

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ESTER SÜBSTİTÜE YENİ FTALOSİYANİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet ŞİRİN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

OCAK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ESTER SÜBSTİTÜE YENİ FTALOSİYANİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ahmet ŞİRİN
(509111001)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet GÜL

OCAK 2015

JÜRİLERİN YAZILI OLDUĞU SAYFA

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, her konuda bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e;

Çalışmalarım esnasında bana yardımcı olan ve bana her türlü imkanı sağlayan değerli hocalarım Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK, Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN, Prof. Dr. Zehra Altuntaş BAYIR, Yrd. Doç. Dr. Özgül SAĞLAM, Doç. Dr. Ayfer KALKAN, Araş. Gör. Dr. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Dr. Rabia Zeynep Uslu KOBAK, Araş. Gör. Dr. H. Yasemin YENİLMEZ, Araş. Gör. Dr. Hande R. P. KARAOĞLU, Öğr. Gör. Dr. Mert A. SEVİM, Dr. Şennur ÖKSÜZ, Uzman Dr. Barbaros AKKURT, Araş. Gör. Ilgın NAR, Araş. Gör. Armağan ATSAY'a;

Laboratuvar çalışmalarım boyunca her daim yanımda olan değerli arkadaşlarım Altuğ BAYRAM, Başak Sezgi BİLEN, Cemre BİLAL, Ekrem KAPLAN, Esra TUNÇEL, Mehmet Ali AYDEMİR, Murat DESDE, Yaghub MAHMİANİ, Yusuf ALÇAY, Z. Neslihan EROL'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ocak 2015

Ahmet ŞİRİN

Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

1.	GİRİŞ.....	1
2.	GENEL BİLGİLER	3
2.1	Ftalosiyanimler.....	3
2.2	Ftalosiyanimlerin adlandırılması.....	5
2.3	Ftalosiyanimlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	6
2.4	Ftalosiyanimlerin genel sentez yöntemleri.....	9
2.4.1	Metalli ftalosiyanimin sentezi	9
2.4.2	Metalsiz ftalosiyanimlerin sentezi.....	10
2.4.3	Tetrasüstitüe ftalosiyanimin sentezi	12
2.4.4	Oktasüstitüe ftalosiyanimin sentezi.....	14
2.4.5	Hekzadekasüstitüe ftalosiyanimlerin sentezi	15
2.4.6	Asimetrik süstitüe ftalosiyanimlerin sentezi	15
2.4.6.1	İstatistiksel kondenzasyon yöntemi	16
2.4.6.2	Subftalosiyanim yöntemi	16
2.4.6.3	Polimerik destek yöntemi.....	17
2.4.7	Ftalosiyanimin sentezinde mikrodalga yönteminin kullanımı	18
2.5	Ftalosiyanimlerin bazı kullanım alanları.....	18
2.5.1	Boyar madde	18
2.5.2	Katalizör.....	19
2.5.3	Nonlineer optik cihazlar	19
2.5.4	Optik veri depolama.....	20
2.5.5	Elektrokromik görüntüleme	20
2.5.6	Moleküler yarı iletken olarak kullanımı.....	21
2.5.7	Sıvı kristal	21
2.5.8	Fotodinamik terapi	22
3.	ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	25
4.	KULLANILAN MADDELER VE ARAÇLAR	27
4.1	Kullanılan cihazlar	27
4.2	Kullanılan maddeler	27
5.	DENEYSEL KISIM	29
5.1	4-(karboksifenilsulfanil)-ftalonitril sentezi (1) [51].....	29
5.2	2,9,16,23-Tetrakis(karboksifenilsulfanil)-ftalosiyanim (2) [51].....	29
5.3	2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyanim (3) [52]	30
5.4	2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyanimato çinko (II) (4)	31
5.5	2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyanimato kobalt (II) (5)	32
6.	SONUÇ VE YORUMLAR.....	35

6.1	4-(karboksifenilsulfanil)-ftalonitril	35
6.2	2,9,16,23-Tetrakis(karboksifenilsulfanil)-ftalosiyenin	36
6.3	2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyenin	36
6.4	2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyeninato çinko (II)	38
6.5	2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyeninato kobalt (II)	39
KAYNAKLAR.....		43
EKLER.....		47
EK A 1		47
EK A 2		48
EK A 3		49
EK A 4		50
EK A 5		51
EK A 6		52
EK A 7		53
EK A 8		54
EK A 9		55
EK A 10.....		56
ÖZGEÇMİŞ		57

KISALTMALAR

Pc	: Ftalosiyanin
MPc	: Metalli Ftalosiyanin
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyanin
Li₂Pc	: Lityum Ftalosiyanin
SubPc	: Subftalosiyanin
SuperPc	: Süper Ftalosiyanin
LnPc₂	: Lantanit Ftalosiyanin
NPc	: Naftoftalosiyanin
HpD	: Hematoporfirin
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
HOMO	: En Yüksek Dolu Molekül Orbital
LUMO	: En Düşük Boş Molekül Orbital
FAB-MS	: Hızlı Atom Bombardıman Kütle Spektrometresi
FT-IR	: Fourier Transform Infra Red
¹H NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
¹³C NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
PDT	: Fotodinamik Terapi
THF	: Tetrahidrofuran
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür
MW	: Mikrodalga
EN	: Erime Noktası
MLCT	: Metalden Liganda Yük Geçişi
LMCT	: Liganddan Metale Yük Geçişi
ESI-MS	: Elektron Sprey Kütle Spektrometresi
MALDI-TOF	: Matris Destekli Lazer Desorpsiyon İyonizasyonu
WORM	: Bir Kere Yazılıp Çok Kez Okunan Diskler
DBN	: 1,5-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undes-7-en
DCC	: disikloheksilkarbodiimid
DMAP	: 4-(dimetilamino)piridin
NLO	: non-lineer optik

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Metalsiz Ftalosiyanin Bileşiğinin Moleküler Yapısı.....	4
Şekil 2.2: Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılması	5
Şekil 2.3: Pc halka sisteminin basit isimlendirilme şeması	6
Şekil 2.4: Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı	6
Şekil 2.5: α -MPc ve β -MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi	7
Şekil 2.6: Bakır Ftalosiyanin Pigmentleri.....	7
Şekil 2.7: MPc'nin Sentez Şeması:Başlangıç maddeleri ve şartlar, i. Metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde (kinolin gibi) ısıtma, ii. Üre ve metal tuzu varlığında yüksek kaynama noktasına sahip çözücü ile ısıtma, iii. Metal tuzu ile etanolde ısıtma	10
Şekil 2.8: Metalsiz ftalosiyanin sentez yöntemleri	11
Şekil 2.9: 4-Nitroftalonitril sentezi	12
Şekil 2.10: Tetrasüstitüe Ftalosiyaninin Yapısal İzomerleri.....	13
Şekil 2.11: 3-Nitroftalonitrilin sentezi	14
Şekil 2.12: 4,5-Dikloro ftalonitril sentezi	15
Şekil 2.13: Hekzadekasüstitüe ftalosiyanin sentezi	15
Şekil 2.14: İki farklı başlangıç maddesinden asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi	16
Şekil 2.15: Subftalosiyanin yöntemi ile asimetrik ftalosiyanin sentezi	17
Şekil 2.16: Polimerik destek yöntemiyle asimetrik süstitüe ftalosiyanin sentezi	17
Şekil 2.17: Mikrodalga sentez yöntemiyle ftalosiyanin sentezi	18
Şekil 2.18: NLO Özellik Gösteren İndiyum Ftalosiyanin	20
Şekil 2.19: LnPc ₂ molekülünün elektrokromik dönüşümleri	21
Şekil 2.20: Tip 1 ve Tip 2 Mekanizmaları İçin Modifiye Jablonski Diyagramı (P: porfirin)	23
Şekil 2.21: Eksenel Pozisyonlarında Süstitüent Taşıyan Fotoalgılayıcı Ftalosiyaninler	24
Şekil 2.22: Fotoalgılayıcı Çinkoftalosiyaninler	24
Şekil 5.1: 4-(karboksifenilsulfanil)-ftalonitril	29
Şekil 5.2: 2,9,16,23-Tetrakis(karboksifenilsulfanil)-ftalosiyanin.....	30
Şekil 5.3: 2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyanin	31
Şekil 5.4: 2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyaninatoçinko (II)	32
Şekil 5.5: 2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyaninatokobalt (II)	33
Şekil 6.1: (1) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu (d ₆ -DMSO).....	36
Şekil 6.2: (3) bileşiğine ait IR spektrumu	37
Şekil 6.3: (3) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃)	37
Şekil 6.4: (3) bileşiğine ait kütle spektrumu	38
Şekil 6.5: (4) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu	39
Şekil 6.6: (4) bileşiğine ait IR spektrumu	39
Şekil 6.7: (5) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu	40
Şekil 6.8: (5) bileşiğine ait IR spektrumu	40

ESTER SÜBSTİTÜE YENİ FTALOSİYANİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Ftalosiyanın sözcüğü naphtha (mineral yağı) ve cyanine (koyu mavi) sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir. Ftalosiyanın ilk olarak 1907 yılında tesadüfen sentezlenmiştir. Ftalosiyanın kelimesi de ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Koleji'nde çalışan Reginald P. Linstead tarafından bu yeni organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır.

Ftalosiyanın en genel kullanım alanı boya ve pigment madde olarak kullanılmalarıdır. Örneğin fotokopi cihazlarında fotoiletken, kimyasal sensör, elektrokataliz, elektrokromizm ajanı ve fotodinamik terapide kullanım alanı bulmuşlardır. Ftalosiyanın porfirinlere göre 100 kata kadar daha şiddetli, yaklaşık 680 nm civarında gösterdikleri absorpsiyon ile ve singlet oksijen üretimi ile PDT için umut verici fotoalgılayıcılardır.

Ftalosiyanın molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen tüm metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli ftalosiyanın türevi sentezlenebilir. Günümüzde 70'e yakın sayıda değişik element, ftalosiyanın merkez atomu olarak kullanılmıştır.

Periferal olarak sübstitüent içermeyen metalsiz ve metalli ftalosiyanın organik çözücülerde ve sulu ortamlarda çözünmemesi, uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Periferal konumlara sübstitüentlerin ilave edilmesiyle moleküller arası mesafe arttığından çözünürlük artmaktadır.

Organik bileşiklerin karakterizasyonunda kullanılan elementel analiz, IR ve UV-vis gibi klasik yöntemler ftalosiyanın karakterizasyonunda da kullanılmaktadır. Özellikle görünür bölgede Q-bandının pozisyonu sübstitüentler ve merkez metal atomundan etkilenmektedir. Bu yüzden bu teknik ftalosiyanın karakterizasyonunda önemli bir rol oynamaktadır.

NMR çözünür ftalosiyanın türevleri için kullanışlı bir tekniktir. Ancak ftalosiyanın bileşiklerinin çözeltide kuvvetli agregasyon yapma eğilimlerinden dolayı NMR spektrumunda genişlemeye neden olmakta ve iyi bir spektrum eldesini engellemektedir.

Kütle spektrometresiyle ilgili son gelişmeler ftalosiyanın karakterizasyonunu kolaylaştırmaktadır. Özellikle, hızlı atom bombardımanı (FAB), ve matris-destekli lazer desorpsiyon iyonizasyonu (MALDI), yüksek molekül kütlesine sahip ftalosiyanın karakterizasyonunda önemli bir yer teşkil etmeye başlamıştır.

Ftalosiyanın çeşitli işlevsel grupların ilave edilmesi amacıyla özellikle ftalonitril türevlerine nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları uygulanmaktadır. Bu amaçla, periferal-tetrasübstitüe ftalosiyanın eldesi için 4-nitroftalonitril, periferal-oktasübstitüe ftalosiyanın sentezi için 4,5-dikloroftalonitril, non-periferal tetrasübstitüe ftalosiyanın sentezi için 3-nitroftalonitril ve non-periferal oktasübstitüe ftalosiyanın sentezi için 3,6-dihidroksiftalonitril başlangıç maddeleri tercih edilen başlangıç maddeleridir. Burada, sodyum karbonat, potasyum karbonat veya sezyum karbonat gibi bir baz varlığında DMF veya DMSO gibi kuvvetli polar bir çözücü

içerisinde reaksiyon gerçekleştirilir. Bağlanan grup olarak genellikle alkol, tiyol veya aktif metilen grupları içeren bileşikler tercih edilmektedir.

Ftalosiyaninleri saflaştırma için alümina veya silikajelin absorban olarak kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği uygulanabilir. Sübstitüye olmayan ftalosiyenin çözünme problemleri olması nedeniyle genel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile saflaştırılmaları da mümkün olamamaktadır. Sübstitüye ftalosiyenin için sübstitüye gruplar arasındaki olası dipol girişimlerden dolayı süblimasyon yöntemi uygun değildir. İyi çözünen ftalosiyenin saflaştırılmasında kullanılan en iyi metot ekstraksiyon işlemidir.

Bu çalışmada ilk olarak 4-nitro ftalonitrilin kuru DMF içerisinde 4–merkaptobenzoik asit ile susuz K_2CO_3 varlığında gerçekleşen tepkimesinden 4-(karboksifenilsulfanil)-ftalonitril (**1**) bileşiği %87 verimle sentezlenmiştir. Sentezlenen (**1**) bileşiği saflaştırıldıktan sonra spektral yöntemlerle aydınlatılmıştır. (**1**) bileşiğinin n-dodekanol içinde metalik lityum ile tepkimesinden 2,9,16,23-tetrakis(karboksifenilsulfanil)-ftalosiyenin (**2**) elde edilmiştir. (**2**) bileşiğinin n-dodekanol ile esterleşme reaksiyonu diklorometan içerisinde disikloheksilkarbodiimid varlığında (**3**) bileşiğinin sentezi gerçekleşmiştir. Elde edilen yeşil renkli ürün kromatografik yöntemlerle saflaştırılmıştır. Oluşan (**3**) bileşiği sırasıyla çinko ve kobalt tuzları varlığında DMF içerisinde 1 saat geri soğutucu altında ısıtılmasıyla metallenmiş (**4**) ve (**5**) bileşikler sentezlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerinin yapıları FT-IR, UV-Vis, 1H NMR, ^{13}C NMR ve kütle spektroskopisi teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ESTER SUBSTITUTED NEW PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Phthalocyanine term has been derived from words naphtha (mineral oil) and cyanine (dark blue) in Greek. Phthalocyanine was first synthesized in 1907 by chance. The term phthalocyanine was used for the first time by Reginald P. Linstead working at Imperial College of Science and Technology in order to describe new class of organic compounds.

The most common use of phthalocyanines is as dyes and pigments. Additionally phthalocyanines are used as photoconductive materials in copying devices, as chemical sensors, electrocatalysis, electrochromic agent and as photosensitizers in photodynamic therapy. Phthalocyanines show up to 100 times more intense absorption around 680 nm when compared with the porphyrins. These features, along with the production of singlet oxygen makes them promising in number of applications.

Many metal phthalocyanines can be synthesized as a result of displacement of two hydrogen atoms with almost all metal ions. Today, close to 70 different elements take part as the central atom phthalocyanines.

Metal-free phthalocyanines and metal phthalocyanines without peripheral substituents are not soluble in organic solvents. This restricts the application areas. As intermolecular distance is increased by adding substituents to peripheral positions solubility increases.

The conventional methods used in the characterization of organic compounds such as elemental analysis, IR and UV-vis are also used in the characterization of phthalocyanines. Especially in the visible range, position of the Q-band is affected by substituents and the central metal atom. Thus, this technique plays an especially important role in the characterization of phthalocyanines.

NMR is a technique useful for soluble phthalocyanine derivatives. However, due to strong liability of the phthalocyanine compounds to aggregation in solution, broader peaks are appeared in NMR spectrum.

Recent advances in mass spectrometry facilitates characterization of phthalocyanines. In particular, the Fast Atom Bombardment (FAB) and Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization (MALDI) have started to create a significant place for characterization of high molecular mass phthalocyanines.

In order to add various functional groups to phthalocyanines, nucleophilic substitution is applied especially phthalonitrile precursors. To this end, for synthesis of peripheral-tetrasubstituted phthalocyanine 4-nitrophthalonitrile, for synthesis peripheral-oktasubstituted phthalocyanine 4,5-dichlorophthalonitrile and for the synthesis of non-peripheral tetrasubstituted phthalocyanine 3,6-dihydroxyphthalonitrile are preferred as starting substances. Here, in the presence of a base such as sodium carbonate, potassium carbonate or cesium carbonate, the reaction occurs in a strong polar solvent such as DMF or DMSO. As reactive groups, alcohol, thiol or compounds containing active methylene groups are preferred.

For purification of phthalocyanines, column chromatography techniques where alumina or silicagel is used as stationary phase can be applied. Due to the insolubility

of non-substituted phthalocyanines, overall crystallization and chromatography purification methods is not possible. Sublimation method is not practical in the case of substituted phthalocyanines due to less thermal stability of substituents.

In this study, 4-(carboxyphenylsulfanyl)-phthalonitrile (**1**) was synthesized in 87% yield by the reaction between 4-nitrophthalonitrile and 4-mercaptobenzoic acid in the presence of anhydrous K_2CO_3 in dry DMF. 2,9,16,23-Tetrakis(carboxyphenylsulfanyl)-phthalocyanine (**2**) was obtained by the cyclotetramerization of compound (**1**) in n-dodecanol which contain metallic lithium. The esterification reaction between compound (**2**) and n-dodecanol in the presence of dicyclohexylcarbodiimide in dichloromethane gives 2,9,16,23-tetrakis(dodecylcarboxyphenylsulfanyl)-phthalocyanine (**3**). The compound (**3**) was metallized by treatment with zinc and cobalt salts under reflux in DMF for 1 hour and tetrakis(dodecylcarboxyphenylsulfanyl)-phthalocyaninato zinc (II) (**4**) and tetrakis(dodecylcarboxyphenylsulfanyl)-phthalocyaninato cobalt (II) (**5**) were synthesized, respectively.

The structures of synthesized compounds are verified by FT-IR, UV-Vis, 1H NMR, ^{13}C NMR and mass spectroscopy techniques.

1. GİRİŞ

Tetrapiol türevleri olan ftalosiyaninler, porfirinler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler, son yüzyılda temel bilimde ve uygulamalı çalışmalarda üzerinde önemle durulan konulardan biri olmuştur.

Ftalosiyaninler günümüzde plastik, alüminyum, matbaa mürekkepleri, duvar boyacılığında, tekstilde baskı boyamada, sentetik elyafın renklendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca yakıt pillerinde, kükürdün ve hidrokarbonların yükseltgenmesinde, hidrojenasyon olaylarının katalizlenmesindeki gibi katalitik uygulamaları yanı sıra tıpta, laserlerde, yağlayıcı maddelerde ve benzeri alanlarda kullanılabilir olması ftalosiyanin bileşiğini oldukça ilginç kılmaktadır. Ftalosiyaninler içerdikleri delokalize π -elektron sistemi sayesinde ultraviyole görünür bölgede yüksek moleküler absorpsiyon katsayısına sahip yapılar olup süstitüe olmamış ftalosiyaninler, ısıya, kimyasallara ve oksidasyona karşı direnç göstermek gibi mükemmel özelliklere sahiptirler. Ancak, makrohalkalar arasındaki etkileşimler pek çok organik çözücünde çözünmelerini engelleyerek kullanm alanlarını da kısıtlamış olur.

Ftalosiyaninlerin elektronik sistemlerini makrosiklik halkaya süstitüe olan gruplarla değiştirmek mümkündür. Hacimli veya uzun zincirli hidrofobik bu gruplar ftalosiyaninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğünün artmasını sağlar. Ftalosiyaninlerin halka boşluklarına 70'ten fazla farklı element veya katyonik grup koordine olarak yerleşebilir. Bu element ya da katyonik grup kompleksin fiziko kimyasal özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler (Pc) 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol (Şekil 2.1) ünitesinden meydana gelen 18 π -elektron sistemli 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) sentetik makrosiklik yapılardır.

