

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

1,4,7-TRİAZA MAKROSİKLIK GRUP İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Pelin Safinaz SARAÇ

Kimya Anabilim Dalı

ŞUBAT 2015
SAMSUN



T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



KİMYA ANABİLİM DALI

**1,4,7-TRİAZA MAKROSİKLIK GRUP İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Pelin Safinaz SARAÇ
(12210129)**

Tezin Savunma Tarihi : 13 Şubat 2015

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Erbil AĞAR

Bu Yüksek Lisans Tez Çalışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi
PYO.FEN.1904.14.005' nolu Proje ile Desteklenmiştir.

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Pelin Safinaz Saraç Tarafından Hazırlanan

**1,4,7-TRIAZA MAKROSİKLIK GRUP İÇEREN
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından 13/02/2015 tarihinde yapılan sınav ile
YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.**

Başkan : Prof. Dr. Hasan KOCAOKUTGEN

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Erbil AĞAR

Doç. Dr. Yıldray TOPCU

..../..../2015

Prof. Dr. Hüseyin DEMİR

Enstitü Müdürü

Aileme,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca her türlü konuda desteğini ve teşviğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden her zaman yararlandığım, gerek akademik alanda gerek sosyal alanda her daim örnek alacağım tez danışmanım Doç. Dr. Erbil AĞAR'a;

Laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen başta Doç. Dr. Ayşen AĞAR, Doç. Dr. Mustafa MACİT ve değerli çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Songül ŞAHİN, Ceren CAN, Hande ESERCİ ve laboratuvarda birlikte çalıştığım tüm arkadaşlarıma ve de tüm üniversite hayatım boyunca bilgi ve desteklerini aldığım tüm hocalarıma;

Her zaman yanımda duran en büyük destekçilerim olan bana inanan, güvenen ve maddi manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen annem Züleyha SARAÇ'a babam Ahmet Selçuk SARAÇ'a ve kardeşim Selin Aybike SARAÇ'a;

Ayrıca fikir alışverişinde bulunduğum ve çalışmalarım boyunca manevi desteklerini esirgemeyen Okan UÇARLI, Serbest SHEIKHMOUS, Onur Erman DOĞAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Şubat 2015

Pelin Safinaz Saraç

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
KISALTMALAR	xv
ÖZET.....	xvii
ABSTRACT	xix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1 Ftalosiyanimler	5
2.2 Ftalosiyanimlerin Adlandırılması	8
2.3 Ftalosiyanim Türleri	9
2.3.1 Naftaftalosiyanimler	9
2.3.2 Dimerik ftalosiyanimler	10
2.3.3 Süperftalosiyanim (SuperPc) ve Subftalosiyanimler (SubPc).....	11
2.3.4 Polimerik ftalosiyanimler	12
2.3.5 Eksenel süstitüe ftalosiyanimler	12
2.3.6 Kiral ftalosiyanimler.....	13
2.3.7 Makro halkalı ftalosiyanimler.....	14
2.3.8 Asimetrik ftalosiyanimler.....	16
2.4 Ftalosiyanimlerin Sentezi	17
2.4.1 Metalsiz ftalosiyanim (H ₂ Pc) sentezi	17
2.4.2 Metalli ftalosiyanim (MPc) sentezi	18
2.5 Ftalosiyanimlerin Oluşum Mekanizmaları	19
2.6 Ftalosiyanimlerin Özellikleri.....	21
2.6.1 Ftalosiyanimlerin fiziksel özellikleri.....	21
2.6.2 Ftalosiyanimlerin kimyasal özellikleri	23
2.7 Ftalosiyanimlerin Spektroskopik Özellikleri.....	25
2.7.1 UV-Vis spektroskopisi	25
2.7.2 IR spektroskopisi.....	26
2.7.3 ¹ H-NMR spektroskopisi	27
2.8 Ftalosiyanimlerin Agregasyon Özellikleri	27
2.9 Ftalosiyanimlerin Çözünürlükleri.....	31
2.10 Ftalosiyanimlerin Saflaştırma Yöntemleri	31
2.11 Ftalosiyanimlerin Kullanım Alanları.....	32
2.11.1 Boya.....	32
2.11.2 Katalizör olarak kullanımı.....	33
2.11.3 Sıvı kristal.....	33
2.11.4 Fotodinamik terapide kullanımı.....	34
2.11.5 İnce filmler	35

2.11.6 Optik veri depolama	36
2.11.7 Elektrokromik görüntüleme.....	36
2.11.8 Karbon nano tüpler	37
2.11.9 Nonlineer optik cihazlar	39
3. MATERYAL, METOD VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	41
3.1 Materyal.....	41
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	41
3.1.2 Kullanılan cihazlar	41
3.2 Deneysel Çalışmalar	42
3.2.1 Sentezlenen bileşikler.....	42
3.2.1.1 4-Nitroftalimid sentezi.....	42
3.2.1.2 4-Nitroftalamid sentezi	42
3.2.1.3 4-Nitroftalonitril sentezi	43
3.2.1.4 <i>N,N'</i> -(etan-1,2-diil)bis(4-metilbenzensülfonamid) sentezi	43
3.2.1.5 Bis(2-kloroetil)amin hidroklorür sentezi	44
3.2.1.6 1,4-ditosil-1,4,7-triazonan sentezi	44
3.2.1.7 1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-ol (A) sentezi	45
3.2.1.8 4-((1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2il)oksi)ftalonitril (B) sentezi	46
3.2.1.9 Metalsiz (H ₂ Pc) ftalosiyenin (1) monomerinin sentezi.....	46
3.2.1.10 Bakır ftalosiyenin (CuPc) (2) monomerinin sentezi	47
3.2.1.11 Nikel ftalosiyenin (NiPc) (3) monomerinin sentezi.....	47
3.2.1.12 Kobalt ftalosiyenin (CoPc) (4) monomerinin sentezi.....	48
3.2.1.13 Çinko ftalosiyenin (ZnPc) (5) monomerinin sentezi	48
3.3 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Analiz Sonuçları	50
3.3.1 Bileşik (A) spektroskopik analiz sonuçları.....	50
3.3.2 Bileşik (B) spektroskopik analiz sonuçları.....	50
3.3.3 Metalsiz (H ₂ Pc) ftalosiyenin (1) spektroskopik analiz sonuçları	52
3.3.4 Bakır ftalosiyenin (CuPc) (2) spektroskopik analiz sonuçları.....	53
3.3.5 Nikel ftalosiyenin (NiPc) (3) spektroskopik analiz sonuçları	54
3.3.6 Kobalt ftalosiyenin (CoPc) (4) spektroskopik analiz sonuçları.....	56
3.3.7 Çinko ftalosiyenin (ZnPc) (5) spektroskopik analiz sonuçları.....	57
3.4 Sentezlenen Ftalosiyenin Monomerlerinin Termal Analiz Sonuçları	59
3.4.1 Metalsiz (H ₂ Pc) ftalosiyenin (1) monomerine ait TG/DTA eğrileri	59
3.4.2 Bakır ftalosiyenin (CuPc) (2) monomerine ait TG/DTA eğrileri.....	59
3.4.3 Nikel ftalosiyenin (NiPc) (3) monomerine ait TG/DTA eğrileri	60
3.4.4 Kobalt ftalosiyenin (CoPc) (4) monomerine ait TG/DTA eğrileri.....	61
3.4.5 Çinko ftalosiyenin (ZnPc) (5) monomerine ait TG/DTA eğrileri	62
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	63
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	67
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	79

ÇİZELGELER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1. Bileşik (A)'ya ait elemental analiz sonuçları	45
Çizelge 3.2. Bileşik (B)'ye ait elemental analiz sonuçları	46
Çizelge 3.3. Bileşik 1 (H ₂ Pc)'e ait elemental analiz sonuçları.....	47
Çizelge 3.4. Bileşik 2 (CuPc)'ye ait elemental analiz sonuçları	47
Çizelge 3.5. Bileşik 3 (NiPc)'e ait elemental analiz sonuçları	47
Çizelge 3.6. Bileşik 4 (CoPc)'e ait elemental analiz sonuçları	48
Çizelge 3.7. Bileşik 5 (ZnPc)'e ait elemental analiz sonuçları.....	48

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Porfirin ve Ftalosiyanın yapıları	6
Şekil 2.2. Ftalosiyanın merkez atomu olarak kullanılabilen elementler	7
Şekil 2.3. Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılması	8
Şekil 2.4. Ftalosiyanın Adlandırılması	9
Şekil 2.5. Naftaftalosiyanın.....	10
Şekil 2.6. Diftalosiyanın tiplerinin şematik gösterimi	10
Şekil 2.7. Süperftalosiyanın ve Subftalosiyanın	11
Şekil 2.8. Eksenel süstitüe ftalosiyanın.....	13
Şekil 2.9. Kiral ftalosiyanın sentezinde kullanılacak yeni bir başlangıç bileşiği ve bundan sentezlenen kiral bir ftalosiyanın.....	14
Şekil 2.10. Crown eter halkası içeren süstitüe ftalosiyanın.....	15
Şekil 2.11. Benzo-15-taç-5 halkalarının oksijen köprüsü ile bağlandığı ftalosiyanın	15
Şekil 2.12. Molekül içi taç eter köprülerine sahip olan metal ftalosiyanın.....	16
Şekil 2.13. Asimetrik ftalosiyanın	17
Şekil 2.14. H ₂ Pc'nin sentez şeması	18
Şekil 2.15. Metalli ftalosiyanın genel sentez yöntemleri.....	19
Şekil 2.16. İmid-amin kondenzasyon tepkimesi	19
Şekil 2.17. Oluşabilen bazı ara ürünler.....	20
Şekil 2.18. ZnPc'nin öne sürülen oluşum mekanizması.....	21
Şekil 2.19. Metalli ftalosiyanın kristal yapıları	22
Şekil 2.20. Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısı kare düzlem, kare piramit, oktahedral	23
Şekil 2.21. MPc'lerin enerji diyagramı	26
Şekil 2.22. Metalsiz ve Metalli ftalosiyanın UV-Vis spektrumları	26
Şekil 2.23. PcH ₂ 'nin dodekan çözeltilinde konsantrasyona bağlı UV-Vis spektrumu konsantrasyon aralığı	28
Şekil 2.24. Metalsiz ftalosiyanın 25°C ve 50°C'deki elektronik absorpsiyon spektrumu.....	30
Şekil 2.25. Fotodinamik terapinin şematik olarak gösterimi	34
Şekil 2.26. F-SWCNT/Pc sisteminden bir görüntü.....	38
Şekil 2.27. SWCNT/CoPc kompleksi ile oluşturulan hibrit katalizörün sistematik temsili	39
Şekil 2.28. NLO incelemelerinde kullanılan heksadekaftalosiyanın bileşikleri	40
Şekil 3.1. 4-Nitroftalimid bileşiğinin sentezi	42
Şekil 3.2. 4-Nitroftalamid bileşiğinin sentezi	42
Şekil 3.3. 4-Nitroftalonitril bileşiğinin sentezi	43
Şekil 3.4. N,N'-(etan-1,2-diil)bis(4-metilbenzensülfonamid) sentezi	44
Şekil 3.5. Bis(2-kloroetil)amin hidroklorür bileşiğinin sentezi	44
Şekil 3.6. 1,4-ditosil-1,4,7-triazonan sentezi	45
Şekil 3.7. 1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-ol (A) sentezi	45

Şekil 3.8. 4-((1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-il)oksi)ftalonitril (B) sentezi.....	46
Şekil 3.9. Metalsiz ve metalli 1,2,3,4,5 ftalosiyanın monomerlerinin sentezi	49
Şekil 3.10. Tez kapsamında sentezlenen 1,2,3,4,5 numaralı bileşiklerin tahmini yapısı	49
Şekil 3.11. Bileşik (A)'ya ait IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1}).....	50
Şekil 3.12. Bileşik (B)'ye ait IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1})	50
Şekil 3.13. Bileşik (B)'ye ait ^1H -NMR spektrumu ($\text{CDCl}_3\text{-}d_6/\text{TMS}$)	51
Şekil 3.14. Bileşik (B)'ye ait ^{13}C -NMR spektrumu ($\text{CDCl}_3\text{-}d_6/\text{TMS}$)	51
Şekil 3.15. Bileşik 1 (H_2Pc)'e ait IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1}).....	52
Şekil 3.16. Bileşik 1 (H_2Pc)'e ait UV-Vis spektrumu ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, DMF).....	52
Şekil 3.17. Bileşik 1 (H_2Pc)'e ait ^1H -NMR spektrumu ($\text{CDCl}_3\text{-}d_6/\text{TMS}$).....	53
Şekil 3.18. Bileşik 2 (CuPc)'ye ait IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1})	53
Şekil 3.19. Bileşik 2 (CuPc)'ye ait UV-Vis spektrumu ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, DMF)	54
Şekil 3.20. Bileşik 3 (NiPc)'e ait IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1}).....	54
Şekil 3.21. Bileşik 3 (NiPc)'e ait UV-Vis spektrumu ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, DMF).....	55
Şekil 3.22. Bileşik 3 (NiPc)'e ait ^1H -NMR spektrumu ($\text{CDCl}_3\text{-}d_6/\text{TMS}$)	55
Şekil 3.23. Bileşik 4 (CoPc)'e ait IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1})	56
Şekil 3.24. Bileşik 4 (CoPc)'e ait UV-Vis spektrumu ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, DMF)	56
Şekil 3.25. Bileşik 5 (ZnPc)'e ait IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1})	57
Şekil 3.26. Bileşik 5 (ZnPc)'e ait UV-Vis spektrumu ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, DMF).....	57
Şekil 3.27. Bileşik 5 (ZnPc)'e ait ^1H -NMR spektrumu ($\text{CDCl}_3\text{-}d_6/\text{TMS}$).....	58
Şekil 3.28. Bileşik 1 (H_2Pc)'e ait TG/DTA eğrileri.....	59
Şekil 3.29. Bileşik 2 (CuPc)'ye ait TG/DTA eğrileri	60
Şekil 3.30. Bileşik 3 (NiPc)'e ait TG/DTA eğrileri.....	60
Şekil 3.31. Bileşik 4 (CoPc)'e ait TG/DTA eğrileri	61
Şekil 3.32. Bileşik 5 (ZnPc)'e ait TG/DTA eğrileri	62

KISALTMALAR

DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMF	: <i>N,N</i> -dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMEA	: <i>N,N</i> -dimetiletanolamin
THF	: Tetrahidrofur
¹³C-NMR	: ¹³ C-Nükleer Magnetik Rezonans
¹H-NMR	: ¹ H-Nükleer Magnetik Rezonans
SubPc	: Subftalosiyenin
SuperPc	: Süperftalosiyenin
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
Pc	: Ftalosiyenin
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrometresi
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektrometresi
TG/DTA	: Termogravimetrik Analiz
HOMO	: En Yüksek Enerjili Moleküler Orbital
LUMO	: En Düşük Enerjili Moleküler Orbital
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi

1,4,7-TRIAZA MAKROSİKLIK GRUP İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada makrosiklik bileşiklerinin bir üyesi olan, 1,4,7-triazonan türeviden oluşan makrosiklik yapıdaki yeni monomerik metallsiz (H_2Pc) ve metalli ftalosiyaninler ($CuPc$, $NiPc$, $CoPc$, $ZnPc$) sentezlendi.

Çalışmada öncelikle 4-Nitroftalonitril bileşiği sentezlendi ve sonraki basamaklarda sırasıyla; etilendiamin ile 4-metilbenzen-1-sülfonilklorit bileşiğinin dietileter içerisinde sodyum hidroksit varlığında reaksiyonu sonucunda N,N' -(etan-1,2-diil)bis(4-metilbenzensülfonamid) bileşiği, dietanolamin ile tiyonil klorürün kloroform içerisinde susuz kloroform varlığında $10^\circ C$ 'deki reaksiyonu sonucunda Bis(2-kloroetil)amin hidroklorür bileşiği, N,N' -(etan-1,2-diil)bis(4-metilbenzensülfonamid) ile Bis(2-kloroetil)amin hidroklorür bileşiğinin susuz potasyum karbonat varlığında DMF içerisinde $60^\circ C$ 'deki reaksiyonu sonucunda 1,4-ditosil-1,4,7-triazonan bileşiği, 1,3-dikloropropan-2-ol ile 1,4-ditosil-1,4,7-triazonan bileşiğinin DMF içerisinde $N_2(g)$ atmosferi altında susuz potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında $60^\circ C$ 'deki reaksiyonu sonucunda 1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-ol (**A**) bileşiği elde edildi. 4-nitroftalonitril ile 1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-ol (**A**) DMF içerisinde $N_2(g)$ atmosferi altında susuz potasyum karbonat varlığında $60^\circ C$ 'deki reaksiyonu sonucunda 4-((1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-il)oksi)ftalonitril (**B**) bileşiği sentezlendi.

Sentezlenen ftalonitrilden (**B**) önce metallsiz ftalosiyanini elde etmek için 1-bütanol çözücüsü ve DBU varlığında $N_2(g)$ atmosferi altında $120^\circ C$ 'de manyetik karıştırıcı ısıtıcı da karıştırılarak 10 saatte reaksiyon gerçekleşerek yeşil renkli H_2Pc (**1**), metalli ftalosiyaninleri elde etmek için sırasıyla uygun susuz metal tuzları $CuCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$ kullanılarak N,N -Dimetiletanolamin çözücüsü ve DBU varlığında $N_2(g)$ atmosferi altında $140^\circ C$ 'de 5 saatte, susuz $Zn(CH_3COO)_2$ ve 1-hekzanol çözücüsü DBU varlığında $N_2(g)$ atmosferi altında $160^\circ C$ 'de 10 saatte manyetik karıştırıcı ısıtıcı da reaksiyon gerçekleşerek hedeflenen yeşil renkli $CuPc$ (**2**), $NiPc$ (**3**), $CoPc$ (**4**), $ZnPc$ (**5**) elde edildi. Elde edilen tüm bileşiklerin yapıları IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, TG/DTA, UV-Vis, elementel analiz ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanin; Azamakrosiklik Bileşik; Monomer; Sentez.

1,4,7-TRIAZINE GROUP CONTAINING MACROCYCLIC PHTHALOCYANINES INVESTIGATION OF SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES

ABSTRACT

In this study, a member of the macrocyclic compound, 1,4,7-triazole derivative of the macrocyclic metal-free monomeric new structure (H_2Pc) and metallo phthalocyanines (CuPc, NiPc, CoPc, ZnPc) were synthesized.

Study, the first 4-nitrophthalonitrile compounds were synthesized and order in the next step; ethylenediamine with 4-methylbenzene-1-sulfonylchloride compound reaction in the presence of sodium hydroxide in diethylether *N,N'*-(ethane-1,2-diyl)bis(4-methylbenzenesulfonamide) compound, diethanolamine with thionyl chloride in anhydrous in the presence of chloroform reaction at 10°C Bis(2-chloroethyl)amin hidroklor compound, *N,N'*-(ethane-1,2-diyl)bis(4-methyl benzenesulfonamide) and bis(2-chloroethyl)amin hidroklor compound 1,4-ditosyl-1,4,7-triazonane compound in the solvent at 60°C in DMF in the presence of anhydrous potassium carbonate, 1,3-dichloropropane-2-ol with 1,4-ditosyl-1,4,7-triazonane compounds of DMF in $N_2(g)$ under an atmosphere of anhydrous potassium carbonate (K_2CO_3) reaction at 60°C in the presence of 1,3-bis(4,7-ditosyl-1,4,7-triazonane-1-yl)propan-2-ol (**A**) of compound was obtained. 4-nitrophthalonitrile with 1,3-bis(4,7-ditosyl-1,4,7-triazonane-1-yl)propan-2-ol (**A**) in DMF $N_2(g)$ under an atmosphere of anhydrous potassium carbonate reaction at 60°C in the presence of 4-((1,3-bis(4,7-ditosyl-1,4,7-triazonane-1-yl)propan-2-yl)oxy)phthalonitrile (**B**) of compound was obtained.

Synthesized from phthalonitrile (**B**) prior to metal-free phthalocyanine 1-butanol solvent and catalyst as DBU to give in the presence of $N_2(g)$ under an atmosphere of 120°C on a magnetic stirrer heating at for 10 hours reaction takes green H_2Pc (**1**), metals respectively corresponding metal salts to give phthalocyanine anhydrous $CuCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$ *N,N*-Dimethylethanolamine solvent and in the presence of DBU $N_2(g)$ under an atmosphere at 140°C for 5 hours, $Zn(CH_3COO)_2$ and 1-hexanol solvent and in the presence of DBU $N_2(g)$ under an atmosphere of 160°C for 10 hours with a magnetic stirrer heating the reaction takes targeted green CuPc (**2**), NiPc (**3**), CoPc (**4**), ZnPc (**5**) was obtained. The resulting structures of all compounds of IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, TG/DTA, UV-Vis, is illuminated by elemental analysis.

Key Words: Phthalocyanine, macrocyclic aza compounds, monomers, synthesis.

1. GİRİŞ

1928 yılında Scottish Dyes Ltd şirketinin Grangemouth fabrikasında, ftalimitten ftalik anhidritin endüstriyel üretimi esnasında kazara mavi–yeşil renkli bir madde oluştu. Pigment olarak kullanılabilme ihtimali, şirketin mavi–yeşil renkli maddeyi araştırmasını sağladı ve şirket 1929 yılında patent haklarını aldı. Sonraki yıllarda yapılan araştırmalarla ftalosiyanın yapıları X-ışını kırınımı tekniğiyle aydınlatıldı [1].

Koordinasyon bileşiklerinde, metal iyonu elektron verici (donör) gruplarla bağ oluşturmaktadır. Bu şekilde meydana gelen maddeye kompleks yada koordinasyon bileşiği denir. Koordinasyon bileşikleri, anorganik bileşiklerden ve organik bileşiklerin anorganik bileşiklerle olan reaksiyonları sonucunda oluşurlar. Koordinasyon bileşiklerinin veya metal komplekslerinin, genellikle merkezinde bir metal atomu bulunur ve iyonlar veya moleküller bu metal atomunu çevreler.

Tetrapirel türevleri olarak adlandırılan porfirinler, ftalosiyanınler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler, geçen yüzyılın son çeyreğinde hem temel bilimlerde hem de uygulamalı çalışmalarda üzerinde önemle durulan konulardan biri olmuştur [2]. Bu gruptan porfirinler biyolojik açıdan önem taşımakla beraber zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamalarıyla da ilgi çekmektedirler [3].

Tamamen sentetik ürün olan ftalosiyanınler genellikle uygun başlangıç maddelerinden, bir metalin template (kalıp) etkisi ile elde edilirler. Ftalosiyanınlerin özelliklerini geliştirmek amacıyla çeşitli süstitüentler eklenir. Ftalosiyanınlere süstitüent bağlamaktansa, süstitüe edilmiş başlangıç maddelerinden ftalosiyanın üretmek daha kolaydır. Metalsiz ftalosiyanınler, alkali veya toprak alkali ftalosiyanınlerin metallerinin çıkarılmasıyla da elde edilirler.

Ftalosiyanınlerin halka boşluklarına 70'ten fazla element bağlanabilir. Ayrıca ftalosiyanın halkasına geniş bir süstitüent karışımı bağlanarak organik çözücülerdeki çözünürlüğü artırılır. Ayrıca hibrid halkaları oluşturularak da ürünün özellikleri değiştirilir. Periferik konumlara süstitüentlerin bağlanması

ftalosiyenin çözünürlüğünü artırması yanında spektral ve elektrokimyasal özelliklerini de önemli ölçüde değiştirmektedir [4].

Günümüzde ftalosiyenler ilaç sanayinde, metal ekstraksiyonunda, elektrik ve elektronik sanayinde, suların sertliğinin giderilmesinde, stabilizatör maddelerin sentezinde, boyar madde olarak tekstil sanayinde, katalizör olarak polimerizasyon reaksiyonlarında, antioksidant ve dezenfektan olarak kullanılmaktadırlar.

Ftalosiyenlerin elektronik, optik, yapısal ve koordinasyon özellikleri ve bu özelliklerin amaca göre modifiye edilebilmesi onlara klasik kullanımlarının dışında oldukça farklı uygulama alanları yaratmıştır. Bu uygulama alanlarına, bilgi teknolojisi, yarı iletkenler [5], elektrokromik araçlar [6], gaz sensörler [7], sıvı kristal malzemeler [8], moleküler materyaller ve non-lineer optik malzemeler [9], Langmuir-Blodgett filmler [10] ve pek çok katalitik proses örnek verilebilir [11]. Ayrıca ftalosiyenlerin son yıllarda en çok dikkat çeken uygulama alanlarından biri de, fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) fotoalgılayıcı olarak kullanılmalarıdır [12]. Ancak ftalosiyenlerin fotodinamik kanser tedavisinde kullanımı sudaki çözünürlükleri ile sınırlıdır. Ftalosiyenlerin sudaki çözünürlüğünü artırmak için ftalosiyenindeki benzen halkası üzerine hidrofilik karakterli sülfonat [13], karboksilat [14], kuaternize amino grubu [15] ve fosfonat [16] gibi gruplar içeren sübstituentler bağlanır. Suda çözünür ftalosiyenin eldesi için bir başka yol da hidrofilik grubun eksenel pozisyonda ftalosiyen halkası içindeki metale koordine olması ile olur [17].

Bu çalışmanın amacı makrosiklik bileşiklerinin bir üyesi olan, 1,4,7-triazonan türevi içeren makrosiklik yapıdaki yeni monomerik metallsiz (H_2Pc) ve metalli ftalosiyenler ($CuPc$, $NiPc$, $CoPc$, $ZnPc$) sentezlemek ve sentezlenen bileşiklerin spektroskopik özellikleri incelenerek yapılarının aydınlatılması amaçlanmıştır.

Bu tez çalışmasında 4-Nitroftalonitril, N,N' -(Ethan-1,2-diil)bis(4-metilbensülfonamid), Bis(2-kloroetil)amin hidroklorür, 1,4-ditosil-1,4,7-triazonan, 1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-ol (**A**) (Bu 5 tane bileşik daha önce sentezlenmiş literatürde olan maddelerdir) ve 4-((1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2il)oksi)ftalonitril (**B**) sentezlenmiştir. (Bu bileşik ilk defa bizim tarafımızdan sentezlenmiştir)

Sentezlenen ftalonitrilden (**B**) önce metallsiz ftalosiyen elde etmek için 1-bütanol ve DBU, metalli ftalosiyenleri elde etmek için sırasıyla uygun susuz metal tuzları $CuCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$ kullanılarak N,N -Dimetiletanolamin ve DBU, susuz metal tuzu $Zn(CH_3COO)_2$ 1-hekzanol ve DBU varlığında $N_2(g)$ atmosferi altında

siklotetramerizasyon reaksiyonu gerçekleşerek hedeflenen yeşil renkli H₂Pc (1), CuPc (2), NiPc (3), CoPc (4), ZnPc (5) elde edilmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TG/DTA, UV-VİS, elementel analiz teknikleri ile aydınlatılmıştır.

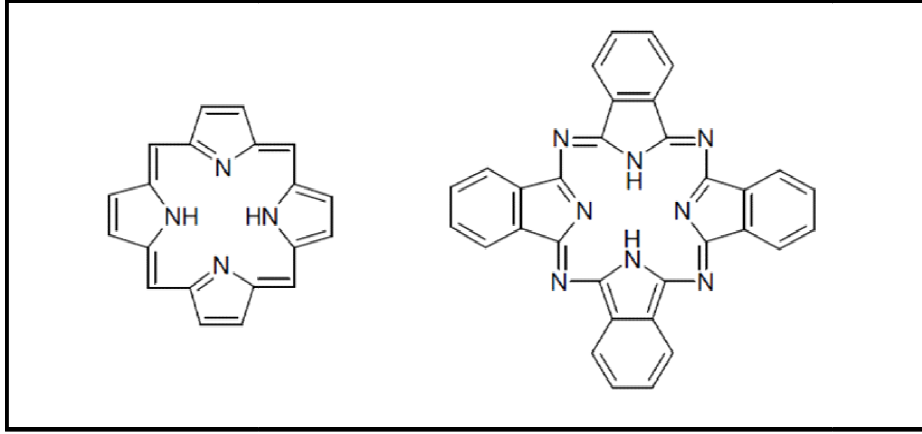
Sonuç olarak tez kapsamında yeni bir ftalonitril türevi sentezlenerek bu bileşikten bir tane metalsiz ve dört tane metalli olmak üzere beş tane ftalosiyanın bileşiği sentezlenmiştir. Bu yapıların ilerleyen dönemlerde uygulamaya yönelik özellikleri araştırılacaktır. Toplamda altı tane literatürde olmayan yeni bileşikler sentezlenerek ftalosiyanın dünyasına kazandırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyeninler

Ftalosiyenin sözcüğü yunanca da “kaya yağı” anlamına gelen “nafta” ve “koyu mavi” anlamına gelen “siyanin” kelimelerinden türetilmiştir. Bilimsel anlamda bir sınıf organik bileşiği ifade etmek için “ftalosiyenin” terimi ilk kez 1933 de Prof. Reginald P.Linstead tarafından kullanılmıştır [18]. Makrosiklik bileşikler olan ftalosiyeninler (Pc) kendilerine ait sentez metotları, özellikleri ve uygulama alanları ile pek çok araştırmacının dikkatlerini üzerine çekmiştir. Bunun sonucunda “ftalosiyenin kimyası” denilen bir bilim dalı oluşmuştur.

