. Çözeltinin sıcaklığı 40°C'ye çıkarıldı. Daha sonra çözeltiliye 360 ml derişik NH₃ ilave edildi ve çökelme gözlemlendi. Karışımdan 2 saat süreyle NH₃ gazı geçirildi. 0°C'ye soğutulan karışım vakumda süzüldü, çökelek soğuk suyla yıkandı ve kurutuldu. 24 g bileşik elde edildi. Verim: %73, Erime noktası:196°C, Kapalı formülü $C_8H_7N_3O_4$ (209.16 g/mol) (Young and Onyebuagu, 1990).



Şekil 3.4. 4-nitroftalamid bileşiğinin (II) sentez reaksiyonu

3.3.3. 4- Nitroftalamitden 4-nitroftalonitril bileşiminin (III) sentezi

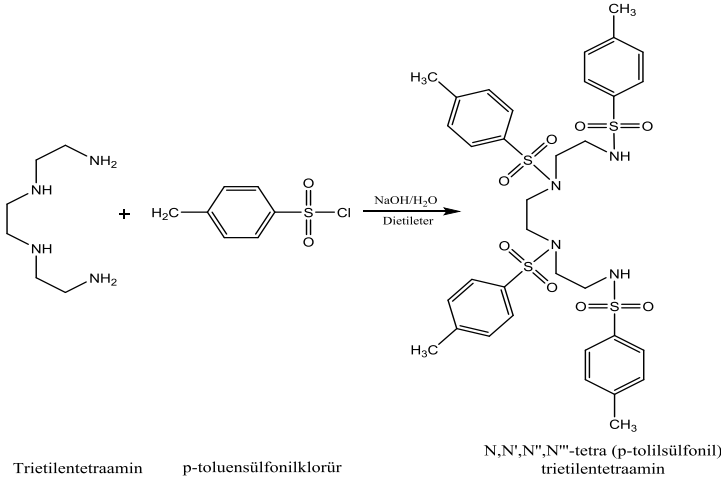
4-Nitroftalonitril bileşiminin (III) sentezi için bir litrelik iki boyunlu bir balona, 200 ml DMF konulup 0°C'ye kadar soğutuldu. Üzerine 7.30 ml tiyoniklorür (SOCl₂) sıcaklık 5°C'yi aşmayacak şekilde damla damla ilave edildi. Karışım 10 dakika karıştırıldıktan sonra 10 g (0.05 mol) 4-Nitroftalamid (II) kısımlar halinde 5°C'yi geçmeyecek şekilde ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı 2 saat 0-5°C aralığında tutuldu. Daha sonra oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 1000 g buz üzerine döküldü, oluşan çökelek süzüldü. Daha sonra çökelek önce saf su ardından %5'lik NaHCO₃ çözeltisi ile yıkandı. Tekrar saf suyla yıkanıp, kurutuldu. 7.48 g bileşik elde edildi. Verim: %90, Erime noktası: 141°C, Kapalı formülü C₈H₃N₃O₂ (173,13 g/mol) (Young and Onyebugu, 1990).



Şekil 3.5. 4-nitroftalonitril bileşiminin (III) sentez reaksiyonu

3.3.4. N,N',N'',N'''-tetra(p-tolilsülfonil)trietilentetraamin bileşiminin (IV) sentezi

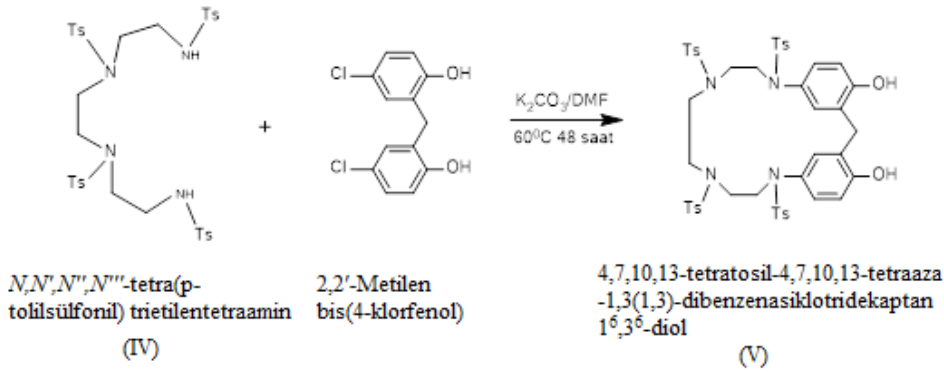
250 ml'lik behere 80 ml suda 16 g (0.40 mol) NaOH çözeltisi ve 14.60 g (0.10 mol) trietilen tetramin ilave edildi. Ardından 200 ml dietil eterde 76.27 g (0.40 mol) p-toluen sülfonil klorür çözeltisi hazırlanarak damla damla ilave edilerek hızlıca karıştırıldı. Sarı-beyaz renkli karışım oluştu. Reaksiyon 24 saat karıştırıldıktan sonra oluşan çökelekler süzüldü ve sırasıyla önce 500 ml su ile daha sonra 100 ml metanol ile iki kez kaynatıldı ve süzüldü. Beyaz renkli çökelek dietil eter ile yıkandı, kurutuldu. 74 g ürün elde edildi. Verim: % 97, Erime noktası: 174-176°C Kapalı formülü C₃₄H₄₂N₄O₈S₄ (762.97 g/mol) (Massah vd, 2006).



Şekil 3.6. *N,N',N'',N'''*-tetra (p-tolilsulfonil)trietilentetraamin bileşiğinin (IV) sentez reaksiyonu

3.3.5. 4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan 1⁶,3⁶-diol (V) bileşiğinin sentezi

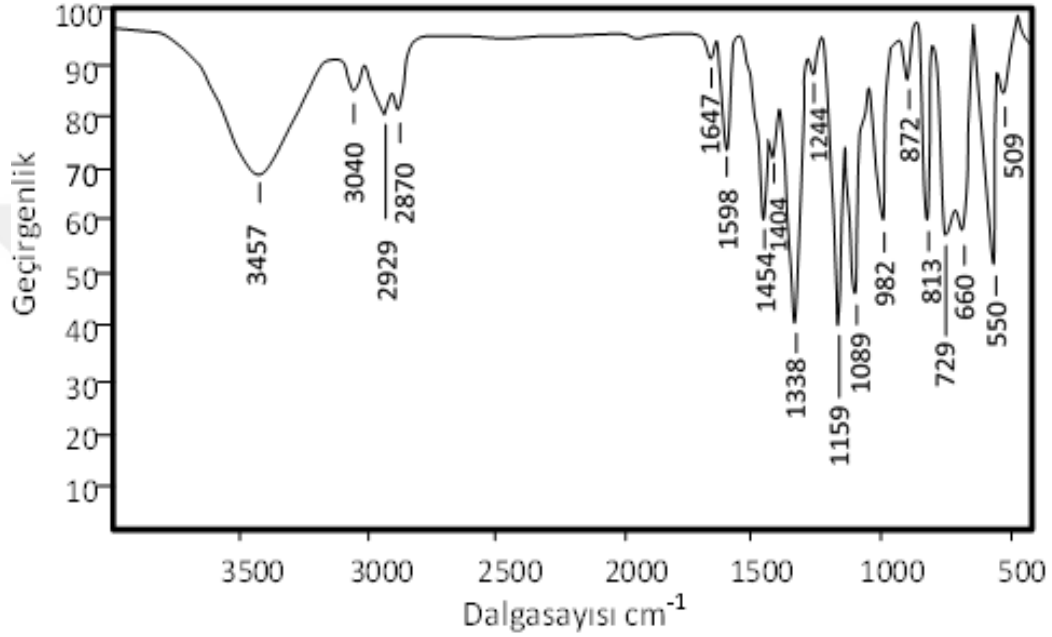
250 ml'lik balon içerisinde 15 g (0.02 mol) *N,N',N'',N'''*-tetra(p-tolilsulfonil) trietilentetraamin bileşiği (IV) 100 ml DMF'de çözüldü, 5.52 g (0.04 mol) susuz K₂CO₃ ilave edildi. N₂ atmosferi altında 60°C'de 2 saat karıştırıldı. Daha sonra 5.38 g (0.02 mol) 2,2'-Metilenbis(4-klorfenol)'ün 50 ml DMF çözeltisi önceki çözeltiliye 2 saat boyunca damla damla ilave edildi. N₂ atmosferi altında 60°C'de 48 saat reaksiyon sürdürüldü. Çözelti 500 g buz içerisine döküldü. Oluşan çökelek süzüldü, saf su ile yıkandı, kurutuldu. Sıcak etanol ve dietil eter ile yıkandı, vakum altında kurutuldu. 11.22 g ürün elde edildi. Verim: %58.50. Erime noktası: 187-189°C. Kapalı formülü C₄₇H₅₀N₄O₁₀S₄ (959.17 g/mol).



Şekil 3.7. 4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan 1⁶,3⁶-diol (V) bileşiğinin sentez reaksiyonu

Çizelge 3.1. 4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotride kaptan 1⁶,3⁶-diol bileşiğine (V) ait elementel analiz sonuçları

Elementel analiz	%C	%H	%N	%S
Teorik%	58.85	5.25	5.84	13.37
Bulunan%	58.72	5.13	5.70	13.14



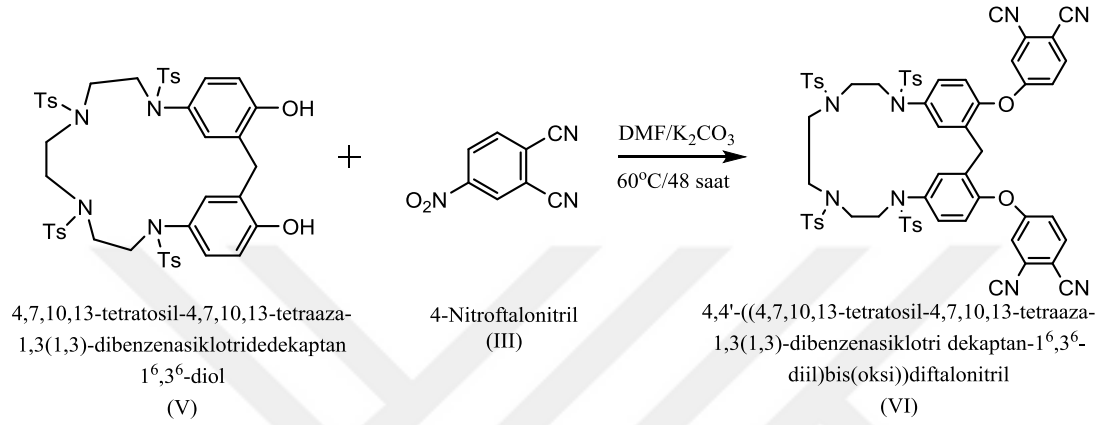
Şekil 3.8. 4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan 1⁶,3⁶-diol bileşiğine (V) ait IR spektrumu

FT-IR Spektrumu (KBr disk): 3457 cm⁻¹(-OH grubu gerilme); 3040 cm⁻¹ (aromatik -CH gerilme); 2929 cm⁻¹, 2870 cm⁻¹ (alifatik -CH gerilme); 1647 cm⁻¹, 1598 cm⁻¹, 1454 cm⁻¹ (aromatik C-C gerilme); 1338,1159 cm⁻¹ (S=O gerilme); 1244 cm⁻¹, 1089 cm⁻¹, 982 cm⁻¹, 813 cm⁻¹, 729 cm⁻¹, 660 cm⁻¹; 550 cm⁻¹ (Ar-S), 509 cm⁻¹ titreşim pikleri gözlemlendi.

3.3.6. 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotride kaptan-1⁶,3⁶-diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiğinin (VI) sentezi

250 ml'lik balonda 4.79 g (0.005mol) 4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridedekaptan1⁶,3⁶-diol bileşiği (V) 100 ml DMF'de çözüldü, 2.76 g (0.02 mol) susuz K₂CO₃ ilave edildi. N₂ atmosferinde 60°C'de 2 saat

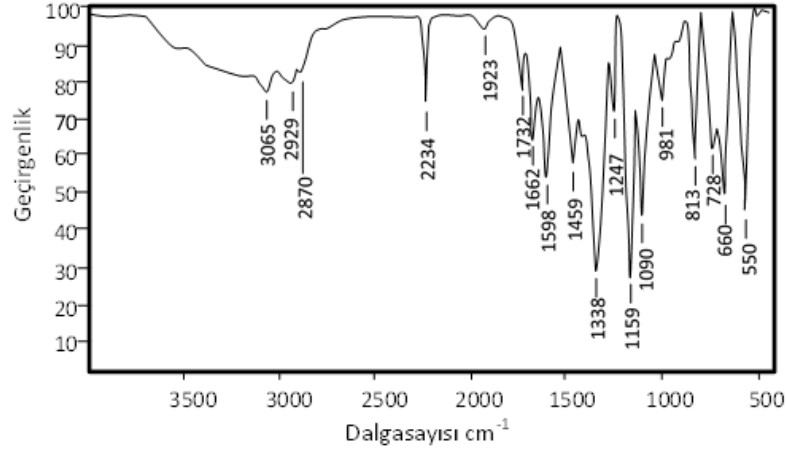
karıştırıldı. 1.73g (0.01 mol) 4-nitroftalonitrilin 20 ml DMF içerisindeki çözeltisi önceki çözeltiliye 2 saat süresince damla damla ilave edildi. N₂ atmosferinde 60°C’de 48 saat reaksiyona devam edildi. Çözelti 500 g buz içerisine döküldü. Oluşan çökelek süzüldü. Saf su ile yıkandı ve kurutuldu. Çökelek benzen, sıcak etanol daha sonra dietiler ile yıkandı, kurutuldu. 4.30 g ürün elde edildi. Verim: %71, Erime noktası: 105-107°C. Kapalı formülü C₆₃H₅₄N₈O₁₀S₄ (1211.41 g/mol).



Şekil 3.9. 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotride kaptan-1⁶,3⁶-diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiğinin (VI) sentez reaksiyonu

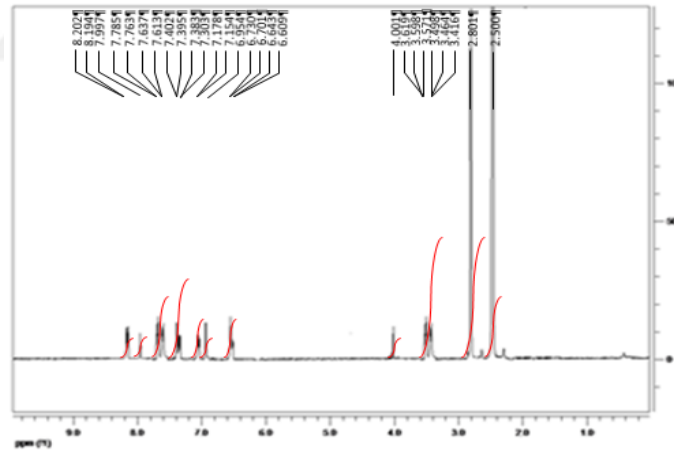
Çizelge 3.2. 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotri dekaptan-1⁶,3⁶-diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiğine (VI) ait elementel analiz sonuçları

Elementel analiz	%C	%H	%N	%S
Teorik%	62.46	4.49	9.25	10.59
Bulunan%	62.32	4.37	9.13	10.46



Şekil 3.10. 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklo tride kaptan-1⁶,3⁶-diil) bis(oksi))diftalonitril bileşiğine (VI) ait IR spektrumu

FT-IR Spektrumu (KBr disk): 3065 cm⁻¹ (aromatik –CH gerilme); 2929 cm⁻¹, 2870 cm⁻¹ (alifatik –CH gerilme); 2234 cm⁻¹ (–C≡N gerilme); 1923 cm⁻¹, 1732 cm⁻¹, 1662 cm⁻¹; 1598 cm⁻¹, 1459 cm⁻¹ (aromatik C–C gerilme); 1247cm⁻¹ (C–O gerilme); 1338 cm⁻¹, 1159 cm⁻¹ (S=O gerilme); 1090 cm⁻¹, 981 cm⁻¹, 813 cm⁻¹, 728 cm⁻¹, 660 cm⁻¹; 550 cm⁻¹ (Ar-S) titreşim pikleri gözlemlendi.



Şekil 3. 11. 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotride kaptan-1⁶,3⁶-diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiğine (VI) ait ¹H-NMR spektrumu

¹H-NMR Sektrumu (DMSO-d₆, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 2.8 ppm: (12 H) singlet, Ar-CH₃, metil protonu; 3.4-3.6 ppm: (12 H) triplet, CH₂-CH₂-N(Ts)- grubundaki halka içi ve halka dışı metilen protonları; 4.0 ppm: (2 H) singlet, Ar-CH₂-Ar grubundaki metilen protonu; 6.6-8.2 ppm: (28 H) multiplet, Ar-CH, metin protonları.

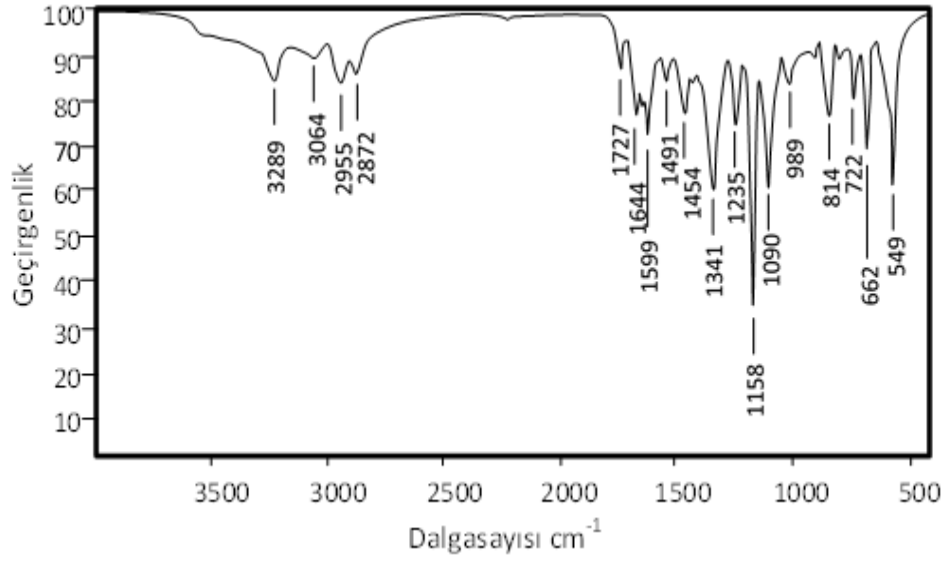
3.3.6.1. 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotride kaptan-1⁶,3⁶-diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiği (VI) içeren metalsiz ve metalli ftalosiyenin polimerlerinin sentezi ve deneysel sonuçları

3.3.6.1.1. Metalsiz ftalosiyenin polimerinin (H₂Pc) (1) sentezi ve deneysel sonuçları

50 ml'lik balonda 0.5 g (0.42 mmol) (4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan1⁶,3⁶-diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiği (VI) 20 ml n-bütanol içerisinde özündü. 4 damla DBU (1,8 diazobisiklo(5,4,0)undek-7-en) ilave edildi. N₂ atmosferi altında 48 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli çökelek süzüldü. Sıcak benzen, sıcak THF, sıcak etanol, sıcak metanol ve dietil eter ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. 0.23 g metalsiz ftalosiyenin polimeri elde edildi. Verim: % 45. Sentezlenen metalsiz ftalosiyenin polimeri (1) piridin, DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir.

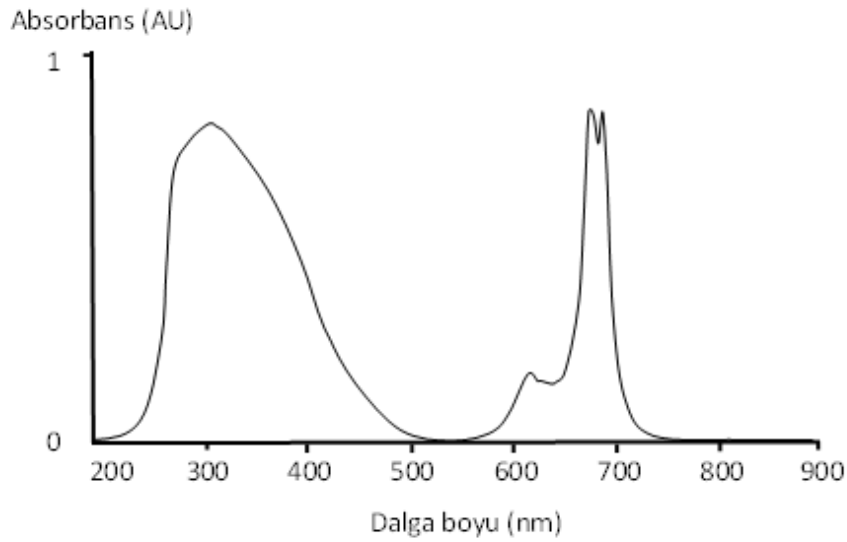
Çizelge 3.3. Sentezlenen metalsiz ftalosiyenin polimerine (H₂Pc) (1) ait elementel analiz sonuçları

Elementel analiz	%C	%H	%N	%S
Teorik%	62.41	4.57	9.24	10.58
Bulunan%	62.12	4.39	9.01	10.32



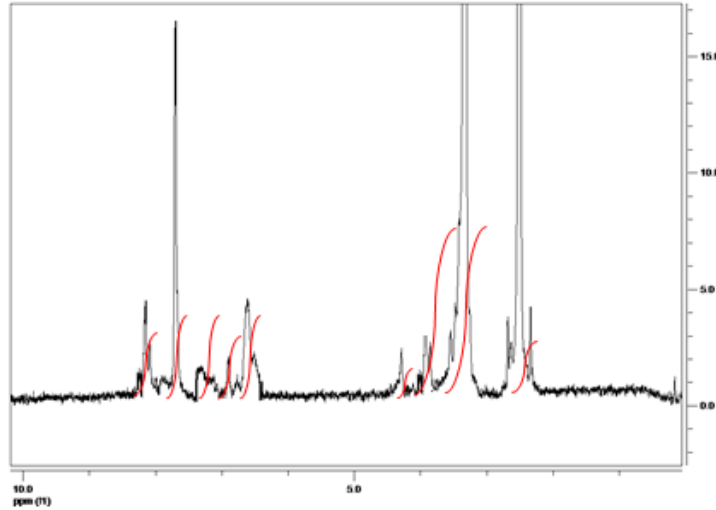
Şekil 3.12. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H₂Pc) (1) ait IR spektrumu

FT-IR Spektrumu (KBr disk): 3289 cm⁻¹ (N–H gerilme); 3064 cm⁻¹ (aromatik –CH gerilme); 2955 cm⁻¹, 2872 cm⁻¹ (alifatik –CH gerilme); 1727 cm⁻¹ (imit grubu); 1644 cm⁻¹, 1599 cm⁻¹, 1491 cm⁻¹, 1454 cm⁻¹ (aromatik C–C gerilme); 1235 cm⁻¹ (C–O gerilme); 1341 cm⁻¹, 1158 cm⁻¹ (S=O); 1090 cm⁻¹, 989 cm⁻¹, 814 cm⁻¹, 722 cm⁻¹, 662 cm⁻¹; 549 cm⁻¹ (Ar–S) titreşim pikleri gözlenmiştir.



Şekil 3.13. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H₂Pc) (1) ait UV-Vis. spektrumu

UV-Vis Absorbsiyon Spektrumu (λ_{max} /nm, 0.0015 g bileşik 1/10 ml DMSO):
Soret (B Bandı) 304; omuz 615; Q bandı 676-686.



Şekil 3.14. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H₂Pc) (1) ait ¹H-NMR spektrumu

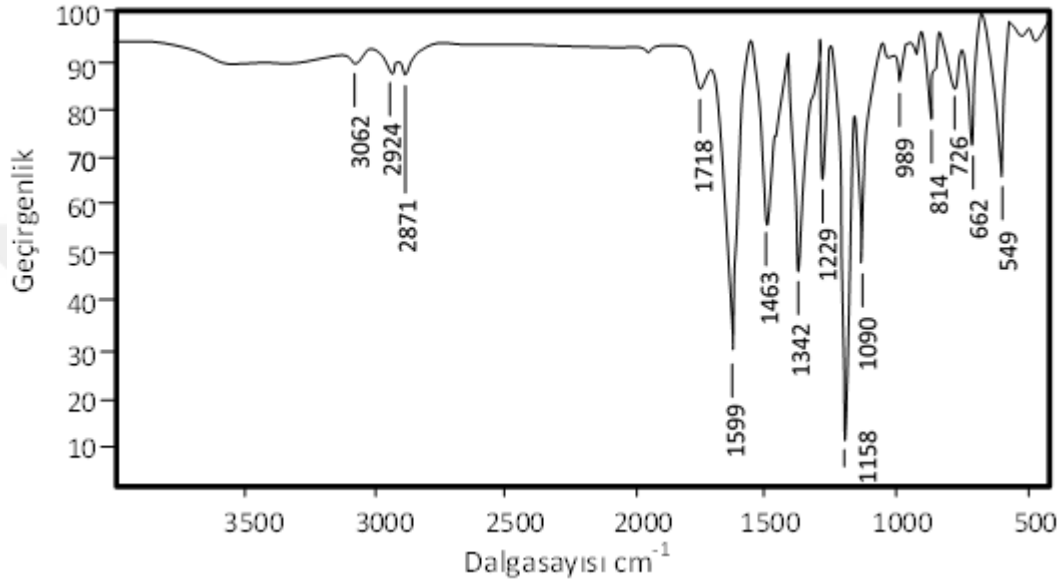
¹H-NMR Spektrumu (DMSO-d₆, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 3.3 ppm: (24 H) singlet Ar-CH₃, metil protonu; 3.8 ppm: (24 H) triplet CH₂-CH₂-N(Ts)- grubundaki halka içi ve halka dışı metilen protonları; 4.2 ppm: (4 H) singlet (Ar-CH₂-Ar); 6.6-8.2 ppm: (56 H) multiplet Ar CH, metin protonları.

3.3.6.1.2. Bakır içeren ftalosiyanın polimerinin (CuPc) (2) sentezi ve deneysel sonuçları

50 ml'lik balonda 0.50 g (0.42 mmol) (4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan^{16,36}-diil)bis(oksi)diftalonitril bileşiği (VI) 20 ml N,N-Dimetilaminoetanol içerisinde çözüldü. 0.03 g (0.21 mmol) susuz CuCl₂ ve 4 damla DBU (1,8 diazobisiklo(5,4,0)undek-7-en) ilave edildi. N₂ atmosferi altında 24 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli çökelek süzüldü. Sıcak benzen, sıcak THF, sıcak etanol, sıcak metanol ve dietil eter ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. 0.28 g bakır içeren ftalosiyanın polimeri elde edildi. Verim: %53. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimeri (CuPc) (2) piridin, DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir.

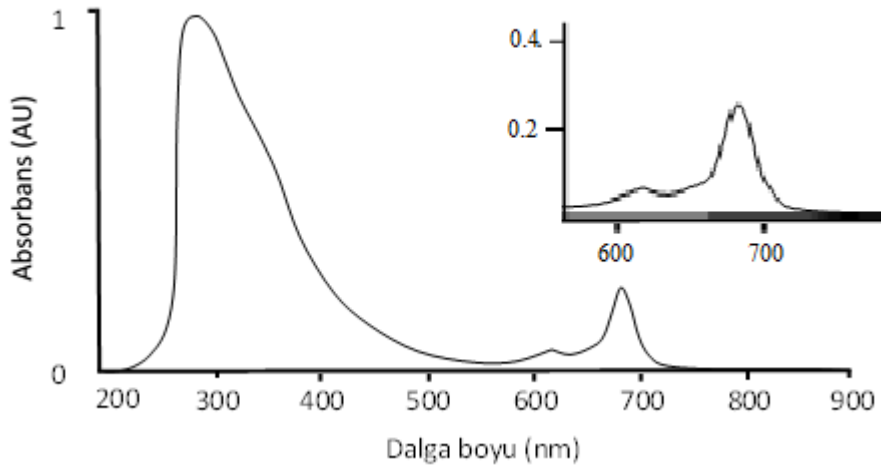
Çizelge 3.4. Bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (2) ait elementel analiz sonuçları

Elementel analiz	%C	%H	%N	%S
Teorik%	60.87	4.38	9.01	10.32
Bulunan%	60.59	4.21	8.80	10.12



Şekil 3.15. Bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (2) ait IR spektrumu

FT-IR Spektrumu (KBr disk): 3062 cm^{-1} (aromatik –CH gerilme); 2924 cm^{-1} , 2871 cm^{-1} (alifatik –CH gerilme); 1718 cm^{-1} (imit grubu); 1599 cm^{-1} , 1463 cm^{-1} (aromatik C–C gerilme); 1229 cm^{-1} (C–O gerilme); 1342 cm^{-1} , 1158 cm^{-1} (S=O); 1090 cm^{-1} , 989 cm^{-1} , 814 cm^{-1} , 726 cm^{-1} , 662 cm^{-1} ; 549 cm^{-1} (Ar–S) titreşim pikleri gözlenmiştir.



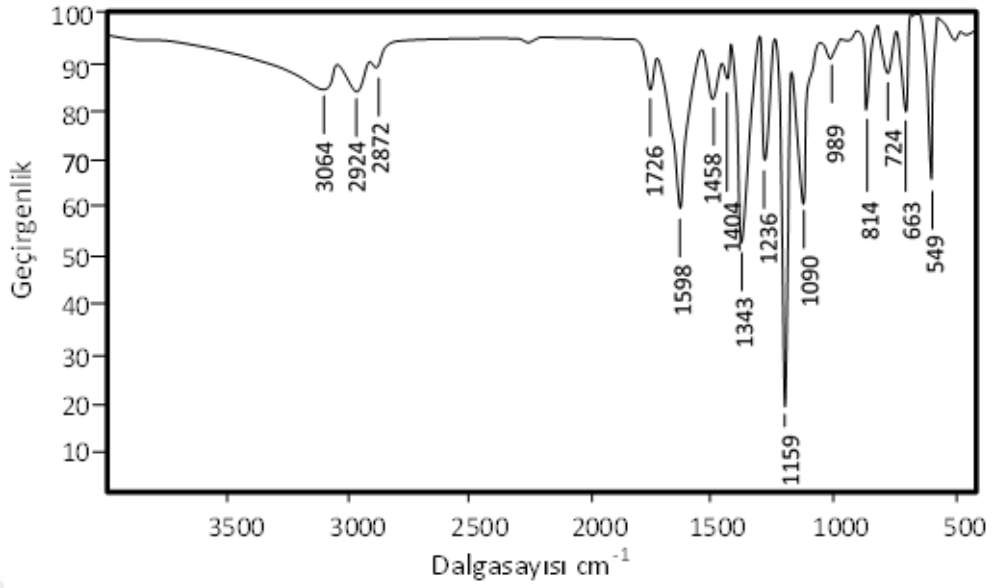
Şekil 3.16. Bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (2) ait UV-Vis. spektrumu
UV-Vis Absorbsiyon Spektrumu (λ_{max}/nm , 0.0015 g bileşik 1/ 10 ml DMSO):
 Soret (B Bandı) 304; omuz 622, Q bandı 681.

