

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

**4-SÜBSTİTÜE ALKOKSİ GRUBU İÇEREN YENİ TİP
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE BAZI
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Aliye Aylin KÖKÇİN

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Hülya TUNCER

2012

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

**4-SÜBSTİTÜE ALKOKSİ GRUBU İÇEREN YENİ TİP FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE BAZI ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Aliye Aylin KÖKÇİN
(08217103)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 29.02.2012

Tezin Savunulduğu Tarih: 14.03.2012

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hülya TUNCER

Diğer Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Ayşegül YAZICI

Doç. Dr. Erol ÇİL

2012

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Çalışmalarımın her aşamasında ve hazırlanmasında bana yardımcı olan, yol gösteren, destek ve yardımlarını esirgemeyen, Sayın hocam Doç. Dr. Hülya TUNCER'e saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca her türlü laboratuvar tecrübesini ve bilgisini benimle paylaşan, gösterdikleri hoşgörü ve yardımlarından dolayı değerli hocalarım Doç. Dr. A.Orhan GÖRGÜLÜ'ye ve Doç. Dr. Ayşegül YAZICI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimimde emeği geçen ve çalışmalarım süresince yardımlarını gördüğüm Fırat Üniversitesi Kimya Bölümü'nün değerli Öğretim Üyelerine teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında sentezlediğim maddelerin TGA spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Arş. Gör. Zuhale KARAGÖZ'e teşekkür ederim.

Sevgili anneciğim Kıymet KÖKÇİN'e, Canım babacığım Çetin KÖKÇİN ve değerleri paha biçilemez kardeşlerim Alper KÖKÇİN ile Beyza KÖKÇİN'e sevgilerimi sunarım.

Varlıklarıyla bana güç veren, en umutsuz olduğum anlarda bile desteğini bir an olsun esirgemeyen, Nida DALBUL'a Feride BEZGİN'e, Dilek HAN'a, Nalan ÜNÜŞ'e Sibel DİLBAZ'a ve değerli yüksek lisans ve doktora yapan arkadaşlarıma teşekkür ederim.

A.Aylin KÖKÇİN

Nisan 2012

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
TABLO LİSTESİ.....	XI
KISALTMALAR LİSTESİ	XII
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Makrosiklik Bileşikler	3
2.1.1. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi	3
2.1.2. Makrosiklik Bileşiklerin Eldesinde Halka Kapanma Metodları	4
2.1.2.1. Seyreltik Çalışma Tekniği	4
2.1.2.2. Template Etki	5
2.2.1. Ftalosiyanın Bulunuşu.....	7
2.2.2. Ftalosiyanın Adlandırılması	8
2.2.3. Ftalosiyanın Yapısı	9
2.2.4. Ftalosiyanın Genel Özellikleri	11
2.2.5. Ftalosiyanın Kimyasal Özellikleri	12
2.2.6. Ftalosiyanın Fiziksel Özellikleri	13
2.2.7. Ftalosiyanın Spektral Özellikleri	15
2.2.7.1. UV/Vis Spektroskopisi.....	15
2.2.7.2. NMR Spektroskopisi	16
2.2.7.3. IR Spektrumları	17
2.3. Ftalosiyanın Genel Sentez Metotları.....	17
2.3.1. Süstitüe Olmamış Ftalosiyanın	17
2.3.1.1. Metalsiz Ftalosiyanın	17
2.3.1.2. o-Siyanobenzamid Kullanarak Ftalosiyanın Sentezi.....	18
2.3.1.3. Metalli Ftalosiyanın (MPc) Sentezi.....	19
2.3.2. Süstitüe Ftalosiyanın Sentezi	20

2.3.2.1. Ftalikasit Kullanarak Ftalosiyanin Sentezi.....	20
2.3.2.2. Ftalikanhidrit Kullanarak Ftalosiyanin Sentezi.....	20
2.3.2.3. Ftalimid Kullanarak Ftalosiyanin Sentezi	21
2.3.2.4. 1,3-Diiminoizindolin Kullanarak Ftalosiyanin Sentezi.....	21
2.3.2.5. Ftalonitril Kullanarak Ftalosiyanin Sentezi.....	22
2.3.4. Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi	23
2.4. Ftalosiyaninlerin Reaksiyonları.....	25
2.4.1. Sübstitüsyon Reaksiyonları	25
2.4.2. Elektrofilik Aromatik Sübstitüsyonun Halka Üzerinde Gerçekleşmesi.....	26
2.4.3. Redoks Reaksiyonları.....	27
2.4.4. Ftalosiyanin Merkez Atomu Üzerinde Oksitlenme.....	28
2.4.5. Dönüşüm Reaksiyonları	29
2.4.5.1. Alkali Metal Ftalosiyaninlerden.....	29
2.4.5.2. Metalsiz Ftalosiyaninlerden	30
2.4.6. Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizması.....	30
2.5. Ftalosiyaninlerin Saflaştırma Yöntemleri	32
2.6. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları	34
2.6.1. Boyama.....	34
2.6.2. Reaksiyon Katalizleme.....	34
2.6.3. Analiz	35
2.6.5. Nükleer Kimya	35
2.6.6. Fotodinamik Terapi	35
2.6.7. Elektrokromik Görüntüleme.....	36
2.6.9. Kimyasal Sensör Yapımı.....	36
3. MATERYAL ve METOT	37
3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	37
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	37
3.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi	38
3.3.1. 4-Tetrahidrofuran-2-il-metoksi ftalonitril bileşiğinin Sentezi.....	38
3.3.2. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanin bileşiğinin Sentezi	39
3.3.3. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninato çinko(II) bileşiğinin Sentezi	40

3.3.4.	Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninato kobalt(II) bileşığının Sentezi	41
3.3.5.	Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninato nikel(II) bileşığının Sentezi	42
3.3.6.	Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninato bakır(II) bileşığının	43
3.4.	Analiz Yöntemleri	44
3.4.1.	Spektroskopik Ölçümler.....	44
4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	45
4.1.	4-Tetrahidrofuran-2-il-metoksi ftalonitril bileşığının Karakterizasyonu	46
4.2.	Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanin bileşığının Karakterizasyonu	
4.3.	Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninato çinko(II) bileşığının Karakterizasyonu.....	54
4.4.	Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninato kobalt(II) bileşığının Karakterizasyonu.....	59
4.5.	Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninato nikel(II) bileşığının Karakterizasyonu.....	63
4.6.	Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninato bakır(II) bileşığının Karakterizasyonu.....	67
	KAYNAKLAR.....	71
	ÖZGEÇMİŞ.....	75

ÖZET

Bu çalışmada, yeni tetrahidrofurfuril alkol süstitüe metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin sentezleri gerçekleştirildi.

Deneysel çalışmanın birinci adımında tetrahidrofurfuril alkol grubu içeren ftalonitril türevi elde edildi. Bu tetrahidrofurfuril alkol ile 4-nitroftalonitril'in baz katalizli nükleofilik aromatik nitro grubu yer değıştirme reaksiyonu ile yapıldı. Bu reaksiyon kuru DMF içinde baz olarak susuz K_2CO_3 kullanılarak 75-80 $^{\circ}C$ 'de iyi bir verimle gerçekleştirildi.

Deneysel çalışmanın ikinci adımında ftalosiyanin bileşiklerinin sentezleri yapıldı.

Metallo ftalosiyaninler uygun ftalonitril türevi ve metal tuzlarının (Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II) asetatları) çözücüsüz ortamda ısıtılmasıyla elde edildi.

Metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc), ftalonitril bileşigi ile DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) karışımının çözücüsüz ortamda ısıtılmasıyla sentezlendi.

Ftalosiyanin bileşiklerinin yapıları UV-Visible, IR, 1H -NMR gibi farklı spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanin, Metalli ftalosiyanin, Sentez

SUMMARY

THE SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF A NOVEL TYPE OF PHTHALOCYANINE CONTAINING 4- SUBSTITUTED ALKOXY GROUP

In this work, the synthesis of new tetrahydrofurfuryl alcohol substituted metallo-phthalocyanines were described, heating without solvent methods.

The first step in the synthetic procedure was to obtain phthalonitrile derivative containing tetrahydrofurfuryl alcohol group. This was accomplished by a base catalyzed nucleophilic aromatic nitro displacement of 4-nitrophthalonitrile with tetrahydrofurfuryl alcohol. This reaction was carried out at 75-80 °C in DMF with K₂CO₃ as the base with good yield.

The second step in the synthetic procedure was to obtain phthalocyanine compounds.

The metallophthalocyanines were prepared from the corresponding phthalonitrile derivative and the metal salts (Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II) acetates) by heating without solvent.

The metal-free phthalocyanine (H₂Pc) was also synthesized by heating a mixture of the phthalonitrile compound with DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) in the absence of solvent.

Pcs were characterized using different spectroscopic techniques (FT-IR, UV–Vis, and ¹H-NMR).

Key Words: Phthalocyanine, Metal phthalocyanines, Synthesis

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Metalsiz Ftalosiyanın ve Metalli Ftalosiyanın örnekleri.....	1
Şekil 2.1. N,S,O Donör atomu içeren makrosiklik bileşikler.....	3
Şekil 2.2. Siklik amidlerin seyreltik çalışma metoduyla sentezi.	4
Şekil 2.3. Template etki ile halka oluşumu.	5
Şekil 2.4. Template etkiyle aynı yapıdaki birimlerle halka oluşumu.	6
Şekil 2.5. Template etki ile farklı yapıdaki birimlerle halka oluşumu	6
Şekil 2.7. o-Siyanobenzamid bileşiğinden H ₂ Pc sentezi.....	7
Şekil 2.8. 1,2-Dibromobenzen bileşiğinden CuPc sentezi	8
Şekil 2.9. Ftalosiyanın molekülünün numaralandırılma sisteminin gösterilmesi	9
Şekil 2.10. Ftalosiyanınların porfirin ile olan ilişkisi.....	10
Şekil 2.11. Ftalosiyanınlarında mezo konum	10
Şekil 2.12. Ftalosiyanınların en düşük enerjideki rezonans yapısı.....	13
Şekil 2.13. Metalli ftalosiyanınların kristal yapılarının şematik olarak gösterimi	14
Şekil 2.14. Metalli ve metalsiz ftalosiyanınların 1-kloronaftalende alınan.....	16
UV-Vis spektrumları a) Metalli ftalosiyanın b) Metalsiz ftalosiyanın.....	16
Şekil 2.15. Farklı başlangıç maddeleri kullanılarak metalsiz ftalosiyanın sentezi.....	18
Şekil 2.16. o-siyanobenzamitten Ftalosiyanın Sentezi	19
Şekil 2.17. Farklı başlangıç maddeleri kullanılarak metalli ftalosiyanın sentezi.....	19
Şekil 2.18. Ftalikasit kullanılarak Ftalosiyanın sentezi.....	20
Şekil 2.19. Ftalikanhidrit kullanılarak metalli ftalosiyanın sentezi.....	20
Şekil 2.20. Ftalimidden kullanılarak ftalosiyanın sentezi	21
Şekil.2.21. 1,3-Diiminoizindolinden Ftalosiyanın eldesi.....	22
Şekil 2.22. Ftalonitrilden Ftalosiyanın Sentezi	23
Şekil 2.23. Yarı Simetrik Ftalosiyanın Sentezi	24
Şekil 2.24. İstatistiksel Ftalonitrillerin Siklotetramerleşmesiyle Asimetrik Olarak Süstitüe Ftalosiyanınların Sentezi.....	24
Şekil 2.25. Ftalosiyanınların Periferel Süstitüsyonu	25
Şekil. 2.26. Ftalosiyanın Halkasında Süstitüent Modifikasyonu	26
Şekil 2.27. Elektrofil Aromatik Süstitüsyonun Halka Üzerinde Gerçekleşmesi.....	27
Şekil 2.28. Ftalosiyanınlarında Merkez Atomunun İndirgenmesi.....	27
Şekil 2.29. Ftalosiyanınında Süstitüent İndirgenmesi	28

Şekil 2.30. Ftalosiyanin Merkez Atomu Üzerinde Oksitlenme	28
Şekil 2.31. Alkali-Metal Ftalosiyaninin Metalli Ftalosiyanine Dönüşümü	29
Şekil 2.32. Alkali-Metal Ftalosiyaninlerin Metalsiz Ftalosiyaninlere Dönüşümü.....	30
Şekil 2.33. Metalsiz Ftalosiyaninin Metalli Ftalosiyanine Dönüşümü	30
Şekil 2.34. Ftalosiyanin sentezinde oluşan ara ürünler	31
Şekil 2.35. Ftalosiyaninlerde halka oluşum mekanizması	31
Şekil 2.36. Ftalik asit anhidrit üzerinden ftalosiyanin sentezinde oluşan ara ürünler	31
Şekil 2.37. 1,3-diiminoizindolin üzerinden ftalosiyanin sentezinde oluşan ara ürünler ...	32
Şekil 4.1. 4-Tetrahidrofuran-2-il-metoksi ftalonitril sentezi	46
Şekil 4.2. 4-Tetrahidrofuran-2-il-metoksi ftalonitril IR spektrumu	46
Şekil 4.3. 4-Tetrahidrofuran-2-il-metoksi ftalonitril ¹ H-NMR spektrumu.....	48
Şekil 4.4. 4-Tetrahidrofuran-2-il-metoksi ftalonitril ¹³ C-NMR spektrumu	48
Şekil 4.5. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanin Sentezi.....	49
Şekil 4.6. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninin IR spektrumu.....	50
Şekil 4.7. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninin UV spektrumu.....	51
Şekil 4.8. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninin NMR spektrumu	52
Şekil 4.9. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninin TGA spektrumu	52
Şekil 4.10. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninin Floresans spektrumu .	53
Şekil 4.11. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninato çinko(II) Sentezi.....	54
Şekil 4.12. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninato çinko(II) IR spektrumu	55
Şekil 4.13. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninato çinko(II) UV spektrumu	56
Şekil 4.14. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninato çinko(II) NMR spektrumu	56
Şekil 4.15. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninato çinko(II) TGA spektrumu	57
Şekil 4.16. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninato çinko(II) Floresans spektrumu	58
Şekil 4.17. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninato kobalt(II) Sentezi.....	59
Şekil 4.18. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninato kobalt(II) IR spektrumu	60

Şekil 4.19. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanimato kobalt(II) UV spektrumu	61
Şekil 4.20. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanimato kobalt(II) TGA spektrumu	62
Şekil 4.21. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanimato nikel(II) Sentezi.....	63
Şekil 4.22. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanimato nikel(II) IR spektrumu	64
Şekil 4.23. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanimato nikel(II) UV spektrumu	65
Şekil 4.24. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanimato nikel(II) TGA spektrumu	66
Şekil 4.25. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanimato bakır(II) Sentezi	67
Şekil 4.26. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanimato bakır(II) IR spektrumu	68
Şekil 4.27. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanimatobakır(II) UV spektrumu	69
Şekil 4.28. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanimato bakır(II) TGA spektrumu	70

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1. Sentezlenen maddelerin çeşitli çözücülerdeki çözünürlükleri	44
---	----

KISALTMALAR LİSTESİ

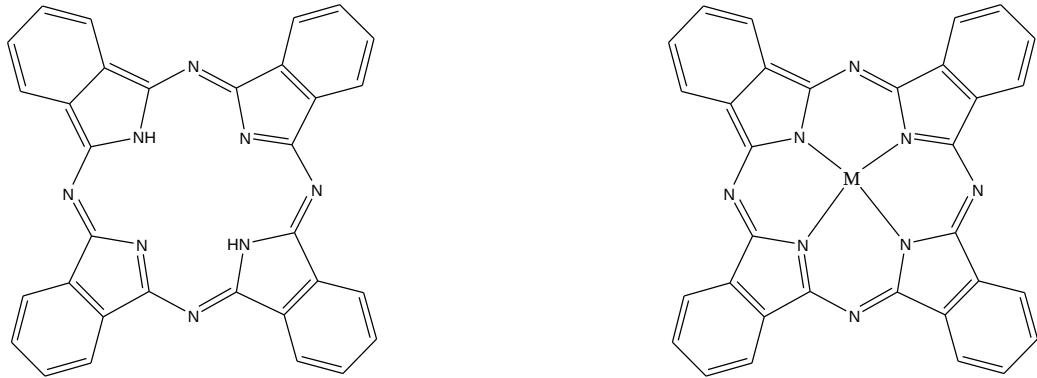
Å	: Angstrom
CoPc	: Kobalt Ftalosiyanin
CuPc	: Bakır Ftalosiyanin
ZnPc	: Çinko Ftalosiyanin
NiPc	: Nikel Ftalosiyanin
DBN	: 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
THFA	: Tetrahidrofurfurilalkol
CCl₄	: Karbontetra klorür
DCM	: Diklor metan
ESR	: Elektronspin Rezonans
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyanin
HPLC	: Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
IR	: Kızılötesi (Infrared)
K₂CO₃	: Potasyum Karbonat
KBr	: Potasyum Bromür
M	: Metal
MPc	: Metalli Ftalosiyanin (Metallo Phthalocyanine)
NiPc	: Nikel Ftalosiyanin
Nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
np	: Çevresel Olmayan Süstitüsyon (Nonperipheral substitution)
NPc	: Naftoftalosiyanin
p	: Çevresel Süstitüsyon (Peripheral Substitution)
Pc	: Ftalosiyanin (Phthalocyanine)
PET	: Poli Etilen tetraftalat
PVC	: Poli Vinil Klorür
R	: Renklendi

t	: Tetra, Tersiyer
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
UV-VIS	: Morötesi-Görünür bölge

1. GİRİŞ

Ftalosiyaninler 20. yüzyılın başlarında tesadüfen bulunmuştur. Mavi ve yeşilin tonlarında olan bu bileşikler, ısıya, ışığa, kimyasal maddelere ve kuvvetli oksitleyicilere karşı son derece dayanıklı oldukları bilinmektedir. Bileşik olarak metalli ve metalsiz ftalosiyaninler olmak üzere ikiye ayrılırlar ve porfirin bileşikleriyle akrabadırlar. Ftalosiyaninlerin periferik pozisyonlarına çeşitli süstitüentlerin bağlanması ve periyodik cetveldeki metallerin çoğu ile kompleks oluşturabilmeleri sonucu istenen özelliklerde ftalosiyaninler sentezlenebilmektedir [1,2].

Ftalosiyanin kelimesi yunanca nafta (kaya yağı) ve siyanin (koyu mavi) kelimelerinden türetilmiştir. Ftalosiyaninler dört izoindolin biriminin 1,3-konumlarından azo köprüleriyle bağlanması sonucu oluşan 18π elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik bileşikler olup tetraazaporfirinlerin en iyi bilinen türevleridir.



Şekil 1.1. Metalsiz Ftalosiyanin ve Metalli Ftalosiyanin örnekleri

Ayrıca ftalosiyaninler, yüksek termal kararlılığa sahiptirler ve genellikle $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında erimeden süblimleşirler. Kararlı bir bileşik olan ftalosiyaninlerin süstitüent içermeyen türevleri su ve organik çözücülerde son derece az çözünürler. Fakat halkaya süstitüentlerin (taç eter, alkil grupları) bağlanmasıyla ftalosiyaninlerin çözünürlükleri fark edilir şekilde arttırılabilmektedir [3].

Bu uygulamaların gerçekleştirilmesi için bazı özelliklerin geliştirilmesiyle beraber, çözünürlüğü arttırmak amacıyla periferik konumda süstitüentler bulunan çeşitli ftalosiyaninler sentezlenmiştir [4].

Ftalosiyaninlerin periferik pozisyonlarına alkil grupların bağlanmasıyla organik çözücülerdeki çözünürlükleri artırılmıştır. Bu sebepten ötürü tetra ve okta süstitüe ftalosiyaninler geniş ölçüde çalışılmıştır. Özellikle tetra süstitüe ftalosiyaninler okta süstitüentlere göre daha yüksek çözünürlük göstermektedirler [4].

Yeni uygulama alanları ile farklı özellikler taşıyan ftalosiyaninler özellikle son yıllarda yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Fotokopi makinalarında foto iletken eleman, kanser iyileştirmesi, lazer boyaları, kükürtlü gaz atıklarının kontrolünde, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgemedi ve benzinin oktan sayısını arttırmada katalizör olarak uygulamaları vardır [5] .

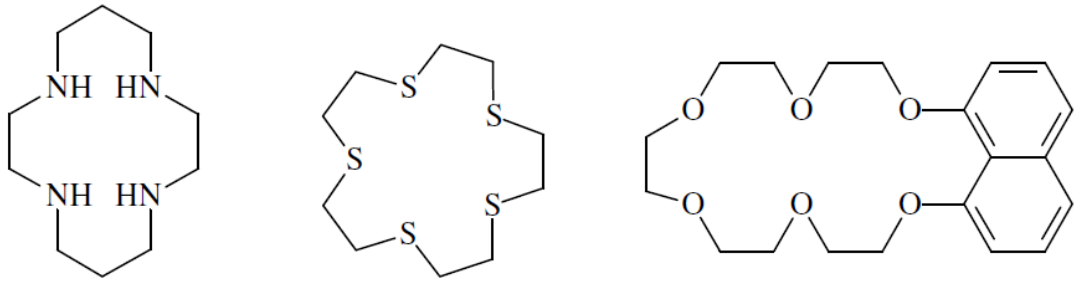
Ftalosiyaninler renk verici özellikleri nedeniyle alüminyum renklendirilmesinde pigment olarak, PVC, epoksi reçine, PET, yanmaz plastik malzemelerinin renklendirilmesinde, matbaa mürekkebi yapımında, tekstil boyalarında kağıt, sabun, deterjan, çimento renklendirilmesinde ve indikatör yapımında kullanılırlar [6] .

Ftalosiyaninlerin tıp alanındaki uygulamaları da önemlidir. Ftalosiyaninlerin sodyum sülfonatları kanser hücrelerini boyayarak işaretlemeye kullanılmaktadır. Bakır ftalosiyaninler askorbik asit ile birlikte kullanılarak sterilizasyonun tamamlandığını gösteren bir indikatör elde edilir [7].

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Makrosiklik Bileşikler

En az 9 atomdan oluşan ve bunların en az 3'ü donör karakterli olan halka sistemlerine makrosiklik bileşikler denir. Makrosiklik halkada bulunan donör atomları oksijen, azot, kükürt olduğu gibi fosfor, arsenik, silisyum da olabilir [8].



Şekil 2.1. N,S,O Donör atomu içeren makrosiklik bileşikler

Ftalosiyininler, kriptandlar, rotaksenler, kaliksarenler, porfirazinler, podandlar ve daha birçok bileşik grubu makrosiklik bileşikler sınıfında yer almaktadırlar [9].

Makrosiklik bileşikler yapısal olarak incelendiğinde merkezinde elektropozitif ya da elektronegatif atomları bağlayabilen hidrofilik bir kavite (oyuk) ve dışında hidrofobik özellik gösteren esnek bir yapı olduğu görülür [8].

Makrosiklik halkada yer alan donör atomların sert ya da yumuşak olma özelliğine bağlı olarak yine sert veya yumuşak asitler olan metal katyonları ile tercihlili etkileşimleri söz konusudur. Buradaki sertlik kavramı, asit ve bazların her ikisi için, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü güç olan, molekül veya iyonları tanımlamak için kullanılmıştır. Benzer şekilde yumuşak kavramı da, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan ve elektron göçü kolay olan, molekül veya iyonları tanımlamaktadır [9].

2.1.1. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi

Makrosiklik halka oluşumu reaksiyonlarında verim genellikle düşüktür. Çünkü halka kapanma reaksiyonlarında ana ürüne ek olarak oligomer ve polimer karışımlarda yan

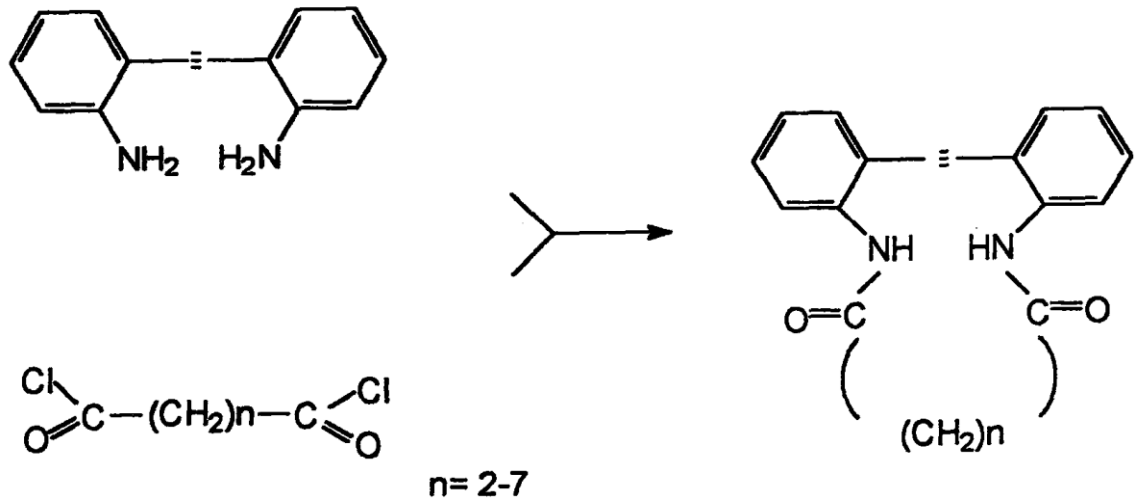
ürün olarak meydana gelebilmektedir. Halka kapanma reaksiyonlarında uygulanması gerekli özel şartlar seyreltik çalışma ve template etkidir. Halka oluşumu reaksiyonlarında yan ürün oluşmasını etkileyen 5 faktör vardır [10].

- 1-Zincir Uzunluğu
- 2-Zincir üyelerinin yapıları
- 3-Halka kapamada kullanılan reaksiyon tipi
- 4-Uç grupların tabiatları
- 5-Reaksiyon tekniği

2.1.2. Makrosiklik Bileşiklerin Eldesinde Halka Kapanma Metodları

2.1.2.1. Seyreltik Çalışma Tekniği

Reaktif difonksiyonel gruplar olarak amin ve asit klorür seçilerek siklik amidlerin sentezi gerçekleştirilmiştir [13]



Şekil 2.2. Siklik amidlerin seyreltik çalışma metoduyla sentezi.