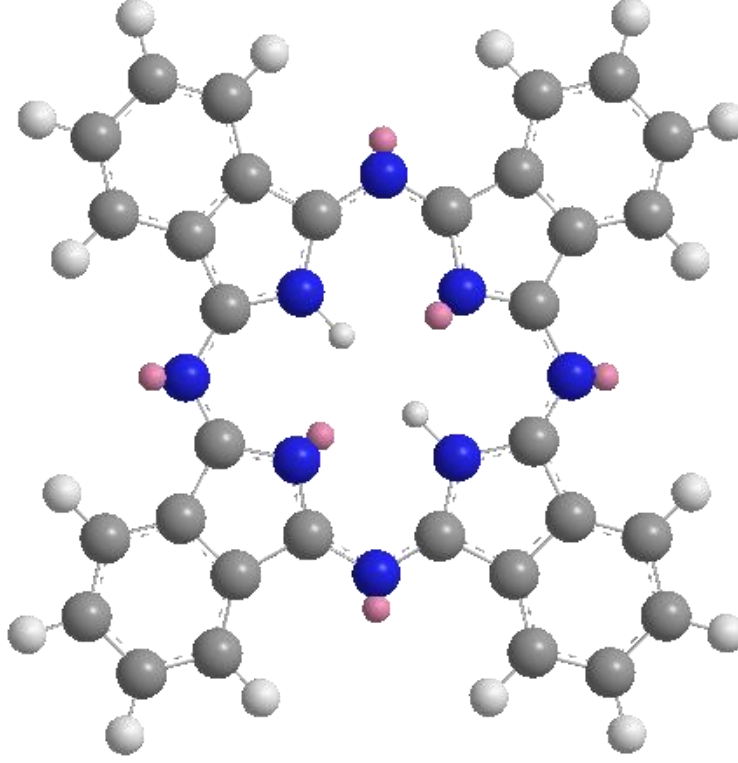
‘Phthalocyanine’ sözcüğü ‘naphtha (kaya yağı)’ ve ‘cyanine (koyu mavi)’ sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir.

Ftalosiyaninler, ilk kez 1907 yılında Londra’da bulunan South Metropolitan Gas Company’de çalışan A. Braun ve J. Tcherniac tarafından tesadüfen sentezlenmişlerdir [1]. Daha sonra 1927’de Fribourg Üniversitesi’nde Diesbach ve von der Weid, o-dibromobenzen ile bakır siyanürün reaksiyonu sırasında mavi renkli bakır ftalosiyanini elde etmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır [2]. Bir başka ftalosiyanin eldesi 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketi’nde, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında gerçekleşmiş ve safsızlık olarak nitelendirilmiştir. Oluşan bu maddenin reaktörün hasarlı bölümlerinden açığa çıkmış olan demir metali ile oluşan bir kompleks olduğu Dunsworth ve Drescher tarafından kanıtlanmıştır [3]. Yapısı 1929 yılında Linstead’ın incelemeleri ve sonra Robertson’un X-ışını çalışmalarının sonucunda kesinlik kazanmıştır [4-7].

Metalsiz Pc üzerinde yapılan çalışmalar bu makrohalkalı molekülün D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Oyuk çapı 1.35 Å olan ftalosiyanin molekülünün kalınlığı yaklaşık 3.4 Å’dur. Pc ligandı, bu oyuğa sığan metallerle koordine olabilir ve çoğu zaman dört koordinasyonlu karedüzlem kompleksler oluşturur [8-13]. Oyuğa yerleşen metalin dörtten fazla koordinasyon sayısı tercih etmesi durumunda kompleks karepiramit veya oktahedral geometriye sahip olabilir. Bu durumda merkez metal atomu, klor ya da su gibi bir veya iki eksenel ligandı koordine edebilmektedir.

Başlangıç maddelerinin bir, iki ya da dört süstitüent taşımasına göre tetra, okta veya hekzadeka süstitüe ftalosiyaninler sentezlenebilir [14]. Oluşan izoindol halkalarının birbirlerinden farklı olmalarına göre ftalosiyaninler simetrik ve asimetrik geometriye sahip olabilirler. Tetra süstitüe ftalosiyaninler genellikle birbirinden nadiren ayrılabilen dört yapısal izomerin bir karışımı olarak elde edilirler. Süstitüentlerin molekül çözünürlüğünün artışına sağladıkları büyük katkının yanısıra tetra süstitüe

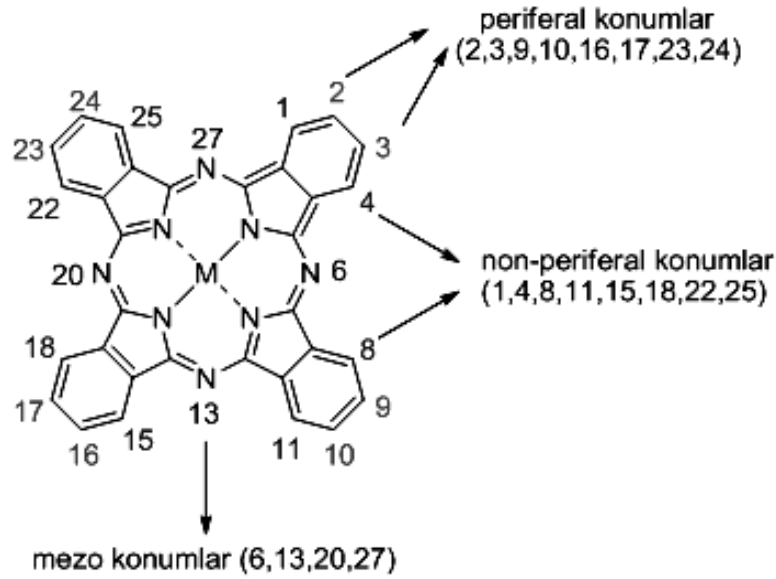
ftalosiyaninler izomer karışımları olmaları dolayısıyla düzgün kristal yapılar oluşturamadıkları için daha yüksek çözünürlüğe sahiptir. Yapıda bulunan sülfo ve kuarterner amonyum grupları da ftalosiyaninlerin geniş bir pH aralığında sulu çözeltilerde çözünürlüğünü sağlamaktadır [15-17].



Şekil 2.1: Metalsiz Ftalosiyanin Bileşiğinin Moleküler Yapısı

2.2 Ftalosiyaninlerin adlandırılması

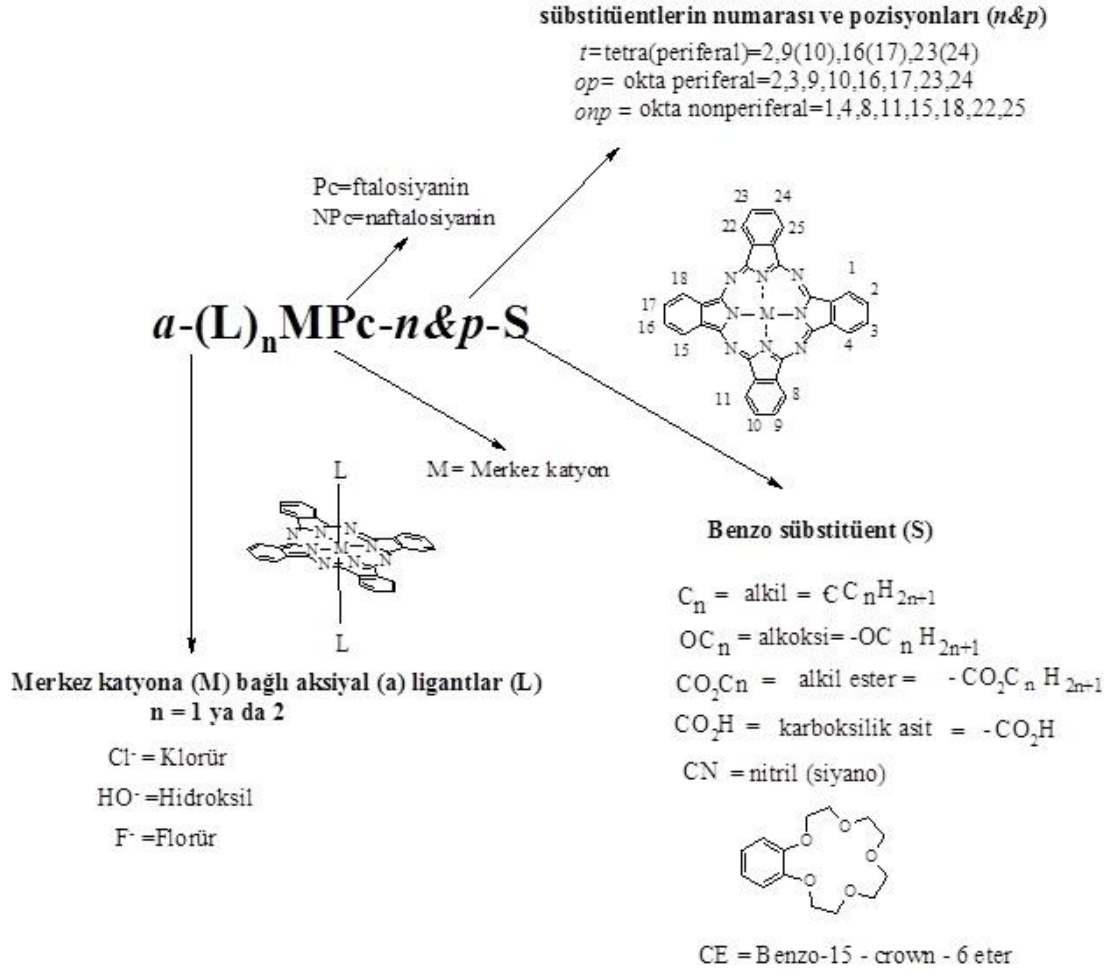
Ftalosiyanin makrohalka sisteminin numaralandırılışı Şekil 2.2’ de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.2: Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılması

2 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferik (p) ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları periferik olmayan (np) olmak üzere 16 konuma fonksiyonel grup bağlanabilir. t- kısaltması dört izomerden oluşan periferik olarak tetra-sübstitüe bir Pc’yi ifade eder. Örneğin metallsiz tetra-terciyer-butil Pc, H₂Pc-t-tb olarak kısaltılır. Makrohalkaya bağlanmış olan sübtitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Periferik ve periferik olmayan sübtitüentlerin her ikisini de taşıyan okta (o)-sübstitüe ftalosiyaninlerden oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla *op* ve *onp* kısaltmalarıyla gösterilirler. Örneğin 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-oktahekzilftalosiyaninato Cobalt (II), CoPc-nop-C₆ olarak kısaltılır ve C₆ her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferik olmayan alkil sübtitüentlerini gösterir.[8]

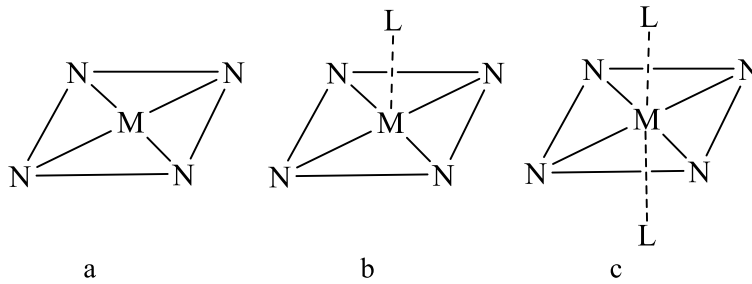
Merkez metal atomuna bağlı her eksenel ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yazılır. Örneğin 2,3,9,10,16,17,23,24-oktadesiloksiftalosiyaninatosilisyum (IV) dihidroksit, a-(HO)₂S : Pc-op-OC₁₂. Ftalosiyaninlerin şematik adlandırılmaları Şekil 2.3’te verilmiştir.



Şekil 2.3: Pc halka sisteminin basit isimlendirilme şeması

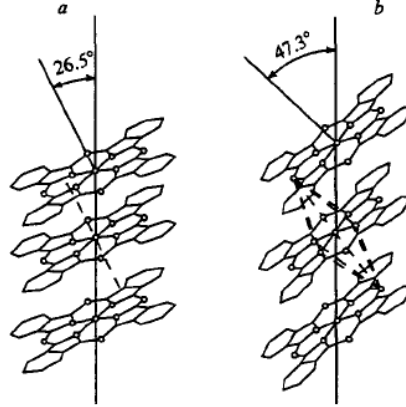
2.3 Ftalosiyaninlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Ftalosiyaninlerin koordinasyon sayısı dört olan metallerle yaptığı kompleksler kare düzlemsel yapıdadır ve D_{4h} simetrisindedir (a). Metalin koordinasyon sayısı beş olduğunda kare piramit yapı (b) veya altı olduğunda ise oktahedral yapı (c) meydana gelir (Şekil 2.4) [18-19]. Düzlemsellikten sapma $0,3^\circ$ A' dur. Ftalosiyanin bileşiğinin kalınlığı ise yaklaşık olarak 3.4° A'dur.



Şekil 2.4: Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı

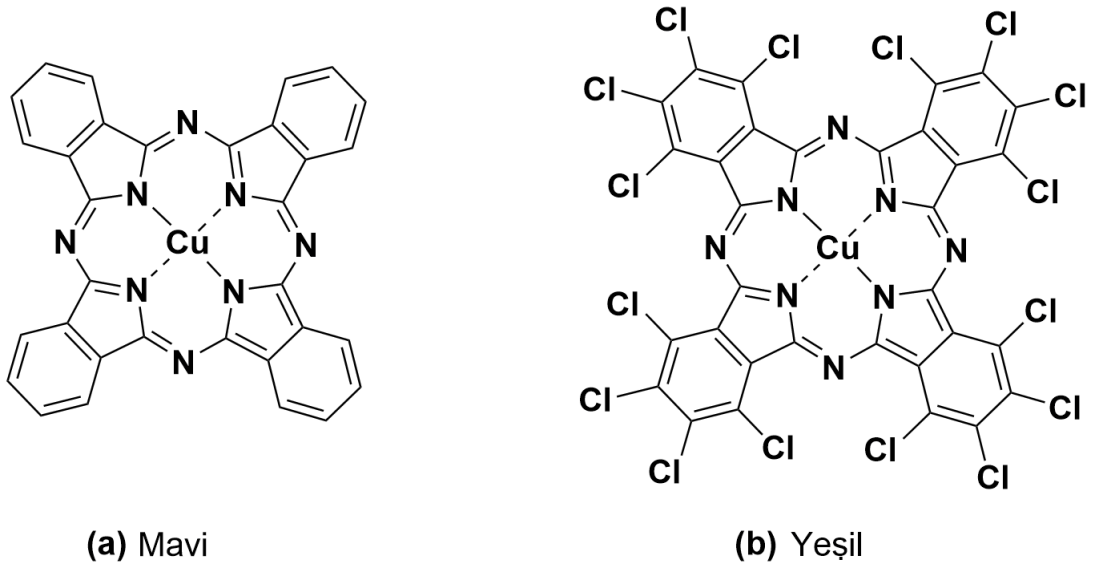
Ftalosiyenin bileşiklerinin üretim şekline göre değişen kristal yapıları mevcuttur [20]. En önemli kristal yapıları α -formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan β -formudur. β -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral yapıya sahiptir. Bununla beraber α -formu daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyenin moleküllerini içermektedir.



Şekil 2.5: α -MPc ve β -MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi

Ftalosiyenin makrohakası yüksek sıcaklık ve yükseltgen olmayan asitlere karşı direnç göstermektedir. Çoğu ftalosiyenin erime noktası tayin edilmemiştir. Havada 400-600° C 'ye kadar bozunmazlar.

Ftalosiyenlere bağlanan metaller veya sübstitüent yapılar ftalosiyenlerin rengini belirleyen önemli etkenlerdir. CuPc mavi renkli iken klorlanmış CuPc ise yeşil renkte sentezlenmiştir [16].



Şekil 2.6: Bakır Ftalosiyenin Pigmentleri

Ftalosiyenlerin sahip olduğu bir diğer önemli özellik ise lüminesans özelliğidir.

Ftalosiyaninlerdeki makrohalkalı sistemin çok büyük olması ve FT-IR spektrumlarında gözlenen bandların çok sayıda olması ftalosiyaninin karakterizasyonunu güçleştirmektedir [17]. Ftalosiyaninin iç kısmındaki – NH titreşimleri metalli ve metalsiz ftalosiyaninleri FT-IR spekturumunda ayırt etmemizi sağlar. Çözünür ftalosiyaninlerin eldesi, ftalosiyaninlerin NMR ölçümleriyle karakterizasyonunu sağlamıştır.

Ftalosiyaninlerin eldesinde başlangıç maddesi olarak o-dikarboksilli asitler ya da bu asitlerin amid, imid ve nitril türevleri kullanılır. Karboksil gruplarının doymamış aromatik gruba direkt bağlı olması ftalosiyaninlerin sentezi için gereklidir. Ayrıca, karboksil ve siyano gruplarını taşıyan karbon atomlarının arasında çift bağ bulunmalıdır.

Ftalosiyaninler dört iminoizindol biriminden oluşan oldukça gergin yapıdaki moleküllerdir. Ftalosiyanin molekülünün merkezini oluşturan isoindolin hidrojen atomları, metal iyonlarıyla kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar.

Metalli ftalosiyaninlerin eldesinde metal iyonunun template etkisi ürün verimini arttırdığından, metalli ftalosiyaninlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyaninlere göre daha yüksek olmaktadır.

Metal atomunun ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri üzerindeki önemi büyüktür. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygunsa molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından büyük ya da küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır.

Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere ikiye ayrılırlar. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyon sonucunda metal iyonu molekülden ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Lityum ftalosiyanin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin elde edilir. Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Bunlar vakumda 400-500°C sıcaklıkta bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın çok kararlı olması

ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden nitrik asit dışında anorganik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz.

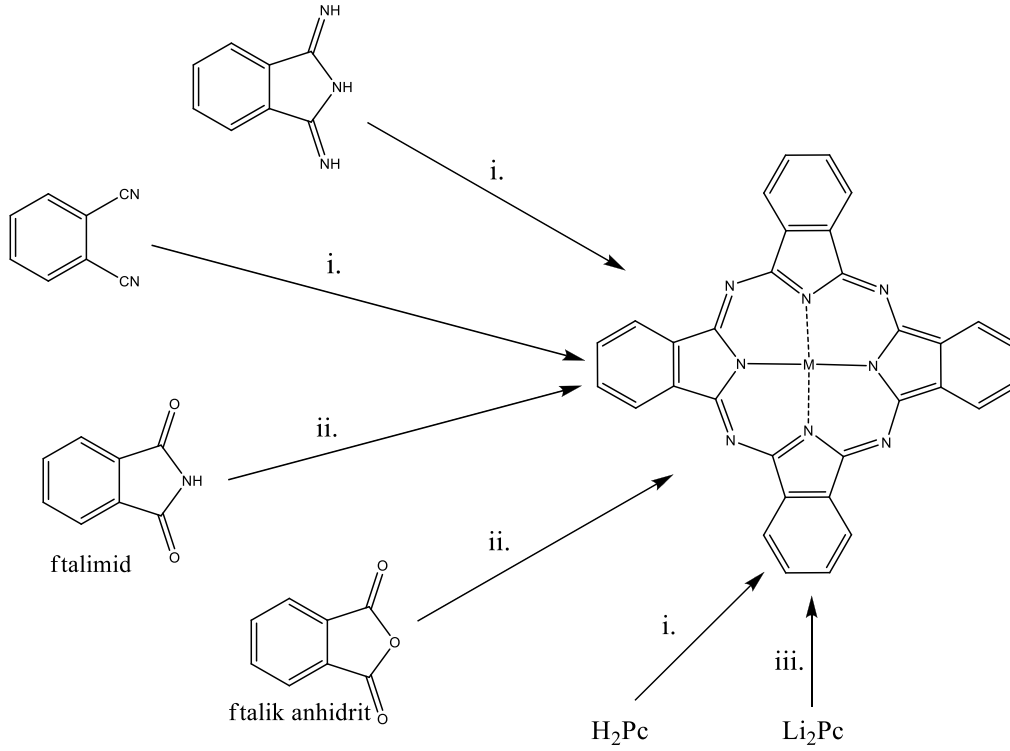
Ftalosiyanınların hepsi nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiklerinde, yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler.

