

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ FTALOSİYANİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Kimyager Burcu BAĞDIR

**FBE Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Öğr. Gör. Dr. Alper Mert ACAR

İSTANBUL, 2006

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÖNSÖZ	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Ftalosiyanınlar	3
2.1.1 Ftalosiyanınların Keşfi ve Yapılarının Aydınlatılması.....	3
2.1.2 Adlandırma.....	5
2.1.3 Genel Özellikler.....	6
2.1.4 Ftalosiyanınların Fiziksel Özellikleri	6
2.1.5 Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri.....	10
2.1.6 Ftalosiyanınların Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri	13
2.1.7 Manyetik Özellikler	15
2.2 Ftalosiyanınların Sentezi.....	15
2.2.1 <i>o</i> -Syanobenzamid Kullanılması ile Sentezleme	17
2.2.2 Ftalonitril Kullanılması ile Sentezleme	18
2.2.3 Ftalikasit Kullanılması ile Sentezleme	19
2.2.4 Ftalihanhidrit Kullanılması ile Sentezleme.....	19
2.2.5 Ftalimid Kullanılması ile Sentezleme.....	21
2.2.6 1,3-Diiminoizindolin Kullanılması ile Sentezleme	21
2.2.7 Naftalen Kullanılması ile Sentezleme.....	22
2.2.8 Tetra-Süstitüe Ftalosiyanınların Sentezi	22
2.2.9 Disüstitüe Ftalosiyanınların Sentezi	25
2.2.10 Oktasüstitüe Ftalosiyanınların Sentezi.....	25
2.2.11 Binükleer ve Multinükleer Ftalosiyanınların Sentezi	26
2.2.12 Asimetrik Ftalosiyanınların Sentezi	27
2.2.13 Ftalosiyanınların Oluşum Mekanizmaları.....	30
2.2.14 Ftalosiyanınların Reaksiyonları.....	33
2.2.14.1 Süstitüsyon Reaksiyonları	33
2.2.14.2 Redoks Reaksiyonları	35
2.3 Saflaştırma Yöntemleri	36
2.4 Uygulama Alanları	38
2.4.1 Boyama	38
2.4.2 Reaksiyon Katalizleme	38
2.4.3 Analiz.....	39
2.4.4 Kromatografik Ayırma.....	39
2.4.5 Nükleer Kimya	39

2.4.6	Fotodinamik Terapi	39
2.4.7	Elektrokromik Görüntüleme	40
2.4.8	Optik Veri Depolama.....	40
2.4.9	Kimyasal Sensör Yapımı	41
2.4.10	Diğer Alanlar.....	41
2.5	Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	41
3.	KULLANILAN MADDE VE ALETLER	43
3.1	Maddeler	43
3.1.1	Kullanılan Bazı Kimyasal Maddelerin Özellikleri.....	43
3.2	Aletler	43
4.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
4.1	Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi	45
4.1.1	5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion Sentezi.....	45
4.1.2	5,6-Dikloro-1H-izindol-1,3(2H)-dion Sentezi	45
4.1.3	4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid Sentezi.....	46
4.1.4	4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen Sentezi	46
4.1.5	4,5-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-1,2-disiyanobenzen Sentezi.....	47
4.1.6	4,5-Bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen Sentezi	47
4.1.7	1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-9,10,16,17,23,24- hekza(hekziltiyo)ftalosiyanimatoçinko(II) Sentezi.....	48
4.1.8	1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-9,10,16,17,23,24- hekza(hekziltiyo)ftalosiyanimatonikel(II) Sentezi.....	49
4.1.8	1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-9,10,16,17,23,24- hekza(hekziltiyo)ftalosiyanimatokobalt(II) Sentezi.....	50
5.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	51
	KAYNAKLAR.....	71
	ÖZGEÇMİŞ.....	78

KISALTMA LİSTESİ

CD	Kompakt Disk
CoCl ₂	Kobalt Klorür
CoPc	Kobalt Ftalosiyenin
CrPc	Krom Ftalosiyenin
CuCN	Bakır Siyanür
CuPc	Bakır Ftalosiyenin
DBN	1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
DBU	1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMF	Dimetilformamid
FePc	Demir Ftalosiyenin
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
H ₂ Pc	Metalsiz Ftalosiyenin (Dihydrogen Phthalocyanine)
HPLC	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (High Pressure Liquid Chromatography)
HREM	Yüksek Çözünürlüklü Elektron Mikroskopisi
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
ICI	Imperial Chemical Industries
IR	Kızılötesi (Infrared)
K ₂ CO ₃	Potasyum Karbonat
LB	Langmuir-Blodgett
LEED	Düşük Enerji Elektron Kırınımı (Low Energy Electron Diffraction)
LUMO	En Düşük Enerjili Dolu Olmayan Moleküler Orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
M	Metal
MgPc	Magnezyum Ftalosiyenin
MnPc	Mangan Ftalosiyenin
MPc	Metalli Ftalosiyenin (Metallo Phthalocyanine)
NaCl	Sodyum Klorür
Na ₂ CO ₃	Sodyum Karbonat
NH ₃	Amonyak
NH ₄ OH	Amonyum Hidroksit
NiCl ₂	Nikel Klorür
NiPc	Nikel Ftalosiyenin
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
np	Çevresel Olmayan Süstitüsyon (Nonperipheral substitution)
NPc	Naftalosiyenin
p	Çevresel Süstitüsyon (Peripheral Substitution)
Pc	Ftalosiyenin (Phthalocyanine)
SnPc	Kalay Ftalosiyenin
STM	Taramalı Tünellemeli Mikroskopi (Scanning Tunneling Microscopy)
t	Tetra, Tersiyer
tb	Tersiyer Butil
THF	Tetrahidrofur
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
UV	Morötesi (Ultraviolet)
VIS	Görünür (Visible)
WORM	Bir Kez Yazılan Çok Kez Okunan Bilgisayar Diski (Write-Once, Read-Many-Times)

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Ftalosiyanin halkasında numaralandırma sisteminin gösterilmesi.....	5
Şekil 2.2	Ftalosiyaninin alt molekül çözünürlüğündeki resimleri	8
Şekil 2.3	Metalli ftalosiyaninlerin kristal yapıları	9
Şekil 2.4	Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi	9
Şekil 2.5	Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı.....	10
Şekil 2.6	Ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri	17
Şekil 2.7	<i>o</i> -siyanobenzamid kullanılarak ftalosiyanin sentezi	18
Şekil 2.8	Ftalonitril kullanılarak ftalosiyanin sentezi	18
Şekil 2.9	4-sübstitüe ftalikasitten ftalosiyanin sentezi	19
Şekil 2.10	Ftalikanhidritten ftalosiyanin sentezi	20
Şekil 2.11	Perhalosübstitüe ftalikanhidritten ftalosiyanin sentezi	20
Şekil 2.12	Ftalimidden ftalosiyanin sentezi	21
Şekil 2.13	1,3-Diiminoizindolin kullanılarak ftalosiyanin sentezi	21
Şekil 2.14	Naftalendikarbonitril, mono veya disübstitüe türevlerinden ftalosiyanin sentezi ..	22
Şekil 2.15	Tetra-sübstitüe ftalosiyanin sentezi	23
Şekil 2.16	4-nitroftalonitril kullanılarak tetra-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi	24
Şekil 2.17	Ftalik anhidrit yoluyla tetra-sübstitüe MPC'lerin sentezi	24
Şekil 2.18	2,16- ve 2,17-difenil ftalosiyaninler	25
Şekil 2.19	Oktasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi	26
Şekil 2.20	Binükleer ve multinükleer ftalosiyaninler	26
Şekil 2.21	Binükleer ve multinükleer ftalosiyaninler	27
Şekil 2.22	İstatiksel ftalonitrillerin siklotetramerleşmesiyle asimetrik olarak sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi	28
Şekil 2.23	Polimer üzerinden sentezlenen asimetrik ftalosiyanin örneği	28
Şekil 2.24	Subftalosiyanin üzerinden asimetrik ftalosiyanin sentezi	29
Şekil 2.25	Yarı simetrik ftalosiyanin sentezi	30
Şekil 2.26	Ftalosiyanin oluşum mekanizması	30
Şekil 2.27	Metoksiiminoizindolinin sodyum tuzu	31
Şekil 2.28	Nikel ftalosiyanin oluşumunda ara ürün	31
Şekil 2.29	Dimerik lityum tuzu	32
Şekil 2.30	2,9,17,24-tetra-t-bütil çinko ftalosiyanin	32
Şekil 2.31	Elektrofil aromatik sübstitüsyonun makrosiklik halka üzerinde gerçekleşmesi	33
Şekil 2.32	Ftalosiyaninlerin periferel sübstitüsyonu	34
Şekil 2.33	Ftalosiyanin makrosiklik halkada sübstitüent modifikasyonu	34
Şekil 4.1	5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandion sentezi (1)	46
Şekil 4.2	5,6-Dikloro-1H-izindol-1,3(2H)-dion sentezi (2)	46
Şekil 4.3	4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid sentezi (3)	47
Şekil 4.4	4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen sentezi (4)	47
Şekil 4.5	4,5-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-1,2-disiyanobenzen sentezi (5)	48
Şekil 4.6	4,5-Bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen sentezi (6)	48
Şekil 4.7	1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)- ftalosiyaninatöçinko(II) sentezi (7)	49
Şekil 4.8	1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)- ftalosiyaninatonikel(II) sentezi (8)	50

Şekil 4.9	1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaninatokobalt(II) sentezi (9).....	51
Şekil 5.1	1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaninatoçinko(II).....	54
Şekil 5.2	1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaninatonikel(II).....	55
Şekil 5.3	1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaninatokobalt(II).....	56
Şekil 5.4	1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaninatometal(II) sentezi.....	57
Şekil 5.5	5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion'un (1) IR spektrumu	58
Şekil 5.6	5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion'un (2) IR spektrumu.....	59
Şekil 5.7	4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid'in (3) IR spektrumu.....	60
Şekil 5.8	4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen'in (4) IR spektrumu.....	61
Şekil 5.9	4,5-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-1,2-disiyanobenzen'in (5) IR spektrumu.....	62
Şekil 5.10	4,5-Bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen'in (6) IR spektrumu.....	63
Şekil 5.11	1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaninatoçinko(II)'nin (7) IR spektrumu	64
Şekil 5.12	1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaninatoçinko(II)'nin (7) kloroformda UV-Görünür Bölge spektrumu.....	65
Şekil 5.13	1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaninatoçinko(II)'nin (7) ¹ H-NMR spektrumu.....	66
Şekil 5.14	1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaninatonikel(II)'nin (8) IR spektrumu.....	67
Şekil 5.15	1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaninatonikel(II)'nin (8) kloroformda UV-Görünür Bölge spektrumu	68
Şekil 5.16	1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaninatonikel (II)'nin (8) ¹ H-NMR spektrumu.....	69
Şekil 5.17	1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaninatokobalt(II)'nin (9) IR spektrumu.....	70
Şekil 5.18	1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaninatokobalt(II)'nin (9) kloroformda UV-Görünür Bölge spektrumu	71

ÖNSÖZ

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans araştırmamı yapabilmem için gerekli imkânları sağlayan Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ulvi Avcıata'ya;

Hiçbir konuda yardımlarını esirgemeyen ve çalışmalarım süresince bilgilerinden yararlandığım değerli hocam Dr. Mevlüde Canlıca'ya;

Danışman hocam Öğr. Gör. Dr. Alper Mert Acar'a;

Laboratuarda birlikte çalıştığım tüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı elemanlarına, manevi destek olan Dr. Gülnur Keser, Araş. Gör. Gülşah Gümrükçü ve çizimlerimde yardımcı olan doktora öğrencisi Onur Atak'a;

Hayatım boyunca beni maddi ve manevi her konuda destekleyen değerli annem, babam ve kardeşime;

En içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

En az dokuz üye ve en az üç heteroatom içeren bileşiklere makrohalkalı bileşikler denir. Makrohalka taşıyan koordinasyon bileşiklerinden olan ftalosiyanin kompleksleri, 20. yüzyılın başında bir rastlantı sonucu bulunmuştur. 'Phthalocyanine' sözcüğü 'naphtha (kaya yağı)' ve 'cyanine (koyu mavi)' sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir. Ftalosiyanin (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metalsiz ve metalli ftalosiyaninler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır.

Çok iyi mavi ve yeşil pigment özelliklerinin yanında, kimyasal ve ısısal olarak kararlı, kuvvetli oksitleyiciler hariç, kuvvetli asit ve kuvvetli bazlara karşı çok dayanıklı olup organik çözücülerle suda çözünmemesi özellikleri vardır. Süstitüe ve süstitüe olmamış ftalosiyaninler, pigment ve boya olarak geniş ölçüde kullanılırlar. Fotokopi makinelerinde fotoiletken eleman, elektrokromik görüntü cihazlarında, kanserin fotodinamik terapisi ve diğer tıbbi uygulamalarda kullanılırlar. Ayrıca bilgisayar optik okunan-yazılan diskler ve ilgili veri depolama sistemlerinde, lazer boyalarında, sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında, fotovoltajik hücre elemanlarında, kükürtlü gaz atıkları kontrol etmede, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgemedi ve benzinin oktan sayısını arttırmada katalizör olarak kullanım alanları vardır.

Bu çalışmanın ilk kısmında, 1,2-dikloro-4,5-benzendikarboksilik asit ve asetik anhidritten başlayarak iki farklı dinitril türevi elde edildi. İkinci kısmında elde edilen dinitril türevleri çeşitli metal tuzlarıyla uygun çözücülerde reaksiyona sokularak asimetrik ftalosiyanin elde edildi. Elde edilen ürünler yaygın çözücülerle yıkandıktan sonra kloroform ile silikajel üzerinden kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Daha sonra elementel analiz, UV/VIS, IR ve ¹H-NMR spektrofotometrik yöntemlerden elde edilen sonuçlarla önerilen yapının doğruluğu araştırıldı ve birbirleriyle uyum içinde bulundu.

Anahtar kelimeler: Ftalosiyanin, asimetrik ftalosiyanin, ZnPc, NiPc, CoPc.

ABSTRACT

Macrocyclic compounds are the compounds that contain a minimum of 9 members and 3 heteroatoms. Phthalocyanines, which are one of the coordination compounds containing macrocyclic ligands, were discovered by accident at the beginning of the 20th century. The word 'phthalocyanine' is derived from the combination of Greek words 'naphtha' and 'cyanine'. It was first used by Prof. Reginald P. Linstead in 1933 for describing metal and metal-free compounds and their derivative organic compounds.

Besides phthalocyanines' blue and green pigment properties, they have an outstanding stability against light, excessive heat, strong acids and alkalis other than strong oxidation agents, and are insoluble in some organic solvents and water. Unsubstituted and substituted phthalocyanines are widely used as pigment and dyes. They have been used as photoconducting agents in photocopying machines, as electrochromic display device, as photodynamic reagents for cancer therapy and other medical applications. Other applications include using optical computer read-write disc and related information storage systems, as laser dyes, in liquid-crystal color display applications, in photovoltaic cell elements, as catalysts for control of sulfur effluents, for oxidizing saturated hydrocarbons at low temperature, and for increasing the octane rate of gasoline, etc. so phthalocyanines can find many potential usage in industry.

In the first part of this study, was obtained two different dinitrile derivative from started 4,5-dichloro-4,5-benzenedicarboxylic acid and acetic anhydride. In the second part of the study, this products were reacted with various metal salts in suitable solvents. The newly synthesized phthalocyanine was washed common organic solvents and separated by column chromatography on silica gel. And then, the structure of the synthesized compound was characterized by the elemental analyzes, UV/VIS, IR and ¹H-NMR spectroscopies.

Keywords: Phthalocyanine, unsymmetrical phthalocyanine, ZnPc, NiPc, CoPc.

1. GİRİŞ

20. yüzyılın başlarında bir rastlantı sonucu bulunuşlarından ve 1934 yılında yapılarının aydınlatılıp yayınlanmasından sonra ftalosiyanin bileşikleri çok iyi mavi ve yeşil renkleriyle uzun yıllar boyar madde olarak kullanılmıştır. Önemli endüstriyel ürün olan ftalosiyaninler, 1987 yılında 45.000 ton olarak üretilmişlerdir ve öncelikle mürekkep (özellikle tükenmez kalemelerde), plastiklerin ve metal yüzeylerinin ve de diğer giysilerin renklendirilmesinde kullanılmışlardır.

Yeni uygulama alanları için farklı özellikler taşıyan ftalosiyaninler özellikle son yıllarda araştırılmış ve başarılı pratik uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Fotokopi makinelerinde fotoiletken eleman, kanserin fotodinamik terapisi ve diğer tıbbi uygulamalar, lazer boyaları, kükürtlü gaz atıkları kontrol etmede, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgemed ve benzinin oktan sayısını arttırmada katalizör olarak uygulamaları vardır. Ayrıca elektrokromik görüntü cihazlarında, bilgisayar optik okunan-yazılan diskler ve ilgili veri depolama sistemlerinde, sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında ve fotovoltaiik hücre elemanlarında gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır (Bekaroğlu, 1996).

Bu uygulamaların gerçekleştirilmesi için belirgin özellikleri geliştirmek, çözünürlüğü arttırmak ya da polimerler gibi bazı bileşiklerle birleşmeyi sağlamak amacıyla sübstitüentler bulunduran çeşitli ftalosiyaninler hazırlanmıştır (Mohammad, 1992). Ftalosiyaninlerin periferel pozisyonlarına hacimli grupların sübstitüsyonu organik solventlerde çözünürlüklerini artırmıştır. Bundan dolayı tetra ve oktasübstitüe ftalosiyaninler çok geniş bir biçimde çalışılmışlardır. Özellikle tetrasübstitüe ftalosiyaninler oktasübstitüentlere nazaran daha yüksek çözünürlük gösterirler (Polley, Heekman ve Hanack, 1997). Periferel sübstitüsyon ftalosiyaninlerin çözünürlüğünü artırması yanında spektral ve elektrokimyasal özelliklerini de etkili bir şekilde değiştirir (Eberhardt ve Hanack, 1998).

Son yıllarda ftalosiyanin kimyasının temel özelliklerini araştıran laboratuvarların sayısında büyük bir artış görülmektedir. Yeni tip çözünür ve asimetrik ftalosiyaninlerin sentezleri; polinükleer, köprüleşmiş ve polimerik maddelerin sentezlerinde yeni yaklaşımların geliştirilmesi; elektronik yapıları ve redoks özellikleri, elektro- ve fotokatalitik reaktivlikleri ilgi odağı olmayı sürdürmektedir (Braun ve Tcherniac, 1907).

Merkezdeki metal iyonu ve periferel sübstitüentler iki büyük değişkendir. Çok sayıda değişik metal iyonunu merkeze yerleştirme olanağı limitsiz sayıda ve tipte sübstitüent ile birleştirilince elde edilebilecek yeni ve ilgi çekici ürünler çeşidi sonsuz olmaktadır.

Asimetrik şekilde süstitüe olmuş ftalosiyanınların uygulama alanları arasında oligomer ve polimer sentezleri, Langmuir-Blodgett (LB) film yapımı, çinko ve alüminyum türevlerinin kanserin fotodinamik terapisinde kullanılması sayılabilir. Bu bileşiklerin birçoğı sıvı kristal özellik taşımaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyaninler

2.1.1 Ftalosiyaninlerin Keşfi ve Yapılarının Aydınlatılması

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

Ftalosiyanin (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metalsiz ve metalli ftalosiyaninler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır (Thomas, 1990).

Sentetik bir makrohalka bileşik olan ftalosiyanin ilk kez 1907 yılında Londra’daki South Metropolitan Gas Company şirketinde çalışan Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak ortaya çıkması sonucu rapor edilmiştir (Braun ve Tcherniac, 1907). 1927 yılında ise Fribourg Üniversitesinde çalışan De Diesbach ve Von der Weid o-dibromobenzen ile bakır siyanürü (CuCN) piridin geri akışı altında reaksiyona sokarak benzenin nitrillerini yapmaya çalışırken %23 verimle mavi renkli bir ürün elde etmişlerdir (De Diesbach ve von der Weid, 1927). Aynı zamanda bu kompleksin çok kararlı bir ürün olduğunu gözlemlemişlerdir. Daha sonra Hindsight ilk yan ürünü metalsiz ftalosiyanin, ikinci yan ürünü de bakır(II) ftalosiyanin olarak açıklamıştır.

1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketinin Grangemouth tesislerinde endüstriyel olarak ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretilirken reaksiyon ortamında mavi-yeşil renkli bir safsızlık görülmüştür. İncelemeler sonucu bu safsızlığın reaktörün cam astarındaki bir çatlaktan dış demir gövdeye sızan ftalimidin demirle yaptığı bir ürün olduğu ve çok kararlı, çözünmeyen pigment özelliği taşıdığı anlaşılmıştır. Bu ürün daha sonra demir ftalosiyanin (FePc) olarak belirlenmiştir.

Ftalosiyaninin ilk sentezinden yaklaşık çeyrek yüzyıl sonra metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin yapıları Imperial Chemical Industries tarafından desteklenen Linstead ve arkadaşlarının (Byrne vd.,1934; Linstead vd., 1934; Dent vd., 1934) 1929 yılında başlayan uzun süreli çalışmaları ile Robertson’ın (Robertson, 1935; 1936; Robertson ve Woodward, 1937) X-ışını Kırınım Analizleri sonucunda 1933-1940 yılları arasında yayınlanmıştır (British Patent 322,169).

Ftalosiyenin birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte, kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkalarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomu içeren dört iminoizindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makrohalkadır (Stuzhin ve Khelevina, 1996). Bu yapı daha sonra X-ışını Kırınım Analizi tekniği ile de doğrulanmıştır.

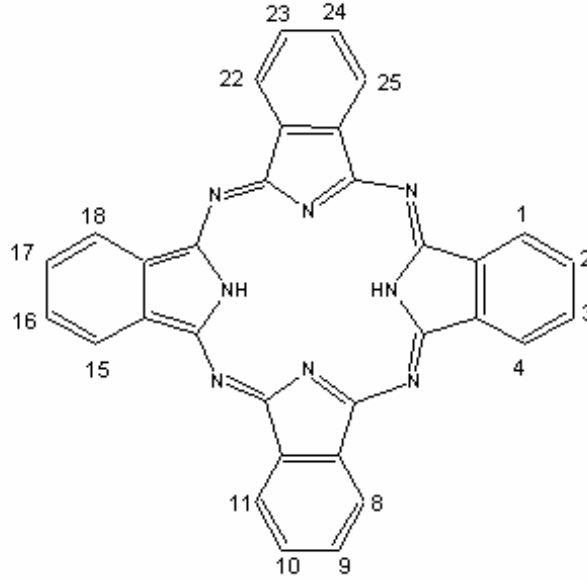
Molekülün bir bütün olarak geometrisini ve elektron yapısını belirleyen bu merkezin yapısı metal komplekslerinin oluşumundaki kinetik parametrelerin belirlenmesinde büyük öneme sahiptir. Elektronik yapı N-H bağlarının kararlılığını ve solvent molekülü bağlama yatkınlığını belirler.

Metalsiz ftalosiyenlerle yaptığı çalışmalarla Robertson ftalosiyenin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar Porfirinlerden daha kısadır yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür.

Ftalosiyenin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen bütün metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli ftalosiyenin sentezlenmiştir.

1935 yılında çok miktarda üretilerek piyasaya verilmiştir. İlk defa elde edilen ve patenti alınan ftalosiyenin boyası polisülfonatıdır. Daha sonraki yıllarda katalitik yükseltgenme, indirgenme, sıvı kristal, manyetik, gaz sensör gibi özellikleri araştırılmıştır. Ftalosiyenlerin kullanım alanları göstermiş olduğu bu özellikler sayesinde giderek artmaktadır.

2.1.2 Adlandırma



Şekil 2.1 Ftalosiyanin halkasında numaralandırma sisteminin gösterilmesi

Metalsiz ftalosiyaninler ‘serbest baz ftalosiyanin’, ‘dihidrojen ftalosiyanin’ (H_2Pc) ya da yalnız ‘ftalosiyanin’ (Pc) olarak adlandırılırlar. Metalli ftalosiyaninlerde (MPc) bulunan katyon ftalosiyaninden önce kullanılarak kısaltma yapılır (‘ $NiPc$ ’ gibi).

Ftalosiyanin halkasındaki kabul edilmiş numaralandırma sistemi Şekil 2.1’de görülmektedir. Dört benzo ünitesi üzerinde makrosiklik süstitüsyon için 16 konum bulunur. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları çevresel ‘p’ (peripheral) konumlar ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan ‘np’ (non-peripheral) konumlar olarak adlandırılır (McKeown, 1998).

‘t’ kısaltması dört izomerden oluşan periferik olarak tetra-süstitüe olmuş bir ftalosiyanini belirler. Örneğin, metalsiz tetra-terciyer-butil ftalosiyanin ‘ $H_2Pc-t-tb$ ’ olarak kısaltılır. Makrohalkaya bağlanmış süstitüentler kısaltılmış isimde ‘Pc’ den sonra kullanılır. Sıvı kristal bileşik 1,4,8,11,15,18,22,25-oktaheksilftalosiyaninatonikel(II) ‘ $NiPc-onp-C_6$ ’ olarak kısaltılır. Burada C_6 her biri altı karbon atomu bulunduran (hekzil, - C_6H_{13}) periferik olmayan sekiz alkil süstitüenti gösterir.

Merkezdeki katyona bağlanmış herhangi bir eksenel ligand ‘a’ kısaltılmış isimde iyondan önce gösterilir. Örneğin, bir ftalosiyanin türevi olan 2,3,9,10,16,17,23,24-oktadodesiloksiftalosiyaninatosisilyum(IV)dihidroksit ‘ $a-(HO)_2SiPc-op-OC_{12}$ ’ şeklinde

kısaltılır.

2.1.3 Genel Özellikler

- Ftalosiyenin kimyasal ve termik kararlılığı sahiptirler. Havada 400–500 °C'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C'den önce bozunmaz. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli oksidantların (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makrohalka bozunur.
- Bozunmadan süblimleşir ve kolay kristallenirler. Böylece, çok saf ürünler elde edilebilir.
- Makrosiklik halkadaki $(4n+2)$ kuralına uyan 18 π elektron sistemi morötesi (UV) spektrumda 400–700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur.
- Ftalosiyenin molekülünün periferik konumlarına çeşitli sübstituentlerin ve makrohalkanın koordinasyon boşluğuna değişik metallerin eklenmesiyle farklı özellikler kazandırmak mümkündür.
- 70'den fazla değişik metal ile metalo ftalosiyeninler sentezlenmiştir. Metal iyonun metalo ftalosiyeninlerin fizikokimyasal özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri, metalin özelliklerine oldukça bağlıdır.

2.1.4 Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri

Oldukça kararlı yapılarıyla ftalosiyeninler moleküler fiziğin önemli deneylerinde kullanılmışlardır.

Linstead metalsiz ve birçok metalli ftalosiyeninlerin vakumda süblimleştirmeyeyle büyük tek kristaller oluşturarak saflaştırılabileceğini göstermiştir. Robertson molekül yapıları bilinen organik moleküllerin kristal yapılarını belirleyecek teknikler geliştirmiştir. Ftalosiyeninler, planar aromatik hidrokarbon olan naftalen ve antrasenin tek kristal çalışmalarından elde edilen Robertson teknikleri ile oldukça uygunluk içindedirler. Metalsiz ftalosiyenin kesin X-ışını analizi yapılan ilk organik yapı olmuştur (Robertson, 1935). Sonuç olarak ortaya çıkan yapılar Linstead tarafından önerilenlerle uyuşmakta ve aromatik karakteri yansıtan ftalosiyenin π elektron sisteminin elektronik yer değiştirmesini göstermektedir (Şekil 2.2 (a)).

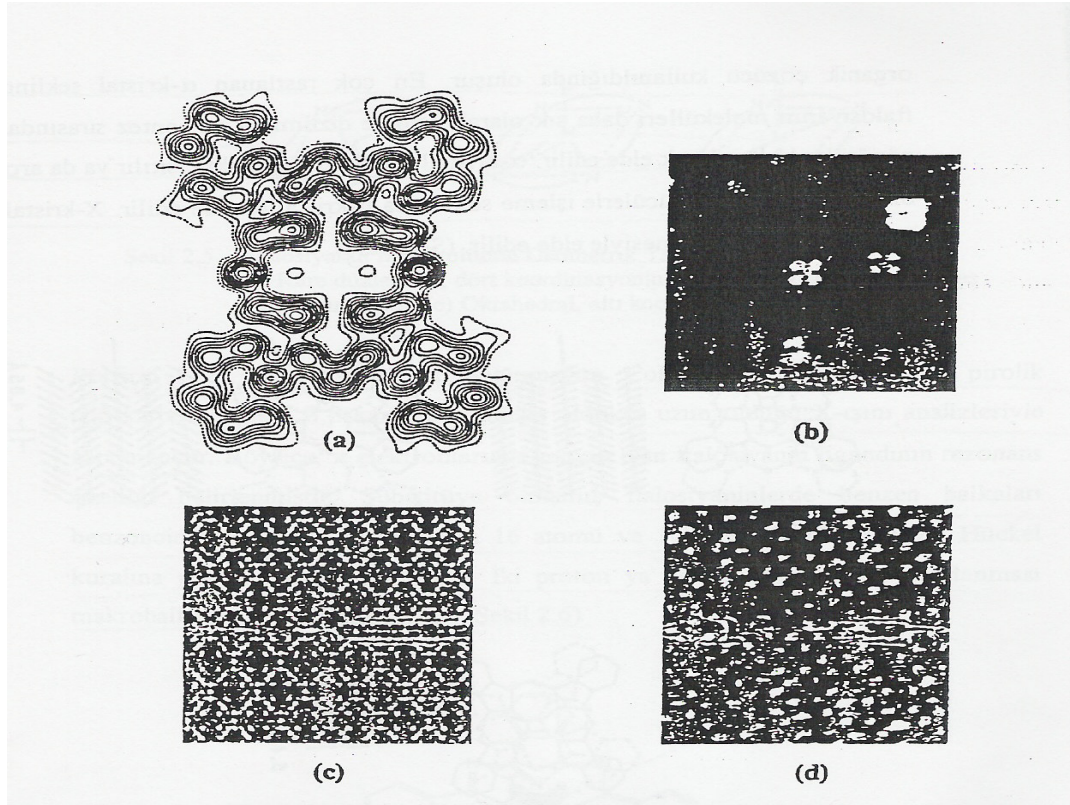
Müller (Müller, 1950) alan-emisyon mikroskopisi ile ftalosiyanin molekülünün ilk direk resmini rapor etmiştir. Vakumda sıvı azot sıcaklığında tutulan ince platin elektrot üzerine süblimleşmiş CuPc molekülleri yüksek voltajla floresan ekranda bir şekil oluşturmuştur. Bu resimde molekülün ‘dört yapraklı yonca’ şekli açıkça görülmektedir (Şekil 2.2(b)).

Yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopisi (HREM) daha detaylı kristal yapıları belirlemeye uygundur. Uyeda ve arkadaşları (Uyeda, Kobayashi, Ishizuka ve Fujiyoshi, 1972) klorlanmış ftalosiyaninin ilk HREM resmini elde etmişlerdir. Bu bileşiğin beklenmedik kararlılığı, yüksek çözünürlük sağlamak için gerekli olan şiddetli elektron ışınının malzemeyi hasarlamasından önce resminin çekilmesine olanak vermiştir. Daha sonraki yıllarda minimum poz teknikleri (Kobayashi ve Isoda, 1993) kullanılarak ftalosiyanin filmlerinin molekül yapılarının mükemmel resimleri alınmıştır (Şekil 2.2 (c)).

