

**FARKLI POLİMERİK BİRİMLER İÇEREN
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, ÇEŞİTLİ
FİZİKSEL VE KİMYASAL
ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**



**2019
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

Nagihan AYDIN

**FARKLI POLİMERİK BİRİMLER İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, ÇEŞİTLİ FİZİKSEL VE KİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Nagihan AYDIN

**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Eylül 2019**

Nagihan AYDIN tarafından hazırlanan “FARKLI POLİMERİK BİRİMLER İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ÇEŞİTLİ FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem KADI
Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı



Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 27/09/2019

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Dr. Öğr. Üyesi Murat MISIR (AEÜ)



Üye : Dr. Öğr. Üyesi A.Elif BÖYÜKBAYRAM (KBÜ)



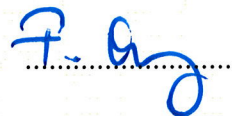
Üye : Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem KADI (KBÜ)



...../...../2019

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Filiz ERSÖZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdür V.





“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Nagihan AYDIN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FARKLI POLİMERİK BİRİMLER İÇEREN YENİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ÇEŞİTLİ FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Nagihan AYDIN

**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Tez Danışmanı:

Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem KADI

Eylül 2019, 67 sayfa

Bu çalışmada, hidroksil uçlu başlangıç bileşikleri ile ϵ -kaprolakton halka açılması polimerizasyonuna uğratılmıştır. Elde edilen hidroksil uçlu poli(ϵ -kaprolakton) türevleri, 4-nitroftalonitril ile reaksiyona sokularak yeni polimer bağlı ftalonitril türevleri hazırlanmıştır. Bu polimer bağlı ftalonitril türevlerinden çıkılarak çözünür nitelikte ve agregasyon eğilimi düşük, yan zincirlerinde polimer ihtiva eden yeni ftalosiyanın türevleri hazırlanmıştır. Elde edilen polimerik birimli ftalosiyanınların, agregasyon özellikleri, termal davranışları ve çeşitli metalleri bağlayabilme özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu, FTIR, NMR, UV-Vis, kütle, elementel analiz gibi spektroskopik yöntemler ile yapılmıştır.

Yaptığımız literatür araştırmasına göre, polimerik birime bağlı ftalonitril türevlerinden ftalosiyanın sentezine ilişkin çok az çalışma bulunmakta ve bu çalışmaların da çoğunda genellikle AAAB tipinde ftalosiyanın türevleri hazırlanmıştır. Bu kapsamlı proje ile, geniş uygulama alanı olan çözünür ve yan zincirinde polimerik birimler içeren BBBB tipinde ftalosiyanınlar sentezlenmiştir.

Anahtar Sözcükler : 4- nitroftalonitril, ϵ -kaprolakton, polimerik ftalosiyanınlar, halka açılması polimerizasyonu, karakterizasyon.

Bilim Kodu : 201.1.117



ABSTRACT

M. Sc. Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW PHTHALOCYANINES WITH DIFFERENT POLYMERIC UNITS

Nagihan AYDIN

Karabük University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Thesis Advisor:

Assist. Prof. Dr. Çiğdem KADI

September 2019, 67 pages

In this study, ϵ -caprolactone was subjected to ring opening polymerization with hydroxyl-terminated starting compounds. The resulting hydroxyl-terminated poly (ϵ -caprolactone) derivatives, were reacted with 4-nitrophthalonitrile to form new polymer bound phthalonitrile derivatives. New polymeric phthalocyanine derivatives were prepared by dissolving this polymer bound phthalonitrile derivatives and containing polymer in their side chains with low tendency to aggregate. Aggregation properties, thermal behaviors and bonding properties of resulting polymeric unit phthalocyanines were investigated. Characterization of the synthesized compounds have been done by spectroscopic methods such as FTIR, NMR, UV-Vis, mass and elemental analysis and so on.

According to our literature research, there are very few studies devoted to synthesis of phthalocyanine from phthalonitrile derivatives bound to a polymeric unit. Generally, in most of these studies AAAB type phthalocyanine derivatives, have been prepared. With this comprehensive project, BBBB type phthalocyanines containing polymeric units in large-scale side chains have been synthesized and they have a wide range of applications.

Key Words : 4-nitrophthalonitrile, ϵ -caprolactone, polymeric phthalocyanines, ring opening polymerization, characterization.

Science Code : 201.1.117



TEŞEKKÜR

Bu tezin planlanıp, araştırılmasında, yrtlmesinde ve meydana getirilmesinde desteğini hi bir zaman benden esirgemeyen, stn bilgi ve tecrbelerinden yararlandığım, yapmış olduğu yönlendirmelerle ve bilgi aktarımlarıyla çalışmamın bilimsel temellere dayanmasını sağlayan saygıdeğer hocam Dr.ğretim yesi ığdem KADI ve Prof. Dr. Ahmet BİLGİN'e ve tüm tez çalışması boyunca deneylerin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen, beni hep doğruya yönlendiren Kocaeli Üniversitesi Eğitim Fakültesi araştırma görevlisi ığdem YAğCI'ya ve tez yazım aşamasında destek veren değerli hocam Murat MISIR'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Bu alışmayı KB-BAP-16/1-YL-102 BAP numaralı proje kapsamında finansal olarak destekleyen Karabük Üniversitesi Rektörlüğüne ve Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) yönetimi koordinatörlüğü çalışanlarına teşekkür ederim.

Her daim desteğini esirgemeyen ve beni motive eden sevgili eşim ağrı Barış Aydın'a ve aileme her zaman destekçim oldukları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	5
MAKROSİKLIK BİLEŞİKLER VE GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ.....	5
2.1. MAKROSİKLIK BİLEŞİKLER	5
2.2. MAKROSİKLIK BİLEŞİKLERİN SENTEZİ.....	8
2.2.1. Seyreltik Çalışma Yöntemi (High Dilution).....	9
2.2.2. Template Etki (Kalıp Etkisi).....	10
2.2.3. Polimerlerin Parçalanması	12
BÖLÜM 3	13
FTALOSİYANİNLER	13
3.1. FTALOSİYANİNLER HAKKINDA GENEL BİLGİ.....	13
3.2. FTALOSİYANİNLERDE ADLANDIRMA	17
3.3. FTALOSİYANİNLERDE GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ.....	18
3.3.1. Ftalonitril Türevleri Üzerinden Sentezleme	19
3.3.2. Ftalimid Türevleri Üzerinden Sentezleme.....	20

3.3.3. Ftalik Asit Türevleri Üzerinden Sentezleme	20
3.3.4. 1,2-Dibromobenzen Türevleri Üzerinden Sentezleme	21
3.3.5. 2-Siyanobenzamid Türevleri Üzerinden Sentezleme	21
3.3.6. 1,3 Diminoizoindolin Türevleri Üzerinden Sentezleme.....	22
3.3.7. Metallsiz Ftalosiyanın Sentezi	22
3.3.8. Metalli Ftalosiyanın Sentezi	22
3.3.9. Süstitüte Ftalosiyanın Sentezi.....	23
3.3.10. Mikrodalga Yöntemiyle Ftalosiyanın Sentezi	23
3.4. FTALOSİYANİNLERİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ ...	24
3.5. FTALOSİYANİNLERİN AGREGASYON ÖZELLİKLERİ.....	26
3.6. FTALOSİYANİNLERİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ.....	27
3.6.1. Infrared (IR) Spektroskopisi	27
3.6.2. Ultraviyole (UV) Spektroskopisi	28
3.6.3. ¹ H -NMR Spektrumları.....	31
3.6.4. Kütle Spektrumları.....	32
3.7. FTALOSİYANİNLERİ SAFLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ	32
3.8. FTALOSİYANİNLERİN KULLANIM ALANLARI	33
3.8.1. Boya ve Pigment.....	34
3.8.2. Katalizör Olarak Kullanımı	34
3.8.3. Optik Veri Depolama Alanındaki Kullanımı.....	35
3.8.4. Elektrokromik Görüntüleme Alanındaki Kullanımı.....	36
3.8.5. Sıvı Kristal Olarak Kullanımı	36
3.9. FTALOSİYANİN TÜRLERİ.....	37
3.9.1. Subftalosiyanınlar (SubPc) ve Süperftalosiyanınlar.....	37
3.9.2. Çözünebilir Ftalosiyanın.....	38
3.9.3. Polimerik Ftalosiyanınlar	39
3.9.3.1. A Tipi Polimerler	39
3.9.3.2. B Tipi Polimerler	39
3.9.3.3. C Tipi Polimerler	39
3.9.3.4. D Tipi Polimerler	40
3.9.3.5. E Tipi Polimerler.....	40
3.9.3.6. Ağ Yapılı Polimerler.....	40

	<u>Sayfa</u>
3.9.3.7. Ana Zincir Ftalosiyenin Polimerleri	41
3.9.3.8. Yan Zincir Ftalosiyenin Polimerleri	41
3.9.4. Eksenel Süstitüe Ftalosiyeninler	41
3.9.5. Makrohalkalı Ftalosiyeninler	42
3.9.6. Asimetrik Ftalosiyeninler	42
3.9.7. Naftaftalosiyeninler	43
3.9.8. Dimerik Ftalosiyeninler	43
3.10 Halka Açılma Polimerizasyonu	44
BÖLÜM 4	45
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
4.1. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ	45
4.1.1. 2-(Benziltio)etanol Sentezi (1)	45
4.1.2. 2-(Benziltio)Etoksi Poli (ϵ -Kapro lakton) Sentezi (2)	45
4.1.3. 2-(Benziltioetoksi) Poli (ϵ -Kapro lakton) Ftalonitril Sentezi (3)	47
4.2. FTALOSİYANİN SENTEZLERİ	47
4.2.1. ZnPc Sentezi	47
4.2.2. CuPc Sentezi	47
4.2.3. NiPc Sentezi	48
4.2.4. CoPc Sentezi	48
4.2.5. H ₂ Pc Sentezi	48
BÖLÜM 5	49
DENEYSEL BULGULAR	49
BÖLÜM 6	58
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	58
KAYNAKLAR	60
ÖZGEÇMİŞ	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Makrosiklik Bileşikler	5
Şekil 2.2. Sentezlenen ilk makrosiklik bileşik	7
Şekil 2.3. Thompson ve Busch tarafından sentezlenen makrosiklik bileşik	7
Şekil 2.4. Genel olarak makrosiklik yapının oluşumu	8
Şekil 2.5. Diaza[18]crown-6 bileşiğinin seyreltik ortamda sentezi	9
Şekil 2.6. Seyreltik çalışma yöntemi ile makrosiklik sentezi.....	10
Şekil 2.7. Template etki ile aynı birimlerden halka oluşumu	11
Şekil 2.8. Template etki ile farklı birimlerden halka oluşumu.....	12
Şekil 2.9. Doğrusal polimerlerden halkalı yapıların elde edilmesi	12
Şekil 3.1. Ftalimitten metallsiz Pc Eldesi.....	13
Şekil 3.2. Çeşitli o-Dinitril Türevlerinden Bakır Pc Sentezi.....	14
Şekil 3.3. Metallsiz ftalosiyanın (H ₂ Pc) ve Metalli Ftalosiyanın (MPc).....	15
Şekil 3.4. Ftalosiyanınların porfirin ile ilişkisi.....	16
Şekil 3.5. Ftalosiyanınların adlandırma şeması.....	18
Şekil 3.6. Ftalonitril Türevleri Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi	19
Şekil 3.7. Ftalimid Türevleri Üzerinden Ftalosiyanın sentezi.....	20
Şekil 3.8. Ftalik asit üzerinden ftalosiyanın eldesi.....	21
Şekil 3.9. 1,3 Diiminoizoindolin türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi.....	22
Şekil 3.10. Metalli (MPc) ve metallsiz (H ₂ Pc) ftalosiyanın için Uv-Vis spektrum örneği	30
Şekil 3.11. (a) Metalli, (b) Metallsiz ftalosiyanın bileşiklerinin Q bandlarının şematik enerji seviyeleri.....	31
Şekil 3.12. Süperftalosiyanın sentezi	38
Şekil 4.1. Çeşitli metallerle polimerik ftalosiyanınların sentezi.....	46
Şekil 5.1. (a) 2- (benziltiyo) etanol (1) bileşiği, (b) 2-(benziltio)etoksi poli-(ε- kaprolakton) (2) makromonomeri, (c) 2-(Benziltioetoksi)Poli(ε- Kapolakton) Ftalonitril (3) nolu ve (d) ZnPc bileşiklerinin FT-IR spektrumu.....	50

	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.2. (2) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu	51
Şekil 5.3. (2) bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu	52
Şekil 5.4. (3) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.....	53
Şekil 5.5. ZnPc'nin H_2SO_4 ve piridin içerisindeki UV-Vis spektrumları	54
Şekil 5.6. CoPc, CuPc ve NiPc'nin H_2SO_4 içerisindeki UV-Vis spektrumları.....	55
Şekil 5.7. 0.1 M AgNO_3 ilavesi ile birlikte ZnPc (5) bileşiğinin ait UV-Vis spektrumlarında gözlenen değişiklikler.....	56



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 5.1. Benziltiyooetoksi polikaprolakton içeren fitalosiyaninlerin UV/Vis spektrumlarının dalga boyu ve absorsiyon katsayıları.....	56
---	----



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Å	: Angström
A	: Absorbans
Atm	: Atmosfer
°C	: Derece Santigrat
T _k	: Kritik Sıcaklık
G	: Gram
M	: Molarite
mmol	: Milimol
mL	: Mililitre
µL	: Mikrolitre
Nm	: Nanometre
Ppm	: Parts per million
e.n	: Erime Noktası
Al ₂ O ₃	: Alüminyum oksit
Ag	: Gümüş
Al	: Alüminyum
Ar	: Argon
Au	: Altın
Cu	: Bakır
H ₂	: Hidrojen
He	: Helyum
Ni	: Nikel
Pc	: Ftalosiyenin
N ₂	: Azot (gaz)

CHCl ₃	: Kloroform
CH ₃ OH	: Metanol
H ₂ O ₂	: Hidrojen Peroksit
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
H ₂ SO ₄	: Sülfürük Asit
HCl	: Hidroklorik asit
HNO ₃	: Nitrik Asit
K ₂ CO ₃	: Potasyum Karbonat
KBr	: Potasyum Bromür
m- CPBA	: m-Kloroperoksibenzoik Asit
MeOH	: Metanol
MeONa	: Sodyum Metoksit
MgSO ₄	: Magnezyum Sülfat
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
Na ₂ SO ₄	: Sodyum Sülfat
NaHCO ₃	: Sodyum Bikarbonat
NH ₃	: Amonyak
P ₂ O ₅	: Difosfor Pentaoksit
SiO ₂	: Silisyum Dioksit
THF	: Tetrahidrofuran
Zn(CH ₃ O) ₂	: Çinko Asetat
ZnPc	: Çinko Ftalosiyenin
(NO) _x	: Azotoksit
DBU	: 1,8-Diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMAE	: 2-(dimetilamino)etanol
DMF	: N,N-dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit

KISALTMALAR

^{13}C -NMR	: Karbon-13- Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
^1H -NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
$[\text{M}]^+$: Moleküler İyon Piki
İTK	: İnce Tabaka Kromatografisi
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür Bölge Spektroskopisi
FT-IR	: Fouirer Transform Infrared Spektroskopisi
MS	: Kütle Spektroskopisi
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
MW	: Mikrodalga

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Ftalosiyanimler yüksek konjugasyonlu 18π elektronuna sahip, 8'i karbon ve 8'i azottan oluşan 16 üyeli makrosiklik bileşiklerdir. Ftalosiyanimler hemoglobin, klorofil a ve B₁₂ vitamini gibi, pofirinlerle yapısal olarak benzerlik gösteren tabiatta serbest halde bulunmayan bileşiklerdir. Ftalosiyanim (Pc) grubu bileşikleri, metalsiz ve metalli ftalosiyanim türevleri meydana getirmiştir. Molekülün merkezinde bulunan iki hidrojen atomunun, metaller, yarı metaller ve hatta fosfor gibi ametaller ile yer değiştirmesi sonucunda metalli ftalosiyanimler oluşur. Bazen metalli ftalosiyanimlerin aksiyal pozisyonlarında çeşitli Lewis bazları kullanılmaktadır. Ayrıca benzen halkalarındaki hidrojen atomlarının, çeşitli gruplarla yer değiştirmesi ile periferel süstitüent içeren çok sayıda ftalosiyanim üretilebilmektedir. Ftalosiyanimler; kimyasal sensör, elektrokromik madde, tıbbi uygulamalarda, fotodinamikterapide, katalizör olarak, sıvı kristal görüntüleyici uygulamalarında, moleküler metal ve iletken polimerler olarak çok çeşitli uygulama alanı olan moleküllerdir.

Molekül kütlesi düşük ftalosiyanimlere göre ilk kez 1950'li yıllarda sentezlenmiş olan polimerik ftalosiyanimlere ilişkin yapılan çalışma sayısı oldukça azdır. Polimerik ftalosiyanimler tetrakarbonitril monomerleri, diğer nitrilleri veya tetrakarboksilik asit türevleri ile metal tuzları veya metaller varlığında polisiklotetramerizasyon reaksiyonları sonucunda sentezlenirler. Polimerik ftalosiyanimler, çok geniş bir yüzey alanına sahip olmakla birlikte çok iyi termal özellikler gösteren bileşiklerdir. Bununla birlikte polimerik ftalosiyanimlerin iletkenlik özellikleri düşük molekül kütleli analog ftalosiyanimlerin iletkenliğinden daha fazladır.

Hemen hemen son 30 yılda gelişmeye başlayan polimer içeren ftalosiyanimler ile ilgili yapılan çalışmalar yeterli değildir. Polimer zincirleri ftalosiyanim birimlerinin

sıralanmasının ve düzenlenmesinin kontrolünde kullanılabilir. Polimer türleri makrohalkanın moleküler yapıya eklenme özelliğine göre network, ana zincir veya yan zincir polimerleri olarak adlandırılır. Yan zincir polimerlerinin sentezlenmesinde üç farklı yöntem tercih edilir:

- Daha önceden sentezlenen bir ftalosiyanın türevinin daha önceden hazırlanan bir
- polimere bağlanması
- Polimer bağlı bir ftalonitril türevinin siklotetramerizasyonu
- Ftalosiyanın içeren bir monomerin polimerizasyonudur.

Polimer bağlı ftalosiyanınların geliştirilmesine önem verilmesinin nedeni, geçiş metalleri içeren ftalosiyanınların (ör. FePc, MnPc ve CoPc) ham petrokimyasallar ve diğer birçok reaksiyonların endüstriyel ölçekteki tiyollerle aerobik oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmasının sağladığı yararlarıdır. Kofasiyal agregasyon metal merkezin perdelemesinden dolayı ftalosiyanın çekirdeğinin katalitik aktivitesini durdurur. Polimer destekli ftalosiyanınlar agregasyonu engeller ve katalizörün etkisinin artmasını sağlar. Benzer avantajlara sahip polimer-bazlı katalitik sistemler meydana getirmek için en çok tercih edilen yöntemlerden biri, bir ftalosiyanın türevini elektrostatik ya da metal-ligand etkileşimlerini merkeze alan non-kovalent bağ kullanarak bir polimer üzerine bağlamaktır.

Polimere bağlı ftalonitrilin ve çözücünde bulunan ftalonitrilin fazlasının siklotetramerleşmesi yöntemi sonucunda Pc fonksiyonellendirilmiş polimer yapılar sentezlenebilir. Siklotetramerleşme yöntemi gerçekte çözücüyle şişmiş çapraz bağlı polistiren boncuklar üzerindeki polimer destekli reaksiyonların kullanımıyla simetrik olmayan (AAAB) süstitüe ftalosiyanınların eldesi için Leznoff ve arkadaşlarının çalışmaları sonucunda ortaya çıkmıştır.

Son yıllarda Halka açılma polimerizasyonu, biyobozunur polimerlerin eldesinde en sık kullanılan kontrollü polimerizasyon yöntemlerinden biridir. Biyobozunur polimerler doğal ve yapay polimerler olarak iki sınıfa ayrılabilir. Doğada kontrollü ve istenilen hızda degradasyonu sağlamak amacıyla doğal polimerlere nazaran

sentetik polimerler tercih edilmektedir. Poli(α -hidroksi asitler), poli(α -amino asitler), polianhidritler, poli(ortoesterler), poli(kaprolakton) ve kopolimerleri, poli(hidroksibütirat) ve kopolimerleri sentetik biyobozunur polimerlere örnek olarak verilebilir. Lakton ve laktid esaslı poliesterler, hidroksikarboksilik asitlerin polikondenzasyonu ve halkalı esterlerin halka açılma polimerizasyonu ile yöntemle hazırlanabilirler. Poliester ailesinin bir üyesi olan poli(ϵ -kaprolakton) (PKL), hidroksil fonksiyonlu başlatıcılar ile metal alkoksit ve metal karboksilatlar gibi organometalik bileşiklerin katalizörlüğünde yaşayan tip halka açılması polimerizasyonları vermektedirler. PKL, erime sıcaklığı (T_m) yaklaşık 60°C civarındadır ve bu düşük erime sıcaklığı kompozit sistemleri için uygun olmasını sağlar. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) $\sim -60^\circ\text{C}$ olan biyobozunur bir polimerdir. Bunun yanında yarı kristalindir, hidrofobik karakterlidir, toksik değildir, tamamen degrede olabilir ve kolaylıkla proses edilebilir. Vücut ile göstermiş oldukları muhteşem uyum, bozunma sonucu oluşan ürünlerin zehirli olmaması ve istenilen mekanik özelliklerde ürün ortaya çıkarabilme özellikleri sayesinde, dikiş ipliği kaplamaları, ameliyat iplikleri, yara örtü malzemeleri, absorblanabilen medikal cihazlar, mikrogözenekli intravaskular stentler, damar nakilleri gibi uygulama alanlarına sahip olan PCL'nin ilaç salınım sistemleri için matriks olarak, kırılan kemiklerin iyileşmesi süresince katkı maddesi ve dental baskı tablaları uygulama alanları arasında sayılabilir.

Bu çalışmada hidroksil grubuna sahip başlangıç bileşikleri ile ϵ -kaprolakton'un halka açılması polimerizasyonuna uğratılmış ve elde edilen hidroksil uçlu poli(ϵ -kaprolakton) türevleri 4-nitroftalonitril veya 3-nitroftalonitril ile reaksiyona sokularak yeni polimer bağlı ftalonitril türevleri hazırlanmıştır. Bu yeni polimer bağlı ftalonitril türevlerinden çıkılarak yan zincirlerinde polimer ihtiva eden çözünür nitelikte ve agregasyon eğilimi düşük yeni ftalosiyanın türevleri hazırlanmıştır. Elde edilen polimerik birimler içeren ftalosiyanınların, agregasyon özellikleri, termal davranışları ve çeşitli metalleri bağlayabilme özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin FTIR, NMR, UV-Vis, kütle, elementel analiz gibi spektroskopik yöntemler ile karakterizasyonu yapılmıştır.

Yaptığımız literatür araştırmasına göre polimerik birime bağlı ftalonitril türevlerinden ftalosiyanın sentezine ilişkin çok az çalışma bulunmakta ve bu

Çalışmaların da çoğunda genellikle AAAB tipinde ftalosiyanin türevleri hazırlanmıştır. Bu kapsamlı proje ile geniş uygulama alanı olan çözünür nitelikte ve yan zincirinde polimerik birimler içeren BBBB tipinde ftalosiyaninler sentezlenerek niversite-sanayi işbirliğine de katkı sağlanacaktır.