3.3.6.1.3. Nikel içeren ftalosiyanın polimerinin (NiPc) (3) sentezi ve deneysel sonuçları

50 ml'lik balonda 0.50 g (0,42 mmol) (4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan¹⁶,3⁶-diil)bis(oksi)diftalonitril bileşiği (VI) 20 ml N,N-Dimetilaminoetanol içerisinde çözüldü. 0.03 g (0.21 mmol) susuz NiCl₂ ve 4 damla DBU (1,8 diazobisiklo(5,4,0)undek-7-en) ilave edildi. N₂ atmosferi altında 24 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli çökelek süzüldü. Sıcak benzen, sıcak THF, sıcak etanol, metanol ve dietil eter ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. 0.29 g nikel içeren ftalosiyanın polimeri (NiPc) elde edildi. Verim: %55. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimeri (NiPc) (3) piridin, DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir.

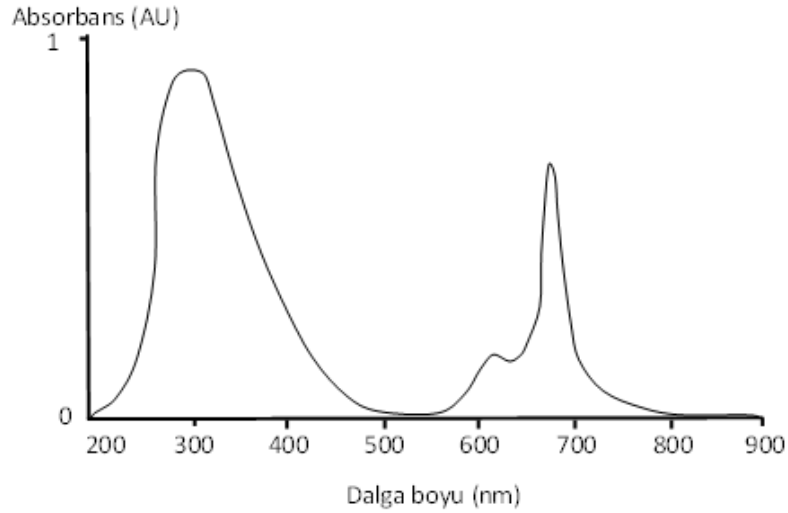
Çizelge 3.5. Nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait elementel analiz sonuçları

Elementel analiz	%C	%H	%N	%S
Teorik%	60.99	4.39	9.03	10.34
Bulunan%	60.63	4.23	8.84	10.14



Şekil 3.17. Nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait IR spektrumu

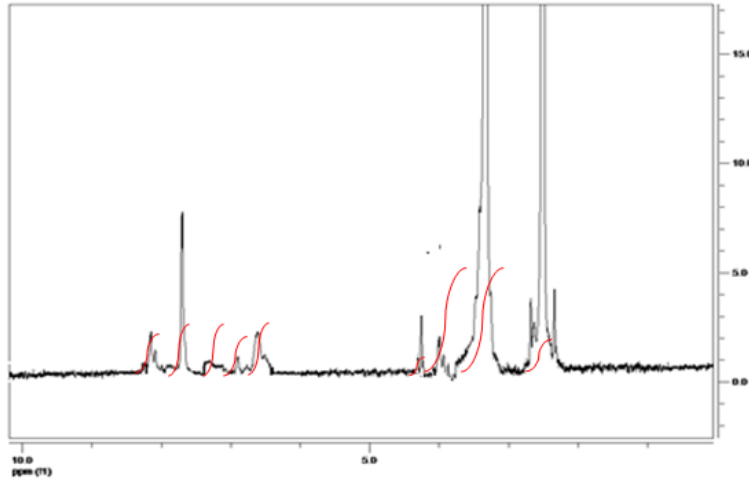
FT-IR Spektrumu (KBr disk): 3064 cm^{-1} (aromatik –CH gerilme); 2924 cm^{-1} , 2872 cm^{-1} (alifatik –CH gerilme); 1726 cm^{-1} (imit grubu); 1598 cm^{-1} , 1458 cm^{-1} , 1404 cm^{-1} (aromatik C–C gerilme); 1236 cm^{-1} (C–O gerilme); 1343 cm^{-1} , 1159 cm^{-1} (S=O); 1090 cm^{-1} , 989 cm^{-1} , 814 cm^{-1} , 724 cm^{-1} , 663 cm^{-1} ; 549 cm^{-1} (Ar–S) titreşim pikleri gözlenmiştir.



Şekil 3.18. Nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait UV-Vis. spektrumu

UV-Vis Absorbsiyon Spektrumu (λ_{max} /nm, 0.0015 g bileşik/10 ml DMSO):

Soret (B Bandı) bölgesi: 300; omuz 613, Q bandı bölgesi: 676.



Şekil 3.19. Nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait ¹H-NMR spektrumu

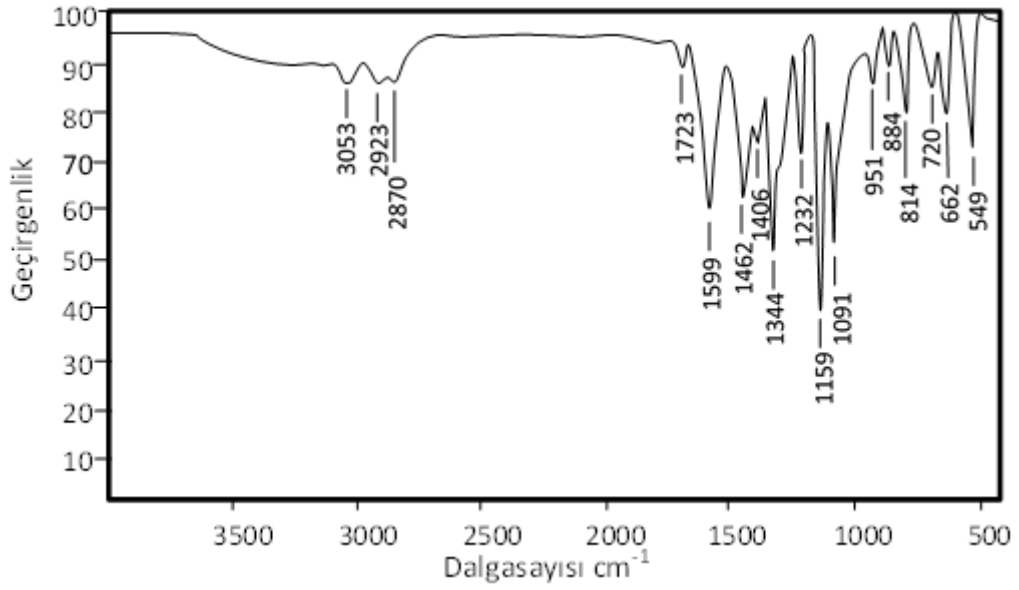
¹H-NMR Spektrumu (DMSO-d₆, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 3.2 ppm: (24 H) singlet, Ar-CH₃, metil protonu; 3.9 ppm: (24 H) triplet, CH₂-CH₂-N(Ts)- grubundaki halka içi ve halka dışı metilen protonları; 4.2 ppm: (4 H) singlet, Ar-CH₂-Ar; 6.6-8.2 ppm: (56 H) multiplet, Ar CH, metin protonları.

3.3.6.1.4. Kobalt içeren ftalosiyanın polimerinin (CoPc) (4) sentezi ve deneysel sonuçları

50 ml'lik balonda 0.5 g (0.42 mmol) ((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan^{16,36}-diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiği (VI) 20 ml N,N-Dimetilaminoetanol içerisinde çözüldü. 0.03 g (0.21 mmol) susuz CoCl₂ ve 4 damla DBU (1,8 diazobisiklo(5,4,0)undek-7-en) ilave edildi. N₂ atmosferi altında 24 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli çökelek süzüldü. Sıcak benzen, sıcak THF, sıcak etanol, sıcak metanol ve dietil eter ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. 0.27 g kobalt içeren ftalosiyanın polimeri (CoPc) elde edildi. Verim: %52. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimeri (CoPc) (4) piridin, DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir.

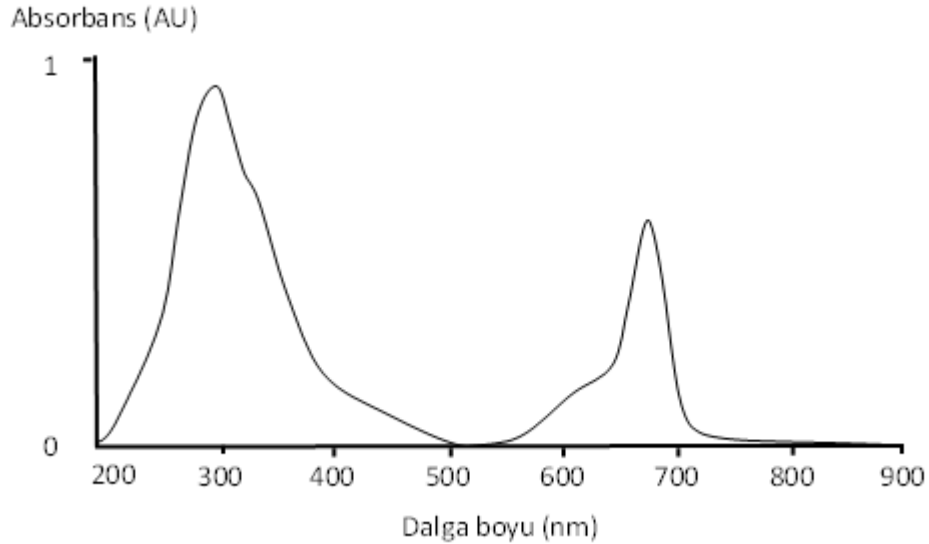
Çizelge 3.6. Kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (4) ait elementel analiz sonuçları

Elementel analiz	%C	%H	%N	%S
Teorik%	60.98	4.39	9.03	10.33
Bulunan%	60.62	4.22	8.83	10.14



Şekil 3.20. Kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (4) ait IR spektrumu

FT-IR Spektrumu (KBr disk): 3053 cm^{-1} (aromatik –CH gerilme); 2923 cm^{-1} , 2870 cm^{-1} (alifatik –CH gerilme); 1723 cm^{-1} (imit grubu); 1599 cm^{-1} , 1462 cm^{-1} (aromatik C–C gerilme); 1232 cm^{-1} (C–O gerilme); 1344 cm^{-1} , 1159 cm^{-1} (S=O); 1091 cm^{-1} , 951 cm^{-1} , 884 cm^{-1} , 814 cm^{-1} , 720 cm^{-1} , 662 cm^{-1} ; 549 cm^{-1} (Ar–S) titreşim pikleri gözlenmiştir.



Şekil 3.21. Kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (4) ait UV-Vis. spektrumu

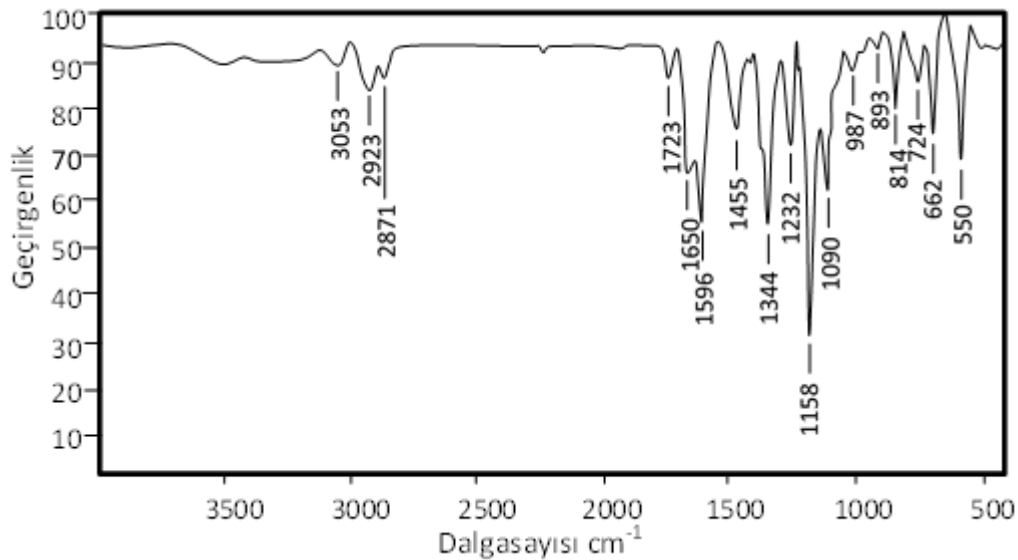
UV-Vis Absorbsiyon Spektrumu (λ_{max} /nm, 0.0015 g bileşik/10 ml DMSO): Soret (B Bandı) bölgesi: 300; omuz 614, Q bandı bölgesi: 677.

3.3.6.1.5. Çinko içeren ftalosiyanın polimerinin (ZnPc) (5) sentezi ve deneysel sonuçları

50 ml'lik balonda 0.50 g (0.42 mmol) ((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan¹⁶,3⁶-diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiği (VI) 20 ml N,N-Dimetilaminoetanol içerisinde çözüldü. 0.04 g (0.21 mmol) susuz Zn(CH₃COO)₂ ve 4 damla DBU (1,8 diazobisiklo(5,4,0)undek-7-en) ilave edildi. N₂ atmosferi altında 24 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli çökelek süzüldü. Sıcak benzen, sıcak THF, sıcak etanol, sıcak metanol ve dietil eter ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. 0.27 g çinko içeren ftalosiyanın polimeri (ZnPc) elde edildi. Verim: %51. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimeri (ZnPc) (5) piridin, DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir.

Çizelge 3.7. Çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait elementel analiz sonuçları

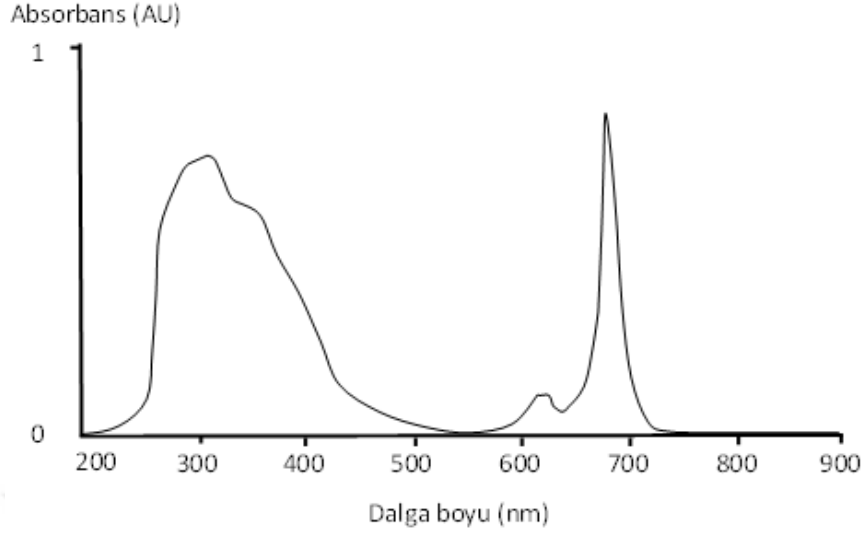
Elementel analiz	%C	%H	%N	%S
Teorik%	60.82	4.38	9.01	10.31
Bulunan%	60.54	4.20	8.81	10.12



Şekil 3.22. Çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait IR spektrumu

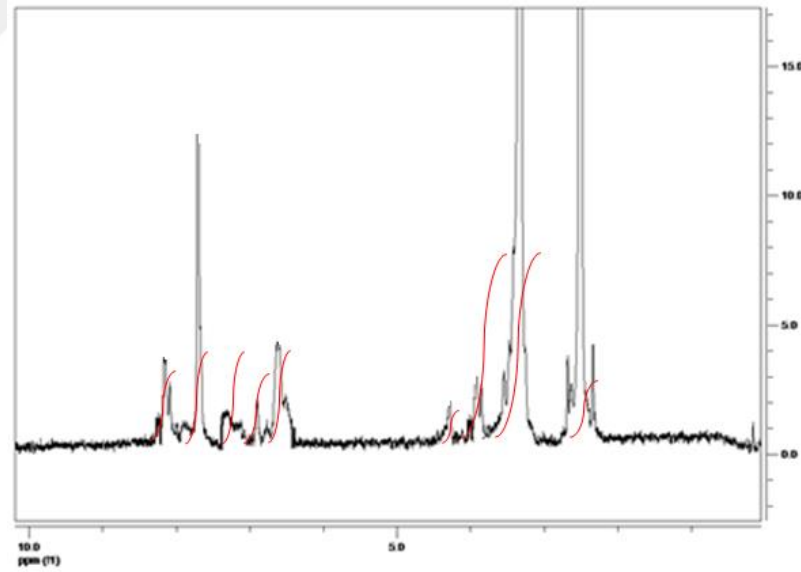
FT-IR Spektrumu (KBr disk): 3053 cm⁻¹ (aromatik –CH gerilme); 2923 cm⁻¹, 2871 cm⁻¹ (alifatik –CH gerilme); 1723 cm⁻¹ (imit grubu); 1650 cm⁻¹; 1596 cm⁻¹, 1455 cm⁻¹ (aromatik C–C gerilme); 1232 cm⁻¹ (C–O gerilme); 1344 cm⁻¹, 1158 cm⁻¹

(S=O); 1090 cm^{-1} , 987 cm^{-1} , 893 cm^{-1} , 814 cm^{-1} , 724 cm^{-1} , 662 cm^{-1} ; 550 cm^{-1} (Ar-S) titreşim pikleri gözlenmiştir.



Şekil 3.23. Çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait UV-Vis. spektrumu

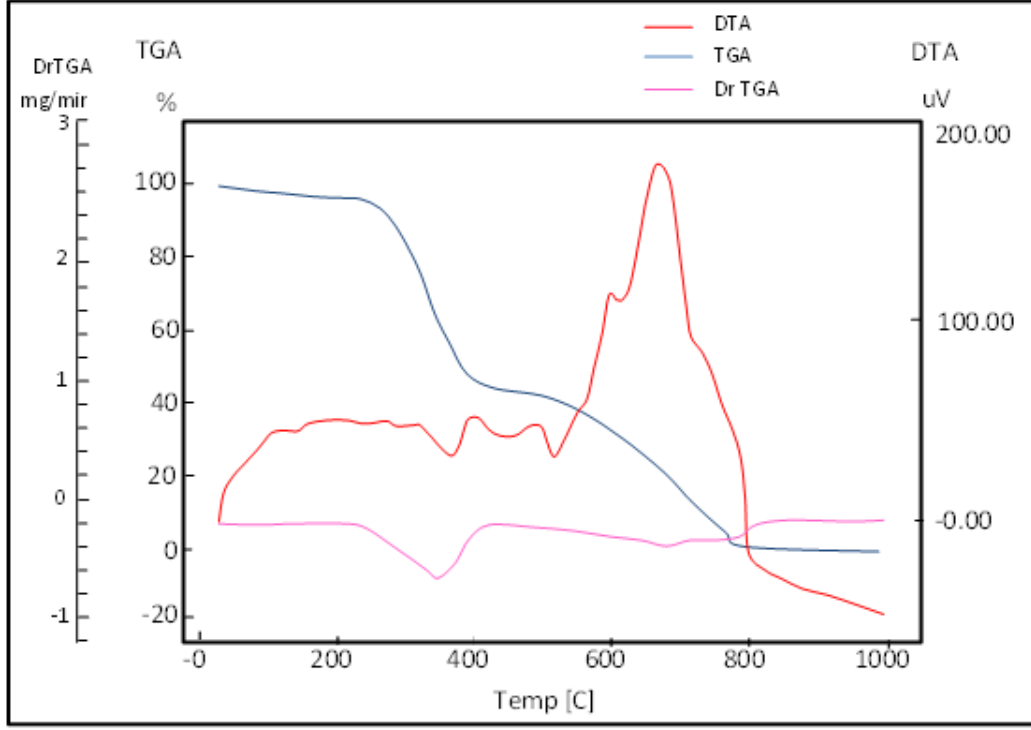
UV-Vis Absorbsiyon Spektrumu ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, 0.0015 g bileşik/10 ml DMSO):
Soret (B Bandı) bölgesi: 306; omuz 617, Q bandı bölgesi: 681



Şekil 3.24. Çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR Spektrumu (DMSO- d_6 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 3.3 ppm: (24 H) singlet (Ar- CH_3 , metil protonu); 3.9 ppm: (24 H) triplet, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(Ts)}$ - grubundaki halka içi ve halka dışı metilen protonları; 4.2 ppm: (4 H) singlet, Ar- $\text{CH}_2\text{-Ar}$; 6.7-8.1 ppm: (56 H) multiplet, Ar CH, metin protonları.

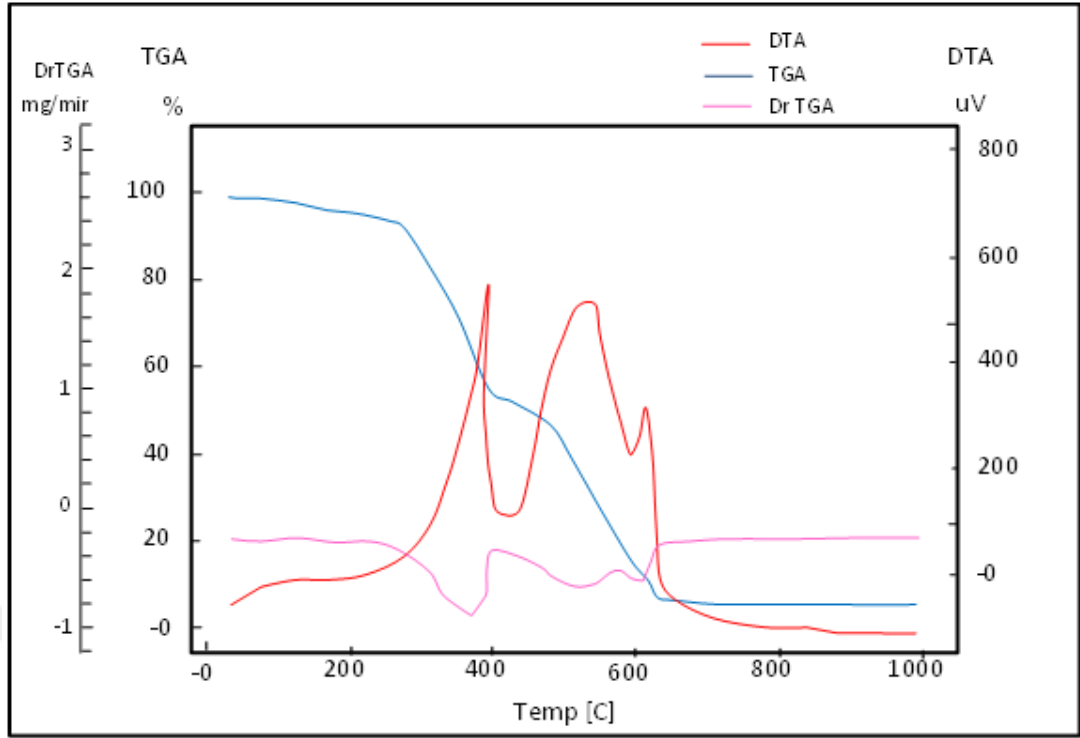
3.3.6.2. 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotride kaptan-1⁶,3⁶-diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiği (VI) içeren metallsz ve metalli ftalosiyenin polimerlerinin TGA/DTA verileri



Şekil 3. 25. Sentezlenen metallsz ftalosiyenin polimerine (H₂Pc) (1) ait TGA ve DTA spektrumu

TGA/DTA verileri : (10 °C/dk ısıtma hızında, saf kuru hava atmosferinde, 20 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000°C aralığında, 5-10 mg madde) Bozunma aralığı (°C) : 182.31-856.16⁰C.

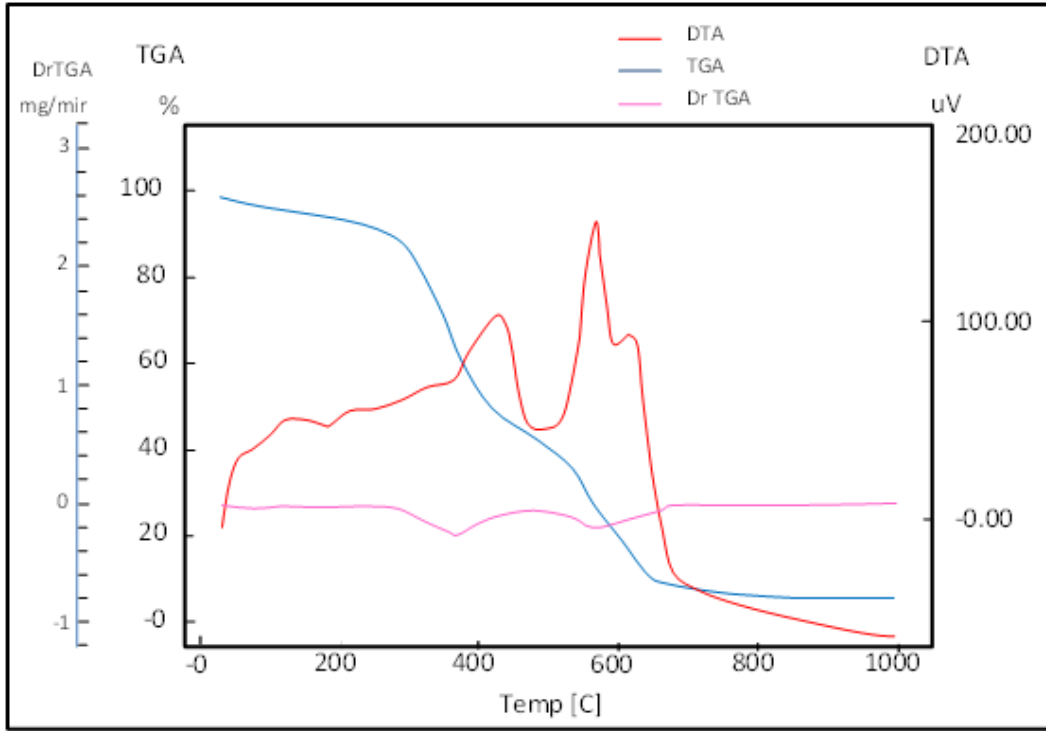
Termogravimetrik analizi sonucunda 29.45-182.31°C aralığında %2.360 ağırlık kaybı, 182.31-434.60 °C aralığında %50.54 ağırlık kaybı ve 433.52-856.16 °C aralığında %47.10 ağırlık kaybı olmak üzere üç basamaklı ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybının, polimerik yapıdaki bileşiğin adsorpladığı çözücünün ve nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünölmektedir, ikinci ve üçüncü basamakta ftalosiyenin polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda organik maddenin tamamen yandığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.26. Bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (2) ait TGA ve DTA spektrumu

TGA/DTA verileri : (10 °C/dk ısıtma hızında,saf kuru hava atmosferinde, 20 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000 °C aralığında, 5-10 mg madde) Bozunma aralığı (°C) : 143.27-781.45°C.

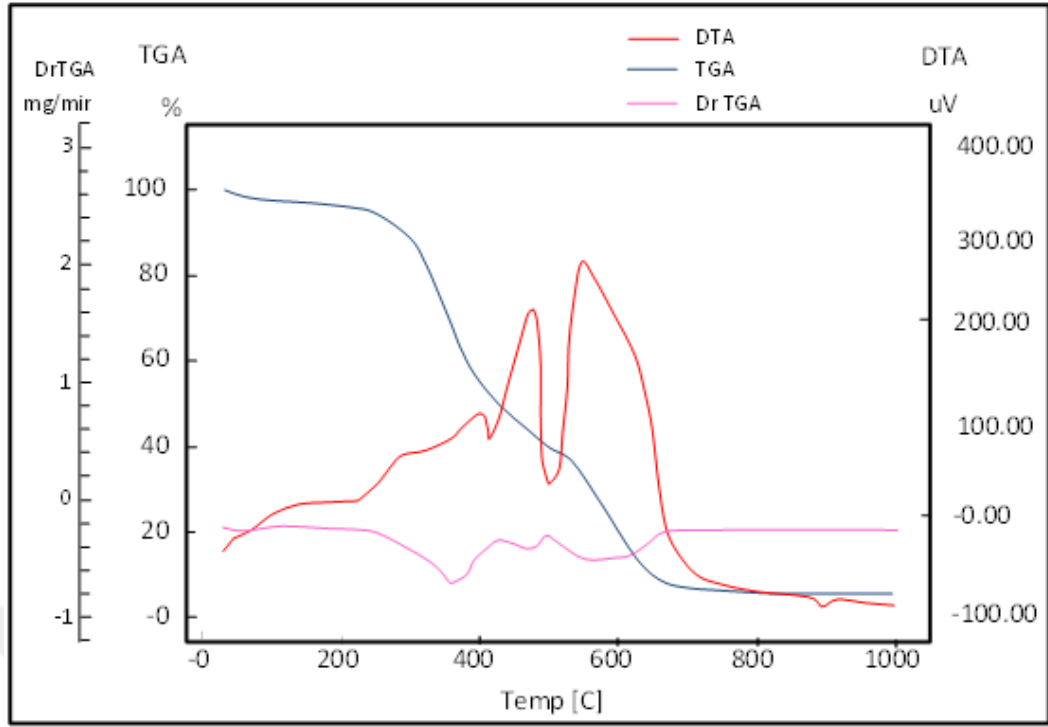
Termogravimetrik analizi sonucunda 29.39-143.27°C aralığında %2.09 ağırlık kaybı, 143.27-402.83°C aralığında %42.64 ağırlık kaybı ve 402.83-781.45 °C aralığında %51.76 ağırlık kaybı olmak üzere üç basamaklı ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybının, polimerik yapıdaki bileşiğin adsorpladığı çözücünün ve nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, ikinci ve üçüncü basamakta ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda ele geçen %3.51 kalıntının CuO (Hesaplanan %3.20) olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3. 27. Nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait TGA ve DTA spektrumu

TGA/DTA verileri : (10 °C/dk ısıtma hızında, saf kuru hava atmosferinde, 20 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000 °C aralığında, 5-10 mg madde) Bozunma aralığı (°C) : 115.32-852.19°C.