Son yıllarda geliştirilmiş olan taramalı tünellemeli mikroskopi (STM) tekniği ile de metal yüzeylere adsorplanmış ftalosiyanin moleküllerinin ilginç resimleri ortaya çıkmıştır (Şekil 2.2(d)) (Lu, Hipps, Wang ve Mazur).

Düşük enerji elektron kırınımı (LEED) tekniğiyle yapılan organik malzemelerin ilk araştırılmalarında metal yüzeyler üzerine süblimleşmiş ftalosiyaninler kullanılmıştır (Buchholz ve Somorjai, 1977).

α , β , γ , δ , π , ρ , R, ve ε -kristal şekillerinin bulunmasıyla bakır ftalosiyanin ve diğer metalli ftalosiyaninlerin polimorf oluşlarının farkına varılmıştır. ρ -kristal şekli 1977 yılında rapor edilmiştir. 1967 yılında X-kristal şekli bulunarak elektrofotografiye uygulanmıştır. Ayrıca, elektrofotografideki fotoiletken tabakalarda fotoalıcı olarak uygulanan η - ve τ -metalsiz ve metalli ftalosiyaninler 1980’li yılların başında rapor edilmiştir (Thomas, 1990).

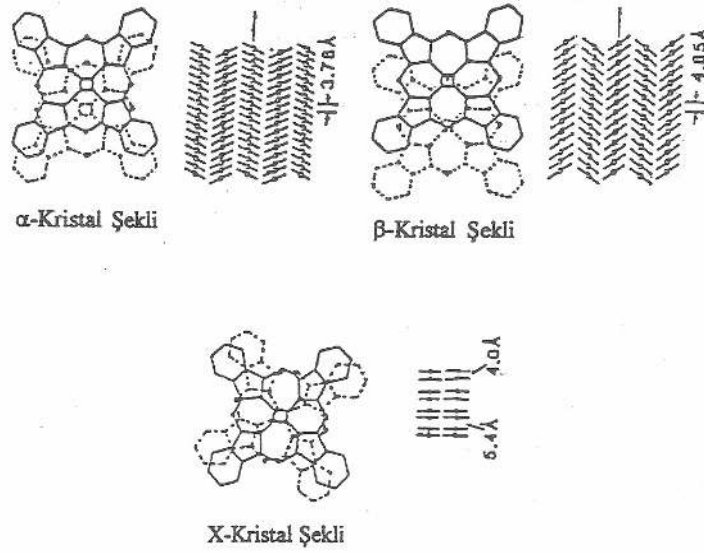


Şekil 2.2 Ftalosiyaniminlerin alt molekül çözünürlüğündeki resimleri

(a) Tek β -kristal yapıdaki metalsiz ftalosiyaniminin X-ışını kırınım tekniğiyle elde edilmiş elektron yoğunluğu haritası (b) İnce bir tungsten uç üzerine adsorplanmış bakır ftalosiyaniminin alan emisyon mikroskopisi resmi (c) Klorlanmış bakır ftalosiyaniminin süblimleşmiş filminin yüksek çözünürlüklü elektron mikrografi (d) Bakır ftalosiyaniminin süblimleşmiş filminin taramalı tünellemeli mikroskopi resmi

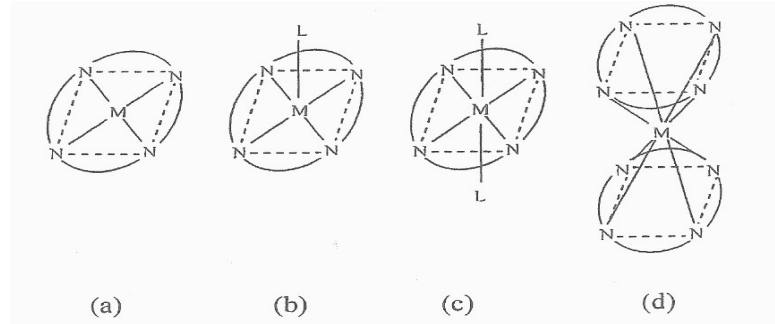
Kristal şekilleri üretim şekillerine bağlı olarak ortaya çıkar. α -kristal şekline göre termodinamik olarak daha kararlı olan β -kristal şeklinde metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapı gösterir ve sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. En çok rastlanan α -kristal şeklinde ise ftalosiyanimin molekülleri daha sık olarak üst üste dizilmiştir ve sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilir.

α -kristaller yüksek sıcaklıkta ısıtılır ya da aromatik özellikte organik çözücülerle işleme sokulursa β -kristaller, α -kristalin öğütülmesiyle ise X-kristal şekli elde edilir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Metalli ftalosiyenin kristal yapıları; o... Çinko, •...Azot

Bakır, nikel, platin gibi metalli ftalosiyenler düzlemsel kare yapıdadır ve bu şelatların koordinasyon sayısı 4'tür. Düzlemsellikten sapma 0.3 Å'dur. Metalli ftalosiyenin molekülü D_{4h} simetrisindedir. Çeşitli moleküllerin aksenal olarak metale bağlanmasıyla kare düzlemsel yapı beş koordinasyonlu piramit yapıya veya 6 koordinasyonlu sistemlere dönüşür (Şekil 2.4).



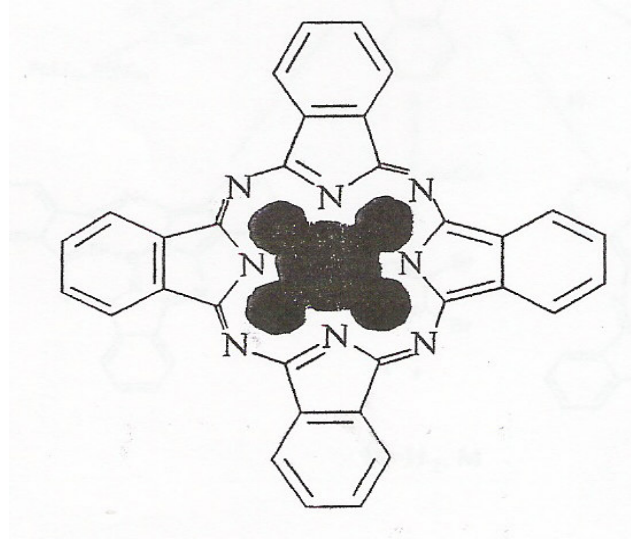
Şekil 2.4 Ftalosiyenin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi

- a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu c) Oktahedral, altı koordinasyonlu d) Sekiz koordinasyonlu

Bazı metal ftalosiyenler kare düzlem yapıdadır. Çeşitli moleküllerin aksenal olarak metale bağlanmasıyla, kare düzlemselden beş koordinasyonlu piramidal yapıya veya altı koordinasyonlu sistemlere dönüşür. İki değerlikli geçiş metalleri molekülle aynı düzleme yerleşir. Sn^{2+} , Pb^{2+} gibi daha büyük yarıçaptaki metaller makrohalka düzleminin dışına çıkar

(Iyechika, Yaklishi, Ikemeto ve Kuroda). Üç ya da daha yüksek değerlikli metal iyonlarıyla ftalosiyanin kompleksleri yapıldığında metalin (2-) değerliği ftalosiyanin ile karşılanırken geriye kalan bağlar, ortamda bulunan anyonlar tarafından doldurulur.

Porfirin (Lee, Sabelli ve Lebreton, 1982) ve süstitüenti bulunmayan CoPc (Lever, Licoccia, Magnell, Minor ve Rasmuswamy, 1982) moleküllerinde pirolük α,β -karbon bağının β,β -karbon bağından oldukça uzun olduğu X-ışını analizleriyle saptanmıştır. Böylece, π elektronlarınca zengin olan ftalosiyanin ligandının rezonans özelliği belirlenmiştir. Süstitüe olmamış ftalosiyaninlerde benzen halkaları benzenoid yapıdadır. Makrohalka 16 atomu ve 18 π elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik yapıdadır. İki proton ya da bir metal iyonu bağlanması makrohalkanın nötrallığını sağlar (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı

Ftalosiyaninlerin birçoğunun rengi kimyasal kristal yapısına göre çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyaninin rengi yüzeydeki süstitüe klor atomlarının sayısının artmasıyla maviden yeşile kayar.

Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Havada 400–500 °C'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C'den önce dekompoze olmaz (Lawton, 1958).

2.1.5 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninler aromatik o-dikarboksili asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden hazırlanabilirler. Eğer karboksil grupları doymamış aromatik gruba doğrudan

bağlı değilse ftalosiyanin sentezi mümkün değildir. Ayrıca ftalosiyanin sentezi için gerekli diğer bir şartta karboksil ya da siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ bulunmasıdır.

Ftalosiyanin molekülü oldukça gergin bir yapıda olup, dört iminoizindol çekirdeğinden oluşmuştur. Metal içeren ftalosiyaninlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenle metalsiz ftalosiyaninlerin eldesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyaninlere kıyasla daha düşüktür.

Ftalosiyaninin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonu çarpının ftalosiyaninin ortasındaki oyuk çapına uygun olması kararlılığı etkiler. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metal iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından küçük ya da büyük olduğunda ise metal atomları kolaylıkla ayrılır. Örneğin ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı 1.35 Å, buna karşılık kurşunun çapı 1.75 Å, magnezyumun çapı ise 1.18 Å'dur.

Metal içeren ftalosiyaninler genel olarak iki bölümde toplanabilirler; elektrovalent ve kovalent. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metal ftalosiyaninleri içerirler ve organik solventlerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Lityum ftalosiyanin diğerlerinden farklı olarak oda sıcaklığında alkol içinde çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin oluşur.

Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır, 1-klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Bazı türleri inert ortamda, vakumda 400–500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi; metal ile ftalosiyanin molekülü arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün pseudo (yalancı) aromatik karakter taşımasıdır. Ancak berilyum, kalay, kurşun, mangan ve magnezyum metallerini içeren ftalosiyaninler kararlı değildirler.

Ftalosiyaninler genel olarak suda çözünmezler. Bu ürünler periferik pozisyonundaki süstitüe gruplar sayesinde (Snow vd., 1989; Rosenthal vd., 1989), sülfonik asit veya karbonik asit gibi gruplarla suda çözünür hale getirilirler (Darwent, Douglas, Harriman, Porter ve Richoux, 1982). Bu tür bir sentez yöntemiyle elde edilen ftalosiyaninlerde ise izomer karışımları oluşmakta ve izomer ayırması da oldukça güç veya mümkün olamamaktadır. İzomer

karışımından etkilenmemek amacıyla, periferel pozisyonda herhangi bir grup içermeyen, fakat metal üzerinde aksiyal koordine olmuş, suda çözünürlük sağlayan gruplar içeren, ftalosiyenin sentezi gerçekleştirilmiştir (Charlesworth, Trusscott, Brooks ve Wilson, 1994).

Bütün ftalosiyenler, nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler. Bakır ftalosiyenin seryum sülfatlı ortamda kolaylıkla yükseltgenir. Bu özellik bakır ftalosiyenlerin kantitatif analizlerinde kullanılır.

Metal ftalosiyenler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yapar. Örneğin; demir ftalosiyenin varlığında benzaldehit hava ile benzoik aside oksitlenebilir. Kobalt ftalosiyenin, sülfid atıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleme aracı olarak kullanılır. Demir, kobalt, vanadyum ftalosiyenler benzin içindeki kükürdün giderilmesi işleminde sülfürü oksitleyerek kolayca uzaklaştırılmasını sağlar.

Ftalosiyenler kolayca sülfolanabilir, fakat nitrik asitle bozunduklarından nitrolanamazlar. Bunun nedeni, ftalosiyenlerin kuvvetli oksitleyici reaktiflerle kolaylıkla yükseltgenerek ftalimide dönüşmeleridir. Ftalosiyenlerin nitro türevlerinin eldesinde en iyi yöntem, nitroftalonitril veya nitroftalimidin uygun çözücü içinde metal tuzu ile ısıtılmasıdır. Nitroftalosiyenlerin pigment olarak fazla önemleri yoktur, ancak aminoftalosiyenin eldesinde aminoftalimid veya aminoftalonitril kullanılmaz. Bunun yerine nitroftalosiyenin asitli ortamda kalay(II) klorür, sodyum sülfür veya sodyum hidrojen sülfür ile indirgenerek aminoftalosiyenin elde edilir. Aminoftalosiyenler kuvvetli asitlerle kuarteren tuzu oluştururlar. Halkadaki elektron yoğunluğu azaldığından ftalosiyenin rengi maviye döner.

Ftalosiyenlerin kristal yapısına bakarsak simetri merkezini görürüz ve moleküllerin varlığı yaklaşık olarak kare düzlemdir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın iki hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu, vs. metallerle doldurulabilir. Metalin dört valansı ko-planar olmalıdır. Dört koordinatlı Be, Mn, Fe ve Co türevleri de kristallerde düzlemsel simetriyi gösterirler. CoCl_2 'deki kobaltın ve çeşitli türevlerdeki berilyumun tetrahedral simetrisi karşısında, kobalt ve berilyum ftalosiyenlerinin düzlemsel konfigürasyonları, ftalosiyenin kafesinin yapısal kararlılığını gösterir.

Ftalosiyenlerin bozunması, artan H_2SO_4 konsantrasyonu ile artar. Maksimum %80 H_2SO_4 çözeltisinde ftalosiyenin yarılanma zamanı 0 °C'de 1.1 saat ve 50 °C'de 0.0042 saattir. Asit konsantrasyonu daha fazla arttırılıyorsa bozunması hızla azalır. Örneğin; %98 H_2SO_4 'de 50

°C'de yarılanma zamanı 140 saattir. Metalli ftalosiyaninlerin dissasiasyonunda stabilite şu sıraya göre artar:



Ftalosiyaninlerin birçoğunun rengi, kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Bağlanan metaller ya da süstitüe gruplar ftalosiyaninlerin farklı renklere sahip olmasına neden olmaktadır. Örneğin; bakır ftalosiyanin mavi renkli, klorlanmış-bakırftalosiyanin yeşil renkli, sülfolanmış-bakırftalosiyanin ise yeşil renkte sentezlenmiştir.

Ftalosiyaninlerin, yapı olarak yeşil yapraklı bitkilerin pigmenti olan klorofil ve kana renk veren hemin ile yakın benzerliği vardır.

2.1.6 Ftalosiyaninlerin Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri

Ftalosiyaninler π elektronlarınca zengin olmaları nedeniyle UV/VIS spektrumda farklı absorpsiyon pikleri verirler.

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bandları ftalosiyaninlerin metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verir. Metalsiz ftalosiyaninler moleküler simetriden dolayı ikiye yarılmış çift band verirken, metalli ftalosiyaninler tek ve daha şiddetli band verirler (Hermann, Shortt, Sturdy, Thornton ve Willams, 1998). Bu yüzden metalsiz ve metalli ftalosiyaninler 670–720 nm aralığındaki karakteristik spektrumlarıyla tanınırlar. 300 nm civarında karakteristik Soret bandları ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri yüzünden görülür. Bu geçişler çözücü cinsi, çözücü konsantrasyonu, süstitüentler, metal iyonunun büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyona göre spektrumda farklılıklar gösterir.

Schaffer tarafından geliştirilmiş Hückel hesapları kullanılarak tipik bir metalli ftalosiyaninin elektronik molekül yörünge yapısı haritalanmıştır. a_{1u} simetrisindeki en yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO) e_g simetrisindeki en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO) $\pi-\pi^*$ geçişiyle Q-bandı absorpsiyonu oluşur. Düzlemsel metalli ftalosiyaninlerin D_{4h} simetrisine göre daha düşük D_{2h} simetrisiyle metalsiz ftalosiyaninin LUMO yörüngesi Q_x ve Q_y durumlarını oluşturur ve Q-bandı ikiye ayrılır. Tetrabütülamonyumhidroksit gibi kuvvetli bir baz kullanılarak metalsiz ftalosiyanin protonları uzaklaştırılıp D_{4h} simetrisinde Pc^{2-} anyonu oluştuğunda Q-bandının ikiye ayrılması yok olur. Metalli ftalosiyaninlerin Q-bandının yeri de merkez metal iyonuna bağlı olarak biraz değişebilir.

Çözücü konsantrasyonu ve polaritesine bağlı olarak UV/VIS spektrumunda farklar oluşur. Genellikle metalli ftalosiyanınların kloroform içinde alınan spektrumlarında 675 nm’de şiddetli bir band, 640 nm’de bir omuz ve 610 nm’de zayıf bir band gözlenir. Bu bandlar monomerik ftalosiyaninden kaynaklanmaktadır. Metanol gibi polar çözücüler kullanıldığında 675 nm’deki Q-bandının şiddeti oldukça azalır, 630 nm’de yeni bir band ortaya çıkar. Bu agregasyonun sonucudur. Bakır ftalosiyanın türevlerinin çeşitli çözücülerde alınan spektrumları agregasyonun diklormetan<piridin<1-bütanol<etanol<metanol sıralamasıyla arttığını gösterir. Konsantrasyon yeterince düşük tutulduğunda ($C < 10^{-5} M$) yalnız monomer yapısı vardır ve iki absorpsiyon bandından 700 nm civarında görülen band şiddetlenir. Konsantrasyonun arttığı durum ise agregasyonu getirdiğinden dimer, trimer gibi oluşumlar sonucunda 600 nm civarındaki bandın şiddeti artarken diğeri azalır.

Birçok periferale süstitüsyonun Q-bandının konumuna çok az etkisi vardır. Yalnız süstitüentler benzen halkalarıyla π -yörünge sisteminin uzamasına neden olursa durum değişiktir. Bu yüzden, naftalosiyanınların (NPc) Q-bandları 90 nm, antrosiyanınların ise 170 nm kadar kırmızıya kayar (Kobayashi ve Isoda, 1993). Periferale olmayan süstitüsyonda elektron verici gruplar (amino, alkoksi, fenoksi, feniltiyo) elektronik spektrumda absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaymasına neden olmuştur (Cook, Dunn, Howe, Thompson ve Harrison, 1988). CuPc-onp-OC_n bileşiğindeki gibi elektron verici gruplar HOMO enerji düzeyini yükselterek Q-bandında 70 nm kadar batokromik kaymaya neden olur.

Bu etkinin nedeni HOMO enerji düzeyindeki kararlılığın bozulmasıdır. CuNPc-onp-OC_n bileşiğindeki gibi benzen halkalarının uzaması ve periferale olmayan alkoksi süstitüsyonun bir araya gelmesi Q-bandını spektrumun kızılötesi (IR) bölgesine öter. Bunlar gibi kararlı IR absorplayıcı boyalar az bulunurlar ve 800–1100 nm aralığındaki dalga boylarında ışık oluşturan ucuz yarı iletken lazerlerden gelen ışığı absorplama yetenekleri yüzünden teknolojik olarak önemlidirler.

Ftalosiyanınların FT-IR spektrumlarında gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir (Hamuryudan, Merey ve Bayır, 2003). Metalsiz ve metalli ftalosiyanınların FT-IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmemektedir. Önemli bir fark ftalosiyanın iç kısmındaki –NH titreşimlerinden kaynaklanır.

Çözünebilen ftalosiyanınların sentezi, NMR ölçümlerinin yapılabilmesini mümkün kılmıştır.

Metalsiz ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18 π elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyenin çekirdeğindeki $-\text{N-H}$ protonlarının TMS'den daha kuvvetli alana kaymasıdır (Gürek, 1996).

Ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumlarında makrosiklik π sistemden dolayı geniş diamanyetik halka akımı gösterdiği bilinir.

Ftalosiyenlerde aromatik halkanın pikleri düşük alanda görülür. İlave edilen aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana kayar. Yüksek alana kayma protonların mesafesine ve relatif pozisyonuna bağlıdır.

Planar ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumu agregasyondan dolayı farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonları geniş kayma gösterir. Agregasyon, 1,4 pozisyonunda uzun yan zincirler veya aksiyel ligandların ilavesi ile önlenir (Hermann, Shortt, Sturdy, Thornton ve Williams, 1998).

2.1.7 Manyetik Özellikler

Birbirine komşu radikal konumları olan polimerler ve birçok organometalik komplekslerin de içinde bulunduğu birçok sistem incelenmiştir. Bazı paramanyetik metalli ftalosiyeninlerin katı fazlarında ferromanyetik molekül içi etkileşimler görüldüğü rapor edilmiştir. MnPc 'in β -kristal şekli kritik sıcaklığın üstünde yalnız paramanyetik özelliği gösteren bir ferromanyettir. MnPc ve tetraiyanoeten ferromanyetik yük aktarım kompleksi oluşturur (Miller, Vazquez, Calabrese, McLean ve Epstein, 1994).

β - CuPc 'in kristal yığınlarında tek boyutlu manyetik etkileşimler Lee ve arkadaşları tarafından incelenmiştir (Lee, Yudkowsky, Halperin, Ogawa ve Hoffman, 1987). Diklormetan kristallendirme çözücüsü olarak kullanıldığında elde edilmiş kristal şeklindeki ftalosiyenin sandviç komplekslerinde de tek boyutlu ferromanyetik zincirler belirlenmiştir. Sodyum metali ile indirgenmiş ftalosiyenler manyetik özellikler gösterir. Kısmen pirolizlenmiş MnPc , FePc ve CoPc de aynı özellikleri gösterir ve kritik sıcaklıkları diğer organik sistemlerdekinden daha yüksektir.

2.2 Ftalosiyeninlerin Sentezi

Birçok o-disüstitüe benzen türevleri metalsiz ftalosiyenin eldesinde başlangıç maddelerini oluşturur. Fakat birçok laboratuvar sentezlerinde ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Metalsiz ftalosiyenler ftalonitrilin siklotetramerleşmesiyle solvent ile veya solventsiz

gerçekleştirilir. Pentan-1ol veya 2-(dimetilamino)etanol gibi hidrojen verici solventler sıklıkla kullanılır.

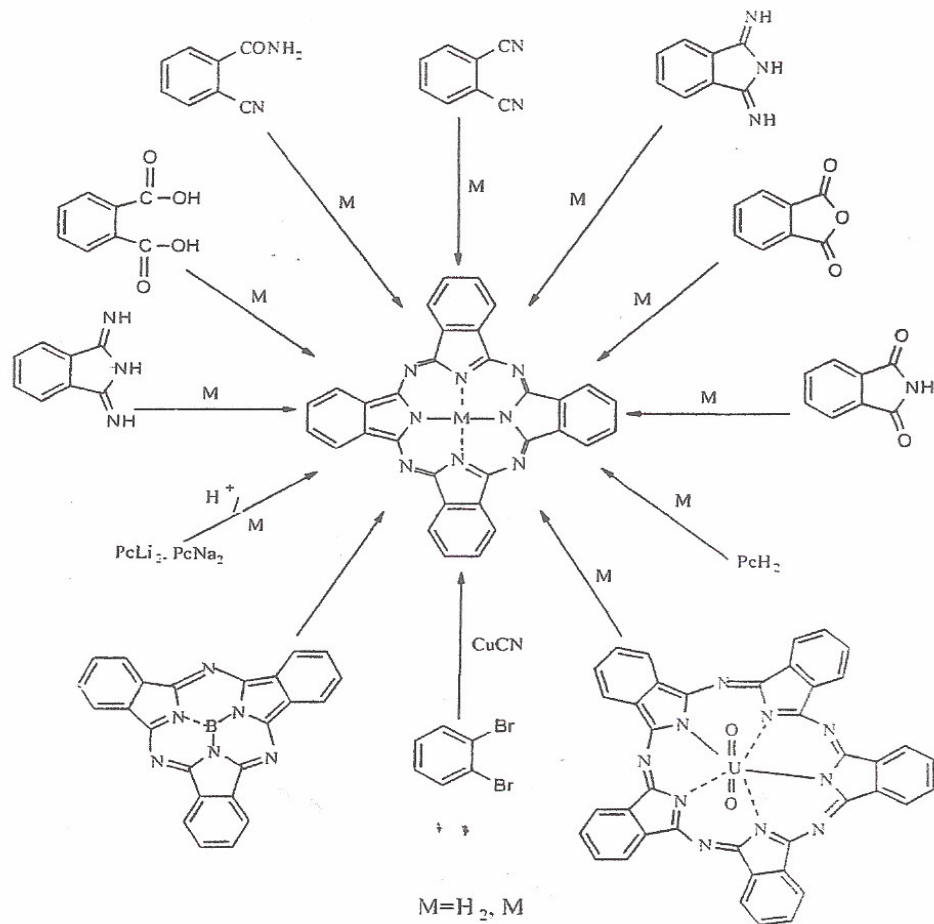
Ürün verimini arttırmak için kullanılan DBU, DBN ya da susuz NH_3 gibi bazik katalizörler ftalonitrilin bir eriyik fazda ya da çözücü içinde siklotetramerleşmesinde etkili maddelerdir (Wöhrl, Eskes, Shigehara ve Yamada, 1993).

Metalsiz ftalosiyanınleri elde etmek için alkali ve toprak alkali metaller kullanılır. Alkali ve toprak alkali ftalosiyanınler asitlere karşı hassastırlar, asit protonuyla yer değiştirirler. Asitle işleme sokma sonucu metal iyonu koparak yerine protonlar geçer. Li veya Na alkoksidler 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.

Birçok metalli ftalosiyanın, siklotetramerleşme için yönlendirici (template) olarak metal iyonu kullanılarak ftalonitrilden veya diiminoizindolinden direkt olarak hazırlanır. Geçiş metali kullanıldığında metal, sülfürik asit bile olsa asit işlemi ile uzaklaştırılmaz. Reaksiyon koşulları makrosiklik halkanın periferik pozisyonundaki sübstitüentler 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.

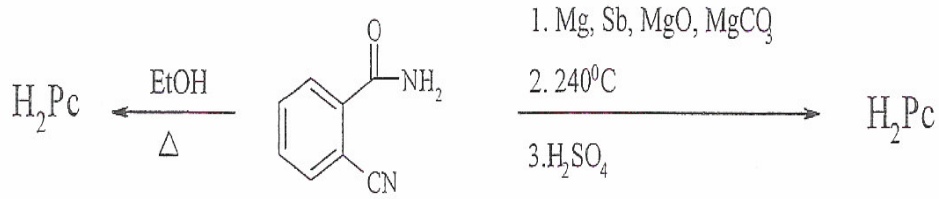
Metalsiz ya da Li-ftalosiyanın ile uygun bir metal tuzu arasındaki reaksiyonlarla da birçok metalli ftalosiyanın elde edilebilir. Metalsiz ftalosiyanınlerin birçok organik çözücüde çözünmemesi yüzünden metallemenin tamamlanması için kloronaftalen ya da kinolin gibi yüksek kaynama noktalı aromatik çözücülerin kullanılması gerekir. Li-ftalosiyanın kompleksinin aseton ve etanolde çözünmesinden dolayı metalli ftalosiyanın ürünü, metal-iyon yer değiştirme reaksiyonu tamamlanmasıyla kolayca elde edilir.



Şekil 2.6 Ftalosiyanın sentez yöntemleri

2.2.1 o-Siyanobenzamid Kullanılması ile Sentezleme

Ftalosiyanimlerin ilk sentezi *o*-syanobenzamidin etanolun kaynama sıcaklığında yoğunlaştırılmasıyla düşük verimde gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiğin rengi mavidir (Braun ve Tcherniac, 1907). Linstead bu sonucu doğrulamış ve bu verimin magnezyum metali, antimon metali veya magnezyum oksit, magnezyum karbonat gibi magnezyum tuzlarıyla 230 °C'nin üzerine ısıtıldığında %40'a kadar çıkabileceğini ayrıca bu metalli ftalosiyanimin soğuk derişik H₂SO₄ ile metalsiz hale geçirilebileceğini belirtmiştir (Byrne, Linstead ve Lowe, 1934).



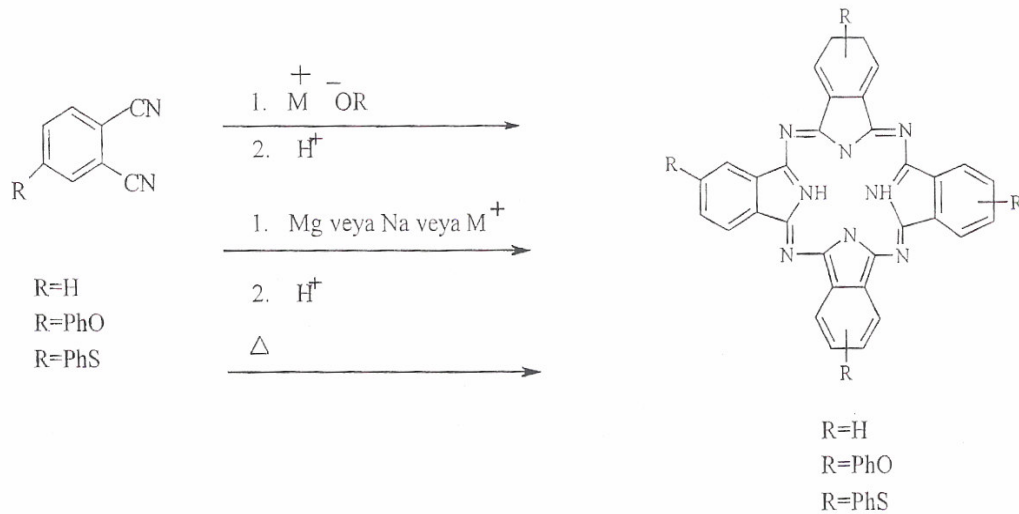
Şekil 2.7 *o*-Siyanobenzamid kullanılarak ftalosiyanin sentezi

2.2.2 Ftalonitril Kullanılması ile Sentezleme

Ftalosiyanin sentezi için ikinci bir yol ise; ftalonitrilin sodyum veya lityum pentoksitle *n*-pentanol veya diğer alkoller içinde 135-140 °C'de ısıtılmasıyla sodyum ftalosiyanin eldesi ve buradan seyreltik H_2SO_4 ile metallsiz ftalosiyanine geçiş şeklindedir (Linstead vd., 1934; Barrett vd., 1938).

Ftalonitrilden 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde amonyak gazı geçirilmesiyle %90 verimle metallsiz ftalosiyanin elde edilmektedir.

4-fenoksiftalonitril ve 4-tiyofenoksiftalonitrilden %39 verimle 2,9,16,23-tetratiyofenoksiftalosiyanin %25 verimle 2,9,16,23-tetratiyofenoksiftalosiyanin izomerler karışım şeklinde sentezlenmiştir (Derkacheva ve Luk'yanets, 1980).

