

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ ASİMETRİK FTALOSİYANİN/PORFİRAZİN
HİBRİT KOMPLEKSLERİ**

DOKTORA TEZİ

Emre GÜZEL

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Doç. Dr. M. Nilüfer YARAŞIR

Kasım 2016

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ ASİMETRİK FTALOSİYANİN/PORFİRAZİN
HİBRİT KOMPLEKSLERİ**

DOKTORA TEZİ

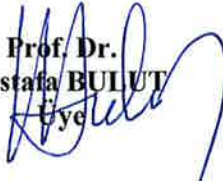
Emre GÜZEL

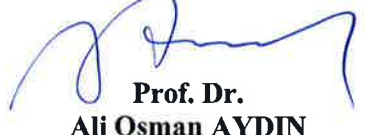
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 11/11/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.


Doç. Dr.
M. Nilüfer YARAŞIR
Jüri Başkanı


Doç. Dr.
İlkey ŞİŞMAN
Üye


Prof. Dr.
Mustafa BULUT
Üye


Prof. Dr.
Ali Osman AYDIN
Üye


Doç. Dr.
Ömer Faruk ÖZTÜRK
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Emre GÜZEL

02.12.2016

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanması sırasında danışmanım olan ve çalışmalarım süresince her türlü desteği vererek yol gösteren, bilgi ve tecrübelerinden faydalanma olanağı sağlayan tez danışmanım Sayın Doç. Dr. M. Nilüfer YARAŞIR’a,

Konunun belirlenmesinde ve tez çalışmasının yürütülmesi aşamasında yaptığı katkılardan dolayı Sayın Prof. Dr. Mehmet KANDAZ’a, Floresans ölçümlerini alan İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü’nden Sayın Prof. Dr. Orhan GÜNEY’e,

Çalışmalarım süresince desteğini benden hiç esirgemeyen ve her konuda bana yardımcı olan Uzm. Dr. Ahmet Turgut BİLGİÇLİ’ye, Arş. Gör. Dr. Armağan GÜNSEL’e ve tüm Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine;

Bu tez çalışmasının bir bölümü tamamladığım ve engin tecrübeleriyle bana yardımcı olan Madrid Autonoma Üniversitesi’nden (İspanya) Sayın Doç. Dr. M. Salomé RODRÍGUEZ-MORGADE, Sayın Prof. Dr. Tomas TORRES ve grubuna,

Bugüne kadar bana her konuda hep destek olan sevgili annem Mürvet GÜZEL, ağabeylerim Murat GÜZEL, Recep GÜZEL ve ablam Gülsüm GÜL’e,

Doktora çalışmalarım sırasında maddi destek sağlayan TÜBİTAK’a (114Z448) ve Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (2016-50-02-008) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ... ..	xii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER	3
2.1. Tetrapirrol Makrohalkaları.....	3
2.2. Porfirazinler.....	7
2.2.1. Porfirazinlerin genel özellikleri.....	8
2.2.2. Porfirazinlerin asit-baz özellikleri.....	10
2.2.3. Porfirazinlerin redoks özellikleri.....	11
2.2.4. Porfirazinlerin koordinasyon kimyası	12
2.2.5. Porfirazinlerin genel sentez yöntemleri	13
2.2.6. Porfirazinlerin oluşum mekanizması.....	16
2.2.7. Porfirazinlerin uygulama alanları.....	17
2.3. Ftalosiyeninler.....	19

2.3.1. Ftalosiyeninlerin genel özellikleri.....	22
2.3.2. Ftalosiyeninlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	24
2.3.3. Ftalosiyeninlerin spektral özellikleri.....	28
2.3.4. Ftalosiyeninlerin manyetik özellikleri	36
2.3.5. Ftalosiyeninleri genel sentez yöntemleri.....	37
2.3.5.1. Simetrik ftalosiyeninler ve sentez metodları.....	37
2.3.5.2. Asimetrik ftalosiyeninler ve sentez metodları.....	43
2.3.6. Ftalosiyeninlerin oluşum mekanizması.....	50
2.3.7. Ftalosiyeninlerin kullanım alanları	53
2.4. Düşük Simetrik Ftalosiyenin/Portfirazin Hibrit Yapıları.....	60
2.5. Floresans Spektroskopisi.....	74
2.5.1. Singlet, triplet uyarılmış haller.....	75
2.5.2. Floresansı etkileyen faktörler.....	77
2.5.3. Floresans kuantum verimi	79
 BÖLÜM 3.	
ÇALIŞMANIN AMACI ve KAPSAMI	82
 BÖLÜM 4.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	85
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	85
4.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	85
4.1.2. Kullanılan cihazlar	85
4.2. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi.....	86
4.2.1. 4-Nitroftalimid (1).....	86
4.2.2. 6/7-Nitro 1,3,3 trikloroizindolin (2)	86
4.2.3. (4-terbütilfenil) asetonitril (3)	87
4.2.4. Bis(4-terbütilfenil)fumaronitril (4)	87
4.2.5. 3,4-Bis(4-ter-bütilfenil)prolin-2,5-diimin (5).....	88

4.2.6.	2,3-(4'-nitrobenzen)-7,8,12,13,17,18-hegzakis-(terbütıl)- metalsiz ftalosiyanin/porfirazin ve 2,3-12,13-(4'-nitrobenzen) 7,8,17,18-tetrakis(terbütıl) metalsiz ftalosiyanin/porfirazin hibritleri(6,7)	88
4.2.7.	2,3,7,8,12,13-hegzakis(terbütıl)-17,18-(4'-nitrobenzen) çinko ftalosiyanin/porfirazin ve 2,3-12,13-tetrakis(terbütıl)- 7,8,17,18-(4'-nitrobenzen) çinko ftalosiyanin/porfirazin hibritleri (8,9)	90
4.2.8.	2,3,7,8,12,13-hegzakis(terbütıl)-17,18-(4'-nitrobenzen) kobalt ftalosiyanin/porfirazin ve 2,3-12,13-tetrakis(terbütıl)- 7,8,17,18-(4'-nitrobenzen) kobalt ftalosiyanin/porfirazin hibritleri (10,11)	92
4.2.9.	2,3-(4'-aminobenzen)-7,8,12,13,17,18- hegzakis-(terbütıl)- metalsiz ftalosiyanin/porfirazin ve 2,3-12,13-(4'- aminobenzen) 7,8,17,18-tetrakis(terbütıl) metalsiz ftalosiyanin/porfirazin hibritleri (12,13)	94
4.2.10.	2,3,7,8,12,13-hegzakis(terbütıl)-17,18-(4'-aminobenzen) çinko ftalosiyanin/porfirazin ve 2,3-12,13-tetrakis(terbütıl)- 7,8,17,18-(4'-aminobenzen) çinko ftalosiyanin/porfirazin hibritleri (14,15).....	96
4.2.11.	2,3,7,8,12,13-hegzakis(terbütıl)-17,18-(4'-aminobenzen) kobalt ftalosiyanin/porfirazin ve 2,3-12,13-tetrakis(terbütıl)- 7,8,17,18-(4'-aminobenzen) kobalt ftalosiyanin/porfirazin hibritleri(16,17).....	98

BÖLÜM 5.

SONUÇLAR	101
5.1. Sentez ve Karakterizasyon	101
5.2. Fotofiziksel Analizler	111

KAYNAKLAR	114
EKLER.....	125
ÖZGEÇMİŞ	147



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
CoPc	: Kobalt ftalosiyanin
CV	: Dönüşümlü voltametre
DBN	: 1,8-diazabisiklo(4,3,0)non-5-en
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DCM	: Diklorometan
DCTB	: (trans-2-[3-(4-ter-butilfenil)-2-metil-2-propeniliden] malononitril
DMF	: Dimetil formamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
H ₂ Pc	: Metalsiz ftalosiyanin
H ₂ Pz	: Metalsiz porfirazin
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
IR	: Infrared (kızıl ötesi)
ITO	: İndiyum kalay oksit
LUMO	: En düşük boş moleküler orbital
MNT	: 1,2-disiyanoeten-1,2-ditiyolat
NLO	: Non-lineer optic
NMR	: Nükleer magnetik rezonans (Manyetik çekirdek rezonans spektrokopisi)
n-PrOH	: n-Propanol
PbPc	: Kurşun ftalosiyanin
Pc	: Ftalosiyanin
Pc/Pz	: Ftalosiyanin/porfirazin
PDT	: Fotodinamik Terapi
Pz	: Porfirazin

Qf	: Floresans kuantum verimi
SubPc	: Subftalosiyanin
SuperPc	: Süperftalosiyanin
TAP	: Tetrazaporfirin
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
UV-vis	: Ultraviyole-görünür (UV-Vis Spektrofotometresi)
λ_{Em}	: Emisyon dalga boyu (nm)
λ_{Ex}	: Uyarılma dalga boyu (nm)
δ_{stokes}	: Stokes kayma değeri (nm)
ϵ	: Ekstinksiyon katsayısı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Elektron sağlayıcı atomlar içeren makrosiklik bileşikler.....	3
Şekil 2.2. Substitüe olmamış porfirin, porfirazin ve ftalosiyanin kompleksleri	4
Şekil 2.3. Makrohalkalı porfinoid bileşiklerine ait adlandırma	6
Şekil 2.4. Porfirazin ve onun β -süstitüe, β,β -kondanse türevleri	8
Şekil 2.5. 1) Maleonitril, 2) Ditiyomaleonitril disodyum tuzu, 3) Fumaronitril.....	13
Şekil 2.6. Metalli porfirazin eldesi.....	14
Şekil 2.7. Metalsiz porfirazin sentezi.....	15
Şekil 2.8. Porfirazinlerin sentezi	16
Şekil 2.9. Porfirazinlerin oluşumunda halkalı yapının muhtemel mekanizması....	17
Şekil 2.10. Metalsiz ftalosiyanin bileşiğinin moleküler yapısı	20
Şekil 2.11. a) Tek b-kristal yapıdaki metalsiz ftalosiyaninin X-ışını kırınım tekniğiyle elde edilmiş elektron yoğunluğu haritası (b) İnce bir tungsten uç üzerine adsorplanmış bakır ftalosiyaninin alan emisyon mikroskopisi resmi ..	20
Şekil 2.12. Tetrapirolik makrosiklik bileşikleri	21
Şekil 2.13. Bir lantanit sandviç kompleksinin yapısı.....	22
Şekil 2.14. Metalli ftalosiyaninlerin kristal formlarının şematik olarak gösterimi .	25
Şekil 2.15. Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu c) Tetragonal, altı koordinasyonlu d) Sekiz koordinasyonlu	25
Şekil 2.16. (a) Metalsiz ftalosiyanin için beklenen UV-vis spektrumu (b) D_{4h} simetrisindeki metaloftalosiyanin için beklenen genel UV-vis spektrumu	28
Şekil 2.17. Ftalosiyaninlerin UV-vis spektrumlarında Q ve B bantlarına neden olan elektronik geçişler	29
Şekil 2.18. Ftalosiyaninler için elektronik geçişlerinin gösterimi.....	32

Şekil 2.19. Metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin simetri türleri.....	33
Şekil 2.20. Simetrik olmayan metalli ftalosiyeninlerin simetri türleri.....	33
Şekil 2.21. Çeşitli ftalosiyenin türlerinin enerji diyagramı	34
Şekil 2.22. Simetrik ftalosiyeninlerin şematik gösterimi	38
Şekil 2.23. Metalli ftalosiyeninlerin temel başlangıç maddelerinden eldesi.....	39
Şekil 2.24. Tetrasüstitüye ftalosiyenin yapışal izomerleri	41
Şekil 2.25. 4,5-disüstitüye ftalonitrilden oktasüstitüye ftalosiyeninlerin sentezi ...	42
Şekil 2.26. Non-periferel okta-süstitüye ftalosiyeninlerin sentezi	43
Şekil 2.27. Asimetrik ftalosiyeninlerin şematik gösterimi.....	44
Şekil 2.28. (a) Tetrasüstitüye simetrik ftalosiyenin (C_{4h} izomeri), (b) Asimetrik süstitüye ftalosiyenin.....	45
Şekil 2.29. İstatistiksel yöntemle asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi	45
Şekil 2.30. Asimetrik AB_3 ftalosiyenin sentezi.....	46
Şekil 2.31. Subftalosiyenin üzerindeki asimetrik ftalosiyenin sentezi.....	47
Şekil 2.32. Polimer destek yöntemiyle asimetrik süstitüye ftalosiyenin sentezi	48
Şekil 2.33. Komşu ftalosiyenin sentezi	50
Şekil 2.34. Ftalosiyenin reaksiyonunda oluşın ara ürün.....	50
Şekil 2.35. Dimerik ve trimerik yapıdaki ara ürünler	51
Şekil 2.36. 1,3 Diiminoizindolin nikel kompleksinde oluşın ara ürünler.....	51
Şekil 2.37. Dimerik izindolin lityum tuzu.....	52
Şekil 2.38. Ftalosiyeninlerin hazırlanmasında kullanılan organik bazlar ve alkoksit anyonunun (RO^-) oluşumu	52
Şekil 2.39. Bazı ikinci nesil fotoalgılayıcılar	55
Şekil 2.40. Aksiyal konumda süstitüent taşıyan fotoalgılayıcılar	56
Şekil 2.41. Fotodinamik terapi kullanılan kanser tedavisi	57
Şekil 2.42. Asimetrik ftalosiyenin sentezinde oluşabilecek ürünler	61
Şekil 2.43. Düşük simetrikli hibrit komplekslerin sentezinde oluşabilecek ürünler.	62
Şekil 2.44. Düşük simetrikli hibrit komplekslerin sentezinde oluşın ana ürünler....	63
Şekil 2.45. Antrasen, naftalen ve fenil süstitüye hibrit kompleksler	64
Şekil 2.46. Fenil ve ditiyolen şelat süstitüentler içeren “ikili(gemini)” Pc/Pz hibrit kompleksleri	65
Şekil 2.47. A_3B yapıdaki hibrit heterohalkanın retrosentetik sentez yolu	65

Şekil 2.48. Triazol grubu içeren makrohalkanın sentezi.....	66
Şekil 2.49. Hibrit triazolhemiporfirazin sentezi.....	67
Şekil 2.50. Taç eter süstitüe asimetrik Pc ve hibrit Pc/Pz kompleksler	68
Şekil 2.51. A ₃ B tipi soliter asimetrik hibrit Pc/Pz kompleksler.....	69
Şekil 2.52. Trans ve soliter nikel ve metalsiz hibrit Pc/Pz kompleksler.....	69
Şekil 2.53. Trans ve cis A ₂ B ₂ türü asimetrik Pc/Pz hibrit kompleksler	70
Şekil 2.54. Asimetrik metalsiz Pc/Pz hibriti ve Pd metali ile kompleksi.....	71
Şekil 2.55. Asimetrik metalsiz Pc/Pz hibriti ve Pd metali ile kompleksi.....	72
Şekil 2.56. Fonsiyonel soliter ve trans hibrit kompleksler.....	72
Şekil 2.57. Pentoksi süstitüe asimetrik fonsiyonel soliter hibrit kompleksler	73
Şekil 2.58. Doksorubisin süstitüe hibrit kompleksin yapısı.....	73
Şekil 2.59: Temel ve uyarılmış singlet haller ile uyarılmış triplet hal	75
Şekil 2.60. Jablonski enerji diyagramı	76
Şekil 3.1. Çarpraz kondenzasyonda oluşan izomerler	83
Şekil 3.2. Elde edilmesi beklenen iki ana izomer	83
Şekil 4.1. 4-Nitroftalimid (1) sentezi	86
Şekil 4.2. 6/7-Nitro 1,3,3 trikloroizoidindolin (2) sentezi.....	86
Şekil 4.3. (4-terbütilfenil) asetonitril (3) sentezi.....	87
Şekil 4.4. Bis(4-terbütilfenil)fumaronitril (4) sentezi	87
Şekil 4.5. 3,4-Bis(4-ter-bütilfenil)prolin-2,5-diimin (5) sentezi	88
Şekil 4.6. Nitro ve ter-bütil fenil süstitüe asimetrik metalsiz hibrit komplekslerinin (6,7) sentezi	90
Şekil 4.7. Nitro ve ter-bütil fenil süstitüe asimetrik çinko hibrit komplekslerinin (8,9) sentezi	92
Şekil 4.8. Nitro ve ter-bütil fenil süstitüe asimetrik kobalt hibrit komplekslerinin (10,11) sentezi	94
Şekil 4.9. Amin ve ter-bütil fenil süstitüe asimetrik metalsiz hibrit komplekslerinin (12,13) sentezi	96
Şekil 4.10. Amin ve ter-bütil fenil süstitüe asimetrik çinko hibrit komplekslerinin (14,15) sentezi	98
Şekil 4.11. Amin ve ter-bütil fenil süstitüe asimetrik kobalt hibrit komplekslerinin (16,17) sentezi	100

Şekil 5.1. Başlangıç maddeleri: 6/7-Nitro 1,3,3 trikloroizindolin ve 3,4-Bis(4-ter-bütilfenil) prolin-2,5-diimin	102
Şekil 5.2. Çalışma kapsamında elde edilen asimetric Pc/Pz hibrit kompleksleri ...	103
Şekil 5.3. 6 ve 7 komplekslerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları.....	104
Şekil 5.4. 6 ve 7 komplekslerinin karşılaştırmalı Uv-vis spektrumları.....	105
Şekil 5.5. 6 ve 7 komplekslerinin karşılaştırmalı MALDI-TOF spektrumları.....	105
Şekil 5.6. 9 ve 11 komplekslerinin karşılaştırmalı UV-vis spektrumları.....	106
Şekil 5.7. 9 kompleksine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	107
Şekil 5.8. 8-11 komplekslerinin karşılaştırmalı MALDI-TOF spektrumları	108
Şekil 5.9. Nitro (6,7) ve amin (12,13) süstitüe hibrit komplekslerin karşılaştırmalı UV-vis spektrumları	109
Şekil 5.10. 9 no'lu kompleksin THF içerisinde farklı derişimlerdeki UV-Vis spektrumları	110
Şekil 5.11. 8 ve 9 komplekslerinin THF içindeki karşılaştırmalı uyarılma ve emisyon spektrumları	112
Şekil 5.12. 8 ve 14 komplekslerinin THF içindeki karşılaştırmalı uyarılma ve emisyon spektrumları	113

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Süstitüe olmayan Pc'lerin farklı metal iyonları ile elde edilen $\lambda_{\max}$ değerleri.....	30
Tablo 5.1.	6-9 nitro süstitüe ve 12-15 amin süstitüe hibrit komplekslerinin THF çözücü ortamındaki absorpsiyon, uyarılma ve emisyon spektrumlarına ait veriler.....	111

ÖZET

Anahtar kelimeler: Ftalosiyenin, porfirazin, hibrit, asimetrik, direkt kondenzasyon, floresans

Tetrapirel porfirazin, ftalosiyenin ve bu tür komplekslerin türevlerinin kimyası birçok araştırmacı tarafından son on yıldır kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. Özellikle periferik olarak aktif simetrik ve asimetrik porfirazin, ftalosiyenin türevleri elektron transferi, manyetik etkileşim, kataliz, fotodinamik terapi, elektrokromik görüntüleme cihazları, moleküler elektronik veya manyetik cihazlar gibi yüksek teknolojik uygulamalarda geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Simetrik tetra-, heksa-, okta-, ve dekasüstitüe ftalosiyeninler ve benzer makrohalkalar iyi bilinmesine rağmen diğer asimetrik ftalosiyenin yada porfirazinin yanı sıra mono-, ve disüstitüe Pc/Pz hibrit makrohalkalar sentezlerinde meydana gelen istenmeyen bileşikler ve zorlu saflaştırma basamakları sebebiyle zorlu bir problem olarak kalmıştır.

Asimetrik Pc/Pz hibritlerinin sentezi bu komplekslerin doğası ve uygulamalarını anlamak için dikkate değer bir öneme sahiptir. Bu kapsamda *Hoffmann* ve *Barrett* porfirazin halkasına direkt olarak verici heteroatom grupları içeren hibrit kompleksleri sentezlemişlerdir. Bu çalışmada periferik konumda nitro ve amino fonksiyonel grupları içeren asimetrik metallsiz ve metalli soliter trans konfigürasyona sahip Pc/Pz hibritleri çarpaz kondenzasyon yerine alternatif sentez yolu olan direkt kondenzasyon yöntemi test edilmiş ve kullanılmıştır.

Bu çalışmada nitro ve amino fonksiyonel grupları bağlı Pc/Pz hibritlerinin sentezi ve floresans özellikleri sunulmuştur. Bütün metallsiz Pc/Pz hibritleri ve bunların metalli kompleksleri araştırılmış ve UV-vis, IR, ¹H-NMR ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. 3,4-Bis(4-ter-bütilfenil)pirelin-2,5-diimine ve 6,7-nitro-1,3,3-trikloroizindolin başlangıç maddelerinden elde edilen metallsiz Pc/Pz hibritleri ve bunların metalli komplekslerinin floresans özellikleri incelenmiş ve önceki literatürler ile karşılaştırılmıştır.

NOVEL ASYMMETRIC PHTHALOCYANINE/PORPHYRAZINE HYBRID COMPLEXES

SUMMARY

Keywords: Phthalocyanine, porphyrazine, hybrid, direct condensation, fluorescence

The chemistry of tetrapyrrolic porphyrazine, phthalocyanine and their derivatives has been comprehensively explored by several researchers in the last decade. Especially peripherally-reactive symmetrical and unsymmetrical porphyrazine, phthalocyanine derivatives have the potential to be used in a wide range of high technology applications, such as in electron transfer, magnetic interaction, catalysis, photodynamic therapy, electrochromic display devices, and as a molecular electronics, or magnetic devices. Despite the fact that symmetrical tetra-, hexa-, octa- and decasubstituted phthalocyanines and related macrocycles are well-known, the synthesis of mono-, and disubstituted phthalocyanine/porphyrazine (Pc/Pz) hybrid macrocycles as well as other unsymmetrical phthalocyanines or porphyrazines continues to be a difficult problem owing to the formation of lots of undesirable compounds and tiring purification steps.

The synthesis of unsymmetrical Pc/Pz hybrids has a considerable importance in understanding their nature and applications. In this context, *Hoffmann* and *Barrett* have provided examples of heteroatom donors directly bound to the macrocyclic core of the porphyrazine side of the hybrid structure. Accordingly, this study has tested and used an alternative synthetic procedure, direct condensation, instead of cross condensation for the preparation of an unsymmetrical free-base and metallo- Pz/Pc hybrids having a solitary- and trans-configurations which bears peripheral nitro, and amino functionality.

In this study, we have presented synthesis, characterization and fluorescence properties of Pc/Pz hybrids bearing nitro and amino functionality. All metal free Pc/Pz hybrids and its metal complexes have been investigated and characterized by UV-vis, IR, ¹H-NMR and elemental analysis methods. The fluorescence properties of free Pc/Pz hybrids and its metal complexes obtained from 3,4-Bis(4-*tert*-butylphenyl)pyrroline-2,5-diimine and 6,7-nitro-1,3,3-trichloroisoindoline have been investigated and compared with the previous reported studies.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyasının temelleri 1890'lı yıllarda Alfred Werner tarafından ortaya konulmuştur. Bu bilim dalı hem anorganik kimyayı hem de organik kimyayı ilgilendiren birçok konuyu içine almaktadır. Günümüzde koordinasyon bileşiklerinin kullanım alanları oldukça geniştir. Özellikle hayatın devamı için gerekli olan kandaki hemoglobinin yapısında bulunan hem grubu ve bitkilerde fotosentez olayını gerçekleştiren yeşil pigment klorofil maddesi de koordinasyon bileşiklerine örnek olarak verilebilir [1,2]. Koordinasyon bileşikleri; tekstil sanayisinde boyar madde, polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör olarak, ilaç sanayisinde, cevher zenginleştirmede, su geçirmezlik ve ateşe dayanıklı malzemelerin yapımında, metal ekstraksiyonunda, elektrik ve elektronik sanayisinde ve suların sertliğinin giderilmesi gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Ayrıca koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılarıdaki varlığı ve önemi de bilinmektedir.

Tetrapirel türevleri olarak tanımlayabileceğimiz porfirazinler ve ftalosiyeninler ise yaklaşık 60 yıldır kimyanın temel araştırma konularından biri olmaya başlamıştır.

Ftalosiyeninler, 19. yüzyılın sonlarına doğru tesadüfen bulunması ve yapılarının aydınlatılmasıyla büyük ticari önem kazanmışlardır. Isıya, ışığa ve birçok kimyasal maddeye karşı dayanıklı olan bu bileşikler, mavi ve yeşil tonları arasındaki renklere sahiptirler. Metalli ve metalsiz olmak üzere iki genel formülle gösterilen ftalosiyenin bileşikler, porfirin ve porfirazin bileşikleriyle de benzerlik gösterirler.

Tetrapirel makrosiklik bileşiklerin arasında yer alan porfirazinler ise, ftalosiyeninlerle aynı zamanda sentez ve karakterize edilmelerine rağmen bu bileşikler üzerindeki çalışmalar nispeten sınırlı kalmıştır. Ancak yüksek kararlılıkları ve kullanım alanlarının çeşitliliğinden dolayı moleküler kimyada hak ettiği yeri almayı başarmıştır. Bu makrosiklik bileşikler karedüzlem moleküler geometrileri, π -

elektron sayıları, fiziksel özellikleri açısından incelendiklerinde ftalosiyanin benzeri sistemler olarak tanımlanabilirler.

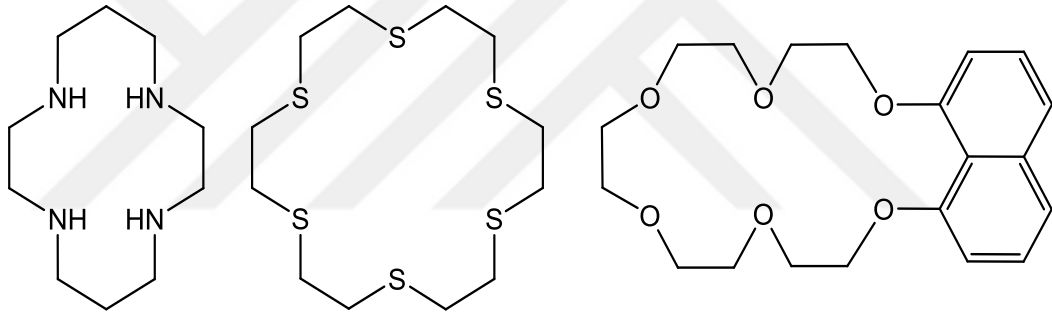
Periferal olarak reaktif simetrik ve özellikle de asimetrik porfirazinler ve ftalosiyaninler birçok kullanım alanına hizmet etmek için büyük potansiyele sahiptirler. Simetrik tetra, hekza, okta ve deka süstitüe ftalosiyaninler ve ilgili makrosiklik kompleksler çok iyi bilinmesine rağmen, mono ve disüstitüe ftalosiyanin/porfirazin hibrit komplekslerinin sentezi birçok istenmeyen yan ürün oluşumu ve zorlu saflaştırma aşamalarından dolayı diğer asimetrik ftalosiyanin ve porfirazinlerin sentezi gibi zor bir problem olarak kalmıştır [3–7].

Düşük simetrikli asimetrik ftalosiyanin/porfirazin hibritleri bu komplekslerin doğasını ve uygulama alanlarını anlama açısından dikkate değer öneme sahiptir [8–10]. Bu bağlamda *Hoffman* ve *Barett* porfirazin halkasına direkt olarak verici heteroatom grupları içeren hibrit kompleksleri sentezlemişlerdir [11–13]. Bu tür makrohalkaların fiziksel özellikleri ftalosiyanin veya porfirazin çekirdeğindeki elektron verici ve elektron çekici grupların tipine ve sayısına göre kontrol edilebilir [3,4,14,15].

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Tetraپیrol Makrohalkaları

Makrosiklik bileşikler halkalı bir iskelete bağlanmış elektron verici donör atomları içeren şelatlardır. En az 9 atomdan oluşan ve bunların en az 3 ü donör karakterli olan halka sistemlerine makrosiklik bileşikler olarak adlandırılır. Makrosiklik halkada bulunan elektron verici atomlar oksijen, azot, kükürt olduğu gibi fosfor, arsenik, silisyumda olabilir [16].

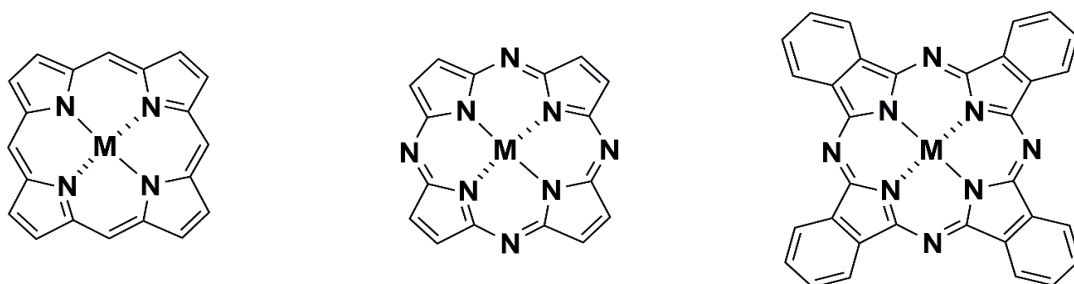


Şekil 2.1. Elektron sağlayıcı atomlar içeren makrosiklik bileşikler.

Her halkalı yapı makrosiklik bileşik olarak kabul edilmez. Etilen oksit, 1,4-ditiyan ve tetradekan halkalı yapılar olup makrosiklik bileşik sınıfına girmezler. Makrosiklik ligandları içeren koordinasyon bileşikleri bu yüzyılın başından beri bilinip üzerinde çalışılmasına rağmen son yıllara kadar bu bileşiklerin çeşitleri ve üye sayıları oldukça sınırlıydı. Porphirinler ve benzeri yapıdaki ftalosiyanin pigmentleri ilk sentezlenen ve yapısı aydınlatılan makrosiklik bileşikler olarak kabul edilmektedir.

Makrosiklik bileşikler sınıfına giren tetrapiröl makrohalka sistemlerinin iki ana yapısı porfirazinlerle ftalosiyaninleri de kapsayan tetraazaporfirinler ve porfirinlerdir. Porfirazinlerin ve ftalosiyaninlerin elektronik karakterleri, geniş π -sistemleri, periferel/non-periferel süstitüentlerin bağlanması ve metal koordinasyonu ile, yeni spektroskopik, magnetik ve elektronik özellikli komplekslerin hazırlanmasına olanak sağlamaktadır.

Önemli koordinasyon bileşiklerinden olan bu tetrapiröl türevleri teorik ve özellikle uygulamalı alanda yoğun olarak incelenen komplekslerdir. Tüm yapılarında bulunan ortak özellik 18 elektronlu konjuge sistem ve düzlemsel makrosiklik çekirdektir. Bu çekirdek, dört piröl birimin birbirine metin (-CH=) köprüleriyle bağlanmasından oluşur ve bu yapıya porfirin denir. Porfirin yapısındaki metin köprülerinin (-CH=) aza fonksiyonel gruplarıyla (=N-) yer değıştirmesiyle oluşan yapıya porfirazin, dört tane benzo yapısının piröl gruplarına bağlanmasıyla meydana gelen yapıya tetrabenzoporfirin ve porfirazin yapısına bağlanan benzo gruplarıyla meydana gelen yapıya ise ftalosiyanin denilmektedir. Porfirazinler merkezde konjuge bir C_8N_8 halkası ve etrafında 4 piröl grup içerirler. Aralarındaki tek fark, merkezdeki halkada porfirinlerde 4 metin (-CH=) grubunun bulunduğu yerde, porfirazinlerde 4 aza (-N=) fonksiyonel grubunun bulunmasıdır. Ftalosiyaninler ise porfirazin yapısına benzo gruplarının bağlanmasıyla oluşur. Tetraazaporfirin, ftalosiyanin, naftalosiyanin ve antrasiyanin molekülleri arasında kimyasal yapı bakımından görülen tek fark piröl ünitelerine bağlı olan benzen halkalarının sayısıdır.



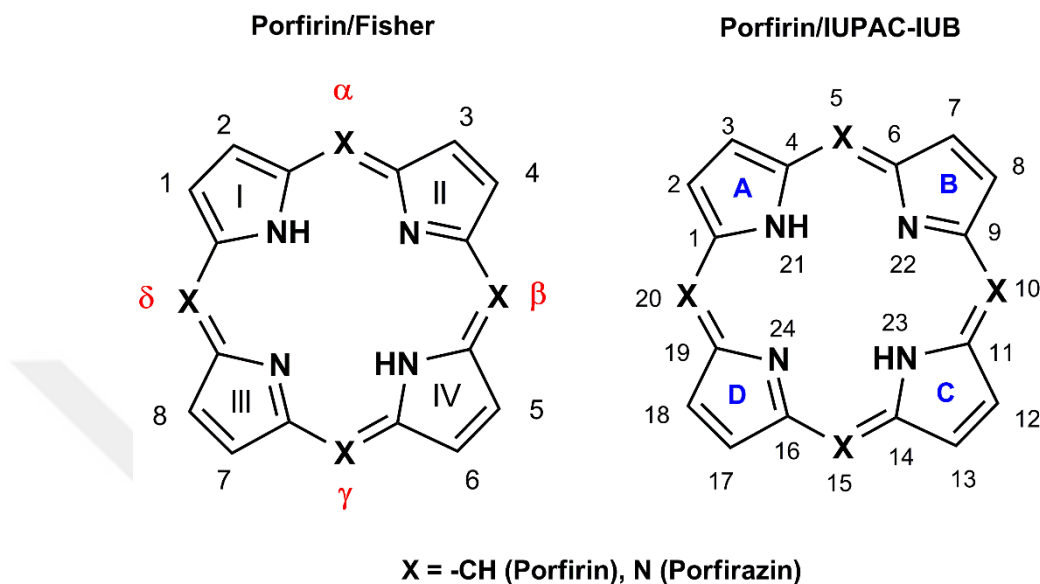
Şekil 2.2. Süstitüe olmamış porfirin, porfirazin ve ftalosiyanin kompleksleri.

Porfirin, ftalosiyanin ve porfirazin makrohalkalarının kimyasal özelliklerinin değişkenliği, farklı ligand ve metal kullanımlarıyla elektron yapı değişimine elverişli olmasına imkân tanır, bunlar yer değiştirme, basit yapılardan daha kompleks bileşikler hazırlama ve makrohalkanın üst kısmının kesilmesi şeklinde olabilir. Çok kontrollü bir şekilde makrohalkaya belirli elektron verici veya elektron alıcı grupları ile yer değiştirme tepkimelerinde elektronik özelliklerin değiştiği bulunmuştur [17,18].

Porfirinler, ftalosiyaninler ve porfirazinler merkezi boşluklarındaki donör atomları sayesinde çok sayıda metal iyonları ile kompleks oluşturabilirler. Ftalosiyanin (Pc) ve türevleri, fonksiyonel organik materyallerin en çok çalışılan türlerinden biridir. Ftalosiyaninlerin ve porfirazinlerin elektronik karakteri ve zengin π -elektron sistemi periferel metal koordinasyonu ile birleştirildiği zaman oluşan yeni yapılar, spektroskopik, magnetik ve elektronik özellikleriyle çok farklı metalli türevlerin birçok çeşidinin hazırlanmasını sağlamıştır. İlk sentezlendiğinden bu yana 60 yıl geçmesine rağmen araştırmacıların dikkatini çekmeyi başaramamıştır. Fakat doymamış 1,2-dinitril bileşiği eldesinde yeni ve daha kolay yöntemlerin bulunması ile porfirazinlerin sentezi diğer tetrapirel türevlerine paralel olarak artış göstermiştir. Özellikle son yıllarda bu sistemlerle önemli sayıda çalışmalar yapılmıştır. Katı hal etkileşimlerinde önemli bir rol oynayan yumuşak S donör atomları içeren Hoffman'ın oktakis porfirazin türevinden başlayarak, günümüze kadar fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından ftalosiyaninlerle karşılaştırılabilir çok geniş bir porfirazin kimyası oluşmuştur [19,20]. Porfirinlerin bazı türevlerinin, porfirazinlerin ve ftalosiyaninlerin pratikte kullanım alanları geniştir. Ftalosiyaninlerin kaliteli boya ve pigment olarak kullanımı yaygındır. Porfirazin halkasının amfoter özelliği vardır ve bu sebeple periyodik tablonun değişik metalleri ile kompleks yapabilmektedirler. Ayrıca çözünürlüklerinin fazla olması, biyolojik aktivite ve fotoalgılayıcı özellik taşımaları gibi özellikleri nedeniyle kimya sanayi ve tıpta önemli bir yer tutmaktadırlar.

Makrohalkalı bileşiklerden porfinoid kimyasında iki temel Fischer ve IUPAC-IUB isimlendirmesi kullanılır. Fischer isimlendirme sistemi literatürde hala kullanılmakta

olup, basit fakat çok anlaşılabilir değildir. IUPAC-IUB isimlendirmesinde, ana makrosiklik tetrapirolik halka Fischer'in isimlendirmesindeki “porfin” yerine “porfirin” olarak isimlendirilir ve 1-24 numaralandırılması kullanılır.



Şekil 2.3. Makrohalkalı porfinoid bileşiklerine ait adlandırma.

Yük transfer mekanizmaları, optik özellikler gibi birçok teorik çalışma bu moleküllerin atomik yapılarının daha kolay anlaşılmasına katkıda bulunmaktadır [21]. Farklı moleküler düzene sahip olan porfirazinlerin çeşitli Q bandları deneysel olarak incelenmekte ve yüksek simetri özellikleri yeni metodların geliştirilmesine neden olmaktadır. Tetrapirool türevi makrosiklik bileşikler kararlı yapıları ve konjuge π elektron sistemleri sayesinde katalitik fonksiyon göstermeye yatkın bileşiklerdir. Ayrıca gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonunda en önemli özellikleridir. Bu özellikleri tetrapirool türevlerine elektrofotografi, optik veri toplaması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için boyar madde olarak kullanımı gibi birçok uygulama alanı açmıştır. Porfirinler biyokimyasal işlemler için büyük bir önem taşıırken, ftalosiyaninler ise katalitik ve fotokatalitik uygulamalarda önemli ölçüde kullanılmışlardır. Biyokimyasal yönü ayrıntılı olarak incelenen porfirinler ile boya ve pigment olarak kullanılan ftalosiyaninlerin aksine tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler üzerindeki çalışmalar daha sınırlıdır.

2.2. Porfirazinler

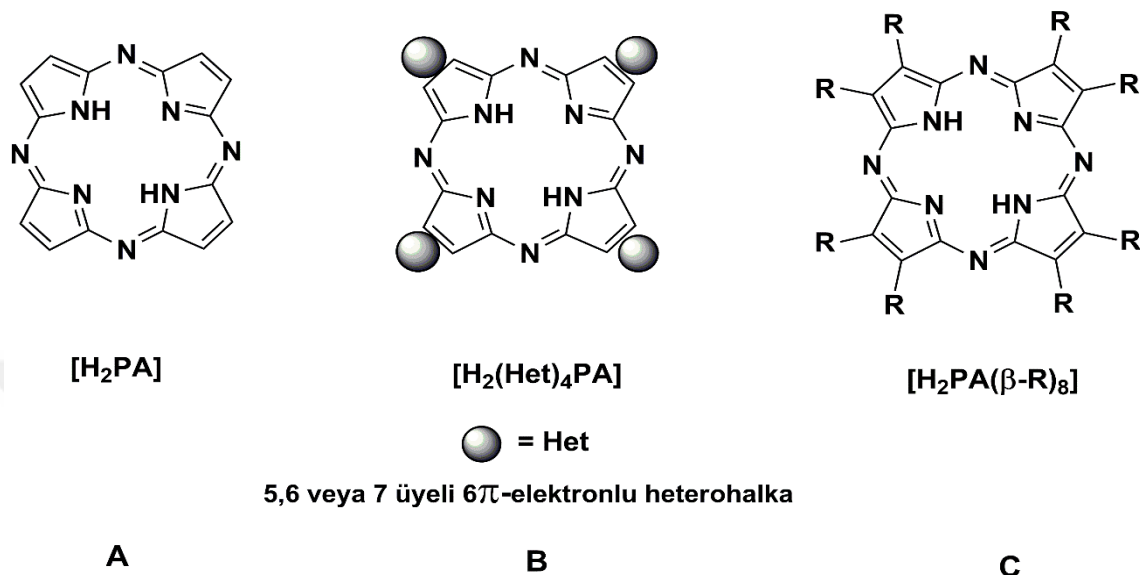
Son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı kimyada üzerinde önemle durulan konulardan birini, tetrapirrol türevleri olarak gruplayabileceğimiz porfirinler, ftalosiyeninler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler oluşturmaktadır. Porfirazinler 1952 den sonra, kimyanın temel araştırma konularından biri olmaya başlamıştır. Porfirazinler, organik solventlerde ftalosiyeninlerden çok daha fazla çözünürler.

Porfirazinler ilk kez Linstead ve Cook tarafından, difenilmaleonitril ve magnezyum tozunu 275°C 'de 10 dakikada reaksiyona sokup %92 verimle Mg-porfirazin elde etmişlerdir. 1970 yılından itibaren özellikle Luk'yanets ve grubu birçok çözünür porfirazin elde etmeyi başarmıştır [22].

Günümüzde dünyanın birçok yerinde bilim insanları porfirazinler üzerinde araştırmalar yapıp yeni sentez metodları bulmakta ve bunların pratikte kullanım alanlarını araştırmaktadırlar. Porfirazin halkasının amfoter özelliği vardır. Asit ortamda baz özelliği göstermesinin sebebi 5,10,15,20 pozisyonunda dört tane mezo-azotuna ($\mu\text{-N}$) sahip olmasıdır. Bazik ortamda asit özelliği göstermesi de imino grubunun iyonlaşmasına dayanır. Pz halkasındaki dört tane $\mu\text{-N}$ atomu asidik ortamda baz olarak davranırken imino grupları bazik ortamda asit olarak davranır. Metalsiz porfirazin (H_2Pz) periyodik tablonun değişik metalleri ile kompleks yapabilmektedir.

Porfirin ve porfirazin halkasının farklı doğası; makrohalka merkezli yük transferleri ile tamamının spektral özelliklerin yanı sıra, geçiş metali komplekslerinde gözlenen metal $\rightarrow$ ligand yük transferi (MLCT) ve ligand $\rightarrow$ metal yük transferi (LMCT) geçişlerinde kendini gösterir. Porfirazin teriminin makrosiklik porfirin benzerleri veya benzerlik gösteren yapıları içeren geniş bir anlamı vardır. Bu porfirin benzerleri pirol tipi veya 5-6 üyeli halkalı bileşikler makrosiklik halkasının alt üyeleri olup mezo-azot atomları ile birleşirler. Makrosiklik bileşiklerin bilinen türleri ayrıca porfirazin benzerleri olarak düşünülebilir [23].

Porfirazinler aromatik, tetrapirel yapısında bir makrosiklik halka olup porfirinin mezo, tetraaza süstitüent yapısındadır. Şekil 2.4 porfirazinin kendisini (A), β , β -kondanse (B) ve β -süstitüe (C) içeren yapılarını göstermektedir [24].



Şekil 2.4. Porfirazin ve onun β -süstitüe, β , β -kondanse türevleri[24].

Porfirinler gibi porfirazinler kendi merkezi küresinin içinde metal iyonlarıyla birleşme gibi kabiliyetleri olmasına rağmen onların daha küçük boşlukları sebebiyle daha çok α vericidirler ve mezo-azot atomlarının sunduğu elektronegatiflikten dolayı daha çok π alıcı özellik gösterirler. Bu olaylar makrosiklik bileşiklerin koordinasyon özelliklerini etkilemektedir.

2.2.1. Porfirazinlerin genel özellikleri

Porfirazinlerin genel sentez yöntemi süstitüe/kondanse doymamış vic-dikarboksilik asit ile muamelesinden gelen siklotetramerizasyon bileşikleridir. Bu bileşiklerin çoğu türleri simetrik ve asimetrik porfirazinleri elde etmek için başarılı olarak kullanılabilmesine rağmen dinitrillerin kondenzasyonu en uygun ve en yüksek verimli sentez yöntemidir. β süstitüe porfirazinlerin sentezi için kullanılan önemli bir başka strateji ise makrosikliklerin β pozisyonlarına bağlanan periferel süstitüentlerin modifikasyonudur [25,26].

Porfirazinlerin elektron absorpsiyon spektrumu, pratik olarak kullanımları açısından önemli bilgiler verir. Pz molekülünün tetraazakondenzasyonunda π -elektronlarının sayısı değişmez, yani porfirin ve Pz'in moleküler sistemi izoelektroniktir. Porfirinin 450-650 nm arasındaki dörtlü spektrumu Pz'ne geçişinde ikili spektruma dönüşür.

H₂Pz'nin elektron absorpsiyon spektrumu uzun dalga boyunda 617 ve 547 nm de Q bandı piklerini verir. Pz molekülüne *ter*-bütıl ya da dibenzobarrelen grubunun bağlanması absorpsiyon spektrumunda büyük bir değişime yol açmaz ama çözünürlüğü arttırıldığında bu değişim fazla olabilir. H₂Pz'nin hegzandaki çözeltisinin Q bandı iyi bir şekilde izlenebilmektedir. Pz'in metal komplekslerinde bu bantlar iki banttan tek banda geçer yani molekül simetrisi yükselir. Q bandının yeri Pz'de merkez atomdaki metale göre değişim gösterebilir. CoPz'de 570 nm de PbPz'de 620 nm'de değişmeye başlar. MgPz 330 nm de şiddetli B bandı ve zayıf N ve L bantları verir. B bandının durumu merkezdeki metal atomuna bağlıdır. Pz molekülüne 4 ya da 8 metil grubunun süstitüsüyonu Q bandını değiştirir. Pz molekülüne alkilamino (*ter*-bütılamino, dietilamino, allilamino), alkoksi(*ter*-bütoksi, amiloksi) ya da alkilitiyo gruplar(metiltiyo, *ter*-amiltiyo) bağlandığı zaman Q bantlarında biraz kayma olur. Bu tür olaylar ortaklanmamış elektron çiftlerin makrohalkanın π -sistemine katılması sonucunda olur.

Tetra süstitüe porfirazinlerden oktasüstitüe hale geçerken Q bandı değişim göstermektedir. Örneğin, *ter*-amiltiyo süstitüe MgPz'de Q bandı 2 nm batokromik kayma göstermekte, okta(*ter*-bütılamino)süstitüe MgPz'de hipsokromik kayma olmakta ve 87 nm farklılık ortaya çıkmaktadır. Bu durumun sebebi sterik engellemedir yani bu grupların Pz makrohalkası ile birleşmesi daha zor olur. Porfirazin makrohalkasında elektron akseptör süstitüentlerin fazla miktarda olması batokromik kaymaya yol açar ve Q bandı 30 nm, B bandı 20 nm kadar genişir.

Pz molekülünde aynı anda dört elektron donör ve dört elektron akseptör süstitüentler olduğunda elektron absorpsiyon spektrumunda değişme izlenebilir.

Porfirazinlerin sentez yöntemleri değişiklik göstermekte olup en yaygın kullanılan yöntem periferik konumda S- içeren porfirazinlerin maleonitril türevlerinden sentezidir. Günümüze kadar birçok farklı porfirazin türevleri, hetero atom içerenler vd. sentezlenmiştir [27,28].

Porfirazinlerde ftalosiyanın bileşiklerindeki gibi periferik gruplar bulunmaktadır ve ftalosiyanınlerde olduğu gibi dinitril türevi bileşikler başlangıç ürünü olarak kullanılabilir. Doymamış 1,2-dinitril bileşiği cis ve trans olmak üzere iki izomere sahiptir. Reaksiyonda maleonitrilin fumaronitrile dönüşmesini engellemek için sentezlerde R grupları içeren bileşikler yerine kükürt atomlarının bulunduğu ditiyomaleonitril disodyum tuzu tercih edilir. Sodyum siyanür ve karbon disülfürün DMF içindeki reaksiyonu sonucu oluşan ditiyoformiyat daha sonra kloroform üzerinden kristallendirilerek kolay bir şekilde ditiyomaleonitril bileşiği elde edilebilir.

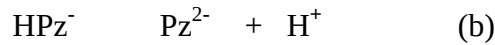
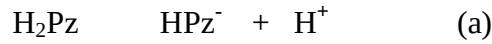
Özellikle periferik konumlarda hetero-atomlar taşıyan gruplar taşıyan porfirazinler birçok çözücüde oldukça iyi çözünürler. Örneğin oktakis (dimetilamino)Pz hegzandan metil alkole kadar birçok bilinen çözücüde oldukça iyi çözünür. Oktakis(dimetilamino)Pz bileşiği elektron bakımından oldukça zengindir.

Porfirazinler ^1H , ^{13}C , ^{15}N NMR metodu ile araştırıldığında molekül içi yer değişimi açıklanabilir. Yani moleküldeki protonun merkez imino gruptaki azot atomları arasındaki hızlı yer değişimi görebilir. Düşük sıcaklıkta sert yapıdaki porfirinin iki imino protonu karşılıklı birer pirol halkasında yerleşmektedir.

2.2.2. Porfirazinlerin asit-baz özellikleri

Porfirazinler hem mezo ve hem de endosiklik azot atomları vasıtasıyla asit-baz etkileşimlerine girebilirler. Porfirazinler dört adet azot atomu nedeniyle zayıf konjuge baz özelliği gösterir.

Tetrametilamonyum hidroksitin DMSO'daki çözeltisinde yapılmış olan spektrofotometrik titrasyon metodu ile H₂Pz'nin asidik iyonizasyonu araştırılmış ve bu iyonizasyonun iki kademede olduğu anlaşılmıştır (a ve b).



H₂Pz'nin DMSO'daki çözeltisine baz ilave edildiğinde maddenin elektron absorpsiyon spektrumunda değişiklik olur ve 528 nm'de pik verir. Bu halde iki çift izobestik nokta belirlenir; 561,605 ve 566,606 olurlar.

H₂Pz iyon sabiti simetrisinin değişik olduğunu elektron absorpsiyon spektrumundan anlayabiliriz. En düşük simetrikteki HPz⁻ (C_{2v}) spektrumunda 3 pik verirken, daha yüksek simetrideki Pz²⁻ (D_{4h}) bir pik göstermektedir [29].

H₂Pz molekülüne elektron akseptör nitro grup bağlandığında N-H protonların hareketi hızlanır. Bundan dolayı H₂Pz nitro süstitüe dianyon formu sadece DMF ya da DMSO gibi solventlerde oluşmaktadır.

2.2.3. Porfirazinlerin redoks özellikleri

Pz'nin yükseltgenme, indirgenme özelliklerini araştırmak, canlı organizmadaki biyolojik bileşikler öğrenmek ve reaksiyonlarda katalizör fonksiyonlarını araştırmak da son yıllarda teknolojik uygulamaları geliştirmek için gereklidir.

Porfirazinler porfirin ve ftalosiyaninlerde olduğu gibi tetrapirel halkanın sahip olduğu 18 π elektron sistemi sebebiyle ilginç yükseltgenme ve indirgenme özellikleri gösterirler. Porfirazinlerin elektrokimyası ve buna süstitüent, metal ve çözücü sisteminin etkileri üzerine son yıllarda birçok çalışma yapılmıştır. Porfirazinler, porfirin ve ftalosiyaninlerde olduğu gibi genellikle porfirazin halkasına ait maksimum 2 adet yükseltgenme ve 4'e kadar indirgenme reaksiyonu verirler. Co, Fe, Ru, Mn ve Pd gibi redoks aktif metale sahip metaporfirazinlerde metale ait

indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları da gözlenmektedir. Ayrıca redoks aktif sübstituentlerin de elektrokimyasal reaksiyonlar verdikleri bilinmektedir. Pz'de yükseltgenme indirgenme işlemleri fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda da gerçekleşir. H₂S ya da askorbik aside KBr katılarak fotoindirgenme yapılmıştır. IR spektrumuna göre molekülün pirol parçalanma ürünü olduğu belirlenmiştir.

2.2.4. Porfirazinlerin koordinasyon kimyası

Porfirazinlerin koordinasyon kimyası üzerine yapılan çalışmalar ftalosiyanın ve porfirinlerinki ile kıyasladığımızda çok az yer tutmakta olduğu görülür. Halbuki bu bileşiklerin molekül yapılarında çok benzerlikler vardır. Bazı araştırmalar porfirazin ve porfirin ligandlarının, metal tuzları ile kompleks oluşturmalarının stabiliteyi artırdığını göstermektedir. Geçiş metallerinin tuzları ile reaksiyonunda H₂Pz, porfirinlerden aktiftir. Bunun sebebi de N-H bağının polaritesi ve azasübstitüentin etkisiyle dianyon ligandın daha kararlı olmasıdır.

%100 sülfat asidinde H₂Pz oda sıcaklığında yeterince stabildir, asit konsantrasyonun azalması molekülün parçalanma hızının artmasına neden olur. Bu da yapının hidrolizlenme özelliğine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. MPz'de sülfat asit sulu çözeltisinde hemen parçalanmaya başlar, yani aynı MPc'deki gibi iki kademeli bir işlem görülür. Proton bağlanan kompleksin tuzla pirolitik disasiasyonunda metalsiz serbest ligand oluşur ve sonra parçalanma devam eder. Pz sülfat asidinin sulu çözeltisinde ilk olarak H₂Pz'nin ve bazı komplekslerin parçalanması kinetik kararlılığına göre aşağıdaki gibi sıralanabilir:

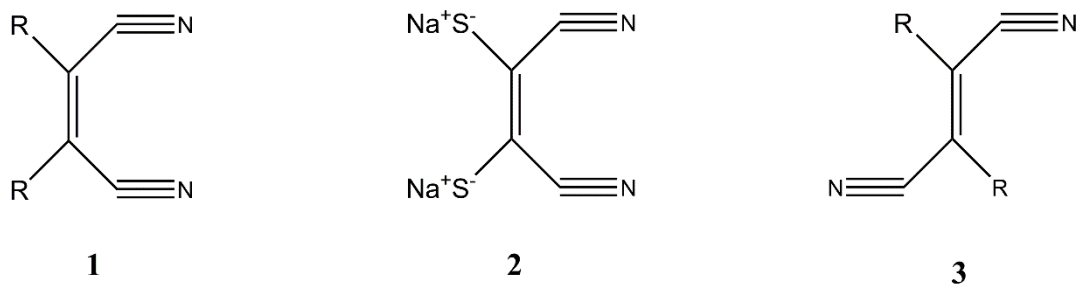


MPz stabilite açısından MPc'den farklıdır. En stabil olan kobalt Pz'nin sülfat asidindeki dissosiasyonu, kobalt Pc'den 10 kat hızlıdır. Oktafenil-MgPz'de dissosiasyon sübstitüentsiz analoguna göre daha hızlıdır. Burada fenil sübstitüentin destabilleştirme etkisi söz konusu olduğu düşünülmektedir.

Son yıllarda porfirin, ftalosiyanın ve porfirazin komplekslerinin spektral, magnetik ve yarı iletkenlik özellikleri ve nadir toprak elementleri ile oluşturdukları sandviç yapıları büyük ilgi görmektedir. Porfirazinleri ile koordine analog komplekslerin sentezi son yıllarda artmıştır. İlk sentezlenen Pz'lerden birinde metal iyonlarının iki tip koordinasyonu vardır. Molekülün merkez bölümünde ve aynı zamanda molekülün elektron verici periferik grubuyla Ni(II) kompleksinin dealkillenmesinde sıvı amonyak içerisinde metalik sodyum ile reaksiyonu sonucunda oktamerkapto-Pz oktasodyum tuzu oluşmaktadır. Bu oluşan bileşik di(ter-bütil)kalay dinitrat ile sulu metanolde farklı bir ürün vermektedir. Metalsiz bileşiğin diklormetanda alınan elektron absorpsiyon spektrumunda Q bandında dublet uzun dalga boyunda ve daha düşük şiddette olduğu görülmüştür [29].

2.2.5. Porfirazinlerin genel sentez yöntemleri

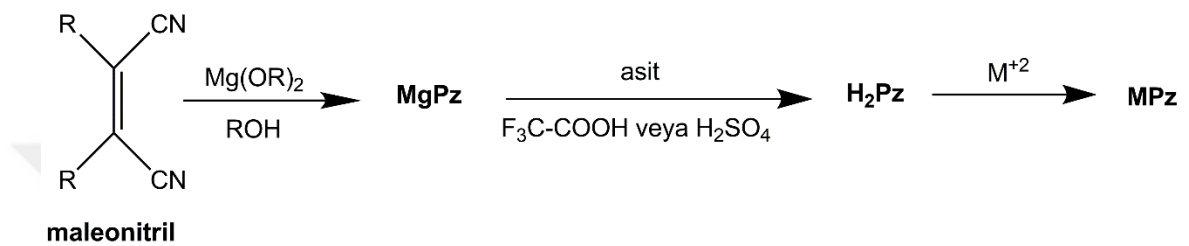
Günümüzde porfirazinlerin sentez yöntemleri değişiklik göstermekte olup en yaygın kullanılan periferik konumda S- atomu içeren porfirazinlerin maleonitrilden sentezidir. Porfirazin sentezlerinde ftalosiyanınlar gibi dinitril bileşikler kullanılabilir. Fakat porfirazinlerde kullanılan dinitril bileşiği maleonitril olarak kabul edilir. Maleonitrilin trans izomeri olan fumaronitril bileşiği reaksiyona girmemektedir. Porfirazin eldesi reaksiyonlarında daha çok R grupları yerine kükürt atomlarının bulunduğu ditiyomaleonitril disodyum tuzu tercih edilir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. 1) Maleonitril, 2) ditiyomaleonitril disodyum tuzu, 3) fumaronitril.

Bileşiğin elde edilmesi basit olup karbon sülfür ve sodyum hidroksit arasındaki reaksiyondan oluşan ditiyoformat bileşiğinin yükseltgenmesi ile dimer oluşumu gerçekleşir ve izobutanol kloroform ortamında istenen ürüne ulaşılmaktadır.

Porfirazin sentezinin ftalosiyenin sentezinden en önemli farkı, sentezde magnezyum iyonunun (template) yönlendirici etkisidir. Bu durum farklı metaller kullanarak farklı metal kompleks sentezleme olanağını zorlaştırmaktadır. Ancak elde edilen magnezyum porfirazin kompleksinin (MgPz) trifluoroasetik asit veya derişik sülfürik asit (6 Molar) gibi kuvvetli asitler ile metal giderme işlemi (demetallation) sonrasında metalsiz porfirazin (H_2Pz) üzerinden değişik metalli porfirazin türevlerini elde etmek mümkün olmaktadır [30].



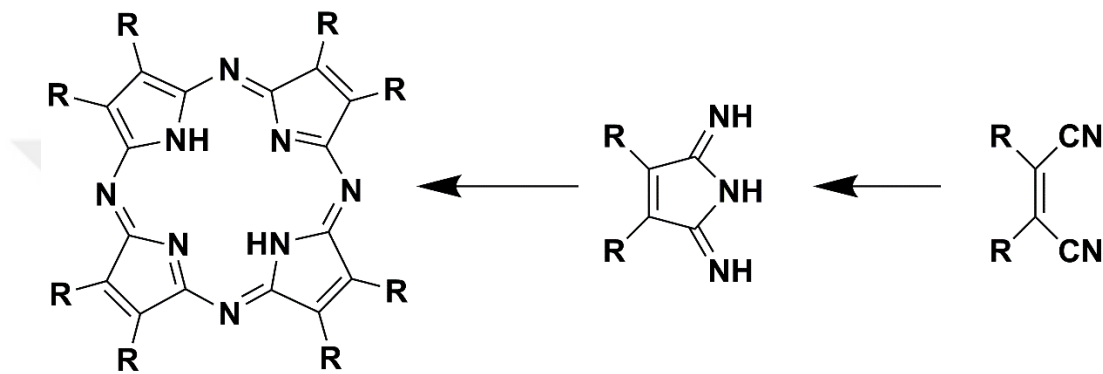
Şekil 2.6. Metalli porfirazin eldesi.

Porfirazin sentezinde ditiyomaleonitril ile birçok alkil halojenürler kullanılarak sentezlenen bileşiklerle farklı reaksiyonlar denenmiştir. Bunlardan en önemlisi, 2-bromoetanol ile olandır. Elde edilen etilenoksi grubu reaktif olduğundan çeşitli karboksilli asitlerle ester grupları oluşturulmuş ve değişik porfirazin türevleri elde edilmiştir. Bu yöntem ile başka yöntemlerle elde edilemeyen oktakis (benzo-15-crown-5) yapısı bulunan etilenoksi köprülü porfirazinler elde edilebilmiştir. Pz sentezi Mg-alkolat ortamında bu metal iyonunun template (kalıp) etkisi sonucu olduğundan MgPz türevi olacak, bu metalli ürünün trifluoroasetik asit veya 6M sülfürik asit gibi kuvvetli asitler ile tepkimesi metalsiz Pz oluşacaktır. Diğer metal türevlerinin hazırlanması H_2Pz üzerinden gerçekleşecektir. Yani genel olarak uygulanan yöntem MgPz türevinin uygun bir asitle önce metalsiz türevine dönüştürülmesi ve oluşan metalsiz ürününde değişik metal tuzlarıyla tepkimeye sokularak MPz'lerin hazırlanmasıdır.