2.4 Ftalosiyanınların genel sentez yöntemleri

Ftalosiyanınların sentezi uygun *o*-disüstitüe benzen türevinin solvent ile veya solventsiz ortamda siklotetramerizasyonu ile gerçekleştirilir. Pentanol veya 2-(dimetilamino)etanol gibi solventler çokça kullanılır. Verimi arttırmak için kullanılan DBU, DBN ya da susuz NH₃ gibi bazik katalizörler *o*-disüstitüe benzen türevlerinin bir eriyik fazda ya da çözücü içinde siklotetramerleşmesinde etkili maddelerdir [21].

2.4.1 Metalli ftalosiyanın sentezi

Birçok metalli ftalosiyanın, siklotetramerleşme için kalıp (temlate) etkisi oluşturacak metal iyonu kullanılarak ftalonitrilden veya diiminoizoidindolinden direkt olarak hazırlanır. Geçiş metali kullanıldığında sülfürik asit dahi kullanılsa metal iyonu uzaklaştırılmaz. Reaksiyon koşulları başlangıç maddelerinin süstitüentlerine olduğu kadar metale bağlı olarak da değişir. Bakır(II) asetat veya çinko(II) asetat gibi bir metal tuzu ve üre gibi bir azot kaynağı ile birlikte ftalikanhidrit ya da ftalimid de sentezler için başlangıç maddesi olabilir. Metalsiz ya da lityum ftalosiyanın (Li₂Pc) ile uygun bir metal tuzu arasındaki reaksiyonlarla da birçok metalli ftalosiyanın elde edilebilir.

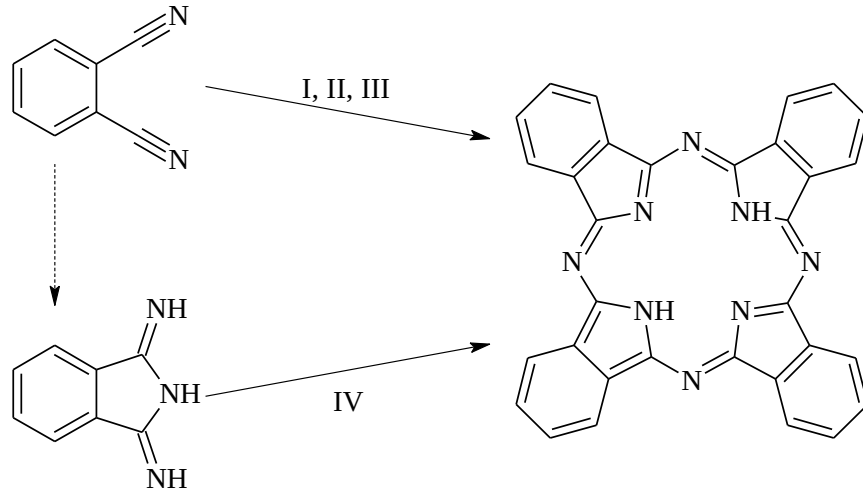


Şekil 2.7: MPc'nin Sentez Şeması:Başlangıç maddeleri ve şartlar, i. Metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde (kinolin gibi) ısıtma, ii.Üre ve metal tuzu varlığında yüksek kaynama noktasına sahip çözücü ile ısıtma, iii. Metal tuzu ile etanolde ısıtma

Metalsiz ftalosiyeninlerin birçok organik çözücünde çözünmemesi yüzünden metallemenin tamamlanması için kloronaftalen ya da kinolin gibi yüksek kaynama sıcaklığına sahip aromatik çözücülerin kullanılması gerekir. Li-Pc kompleksinin aseton ve etanolde çözünmesinden dolayı metalli ftalosiyenin ürünü, metal-iyon yer değiştirme reaksiyonu tamamlanmasıyla kolayca elde edilir.

2.4.2 Metalsiz ftalosiyeninlerin sentezi

Metalsiz ftalosiyenin eldesi için alkali ve toprak metalli ftalosiyeninlerin asitlere karşı hassasiyetinden yararlanılır. Merkez metal atomları asit protonuyla kolaylıkla yer değiştirirler. Asitle muamele sonucu metal iyonu koparak yerine protonlar geçer. Li veya Na alkoksiler kullanıldığı zaman asit veya su ile muamelesinde kolaylıkla serbest baza dönüşürler. Solventsiz hazırlama 200 °C'de eriyik fazda hidrokinon gibi indirgeme ajanı ve ftalonitril ile gerçekleşir.



Şekil 2.8: Metallsiz ftalosiyanin sentez yöntemleri

Metot I: ftalonitril ve baz kullanarak metallsiz ftalosiyanin

N,N-dimetilamino-etanol (DMAE) gibi bazik bir çözücü veya n-pentanol içerisinde NH_3 , DBU veya DBN gibi bir baz kullanılarak ftalonitrilin ısıtılmasıyla siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucunda metallsiz ftalosiyanin sentezlenebilir.

Metot II: Merkez metal atomunun çıkartılması ile metallsiz ftalosiyanin

Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Be^{2+} , Ag^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Sb^{2+} gibi merkez atomlu ftalosiyaninlerin asit ile muamelesi sonucunda merkez iyonun halkadan çıkmasıyla metallsiz ftalosiyanin sentezlenir. Primer alkol (pentan-1-ol) içinde lityum, sodyum veya magnezyum alkoksit çözeltisinde ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile metalli ftalosiyanin sentezlenir. Asit ile muamelesi sonucunda ise metallsiz ftalosiyanin türevine geçilir. Bu metoda Linstead metodu denilmektedir.

Metot III: İndirgeyici kullanılarak ftalonitrilden metallsiz ftalosyanin

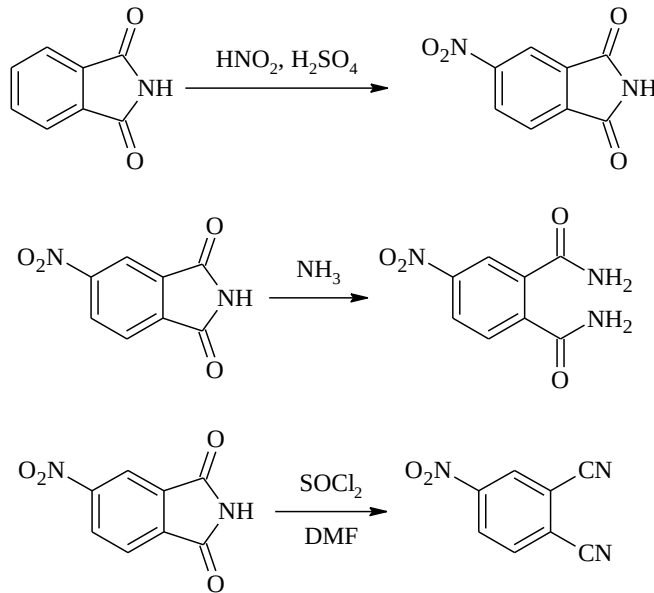
Ftalonitrilden siklotetramerizasyonla metallsiz ftalosiyanin eldesi için iki elektron ve iki proton gerekmektedir. Bu hidrokinon veya 1,2,3,6-tetrahidropiridin gibi uygun organik indirgeyicilerle, ftalonitrilin eridiği sıcaklıkta ($>180\text{ }^\circ\text{C}$) sağlanabilir.

Metot IV: Diiminoizoidolinden metallsiz ftalosiyanin

Ftalonitrile amonyak katılarak elde edilen 1,3-diiminoizoidolinin tetramerizasyonu DMAE çözeltisinde kaynatılarak gerçekleştirilir.

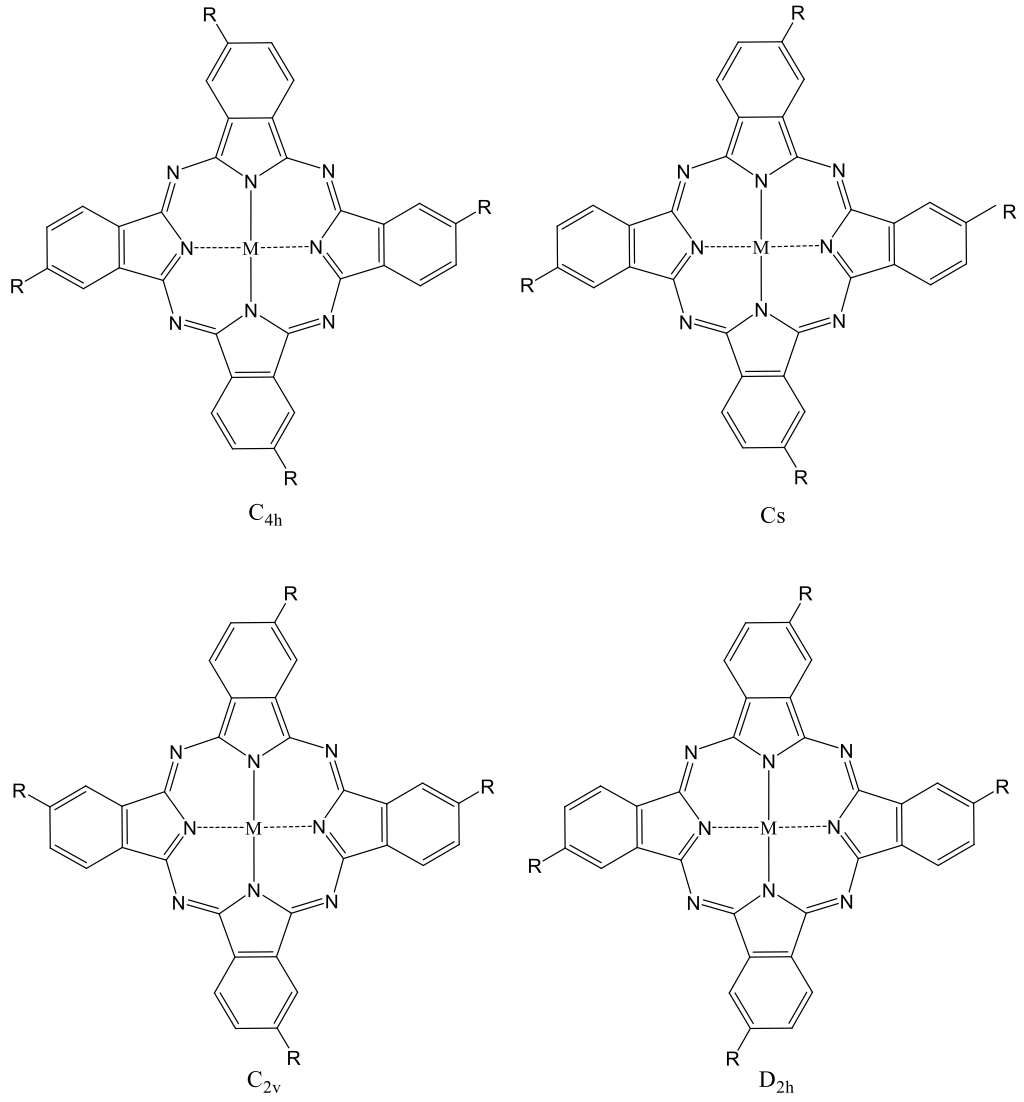
2.4.3 Tetrasüstitüe ftalosiyenin sentezi

Tetrasüstitüe ftalosiyeninler süstitüentlerin makrosiklik yapıdaki pozisyonuna göre periferel ve periferel olmayan olmak üzere ikiye ayrılır. Periferel konumda tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin sentezinde en çok kullanılan yöntem, ftalimidden çıkılarak 4-nitroftalonitril bileşğinin üç kademe sonunda sentezlenmesi ve bu bileşğın baz katalizli ortamda nükleofilik yerdeğıştirme reaksiyonudur (Şekil 2.9) [22]. 4-nitroftalonitril, DMSO veya DMF gibi kuvvetli polar bir çözücü içinde çeşitli nükleofillerle reaksiyona girebilir. Nükleofillerdeki asidik proton Na_2CO_3 veya K_2CO_3 gibi bir baz yardımıyla koparılır ve bu aşamada nükleofil halkaya saldırarak nitro grubu sodyum nitrit şeklinde ayrılır [9,23].



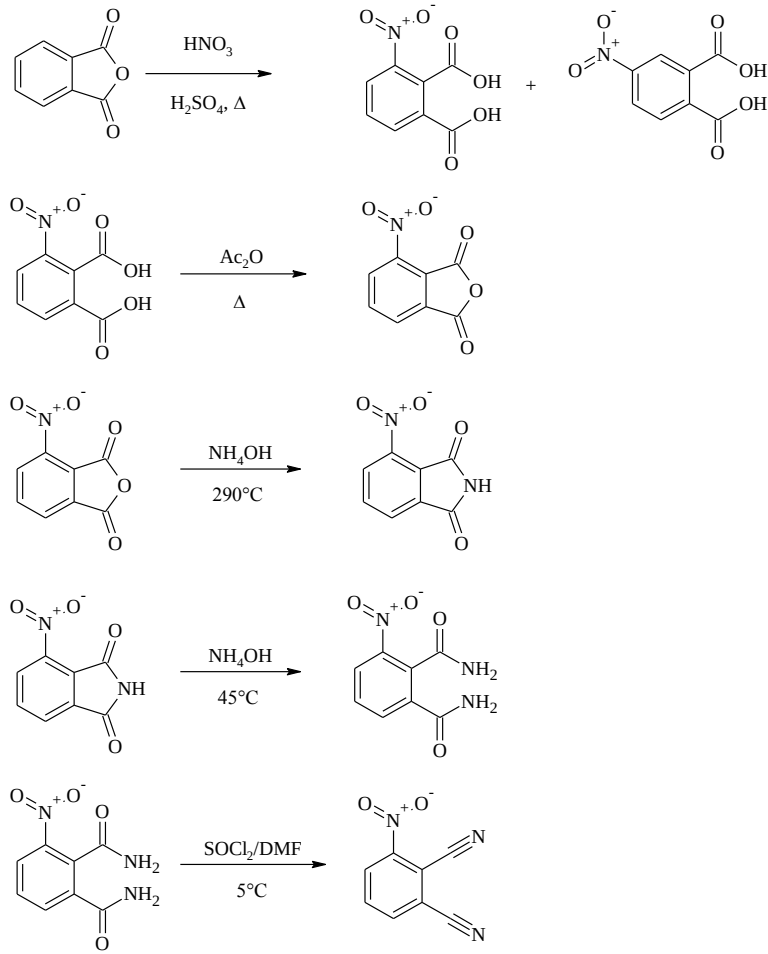
Şekil 2.9: 4-Nitroftalonitril sentezi

Tetra-süstitüe ftalosiyeninlerin sentezinde monosüstitüe bir başlangıç maddesinin siklotetramerizasyonu sonucunda D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} ve C_s simetrilerinde dört izomer karışımı istatistiki olarak 4:2:1:1 oranında yapısal izomeri karışım şeklinde elde edilir.(Şekil 2.10). Bu izomerlerin ayrılmasında kromatografik yöntemler kullanılabilmektedir bununla beraber izomer karışımlarını çözünürlük ve agregasyon özelliklerinin birbirine çok benzer olması nedeni ile birbirinden ayırmak genellikle oldukça güçtür. İzomer karışımlarının kristal düzeni çözünürlüğü arttırmaktadır. Bununla beraber çok düzenli hacimli malzeme yada ince film oluşumu için izomer varlığı dezavantaj oluşturmaktadır.



Şekil 2.10: Tetrasüstitüe Ftalosiyanınin Yapısal İzomerleri

Periferal olmayan tetrasüstitüe ftalosiyanınler, periferal tetrasüstitüe türevlerine göre nispeten daha yenidir; bu amaçla 3-nitroftalonitril bileşiği sıklıkla kullanılmakta ve benzer şekilde baz eşliğinde nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu ile non periferal tetrasüstitüe ftalosiyanınler sentezlenebilmektedir (Şekil 2.11) [24-26].

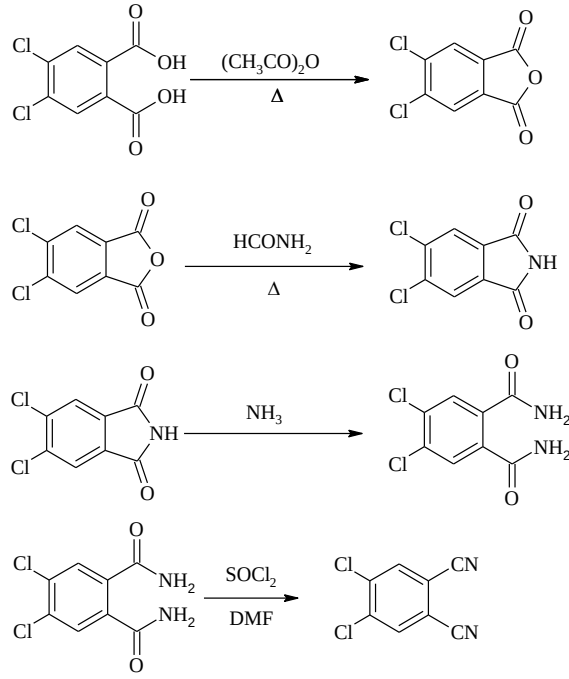


Şekil 2.11: 3-Nitroftalonitrilin sentezi

2.4.4 Oktasüstitüe ftalosiyenin sentezi

Periferal konumda sekiz adet süstitüent içeren ftalosiyeninler iki yöntemle elde edilebilmektedir. İlk yöntemde, o-ksilen bileşiği bromlanarak 4,5-dibromo-o-ksilen elde edilmekte, bunun N-bromosüksinimid ile bromlanması sonucunda 1,2-bromometil-4,5-dibromobenzen sentezlenmektedir. Primer alkil grupları, uygun nükleofillerle reaksiyona sokularak süstitüe edilmekte, ardından Rosenmund-Von Braun sentezi ile benzen halkasına bağlı bromo grupları nitrile dönüştürülmektedir [27].

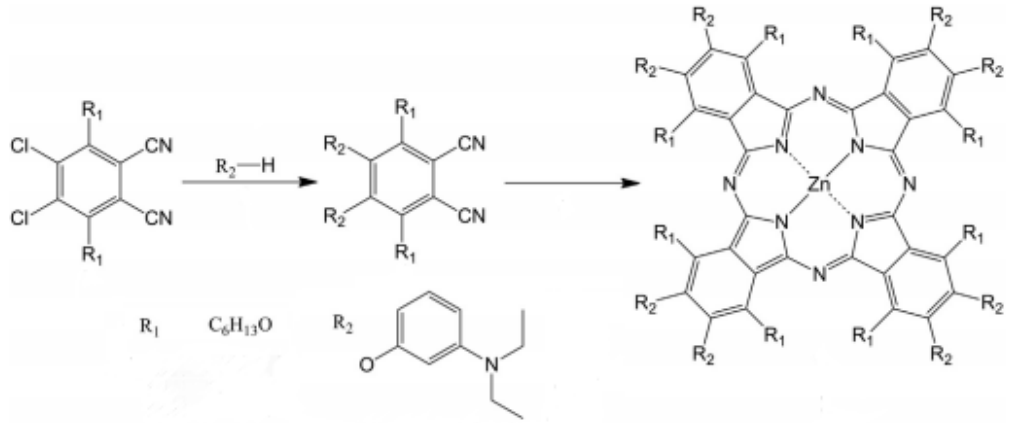
İkinci yöntemin reaksiyon verimi daha yüksek olduğu için daha çok tercih edilmektedir. Bu yöntemde, başlangıç maddesi olarak 4,5-dikloroftalik asitten yola çıkılmakta ve dört adımda 4,5-dikloroftalonitril sentezlenmektedir (Şekil 2.12) [21]. Bu bileşiğin sentezi için disüstitüe ftalonitril, 4-nitroftalonitrille aynı koşullarda reaksiyona sokulmaktadır.



Şekil 2.12: 4,5-Dikloro ftalonitril sentezi

2.4.5 Hekzadekasüstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

Periferal ve periferal olmayan konumlardan sekizer adet süstitüent içeren bu ftalosiyeninlerin çıkış maddesi olarak 3,6-dihidroksi-4,5-dikloro ftalonitril bileşiği kullanılır. Uygun reaktiflerle oluşturulan tetrasüstitüe ftalonitril bileşeginden hedef moleköl sentezlenir (Şekil 2.13) [28-29].