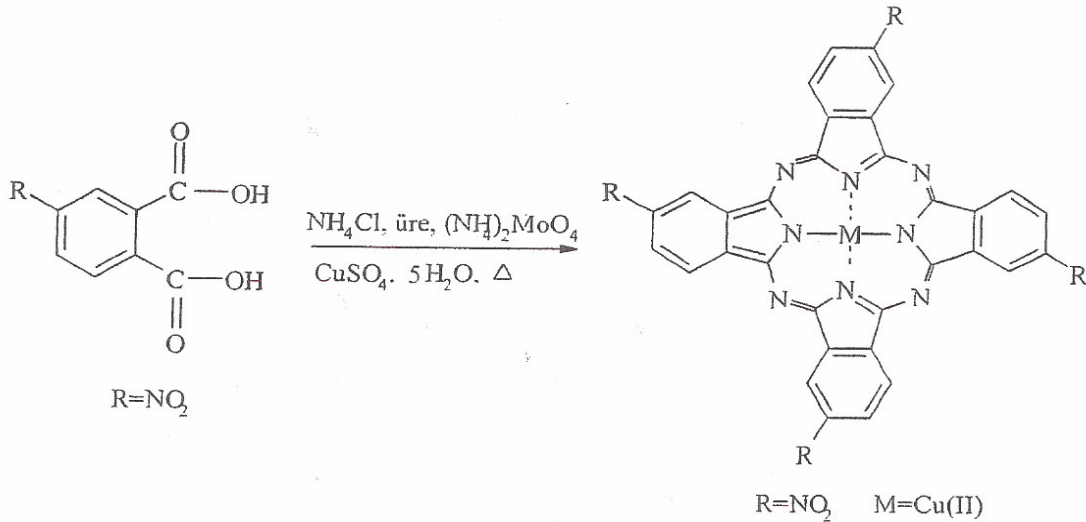


Şekil 2.8 Ftalonitril kullanılarak ftalosiyanin sentezi

Ayrıca ftalonitril çözeltisi standart koşullar altında UV ışığı ile bir ön ısıtma eşliğinde (Tomoda, Hibiya, Nakamura, Ito ve Saito, 1976) 1,8-diazabisiklo(5.4.0)undec-7-ene (DBU) veya 1,5-diazabisiklo(4.3.0)non-5-ene (DBN) substitüsyonuyla (Tomoda, Saito, Ogawa ve Shiraishi, 1980) yüksek verimle ftalosiyanın vermiştir. Hidrokinon, tetrahidropiridin veya 4,4'-dihidroksibifenil kullanılarak süstitüe ftalosiyanınlar elde edilmiştir (Snow vd., 1984; U.S.Patent Appl., 1986; Chem. Abstr., 1986).

2.2.3 Ftalikasit Kullanılması ile Sentezleme

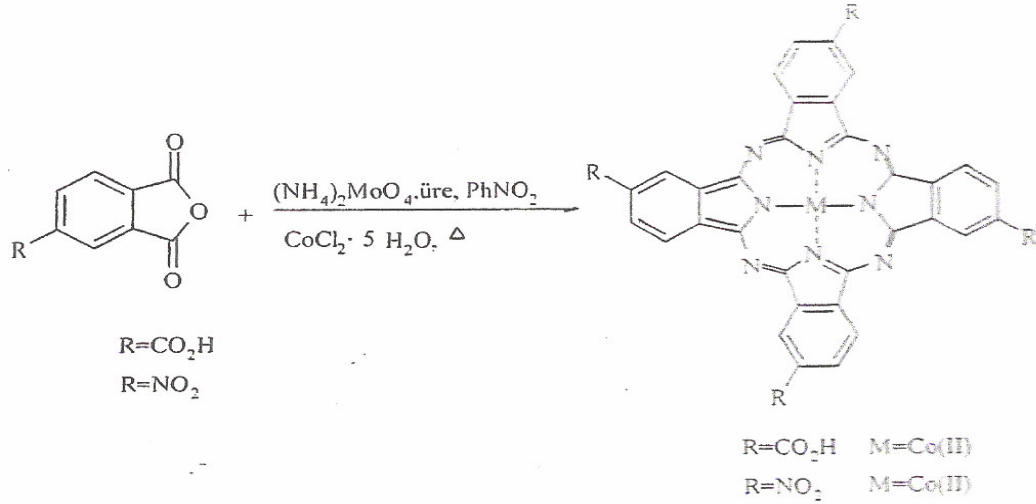
4-Nitroftalikasidin 185 °C'de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, üre, katalizör olarak amonyum molibdat ile nitrobenzende çözülmesi ile 2,9,16,23-tetranitroftalosiyanato bakır(II) elde edilmiştir (Herrmann, Shortt, Sturdy, Thornton ve Williams, 1998).



Şekil 2.9 4-Süstitüe ftalikasitten ftalosiyanın sentezi

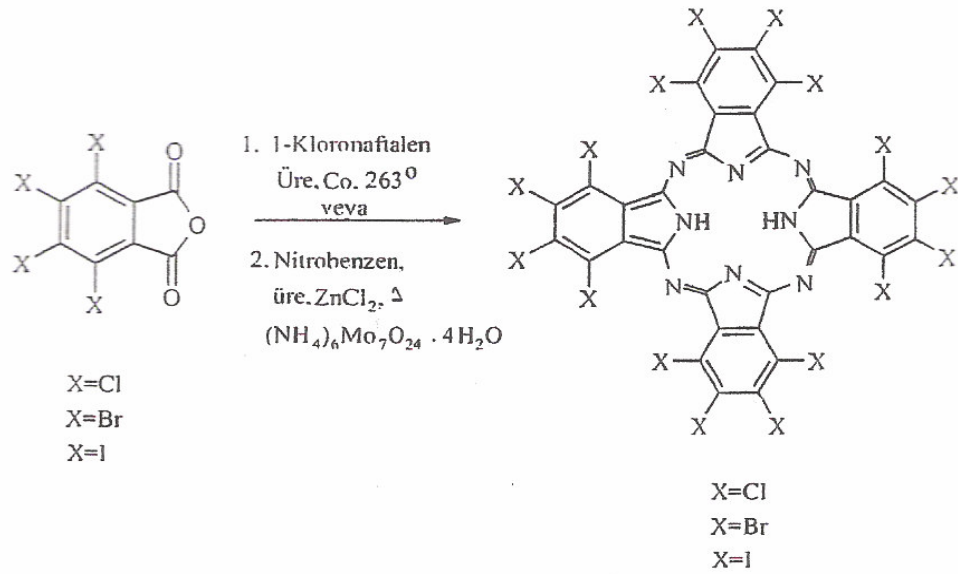
2.2.4 Ftalikanhidrit Kullanılması ile Sentezleme

Ftalikanhidrit veya ftalikasit, ftalimid ve ftalamid gibi başlangıç maddeleri kullanarak metalli ftalosiyanın elde edilebilir. Trimelitik anhidrit veya 4-nitroftalik anhidrit 170–190 °C'de CoCl_2 , üre, katalizör olarak amonyum molibdat ile nitrobenzende çözülmesi ile 2,9,16,23-tetrakarboksiftalosiyanınato kobalt(II) veya 2,9,16,23-tetranitroftalosiyanınato kobalt(II) yüksek verimde elde edilmiştir (Leznoff ve Lever, 1989).



Şekil 2.10 Ftalikanhidritten ftalosiyenin sentezi

Perhalosüstitüe ftalik anhidritler benzer reaksiyon koşullarında hegzadekakloroftalosiyenin, hegzadekabromoftalosiyenin ve hegzadekaiyodoftalosiyenin %80 verimle elde edilmiştir.

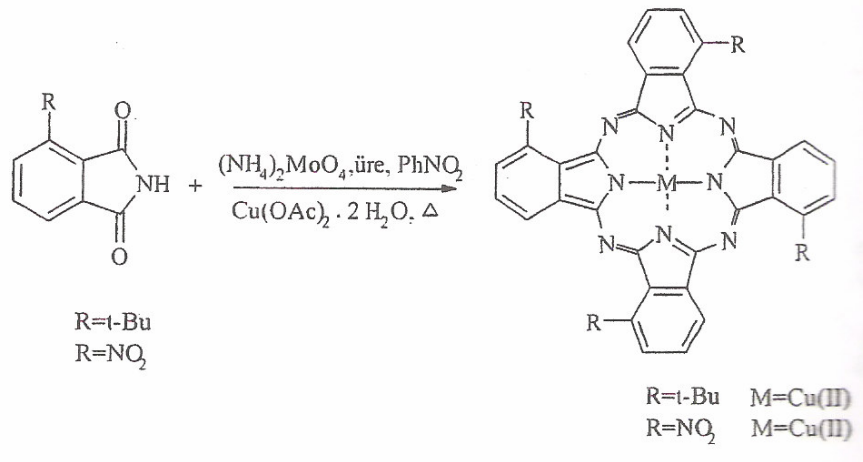


Şekil 2.11 Perhalosüstitüe ftalikanhidritten ftalosiyenin sentezi

Bu koşullarda kobalt ve çinko tuzları kullanımıyla elde edilen ürünlerde metal eklenmesi gözlenmemiştir. Bu nedenle bu yöntem süstitüent yönlendirmeli metalsiz ftalosiyenin sentezi olarak sınıflandırılır.

2.2.5 Ftalimid Kullanılması ile Sentezleme

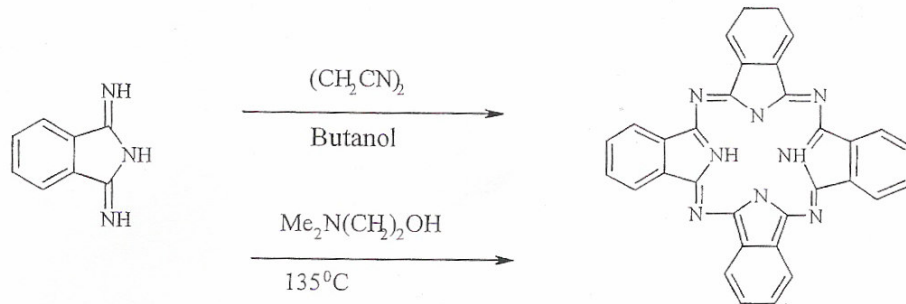
Bu yöntem çok kullanılmaz. Oksijen içerdiğinden dolayı sentez sırasında yüksek sıcaklıklarda metal-oksijen bağları oluşabilir. 3-t-but-ftalimid veya 3-nitroftalimidden yüksek sıcaklıkta metal tuzu, üre, katalizör olarak amonyum molibdat, nitrobenzende çözülmesi ile 1,8,15,22-tetra-t-but-ftalosiyininato bakır(II) ve 1,8,15,22-tetranitroftalosiyininato bakır(II) elde edilmiştir (Herrmann, Shortt, Sturdy, Thornton ve Williams, 1998).



Şekil 2.12 Ftalimidden ftalosiyinin sentezi

2.2.6 1,3-Diiminoizindolin Kullanılması ile Sentezleme

Ftalonitrilin metanoldeki çözeltisinden sodyum metoksit eşliğinde sıcakta amonyak gazı geçirilmesiyle elde edilen 1,3-diiminoizindolin bileşiğinden de çeşitli ftalosiyininler elde edilebilmektedir (Leznoff, Marcuccio, Greenberg, Lever ve Tomer, 1985).



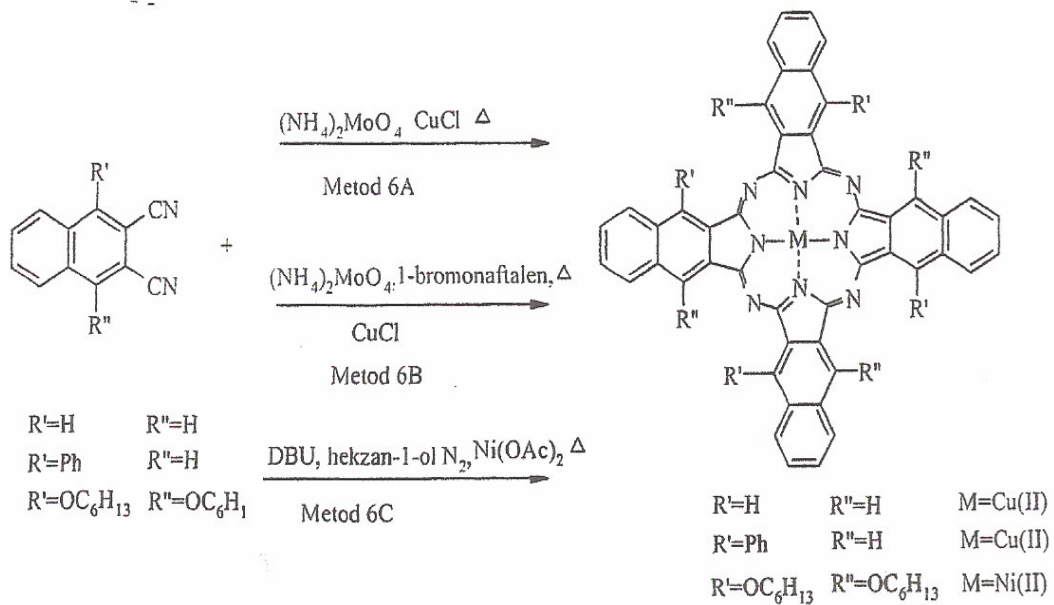
Şekil 2.13 1,3-diiminoizindolin kullanılarak ftalosiyinin sentezi

Elvidge ve Linstead 1,3-diiminoizindolini NiCl_2 ile sıcak formamidde ısıttıklarında %96

verimle metalli ftalosiyenin elde edilmiştir (Moser, 1983). 1,3-diiminoizindolin bileşiği süksinonitril veya kaynayan tetralin gibi hidrojen verici bir reaktifte ısıtıldığında %34 ve %45 gibi verimlerle metallsiz ftalosiyenin elde edilmiştir. Ayrıca iminoizindolin bileşiği 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde tek başına ısıtıldığında %85 verimle metallsiz ftalosiyenin vermiştir (Brach, Grammatica, Ossanna ve Weinberge, 1970).

2.2.7 Naftalen Kullanılması ile Sentezleme

Naftalendikarbonitril veya mono veya disüstitüe türevleri sırasıyla, naftalosiyeninleri, monosüstitüe naftalosiyeninleri ve disüstitüe naftalosiyeninleri oluşturmak üzere siklizasyon reaksiyonlarında kullanılır (Herrmann, Shortt, Sturdy, Thornton ve Williams, 1998).

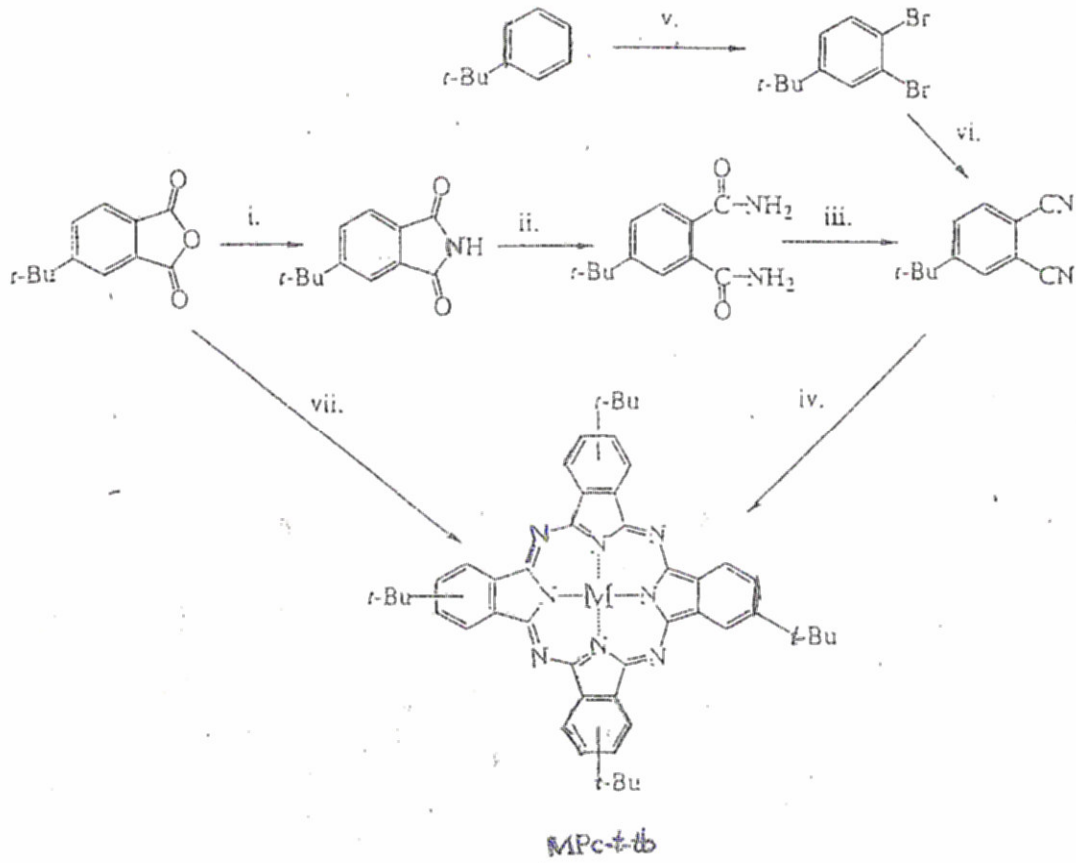


Şekil 2.14 Naftalendikarbonitril, mono veya disüstitüe türevlerinden ftalosiyenin sentezi

2.2.8 Tetra-Süstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi

Tetra-terciyer-butil Pc, çok kullanılan organik solventlerde çözünür olmalarından dolayı en çok çalışılan Pc türevlerinden biridir. İlk defa bir Rus araştırma grubu tarafından sentez edilmiştir (Şekil 2.15 i-iv) (Mikhaleenko vd., 1971; Hanack vd., 1982). Terciyer butil benzenden başlayarak ftalonitril başlatıcısının hazırlanmasındaki alternatif sentetik yol tanımlanmıştır (Şekil 2.15 v-vi) (Kovshev, Puchnova ve Luk'yanets, 1971). İlave olarak, terciyer-butil metalftalosiyenin kompleksleri tek kademede elde edilebilirler (Şekil 2.15 vii)

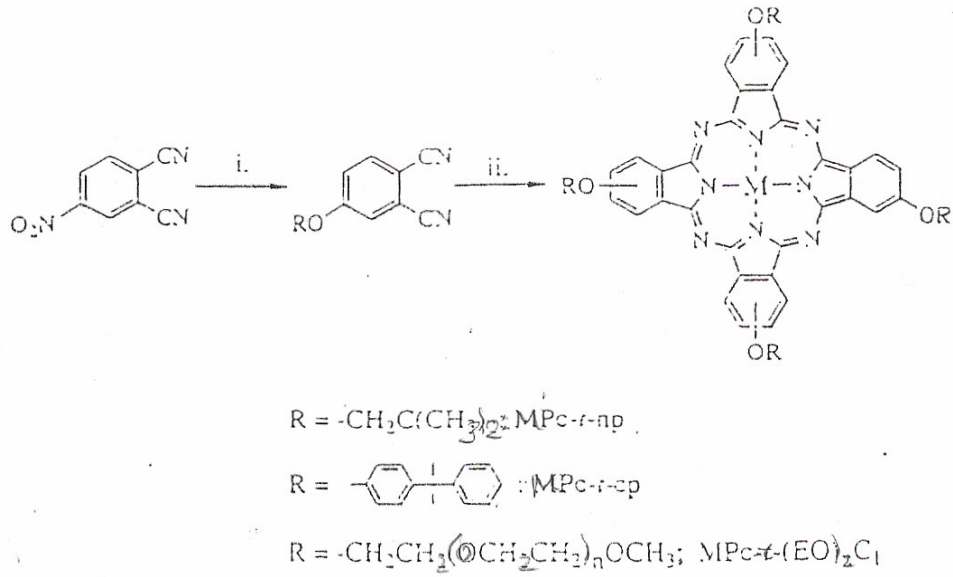
(Metz, Schneider ve Hanack, 1984). Bu sisteme ilgiden dolayı, 4-terciyer butil ftalonitril, tetra-terciyer serbest ftalosiyenin ve çok sayıda metal türevleri ticari olarak elde edilebilirler.



Şekil 2.15 Tetra-sübstütie ftalosiyeninlerin sentezi

- i.) Üre, ısıtma ii.) Amonyak iii.) PCl₅ ile dehidratasyon iv.) Siklotetramerizasyon v.) Bromlama vi.) CuCN, DMF, reflüks vii.) Metal tuzu ve üre ile eritme

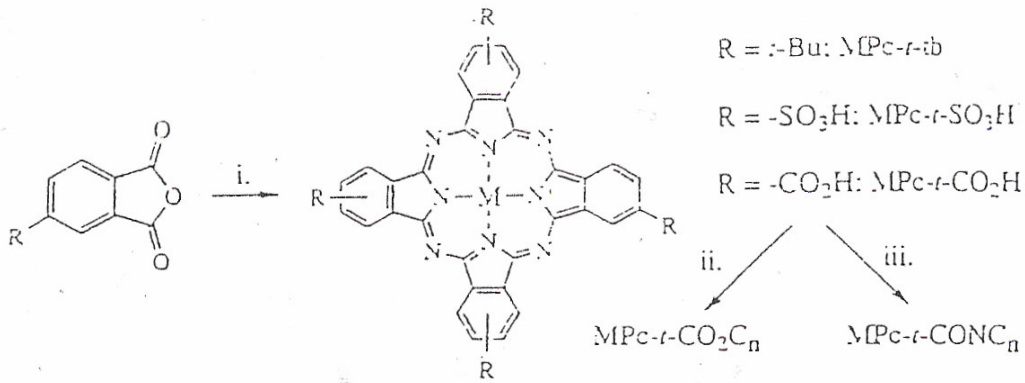
Tetra sübstütie ftalosiyeninlerin hazırlanmasından çok kullanılan ve en verimli olan yöntem, ticari olarak elde edilebilen 4-nitroftalonitrilin bir alkolle (aromatik sübstütüsyon reaksiyonu) nitro yer değıştirme reaksiyonu ile eter bağı sübstütie ftalonitrilin hazırlanmasıdır (Şekil 2.16). Çoğu tetra-sübstütie ftalosiyeninler bu yolla hazırlanırlar (Marcucio, Svirskaya, Greenberg, Lever, Leznoff ve Tomer, 1985).



Şekil 2.16 4-nitroftalonitril kullanarak tetra-süstitüe ftalosiyenin sentezi

i.) Uygun alkol, K_2CO_3 , DMF, $50^\circ C$ ii.) Ftalonitrilin siklotetramerizasyonu

Suda çözünen tetra-sülfonil metalftalosiyenin ve tetra-karboksilikasit metal ftalosiyenin türevlerinin dahil olduğu tetra-süstitüe metalftalosiyeninlerin hazırlanmasında süstitüe ftalik anhidritlerin template siklotetramerizasyonu yararlı bir sentez yöntemidir (Yang vd., 1985; Ogawa vd., 1989).

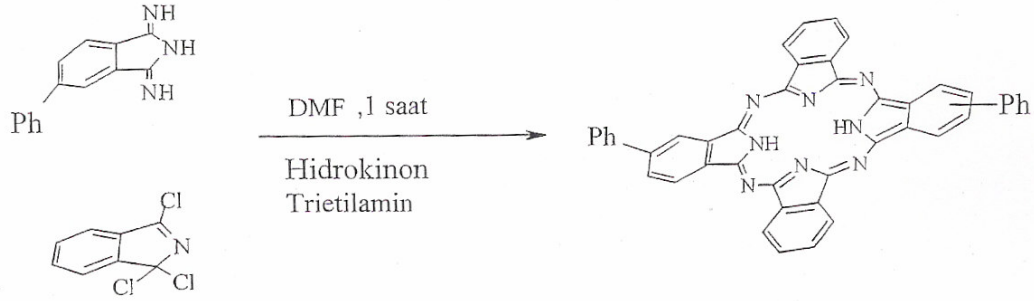


Şekil 2.17 Ftalik anhidrit yoluyla tetra-süstitüe MPc'lerin sentezi

i.) Üre ve metal tuzu ile eritme ii.) $SOCl_2$ ile asitklorür ara ürününü oluşturma, sonra alkolle reaksiyon iii.) $SOCl_2$ ile asitklorür ara ürününü oluşturma ve sonra alkil amin ile reaksiyon

2.2.9 Disübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi

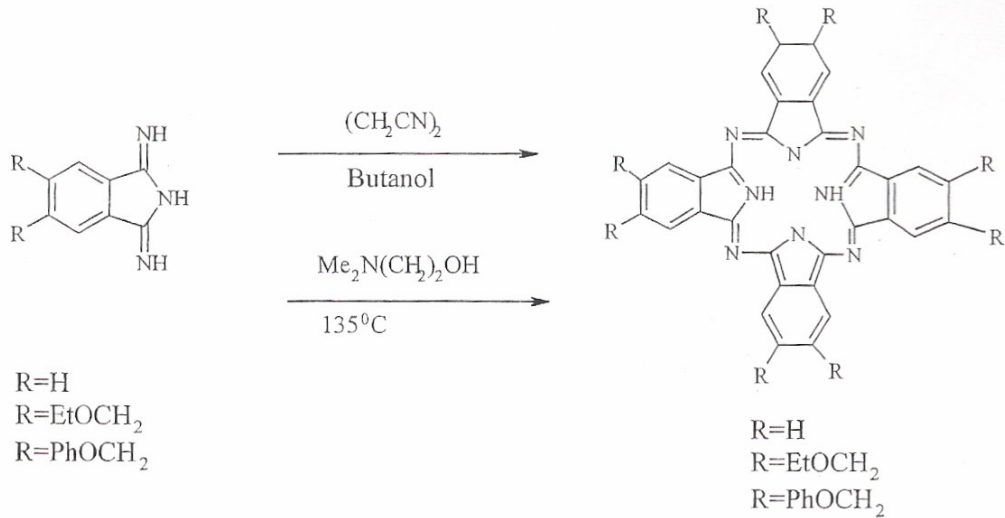
5-fenil-1,3-diiminoizindolin oda sıcaklığında trietilamin gibi bir asit akseptörü ile reaksiyona sokulduğunda ve indirgeme aracı olarak hidrokinon kullanıldığında 2,16- ve 2,17-difenilftalosiyenin %7 verimle elde edilmiştir (Idelson, 1977).



Şekil 2.18 2,16- ve 2,17-difenil ftalosiyeninlerin sentezi

2.2.10 Oktasübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi

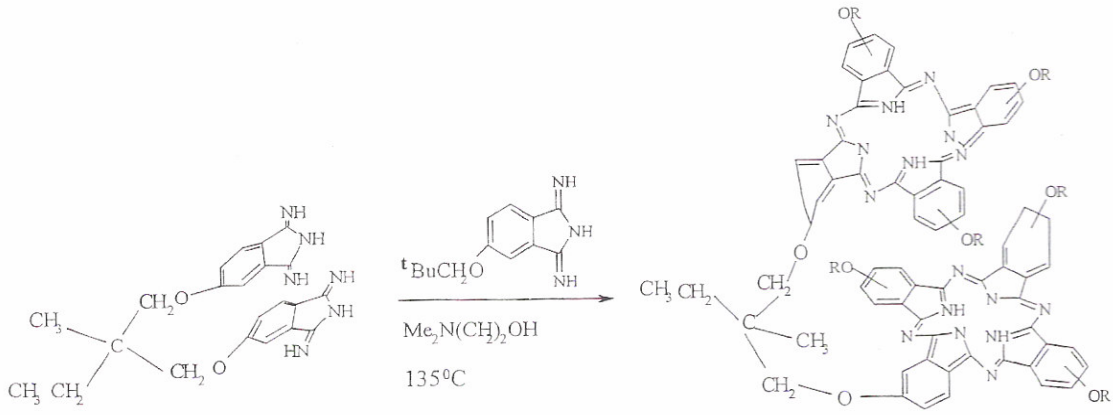
Oktasübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi 5,6-bis(etoksimetil)-1,3-diiminoizindolinden başlanarak gerçekleştirilmiştir. Buradan ele geçen bileşikler; 2,3,9,10,16,17,23,24-okta(etoksimetil)ftalosiyenin ve 2,3,9,10,16,17,23,24-okta(fenoksimetil)ftalosiyenin olarak adlandırılmıştır. Reaksiyon verimleri %80'dir (Pawlowski ve Hanack, 1980).



Şekil 2.19 Oktasübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

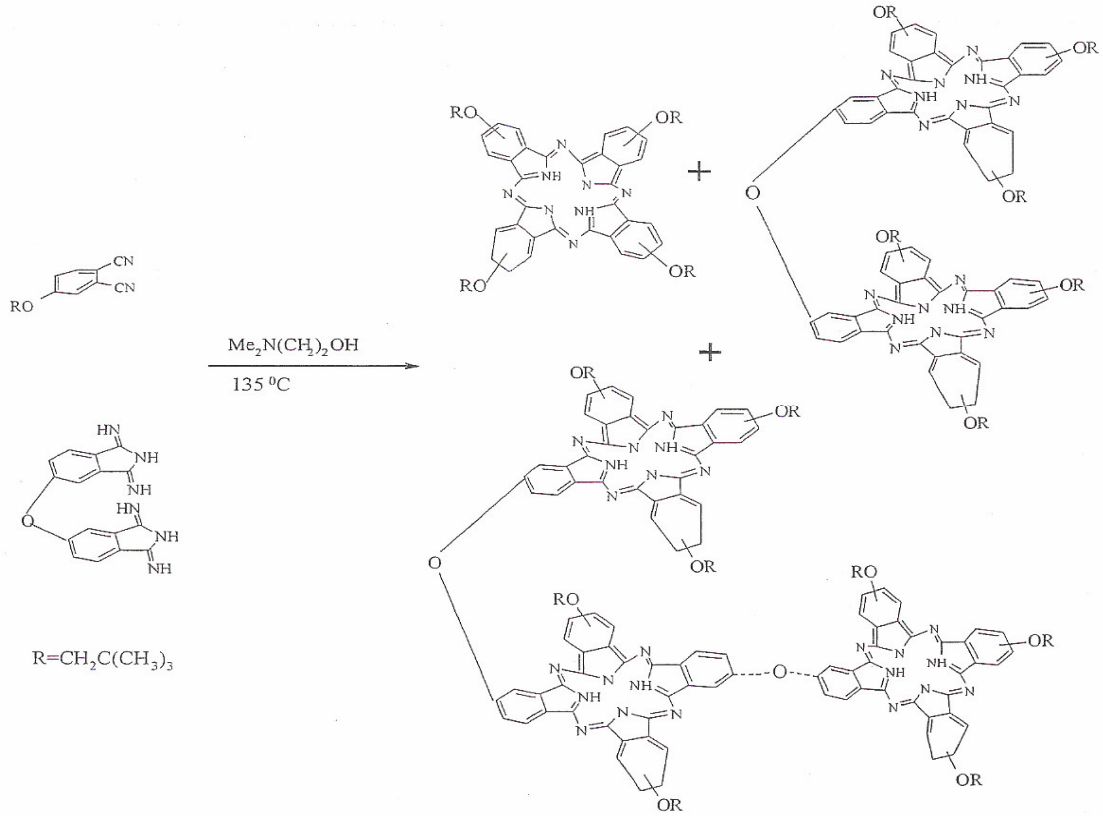
2.2.11 Binükleer ve Multinükleer Ftalosiyanınların Sentezi

Bis-1,3-diiminoizindolin, aşırı miktardaki 5-neopentoksi-1,3-diiminoizindolinle reaksiyona sokulduğunda %10 verimle 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanini ve metallsiz binükleer ftalosiyanini verir (Leznoff vd., 1985; Leznoff vd., 1984).



Şekil 2.20 Binükleer ve multinükleer ftalosiyanınlar

Bu yöntemde ftalosiyanınlar, birbirlerinden kromatografik metotlarla ayrılmıştır. Diğer binükleer ve multinükleer ftalosiyanın sentezlerinden bazıları da şu şekildedir (Greenberg, Marcuccio, Leznoff ve Tomer, 1986).