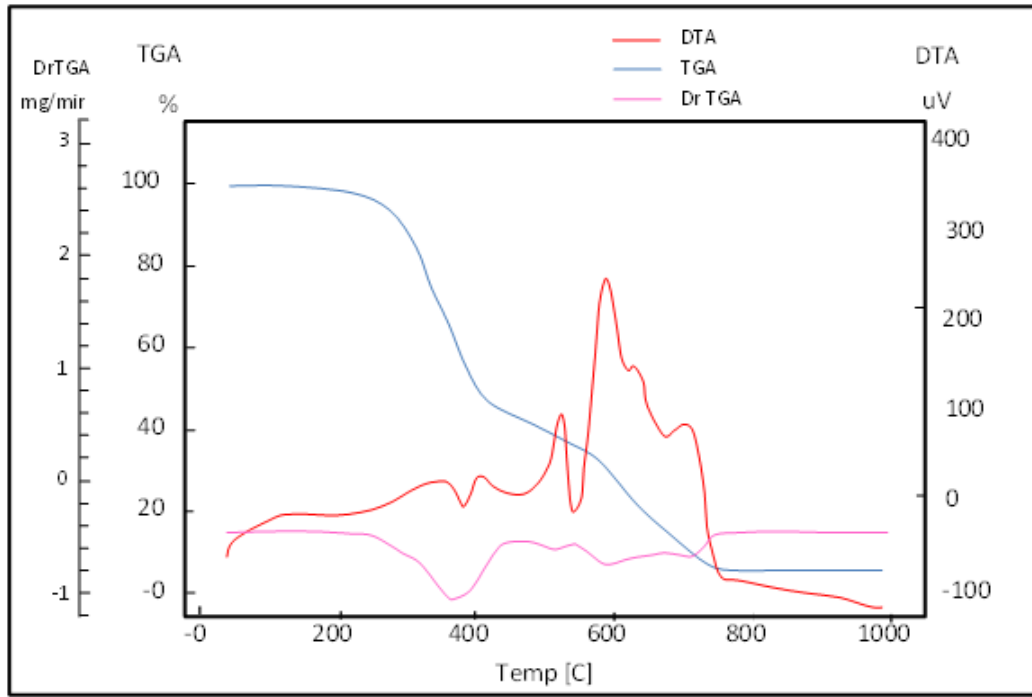
Termogravimetrik analizi sonucunda 29.63-115.32°C aralığında %2.70 ağırlık kaybı, 115.32-467.55°C aralığında %42.47 ağırlık kaybı ve 467.55-852.19°C aralığında %51.79 ağırlık kaybı olmak üzere üç basamaklı ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir İlk basamaktaki ağırlık kaybının, polimerik yapıdaki bileşiğin adsorpladığı çözücünün ve nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, ikinci ve üçüncü basamakta ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda ele geçen %3.04 kalıntının (Hesaplanan %3.01) NiO olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.28. Kobalt içeren ftalosiyenin polimerine (CoPc) (4) ait TGA ve DTA spektrumu

TGA/DTA verileri : (10 °C/dk ısıtma hızında, saf kuru hava atmosferinde, 20 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000 °C aralığında, 5-10 mg madde) Bozunma aralığı (°C) :146.66-785.20°C.

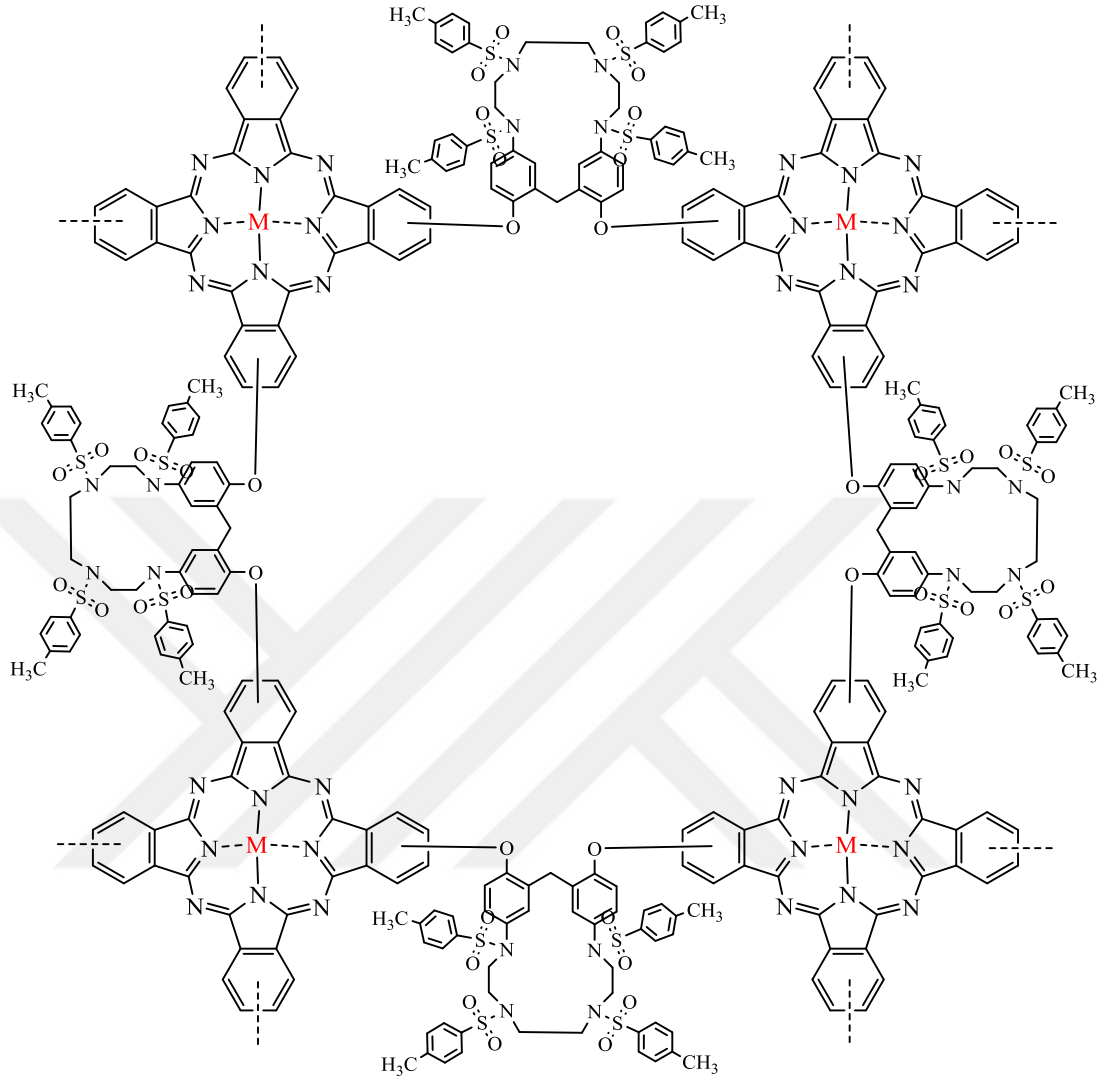
Termogravimetrik analizi sonucunda 28.95-146.66°C aralığında %2.18 ağırlık kaybı, 146.66-429.19°C aralığında %41.40 ağırlık kaybı, 429.19-785.20°C aralığında %52.80 ağırlık kaybı olmak üzere üç basamaklı ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybının, polimerik yapıdaki bileşiğin adsorpladığı çözücünün ve nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, ikinci ve üçüncü basamakta ftalosiyenin polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda ele geçen %3.62 kalıntının (Hesaplanan %3.02) CoO olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3. 29. Çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait TGA ve DTA spektrumu

TGA/DTA verileri :(10 °C/dk ısıtma hızında,saf kuru hava atmosferinde, 20 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000 °C aralığında, 5-10 mg madde) Bozunma aralığı (°C) : 157.90-826.88°C.

Termogravimetrik analizi sonucunda 33.50-157.90°C aralığında %2.71 ağırlık kaybı, 157.90-459.23°C aralığında %44.04 ağırlık kaybı, 459.23-543.31°C aralığında %6.89 ağırlık kaybı ve 453.31-826.88°C aralığında %49.47 ağırlık kaybı olmak üzere dört basamaklı ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybının, polimerik yapıdaki bileşiğin adsorpladığı çözücünün ve nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, ikinci ve üçüncü basamakta ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda ele geçen %3.78 kalıntınının (Hesaplanan %3.27) ZnO olduğu düşünülmektedir.

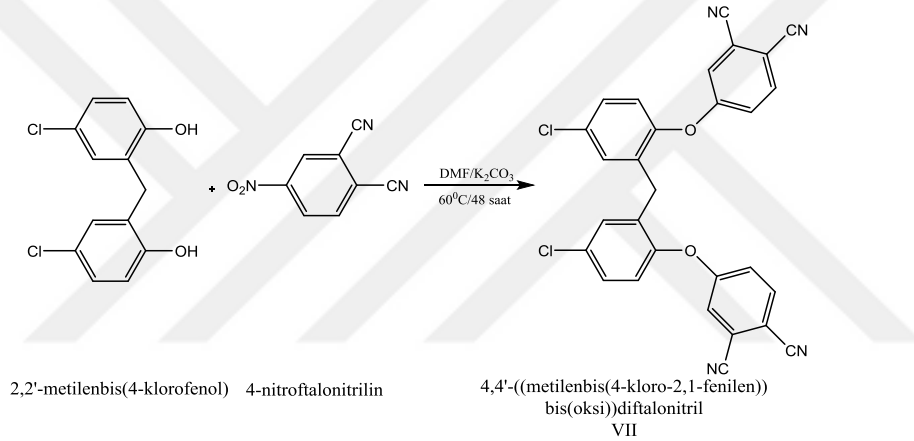


M	2H	Cu	Co	Ni	Zn
	1	2	3	4	5

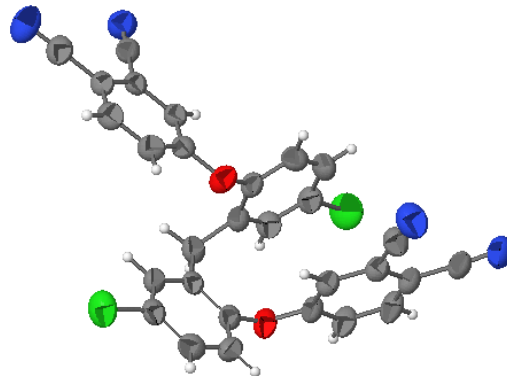
Şekil 3.30. 4,4'-(4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotride kaptan-1⁶,3⁶-diil)bis(oksi)diftalonitril (VI) bileşiği içeren metallsiz ve metalli ftalosiyanın polimerlerinin tahmini molekül yapısı

3.3.7. 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril (VII) bileşiğinin sentezi

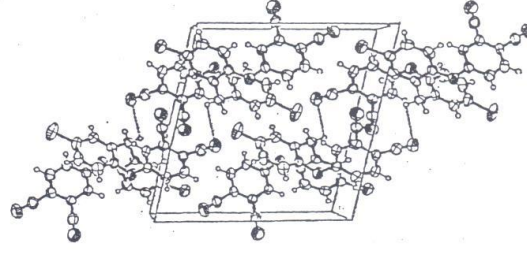
250 ml'lik balonda 6.73 g (0.025 mol) 2,2'-metilenbis(4-klorofenol) 100 ml DMF'de çözüldü, 8 g (0.05 mol) susuz K₂CO₃ ilave edildi. N₂ atmosferinde 60°C'de 2 saat karıştırıldı. 8.65 g (0.05mol) 4-nitroftalonitrilin 20 ml DMF içerisindeki çözeltisi önceki çözeltiliye 2 saat süresince damla damla ilave edildi. N₂ atmosferinde 60°C'de 48 saat reaksiyona devam edildi. Çözelti 500 g buz içerisine döküldü. Oluşan çökelek süzüldü. Saf su ile yıkandı ve kurutuldu. Çökelek benzen ve etanol ile yıkandı, kurutuldu. DMF içerisinde oda sıcaklığında yavaşça buharlaşma yöntemiyle tek kristal elde edildi. 7.04 g ürün ele geçti. Verim: %54, Erime noktası: 174-175°C Kapalı formülü C₂₉H₁₄Cl₂N₄O₂ (521.36) (Çoruh vd, 2002).



Şekil 3.31. 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril (VII) bileşiğinin sentez reaksiyonu



Şekil 3.32. Atom numaralandırma şemasıyla 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril (VII) bileşiğinin bir görünüşü. % 50 olasılık seviyesinde çizilmiş yer değiştirme elipsleri.



Şekil 3.33. 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril (VII) kristalinin üç boyutlu uzaydaki dizilişi

Çizelge 3.8. [C₂₉H₁₄Cl₂N₄O₂] kristaline ait kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri.

Renk	Renksiz
Kimyasal Formül	C ₂₉ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ O ₂
Formül Ağırlığı	521.36
Sıcaklık (K)	293
Dalgaboyu (Å)	Mo K α radition
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P $\bar{1}$
Birim hücre parametreleri	
A,b,c (Å)	8.3572 (9), 12.1209 (13), 12.5925(13)
α, β, γ (°)	76.912 (2), 84.302 (2), 85.681 (2)
Hacim (Å ³)	1234.5 (2)
Z	2
D _x (mg/m ³)	1.403
μ (mm ⁻¹)	0.30
Kristal boyutları (mm ³)	0.26x0.18x0.10
Difraktometre/Ölçüm metodu	Bruker
Dizin aralıkları	-11 \leq h \leq 10, -15 \leq k \leq 15, -12 \leq l \leq 16
θ veri toplama aralığı (°)	1.7-26.1
Toplanan yansımalar	7156
Bağımsız yansımalar	4969
R _{int}	0.027
S	0.83
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e/Å ³)	0.20,-0.21

Çizelge 3.9. [C₂₉H₁₄Cl₂N₄O₂] kristaline ait geometrik parametreler (Å, °).

Cl'—C12'	1.736 (2)
Cl—C12	1.738 (3)
O1'—C8'	1.373 (3)
O1'—C9'	1.411 (3)
O1'—C8	1.376 (3)
O1—C9	1.411 (3)
C2'—N2'	1.150 (3)
C1—N1	1.133 (3)
C1'—N1'	1.145 (3)
C2—N2	1.141 (3)
C8'—O1'—C9'	118.94 (19)
C8—O1—C9	118.8 (2)
C14'—C15—C14	114.0 (2)

Çizelge 3.10. 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diflalonitril (VII) [C₂₉H₁₄Cl₂N₄O₂] molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °).

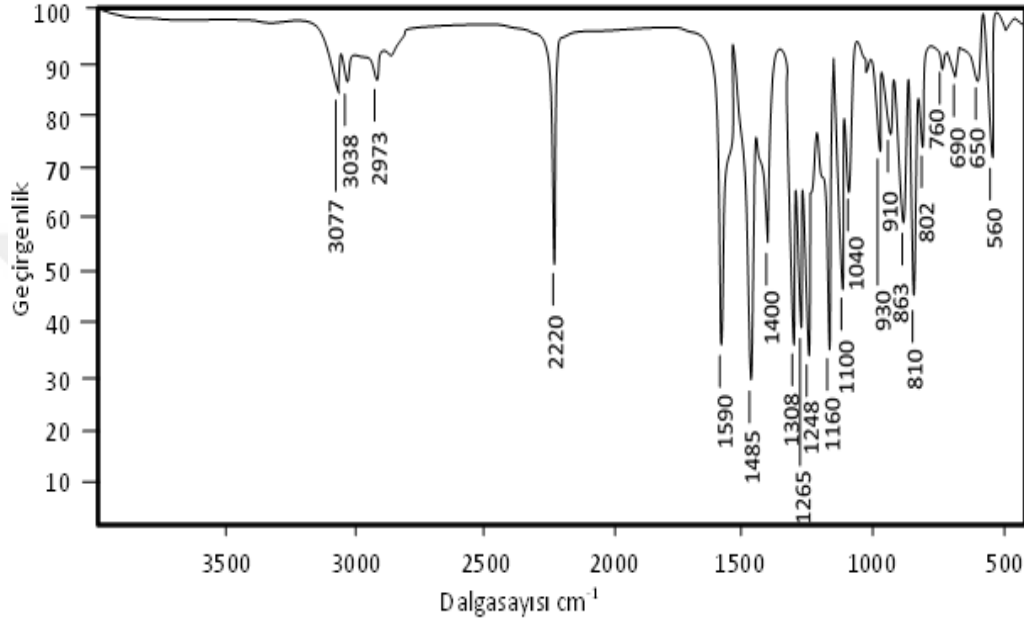
D—H... A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C15—H15A...N1 ⁱ	0.97	2.83	3.246 (4)	107

Simetri kodları: (i) -1-x,2-y,1-z.

Dört fenil halkasındaki C—C bağ uzunlukları ve C—C—C açıları aromatik halkaları için beklenen değerlere uygundur. Ortalama N≡C bağ uzunluğu, 1.142 (3) Å, üçlü bağ karakterinde belirtildiği gibi yeterince kısadır (Çoruh vd, 2002).

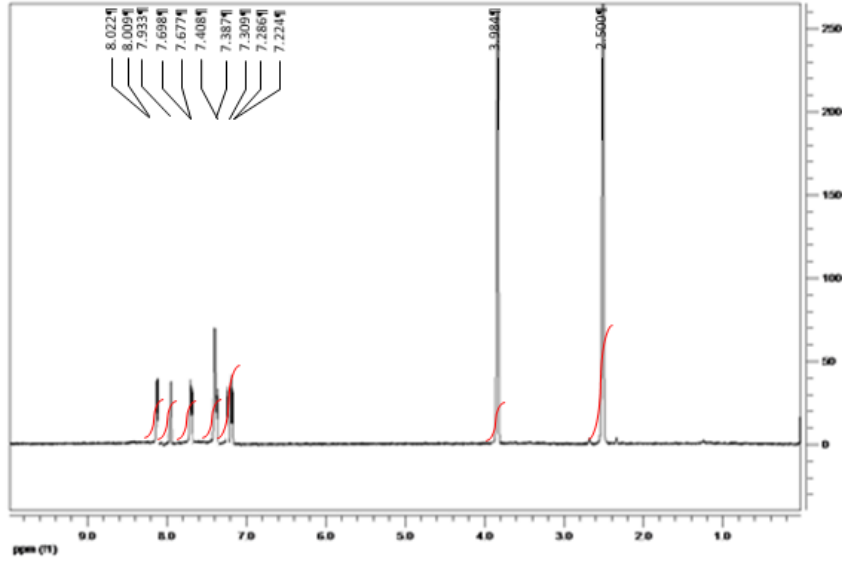
Çizelge 3.11. 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diflalonitril (VII) bileşiminin elementel analiz sonuçları

Elementel analiz	%C	%H	%N
Teorik%	66.81	2.71	10.75
Bulunan%	66.79	2.69	10.72



Şekil 3.34. 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diflalonitril (VII) bileşiminin IR spektrumu

FT-IR Spektrumu (KBr disk): 3077 cm^{-1} , 3038 cm^{-1} (aromatik –CH gerilme); 2973 cm^{-1} (alifatik –CH gerilme); 2220 cm^{-1} (–C≡N gerilme); 1590 cm^{-1} , 1485 cm^{-1} (aromatik C–C gerilme); 1265 cm^{-1} , 1248 cm^{-1} (C–O gerilme); 1400 cm^{-1} , 1308 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} , 930 cm^{-1} , 910 cm^{-1} , 863 cm^{-1} , 810 cm^{-1} , 802 cm^{-1} , 760 cm^{-1} , 690 cm^{-1} , 650 cm^{-1} , 560 cm^{-1} 'de titreşim pikleri gözlemlendi.



Şekil 3. 35. 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril (VII) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

¹H-NMR Spektrumu (DMSO-d₆, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 3.98 ppm (2 H) singlet, Ar-CH₂-Ar; 7.22-8.02 ppm: (12 H) multiplet, Ar CH, metin protonları.

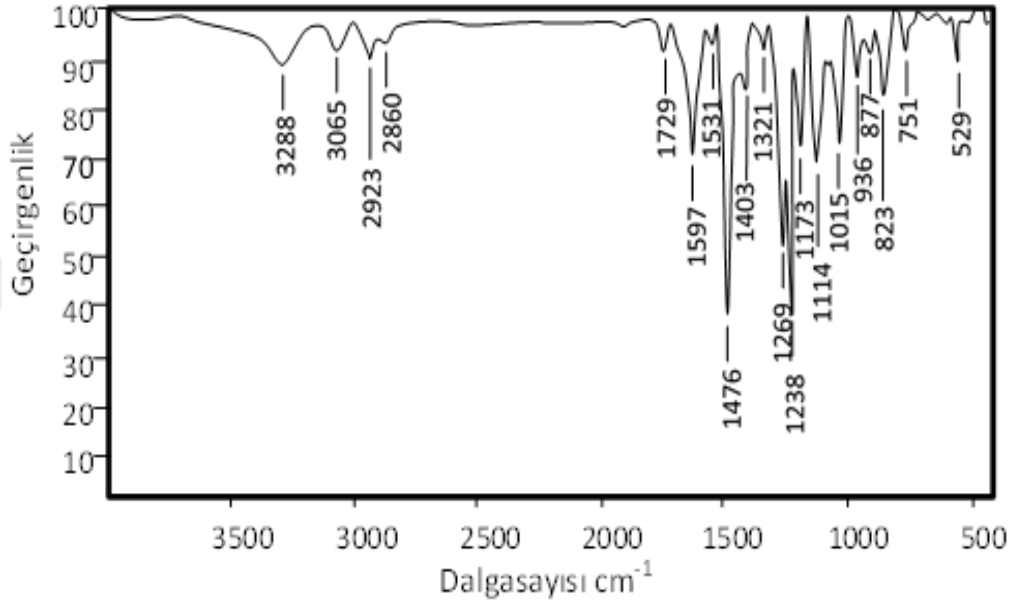
3.3.7.1. 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril (VII) bileşiği içeren metallsiz ve metalli ftalosiyanın polimerlerinin sentezi ve deneysel sonuçları

3.3.7.1.1. Metallsiz ftalosiyanın polimerinin (H₂Pc) (6) sentezi ve deneysel sonuçları

50 ml'lik balonda 0.50 g (1.21 mmol) 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril bileşiği (VII) 20 ml n-bütanol içerisinde çözüldü. 4 damla DBU (1,8-diazobisiklo(5,4,0)undek-7-en) ilave edildi. N₂ atmosferi altında 48 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli çökelek süzüldü. Sıcak benzen, sıcak THF, sıcak etanol, sıcak metanol ve dietil eter ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. 0.30 g metallsiz ftalosiyanın polimeri elde edildi. Verim: %47. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimeri (H₂Pc) (6) piridin, DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir.

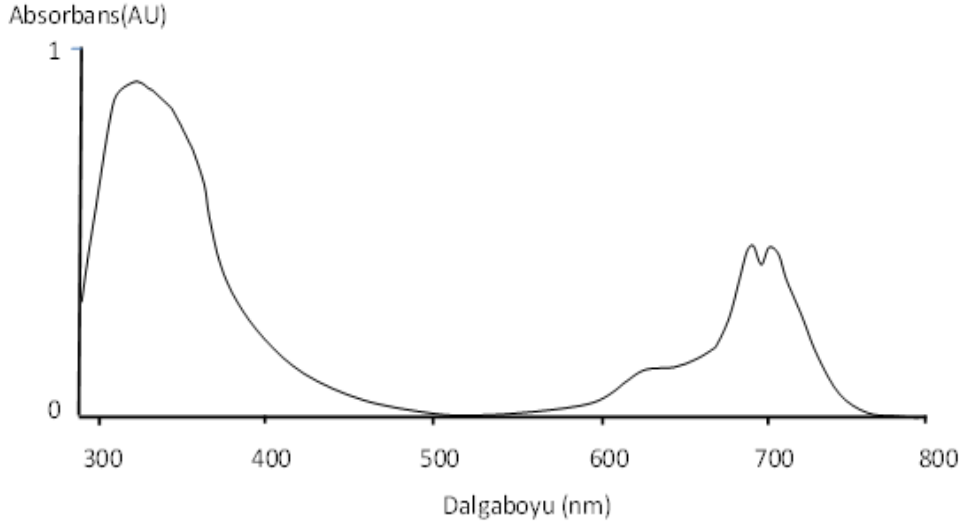
Çizelge 3.12. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H₂Pc) (6) ait elementel analiz sonuçları

Elementel analiz	%C	%H	%N
Teorik%	66.68	2.89	10.73
Bulunan%	66.35	2.73	10.49



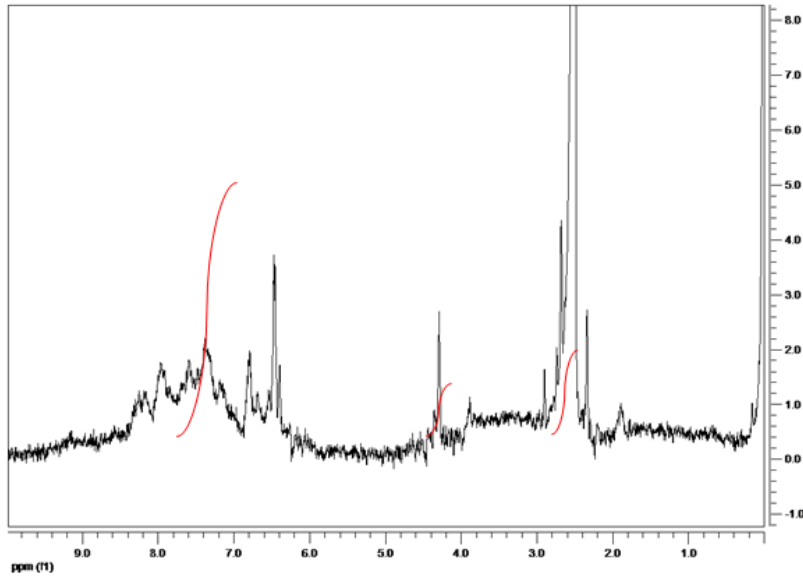
Şekil 3.36. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H₂Pc) (6) ait IR spektrumu

FT-IR Spektrumu (KBr disk): 3288 cm⁻¹ (N-H gerilme); 3065 cm⁻¹ (aromatik – CH gerilme); 2923 cm⁻¹, 2860 cm⁻¹ (alifatik –CH gerilme); 1729 cm⁻¹ (imit grubu); 1597 cm⁻¹, 1531 cm⁻¹, 1476 cm⁻¹ (aromatik C–C gerilme); 1403 cm⁻¹, 1321 cm⁻¹; 1269 cm⁻¹, 1238 cm⁻¹ (C–O gerilme); 1173 cm⁻¹, 1114 cm⁻¹, 1015 cm⁻¹, 936 cm⁻¹, 877 cm⁻¹, 823 cm⁻¹, 751 cm⁻¹, 529 cm⁻¹ titreşim pikleri gözlenmiştir.



Şekil 3.37. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H₂Pc) (6) ait UV-Vis. spektrumu

UV-Vis Absorbsiyon Spektrumu (λ_{\max} /nm, 0.0015 g bileşik/10 ml DMSO):
Soret (B Bandı) 311; omuz 628, Q bandı 676, 681.



Şekil 3.38. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H₂Pc) (6) ait ¹H-NMR spektrumu

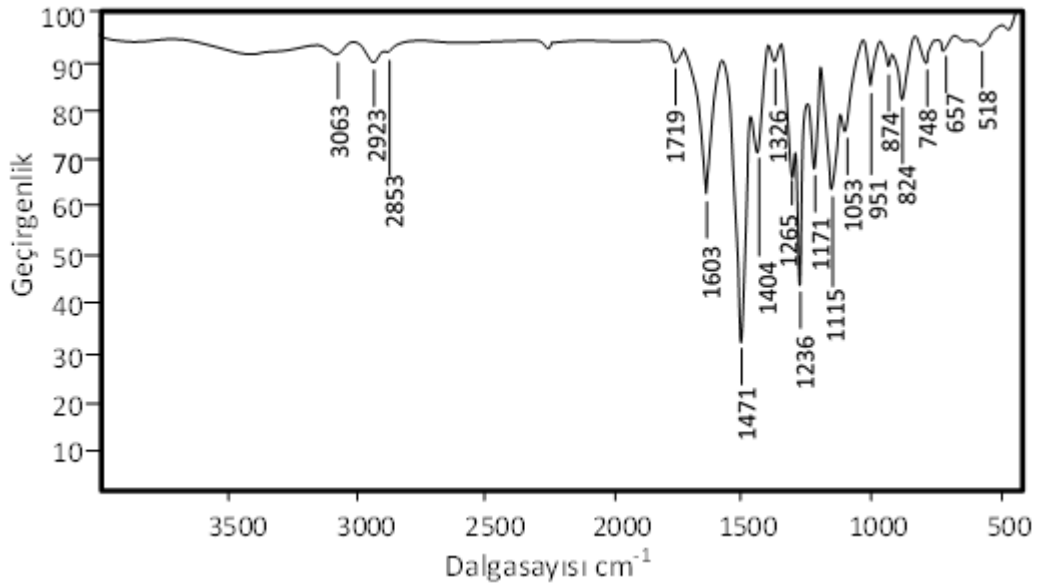
¹H-NMR Sektrumu (DMSO-d₆, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 4.1 ppm: (4 H) singlet (Ar-CH₂-Ar); 6.4-8.2 ppm: (24 H) multiplet (Ar CH, metin protonları).

3.3.7.1.2. Bakır içeren ftalosiyanın polimerinin (CuPc) (7) sentezi ve deneysel sonuçları

50 ml'lik balonda 0.50 g (1.21 mmol) 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen)) bis(oksi))diftalonitril bileşiği (VII) 20 ml N,N-Dimetilaminoetanol içerisinde çözüldü. 0.09 g (0.65 mmol) susuz CuCl₂ ve 4 damla DBU (1,8-diazobisiklo(5,4,0) undek-7-en) ilave edildi. N₂ atmosferi altında 24 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli çökelek süzüldü. Sıcak benzen, sıcak THF, sıcak etanol, sıcak metanol ve dietil eter ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. 0.33 g bakır içeren ftalosiyanın polimeri elde edildi. Verim: %50. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimeri (CuPc) (7) piridin, DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir.