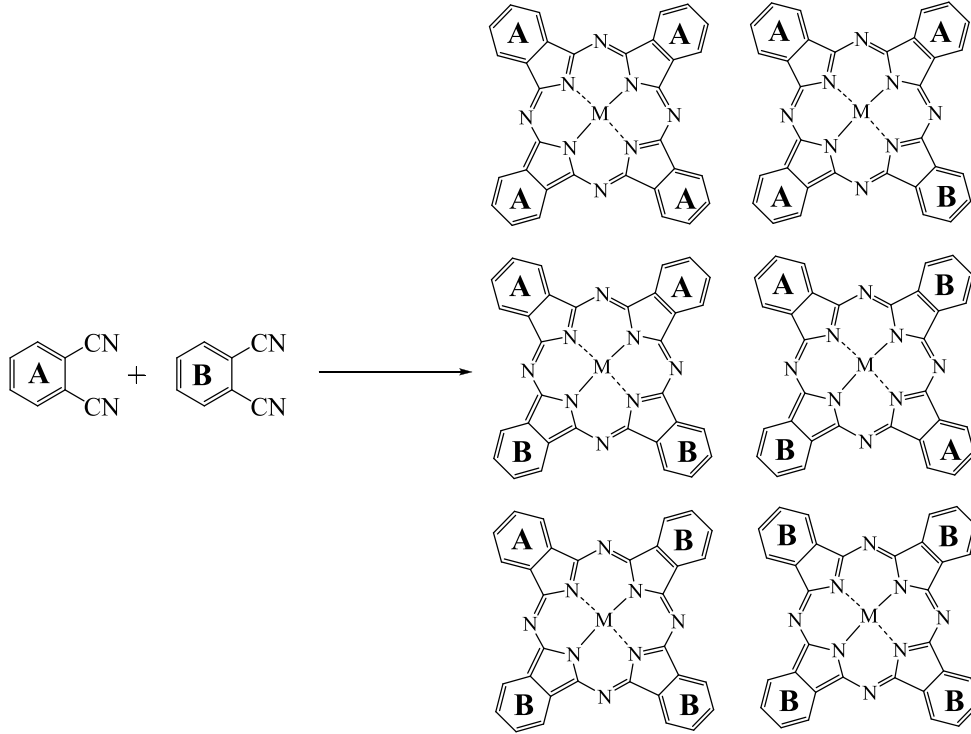


Şekil 2.13: Hekzadekasüstitüe ftalosiyenin sentezi

2.4.6 Asimetrik süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

Asimetrik ftalosiyeninlerin sentezinde genellikle A ve B gibi iki farklı başlangıç maddesinden yola çıkılarak AAAA, AABB, ABAB, ABAB, AAAB ve ABAB gibi iki farklı izoindolin ünitesi içeren altı farklı madde karışımı oluşur (Şekil 2.14).

Hedeflenen ürünün türüne göre farklı sentez yöntemleri uygulanmaktadır. Bunlar, istatistiksel kondenzasyon yöntemi, subftalosiyenin yaklaşımı ve polimer destekli sentez yöntemidir.



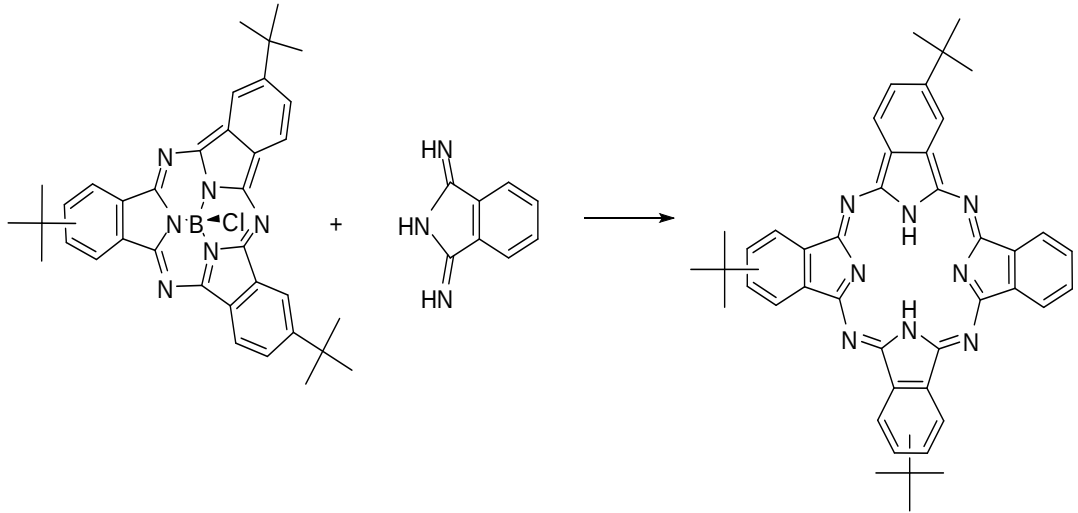
Şekil 2.14: İki farklı başlangıç maddesinden asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi

2.4.6.1 İstatistiksel kondenzasyon yöntemi

Temelde seçiciliği olmayan bu yöntemde altı farklı ürün elde edilmekte, istenilen makro halkayı ayırmak kromatografik teknikler kullanılmaktadır. Bu yöntem kullanılarak seçilmiş bir ürüne ulaşılamaz, ancak hedeflenen ürünün verimini arttırmaya çalışılır. İstatistiksel kondenzasyon, genellikle bir farklı ve üç aynı izoindol birimlerini içeren (AAAB veya BAAA) ftalosiyeninlerin hazırlanması için kullanılmaktadır [30]. Aynı reaktiviteye sahip iki ftalonitril türevinin 3:1 oranında reaksiyona sokulmasıyla A_4 33 %, A_3B 44 % ve diğer çapraz kondenzasyon ürünleri ise 23 % oranında elde edilirler. Genellikle 3:1 molar oranı istenilen ürün 10-20 % verimle sentezlenmektedir [31].

2.4.6.2 Subftalosiyenin yöntemi

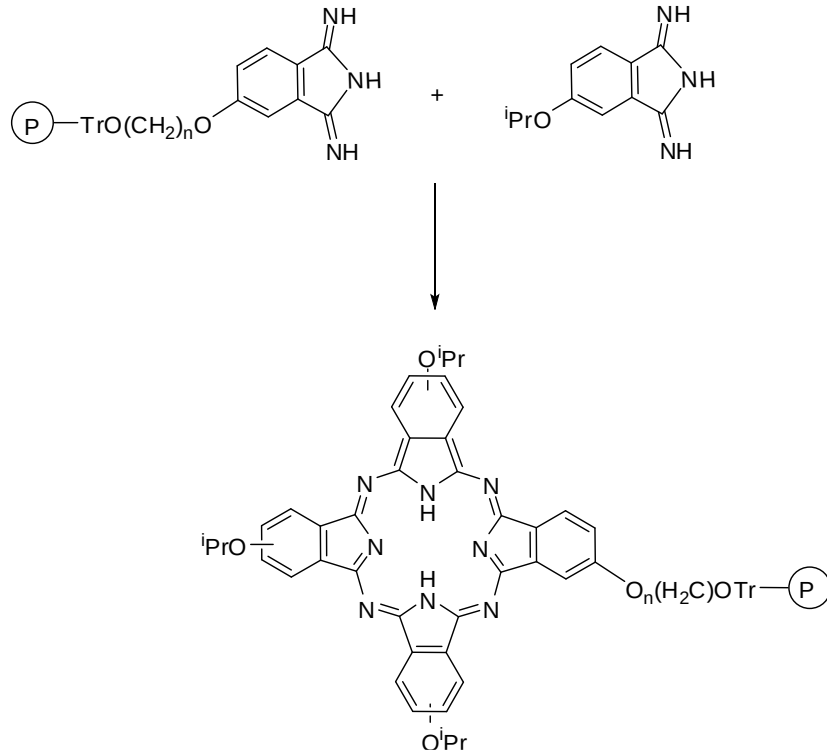
Asimetrik süstitüe ftalosiyeninlerin hazırlanmasında kullanılan yöntemlerden biride subftalosiyenin yöntemidir[32]. AAAB yapısındaki asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi için kullanılan bu yöntem ilk defa Kobayashi ve grubu tarafından 1990 yılında uygulanmıştır (Şekil 2.15) [33].



Şekil 2.15: Subftalosiyanin yöntemi ile asimetrik ftalosiyanin sentezi

2.4.6.3 Polimerik destek yöntemi

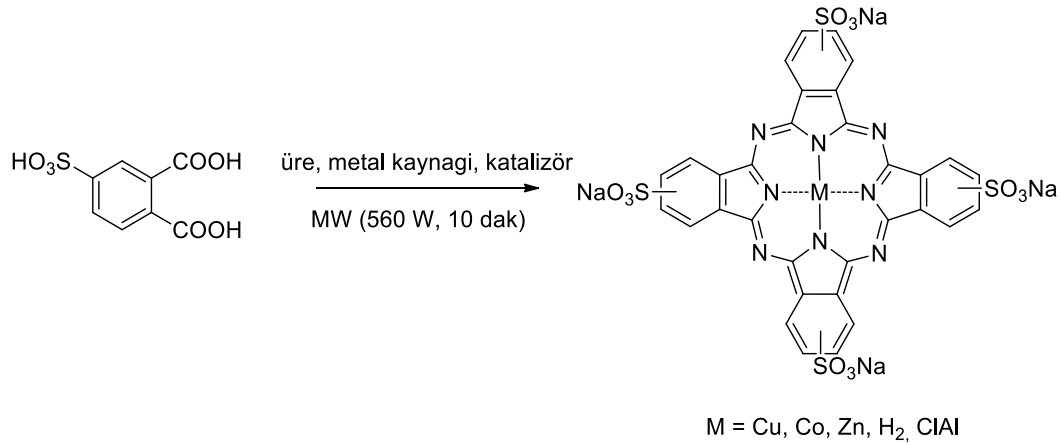
AAAB yapısındaki asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi için kullanılan yöntem Leznoff ve Hall tarafından geliştirilmiştir (Şekil 2.16) [34]. Bu metotta, bir diiminoizoindolin veya ftalonitrilin (B) çözünmeyen bir polimere bağlanması sağlanıp farklı bir diiminoizoindolin (A) ile reaksiyonu sağlanır. Daha sonra hedeflenen asimetrik yapı polimer desteğinden kopartılır, verim yaklaşık 20-25 % civarındadır.



Şekil 2.16: Polimerik destek yöntemiyle asimetrik süstitüe ftalosiyanin sentezi

2.4.7 Ftalosiyanin sentezinde mikrodalga yönteminin kullanımı

Ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi için bilinen klasik sentez yöntemlerinin yanı sıra yeni sentez yöntemleri geliştirmek için yapılan çalışmalar mevcuttur. Daha kolay, daha ekonomik, daha kısa sürede ve daha verimli reaksiyonlar geliştirmek amacıyla yeni yöntemler araştırılmaktadır. Mikrodalga (MW) enerjisi kullanılarak yapılan reaksiyonlar bu yöntemlerin başında yer almaktadır. Mikrodalga enerjisi 1980'li yılların ortalarından itibaren kimyasal reaksiyonlarda kullanılmaktadır ve bu şekilde kimyasal reaksiyonlar daha kısa sürede ve yüksek verimli olarak gerçekleştirilmektedir. Ayrıca mikrodalga enerjisinin kullanıldığı yöntemle reaksiyonlar çözücüsüz ortamda gerçekleştirilebilmekte ve böylece oluşan ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir (Şekil 2.17) [35-38].



Şekil 2.17: Mikrodalga sentez yöntemiyle ftalosiyanin sentezi

2.5 Ftalosiyaninlerin bazı kullanım alanları

2.5.1 Boyar madde

İlk olarak 1907 yılında sentezlenen ftalosiyaninden sonra 1927'de İsviçre'de iki araştırmacının çalışmaları sırasında tesadüf eseri bakır ftalosiyanin, bakır naftalosiyanin ve oktametil bakır ftalosiyanin bileşiklerini sentezlemişlerdir. Ancak bu renkli maddenin gerçek keşfi sadece beyaz renkli ürünün oluşması beklenen reaksiyon balonunda mavi renkli bir maddenin oluşması ile Scottish Dyes şirketi tarafından yapılmıştır. Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismi ile bakır ftalosiyanin ilk kez 1953 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır (Şekil 2.6).

Mükemmel yeşil ve mavi renklere sahip ftalosiyaninler tekstil dışında inkjet, dolmakalem mürekkeplerinde, metal ve plastik yüzeylerin renklendirilmesinde ve

kağıt endüstrisinde kullanılmaktadır. Günümüz endüstrisinin gittikçe artan talebini karşılamak üzere yılda binlerce ton ftalosiyenin yeşil ve mavi boyar madde olarak üretilmektedir.

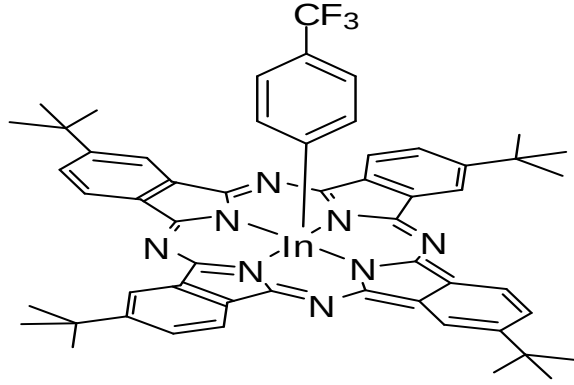
2.5.2 Katalizör

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonda katalizör olarak görev yapar. Metalli ftalosiyaninlerin katalizlediği pek çok tepkime, tepkenler ve metalli ftalosiyanin katalizörünün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Ayrıca, metalli ftalosiyaninin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizörün geri kazanımının kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır.

Ftalosiyanin bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallerle ftalosiyanin oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği artmaktadır. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir veya kobalt ftalosiyaninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır.

2.5.3 Nonlineer optik cihazlar

Optiğin bir dalı olan non-lineer optik, ışığın nonlinear ortamdaki davranışını incelemektedir. Günümüzde nonlinear optik cihazların gelişiminde yarı iletken kuantum yapıları cihazlar baskın olmasına rağmen ftalosiyaninli cihazlar da ağırlığını artırmaya başlamışlardır. Ftalosiyaninler yüksek oranda konjuge makrohalkanın delokalize π elektronlarından kaynaklanan yüksek nonlinearite gösterirler. Bu kullanım alanında ftalosiyaninlerin başta telekomünikasyon olmak üzere elektronik sektörler de yıldızı parlamaktadır (Şekil 2.18).



Şekil 2.18: NLO Özellik Gösteren İndiyum Ftalosiyanin

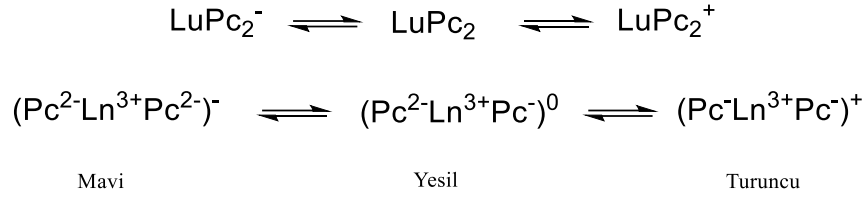
2.5.4 Optik veri depolama

Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağırılmasıdır. Ftalosiyaninler çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için uygunlukları yüzünden bu alanda çok geniş bir kullanıma sahiptir. İnce film haline getirilen ftalosiyanin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir [40,41].

2.5.5 Elektrokromik görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alan uygulandığında malzemenin renginin değiştiği tersinir işlemlerdir. Elektrokromik malzemeler pencerelerden geçen ışığın ve ısıнын miktarını kontrol etmek için kullanıldıkları gibi, otomobil endüstrisinde de farklı hava koşullarında aynaların renginin otomatik olarak değişiminde kullanılmaktadırlar.

Elektrokromik özellik gösteren ftalosiyaninler, görüntü panolarında ve akıllı malzemelerin yapımında da kullanılmaktadırlar. Nadir toprak elementlerinin bisftalosiyanin bileşikleri en çok kullanılan elektrokromik ftalosiyaninlerdir. LnPc_2 genel formülüyle gösterilen nötral yeşil renkli üründen, LnHPc_2 formülü ile gösterilen mavi renkli ürüne geçilebilir. Bisftalosiyaninin indirgenme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{LnPc}^{1-}]$ oldukça farklı spektral, elektrokromik, elektrokimyasal ve manyetik özellikler göstermektedir. Bu özellikler, molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanin halkasının π -elektron sistemleri arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde gösterilebilmektedir [42].



Şekil 2.19: LnPc₂ molekülünün elektrokromik dönüşümleri

2.5.6 Moleküler yarı iletken olarak kullanımı

Ftalosiyanimler yarı iletken malzemelerdir ve optik alanda sahip oldukları potansiyel özelliklerinden dolayı çok geniş bir alanda kullanım alanı bulmaktadırlar. Ftalosiyanimlerin yarı iletken özellikleri, kimyasal yapıları, ftalosiyanim halkasına bağlı bulunan süstitüe gruplar, merkez metal atomu ve konjuge sistemlerine göre değişiklik göstermektedir. Ftalosiyanim molekülleri UV-vis bölgede çok iyi optik absorpsiyon özellik göstermektedirler. Bir çok metal ftalosiyaniminin çok iyi optik absorpsiyon göstermesi ve 600-700 nm bölgesinde emisyon spektrumu verdiğinin bulunmasıyla, bu alanda optik genişleme için uygun maddelerdir. Buna ek olarak refraktif indeksdeki değişimler ftalosiyanimlerin kontrollü optik özellikleri için önemlidir.

2.5.7 Sıvı kristal

Keşfinden 80 yıl sonra 1960'lı yılların ortalarında bilim adamları, elektriksel bir yük uygulaması altında sıvı kristalin, içerisinden geçirilmekte olan ışığın özelliklerini değiştirdiğini tespit etmişlerdir. Bu keşif sıvı kristal malzemenin görüntü oluşturma denemelerinde kullanılmasına neden olmuştur. Bu maddeler aynı anda katının ve sıvının fizikokimyasal özelliklerini gösterebilmektedirler. Ancak onları sıradan sıvılardan farklı kılan özellik moleküllerin yapısıdır. Sıvı kristallerin molekülleri uzun ve incedir. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, havacılık sanayinde, bilgisayar ekranları üretiminde, otomotiv sektöründe, kalite kontrol cihazlarının ekranlarında ve daha pek çok sektörde kullanılmaktadırlar.

Sıvı kristal ftalosiyanimlere olan ilginin nedeni bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarıdır.

Kolon şeklindeki sıvı kristal malzemeler, genellikle periferik pozisyonlarında alkil zincirleri taşıyan disk şeklindeki rijit aromatik bir molekülden oluşmaktadırlar [43-45]. Bu tür malzemeler ısıtıldıkları zaman kendiliğinden düzenlenerek moleküler

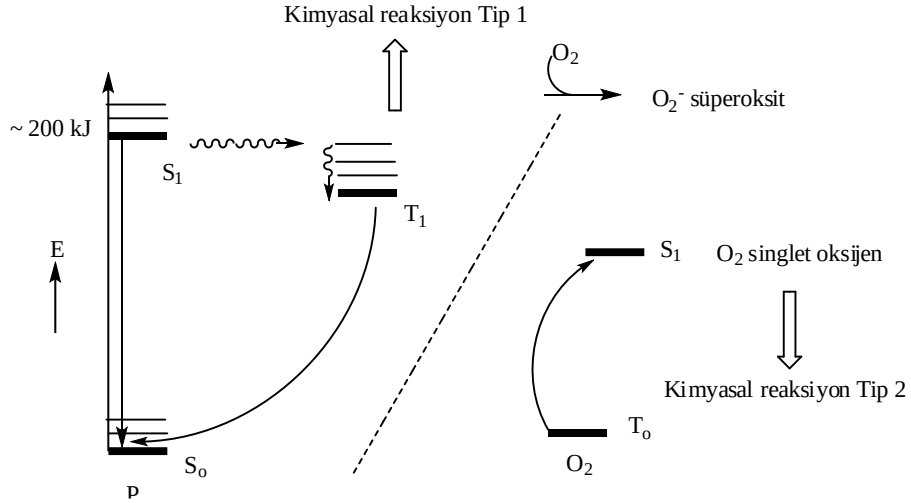
kolonlar oluşturmaktadırlar. Bu durum özellikle elektronik yükün veya ışık enerjisinin anizotropik transferi için önemlidir [46,47]. Dolayısıyla bu tür malzemeler, yarı iletken aletlerde, transistorlerde, güneş hücrelerinde veya ışık yayan diyotlarda kullanılabilmektedirler [48,49].