Metalsiz porfirazinler ise süksinoimidinlerin klorbenzen ve nitrobenzen gibi kaynama noktası yüksek çözücüler içerisinde ısıtılmasıyla, magnezyum porfirazindeki magnezyumun asit kullanılarak uzaklaştırılmasıyla, magnezyum

tozunun alkollerde ısıtılmasıyla elde edilen magnezyum alkoksidin maleonitriller ile ısıtılmasıyla, süksinoimidinlerin magnezyum format ile ısıtılmasıyla elde edilebilirler. Ancak magnezyum porfirazindeki magnezyumun asit kullanılarak uzaklaştırılmasıyla elde edilmesi yöntemi daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

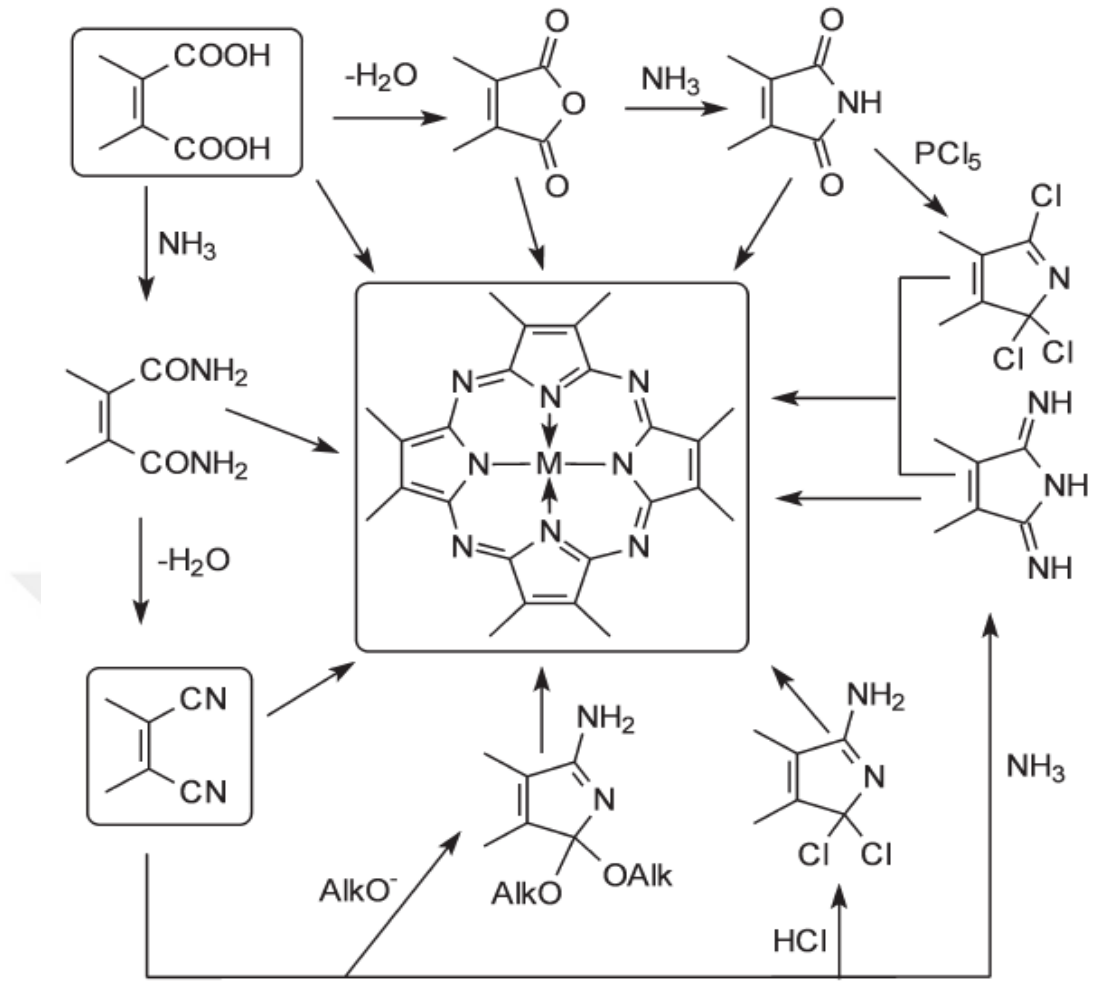
Metalli porfirazinler de genel olarak metalsiz porfirazinlerin metal tuzlarıyla reaksiyonundan elde edilmektedir.



Şekil 2.7. Metalsiz porfirazin sentezi.

Porfirazinlerin sentezinde iki temel yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan Şekil 2.6. ve 2.7.'de gösterilen yöntemler oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemle uygun süstitüent kullanarak doğrudan template etkiyle birçok porfirazin sentezlenmiştir. Ancak bazı durumlarda yukarıda anlatılan yöntemle bazı yapılar porfirazine doğrudan dönüşmemektedir. Bu durumda Şekil 2.8.'de gösterilen yöntemler uygulanabilir.

Porfirazin sentezinde en önemli basamak doymamış cis-konumunda dinitril bileşiğinin sentezi olmuştur. Bu durum ditiyomaleonitril disodyum tuzunun alkil türevleri yoğun bir şekilde kullanılmaya başlanınca ortadan kalkmıştır. İlk olarak metiltiyo türevleri şeklinde sentezlenen porfirazinler daha sonra farklı zincir uzunluklarında alkil grupları bağlanarak özellikle sıvı kristal yapı oluşturma yönüyle değerlendirilmiştir [31–34].

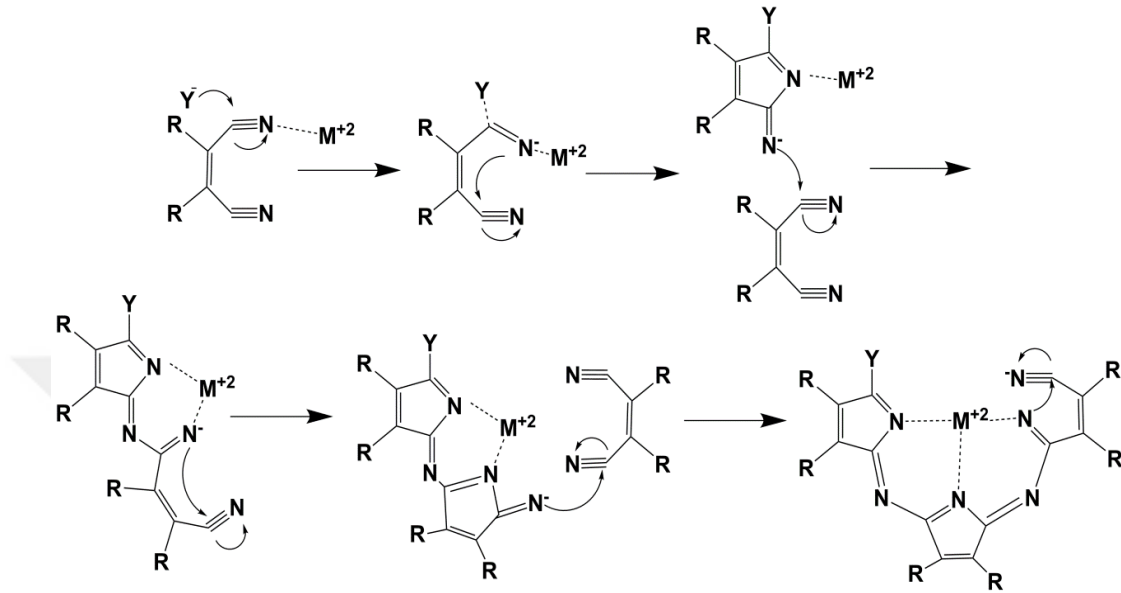


Şekil 2.8. Porfirazinlerin sentezi [24].

2.2.6. Porfirazinlerin oluşum mekanizması

Porfirazinlerin dinitrilden oluşum mekanizması üzerine çalışmalar olmadığı halde, ftalonitrillerden ftalosiyanınların hazırlanması için öne sürülen mekanizma porfirazinler için de öne sürülebilir. Şekil 2.9.'da görüldüğü gibi bu mekanizmada nükleofilik grubunun nitril grubuna ait karbona nükleofilik saldırısıyla reaksiyon başlar. Bu durum diğer nitril karbonundaki molekül içi saldırı için nitril azotunu dengede tutarken, nitril karbondaki geometrinin lineerden trigonal forma dönmesine neden olur.

Reaksiyon iki değerlikli metalin template olarak rol oynamasıyla devam eder. Bir kerede dört dinitril iki değerlikli metal çevresinde halkalı yapıyı oluşturur ve Y grubu indirgenerek elimine olur [32].



Şekil 2.9. Porfirazinlerin oluşumunda halkalı yapının muhtemel mekanizması.

2.2.7. Porfirazinlerin uygulama alanları

Metalli porfirazinlerin elektrografik kayıt, manyetik toner mürekkebi, moleküler fotovoltailer, optik ışık düğmelerinde kullanımları mevcuttur. Porfirazinler ayrıca fotostabil ışık filtrelerinin hazırlanmasında da kullanılır. Bunlar IR görünür bölge ve yakın IR alanında absorpsiyon yaparlar. Polimerik maddelerde ışık filtrasyonu için 560-620 nm alanında absorpsiyon gösteren bir bileşim olarak metallsiz porfirazin ve metalli porfirazinlerin polimetilmetakrilattaki karışımı üzerinde çalışılmıştır. Metalli porfirazin olarak Mg(II), Pd(II) ve Cu (II) metallerinin etanol çözeltisi lazer yapımında ışıklandırıcı olarak kullanıldığı bilinmektedir.

Porfirazinlerin bir diğer uygulama alanı ise DNA ya bağlanabilme ve singlet oksijen üretimi sayesinde tıpta alternatif tedavi edici fotoalgılayıcılar olarak kullanılmalarıdır. Fotodinamik tedavi amacıyla kullanılan fotoalgılayıcı maddelerin

yüksek fotokararlılığa, tümörlere karşı yüksek seçiciliğe, dokulara iyi nüfuz eden 600-800 nm arasındaki bölgede kuvvetli absorpsiyon yapması ve yüksek singlet oksijen kuantum verimlerine sahip olması gerekmektedir. Özellikle porfirin bileşiklerinde mezo konumunda bulunan donör gruplar üzerinde meydana gelen koordine yapılar moleküllere farklı fotokimyasal özellikler sağlamaktadır. Bu moleküllerin Ru, Pt ve Fe komplekslerinin koordinasyonları önemli biyolojik uygulamalara imkan tanımaktadır [34,35]. Katyonik makrosiklikler biyolojide, tıpta, katalizör ve materyal olarak geniş kullanım alanına sahiptirler. $ZnPz^{8+}$ 'nin pH=7'de, farklı DNA konsantrasyonları ile titrasyonu yapılarak absorpsiyonlarının değişimi incelenmesi sonucunda DNA 'ya bağlandığı gözlenmiştir [32].

Porfirazinler periferik konumlarındaki fonksiyonel grupların özelliklerine göre; farklı optik, magnetik ve elektronik özellikleri sergileyebilirler. Ayrıca gösterdikleri yüksek simetri, elektron delokalizasyonu, düzlemsellik gibi özellikler sebebiyle optik veri toplanması, gaz sensörleri, elektrografi, sıvı kristal, boyar madde gibi birçok uygulama alanına sahiptirler. Optik veri depolama alandaki araştırmalar, yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan maddeler geliştirmeye odaklanmıştır [11,30]. Örneğin hemiporfirazin oldukça iyi derecede termal ve kimyasal kararlılığa sahiptir. Delokalizasyonlu iki boyutlu π -elektron konjugasyonu ile simetrik yapı ve üçüncü derece nonlineer optik özellik arasında bir bağlantı olduğu düşünülmektedir.

Bilginin elektronik olarak saklandığı hafıza birimlerini küçültmek için çalışmalar sürmektedir. Bununla ilgili bir fikir de, her bir yüzeyi bir sıra molekülden oluşmuş, çok ince tabaka şeklindeki hibrit organik silisyum elemanların kullanılmasıdır. Karşılaşılan problem ise silisyum üzerine bilgi yazılması sırasındaki zorlu yazma şartlarına dayanabilecek organik moleküllerin bulunmasıdır. Yapılan çalışmalarda, bitkilerdeki klorofilde ve kandaki hemoglobinin oksijen taşıyan bölümü olan Hem grubunda bulunan porfirin, bu amaçla test edilmiş ve porfirin molekülünün 400 °C'ye kadar çıkan yüksek sıcaklıklarda trilyonlarca kez bilgi yazma ve okumaya dayanabildiği gözlenmiştir. Araştırmacılar, kimyasal reaksiyonlar ile silikon yüzeye bağlanmış porfirin moleküllerine gerilim uygulayarak bilgi taşıyan yükler yazmışlar

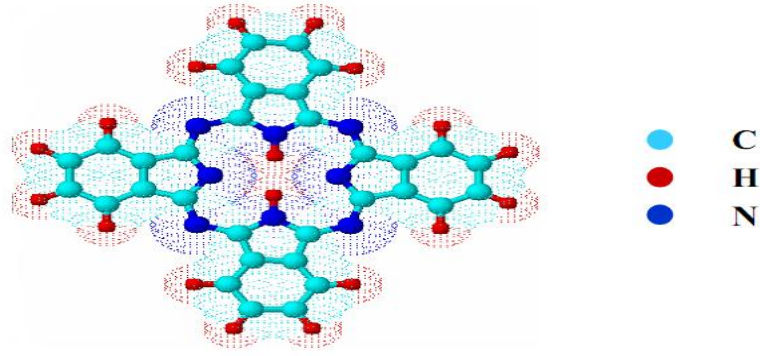
ve silmişlerdir. Ayrıca her bir hafıza elemanı için genelde bir bit olan bilgi depolamanın üç bit kadar artırılabilceğini tespit etmişlerdir.

Ayrıca katalizör olarak elektron alıcı süstitüentler (nitro, siyano ve o-triflormetilfenil) içeren porfirazinlerde son yıllarda araştırılmaktadır. Tetrasiyanoetra (o-triflormetilfenil)-CoPz'de sikloheksanol ve sikloheksanon %74 verim ile katalizör hiç harcanmadan oluşmuştur. Aynı şartlarda CoPc tamamen bozunmaktadır. 1,5-dihidroksinaftelenin 5-hidroksi-11,4-naftakinona havanın oksijeniyle yükseltgenmesinde Zn(II)Pz sensör olarak kullanılmaktadır. Bu madde ayrıca gıda sanayinde de çok kullanılmaktadır.

Moleküler azotun, azot oksit ile amonyak çözeltisinin karışımından % 99 verimle elde edilmesinde CoPz katalizör olarak kullanılmıştır. Oligomer alkilmetakrilatin sentezinde zincirin monomer geçişinde CoPz katalizör olarak görev yapmaktadır.

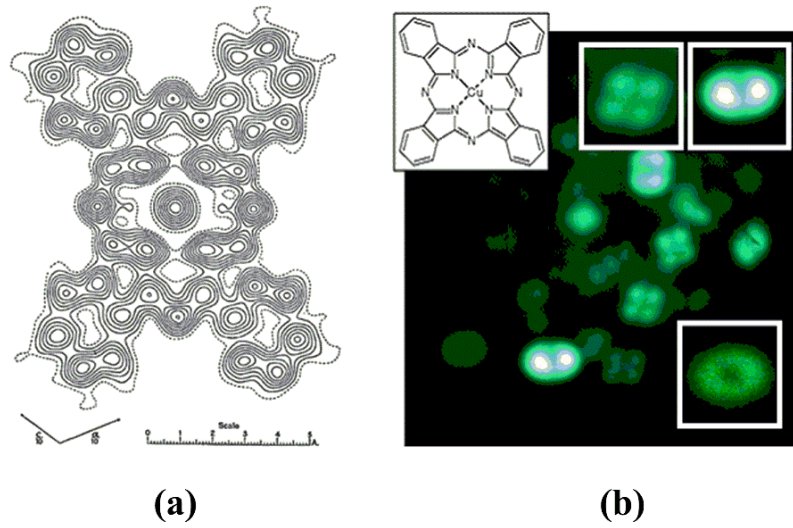
2.3. Ftalosiyeninler

Tetrazabenzotetraazaporfirin olarak da bilinen ftalosiyenin birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan dört iminoizindolin ünitesinin koordinasyonundan oluşmuş 18- π elektron sistemli düzlemsel bir makrohalka olarak tanımlanabilir. H₂Pc ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından o-siyanobenzamid sentezi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak elde edilmiştir [36,37]. 1927 yılında ise Fribourg Üniversitesinde çalışan De Diesbach ve Von der Weid o-dibromobenzen ile bakır siyanürün reaksiyonu ile benzenin dinitril türevini elde etmeye çalışırken %23 verimle bakır ftalosiyenin elde etmişlerdir [37]. Aynı zamanda bu kompleksin çok kararlı olduğu gözlemlenmiştir. Linstead, orijinal adı Yunancadaki mineral yağı anlamındaki naphtha ve koyu mavi anlamındaki cyanine kelimelerinin birleşiminden oluşan ftalosiyenin kelimesini ilk defa kullanmıştır. İlk sentezlenen ftalosiyeninlerden yaklaşık 30 yıl sonra (ICI) şirketince desteklenen Linstead ve çalışma arkadaşları metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin yapılarını X ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatmışlardır [38,39].



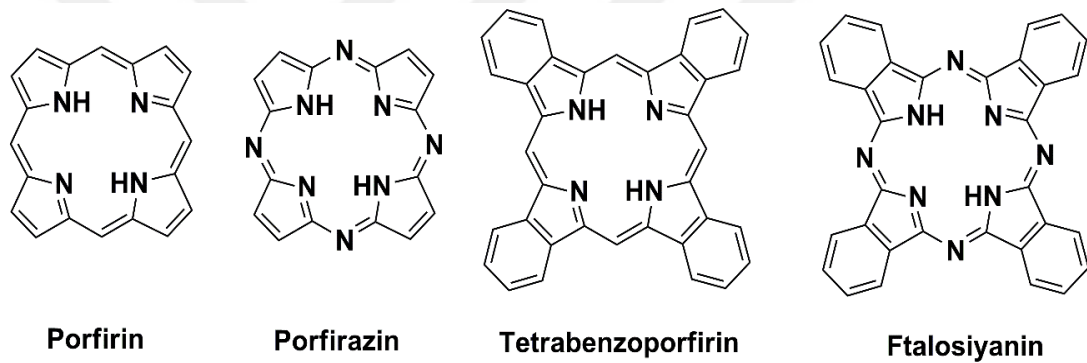
Şekil 2.10. Metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin moleküler yapısı.

Metalsiz ftalosiyenin yapısını daha iyi aydınlatmak amacıyla elementel analiz, oksijenle bozunma ve molekül kütlesi saptama gibi yöntemler kullanılmıştır. Daha sonraki zamanlarda X- ışını kırınım analiz tekniğiyle ftalosiyenin merkez boşluğunun birçok metali alabilecek büyüklükte olduğu anlaşılmıştır. Kare düzlem geometride olan ftalosiyenin koordinasyon sayısı dördtür. Daha yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metallerle, kare piramit, tetrahedral ve oktahedral gibi yapılar oluşur.



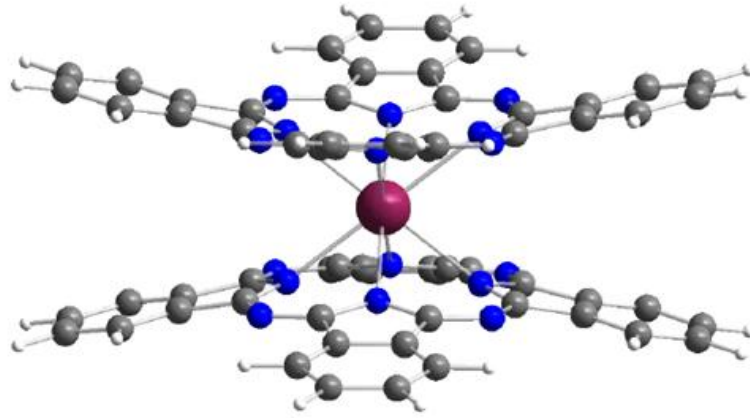
Şekil 2.11. a) Tek b-kristal yapıdaki metalsiz ftalosiyenin X-ışını kırınım tekniğiyle elde edilmiş elektron yoğunluğu haritası (b) Bakır ftalosiyenin alan emisyon mikroskopisi resmi.

Makrosiklik yapılardan olan ftalosiyanin ve porfirazin bileşikler azometin (- N=) köprüleri olarak bilinen her dört mezo pozisyonunda imino azot atomları içerirken tetrabenzoporfirin ve porfirin bileşikler metin köprülerine sahiptir. İminoizindolin ünitelerini bağlayan köprülerin cinsi iç boşluğu belirler ve dolayısıyla metan köprülerine kıyasla azometin köprülerine sahip makrosiklik yapıların iç boşluğu daha küçüktür [40,41]. Porfirinlerin yapısal tetraazatetrabenzo analogları olan ftalosiyaninlerde, porfirin iskeletindeki -CH grupları yerine azot köprüleri bulunur. Porfirazinler, ftalosiyanin yapılarının benzen halkası içermeyen türevleridir. Porfirinler biyolojik sistemlerde az ya da çok değişmiş veya hiç değişmemiş şekilde bulunurken, ftalosiyaninler doğada bulunmayıp sadece laboratuvar çalışmalarından elde edilen tamamen sentetik maddelerdir.



Şekil 2.12. Tetrapirolik makrosiklik bileşikler.

Ftalosiyanin ligandının metallerin hemen hepsi ile koordine olabilir [42]. Günümüze kadar merkez atom olarak 70'den fazla farklı element kullanılarak çeşitli ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Ftalosiyaninlerin daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallerle birleşmesi kare piramit, tetrahedral ya da oktehdral geometrilerde ftalosiyanin kompleksleri oluşmasına neden olur. Böyle durumlarda merkez metal atomu; klor, su veya piridin gibi ligandlarla aksiyal olarak koordine olur. Ftalosiyaninler lantanit ve aktinitler ile sandviç tipi kompleks oluştururlar. Bu yapıda iki ftalosiyanin halkası ile merkez metal atomu koordine olmuştur [43].



Şekil 2.13. Bir lantanit sandviç kompleksinin yapısı.

Ftalosiyanimler (Pc) ilk defa 1935 yılında büyük çapta üretilerek piyasaya sunulmuştur. Yılda yaklaşık 1500 yayın ve birçok patent ile günümüze kadar sürekli çalışılmış ve 60.000 tonun üzerinde üretilerek önemini gün geçtikçe artırmaktadır.

2.3.1. Ftalosiyanimlerin genel özellikleri

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

Ftalosiyanimler geleneksel olarak boya ve pigment olarak kullanılmışlardır. Son yıllarda yoğun olarak araştırılan ftalosiyanimler birçok bilimsel alanda kullanıma sahiptir. Örneğin fotokopi cihazlarında fotoiletken, kimyasal sensör, elektrokataliz, elektrokromizm ajanı ve fotodinamik terapide kullanım alanı bulmuşlardır. Ftalosiyanimler porfirinlere göre 100 kata kadar daha şiddetli, yaklaşık 680 nm civarında gösterdikleri absorpsiyon ile ve singlet oksijen üretimi ile PDT için umut verici fotoalgılayıcılardır [44].

Ftalosiyanimin molekülü oldukça gergin bir yapıda olup, dört iminoisoindol çekirdeğinden oluşmuştur. Metal içeren ftalosiyanimlerin eldesi sırasında ortamda

bulunan metal iyonunun yönlendirici etkisi ürün veriminin artmasını sağlar. Bu sebeple metalsiz ftalosiyenin eldesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyenlere kıyasla daha düşüktür.

Monomer yapılardan dimer ve büyük kompleks yapılara Pc halkalarının üst üste istiflenmesi ile ftalosiyenler agregasyona uğrar. Pc halkalarındaki bu etkileşim kimyasal bağlar oluşmadan gerçekleşir. Agregasyon absorpsiyon spektrumunda Q bandının maviye kayması (hipsokromik kayma), bandın yarılması ve genişlemesi şeklinde açığa çıkabilir. Altı koordinasyonlu metalli ftalosiyenin komplekslerinde aksiyal bağlı ligantlardan dolayı agregasyon gözlenmezken, dört koordinasyonlu komplekslerinde ise agregasyonla sıklıkla karşılaşılır. Agregasyon özellikle fotodinamik terapi çalışmaları için önemli bir problemdir. Hidrofilik gruplarla süstitüe olmuş ftalosiyenler düzleme dik bir şekilde istiflenirler. Agregasyon için bu itici kuvvet hidrofobik karakterdedir ve su ile temas etmeye meyilli değildir. Bu yüzden ftalosiyenler daha yüksek sıralanmış kümeler oluştururlar [45]. Metallerin agregasyon sıralaması $Cu > H > Fe > VO > Zn > Co \geq Al$ şeklindedir. Fotodinamik terapide dokuda fotoalgılayıcıların agrega olması ile oluşan fotodinamik reaksiyonların neden olduğu istenmeyen yan etkiler tedavinin başarısız olmasına sebep olabilir. Bu yüzden ftalosiyenin molekülleri fotoalgılayıcı olarak kullanılabilir ama agregasyon yapan ftalosiyenler fotodinamik terapi için uygun değildir.

Süstitüe olmayan metalsiz ve metalli ftalosiyenler süblimasyon veya derişik sülfürik asit içerisinde çözme ve ardından buzlu suda çöktürme yöntemiyle saflaştırılabilir. Su ve bazı organik çözücüler kullanılarak yıkama veya ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir. Süstitüe olmayan ftalosiyenlerin çözünme problemlerinden dolayı genel teknikler olan kristallendirme ve kromatografik yöntemler ile saflaştırılmaları mümkün değildir.

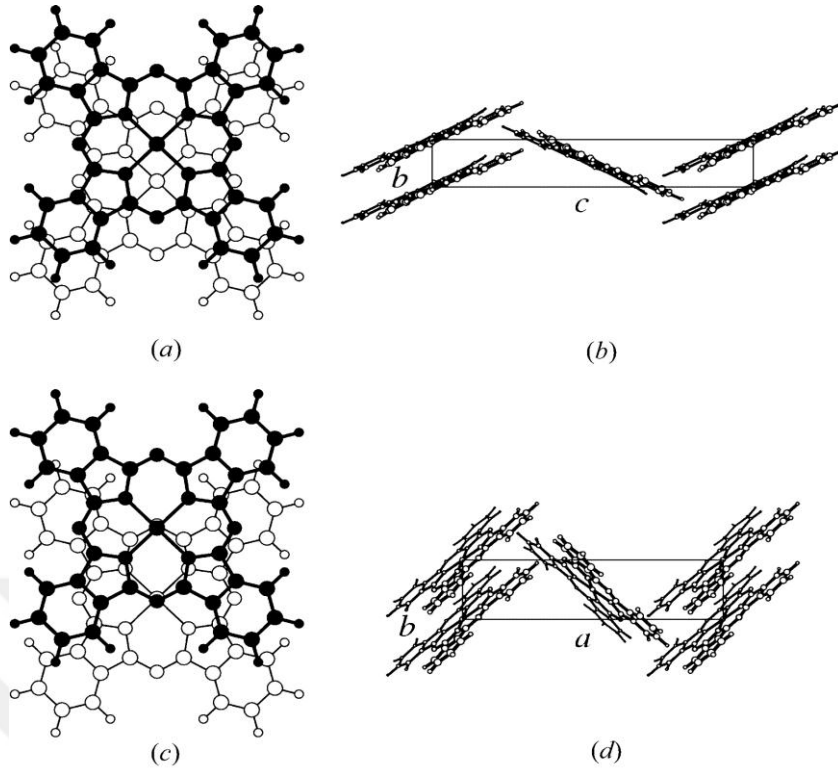
Çözünürlüğü değişik grupların ilavesi ile arttırılmış süstitüe ftalosiyenlere diğer organik bileşiklere uygulanan ve daha yaygın olan saflaştırma teknikleri uygulanabilir. Genellikle ftalosiyenleri saflaştırmak için silikajel veya alüminanın sabit faz ve değişik solvent karışımlarının hareketli faz olarak kullanıldığı kolon

kromatografisi tekniği uygulanabilir. Bu amaçla kristallendirme ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir. Sübstitüe ftalosiyaninler için sübstitüe gruplar arasındaki olası dipol etkileşimlerden dolayı süblimasyon yöntemi uygun değildir. Ayrıca, bazı sübstitüe ftalosiyaninler asitler ile bozulduklarından dolayı sülfürik asitle saflaştırma yöntemi pek tercih edilmemektedir. Su ve organik çözücüler kullanılarak yıkama ve ekstraksiyon gibi temel işlemlerle de saflaştırma yapılabilir.

2.3.2. Ftalosiyaninlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

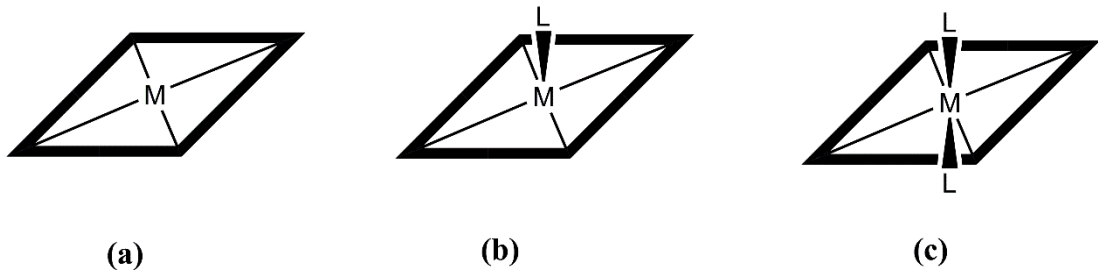
Ftalosiyaninler oldukça kararlı bir yapıya sahip olduklarından dolayı moleküler fiziğin önemli deneylerinde kullanılmaktadırlar. Linstead metallsiz ve birçok metalli ftalosiyaninlerin vakumda süblimleştirme yöntemiyle büyük tek kristaller oluşturarak saflaştırılabileceğini göstermiştir. Renk ve yüksek kararlılık ftalosiyaninlerin iki önemli özelliğidir ve birçoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik göstermektedir. Örneğin, bakır ftalosiyaninin rengi sübstitüe klor atomlarının sayısının artması ile maviden yeşile doğru kayar.

Ftalosiyaninler genellikle değişik oranlarda birbirleriyle karışmasıyla meydana gelen isomorfik kristal yapıdadırlar. Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin α -yapısı ve β -yapısı olmak üzere 2 tip kristal yapısı vardır. Bu iki tip yapı arasında çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık açısından farklar mevcuttur. β - formu, α -formuna göre daha kararlıdır ve en çok rastlanan yapıdır. Birçok ftalosiyaninin suda ve organik solventlerde çözünürlüğü oldukça düşüktür. Bununla beraber α -formu yüksek sıcaklığa ısıtılırsa veya polar çözücülerle muamele edilirse kolayca β -formuna dönüşebilir. Bu yapılar X-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilirler. β -formu yanında üçüncü bir yapı olarak da X-formu vardır[46]. X-kristal yapısı ise α -formunun öğütülmesiyle elde edilir. Şekil 2.14.'de ftalosiyaninlere ait kristal şekilleri görülmektedir. Ftalosiyanin komplekslerinin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Düzlemsellikten sapma yaklaşık $0,3A^\circ$ dur. Ftalosiyanin molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak $3,4A^\circ$ dur.



Şekil 2.14. Metalli ftalosiyeninlerin α (a ve b) ve β (c ve d) kristal formlarının şematik olarak gösterimi[47].

Molekülün simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır. Şekil 2.15.'de görüldüğü gibi çeşitli moleküllerin aksiyel olarak metale bağlanmasıyla kare düzlemsel, piramidal yapı, beş koordinasyonlu sistemlerde penta koordine, altılı koordinasyonlu sistemlerde de tetragonal simetri oluşur.



Şekil 2.15. Ftalosiyenin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi a) Kare düzlem, dört koordinasyonlu b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu c) Tetragonal, altı koordinasyonlu.

0,7 ve 0,8 Å^o 'luk iyonik yarıçapa sahip iki değerlikli geçiş metalleri ftalosiyanin molekülünün ortasındaki boşluğa oturabilir. Metalin iyonik yarıçapı büyükse, bu durumda metal makrosiklik düzleminin dışına çıkar ve düzlemsellik bozulur. 1.2 Å^o 'luk iyonik yarıçapa sahip Pb²⁺ iyonu koordinasyonu bu duruma örnek verilebilir [48].

Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakumda ve 500 °C'nin üzerinde süblimleşirler. Bazı ftalosiyaninler vakum altında 900° C'de bile bozunmazlar.

Bütün ftalosiyaninler HNO₃ ve KMnO₄ gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler. Metalli ftalosiyaninler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yaparlar [49].

Ftalosiyaninler gösterdikleri yarı iletkenlik, fotoiletkenlik ve fotoalgılayıcı olarak kullanımlarından dolayı da geniş olarak araştırılmaktadırlar. Ayrıca ftalosiyaninlerin lüminesans ve fosforesans özelliklerinin olduğuda tespit edilmiştir.

Ftalosiyaninlerin eldesinde aromatik o-dikarboksilli asit ya da bu asitlerin amid, imid, dinitril türevleri başlangıç maddeleri olarak kullanılabilir. Karboksil gruplarının doymamış aromatik gruba direkt bağlı olması, karboksil ve siyano gruplarını taşıyan karbon atomlarının arasında çift bağ bulunması gereklidir.

Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinde merkez atomu önemli rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı 1.35 Å^o olan boşluk çapından büyük ya da küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır.

Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere ikiye ayrılır. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundundur ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyonu sonucunda metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyanin kolaylıkla elde

edilebilir. Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Metal ile ftalosiyanin arasındaki bağı çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden HNO_3 dışında diğer asitlerle reaksiyonunda yapıda herhangi bir değişiklik olmaz.

Karboksil grupları direkt olarak doymamış aromatik gruba bağlı değilse ftalosiyaninler sentezlenememektedir. Ayrıca karboksil veya siyano gruplarını içeren karbon atomları arasında çift bağ bulunması gerekir. Üç veya daha fazla değerlikli metal iyonlarının da ftalosiyanin komplekslerini elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metal, (-2) değerlikli ftalosiyanin ile iki bağ yapar; geriye kalan bağlar ise ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından tamamlanır. Örneğin; Fe(III) klorür ile ftalonitril reaksiyona sokulduğunda klorodemir-Pc elde edilir.

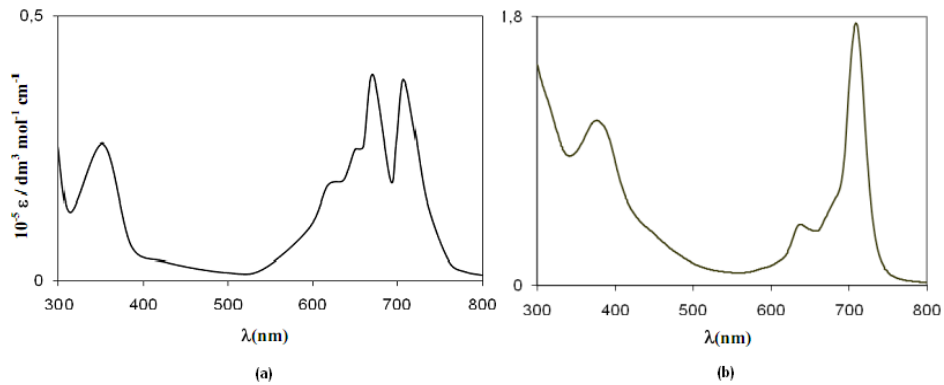
Ftalosiyaninlerin kristal yapısı incelendiğinde geometrinin bir merkezi simetriye sahip ve yaklaşık kare düzlem olduğu görülür. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın 2 hidrojen atomu veya Ni, Cu gibi metallerle koordine olabilir. 4 koordinatlı Be, Mn, Fe ve Co türevleri de kristallerde düzlemsel simetriyi gösterirler. CoCl_2 'deki kobaltın ve çeşitli türevlerdeki berilyumun tetrahedral simetrisi karşısında, kobalt ve berilyum ftalosiyaninlerin düzlemsel konfigürasyonları, ftalosiyanin yapısının yapısal kararlılığını gösterir.

Bütün ftalosiyaninler HNO_3 ve KMnO_4 gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler ve birçok reaksiyonda katalizör olarak kullanılırlar. Örneğin, kobalt ftalosiyanin, sülfat atıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleme aracı olarak kullanılmaktadır. Demir, kobalt ve vanadyum ftalosiyaninler benzin içindeki kükürdün giderilmesi işleminde sülfürü oksitleyerek kolayca uzaklaştırabilir. Ftalosiyanin varlığında benaldehit hava ile oksitlenerek benzoik aside dönüşebilir. Ftalosiyaninler kolayca sülfonlanabilir, fakat nitrik asitle bozunduklarından nitrolanamazlar. Ftalosiyanin sisteminin aromatik karakteri benzeninkinden yaklaşık 15 kat daha büyük olan magnetik anizotropi ile gösterilir.

2.3.3. Ftalosiyeninlerin spektral özellikleri

Ftalosiyeninlerin π -elektronlarınca zengin olmaları nedeniyle, ultraviyole ve görünür bölgede $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Çözelti halinde Pc'lerin absorpsiyon spektrumları Soret bandı (B bandı) ve Q bandı olmak üzere iki ana bant içerir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen ve 650-750 nm'de görülen Q bantları ftalosiyeninlerin metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verirler. Metalsiz ftalosiyeninler eşit çift bant verirken, metallo ftalosiyeninler tek ve daha şiddetli bir bant verirler. Çünkü metalli ftalosiyenin bileşiklerinde ftalosiyenin halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomu da birbirlerine eşdeğer oldukları için metalli ftalosiyenin bileşikleri D_{4h} simetrisine sahiptirler ve HOMO $\rightarrow$ LUMO geçişine tekabül eden tek bir Q bandı verir. Metalsiz ftalosiyeninlerde ise ftalosiyenin halkası içerisinde bulunan azot atomlarının iki tanesi -NH azot atomu oldukları için molekülün simetrisinde bir değişme meydana gelerek molekülün simetrisi D_{2h} olur. Meydana gelen bu simetri değişiminden dolayı molekülün LUMO orbitalinde bir bozunma olur ve birisinin şiddetinin diğerinkinden biraz az olan iki adet Q bandı absorpsiyon piki gözlenir (Şekil 2.16).

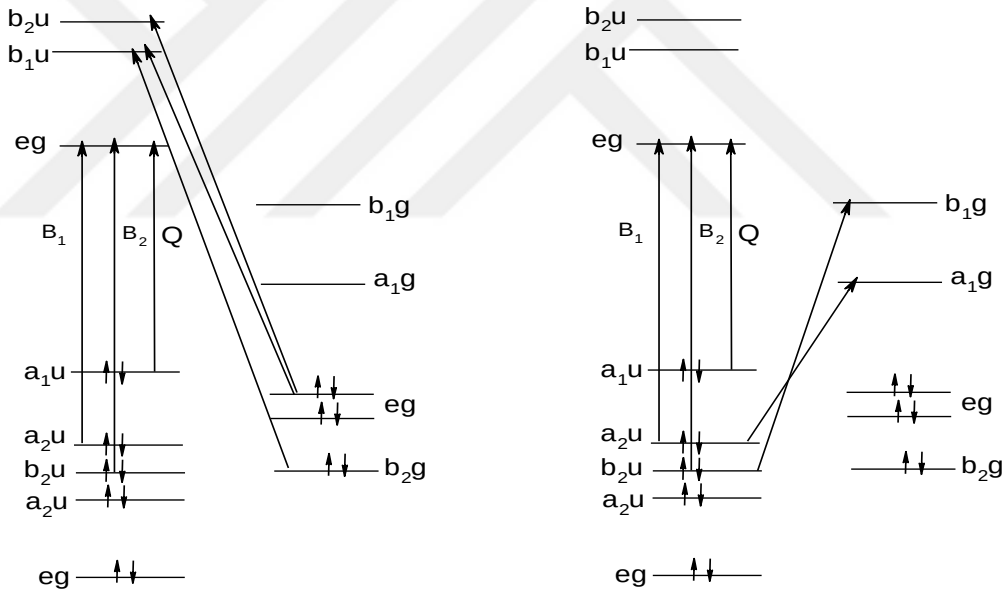
Ftalosiyeninlerin UV-Vis. spektrumlarında önemli karakteristik bantlardan birisi de Soret (B bandı) bandıdır. 300 nm civarında görülen bu band derin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir.



Şekil 2.16. (a) Metalsiz ftalosiyenin için beklenen UV-vis spektrumu (b) D_{4h} simetrisindeki metaloftalosiyenin için beklenen genel UV-vis spektrumu.

Schaffer tarafından geliştirilmiş Hückel hesaplarından faydalanılarak standart 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) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişiyle Q-bandı absorpsiyonu oluşur.

Düzlemsel metal içeren ftalosiyaninlerin D_{4h} simetrisine göre daha düşük D_{2h} simetrisiyle metallsiz ftalosiyaninin LUMO yörüngesi Q_a ve Q_b durumlarını oluşturur ve Q-bandı ikiye bölünür. Tetrabütülamonyumhidroksit gibi kuvvetli bir baz kullanılarak metallsiz ftalosiyanin protonları uzaklaştırılıp D_{4h} simetrisinde Pc^{2-} anyonu oluştuğunda Q-bandının ikiye ayrılması gözlenmez. Metalli ftalosiyaninlerin Q-bandının yeri de merkez metal iyonuna ve bağlı sübstitüentlere göre değişebilir.



Şekil 2.17. Ftalosiyaninlerin UV-vis spektrumlarında Q ve B bantlarına neden olan elektronik geçişler.

Çözücü derişimi ve polaritesine göre UV/Vis spektrumunda farklılıklar oluşabilir. Genel olarak metalli ftalosiyaninlerin 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 durum ftalosiyanin kompleksinin agregasyona

uğradığını gösterir. Bakır ftalosiyanın türevlerinin çeşitli çözücülerde alınan spektrumları agregasyonun *diklormetan* < *piridin* < *1-bütanol* < *etanol* < *metanol* sıralamasıyla arttığını gösterir. Konsantrasyon azaltıldığında ($K < 10^{-5} M$) yalnız monomer yapısı vardır ve iki absorpsiyon bandından 700 nm civarında görülen band şiddetli görülmektedir. Konsantrasyonun arttığı durumda ise agregasyonu getirdiğinden dimer, trimer gibi oluşumlar sonucunda 600 nm civarındaki bandın şiddeti artarken diğeri azalır. Birçok periferel süstitüsyonun Q-bandının konumuna etkisi azdır. Fakat süstitüentler benzen halkalarıyla π -yörünge sisteminin uzamasına neden olursa Q-bandı değişebilir. Bu yüzden, naftalosiyanınlerin (NPc) Q-bandları 90 nm, antrosiyanınlerinki ise 170 nm kadar kırmızıya kayar[50,51]. Periferel olmayan süstitüsyonda elektron verici gruplar (amino, alkoksi, fenoksi, feniltiyo) elektronik spektrumda absorpsiyon bandlarında batokromik kaymaya neden olmuştur [51].

Ftalosiyanın spektrumlarında gözlenen Q bandının merkezdeki metal iyonuna ve metal iyonu ile koordinasyona giren aksiyel konumdaki ligandlara karşı değişiklik göstermediği tespit edilmiştir. Tablo 2.1.'de substitüe olmayan Pc'lerin farklı metal iyonları ile elde edilen λ_{max} değerlerini göstermektedir.

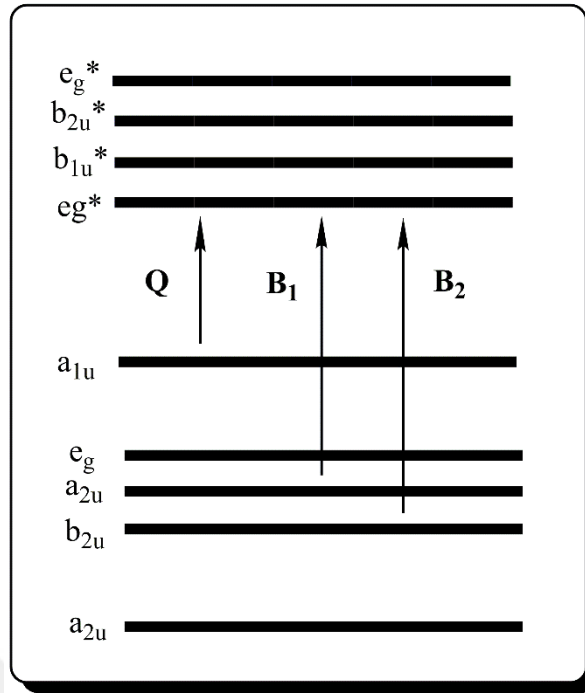
Tablo 2. 1. Substitüe olmayan Pc'lerin farklı metal iyonları ile elde edilen λ_{max} değerleri.

Metal Ftalosiyain	Q bandının λ_{max} Değerleri (nm)
Li ₂ Pc	651
FePc	637
Co(II)Pc	638
[(CN ⁻) ₂ Co(III)Pc] ⁻	656
NiPc	652
ZnPc	657

Bu absorpsiyon pik değerinde (Q-bandı) kompleks üzerinde çok büyük değişiklikler bile olsa yerinde çok fazla bir değişim olmamaktadır. Metal iyonu çevresindeki elektron yoğunluğunu etkileyen aksiyel ligandında geçişlerde çok küçük bir etkisi mevcuttur. Bütün bu açıklamalardan yola çıkarak Q bandının ligand içindeki

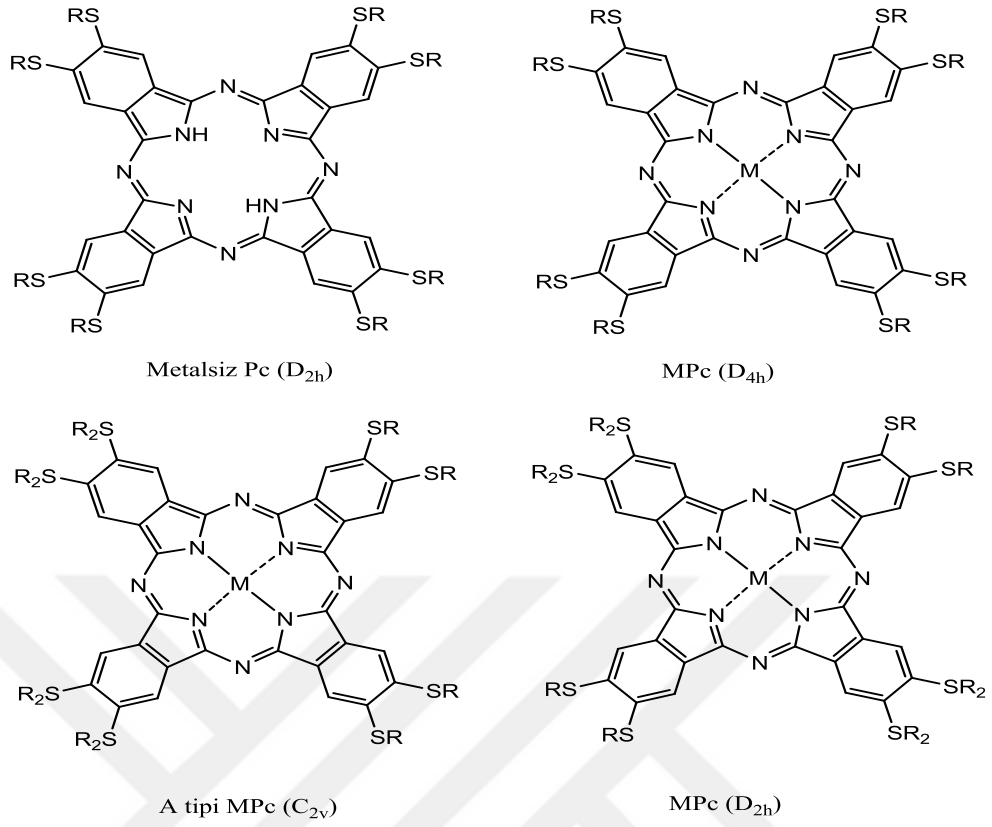
elektronik geçişlerden kaynaklandığı ve merkezdeki metal iyonunun bu geçişlerde çok küçük bir etkisinin olduğu anlaşılmaktadır. Daha da ötesinde, Q bandının yeri ve yoğunluğu üzerine çok küçük bir etkisi olurken, ftalosiyanin halkasındaki fonksiyonel grupların değiştirilmesi porfirinlerde olduğu gibi spektrumlarda aynı etkiyi göstermez. Geçişler süstitüentlerdeki farklılıklardan çok fazla etkilenmezler [52].

Aksine, soret bandı ftalosiyanin yapısındaki değişikliklere karşı daha fazla hassastır. Bu durum muhtemelen simetriden ve moleküler orbitallerin değişiminden kaynaklanmaktadır. Ftalosiyaninlerin elektron yoğunluklarında değişmelerin meydana gelmesi soret bandının dalga boyunda kaymalar olmasına ve absorpsiyon şiddetinde değişmelerin olmasına sebep olur. Ftalosiyaninler için, Q band absorpsiyonu a_{1u} simetrlili HOMO orbitallerinden eg simetrlili LUMO orbitaline geçişin sonucudur. Bu arada, Soret veya B bandı da a_{2u} ve b_{2u} simetrlili HOMO dan LUMO orbitaline geçişini göstermektedir. Soret bandı aslında B_1 ve B_2 olmak üzere yaklaşık aynı enerjide iki bileşen şeklindedir ve spektrumlarda geniş bir band olarak gözlenir. Şekil 2.18.'den anlaşılaçağı üzere a_{1u} ve a_{2u} HOMO orbitalleri arasında büyük bir enerji boşluğu vardır. Bu boşluk Q bandının ayrılmasına sebep olmaktadır. Bu arada porfirinler için a_{1u} ve a_{2u} orbitalleri dejeneredir. Bu Q ve B banları arasında yoğun bir etkileşime yol açar. Bu yüzden spektrumlarında boş izole bir bant görülmez [52].

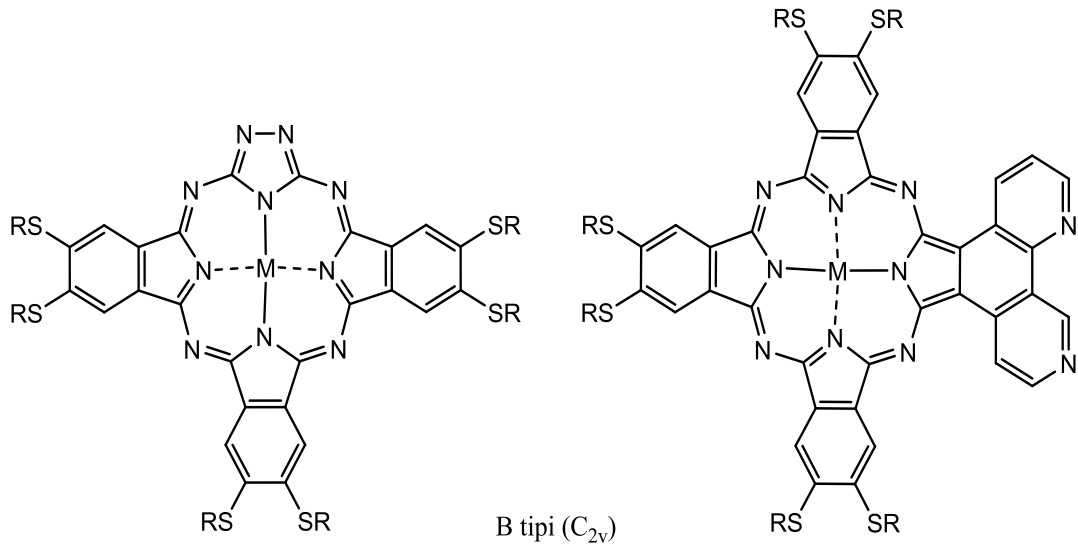


Şekil 2.18. Ftalosiyanimler için elektronik geçişlerinin gösterimi.

Gouterman'ın dört orbitalli LCAO modeli gerek metal porfirinler gerekse metalli ftalosiyanim komplekslerin spektrumlarını açıklamak için önemli bir kullanım alanına sahiptir. Gouterman modeli aynı zamanda Hünkel teorisiyle porfirin ve ftalosiyanim halkasının yapısını açıklamak için $18-\pi$ elektron sisteminde kullanılmaktadır [15,53]. Ftalosiyanimlere baktığımızda, MPc oluşurken benzen halkaları ve aza bağlarının katılması ile HOMO da dejenerasyona yol açar. Bu da $1a_{1u}$ ve $1a_{2u}$ orbitallerinin ayrılması anlamına gelir. Bu ayrılma sonucunda Q bandı 670 nm de ve B bandı da 320 nm civarında çıkar. Şekil 2.19. ve 2.20.'de simetrik, antisimetrik ve merkez konumuna göre simetrik olmayan süstitüe metalli ftalosiyanimlerin farklı bir geometrik simetri modellerine sahip oldukları anlaşılmaktadır. Bu farklılık UV-Vis absorpsiyon banlarının elektronik yapısını önemli ölçüde etkilemektedir [15,53–57].

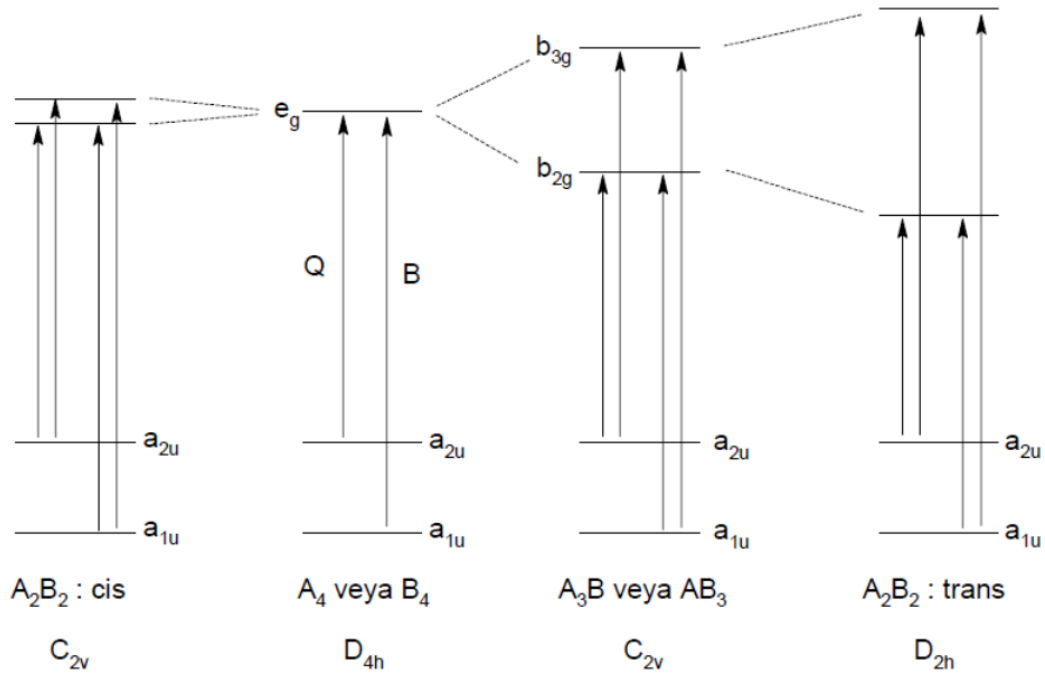


Şekil 2.19. Metalli ve metallsız ftalosiyanınların simetri türleri.



Şekil 2.20. Simetrik olmayan metalli ftalosiyanınların simetri türleri.

Simetrik süstitüe metalli ftalosiyaninler gibi D_{4h} simetrisine sahip makro moleküllerde tek bir Q ve B bandı gözlenmektedir. Çünkü LUMO dejenere durumdadır. Q ve B bandları en yüksek ve devamındaki en yüksek enerjili seviyeden LUMO'ya geçiş ile meydana gelir. Metalsiz ftalosiyaninlerde D_{4h} simetrisi D_{2h} simetrisine dönüştüğünde Q bandında açık bir şekilde Q_x - Q_y şeklinde yarıma gözlenir. Makro halkanın indirgenmesi LUMO nun dejenerasyonunu ortadan kaldırır ve Q bandının yarılmasına sebep olur. Aynı şekilde merkez konumuna göre asimetrik olan substitüe ftalosiyaninlerin görünür bölge spektrumunda da yarıma Q bandında gözlenmektedir. Bunun nedenin simetrinin D_{4h} dan C_{2v} (B tipi) ye dönüşmesiyle makro halkanın merkezinin daha düşük simetriye sahip olmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Benzer etkiler A tipi C_{2v} simetrisindeki porfirazinlerde de gözlenmektedir. Ayrıca porfirazinler oldukça geniş Q bandı göstermektedir. Şekil 2.21.'de çeşitli ftalosiyanin türlerinin enerji diyagramı gösterilmiştir [15,53].



Şekil 2.21. Çeşitli ftalosiyanin türlerinin enerji diyagramı.

Hoffman'a göre trans-porfirazinlerin D_{2h} simetrisinde olması LUMO larda yarılmalara sebep olur ve porfirazinin x ve y konumlarında farklı süstitüentlerin

bulunmasında oldukça büyük Q Bandının yarılmaya yol açar. Fakat C_{2v} simetrikli porfirazinlerde tek bir Q bandı gözlenir. Bu da dejenerasyonun olmadığı anlamına gelir. x ve y konumundaki grupların aynı olması muhtemelen LUMO daki dejenerasyonu etkilemez ve tek bir Q bandının gözlenmesine yol açar. Fakat metalsiz cis-porfirazinlerde Q bandında yarıma gözlenir. Metalli porfirazinlerde ise Q bandında yarıma gözlenmez [58]. Muhtemelen, onların etkisi porfirazin π elektronlarının beş üyeli şelat halkasına kaymaları ile açıklanabilir. Diğer bir olasılıkta sülfürlere bağlı metal iyonlarının porfirazin halkasına elektronların göç etmesini engellemesidir.

Ftalosiyanimlerde UV-vis spektrumlarında yük transfer (CT) geçişleri gözlenmektedir. Bu geçişler, d^0 ve d^{10} dizilimine sahip metalleri içeren ftalosiyanim türlerinde gözlenir. Yük transfer geçişleri, ftalosiyanim π -halka orbitalleri ve metal orbitalleri arasındaki ligandan metale yük transfer geçişleri(LMCT) ve metalden liganda yük transfer geçişlerinden(MLCT) kaynaklanan uyarılmalar ile meydana gelir. Yük transfer geçişlerine ait bantların yönleri ve enerjileri, metal merkezinin hem spinine hemde oksidasyon basamağına bağlı olarak değişir. Bu bantlar, 450 ve 600 nm arasında görünür bölgede gözlenebilir. Ayrıca, 700 ve 1500 nm arasında Q-bandının yanında da ortaya çıkabilir.

Farklı solventlerde çözünebilen ftalosiyanimlerin sentezi, NMR ölçümlerinin yapılabilmesini sağlamıştır. Metalsiz ftalosiyanimlerin 1H -NMR spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki $18-\pi$ elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanim çekirdeğindeki $-N-H$ protonlarının TMS'den daha kuvvetli alanda görülmesidir [58].

Ftalosiyanimler 1H -NMR spektrumlarında makrosiklik π sistemden dolayı geniş diamanyetik halka akımı gösterir. Ftalosiyanimlerde aromatik halkanın pikleri düşük alanda görülür. İlave edilen aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana kayar. Yüksek alana kayma protonların mesafesine ve relatif pozisyonuna bağlı olarak değişmektedir. Düzlemsel ftalosiyanimlerin 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 önlenabilir [59].

Ftalosiyanınlar gibi kararlı IR absorplayabilen boyalar önemlidir ve 800–1100 nm aralığındaki dalgaboylarında ışık oluşturan ucuz yarı iletken lazerlerden gelen ışığı absorplama yetenekleri sayesinde teknolojik olarak önemlidirler. Ftalosiyanınların FT-IR spektrumlarında görülen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması sebebiyle, bütün piklerin karakterize edilmesi güçleşmektedir [60]. H₂Pc ve MPc'lerin FT-IR spektrumları arasındaki farklar çok iyi bilinmemektedir. Önemli bir farklılık, ftalosiyanın iç kısmındaki –NH titreşimleri ait piklerdir.

Ftalosiyanınların kütle spektrumlarına bakarak, molekül iyonların stabilitesi ve moleküler parçalanma ürünleri hakkında bilgi edinilebilir. Genel olarak MPc'lerin spektrumları başlıca $[M(Pc)]^+$ ve $[M(Pc)]^{2+}$ moleküler iyonlarını gösterirler. M=Pt(II), Zn(II), Co(II), Cu(II) ve Ni(II) olduğundan metalin ayrılması ve ftalosiyanın molekülünün parçalanması temel işlem kabul edilmez. Fakat M=Mn(II) olduğunda parçalanma söz konusudur ve $[Mn(Pc)]^+$ ve $[Mn(Pc)]^{2+}$ olmadığı da görülmektedir.

2.3.4. Ftalosiyanınların manyetik özellikleri

Birbirine komşu radikal konumları olan polimerler veya birçok organometalik kompleksleri içeren birçok sistem incelenmiştir. Bazı paramanyetik metalli ftalosiyanınların katı fazlarında ferromanyetik molekül içi etkileşimler görülmüştür. MnPc'in β -kristal şekli kritik sıcaklığın üstünde yalnız paramanyetik özelliği gösteren bir ferromanyettir. MnPc ve tetrasiyanoeten ferromanyetik yük aktarım kompleksi oluşturabilir [61].

β -CuPc'in kristal yığınlarındaki tek boyutlu manyetik etkileşimler Lee ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [62]. Diklorometan kristallendirme çözücüsü olarak kullanıldığında elde edilen kristal şeklindeki ftalosiyanın sandviç komplekslerinde de tek boyutlu ferromanyetik zincirlerin varlığı ispatlanmıştır. Sodyum metali ile

indirgenmiş ftalosiyaninler manyetik özellikler gösterir. Kısmen pirolizlenmiş MnPc, FePc ve CoPc de aynı özellikleri gösterir ve kritik sıcaklıkları genel olarak diğer organik sistemlerdekinden daha yüksektir.

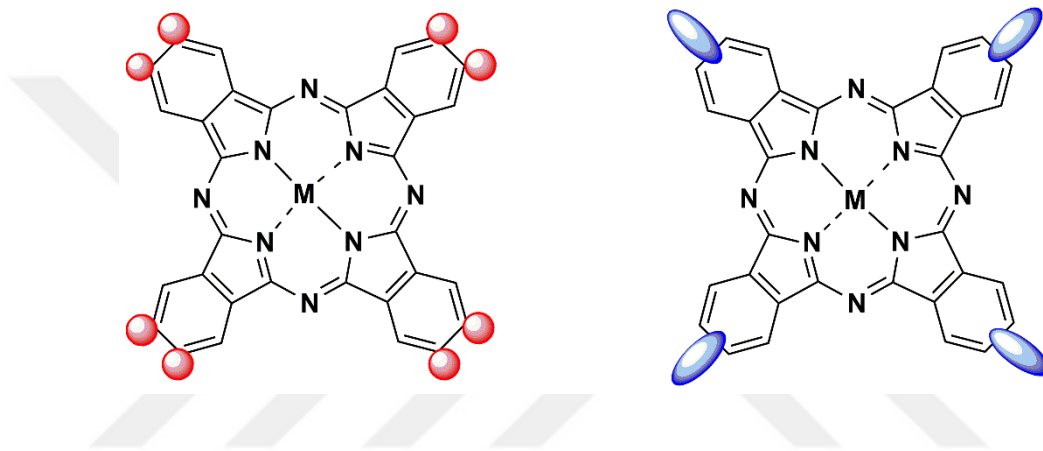
2.3.5. Ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemleri

Ftalosiyaninlerin ve türevlerinin sentezlenmesinde yapılan ilk çalışmalardan bugüne kadar çeşitli sentez yöntemleri geliştirilmiştir. Çeşitli o-disüstitüe benzen türevleri metalsiz ftalosiyaninlerin elde edilmesinde başlangıç maddeleri olarak kullanılır. Ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) genel olarak en çok kullanılan başlangıç maddelerinden biridir. Metalsiz ftalosiyaninlerin sentezinde amil alkol veya 2-(dimetilamino) etanol gibi hidrojen verici solventler kullanılabilir. 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 [63].