Şekil 2.21 Binükleer ve multinükleer ftalosiyanimler

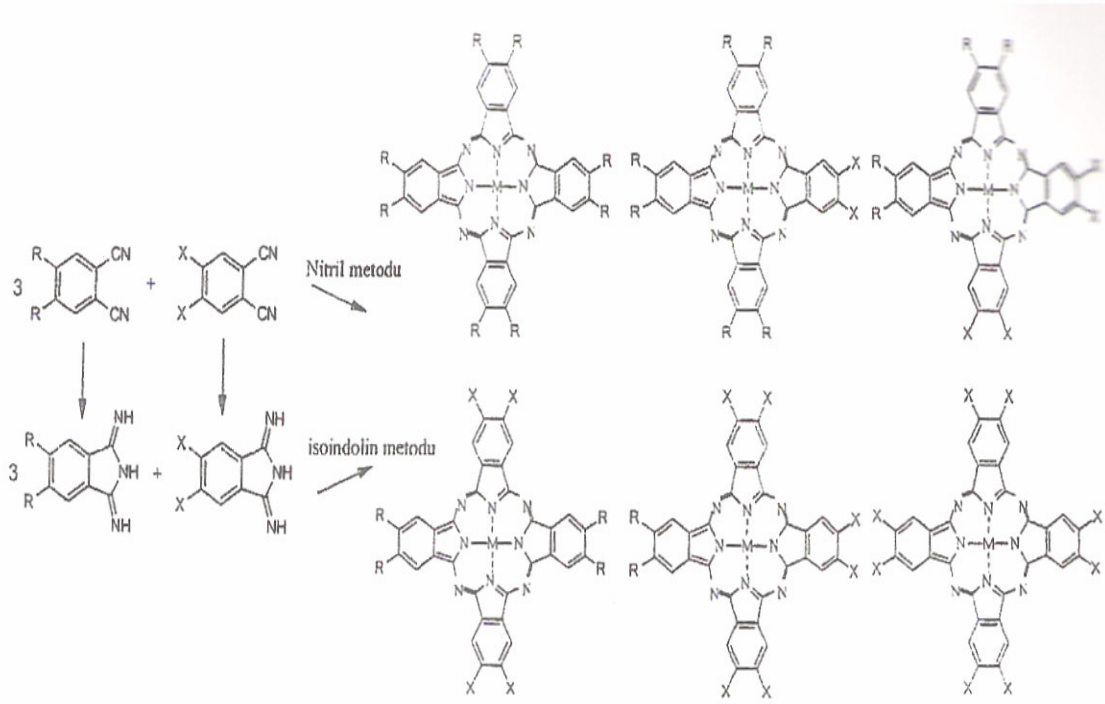
2.2.12 Asimetrik Ftalosiyanimlerin Sentezi

Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyanimler, periferik pozisyondaki süstitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadırlar. Simetrik ftalosiyanimlerin sentezi incelenirken, reaksiyon verimlerinin düşük olması ve farklı süstitüe ürünlerin karışımının elde edilmesi nedeniyle asimetrik ftalosiyanimlerin sentezine daha az dikkat edilmiştir.

Son yıllarda, asimetrik ftalosiyanimlerin non-lineer optik, fotodinamik terapi gibi alanlarda kullanımı bu konuda yoğun araştırmalara sebep olmaktadır.

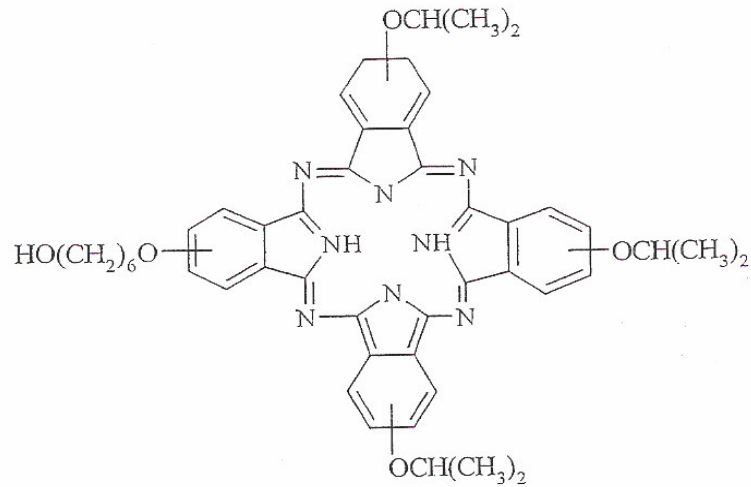
Genel olarak dört farklı sentez yöntemi vardır:

1. İki farklı süstitüe grup içeren ftalonitrilin ve iminoizindolinin farklı oranlarda (1:3) karıştırılarak siklotetramerizasyonu ile gerçekleşir. Bu tür reaksiyonlarda altı farklı ftalosiyanim oluşması mümkündür (Clarkson, Hassan, Maloney ve McKeown, 1996) ve bunları kromatografik yöntemlerle ayırmak oldukça güç olmaktadır.



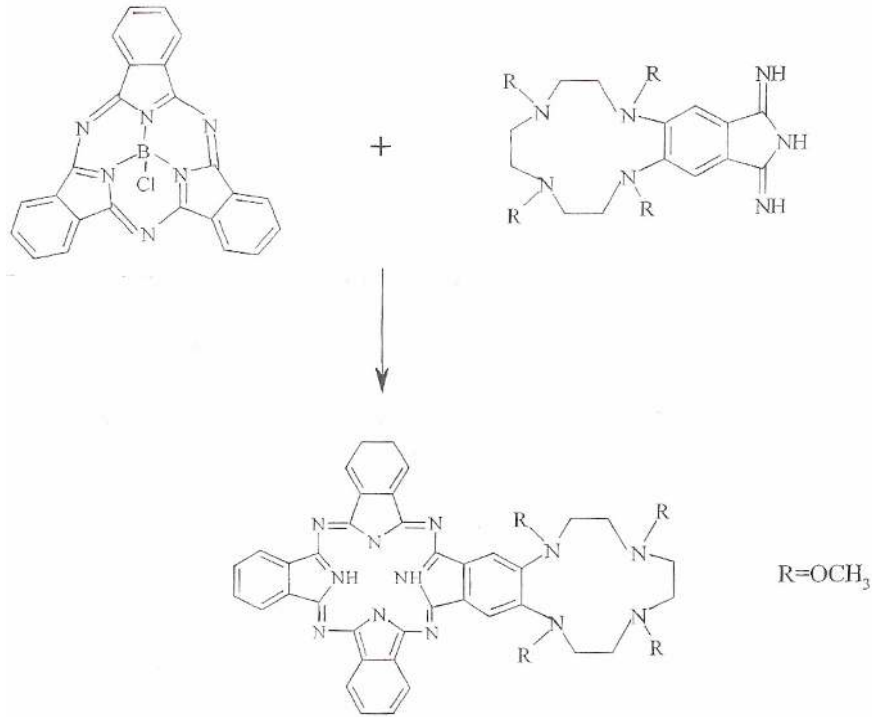
Şekil 2.22 İstatiksel ftalonitrillerin siklotetramerleşmesiyle asimetrik olarak süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

2. Fonksiyonel grup içeren herhangi bir polimer zincirine bağlanan bir ftalonitril grubu ile diğer farklı fonksiyonel grup içeren bir ftalonitrilin kondenzasyonu ile oluşan asimetrik ftalosiyeninlerdir. Oluşan ftalosiyeninler polimer zinciri üzerinde kalabildiği gibi, serbest hale getirmek de mümkün olabilmektedir (Leznoff ve Hall, 1982).



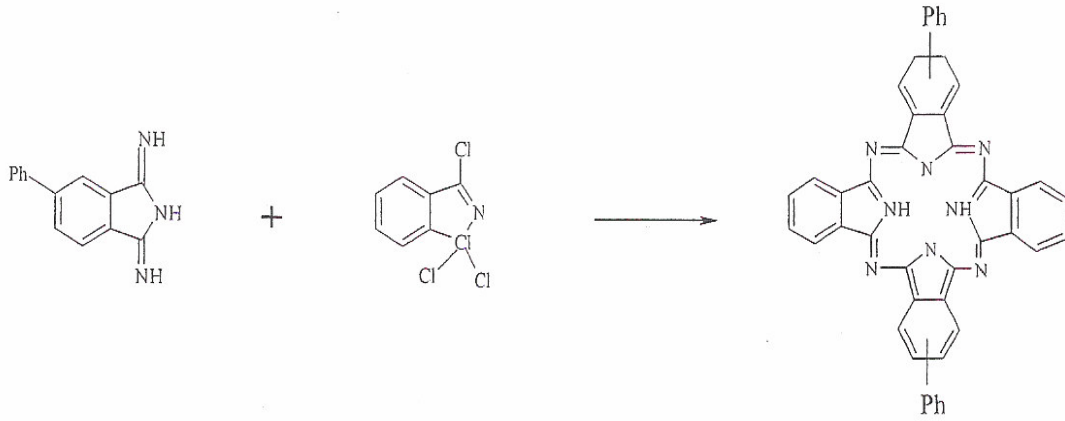
Şekil 2.23 Polimer üzerinden sentezlenen asimetrik ftalosiyenin örneği

3. Ftalonitrilin bor halojenürler ile kondenzasyonu sonucu, bor atomunun üç ftalonitril ile halka oluşturmasıyla oluşan ve subftalosiyenin (Meller ve Ossko, 1972) adı verilen bir makrosiklik molekül kullanılarak elde edilen asimetrik ftalosiyanindir. Subftalosiyenin ile birlikte farklı süstitüe grup içeren bir iminoizoindolinin fazlası alınarak (yaklaşık yedi katı), dimetilsülfoksit: α -klornaftalen (2:1) karışımında, 80–90 °C’de karıştırılması sonucu asimetrik ftalosiyenin oluşur (Kobayashi, 1990; Musluoğlu, 1992; Kasuga, 1992; Kobayashi, 1991; Dabak, 1994).



Şekil 2.24 Subftalosiyenin üzerinden asimetrik ftalosiyenin sentezi

4. Bir diğer asimetrik ftalosiyenin sentez yöntemi ise, herhangi bir iminoizoindolin ile 1,3,3-triklorizoindolinin kullanıldığı yarı simetrik ftalosiyenin sentezidir. Örneğin; 5-fenil-1,3-diiminoizoindolinin, trietilamin gibi bir asit reseptör varlığında, 1,3,3-triklorizoindolin ile oda ısısındaki reaksiyonu sonucunda (baz olarak sodyum metoksit ve indirgen olarak hidrokinon kullanılır), difenilftalosiyenin sentezlenir (Idelson, 1967).



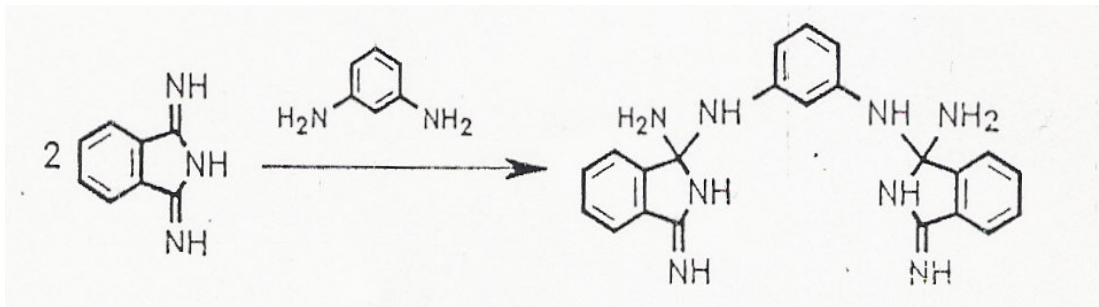
Şekil 2.25 Yarı simetrik ftalosiyanin sentezi

Asimetrik ftalosiyanin sentezinde iki başlangıç maddesi miktarlarının birbirlerine göre oranı kontrol edilerek istenen asimetrik ftalosiyanin kabul edilebilir bir verimle üretilebilir.

Bununla birlikte asimetrik süstitüe ftalosiyaninleri yalnızca bir ürün sentezlemek için birçok deneme yapılmış olmasına rağmen en az iki ftalosiyanin oluştuğu gözlenmiştir ve bu ftalosiyaninler kromatografik yöntemlerle ayrılırlar. Böylece elde edilen çözünür ftalosiyaninlerin farklı kromatografik özelliklere sahip olmaları için iki farklı tip süstitüentin seçilmesi önemlidir.

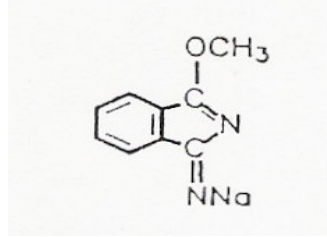
2.2.13 Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizmaları

Ftalosiyaninler çok değişik yollardan sentezlenmekle birlikte yöntemler için kesin bir mekanizma yoktur. Bir diamin bileşiğinin indolinle reaksiyonu ve stabil 2:1 oranındaki bileşiğin izolasyonu ftalosiyanin ara bileşiğinin oluşumu için bir mekanizma olabilir.



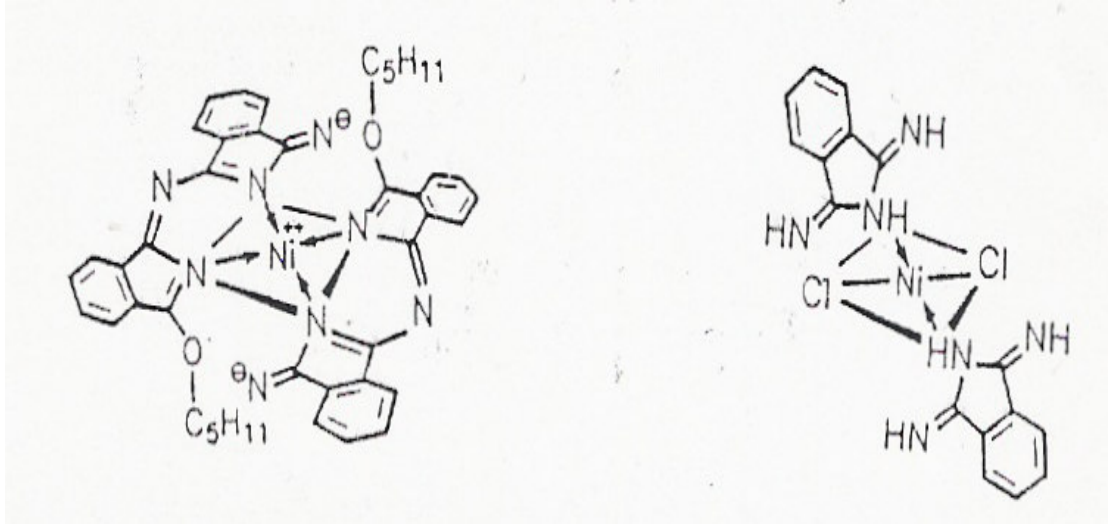
Şekil 2.26 Ftalosiyanin oluşum mekanizması

Yakın zamanlarda sübstitüe ftalosiyanınların sentezinin 1,3-diiminoizindolin ve sübstitüe ditiyoimid bileşiğinin kondenzasyonu sonucu oluşan ara bir ürün üzerinden yürüdüğü fikri ortaya çıkmıştır. Bu ara ürünler izole edilmemiştir. Ayrıca Borodkin ftalosiyanın sentezinde metoksiiminoizindolin bileşiğinin sodyum türevinin bir ara ürün olduğunu saptamıştır.



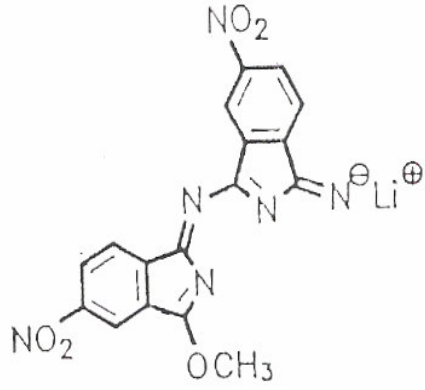
Şekil 2.27 Metoksiiminoindolinin sodyum tuzu

Daha sonraları Later Hurley ve arkadaşları nikel ftalosiyanın oluşumu için çeşitli ara ürünler izole etmişlerdir.



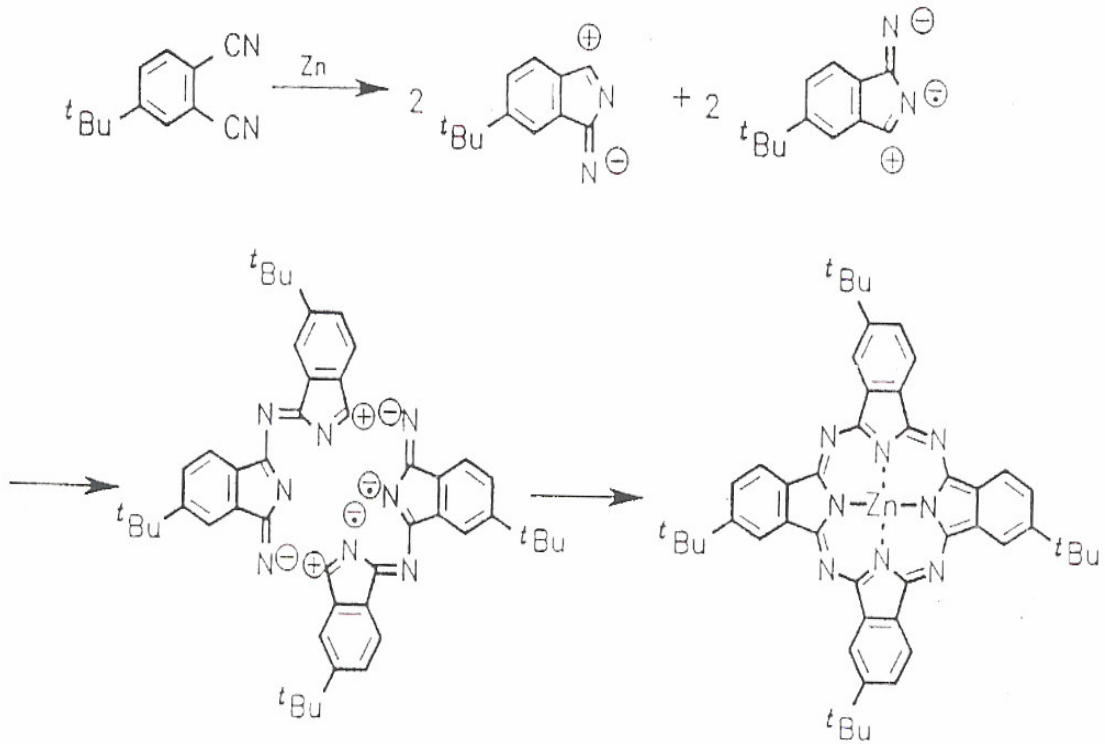
Şekil 2.28 Nikel ftalosiyanın oluşumunda ara ürün

Daha yakın zamanda ise dimerik lityum tuzu tetranitroftalosiyanınin oluşumu için bir ara ürün olarak izole edilmiştir.



Şekil 2.29 Dimerik lityum tuzu

4-t-bütil ftalonitrilin çinko tozuyla olan reaksiyonu farklı bir tetrasüstitüe ftalosiyanın izomeri vermektedir ve 2,9,17,24-tetra-t-bütil çinko ftalosiyanın olarak adlandırılır.



Şekil 2.30 2,9,17,24-tetra-t-bütil çinko ftalosiyanın

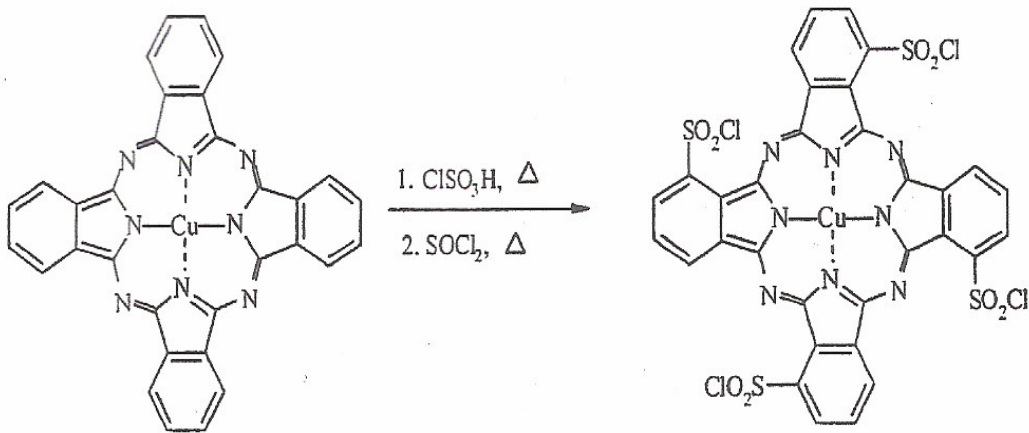
2.2.14 Ftalosiyaninlerin Reaksiyonları

2.2.14.1 Sübstitüsyon Reaksiyonları

Aromatik karakter taşıyan ftalosiyaninler nükleofilik aromatik sübstitüsyon, elektrofilik aromatik sübstitüsyon gibi aromatik kimyanın bilinen reaksiyonlarını verirler. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin halojenleme, sülfolama ve nitrolama gibi elektrofil aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarından elde edilen ürünler tek değil, karışım halindedir.

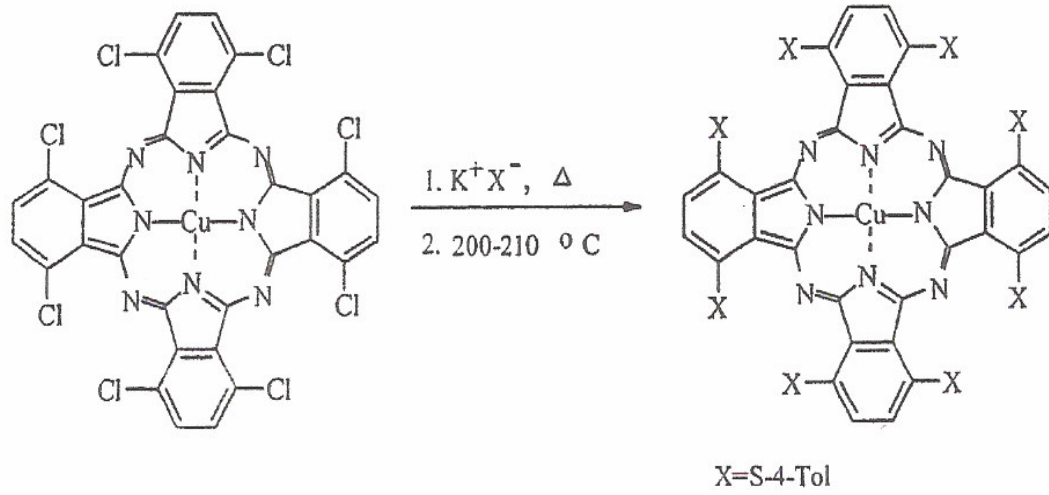
Metalsiz ftalosiyaninler merkezde 2, benzen halkalarında 16 tane olmak üzere toplam 18 hidrojen atomu içerir. Merkezdeki hidrojenlerin sadece metal iyonlarıyla yer değiştirebilme özelliğine karşılık, benzen halkalarında bulunan hidrojen atomları birçok uygun sübstitüentle yer değiştirebilir. Bundan dolayı erimiş NaCl veya ftalikanhidrit içinde doğrudan klorlama ile benzen halkaları üzerinde mevcut olan 16 uygun yer kısmen veya tamamen klor atomları ile doldurulabilir.

Ftalosiyanin türevleri direkt ve indirekt olmak üzere iki yöntemle elde edilir. Ftalosiyaninin doğrudan doğruya reaksiyona sokulduğu direkt yöntemde ortaya çıkan üründe sübstitüentler gelişigüzel dağılım gösterir. İndirekt yöntemde ise önce başlangıç maddesi sübstitüsyon reaksiyonuna sokulup daha sonra ftalosiyanin sentezlenir. Oluşan üründe sübstitüentler halka üzerinde eşit şekilde dağılır.



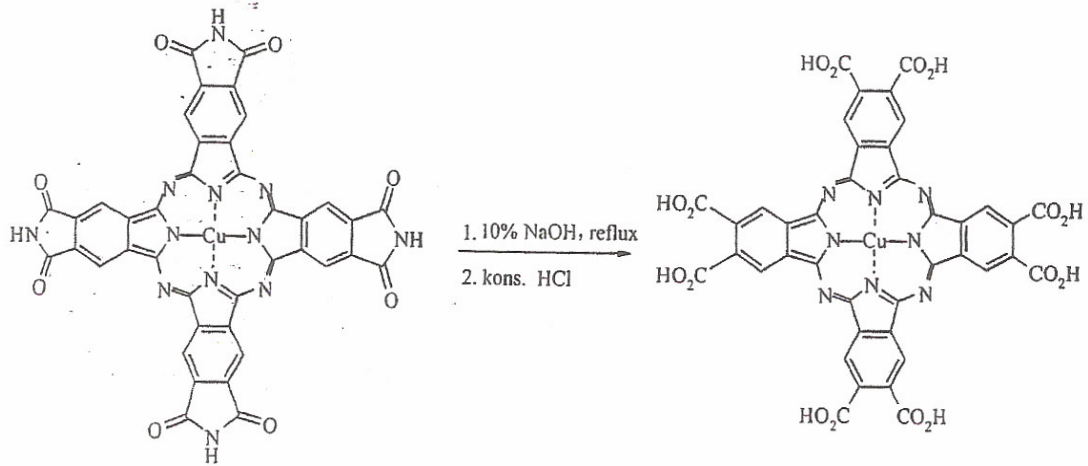
Şekil 2.31 Elektrofili aromatik sübstitüsyonun makrosiklik halka üzerinde gerçekleşmesi

Ftalosiyaninlerin periferik sübstitüsyonuna, halojenli ftalosiyaninlerde alkali alkoksit veya tiolat ile halojen atomlarının dönüşümü örnek teşkil eder.



Şekil 2.32 Ftalosiyanın periferel süstitüsüonu

Ftalosiyaninde imid ünitelerinin hidrolitik halka açılması ile hidrolizi sonucunda oktakarboksilikasidi oluşturması ftalosiyanın makrosiklik halkasındaki süstitüentlerin modifikasyonuna örnek teşkil eder.



Şekil 2.33 Ftalosiyanın makrosiklik halkada süstitüent modifikasyonu

Süstitüe ftalosiyanınler, süstitüe olmayanlara göre farklı özellikler gösterirler. Bu farklar içerisinde en önemlisi, dallanmış büyük bir grubun eklenmesinin ftalosiyanınin çözünürlüğünü değıştirmesidir. Bazı durumlarda oksokromik grubun eklenmesi ile daha donuk ve açık yeşil renkli ürün elde edilir. Alkoksi, ariloksi, alkilmerkpto ya da arilmerkpto

grupların eklenmesi ise rengi yeşile kaydırır.

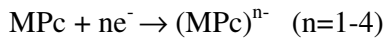
Aminoftalosiyeninler kuvvetli asitlerle muamele edildiğinde kuaterner tuzu oluşturur ve halkadaki elektron yoğunluğu azaldığından ftalosiyenin rengi maviye döner. Amino grupları hidroklorik asitli ortamda kolaylıkla diazolanabilir ve bu bileşik kenetlenme ve yer değiştirme reaksiyonları için uygun bir ara ürün olarak kullanılır.

Ftalosiyeninler kuvvetli oksitleyici reaktiflerle kolaylıkla yükseltgenip ftalimide dönüştüklerinden direkt olarak nitrolanamazlar. Ftalosiyeninlerin nitro türevlerinin elde edilmesinde en iyi yol, nitroftalonitril ya da nitroftalimidin uygun çözücünde metal tuzu ile ısıtılmasıdır.

2.2.14.2 Redoks Reaksiyonları

Redoks reaksiyonlarında ftalosiyenin kompleksleri kimyasal ve elektrokimyasal olarak hem yükseltgenir hem de indirgenir. Redoks reaksiyonlarındaki bu davranışları, redoks potansiyeli enerji durumunun belirlenmesi, indirgenmiş ya da yükseltgenmiş ftalosiyeninlerin preparatif kimyaya kazandırılması ve aktif komponent olarak fotoredoks proseslerde kullanılması bakımından önem kazanmaktadır (Merey, 1998).

Alkali metaller gibi kuvvetli indirgen etkisi olan maddeler, iki değerlikli metal iyonlarının ftalosiyenin komplekslerini indirgeyebilmektedir.



M= Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Mg(II) ve Al(III)Cl

CuPc için ilk indirgenme ürünü indirgenmiş (Pc)⁻ ligandının Cu(II) kompleksi olan (CuPc)⁻, ikinci ürün ise (Pc)⁻ ligandının 3d¹⁰ kompleksi olan Cu(I)'dir. ZnPc, AlPcCl, NiPc ve MgPc komplekslerinde indirgenme metalde değil ftalosiyenin ligandında olur. CrPc, MnPc, FePc ve CoPc komplekslerinde ise hem metalde hem de ligandda indirgenme görülür. MPc lerin çok zor çözünmesine karşın (MPc)ⁿ⁻ler polar organik çözücülerde çok iyi çözünürler.

Ftalosiyeninlerin geçiş metal kompleksleri Mn(II)>Fe(II)>Co(II)>Ni(II) kolaylık sırasıyla okside olurlar. Zn(II), Cu(II), Ni(II) için ftalosiyenin ligandı; Mn(II), Fe(II), Co(II) için M(II)→M(III) şeklinde metal okside olur.

Ftalosiyenin elektrotları redoks çifti taşımayan bir elektrolitle temas ettirilirse ftalosiyenin filmleri elektron depolar. Bu konuda yapılan çalışmalar ftalosiyenin elektronların moleküler elektronik için ilk taşı taşı olabileceğini ortaya koyar.



Aktif klorofil taşıyan porfirinin fotoredoks sistemlerinde uyarıcı olarak kullanılmaları, bir porfirin türevi olan ftalosiyaninlerin de incelenmesine yol açmıştır. Porfirinlerle ve yine çok iyi uyarıcı özelliği olan rutenyumtrisbipiridil ile ftalosiyaninler karşılaştırıldığında ftalosiyaninlerin absorplama yeteneğinin daha iyi olduğu gözlenmiştir. Ftalosiyaninlerin Q-bandının görünür bölgede (600-750 nm) olması, güneş ışığının bir enerji kaynağı olarak kullanılması konusundaki araştırmaları yoğunlaştırmıştır.

2.3 Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüe olmamış metallsiz ve metalli ftalosiyaninler süblimasyon metoduyla veya derişik sülfürik asit içinde çözüp, buzlu suda tekrar çöktürmeyle saflaştırılabilmektedirler. Bu klasik saflaştırma yöntemleri organik bileşiklerin saflaştırılmasında yaygın olarak kullanılmamakta olup ftalosiyanin bileşikleri yüksek sıcaklığa (550 °C üstü) ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklı olduklarından bu bileşiklere uygulanabilir. Süstitüe ftalosiyaninler için, süstitüe gruplar arasındaki olası dipol girişimlerden dolayı süblimasyon yöntemi uygun değildir. Bu nedenle oktasüstitüe ftalosiyaninler süblime olmazken 2,9,16,23-tetra-t-bütıl ftalosiyaninler süblimleşme ile saflaştırılabilirler.

Bazı çözünebilen metalli ftalosiyaninler ekstraksiyon ve kristallendirme yoluyla saflaştırılabilirken, çözünmeyen metalli ftalosiyaninler için kristallendirme ve kromatografik yöntemler uygulanamaz.