2.5.8 Fotodinamik terapi

Tıp alanında bir devrim niteliğinde olan fotodinamik terapi (PDT), kanserin cerrahi müdahaleye gerek kalmadan, minimum zarar ile yapılabileceği alternatif bir tedavi yoludur. PDT'nin temelinde, belirli bir dalga boyundaki ışık ile aktif hale gelen bir algılayıcı bulunmaktadır. Etkinleştirici ışık için görünür spektrumun kırmızı bölgesi kullanılmaktadır çünkü kırmızı ışık diğer ışıklara göre dokuya daha derinden etki etmektedir. Kullanılan ışık, ilacı kimyasal olarak aktif hale getirip, sağlıklı hücrelere en az zararı veren kanserli hücreleri ise yok eden oksijenin toksik halinin oluşmasını sağlamaktadır.

PDT diğer cerrahi, radyoterapi ve kemoterapi yöntemlerinden daha avantajlıdır çünkü ışıkla tedaviyi içeren bu yöntemde yan etkiler yoktur. Ancak tek dezavantajı, algılayıcı sağlıklı hücrede yerleşebileceği için hastanın tedaviden sonra belirli bir süre karanlıkta kalması gerekmektedir.

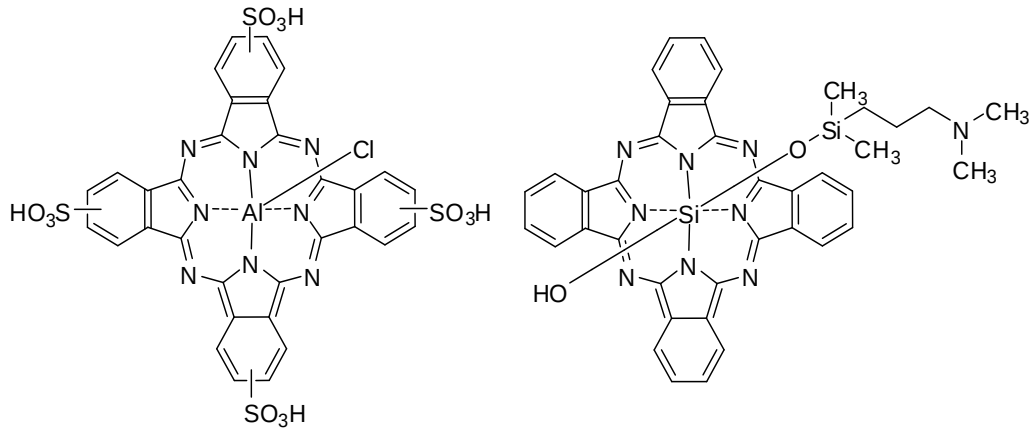
Dokunun yıkımı için Tip 1 ve Tip 2 olmak üzere iki oksidatif mekanizma bulunmaktadır [50]. Bunlardan Tip 1'de algılayıcı, biomolekülle (veya oksijen) etkileşime girmekte ve hidrojen atomu (veya elektron) radikaller oluşturmak için transfer olmaktadır. Tip 2'de ise algılayıcının triplet uyarılmış halinden dioksijen molekülünün triplet ($^3\Sigma_g$) temel haline enerji transferi sonucunda singlet oksijen ($^1\Delta_g$) üretilmektedir (Şekil 2.20).



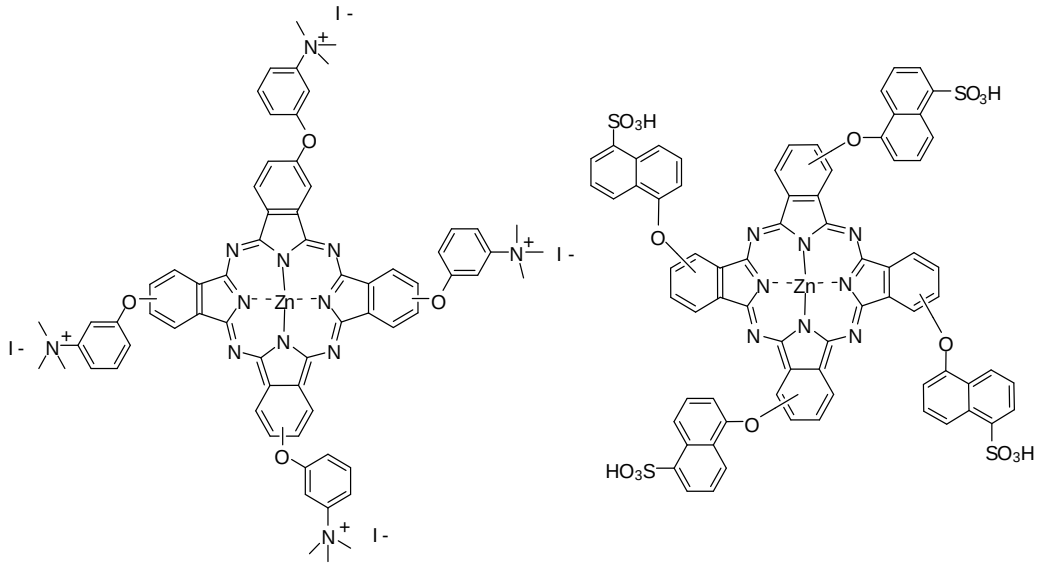
Şekil 2.20: Tip 1 ve Tip 2 Mekanizmaları İçin Modifiye Jablonski Diyagramı (P: porfirin)

PDT’de genellikle porfirin türü malzemeler kullanılmaktadır. Bu tür bileşikler aromatik kararlılıkları, singlet oksijen kuantum verimlerinin yüksek olması ve kırmızı bölgede absorpsiyon yapabilmeleri nedeniyle avantajlıdır. Hematoporfirin (HpD) ve onun daha saf versiyonları olan fotofirin, fotosan ve fotohem gibi birinci jenerasyon olarak adlandırılan bileşikler PDT’de kullanılan ilk maddelerdir. Bu tür birinci jenerasyon algılayıcıların üç dezavantajı vardır. Seçiciliklerinin düşük olması, kırmızı bölgede zayıf absorpsiyon yapmaları (dolayısıyla derinlerde bulunan tümörlerin iyileştirilmesi daha zordur) ve algılayıcıların kompleks karışımları halinde bulunmasıdır.

Ftalosiyanın, çözelti içindeki agregasyon eğilimleri onların algılayıcı kabiliyetlerini azaltmaktadır. Bu sorunu çözebilmek için silikon, germanyum veya kalay ftalosiyaninlere aksial pozisyonlarından belirli ligandlar bağlanmakta veya periferik pozisyonlarından hacimli süstitüentler eklenmektedir (Şekil 2.21). Ayrıca çinko ve aliminyum gibi diamanyetik metaller PDT’de daha fazla tercih edilmektedir (Şekil 2.22). Algılayıcı olarak kullanılacak olan bileşiklerin vücutta daha kolay taşınabilmesi için hem suda hem de yağda çözünmesi gerekir. Son yıllarda bu amaca yönelik olarak asimetrik süstitüe ftalosiyaninler sentezlenmektedir.



Şekil 2.21: Eksenel Pozisyonlarında Süstitüent Taşıyan Fotoalgılayıcı Ftalosiyeninler



Şekil 2.22: Fotoalgılayıcı Çinkoftalosiyeninler

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Ftalosiyanimler, zengin koordinasyon kimyası ve çok çeşitli özellikleri sayesinde yüksek teknoloji malzemesi olabilme yetenekleri ile ilgi çekmektedirler. Malzeme biliminde kendine ciddi bir yer bulan ftalosiyanimler, katalizör, boya, kanser tedavisinde fotodinamik unsur, optik bilgi depolama, likit kristal malzemeler, kimyasal sensör, elektrokromik elemanlar gibi oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptirler.

Süstitüe olmamış metalli ve metalsiz ftalosiyanimlerin çoğu organik çözücü içinde pratik olarak çözünmezler. Bu özellik ftalosiyanimlerin uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Ftalosiyanimler yapısındaki merkez atom ve çekirdeğe bağlı fonksiyonel gruplarla yani süstitüye olmuş halleriyle çözünürlük özelliğine kavuşmakta ve kullanım alanları bu sayede oldukça geniş olabilmektedir. Bağlı grubun yapısında ve pozisyonunda küçük değişiklikler yapılarak da, ftalosiyanimlerin özellikleri istenilen doğrultuda değiştirilebilmektedir.

Bu çalışmada 4-nitroftalonitril bileşiğinden yola çıkılarak karboksifenilsulfanil süstitüe ftalonitrillerin ve ftalosiyanim türevlerinin sentezi ve bu bileşikleri periferik konumlarından türevlendirme amaçlanmıştır. Merkez metal atomu olarak çinko ve kobalt seçilmiştir. Çalışmanın ilk kısmında 4-merkaptobenzoik asit ve 4-nitroftalonitrilin DMF içinde, 4-(karboksifenilsulfanil) ftalonitril (1) bileşiği elde edilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında dinitril bileşiğinin lityum metali ile n-dodekanol içerisindeki siklotetramerizasyonu sonucunda 2,9,16,23-Tetrakis(karboksifenilsulfanil)-ftalosiyanim (2) elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşiğin periferik substitüentleri üzerinde bulunan karboksil asit gruplarının n-dodekanol ile diklorometan içerisindeki reaksiyonu ile esterleşme işlemi yapılarak 2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyanim (3) elde edilmiştir. Bu çalışmanın son aşamasında ise 2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyanim bileşiğinin kobalt ve çinko kompleksleri oluşturularak sırasıyla 2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyanimato çinko (II) (4) ve 2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyanimato kobalt (II) (5) sentezi gerçekleştirilmiştir. Tüm bu türevlerin yapısı IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

4. KULLANILAN MADDELER VE ARAÇLAR

4.1 Kullanılan cihazlar

Infrared Spektrometresi	: Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR
Ultraviyole-Vis. Spektrometresi	: Ati-Unicam UV/ Vis spektrometre UV2
	: Scinco UV/ Vis spektrometre
¹ H NMR Spektrometresi	: Varian Unity Inova 500 MHz
¹³ C NMR Spektrometresi	: Varian Unity Inova 500 MHz
Elementel Analiz	: Carlo-Erba 1106
Kütle Spektrometresi	: Ultima Fourier Transform, Varian 711 spek.
	: Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS spek.

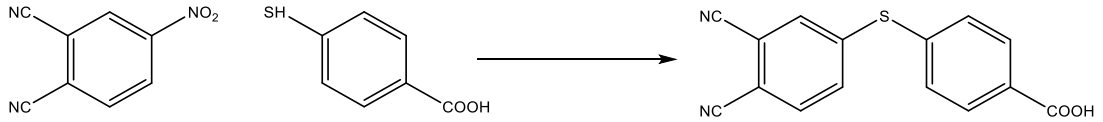
4.2 Kullanılan maddeler

4-nitroftalonitril, potasyum karbonat (K₂CO₃), sodyum sülfat (Na₂SO₄), dietileter, dodekanol, etanol, metanol, dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), hekzan, kloroform (CHCl₃), diklormetan (CH₂Cl₂), çinko(II)asetat, kobalt(II)asetat, tetrahidrofuran (THF), aseton, etil asetat

5. DENEYSEL KISIM

5.1 4-(karboksifenilsulfanil)-ftalonitril sentezi (1) [51]

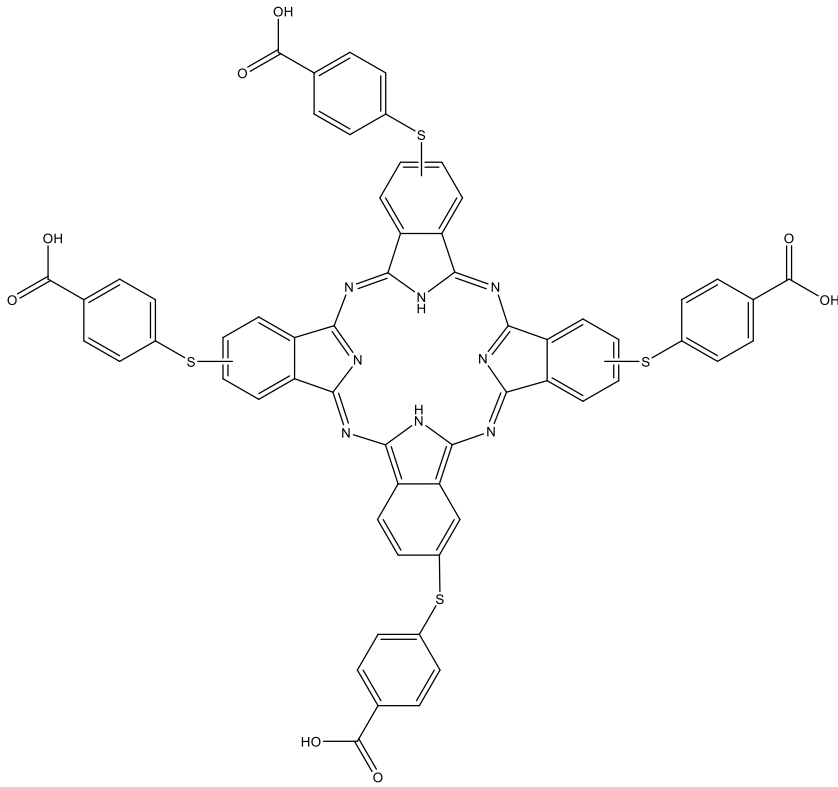
0.50 g. 4-nitroftalonitril (2.89 mmol) ve 0.47 g. (3.05 mmol) 15 ml kuru DMF içerisinde çözülür. 2.1 g. (15.25 mmol) susuz K_2CO_3 ilk iki saatte reaksiyon karışımına porsiyonlar halinde ilave edilir. Reaksiyon 60 °C’de 3 saat devam ettirilir. Bu sürenin sonunda 100 ml buzlu suya dökülen karışıma hidroklorik asit eklenerek pH değeri 1’e ayarlanır. Oluşan çökelti süzülür ve nötralleşinceye kadar saf su ile yıkanır. Elde edilen krem renkli ham ürün metanol-su karışımında kristallendirilir. Oluşan ürün polar çözücülerde çözünmektedir. Verim : 0.70 g. (%86.5). Bileşiğe ait IR, 1H NMR spektrumları ektedir.



Şekil 5.1: 4-(karboksifenilsulfanil)-ftalonitril

5.2 2,9,16,23-Tetrakis(karboksifenilsulfanil)-ftalosiyenin (2) [51]

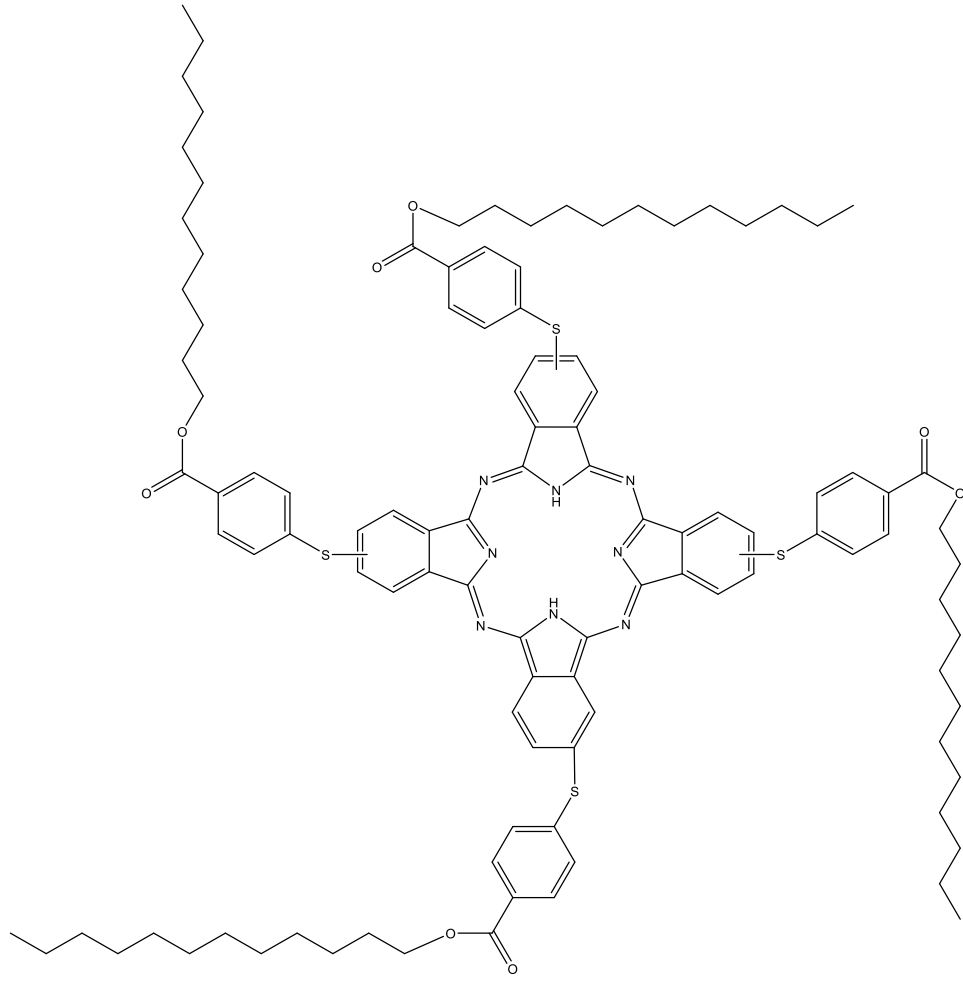
0.28 g. (1 mmol) 4-(karboksifenilsulfanil) ftalonitril (1), 10 ml kuru n-dodecanol içerisinde N_2 altında 140 °C’ de karıştırılır. 15 dakika sonra reaksiyon ortamına 0.07 g. (10.30 mmol) elementel lityum ilave edildiğinde ise karışım yeşil renk olur. 1 saat süre ile riflaks ettirilen reaksiyon daha sonra ilk olarak oda sıcaklığına soğutulur ve sıcak etanol ile seyreltilir. Ardından hidroklorik asit eklenip asitlendirilir. Oluşan çökelti santrifüjlenip önce su ardından etanol ve aseton ile yıkanıp kurutulur. Mavimsi-yeşil renkli madde sadece DMF, DMSO ve piridin’ de çözünmektedir. Verim: 0.11 g. (% 39) Bileşiğe ait IR ve 1H NMR spektrumları ektedir. $C_{60}H_{34}N_8O_8S_4$ (1123.2 g/mol)



Şekil 5.2: 2,9,16,23-Tetrakis(karboksifenilsulfanil)-ftalosiyenin

5.3 2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyenin (3) [52]

