

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİFENOKSİ SÜBSTİTÜE YENİ FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Aysun Bakır
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. A.Orhan Görgülü
2013

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİFENOKSİ SÜBSTİTÜE YENİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aysun BAKIR
(101117113)

Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Anorganik kimya

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 09.10.2013
Tezin Savunulduğu Tarih: 01.11.2013

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. A.Orhan GÖRGÜLÜ

Diğer Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Sinan SAYDAM

Yrd.Doç. Dr. Hilmi ERTEN

ELAZIĞ-2013

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması, Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü araştırma laboratuvarında gerçekleştirildi.

Yapmış olduğum çalışma da, yeni top tipi ftalosiyanınların sentezleri ve yapılarının spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmasını içermektedir.

Yüksek lisans çalışmalarına başladığım andan itibaren her türlü imkânı sağlayan, yardımını esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. A.Orhan Görgülü'ye teşekkür ederim.

Laboratuvarda çalışmalarım boyunca her konuda bana yardımcı olan Kenan Koran'a ve aynı laboratuvarda çalıştığımız yüksek lisans ve doktora arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu dönem içerisinde hiçbir zaman desteğini esirgemeyen aileme ve dostlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Aysun Bakır

Elazığ - 2013

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
TABLolar LİSTESİ	X
KISALTMALAR.....	XI
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ftalosiyaninler.....	3
2.2. Ftalosiyaninlerin Yapısı	3
2.3. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması	5
2.4. Ftalosiyaninlerin Özellikleri	5
2.4.1. Fiziksel Özellikleri	5
2.4.2. Kimyasal Özellikleri	7
2.4.3. Spektroskopik Özellikleri	8
2.4.3.1. NMR Spektroskopisi	8
2.4.3.2. FT-IR Spektroskopisi	9
2.4.3.3. Kütle Spektroskopisi	9
2.4.3.4. UV-Vis Spektroskopisi	10
2.4.4. Agregasyon Özellikleri	11
2.4.5. Elektronik Özellikleri.....	12
2.5. Ftalosiyaninlerin Saflaştırma Yöntemleri	12
2.6. Ftalosiyaninlerin Çözünürlükleri.....	13
2.7. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Metodları	14
2.7.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi	19
2.7.1.1. Metalsiz Ftalosiyanin (H ₂ Pc) Sentezi	19
2.7.1.2. Metalli Ftalosiyanin Sentezi (PcM)	20
2.7.2. Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi	21
2.7.2.1. Tetrasübstitüe Ftalosiyanin Sentezi	21

2.7.2.2.	Oktasübstitüe Ftalosiyanin Sentezi	23
2.7.3.	Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi	24
2.7.4.	Sandviç Ftalosiyanin (MPC ₂).....	27
2.8.	Ftalosiyaninlerin Reaksiyonları	28
2.8.1.	Katalitik Reaksiyonları	28
2.8.2.	Sübstitüsyon Reaksiyonları	28
2.8.3.	Redoks Reaksiyonları.....	29
2.8.4.	Dönüşüm Reaksiyonları	31
2.8.4.1.	Alkali Metal Ftalosiyaninlerden	31
2.8.4.2.	Metalsiz Ftalosiyaninlerden	32
2.8.5.	Polimerik Reaksiyonlar	32
2.9.	Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları.....	34
2.9.1.	Pigment – Boyar Madde Olarak Kullanımı	34
2.9.2.	Langmiur – Blodgett Film.....	35
2.9.3.	Katalizör	36
2.9.4.	Elektrokromik Görüntüleme	36
2.9.5.	Optik Veri Toplama	36
2.9.6.	Kimyasal Sensör Yapımı	37
2.9.7.	Kromatografik Ayırma	37
2.9.8.	Nükleer Kimya	37
2.9.9.	Elektrofotografi.....	38
2.9.10.	Fotovoltaik Alet Yapımı	38
2.9.11.	Moleküler Yarı İletken	38
2.9.12.	Sıvı Kristal.....	38
2.9.13.	Fotodinamik Terapi.....	39
2.9.13.1.	Fotodinamik Terapinin Tarihçesi	39
2.9.13.2.	Fotodinamik Terapi ile Tedavi	39
2.9.13.3.	Fotosensitizörün Sahip Olması Gereken Özellikleri	41
2.10.	Top Tipi Ftalosiyaninler İle İlgili Literatür Çalışmaları	42
3.	MATERYAL VE METOT.....	45
3.1.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	45
3.2.	Kullanılan Araç ve Gereçler	45
3.3.	Spektroskopik Çalışmalar	45

3.4.	Kullanılan Kimyasalların Saflaştırılması.....	45
3.5.	Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler.....	46
3.5.1.	4-Bisfenoksiftalonitril'in (3) Sentezi	46
3.5.2.	Metalli Ftalosiyanın Sentezi.....	46
3.5.2.1.	Co-Metalli Ftalosiyanın Sentezi.....	46
3.5.2.2.	Cu-Metalli Ftalosiyanın Sentezi	47
3.5.2.3.	Zn- Metalli Ftalosiyanın Sentezi.....	47
3.5.2.4	Ni-Metalli Ftalosiyanın Sentezi	48
3.5.3.	Metalsiz Ftalosiyanın Sentezi	48
4.	BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	50
4.1.	4-Bisfenoloksiftalonitril'in (3) Karakterizasyonu.....	50
4.2.	Co-Metalli Ftalosiyanın (4) Karakterizasyonu	53
4.3.	Cu-Metalli Ftalosiyanın (5) Karakterizasyonu.....	56
4.4.	Zn-Metalli Ftalosiyanın (6) Karakterizasyonu	59
4.5.	Metalsiz Ftalosiyanın (7) Karakterizasyonu	62
5.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	66
6.	KAYNAKLAR	67
	ÖZGEÇMİŞ	74

ÖZET

BİFENOKSİ SÜBSTİTÜE YENİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Yeni mono sübstitüe ftalonitril türevi 4-bisfenoksiftalonitril **(3)** K_2CO_3 varlığında ve kuru DMF' de 2,2' bifenol ve 4-nitro ftalonitrilin nükleofilik yer değıştirme reaksiyonu ile hazırlandı.

Metalli ftalosiyanınlar **(4,5,6)**, **(3)** maddesinin $[Co(Ac)_2.4H_2O$, $Cu(Ac)_2.H_2O$, $Zn(Ac)_2.2H_2O$,] tuzları ile DMF'li ortamda reaksiyona sokularak elde edildi. **(3)** maddesinin, $Ni(Ac)_2.4H_2O$ metal tuzu ile gerçekleştirilen reaksiyon sonucu ise, saf ve yapısı aydınlatılabilen ftalosiyanın kompleksi elde edilemedi. Ayrıca **(3)** maddesi, DBU katalizörü ilavesiyle argon atmosferinde metalsiz ftalosiyanın elde edildi **(7)**.

Yeni sentezlenmiş bileşiklerin yapıları IR, UV/Vis, 1H -NMR spektroskopileri ve MALDI-TOF kütle spektrometrisi ile karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler : Ftalosiyanın, toptipi ftalosiyanın, ftalonitril

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL BISPHENOXY SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

A new mono substituted phthalonitrile derivative 4-bisphenoxyphthalonitrile (**3**) was prepared by a nucleophilic reaction of 4-nitrophthalonitrile with 2,2' biphenol in dry DMF in the presence of K_2CO_3 .

The metallophthalocyanines (**4,5,6**) were prepared by the reaction of a dinitrile derivative (**3**) material $[Co(Ac)_2.4H_2O, Cu(Ac)_2.H_2O, Zn(Ac)_2.2H_2O,]$ by reacting with salts in the medium was obtained DMF. (**3**) material, $Ni(Ac)_2.4H_2O$ as a result of reaction with the metal salt, which may be pure and structure elucidation of phthalocyanine complexes could not be obtained. In addition, (**3**) material, the addition of DBU catalyst metal-free phthalocyanine was obtained in an argon atmosphere (**7**).

The structures of the newly synthesized compounds have been confirmed and characterized by FT-IR, UV/VIS, 1H -NMR and MALDI-TOF mass spectrometry.

Key Works: Phthalocyanine, ball-type phthalocyanine, phthalonitrile

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Metalsiz ve metalli ftalosiyaninler	3
Şekil 2.2. (A) Ftalosiyanin , (B) Porfirin.....	4
Şekil 2.3. Ftalosiyaninlerin adlandırılması.....	5
Şekil 2.4. Metallo ftalosiyaninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi	6
Şekil 2.5. Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.6. 2-Karboksilftalosiyanin çinko (II)' nin proton NMR spektrumu.....	9
Şekil 2.7. 2-Karboksilftalosiyanin çinko (II)' nin kütle spektrumu	10
Şekil 2.8. PcH ₂ ve PcM' nin genel UV-Vis spektrumları	11
Şekil 2.9. 2,3- ve 1,4-Süstitüe ftalosiyaninler.....	14
Şekil 2.10. Ftalosiyanin başlangıç maddeleri	15
Şekil 2.11. H ₂ Pc ' nin sentez şeması	20
Şekil 2.12. Metalli ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemleri	21
Şekil 2.13. Tetrasüstitüye ftalosiyanin sentez şeması	22
Şekil 2.14. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Süstitüe ftalosiyaninlerin sentezi	23
Şekil 2.15. Non-periferal okta-süstitüe ftalosiyaninlerin sentezi	24
Şekil 2.16. Subftalosiyaninlerden asimetrik ftalosiyanin sentezi.....	25
Şekil 2.17. Yarı simetrik ftalosiyanin sentezi.....	26
Şekil 2.18. İstatistiksel ftalonitrillerin siklotetramerleşmesiyle asimetrik olarak süstitüe ftalosiyaninlerin sentezi.....	26
Şekil 2.19. Asimetrik sıvı kristal ftalosiyaninler	27
Şekil 2.20. Bir Lutesyum sandviç kompleksinin yapısı.....	28
Şekil 2.21. Ftalosiyaninlerin süstitüsyon reaksiyonu	29
Şekil 2.22. Ftalosiyaninlerde merkez atomunun indirgenmesi.....	30
Şekil 2.23. Ftalosiyaninde süstitüent indirgenmesi	30
Şekil 2.24. Ftalosiyaninin merkez atomu üzerinden oksitlenmesi	31
Şekil 2.25. Alkali metal ftalosiyaninin metalli ftalosiyanine dönüşümü.....	31
Şekil 2.26. Alkali metal ftalosiyaninlerin metalsiz ftalosiyanine dönüşümü	32
Şekil 2.27. Metalsiz ftalosiyaninin metalli ftalosiyanine dönüşümü.....	32
Şekil 2.28. A tipi polimerler	33
Şekil 2.29. B tipi polimerler	33

Şekil 2.30. C tipi polimerler	33
Şekil 2.31. D tipi polimerler	34
Şekil 2.32. Langmiur – Blodgett film üretimi	35
Şekil 2.33. Singlet oksijen ($^1\text{O}_2$) oluşumu	40
Şekil 2.34. Fotodinamik terapi yöntemi ile kanser tedavisi	40
Şekil 2.35. Hematoporfirin, Protoporfirin, Hidroksietilvinildötoroporfirin	41
Şekil 2.36. Suda çözünür Al ftalosiyanin	41
Şekil 2.37. Top tipi ftalosiyanin kompleksi.....	42
Şekil 2.38. Periferel ve Non-periferel süstitüe top tipi metalli ftalosiyaninler	43
Şekil 2.39. Periferel ve Non-periferel süstitüe top tipi metalli ftalosiyaninler	44
Şekil 4.1. (3) Bileşiğinin FT-IR spektrumu	50
Şekil 4.2. (3) Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	51
Şekil 4.3. (3) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	52
Şekil 4.4. (4) Bileşiğinin FT-IR spektrumu	53
Şekil 4.5. (4) Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	54
Şekil 4.6. (4) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu	55
Şekil 4.7. (4) Bileşiğinin MALDİ-TOF kütle spektrumu.....	55
Şekil 4.8. (5) Bileşiğinin FT-IR spektrumu	56
Şekil 4.9. (5) Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	57
Şekil 4.10. (5) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu	58
Şekil 4.11. (5) Bileşiğinin MALDİ-TOF kütle spektrumu.....	58
Şekil 4.12. (6) Bileşiğinin FT-IR spektrumu	59
Şekil 4.13. (6) Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	60
Şekil 4.14. (6) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu	61
Şekil 4.15. (6) Bileşiğinin MALDİ-TOF kütle spektrumu.....	61
Şekil 4.16. (7) Bileşiğinin FT-IR spektrumu	62
Şekil 4.17. (7) Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	63
Şekil 4.18. (7) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu	64
Şekil 4.19. (7) Bileşiğinin MALDİ-TOF kütle spektrumu	64

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Ftalosiyeninlerin genel sentez metodları.....	16

KISALTMALAR

Å	: Angstrom
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
HPLC	: Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
FT-IR	: Kızılötesi Spektroskopisi
L	: Ligand
MS	: Kütle Spektroskopisi
M	: Metal
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
np	: Non-periferal Süstitüsyon
p	: Periferal Süstitüsyon
PDT	: Fotodinamik Terapi
Pc	: Ftalosiyenin
Ph	: Fenil Grubu
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
UV-VIS	: Morötesi-Görünür Bölge Spektroskopisi

1.GİRİŞ

Ftalosiyaninler, hem temel bilim hem de uygulamalı çalışmalarda üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturmaktadır [1,2], sahip oldukları kimyasal ve termal kararlılıklarından dolayı üzerinde çok çalışmalar yapılmış ve kimyagerlerin ilgi alanı içerisine girmiştir [1,3].

Ftalosiyanin ilk olarak 1907'de Londra'da Braun ve Tcherniac isimli iki araştırmacı tarafından ftalimid ve asetik anhidritten, o-siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak tesadüfen bulunmasına rağmen bu buluş ilgi görmemiş ve üzerinde çalışma yapılmamıştır. 1927'de bakır içeren ftalosiyanin, piridin içinde 1,2-dibromobenzen ile bakır(I)siyanürün ısıtılmasıyla %23 verimle elde edilmiştir. Bundan yaklaşık bir yıl sonra Scottish Dyes Ltd. Şirketinde ftalikanhidrid ve amonyaktan ftalimid üretimi sırasında tesadüfen demir ftalosiyanin elde edilmiş ve dayanıklı bir pigment olarak potansiyeli fark edilmiştir [1].

Londra Üniversitesinde Linstead ve grubunun 1929-1933 yıllarında yapmış olduğu çalışmalar sonucunda ftalosiyaninlerin yapısı aydınlatılmış ve çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle yapılar doğrulanmıştır [4].

Ftalosiyaninler, halka boşluklarına 70'den fazla metal ve ametal katyonunu bağlama yeteneğine sahip bileşiklerdir. Bu bileşiklerin elektronik yapısını değiştiren geniş bir süstitüent karışımını, makrosikliğin yapısına bağlamak mümkündür. Bu gruplar hacimli veya uzun zincirli hidrofobik yapıda olursa, ftalosiyaninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü artar [5].

Ftalosiyaninlerin moleküler yapısında, halkanın π -sisteminin büyütülmesi, izoindol ünitelerinin sayısının değiştirilmesi veya bazı isoindol ünitelerinin farklı heterosiklik gruplarla yer değiştirmesi gibi yaklaşımlarla rasyonel değişiklikler yapılabilmektedir [5]. Ftalosiyaninlerin yapısal, optik, elektronik ve koordinasyon özellikleri ve bu özelliklerin amaca göre yer değiştirmesi, onlara farklı uygulama alanları sağlamıştır. Bu uygulama alanlarına bilgi teknolojisi, yarı iletkenler [5,6], fotohissediciler [5,7-9], elektrokromik araçlar [5,10], gaz sensörler [5,11], likit kristal malzemeler [5,12], moleküler materyaller ve non-lineer optik malzemeler [5,13], Langmuir-Blodgett filmler [5,14] ve pek çok katalitik proses örnek verilebilir [5,15]. Ayrıca ftalosiyaninler son yıllarda foto dinamik kanser tedavisinde (PDT) foto hissedici olarak kullanılmaktadır [5,16].

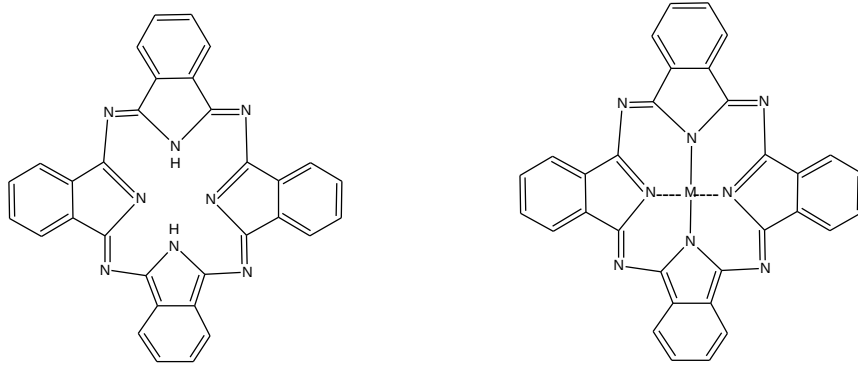
Ftalosiyeninlerin özelliklerini geliştirmek için çeşitli süstitüentler bağlanmalı ve bu da, uygun süstitüe olmuş başlangıç maddelerini kullanarak yapılmalıdır. Çünkü böyle bir ftalosiyenin halkasına süstitüent bağlamak daha kolay olur. Örneğin; metalsiz ftalosiyeninler, alkali veya toprak alkali komplekslerinin, metallerinin çıkarılmasıyla da hazırlanabilirler. Bu metal kompleksleri, ftalonitriller ve diğeri ftalosiyeninlerin başlangıç maddelerinin, metal alkolatlarla reaksiyonundan elde edilirler. Bu kondenzasyon reaksiyonunun mekanizması incelendiğinde, ftalosiyenini oluşturan başlangıç maddeleri, merkezi metal iyonunun koordinasyonunu takip eden reaktif ara ürünleri ve halka kapanmasını içermektedir [5].

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin (Pc) orijinal adı; Yunancadaki mineral yağı anlamına gelen *naphtha* ve koyu mavi anlamına gelen *cyanine* kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır ve renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilmektedir [4].

Ftalosiyaninler, yüksek konjugasyonlu 18- π elektronuna sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) sentetik makrosiklik bileşiklerdir. Ftalosiyaninler, dört isoindolin biriminin kondenzasyon ürünü oldukları için tetrabenzotetraazaporfirinler olarakta adlandırılırlar.



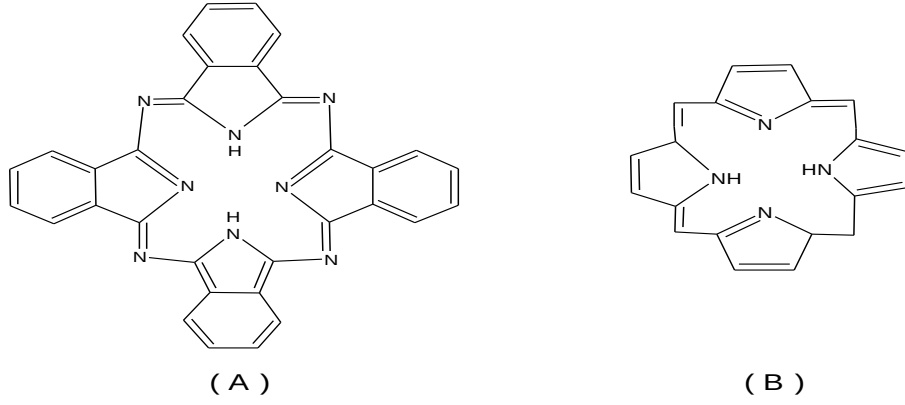
Şekil 2.1. Metalsiz ve metalli ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler çok keskin renkli ve π -elektronlarınca zengin yapıya sahiptirler. Ftalosiyaninlerin çoğunun organik çözücülerdeki ve sudaki çözünürlüğü düşüktür. Bunun nedeni, ftalosiyanin moleküllerinin hacimli ve düzlemsel yapılarından dolayı kolayca istif haline gelmeleridir. Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, halkanın periferel ve nonperiferel pozisyonlarına bu istiflenme eğilimini azaltacak çeşitli süstituentlerin bağlanmasıyla artırılabilir. Örneğin lipofilik alkil, alkoksi, fenoksi gibi grupların eklenmesiyle yapısal engelden dolayı dimerik yapıların oluşmasının önüne geçilir buda organik çözücülerdeki çözünürlüğü artırır [17,18]. Benzer şekilde periferel pozisyonlara karboksil [19] ya da sülfonil [20] gruplarının eklenmesiyle suda çözünür ftalosiyanin elde edilebilir.

2.2. Ftalosiyaninlerin Yapısı

Ftalosiyaninler porfirinlerle benzer yapıdadırlar [1,21]. Porfirinin yapısı, dört pirol grubunun metil karbonlarının π - konjugasyonu sonucu oluşmuştur. Ftalosiyanin molekülü ise yapısındaki dört isoindolin grubunun aza azotlarının bir arada tutulması ile oluşmuştur

[1,22]. Ftalosiyenin ve porfirin molekülleri arasındaki fark; dört benzo grubu ile mezo pozisyonundaki dört azot atomudur [1,21]. Ftalosiyeninler dört isoindol biriminin kondenzasyon ürünü tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılabilir (Şekil 2.2) [1,23].

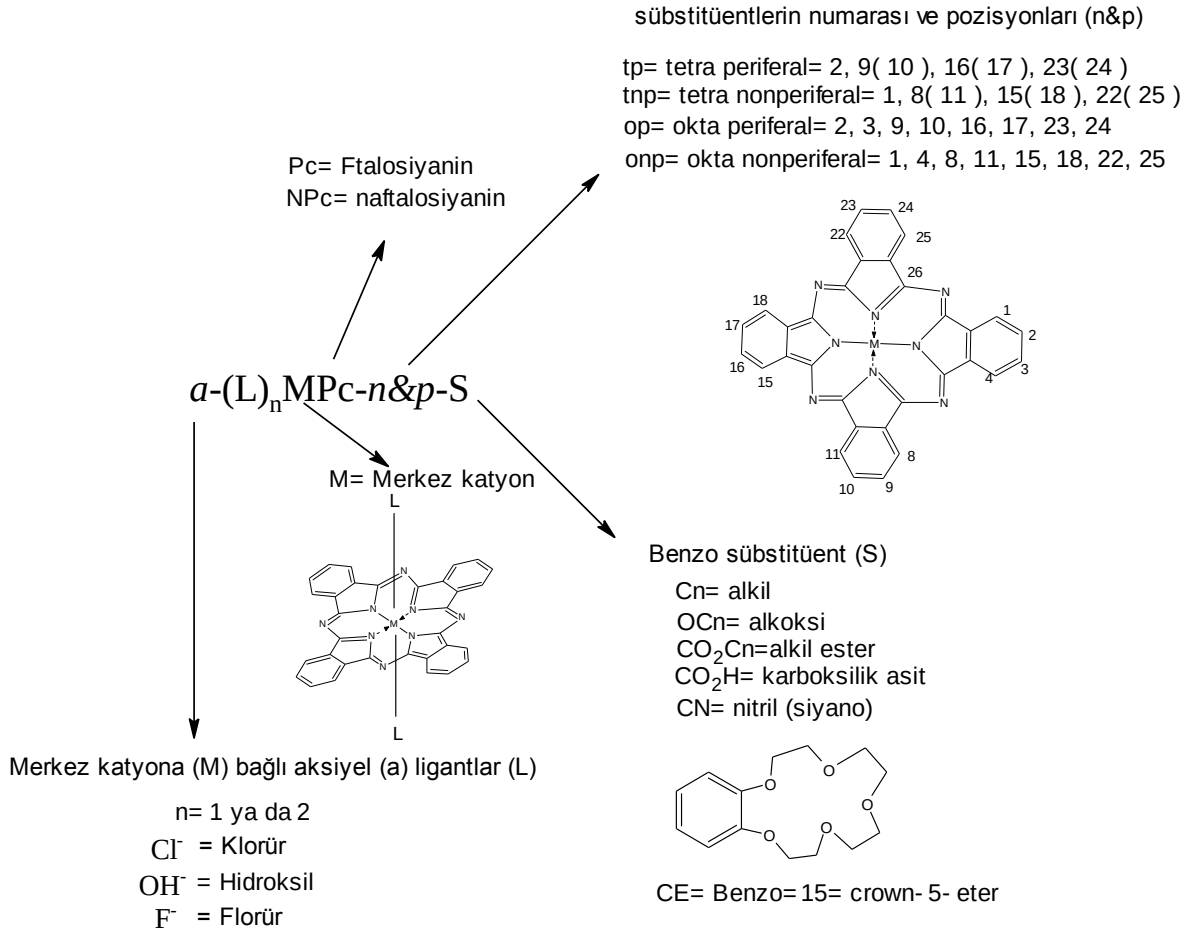


Şekil 2.2. (A) Ftalosiyenin, (B) Porfirin

Ftalosiyeninlerin yapısına katılan azo nitrojenleri porfirinlere göre moleküle ısı ve oksidasyona karşı çok daha iyi bir dayanıklılık sağlar. Buna karşılık π - konjugasyonu nedeniyle ftalosiyenin halkaları arasındaki agregasyon artar, bu yüzden molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalır [1,22,24].

2.3. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Ftalosiyanin bileşiklerinin Şekil 2.3'te şematik olarak adlandırılması verilmiştir.



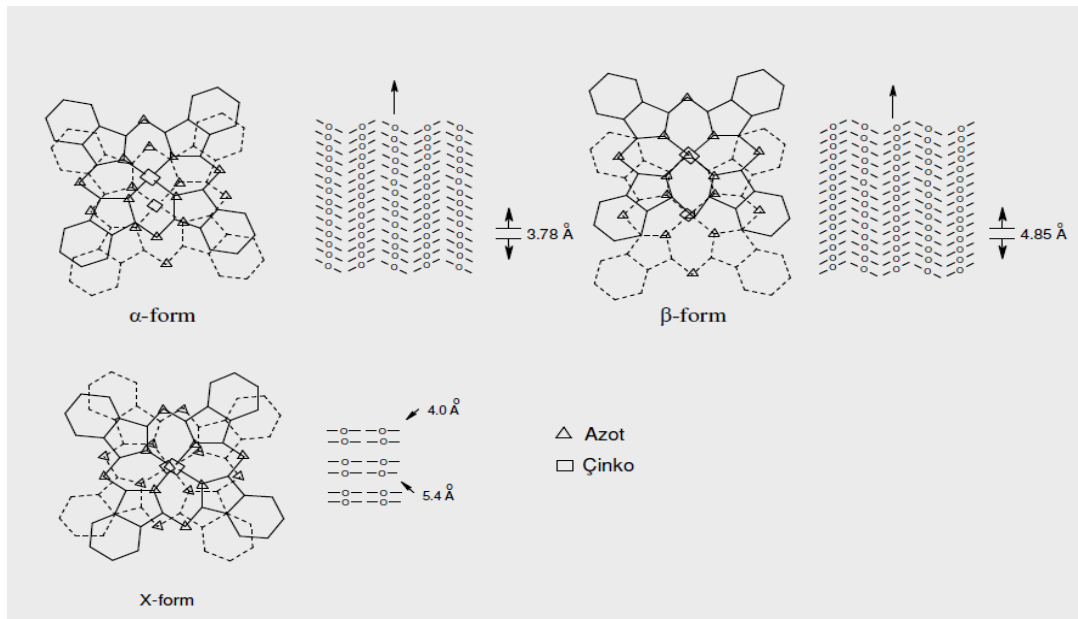
Şekil 2.3. Ftalosiyaninlerin adlandırılması [4].

2.4. Ftalosiyaninlerin Özellikleri

2.4.1. Fiziksel Özellikleri

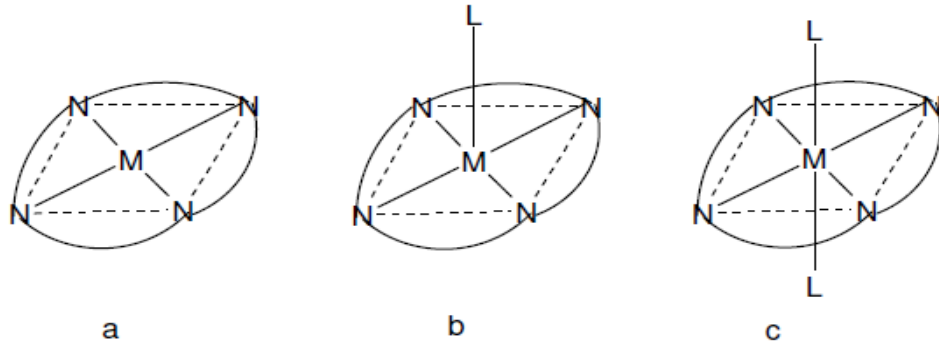
Ftalosiyaninler genellikle kristal yapıdadırlar. Süstitüe olmamış ftalosiyaninlerin iki tip kristal yapısı (α - yapısı β - yapısı) vardır. Bu iki tip kristal yapı arasında farklılıklar vardır. Bunlar çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık şeklinde sıralanabilir. Bunlardan β - formu, α - formuna göre daha karardır. Ayrıca bu yapılar X- ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilirler. Bu iki formun dışında bir de X- formu vardır [1,25].

Sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak α - yapısı elde edilebilir. Örneğin; derişik sülfirik asit içinde çözünmüş ftalosiyanınin seyreltilmesi ile α - formu çöker. Bundan daha kararlı olan β - formu ise, sentez sırasında organik çözücü kullanılmasıyla meydana gelir. α - formu yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılıp veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β - formu elde edilebilir (Şekil 2.4) [1,26]. X- kristal yapısı ise α - formunun öğütülmesi ile elde edilir. Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunda makroksiklik halka 0.3 Å sapma ile düzlemsel yapıdadır. Ayrıca ftalosiyanın molekülünün kalınlığı yaklaşık 3.4 Å olup, molekül simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır [1,27,28].



Şekil 2.4. Metalli ftalosiyanınin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi [1,26].

Ftalosiyanıninlerin çoğunun erime noktası yoktur, yüksek vakum ve 500 °C'nin üzerinde süblimleşirler. Ayrıca, yarı iletken ve metalik iletken özellik gösterirler. İletkenlikleri 10^{-15} ile 10^{-4} Scm^{-1} arasında değişmektedir [1,29]. Kristal yapıları, bir merkezi simetriye sahip kare düzlem molekül yapısındadır. Bu merkez, kristal bir bükülme olmaksızın iki hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu, Zn vb. metaller yerleştirilir. Çeşitli moleküllerin eksensel olarak metale bağlanmasıyla, kare düzlemsel yapı, beş koordinasyonlu piramidal yapıya veya altılı koordinasyonlu yapılara dönüşür (Şekil 2.5) [1,31].



Şekil 2.5. Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi [1,31].

- a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu yapı,
- b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu yapı,
- c) Tetragonal, altı koordinasyonlu yapı

2.4.2. Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninler, aromatik *o*-dikarboksilli asitten veya asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilebilirler. Ayrıca ftalosiyaninin oluşması için, karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ bulunmalıdır. Aksi takdirde, karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değilse, ftalosiyanin sentezi mümkün olmamaktadır.

Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri, bileşiğin merkez atomuna bağlıdır. Metal içeren ftalosiyaninler, ortamda bulunan metal iyonunun yönlendirme etkisi ile ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu yüzden metal içeren ftalosiyaninlerin ürün verimi, metalsiz ftalosiyaninlere göre daha yüksek olmaktadır [31].

Metalli ftalosiyaninlerin kararlılığı, metalin iyon çapının, ftalosiyanin molekülünün oyuk çapından (1.34 Å) büyük veya küçük olduğundan, metal atomlarının ftalosiyaninlerden ayrılması kolaylaşmaktadır [31].

Metalli ftalosiyaninler genel olarak, elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki yapıda bulunur. Elektrovalent ftalosiyaninler, genellikle alkali ve toprak alkali metal içerirler. Bunlar organik çözücülerde çözünürler. Bu ftalosiyaninler, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol veya su ile etkileştiklerinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Lityum ftalosiyanin bunlardan farklı olarak, alkol içinde oda sıcaklığında çözünür. Diğer metal tuzları ile etkileştiğinde ise, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirerek yeni ftalosiyanin meydana gelir [31].

Bakır ftalosiyanın, seryum sülfatlı ortamda kolaylıkla yükseltgenir. Bu nedenle bakır ftalosiyanınlerin kantitatif analizlerinde bu yöntem tercih edilir. Kobalt ftalosiyanın ise sülfid artıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleyici olarak kullanılır. Bu yüzden metalli ftalosiyanınler, genel olarak oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi görürler [31].

Ftalosiyanınler kolayca sülfolanabilir yapılardır. Ancak nitrik asitte bozunduklarından nitrolanamazlar. Bu yüzden ftalosiyanınler, nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle reaksiyona sokulduğunda, yükseltgenme ürünü olarak ftalimid oluşur [31].

2.4.3. Spektroskopik Özellikleri

Ftalosiyanınler, görünen ışığı absorplayan yapılardır. Bu nedenle, çoğunlukla mavi ve yeşil renktedirler. Yapıları gereği farklı spektroskopik özelliklere sahiptirler [32].

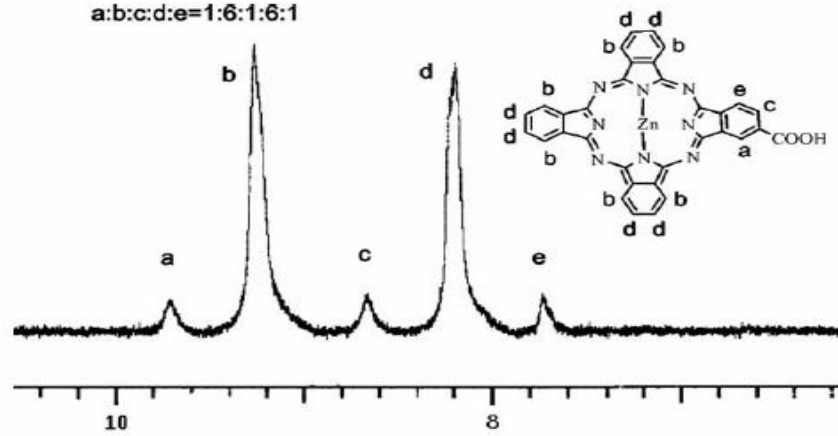
2.4.3.1. NMR Spektroskopisi

Substitüe ftalosiyanınler, organik çözücülerde iyi çözündüklerinden NMR spektrumları ile bileşiğin karakterizasyonu yapılır ve yapı aydınlatılabilir. Ancak süstitüe olmamış metalli ve metalsiz ftalosiyanınlerin, organik çözücüler içindeki çözünürlükleri iyi olmadığı için bu bileşiklerin karakterizasyonunda NMR spektroskopisinden faydalanılamamaktadır. Ayrıca bakır gibi paramanyetik metal içeren ftalosiyanınlerin, NMR spektrumları alınamamaktadır [33].

Ftalosiyanınlerin ^1H -NMR spektrumunda, makrosiklik π - sisteminden dolayı geniş diamanyetik halka kayması görülmektedir. Ftalosiyanınlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda görülür. Fakat aksiyel konuma bağlı ligandların protonları, yüksek alana doğru kayar. Bu kayma, makrosiklik protonlarının pozisyonlarına ve uzaklığa bağlıdır [1,34].

Metalsiz ftalosiyanınlerin ^1H -NMR spektrumunda, düzlemsel yapıdaki 18π -elektron sisteminin ($4n+2$ elektron) etkisiyle, ftalosiyanın çekirdeğindeki -NH protonları TMS'den daha yüksek alana kayar [1,35]. Ayrıca çözücü konsantrasyonuna ve agregasyona bağlı olarak ftalosiyanınlerin ^1H -NMR spektrumunda piklerin genişlediği görülmektedir [1,34]. Şekil 2.6'da 2-karboksilftalosiyanın çinko(II)'nin DMSO'daki

proton NMR'ı gösterilmiştir (9.710 ppm [a], 9.264ppm [b],8.656 ppm [c], 8.204 ppm [d], 7.728 ppm [e]) [1,36].



Şekil 2.6. 2-karboksilftalosiyanınçinko (II)' nin proton NMR spektrumu [36].

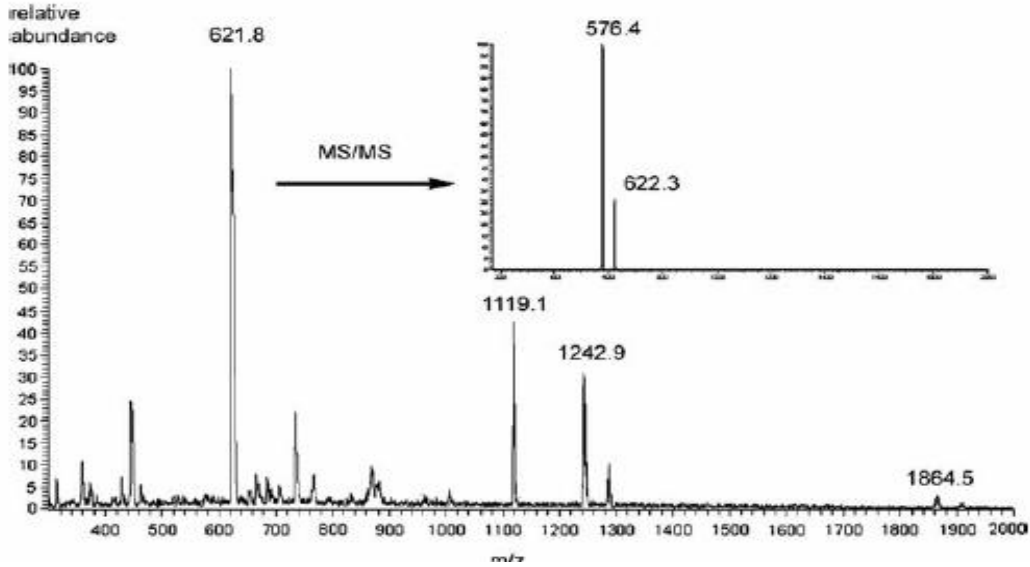
2.4.3.2. FT-IR Spektroskopisi

Ftalosiyanınların, FT-IR spektrumlarında çok sayıda pik verdikleri için ve bileşik yapısının çok büyük olması nedeniyle oluşan piklerin karakterize edilmesi güçtür [38,39]. Metalli ve metalsiz ftalosiyanınların, FT-IR spektrumlarını yorumlamak güç olduğundan, bu ftalosiyanınleri birbirinde ayırt edebilmek için aralarında önemli bir fark vardır. Bu da, ftalosiyanınin iç kısmındaki -NH titreşiminin olması ile fark edilir. Bu titreşim, metalsiz ftalosiyanınların spektrumunlarında 3280 cm^{-1} civarında zayıf bir -NH piki görülmesi halinde, aynı pik metalli ftalosiyanınlerde görülmemektedir [41].

2.4.3.3. Kütle Spektroskopisi

Ftalosiyanınların kütle spektrumları, molekül iyonlarının kararlılığı ve moleküler parçalanması hakkında bilgi verir. Metalli ftalosiyanınların spektrumları genelde $[M(Pc)]^+$ ve $[M(Pc)]^{+2}$ molekül iyonlarını gösterir. Metal olarak ise; Co(II), Ni(II), Pt(II), Fe(II), Cu(II), Zn(II) ve La(II) kullanıldığından, metalin ayrılması ve ftalosiyanın molekülünün parçalanması mümkün değildir. Ancak $M = \text{Mn(II)}$ olduğunda parçalanma söz konusudur. Bu yüzden, $[M(Pc)]^+$ ve $[M(Pc)]^{+2}$ iyonlarının kararlı olmadığı da görülmektedir. Ancak bazı trivalent metal $[M = \text{Al(III)}, \text{Mn(III)}]$ komplekslerinin kütle spektrumlarında moleküler iyonlar kararlılık göstermektedir. Bu da, çeşitli değerlikteki komplekslerin kararlılıklarının metale göre değiştiğini göstermektedir [1,35]. Şekil 2.7 'de 2-karboksilftalosiyanın

çinko(II)'nin kütle spektrumu gösterilmektedir. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki 621,8 olarak gözlenmiştir (beklenen=621,92). İkinci iyonizasyonda ise -COOH kaybı nedeniyle 576,4 de pik gözlenmiştir (beklenen=576,9) [1,36].



Şekil 2.7. 2-Karboksilftalosiyenin çinko (II)'nin kütle spektrumu [36].

2.4.3.4. UV-Vis Spektroskopisi

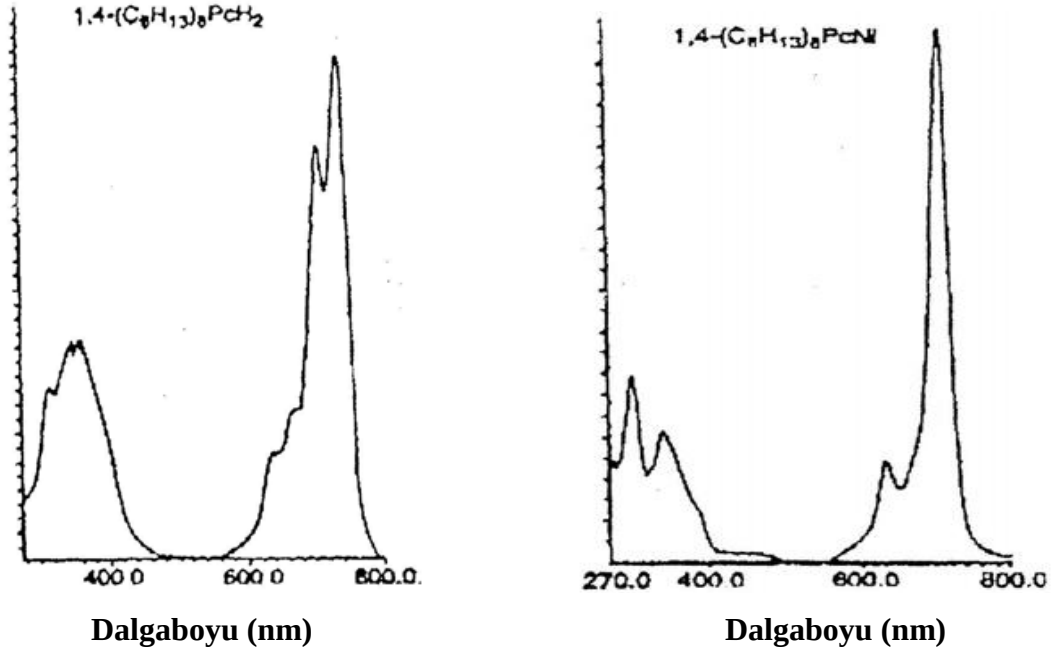
Ftalosiyeninler, π -elektronca zengin olan yapılardır. Bu nedenle ftalosiyeninlerin UV/Vis spektrumunda farklı absorpsiyon pikleri gözlenir [40]. Bunlar $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri şeklindedir.

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bandları 720-500 nm aralığında, $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan B bandları ise 420-320 nm aralığını gösterir [40,41]. Q bandı spektrumun kırmızıya kayan bölgesinin sonlarına doğru gözlenirken, B bandı görünür bölgenin maviye kayan kısmında gözlenir.

Q bantlarının olduğu bölge aralığına bakılarak, ftalosiyeninlerin metalli veya metalsiz oldukları anlaşılır. Metalli ftalosiyeninler o bölge aralığında tek bir pik verirken, metalsiz ftalosiyeninlerde ise, moleküler simetriden dolayı ikili pik şeklinde yarıлма gözlenir. Bu spektruma bakılarak ftalosiyenin bileşiğinin oluşup oluşmadığını veya ftalosiyenin bileşiğinin metalsiz mi yoksa metalli mi olduğu anlaşılır [38,42].

1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzil PcNi ve 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzil PcH₂'nin UV-Vis spektrumu Şekil 2.8'de görülmektedir. Her iki spektrumda 670-720 nm arasın Q-bandı olarak görülmekte ve şiddetli absorblama olmuştur. 320-370 nm arasında da B bandı diye adlandırılan absorpsiyon bandı görülmektedir. İlk absorpsiyon, bileşiğin karakteristik

şiddetli mavi (yada mavimsi yeşil) renginin sonucudur. Bu geçişler çözücünün cinsi, çözücünün konsantrasyonu, metal iyonunun büyüklüğüne göre spektrumda farklılıklar gösterir.



Şekil 2.8. PCH₂ ve PcM' nin Genel UV/Vis Spektrumları

2.4.4 Agregasyon Özellikleri

Ftalosiyaninler, yapılarının büyük olması ve moleküler arası çekim kuvvetinin etkisiyle üst üste istiflenirler. Bu da ftalosiyaninlerin agregasyona uğradığını gösterir. Ftalosiyaninlerin agregasyonunda bazı faktörler etkili olur. Bunlar; çözücü etkisi, konsantrasyon etkisi, faz hali (katı, sıvı, gaz), sıcaklık, merkez iyonunun atom ağırlığının artması, ftalosiyaninin metalli veya metalsiz oluşu, çözeltiye ilave edilen alkali veya toprak alkali tuzlarıdır [43,44].

Ftalosiyaninlerin agregasyona uğraması, kullanılan çözücünün polarlığının artmasıyla artar. Ftalosiyaninlerin UV-vis spektrumlarında kullanılan çözücü polar olursa ftalosiyaninlerin 720 nm' deki şiddetli piklerin yoğunluğu azalır, 630 nm' deki piklerin yayvanlığı ve şiddeti artar. Ancak çözücü apolar olduğunda UV-vis spektrumunda 720 ve 670 nm' de hemen hemen aynı yükseklikte iki bant gözlenir ve ftalosiyanin agregasyona uğramamış olur.

2.4.5 Elektronik Özellikleri

Ftalosiyanınların elektronik spektrumları, bileşiğin kristal halindeki numuneden, ince film halindeki numuneden, çözeltiden ya da buhar fazı ölçümlerine bakılarak yapılır. Ayrıca ftalosiyanınların elektrik, optik ve fotokimyasal özellikleri de molekülün elektronik yapısı ile ilgilidir.

Ftalosiyanınların elektronik özellikleri, UV-Vis bölgesinde ortaya çıkan Q ve B bandları arasındaki geçişlere bakılarak anlaşılır [43,45].

2.5 Ftalosiyanınların Saflaştırılma Yöntemleri

Süstitüe olmamış ftalosiyanınlar ve onların metal türevleri, derişik sülfürik asitte çözüp buzlu suda çöktürme işlemi ve süblimasyon metodu uygulanarak saflaştırılmaktadır. Bu saflaştırma metotları, organik bileşiklerin saflaştırılmasında kullanılmamaktadır. Bu metotlar sadece yüksek sıcaklığa (550 °C ve üstü) ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklı olan bileşiklere uygulanmaktadır [40,46].

Süstitüe ftalosiyanınlar için süstitüe gruplar arasındaki dipol etkileşimlerden dolayı süblimasyon yöntemi uygulanmamaktadır. Bu nedenle oktasüstitüe ftalosiyanınlar süblime edilemezken, 2,9,16,23-tetra-t-butil-ftalosiyanınlar süblimleşebilirler. Ayrıca bu maddelerin çoğunun çözünürlükleri çok az olduğundan, bunlara yeniden kristallendirme ve kromatografik metotları uygulamak zordur. Bu tür bileşiklere, süblimasyon ve H₂SO₄'de çözüp, sonra çöktürme işlemleri uygulanamaz. Yapılacak işlem, sadece suyla ve organik çözücülerle yıkanarak saflaştırılmasıdır [40,46].

Süstitüe ftalosiyanınların saflaştırılma yöntemleri şu şekildedir;

- a) Ftalosiyanıni, derişik H₂SO₄ içinde çözüp, buzlu su içinde çöktürme işlemi yaparak saflaştırma,
- b) Amino süstitüe ftalosiyanınlar için, derişik HCl'de çözüp, sulu bazla çöktürme işlemi yaparak,

Bu yöntem ile istenmeyen amino safsızlıklar çözünebilir ve tekrardan çökebilir.

- c) Alümina üzerinden, kolon kromatografisi, çözücünün buharlaştırılması veya yeniden kristallendirme işlemi yaparak saflaştırma. Bu işlemleri, vakum metotları kullanarak silika jel üzerinden yapmak mümkündür.

Bu yöntemler ise, kromatografik metotlar ile çözülmüş süstitüe ftalosiyanınlar ayrılabilir. Ftalosiyanınların çoğu kuvvetli agregasyon etkileri

gösterdiklerinden çıkan bantlar ve ince tabaka kromatografisindeki tek nokta saf ftalosiyenin, substitüe olmamış ftalosiyenin ve diğer ftalosiyeninleri de birlikte göstermiş olabilir. Ftalosiyenin safsızlığından emin olabilmek için sadece kolon veya ince tabaka kromatografisi (TLC) yeterli değildir. Bunları kütle spektroskopisi ve diğer spektroskopik sonuçlara da bakarak desteklemek gerekir [40,46].

d) Jel geçirgenlik kromatografisi yöntemi ile saflaştırma,

Jel geçirgenlik kromatografisi, molekülleri boyutlarına göre ayrılabilirler. Bu yöntemle, binükleer ftalosiyenler mononükleer ftalosiyenin olarak ayrılabilir. Fakat katlanmış konformasyondaki binükleer ftalosiyenini bu şekilde ayırmak mümkün değildir.

e) Çözünmeyen halde bulunan ftalosiyeninleri, çeşitli çözücülerle yıkayarak içerisinde bulunan çözünebilir safsızlıkları bertaraf etmek. Ancak bu yöntem pek sağlıklı değildir. Çünkü içerisinde çözünmeyen safsızlıklar bulunabilir.

f) Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için çözünen substitüe ftalosiyeninleri ekstrakte etmek.

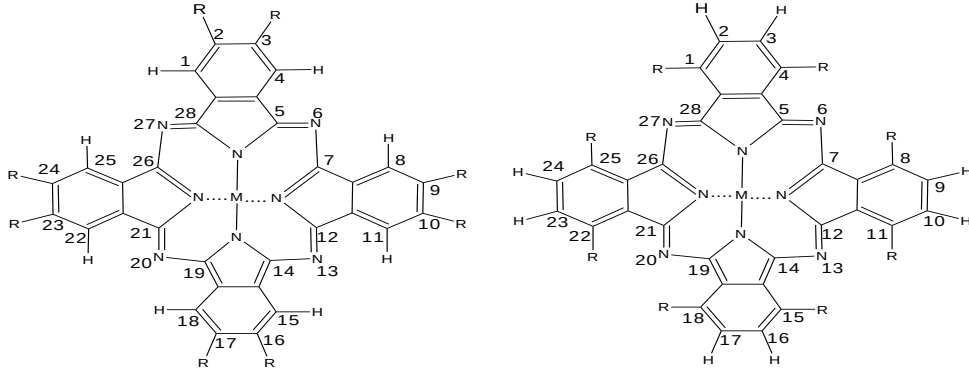
Bu yöntem ile ftalosiyenin karışımları ve safsızlık içeren ftalosiyeninler birbirinden ayrılabilir. Ayrıca bu yöntem kromatografik yöntemler ile beraber uygulandığında daha iyi sonuçlar elde edilebilir [40,46].

g) Süblimasyon metotları kullanarak saflaştırma,

h) İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) işlemi ile saflaştırma. İnce tabaka kromatografisi küçük yapıda bulunan ftalosiyeninleri ayırmada kullanılabilir. Ancak bu yöntem ile ftalosiyeninler tam olarak safsızlıkları giderilip yapıları, aydınlatılamaz [40,46].

2.6. Ftalosiyeninlerin Çözünürlükleri

Ftalosiyeninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makro halkanın periferik pozisyonuna, uzun alkil zincirleri eklenerek veya merkez atoma aksiyal ligandlar eklenerek çözünürlük artırılabilir. Substitüentlerin 2,3,9,10,16,17,23,24 veya 1,4,8,11,15,18,22,25 pozisyonlarına yerleşmelerinden dolayı tetra- ve okta- substitüe ftalosiyeninler 2,3- ve 1,4-substitüe olarak adlandırılırlar (Şekil 2.9).

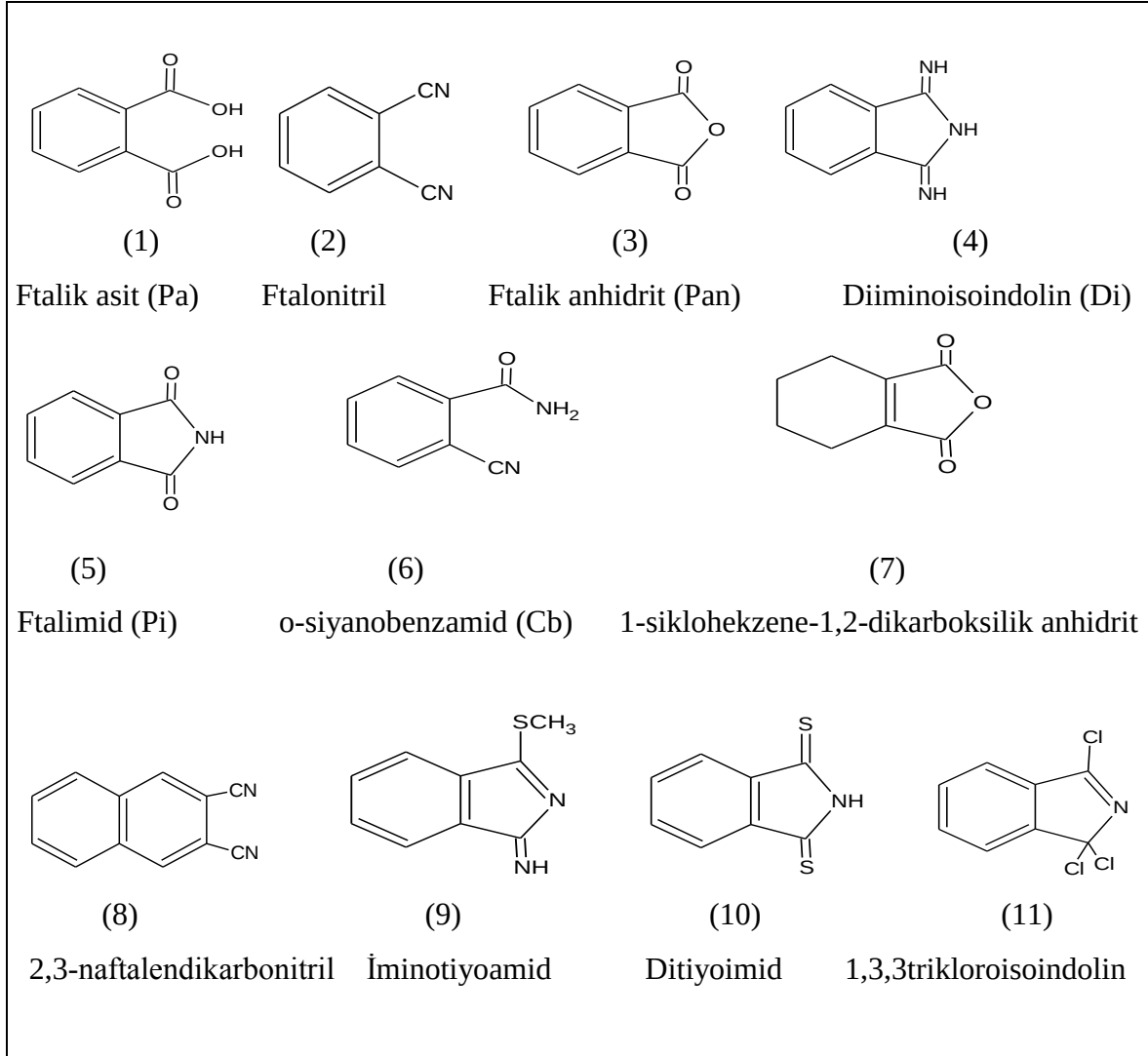


Şekil 2.9. 2,3- ve 1,4-Süstitüe ftalosiyaninler

Genelde tetra- ve okta- süstitüe ftalosiyaninler incelendiğinde, tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin oktasüstitüe ftalosiyaninlere göre daha yüksek çözünürlüğe sahip oldukları görülmüştür [47,48,49]. Bunun sebebi, tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin dört yapı izomeri karışımı olarak izole edilmiş olmaları [47,6] ve simetrik oktasüstitüe ftalosiyaninlerle karşılaştırıldığında katı halde daha düzensiz olmalarından kaynaklanır [47].

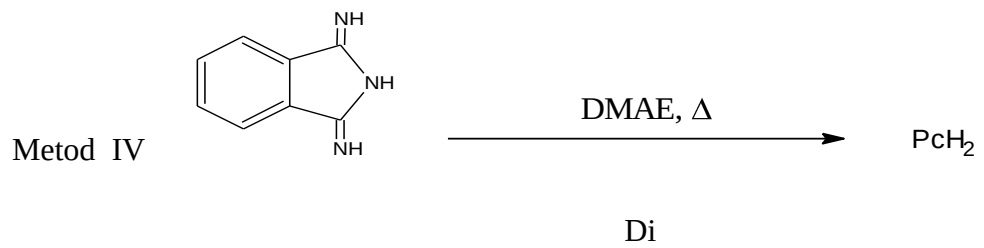
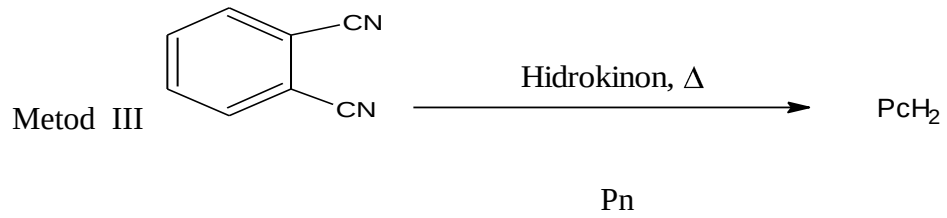
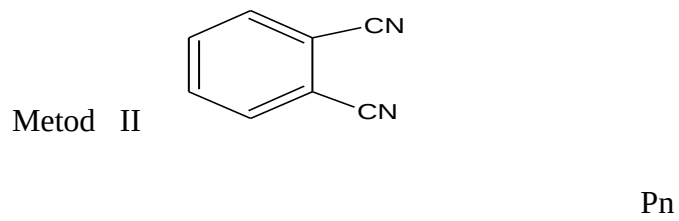
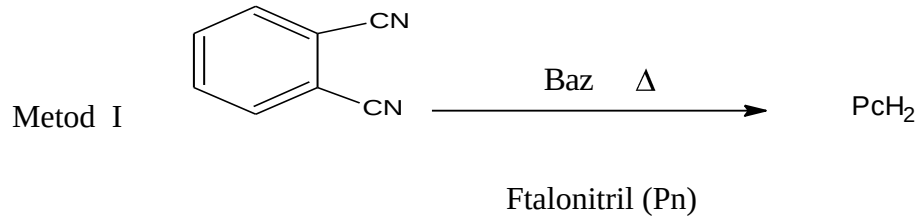
2.7. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Metodları

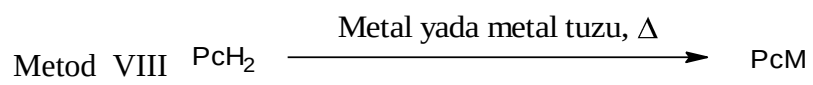
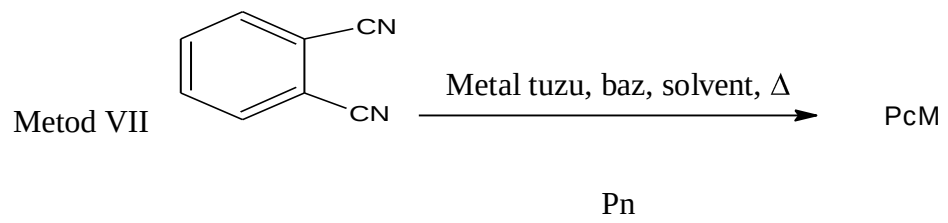
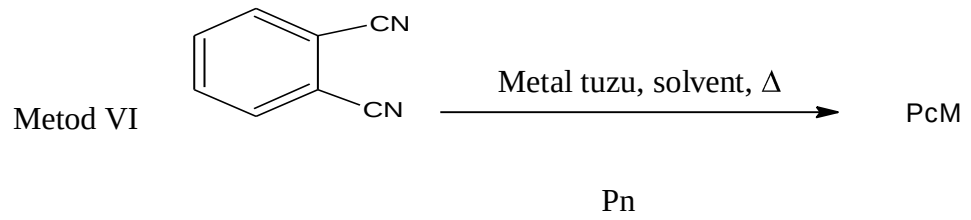
Ftalosiyaninler, aromatik *o*-dikarbosilik asit türevleri, ftalik asitler (1), ftalonitriller (2), ftalik anhidritler (3), diiminoisoindolinler (4), ftalimidler (5) ve *o*-siyanobenzamidlerle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içinde veya doğrudan ısıtılmasıyla elde edilirler (Şekil 2.10). Ftalosiyaninlerin periyodik tablodaki her metalle kompleksleri sentezlenebilir. Örneğin, metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü kullanılarak, metalin ftalosiyanin türevi elde edilebilir [33,34].