Ftalosiyenin üzerine yapılan çalışmalar özellikle metal içeren ftalosiyeninler üzerine yoğunlaşmıştır. Molekülün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablodaki çoğu metalle yer değiştirmesiyle metal-ftalosiyenin denilen bileşikler elde edilmiştir. Ayrıca 1'den 16'ya kadar dört benzen halkasında ki kenar hidrojen atomları, halojenlerle, organik veya inorganik gruplarla yer değiştirmesiyle elde edilmiş çok sayıda süstitüe ftalosiyenin bileşiği vardır [18]. Bütün ftalosiyeninler yeşil ve mavi renktedirler. Ftalosiyeninler, yapısal olarak B₁₂ vitamini, hemoglobin ve klorofil gibi doğal porfirinlere benzeyen bileşiklerdir ve bu nedenle tetrabenzotetraazaporfirin olarak da isimlendirilmektedir, fakat doğada meydana gelmezler. Ftalosiyeninler dört tane pirol birimi içeren ve bu yüzden porfirinlere benzer yapıda olan makrosiklik bileşiklerdir (Şekil 2.1). Ftalosiyenin molekülünün azot atomlarının 4 isoindol kısımlarından bağlanarak bir halka sistemi oluşturduğu görülmektedir. Böylece porfirin yapısı meydana gelmekte fakat azot atomları metilenin köşesine bağlanmaktadır. Merkezde iki hidrojen atomu olduğu zaman metalsiz ftalosiyenin (kısaca H₂Pc), merkezdeki hidrojenlerin yerine metal atomu geçince metalli ftalosiyenin (kısaca MPc) denilmektedir.



Şekil 2.1. Porfirin ve Ftalosiyanın yapıları

Ftalosiyanın yapısına katılan azo nitrojenleri porfirinlere göre moleküle 1sı ve oksidasyona karşı çok daha iyi bir dayanıklılık katmasına karşılık π -konjugasyonu nedeniyle ftalosiyanın halkaları arasındaki agregasyon (toplanma) artar, bu yüzden molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalır.

Kararlı yapılar olan tetrapireol türevi makrosiklik bileşikler konjuge π -elektron sistemlerine, yüksek simetriye, düzlemselliğe ve elektron delokalizasyonuna sahip olduklarından elektrofotografi, optik veri toplaması, gaz sensörü, sıvı kristal, lazer teknolojisi için boyar madde olarak kullanımı gibi pek çok uygulama alanına sahiptir. Düzlemsel geometriye sahip bu moleküllerin aromatik halkalarının hem verici (donör), hem alıcı (akseptör) olması çok değişik reaksiyonları katalizleme yeteneğini de ortaya çıkarmıştır.

Ftalosiyanın dikkat çekici bir diğer özelliği de supramoleküler seviyedeki bileşiklerin eldesinde yapı taşı olabilecek potansiyel bileşikler olmalarıdır. Supramoleküler günümüzde moleküler tanıma, kataliz ve enerji taşınımı gibi alanlarda kullanılmak üzere esnek ya da sert moleküler aletlerin sentetik yapımı üzerine odaklanmıştır. Bu amaç doğrultusunda ftalosiyanın bileşiklerinin kullanımı ile moleküler akseptör özelliğine sahip yapıların geometrisinin daha iyi kontrolü sağlanmıştır.

Robertson'un metalsiz ftalosiyanın üzerinde yaptığı çalışmalar ftalosiyanın molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir [19]. Porfirinlerden farklı olarak simetride meydana gelen bu değişimin sebebi mezo pozisyonunda bulunan azot atomlarının bağ açılarını değiştirmesidir [20]. 16 üyeli iç makrohalkayı oluşturan bağlar porfirindeki bağlardan daha kısadır, yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü, bağları önemli ölçüde küçültmüştür. Bağ

uzunlukları ve açılarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunu porfirine göre daha küçük olmasına neden olmaktadır [20]. İç oyğunun çapı 3,4 Å olan ftalosiyanın molekülünün kalınlığı ise yaklaşık 1,35 Å'dur [21,22].

Ftalosiyaninler, halka boşluklarına metal iyonlarının hemen hepsini koordine edebilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan dört iminizoindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makrohalka olup metal iyonu türünün fiziko kimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır [23]. Makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri, bağlanan metal iyonu ile büyük ölçüde ilgilidir. Ftalosiyaninlerde merkez atomu olarak kullanılabilen elementler Şekil 2.2' de verilmiştir. Bunun yanında, makrohalkalar arasındaki molekül içi etkileşimler nedeniyle pek çok organik çözücünde çözünürlüklerinin olmaması, kullanım alanlarını oldukça kısıtlamaktadır. Periferel pozisyonlara, sistemin elektronik yapısını değiştiren geniş bir süstitüent karışımını bağlamak mümkündür. Bu gruplar hacimli veya uzun zincirli hidrofobik yapıda ise ftalosiyanınların konjuge 18- π elektron sistemini genişlettiirmek suretiyle ftalosiyanınların organik çözücülerde çözünürlüğünün artmasını sağlamaktadırlar [24].

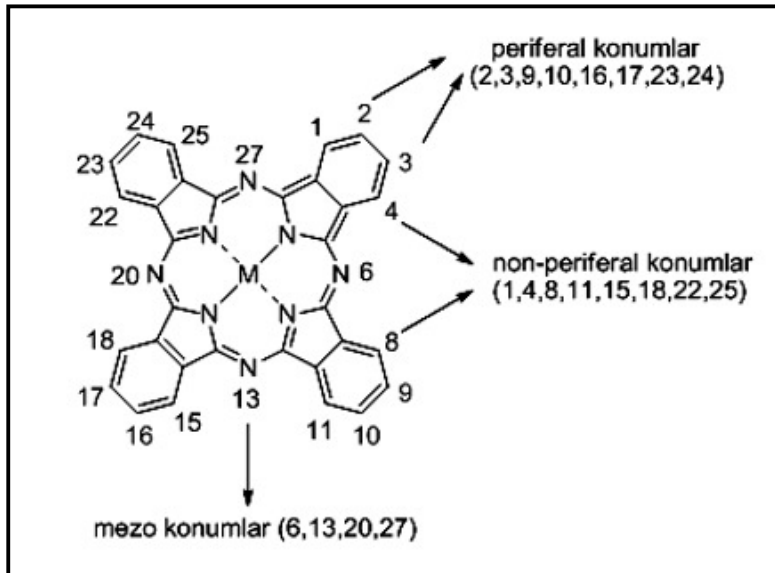
H																					He
Li	Be											B	C	N	O	F				Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl				Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg											

Şekil 2.2. Ftalosiyaninlerde merkez atomu olarak kullanılabilen elementler

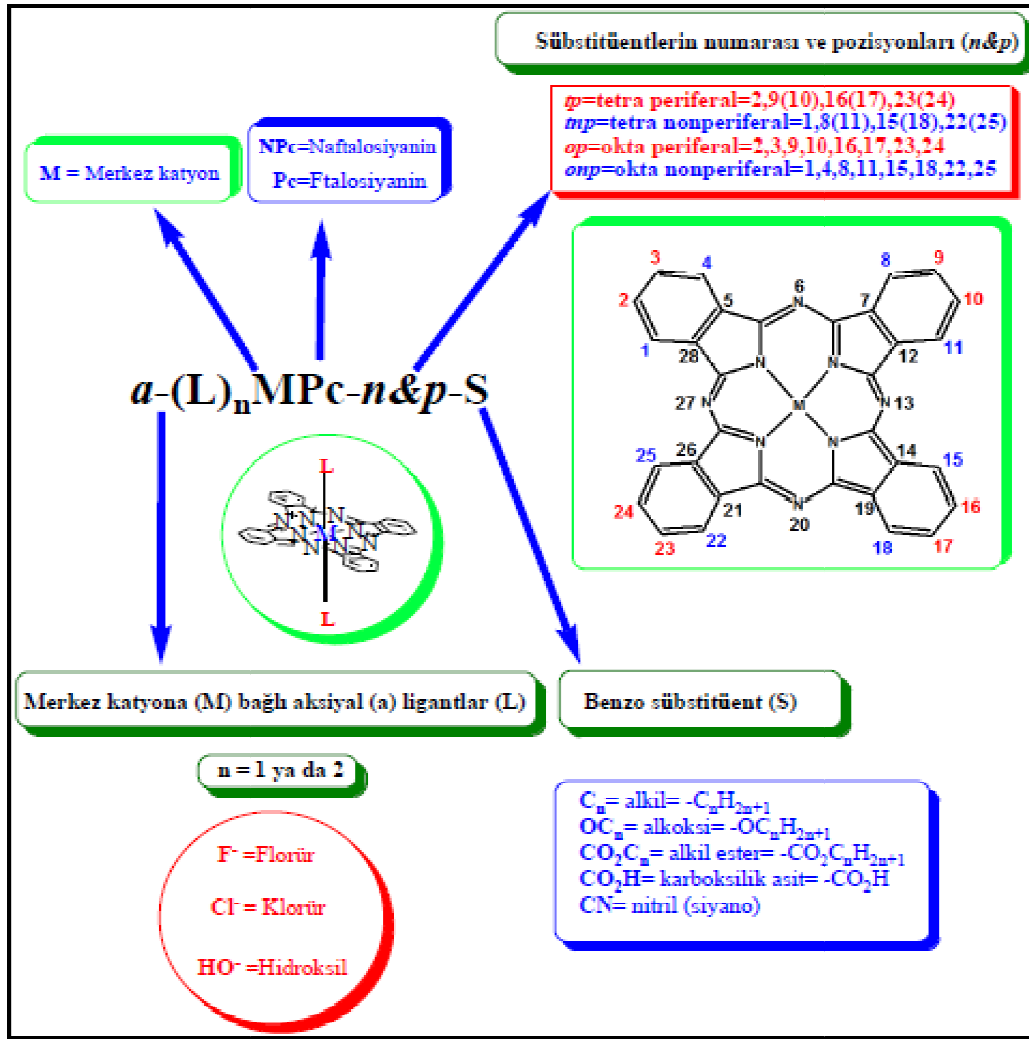
2.2 Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Şekil 2.3' de Ftalosiyenin (Pc) halka sisteminin kabul edilen numaralandırılmasını göstermektedir. Makrosiklik süstitüsyon için benzer üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferel (p) ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları periferel olmayan (np) yerlerdir. t- kısaltması dört izomerden oluşan periferel olarak tetra-süstitüte bir ftalosiyanini ifade eder. Örneğin metallsiz tetra-terciyer-butil ftalosiyanin, H₂Pc-t-tb olarak kısaltılır. Makrohalkaya bağlanmış olan süstitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Bir sentez yöntemi kurulmasına rağmen, periferel olmayan tetra-süstitüte ftalosiyaninlerin özellikleri ile ilgili veriler kısıtlıdır. Bununla beraber, periferel ve periferel olmayan süstitüentlerin her ikisini de taşıyan okta (o)-süstitüte ftalosiyaninlerden oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla op ve onp kısaltmalarıyla gösterilirler (Şekil 2.4). Örneğin 1,4,8,11,15,18,22,25-oktaheksilftalosiyaninato Nikel (II), NiPc-nop-C₆ olarak kısaltılır ve C₆ her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferel olmayan alkil süstitüentlerini gösterir [1].

Merkez metal atomuna bağlı her ekstenel ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yazılır. Örneğin 2,3,9,10,16,17,23,24-oktadesiloksiftalosiyaninatosisilyum (IV) dihidroksit, a-(HO)₂SiPc-op-OC₁₂ şeklinde kısaltılır. Ftalosiyaninlerin şematik adlandırılmaları aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.3. Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılması

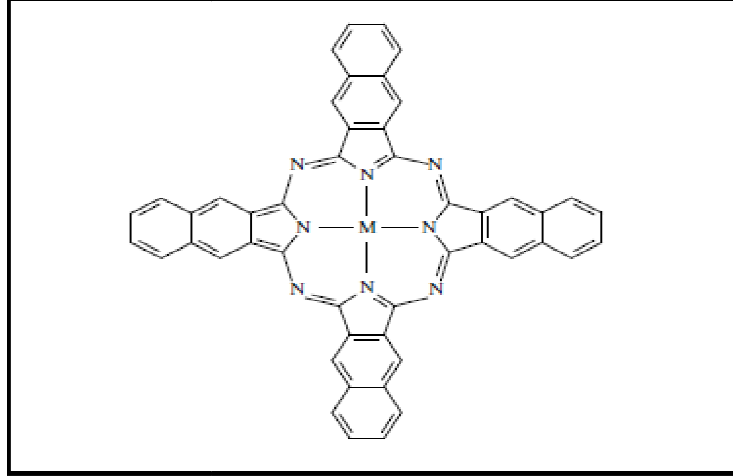


Şekil 2.4. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

2.3 Ftalosiyenin Türleri

2.3.1 Naftaftalosiyeninler

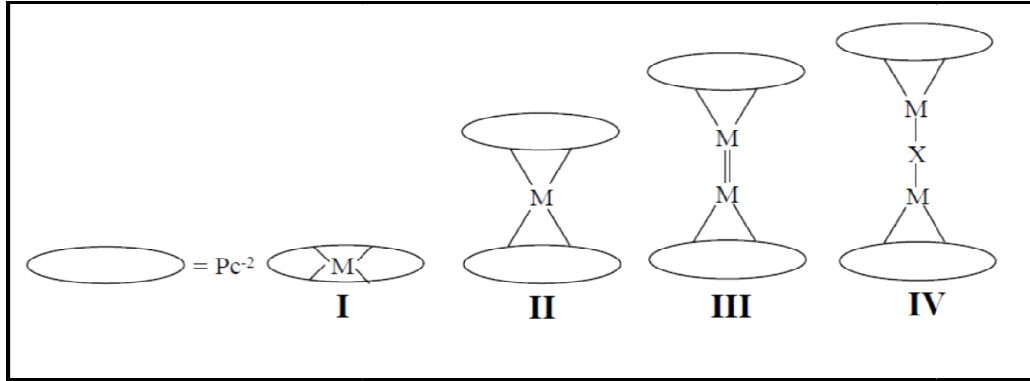
Naftaftalosiyeninler her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar (Şekil 2.5). Işık spektrumunda yaklaşık 740–780 nm’de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. İlave π -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çeken bu koyu yeşil renkli kristal bileşikler kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar [25,26].



Şekil 2.5. Naftaftalosiyanin

2.3.2 Dimerik ftalosiyaninler

Bazı geniş çaplı lantanidler (nadir toprak metalleri) metal katyonları iki ftalosiyanin halkasıyla ayrıcalıklı ve ilginç kompleksler yaparlar. Sandviç kompleks olarak adlandırılan bu yapılar (Tip II), özellikle fiziksel bir özellik olan elektrokromizim açısından çok önemli özellikler gösterirler (Şekil 2.6). Sandviç oligomerler on tane ftalosiyanin halkasının HgPc ile tepkimesinden oluşmuştur [27].



Şekil 2.6. Diftalosiyanin tiplerinin şematik gösterimi

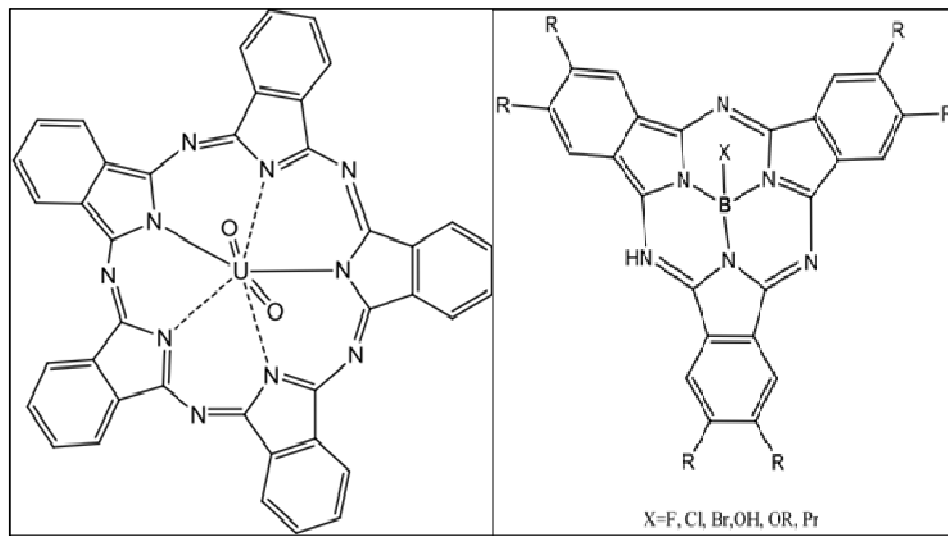
Tip III şeklinde gösterilen ftalosiyaninlerle koordine olabilen metaller Mo, Re, Ru, Os, Rh ve Ir'dur. Ru'un $[(PcRu)_2]_n$ ($n=6$) şeklinde oligomerik yapıda olduğu tespit edilmiştir. Tip IV şeklinde gösterilen ftalosiyaninler ise oldukça ilginçtir. Koordine olabilen metallerin sayısı sınırlıdır (Cr, Mn, Fe, Ru). Kompleksleşmeyi oluşturan X; O, N ve C olabilir [28].

2.3.3 Süperftalosiyenin (SuperPc) ve subftalosiyeninler (SubPc)

Susuz uranyum klorürün o-disiyanobenzen ile olan reaksiyonundan beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis (2-iminoisindol) kompleksi yani süperftalosiyenin (SuperPc) elde edilir. Süperftalosiyeninler 22π elektronuna ($4n+2$) sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu yapı ftalosiyenin çekirdeğindeki azot atomları ile uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometrilerdeki koordinasyonları ile oluşur. Süperftalosiyeninlerin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm’ de yoğun bir bant, 810 nm’ de bir omuz ve 420 nm’ de tekrar yoğun bir bant gözlenir.

Süperftalosiyeninlerin, metalli ftalosiyeninlerin kolayca demetalasyon reaksiyonu verdiği şartlarda asitlerle reaksiyona sokulması beklenmedik şekilde ftalosiyenin çekirdeğinin süperftalosiyaninden dört tane iminoizoinol birimi ihtiva eden diğer ftalosiyenin türlerine dönüşmesine neden olur [25,29,30].

Subftalosiyeninler ise, 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilen düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrosikliklerdir. Şekil 2.7’de görülen yapıda aksiyel konumdaki ligand kaseinin açık tarafından merkezdeki bor atomuna doğru uzanır. Subftalosiyeninler delokalize olmuş 14π 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. Subftalosiyeninler hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli maddelerdir [31,32,33].



Şekil 2.7. Süperftalosiyenin ve Subftalosiyenin

2.3.4 Polimerik ftalosiyanimler

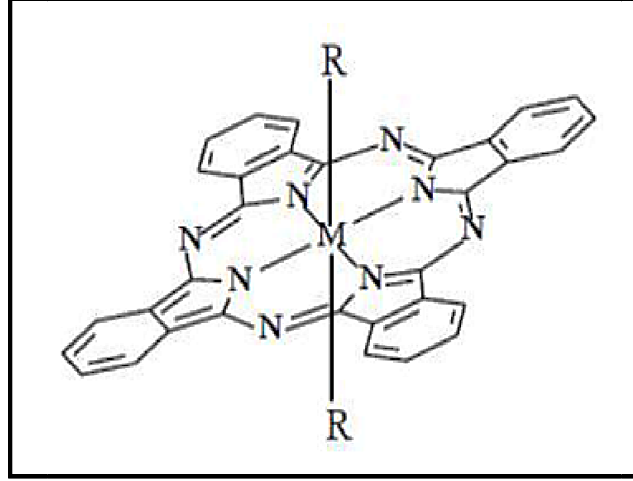
Polimer ftalosiyanimlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili çalışmaların sayısı diğer ftalosiyanim türlerine göre daha az olmasına rağmen, özellikle son yıllarda polimerik ftalosiyanimlerle ilgili çok sayıda çalışma rapor edilmektedir. Bu tip ftalosiyanimlerin moleköl ağırlıkları diğer ftalosiyanim türlerine kıyasla oldukça büyüktür.

Farklı metotların kullanılması ile elde edilen polimer ftalosiyanimler, siyah, kahverengi veya mavi renkli bileşiklerdir. Siyah ve kahverengi renk, çoğunlukla safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Yapısal olarak tek tip olan polimerler, düşük moleköl ağırlıklı analogları ile hemen hemen aynı renge sahiptirler. Co, Cu, Ni ve Al metali içeren polimerler H_2SO_4 ile muamale edilmeye kısa bir süre dayanırlarken Mg, Cd, Pb, Sn ve Fe içeren polimer ftalosiyanimler metalsiz polimer analoglarına dönüşmektedirler. Polimerler $500^\circ C$ 'ye kadar iyi termal kararlılık gösterirler.

Organik çözücülerde çözünmeyen polimerik ftalosiyanimler, bazen konsantre sülfirik asitte kısmen çözünürler. Bu nedenle reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarından ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden Soksilet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileriyle muamele edilerek saflaştırılırlar. Tetrakarbonitrillerden polisiklopolimerizasyon reaksiyonu esnasında yan ürün olarak poli-izoindolin ve politriazin oluşabilir. Oluşan bu yan ürünler kovalent bağlarla ftalosiyanim yapısına alt birimler olarak bağlanır ve bu yapıdan ayrılamazlar. Polimerik ftalosiyanimler, reaktantların stokiyometrik oranlarda, uygun reaksiyon şartlarında reaksiyona sokulmasıyla elde edilir. Bu reaksiyon bir redoks reaksiyonudur ve ftalosiyanim biriminin dianyonik formunu oluşturur [34].

2.3.5 Eksenel süstitüe ftalosiyanimler

Bir metalli ftalosiyanimin merkez iyonuna eksenel ligantlar bağlanabilir (Şekil 2.8). Bu şekilde yapılan eksenel süstitüsyon çözünürlüğü artırır ve yüz yüze moleküller arası etkileşimi azaltır. Böylece, ilginç optik ve optoelektronik özellikleri bulunan malzemeler ortaya çıkar. Merkez metal iyonları +3 ya da +4 değerlikli olursa eksenel ligantlar kovalent bağlarla bağlanır. SiPc, GePc ve SnPc türevleri bu bileşiklere örnektir. Bundan başka, uygun ligantlar birçok merkez metal iyonu ile koordinasyon bağları oluşturur [35]. Böylece metalli ftalosiyanimlerin piridin ve kinolindeki çözünürlükleri artar.



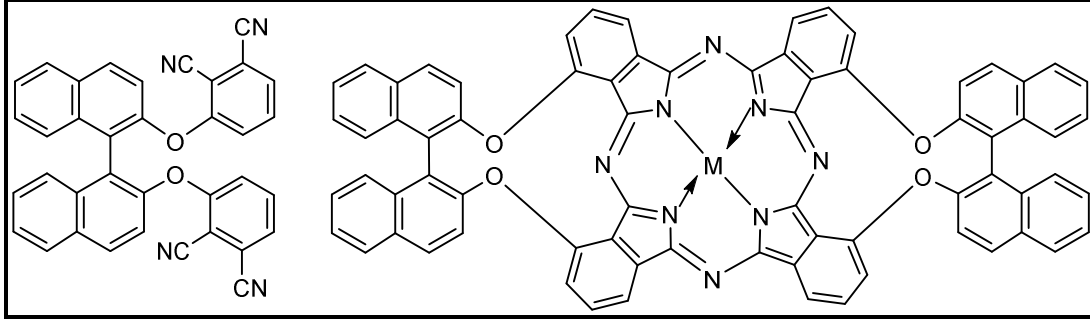
Şekil 2.8. Eksenel sübtitüe ftalosiyanın

2.3.6 Kiral ftalosiyanınler

Optikçe aktiflik doğanın her yerinde mevcuttur. Porfirinik bileşiklerden hemoproteinler ve klorofiller yıllardır bilinmektedir. Sentetik kiral porfirinler son 20 yıldır yoğun olarak rapor edilmektedir. Buna karşılık ftalosiyanınlerde kirallık hemen hemen incelenmeyen parametrelerden birisidir. Ftalosiyanınler genellikle template reaksiyonlarla sentezlenmektedirler. Bunun sonuçlarından biri ftalosiyanınlerin moleküler yapılarının kontrolünde yaşanan güçlütür. Ancak, bazı durumlarda kiral ftalosiyanınler, kiral porfirinlerden daha cazip özelliklere sahiptirler. Örneğin, kiral ftalosiyanınler kendiliğinden agregasyona eğilimli olduklarından heliksel iskeleti oluşturmak için tek boyutlu olarak istiflenebilirler. Ayrıca ftalosiyanınlerin sirküler dikroizm (CD) oluşum mekanizmalarını analiz edebilmek porfirinlere göre daha uygundur. Çünkü geçişi sağlayan en uzun dalga boyuna karşılık gelen Q bandı çok daha yoğun ve keskindir. Böylece, bu doğrultudaki çalışmalar kiral ftalosiyanınler üzerinde yoğunlaşmıştır [36].

Son zamanlarda, merkezi simetrik olmayan substitue ftalosiyanın ve türevlerinin hazırlanması ve bunların spektroskopik özellikleri rapor edilmiştir. Bu bileşiklerin sentezinde kullanılabilen başlangıç bileşiklerinden biri olan Şekil 2.9'daki ftalonitril türevi, ticari olarak bulunan (S)-(-), veya (R)-(+)-2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftil ile 3-nitroftalonitrilden elde edilirken herhangi bir optikçe aktiflik kaybı olmamıştır. Bundan daha da önemlisi, bileşiğin yapısında bulunan hacimli grupların sterik engellemelerinden dolayı ftalosiyanın sentez şartlarında, bu bileşik rasemik karışım oluşturmamaktadır. İstenilen izomer dışında herhangi bir izomer oluşmamaktadır. Ayrıca bu bileşiğin diğer izoindolindiimin veya ftalonitril türevleri

ile reaksiyona sokulması sonucu yeni bir tür kiral ftalosiyanimler elde edilmektedir [37].

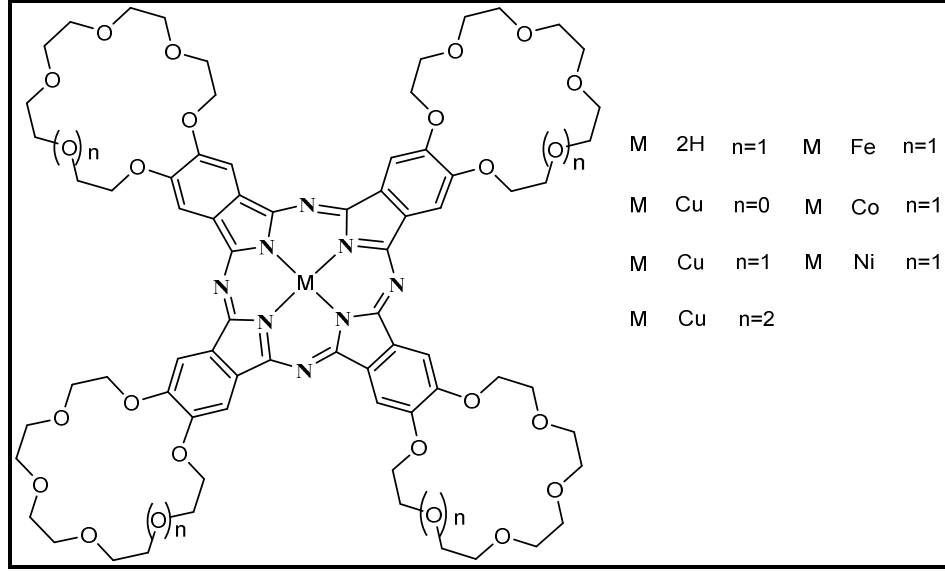


Şekil 2.9. Kiral ftalosiyanimin sentezinde kullanılabilecek yeni bir başlangıç bileşiği ve bundan sentezlenen kiral bir ftalosiyanim

Yapılan incelemelerde, bu başlangıç bileşiğinin (S)-(-) formu kullanılarak elde edilen tüm ftalosiyanimlerin, CD (sirküler dikroizm) spektrumu bu ftalosiyanimlerin elde edilen UV-Vis spektrumuyla aynı ve ters yönlü olduğu görülmüştür. Ayrıca optikçe aktif binaftil birimlerinin sayısının artması CD sinyallerinin şiddetini artırdığı belirlenmiştir.

2.3.7 Makro halkalı ftalosiyanimler

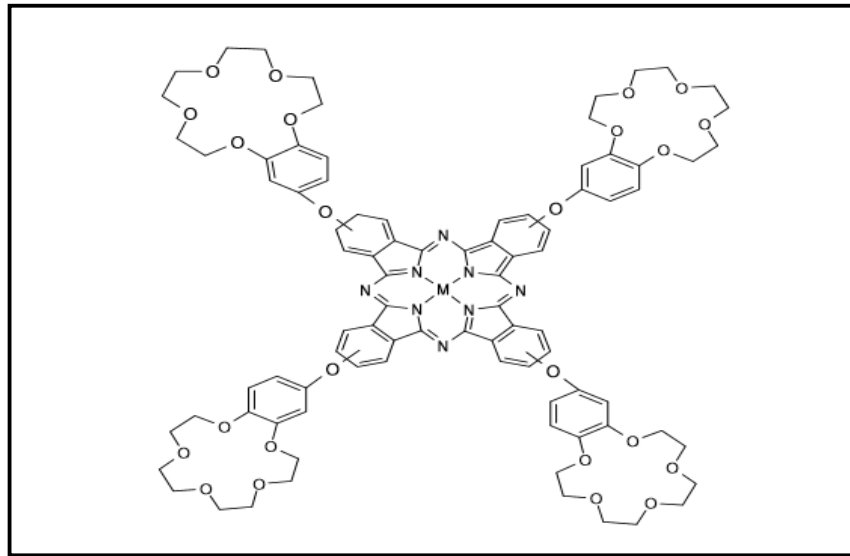
Süstitüe grup olarak makrosiklik halka içeren ilk ftalosiyanimler, tetra (15- crown-5) süstitüe ftalosiyanimlerdir. Bu bileşiklerden ilk olarak Cu ftalosiyanim türevi 1986 yılında Bekaroğlu ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışma ile bunlardan habersiz olarak Nolte ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada vardır [38,39]. Daha sonra Bekaroğlu ve arkadaşları çalışmalarında 4',5'-dibromobenzo(15-crown-5)'in kuru DMF içerisinde CuCN ile reaksiyonundan 4',5'-disiyanobenzo(15-crown-5)'i ve bundan sonra hareketle metalsiz ftalosiyanim ile birlikte çeşitli metal ftalosiyanim türevlerini elde etmeyi başarmışlardır (Şekil 2.10) [40].