Bazı ftalosiyaninler örneğın; tetra-t-bütılftalosiyanin, 1,4,8,11,15,18,22,25-oktametoksiftalosiyanin ve 2,3-naftalosiyanin derişik sülfürik asit içinde bozulmaktadır. Hatta ftalosiyanin molekülündeki benzen halkaları sülfolanmaktadır veya oktabenzo-2,3-naftilsiyaniatobakır(II) gibi bazı ftalosiyaninler ise derişik sülfürik asitte çözünmektedir. Bu sebeplerle, süstitüe ftalosiyaninlerin konsantre sülfürik asitte çözölüp tekrar çöktürölmeleri işlemleri pek sağlıklı sonuçlar vermemektedir.

Çözünörlöğü çok az olan ftalosiyaninler için süblimasyon ve sülfat asidinde çözölüp çöktürme işlemleri uygulanamadığından çeşitli organik solventlerle ve suyla yıkanarak temizleme işlemleri uygulanabilir.

Süstitüe ftalosiyaninler için öngörölen saflaştırma yöntemleri:

1. Derişik sülfürik asit içinde çözölüp, buzlu suda çöktürme

2. Aminoftalosiyaninler için derişik hidroklorik asitte çözüp, seyreltik bazla çöktürme
3. Alümina üzerinden kolon kromatografisi ve çözücünün buharlaştırılması veya yeniden kristallendirme
4. Normal, flaş veya vakum metotları kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi ve çözücünün buharlaştırılması veya yeniden kristallendirme
5. Jel geçirgenlik kromatografisi
6. Çözünmeyen ftalosiyanin bileşiklerinin çeşitli çözücülerle yıkayarak safsızlıklarından ayırmak
7. Çözünebilen ftalosiyanin bileşiklerini ekstraksiyon yöntemiyle çözünmeyen safsızlıklarından ayırmak, çözücüyü buharlaştırmak veya ekstrakte edilmiş süstitüe ftalosiyaninlerin yeniden kristallendirilmesi
8. Süblimasyon yöntemleri
9. İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC)

Bu yöntemlerde karşılaşılan bazı problemler vardır:

Yöntem 2 için, istenmeyen amino safsızlıklar çözünebilir ve yeniden çökebilir.

Kromatografik yöntemler 3 ve 4 de çözünür süstitüe ftalosiyanin bileşikleri ayrılabilir. Bütün ftalosiyaninler kuvvetli agregasyon etkileri gösterdiğinden kolondan çıkan bandlar ya da TLC deki tek nokta saf Pc, süstitüe olmayan ftalosiyanin ve diğer ftalosiyaninleri birlikte gösterebilir. Kolon kromatografisinde saf bir band veya TLC de tek nokta saflık incelemesi için yeterli değildir. Kütle spektroskopisi ve diğer spektroskopik verilerle saflık desteklenmelidir.

Yöntem 5, jel geçirgenlik kromatografisinde moleküller boyutuna göre ayrılır. Bu yöntemle binükleer ftalosiyaninler, mononükleer ftalosiyaninlerden ayrılabilir. Ancak katlanmış konformasyondaki binükleer ftalosiyaninler ayrılamaz. %1 çapraz bağlı divinilbenzen-stiren jel-geçirgen kromatografisi kolonunun kendinde tutulmuş olan çok az safsızlıklar da silika ya da alümina kolondan ayrılmalıdır.

Yöntem 6 da olduğu gibi çözünmeyen ftalosiyaninler değişik solventlerle yıkanarak çözünen safsızlıklarından ayrılabilir. Fakat çözünmeyen safsızlıklar kalır.

Yöntem 7, çözünebilen süstitüe ftalosiyeninleri izole etmek için uygulanan ekstraksiyon yöntemi ftalosiyeninleri veya ftalosiyenin içeren safsızlıkları verebilir. Bu nedenle bu yöntem kromatografik yöntemlerle uygulanmalıdır.

2.4 Uygulama Alanları

2.4.1 Boyama

Imperial Chemical Industries çalışanları ilk bulunuş yıllarında ftalosiyenin çok üstün pigment özelliği olduğunun hemen farkına varmışlardır. Monastral Blue ticari adıyla bakır ftalosiyenin ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır (Cronshaw, 1942). Sülfürik asitten yeniden çöktürmeyle küçük α -tipi tanecikler üretilerek CuPc pigmentinin parlaklığı arttırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β -tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyeninler kullanılmıştır. Kısa süre sonra sülfolanmış ftalosiyeninler olarak suda çözünür boyalar, tekstil kullanımları için kalıcı boyalar bulunmuştur (McKeown, 1998).

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyeninler tekstil dışında dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyenin üretilmektedir (Bekaroğlu, 1996).

2.4.2 Reaksiyon Katalizleme

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyeninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Sitokrom P450 gibi biyolojik olarak gerekli porfirin içeren metalli enzimlerle çok sık karşılaştırılırlar. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyenin katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyenin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizör geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı yüzünden oldukça ilginçtir.

Üzerinde çok çalışılan heterojen katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrotların yerine MPc ile kaplanmış yüksek oriyantasyonlu pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır. Birçok MPc oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesini değil de hidrojen peroksite iki elektronlu indirgenmesini katalizler. Dört elektronlu indirgenme üzerine sürdürülen çalışmaların birinde periferik olarak süstitüentleri bulunan bazı CoPc ve FePc türevlerinin etkili olduğu bulunmuştur.

Metalli ftalosiyaninler suyun yararlı bir yakıt olan hidrojenle indirgenmesinde fotohissediciler olarak da önerilmektedir.

Ftalosiyaninler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun metalli ftalosiyaninlerle kompleks yapıldığında oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalama reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal FePc ya da CoPc'ler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere MPc bağlanır ve silika jelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir çünkü metalli ftalosiyaninin kendi kendine yükseltgenmesi olmaz.

CoPc'li karbon elektrodlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbonmonoksite daha sonra da karbonmonoksitin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, SnPc ile kükürtdioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-t-SO₃H kullanarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır.

2.4.3 Analiz

Birçok poliaromatik hidrokarbonlar kanser yapıcıdır. Endüstride uygulanan reaktif boyama yöntemiyle pamuk üzerine bağlanmış ftalosiyanin boyaların bu cins maddeleri adsorplama özellikleri vardır. Bu özellikleriyle su kirliliği analizlerinde kullanılırlar.

2.4.4 Kromatografik Ayırma

Aromatik bileşikler ftalosiyaninler üzerine çok iyi şekilde adsorplanırlar. Bu özellikten yararlanılarak silika jelin ftalosiyaninlerle kaplanmasıyla oluşturulan sabit faz üzerinde aromatik bileşikler kromatografi yöntemiyle ayrılabilirler.

2.4.5 Nükleer Kimya

İyonlaştırıcı radyasyona karşı çok iyi derecede kararlı olduklarından ftalosiyaninlerin nükleer kimyada birçok kullanımı vardır. Metalli ftalosiyaninlerin nötronlarla ışınlaması sonucu merkez metal atomundan zenginleşmiş radyonükleoidler (⁶⁴Cu, ⁶⁰Co, ⁹⁹Mo gibi) üretilir. Oluşan nükleoidler ftalosiyaninle şelatlaşmaz ve karışım sülfürik asitte çözülüp suda çöktürme sonrası filtrelenerek geride kalan MPc den ayrılır.

2.4.6 Fotodinamik Terapi

Fotodinamik tedavi, tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırııcı bir

yöntemdir. Bu yöntemde periferik süstitüe ftalosiyenin kompleksleri fotosensör olarak kullanılır. Fotosensör maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımaktayken uyarıldığında oluşan singlet oksijen farklı yönlerde iki elektron bulundurur ve temel haldekinden daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü olur.

Porfirin ve ftalosiyeninlerin absorpladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olması bazı sınırlamalar getirmektedir. Fototerapi uygulanan hastanın kendini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir. Vücuda verilen fotosensör maddenin vücutta yayılmasını önlemek için izotiyosiyanat gruplar bulunduran yeni fotosensör maddeler sentezlenmiştir. Bu yeni tip maddeler kanser hücresine uygun olarak seçilen antikorun amin gruplarına bağlanmakta ve böylece fotosensör antikorla adreslenmektedir. Fotosensör takılı antikor vücuda verildiğinde bütün vücuda ya da bölgeye yayılmadan tümör hücrelerine toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında oluşan singlet kanserli hücreleri yok eder. Böylece, hasta güneş ışığı almış bile olsa diğer hücrelerde bir hasarlanma olmaz.

2.4.7 Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir.

Ftalosiyenin türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyeninler nadir toprak metallerinin bisftalosiyeninleridir. Bu komplekslerin direk sentezleriyle genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 olan nötral mavi bir ürün elde edilebilir. Nötral mavi ürün, LnPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgeme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-} \text{Ln}^{3+} \text{Pc}^{2-}]$ anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanid bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyenin halkasındaki π elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir.

2.4.8 Optik Veri Depolama

Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması

bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır (Emmelius, Pawlowski ve Vollman, 1989). Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanınlar, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce bir film haline getirilen ftalosiyanın malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir.

2.4.9 Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyanınlar ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azot oksitleri (NO_x) gibi gazlar ve organik çözücü buharlarını hissederek (Zhou, Josse, Göpel, Öztürk ve Bekaroğlu, 1996).

2.4.10 Diğer Alanlar

Metalli ftalosiyanınlar, moleküllerin birbirlerine paralel dizildikleri kristaller oluşturduklarında iyot gibi bir elemanla uygun doplama yapılırsa “moleküler metaller” oluşur. Metalli ya da metallsiz ftalosiyanınlar kullanılarak görünür ışığı tutup kızılötesi (IR) ışınları geçiren optik filtreler yapılır.

Yaşanılan ortamlarda havada bulunan istenmeyen kokuları uzaklaştırıcı filtrelerde, korozyon önleyicilerde, yüksek sıcaklıkta çalışan katı yağlayıcılarda, fotovoltaiik hücrelerde yük ayırmada, sıvı kristal göstergelerde, non-lineer optik malzemelerinde, fotoiletken olarak kırmızıya hassas yeni fotokopi uygulamalarında ve lazer boyalarda kullanımları üzerine de araştırmalar sürmektedir.

2.5 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu yüzyılın başında rastlantı sonucu sentezlenmelerinden bugüne kadar birçok alanda kullanılmakta olan ve koordinasyon bileşiklerinin önemli bir sınıfını oluşturan ftalosiyanınların önemi her geçen gün artmaktadır. Endüstriyel olarak büyük önemleri olan ftalosiyanınlar ilk olarak mürekkep, plastik ve metal yüzeylerinin ve giysilerin renklendirilmesinde kullanılmışlardır. Ftalosiyanınların boya, optik ve elektriksel malzemeler olarak ticari kullanım alanlarının yanında yakıt pilleri, kimyasal sensörler, solar piller, fotodinamik kanser terapi, lazer boyaları, sıvı kristal renkli ekran gibi yüksek teknolojik kullanım alanlarına uygulamaları da her geçen gün artmaktadır.

Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünür olmamalarından ve uygulamaya yönelik malzemelerin uygun çözücülerde çözünür olmaları gerektiğinden yapılan çalışmaların amacı çözünür ftalosiyaninlerin elde edilmesidir. Amaca uygun sübstitüe grupların ftalosiyanin halkasının periferel ve periferel olmayan konumlarına bağlanması ve farklı merkez metal iyonlarının kullanılmasıyla ftalosiyaninlerin çözünürlüğü arttırıldığı gibi ısısal kararlılık, elektriksel iletkenlik ve redoks potansiyeleri gibi uygulama alanlarında önemli ek özelliklerin oluşturulması ve geliştirilmesi sağlanabilir (Schultz vd., 1991; Duro vd., 1993). Asimetrik olarak sübstitüe olmuş ftalosiyaninler oligomer ve polimer sentezleri, Langmuir-Blodgett (LB) film yapımı gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Daha önce yayınlanmış çalışmalarda, sübstitüe-alkiltiyo ftalosiyaninlerin Q bandı absorpsiyonlarının daha düşük enerji bölgesine kaydığı görülmektedir (Gürol vd., 1994; Yılmaz vd., 1996; Matsuda vd., 1990).

Bu çalışmanın amacı asimetrik ftalosiyanin sentezlemek ve karakterize etmektir. Çözünürlüğü arttırmak için de sübstitüe-alkiltiyo grupları eklenmiştir. Bunun için çalışmamızın ilk aşamasında farklı ftalodinitril türevleri sentezlendi. Bu dinitril türevlerinden biri 4,5-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-1,2-disiyanobenzen, diğeri ise 4,5-Bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen' dir.

Çalışmamızın ikinci aşamasında bu dinitril türevleri ftalonitril siklotetramerleşmesi yoluyla bir metal tuzu eşliğinde reaksiyona sokulmuştur. Bunun için önce çinko(II) asetat dihidrat kullanılarak sübstitüe çinko(II) ftalosiyanin sentezlenmiştir. Daha sonra nikel(II) asetat tetrahidrat kullanılarak nikel(II) ftalosiyanin, son olarak ise kobalt(II) asetat dihidrat tuzu eşliğinde kobalt(II) ftalosiyanin sentezlenmiştir. Altı tane uzun zincirli alkiltiyo grubu taşıyan bu ftalosiyaninler yaygın olarak kullanılan organik solventerde oldukça iyi çözünmektedir.

Çalışmamızın son aşamasında ftalosiyaninlerin ve ara ürünlerin önerilen yapılarının doğruluğu FT-IR, UV/VIS, elementel analiz ve ¹H-NMR spektrumları yardımıyla desteklenmiştir. Bu çalışmanın her aşamasında elde edilen ürünler kolon kromatografisi ile saflaştırılırken, her ürünün saflığı ince tabaka kromatografisiyle kontrol edilmiştir.

3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

3.1 Kimyasal Maddeler

Asetik anhidrit, 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit, petrol eteri, formamid, amonyum hidroksit (%25 NH_4OH), dimetil formamid (DMF), tiyonil klorür (SOCl_2), sodyum karbonat (Na_2CO_3), 2-merkapt etanol, 1-hekzan tiyol, potasyum karbonat (K_2CO_3), metil alkol, etil alkol, çinko(II) asetat, kobalt(II) asetat, nikel(II) asetat, kloroform, etilen glikol, silikajel, moleküler sieve Merck, Fluka ve Riedel firmalarına ait saf çözücü ve kimyasal maddelerdir.

3.1.1 Kullanılan Bazı Kimyasal Maddelerin Özellikleri

Amonyak	: M 17 g/mol, d 0.90 g/mL (%27).
Formamid	: M 45.0 g/mol, K.N. 210.5 °C, d 1.13 g/mL.
N,N-Dimetil formamid	: M 73.1 g/mol, K.N. 153 °C, d 0.948 g/mL.
Etilen glikol	: M 62.1 g/mol, K.N. 197.9 °C, d 1.097 g/mL.
Etil alkol	: M 46.1 g/mol, K.N. 78.3 °C, Polarite 0.88.
Metil alkol	: M 32.0 g/mol, K.N. 61.2 °C, Polarite 0.95.
Kloroform	: M 119.4 g/mol, K.N. 61.2 °C, Polarite 0.4.
Petrol eteri	: K.N. 35-60 °C, d 0.64 g/mL, Polarite 0.01.
Çinko(II) asetat dihidrat	: M 219.5 g/mol.
Nikel(II) asetat tetrahidrat	: M 248.7 g/mol.
Kobalt(II) asetat dihidrat	: M 213.1 g/mol.
Potasyum karbonat	: M 138.2 g/mol.
Sodyum karbonat	: M 106.0 g/mol.

3.2 Aletler

Infrared Spektrofotometresi	: Mattson 1000 FT-IR (Y.T.Ü.)
Ultraviole-Visible Spektrofotometresi	: Agilent 8453 UV/VIS (Y.T.Ü.)
Ultraviole Lamba	: UV/VIS Model 50 Hz UVP(Y.T.Ü.)

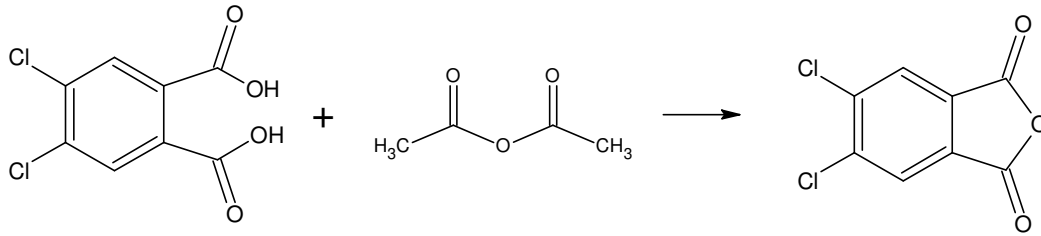
Erime Noktası Tayin Cihazı	: Electrothermal IA 9100 (Y.T.Ü.)
Analitik Terazı	: Agust Sauter D-7470 (Y.T.Ü.)
Elementel Analiz	: Thermo Electron Corporation (Y.T.Ü.)
NMR Spektrofotometresi	: 500 MHZ XRD (İ.Ü.)

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

4.1.1 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion (1) Sentezi (Wöhrl vd., 1993; Gürsoy, 1999)

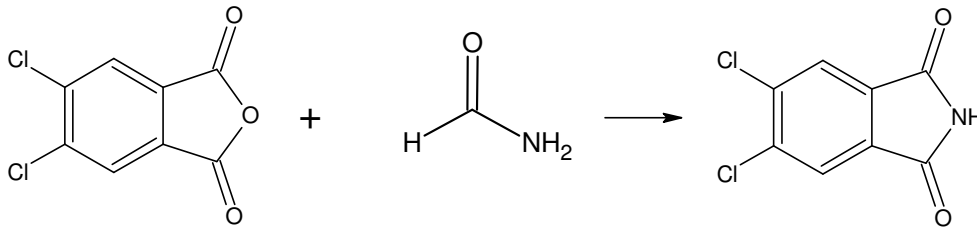
30 g (0.127 mol) 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit, 70 mL asetik anhidrit ((CH₃CO)₂O) ile 6 saat süreyle yağ banyosunda ve geri soğutucu altında kaynatılır. Gece kristallenmeye bırakılır. Açık mavi-beyaz renkli kristaller süzülür. Kristaller behere alınarak bol bol petrol eteriyle yıkanır. Asetik asit kuruluğa kadar çektilirip kalanlar petrol eteriyle yıkanır. Vakumda 100 °C’de kurutulur. Elde edilen ürünün yapısı erime noktası ve IR spektrumuyla desteklendi. Verim: 27.5 g (%93); E.N. : 184–186 °C; IR (KBr): ν = 1834, 1782 cm⁻¹ (anhidrit).



Şekil 4.1 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion sentezi (1)

4.1.2 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion (2) Sentezi (Wöhrl vd., 1993; Gürsoy, 1999)

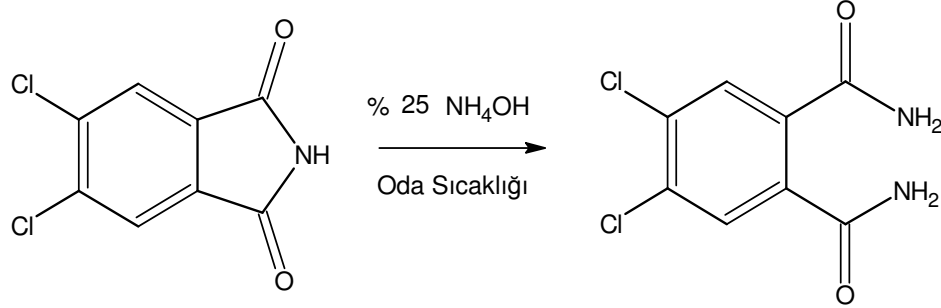
22 g (0.1 mol) 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandion 30 mL formamid içerisinde 4 saat reflux edilir. Karışım oda sıcaklığına soğutulur. Vakum altında filtrelenerek çok miktarda saf suyla yıkanır. 100 °C’de vakumda kurutulur. Elde edilen ürünün yapısı erime noktası ve IR spektrumuyla desteklendi. Verim: 21.2 g (%98); E.N. : 193–195 °C; IR (KBr): ν =1726, 1712 cm⁻¹ (imit).



Şekil 4.2 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion sentezi (2)

4.1.3 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid (3) Sentezi (Wöhrle vd., 1993; Gürsoy, 1999)

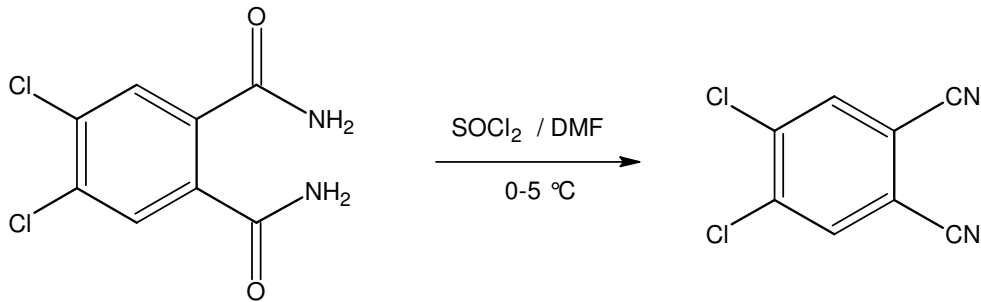
22 g (0.1 mol) 5,6-Dikloro-1H-izindol-1,3(2H)-dion 300 mL %25'lik amonyum hidroksit (NH_4OH) içinde oda sıcaklığında 48 saat karıştırılır. Oluşan sarı renkli çökelti vakum altında filtrelendir ve saf suyla nötral oluncaya kadar yıkanır. Vakumda 100 °C'de kurutulur. Elde edilen ürünün yapısı erime noktası ve IR spektrumuyla desteklenmiştir. Verim: 18 g (%77); E.N. : 245–247 °C; IR (KBr): $\nu = 1655, 1611 \text{ cm}^{-1}$ (amit).



Şekil 4.3 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid sentezi (3)

4.1.4 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen (4) Sentezi (Wöhrle vd., 1993; Gürsoy, 1999)

0 °C'ye kadar soğutulmuş 100 ml kuru dimetil formamid (DMF) içerisine 70 mL tityonil klorür (SOCl_2), argon atmosferi altında damla damla ilave edilir. Bu karışıma 20 g (0.086 mol) 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksamid 2 saat süreyle porsiyonlar halinde ilave edilir. Karışım 5 saat 0–5 °C arasında daha sonra 12 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon karışımı 700 mL buzlu suya yavaş yavaş dökülür. Oluşan çökeltiler bol suyla nötral oluncaya kadar yıkanır. Vakumda 100 °C'de kurutulup metanolden kristallendirilir. Elde edilen ürünün yapısı erime noktası ve IR spektrumuyla desteklendi. Verim: 13 g (%76); E.N. : 182–184 °C; IR (KBr): $\nu = 2237 \text{ cm}^{-1}$ (nitril).

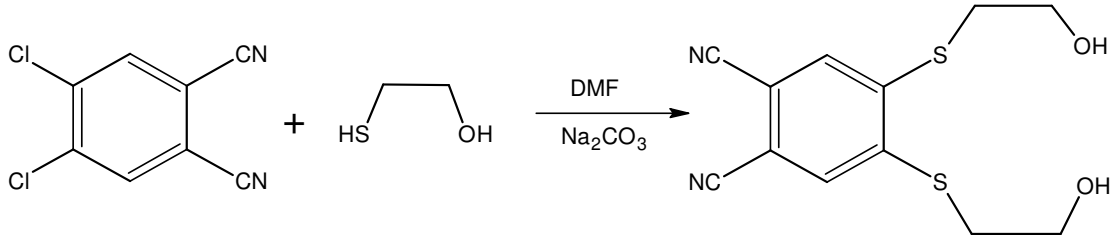


Şekil 4.4 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen sentezi (4)

4.1.5 4,5-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-1,2-disiyanobenzen (5) Sentezi (Gürek ve Bekaroğlu, 1997)

4.46 g (57.08 mmol) 2-merkaptoetanol 35 mL kuru dimetil formamid içinde azot atmosferinde çözülür ve 5 g (25.40 mmol) 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen katı olarak ilave edilir. 50 °C’de 15 dakika süreyle karıştırılan çözeltiye 9.40 g (98.7 mmol) sodyum karbonat (Na_2CO_3) porsiyonlar halinde 2 saat içinde ilave edilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 48 saat karıştırılır. Sarı renkli reaksiyon karışımı 500 mL buzlu suya dökülür ve 2 saat karıştırılır. Oluşan katı madde süzülür bol suyla nötralleşinceye kadar yıkanır. Metanolden kristallendirilir. Verim: 4.7 g (%66), E.N. : 162–164 °C.

Çözünürlük: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, DMF, DMSO.

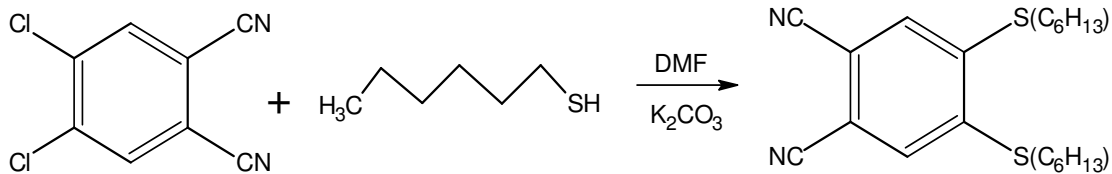


Şekil 4.5 4,5-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-1,2-disiyanobenzen sentezi (5)

4.1.6 4,5-Bis(hekziltiy)-1,2-disiyanobenzen (6) Sentezi (Gürek ve Bekaroğlu, 1994)

7.165 g (60.6 mmol) 1-hekzan tiyol ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$) 35 mL kuru dimetilformamid (DMF) içerisinde argon atmosferi altında çözülür. 5.91 g (30 mmol) 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen eklenerek 15 dakika karıştırılır. 15 g (109 mmol) potasyum karbonat (K_2CO_3) porsiyonlar halinde 2 saat süresince azar azar katılır. Argon atmosferi altında ve oda sıcaklığında 12 saat karıştırma sürdürülür. 300 ml buzlu suya dökülür. Oluşan çökelti vakumda filtre edilir. Saf su ile nötral oluncaya kadar yıkanır. 500 mL etil alkolden kristallendirilir. Verim: 8.5 g (%79), E.N. : 70 °C.

Çözünürlük: CH_3OH , DMF, DMSO.

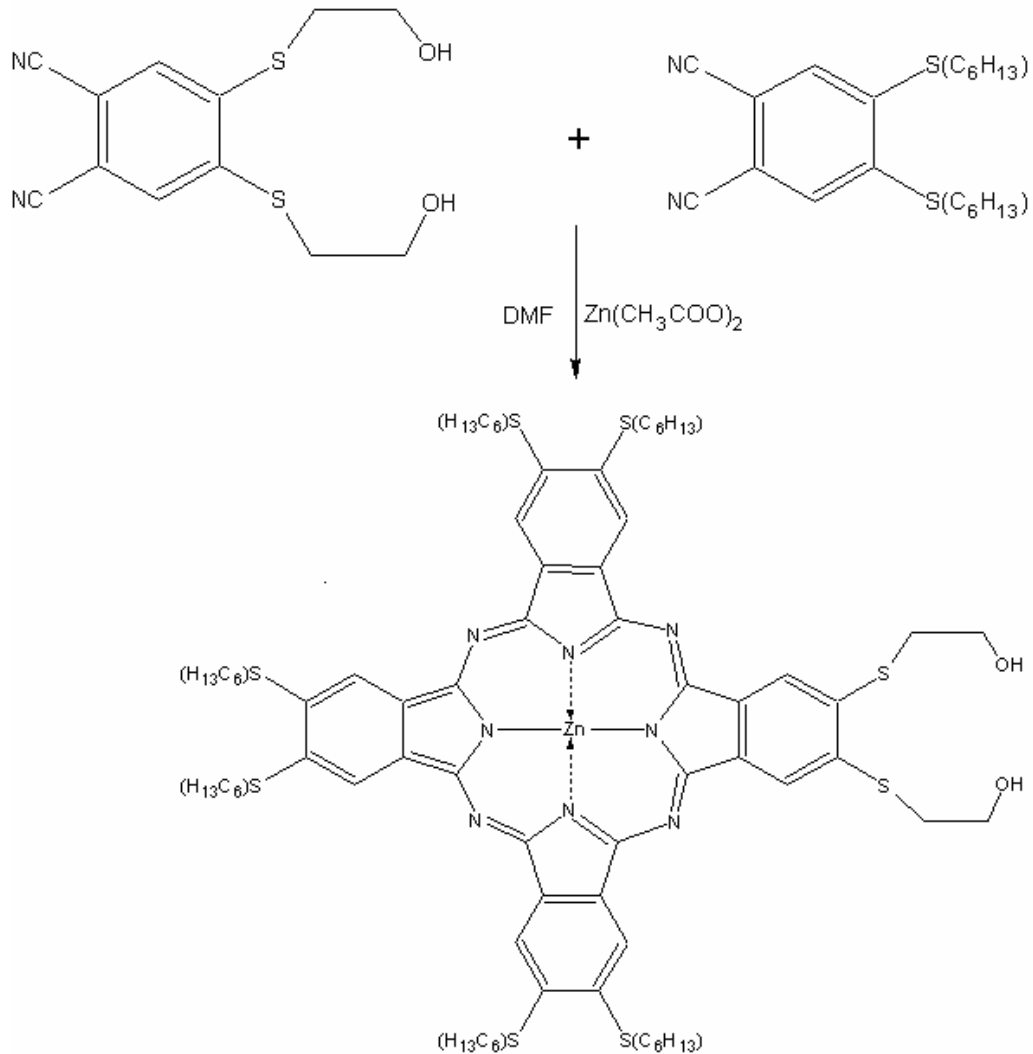


Şekil 4.6 4,5-Bis(hekziltiy)-1,2-disiyanobenzen sentezi (6)

4.1.7 1,2-Bis(2-hidroksietilmerkaptto)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaniatoçinko(II) (7) Sentezi

100 mg (0.357 mmol) 4,5-bis(2-hidroksietilmerkaptto)-1,2-disiyanobenzen, 771 mg (2,1428 mmol) 4,5-bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen ve 78.3 mg (0.357 mmol) çinko(II) asetat dihidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 20 mL kuru DMF içinde argon atmosferi altında çözülür. Yağ banyosunda 170 °C'de 12–16 saat sürdürülür. Oda sıcaklığına soğutulur. Buzlu su üzerine dökülerek çökmeye bırakılır. Oluşan çökeltiler vakum altında filtrelendir. Koyu yeşil renkli ürün kolon kromatografisi ile ayrılır. Verim: 0.18 g (%35), E.N. : >300 °C.

Çözünürlük: CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CCl_4 , C_6H_6 , THF.