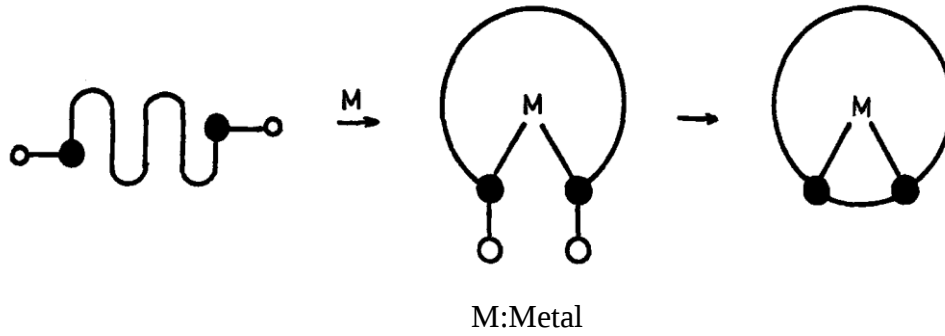
Seyreltik çalışma tekniğinde sentezin tasarlanmasında ve reaksiyonun gerçekleştirilmesinde aşağıdaki noktalara dikkat edilmesinde yarar vardır:

1. İstenmeyen bir reaksiyonun oluşmaması için difonksiyonel reaktif grupların seçimi çok iyi yapılmalıdır.
2. Seyreltik çalışma önemli miktarda çözücü gerektirdiği için, reaksiyonun tamamlanabilmesi uzun zaman alabilmektedir.

3. Başlangıç maddelerinin reaksiyona girme hızı, halka oluşturmada kullanılan reaksiyon tipine bağlıdır. Bu nedenle bimoleküler halka oluşmasını sağlayacak yeterli reaksiyon hızına uygun reaktifler seçilmelidir.
4. Halka oluşumu esnasında meydana gelen ürünler, tekrar reaksiyona girmeyecek şekilde seçilmelidir.
5. Öngörülen reaksiyon ortamında reaktifler ortama mümkün olduğu kadar uzun zaman içinde eklenmelidir.

2.1.2.2. Template Etki

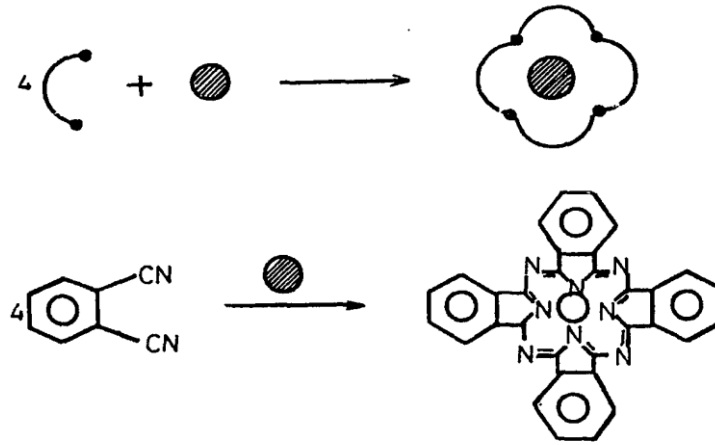
Bir metal iyonu, uygun ligandların donör atomlarıyla etkileşip, zincir şeklinde ligandların fonksiyonel gruplarını halka kapamaya uygun bir pozisyona getiriyorsa, buna kinetik template etki denir [8].



Şekil 2.3. Template etki ile halka oluşumu.

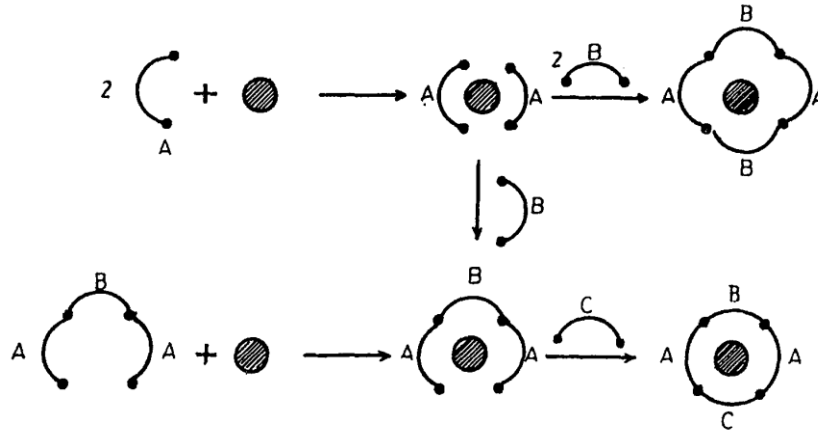
Metal template etki ile makrosiklik halka oluşumu genellikle iki şekilde yürür:

- 1- Moleküller metal etrafında kendi aralarında tek adımda bir araya gelerek halka oluşturular. Ftalosiyanın oluşumu buna örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.4. Template etkiyle aynı yapıdaki birimlerle halka oluşumu.

2- Farklı yapıdaki birimler metal etrafında bir araya gelerek birkaç kademede makrosiklik bileşiği oluşturular.



Şekil 2.5. Template etki ile farklı yapıdaki birimlerle halka oluşumu

Template etkinin avantajları

1. Doğrudan kompleks halinde makrosiklik bileşikler elde edilebilir.
2. Serbest halde elde edilemeyecek makrosiklik halkalar, kompleksleri halinde elde edilebilir.
3. Metalin yönlendirme etkisinden dolayı seyreltik çalışmayı gerektirmez.
4. Makrosiklik bileşiği oluşturma verimi oldukça yüksektir.
5. Bazı sterik yönlendirmeler ancak bu şekilde mümkün olmaktadır.

Template etkinin dezavantajları

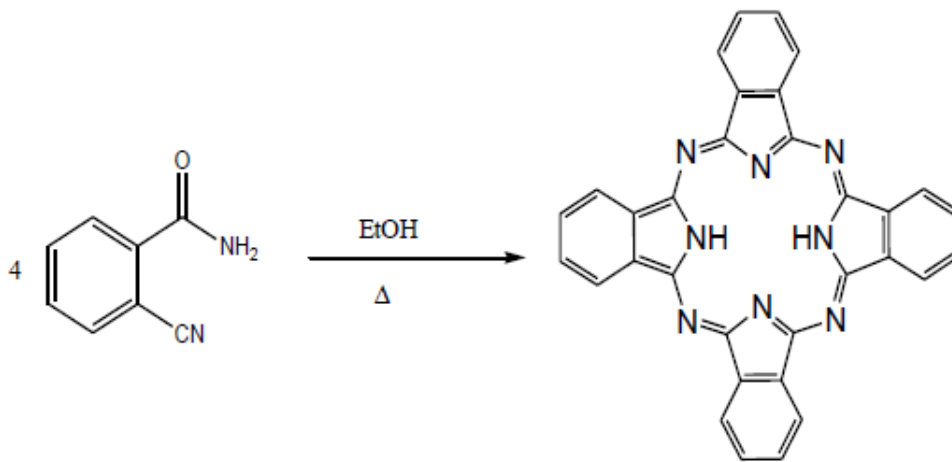
1. Bütün metal iyonları template etki yapmadığından, istenilen yapı için uygun metal iyonu seçilmelidir.
2. Bazı makrosiklik metal kompleksleri çok kararlı olduklarından serbest hale dönüşümleri mümkün olmayabilir. Örneğin bakır ftalosiyanin metal kompleksinden bakır metalini çıkarıp, serbest ftalosiyanin elde etmek mümkün değildir.
3. Her zaman beklenen ürün elde edilemeyebilir, oligomer ya da diğer ürünler oluşabilir.

2.2. Ftalosiyaninler

2.2.1. Ftalosiyaninlerin Bulunuşu

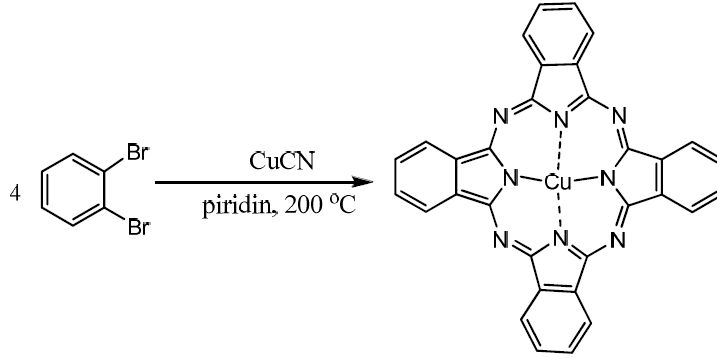
Ftaloisyaninler (Pc), 18 π -elektron sistemli düzlemsel makro halkalardır ve dört iminoizindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelirler. Tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılan ftalosiyaninlerin orijinal adı Yunanca'daki mineral yağı anlamındaki *naphtha* ve koyu mavi anlamındaki *cyanine* kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır.

İlk defa 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak tesadüfen bulunan metalsiz ftalosiyanin o yıllarda pek ilgi çekmemiştir [11].



Şekil 2.7. o-Siyanobenzamid bileşiğinden H₂Pc sentezi

1927 yılında ise Fribourg Üniversitesinde çalışan De Diesbach ve Von Der Weid, o-dibromobenzen ile bakır siyanürü (CuCN) piridin geri akışı altında reaksiyona sokarak benzenin nitrillerini yapmaya çalışırken % 23 verimle mavi renkli bir ürün elde etmişlerdir [12].



Şekil 2.8. 1,2-Dibromobenzen bileşiğinden CuPc sentezi

Ftalosiyenin eldesi ile ilgili başka bir çalışma da 1928 yılında İskoçya boya şirketinde üretim esnasında reaktördeki sızıntıdan açığa çıkan demir metali ile oluşmuş kompleksin belirlenmesidir. Bu kararlı ve çözünür olmayan yan ürünün pigment özelliğinin görülmesi ile bu konu üzerindeki çalışmalar arttırılmış, 1929 yılında bu maddenin patenti alınmıştır.

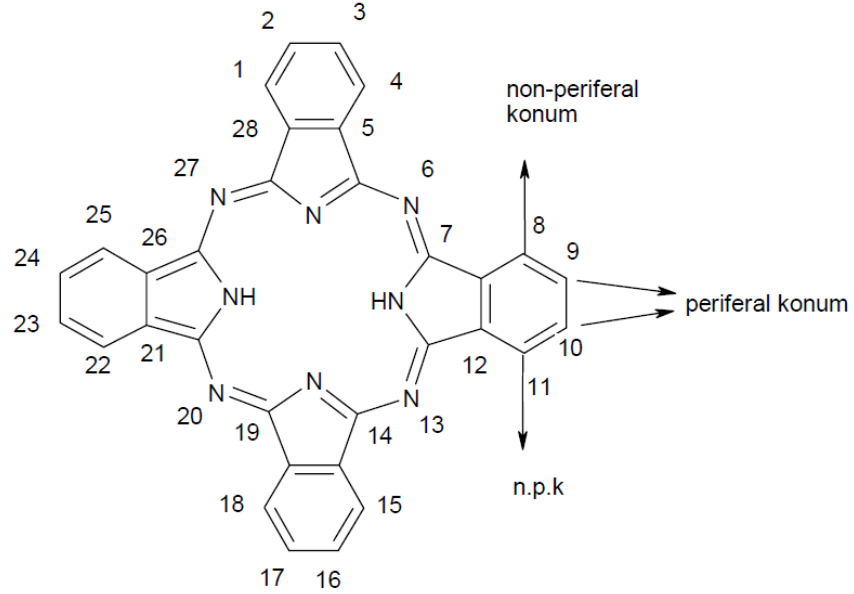
Linstead ve arkadaşları o-siyanobenzamid'in magnezyum veya magnezyumun karbonatları, oksitleri gibi tuzlarını kullanarak etil alkol içinde yüksek sıcaklıkta karıştırarak ve sonrasında H₂SO₄ ile muamele etmek suretiyle ftalosiyanini % 40 verimle sentezlemişlerdir [11].

2.2.2. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Metalsiz ftalosiyaninler “serbest baz ftalosiyanin”, “dihidrojen ftalosiyanin” (H₂Pc) ya da ftalosiyanin (Pc) olarak adlandırılır. Metalli ftalosiyaninlerde (MPc) kation ftalosiyaninden önce yazılarak kısaltma yapılır [13].

Şekil 2.9’da ftalosiyanin halka sisteminin kabul edilen numaralandırılma gösterilmektedir. Makrosiklik süstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları peripheral (p) ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları periferol olmayan (np) yerlerdir.

Non-periferal konumlarla ilgili çeşitli çalışmalar mevcutsa da en önemli sorun buralardaki grupların birbirlerine sterik engelleme oluşturmalarıdır [13].



Şekil 2.9. Ftalosiyanin molekülünün numaralandırılma sisteminin gösterilmesi

Periferal konumların bu açıdan daha rahat oldukları görülmüştür. “t” kısaltması dört izomerden oluşan periferal olarak tetra-sübstitüye bir ftalosiyanini belirler. Örneğin; metalsiz tetra-tersiyer-bütil ftalosiyanin “H₂Pc-t-tb” olarak kısaltılır. Makro halkaya bağlanmış süstitüentler kısaltılmış isimde “Pc” den sonra kullanılır [14].

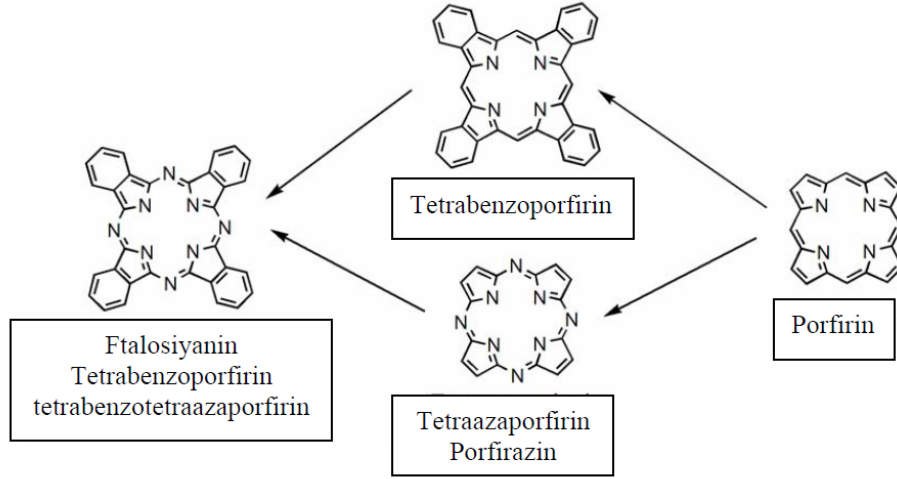
2.2.3. Ftalosiyaninlerin Yapısı

Ftalosiyaninler doğada bulunan porfirin yapısının analoğu olan, sentetik makrosiklik organik bir moleküldür. Porphirin yapısı dört pirol biriminin metil karbonlarının π konjugasyonu ile oluşmuştur [15].

Ftalosiyanin molekülü ise yapısındaki dört izoindolin grubunun aza azotları ile bir arada tutulması ile oluşur ve 18- π elektronlu iç çekirdekdeki delokalizasyon periferal benzo grupları ile daha iyi olmaktadır [15].

Ftalosiyanin ve porfirin yapıları arasındaki farklılık; dört benzo ünitesi ve mezo pozisyonundaki dört azot atomudur. Bir tetraizoindol ligandının reaksiyon merkezi, kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkalarındaki dört azot atomu ile iki imino

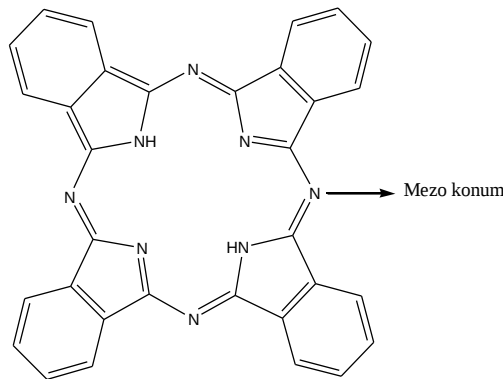
hidrojen atomundan oluşur. Porfirindeki metin grupları aza köprüleri ile yer değiştirmişlerdir (Şekil 2.10) [16].



Şekil 2.10. Ftalosiyaninlerin porfirin ile olan ilişkisi

Ftalosiyaninlerin yapısına katılan azo nitrojenleri porfirinlere göre moleküle ısı ve oksidasyona karşı çok daha iyi bir dayanıklılık katmasına rağmen konjugasyonu nedeniyle ftalosiyanin halkaları arasındaki agregasyon artar, bu yüzden molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalır [15].

Robertson'un metallsiz ftalosiyaninler üzerine yaptığı çalışmalar H_2Pc molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porphirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma pirol halkalarındaki eşitsizlikten değil, komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.11. Ftalosiyaninlerde mezo konum

Metalsiz ftalosiyaninde 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinlerden daha kısadır. Mezo-azot atomları üzerinde gerçekleştirilen köprü bağlarının bağ açıları ve bağ uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirinlere göre daha küçük olmasına neden olmuştur [11].

2.2.4. Ftalosiyaninlerin Genel Özellikleri

- Makrosiklik halkadaki 18 π elektronlarından dolayı oluşan π sistemi UV’de 400–700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyonlara sebep olur.
- Ftalosiyaninlerin birçoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir [17].
- Kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400–500 $^{\circ}\text{C}$ ’ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Metal komplekslerinin büyük kısmı 900 $^{\circ}\text{C}$ ’den önce bozunmaz, kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli oksidantların (dikromat ve seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit ve ftalimide parçalanarak makro halka bozunur.
- Ftalosiyaninler aromatik o-dikarboksilli asitlerden, veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden hazırlanabilirler. Eğer karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değilse ftalosiyanin sentezlenemez. Ayrıca ftalosiyanin sentezi için gerekli diğer bir şartta karboksil ya da siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ bulunmasıdır [17].
- Makrosiklik yapı üzerine çeşitli sübstitüentler bağlayarak ftalosiyaninlerin özelliklerini değiştirmek mümkündür.
- Metal içeren ftalosiyaninlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenle metalsiz ftalosiyaninlerin eldesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyaninlere göre daha düşüktür.
- Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atomuna bağlıdır. Metalli ftalosiyaninlerin genel olarak iki tipi bulunmaktadır: Birincisi, “elektrovalent ftalosiyaninler” genellikle alkali ve toprak alkali metalleri içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyaninler elde edilir.

İkinci tip ftalosiyeninler “kovalent ftalosiyenin” kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır. Klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde ve sıcakta az da olsa çözünürler [17].

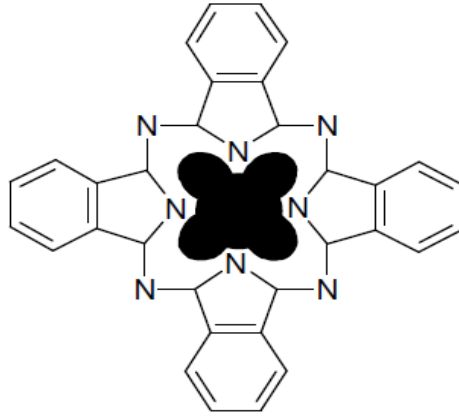
Bazı türleri inert ortamda, vakumda 400-500⁰C sıcaklıkta bozunmadan süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun nedeni, metal ile ftalosiyenin molekülü arasında bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo (yalancı) aromatik karakter taşımasıdır [17].

2.2.5. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilen oldukça gergin bir yapıda olup dört izoindol çekirdeğinden oluşan ftalosiyeninler, karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değilse sentezlenemezler. Ayrıca karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ bulunması ftalosiyenin sentezi için gerekli şartlardan birisidir [18].

Ftalosiyenin molekülünün merkezini oluşturan, izoindolin hidrojen atomları metal iyonları ile kolaylıkla yer değiştirerek metalli ftalosiyeninlerin oluşumunu sağlar ve ortamdaki metal iyonunun template etkisi ile metalli ftalosiyenin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyeninlere kıyasla yüksek olmaktadır [19].

Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atoma bağlıdır. Metal içeren ftalosiyeninlerin kararlılığı ancak metal iyon çapının, ftalosiyenin ortasındaki oyuk çapına uygun olması ile mümkündür. Metallerin iyon çapı, ftalosiyenin molekülünün oyuk çapı olan 1.35 Å'dan önemli derecede büyük veya küçük olduğunda metal atomları ftalosiyeninlerden kolayca ayrılabilir [18].



Şekil 2.12. Ftalosiyanın en düşük enerjideki rezonans yapısı

Birçok ftalosiyanın metal türevlerine bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda atmosferik oksidasyona karşı stabildir. Nemli ortamda kuvvetli oksidasyonla ftalimidlere oksitlenirler. Susuz ortamda yapılan yükseltgenme işlemlerinden sonra tekrar başlangıç maddelerine indirgenebilen ürünler vermektedir.

Ftalosiyanın varlığında, C_6H_5-CHO hava ile oksitlenerek C_6H_5COOH 'e dönüşebilir. Kobalt ftalosiyanın (CoPc) sülfid artıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizör olarak kullanılır. Ftalosiyaninler kolayca sülfolanabilir ancak nitrik asitte bozunduklarından nitrolanamazlar [20,21].

Ancak nitro grupları ftalosiyanınin başlangıç maddesi olan ftalonitril veya ftalimide süstitüsyonları ile dolaylı olarak ftalosiyaninlere bağlanabilirler [22]. Nitro grupları $SnCl_2/HCl$ muamelesi ile amino ftalosiyanine indirgenebilirler [23].

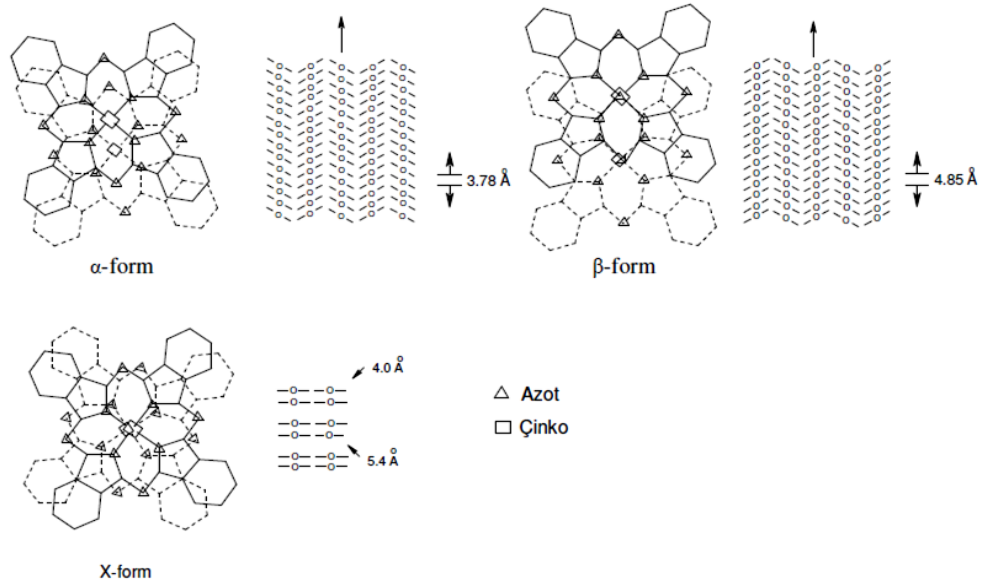
Ftalosiyaninlerin önemli özelliklerinden biri yapısındaki dört benzen halkası üzerinde elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları verebilmeleridir. Molekül etrafındaki 16 pozisyonun hepsi aynı derecede süstitüsyona müsaittir. Ftalosiyanın halkası 16 atomu ve 18 π elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatikdir. Makrosiklik halkaya iki proton veya bir metal iyonunun bağlanmasıyla halka nötr hale getirilebilir [18].

2.2.6. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyaninler maddenin kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak koyu maviden metalik bronz yeşile kadar çeşitli renk skalası gösterir. Örneğin; kobalt ftalosiyanın türevleri kırmızımsı ve daha az parlak iken, bakır ftalosiyanınin rengi ise daha açık renkli

ve daha parlaktır. Buna karşın ftalosiyaninin kendisi, bakır ftalosiyaninin alfa formundan biraz daha yeşildir. Kalay, alüminyum, kurşun ve demir türevleri bakır türevleri ile karşılaştırıldığında yeşil-kirli ya da yeşil-gri renk tonundadır.

Ftalosiyaninlerin üretim şekillerine göre farklı kristal yapıları mevcuttur. Bu kristal yapıları arasında en mühim olanları α -formu ve termodinamik yönden daha kararlı olan β -formudur. α -formu sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanin moleküllerinden oluşurken, β -formunda ise metal atomu, ikisi komşu moleküldeki metal atomuyla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. β -ftalosiyaninin yoğunluğu $1,43 \text{ g/cm}^3$ 'dür. Ftalosiyaninler $600\text{-}700 \text{ nm}$ 'de görünür bölgede absorpsiyon yaparlar.



Şekil 2.13. Metalli ftalosiyaninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

Ftalosiyanin molekülünde eğer merkezi metal atomu, periyodik tablonun 1A ve 2A grubundaki metallerden biri veya kadminyum ve antimon gibi elektrovalent bağ ile bağlanan bir metal ile kompleks oluşturmuşsa o zaman ftalosiyanin kloronaftalen ve kinolinde çözünemez ve süblimleşemez[24].

α -Yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asidi içinde çözünmüş ftalosiyaninin hızla seyreltilmesi ile α -formunun çökmesi bu olaya örnek verilebilir. Daha kararlı olan β -formu ise, sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. α -Formu yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β -formu elde edilir [25]. X-kristal yapısı ise α -formunun öğütülmesi ile elde edilir. Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunda makroksiklik

halka 0.3 Å sapma ile düzlemseldir. Ftalosiyenin molekülünün kalınlığı yaklaşık 3.4 Å'dır ve molekül simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır [26,27].