Metalsiz ftalosiyaninlerin eldesinde alkali ve toprak alkali metaller kullanılabilir. Alkali ve toprak alkali ftalosiyaninler asitlere karşı hassastırlar ve kolayca asit protonuyla yer değiştirirler. Asitle muamele sonucu merkezdeki metal iyonu ayrılır ve yerine protonlar geçer. Metalli ftalosiyaninlerin çoğu, halka oluşumu için yönlendirici (template) olarak metal iyonu kullanılmasıyla ftalonitrilden veya diiminoizindolin türevlerinden direkt olarak hazırlanabilir. Reaksiyon koşulları sadece makrosiklik halkanın periferel pozisyonundaki süstitüentlerden değil metale bağlı olarak da değişebilir. Bakır(II) asetat veya çinko(II) asetat gibi bir metal tuzu ve üre gibi bir azot kaynağı ile birlikte ftalikanhidrit ya da ftalimit de sentezler için başlangıç maddesi olarak kullanılabilir. Metalsiz ya da lityum ftalosiyaninler ile uygun bir metal tuzu arasındaki reaksiyonlar ile birçok metalli ftalosiyanin elde edilmiştir.

2.3.5.1. Simetrik ftalosiyaninler ve sentez metodları

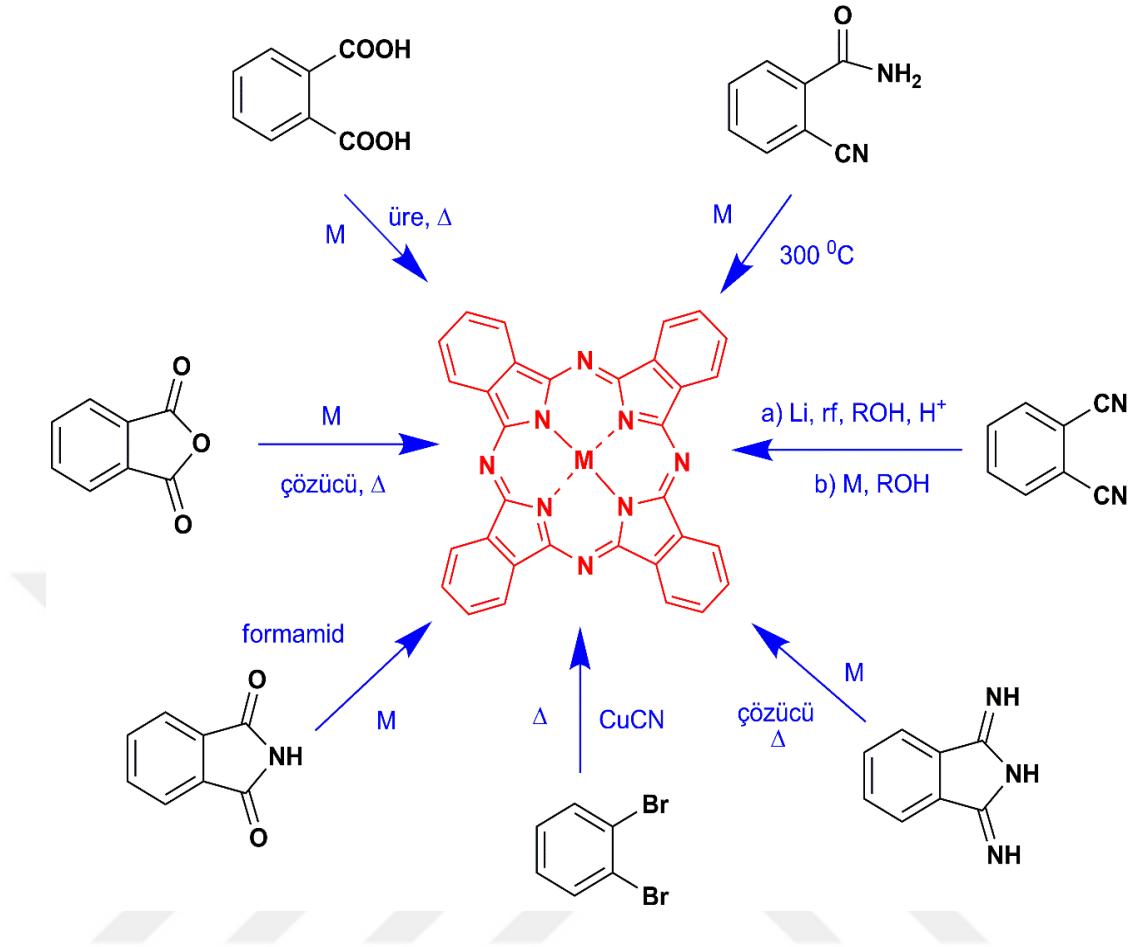
Ftalosiyanin halkasındaki dört benzopirol grubuna bağlı bulunan substitüentlerin aynı olduğu durumlarda yapı simetrik olarak adlandırılır (Şekil 2.22). Tetra süstitüe ftalosiyaninler izomer karışımı olduğundan dolayı her bir izomer yapının tamamen simetrik olduğu söylenemez ancak yapı simetrik tetra süstitüe ftalosiyanin olarak adlandırılır. Fakat okta süstitüe ftalosiyaninlerde yapı tamamen simetriktir.



Şekil 2.22. Simetrik ftalosiyaninlerin şematik gösterimi.

Simetrik ftalosiyaninler elde edilirken öncelikle seçilecek fonksiyonel grubu belirlenir. Uygun fonksiyonel grup bağlı ftalonitriller siklotetramerizasyon metodu kullanılarak simetrik ftalosiyaninler elde edilir.

Metal içeren ftalosiyaninler ftalonitril veya bunun substitüsyon ürünleri ile metal veya metal tuzlarının reaksiyonu ile, ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların substitüsyon ürünlerinin, inert çözücü içinde amonyum molibdat katalizörü ile birlikte metal veya metal tuzu ve üre ile olan reaksiyonu ile, o-dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin reaksiyonları ile, metalsiz ftalosiyaninlere metal ilavesi veya metalli ftalosiyaninlerin uygun şartlarda merkezdeki metalin başka bir metalle yer değiştirmesi gibi yöntemler ile sentezlenebilirler (Şekil 2.23) [64].



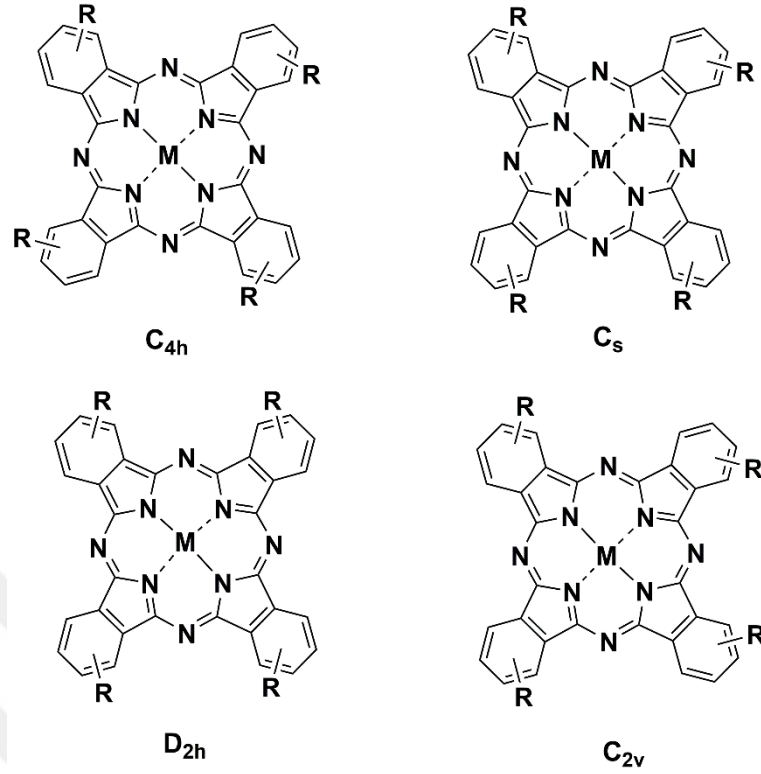
Şekil 2.23. Metalli ftalosiyenin temel başlangıç maddelerinden eldesi.

Periferal süstitüe ftalosiyeninler 4-süstitüe ftalonitrillerin kullanılmasıyla sentezlenirken, non-periferal süstitüye ftalosiyeninlerde ise başlangıç maddesi olarak 3-süstitüe ftalonitril türevleri kullanılır. Benzopirol ünitesi üzerinde süstitüenti olmayan H_2Pc ve MPc genellikle pek çok organik çözücüde çözünmezler (aksiyel olarak süstitüe olmuş ftalosiyeninler ve bazı Li_2Pc , $MgPc$ dışında). Bu ftalosiyeninler sadece derişik sülfürik asit içerisinde protone olmuş halde veya yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücüde ısıtılarak çözünebilirler. Ftalosiyeninlerin çözünlüğü, ftalosiyenin halkasındaki periferal ($p=2,3,9,10,16,17,23,24$) ve non-periferal ($np=1,4,8,11,15,18,22,25$) konumlarına süstitüentlerin bağlanması ile büyük oranda artırılır.

Süstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltarak yapının çözücü içerisindeki çözünlüğünün artmasını sağlarlar. Halkanın uygun süstitüent

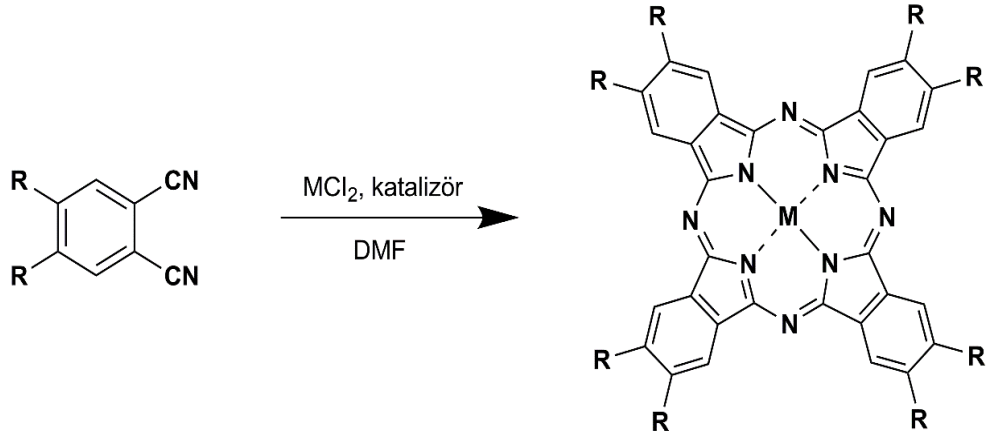
gruplar ile sübstütüsyonu sonucu sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyanınların elektronik özellikleri değiştirilebilir. Kullanılacak uygulama alanına göre, sübstütüe ftalosiyanınlar istenen sübstütüentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilirler. Sübstütüe ftalosiyanınların sentezi için iki temel metod vardır. Bunlar ftalosiyanın halkasına sübstütüsyon ve uygun sübstütüe başlangıç maddesinin (genellikle ftalonitril ve türevleri) kondenzasyonu metodlarıdır. İlk metotta, sübstütüe edilmemiş ftalosiyanınların sırasıyla 20-30% dumanlı sülfürik asit veya klorosülfonik asit ile sülfolanması [65], veya klorosülfolanmasında [66] başarıyla uygulanmakla beraber istenilen ürünün saflaştırılması ve elde edilmesi çok zordur. Bunun sebebi farklı oranlarda sübstütüsyona sahip izomerik kompleks karışımların meydana gelmesidir.

Periferal yada non-periferal pozisyonlara farklı sübstütüent grupların bağlanması ile istenilen ürünlerin sentezlenebildiği ftalonitril bileşikler bu yüzden tercih edilmektedir. İlk metoda göre çok az da olsa tetrasübstütüe ftalosiyanın bileşiğinin yapısal izomerleri oluşmaktadır. 3- pozisyonuna mono sübstütüsyon sonucu (C_{4h}) 1,8,15,22-, (D_{2h}) 1,11,15,25-, (C_{2v}) 1,11,18,22- ve (C_s) 1,8,18,22-tetrasübstütüe kompleksleri oluşurken 4- pozisyonuna mono sübstütüsyon sonucu (C_{4h}) 2,9(10),16(17),23(24)-, (D_{2h}) 2,10,16,24-, (C_{2v}) 2,9,17,24- ve (C_s) 2,9,16,24- tetra sübstütüe komplekslerinin izomer karışımı oluşur. Bu dört izomer karışımını izole etmek çok zor olmasına karşın HPLC gibi kromatografik teknikler kullanılmasıyla mümkün olabilir. Tetra sübstütüe ftalosiyanın bileşiklerinin yapısal izomerleri hem α - hemde β - pozisyonu için 12.5 % (C_{4h}), 12.5 % (D_{2h}), 25.0% (C_{2v}) ve 50.0 % (C_s) izomer karışımı oranına sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.24) [67,68]. C_{4h} izomeri diğer izomerlere göre daha düşük çözünürlüğe sahip olmasından dolayı saf olarak elde edilmesi daha kolaydır [69]. Bu izomerler kristal düzeni olumlu yönde etkileyerek çözünürlüğü artırır. Fakat çok düzenli ve hacimli malzeme ya da ince film oluşumun istenildiği durumlarda izomer varlığı bir dezavantaj oluşturabilir. İzomerik karışımlar 4-terciyer-bütıl ftalonitril gibi asimetrik başlangıç maddelerinin sikloteramerizasyonu sonucunda oluşur. Bunun aksine, simetrik 3,6- ve 4,5-disübstütüye ftalonitrillerden tek izomerden oluşan sübstütüye ftalosiyanın ürünleri elde edilir [70].



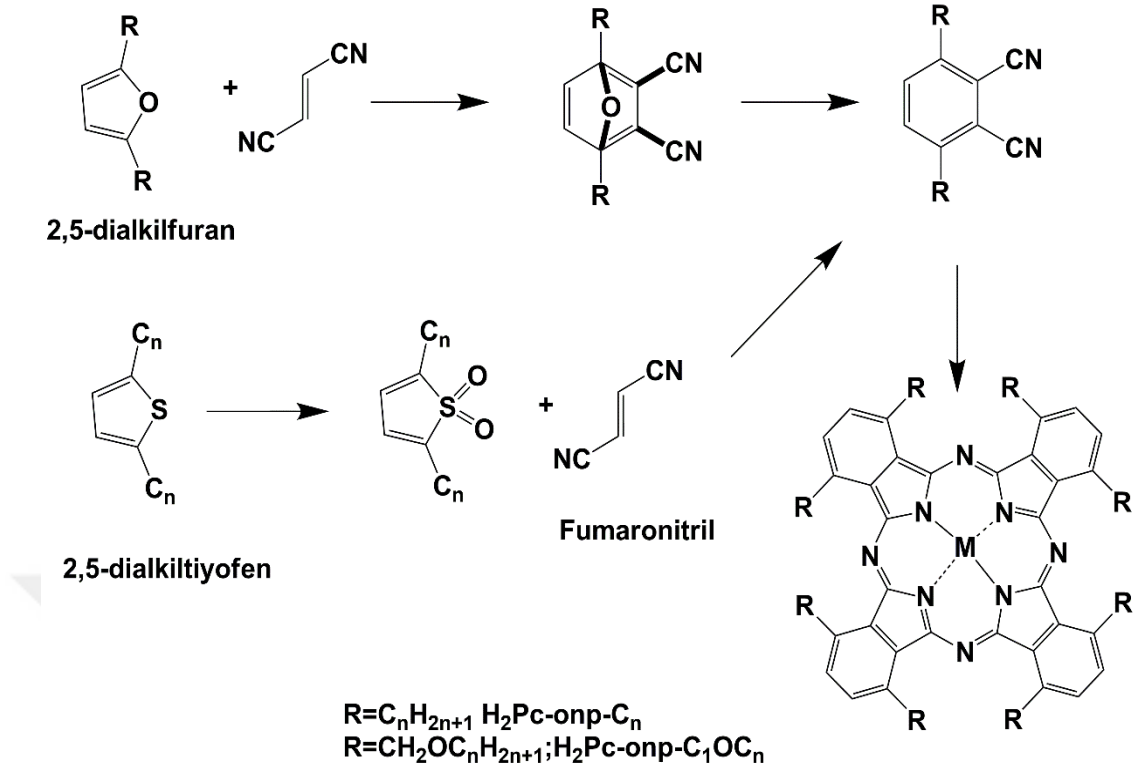
Şekil 2.24. Tetrasübstitüe ftalosiyenin yapısal izomerleri.

Başlangıç maddesine bağlı olan fonksiyonel grupların konumuna bağlı olarak 1,4,8,11,15,18,22,25-(non-periferal) veya 2,3,8,10,16,17,23,23-(periferal) okta sübstitüe ftalosiyenin bileşikleri elde edilebilir. Oktasübstitüe ftalosiyeninlerin sentezindeki en önemli avantaj tetra sübstitüe ftalosiyenlere göre daha az ve saf izomer oluşumu dolayısıyla saflaştırılma işlemlerinin daha kolay olmasıdır. Okta sübstitüe ftalosiyeninler, 4,5-disübstitüe ftalonitrillerin siklotetramerizasyonları ile elde edilebilirler. Okta sübstitüe ftalosiyeninler özellikle likit kristal [71] ve non-lineer optik [72] uygulamalarında kullanılmaktadırlar (Şekil 2.25).



Şekil 2.25. 4,5-disübstütüe ftalonitrilden oktasübstütüe ftalosiyeninlerin sentezi.

Sıvı kristal özellik gösteren non-peripheral okta-alkil-sübstütüe ftalosiyeninlerin sentezi Cook ve grubu tarafından geliştirilmiştir. Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller uygun 2,5-dialkil furan ya da tiyofen kullanılarak sentezlenir (Şekil 2.26). Anahtar reaksiyon fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonudur. Tiyofen yolu basit MPc-onp- C_n ' lerin sentezi için çok daha etkilidir fakat furan yolu daha esnektir, bu yöntem fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir. Asimetrik ftalosiyenin sentezinde de bu yol kullanılabilir. Furan yolu sıvı kristal MPc-onp-COC_n serisinin hazırlanmasında da kullanılmıştır [73,74].

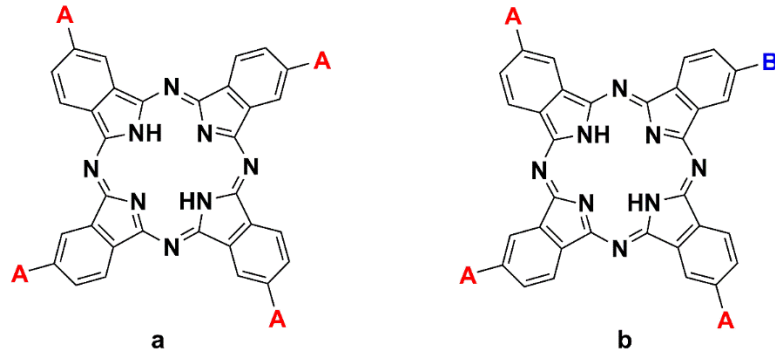


Şekil 2.26. Non-periferel okta-sübstitüye ftalosiyeninlerin sentezi.

2.3.5.2. Asimetrik ftalosiyeninler ve sentez metodları

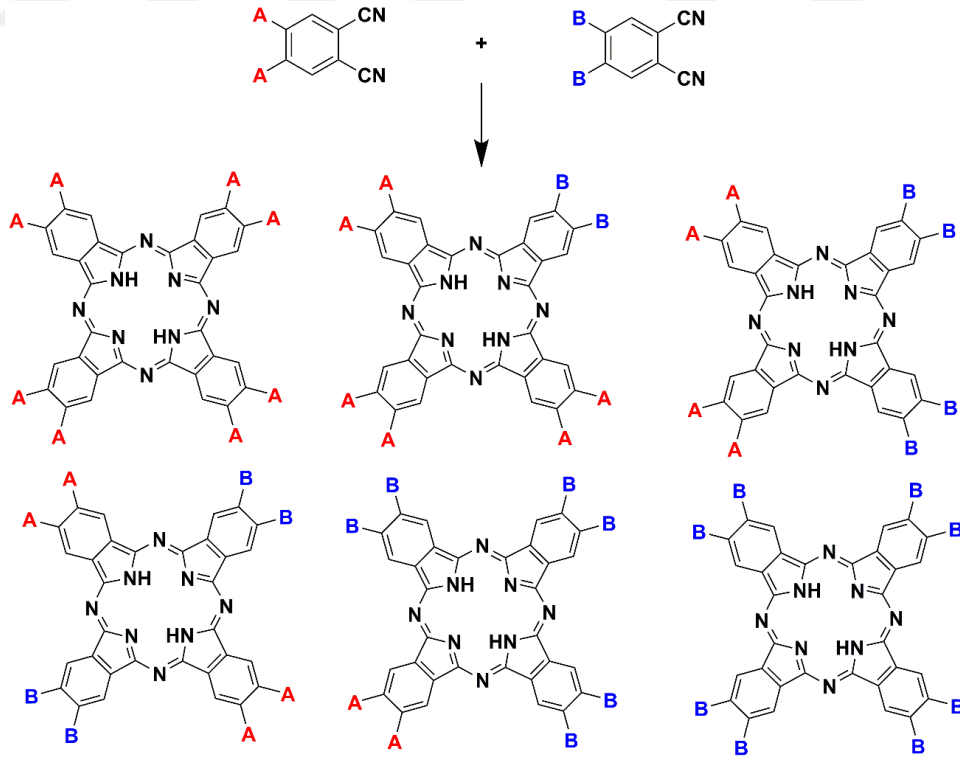
Ftalosiyenin halkasına bağlı olan sübstitüentlerin değişiklik gösterdiği durumlarda yapı asimetrik olarak adlandırılır (Şekil 2.27). Aşağıda sadece periferel pozisyon için asimetrik ftalosiyeninler çizilmiştir.

Asimetrik ftalosiyeninler periferel olduğu gibi non-periferel de olabilirler. Bunun yanında başlangıç ftalonitril maddelerinden birisi periferel diğeri non-periferel pozisyonda sübstitüent içeriyorsa sentezlenen asimetrik ftalosiyeninde izomer sayısı artacaktır [75]. Bu tür asimetrik ftalosiyeninler kendi kendilerine düzenlenme özelliklerinden dolayı son yıllarda ilgi çekmeye başlamıştır.



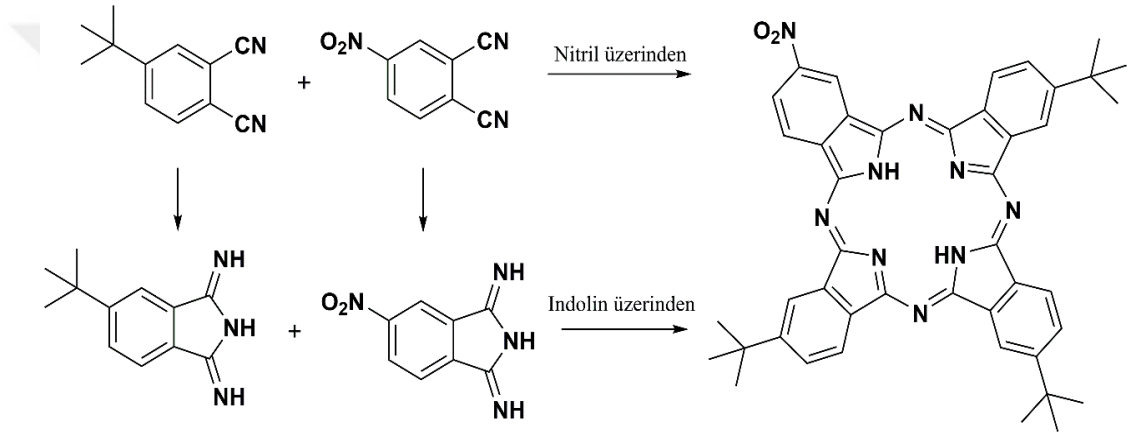
Şekil 2.28. (a) Tetrasüstitüe simetrik ftalosiyenin (C_{4h} izomeri), (b) Asimetrik süstitüe ftalosiyenin.

Bu yöntem iki farklı süstitüe ftalonitrilin veya diisoiminoindolinin istatistiksel kondenzasyon reaksiyonuna dayanmaktadır. İki farklı ftalonitril kullanıldığında teorik olarak 6 farklı ürünün ortaya çıkması mümkündür (Şekil 2.29). İstatistiksel kondenzasyon yöntemi ile sentezlenen ve kromatografik yöntemlerle saflaştırılan bu tür yapılara ait çok az örnek bulunmaktadır [77].



Şekil 2.29. İstatistiksel yöntemle asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi.

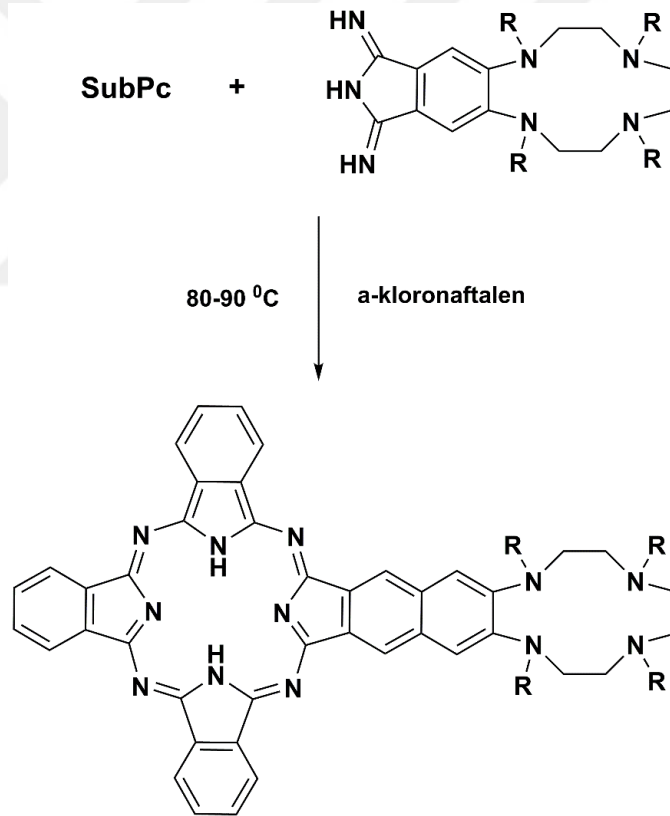
Asimetrik türlerin sentezinde iki başlangıç maddesinin birbirine göre oranları kontrol edilerek istenilen yapı yüksek verimle elde edilebilir. Bu tür reaksiyonlarda stokiyometri önemli rol oynar ve genellikle 3:1 molar oranlarda ürün isteniyorsa bir reaktanın aşırısı kullanılır. Böylece, kullanılan bir ftalonitril türevi fazlalığından dolayı büyük miktarda ftalosiyanın oluşmasına rağmen, istenilen A₃B formundaki asimetrik ftalosiyanın sentezlenmiş olur. İstenilen asimetrik ftalosiyanın, standart kromatografi teknikleriyle reaksiyon karışımından ayrılabilir. Mononitro tri-t-butil ftalosiyanın(A₃B) bu yöntemle sentezi yapılan asimetrik ftalosiyanınlere örnek olarak verilebilir (Şekil 2.30).



Şekil 2.30. Asimetrik AB₃ ftalosiyanın sentezi.

Cook ve çalışma arkadaşları, 3,6-disübstitüe ftalonitril (A) ile diğer bir ftalonitrili (B) 9:1 oranında kullanarak yeni asimetrik ftalosiyanın sentezini gerçekleştirmişlerdir[78]. Bu oran simetrik (A₄) ürününün miktarını artırıp asimetrik (A₃B) ürününün miktarının azalmasını sağlamıştır. Ayrıca diğer çapraz kondenzasyon ürünlerinin oluşmamasını ve istenilen asimetrik yapının saflaştırılmasını kolaylaştırmıştır. Bu oran B'nin ftalosiyanine dönüşüm hızının A'dan daha fazla olması durumunda oldukça kullanışlıdır, çünkü birden fazla B sübstitüenti taşıyan ürünün oluşması ihtimalini de azaltılmış olur. Bununla beraber olası ftalosiyanınlerin sayısını azaltmanın bir diğer yoluda, 3,6-pozisyonunda makrohalkanın agregasyonunu azaltacak hacimli sübstitüentler taşıyan A maddesi ile hacimli gruplar içermeyen B maddesini kullanmaktır [79].

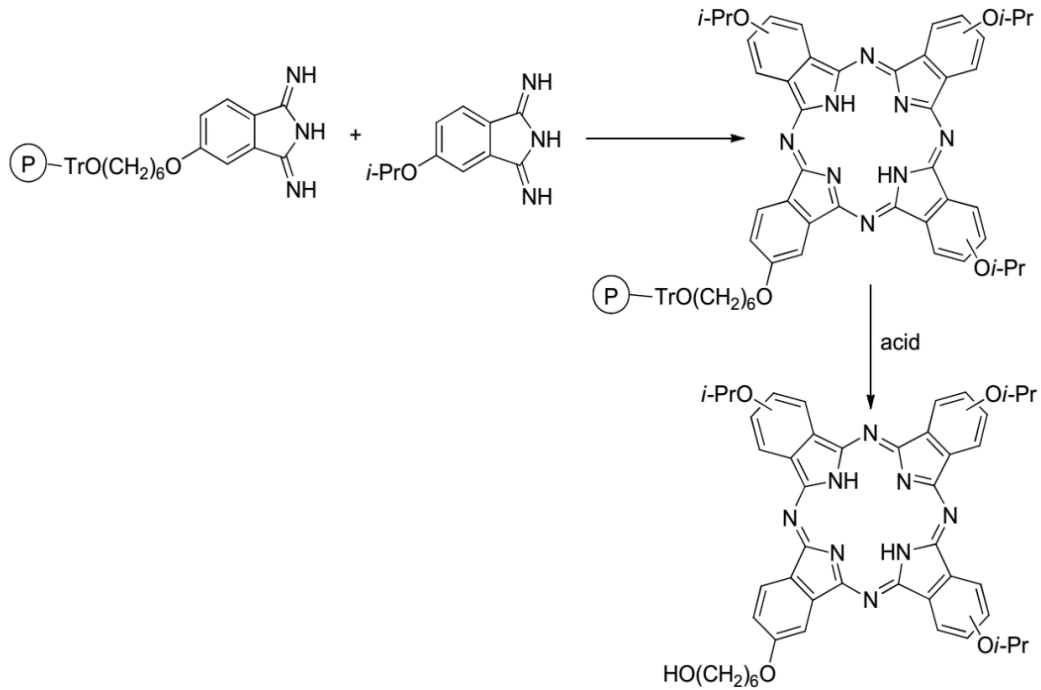
Asimetrik ftalosiyaninlerin hazırlanmasında diğer bir yöntem ise subftalosiyanin yaklaşımıdır. Subftalosiyaninler, asimetrik süstitüe ftalosiyaninlerin eldesinde önemli başlangıç maddeleridir [80]. Bor halojenürlerin ftalonitriller ile kondenzasyonu sonucu, bor atomunun üç tane ftalonitril ile halkalaşması sonucu meydana gelen subftalosiyaninin [81] bir diiminoizoindolin türevi ile reaksiyonu sonucu elde asimetrik ftalosiyaninler elde edilir. Subftalosiyanin ile birlikte farklı süstitüe grup içeren diiminoizoindolin türevinin fazlası alınarak, dimetilsülfoksit: α -klornaftalen (2:1) karışımında 80-90°C’ de karıştırılması sonucu asimetrik ftalosiyanin elde edilir. Subftalosiyaninlerin tetraaza halka veya monoaza taç eter grubu içeren iminoizoindolinin reaksiyonu bu yönteme örnek olarak verilebilir (Şekil 2.31)



Şekil 2.31. Subftalosiyanin üzerindeki asimetrik ftalosiyanin sentezi.

Diğer asimetrik ftalosiyanin sentez yöntemi ise fonksiyonel grup içeren bir ftalonitril ile farklı fonksiyonel grup içeren uygun bir polimer zincirine bağlı bir ftalonitrilin

kondenzasyonundan elde edilen yöntemdir. Daha sonra oluşan ftalosiyanın bağlı olduğu polimerden ayrılarak simetrik ve asimetrik ftalosiyanın elde edilir. A₃B yapısındaki asimetrik ftalosiyanınların seçimli sentezi ile ilgili bu yöntem Leznoff ve Hall tarafından geliştirilmiştir [82] (Şekil 2.32). Bu metotda, bir diiminoizindolin veya ftalonitrilin (B) çözünmeyen bir polimere bağlanarak farklı bir diiminoizindolin (A) ile reaksiyonu gerçekleştirilir. Daha sonra ilk olarak simetrik ftalosiyanın (A₄) ardından hedeflenen asimetrik yapı polimer desteğinden kopartılır. Bu yöntemde verimler yaklaşık 20-25 % civarında olur. Bu yöntemde en önemli kısıtlama, kullanılacak olan ftalonitrillerdeki fonksiyonel grupların polimere bağlanıp daha sonra yine polimerden ayrılabilen gruplar olmasıdır. Ancak son yıllarda gerek katı-faz teknolojisindeki ilerlemeler ve gerekse pek çok katı fazın ticari olarak yaygın bir şekilde bulunabilmesi bu yöntem ile asimetrik ftalosiyanınların sentezinde oldukça ümit verici bir gelişme olmuştur.



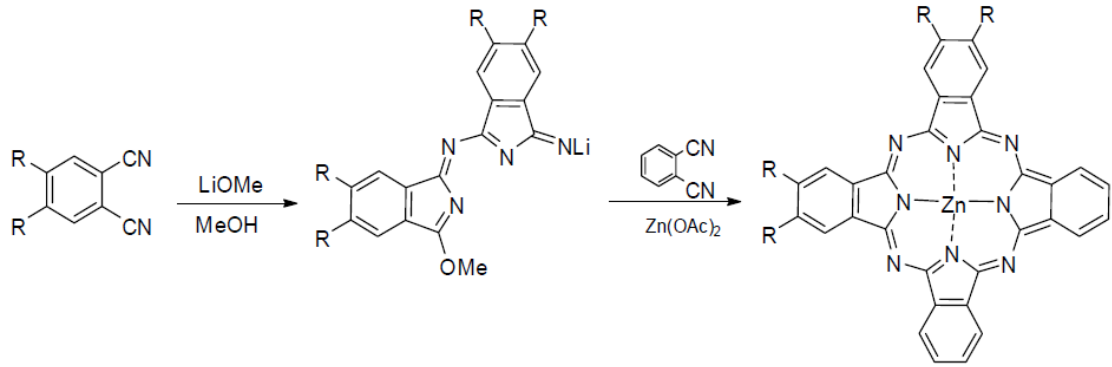
Şekil 2.32. Polimer destek yöntemiyle asimetrik süstitüe ftalosiyanın sentezi.

İstatistiksel kondenzasyon sonucu karışım halinde olan bir reaksiyondan A₂B₂ türü ftalosiyanınların ayrılması çok zordur. Bu yapıdaki asimetrikler A₂B₂ ve A₂B₂

gibi iki izomerin karışımı halinde bulunurlar ve bu iki izomer benzer çözünürlük özelliklerine sahip olduğu için kromatografide aynı fraksiyon olarak toplanırlar. Ancak son on yılda bu konu ile ilgili önemli çalışmalar yapılmıştır. 1990 yılında Young ve grubu, D_{2h} simetrisindeki bu tip ftalosiyaninlerin seçimli sentezi için patentli bir teknik denemiştir [83]. Ftalosiyanin bazlı merdiven şeklindeki polimerlerin hazırlanmasında, bu tür yapı taşları oldukça ilgi çekicidir. Bu yöntem, 1,3-diminoizindolin ve 1,3,3-trikloroizindolinin gibi iki farklı türevden bir baz ve indirgeme ajanı varlığında ılımlı şartlarda ftalosiyanin sentezini içermektedir. Çalışmayı yapan grup, bu indirgeyici kenetlenme reaksiyonunda, ftalosiyaninin % 50 gibi oldukça yüksek bir verim ile elde edildiğini ve sadece ABAB ürününün oluştuğunu göstermişlerdir.

Daha sonra farklı gruplar yine benzer reaksiyon şartlarında D_{2h} simetrisinde ftalosiyaninleri sentezlemiş ancak Young'un elde ettiği kadar yüksek bir verim (15-25 %) elde edememişlerdir [84]. Bu konu ile ilgili bir diğer çalışma, 1,3-diminoizindolin ve 1- H-izindol-1,3(2H)-ditiyon bileşiklerini 1:1 oranında içeren bir çapraz kondenzasyon reaksiyonudur. Bu reaksiyondan ABAB türü ftalosiyanin, diğer olası ftalosiyaninlerin yanında oldukça yüksek miktarda elde edilmiştir.

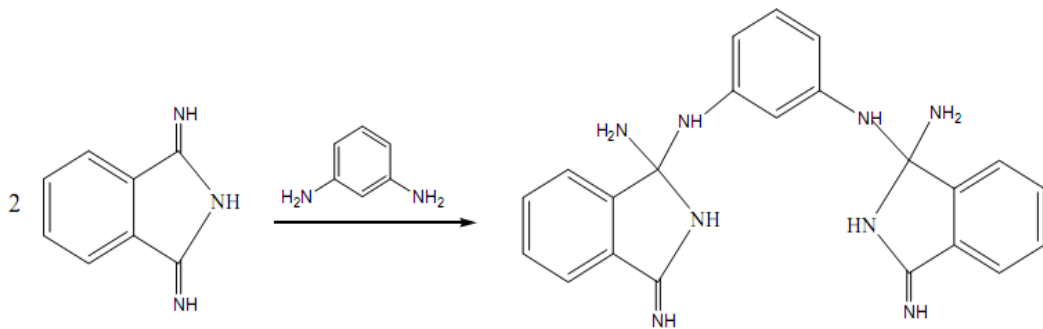
Leznoff ve çalışma arkadaşları yakın zamanda AABB türü asimetrik bir yapının sentezi için bir yöntem geliştirmiştir [85]. Bu yöntem, kolaylıkla izole edilebilen ve başka bir ftalonitril ile ılımlı şartlarda reaksiyon verebilen bir yarı ftalosiyanini içermektedir. Leznoff bu çalışmada 4,5-bis(3,3-dimetil-1-butil)ftalonitril ile lityum alkoksiti metanol içerisinde kaynatarak elde ettiği ara ürünü bir sonraki adımda ftalonitril ile tepkimeye sokarak AABB yapısındaki ftalosiyanini % 20 verimle sentezlemeyi başarmıştır (Şekil 2.33). Kobayashi'de 2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftil gibi köprülerle birbirine bağlı bis(ftalonitriller) kullanarak benzer şekilde komşu ftalosiyaninleri % 20-25 verimle sentezlemiştir [86].



Şekil 2.33. Komşu ftalosiyanın sentezi.

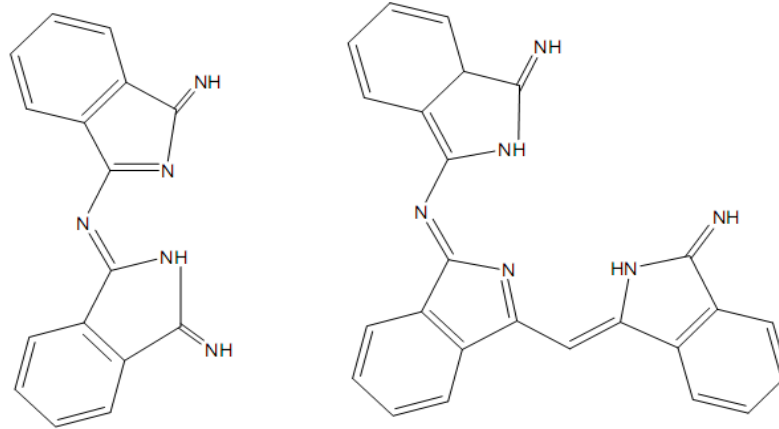
2.3.6. Ftalosiyanın oluşum mekanizması

Başlangıç maddelerinin ve uygulanan reaksiyon şartlarının farklılığı ve yüksek sıcaklık nedeniyle ftalosiyanın reaksiyon mekanizmalarını ayrıntılı olarak açıklamak zordur. Ftalosiyanın oluşumunda örnek olabilecek bir ara ürün; bir diamin bileşiğinin, 1,3- diiminoizindolin ile reaksiyonundan oluşan kararlı maddedir (Şekil 2.34). Bu mekanizma üzerinden yürüyen reaksiyonlarda ftalosiyanın elde etmek için metal-asetat eşliğinde imid-imid kondenzasyonu veya metalsiz olarak diğer bir amin bileşiği ile amino-imid kondenzasyonu ikinci basamak olarak meydana gelir [87].



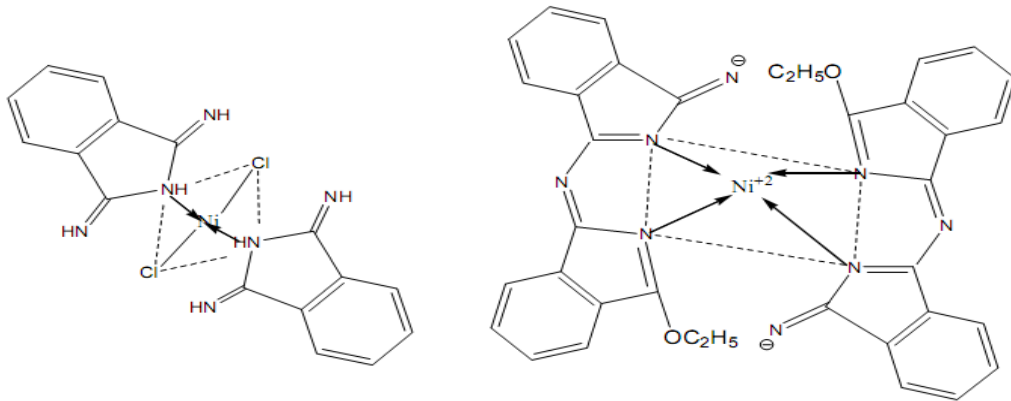
Şekil 2.34. Ftalosiyanın reaksiyonunda oluşan ara ürün.

1,3-diiminoizindolinin substitüe ditiyoimid ile verdiği çapraz kondenzasyonda reaksiyon sonucu izindolin türevi dimerik ve trimerik yapıda ara ürünlerin oluştuğu varsayılmaktadır. (Şekil 2.35) [88].

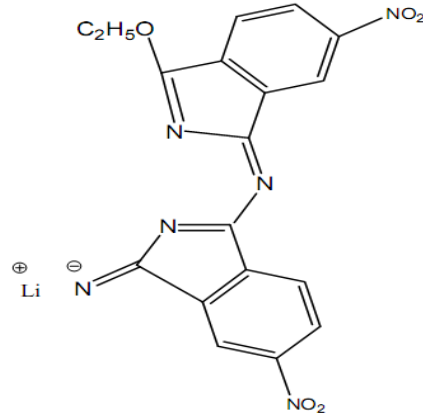


Şekil 2.35. Dimerik ve trimerik yapıdaki ara ürünler.

Later Hurley ve çalışma arkadaşları, nikel ftalosiyanın sentezi sırasında diiminoizindolin nikel tuzu ile verdiği iki ara kompleks ürün elde etmeyi başarmışlardır (Şekil 2.36). Tetranitro ftalosiyanın sentezi esnasında dimerik izoindolin türevinin lityum tuzu izole edilmiştir (Şekil 2.37) [89].

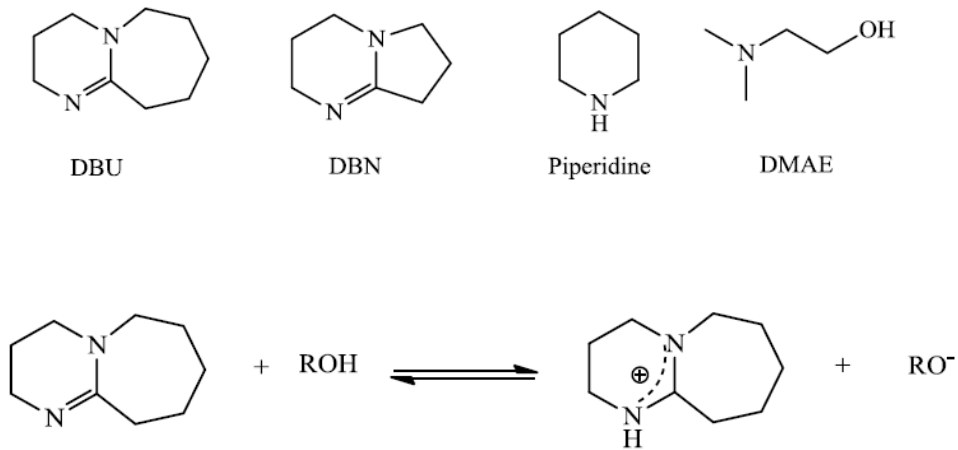


Şekil 2.36. 1,3 Diiminoizindolinin nikel kompleksi yaparak oluşturduğu ara ürünler.



Şekil 2.37. Dimerik izoindolin lityum tuzu.

1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) veya 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) gibi kuvvetli non-nükleofilik bir bazın, proton alıcı gibi davrandığı ve kompleks oluşumuna katkıda bulunduğu tahmin edilmektedir. Şekil 2.38.'de ftalosiyanın sentezinde kullanılan yaygın organik bazlar ve DBU'nun alkol ortamındaki denge durumu mevcuttur. Yapılan araştırmalar DBN'nin DBU'dan reaksiyon verimini artırması açısından 2 kat daha etkili olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.38. Ftalosiyanın hazırlanmasında kullanılan organik bazlar ve alkoksit anyonunun (RO⁻) oluşumu[90]

2.3.7. Ftalosiyaninlerin kullanım alanları

Imperial Chemical Industries çalışanları ilk bulunuş yıllarında ftalosiyaninin çok iyi boya ve pigment özelliği olduğunu anlamışlardır. Monastral Blue ticari adıyla bakır ftalosiyanin ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır [91]. Sülfürik asitten yeniden çöktürmeyle küçük β -tipi tanecikler üretilerek CuPc pigmentinin parlaklığı arttırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β -tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyaninler kullanılmıştır. Daha sonraki zamanlarda sonra sülfolanmış ftalosiyaninler olarak suda çözünür boyalar, tekstil kullanımları için kalıcı boyalar üretilmiştir. Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyaninler tekstil dışında dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Günümüzde endüstrinin zamanla artan taleplerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanin üretilmektedir [92,93].

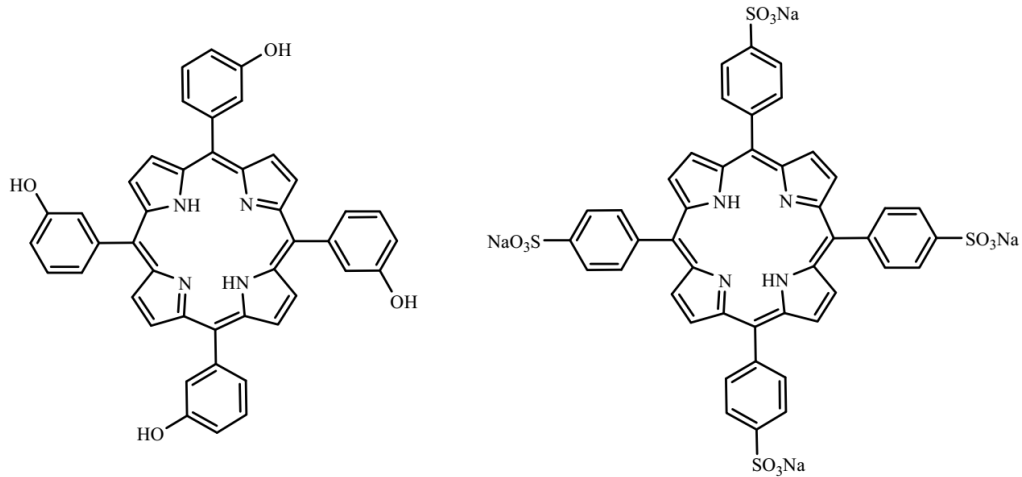
Ftalosiyaninlerin katalizör olarak kullanımları da oldukça önemlidir. Özellikle kobalt, demir gibi redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanin katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyanin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizör geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı sebebiyle oldukça ilginçtir. Son yıllarda üzerinde çalışılan heterojen katalitik sistemlerden biri de maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesi işlemidir. Lever ve çalışma grubu tarafından pahalı platin metal elektrotların yerine MPc ile kaplanmış yüksek oryantasyonlu pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır. Birçok metalli ftalosiyanin oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesini değil de hidrojen peroksit iki elektronlu indirgenmesini katalizler. Dört elektronlu indirgenme üzerine devam eden çalışmaların birinde periferik olarak sübstituentleri bulunan bazı demir ve kobalt ftalosiyanin türevlerinin etkili olduğu belirlenmiştir. Metalli ftalosiyaninler suyun yararlı bir yakıt olan hidrojenle indirgenmesinde fotoalgılayıcılar olarak da önerilmektedir. Ftalosiyaninler birçok oksidasyon

reaksiyonunu katalizler. Uygun metalli ftalosiyeninler ile kompleks oluşumunda oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalama reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyol grubu içeren maddelerin uzaklaştırılmasında kristal demir ve kobalt ftalosiyeninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox işlemi olarak adlandırılır ve bu işlemin daha da iyileştirilmesi çalışmalarında çözünmeyen bir polimere MPc bağlanmış ve silika jelden oluşan kolloid tanecikler kullanılmıştır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyeninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir çünkü metalli ftalosiyenin kendi kendine yükseltgenmesi olmaz. Kobalt ftalosiyenin içeren karbon elektrodlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbonmonoksite daha sonra da karbonmonoksitin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, kalay ftalosiyenin ile kükürtdioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için zararlı olan klorlu aromatik maddelerin sülfonik asit grubu içeren suda çözünür demir ftalosiyeninler kullanarak bertaraf edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır.

Ftalosiyeninler ayrıca analiz, kromatografik ayırma ve nükleer kimyada radyoaktif maddelerin bertaraf edilmesi işlemlerinde de kullanılabilir. Birçok poliaromatik hidrokarbonlar kansere sebep olur. Endüstride uygulanan reaktif boyama yöntemiyle pamuk üzerine bağlanmış ftalosiyenin boyaların bu tip sağlığa zararlı maddeleri adsorplama özellikleri vardır. Bu özellikleriyle su kirliliği analizlerinde de kullanılırlar. Aromatik bileşikler ftalosiyeninler üzerine çok iyi şekilde adsorplanırlar. Bu özellikten yararlanılarak silika jelin ftalosiyeninlerle kaplanmasıyla oluşturulan sabit faz üzerinde aromatik bileşikler kromatografi yöntemiyle ayrılabilir. İyonlaştırıcı radyasyona karşı çok iyi derecede kararlı olduklarından ftalosiyeninlerin nükleer kimyada birçok kullanımı mevcuttur. Metalli ftalosiyeninlerin nötronlarla ışınlaması sonucu merkez metal atomundan zenginleşmiş radyonükleoidler (^{64}Cu , ^{60}Co , ^{99}Mo gibi) üretilebilir. Oluşan nükleoidler ftalosiyeninle şelat oluşturmaz ve karışım sülfürik asitte çözülüp suda çöktürme sonrası süzülerek geride kalan MPc den ayrılabilir.

Tıp alanında önemli bir gelişme olan fotodinamik terapi (PDT), ftalosiyeninler için farklı bir kullanım alanını oluşturmaktadır. Bu yöntem kanserin cerrahi müdahaleye

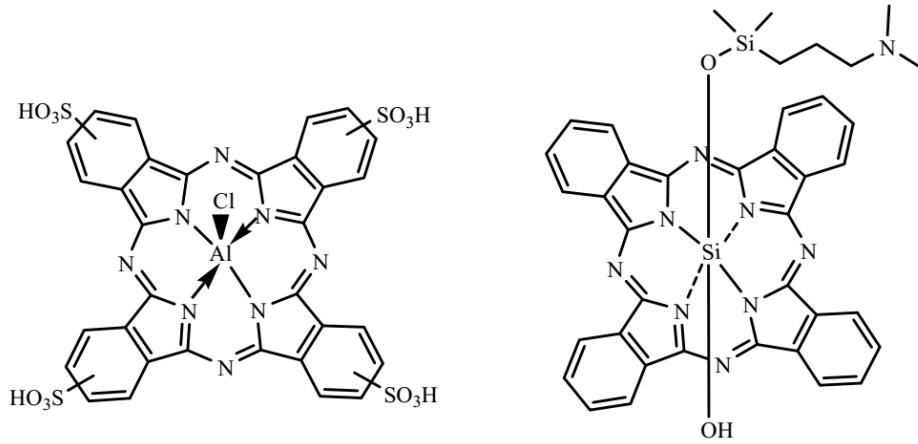
gerek kalmaksızın, minimum zarar ile yok edilebileceği alternatif bir tedavi yoludur. PDT’de genellikle kullanılan porfirin türü malzemeler aromatik kararlılıkları, singlet oksijen kuantum verimlerinin yüksek olması ve kırmızı bölgede absorpsiyon yapabilmeleri nedeniyle avantajlıdır. PDT’de kullanılan ilk maddeler birinci nesil olarak adlandırılan hematoporfirin (HpD) ve onun daha saf analogları olan fotofirin, fotosan ve fotohem gibi maddelerdir. Bu tür birinci nesil fotoalgılayıcıların temelde üç dezavantajı vardır. Seçiciliklerinin düşük olması, kırmızı bölgede zayıf absorpsiyon yapmaları dolayısıyla dokunun derinlerinde bulunan tümörlerin iyileştirilmesindeki zorluk ve fotoalgılayıcıların izomer karışımları halinde bulunmasıdır. Sentezlenmekte olan yeni fotoalgılayıcıların birçoğu, porfirin türü bileşikler, ftalosiyeninler ve türevleridir(Şekil 2.39). Bu grupta yer alan bileşiklerde ikinci nesil fotoalgılayıcılardır. Ftalosiyeninlerin, çözelti içindeki agregasyon eğilimleri onların fotohissedici kabiliyetlerini azaltmaktadır. Bu sorunu aşabilmek için silisyum, germanyum veya kalay ftalosiyeninlere aksial pozisyonlarından belirli ligandlar bağlanmakta veya periferel pozisyonlarından hacimli süstituentler eklenmektedir (Şekil 2.40).



Şekil 2.39. Bazı ikinci nesil fotoalgılayıcılar.

Ayrıca çinko ve alüminyum gibi diamanyetik metaller PDT’de daha fazla tercih edilmektedir [94–96]. Fotoalgılayıcı olarak kullanılacak olan bileşiklerin vücutta daha kolay taşınabilmesi için hem suda hem de yağda çözünbilmesi bu tedavi için

daha avantajlıdır. Son yıllarda bu özelliğe sahip amfifilik ftalosiyanimler sentezlenmektedir [94,97].

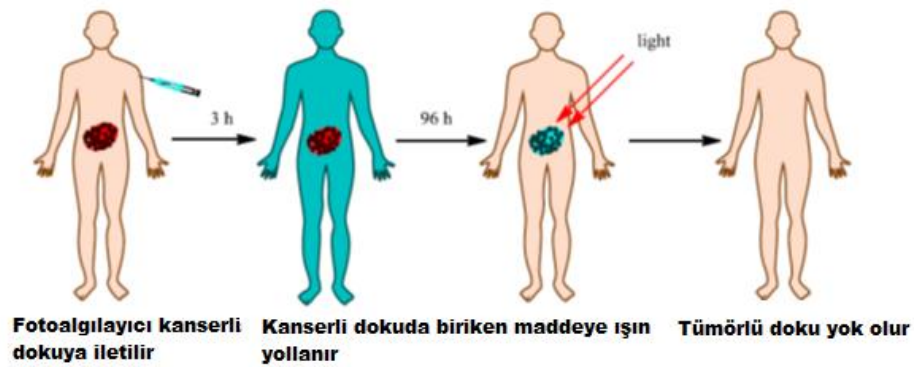


Şekil 2.40. Aksiyal konumda süstitüent taşıyan fotoalgılayıcılar.

Fotoalgılayıcı maddenin kanserli doku üzerine birikmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen ve diğer reaktif oksijen türleri tümörlü dokuyu yok eder. Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşıırken uyarıldığında oluşan singlet oksijen farklı yönlerde iki elektron bulundurur ve temel halden daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü olur.

Fotodinamik terapi tedavisi uygulanan hastaların kendini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekiyordu ancak son yıllarda vücuda verilen fotoalgılayıcı maddenin vücutta yayılmasını önlemek için izotiyosiyanat gruplar içeren yeni fotoalgılayıcı maddeler sentezlenmiştir. Bu yeni tip maddeler kanser hücresine uygun olarak seçilen antikorun amino gruplarına bağlanmakta ve böylece fotoalgılayıcı madde antikorla ilgili dokuya gönderilmektedir.

Fotoalgılayıcı bağlı antikor bütün vücuda ya da bölgeye yayılmadan tümör hücrelerine toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında oluşan singlet oksijen ve türevleri kanserli hücreleri yok eder. Böylece, hasta güneş ışığı almış bile olsa diğer hücrelerde bir hasarlanma olmaz (Şekil 2.41).



Şekil 2.41. Fotodinamik terapi kullanılan kanser tedavisi [98].

Teknolojinin pekçok alanında kullanılan ftalosiyanınların diğer bir kullanım alanı da elektrokromizmdir. Elektrokromizm elektrokromik özellik gösteren bir malzemeye elektrik potansiyeli uygulanmasıyla meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişiklikleri inceler. Elektrokromik malzemeler otomobil endüstrisinde değişik hava koşullarında aynaların renginin otomatik olarak değişmesinde kullanıldıkları gibi, camlardan geçen ışığın ve ısıнын miktarını kontrol etmek içinde kullanılmaktadırlar.

Elektrokromik özelliğe sahip ftalosiyanınlar, görüntü panolarında ve akıllı malzemelerin yapımında kullanılmaktadırlar. En çok kullanılan ftalosiyanın içeren elektrokromik malzemeler, nadir toprak elementlerinin bisftalosiyanın bileşikleridir. LnPc_2 genel formülüyle gösterilen nötral yeşil renkli üründen, LnHPc_2 formülü ile gösterilen mavi renkli diğer bir ürün elde edilebilir. Bisftalosiyanın indirgenme ürünü olan $[\text{Pc}^2-\text{LnPc}^{1-}]$ oldukça farklı spektral, elektrokromik, elektrokimyasal ve manyetik özelliklere sahiptir. Bu özellikler, molekülün iki katlı yapısından ve her iki ftalosiyanın halkasının π -elektron sistemleri arasındaki etkileşim sebebiyle meydana gelir [36].

Geçtiğimiz 20 yılda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde çok önemli bir gelişme olmuştur. Bu alandaki çalışmalar, ucuz yarı iletken diot lazerlerinde kullanmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır [99]. Yüksek kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diot lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanınlar, bir kez

yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok önemli malzemeler olmuşlardır. Önce bir film haline getirilen ftalosiyanin 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.

Ftalosiyaninler ayrıca sıvı kristal özelliği gösterebilmelerinden dolayı son yıllarda oldukça dikkat çekmektedirler. Sıvı kristalleri sıradan sıvılardan farklı kılan özellik moleküllerin kimyasal yapısıdır. Sıvı kristallerin molekülleri uzun ve incedir. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, bilgisayar ekranları üretiminde, otomotiv sektöründe, kalite kontrol cihazlarının ekranlarında, havacılık sanayinde ve daha birçok sektörde kullanılmaktadırlar. Ftalosiyaninlere sıvı kristal özellik kazandırmak için periferik pozisyonlara alkil, alkoksi yan zincirleri veya taç eterler bağlanarak bu bileşiklere termotropik sıvı kristal özellik kazandırılabilir. Sıvı kristal ftalosiyaninlere olan ilginin nedeni bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarından dolayıdır. Ftalosiyanin metal kompleksleri diskotik metallomezojenler arasında en fazla üzerinde durulmuş malzemelerdir. Tetrakarboksilik asit süstitüe ftalosiyaninin sodyum tuzunun liyotropik mezomorfizminin 1979 yılında rapor edilmiş olmasına rağmen bu sınıfın ilk termotropik bileşiği 1982 yılında J. Simon tarafından sentezlenmiştir [100]. Kolon şeklindeki sıvı kristal malzemeler, genellikle periferik pozisyonlarında alkil zincirleri taşıyan disk şeklindeki rijit aromatik moleküllerden oluşmaktadırlar [101,102]. Bu tür malzemeler ısıtıldıklarında kendiliğinden düzenlenerek moleküler kolonlar oluştururlar. Bu durum özellikle ışık enerjisinin veya elektronik yükün anizotropik transferi için önem arz etmektedir [103,104]. Bu yüzden bu tür malzemeler, yarı iletken malzemelerde, transistörlerde, güneş hücrelerinde veya ışık yayan diyotlarda kullanılabilirler[105,106]. Ftalosiyanin türevlerine dayanan kolon şeklindeki sıvı kristaller, 300-800 nm aralığında yüksek absorpsiyon yapımları ve HOMO-LUMO sınırlarının (1.5- 2.0 eV) düşük olması nedeniyle özellikle ilgi çekmektedirler. Bu tür ftalosiyaninler çok geniş sıcaklık aralığında ($> 200^{\circ}\text{C}$) kolon şeklinde fazlar oluştururlar [107–109]. Merkezdeki π -orbitalleri elektronları delokalize etmekte ve disk düzlemine dikey halde uzamasını sağlamaktadır. π -

orbitalleri komşu moleküllerin maksimum şekilde girişim yapma eğiliminden dolayı, molekül yığınlarının kendi kendine düzenlenmesine sebep olmakta, kolon eksenleri boyunca yük taşınımını arttırmakta ve bilginin tek boyutlu yarı iletken bir telden geçmesini sağlamaktadır.