Şekil 2.10. Crown eter halkası içeren süstitüe ftalosiyanimler

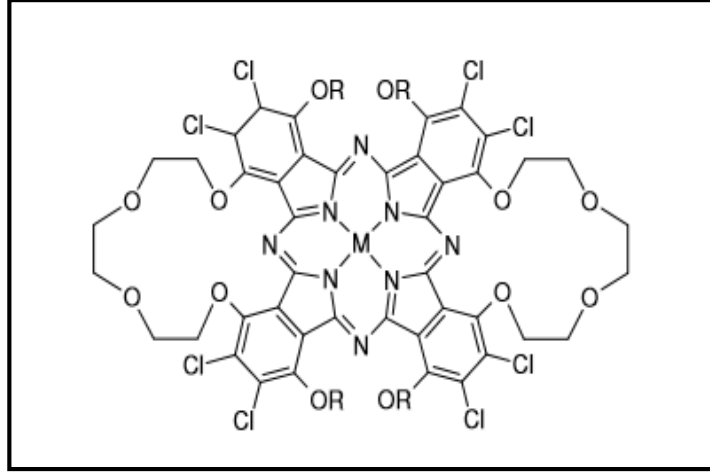
1990 lı yıllardan sonra özellikle Bekaroğlu ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmalarla 14-15 üyeli tetraaza makrosiklik içeren tetrasüstitüe ftalosiyanimlerin sentezi başarılımış ve elde edilen bileşiklerin içerdikleri makrosiklik tetradent ligatların metal iyonları ile koordinasyonları ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir [41,42].

Taç eter substitue ftalosiyanimler ile ilgili yeni bir çalışma, Hamuryudan tarafından yapılmıştır. Ftalosiyanimin iskeletine oksijen köprüsü yardımıyla dört benzo-15-taç-5 makrosiklik birimi eklenmiş ve bu bileşiğin Co, Zn ve Ni metallerini içeren metal ftalosiyanimin türevleri sentezlenmiştir (Şekil 2.11) [43].



Şekil 2.11. Benzo-15-taç-5 halkalarının oksijen köprüsü ile bağlandığı ftalosiyanim

Matsunami ve arkadaşları çok değişik tarzda, molekül içi taç eter köprülerine sahip olan metal ftalosiyanın sentezlediler. Bileşiğin sentezi, uygun ftalonitril türevi ile birlikte metal tuzunun katalitik miktardaki DBU varlığında 1-pentanol içerisindeki reaksiyonu ile gerçekleştirildi (Şekil 2.12) [44].

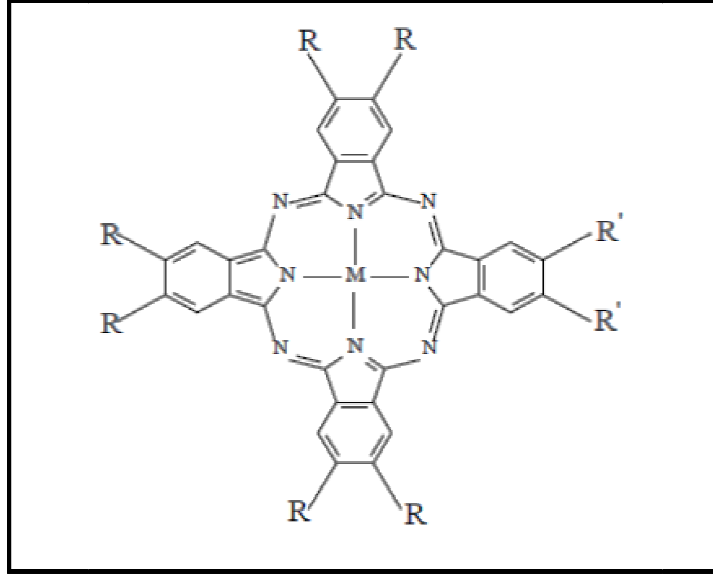


Şekil 2.12. Molekül içi taç eter köprülerine sahip olan metal ftalosiyanın

Ağar ve arkadaşları da 11-12 üyeli diaza, triaza, oksaditiyodiaza, oksatetatriyo makrosiklik gruplar içeren süstitüe metalli ve metallsiz ftalosiyanınların sentezini gerçekleştirmişlerdir [45-48].

2.3.8 Asimetrik ftalosiyanınlar

Üzerinde farklı süstitüent gruplar bulduran ftalosiyanınlar, oligomer ve polimer sentezlerinde Langmuir-Blodget film yapımında kullanılırlar (Şekil 2.13). Asimetrik ftalosiyanınların pek çoğu sıvı kristal özellik gösterir. Asimetrik ftalosiyanınlar iki veya daha fazla farklı ftalonitril türevlerinin kondenzasyonu ile izomer karışımları halinden elde edilmektedir, fakat bu izomerleri birbirinden ayırmak güçtür. Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyanınlar periferal pozisyonlardaki süstitüentlerin farklı olmasından dolayı bu şekilde adlandırılırlar. Bu tür asimetrik ftalosiyanın ve porfirazinler kendi kendine düzenlenme özelliklerinden dolayı son derece ilgi çekmektedirler. Asimetrik ftalosiyanınları sentezlemek için başlıca üç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar istatikselsel karışım yöntemi, polimer destekli sentez yöntemi ve subftalosiyanın yöntemidir [49].

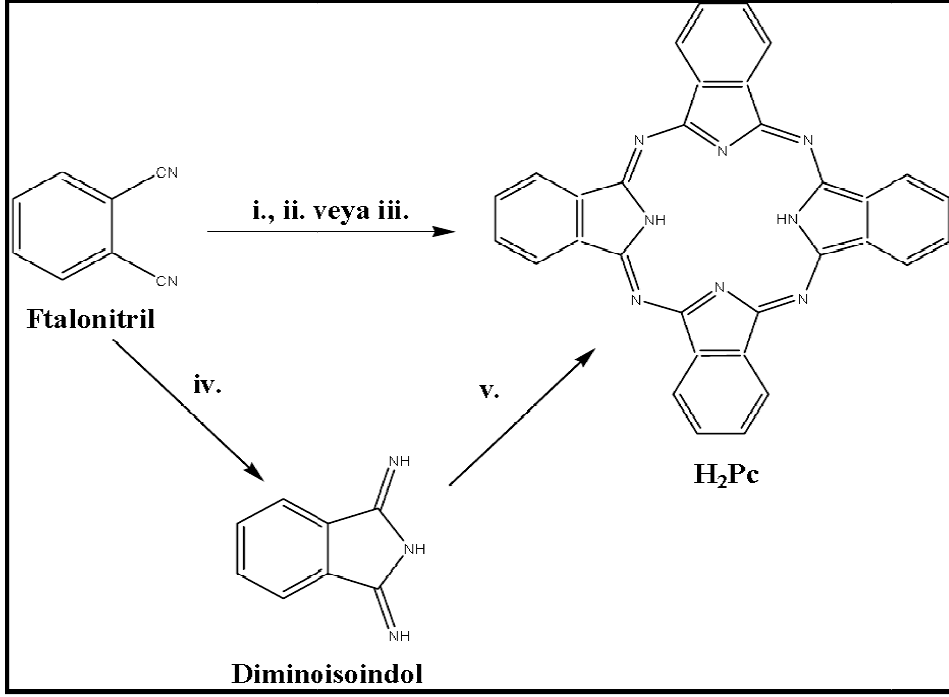


Şekil 2.13. Asimetrik ftalosiyenin

2.4 Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.4.1 Metalsiz ftalosiyenin (H_2Pc) sentezi

Ftalosiyaninler çeşitli ftalik asit türevlerinden elde edilebilir, ancak endüstriyel yöntemde ftalik anhidritten elde edilmesi daha ekonomik olsa da ftalonitril kullanılarak bir laboratuvarında daha saf ürünler daha kolay elde edilebilir. Bu yüzden, genelde ftalonitril'den (1,2-disiyanobenzen) ftalosiyanin sentezi yöntemi kullanılır. Ftalonitrilden H_2Pc (metalsiz ftalosiyanin) oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır (Şekil 2.14). Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoisoindolin oluşumu başlar. Diisoiminoindolün H_2Pc 'yi oluşturur. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin (ağırlıkça 4:1 oranında) siklotetramerizasyonu ile de H_2Pc hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı oluşur. Benzer şekilde 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) ya da 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bazlar da kullanılabilir ve oldukça yüksek verimle metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Bu baz ftalonitrilin pentanol çözücüsü içerisinde veya eriterek siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir. Bir diğer metotta ise ftalonitrilin 135–140°C'de n-pentanol veya diğer alkoller de sodyum veya lityum ile muamelesi disodyum ftalosiyanini verir. Elde edilen metalli ftalosiyaninin derişik H_2SO_4 ile direkt olarak muamelesiyle metalsiz ftalosiyanine geçilebilir [50].



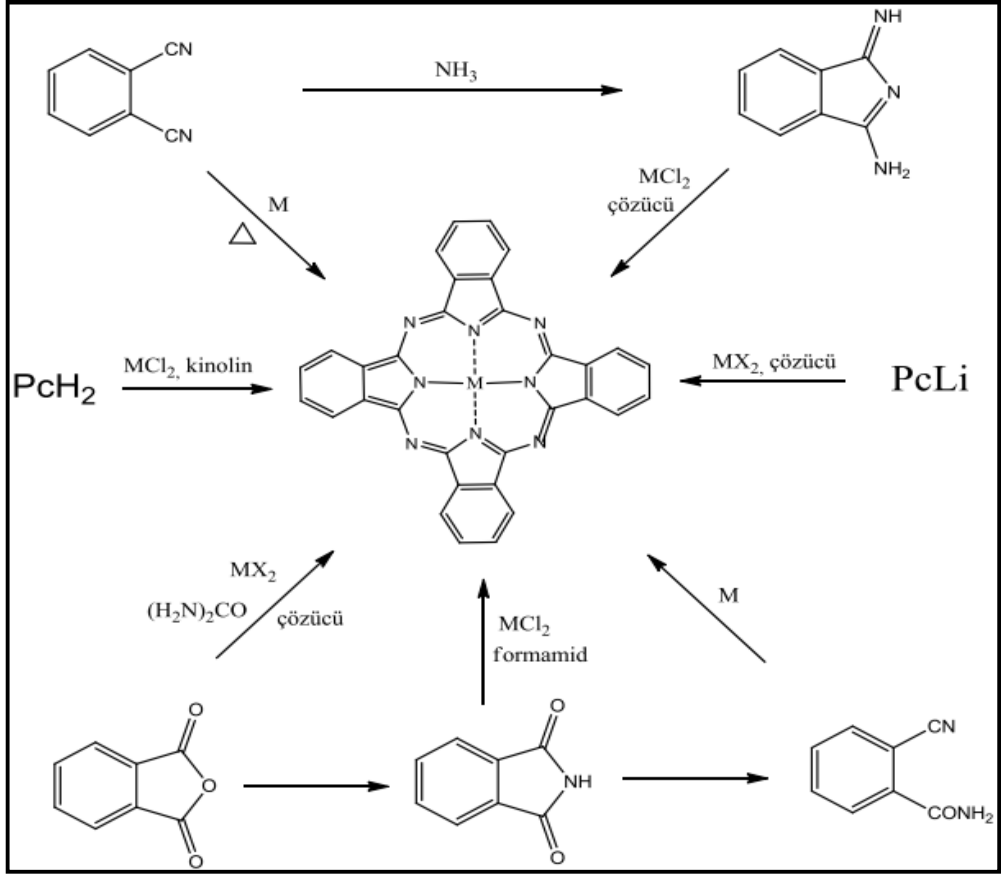
Şekil 2.14. H₂Pc'nin sentez şeması

Başlangıç maddeleri ve şartları;

- i. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz,
- ii. Hidrokinonla eritme,
- iii. Pentanol çözücüsünde veya eriterek 1,8- diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) ile ısıtma,
- iv. Amonyak (NH₃), sodyum metoksid, metanolde geri soğutucu altında kaynatma,
- v. Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma [50].

2.4.2 Metalli ftalosiyenin (MPc) sentezi

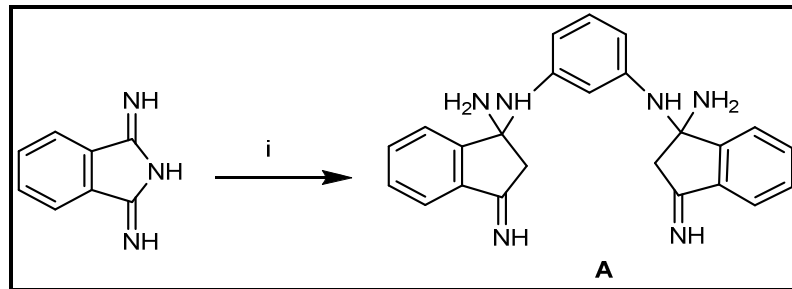
Metalli ftalosiyenin, template (kalıp) etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril yada diiminoisoindolinin siklotetramerizasyonu sonucu basit bir şekilde sentezlenebilir (Şekil 2.15). Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır (II) asetat ya da nikel (II) klorür) ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H₂Pc ya da Li₂Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc oluşturulabilir. H₂Pc'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir [51].



Şekil 2.15. Metalli ftalosiyanın genel sentez yöntemleri

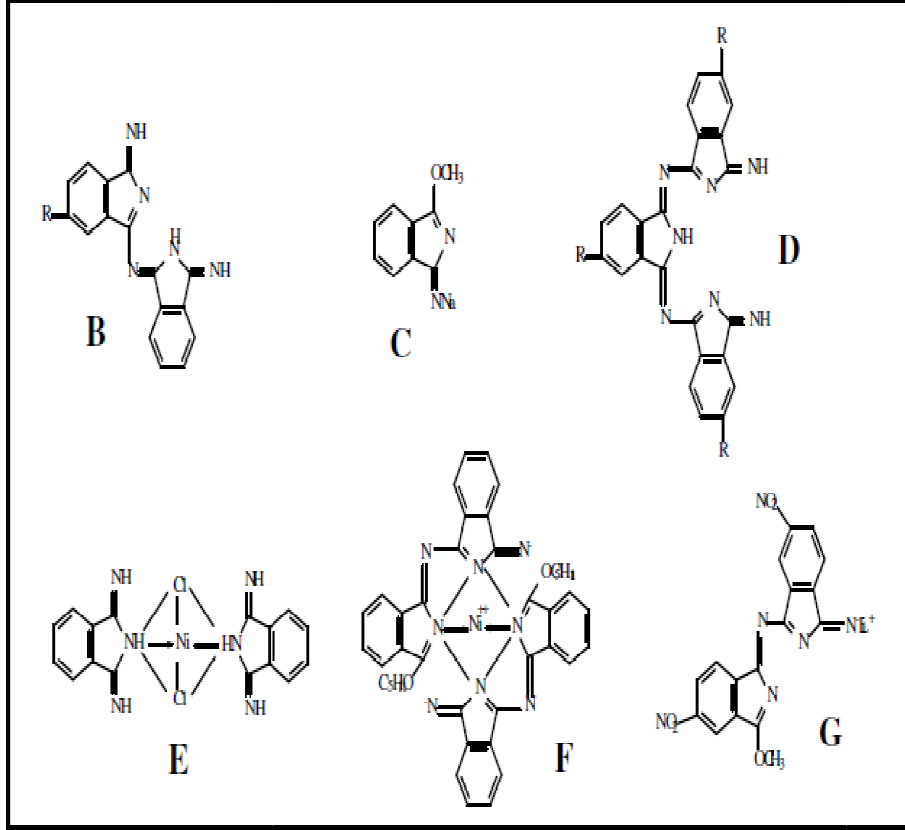
2.5 Ftalosiyanın Oluşum Mekanizmaları

Ftalosiyanın bir çok sentez yöntemi vardır. Sentez yöntemlerinin bazılarında kararlı ara ürünler oluşabilir. Buna rağmen sentez yollarının hiçbiri için belirgin bir tepkime mekanizması öne sürülemediği görülmüştür. Şekil 2.16'daki gibi bir imid-amin kondenzasyonunda oluşan ürün bu iki bileşiğin kendi doğal yapısından kaynaklanır. Bu tepkimeye göre yeni oluşan ürün imin-amin (2:1) kondenzasyonuyla oluşturulup karakterize edilmiştir. Bu yüzden imid-imid kondenzasyonunda, belki bu şekilde olabileceği ve ftalosiyanın bu yolla oluşumunun gerçekleştiği düşünülebilir.



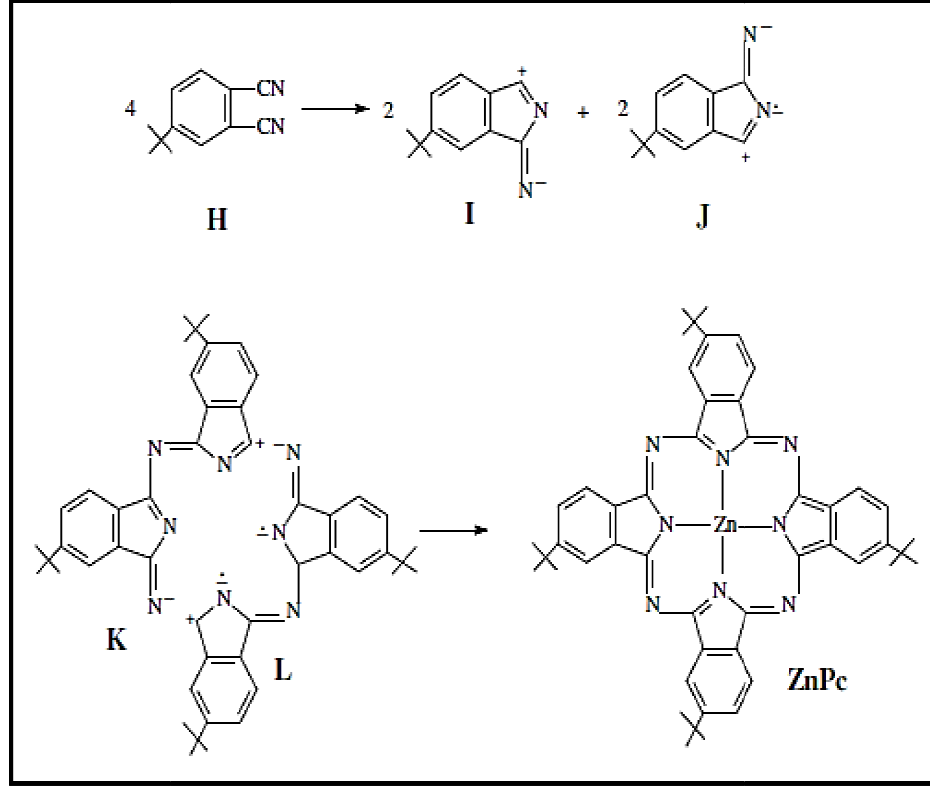
Şekil 2.16. İmid-amin kondenzasyon tepkimesi

1,3-Diiminoisoidol ve sübtitüe dithioimidin karşılıklı kondenzasyonu yoluyla sübtitüe ftalosyaninlerin sentezinde, dimerik B gibi tipik asiklik ara ürünlerin oluşumu öne sürülebilir (Şekil 2.17). Buna rağmen ara ürün olarak B ve D izole edilememiştir. Diğer bazı ara ürünler ise izole edilebilmiştir (C, E, F, G gibi) [52].



Şekil 2.17. Oluşabilen bazı ara ürünler

Diğer yandan tetra sübtitüe ftalosiyeninlerin sentezinde oluşum mekanizması için bazı varsayımlar sunulmuştur. Buna göre, Zn ile 4-butilftalonitrilin tepkimeye girmesi sonucu oluşan 2,9,16,23-tetra-t-butilftalosiyaniçinko(II) tek bir izomerden oluşmaktadır (Şekil 2.18) [53].



Şekil 2.18. ZnPc'nin öne sürülen oluşum mekanizması

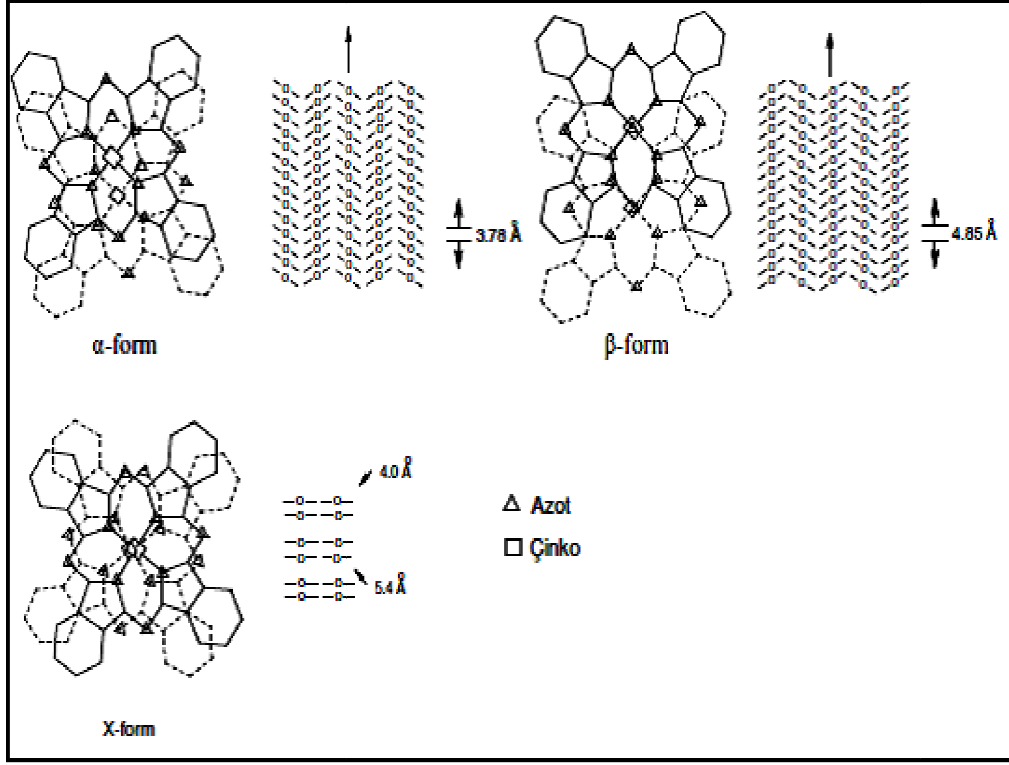
Yüklü I, K ve radikal J, L ara ürünleri ZnPc'nin oluşumunun açıklanmasında önemli bir basamaktır. Buna rağmen ftalosiyanınların birçok sentez yönteminin olması, oluşum mekanizmalarının açıklanmasındaki zorlukları da beraberinde getirmiştir [52].

2.6 Ftalosiyanınların Özellikleri

2.6.1 Ftalosiyanınların fiziksel özellikleri

Süstitüe olmamış ftalosiyanınlar α -formu, β -formu ve X-formu olmak üzere üç farklı formda bulunabilmektedir [54]. Bu tür ftalosiyanınların α ve β kristal yapıları düzlemsel moleküllerin üst üste istiflenme eğilimlerinden kaynaklanırken, buna bağlı olarak organik çözücülerde çözünürlükleri de düşüktür (Şekil 2.19). 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. Bu kristal yapılardan β -formu α -formundan termodinamik olarak daha karardır. En çok karşılaşılan yapı α -formu'dur ve sentez esnasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilirken, β -formu sentez esnasında organik çözücü kullanıldığında meydana gelir. Derişik sülfat asidi içinde çözünmüş

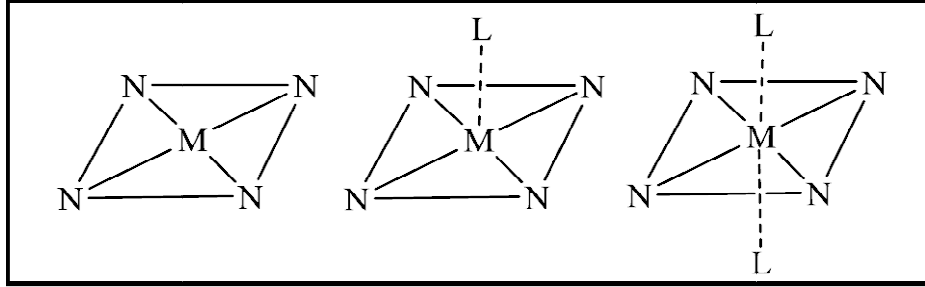
ftalosiyaninin hızla seyreltilmesi ile α -yapısının çökmesi sağlanabilir. Ayrıca α -yapısı 200°C'ye veya daha yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılırsa ya da aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β -yapısı elde edilir [55]. X-8 kristal sekli ise α -kristal yapının öğütülmesiyle elde edilir. Bu yapılar X-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilir.



Şekil 2.19. Metalli ftalosiyaninlerin kristal yapıları

Rengi maviden yeşile kadar değişebilen ftalosiyanin pigmentleri, maddenin kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak koyu maviden metalik bronz yeşile kadar çeşitli renk skalası gösterir. Örneğin kobalt ftalosiyanin türevleri kırmızımsı ve daha az parlakken, bakır ftalosiyaninin rengi ise daha açık renkli ve daha parlaktır. Buna karşın, ftalosiyaninin kendisi, bakır ftalosiyaninin alfa formundan biraz daha yeşildir. Nikel ftalosiyanin ise bir dereceye kadar yeşildir. Kalay, alüminyum, kurşun ve demir türevleri bakır türevleri ile karşılaştırıldığında yeşil-kirli ya da yeşil-gri renk tonundadır. Ftalosiyaninlerin çoğunda makrosiklik yapı düzlemseldir. Metalli ftalosiyaninler, örneğin Cu, Ni, Pt v.s. düzlemsel yapıda ve D_{4h} simetrisindedirler [56].

Kare düzlem yapıdaki bu şelatların koordinasyon sayısı dördttür. Su veya amonyak gibi ligandların bir veya iki tanesinin ilavesiyle 5 veya 6 koordinasyon sayılı kare piramidal veya oktahedral yapılar oluşur (Şekil 2.20) [57].



Şekil 2.20. Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısı kare düzlem, kare piramit, oktahedral

2.6.2 Ftalosiyanın kimyasal özellikleri

Ftalosiyanınler o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilebilir. Ancak karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değil ise ftalosiyanın sentezi mümkün olmamaktadır. Ayrıca, karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ olmalıdır.

Ftalosiyanın molekülü dört izoindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır. Ftalosiyanın molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen bütün metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu ve periferik pozisyonlara çeşitli substituentlerin takılmasıyla birçok metalli ftalosiyanın sentezlenmiştir [58]. Metal içeren ftalosiyanınlerin eldesinde ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağladığından, metal içeren ftalosiyanınlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyanınlere oranla daha yüksek olmaktadır.

Ftalosiyanınin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonu çapının ftalosiyanınin ortasındaki oyuk çapına uygun olması kararlılığı etkiler. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metal iyon çapı 1,35 Å olan boşluk çapından küçük ya da büyük olduğunda ise metal atomları kolaylıkla ayrılır. Örneğin ftalosiyanınin molekülünün oyuk çapı 1,35 Å, buna karşılık kurşunun çapı 1,75 Å, magnezyumun çapı ise 1,18 Å'dur. Metal içeren ftalosiyanınler genel olarak iki bölümde toplanabilirler; Elektrovalent ve kovalent. Elektrovalent ftalosiyanınler genellikle alkali ve toprak alkali metal ftalosiyanınleri içerirler ve organik solventlerde çözünmezler. Seyreltik

anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metallsiz ftalosiyanın elde edilir. Lityum ftalosiyanın diğerlerinden farklı olarak oda sıcaklığında alkol içinde çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanın oluşur. Kovalent ftalosiyanın kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır.

Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi; metalik ftalosiyanın molekülü arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşımasıdır. Ftalosiyanınlar genel olarak suda çözünmezler. Bu ürünler periferel pozisyondaki substitue gruplar sayesinde [59,60], sulfonik asit veya karbonik asit gibi gruplarla suda çözünür hale getirilirler [61]. Bu tür bir sentez yöntemiyle elde edilen ftalosiyanınlarda ise izomer karışımları oluşmakta ve izomer ayırması da oldukça güç veya mümkün olamamaktadır. İzomer karışımından etkilenmemek amacıyla, periferel pozisyonda herhangi bir grup içermeyen, fakat metal üzerinde aksiyal koordine olmuş, suda çözünürlük sağlayan gruplar içeren, ftalosiyanınların sentezi gerçekleştirilmiştir [62].