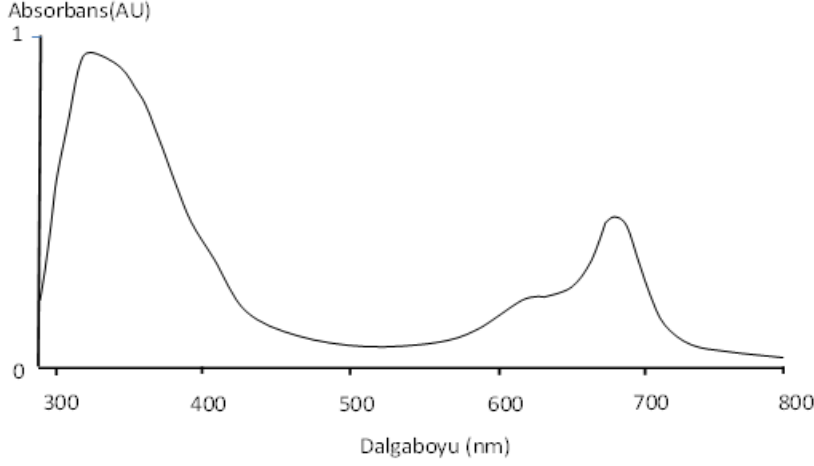
Çizelge 3.13. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (7) ait elementel analiz sonuçları

Elementel analiz	%C	%H	%N
Teorik%	62.97	2.55	10.13
Bulunan%	62.63	2.41	9.94



Şekil 3.39. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (7) ait IR spektrumu

FT-IR Spektrumu (KBr disk): 3063 cm^{-1} (aromatik –CH gerilme); 2923 cm^{-1} , 2853 cm^{-1} (alifatik –CH gerilme); 1719 cm^{-1} (imit grubu); 1603 cm^{-1} , 1471 cm^{-1} (aromatik C–C gerilme); 1404 cm^{-1} , 1326 cm^{-1} ; 1265 cm^{-1} , 1236 cm^{-1} (C–O gerilme); 1171 cm^{-1} , 1115 cm^{-1} , 1053 cm^{-1} , 951 cm^{-1} , 874 cm^{-1} , 824 cm^{-1} , 748 cm^{-1} , 657 cm^{-1} , 518 cm^{-1} titreşim pikleri gözlenmiştir.



Şekil 3.40. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (7) ait UV-Vis. spektrumu

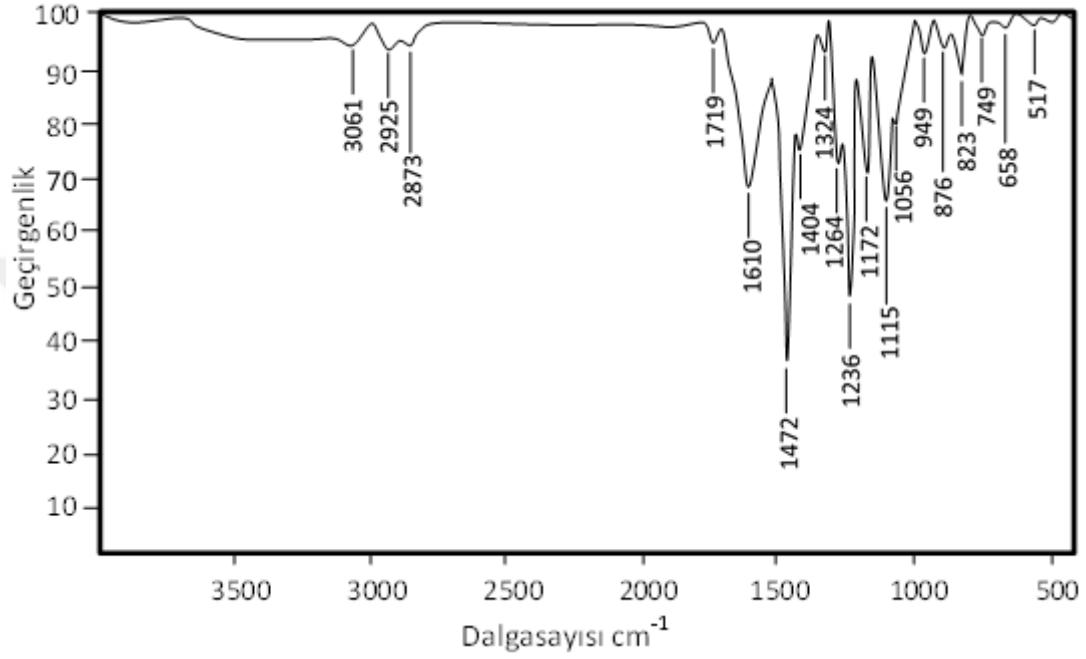
UV-Vis Absorbsiyon Spektrumu (λ_{max} /nm, 0.0015 g bileşik/10 ml DMSO):
Soret (B Bandı) 314; omuz 632, Q bandı 688.

3.3.7.1.3. Nikel içeren ftalosiyanın polimerinin (NiPc) (8) sentezi ve deneysel sonuçları

50 ml'lik balonda 0.50 g (1.21 mmol) 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis (oksi))diftalonitril bileşiği (VII) 20 ml N,N-Dimetilaminoetanol içerisinde çözüldü. 0.08 g (0.65 mmol) susuz NiCl_2 ve 4 damla DBU (1,8-diazobisiklo(5,4,0) undek-7-en) ilave edildi. N_2 atmosferi altında 24 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli çökelek süzüldü. Sıcak benzen, sıcak THF, sıcak etanol, sıcak metanol ve dietil eter ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. 0.39 g nikel içeren ftalosiyanın polimeri (NiPc) elde edildi. Verim: %54. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimeri (NiPc) (8) piridin, DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir.

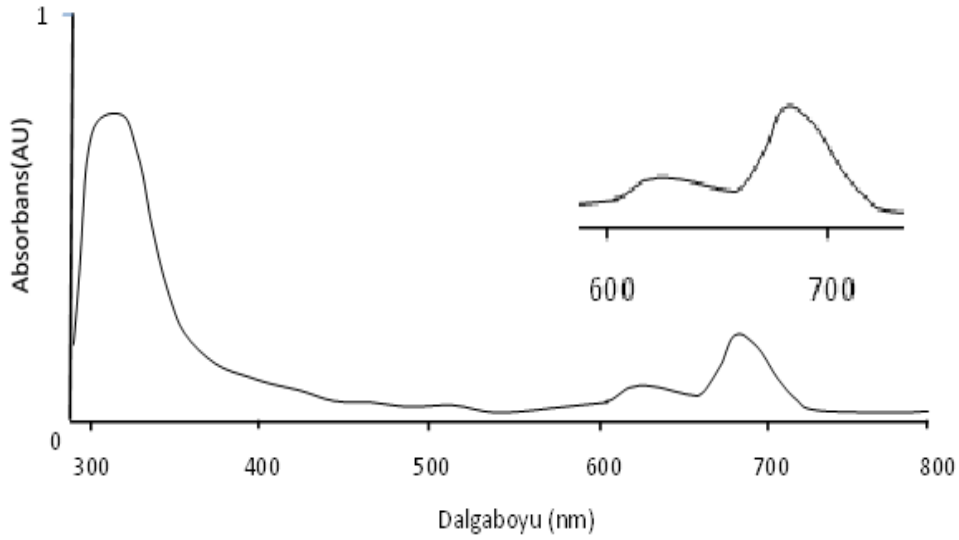
Çizelge 3.14. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (8) ait elementel analiz sonuçları

Elementel analiz	%C	%H	%N
Teorik%	63.25	2.56	10.17
Bulunan%	62.93	2.41	9.94



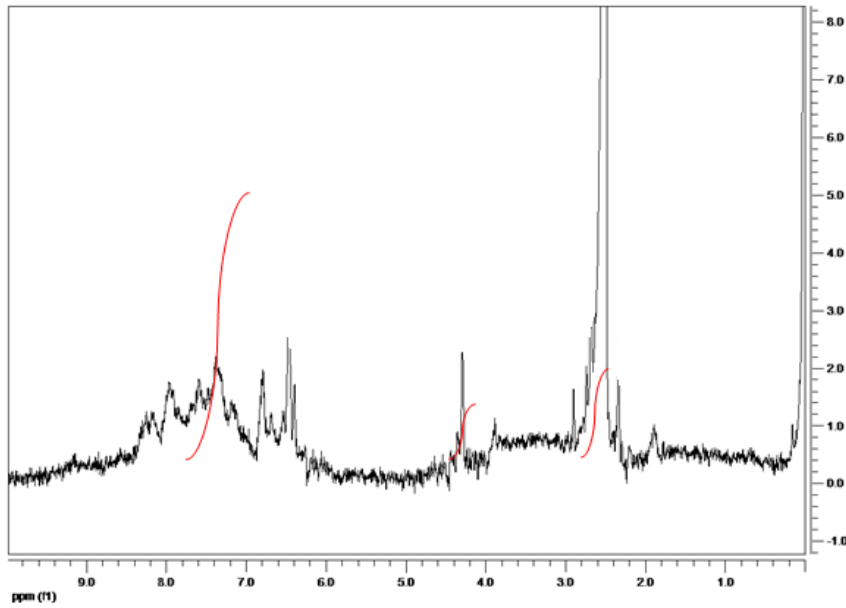
Şekil 3.41. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (8) ait IR spektrumu

FT-IR Spektrumu (KBr disk): 3061 cm^{-1} (aromatik –CH gerilme); 2925 cm^{-1} , 2873 cm^{-1} (alifatik –CH gerilme); 1719 cm^{-1} (imit grubu); 1610 cm^{-1} , 1472 cm^{-1} (aromatik C–C gerilme); 1404 cm^{-1} , 1324 cm^{-1} ; 1264 cm^{-1} , 1236 cm^{-1} (C–O gerilme); 1172 cm^{-1} , 1115 cm^{-1} , 1056 cm^{-1} , 949 cm^{-1} , 876 cm^{-1} , 823 cm^{-1} , 749 cm^{-1} , 658 cm^{-1} , 517 cm^{-1} titreşim pikleri gözlenmiştir.



Şekil 3.42. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (8) ait Uv-Vis. spektrumu

UV-Vis Absorbsiyon Spektrumu (λ_{\max} /nm, 0.0015 g bileşik/10 ml DMSO):
Soret (B Bandı) bölgesi: 313; omuz 615, Q bandı bölgesi: 680.



Şekil 3.43. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (8) ait ^1H -NMR spektrumu

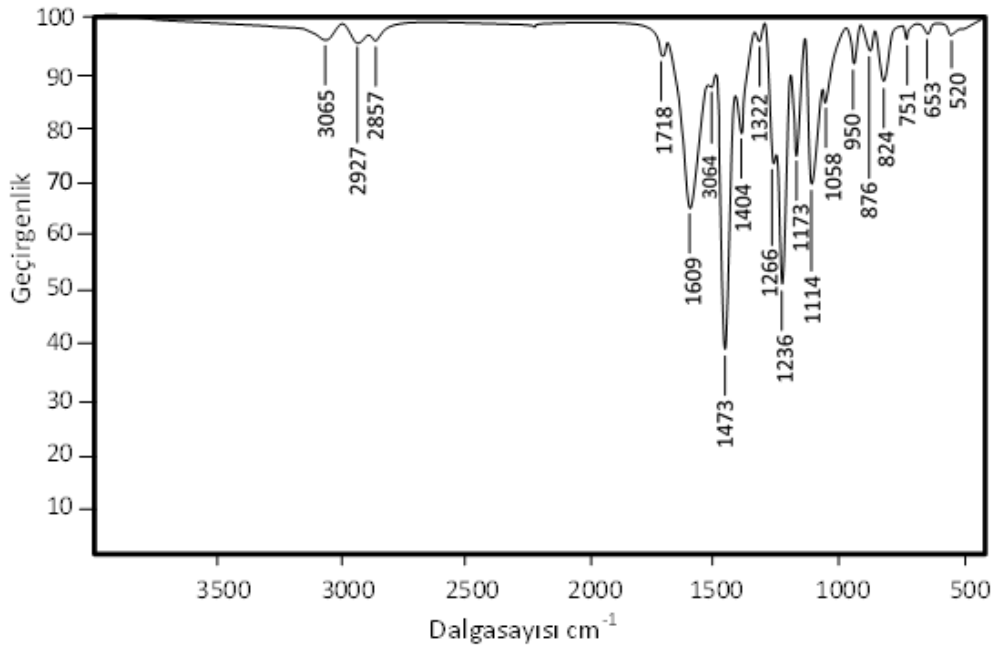
^1H -NMR Sektrumu (DMSO- d_6 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 4.2 ppm: (4 H) singlet (Ar-CH₂-Ar); 6.5-8.2 ppm: (24 H) multiplet (Ar CH, metin protonları).

3.3.7.1.4. Kobalt içeren ftalosiyanın polimerinin (CoPc) (9) sentezi ve deneysel sonuçları

50 ml'lik balonda 0.50 g (1.21 mmol) 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis (oksi))diftalonitril bileşiği (VII) 20 ml N,N-Dimetilaminoetanol içerisinde çözüldü. 0.08 g (0.65 mmol) susuz CoCl₂ ve 4 damla DBU (1,8 diazobisiklo(5,4,0)undek-7-en) ilave edildi. N₂ atmosferi altında 24 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli çökelek süzüldü. Sıcak benzen, sıcak THF, sıcak etanol, sıcak metanol ve dietil eter ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. 0.37 g kobalt içeren ftalosiyanın polimeri (CoPc) elde edildi. Verim: %51. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimeri (CoPc) (9) piridin, DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir.

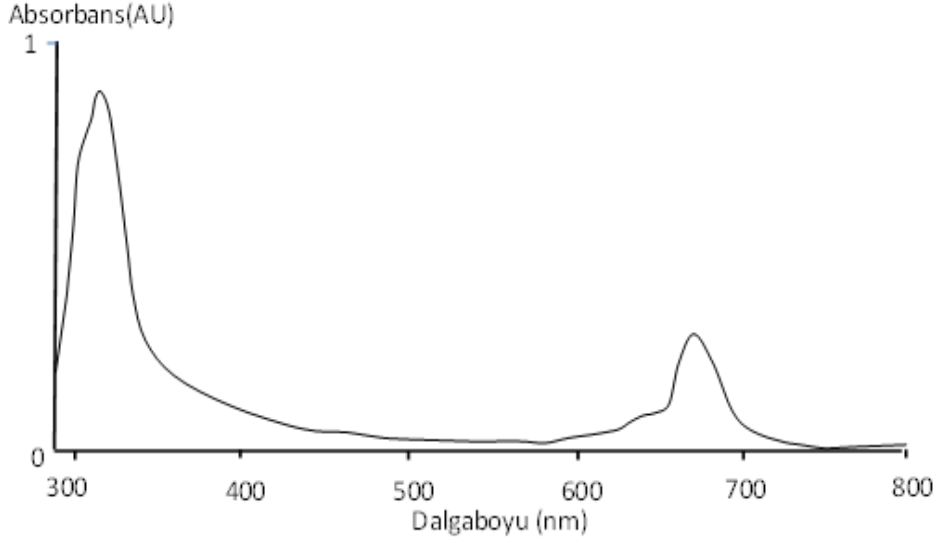
Çizelge 3.15. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (9) ait elementel analiz sonuçları

Elementel analiz	%C	%H	%N
Teorik%	63.24	2.56	10.17
Bulunan%	62.91	2.41	9.96



Şekil 3.44. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (9) ait IR spektrumu

FT-IR Spektrumu (KBr disk): 3065 cm^{-1} (aromatik –CH gerilme); 2927 cm^{-1} , 2857 cm^{-1} (alifatik –CH gerilme); 1718 cm^{-1} (imit grubu); 1609 cm^{-1} , 1473 cm^{-1} (aromatik C–C gerilme); 1404 cm^{-1} , 1322 cm^{-1} ; 1266 cm^{-1} , 1236 cm^{-1} (C–O gerilme); 1173 cm^{-1} , 1114 cm^{-1} , 1058 cm^{-1} , 950 cm^{-1} , 876 cm^{-1} , 824 cm^{-1} , 751 cm^{-1} , 653 cm^{-1} 520 cm^{-1} titreşim pikleri gözlenmiştir.



Şekil 3.45. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (9) ait UV-Vis. spektrumu

UV-Vis Absorbsiyon Spektrumu (λ_{max} /nm, 0.0015 g bileşik/10 ml DMSO):

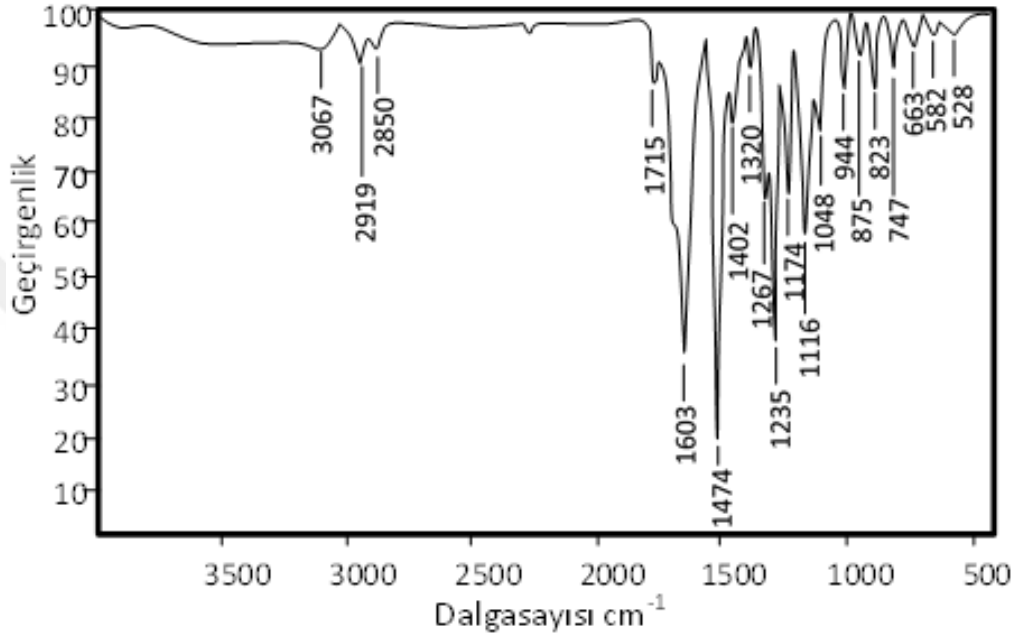
Soret (B Bandı) 310; omuz 619, Q bandı 680.

3.3.7.1.5. Çinko içeren ftalosiyanın polimerinin (ZnPc) (10) sentezi ve deneysel sonuçları

50 ml'lik balonda 0.50 g (1.21 mmol) 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis (oksi))diftalonitril bileşiği (VII) 20 ml N,N-Dimetilaminoetanol içerisinde çözüldü. 0.08 g (0.65 mmol) susuz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve 4 damla DBU (1,8-diazobisiklo(5,4,0) undek-7-en) ilave edildi. N_2 atmosferi altında 24 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli çökelek süzüldü. Sıcak benzen, sıcak THF, sıcak etanol, sıcak metanol ve dietil eter ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. 0.37 g çinko içeren ftalosiyanın polimeri (ZnPc) elde edildi. Verim: %52. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimeri (ZnPc) (10) piridin, DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir.

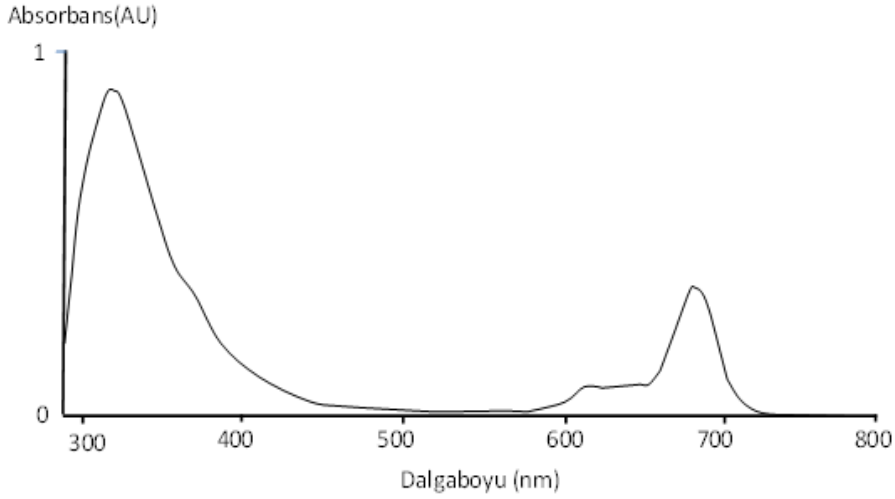
Çizelge 3.16. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (10) ait elementel analiz sonuçları

Elementel analiz	%C	%H	%N
Teorik%	62.87	2.55	10.11
Bulunan%	62.51	2.40	9.92



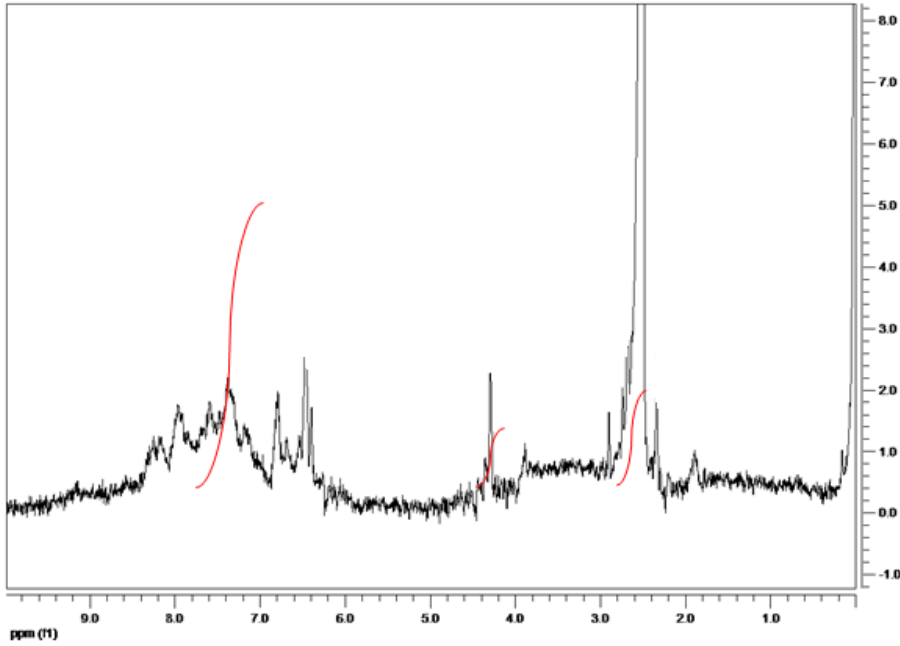
Şekil 3.46. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (10) ait IR spektrumu

FT-IR Spektrumu (KBr disk): 3067 cm^{-1} (aromatik –CH gerilme); 2919 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} (alifatik –CH gerilme); 1715 cm^{-1} (imit grubu); 1603 cm^{-1} , 1474 cm^{-1} (aromatik C–C gerilme); 1402 cm^{-1} , 1320 cm^{-1} ; 1267 cm^{-1} , 1235 cm^{-1} (C–O gerilme); 1174 cm^{-1} , 1116 cm^{-1} , 1048 cm^{-1} , 944 cm^{-1} , 875 cm^{-1} , 823 cm^{-1} , 747 cm^{-1} , 663 cm^{-1} , 582 cm^{-1} , 528 cm^{-1} titreşim pikleri gözlenmiştir.



Şekil 3.47. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (10) ait UV-Vis. spektrumu

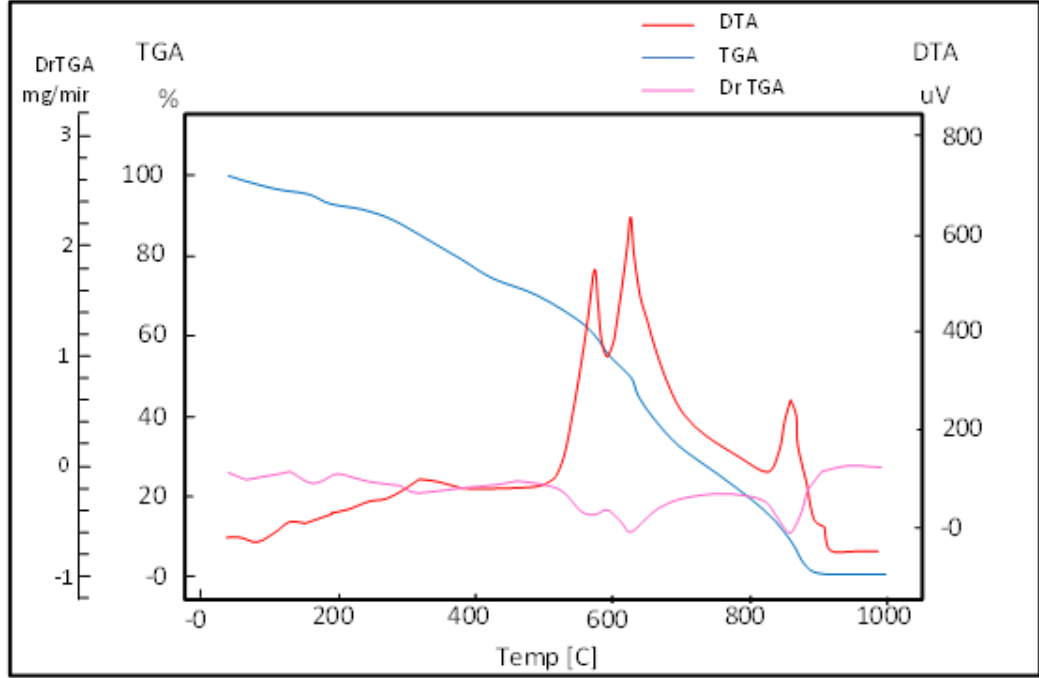
UV-Vis Absorbsiyon Spektrumu (λ_{\max} /nm, 0.0015 g bileşik/10 ml DMSO):
Soret (B Bandı) 313; omuz 625, Q bandı 683.



Şekil 3.48. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (10) ait ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR Sektrumu (DMSO- d_6 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 4.2 ppm: (4 H) singlet (Ar-CH₂-Ar); 6.5-8.2 ppm: (24 H) multiplet (Ar CH, metin protonları).

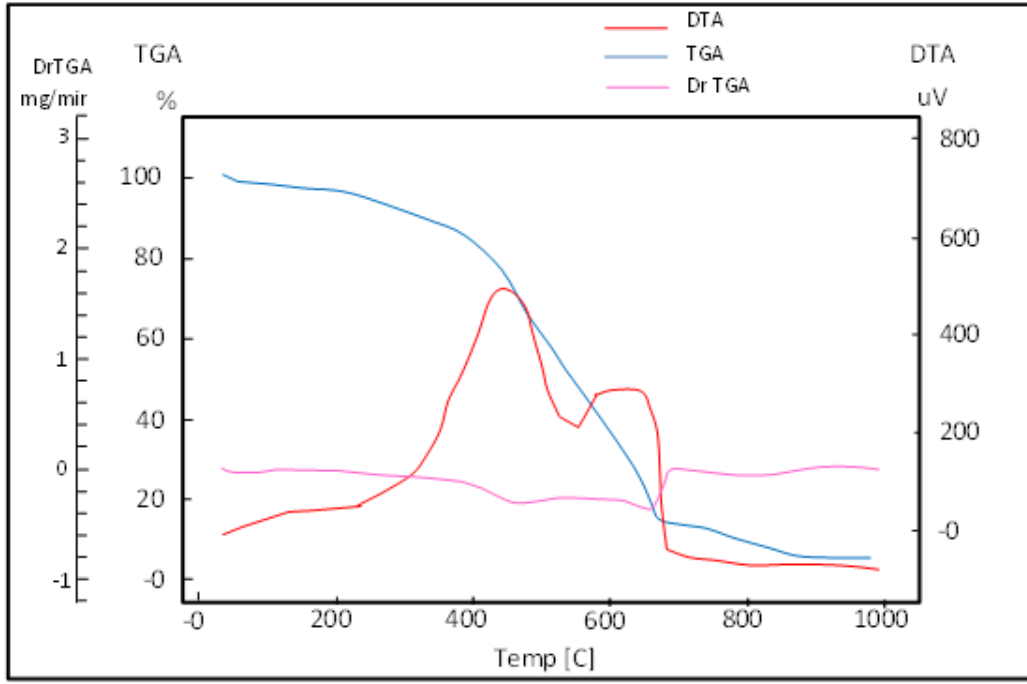
3.3.7.2. 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril (VII) bileşiği içeren metallsiz ve metalli ftalosiyanın polimerlerinin TGA/DTA verileri



Şekil 3. 49. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H₂Pc) (6) ait TGA ve DTA spektrumu

TGA/DTA verileri : (10 °C/dk ısıtma hızında, saf kuru hava atmosferinde, 20 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000 °C aralığında, 5-10 mg madde) Bozunma aralığı (°C) : 119.77-968.41 °C.

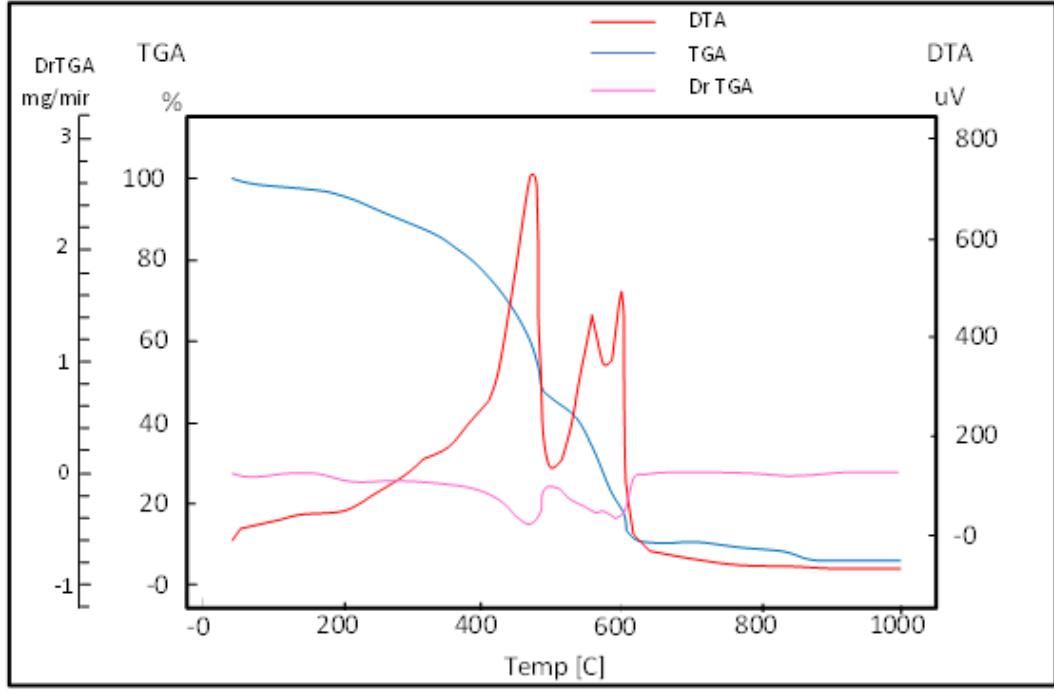
Termogravimetrik analizi sonucunda 33.13-119.77°C aralığında %3.78 ağırlık kaybı, 119.77-206.47°C aralığında %3.85 ağırlık kaybı, 206.47-463.93°C aralığında %20.60 ağırlık kaybı ve 463.93-592.40°C aralığında %15.97 ağırlık kaybı, 593.44-755.86°C aralığında %30.15, 755.86-968.41°C aralığında %25.65 ağırlık kaybı olmak üzere altı basamaklı ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybının, polimerik yapıdaki bileşiğin adsorpladığı çözücünün ve nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, diğer basamaklarda ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda organik maddenin tamamen yandığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.50. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (7) ait TGA ve DTA spektrumu

TGA/DTA verileri : (10 °C/dk ısıtma hızında,saf kuru hava atmosferinde, 20 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000 °C aralığında, 5-10 mg madde) Bozunma aralığı (°C) : 123.43-896.34°C.