Ftalosiyanimler elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin çeşitli koşullarda değiştirilebilmesi nedeniyle sensör uygulamaları için oldukça ilginç malzemelerdir [110–113]. Farklı molekülerden dolayı meydana gelen bu değişim farklı metotlar ile incelenip kaydedilebilmektedir [114–116]. İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değişebilen, kimyasallara karşı dirençli ftalosiyanimler en çok çalışılan sensör malzemelerdendir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi ftalosiyanimlerin önemli bir avantajıdır. Ftalosiyanimlerin sensör uygulamalarında kullanılmalarını sağlayan diğer özellikleride ısıya ve kimyasallara dayanıklı olmaları, mikroelektronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir-Blodgett filmleri oluşturabilmeleridir [117,118]. Merkezdeki metal atomu veya aksiyal pozisyonda bulunan fonksiyonel gruplar ftalosiyanimlerin kimyasal özelliklerini etkilemektedir. Ayrıca birçok farklı özellikte simetrik ve asimetrik ftalosiyanim molekülünün sentezi yapılabilmektedir. Değişik özelliklere sahip ftalosiyanimlerin sentezlenebiliyor olması, hassas malzeme için test edilen malzeme sayısında artmasını sağlamaktadır. Geniş ftalosiyanim ailesi içinde özellikle lantanit ftalosiyanimler, farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri sebebiyle bu uygulamalar için çok daha uygun bileşiklerdir. Lantanit ftalosiyanimlerin sahip olduğu gerçek yarı iletkenlikleri, zengin elektrokimyasal ve elektrokromik davranışları, çevrenin onların fizikokimyasal özelliklerinde sebep olabileceği ufak değişikliklerin bile kolaylıkla ölçülebilmesini sağlamaktadır [93].

Saf haldeki ftalosiyanimler temel olarak 2 eV'luk bant aralığı ile yalıtkan malzemelerdir. Fakat geniş π -sistemi sebebiyle küçük boyutlu kümeler oluşturabilirler. İstenen π - π etkileşimi (iyi iletkenlik) için gerekli kümeleşme yeteneğine sahip olmaları, kimyasal ve elektrokimyasal yollarla iletkenlik veya değerlik bandına fazladan elektron veya boşluk eklenerek yapılabilir. Moleküler yarı iletkenler elektronik aletlerin üretiminde gün geçtikçe önem kazanmaktadırlar [93].

Metalli ya da metalsiz ftalosiyeninler kullanılarak görünür ısığı tutup kızılötesi (IR) ışınları geçiren optik filtreler yapılabilir. Ftalosiyeninlerin yaşanan ortamlarda havada bulunan istenmeyen kokuları uzaklaştıracı 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 çalışmalar devam etmektedir [70,119].

2.4. Düşük Simetrlili Ftalosiyenin/Portirazin Hibrit Yapıları

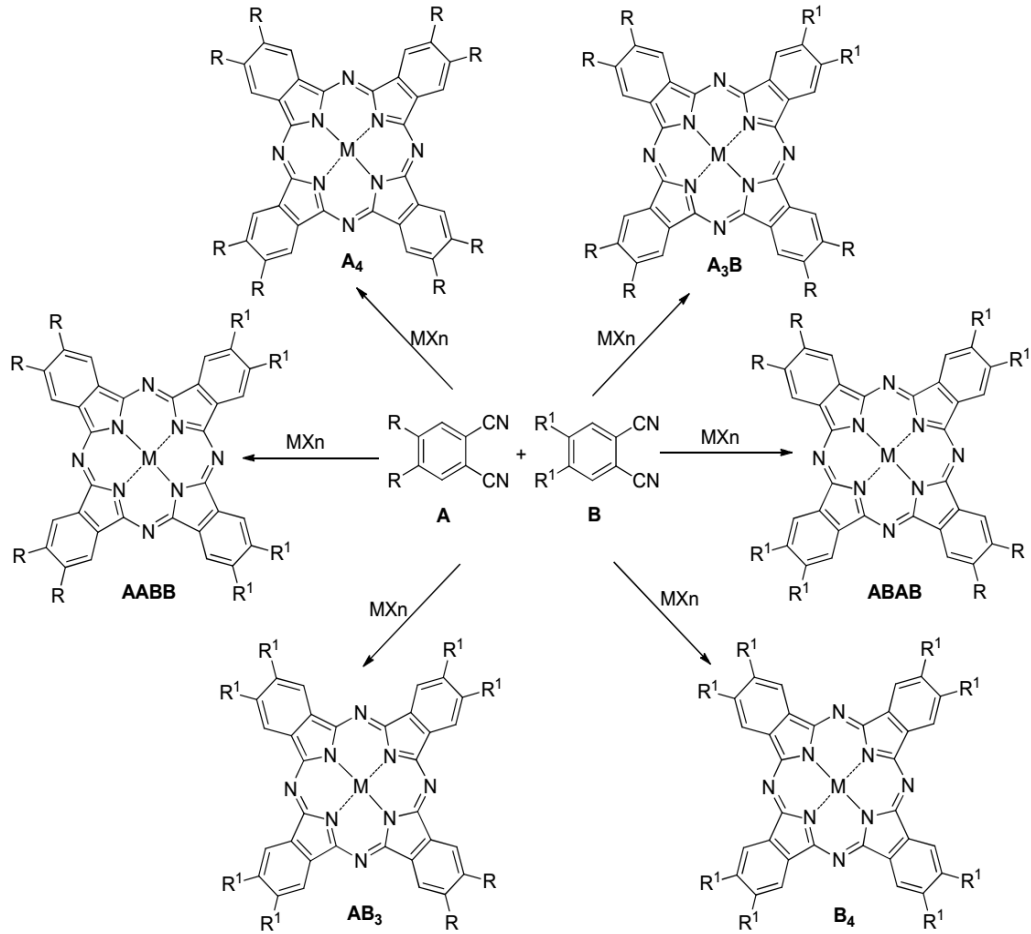
Asimetrik ftalosiyeninler, portirazinler ve ftalosiyenin/portirazin hibritleri asimetrik olmayan türlere kıyasla sentezlenmesi zor olmasına karşın modern uygulamalardaki yüksek potansiyelinden ötürü her zaman ilgi çekici bir materyaller olmuşlardır. Bu materyallerin faz transfer katalizörü, iyon seçiciliği ve diğer çeşitli alanlarda kullanım potansiyeline sahip oldukları bilinmektedir. Asimetrik düşük simetrlili Pc/Pz hibritlerinin son yıllarda optik malzemelerde (NLO) kullanımı ilgi çekmektedir [120]. Düşük simetriye sahip makrohalkalar, özellikle ikinci derece NLO özellikler gösterdiklerinden daha çok telekominikasyon sistemlerinde, data üretiminde ve yüksek hızlı elektrooptik düğmelerde kullanılmaktadırlar.

Asimetrik türlerdeki fiziksel ve kimyasal özellikler daha ziyade halkadaki metale ve periferel/n-periferel konumdaki süstitüentlere bağlıdır. Basit fonksiyonlu alkil, alkoksi, tetratiyo v.b. süstitüentlerden başlayarak, taç eter, tetraaza, diazadioksa, tetraaza-taç eter, makrohalkalar gibi daha kompleks yapılar ftalosiyenin veya portirazin halkasına bağlanarak komplekslerin çözünürlükleri arttırılabilmektedir. Bu bağlamda *Hoffman* ve *Barett* portirazin halkasına direkt olarak verici heteroatom grupları içeren hibrit kompleksleri sentezlemişlerdir [11–14]. Bu tür makrohalkaların fiziksel özellikleri ftalosiyenin veya portirazin çekirdeğindeki elektron verici ve elektron çekici grupların tipine ve sayısına göre kontrol edilebilir [12].

Asimetrik veya düşük simetrlili tetrapireol yapıları periferel pozisyonlarındaki süstitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadırlar.

İtalosiyanimler, porfirazinler, hemiporfirazinler gibi porfirine benzeyen metalli makrohalkalar kimyasal esneklikleri nedeniyle, yapısal izomerlerinin veya asimetrik türevlerinin seçimli olarak sentezlenmesine olanak sağlamaktadırlar.

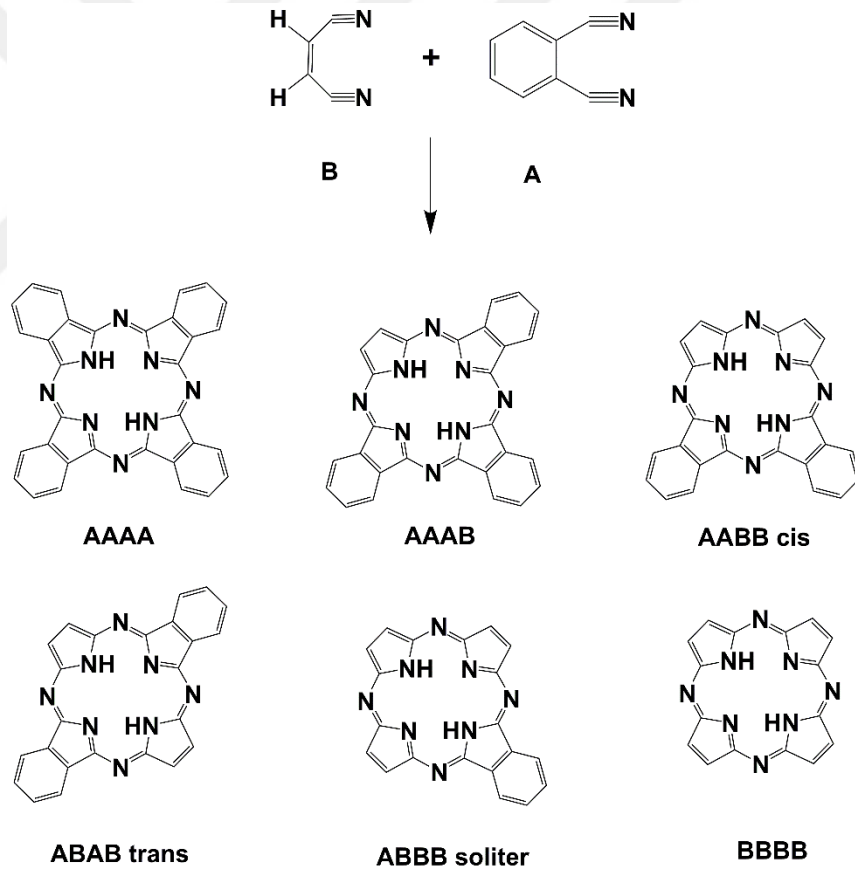
İtalosiyanimlerde makrosiklik yapının modifikasyonu (tetrapiröl halkadaki 4 benzen ünitesinin 1 veya daha fazla eksik olması veya değişik süstituent grupların bağlanması) ile daha düşük simetrik hibrit yapılar oluşmaktadır. Genellikle asimetrik İtalosiyanim yapıları iki farklı dinitril türevinin kondenzasyonu ile sentezlenir. Ancak bu istatistiksel karışım yöntemiyle 6 farklı ürün elde edilebilir (Şekil 2.42).



Şekil 2.42. Asimetrik İtalosiyanim sentezinde oluşabilecek ürünler [121].

Düşük simetrik hibrit yapılar ise genellikle porfirazin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan maleonitril türevleri ile İtalosiyanim sentezinde başlangıç maddesi

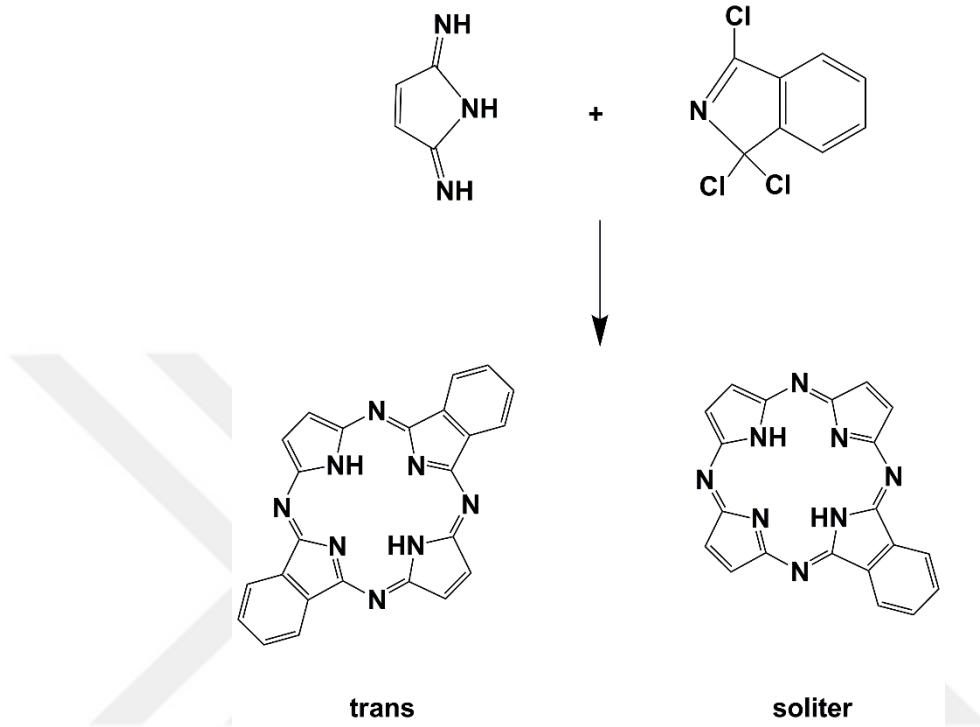
olarak kullanılan dinitril veya isoindolin türevlerinin çarpaz kondenzasyonu ile elde edilmektedir [4,11,13,122–125](Şekil 2.43). Bu yöntemde magnezyum tozunun alkollerde ısıtılmasıyla elde edilen magnezyum alkoksidin maleonitril ve dinitril türevleri ile reaksiyonu sonucu düşük simetrlili hibrit türler oluşmaktadır. Bu şekilde makrohalkalı hibrit yapıdaki pirol halkasına direkt olarak verici heteroatom içeren süstitüentlerin bağlandığı düşük simetrlili hibrit yapılar elde edilir. Elde edilen izomerlerin verimi, çarpaz kondenzasyonda kullanılan başlangıç türevlerinin ekivalent mol sayılarına göre farklılık gösterir. Ayrıca kullanılan süstitüentlerin kimyasal yapısı oluşan izomerlerin verimini de etkilemektedir [11]. Bu tip hibrit komplekslerin sentezinde diğer bir sentez yolu *Hoffman* ve grubu tarafından ortaya konulan “direkt kondenzasyon” yöntemidir [12].



Şekil 2.43. Düşük simetrlili hibrit komplekslerin sentezinde oluşabilecek ürünler.

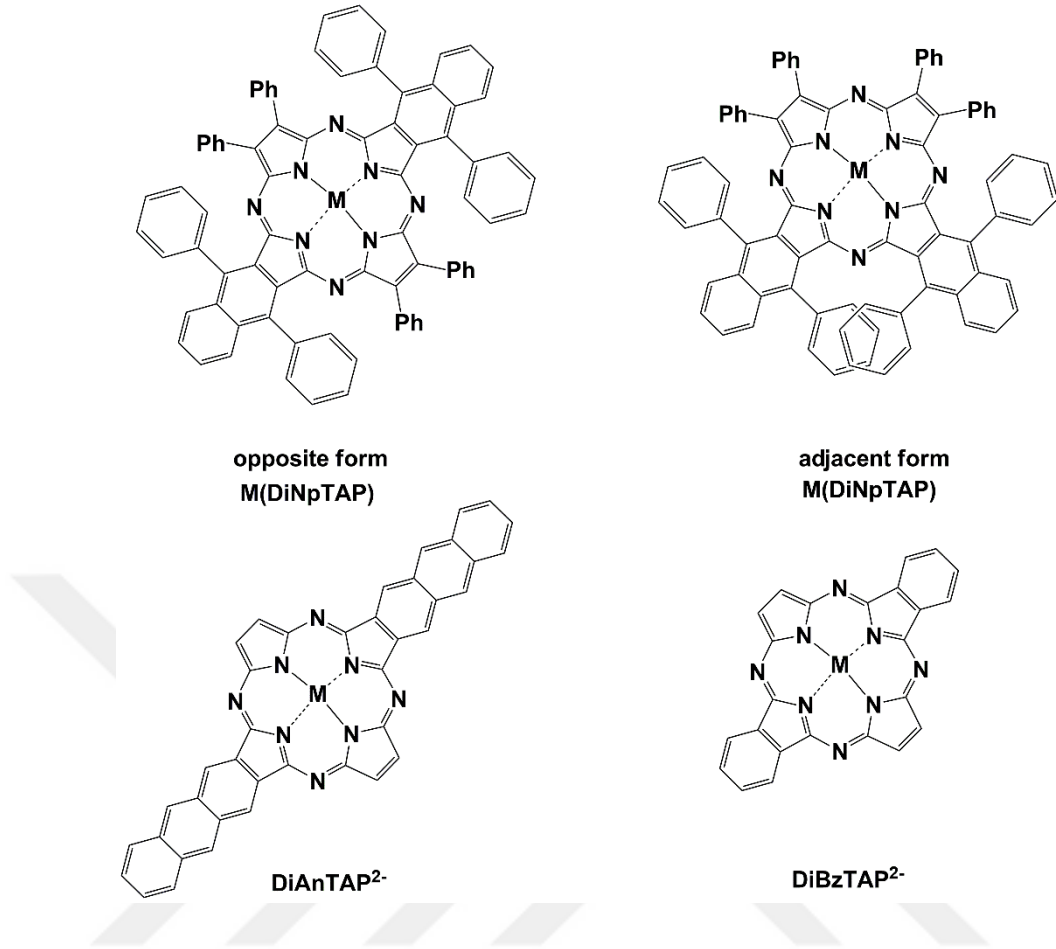
Bu yöntemde bir trans yönlendirici olarak kabul edilen diiminoisoindolin [13] ile 1,3,3-trikloroisoindolin türevlerinin reaksiyonu sonucunda düşük simetrlili

ftalosiyanin/porfirazin hibrit kompleksleri oluşmaktadır [4] (Şekil 2. 44). Bu yöntemde çarpaz kondenzasyon yöntemine göre oluşacak ürün miktarı daha azdır. Özellikle trans ve soliter ürün tercih edildiği durumlarda bu yöntem tercih edilir.



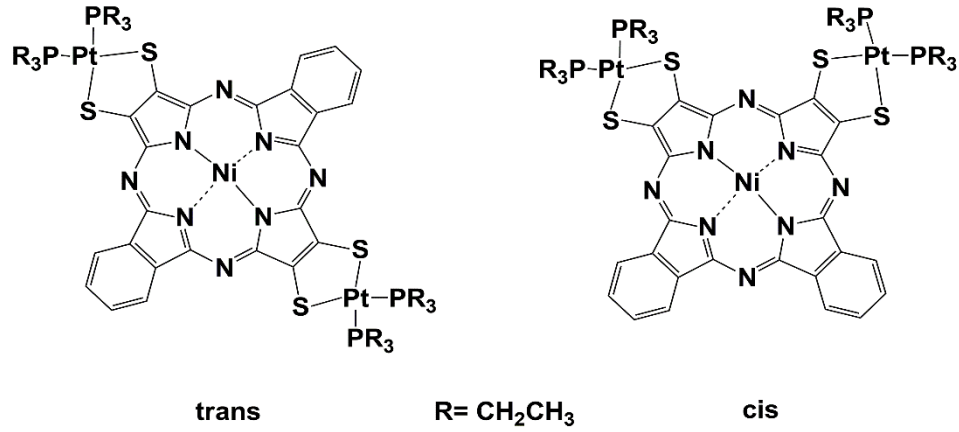
Şekil 2.44. Düşük simetrlili hibrit komplekslerin sentezinde oluşan ana ürünler.

Bu tür asimetrik hibrit yapılar ilk olarak *Brian M. Hoffman* ve *Nagao Kobayashi* tarafından ortaya konulmuştur. 1994 yılında *Kobayashi* ve grubu tarafından naftalen ve fenil sübstitüe asimetrik hibrit komplekslerin sentezini yapmışlardır (Şekil 2.45) [126]. Sentezde difenil maleonitril ile 2,3- disiyan-1,4-difenilnaftalen 1:3 ekivalent mol oranında kullanılmış olup reaksiyon 250-270 °C de 20 dakika sürmüştür. D_{2h} simetrisine sahip yeni hibrit yapıların sentezi optik ve elektrokimyasal özellikleri incelenen bu çalışmada elde edilen trans hibrit türler “karşılıklı(opposite)” ve “komşu(adjacent)” olarak adlandırılmış olup bu iki türün ve diğer hibrit türlerin moleküler orbital hesaplamaları yapılmıştır.



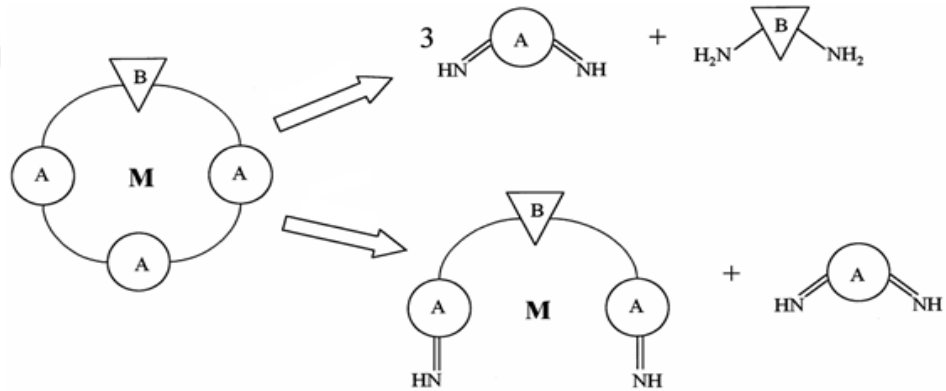
Şekil 2.45. Antrasen, naftalen ve fenil süstitüe hibrit kompleksler.

1996 yılında *Hoffman* ve grubu tarafından “ikiz(gemini)” diye tanımladıkları trans ve cis düşük simetrlili Pc/Pz hibritleri sentezlenmiştir(Şekil 2.46) [4]. Hibrit yapılar 1,2-disiyanobenzen ve 1,2-disiyanobenzen-1,2-ditiyolat (MNT) maddeleri 16 saat magnezyum tozu ile bütanol içerisinde geri soğutucu altında kaynatmak suretiyle elde edilmişlerdir. Daha sonra trifloroasetik asit ile muamale sonucu metallsiz türler elde edilmiş ve saflaştırılan kompleksler kloronaftalen/DMF karışımında nikel asetat tuzu eşliğinde 100°C’de 5 saat karıştırılarak metalli hibrit kompleksler elde edilmiştir. Yapıdaki pirol halkasının β pozisyonuna direkt bağlı fenil ve ditiyolen süstitüentleri içeren bu komplekslerin çeşitli metal iyonları ile şelat oluşturma potansiyelleri incelenmiştir. Ayrıca oluşan komplekslerin spektroskopik ve elektrokimyasal özellikleri incelenerek cis ve trans komplekslerin gösterdikleri farklı özellikler belirtilmiştir.



Şekil 2.46. Fenil ve ditiyolen şelat süstituentler içeren “ikili(gemini)” Pc/Pz hibrit kompleksleri.

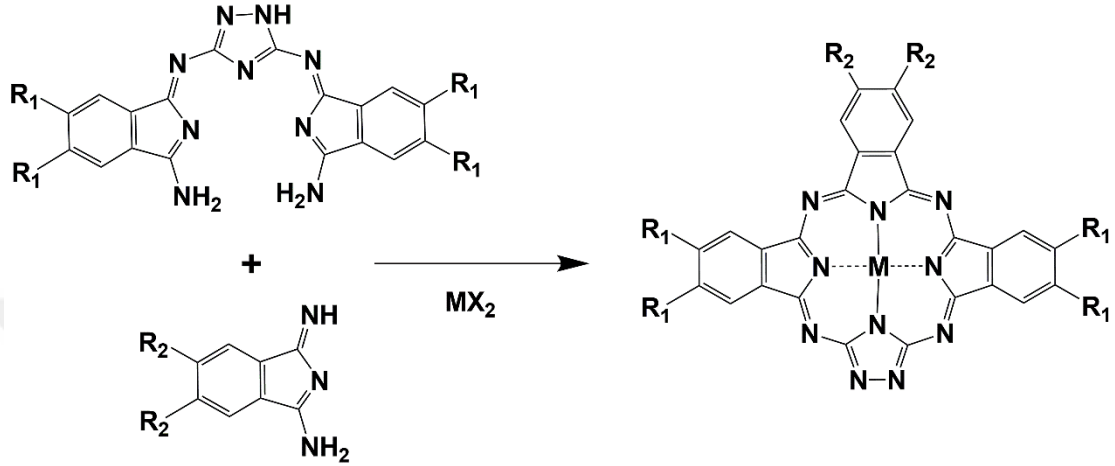
Makrosiklik yapının üzerindeki değişiklikler ile düşük simetrik hibrit yapılar sentezlenebilmektedir. Şekil 2.47.’de da görüldüğü gibi A₃B yapısındaki hibrit yapıda A grubu izoindol yapısını gösterirken, B grubu benzen, pirol, tiadiazol veya triazol gibi heterosiklik bir grup olabilir. Bu yeni heterosiklik grup yapıya hibrit karakter kazandırmaktadır.



Şekil 2.47. A₃B yapısındaki hibrit heterohalkanın retrosentetik sentez yolu [127].

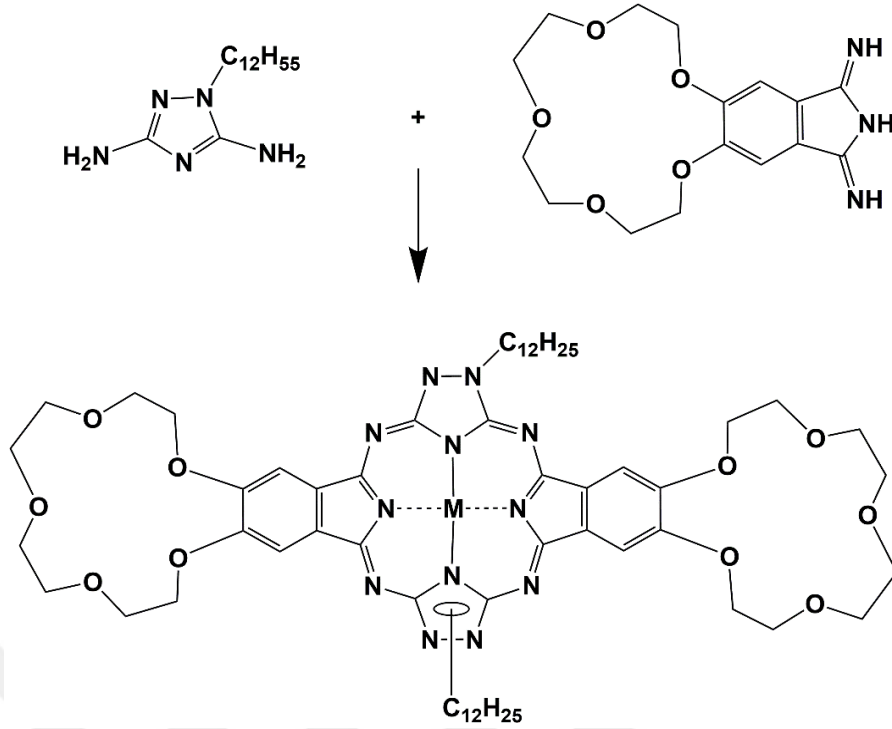
Daha sonra bu tür yapılar tri-kvarter ftalosiyeninler olarak adlandırılmışlardır. *Torres* ve grubu tarafından sentezlenen, triazolftalosiyenin olarak adlandırılan (triazol grubu taşıyan) yapı, ftalosiyeninler ile izoelektroniktir ve hem fiziksel hemde optik özelliklerini korumaktadır [127]. Bu tür bileşikler, 3,5-diamino- 1,2,4-triazol ve 1,3-diminoizoidolinin uygun oranlardaki karışık kondenzasyonundan sentezlenirler. Ancak *Torres*, asimetrik süstitüe triazolftalosiyeninlerin seçimli sentezi için

kademeli bir yöntem kullanmıştır. Bu çalışmada 3,5-diamino-1,2,4-triazol ve 1,3-diminoizindolinin reaksiyonundan oluşan üç üniteli metal kompleks ara ürünü daha sonra tekrar bir 1,3- diminoizindolin türeviyle reaksiyona girip hedeflenen yapıyı vermiştir (Şekil 2.48). Bu esnek yöntemde verimler genellikle % 35-60 aralığındadır.



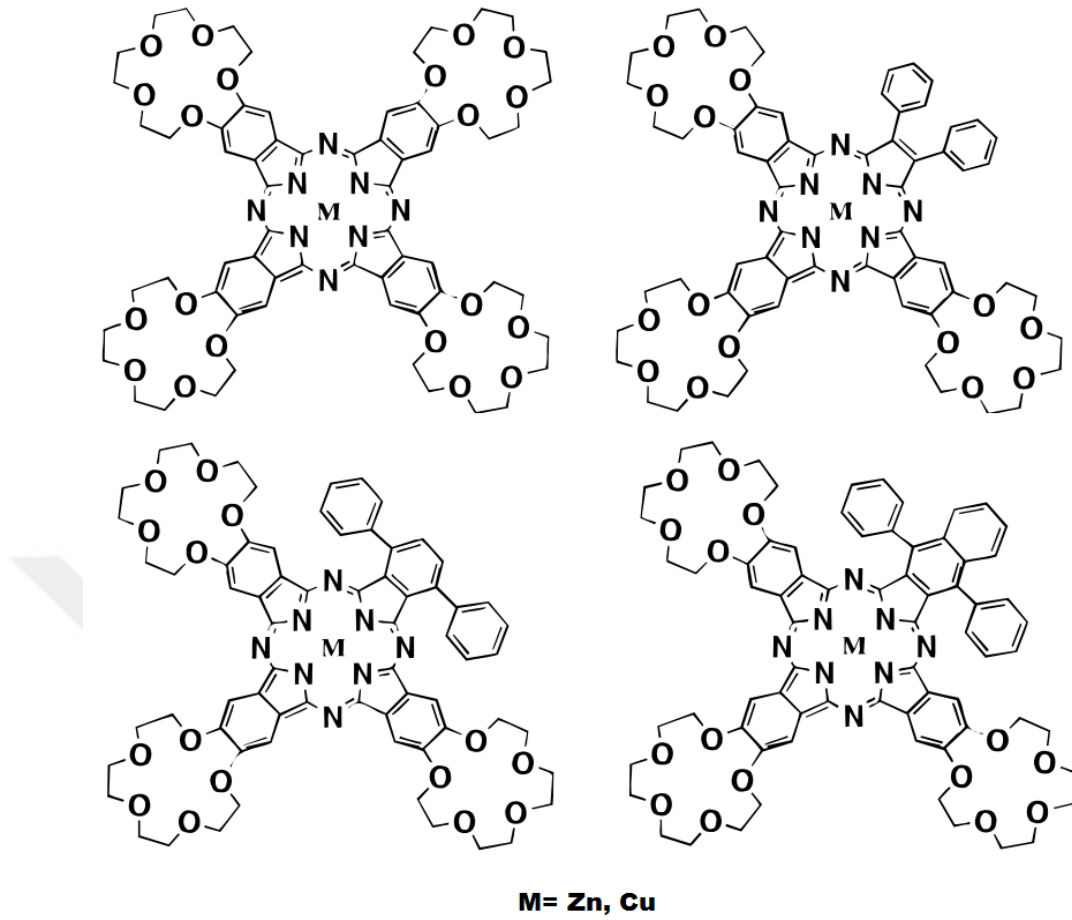
Şekil 2.48. Triazol grubu içeren makrohalkanın sentezi.

Triazol hibrit makrohalkaların A₂B₂ türü analogları da makrosiklik kimyanın içindeki ilginç maddelerdir. İki boyutlu konjuge π -elektronlarına sahip iki izoindol ve iki (hetero) aromatik gruplardan oluşan hemiporfirazinler bunlara bir örnektir. Bu ABAB-türü makrohalkalar genellikle 1,3-diminoizindolinin türevleri ile bir diamino süstitüe (hetero) aromatik bileşiğin 1:1 oranındaki karışık kondenzasyonundan elde edilirler. Şekil 2.53.'te bir triazolhemiporfirazin sentezinin akım şeması görülmektedir. Bu bileşik *Torres* ve grubu tarafından 1,3-diminoizindolinin uygun miktardaki 3,5-diamino-1,2,4-triazol bileşiği ile reaksiyonundan sentezlenmiştir [5]. Bu çalışmada maddenin çözünürlüğünü artırmak için triazol ünitelerine lipofilik süstitüentler ilave edilmiştir [93](Şekil 2.49). N-süstitüe triazol ile izoindolün reaksiyonundan, triazoldeki süstitüentin pozisyonuna göre iki regio izomer elde edilmektedir. Eğer asimetrik süstitüe bir izoindol kullanılacak olursa oluşacak olan izomerlerin sayısı artabilir.



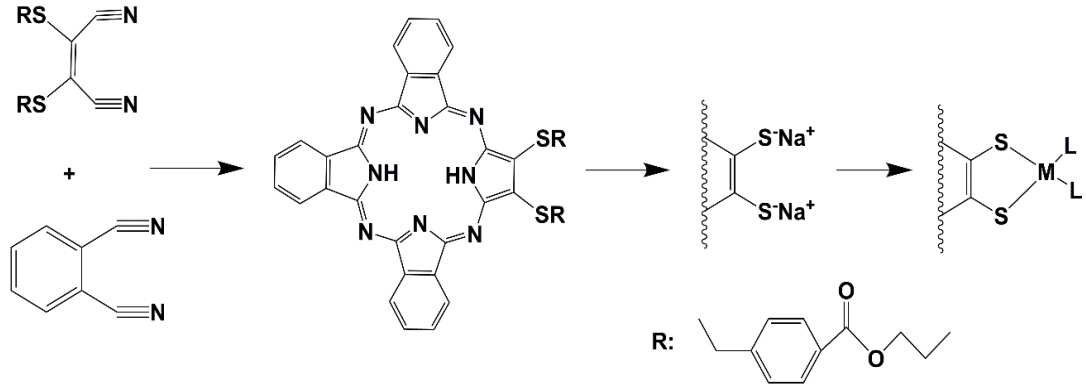
Şekil 2.49. Hibrit triazolhemiporfirazin sentezi.

1996 yılında *Kobayashi* ve grubu üç adet taç eter ve fenil/fenil türevleri içeren düşük simetrlili hibrit türleri sentezlemişlerdir (Şekil 2.50). Farklı hibrit komplekslerin sentezinde başlangıç maddeleri olarak disiyanobenzo-15-crown-5 (2 ekivalent) ve difenilmaleonitril (1 ekivalent), 3,6-difenilmaleonitril veya 2,3-disiyan-1,4 difenilnaftalen (1 ekivalent) kullanılmıştır. Ardından çinko ve bakır türevleri elde edilen taç eter süstitüe hibrit komplekslerin Rb^+ ve K^+ metal iyonları ile koordinasyon potansiyelleri spektroskopik olarak incelenmiştir. Daha sonra hibrit komplekslerin EPR çalışmaları ve moleküler orbital hesaplamaları yapılmıştır [128].



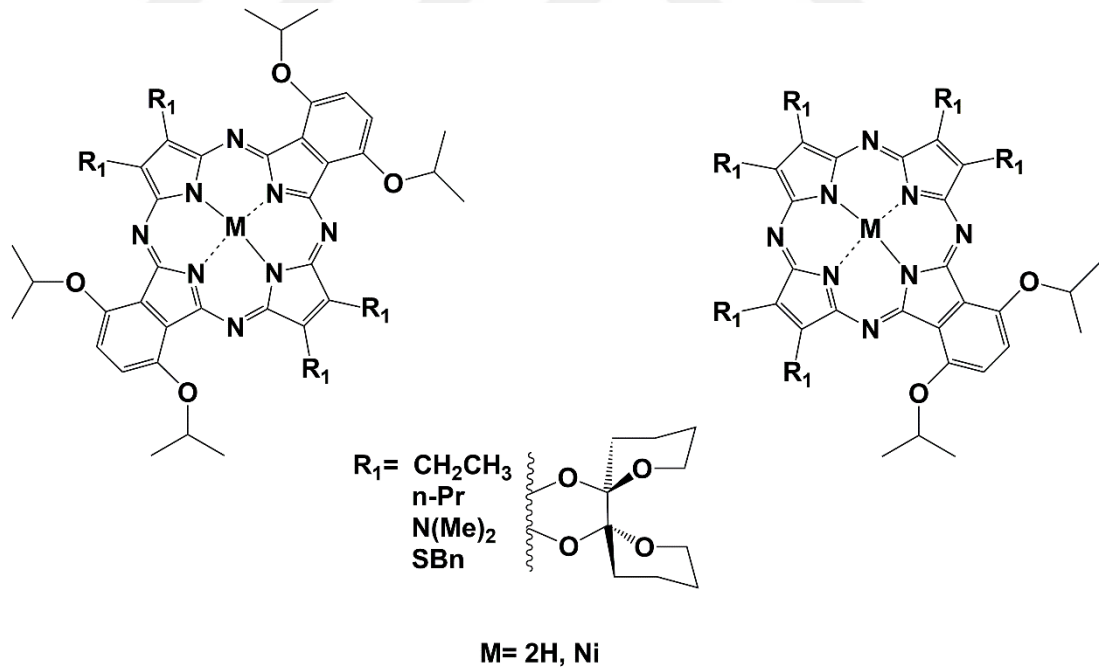
Şekil 2.50. Taç eter süstitüe asimetrik Pc ve hibrit Pc/Pz kompleksler [128].

A₃B soliter hibrit makrohalkalara bir diğer örnek yine *Hoffman* ve grubu tarafından sentezlenmiştir. Bu yapıda “B” porfirazin β-pirol halkasına direkt olarak süstitüe olan, geçiş metalleriyle koordine olabilecek 2 ditiyolen grubu, “A” ise benzo ünitelerini ifade etmektedir [15]. Sentezde kullanılan bis(4-(bütilkarbonil)benzil) ditiyomaleonitril ve 1,2-disiyanobenzen ligandları magnezyum bütoksit ile 12 saat boyunca kaynatılarak hedeflenen hibrit soliter kompleksler elde edilmiştir (Şekil 2.51). Elde edilen yapıların farklı geçiş metalleri ile koordinasyonu incelenmiştir. Daha sonra kristallendirilen hibrit komplekslerin optik, spektroskopik ve EPR spektrumları incelenmiştir.



Şekil 2.51. A₃B tipi soliter asimetrik hibrit Pc/Pz kompleksler[15].

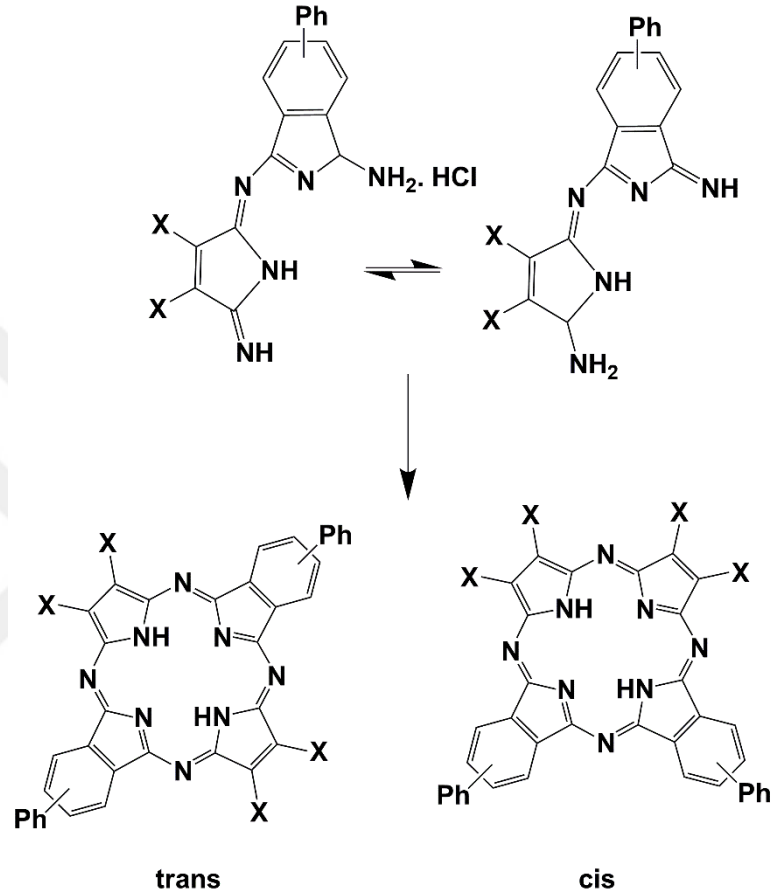
Trans ve soliter hibrit makrohalkalara 1998 yılında *Hoffman* ve grubunun bir diğer çalışması örnek verilebilir (Şekil 2.52). Bu çalışmada trans yönlendirici 4,7-bis(isopropiloksi)-1,3-diiminoisindolin ve heteroatom bağlı çeşitli maleonitril türevleri ile nikel ve metalsiz hibrit A₃B ve A₂B₂ tipi makrohalkalar elde edilmiştir [13]. Kristal yapıları elde edilen hibrit türlerin optik özellikleri incelenmiştir.



Şekil 2.52. Trans ve soliter nikel ve metalsiz hibrit Pc/Pz kompleksler.

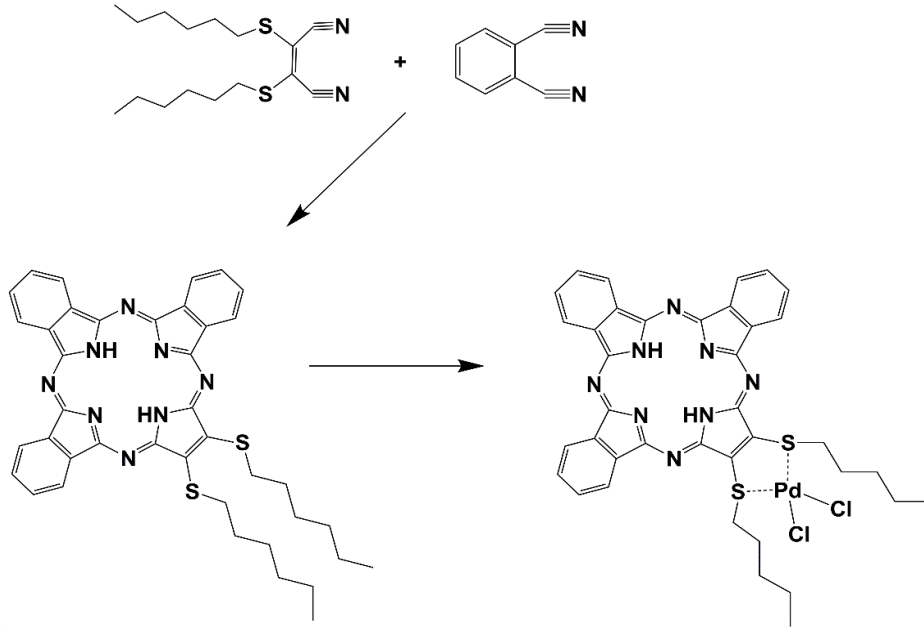
2001 yılında V. P. Kulinich ve G. P. Shaposhnikov cis ve trans formda A₂B₂ hibrit Pc/Pz makrohalkaları elde etmişlerdir [129]. Fenil ve ditiyoetilen bağlı maleonitril

türevleri önce amonyak ve sodyum ile isoindolin türevi haline getirilmiş, daha sonra ise trietilamin de düşük sıcaklıkta bir süre devam ettirilen karışımda oluşan tuzlar süzildükten sonra sodyum metoksit ve hidrokinon ilavesi ile geri soğutucu altında 1 gece devam eden reaksiyon sonucunda istenilen ürünlere ulaşılmıştır (Şekil 2.53).



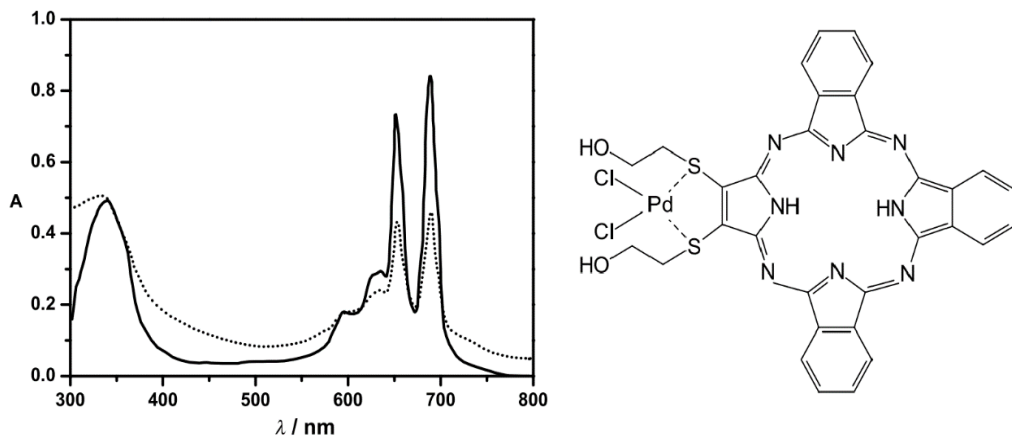
Şekil 2.53. Trans ve cis A_2B_2 türü asimetrik Pc/Pz hibrit kompleksler.

2000 yılında Şebnem Sesalan ve Ahmet Gül porfirazin β -pirol halkasına direkt elektron sağlayıcı tiyohegzil grubu içeren asimetrik metalsiz Pc/Pz hibrit kompleksini sentezlemiş ve bu yapının palladyum şelat kompleksini elde etmişlerdir [130]. Sentezde 1 ekivalent bis-tiyohegzil maleonitril ile 25 ekivalent ftalonitril kullanılmıştır (Şekil 2.54). Magnezyum bütoksit ile 12 saat devam eden reaksiyon sonucu elde edilen kompleks trifloroasetik asit ile muamele edildikten sonra metanol ile yıkanarak saf olarak elde edilmiştir.



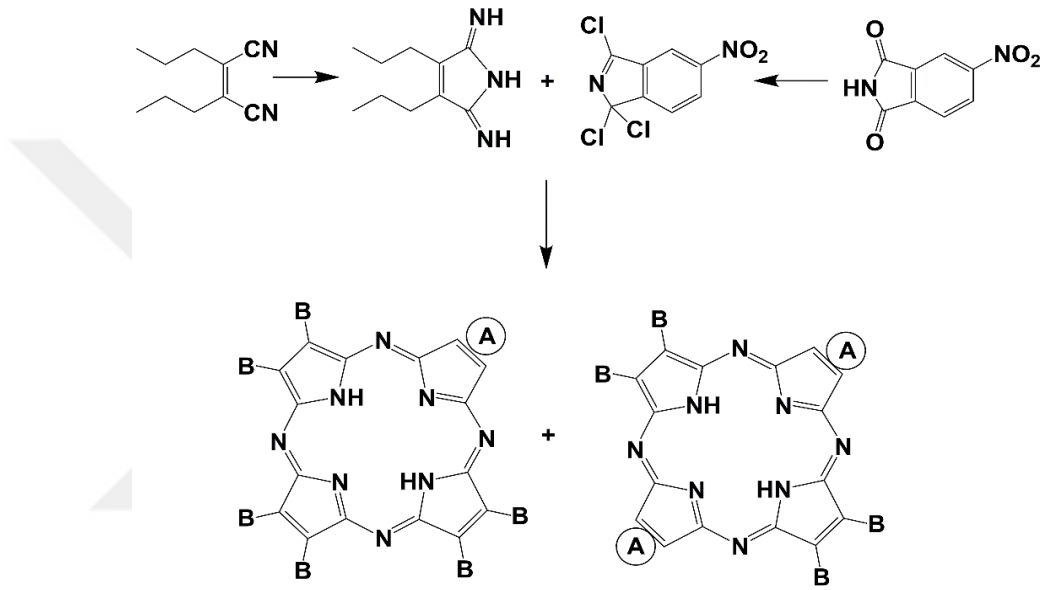
Şekil 2.54. Asimetrik metallsiz Pc/Pz hibriti ve Pd metali ile kompleksi.

2003 yılında Ayfer Kalkan ve Zehra Bayır bis-hidroksihegziltiyu grubu içeren A₃B tipi metalli ve metallsiz hibrit kompleksler sentezlemişlerdir [123]. Sentezde başlangıç maddesi olarak 2-hegziltiyomaleonitril ile ftalonitril maddeleri kullanılmıştır. Çarpaz kondenzasyonda oluşabilecek diğer maddeleri elimine etmek için ftalonitril maddesi aşırı kullanılmış ve buyüzden sadece B₄ ve istenilen AB₃ kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen metallsiz AB₃ kompleksin Pd metali ile koordinasyonu optik olarak incelenmiştir. Pd metali ile koordinasyon yapan kompleksin Uv-vis absorpsiyonunda Q bandının şiddetinin azaldığı gözlenmiştir (Şekil 2.55).



Şekil 2.55. Asimetrik metallsiz Pc/Pz hibriti ve Pd metali ile kompleksi.

2003 yılında Mehmet Kandaz, Brian M. Hoffman ve çalışma arkadaşları farklı süstitüent grupları içeren metalli ve metalsiz trans ve soliter asimetrik hibrit kompleksleri sentezlemişlerdir [12]. Bu çalışmada klasik çarpaz kondenzasyon yöntemi yerine ‘direk kondenzasyon’ metodu kullanılarak çarpaz kondenzasyonda oluşabilecek diğer türlerin oluşması engellenmiş ve istenilen ürünler nispeten daha yüksek verimle elde edilmiştir (Şekil 2.56).

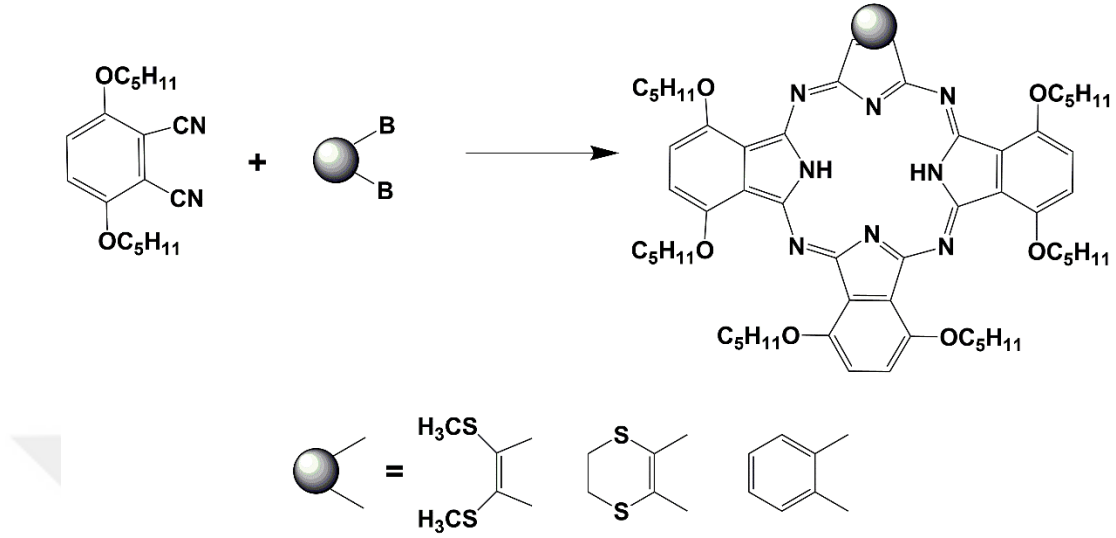


Şekil 2.56. Fonsiyonel soliter ve trans hibrit kompleksler (A=BzNO₂ veya BzNH₂ ve B= n-Pr).

3,4-bis-(n-propil)-pirolin-2,5-diimine ve 6/7-nitro-1,3,3-trikoloro izoindolin başlangıç maddelerinin baz katalizli kondenzasyonu sonucunda elde edilen kompleksler indirgenerek amin türevli komplekslere elde edilmiştir. Daha sonra ferrosen karboksil aldehit ile amin grupları reaksiyonu sonucunda ferrosenilimino süstitüe hibrit türleri elde edilmiş ve komplekslerin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

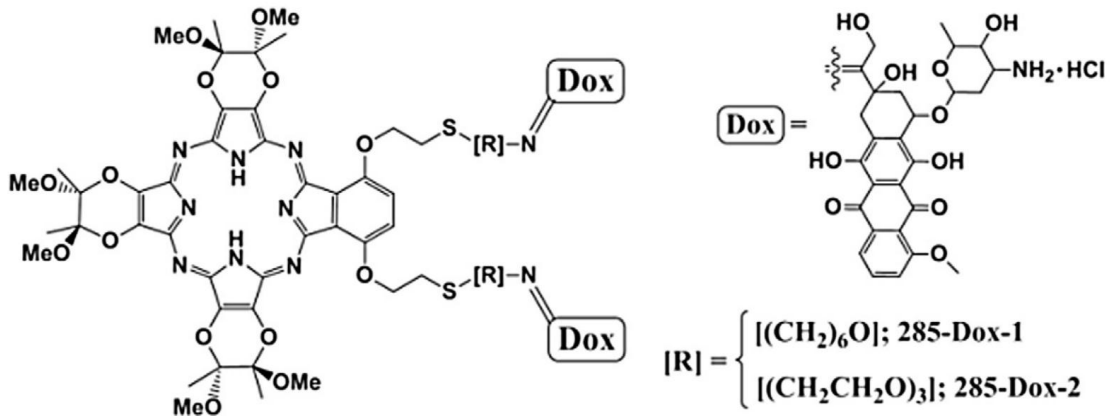
2005 yılında yapılan diğer bir çalışmada pentoksi süstitüe asimetrik hibrit türlerin sentezi yapılmıştır (Şekil 2.61) [122]. Şekil 2.57.’de gösterilen diğer süstitüentler ile

çarpraz kondenzasyonda elde edilen türlerin kristal yapıları elde edilerek optik özellikleri incelenmiştir.



Şekil 2.57. Pentoksi sübtitüe asimetrik fonksiyonel soliter hibrit kompleksler.

2012 yılında *Hoffman* ve grubu doksorubisin grubu sübtitüe asimetrik hibrit kompleksleri sentezlemişlerdir (Şekil 2.58). Kanser hücresine gönderilecek kemoterapik ajanı taşıyabilecek zehirli olmayan bir platform olması amacıyla sentezlenen bu hibrit kompleksine doksorubisin konjuge edilerek biyolojik çalışmaları yapılmıştır [131].



Şekil 2.58. Doksorubisin sübtitüe hibrit kompleksin yapısı[131].

2.5. Floresans Spektroskopisi

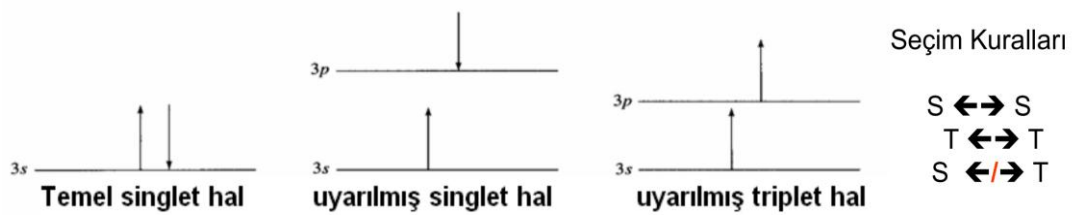
Doğada bulunan maddelerin çoğu fotolüminesans özelliğine sahiptir. Fotolüminesans, bir maddenin absorpladığı ışını aynı veya daha uzun dalga boyunda bir ışın olarak geri vermesidir. Bu olay iki bölüme ayrılır; Floresans ve Fosforesans.

Molekül uyarıldığında, ışık absorplama yeteneği çekirdek etrafında elektronların yerleşimine göre değişir. Böylece molekül tarafından ışın absorplandığında, elektron daha yüksek enerji seviyesine ait bir orbitale yerleşir. Foton absorplamış molekül, uyarılmış durumdadır ve genel olarak artık kararlı değildir. Uyarılmış molekülde daha yüksek enerjili orbitallere geçen elektronlar, genellikle düşük enerjili orbitallerine geri dönerler. Uyarılmış molekülün eski durumuna dönmesiyle salınan ışık 'floresans'dır. Floresans ışıma, daima absorplanan dalga boyundan daha uzun dalga boylu, dolayısıyla daha düşük enerjilidir ve uyarıcı ışın kesildiği anda kendiliğinden ışıma olayı hemen durur [132].

Floresans spektroskopisi maddenin sahip olduğu floresans özelliği üzerine kurulmuş olan bir tayin metodudur. Floresans spektroskopisi bazı açılardan absorpsiyon spektroskopisine benzemekle birlikte hassaslık ve seçicilik yönünden ondan çok daha üstündür. Bu metodla birçok madde çok yüksek hassasiyetle tayin edilir [133].

2.5.1 Singlet-Triplet Uyarılmış Haller

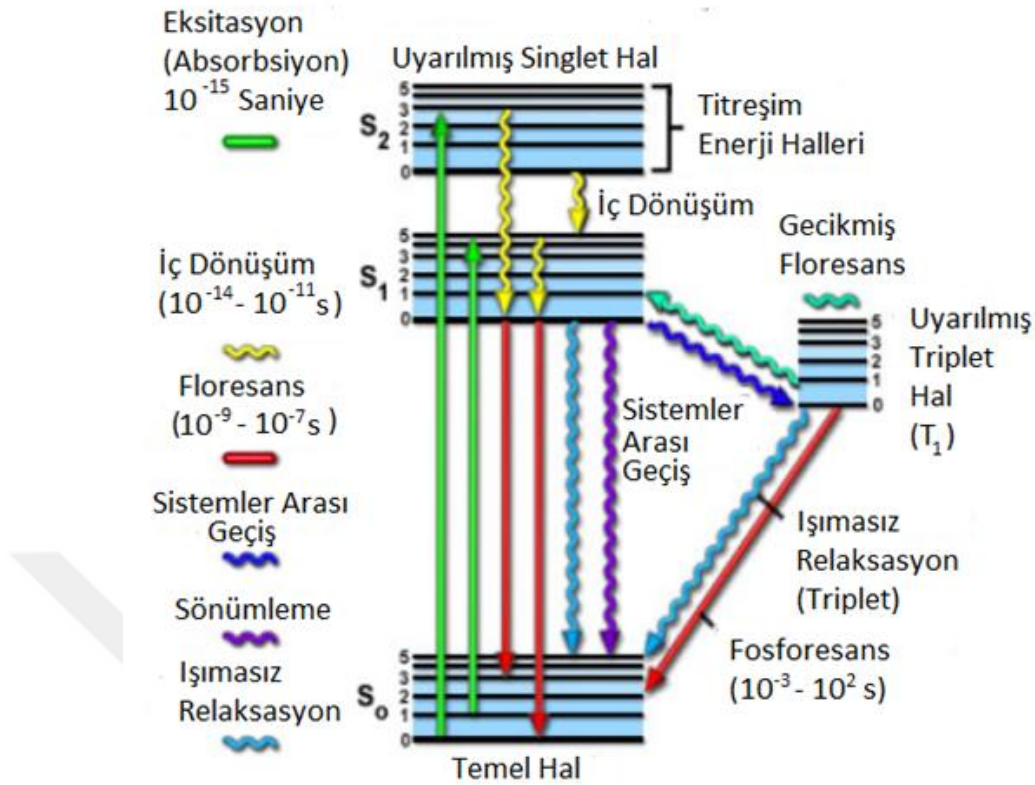
Elektronları çiftleşmiş halde bulunan atom ve moleküllerin spektrumları manyetik alan içinde ve dışında aynı şekilde davranır. Böyle atom ve moleküllere singlet denir. İçinde ortaklanmamış elektron içeren maddelere de dublet denir ve manyetik alandaki spektrumları alan dışındaki spektrumlarına göre farklılık gösterir. Bu farklılık elektron spininin alan yönünde ve alana zıt yönde olmasından ileri gelir. Temel hali singlet olan bir molekül uyarıldığı zaman, uyarılmış singlet olur. Başka bir deyimle bulunduğu bağ orbitalinden karşı bağ orbitaline geçen elektronların spini bağ elektronla zıt yöndedir. Floresans uyarılmış singletten oluşurken, fosforesans ise uyarılmış tripletten meydana gelir.



Şekil 2.59. Temel ve uyarılmış singlet haller ile uyarılmış triplet hal.

Uyarılmış bir atom ya da molekülün, toplam elektronik spini değişmemek üzere temel haline dönerken, $A^* \rightarrow A + h\nu$ şeklinde yaptığı ışıma floresans denir [133]. Floresans adını bu olayın sıklıkla gözlemlendiği, kalsiyum floridden oluşan "florid" adlı mineralden almıştır. Moleküllerin ışıkla etkileşimleri sonucunda uyarılmaları ve bu uyarılmanın hangi yolla sonlandığı en iyi şekilde Jablonski diyagramı kullanılarak açıklanabilir.

Temel halde bulunan molekülün bir bağıni oluşturan iki elektrondan birinin uygun bir ışın enerjisini absorplayarak bir üst enerji seviyesine çıkmasına molekülün uyarılması denir. Bir moleküldeki enerji seviyeleri sadece elektronik seviyeler ve onların karşı bağ seviyelerinden oluşmamaktadır. Elektronik enerji seviyelerinden başka gruplar halinde ve birbirine daha yakın enerji seviyeleri vardır. Bunlara titreşim enerji seviyeleri denir. Titreşim seviyeleri arasında da aralarındaki farklar çok daha küçük olan dönme seviyeleri bulunur. Titreşim seviyeleri hem temel halin S_0 , hem de uyarılmış veya elektronik hallerin S_1 , S_2 , $S_3 \dots$ üzerinde bulunurlar. Temel halde (S_0) bulunan bir molekül uygun dalga boyunda bir ışını absorplayarak S_1 seviyesinin en alt titreşim bölgesine uyarılabildiği gibi, yine uygun bir dalga boyundaki ışını absorplayarak S_3 uyarılma seviyesinin birinci titreşim bölgesine de uyarılabilir. Uyarılma benzer şekilde ikinci, üçüncü vb. titreşim seviyelerine de olabilir [133].



Şekil 2.60. Jablonski enerji diyagramı.

Uyarılan bir molekül bu halde 10^{-8} sn gibi çok kısa bir süre kaldıktan sonra temel hale floresans ışını yayarak geri döner. Floresans ışınının enerjisi kendini oluşturan ışının enerjisinden daha da azdır.