Ftalosiyenin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Ftalosiyenler yarı iletken ve metalik iletken özellik göstermektedirler. İletkenlikleri 10^{-15} ile 10^{-4} Scm⁻¹ arasında değişmektedir [18].

Ftalosiyenler gibi büyük halkalı yapısı olan moleküllerde görülen, moleküllerarası çekim kuvvetlerinden dolayı iki veya daha fazla halkalı yapının üst üste istiflenerek yığın oluşturma durumu olan agregasyon kavramı, ftalosiyenlerin fotofiziksel ve fotokimyasal davranışlarını etkileyen önemli faktörlerden biridir.

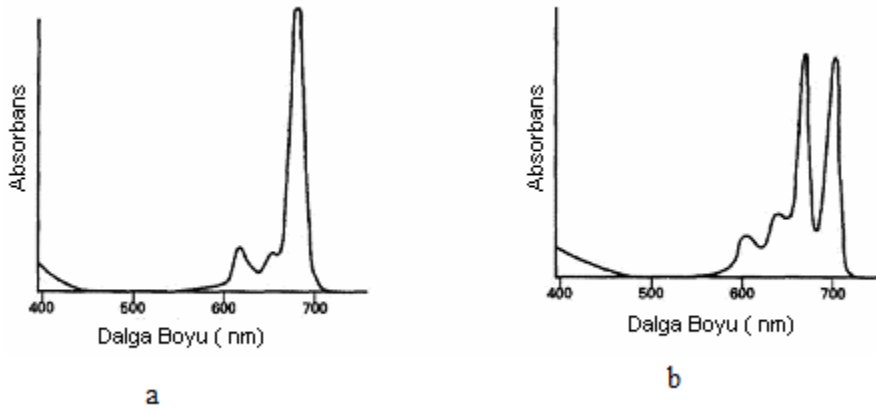
Uyarılmış elektronik hallerin deaktivasyonlarının fotokimyasal mekanizmaları agregasyona bağlı olarak değişmektedir ve fotooksidasyon olayı da buna göre belirlenmektedir. Çözücülerdeki agregasyon olayları, fotoduyarlastırıcı olarak kullanılan ftalosiyenlerin; hasarlı biyolojik doku ile etkileşecek yüksek enerjili singlet oksijen oluşturan uyarılmış triplet haldeki fotoduyarlastırıcı ile reaksiyona girebilen serbest radikallerin oluşumuna uzanan prosesin gerçekleşmesine etki etmektedir [28].

Ftalosiyenlerde agregasyon, kullanılan çözücünün polarlığı ya da dielektrik sabiti büyüdükçe artmaktadır. Ftalosiyenlerde agregasyonun önlenmesi, onların fotodinamik terapi de uygulanabilir olmaları bakımından önemlidir. Hacimli gruplar ile süstitüe ftalosiyenlerin agregasyonlarında önemli miktarda azalmalar gözlenebilmektedir [29,30]. Ayrıca ftalosiyenlerde agregasyon sıcaklıkla ters orantılı olmaktadır.

2.2.7. Ftalosiyenlerin Spektral Özellikleri

2.2.7.1. UV/Vis Spektroskopisi

Ftalosiyenlerin π elektronca zengin olmaları nedeniyle UV/Vis spektrumunda farklı absorpsiyon pikleri verirler. Bunlar $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişleridir. Bunlar; Q bandları 720-500 nm B veya soiret bandları 420-320 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir. Q bandları ftalosiyenlerin metalli veya metallsiz oldukları hakkında bilgi verir. Metallsiz ftalosiyenler moleküler simetriden dolayı ikiye yarılmış çift band verirler, metalli ftalosiyenler tek ve daha şiddetli band verirler [31].



Şekil 2.14. Metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin 1-kloronaftalende alınan UV-Vis spektrumları a) Metalli ftalosiyenin b) Metalsiz ftalosiyenin

İlk absorbsiyon, bileşiğin karakteristik şiddetli mavi (ya da mavimsi yeşil) renginin sonucudur. Bu Q-bandı ftalosiyenin halkasının çevre şartlarına ve süstitüsyona bağlıdır. 600 -800 nm civarındaki absorbsiyon pikleri Q bandının titreşim tonlarına aittir [19].

Ftalosiyeninlerin UV/Vis spektrumlarında 300-400 nm civarında görülen karakteristik Soret bantları ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. Bu geçişler çözücü cinsi, çözücü konsantrasyonu, süstitüentler, metal iyonunun büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyona göre spektrumda farklılıklar gösterir.

Genellikle metalli ftalosiyeninlerin kloroform içinde alınan spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir bant, 640 nm'de bir omuz ve 610 nm'de zayıf bir bant gözlenir Bu agregasyonun sonucudur [19].

Periferal konuma bağlı yapıların Q-bandının yerine etkisi yok denecek kadar azdır. Naftalosiyeninlerin (NPC) Q-bandları 90 nm, antrosiyaninkiler ise 170 nm kadar kırmızıya kaydırır [32]. Periferal olmayan süstitüsyonda elektron verici gruplar (amino, alkoksi, fenoksi, feniltiyo) elektronik spektrumda absorbsiyon bantlarının daha uzun dalga boylarına kaymasına neden olmaktadır [33].

2.2.7.2. NMR Spektroskopisi

Çözünebilen ftalosiyeninlerin sentezi, NMR ölçümlerinin yapılabilmesini mümkün kılmıştır. Metalsiz ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18π elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyenin çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha kuvvetli alanda pik vermesidir [35].

Ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında π elektron sisteminden dolayı geniş diyamanyetik halka akımı gösterdiği bilinmektedir. Ftalosiyenlerde aromatik halkanın pikleri düşük alanda görülür. İlave edilen aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana kayar. Yüksek alana kayma protonların mesafesine ve relatif pozisyonuna bağlıdır. Düzlemsel ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektumu agregasyondan dolayı farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonları geniş kayma gösterir. Agregasyon, 1,4 pozisyonunda uzun yan zincirler veya aksiyel ligandların ilavesi ile önlenir [36].

2.2.7.3. IR Spektrumları

Ftalosiyeninlerin FT-IR spektrumlarında gözlenen piklerin sayısındaki fazlalık ve yapının çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmiştir [37].

Metalli ve Metalsiz ftalosiyeninlerin IR spektrumları arasında en önemli fark ftalosiyenin halkasının iç kısmındaki $-\text{NH}$ titreşimlerinden kaynaklanır. Farklı metalli ftalosiyeninlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı metalli ftalosiyeninlerin α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır [19].

Aromatik halkadan kaynaklanan karakteristik bantlardan C-H gerilme bandı 3030 cm^{-1} de, C-C gerilme titreşim bandı 1600 cm^{-1} ve 1475 cm^{-1} civarında, düzlem dışı C-H eğilme bantları $750-790\text{ cm}^{-1}$ arasında görülür. Metallik ftalosiyeninlerin kükürt içeren türevlerinde baskın olan bant aril C-S gerilme titreşim bandı olup $715-670\text{ cm}^{-1}$ arasında görülür.

2.3. Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Metotları

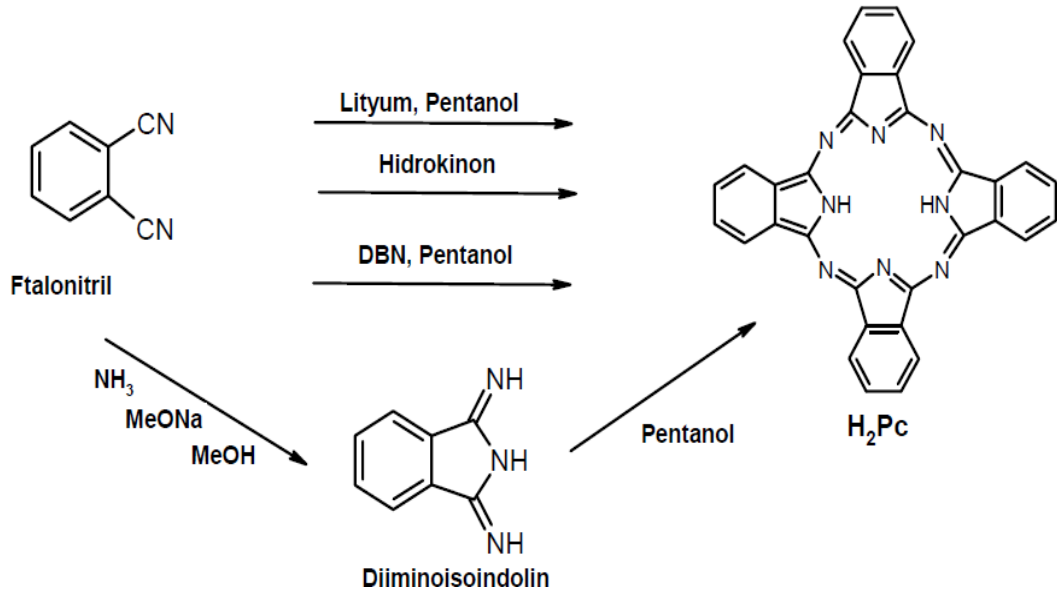
2.3.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyeninler

2.3.1.1. Metalsiz Ftalosiyeninler

Çok sayıda orto-disübstitüe benzen türevleri ftalosiyenin sentezi için başlangıç maddesi olarak tercih edilebilirler. Fakat bir çok sentez çalışmasında, ftalonitril kullanılmaktadır. Ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyenin (H_2Pc) hazırlanması için birçok metod vardır:

- Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoizindolin oluşumu ve diiminoizindolinin H_2Pc 'yi oluşturması.

- Ftalonitrilin hidrokinonun erime noktasındaki siklotetramerizasyonu ile H₂Pc eldesi [18].
- Ftalonitrilin pentanol içerisinde çözünmüş lityum metaliyle geri akış altında oluşan elektrovalent metalli ftalosiyanin komplekslerinin reaksiyon karışımına proton verici hidroklorik asit, su veya metanol gibi maddeler ilave edilerek metal çıkarılması ile H₂Pc eldesi.
- Ftalonitril ile alkali metal alkolatlar ftalonitrilin erime noktasında pentanol çözücüsü içinde siklotetramerizasyon için etkili maddeler olan DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene), DBN (1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene) gibi kuvvetli bazlar arasındaki reaksiyondan H₂Pc eldesi [11].



Şekil 2.15. Farklı başlangıç maddeleri kullanılarak metalsiz ftalosiyanin sentezi

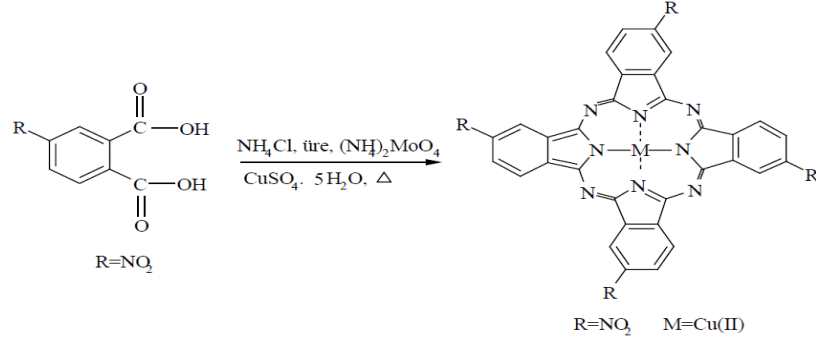
2.3.1.2. o-Siyanobenzamid Kullanarak Ftalosiyanin Sentezi

Metalsiz ftalosiyaninin (1) ilk sentezi o-siyanobenzamid'in (3) etanolde reflux ile mavi renkli metalsiz ftalosiyanin (H₂Pc,1)'in düşük verimde eldesiyle gerçekleşmişti. (Yöntem1A). Linstead'ın grubu Mg'nin oksit veya karbonatını o-siyanobenzamid ile 230 °C üzerine ısıtarak metalli ftalosiyanin elde etmiştir. Oluşan metalli ftalosiyaninin soğuk derişik H₂SO₄ ile muamelesiyle metali uzaklaştırılarak, metalsiz ftalosiyanin (1) % 40 verimle elde edilmiştir [11].

2.3.2. Sübstitüe Ftalosiyanın Sentezi

2.3.2.1. Ftalikasit Kullanarak Ftalosiyanın Sentezi

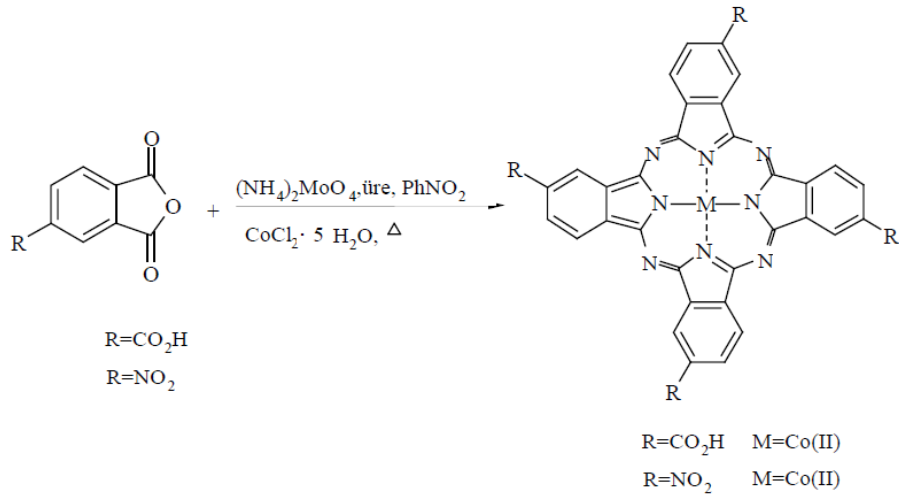
Aşağıdaki reaksiyonda ftalikasit türevinden yola çıkarak ve gerekli reaksiyon şartlarını sağlayarak metalli ftalosiyanın bileşiği elde edilmiştir.



Şekil 2.18. Ftalikasit kullanılarak Ftalosiyanın sentezi

2.3.2.2. Ftalikanhidrit Kullanarak Ftalosiyanın Sentezi

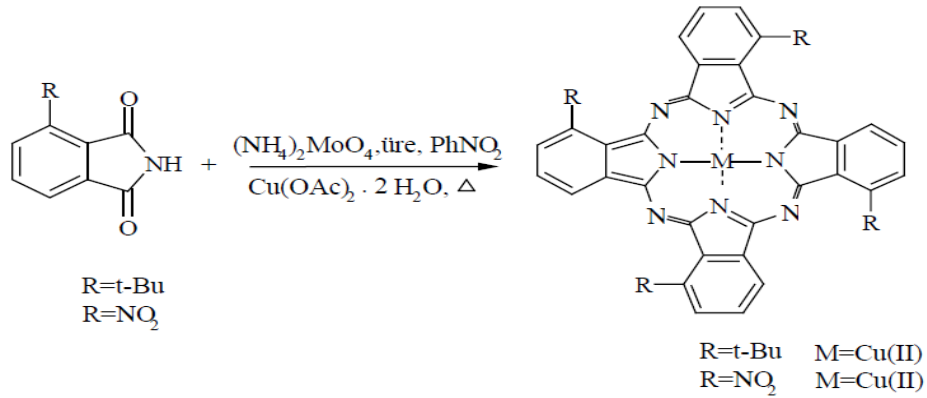
Ftalik anhidrit veya ftalik asit başlangıç maddesi olarak kullanıldığı zaman metalli ftalosiyanın elde edilebilir. Trimelitik anhidrit veya 4- nitroftalik anhidrit 170-190°C’ de CoCl₂, üre, katalizör olarak amonyum molibdat ile nitrobenzende çözülmesi ile 2,9,16,23 tetrakarboksiftalosiyaninatocobalt(II) veya 2,9,16,23-tetranitroftalosiyaninato cobalt(II) yüksek verimde elde edilmiştir [11].



Şekil 2.19. Ftalikanhidrit kullanılarak metalli ftalosiyanın sentezi

2.3.2.3. Ftalimid Kullanarak Ftalosiyanin Sentezi

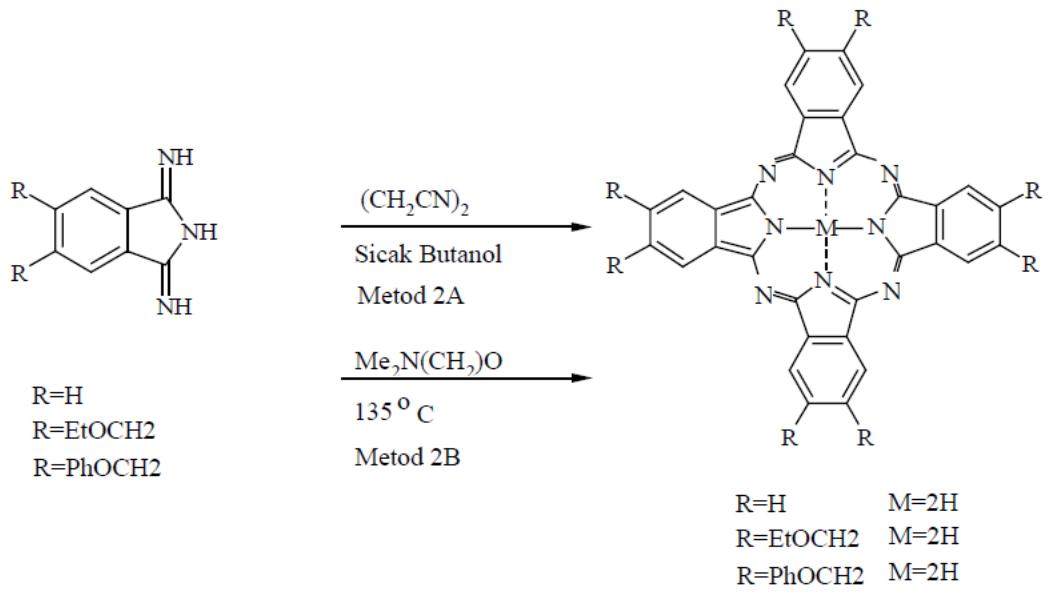
Ftalimidden başlayarak ftalosiyaninlerin sentezi çok kullanılan bir yöntem değildir. Oksijen içerdiğinden dolayı sentez sırasında yüksek sıcaklıklarda metal oksijen bağları oluşabilir. 3-t-but ftalimid veya 3-nitro ftalimidden yüksek sıcaklıkta metal tuzu, üre, katalizör olarak amonyum molibdat, nitrobenzende çözülmesi ile 1,8,15,22-tetra-t-but-ftalosiyaninato bakır(II) ve 1,8,15,22- tetranitroftalosiyaninato bakır (II) elde edilmiştir [36].



Şekil 2.20. Ftalimidden kullanarak ftalosiyanin sentezi

2.3.2.4. 1,3-Diiminoizindolin Kullanarak Ftalosiyanin Sentezi

Ftalonitrilin, metanoldeki çözeltisinden sodyum metoksit varlığında sıcakta amonyak gazı geçirilerek 1,3-Diiminoizindolin elde edilmektedir. 1,3-Diiminoizindolin bileşiği sıcak formamid içinde NiCl_2 ile muamele edilerek %96 verimle metalli ftalosiyanin elde edilmiştir. (Metod 2A) Yine 1,3-Diiminoizindolin kaynayan tetralin gibi hidrojen verici bir reaktifte ısıtıldığında %34 veya %45 verimle metallsiz ftalosiyanin elde edilmiştir. Daha sonar % 85 verimle 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde reflux edilerek metallsiz ftalosiyanin sentezlenmiştir (Metod 2B) [11].

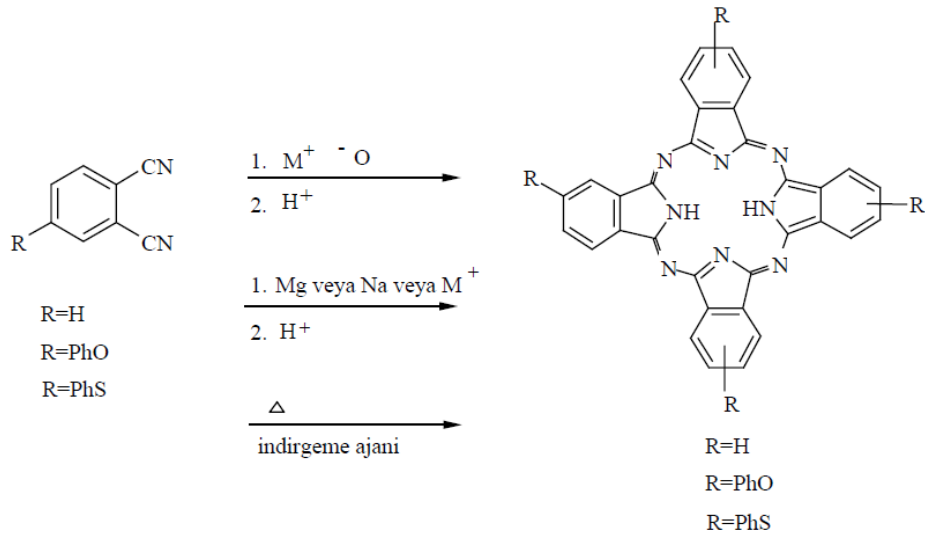


Şekil.2.21. 1,3-Diiminoizoidolinden Ftalosiyanın eldesi

2.3.2.5. Ftalonitril Kullanarak Ftalosiyanın Sentezi

Ftalonitrilin, metal, metal alaşımı, metal tuzları bileşiklerinin reaksiyonu ile yüksek verimle ftalosiyanın elde etmek mümkündür. Bu metod da, ftalonitrilin $135-140^\circ\text{C}$ 'de n-pentanol veya diğer alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi disodyum ftalosiyanini verir. Elde edilen ftalosiyanın derişik H_2SO_4 ile direkt olarak muamele edilerek metalsiz ftalosiyanine geçilebilir. Aynı metodla, ftalonitrilin 2-N,N-dimetilaminoetanolda amonyak gazı ile etkileştirilerek %90 verimle metalsiz ftalosiyanınlar elde edilir.

Ayrıca ftalosiyanınlar kuvvetli bazik şartlara karşı kararlı olduklarından, aynı metodla ftalonitril çözeltisi standart şartlar altında UV ışığı ile bir ön ısıtma eşliğinde DBU veya DBN gibi kuvvetli bazlarla reaksiyon vererek oldukça yüksek bir verimle metalsiz ftalosiyanın elde edilmiştir. Ftalonitril, 200°C üzerinde magnezyum veya sodyum metali ile reaksiyona sokularak elde edilen metalli ftalosiyanın derişik H_2SO_4 ile muamele edilerek metalsiz ftalosiyanın elde edilmiştir. Ayrıca, substitue ftalonitrillerin hidrokinon, tetrahidropiridin veya 4,4-dihidroksibifenil kullanılarak 180°C 'de reaksiyonu ile sübtitue metalsiz ftalosiyanınlar elde edilmiştir [11].



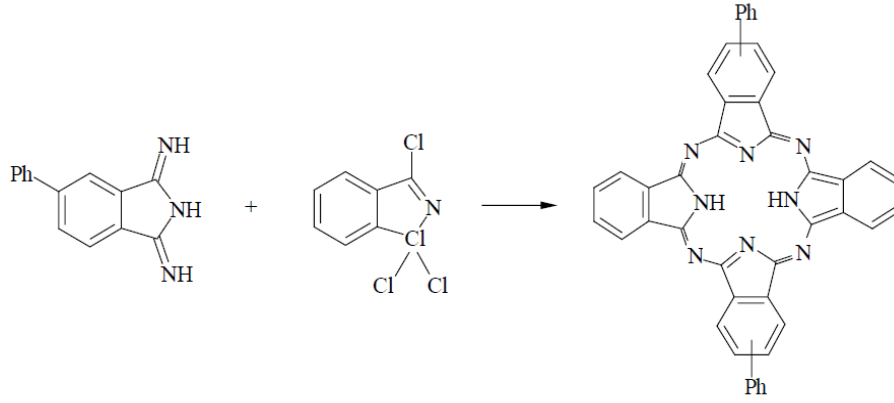
Şekil 2.22. Ftalonitrilden Ftalosiyanın Sentezi

Bu metodların hepsinde başlangıç maddesi olarak ftalonitril kullanılmasına rağmen farklı reaksiyonlar ve farklı ara ürünler üzerinden yürümektedir. Ftalonitrilin süstitüe türevlerinden metalli ftalosiyanınlerde elde etmek mümkündür [36].

2.3.4. Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi

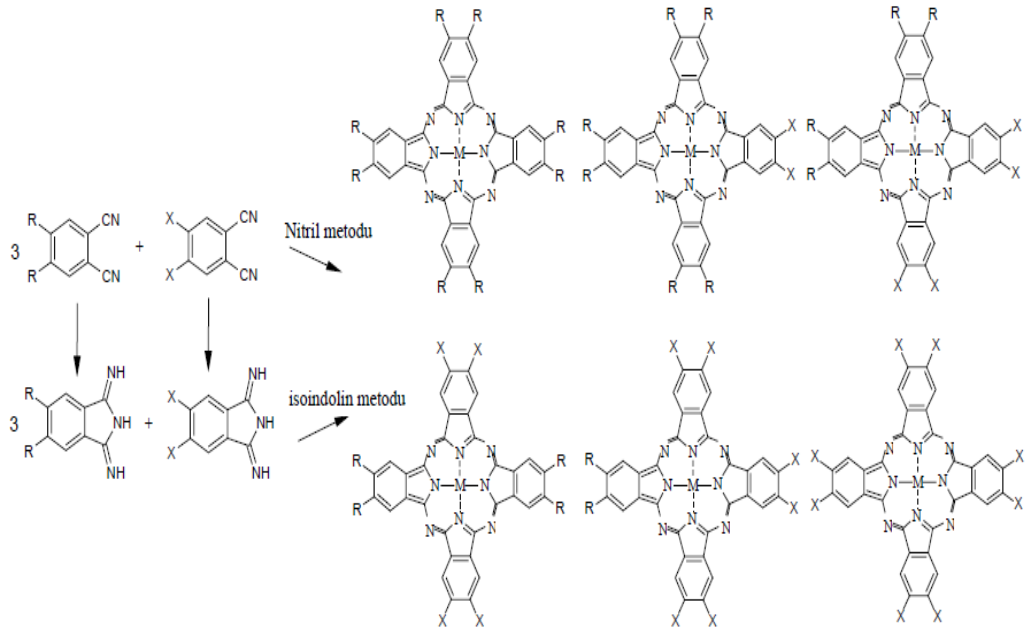
Asimetrik ftalosiyanınlerin non-lineer optik, fotodinamik terapi gibi alanlarda kullanımı, bu tip ftalosiyanınlerin son yıllarda önem kazanmasına ve üzerinde yoğun çalışmalar yapılmasına neden olmuştur.