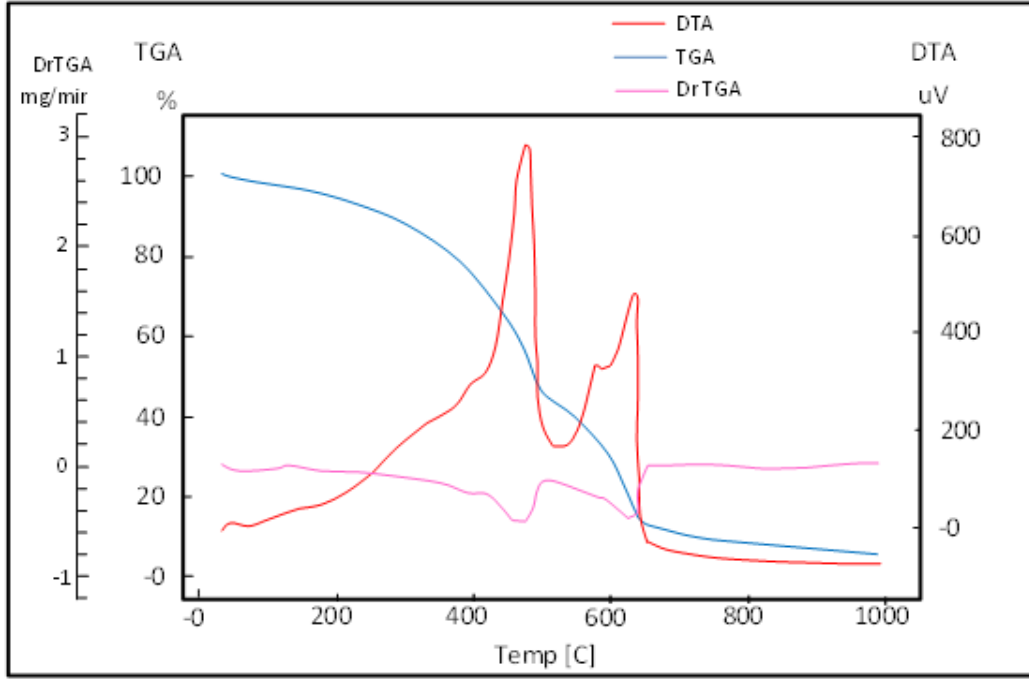
Termogravimetrik analizi sonucunda 33.48-123.43°C aralığında %2.34 ağırlık kaybı, 123.43-522.42°C aralığında %42.57 ağırlık kaybı, 522.94-699.46°C aralığında %41.01 ağırlık kaybı ve 699.98-896.34°C aralığında %7.06 ağırlık kaybı olmak üzere dört basamaklı ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybının, polimerik yapıdaki bileşiğin adsorpladığı çözücünün ve nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, diğer basamaklarda ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda ele geçen %7.02 kalıntının (Hesaplanan %7.19) CuO olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3. 51. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (8) ait TGA ve DTA spektrumu

TGA/DTA verileri : (10 °C/dk ısıtma hızında, saf kuru hava atmosferinde, 20 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000 °C aralığında, 5-10 mg madde) Bozunma aralığı (°C) :125-932.90°C.

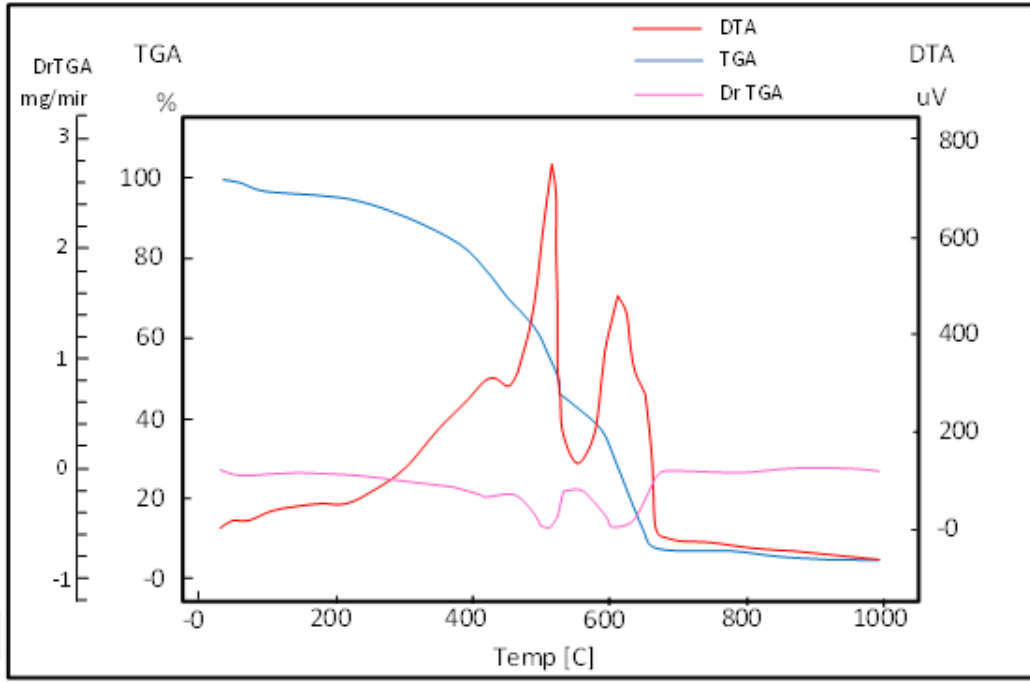
Termogravimetrik analizi sonucunda 33.94-125°C aralığında %2.46 ağırlık kaybı, 125-496.83°C aralığında %51.23 ağırlık kaybı, 496.83-665.51°C aralığında %35.55 ağırlık kaybı ve 665.50-932.90°C aralığında %4.48 ağırlık kaybı olmak üzere dört basamaklı ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybının, polimerik yapıdaki bileşiğin adsorpladığı çözücünün ve nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, diğer basamaklarda ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda ele geçen %6.28 kalıntının (Hesaplanan %6.78) NiO olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.52. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (9) ait TGA ve DTA spektrumu

TGA/DTA verileri : (10 °C/dk ısıtma hızında, saf kuru hava atmosferinde, 20 mL/dk gaz akış hızında, 120-511 °C aralığında, 5-10 mg madde) Bozunma aralığı (°C) : 120.30-937.60°C.

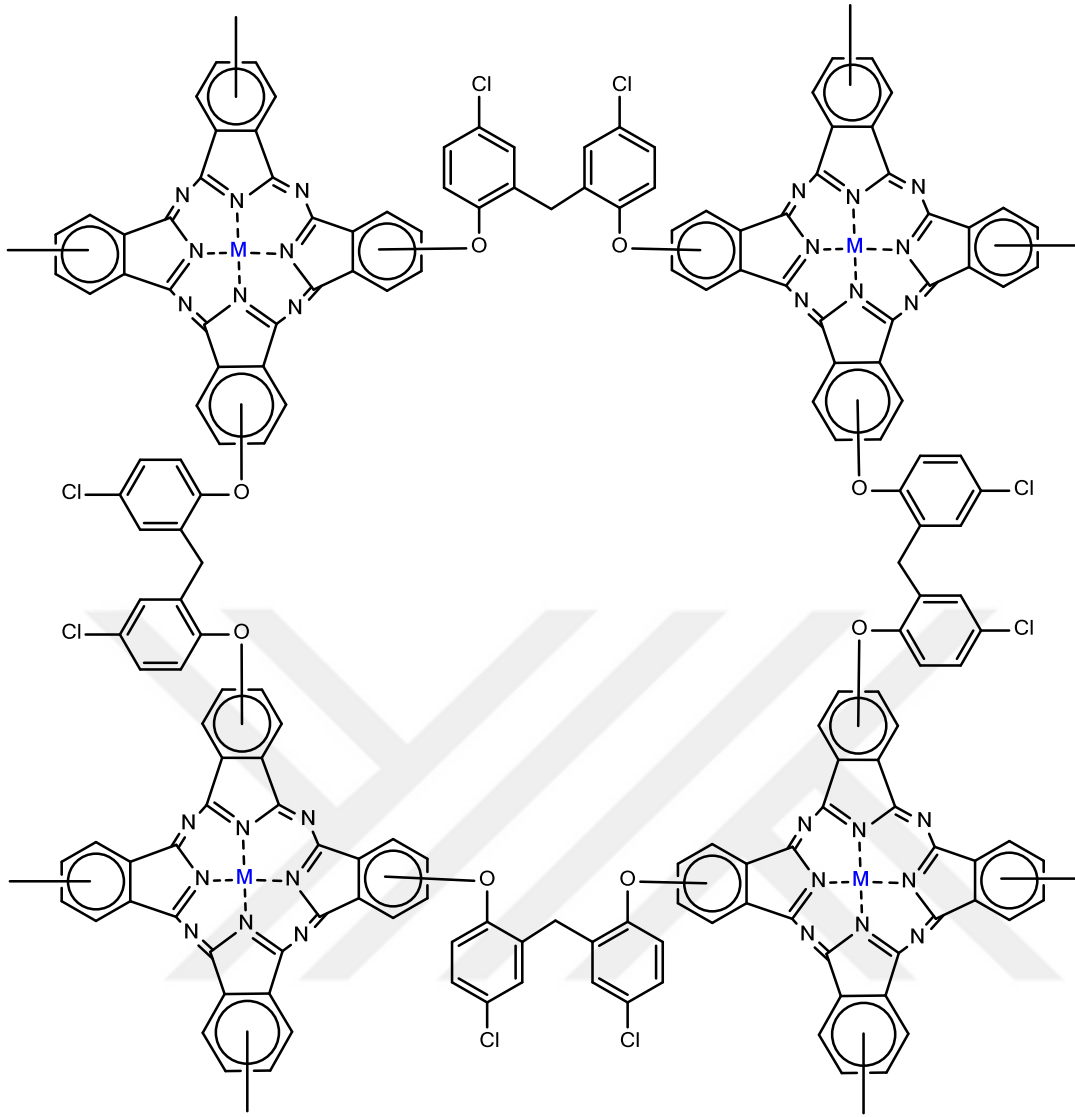
Termogravimetrik analizi sonucunda 33.97-121.34°C aralığında %2.85 ağırlık kaybı, 120.30-511.97°C aralığında %52.47 ağırlık kaybı, 511.97-677.52°C aralığında %32.29 ağırlık kaybı ve 677.52-937.60°C aralığında %5.08 ağırlık kaybı olmak üzere dört basamaklı ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybının, polimerik yapıdaki bileşiğin adsorpladığı çözücünün ve nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, diğer basamaklarda ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda ele geçen %7.32 kalıntının (Hesaplanan %6.80) CoO olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3. 53. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (10) ait TGA ve DTA spektrumu

TGA/DTA verileri : (10 °C/dk ısıtma hızında, saf kuru hava atmosferinde, 20 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000 °C aralığında, 5-10 mg madde) Bozunma aralığı (°C) : 141.71-696.85°C.

Termogravimetrik analizi sonucunda 29.50-142.23°C aralığında %3.41 ağırlık kaybı, 141.71-448.26°C aralığında %25.61 ağırlık kaybı, 448.26-544.35°C aralığında %26.81 ağırlık kaybı ve 544.35-696.85°C aralığında %36.62 ağırlık kaybı olmak üzere dört basamaklı ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybının, polimerik yapıdaki bileşiğin adsorpladığı çözücünün ve nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, diğer basamaklarda ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda ele geçen %7.56 kalıntının (Hesaplanan %7.34) ZnO olduğu düşünülmektedir.



M	2H	Cu	Co	Ni	Zn
	6	7	8	9	10

Şekil 3.54. 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril (VII) bileşiği içeren metalsiz ve metalli ftalosiyenin polimerlerinin tahmini molekül yapısı

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında toplam on yedi bileşik sentezlenmiştir. Beş bileşik literatüre uygun şekilde, oniki bileşik ilk kez sentezlenmiştir. Sırasıyla sentezlenen 4-nitroftalimit (I), 4-nitroftalamit (II), 4-nitroftalonitril (III) ve N,N',N'',N'''-tetrakis(p-tolilsülfonil)trietilentetraamin (IV) ve 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril (VII) bileşikleri literatüre uygun şekilde sentezlendi. Bu bileşiklerden yola çıkılarak ftalosiyanın başlangıç maddeleri olarak seçilen 4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan-1⁶,3⁶-diol (V), 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan-1⁶,3⁶-diil)bis(oksi))diftalonitril (VI) bileşikleri sentezlendi. Periferal pozisyonlarında 4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotride kaptan-1⁶,3⁶-diol grubu taşıyan tetra süstitüe metalsiz (1) ve sırasıyla susuz metal tuzları (CuCl₂, NiCl₂, CoCl₂ ve Zn(Ac)₂) ile reaksiyonu sonucunda CuPc (2), NiPc (3), CoPc (4) ve ZnPc (5) ftalosiyanın polimerleri ve diğer bir grup ftalosiyanın polimeri olarak periferal pozisyonlarında 2,2'-metilenbis(4-klorofenol) grubu içeren tetra süstitüe metalsiz (6) ve sırasıyla susuz metal tuzları (CuCl₂, NiCl₂, CoCl₂ ve Zn(Ac)₂) ile reaksiyonu sonucunda CuPc (7), NiPc (8), CoPc (9) ve ZnPc (10) ftalosiyanın polimerleri sentezlenerek literatüre kazandırıldı.

Sentezlenen bileşiklerin (I-VII) ve ftalosiyanın polimerlerinin (1-10) saflaştırılmasında çoğunlukla bileşiklerin farklı çözücüler içindeki çözünürlük farklılığına bağlı kalınarak yapılmıştır. İnce tabaka kromatografisi tekniği ile maddelerin saflık dereceleri kontrol edilmiştir.

Basit analiz metodu olan erime noktası tayini ve çözünürlük testleri periferal süstitüent hazırlanması için bileşiklere (I-VII) uygulanmıştır. (I-IV, VII) bileşiklerinin erime noktası literatürde bilinen değerlere uyumludur. (V-VI) bileşiklerinin erime noktası değerleri arasında en az 82°C fark bulunmuştur.

UV/Vis analizi ftalosiyanın oluşup oluşmadığını anlamak için en geçerli tekniklerden bir tanesidir. Bunun için (1-10) bileşiklerinin oluşumunun izlenmesinde kullanılmıştır.

N,N',N'',N'''-tetrakis(p-tolilsülfonil) trietilentetraamin bileşiği (IV) ile 2,2'-Metilenbis(4-klorofenol) bileşiğinin reaksiyonu sonucunda 4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzen asiklotridekaptan-1⁶,3⁶-diol bileşiği (V) % 58.5 verimle sentezlendi. Erime noktası 187-189°C olarak gözlemlendi. Elementel analiz

sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan bileşim değerlerine çok yakındır. (V) nolu bileşiğin % bileşimi C: % 58.85, H: % 5.25, N: % 5.84, S: % 13.37 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise : C: % 58.72, H: % 5.13, N: % 5.70, S: % 13.14 olarak belirlenmiştir. IR spektrumunda N,N',N'',N'''-tetrakis(p-tolilsülfonil)triiletentetraamin bileşiği (IV) bileşiğine ait orta şiddette keskin sekonder amin pikinin kaybolduğu yerine 4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan-1⁶,3⁶-diol bileşiği (V) ait 3457 cm⁻¹'de geniş –OH grubuna ait gerilme, 1338,1159 cm⁻¹'de karakteristik tosil gruplarına ait S=O gerilme ve 550 cm⁻¹'de Ar-S piklerinin varlığı gözlemlendi.

4-Nitroftalonitril bileşiği ve 4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan-1⁶,3⁶-diol bileşiğinin (V) reaksiyonu ile 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan-1⁶,3⁶-diil)bis(oksi))difftalonitril bileşiğinin (VI) % 71 verimle sentezlendi. Erime noktası 105-107°C olarak gözlemlendi. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan bileşim değerlerine çok yakındır. (VI) nolu bileşiğin % bileşimi C: % 62.46 H: % 4.49, N: % 9.25, S: % 10.59 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise : C: % 62.32, H: % 4.37, N: % 9.13, S: % 10.46 olarak belirlenmiştir. IR spektrumunda (V) numaralı bileşiğe ait 3457 cm⁻¹'de yayvan OH ve 4-nitroftalonitrilin bileşiğe ait 1548 cm⁻¹'de Ar-NO₂ kaybolduğu, 3065 cm⁻¹'de aromatik CH gerilme, 2234 cm⁻¹'de uç grup C≡N, 1338, 1159 cm⁻¹'de karakteristik tosil gruplarına ait S=O gerilme, 550 cm⁻¹'de Ar-S ve 1247 cm⁻¹'de C-O gerilme piklerinin varlığı gözlemlendi. ¹H-NMR spektrumunda aromatik CH protonları 6.6-8.2 ppm; Ar-CH₂-Ar grubundaki metilen protonu 4,0 ppm; CH₂-CH₂-N(Ts)- grubundaki halka içi ve halka dışı metilen protonları 3.4-3.6 ppm; Ar-CH₃ metil protonları 2.8 ppm'de rezonans olmuşlardır. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar kompleksin açık yapısını desteklemektedir.

4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan-1⁶,3⁶-diil)bis(oksi))difftalonitril bileşiğinden (VI) yola çıkılarak metalsiz (H₂Pc) (1), bakır ftalosiyenin (CuPc) (2), nikel ftalosiyenin (NiPc) (3), kobalt ftalosiyenin (CoPc) (4), çinko ftalosiyenin (ZnPc) (5) polimerleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin elementel analiz, FT-IR, UV/Vis, ¹H-NMR, DTA ve TGA analiz yöntemleriyle yapısı aydınlatılmıştır.

Metalsiz ftalosiyenin polimeri (H₂Pc) (1), 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan-1⁶,3⁶-diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiginden (VI) yola çıkılarak %45 verimle sentezlendi. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan bileşim değerlerine çok yakındır. (H₂Pc) (1) polimerinin % bileşimi C: % 62.41, H: % 4.57, N: % 9.24, S: % 10.58 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise : C: % 62.12, H: % 4.39, N: % 9.01, S: % 10.32 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3289 cm⁻¹'de metalsiz ftalosiyenin çekirdeğinde bulunan N-H gruplarına ait gerilme piki; 3064 cm⁻¹'de aromatik CH gruplarına ait gerilme piki; 2955,2872 cm⁻¹'de alifatik CH gerilme pikleri; 1727 cm⁻¹'de uç grup imit piki polimerizasyon sonucunda açık uçların imit olarak kaldığını göstermekte; 1599, 1454 cm⁻¹'de benzen ve pirol halkalarında bulunan C-C gerilme pikleri; 1341,1158 cm⁻¹'de tosil gruplarına ait S=O gerilme pikleri; 549 cm⁻¹'de Ar-S; 1235 cm⁻¹'de C-O gerilme piki; 1090 cm⁻¹'de N-H eğilme piki ve diğer düşük dalga sayısında gelen çoklu pikler polimer yapısındaki C-C, C=C gruplarına ait eğilme pikleri gözlemlendi. Ftalosiyeninler oksokrom gruplarının etkisiyle uzun dalga boyu absorpsiyon yaparlar, bu karakteristik B ve Q bantları ftalosiyeninlerin tayini için oldukça önemlidir. (H₂Pc) (1) polimerinde bu bantlar DMSO içindeki UV-Vis. spektrumunda n→π* geçişleri için Soret bandı: λ_{max} (logε) 304 nm'de ve π →π* geçişleri için Q bandı: λ_{max} (logε) 676, 686 nm'de metalsiz ftalosiyeninlerin karakteristik ikiye ayrılmış absorpsiyon bantları, 615 nm'de polimerik yapıdaki ftalosiyeninlerin agregasyonundan kaynaklanan omuz gözlenmiştir. ¹H-NMR spektrumunda aromatik CH protonları 6.6-8.2 ppm; Ar-CH₂-Ar metilen protonları 4.2 ppm'de; CH₂-CH₂-N(Ts)- grubunun halka içi ve halka dışı metilen protonları 3.8 ppm ve Ar-CH₃ metil protonları 3.3 ppm'de rezonans olmuşlardır. (H₂Pc) (1) polimerin termogravimetrik analizi sonucunda 29.45-182.31°C aralığında %2.360 ağırlık kaybı, 182.31-434.60 °C aralığında %50.54 ağırlık kaybı ve 433.52-856.16 °C aralığında %47.10 ağırlık kaybı olmak üzere üç basamaklı ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybının, polimerik yapıdaki bileşimin adsorpladığı çözücünün ve nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, ikinci ve üçüncü basamakta ftalosiyenin polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda organik maddenin tamamen yandığı tespit edilmiştir. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar kompleksin açık yapısını desteklemektedir.

Bakır içeren ftalosiyenin polimeri (CuPc) (2), 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan-1⁶,3⁶-diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiğinden (VI) yola çıkılarak %53 verimle sentezlendi. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan bileşim değerlerine çok yakındır. (CuPc) (2) polimerinin % bileşimi C: % 60.87, H: % 4.38, N: % 9.01, S: % 10.32 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise : C: % 60.59, H: % 4.21, N: % 8.80, S: % 10.12 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3062 cm⁻¹'de aromatik CH gerilme piki; 2924, 2871 cm⁻¹'de alifatik CH gerilme pikleri; 1718 cm⁻¹'de uç grup imit piki polimerizasyon sonucunda açık uçların imit olarak kaldığının göstermekte; 1599, 1463 cm⁻¹'de benzen ve pirol halkalarında bulunan C-C gerilme piki; 1342,1158 cm⁻¹'de tosil gruplarına ait S=O gerilme pikleri; 549 cm⁻¹'de Ar-S; 1229 cm⁻¹'de C-O gerilme pikleri; 1090 cm⁻¹'de alifatik CH eğilme pikleri ve diğer düşük dalga sayısında gelen çoklu pikler polimer yapısındaki C-C, C=C gruplarına ait eğilme pikleri gözlemlendi. M-N titreşimi 400-100 cm⁻¹'dedir, KBr peletinde çekilen IR spektrumunda bu aralıkta M-N titreşim pikleri gözlenmemiştir (Nakamoto, 1970). (CuPc) (2) polimerinin DMSO içindeki UV-Vis. spektrumunda n→π* geçişleri için Soret bandı: λ_{max} (logε) 304 nm'de ve π →π* geçişleri için Q bandı: λ_{max} (logε) 681 nm'de absorpsiyon bantları, 622 nm'de polimerik yapıdaki ftalosiyeninlerin agregasyonundan kaynaklanan omuz gözlenmiştir. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyenin polimerinin paramanyetik özelliğinden dolayı ¹H-NMR spektrumu alınamamıştır. (CuPc) (2) polimerin termogravimetrik analizi sonucunda 29.39-143.27°C aralığında %2.09 ağırlık kaybı, 143.27-402.83°C aralığında %42.64 ağırlık kaybı ve 402.83-781.45 °C aralığında %51.76 ağırlık kaybı olmak üzere üç basamaklı ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybının, polimerik yapıdaki bileşiğin adsorpladığı çözücünün ve nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, ikinci ve üçüncü basamakta ftalosiyenin polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda ele geçen %3.51 kalıntının CuO (Hesaplanan %3.20)olduğu düşünülmektedir. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar kompleksin açık yapısını desteklemektedir.

Nikel içeren ftalosiyenin polimeri (NiPc) (3), 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan-1⁶,3⁶-diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiğinden (VI) yola çıkılarak % 55 verimle sentezlendi. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan bileşim değerlerine

çok yakındır. (NiPc) (3) polimerinin % bileşimi C: % 60.99, H: % 4.39, N: % 9.03, S: % 10.34 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise : C: % 60.63, H: % 4.23, N: % 8.84, S: % 10.14 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3064 cm⁻¹'de aromatik CH gruplarına ait gerilme piki; 2924, 2872 cm⁻¹'de alifatik CH gerilme pikleri; 1726 cm⁻¹'de uç grup imit piki polimerizasyon sonucunda açık uçların imit olarak kaldığını göstermekte; 1598, 1458 cm⁻¹'de benzen ve pirol halkalarında bulunan C-C gerilme pikleri; 1343,1159 cm⁻¹'de tosil gruplarına ait S=O gerilme pikleri; 549 cm⁻¹'de Ar-S piki; 1236 cm⁻¹'de C-O gerilme piki; 1090 cm⁻¹'de alifatik CH eğilme piki ve diğer düşük dalga sayısında gelen çoklu pikler polimer yapısındaki C-C, C=C gruplarına ait eğilme pikleri gözlemlendi. M-N titreşimi 400-100 cm⁻¹'dedir, KBr peletinde çekilen IR spektrumunda bu aralıkta M-N titreşim pikleri gözlenmemiştir. (Nakamoto, 1970). (NiPc) (3) polimerinin DMSO içindeki UV-Vis. spektrumunda n→π* geçişleri için Soret bandı: λ_{max} (logε) 300 nm'de ve π →π* geçişleri için Q bandı: λ_{max} (logε) 676 nm'de absorpsiyon bantları, 613 nm'de polimerik yapıdaki ftalosiyanın agregasyonundan kaynaklanan omuz gözlenmiştir. ¹H-NMR spektrumunda var olan aromatik CH protonları 6.6-8.2 ppm aralığında; Ar-CH₂-Ar metilen protonları 4.2 ppm'de; CH₂-CH₂-N(Ts)- grubunun halka içi ve halka dışı metilen protonları 3.9 ppm ve Ar-CH₃ metil protonları 3.2 ppm'de rezonans olmuşlardır. (NiPc) (3) polimerin termogravimetrik analizi sonucunda 29.63-115.32°C aralığında %2.70 ağırlık kaybı, 115.32-467.55°C aralığında %42.47 ağırlık kaybı ve 467.55-852.19°C aralığında %51.79 ağırlık kaybı olmak üzere üç basamaklı ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir İlk basamaktaki ağırlık kaybının, polimerik yapıdaki bileşiğin adsorpladığı çözücünün ve nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, ikinci ve üçüncü basamakta ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda ele geçen %3.04 kalıntının (Hesaplanan %3.01) NiO olduğu düşünülmektedir. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar kompleksin açık yapısını desteklemektedir.

Kobalt içeren ftalosiyanın polimeri (CoPc) (4), 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan-1⁶,3⁶-diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiğinden (VI) yola çıkılarak %52 verimle sentezlendi. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan bileşim değerlerine çok yakındır. (CoPc) (4) polimerinin % bileşimi C: % 60.98, H: % 4.39, N: % 9.03, S: % 10.33 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise : C: % 60.62, H: % 4.22, N: %

8.83, S: % 10.14 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3053 cm^{-1} 'de aromatik CH gerilme piki; 2923, 2870 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme pikleri; 1723 cm^{-1} 'de uç grup imit piki polimerizasyon sonucunda açık uçların imit olarak kaldığının göstermekte; 1599, 1462 cm^{-1} 'de benzen ve pirol halkalarında bulunan C-C gerilme piki; 1344,1159 cm^{-1} 'de tosil gruplarına ait S=O gerilme pikleri; 549 cm^{-1} 'de Ar-S; 1232 cm^{-1} 'de C-O gerilme pikleri; 1090 cm^{-1} 'de alifatik CH eğilme pikleri ve diğer düşük dalga sayısında gelen çoklu pikler polimer yapısındaki C-C, C=C gruplarına ait eğilme pikleri gözlemlendi. M-N titreşimi 400-100 cm^{-1} 'dedir, KBr paletinde çekilen IR spektrumunda bu aralıkta M-N titreşim pikleri gözlenmemiştir (Nakamoto, 1970). (CoPc) (4) polimerinin DMSO içindeki UV-Vis. spektrumunda $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri için Soret bandı: $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon)$ 300 nm'de ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için Q bandı: $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon)$ 677 nm'de absorpsiyon bantları, 614 nm'de polimerik yapıdaki ftalosiyanın agregasyonundan kaynaklanan omuz gözlenmiştir. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerinin paramanyetik özelliğinden dolayı $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alınamamıştır. (CoPc) (4) polimerin termogravimetrik analizi sonucunda 28.95-146.66°C aralığında %2.18 ağırlık kaybı, 146.66-429.19°C aralığında %41.40 ağırlık kaybı, 429.19-785.20°C aralığında %52.80 ağırlık kaybı olmak üzere üç basamaklı ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybının, polimerik yapıdaki bileşiğin adsorpladığı çözücünün ve nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, ikinci ve üçüncü basamakta ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda ele geçen %3.62 kalıntının (Hesaplanan %3.02) CoO olduğu düşünülmektedir. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar kompleksin açık yapısını desteklemektedir.