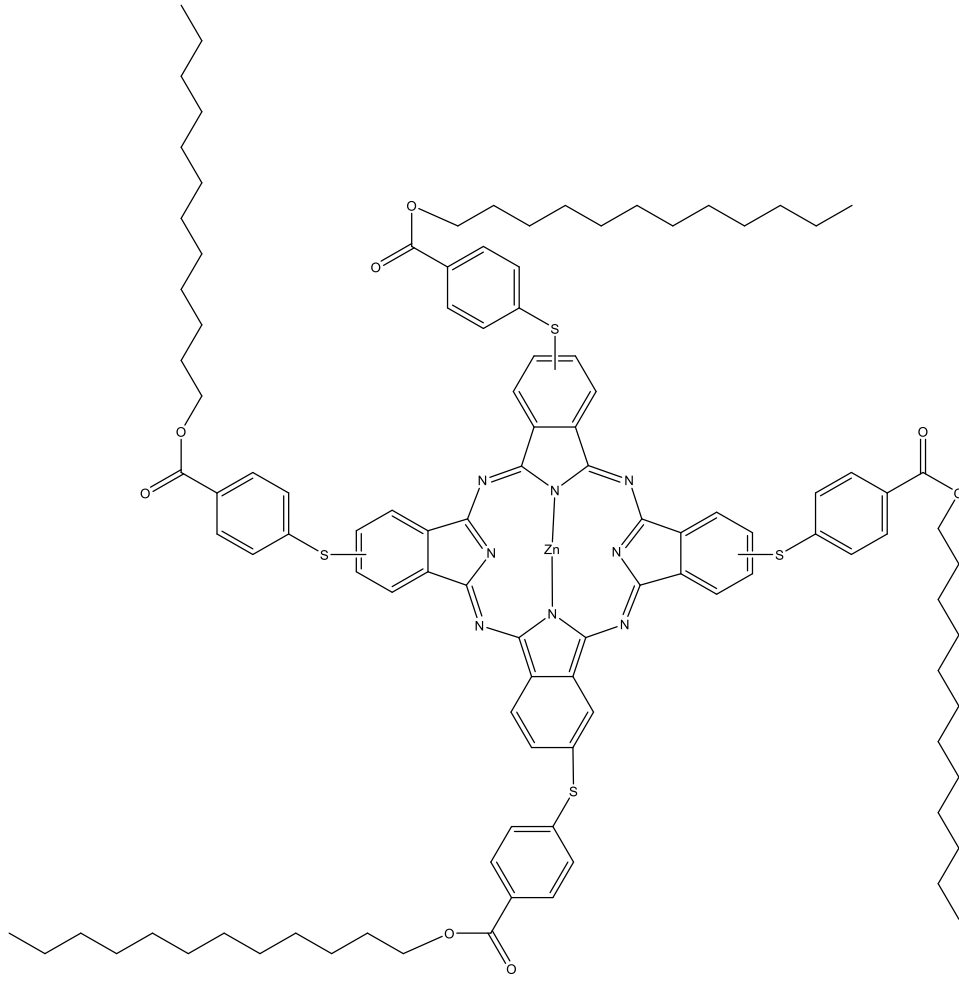
0.11 g. (0.1 mmol) 2,9,16,23-Tetrakis(karboksifenilsulfanil)-ftalosiyenin (2), 0.041 g. (0.2 mmol) DCC, 0.075 g. (0.2 mmol) n-dodekanol ve 0.024 g. (0.2 mmol) DMAP karışımı kuru DCM içerisinde bir gece boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Oluşan yeşil ürün kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır (CHCl_3). Oluşan ürün kloroform, diklorometan, hekzan gibi apolar çözücülerde çok iyi çözünmektedir. Verim: 0.048 g. (% 27) Bileşiğe ait IR, ^1H NMR, UV-vis ve MALDI-TOF spektrumları ektedir. $\text{C}_{108}\text{H}_{130}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4$ (1796.5 g/mol)



Şekil 5.3: 2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyenin

5.4 2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyaninato çinko (II) (4)

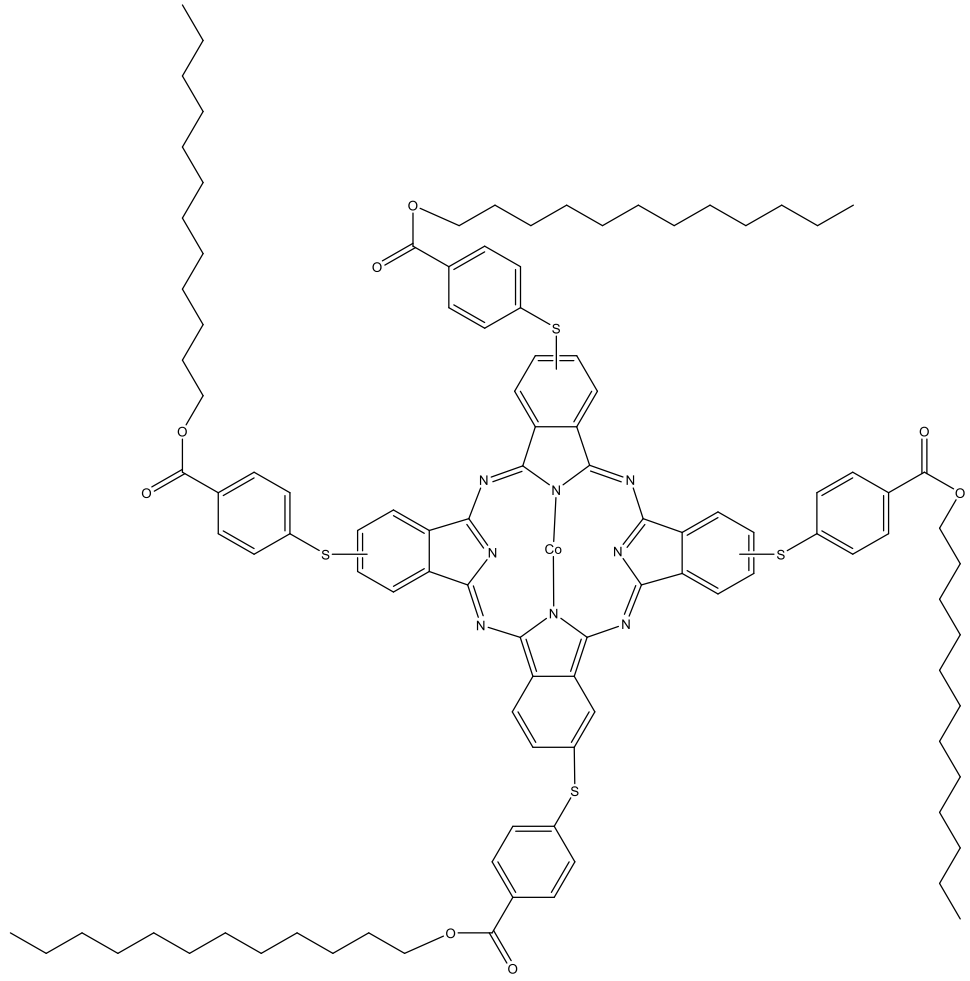
0.054 g. (0.03 mmol) 2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyenin (3) ile 0.011 g. (0,06 mmol) kuru çinko (II) asetat 3 mL DMF içinde 140 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırılır. Oluşan yeşil renkli madde sırasıyla DMSO, etanol ve aseton ile yıkanarak saflaştırılır. Verim: 0.045 g. (% 81) Bileşiğe ait IR, UV-vis ve MALDI-TOF spektrumları ektedir. $C_{108}H_{128}N_8O_8S_4Zn$ (1859,9 g/mol)



Şekil 5.4: 2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyanimatoçinko (II)

5.5 2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyanimato kobalt (II) (5)

0,054 g (0,03 mmol) 2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyanimato (3) ile 8,0 mg. (0,06 mmol) kuru kobalt (II) klorür 3 mL DMF içinde 140 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırılır. Oluşan yeşil renkli madde sırasıyla DMSO, etanol ve aseton ile yıkanarak saflaştırılır. Verim: 0.049 g. (%89) Bileşiğe ait IR, UV-vis ve MALDI-TOF spektrumları ektedir. $C_{108}H_{128}N_8O_8S_4Zn$ (1853,4 g/mol)



Şekil 5.5: 2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyaninatokobalt (II)

6. SONUÇ VE YORUMLAR

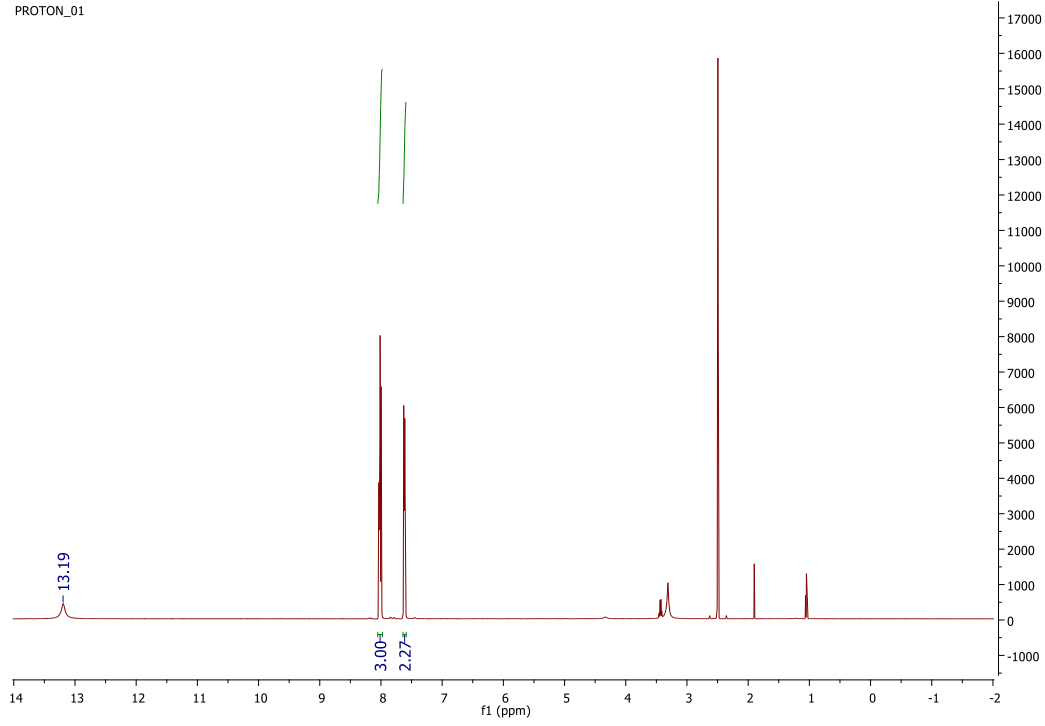
Bu çalışmada periferik konumlarında ester grubu bulunduran yeni ftalosiyanınların sentezlenmesi amaçlanmıştır. 4-(karboksifenilsulfanil)-ftalonitril (**1**) bileşiği başlangıç maddesi olarak seçilmiştir. (**1**) bileşiği, susuz K_2CO_3 varlığında 4-nitro ftalonitril bileşiği ile 4-merkaptobenzoik asit kuru DMF içerisindeki reaksiyonundan literatüre göre hazırlanmıştır [51].

Hazırlanan (**1**) numaralı bileşik ve istenilen alkali metal veya metal tuzlarıyla hedeflenen 2,9,16,23-Tetrakis(karboksifenilsulfanil)-ftalosiyanın (**2**), 2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyanın (**3**), 2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyanınato çinko (II) (**4**), 2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyanınato kobalt (II) (**5**) sentezlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapısı IR, UV-Vis, kütle, 1H NMR, spektrumları alınarak aydınlatılmıştır.

6.1 4-(karboksifenilsulfanil)-ftalonitril

(**1**) bileşiği, susuz K_2CO_3 varlığında 4-nitro ftalonitril bileşiği ile 4-merkaptobenzoik asit kuru DMF içerisindeki reaksiyonundan literatüre göre hazırlanmıştır [51]. Bileşiğin 1H NMR spektrumu incelendiğinde karboksilli asite ait protonun 13 ppm'de çıktığı gözlenmiştir. 7 ppm ile 8.5 ppm arası görülen 5 proton aromatik halkalara aittir.



Şekil 6.1: (1) bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu (d₆-DMSO)

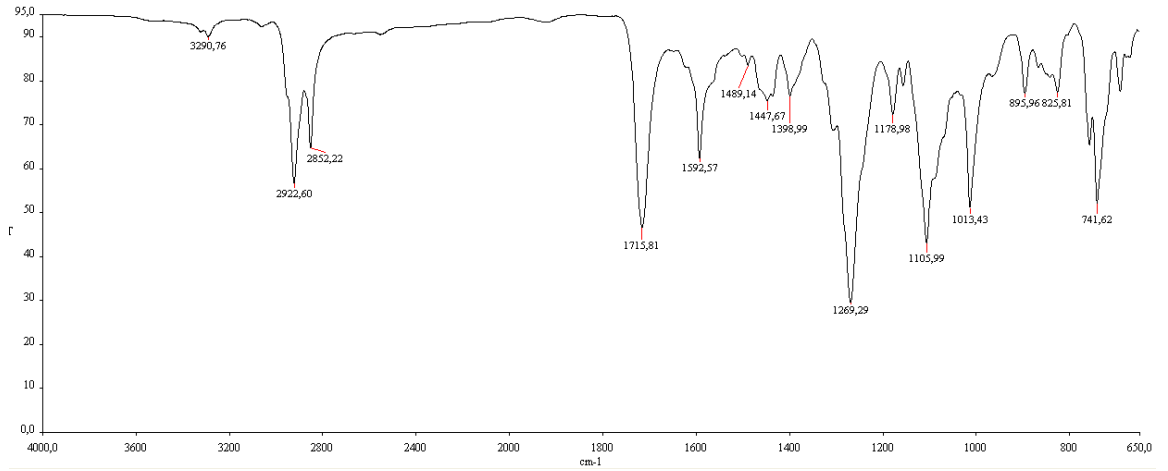
6.2 2,9,16,23-Tetrakis(karboksifenilsulfanil)-ftalosiyanin

(2) bileşiği n-dodekanol içinde metalik lityum varlığında sentezlenmiştir.

6.3 2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyanin

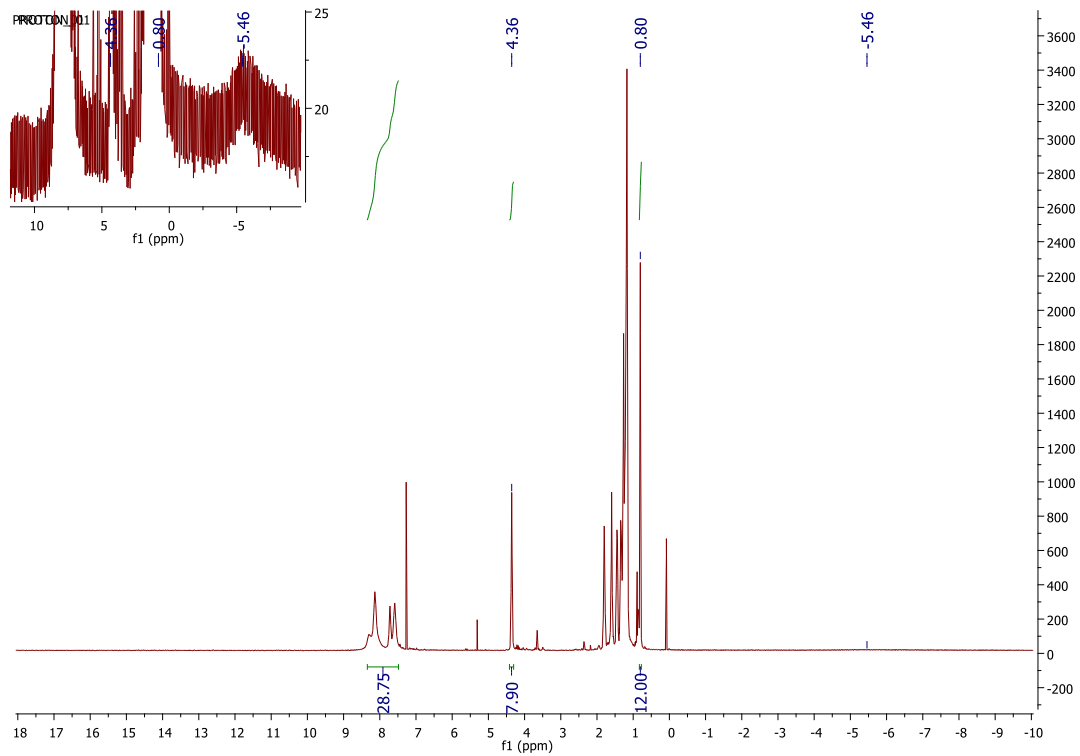
(2) bileşiğinin DCM içinde DCC ve DMAP varlığında n-dodekanol ile esterleşmesinden (3) bileşiği oluşmuştur.

(3) bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde 3290 cm⁻¹'de görülen N-H gerilimi ftalosiyaninin metalsiz olduğunu gösterir. 1715 cm⁻¹'deki gerilim moleküldeki ester karbonilinin geriliminden kaynaklanır.



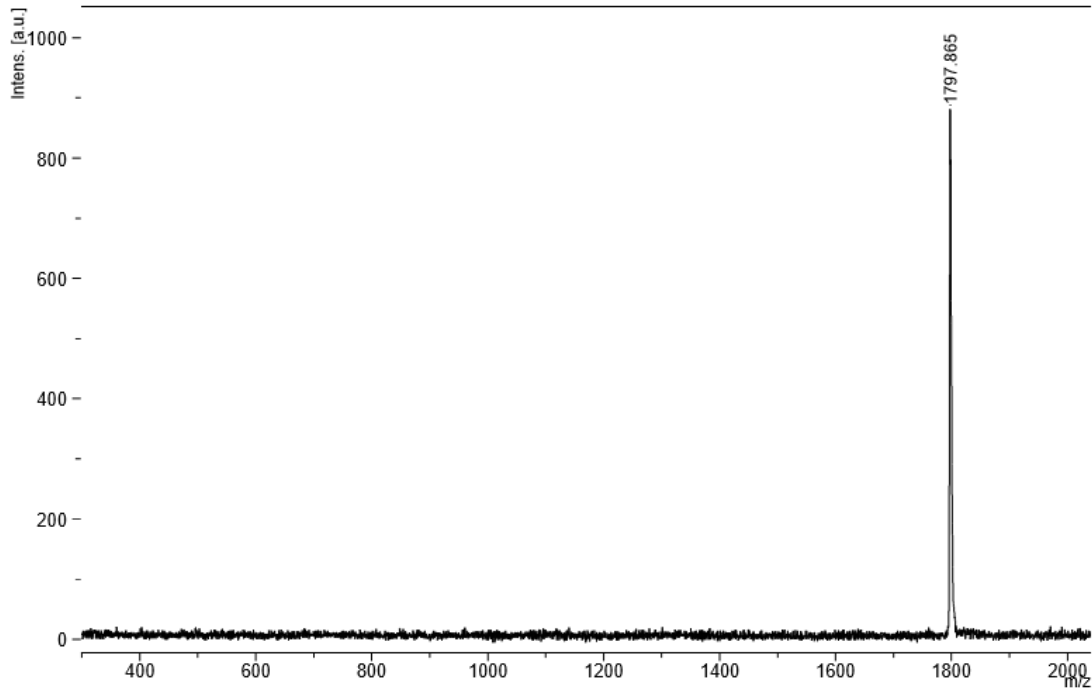
Şekil 6.2: (3) bileşiğine ait IR spektrumu

(3) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu d-kloroform içinde çekilmiştir. -5.5 ppm’de makrosiklik halkaya ait N-H protonu görülmektedir. Moleküle bağlı dodesil zincirlerinin uç karbonlarına ait toplam 12 proton 0.8 ppm’de, dodesil zincirinin oksijen atomuna komşu karbonlara bağlı 8 proton 4.4 ppm’de, aromatik halkalara ait toplam 28 proton da 7.5 ile 8.5 arasında gözlenmiştir.



Şekil 6.3: (3) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)

(3) bileşiğinin kütle spektrumunda $[m+1]^+$ piki gözlenmiştir.