Asimetrik ftalosiyanınler, asimetrik süstitüe ftalonitrillerden (3-,4-,3,4-3,5-3,4,5-3,4,6- substitue) veya iki farklı ftalonitrilden sentezlenebilir. Bu ftalosiyanınler periferel pozisyonlarındaki süstitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadır. Asimetrik monosüstitüe ftalonitriller dört yapısal izomer karışımı olarak tetrasüstitüe ftalosiyanınleri oluşturur. Herhangi bir iminoizoindolin ile 1,3,3-trikloroizoindolinin reaksiyonu sonucunda yarı simetrik bir ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilir. 5-fenil-1,3diiminoizoindolin, oda sıcaklığında trietilamin gibi bir asit reseptör varlığında, 1,3,3-trikloro izoindolin ile muamele edildiğinde (baz olarak sodyum metoksit ve indirgen olarak hidrokinon kullanılır) difenilftalosiyanın elde edilir [19].



Şekil 2.23. Yarı Simetrik Ftalosiyanın Sentezi

İki farklı süstitüe grup içeren ftalonitrilin ve iminoisoindolinin farklı oranlarda (1:3) alınarak siklotetramerizasyon ile gerçekleşir. Bu tür reaksiyonlarda altı farklı ftalosiyanın oluşması mümkündür ve bunları kromotografik yöntemlerle ayırmak oldukça güç olmaktadır [39].



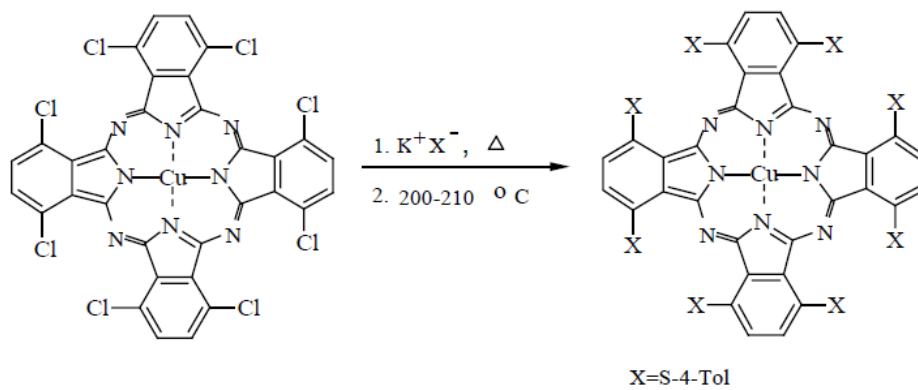
Şekil 2.24. İstatistiksel Ftalonitrillerin Siklotetramerleşmesiyle Asimetrik Olarak Süstitüe Ftalosiyanınların Sentezi

2.4. Ftalosiyaninlerin Reaksiyonları

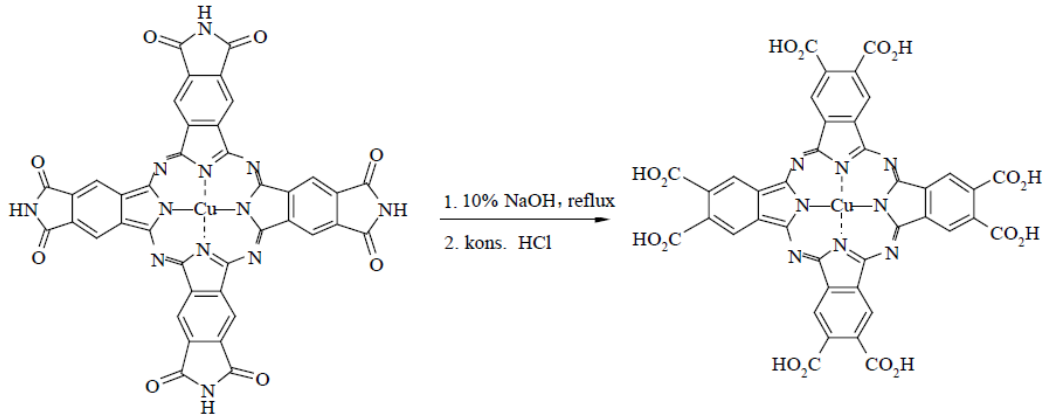
2.4.1. Sübstitüsyon Reaksiyonları

Aromatik karakter taşıyan ftalosiyaninler nükleofilik aromatik sübstitüsyon, elektrofilik aromatik sübstitüsyon gibi aromatik kimyanın bilinen reaksiyonlarını verirler. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin halojenleme, sülfolama ve nitrolama gibi elektrofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarından elde edilen ürünler tek değil, karışım halindedir. Metalsiz ftalosiyaninler merkezde 2, benzen halkalarında 16 tane olmak üzere toplam 18 hidrojen atomu içerir. Merkezdeki hidrojenlerin sadece metal iyonlarıyla yer değiştirebilme özelliğine karşılık, benzen halkalarında bulunan hidrojen atomları birçok uygun sübstitüentle yer değiştirebilir. Bundan dolayı erimiş NaCl veya ftalikanhidrit içinde doğrudan klorlama ile benzen halkaları üzerinde mevcut olan 16 uygun yer kısmen veya tamamen klor atomları ile doldurulabilir. Ftalosiyanin türevleri direk ve indirek olmak üzere iki yöntemle elde edilir.

Ftalosiyaninin doğrudan doğruya reaksiyona sokulduğu direk yöntemde ortaya çıkan üründe sübstitüentler geliş güzel dağılım gösterir. İndirek yöntemde ise önce başlangıç maddesi sübstitüsyon reaksiyonuna sokulup daha sonra ftalosiyanin sentezlenir. Oluşan üründe sübstitüentler halka üzerinde eşit şekilde dağılır [38].



Şekil 2.25. Ftalosiyaninlerin Periferal Sübstitüsyonu



Şekil. 2.26. Ftalosiyanın Halkasında Sübstitüent Modifikasyonu

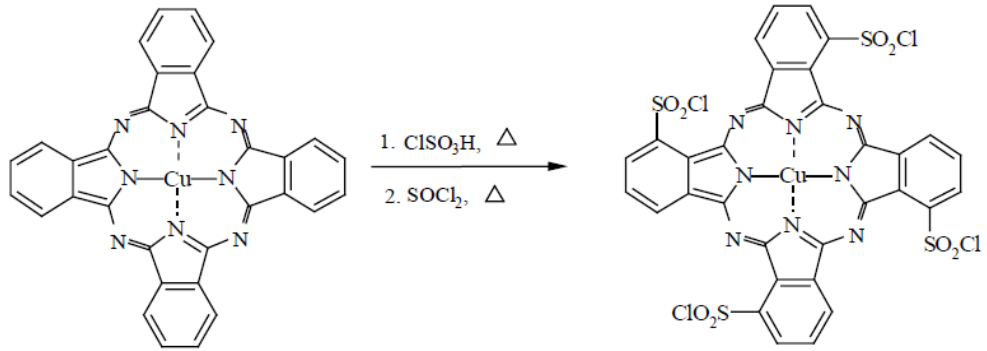
Sübstitüe ftalosiyaninler, sübstitüe olmayanlara göre farklı özellikler gösterirler. Bu farklar içerisinde en önemlisi, dallanmış büyük bir grubun eklenmesinin ftalosiyaninin çözünürlüğünü değiştirmesidir. Alkoksi, ariloksi, alkil merkaptto yada aril merkaptto grupların eklenmesi ise rengi yeşile kaydırır. [37,40]

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

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

2.4.2. Elektrofilik Aromatik Sübstitüsyonun Halka Üzerinde Gerçekleşmesi

Ftalosiyaninlerin periferik sübstitüsyonuna, halojenli ftalosiyaninlerde alkali alkoksit veya tiolat ile halojen atomlarının dönüşümü örnek teşkil eder [40].

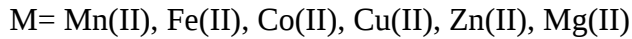


Şekil 2.27. Elektrofıl Aromatik Sübstütüsyonun Halka Üzerinde Gerçekleşmesi

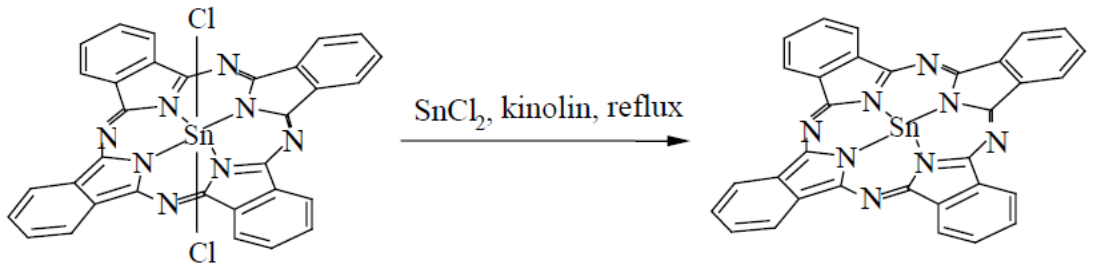
Ftalosiyaninde imid ünitelerinin hidrolitik halka açılması ile hidrolizi sonucunda oktakarboksilikasidi oluşturması ftalosiyanın halkasındaki sübstütüentlerin modifikasyonuna örnek teşkil eder [40].

2.4.3. Redoks Reaksiyonları

Redoks reaksiyonlarında ftalosiyanın kompleksleri kimyasal ve elektrokimyasal olarak hem yükseltgenir hem de indirgenir Redoks ürünleri manyetik süseptibilite, elektronspin rezonans (ESR), elektronik spektrumları ile karakterize edilebilmektedir. Alkali metaller gibi kuvvetli indirgen etkisi olan maddeler, iki değerlikli metal iyonlarının ftalosiyanın komplekslerini indirgeyebilmektedir [41].

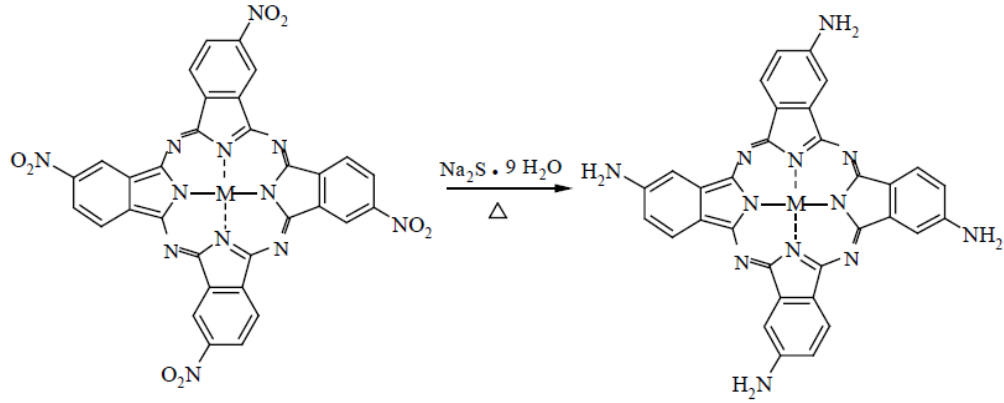


CuPc için ilk indirgenme ürünü indirgenmiş (Pc^-) ligandının Cu(II) kompleksi olan (CuPc^-) ikinci ürün ise (Pc^-) ligandının $3d^{10}$ kompleksi olan Cu(I)'dir. Merkez atomun indirgenmesine SnPc oluşumu örnek teşkil eder.



Şekil 2.28. Ftalosiyaninlerde Merkez Atomunun İndirgenmesi

Ftalonitrilin kondenzasyonu ile ftalosiyanin halkasına yerleşen nitro gruplarının indirgenmesi ile amino süstitüe ftalosiyaninlerin elde edilmesi halkadaki süstitüentlerin indirgenmesine örnek teşkil eder.

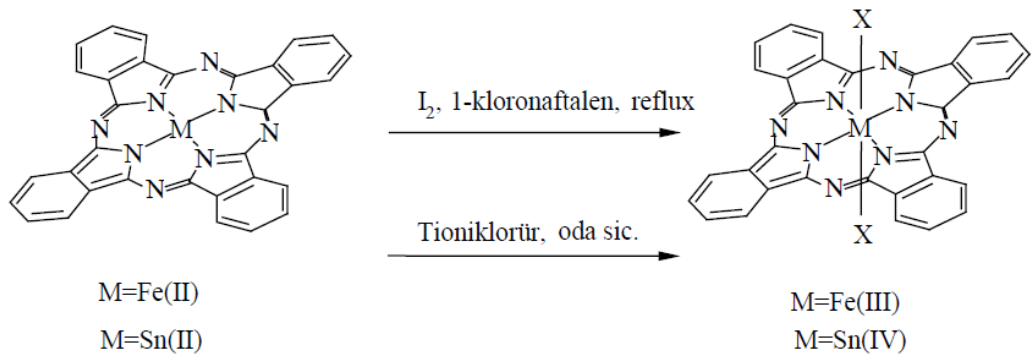


Şekil 2.29. Ftalosiyaninde Süstitüent İndirgenmesi

Ftalosiyaninlerin geçiş metal komplekslerinin ölçülen oksidasyon değerlerine göre kolay okside olabilme sırası; $Mn(II) > Fe(II) > Co(II) > Ni(II)$ şeklindedir. $Zn(II)$, $Cu(II)$, $Ni(II)$ için ftalosiyanin ligandı okside olurken, $Mn(II)$, $Fe(II)$ ve $Co(II)$ halinde metal $M(II) \rightarrow M(III)$ şeklinde okside olmaktadır.

2.4.4. Ftalosiyanin Merkez Atomu Üzerinde Oksitlenme

Ftalosiyanin komplekslerinin indirgenebilme ve yükseltgenebilme özellikleri ftalosiyanin halkasındaki artan yer değiştirmeden kaynaklanır.



Şekil 2.30. Ftalosiyanin Merkez Atomu Üzerinde Oksitlenme

Değişik redoks basamaklarında bulunan maddeler keskin ve birbirinden oldukça farklı çözünme renkleri vermektedir.

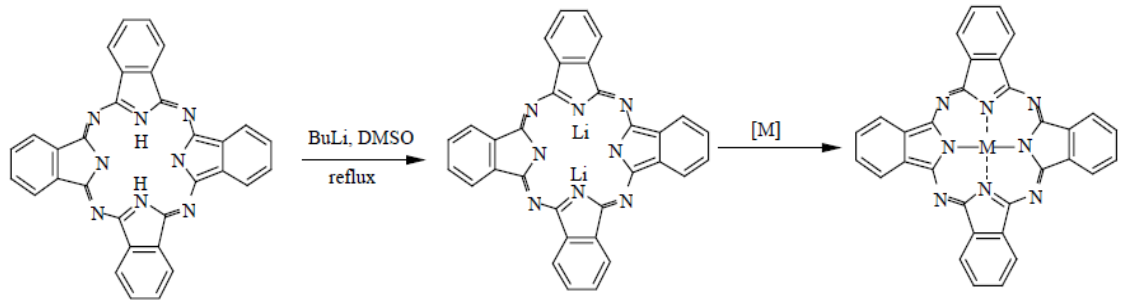
Elektrokimyasal ölçümler, redoks potansiyelinin kalitatif olarak tespit edilmesi için yapılmaktadır. Ölçümler, genelde ftalosiyanınların çözünürlüğüne göre organik çözücülerde veya suda yapılmaktadır.

2.4.5. Dönüşüm Reaksiyonları

2.4.5.1. Alkali Metal Ftalosiyaninlerden

a) Alkali Metal - Metal dönüşümü

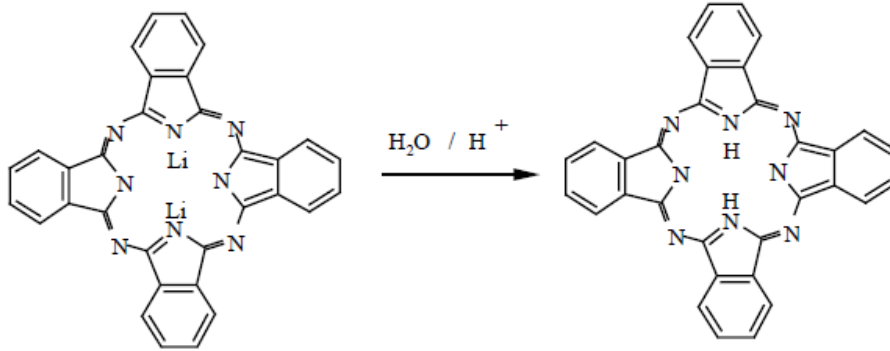
Alkali metal ftalosiyaninler yaygın olarak pentan-1-ol içinde Li ile muamelesi ile metallsiz ftalosiyaninden Li ftalosiyanin elde edilir. Reaksiyon karışımı istenilen metal atomu ile reflaks edildiğinde metalli ftalosiyanine dönüşüm sağlanmış olur. Dilyum ftalosiyaninde lityumun değişimi metalli veya metallsiz ftalosiyaninler elde etmek için oldukça kullanışlıdır.



Şekil 2.31. Alkali-Metal Ftalosiyaninin Metalli Ftalosiyanine Dönüşümü

b) Alkali Metal – Hidrojen Dönüşümü

Dilium ftalosiyanınların metallsiz ftalosiyaninlere dönüşümü hidroliz ile olur.

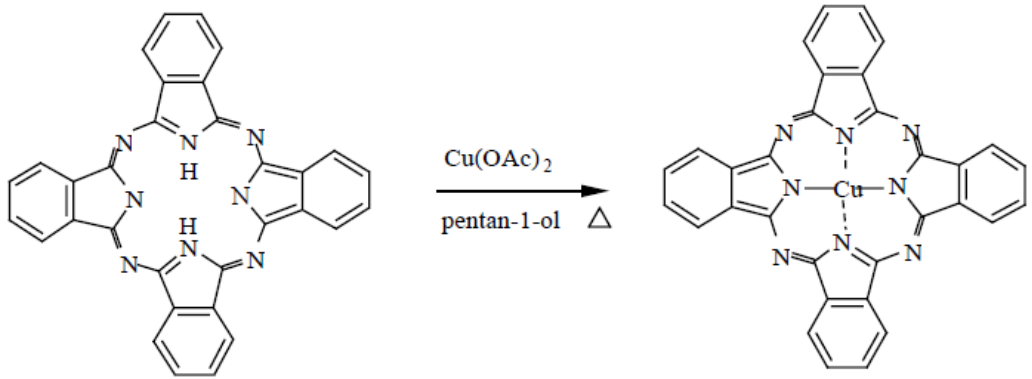


Şekil 2.32. Alkali-Metal Ftalosiyanınların Metallsiz Ftalosiyaninlere Dönüşümü

2.4.5.2. Metallsiz Ftalosiyanınların

a) Hidrojen-Metal Dönüşümü

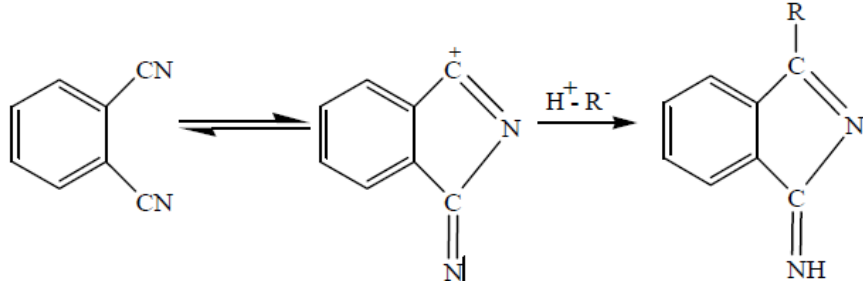
Hidrojen metal dönüşümü ile metallsiz ftalosiyanınların metalli ftalosiyanın elde edilebilir.



Şekil 2.33. Metallsiz Ftalosiyanınların Metalli Ftalosiyanine Dönüşümü

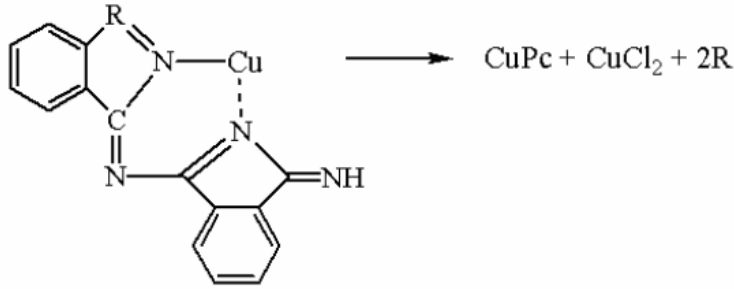
2.4.6. Ftalosiyanınların Oluşum Mekanizması

Gerek ftalonitrilden gerekse ftalikasitten üre ile ftalosiyanın sentezinde ara ürün olan izoindolin ve poliiizoindolinler oluşmaktadır. İlk kademede polar bir bileşikle dinitrilden bazik bir izoindolin oluşmaktadır [38].



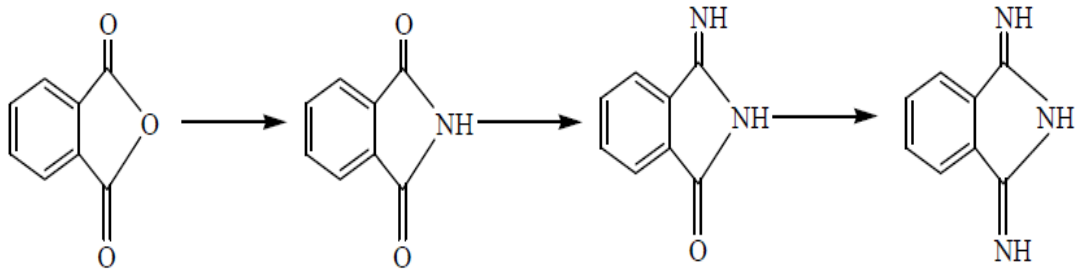
Şekil 2.34. Ftalosiyanın sentezinde oluşan ara ürünler

Polar bileşik olarak amonyak, primer veya sekonder amin, karbon sülfür, hidrojen bromür veya alkoksit bileşikleri kullanılabilir. Daha sonra bu iminoizindolinlerin bir metal iyonu ile kondenzasyonları sonucu halka sistemi oluşarak ftalosiyanın sentezi gerçekleşmiş olur.

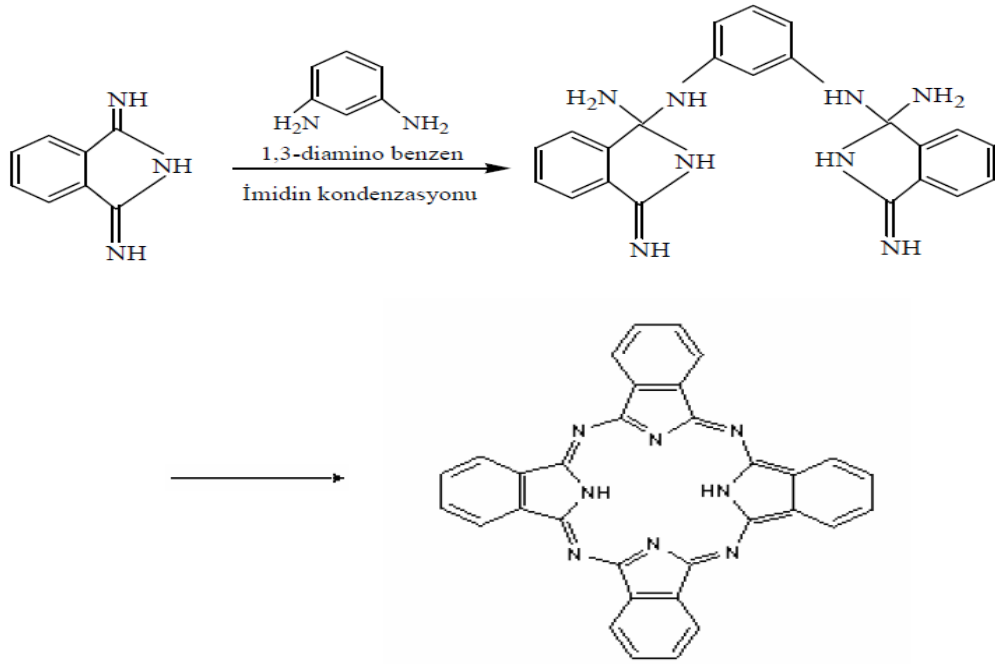


Şekil 2.35. Ftalosiyanın halka oluşum mekanizması

Ftalik asit anhidritten ya da ftalik asit türevlerinden üre ile ftalosiyanın sentezinde, birkaç kademe ara üründen sonra izole edilebilen 1,3-diiminoizindolinler ilk ara ürün olarak kabul edilmesi gerekmektedir [42].



Şekil 2.36. Ftalik asit anhidrit üzerinden ftalosiyanın sentezinde oluşan ara ürünler



Şekil 2.37. 1,3-diiminoizindolin üzerinden ftalosiyanin sentezinde oluşan ara ürünler

1,3-diiminoizindolin üzerinden ftalosiyanin sentezinde oluşan ara ürünler Bu duruma göre ftalosiyaninler oluşmadan önce dört ftalonitril yapısı sırasıyla; dimer, trimer, tetramer (Pc) yapılarını oluştururlar. Oluşum sırasında bu ara ürünlerin bir kısmı kanıtlanabilmiştir. Bazılarının oluşumu ise ispatlanamamıştır [38,42].

2.5. Ftalosiyaninlerin Saflaştırma Yöntemleri

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

Çözünürlüğü çok az olan ftalosiyaninler için süblimasyon ve sülfat asidinde çözüp çöktürme işlemleri uygulanamadığından çeşitli organik çözücülerle ve suyla yıkanarak temizleme işlemi uygulanabilir.