Çinko içeren ftalosiyanın polimeri (ZnPc) (5), 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan-1⁶,3⁶-diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiğinden (VI) yola çıkılarak % 51 verimle sentezlendi. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan bileşim değerlerine çok yakındır. (ZnPc) (5) polimerinin % bileşimi C: % 60.82, H: % 4.38, N: % 9.01, S: % 10.31 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise : C: % 60.54, H: % 4.20, N: % 8.81, S: % 10.12 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3053 cm^{-1} 'de aromatik CH gerilme piki; 2923,2871 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme pikleri; 1723 cm^{-1} 'de uç grup imit piki polimerizasyon sonucunda açık uçların imit olarak kaldığının göstermekte; 1596, 1455 cm^{-1} 'de benzen ve pirol halkalarında bulunan C-C gerilme

piki; 1344,1158 cm^{-1} 'de tosil gruplarına ait S=O gerilme pikleri; 550 cm^{-1} 'de Ar-S; 1232 cm^{-1} 'de C-O gerilme pikleri; 1090 cm^{-1} 'de alifatik CH eğilme pikleri ve diğer düşük dalga sayısında gelen çoklu pikler polimer yapısındaki C-C, C=C gruplarına ait eğilme pikleri gözlemlendi. M-N titreşimi 400-100 cm^{-1} 'dedir, KBr paletinde çekilen IR spektrumunda bu aralıkta M-N titreşim pikleri gözlenmemiştir (Nakamoto, 1970). (ZnPc) (5) polimerinin DMSO içindeki UV-Vis. spektrumunda $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri için Soret bandı: $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon)$ 306 nm'de ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için Q bandı: $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon)$ 681 nm'de absorpsiyon bantları, 617 nm'de polimerik yapıdaki ftalosiyanınlerin agregasyonundan kaynaklanan omuz gözlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik CH protonları 6.7-8.1 ppm aralığında; Ar-CH₂-Ar metilen protonları 4.2 ppm'de; CH₂-CH₂-N(Ts)- grubunun halka içi ve halka dışı metilen protonları 3.9 ppm ve Ar-CH₃ metil protonları 3.3 ppm'de rezonans olmuşlardır. (ZnPc) (5) polimerin termogravimetrik analizi sonucunda 33.50-157.90°C aralığında %2.71 ağırlık kaybı, 157.90-459.23°C aralığında %44.04 ağırlık kaybı, 459.23-543.31°C aralığında %6.89 ağırlık kaybı ve 453.31-826.88°C aralığında %49.47 ağırlık kaybı olmak üzere dört basamaklı ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybının, polimerik yapıdaki bileşiğin adsorpladığı çözücünün ve nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, ikinci ve üçüncü basamakta ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda ele geçen %3.78 kalıntının (Hesaplanan %3.27) ZnO olduğu düşünülmektedir. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar kompleksin açık yapısını desteklemektedir.

Metalsiz ftalosiyanın polimeri (H₂Pc) (6), 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril bileşiğinden (VII) yola çıkılarak % 47 verimle sentezlendi. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan bileşim değerlerine çok yakındır. (H₂Pc) (6) polimerinin % bileşimi C: % 66.68, H: % 2.89, N: % 10.73 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise C: % 66.35, H: % 2.73, N: % 10.49 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3288 cm^{-1} 'de metalsiz ftalosiyanın çekirdeğinde bulunan N-H gruplarına ait gerilme piki; 3065 cm^{-1} 'de aromatik CH gruplarına ait gerilme pikleri; 2927, 2860 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme pikleri; 1729 cm^{-1} 'de uç grup imit piki polimerizasyon sonucunda açık uçların imit olarak kaldığını göstermekte; 1597, 1476 cm^{-1} 'de benzen ve pirol halkalarında bulunan C-C gerilme pikleri; 1269, 1238 cm^{-1} 'de C-O gerilme pikleri ve diğer düşük dalga sayısında gelen çoklu pikler polimer yapısındaki C-C,

C=C gruplarına ait eğilme pikleri gözlemlendi. (H₂Pc) (6) polimerinde bu bantlar DMSO içindeki UV-Vis. spektrumunda $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri için Soret bandı: $\lambda_{\max} (\log \epsilon)$ 311 nm'de ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için Q bandı: $\lambda_{\max} (\log \epsilon)$ 676,681 nm'de metalsiz ftalosiyanınların karakteristik ikiye yarılmış absorpsiyon bantları, 628 nm'de polimerik yapıdaki ftalosiyanınların agregasyonundan kaynaklanan omuz gözlemlenmiştir. ¹H-NMR spektrumunda var olan aromatik CH protonları 6.4-8.2 ppm aralığında; Ar-CH₂-Ar metilen protonları 4.1 ppm'de rezonans olmuşlardır. (H₂Pc) (6) polimerin termogravimetrik analizi sonucunda 33.13-119.77°C aralığında %3.78 ağırlık kaybı, 119.77-206.47°C aralığında %3.85 ağırlık kaybı, 206.47-463.93°C aralığında %20.60 ağırlık kaybı ve 463.93-592.40°C aralığında %15.97 ağırlık kaybı, 593.44-755.86°C aralığında %30.15, 755.86-968.41°C aralığında %25.65 ağırlık kaybı olmak üzere altı basamaklı ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybının, polimerik yapıdaki bileşiğin adsorpladığı çözücünün ve nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, diğer basamaklarda ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda organik maddenin tamamen yandığı tespit edilmiştir. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar kompleksin açık yapısını desteklemektedir.

Bakır içeren ftalosiyanın polimeri (CuPc) (7), 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diflalonitril bileşiğinden (VII) yola çıkılarak % 50 verimle sentezlendi. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan bileşim değerlerine çok yakındır. (CuPc) (7) polimerinin % bileşimi C: % 62.97, H: % 2.55, N: % 10.13 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise C: % 62.63, H: % 2.41, N: % 9.94 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3063 cm⁻¹'de aromatik CH gerilme piki; 2923,2853 cm⁻¹'de alifatik CH gerilme pikleri; 1719 cm⁻¹'de uç grup imit piki polimerizasyon sonucunda açık uçların imit olarak kaldığının göstermekte; 1603, 1471 cm⁻¹'de benzen ve pirol halkalarında bulunan C-C gerilme piki; 1265, 1236 cm⁻¹'de C-O gerilme pikleri ve diğer düşük dalga sayısında gelen çoklu pikler polimer yapısındaki C-C, C=C gruplarına ait eğilme pikleri gözlemlendi. M-N titreşimi 400-100 cm⁻¹'dedir, KBr peletinde çekilen IR spektrumunda bu aralıktaki M-N titreşim pikleri gözlemlenmemiştir (Nakamoto, 1970). (CuPc) (7) polimerinin DMSO içindeki UV-Vis. spektrumunda $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri için Soret bandı: $\lambda_{\max} (\log \epsilon)$ 314 nm'de ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için Q bandı: $\lambda_{\max} (\log \epsilon)$ 688 nm'de absorpsiyon bantları, 632 nm'de polimerik yapıdaki ftalosiyanınların

agregasyonundan kaynaklanan omuz gözlenmiştir. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerinin paramanyetik özelliğinden dolayı ¹H-NMR spektrumu alınamamıştır. (CuPc) (7) polimerin termogravimetrik analizi sonucunda 33.48-123.43°C aralığında %2.34 ağırlık kaybı, 123.43-522.42°C aralığında %42.57 ağırlık kaybı, 522.94-699.46°C aralığında %41.01 ağırlık kaybı ve 699.98-896.34°C aralığında %7.06 ağırlık kaybı olmak üzere dört basamaklı ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybının, polimerik yapıdaki bileşiğin adsorpladığı çözücünün ve nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, diğer basamaklarda ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda ele geçen %7.02 kalıntının (Hesaplanan %7.19) CuO olduğu düşünülmektedir. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar kompleksin açık yapısını desteklemektedir.

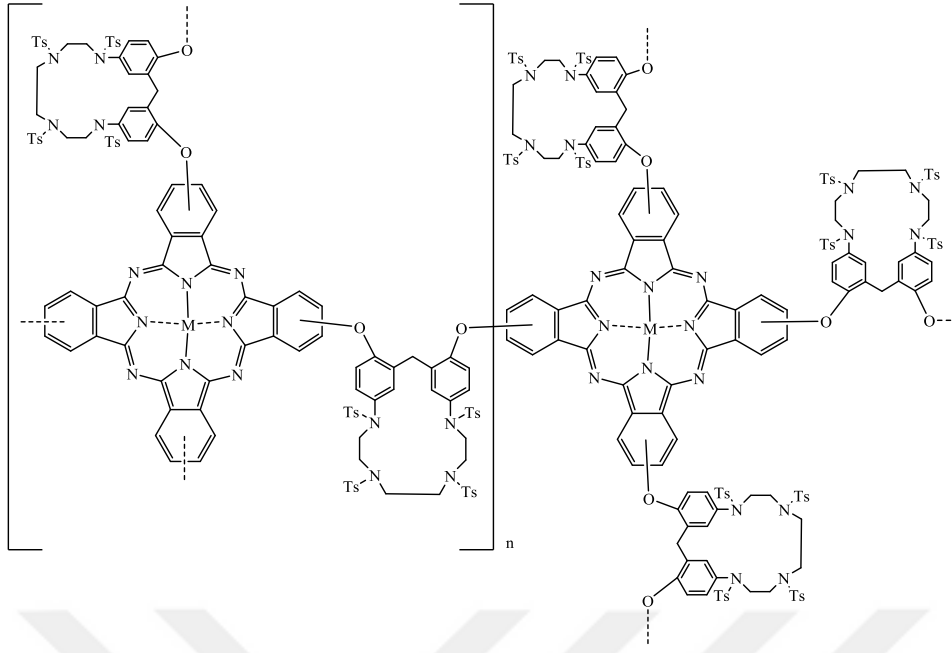
Nikel içeren ftalosiyanın polimeri (NiPc) (8), 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril bileşiğinden (VII) yola çıkılarak % 54 verimle sentezlendi. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan bileşim değerlerine çok yakındır. (NiPc) (8) polimerinin % bileşimi C: % 63.25, H: % 2.56, N: % 10.17 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise C: % 62.93, H: % 2.41, N: % 9.94 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3061 cm⁻¹'de aromatik CH gruplarına ait gerilme piki; 2925,2873 cm⁻¹'de alifatik CH gerilme pikleri; 1719 cm⁻¹'de uç grup imit piki polimerizasyon sonucunda açık uçların imit olarak kaldığını göstermekte; 1610, 1472 cm⁻¹'de benzen ve pirol halkalarında bulunan C-C gerilme piki; 1264, 1236 cm⁻¹'de C-O gerilme pikleri ve diğer düşük dalga sayısında gelen çoklu pikler polimer yapısındaki C-C, C=C gruplarına ait eğilme pikleri gözlemlendi. M-N titreşimi 400-100 cm⁻¹'dedir, KBr peletinde çekilen IR spektrumda bu aralıkta M-N titreşim pikleri gözlenmemiştir. (Nakamoto, 1970). (NiPc) (8) polimerinin DMSO içindeki UV-Vis. spektrumunda n→π* geçişleri için Soret bandı: λ_{max} (logε) 313 nm'de ve π →π* geçişleri için Q bandı: λ_{max} (logε) 680 nm'de absorpsiyon bantları, 615 nm'de polimerik yapıdaki ftalosiyanınların agregasyonundan kaynaklanan omuz gözlenmiştir. ¹H-NMR spektrumunda aromatik CH protonları 6.5-8.2 ppm aralığında; Ar-CH₂-Ar metilen protonları 4.2 ppm'de rezonans olmuşlardır. (NiPc) (8) polimerin termogravimetrik analizi sonucunda 33.94-125°C aralığında %2.46 ağırlık kaybı, 125-496.83°C aralığında %51.23 ağırlık kaybı, 496.83-665.51°C aralığında %35.55 ağırlık kaybı ve 665.50-932.90°C aralığında %4.48 ağırlık kaybı olmak üzere dört basamaklı

ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybının, polimerik yapıdaki bileşiğin adsorpladığı çözücünün ve nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, diğer basamaklarda ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda ele geçen %6.28 kalıntının (Hesaplanan %6.78) NiO olduğu düşünülmektedir. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar kompleksin açık yapısını desteklemektedir.

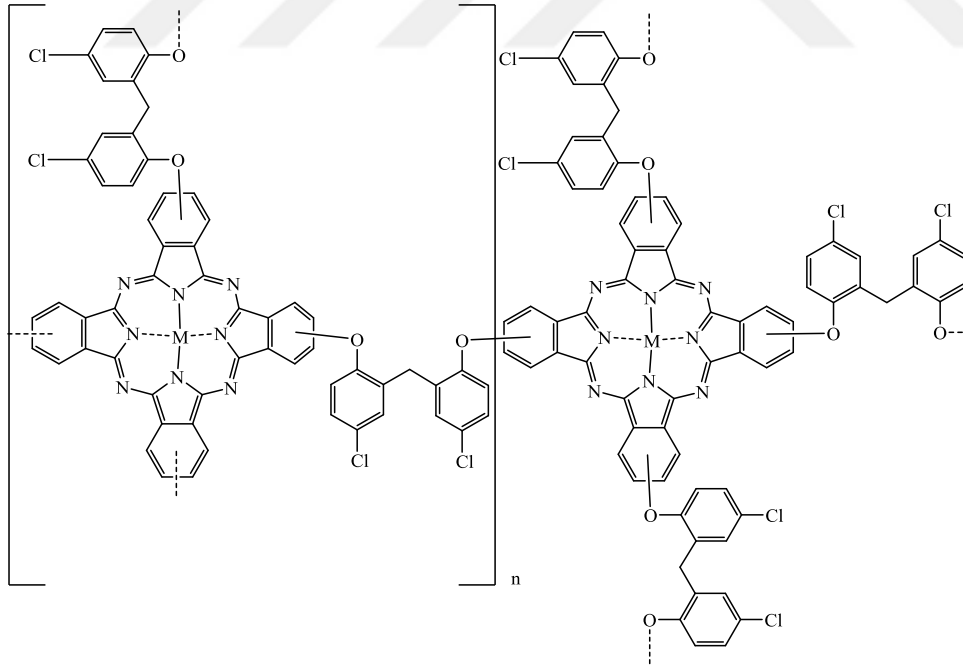
Kobalt içeren ftalosiyanın polimeri (CoPc) (9), 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril bileşiğinden (VII) yola çıkılarak % 51 verimle sentezlendi. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan bileşim değerlerine çok yakındır. (CoPc) (9) polimerinin % bileşimi C: % 63.24, H: % 2.56, N: % 10.17 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise C: % 62.91, H: % 2.41, N: % 9.96 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3065 cm^{-1} 'de aromatik CH gerilme pikleri; 2927,2857 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme pikleri; 1718 cm^{-1} 'de uç grup imit piki polimerizasyon sonucunda açık uçların imit olarak kaldığının göstermekte; 1609, 1473 cm^{-1} 'de benzen ve pirol halkalarında bulunan C-C gerilme piki; 1266, 1236 cm^{-1} 'de C-O gerilme pikleri ve diğer düşük dalga sayısında gelen çoklu pikler polimer yapısındaki C-C, C=C gruplarına ait eğilme pikleri gözlemlendi. M-N titreşimi 400-100 cm^{-1} 'dedir, KBr peletinde çekilen IR spektrumunda bu aralıkta M-N titreşim pikleri gözlenmemiştir (Nakamoto, 1970). (CoPc) (9) polimerinin DMSO içindeki UV-Vis. spektrumunda $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri için Soret bandı: $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon)$ 310 nm'de ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için Q bandı: $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon)$ 680 nm'de absorpsiyon bantları, 619 nm'de polimerik yapıdaki ftalosiyanınlerin agregasyonundan kaynaklanan omuz gözlenmiştir. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerinin paramanyetik özelliğinden dolayı $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alınamamıştır. (CoPc) (9) polimerin termogravimetrik analizi sonucunda 33.97-121.34°C aralığında %2.85 ağırlık kaybı, 120.30-511.97°C aralığında %52.47 ağırlık kaybı, 511.97-677.52°C aralığında %32.29 ağırlık kaybı ve 677.52-937.60°C aralığında %5.08 ağırlık kaybı olmak üzere dört basamaklı ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybının, polimerik yapıdaki bileşiğin adsorpladığı çözücünün ve nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, diğer basamaklarda ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda ele geçen %7.32 kalıntının (Hesaplanan %6.80) CoO olduğu düşünülmektedir. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar kompleksin açık yapısını desteklemektedir.

Çinko içeren ftalosiyanın polimeri (ZnPc) (10), 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril bileşiğinden (VII) yola çıkılarak % 52 verimle sentezlendi. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan bileşim değerlerine çok yakındır. (ZnPc) (10) polimerinin % bileşimi C: % 62.87, H: % 2.55, N: % 10.11 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise C: % 62.51, H: % 2.40, N: % 9.92 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3067 cm^{-1} 'de aromatik CH gruplarına ait gerilme piki; 2919, 2850 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme pikleri; 1715 cm^{-1} 'de uç grup imit piki polimerizasyon sonucunda açık uçların imit olarak kaldığını göstermekte; 1603, 1474 cm^{-1} 'de benzen ve pirol halkalarında bulunan C-C gerilme piki; 1267, 1235 cm^{-1} 'de C-O gerilme pikleri ve diğer düşük dalga sayısında gelen çoklu pikler polimer yapısındaki C-C, C=C gruplarına ait eğilme pikleri gözlemlendi. M-N titreşimi 400-100 cm^{-1} 'dedir, KBr paletinde çekilen IR spektrumunda bu aralıkta M-N titreşim pikleri gözlenmemiştir. (Nakamoto, 1970). (ZnPc) (10) polimerinin DMSO içindeki UV-Vis. spektrumunda $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri için Soret bandı: λ_{max} ($\log \epsilon$) 313 nm'de ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için Q bandı: λ_{max} ($\log \epsilon$) 683 nm'de absorpsiyon bantları, 625 nm'de polimerik yapıdaki ftalosiyanınların agregasyonundan kaynaklanan omuz gözlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik CH protonları 6.5-8.2 ppm aralığında; Ar-CH₂-Ar metilen protonları 4.2 ppm'de rezonans olmuşlardır. (ZnPc) (10) polimerin termogravimetrik analizi sonucunda 29.50-142.23°C aralığında %3.41 ağırlık kaybı, 141.71-448.26°C aralığında %25.61 ağırlık kaybı, 448.26-544.35°C aralığında %26.81 ağırlık kaybı ve 544.35-696.85°C aralığında %36.62 ağırlık kaybı olmak üzere dört basamaklı ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybının, polimerik yapıdaki bileşiğin adsorpladığı çözücünün ve nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, diğer basamaklarda ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda ele geçen %7.56 kalıntının (Hesaplanan %7.34) ZnO olduğu düşünülmektedir. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar kompleksin açık yapısını desteklemektedir.

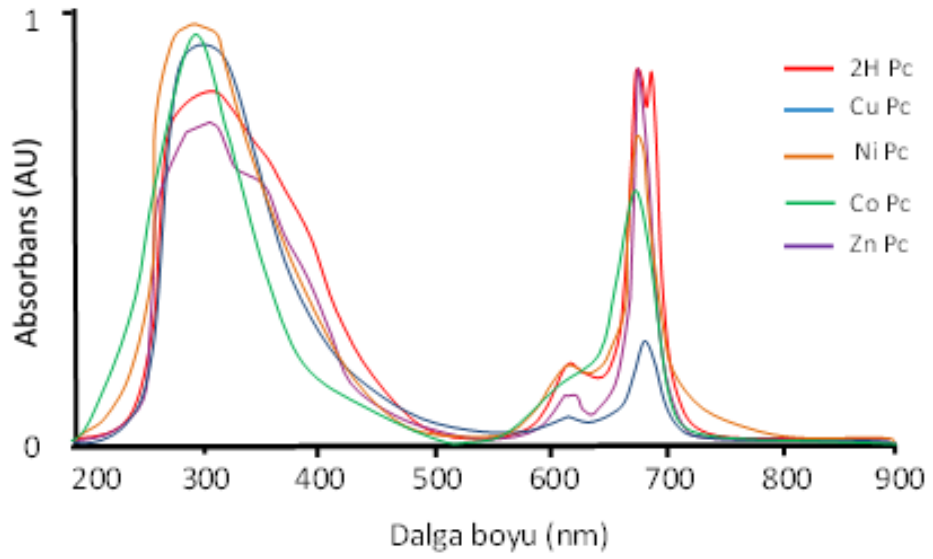
Yapılan teorik hesaplama şekil 3.53 ve şekil 3.54'deki monomer yapılarına göre yapılmıştır.



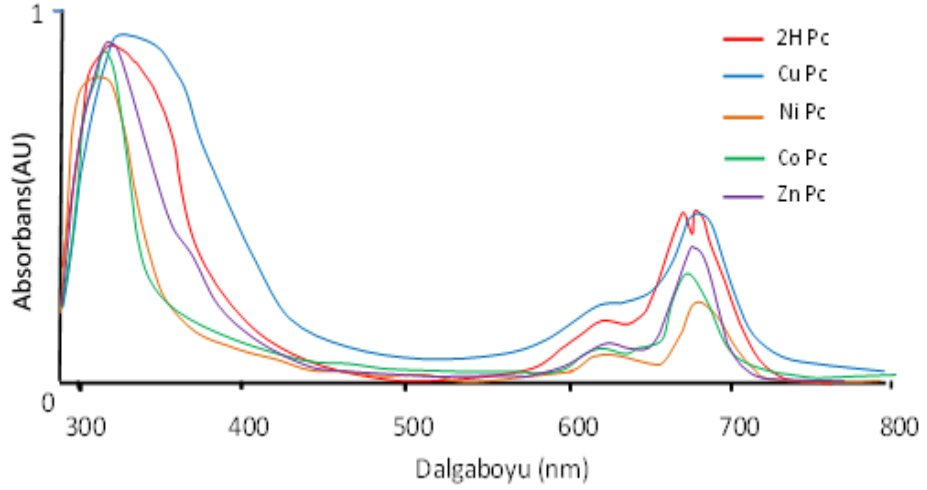
Şekil 3.55. 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotride kaptan-16,36-diil)bis(oksi))diftalonitril bileşiği (VI) içeren metallsiz ve metalli ftalosiyanın polimerlerinde teorik hesaplamaların yapıldığı monomer yapısı (M:2H, Cu, Ni, Co, Zn)



Şekil 3.56. 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril (VII) bileşiği içeren metallsiz ve metalli ftalosiyanın polimerlerinde teorik hesaplamaların yapıldığı monomer yapısı (M:2H, Cu, Ni, Co, Zn)



Şekil 3.57. 4,4'-((4,7,10,13-tetrasil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotride kaptan-16,36-diil)bis(oksi))diflalonitril bileşiği (VI) içeren metallsiz ve metalli ftalosiyanın polimerlerinin (1-5) UV spektrumlarının üstüste gösterimi



Şekil 3.58. 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diflalonitril (VII) bileşiği içeren metallsiz ve metalli ftalosiyanın polimerlerinin (6-10) UV spektrumlarının üstüste gösterimi



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında toplam on yedi bileşik sentezlenmiştir. Beş bileşik literatüre uygun şekilde, oniki bileşik ilk kez sentezlenmiştir. Sırasıyla sentezlenen 4-nitroftalimit (I), 4-nitroftalamit (II), 4-nitroftalonitril (III) ve N,N',N'',N'''-tetrakis(p-tolilsülfonil)triilentetraamin (IV) ve 4,4'-((metilenbis(4-kloro-2,1-fenilen))bis(oksi))diftalonitril (VII) bileşikleri literatüre uygun şekilde sentezlendi. Bu bileşiklerden yola çıkılarak ftalosiyanın başlangıç maddeleri olarak seçilen 4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan-1⁶,3⁶-diol (V), 4,4'-((4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotridekaptan-1⁶,3⁶-diil)bis(oksi))diftalonitril (VI) bileşikleri sentezlendi. Periferal pozisyonlarında 4,7,10,13-tetratosil-4,7,10,13-tetraaza-1,3(1,3)-dibenzenasiklotride kaptan-1⁶,3⁶-diol grubu taşıyan tetra süstitüe metalsiz (1) ve sırasıyla susuz metal tuzları (CuCl₂, NiCl₂, CoCl₂ ve Zn(Ac)₂) ile reaksiyonu sonucunda CuPc (2), NiPc (3), CoPc (4) ve ZnPc (5) ftalosiyanın polimerleri ve diğer bir grup ftalosiyanın polimeri olarak periferal pozisyonlarında 2,2'-metilenbis(4-klorofenol) grubu içeren tetra süstitüe metalsiz (6) ve sırasıyla susuz metal tuzları (CuCl₂, NiCl₂, CoCl₂ ve Zn(Ac)₂) ile reaksiyonu sonucunda CuPc (7), NiPc (8), CoPc (9) ve ZnPc (10) ftalosiyanın polimerleri elde edilmiş ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir. Süstitüe grup içeren ftalosiyanınların, süstitüe olmayan ftalosiyanınlere kıyasla çözünürlüğünün fazla olması bilinmektedir. Çözünür süstitüe ftalosiyanınler oldukça geniş yelpazede endüstriyel kullanım alanı olduğu literatürde kanıtlanmıştır. Bu kullanım alanlarına; uzun zincir grupları ile süstitüe olmuş ftalosiyanınların sıvı kristal özellik gösterdiği ve LCD ekran teknolojisinde kullanılması, fulleren grupları ile süstitüe olmuş ftalosiyanınların fotovoltaj cihazlarda anten olarak kullanılması, kumilfenoksi grupları ile süstitüe olmuş ftalosiyanınların optik filtreler olarak kullanılması gibi daha birçok örnek gösterilebilir. Bu bağlamda endüstriyel kullanım alanlarına yönelik yeni süstitüe ftalosiyanın polimerleri sentezlenmiştir. Araştırmalar sonucunda sentezlenen metalsiz ve metali ftalosiyanın polimerlerinin DMSO, piridin gibi yüksek polariteye sahip organik çözücülerde çözüldüğü tespit edilmiştir. Çözünürlük etkisinin ortadan kaldırılabilmesi için sentezlenen ftalosiyanın polimerlerinin yapısında bulunan süstitüe gruplarına çözünürlüğü arttırabilecek gruplar modifiye edilebilir. Böylelikle çözünürlük arttırılarak tekstil baskı mürekkepleri için daha fazla pigment içeren boyama alanında kullanılabilirliği,

fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde kullanılabilirliği, karbon nana tp yüzeylerine absorbe edilerek nanoteknoloji alanında kullanılabilirliği, ince flim tabaka üzerine uygulanarak gaz ve kimyasal sensör alanında kullanılabilirliği araştırılabilir. Ayrıca farklı sübstitüe gruplar bağlanmasyla znrlk sorununun ortadan kalkabileceği, aynı zamanda farklı ikinci bir metalin bağlanabileceği n görülebilir.



KAYNAKLAR

- Abramczyk, nH., Brozek-Pluska, B., Surmacki, J., Tondusson, M. and Freysz, E. 2017. Photostability of biological systems—Femtosecond dynamics of zinc tetrasulfonated phthalocyanine at cancerous and noncancerous human Breast tissues. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 332: 10-24.
- Agboola, B., O. 2007. Catalytic activities of Metallophthalocyanines towards detection and transformation of pollutants.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Akdemir, N. and Keskin, I. 1997. Synthesis and characterization of novel phthalocyanines containing four 15-membered oxadithiadiazas mixed-donor macrocycles. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions(12)*: 2087-2090.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Keskin, I. and Karabulut, B. 1997. Synthesis and properties of 1,5-Dithio-3-oxa-pentanediyil bridged polymeric phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 35(3): 269-278.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Keskin, I. and Karabulut, B. 1998. Synthesis and characterization of new tetraaza-bridged polymeric phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 36(3): 249-258.
- Akdemir, N., Ağar, E., Şaşmaz, S., Gümrükcüoğlu, İ. E. and Çelebi, T. 2006. Synthesis and properties of 1,4-bis[N-(2-tolylsulphonylaminoethyl)]-1,4-diazacyclohexane bridged network polymeric phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 69(1-2): 1-6.
- Ali, H. and Van, Lier, J. E. 1999. Metal complexes as photo- and radiosensitizers. *Chemical Reviews*, 99(9): 2379-2450.
- Anderberg, B., Bring, O. E. and Wolbarsht, M. L. 1992. Blinding laser weapons and international humanitarian law. *Journal of Peace Research*: 287-297.
- Anderson, J., Bradbrook, E., Cook, A. and Linstead, R. 1938. 212. Phthalocyanines and associated compounds. Part XIII. Absorption spectra. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*: 1151-1156.
- Anonim 1952. British Patent 679,773.
- Aranyos, V., Castar' to, A. M. and Grennberg, H. 1999. An Application of the Stille Coupling for the Preparation of Arylated Phthalonitriles and. *Acta Chemica Scandinavica*, 53: 714-720.
- Atkins, Jr, D. C. and Garner, C. S. 1952. Isotopic exchange reactions of zinc chelate complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 74(14): 3527-3529.

- Aylett, B. 1960. The silyl group as an electron acceptor—III The relative stabilities of some complexes of silyl iodide with ethers and thioethers. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 15(1): 87-94.
- Baillie, M., Brown, D., Moss, K. and Sharp, D. 1964. The Nature of Solutions of Transition Metal Salts of Very Strong Acids in Non-Aqueous Solvents. *Proceedings of the 8th International Conference on Coordination Chemistry*, Springer, 322-324.
- Barrett, P., Dent, C. and Linstead R 1936. 382. Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanine as a co-ordinating group. A general investigation of the metallic derivatives. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*: 1719-1736.
- Barrett, P., Frye, D. and Linstead, R. 1938. 213. Phthalocyanines and associated compounds. Part XIV. Further investigations of metallic derivatives. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*: 1157-1163.
- Bayır, Z. A., Hamuryudan, E., Gürek, A. G. and Bekaroğlu, Ö. 1997. Synthesis and characterization of octakis (hydroxyethylthio)-substituted phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 1(04): 349-353.
- Bekaroğlu, Ö. 1996. Phthalocyanines containing macrocycles. *Applied organometallic chemistry*, 10(8): 605-622.
- Bekaroğlu, Ö. 2010. Functional Phthalocyanine Molecular Materials. Springer, 105-136.
- Berezin, B. 1961. Methods Of Studying Stability Of Complex Phthalocyanin Compounds. *Doklady Akademii Nauk Sssr*, 141(2): 353-&.
- Berezin, B. 1962a. Metal phthalocyanines in solution. VI. Effect of the nature of the central ion on the stability of the macroring of phthalocyanine in sulfuric acid solutions. *Zh Fiz Khim*, 36: 494-501.
- Berezin, B. 1962b. Metal Phthalocyanines in Solution. VI. Effect of the Nature of the Central ion on the Stability of the Phthalocyanine Macroring in Sulphuric Acid Solutions. *Russ. J. Physic Chem*, 36: 258-261.
- Berezin, B. 1963. Synthesis And Properties Of Rhodium Phthalocyanine. *Doklady Akademii Nauk Sssr*, 150(5): 1039-&.
- Berezin, B. D. and Berezin, B. D. 1981. Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanine. Wiley New York.
- Bergsten-Torrallba, L. R., Nishikawa, M. M., Baptista, D. F., Magalhães, D. P. and Silva, M. 2009. Decolorization of different textile dyes by *Penicillium simplicissimum* and toxicity evaluation after fungal treatment. *Brazilian Journal of Microbiology*, 40(4): 808-817.