Elektrovalent ftalosiyanınların organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşın kovalent türde olanlar 1-klornaftalen gibi bazı organik çözücülerde çözünürler. Ftalosiyanın molekülündeki benzen halkalarına hacimli substituentler takılması kristal haldeki moleküllerarası etkileşimlerin zayıflamasına neden olmakta ve dolayısıyla organik solventlerdeki (özellikle polar olmayan solventler) çözünürlüklerini belirgin bir şekilde artırmaktadır. Metalli ftalosiyanınlarda, metal iyonu türünün fiziko-kimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır. Makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri, kompleks olarak bağlanmış metalin tabiatına bağlıdır.

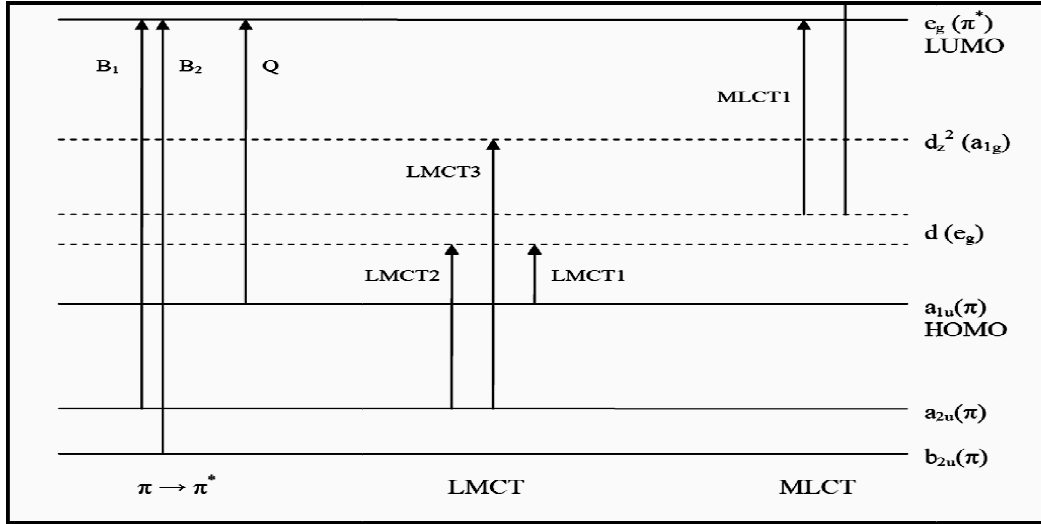
Ftalosiyanınlar kimyasal ve termal kararlılığa sahiptir. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Sadece kuvvetli oksitleyici reaktiflerle (nitrik asit, potasyum permanganat, dikromat veya seryum tuzları) muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşerek makrohalka bozunur. Fakat benzen halkalarına nitro, siyano grupları, triflorometil, triflorometiltio gibi flor içeren substituentler, fenilsulfonil gibi elektronegatif gruplarla ftalosiyanınların yükseltgen maddelere karşı stabilitesi artırılabilir [63].

2.7 Ftalosiyenin Spektroskopik Özellikleri

2.7.1 UV-Vis spektroskopisi

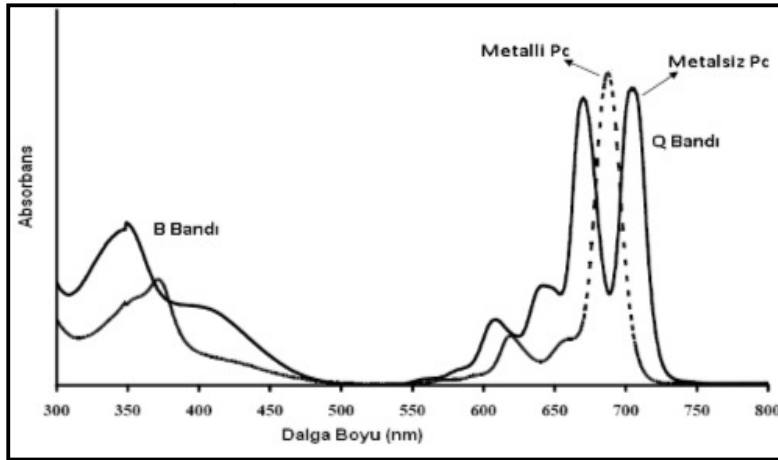
Ftalosiyenin bileşiklerinin UV-Vis spektrumunda iki adet karakteristik pik gözlenir. Hatta bu işlem basitçe ftalosiyenin bileşiminin oluşup oluşmadığını kontrol etmek veya ftalosiyenin bileşiminin metalsiz mi yoksa metalli mi olduğunu anlamak için kullanılabilir. Metalsiz ftalosiyenler moleküler simetriden dolayı ikiye yarılmış çift band halinde gözlenir, metalli ftalosiyenler tek ve daha şiddetli band verir [64]. Bu yüzden metalli ve metalsiz ftalosiyenler 670-720 nm arasında karakteristik spektrumlarıyla tanınırlar. Birinci pik, 300-400 nm civarında gözlenmekte olup B bandı veya Soret ile 330-230 nm aralığında N ve L bandları şeklindedir [65]. İkinci pik ise 650-700 nm arasında çıkar ve Q bandı olarak bilinir. Q bandının özelliği, molekülün simetrisine göre biçimlenmesidir. Örneğin D_{4h} simetrisindeki molekülde tek bir pik gözlenirken, D_{2h} simetrisinde ikili pik gözlenir. B ve Q bantlarının ftalosiyenin bileşiminin kompleks özelliğinden ziyade kendisine ait olduğunu belirtmekte fayda vardır, çünkü metal-atom etkileşiminde oluşan d-d geçişlerinin soğurma değerleri en fazla 1000 dolaylarında olmaktadır.

Gözlenen bu bantların, çok daha yüksek soğurma değerleri vermeleri nedeniyle $\pi-\pi^*$ geçişlerinden ileri geldiği bilinmektedir. Schaffer tarafından geliştirilmiş Hückel hesapları kullanılarak tipik bir metalli ftalosiyenin elektronik molekül yörünge yapısı haritalanmıştır. a_{1u} simetrisindeki en yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO) e_g simetrisindeki en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO) $\pi-\pi^*$ geçişiyle Q-bandı absorpsiyonu oluşur. Şiddetli Q bandı temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki $\pi-\pi^*$ geçişinden kaynaklanır. B (SORET) bandı ise a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile e_g orbitali arasındaki geçişten kaynaklanır (Şekil 2.21). Düzlemsel metalli ftalosiyenlerin D_{4h} simetrisine göre daha düşük D_{2h} simetrisiyle metalsiz ftalosiyenin LUMO yörüngesi Q_x ve Q_y durumlarını oluşturur ve Q-bandı ikiye ayrılır. Tetrabütülamonyum hidroksit gibi kuvvetli bir baz kullanılarak metalsiz ftalosiyenin protonları uzaklaştırılıp D_{4h} simetrisinde Pc^{2-} anyonu oluştuğunda Q bandının ikiye ayrılması yok olur. Metalli ftalosiyenlerin Q-bandının yeri de merkez metal iyonuna bağlı olarak biraz değişebilir.



Şekil 2.21. MPc'lerin enerji diyagramı

Genel olarak molekülün simetrisi Q bandının şeklini belirlemede etkilidir ve nonperiferal süstitüsyonun Q bandının pozisyonu üzerinde etkisi periferal pozisyona göre daha büyüktür. D_{4h} simetrisindeki metalli Pc'lerde tek bir absorpsiyon piki görünürken, indirgenmiş D_{2h} moleküler simetriye sahip metallsiz Pc'lerde Q bandı x ve y yönünde polarize olduğundan ikiye yarılr (Şekil 2.22) [66].



Şekil 2.22. Metallsiz ve Metalli ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumları

2.7.2 IR spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin FT-IR spektrumlarında gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir [67]. Metallsiz ve metalli ftalosiyeninlerin FT-IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmemektedir. Önemli bir fark ftalosiyenin iç kısmındaki $-NH$ titreşimlerinden kaynaklanır. Ftalosiyeninler gibi kararlı IR

absorplayıcı boyalar az bulunurlar ve 800–1100 nm aralığındaki dalga boylarında ışık oluşturan ucuz yarı iletken lazerlerden gelen ışığı absorplama yetenekleri yüzünden teknolojik olarak önemlidirler. Metalsiz ftalosiyanimler, metalli ftalosiyanimlerden farklı olarak 3290 cm⁻¹ civarında N-H gerilme titreşim bandı görülür [68]. Genellikle metalli ftalosiyanimlerin IR spektrumları birbirine benzerlik göstermektedir. Metalli ve metalsiz ftalosiyanimlerin IR spektrumunda aromatik halkadan dolayı karakteristik bantlardan C-H gerilme bandı 3000-3050 cm⁻¹ civarında, C-C gerilme titreşim bandı 1450-1600 cm⁻¹ civarında ve düzlem dışı C-H eğilme bantları 750-800 cm⁻¹ arasında görülmektedir.

2.7.3 ¹H-NMR spektroskopisi

Süstitüe olmamış ftalosiyanimlerde periferel ve non-periferel pozisyondaki protonlar eşit şiddette sinyal vermektedir. Okta-süstitüe ftalosiyanimler tek bir izomerdan oluşurken tetra-süstitüe ftalosiyanimler izomer karışımı halinde bulunmaktadırlar. Bu yüzden tetra-süstitüe ftalosiyanimlerin sinyalleri spektrumda okta-süstitüe ftalosiyanimlere göre daha geniş çıkmaktadır. Halkaya eklenen süstitüentler ve eksenel konumdaki ligantlarla metalli ftalosiyanimlerin ¹H-NMR spektrumu daha da karmaşık hale gelir. Süstitüentlerin yapısına ve konumuna göre manyetik alan sinyalleri düşük alana ya da yüksek alana kayabilir. Genel olarak elektron verici gruplar sinyalleri düşük alana kaydırırken, elektron çekici gruplar kuvvetli alana kaydırır. Ayrıca elektron verici non-periferel süstitüentler içeren ftalosiyanimlerde ¹H-NMR spektrumlarına ait sinyaller aynı grupları içeren periferel süstitüe türevlerine göre genellikle daha düşük alana kaymaktadır [69].

2.8 Ftalosiyanimlerin Agregasyon Özellikleri

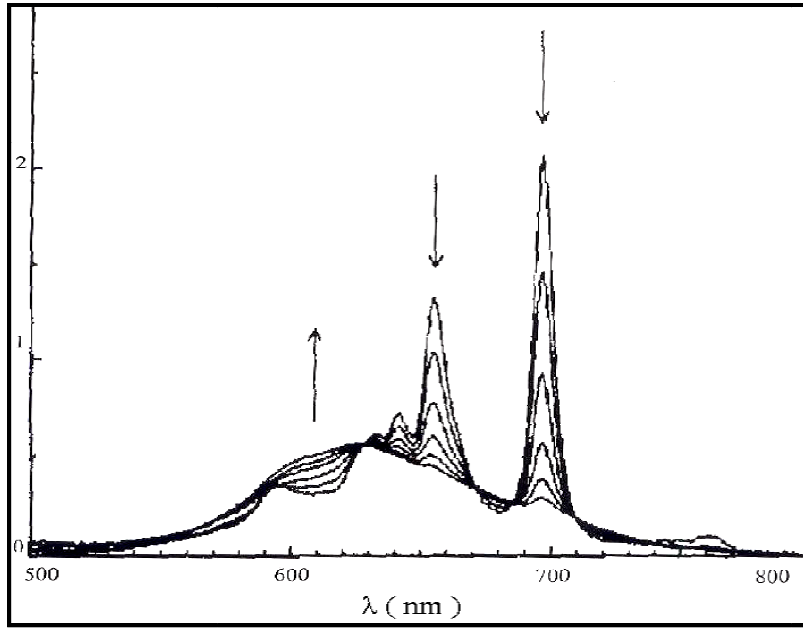
Agregasyon iki veya daha fazla ftalosiyanim halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri sayesinde üst üste istiflenmesidir. Ftalosiyanimlerin agregasyona uğramasına bazı faktörler etki eder. Bunlar:

- Konsantrasyon etkisi
- Çözücü etkisi
- Faz hali (katı, sıvı, gaz)
- Merkez iyonun atom ağırlığının artması
- Sıcaklık

- Merkez iyonun aksiyal konumlarına ambidentat (çift karakterli ligant) ligandların bağlanması
- Ftalosiyanınin metalsiz ya da metalli ftalosiyanınin oluşu ve makrosiklik birim içeren ftalosiyanınler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali tuzlarının etkisi [70].

Alkali ya da toprak alkali metal tuzlarının periferel süstitüent grup olarak makrosiklik birim içeren ftalosiyanınlerin bulunduğu çözelti ortamına ilave edilmesinden ftalosiyanınlerin agregasyon özellikleri önemli ölçüde etkilenir. Tuzdaki metal katyonunun iyon çapı, makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonu iki ftalosiyanın molekülü arasında bulunacak şekilde makrosiklik kaviteye yerleşir ve dimer ya da oligomer formlar oluşturarak ftalosiyanınin agregasyona uğramasına sebep olur [40].

Konsantrasyon artışının agregasyona neden olduğu 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(3,7 dimetiloktoksi) ftalosiyanınin (Pc-H₂) dodekan çözeltisinde farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumunun incelenmesi sonucu anlaşılmıştır (Şekil 2.23).



Şekil 2.23. PcH₂'nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı UV-Vis spektrumu konsantrasyon aralığı

Çözücüden kaynaklanan agregasyon etkisini engellemek için dielektrik sabiti oldukça düşük olan dodekan seçilmiştir. Ftalosiyanın çözeltisinin konsantrasyonu artırıldığında 697 ve 655 nm'deki Q bandlarına ait piklerin şiddetinde azalma

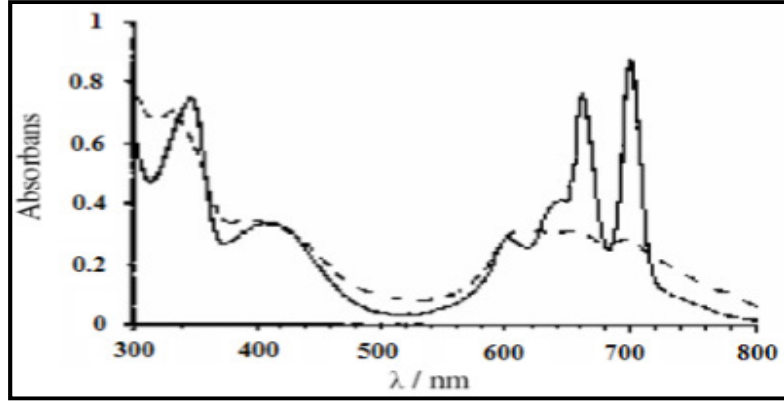
gözlenir. Buna karşın 620-625 nm'deki pikin şiddetinde ve yayvanlığında artış olur. Sebebi ise konsantrasyon azaldığı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin azalmasıdır [71].

Kullanılan çözücünün polarlığı ya da dielektrik sabiti büyüdükçe ftalosiyanınlerin agregasyona uğrama ihtimalleri artar. Polar çözücü kullanıldığında UV-Vis spektrumunda monomer yapılı ftalosiyanınlerin 720 nm'deki şiddetli piklerin yoğunluğu azalır, 630 nm'deki piklerin yayvanlığı ve şiddeti artarken apolar çözücü durumunda olduğunda UV-Vis spektrumunda 720 ve 670 nm'de hemen hemen aynı yükseklikte iki bant gözlenir.

Ftalosiyanın bileşiklerinin elektronik absorpsiyon spektrumu alındığında 300-400 nm arasında B bandına ait ve 600-800 nm aralığında da Q bandına ait absorpsiyon pikleri görülür. Bu piklerin şekli ve birbirine göre konumları büyük ölçüde agregasyonun derecesine bağlıdır. Konjugasyon yoksa metalsiz ftalosiyanınler D_{2h} simetrisine sahiptirler. Bu da ftalosiyanınlerin monomer halinde olduğunu gösterir. Bu durumda 670 ile 720 nm civarında iki pik gözlenir. Ayrıca bu bantların overton pikleri 610 ve 640 nm civarında daha zayıf olarak gözlenir. Konjugasyon durumunda 610 ve 640 nm civarındaki bantların pik yüksekliği artarken, 670 ve 720 nm'deki bantların pik yüksekliği azalmaktadır [72].

Metalli ftalosiyanınler genel olarak D_{4h} simetrisine sahiptirler ve dejenere olmuşlardır. Bu bileşiklerin elektronik spektrumlarında 680 nm'de şiddetli bir bant ve 640 nm civarında daha zayıf yayvan bir pik gözlenir. Bu da bize metalli ftalosiyanınlerin daha çok agregasyona eğilimli olduğunu göstermektedir [70].

Nolte ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sıcaklık-agregasyon ilişkisi incelenmiştir. Metalsiz bir ftalosiyanınin 25°C'deki UV-Vis spektrumunu aldıklarında yaklaşık 614 nm'de yayvan bir band gözlemişlerdir. Bu band maddenin dimer olduğunu göstermektedir. Sıcaklık 50°C'ye çıkartıldığında UV-Vis spektrumunda yaklaşık 661 ve 700 nm'de yaklaşık aynı yükseklikte iki pik görmüşlerdir. Bu sonuç sıcaklık artırıldığında agregasyonun azaldığını ve yapının monomer forma döndüğünü göstermektedir (Şekil 2.24) [73].



Şekil 2.24. Metalsiz ftalosiyenin 25°C ve 50°C’deki elektronik absorpsiyon spektrumu

Ftalosiyenin agregasyonu genellikle, monomer yapılardan dimer ve büyük kompleks yapılara ftalosiyenin halkalarının üst üste istiflenmesi şeklinde oluşur. Ftalosiyenin halkalarındaki bu etkileşim kimyasal bağlar oluşmadan gerçekleşir. Agregasyon absorpsiyon spektrumunda Q bandının maviye kayması, bandın yarılması ve genişlemesi şeklinde açığa çıkar [74]. Altı koordinasyonlu MPc komplekslerinde aksiyel ligantlardan dolayı agregasyon gözlenmezken, dört koordinasyonlu komplekslerinde ise agregasyonla sıklıkla karşılaşılır. Agregasyon özellikle fotodinamik terapi çalışmaları için ciddi bir problemdir. Bilindiği gibi ftalosiyenin molekülleri PDT’de fotouyarıcı olarak kullanılabilir ama agregasyon yapan ftalosiyenler inaktiftir [75].

Agregasyonun önlenmesi;

- Ftalosiyenin halkalarının merkezindeki metal iyonunun oktahedral koordinasyon yapması yalnızca agregasyonu azaltmakla kalmaz, ayrıca periferal olarak süstitüe olmamış ftalosiyenin bileşiklerine çözünürlük olanağıda sağlar.
- α -konumunda periferal grup süstitüsyonu ftalosiyenin halkasının düzlemsellikten sapmasına neden olur ve süstitüent yapısı dikkatlice seçildiğinde agregasyonda belirgin bir azalma sağlanabilir.
- β -konumunda periferal grup süstitüent gruplarıyla agregasyonu azaltmak için pek çok genel yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlar arasında bağlanma noktasının yakınında sterik kalabalık oluşturma, esnek zincire sahip uzun süstitüentler, kapatıcı (capping) gruplar ve dendrimer süstitüentler sayılabilir [76].

2.9 Ftalosiyeninlerin Çözünürlükleri

Ftalosiyeninlerin sentezi ve saflaştırılması daha sonra çeşitli özelliklerinin incelenmesi açısından, ftalosiyeninlerin çözünürlüğü büyük önem arz eder [77]. Ftalosiyeninlerin özelliklerinin incelenmesindeki en büyük engel bunların suda ve yaygın organik çözücülerde düşük çözünürlüğe sahip olmalarıdır [78,79]. Ftalosiyeninlerin periferel pozisyonlarına çok çeşitli grupların bağlanması ile bu engel ortadan kaldırılabilir [80]. Periferel pozisyonlara alkil, alkoksi, alkiltiyoy gibi uzun zincirli grupların [81], hacimli grupları [82] ve taç eterlerin [83] bağlanması durumunda apolar çözücülerdeki çözünürlük artar. Periferel pozisyonlara sülfonyum, karboksi veya kuaterner amonyum grupları bağlanırsa su ve diğer polar çözücülerdeki çözünürlük artar [84,85].

2.10 Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Klasik yöntem olarak sübstitüentsiz ftalosiyenin türleri, derişik sülfürik asitte veya süblimasyon ile hazırlanan çözeltilerinin su veya buz ile yeniden çöktürülmesiyle saflaştırılır. Fakat diğer yandan bu yöntem substitüe ftalosiyeninler için kullanılan yöntemler değildir. Bunun sebebi ise bu bileşiklerin sülfürik asitli ve yüksek sıcaklık ortamında bozunmalarıdır. Diğer yandan bu bileşiklerin çözünme problemlerinin olmasından dolayı kristallendirme ve kromatografi ile saflaştırmak mümkün olmamaktadır. Çözünebilir ftalosiyeninlerde ise ekstraksiyon ve kromatografi ile saflaştırmak mümkündür [86].

Ftalosiyeninlerin çözünürlüğünü arttırıcı yan grupların eklenmesiyle çeşitli saflaştırma yöntemleri uygulanabilmektedir. Bu yöntemler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Amino grubu ihtiva eden ftalosiyeninler, derişik HCl'de çözülür, daha sonra seyreltik baz çözeltileri ile yeniden çöktürmek mümkün olabilir. Bu yöntemde, bazen safsızlıklarda çözünebilmektedir.
- Alümina kolondan uygun çözücülerle elde etmek suretiyle yapılabilir.
- Silika jel doldurulmuş kolondan normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasıyla yapılabilir.
- Jel permitasyon yöntemi uygulanabilir.
- Çeşitli çözücüler ile yıkamak suretiyle yapılabilir.

- Sıcak ekstraksiyonla yapılabilir.
- Süblimasyon tekniği uygulanabilir.
- Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile yapılabilir [87].

Ftalosiyanın kuvvetli agregasyon özelliğinden dolayı kromatografik yöntemler uygulanırken zorluklar yaşanır. Agregasyona uğrayan ftalosiyanın TLC ve kolon bantlarının birbirine girmesinden dolayı maddenin ilerlemesine engel olur. Uygulanan en iyi yöntemlerden biri vakumlu sıvı kromatografisidir. Fakat oldukça yorucu ve elüsyon zamanı yavaştır. Jel-permütasyon kromatografisinde ise polimerik ftalosiyanın küçük molekül ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkaması muhtemeldir [88].

2.11 Ftalosiyanın Kullanım Alanları

2.11.1 Boya

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

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

Halojen substitüentler, özellikle klor ve brom, varlığında α -formunun kararlılığı artmaktadır. Bununla birlikte substitüsyon derecesine bağlı olarak absorpsiyonda batokromik kaymalara neden olan substitüentlerin yapıya ilavesiyle mavimsi-yeşil ve yeşil renkte pigmentler sentezlenebilmektedir. Arabaların en popüler renklerinden olan yeşil rengi sağlayan Klor Pigment Yeşil 7 kodlu klorlu bakır ftalosiyanın bileşiği, bu tür ftalosiyanınlere örnek olarak verilebilir.

Ftalosiyenin boyaları pamuk ve kağıt gibi selülozik materyallerin boyanması için uygun boyalardır [89].

2.11.2 Katalizör olarak kullanımı

Redoks aktif metal iyonlarını içeren ftalosiyeninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizlemektedir. Bu katalitik işlemlerde reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyenin (MPc) katalizörü çözeltisi homojen veya heterojen olabilir. MPc katalizörünün katı fazda olduğu heterojen çözeltilerde, katalizörün geri kazanımı kolaydır. Yakıt pillerinin geliştirilmesi amacı ile oksijenin indirgenmesinde katalitik özellikleri araştırılmaktadır. Lever ve grubu tarafından pahalı platin elektrotların yerine MPc ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır [90].

Ftalosiyeninler pek çok oksidasyon reaksiyonunu katalizlemektedirler. Uygun metaller ftalosiyenin oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artmaktadır. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında, kristal demir veya kobalt ftalosiyeninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Bu yöntem, Merox işlemi olarak bilinir ve yöntemin daha da iyileştirilmesi için çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyenin bağlanmakta ve silika jelden oluşan kolloidal tanecikler kullanılmaktadır. Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyeninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidirler [90].

2.11.3 Sıvı kristal

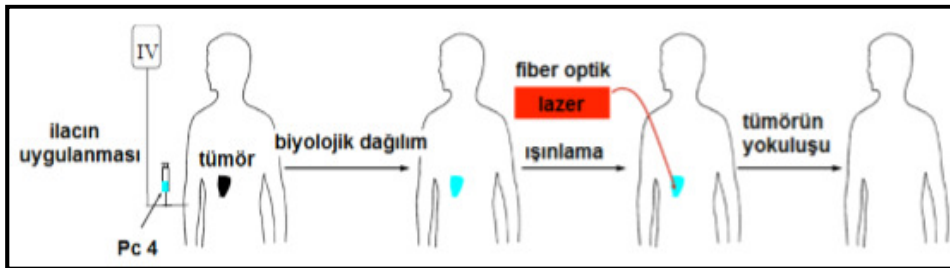
Keşfinden 80 yıl sonra 1960'lı yıllarda bilim adamları, elektriksel bir yük uygulaması altında sıvı kristalin, içerisinden geçmekte olan ışığın özelliklerini değiştirdiğini gözlemlemişlerdir. Bu keşif sıvı kristal malzemenin görüntü oluşturma denemelerinde kullanılmasına sebep olmuştur. Sıvı kristal maddeler aynı anda hem katının hem de sıvının fizikokimyasal özelliklerini gösterebilmektedirler. Moleküllerin yapıları daha uzun ve ince olduğundan dolayı bu maddeler sıradan sıvılardan farklıdır. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, havacılık sanayinde, bilgisayar ve kalite kontrol cihazlarının ekranlarında, otomotiv sektöründe ve daha pek çok sektörde kullanılmaktadırlar. Sıvı kristal ftalosiyeninlere olan ilginin sebebi bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli

taşımalarından kaynaklanmaktadır. Ftalosiyanın metal kompleksleri diskotik metallomezojenler arasında en çok çalışılmış konulardan birisidir.

Kolon şeklindeki sıvı kristal malzemeler, genellikle periferel pozisyonlarında alkil zincirleri taşıyan disk şeklindeki rijit aromatik moleküllerden oluşmaktadır [91-93]. Bu tür malzemeler ısıtıldıkları zaman kendiliğinden düzenlenerek moleküler kolonlar oluşturmakta ve bu durum özellikle elektronik yükün veya ışık enerjisinin anizotropik transferi için önemli hale gelmektedir [94,95]. Dolayısıyla bu tür malzemeler, yarı iletken aletlerde, transistörlerde, güneş hücrelerinde veya ışık yayan diyotlarda kullanım alanı bulmaktadır [96,97]. Ftalosiyanın türevlerine dayanan kolon şeklindeki sıvı kristaller, 300-800 nm aralığında şiddetli absorpsiyon yaptıklarından dolayı ve HOMO-LUMO barajlarının (1.5-2.0 eV) düşük olması sebebiyle ilgi çekmektedirler. Bu tür ftalosiyaninler çok geniş sıcaklık aralığında (> 200°C) kolon şeklinde mezofazlar oluşturabilmektedirler [98,99]. Merkezdeki π -orbitalleri, elektronları delokalize etmekte ve disk düzlemine dikey halde uzamasına neden olmaktadır. π -orbitalleri komşu moleküllerin maksimum şekilde girişim yapma eğilimi, molekül yığınlarının kendi kendine düzenlenmesine sebep olmakta, kolon eksenleri boyunca yük taşınmasını arttırmakta ve bilginin tek boyutlu yarı iletken bir telden geçmesine izin vermektedir.

2.11.4 Fotodinamik terapide kullanımı

Fotodinamik terapi (PDT) hiçbir cerrahi müdahaleye gerek kalmadan minimum zarar ile kanser tedavisinde alternatif bir tedavi yöntemidir. Bu yöntem İngiltere, Almanya, Japonya, Fransa, Hollanda, Kanada gibi birçok ülkede kanser tedavisi için onaylanmıştır. Fotodinamik terapide foto algılayıcı olarak bilinen ışığa duyarlı ilacın hastaya damar yoluyla verilmesinin ardından ilacın tümörlü dokuda birikmesi ve belli dalga boyundaki ışık ile uyarılarak tümörü yok etmesi prensibine dayanır (Şekil 2.25) [100,101].



Şekil 2.25. Fotodinamik terapinin şematik olarak gösterimi

Fotodinamik terapi ameliyat, kemoterapi ve radyoterapi gibi bilinen diğer yöntemlere göre bazı önemli avantajlara sahiptir. Fotodinamik terapide hastaya damar yoluyla verilen ışığa duyarlı ilaç belli bir süre sonra tümörlü dokuda birikir. Daha sonra uygun dalga boyundaki ışıkla uyarılan ilaç, sadece bulunduğu bölgedeki dokunun nerozuna neden olur.

Normal dokulara oranla tümörlü dokularda bu ışığa duyarlı ilacın (fotoalgılayıcı) birikmesi ve muhafaza eğilimi daha çoktur. Fotoalgılayıcılar vücut sıvısına direkt olarak verileceği için suda çözünür ftalosiyaninler olması gerekir. Bu durum A₃B yapısında suda çözünebilme özelliği gösteren ftalosiyanin bileşikler elde etmekle mümkün olacaktır. Ftalosiyaninlerin fotodinamik terapide kullanılmasının nedeni ise, ftalosiyaninlerdeki 18- π elektron sisteminin kırmızı laser ışığını absorplayarak aldığı enerjiyle triplet oksijeni singlet oksijene dönüştürüp reaktif hale getirebilmesidir [102].