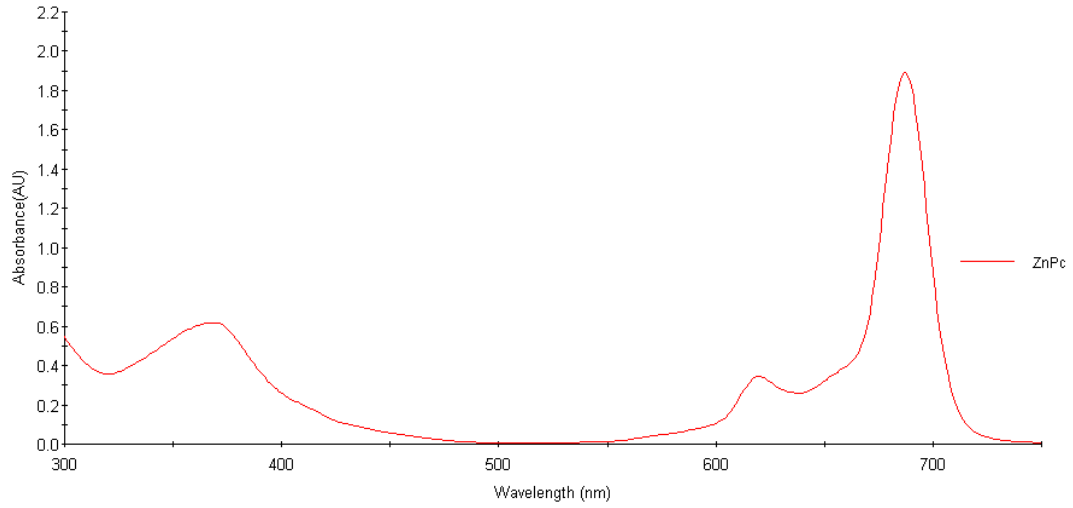


Şekil 6.4: (3) bileşiğine ait kütle spektrumu

6.4 2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyaninato çinko (II)

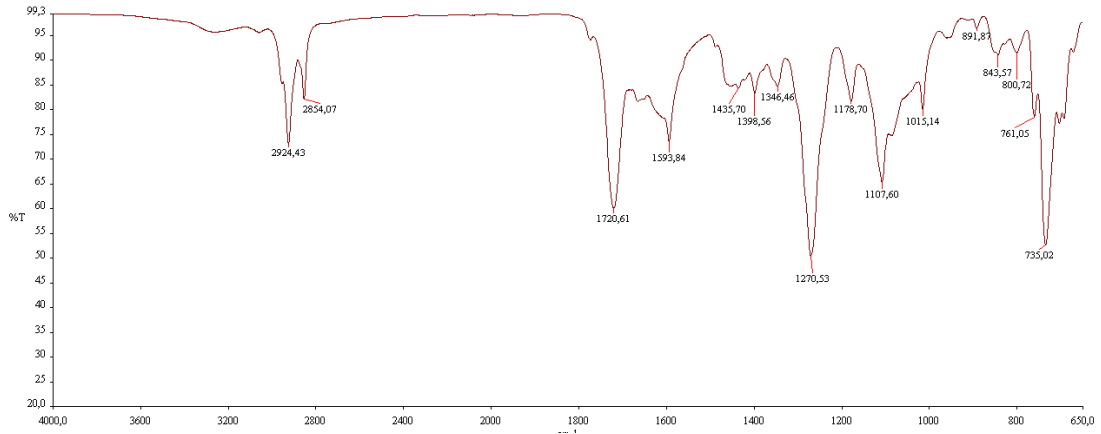
(3) bileşiğinin DMF içinde çinko(II)asetat ile reaksiyonundan elde edilmiştir.

(4) bileşiğinin UV-Vis spektrumunda Q bandının tek pik olarak gözlenmesi bileşiğin metallendiğini göstermektedir.



Şekil 6.5: (4) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

(4) bileşiğinin IR spektrumunda (3) bileşiğinin IR spektrumunda 3290 cm^{-1} 'de gözlenen N-H gerilimine ait pikin gözlenmemiş olması bu bileşiğin metallendiğine işaret eder.

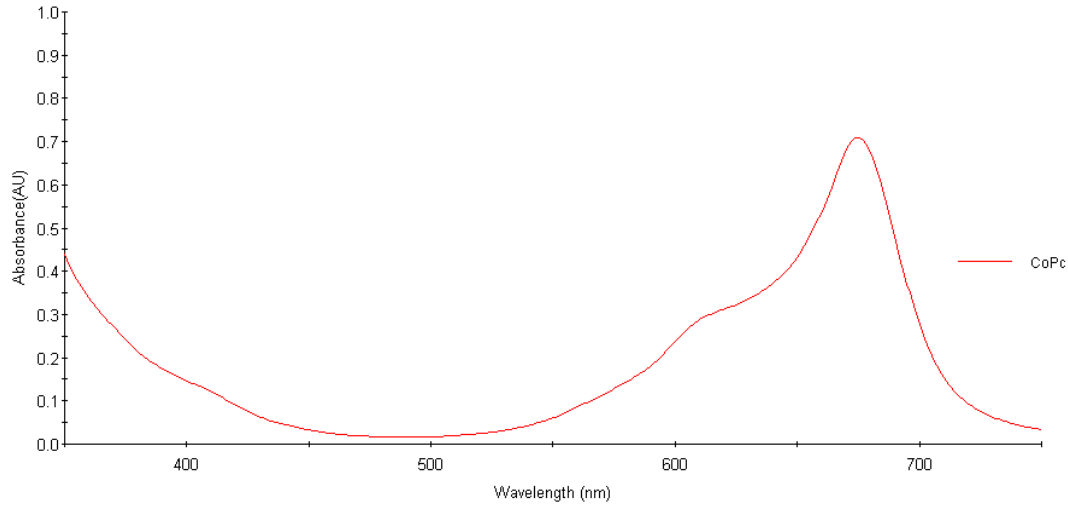


Şekil 6.6: (4) bileşiğine ait IR spektrumu

6.5 2,9,16,23-Tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyanimato kobalt (II)

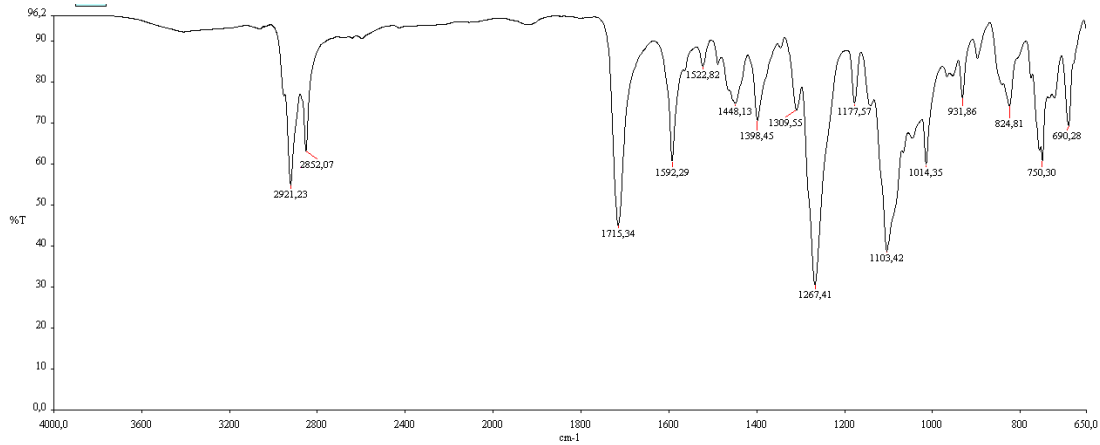
(3) bileşiğinin DMF içinde kobalt(II)klorür ile reaksiyonundan elde edilmiştir.

(5) bileşiğinin UV-Vis spektrumunda Q bandının tek pik olarak gözlenmesi bileşiğin metallendiğini göstermektedir.



Şekil 6.7: (5) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

(5) bileşiğinin IR spektrumunda (3) bileşiğinin IR spektrumunda 3290 cm^{-1} 'de gözlenen N-H gerilimine ait pikin gözlenmemiş olması bu bileşiğin metallendiğine işaret eder.



Şekil 6.8: (5) bileşiğine ait IR spektrumu

Sonuç olarak bu tez çalışmasında 4-nitro ftalonitrilin kuru DMF içerisinde 4-merkaptobenzoik asit ile susuz K_2CO_3 varlığında gerçekleşen tepkimesinden 4-(karboksifenilsulfanil)-ftalonitril (1) bileşiği %87 verimle sentezlenmiştir. (1) bileşiğinin n-dodekanol içinde metalik lityum ile tepkimesinden 2,9,16,23-tetrakis(karboksifenilsulfanil)-ftalosiyanın (2) elde edilmiştir. (2) bileşiğinin n-dodekanol ile esterleşme reaksiyonu diklorometan içerisinde disikloheksilkarbodiimid varlığında 2,9,16,23-tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyanın (3) sentezi gerçekleşmiştir. Oluşan (3) bileşiği sırasıyla çinko ve kobalt tuzları varlığında DMF içerisinde 1 saat geri soğutucu altında ısıtılmasıyla metallenmiş 2,9,16,23-

tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyanimato çinko(II) (4) ve 2,9,16,23-tetrakis(dodesilkarboksifenilsulfanil)-ftalosiyanimato kobalt(II) (5) bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen uzun alkil ester zincirleri ile süstitüe çözünür ftalosiyaniminler karakterize edilerek literatüre kazandırılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Braun, A. And Tcherniac, J.**, 1907. Über die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **40**, 2709-2714.
- [2] **De Deisbach, H. and Von der Weid, E.**, 1927. Quelques Sels Complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helvetica Chimica Acta*, **10**, 886-888.
- [3] **Soppok, R.**, 1979. Ullmans Enzyklöpedia der Technischen Chemie, Urban&Schwarzenberg, München, Bd., **18**, 501.
- [4] **Linstead, R.P.**, 1934. Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters, *J. Chem. Soc.*, **28**, 1016-1017.
- [5] **Linstead, R.P. and Lowe, A.R.**, 1934. Phthalocyanines V. The Molucular Weight of Magnesium Phthalocyanine, *J. Chem. Soc.*, **28**, 1031-1033.
- [6] **Robertson, J.M.**, 1935. An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds, *J. Chem. Soc.*, **29**, 615-621.
- [7] **Moser, F.H. and Thomas, A.L.**, 1983. The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, CRC. Vol II, Boca Raton: Florida.
- [8] **McKeown, N.B.**, 1998. Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, *Cambridge University Pres.* Cambridge.
- [9] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1989. Phthalocyanines Properties and Applications, **Vol 1**, VCH, Weinheim.
- [10] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1993. Phthalocyanines Properties and Applications, **Vol 2**, VCH, Weinheim.
- [11] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1993. Phthalocyanines Properties and Applications, **Vol 3**, VCH, Weinheim.
- [12] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1993. Phthalocyanines Properties and Applications, **Vol 4**, VCH, Weinheim.
- [13] **Elvidge, J.A., Lever, A.B.P.**, 1959. Manganese Phthalocyanine as an Oxygen Carrier, *Inorganic Chemistry Research Laboratories Imperial College, London S.W.* 7, 159.
- [14] **Maksheed, S., Al-Sawah, M., Samuel, J., Manaa, H.**, 2009. Synthesis, Characterization and Nonlinear optical Properties of Nonaggregating hexadeca-substituted Phthalocyanines, *Tetrahedron Letters*, **50**, 165-168.
- [15] **Dinçer, H.A., Gül, A., Koçak, M.B.**, 2004. A Novel Route to 4-chloro-5-alkyl Phthalonitrile and Phthalocyanines Derived from It, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **8**, 1204-1208.
- [16] **Choi, C.F., Tsang, P.T., Huang, J.D., Chan, E.Y.M., Ko, W.H., Fong, W.P., et al.**, 2004. Synthesis and in Vitro Photodynamic Activity of New Hexadeca-Carboxy Phthalocyanines, *Chem. Commun.*, **19**, 2236-2237.
- [17] **Bayır, Z.A.**, 2005. Synthesis and Characterization of Novel Soluble Octa-Cationic Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, **65**, 235-242.

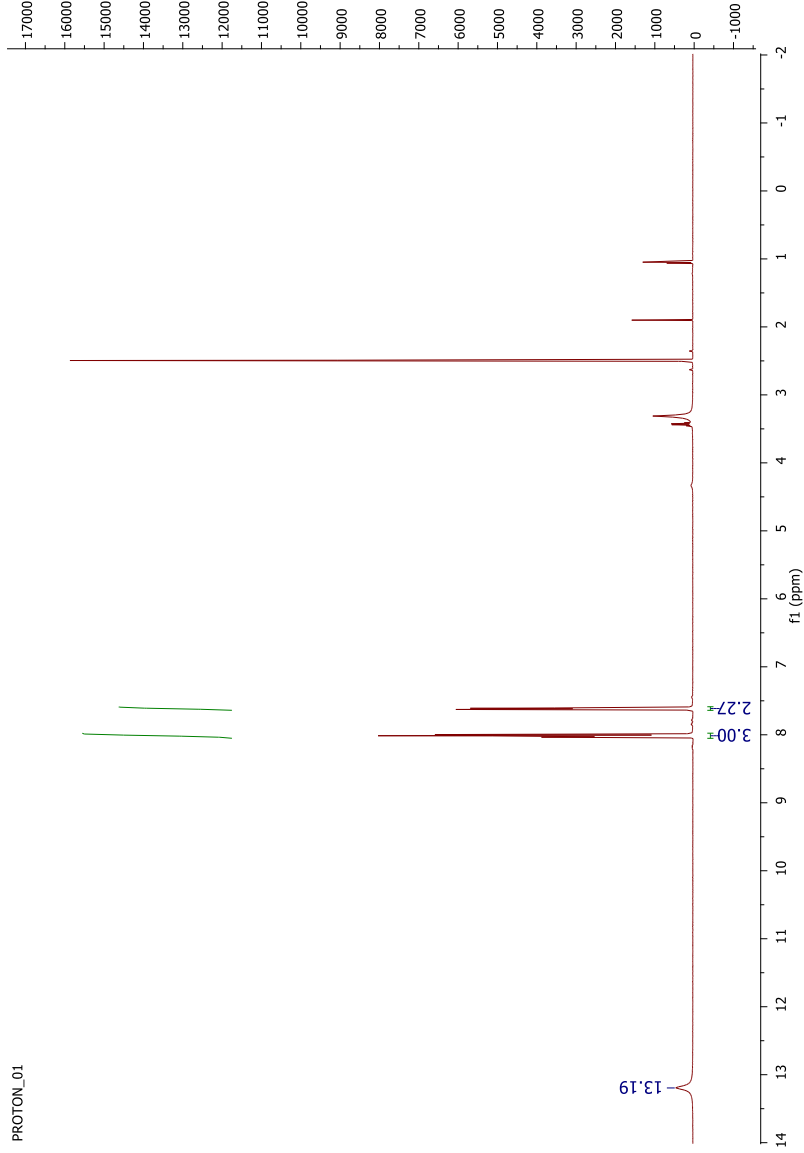
- [18] **Fischer, M. S., Templeto.Dh, Zalkin, A., Calvin, M.** (1971). Structure and chemistry of porphyrins - crystal and molecular structure of monohydrated dipyridinated magnesium phthalocyanin complex, *Journal of the American Chemical Society*, **93**, 11, 2622-&.
- [19] **Mooney, J. R., Choy, C. K., Knox, K., Kenney, M. E.** (1975). Determination of sipc-o-sime bond angle common to shift-reagent compounds (ch₃)₃siO-3(pcsio)ch₃si(ch₃)₃ (ch₁=1-5) by an induced shift technique and determination of structure of pcs₁ os₁(ch₃)₃ 2 by x-ray crystallography, *Journal of the American Chemical Society*, **97**, 11, 3033-3038.
- [20] **Kobayashi, N., Lever, A. B. P.** (1987). Cation-induced or solvent-induced supermolecular phthalocyanine formation - crown-ether substituted phthalocyanines, *Journal of the American Chemical Society*, **109**, 24, 7433-7441.
- [21] **Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. ve Yamada, A.,** (1993), "A Simple Synthesis of 4,5- Disubstituted 1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-Octasubstituted Phthalocyanines", *Synthesis*, 194-196.
- [22] **Young, J. G., Onyebuagu, W.** (1990). Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines, *Journal of Organic Chemistry*, **55**, 7, 2155-2159.
- [23] **McKeown, N.B.**(1998). Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Pres.Cambridge.
- [24] **George, R. D., Snow, A. W.** (1995). Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra-alpha-substituted phthalocyanines, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **32**, 2, 495-498.
- [25] **Culhane, P. J., Woodward, G. E.**(1941). 3-nitrophthalic acid, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 1, 408.
- [26] **Nicolet, B. H., Bender, J. A.**(1941). 3-nitrophthalic anhydride, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 1, 410.
- [27] **Weiss, R., Fischer, J.**(2003).,The Porphyrin Handbook, Vol. 15, 19-26.
- [28] **Guzel E, Atsay A, Nalbantoglu S, Saki N, Dogan AL, Gul A.** (2013) et al. Synthesis, characterization and photodynamic activity of a new amphiphilic zinc phthalocyanine, *Dyes Pigm*; **97**(1), 238, 43.
- [29] **Atsay, A., Gul, A., Kocak, M. B.,** (2014) A new hexadeca substituted non-aggregating zinc phthalocyanine, *Dyes and Pigments*; **100**, 177-183
- [30] **Aoudia, M., Cheng, G. Z., Kennedy, V. O., Kenney, M. E., Rodgers, M. A. J.** (1997). Synthesis of a series of octabutoxy- and octabutoxybenzophthalocyanines and photophysical properties of two members of the series, *Journal of the American Chemical Society*, **119**, 26, 6029-6039.
- [31] **Kobayashi, N.**(1999). Synthesis, optical properties, structures and molecular orbital calculations of subazaporphyrins, subphthalocyanines subnaphthalocyanines and related compounds, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **3**, 6-7, 453-467.

- [32] **Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S., Osa, T.** (1990). New route to unsymmetrical phthalocyanine analogs by the use of structurally distorted subphthalocyanines, *Journal of the American Chemical Society*, **112**, 26, 9640-9641.
- [33] **Leznoff, C. C., Hall, T. W.** (1982). The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support, *Tetrahedron Letters*, **23**, 30, 3023-3026.
- [34] **Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Laberge, L., Rousell, J.** (1986). The use of microwave-ovens for rapid organic-synthesis, *Tetrahedron Letters*, **27**, 3, 279-282.
- [35] **Valencia, C. U., Lemp, E., Zanocco, A. L.** (2003). Quantum yields of singlet molecular oxygen, O-2((1)Delta(g)), produced by antimalaric drugs in organic solvents, *Journal of the Chilean Chemical Society*, **48**, 4, 17-21.
- [36] **Burczyk, A., Loupy, A., Bogdal, D., Petit, A.** (2005). Improvement in the synthesis of metallophthalocyanines using microwave irradiation, *Tetrahedron*, **61**, 1, 179-188.
- [37] **Topal, T.** (2008). *Mikroalga Enerjisi ile Yeni Ftalosiyeninlerin Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, G.Y.T.E.Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [38] **Tau, P., Nyokong, T.** (2006). Synthesis, electrochemical and photophysical properties of phthalocyaninato oxotitanium(IV) complexes tetra-substituted at the alpha and beta positions with arylthio groups, *Dalton Transactions*, 37, 4482-4490.
- [39] **Rodriguez-Mendez, M.L.**, In, grimes, C.A., Dickey, E.C., Pishko, M.V. editors. *Encyclopedia of Sensors*. America Scientific Publishers, New York.
- [40] **Maiman, T.H.**, (1960). Stimulated Optical Radiation in Ruby, *Nature*, **187**, 493-494.
- [41] **Thomas, A. L.**, (1990). *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, Boca Raton., Florida.
- [42] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R.** (1988). Synthesis, structure, and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine, *Inorganic Chemistry*, **27**, 7, 1287-1291.
- [43] **Chandrasekhar, S., Sadashiva, B.K., Suresh, K.A.**, 1977. Liquid-Crystals of Disc-Like Molecules, *Pramana*, **9**, 471-480.
- [44] **Herwig, P., Kayser, C.W., Müllen, K., Speiss, H.W.**, 1996. Columnar Mesophases of Alkylated Hexa-Peri-Hexabenzocoronenes with Remarkably Large Phase Widths, *Adv. Mater.*, **8**, 510-513.
- [45] **Fox, M.A., Vincent, J.R., Melamed, D., Torimoto, T., Liu, C.Y., Bard, A.**, 1998. Effect of Structural Variation on Photocurrent Efficiency in Alkyl-Substituted Porphyrin Solid-State Thin Layer Photocells, *Chem. Mater.*, **10**, 1771-1776.