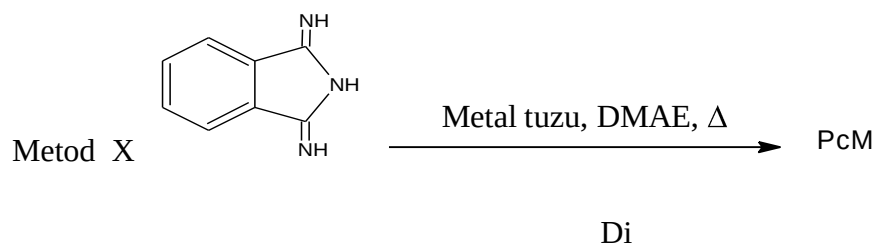
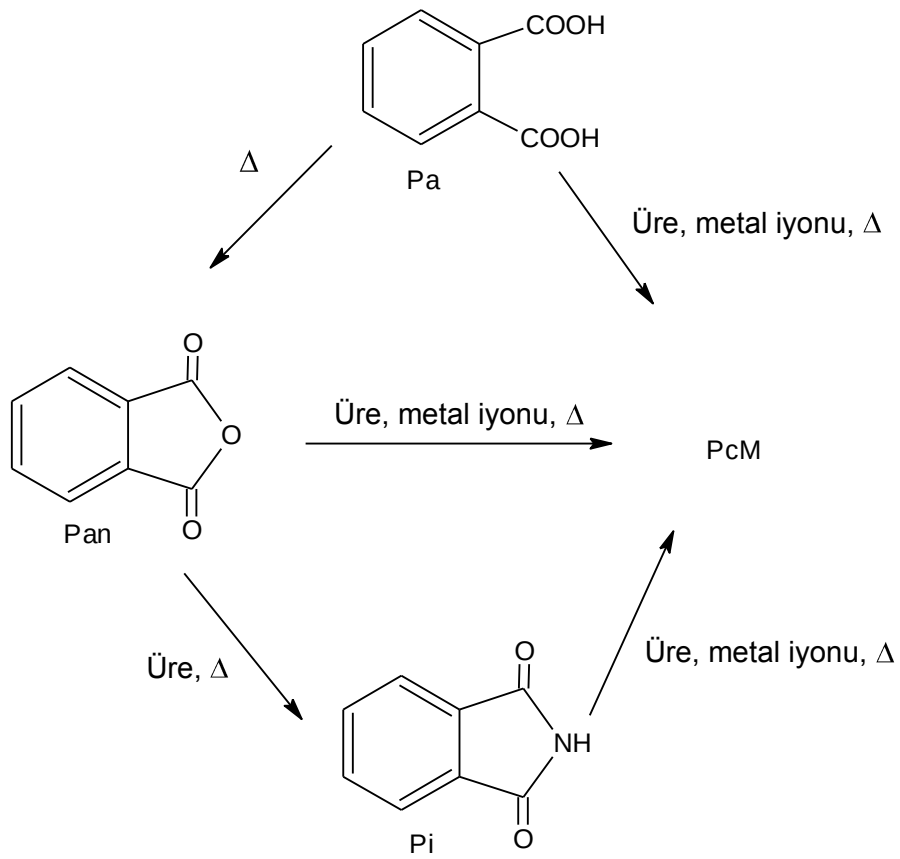
Şekil 2.10. Ftalosiyanin başlangıç maddeleri [33].

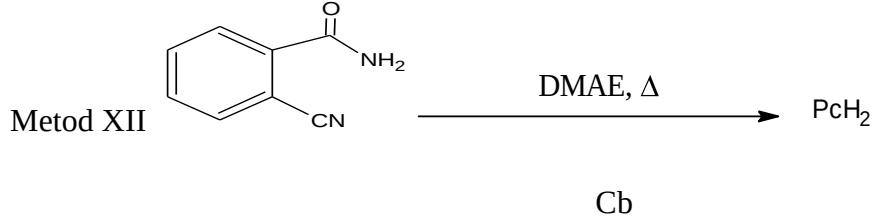
Tablo 2.1. Ftalosiyeninlerin genel sentez metotları [33].





Metod IX





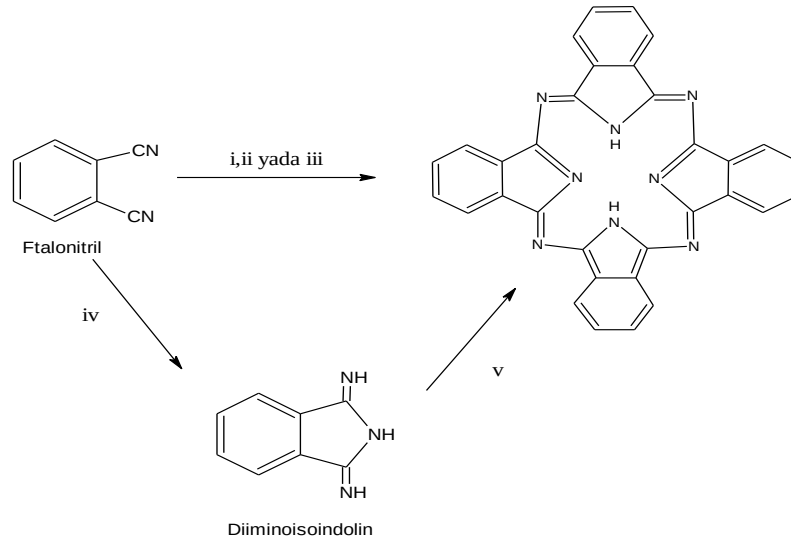
2.7.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi

Periferal konumlarda sübstitüe olmamış metalli ve metalsiz ftalosiyaninler yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde çözünmezler (MgPc, Li₂Pc ve eksenel olarak sübstitüe ftalosiyanin bu genellemeye uymayan birkaç istisnadır). Bu maddeler sadece konsantre sülfürik asitte, protonlanmış formda veya 1-klornaftalen gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerde ısıtılarak çözünürler [58].

2.7.1.1. Metalsiz Ftalosiyanin (H₂Pc) Sentezi

Ftalosiyaninin başlangıç maddesi olarak, genelde orto-disübstitüe benzen türevleri kullanılır. Fakat laboratuvar çalışmalarında, ftalonitril (1,2- disiyanobenzen) çoğunlukla tercih edilmektedir. Ayrıca metalsiz ftalosiyaninlerin çoğu organik çözücülerde çözünmezler, bu da yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir [1,55]. Metalsiz ftalosiyanin sentez yöntemleri aşağıdaki gibidir:

- Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoisoindolin oluşur ve diiminoisoindolinin H₂Pc elde edilmesi (Şekil 2.11).
- Ftalonitrilin hidrokinonun erime noktasındaki siklotetramerizasyonu ile H₂Pc eldesi [1,55].
- Ftalonitril ile alkali metal alkolatlar veya ftalonitrilin erime noktasında veya pentanol çözeltisinde siklotetramerizasyon için etkili maddeler olan DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene), DBN (1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene) gibi nükleofilik engelleyici olmayan, katalizör özellikte kullanılan kuvvetli bazlarla reaksiyonu sonucu H₂Pc eldesi [1,2].



Şekil 2.11. H₂Pc 'nin sentez şeması

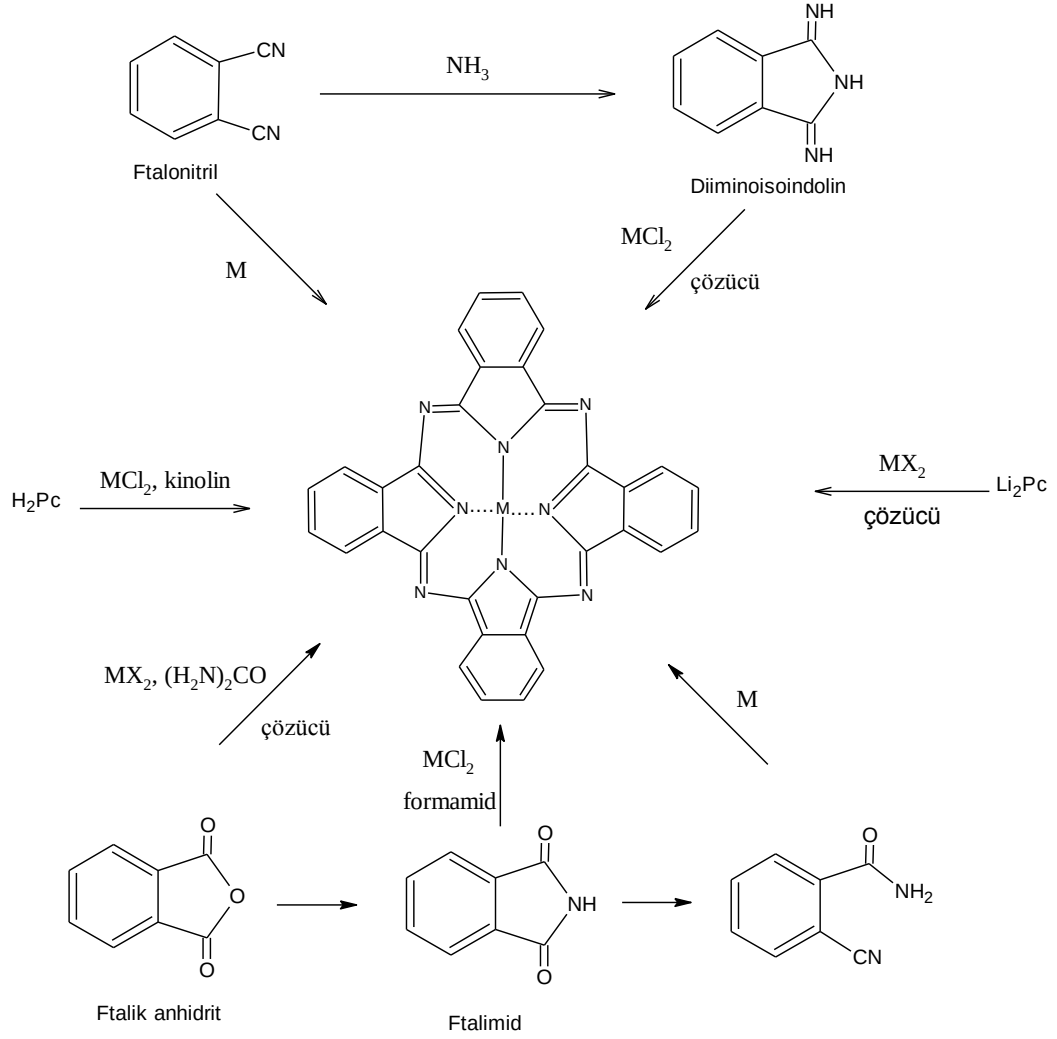
Başlangıç maddeleri ve şartlar, **i.** Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz, **ii.** Hidrokinonla eritme, **iii.** Pentanol çözücüsünde veya eritilerek DBN ile ısıtma, **iv.** Amontak, sodyum metoksit, metil alkolde geri soğutucu altında kaynatma, **v.** Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma [40].

2.7.1.2. Metalli Ftalosiyanın Sentezi (PcM)

Metalli ftalosiyanın sentez yöntemleri:

- Ftalonitril ya da diiminoisoindolin ile metal yönlendirme etkisi gösteren metal iyonunun siklotetramerizasyon reaksiyonundan metalli ftalosiyanın (PcM) eldesi,
- H₂Pc ya da LiPc ve metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) arasındaki reaksiyonla metal eklenmesi veya uygun şartlarda metalin başka bir metalle yer değiştirilmesiyle PcM eldesi,
- o-dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin reaksiyonlarından PcM eldesi,
- Metal tuzu ve bir azot kaynağı (üre) varlığında inert çözücü içinde ftalikanhidrit, ftalimid veya bunların substitüsyon ürünlerinin reaksiyonundan PcM elde edilebilir [1,56-57].

Bu sentez yöntemlerinin hepsinde, reaksiyon birden fazla basamakta yürütülmektedir. Ayrıca Li₂Pc kompleksi aseton ve etanolde çözündüğünden dolayı metalli ftalosiyanın sentezinde kullanılmaktadır (Şekil 2.12) [1,55].



Şekil 2.12. Metalli ftalosiyanınların genel sentez yöntemleri [1].

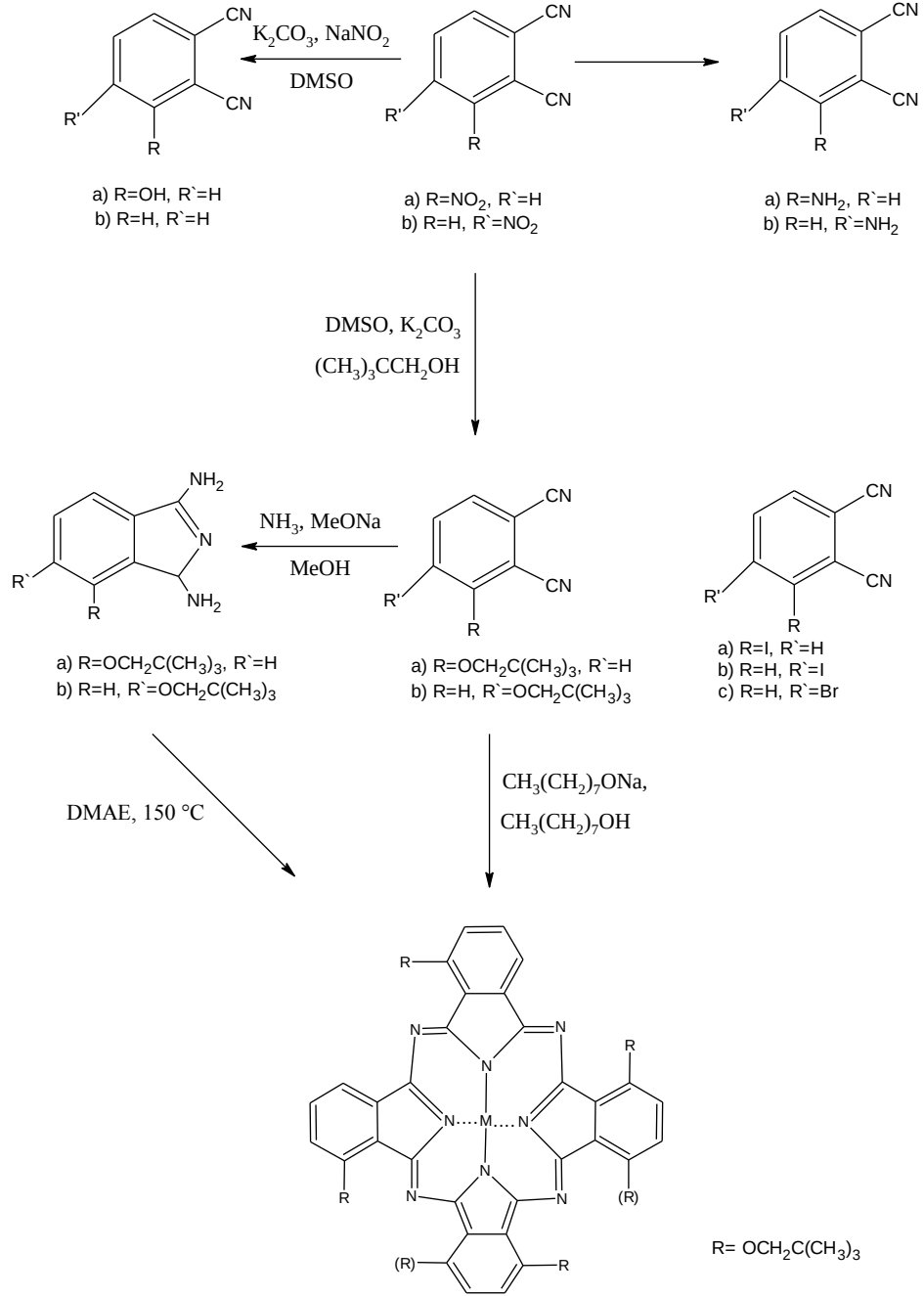
2.7.2. Sübstitüe Ftalosiyanınların Sentezi

Sübstitüe ftalosiyanınların çoğu ftalonitril türevlerinden hazırlanır. Ticari olarak kullanılan sülfolanmış ve halojenlenmiş türevler, boya ve pigment madde olarak kullanılır. Bu bileşikler, genel olarak aromatik elektrofilik sübstitüsyon mekanizmasıyla oluşan ftalosiyanın halkasının direkt sübstitüsyonu ile hazırlanır [58].

2.7.2.1. Tetrasübstitüe Ftalosiyanın Sentezi

Tetrasübstitüe ftalosiyanınlar elektrokimyasal, kimyasal, fiziksel ve biyoloji alanlarında sıkça kullanılan maddelerdir. Tetrasübstitüe ftalosiyanınlar, periferel ve non-periferel sübstitüentlerin makrosiklik yapıdaki bağlanma şekillerine göre ikiye ayrılır. Periferel sübstitüe ftalosiyanınlar 4-sübstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken,

non-periferal süstitüe ftalosiyeninler, başlangıç maddesi olarak 3-süstitüe ftalonitril türevleri kullanılarak sentezlenir (Şekil 2.13).



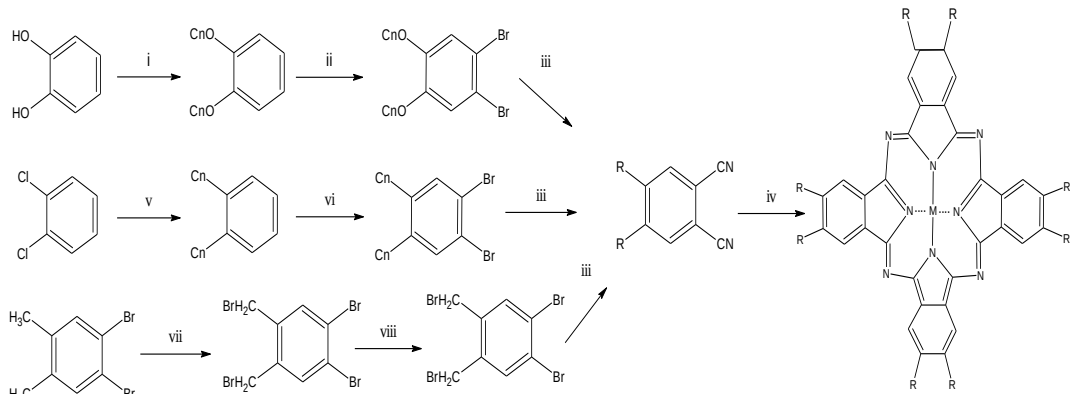
Şekil 2.13. Tetrasüstitüe ftalosiyenin sentez şeması [58].

2.7.2.2 Oktasübstitüye Ftalosiyanın Sentezi

Oktasübstitüye ftalosiyanimler, periferel ve nonperiferel okta-substitüye olmak üzere ikiye ayrılırlar.

✓ Periferel okta(*op*)-sübstitüye Ftalosiyanimler

Periferel okta(*op*)-sübstitüye ftalosiyanimler, 4,5-disübstitüye ftalonitrillerden yola çıkarak sentezlenirler [33,59]. Uzun zincirli alkil türevleri, pek çok organik çözücünde çözünür ve sıvı kristal özellik gösterirler. 4,5-Dialkil ftalonitrilin sentezi, aromatik grup ve alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Şekil 2.14’de, 1,2- dibromo benzen türevi için, DMF içerisinde bakır(I) siyanür kullanılarak bromun yer değıştirmesi ile ftalonitril elde edilmiştir.



R = -OC_nH_{2n+1}; MPc-op-OC_n,

R = -C_nH_{2n+1}; MPc-op-C_n,

R = -CH₂OC_nH_{2n+1}; MPc-op-C1OC_n,

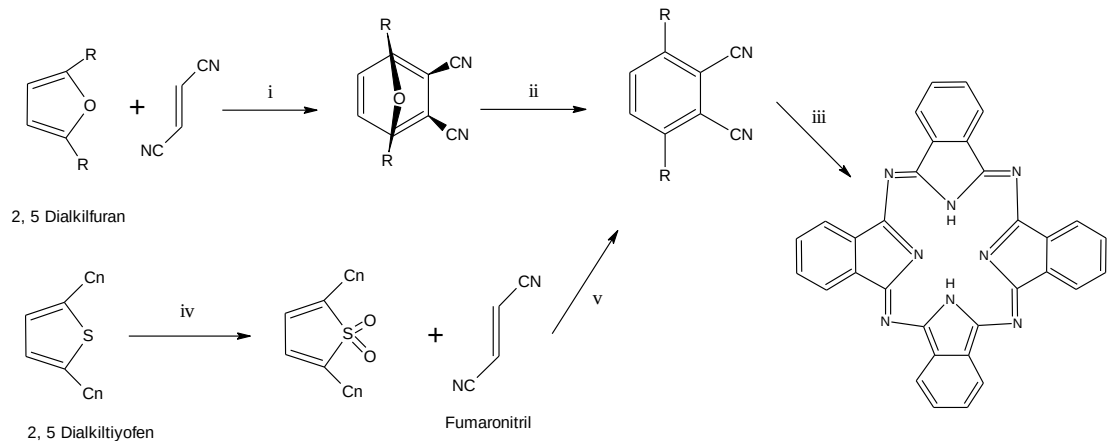
R = -O(CH₂CH₂O)_nCH₃; MPc-op-(OE)_nC₁

Şekil 2.14. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktasübstitüye ftalosiyanimlerin sentezi;

Başlangıç maddeleri ve şartlar: **i.** Uygun alkil halojenür, potasyum hidroksit ve faz transfer katalizörü, 100 °C. **ii.** Brom, diklormetan, 0 °C. **iii.** Bakır(I) siyanür (CuCN), dimetilformamit, geri soğutucu altında kaynatma (150 °C). **iv.** Ftalonitrilsiklotetramerizasyonu. **v.** Uygun alkil grignard reaktifi, nikel katalizör, dietileter, geri soğutucu altında kaynatma, 48 saat. **vi.** Brom, demir katalizörü, diklormetan, 24 saat. **vii.** N-bromsüksinimid, ışık, benzoil peroksit, karbontetraklorür. **viii.** Uygun alkol, baz katalizör [33].

✓ Non-periferal okta(onp)- sübstütüe Ftalosiyaninler

Cook ve arkadaşları, sıvı kristal özellik gösteren non-periferal okta- alkilsübstütüe ftalosiyaninleri (MPc-onp-C_n) sentezlemek için iki metot geliştirmişler [33,60]. Sentezler 3,6-dialkilftalonitriller, 2,5-dialkilfuran ya da tiyofen ortamda bulundurularak gerçekleştirilir (Şekil 2.15). Bu reaksiyon, fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleşir. Tiyofen yolu okta- alkilsübstütüe ftalosiyaninlerin (MPc-onp-C_n) sentezi için çok daha etkilidir ama furan yolu daha esnektir, fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanması mümkündür. Asimetrik ftalosiyanin sentezinde de bu yol kullanılır. Sıvı kristal okta- alkilsübstütüe ftalosiyaninlerin hazırlanmasında da furan yolu kullanılır [33,61].



Şekil 2.15. Non-periferal okta-sübstütüe ftalosiyaninlerin sentezi (H₂Pc-onp- C_n);

Başlangıç maddeleri ve şartlar: **i.** Aseton, 0°C **ii.** Lityum bis(trimetilsilil) amit, tetrahidrofuran, -78°C, sulu çalışma **iii.** Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben sulu hidroliz **iv.** Klorobenzoik asit, diklorometan **v.** 200°C. R= C_nH_{2n+1}; H₂Pc-onp-C_n, R= CH₂OC_nH_{2n+1}; H₂Pc-onp-C₁OC_n

2.7.3 Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi

Asimetrik ftalosiyaninler, son yıllarda non-lineer optik ve fotodinamik terapi gibi alanlarda kullanılması nedeniyle çok önem kazanmış ve üzerinde yoğun çalışmalar yapılmıştır.

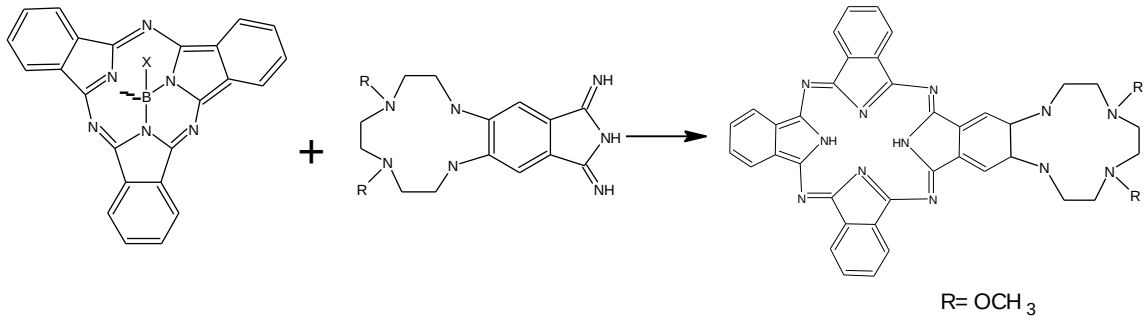
Asimetrik ftalosiyaninler, asimetrik sübstütüe ftalonitrillerden veya iki farklı ftalonitrilden sentezlenebilir. Bu ftalosiyaninler, periferal pozisyonlarındaki farklı sübstütüe

grupların bağlı olmasından dolayı bu şekilde adlandırılırlar. Asimetrik monosübstitüe ftalonitriller, dört yapı izomeri karışımı olarak tetrasübstitüe ftalosiyeninleri oluşturur.

Asimetrik ftalosiyeninlerin genel olarak dört sentez metodu vardır.

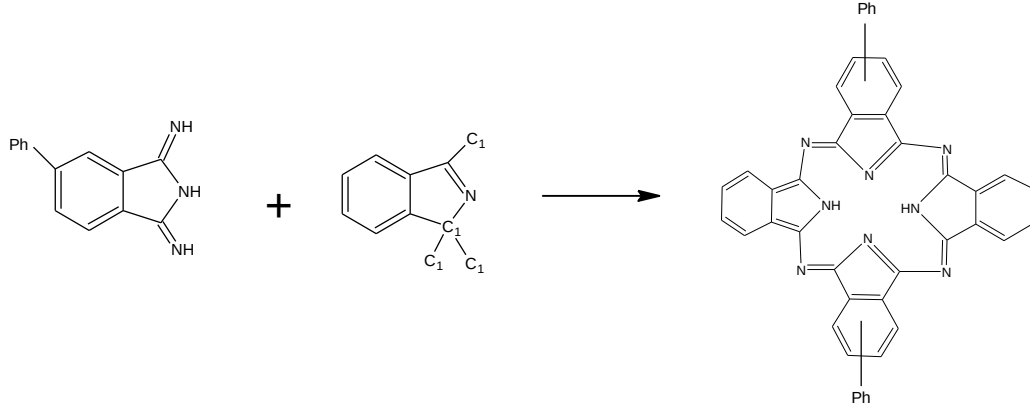
1. Polimer Destek Metot: Bu metotla, fonksiyonel grup içeren herhangi bir polimer zincirine bağlanan bir ftalonitril grubu ile diğer fonksiyonel grup içeren bir ftalonitrilin kondenzasyonu ile asimetrik ftalosiyeninler elde edilir.

2. Sübftalosiyeninlerin Genişleme Metodu: Bu metotla, ftalonitrilin bor halojenürler ile kondenzasyonu sonucu, bor atomunun üç ftalonitril ile halka oluşturmasıyla sübftalosiyenin adı verilen makrosiklik bir molekül elde edilir [38,62]. Sübftalosiyenin, farklı sübstitüe grup içeren bir iminoisoindolinin fazlasıyla, dimetilsülfoksit ve α -klornaftalen (2:1) karışımında, 80-90°C'de karıştırılması sonucu asimetrik ftalosiyenin elde edilir [38,63-66].



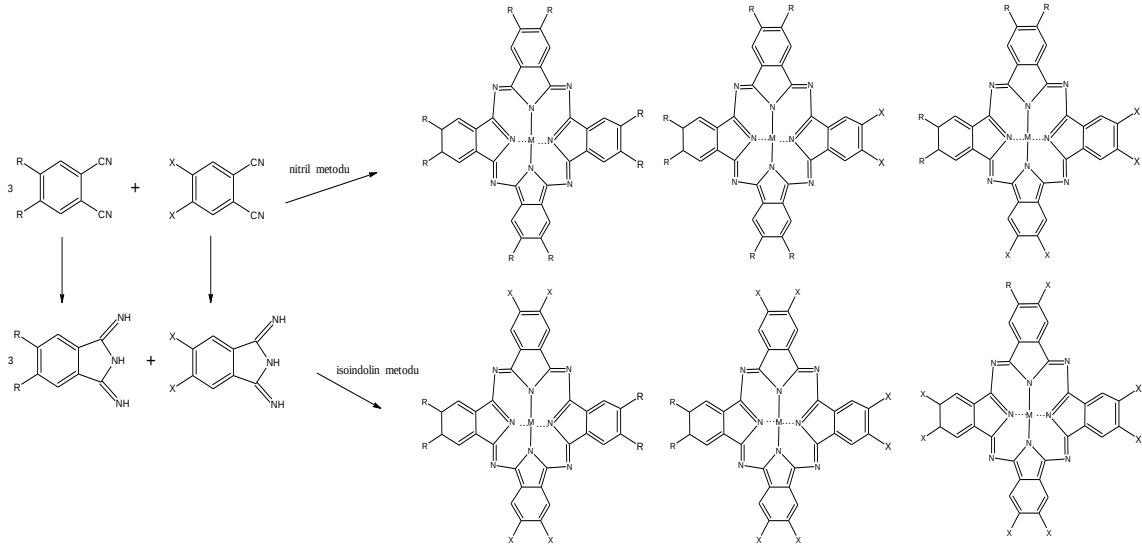
Şekil 2.16. Sübftalosiyeninlerden asimetrik ftalosiyenin sentezi

3. 1,3,3-trikloroisoindolin ve isoindolindiiminden Asimetrik Ftalosiyenin Eldesi: Bu ftalosiyenin sentezinde, bir iminoisoindolin ile 1,3,3-trikloroisoindolinin reaksiyona sokularak yarı simetrik bir ftalosiyenin sentezi gerçekleştirilir. 5-Fenil-1,3diiminoisoindolin, oda sıcaklığında trietilamin gibi bir asit varlığında, 1,3,3-trikloroisoindolin ile muamele edildiğinde (reaksiyonda baz olarak sodyum metoksit, indirgen olarak ise hidrokinon kullanılır) difenilftalosiyenin oluşur (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Yarı simetrik ftalosiyanin sentezi

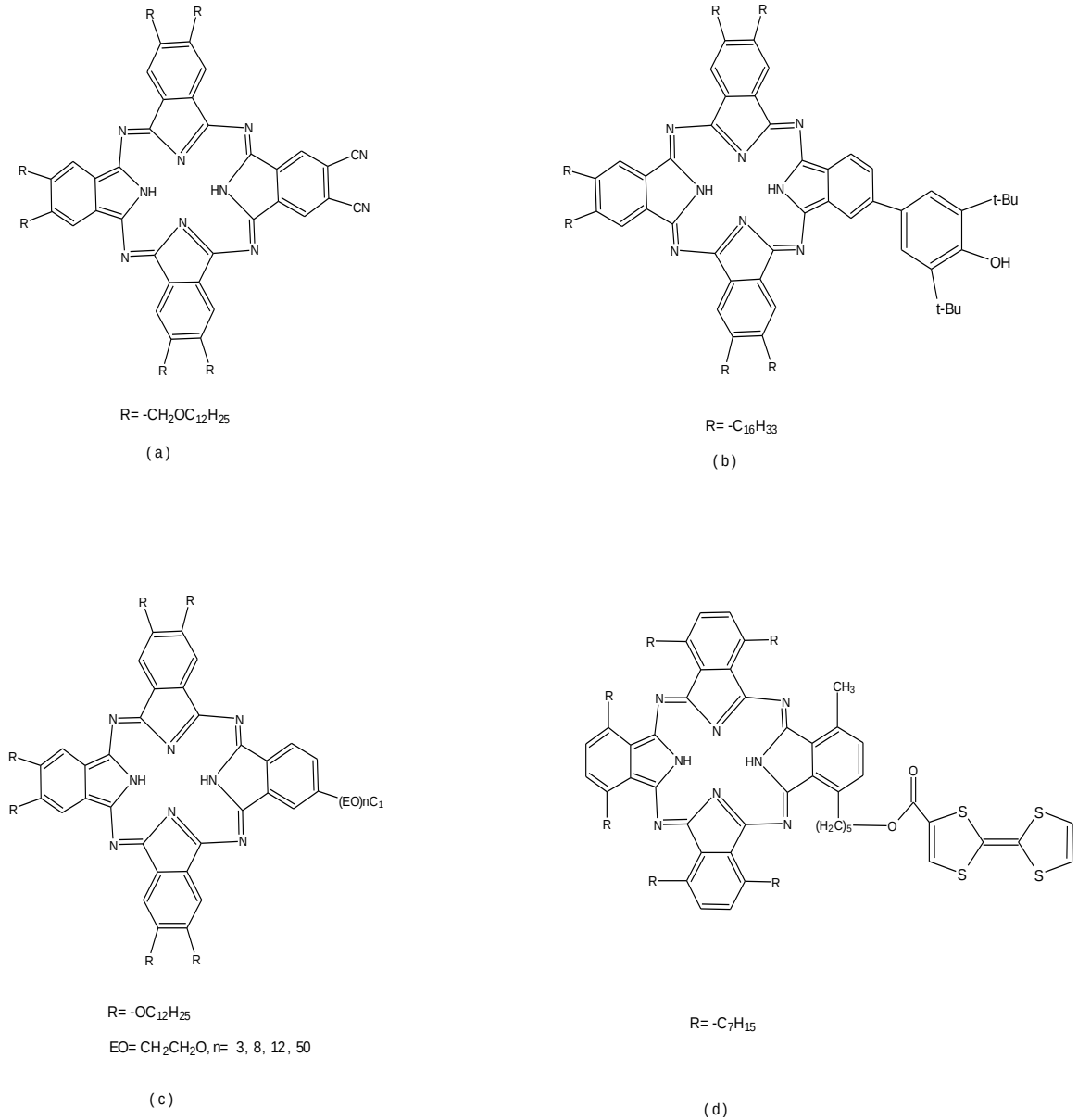
4. İstatistiksel Kondenzasyonu İzleme Metodu: Bu metod; iki farklı sübtitüe grup içeren ftalonitrilin ve iminoisoindolinin farklı oranlarda (1:3) karıştırılarak siklotetramerizasyonu ile gerçekleşir. Bu tür reaksiyonlarda altı farklı ftalosiyanin oluşması mümkündür [38,67]. Bu yapıların kromatografik yöntemlerle ayırması çok güçtür.