- Berner, S., De Wild, M., Ramoino, L., Ivan, S., Baratoff, A., Güntherodt, H. J., Suzuki, H., Schlettwein, D. and Jung, T. A. 2003. Adsorption and two-dimensional phases of a large polar molecule: Sub-phthalocyanine on Ag (111). *Physical Review B*, 68(11): 115410.
- Bienert, B. and Rosch, G. 1956. Vollmann, H.; Wolf, W. *Angew. Chem*, 68: 133.
- Bieron, J. F. and Dinan, F. J. 1970. Rearrangement and elimination of the amido group. *Amides* (1970): 245-288.
- Bilal, C., Sevim, A. M. and Gül, A. 2016. Synthesis and characterization of a novel alkoxy substituted gold(III) phthalocyanine. *Inorganic Chemistry Communications*, 69: 10-12.
- Bilgiçli, A. T., Durdaşoglu, M., Kırbaç, E., Yarasir, M. N. and Kandaz, M. 2015. Metal ion sensing soluble α or β tetrasubstituted gallium and indium phthalocyanines: Synthesis, characterization, photochemistry and aggregation behaviors. *Polyhedron*, 100: 1-9.
- Binks, B. P. 1991. Insoluble monolayers of weakly ionising low molar mass materials and their deposition to form Langmuir-Blodgett multilayers. *Advances in colloid and interface science*, 34: 343-432.
- Birchall, J. M., Haszeldine, R. N. and Morley, J. O. 1970. Polyfluoroarenes. Part XI. Reactions of tetrafluorophthalonitrile with nucleophilic reagents [10.1039/J39700000456]. *Journal of the Chemical Society C: Organic*(3): 456-462.
- Bloor, J. E., Schlabitz, J., Walden, C. and Demerdache, A. 1964. Organic complexes of uranium: Part I. The synthesis and spectrum of uranyl phthalocyanine. *Canadian Journal of Chemistry*, 42(10): 2201-2208.
- Booth, G. 1971. *The Chemistry of Synthetic Dyes*. by K. Venkataraman, Academic Press, New York and London, 5.
- Braun, A. and Tcherniac, J. 1907. Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 40(2): 2709-2714.
- Byrne, G., Linstead, R. and Lowe, A. 1934. 213. Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from *o*-cyanobenzamide and phthalimide. *Journal of the Chemical Society* (Resumed): 1017-1022.
- Campbell, D. and Collins, R. A. 1995. Spectral response of monoclinic and triclinic lead phthalocyanine to nitrogen dioxide. *Thin solid films*, 261(1): 311-316.
- Capone, S., Mongelli, S., Rella, R., Siciliano, P. and Valli, L. 1999. Gas sensitivity measurements on NO₂ sensors based on copper (II) tetrakis (*n*-butylaminocarbonyl) phthalocyanine LB films. *Langmuir*, 15(5): 1748-1753.

- Ceyhan, T., Altındal, A., Özkaya, A. R., Erbil, M. K. and Bekaroğlu, Ö. 2007. Synthesis, characterization, and electrochemical, electrical and gas sensing properties of a novel tert-butylcalix [4] arene bridged bis double-decker lutetium (III) phthalocyanine. *Polyhedron*, 26(1): 73-84.
- Chen, J., Chen, N., Huang, J., Wang, J. and Huang, M. 2006a. Derivatizable phthalocyanine with single carboxyl group: Synthesis and purification. *Inorganic Chemistry Communications*, 9(3): 313-315.
- Chen, Y., Fang, W., Wang, K., Liu, W. and Jiang, J. 2016. Nonperipheral Tetrakis (dibutylamino) phthalocyanines. New Types of 1, 8, 15, 22-Tetrakis (substituted) phthalocyanine Isomers. *Inorganic Chemistry*.
- Chen, Y., Hanack, M., Blau, W. J., Dini, D., Liu, Y., Lin, Y. and Bai, J. 2006b. Soluble axially substituted phthalocyanines: synthesis and nonlinear optical response. *Journal of materials science*, 41(8): 2169-2185.
- Choudhury, S., Betty, C. A., Girija, K. G. and Kulshreshtha, S. K. 2006. Room temperature gas sensitivity of ultrathin SnO₂ films prepared from Langmuir-Blodgett film precursors. *Applied Physics Letters*, 89(7): 1914.
- Ciba.Ltd. 1954. Swiss Patent 297
- Cid, J. J., García-Iglesias, M., Yum, J. H., Forneli, A., Albero, J., Martínez-Ferrero, E., Vazquez, P., Grätzel, M., Nazeeruddin, M. K. and Palomares, E. 2009. Structure–Function Relationships in Unsymmetrical Zinc Phthalocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry–A European Journal*, 15(20): 5130-5137.
- Claessens, C. G., Gonzalez-Rodriguez, D., Rodríguez-Morgade, M. S., Medina, A. and Torres, T. 2013. Subphthalocyanines, subporphyrines, and subporphyrins: Singular nonplanar aromatic systems. *Chemical Reviews*, 114(4): 2192-2277.
- Claessens, C. G., González-Rodríguez, D. and Torres, T. 2002. Subphthalocyanines: singular nonplanar aromatic compounds synthesis, reactivity, and physical properties. *Chemical Reviews*, 102(3): 835-854.
- Claessens, C. G., Hahn, U. and Torres, T. 2008. Phthalocyanines: from outstanding electronic properties to emerging applications. *The Chemical Record*, 8(2): 75-97.
- Colaitis, D. 1956a. Sur L'absorption Lumineuse De Quelques Phtalocyanines. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences*, 242(21): 2555-2557.
- Colaitis, D. 1956b. Sur Quelques Derives De La Phtalocyanine. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences*, 242(8): 1026-1027.

- Connor, J. A., Leeming, S. W. and Price, R. 1990. Influence of substrate structure on copper (I)-assisted cyanide substitution in aryl halides. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*(4): 1127-1132.
- Cook, A. 1938. 344. Catalytic properties of the phthalocyanines. Part IV. Chemiluminescent reactions. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*: 1845-1847.
- Cook, G. B. 1960. Szilard-Chalmers reaction in metal phthalocyanines—II. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 14(3): 301-303.
- Cook, M. J. 2002. Properties of some alkyl substituted phthalocyanines and related macrocycles. *The Chemical Record*, 2(4): 225-236.
- Çoruh, U., Işık, Ş., Akdemir, N., Vázquez-López, E. and Erdönmez, A. 2002. 4, 4'-[2, 2-Methylenebis (4-chlorophenoxy)] diphthalonitrile. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 58(8): o953-o955.
- Dandridge, A. B., Drescher, H. A. and Thomas, J. 1929. Brit: Patent.
- Dandridge, A. E., Drescher., H. A. and Thomas, J., 1929. Patent B.
- De Diesbach, H. and Von der Weid, E. 1927. Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine. *Helvetica Chimica Acta*, 10(1): 886-888.
- De la Torre, G., Claessens, C. G. and Torres, T. 2000. Phthalocyanines: The need for selective synthetic approaches. *European Journal of Organic Chemistry*, 2000(16): 2821-2830.
- De la Torre, G., Claessens, C. G. and Torres, T. 2007. Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology. *Chemical Communications*(20): 2000-2015.
- De Meijere, A. and Meyer, F. E. 1995. Fine feathers make fine birds: The Heck reaction in modern garb. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 33(23-24): 2379-2411.
- De Saja, J. A. and Rodriguez-Mendez, M. L. 2005. Sensors based on double-decker rare earth phthalocyanines. *Advances in colloid and interface science*, 116(1): 1-11.
- Deák, A., Bancsi, B., Tóth, A. L., Kovács, A. L. and Hórvölgyi, Z. 2006. Complex Langmuir–Blodgett films from silica nanoparticles: An optical spectroscopy study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 278(1–3): 10-16.

- Delacote, G. and Schott, M. 1962. Effet Hall et mobilité des porteurs de charge dans un cristal moléculaire (Phtalocyanine de cuivre). *physica status solidi* (b), 2(11): 1460-1465.
- Demirbaş, Ü., Akyüz, D., Mermer, A., Akçay, H. T., Demirbaş, N., Koca, A. and Kantekin, H. 2016. The electrochemical and spectroelectrochemical properties of metal free and metallophthalocyanines containing triazole/piperazine units. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 153: 478-487.
- Dent, C., Linstead, R. and Lowe, A. 1934. 217. Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society* (Resumed): 1033-1039.
- Dini, D. and Hanack, M. 2003. The Porphyrin Handbook. Phthalocyanines: Properties and Materials; *Physical Properties of Phthalocyanine-based Materials*, 17(107): 1-36.
- Dini, D., Hanack, M. and Meneghetti, M. 2005. Nonlinear optical properties of tetrapyrazinoporphyrazinato indium chloride complexes due to excited-state absorption processes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(26): 12691-12696.
- Dolencb, D. 2009. Dyeing of papermaking fibers with dyes of various structural types as a means for fiber surface characterization. *Acta Chim. Slov*, 56: 418-425.
- Drager, A. S. and O'Brien, D. F. 2000. Novel synthesis of liquid crystalline phthalocyanines. *The Journal of Organic Chemistry*, 65(7): 2257-2260.
- Drechsler, M. and Müller, E. 1952. Die Bestimmung der Polarisierbarkeit von Atomen und Molekülen mit dem Feldelektronenmikroskop. *Zeitschrift für Physik*, 132(2): 195-211.
- Dronov, M. A., Belogorokhov, I. A. and Belogorokhova, L. I. 2016. Vibronic properties of organic semiconductors based on zirconium monophthalocyanine [journal article]. *Technical Physics Letters*, 42(6): 626-628.
- Drozdek, S., Szeremeta, J., Lamch, L., Nyk, M., Samoc, M. and Wilk, K. A. 2016. Two-Photon Induced Fluorescence Energy Transfer in Polymeric Nanocapsules Containing CdSe x S1-x/ZnS Core/Shell Quantum Dots and Zinc (II) Phthalocyanine. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(28): 15460-15470.
- Dulog, L., Gittinger, A., Roth, S. and Wagner, T. 1993. Synthesis and characterization of poly [2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-octakis (dodecyloxycarbonyl) phthalocyaninatogermoxane]. *Die Makromolekulare Chemie*, 194(2): 493-500.

- Dumoulin, F., Zorlu, Y., Menaf, Ayhan, M., Hirel, C., Isci, Ü. and Ahsen, V. 2009. A first ABAC phthalocyanine. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13(01): 161-165.
- Ebert, Jr. A. and Gottlieb, H. 1952. Infrared spectra of organic compounds exhibiting polymorphism. *Journal of the American Chemical Society*, 74(11): 2806-2810.
- Ellis, G. P. and Romney-Alexander, T. M. 1987. Cyanation of aromatic halides. *Chemical Reviews*, 87(4): 779-794.
- Elvidge, J. and Lever, A. 1959a. Manganese phthalocyanine as an oxygen carrier (pp. 195-195): Royal Soc Chemistry Thomas Graham House, Science Park, Milton Rd, Cambridge Cb4 0wf, Cambs, England.
- Elvidge, J. and Lever, A. 1959b. Perpendicular conjugation in some octahedral metallophthalocyanine derivatives (pp. 195): Royal Soc Chemistry Thomas Graham House, Science Park, Milton Rd, Cambridge Cb4 0wf, Cambs, England.
- Elvidge, J. and Lever, A. 1959c. Perpendicular conjugation in some octahedral metallophthalocyanine derivatives (pp. 123-124): Royal Soc Chemistry Thomas Graham House, Science Park, Milton Rd, Cambridge Cb4 0wf, Cambs, England.
- Elvidge, J. and Lever, A. 1961. 245. Metal chelates. Part II. Phthalocyanine–chromium complexes and perpendicular conjugation. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*: 1257-1265.
- Elvidge, J. A. 1961. 183. Metal chelates. Part I. A micromethod for the determination of the valency of a metal in a phthalocyanine complex [10.1039/JR9610000869]. *Journal of the Chemical Society (Resumed)(0)*: 869-871.
- Emmelius, M., Pawlowski, G. and Vollmann, H. W. 1989. Materials for optical data storage. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 28(11): 1445-1471.
- Engel, K. and Yao, J. 1997. H. Maki. H. Takeuchi. H. Yonehara, and C. Pac. Rep. Kawamura *Inst. Chem. Res*, 9: 53.
- Engel, M. K. 1997. Single crystal and solid state molecular structures of phthalocyanine complexes. *Kawamura Rikagaku Kenkyusho Hokoku*, 8: 11-54.
- Engelsma, G., Yamamoto, A., Markham, E. and Calvin, M. 1962. The effect of light on oxidation and reduction reactions involving phthalocyanine and etioporphyrin I manganese complexes. *The Journal of Physical Chemistry*, 66(12): 2517-2531.

- Enokida, T., Hirohashi, R. and Nakamura, T. 1990. Polymorphs of oxotitanium phthalocyanine and their applications for photoreceptors. *Journal of imaging science*, 34(6): 234-242.
- Esenpinar, A. A., Özkaya, A. R. and Bulut, M. 2009. Synthesis and electrochemistry of tetrakis (7-coumarinthio-4-methyl)-phthalocyanines, and preparation of their cinnamic acid and sodium cinnamate derivatives. *Polyhedron*, 28(1): 33-42.
- Farbenindustrie, I. G. B. P. 1937.
- Farina, V. 1996. New perspectives in the cross-coupling reactions of organostannanes. *Pure and applied chemistry*, 68(1): 73-78.
- Faust, R. and Mitzel, F. 2000. NIR chromophores from small acetylenic building blocks: a Diels–Alder approach to octaalkynylphthalocyanines. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*(22): 3746-3751.
- Fernelius, W. C. 1948. Structure of coordination compounds. *Chemical Architecture, Interscience, New York*: 91.
- Figgis, B., Lewis, J. and Wilkins, R. 1960. Modern coordination chemistry. Interscience, New York, 403.
- Filippova, T. V., Kuznetsov, M. V., Blyumberg, E. A. and Milaeva, E. R. 1995. Comparison of the mechanisms of homogeneous and heterogeneous hydroperoxide decomposition in the presence of iron phthalocyanines. *Kinetics and catalysis*, 36(2): 218-221.
- Ford, W. E., Rodgers, M. A. J., Schechtman, L. A., Sounik, J. R., Rihter, B. D. and Kenney, M. E. 1992. Synthesis and photochemical properties of aluminum, gallium, silicon, and tin naphthalocyanines. *Inorganic Chemistry*, 31(16): 3371-3377.
- Frigerio, N. 1961. Notes-Structure of Phthalocyanine. *The Journal of Organic Chemistry*, 26(6): 2115-2116.
- Frigerio, N. and Coley, R. 1963. Complexes of uranyl ion with dimethyl-formamide and semicarbazide. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 25(9): 1111-1113.
- Frigerio, N. A. 1962. Metal phthalocyanines: Google Patents.
- Furuyama, T., Satoh, K., Kushiya, T. and Kobayashi, N. 2013. Design, synthesis, and properties of phthalocyanine complexes with main-group elements showing main absorption and fluorescence beyond 1000 nm. *Journal of the American Chemical Society*, 136(2): 765-776.
- Gachkovskii, V. 1950. Fluorescence of magnesium phthalocyanine and of chlorophyll in different states. Effect of oxygen on the fluorescence of

- magxiesium phthalocyanine and of chlorophyll in the absorbed state. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 51-54.
- George, R. D. and Snow, A. W. 1995. Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra- α -substituted phthalocyanines. *Journal of heterocyclic chemistry*, 32(2): 495-498.
- Geyer, M., Plenzig, F., Rauschnabel, J., Hanack, M., Del Rey, B., Sastre, A. and Torres, T. 1996. Subphthalocyanines: preparation, reactivity and physical properties. *Synthesis*, 1996(09): 1139-1151.
- Gibson, J. F., Ingram, D. and Schonland, D. 1958. Magnetic resonance of different ferric complexes. *Discussions of the Faraday Society*, 26: 72-80.
- Giesemann, H. 1956. Imidazol-Verbindungen des Eisen-II-phthalocyanins. *Journal für Praktische Chemie*, 4(3): 169-176.
- Gomer, R. and Speer, D. A. 1953. Molecular images with the projection microscope. The ionization potential of Zinc Phthalocyanine. *The Journal of Chemical Physics*, 21(1): 73-80.
- Göksel, M. 2016. Synthesis of asymmetric zinc(II) phthalocyanines with two different functional groups & spectroscopic properties and photodynamic activity for photodynamic therapy. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 24(18): 4152-4164.
- Gregory, P. 2000. Industrial applications of phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4(4): 432-437.
- Griffith, J. 1958. The electronic structures of some first transition series metal porphyrins and phthalocyanines. *Discussions of the Faraday Society*, 26: 81-86.
- Guillaud, G., Simon, J. and Germain, J. P. 1998. Metallophthalocyanines: Gas sensors, resistors and field effect transistors1In memory of Christine Maleysson. *I. Coordination Chemistry Reviews*, 178: 1433-1484.
- Guo, W, L. X. and Wei, T. 2008. Applications of surface plasmon resonance technique in gas sensing. *Progress in Chemistry*, 20(1): 155-162.
- Gürol, İ., Ahsena, V. and Bekaroğlu, Ö. 1994. Synthesis of tetraalkylthio-substituted phthalocyanines and their complexation with Ag I and Pd II. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*(4): 497-500.
- Haak, F. A. and Nolta, J. P. 1963. Rectification phenomena in polycrystalline phthalocyanines. *The Journal of Chemical Physics*, 38(11): 2648-2651.
- Haddock, N. H. 1945. Phthalocyanine Colouring Matters-Their Chemistry and Uses. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 61(3): 68-73.

- Haeringen, C. J., West, J. S., Davis, F. J., Gilbert, A., Hadley, P., Pearson, S., Wheldon, A. E. and Henbest, R. G. C. 1998. The development of solid spectral filters for the regulation of plant growth. *Photochemistry and photobiology*, 67(4): 407-413.
- Hagfeldt, A. and Graetzel, M. 1995. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chemical Reviews*, 95(1): 49-68.
- Hanack, M. and Geyer, M. 1994. Synthesis and separation of structural isomers of tri-tert-butylsubphthalocyaninatophenylboron (III). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*(19): 2253-2254.
- Hanack, M., Renz, G., Straehle, J. and Schmid, S. 1991. Synthesis and characterization of substituted (1, 2-naphthalocyaninato) iron compounds and bisaxially coordinated isocyanide complexes. *The Journal of Organic Chemistry*, 56(11): 3501-3509.
- Hanack, M., Renz, G., Strähle, J. and Schmid, S. 1988. (1, 2-Naphthalocyaninato) eisen (II)-Verbindungen mit Isocyaniden als axiale Liganden; Kristallstruktur eines Isomeren des Bis (cyclohexylisocyanid)-(1, 2-naphthalocyaninato) eisen (II). *Chemische Berichte*, 121(8): 1479-1486.
- Heinfling-Weidtmann, A., Reemtsma, T., Storm, T. and Szewzyk, U. 2001. Sulfophthalimide as major metabolite formed from sulfonated phthalocyanine dyes by the white-rot fungus *Bjerkandera adusta*. *FEMS Microbiology Letters*, 203(2): 179-183.
- Heitsch, C. W., Nordman, C. E. and Parry, R. W. 1963. The Crystal Structure and Dipole Moment in Solution of the Compound $AlH_3 \cdot 2N(CH_3)_3$. *Inorganic Chemistry*, 2(3): 508-512.
- Herbst, W. and Hunger, K. 2004. Industrial organic pigments: Production, properties, applications. VCH: Weinheim, Germany.
- Hollingsworth, J. 2009. A Study of the Self-assembly of Water-soluble Porphyrins in Aqueous Solution.
- Isago, H. 2003. Spectral properties of a novel antimony (III)-phthalocyanine complex that behaves like J-aggregates in non-aqueous media. *Chemical Communications*(15): 1864-1865.
- Islyaikin, M. K., Kudrik, E. V. and Yelkin, I. A. 2000. Approaches to the synthesis of triphenylmethyl-phthalocyanines and their analogues. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4(05): 574-577.
- Iyechika, Y., Yakushi, K., Ikemoto, I. and Kuroda, H. 1982. Structure of lead phthalocyanine (triclinic form). *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 38(3): 766-770.

- Janczak, J. and Kubiak, R. 1992. Crystal and molecular structures of metal-free phthalocyanines, 1, 2-dicyanobenzene tetramers: II. α form. *Journal of alloys and compounds*, 190(1): 121-124.
- Jiang, J. 2010. Functional phthalocyanine molecular materials. Springer.
- Jiang, J., Arnold, D. P. and Yu, H. 1999. Infra-red spectra of phthalocyanine and naphthalocyanine in sandwich-type (na)phthalocyaninato and porphyrinato rare earth complexes. *Polyhedron*, 18(16): 2129-2139.
- Jiang, J., Liu, W., Poon, K-W., Du, D., Arnold, D. P. and Ng, D. K. P. 2000. Synthesis, Spectroscopic, and Electrochemical Properties of Rare Earth Double-Deckers with Tetra(tert-butyl)-2,3-naphthalocyaninato Ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2000(1): 205-209.
- Jin, S., Cheng, G., Chen, G. Z. and Ji, Z. 2005. Tuning the maximum absorption wavelengths of phthalocyanine derivatives. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 9(01): 32-39.
- Jin, Z., Nolan, K., McArthur, C. R., Lever, A. B. P. and Leznoff, C. C. 1994. Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical studies of metal-free 2, 9, 16, 23-tetraferrocenylphthalocyanine. *Journal of organometallic chemistry*, 468(1): 205-212.
- Joyner, R., Linck, R., Esposito, J. and Kenney, M. 1962. Dichloro-and siloxygermanium phthalocyanines. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 24(3): 299-302.
- Joyner, R. D. and Kenney, M. E. 1960. Germanium Phthalocyanines1. *Journal of the American Chemical Society*, 82(22): 5790-5791.
- Joyner, R. D. and Kenney, M. E. 1962a. Phthalocyaninosilicon compounds. *Inorganic Chemistry*, 1(2): 236-238.
- Joyner, R. D. and Kenney, M. E. 1962b. A phthalocyaninosiloxane. *Inorganic Chemistry*, 1(3): 717-718.
- Kadish, K. M., Smith, K. M. and Guilard, R. 2010. Handbook of porphyrin science. *World Scientific: Singapore*, 2014: 1-35.
- Kameyama, K., Morisue, M., Satake, A. and Kobuke, Y. 2005. Highly Fluorescent Self-Coordinated Phthalocyanine Dimers. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(30): 4763-4766.
- Kantar, C., Ağar, E. and şaşmaz, S. 2008. The microwave-assisted synthesis and characterization of novel polymeric phthalocyanines containing resorcinarene. *Dyes and Pigments*, 77(3): 487-492.
- Kaplan, M. L., Lovinger, A. J., Reents, Jr. W. D. and Schmidt, P. H. 1984. The preparation, spectral properties, and x-ray structural features of 2, 3-

- naphthalocyanines. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 112(3-4): 345-358.
- Kasuga, K., Idehara, T., Handa, M., Ueda, Y., Fujiwara, T. and Isa, K. 1996. Structure and Some Properties of (Alkoxo)(subphthalocyaninato) boron (III). *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 69(9): 2559-2563.
- Kennedy, B. J., Murray, K. S., Zwack, P. R., Homborg, H. and Kalz, W. 1986. Spin states in iron (III) phthalocyanines studied by Moessbauer, magnetic susceptibility, and ESR measurements. *Inorganic Chemistry*, 25(15): 2539-2545.
- Kenney, M. 1959. Bromoaluminium phthalocyanine tripyridinate. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 11(2): 167-169.
- Kessel, D. 2004. Photodynamic therapy: from the beginning. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 1(1): 3-7.
- Kholmogorov, V. and Baranov, E. 1963. Opt. i Spektroskopiya 14, 303 (1963). *Opt. Spectry*, 14: 440.
- Kholmogorov, V. and Glebovsky, D. 1962. On The Electron Paramagnetic Resonance Spectra In Organic Dyes. *Optika I Spektroskopiya*, 12(6): 728-732.
- Kimura, M. and Shirai, H. 2003. Enzyme-Like Catalytic Reactions 120 of Metallophthalocyanines and Polymeric Metallophthalocyanines. *The Porphyrin Handbook: Applications of Phthalocyanines*: 151.
- Kobayashi, N. 1999. Phthalocyanines. Current opinion in solid state and materials science, 4(4): 345-353.
- Kobayashi, N. 2001. Optically active phthalocyanines. *Coordination Chemistry Reviews*, 219: 99-123.
- Kobayashi, N. 2002. Dimers, trimers and oligomers of phthalocyanines and related compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 227(2): 129-152.
- Kobayashi, N., Ishizaki, T., Ishii, K. and Konami, H. 1999. Synthesis, spectroscopy, and molecular orbital calculations of subzaporphyrins, subphthalocyanines, subnaphthalocyanines, and compounds derived therefrom by ring expansion I. *Journal of the American Chemical Society*, 121(39): 9096-9110.
- Kobayashi, N. and Lever, A. B. P. 1987. Cation or solvent-induced supermolecular phthalocyanine formation: crown ether substituted phthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 109(24): 7433-7441.
- Kobayashi, N. and Nevin, W. A. 1998. Optically Active Tetrapyrazinoporphyrazines and Their Circular Dichroism in Monomeric and Dimeric Forms. *Chemistry Letters*(8): 851-852.

- Kobayashi, N., Togashi, M., Osa, T., Ishii, K., Yamauchi, S. and Hino, H. 1996. Low symmetrical phthalocyanine analogues substituted with three crown ether voids and their cation-induced supermolecules. *Journal of the American Chemical Society*, 118(5): 1073-1085.
- Kobyshev, G., Terenin, A. and Lialin, G. 1963. Energy Transmission From An Uranyl Cation To Phthalocyanin In Solution And In State Of Adsorption. *Doklady Akademii Nauk Sssr*, 148(6): 1294-&.
- Kocak, M. 2000. Double-decker lutetium (III) diphthalocyanine with eight crown ether substituents. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4(08): 742-744.
- Konarev, D. V., Kuzmin, A. V., Faraonov, M. A., Ishikawa, M., Khasanov, S. S., Nakano, Y., Otsuka, A., Yamochi, H., Saito, G. and Lyubovskaya, R. N. 2015. Synthesis, Structures, and Properties of Crystalline Salts with Radical Anions of Metal-Containing and Metal-Free Phthalocyanines. *Chemistry—A European Journal*, 21(3): 1014-1028.
- Konarev, D. V., Kuzmin, A. V., Khasanov, S. S., Otsuka, A., Yamochi, H., Saito, G. and Lyubovskaya, R. N. 2016a. Bis (N-methylimidazole)-Substituted Neutral Phthalocyanines {M(III) (MeIm)₂ (Pc)₃}⁰ (M= Al, Ga) Containing Radical Trianionic Phthalocyanine Macrocycles. *European Journal of Inorganic Chemistry*.
- Konarev, D. V., Kuzmin, A. V., Nakano, Y., Faraonov, M. A., Khasanov, S. S., Otsuka, A., Yamochi, H., Saito, G. and Lyubovskaya, R. N. 2016b. Coordination Complexes of Transition Metals (M= Mo, Fe, Rh, and Ru) with Tin (II) Phthalocyanine in Neutral, Monoanionic, and Dianionic States. *Inorganic Chemistry*, 55(4): 1390-1402.
- Konarev, D. V., Kuzmin, A. V., Nakano, Y., Khasanov, S. S., Ishikawa, M., Otsuka, A., Yamochi, H., Saito, G. and Lyubovskaya, R. N. 2016c. SnPhPc phthalocyanines with dianion Pc²⁻ and radical trianion Pc[radical dot]³⁻ macrocycles: syntheses, structures, and properties [10.1039/C6DT01132B]. *Dalton Transactions*, 45(26): 10780-10788.
- Korzhenevskii, A. B., Efimova, S. V., Zelenov, A. A. and Koifman, O. I. 2006. Metal complexes of polymeric tetrapyrazinoporphyrazine of the network structure: III. Catalytic properties. *Russian journal of general chemistry*, 76(5): 822-825.
- Krasnovskii, A. 1948. Fotosensibilizirovannye Khlorofillom I Ftalotsianinom Magniya Okislitelno-Vosstanovitelnye Reaktsii, Idushchie S Uvelicheniem Svobodnoi Energii Sistemy. *Doklady Akademii Nauk Sssr*, 61(1): 91-94.
- Kroenke, W. J. and Kenney, M. E. 1964a. The infrared spectra of some tin and lead phthalocyanines. *Inorganic Chemistry*, 3(5): 696-698.

- Kroenke, W. J. and Kenney, M. E. 1964b. A series of phthalocyaninotin complexes. *Inorganic Chemistry*, 3(2): 251-254.
- Kroenke, W. J., Sutton, L. E., Joyner, R. D. and Kenney, M. E. 1963. Octahedral Silicon-Oxygen, Germanium-Oxygen, and Tin-Oxygen Bond Lengths from Interplanar Spacings in the Phthalocyanino Polymers (PcSiO)_x, (PcGeO)_x, and (PcSnO)_x. *Inorganic Chemistry*, 2(5): 1064-1065.
- Krueger, P. and Kenney, M. 1963a. Phthalocyaninoruthenium derivatives. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 25(3): 303-304.
- Krueger, P. C. and Kenney, M. E. 1963b. Dialkoxyphtalocyaninosilicon Derivatives 1a. *The Journal of Organic Chemistry*, 28(12): 3379-3381.
- Kubiak, R. and Janczak, J. 1992. Crystal and molecular structures of metal-free phthalocyanines, 1, 2-dicyanobenzene tetramers: I. β form. *Journal of alloys and compounds*, 190(1): 117-120.
- Kudrevich, S. V., Lier, J. E. V., Galpern, M. G. and Luk'yanets, E. A. 1996. Substituted tetra-2, 3-pyrazinoporphyrazines. Part I. Angular annelation of tetra-2, 3-quinoxalinoporphyrazine. *Canadian Journal of Chemistry*, 74(4): 508-515.
- Kudrevich, S. V. and van Lier, J. E. 1996. Azaanalogs of phthalocyanine: syntheses and properties. *Coordination Chemistry Reviews*, 156: 163-182.
- Kumar, A., Brunet, J., Varenne, C., Ndiaye, A. and Pauly, A. 2016. Phthalocyanines based QCM sensors for aromatic hydrocarbons monitoring: Role of metal atoms and substituents on response to toluene. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 230: 320-329.
- Lavallee, D. K. 1982. A Review of: "Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines, BD Berezin, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 1981".
- Lessard, B. H., White, R. T., Al-Amar, M., Plint, T., Castrucci, J. S., Josey, D. S., Lu, Z. H. and Bender, T. P. 2015. Assessing the Potential Roles of Silicon and Germanium Phthalocyanines in Planar Heterojunction Organic Photovoltaic Devices and How Pentafluoro Phenoxylation Can Enhance π - π Interactions and Device Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(9): 5076-5088.
- Lever, A. B. P. 1965. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. Academic Press, 27-114.
- Lever, A. B. P., Milaeva, E. R., Speier, G., Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P. 1993. *The Redox Chemistry of Metallophthalocyanines in Solution in Phthalocyanines: Properties and Applications*, 3. VCH, New York.

- Lever, A. B. P. and Minor, P. C. 1981. Electrochemistry of main-group phthalocyanines. *Inorganic Chemistry*, 20(11): 4015-4017.
- Leznoff, C. C. and Hall, T. W. 1982. The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support. *Tetrahedron Letters*, 23(30): 3023-3026.
- Leznoff, C. C., Lever, A.P.B. 1989. Phthalocyanines, Properties and Applications, New York.
- Leznoff, C. C., Lever, A.P.B. 1992. Phthalocyanines - Properties and Applications, New York.
- Leznoff, C. C., Lever, A.P.B. 1993. Phthalocyanines, Properties and Applications, New York.
- Leznoff, C. C., Lever, A.P.B. 1996. Phthalocyanines, Properties and Applications, New York.
- Leznoff, C. C., Svirskaya, P. I., Khouw, B., Cerny, R. L., Seymour, P. and Lever, A. B. P. 1991. Syntheses of monometalated and unsymmetrically substituted binuclear phthalocyanines and a pentanuclear phthalocyanine by solution and polymer support methods. *The Journal of Organic Chemistry*, 56(1): 82-90.
- Leznoff, C. C., Terekhov, D. S., McArthur, C. R., Vigh, S. and Li, J. 1995. Multisubstituted phthalonitriles, naphthalenedicarbonitriles, and phenanthrenetetracarbonitriles as precursors for phthalocyanine syntheses. *Canadian Journal of Chemistry*, 73(3): 435-443.
- Li, J., Diers, J. R., Seth, J., Yang, S. I., Bocian, D. F., Holten, D. and Lindsey, J. S. 1999. Synthesis and properties of star-shaped multiporphyrin-phthalocyanine light-harvesting arrays. *The Journal of Organic Chemistry*, 64(25): 9090-9100.
- Li, X., Wang, H. and Wu, H. 2010. Functional phthalocyanine molecular materials. Springer, 229-273.
- Linßen, T. G. and Hanack, M. 1994. Synthesis, separation and characterization of unsymmetrically substituted phthalocyanines. *Chemische Berichte*, 127(10): 2051-2057.
- Linstead, R. 1939. Ber. dtsh. chem. Ges, 72: 93.
- Linstead, R. and Lowe, A. 1934. 216. Phthalocyanines. Part V. The molecular weight of magnesium phthalocyanine. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*: 1031-1033.
- Linstead, R. and Robertson, J. M. 1936. 383. The stereochemistry of metallic phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*: 1736-1738.

- Linstead, R. P. 1937. EG Nobel, and J. M. Wright. *J. Chem. Soc.*, 911.
- Linstead, R. P. 1939. *Ber. Deut. Chem. Ges.*, , 72A: 93.
- Livingston, R. 1958. Fujimori, *E. J. Am. Chem. Soc.*, 1958: 80, 5610.
- Livingston, R. and McCartin, P. J. 1963. Some Observations Related to the Photoreduction of Chlorophyll. *Journal of the American Chemical Society*, 85(11): 1571-1573.
- Loi, M. A., Denk, P., Hoppe, H., Neugebauer, H., Winder, C., Meissner, D., Brabec, C., Sariciftci, N. S., Gouloumis, A. and Vázquez, P. 2003. Long-lived photoinduced charge separation for solar cell applications in phthalocyanine–fulleropyrrolidine dyad thin films. *Journal of Materials Chemistry*, 13(4): 700-704.
- Lomova, T. N., Klyueva, M. E. and Koifmana, O. I. 2015. Reactivity of Rare Earth Metal Porphyrins/Phthalocyanines in Acid Media. *Макрогетероциклы*, 8(1): 32-46.
- Loutfy., R. O. and Sharp, J. H. 1979. Photovoltaic properties of metal-free phthalocyanines. I. Al/H₂Pc Schottky barrier solar cells. *The Journal of Chemical Physics*, 71(3): 1211-1217.
- Loutfy, R. O., Sharp, J. H., Hsiao, C. K. and Ho, R. 1981. Phthalocyanine organic solar cells: Indium/x-metal free phthalocyanine Schottky barriers. *Journal of applied physics*, 52(8): 5218-5230.
- Ltd, C. 1954. Swiss Patent 300.
- Lukyanets, E. A. and Nemykin, V. N. 2010. The key role of peripheral substituents in the chemistry of phthalocyanines and their analogs. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 14(01): 1-40.
- Ma, D., Pan, S., Zhang, T., Huang, B., Xie, S., Yang, H. and Peng, Y. 2016. Comparison of multiple terminal functional groups dendrimer silicon(IV) phthalocyanines: Photoinduced electron/energy transfer and electrochemical properties. *Dyes and Pigments*, 127: 78-86.
- MacCragh, A. and Koski, W. 1963. The electron paramagnetic resonance spectrum of silver phthalocyanine. *Journal of the American Chemical Society*, 85(16): 2375-2376.
- MacCragh, A. and Koski, W. 1965. The Phthalocyanine of Gold1. *Journal of the American Chemical Society*, 87(11): 2496-2497.
- March, J. 1992. *Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure.* John Wiley & Sons.

- Markovitsi, D., Rigaut, F., Mouallem, M. and Malthête, J. 1987. One-dimensional energy migration in crystalline and columnar liquid-crystalline phases of 2, 3, 6, 7, 10, 11-Hexa-n-hexyloxytriphenylene. *Chemical physics letters*, 135(3): 236-242.
- Martí, M. V., Esperanza, S., de la Escosura, A., Catellani, M., Yunus, S., Luzzati, S. and Torres, T. 2003. New polythiophenes bearing electron-acceptor phthalocyanine chromophores. *Tetrahedron Letters*, 44(46): 8475-8478.
- Marvel, C. S. and Martin, M. M. 1958. Polymeric Phthalocyanines. II. *Journal of the American Chemical Society*, 80(24): 6600-6604.
- Massah, A. R., Kazemi, F., Azadi, D., Farzaneh, S., Aliyan, H., Naghash, H. J. and Momeni, A. 2006. A mild and chemoselective solvent-free method for the synthesis of N-aryl and N-alkylsulfonamides. *Letters in Organic Chemistry*, 3(3): 235-241.
- McKeown, N. B. 1998. Phthalocyanine materials: synthesis, structure and function. Cambridge University Press.
- McKeown, N. B. 1999. Phthalocyanine-Containing Dendrimers. *Advanced Materials*, 11(1): 67-69.
- McKeown, N. B. 2003. The porphyrin handbook. Academic Press, 61-124, Amsterdam.
- McKeown, N. B., Chambrier, I. and Cook, M. J. 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. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*(4): 1169-1177.
- Meller, A. and Ossko, A. 1972. Phthalocyaninartige Bor-Komplexe. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 103(1): 150-155.
- Miyaura, N. and Suzuki, A. 1995. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chemical Reviews*, 95(7): 2457-2483.
- Modibane, K. D. 2009. Synthesis and Photophysical Properties of Antimony and Lead Phthalocyanines. Rhodes University.
- Monahan, A. R., Brado, J. A. and DeLuca, A. F. 1972. Dimerization of a copper (II)-phthalocyanine dye in carbon tetrachloride and benzene. *The Journal of Physical Chemistry*, 76(3): 446-449.
- Montero-Campillo, M. M., Lamsabhi, A. M., Mó, O. and Yáñez, M. 2016. Photochemical Behavior of Beryllium Complexes with Subporphyrazines and Subphthalocyanines. *The Journal of Physical Chemistry A*.
- Moser, F. and Thomas, A. 1983a. The Phthalocyanines CRC Press. Boca Raton.

- Moser, F. H. and Thomas, A. L. 1964. Phthalocyanine compounds. *J. Chem. Educ.*, 41(5): 245.
- Moser, F. H. and Thomas, A. L. 1983b. The phthalocyanines. CRC press.
- Moser, F. H. T., A. L. 1983. The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, Florida.
- Muehlmann, L. A., Rodrigues, M. C., Longo, J. P. F., Garcia, M. P., Py-Daniel, K. R., Veloso, A. B., de Souza, P. E. N., da Silva, S. W. and Azevedo, R. B. 2015. Aluminium-phthalocyanine chloride nanoemulsions for anticancer photodynamic therapy: Development and in vitro activity against monolayers and spheroids of human mammary adenocarcinoma MCF-7 cells. *Journal of nanobiotechnology*, 13(1): 1.
- Mukhopadhyay, S. and Hogarth, C. A. 1994. Gas sensing properties of phthalocyanine langmuir—blodgett films. *Advanced Materials*, 6(2): 162-164.
- Nemykin, V. N. and Lukyanets, E. A. 2010. Synthesis of substituted phthalocyanines. *Arkivoc*, 1: 136-208.
- Nemykin, V. N., Polshyna, A. E., Borisenkova, S. A. and Strelko, V. V. 2007. Preparation, characterization, and catalytic activity of synthetic carbon-supported (phthalocyaninato) cobalt-containing complexes in dodecane-1-thiol oxidation reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 264(1): 103-109.
- Nevin, W. A., Liu, W., Greenberg, S., Hempstead, M. R., Marcuccio, S. M., Melnik, M., Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P. 1987. Synthesis, aggregation, electrocatalytic activity, and redox properties of a tetranuclear cobalt phthalocyanine. *Inorganic Chemistry*, 26(6): 891-899.
- Ng, A. C. H., Li, X. and Ng, D. K. P. 1999. Synthesis and photophysical properties of nonaggregated phthalocyanines bearing dendritic substituents. *Macromolecules*, 32(16): 5292-5298.
- Nickel, A., Meyer, J., Ohmann, R., de Rouville, H-P. J, Rapenne, G., Ample, F., Joachim, C., Cuniberti, G. and Moresco, F. 2012. STM manipulation of a subphthalocyanine double-wheel molecule on Au (111). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(40): 404001.
- Nolan, K. J. M., Hu, M. and Leznoff, C. C. 1997. Adjacent Substituted Phthalocyanines. *Synlett*(5): 593-594.
- Osifeko, O. and Nyokong, T. 2016. Synthesis and physicochemical properties of zinc and indium phthalocyanines conjugated to quantum dots, gold and magnetic nanoparticles. *Dyes and Pigments*, 131: 186-200.

- Owen, J. E. and Kenney, M. E. 1962a. Aluminum and silicon hydroxy and oxy systems of the phthalocyanino type. *Inorganic Chemistry*, 1(2): 334-336.
- Owen, J. E. and Kenney, M. E. 1962b. Phthalocyaninoaluminum compounds. *Inorganic Chemistry*, 1(2): 331-333.
- Özel, A., Barut, B., Demirbaş, Ü. and Biyiklioglu, Z. 2016. Investigation of DNA binding, DNA photocleavage, topoisomerase I inhibition and antioxidant activities of water soluble titanium (IV) phthalocyanine compounds. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 157: 32-38.
- Özil, M., Açar, E., Şaşmaz, S., Kahveci, B., Akdemir, N. and Gümrükçüoğlu, İ. E. 2007. Microwave-assisted synthesis and characterization of the monomeric phthalocyanines containing naphthalene-amide group moieties and the polymeric phthalocyanines containing oxa-aza bridge. *Dyes and Pigments*, 75(3): 732-740.
- Palacin, S., Ruaudel-Teixier, A. and Barraud, A. 1986. Chemical reactivity in monolayers: study of an amphiphilic tetrapyrrolineporphyrine in Langmuir-Blodgett films. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(23): 6237-6242.
- Patterson, M. S., Madsen, S. J. and Wilson, B. C. 1990. Experimental tests of the feasibility of singlet oxygen luminescence monitoring in vivo during photodynamic therapy. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 5(1): 69-84.
- Pedersen, C. J. 1957. Reversible oxidation of phthalocyanines. *The Journal of Organic Chemistry*, 22(2): 127-132.
- Pedersen, C. J. 1967. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *Journal of the American Chemical Society*, 89(26): 7017-7036.
- Petty, M. C. 1996. Langmuir-Blodgett films: an introduction. Cambridge University Press.
- Plyushchev, V., Shklover, L. and Rozdin, I. 1964. Synthesis Of Zr And Hf Phthalocyanines. *Zh. Neorgan. Khim.*, 9.
- Pondaven, A., Cozien, Y. and L'Her, M. 1992. Symmetrically and unsymmetrically substituted lutetium diphthalocyanines: synthesis and spectroscopic characterization. *New journal of chemistry*, 16(6): 711-718.
- Przywarska-Boniecka, H. and Jezowska-Trzebiatowska, B. 1964. Theory and Structure of Complex Compounds. Proceedings of the Symposium held at Wroclaw, Oxford—London—New York—Paris—Warszawa: 651.
- Pushkarev, V. E., Tolbin, A. Y., Zhurkin, F. E., Borisova, N. E., Trashin, S. A., Tomilova, L. G. and Zefirov, N. S. 2012. Sandwich Double-Decker Lanthanide (III) "Intracavity" Complexes Based on Clamshell-Type Phthalocyanine Ligands: Synthesis, Spectral, Electrochemical, and

- Spectroelectrochemical Investigations. *Chemistry–A European Journal*, 18(29): 9046-9055.
- Putseiko, E. 1949. Primenenie Metoda Kondensatora K Opredeleniyu Znaka Nositelei Fototoka. *Doklady Akademii Nauk Sssr*, 67(6): 1009-1012.
- Putseiko, E. 1963. Optical And Photoelectric Properties Of Magnesium Phthalocyanine As Influenced By Electron Accepting Additives. *Doklady Akademii Nauk Sssr*, 148(5): 1125-&.
- Qiu, L., Zhai, J., Shen, Y., Guo, L., Ma, G., Liu, Y., Mi, J. and Qian, S. 2005. Preparation of a novel class of phthalocyanine containing cross-linked polymers and their thin films. *Thin solid films*, 471(1): 96-99.
- Ragoussi, M. E., Cid, J. J., Yum, J. H., de la Torre, G., di Censo, D., Grätzel, M., Nazeeruddin, M. K. and Torres, T. 2012. Carboxyethynyl Anchoring Ligands: A Means to Improving the Efficiency of Phthalocyanine-Sensitized Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(18): 4375-4378.
- Riggleman, B. and Drickamer, H. 1961. Effect of Pressure on the Low-Energy Absorption Peak of Several Phthalocyanines. *The Journal of Chemical Physics*, 35(4): 1343-1344.
- Roberts, R. L., Schwich, T., Corkery, T. C., Cifuentes, M. P., Green, K. A., Farmer, J. D., Low, P. J., Marder, T. B., Samoc, M. and Humphrey, M. G. 2009. Organometallic Complexes for Nonlinear Optics. 45. Dispersion of the Third-Order Nonlinear Optical Properties of Triphenylamine-Cored Alkynylruthenium Dendrimers. *Advanced Materials*, 21(22): 2318-2322.
- Robertson, J. M. 1935a. X-ray crystallography for phthalocyanine. *J. Chem. Soc*, 1935: 615-622.
- Robertson, J. M. 1935b. 136. An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*: 615-621.
- Robertson, J. M. 1936. 255. An X-ray study of the phthalocyanines. Part II. Quantitative structure determination of the metal-free compound. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*: 1195-1209.
- Robertson, J. M. and Woodward, I. 1937a. 37. An X-ray study of the phthalocyanines. Part III. Quantitative structure determination of nickel phthalocyanine. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*: 219-230.
- Robertson, J. M. and Woodward, I. 1937b. X-Ray analysis of the dibenzyl series. IV. Detailed structure of stilbene. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, *Mathematical and Physical Sciences*: 568-583.

- Robertson, J. M. and Woodward, I. 1940. 7. An X-ray study of the phthalocyanines. Part IV. Direct quantitative analysis of the platinum compound. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*: 36-48.
- Rodriguez-Morgade, M. S., de La Torre, G. and Torres, T. 2003. Design and Synthesis of 99 Low-Symmetry Phthalocyanines and Related Systems. *The porphyrin handbook*, 11: 125.
- Rodríguez-Morgade, S. and Hanack, M. 1997. Synthesis, Separation and Characterization of the Structural Isomers of Octa-tert-Butylphthalocyanines and Dienophilic Phthalocyanine Derivatives. *Chemistry—A European Journal*, 3(7): 1042-1051.
- Rojo, G., Martin, G., Agullo-Lopez, F., Torres, T., Heckmann, H. and Hanack, M. 2000. Second-harmonic generation from axially substituted indium phthalocyanines. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(30): 7066-7070.
- Rosenthal, I. and Ben-Hur, E. 1996. Phthalocyanines: Properties and Applications. Leznoff, CC, Lever, ABP, Eds: 486-514.
- Rostalski, J. and Meissner, D. 2000. Photocurrent spectroscopy for the investigation of charge carrier generation and transport mechanisms in organic p/n-junction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 63(1): 37-47.
- Rutter, H. A. and McQueen, J. D. 1960. Synthesis of ⁵²Mn and ⁷⁴As labelled phthalocyanines. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 12(3): 361-363.
- Saravanan, S., Anantharaman, M. R. and Venkatachalam, S. 2006. Structural and electrical studies on tetrameric cobalt phthalocyanine and polyaniline composites. *Materials Science and Engineering: B*, 135(2): 113-119.
- Sastre, A., del Rey, B. and Torres, T. 1996. Synthesis of novel unsymmetrically substituted push-pull phthalocyanines. *The Journal of Organic Chemistry*, 61(24): 8591-8597.
- Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M. and Hanack, M. 1996. Phthalocyanines: Properties and Applications. VCH, New York, 4: 83-181.
- Schütze, A., Pieper, N. and Zacheja, J. 1995. Quantitative ozone measurement using a phthalocyanine thin-film sensor and dynamic signal evaluation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 23(2): 215-217.
- Schwartz, A., Rafaeloff, R. and Yellin, E. 1969. The Szilard-Chalmers reaction on gallium phthalocyanine in high neutron flux. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 20(12): 853-857.
- Selbin, J., Holmes, L. and McGlynn, S. 1963. Electronic structure, spectra and magnetic properties of oxycations—IV ligation effects on the infra-red

- spectrum of the vanadyl ion. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 25(11): 1359-1369.
- Senff, H. and Klemm, W. 1939. Magnetochemische Untersuchungen, XXXV. Schwermetallkomplexe des Phthalocyanins. *Journal für Praktische Chemie*, 154(3-5): 73-81.
- Shahrokhian, S. and Souri, A. 2004. Metalophthalocyanine complexes as ion-carriers in membrane-selective electrodes for detection of thiosalicylic acid. *Analytica chimica acta*, 518(1): 101-108.
- Sharman, W. M. and Van Ijer, I. E. 2003. Synthesis of Phthalocyanine 97. The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: synthesis, 15: 1.
- Sharman, W. M. and Van Lier, J. E. 2003. The Porphyrin Handbook. Phthalocyanines: Synthesis of Phthalocyanine Precursors.
- Shklover, L., Plyushchev, V., Rozdin, I. and Novikova, N. 1964. Sintez Ftalotsianina Titana (Vol. 9, Pp. 478-479): Inst Obs Neorg Khimii Im Ns Kurnakova Leninski Prospekt 31, 71 Moscow, Russia.
- Sidorov, A. and Terennin, A. 1961. Infrared Spectra Of Phthalocyanines. 2. Interaction Of The Phthalocyanine Sublimated Layers With Gaseous CH_3COOH , HCl And HBr . *Optika I Spektroskopiya*, 11(3): 325-331.
- Sirlin, C., Bosio, L., Simon, J., Ahsen, V., Yilmazer, E. and Bekaroğlu, Ö. 1987. Ion channel containing mesophases: structural characteristics of condensed phases of crown-ether-substituted phthalocyanines. *Chemical physics letters*, 139(3-4): 362-364.
- Sivanesan, A. and John, S. A. 2010. Highly Sensitive Electrochemical Sensor for Nitric Oxide Using the Self-Assembled Monolayer of 1, 8, 15, 22-Tetraaminophthalocyanatocobalt (II) on Glassy Carbon Electrode. *Electroanalysis*, 22(6): 639-644.
- Snow, A. W., Griffith, J. R. and Marullo, N. P. 1984. Syntheses and characterization of heteroatom-bridged metal-free phthalocyanine network polymers and model compounds. *Macromolecules*, 17(8): 1614-1624.
- Sommerauer, M., Rager, C. and Hanack, M. 1996. Separation of 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24)-tetrasubstituted phthalocyanines with newly developed HPLC phases. *Journal of the American Chemical Society*, 118(42): 10085-10093.
- Sonogashira, K., Tohda, Y. and Hagihara, N. 1975. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. *Tetrahedron Letters*, 16(50): 4467-4470.
- Stille, J. K. 1986. The palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organotin reagents with organic electrophiles [new synthetic methods (58)]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 25(6): 508-524.

- Stillman, M. J. and Thomson, A. J. 1974. Assignment of the charge-transfer bands in some metal phthalocyanines. Evidence for the S= 1 state of iron (II) phthalocyanine in solution [10.1039/F29747000790]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 70(0): 790-804.
- Suemori, K., Miyata, T., Yokoyama, M. and Hiramoto, M. 2005. Three-layered organic solar cells incorporating a nanostructure-optimized phthalocyanine:fullerene codeposited interlayer. *Applied Physics Letters*, 86(6): 063509.
- Sugimori, T., Okamoto, S., Kotoh, N., Handa, M. and Kasuga, K. 2000. Phthalocyanines Obtained from Phthalonitriles with Phenyl Derivatives. A New Method for the Synthesis of the Phthalonitriles by Use of Suzuki-Coupling Reaction. *Chemistry Letters*(10): 1200-1201.
- Suito, E. 1980. *Polym.* 1963, 193, 7. b) F. Iwatzu, T. Kobayashi, N. Uyeda. *J. Phys. Chem*, 84: 3223.
- Sun, A., Xiong, Z. and Xu, Y. 2006. Adsorption and photosensitized oxidation of sulfide ions on aluminum tetrasulfophthalocyanine-loaded anionic resin. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 259(1): 1-6.
- Şaşmaz, S., Açar, E. and Açar, A. 1999. Synthesis and characterization of phthalocyanines containing phenothiazine moieties. *Dyes and Pigments*, 42(2): 137-142.
- Şaşmaz, S., Açar, E. and Açar, A. 1999. Synthesis and characterization of phthalocyanines containing 4-allyl-2-methoxyphenyl moieties. *Dyes and Pigments*, 42, 117-122
- Tang, Q., Li, H., He, M., Hu, W., Liu, C., Chen, K., Wang, C., Liu, Y. and Zhu, D. 2006. Low Threshold Voltage Transistors Based on Individual Single-Crystalline Submicrometer-Sized Ribbons of Copper Phthalocyanine. *Advanced Materials*, 18(1): 65-68.
- Taube, R. 1963. Über Titanphthalocyanine. *Zeitschrift für Chemie*, 3(5): 194-194.
- Taube, R., Zach, M., Stauske, K. and Heidrich, S. 1963. Phthalocyaninkomplexe der Übergangsmetalle mit ungewöhnlich niedriger Oxydationsstufe des Zentralatoms. *Zeitschrift für Chemie*, 3(10): 392-392.
- Terekhov, D. S., Nolan, K. J. M., McArthur, C. R. and Leznoff, C. C. 1996. Synthesis of 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-octaalkynylphthalocyanines and the effects of concentration and temperature on their ¹H NMR spectra. *The Journal of Organic Chemistry*, 61(9): 3034-3040.
- Thomas, A. L. (1990). Phthalocyanine research and applications. CRC Press.

- Thordarson, P., Nolte, R. J. and Rowan, A. E. 2003. Self-Assembly of Chiral 115 Phthalocyanines and Chiral Crown Ether Phthalocyanines. *The porphyrin handbook*: 281.
- Tian, H., Ali, H. and van Lier, J. E. 2000. Synthesis of water soluble trisulfonated phthalocyanines via palladium-catalysed cross coupling reactions. *Tetrahedron Letters*, 41(44): 8435-8438.
- Tolbin, A. Y., Ivanov, A. V., Tomilova, L. G. and Zefirov, N. S. 2002. Preparation of 1, 2-bis (3, 4-dicyanophenoxymethyl) benzene and the binuclear zinc phthalocyanine derived from it. *Mendeleev Communications*, 12(3): 96-97.
- Tolbin, A. Y., Ivanov, A. V., Tomilova, L. G. and Zefirov, N. S. 2003. Synthesis of 1, 2-bis (3, 4-dicyanophenoxymethyl) benzene and binuclear zinc phthalocyanines of clamshell and ball types. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 7(03): 162-166.
- Tomeček, D., Fitl, P., Vlček, J., Marešová, E. and Vršata, M. 2017. Detection of taggants in explosives on nanostructured metal/silver phthalocyanine chemiresistors: Influence of analyte photoactivation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 239: 147-156.
- Tuncel, S., Kaya, E. N., Durmuş, M., Basova, T., Gürek, A. G., Ahsen, V., Banimuslem, H. and Hassan, A. 2014. Distribution of single-walled carbon nanotubes in pyrene containing liquid crystalline asymmetric zinc phthalocyanine matrix. *Dalton Transactions*, 43(12): 4689-4699.
- Wang, H., Wang, B. W., Bian, Y., Gao, S. and Jiang, J. 2016. Single-molecule magnetism of tetrapyrrole lanthanide compounds with sandwich multiple-decker structures. *Coordination Chemistry Reviews*, 306, Part 1: 195-216.
- Wang, Z., Pi, L., Seehra, M. S., Bindra, J., van Tol, H. and Dalal, N. S. 2017. Magnetic studies reveal near-perfect paramagnetism in the molecular semiconductor vanadyl phthalocyanine (C₃₂H₁₆N₈VO). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 422: 386-390.
- Webb, L. E. and Fleischer, E. B. 1965. Crystal structure of porphine. *The Journal of Chemical Physics*, 43(9): 3100-3111.
- West, B. 1952. Bond type in certain cobalt complexes: L Exchange reactions. *J. Chem. Soc.*, 1952: 3115-3122.
- Whalley, M. 1961. 182. Conjugated macrocycles. Part XXXII. Absorption spectra of tetraporphins and phthalocyanines. Formation of pyridine salts [10.1039/JR9610000866]. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*(0): 866-869.
- Wihksne, K. and Newkirk, A. 1961. Electrical Conductivities of α - and β -Phthalocyanine. *The Journal of Chemical Physics*, 34(6): 2184-2185.

- Wilson, A. and Wright, J. D. 1992. Understanding and optimising NO₂-sensing using semiconducting phthalocyanine films. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 211(1): 321-326.
- Wolf, L. and Jahn, H. J. 1955. Über Komplexverbindungen des Thoriums. I. Komplexverbindungen des Thoriums mit 1, 3-Diketonen. *Journal für Praktische Chemie*, 1(5-6): 257-276.
- Wöhrle, D. 2001. Phthalocyanines in macromolecular phases—methods of synthesis and properties of the materials. *Macromolecular Rapid Communications*, 22(2): 68-97.
- Wöhrle, D., Benters, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. and Bogdahn, Rai, T. 2000. Syntheses of structurally uniform polymeric phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4(05): 491-497.
- Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. and Yamada, A. 1993. A Simple Synthesis of 4, 5-Disubstituted 1, 2-Dicyanobenzenes and 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octasubstituted Phthalocyanines. *Synthesis*, 1993(02): 194-196.
- Wöhrle, D., Schnurpfeil, G. and Knothe, G. 1992. Efficient synthesis of phthalocyanines and related macrocyclic compounds in the presence of organic bases. *Dyes and Pigments*, 18(2): 91-102.
- Wöhrle D., Schnurpfeil, G., Makarov, S. G., Kazarin, A. and Suvorova, O. N. 2012. Practical applications of phthalocyanines—from dyes and pigments to materials for optical, electronic and photo-electronic devices. *Macroheterocycles*, 5(3): 191-202.
- Yağlıoğlu, H. G., Arslan, M., Abdurrahmanoğlu, Ş., Ünver, H., Elmali, A. and Bekaroğlu, Ö. 2008. The nonlinear refraction and nonlinear absorption in 4-(4, 6-diaminopyrimidin-2-ylthio) substituted double-decker Lu (III) phthalocyanine. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(1): 161-167.
- Yoshimoto, S., Sawaguchi, T., Su, W., Jiang, J. and Kobayashi, N. 2007. Superstructure Formation and Rearrangement in the Adlayer of a Rare-Earth-Metal Triple-Decker Sandwich Complex at the Electrochemical Interface. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(7): 1071-1074.
- Young, J. G. and Onyebugu, W. 1990. Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines. *The Journal of Organic Chemistry*, 55(7): 2155-2159.
- Zhang, J., Wang, H., Yan, X., Wang, J., Shi, J. and Yan, D. 2005. Phthalocyanine Composites as High-Mobility Semiconductors for Organic Thin-Film Transistors. *Advanced Materials*, 17(9): 1191-1193.
- Zhang, Y., Cai, X., Bian, Y. and Jiang, J. 2010. Functional Phthalocyanine Molecular Materials. *Springer*, 275-321.

- Zhavnerko, G. and Marletta, G. 2010. Developing Langmuir–Blodgett strategies towards practical devices. *Materials Science and Engineering: B*, 169(1): 43-48.
- Zheng, B.Y., Ke, M.R., Lan, W.L., Hou, L., Guo, J., Wan, D.H., Cheong, L.Z. and Huang, J.D. 2016. Mono- and tetra-substituted zinc(II) phthalocyanines containing morpholinyl moieties: Synthesis, antifungal photodynamic activities, and structure-activity relationships. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 114: 380-389.
- Zhijia, L., Xucheng, Z., Jiyong, S., Xiaobo, Z., Xiaowei, H., Tahir, H. E. and Holmes, M. 2016. Fast response ammonia sensor based on porous thin film of polyaniline/sulfonated nickel phthalocyanine composites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 226: 553-562.
- Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z. Z. and Bekaroğlu, Ö. 1996. Phthalocyanines as sensitive materials for chemical sensors. *Applied organometallic chemistry*, 10(8): 557-577.
- Ziegenbein, W. 1965. α -Formyl Ketones from Aminoalkenes by Vilsmeier Formylation. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 4(4): 358-359.
- Ziminov, A. V., Ramsh, S. M., Terukov, E. I., Trapeznikova, I. N., Shamanin, V. V. and Yurre, T. A. 2006. Correlation dependences in infrared spectra of metal phthalocyanines. *Semiconductors*, 40(10): 1131-1136.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Ferda ERŞAHİN

Doğum Yeri : Afyon

Doğum Tarihi: 29.04.1976

Medeni Hali: Evli

Eğitim Durumu (Kurum / Kurumlar)

Lise: Ankara Atatürk Anadolu Lisesi

Lisans: Afyon Kocatepe Üniversitesi Uşak Mühendislik Fakültesi Tekstil
Mühendisliği

Yüksek Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Anabilim Dalı: Kimya/Organik Kimya

Doktora: Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Anabilim Dalı: Kimya/Organik Kimya

İletişimBilgileri

Adres: Yeni Mah. Gazi Cad. No:65/7 SİNOP

e-posta: f-ersahin@hotmail.com

Tel No: 0532 277 96 93