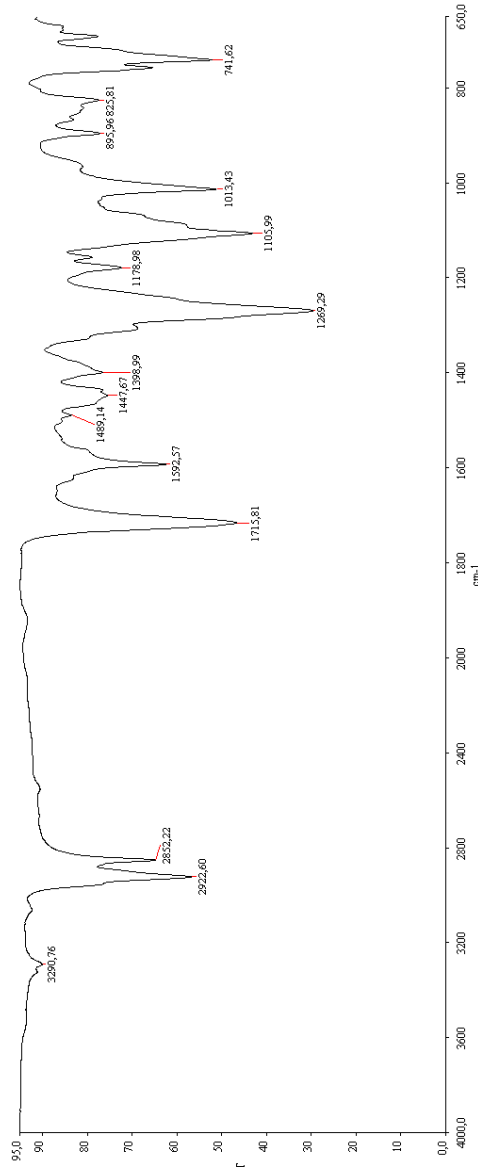
- [46] **Van De Craats, A.M., Warman, J.M., Müllen, K., Geerts, Y., Brand, J.,** 1998. Rapid Charge Transport Along Self-Assembling Graphitic Nanowires, *Adv. Mater.*, **10**,36-38.
- [47] **Liu, C.Y., Pan, H.L., Tang, H., Fox, M.A., Bard, A.J.,** 1995. Effect of Structural Order on the Dark Current and Photocurrent in Zinc Octakis(Beta-Decoxyethyl)Porphyrin Thin-Layer Cells, *J. Phys. Chem.*, **99**, 7632-7636.
- [48] **Schmidt-Mende, L., Fechtenkötter, A., Müllen, K., Moons, E., Friend, R.H., MacKenzie, J.D.,** 2001. Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics, *Science*, **293**, 1119-1122.
- [49] **Boden, N., Bushby, R.J., Clements, J., Movaghar, B.,** 1999. Device Applications of Charge Transport in Discotic Liquid Crystals, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2081-2086.
- [50] **Bonnet, R.,** 2000. Chemical Aspects of Photodynamic Therapy, Gordon and Breach Science, Amsterdam.
- [51] **Yıldırım, Ö., Sevim, A.M., Gül, A.,** 2012. Novel water-soluble metallophthalocyanines supported on cotton fabric, *Coloration Technology.*, **128**, 236–243
- [52] **Akkurt, B., Hamuryudan, E.,** 2008, Enhancement of solubility via esterification: Synthesis and characterization of octakis (ester)-substituted phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, **79**, 153-158

EKLER

EK A 1

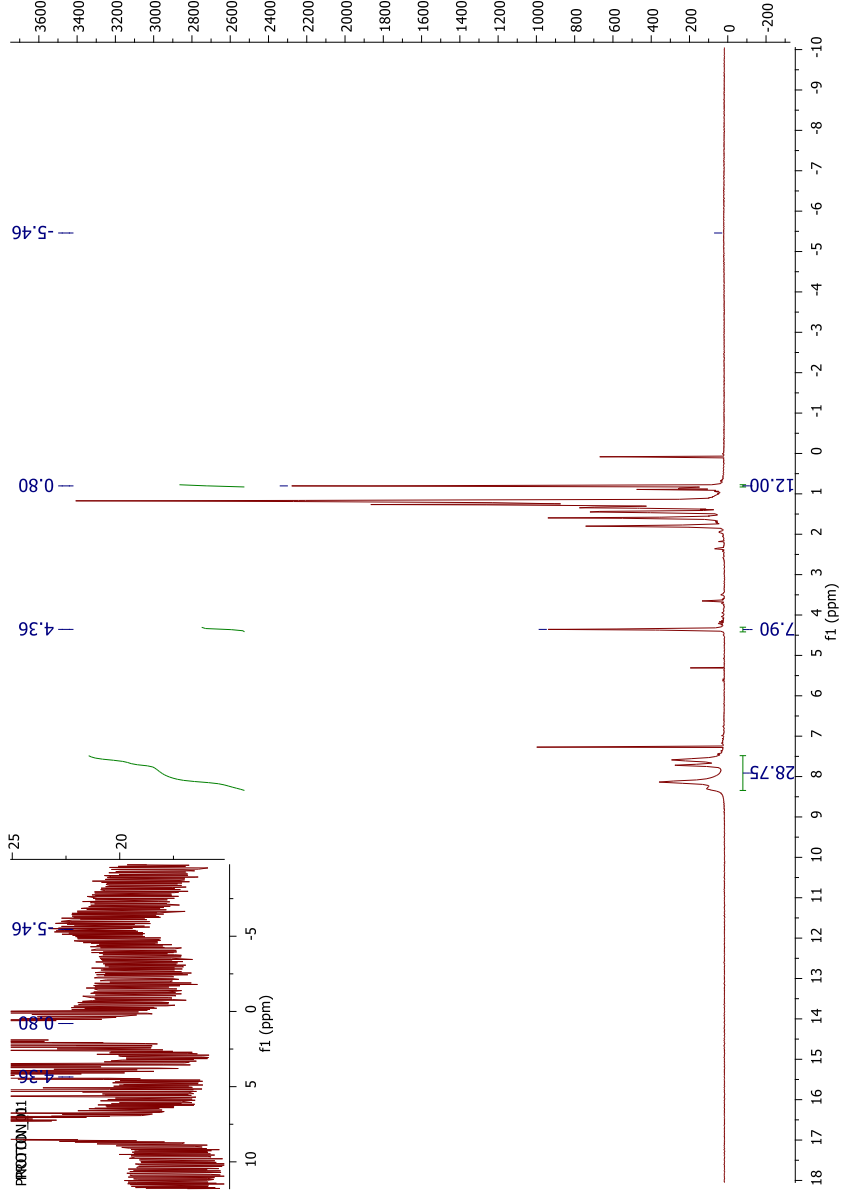


Şekil A 1: 1 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

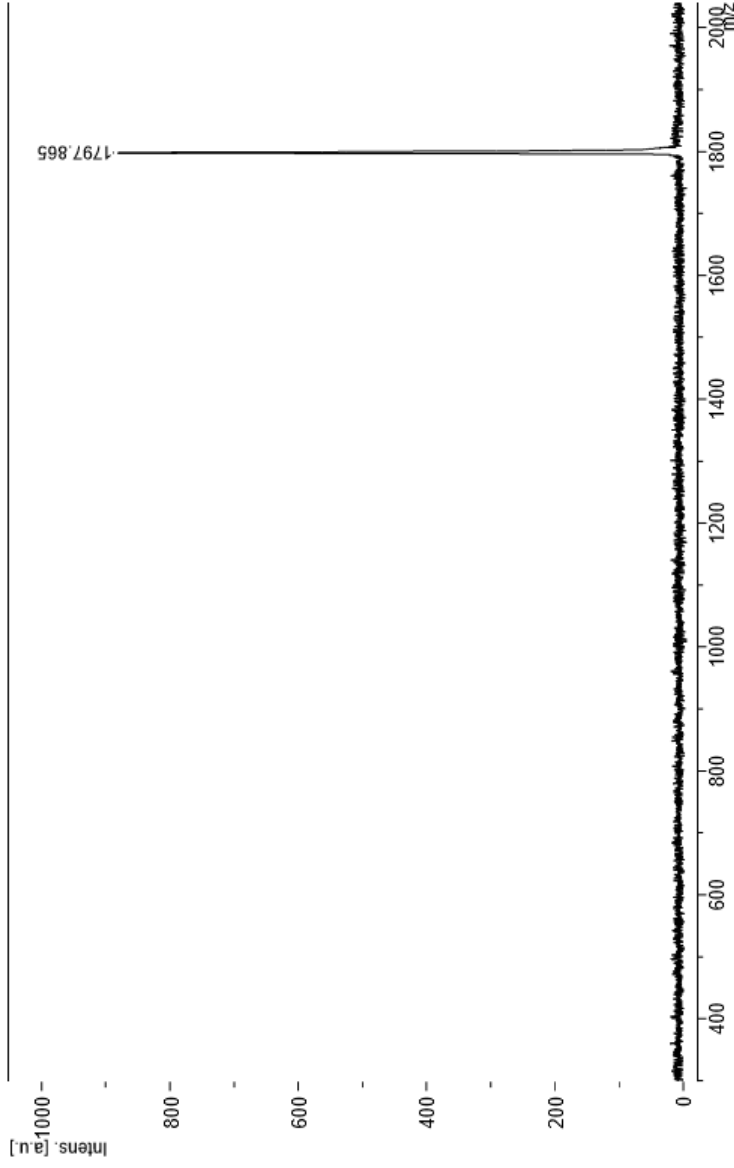


Şekil A 2: 3 bileşiğine ait IR spektrumu

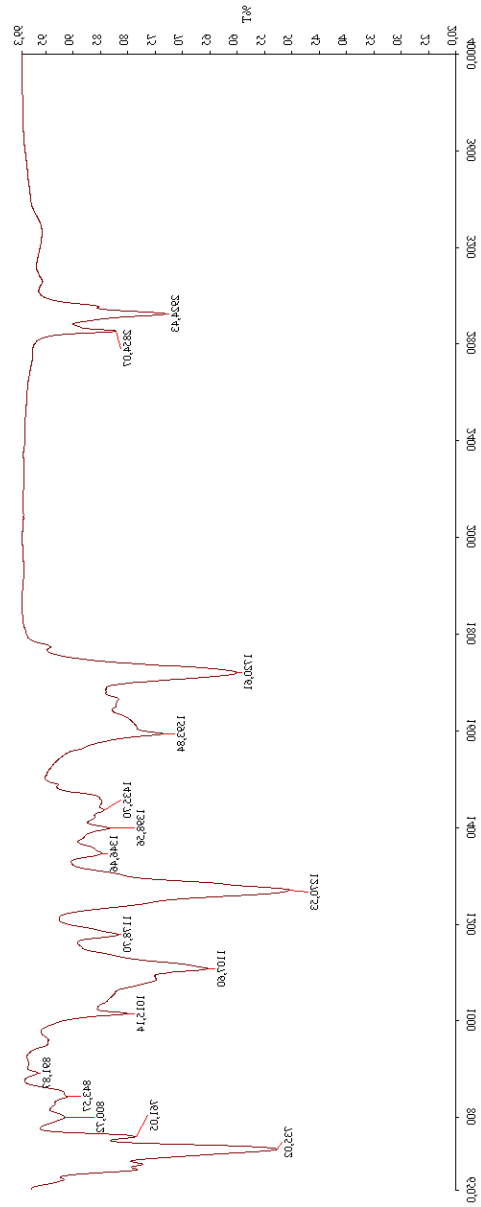
EK A 3



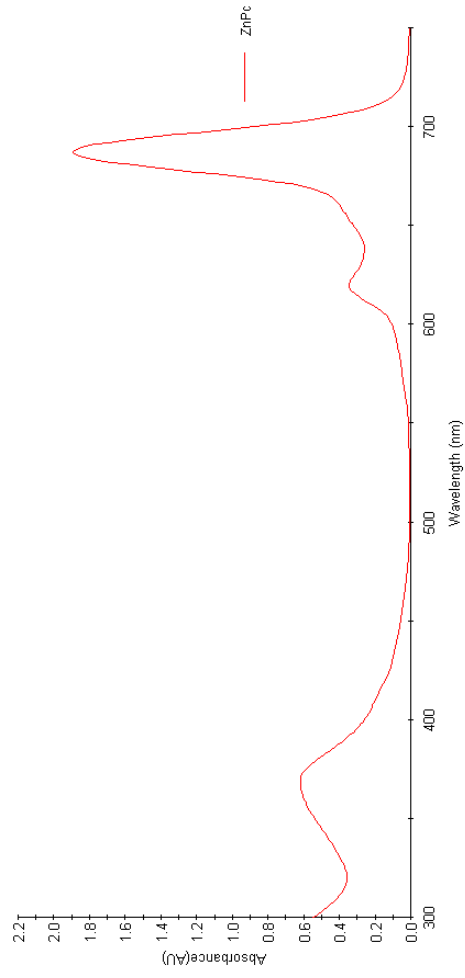
Şekil A 3: 3 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



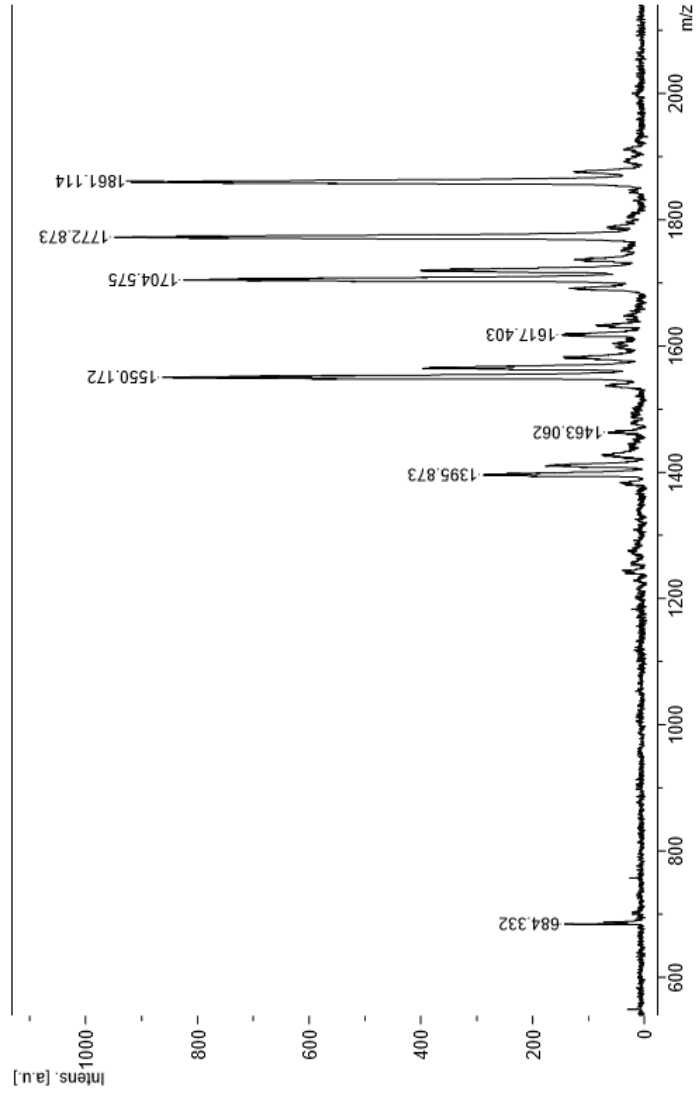
Şekil A 4: 3 bileşiğine ait kütle spektrumu



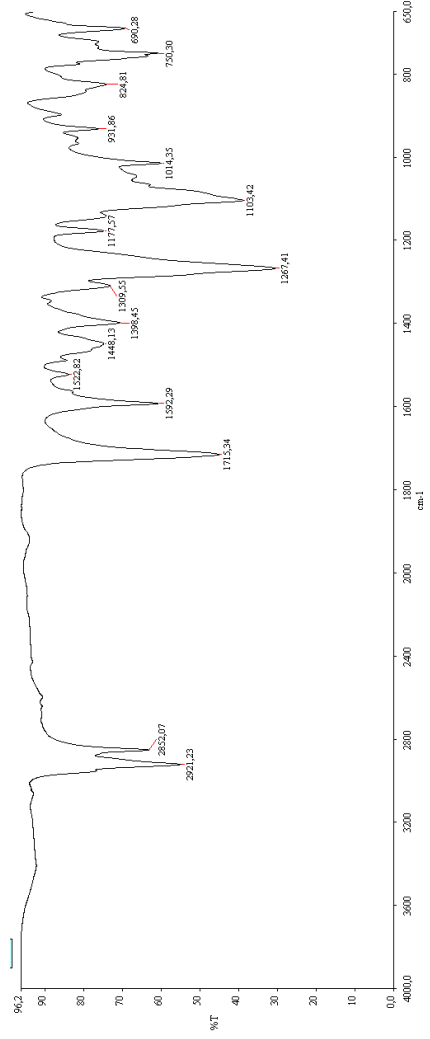
Şekil A 5: 4 bileşiğine ait IR spektrumu



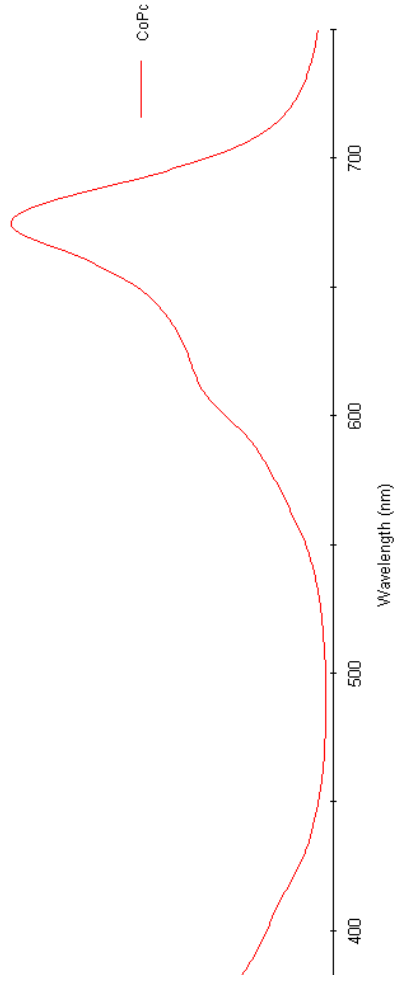
Şekil A 6: 4 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu



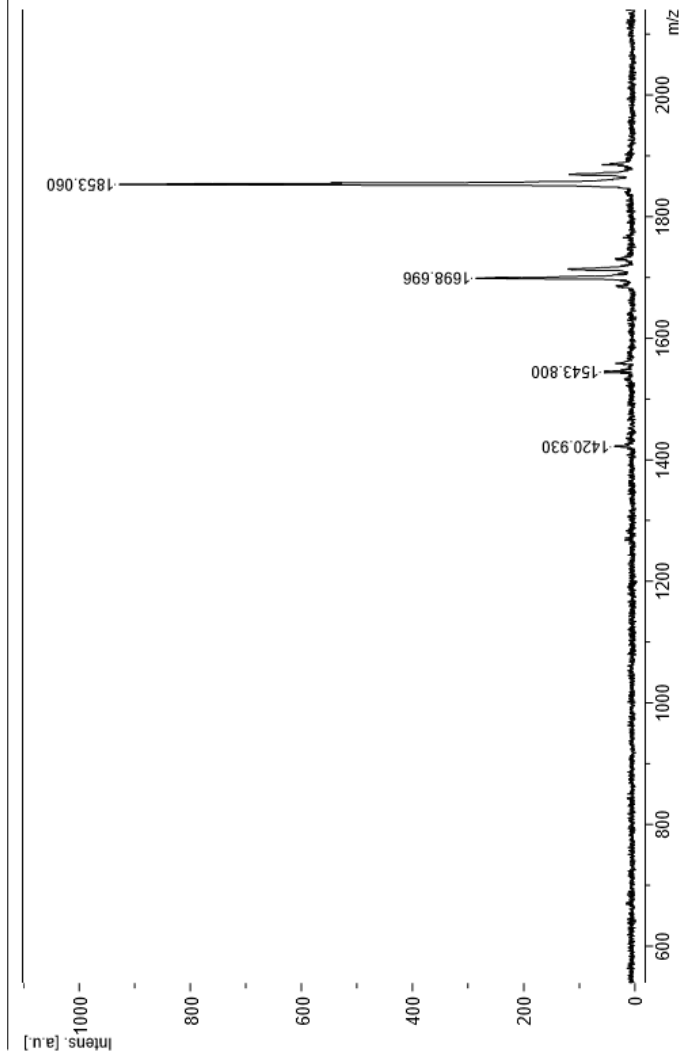
Şekil A 7: 4 bileşiğine ait kütle spektrumu



Şekil A 8: 5 bileşiğine ait IR spektrumu



Şekil A 9: 5 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu



Şekil A 10: 5 bileşiğine ait kütle spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ahmet ŞİRİN

Doğum Yeri ve Tarihi: Sakarya, 22/07/1985

E-Posta: asirin@itu.edu.tr

Lisans: Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümü, 2009