2.11.5 İnce filmler

İnce filmler yaklaşık 1 μ m kalınlığındaki malzeme tabakalardır ve genellikle elektronik yarı iletken aletlerde ve optik kaplamalarda kullanılmaktadırlar. Bilgisayar hafızası gibi bazı alanlarda ise özellikle ferromanyetik ince filmler tercih edilmektedir. İnce film yapımında, vakumda ince film oluşturma, spin kaplama, sol-jel ve Langmuir-Blodgett gibi farklı teknikler kullanılabilir.

Kimyasal buhar deposition (CVD) yönteminde, substrat düşük basınçlı bir ortamda istenilen yapıyı oluşturacak şekilde kendisiyle reaksiyona girebilen uçucu bir maddeye maruz bırakılır, yüksek saflıkta ve performansta katı malzemeler üretilir. Kolloidal bir süspansiyon olan sol-jellere doplama yapılarak farklı özellikler kazandırılmaktadır. Bu yöntem seramik üretim proseslerinde veya metal oksitlerin ince filmlerinin yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca bu malzemeler optik, elektronik, uzay ve sensör gibi pek çok alanda da kullanılabilir.

Düz yüzeylerde ince filmler oluşturmak için Spin kaplama yöntemi kullanılır. Sıvının merkezkaç kuvvetinin etkisi ile yayılabilmesi için substrat belirli bir hızda döndürülür. Döndürme işlemine, uçucu çözücüyle birlikte taşınan substratın filmin yüzeyinde istenilen kalınlığa ulaşmaya kadar devam edilir. Yüksek hızda dönme ile filmin kalınlığı da azalır. Filmin kalınlığını çözeltilinin konsantrasyonu ve çözücü de etkiler. Bu ince filmlerin yapıları yüksek çözünürlüklü X-ışını kırınımı

cihazları ile incelenir. Ftalosiyanın ince filmlerinin yapımında en çok Langmuir-Blodgett (LB) tekniği kullanılmaktadır [1].

2.11.6 Optik veri depolama

Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağırılmasıdır. Bilgisayar destekli araçlarda bilgiler manyetik disketlerde ve bantlarda depolanabilirler. Son yıllarda kompakt diskler üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması mümkün olmuştur. Kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diyot lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile ftalosiyanınlar, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında kullanışlı malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilen ftalosiyanın malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu maddeyi noktasal olarak süblimleştirmekte ve bu şekilde ortaya çıkan delikler de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işlemi gerçekleştirilmektedir [90].

2.11.7 Elektrokromik görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Ftalosiyanın türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar [103].

1970'lerde lutesyum bis(ftalosiyanın)in ince filmlerinin çok renkli elektrokromizm özelliğinin bildirilmesinden bu yana çok sayıda metal ftalosiyanın elektrokromik özellikleri araştırılmıştır. Bu tür bileşikler tek ftalosiyanın merkezinde ya da sandviç tipindeki gibi iki halka arasında bir metal atomuna sahip bileşiklerdir. 30 dan fazla metal içeren ftalosiyanın bileşiğinde katı hal elektrokromizmi gözlenmiştir. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyanınlar nadir toprak metallerinin (lantanitler ve aktinitler) bisftalosiyanın bileşikleridir [104].

1994 yılında Ohta ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada lutesyum bisftalosiyanın türevlerinin elektrokromik özelliğini çok iyi sergilemiştir. Bu çalışmada lutesyum bisftalosiyanın diklormetan içerisinde çözülmüş, çözelti iki cam elektrot arasına yerleştirilmiş ve belirli alanlara indirgen ve yükseltgen redox potansiyeli uygulanarak renkli bir gül şekli elde edilmiştir [105].

2.11.8 Karbon nano tüpler

Karbon nano tüpler 1985 yılında Richard Smalley tarafından, karbon atomlarının altmışlı gruplar halinde birbirine bağlanmasıyla oluşan küresel molekül (buckyball) kütesine, birkaç nikel ve ya kobalt atomunun eklenmesiyle; şekil değiştirerek, kimyasal olarak kararlı ve duvar kalınlığı 1nm boyutundaki nanotüpler olarak elde edilmiştir. Günümüzde farklı sistemler kullanılarak farklı şekillerde karbon nano tüpler üretmek mümkündür. Çok hafif olması, yüksek elastiklik modülüne sahip olması ve bilinen en dayanıklı fiber olması ihtimalleri KNT'lerin (Karbon Nano Tüp) en önemli özelliklerindedir. Ayrıca elektrik iletkenlik özellikleri, bilinen gümüş ya da bakır gibi metallere 1000 kat daha yüksektir [106]. Teorik olarak çok ileri uygulama alanları vadedmesine karşın, gerek bu alandaki çalışmaların sonlandırılmamış ve sanayi boyutuna dökülmemiş olması; gerekse üretim metodlarının sistematiğe oturtulmamış ve üretimlerinin pahalı olması sebepleriyle güncel uygulamaları azdır.

Günümüzde NASA, bakır kablolarla oranla elektriği 10 kat daha iyi ilettiği için Rice Üniversitesine, karbon nanotüplerden oluşan bir enerji iletim kablosu yaptırmaktadır [107]. Bu üretimin amacı, uzay mekiklerini ağır bakır kablolardan arındırıp, KNT kablolarla hafif bir yapı sağlamaktır.

KNT'lerin ileride uygulama vadeden alanları [108]:

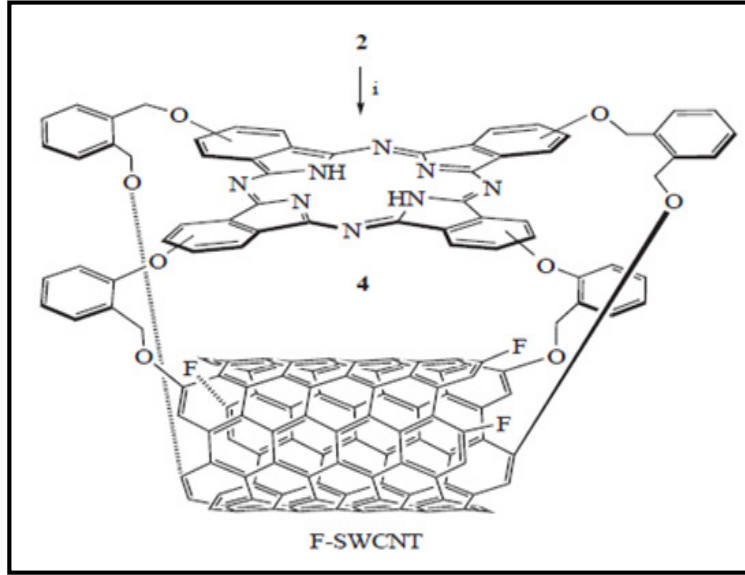
- Kapasitörler
- Yakıt Hücreleri
- Gaz Depolama
- Absorbantlar
- Bio-Sensörler
- Kompozit Malzemeler
 - Metal Matrisli Kompozitler
 - Seramik Matrisli Kompozitler
 - Plastik Matrisli Kompozitler
- Çok Fonksiyonlu Malzemeler
- Nano Araçlar, Nano Cihazlar, Nano Sistemlerdir.

Ftalosiyenler bu alanda da uygulama yerini almıştır;

Karbon nanotüplerin olağanüstü elektronik özelliklerinden yararlanabilmek için, nanotüplere spesifik gruplar ya da moleküller bağlamada gelinen son nokta, onların

çözünürlüğü ve hassaslık ayarlarını artırmasının yanısıra, entegre cihaz uygulamaları için gerekli daha karmaşık mimarilere montaj edilebilmelerini de sağlamıştır [109].

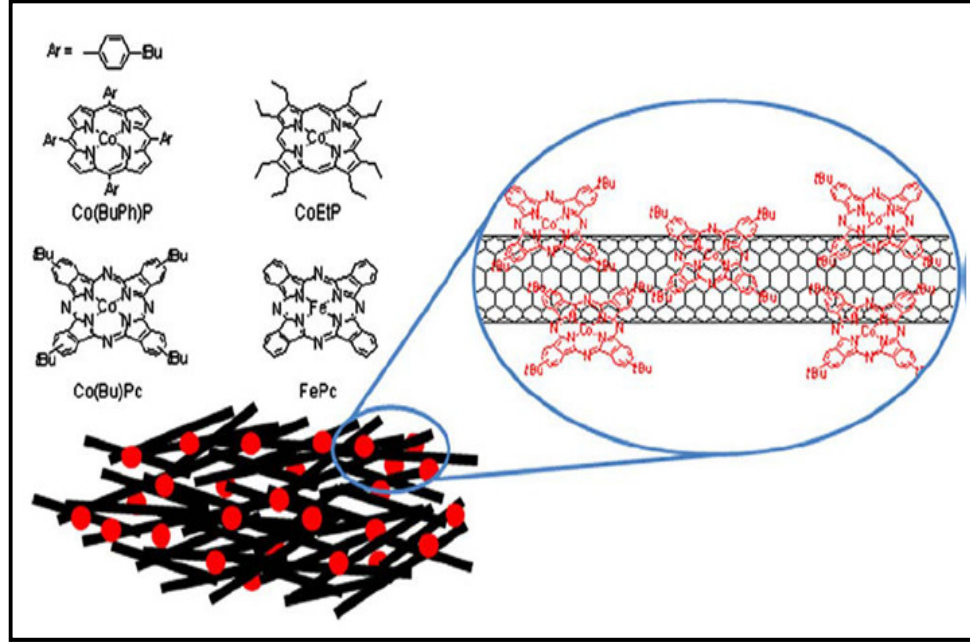
Tolbin ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları bir çalışmada ftalosiyanin (Pc) ile florlu tek duvarlı karbon nanotüpün (F-SWCNT) ftalil alkoldeki hidroksi grupları vasıtasıyla bağlantısını sağlayarak (Şekil 2.26) sistemin geniş yüzey alanı sayesinde umut vadedebilecek bir katalizör olabileceklerini söylemişlerdir [110].



Şekil 2.26. F-SWCNT/Pc sisteminden bir görüntü

Karbon nanotüplerin heterojen katalizör sistemlerinde, katalizör desteği malzemeler olarak kullanılabileceğini Küçükyıldırım ve Akdoğan Eker bildirmişlerdir [111].

Literatürde bu konuyla ilgili (M/S-CNT/Pc hibrit materyalleri) son zamanlarda yayınlanmış çok önemli çalışmalar vardır [112].



Şekil 2.27. SWCNT/CoPc kompleksi ile oluşturulan hibrit katalizörün sistematik temsili

Şekil 2.27'de Jusselme ve arkadaşlarının çalışmalarından bir kesit görüntülenmiştir. Onlar farklı tip karbon nanotüpler (tek duvarlı, iki duvarlı, çok duvarlı) üzerinde, porfirin ve ftalosiyanın hibrit materyallerinin alkali ve asidik çözeltilerde, oksijen indirgeme reaksiyonundaki elektro katalitik aktivitelerini test etmişlerdir. Çalışmaları sonucunda FePc/CNT melez sisteminde en yüksek aktiviteyi gözlemlemişlerdir [112].

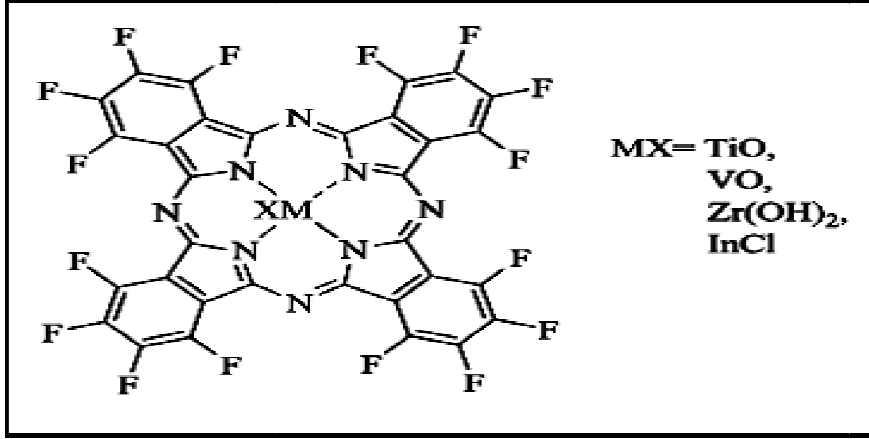
2.11.9 Nonlineer optik cihazlar

Lineer optik sistemdeki geçişlerin yüksek sayısı yanında, ftalosiyaninler kolaylıkla polarize edilebilen, oldukça konjüge π -elektronları ağının varlığı nedeniyle non-lineer optik (NLO) özellikler de sergilerler.

NLO sistemde, ftalosiyaninlerin optik özellikleri materyalle etkileşen ışımının yoğunluğuyla değişir ve böyle bir olay, fotonları işleyen fotonik cihazların kavranmasında aynı fonksiyonların daha hızlı algılanması için elektronların yerine faydalı bir şekilde kullanılabilir.

Heksadekafloroftalosiyanin bileşiklerinin ($F_{16}PcTiO$, $F_{16}PcVO$, $F_{16}PcZr(OH)_2$, ve $F_{16}PcInCl$) (Şekil 2.28) optik sınırlayıcı etkisi üzerine Dini ve Hanack'ın yaptığı ortak bir çalışmada değişik süstitüentler taşıyan benzer ftalosiyanin bileşikleri ile florlu ftalosiyanin bileşiklerinin optik özellikleri karşılaştırılmıştır. Bu incelemeler sonucunda flor gibi elektron çekici atomların

varlığının, ftalosiyanin bileşiklerinin optik sınırlayıcı etkileri üzerine belirgin bir ilerleme sağladıkları tespit edilmiştir. Bu ilerleme, optik sınırlayıcı etkiyi sağlayan elektronik geçişler içindeki uyarılmış haller ile ilişkili olan geçiş dipol momentinin büyümesi ile ilişkilendirilmiştir. Ftalosiyanin halkasına flor gibi elektron çekici atomların bağlanması ile 532 nm'deki optik sınırlandırılma sürecinde, çeşitli büyüklüklerde ve moleküler dipol momentin yönelimlerinde artış kaydedilmiştir [113].



Şekil 2.28. NLO incelemelerinde kullanılan hegzadekafloroftalosiyanin bileşikleri

3. MATERYAL, METOD VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Sülfürik asit (H₂SO₄) (Merck, %98), dumanlı nitrik asit (HNO₃) (Merck %100), amonyak (Merck), etilendiamin (Fluka), dietanolamin (Aldrich, %99), tiyonil klorür (SOCl₂) (Merck, %99), potasyum karbonat (K₂CO₃) (Carlo Erba, %99,5), etanol (Merck), metanol (Merck), *N,N*-dimetilformamid (DMF) (Merck, %99,9), dimetilsülfoksit (DMSO) (Carlo Erba, %99,9), sodyum bikarbonat (NaHCO₃) (Sigma, %5), 1-heksanol (Sigma, %99), 1-bütanol (Aldrich, %99,8), kloroform (CHCl₃) (Merck, %99), tetrahidrofuran (THF) (Merck, %99,9), dietileter (Merck, %99,5), çinko (II) asetat (Merck, %99), kobalt (II) klorür (Merck, %99), nikel (II) klorür (Merck, %99), bakır (II) klorür (Merck, %99), 1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undek-7-en (DBU) (Aldrich, %98), *N,N*-Dimetilethanolamine (DMEA) (Sigma, %99,5).

3.1.2 Kullanılan cihazlar

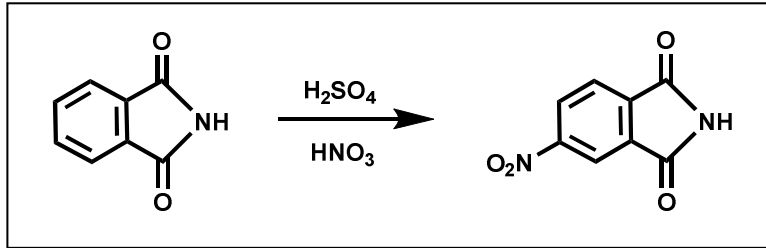
Ultraviyole-Visible Spektrometresi (UV)	: GBC CINTRA 20 UV-Vis
Infrared Spektrometresi (IR)	: Vertex 80V Bruker FTIR
Erime Noktası Cihazı	: Electrothermal 9100
NMR Spektrometresi	: Bruker AVANCE III 400 MHz
Elementel Analiz	: Costech ECS 4010
TG/DTA	: Shimadzu DTG-60 Simultaneous TG/DTA Analyzer

3.2 Deneysel Çalışmalar

3.2.1 Sentezlenen bileşikler

3.2.1.1 4-Nitroftalimid sentezi

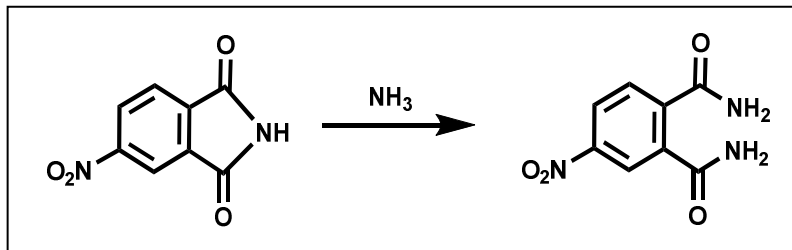
200 mL sülfürik asit ve 50 mL dumanlı nitrik asit karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (0,272 mol) ftalimid kısımlar halinde sıcaklık 15°C'yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içerisinde katıldı ve karıştırıldı. 1/2 saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra sıcaklık 35°C'ye yükseltildi. Bu arada sarı tanecikler çözüldü. 1 saat süresince de bu sıcaklıkta karıştırılıp karışım 0°C'ye soğutuldu ve buzlu suya döküldü. Sarı renkli 4-nitroftalimid çöktü, süzüldü, çökelti asitliği gidip nötralleşene kadar saf suyla yıkandı ve etil alkolde kristallendirildi. Parlak sarı renkli kristaller süzüldü, soğuk etil alkolle yıkandı ve vakum etüvünde 80-90°C'de kurutuldu. Verim: 36,5 g (% 70) Erime noktası: 195°C (Literatür Verim: % 70 Erime noktası: 194,5-195°C) [114].



Şekil 3.1. 4-Nitroftalimid bileşiğinin sentezi

3.2.1.2 4-Nitroftalamid sentezi

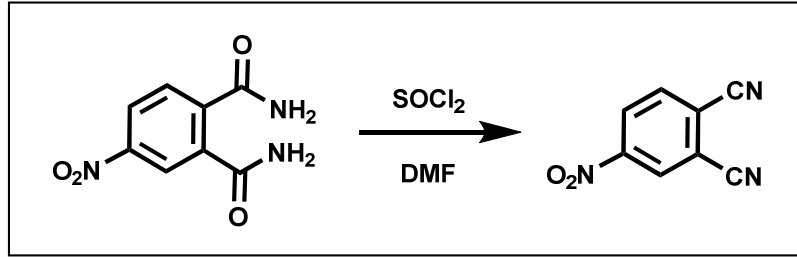
30 g (0,156 mol) 4-nitroftalimid 168 mL %32 lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon süresince 4-nitroftalimidin rengi sarı iken 4-nitroftalamid oluştuğunda renk beyazlaştı. Karıştırma işleminden sonra amonyaklı çözelti süzüldü, nötralleşinceye kadar soğuk saf su ve THF ile yıkandı. Verim: 24 g (% 73) Erime noktası: 197°C (Literatür Verim: % 73 Erime noktası: 197°C) [114].



Şekil 3.2. 4-Nitroftalamid bileşiğinin sentezi

3.2.1.3 4-Nitroftalonitril sentezi

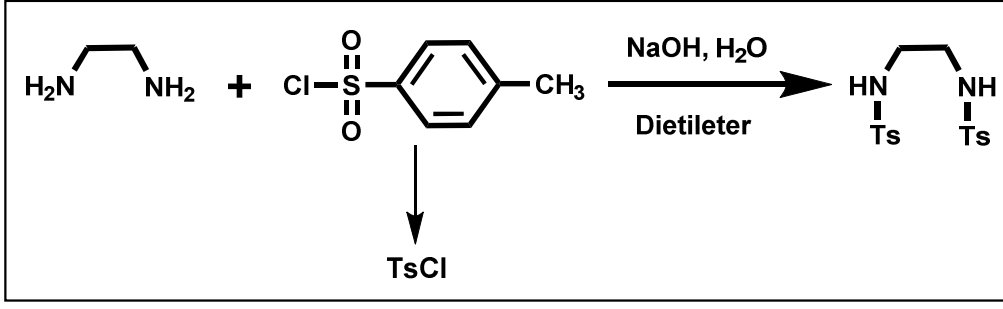
70 mL susuz dimetilformamid üç boyunlu bir balonda azot gazı verilerek buz banyosunda 0°C'ye soğutuldu ve 7,3 mL tiyonil klorür (SOCl₂) sıcaklık 5°C'yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edildi ve balonun tepesine kalsiyum klorür (CaCl₂) borusu takıldı. Bu sırada renk sarardı. Daha sonra 10 g (0,048 mol) 4-nitroftalamid kısımlar halinde 0-5°C arasında bu karışıma katıldı. Buz banyosundaki karıştırmaya 1 saat daha devam edildi. Karışım 2 saat de oda sıcaklığında karıştırılıp buzlu suya döküldü. Çöken beyaz ürün süzildükten sonra, önce saf suyla sonra 250 mL %5 lik sodyum bikarbonat (NaHCO₃) çözeltisiyle, son olarak yine suyla yıkandı ve 110-120°C'deki vakum etüvünde kurutuldu. Metanolde kristallendirildi. Verim: 7,4 g (% 90) Erime noktası: 141°C (Literatür Verim: % 90 Erime noktası: 141°C) [114].



Şekil 3.3. 4-Nitroftalonitril bileşiğinin sentezi

3.2.1.4 *N,N'*-(etan-1,2-diil)bis(4-metilbenzensülfonamid) sentezi

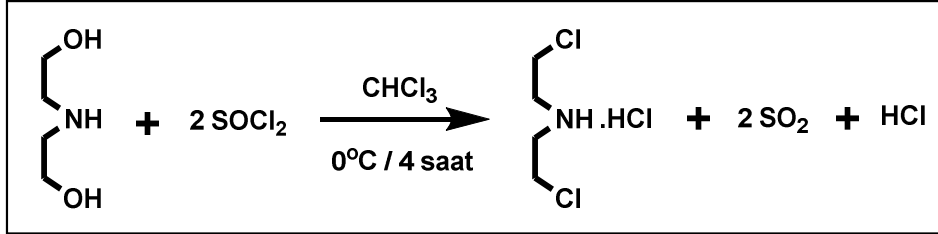
12 g (0,3 mol) NaOH, 80 mL suda çözülerek bir erlene konuldu ve üzerine 6 g (0,1 mol) etilendiamin ilave edildi. Daha sonra çözeltiliye 38 g (0,2 mol) 4-metilbenzen-1-sülfonilkloridin 200 mL dietileterde çözünmesiyle hazırlanan çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım 3 saat karıştırıldıktan sonra oluşan açık sarı renkli çökelek süzülerek önce eter ve sonra da su ile yıkandı. 100 mL metanol içinde kaynatılarak reflüks edildi ve süzüldü. Rengi beyazlaşan çökelek önce su daha sonra eter ile yıkayıp kurutuldu. Verim: 32,9 g (% 75) Erime noktası: 155-158°C (Literatür Verim: % 72 Erime noktası: 158-161°C) [115].



Şekil 3.4. *N,N'*-(etan-1,2-diil)bis(4-metilbenzensülfonamid) sentezi

3.2.1.5 Bis(2-kloroetil)amin hidroklorür sentezi

İki boyunlu balon içerisinde 30,5 g dietanolamin ve 150 mL susuz kloroform (CHCl_3) eklendi. Balon tuz- buz banyosu içerisinde yerleştirildi. 65 mL tiyonil klorürün kloroform içindeki çözeltisi damlatma hunisi vasıtasıyla 2 saat boyunca sisteme ilave edildi. Çözelti bir gece boyunca, reaksiyon sıcaklığı 10°C tutularak karıştırıldı. Elde edilen sarı-beyaz renkli çökelekten aşırı tiyonil klorür, kükürtdioksit gazı ve hidroklorik asit vakum pompası aracılığıyla uzaklaştırıldı. Son olarak sıcak su banyosun içerisinde bırakılan karışıma bir kez daha vakum yapılmasıyla tüm safsızlıkların uzaklaştırılması sağlandı. Beyaz katı kurutuldu. Katı petrol eteri:etil alkol (1:3) karışımında kristallendirildi. Verim: 29,8 g (% 98) Erime noktası: $211-213^\circ\text{C}$ (Literatür Verim: % 98 Erime noktası: $211-213^\circ\text{C}$) [116].

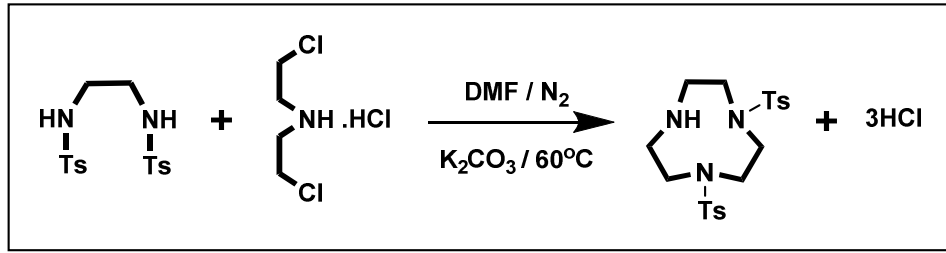


Şekil 3.5. Bis(2-kloroetil)amin hidroklorür bileşiğinin sentezi

3.2.1.6 1,4-ditosil-1,4,7-triazonan sentezi

29,44 g (0,08 mol) *N,N'*-(etan-1,2-diil)bis(4-metilbenzensülfonamid) ve 22,08 g (0,16 mol) susuz K_2CO_3 bir balona ilave edildi ve üzerine 100 mL DMF ilave edilerek 60°C 'de 1 saat ısıtılarak çözüldü. Başka bir beherde de 14,12 g (0,08 mol) Bis(2-kloroetil)amin hidroklorür DMF ilave edilerek çözüldü ve yavaş yavaş 1 saatte balona eklendi. Karıştırma işlemine 60°C 'de bir hafta boyunca devam edildi. Sonra çözelti buz-su karışımı içerisinde döküldü ve süzüldü. Bol su ile yıkanan çökelek daha

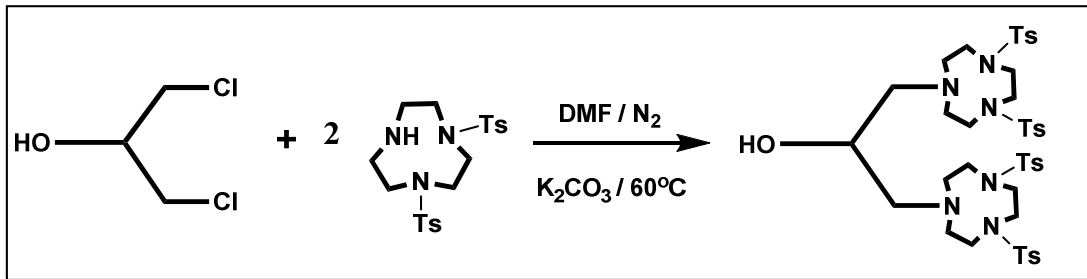
sonra etanol ile yıkandı ve kurutuldu. Verim: 33,98 g (% 78) Erime noktası: 193-195°C (Literatür Verim: % 70 Erime noktası: 195-197°C) [117].



Şekil 3.6. 1,4-ditosil-1,4,7-triazonan sentezi

3.2.1.7 1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-ol (A) sentezi

24 g (0,055 mol) 1,4-ditosil-1,4,7-triazonan, 11,38 g (0,0825 mol) susuz K_2CO_3 100 mL DMF içerisinde çözüldü. 3,54 g (0,027 mol) 1,3-dikloropropan-2-ol'un DMF (*N,N*-dimetil formamit) içerisindeki çözeltisi üzerine yavaş yavaş ilave edildi. 60°C $N_2(g)$ ortamında bir hafta karıştırıldı. Karışım daha sonra buz-su karışımına dökülerek süzüldü. Katı bol su ile yıkandı, kurutuldu. Çökelek metanol ile reflüks yapıldı, kurutuldu. Daha sonra eter ile yıkandı ve kurutuldu. Verim: 22,12 g (% 88) Erime noktası: 102-105°C (Literatür Verim: % 68 Erime noktası: 102-107°C) [118].