Şekil 2.18. İstatistiksel ftalonitrillerin siklotetramerleşmesiyle asimetrik olarak sübtitüe ftalosiyaninlerin sentezi

Asimetrik ftalosiyanin sentezinde, iki başlangıç maddesinin miktarı birbirlerine göre oranları belirlenerek istenilen şekilde asimetrik ftalosiyaninler üretilebilir. Ayrıca asimetrik sübtitüe ftalosiyaninlerde, yalnızca bir ürün sentezlemek için bir çok deneme yapılmış olmasına rağmen, en az iki ftalosiyanin oluştuğu görülmüştür. Bu ftalosiyaninler ise kromatografik yöntemlerle ayrılırlar. Böyle bir çözünür ftalosiyanin elde edilmesi için, farklı kromatografik özelliklere sahip iki farklı tip sübtitüentin seçilmesi gerekir [38].

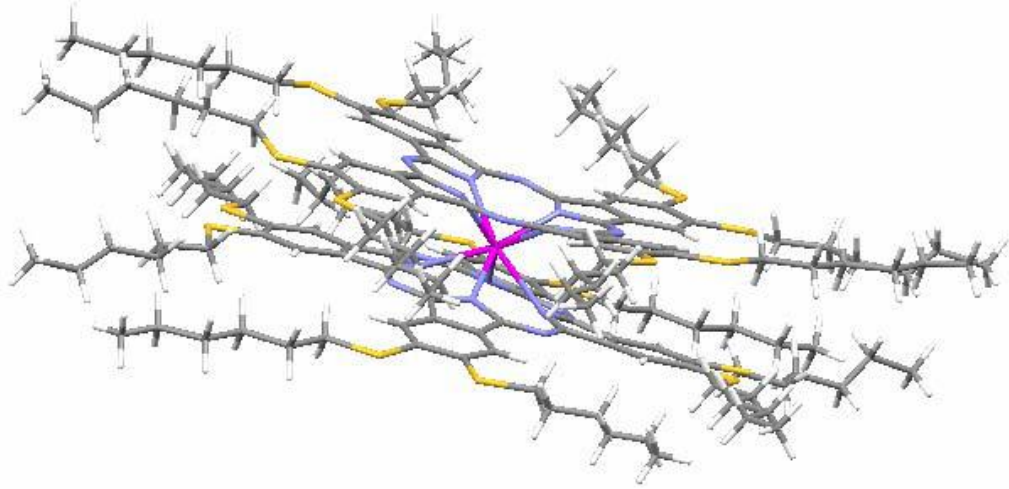
Ayrıca düzensiz süstitüe ftalosiyeninler, dört benzo biriminin bir tanesine farklı süstitüent bağlanmasıyla elde edilir [4,68]. Şekil 2.19’da asimetrik ftalosiyenlere örnek verilmiştir.



Şekil 2.19. Asimetrik sıvı kristal ftalosiyeninler (a) [69], (b) [70], (c) [71], (d) [72].

2.7.4 Sandviç Ftalosiyenin (MPC₂) Sentezi

Lantanit metal iyonları (Lutesyum, Lu^{+3} gibi) iki ftalosiyenin halkalı kompleksler oluşturur. Bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılır (Şekil 2.20). sandviç kompleksler, lantanit asetat tuzları ile çözücüsüz ortamda ftalonitril türevlerinin eritilmesi hazırlanabilir [33].



Şekil 2.20. Bir Lutesyum sandviç kompleksinin yapısı

2.8. Ftalosiyanınların Reaksiyonları

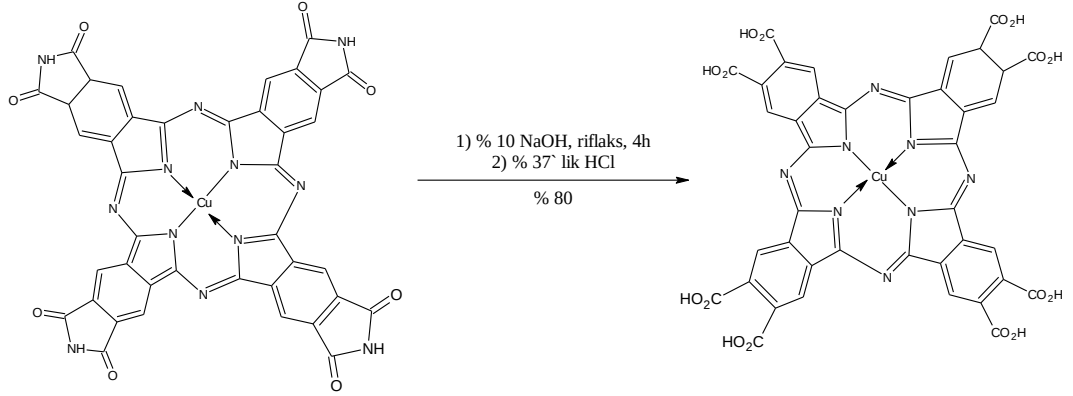
Ftalosiyanınlar, çok kararlı bileşikler olduklarından, bu bileşiklerin makrosiklik yapıları, kimyasal reaksiyonların çoğunda korunmaktadır. Eğer reaksiyon şartları makrosiklik yapının bağlarını kırmak için düzenlenirse, elde edilen ürünün miktarı da genelde az olur [73].

2.8.1. Katalitik Reaksiyonları

Ftalosiyanınlar sahip oldukları düzlemsel π -elektron sistemlerinden dolayı enzimlere, B₁₂ vitaminine ve sitokrom P450'ye benzerler. Bu nedenle, ftalosiyanınlar hem katalitik hem de fotokatalitik özelliklere sahip olurlar. Ayrıca, platin kompleksler gibi kapsamlı elektron kabuğuna sahip düzlemsel kompleksler de katalitik özellikler gösterirler [73,74-76].

2.8.2. Sübstitüsyon Reaksiyonları

Ftalosiyanınlar, yapısında bulunan farklı fonksiyonel gruplu periferik substitüentlerden dolayı birçok kimyasal reaksiyona girerler [43]. Örneğin, imid içeren ftalosiyanın önce NaOH, daha sonra HCl ile hidrolitik parçalanmasıyla okta karboksilik asit ftalosiyanın elde edilir (Şekil 2.21) [43,77].

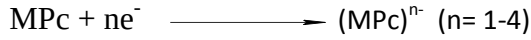


Şekil 2.21. Ftalosiyaninlerin süstitüsyon reaksiyonu

2.8.3. Redoks Reaksiyonları

Ftalosiyanin kompleksleri, redoks reaksiyonlarında kimyasal ve elektrokimyasal olarak hem yükseltgenir hem de indirgenirler. Ftalosiyanin komplekslerinin kolaylıkla indirgenip, yükseltgenmesi ftalosiyanin halkasındaki yer değıştirmeden dolayıdır. Bu redoks ürünleri ise, manyetik sübsbtibilite , elektrospin rezonans (ESR) ve elektronik spektrumlar ile karakterize edilmektedir [38,79].

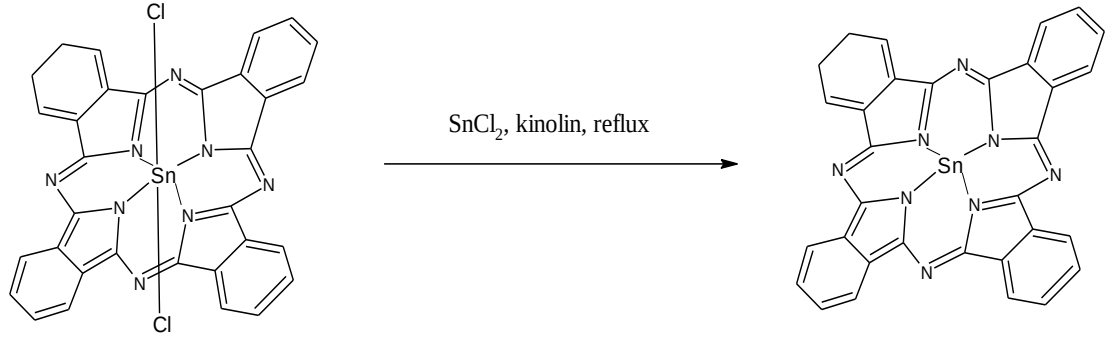
Alkali metaller kuvvetli indirgen madde olduklarından, iki değerlikli metal iyonlarının ftalosiyanin komplekslerini indirgeyebilirler. Tetrahidrofuran (THF) içinde, sodyum veya lityum ile metalli ftalosiyaninler indirgenebilirler.



M= Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Mg(II)

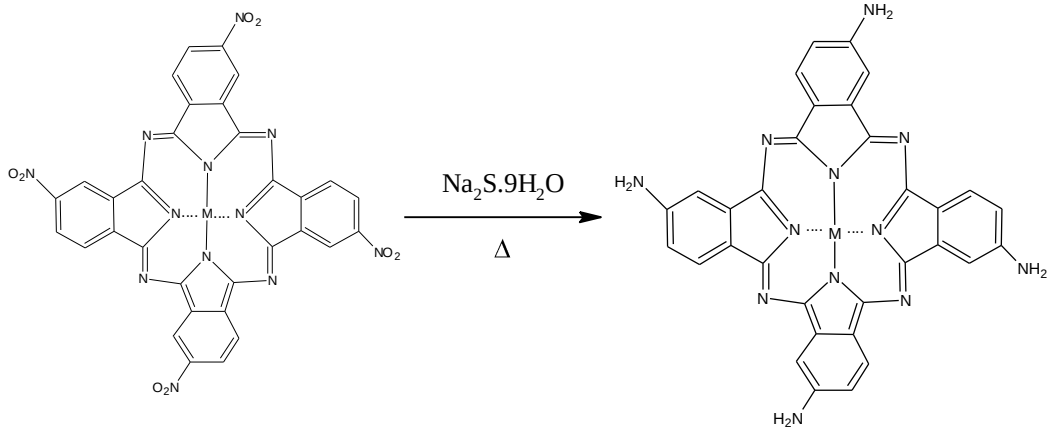
CuPc için ilk indirgenme ürünü indirgenmiş (Pc)⁻ ligandının Cu(II) kompleksi olan (CuPc)⁻, ikinci ürün ise (Pc)⁻ ligandının 3d¹⁰ kompleksi olan Cu(I)'dir.

Metalli ftalosiyaninin, merkez atomunun indirgenmesinde SnPc oluşumu örnek verilebilir (Şekil 2.22)



Şekil 2.22. Ftalosiyanimlerde merkez atomunun indirgenmesi [38,42].

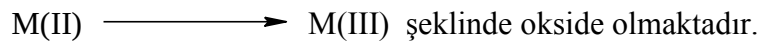
Ftalonitrilin kondenzasyonu ile makrosiklik halkaya yerleşen nitro gruplarının indirgenmesi, amino süstitüe ftalosiyanimlerin elde edilmesini sağlar (Şekil 2.23).

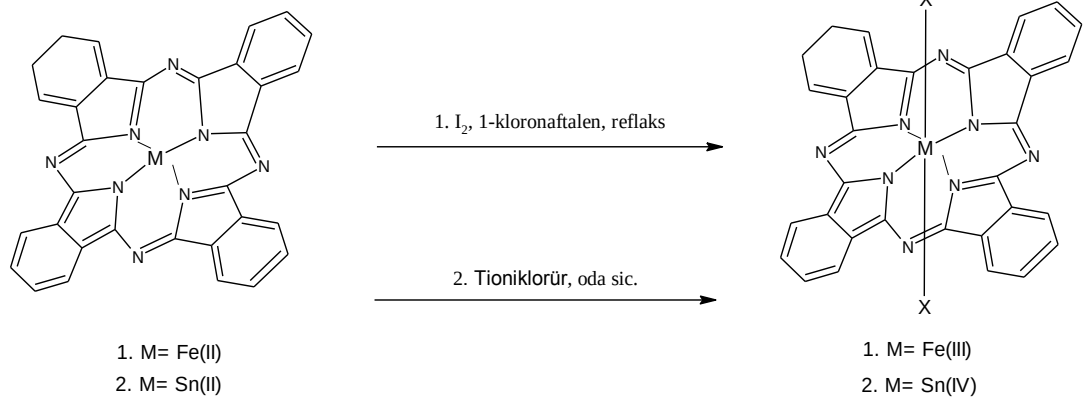


Şekil 2.23. Ftalosiyanimde süstitüent indirgenmesi [38,42].

ZnPc, AlPcCl, NiPc, ve MgPc komplekslerinde redüksiyon metalde değil ftalosiyanim ligandında görülür. Fakat CrPc, MnPc, FePc ve CoPc komplekslerinde ise, hem metalde hem de ligandda redüksiyon gerçekleşir. MPc'lerin çok zor çözünmesine karşı $(\text{MPc})^{-n}$ gibi iyon halinde bulunan ftalosiyanimler, polar organik çözücülerde çok iyi çözünürler.

Ftalosiyanimlerin geçiş metal komplekslerinin, oksidasyon değerlerine göre okside olma sırası $\text{Mn(II)} > \text{Fe(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)}$ şeklinde ölçülmüştür. Zn(II), Cu(II), Ni(II) için ftalosiyanim ligandı okside olurken, Mn(II), Fe(II) ve Co(II) için ise metal;





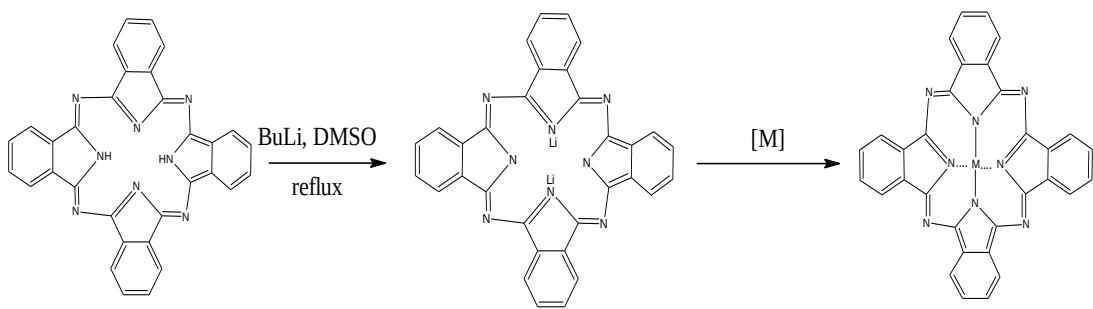
Şekil 2.24. Ftalosiyanın merkez atomu üzerinden oksitlenmesi [38,42].

2.8.4 Dönüşüm Reaksiyonları

2.8.4.1 Alkali Metal Ftalosiyaninler

✓ Alkali Metal – Metal Dönüşümü

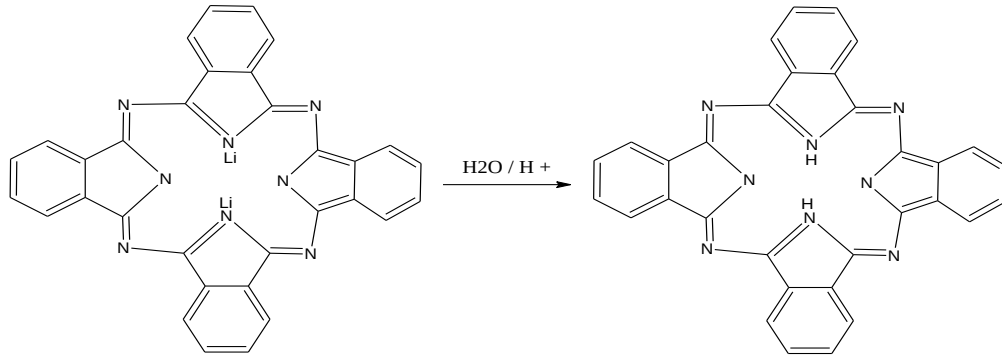
Alkali metal ftalosiyaninleri, genelde pentan-1-ol gibi alkol içinde Li ile muamele edilmesiyle metallsiz ftalosiyaninden Li ftalosiyanine dönüşür. Oluşan ftalosiyanın karışımı istenilen metal atomu ile reaksiyona sokulduğunda metalli ftalosiyanın elde edilir. Dilyum ftalosiyaninde, lityumun yer değiştirmesi ile metalli veya metallsiz ftalosiyaninler elde edilmiş olur [38].



Şekil 2.25. Alkali metal ftalosiyanın metalli ftalosiyanine dönüşümü [38].

✓ Alkali Metal- Hidrojen Dönüşümü

Dilyum ftalosiyaninlerin, metallsiz ftalosiyaninlere dönüşümü hidroliz ile gerçekleşir.



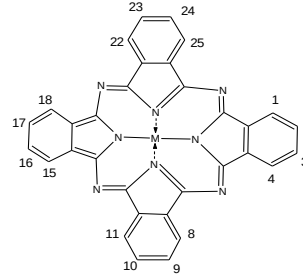
Şekil 2.26. Alkali metal ftalosiyanınların metalsız ftalosiyanine dönüşümü [38].

2.8.4.2. Metalsız Ftalosiyanınlar

Metalsız ftalosiyanınlardan hidrojen-metal dönüşümü ile metalli ftalosiyanın elde edilir.

tp=tetra periferal=2,3,9(10),16(17),23(24)
tnp=tetra nonperiferal=1,4,8(11),15(18),22(25)
op=okta periferal=2,3,9,10,16,17,23,24
onp=okta nonperiferal=1,4,8,11,15,18,22,25

$\alpha-(L)_nMPc-n\&p-S$

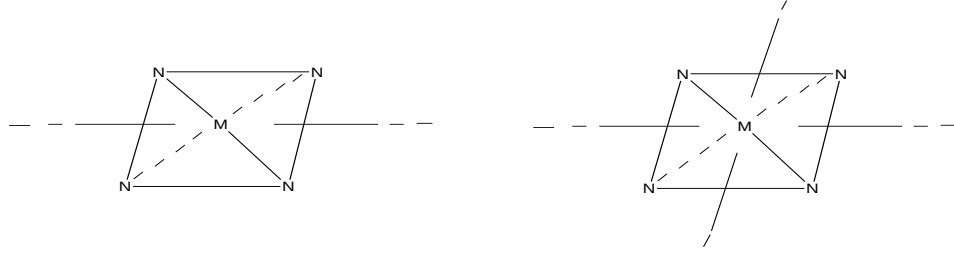


Şekil 2.27. Metalsız ftalosiyanın metalli ftalosiyanine dönüşümü[38].

2.8.5. Polimerik Reaksiyonlar

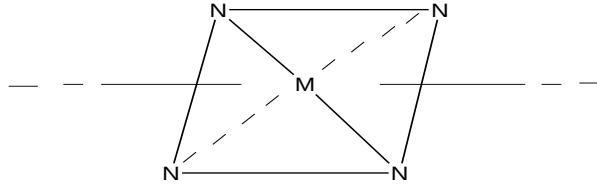
Polimerik ftalosiyanınların sentezi, yeni özellikte materyaller için geniş bir kullanım alanına sahiptir. İlk polimer ftalosiyanınlar ile ilgili çalışmalar 1983 yılında yayınlanmıştır. Bu tarihten itibaren yeni sentez yöntemleri ve maddelerin özellikleri konusunda çalışmalar daha da artmıştır. Metal iyonu, ligand ve polimerik grubun kombinasyonu, oluşan ftalosiyanın fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler. Çok çeşitli polimerik ftalosiyanın sentezi vardır ve bunları şu şekilde inceleyebiliriz [1] :

A Tipi Polimerler: Bu tip polimerlerde ftalosiyanın ligandı, bir polimer ağının veya polimer zincirinin parçasıdır [1,79].



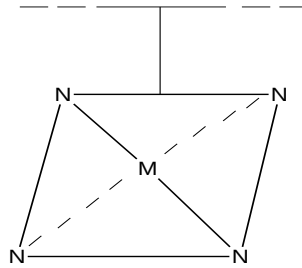
Şekil 2.28. A tipi polimerler

B Tipi Polimerler: Ftalosiyanın molekülündeki metal atomu, polimer zincirinin bir parçasıdır (Şekil 2.29). Bu tip polimerler, ftalosiyanın dizilme şekline göre yüksek iletken yapıdadırlar [1,79].



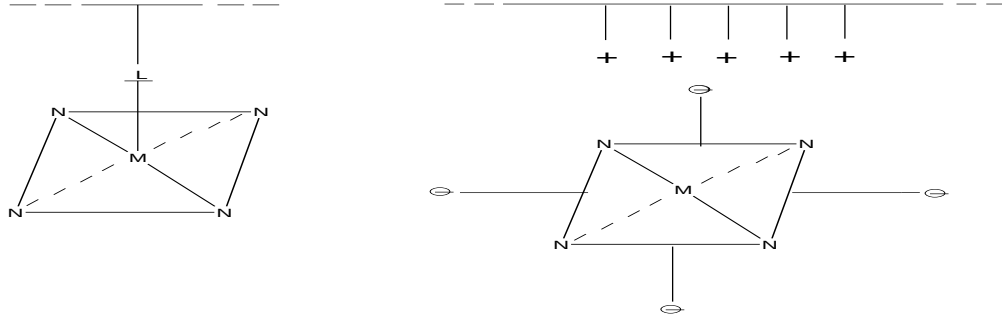
Şekil 2.29. B tipi polimerler

C Tipi Polimerler: Bu tip polimerlerde, ftalosiyanınlar polimer zincirine ligand üzerinden kovalent bağla bağlanırlar (Şekil 2.30) [1,79].



Şekil 2.30. C tipi polimerler

D Tipi Polimerler: Bu tip polimerik ftalosiyanınlar, yüklü bir polimer zincirinin yüklü bir ftalosiyanine elektrostatik olarak bağlanmasıyla oluşur (Şekil 2.31).



Şekil 2.31. D tipi polimerler

E Tipi Polimerler: Bu tip polimerik ftalosiyanimler ise, bir organik ya da inorganik polimer matriksi içine fiziksel olarak ftalosiyanimin molekülünün alınmasıyla oluşur. Bu tip ftalosiyanimler boyar madde, katalizör ve aktif elektrot yüzeyleri olarak kullanılan maddelerdir [1,79].

2.9. Ftalosiyanimlerin Kullanım Alanları

İlk zamanlarda sadece boyar madde olarak bilinen ftalosiyanimler, son yıllarda sanayinin bir çok dalında ve özellikle tıpta çok değişik alanlarda kullanılmaya başlanmıştır.

Ftalosiyanimlerin ticari olarak kullanılmasının üç ana nedeni vardır:

- Güzel, parlak mavi, yeşil renklere sahip olmaları,
- Oldukça yüksek kimyasal kararlılıkları,
- Işığa karşı dayanıklı olmalarıdır.

Ftalosiyanim bileşiklerinin kullanım alanlarını şöyle sıralayabiliriz;

2.9.1. Pigment - Boyar Madde Olarak Kullanımı

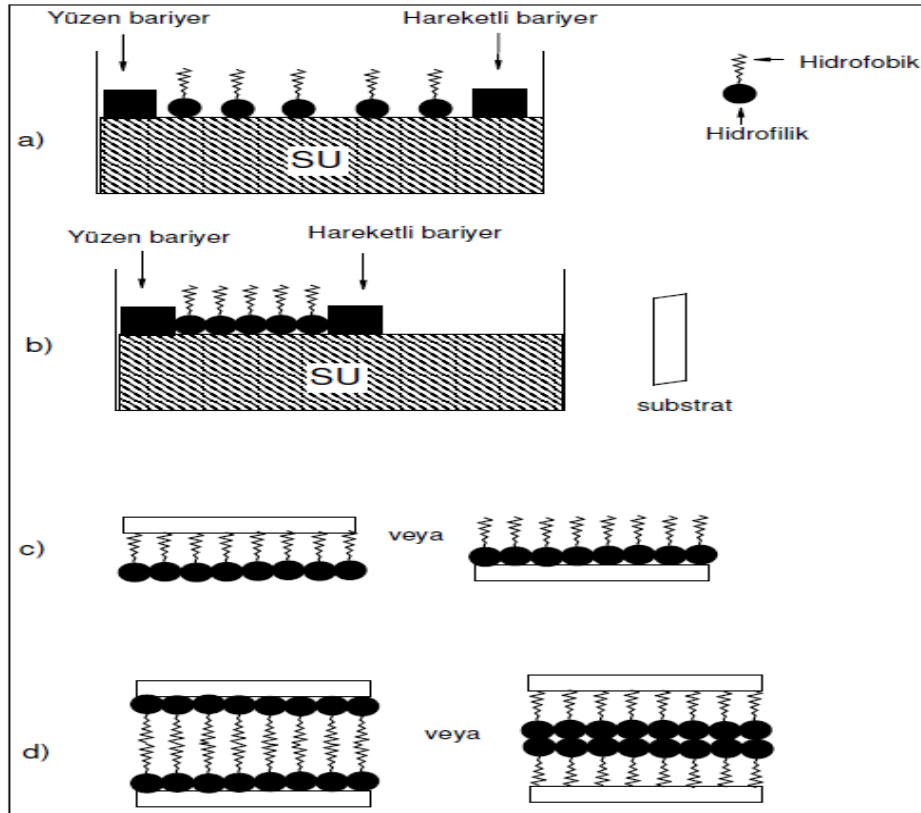
Ftalosiyanimlerin % 90'ı pigment boyar madde olarak kullanılır. Cu-ftalosiyanim ve bunun halojenli türevleri tüm organik pigmentlerin % 25'i kadardır. Ftalosiyanimlerin boyar madde olarak kullanılmasının nedeni; parlak mavi tonlara, yüksek renk verici özelliklere, asit, baz, indirgen, yükseltgen ve organik çözücülere karşı dayanıklı olmalarından dolayıdır. Ayrıca Cu-ftalosiyanim 580°C'de bozunmadan süblimleşebilen özelliğe sahiptir [40,80].

Pigment boyar madde olarak ftalosiyanimler, baskı mürekkepleri, plastik, kâğıt, deri boyamada ve tekstil baskıcılıkta kullanılır. Aynı zamanda organik çözücülerde çözünerek oto boyalarında da kullanılırlar [40,80].

Ftalosiyaninlerin sülfonik asit klorürleri, aminlerle muamele edildiğinde parlak renkli boyar maddeler oluşur. Alkol ve glikol eterde çözünerek plastikler, tükenmez kalem mürekkepleri ve tahta boyaları elde edilir [40,80].

2.9.2 Langmiur – Blodgett (LB) Film

Langmuir-Blodgett terimi, bilim adamı Irving Langmuir ve onun asistanı Katherine Blodgett'in adlarından gelmektedir. Bu iki araştırmacı 1900'lü yılların başında ince filmlerin birçok özelliğini keşfetmişlerdir. Langmuir'in orijinal çalışması, tekli tabakaların sıvı fazdan katı faza transferi ile ilgilidir. Birkaç yıl sonra Blodgett, Langmuir'in çalışmalarını geliştirerek, çoklu tabakalar halinde filmleri katı üzerine transfer etmeye çalışmıştır. Yağlar, polimerler ve diğer suda çözünmeyen atom veya moleküller hava/su ara yüzeyinde oldukça ince ve düzenli tekli tabakalar oluşturmaktadır. Bu filmler katı üzerine düzenli ve çoklu tabakalar halinde transfer edilmektedir ve bu yapılara Langmiur-Blodgett (LB) filmler denilmektedir [5].



Şekil 2.40. Langmiur – Blodgett film üretimi [32].

Bu teknikte, amfifilik ftalosiyanin uçucu bir çözücünün içerisinde çözülerek su yüzeyine serpilir ve uçucu çözücünün buharlaşması beklenir. Daha sonra oluşan ince film tabakası yüzen bariyerler ile tek tabaka oluşturacak şekilde sıkıştırılır. Oluşan tek tabakalı katman bir substrat yüzeyine, daldırma, kaldırma veya döndürme teknikleri kullanılarak tutturulur. Çok tabakalı katmanlar bu işlemlerin tekrarlanması ile elde edilir [32,81].

2.9.3. Katalizör

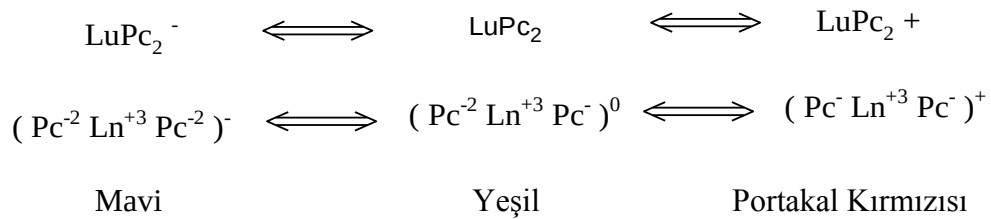
Ftalosiyaninlerin redoks aktif merkez metal iyonları, birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Ayrıca, metalli ftalosiyaninin katı fazda olduğu heterojen hali katalizörün geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı nedeniyle tercih edilir.