İç Dönüşüm: $S_1, S_2, S_3, \dots, S_n$ gibi enerji düzeyleri arasında meydana gelen ışımasız geçiştir. Molekül temel hale dönerken $S_2 - S_0$ gibi bir geçiş yapamaz. İç dönüşümle S_1 enerji seviyesinin 0. titreşim seviyesine kadar iner ve oradan ışımayla temel hale döner.

Titreşim Relaksasyonu: İç dönüşümde molekülün elektronik enerjisinin büyük bir kısmının titreşim enerjisi halinde ortamdaki diğer kinetik taneciklere aktarılması işlemine denir. Bunun sonucunda ortamın sıcaklığı bir miktar artar.

Sistemler Arası Geçiş: Enerjileri aynı olan uyarılmış singlet halden uyarılmış triplet hale olan ışımasız geçiştir ($S_1 \rightarrow T_1$).

Sönümlleme: Maddelerin birçoğu ışını absorpladıktan sonra floresans veya fosforesans göstermeden, enerjisini diğer moleküllere aktararak temel hale dönerler. Bu duruma sönümlleme denir.

Fosforesans: Moleküllerin uyarılmış triplet enerji seviyesinden temel hal enerji seviyesine dönerken yaptığı ışıma fosforesans olarak adlandırılır. Fosforesansta zaman aralığı 10^{-3} - 10^2 s dir. Özellikle katı haldeki maddelerde ve düşük sıcaklıklarda daha verimli gözlemlenir. Floresanstan farklı olarak, fosforesans maddeler soğurdukları enerjiyi hemen geri vermezler. Kendiliğinden ışıma daha uzun zaman alabilir. Floresans ve fosforesans arasındaki bu fark, floresansda absorplanan ışının anında yeni bir ışına dönüştüğünü, fosforesansda ise enerjinin önce bir şekilde depolanıp daha sonra yavaş yavaş ışın halinde harcandığını gösterir [132]. Fosforesans olayı $\Delta S=0$ seçim kuralına uymadığından çok düşük olasılıkla meydana gelir. Çarpışmalar olmadığı zaman en düşük uyarılmış triplet halin yaşam süresi 10^{-3} ile 1s arasında değişmektedir. Bu olay fosfor bileşiklerinde rastlandığından dolayı bu tür ışımaya fosforesans adı verilmiştir.

2.5.2. Floresansı Etkileyen Faktörler

Madde yapısının etkisi: Yapısında aromatik halkalar bulunduran sistemler daha yüksek floresans özelliğine sahiptir. Bu maddelerde daha çok ($\pi \rightarrow \pi^*$) geçişleri söz konusudur. Aromatik halkaların yanı sıra karbonil grubu içeren alifatik ve alisiklik bileşikler gibi çok sayıda çifte bağ içeren konjuge sistemler de floresans özelliği gösterir. Azot içeren basit heterosiklik halkalarda ($n \rightarrow \pi^*$) düşük enerjili elektronik geçişleri olduğundan, haller arası geçiş daha kolay olur ve uyarılmış singlet hal uyarılmış triplet hale dönüşür. Triplet halden temel hale dönüş fosforesans yoluyla meydana gelir ve fosforesansın olduğu yerde de floresans azalır veya yok olur.

Benzen halkası süstitüsyona uğradığında hem absorpsiyon hem de floresans bandında değişimler meydana gelebilir. Örneğin halojenler, haller arası geçişi kuvvetlendiren bir etkiye neden olur. Bunun sonucunda singlet hal triplet hale dönüşür. Aromatik halkaya karboksil veya karbonil grupları gibi elektron çekici grupların birinin veya ikisinin bağlanması floresansı azaltır. Çünkü aromatik halkada

uyarılma ($\pi \rightarrow \pi^*$) geçişiyle olurken, bu gruplar girince ($n \rightarrow \pi^*$) geçişi gerçekleşir. Bu durumda uyarılmış triplete geçiş olmasa bile ($n \rightarrow \pi^*$) geçişi daha zayıf floresans verir.

Yapısal Rijiditenin Etkisi: Bir molekülün yapısının rijid olması onun floresans olma olasılığını veya floresansın şiddetini artırır. Şelat kompleksi verebilen yapı bir katyonla kompleks verdiği zaman rijiditesi ve dolayısıyla floresans emisyonu artar. Rijid olmayan moleküllerde iç dönüşüm daha kolay olduğundan, ışımasız enerji kaybı olasılığı çok daha fazladır. Bu hal floresans şiddetini azaltır. Diğer bir yandan rijid olmayan bir molekülün bir tarafı, öteki tarafına göre daha zayıf enerjiyle uyarılmış olabilir. Bu da floresansı azaltan bir etkidir.

Sıcaklık ve Çözelti Etkisi: Sıcaklığın yükselmesi çarpışmayı arttırdığı ve dönüşmeyi kolaylaştırdığı için floresans ışıması azalır. Çözücünün viskozitesinin düşmesi de çarpışmayı kolaylaştırdığı için aynı etki görülür. Çözücünün polarlığının artması da floresansı etkiler. Çünkü polar çözücüler ($n \rightarrow \pi^*$) geçişlerinde enerji farkını genellikle arttırarak floresans ışımasını büyütür. Buna karşılık ($\pi \rightarrow \pi^*$) geçişlerindeki enerji farkını azaltarak floresans ışımasını azaltır. Bazı hallerde ($\pi \rightarrow \pi^*$) geçişinin enerjisi ($n \rightarrow \pi^*$) geçişinin bile altına düşebilir.

Çözünmüş Oksijen Etkisi: Çözünmüş oksijen genelde floresans ışımasının şiddetini azaltır. Moleküler oksijen paramagnetik olduğundan, singlet halin triplet hale dönüşmesini kolaylaştırıp floresansı azaltır. Diğer paramagnetik maddeler de aynı şekilde sonuç verir.

pH Etkisi: Asit veya baz grubu içeren bir maddenin floresansı pH ile değişir. Bu maddelerin iyonlaşmış ve iyonlaşmamış hallerinin floresans ışımalarının dalga boyları ve şiddetleri birbirinden farklıdır.

Işının Dalga Boyunun ve Şiddetinin Etkisi: Floresans ışıması meydana getiren dalga boylarının alt sınırı 250 nm kadardır. Ve bu ışınlar ancak ($\pi \rightarrow \pi^*$) ile ($n \rightarrow \pi^*$) geçişlerini meydana getirirler. 200 nm lik bir ışının enerjisi 140 kcal/mol kadardır ve bu büyüklükteki enerji floresans ışıması yapan molekülün bağlarından bir kısmını koparır. Gelen ışının şiddetinin (yoğunluğunun) artması floresansı artırır.

Konsantrasyon Etkisi: Floresans radyasyonunun şiddeti ilgili maddenin konsantrasyonu ile orantılıdır.

$$F = K' (P_0 - P)$$

Bu eşitlikte F: floresans şiddeti, K': kuantum verimi sabiti, P₀: floresans maddeyi içeren çözelti üzerine düşürülen ışın demetinin şiddeti, P: P₀ ışın demetinin çözeltide 1cm kadar yol aldıktan sonraki şiddetini gösterir.

Floresans maddenin absopsiyonu 0.05 den küçük olduğu sürece floresans, konsantrasyon arttıkça artar. Ancak absorpsiyon 0.05 den büyük olduğu zaman konsantrasyon lineerlikten sapar ve sağa doğru bir sapma olur. Bunun iki nedeni vardır;

- a) Self Söndürme: Floresans moleküllerin birbirine çarparak enerjilerini daha düşük taraflara aktarmaları ve böylece radyasyon içermeyen bir enerji kaybının ortaya çıkmasıdır. Self söndürme konsantrasyon arttıkça artar.
- b) Self Absorpsiyon: Floresans moleküllerin yaydıkları ışının dalga boyu, bu moleküllerin absorpladıkları ışının dalga boyuyla aynıysa, molekülün yaydığı ışın çözelti içerisinde geçerken öteki floresans moleküller tarafından absorplanır.

2.5.3. Floresans kuantum verimi

Molekül tarafından absorplanan ışık, kimyasal olaylar yanında floresans ve fosforesans gibi fotofiziksel olaylara, moleküller arası enerji aktarımına veya benzeri birçok olaya sebep olmaktadır. Floresans veya fosforesans için kuantum verimi veya kuantum verimi oranı basit olarak lüminesans yapan moleküllerin sayısının toplam uyarılmış molekül sayısına oranıdır. Floresans ve fosforesans gibi fotofiziksel olaylar için yayınlanan ışık şiddetinin absorplanan ışık şiddetine oranı olarak tanımlanan kuantum verimi genellikle 1'den küçüktür. Floresans kuantum verimi (Φ_F) ise floresans moleküllerin, absorblanan foton sayısına oranı olarak tanımlanır ve uyarılmış singlet halden temel hale geçerken oluşan emisyonu belirlemek ve ölçmek için kullanılır. Uyarılmış bir molekülün ömrü (τ) başlangıç konsantrasyonunun 1/e değerine düşmesi için gereken zamandır. Floresans ömürleri, floresans kuantum

verimi ve doğal radiatif ömürleri yardımı ile hesaplanabilir. Floresans kuantum verimi ve uyarılan molekülün ömrü aşağıdaki eşitlikler kullanılarak (Denklem 2.1 ve 2.2) hesaplanabilir.

$$\Phi_F = \Phi_{F(Std)} \frac{F \cdot A_{Std} \cdot n^2}{F_{Std} \cdot A \cdot n_{Std}^2} \quad (2.1)$$

$$\Phi_F = \frac{\tau_F}{\tau_0} \quad (2.2)$$

Φ_F : Numunenin floresans kuantum verimi

$\Phi_{F(Std)}$: Standart bileşiğin floresans kuantum verimi

F : Numunenin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan

F_{Std} : Standart bileşiğin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan

τ_F : Floresans ömürleri (Actual radiative lifetime)

τ_0 : Numunenin doğal ışıma ömürleri (Natural radiative lifetime)

A : Numunenin absorbansı

A_{Std} : Standart bileşiğin absorbansı

n : Numunenin çözündüğü çözücünün refraktif indisi

n_{Std} : Standart bileşiğin çözündüğü çözücünün refraktif indisi

Uyarılmış singlet molekülün enerjisi ile temel haldeki molekülün enerji farkı ne kadar fazla ise, iç dönüşüm olayının olasılığı o kadar azalır ve dolayısıyla floresans verimi artar. Benzer biçimde, bir molekülün uyarılmış singlet ve uyarılmış triplet hallerinin enerji farkı ne kadar fazla ise, sistemlerarası geçiş olasılığı o kadar azalır ve floresans verimi artar. Uyarılmış singlet ve uyarılmış triplet hallerinin enerjileri birbirine yaklaşırsa sistemlerarası geçiş kolaylaşır ve dolayısıyla floresans verimi azalır. Moleküllerde dönmenin engellenmiş olması, düzlemsellik, halka sayısının artması ve konjugasyon genellikle floresans verimini arttırır. Halkalı bir organik molekülde halkanın elektron yoğunluğunu arttıran substitüentlerde molekülün floresans veriminin artmasını sağlar. Molekülün çözündüğü çözücüde veya molekül

bünyesinde bulunan bir ağır atom (I veya Br gibi) molekülün floresans verimini azaltır, triplet oluşumu verimini artırır ve bu nedenle genellikle fosforesans verimi artar [134].



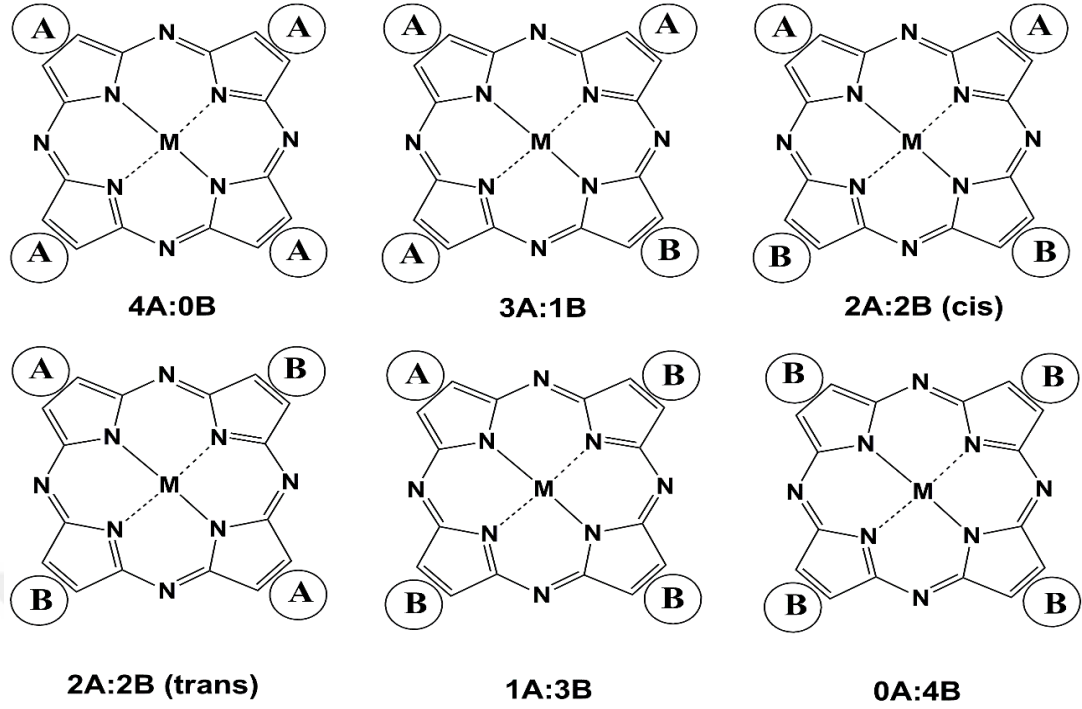
BÖLÜM 3. ÇALIŞMANIN AMACI ve KAPSAMI

Tetrapirel türevlerinden olan ftalosiyaninler, porfirinler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler sahip oldukları farklı ve çeşitli özelliklerinden dolayı ileri teknolojik malzeme olarak geniş uygulama alanlarında kullanılmakta ve bu sebeple bu tür maddeler üzerinde yoğun araştırmalar sürmektedir. Çözünür ftalosiyaninler ve porfirazinler üzerine yoğun ilgi, elektriksel, sensör, optik, ilaç ve katalitik özellikli materyaller olarak bu bileşiklerin yapılarının uygun olmasından kaynaklanmaktadır.

Asimetrik ftalosiyaninler, porfirazinler ve düşük simetrikli ftalosiyanin/porfirazin hibritleri asimetrik olmayan türlere kıyasla sentezlenmesi zor olmasına karşın modern uygulamalardaki yüksek potansiyelinden ötürü her zaman ilgi çekici bir materyaller olmuşlardır. Bu materyallerin faz transfer katalizörü, iyon seçiciliği ve diğer çeşitli alanlarda kullanım potansiyeline sahip oldukları bilinmektedir.

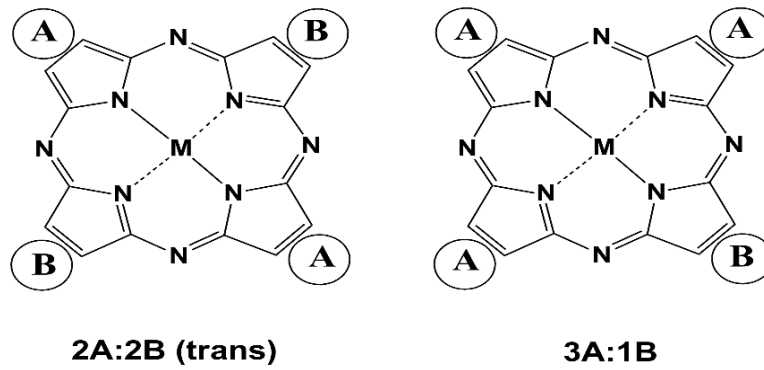
Asimetrik türlerdeki fiziksel ve kimyasal özellikler daha ziyade halkadaki metale ve periferik/n-periferik konumdaki süstitüentlere bağlıdır. Basit fonksiyonlu alkil, alkoksi, tetratiyo v.b. süstitüentlerden başlayarak, taç eter, tetraaza, diazadioksa, tetraaza-taç eter, makrohalkalar gibi daha kompleks yapılar ftalosiyanin veya porfirazin halkasına bağlanarak komplekslerin çözünürlükleri artırılabilir. Bu tür makrohalkaların fiziksel özellikleri ftalosiyanin veya porfirazin çekirdeğindeki elektron verici ve elektron çekici grupların tipine ve sayısına göre kontrol edilebilir.

Asimetrik ftalosiyanin yada porfirazin yapıları iki farklı dinitril veya maleonitril türevinin kondenzasyonu ile sentezlenebilir. Ancak bu istatistiksel karışım yöntemiyle 6 farklı ürün elde edilebilir.



Şekil 3.1. Çarpaz kondenzasyonda oluşan izomerler.

Bu çalışmada tercih edilen iminoisoindolin ve 1,3,3-trikloroisoindolin türevlerinin reaksiyonu sonucunda daha az ürün elde edilmesi, izomer sayısının azaltılarak saflaştırma zorluklarının giderilmesi ve istenilen ürüne daha kolay ulaşılması amaçlanmıştır.



Şekil 3.2. Elde edilmesi beklenen iki ana izomer.

Bu kapsamda *ter*-bütil fenil, nitro ve amin fonksiyonel grubu içeren soliter ve trans çinko, kobalt ve metalsiz asimetrik ftalosiyanın/porfirazin hibritleri sentezlenmesi

hedeflenmiştir. Sübstitüent grup olarak reaktif nitro grubunun seçilmesinin nedeni elektron çekici özelliğinin, elektron verici *ter*-bütil fenil grubu ile aynı komplekste toplanmasıyla push-pull tipi ftalosiyanınların elde edilmesi ve nitro grubunun indirgenmesi sonucu amin grubuna sahip mono ve difonksiyonel asimetric düşük simetrik hibrit türlerin elde edilmesidir. Sentezlenmesi amaçlanan komplekslerde porfirazin halkasına direkt olarak verici heteroatom grupları mevcuttur. Ayrıca elde edilen asimetric ftalosiyanın/porfirazin hibrit komplekslerinin floresans özellikleri incelenerek literatüre yeni hibrit türevlerinin kazandırılması hedeflenmiştir.



BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

4.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Sülfürik asit, dumanlı nitrik asit, ftalimid, amonyak, petrol eteri, etil alkol, metil alkol, aseton, diklorobenzen, klornaftalen, asetonitril, heptan, hegzan, DMF (Dimetilformamid), etilen glikol, dietil eter, THF (Tetrahidrofuran), kloroform, sodyum siyanür, sodyum metilat, sodyum iyodür, sodyum sülfür ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), potasyum karbonat, magnezyum sülfat, fosfor pentaklorür, sodyum sülfat, metalik sodyum, elementel iyot, çinko asetat, kobalt klorür, hidrokinon, silikajel, formaldehit, amonyum hidroksit, 4-terbütilbenzil klorür.

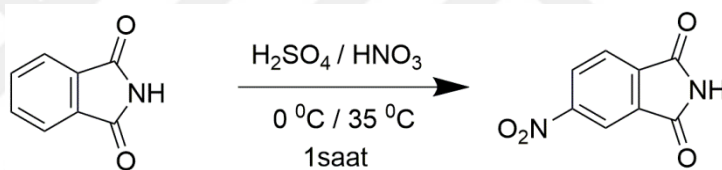
4.1.2. Kullanılan cihazlar

Infrared (IR) Spektrometresi	: Perkin Elmer Spectrum Two ATR-FTIR
Ultraviyole-görünür (UV-Vis)	: Agilent Model 8453 (Diode Array) Spektrometresi
Kütle Spektrometresi	: Bruker Ultraflex III-MALDI TOF
^1H -NMR Spektrometresi	: Agilent VNMRS 500 MHz
Elementel Analiz	: Carlo-Erba 1106

4.2. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

4.2.1. 4-Nitroftalimid (1) [83]

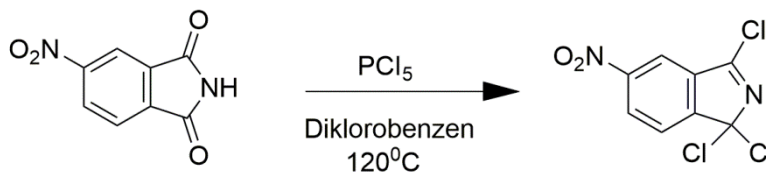
200 ml Sülfürik asit ve 50 ml dumanlı nitrik asit karışımı buz banyosunda soğutularak ftalimid (40 g; 0,272 mol) porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15 °C yi geçmeyecek şekilde 1 1,5 saat içerisinde katılır ve karıştırılır. Yarım saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35 °C ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat bu sıcaklıkta karıştırılan reaksiyon karışımı 0 °C'ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkte çökelti önce süzülür nötralleşene kadar saf su ile yıkanır ve yaklaşık 750 ml etil alkol ile kristallendirilir. Sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkol ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Verim: 39 g, %75. E.N. 194-196 °C, C₈H₄N₂O₄ (192,13 g/mol).



Şekil 4.1. 4-Nitroftalimid (1) sentezi.

4.2.2. 6/7-Nitro 1,3,3 trikloroizindolin (2) [9,10,83]

20 ml diklorobenzen içine 4 gram 4-Nitroftalimid (1) (0.208 mol) ve 4,8 gram (0.023 mol) fosfor penta klorür ilave edilir. Karışım 120 °C'ye ısıtıldıktan sonra reaksiyon 1 hafta devam ettirilir, parlak sarı renkteki yağimsı üründen çözücü uzaklaştırılır ve azot ortamında saklanır. Verim: 1,93 gr, %35. (Yağimsı), C₈H₃Cl₃N₂O₂ (265,47 g/mol).



Şekil 4.2. 6/7-Nitro 1,3,3 trikloroizindolin (2) sentezi.

4.2.3. (4-terbütilfenil) asetonitril (3) [135]

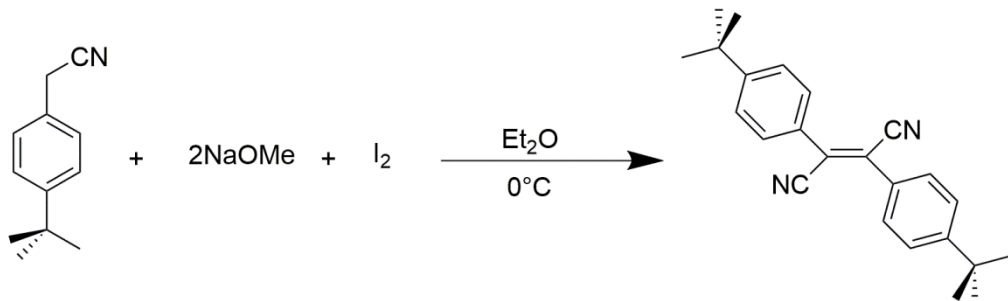
12.5 gr (13.29 ml) 4-terbütilbenzil klörür, 5.05 gr (0.103 mol) iyice öğütölmüş NaCN ve 1.5 gr (0.010 mol) NaI yaklaşık 20 ml aseton içerisinde iyice karışırılır ve 48 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılır. Daha sonra oluşan karışım sıcak olarak süzölür ve kalan süzölütöden çözücü uçurulur, kalan madde kloroforma alınarak sıcak su ile birkaç kez yıkandıktan sonra MgSO₄ ile kurutulur. Verim: 10,6 g, %89. (Yağımsı), C₁₂H₁₅N (173,26 g/mol).



Şekil 4.3. (4-terbütilfenil) asetonitril (3) sentezi.

4.2.4. Bis(4-terbütilfenil)fumaronitril (4) [135]

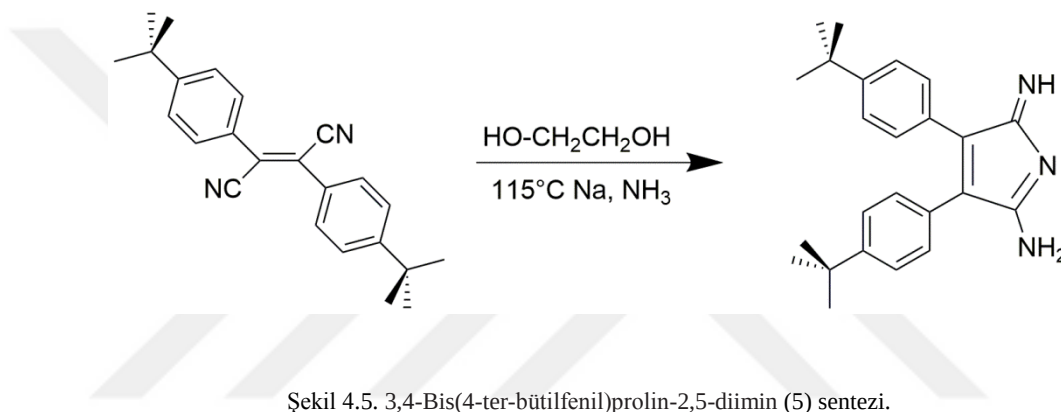
Taze kesilmiş metalik Na (5.7 g, 0.246 mol) 80 ml metanol içersine eklenir ve 0 °C ye soğutulur. Oluşan sodyum metoksit 30 dk içersinde 21.2 g 3 (0.123 mol) ve 31.2 g I₂ (0.123 mol) dietileterdeki (500 mL) çözültisine eklenir. Bu süre sonunda koyu kırmızı renk açılarak karışım berraklaşır ve beyaz renkli ürün dibe çöker. Süzölün ürün metanol ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Verim: 14,8 g, 70%. E.N: 231 °C, C₂₄H₂₆N₂ (342,49 g/mol).



Şekil 4.4. Bis(4-terbütilfenil)fumaronitril (4) sentezi.

4.2.5. 3,4-Bis(4-*ter*-bütilfenil)prolin-2,5-diimin (5) [135]

300 ml etilen glikol içerisinde çözölen 5 gr bis(4-*ter*bütilfenil)fumaronitril (4) (0,015 mol) 115⁰C ye kadar ısıtılır ve karışım a ufak parçalar halinde yaklaşık 30-40 mg sodyum eklenir. Daha sonra yavaşça amonyak gazı reaksiyon ortamına verilir. Yaklaşık 1 saat sonra karışım sıcak halde süzölür ve süzölntü buzlu suya dökölür. Oluşan sarı çökelti süzölür ve bol su ile yıkanır. Kloroformda çölzölen madde magnezyum sülfat ile kurutulur. Verim: 2,7 g, %35, E.N: 177 ⁰C, C₂₄H₂₉N₃ (359,53 g/mol).



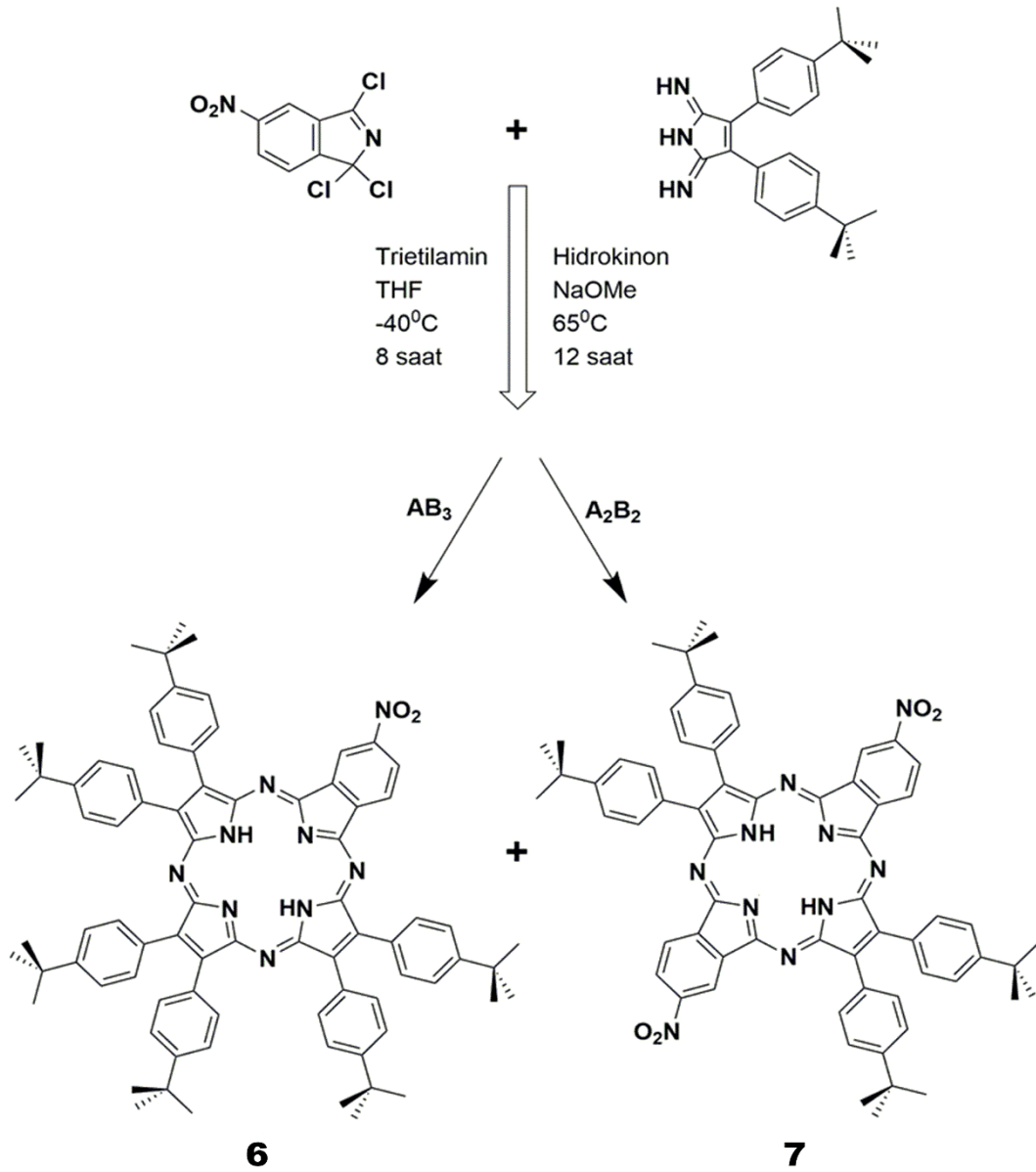
4.2.6. 2,3-(4'-nitrobenzen)-7,8,12,13,17,18-hegzakis-(*ter*bütil)-metalsiz ftalosiyanın/porfirazin ve 2,3-12,13-(4'-nitrobenzen)-7,8,17,18-tetrakis(*ter*bütil)-metalsiz ftalosiyanın/porfirazin hibritleri (6,7)

250 ml kuru THF içerisinde alınan 1,203 gr bis(4-*ter*bütilfenil)prolin-2,5-diimin (5) (3,35 mmol) bileşiğı azot ortamında çölzölerek ölzerine 5 ml kuru THF içerisinde 1,26 ml trietilamin (10.04 mmol) eklenir ve karışım -20 ⁰C'ye soğutulur. Karışım 20 dk azot ortamında karıştıktan sonra bu karışım a damlatma hunisi yardımıyla 0,89 gr 6/7-Nitro 1,3,3 trikloroizindolin (2) (3,35 mmol) 100 ml THF içerisinde eklenir ve bu karışım oda sıcaklığında yaklaşık 2 saat karıştırılır. Rengi yeşile dönen karışım hızlı bir şekilde süzölerek başka bir reaksiyon kabına alınır ve ölzerine 0,037 gr hidrokinon (3,35 mmol) ve 0,53 gr sodyum metoksit (9,85 mmol) eklenir. 12 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılan karışımın rengi yeşilden mor-mavi arası bir renge döner. Daha sonra süzölölen karışım a dan çölzölücü uzaklaştırılır ve sırasıyla sıcak su, su/metanol

karışımı, etanol ve soğuk asetik asit ile yıkanır, oluşan maddeler kolon kromatografisi tekniğiyle ayrılır.

6(soliter): Verim: 0,230 g, %12, E.N. $>200^{\circ}\text{C}$, $\text{C}_{80}\text{H}_{83}\text{N}_9\text{O}_2$ (1202,57 g/mol). Elementel Analiz: ($\text{C}_{80}\text{H}_{83}\text{N}_9\text{O}_2$) Teorik(%): C, 79.90; H, 6.96; N, 10.48; O, 2.66. Bulunan: C, 79.81; H, 6.89; N, 10.54. FT-IR (KBr,) ν/cm^{-1} : 3301 (-NH), 3075, 3042, 3037 (Ar-H), 2957, 2902, 2868 (Alifatik, -CH ve -CH₂), 1527 (-C=N), 1541, 1339 (NO₂), 1461, 1487, 1362, 1262, 1107, 1031, 955, 926, 839, 812, 719, 649, 667. UV-Vis(THF), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 687(5.09), 606(4.90), 473(4.64), 355(4.98). MS (MALDI-TOF) Matriks: (trans-2-[3-(4-ter-Bütilfenil)-2-metil-2-propeniliden]malononitril (DCTB)): 1201.6[M-H]⁺.

7(trans): Verim: 0,346 g, %19, E.N. $>200^{\circ}\text{C}$, $\text{C}_{64}\text{H}_{60}\text{N}_{10}\text{O}_4$ (1033,23g/mol). Elementel Analiz: ($\text{C}_{64}\text{H}_{60}\text{N}_{10}\text{O}_4$) Teorik(%):C, 74.40; H, 5.85; N, 13.56; O, 6.19. Bulunan: C, 74.34; H, 5.80; N, 13.63. FT-IR (KBr,) ν/cm^{-1} : 3290 (-NH), 3094, 3047 (Ar-H), 2958, 2903, 2869 (Alifatik, -CH ve -CH₂), 1528 (st) (-C=N), 1606, 1338 (NO₂), 1288, 1134, 1027, 943, 840, 830, 812, 764, 663, 611. UV-Vis (THF), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 701(5.10), 608(4.93), 484(4.67), 341(5.04). MS(MALDI-TOF) Matriks: (trans-2-[3-(4-ter-Bütilfenil)-2-metil-2-propeniliden]malononitril(DCTB)): 1032.5[M-H]⁺.



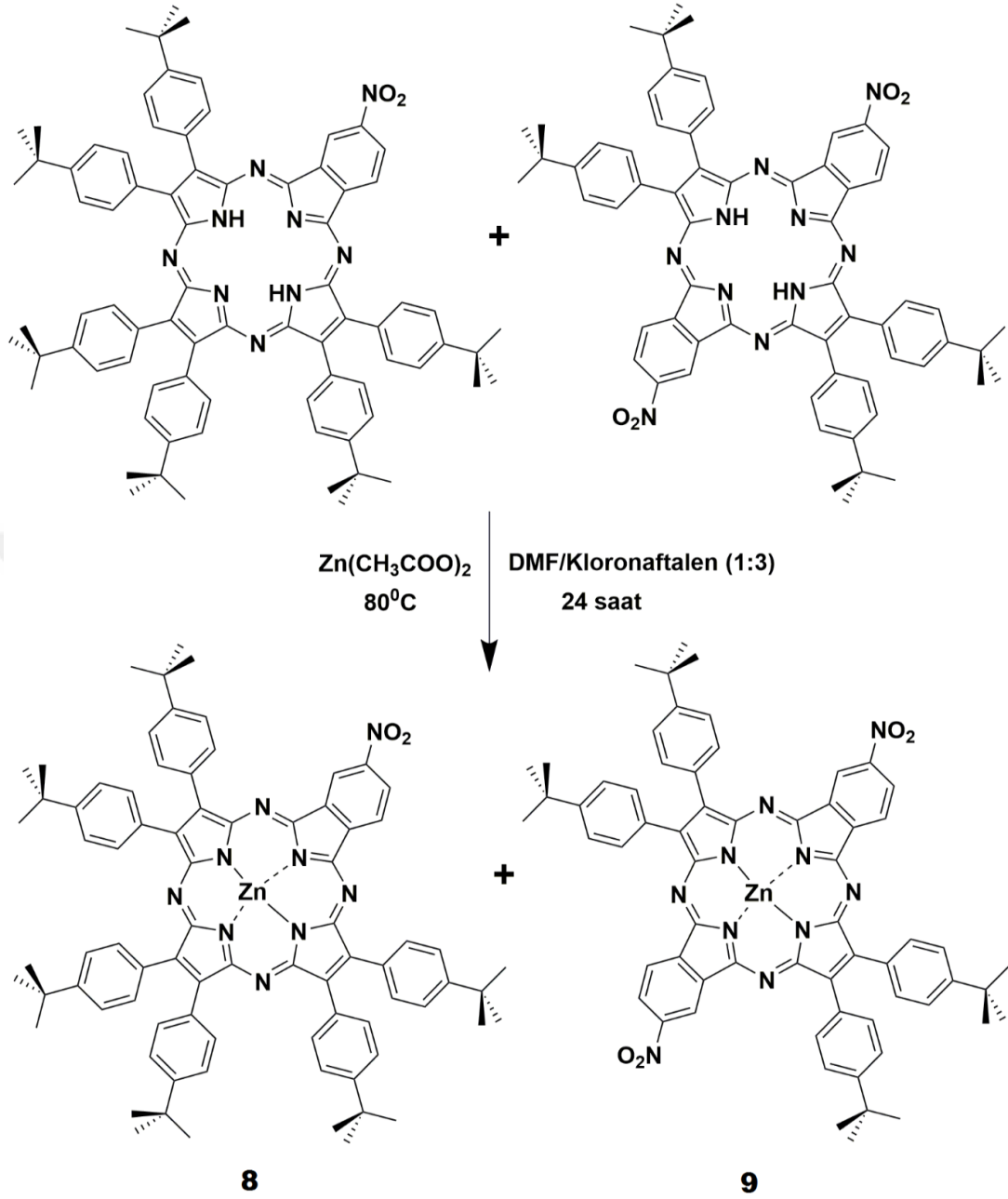
Şekil 4.6. Nitro ve *ter*-bütil fenil süstitüe asimetrik metallsiz hibrit komplekslerinin (6,7) sentezi.

4.2.7. 2,3,7,8,12,13-hegzakis (terbütil)-17,18-(4'-nitrobenzen) çinko ftalosiyanın/porfirazin ve 2,3-12,13-tetrakis(terbütil)-7,8,17,18-(4'-nitrobenzen) çinko ftalosiyanın/porfirazin hibritleri (8,9)

0.40 g ham 6 ve 7 karışımı ve 0.06 g (0.72 mmol) çinko asetat kloronaftalen/DMF (45:15 cm³, 3:1) karışımı içerisinde 80 °C de 1 gün boyunca azot ortamında karıştırılarak ısıtılır. Daha sonra oda sıcaklığına getirilen karışım süzülür, çözücü vakum altında uzaklaştırılarak katı ürün sırasıyla su ve metanol ile yıkanır. Daha sonra 8 ve 9 ürünleri kolon kromatografisi yardımıyla ayrılarak elde edilir.

8(soliter): Verim: 0,030 g, %8, E.N. $>200^{\circ}\text{C}$, $\text{C}_{80}\text{H}_{81}\text{N}_9\text{O}_2\text{Zn}$ (1265,94 g/mol). Elementel Analiz: ($\text{C}_{80}\text{H}_{81}\text{N}_9\text{O}_2\text{Zn}$) Teorik(%):C, 75.90; H, 6.45; N, 9.96; O, 2.53; Zn, 5.16. Bulunan: C, 75.81; H, 6.39; N, 10.54. FT-IR (KBr,) ν/cm^{-1} : 3035, 3042, (Ar-H), 2956, 2903, 2878 (Alifatik, -CH ve -CH₂), 1651, 1592 (st), 1525, 1340 (NO₂), 1244, 1186, 1067, 1034, 977, 929, 822, 758, 646, 654. UV-Vis (THF), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 651(4.88), 589(4.27), 373(4.81). MS(MALDI-TOF) Matriks: (trans-2-[3-(4-ter-Bütilfenil)-2-metil-2-propeniliden]malononitril(DCTB)):1265[M]⁺.

9(trans): Verim: 0,060 g, %17, E.N. $>200^{\circ}\text{C}$, $\text{C}_{64}\text{H}_{58}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Zn}$ (1096,59g/mol). Elementel Analiz: ($\text{C}_{64}\text{H}_{58}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Zn}$) Teorik(%): C, 70.10; H, 5.33; N, 12.77; O, 5.84; Zn, 5.96. Bulunan: C, 70.04; H, 5.27; N, 13.13. FT-IR (KBr,) ν/cm^{-1} : 3075, 3042, (Ar-H), 2956, 2926, 2869 (Alifatik, -CH ve -CH₂), 1526, 1340 (NO₂), 1315, 1246, 1231, 1153, 1110, 1024, 977, 878, 812, 733. ¹H NMR (300 MHz, THF) δ (ppm): 9.41 (m, 2H), 8.75 (m, 4H), 8.20 (m, 8H), 7.61 (m, 8H), 1.54 (m, 36H). UV-Vis (THF), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 676(5.03), 647(5.01), 589(4.39), 364(4.88). MS(MALDI-TOF) Matriks: (trans-2-[3-(4-ter-Bütilfenil)-2-metil-2propeniliden]malononitril (DCTB)): 1265[M]⁺.



Şekil 4.7. Nitro ve *ter*-bütil fenil süstitüe asimetrik çinko hibrit komplekslerinin (**8,9**) sentezi.

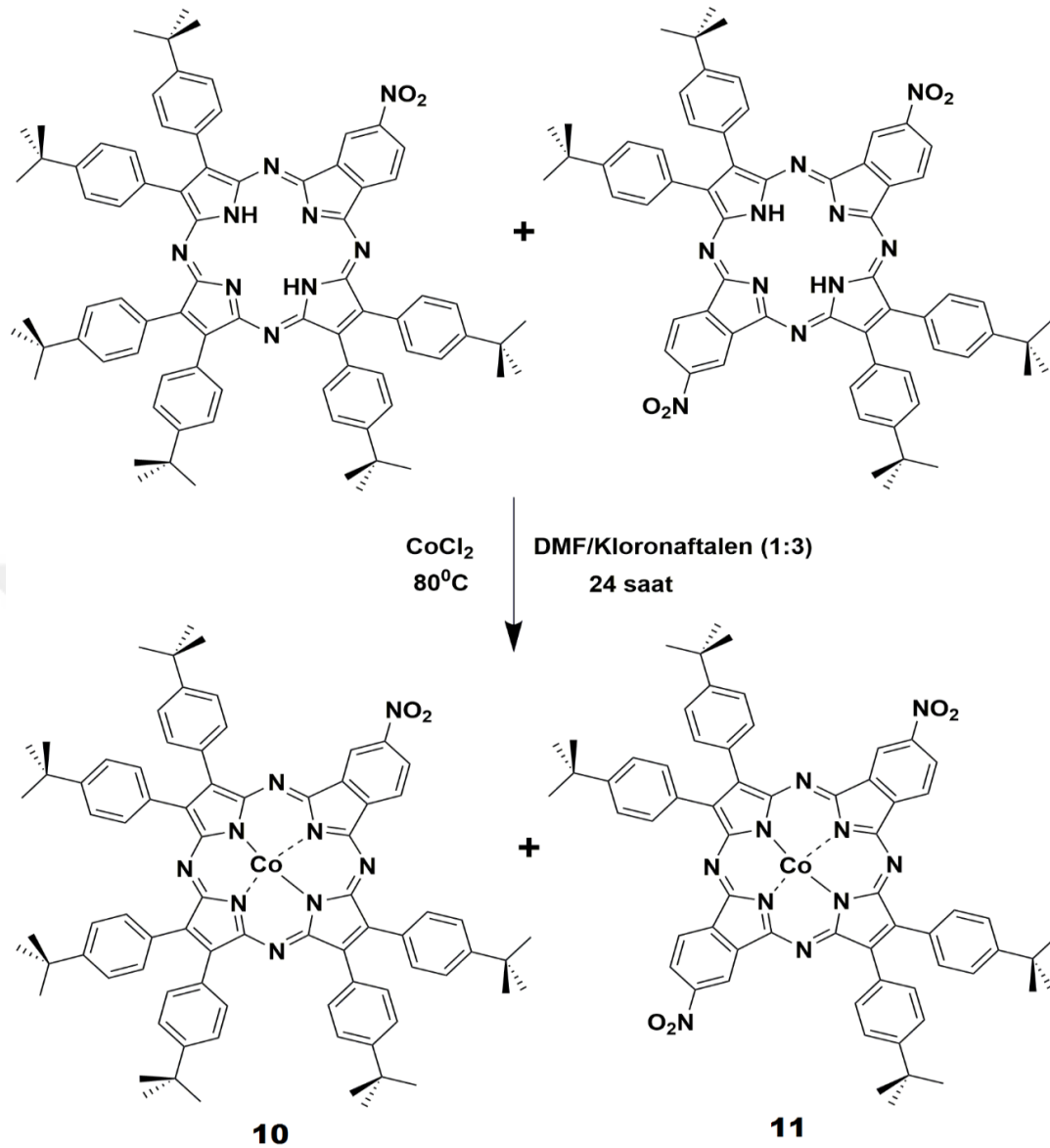
4.2.8. 2,3,7,8,12,13-hegzakis (terbütil)-17,18-(4'-nitrobenzen) kobalt ftalosiyanın/porfirazin ve 2,3-12,13-tetrakis(terbütil)-7,8,17,18-(4'-nitrobenzen) kobalt ftalosiyanın/porfirazin hibritleri (**10,11**)

0.40 g ham **6** ve **7** karışımı ve 0.04 g (0.24 mmol) kobalt klorür kloronaftalen/DMF (45:15 cm³, 3:1) çözücü karışımı içerisinde 80°C de 1 gün boyunca azot ortamında karıştırılarak ısıtılır. Daha sonra oda sıcaklığına getirilen karışım süzülür, çözücü

vakum altında uzaklaştırılarak katı ürün sırasıyla su ve metanol ile yıkanır. Daha sonra 10 ve 11 ürünleri kolon kromatografisi yardımıyla ayrılarak elde edilir.

10(soliter): Verim: 0,033 g, %9, E.N. $>200^{\circ}\text{C}$, $\text{C}_{80}\text{H}_{81}\text{CoN}_9\text{O}_2$ (359,53 g/mol). Elementel Analiz: ($\text{C}_{80}\text{H}_{81}\text{CoN}_9\text{O}_2$), Teorik(%): C, 76.29; H, 6.48; Co, 4.68; N, 10.01; O, 2.54. Bulunan: C, 75.97; H, 6.09; N, 10.25. FT-IR (KBr,) ν/cm^{-1} : 3035, 3042, (Ar-H), 2957, 2925, 2867 (Alifatik, -CH ve -CH₂), 1645, 1530, 1339 (NO₂), 1244, 1186, 1067, 1034, 977, 929, 822, 758, 646, 654. UV-Vis (THF), λ_{max} / nm (log ϵ): 701(4.66), 633(4.86), 456(4.47), 350(4.96). MS(MALDI-TOF) Matriks: (trans-2-[3-(4-ter-Bütilfenil)-2-metil-2-propeniliden]malononitril(DCTB)): 1258,5 [M-H]⁺.

11(trans): Verim: 0,048 g, %14, E.N. $>200^{\circ}\text{C}$, $\text{C}_{64}\text{H}_{58}\text{CoN}_{10}\text{O}_4$ (359,53 g/mol). Elementel Analiz: ($\text{C}_{64}\text{H}_{58}\text{CoN}_{10}\text{O}_4$) Teorik(%): C, 70.51; H, 5.36; Co, 5.41; N, 12.85; O, 5.87. Bulunan: C, 70.11; H, 5.29; N, 12.95. FT-IR (KBr,) ν/cm^{-1} : 3095, 3056, (Ar-H), 2957, 2906, 2868 (Alifatik, -CH ve -CH₂), 1530, 1333 (NO₂), 1244, 1157, 1067, 984, 883, 839, 744, 646. UV-Vis (THF), λ_{max} / nm (log ϵ): 638(4.88), 580(4.41), 452(4.23), 351(4.82). MS(MALDI-TOF) Matriks: (trans-2-[3-(4-ter-Bütilfenil)-2-metil-2-propeniliden] malononitril(DCTB)): 1089,5 [M-H]⁺.



Şekil 4.8. Nitro ve *ter*-bütil fenil süstitüe asimetrik kobalt hibrit komplekslerinin (**10,11**) sentezi.

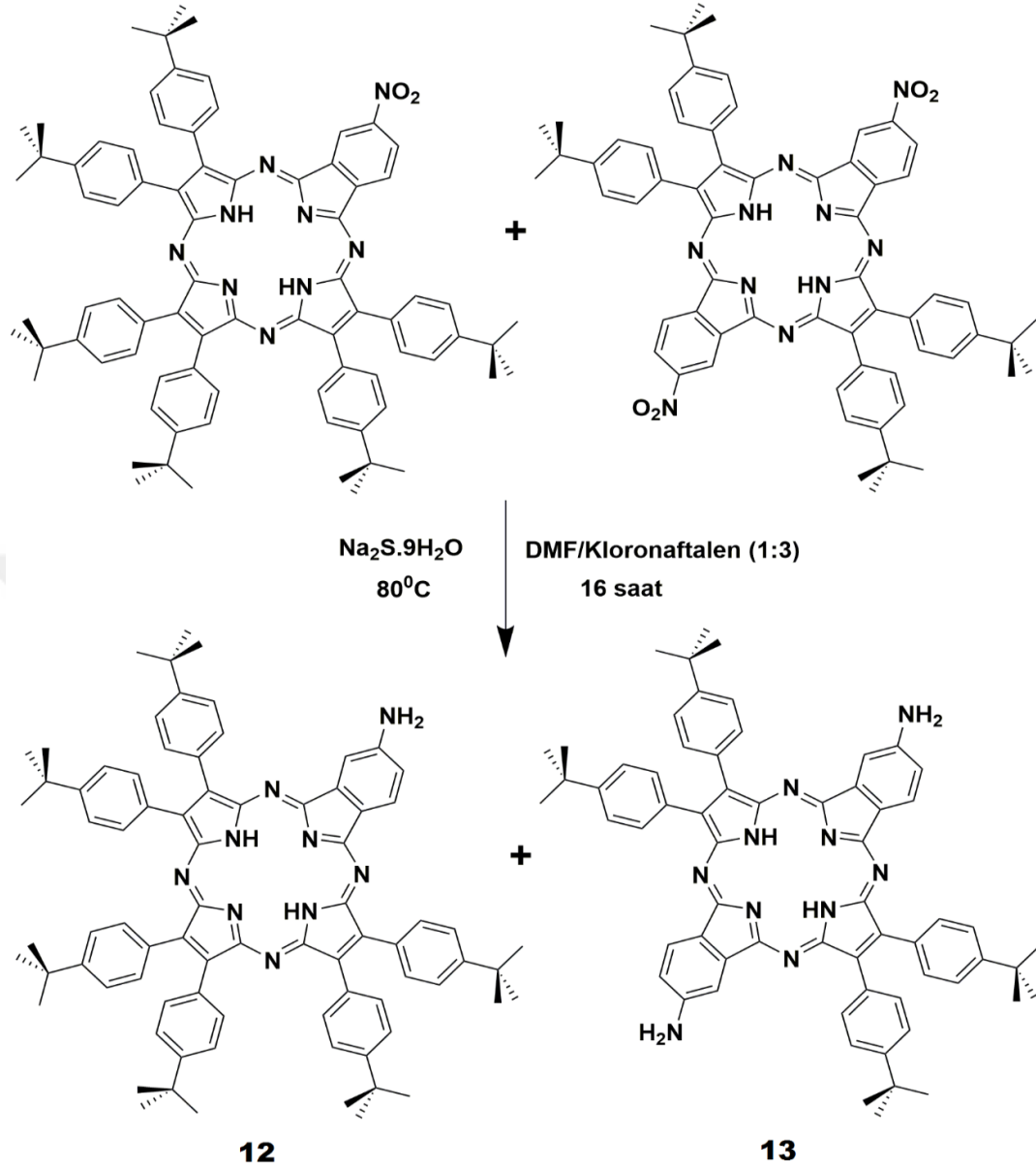
4.2.9. 2,3-(4'-aminobenzen)-7,8,12,13,17,18-hegzakis-(terbütil)-metalsız ftalosiyanın/porfirazin ve 2,3-12,13-(4'-aminobenzen)-7,8,17,18-tetrakis(terbütil)-metalsız ftalosiyanın/porfirazin hibritleri (12,13)

0.40 g ham 6, 7 karışımı ve 0.06 g $\text{Na}_2\text{S}_9\text{H}_2\text{O}$ (0.36 mmol) kloronaftalen /DMF ($40:20 \text{ cm}^3$, 2:1) çözücü karışımında $70-80^\circ\text{C}$ de 24 saat boyunca karıştırılarak ısıtılır. Daha sonra vakum altında çözücüler uzaklaştırılarak ürün karışımı THF e alınır.

Süzülen ürün karışımından THF uzaklaştırılır ve ürünler kolon kromatografisi tekniği ile ayrılarak elde edilir.

12(soliter): Verim: 0,034 g, %10, E.N. $>200^{\circ}\text{C}$, $\text{C}_{80}\text{H}_{85}\text{N}_9$ (1172,59 g/mol). Elementel Analiz: ($\text{C}_{80}\text{H}_{85}\text{N}_9$) Teorik(%): C, 81.94; H, 7.31; N, 10.75. Bulunan: C, 81.90; H, 7.29; N, 10.82. FT-IR (KBr,) ν/cm^{-1} : 3634 (-NH₂), 3294 (-NH), 3054(Ar-H), 2955, 2922, 2853 (Alifatik, -CH ve -CH₂), 1662, 1607 (-NH, b), 1482, 1460 1389, 1362, 1267, 1109, 1024, 924, 829, 769, 748, 715, 612. UV-Vis (THF), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 720(4.62), 599(4.69), 439(4.43), 348(4.88). MS(MALDI-TOF) Matriks:(trans-2-[3-(4-ter-bütilfenil)-2-metil propeniliden] malononitril (DCTB)): 1171,6 [M-H]⁺.

13(trans): Verim: 0,059 g, %19, E.N. $>200^{\circ}\text{C}$, $\text{C}_{64}\text{H}_{64}\text{N}_{10}$ (973,26 g/mol). Elementel Analiz: ($\text{C}_{64}\text{H}_{64}\text{N}_{10}$) Teorik(%): C, 78.98; H, 6.63; N, 14.39. Bulunan: C, 78.88; H, 6.57; N, 14.45. FT-IR (KBr,) ν/cm^{-1} : 3646 (-NH₂), 3357 (-NH), 3056(Ar-H), 2955, 2917, 2849 (Alifatik, -CH ve -CH₂), 1646, 1609 (-NH, b), 1533, 1462, 1431, 1362, 1267, 1118, 1055, 1025, 917, 883, 748, 717, 715, 638, 617. UV-Vis (THF), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 778 (5.02), 606 (5.04), 494(4.67) 344, (5.15). MS(MALDI-TOF) Matriks:(trans-2-[3-(4-ter-bütilfenil)-2-metil propeniliden] malononitril (DCTB)): 972,5 [M-H]⁺.



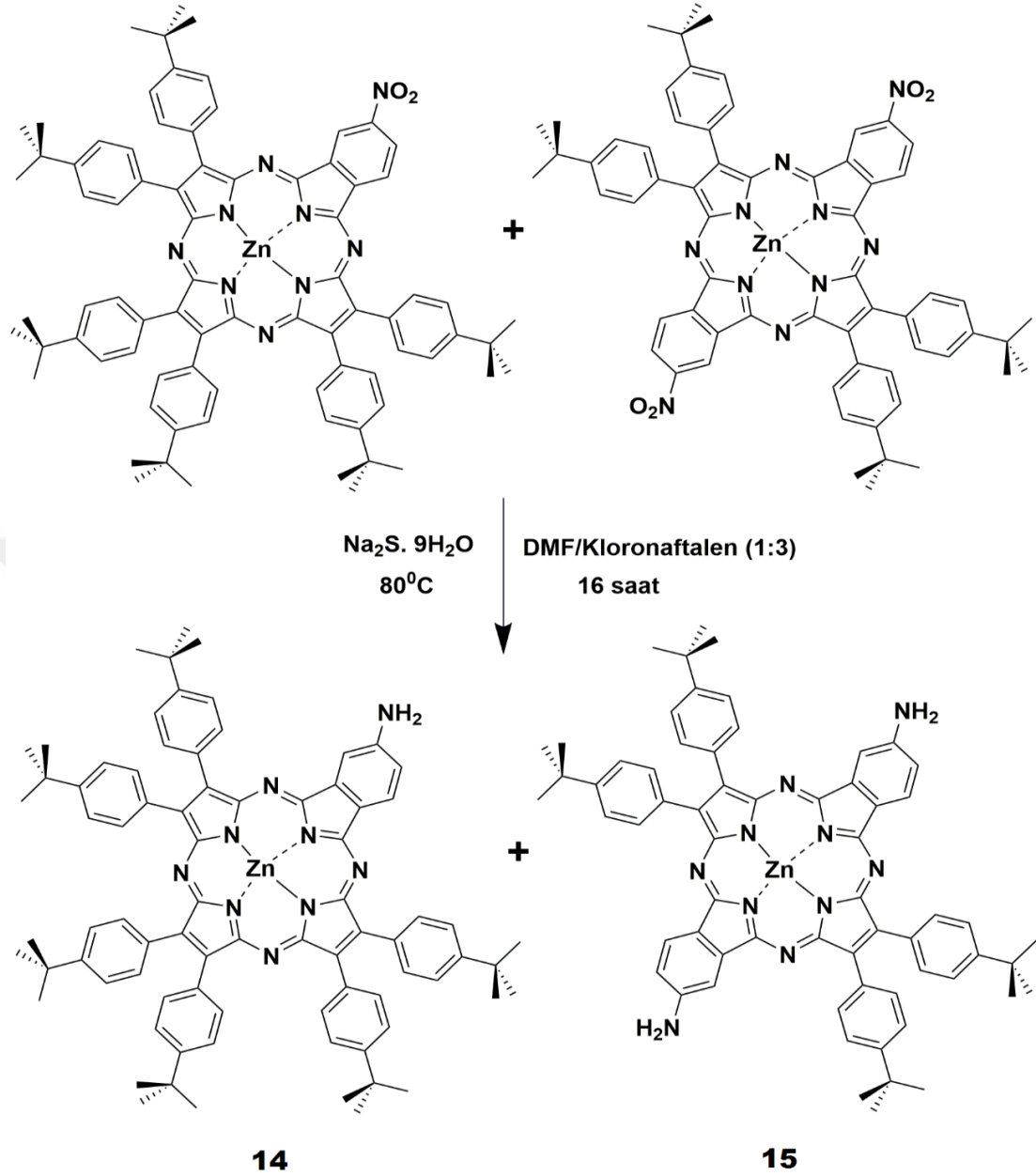
Şekil 4.9. Amin ve *ter*-bütil fenil süstitüe asimetrik metalsız hibrit komplekslerinin (**12,13**) sentezi.

4.2.10. 2,3,7,8,12,13-hegzakis(terbütil)-17,18-(4'-aminobenzen)çinko ftalosiyanın/porfirazin ve 2,3-12,13-tetrakis(terbütil)-7,8,17,18-(4'-aminobenzen) çinko ftalosiyanın/porfirazin hibritleri (14,15)

0.40 g ham 8, 9 karışımı ve 0.06 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.36 mmol) kloronaftalen /DMF (40:20 cm^3 , 2:1) çözücü karışımında 70-80 °C de 24 saat boyunca karıştırılarak ısıtılır. Daha sonra vakum altında çözücüler uzaklaştırılarak ürün karışımı THF e alınır. Süzülen ürün karışımından THF uzaklaştırılır ve ürünler kolon kromatografisi tekniği ile ayrılarak elde edilir.

14(soliter): Verim: 0,036 g, %9, E.N. $>200^{\circ}\text{C}$, $\text{C}_{80}\text{H}_{83}\text{N}_9\text{Zn}$ (1235,99 g/mol).
 Elementel Analiz: ($\text{C}_{80}\text{H}_{83}\text{N}_9\text{Zn}$) Teorik(%): C, 77.74; H, 6.77; N, 10.20; Zn, 5.29.
 Bulunan: C, 77.70; H, 6.67; N, 10.35. FT-IR (KBr,) ν/cm^{-1} : 3646, 3621 ($-\text{NH}_2$), 3067, 3002(Ar-H), 2955, 2910, 2867 (Alifatik, $-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_2$) 1609 ($-\text{NH}$, b), 1541, 1466, 1432, 1390, 1240, 1231, 1155, 973, 886, 769, 754, 619. UV-Vis (THF), $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\log \epsilon$): 696 (4.82), 627 (4.94) 366, (5.06). MS(MALDI-TOF) Matriks: (trans-2-[3-(4-ter-bütilfenil)-2-metil-2-propeniliden]malononitril(DCTB)): 1234,6 $[\text{M}-\text{H}]^+$ 1273,6 $[\text{M}+\text{K}]^+$.

15(trans): Verim: 0,072 g, %18, E.N. $>200^{\circ}\text{C}$, $\text{C}_{64}\text{H}_{62}\text{N}_{10}\text{Zn}$ (1036,62g/mol).
 Elementel Analiz: ($\text{C}_{64}\text{H}_{62}\text{N}_{10}\text{Zn}$) Teorik(%): C, 74.15; H, 6.03; N, 13.51; Zn, 6.31.
 Bulunan: C, 74.10; H, 6.05; N, 13.76. FT-IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3639 ($-\text{NH}_2$), 3374($-\text{NH}$) 3067 (Ar-H), 2954, 2905, 2867 (Alifatik, $-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_2$), 1608 ($-\text{NH}$, b), 1464, 1430, 1360, 1266, 1230, 1150, 1055, 969, 861, 769, 753, 619. ^1H NMR (300 MHz, THF) $\delta(\text{ppm})$ 8.72 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 8.27 (m, 8H), 8.11 (s, 2H), 7.55 (m, 8H), 7.03 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 5.69 (s, 4H), 1.39 (m, 36H). UV-Vis (THF), $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\log \epsilon$): 750 (4.91), 616 (4.91), 348, (4.95). MS(MALDI-TOF) Matriks: (trans-2-[3-(4-ter-Bütilfenil)-2-metil-2-propeniliden]malononitril (DCTB)): 1034,5 $[\text{M}-\text{H}]^+$.



Şekil 4.10. Amin ve *ter*-bütil fenil süstitüe asimetrik çinko hibrit komplekslerinin (14,15) sentezi.