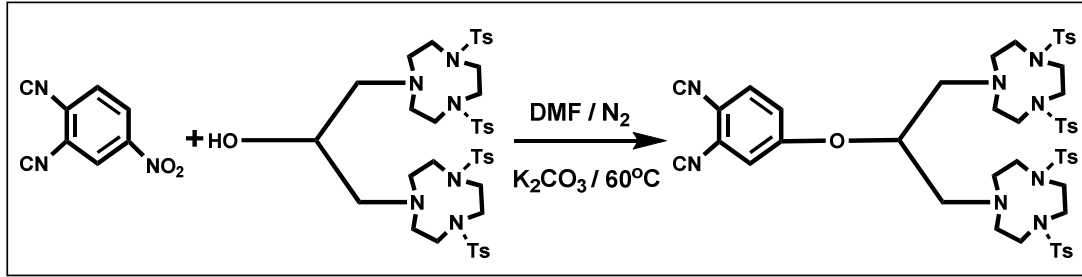
Şekil 3.7. 1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-ol (A) sentezi

Çizelge 3.1. Bileşik (A)'ya ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)
Hesaplanan	57,46	6,28	9,03	13,77
Bulunan	55,32	6,16	8,91	13,63

3.2.1.8 4-((1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-il)oksi)ftalonitril (B) sentezi

20 g (0,02 mol) 1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-ol, 6,9 g (0,05 mol) susuz K₂CO₃ DMF içerisinde çözülerek 1 saat 60°C'de karıştırıldı. Ardından DMF içinde çözültüsü hazırlanan 3,46 g (0,02 mol) 4-nitroftalonitril yavaş yavaş reaksiyon ortamına 1 saat boyunca ilave edilerek reaksiyon ortamının sıcaklığı 60°C ye ayarlandı ve bir hafta boyunca manyetik karıştırıcı ısıtıcıda N₂(g) altında karıştırılmaya devam edildi. Sentez sonunda karışım su-buz karışımına döküldü süzülde, katı bol su ile yıkanarak kurutuldu. Çökelek etanol ile reflüks yapıldı, kurutuldu. Daha sonra eter ile yıkandı ve kurutuldu. Verim: 21,12 g (% 90) Erime noktası: 122-124°C.



Şekil 3.8. 4-((1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-il)oksi)ftalonitril (B) sentezi

Çizelge 3.2. Bileşik (B)'ye ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)
Hesaplanan	57,93	5,72	10,60	12,13
Bulunan	57,61	5,58	10,48	12,01

3.2.1.9 Metalsiz (H₂Pc) ftalosiyenin (1) monomerinin sentezi

Bir balona 4-((1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-il)oksi)ftalonitril (B) bileşiğinden 2 g (1,9 mmol), 20 mL 1-bütanol ve 3 damla DBU konuldu. N₂(g) atmosferi altında, 10 saat boyunca 120°C ayarlı ısıtıcı da karıştırıldı. Elde edilen yeşil renkli madde buzdolabında bir gün bekletildi ve elde edilen çökelekler süzülde kurutuldu. Ürün önce etil alkol ve sonra dietil eter ile reflüks yapıldı süzülde kurutuldu. Monomerik yapıda metalsiz (H₂Pc) ftalosiyenin bileşiği 0,8 g (Verim % 40) elde edildi. Sentezlenen ftalosiyeninler THF, DMF, CHCl₃, DMSO'da çözünmektedir.

Çizelge 3.3. Bileşik 1 (H₂Pc)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)
Hesaplanan	57,58	5,81	10,59	12,12
Bulunan	57,36	5,61	10,41	11,98

3.2.1.10 Bakır ftalosiyenin (CuPc) (2) monomerinin sentezi

Bir balona 4-((1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-il)oksi)ftalonitril (**B**) bileşiğinden 2 g (1,9 mmol), 0,0635 g (0,5 mmol) susuz metal tuzu CuCl₂, 20 mL *N,N*-Dimetiletanolamin ve 3 damla DBU konuldu. N₂(g) atmosferi altında, 5 saat boyunca 140°C ayarlı ısıtıcı da karıştırıldı. Elde edilen yeşil renkli madde buzdolabında bir gün bekletildi ve elde edilen çökelekler süzüldü kurutuldu. Ürün önce etil alkol ve sonra dietil eter ile reflüks yapıldı süzüldü kurutuldu. Monomerik yapıda bakır ftalosiyenin bileşiği 1,15 g (Verim % 57,5) elde edildi. Sentezlenen ftalosiyeninler THF, DMF, CHCl₃, DMSO'da çözünmektedir.

Çizelge 3.4. Bileşik 2 (CuPc)'ye ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)
Hesaplanan	57,05	5,68	10,44	11,94
Bulunan	56,85	5,48	10,36	11,82

3.2.1.11 Nikel ftalosiyenin (NiPc) (3) monomerinin sentezi

Bir balona 4-((1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-il)oksi)ftalonitril (**B**) bileşiğinden 2 g (1,9 mmol), 0,0616 g (0,5 mmol) susuz metal tuzu NiCl₂, 20 mL *N,N*-Dimetiletanolamin ve 3 damla DBU konuldu. N₂(g) atmosferi altında, 5 saat boyunca 140°C ayarlı ısıtıcı da karıştırıldı. Elde edilen yeşil renkli madde buzdolabında bir gün bekletildi ve elde edilen çökelekler süzüldü kurutuldu. Ürün önce etil alkol ve sonra dietil eter ile reflüks yapıldı süzüldü kurutuldu. Monomerik yapıda nikel ftalosiyenin bileşiği 1,12 g (Verim % 56) elde edildi. Sentezlenen ftalosiyeninler THF, DMF, CHCl₃, DMSO'da çözünmektedir.

Çizelge 3.5. Bileşik 3 (NiPc)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)
Hesaplanan	57,11	5,69	10,45	11,96
Bulunan	56,87	5,51	10,37	11,84

3.2.1.12 Kobalt ftalosiyenin (CoPc) (4) monomerinin sentezi

Bir balona 4-((1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-il)oksi)ftalonitril (**B**) bileşiğinden 2 g (1,9 mmol), 0,0613 g (0,5 mmol) susuz metal tuzu CoCl_2 , 20 mL *N,N*-Dimetiletanolamin ve 3 damla DBU konuldu. $\text{N}_2(\text{g})$ atmosferi altında, 5 saat boyunca 140°C ayarlı ısıtıcı da karıştırıldı. Elde edilen yeşil renkli madde buzdolabında bir gün bekletildi ve elde edilen çökelekler süzüldü kurutuldu. Ürün önce etil alkol ve sonra dietil eter ile reflüks yapıldı süzüldü kurutuldu. Monomerik yapıda kobalt ftalosiyenin bileşiği 1,10 g (Verim % 55) elde edildi. Sentezlenen ftalosiyeninler THF, DMF, CHCl_3 , DMSO'da çözünmektedir.

Çizelge 3.6. Bileşik 4 (CoPc)'e ait elementel analiz sonuçları

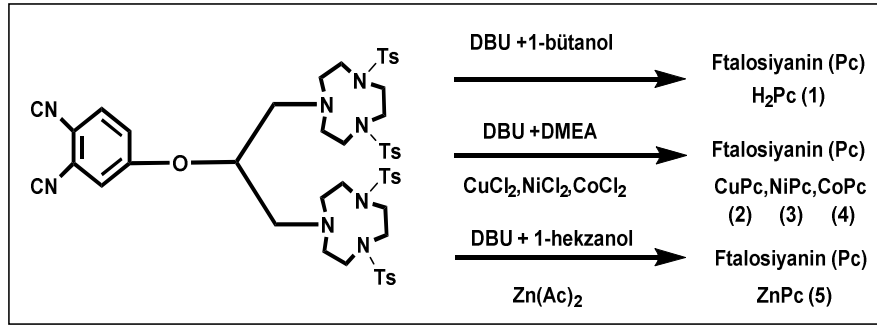
Elementel Analiz	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)
Hesaplanan	57,11	5,69	10,45	11,96
Bulunan	56,85	5,53	10,33	11,80

3.2.1.13 Çinko ftalosiyenin (ZnPc) (5) monomerinin sentezi

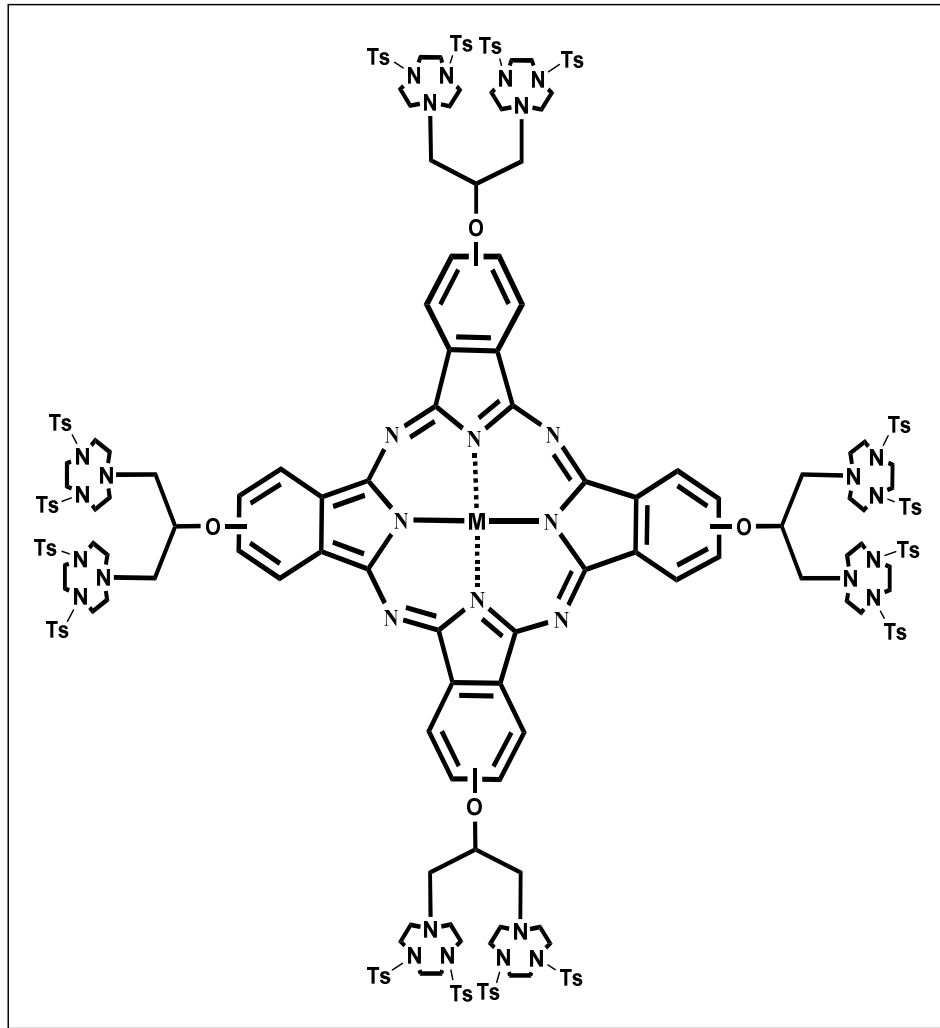
Bir balona 4-((1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-il)oksi)ftalonitril (**B**) bileşiğinden 2 g (1,9 mmol), 0,0871 g (0,5 mmol) susuz metal tuzu $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 20 mL 1-Hekzanol ve 3 damla DBU konuldu. $\text{N}_2(\text{g})$ atmosferi altında, 10 saat boyunca 160°C ayarlı ısıtıcı da karıştırıldı. Elde edilen yeşil renkli madde buzdolabında bir gün bekletildi ve elde edilen çökelekler süzüldü kurutuldu. Ürün önce etil alkol ve sonra dietil eter ile reflüks yapıldı süzüldü kurutuldu. Monomerik yapıda çinko ftalosiyenin bileşiği 1,05 g (Verim % 52,5) elde edildi. Sentezlenen ftalosiyeninler THF, DMF, CHCl_3 , DMSO da çözünmektedir.

Çizelge 3.7. Bileşik 5 (ZnPc)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)
Hesaplanan	57,03	5,68	10,43	11,94
Bulunan	56,73	5,52	10,35	11,88



Şekil 3.9. Metalsiz ve metalli 1,2,3,4,5 ftalosiyenin monomerlerinin sentezi

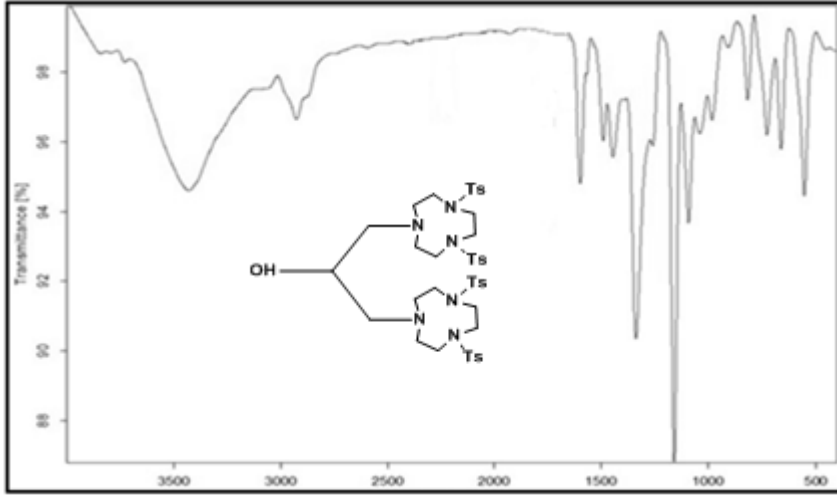


Şekil 3.10. Tez kapsamında sentezlenen 1,2,3,4,5 numaralı bileşiklerin tahmini yapısı

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

3.3 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Analiz Sonuçları

3.3.1 Bileşik (A) spektroskopik analiz sonuçları



Şekil 3.11. Bileşik (A)'ya ait IR spektrumu (KBr disk, cm⁻¹)

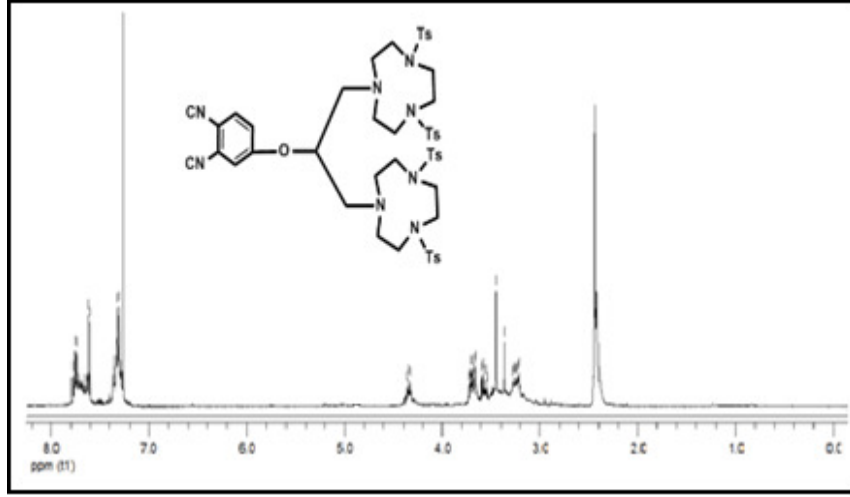
3457 cm⁻¹ de O-H gerilme, 2927, 2870 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme, 1596, 1521, 1459 cm⁻¹ aromatik -C=C- gerilme, 1339, 1157 cm⁻¹ -SO₂ gerilme, 1100 cm⁻¹ C-N-C gerilme titreşimlerine ait pikler görülmektedir.

3.3.2 Bileşik (B) spektroskopik analiz sonuçları



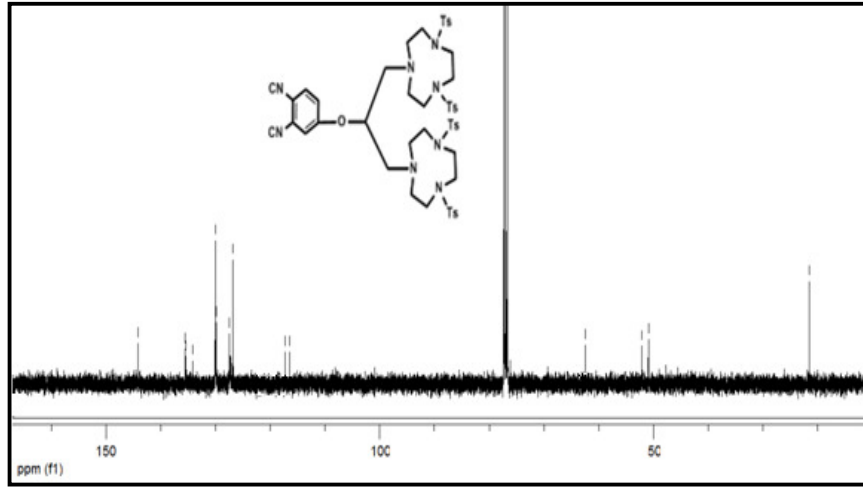
Şekil 3.12. Bileşik (B)'ye ait IR spektrumu (KBr disk, cm⁻¹)

3054 cm⁻¹ de aromatik C-H gerilme, 2957, 2890 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme, 2230 cm⁻¹ -C≡N gerilme, 1596, 1521, 1459 cm⁻¹ aromatik -C=C- gerilme, 1339, 1157 cm⁻¹ -SO₂ gerilme, 1236 cm⁻¹ C-O-C gerilme, 1100 cm⁻¹ C-N-C gerilme titreşimlerine ait pikler görülmektedir.



Şekil 3.13. Bileşik (B)'ye ait ^1H -NMR spektrumu ($\text{CDCl}_3\text{-}d_6/\text{TMS}$)

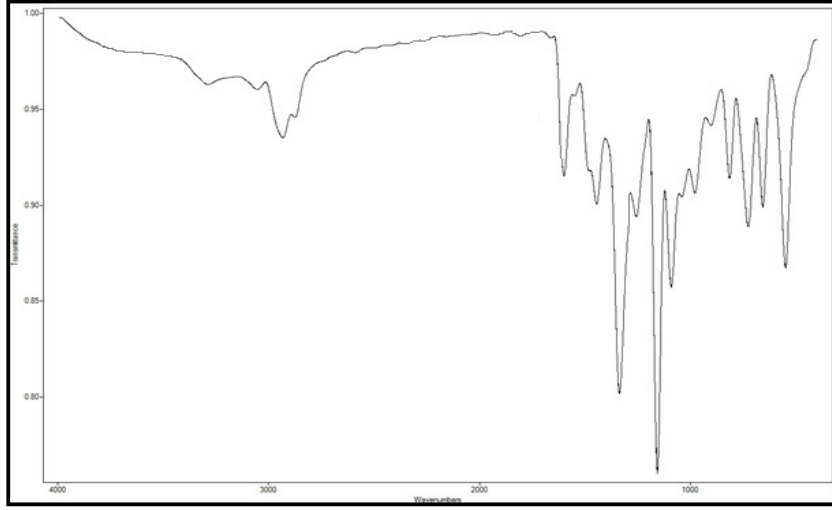
2,46 ppm: singlet (Aromatik CH_3 , metil protonları); 3.29-3.73 ppm: multiplet ($\text{CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(Ts)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(Ts)-CH}_2\text{-CH}_2$, grubundaki halka içi ve halka dışı metilen protonları); 4,32-4,36 ppm: multiplet (Alifatik CH, metin protonları); 7,31-7,77 ppm: multiplet (Aromatik CH, metin protonları).



Şekil 3.14. Bileşik (B)'ye ait ^{13}C -NMR spektrumu ($\text{CDCl}_3\text{-}d_6/\text{TMS}$)

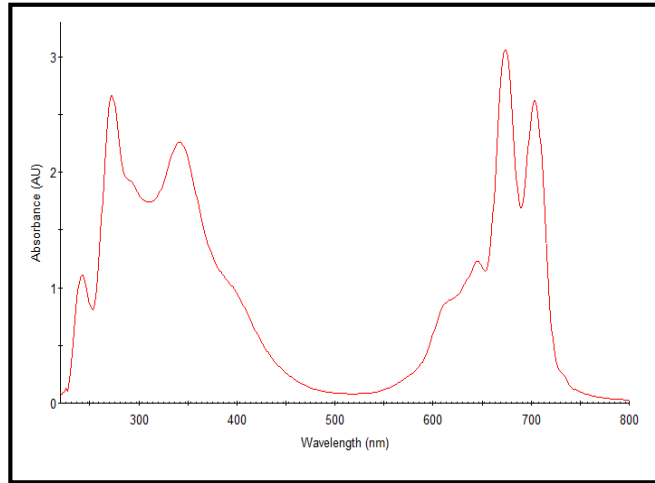
21,53 ppm Aromatik CH_3 karbonlarına, 50,92-52,07 ppm makrosiklik halkadaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ grubunda bulunan karbonlara, 63,44 ppm makrosiklik halka dışındaki -CH_2 karbonlarına, 116,61-117,12 ppm karakteristik $\text{-C}\equiv\text{N}$ karbonlarına, 126,83-135,57 ppm aromatik benzen karbonlarına, 143,46 ppm -SO_2 grubunun bağlı olduğu benzen karbonlarına ait bantlardır.

3.3.3 Metalsiz (H₂Pc) ftalosiyenin (1) spektroskopik analiz sonuçları



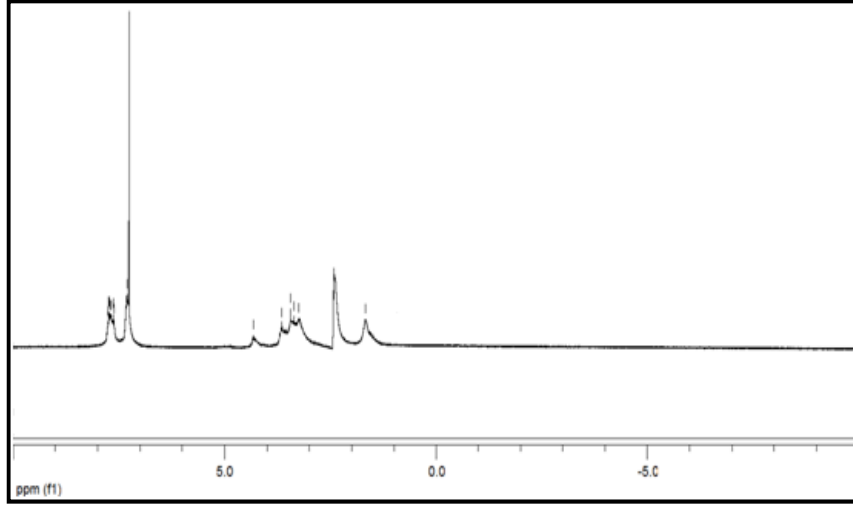
Şekil 3.15. Bileşik 1 (H₂Pc)'e ait IR spektrumu (KBr disk, cm⁻¹)

3290 cm⁻¹ N-H gerilme, 3052 cm⁻¹ aromatik C-H gerilme, 2957, 2890 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme, 1596, 1450 cm⁻¹ aromatik -C=C- gerilme, 1339, 1157 cm⁻¹ -SO₂ gerilme, 1236 cm⁻¹ C-O-C gerilme, 1100 cm⁻¹ C-N-C gerilme titreşimlerine ait pikler görülmektedir.



Şekil 3.16. Bileşik 1 (H₂Pc)'e ait UV/Vis spektrumu (λ_{max} /nm, DMF)

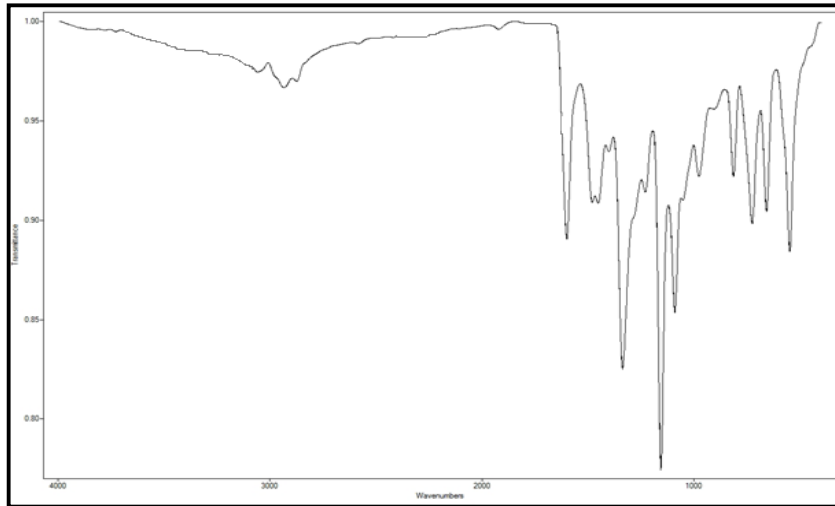
Soret (B bandı) bölgesi: 341 nm'de, Q bandı bölgesi: 673, 703 nm'de görülmektedir.



Şekil 3.17. Bileşik 1 (H₂Pc)'e ait ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃-d₆/TMS)

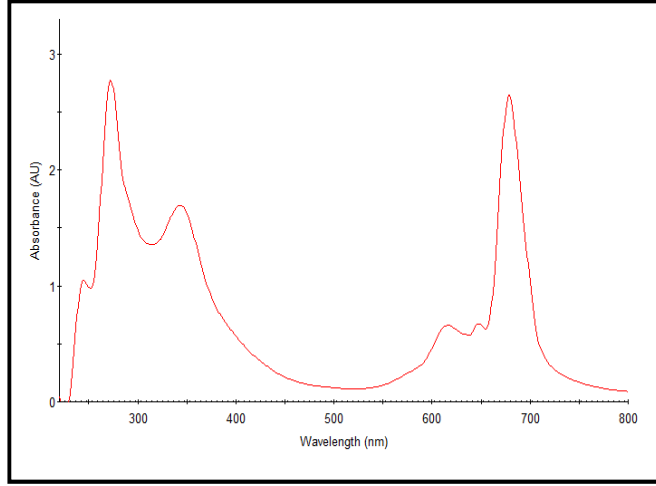
2,42 ppm: singlet (Aromatik CH₃, metil protonları); 3,24-3,64 ppm: multiplet (CH₂-N-CH₂-CH₂-N(Ts)-CH₂-CH₂-N(Ts)-CH₂-CH₂, grubundaki halka içi ve halka dışı metilen protonları); 4,29-4,31 ppm: singlet (Alifatik CH, metin protonları); 7,30-7,76 ppm: multiplet (Aromatik CH, metin protonları).

3.3.4 Bakır ftalosiyanın (CuPc) (2) spektroskopik analiz sonuçları



Şekil 3.18. Bileşik 2 (CuPc)'ye ait IR spektrumu (KBr disk, cm⁻¹)

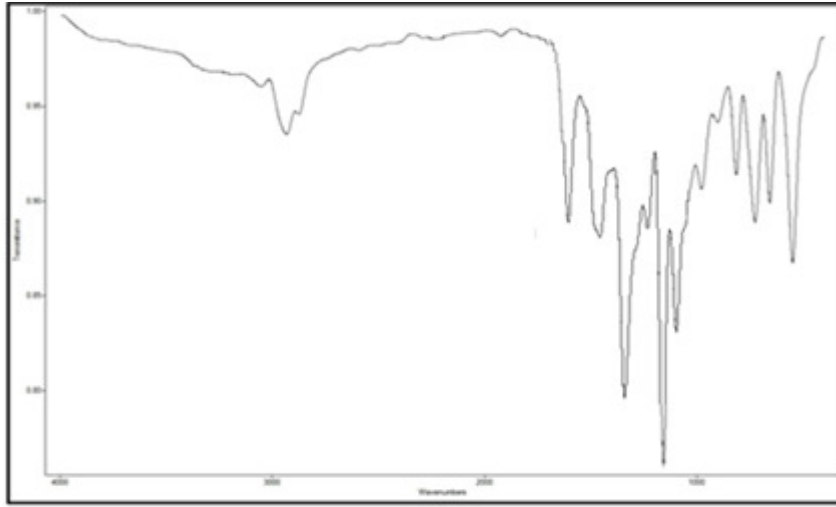
3050 cm⁻¹ de aromatik C-H gerilme, 2927, 2870 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme, 1596, 1490, 1455 cm⁻¹ aromatik -C=C- gerilme, 1339, 1157 cm⁻¹ -SO₂ gerilme, 1236 cm⁻¹ C-O-C gerilme, 1100 cm⁻¹ C-N-C gerilme titreşimlerine ait pikler görülmektedir.



Şekil 3.19. Bileşik 2 (CuPc)'ye ait UV/Vis spektrumu (λ_{\max} /nm, DMF)

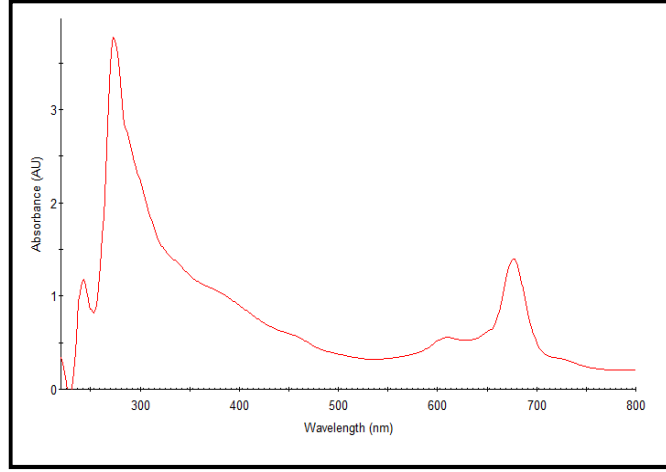
Soret (B bandı) bölgesi: 343 nm'de, Q bandı bölgesi: 616 (omuz), 679 nm'de görülmektedir.