Ftalosiyanin bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallerle ftalosiyanin oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği artar [47,82].

2.9.4 Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm; malzemeye bir elektrik alan uygulandığında, renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Elektrokromik bileşikler olarak bilinen maddeler, görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyaninler lantanit bisftalosiyaninlerdir. Bu komplekslerin direkt sentezleriyle genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 olan nötral mavi bir ürün elde edilir. Bu nötral mavi ürün, LnPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgenme ürünü olan anyondur.

Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekildedir [38].



2.9.5. Optik Veri Depolama

Ftalosiyaninin optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağırılması için optik veri depolama kullanılır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde, hem de bantlarda depolanır. Son zamanlarda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri

depolanması, bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir dönem açmıştır. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diyot lazerlerinde kullanılmak üzere uygun FT-IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır [4,83]. Ftalosiyaninler kimyasal kararlılıkları çok iyi ve yarı iletken diyot lazerleri için uygundur. Ftalosiyaninler bu özelliğiyle, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler üzerinde, uzun süreli optik veri depolanmasında kullanılan en önemli malzemedir. İnce film haline, yani disk haline getirilen ftalosiyenin malzeme, üzerine verilen noktasal lazer ısıtma ile malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak disk içerisinde bulunan veriler fark edilir [4,84].

2.9.6. Kimyasal Sensör Yapımı

Organik yarı iletkenlerin elektriksel özellikleri, çeşitli dimorfik formların kristal yapıları üzerinde belirlenmiştir. Ayrıca bu esnada organik yarı iletkenlerin elektriksel özellikleri, hazırlanma sırasındaki termotropik (yapının sıvı kristal halde olması) işlemlerden etkilenirler [58,85]. Ftalosiyaninlerin metal kompleksleri, tek ya da çoklu kristal tabakalar halinde sensör cihazlarında kullanıldığında, azotoksit (NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar [58,86].

2.9.7. Kromatografik Ayırma

Aromatik bileşikler, ftalosiyeninler üzerinde çok iyi adsorplanırlar. Bu özellikten dolayı, sabit faz olarak silika jel ftalosiyeninle kaplandığında, aromatik bileşikler kromatografik yöntemle birbirlerinden ayrılabilirler.

2.9.8. Nükleer Kimya

Ftalosiyaninler, iyonlaştırıcı radyasyona karşı çok kararlı olduklarından nükleer kimyada birçok kullanım alanları vardır. Metalli ftalosiyeninlerin (MPc), nötronlarla ışınlanması sonucu merkez metal atomunda radyonükleoidler üretilir. Oluşan nükleoidler ftalosiyeninle şelatlaşmaz. Bu karışım ise sülfirik asitle çözülüp suda çöktürme sonrası filtrelendir, geride kalan metalli ftalosiyeninden ayrılır.

2.9.9. Elektrofotografi

Fotokopi devrimini ilk olarak 1938 yılında, ilk Xerografik görüntüyü bulan Chester Carlson başlatmıştır. 1944 yılında “elektrofotografi” adını verdiği projesini daha da geliştirmiştir. 1947’de ABD’li Haloid şirketiyle, kopyalama makinalarının geliştirilmesi ve pazarlanması için birlikte çalışılmıştır. “Elektrofotografi” teriminin, işlemin tamamlanmasında “Xerografi” ve ürünün tanımlanmasında da “Xerox” olarak benimsenmesi ise 1948 yılında gerçekleşmiştir [5]. Elektrofotografi, ışık ve elektrik kullanarak bir kopya üretmek amacıyla kullanılan bir teknolojidir. Ftalosiyanimler, hem fotokondaktörde kopya oluşum prosesi, hem de substrat görünen kopya üretiminde kullanılan kimyasal maddelerdir. Ftalosiyanimlerin elektrofotografik malzemeler olarak kullanımı, yapılarının yarı iletken özellikte olmalarından dolayıdır [1,2].

2.9.10. Fotovoltaik Alet Yapımı

Bir ftalosiyanim ile inorganik veya moleküler yarı iletkenin birleşmesi sonucu oluşan karma maddelerin oluşumu ve özelliklerini anlamak için fotovoltaik aletler kullanılır. Özellikle ardışık çok tabakalı yapılar için daha çok tercih edilmektedir [5].

2.9.11. Moleküler Yarı İletken

Saf haldeki ftalosiyanimler, 2 eV’luk bant aralığı olan yalıtkan maddelerdir. Ancak ftalosiyanimler arasındaki π -etkileşimleri nedeniyle küçük kümeleşmeler oluşur. Bu π - π etkileşimi (iyi iletkenlik) için gerekli kümeleşme yeteneğine sahip olmaları, kimyasal ve elektrokimyasal yollarla iletkenlik veya değerlik bandına, fazladan elektron veya boşluk eklenerek yapılmaktadır. Moleküler yarı iletkenler elektronik aletlerin imalatında önemlidir [5].

2.9.12. Sıvı Kristal

1888 yılında Avusturyalı bir botanist olan Friedrich Reinitzer, kolesteril benzoat isimli bir madde üzerinde çalışırken maddenin iki farklı erime noktasının olduğunu fark etmiştir. Katı haldeki madde sıcaklık arttıkça önce opak renkli bir sıvıya, sıcaklık daha da arttıkça opak renkli sıvının berrak bir hale dönüştüğünü gözlemlemiştir. Reinitzer, bu opak renkli faza sıvı kristal faz adını vermiştir. 1960’lı yılların ortalarında bilim adamları,

elektiriksel bir yük uygulaması altında sıvı kristalin, içerisinden geçirilen ışığın kristalin özelliklerini değiştirdiğini fark etmişlerdir. Bu buluşla birlikte sıvı kristal malzemeler, görüntü oluşturma denemelerinde kullanılmaya başlanmıştır. Bu kristaller, aynı anda katının ve sıvının fizikokimyasal özelliklerini göstermektedir [5].

Ftalosiyaninlerin periferel pozisyonlarına alkil, alkoksi, oligo yan zincirleri ve ta eterler bağlanarak bu bileşiklere termotropik sıvı kristal özellikler kazandırılabilir. Sıvı kristallerin molekülleri uzun ve ince yapıdadır [5,87].

Sıvı kristal özellik gösteren maddelerin dijital ürünlerde, havacılık sanayisinde, bilgisayar ekranları üretiminde, otomotiv sektöründe, kalite kontrol cihazlarının ekranlarında ve daha pek çok sektörde kullanım alanları vardır. Sıvı kristal maddelerin çok yönlü kullanılmasıının sebebi, tek boyutlu iletken olma özelliğine sahip olmalarındandır [5,87].

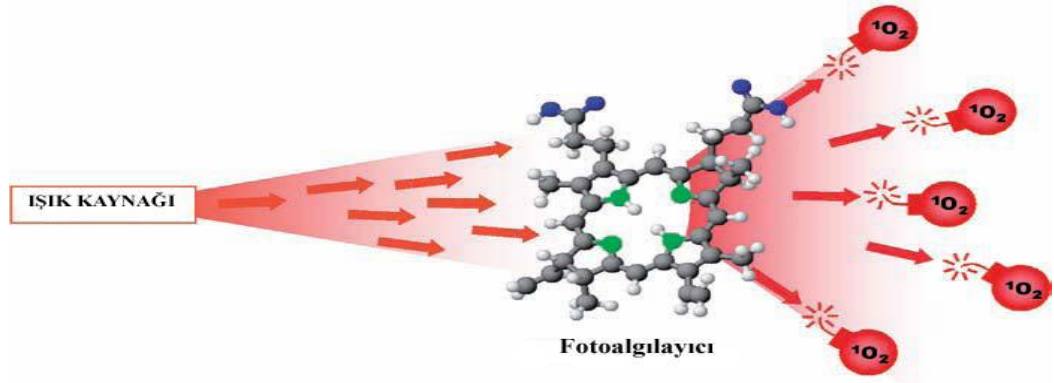
2.9.13. Fotodinamik Terapi (PDT)

2.9.13.1. Fotodinamik Terapinin Tarihçesi

Güneş ışığının sağlık üzerindeki etkisi çok önemlidir. Herodotus (M,6.yy.) güneş ışığının kemik gelişimi üzerindeki etkisini araştırmış, Hippocrates (M, 460-370) güneş ışığının kronik hastalıklar üzerinde iyileştirici etkisi olduğunu ileri sürmüştür. Fototerapiyi bilimsel bir yöntem olarak ilk kez kullanan ise Niels Finsen olmuştur. 19. yüzyılın sonlarında Finsen, kırmızı ışığ kullanılarak iek hastalığını tedavi etmeyi başarmış, ayrıca kırmızı ışığın sivilcelerde ilhitabın toplamasını engellediğini göstermiştir. Finsen, güneşten gelen ultraviyole ışığlarını kullanarak lupus vulgarisi (deri tüberkülozu) tedavi etmeyi başarmıştır ve bu çalışmasıyla da Nobel dl almıştır [43].

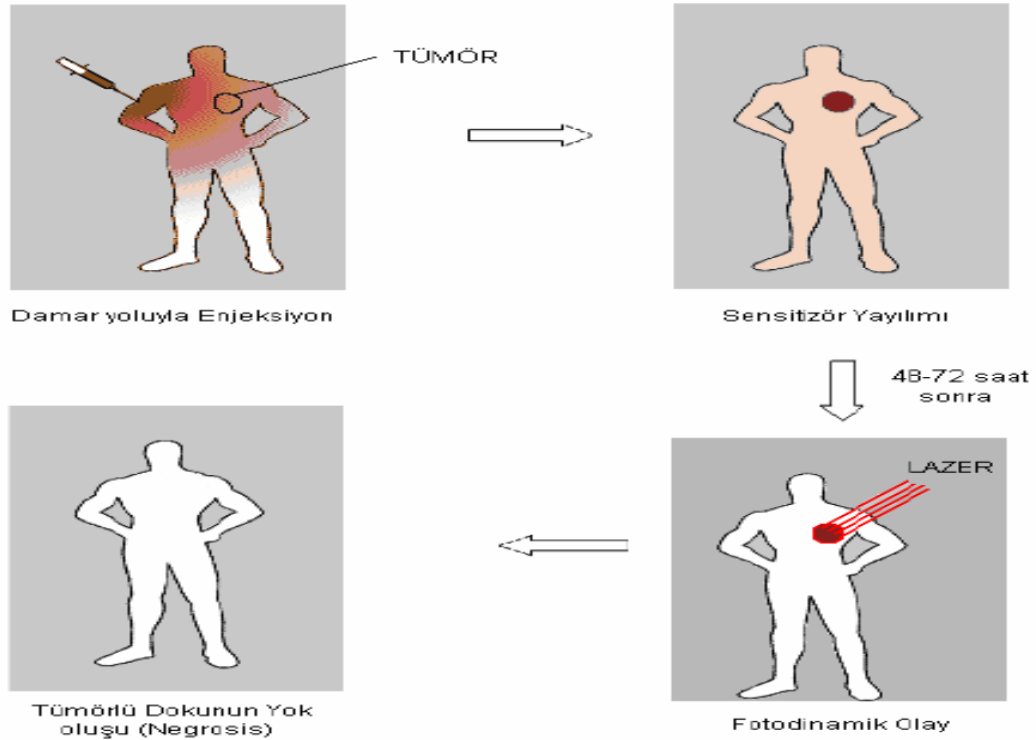
2.9.13.2. Fotodinamik Terapi ile Tedavi

Fotodinamik terapi, kemoterapinin bir alt dalıdır. Fotodinamik terapi için, toksik olmayan foto algılayıcıya, ışığa ve oksijene ihtiyaç vardır. Foto algılayıcı tek başına etkisiz olup, ancak absorbladığı ışığ enerjisini oksijen molekülüne aktararak kimyasal olarak aktif singlet oksijen üretir. Meydana gelen bu singlet oksijen ise, hastalıklı hücreyi öldürür [47,88].



Şekil 2.33. Singlet oksijen ($^1\text{O}_2$) oluşumu [47].

Fotodinamik terapi ile tedavi de ilk olarak ışığa duyarlı foto algılayıcılar, damar yoluyla vücuda enjekte edilir. Foto algılayıcılar aynı zamanda fotosensitizörler, tüm dokulara hızlı bir şekilde yayılır. Enjeksiyondan 48-72 saat sonra, fotoalgılayıcılar konsantrasyonu normal dokulara göre, tümörlü dokularda daha fazla yoğunlaşır. Belirlenen bu bölgeye, fiber optik veya endoskopi tarafından yoğun lazer ışığı gönderilir. Bu sırada fotokimyasal reaksiyon başlar. Fotokimyasal reaksiyon sonucu sitotoksik türler meydana gelir ve bu da tümörlü dokunun ölümüne neden olur [89,90] (Şekil 2.34).

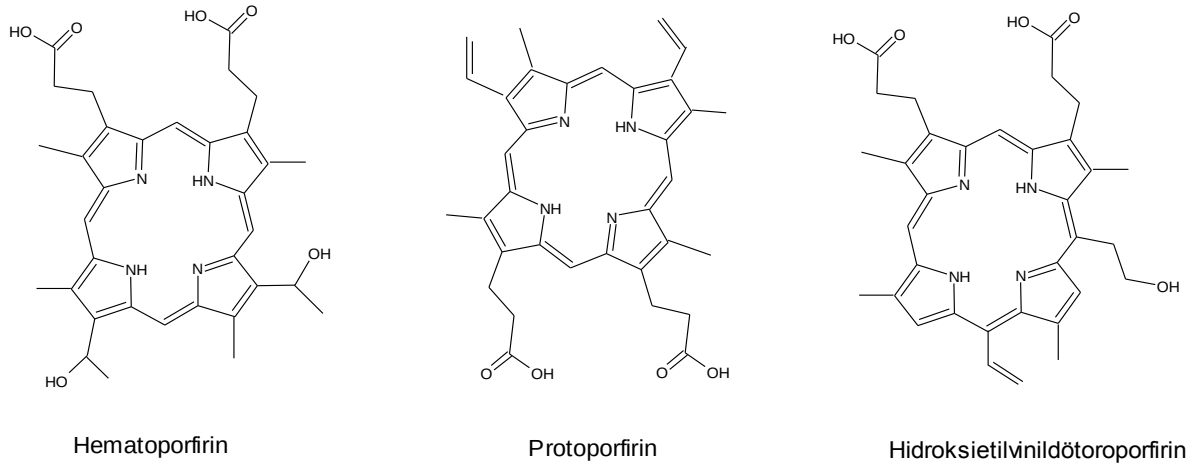


Şekil 2.34. Fotodinamik terapi yöntemi ile kanser tedavisi [89,90].

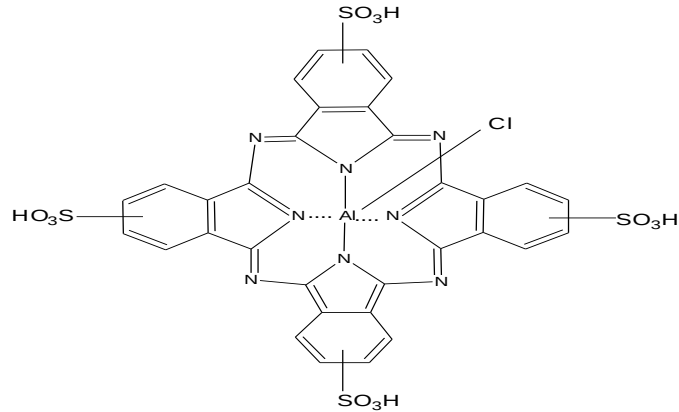
2.9.13.3. Fotosensitizörün Sahip Olması Gereken Özellikleri

Fotosensitizörlerin fizikokimyasal özellikleri fotodinamik terapi için oldukça önemlidir. Fotosensitizörün fotodinamik terapide kullanılması için bazı özelliklere sahip olması gerekir. Fotosensitizörler için; maksimum absorpsiyon 600- 800 nm. (kırmızı ışık) minimum absorpsiyon ise 400- 600 nm. bölgesinde olmalıdır, toksik ve fototoksik olmamalıdır, fotokararlı olmalıdır, saf madde olmalı, çözünürlüğü yüksek olmalı ve hastalıklı dokuyu seçebilmelidir.

Sensitizörün suda çözünürlüğü damardan uygulama ve hedef dokuya taşınması için oldukça önemlidir. Suda çözünmeyen sensitizörler ise, suda çözünebilir taşıyıcılar yardımıyla taşınabilirler [47]. Fotodinamik kanser tedavisinde kullanılan bazı fotosensitizörler ;



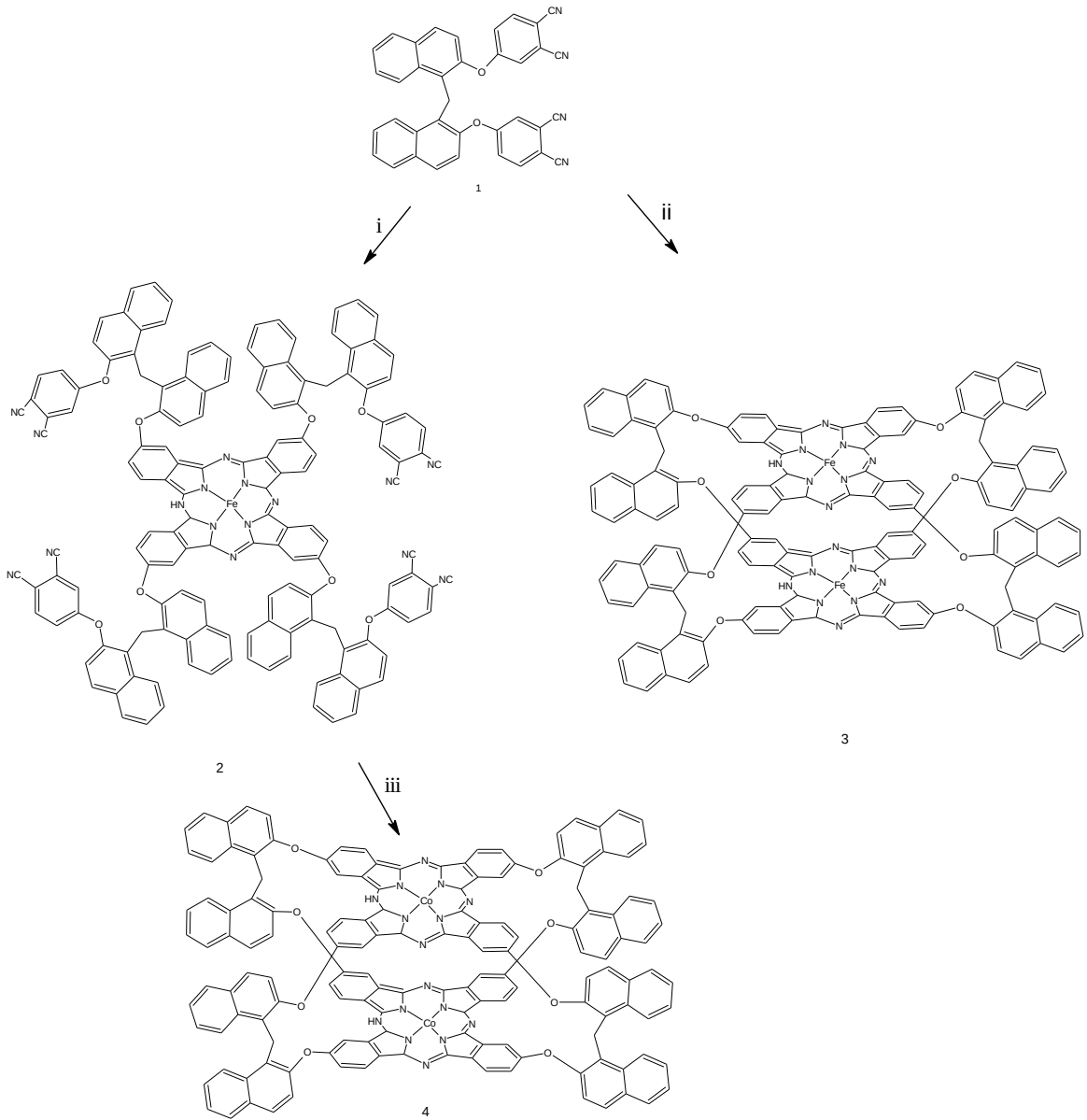
Şekil 2.35. Hematoporphirin, Protoporphirin, Hidroksietilvinildötoroporphirin [47].



Şekil 2.36. Suda Çözünür Al Ftalosiyanın [47].

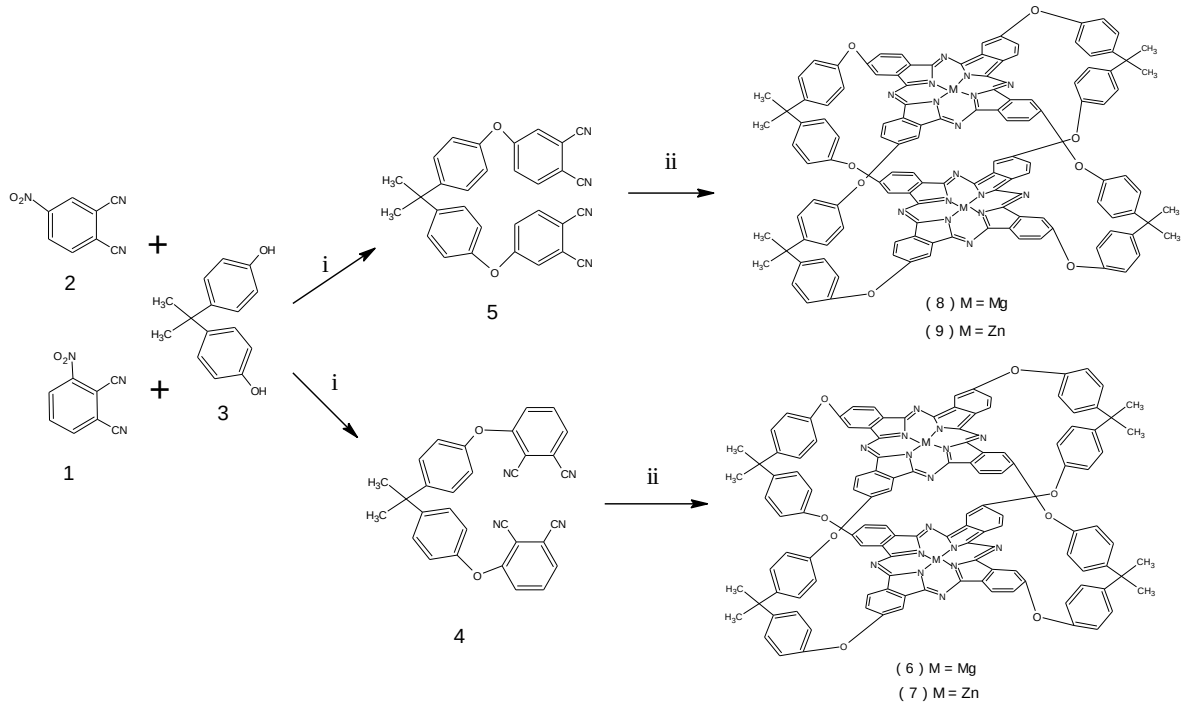
2.10. Top Tipi Ftalosiyeninler İle İlgili Literatür Çalışmaları

1. Odabaş ve arkadaşları çalışmalarında tetra-1-((2-(3,4-disiyanobenzil)- 1,8 α -dihidronaftalin) metil) naftalen sübstitüent mono-nükleer Fe(II) (kompleks 2) ve halkalı 1,1'-metilendinaftalin-2-ol köprülü homo-dinükleer Fe²⁺- Fe²⁺ (kompleks 3) ve halkalı 1,1'-metilendinaftalin-2-ol köprülü hetero-dinükleer Fe²⁺- Co²⁺ (kompleks 4)ftalosiyeninlerini sentezlemişler ve karakterize etmişleridir. Kompleks 2 ve 3'ün kompleks 4'e göre daha yüksek katalitik aktivite ve su seçiciliği gösterdikleri tespit edilmiştir. Ayrıca kompleks 4'ün toluen algılamada iyi olduğu bulunmuştur [91].



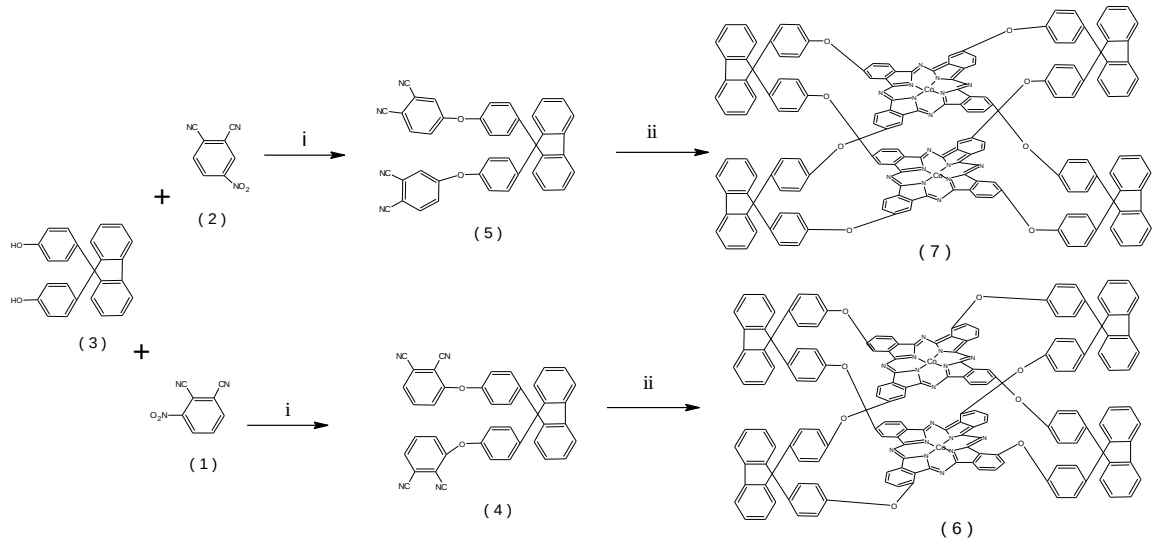
Şekil 2.37. Top tipi ftalosiyenin kompleksi **i**: Fe(OAc)₂, 4/1 oranında DMF'de 400°C **ii**: Fe(OAc)₂, 1/2 oranında DMF'de 400°C **iii**: Co(OAc)₂·4H₂O 1/3 oranında DMF'de 200°C.

2. Canlıca ve arkadaşları 1',11',15',25'-[tetrakis(4,4'- izopropilidendioksidifenil)]bis-ftalosiyaniyat dimagnezyum(II) (kompleks 6), 1',11',15',25'-[tetrakis(4,4'- izopropilidendioksidifenil)]bis-ftalosiyaniyat diçinko(II)(kompleks 7), 2',10',16',24'- tetrakis(4,4'-izopropilidendioksidifenil)]bis-ftalosiyaniyat dimagnezyum(II) (kompleks 8) komplekslerini sentezlemiş ve kompleks 6, kompleks 7, kompleks 8 ve 2',10',16',24'- tetrakis(4,4'- izopropilidendioksidifenil)]bis-ftalosiyaniyatdiçinko(II) (kompleks 9) bileşiklerinin fotofiziksel özelliklerini araştırmışlardır. Kompleks 6, 7, 8, 9'un floresans kuantum verimi değerleri sırasıyla 0.14, 0.11, 0.22, 0.15 ve triplet kuantum verimi değerleri sırasıyla 0.84, 0.88, 0.62, 0.74'dür. en büyük triplet verimleri periferel olmayan kompleks 6 ve kompleks 7'de bulunmuştur. Bütün komplekslerde görülen mümkün olan en uzun triplet yaşam süresi sırasıyla 510, 310, 910, 350 μ s'dir [92].



Şekil 2.38. Periferel ve non-periferel substitüe top tipi metalli ftalosiyaniyatlar **i**: 5gün DMSO' da. **ii**: . 6,8 kompleksi $MgCl_2$, 450 °C, 15 dk. 7,9 kompleksi ise; $Zn(CH_3COO)_2$, 300 °C, 12 dk.

3. Canlıca ve arkadaşları sentezledikleri 4,4'-(9H-floren-9,9) difenol içeren yeni top tipi Co(II) ftalosiyanın bileşiğinin sentezinde, non-periferal (kompleks 6) ve periferal (kompleks 7) pozisyonlarını araştırdı. Her iki kompleks de ligand ve metale dayalı redoks prosesi gösterdi. Kompleks 6'nın, kompleks 7'den daha kolay okside olduğu ve iki CoPc halkası arasındaki etkileşimin daha az olduğu bulundu [93].



Şekil 2.39. 6. ve 7. Kompleksin sentezi. i: K_2CO_3 , DMSO' da 3 gün, ii: $CoCl_2$, 320 °C, 5 dk.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

4-nitroftalonitril, 2,2'-bifenol, potasyum karbonat, DBU, $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Aldrich firmasından THF, DMF n-hekzan, kloroform, diklormetan, aseton Merck firmasından temin edilmiştir.

3.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

Reaksiyon balonları, mezür, dönerli buharlaştırıcı, beher, erlen, pipet, ayırma hunisi, baget, geri soğutucu, manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, elektronik terazi, argonlu havasız ortam reaksiyon sistemi kullanılmıştır.

3.3. Spektroskopik Çalışmalar

FT-IR spektrumları, Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde PERKIN ELMER FT-IR Spektrometresi ile alındı. Kompleksler KBr ile disk haline getirilerek $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında spektrumları alındı.

Ultraviyole spektrumları için T80⁺ UV/Vis Spektrometresi cihazı kullanıldı.

NMR spektrumları, Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde Bruker Marka 400 MHz'lik NMR Spektrometresi ile alındı.

Kütle spektrumları, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü'nde MALDI-MS (Bruker microflex LT MALDI-TOF MS) kütle spektrometresi ile alındı.

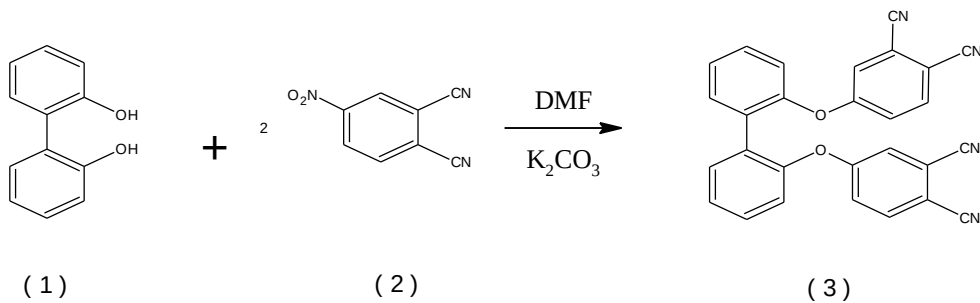
3.4. Kullanılan Kimyasalların Saflaştırılması

Dimetilformamid normal destilasyon ile destillendikten sonra P_2O_5 'li ortamda destillendi. Satın alınan diğer kimyasallar ek bir saflaştırma işlemi olmaksızın direkt kullanıldı.

3.5. Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler

3.5.1. 4-Bisfenoksiftalonitril'in (3) Sentezi

İki ağızlı bir balona 1.45 g (7.78 mmol) 2,2'-bifenol (1), 4.30 g (31.11 mmol) potasyum karbonat ve 30 ml DMF ilave edildi. Daha sonra 20 mL DMF içerisinde 2.70 g (15.6 mmol) 4-nitroftalonitril (2) çözüldü. Hazırlanan çözelti reasyona damla damla ilave edildi. Reaksiyon 18 saat oda şartlarında argon atmosferinde devam ettirildi. Nitro pikleri kaybolduğu için reaksiyon sonlandırıldı. Madde buzlu suda çöktürüldü. %5' lik NaOH çözeltisi hazırlanıp çöktürülen maddeye ilave edildi. Kırmızımsı bi çökelek oluştu ve bunu süzdüktük sonra su ile yıkama işlemi yapıldı. Kuruyan maddeye kolon kromatografisi uygulanarak saflaştırıldı. Kolondan gelen madde n-hekzanda çöktürüldü. Maddenin tekrar FT-IR ve NMR spektrumlarına bakıldı ve safsızlıklar görülmedi. Madde kuruduktan sonra açık sarı renkli katı madde (3) elde edildi (2.7 g, verim % 79, C₂₈H₁₄N₄O₂). Bileşiğin molekül ağırlığı 438.436 g/mol'dur.

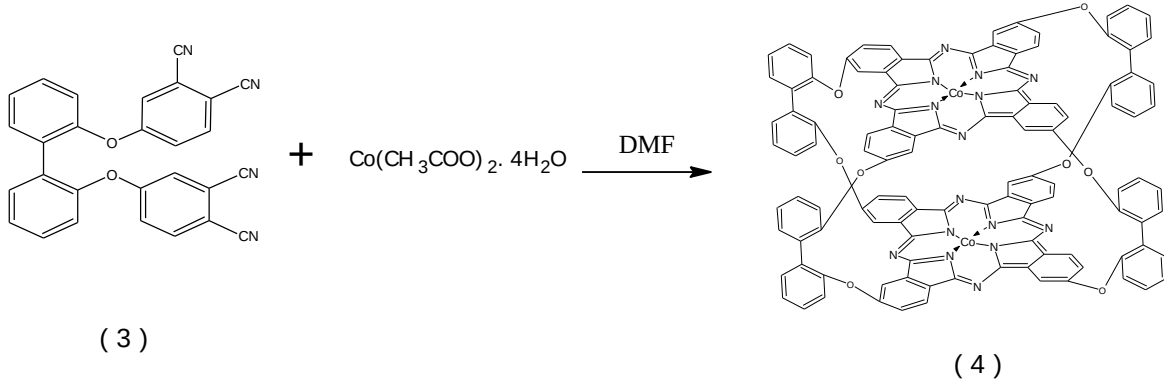


3.5.2. Metalli Ftalosiyeninlerin Sentezi

3.5.2.1. Co- Metalli Ftalosiyenin Sentezi

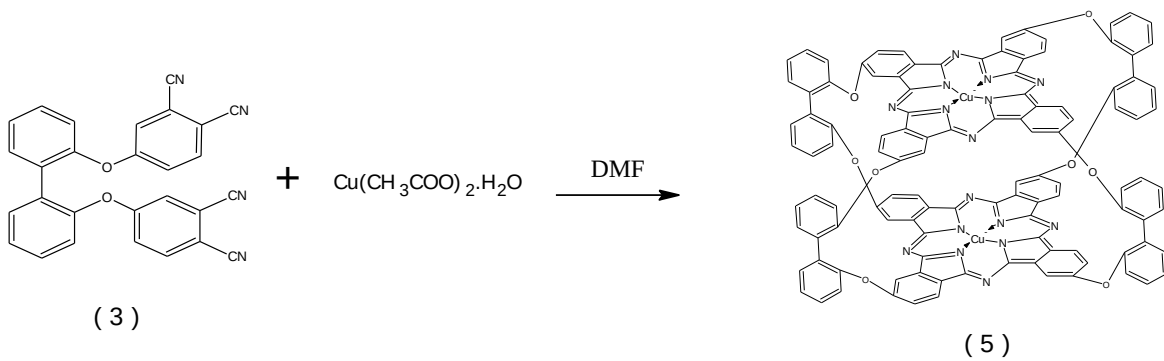
Deney tüpünün içerisine 0.3 g (0.68 mmol) 4- bisfenoksiftalonitril, 0.17 g (0.68 mmol) Co(CH₃COO)₂·4H₂O (249.08 g/mol) ve 4 damla DBU katalizörü ilave edildi. İki ısı tabancası yardımıyla eşit açılarda ısı dağılımı homojen olacak şekilde 180°C de başlayan reaksiyon 15 dk argon gazı atmosferinde 240°C olana kadar devam ettirildi. Bu süre sonunda maddenin FT-IR spektrumuna bakılıp reaksiyon sona erdirildi. Deney tüpünde oluşan mavi renkli maddeyi almak için içerisine 5 mL sıcak DMF ilave edildi.

Çözünmeyen kısım kaldı ve çözünen kısım ise buzlu suda çöktürüldü (0.025 g, verim %14.7, $C_{112}H_{56}Co_2N_{16}O_8$). Oluşan bileşiğin molekül ağırlığı 1885.64 g/mol dur.



3.5.2.2. Cu-Metalli Ftalosiyanın Sentezi

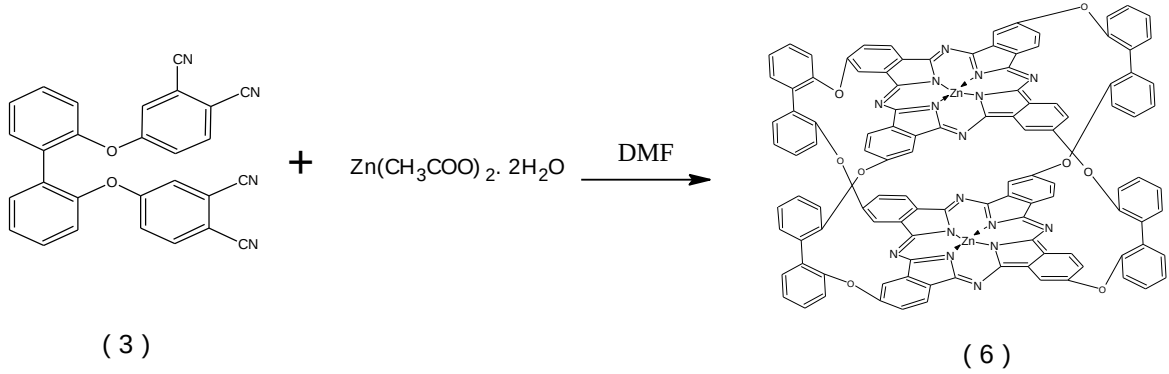
Deney tüpünün içerisine 0.3 g (0.68 mmol) 4- bisfenoksiftalonitril, 0.136 g (0.68 mmol) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (199.65 g/mol) ve 4 damla DBU katalizörü ilave edildi. İki ısı tabancası yardımıyla eşit açılarda ısı dağılımı homojen olacak şekilde 200°C de başlayan reaksiyon 25 dk argon gazı atmosferinde 250°C olana kadar devam ettirildi. Bu süre sonunda maddenin FT-IR spektrumuna bakılıp reaksiyon sona erdirildi. Deney tüpünde oluşan mavi renkli maddeyi almak için içerisine 10 mL sıcak kloroform ilave edildi. Çözünen madde n-hekzanda çöktürüldü (0.008 g, verim %5.9, $C_{112}H_{56}Cu_2N_{16}O_8$). Oluşan bileşiğin molekül ağırlığı 1881.67 g/mol dur.



3.5.2.3. Zn- Metalli Ftalosiyanın Sentezi

Deney tüpünün içerisine 0.3 g (0.68 mmol) 4- bisfenoksiftalonitril, 0.15 g (0.68 mmol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (219.49 g/mol) ve 4 damla DBU katalizörü ilave edildi. İki ısı tabancası yardımıyla eşit açılarda ısı dağılımı homojen olacak şekilde 200°C' de başlayan

reaksiyon 15 dk argon gazı atmosferinde sıcaklık 250°C' e olana kadar devam ettirildi. Bu süre sonunda maddenin FT-IR spektrumuna bakılıp reaksiyon sona erdirildi. Deney tüpünde oluşan yeşil renkli maddeyi almak için içerisine 5 mL sıcak DMF ilave edildi. Çözünmeyen kısım kaldı ve çözünen kısım ise buzlu suda çöktürüldü (0.04 g, verim %26.6, C₁₁₂H₅₆Zn₂N₁₆O₈) Oluşan bileşiğin molekül ağırlığı 1885.55 g/mol dur.

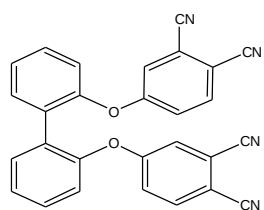


3.5.2.4. Ni- Metalli Ftalosiyanin Sentezi

Deney tüpünün içerisine 0.3 g (0.68 mmol) 4- bisfenoksiftalonitril, 0.17 g (0.68 mmol) Ni(CH₃COO)₂·4H₂O (248.45 g/mol) ve 4 damla DBU katalizörü ilave edildi. İki ısı tabancası yardımıyla eşit açılarda ısı dağılımı homojen olacak şekilde 200°C de başlayan reaksiyon 1 saat argon atmosferinde 250°C olana kadar devam ettirildi. Bu süre sonunda maddenin FT-IR spektrumuna bakılıp reaksiyon sona erdirildi. Deney tüpünde oluşan yeşil renkli maddeyi almak için içerisine 10 mL sıcak DMF ilave edildi. Çözünen kısım buzlu suda çöktürüldü.

3.5.3. Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi

Deney tüpünün içerisine 0.3 g (0.68 mmol) 4- bisfenoksiftalonitril ve 4 damla DBU katalizörü ilave edildi. . İki ısı tabancası yardımıyla eşit açılarda ısı dağılımı homojen olacak şekilde 180°C de başlayan reaksiyon 30 dk argon atmosferinde 230°C olana kadar devam ettirildi. Bu süre sonunda maddenin FT-IR spektrumuna bakılıp reaksiyon sona erdirildi. Deney tüpünde oluşan yeşil renkli maddeyi almak için içerisine 20 mL sıcak DMF ilave edildi. Çözünen madde 200 mL buzlu suda çöktürüldü (0.023 g, verim %7.7, C₁₁₂H₆₀N₁₆O₈ . Oluşan maddenin molekül ağırlığı 1757.64 g/mol dur.

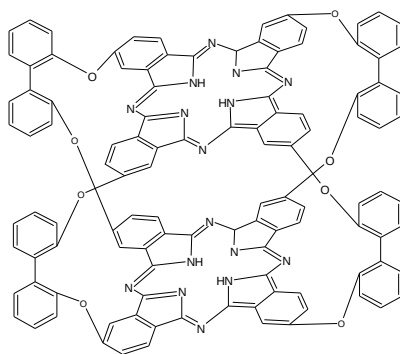


+

DBU



(3)

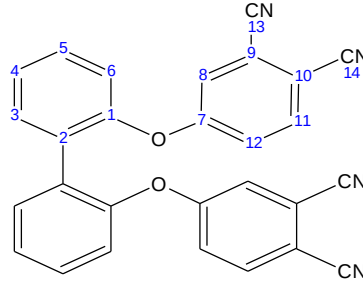


(7)

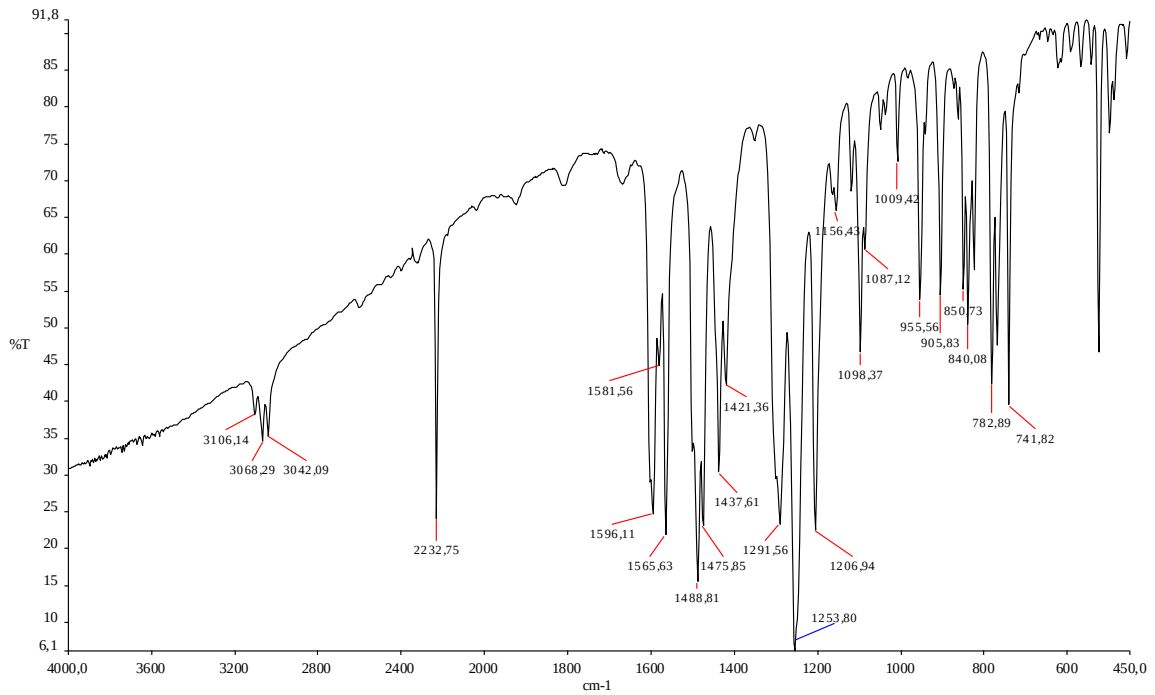
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1. 4-Bisfenoloksiftalonitril'in (3) Karakterizasyonu

3 bileşiğinin FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.1-4.3'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralanmıştır.



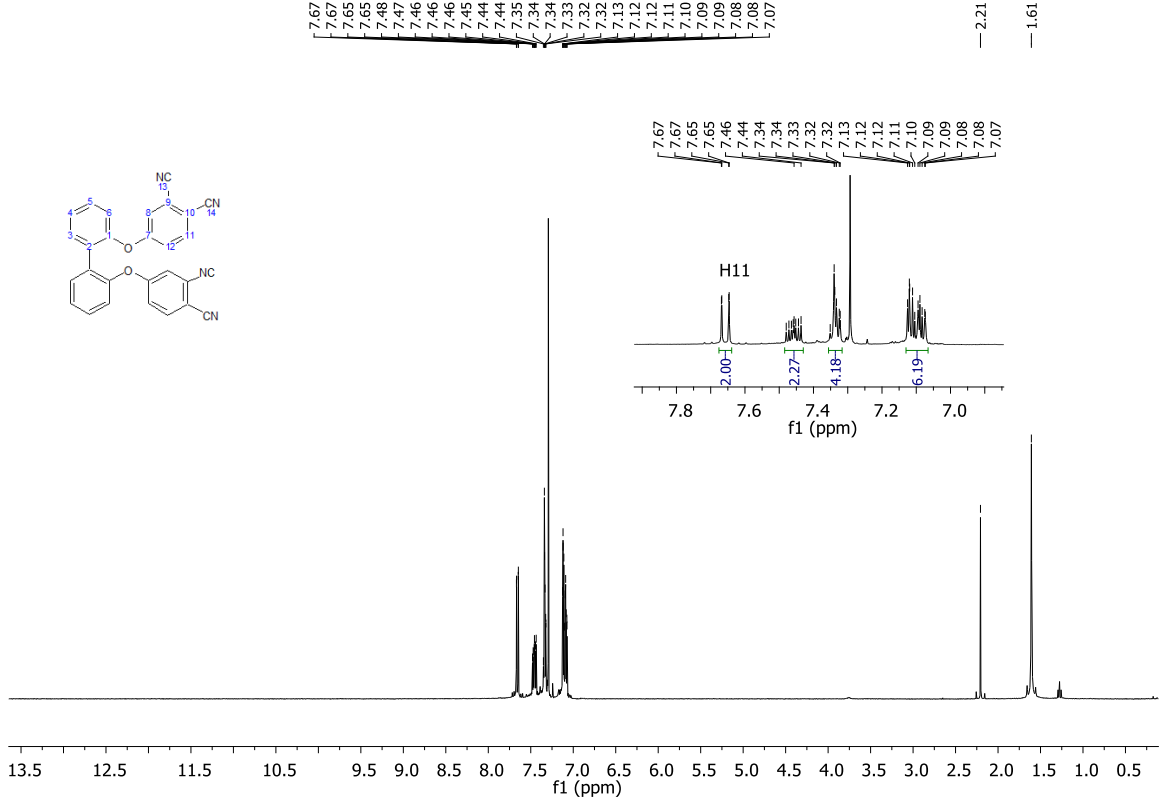
(3)



Şekil 4.1. 3 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

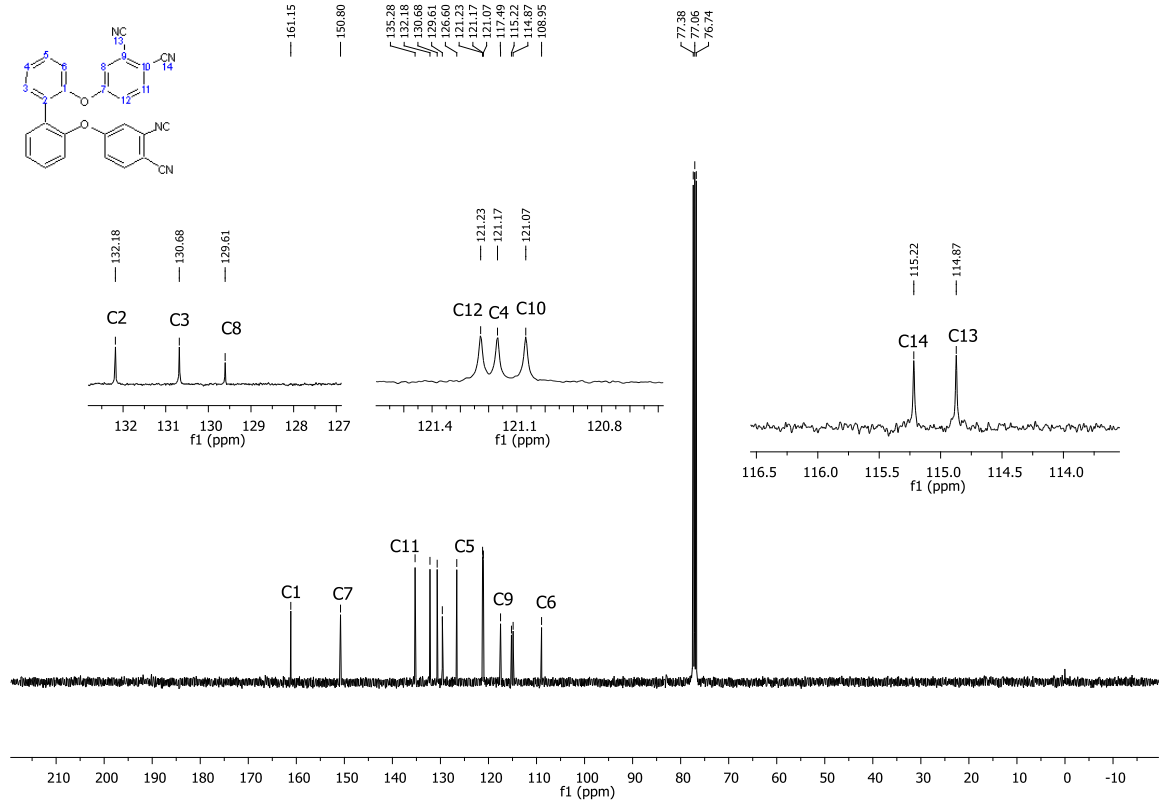
3 Bileşiğinin FT-IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3042 ve 3068 cm^{-1} , $\text{-C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimine ait pik 2232 cm^{-1} , aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimlerine ait pikler 1565-1596 ve 1581 cm^{-1} , Ar-O-Ar gerilme titreşimine ait pik 1253 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 4-nitroftalonitril bileşiğine ait nitro gruplarının karakteristik pikleri olan 1537 ve 1355 cm^{-1} de gözlenen piklerin yapının

bağlanması ile gözlenmemesi ve 2,2'-bifenol ait olan –OH grubunun da gözlenmemesi yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.2. 3 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

¹H-NMR spektrumunda 7.07-7.67 ppm aralığındaki pikler 14 protonluk aromatik halkaya ait olan protonlara aittir. 7.67 ppm deki 2 protonluk pik H¹¹'e aittir. H¹¹'in 2 protonluk pikinin integral yüksekliği referans alınarak, diğer aromatik protonların integral yükseklikleri incelendiğinde toplamda 14 protona eşdeğer olduğu proton NMR'dan desteklenmektedir. İntegral yükseklikleri yapının oluştuğunu desteklemektedir. Kloroform-d çözücüsüne ait pik ¹H-NMR da 7.29 ppm de gözlenmektedir. Alifatik bölgede gözlenen pikler ise çözücü safsızlığından kaynaklanmaktadır.

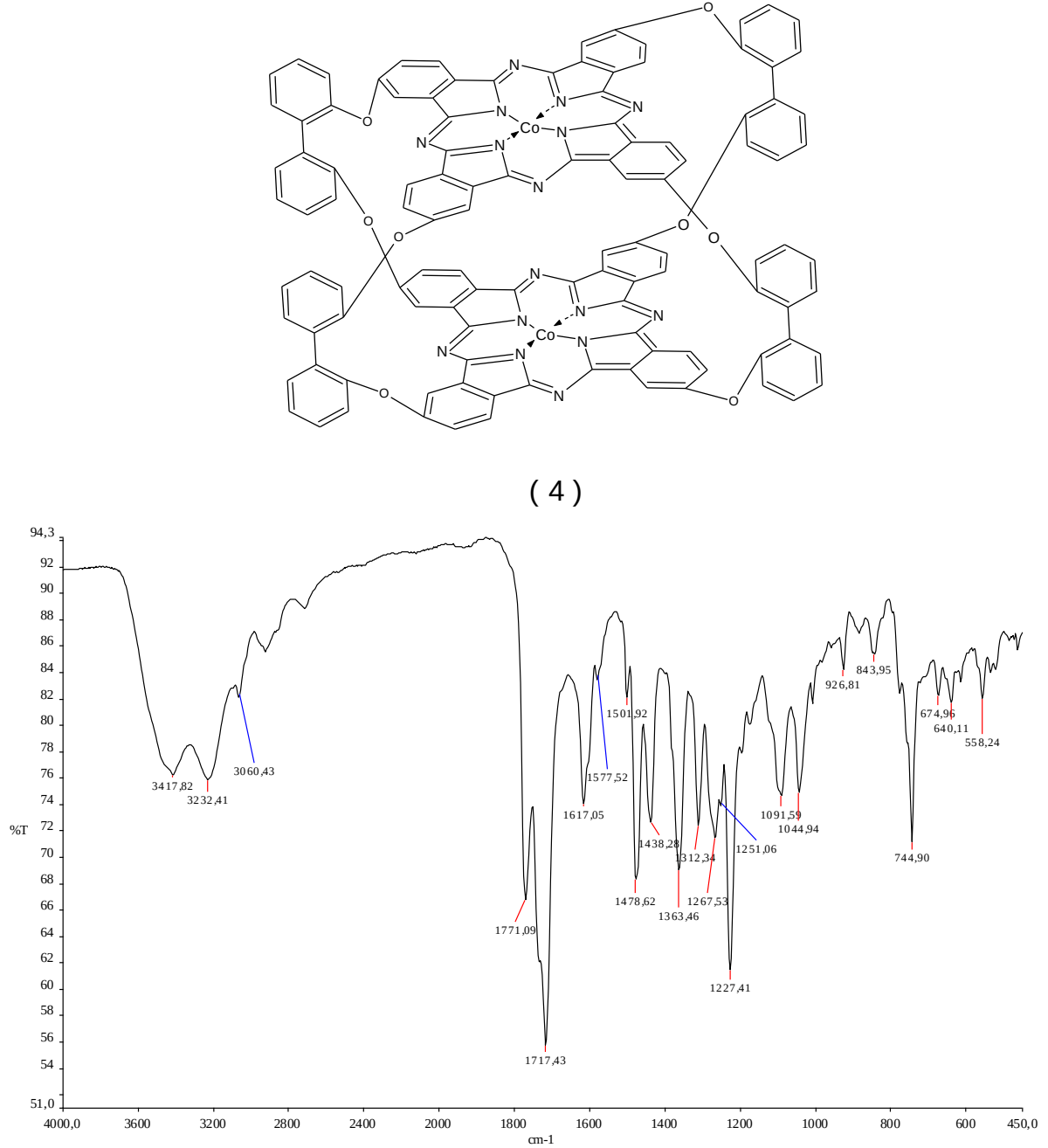


Şekil 4.3. 3 Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

¹³C-NMR spektrumunda 161.15 ppm'deki pik C¹, 150.80 ppm'deki pik C⁷, 135.28 ppm'deki pik C¹¹, 132.18 ppm'deki pik C², 130.68 ppm'deki pik C³, 129.61 ppm'deki pik C⁸, 126.60 ppm'deki pik C⁵, 121.23 ppm'deki pik C¹², 121.17 ppm'deki pik C⁴, 121.07 ppm'deki pik C¹⁰, 117.49 ppm'deki pik C⁹, 115.22 ppm'deki pik C¹⁴, 114.87 ppm'deki pik C¹³, 108.95 ppm'deki pik C⁶'ya aittir. Kloroform-d çözücüsüne ait pik ¹³C-NMR da 77.38 ppm de çıkmaktadır.

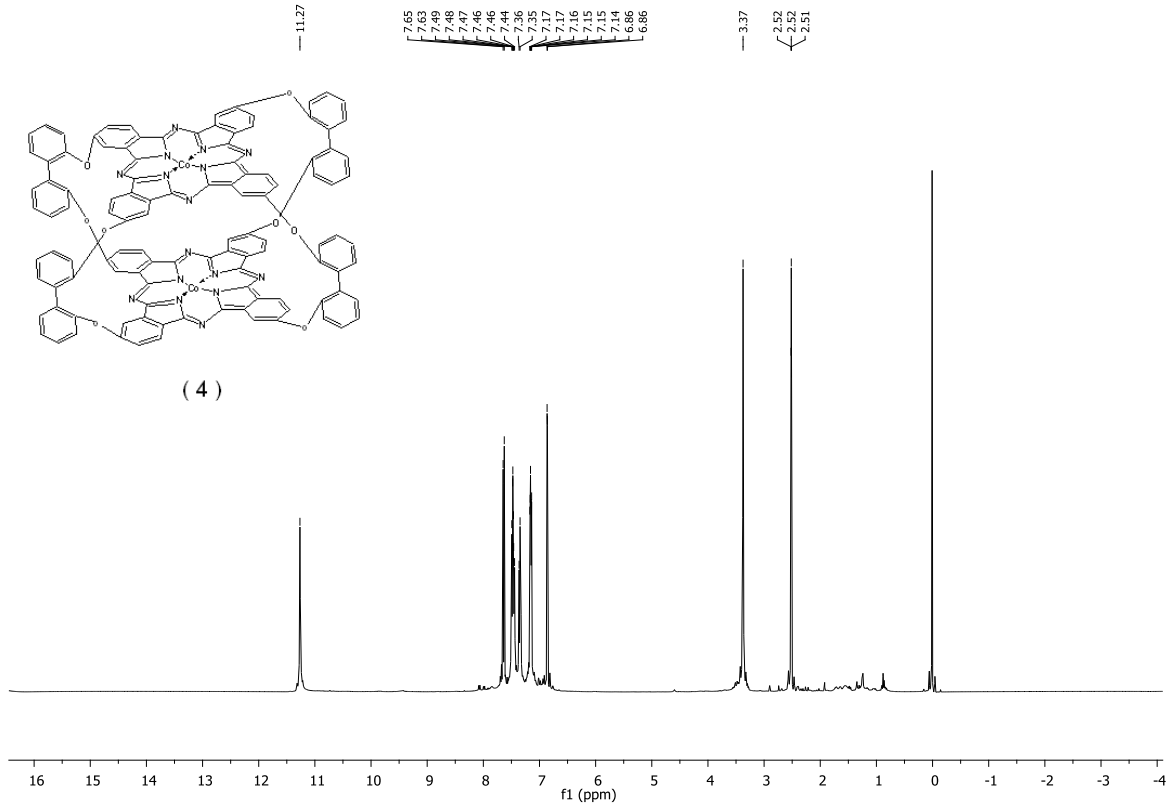
4.2. Co- Metalli Ftalosiyenin (4) Karakterizasyonu

4 bileşiminin FT-IR, ^1H -NMR, UV-vis ve MALDI-TOFF kütle spektrumları Şekil 4.4-4.7’de verilmiştir.



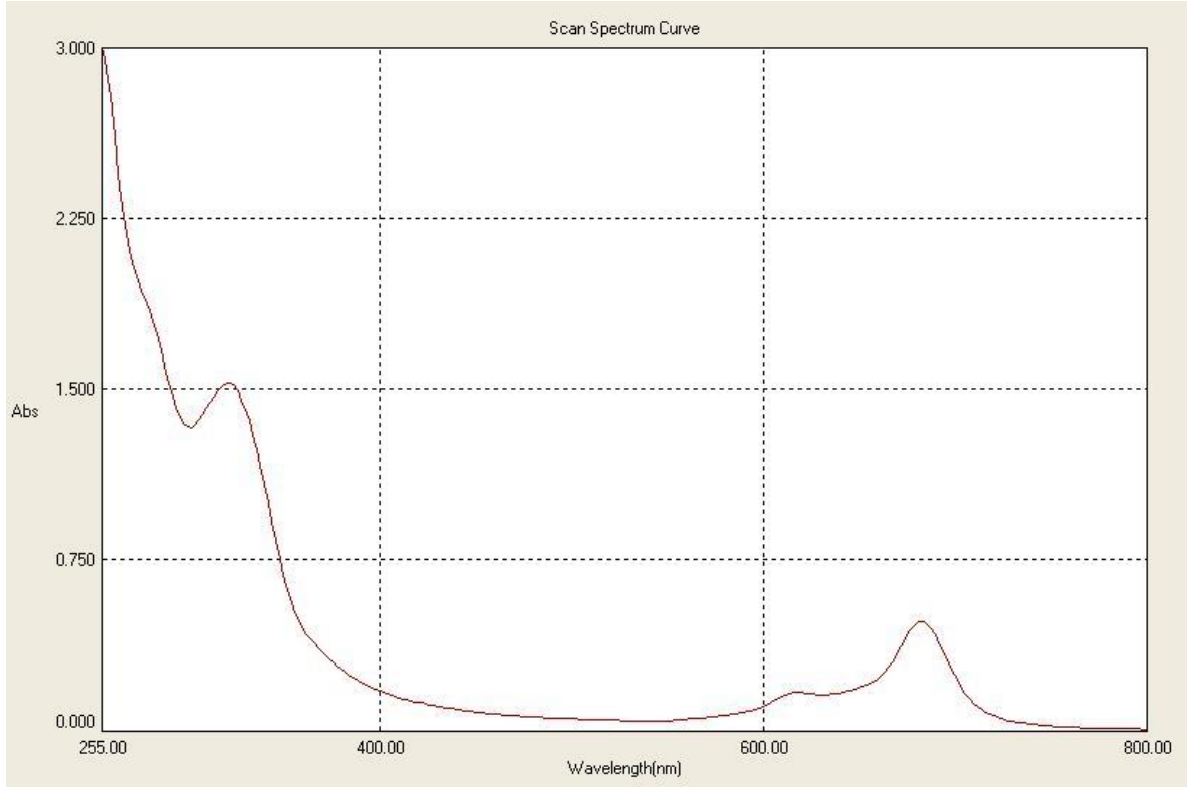
Şekil 4.4. 4 Bileşiminin FT-IR spektrumu

4 Bileşiminin FT-IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3065 cm⁻¹, aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1500-1577 cm⁻¹, Ar-O-Ar gerilme titreşimine ait pik 1251 cm⁻¹’de gözlenmektedir.