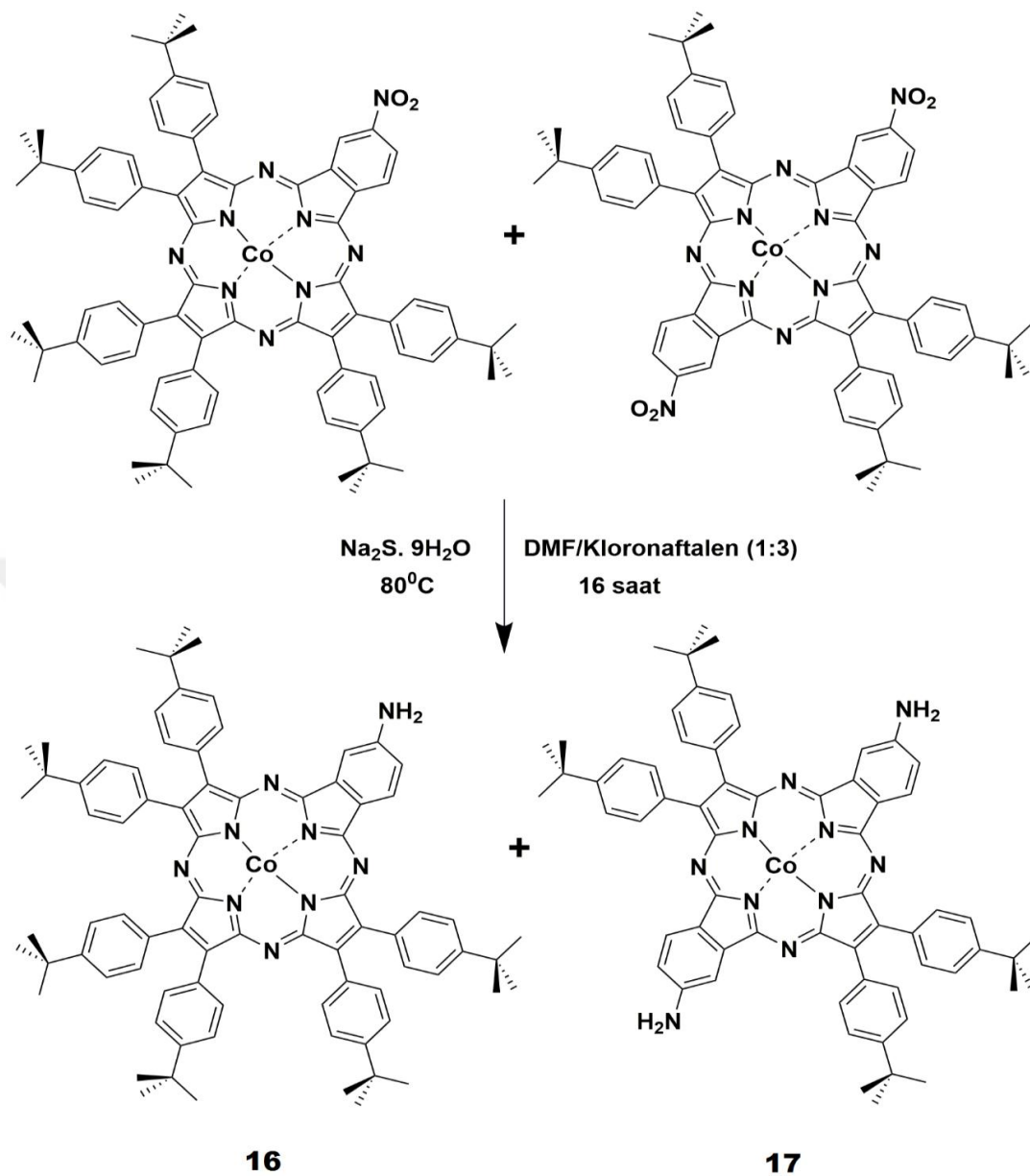
4.2.11. 2,3,7,8,12,13-hegzakis(terbütil)-17,18-(4'-aminobenzen)kobalt ftalosiyanın/porfirazin ve 2,3-12,13-tetrakis(terbütil)-7,8,17,18-(4'-aminobenzen) kobalt ftalosiyanın/porfirazin hibritleri (16,17)

0.40 g ham 10, 11 karışımı ve 0.06 g Na₂S.9H₂O (0.36 mmol) kloronaftalen /DMF (40:20 cm³, 2:1) çözücü karışımında 70-80 °C de 24 saat boyunca karıştırılarak ısıtılır. Daha sonra vakum altında çözücüler uzaklaştırılarak ürün karışımı THF e alınır.

Süzülen ürün karışımından THF uzaklaştırılır ve ürünler kolon kromatografisi tekniği ile ayrılarak elde edilir.

16(soliter): Verim: 0,048 g, %12, E.N. > 200 °C, C₈₀H₈₃CoN₉ (1229,51g/mol). Elementel Analiz: (C₈₀H₈₃CoN₉) Teorik(%):C, 78.15; H, 6.80; Co, 4.79; N, 10.25. Bulunan: C, 78.02; H, 6.69; N, 10.35. FT-IR (KBr,) ν/cm^{-1} : 3639 (-NH₂), 3067 (Ar-H), 2957, 2925, 2868 (Alifatik, -CH ve -CH₂), 1603, 1656 (-NH, b), 1460, 1435, 1363, 1269, 1233, 1109, 1073, 981, 885, 837, 742, 720, 692. UV-Vis (THF), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 688 (4.94), 611 (5.11), 411(5.19). MS (MALDI-TOF) Matriks:(trans-2-[3-(4-ter-Bütilfenil)-2-metil-2propeniliden]malononitril (DCTB)):1228.5[M]⁺.

17(trans): Verim: 0,084 g, %21, E.N. > 200 °C, C₆₄H₆₂CoN₁₀ (1030,18g/mol). Elementel Analiz: (C₆₄H₆₂CoN₁₀),Teorik(%):C, 74.62; H, 6.07; Co, 5.72; N, 13.60. Bulunan: C, 74.55; H, 6.01; N, 13.85. FT-IR (KBr,) ν/cm^{-1} : 3631 (-NH₂), 3061 (Ar-H), 2956, 2868 (Alifatik, -CH ve -CH₂), 1608 (-NH, b), 1495, 1482, 1362, 1313, 1295, 1198, 1161, 1094, 980, 932, 889, 838, 759, 746, 706, 634. UV-Vis (THF), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 701 (4.99), 601 (5.04), 415(3.19), 343(5.21). MS(MALDI-TOF) Matriks (trans-2-[3-(4-ter-Bütilfenil)-2-metil-2-propeniliden]malononitril(DCTB)): 1030.2[M]⁺.



Şekil 4.11. Amin ve *ter*-bütil fenil süstitüe asimetrik kobalt hibrit komplekslerinin (**16,17**) sentezi.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR

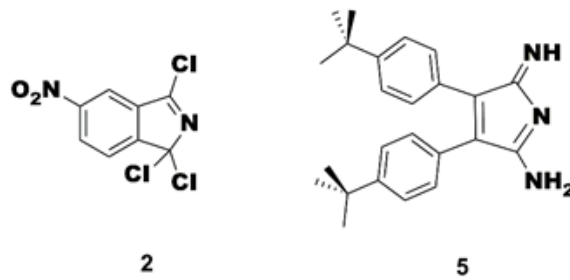
5.1. Sentez ve Karakterizasyon

Asimetrik düşük simetrlili ftalosiyanin/porfirazin hibrit kompleksleri maleonitril ve dinitril türevlerinin çarpaz kondenzasyonu ile sentezlenebilmektedir. Bu çalışmada klasik çarpaz kondenzasyon yönteminin aksine tercih edilen ‘direkt kondenzasyon yöntemi’ ile diiminoisoindolin ve 1,3,3-trikloroisoindolin türevlerinin reaksiyonu sonucunda daha az ürün elde edilmesi, izomer sayısının azaltılarak saflaştırma zorluklarının giderilmesi ve istenilen ürüne daha kolay ulaşılması amaçlanmıştır. Bu amaçla *ter*-bütil fenil, nitro ve amin fonksiyonel grubu içeren soliter ve trans çinko, kobalt ve metalsiz asimetrik ftalosiyanin/porfirazin hibritleri sentezlenmiştir. Sübstitüent grup olarak reaktif nitro grubunun seçilmesinin nedeni elektron çekici özelliğinin, elektron verici *ter*-bütil fenil grubu ile aynı komplekste toplanmasıyla push-pull tipi ftalosiyaninlerin elde edilmesi ve nitro grubunun indirgenmesi sonucu amin grubuna sahip mono ve difonksiyonel asimetrik düşük simetrlili hibrit türlerin elde edilmesidir.

Sentezlenmesi amaçlanan komplekslerde porfirazin halkasına direkt olarak verici heteroatom grupları mevcuttur. Ayrıca elde edilen asimetrik ftalosiyanin/porfirazin hibrit komplekslerinin elektrokimyasal ve floresans özellikleri incelenerek literatüre yeni hibrit türevlerinin kazandırılması amaçlanmıştır. Elde edilen asimetrik Pc/Pz komplekslerin yapıları FT-IR, ¹H NMR, MALDI-TOF ve UV-Vis spektroskopik teknikler ile karakterize edilmiştir.

Başlangıç maddesi olarak kullanılan maddeler 6/7-Nitro 1,3,3 trikloroizoidolin (2) ve 3,4-Bis(4-*ter*-bütilfenil)prolin-2,5-diimin(5) literatüre göre sentezlenmiştir [10,83,135] (Şekil 5.1). 2 numaralı bileşik 4-nitroftalimid ile fosfor pentaklorürün susuz ortamdaki reaksiyonundan elde edilmiş ve kuru şartlarda saklanmış ve

kullanılmıştır. 5 numaralı bileşik ise bis(4-terbütilfenil)fumaronitril in susuz ortamda amonyak ile reaksiyonu sonunda elde edilmiştir. Sentezlenen başlangıç maddeleri kullanılarak asimetrik metalsiz ftalosiyanın/porfirazin hibrit kompleksleri elde edilmiştir.

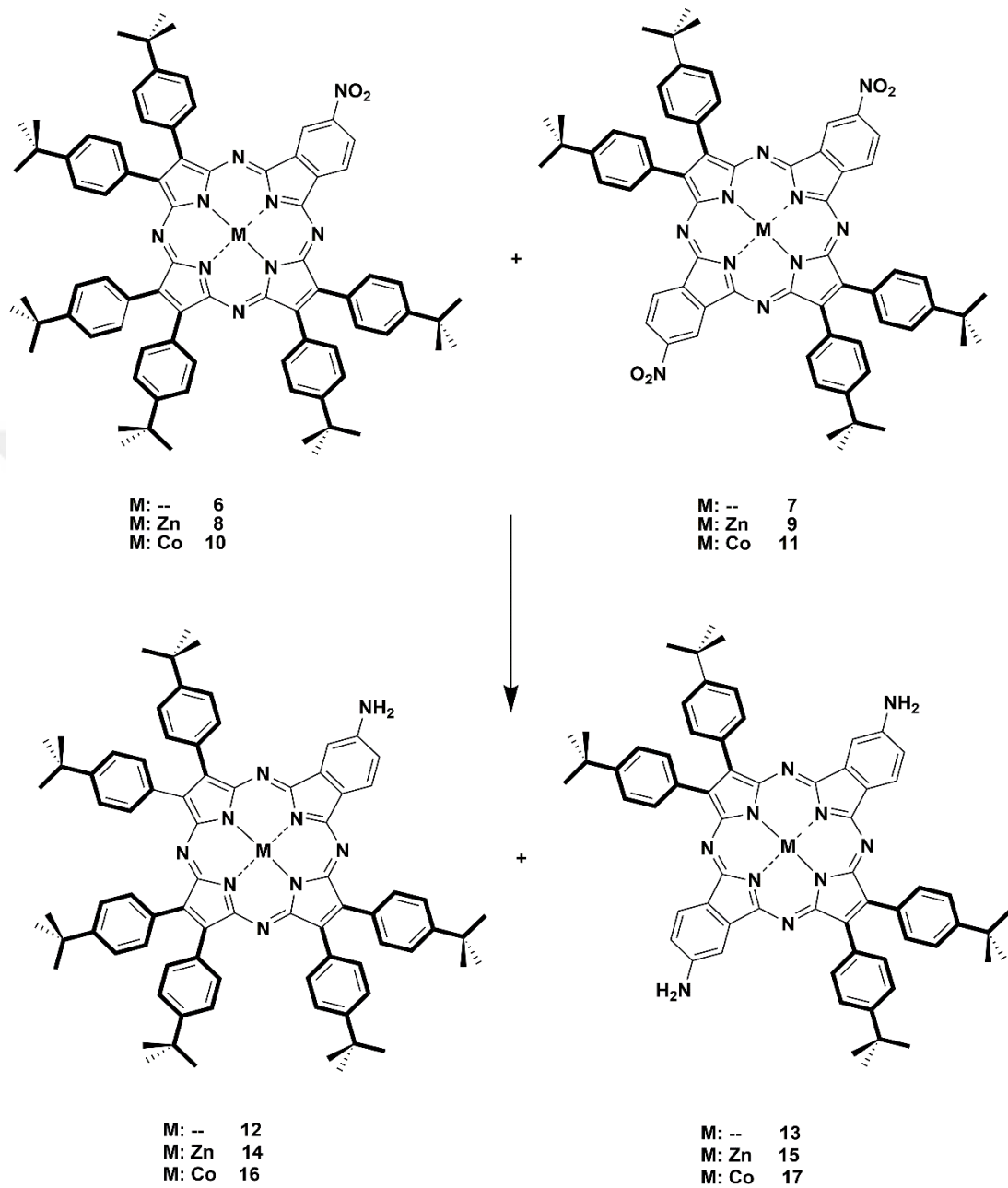


Şekil 5.1. Başlangıç maddeleri: 6/7-Nitro 1,3,3 trikloroizoinolin ve 3,4-Bis(4-ter-bütilfenil) prolin-2,5-diimin.

Bu basamakta 5 bileşiği kuru THF de çözülür ve trietilamin ile karıştırılarak -20 °C'ye soğutulur. Karışım 20 dk azot ortamında karıştıktan sonra bu karışıma damlatma hunisi yardımıyla 6/7-Nitro 1,3,3 trikloroizoinolin (2) THF içerisinde eklenir ve bu karışım oda sıcaklığında yaklaşık 2 saat karıştırılır. Daha sonra hidrokinon sodyum metoksit ilavesiyle 12 saat boyunca geri soğutucu altında devam ettirilen reaksiyon sonunda 6 ve 7 kompleksleri birlikte elde edilmiştir. Elde edilen nitro grupları içeren metalsiz ham kompleks karışımı (6 ve 7) kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırılmıştır. Daha sonra ham ürün karışımı (6 ve 7) çinko ve kobalt metal tuzları ile ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoCl_2) ayrı ayrı kloronaftalen/DMF (45:15 cm³, 3:1) karışımı içerisinde 80 °C de 1 gün boyunca azot ortamında karıştırılarak metalli türler elde edilmiştir. Oluşan yeni metalli ürün karışımı suda ve metanolde yıkanarak 8-11 kompleksleri kolon kromatografisi ile ayrılarak saflaştırılmıştır.

Amin grubu içeren metalsiz kompleksler 6 ve 7 numaralı komplekslerin sodyum sülfür kullanılarak kloronaftalen / DMF çözücü karışımında 70-80 °C de 24 saat boyunca karıştırılarak ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Metalli nitro grubu içeren maddeler (8-11) aynı şekilde sodyum sülfür ile indirgenerek metalli amin grubu içeren kompleksler (14-17) elde edilmiştir. Daha sonra soliter ve trans metalli amin

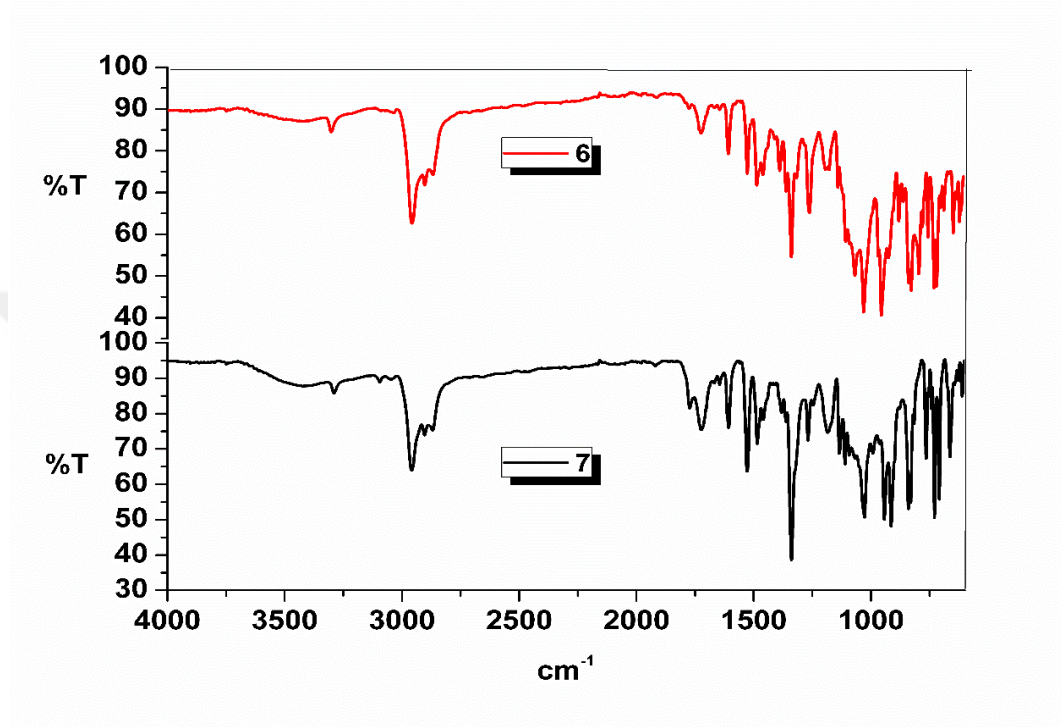
kompleksler kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmış ve % (9-21) verimle elde edilmiştir.



Şekil 5.2. Çalışma kapsamında elde edilen asimetrik Pc/Pz hibrit kompleksleri.

FT-IR spektrumunda **6** ve **7** nolu maddelere ait olan yaklaşık 3290 ve 3301 cm^{-1} deki pikler metalsiz kompleksin çekirdeğindeki -NH gruplarının varlığını göstermektedir (Şekil5.3). 3037 ve 3046 cm^{-1} deki gerilme titreşimleri terbütıl fenil grubundaki fenil halkasına ait aromatik -CH bağlarının varlığını göstermektedir. Terbütıl fenil

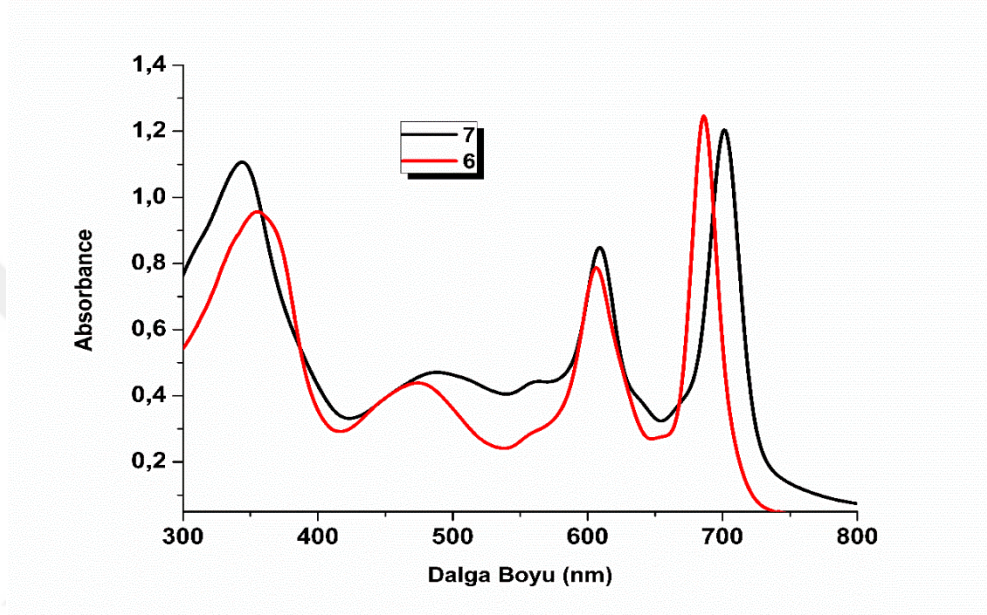
grubundaki terbütil alifatik gerilme titreşimleri de 2957, 2869, 2903 cm^{-1} de, $-\text{NO}_2$ gruplarına ait pikler ise sırasıyla 1528 ve 1338 cm^{-1} de gözlenmiştir. Ayrıca makrohalkadaki karbon-azot çift bağa $-\text{C}=\text{N}$ ait pik 1527 cm^{-1} de görülmüştür. 7 kompleksi 6 maddesine göre daha fazla $-\text{NO}_2$ grubu içerdiği için bu gruplara ait pikler 7 kompleksinde daha kuvvetli görülmektedir (Şekil5.3).



Şekil 5.3. 6 ve 7 komplekslerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları.

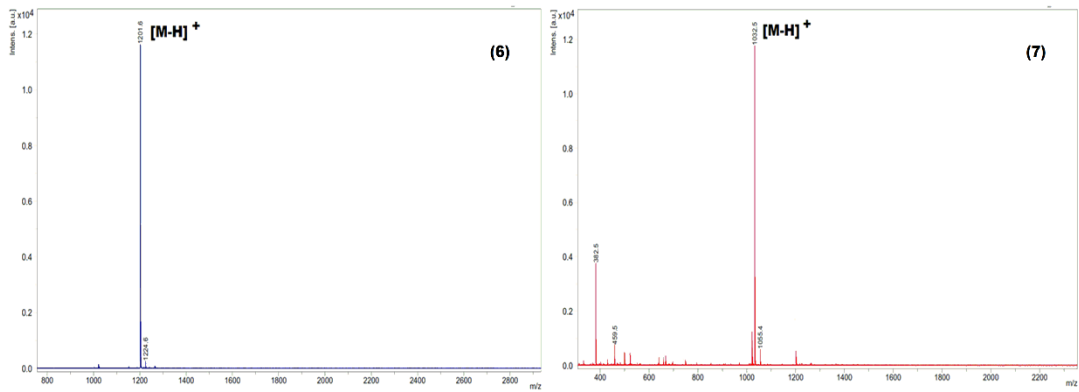
Ftalosiyanın ve hibrit kompleksleri için 300-400 nm aralığında gözlenen B bandı ve 600-700 nm aralığında gözlenen Q bandı bu bileşiklerin oluşumunun en önemli kanıtıdır. Q-bandı molekülün simetrisine bağlı olarak D_{4h} yapısındaki metalofthalosiyaninlerde tek bir tane absorpsiyon piki gözlenirken, D_{2h} simetrisindeki metalsiz ftalosiyaninler aynı aralıkta eşit şiddette iki pik gözlenmektedir. Elde edilen yapıların UV vis spektrumları önerilen yapılarla uyumludur. Bu iki bileşiğin UV-Vis spektrumunda ise Q bandı 605-701 nm civarında, B bandı 346-356 nm aralığında, yük transfer geçişlerine ait bandlar ise 475-478 nm aralığında gözlenmiştir (Şekil 5.4). Son yıllarda ftalosiyanın komplekslerinin karakterizasyonu için MALDI-TOF analizleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Genelde heteroatom içeren moleküllerde çok iyi netice vermektedir. MALDI matriksi olarak (trans-2-[3-(4-ter-butilfenil)-2-metil-2-propeniliden] malononitril (DCTB) (20 mg/mL) tetrahidrofuran

(THF) içerisinde çözülerek hazırlanmıştır. MALDI numuneleri; matriks çözeltileriyle (1:10 v/v) numune çözeltileri (2 mg/mL, THF) karıştırılarak hazırlanmıştır. Son olarak, bu karışımdan 0.5 μ L alınarak numune plakasına konmuş, oda sıcaklığında kurutulmuş ve analiz edilmiştir. Matriks olarak (DCTB) kullanılmasıyla elde edilen spektrumlar, sentezlenen hedef moleküllerin teorik kütleleri ile uyumlu sonuçlar vermiştir.



Şekil 5.4. 6 ve 7 komplekslerinin karşılaştırmalı Uv-vis spektrumları.

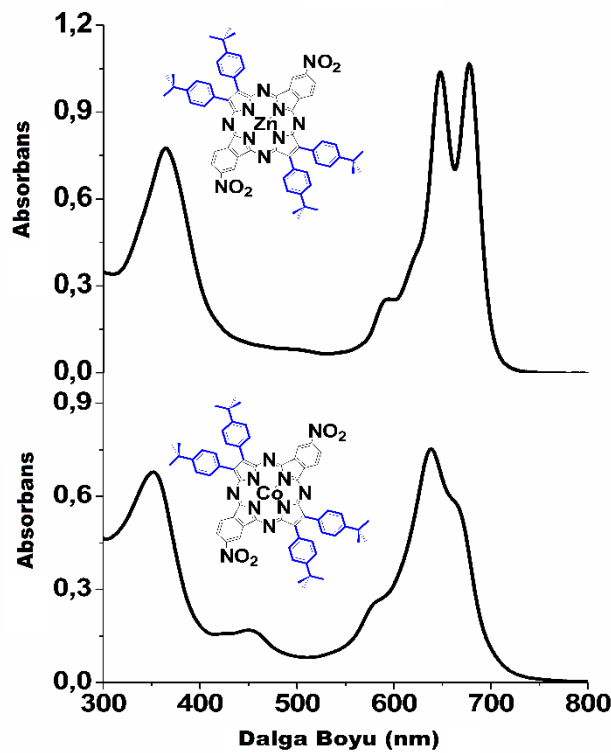
MALDI-TOF kütle spektrumları alınan **6** ve **7** komplekslerinden sırasıyla 1201.6 $[M-H]^+$ ve 1032.5 $[M-H]^+$ pikleri elde edilmiştir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5. 6 ve 7 komplekslerinin karşılaştırmalı MALDI-TOF spektrumları.

Metalli nitro grubu içeren hibrit komplekslerin (**8-11**) FT-IR spektrumları incelendiğinde metallsiz hibrit komplekslerin çekirdeğinde görülen -NH gruplarına ait piklerin kaybolduğu görülmüştür. Buda metalli komplekslerin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca **8-11** komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde 3000-3090 cm^{-1} aralığında fenil halkasındaki aromatik -CH gerilme pikleri gözlenmiştir. 2800-2950 cm^{-1} de civarında ise yapıdaki ter-bütil substituent grubuna ait olan alifatik -CH gerilme pikleri gözlemlenmiştir. 1541, 1339 cm^{-1} de ki pikler ise yapıdaki nitro gruplarının varlığını göstermektedir. En karakteristik IR belirlemesi NO_2 gruplarına ait piklerdir. Genel olarak **8-11** komplekslerine ait FT-IR spektrumları önerilen yapıların varlığını desteklemektedir.

Bileşiklerin THF’de alınan UV-vis spektrumlarında B bantları 331 nm civarında Q bantları ise 702-719 nm aralığında gözlenmiştir (Şekil 5.6).

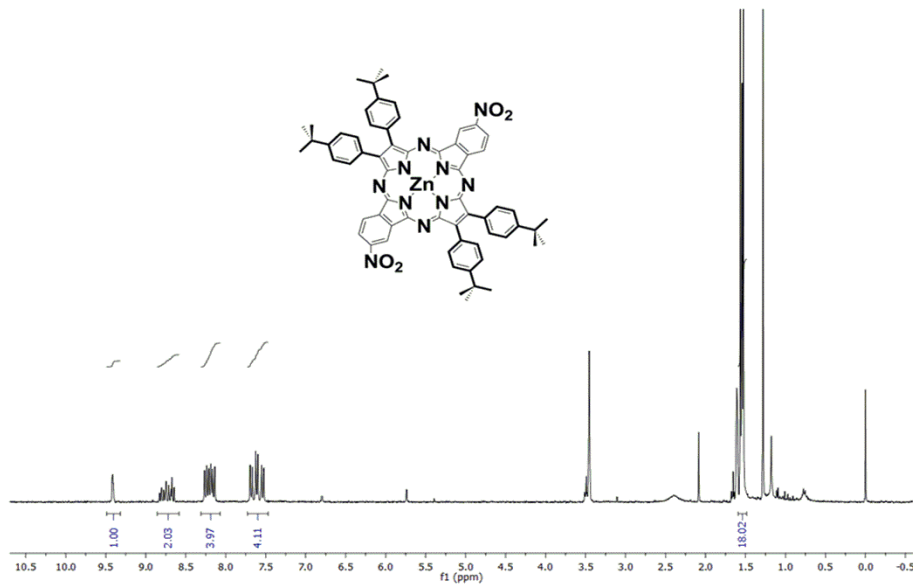


Şekil 5.6. 9 ve 11 komplekslerinin karşılaştırmalı UV-vis spektrumları.

Q bandı molekülün simetrisine bağlı olarak D_{4h} yapısındaki metaloftalosiyeninlerde tek bir tane absorpsiyon piki gözlenirken, D_{2h} simetrisindeki metallsiz ftalosiyeninler

aynı aralıkta eşit şiddette iki pik gözlenmektedir. Ancak asimetrik metalli ftalosiyanın yada hibrit komplekslerde de Q bandının yarılması simetrideki değişim sebebiyle görülebilmektedir[15,54–56,128,136–138]. Şekil 5.6 da görüldüğü gibi, metalli asimetrik hibrit komplekslere bağlı olan süstitüent grupların komplekslerin elektronik yapısını etkilemesi sonucu komplekslerin D_{4h} simetrisinin bozulması (azalması) olayı ile Q bantlarında yarılmalar meydana gelmiştir.

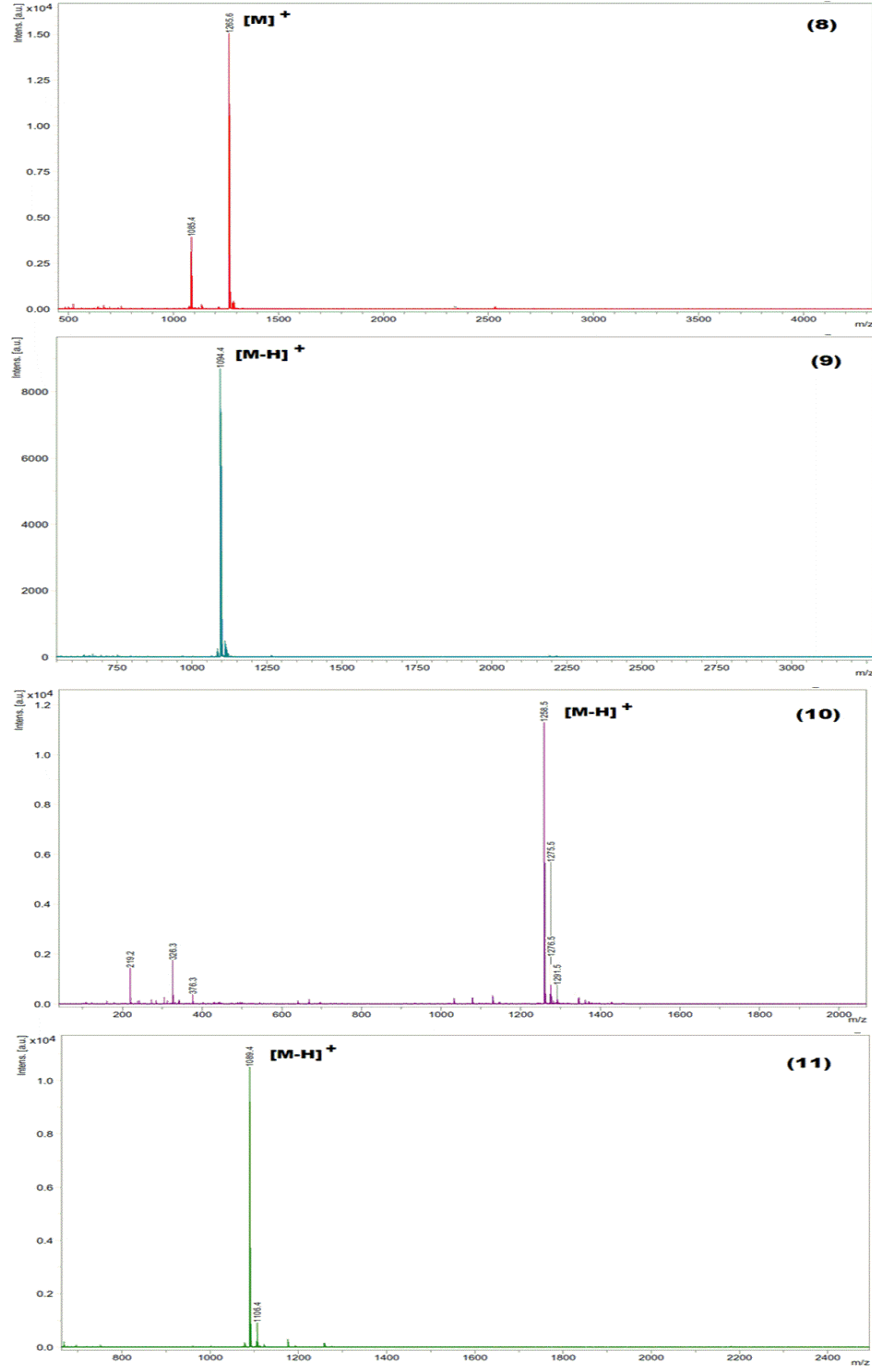
9 çinko hibrit kompleksinin tetrahidrofuran- d_8 içinde alınan 1H -NMR spektrumu incelendiğinde beklenildiği üzere nitro süstitüenti içeren benzen halkasına ait aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 9.41-8.75 ppm aralıklarında, terbütıl fenıl grubuna ait aromatik protonlar ise 8.20-7.61 ppm aralığında gözlemlenmiştir (Şekil 5.7). Ayrıca terbütıl grubuna ait protonların kimyasal kayma değerleri de 1.54 ppm de gözlenmiştir.



Şekil 5.7. 9 kompleksine ait 1H -NMR spektrumu.

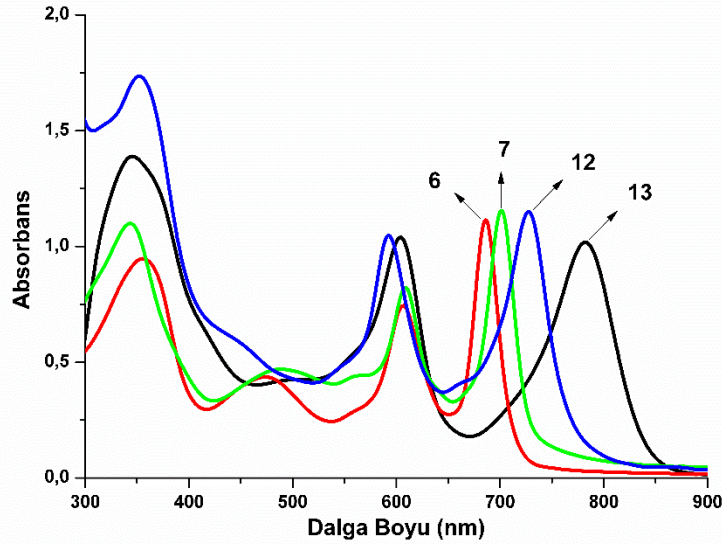
8-11 hibrit komplekslerinin MALDI-TOF kütle spektrumları incelendiğinde, oldukça açık ve yoğun protonlanmış moleküler iyon pikleri elde edilmiştir (Şekil 5.8). Nitro grubunun indirgenmesi ile elde edilen metalsız amin süstitüe hibrit türlerin (**12,13**) FT-IR spektrumları incelendiğinde $-NO_2$ grubuna ait piklerin kaybolduğu yerine 3634 ve 3646 cm^{-1} de $-NH_2$ grubuna ait piklerin oluştuğu gözlenmiştir. 3294 ve 3357 cm^{-1} deki pikler metalsız komplekslerin (**12, 13**) çekirdeğindeki $-NH$ gruplarının

varlığını göstermektedir. Ayrıca 3020-3070 cm^{-1} aralığında terbütıl fenıl halkasındaki aromatik -CH gerılme piklerı gözlenmıştır. 2840-2960 cm^{-1} de yapıdaki terbütıl substituent grubuna ait olan alifatık -CH gerılme piklerı gözlemlenmıştır. 1646 cm^{-1} civarındaki pikler ise -NH₂ grubuna ait eğılme titreşimlerini göstermektedir.



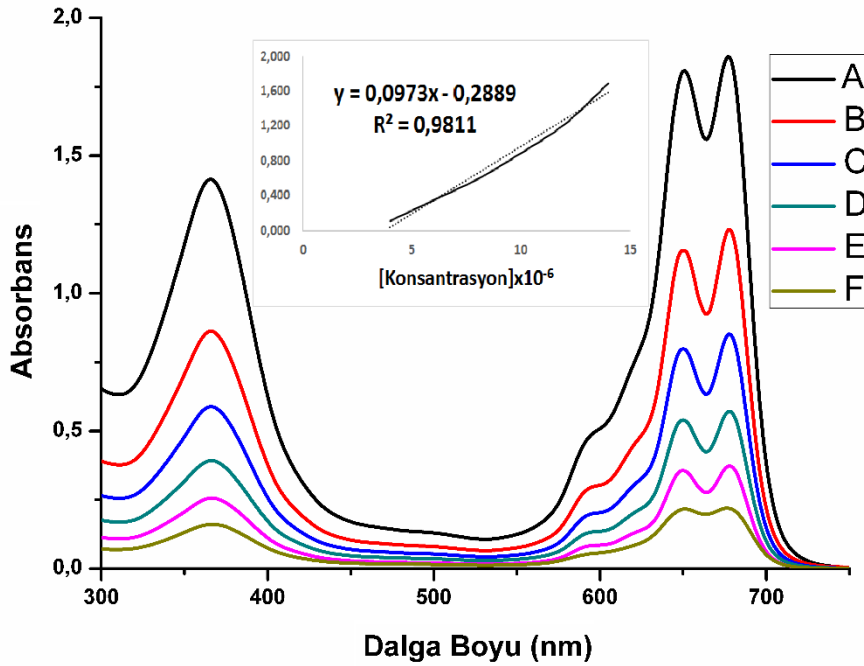
şekıl 5.8. 8-11 komplekslerinin karşılaştırılmal MALDI-TOF spektrumları.

Komplekslerin THF’de alınan UV–vis spektrumlarında B bantları 331 nm civarında Q bantları ise 702-719 nm aralığında gözlenmiştir. Nitro grubu içeren metallsiz hibrit türler (6, 7) kıyasla elektron verici amin süstitüe hibrit türler (12, 13) batokromik kayma göstermişlerdir (Şekil 5.9).



Şekil 5.9. Nitro (6,7) ve amin (12,13) süstitüe hibrit komplekslerin karşılaştırmalı UV-vis spektrumları.

MALDI-TOF kütle spektrumları alınan **12** ve **13** komplekslerinden sırasıyla 1171.5 $[M-H]^+$ ve 972.2 $[M-H]^+$ pikleri elde edilmiştir. Metalli amin türevi komplekslerin komplekslerin (**14-17**) FT-IR spektrumları incelendiğinde 3294 ve 3357 cm^{-1} deki metallsiz amin komplekslerin çekirdeğindeki -NH gruplarına ait piklerin kaybolması metal koordinasyonunu göstermektedir. Ayrıca **14-17** maddelerinin FT-IR spektrumlarında 3010-3080 cm^{-1} aralığında fenil halkasındaki aromatik -CH gerilme pikleri, 2865-2955 cm^{-1} de civarında ise yapıdaki ter-bütül substituent grubuna ait olan alifatik -CH gerilme pikleri gözlemlenmiştir. FT-IR spektrumları incelendiğinde indirgeme sonucunda $-\text{NO}_2$ grubuna ait piklerin kaybolduğu yerine 3634-3626 cm^{-1} aralığında $-\text{NH}_2$ grubuna ait piklerin oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca 1646-1589 cm^{-1} aralığındaki pikler ise $-\text{NH}_2$ grubuna ait eğilme titreşimlerini göstermektedir. Genel olarak **14-17** maddesine ait FT-IR spektrumları önerilen yapıların varlığını desteklemektedir. Komplekslerin THF’de alınan UV–vis spektrumlarında B bantları 343-366 nm aralığında, Q bantları ise 610-748 nm aralığında gözlenmiştir.



Şekil 5.10. 9 no'lu kompleksin THF içerisinde farklı derişimlerdeki UV-Vis spektrumları: 14×10^{-6} (A), 12×10^{-6} (B), 10×10^{-6} (C), 8×10^{-6} (D), 6×10^{-6} (E) ve 4×10^{-6} (F) mol dm⁻³.

9 hibrit kompleksinin THF içerisindeki agregasyon davranışı, farklı derişimlerde incelenmiştir. THF içerisinde derişim arttıkça, bu artışa göre Q bandının absorpsiyon şiddetinde arttığı ve agregasyon türlerinden ötürü ekstra yeni bir bandın oluşmadığı gözlenmiştir[97]. 4×10^{-6} ve 14×10^{-6} M derişim aralığında yapılan bu incelemede 9 no'lu asimetrik hibrit çinko ftalosiyanın türevinin Lambert-Beer kanununa uyduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.10). 9 kompleksinin THF de alınan UV-Vis spektrumunda B bandı 365 nm ve Q bandları ise sırasıyla 650, 677 nm'de görülmüştür.

15 hibrit kompleksinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde beklenildiği üzere amin sübstitüenti içeren benzen halkasına ait aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 8.72-8.27 ppm aralıklarında, terbütil fenil grubuna ait aromatik protonlar ise 7.55-7.03 ppm aralığında gözlemlenmiştir. Amin gruplarına ait kimyasal kayma değeri 5.69 ppm de görülmüştür. Ayrıca terbütil grubuna ait protonların kimyasal kayma değerleri de 1.39 ppm de gözlenmiştir. MALDI-TOF kütle spektrumları alınan 14-17 bileşiklerinden sırasıyla 1234.8 [M-H]⁺, 1034.5 [M-H]⁺, 1228.5 [M-H]⁺ ve 1029.1 [M-H]⁺ pikleri elde edilmiştir.

5.2. Fotofiziksel Analizler

En şiddetli ve en faydalı floresans düşük enerjili π - π^* geçişlerine sahip konjuge çift bağ içeren aromatik fonksiyonel gruplara sahip bileşiklerde görülür. Hem bu açıdan hemde fotodinamik terapi çalışmaları için ftalosiyanın floresans spektroskopisi ile fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi önem arz eder.

Genel olarak kobalt ftalosiyanın kompleksleri floresans etkinliğini azaltırken, çinko ftalosiyanın floresans etkinliğini arttırdığı bilinmektedir. Bu yüzden çalışmanın bu kısmında sadece çinko ve metalsiz ftalosiyanın fotofiziksel özellikleri incelenmiş ve komplekslerin floresans kuantum verimleri belirlenmiştir.

Asimetrik nitro sübtitüe çinko ve metalsiz hibrit kompleksler (**6-9**) ile amin sübtitüe hibrit komplekslerin (**12-15**) floresans özelliklerini incelemek için THF içerisinde floresans uyarılma ve emisyon spektrumları alınmıştır. Bu bileşiklerin floresans kuantum verimleri (Φ_F) (Tablo 5.1) belirlenmiştir.

Tablo 5.1. **6-9** nitro sübtitüe ve **12-15** amin sübtitüe hibrit komplekslerinin THF çözücü ortamındaki absorpsiyon, uyarılma ve emisyon spektrumlarına ait veriler.

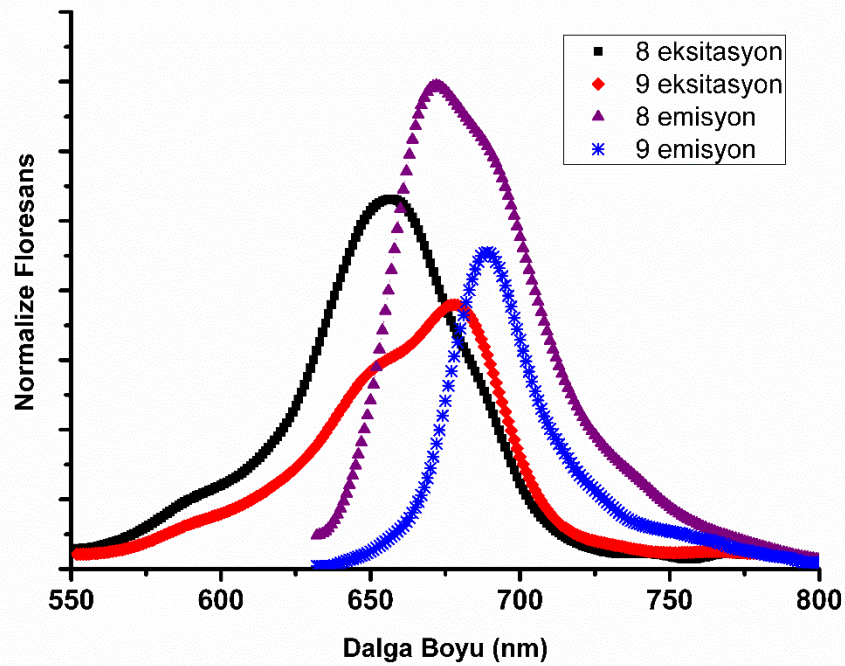
	Q band, $\lambda_{\max}$ (nm)	$\log \epsilon$	Stokes Kayması δ_{stokes} (nm)	Uyarılma λ_{Ex} , (nm)	Emisyon λ_{Em} , (nm)	Φ_F (620 nm)
6	687, 606	5.09, 4.90	25	706	712	0,016
7	701, 608	5.10, 4.93	9	702	710	0,150
8	651, 589	4.88, 4.27	11	660	670	0,036
9	676, 647	5.03, 5.01	13	681	689	0,016
12	720, 599	4.62, 4.69	4	718	718	0,018
13	751, 606	5.02, 5.04	31	731	720	0,108
14	696	4.82	9	700	705	0,032
15	750, 616	4.91, 4.91	22	752	772	0,050
ZnPc*[13]	670	4.36	6	670	676	0.170

*ZnPc: Sübtitüe Olmamış Zn(II) Ftalosiyanın

Nitro sübtitüe çinko hibrit komplekslerin 620 nm' de uyararak elde ettiğimiz emisyon spektrumunda **8** bileşiği için 672 nm ve **9** bileşiği için 688 nm'de şiddetli

emisy on piklerini gör÷lmektedir (Şekil 5.11). Ayrıca soliter (8) ve trans (9) çinko kompleksleri karşılaştırıldığında trans hibrit kompleksi soliter türe göre kırmızı bölgeye kayma göstermiş ve floresans kuantum verimi daha düşük çıkmıştır. Çinko ve metalsiz hibrit komplekslere ait floresans kuantum verimleri Tablo 5.1’de verilmiştir.

Genel olarak makrohalkanın molek÷ler büyüklüğü arttıkça ve simetrisi azaldıkça floresans kuantum verimi azalmaktadır[138,140,141].

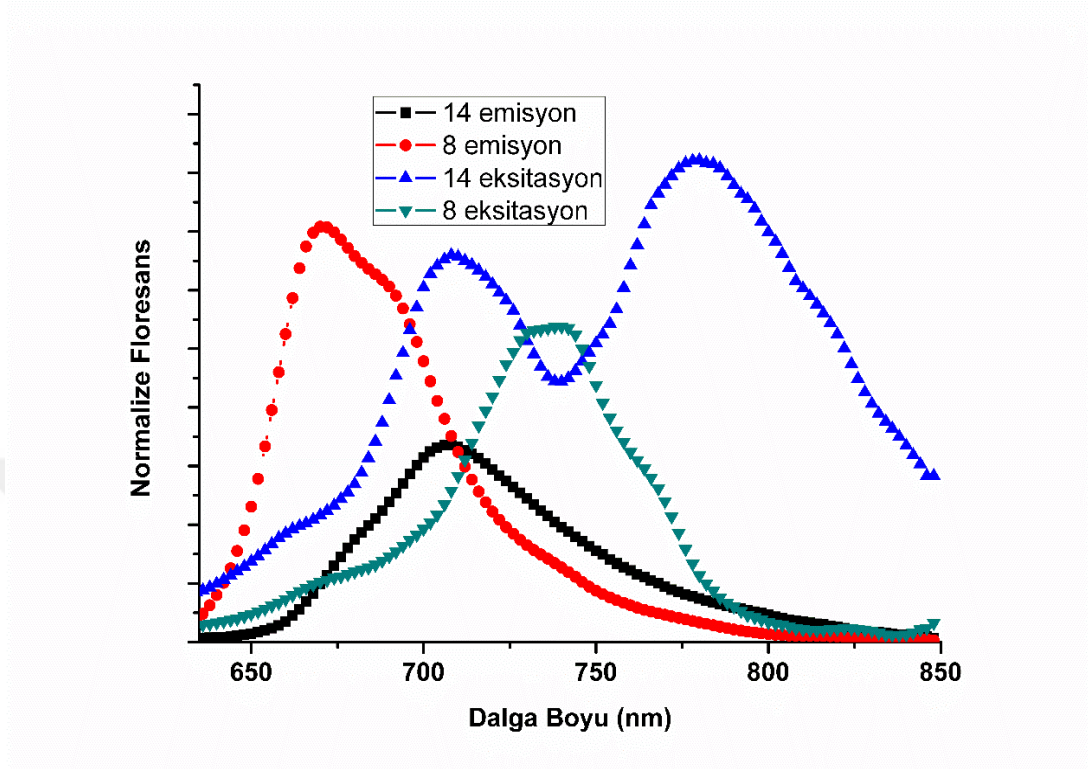


Şekil 5.11. 8 ve 9 çinko hibrit komplekslerin THF içindeki uyarılma ve emisyon spektrumları (Uyarılma dalga boyu=620 nm, konsantrasyon= $1,0 \times 10^{-5}$ M).

Soliter amin ve nitro hibrit kompleksleri bileşiklerinin 620 nm’de uyararak elde ettiğimiz emisyon spektrumu Şekil 5.12’de gör÷lmektedir. Nitro ve amin grubu içeren soliter çinko kompleksler (8 ve 14) karşılaştırıldığında amin süstitüe hibrit kompleks (14) daha kırmızı bölgede emisyon vermiştir.

Komplekslerin “Stokes kayması” diye bilinen maksimum emisyon ve absorpsiyon dalga boyları arasındaki fark 4-31 nm arasında değişmektedir [142–148]. Nitro ve

amin grubu süstitüe çinko ve metalsiz hibrit komplekslerin karşılaştırmalı emisyon ve eksitasyon spektrumları Ek B1-4'te verilmiştir.



Şekil 5.12. 8 ve 14 hibrit komplekslerin THF içindeki uyarılma ve emisyon spektrumları (Uyarılma dalgaboyu=620 nm, konsantrasyon= $1,0 \times 10^{-5}$ M).

KAYNAKLAR

- [1] Ölmez, H. ve Yılmaz VT. Anorganik Kimya. Samsun: O.M.Ü. Yayını; 2004.
- [2] Schauzer, G.N. ve Kohnle J. Coenzym B12-Modelle. Chem Ber., 97: 3056–64, 1964.
- [3] Kobayashi N, Miwa H, Isago H, Tomura T. An adjacent dibenzotetraazaporphyrin: a structural intermediate between tetraazaporphyrin and phthalocyanine. Inorg Chem., 38: 479–85, 1999.
- [4] Sibert JW, Baumann TF, Williams DJ, White AJP, Barrett AGM, Hoffman BM. gemini -Porphyrazines: The synthesis and characterization of metal-capped cis and trans porphyrazine tetrathiolates. J Am Chem Soc., 118: 10487–93, 1996.
- [5] de la Torre G, Torres T, Agulló-López F. The phthalocyanine approach to second harmonic generation. Adv Mater., 9: 265–9, 1997.
- [6] Goldberg DP, Michel SLJ, White AJP, Williams DJ, Barrett AGM, Hoffman BM. Molybdocene porphyrazines: A peripheral dithiolene metallacycle fused to a porphyrinic core. Inorg Chem., 37: 2100–1, 1998.
- [7] Velazquez CS, Broderick WE, Sabat M BA and HB. Metal-encapsulated porphyrazines: synthesis, x-ray crystal structure and spectroscopy of a tetratin-star-nickel(porphyrazine)S₈ complex. J Am Chem Soc., 112: 7408–10, 1990.
- [8] Rager C SG and HM. Influence of substituents, reaction conditions and central metals on the isomer distributions of 1(4)-tetrasubstituted phthalocyanines. Chem Eur J., 5: 280–8, 1999.
- [9] Nie HL, Stern CL, Barrett AGM HBm al. Decapitation of dihydroporphyrazinediol derivatives: synthesis and X-ray structure of a novel seco-porphyrazine. Chem Commun., 703–4, 1999.
- [10] Lange SJ, Nie H, Stern CL BA and HB. Peripheral Palladium(II) and Platinum(II) Complexes of Bis(dimethylamino)porphyrazine. Inorg Chem., 37: 6435–43, 1998.
- [11] Andersen K, Anderson OP, Miller T, Mani NS, Baumann TF, Anderson M, et al. Star porphyrazines and related multimetallic macrocycles.pdf. J Heterocycl Chem., 35: 1013–42, 1998.

- [12] Kandaz M, Michel SLJ, Hoffman BM. Functional solitary- and trans-hybrids, the synthesis, characterization, electrochemistry and reactivity of porphyrazine/phthalocyanine hybrids bearing nitro and amino functionality. *J Porphyrins Phthalocyanines*, 7: 700–12, 2003.
- [13] Forsyth TP, Williams DBG, Montalban AG, Stern CL, Barrett AGM, Hoffman BM. A Facile and Regioselective Synthesis of Trans-Heterofunctionalized Porphyrazine Derivatives. *J Org Chem.*, 63: 331–6, 1998.
- [14] M. Salome Rodriguez-Morgade, Gema de la Torre TT. Design and Synthesis of Low-Symmetry Phthalocyanines and Related Systems. In: Karl M. Kadish, Kevin M. Smith RG, editor. *Porphyrine Handbook Phthalocyanines Synth.*, Academic Press; 2003, p. 125–59.
- [15] Baumann TF, Nasir MS, Sibert JW, White AJP, Olmstead MM, Williams DJ, et al. Solitary Porphyrazines: Synthetic, Structural, and Spectroscopic Investigation of Complexes of the Novel Binucleating Norphthalocyanine-2,3-dithiolato Ligand. *J Am Chem Soc.*, 118: 10479–86, 1996.
- [16] Pedersen C. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts. *J Am Chem Soc.*, 89: 7017–36, 1967.
- [17] Ali H, van Lier JE. Metal complexes as photo- and radiosensitizers. *Chem Rev.*, 99: 2379–450, 1999.
- [18] Crossley, M.J., Sintic, P.J., Walton, R. ve Reimers JR. Synthesis and physical properties of biquinoxalinyll bridged bis porphyrins: models for aspects of Photosynthetic Reaction Centres. *Org Biomol Chem.*, 1: 2777–87, 2003.
- [19] Akkus, H., Gül A. Octakis(ferrocene) substituted Porphyrazines. *Transit Met Chem.*, 26: 689–94, 2001.
- [20] Kandaz M, Özkaya ARR, Koca AA, Salih B. Water and alcohol-soluble octakis-metalloporphyrazines bearing sulfanyl polyetherol substituents: Synthesis, spectroscopy and electrochemistry. *Dye Pigment.*, 74: 483–9, 2007.
- [21] Mack J, Stillman MJ, Kobayashi N. Application of MCD spectroscopy to porphyrinoids. *Coord Chem Rev.*, 251: 429–53, 2007.
- [22] Cook, A.H., ve Linstead RP. A further note on the purification of Piperidine. *J Chem Soc, Perkin Trans.*, 929, 1937.
- [23] Kobayashi N. In *The Porphyrin Handbook, Heteroporphyrins, Expanded Porphyrins and Related Macrocycles*. In: Kadish KM, Smith KM GR, editor. Academic P, 2000, p. 301–60.
- [24] Rodríguez-Morgade M, Stuzhin P. The chemistry of porphyrazines: an overview. *J Porphyr Phthalocyanines*, 8: 1129–65, 2004.
- [25] Gypser A, Michel D, Nirschl DS, Sharpless KB. Dihydroxylation of Polyenes Using Narasaka's Modification of the Upjohn Procedure. *J Org Chem.*, 63: 7322–7, 1998.

- [26] Adebodun F, Jordan F. Boron-11 nuclear magnetic resonance studies of the structure of the transition-state analog phenylboronic acid bound to chymotrypsin. *J Am Chem Soc.*, 110: 309–10, 1988.
- [27] Tuncer S, Koca A, Gül A, Avcıata U. 1,4-Dithiaheterocycle-fused porphyrazines: Synthesis, characterization, voltammetric and spectroelectrochemical properties. *Dye Pigment.*, 81: 144–51, 2009.
- [28] Nazlı A. Porfirazin Esaslı Supramoleküler Yapılar, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2007.
- [29] Başeren ŞC. Borlu Süstitüentler İçeren Porfirazinler. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [30] Serap Tuncer. Çeşitli Fonksiyonel Gruplar İçeren Yeni Tip Çözünür Porfirazin Sentezi, Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2011.
- [31] Stuzhin, P.A. and Ercolani C, Rodriguez-Morgade MS, de la Torre G, Torres T. *The Porphyrin Handbook*. Academic. San Diego: Elsevier; 2003. doi:10.1016/B978-0-08-092394-9.50009-9.
- [32] Erdoğan A. Farklı fonksiyonel gruplar içeren yeni tip çözünür porfirazin sentezi, karakterizasyonu ve komplekslerinin incelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2007.
- [33] Belviso, S., Ricciardi, G. ve Lelj F. Inter-ring interactions and Peripheral Tail Effects on the Discotic Mesomorphism of 'free-base' and Co (II), Ni (II) and Cu (II) Alkenly Porphyrazines. *J Mater Chem.*, 10: 297–304, 2000.
- [34] Schramm, C.J. Hofmann BM. Bis(alkylthio)tetraazaporphyrins. *Inorg Chem.*, 19: 383–5, 1980.
- [35] Dinçer H, Gül A, Koçak M. A novel route to 4-chloro-5-alkyl-phthalonitrile and phthalocyanines derived from it. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 8: 1204, 2004.
- [36] Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss R. Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Protonated Forms of Lutetium diphthalocyanines. *Inorg Chem.*, 27: 1287–91, 1988.
- [37] Braun A, Tcherniac J. Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid. *Berichte Der Dtsch Chem Gesellschaft* 40:2709–14, 1907.
- [38] Linstead RP. A new type of synthetic colouring matter. *J Chem Soc, Perkin Trans.*, 1016-1017, 1934.
- [39] Byrne, G.T.; Linstead, R.P.; Lowe AR. The Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives from o-cyanobenzamide and Phthalimide. *J ChemSoc* 1017–22: 1934.
- [40] Linstead RP. Phthalocyanines and related compounds. *Ber72 A Disch ChemGes* 1939:93–103.

- [41] Fischer, M.S., Templeton, D.H., Zalkin, A. , Calvin M. Crystal and molecular structure of methyl pheophorbide with applications to the chlorophyll arrangement in photosynthetic lamellae. *J Am Chem Soc.*, 94: 3613–3619, 1972.
- [42] Webb, L.E., Fleischer EB. Crystal Structure of Porphine. *J Chem Phys* 43:3100–1, 1965.
- [43] Lever ABP. The Phthalocyanines. *Adv Inorg Chem Radiochem.*, 7:27–114, 1965.
- [44] Atsay A. Suda Çözünen Yeni Tetra-Katyonik Ftalosiyeninler. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [45] Boyle, R. W., Leznoff, C. C., Van Lier JE. Biological-Activities of Phthalocyanines.16.Tetrahydroxy- and Tetraalkylhydroxy Zinc Phthalocyanines - Effect of Alkyl Chain-Length on Invitro and Invivo Photodynamic Activities. *Br J Cancer* 67:1177–81, 1993.
- [46] Hammond RB, Roberts KJ, Docherty R, Edmondson M, Gairns R, Janczak J, et al. X-Form metal-free phthalocyanine: crystal structure determination using a combination of high-resolution X-ray powder diffraction and molecular modelling techniques. *J Chem Soc Perkin Trans 2.*, 190:1527-8, 1996.
- [47] A. Hoshino YT and HM. Redetermination of the crystal structure of [alpha]-copper phthalocyanine grown on KCl. *Acta Cryst.*, 59:393–403, 2003.
- [48] Koray AR., Ahsen V. BÖ. Preparation of a novel, soluble copper phthalocyanine with crown ether moieties. *J Chem Soc, Chem Commun* 932–3, 1986.
- [49] Nicholson MM. The Phthalocyanines Properties and Applications. In: Leznoff, ABP. C and L, editors. VCH, New York: 1993, p. 71–117.
- [50] Kobayashi T ve IS. Lattice Images and Molecular Images of Organic Materials. *J Mat Chem.*, 3: 1–14, 1993.
- [51] Cook, M. J., Dunn, A. J., Howe, S. D., Thompson, A. J. ve Harrison KJ. Oktaalkoxyphthalocyanine and Naphthalocyanine Derivatives: Dyes with Q-Band Absorption in the Far Red or Near-Infrared. *J Chem Soc.*, 1: 2453–8, 1998.
- [52] Stillman, M.J., Nyokong T. Absorption and magnetic circular dichroism spectral properties phthalocyanines part 1: complexes of the dianion Pc(-2) in phthalocyanines: properties and applications. In: LEZNOFF, C.C., LEVER ABP, editor., New York, VCH Publishers; 1989, p. 133–289.
- [53] Sibert, J.W., Baumann, T.F., Williams, D.J., White, A.J.P., Barrett, A.G.M., Hoffman B. Solitaire-porphyrazines: synthetic, structural, and spectroscopic investigation of complexes of the novel binucleating norphthalocyanine-2,3-dithiolato ligand. *J Am Chem Soc.*, 118: 10487–93, 1996.