3.3.5 Nikel ftalosiyanın (NiPc) (3) spektroskopik analiz sonuçları



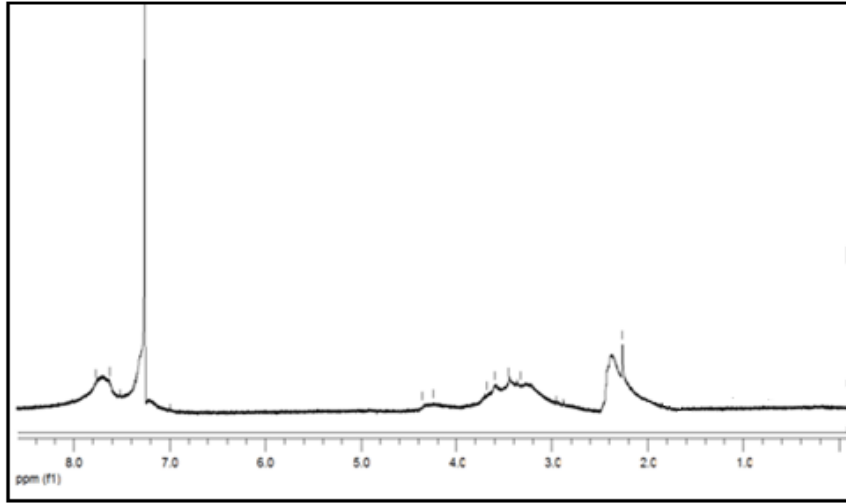
Şekil 3.20. Bileşik 3 (NiPc)'e ait IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1})

3052 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme, 2957, 2890 cm^{-1} alifatik C-H gerilme, 1596, 1453 cm^{-1} aromatik -C=C- gerilme, 1339, 1157 cm^{-1} -SO₂ gerilme, 1236 cm^{-1} C-O-C gerilme, 1100 cm^{-1} C-N-C gerilme titreşimlerine ait pikler görülmektedir.



Şekil 3.21. Bileşik 3 (NiPc)'e ait UV/Vis spektrumu (λ_{\max} /nm, DMF)

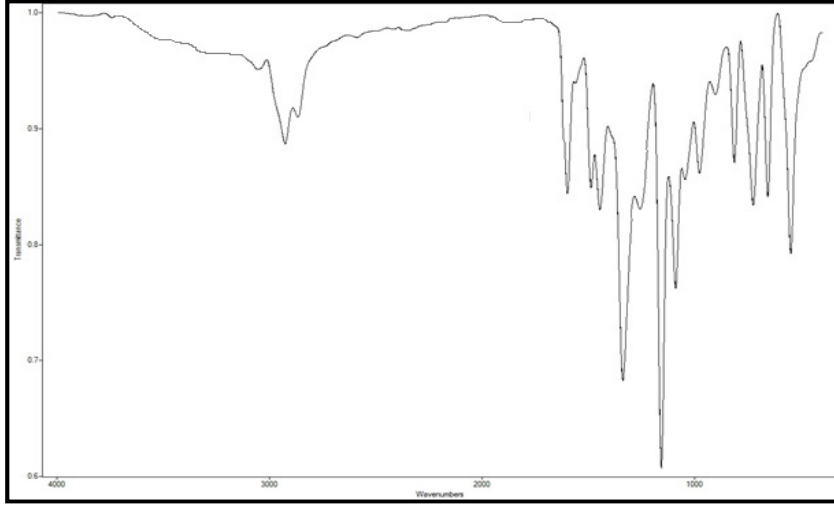
Soret (B bandı) bölgesi: 325 nm'de, Q bandı bölgesi: 610 (omuz), 676 nm'de görülmektedir.



Şekil 3.22. Bileşik 3 (NiPc)'e ait ^1H -NMR spektrumu ($\text{CDCl}_3\text{-}d_6/\text{TMS}$)

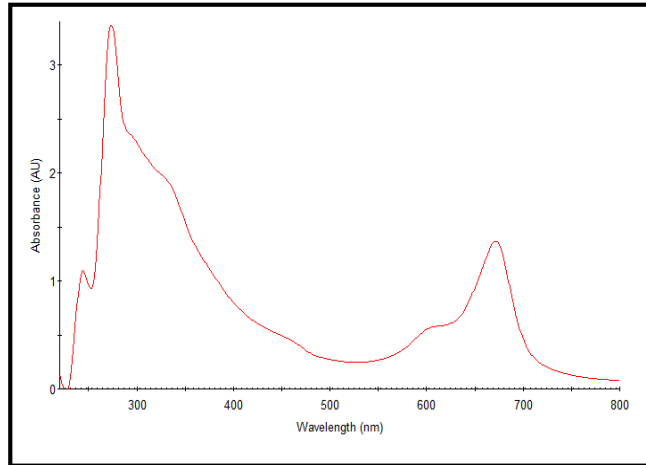
2,36 ppm: singlet (Aromatik CH_3 , metil protonları); 3.26-3.68 ppm: multiplet ($\text{CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(Ts)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(Ts)-CH}_2\text{-CH}_2$, grubundaki halka içi ve halka dışı metilen protonları); 4,24-4,36 ppm: multiplet (Alifatik CH, metin protonları); 7,62-7,77 ppm: multiplet (Aromatik CH, metin protonları).

3.3.6 Kobalt ftalosiyenin (CoPc) (4) spektroskopik analiz sonuçları



Şekil 3.23. Bileşik 4 (CoPc)'e ait IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1})

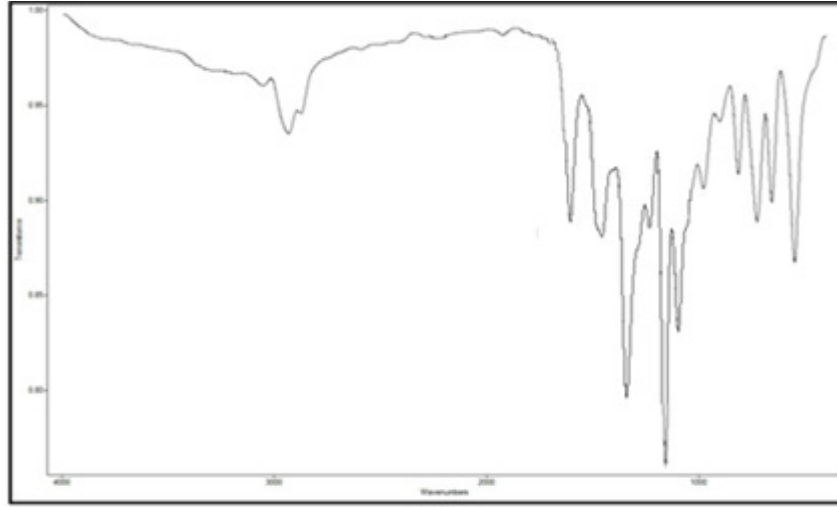
3052 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme, 2957, 2890 cm^{-1} alifatik C-H gerilme, 1596, 1493, 1455 cm^{-1} aromatik -C=C- gerilme, 1339, 1157 cm^{-1} -SO₂ gerilme, 1236 cm^{-1} C-O-C gerilme, 1100 cm^{-1} C-N-C gerilme titreşimlerine ait pikler görülmektedir.



Şekil 3.24. Bileşik 4 (CoPc)'e ait UV/Vis spektrumu (λ_{max} /nm, DMF)

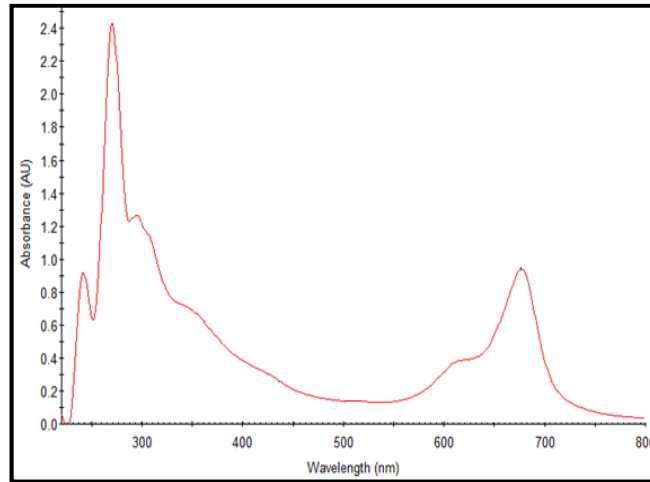
Soret (B bandı) bölgesi: 330 nm'de , Q bandı bölgesi: 602 (omuz), 671 nm'de görülmektedir.

3.3.7 Çinko ftalosiyanın (ZnPc) (5) spektroskopik analiz sonuçları



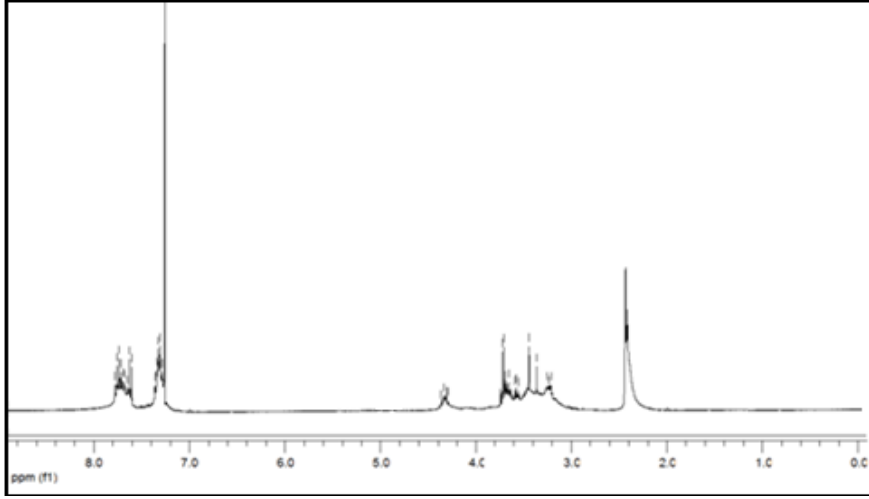
Şekil 3.25. Bileşik 5 (ZnPc)'e ait IR spektrumu (KBr disk, cm^{-1})

3052 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme, 2957, 2890 cm^{-1} alifatik C-H gerilme, 1596, 1453 cm^{-1} aromatik -C=C- gerilme, 1339, 1157 cm^{-1} -SO₂ gerilme, 1236 cm^{-1} C-O-C gerilme, 1100 cm^{-1} C-N-C gerilme titreşimlerine ait pikler görülmektedir.



Şekil 3.26. Bileşik 5 (ZnPc)'e ait UV/Vis spektrumu (λ_{max} /nm, DMF)

Soret (B bandı) bölgesi: 356 nm'de, Q bandı bölgesi 612 (omuz), 682 nm'de görülmektedir.



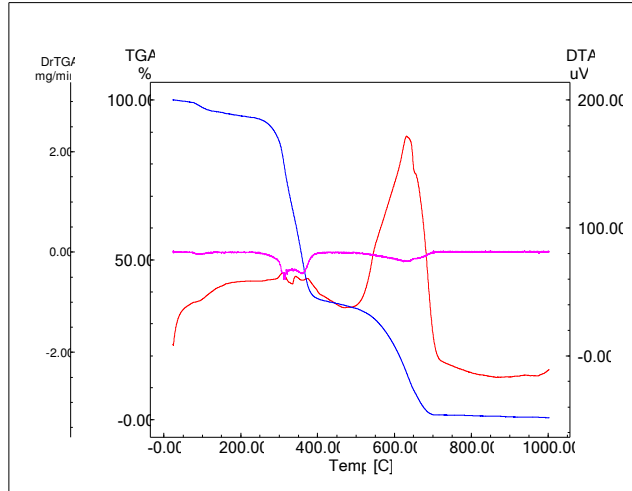
Şekil 3.27. Bileşik 5 (ZnPc)'e ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ($\text{CDCl}_3-d_6/\text{TMS}$)

2,40 ppm: singlet (Aromatik CH_3 , metil protonları); 3.21-3,72 ppm: multiplet ($\text{CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(Ts)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(Ts)-CH}_2\text{-CH}_2$, grubundaki halka içi ve halka dışı metilen protonları); 4,29-4,36 ppm: multiplet (Alifatik CH, metin protonları); 7,28-7,77 ppm: multiplet (Aromatik CH, metin protonları).

3.4 Sentezlenen Ftalosiyenin Monomerlerinin Termal Analiz Sonuçları

Sentezlenen tüm bileşikleri bileşiklerin TG/DTA eğrileri Shimadzu DTG-60 cihazında 10 °C/dk.ısıtma hızında,saf kuru hava atmosferinde, 20 mL/dk.gaz akış hızında, 20-1000 °C aralığında, 5-10 mg madde kullanılarak kaydedilmiştir.

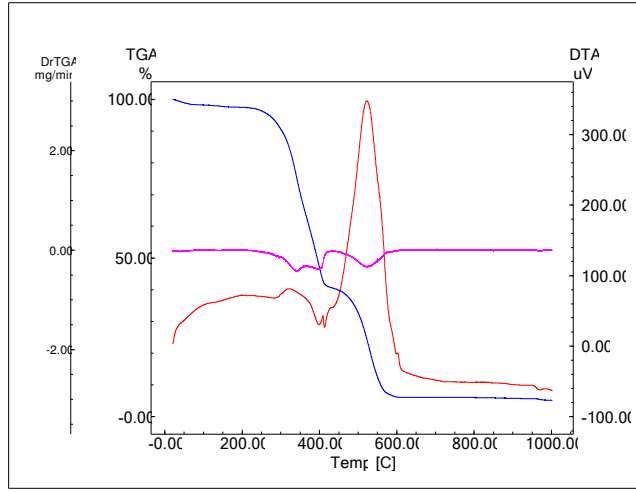
3.4.1 Metalsiz (H₂Pc) ftalosiyenin (1) monomerine ait TG/DTA eğrileri



Şekil 3.28. Bileşik 1 (H₂Pc)'e ait TG/DTA eğrileri

Kaydedilen termik analiz eğrilerinde 23-137°C aralığında gözlenen % 3,7'lik ağırlık kaybının ftalosiyenin bileşiminin içerdiği çözücüden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sıcaklıktan sonra metalsiz ftalosiyenin iki basamaklı bir bozunmaya uğramaktadır. İlk basamak 137-435°C aralığında % 59,6'lık kütle kaybına karşılık gelmektedir. İkinci basamak 435-675°C aralığındaki ekzotermik % 36,6'lık kütle kaybına karşılık gelmektedir. Bu sıcaklık değerinden sonra ftalosiyenin bileşiği tamamen bozunmaktadır.

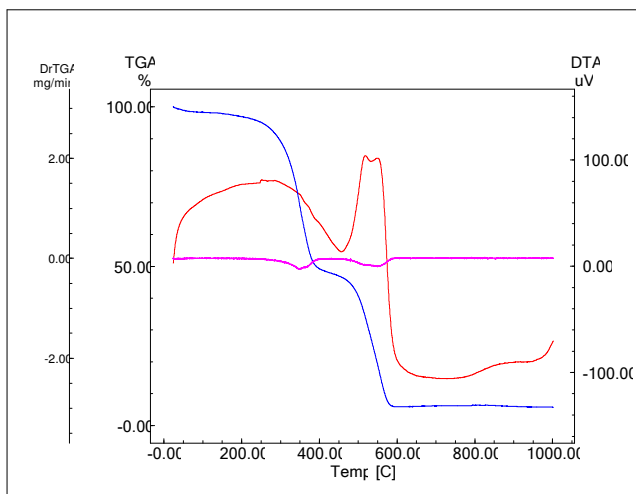
3.4.2 Bakır ftalosiyanın (CuPc) (2) monomerine ait TG/DTA eğrileri



Şekil 3.29. Bileşik 2 (CuPc)'e ait TG/DTA eğrileri

Kaydedilen termik analiz eğrilerinde 21-118°C aralığında gözlenen % 1,9'luk ağırlık kaybının ftalosiyanın bileşiğinin içerdiği çözücünden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sıcaklıktan sonra bakır ftalosiyanın metalsiz ftalosiyanın bileşiğine benzer şekilde iki basamaklı bir bozunmaya uğramaktadır. İlk basamak 118-430°C aralığında % 57,5'lik kütle kaybına karşılık gelmektedir. İkinci basamak 430-635°C aralığında ekzotermik olarak % 36,9'luk kütle kaybına karşılık gelmektedir. Bozunmadan artı kalan % 3,7'lik kütle bakır oksite ait olduğu düşünülmektedir.

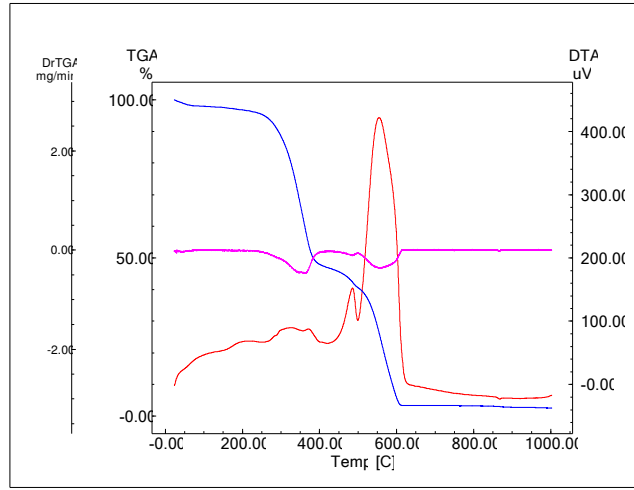
3.4.3 Nikel ftalosiyanın (NiPc) (3) monomerine ait TG/DTA eğrileri



Şekil 3.30. Bileşik 3 (NiPc)'e ait TG/DTA eğrileri

Kaydedilen termik analiz eğrilerinde 23-131°C aralığında gözlenen % 1,9'luk ağırlık kaybının ftalosiyanın bileşiminin içerdiği çözücünden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sıcaklıktan sonra nikel ftalosiyanın metallsiz ftalosiyanın bileşimine ve diğer metalli ftalosiyanın bileşiklerine benzer şekilde iki basamaklı bir bozunmaya uğramaktadır. İlk basamak 131-411°C aralığında % 50,5'lik kütle kaybına karşılık gelmektedir. İkinci basamak 411-614 °C aralığında ekzotermik olarak % 43,8'lik kütle kaybına karşılık gelmektedir. Bozunmadan arta kalan % 3,8'lik kütle nikel oksite ait olduğu düşünülmektedir.

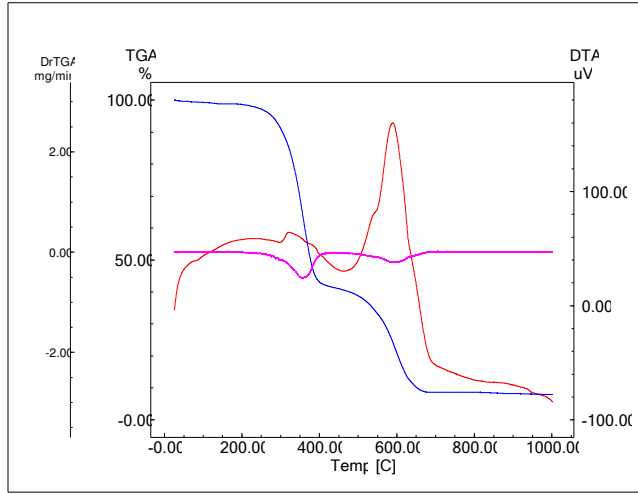
3.4.4 Kobalt ftalosiyanın (CoPc) (4) monomerine ait TG/DTA eğrileri



Şekil 3.31. Bileşik 4 (CoPc)'e ait TG/DTA eğrileri

Kaydedilen termik analiz eğrilerinde 23-98°C aralığında gözlenen % 2,2'lik ağırlık kaybının ftalosiyanın bileşiminin içerdiği çözücünden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sıcaklıktan sonra kobalt ftalosiyanın metallsiz ftalosiyanın bileşimine benzer şekilde iki basamaklı bir bozunmaya uğramaktadır. İlk basamak 98-413°C aralığında % 50,7'lik kütle kaybına karşılık gelmektedir. İkinci basamak 413-634°C aralığında ekzotermik olarak % 43,9'luk kütle kaybına karşılık gelmektedir. Bozunmadan arta kalan % 3,2'lik kütle kobalt oksite ait olduğu düşünülmektedir.

3.4.5 Çinko ftalosiyanın (ZnPc) (5) monomerine ait TG/DTA eğrileri



Şekil 3.32. Bileşik 5 (ZnPc)'e ait TG/DTA eğrileri

Kaydedilen termik analiz eğrilerinde 25-194°C aralığında gözlenen % 2,2'lik ağırlık kaybının ftalosiyanın bileşiğinin içerdiği çözücüden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sıcaklıktan sonra çinko ftalosiyanın diğer metalli ve metalsiz ftalosiyanın bileşiklerine benzer şekilde iki basamaklı bir bozunmaya uğramaktadır. İlk basamak 194-429 °C aralığında % 57,2'lik kütle kaybına karşılık gelmektedir. İkinci basamak 429-695°C aralığında ekzotermik olarak % 36,8'lik kütle kaybına karşılık gelmektedir. Bozunmadan arta kalan % 3,8'lik kütle çinko oksite ait olduğu düşünülmektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında 4-Nitroftalonitril [114], *N,N'*-(etan-1,2-diil)bis(4-metilbensülfonamid) [115], Bis(2-kloroetil)amin hidroklorür [116], 1,4-ditosil-1,4,7-triazonan [117], 1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-ol (**A**) [118] ve 4-nitroftalonitril ile 1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-ol (**A**) DMF içerisinde N₂(g) atmosferi altında susuz potasyum karbonat (K₂CO₃) varlığında 60°C'deki reaksiyonu sonucunda 4-((1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-il)oksi)ftalonitril (**B**) bileşiği sentezlendi.

Sentezlenen (**B**) bileşiğinden önce metalsiz ftalosiyanın elde etmek için 1-bütanol çözücüsü ve DBU (1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) varlığında N₂(g) atmosferi altında 120°C'de manyetik karıştırıcılı ısıtıcı da karıştırılarak 10 saatte reaksiyon gerçekleşerek yeşil renkli H₂Pc (**1**), metalli ftalosiyaninleri elde etmek için sırasıyla uygun susuz metal tuzları CuCl₂, NiCl₂, CoCl₂ kullanılarak *N,N*-Dimetiletanolamin çözücüsü ve DBU varlığında N₂(g) atmosferi altında 140°C'de 5 saatte, susuz Zn(CH₃COO)₂ ve 1-hekzanol çözücüsü DBU varlığında N₂(g) atmosferi altında 160°C'de 10 saatte manyetik karıştırıcılı ısıtıcı da reaksiyon gerçekleşerek hedeflenen yeşil renkli CuPc (**2**), NiPc (**3**), CoPc (**4**), ZnPc (**5**) elde edildi. Elde edilen tüm bileşiklerin yapıları IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TG/DTA, UV-Vis, elementel analiz ile aydınlatılmıştır. Sonuçlar moleküllerin önerilen yapıları ile uyum içerisindedir.

Bu çalışmada 4-((1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2 il)oksi)ftalonitril (**B**) bileşiği, 1 tane metalsiz (H₂Pc) ve 4 tane metalli (CuPc, CoPc, NiPc, ZnPc) ftalosiyanın olmak üzere 6 tane literatürde olmayan yeni bileşikler sentezlenmiştir ve ftalosiyanın dünyasına kazandırılmıştır.

¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları CDCl₃-d₆ çözücüsünde kaydedilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr disk ile alınmış ve analiz için karakteristik titreşim frekansları değerlendirilmiştir. Ayrıca sentezlenen ftalosiyaninlerin UV/Vis spektrumları DMF içinde alınmıştır.

Bileşik (A)'nın IR spektrumunda 3457 cm⁻¹ de O-H gerilme, 2927, 2870 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme, 1596, 1521, 1459 cm⁻¹ aromatik -C=C- gerilme, 1339, 1157 cm⁻¹ -SO₂ gerilme, 1100 cm⁻¹ C-N-C gerilme titreşimlerine ait bantlar görülmektedir.

Bileşik (B)'nin IR spektrumunda fonksiyonel grup değişimi başarılı bir şekilde gerçekleşmiş ve O-H grubu bandının kaybolup, 2230 cm⁻¹ -C≡N gerilme titreşimleri bandı görülmüştür. Ayrıca 3054 cm⁻¹ de aromatik C-H gerilme, 2957, 2890 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme, 1596, 1521, 1459 cm⁻¹ aromatik -C=C- gerilme, 1339, 1157cm⁻¹ -SO₂ gerilme, 1236 cm⁻¹ C-O-C gerilme, 1100 cm⁻¹ C-N-C gerilme titreşimlerine ait bantlar görülmektedir.

Bileşik (B)'nin H-NMR spektrumunda 2,46 ppm: singlet (Aromatik CH₃, metil protonları); 3.29-3,73 ppm: multipler (CH₂-N-CH₂-CH₂-N(Ts)-CH₂-CH₂-N(Ts)-CH₂-CH₂, grubundaki halka içi ve halka dışı metilen protonları); 4,32-4,36 ppm: multipler (Alifatik CH, metin protonları); 7,31-7,77 ppm: multipler (Aromatik CH, metin protonları).

Bileşik (B)'nin ¹³C-NMR spektrumunda 21,53 ppm Ar-CH₃ karbonlarına, 50,92-52,07 ppm makrosiklik halkadaki N-CH₂-CH₂-N grubunda bulunan karbonlara, 63,44 ppm makrosiklik halka dışındaki -CH₂ karbonlarına, 116,61-117,12 ppm karakteristik -C≡N karbonlarına, 126,83-135,57 ppm aromatik benzen karbonlarına, 143,46 ppm -SO₂ grubunun bağlı olduğu benzen karbonlarına ait bantlardır.

H₂Pc (1), CuPc (2), NiPc (3), CoPc (4), ZnPc (5) bileşiklerinin IR spektrumlarında ftalonitril bileşiğine ait 2230 cm⁻¹'deki keskin -C≡N bandının kaybolması ftalonitril bileşiğinin siklotetramerizasyona uğradığını ve ftalosiyaninlerinin oluştuğunu göstermektedir.

H₂Pc (1)'nin IR spektrumunda 3290 cm⁻¹ de diğer ftalosiyaninlerden farklı N-H gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Ayrıca 3052 cm⁻¹ aromatik C-H gerilme, 2957, 2890 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme, 1596, 1450 cm⁻¹ aromatik -C=C- gerilme, 1339, 1157 cm⁻¹ -SO₂ gerilme, 1236 cm⁻¹ C-O-C gerilme, 1100 cm⁻¹ C-N-C gerilme titreşimlerine ait bantlar görülmektedir.

H₂Pc (1)'nin ¹H-NMR spektrumunda 2,42 ppm: singlet (Aromatik CH₃, metil protonları); 3,24-3,64 ppm: multipler (CH₂-N-CH₂-CH₂-N(Ts)-CH₂-CH₂-N(Ts)-CH₂-CH₂, grubundaki halka içi ve halka dışı metilen protonları); 4,29-4,31 ppm: singlet (Alifatik CH, metin protonları); 7,30-7,76 ppm: multipler (Aromatik CH, metin protonları).

Ftalosiyenin bileşiklerinin oluştuğunun en iyi göstergesi onların UV/Vis spektrumlarıdır. Ftalosiyeninlerin UV/Vis spektrumlarında karakteristik bandlarla tanınırlar.

Metalsiz H₂Pc (**1**) en önemli göstergesi olan Q bandının ikiye yarılması, spektrumda 673-703 nm'de görülmüştür. Ayrıca B bandı olarak isimlendirilen karakteristik soret bandı 341 nm'de gözlenmiştir.

CuPc (**2**)'nin IR spektrumunda 3050 cm⁻¹ de aromatik C-H gerilme, 2927, 2870 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme, 1596, 1455 cm⁻¹ aromatik -C=C- gerilme, 1339, 1157 cm⁻¹ -SO₂ gerilme, 1236 cm⁻¹ C-O-C gerilme, 1100 cm⁻¹ C-N-C gerilme titreşimlerine ait bantlar görülmektedir.

CuPc (**2**)'nin UV spektrumunda Soret (B bandı) bölgesi: 343 nm'de, Q bandı bölgesi: 616 (omuz), 679 nm'de görülmektedir.

NiPc (**3**)'nin IR spektrumunda 3052 cm⁻¹ de aromatik C-H gerilme, 2957, 2890 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme, 1596, 1453 cm⁻¹ aromatik -C=C- gerilme, 1339, 1157 cm⁻¹ -SO₂ gerilme, 1236 cm⁻¹ C-O-C gerilme, 1100 cm⁻¹ C-N-C gerilme titreşimlerine ait bantlar görülmektedir.

NiPc (**3**)'nin ¹H-NMR spektrumunda 2,36 ppm: singlet (Aromatik CH₃, metil protonları); 3,26-3,68 ppm: multiplet (CH₂-N-CH₂-CH₂-N(Ts)-CH₂-CH₂-N(Ts)-CH₂-CH₂, grubundaki halka içi ve halka dışı metilen protonları); 4,24-4,36 ppm: multiplet (Alifatik CH, metin protonları); 7,62-7,77 ppm: multiplet (Aromatik CH, metin protonları).

NiPc (**3**)'nin UV spektrumunda Soret (B bandı) bölgesi: 325 nm'de, Q bandı bölgesi: 610 (omuz), 676 nm'de görülmektedir.

CoPc (**4**)'nin IR spektrumunda 3052 cm⁻¹ de aromatik C-H gerilme, 2957, 2890 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme, 1596, 1493, 1455 cm⁻¹ aromatik -C=C- gerilme, 1339, 1157 cm⁻¹ -SO₂ gerilme, 1236 cm⁻¹ C-O-C gerilme 1100 cm⁻¹ C-N-C gerilme titreşimlerine ait bantlar görülmektedir.

CoPc (**4**)'nin UV spektrumunda Soret (B bandı) bölgesi: 330 nm de , Q bandı bölgesi: 602 (omuz), 671 nm de görülmektedir.