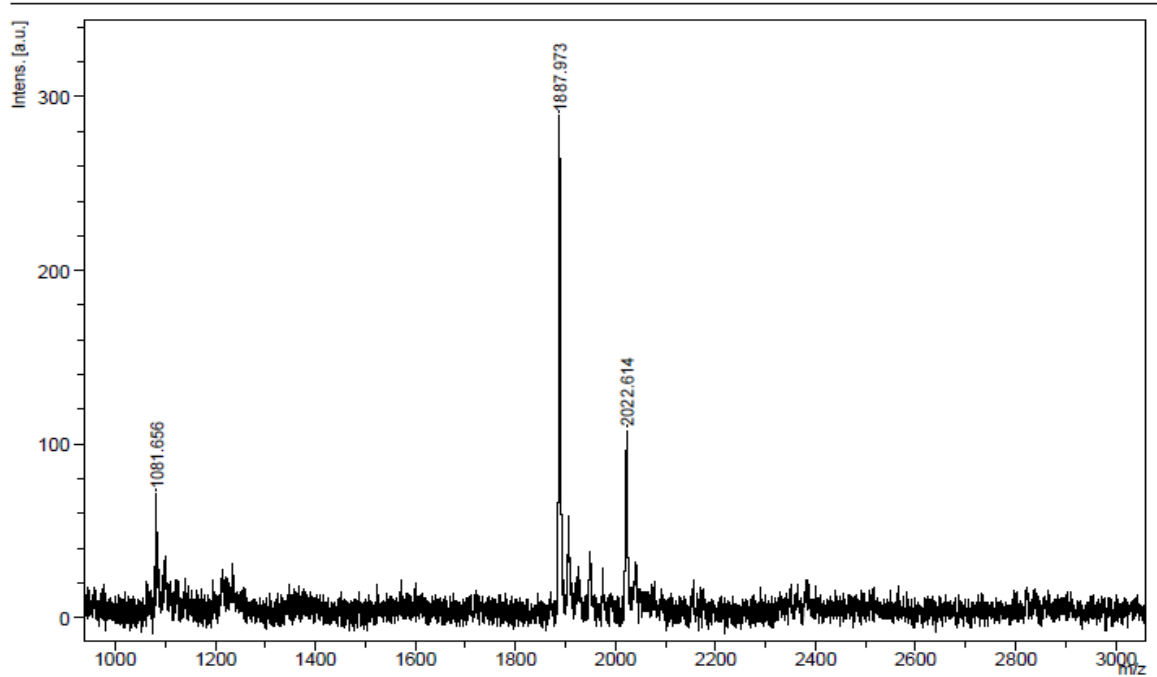
Şekil 4.5. 4 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumunda 11.27 ppm deki pik yapıda kompleksleşmeye katılmayan NH protonlarına aittir. 7.07-7.67 ppm aralığındaki pikler aromatik halkaya ait olan protonlara aittir. DMSO-d₆ ve suyuna ait pikler ^1H -NMR da 2.5 ve 3.2 ppm de gözlenmektedir. Alifatik bölgede gözlenen pikler ise çözücü safsızlığından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.6. 4 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

4 bileşiği için kloroform’da alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 682 nm’de Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 320 nm’de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 620 nm’de omuz görülmektedir.

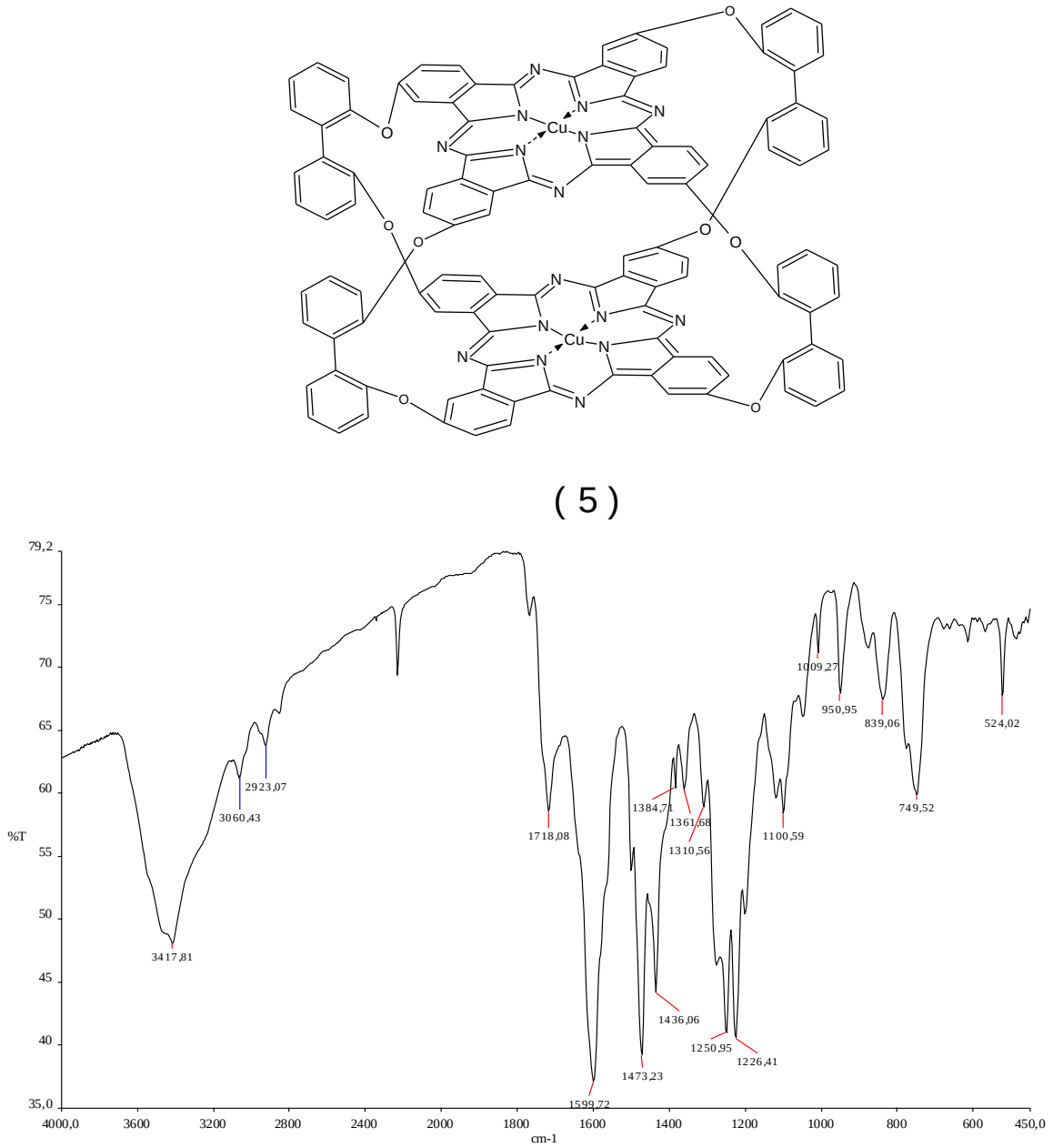


Şekil 4.7. 4 Bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu

4 bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu incelendiğinde, spektrumda protonlanmış iyon piki $[M+2H]^+$ şeklinde olduğu görüldü. 4 bileşiğinin molekül ağırlığı 1885.64 g/mol iken, moleküler iyon piki 1887.97’da gözlemlendi.

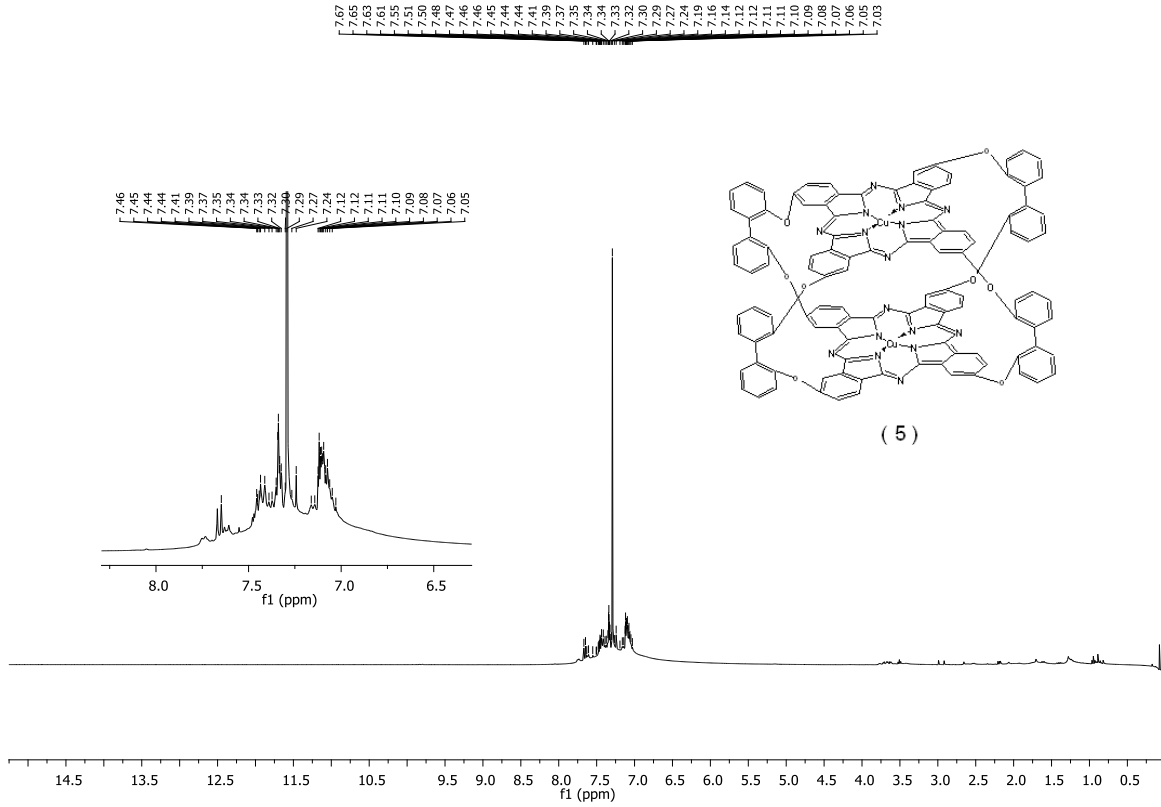
4.3. Cu-Metalli Ftalosiyaninin (5) Karakterizasyonu

5 bileşiğinin FT-IR, 1H -NMR, UV-vis ve MALDI-TOFF kütle spektrumları Şekil 4.8-4.11’de verilmiştir.



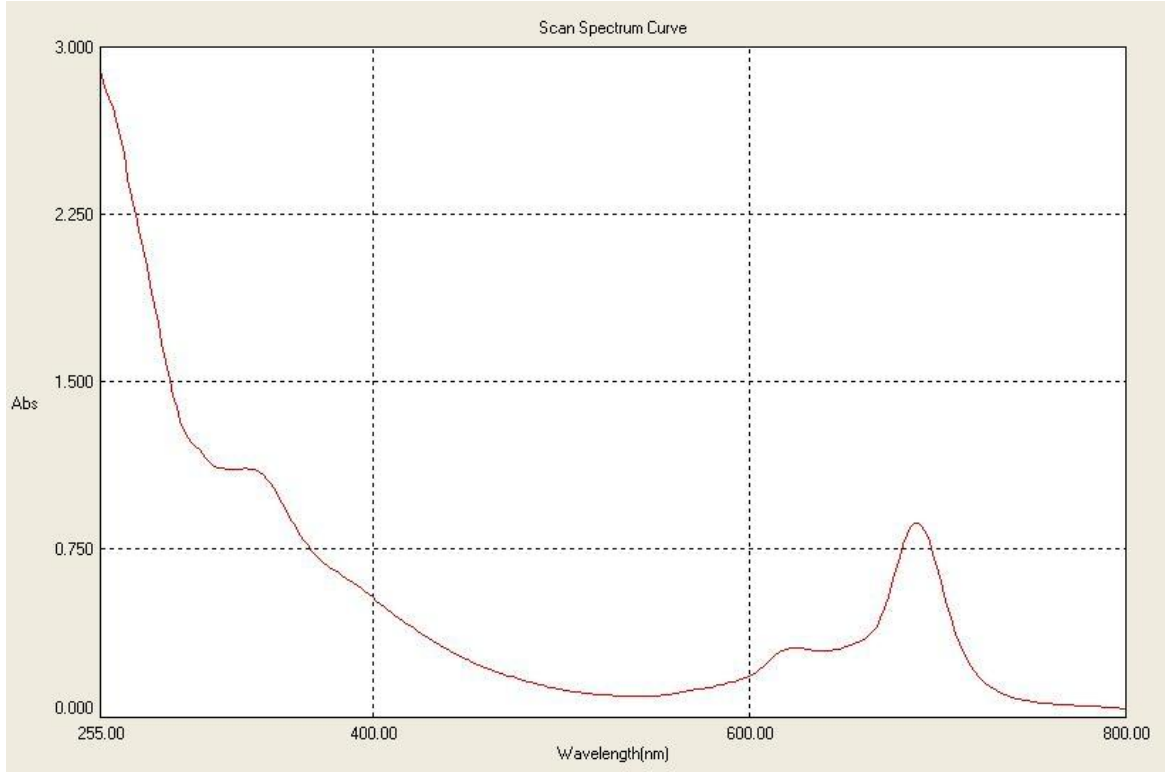
Şekil 4.8. 5 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

5 Bileşiğinin FT-IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3060 cm^{-1} , aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1599 cm^{-1} , Ar-O-Ar gerilme titreşimine ait pik 1250 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.



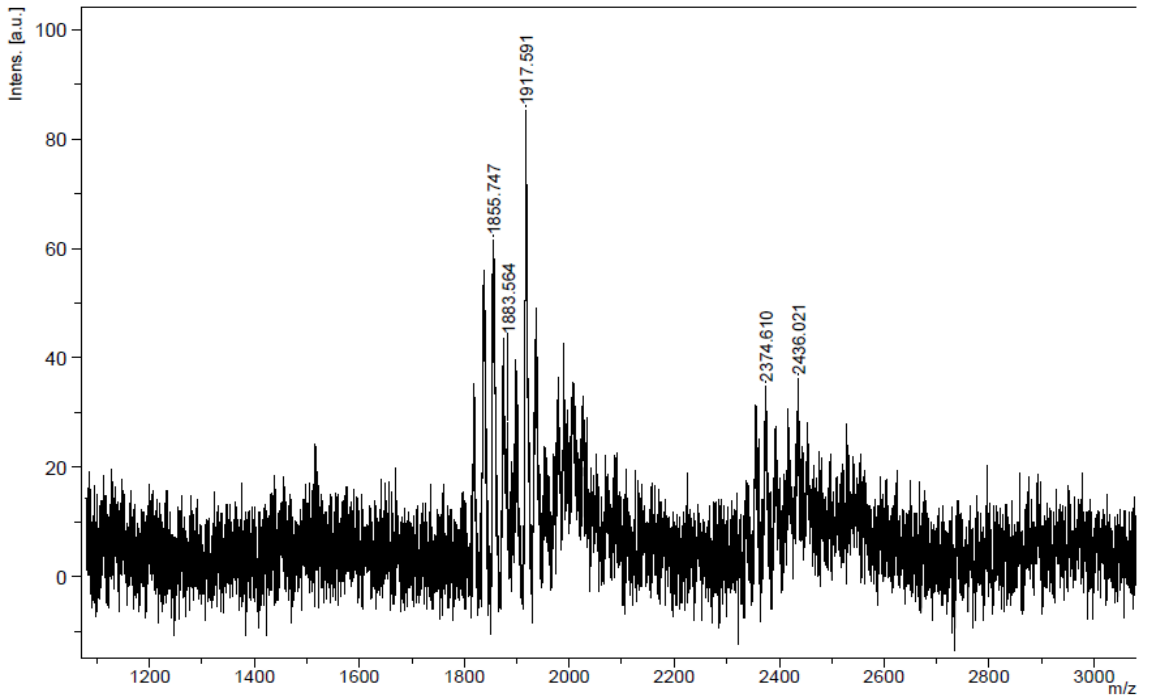
Şekil 4.9. 5 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumunda 7.03-7.67 ppm aralığındaki pikler aromatik halkaya ait olan protonlara aittir. Kloroform-d ye ait pik ^1H -NMR da 7.29 ppm de gözlenmektedir. Alifatik bölgede gözlenen pikler ise çözücü safsızlığından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.10. 5 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

5 bileşiği için kloroform’da alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 690 nm’de Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 340 nm’de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 622 nm’de omuz görülmektedir.

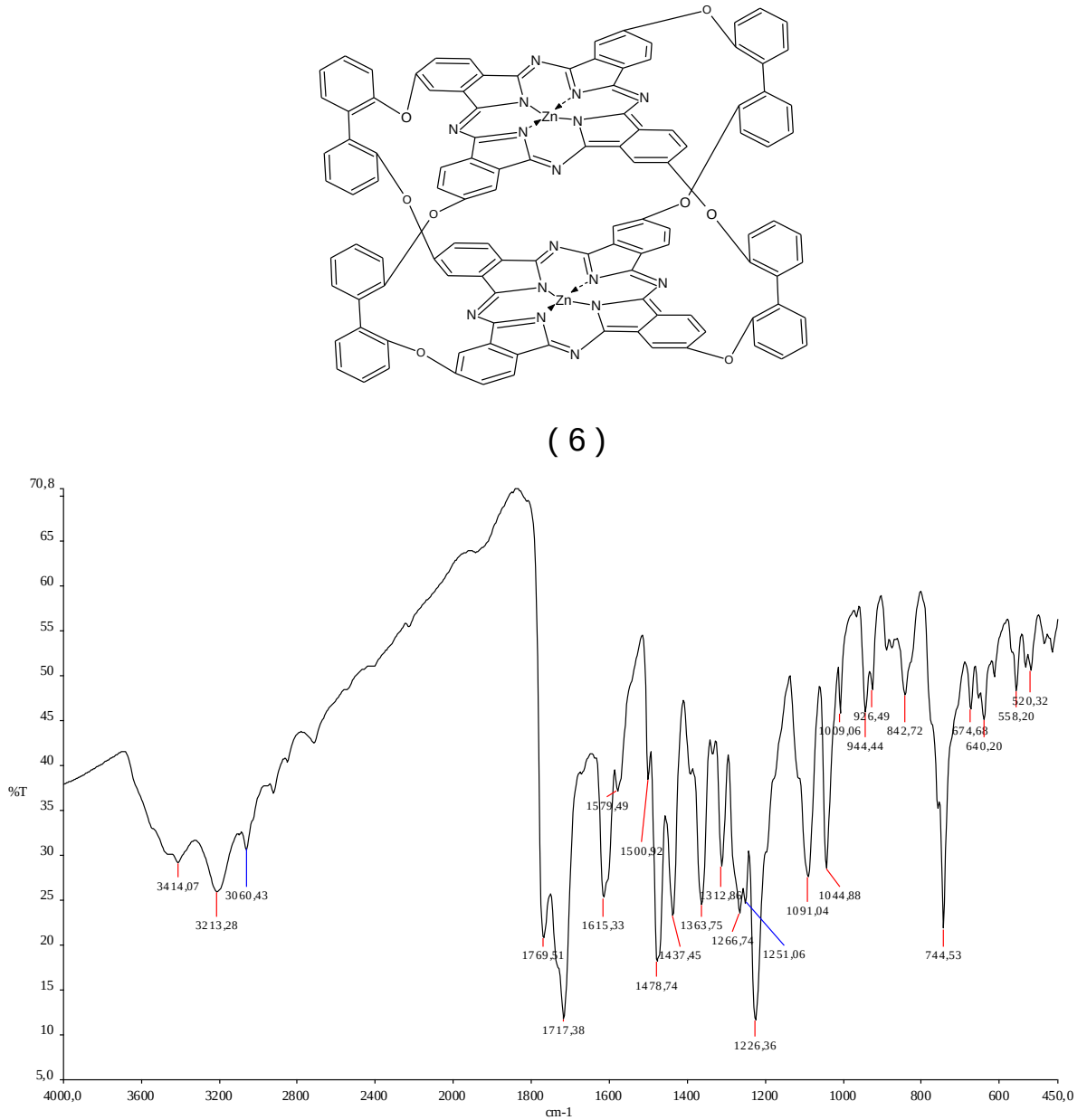


Şekil 4.11. 5 Bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu

5 bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu incelendiğinde, spektrumda protonlanmış iyon piki $[M+2H]^+$ gözlemlendi. 5 bileşiğinin molekül ağırlığı 1881.67 g/mol iken, moleküler iyon piki $[M+2H]^+$ 1883.56'da gözlemlendi.

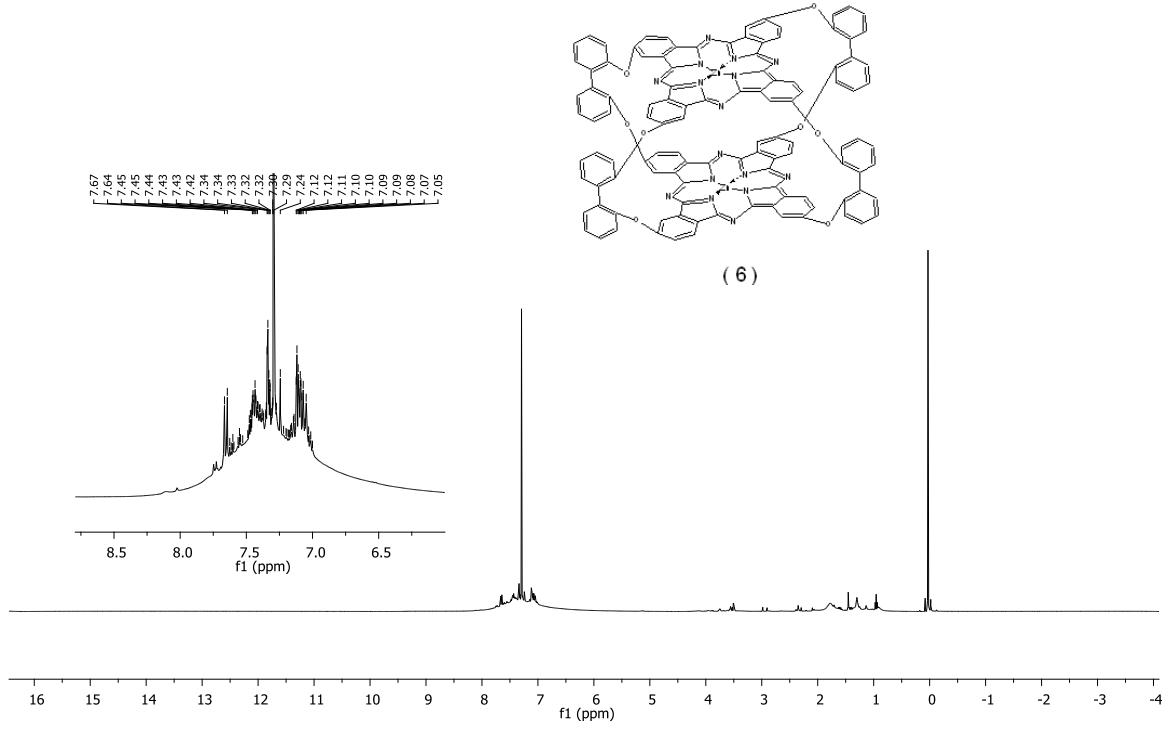
4.4. Zn-Metalli Ftalosiyaninin (6) Karakterizasyonu

6 bileşiğinin FT-IR, 1H -NMR, UV-Vis ve MALDI-TOF kütle spektrumları Şekil 4.12-4.15'de verilmiştir.



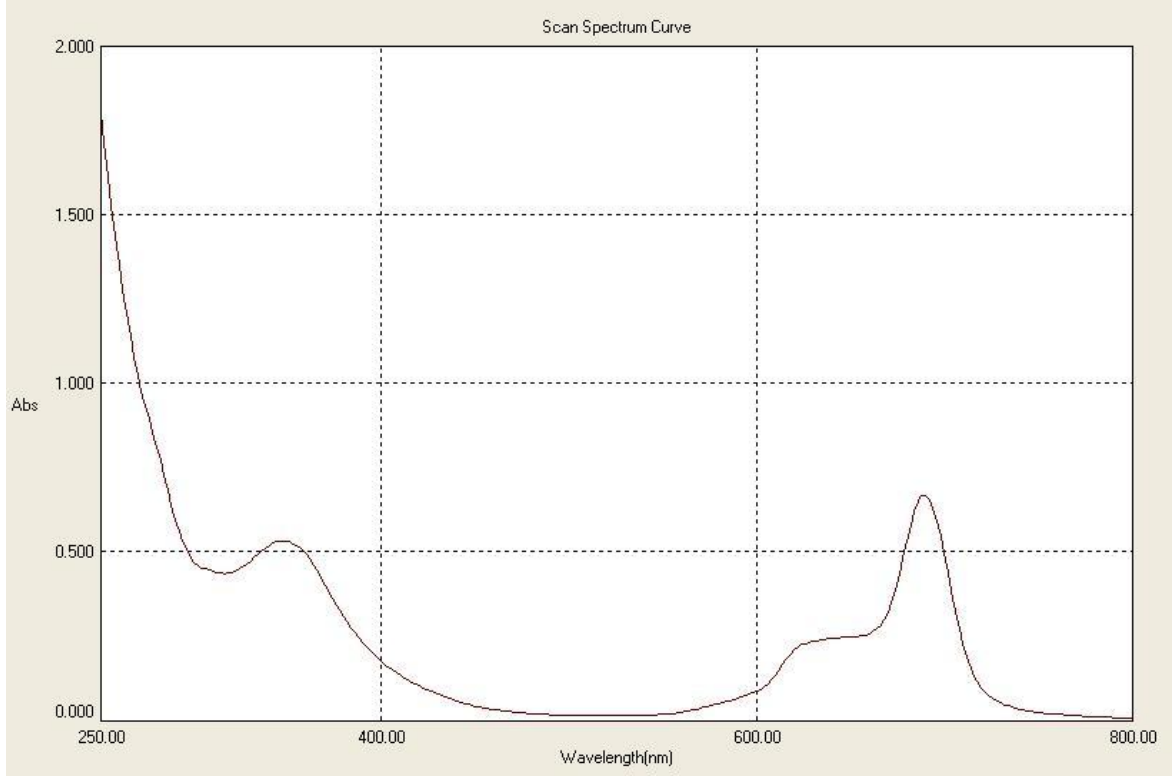
Şekil 4.12. 6 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

6 Bileşiminin FT-IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3060 cm^{-1} , aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler $1500\text{-}1579\text{ cm}^{-1}$, Ar-O-Ar gerilme titreşimine ait pik 1251 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.



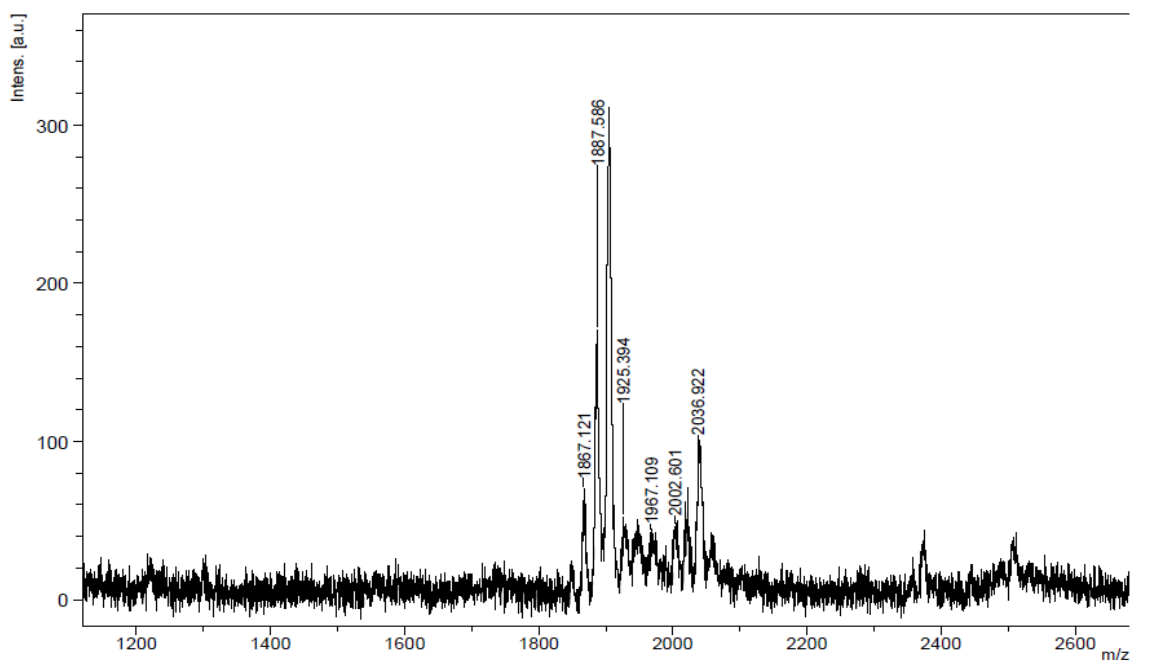
Şekil 4.13. **6** Bileşiminin ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumunda 7.05-7.67 ppm aralığındaki pikler aromatik halkaya ait olan protonlara aittir. Kloroform-d ye ait pik ^1H -NMR da 7.29 ppm de gözlenmektedir. Alifatik bölgede gözlenen pikler ise çözücü safsızlığından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.14. 6 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

6 bileşiği için kloroform'da alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 690 nm'de Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 346 nm'de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 623 nm'de omuz görülmektedir.

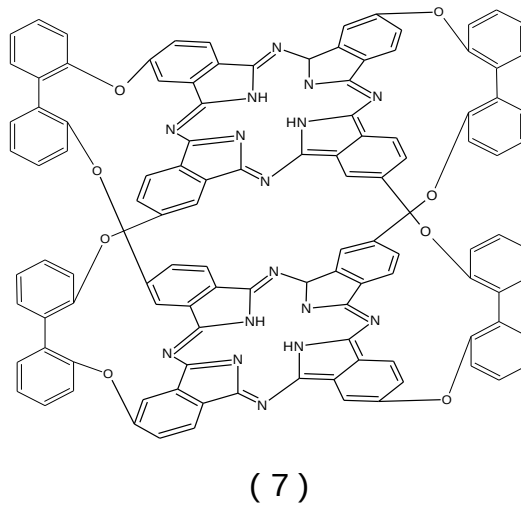


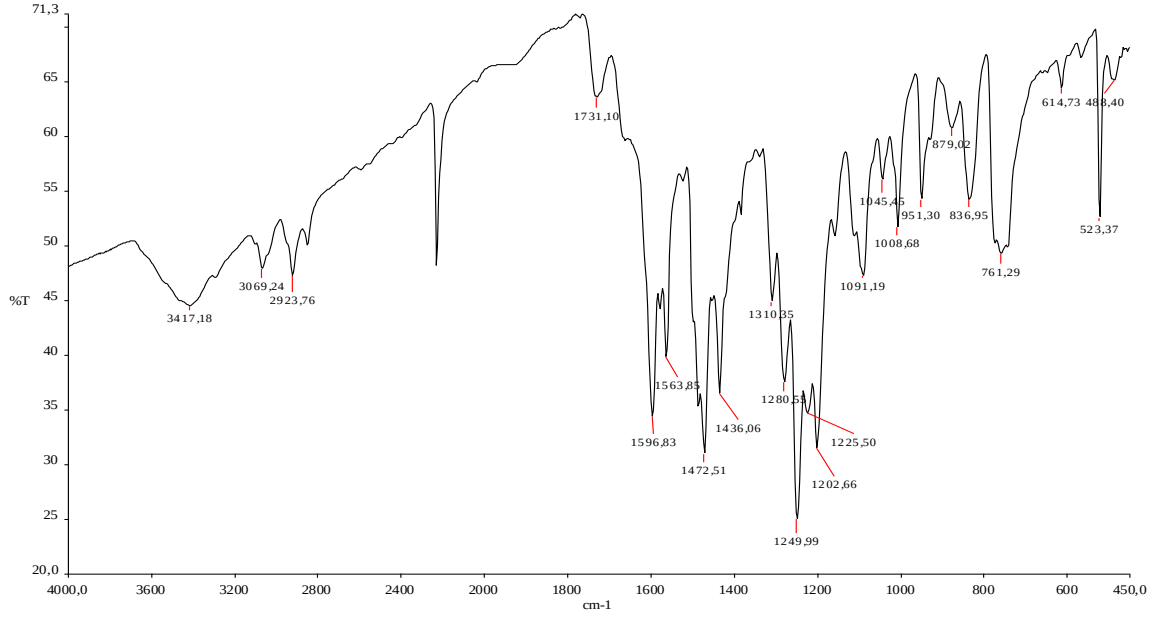
Şekil 4.15. 6 Bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu

6 bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu incelendiğinde, spektrumda protonlanmış iyon piki $[M+2H]^+$ halinde gözlemlendi. 6 bileşiğinin molekül ağırlığı 1885.55 g/mol iken, moleküler iyon piki $[M+2H]^+$ 1887.58'da gözlemlendi.

4.5. Metallsiz Ftalosiyanın (7) Karakterizasyonu

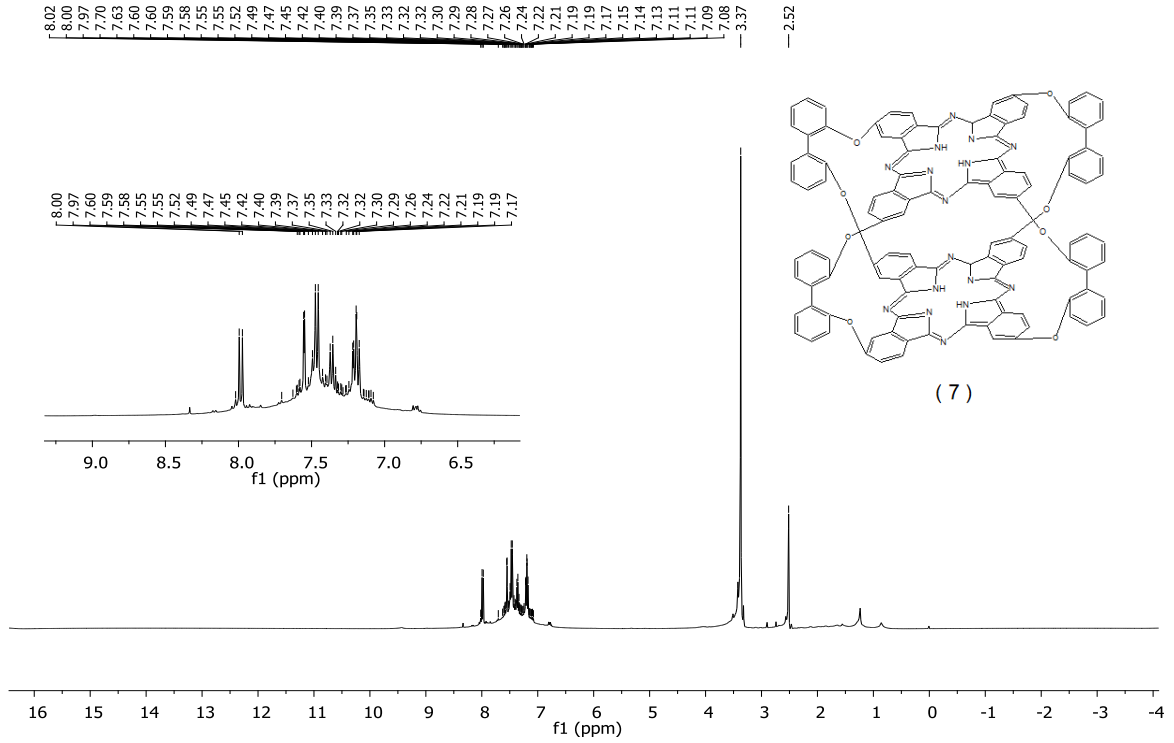
7 bileşiğinin FT-IR, ^1H -NMR, UV-Vis ve MALDI-TOF kütle spektrumları Şekil 4.16-4.19'de verilmiştir.





Şekil 4.16. 7 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

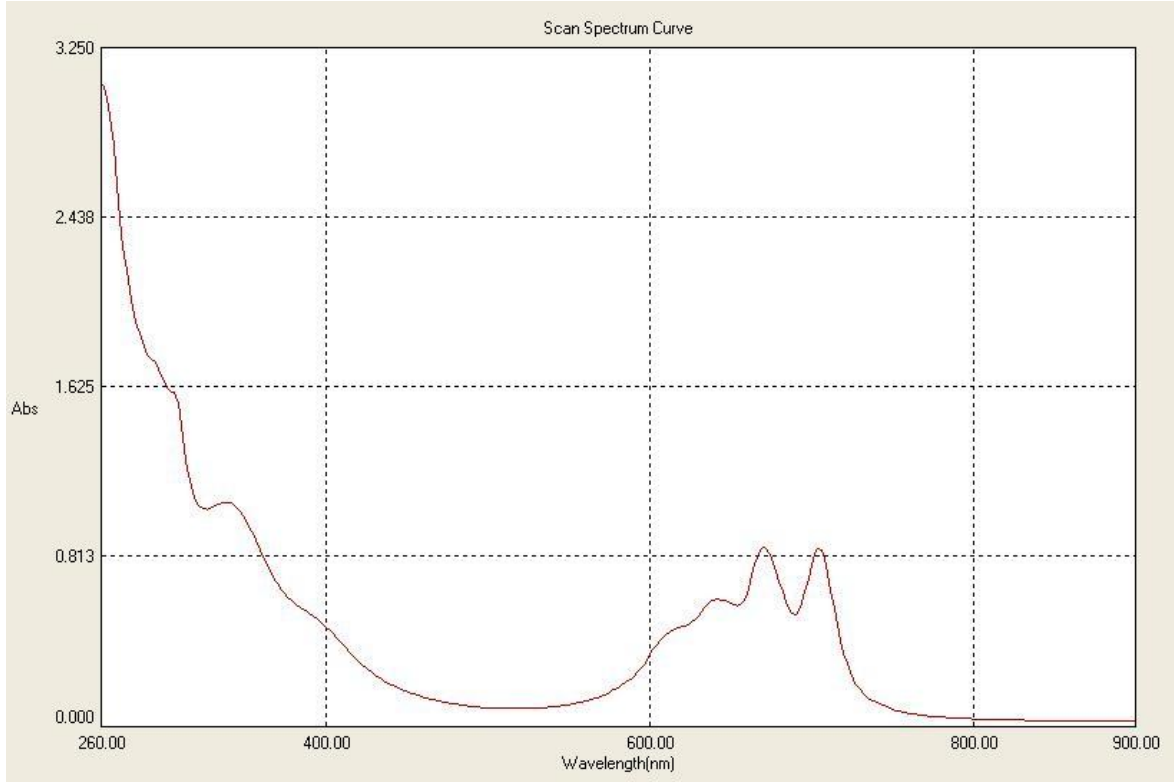
7 Bileşiğinin FT-IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3069 cm^{-1} , aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler $1563\text{-}1596\text{ cm}^{-1}$, Ar-O-Ar gerilme titreşimine ait pik 1249 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.



Şekil 4.17. 7 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

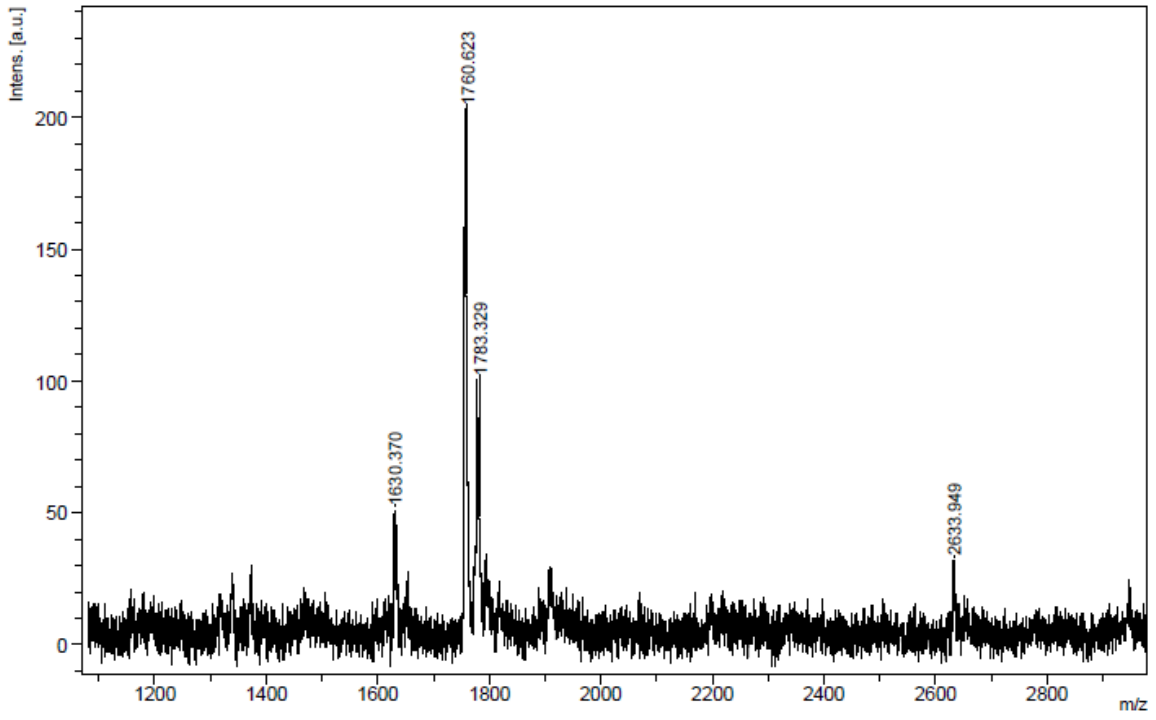
^1H -NMR spektrumunda 7.08-8.02 ppm aralığındaki pikler aromatik halkaya ait olan protonlara aittir. DMSO- d_6 ve suyuna ait pikler ^1H -NMR da 3.37 ve 2.52 ppm de

gözlenmektedir. Alifatik bölgede gözlenen pikler ise çözücü safsızlığından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.18. 7 Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

7 bileşiği için kloroform’da alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 514-690 nm’de Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 338 nm’de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 635 nm’de omuz görülmektedir.



Şekil 4.19. 7 Bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu

7 bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu incelendiğinde, spektrumda protonlanmış iyon piki $[M+3H]^+$ şeklinde gözlemlendi. 7 bileşiğinin molekül ağırlığı 1757.64 g/mol iken, moleküler iyon piki $[M+3H]^+$ 1760.62’da gözlemlendi.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Ftalosiyaninlerin eldesinde en çok kullanılan yöntem ftalonitril türevlerinin tetramerleşmesidir. Bu tezde 4-nitroftalonitril ile 2,2'-bifenol K_2CO_3 varlığında DMF çözücüsünde argon atmosferinde reaksiyona sokularak 4-bisfenoksiftalonitril (**3**) bileşiği için ince tabaka ve kolon kromatografisi ile saflaştırılarak %79 verimle elde edildi. **3** bileşiği FT-IR, 1H -NMR ve ^{13}C -NMR teknikleri kullanılarak karakterizasyonu gerçekleştirildi. Yapının oluştuğu gerek FT-IR spektrumu gerekse proton nmr spektrumundaki integral yüksekliklerinin uyumu karbon nmr spektrumunda yapıyı desteklemesi sonucu yapının oluştuğu kanaatine varıldı. Elde edilen **3** bileşiği ilk olarak $Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$, $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$, $Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ metal tuzları ile reaksiyona sokuldu. **3** bileşiğinin $Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ ve $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ ile olan reaksiyonlarından ftalosiyanin kompleksleri elde edildi (**4,5,6**). **3** bileşiğinin $Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ metal tuzu ile yapılan reaksiyon sonucu saf ve yapısı aydınlatılabilen ftalosiyanin kompleksi elde edilemedi. Elde edilen ftalosiyanin komplekslerinin (**4,5,6**) verimleri % 5 ile % 30 arasında değişmektedir. Kompleksi gerçekleştiği düşünülen ürünlerin karakterizasyon çalışmalarında ilk olarak FT-IR daha sonra 1H -NMR, UV-Vis ve Kütle spektroskopisi teknikleri kullanılarak karakterizasyonları gerçekleştirildi.

Sentezlenen bileşiklerin kloroform da alınan UV-Vis spektrumları incelendiğinde metalli ftalosiyaninlerin Q-bantları 670 nm ile 690 nm aralığında tek pik olarak, B bantlarının ise 300-351 nm aralığında yer aldığı görülür. Metalsiz ftalosiyaninde ise Q-bandı 514-690 arasında ikili pik şeklinde gözlenmektedir.

Sentezlenen ftalosiyaninlerin 1H -NMR spektrumları $DMSO-d_6$ ve kloroform-d ile alındı. Sentezlenen ftalosiyaninlerin NMR spektrumları 7 ile 7.7 ppm arasında gözlenen multiplet yapılarıdaki aromatik protonlara aittir.

Sentezlenen ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumlarına ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3069 cm^{-1} , aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler $1563-1596\text{ cm}^{-1}$, Ar-O-Ar gerilme titreşimine ait pik 1249 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.

Sentezlenen maddelerin kütle spektrumları incelendiğinde moleküler iyon pikleri $[M+2H]^+$ ve $[M+3H]^+$ şeklinde görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Kulaç, D., 2006. 4-Nitrokatekol'den Çıkararak Yeni Tip Metalli ve Metalsiz Ftalosiyenin Sentez ve Özelliklerinin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [2] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., 1989. Phthalocyanines Properties and Application, VCH, Weinheim, Vol.1
- [3] Braun, A. Tcherniac, J., 1907 Über Die Producte Der Einwirkung Von Acetanhydrid auf Phthalamid, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 40, 2709-2714.
- [4] Yaman, H., 2007. Suda Çözünür Yeni Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [5] Kalkan, A., 2007. Bifenil Sübstitüentler İçeren Ftalosiyenler, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [6] Hannack, M., Lang, M., 1994. Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related-Compounds, Adv. Mater., 6, 819-833.
- [7] Kudrevich, S., Brasseur, N., LaMadeleine, C., Gilbert, S., Van Lier, J.E., 1997. Synthesis and Photodynamic Activities of Novel Trisulfonated Zinc Phthalocyanine Derivatives, J. Med. Chem., 40, 3897-3904.
- [8] Ali, H., Van Lier, J.E., 1999. Metal Complexes as Photo- and Radiosensitizers, Chem. Rev., 99, 2379-2450.
- [9] Liu, W., Jensen, T.J., Fronczek, F.R., Hammer, R.P., Smith, K.M., Vicente, M.G.H., 2005. Synthesis and Cellular Studies of Nonaggregated Water-Soluble Phthalocyanines, J. Med. Chem., 48, 1033-1041.
- [10] Schlettwein, D., Wöhrle, D., Jaeger, N.I., 1989. Reversible Reduction and Reoxidation of Thin-Films of Tetrapyrizinotetraazaporphyrins, J. Electrochem. Soc., 136, 2882-2886.
- [11] 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.
- [12] Simon, J., Sirlin, C., 1989. Mesomorphic Molecular Materials for Electronics, Optoelectronics, Iono-Electronics - Octaalkyl-Phthalocyanine Derivatives, Pure Apply Chem., 61, 1625-1629. 104.
- [13] 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.

- [14] 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.
- [15] Lever, A.B.P., Hempstead, M.R., Leznoff, C.C., Liu, W., Melnik, M., Nevin, W.A., et. al, 1986. Recent Studies in Phthalocyanine Chemistry, *Pure Apply Chem.*, 58, 1467-1476.
- [16] 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 Invitro and Invivo Photodynamic Activities, *Br. J. Cancer*, 67, 1177-1181.
- [17] Matsuzawa Y, Seki T, Ichimura K., 1997. Spontaneous Aggregation of Octaalkoxyphthalocyanine Metal Complexes At An Air–Water Interface. *Thin Solid Films*, 301:162.
- [18] Snow AWN, Jarvis L., 1984. Molecular Association and Monolayer Fomation of Soluble Phthalocyanin Compounds. *JAm Chem Soc*, 106, 4706.
- [19] Sakamoto K, Ohno E., 1998. Electrochemical Characterization of Soluble Cobalt Phthalocyanine Derivative. *Dyes and Pigments*, 37, 291–306.
- [20] Tian H, Ali H, Van Lier J.E., 2000. Synthesis of Water Soluble Trisulfonated Phthalocyanines Via Palladium-Catalysed Cross Coupling Reactions. *Tetrahedron Letters*, 41, 8435.
- [21] Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P., 1989. *Phthalocyanines Properties and Aplication*, VCH, 3, 139 - 289.
- [22] Sobbi, A.K.; Wöhrle, D.; Schlettwein, D.J., 1993. “Photochemical Stability of Various Porphyrins in Solution and as Thin – film Electrodes”, *J. Chem. Soc- Perkin Trans. II*, 3, 481 - 488.
- [23] Diebach, H.; Von der Weid, E., 1927. “Derivatives of Cumidinic and Pyromellitic Asids”, *Helv. Chim. Acta.*, 10 886.
- [24] Stillman, M.J.; Nyokong, T., 1989. In *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P. Eds. VCH Publishers Inc., New York.
- [25] Erbil, H. Y., 1985.; “Türkiye’de Tekstil Boyarmaddeleri ve Organik Pigment Üretimi İmkanları” TUBITAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Kimya Araştırma Bölümü, Eylül.
- [26] Moser, F.H.; Thomas, A.L. 1983., *The Phthalocyanine, Manufacture and Applications*, CRC, Boca Raton, Florida, 11.
- [27] Ukei, K., 1973. “Lead Phthalocyanine” *Acta. Cryst.* 29, 2290-2292.

- [28] Yecnika, Y.; Yakushi, K.; Ikemoto, L.; Kuroda, H., 1982. "Structure of Lead Phthalocyanine (triclinic form)", *Acta Cryst*, 38, 776 – 770.
- [29] Barrett, P. A.; Dent, C. E.; Linstead, R. P., 1936. "A General Investigation of Metallic Derivatives.", *J. Chem. Soc.* 1719-1736.
- [30] Marks, T. J.; Stojakovic, D. R., 1978. "Large Metal of Centered Template Reactions – Chemical and Spectral Studies of the 'Superphthalocyanine' Dioxocyclopentakis (1-iminoisojndolato) uranium (VI) and Its Derivatives.", *J. Am. Chem – Soc.*, 100 (6) 4695 – 1705.
- [31] Alemdar, A., 2009. 7-okso-3-(2-kloro-4-florofenil) Kumarin Süstitüentleri İçeren Metalli ve Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [32] Gök, H.Z., 2006. Karışık Donörlü Makrosiklik Grup İçeren Yeni Ftalosiyanin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [33] Topal, T., 2008. Mikrodalga Enerjisi ile Yeni Ftalosiyaninlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [34] Lever, A. B. P., 1965. *Adv. Inorg. Radiochem*, 7 – 27.
- [35] Ceyhan, T., 1997. Süstitüe Yeni Ni(II) ve Zn(II) Ftalosiyaninlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1-63.
- [36] Chen, J.; Chen, N.; Huang, J.; Wang, J.; Hunag, N., 2006. Derivatives phthalocyanine with single carboxyl group: Synthesis and purification. *Inorganic. Chem. Comm.* 9, 313 – 315.
- [37] Koray, A. G.; Ahsen, V.; Bekaroglu, Ö., 1986. Preparation of Novel Souble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moieties., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 932 – 933.
- [38] Şen, P., 2005. Yeni Tip Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [39] Hamuryudan, E.; Merey, S.; Bayır, Z.A., 2003. "Synthesis of Phthalociyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkylthio Groups", *Dyes and Pigments*, 59, 263-268.
- [40] Albay, A., 2006. 4-Kloro-3-nitrofenol Süstitüe Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [41] Ağar, E.; Şaşmaz, S.; Ağar, A., 1999. Synthesis and Properties of the Phthalocyanines Containing Eugenol (4-Allyl-2-Methoxyphenol)., *Turk J. Chem.*, 23 131- 137.
- [42] Herrmann, G.F.; Shortt, F.; Sturdy, L.A.; Thornton, S.R.; Willams, A.L., 1998. *Methods of Organic Chemistry*., Vol. E 9 d New York, 717-833.

- [43] Güner, E.T., 2007. Yeni Tip Çözünür Ftalosiyanin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektro Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [44] Sielcken, O. E., Van Tilborg, M. M., Roks, M. F. M., Hendriks, R., Drenth, W. Ve Nottle, R. M.J., 1987. Sythesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, J. Am. Chem. Soc., 109, 4261-4265.
- [45] Gouterman, M., 1978. In the Porphyrines, Vol.III, Part A, Academic Pres, New York.
- [46] Leznoff, C.C., 1989. Syntheses of Metal-Free Substituted Phthalocyanines, Phthalocyanines Properties and Application, 1 March, 5-50.
- [47] Atsay, A., 2009. Suda Çözünen Yeni Tetra-Katyonik Ftalosiyaninler, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [48] Eberhardt, W., Hanack, M., 1997. Synthesis of Hexadecaalkow-Substituted Nickel and Iron Phtalocyanines Synthesis, 95-100.
- [49] Şener, M. K., Gül, A., Koçak, M. B., 2003. Synthesis of tetra(tricarbethoxy)- and Tetra(dicarboxy)- Substituted Soluble Phthalocyanines. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 7, 617-622.
- [50] Leznoff C.C. ve Lever A.B.P., 1993. Phthalocyanines:Properties and Applications, Vol.2, New York.
- [51] Leznoff C.C., Lever A.B.P., 1993. Phthalocyanines:Properties and Applications, Vol.3, New York.
- [52] Leznoff C.C., Lever A.B.P., 1996. Phthalocyanines:Properties and Applications, Vol.4, New York
- [53] Leznoff C.C., Hall T.W., 1982. Tetrahedron Lett., 23, 3023.
- [54] Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R., The Porphyrin Handbook, vol. 15 / Phthalocyanines: Synthesis, 61.
- [55] Gürsoy, S., 1999. Yeni Substitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 3-48.
- [56] Leznoff, C. C.; Drew, D. M., 1996. The use of Bisphthalonitriles in the Synthesis of Side – Strapped 1, 11, 15, 25 – tetrasubstituted phthalocyanines., Can. J. Chem., 74 (3), 307 – 318.
- [57] Clifford, C.; Leznoff, C. C.; Greenberg, S., 1989. The Syntheses of a Monosubstituted and an Unsymmetrical Tetrasubstituted Phthalocyanine Using Binuclear Phthalocyanines. Tetrahedron Letter, 30, 5555 – 5558.

- [58] Duruk, E.G., 2008. Periferal Süstitüe Çözünür Ftalosiyaninler, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [59] Gaspard S. ve Maillard P.H., 1987. *Tetrahedron*, 43, 1083.
- [60] Dennis K.P.N., 2003. *Comptes Rendus Chimie*, 6: 903.
- [61] McKeown N.B., Chambrier I., Cook M.J., J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1990; 1: 1169.
- [62] Meller, A.; Ossko, A., 1972. Phthalocyaninartige Bor-Komplexe, *Monatsh.Chem.*, 103,150-155.
- [63] Kobayashi, N.; Kondo, R.; Osa, T., 1990. New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogues by the Use of Structurally Distorted Subphthalocyanines”, *J.Am.Chem.Soc.*,112, 9640.
- [64] Musluoğlu, E.; Gürek, A.; Ahsen, V.; Gül, A., Bekaroğlu, Ö., 1992. Unsymmetrical Phthalocyanines With a Single Macrocyclic Substituent, *Chem. Ber.*, 125, 2337-2339.
- [65] Kasuga, K.; Idehara, T.; Handa, M.; Isa, K., 1992. Preparation of Unsymmetrical Phthalocyanine by Means of a ring Expansion of Subphthalocyanine, *Inorg. Chim. Acta.*, 196, 127.
- [66] Dabak, S.; Gül, A.; Bekaroğlu, Ö., 1994. Hexakis(alkylthio)-Substitued Unsymmetrical Phthalocyanines”, *Chem. Ber.*, 127, 2009-2012.
- [67] Clarkson, G.J.; Hassan, B.M.; Maloney, D.R.M.; McKeown, N.B., 1996. Thermotropic and Lyotropic Mesophase Behavior of Some Novel Phthalocyanine- Centered Poly(oxyethylene)s, *Macromolecules*, 29, 1854-1856.
- [68] Kobayashi N., Nakajima S. ve Osa T. *Inorg. Chim. Acta*, 1993, 210: 131.
- [69] Kobayashi N., Kondo R., Nakajima S. ve Osa T. J. Am. Chem. Soc., 1990, 112: 9640.
- [70] Piechocki C., Simon J., Andre J., Guillon D., Petit P., Skoulios A. Ve Weber . *Chem. Phys. Lett.*, 1985; 122; 124.
- [71] Humberstone P.G.J., McKeown N.B. ve Treacher K.E. J. Mater. Chem., 1996; 6: 315.
- [72] Clarkson G.J., Hassan B.M., Maloney D.R. ve McKeown N.B. *Macromolecules*, 1996; 29: 1854.
- [73] Ertem, B., 2007. Karışık Donörlü Makrosiklik Grup Taşıyan Yeni Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [74] Hanabusa, K., Shirai, H., Leznoff, C. C, ve Lever, A.B.P., 1993. in *Phthalocyanines Properties and Applications*, 2, VCH, New York, 197-222s.

- [75] Capobianhi, A., Paoletti, A. M., Penesi, G., Rossi, G., Caminiti, R. ve Ercolini, C., 1994. Ruthenium Phthalocyanine: Structure, Magnetism, Electrical Conductivity Properties, and Role in Dioxygen Activation and Oxygen Atom Transfer to 1-Octene, *Inorg. Chem.*, 33, 4635-4640.
- [76] Türk, H. ve Ford, W.T., 1989. Autoxidation of 2,6-Di-tert-butylphenol in Water Catalyzed by Cobalt Phthalocyaninetetrasulfonate Bound to Polymer Colloids, *J. Org. Chem.*, 53, 460-462.
- [77] Solov'ea, L. I. ve Luk'yanets, E. A., 1980. Phthalocyanines and Related Compounds XVII. Phthalocyanine-tetra-4 and Octa-4,5-Carboxylic Acids and Their Functional Derivatives, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 50, 907-915.
- [78] Merey, Ş., 1998. Yeni Substitue Ftalosiyanınların Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 4-60.
- [79] Wohrle, D., 1983. Polymer square planar Metal chelates for science and industry. Synthesis, properties and applications, *Adv. Polym. Sci.*, 50, 45 – 134.
- [80] Başer, İ.; İnanıcı Y., 1989. Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, İstanbul, Türkiye, (1989) 175-177.
- [81] George, R.D., 1993. Phthalocyanines As Thin Film Chemical Sensors, *Doktora Tezi*, Arizona State University, USA.
- [82] Thomas, A. L., 1990. Phthalocyanine Research and Applications, CRC, Boca Raton, Florida.
- [83] Emmelius M., Pawlowski G. ve Vollmann H.W. *Angew.Chem. Int. Ed.*, 1989; 28: 1445.
- [84] Moussavi M., De Cian A., Fischer J. ve Weiss R. *Inorg. Chem.*, 1988; 27: 1287.
- [85] Mohammed, K. A., Collins, R. A., 1986. Phase behaviour of copper and zinc phthalocyanines, *Ther. Acta*, 104, 377-381.
- [86] Moussavi, M., De Cian, A., Fischer, J., Weiss, R., 1988. Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine, *Inorg. Chem.*, 27(7), 1287-1291.
- [87] Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D., Weber, P., 1982. Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines-Toward Liquid Crystalline One Dimensional Conductors, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5245-5247.
- [88] Baumgartner, R., Krammer, B., Pottier, R., Stepp, H., 2006. Photodynamic Therapy with Ala, RSC Publishing.

- [89] Acar, E.T., 2008. Kanserin Fotodinamik Terapisinde Kullanılan Metalo-Ftalosiyaninlerin Kuantum Kimyasal Yöntemlerle Fizikokimyasal ve Fotofiziksel Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [90] Phillips D., Progress in Reaction Kinetics, 1997: 22 ; 3/4, 173-300
- [91] Odabaş, Z.; Altındal, A.; Özkaya, A.R.; Salih, B.; Bekaroğlu, Ö. 2010.; Sensors and Actuators B 145, 355-366.
- [92] Canlıca, M.; Nyokong, T. 2012.; Polyhedron 31, 704-709.
- [93] Canlıca, M.; Booyesen, I.N. 2011.; Nyokong, T.; Polyhedron 30, 522-528.

ÖZGEÇMİŞ

Aysun Bakır 1987 yılında Elazığ'da doğdu. İlk öğrenimini Mezre İlköğretim okulunda, lise öğrenimini 2004 yılında Mehmet Akif Ersoy lisesinde tamamladı.. 2006 yılında Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümüne girerek 2010 yılında lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında tezli yüksek lisans öğrenimine başladı.