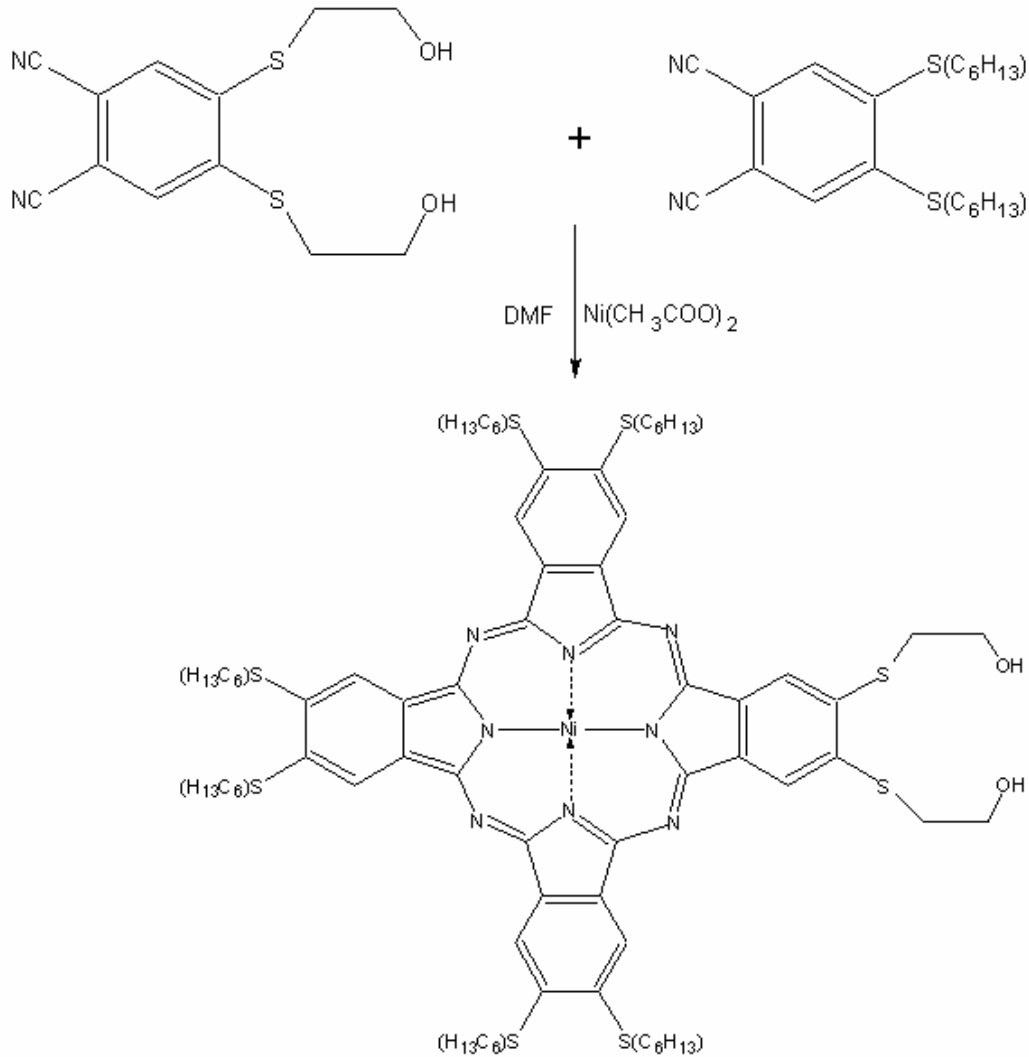


Şekil 4.7 1,2-Bis(2-hidroksietilmerkaptto)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaniatoçinko(II) sentezi (7)

4.1.8 1,2-Bis(2-hidroksietilmerkaptto)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaniatonikel(II) (8) Sentezi

100 mg (0.357 mmol) 4,5-bis(2-hidroksietilmerkaptto)-1,2-disiyanobenzen, 771 mg (2,1428 mmol) 4,5-bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen ve 88.79 mg (0.357 mmol) nikel (II) asetat tetrahidrat ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 20 mL kuru DMF içinde argon atmosferi altında çözülür. Yağ banyosunda 160 °C'de 12–16 saat sürdürülür. Oda sıcaklığına soğutulur. Buzlu su üzerine dökülerek çökmeye bırakılır. Oluşan çökeltiler vakum altında filtrelenir. Etanol ve metanolden kristallendirilirler. Koyu yeşil renkli ürün kolon kromatografisi ile ayrılır. Verim: 0.15 g (%30), E.N. : >300 °C.

Çözünürlük: CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CCl_4 , C_6H_6 , THF.

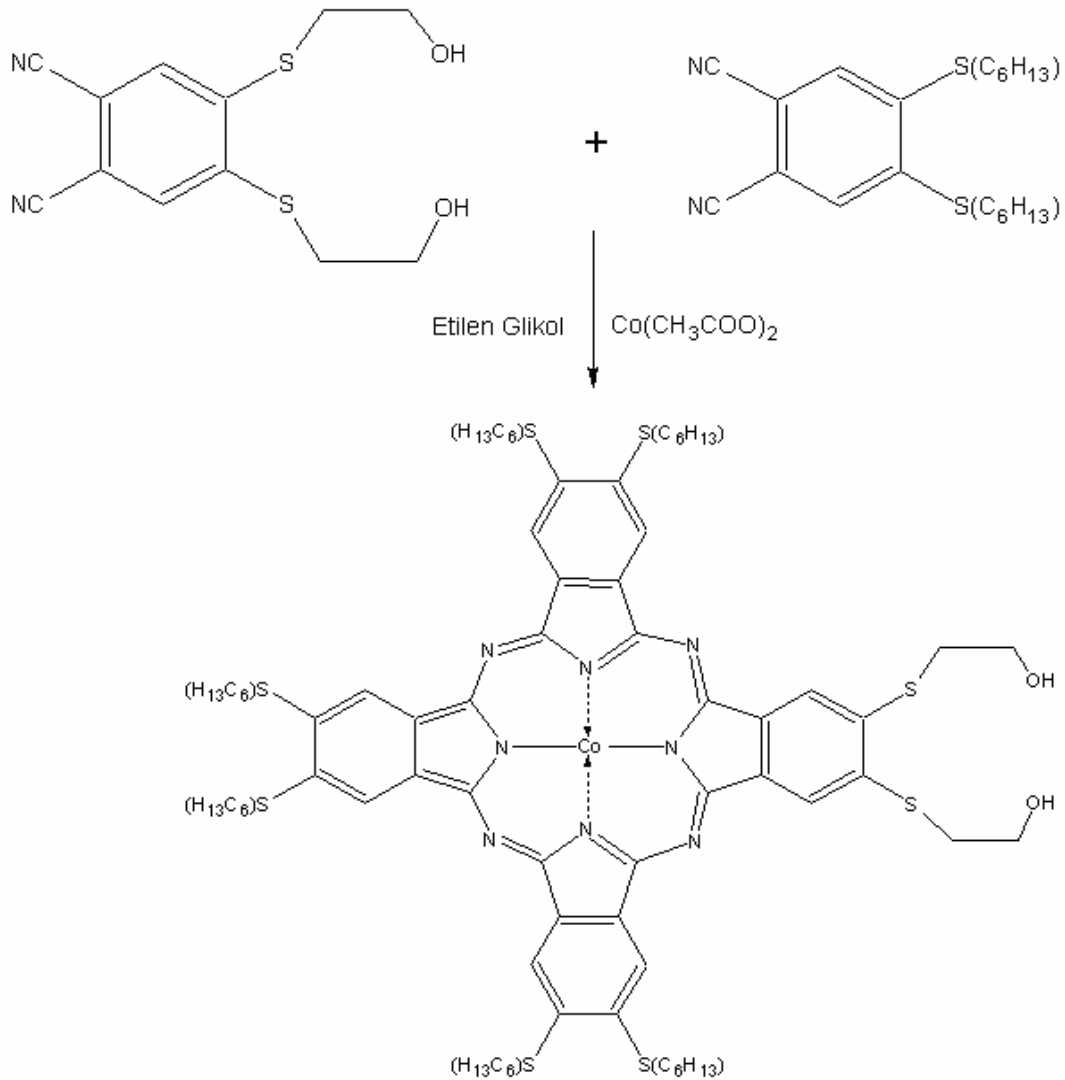


Şekil 4.8 1,2-Bis(2-hidroksietilmerkaptto)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaniatonikel(II) sentezi (8)

4.1.9 1,2-Bis(2-hidroksietilmerkaptto)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaniatokobalt(II) (9) Sentezi

100 mg (0.357 mmol) 4,5-bis(2-hidroksietilmerkaptto)-1,2-disiyanobenzen, 771 mg (2.1428 mmol) 4,5-bis(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen ve 76 mg (0.357 mmol) kobalt (II) asetat dihidrat ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 5 mL etilen glikol içinde argon atmosferi altında çözülür. Yağ banyosunda 190 °C'de 24 saat sürdürülür. Oda sıcaklığına soğutulur. Buzlu su üzerine dökülerek çökmeye bırakılır. Oluşan çökeltiler vakum altında filtrelendir. Koyu yeşil renkli ürün kolon kromatografisi ile ayrılır. Verim: 0.19 g (% 38), E.N. : >300 °C.

Çözünürlük: CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CCl_4 , C_6H_6 , THF.



Şekil 4.9 1,2-Bis(2-hidroksietilmerkaptto)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaniatokobalt(II) sentezi(9)

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Çok belirgin renkleri ve zengin π elektronlarıyla ftalosiyanınlar UV/VIS spektrumunda iki tip absorpsiyon piki verirler. 500–730 nm arasında $\pi \rightarrow \pi^*$ (HOMO $\rightarrow$ LUMO) geçişleri ve bileşiğin şiddetli yeşil renginin sonucu Q-bandı olarak adlandırılan şiddetli absorplama vardır. Bundan başka, 300 nm civarında $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri yüzünden ortaya çıkan B-bandı (Soret bandı) denilen absorpsiyon bandı bulunur.

D_{2h} simetrisiyle metallsiz bir ftalosiyaninde Q-bandı ikiye ayrılıp yanyana çift pik olarak ortaya çıkar. Düzlemsel metalli ftalosiyanınlar D_{4h} simetrisindedirler ve Q-bandı ikiye ayrılmadan tek pik olarak ortaya çıkar. Periferik olarak uzun zincirli alkil gruplarıyla süstitüe olmuş ftalosiyanınlar Q-bandı 700 nm den daha büyük dalga boyuna kayar.

Yapı aydınlatılması amacıyla alınan IR spektrumlarında iki bölge önemli derecede yardımcı olur. 4000–1300 cm^{-1} arasındaki kısa dalga boyu bölgesi “fonksiyonel grup bölgesi” olarak adlandırılır. –OH, –NH ve –C=O gibi önemli fonksiyonel grupların karakteristik gerilme pikleri bu bölgede ortaya çıkar. 1300–909 cm^{-1} arasındaki spektrumun ara bölgesi genellikle “parmak izi bölgesi” olarak kabul edilir. Birbirleriyle etkileşimde olan titreşimlerin oluşturduğu piklerle bu bölgedeki absorpsiyon şekli çoğunlukla karışıktır ve büyük olasılıkla molekülün yalnız kendine özel ve tektir. 909–650 cm^{-1} arasındaki bölgede absorpsiyon pikleri aromatik yapıyı gösterir. Aromatik ve heteroaromatik bileşiklerin bu bölgede düzlem dışına çıkan –CH ve halka bükülme absorpsiyon pikleri çoğunlukla süstitüsyon durumuyla ilgilidir (Silverstein vd., 1974; Skoog vd., 1971).

Bu çalışmada önce ticari olarak bulunabilen asetik anhidrit ve 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asitten başlangıç maddeleri elde edilmiştir (Wöhrle vd., 1993; Gürsoy, 1999). 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandion (1) kristalleri 6 saat geri soğutucu altında kaynatılarak elde edilmiştir. Yapısı erime noktası ve IR spektrofotometrik yöntem ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.5). Buna göre KBR tabletle alınan IR spektrumunda 1834 cm^{-1} ve 1782 cm^{-1} 'deki karakterize anhidrit pikleri görülmüştür. Ayrıca 3096 cm^{-1} 'de aromatik –C-H, 1598 cm^{-1} 'de aromatik –C=C, 1247 cm^{-1} 'de anhidrit C-O-C, 904 cm^{-1} 'de 1,2,4,5-tetrasüstitüe benzen pikleri de görülmüştür.

(2) bileşiği vakumda iyice kurutulduktan sonra TLC de reaksiyonun tamamlandığı görülmüştür. IR spektrofotometresinde 1726 cm^{-1} ve 1712 cm^{-1} 'de imit pikiyle karakterize edilmiştir (Şekil 5.6). 3279 cm^{-1} ve 3229 cm^{-1} 'de –CONH piki gözlenmiştir. 3089 cm^{-1} 'de aromatik –C-H, 1607 cm^{-1} 'de aromatik –C=C, 907 cm^{-1} 'de benzen pikleri görülmüştür.

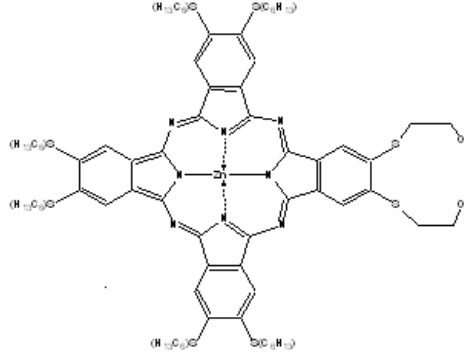
(3) bileşiğinin spektrumunda 3430 cm^{-1} ve 3306 cm^{-1} 'de görülen -N-H gerilmeleri ile 1655 cm^{-1} 'de 1. amit bandı -C=O gerilmesi, 1611 cm^{-1} ' de 2. amit bandı -N-H eğilmesi ve 1409 cm^{-1} 'de 3. amit bandı -C-N gerilmesi amit yapısını desteklemektedir (Şekil 5.7). Ayrıca 1580 cm^{-1} 'de aromatik -C=C , 898 cm^{-1} 'de benzen pikleri görülmüştür.

4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen (4) kristallerinin oluştuğu ise IR spektrumunda 2238 cm^{-1} de karakteristik nitril ($\text{-C}\equiv\text{N}$) pikinden anlaşılmıştır (Şekil 5.8). Yapıdaki diğer pikler 3085 cm^{-1} aromatik -C-H , 1574 cm^{-1} aromatik -C=C , 916 cm^{-1} benzen olarak gözlenmiştir.

(4) bileşiğinin sentezinden sonra 2-merkaptetanol ile asimetric ftalosiyanin sentezinde kullanacağımız dinitril türevlerinden biri (5) elde edilmiştir. Bu bileşiğin IR spektrumunda (Şekil 5.9) 3248 cm^{-1} 'de -OH piki, 2930 cm^{-1} ve 2885 cm^{-1} 'de alifatik -CH_2 'ler ve karakteristik $\text{-C}\equiv\text{N}$ piki 2228 cm^{-1} 'de görülmüştür. Aromatik -C-H piki -OH pikinin altında kaldığından gözlenememiştir ama 1564 cm^{-1} 'de aromatik -C=C piki gözlenmiştir. Ayrıca alifatik -CH_2 piki 1457 cm^{-1} 'de görülmüştür.

(4) bileşiğinin sentezinden sonra 1-hekzantiyol ile asimetric ftalosiyanin sentezinde kullanacağımız diğer dinitril türevi (6) elde edilmiştir. Bu bileşiğinin IR spektrumunda aromatik -CH 3074 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Şekil 5.10). Alifatik -CH_2 'ler 2954 cm^{-1} ve 2930 cm^{-1} 'de güçlü bir pik vermiştir. 2858 cm^{-1} 'de ise -CH_3 gerilmesi görülmüştür. Karakteristik $\text{-C}\equiv\text{N}$ piki 2228 cm^{-1} 'de ve aromatik -C=C 1561 cm^{-1} 'de görülmüştür. Alifatik grubun eğilme pikleri 1457 cm^{-1} 'de -CH_2 , 1434 cm^{-1} 'de asimetric CH_3 ve 1347 cm^{-1} 'de simetric -CH_3 olarak gözlenmiştir.

Asimetric ftalosiyaninlerin eldesinde en çok kullanılan yöntem istatistiksel ftalonitril siklotetramerleşmesidir. Elde edilen farklı iki dinitril türevi 4,5-bis(2-hidroksietilmerkapt)-1,2-disiyanobenzen(5)(Gürek ve Bekaroğlu, 1997) ve 4,5-bis-(hekziltiy)-1,2-disiyanobenzen (6) (Gürek ve Bekaroğlu, 1994), çinko(II) asetat ile argon atmosferi altında $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kaynatılarak reaksiyona sokulmuş ve metalli asimetric ftalosiyanin sentezlenmiştir. Çözücü olarak kuru DMF kullanılmıştır. Asimetric ftalosiyanin (7) bileşiği kolon kromatografisi (CHCl_3) yapılarak saflaştırılmıştır. %35 verimle elde edilen koyu yeşil renkli ürün kloroform, diklormetan, karbontetraklorür, benzen ve THF'de çözünmektedir.



Şekil 5.1 1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaniatoçinko(II)

(7) bileşiğine ait IR spektrumunda (Şekil 5.11) –OH piki 3436 cm^{-1} 'de, süstitüentlerdeki alifatik $-\text{CH}_2$ gruplarına ait titreşimler 2954 cm^{-1} ve 2925 cm^{-1} 'de, $-\text{CH}_3$ gerilmesi ise 2854 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Aromatik $-\text{C}=\text{C}$ piki 1592 cm^{-1} 'de, $-\text{CH}_2$ eğilmesi 1405 cm^{-1} 'de, $-\text{CH}_3$ eğilmesi 1456 cm^{-1} ve 1370 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 741 cm^{-1} 'de benzen piki görülmüştür. Ayrıca ftalosiyanın oluşumu ile 2238 cm^{-1} 'deki $-\text{C}\equiv\text{N}$ (nitril) gruplarına ait titreşim bandının kaybolduğu gözlenmiştir.

(7) bileşiğinin kloroformda alınan UV/VIS spektrumu (Şekil 5.12) incelendiğinde metalli ftalosiyanınların beklenen spektrumu gibidir. Buna göre 293 nm , 362 nm , 637 ve 708 nm 'de pikler görülmektedir. Bunlardan 293 nm B-bandı, 708 nm Q-bandı ve diğer ikisi omuz olarak gözlenmektedir. 637 nm 'deki omuzun agregasyon sonucu olduğu düşünülmektedir. Q-bandının ikiye yarılmadan tek pik olarak görülmüş olması yapının metalli olduğunu gösterir.

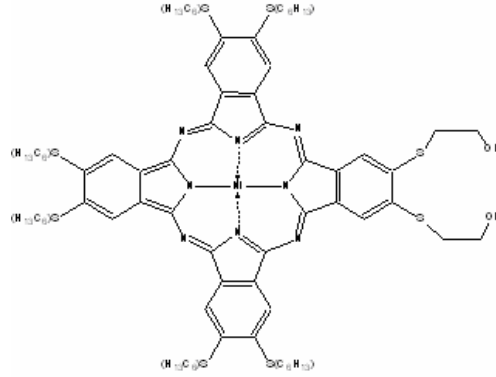
Aşağıda görülen teorik ve deneysel analiz sonuçları birbirleriyle uyum içindedir. Bu da yeni sentezlenen maddenin düşünülen yapıyı desteklediğini gösterir.

Teorik (%): C 60.63 H 6.74 N 7.86 S 17.96

Analiz (%): C 60.64 H 7.06 N 7.07 S 17.14

Bu bileşiğin dötero-kloroformda alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 5.13) aromatik protonlar $7.12\text{--}7.31\text{ ppm}$ arasında görülmüştür. 7.19 ppm 'de görülen çözücü pikidir. Merkaptotanol grubuna ait $-\text{CH}_2$ protonları ile $-\text{OH}$ protonları 2.9 ppm 'de geniş pik olarak aynı yerde çıktığı düşünülmüştür. Uzun zincirli alkiltiyo grubuna ait $-\text{SCH}_2$ protonları 1.67 ppm de gözlenmiştir. $-\text{CCH}_2\text{C}$ gruplarına ait protonlar $1.2\text{--}1.6\text{ ppm}$ arasındadır. Alkiltiyo zincirinin ucundaki $-\text{CH}_3$ gruplarına ait protonlar 0.89 ppm 'de ortaya çıkmıştır.

Bir sonraki aşamada 4,5-bis(2-hidroksietilmerkpto)-1,2-disiyanobenzen (Gürek ve Bekaroğlu, 1997) ve 4,5-bis-(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen (Gürek ve Bekaroğlu, 1994) nikel(II) asetat tetrahidrat ile 160 °C'de 20 mL kuru DMF içinde kaynatılmıştır. Oluşan metalli aismetrik ftalosiyanin (8) kolon kromatografisiyle (CHCl_3) ayrılmıştır.



Şekil 5.2 1,2-Bis(2-hidroksietilmerkpto)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaninatonikel(II)

(8) bileşiğine ait IR spektrumunda (Şekil 5.14) $-\text{OH}$ piki 3435 cm^{-1} 'de, süstitüentlerdeki alifatik $-\text{CH}_2$ gruplarına ait titreşimler 2954 cm^{-1} ve 2924 cm^{-1} 'de, $-\text{CH}_3$ gerilmesi ise 2854 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Aromatik $-\text{C}=\text{C}$ piki 1592 cm^{-1} 'de, $-\text{CH}_2$ eğilmesi 1405 cm^{-1} 'de, $-\text{CH}_3$ eğilmesi 1456 cm^{-1} ve 1370 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 741 cm^{-1} 'de benzen piki görülmüştür. Ayrıca ftalosiyanin oluşumu ile 2238 cm^{-1} 'deki $-\text{C}\equiv\text{N}$ (nitril) gruplarına ait titreşim bandının kaybolduğu gözlenmiştir.

(8) bileşiğinin kloroformda alınan UV/VIS spektrumu (Şekil 5.15) incelendiğinde 290 nm , 362 nm , 637 ve 709 nm 'de pikler görülmektedir. Bunlardan 290 nm B-bandı, 709 nm Q-bandı ve diğer ikisi omuz olarak gözlenmektedir. 637 nm 'deki omuzun agregasyon sonucu olduğu düşünülmektedir. Q-bandının ikiye yarılmadan tek pik olarak görülmüş olması yapının metalli olduğunu gösterir.

Aşağıda görülen teorik ve deneysel analiz sonuçlarının birbirleriyle uyum içinde olması yapıyı desteklemiştir.

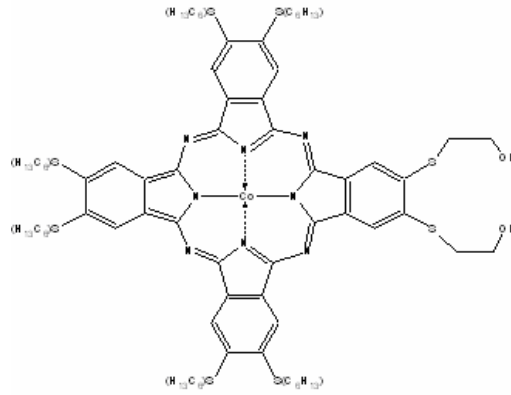
Teorik (%): C 60.89 H 6.76 N 7.89 S 18.04

Analiz (%): C 60.54 H 7.21 N 7.41 S 17.19

Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 5.16) aromatik protonlar 7.32 ppm 'de, $-\text{OH}$ grubuna

ait protonlar 3.28 ppm'de, merkaptetanol grubuna ait $-\text{CH}_2$ protonları 2.93 ppm'de gözlenmiştir. Uzun zincirli alkiltiyo grubuna ait $-\text{SCH}_2$ protonları 1.93 ppm de, $-\text{CCH}_2\text{C}$ gruplarına ait protonlar 1.18–1.47 ppm arasında, alkiltiyo zincirinin ucundaki $-\text{CH}_3$ gruplarına ait protonlar 0.91 ppm de görülmüştür.

Son olarak 4,5-bis(2-hidroksietilmerkaptto)-1,2-disiyanobenzen (Gürek ve Bekaroğlu, 1997) ve 4,5-bis-(hekziltiyo)-1,2-disiyanobenzen (Gürek ve Bekaroğlu, 1994) ile Co (II) asetat dihidrat argon atmosferi altında 5 mL etilen glikol içinde 190 °C'de kaynatılmıştır. Oluşan koyu yeşil renkli metalli asimetrik ftalosiyanın (9) bileşiği kolon (CHCl_3) kromatografisiyle saflaştırılmıştır.



Şekil 5.3 1,2-Bis(2-hidroksietilmerkaptto)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyanatokobalt(II)

Maddenin (9) KBr tabletiyle alınan IR spektrumu (Şekil 5.17) incelendiğinde metalli olan bu ftalosiyanın için $-\text{OH}$ piki 3434 cm^{-1} 'de, alifatik $-\text{CH}_2$ piki 2953 cm^{-1} ve 2924 cm^{-1} 'de, $-\text{CH}_3$ piki ise 2853 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Aromatik $-\text{C}=\text{C}$ piki 1595 cm^{-1} 'de görülmüştür. $-\text{CH}_2$ eğilmesi 1410 cm^{-1} 'de, $-\text{CH}_3$ eğilmesi 1457 cm^{-1} ve 1380 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 750 cm^{-1} 'deki pik süstitüe benzeni göstermektedir. Ayrıca ftalosiyanın oluşumu ile 2238 cm^{-1} 'deki $-\text{C}\equiv\text{N}$ (nitril) gruplarına ait titreşim bandının kaybolduğu gözlenmiştir.

(9) bileşiğinin kloroformda alınan UV/VIS spektrumunda (Şekil 5.18) 325 nm, 637 ve 703 nm' de pikler görülmektedir. Bunlardan 325 nm B-bandı, 703 nm Q-bandı olarak gözlenmiştir. 637 nm'deki omuzun agregasyon sonucu olduğu düşünülmektedir. Q-bandının ikiye yarılmadan tek pik olarak görülmüş olması yapının metalli olduğunu gösterir.

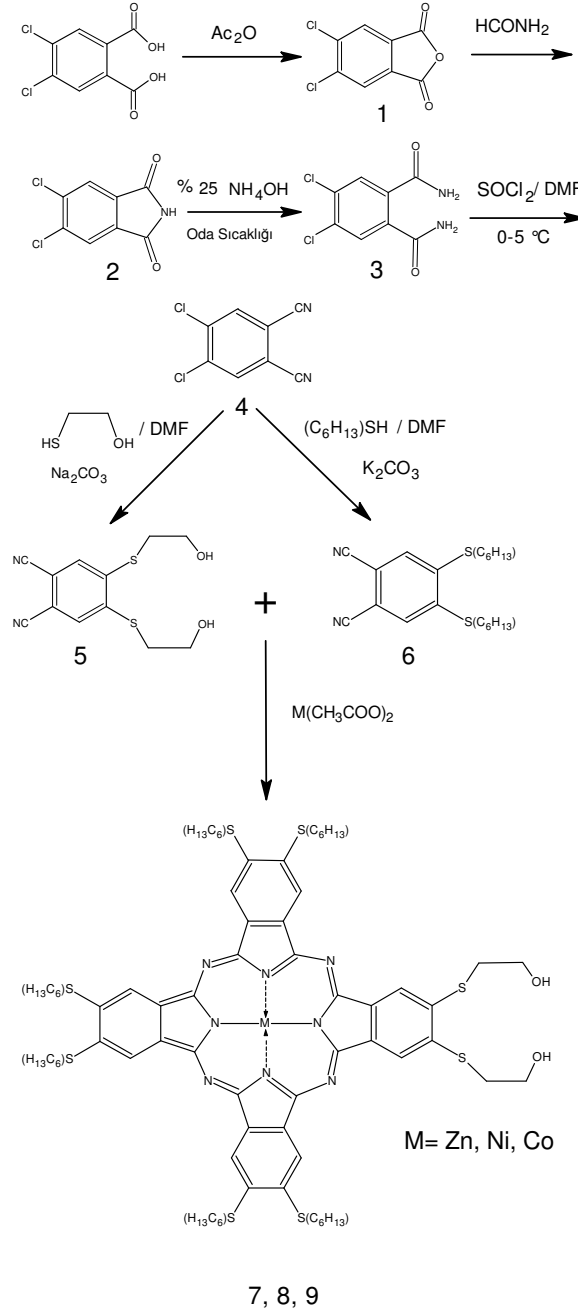
Aşağıda görülen teorik ve deneysel analiz sonuçlarının birbirleriyle uyumlu olması beklenen yapıyı desteklemiştir.

Teorik (%): C 60.89 H 6.76 N 7.89 S 18.04

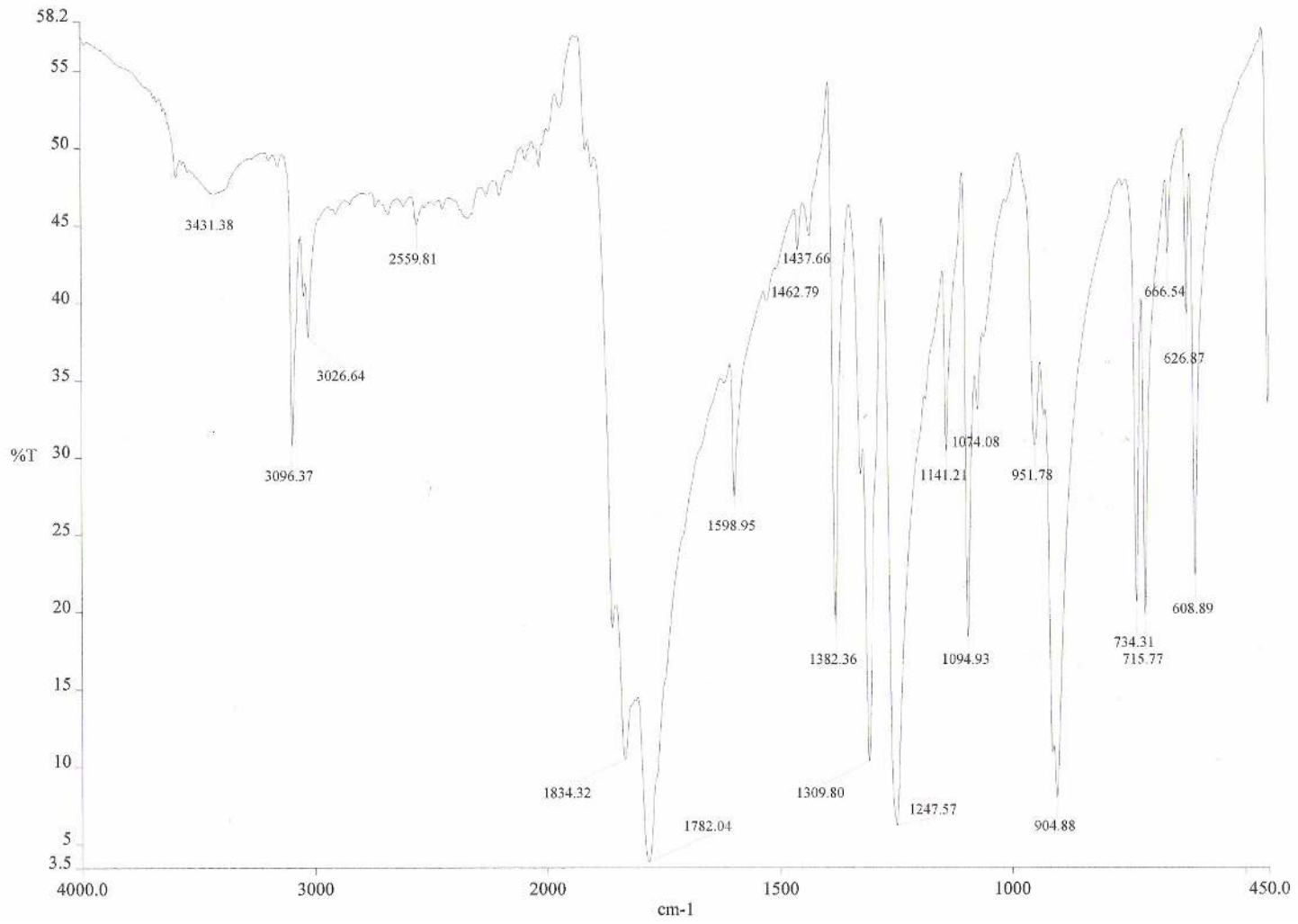
Analiz (%): C 60.81 H 6.89 N 7.83 S 17.83

Madde paramanyetik özellik gösterdiği için ^1H -NMR spektrumu alınamamıştır.