Süstitüe ftalosiyaninler için öngörülen saflaştırma yöntemleri:

1. Derişik sülfürik asit içinde çözüp, buzlu suda çöktürme [5].
2. Aminoftalosiyaninler için derişik hidroklorik asitte çözüp, seyreltik bazla çöktürme [35].
3. Alümina üzerinden kolon kromatografisi ve çözücünün buharlaştırılması veya yeniden kristallendirme [34].
4. Normal, flaş veya vakum metotları kullanılarak silika jel üzerinden kolon kromatografisi ve çözücünün buharlaştırılması veya yeniden kristallendirme [7].
5. Jel geçirgenlik kromatografisi [13].
6. Çözünmeyen ftalosiyanin bileşiklerinin çeşitli çözücülerle yıkayarak safsızlıklarından ayırmak [10].
7. Çözünebilen ftalosiyanin bileşiklerini ekstraksiyon yöntemiyle çözünmeyen safsızlıklarından ayırmak, çözücüyü buharlaştırmak veya ekstrakte edilmiş süstitüe ftalosiyaninlerin yeniden kristallendirilmesi [11].
8. Süblimasyon yöntemleri
9. İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) [11].

Bu yöntemlerde karşılaşılan bazı problemler vardır:

Yöntem 2’de istenmeyen amino safsızlıklar çözünebilir ve yeniden çökebilir. Kromatografik yöntemlerde çözünür süstitüe ftalosiyanin bileşikleri ayrılabilir. Bütün ftalosiyaninler kuvvetli agregasyon etkileri gösterdiğinden kolondan çıkan bandlar ya da TLC’deki tek nokta saf Pc, süstitüe olmayan ftalosiyanin ve diğer ftalosiyaninleri birlikte gösterebilir. Kolon kromatografisinde saf bir band veya TLC’de tek nokta saflık incelemesi için yeterli değildir. Kütle spektroskopisi ve diğer spektroskopik verilerle saflık desteklenmelidir [43]

Yöntem 5’de jel geçirgenlik kromatografisinde moleküller boyutuna göre ayrılır. Bu yöntemle binükleer ftalosiyaninler, mononükleer ftalosiyaninlerden ayrılabilir. Ancak katlanmış konformasyondaki binükleer ftalosiyaninler ayıramaz. % 1 çapraz bağlı

divinilbenzenstiren jel-geçirgen kromatografisi kolonunun kendinde tutulmuş olan çok az safsızlıklar da silika ya da alümina kolondan ayrılmalıdır [13].

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

Yöntem 7’de çözünebilen süstitüe ftalosiyaninleri izole etmek için uygulanan ekstraksiyon yöntemi ftalosiyaninleri veya ftalosiyanin içeren safsızlıkları verebilir [10].

2.6. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

2.6.1. Boyama

Imperial Chemical Industries çalışanları ilk bulunuş yıllarında ftalosiyaninin çok üstün pigment özelliği olduğunun hemen farkına varmışlardır. Monastral Blue ticari adıyla bakır ftalosiyanin ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır [44]. Sülfürik asitten yeniden çöktürmeyle küçük a-tipi tanecikler üretilerek CuPc pigmentinin parlaklığı arttırılmıştır.

Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat b-tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyaninler kullanılmıştır. Kısa süre sonra sülfolanmış ftalosiyaninler olarak suda çözünür boyalar, tekstil kullanımları için kalıcı boyalar bulunmuştur [45].

2.6.2. Reaksiyon Katalizleme

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Üzerinde çok çalışılan heterojen katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Birçok MPc oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesini değil de hidrojen peroksit iki elektronlu indirgenmesini katalizler. Dört elektronlu indirgenme üzerine sürdürülen çalışmaların birinde periferik olarak süstitüentleri bulunan bazı CoPc ve FePc türevlerinin etkili olduğu bulunmuştur. Metalli ftalosiyaninler suyun yararlı bir yakıt olan hidrojenle indirgenmesinde fotohissediciler olarak da önerilmektedir [46].

2.6.3. Analiz

Birçok poliaromatik hidrokarbonlar kanser yapıcıdır. Endüstride uygulanan reaktif boyama yöntemiyle pamuk üzerine bağlanmış ftalosiyanin boyaların bu cins maddeleri adsorplama özellikleri vardır. Bu özellikleriyle su kirliliği analizlerinde kullanılırlar [47].

2.6.4. Kromatografik Ayırma

Aromatik bileşikler ftalosiyaninler üzerine çok iyi şekilde adsorplanırlar. Bu özellikten yararlanılarak silika jelin ftalosiyaninlerle kaplanmasıyla oluşturulan sabit faz üzerinde aromatik bileşikler kromatografi yöntemiyle ayrılabilirler [47].

2.6.5. Nükleer Kimya

İyonlaştırıcı radyasyona karşı çok iyi derecede kararlı olduklarından ftalosiyaninlerin nükleer kimyada birçok kullanımı vardır. Metalli ftalosiyaninlerin nötronlarla ısınlanması sonucu merkez metal atomundan zenginleşmiş radyonükleoidler (^{64}Cu , ^{60}Co , ^{99}Mo gibi) üretilir. Olusan nükleoidler ftalosiyaninle şelatlaşmaz ve karışım sülfürik asitte çözülüp suda çöktürme sonrası filtrelenecek geride kalan MPC' den ayrılır [48].

2.6.6. Fotodinamik Terapi

Fotodinamik tedavi, tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırıcı bir yöntemdir. Bu yöntemde periferel süstitüe ftalosiyanin kompleksleri fotosensör olarak kullanılır. Fotosensör maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu olusan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Bu yeni tip maddeler kanser hücrelerine uygun olarak seçilen antikorun amin gruplarına bağlanmakta ve böylece fotosensör antikorla adreslenmektedir. Fotosensör takılı antikor vücuda verildiğinde bütün vücuda ya da bölgeye yayılmadan tümör hücrelerine toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında olusan singlet kanserli hücreleri yok eder. Böylece, hasta güneş ışığı almış bile olsa diğer hücrelerde bir hasarlanma olmaz [47].

2.6.7. Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Ftalosiyanın türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar [47].

2.6.8. Optik Veri Depolama

Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyaninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır [48].

2.6.9. Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyaninler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azot oksitleri (NO_x) gibi gazlar ve organik çözücü buharlarını hissedebilirler [47].

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzeme olarak, balonlar, deney tüpleri, mezürler, huniler, beherler, bagetler, pipetler, pisetler, damlalıklar ve süzgeç kâğıtları
- Isıtma ve karıştırma işlemi için ısıtıcılı magnetik karıştırıcılar,
- Soğutucu olarak buz banyosu
- Tartımlar için RADWAG AS 220/C/2 model terazi,
- Kurutma işlemi için D2A model 240 AC etüv,
- Bozunma noktası tayini için: Shimadzu TA-60WS TGA
- IR spektrumları için PERKIN ELMER FT-IR Spektroskopisi
- Molekül çizimleri ve adlandırmalar için Chem Draw Ultra 7.0 programı
- Bruker 400 MHz NMR Spektrofotometresi
- Floresans spektrumları için PERKIN ELMER LS 55 fluorescence spectrometer cihazları kullanıldı.

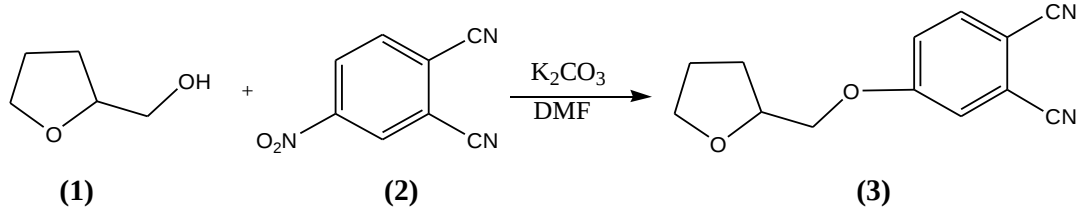
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Ticari olarak Sigma-Aldrich, Merck ve Riedel-de Haën firmalarından temin edilen Tetrahidrofurfuril alkol, potasyum karbonat (K_2CO_3), potasyum bromür (KBr), 4-nitro-ftalonitril, kobalt(II)asetat ($Co(CH_3CO_2)_2$), çinko(II)asetat ($Zn(CH_3CO_2)_2$), nikel(II)asetat ($Ni(CH_3CO_2)_2$), bakır (II)asetat ($Cu(CH_3CO_2)_2$) ve DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene) kullanıldı.

Çözücü olarak; etil alkol, kloroform, aseton, DMF, DMSO, metil alkol, etil asetat, eter, n-hekzan, THF, DCM, asetonitril, dioksan, CCl_4 , kinolin başka bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan ticari olarak alındığı gibi kullanıldı.

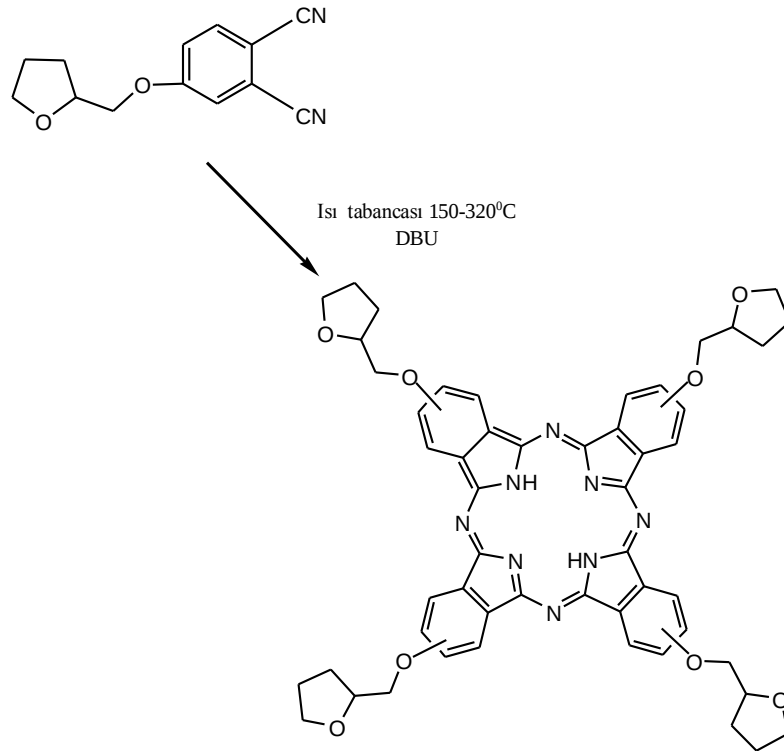
3.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

3.3.1. 4-Tetrahidrofuran-2-il-metoksi ftalonitril bileşiğinin Sentezi (3)



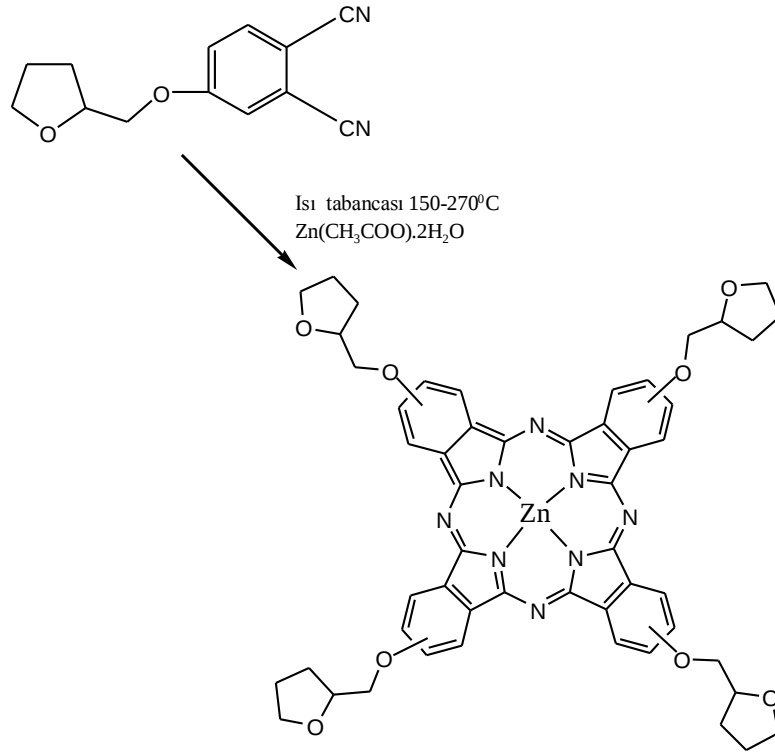
Üç boyunlu bir reaksiyon balonundan önce boş olarak yaklaşık 15 dk Ar gazı geçirildikten sonra reaksiyon balonuna 20 ml kuru DMF alındı ve yaklaşık 15 dk daha Ar gazı geçirilmeye devam edildi. Bundan sonra 4-nitroftalonitril (4.0 g, 23 mmol) ve tetrahidrofurfuril alkol (3.5 ml, 34 mmol) çözücü ortamına ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 30 dk karıştırıldıktan sonra toz halindeki susuz K₂CO₃ (6.5 g, 46 mmol) etkili karıştırma altında eşit porsiyonlar halinde 6 saatte ilave edildi. Reaksiyon bu koşullarda 20 saat sürdürüldü. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı 100 ml buzlu su içerisine karıştırılarak döküldü. Oluşan koyu yeşil renkli çökelek süzülüp saf su ile yıkandı. Elde edilen ham ürün kloroform kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılıp yapısı IR ve erime noktası tayini ile desteklendi. Verim: 3.5 g, % 66.5, e.n: 114 °C.

3.3.2. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyenin bileşiminin Sentezi (4)



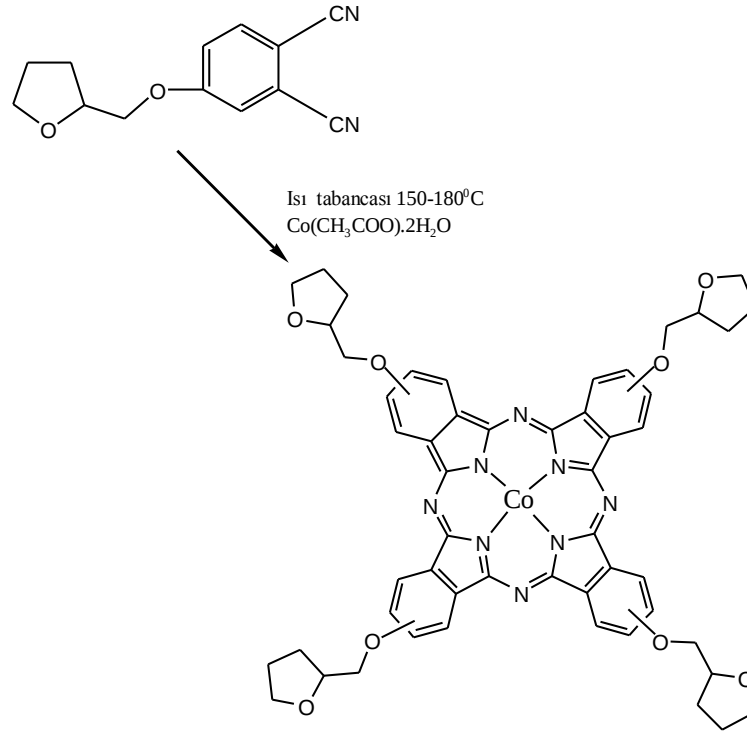
4-Tetrahidrofuran-2-il-metoksi ftalonitril (0.3150 g, 1.3 mmol) bir havana alınıp iyice öğütüldü. Deney tüpüne alınan ortama Argon (Ar) gazı verildikten sonra 2-3 damla DBU ilave edilerek sıcaklık 150 °C'den 320 °C'ye kadar kademeli olarak arttırılmak suretiyle ısı tabancası ile ısıtıldı. Reaksiyon karışımı bu koşullarda eriyerek ve reaksiyonunun sonuna doğru koyu yeşil renkli katı bir kütle haline geldi. Reaksiyon bu şartlarda yaklaşık 120 dk devam ettirildi. Deney tüpünde katılaşan ham ürünün üzerine 2-3 ml sıcak DMF ilave edilerek çözünmesi sağlandı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 100 ml buzlu suda çöktürüldü. Oluşan koyu yeşil renkli çökelek süzülerek nötr olana kadar saf su ile yıkandı. Verim: 0.302 g, % 23.

3.3.3. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanınato çinko(II) bileşiğinin Sentezi (5)



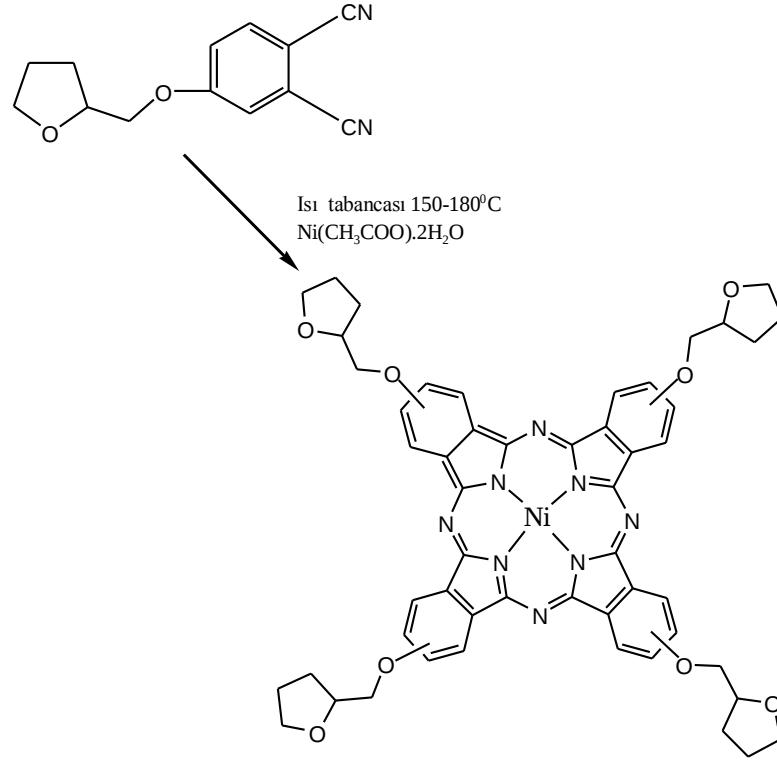
4-Tetrahidrofuran-2-il-metoksi ftalonitril (0.2 g, 0.87 mmol) ve çinko (II) asetat (0.0480 g, 0.219 mmol) 4:1 oranında bir havana alınıp homojen bir karışım elde edilinceye kadar iyice öğütüldü. Deney tüpüne alınan bu karışım ortama Argon (Ar) gazı verildikten sonra sıcaklık 150 °C'den 270 °C'ye kadar kademeli olarak arttırılmak suretiyle ısı tabancası ile ısıtıldı. Reaksiyon bu koşullarda toplam 70 dk devam ettirildi. Deney tüpünde katılaşan ham ürün ortama 2-3 ml sıcak DMF ilave edilerek çözünmesi sağlandı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 100 ml buzlu suda çöktürüldü. Oluşan koyu yeşil renkli çökelek süzülerek nötr olana kadar saf su ile yıkandı. Verim: 0.1570 g, %18.5.

3.3.4. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanimato kobalt(II) bileşığının Sentezi (6)



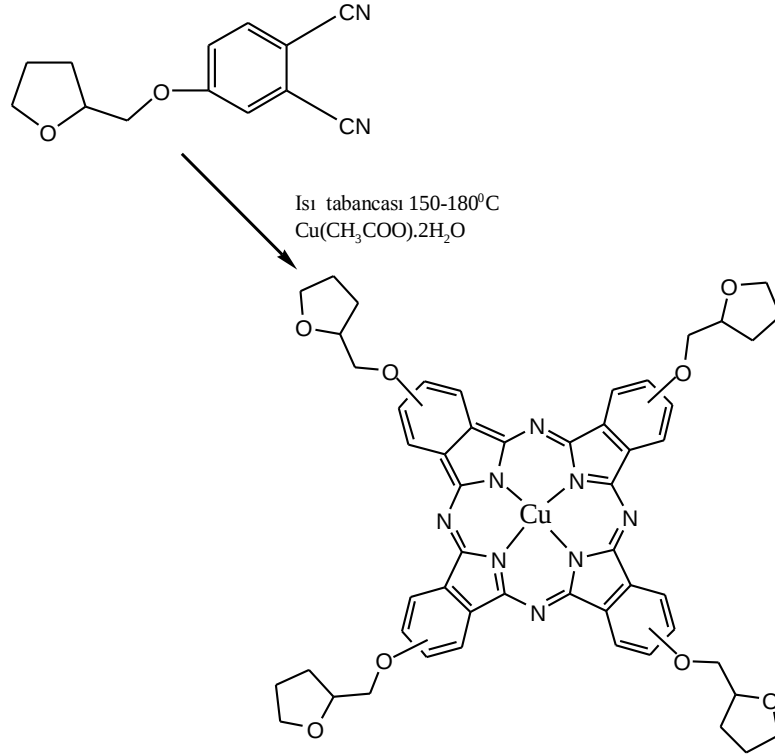
4-Tetrahidrofuran-2-il-metoksi ftalonitril (0.2 g, 0.87 mmol) ve kobalt (II) asetat (0.054 g, 0.219 mmol) 4:1 oranında bir havana alınıp homojen bir karışım elde edilinceye kadar iyice öğütüldü. Deney tüpüne alınan bu karışım ortama Argon (Ar) gazı verildikten sonra sıcaklık 150 °C'den 180 °C'ye kadar kademeli olarak arttırılmak suretiyle ısı tabancası ile ısıtıldı. Reaksiyon bu koşullarda toplam 25 dk devam ettirildi. Deney tüpünde katılaşan ham ürün ortama 2-3 ml sıcak DMF ilave edilerek çözünmesi sağlandı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 100 ml buzlu suda çöktürüldü. Oluşan koyu yeşil renkli çökelek süzülerek nötr olana kadar saf su ile yıkandı. Verim:0.0603 g, %7.

3.3.5. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanimato nikel(II) bileşiğinin Sentezi (7)



4-Tetrahidrofuran-2-il-metoksi ftalonitril (0.2 g, 0.87 mmol) ve nikel (II) asetat (0.0545 g, 0.219 mmol) 4:1 oranında bir havana alınıp homojen bir karışım elde edilinceye kadar iyice öğütüldü. Deney tüpüne alınan bu karışım ortama Argon (Ar) gazı verildikten sonra sıcaklık 150 °C'den 270 °C'ye kadar kademeli olarak arttırılmak suretiyle ısı tabancası ile ısıtıldı. Reaksiyon bu koşullarda toplam 60 dk devam ettirildi. Deney tüpünde katılaşan ham ürün ortama 2-3 ml sıcak DMF ilave edilerek çözünmesi sağlandı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 100 ml buzlu suda çöktürüldü. Oluşan koyu yeşil renkli çökelek süzülerek nötr olana kadar saf su ile yıkandı. Verim: 0.072 g, % 8.4.

3.3.6.Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanimato bakır(II) bileşiğinin Sentezi (8)



4-Tetrahidrofuran-2-il-metoksi ftalonitril (0.2 g, 0.87 mmol) ve bakır (II) asetat (0.043 g, 0.219 mmol) 4:1 oranında bir havana alınıp homojen bir karışım elde edilinceye kadar iyice öğütüldü. Deney tüpüne alınan bu karışım ortama Argon (Ar) gazı verildikten sonra sıcaklık 150 °C'den 270 °C'ye kadar kademeli olarak arttırılmak suretiyle ısı tabancası ile ısıtıldı. Reaksiyon bu koşullarda toplam 90 dk devam ettirildi. Deney tüpünde katılaşıp ham ürün ortama 2-3 ml sıcak DMF ilave edilerek çözünmesi sağlandı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 100 ml buzlu suda çöktürüldü. Oluşan koyu yeşil renkli çökelek süzülerek nötr olana kadar saf su ile yıkandı. Verim:0.1882 g, % 22.

Tablo 3.1. Sentezlenen maddelerin çeşitli çözücülerdeki çözünürlükleri.

	4-Tetrahidrofuran-2-il metoksi ftalonitril		Metalsiz Ftalosiyenin		Zn Pc		Co Pc		Ni Pc		Cu Pc	
	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak
Metil Alkol	+	+	-	-	-	R	-	R	-	-	-	-
N-Hekzan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Eter	+	+	R	R	R	R	-	R	-	R	-	R
Etil Asetat	+	+	-	-	R	R	-	R	-	R	-	-
THF	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	R	+
Diklor Metan	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Asetonitril	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dioksan	+	+	R	+	R	+	R	+	R	R	R	R
CCl ₄	-	+	-	R	-	-	-	-	-	R	-	-
Kloroform	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Etil Alkol	-	+	-	-	-	R	-	-	-	-	-	-
Aseton	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kinolin	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DMF	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DMSO	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

R:Renklendi

3.4. Analiz Yöntemleri

3.4.1. Spektroskopik Ölçümler

IR spektrumları, F.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Perkin Elmer FT-IR Spektrometresi ile alındı. Kompleksler KBr ile disk haline getirilerek 4000-400 cm⁻¹ aralığında spektrumları alındı.

UV/VİS spektrumları, F.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde T80+ UV/VIS SPECTROMETER PG INSTRUMENTS spektrometresi ile alındı.

NMR spektrumları, Fırat Üniversitesi NMR Laboratuvarında 400 MHz Bruker NMR spektrometresi ile alındı.

TGA ölçümleri, Fırat Üniversitesi Kimya Bölümünde Shimadzu TA-60WS TGA cihazı ile ölçüldü.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada ticari olarak bulunabilen 4-Tetrahidrofuran-2-il-metanol ve 4-nitro ftalonitrilden tek basamakta gerçekleştirilen reaksiyonla 4-Tetrahidrofuran-2-il-metoksi ftalonitril (**3**) başlangıç maddesi sentezlenmiştir. 4-tetrahidrofuran-2-il metoksi ftalonitril ve kuru Zn(II) asetat, Cu(II) asetat, Ni(II) asetat, Co(II) asetat (4:1) oranında ayrı ayrı reaksiyona sokularak dört adet simetrik metalli ftalosiyanın ve (**3**) nolu bileşiğin siklotetramerizasyonundan metalsiz ftalosiyanın elde edilmiştir.

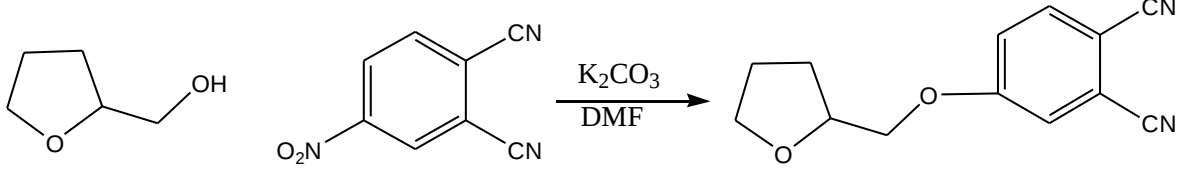
Yapının aydınlatılması amacıyla alınan IR spektrumlarında iki bölge önemli derecede yardımcı olur. $4000-1300\text{cm}^{-1}$ arasındaki bölge “fonksiyonel grup bölgesi” olarak adlandırılır. -NH, aromatik -CH, aromatik -C=C gibi fonksiyonel grupların karakteristik gerilme pikleri bu bölgede ortaya çıkar. $1300-909\text{cm}^{-1}$ arasındaki bölge ise genellikle “parmak izi bölgesi olarak kabul edilir.

Elde edilen komplekslerin yapıları NMR, UV-Görünür bölge spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, termogravimetrik analiz ve Floresans spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiş olup elde edilen veriler ışığında ftalosiyanın komplekslerinin yapıları aydınlatılmıştır. Yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar aşağıda ayrı ayrı verilmiştir.

Bu tez çalışmasında sentezlenen nikel ftalosiyanın, kobalt ftalosiyanın ve bakır ftalosiyanın floresans ölçümü yapılmış olup bu maddeler uyarılmadığından ötürü emülsiyon piki gözlemlenmemiştir.

4.1. 4-Tetrahidrofuran-2-il-metoksi ftalonitril bileşığının Karakterizasyonu

Bu maddenin sentezinde başlangıç maddeleri olarak 4-tetrahidrofuran-2-il metanol ve 4-nitroftalonitril kullanılmıştır.



Şekil 4.1. 4-Tetrahidrofuran-2-il-metoksi ftalonitril sentezi

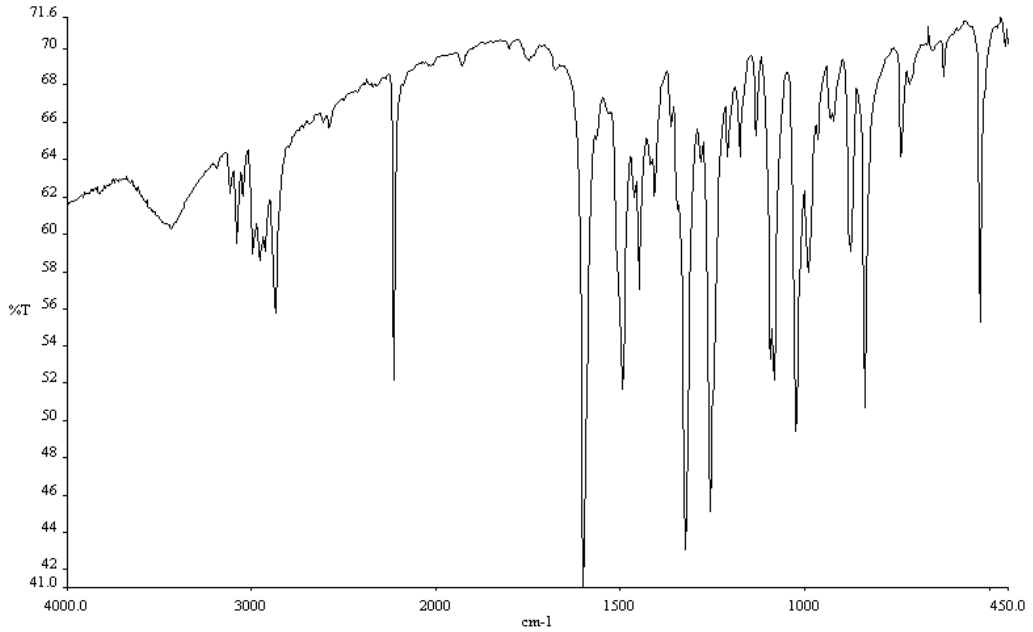
Reaksiyon verimi : 3.5 g (% 66.5)

Ürün Formülü : $C_{13}H_{12}N_2O_2$

M_A : 228.24 g/mol

Görünüş : Açık sarı

a-) IR Spektrumu



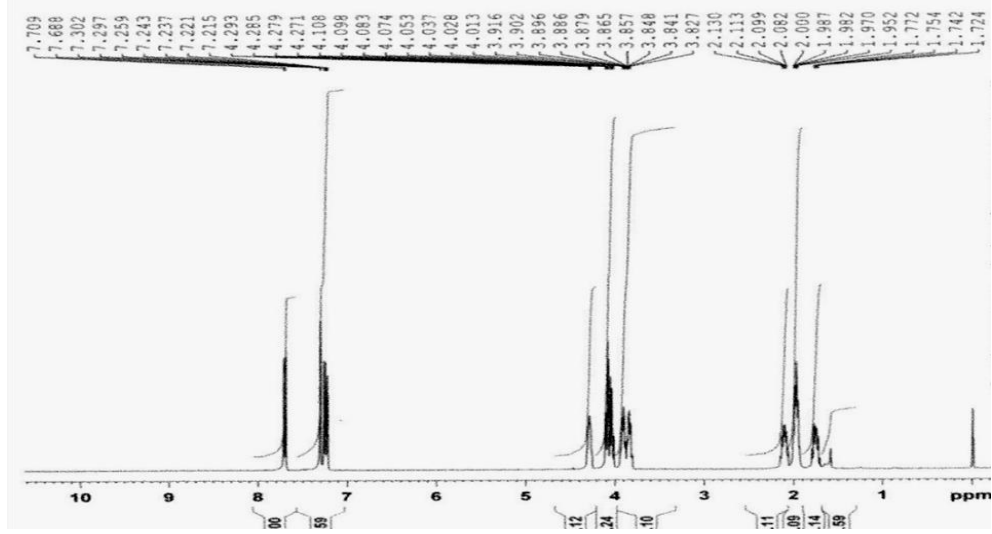
Şekil 4.2. 4-Tetrahidrofuran-2-il-metoksi ftalonitril IR spektrumu

3 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelendiğinde :

3079-2873	cm ⁻¹ , de	Alifatik –CH gerilme pikleri,
2227	cm ⁻¹ , de	C≡N gerilme piki,
1597	cm ⁻¹ , de	Aromatik –C=C gerilme piki,
1535	cm ⁻¹ , de	NO ₂ gerilme piki
1451	cm ⁻¹ , de	Alifatik –CH ₂ gerilme piki,
1355	cm ⁻¹ , de	NO ₂ eğilme piki
1325	cm ⁻¹ , de	Alifatik –CH eğilme piki,
1259	cm ⁻¹ ,de	C-O-Ar gerilme piki,
1085	cm ⁻¹ ,de	C≡N eğilme piki gözlemlendi.

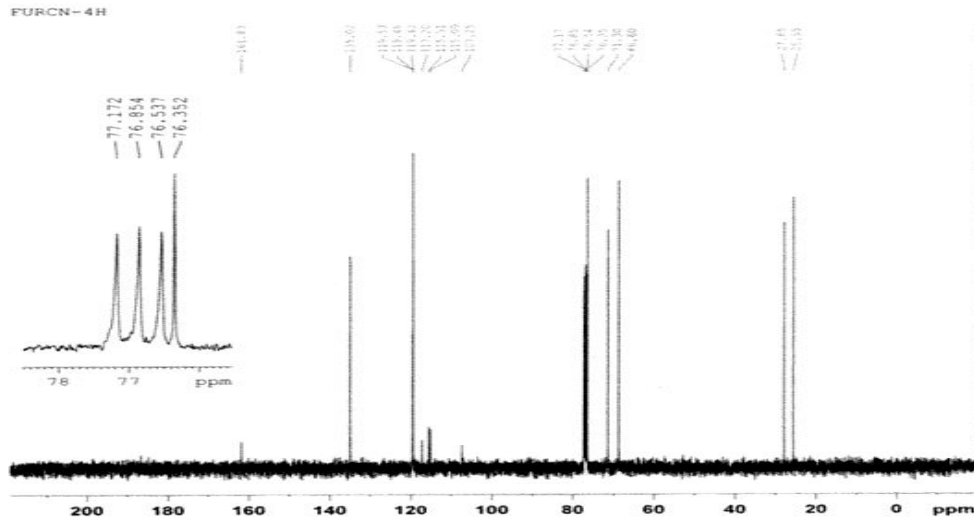
Yapı aydınlatılması amacıyla alınan IR spektrumlarında iki bölge önemlidir. 4000-1300 cm⁻¹ arası “fonksiyonel grup” bölgesi olarak adlandırılır. Fonksiyonel grupların karakteristik gerilme pikleri bu bölgede ortaya çıkar. 3 bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde yukarıda verilen piklerin dışında özellikle 2227 cm⁻¹,de gözlenen C≡N gerilme titreşim frekansı ve NO₂ fonksiyonel grubunun 1535 cm⁻¹ ile 1355 cm⁻¹,de verdiği gerilme ve eğilme pikleri önerilen yapıyı desteklemektedir.

b-) NMR Spektrumu



Şekil 4.3. 4-Tetrahydrofuran-2-il-metoksi ftalonitril ^1H -NMR spektrumu

Bileşiğin CDCl_3 'de alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; aromatik protonlar 7.3-8.0 ppm arasında pik verdiği görülmektedir.. Yapıdaki furan halkasında bulunan $-\text{CH}_2$ 4.10 ppm'de $-\text{CCH}_2\text{O}$ piki ise 1.5-2.2 ppm arasında görülmektedir.

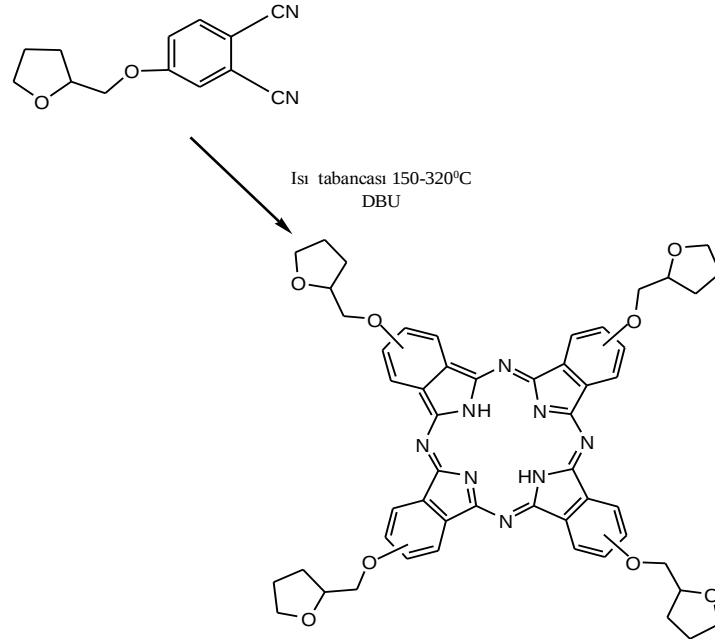


Şekil 4.4. 4-Tetrahydrofuran-2-il-metoksi ftalonitril ^{13}C -NMR spektrumu

Bileşiğin CDCl_3 'de alınan ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; aromatik karbonlar 120-130 ppm arasında aromatik halkaya bağlı CN pikleri 118 ppm'de gözlenirken furan halkasındaki alifatik $-\text{CH}_2$ pikleri ise 25-80 ppm arasında gözlenmiştir.

4.2. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyenin bileşiminin Karakterizasyonu (4)

Simetrik ftalosiyenin eldeinde en çok kullanılan yöntem istatikseltalnitrl'in ya da diiminoizoindolin'in siklotetramerleşmesidir.



Şekil 4.5. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyenin Sentezi

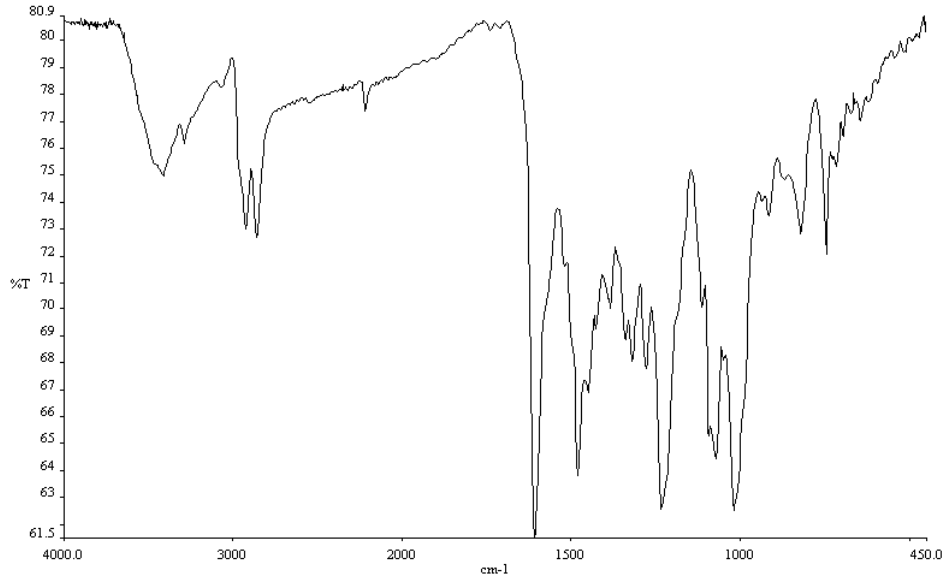
Reaksiyon verimi : 0.302 g (% 23).

Ürün Formülü : C₅₂H₅₀N₈O₈

M_A : 915 g/mol

Görünüş : Koyu yeşil

a-) IR Spektrumu



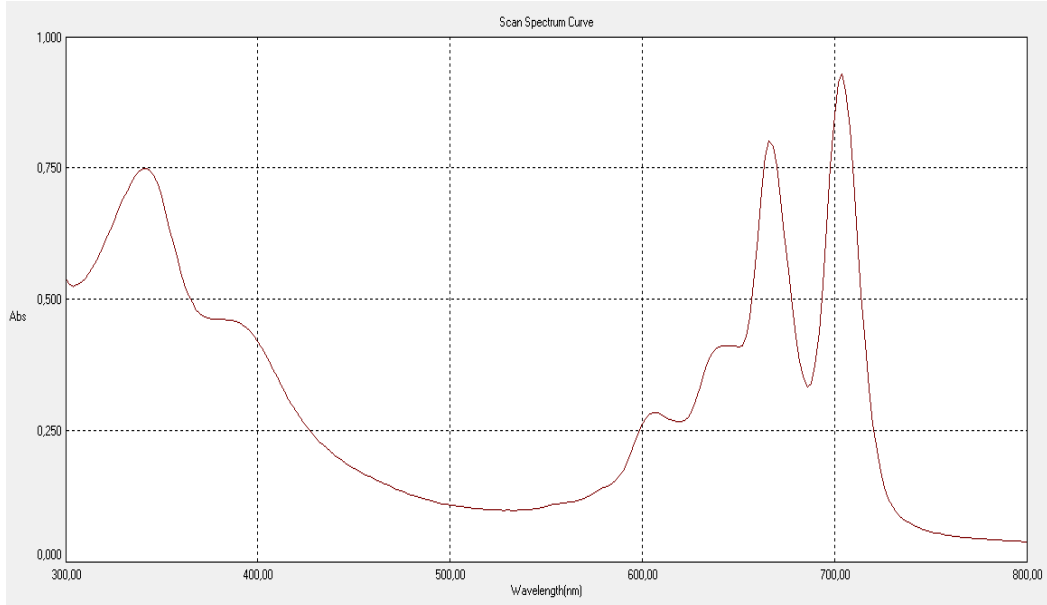
Şekil 4.6. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanınin IR spektrumu

4 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelendiğinde:

3436	cm ⁻¹ 'de	–NH gerilme pikleri
2852-2924	cm ⁻¹ 'de	Alifatik –CH gerilme pikleri,
1603	cm ⁻¹ 'de	Aromatik –C=C gerilmesi,
1482	cm ⁻¹ 'de	Alifatik –CH ₂ eğilme pikleri,
1235	cm ⁻¹ 'de	C-O-Ar gerilme piki,
1073	cm ⁻¹ 'de	C-N eğilme piki
1021	cm ⁻¹ 'de	CH ₂ -O eğilme piki gözlemlendi.

Maddenin KBr tabletiyle alınan IR spektrumu incelendiğinde 2227 cm⁻¹'de gözlenen C≡N grubuna ait gerilim titreşim frekansının, NO₂ fonksiyonel grubunu gerilme ve eğilme piklerinin 1535cm⁻¹ ile 1355 cm⁻¹ kaybolması ve metalsiz ftalosiyanın halkasının iç kısımdaki NH pikinin gözlenmesi önerilen yapıyı IR spektrumu yönünden desteklemektedir.

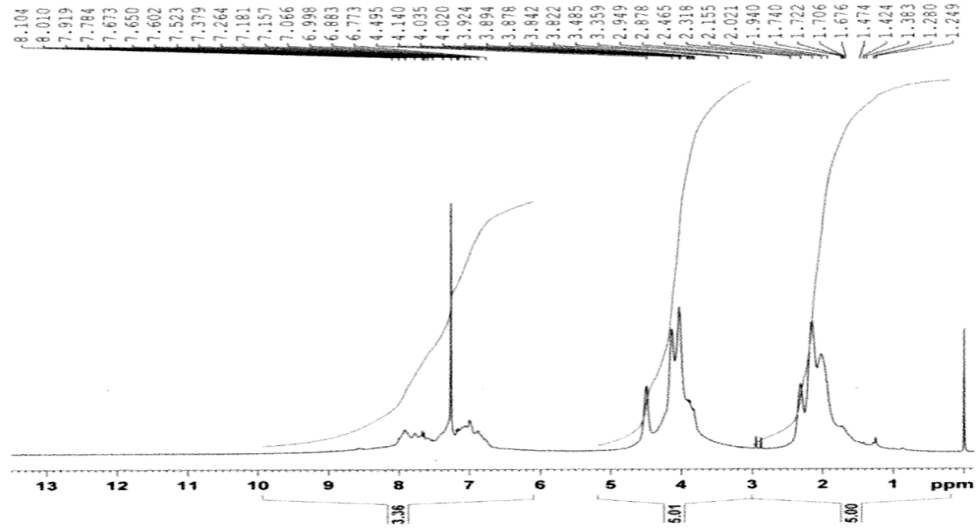
b-) UV Spektrumu



Şekil 4.7. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyenin UV spektrumu

4 bileşiği için kloroform’ da alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 666-704 nm arasında gözlenen çift yarılmış Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 342 nm’de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 620 nm’de omuz görülmektedir. Ftalosiyaninlerin en çarpıcı özelliklerinden biri olan agregasyon; iki veya daha fazla ftalosiyanin halkasının moleküller arası çekim kuvvetinden dolayı üst üste istiflenmesi sonucu oluşur. Ftalosiyaninlerin agregasyonunda çözücünün de önemi büyüktür.

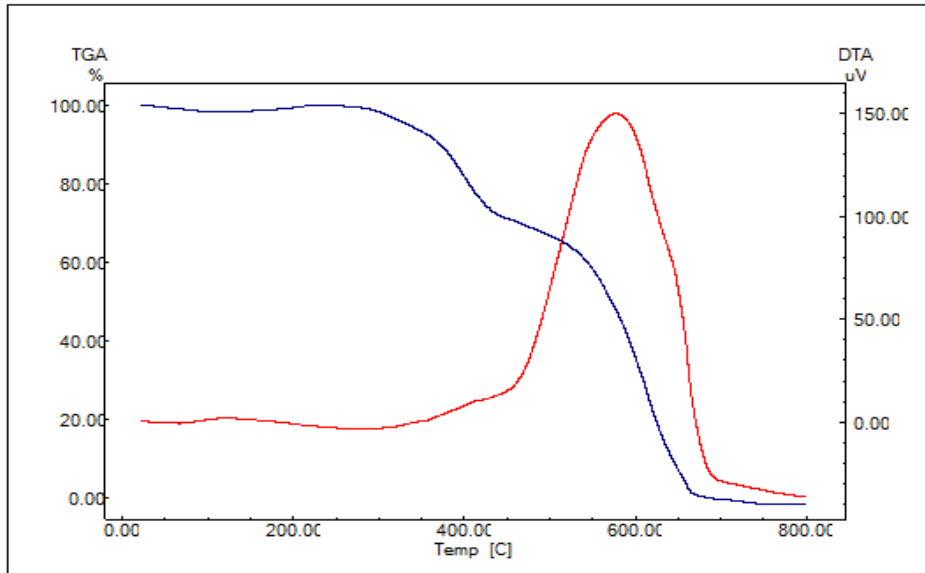
c-) NMR Spektrumu



Şekil 4.8. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninin NMR spektrumu

Bileşiğin CDCl_3 'de alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; aromatik protonlar 6.5-8.0 ppm arasında yayvan bir pik olarak çıkar. Yapıdaki furan halkasında bulunan $-\text{CH}_2$ 1.2-2.5 ppm'de -NH piki ise 3.5-5.0 ppm arasında görülmektedir.

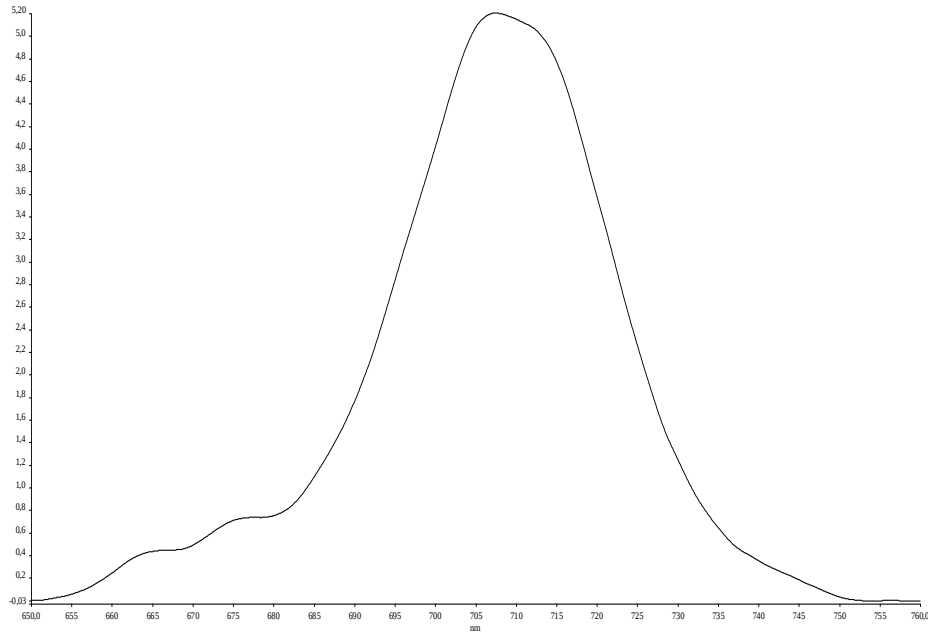
d-) Termal Analiz



Şekil 4.9. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninin TGA spektrumu

TGA ile yapılan termal analiz ölçümlere metallsiz ftalosiyaninin iki aşamada bozunmaya uğradığını (250-370 °C ve 425-540 °C aralığında) bunun sonucu olarak 800 °C de organik yapının tamamının bozulduğu gözlemlendi, DTA verilerinden metallsiz ftalosiyaninin erimeden bozunmaya başladığı görölmekte, dolayısıyla normal şartlarda metallsiz ftalosiyaninin erime noktası olmadığı görölmektedir.

e-) Floresans Spektrumu

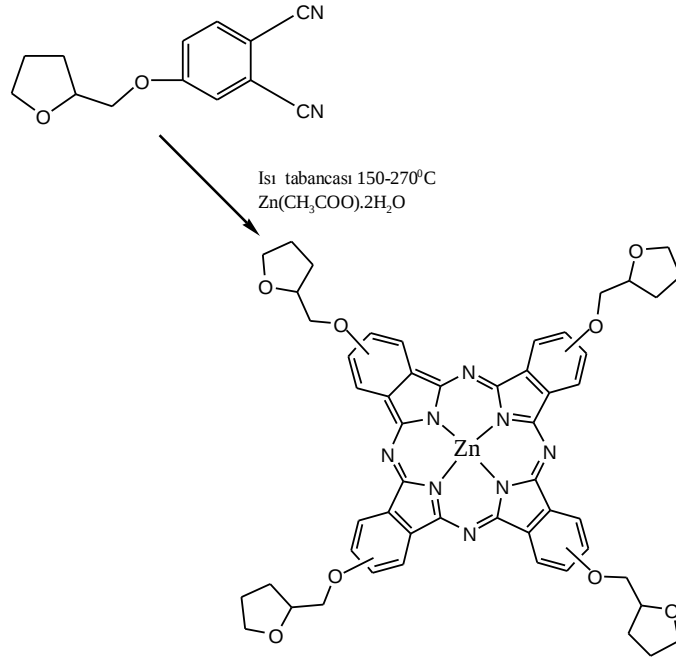


Şekil 4.10. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninin Floresans spektrumu

Metallsiz ftalosiyaninin kloroform çözücüsü içerisindeki floresans spektrumu incelenmiştir. Uyarılma maksimum piki (Exmax) 238 nm'dir. Bu uyarılmanın dalga boyundaki emülsiyon spektrumu 707 nm' de 5.20 intensiti ile gözlemlenmiştir.