ZnPc (**5**)'nin IR spektrumunda 3052 cm⁻¹ de aromatik C-H gerilme, 2957, 2890 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme, 1596, 1453 cm⁻¹ aromatik -C=C- gerilme, 1339, 1157 cm⁻¹ -SO₂ gerilme, 1236 cm⁻¹ C-O-C gerilme, 1100 cm⁻¹ C-N-C gerilme titreşimlerine ait bantlar görülmektedir.

ZnPc (5)'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 2,40 ppm: singlet (Aromatik CH_3 , metil protonları); 3.21-3,72 ppm: multipler ($\text{CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(Ts)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(Ts)-CH}_2\text{-CH}_2$, grubundaki halka içi ve halka dışı metilen protonları); 4,29-4,36 ppm: multipler (Alifatik CH, metin protonları); 7,28-7,77 ppm: multipler (Aromatik CH, metin protonları).

ZnPc (5)'nin UV spektrumunda Soret (B bandı) bölgesi: 356 nm'de, Q bandı bölgesi 612 (omuz), 682 nm'de görülmektedir.

Bakır ve kobalt içeren ftalosiyanınların paramanyetik özellikte olmasından dolayı $^1\text{H-NMR}$ verileri alınamamıştır. Çinko ve nikel ftalosiyanınların $^1\text{H-NMR}$ spektrumları başlangıç maddesi olan ftalonitril bileşiğinin spektrumlarına göre daha yayvan ve geniş pikler içermektedir. $\text{H}_2\text{Pc(1)}$ $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yapıda $-\text{NH}$ pikinin görülmemesinin nedeni agregasyon olabileceğindedir [46].

TG/DTA verilerine bakıldığında metal içermeyen ftalosiyanın bileşiğinin $\text{H}_2\text{Pc(1)}$ termik analiz eğrilerinde adsorbe edilen çözücünün uzaklaşmasının ardından 250-675°C aralığında iki basamaklı bozunmaya uğradığı görülmektedir. Metalli ftalosiyanınlarda metalsiz ftalosiyanın bileşiğine benzer şekilde iki basamaklı bozunma sergilemektedir. CuPc(2) bileşiği için bu bozunma 258-635°C aralığında, NiPc(3) için 256-614°C aralığında, CoPc(4) için 252-634°C aralığında ve son olarak ZnPc(5) bileşiği için 255-695°C aralığında gerçekleşmektedir. Metal içeren ftalosiyanın bileşiklerinin metalsiz ftalosiyanın bileşiğine göre termik kararlılığının kısmen daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Sentezlenen tüm bileşikler kristallendirme, ekstraksiyon, reflüks gibi yöntemler kullanılarak saflaştırılmıştır. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında teorik ve deneysel değerlerin birbiriyle uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında 5 tane literatürde olan bileşik, 6 tanede literatürde olmayan orjinal bileşikler sentezlenmiştir.

Yapılan tüm sentez çalışmaları klasik sentez metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen tüm bileşikler çeşitli saflaştırma yöntemleri kullanılarak saflaştırılmış ve açık yapıları IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TG/DTA, UV-Vis, elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Spektroskopik veriler önerilen yapılarla uyum içerisindedir.

Elde edilen ftalosiyanın bileşiklerinin çözünürlükleri önem teşkil etmektedir. Yapıdaki ligant gruplar ftalosiyanın çözünürlüğünü etkilemektedir. Bu yüzden çalışma sonucunda elde edilen ftalosiyanın bileşiklerinde çözünürlük denemesi yapılmış ve yapıların THF, DMF, DMSO ve CHCl₃ gibi çözücülerde çözüldüğü gözlenmiştir. Bileşiklerin fiziksel, biyolojik ve tıbbi alanlarda kullanımları adına çözünürlük özellikleri sevindiricidir. Ftalosiyanın organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makro halkanın çevresel pozisyonlarına uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplar süstitüe ederek veya merkez atoma aksiyal ligandlar eklenerek arttırılabilir.

Bundan sonra yapılacak çalışmalarda yapıdaki tosil grupları çıkarılarak aza makrosiklik halkanın merkezine, ftalosiyanın merkezindeki ile aynı ve ftalosiyanın merkezindekinden farklı olmak üzere metal yerleştirilip sandviç tipi ligantlar ve sandviç tipi ftalosiyanınler sentezlenip özellikleri incelenebilir.

İlerde yapılabilecek çalışmalara öneriler olarak, aza makrosiklik grup içeren ftalosiyanınlerin çözünürlüklerini artıracak süstitüentler kullanılıp, yaygın çözücülerde daha iyi çözünen ftalosiyanın bileşikleri sentezlenip bu bileşiklerin çeşitli fiziksel, biyolojik ve tıbbi özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] McKeown N. B., 1998. Phthalocyanine Materials: Synthesis, structure and function, Cambridge University Pres., Cambridge.
- [2] Leznoff C. C., Lever A.B.P., 1989. Phthalocyanines: Properties and Application, 1, VCH, Weinheim.
- [3] Berezin B. D., 1981. Coordination Coumpouns of Porphyrins and Phthalocyanines, Wiley, New York.
- [4] Eberhardt W. and Hanack M., 1998. Synthesis of hexadecaalkyl-substituted metal phthalocyanines, Synthesis, 1760-1764.
- [5] Hanack M., Lang M., 1994. Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related Compounds, Adv. Mater., 6, 819-833.
- [6] Schlettwein D., Wöhrle D., Jaeger N. I., 1989. Reversible Reduction and Reoxidation of Thin-Films of Tetrapyrazinotetraazaporphyrins, J. Electrochem. Soc., 136, 2882-2886.
- [7] Dogo S., Germain J. P., Maleysson C., Pauly A., 1992. Interaction Of NO₂ with Copper Phthalocyanine Thin-Films .2. Application to Gas Sensing, Thin Solid Films, 219, 251-256.
- [8] Simon J., Sirlin C., 1989. Mesomorphic Molecular Materials for Electronics, Optoelectronics, Iono-Electronics - Octaalkyl-Phthalocyanine Derivatives, Pure Appl Chem., 61, 1625-1629.
- [9] Torre de la G., Vazquez P., Agullo-Lopez F., Torres T., 1998. Phthalocyanines and Related Compounds: Organic Targets for Nonlinear Optical Applications, J. Mater. Chem., 8, 1671-1683.
- [10] Cook M. J., McKeown N. B., Simmons J. M., Thomson A. J., Daniel M. F., Harrison K. J., et al, 1991. Spectroscopic and X-Ray-Diffraction Study of Langmuir-Blodgett Films of Some 1,4,8,11,15,18-Hexaalkyl-22,25-Bis(Carboxypropyl)-Phthalocyanines, J. Mater. Chem., 1, 121- 127.
- [11] Lin W., Jensen T. J., Fronczek F. R., Hammer R. P., Smith K. M., Vicente M.G.H., 2005. Synthesis and Cellular Studies of Nonagregated Water-Soluble Pthalocyanines, J. Med. Chem., 48, 1033-1041.
- [12] Boyle R. W., Leznoff C. C., Van Lier J. E., 1993. Biological-Activities of Phthalocyanines. 16. Tetrahydroxy- and Tetraalkylhydroxy Zinc Phthalocyanines-Effect of Alkyl Chain-Length on In vitro and In vivo Photodynamic Activities, Br. J. Cancer, 67, 1177-1181.
- [13] Ogunsipe A., Nyokong T., 2005. Photophysical and photochemical studies of sulphonated non-transition metal phthalocyanines in aqueous and non-aqueous media.J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 173, 211-220.

- [14] Kahl S. B., Li J., 1996. Synthesis and Characterization of a Boronated Metallophthalocyanine for Boron Neutron Capture Therapy, *Inorg. Chem.*, 35, 3878-3880.
- [15] Filippis M. P., Dei D., Roncucci G., 2000. Synthesis of a new water-soluble octacationic pthalocyanine derivative for PDT, 41, 9143-9147.
- [16] Sharman W. M., Kudrevich S. V., Van Lier J. E., 1996. Novel water-soluble phthalocyanines substituted with phosphanate moieties on the benzo ring, 37, 5831-5834.
- [17] Zhu Y. J., Huang J. D., Jiang X. J., Sun J. C., 2006. Novel silicon phthalocyanines axially modified by morpholine: Synthesis, complexation with serum protein and in vitro photodynamic activity, 9, 473-477.
- [18] Moser F. H. and Thomas A. L., 1983a. *The Phthalocyanines: Manufacture and Applications* vol.2 1983, CRC Pres, Boca Raton, Florida. 157 p.
- [19] Moser F. H. and Thomas A. L., 1983. *The Phthalocyanine, Manufacture and Applications*, CRC, Boca Raton, Florida, 11.
- [20] Leznoff C. C. and Lever A. B. P., 1989. *Phthalocyanines Properties and Application*, VCH, Weinheim, Vol., 4.
- [21] Ahsen V., Gürek A. G., Luneau D. and Pecaut J. *Inorg. Chem.*, 2001. 40: 18, 4793.
- [22] Meller A. and Ossko A. *Monatsh. Chem.*, 1972. 103: 150.
- [23] Clarkson G. J., Hassan B. M., Maloney D. R. M. and Mckeown N. B., 1996. Thermotropic and Lyotropic Mesophase Behavior of Some Novel Phthalocyanine Centered Poly (oxyethylene), *Macromolecules*, 29: 1854-1856.
- [24] Hamuryudan E., Merey S., Bayır Z. A., 2003. Synthesis of Phthalocyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkylthio Groups, *Dyes and Pigments*, 59, 263-268.
- [25] Ali H., Van Lier J. E., 1999. Metal Complexes as Photo and Radiosensitizers, *Chem. Rev.*, 99, 2379-2450.
- [26] Hanack M., Renz G., Ströhle J. Schmid S., 1991. Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-Naphthalocyaninato) Iron Compounds and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, *J. Org. Chem.*, 56, 3501-3509.
- [27] George R. D., Snow A.W., Millan P. F. and Burrows V. A., 1992. Synthesis and Characterization of an oligomeric mercury-bridged phthlacyanine. *Journal of the American Chemical Society*, 114: 8286–8287.
- [28] Ercolani C., 2000. Diphthalocyanine Metal Complexes and Their Anlogues. *Journal of Porphyrins Phthalocyanines*, 4, 340–343.
- [29] Marks T. J. Stojakovic D. R., 1978. Large Metal-Ion Centered Template Reactions Chemical and Spectra Studies of The "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis (1- iminoisindolate) Uranium(VI) and Its Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1695-1705.

- [30] Day V. W., Harks T. J., Wachter W. A., 1975. Large metal ion-centered Template Reactions. Uranyl complex of Cyclopentakis (2- iminoisoindoline), *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 4519-4527.
- [31] Claessens C. G., Gonzalez-Rodriguez D. and Torres T., 2002. Subphthalocyanines: Singular Nonlinear Aromatic Compounds-Synthesis, Reactivity, and Physical Properties, *Chem. Rev.*, 102835-853.
- [32] Rauschnabel J. Hanack M., 1995. New Derivatives and Homologues of Subphthalocyanine, *Tetrahedron Lett.*, 36, 1629.
- [33] Claessens C.G. ve Torres T., 2002. Synthesis, Separation and Characterization of the Topoisomers of Fused Bicyclic Subphthalocyanine Dimers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 412561-2565.
- [34] Wöhrle D., Benters R., Suvorova O., Schnurpfeil G., Trombach N. ve Rai T. B., 2000. Synthesis of Structually Uniform Polymeric Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4, 491-497.
- [35] Hanack M., Değer S. and Large A., 1983. Bisaxially Coordinated Macrocyclic Transition Metal Complexes. *Coordination Chemistry Reviews* 83: 115–136.
- [36] Kobayashi N., 2000. Optically Active Phthalocyanines, *Coord. Chem. Rev.*, 219-221, 99-123.
- [37] Kobayashi N., 1999. Phthalocyanines, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4, 345–353.
- [38] Koray A. R., Ahsen V. and Bekaroğlu Ö., 1986. Preparation of a novel, soluble copper phthalocyanine with crown-ether moieties. *J. Of The Am. Chem. Soc., Chem. Com.*, 932-933.
- [39] Hendriks R., Sielcken E. O., Drenth W. and Nolte R. J. M., 1986. Polytopic Ligand System; Synthesis and Complexation Properties of a Crowned Phthalocyanines. *Journal of Chemical Society Communcations*, 1464.
- [40] Ahsen V., Yilmazer E., Ertaş M. and Bekaroğlu Ö., 1988. Synthesis and Characterization of Metal-Free and Metal Derivates of Novel Soluble Crown Ether Containing Phthalocyanine. *J. of Chem. Soc., Dalton Transansactions*, 5: 401–406.
- [41] Gürek A., Ahsen V., Gül A. and Bekaroğlu Ö., 1991. Synthesis and Characterization of a new Copper(II) Phthalocyaninato Substituted With Four 15 Membered Tetraaza Macrocycles its Water-Soluble Pentanuclear Complexes. *Journal of Chemical Society, Dalton Transansactions*, 3367–3371.
- [42] Gürek A., Ahsen V., Gül A. and Bekaroğlu Ö., 1994. Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Four 14-membered Tetraza Macrocycles, *Chemische Berichte*, 127, 355–358.
- [43] Hamuryudan E., 1999. Synthesis and Solution Properties of Phthalocyanines Substituted with Four Crown Ethers, *Dyes and Pigments*, 68, 151-157.
- [44] Matsunami M., Takaki A., Maekawa H. and Nishiguchi İ., 2005. Synthesis and Behavior of Novel Phthalocyanines Possessing Intramolecular Crown Ether Bridges Between Their Different Aromatic Rings for Effective Extraction Multi Metal Inclusion, *Sci. Tech. Adv. Mat.*, 6, 172–180.

- [45] Ağar E., Őazmaz S., Batı B. and Őzdemir M., 1995. Synthesis and Characterization Copper(II) Phthalocyanines Substituted With Four Aza Macrocycle Groups, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 25, 1165–1175.
- [46] Ağar E., Őazmaz S., Gümrukçüođlu İ. E., Őzdemir M., 1996. Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Eight Azamacrocycle Groups. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 26(7), 1243–1253.
- [47] Őazmaz S., Ağar E., Akdemir N. and Keskin İ., 1998. Synthesis and Characterization of New Phthalocyanines Containing Thio-Oxa-Ether Moities. *D. and Pig.*, 37: 223–230.
- [48] Ağar E., Őazmaz S., Akdemir N. and Keskin İ., 1999. Synthesis and Characterization of New Phthalocyanines Containing Four 15-membered Tetrathiaoxa Macrocycles, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 29, (3), 473–485.
- [49] Sastre A., Del Rey B. and Torres T., 1996. Synthesis of Novel Unsymmetrically Substituted Push-Pull Phthalocyanines. *J. Org. Chem.* 61, 8591-8597.
- [50] Dulog L., Gittinger A., 1993. *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemistry and Physics*, 194: 394.
- [51] Wöhrle D. and Preussner E., 1985. *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemistry and Physics*, 186: 2189.
- [52] Leznoff C. C., Lever A. B. P., Eds., 1996. *Phthalocyanines, Properties and Applications*, VCH. Publishers, New York, vol.1 1989, vol.2 1993, vol.3 1993, vol.4
- [53] Khanamiryani A.K., Bhardwaj N., Leznoff C. C., 2000. Towards n-alkylated phthalocyanines using 2,3,9,10,17,23,24-octaneopentoxophthalocyanine. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanine.*, 4, 484-490.
- [54] Horn D. ve Honigmann B. *Cong. Fatıceop* 12, 1974; s.181, Verlag Chemie, Weinheim.
- [55] Salan Ü., Altındal A., Bulut M. and Bekaroğlu Ö., 2005. Synthesis and Characterization of A New Trans-2,2'-Azoquinoxaline Bridged Bisphthalocyanine. *Tetrahedron Letters*, 46, 6057-6061.
- [56] Stillman M.J., Nyokong T., 1989. Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines. Part I. Complexes of the Dianion, *Phthalocyanines Properties and Applications*, ed. Leznoff C. C. and Lever A.B.P., VCH, 3, 139-289.
- [57] Yasuhide I., Zin S. Y., Dongho K. and Atsuhiko O., 2007. meso-Aryl Substituted Subporphyrins: Synthesis, Structures, and Large Substituent Effects on Their Electronic Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, 129(15), 4747–4761.
- [58] Bekaroğlu Ö., 1996. Phthalocyanines Containing Macrocycles, *Review, Appl. Organometallic Chem.*, 10, 605-622.

- [59] Snow A. W., Barger W. R., 1989. Phthalocyanine Films in Chemical Sensor, Phthalocyanines: Properties and Applications, ed. Leznoff, C. C. and Lever A.B.P., VCH, Weinheim, Vol. 1, ch. 5, 341-390.
- [60] Rosenthal J., Ben-Hur E., 1989. Phthalocyanine in Photobiology, Phthalocyanines: Properties and Applications, ed. Leznoff, C. C. and Lever A. B. P., VCH, Weinheim, Vol. 1, ch. 6, 397-420.
- [61] Darwent J. R., Douglas P., Harriman A., Porter G., Richoux M. C., 1982. Metal Phthalocyanines and Porphyrins as Photosensitizers for Reduction of Water to Hydrogen, *Coord. Chem. Rev.*, 44, 83-126.
- [62] Charlesworth P., Trusscott T. G., Brooks R. C., Wilson B. C., 1994. The Photophysical Properties of a Ruthenium-Substituted Phthalocyanines, *J. Of Photochem and Photobiol*, 3, 277.
- [63] Wöhrle D., Meyer G., Wahl B., 1980. *Macromol. Chem.*, 181, 2177.
- [64] Herrman G. F., Shortt F., Sturdy L. A., Thornton S. R., Williams A. L., 1998. *Methods of Organic Chemistry*, New York, E9 d, 717-833.
- [65] Stillman M. J., Nyokong T., 1989. Phthalocyanines: Properties and Applications, Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., eds., VCH Publishers, New York, Vol.1.
- [66] Orti E., Bredas J. L., Clarisse C., 1990. Electronic Structure of Phthalocyanines: Theoretical Investigation of the Optical Properties of Phthalocyanine Monomers, Dimers, and Crystals, *J. Chem. Phys.*, 92(2), 1228-1235.
- [67] Hamuryudan E., Merey Ş., Bayır Z. A., 2003. Synthesis of phthalocyanines with tridentate branched bulky and alkylthio groups, *Dyes and Pigments*, 59, 263-268.
- [68] Kroenke W. J., Kenney M. E., 1964. The Infrared Spectra of Some Tin and Lead Phthalocyanines, *Inorg. Chem.*, 3(5), 696-698.
- [69] Tau P., Nyokong T., 2006. Synthesis, electrochemical and photophysical properties of phthalocyaninato oxotitanium(IV) complexes tetrasubstituted at the alpha and beta positions with arylthio groups, *Dalton Transactions*, 37, 4482-4490.
- [70] Sielcken O. E., Van Tilborg M. M., Roks M. F. M., Hendriks R. and Drenth W. and Nolte R. M. J., 1987. Synthesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, *J. Am. Chem. Soc.*, 109: 4261-4265.
- [71] Schuttle W. J., Sluyters-Rehbach M. and Sluyter H., 1993. Aggregation of An Octasubstituted Phthalocyanine In Dodecane Solution, *J. Phys. Chem.*, 97: 6069-6073.
- [72] Dodsworth E. S., Lever A. B. P., Seymour P. ve Leznoff C. C., 1985. Intramolecular Coupling In Metal-Free Binuclear Phthalocyanines, *J. Phys. Chem.*, 89: 5698- 5705.
- [73] Van Nostrum C. F., Picken S. J., Schouten A. J. and Nolte R. J. M., 1995. Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown

- Ether-Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 9957-9965.
- [74] Matsuzawa Y., Seki T., Ichimura K., 1997. Spontaneous Aggregation of Octaalkoxyphthalocyanine Metal Complexes At An Air–Water Interface, *Thin Solid Films*, 301:162.
- [75] Snow A. W. N., Jarvis L., 1984. Molecular Association and Monolayer Fomation of Soluble Phthalocyanin Compounds, *Jam Chem Soc*, 106: 4706.
- [76] Sakamoto K., Ohno E., 1998. Electrochemical Characterization of Soluble Cobalt Phthalocyanine Derivative, *Dyes and Pigments*, 37: 291–306.
- [77] Kalkan A., Koca A. and Bayır A. Z., 2004. Unsymmetrical Phthalocyanines with Alkinil Substituents, *Polyhedron*, 23, 3155-3162.
- [78] Şaşmaz S., Açar E. and Açar A., 1999. Synthesis and Characterization Phthalocyanines Containing 4-allyl-2-methoxyphenyl Moieties, *Dyes and Pigments*, 42, 117-122.
- [79] Janczak J. and Kubiak R., 2002. Synthesis and Characterization of Dipyridinated Magnesium Phthalocyaninato(2-) Complex, *Polyhedron*, 21, 265-274.
- [80] Ağırtaş M. S., 2008. Highly Soluble Phthalocyanines with Hexadeca Tert-Butyl Substituents, *Dyes and Pigments*, 79, 247-251.
- [81] Öztürk Z. Z., Musluoğlu, E., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., 1992. Electrical Properties of Monoazacrown Ether-Substituted Phthalocyanines, *J. Mat. Sci.*, 27, 6183-6186.
- [82] Kalkan A. and Bayır A. Z., 2006. Phthalocyanines with Rigid Carboxylic Acid Containing Pendant Arms, *Polyhedron*, 25, 39-42.
- [83] Gürol İ. and Ahsen V., 2000. Synthesis and Aggregation Behaviour of Phthalocyanines Substituted with Flexible Crown Ether, *J. Porp. Phthalocyan.*, 4, 621-626.
- [84] Bayır A. Z., 2005. Synthesis and Characterization of Novel Soluble Octa-Cationic Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 65, 235-242.
- [85] Sesalan B. S., Koca A. and Gül A., 2008. Water Soluble Novel Phthalocyanines Containing Dodeca-Amino Groups, *Dyes and Pigments*, 79, 259-264.
- [86] Baret P. A., Dent C. E. and Linstead R. P., 1936. Phthalocyanines Part VII, Phthalocyanine as a Co-ordinating Group A General Investigation of the Metallic Derivatives, *J. Chem. Soc.*, 1719-1736.
- [87] Pawlovski G. and Hanack M., 1980. A Convenient Sythesis of Octasubstituted Phthalocyanine, *Sythesis*, 287-289.
- [88] Leznoff C. C., Svirskaya P. I., Khouw B., Ceryn R. L., Seymour P. and Lever A. B. P., 1991. Sytheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methoda, *J. Org. Chem.*, 56, 82-90.

- [89] Bilen B. S., 2014. Fonksiyonel Gruplara Sahip Ftalosiyenin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 356081.
- [90] Thomas A. L., 1990. Phthalocyanine Research and Applications, CRC, Boca Raton, Florida.
- [91] Chandrasekhar S., Sadashiva B. K., Suresh K. A., 1977. Liquid-crystals of disc-like molecules, *Pramana*, 9, 5, 471-480.
- [92] Herwig P., Kayser C. W., Mullen K., Spiess H. W. 1996. Columnar mesophases of alkylated hexa-peri-hexabenzocoronenes with remarkably large phase widths, *Advanced Materials*, 8, 6, 510-&.
- [93] Fox M. A., Grant J. V., Melamed D., Torimoto T., Liu C. Y., Bard A. J., 1998. Effect of structural variation on photocurrent efficiency in alkyl-substituted porphyrin solid-state thin layer photocells, *Chemistry of Materials*, 10, 7, 1771-1776.
- [94] Liu C. Y., Pan H. L., Tang H. J., Fox M. A., Bard A. J., 1995. Effect of structural order on the dark current and photocurrent in zinc octakis(beta-decoxyethyl)porphyrin thin-layer cells, *Journal of Physical Chemistry*, 99, 19, 7632-7636.
- [95] Van de Craats A. M., Warman J. M., Mullen K., Geerts Y., Brand J. D., 1998. Rapid charge transport along self-assembling graphitic nanowires, *Advanced Materials*, 10, 1, 36-38.
- [96] Boden N., Bushby R. J., Clements J., Movaghar B., 1999. Device applications of charge transport in discotic liquid crystals, *Journal of Materials Chemistry*, 9, 9, 2081-2086.
- [97] Schmidt-Mende L., Fechtenkotter A., Mullen K., Moons E., Friend R. H., MacKenzie J. D., 2001. Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics, *Science*, 293, 5532, 1119-1122.
- [98] Piechocki C., Simon J., Skoulios A., Guillon D., Weber P., 1982. Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines-toward liquid-crystalline one-dimensional conductors, *Journal of the American Chemical Society*, 104, 19, 5245-5247.
- [99] Liu C. Y., Pan H. L., Fox M. A., Bard A. J., 1997. Reversible charge trapping/detrapping in a photoconductive insulator of liquid crystal zinc porphyrin, *Chemistry of Materials*, 9, 6, 1422-1429.
- [100] Bonnett R., 1995. Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy, *Chemical Society Reviews*, 24, 1, 19-33.
- [101] Dougherty T. J., Gomer C. J., Henderson B. W., Jori G., Kessel D., Korblik M., Moan J., Peng Q., 1998. Photodynamic therapy, *Journal of the National Cancer Institute Photodynamic therapy*, 90, 12, 889-905.
- [102] Baumgartner R., Krammer B., Pottier R., Stepp H., 2006. Photodynamic Therapy with Ala, RSC Publishing.
- [103] Moussavi M., De Cihan A., Fischer J., Weiss R., 1988. Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine, *Inorganic Chemistry*, 27, 1287-1291.

- [104] Prakash R., Somani P. R., Radhakrishnan S., 2002. Electrochromic materials and devices: present and future, *Mater Chem Phys*, 77, 117-133.
- [105] Komatsu T., Ohta K., Fujimoto T., Yamamoto I., 1994. Chromic Materials, Part 1. Liquid Crystalline behaviour and electrochromism in bis(octakis-n-alkylphthalocyaninato)lutetium(III) complexes, *Journal Of Materials Chemistry*, 4, 533-537.
- [106] Seunghun H., Myung S., 2007. Nanotube Electronics: A Flexible Approach to Mobility, *Nature Nanotechnology*, 2, 207-208.
- [107] NTVMSNBC, KNT'ler Mars'a Götürecek, 2005. <http://arsiv.ntvmsnbc.com/news/321325.asp>, (Ziyaret tarihi: 26.07.2013).
- [108] Bhushan B., 2004. Springer Handbook of Nanotechnology, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [109] Kerenm R. S. B. K., Buchstab E., Sivan U. and Braun E., 2003, *science*, 302, 1380.
- [110] Tolbin A.Y., Khabashesku V. N., and Tomilova L. G., Synthesis of phthalocyanine *tert*-butyl ligand conjugates with fluorinecontaining single-walled carbon nanotubes having mobile ether bonds, *Mendeleev Commun*, Doi: 10.1016/j.mencom.2012.03.001
- [111] Küçükyıldırım B. O., Akdoğan Eker, A., 2012. Karbon Nanotüpler, Sentezleme Yöntemleri ve Kullanım Alanları, *TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi*, 630, 34-44.
- [112] Zagal J. H., Griveau S., Santander-Nelli M., Granados S. G. and Fethi Bedioui B., Carbon nanotubes and metalloporphyrins and metallophthalocyanines-based materials for electroanalysis, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, Doi: 10.1142/S1088424612300054.
- [113] Dini D., Yang G.Y., Hanack M., 2003. Perfluorinated Phthalocyanines for Optical Limiting: Evidence for The Direct Correlation Between Substituent Electron Withdrawing Character and The Nonlinear Optical Effect, *J. Chem. Phys.*, 119(9), 4857-4864.
- [114] Young J.G. and Onyebuagu W. 1990. Synthesis and Characterization of Di-disubstituted Phthalocyanines, *J. Org. Chem.*, 55(7), 2155-2159.
- [115] Alyar S., Özbek N., Kuzukıran K., Karacan N., 2011. Quantitative structure-activity relationships studies for prediction of antimicrobial activity of synthesized disulfonamide derivatives, *Med. Chem. Res.*, 20: 175-183.
- [116] Champolini M., Micheloni M., Nardi N., Vizza F., Buttafava A., Fabbrizzi A. L., Perotti A., 1984. Synthesis of 1,2-bis(1,4,7,10-tetraazadodeconyl)ethane, a Double-ring Fully Saturated Macrocyclic Containing 12-membered Tetra-aza-Subunits, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 998-999.
- [117] Wieghardt K., Tolksdorf I. and Herrmann W., 1985. Coordination Chemistry of the Bimacrocyclic, Potentially Binucleating Ligand 1,2-Bis(1,4,7-triaza-1-cyclononyl)ethane (dtne). Electrochemistry of Its First Transition Series Metal (II,III) Complexes. Characterization of the New Hemerythrin Model Complex $[\text{Fe}_2(\text{dtne})(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2]\text{Br}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, *Inorg. Chem.*, 24, 1230-1235.

- [118] Sessler J. L., Sibert J. W., Burrell A. K., and Lynch V., Markert J. T. and Wooten C. L., 1993. Oxo-Bridged Iron Clusters. Synthesis of 1,3-Bis(1,4,7-triaza-1-cyclononyl)-2-hydroxypropane and Its Stabilization of the Fe₄O₆ Core, *Inorg. Chem.* 32, 4277-4283.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı: Pelin Safinaz SARAÇ

Doğum Yeri ve Tarihi: Bafra - 03.07.1988

Adres: İsmetpaşa Mahallesi Gençler Sokak No: 33 Samsun / Bafra

E-Posta: pelnn_@hotmail.com

Lisans: Ondokuzmayıs Üniversitesi - Kimya Bölümü

Yüksek Lisans: Ondokuzmayıs Üniversitesi - Organik Kimya (2012 - 2015)