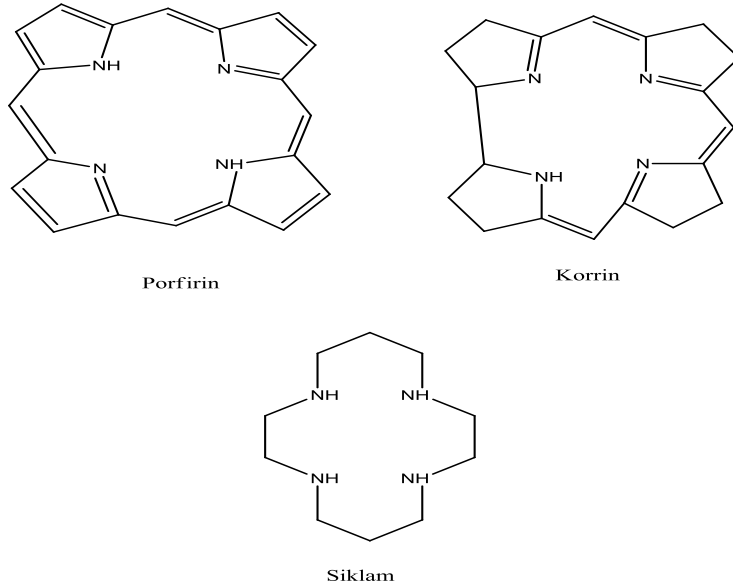
BÖLÜM 2

MAKROSİK LİK B İLEŞ İKLER VE SENTEZ YÖNTEMLER İ

2.1. MAKROSİK LİK B İLEŞ İKLER

En az dokuz üyeye sahip olan ve bu üyelerin en az üçü heteroatom olan halkalı bileşikler ‘makrosiklik bileşikler’ olarak adlandırılmaktadır. Makrosiklik bileşiklerin yapısına bakıldığında hidrofilik karakterli bir iç oyuktan ve dış kısmında hidrofobik karakterli esnek bir çerçeveden oluştuğu görülmektedir [1].

Makrosiklik bileşiklerin yapısında yer alan başlıca heteroatomlar oksijen, kükürt, azot ve fosfor atomlarıdır. Halkada yer alan heteroatomlar aynı cinsten olabileceği gibi farklı cinsten de olabilmektedir. Şekil 2.1’ de makrosiklik bileşikler yer almaktadır.



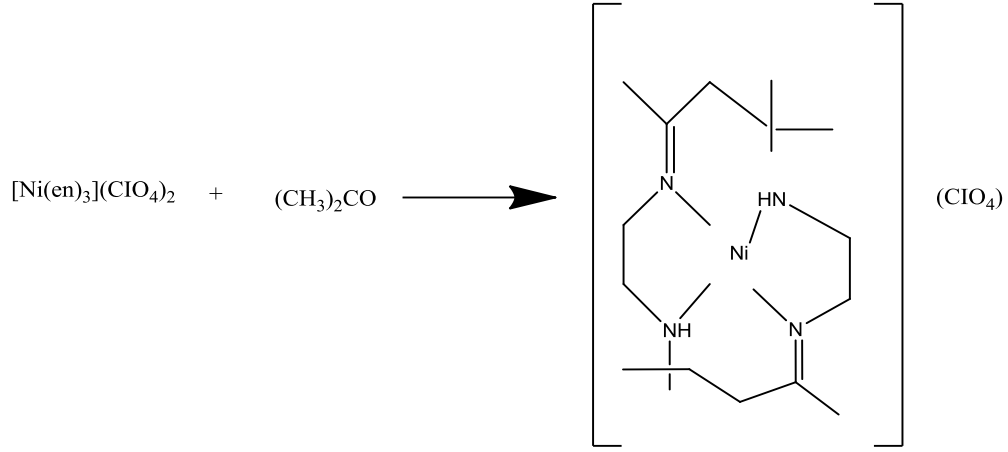
Şekil 2.1. Makrosiklik bileşikler.

Ftalosiyanimler, kriptandlar, kaliksarenler, porfirazinler, polieterler, politiyoeterler, poliaminler ve daha birçok bileşik grubu makrosiklik bileşik sınıfında yer alır. Makrosiklik yapılardan olan polieterler, politiyoeterler ve poliaminler çok ilginç ve farklı iyon bağlama özellikleri gösterirler. Özellikle polieterler alkali ve toprak alkali metal katyonlarına karşı kuvvetli affinite gösterirler. Bundan dolayı biyolojik sistemlerde iyon taşınması ile ilgili çalışmalarda iyon taşıyıcı molekül olarak kullanılırlar [2].

Makrosiklik bileşiklerin oluşumunda ortamda bulunan katyonların reaksiyon verimini büyük ölçüde etkilediği tespit edilmiştir. Düz zincir halindeki polieterik bileşiğin reaksiyon ortamında bulunan katyon ile kompleks oluşturarak reaksiyonun ikinci kademesinde halka kapanmasını sağlayan bu olaya “template etki” denilir. Template etkiye ‘kalıp’ veya ‘şablon’ da denilebilir. Böylece polimerleşmenin de önüne kısmen geçilmiş olur [3,4].

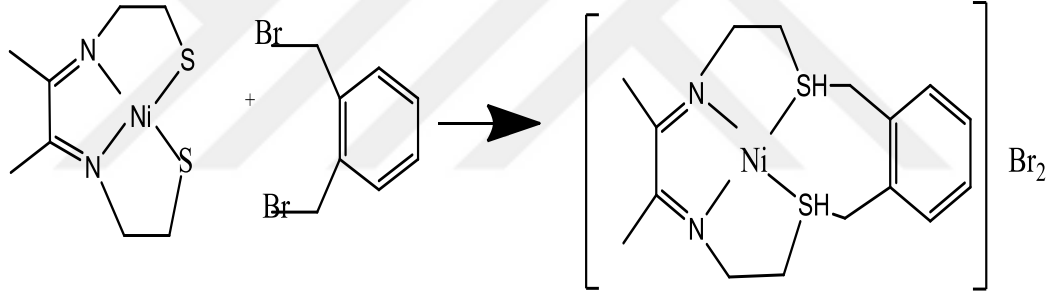
Makrosiklik bileşiklerin genel olarak sınıflandırılmaları, taşıdıkları heteroatomlara ve yapılarına göre şöyle yapılabilir. Yapısal olarak tek halka boşluğuna sahip bileşikler makrosiklik bileşikler, birden fazla halka boşluğuna sahip olan makrosiklik bileşikler ise makropolisiklik bileşikler olarak adlandırılırlar.

1960 öncesi yapılan çalışmalar, bilinçli bir şekilde makrosiklik ligandlar içeren bileşiklerin sentezlenmesine yönelik değildir. 1960’lı yılların başında ilk kez Curtis şekil 2.2’ de gösterilen yapıyı tris-etilendiaminik(II) perklorat ve aseton kullanarak sentezlemiştir [5]. Şekil 2.2’ de sentezlenen ilk makrosiklik bileşik yer almaktadır.



Şekil 2.2. Sentezlenen ilk makrosiklik bileşik.

Curtis ile aynı yıllarda Thompson ve Busch Şekil 2.3’de gösterilen reaksiyonu kullanarak yeni bir makrosiklik ligand sentezlemiştir.



Şekil 2.3. Thompson ve Busch tarafından sentezlenen makrosiklik bileşik.

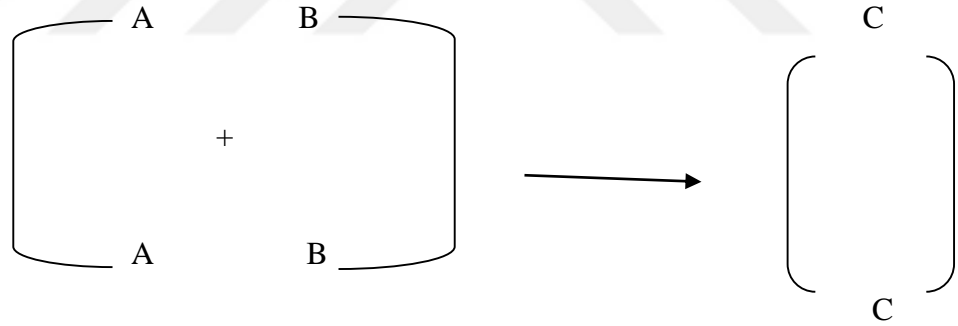
Porfirin, ftalosiyanimler, kriptandlar, rotaksenler, kaliksarenler, porfirazinler, podandlar, polieterler, politiyoeterler, poliaminler ve daha birçok bileşik grubu makrosiklik bileşikler sınıfında yer alır. Bu bileşikler çok ilginç ve farklı iyon bağlama özellikleri gösterirler. Özellikle polieterler (taç eterler) alkali ve toprak alkali metal katyonlarına karşı kuvvetli affinite gösterirler. Bu özelliklerinden dolayı biyolojik sistemlerde iyon taşınması ile ilgili çalışmalarda ‘iyon taşıyıcı molekül’ olarak kullanılırlar [6].

Makrosiklik bileşikler, alkali, toprak alkali veya geçiş metalleriyle koordinasyon bileşiği oluştururken ‘sert-sert, yumuşak-yumuşak etkileşimine göre şekil alırlar.

Makrosiklik halkada bulunan donör atomların sert ya da yumuşak olma durumuna bağlı olarak yine sert veya yumuşak asitler olan metal katyonları ile seçimli olarak etkileşimleri düşünülmektedir. Burada sözü edilen sertlik ifadesi, hem asit hem de bazlar için, çekirdek tarafından elektronları güçlü bir şekilde çekilen ve elektron göçü zor olan, bir başka tanımla polarlaşabilme yeteneği yüksek olmayan atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır. Yine aynı şekilde yumuşak ifadesi de çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan elektronları ve elektron transferi zor olan, polarlaşabilme yeteneği fazla olan atom, molekül veya iyonları belirtmektedir [7].

2.2. MAKROSİKLIK BİLEŞİKLERİN SENTEZİ

Makrosiklik bileşiklerin sentezinde en verimli yöntemin geliştirilmesi için pek çok çalışma yapılmıştır [8]. Genel olarak makrosiklik yapı, iki ucu aynı fonksiyonel grup (A) olan bir bileşik ile diğer bir difonksiyonel (B) bileşiğin reaksiyonu sonucu oluşur. Şekil 2.4 makrosiklik yapının oluşumunu genel olarak göstermektedir.



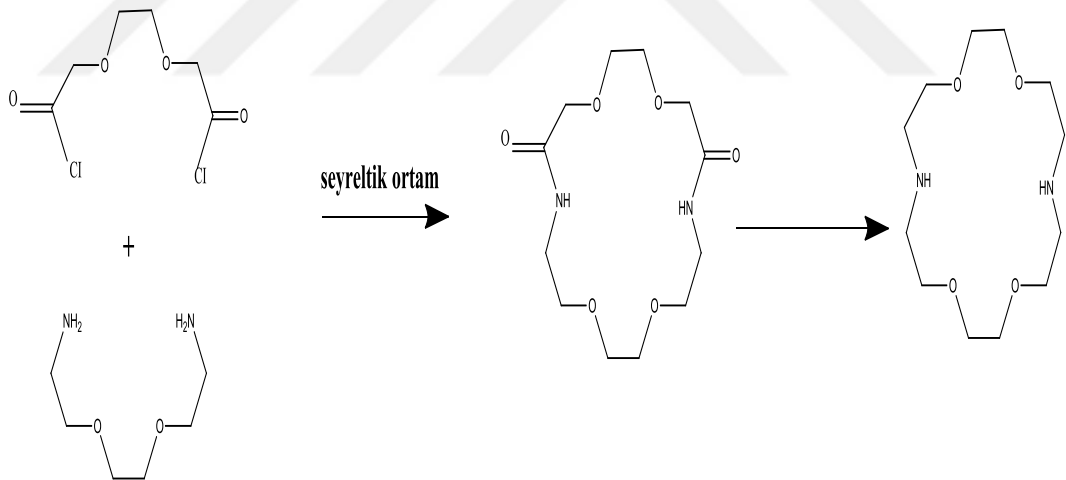
Şekil 2.4. Genel olarak makrosiklik yapının oluşumu.

Makrosiklik bileşiklerin sentezinde karşılaşılan temel güçlük reaksiyonun polimer oluşumu yönünde ilerlemesidir. Reaksiyonun istenilen halkalaşma yönünde ilerleyebilmesi için etkili olan faktörler:

- Zincir uzunluğu,
- Zinciri oluşturan atom veya grupların yapısı,
- Halka oluşumu reaksiyonlarının tipi ve uç gruplarının özellikleri,
- Deney tekniğidir.

2.2.1. Seyreltik Çalışma Yöntemi (High Dilution)

İlk kez 1912 yılında P. Ruggli tarafından siklik amidlerin sentezinde seyreltik çalışma yöntemi kullanılmıştır. Şekil 2.5 Diaza [18] crown-6 bileşiğinin seyreltik ortamda sentezini göstermektedir.

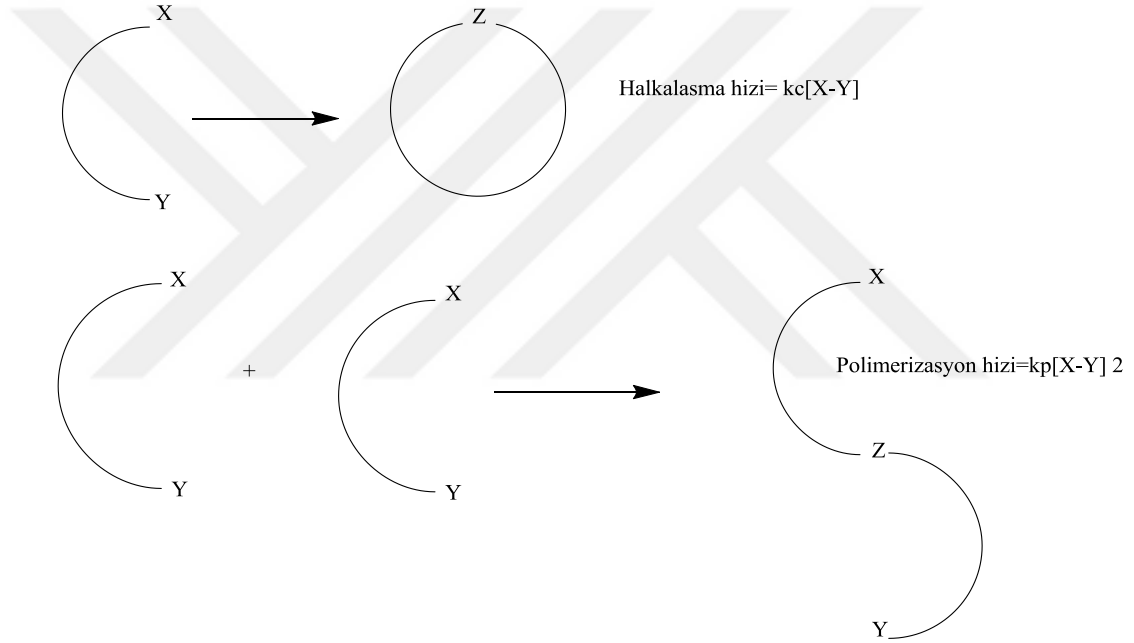


Şekil 2.5. Diaza [18] crown-6 bileşiğinin seyreltik ortamda sentezi.

Polimerik ürünlerin oluşumunun önüne geçilmek için sentezlenmek istenen ürünü verecek olan A ve B reaktifleri yavaş yavaş ve aynı hızda çok seyreltik ortama ilave edilir. Bu yöntemin dezavantajı minimum miktarda ürün sentezlemek için reaktör hacimlerinin büyük olması sebebiyle çok fazla miktarda çözücüye ihtiyaç duyulmasıdır.

Seyreltik çalışma ilkesinde reaksiyonun kinetik açıdan incelenmesi gereklidir. Molekül içi halka kapanma reaksiyonları birinci dereceden reaksiyonlardır ve reaksiyon hızı (r_c) konsantrasyonla orantılıdır. Moleküller arası kondenzasyon reaksiyonları ise ikinci dereceden reaksiyonlardır ve reaksiyon hızı (r_p) konsantrasyonun karesi ile orantılıdır.

Seyreltik ortamda çalışma molekül içi reaksiyonların oluşumu lehinedir. Bu metotla 10^{-2} - 10^{-3} M konsantrasyonlarda çalışılmaktadır [9]. Şekil 2.6 Seyreltik çalışma yöntemi ile makrosiklik sentezini göstermektedir.



Şekil 2.6. Seyreltik çalışma yöntemi ile makrosiklik sentezi.

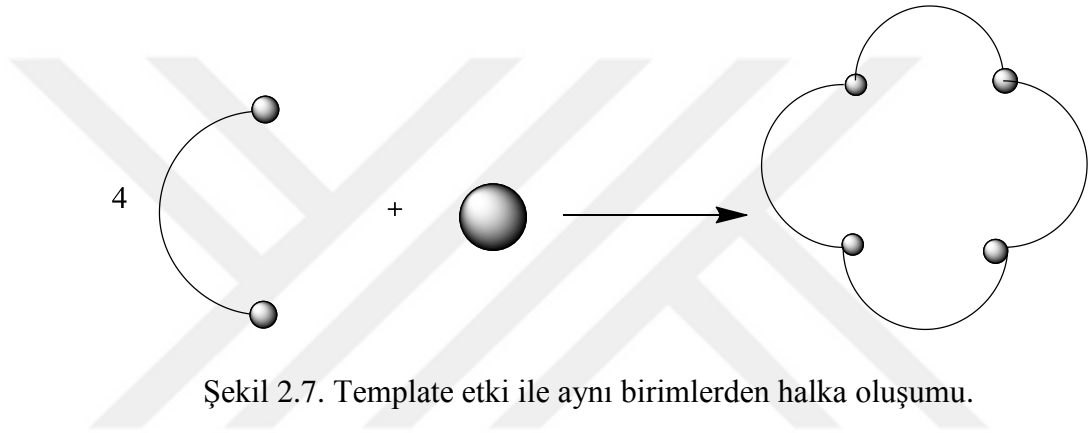
2.2.2. Template Etki (Kalıp Etkisi)

Seyreltik çalışma prensibi, küçük miktarlar için çok fazla miktarda çözücü kullanımını gerektirdiği için pek tercih edilen bir yöntem değildir. Bu nedenle bu yöntem alternatif bulmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonunda, metal iyonları ile kaynaşma tepkimeleri yapıldığı zaman, iki molekülün aktif uçlarının birbirine doğru hareket etmesi ve istenen reaksiyonun yapılabilmesinin zor olmadığını kanıtlamıştır. Polimer ve oligomer yapılarından

kaçınmak için metal iyonlarının istenilen yönlendirmeyi sağlayarak halkanın kapatılması işlemi ‘template etki’ olarak adlandırılır.

Template etkisi ile makrosiklik halka oluşumu genellikle iki şekilde yürür.

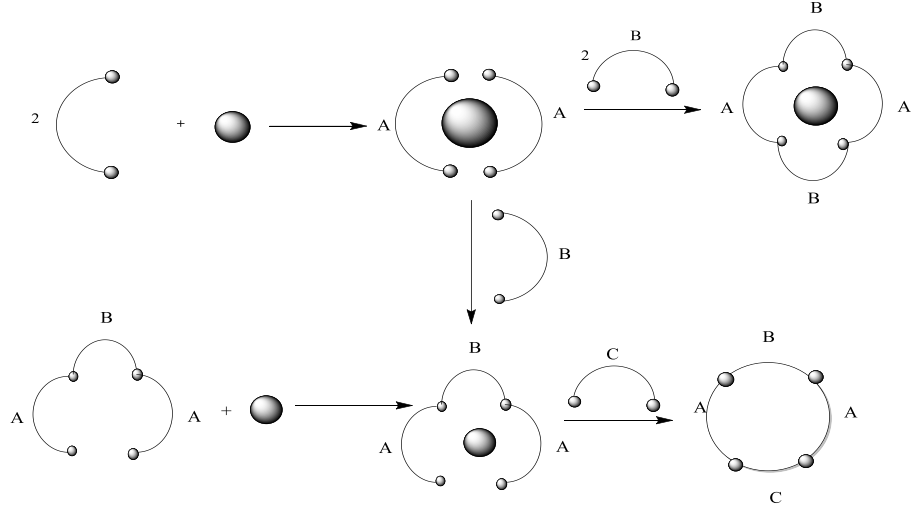
1. Moleküller metal etrafında, kendi aralarında bağ oluşturarak tek adımda makrosiklik yapıyı oluşturur. Şekil 2.7’de template etki ile aynı birimlerden halka oluşumu gösterilmiştir.
- 2.



3. Metal etrafında farklı yapıdaki birimler bir araya gelerek bir kaç basamakta makrosiklik bileşiği oluşturur. Uç grupların özelliklerine bağlı olarak çok sayıda sentez şekli gözlenebilir.

Template etki, makrosiklik bileşiklerin, moleküler düğümlerin (knots), iç içe geçmiş halkaların (katenanlar) sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Alkali metal iyonları, toprak alkali metal iyonları, geçiş metali ve lantanit katyonları template davranışı göstermektedir. İlk olarak Cs⁺ iyonu template etkisi göstermesi için siklik ürünlerin sentezlenmesinde kullanılmış ve buna sezyum etkisi denilmiştir [10].

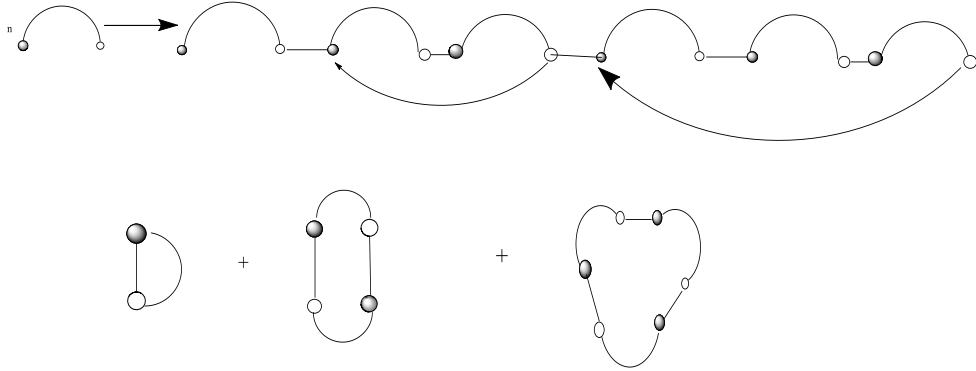
Şekil 2.8’de template etki ile farklı birimlerden halka oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Template etki ile farklı birimlerden halka oluşumu.

2.2.3. Polimerlerin Parçalanması

Bu metotta, doğrusal polimerlerden siklik ürünlerin oluşumu sağlanır. Bu şekilde monomerler, dimerler ve trimerler şeklinde halkalı yapılar oluşur. Şekil 2.9'da doğrusal polimerlerden halkalı yapıların elde edilmesi gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Doğrusal polimerlerden halkalı yapıların elde edilmesi.

Bu metod genellikle bir diasit ile diolün kondensasyonu ile elde edilen poliesterlerin depolimerizasyonu için uygulanmıştır. Bu şekilde pek çok polyester süksinik asit ile polimetilendiollerin ($\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$; $m=2-5$ ve $7-9$) depolimerizasyonu ile elde edilmiştir [11].

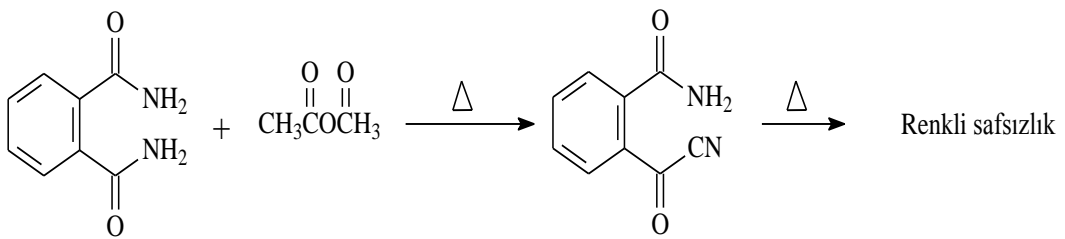
BÖLÜM 3

FTALOSİYANİNLER

3.1. FTALOSİYANİNLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

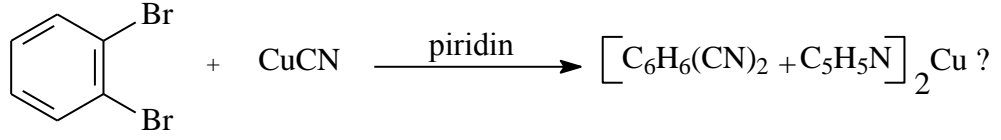
“Phthalocyanine” kelimesi “naphta (kaya yağı)” ve “cyanine (koyu mavi) kelimelerinin yunanca çevirilerinden oluşmuştur [12]. Ftalosiyanın sözcüğü ilk olarak 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde görev alan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metallsiz ve metalli ftalosiyanınlar ve bunların türevlerinden elde edilen organik bileşikler grubunu tanımlamada kullanılmıştır [13].

İlk olarak 1907 yılında Braun ve Tcherniac'in çalışmaları sonucu, South Metropolitan Gas Company (Londra)'de o-siyonobenzamid'in asetik asit ve ftalamid'den üretimi sırasında yan ürün olarak tesadüfen bulunmuşlardır [14]. Şekil 3.1'de Ftalimitten metallsiz Pc eldesi gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Ftalimitten metallsiz Pc eldesi.

1927'de Diesbach ve Von Der Wied'in Fribourg Üniversitesinde o-dibromobenzen ile CuCN (bakır(I)siyanür) piridin varlığında kaynatarak %23 verimle mavi renkli, kararlı bakır Pc elde edilmiştir. Ancak bu bileşiğin yapısı tam olarak aydınlatılamamıştır [15]. Şekil 3.2' de Çeşitli o-Dinitril türevlerinden bakır Pc sentezi gösterilmiştir.

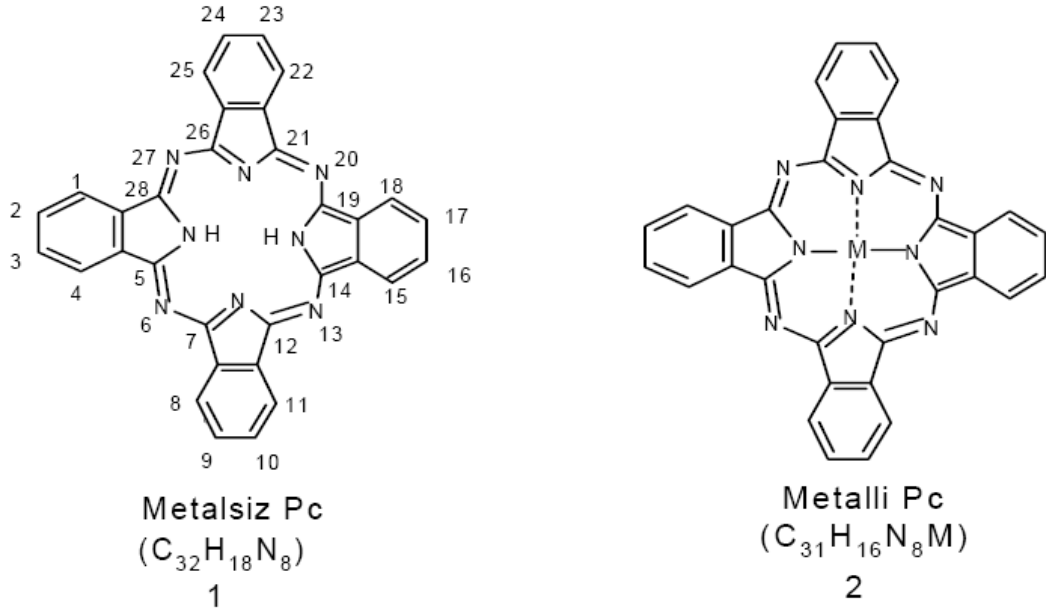


Şekil 3.2. Çeşitli o-Dinitril türevlerinden bakır Pc sentezi.

1928’de Scottish Dyes Ltd Şirketinin Grangemouth Fabrikasında Ftalikanhidrit ve amonyaktan endüstriyel yolla ftalimid sentezi sırasında, camla kaplanmış olan tepkime kabı ve borularından birinde cam kırılarak patlak olduğu ve tepkime sırasında mavi-yeşil katı ürün olduğu gözlemlenmiştir. (FePc) Şirket çalışanlarından olan Dandringe ve Dunsworth bu yeni maddeyi incelediler ve ilk incelemeler sonucu bu maddenin oldukça kararlı ve çözünmeyen bir pigment olduğunu saptamışlardır. 1929 yılında da maddenin özelliklerini ve hazırlanmasını içeren patent, İngiliz Patent Bürosu tarafından onaylanmıştır. İsmi ilk başlarda Scottish Dyes olarak adlandırılan bu ürünün patenti, Imperial Chemical Industries (ICI) tarafından 1928 yılında alınmıştır. ICI yetkilileri koyu renkli mavi maddenin kimliğini öğrenmek için çok istekli olduklarından bir örneğini Profesör Jocelyn F. Thorpe’ye Imperial College’e (Londra) göndermişlerdir [16].

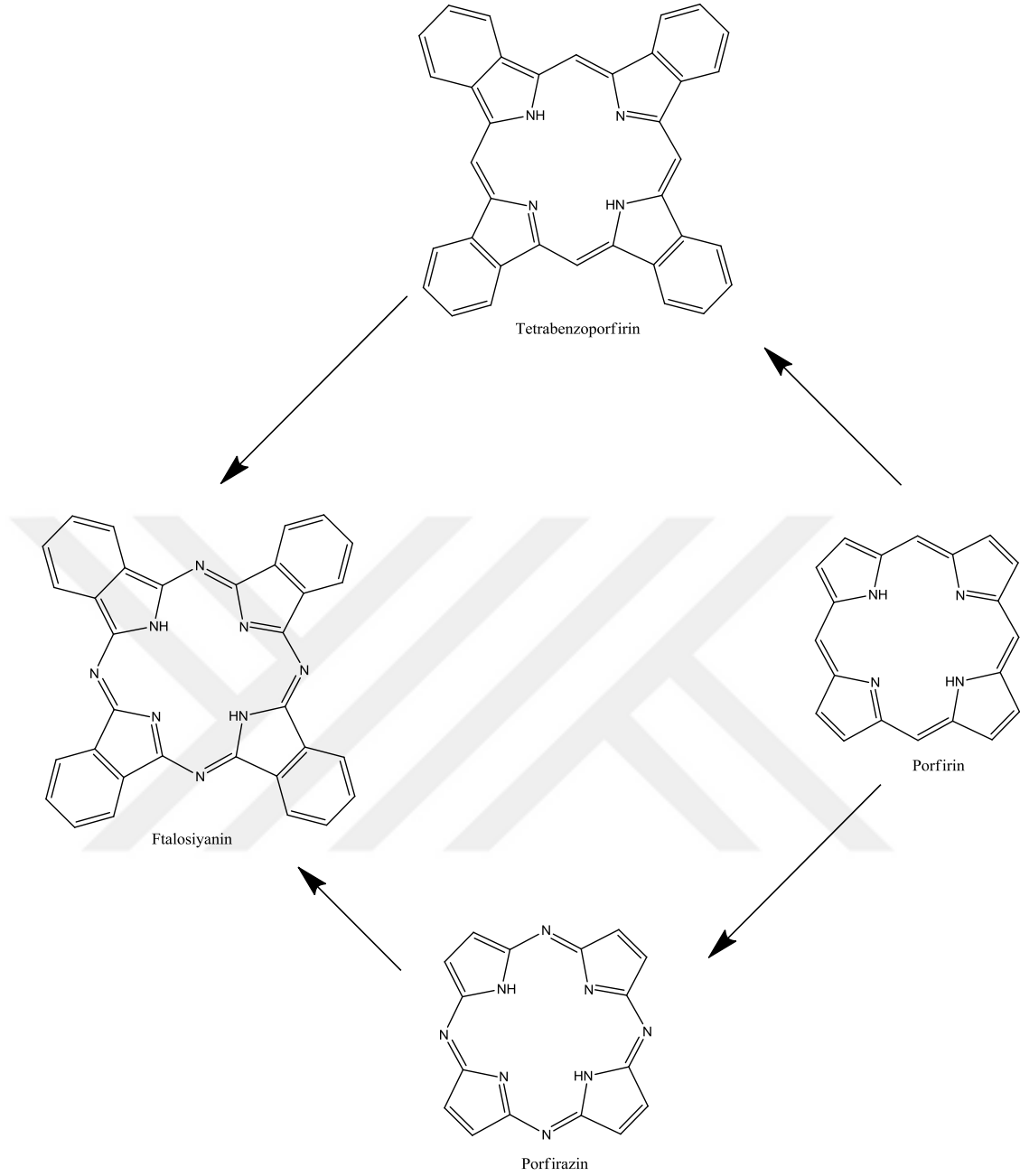
1935 yılında The New York Times’da ftalosiyanimler hakkında şunlar yazılmaktaydı: “Yüzyılın ilk mavi pigmenti keşfedildi”. ‘Monastral Fast Blue’ diye adlandırılan bu bileşik yüzyılın ilk keşfedilen boyarmaddesidir. Monastral Fast Blue bakır ftalosiyaniminin (CuPc) ticari ismidir [17].

Linstead’ın yaptığı çalışmalar ve Profesör J. Monteath Robertson ve arkadaşlarının X-ray difraksiyon tekniklerini kullanarak yaptıkları çalışmalar sonucunda ftalosiyanimlerin dört tane simetrik iminoisindol ünitesinden oluştuğu ve molekülün merkezinde metalin çapına bağlı olarak çeşitli metallerin bulunabileceğini tespit ettiler [17]. Şekil 3.3 Metalsiz ftalosiyanimin (H_2Pc) ve Metalli Ftalosiyanimin (MPc) göstermektedir.



Şekil 3.3. Metalsiz ftalosiyenin (H_2Pc) ve metalli ftalosiyenin (MPc).

Ftalosiyeninler yüksek konjugasyonlu 18π elektronuna sahip, 8'i karbon ve 8'i azottan oluşan makrosiklik bileşiklerdir. Doğada tek başına bulunmayan Ftalosiyeninlerin yapısı hemoglobin, klorofil a ve B_{12} vitamini gibi porfirinlerin yapısına benzerlik gösterir. Şekil 3.4 Ftalosiyeninlerin porfirin ile ilişkisini göstermektedir.



Şekil 3.4. Ftalosiyeninlerin porfirin ile ilişkisi.

Ftalosiyenin molekülünün yapısında merkez atomunun koordine kovalent bağlarla bağlı olması ayrıca molekülün yüksek derecede aromatiklik göstermesi pek fazla rastlanılmayan kararlılığın açıklanmasında önemli yer tutmuştur.

Ftalosiyeninler asitlere, alkalilere, neme, ısı, ışık ve çözücü türlerinin hepsine karşı oldukça karardır. Genellikle 500°C üzerinde sıcaklık etkisiyle eriyerek bozunurlar.

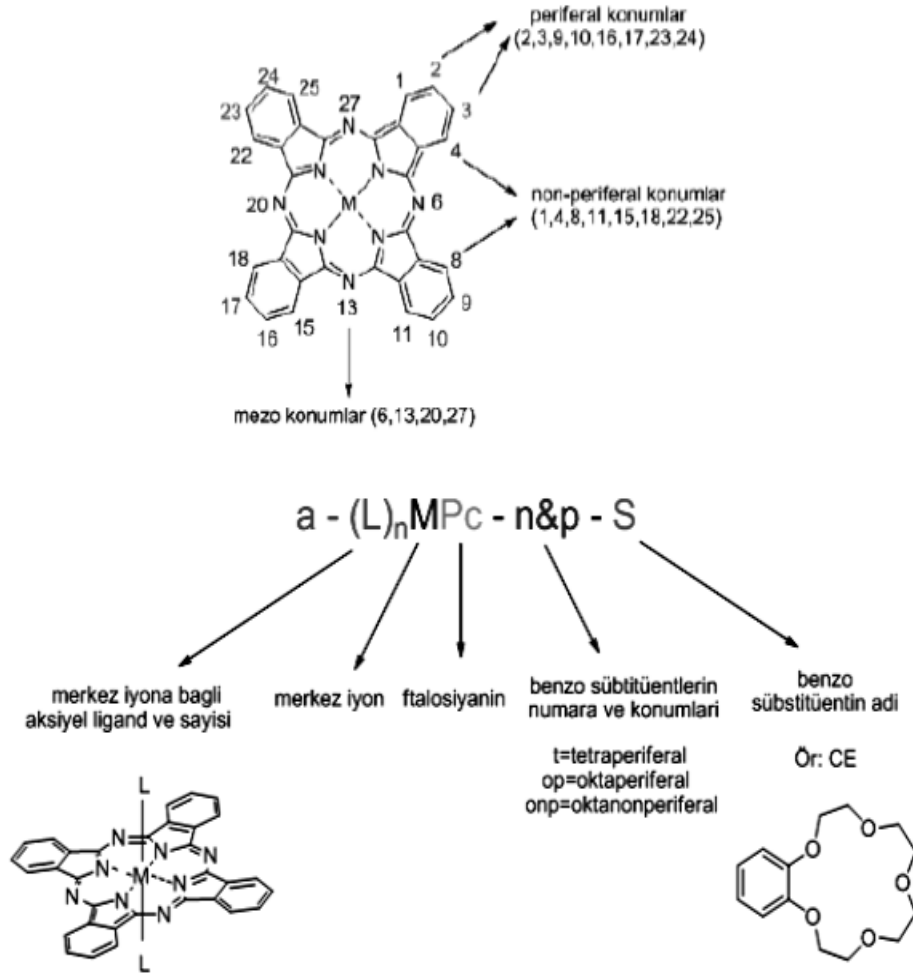
Günümüzde sentezlenmiş olan süstitüe gruplu ftalosiyanınlerin bozunma sıcaklıkları 150°C' ye kadar düşebilmektedir. Özellikle bakır ftalosiyanınler derişik H₂SO₄'te çözünlürler ve seyreltik H₂SO₄' te ise tekrar çökerler. İlk sentezlenen ftalosiyanınler organik çözücülerde ve suda çözünmemelerine rağmen günümüzde her türlü çözücüde çözünebilien süstitüe gruplu olanları sentezlenebilmiştir [18].

3.2. FTALOSİYANİNLERDE ADLANDIRMA

Klasik sistemlerdeki adlandırmalarda, ftalosiyanın merkezindeki metal katyondan sonra organik iskeletteki mevcut substitüentin adı ilave edilerek adlandırma yapılabilir.

IUPAC adlandırma sisteminin çok fazla uzatılmasını istememektedir. Ftalosiyanın halkası Şekil 3.5'deki gibi numaralandırma sistemi ile numaralandırılır. Bu makrosiklik sistemde dört benzene halkasına bağlanabilecek onaltı bölge bulunur. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 C atomları Periferal (dış, dışa ait) yerler diye adlandırılır. 1, 4, 8, 11, 15,18, 22, 25 C atomları ise Non-periferal (peripheral olmayan=np) yerler diye adlandırılır [19]. Şekil 14' de Ftalosiyanınlerin adlandırma şeması yer almaktadır.

Metalsiz ftalosiyanınler “serbest baz ftalosiyanın” “dihidrojenftalosiyanın”(H₂Pc) veya yalnızca “ftalosiyanın” (Pc) olarak adlandırılır. Merkezinde metal atomu koordine olmuş ftalosiyanınler ise “MPc” şeklinde katyon ftalosiyanıninden önce kullanılarak ifade edilirler (ZnPc gibi) [20].



Şekil 3.5. Ftalosiyaninlerin adlandırma şeması.

3.3. FTALOSİYANİNLERDE GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ

Ftalosiyanin bileşiklerindeki ilk keşiflerinden 1962 yılına kadar teknolojilerini ve bilimsel yönlerini içeren yeni gelişmeleri anlatan 1200 makale ve patent çalışmasının varlığı tespit edilmiştir. 1963-1975 yılları arasında ise ftalosiyaninlerle ilgili 3500 bilimsel makale ve patent çalışması ortaya konulmuştur. 1975-1987 yıllarında ise ftalosiyaninlerle ilgili 9000 makale ve patent olduğu görülmüştür [19].

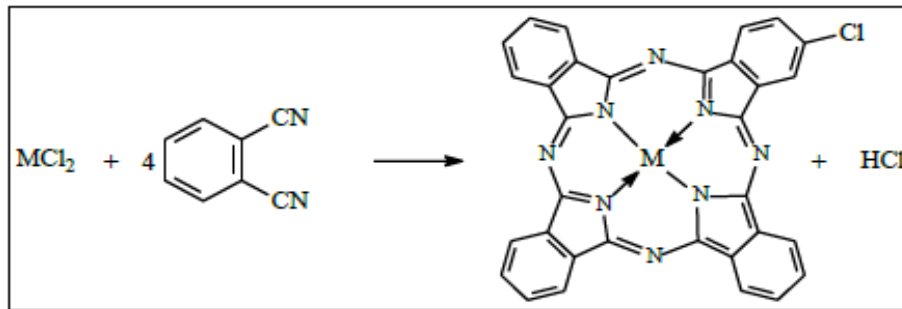
Kimyada istenilen bir maddenin sentez edilmesi oldukça önemlidir. Elde edilmek istenen madde birçok bilim dalı için önemli ise sentezide o kadar çok önem kazanır. Woodward klorofil a'yı sentezlerken çok basamaklı bir tepkimeler dizisiyle ve on yedi arkadaşının yardımı ile ancak sentezleyebilmiştir [20].

Ftalosiyenin sentezi, genellikle yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler içinde, ftalik anhidrit, ftalimid, o-siyanobenzamid, ftalonitril, izoindolindiimin veya 1,2-dibromo benzene türevleri kullanılarak tek adımlı bir reaksiyonla elde edilirler. Çözücü olarak genellikle n-pentanol, n-hekzanol, kinolin gibi kaynama noktası yüksek çözücüler kullanılmaktadır.

3.3.1. Ftalonitril Türevleri Üzerinden Sentezleme

Substituent içermeyen ftalosiyeninler, metal tuzları, metal koordinasyon bileşikleri, metaller ve alaşımlar ile ftalonitril'in erime noktasında sentezlenir. Bu sentezlerde, 1-kloronaftelen ve kinolin (bazikliğinden dolayı) gibi kaynama noktası yüksek olan çözücülerden faydalanılır [21].

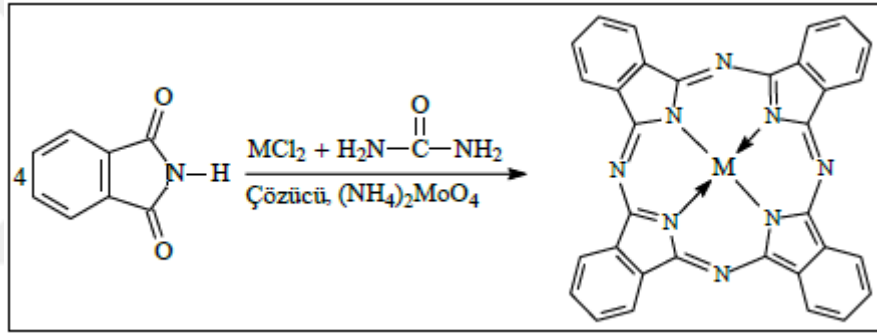
Başka bir alternative yöntem alkoller ve diğer protik çözücülerle 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) ve 1,5-diazabisiklo[4.3.0]-non-5-en kullanıldığı reaksiyondur. İki katlı lutesyum ftalosiyenin bu yöntemle üretilen ftalosiyanine örnek olarak gösterilebilir. Bu tepkime sırasında kullanılan dinitril türevi, Lu(OAc)₃.3H₂O, DBU ve n-hekzanol azot atmosferinde 170-175 °C' de 24 saat süre boyunca kaynamaya bırakılmıştır. Ardından birkaç saflaştırma işlemleri ile yeşil renkli iki katlı lutesyum ftalosiyenin bileşiği meydana gelmiştir [22]. Şekil 3.6'da Ftalonitril Türevleri Üzerinden Ftalosiyenin Eldesi gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Ftalonitril türevleri üzerinden ftalosiyenin eldesi.

3.3.2. Ftalimid Türevleri Üzerinden Sentezleme

Ftalimid türevi üzerinden ftalosiyanın sentezi esnasında yüksek sıcaklıklarda çeşitli metallere oksijenin metal-oksijen bağı oluşturması sebebiyle yaygın olarak kullanılan bir yöntem değildir [Derkacheva ve Luk'yanets 1980]. Ftalimid, üre ve PdCl_2 (1:4:14 mol oranlarında), $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ katalizörlüğünde nitrobenzen çözeltisinde yaklaşık 4 saat reflaks edilir. Tepkime sonucunda sonunda oluşan bileşik sırası ile propan-2-ol, %2-3' lük NaOH çözeltisi ve % 2-3'lük HCl çözeltisi ile banyo yaptırılır. Üretilen PdP, konsantre sülfirik asitle dört defa kristallendirme yöntemi ile saflaştırılır [23]. Şekil 3.7' de Ftalimid türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi gösterilmiştir.

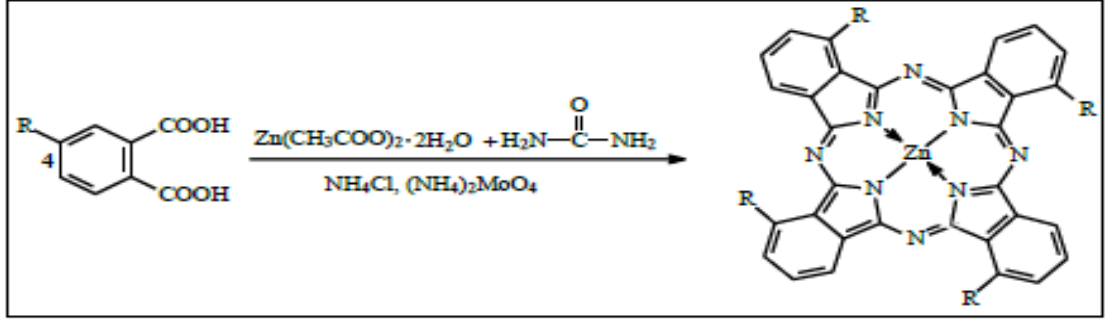


Şekil 3.7. Ftalimid türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi.

3.3.3. Ftalik Asit Türevleri Üzerinden Sentezleme

4-Süstitüe ftalik asit türevi, kobalt(II) sülfat hepta hidrat, üre, amonyum klorür ve amonyum molibdat(VI) nitrobenzene içerisinde 180°C 'de 6 saat ısıtma işlemi yapılır. Isıtma işleminin ardından oda sıcaklığına kadar soğutulup süzülür ve nitrobenzen tamamen maddeden uzaklaştırılana kadar metanol ile bir kaç kez yıkanma işlemi gerçekleştirilir. Yıkanma işlemi sonucunda kalan katı madde NaCl ile 1 M HCl çözeltisine eklenir ve bir süre ısıtılır. Isıtma işlemini takiben oda sıcaklığına getirilip soğumasını sağladıktan sonra süzme işlemi gerçekleştirilir. Katı kısım 0,1 M NaOH çözeltisinde 80°C 'de çözünmesi sağlandıktan sonra ve süzülür. Çözeltiye NaCl eklenerek 80°C ' de amonyak çözeltiden tamamen uzaklaşmaya

kadar ısıtma işlemi sürdürülür. Bu işlemlerin ard arda bir kaç kez tekrarlanması ile madde saflaştırılır. Benzer şekilde diğer metalo-ftalosiyanimler de bu yöntem ile üretilir [24]. Şekil 3.8’de Ftalik asit üzerinden ftalosiyanim eldesi verilmiştir.



Şekil 3.8. Ftalik asit üzerinden ftalosiyanim eldesi.

3.3.4. 1,2-Dibromobenzen Türevleri Üzerinden Sentezleme

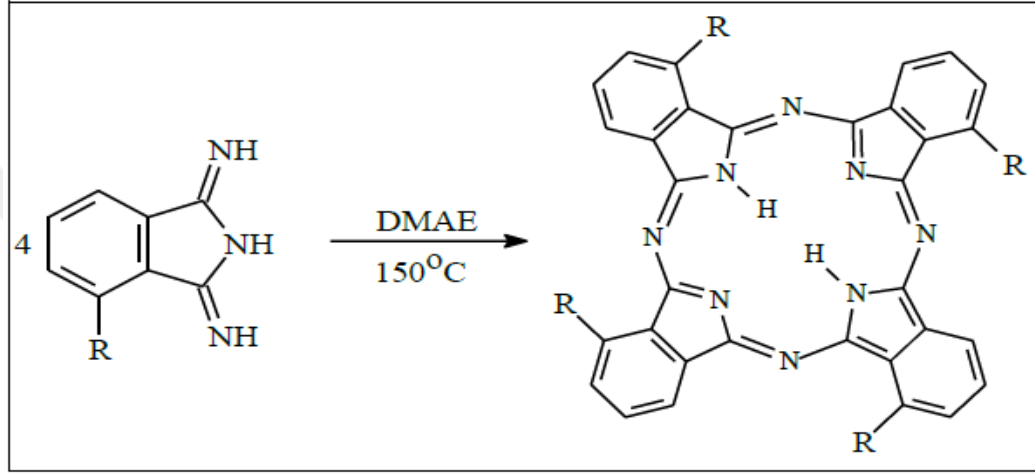
Dibromo benzen türevi, CuCN ve kuru tetrametilüre argon atmosferi altında 190 °C sıcaklıkta yaklaşık olarak 8 saat boyunca ısıtma işlemi yapılır. 8 saatin sonunda soğumaya bırakılır ve sonrasında etil alkol ile seyreltme yapılarak süzülür. Süzüntü sonucunda elde kalan katı kısım sırasıyla etilalkol ve NaCN çözeltisiyle bir kaç kez kaynatılır. Bu sayede tepkimeye girmeyen reaktantlar ortamdaki ayrıştırılır. Daha sonra da kolon kromatografisi kullanılarak madde saflaştırılır yeşil ürün oluşumu sağlanır [25].

3.3.5. 2-Siyonabenzamid Türevleri Üzerinden Sentezleme

Bir metal veya metal tuzu varlığında, 2-siyonabenzamidin çözelti içerisinde siklotetramerizasyonu ile substitüetnsiz metallsiz ftalosiyanimler hazırlanır. Aslında bu yöntem substitüe türevlerin sentezinde uygulanmamaktadır. Bu yöntemde 2-Siyonabenzamid bir metal ile 4 ile 6 saat arası 250°C'ye kadar ısıtılır. Ürün derişik Sodyum Hidroksit ile ısıtılarak ftalamid ve 2-Siyonabenzamiddan kurtarılır. Demir, nikel, kobalt, bakır, magnezyum ftalosiyanimler bu yöntem ile sentezlenmiştir [25]

3.3.6. 1,3 Diminoizoindolin Türevleri Üzerinden Sentezleme

Sodyum metoksit varlığında ftalonitrile amonyak gazı geçirilmesiyle elde edilen 1,3-Diminoizoindolinin siklotetramerizasyonu çoğunlukla DMAE içerisinde riflaks edilmesiyle gerçekleştirilir [26]. Şekil 3.9’da 1,3-Diiminoizoindolin türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi gösterilmiştir.



Şekil 3.9. 1,3-Diiminoizoindolin türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi.

3.3.7. Metallsiz Ftalosiyanın Sentezi

Metalli ve metallsiz ftalosiyanınlar temelde benzer şekildeki başlangıç maddeleri ile siklotetramerizasyonu ve metalin template etkisi ile kolaylıkla sentezlenebilir [18].

3.3.8. Metalli Ftalosiyanın Sentezi

Metalli ftalosiyanınlar ftalonitril veya diiminoisoindol türevleriyle siklotetramerizasyon yoluyla template etki olarak susuz metal tuzlarının kullanılmasıyla elde edilebilir [18].

3.3.9. Sübstitütle Ftalosiyenin Sentezi

Sübstitütle edilmemiş ftalosiyeninler derişik sülfirik asit hariç hemen hemen diğer çözücülerin hiç birinde çözünmeye uğramazlar. Çözünürlüklerini artırarak bu ftalosiyeninlerin fiziksel, kimyasal ve diğer birçok özelliklerini inceleyebilmek için farklı sübstitüentli ftalosiyeninlerin üretimi yapılır. Bu ftalosiyenin sentezi için en ideal yöntem başlangıç madde olan o-disübtütübenzen türevlerinin 3,4,5,6 pozisyonlarına mono, di, tri, tetra sübstitütle gruplar bağlayarak meydana getirmektir. 4,5-dikloroftalonitril ve 4-nitroftalonitril nükleofilik sübstitüsyon reaksiyon ile sübstitütle gruplar kazandırılarak ftalosiyenin sentezinde en fazla kullanılan iki başlangıç bileşimidir [26].

3.3.10. Mikrodalga Yöntemiyle Ftalosiyenin Sentezi

Son yıllarda ftalosiyenin bileşiklerinde farklı sentez yöntemleri geliştirmek için bir çok çalışmalar yapılmaktadır. Yeni ve farklı sentez yöntemlerin araştırılmasının amacı daha az zaman, maliyet ve enerji harcayarak daha verimli tepkimlerle ftalosiyenin elde etmektir. Bu yeni sentez yöntemlerinin başını Mikrodalga (MW) enerjisi kullanılarak gerçekleştirilen sentezler çeker. MW enerjisi 1980'li yılların sonuna doğru kimyasal tepkimelerde kullanılarak daha kısa sürede ve daha yüksek verimli reaksiyonlar meydana getirilir.

MW enerjisinin kullanıldığı yöntemle reaksiyonlar çözücüsüz ortamda gerçekleştirildiğinden oluşan ürünlerin saflaştırılma işlemi daha hızlı ve kolay bir şekilde gerçekleşir. Bu nedenle bu tip reaksiyonlar temiz kimya (Green Chemistry) sınıfına girmektedir. 2005 senesinde Aleksandra Burczyk ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, çözücüsü bulunmayan ortamda 1,2-ftalonitrilden ya da ftalik anhidrit ve üreden CuPc sentezi, 15 dk'da %20 verimle gerçekleşirken, MW enerjisinin kullanıldığı yöntemde CuPc bileşimi aynı sürede fakat daha yüksek verimle (%88) elde edilmiştir. Belirtilen avantajlar nedeniyle MW sentez yöntemi klasik yöntemlere göre tercih edilmektedir [27,28].

3.4. FTALOSİYANİNLERİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Ftalosiyanınların en önemli iki özelliği fiziksel olarak renk ve yüksek kararlılık özelliği göstermeleridir.

Ftalosiyanınların rengi kimyasal ve kristal yapısı nedeniyle mavi renkten yeşil renge kadar farklı tonlarda gözlenebilir. Örneğin bakır ftalosiyanının sahip olduğu renk tonu yapısında bulunan substitüe klor atomlarının sayısındaki artış ile mavi renkten yeşil renge doğru değişir [29].

Bileşiklerin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Düzlemsel yapıdan sapma oranı 0.3 \AA dur. Ftalosiyanın molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak $3,4 \text{ \AA}$ dur. Molekülün simetrisi D_{4h} simetrisine benzerlik gösterir. Çeşitli moleküllerin aksiyal olarak metal moleküle eklenmesiyle kare düzlemsel, piramidal yapı, beş koordinasyonlu sistemlerde penta koordine, altılı koordinasyonlu sistemlerde ise tetragonal simetri oluşur.

0.7 ve 0.8 \AA 'luk iyonik yarıçapa sahip iki değerlikli geçiş metalleri ftalosiyanın molekülünün ortasındaki boşluğa yerleşebilir. Metalin iyonik yarıçapı büyükse, bu durumda metal makrosiklik düzleminin dışına çıkar. 1.2 \AA 'luk iyonik yarıçapa bağlı Pb^{+2} iyonu için durum böyledir [30,31].

Lantanidler ise sandöviç şeklinde kompleks oluşturur. Metal iki ftalosiyanın molekülünün arasına girer. Nd-N bağı arasındaki uzunluklar 2.39 \AA ile 2.49 \AA arasında değişmektedir. Ftalosiyanın moleküllerinden biri Nd^{+3} e doğru hafifçe deforme olmuştur. Diğeri ise düzlemsel olarak durmaktadır. Bu tip yapı, uranyum ve kolay ftalosiyanınlarda de görülmektedir [32].

Ftalosiyanınlar oldukça yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahiptir bu yüzden çoğu ftalosiyanının belirli bir erime noktası yoktur. Linstead yapmış olduğu çalışmalarda birçok substitute metalsiz ve metalli ftalosiyanın kompleksinin vakum altında yüksek sıcaklıkta süblimleştiğini keşfetmiştir [33]. Ftalosiyanınlar genel olarak yüksek vakum altında $500-900^{\circ}\text{C}$ aralığında süblimleşebilirler. Metal olarak

alkali ve toprak alkali metalleri içeren ftalosiyanınların vakum altında yüksek sıcaklıklarda süblimleşmediği de belirlenmiştir.

Robertson yapmış olduğu çalışmalar sonucu metallsiz ftalosiyanınların düzlemsel yapıda ve D_{2h} simetrisinde olduğunu belirlemiştir. Metallsiz ftalosiyanınlarında metal ilavesi ile simetri D_{2h} 'dan D_{4h} 'a değişmektedir [34].

Metallsiz ftalosiyanınlar metallsiz ftalosiyanınlara göre genelde daha yüksek verimle sentezlenirler. Ftalosiyanınlar siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu oluşurlar. Siklotetramerizasyon reaksiyonu ftalosiyanın kavitesine uygun çapa sahip metal iyonlarının varlığında daha kolay gerçekleşir. Bunun nedeni bu metal iyonlarının template (şablon) etkisine sebep olmalarıdır. Bu tarz metal iyonlarının (Cu^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+2} gibi) ftalosiyanın halkasına sıkıca tutunmalarından dolayı uzaklaştırılmaları oldukça zordur hatta uzaklaştırılmaları ftalosiyanın halkasının parçalanarak bozulmasına neden olabilir [35]. Metallsiz ftalosiyanın sentezinde kullanılan metal iyonunun çapı ftalosiyanın kavite çapından büyükse (Pb^{+2} gibi) bu durumda reaksiyon sonunda elde edilen ftalosiyanın kompleksinde metal iyonu ftalosiyanın halka düzleminin altında veya üzerinde bulunur.

Metallsiz ftalosiyanınlar fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından ikiye ayrılır;

- Elektrokovalent Ftalosiyanınlar
 - a) Çoğunlukla yapılarında 1A ve 2A metalleri barındırırlar.
 - b) Organik yapıdaki çözücülerde çözünmezler.
 - c) Vakum altında yüksek sıcaklıkta süblimleştirilemezler.
 - d) Seyreltik inorganik asitlerle, sulu alkol ve su ile etkileşime girerek kolaylıkla demetalizasyon ile metallsiz ftalosiyanınlara dönüşürler.
- Kovalent Ftalosiyanınlar
 - a) 1-kloronaftelen ve kinolin gibi organik çözücülerde bir miktar çözünürler.
 - b) Bazı ftalosiyanın türleri aktif olmayan ortamda ve vakum altında 400-500°C de bozunmadan süblimleştirilebilir.

- c) Nitrik asit dışında diğ er anorganik asitler ile etkileş ime girdiklerinde söz konusu yapılarında herhangi bir bozunma meydana gelmez. Bunun nedeni metal ile ftalosiyanın arasında çok kuvvetli bağ olması ve bütün kompleksin aromatik karakter bulundurmasıdır. Bu özelliklerinden dolayı kovalent ftalosiyanınler elektrokovalent ftalosiyanınlerden daha karardır.

Sübstitüe olmamış metalsiz ve metalli ftalosiyanınler yaygın organik çözücülerde çözümezler ve bu onlar için oldukça önemli dezavantajdır. Ftalosiyanınler 18π elektronuna sahip olmalarından dolayı güçlü aromatik özelliğe sahiptir. Ftalosiyanın molekülleri arasında güçlü π elektron etkileş imi olması onların çözünlüğünü düşüren en önemli faktördür. Bu etkileş ime π - çakışması(π -stacking) denir [36]. Ftalosiyanın molekülleri arasındaki π çakışması olayı engellendikçe onların farklı çözücüler içerisindeki çözünlüğü artırılır. Merkez metal iyonuna aksiyel pozisyonlarda ligandların bağlanması ile (genel olarak oksidasyon basamağı +3 ve +4 olan merkez metal katyonları aksiyel ligandlarla bağ yapma eğilimindedirler. Al, Si, Ge, Ti, Sn, ...gibi), çözültide ftalosiyanın molekülleri arasındaki etkileş im azaltılarak π -çakışması olayı engellenebilir ve bu şekilde çözünlükleri artırılabilir. Non – peripheral substitute ftalosiyanınlerde molekül içi sterik engellemeler ftalosiyanın halkasının düzlemselliğini bozarak aromatikliğini azaltır ve ftalosiyanın molekülleri arasındaki π -çakışması olayı engellenir bunun sonucu olarak organik çözücülerdeki çözünlük artar. Periferal substitute ftalosiyanınlerde molekül içi sterik engellemeler çok daha az olduğundan ftalosiyanın molekülleri arasındaki etkileş im kuvvetlidir. Bu etkileş imi azaltmak için peripheral konumlara uzun zincirli alkil, alkiloksi, alkiltiyo grupları gibi hacimli ligandlar bağlanır böylece ftalosiyanın moleküllerinin çözülti içerisinde birbirlerine yaklaşmaları engellenir, aralarındaki etkileş im azaltılır ve bu şekilde çözünlükleri artırılır [37,38].

3.5. FTALOSİYANINLERİN AGREGASYON ÖZELLİKLERİ

Hückel kuralına uyan ftalosiyanın makrosiklik halkası aromatik bileşiklerin genel özelliği olan düzlemsel yapıdadır. Bundan dolayı çözülti içerisinde ftalosiyanın molekülleri moleküller arası etkileş imler ile yan yana (J tipi agregasyon) veya alt alta

(H tipi agregasyon) dimerik veya oligomerik formlarda istiflenebilir ve bu durum agregasyon olarak adlandırılır. Agregasyon metalsiz ve metalli ftalosiyanın beklenen genel UV-Vis spektrumlarında önemli değişmelere sebep olan aynı zamanda H-NMR spektrumlarında piklerin yayvanlaşması sonucu eşleşmelerin görülmesini engelleyen bir olaydır [39]. Metalsiz ve metalli ftalosiyanın UV-Vis spektrumlarında Q bandı *J* tipi agregasyon sonucu kırmızıya kayabilirken, H tipi agregasyon Q bandının maviye kaymasına neden olabilir. Agregasyon ayrıca ftalosiyanın UV-Vis spektrumunda gözlemlenen absorpsiyon bandlarının yayvanlaşmasına ve yarılmasına neden olmaktadır.

Çözeltide ftalosiyanın moleküllerinin agrege olması kullanılan çözücünün polarlığı, çözeltinin konsantrasyonu ve sıcaklığı, ftalosiyanın halkasına bağlanan ligandların türü, sayısı ve pozisyonu ile yakından ilişkilidir [40]. Kullanılan çözücünün polarlığının artması ile ftalosiyanın agregasyonun arttığı ve UV-Vis spektrumunda Q bandının şiddetinin azaldığı ve genel olarak kırmızıya kaydığı tespit edilmiştir. Çözeltinin konsantrasyonunun artması moleküller arası etkileşimleri artırdığından birbirleri ile daha çok temas eden ftalosiyanın molekülleri dimerik veya oligomerik formlarda istiflenebilir yani agregasyon artar. Nolte ve arkadaşları yapmış oldukları deneysel çalışmalar sonucu sıcaklığın artması ile ftalosiyanın agregasyon özelliklerinin azaldığını bulmuştur. Ftalosiyanın halkasına hacimli ligandların bağlanması halkanın düzlemselliğinde bozulmaya neden olur ve buna bağlı olarak agregasyon azalır. Ftalosiyanın halkasına sübstitüentlerin non-periferall pozisyonlardan bağlanması çözeltide ftalosiyanın molekülleri arasındaki sterik engellemeyi artırarak agregasyonun azalmasına yardımcı olmaktadır [41].

3.6. FTALOSİYANINLERİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ

3.6.1. Infrared (IR) Spektroskopisi

Ftalosiyanın infrared spektrumları 400-4000 cm^{-1} aralığında ölçülmektedir. Makrohalkalı yapının büyüklüğü sebebiyle infrared spektrumları görünüşte oldukça

karmaşık fakat benzerdir. Spektrumda gözlenen tüm bandların karakterize edilmesi zordur [42].

Ftalosiyanimler makrosiklik bileşiklerdir. Bundan dolayı FT-IR spektrumlarında oldukça fazla gerilme titreşim bandı gözlemlenir ve tüm bandların karakterize edilmesi zordur [43].

Ftalosiyanimlerin merkez çekirdeğindeki IR spektrumlarında gözlenen temel pikler, 3030 cm^{-1} deki aromatik C-H titreşim gerilme pikleri, 1475-1600 cm^{-1} de civarında aromatik halka yapısına ait C=C titreşim pikleri, 750-790 cm^{-1} frekans arasındaki düzlem dışı C-H gerilme pikleridir. Bu pikler aromatik ftalosiyanim halkasına özgüdür.

Metalli ve metal içermeyen ftalosiyanimlerin FT-IR spektrumlarını birbirlerinden ayıran en önemli fark, metallsiz ftalosiyanimin iç kısmındaki -NH titreşiminden kaynaklanan 3280 cm^{-1} de görülen piktir.

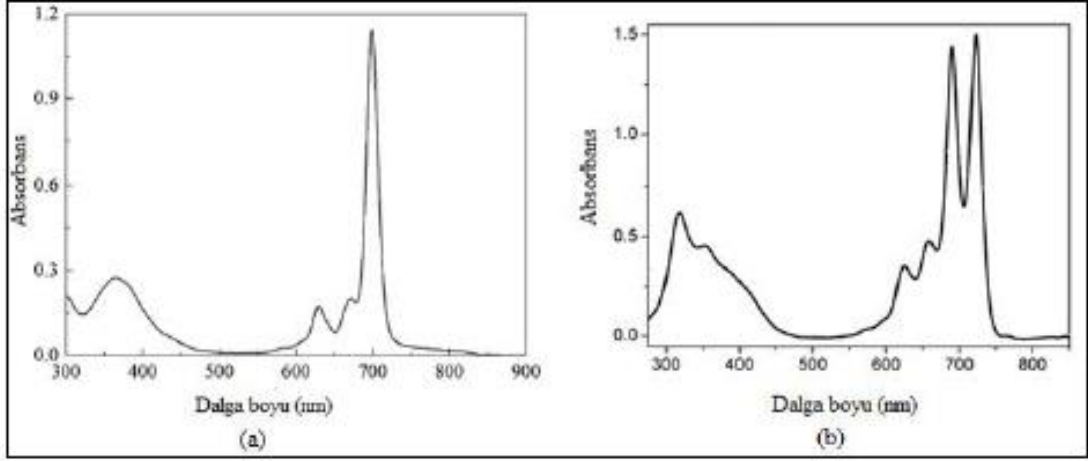
Ftalosiyanimlere sülfonil sübtitüentlerin bağlanmasıyla, substitute olmayan ve o-substitute olanlara göre yakın -IR'de absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına geçtiği gözlenmektedir [44,45].

3.6.2. Ultraviyole (UV) Spektroskopisi

Ftalosiyanimlerin karakterizasyonunda UV-Vis spektrumları önemli yer tutar. Ftalosiyanimlerin elektronik spektrumunda gözlenen karakteristik iki adet absorpsiyon bandı sentezlenen ftalosiyanim bileşiğinin oluşup oluşmadığının bunun yanında metalli mi yoksa metallsiz mi olduğunun kontrolü için bir göstergedir. Karakteristik absorpsiyon bandlarından biri yaklaşık olarak 350 nm civarında yayvan bir bant olarak gözlemlenir ve B bandı (Soret Bandı) olarak adlandırılır. Diğer bant ise yaklaşık 650-700 nm civarında ortaya çıkar ve şekli molekülün simetrisine göre farklılık gösterir. Bu band Q Bandı olarak isimlendirilir.

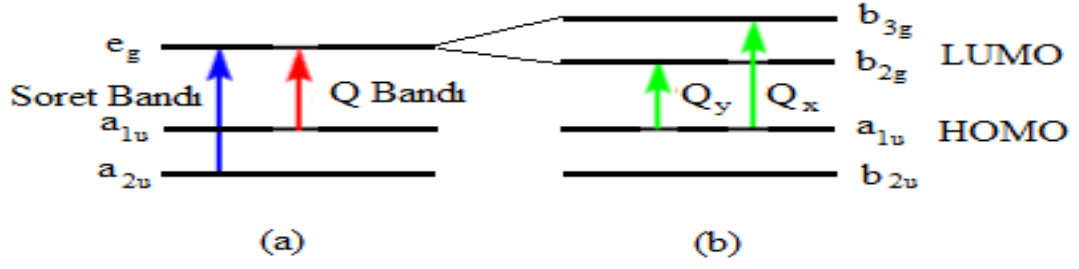
Metalli ftalosiyeninler D_{4h} simetrisine sahiptirler ve Q bandı keskin bir bant şeklindedir. Genelde Q bandına Qvibration adı verilen şiddetleri bu bandın yaklaşık %10 'u kadar olan bir veya iki adet titreşim bandı eşlik eder. Metalli ftalosiyeninlerde Qbandı a_{1u} (π) simetrisindeki yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO) ile eg simetrisindeki (π^*) düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO) arasındaki elektron geçişe karşılık gelmektedir. Metalli ftalosiyeninlerin B bandı; a_{2u} simetrik moleküler orbitalden eg simetrik orbitale, b_{2u} simetrik moleküler orbitalden eg simetrik moleküler orbitale olmak üzere iki adet elektronik geçişten dolayı gözlemlenir. Bu geçişlerden kaynaklanan bandların üst üste çakışması sonucu spektrumunda iki yerine tek ve yayvan bir bant gözlenmektedir. Metalli ftalosiyeninlerde merkez metal iyonunun elektronik konfigürasyonu d_{10} veya d_{10} dan farklı olduğu durumlarda hem metalden – ftalosiyenin halkasına hemde ftalosiyenin halkasından-metale yük transfer geçişi (CT) olur. Bu geçişlerden kaynaklanan absorpsiyon bandları UV-Vis spektrumunda 400-500nm civarında zayıf olarak gözlemlenir. Metalli ftalosiyeninlerin UV- Vis spektrumlarında 300 nm 'nin altında genelde çözücülere ait olduğu düşünülen yaygın organik çözücülerin absorpsiyon verdiği karakteristik olmayan elektronik geçişlere ait absorpsiyon bandları gözlemlenebilir [46-48].

Metalsiz ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumlarında Qbandının yarılarak hemen hemen birbirine eşit iki bant şeklinde gözlemlenmesi onların D_{2h} simetrisine sahip olmalarından kaynaklanır [37]. Şekil 3.10' da görüldüğü gibi, gözlenen bu simetri değişimi molekülün LUMO orbitalinde bir bozulma meydana getirir ve birinin şiddeti diğerinden biraz az olan iki tane Q bandı absorpsiyon piki dikkat çeker [38].



Şekil 3.10. Metalli (MPc) ve metallsiz (H₂Pc) ftalosiyenin için UV-Vis spektrum örneği.

Q-bandları ftalosiyeninlerin metal içerip içermediği hakkında bilgi verirler. Metalli ftalosiyenlerde tek bir şiddetli band halinde gözlenirken metallsiz ftalosiyenlerde Q-bandı ikiye ayrılmıştır. Metal içeren ftalosiyenin bileşiklerinde ftalosiyenin halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomu da birbirlerine eşdeğer yapıda oldukları için metalli ftalosiyenin bileşikleri D_{4h} simetrisine sahiptirler. Q-bandı metalli ftalosiyenin halkasının iki en yüksek enerjili dolu 53 moleküler orbitali (HOMO), a_{1u} ve a_{2u} , ile en düşük enerjili boş moleküler arasındaki $\pi \Rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanır. $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ den büyük molar absorplama katsayısına sahiptirler. Metallsiz ftalosiyeninlerin simetrisi iç protonların kavitesinden dolayı simetri daha düşüktür ve D_{2h} molekül simetrisinden dolayı eşenerji düzeyinde değildir. Bu nedenle Q-bandı ikiye ayrılır. Metallsiz ftalosiyenindeki iç protonların kavitesinden dolayı, eg orbitalleri dejenerasyona uğrar ve iki farklı enerjide elektron geçişlerine izin vererek Q-bandlarının ayrılmasına neden olurlar. Spektrumdaki belirli moleküllerde ortaya çıkan ek bandlar, metalden liganda veya ligandan metale yük aktarımı sırasında oluşmaktadır. Şekil 10' de (a) Metalli (b) Metallsiz ftalosiyenin bileşiklerinin Q bandlarının şematik enerji seviyeleri verilmiştir.



Şekil 3.11. (a) Metalli, (b) Metalsiz ftalosiyenin bileşiklerinin Q bandlarının şematik enerji seviyeleri.

Soret yada B bandları, ftalosiyenin için 340 nm civarında bulunur ve Q-bandından daha düşük molar absorplama katsayısına sahiptir ($10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Ftalosiyenlerde gözlenen Soret bandları $n \Rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır [49,50].

3.6.3. $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları

Substitute olmamış ftalosiyeninlerin yaygın organik çözücüler içerisinde çözünmemeleri onların NMR spektrumlarının alınmasını oldukça güçleştirir bu yüzden bu tarz ftalosiyeninlerin NMR spektrumlarının yorumlanmasında zorluklar yaşanmaktadır.

Periferal veya non-periferal konumlardan substitute olmuş ftalosiyeninlerin farklı organik çözücülerdeki çözünürlükleri daha yüksek olduğu için yapılarının karakterize edilmesinde $^1\text{H-NMR}$ spektrumları önemli rol oynar [49]. Ftalosiyeninler H-NMR spektrumlarında, makrosiklik π - sisteminden dolayı geniş diamanyetik halka kayması gösterirler. Ftalosiyeninlerin aromatik protonlarının sinyalleri aşağı alanda meydana çıkarken, halka içi N-H protonlarına ait sinyal referans kabul edilen tetrametilsilana (TMS) ait sinyalden daha yukarı alanda gözlemlenir [29]. Çözücü konsantrasyonuna ve agregasyonuna bağlı olarak ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yukarı bölgede N-H protonlarına ait sinyal gözlemlenemeyebilir.

Metalli ftalosiyeninlerin içerdiği metalin türü onların NMR spektrumlarında önemli yer tutar. Paramanyetik metal iyonları içeren (Co^{+2} , Cu^{+2} gibi) ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınamamaktadır. Çözünür metalli ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında çözelti konsantrasyonu ve metalli ftalosiyenin molekülleri arasında

agregasyon oluşması ¹H-NMR spektrumunda piklerin yayvanlaşmasına sebep olduğu için karakterizasyonu güçleştirebilir [50].

3.6.4 Kütle Spektrumları

Ftalosiyanın molekül iyonlarının stabilitesi ve moleküler parçalanma hakkında bilgi edinebilmek için kütle spektrumlarını bilmek gerekmektedir. Çoğunlukla metalli ftalosiyanın spektrumları başlıca $[M(Pc)]^+$ ve $[M(Pc)]^{+2}$ molekül iyonlarını gösterirler. Metalin Pt(II), Zn(II), Co(II), Fe(II), La(II), Cu(II) ve Ni(II) olduğu durumlarda metalin ftalosiyanın molekülünden ayrılması ve Pc molekülünün parçalanarak dağılması temel işlem değildir. Fakat M=Mn(II) olduğunda ayrışması söz konusu değildir ve $[M(Pc)]^+$ ve $[M(Pc)]^{+2}$ iyonlarının stabil kalmadığı görülmektedir. Ayrıca bazı trivalent metal $[M=Al(III), Mn(III)]$ yapılarının kütle spektrumunda sabit kalan moleküler iyonlar göze çarpmaktadır. Bu iyonlar çeşitli değerlerdeki komplekslerin stabilitelerinin metale göre değiştiğinin göstergesidir [51].

3.7. FTALOSİYANİNLERİ SAFLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ

Substitute olmamış metallsiz ve metalli ftalosiyanınler yaygın organik çözücülerde çözünmezler, genel olarak kuvvetli asitlere karşı kararlıdır, termal kararlılıklarında yüksektir bu nedenlerden dolayı bunların saflaştırılmasında klasik saflaştırma yöntemleri (kristallendirme, kromatografik yöntemler vb.) kullanılamamaktadır. Substitute olmamış metallsiz ve metalli ftalosiyanınler konsantre sülfirik asit ile çözülüp çözeltiliye buz veya soğuk su ilavesi ile çöktürülerek saflaştırılabilir. Ayrıca bu ftalosiyanınler vakum altında yüksek sıcaklıkta süblimleşme özelliklerinden yararlanılarak da saflaştırılabilir [43].

Substitute metallsiz ve metalli ftalosiyanınler bağlanan ligandların özelliklerine göre oldukça farklı özellikler kazanabilirler. Bu yüzden farklı birçok metot yardımı ile saflaştırılabilirler. Çözünür substitute metalli ve metallsiz ftalosiyanınler ince tabaka kromatografisi (TLC), yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC), jel

permasyon kromatografisi, sabit fazı silica jel veya bazik alumina olan kolon kromatografisi gibi kromatografik yöntemler ile saflaştırılabilir [52].

Çözünmeyen substitute ftalosiyanınların saflaştırılmasında farklı çözücüler ile yıkama sonucu safsızlıkları uzaklaştırma yöntemi kullanılabilir [53].

3.8. FTALOSİYANİNLERİN KULLANIM ALANLARI

Gösterdikleri eşsiz özellikler nedeniyle bilimsel ve teknolojik alanda çok fazla ilgi çekmekte olan ftalosiyanınlar çok çeşitli kullanım alanlarına sahip olduklarından günümüzde en fazla çalışan bileşikler sınıfındadır [54].

Ftalosiyanınların ticari uygulamalarda kullanım alanı bulmasının üç ana temel nedeni vardır:

- Maviden yeşile güzel parlak renklere sahip olmaları ve yüksek renklendirme
- Kabiliyetlerinin bulunması.
- Yüksek kimyasal kararlılıklarının olması
- Işığa karşı gösterdiği dayanıklılık [55].

Bu özelliklerine bağlı olarak ftalosiyanın bileşiklerinin temel kullanım alanlarını şu şekildedir:

- Boya ve Pigment
- Elektronik Görüntüleme
- Langmuir-Blodgett Film
- Nonlineer Optik
- Kimyasal Sensör Yapımı
- Antibakteriyal ve antifungal
- Fotodinamik Terapi (PDT)
- Optik Veri Depolama

3.8.1. Boya ve Pigment

Endüstriyel renklendiriciler ftalosiyanınların en önemli kullanım alanlarından birini oluşturmaktadır. Bu renklendiriciler, boya ve pigment olmak üzere başlıca iki grupta incelenebilir. Boya ile pigment arasındaki temel fark şöyledir; boya, su veya diğer çözücülerde çözünerek organik renk veren maddedir. Çözünmeyen organik veya inorganik renk veren maddelere ise pigment denir. Renklendirici maddelerin en önemli sınıfı olan ftalosiyaninlerden bakır ftalosiyanın (CuPc) en çok tercih edilen renklendirici ftalosiyanınıdır [56].

Ftalosiyanınların yoğun aromatik konjugasyona sahip olmaları ve çok yüksek molar soğurma katsayılarının olması onların mavi-yeşil renkte görünmelerinin nedenleri arasındadır [57].

Ftalosiyanınlar; baskı mürekkeplerinde, boyaların renklendirme işlemlerinde, plastik ve tekstil boyalarında, tükenmez kalemilerin içlerinde renklendirici olarak, sabunların, deterjanların ve diğer temizlik ürünlerinin renklendirilmesinde, işlem görmüş veya görmemiş cam elyafın üzerini örten polimerlerin renklendirilmesi gibi birçok alanda kullanılmaktadır [58].

Sulu dispersiyon halinde bulunan ftalosiyanın pigmentleri, reçine emülsiyonları ile birlikte, kağıt boyama gibi bir çok alanda kullanılmaktadır. Ftalosiyanınların büyük ve sert makrosiklik grupları içermesi selüloz (pamuk ve kağıt) gibi zinciri açık yapılarda olan substratların renklendirilmesine imkan vermektedir [59].

Bulduğumuz zamanda, endüstrinin giderek artan taleplerini karşılayabilmek için mavi ve yeşil renklendirici madde olarak senede milyonlarca tona yakın ftalosiyanın meydana getirilmektedir [60].

3.8.2. Katalizör Olarak Kullanımı

Ftalosiyanınlar birçok kimyasal tepkimede katalizör olarak görev almaktadırlar. Katalizör olarak kullanılan ftalosiyanın iç yapısında aktif-redoks metal iyonu

barındırır. Homojen katalitik tepkimelerde katalizör olarak kullanılan metalli ftalosiyanın çözelti halindedir. Üstelik katalizörün geri dönüştürülmesinin kolay olması ftalosiyanın fazının katı halde bulunduğu homojen olmayan işlemlerde sıklıkla kullanılmasına sebep olmaktadır.

Ftalosiyanın katalizör olarak tercih edildiği reaksiyonlardan biri oksidasyon reaksiyonlarıdır. Ftalosiyanın uyumlu metalin kullanılması oksijenin reaktivliğinin yükselmesini sağlar. Ayrıştırılmamış petrolün içinde cracking tepkime katalizörünü zehirleyebilen aromalı tiyollerin ortamdaki uzaklaştırılmasını sağlayan Kristal demir veya kobalt ftalosiyanın homojen olmayan yükseltgeyici katalizör şeklinde reaksiyonlarda görev alırlar. MeroX uygulaması olarak tanımlanan bu uygulamanın etkisinin artırılabilmesi için çözünmemiş halde bulunan polimere metal içeren ftalosiyanın bağlanarak silica jelden oluşan kolloid tanecikler tercih edilir. Yükseltgenme tepkimelerinde özellikle alüminyum silikat içine saklanmış ftalosiyanın kullanımı önemlidir.

Kobalt ftalosiyanlı elektrotlar üzerinde yapılan karbondioksitin ilk olarak karbonmonoksit sonraki aşamasında da metal alkole elektrokimyasal indirgenmesi, kalay ftalosiyanın ile kükürtdioksitin yükseltgenmesi, çevreye zarar vermemek ve korumak için önemli olan klor içeren aromatiklerin su içerisinde çözünebilen FePc-t-SO₃H kullanılarak ortamdaki ayrıştırılması ftalosiyanın kullanıldığı önemli homojen olmayan reaksiyonlardır [61].

3.8.3. Optik Veri Depolama Alanındaki Kullanımı

Son on beş yıl içerisinde bilgisayar ve müzik endüstrisi için büyük önem taşıyan Kompakt diskler (CD) üzerine optik veri depolanmaya başlanmıştır. Bu alandaki araştırmalarda dikkat edilen nokta, iletkenliği az olan ucuz diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan renklendiriciler geliştirmektir [62]. Ftalosiyanın yüksek kimyasal kararlılık göstermeleri ve yarı iletken diod lazerlerde kullanımının uygunluğu, bir sefer yazılıp birden fazla sefer okunan diskler (WORM) üzerine uzun vadeli optik veri depolanması gibi sebeplerden dolayı dikkat

çeken yapılar olmuşlardır. İnce plaka haline getirilmiş ftalosiyanimler lazer ısıtma bu malzemeyi sublime edebilmek için noktasal lazer ısıtma yapılır. Böylece meydana gelen boşlukta optik olarak dikkat çekerek okuma veya yazma işlemini meydana getirir [63].

3.8.4. Elektrokromik Görüntüleme Alanındaki Kullanımı

Elektrokromizm olarak tanımlanan, plaka üzerine uygulanan elektrik alan ile yapının renk değiştirdiği çift yönlü reaksiyonlardır. Otomobil alanında yan aynaların renginin hava koşullarına göre değişimi, pencerelerden sızan ışığın ve ısının kontrolünü sağlamak için elektrokromik malzemeler kullanılır. Görüntü panolarında ve akıllı yapıların üretiminde de yine bu elektrokromik malzemelerden yararlanılmaktadır. Genel formülü $LnPc_2$ ile gösterilen nötral yeşil renkli üründen, formülü $LnHPc_2$ ile gösterilen mavi renkli ürüne geçiş yapılabilir. Bisftalosiyanimin indirgenme ürünü olan $[Pc_2LnPc1]$ molekülün sahip olduğu sandviç yapı ve her iki ftalosiyanim halkasının π -elektron sistemleri arasındaki etkileşiminden dolayı son derece farklı spektral, elektrokromik, elektrokimyasal ve manyetik özellikler sergilemektedirler [63].

3.8.5. Sıvı Kristal Olarak Kullanımı

Bilim insanları sıvı kristalin 1960' lı yıllarda bulunmasından 80 yıl sonra, elektriksel yük uygulandığında sıvı kristalin içerisindeki ışığın sahip olduğu birtakım özelliği değiştirdiğini söylemişlerdir. Bu da sıvı kristal maddenin görüntü oluşturmak amacıyla yapılan çalışmalarda kullanılmasını sağlamıştır. Sıvı kristal maddeler aynı anda katı ve sıvıların fizikokimyasal özelliklerini gösterebilmektedir. Sıvı Kristal maddelerin yapılarının daha uzun ve ince olması sebebiyle sıvı kristaller diğer sıvılardan farklılık gösterir. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, havacılık sanayisinde, bilgisayar ve kalite kontrol cihazlarının ekranlarında, otomotiv sektöründe ve daha birçok sektörde kullanılır.

Sıvı Kristal Ftalosiyanınların tek boyutlu iletken olma potansiyellerine sahip olmaları onların önemli bir özelliğidir. Ftalosiyanın metal kompleksleri, diskotik metallomezojenler arasında üzerinde en fazla zaman ayrılmış başlıklardan biridir.

Sıvı kristal malzemelerden kolon şekli gösterenler, genellikle peripheral konumlarında alkil zincirleri bulduran teker şeklindeki sert aromatik moleküllerden meydana gelmektedir [64,67]. Bu malzemeler ısıtıldığında moleküler kolonlar meydana getirir. Böylece elektronik yükün veya ışık enerjisinin anizotropik aktarımı için mühim bir duruma gelmiş olurlar [68,69]. Bu nedenle bu tür malzemeler, iletkenlik özelliği az olan aletlerde, transistörlerde, güneş pillerinde veya ışık yayan diyotlarda geniş kullanım alanına sahiptir [70,71]. Ftalosiyanın türevlerinden olan kolon görünümündeki sıvı kristaller, 300-800nm aralığında şiddetli absorpsiyon yapmalarından ve HOMO-LUMO seviyelerinin (1.5-2.0 eV) düşük olmalarından dolayı talep görmektedirler. Bu tür ftalosiyanınler çok geniş ve yüksek sıcaklık aralığında (>200°C) kolon görünümünde mezofazlar meydana getirmektedirler [72,73]. Merkezdeki π - orbitalleri, elektronları bir bölgeye yayarak ve tekerlek düzlemine dik bir şekilde uzamasında etkili olmaktadır. π -orbitalleri birbirine yakın moleküllerin girişim yapma eğiliminin en üst seviyeye çıkarılmasına, molekül yığınlarının kendi kendine sıralanmasına sebep olmakta, kolon eksenleri boyunca yük taşınmasını arttırmakta ve bilginin tek boyutlu yarı iletken bir telden geçmesine izin vermektedir.

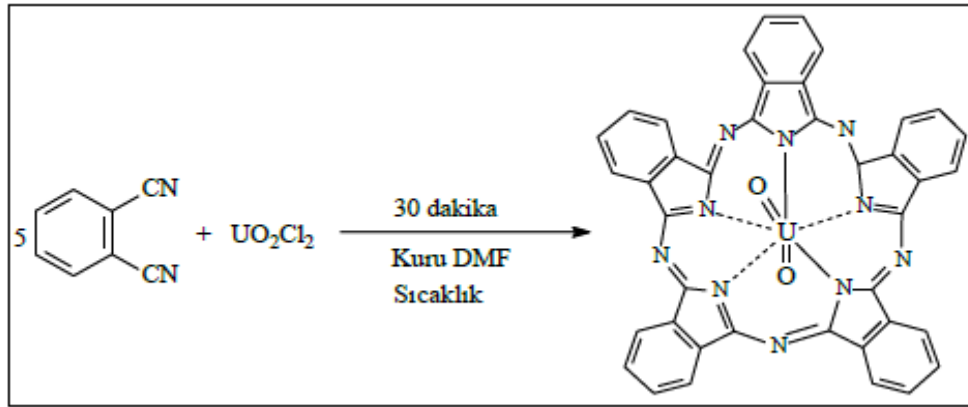
3.9. FTALOSİYANİN TÜRLERİ

3.9.1. Subftalosiyanınler (SubPc) ve Süperftalosiyanınler

Subftalosiyanınler (SubPc), ftalonitril trimerleri olup tekli konik yapılu makrosiklik bileşiklerdir. Bu üç boyutlu makrosiklik bileşiklerin yapılarında delokalize 14- π elektronu bulunur. Bu yüzden kromoforlar olarak kabul edilmişlerdir. C₁ ve C₃ asimetride iki yapısal izomerin karışım halinde bulunurlar. Yaygın olarak optik veri depolama, nonlineer optik uygulamalarında, enerji ve elektron transfer sistemlerinde kullanılırlar [74].

Uranyumun küçük kardeşleri diye adlandırılan subftalosiyanimler Bor'un koordine olması ile elde edilmişlerdir.

Süperftalosiyanimler ise dört tane iminoisoindol ve Sn^{+4} gibi geniş yarıçaplı kationlarla template etkisi sonucu oluşur. Süperftalosiyanimler (SPcs), ftalonitril, susuz uranilklorür veya kalay (IV) klorürün DMF içinde 170°C sıcaklıkta 30-80 dk ısıtılmasıyla elde edilmiştir [75,76]. Elde edilen süperftalosiyanimin X ışını yapısal analizine göre düzlemsel yapıdan uzaktır ve bu durum makrosiklikteki sterik gerginlik olarak yorumlanır. Bu yüzden, peripheral olarak süstitüe olmayan süperftalosiyanimler bile normal metalli ftalosiyanimlerden daha fazla çözünür. Şekil 3.12'de Süperftalosiyanimin sentezi verilmiştir.



Şekil 3.12. Süperftalosiyanimin sentezi.

3.9.2. Çözünebilir Ftalosiyanim

Ftalosiyanim kimyası alanındaki çalışmaların amaçlarından en önemlisi ftalosiyanimlerin çeşitli çözücülerde çözünürlüğünü artırmaktır. Genel olarak substituent içermeyen ftalosiyanimler sıklıkla kullanılmakta olan organik çözücülerde çözünmezler. Çözünebilmeleri için ancak H_2SO_4 gibi derişik asit veya kaynama noktası yüksek olan kinolin gibi aromatik çözücüler gerekir. Ftalosiyanimlerin çözünürlüklerini etkileyen bu durum makrosiklik yapının çevresine hacimli veya uzun zincirli grupların girmesi ile ya da merkez metal atomun uygun olması ile metal atoma aksiyal ligandların eklenmesi ile gerçekleştirilebilir [77].

3.9.3. Polimerik Ftalosiyanimler

1950'lerde keşfedilen yapılarında birden çok ftalosiyanim çekirdeği bulunan yüksek moleköl ağırlığına sahip makromoleküller polimerik ftalosiyanim olarak adlandırılır. Polimerik ftalosiyanimlerin özellikleri hakkında yeterli bilgi yoktur. Genel olarak aromatik tetrakarbonitriller, oksi-aeilendioksi ve alkilendioksi köprölü diftalonitriller ve diğler nitriller veya metal tuzları varlığında tetrakarbonik asit türevlerinin polisiklik tetramerizasyonları ile oluşurlar. Polimerik ftalosiyanimlerinin konjuge yapıları, ışık, ısı, nem ve havaya karşı gösterdiği kararlılıkları, termal kararlılıklarının son derece yüksek olması, absorplama yüzeylerinin etkin ve geniş olması ve daha birçok özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çeken makrosiklik gruplardır. Yarı iletken polimerik ftalosiyanimlerin iletkenlikleri oldukça ilgi çeken makrosiklik gruplardır. Yarı iletken polimerik ftalosiyanimler moleköl ağırlığı düşük olan ftalosiyanimlere göre daha yüksek iletkenlik gösterir. Dolayısıyla en uygun kullanım alanı elektrik iletken malzemelerdir. Ayrıca yapılarının klorofil pigmentine benzemesi de yapay güneş pillerinde kullanım alanı sağlamıştır [77,78].

3.9.3.1. A Tipi Polimerler

Bu tip polimerlerde ligant bir polimer ağıının veya polimer zincirinin bir parçasıdır. Bu tip polimerlerin çözünürlükleri neredeyse yok denecek kadar azdır. Fakat bazıları derişik sülfirik asitte bit miktar çözünebilir. Bu tip ftalosiyanim polimerlerinin, termal kararlılıkları yüksek, katalitik özellikleri son derece iyi ve elektrokimyasal aktiviteleride yüksektir [79].

3.9.3.2. B Tipi Polimerler

Ftalosiyanimin molekölünde bulunan metal atomu, polimer zincirinin bir parçasını oluşturur. Bu polimerlerde, ftalosiyanimlerin dizilme şekillerinden dolayı iletkenlik özellikleri yüksektir [79].

3.9.3.3. C Tipi Polimerler

C tipi polimerler ise, polimer zincirine ftalosiyeninlerin bir ligant üzerinden kovalent bağ ile bağlanması sonucu oluşurlar. Lineer polimerlerdeki bu bağlanma durumu elektron transferi ve fotoelektron transferi reaksiyonları gibi konularda araştırma ve çalışmaların yapılmasıyla, çözünür özellik gösteren polimerlerin elde edilmesini sağlar [79].

3.9.3.4. D Tipi Polimerler

Bu tip polimerik ftalosiyenlerde polimerik donör ligantla metal içeren ftalosiyenin uyumlu bir şekilde girişimi ile ya da yüklü bir polimer zincirinin yüklü bir ftalosiyene elektrostatik olarak bağlanması ile meydana gelir [79].

3.9.3.5. E Tipi Polimerler

Bir organik ya da inorganik polimer matriks'i içine fiziksel yolla ftalosiyenin molekülün alınmasıyla oluşmuş en basit organizasyon yapısıdır. E tipi polimerler boyar madde, katalizör ve aktif elektrot yüzeyleri olarak ilginç özelliktedir. Bifonksiyonel gruplu aromatik tetrakarboksilik asit türevlerinin polisiklotetramerizasyonu sonucunda polimerik ftalosiyenler elde edilmiştir [79].

3.9.3.6. Ağ Yapılı Polimerler

Marwel ve arkadaşları 1950' li yılların sonlarında bir bis(ftalonitril) veya bir bis(ftalik anhidrit) türevinin reaksiyonu sonucu koyu mavi renkli bir maddenin meydana geldiğini söylemişlerdir. Bu ilk çalışmadan itibaren polisiklotetramerizasyon yoluyla polimer ağı oluşumunu ilgilendiren çok fazla çalışma yapılmaktadır. Bu polimer maddelerin organik çözücülerde çözünmeleri az olduğundan karakterizasyonunda düşüktür [80].

3.9.3.7. Ana Zincir Ftalosiyenin Polimerleri

Ftalosiyenin makrohalkası yoluyla bağı ana zincir polimerleri bifonksiyonel bir ftalosiyenin monomeri gerektirir. Bu bileşiklerin sentezi, sadece bir tanesi polimer bağı için istenen fonksiyonel grubu içeren iki başlatıcı madde (örneğin A ve B) arasındaki basit bir karışık siklotetramerizasyon reaksiyonu ile çözülemeyecek kadar zordur. Bu tür tepkimeler iki simetrik ftalosiyenin (AAAA, BBBB) bir başlatıcının üç molekülü ve diğerinin bir molekülünden türeyen iki simetrik olmayan ftalosiyenin (AAAB, BBBA) yanısıra istenilen bifonksiyonel bir türevden (AABB) oluşan ürünlerin karışımını verir [81].

3.9.3.8 Yan Zincir Ftalosiyenin Polimerleri

Bir tek bağlayıcı grup yolu ile Pc biriminin bir polimer omurgasına bağlandığı yan zincir polimer sentezi için üç genel metod vardır. Bunlar;

- Önceden oluşmuş polimere bir ftalosiyenin türevini aşılama
- Polimere bağı bir başlatıcı içeren karışık siklotetramerizasyon
- Monomer içeren bir ftalosiyenin polimerizasyonudur.

Polimer bağı ftalosiyeninlerin gelişimi için yapılan çalışmalar, metal içeren ftalosiyeninlerin ham petrokimyasallardaki tiollerin endüstriyel ölçekte aerobik oksidasyonu ve diğer birçok reaksiyon için katalizör olarak kullanılmasından ileri gelmektedir. Kofasiyal agregasyon metal merkezin perdelemesi nedeniyle ftalosiyenin katalik aktivitesini dengeler [82].

3.9.4. Eksenel Süstitüe Ftalosiyeninler

Eksenel ligantlar metal içeren ftalosiyenin merkez iyonuna baağlanarak eksenel substitute ftalosiyeninler oluşur. Eksenel süstitüe yüz yüze moleküller arasındaki etkileşimi azaltarak çözünürlüğün yükselmesini sağlar. Böylece, ilginç optik ve optoelektronik özelliklere sahip olan maddeler meydana gelir. Merkez metal iyonlarının +3 ya da +4 değerlikli olması durumunda eksenel ligantlar kovalent bağı

ile moleküle bağlanır. SiPc, GePc, ve SnPc türevleri bu bileşiklere örnektir. Bu örneklerden başka, uygun ligantlar bir çok merkez metal iyonu ile koordinasyon bağı meydana getirirler. Bunun sonucunda metallerin ftalosiyanimlerin piridin ve kinolin içindeki çözünürlükleri yükselir [80].

3.9.5. Makrohalkalı Ftalosiyanimler

Substitute grup olarak makrosiklik halka içeren ilk ftalosiyanimler, tetra(15-crown-5) substitute ftalosiyanimlerdir. Bu bileşiklerden ilk olarak bakır ftalosiyanim (CuPc) türevi 1986 yılında Bekaroğlu ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışma ile bunlardan habersiz olarak Nolte ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışma vardır. Daha sonra Bekaroğlu ve arkadaşları çalışmalarında 4,5-dibromobenzo(15-crown-5)'in kuru DMF içerisinde CuCN ile reaksiyonundan 4,5-disiyanobenzo(15-crown-5)'i ve bundan sonra hareketle metallerden ftalosiyanim ile birlikte çeşitli metal ftalosiyanim türevlerini başarmışlardır [81].

1990'lı yıllardan sonra özellikle Bekaroğlu ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmalarla 14-15 üyeli tetraaza makrosiklik içeren tetrasubstitüe ftalosiyanimlerin sentezi başarılmış ve elde edilen bileşiklerin içerdikleri makrosiklik tetradent ligantların metal iyonları ile koordinasyonları ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir [82-83]. Agar ve arkadaşları 11-12 üyeli diaza, triaza, oksaditiyodiaza, oksatetrayo makrosiklik grupları içeren substitute bakır ftalosiyanimlerin sentezi gerçekleştirmişlerdir [84-88].

3.9.6. Asimetrik Ftalosiyanimler

Asimetrik ftalosiyanimler üzerinde farklı substituent grupları yer almaktadır. Asimetrik ftalosiyanimler oligomer ve polimer sentezlerinde Langmuir-Blodgett film yapımında tercih edilirler [89]. Birden fazla sayıda farklı ftalonitril türevlerinin kondenzasyonu ve izomer karışımlarından oluşan asimetrik ftalosiyanimler sıvı kristal özellik göstermektedirler. Bu izomerleri birbirinden ayırmak zordur. Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyanimler periferik pozisyonlardaki substituentlerin farklılık göstermesi sebebiyle bu şekilde isimlendirilir. Kendi

kendine düzenlenme özelliklerinin olmasından dolayı asimetrik ftalosiyanın ve porfirazinler son derece dikkat çekerler. Asimetrik ftalosiyanınleri sentezlenmesinde başlıca üç ana yöntem tercih edilir. Bunlar istatistiksel karışım yöntemi, polimer destekli sentez yöntemi ve subftalosiyanın yöntemidir [90].

3.9.7. Naftaftalosiyanınler

Benzo halkasının tüm izoindol alt birimine eklenmesi sonucunda naftaftalosiyanınler elde edilir. Naftaftalosiyanınler ışık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm'de Q bandına ait olan kuvvetli absorpsiyon piki görülür. Naftaloftalosiyanınler renk olarak genelde mavi-yeşil renkte bulunan Kristal bileşiklerdir. Kolayca sublime olamazlar ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip olan çözücülerde yeniden kristallendirme yöntemi ile saflaştırılırlar. Naftaloftalosiyanınler ilave π -elektron sistemlerinden dolayı dikkat çeken yapılardır. İlave π -elektronlar sistemi naftoftalosiyanınlerin redox potansiyel, elektriksel iletkenlik, fotoiletkenlik ve katalitik aktivite gibi özelliklerini etkiler [85].

3.9.8. Dimerik Ftalosiyanınler

Bazı geniş çaplı lantanidler (nadir toprak metalleri) metal katyonları iki ftalosiyanın halkasıyla ayrıcalıklı ve ilginç kompleksler yaparlar. Sandviç kompleks olarak adlandırılan bu yapılar, özellikle fiziksel bir özellik olan elektrokromizm açısından çok önemli özellikler gösterirler. Sandviç oligomerler on tane ftalosiyanın halkasının HgPc ile tepkimesinden oluşmuştur [86].

Tip III şeklinde gösterilen ftalosiyanınlerle koordine olabilen metaller Mo, Re, Ru, Os, Rh ve Ir'dır. Ru'nun $[(PcRu)_2]_n$ ($n=6$) şeklinde oligomerik yapıda olduğu tespit edilmiştir. Tip IV şeklinde gösterilen ftalosiyanınler ise oldukça ilginçtir. Koordine olabilen metallerin sayısı sınırlıdır. (Cr, Mn, Fe, Ru). Kompleksleşmeyi oluşturan X; O, N ve C olabilir [87].

3.10. Halka Açılma Polimerizasyonu

Polimerik yapıların iyi tanımlanmış yapıya sahip olması, bilim ve teknoloji gibi alanlarda önem kazanmasını sağlar. Halkalı yapıya sahip monomerler, örneğin halkalı eterler, asetaller, esterler, amidler ve siloksanlar halka açılması polimerizasyonu ile polimerik maddelere dönüştürülebilirler. Bu polimerizasyon yöntemi ile birçok halkalı yapıların endüstriyel ölçülerde polimerleri sentezlenmektedir. Biyomedikal ve farmasötik uygulamalarda kullanılabilen alifatik poliesterler polimer sınıfının en önemli üyesidir. Fiziksel ve kimyasal özelliklerinin çeşitli yöntemlerle geniş bir aralıkta değiştirilebilmesi bu tür polimerlere ilginin artmasına sebep olur. Yeni polimer yapıların halka açma polimerizasyonu yoluyla sentezi son yıllarda geniş bir şekilde çalışılmaktadır. Bu yöntem ile yeni mekanik özelliklere ve bozunma özelliğine sahip olan bozunabilir malzemeler sentezlenmektedir. Bir halka açılma polimerizasyonu zincir polimerizasyonu ya da basamaklı polimerizasyon olarak ele alınabilir. Deneysel verilere bakılarak hangi bölüme girdiği anlaşılabilir. Genellikle halka açılma polimerizasyonlarının çoğunda basamaklı polimerizasyon görülür. Bunun nedeni molekül ağırlığının polimerizasyon süresi boyunca yavaş bir şekilde artmasıdır.

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ

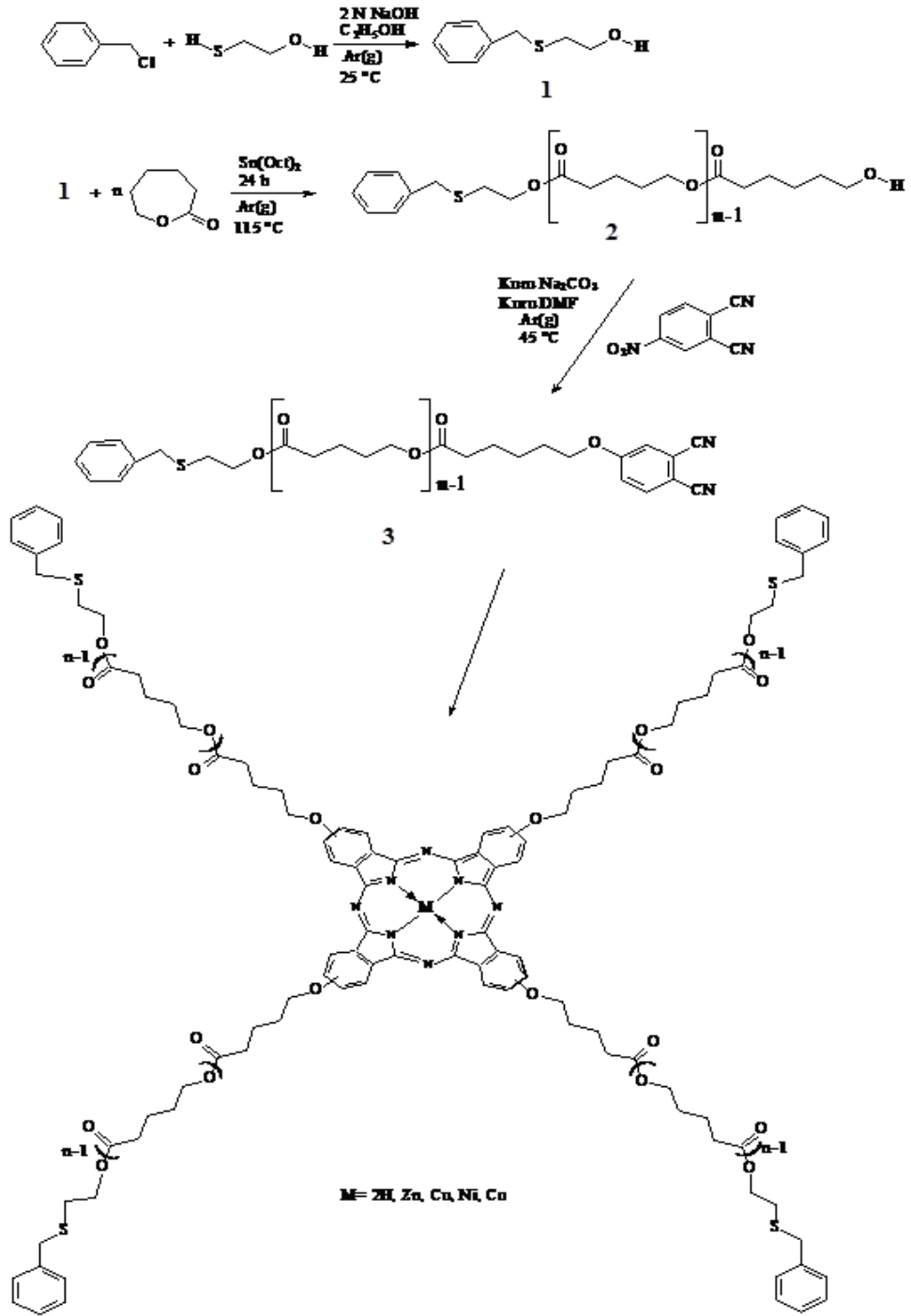
4.1.1. 2-(Benziltiyo)etanol Sentezi (1)

Üç boyunlu 100 mL'lik balona 2-mercaptoethanol(1.41 mL, 20 mmol) ve 16 mL NaOH çözeltisi(1.31g , 0.033 mol) ve 25mL etanol alınarak geri soğutucu ve argon atmosferi altında oda sıcaklığında karıştırıldı. Sıcaklık 45°C'ye çıkarılarak benzil klorür (2.32 mL, 20 mmol) damlatma hunisi ile damla damla bir saatte ilave edildi. 24 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Sonra ham ürün 0.83 mL HCl ilavesi ile pH değeri 6-7 arasına ayarlandıktan sonra, CHCl₃ (5x25 mL) ile ekstrakte edildi. Kalan ethanolün uzaklaştırılması için su (2x50 mL) ile yıkandı, organik faz MgSO₄ ile kurutuldu, süzüldü ve son olarak evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Sarı renkli sıvı bir ürün elde edildi. Ürün: 3.09g, verim %92.

4.1.2. 2-(Benziltiyo)Etoksi Poli (ε -Kapro lakton) Sentezi (2)

100 mL'lik balona 2-(benziltiyo)etanol (0.89g, 5.53 mmol) ve ε -kaprolakton (6.25mL, 55.3mmol) alınarak 1.5 mL toluende karışması sağlandı.. Katalizör olarak Sn(Oct)₂'dan bir kaç damla ilave edilerek argon atmosferi altında 115°C sıcaklıkta 24 saat karışması sağlandı. Süre sonunda oda sıcaklığına getirilerek 2 mL THF ile çözünmesi sağlandı ve 50 mL soğuk n-hegzan ile çöktürüldü. Bir gece buzdolabında bekletildikten sonra POR 4'ten süzülerek P₂O₅ yanında vakum etüvünde kurutuldu. Ürün: 4.08g, verim %56, e.n.47°C M_n(NMR) = 1205 g/mol, M_n(GPC)= 3758 g/mol M_w/M_n= 1.51.

Şekil 11’de çeşitli metallere polimerik ftalosiyanınlar sentezi verilmiştir.



Şekil 4.1. Çeşitli metallere Polimerik Ftalosiyanınlar sentezi.

4.1.3. 2-(Benziltiyo)etoksi Poli (ϵ -Kaprolakton) Ftalonitril Sentezi (3)

2-(benziltiyo)etoksi poli (ϵ -kaprolakton) (2) 1.687g (1.40 mmol) maddesi alındı. Üzerine 15 mL DMF konuldu. Üzerine 1.7141g (9.80×10^{-3} mol) 4-nitroftalonitril çözününceye kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Sıcaklık 80°C 'ye çıkarıldı. K_2CO_3 (22.54 mmol % 99'lük 3.1467g K_2CO_3 aralıklarla 6 saat olacak şekilde reaksiyon ortamına eklendi. Yedi gün reaksiyon sürdürüldü. 80 mL buz ve 2.5 mL HCl ilave edilerek karıştırıldı ve POR 4'ten süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu. Ürün: 1.48g. $M_{n\text{GPC}}=5200$ g/mol. $M_w/M_n=1.38$.

4.2. FTALOSİYANİN SENTEZLERİ

4.2.1. ZnPc Sentezi

2-(benziltiyo)etoksi poli (ϵ -kaprolakton) ftalonitril (0.15 g) ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.119g) alındı. Üzerine 4mL pentanol eklendi. 90°C 'ye gelinceye kadar karıştırıldı. 90°C 'de DBU (0.15mL) ilave edildi. Reaksiyon 165°C 'de 16 saat sürdü. Süre sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve oda sıcaklığına geldikten sonra buz ilave edilerek çökme gözleninceye kadar karıştırıldı. POR 4'ten süzülerek dietileter ile yeterince yıkandı. Kuruması için P_2O_5 yanında vakum etüvünde kurumaya bırakıldı. Ürün:100mg

4.2.2. CuPc Sentezi

2-(benziltiyo)etoksi poli (ϵ -kaprolakton) ftalonitril (0.15 g) ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.119 g, 0.64 mmol) alındı. Üzerine 4 mL amilalkol eklendi. 90°C 'ye gelinceye kadar karıştırıldı. 90°C 'de DBU (0.15 mL) ilave edildi. Reaksiyon 165°C 'de 16 saat sürdü. Süre sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve oda sıcaklığına geldikten sonra buz ilave edilerek çökme gözleninceye kadar karıştırıldı. POR 4'ten süzülerek dietileter ile yeterince yıkandı. Kuruması için P_2O_5 yanında vakum etüvünde kurumaya bırakıldı. Ürün:95mg.

4.2.3. NiPc Sentezi

2-(benziltiyo)etoksi poli(ϵ -Kapolakton) ftalonitril (0.15 g) ve NiCl_2 (0.130 g) alındı. Üzerine 3mL 2-dimetil-aminoethanol (DMAE) eklendi. 90 °C'ye gelinceye kadar karıştırıldı. 90 °C'de DBU (0.15 mL ,0.16g,1.0mmol) ilave edildi. Reaksiyon 165 °C'de 16 saat sürdü. 16 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve oda sıcaklığına geldikten sonra buz ilave edilerek çökme gözleninceye kadar karıştırıldı. POR 4'ten süzülerek dietileter ile yeterince yıkandı. Kuruması için P_2O_5 yanında vakum etüvünde kurumaya bırakıldı. Ürün:88mg

4.2.4. CoPc Sentezi

2-(benziltiyo)etoksi poli(ϵ -Kapolakton) ftalonitril (0.15 g) ve CoCl_2 (0.062 g, 0.48 mmol) alındı. Üzerine 4 mL etilen glikol eklendi. 90°C'ye gelinceye kadar karıştırıldı. 90°C' de DBU (0.15mL, 0.16 g,1.0mmol) ilave edildi. Reaksiyon 175 °C' de 16 saat sürdü. Süre sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve oda sıcaklığına geldikten sonra buz ilave edilerek çökme gözleninceye kadar karıştırıldı. POR 4'ten süzülerek dietileter ile yeterine yıkandı. Kuruması için P_2O_5 yanında vakum etüvünde kurumaya bırakıldı. Ürün:76mg

4.2.5. H₂Pc Sentezi

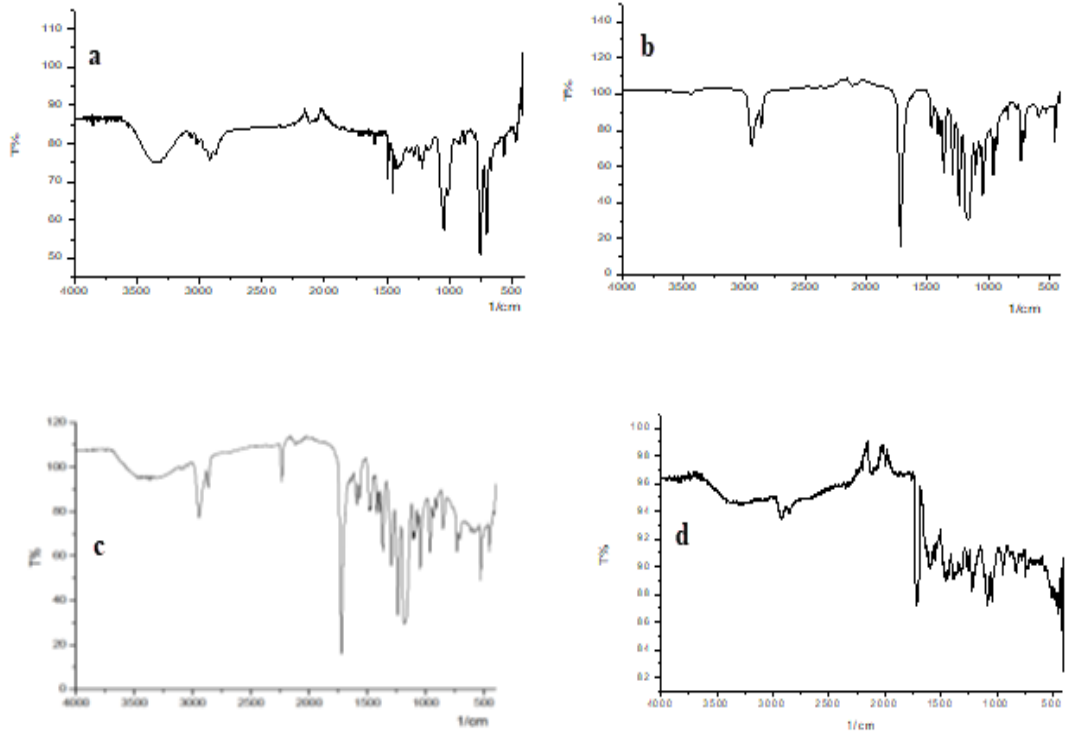
2-(benziltiyo)etoksi poli(ϵ -Kapolakton) ftalonitril (0.15 g) alındı. Üzerine 3 mL amilalkol eklendi. 90°C' ye gelinceye kadar karıştırıldı. 90°C' de DBU (0.15 mL) ilave edildi. Reaksiyon 165°C'de 16 saat sürdü. Süre sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve oda sıcaklığına geldikten sonra buz ilave edilerek çökme gözleninceye kadar karıştırıldı. POR 4'ten süzülerek dietileter ile yeterince yıkandı. Kuruması için P_2O_5 yanında vakum etüvünde kurumaya bırakıldı. Ürün:46 mg

BÖLÜM 5

DENEYSEL BULGULAR

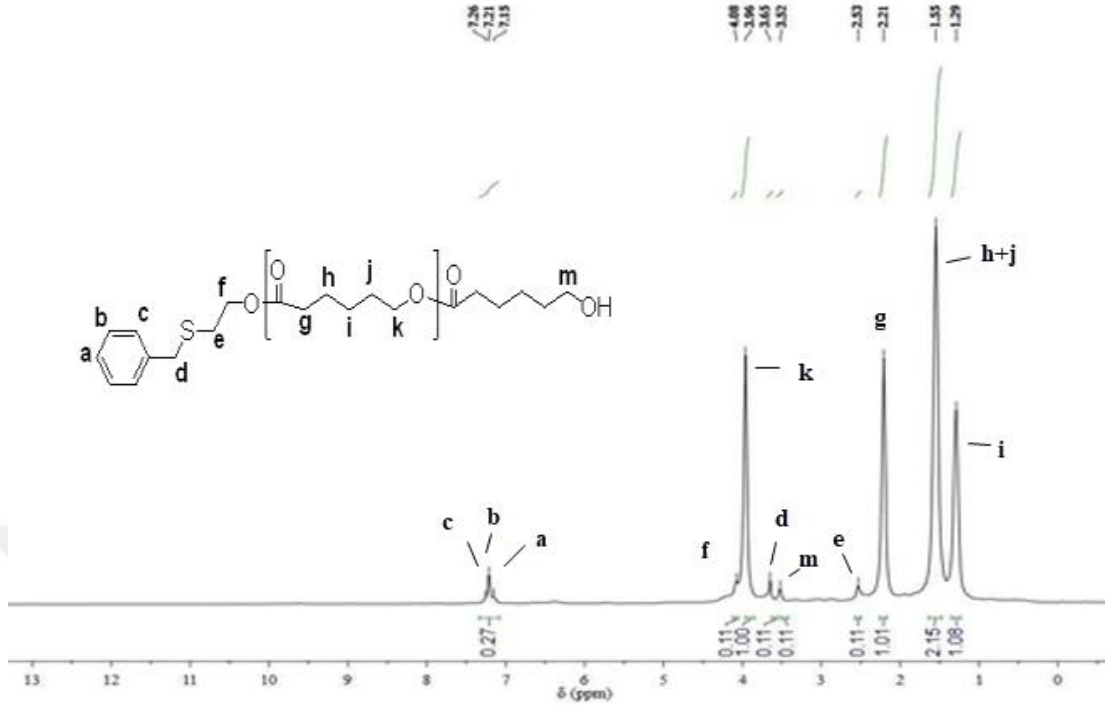
Ftalosiyanimlerin çok geniş uygulama alanları olmakla birlikte çoğunlukla çözünürlüklerinin düşük olması bunların kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Bu tez çalışması ile yan zincirinde polimerik birimler içeren çözünür nitelikte ve agregasyon özelliği düşük ftalosiyanimler sentezleyerek ftalosiyanimlerin uygulama alanlarına yeni malzemeler kazandırıldı. Bu amaçla, 2-(benziltiyo)etoksi birimlerini taşıyan yeni organik çözünür ftalosiyanimlerin sentezi ve karakterizasyonu araştırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak 4- nitroftalonitrilin 2- (benziltiyo)etanolün hidroksil uç grubu ile tepkimesi sonucu 4-[2- (benziltiyo)etoksi] ftalonitril elde edilmiştir. Ve bu maddenin ftalonitril türevinin uygun koşullar altında poli(ϵ -Kaprolakton) ile siklotetramerizasyon reaksiyonu ile yeni polimerik ftalosiyanim ve onun metal kompleksleri (M = Zn, Cu, Co ve Ni) sentezlenmiştir. ZnPc'nin agregasyon ve metal bağlama özellikleri araştırılmıştır. Tüm yeni bileşikler, FT-IR, NMR, UV-Vis teknikleri ile karakterize edilmiştir.

Şekil 5.1'de sentezlenen bileşiklerinin FT-IR spektrumları gösterilmiştir.



Şekil 5.1. (a) 2- (benziltiyo) etanol (1) bileşiği, (b) 2-(benziltioetoksi) poli-(ε-kaprolakton) (2) makromonomeri, (c) 2-(Benziltioetoksi)Poli(ε-Kaprolakton) Ftalonitril (3) nolu ve (d) ZnPc bileşiklerinin FT-IR spektrumu.

Şekil 5.1'teki FT-IR spektrumuna bakıldığında, 2-(benziltiyo)etanol (1) bileşiği 3350 cm^{-1} 'de -O-H gerilmesine karşılık gelen şiddetli bir geniş absorpsiyon bandı göstermektedir. (2) bileşiği olan 2-(benziltio)etoksi poli-(ε-kaprolakton) FT-IR spektrumunda 1722 cm^{-1} 'de gözlenen pik -C=O gruplarının varlığı polimer oluşumunu desteklemektedir. (3) nolu bileşik 2-(benziltioetoksi) Poli (ε - Kaprolakton) Ftalonitril'in FT-IR spektrumunda ise 2232 cm^{-1} 'de görülen şiddetli pik $\text{-C}\equiv\text{N}$ gruplarının varlığını göstermektedir. ZnPc bileşiklerinin FT-IR spektrumunda ise 1712 cm^{-1} 'de gözlenen pik, ftalosyonun oluşumunu göstermektedir.

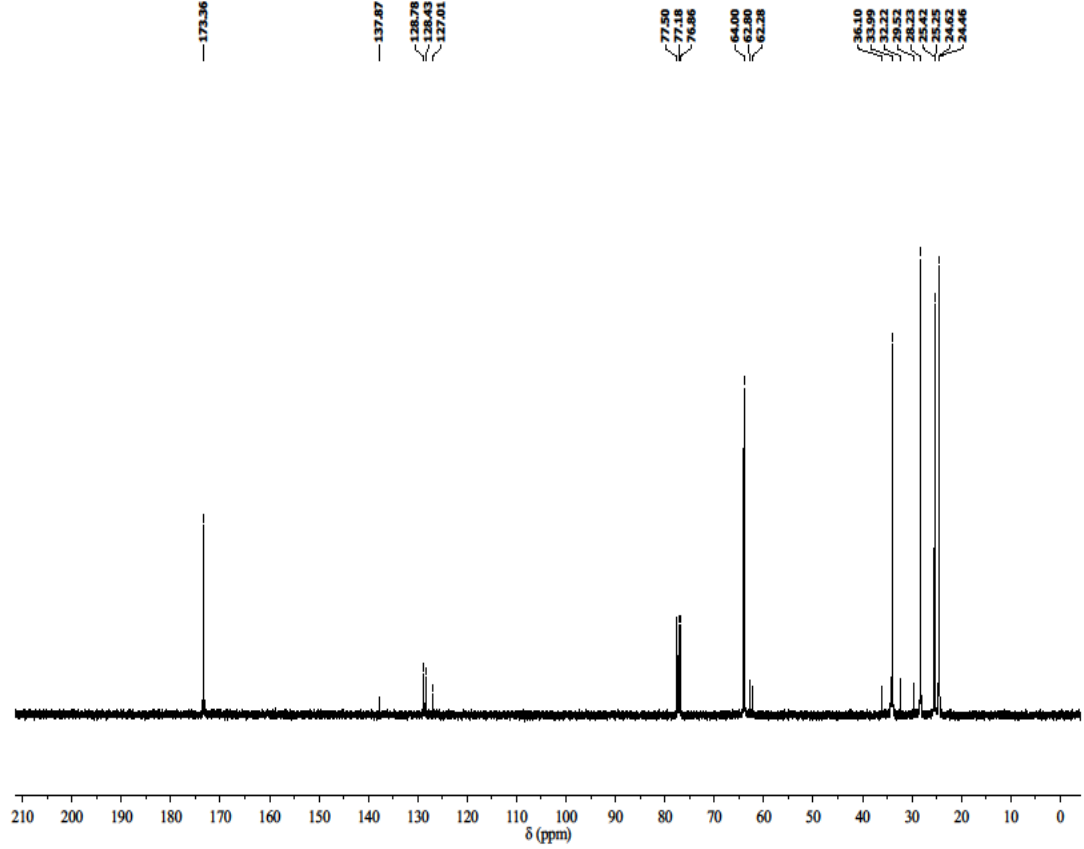


Şekil 5.2. (2) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.

(2) nolu bileşiğin yapısı ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Şekil 5.2’te verilen polimerik ürünün ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda $\delta = 3.96(\text{t}, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COO-})$, $3.96(\text{t}, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COO-})$, $2.21(\text{t}, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO-})$, $1.55(\text{m}, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{COO-})$ $1.29(\text{m}, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO-})$ piklerinin varlığı polimer oluşumunu kanıtlamaktadır. Bunun yanında $\delta = 7.26-7.15$ (m, ArH), 4.08 (t, S-CH₂-CH₂O), 3.52 (s, Ar-S-CH₂), 2.53 (t, S-CH₂-CH₂O) ‘da görülen pikler başlatıcıya ait olup oluşumu desteklemektedir. Ayrıca polimerik birimin uç kısmında -OH gruplarına bağlı metilen grubuna ait sinyal 3.65 ppm’de görülmektedir.

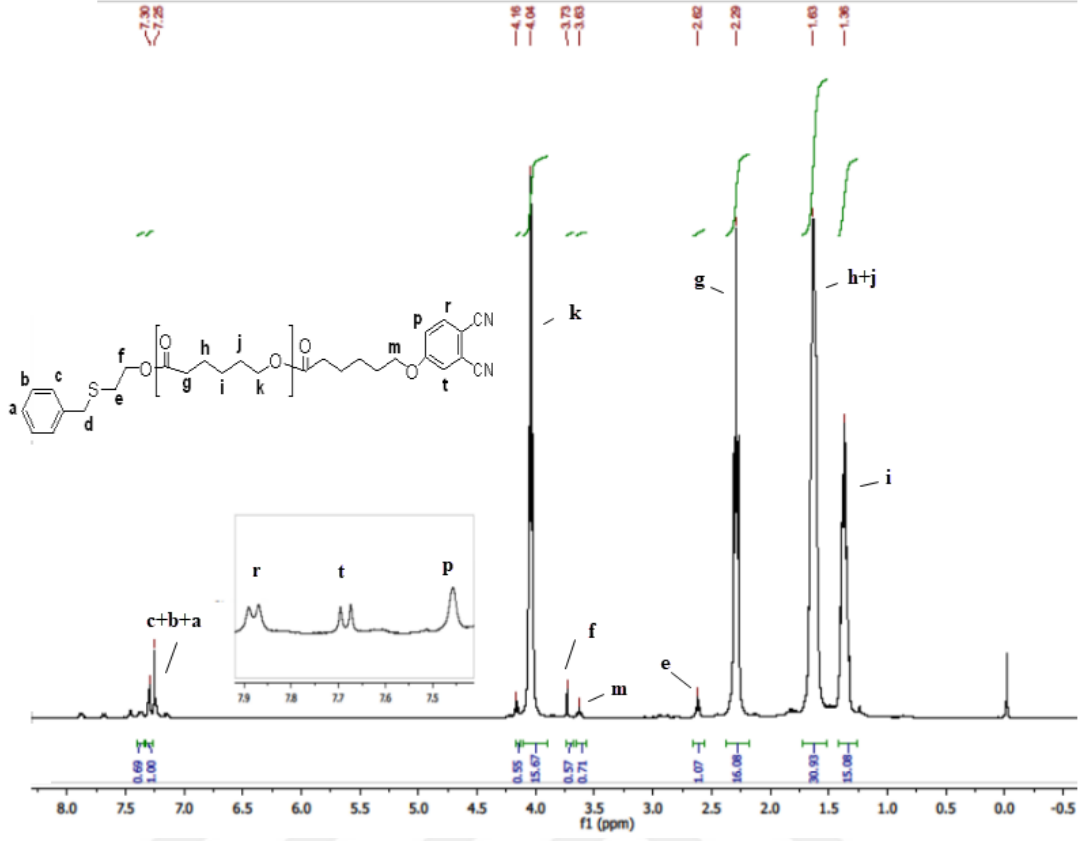
PCL’nin tekrarlayan biriminin karakteristik karbonil karbon atomuna ait karbon rezonansı $\delta = 173.7$ ppm’de ve alifatik karbonlara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla $\delta = 64.2, 34.1, 25.2, 25.1$ ve 24.6 ppm’de gözlenmiştir. Başlatıcı bileşiğine ait karbonlara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla $\delta = 137.8(\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CH}_2\text{S-})$, $\delta = 129.4(\text{C}_{\text{Ar}})$, $\delta = 62.8(\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{O})$, $\delta = 36.1(\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CH}_2\text{S-})$, $\delta = 29.1(\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{O-})$ ppm değerlerinde gözlenmiş olup polimerik maddenin oluşumunu kanıtlamıştır.

Şekil 5.3’de verilen ^{13}C NMR spektrumunda (CDCl_3), $\delta = 115.44$ ve 114.91 ($\text{C}\equiv\text{N}$)’de karşılık gelen karbon atomlarının varlığını kanıtlar. Ayrıca (1) bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda, önerilen yapıyı gösteren başlangıç bileşiğine (1) karşılık gelen $\delta = 68.44$, 36.83 ($\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}$), ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{CH}_2\text{S}-$) ve 29.70 ’de ($\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}$ -) absorpsiyon bantları gözlenmektedir.



Şekil 5.3. (2) bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.

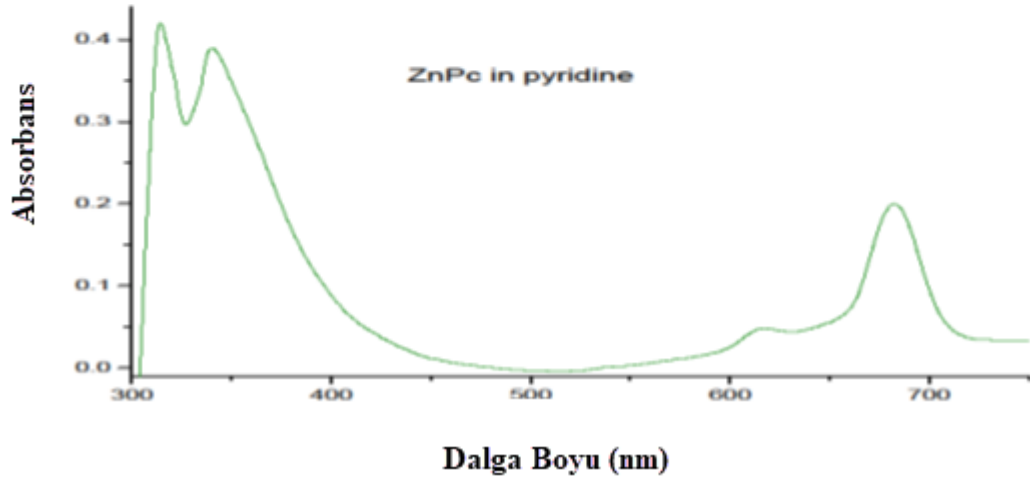
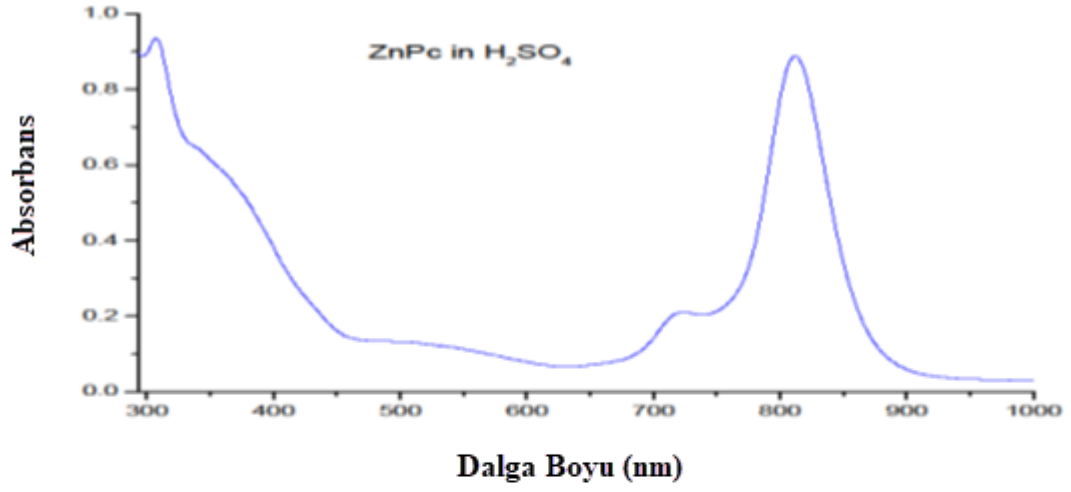
(3) Bileşiğinin CDCl_3 içerisindeki ^1H -NMR spektrumunda nitrilin bağlı olduğu aromatik protonlara ait piklerin $\delta = 7.87$ (d, 1H, ArH), 7.68 (dd, 1H, ArH) ve 7.45 (s, 1H, ArH) ppm’lerde görülmesi ile hedeflenen polimerik nitrilin elde edildiğini göstermektedir (Şekil 5.4). (2) nolu bileşiğe ait piklerin spektrumda gözlenmesi oluşumu desteklemektedir.



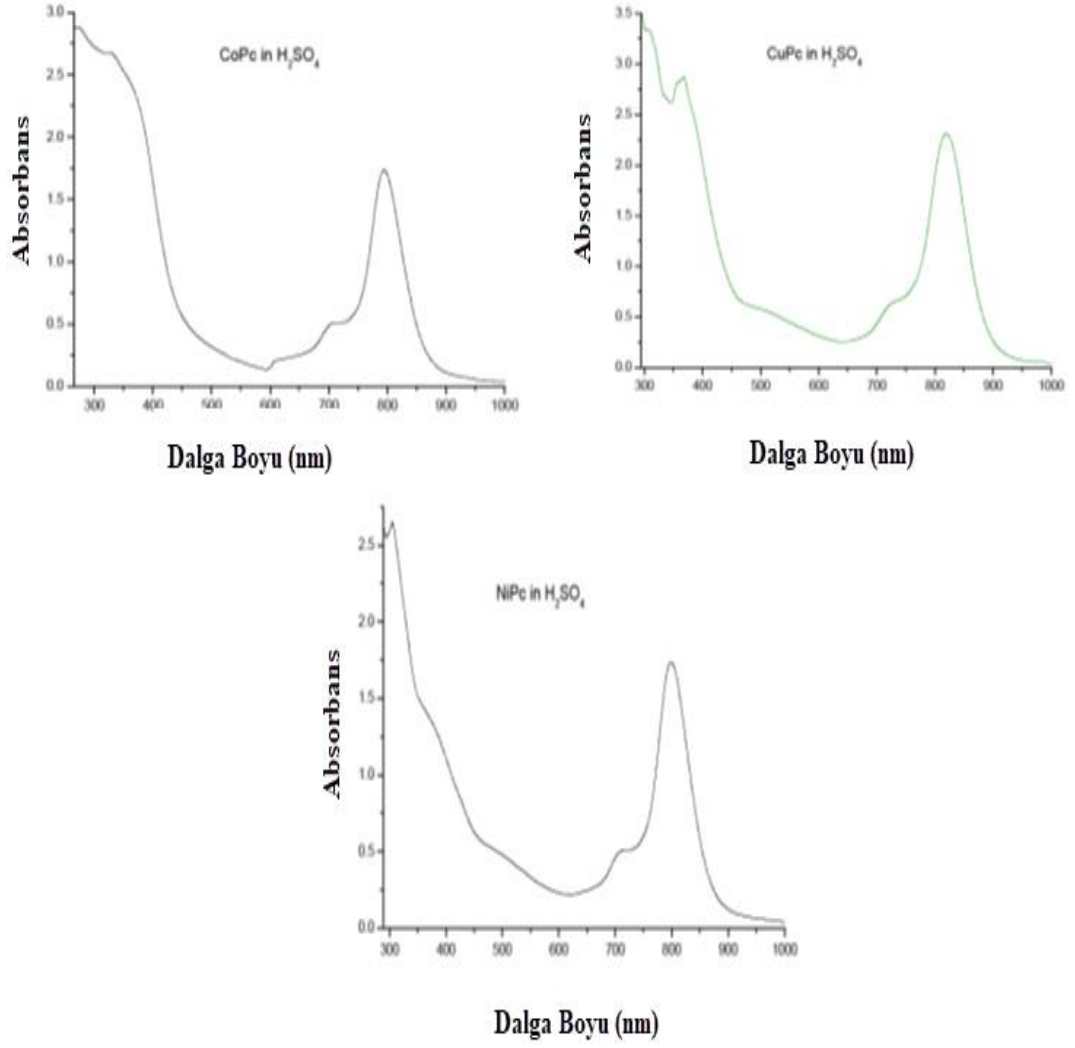
Şekil 5.4. (3) bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu.

Şekil 5.5 ve 5.6'da ZnPc, CoPc, CuPc ve NiPc'nin H₂SO₄ içerisindeki UV-Vis spektrumları gösterilmektedir. Sentezlenen ZnPc'nin H₂SO₄ içerisindeki UV-Vis bileşiğine ait spektrumu D_{2h}, piridin içerisindeki UV-Vis spektrumu ise D_{4h} simetrisine sahip bileşiklerin spektrumu ile uyum halinde olduğu için çalışılan derişimde monomer halinde olduğu söylenebilir.

Şekil 27'de ZnPc'nin (5) piridin içerisindeki AgNO₃ çözeltisi ilavesiyle agregasyon özellikleri verilmiştir.



Şekil 5.5. ZnPc'nin H₂SO₄ ve piridin içerisindeki UV-Vis Spektrumları.



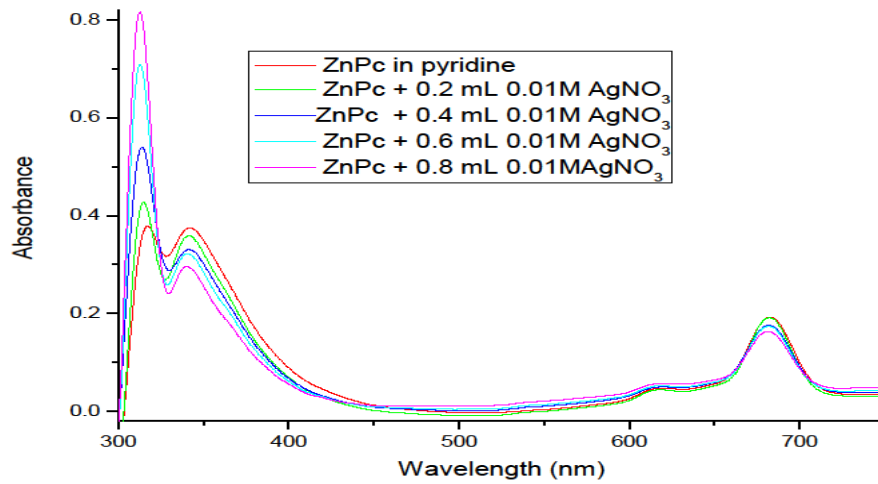
Şekil 5.6. CoPc, CuPc ve NiPc'nin H₂SO₄ içerisindeki UV-Vis Spektrumları.

Çizelge 5.1' de benziltiyotoksi polikaprolakton içeren fitalosiyanınların UV/Vis spektrumlarının dalga boyu ve absorsiyon katsayıları verilmiştir.

Çizelge 5.1. Benziltiyotoksi polikaprolakton içeren fitalosiyaninlerin UV/Vis spektrumlarının dalga boyu ve absorsiyon katsayıları. (C= 1×10^{-6} g/L in H_2SO_4 'de; C= 1×10^{-5} piridinde)

Bileşik	Çözücü	nm (log ϵ)
ZnPc	H_2SO_4	812 (5.95), 716 (5.31), 365 (5.75), 307 (5.97)
	Piridin	683 (4.30), 617 (3.68), 340 (4.59), 314 (4.67)
CuPc	H_2SO_4	819 (6.37), 723 (5.81), 368 (6.46), 308 (6.52)
	Piridin	692(4.17), 622 (3.95), 341(4.14), 313(4.62)
NiPc	H_2SO_4	799 (6.24), 704 (5.68), 376 (6.13), 305 (6.42)
	Piridin	687 (4.18), 609 (3.47), 343(4.38), 306 (4.75)
CoPc	H_2SO_4	795(6.23),702 (5.69), 613 (5.24), 333 (6.43)
	Piridin	678 (3.62), 610 (2.78), 338(4.57), 311 (4.68)

Şekil 5.7' de 0.1 M $AgNO_3$ ilavesi ile birlikte ZnPc bileşiğinin ait UV-Vis spektrumlarında gözlenen değişiklikler verilmiştir.



Şekil 5.7. 0.1 M $AgNO_3$ ilavesi ile birlikte ZnPc bileşiğinin ait UV-Vis spektrumlarında gözlenen değişiklikler.

Şekil 5.7’de görüldüğü üzere bileşiğe piridindeki Ag^+ ve çözeltileri eklendiğinde, Q-bandında sırasıyla Ag^+ çözeltisi durumunda kırmızıya kayma ve beraberinde yeni yayvan bir band oluştuğu görülmektedir. Bu davranışın; periferel kükürt atomlarının Ag^+ iyonları ile kompleksleşmesiyle kükürt atomlarından makrosiklik çekirdeğe elektron sunumunun engellenmesinden kaynaklı olduğu söylenebilir.



BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapılan çalışmalar kısmında başlangıç maddelerinin sentezinde verilen 2-(benziltio)etanol uygun olarak %92 verimle sentezlenmiş ve sarı renkli sıvı bir madde elde edilmiştir. Elde edilen sıvının FT-IR spektrumunda 3350 cm^{-1} de O-H gerilmesine karşılık gelen şiddetli absorpsiyon bandı hedeflenen reaksiyonun gerçekleştiğini kanıtlamıştır.

Bölüm 3.10 da anlatıldığı gibi, katalizör olduğu ϵ -kaprolaktonunun halka açılma polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmış $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 2-(benziltio)etoksi poli(ϵ -kaprolakton) % 56 verimle elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiğin organik çözücülerde (THF, CHCl_3 , CH_2Cl_2) iyi çözüldüğü görülmüştür.

Elektronik spektrumlar, ftalosiyanimler için en önemli özelliklerden biridir. Bu spektrumlar, DMF çözücüsü ile farklı derişimlerde çalışılarak elde edilmiştir. Lambert-Beer yasasından sapmalar belirlenerek, maddelerin monomerik halde bulunduğu derişim aralıkları tespit edilmiştir. Çinko(II) ftalosiyanim bileşiğinin agregasyon özelliği çalışılmıştır. Çinko(II) ftalosiyanim bileşiğinin DMF içerisindeki çözeltisine, piridin içerisindeki Ag^+ çözeltisinin ilave edilmesiyle gözlenen Q-bandındaki kayma ve yeni band oluşumunun sebebi periferik kükürt atomlarının Ag^+ iyonları ile kompleksleşmesi ve kükürt atomlarından makrosiklik çekirdeğe elektron sunumunun engellenmesinden kaynaklandığı söylenebilir. H_2SO_4 ve piridin gibi farklı çözücülerde çalışılan elektronik spektrumlarında, DMF durumunda gözlenen maviye kayma çözücünün polar karakterini gösterir. Çinko(II) ftalosiyanim bileşiğinin THF içerisinde bakılan floresans spektrumuna göre, bileşiğin çalışılan derişimlerine bakıldığında, floresans özellik gösterdiğini görebiliriz. Daha uzun polimer zincirleri kullanılarak ftalosiyanim bileşiklerinin çözünürlüklerinin belirgin şekilde arttırılabileceği düşünülmektedir.

Ftalosiyeninlerin eşsiz özellikleri olmasına rağmen kullanımlarını sınırlandıran en önemli faktör düşük çözünürlük özelliği göstermeleridir. Bu tez çalışmasında periferik konumlarda dahil edilen uzun polimer zincirleri ftalosiyeninlerin çözünürlüğünü bir miktar arttırmıştır. Bunun yanı sıra periferik konumlara dahil edilen biyobozunur poli(ϵ -kaprolakton) birimlerinin kontrol edilebilir özellikte olması onların fotodinamik terapide, kemoterapi ilaçlarının hedef hücrelere gönderilmesi ve salınımı uygulamalarında kullanılabilir kılar. Sentezlenen yeni polimerik birimler içeren ftalosiyenlerde agregasyon özelliğinin kısıtlanması da PDT uygulamalarında ftalosiyeninlerin aktivesini arttırabilir. Yapılan çalışma daha sonra periferik gruplarında poli(ϵ -kaprolakton) birimleri bulunduran ftalosiyeninlerin sentezi konusunda yapılacak yeni çalışmalara temel olacağı düşünülmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda, sentezlenen polimerik birimler içeren ftalosiyenler makrobaşlatıcı olarak kullanılarak farklı uygulama alanlarında faydalanılabilecek bileşikler sentezlenebilir.

KAYNAKLAR

1. Pedersen C.S., Cyclic Polyethers and Their complexes with metal salts, *J. Au Chem Soc.* 89, 7017-7036 (1967).
2. Liotta, C.L., Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, *Academic. Press*, New York (1987).
3. Thompson, M.C ve Busch, D.H., Reaction of Coordinated Ligands IX. Utilization of the Template Hypothesis to Syntesize Macrocyclic Ligands in situ, *J. Au. Chem Soc.*, 86, 3651-3656 (1964).
4. Blinn, E. and Busch, D.H., Reaction of Coordinated Ligands. XV. Demonstration of the kinetic coordination template effect, *Inorg. Chem.*, 7, 820-824 (1968).
5. Thomas, A.L. phthalocyanine Research and Applications, *CRC Press*, Florida, (1990).
6. Thomas, A.L. phthalocyanine Research and Applications, *CRC Press*, Florida, (1990).
7. Braun, A. ve Tcherniac J., Uber die Produkte Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 40, 2709-2714 (1907).
8. De Diesbach, H. ve Van der Weid, E., Quelques Sels Complexes o- Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine, *Helv. Chim. Acta.*10. 886-887 (1927).
9. Byrne G.T., Linstead. R.P. ve Lowe, A.R Phthalocyanines, Part II. The preparation of phthalocyanine and Some Metallic. Derivatives from o-cyono Benzamide and Phthalimide, *J.Chem.Soc.* 1017-1022 (1934).
10. Ertem B, Bilgin A, Kantekin H, Gök Y, *Polyhedron*, 27, 2186, (2008).
11. Leznoff C. C., Hall T. W., The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support, *Tetrahedron Lett.* 23, 3023–3026 (1982).
12. Moser F. H., Thomas A. L., The Phthalocyanines, Vol. 1: Properties, 2nd ed., *CRS Press*, Boca Rotan, FL, (1983).
13. 13.Mc Keown, N.B Phthalocyanine materials synthesis, structure and function *Cambridge University Press*, Cambridge (1998).

14. Braun, A. and Tcherniac, J. Uber die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthlamid, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschafft*, 40, 2709-2714 (1907).
15. Deisach, D.H., Weid, V.E Quelques sels complexes des odinitriles avec le cuivre ef la pyridine. *Helvetica Chimica Acta*, 10, 886-888, (1927)
16. Dandinge, A.G., Drescher, H.A.E. and Thomas, J. *Dyes.British Patent.*, 322,169, (1929).
17. Cronshaw, C.J.T., Les Phthalocyanines. *Endeavour*,1, 79-83, (1942).
18. Lezznoff, C.C., Lever, A.B.P., Eds., Phthalocyanines , Propeties and Applications , *VCH. Publishers*, New York, vol.11989, vol.2 1993, vol.4 (1996).
19. Thomas, A.L., Phthalocyanine Research and Applications. *CRC Pres, Boca Raton, Florida* (1990).
20. Mc. Keown, N.B, Phthalocyanine materials: Synthesis, Structure and Function, *Cambridge. University Press*, Cambridge, 193p. (1998).
21. Kasuga, K., Ando, M., Morimoto, H., The Radical formation of Diphthalocyanine Complexes of Conthonum (111), Neodymium (111) and Yitrium (111) with p-Benzo-Quinone, *Inorg. Chim.Acta*, vol: 112, pp. 99-101, (1986).
22. Ahsen V., Yilmazer, E., Ertaş, M. and Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of metal-free Metal Derivatives of a Novel Soluble Crown – ether containing Phthalocyanine. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, pp. 401-406, (1988).
23. Kempa and Dobrowolski, Kempa, A., Dobrowolski, J., Palladium Phthalocyanine and its Polymorphic Forms. *Con. J. Chem.* , Vol: 66, pp.2553-2555,(1988).
24. Kudrevich, S., Brasseur, N. , La Madeleine, C. , Gilbert S. and van Lier, J.E., Synthesis and Photodynamic Activies of Novel Trisulfonated Zinc Phthalocyanine Derivatives. *J. Med. Chem.*, Vol:40, pp. 3897-3904 (1997).
25. Yıldız, S.Z., Yeni 24-üyelı Azot-Oksijen Karışık Donörlü Simetrik Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon,122s. (1998).
26. Young J. G., Onyebuagu W., Synthesis and Characterization of Didisubstituted Phthalocyanines, *J. Org. Chem.*, 55, 2155–2159, (1990).

27. Ertem B., Bilgin A., Kantekin H., Gök Y., Synthesis and Characterization of New Soluble Phthalocyanines Containing Macrocyclic Units, *Polyhedron*, 27, 2186–2192, (2008).
28. Kantar ; G.K., Baltas, N., Menten, E. and Şaşmaz, S., Microwave-assisted synthesis and investigation of xanthine oxidase inhibition of new phthalonitrile and phthalocyanines containing morpholino substituted 1,2,4-triazole-3-one. *Journal of Organometallic Chemistry*, 787,8-13, (2015).
29. Çelebi, M., Yeni İşlevsel Fonksiyonlu Pc Sentezi , Karakterizasyonu ve Bazı Özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Van. Türkiye, (2014).
30. UKEI, K., Lead phthalocyanine, *Acta. Cryst.* , B 29, pp. 2290-2292, (1973).
31. Iyechika, Y., Yakushi, K., Ikemoto, I., Kuroda, H., Structure of lead phthalocyanine (triclinic form), *Acta. Cryst.* , B38,pp. 766-770, (1982).
32. Kasuga, K. Tsutsui, M., Pettersen , R.C, Tatsuni, K. , VAN Opdenbosch, N. and Meyer, E.F., Structure of bis (phthalocyaninato) neodymium (111), *J.Am. chem. Soc.*, 102, pp. 4835-4836, (1980).
33. Şen, N.B., Terminal Alkinil Süstitüe Simetrik ve Asimetrik Ftalosiyanimler, Yüksek Lisans Tezi, *İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2013).
34. Stillman, .M.J., Nyokong;T., Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines. Part I. Complexes of the Dianion. Phthalocyanines Properties and Applications. *VCH*. 3 139-289, (1989).
35. Mert, F., Azo Grubu İçeren Ftalosiyanimlerin Mikrodalga yardımcı sentezi ve Karakterizasyonu , Yüksek Lisans Tezi, *Rize Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Rize, (2011).
36. Bayrak, R., Periferik çevresinde Farklı Triazol Grup taşıyan Yeni Ftalosiyanim Sentezi ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon, (2013).
37. Günsel, A., Kandoz, M., Koca, A. and Salih, B., Functional Fluoro Substituted Tetrakis-Metallophthalocyanines Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry and Spectra electrochemistry, *J. Fluorine chem.*, 129 (2008).
38. Hamuryudan, E., Merey, S. and Bayır, Z. A., Synthesis of Phthalocyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkilthio Groups, *Dyes Pigm.*, 59 263-268, (2003).
39. Sessler, J.L. , Jayawickramarajah, J., Gauloumis, A., Patros, G.D., Torres, T. and Guldi, D.M., Guanosine and Fullerene Derived de-Aggregation of a New Phthalocyanine-Linked Cytidine Derivative, *Tetrahedron*, 62 ,2123-2131 (2006).

40. Snow, A. W., Properties and Materials Phthalocyanines *The Porphyrin Handbook*, 17 ,129 (2003).
41. Chidawanyika, W. J. V., Photophysicochemical Studies of d10 metallophthalocyanines and their İnteraction with Nanoparticles, Doctoral Thesis, *Rhodes University*, Grahamstown, (2010).
42. Özgül, G. 4- Hidroksi-3-Metoksibenzoik Asit Türevi Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, Türkiye (2012).
43. Jasat, A.ve Dolphin, D. , Expanded Porphyrins and Their Heterologs, *Chem. Rev.*, 97 2267-2340 (1997).
44. Merey, Ş., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and characterization of novel phthalocyanines with for tridentate NNS substituents and four chloro groups. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1-8. 4503-4510, (1999).
45. Kroenke, W. J., and Kenney, M.E., The Infrared Spectra Of Some Tin and Lead Phthalocyanines. *Inorg. Chem.*, 3 (5), 696-698, (1964).
46. Chidawanyika; W.J.U. Photophysicochemical studies of dio metallophthalocyanines and Their Interaction with Nanoparticles, Doctoral Thesis, *Rhodes University*, Graham stown (2010).
47. Idowu, M.A. photophysical and photochemical Behaviour of Metall Phthalocyanines : Effect of Nanoparticles and Molecules of Biological Importance. Doctoral Thesis, *Rhodes Univeristy*, Grahamstown (2009).
48. Modibone., K.D. Synthesis and Photophysical Properties of Antimonly and Lead Phthalocyanines. Master of Science, *Rhodes University*, Grahamstown (2009).
49. Agboola, B.O. Catalytic Activities of metallophthalocyanines Towards Detection and Transformation of Pollutants. Doctoral Thesis, *Rhodes University*, Grahamstown (2007).
50. Çakır, V. Tetra Süstitüe Ftalosiyanın Sentezi ve Elektropolimerizasyon özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi. *KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon, Türkiye, (2014).
51. Melson, G.A. and Busch, D.H., Helv. *Chim. Acta*, 174, (1967).
52. Moser, F.H. ve Thomas, A.L., The Phthalocyanines: Properties, *CRC Pres*, 1 277, (1983).
53. Gürek, A.G., Tetratiya-Makrohalkalar içeren Yeni Tip Ftalosiyanınler, Doktora Tezi, *İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (1996).

54. Gökçe, S., Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanın Sentezi, Karakterizasyonu ve Kobalt (II) Ftalosiyanın siklohegzan oksidasyonu üzerine Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi. Yüksek Lisans tezi. **KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü**, Trabzon, Türkiye (2013).
55. Gregory, P., Industrial applications of phthalocyanines. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, 4, 432-437, (2000).
56. Selçukoğlu M., Florlu Gruplar İçeren Ftalosiyaninler, Yüksek Lisans Tezi, **İTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, (2005).
57. Germinarioa, G., Werfa, I.D.V.D. and Sabbatini, L., Pyrolysis gas chromatography mass spectrometry of two greenphthalocyanine pigments and their identification in paint systems. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 115,175-183, (2015).
58. Birsöz, B., Tıbbi Uygulamalar İçin Bor İçeren Ftalosiyaninler. Doktora Tezi. **İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, Türkiye, (2013).
59. Bilgiçli, A.T., Günsel, A., Kandaz, M., Altındal, A., Cömert, H., Double-decker sensor phthalocyanines functionalized with 1-hydroxy hexane-3-ylthio moieties; synthesis, characterization, electrical properties and H-or J-type aggregation studies. **Journal of Organometallic Chemistry**, 785,112-121, (2015).
60. Sheng, N., Liu, D., Gu, B., He, J., Cui, Y., A series of homoleptic bis(phthalocyaninato) rare earth sandwich complexes with large two-photon absorption cross-section. **Dyes and Pigments**, 122, 346-350, (2015).
61. Thomas , A.L., Phthalocyanine Research and Applications. CRC; **Boca Raton, Florida**. (1990).
62. Emmelius, M., Pawlowski, G., Vollmann, H.W., Materials for optical-data storage. **Angewandte Chemie-International Edition in English**, 28 (11),1445-147, (1989).
63. Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R., Synthesis, structure, and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of Lutetium diphthalocyanine. **Inorganic Chemistry**, 27 (7), 1287-1291, (1988).
64. Schlettwein D., Jaeger N. I., Oekermann T., Photoelectrochemical Reactions at Phthalocyanine Electrodes, Editors: Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R., **The Porphyrin Handbook**, 1st ed, Academic Press, California 247–283, (2003).
65. Chandrasekhar, S., Sadashiva, B.K. and Suresh, K.A., Liquid-crystals of disc-like molecules. **Promano**, 9 (5) 471-480, (1977).
66. Herwig; P.; Kayser, C.W.; Mullen, K. and Spiess, H. W., Columnar Mesophases of alkylated hexa-peri-hexabenzocoronenes with remarkably Large phase widths. **Advanced materials**, 8 (6), 510, (1996).

67. Fox, M.A., Grant, J. V., Melamed, D., Torimoto, T., Liu, C.Y. and Bard, A.J., Effect of structural variation on photocurrent efficiency in alkyl-substituted porphyrin solid-state-thin layer photocells. *Chemistry of Materials*, 10 (7), 1771-1776, (1998).
68. Liu, C.Y., Pan , H.L., Tang, H.J., Fox, M.A. and Bard, A.J., Effect of Structural order on the dark current and photocurrent in zinc octakis (beta-decoxethyl) porphyrin thin-layer cells. *Journal of Physical Chemistry*, 99 (19). 7632-7636, (1995).
69. Van de Craats, A.M., Warman, J.M.; Mullen. K., Geerts, Y. and Brand, J.D., Rapid Charge transport along self-assembling graphitic nanowires. *Advanced Materials*. 10, 1. 36-38, (1998).
70. Özçeşmeci, M., Multiflorosüstitüe ftalosiyeninler ve reaksiyonları. (Doktora Tezi). *İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2010).
71. Snow, A.W., The Porphyrin Handbook, Phthalocyanines; Synthesis; *Properties and Materials*. 17 (109), 129-176, (2003).
72. Piechocki , C., Simon, J., Skoulios, A., Guillian, D. and Weber , P., Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines-toward liquid-crystalline –one-dimensional conductors. *Journal of the American Chemical Society*,104 (19), 5245-5247, (1982).
73. Liu, C.Y., Pan H.C., Fox, M.A. and Bard, A.J., Reversible charge trapping detrapping in a photoconductive insulator of liquid crystal zinc porphyrin. *Chemistry of materials*, 9 (6), 1422-1429, (1997).
74. Lida, N., Takunaga, E, Saito, N. and Shibata, N., Penta fluorosulfonyl (SF5) in dyes: C3-Regio selective synthesis of a mono-substituted subphthalocyanine with SF5-phenyl group. *Journal of Fluorine Chemistry*, 171,120-123, (2015).
75. Day W.W., Mark J.T. and Wachter, W.A., Large Metal Ion centered Template Reactions. A Uranyl Complex of cyclopentakis (2 iminoisindoline). *J. Of A. Chem. Soc.* 97:4519-4527, (1975).
76. Marks T. J., Stojakovic D. R., Large Metal Ion-Centered Template Reactions. Chemical and Spectral Studies of the Superphthalocyanine Dioxocyclopentakis (1-iminoisindolinato)uranium(VI) and Its Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1695–1705 (1978).
77. Bilgin, A., Yağcı, Ç., Yıldız, U., Özkazan, E. and Tarcan, E., Synthesis, characterization, aggregation and thermal properties of a novel polymeric metal-free phthalocyanine and its metal complexes *polyhedron*, 28,2268-2276, (2009).
78. Bilgin, A., Yanmaz, O., Yağcı. Ç., Yeni Polimerik Ftalosiyeninlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Agregasyon özelliklerinin incelenmesi. *IV. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, 5-8 Eylül 2012 Çanakkale, (2012).

79. Leznoff C. C., Lever A. B. P., Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 3, 3rd ed., *VCH*, Cambridge, (1993).
80. Hanack M., Değer S. and Large A.; Bisaxially Coordinated Macrocylic Transition Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* 83:115-136,(1983).
81. Ahsen V., Yılmaz E., Ertaş M. ve Bekaroğlu Ö., Synthesis and Characterization of Metal free and Metal Derivatives of Novel Soluble Crown Ether Containing Phthalocyanine. *J. Of Chem. Soc.*, Dalton Transactions, 5: 401-406, (1988).
82. Açar E., Şaşmaz S., Keskin İ., Karabulut B., Synthesis and Properties of 1,5dithio-3-oxa-pentanediyil Bridged Polymeric Phthalocyanines, *Dyes Pigments*, 35, 269–278, (1997).
83. Nemykin V. N., Lukyanets E. A. Synthesis of Substituted Phthalocyanines, *Arkivoc*, 1, 136–208, (2010).
84. Açar E., Batı B., Erdem E. and Özdemir M., Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanine Substituted with Tetraazamacrocycles and its Nanonuclear complexes , *of Chem .Res.*,16-17, (1995).
85. Leznoff C. C., Lever A. B. P., Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 2, 3rd ed., *VCH*, Cambridge, (1993).
86. Leznoff C. C., Lever A. B. P., Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 4, 3rd ed., *VCH*, Cambridge, (1996).
87. Kobayashi N., Nakajima S. I., Osa T., Spectroscopic Comparison of Tetra-tert-butylated Tetraazaporphyrin, Phthalocyanine, Naphthalocyanine and Anthracocyanine Cobalt Complexes, *Inorg. Chim. Acta*, 210, 131–133 (1993).
88. Gouterman M., in D. Dolphin, The Porphyrins, Part A. Physical Chemistry, 2nd ed., *Academic Press*, New York, (1978).
89. Leznoff C. C., Polina J., Svirskaya I., Khouw B., Ronald L. C., Seymour P. and Lever A. B. P., Syntheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanines and a Pentanuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methods, *J. Org. Chem.*, 56, 82–90 (1991).
90. Dodsworth E. S., Lever A. B. P., Seymour P., Leznoff C. C., Intramolecular Coupling in Metal-Free Binuclear Phthalocyanines, *J. Phys. Chem.*, 89, 5698–5705, (1985).

ÖZGEÇMİŞ

Nagihan AYDIN 1991 Karabük'te doğdu; ilk ve orta öğrenimini Karabük'te tamamladı. Karabük 75. Yıl Anadolu Lisesinden mezun olduğu sene Kocaeli Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Bilimleri Öğretmenliği bölümüne başladı ve 2014 yılında bu bölümden mezun oldu. 2014 yılında Karabük Kazım Karabekir İmam Hatip Ortaokulu ve Kartaltepe ortaokulunda bir yıl ücretli öğretmenlik yaptı. 2015 yılında Karabük Üniversitesi Kimya bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. 2016 yılında Kocaeli Yediiklim Kolejinde Fen Bilimleri Öğretmeni olarak göreve başladı. Üç yıl boyunca aynı kurumda çalışmaya devam etti. Şimdi Bahçeşehir Özel okullarında Fen Bilimleri Öğretmeni olarak çalışmaktadır.

ADRES BİLGİLERİ

Adres: Gündoğdu mahallesi Boğazova caddesi no34/A daire 7

Kocaeli /İzmit

Tel: 05537320610

E-posta: nagihanacierik@gmail.com