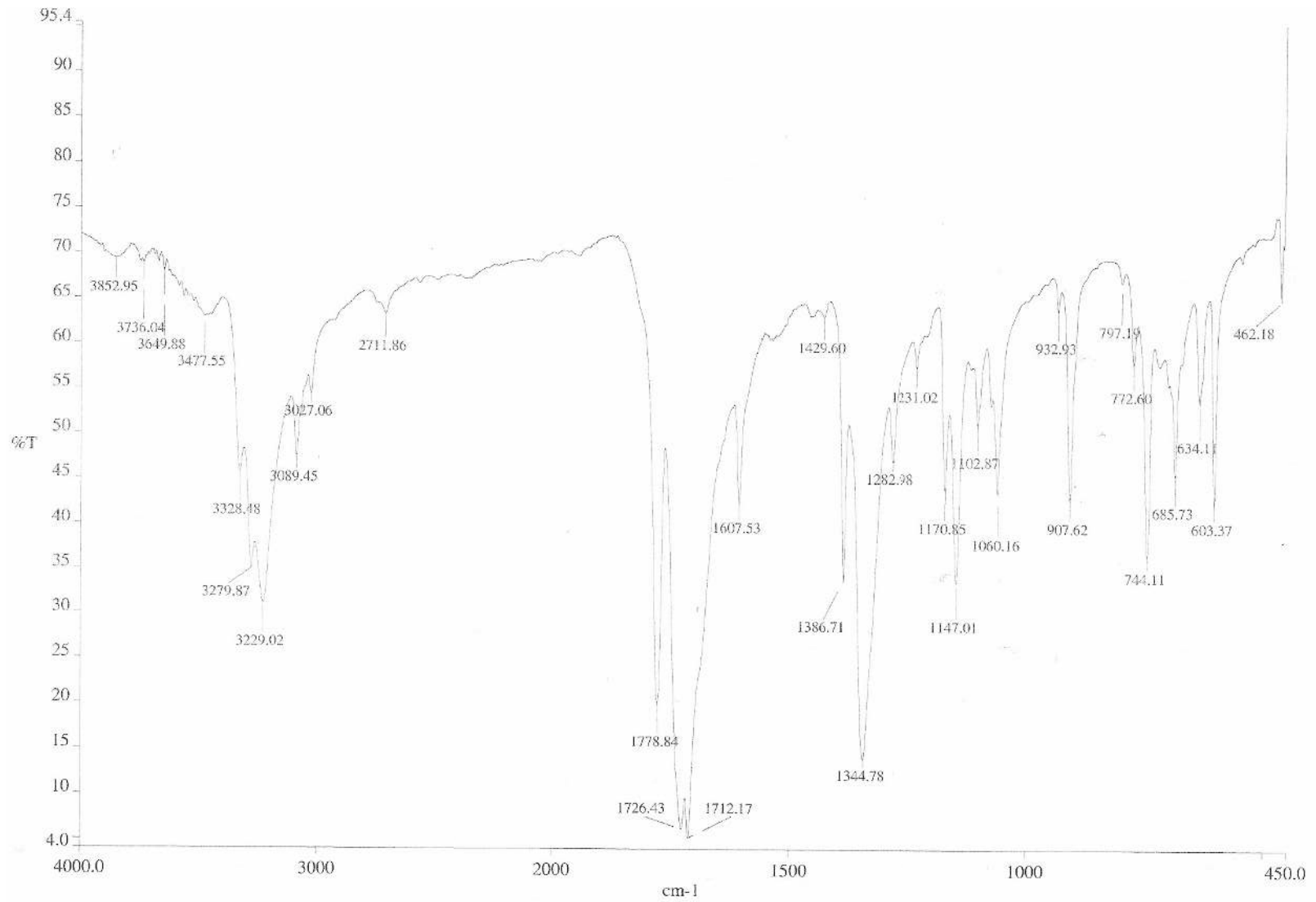
Yapılan çalışmanın toplu reaksiyonu Şekil 5.4'te gösterilmiştir.



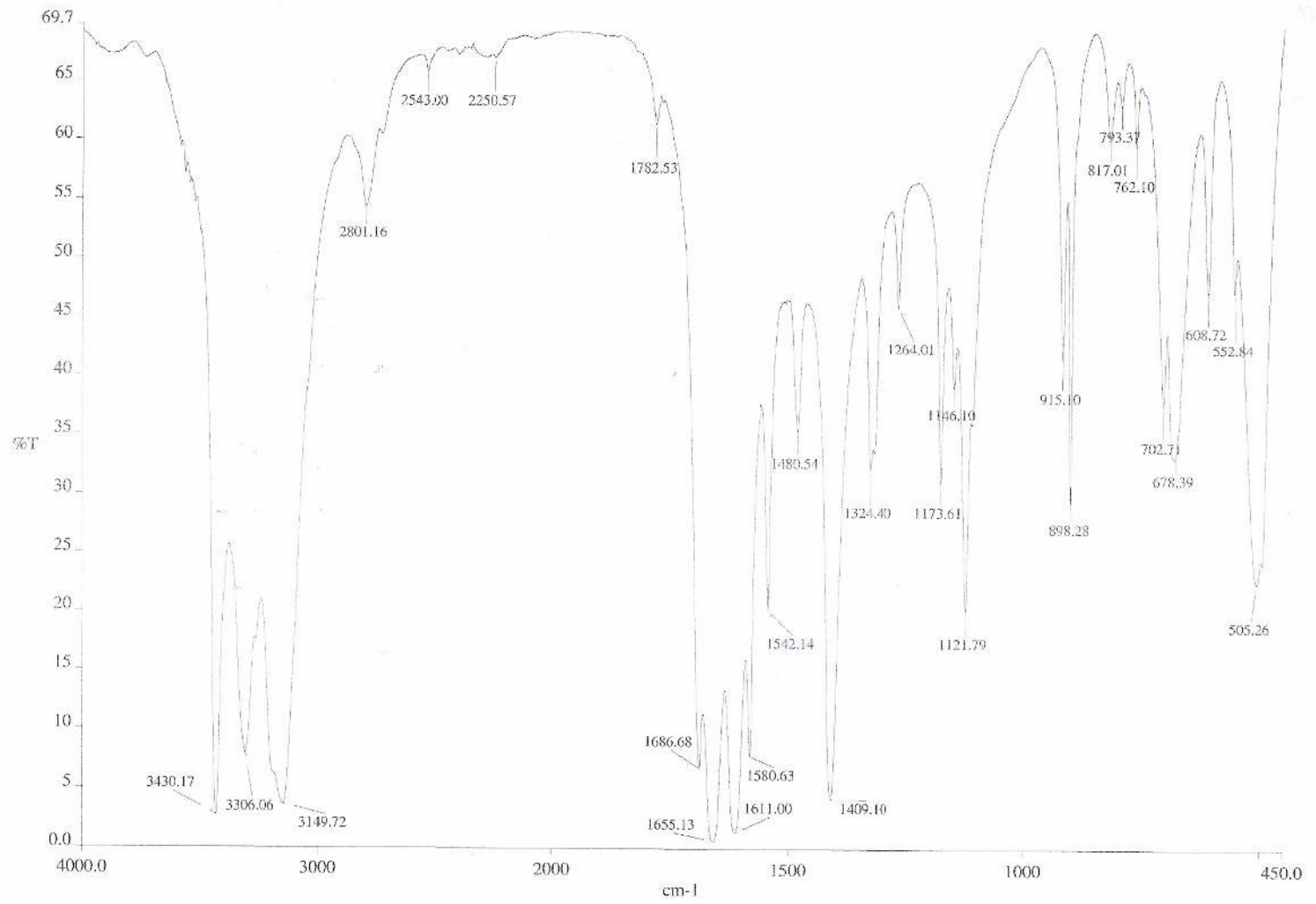
Şekil 5.4 1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyanimetal(II) sentezi



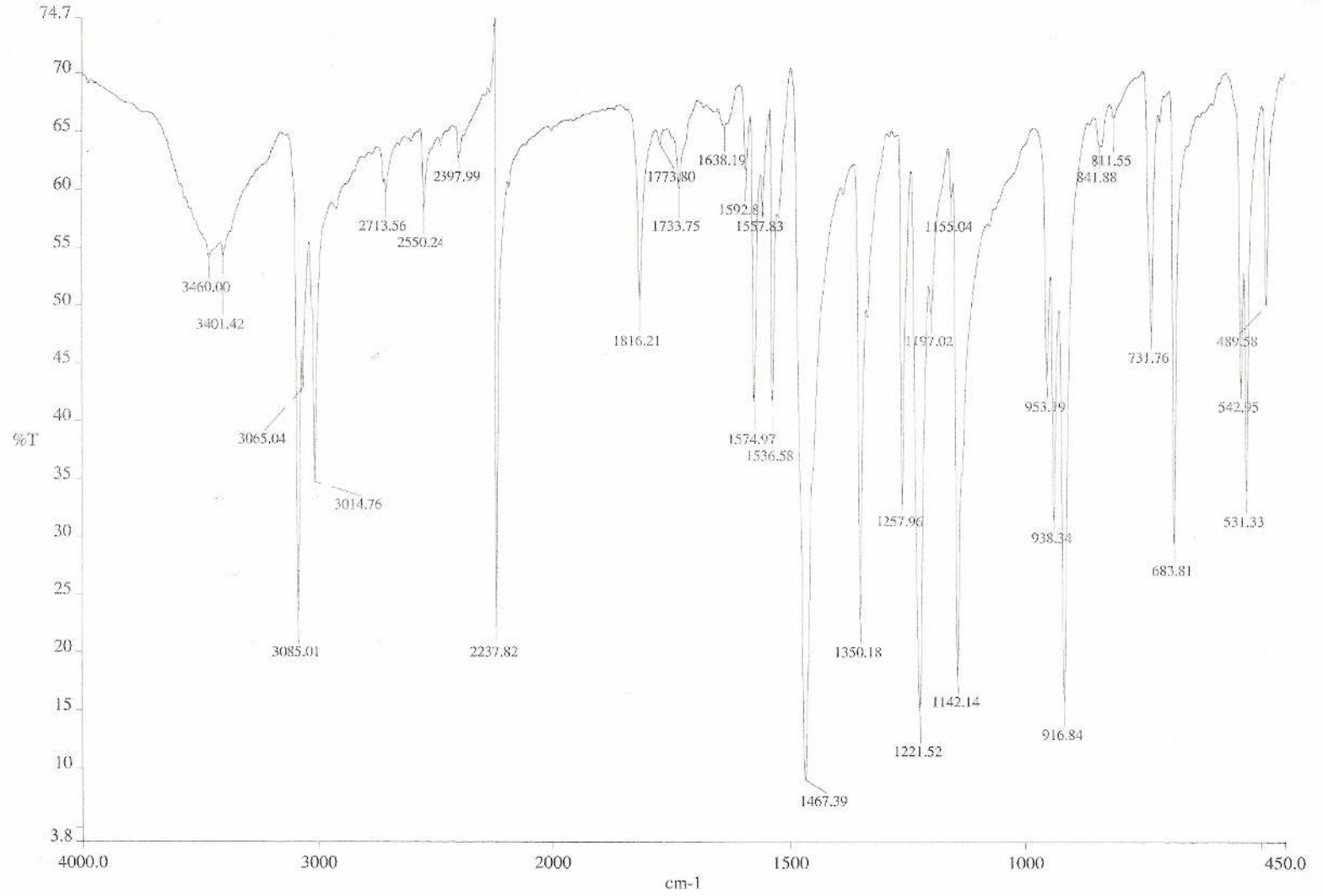
Şekil 5.5 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion'un (1) IR spektrumu (KBr)



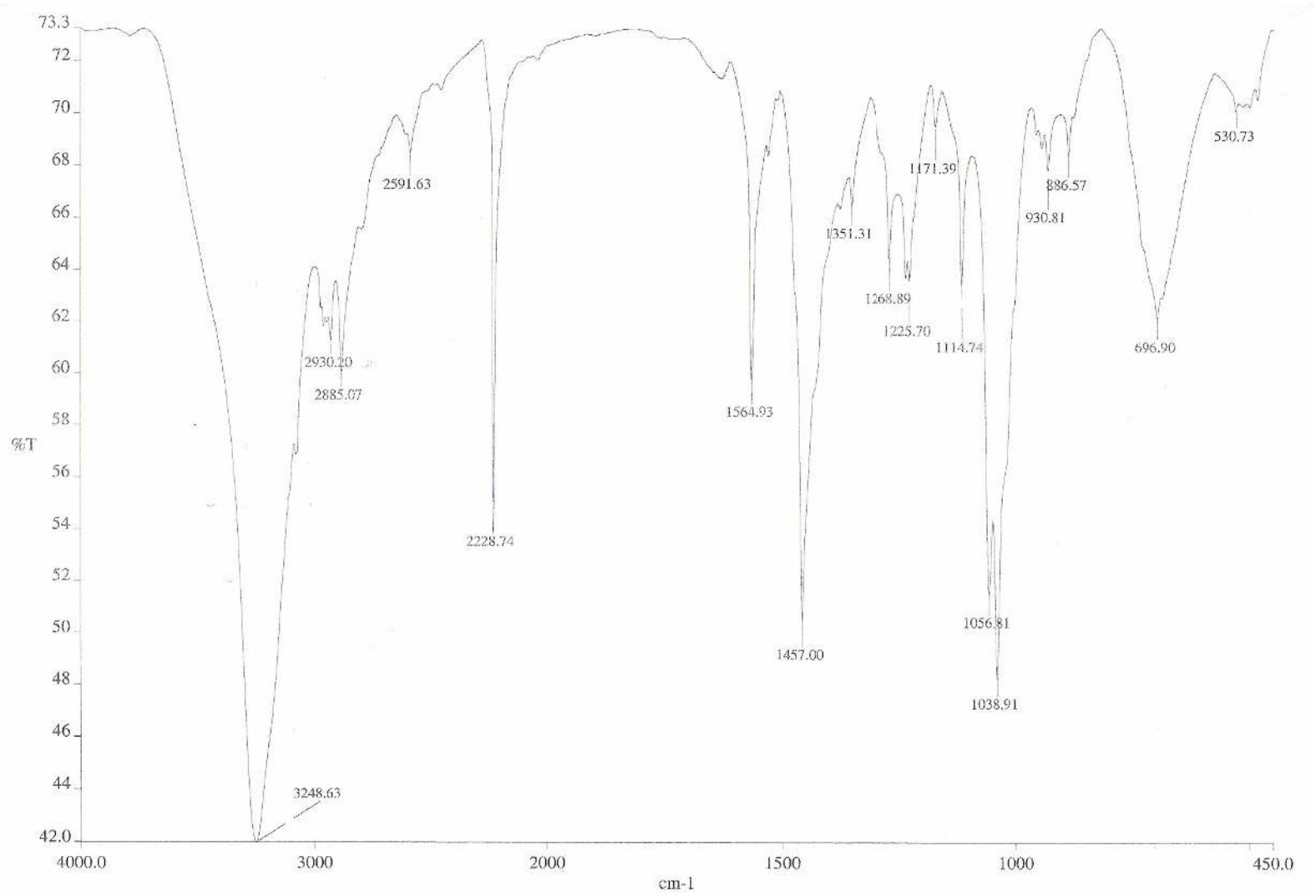
Şekil 5.6 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion'un (2) IR spektrumu (KBr)



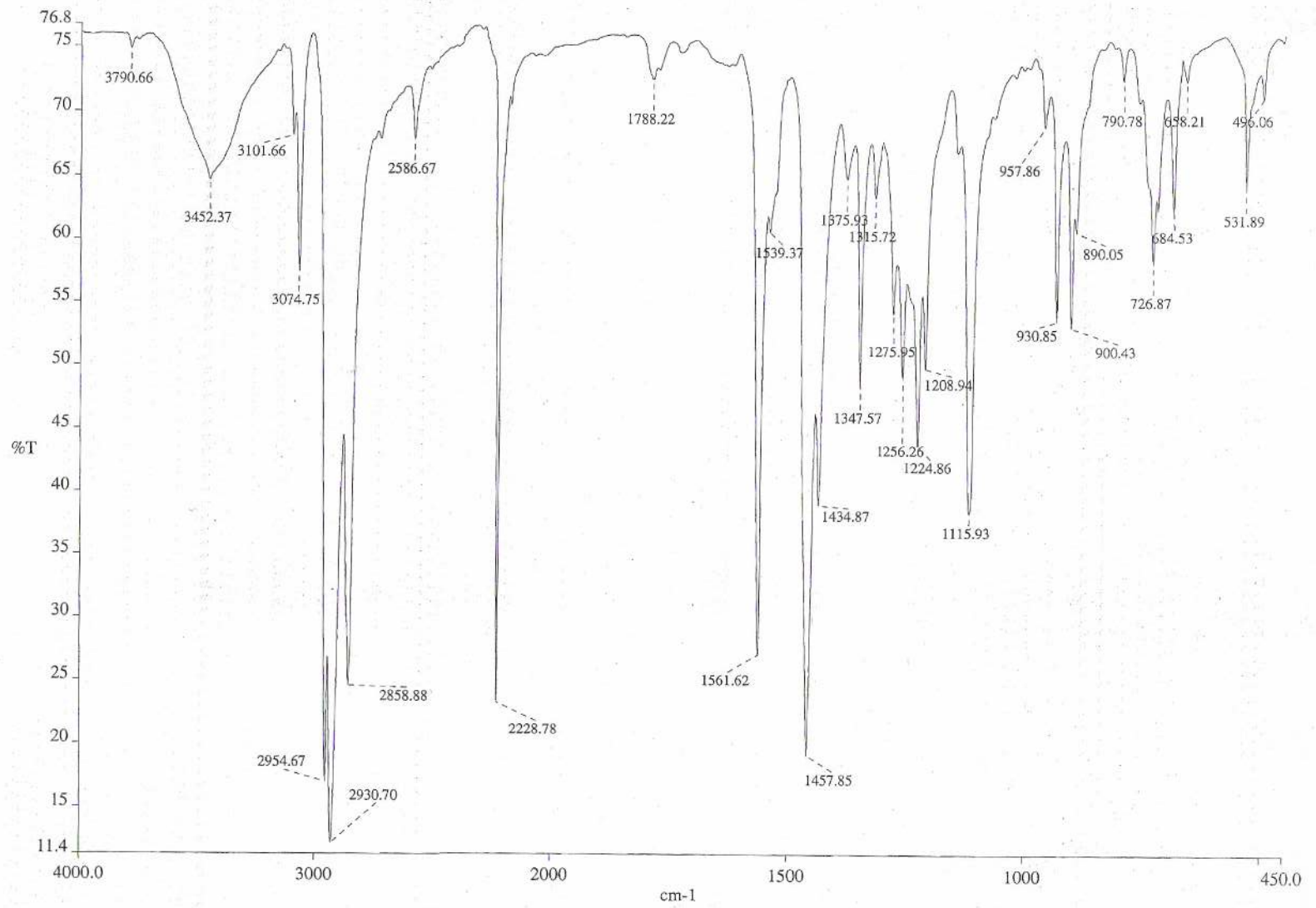
Şekil 5.7 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid'in (3) IR spektrumu (KBr)



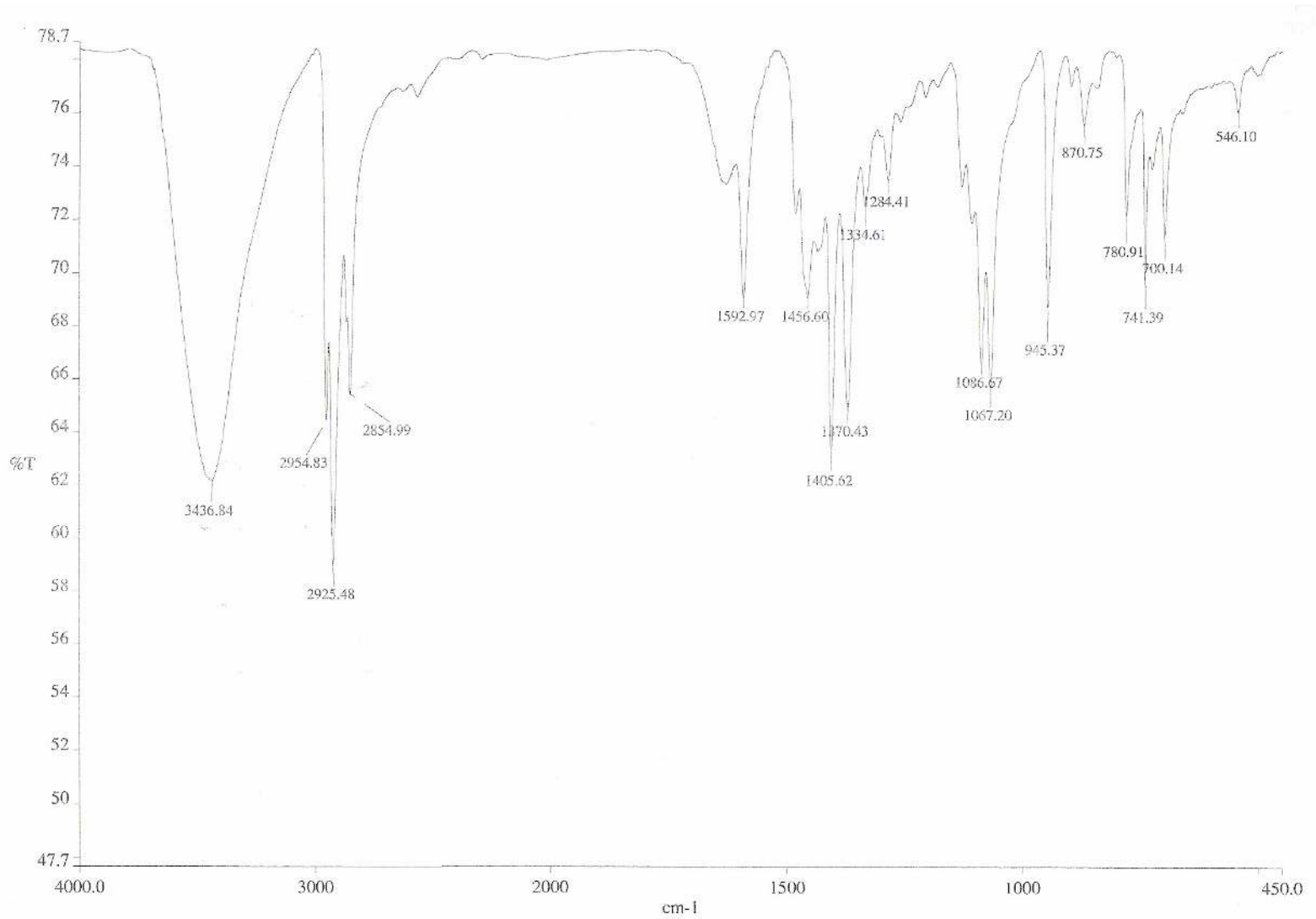
Şekil 5.8 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen'in (4) IR spektrumu (KBr)



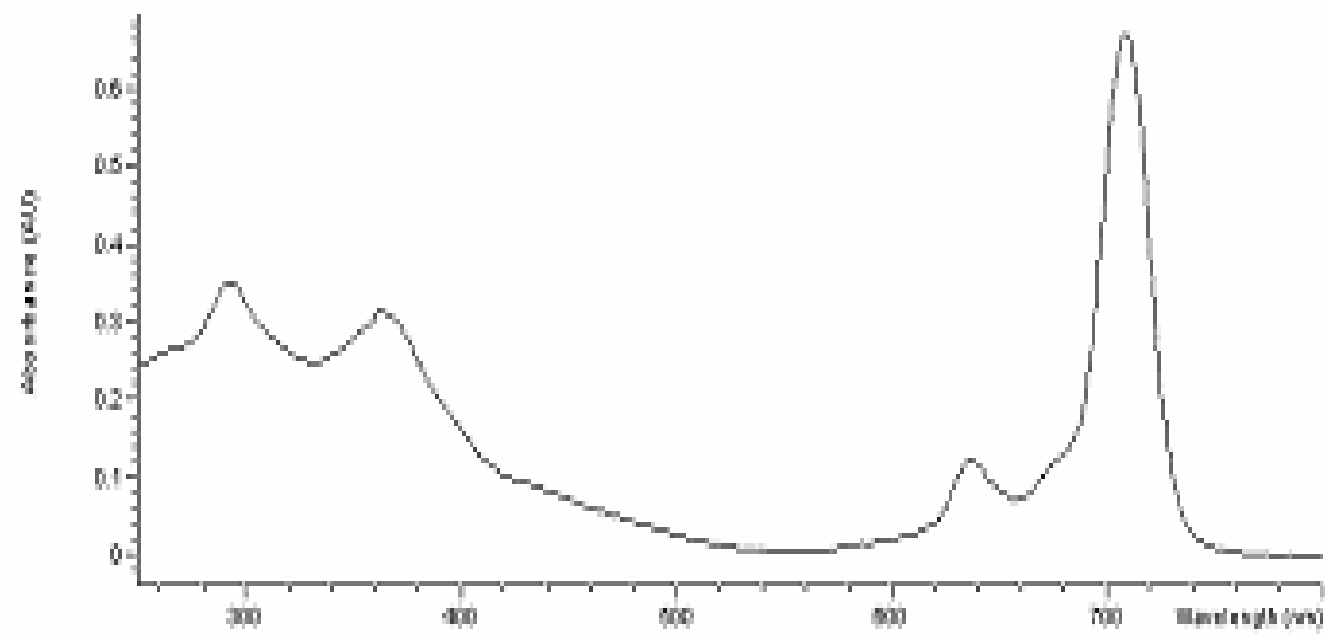
Şekil 5.9 4,5-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-1,2-disiyanobenzen'in (5) IR spektrumu (KBr)



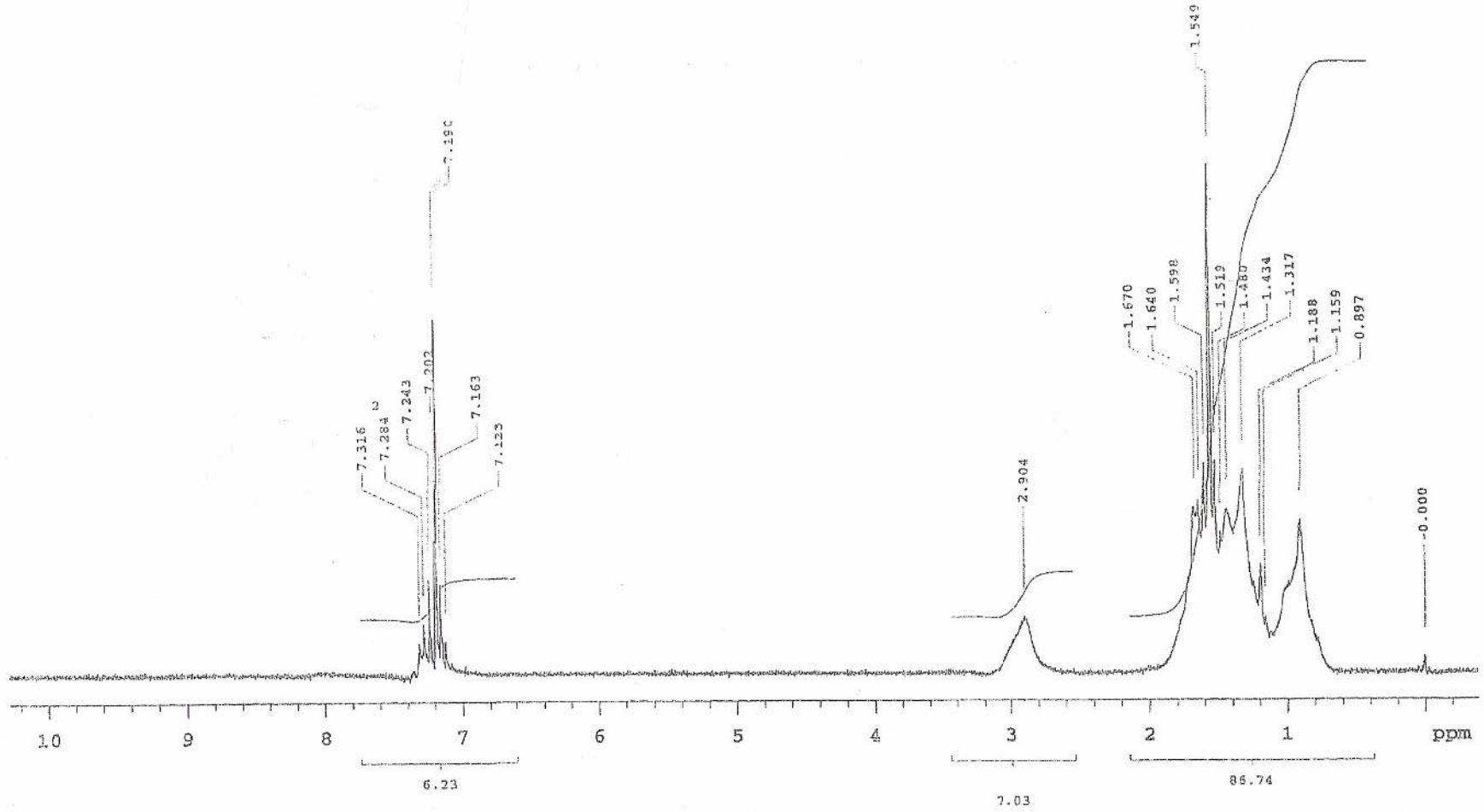
Şekil 5.10 4,5-Bis(hexiltiyo)-1,2-disiyanobenzen'in (6) IR spektrumu (KBr)



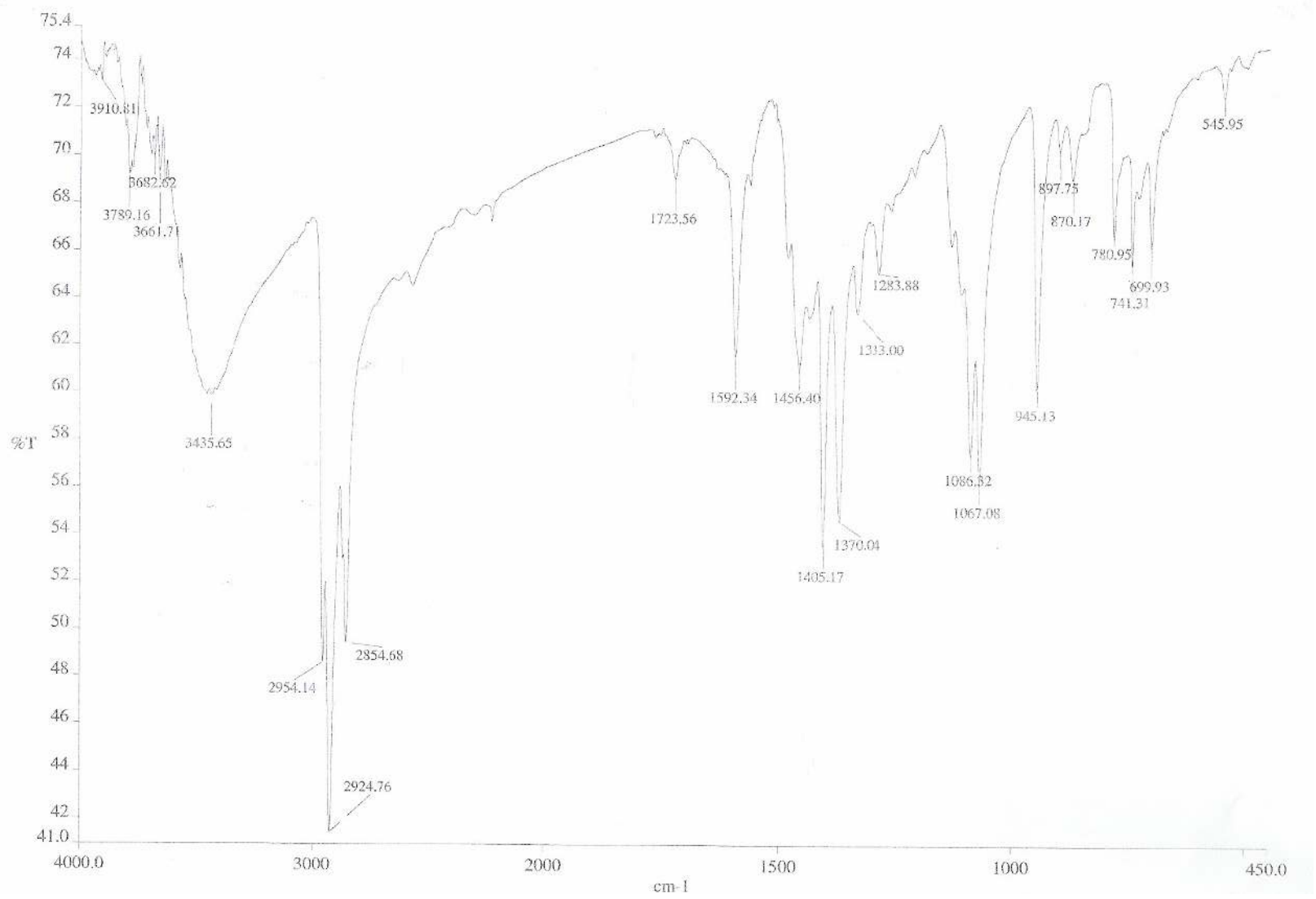
Şekil 5.11 1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaninatoçinko(II)'nin (7) IR spektrumu (KBr)