- [54] Vagin S, Yang GY, Lee MKY, Hanack M. Nonlinear optical absorption studies of new indium(III) porphyrazines: Influence of additional benzo-annulation. *Opt Commun.*, 228: 119–25, 2003.
- [55] Quintiliani M, García-Frutos EM, Vázquez P, Torres T. Synthesis of diiodo butadiynyl-bridged bisphthalocyaninatozinc(II) complexes. *J Inorg Biochem.*, 102: 388–94, 2008.
- [56] Kobayashi N. Dimers, trimers and oligomers of phthalocyanines and related compounds. *Coord Chem Rev.*, 227:129–52, 2002.
- [57] Margaron P, Langlois R, van Lier JE, Gaspard S. Photodynamic properties of naphthosulfobenzoporphyrazines, novel asymmetric, amphiphilic phthalocyanine derivatives. *J Photochem Photobiol B Biol.*, 14: 187–99, 1992.
- [58] Gürek AG. Tetratiya-Makrohalkaları içeren Yeni Tip Ftalosiyeninler. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 1996.
- [59] Herrman, G. F., Shortt, F., Sturdy, L. A., Thornton, S.R. ve Williams AL. *Methods of Organic Chemistry*. 9th ed., New York: 1998, p. 717–833.
- [60] Yaraşır MN, Kandaz M, Koca AA, Yaraşır MN. Amido functional phthalocyanines as metal ion sensor; synthesis, characterization, spectroscopy, electrochemistry, in-situ spectroelectrochemistry. *Inorganica Chim Acta.*, 365: 256–63, 2011.
- [61] Miller, J. S., Vazquez, C., Calabrese, J. C., Mclean, R. S. ve Epstein AJ. Cooperative Magnetic Behavior of a-Manganese(III) and b-Manganese(III)phthalocyaninetetracyanoethenide (1/1). *Adv Mat.*; 6:217–21, 1994.
- [62] Lee, S., Yudkowsky, M., Halperin, W. P., Ogawa, M. Y. ve Hoffman BM. One-Dimensional Magnetism in Copper Phthalocyanine. *Phys Rew B Cond Mat.*, 35: 5003–7, 1987.
- [63] Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. ve Yamada A. A Simple Synthesis of 4,5- Disubstituted 1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-Octasubstituted Phthalocyanines. *Synthesis (Stuttg.)*, 194–6, 1993.
- [64] Hanack M, Lang M. Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related Compounds. *Adv Mater.*, 6: 819–33, 1994.
- [65] Linstead, R. P. WFT. Phthalocyanines and related compounds. Part XX. Further investigations on tetrabenzporphin and allied substances. *J Chem Soc.*, 2975–298, 1950.
- [66] Monahan, A.R., Brado, J.A., DeLuca AF. Dimerization of a copper(II)-phthalocyanine dye in carbon tetrachloride and benzene. *J Phys Chem.*, 76: 446–9, 1972.
- [67] Hanack, M., Schmid, G. SM. Chromatographic Separation of the Four Possible Structural Isomers of a Tetrasubstituted Phthalocyanine: Tetrakis(2-ethylhexyloxy)phthalocyaninatonicel(II). *Angew Chem Int Ed Engl.*, 32: 1422–4, 1993.

- [68] Sommerauer, M., Rager, C., Hanack M. Separation of 2(3), 9(10),16(17),23(24) tetrasubstituted phthalocyanines with newly developed HPLC Phases. *J Am Chem Soc.*, 118: 10085–93, 1996.
- [69] Brewis, M., Clarkson, G.J., Humberstone, P., Makhseed S, McKeown NB. The Synthesis of Some Phthalocyanines and Naphthalocyanines Derived from Sterically Hindered Phenols. *Chem Eur J.*, 4: 1633–40, 1998.
- [70] Arslanoğlu Y. Simetrik ve Asimetrik Ftalosiyanınların Sentezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2010.
- [71] Clarkson, G.J., McKeown, N.B., Treacher KE. Synthesis and Characterization of Some Novel Phthalocyanines Containing Both Oligo(Ethyleneoxy) and Alkyl or Alkoxy Side-Chains - Novel Unsymmetrical Discotic Mesogens. *J Chem Soc Perkin Trans.*, 14: 1817–23, 1995.
- [72] Hanack M. Indium phthalocyanines and naphthalocyanines for optical limiting. *Coord Chem Rev.*, 219-221: 235–58, 2001.
- [73] Cammidge A.N., Tseng, C.-H., Chambrier, I., Hughes, D.L. CMJ. Phthalocyanines bearing bulky cycloalkylmethyl substituents on non-peripheral sites. *Tetrahedron Lett.*, 50: 5254–6, 2009.
- [74] Cammidge, A.N., Cook, M.J., Harrison, K.J., and McKeown NB. Synthesis and characterisation of some octa(alkoxymethyl)- phthalocyanines; a new series of discotic liquid crystals. *J Chem Soc, Perkin Trans.*, 1: 3053–8, 1991.
- [75] Kadish K.M., Smith K. M. GR. The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Synthesis. 1st Editio, Academic Press; 2000.
- [76] Sastre Á, del Rey B, Torres T. Synthesis of Novel Unsymmetrically Substituted Push-Pull Phthalocyanines. *J Org Chem.*, 61: 8591–7, 1996.
- [77] Polley, R., Linssen, T.G., Stihler, P., Hanack M. Synthesis, Seperation and Characterization of Naphthobenzo-Condensed Porphyrinato Nickel(II) Complexes, *J. Porphyrine Phthalocyanine*1: 169–79, 1997.
- [78] McKeown, N.B., Chambrier, I., Cook MJ. Synthesis and Characterization of Some 1,4,8,11,15,18,22,25-Octa-Alkyl-22,25 Bis (Carboxypropyl) Phthalocyanines and 1,4,8,11,15,18-Hexa-Alkyl- 22,25-Bis (Carboxypropyl) Phthalocyanines. *J Chem Soc Perkin Trans.*, 4: 1169–77, 1990.
- [79] Kobayashi N, Kondo R, Nakajima S, Osa T. New route to unsymmetrical phthalocyanine analogs by the use of structurally distorted subphthalocyanines. *J Am Chem Soc.*, 112: 9640–1, 1990.
- [80] Kobayashi N. Synthesis, Optical Properties, Structures and Molecular Orbital Calculations of Subazaporphyrins, Subphthalocyanines, Subnaphthalocyanines and Related Compounds. *J Porphyrins Phthalocyanines*, 3: 453–67, 1999.
- [81] Meller A, Ossko A. Phthalocyaninartige Bor-Komplexe. *Monatshefte Für Chemie - Chem Mon.*, 103: 150–5, 1972.

- [82] Leznoff CC, Hall TW. The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support. *Tetrahedron Lett.*, 23: 3023–6, 1982.
- [83] Young JG, Onyebuagu W. Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines. *J Org Chem.*, 55: 2155–9, 1990.
- [84] Dabak, S., Bekaroğlu Ö. Synthesis of Phthalocyanines Crosswise- Substituted with Two Alkylsulfanyl and Two Amino Groups. *New J Chem.*, 21: 267–71, 1997.
- [85] Nolan, K.J.M., Hu, M., Leznoff CC. Adjacent Substituted Phthalocyanines. *Synlett.*, 5: 593–4, 1997.
- [86] Kobayashi N. Optically active “adjacent” type non-centrosymmetrically substituted phthalocyanines. *Chem Commun.*, 487–8, 1998.
- [87] Leznoff CC, Greenberg S, Khouw B, Lever ABP. The syntheses of mono- and disubstituted phthalocyanines using a dithioimide. *Can J Chem.*, 65: 1705–13, 1987.
- [88] Hurley TJ, Robinson MA, Trotz SI. Complexes derived from 1,3-diiminoisoindoline-containing ligands. II. Stepwise formation of nickel phthalocyanine. *Inorg Chem.*, 6: 389–92, 1967.
- [89] Oliver, S.W and Smith TD. Oligomeric cyclization of dinitrile in the synthesis of phthalocyanines and related compounds : The role of the alkoxied anion. *J Chem Soc Perkin Trans.*, 6: 389–92, 1987.
- [90] Tomoda, H., Saito, S., Ogawa, S., Shiraishi S. Synthesis of Phthalocyanine From Phthalonitrile with Organic Strong Bases. *Chem Lett.*, 1277–80, 1980.
- [91] Cronshaw CJT. “Les Phthalocyanines.” *Endeavour*, 1: 79–89, 1942.
- [92] Bekaroglu Ö. “Review: Phthalocyanines Containing Macrocycles.” *Appl Organomet Chem.*, 10: 605–22, 1996.
- [93] Kalkan A. Bifenil Süstitüentler İçeren Ftalosiyeninler. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2007.
- [94] Güzel E, Atsay A, Nalbantoglu S, Şaki N, Dogan AL, Gül A, et al. Synthesis, characterization and photodynamic activity of a new amphiphilic zinc phthalocyanine. *Dye Pigment.*, 97: 238–43, 2013.
- [95] Berg K., Bommer J.C., Moan J. Evaluation of sulfonated aluminum phthalocyanines for use in photochemotherapy. Cellular uptake studies. *Cancer Letters.*, 44(1): 7-15, 1989.
- [96] Yslas EI, Durantini EN, Rivarola V a. Zinc-(II) 2,9,16,23-tetrakis (methoxy) phthalocyanine: potential photosensitizer for use in photodynamic therapy in vitro. *Bioorg Med Chem.*, 15:4651–60, 2007.
- [97] Güzel E, Koca A, Gül A, Koçak MB. Microwave-assisted synthesis, electrochemistry and spectroelectrochemistry of amphiphilic phthalocyanines. *Synth Met.*, 199:372–80, 2015.

- [98] Josefsen LB, Boyle RW. Photodynamic therapy and the development of metal-based photosensitisers. *Met Based Drugs.*, Article ID 276109, 2008.
- [99] Emmelius, M., Pawlowski, G., Vollmann HW. Materials for Optical Data Storage. *Angew Chem.*, 28:1445–70, 1989.
- [100] Piechocki C, Simon J, Skoulios A, Guillon D, Weber P. Annelides. 7. Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines. Toward liquid crystalline one-dimensional conductors. *J Am Chem Soc.*, 104:5245–7, 1982.
- [101] Chandrasekhar S, Sadashiva BK, Suresh KA. Liquid crystals of disc-like molecules. *Pramana* 9:471–80, 1977.
- [102] Herwig P, Kayser CW, Müllen K, Spiess HW. Columnar mesophases of alkylated hexa-peri-hexabenzocoronenes with remarkably large phase widths. *Adv Mater.*, 8:510–31996.
- [103] Van De Craats, A.M., Warman, J.M., Müllen, K., Geerts, Y., Brand J. Rapid Charge Transport Along Self-Assembling Graphitic Nanowires. *Adv Mater.*, 10:36–8, 1998.
- [104] Liu, C.Y., Pan, H.L., Tang, H., Fox, M.A., Bard AJ. Effect of Structural Order on the Dark Current and Photocurrent in Zinc Octakis(Beta-Decoxyethyl)Porphyrin Thin-Layer Cells. *J Phys Chem.*, 99:7632–6, 1995.
- [105] Schmidt-Mende, L., Fechtenkötter, A., Müllen, K., Moons, E., Friend, R. H., MacKenzie JD. Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics. *Science* 293:1119–22, 2001.
- [106] Boden, N., Bushby, R.J., Clements, J., Movaghar B. Device Applications of Charge Transport in Discotic Liquid Crystals,. *J Mater Chem.*, 9:2081–6, 1999.
- [107] Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D., Weber P. Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines-Toward Liquid Crystalline One Dimensional Conductors. *J Am Chem Soc.*, 104:5245–71982.
- [108] Liu, C.Y., Pan, H.L., Fox, M.A., Bard AJ. Reversible Charge Trapping/Detrapping in a Photoconductive Insulator of Liquid Crystal Zinc Porphyrin. *Chem Mater.*, 9:1422–9, 1997.
- [109] N. B. McKeown. *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function.* Cambridge: Cambridge University Press; 1998.
- [110] Padma N, Joshi A, Singh A, Deshpande SK, Aswal DK, Gupta SK, et al. NO₂ sensors with room temperature operation and long term stability using copper phthalocyanine thin films. *Sensors Actuators, B Chem.*, 143:246–52, 2009.
- [111] Güzel E, Güney S, Kandaz M. One pot reaction and three type products; 1(4),8(11)-15(18),22(25) adjacent azine attached as macrocyclically mono, bunk-type (dimer) and polymeric metallo phthalocyanines; synthesis, spectroscopy, and electrochemistry. *Dye Pigment.*, 113:416–25, 2015.

- [112] Çeken B, Kandaz M, Koca A. Electrochemical metal-ion sensors based on a novel manganese phthalocyanine complex. *Synth Met.*, 162:1524–30, 2012.
- [113] Rodriguez-Mendez ML. Encyclopedia of Sensors. In: in, grimes, C.A., Dickey, E.C., Pishko MV, editor., New York: America Scientific Publishers; 2006.
- [114] Armstrong NR. Phthalocyanines and Porphyrins as Materials. *J Porphyrins Phthalocyanines* 4:414–7, 2000.
- [115] Guillaud, G., Simon, J., Germain JP. Metallophthalocyanines - Gas Sensors, Resistors and Field Effect Transistors. *Coord Chem Rev.*, 178:1433–84, 1998.
- [116] Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z., Bekaroğlu Ö. Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors. *Appl Organomet Chem.*, 10:557–77, 1996.
- [117] Petty MC. Langmuir-Blodgett Films. Cambridge University Press, 1996.
- [118] Mukhopadhyay, S., Hogarth CA. Gas-Sensing Properties of Phthalocyanine Langmuir-Blodgett-Films. *Adv Mater.*, 6:162–4, 1994.
- [119] Betül Nur Şen. Terminal Alkinil Süstitüe Simetrik ve Asimetrik Ftalosiyeninler. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [120] Fernández-Lázaro F, Torres T, Hauschel B, Hanack M. Hemiporphyrazines as Targets for the Preparation of Molecular Materials: Synthesis and Physical Properties. *Chem Rev.*, 98:563–76, 1998.
- [121] Nemykin VNV, Dudkin SS V., Dumoulin F, Hirel C, Gürek AG, Ahsen V. Synthetic approaches to asymmetric phthalocyanines and their analogues. *Arkivoc* 2014:142–204, 2014.
- [122] Nikolaev IY, Kudrik E V., Kulinich VP, Shaposhnikov GP. Unsymmetrical Pentoxo-Substituted Porphyrazines. *Russ J Gen Chem.*, 2005;75:468–72.
- [123] Kalkan A, Bayir ZA. Synthesis and Characterisation of Unsymmetrical Porphyrazines Containing Bis(hydroxyethylthio) Substituents. *Monatshefte Fur Chemie* 2003;134:1555–60.
- [124] Kobayashi N, Ashida T, Osa T, Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry, and Spectroelectrochemistry of a Zinc Phthalocyanine with D_{2h} Symmetry. *Chemistry Lett.*, 21(10): 1992.
- [125] Kobayashi N, Muranaka A, Ishii K, Symmetry-Lowering of the Phthalocyanine Chromophore by a C_2 Type Axial Ligand. *Inorg. Chem.*, 39: 2256–2257, 2000.
- [126] Kobayashi N, Ashida T, Osa T, Konami H. Phthalocyanines of a Novel Structure: Dinaphthotetraazaporphyrins with D_{2h} Symmetry. *Inorg Chem.*, 33:1735–40, 1994.

- [127] Nicolau M, Cabezon B, Torres T, Cabezón B, Torres T. Triazolephthalocyanines: Synthesis, supramolecular organization and physical properties. *Coord Chem Rev.*, 190-192:231–431999.
- [128] Kobayashi N, Togashi M, Osa T, Ishii K, Yamauchi S, Hino H. Low symmetrical phthalocyanine analogues substituted with three crown ether voids and their cation-induced supermolecules. *J Am Chem Soc.*, 118:1073–85,1996.
- [129] Kulinich VP, Shaposhnikov GP. Synthesis and Properties of Unsymmetrical Phenyl-substituted Porphyrazines. *Russ J Gen Chem.*, 71(10): 1632–5, 2001.
- [130] Sesalan ŞB, Gül A. Synthesis and Characterization of a Phthalocyanine-Porphyrazine Hybrid and its Palladium(II) Complex. *Monatshefte Fuer Chemie.*, 131:1191–5, 2000.
- [131] Trivedi ER, Blumenfeld CM, Wielgos T, Pokropinski S, Dande P, Hai TT, et al. Multi-gram synthesis of a porphyrazine platform for cellular translocation, conjugation to Doxorubicin, and cellular uptake. *Tetrahedron Lett.*, 53:5475–82012.
- [132] Atkins P.W. *Physical Chemistry*. New York: Oxford University Press; 1986.
- [133] Valeur B. *Molecular Fluorescence Principles and Applications*. vol. 8. Wiley-VCH; 2001.
- [134] Atilla Yıldız ÖG. *Enstrümental Analiz*. Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları; 1993.
- [135] Baumann TF, Barrett AGM, Hoffman BM. Porphyrazine Binaries: Synthesis, Characterization, and Spectroscopy of a Metal-Linked Trinuclear Porphyrazine Dimer. *Inorg Chem.*, 36:5661–51997.
- [136] de la Torre G, Martínez-Díaz MV, Ashton PR, Torres T. Novel Homo- and Heterodimetallic Heterobinuclear Phthalocyaninato-Triazolehemiporphyrizinate Complexes. *J Org Chem.*, 63:8888–931998.
- [137] Lee S, Vesper BJ, Zong H, Hammer ND, Elseth KM, Barrett AGM, et al. Synthesis and Biological Analysis of Thiotetra(ethylene glycol) monomethyl Ether-Functionalized Porphyrazines: Cellular Uptake and Toxicity Studies. *Met Based Drugs*, Article ID 391418, 2008.
- [138] Ogunsipe A, Chen J-Y, Nyokong T., Photophysical and photochemical studies of zinc(II) phthalocyanine derivatives effects of substituents and solvents. *New J Chem.*, 28:822–7, 2004.
- [139] Ogunsipe A, Nyokong T. Photophysical and photochemical studies of sulphonated non-transition metal phthalocyanines in aqueous and non-aqueous media. *J Photochem Photobiol A* 2005.
- [140] Kobayashi N, Mack J, Ishii K, Stillman MJ. Electronic Structure of Reduced Symmetry Peripheral Fused-Ring-Substituted Phthalocyanines. *Inorg Chem.*, 41(21): 5350-63, 2002.

- [141] Li R, Qi D, Jiang J, Bian Y. Benzo-fused low symmetry metal-free tetraazaporphyrin and phthalocyanine analogs: synthesis, spectroscopy, electrochemistry, and density functional theory calculations. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 14: 421, 2010.
- [142] Karagöz F, Güney O, Kandaz M, Bilgiçli AT. Acridine-derivated receptor for selective mercury binding based on chelation-enhanced fluorescence effect. *J Lumin.*, 132: 2736–40, 2012.
- [143] Yaraşır MN, Kandaz M, Güney O, Salih B. Synthesis and photophysical properties of metallophthalocyanines substituted with a benzofuran based fluoroprobe. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.*, 93: 379–83, 2012.
- [144] Özçeşmeci I, Burat AK, Ipek Y, Koca A, Bayir ZA. Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical properties of phthalocyanines having extended π -electrons conjugation. *Electrochim Acta* 89:270–7, 2013.
- [145] Gümrükçü G, Karaoğlu G, Erdoğan A, Gül A. Photophysical, photochemical, and BQ quenching properties of zinc phthalocyanines with fused or interrupted extended conjugation. *Journal of Chem.*, Article ID 435834, 2014.
- [146] Biyiklioğlu Z, Durmuş M, Kantekin H. Tetra-2-[2-(dimethylamino)ethoxy]ethoxy substituted zinc phthalocyanines and their quaternized analogues: Synthesis, characterization, photophysical and photochemical properties. *J Photochem Photobiol A Chem.*, 222: 87–96, 2011.
- [147] Saka ET, Göl C, Durmuş M, Kantekin H, Biyiklioglu Z. Photophysical, photochemical and aggregation behavior of novel peripherally tetra-substituted phthalocyanine derivatives. *J Photochem Photobiol A Chem.*, 241: 67–78, 2012.
- [148] Kurt Ö, Özçeşmeci I, Gül A, Koçak MB. Synthesis and photophysical properties of novel hexadeca-substituted phthalocyanines bearing three different groups. *J Organomet Chem.*, 754: 8–15, 2014.

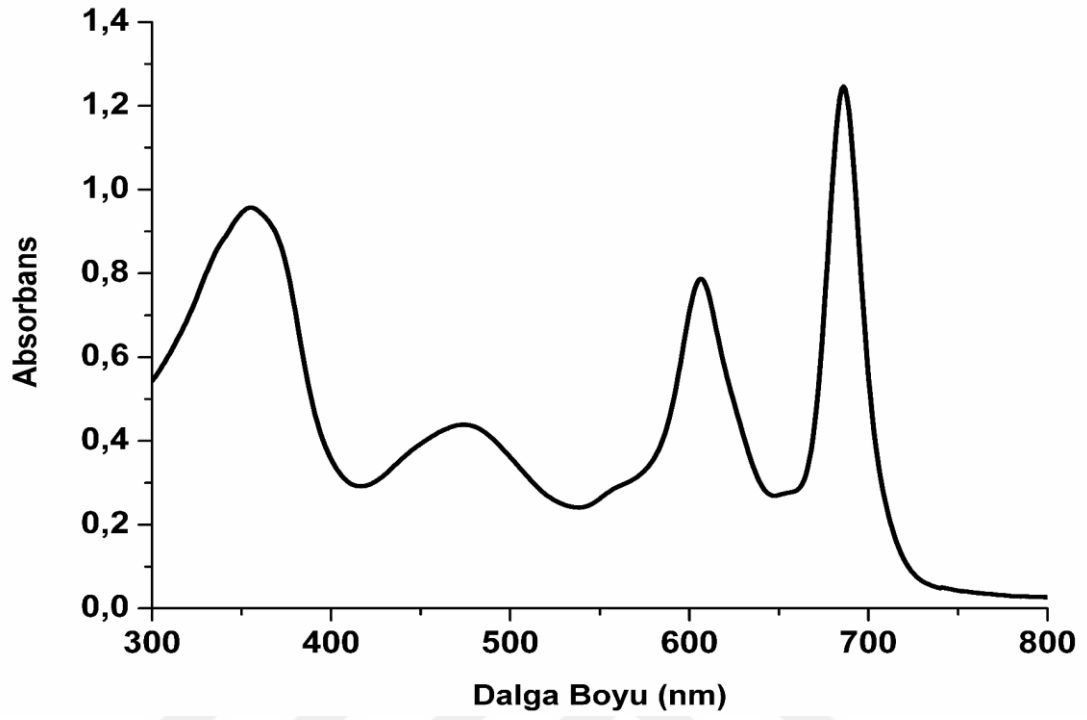
EKLER

EK A : Komplekslerin spektral analiz sonuçları.

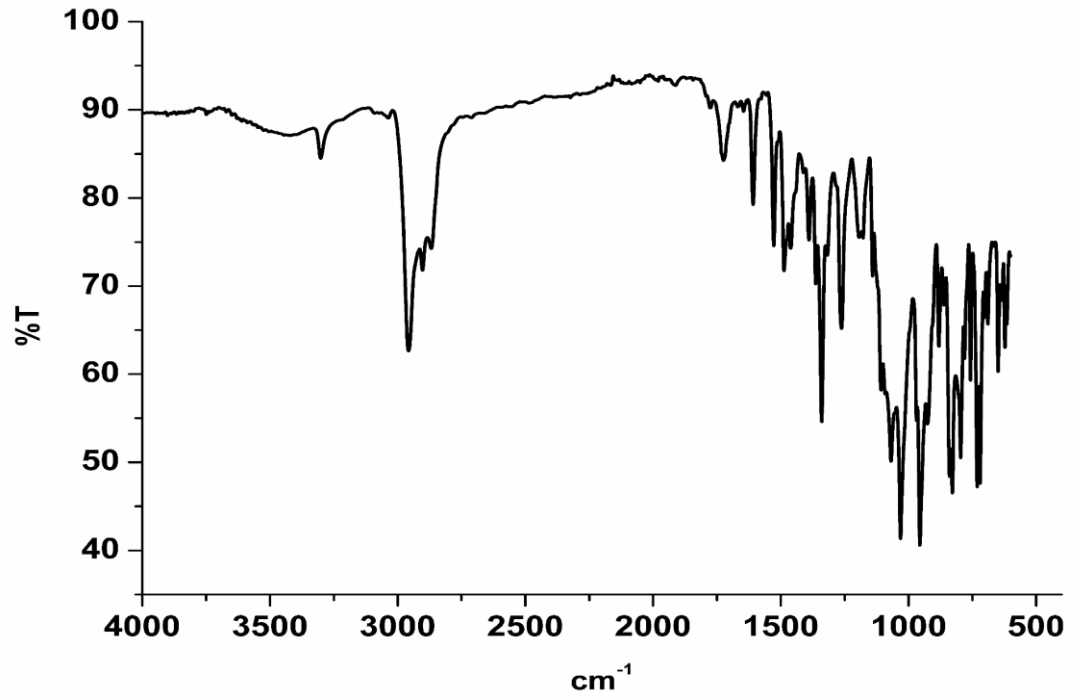
EK B : Komplekslerin fotofiziksel analiz sonuçları.



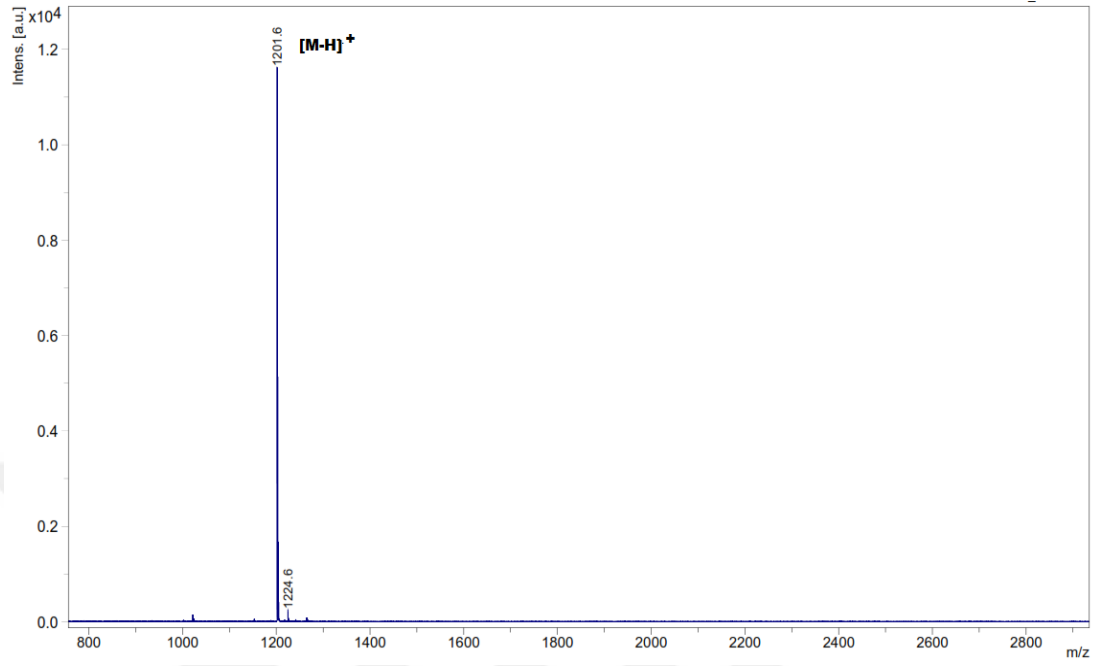
Ek A.1. 6 maddesinin UV-vis spektrumu



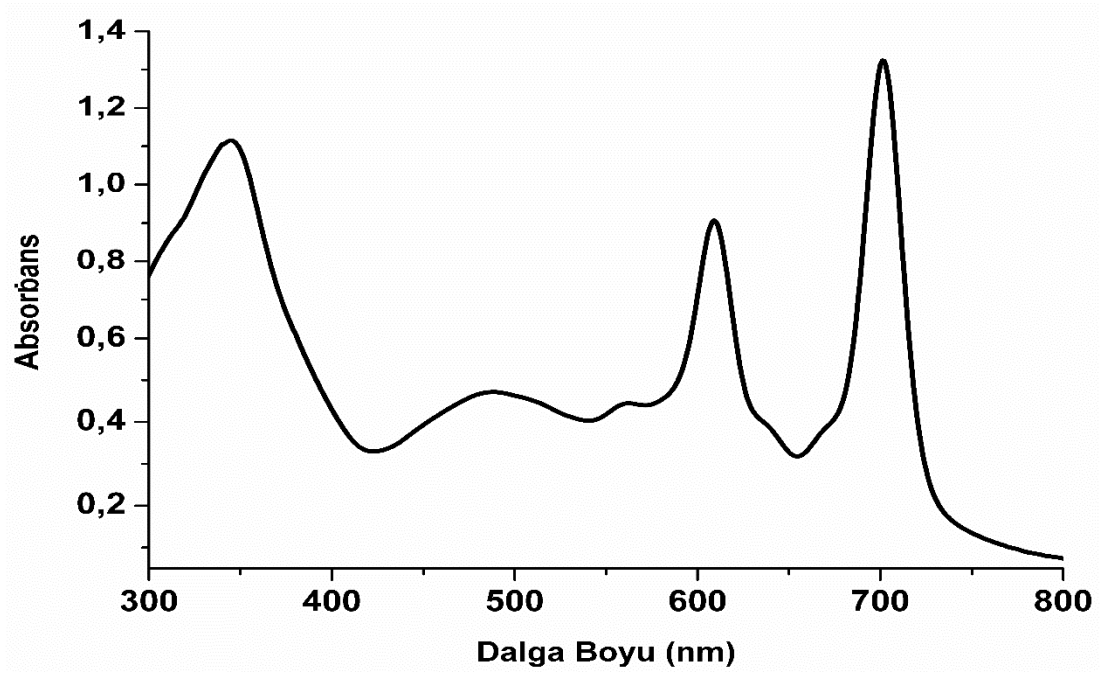
Ek A.2. 6 maddesinin FT-IR spektrumu



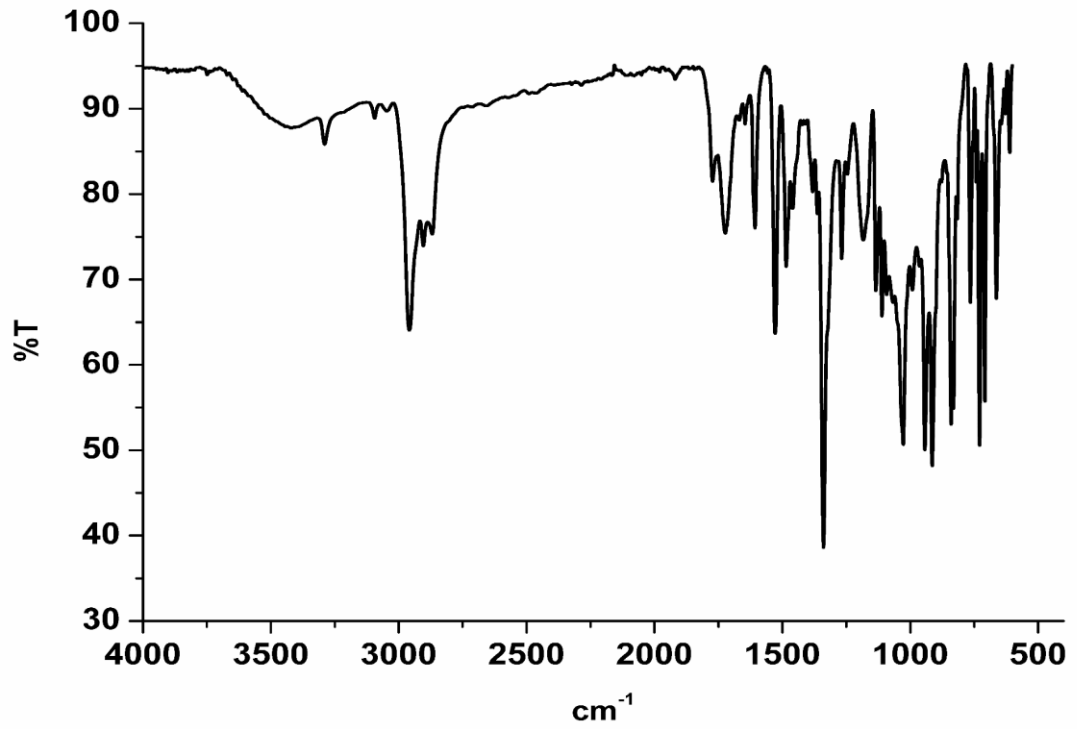
Ek A.3. 6 maddesinin MALDI-TOF kütle spektrumu



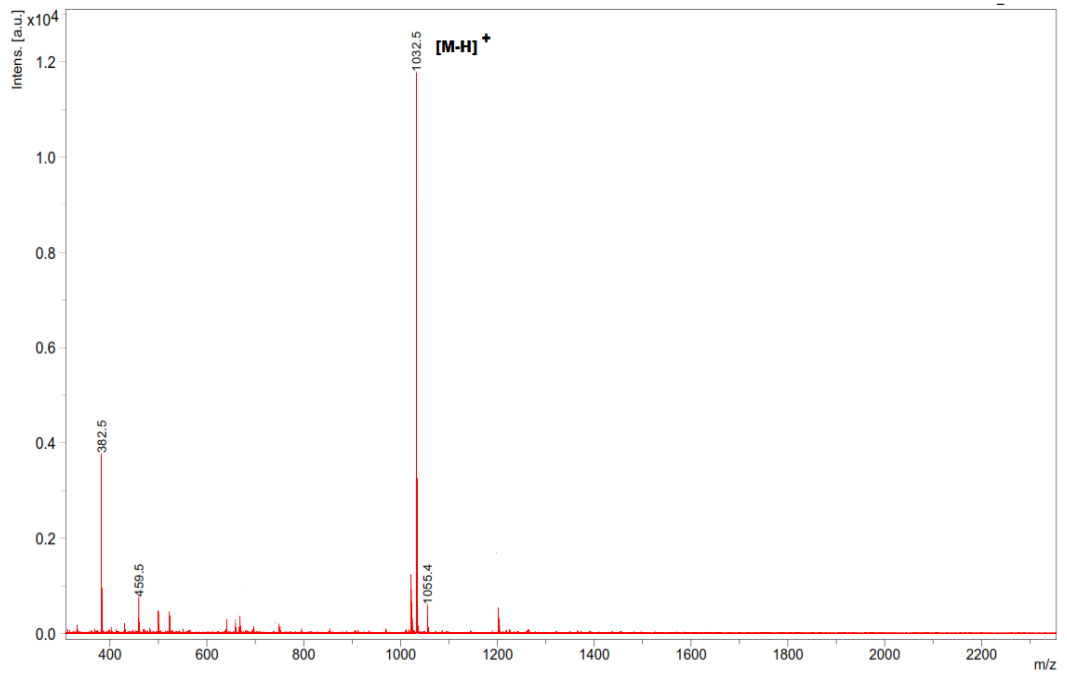
Ek A.4. 7 maddesinin UV-vis spektrumu



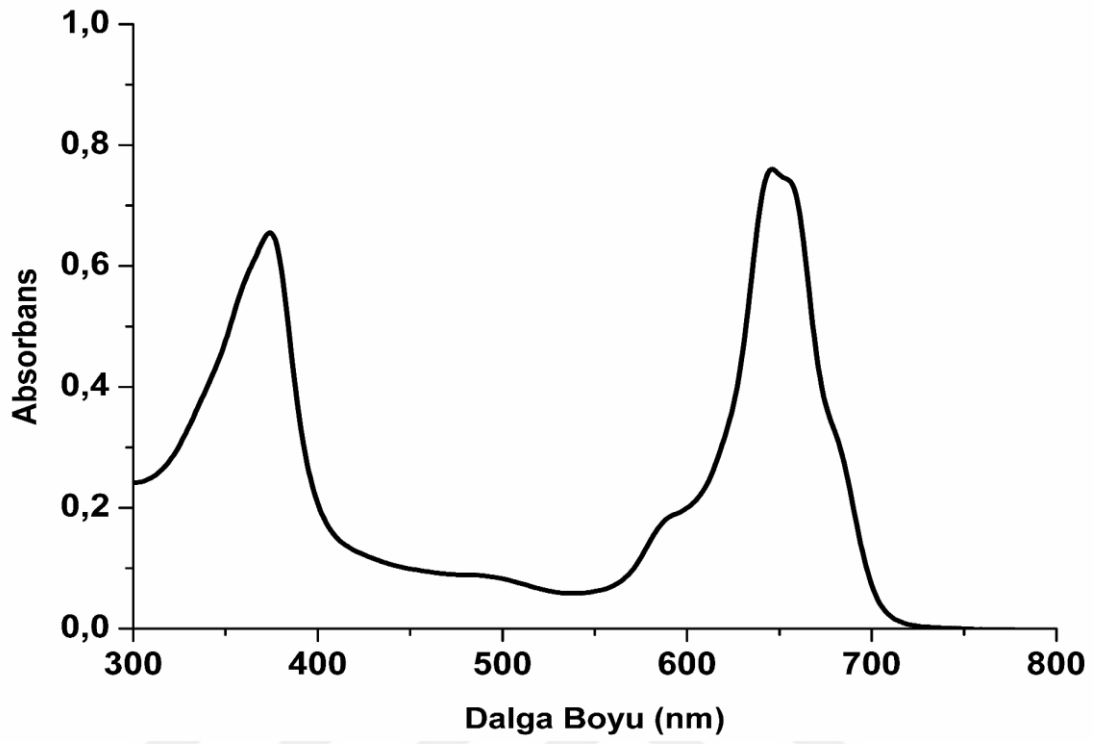
Ek A.5. 7 maddesinin FT-IR spektrumu



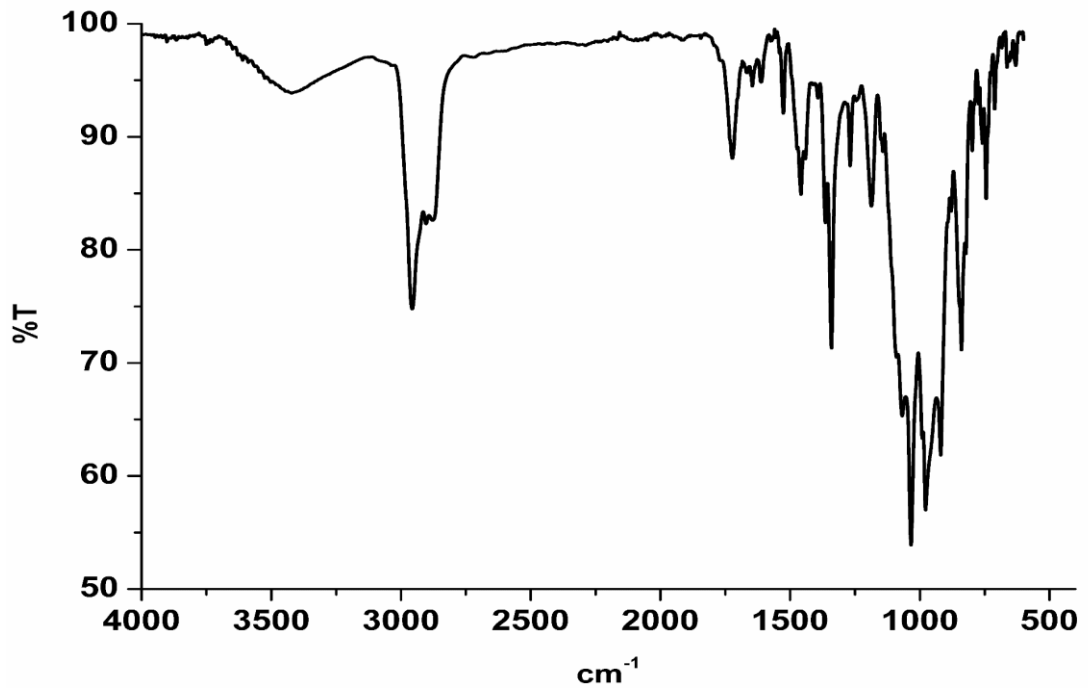
Ek A.6. 7 maddesinin MALDI-TOF kütle spektrumu

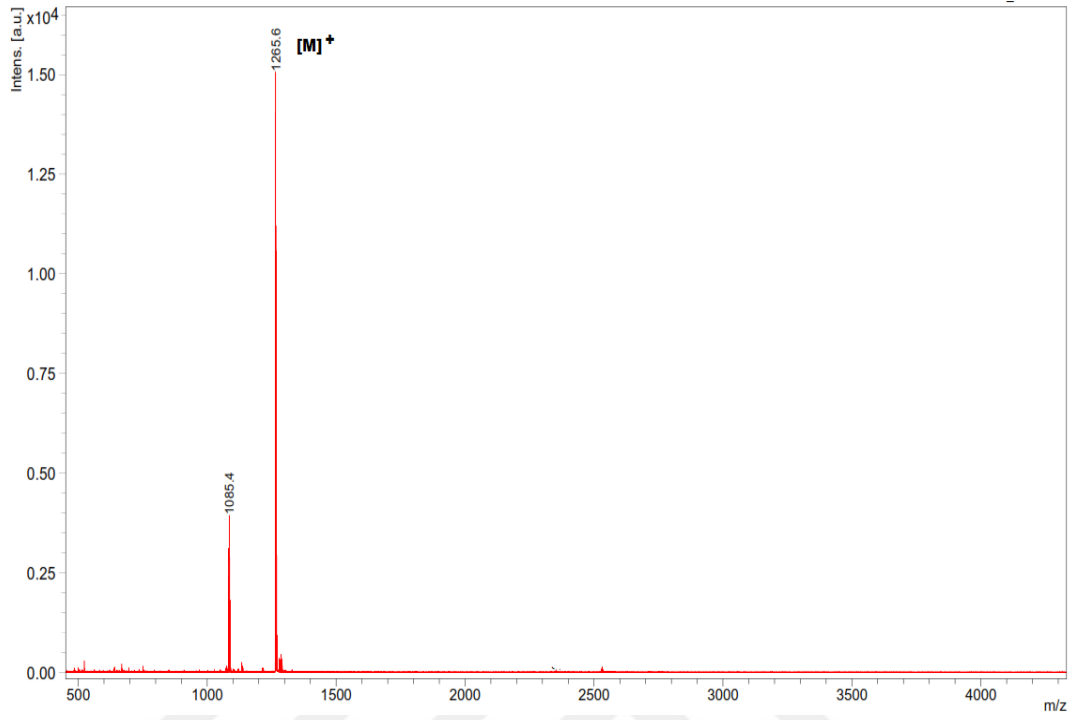
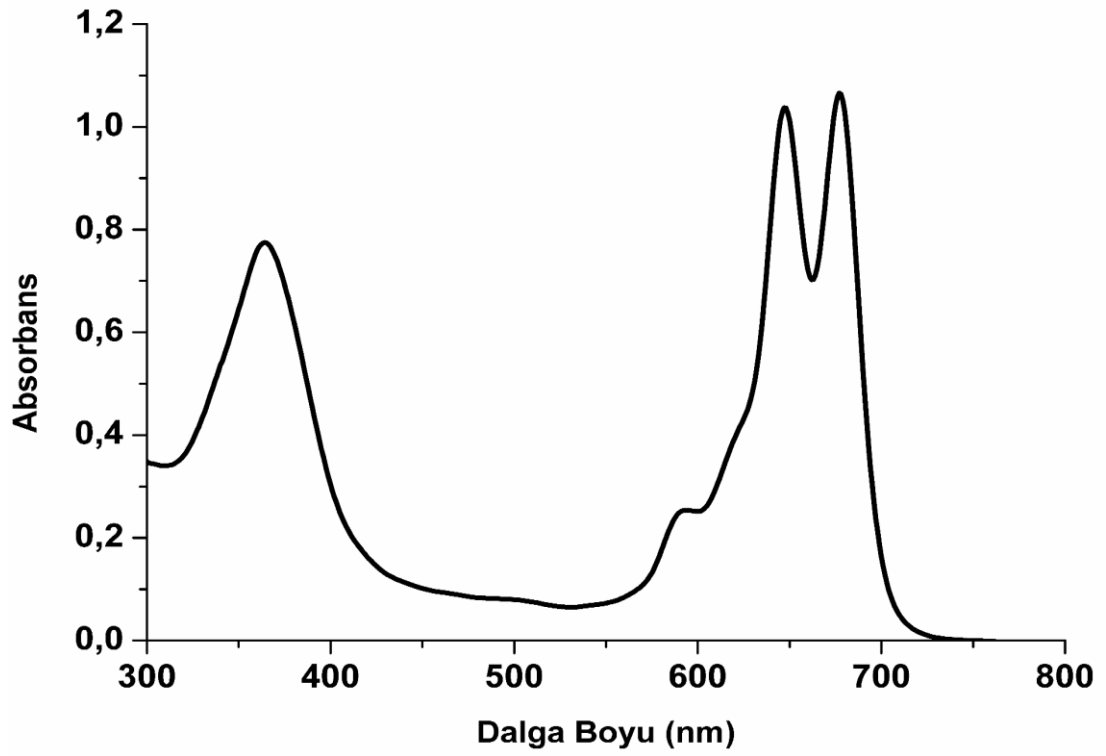


Ek A.7. 8 maddesinin UV-vis spektrumu

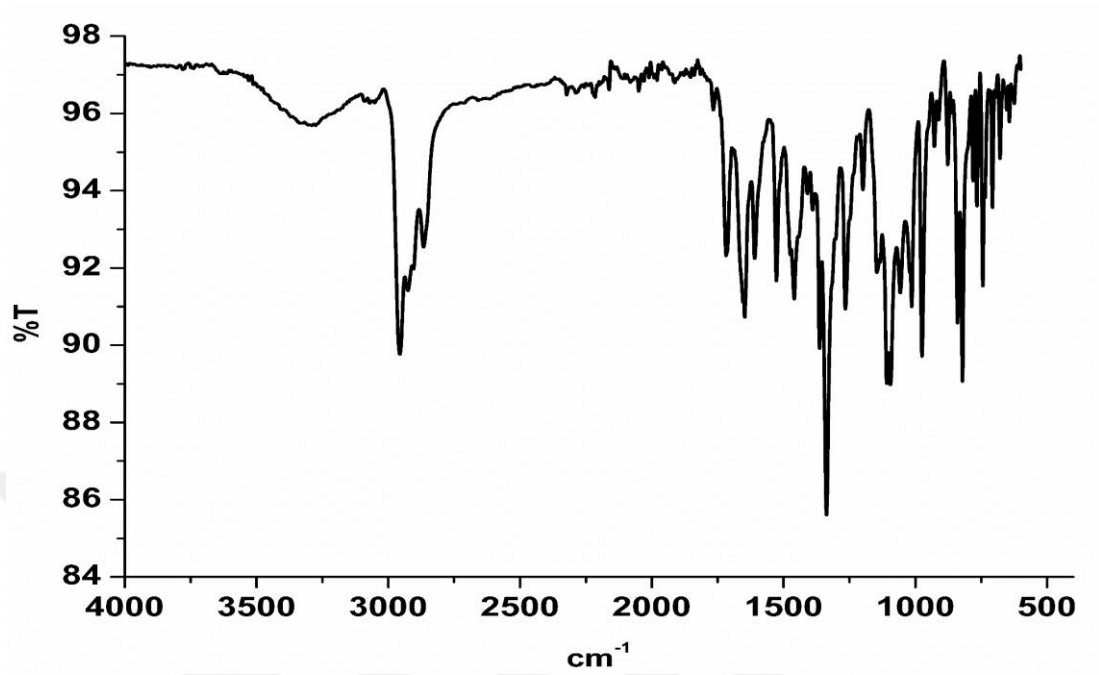
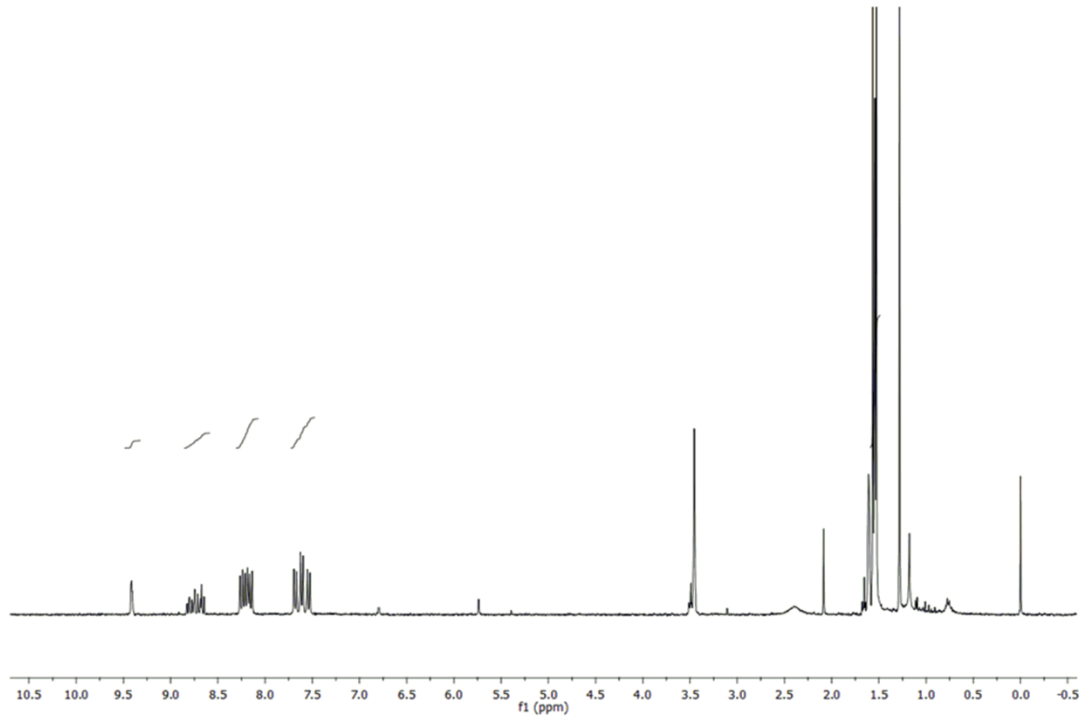


Ek A.8. 8 maddesinin FT-IR spektrumu

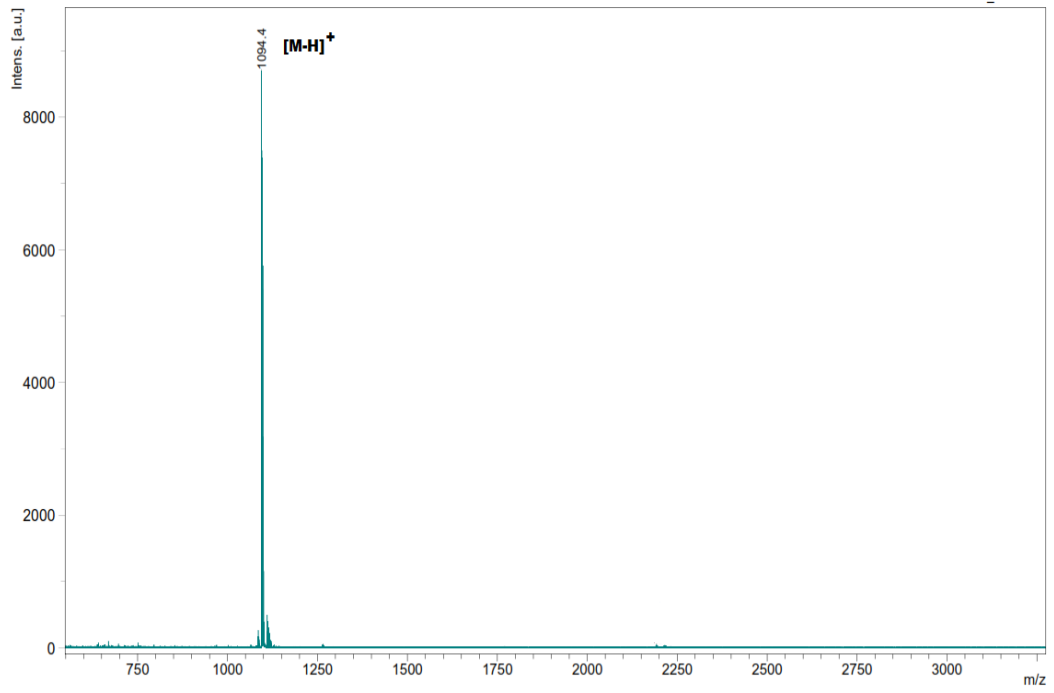


Ek A.9. **8** maddesinin MALDI-TOF kütle spektrumuEk A.10. **9** maddesinin UV-vis spektrumu

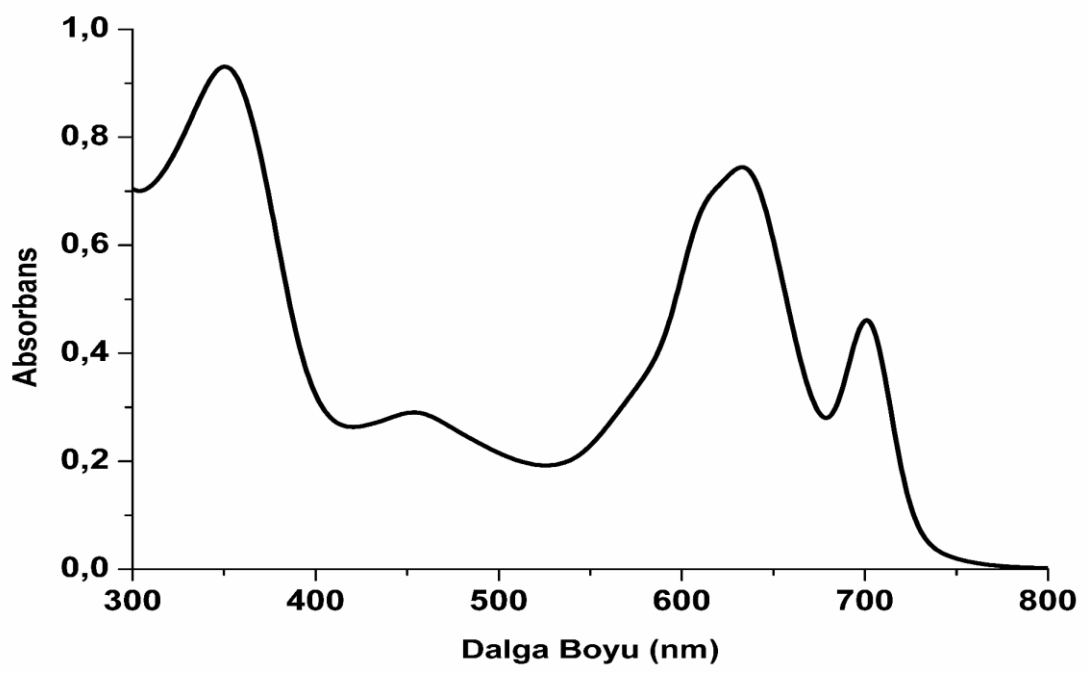
Ek A.11. 9 maddesinin FT-IR spektrumu

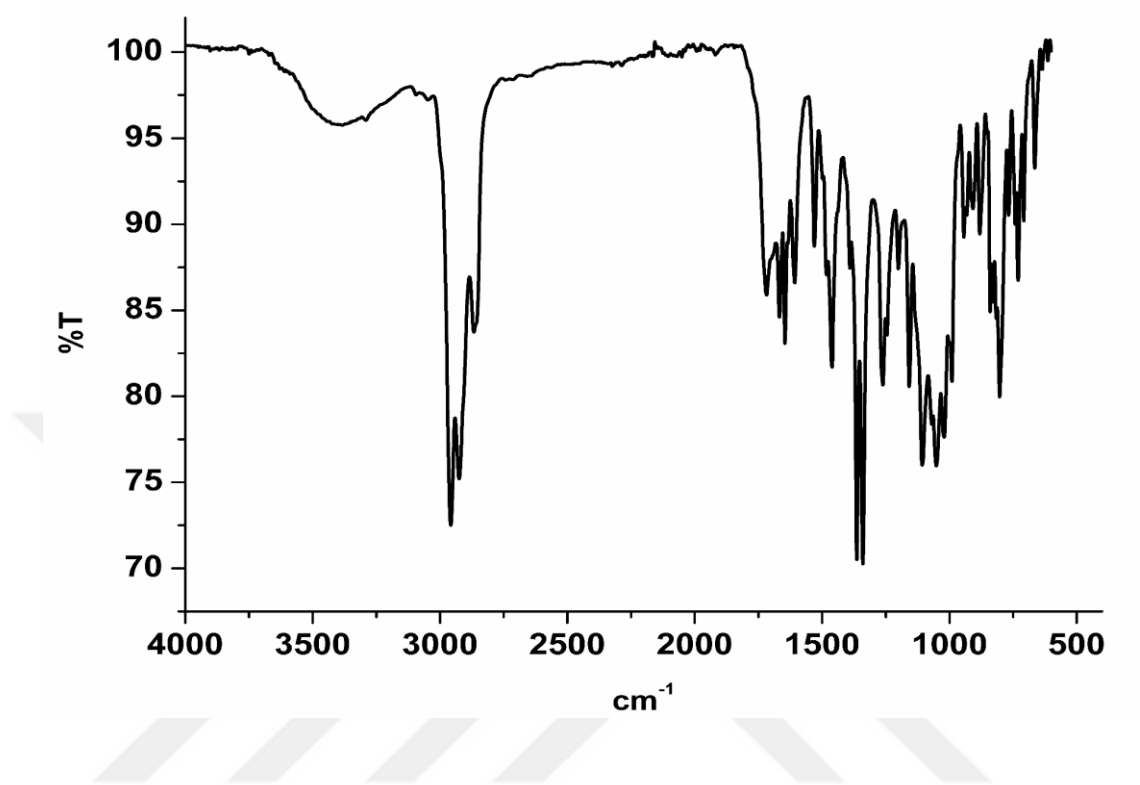
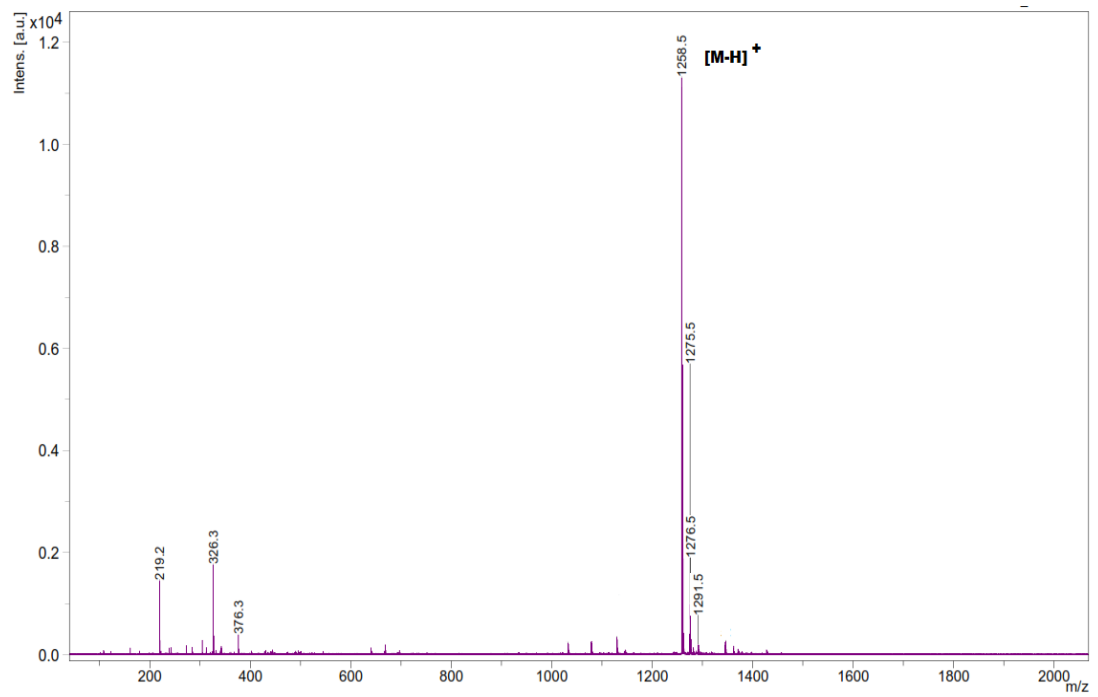
Ek A.12. 9 maddesinin ¹H-NMR spektrumu

Ek A.13. 9 maddesinin MALDI-TOF kütle spektrumu

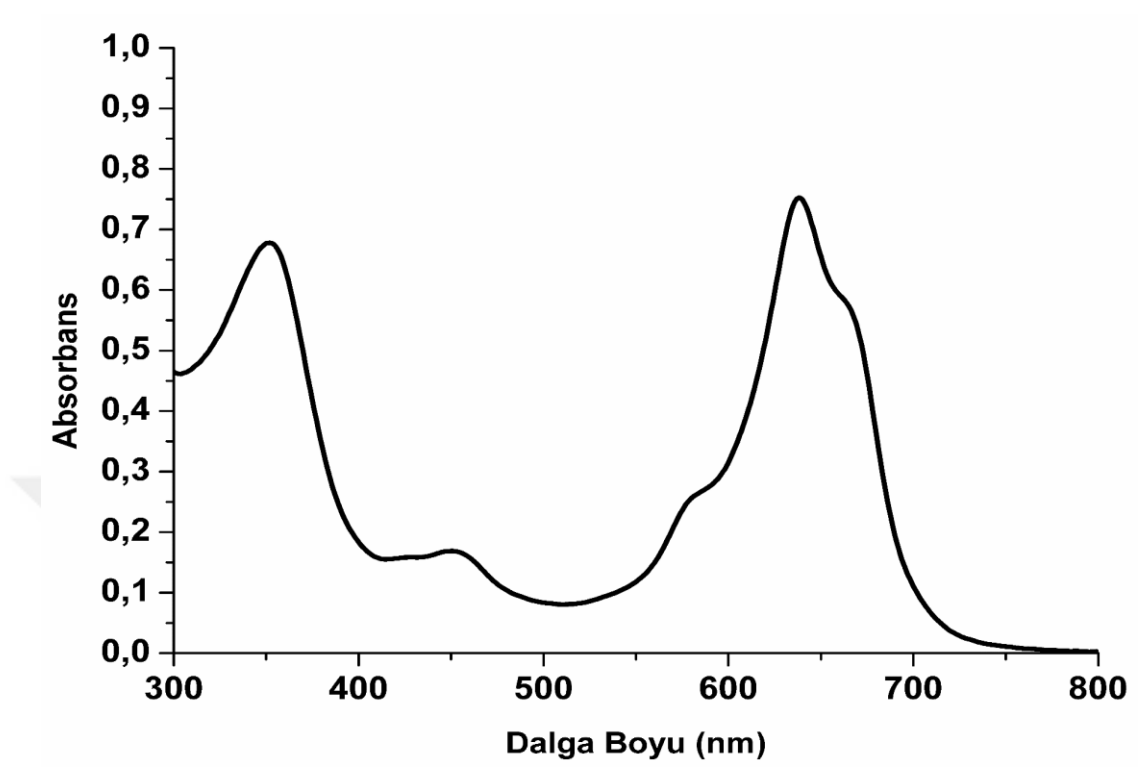


Ek A.14. 10 maddesinin UV-vis spektrumu

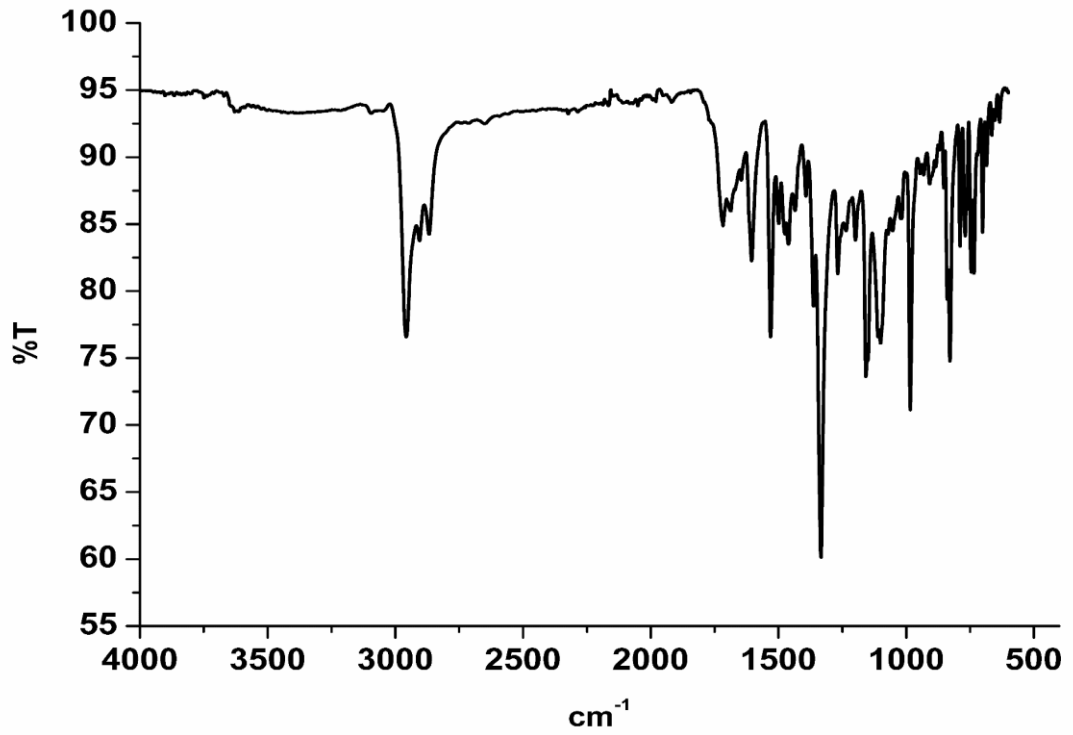


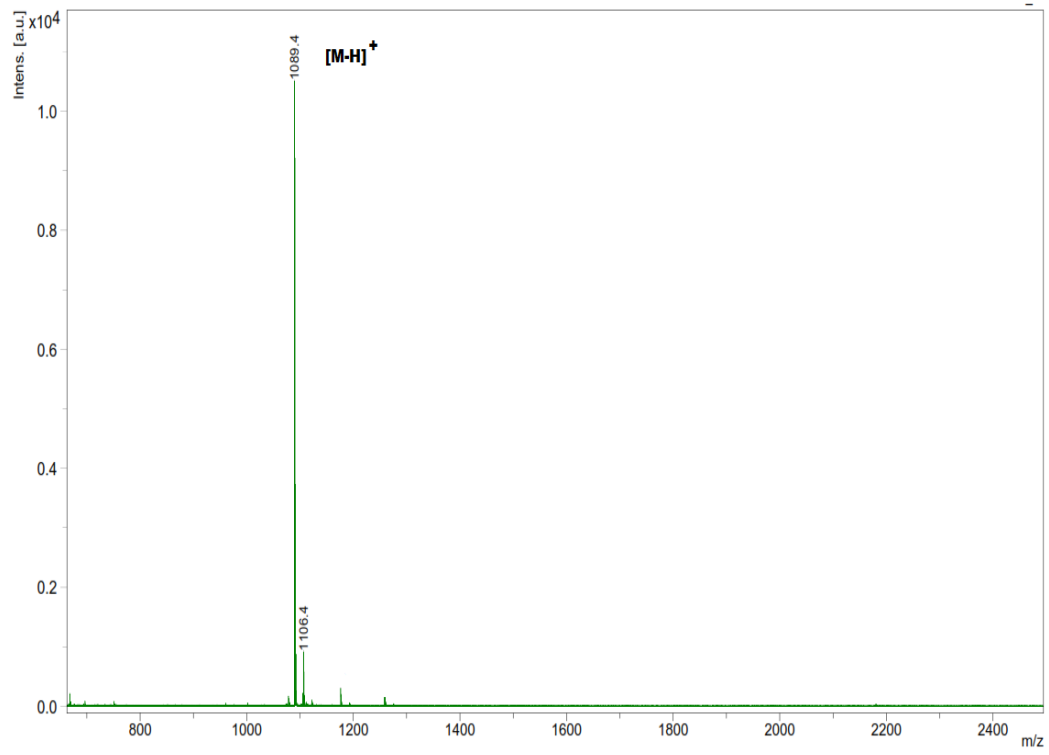
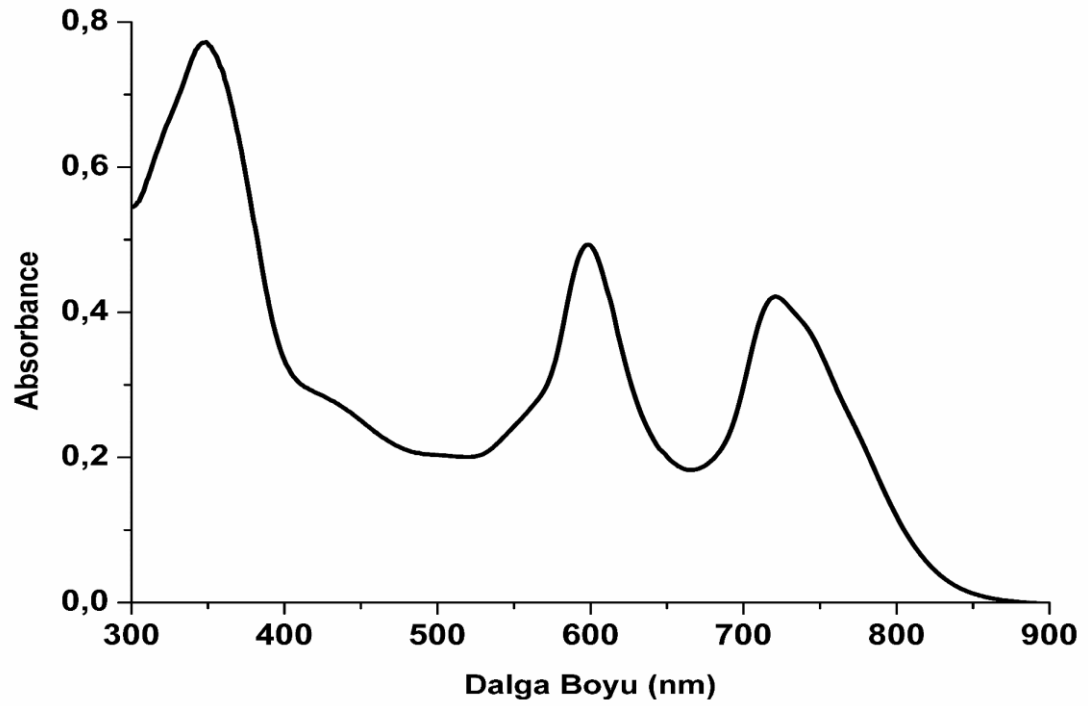
Ek A.15. **10** maddesinin FT-IR spektrumuEk A.16. **10** maddesinin MALDI-TOF kütle spektrumu

Ek A.17. 11 maddesinin UV-vis spektrumu

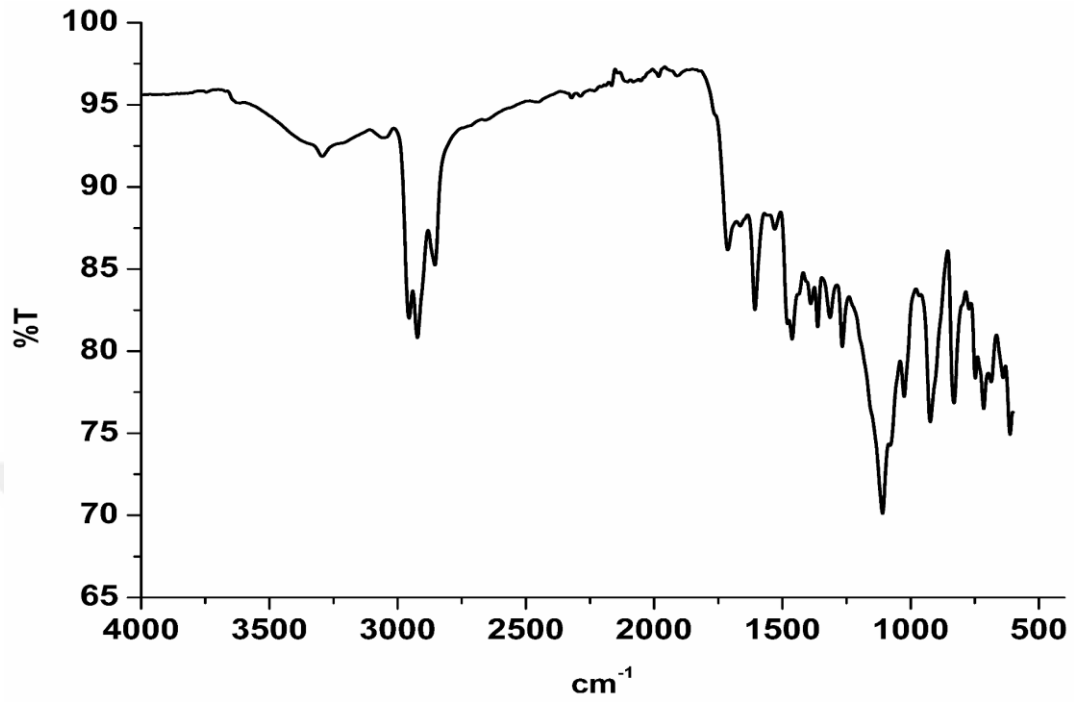


Ek A.18. 11 maddesinin FT-IR spektrumu

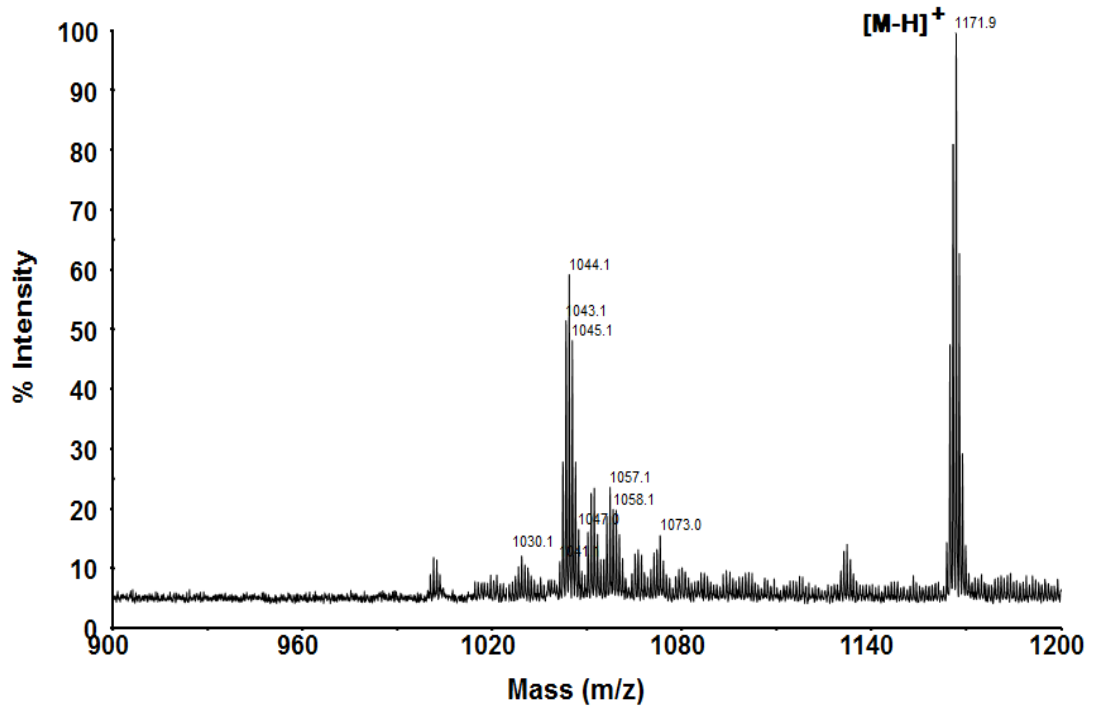


Ek A.19. **11** maddesinin MALDI-TOF kütle spektrumuEk A.20. **12** maddesinin UV-vis spektrumu

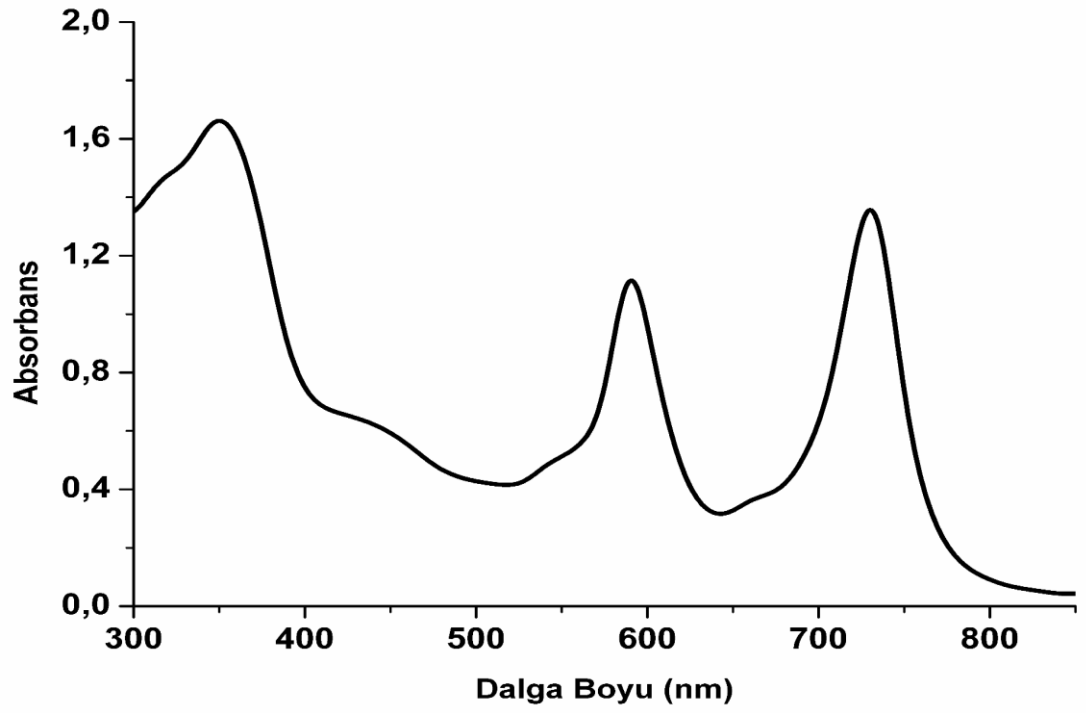
Ek A.21. 12 maddesinin FT-IR spektrum



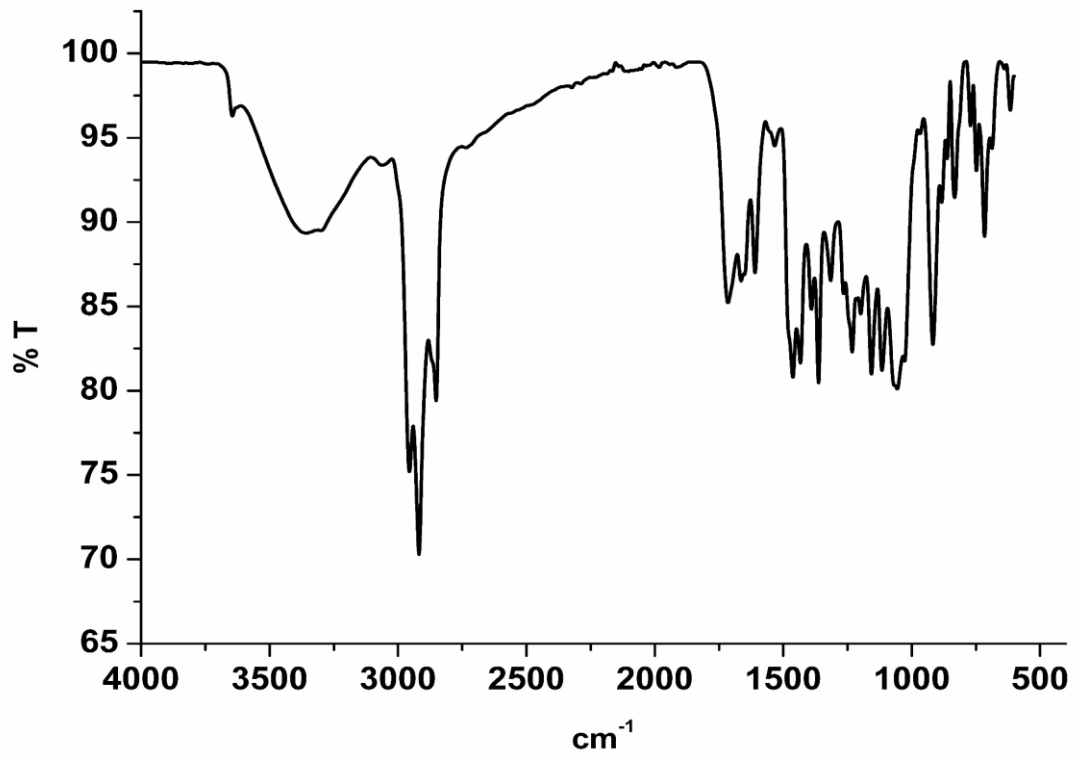
Ek A.22. 12 maddesinin MALDI-TOF kütle spektrumu



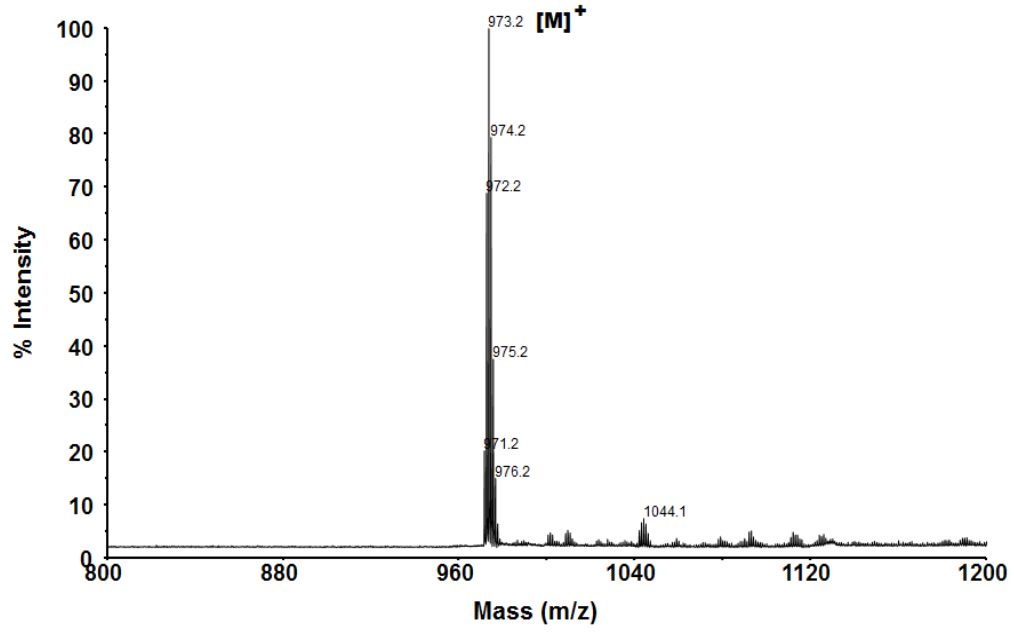
Ek A.23. 13 maddesinin UV-vis spektrumu



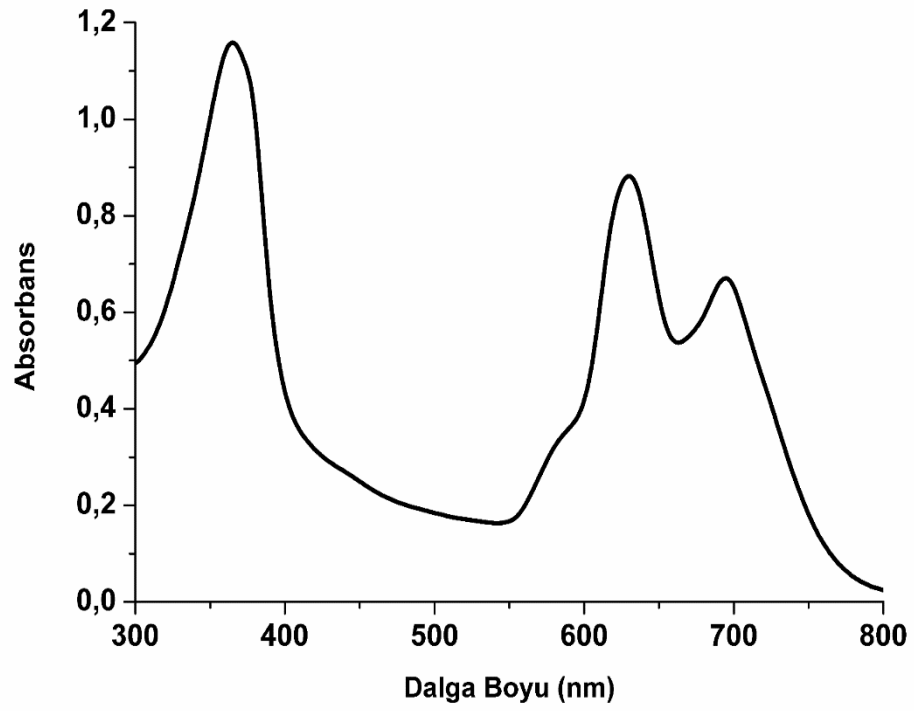
Ek A.24. 13 maddesinin FT-IR spektrumu

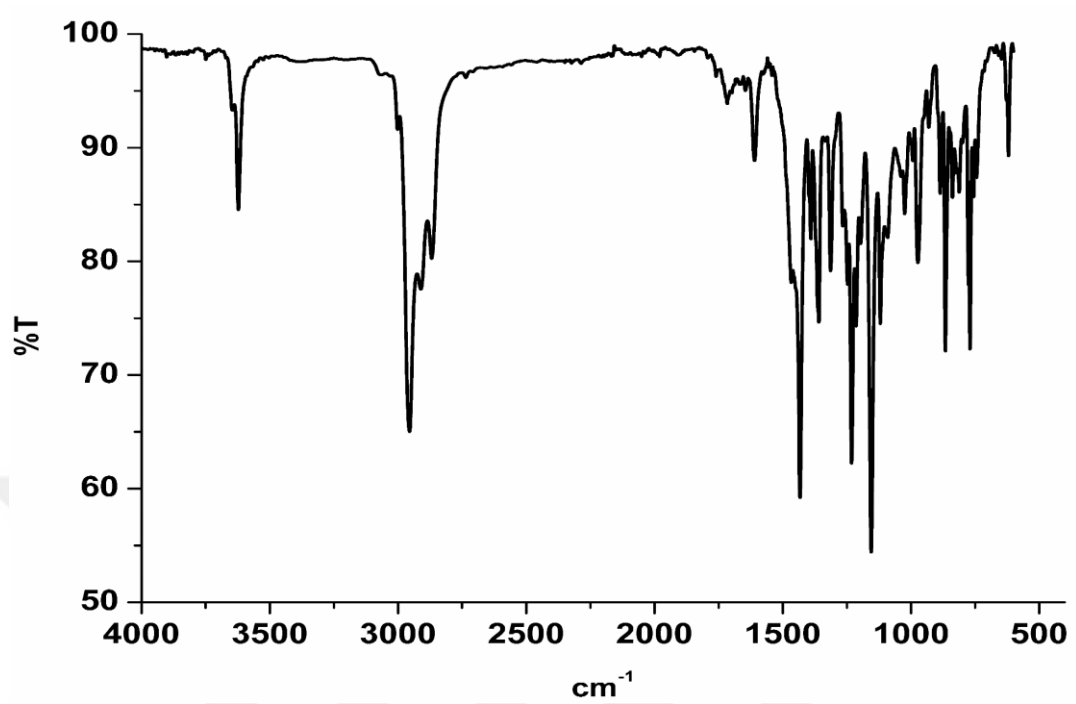
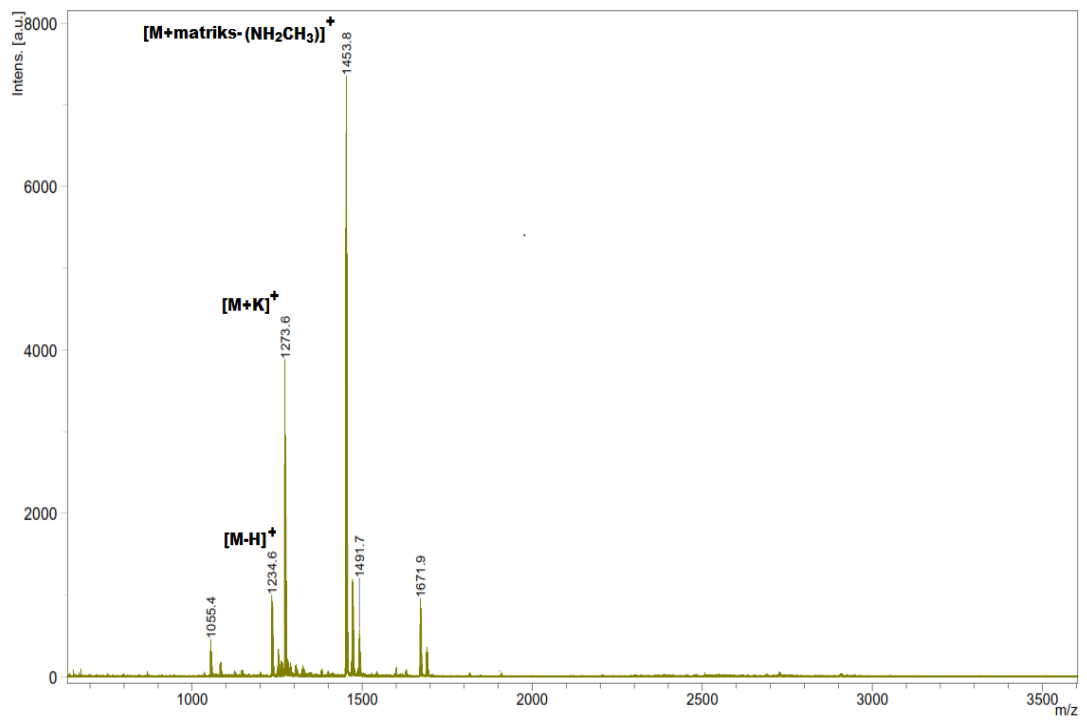


Ek A.25. 13 maddesinin MALDI-TOF kütle spektrumu

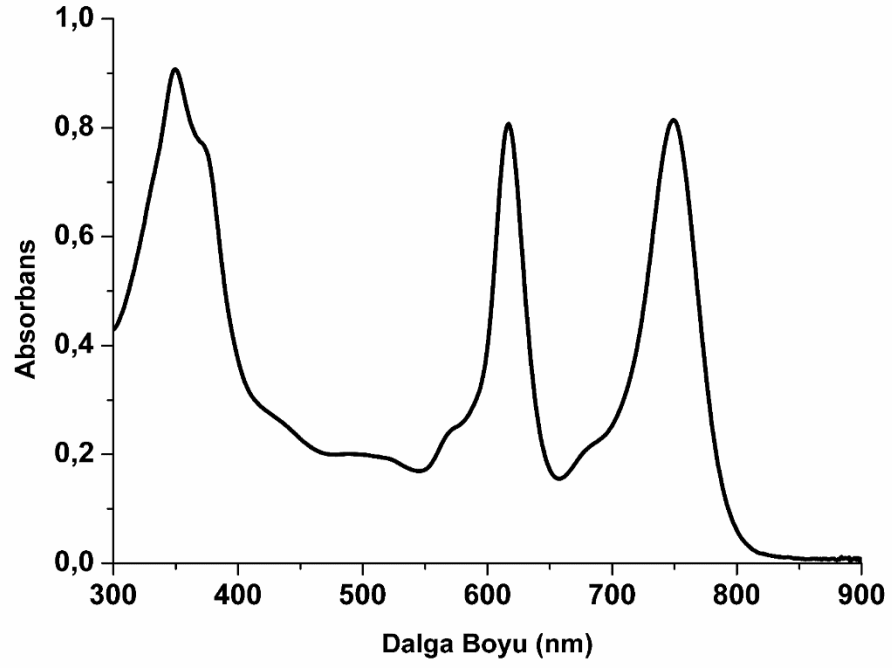


Ek A.26. 14 maddesinin UV-vis spektrumu

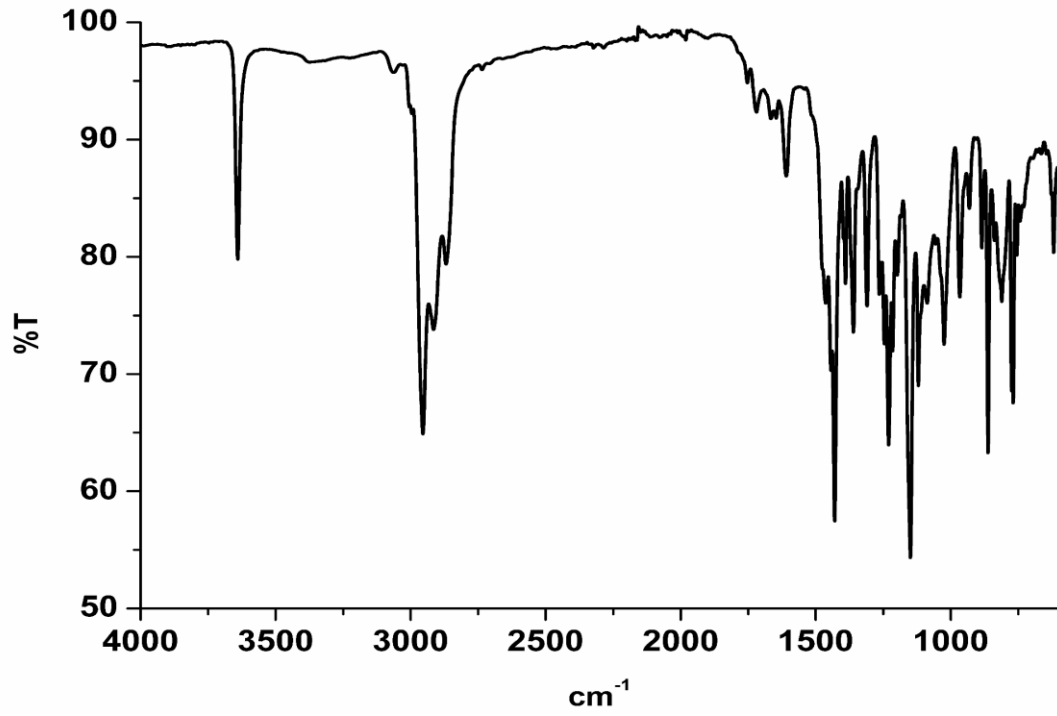


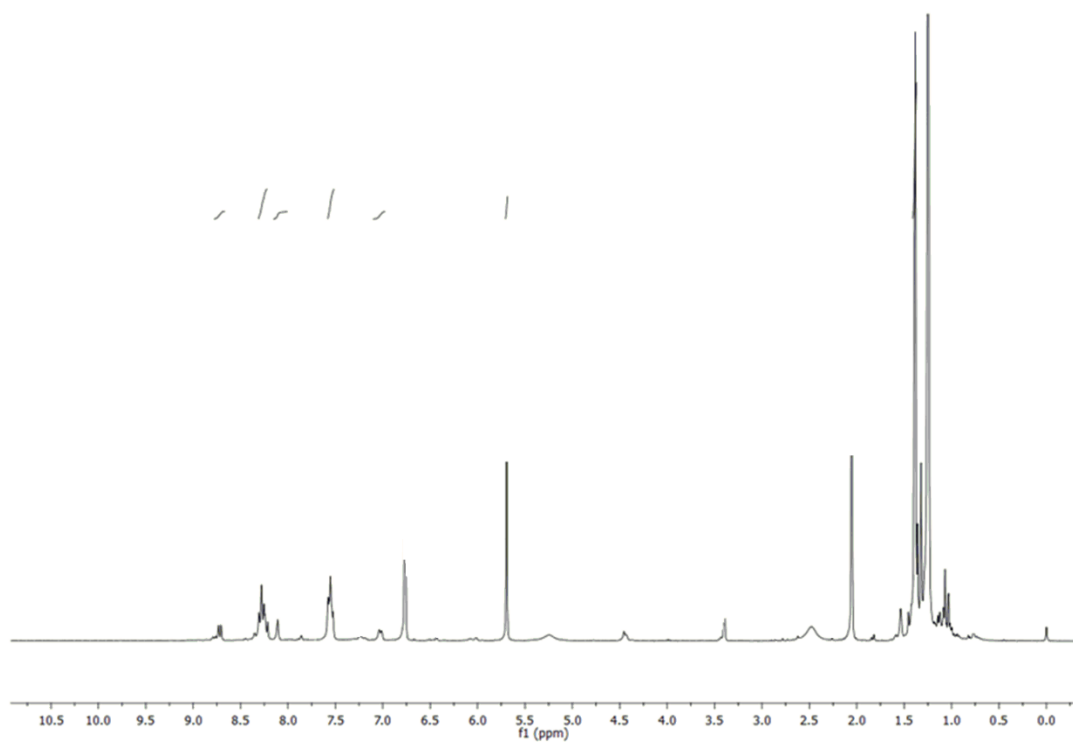
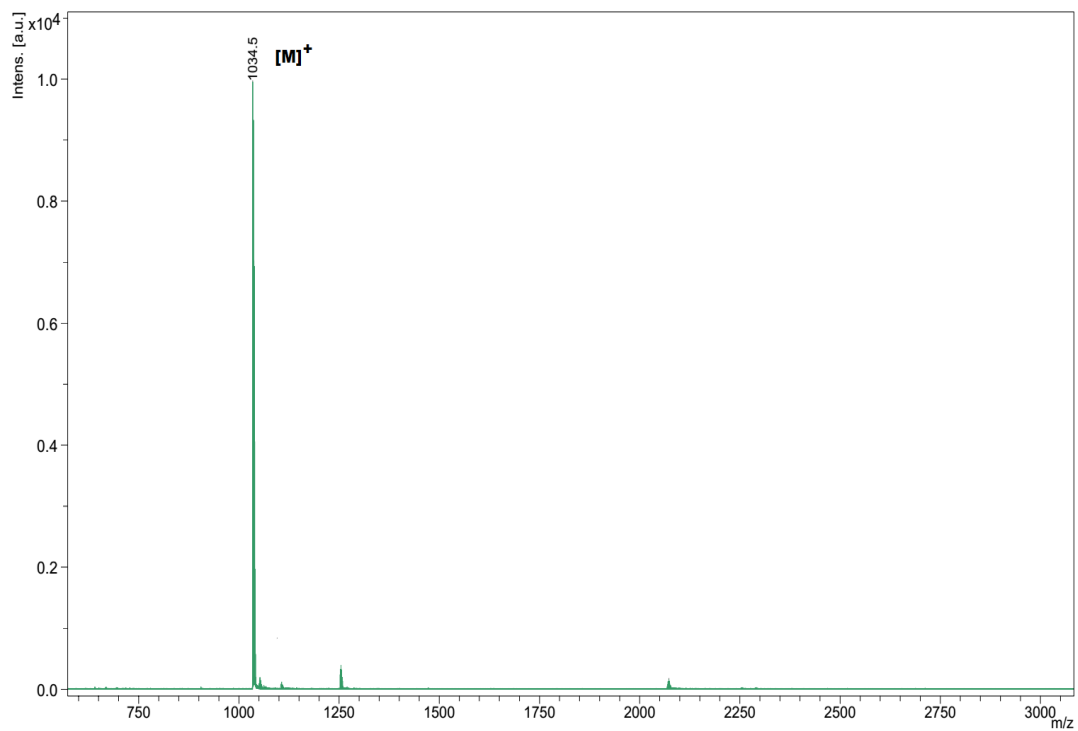
Ek A.27. **14** maddesinin FT-IR spektrumuEk A.28. **14** maddesinin MALDI-TOF kütle spektrumu

Ek A.29. 15 maddesinin UV-vis spektrumu

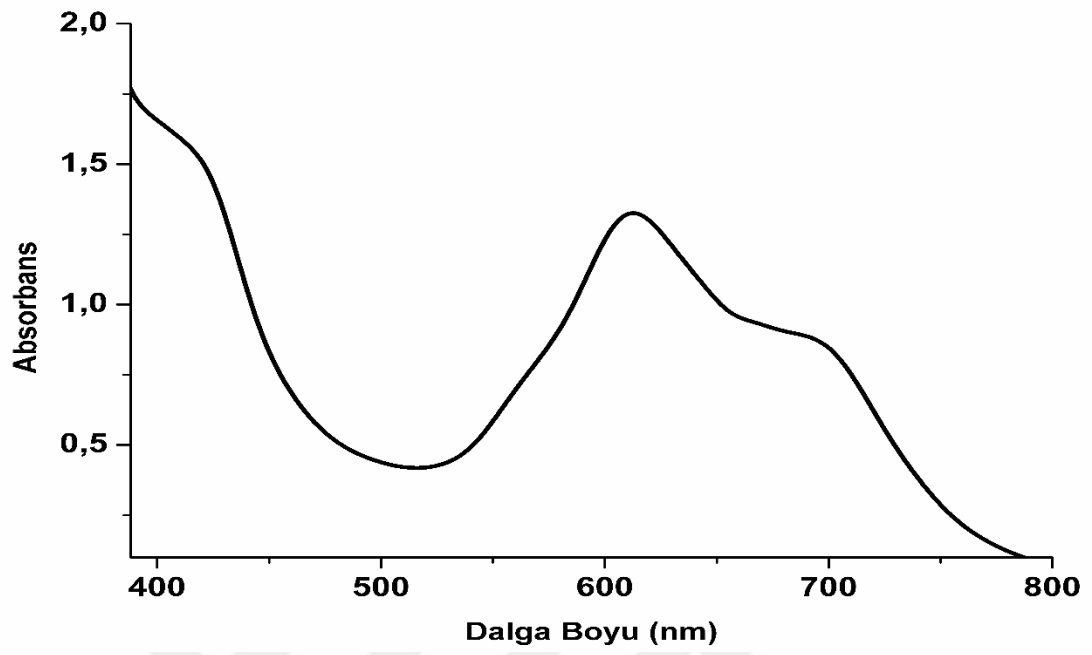


Ek A.30. 15 maddesinin FT-IR spektrumu

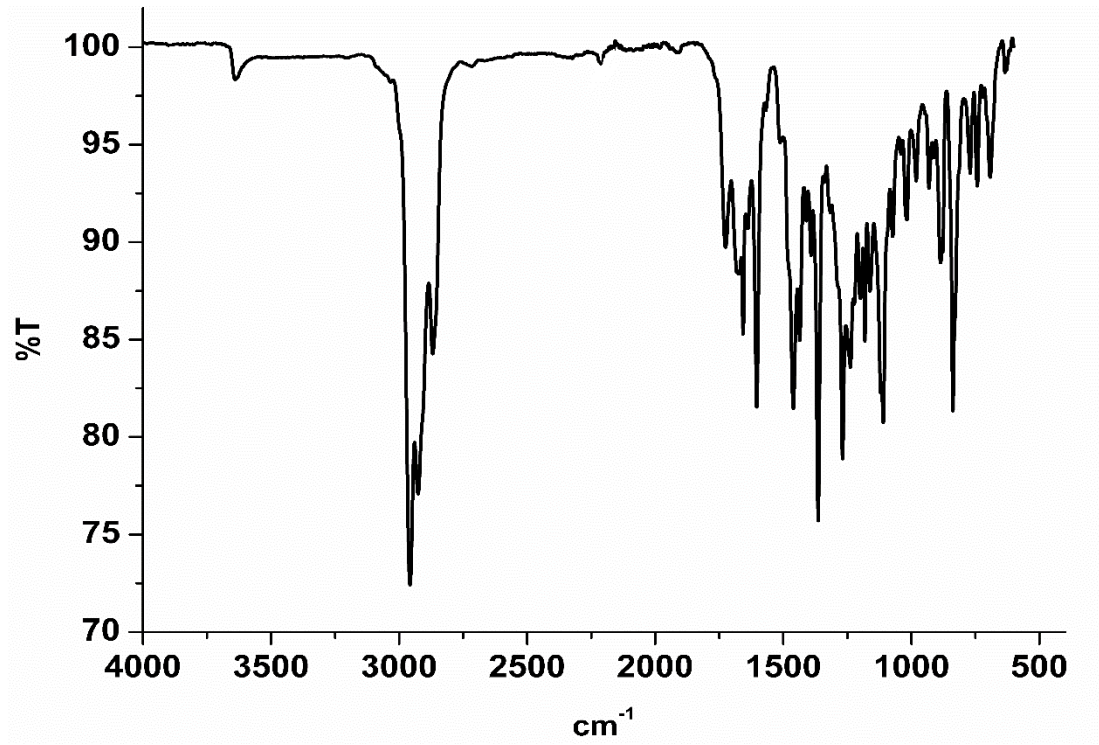


Ek A.31. **15** maddesinin ^1H -NMR spektrumuEk A.32. **15** maddesinin MALDI-TOF kütle spektrumu

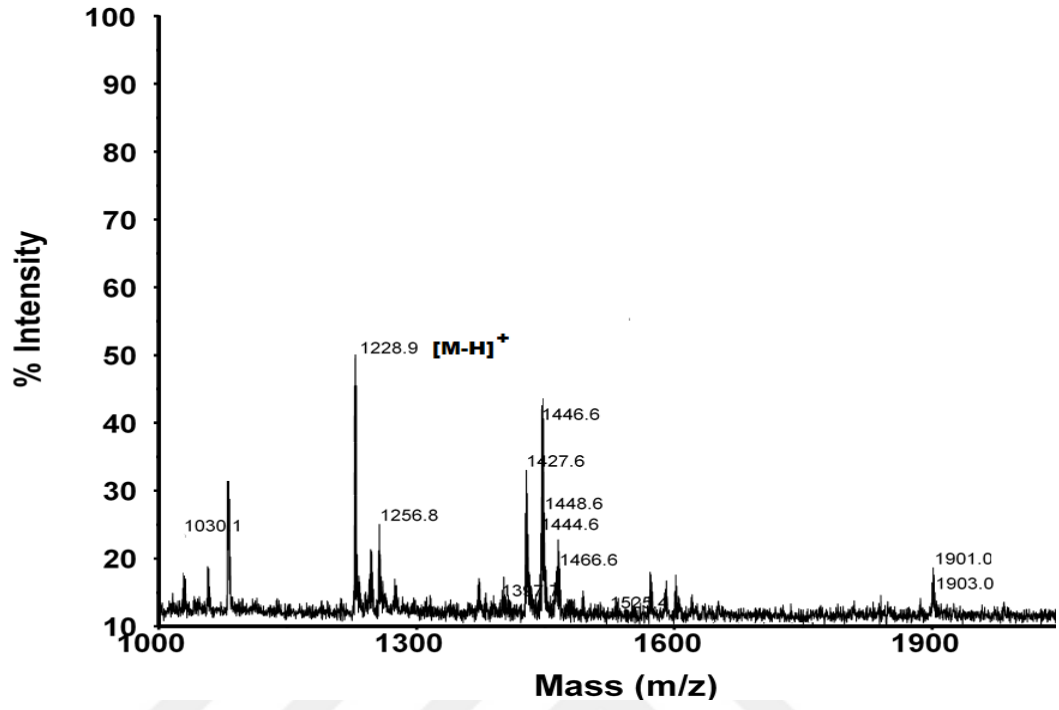
Ek A.33. 16 maddesinin UV-vis spektrumu



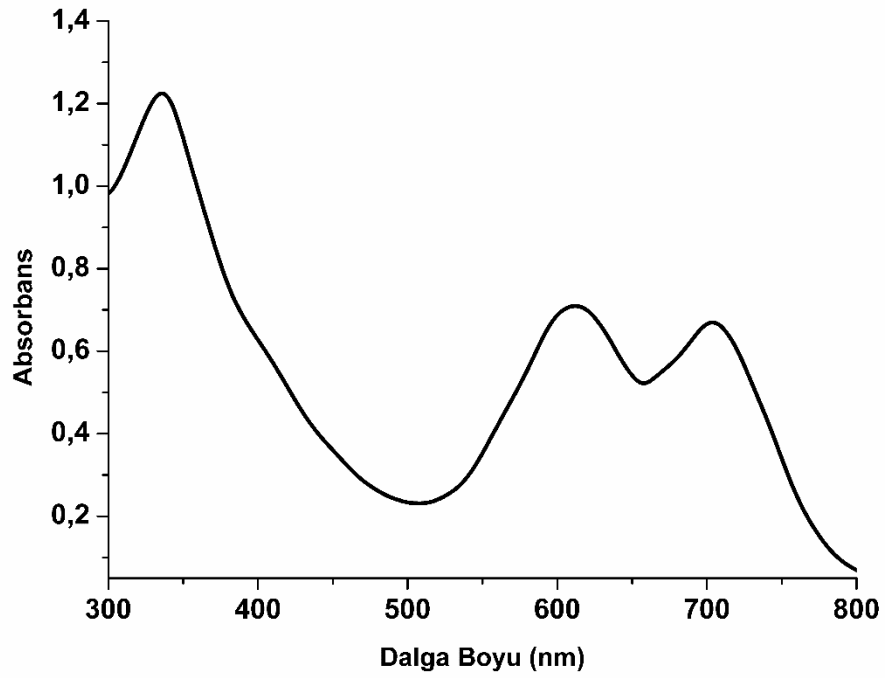
Ek A.34. 16 maddesinin FT-IR spektrumu



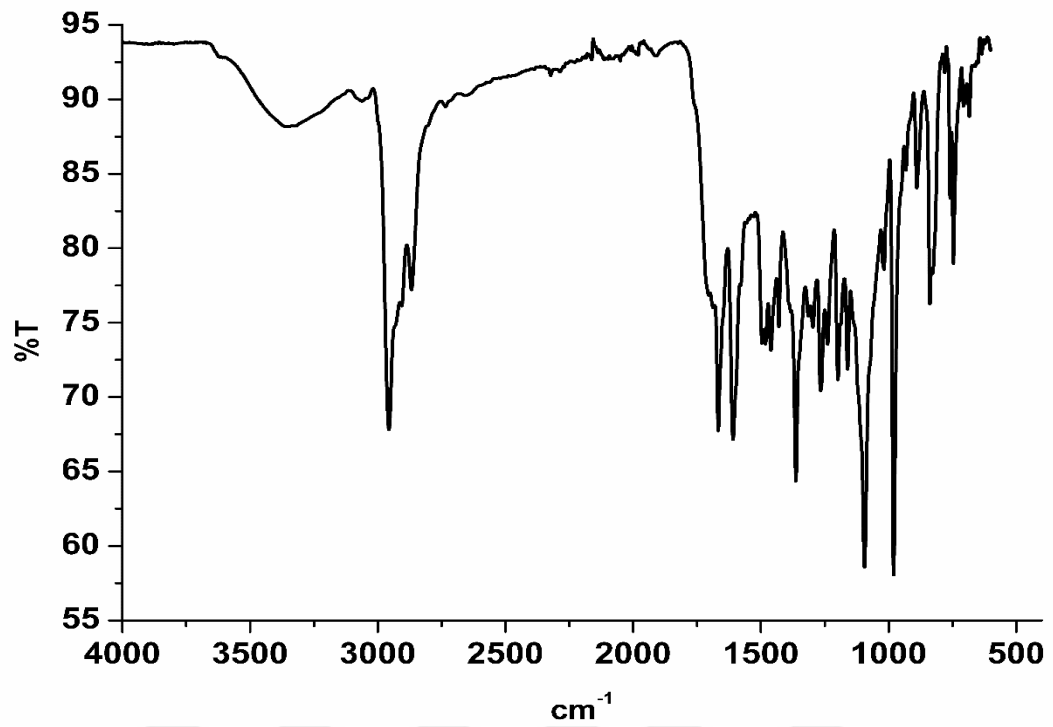
Ek A.35. 16 maddesinin MALDI-TOF kütle spektrumu



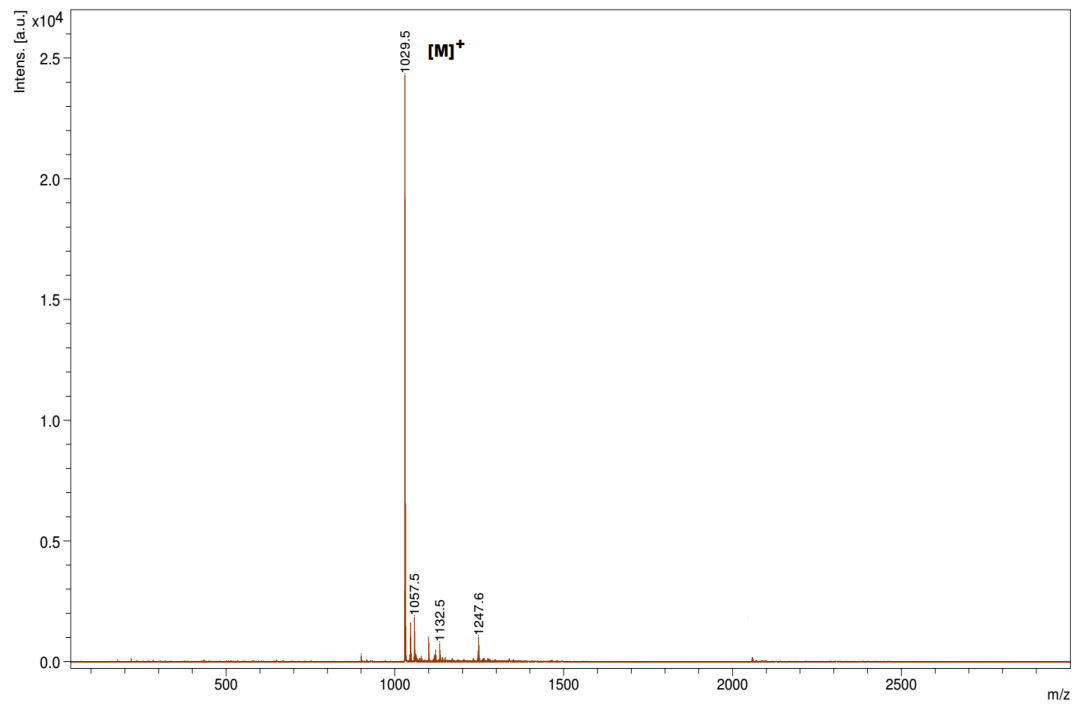
Ek A.36. 17 maddesinin UV-vis spektrumu



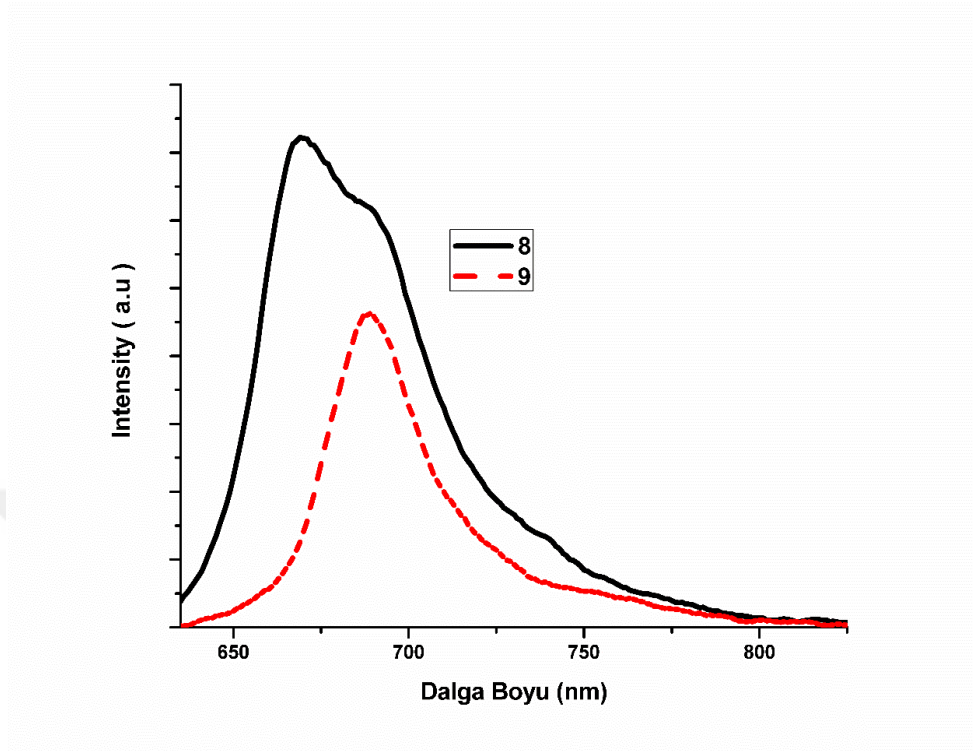
Ek A.37. 17 maddesinin FT-IR spektrumu



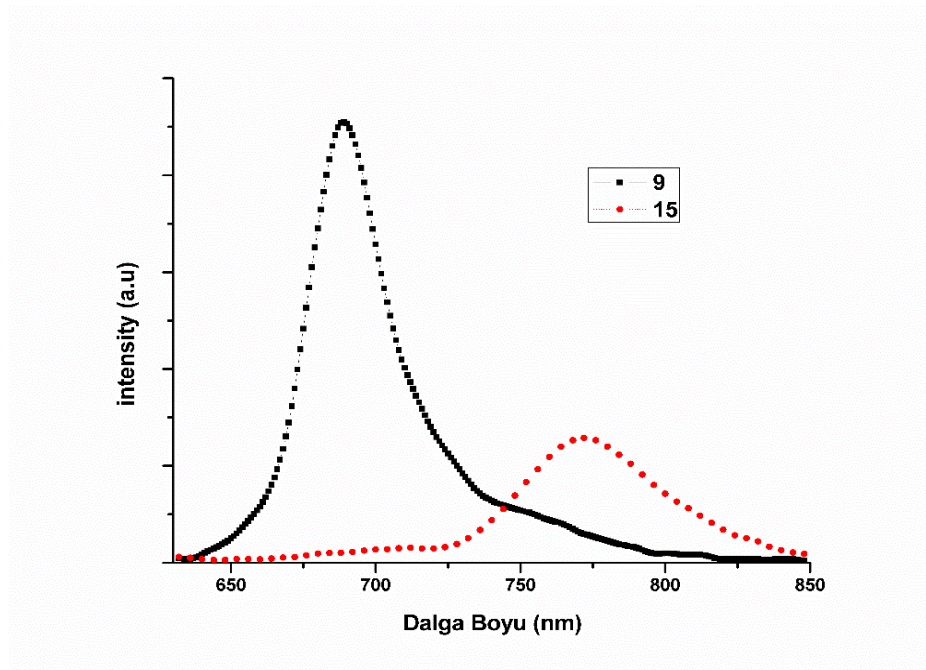
Ek A.38. 17 maddesinin MALDI-TOF kütle spektrumu



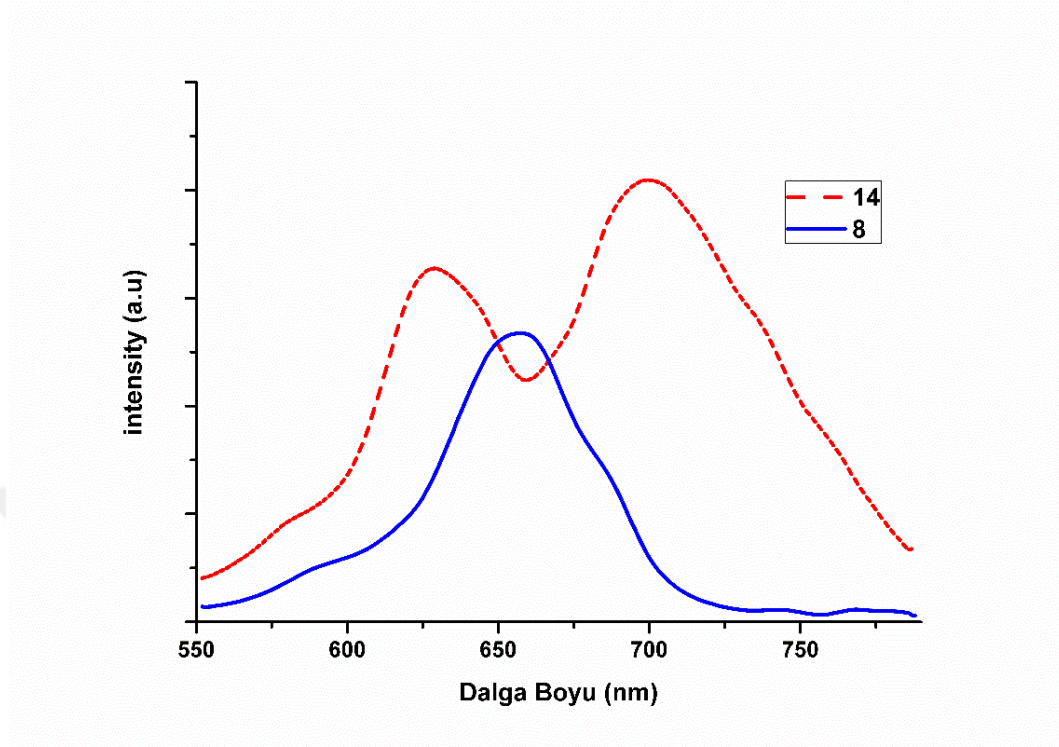
Ek B.1. **8** (soliter) ve **9** (trans) bileşiklerinin THF içindeki emisyon spektrumları (Uyarılma dalgaboyu=620 nm, konsantrasyon= $1,0 \times 10^{-5}$ M)



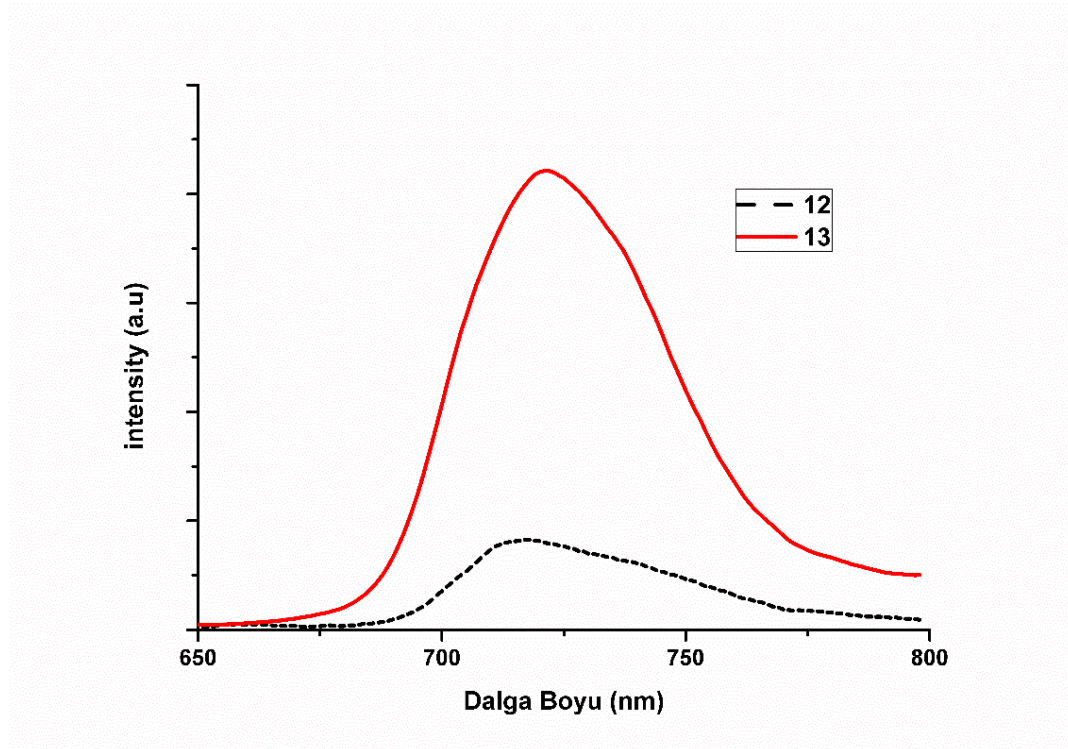
Ek B.2. **9** ve **15** bileşiklerinin THF içindeki emisyon spektrumları (Uyarılma dalgaboyu=620 nm, konsantrasyon= $1,0 \times 10^{-5}$ M)



Ek B.3. **8** ve **14** bileşiklerinin THF içindeki uyarılma spektrumları (Uyarılma dalgaboyu=800 nm, konsantrasyon= $1,0 \times 10^{-5}$ M)



Ek B.4. **12** ve **13** bileşiklerinin THF içindeki emisyon spektrumları (Uyarılma dalgaboyu=620 nm, konsantrasyon= $1,0 \times 10^{-5}$ M)



ÖZGEÇMİŞ

Emre GÜZEL, 09.09.1987 de İstanbul'da doğdu. İlkokulu Çağlayan İlköğretim Okulu'nda, lise eğitimini Beyoğlu Fındıklı Süper Lisesi'nde tamamladı. 2005 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'nü 2009 yılında bitirdi ve aynı yıl İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü'ne girmeye hak kazandı. 2011 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü'nde Prof. Dr. Makbule B. Koçak'ın danışmanlığı ile yüksek lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl bir süre Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak görev yaptı. Daha sonra Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde doktora eğitimine başladı. Yüksek lisans ve doktora eğitimi boyunca TÜBİTAK, İTÜ ve SAÜ tarafından desteklenen bilimsel araştırma projelerinde görev yaptı. 2015 yılında İspanya'da Autonoma Madrid Üniversitesi Organik Kimya Bölümü'nde Prof. Dr. Tomas Torres danışmanlığında 6 ay boyunca güneş pilleri üzerine çalışmalar yaptı. Halen Sakarya Üniversitesi'nde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.