4.3. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyeninato çinko(II) bileşiğinin Karakterizasyonu (5)

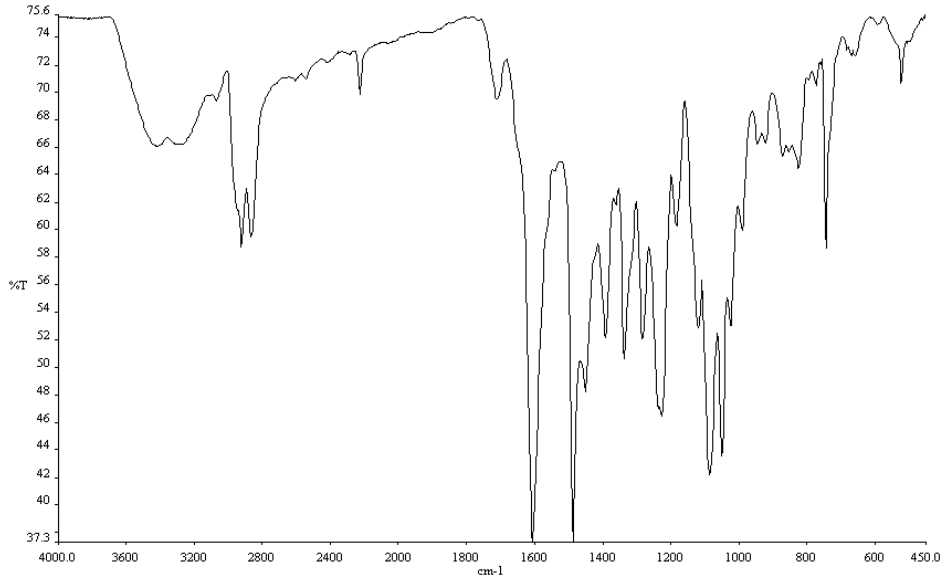
Simetrik ftalosiyeninlerin eldesinde en çok kullanılan yöntem istatikseltal onitril'in ya da diiminoizoindolin'in siklotetramerleşmesidir.



Şekil 4.11. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyeninato çinko(II) Sentezi

Reaksiyon verimi	: 0.1570 g (% 18.5).
Ürün Formülü	: C ₅₂ H ₄₈ N ₈ O ₈ Zn
M _A	: 978.38 g/mol
Görünüş	: Koyu yeşil

a-) IR Spektrumu



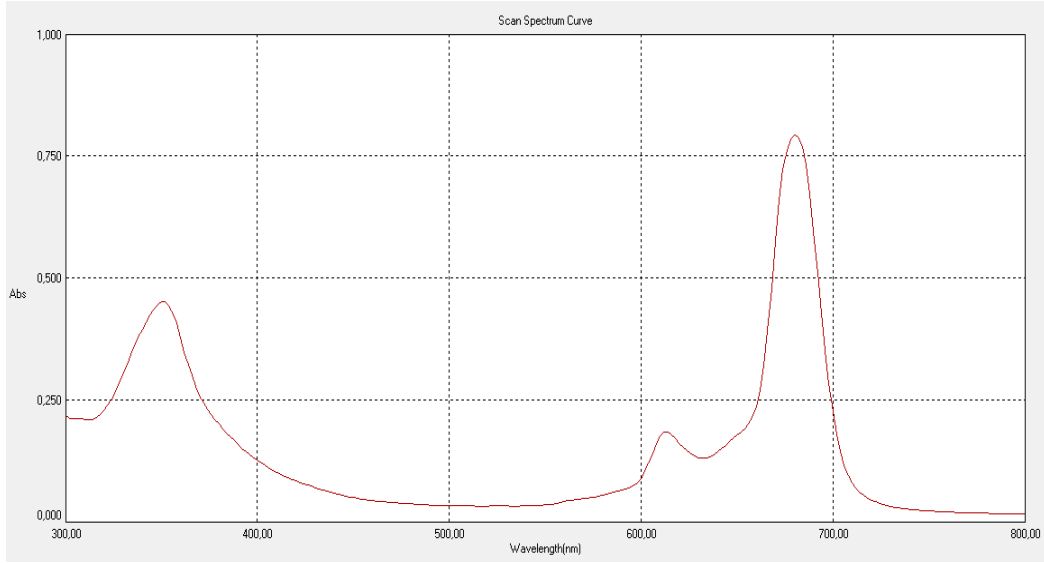
Şekil 4.12. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninato çinko(II) IR spektrumu

5 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelendiğinde:

2869-2924	cm ⁻¹ 'de	Alifatik –CH gerilme pikleri,
1607	cm ⁻¹ 'de	Aromatik –C=C gerilme piki,
1488	cm ⁻¹ 'de	Alifatik –CH ₂ eğilme piki,
1227	cm ⁻¹ 'de	C-O-Ar gerilme piki,
1086	cm ⁻¹ 'de	C-N eğilme piki,
1050	cm ⁻¹ 'de	CH ₂ -O eğilme piki gözlemlendi.

Maddenin KBr tabletiyle alınan IR spektrumu incelendiğinde 2227 cm⁻¹'de gözlenen C≡N grubuna ait gerilim titreşim piki, NO₂ fonksiyonel grubunu gerilme ve eğilme piklerinin 1535cm⁻¹ ile 1355 cm⁻¹ kaybolması ve metalli ftalosiyanın halkasının iç kısımdaki NH pikinin gözlenmemesi önerilen yapıyı IR spektrumu yönünden desteklemektedir

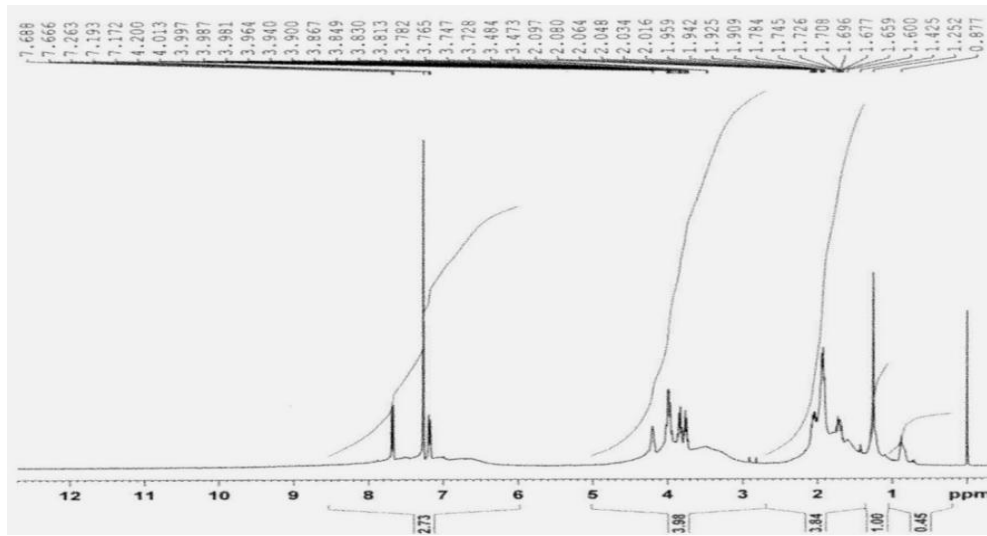
b-) UV Spektrumu



Şekil 4.13. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninato çinko(II) UV spektrumu

5 bileşiği için kloroform’da alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 680 nm’de Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 350 nm’de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 614 nm’de omuz görülmektedir.

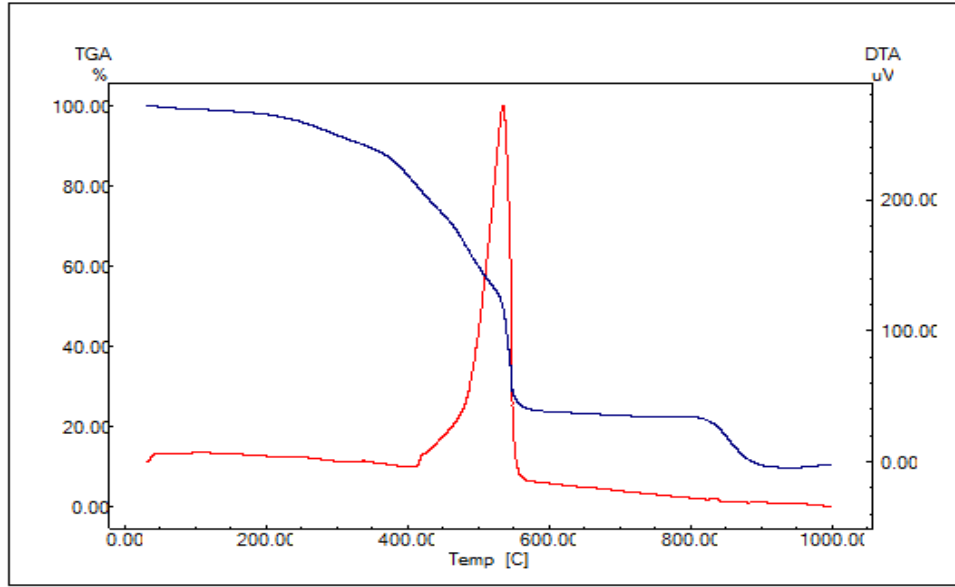
c-) NMR Spektrumu



Şekil 4.14. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninato çinko(II) NMR spektrumu

Bileşğin CDCl_3 'de alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; aromatik protonlar 7.0-8.0 ppm arasında pik verdiği görülmektedir. Yapıdaki furan halkasında bulunan $-\text{CH}_2$ 1.2-2.5 ppm'de çıkmıştır. Çinko ftalosiyanın yeterince saflaştırılmadığından 3.5-5.0 ppm arasında da pikler görülmektedir.

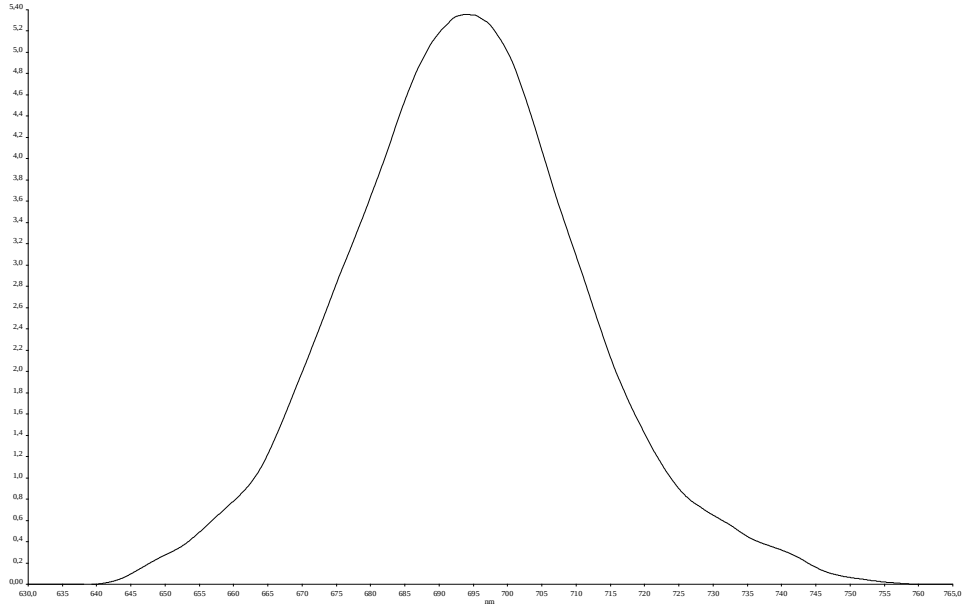
d-) Termal Analiz



Şekil 4.15. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninato çinko(II) TGA spektrumu

TGA ile yapılan termal analiz ölçümlere çinko ftalosiyanın kompleksinin iki aşamada bozunmaya uğradığını ($250\text{-}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $425\text{-}540\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında) bunun sonucu olarak % 10 bozunmadan kalan atık olduğu gözlemlendi, buradan da bozunmanın henüz tamamlanmadığı sonucuna varıldı. DTA verilerinden çinko ftalosiyanın erimeden bozunmaya başladığı görülmekte, dolayısıyla normal şartlarda çinko ftalosiyanın kompleksinin erime noktası olmadığı görülmektedir.

e-) Floresans Spektrumu

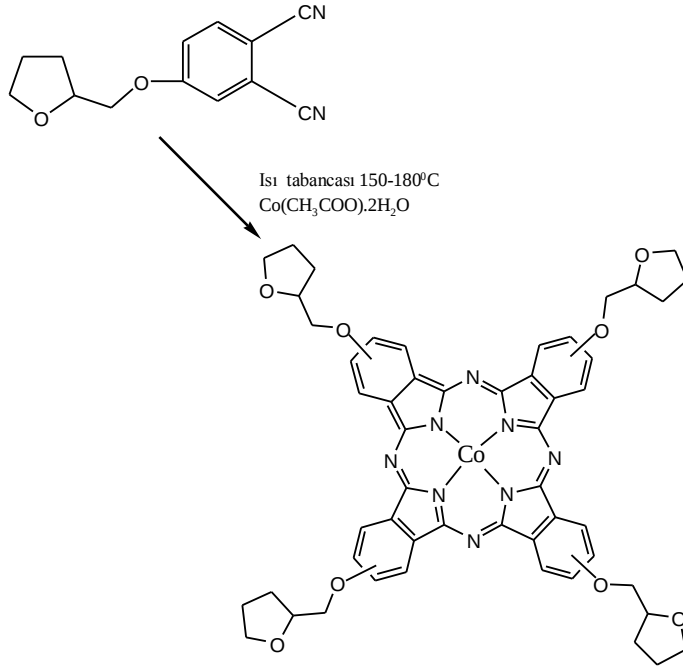


Şekil 4.16. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninato çinko(II)
Floresans spektrumu

Çinko ftalosiyaninin kloroform çözücüsü içerisindeki floresans spektrumu incelenmiştir. Uyarılma maksimum piki (Exmax) 685 nm' dir. Bu uyarılmanın dalga boyundaki emülsiyon spektrumu 694 nm' de 5.35 intensiti ile gözlemlenmiştir

4.4. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanimato kobalt(II) bileşiğinin Karakterizasyonu (6)

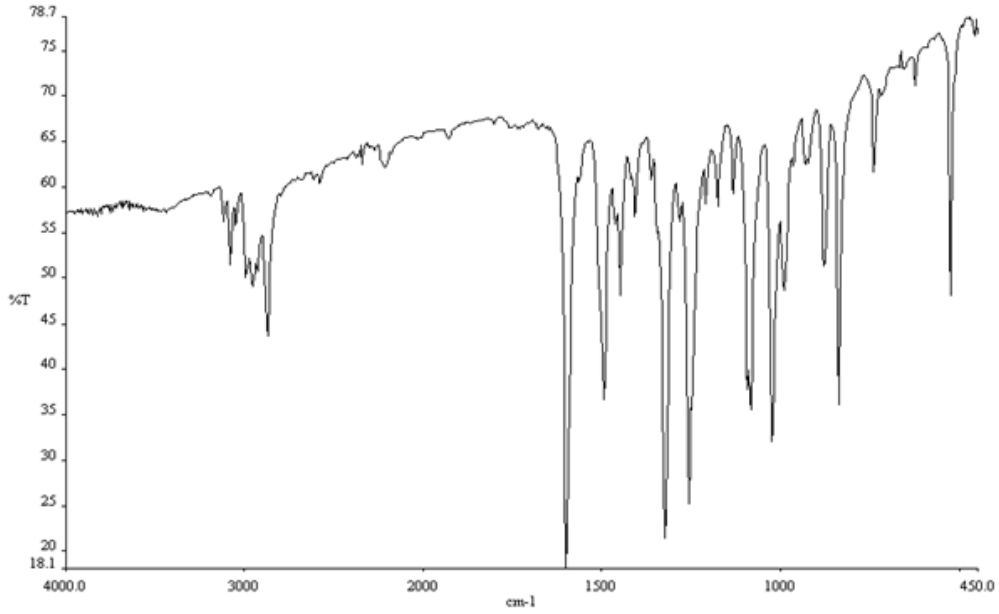
Simetrik ftalosiyaniminlerin eldesinde en çok kullanılan yöntem istatikseltalonnitril'in ya da diiminoizoindolin'in siklotetramerleşmesidir.



Şekil 4.17. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanimato kobalt(II)
Sentezi

Reaksiyon verimi	: 0.0603 g (% 7).
Ürün Formülü	: C ₅₂ H ₄₈ N ₈ O ₈ Co
M _A	: 971.93 g/mol
Görünüş	: Koyu mavi

a-) IR Spektrumu



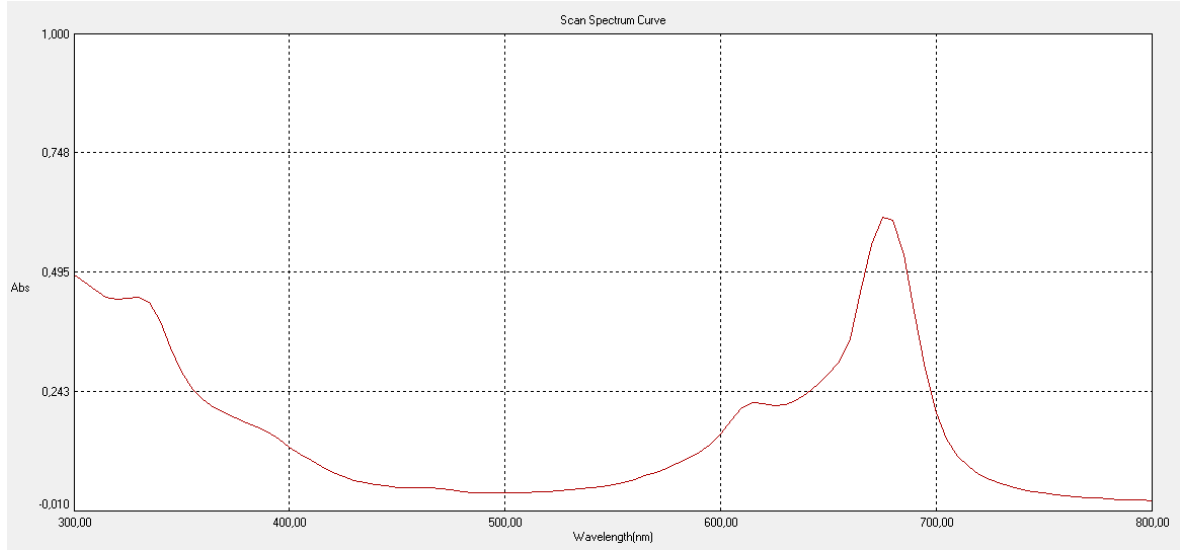
Şekil 4.18. Tetrakis-[4-tetrahydrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanimato kobalt(II) IR spektrumu

6 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelendiğinde :

2872-3079	cm ⁻¹ 'de	Alifatik –CH gerilme pikleri,
1600	cm ⁻¹ 'de	Aromatik –C=C gerilmesi,
1496	cm ⁻¹ 'de	Alifatik –CH ₂ eğilme piki,
1260	cm ⁻¹ 'de	C-O-Ar gerilme titreşimi,
1086	cm ⁻¹ 'de	C-N eğilme piki
1026	cm ⁻¹ 'de	CH ₂ -O eğilme piki gözlemlendi.

Maddenin KBr tabletiyle alınan IR spektrumu incelendiğinde 2227 cm⁻¹'de gözlenen C≡N grubuna ait gerilim titreşim piki, NO₂ fonksiyonel grubunu gerilme ve eğilme piklerinin 1535cm⁻¹ ile 1355 cm⁻¹ kaybolması ve metali ftalosiyanim halkasının iç kısmındaki NH pikinin gözlenmemesi önerilen yapıyı IR spektrumu yönünden desteklemektedir.

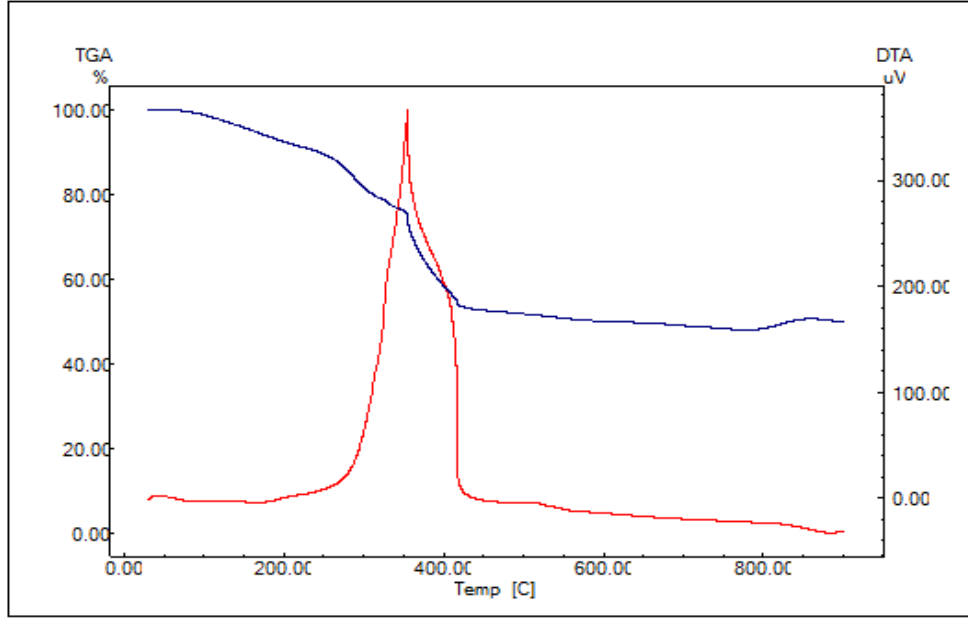
b-) UV Spektrumu



Şekil 4.19. Tetrakis-[4-tetrahydrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanimato kobalt(II) UV spektrumu

6 bileşiği için kloroform’da alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 675 nm’de Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 330 nm’de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 612 nm’de omuz görülmektedir.

c-) Termal Analiz

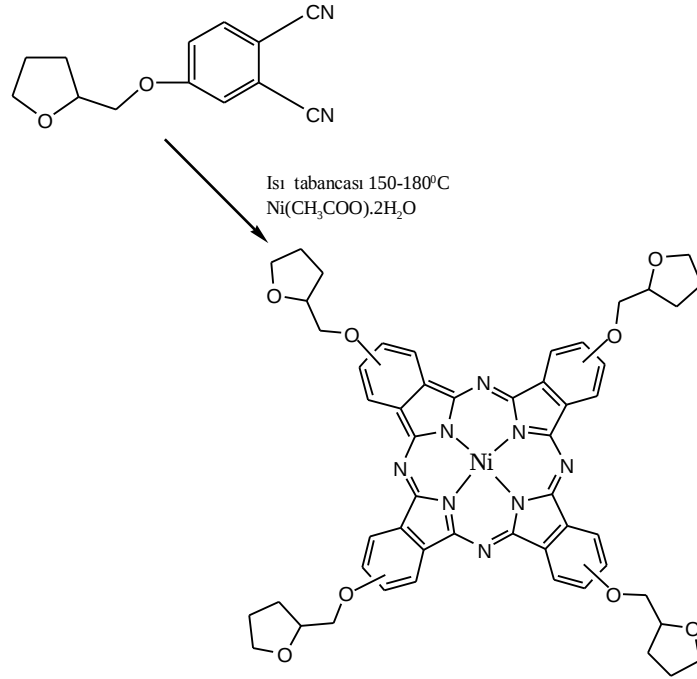


Şekil 4.20. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanimato kobalt(II) TGA spektrumu

TGA ile yapılan termal analiz ölçümlere kobalt ftalosiyanimato kompleksinin üç aşamada bozunmaya uğradığını ($60-260^{\circ}\text{C}$, $350-357^{\circ}\text{C}$ ve $357-145^{\circ}\text{C}$ aralığında) bunun sonucu olarak %50 bozunmadan kalan atık olduğu gözlemlendi, buradan da bozunmanın henüz tamamlanmadığı sonucuna varıldı. DTA verilerinden kobalt ftalosiyanimato kompleksinin erimeyen bozunmaya başladığı görünmekte, dolayısıyla normal şartlarda kobalt ftalosiyanimato kompleksinin erime noktası olmadığı görülmektedir.

4.5. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanimato nikel(II) bileřinin Karakterizasyonu (7)

Simetrik ftalosiyanimlerin eldesinde en çok kullanılan yöntem istatikseltalonitril’in ya da diiminoizoindolin’in siklotetramerleşmesidir



şekil 4.21. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran2-il-metoksi]ftalosiyanimato nikel(II) Sentezi

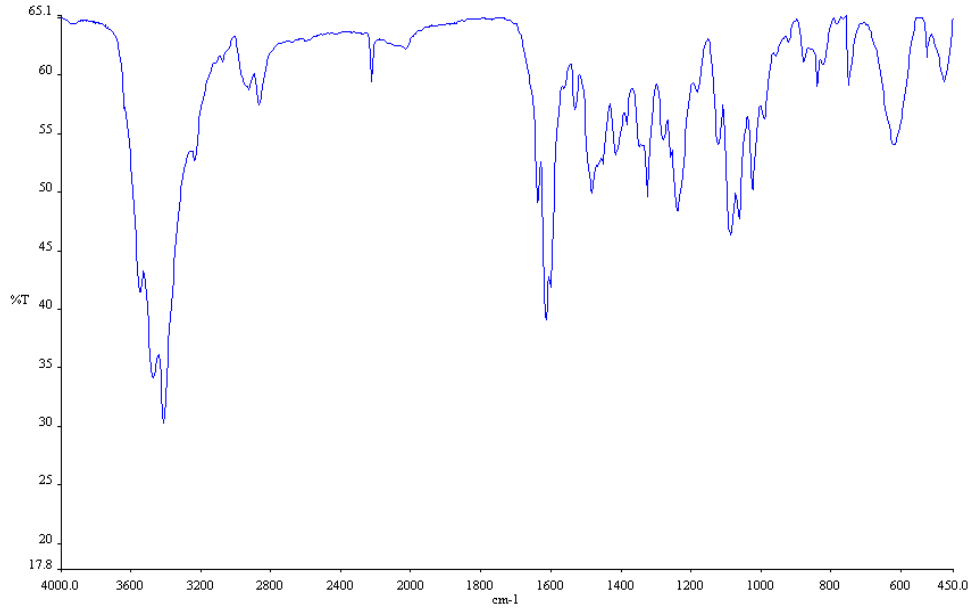
Reaksiyon verimi : 0.072 g (% 8.4).

rn Formülü : C₅₂H₄₈N₈O₈Ni

M_A : 971.69 g/mol

Grnř : Koyu yeşil

a-) IR Spektrumu



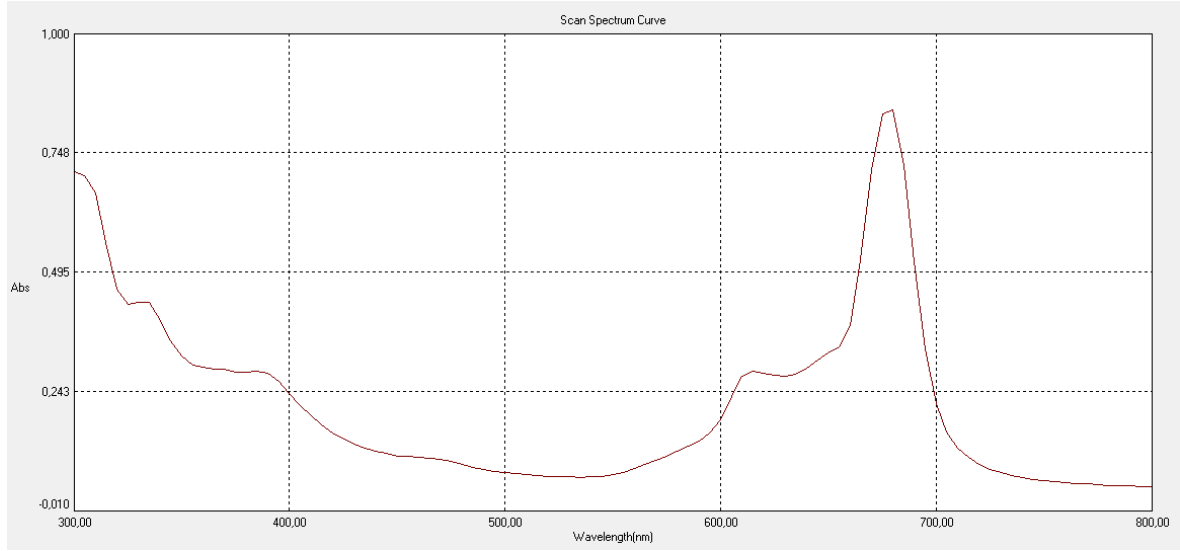
Şekil 4.22. Tetrakis-[4-tetrahydrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaninato nikel(II) IR spektrumu

7 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelendiğinde:

3549-3241	cm ⁻¹ 'de	Alifatik –CH gerilme pikleri,
1615	cm ⁻¹ 'de	Aromatik –C=C gerime piki,
1483	cm ⁻¹ 'de	Alifatik –CH ₂ eğilme piki,
1241	cm ⁻¹ 'de	C-O-Ar gerilme piki,
1086	cm ⁻¹ 'de	C-N eğilme piki,
1025	cm ⁻¹ 'de	CH ₂ -O eğilme piki gözlemlendi.

Maddenin KBr tabletiyle alınan IR spektrumu incelendiğinde 2227 cm⁻¹'de gözlenen C≡N grubuna ait gerilim titreşim piki, NO₂ fonksiyonel grubunu gerilme ve eğilme piklerinin 1535cm⁻¹ ile 1355 cm⁻¹ kaybolması ve metalli ftalosiyanin halkasının iç kısımdaki NH pikinin gözlenmemesi önerilen yapıyı IR spektrumu yönünden desteklemektedir.

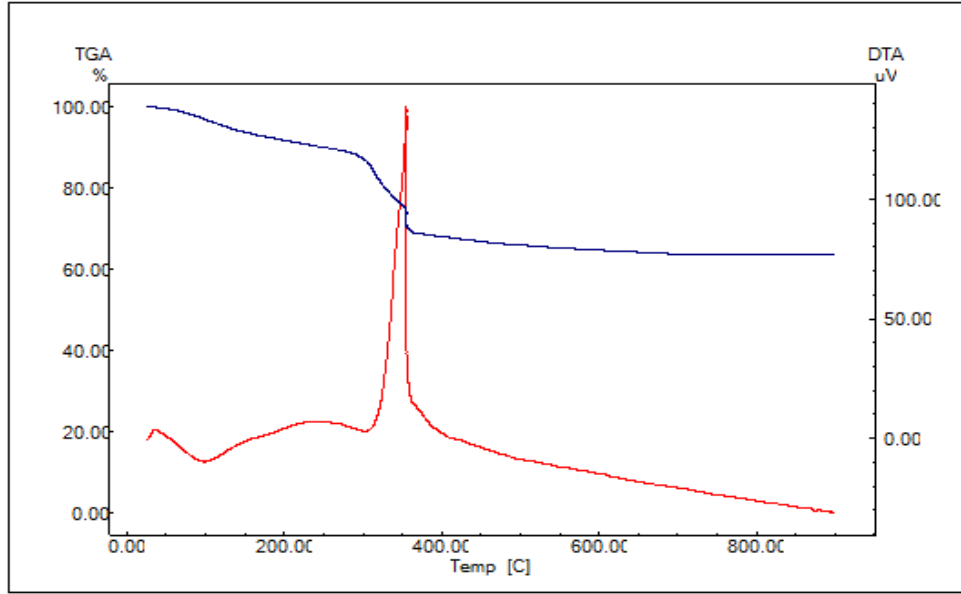
b-) UV Spektrumu



Şekil 4.23. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanimato nikel(II) UV spektrumu

7 bileşiği için kloroform'da alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 680 nm'de Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 304 nm'de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 610 nm'de omuz görülmektedir.

c-) Termal Analiz

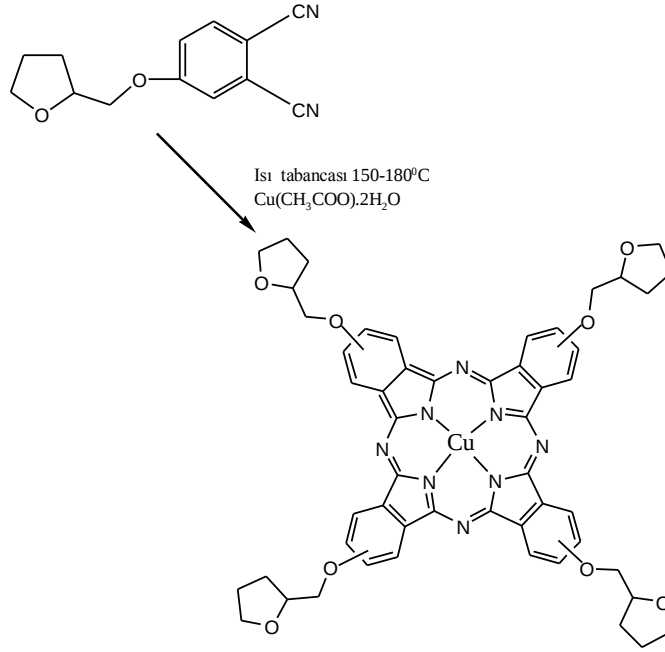


Şekil 4.24. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanimato nikel(II) TGA spektrumu

TGA ile yapılan termal analiz ölçümlere nikel ftalosiyanimato kompleksinin iki aşamada bozunmaya uğradığını ($60-260^{\circ}\text{C}$ ve $260-350^{\circ}\text{C}$ aralığında) bunun sonucu olarak %64 bozunmadan kalan atık olduğu gözlemlendi, buradan da bozunmanın henüz tamamlanmadığı sonucuna varıldı. DTA verilerinden nikel ftalosiyanimato erimeden bozunmaya başladığı görünmekte, dolayısıyla normal şartlarda nikel ftalosiyanimato kompleksinin erime noktası olmadığı görülmektedir.

4.6. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanimato bakır(II) bileşiğinin Karakterizasyonu (8)

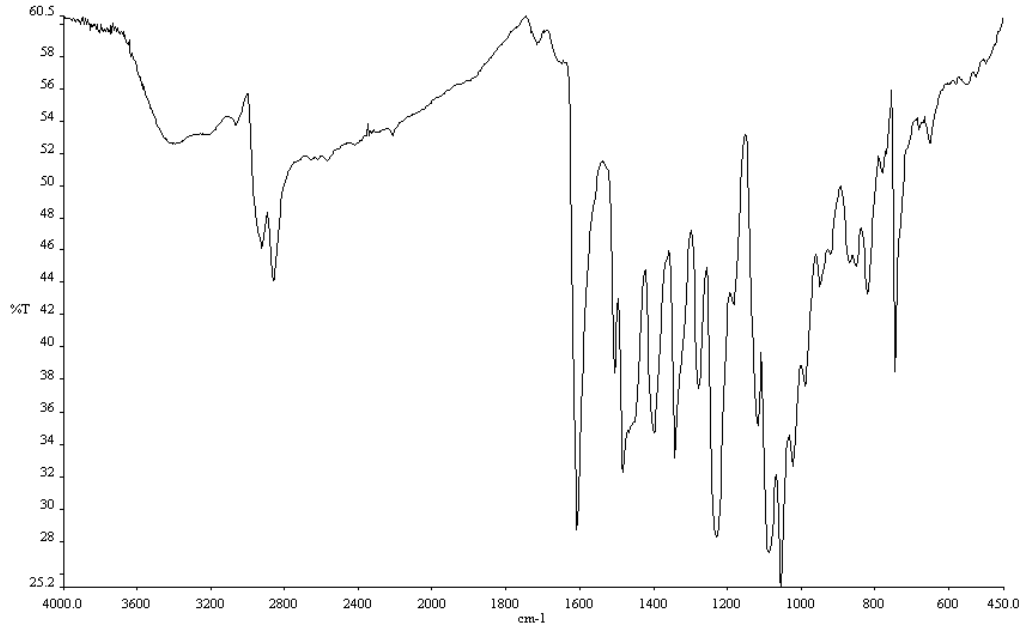
Simetrik ftalosiyaniminlerin eldesinde en çok kullanılan yöntem istatikseltalonnitril'in ya da diiminoizoindolin'in siklotetramerleşmesidir.



Şekil 4.25. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanimato bakır(II)
Sentezi

Reaksiyon verimi	: 0.1882 g (% 22)
Ürün Formülü	: C ₅₂ H ₄₈ N ₈ O ₈ Cu
MA	: 976.5 g/mol
Görünüş	: Koyu yeşil

a-) IR Spektrumu



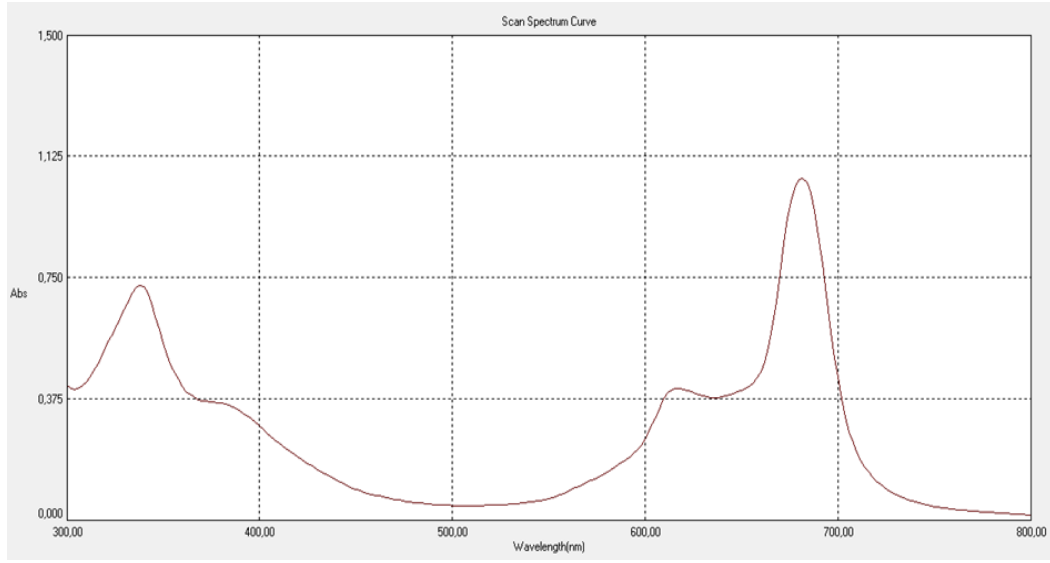
Şekil 4.26. Tetrakis-[4-tetrahydrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanınato bakır(II) IR spektrumu

8 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelendiğinde:

2864-2925	cm ⁻¹ 'de	Alifatik –CH gerilme pikleri,
1607	cm ⁻¹ 'de	Aromatik –C=C gerilme piki,
1483	cm ⁻¹ 'de	Alifatik –CH ₂ eğilme piki,
1230	cm ⁻¹ 'de	C-O-Ar gerilme piki,
1087	cm ⁻¹ 'de	C-N eğilme piki,
1059	cm ⁻¹ 'de	CH ₂ -O eğilme piki gözlendi.

Maddenin KBr tabletiyle alınan IR spektrumu incelendiğinde 2227 cm⁻¹'de gözlenen C≡N grubuna ait gerilim titreşim piki, NO₂ fonksiyonel grubunu gerilme ve eğilme piklerinin 1535cm⁻¹ ile 1355 cm⁻¹ kaybolması ve metalli ftalosiyanın halkasının iç kısımdaki NH pikinin gözlenmemesi önerilen yapıyı IR spektrumu yönünden desteklemektedir.

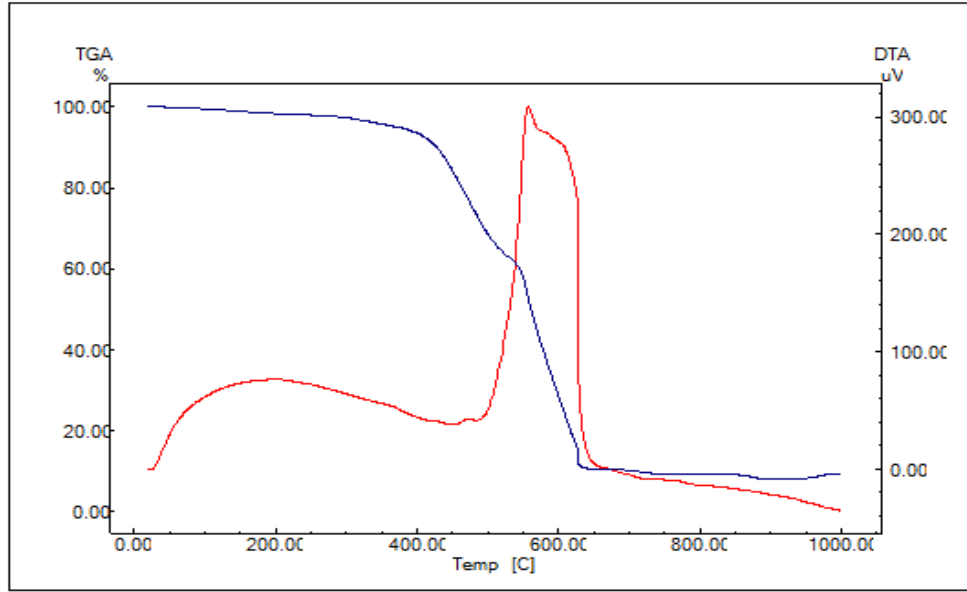
b-) UV Spektrumu



Şekil 4.27. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyaniyatobakır(II) UV spektrumu

8 bileşiği için kloroform’da alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 682 nm’de Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 338 nm’de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 616 nm’de omuz görülmektedir.

c-) Termal Analiz



Şekil 4.28. Tetrakis-[4-tetrahidrofuran-2-il-metoksi]ftalosiyanimato bakır(II) TGA spektrumu

TGA ile yapılan termal analiz ölçümlere bakır ftalosiyanimato kompleksinin iki aşamada bozunmaya uğradığını ($240-435^{\circ}\text{C}$ ve $500-545^{\circ}\text{C}$ aralığında) bunun sonucu olarak % 10 bozunmadan kalan atık olduğu gözlemlendi, buradan da bozunmanın henüz tamamlanmadığı sonucuna varıldı. DTA verilerinden bakır ftalosiyanimato erimeden bozunmaya başladığı görünmekte, dolayısıyla normal şartlarda bakır ftalosiyanimato kompleksinin erime noktası olmadığı görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1]. Byrne, G. T., Linstead, R. P., Lowe, A.R., 1934, ‘ Phthalocyanines. The Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives from o-Cyanobenzamide and Phthalimide’, Part II. *J. Chem. Soc.*, 1017-1022.
- [2]. Linstead, R. P., Lowe, A. R., 1934’Phthalocyanines. Preliminary Experiments on the Preparation of Phthalocyanines from Phthalonitril’, Part III. *J. Chem. Soc.*,1017-1022.
- [3]. Lenzoff , C.C., 1993. A.B.P.Lever, Phtalocyanines Properties and Applications, Cilt 1, VCH publishers
- [4]. Gürsoy, S., 1999. ’Yeni Sübstitue Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi’, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [5]. Bekaroğlu, Ö., 1996. ’Phthalocyanines Containing Macrocycles,Rewiev’, *Appl. Organometllic Chem.*, **10**, 605-622.
- [6]. Seven, Ö., 2007.’ Fotokatalizör Olarak Kullanılabilecek Bir Grup Ftalosiyanin Türevinin Sentezlenmesi ve Fotokatalitik İşlemlerde Kullanılmaları’, *Doktora Tezi*, Ege Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir
- [7]. Sarıgül, S., 1990.’Yeni ftalosiyanin sentezleri ve özelliklerinin İncelenmesi’, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [8]. Pedersen, C.S., 1967. ‘Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts’, *J. Chem. Soc.*, **89**, 7017-7036.
- [9]. Schauzer, G. N. ve Kohnle, J., 1964. ‘ Coenzym B12-Modelle’, *Chem. Ber.*, **97**, 3056 -3064.
- [10]. Hamuryudan ,E., 1994. ‘Diaza-Dioksa Sübstitüe Ftalosiyanin Oksim ve Kompleksleri’, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [11]. Leznoff, C.C., 1989. ’Syntheses of Metal-Free Substituted Phthalocyanines Phthalocyanines Properties and Application’, VCH, 5-50.
- [12]. Thomas, A. L., 1990. “Phthalocyanine Research and Applications”, CRC Press, Florida.

- [13]. Albay, A., 2006. '4-Kloro-3-Nitrofenol Sübstütü Metalli ve Metalsiz Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi', *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [14]. McKeown, N.B., 1998.'Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function', *Cambridge University Press*, Cambridge.
- [15]. Sobbi, A.K., Wöhrle, D., Schlettwein, D.J., 1993. 'Photochemical stability of various porphyrins in solution and as thin – film electrode', *J. Chem. Soc-Perkin Trans. II*, **3**, 481 - 488.
- [16]. Stuzhin, P.A., Khelevina, O.G., 1996. 'Azaporphirins; structure of reaction centre and reactions of complex formation', *Coord. Chem. Rev.* **147**, 41-86.
- [17]. Gürek, A.G., 1996.'Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyenler', *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [18]. Kulaç, D., 2006. '4-Nitrokatekol'den Çıkararak Yeni Tip Metalli ve Metalsiz Ftalosiyenlerin Sentez ve Özelliklerinin Tayini', *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [19]. Şen, P., 2005.'Yeni Tip Ftalosiyenlerin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması', *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [20]. Iwatsu, F., Kobayashi, T., Uyeda, N., 1980.'Solvent Effect on Crystal Growth and Transformation of zinc Phthalocyanine', *J. Phys. Chem.*, **84**, 3223 – 3230.
- [21]. Sharp, H. J., Lardon, M., 1968. 'Methods of interpretation of tetravalent niobium electroresonance spectra in solution and glasses', *J. Phys. Chem.*, **72**, 3230.
- [22]. Clarkson, G.J., Hassan, B.M., Maloney, D.R.M., McKeown, N.B., 1996.'Thermotropic and Lyotropic Mesophase Behavior of Some Novel Phthalocyanine- Centered Poly(oxyethylene)s', *Macromolecules*, **29**, 1854-1856.
- [23]. Salan, Ü., Altındal, A., Bulut, M., Bekaroğlu, Ö., 2005. 'Synthesis and characterization of a new trans – 2,2' – azoquinoxaline bridged bisphthalocyanine', *Tetrahedron Letters*, **46**, 6057 -6061.
- [24]. Duruk, E.G., 2008. 'Periferale Sübstütü Çözünür Ftalosiyenler', *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [25]. Gürsoy, S., Cihan, A., Koçak, M.B., Bekaroğlu, Ö., 2001. 'Synthesis of New Metal-Free and Metal-Containing Phthalocyanines with Tertiary or Quaternary Amino Ethyl Substituents', *Monatsh. Chem. In press*, **132**(7), 813-819.

- [26]. Ukei, K., 1973. 'Lead Phthalocyanine' *Acta. Cryst.*, **29**, 2290-2292.
- [27]. Yecnika, Y., Yakushi, K., Ikemoto, L., Kuroda, H., 1982. "Structure of Lead Phthalocyanine (triclinic form)", *Acta Cryst.*, **38**, 776 – 770.
- [28]. Abramczyk, H., Szymczyk, I., 2004. 'Aggregation of phthalocyanine derivatives in liquid solutions and human blood' *Journal of Molecular Liquids*, **110**, 51–56.
- [29]. Nostrum, C.F., Picken, S.J., Schouten, A.J., Nolte, R.J., 1995. ' Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether- Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionelectronics ', *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9957-9965.
- [30]. Ağırtaş, M.S., 2007. 'Non-aggregating phthalocyanines with bulky 2,4-di-tertbutylphenoxy- substituents ' *Dyes and Pigments*, **74** , 490-493.
- [31]. Herrmann, G.F., Shortt, F., Sturdy, L.A., Thornton, S.R., Williams, A.L., 1998. 'Methods of Organic Chemistry', Vol. E **9** d, , 717-833, New York.
- [32]. Kobayashi, T., Isoda, S., 1993. 'Lattice Images and Molecular Images of Organic Materials'', *J. Mat. Chem*, **3**, 1-14.
- [33]. Cook, M.J., Dunn, A.J., Howe, S.D., Thompson, A.J., Harrison, K.J., 1988. 'Oktaalkoxyphthalocyanine and Naphthalocyanine Dervatives: Dyes with Q-Band Absorption in the Far Red or Near-Infrared', *J. Chem. Soc.* **1**, 2453-2458.
- [34]. Leznoff, C.C., and Hall, T.W., 1982. The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support, *Tetrahedron Letters*, **23**, 3023-3026.
- [35]. M. Brewis, G.J. Clarkson, P. Humberstone, S. Makhseed and N.B. Mckeown, 1998. 'The synthesis of some phthalocyanines and naphthalocyanines derived from sterically hindered phenols', *Chem. Eur. J.*, **4**, 1633
- [36]. Herrmann, G.F., Shortt, F., Sturdy, L.A., Thornton, S.R., Williams, A.L., 1998. 'Methods of Organic Chemistry', Vol. E **9** d, 717-833, New York .
- [37]. Salan, Ü., Altındal, A., Bulut, M., Bekaroglu, Ö., 2005. 'Synthesis and charocterization of a new trans – 2,2' – azoquinoxaline bridged bisphthalocyanine.' ,*Tetrahedron Letters*, **46**, 6057 -6061.
- [38]. Aksu., F., 2007. 'Kumarin Halkası İçeren Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu', *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ

- [39]. Schlotho, N., Nyokong, T., Zagal, J.H., Bediovi, F., 2006, 'Electrocatalysis of Oxidation of 2-Mercaptoethanol, L-Cysteine and Reduced Glutathione by Adsorbed and Electrodeposited Cobalt Tetra Phenoxypyrrole and Tetra Ethoxythiophene Substitued Phthalocyanines', Rhodes University, South Africa
- [40]. Şener, M.K., Koçak, M., Cihan, A., 2005, 'Hacimli Esterik Süstitüentler İçeren Ftalosiyaninler', İstanbul Teknik Üniversitesi , Fen-Edebiyat Fakültesi, İstanbul
- [41]. Dabak, S., 1996, 'Yarı Simetrik Ftalosiyanin ve Komplekslerinin Sentezi', *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [42]. Bayar, Ş., 2009. 'Hacimli Aromatik Gruplar İçeren Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu ', Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [43]. Gregory, P., 2000. 'Industrial applications of phthalocyanines', *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 432-437.
- [44]. Cronshaw, C. J. T., 1942, 'Les Phthalocyanines', *Endeavour*, **1**,79-89.
- [45]. McKeown. N. B., 1998. 'Phthalocyanine Materials Synthesis', Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge
- [46]. Özkaya, A.R., Hamuryudan, E., Bayır, Z.A., Bekaroğlu, Ö., 2000. 'Electrochemical Properties of Octakis (Hydroxy Ethylthio)-Substituted Phthalocyanines', *J. Porphyr Phthalocya*, **4**, 689-697
- [47]. Yılmaz, İ., Bekaroğlu, Ö., 1996. 'Synthesis and Characterization of Nevel Phthalocyanines with Four 16-Membered Diazodithia Macrocycles', *Chem. Ber.*, **129**, 967-971
- [48]. Moser, F.H., Thomas, A.L., 1983. 'The Phthalocyanine, Manufacture and Applications, **11**,CRC, Boca Raton, Florida,

ÖZGEÇMİŞ

Aliye Aylin KÖKÇİN 1987 yılında Elazığ'da doğdum. 2003 yılında Ceyhan Lisesinden mezun oldum. 2004 yılında Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim dalında lisans eğitimime başladım. 2008 yılında lisans programından mezun oldum. 2009 yılı Şubat ayında F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programında Tezli Yüksek Lisans programına kesin kayıt yaptırdım. 2010 yılında Adana Valiliği İl Sosyal Etüt ve Proje Müdürlüğü emrine atandım. Halen Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü, Organik Kimya Programında Tezli Yüksek Lisans programında çalışmalarına devam etmekteyim.