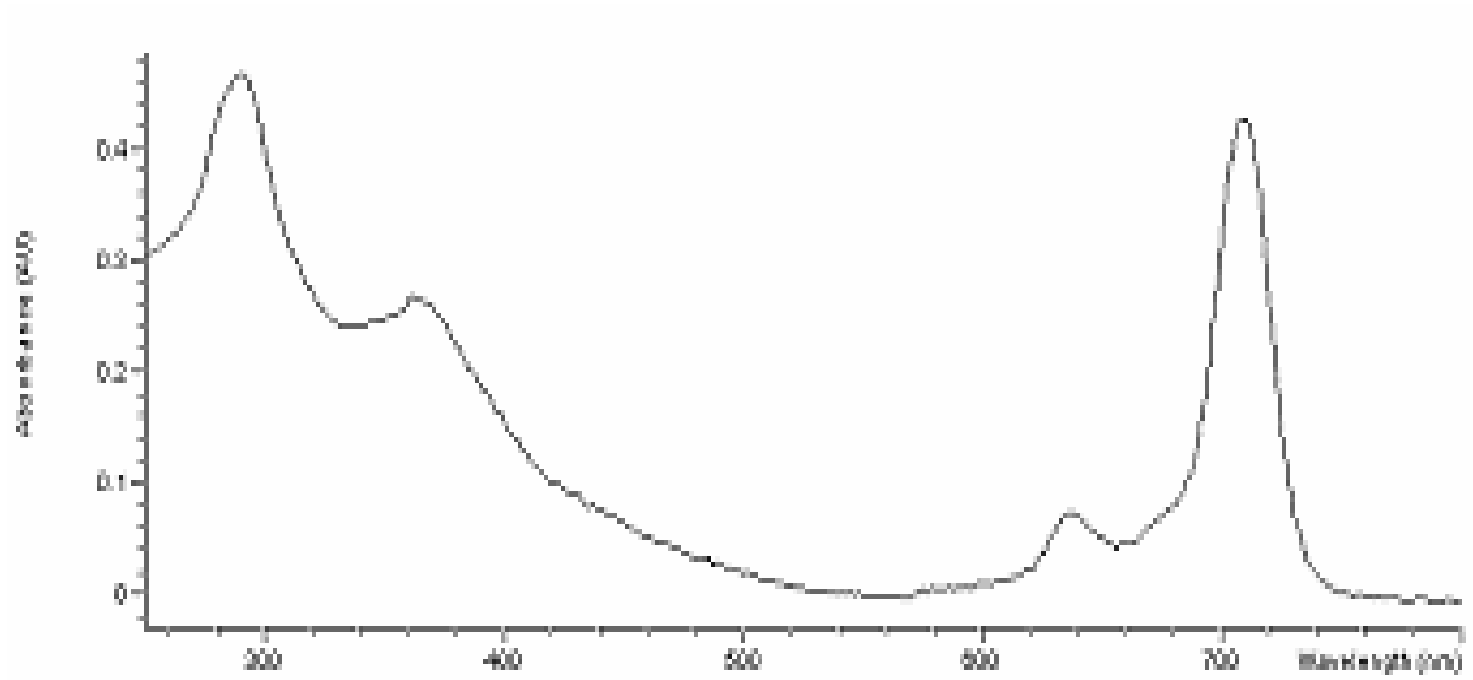
Şekil 5.12 1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapto)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyanimatoçinko(II)'nin (7) kloroformda UV-Görünür Bölge spektrumu



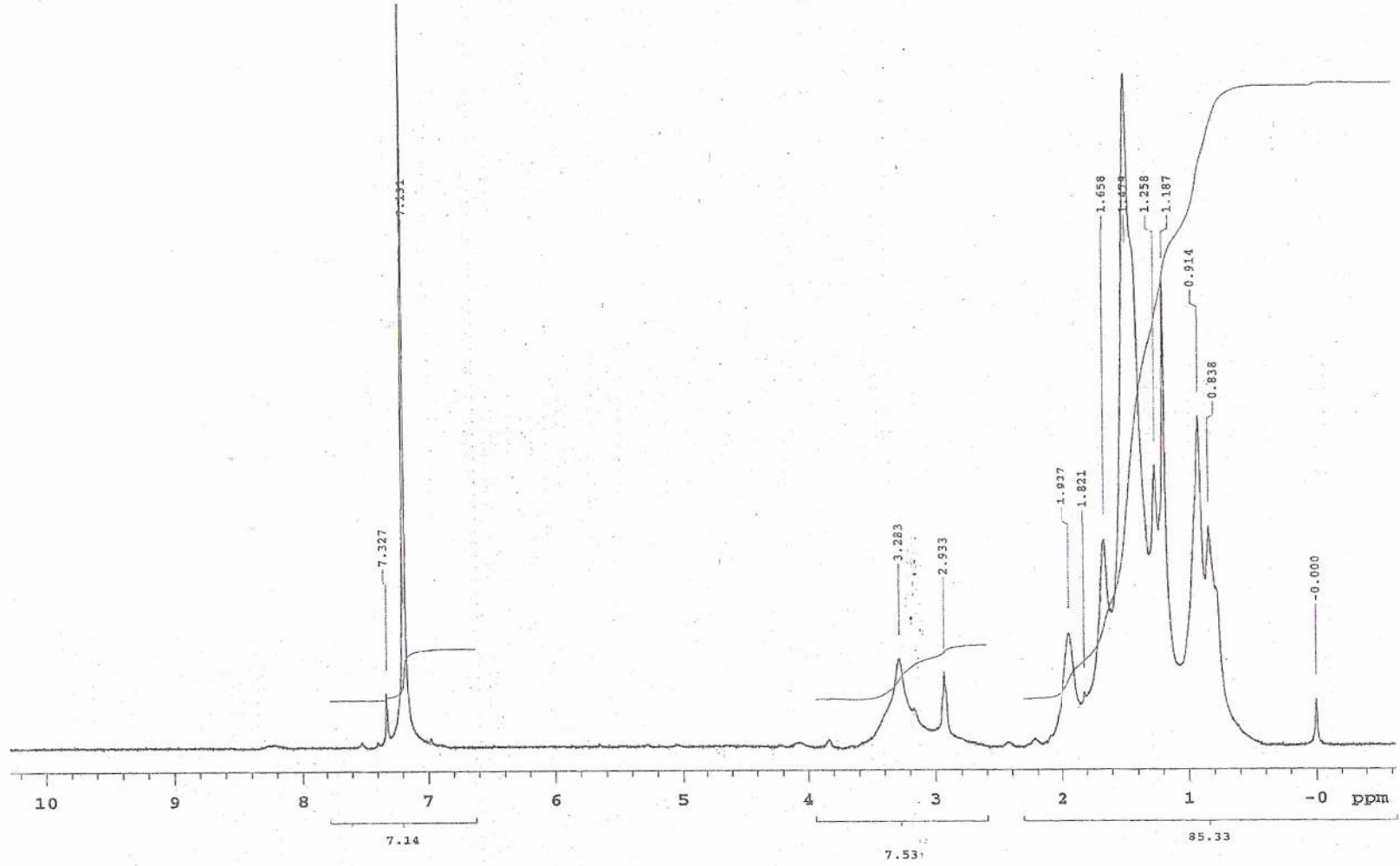
Şekil 5.13 1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapto)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyanimatoçinko(II)'nin (7) ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)



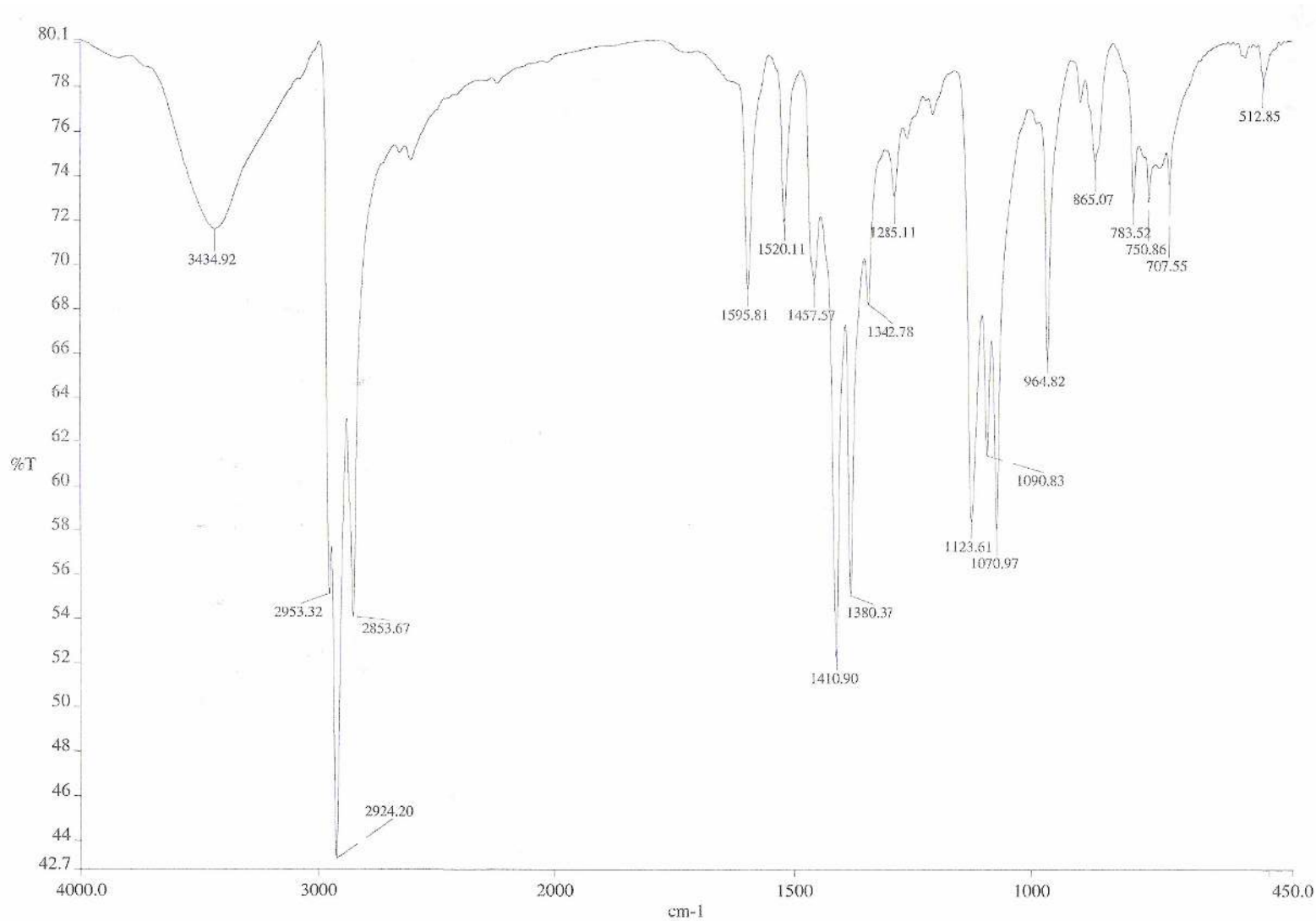
Şekil 5.14 1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaniatonikel(II)'nin (8) IR spektrumu (KBr)



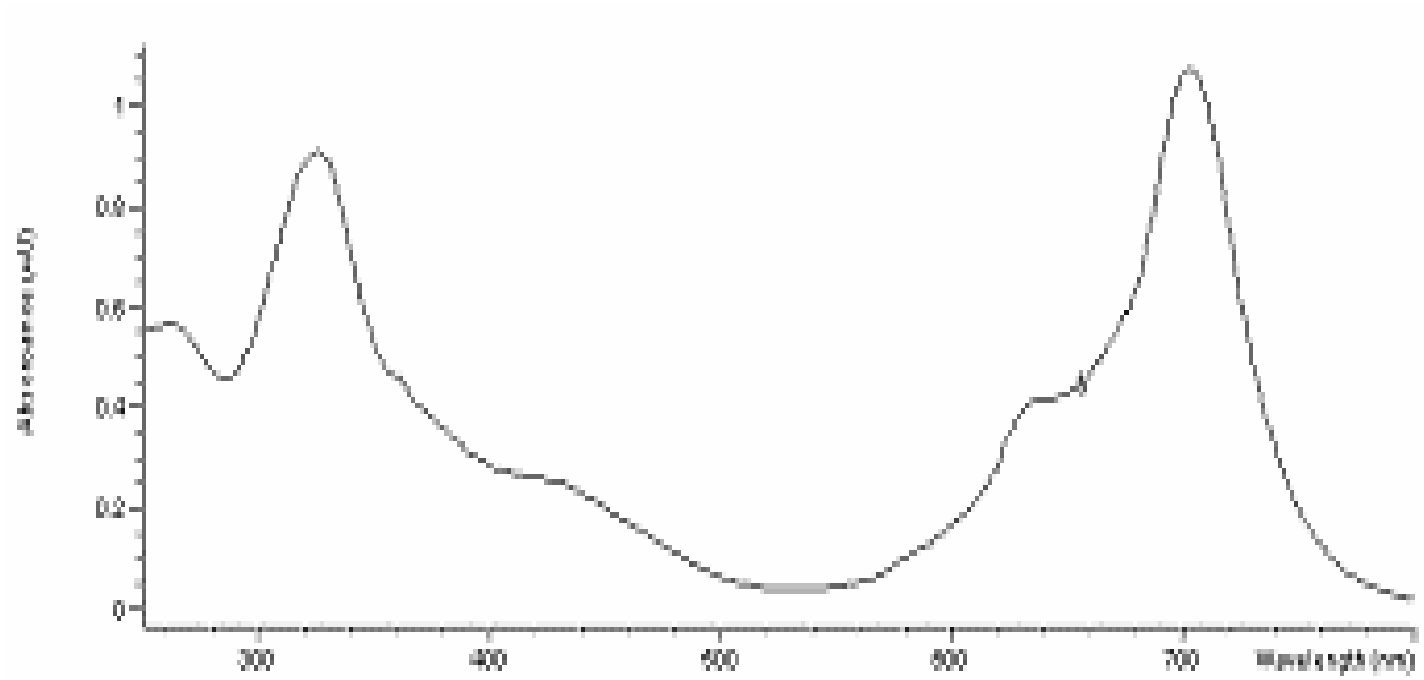
Şekil 5.15 1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapto)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyanimatonikel(II)'nin (8) kloroformda UV-Görünür Bölge spektrumu



Şekil 5.16 1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyanimatonikel (II)'nin (8) ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)



Şekil 5.17 1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapt)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaniatokobalt(II)'nin (9) IR spektrumu (KBr)



Şekil 5.18 1,2-Bis(2-hidroksietilmerkapto)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekziltiyo)-ftalosiyaniatokobalt(II)'nin (9) kloroformda UV-Görünür Bölge spektrumu

KAYNAKLAR

- Barrett, P. A., Frye, D. A. ve Linstead, R. P., (1938), J. Chem. Soc., 1157
- Bekaroğlu, Ö., (1996), "Review: Phthalocyanines Containing Macrocycles", Appl. Organometallic Chem., 10:605-622.
- Brach, P. J., Grammatica, S. J., Ossanna, O. A. ve Weinberge, L., (1970), J. Heterocyclic Chem., 7:1403.
- Braun, A. ve Tcherniac, J., (1907), "Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid", Ber. Deutsch. Chem. Ges., 40:2709-2714.
- Buchholz, J. C. ve Sorjai, G. A., (1977), "The Surface Structures of Phthalocyanine Mono-Layers and Vapor Grown Films: A Low-Energy Electron Diffraction Study", J. Chem. Phys., 66:573-580.
- Byrne, G. T., Linstead, R. P. ve Lowe, A. R., (1934), "Phthalocyanines. Part II. The preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives From o-Cyanobenzamide and Phthalimide", J. Chem. Soc., 1017-1022.
- Charlesworth, P., Trusscott, T. G., Brooks, R. C. ve Wilson, B. C., (1994), "The Photophysical Properties of a Ruthenium-Substituted Phthalocyanines", J. of Photochem and Photobiol, 3:277.
- Clarkson, G. J., Hassan, B. M., Maloney, D. R. M. ve Mckeown, N. B., (1996), "Thermotropic and Lyotropic Mesophase Behavior of Some Novel Phthalocyanine-Centered Poly(oxyethylene)s", Macromolecules, 29:1854-1856.
- Cook, M. J., Dunn, A. J., Howe, S. D., Thompson, A. J. ve Harrison, K. J., (1998), "Oktaalkoxyphthalocyanine and Naphthalocyanine Derivatives: Dyes with Q-Band Absorption in the Far Red or Near-Infrared", J. Chem. Soc., 1:2453-2458.
- Cronshaw, C. J. T., (1942), "Les Phthalocyanines", Endeavour, 1:79-89.
- Dabak, S., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., (1994), "Hexakis(alkylthio)-Substituted Unsymmetrical Phthalocyanines", Chem. Ber. 127:2009-2012.
- Darwent, J. R., Douglas, P., Harriman, A., Porter, G. ve Richoux, M. C., (1982), "Metal Phthalocyanines and Porphrins as Photosensitizers for Reduction of Water to Hydrogen", Coord. Chem. Rev., 44:83-126.

De Diesbach, H. ve von der Weid, E., (1927), “Quelques Sels Complexes o-Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine”, *Helv. Chim. Acta*, 10:886–887.

Dent, C. E. ve Linstead, R. P., (1934), “Copper Phthalocyanine”, *J. Chem. Soc., Phthalocyanines*, Part IV, 1027-1031.

Dent, C. E. ve Linstead, R. P., (1934), “The Structure of the Phthalocyanines”, *J. Chem. Soc., Phthalocyanines*, Part VI, 1033-1037.

Derkacheva, V. M. ve Luk'yanets, E. A., (1980), *Zh. Obshch. Khim.*, 50, 2313, *J. Gen. Chem., USSR*, 50, 1974.

Duro, J. A. ve Torres, T., (1993), “Synthesis and Aggregation Properties in Solution of a New Octasubstituted Copper Phthalocyanines {2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis-[(dioctylamino-carbonyl) methoxy] phthalocyaninato}, *Chem. Ber.*, 126:269-271.

Eberhardt, W. ve Hanack, M., (1998), “Synthesis of Hexadecaalkyl-substituted Metal Phthalocyanines”, *Synthesis*, 1760-1764.

Emmelius, M., Pawlowski, G. ve Vollmann, H. W., (1989), “Materials for Optical Data Storage, *Angewandte Chem., Int. Ed.*, 28:1445-1470.

Greenberg, S., Marcuccio, S. M., Leznoff, C.C. ve Tomer, K. B., (1986), *Synthesis*, 406.

Gürek, A. G., (1996), “Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyeninler”, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi*, 33-37, İstanbul, Türkiye.

Gürek, A. G. ve Bekaroğlu, Ö., (1994), “Octakis(alkylthio)-Substituted Phthalocyanines and Their Interactions with Silver(I) and Palladium(II)Ions”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1419-1423.

Gürek, A. G. ve Bekaroğlu, Ö., (1997), “Tetrathia Macrocyclic-Bridged Dimeric with Hexakis (Alkylthio) Substituents and Network Polymer”, *J. of Porphyrins and Phthalocyanines*, 1:227-237.

Gürol, I., Ahsen, V. ve Bekaroğlu, Ö., (1994), “Synthesis of Tetraalkylthiasubstituted Phthalocyanines and Their Complexation with Ag^{I} and Pd^{II} ”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 497-500.

Gürsoy, S., (1999), “Yeni Tip Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi”, *İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, İstanbul.

Hamuryudan, E., Merey, S. ve Bayır, Z. A., (2003), "Synthesis of Phthalocyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkylthio Groups", *Dyes and Pigments*, 59:263-268.

Hanack, M., Metz, J. ve Pawlowski, G., (1982), "Lösliche trans-di-1-alkinyl und Poly-trans-ethinyl(tetraalkylphthalocyaninato)metal IVB Derivative", *Chemische Berichte*, 115:2836-2853.

Herrman, G. F., Shortt, F., Sturdy, L. A., Thornton, S.R. ve Williams, A. L., (1998), "Methods of Organic Chemistry", New York, E9 d:717-833.

Idelson. E. M., U.S.Pat., 4.961.654, (1967), *Chem. Abstr.*, (1969), 171797m, 71.

Idelson. E. M., U.S.Pat., 4.061.654, (1977), *Chem. Abstr.*, (1977), 171797m, 88.

Iyechika, Y., yaklishi, K., Ikemeto, I. ve Kuroda, H., (1982), "Structure of Lead Phthalocyanine", *Acta Cryst.*, B38:766-770.

Kasuga, K.i Idehara, T., Handa, M. ve Isa, K., (1992), "Preparation of Unsymmetrical Phthalocyanine by Means of a Ring Expansion of Subphthalocyanine", *Inorg. Chim. Acta*, 196:127.

Kobayashi, T. ve Isoda S., (1993), "Lattice Images and Molecular Images of Organic Materials, *J. Mat. Chem.*, 3:1-14.

Kobayashi, N., Kondo, R., Ashida, T., Najakima, S. ve Osa, T., (1991), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1203.

Kobayashi, N., Kondo, R. ve Osa, T., (1990), "New Route to Unsymmetrical Phthalcyanine Analogues by The Use of Structually Distorted Subphthalocyanines", *J. Am. Chem. Soc.*, 112:9640.

Kovshev, E., Puchnova, V.A. ve Luk'yanets, E. A., (1971), "Phthalocyanines and Related Compounds VI. Synthesis of dinitriles of substituted naphthalene-2,3-dicarboxylic acids", *Zhurnal Organisch Khimii*, 7:369-371.

Lawton, E. A., (1958), "Thermal Stability of Copper Phthalocyanine", *J. Phys. Chem.*, 62:384.

Lee, L. K., Sabelli, N. H. ve Lebreton, P. R., (1982), " Theoretical Characterization of Phthalocyanine, Tetraazaporphyrin and Porphyrin Electronic Spectra, *J. Chem. Phys.*, 86:3926.

- Lee, S., Yudkowsky, M., Halperin, W. P., Ogawa, M. Y. ve Hoffman, B. M., (1987), "One-Dimensional Magnetism in Copper Phthalocyanine", *Phys. Rev. B. Cond. Mat.*, 35:5003-5007.
- Lever, A. B. P., Licoccia, S., Magnell, K., Minor, P. C. ve Ramaswamy, B. S., (1982), "Mapping of the Energy Levels of Metallophthalocyanines via Electronic Spectroscopy", *Electrochemistry and Photochemistry, Adv. Chem. Ser.*, 201:237.
- Leznoff, C. C., Greenberg, S. Marcuccio, S. M., Minor, P.C., Seymour, P., Lever, A. B. P. ve Tomer, K. B., (1984), *Inorganic Chim. Acta*, 89:L35
- Leznoff, C. C. ve Hall, T. W., (1982), "The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support", *Tetrahedron Lett.*, 23(30):3023-2036.
- Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., (1989), "Synthesis of Metal-Free Substituted Phthalocyanines", *Phthalocyanines Properties and Applications*, 1:5-50.
- Leznoff, C. C., Marcuccio, S. M., Greenberg, S., Lever, A. B. P. ve Tomer, K. B., (1985), *Can. J. Chem.* 63:623.
- Linstead, R. P. ve Lowe, A. R., (1934), "Phthalocyanines. Part III. Preliminary Experiments on the Preparation of Phthalocyanines from Phthalonitrile", *J. Chem. Soc.*, , 1022-1027.
- Lu, X., Hipps, K. W., Wang, X. D. ve Mazur, U., (1996), "Scanning Tunneling Microscopy of Metal Phthalocyanines: d₇ and d₉ Cases", *J. Am. Chem. Soc.* 118:7197-7202.
- Marcuccio, S. M., Svirskaya, P. I., Greenberg, S., Lever, A. B. P. Leznoff, C. C. ve Tomer, K. B., (1985), "Binuclear Phthalocyanines Covalently Linked Through Two-Atom and Four-Atom Bridges", *Canadian J. of Chemistry*, 63:3057-3069.
- Matsuda, H., Okada, S., Masaki, A., Nakanishi, H., Suda, Y., Shigehara, K. ve Yamada, A., (1990), "Molecular Structural View on the Large Third Order Nonlinearity of Phthalocyaninate Derivatives", *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 1337:105-113.
- McKeown. N. B., (1998), "Phthalocyanine Materials Synthesis", *Structure and Function*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Meller, A. ve Ossko, A., (1972), "Phthalocyaninartige Bor-Komplexe", *Monatsh. Chem.*, 103:150-155.
- Merey, Ş., (1998), "Yeni Süstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi",

İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 4-60, İstanbul, Türkiye.

Metz, J., Schneider, O. ve Hanack, M., (1984), "Synthesis and Properties of Substituted (Phthalocyaninato) Iron and (Phthalocyaninato) Cobalt Compounds and Their Pyridine Adducts", *Inorganic Chemistry*, 23:1065-1071.

Mikhalenko, S. A., Barknova, S. V., Lebedev, O.L. ve Luk'yanets, E. A., (1971), "Phthalocyanines and Related Compounds IX. Synthesis and Electronic Absorption Spectra of Tetra-t-butylphthalocyanines", *Zhurnal Obshchei Khimii*, 41:2735-2739.

Miller, J. S., Vazquez, C., Calabrese, J. C., Mclean, R. S. ve Epstein, A. J., (1994), "Cooperative Magnetic Behavior of α -Manganese(III) and β -Manganese(III)phthalocyaninetetracyanoethenide (1/1)", *Adv. Mat.*, 6:217-221.

Mohammad, M.A., Ottenbreit, P., Prass, W., Schnurpfeil, G. ve Whörle, D., (1992), *Thin Solid Films*, 213:285.

Moser, F. H., (1983), "Manufature and Applications", *The Phthalocyanines*, II:1-3,53-72.

Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., (1992), "Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent", *Chem. Ber.*, 125:2337-2339.

Müller, E. W., (!950), "Making Phthalocyanine Molecules Visible by a Field Emission Microscope", *Naturwissenschaften*, Thieme, 37:333-334, Stuttgart.

Ogawa, K., Kinoshita, S., Yonehara, H., Nakahara, H. ve Fukuda, K., (1989), "Highly Ordered Monolayer Assemblies of Phthalocyanine Derivatives", *J. of the Chem. Soc., Chemical Communications*, 477-479.

Pawlowski, G. ve Hanack, M., (1980), *Synthesis*, 287.

Polley, R., Heekmann, H. ve Hanack, M., (1997), "In Houben-Weyl; 4 th Ed.", E9:718-742

Robertson, J. M., (1935), "An X-Ray Study of the Structure of the Phtalocyanines. Part I. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes", *J. Chem. Soc.*, 615-621.

Robertson, J. M., (1936), "An X-Ray Study of the Structure of the Phtalocyanines. Part II. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes", *J. Chem. Soc.*, 1195-1209.

Robertson, J. M. ve Woodward, I., (1937), "An X-Ray Study of the Structure of the Phtalocyanines. Part III. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes", *J. Chem.*

Soc., 219-230.

Rosenthal, J. ve Ben-Hur, E., (1989), "Phthalocyanine in Photobiology", Phthalocyanines: Properties and Applications, ed. LEZNOFF, C. C. and LEWER, A.B.P., VCH, Weinheim, ch.6, 1:397-420.

Schultz, H., Lehmann, H., Rein, M. ve Hanack, M., (1991), "Phthalocyaninatometal and Related Complexes with Special Electrical and Optical Properties", Structure and Bonding, 74:41-46.

Silverstein, R. M., Bassler, C. G. ve Morrill, T. C., (1974) "Spectrometric Identification of Organic Compounds", John Wiley and Sons Inc., New York.

Skoog, D. A. ve West, D. M., (1971), "Principles of Instrumental Analysis", Holt, Rinehart ve Winston Inc., New York.

Snow, A. W. ve Barger, W. R., (1989), "Phthalocyanine Films in Chemical Sensor" Phthalocyanines: Properties and Applications, ed. LEZNOFF, C. C. and LEWER, A.B.P., VCH, Weinheim, ch. 5, 1:341-390.

Snow, A. W., Griffith, J. R. ve Marullo, N. P., (1984), Macromolecules, 17:1614.

Stuzhin, P. A., ve Khelevina, O. G., (1996) "Azaporphirins: Stucture of the reaction centre and reactions of complex formation", Coord. Chem. Rev., 147:41-86.

Thomas, A. L., (1990), "Phthalocyanine Research and Applications", CRC Press, Florida.

Tomoda, H., Hibiya, E., Nakamura, Ito, H. ve Saito, S., (1976), Chem. Lett., 1003.

Tomoda, H., Saito, S., Ogawa, S. ve Shiraishi, S., (1980), Chem. Lett., 1277.

U.S.Patent Appl. 768004, (1986), Chem. Abstr., 145325f, 105.

Uyeda, N., Kobayashi, T., Ishizuka, K. ve Fujiyoshi, Y., (1972), "Molecular Image Resolution in Electron Microscopy", J. Appl. Phys., 43:5181-5189.

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.

Yang, Y. C., Ward, J. R. ve Seiders, R.P., (1985), "Dimerization of Cobalt(II) Tetrasulfonated Phthalocyanines in water and aqueous alcoholic solutions", Inorganic Chemistry, 24:1765-

1769.

Yılmaz, İ. ve Bekaroğlu, Ö., (1996) “Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines with Four 16-Membered Diazdithia Macrocyclic”, Chem. Ber., 129:967-971.

Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z. Z. ve Bekaroğlu Ö., (1996), “Review: Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors”, Appl. Organometallic Chem., 10:557-577.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	08.08.1981	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1995–1998	Namık Kemal Lisesi
Lisans	1998–2002	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak., Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2002–2006	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı