

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TERMİNAL ALKİNİL SÜBSTİTÜE SİMETRİK VE ASİMETRİK
FTALOSİYANİNLER**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Betül Nur ŞEN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TERMİNAL ALKİNİL SÜBSTİTÜE SİMETRİK VE ASİMETRİK
FTALOSİYANİNLER**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Betül Nur ŞEN
509101052**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hatice DİNÇER

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **509101052** numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Betül Nur ŞEN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**TERMİNAL ALKİNİL SÜBSTİTÜE SİMETRİK VE ASİMETRİK FTALOSİYANİNLER**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hatice DİNÇER

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. İsmail YILMAZ

İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. M. Kasım ŞENER

Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 3 Mayıs 2013

Savunma Tarihi : 3 Haziran 2013

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca her türlü konuda desteğini hiç esirgemeyen, her derdimi sabırla dinleyip yardımcı olan, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, hakkını hiç bir zaman ödeyemeyeceğim canım hocam, tez danışmanım Doç.Dr.Hatice DİNÇER'e,

Çalışmalarım sırasında laboratuvarını ve laboratuvar cihazlarını kullanma imkanı sağlayan Prof.Dr.İsmail YILMAZ, Araş.Gör.Metin DAĞDEVREN'e,

Sentezlemiş olduğum bileşiklerin IR ölçümlerini alan Araş.Gör.Dr.H.Yasemin YENİLMEZ, Araş.Gör.Esra BOZ'a,

Güler yüzleriyle desteklerini esirgemeyen sevgili hocalarım Araş.Gör.Dr.Seden BEYHAN, Araş.Gör.Dr.Rabia Z. KOBAK USLU'ya,

Her türlü konuyu paylaşabildiğim, samimiyetleriyle laboratuvarı daha eğlenceli bir hale getiren sevgili arkadaşlarım Saida KAİPOVA, Zeliha'a KANAT'a,

Maddi ve manevi desteklerini hiç bir zaman esirgemeyen, her daim yanımda olan, ifade edemeyeceğim kadar çok sevdiğim canım aileme

111T063 no'lu Tübitak 1001 Projesi kapsamında tezimi destekleyen ve burs imkanı sağlayan Tübitak'a

Çok teşekkür ederim..

Haziran 2013

Betül Nur ŞEN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	1
1.2 Ftalosiyanın Tarihi	2
1.3 Adlandırma.....	3
1.4 Ftalosiyanın Özellikleri.....	4
1.4.1 Ftalosiyanın fiziksel özellikleri	4
1.4.2 Ftalosiyanın kimyasal özellikleri	8
1.4.3 Ftalosiyanın elektronik yapısı ve spektral özellikleri.....	9
1.4.4 Manyetik özellikler.....	11
1.5 Ftalosiyanın Sentezi	11
1.5.1 <i>o</i> -Syanobenzamid kullanılması ile sentezleme	12
1.5.2 Ftalonitril kullanılması ile sentezleme	13
1.5.3 Ftalikasit kullanılması ile sentezleme.....	13
1.5.4 Ftalihanhidrit kullanılması ile sentezleme.....	14
1.5.5 Ftalimid kullanılması ile sentezleme	15
1.5.6 1,3-Diiminoizindolin kullanılması ile sentezleme.....	16
1.5.7 Naftalen kullanılması ile sentezleme.....	16
1.5.8 Tetra-Süstitüe ftalosiyanın sentezi	17
1.5.9 Disüstitüe ftalosiyanın sentezi	19
1.5.10 Oktasüstitüe ftalosiyanın sentezi.....	19
1.5.11 Binükleer ve multinükleer ftalosiyanın sentezi.....	20
1.6 Asimetrik Ftalosiyanınlar	21
1.6.1 Asimetrik ftalosiyanınlar sentez metodları	22
1.7 Ftalosiyanınlar Saflaştırma Yöntemleri	25
1.8 Uygulama Alanları	27
1.8.1 Boyama.....	27
1.8.2 Reaksiyon katalizleme.....	27
1.8.3 Analiz	28
1.8.4 Kromatografik ayırma	28
1.8.5 Nükleer kimya	28
1.8.6 Fotodinamik terapi	29
1.8.7 Elektrokromik görüntüleme	29
1.8.8 Optik veri depolama	30
1.8.9 Kimyasal sensör yapımı	30
1.8.10 Diğer alanlar	30

1.9	Simetrik Tetra Terminal Alkin-Sübstitüe Ftalosiyeninler.....	30
1.9.1	Tetraetil ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu	30
1.9.2	Klik kimyası kullanılarak ftalosiyeninlerin türevlendirilmesi ve aynı zamanda metallenmesi	32
1.9.3	Etkin prosedürlerle yeni tetraalkinil-sübstitüe ftalosiyeninlerin hazırlanması.....	34
1.9.4	Glukoz konjuge çinko ftalosiyenin klik reaksiyonuyla sentezi, özellikleri ve yakın infrared görüntüleme değişimi.....	35
1.9.5	Klik kimyası yaklaşımıyla amfifilik çinko ftalosiyenin dendrimerleri	36
1.9.6	Hekzinil gruplarıyla sübstitüe mangan ftalosiyenin siklik voltametri ve spektrokimyası	37
1.10	Simetrik Okta Terminal Alkinil Sübstitüe Ftalosiyeninler	38
1.10.1	Triazol-fonksiyonlu ftalosiyenlere klik kimyası kullanılarak modüler bir yaklaşım	38
1.10.2	Simetrik sübstitüe ftalosiyeninlerin klik kimyası kullanılarak modifikasyonu: nanoimprint litografi ile ftalosiyenin nanoyapısı	39
1.10.3	Ftalosiyeninlerin glikokonjugasyonu	40
1.10.4	Yakın-IR absorblayan çözünür ftalosiyeninlerin klik kimyası kullanılarak periferik sübstitüsü	42
1.11	Asimetrik Terminal Alkinil Sübstitüe Ftalosiyeninler	43
1.11.1	Paladyum katalizörlüğündeki çapraz kapling reaksiyonlarla monofonksiyonel ftalosiyeninlerin sentezi	43
1.11.2	Alkinil-bağlı ftalosiyenin çiftlerinin sentezi: it-çek homo- ve heterodimetik bisftalosiyenato kompleksleri.....	44
1.11.3	Ftalosiyenin-ferrosen konjuge çifti.....	45
1.11.4	Deoksiribonükleosidlerle konjuge çinko dodekakis(trifluoroetoksi)-ftalosiyeninlerin dizaynı, sentezi ve spektroskopik incelenmesi	46
1.11.5	Yeni ftalosiyenin yan grupları taşıyan florlu kopolimerlerin dizaynı ve fotonik özellikleri.....	47
1.11.6	Sulu ortamda serbest bakır sonogaşira çapraz-kapling reaksiyonu kullanılarak amfifilik gliserol-sübstitüe çinko ftalosiyeninlerin hazırlanması.....	48
1.12	“Klik Kimyası”	50
2.	KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER	51
2.1	Kullanılan Cihazlar	51
2.2	Kullanılan Maddeler.....	51
3.	DENEYSEL KISIM.....	53
3.1	4-Pent-4-iniloksi-ftalonitril (1).....	53
3.2	4-tertbutil ftalonitril (2)	53
3.3	2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyenin(3)	54
3.4	2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4- inoksi)ftalosiyenatoçinko(II) (4)	54
3.5	2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4- inoksi)ftalosiyenatokobalt(II) (5)	55
3.6	9,16,23-Tri-tert-butil-2-(pent-4-inoksi)ftalosiyenatoçinko (II) (6).....	56

4 SONUÇ VE ÖNERİLER	59
KAYNAKLAR	61
EKLER.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	93

KISALTMALAR

Pc	: Ftalosiyenin
IR	: Infrared (Kızıl ötesi)
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
UV-Vis	: Ultraviyole (Mor ötesi) - Görünür
MS	: Kütle Spektroskopisi
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5,4,0]undek-7-en
DMSO	: Dimetilsülfoksit
THF	: Tetrahidrofuran
DMF	: Dimetilformamid
DCM	: Diklorometan
H₂Pc	:Metalsiz ftalosiyenin (Dihydrogen Phthalocyanine)
ZnPc	:Çinko Ftalosiyenin
CoPc	:Kobalt Ftalosiyenin
K₂CO₃	:Potasyum Karbonat
M	:Metal
TLC	:İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 :	Ftalosiyanın halkasında numaralandırma sisteminin gösterilmesi 3
Şekil 1.2 :	Ftalosiyanınların alt molekül çözünürlüğündeki resimleri 5
Şekil 1.3 :	Metalli ftalosiyanınların kristal yapıları; o... Çinko, □ ...Azot..... 6
Şekil 1.4 :	Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi 7
Şekil 1.5 :	Ftalosiyanınların en düşük enerjideki rezonans yapısı 7
Şekil 1.6 :	Ftalosiyanınların sentez yöntemleri 12
Şekil 1.7 :	<i>o</i> -Siyanobenzamid kullanılarak ftalosiyanın sentezi 13
Şekil 1.8 :	Ftalonitril kullanılarak ftalosiyanın sentezi 13
Şekil 1.9 :	4-Sübstitüe ftalikasitten ftalosiyanın sentezi 14
Şekil 1.10 :	Ftalikanhidritten ftalosiyanın sentezi..... 14
Şekil 1.11 :	Perhalosübstitüe ftalikanhidritten ftalosiyanın sentezi 15
Şekil 1.12 :	Ftalimidden ftalosiyanın sentezi 15
Şekil 1.13 :	1,3-diiminoizoidolin kullanılarak ftalosiyanın sentezi 16
Şekil 1.14 :	Naftalendikarbonitril, mono veya disübstitüe türevlerinden ftalosiyanın sentezi 16
Şekil 1.15 :	Tetra-sübstitüe ftalosiyanınların sentezi 17
Şekil 1.16 :	4-nitroftalonitril kullanarak tetra-sübstitüe ftalosiyanınların sentezi 18
Şekil 1.17 :	Ftalik anhidrit yoluyla tetra-sübstitüe MPC'lerin sentezi..... 18
Şekil 1.18 :	2,16- ve 2,17-difenil ftalosiyanınların sentezi 19
Şekil 1.19 :	Oktasübstitüe ftalosiyanınların sentezi 19
Şekil 1.20 :	Binükleer ve multinükleer ftalosiyanınlar 20
Şekil 1.21 :	Binükleer ve multinükleer ftalosiyanınlar 20
Şekil 1.22 :	Çinko ftalosiyanın-rutenyum(II)tris(bipiridin). 22
Şekil 1.23 :	İstatiksel ftalonitrillerin siklotetramerleşmesiyle asimetric olarak sübstitüe ftalosiyanınların sentezi 23
Şekil 1.24 :	Polimer üzerinden sentezlenen asimetric ftalosiyanın örneği 23
Şekil 1.25 :	Subftalosiyanın üzerinden asimetric ftalosiyanın sentezi..... 24
Şekil 1.26 :	Yarı simetric ftalosiyanın sentezi 24
Şekil 1.27 :	Tetraetnil ftalosiyanınlar..... 31
Şekil 1.28 :	Tetraetnil ftalosiyanın sentezi..... 31
Şekil 1.29 :	Tetraetnil ftalosiyanın sentezi..... 32
Şekil 1.30 :	Tetrasübstitüe alkinil ftalosiyanın sentezi..... 33
Şekil 1.31 :	Tetraziazol fonksiyonlu ftalosiyanın sentezi..... 33
Şekil 1.32 :	Metalsiz 2(3),9(10),16(17),23(24)-oktametoksiftalosiyanın [(OMe) ₈ PcH ₂] (2) ve metal komplekslerinin sentezi..... 34
Şekil 1.33 :	Oktametoksiftalosiyanınlar kullanılarak tetraalkinil-sübstitüe ftalosiyanınların sentezlenmesi 35
Şekil 1.34 :	Glukoz konjuge çinko ftalosiyanın sentezi 36
Şekil 1.35 :	4-Propin oksid ftalonitril sentezi..... 37
Şekil 1.36 :	Dendritik çinko ftalosiyanın sentezi 37

Şekil 1.37 :	Tetra-5-hekzin-oksisüstitüe mnpç türevinin sentezi	37
Şekil 1.38 :	1,2-Dibromobenzenin iyotlanması ve siyanasyonu	38
Şekil 1.39 :	Oktatriazol Pc türevinin sentezlenmesi	38
Şekil 1.40 :	Oktatriazol Pc türevinin sentezlenmesi	39
Şekil 1.41 :	Oktaalkinil Pc'nin klik reaksiyonu ile fonksiyonlandırılması	40
Şekil 1.42 :	Oktasüstitüe glokokonjuge ZnPc bileşiği sentezi	41
Şekil 1.43 :	ZnPc bileşiğinin galaktoz ve glukoz ile klik reaksiyonuyla dekore edilmesi	42
Şekil 1.44 :	Linstead makrosiklizasyon yöntemiyle ftalonitrillerden oktaalkinil süstitüe ftalosiyanıninler eldesi	43
Şekil 1.45 :	Paladyum katalizörlüğündeki çapraz kapling reaksiyonla asimetrik monofonksiyonel çinko ftalosiyanın sentezi	44
Şekil 1.46 :	Alkinil-bağlı ftalosiyanın çiftlerinin sentezi	45
Şekil 1.47 :	Ftalosiyanın-ferrosen konjuge çifti	45
Şekil 1.48 :	Çinko dodekakis(trifloroetoksi)ftalosiyanınler/etininiluridin (Zn-CF ₃ -Pc-U) ve çinko dodekakis(trifloroetoksi)ftalosiyanınler/etininiladenozin (Zn-CF ₃ -Pc-Ad)	46
Şekil 1.49 :	Çinko dodekakis(trifloroetoksi)ftalosiyanınler/etininiluridin (Zn-CF ₃ -Pc-U) sentezi	47
Şekil 1.50 :	Yan grup olarak Pc kromoforlarını taşıyan kopolimerlerin sentezi	48
Şekil 1.51 :	A ₃ B tipi alkiniltrifloroetoksi ftalosiyanın bileşiği sentezi	48
Şekil 1.52 :	Trigliserol monoiyodo ZnPc'nin paladyum katalizli çapraz kapling reaksiyonlarıyla fonksiyonlandırılması	49
Şekil 1.53 :	Sulu ortamda serbest bakır sonogaşira çapraz-kapling reaksiyonu kullanılarak amfifilik gliserol-süstitüe çinko ftalosiyanın sentezi	49
Şekil 1.54 :	Polimer sentezinde ve fonksiyonellendirilmesinde kullanılan klik reaksiyonları	50
Şekil 3.1 :	4-Pent-4-iniloksi-ftalonitril Sentezi (1)	53
Şekil 3.2 :	4-tertbutil ftalonitril (2)	53
Şekil 3.3 :	2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyanın(3)	54
Şekil 3.4 :	2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyanınatoçinko(II) (4)	55
Şekil 3.5 :	2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyanınatokobalt(II) (5)	56
Şekil 3.6 :	9,106,23-Tri-tert-butil-2-(pent-4-inoksi)ftalosiyanınatoçinko (II) (6)	57
Şekil A.1 :	4-pent-4-iniloksiftalonitril IR spektrumu	70
Şekil A.2 :	4-pent-4-iniloksiftalonitril ¹ H-NMR spektrumu	71
Şekil A.3 :	4-pent-4-inilkoksiftalonitril ¹³ C NMR spektrumu	72
Şekil A.4 :	4-pent-4 inilkoksi ftalonitril mass spektrumu	73
Şekil A.5 :	4-pent-4-inilkoksi ftalonitril elementel analiz sonucu	74
Şekil A.6 :	2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyanın(3) IR spektrumu	75
Şekil A.7 :	2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyanın(3) ¹ H NMR spektrumu	76
Şekil A.8 :	2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyanın(3) mass spektrumu	77
Şekil A.9 :	2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyanın(3) UV-görünür bölge spektrumu	78

Şekil A.10 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyanimatoçinko(II) IR spektrumu	79
Şekil A.11 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyanimatoçinko(II) ¹ H NMR Spektrumu	80
Şekil A.12 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyanimatoçinko(II) ¹³ C NMR spektrumu	81
Şekil A.13 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyanimatoçinko(II) Mass Spektrumu	82
Şekil A.14 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyanimatoçinko(II) UV-Görünür Bölge Spektrumu.....	83
Şekil A.15 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyanimatokobalt(II) IR Spektrumu.....	84
Şekil A.16 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyanimatokobalt(II) Mass Analizi	85
Şekil A.17 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyanimatokobalt(II) UV-Görünür Bölge Spektrumu	86
Şekil A.18 : 9,16,23-Tri-tert-butil-2-(pent-4-inoksi)ftalosiyanimatoçinko (II) IR Spektrumu	87
Şekil A.19 : 9,16,23-Tri-tert-butil-2-(pent-4-inoksi)ftalosiyanimatoçinko (II) ¹ H NMR Spektrumu.....	88
Şekil A.20 : 9,16,23-Tri-tert-butil-2-(pent-4-inoksi)ftalosiyanimatoçinko (II) ¹³ C NMR Spektrumu	89
Şekil A.21 : 9,16,23-Tri-tert-butil-2-(pent-4-inoksi)ftalosiyanimatoçinko (II) Mass Analizi	90
Şekil A.22 : 9,16,23-Tri-tert-butil-2-(pent-4-inoksi)ftalosiyanimatoçinko (II) UV-Görünür Bölge Spektrumu.....	91

TERMİNAL ALKİNİL SÜBSTİTÜE SİMETRİK VE ASİMETRİK FTALOSİYANİNLER

ÖZET

Ftalosiyanın (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Koleji'nde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metallsiz ve metalli ftalosiyanınlar ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır. Çok iyi mavi ve yeşil pigment özelliklerinin yanında, kimyasal ve ısıl olarak kararlı, kuvvetli oksitleyiciler hariç, kuvvetli asit ve kuvvetli bazlara karşı çok dayanıklı olup organik çözücüler ve suda çözünmezler. Sübstitüe ve sübstitüe olmamış ftalosiyanınlar, pigment ve boya olarak geniş ölçüde kullanılırlar.

Ftalosiyanınlar (Pc) ve metal türevleri son zamanlarda sadece boya ve pigment hazırlanmasında değil ayrıca elektronik ve optoelektronikte yeni moleküler materyallerin hazırlanmasında yapı taşı olarak da kullanılabilirlerinden dolayı ilgi çekmektedirler. Ftalosiyanınların elektron delokalizasyonundan kaynaklanan çeşitli özellikleri, onları bilim ve teknolojinin değişik alanlarında değerli kılmaktadır. Son zamanlarda asimetrik ftalosiyanınların gelişmesine özel bir çaba sarfedilmektedir. Çünkü bu gibi kromoforlar materyal biliminde özellikle fotodinamik kanser terapi, non lineer optik, sinyal belirleme tekniklerinde uygulama imkanı bulan eşsiz fizikokimyasal özelliklere ve gelişmiş organizasyon kabiliyetine sahiptirler.

Periferik pozisyonlara çeşitli sübstitüentlerin eklenmesiyle ftalosiyanınların özellikleri değiştirilebilir. Sübstitüe olmamış ftalosiyanınlar delokalize π elektron sistemlerinden dolayı üst üste istiflenerek çözünmez hale gelirler ve bu durum ftalosiyanınların işlenebilirliğini, türevlendirilmesini ve karakterizasyonunu kısıtlar. Hacimli grupların ligandın periferik konumlarına yerleştirilmesi ile π sisteminin moleküller arası etkileşimi azaltılarak ftalosiyanınların çözünürlüğü artırılabilir. Bu nedenle alkil, alkoksi ve diğer fonksiyonel grupları taşıyan çok sayıda ftalonitril bileşiği sentezlenmiş ve siklotetramerizasyon reaksiyonlarında kullanılmıştır.

Son on yılda, çok sayıda mono- ve poli-alkinil grubu içeren Pc sistemi, alkinil-sübstitüe ftalonitrillerin siklotetramerizasyonunu ve alkinil-içeren grubun önceden hazırlanmış Pc makrohalkasına metal katalizli kapling reaksiyonuyla yerleştirilmesini içeren iki temel stratejiye dayanılarak sentezlenmiştir. Bununla birlikte, şimdiye kadar terminal alkin sübstitüe ftalonitrillerden terminal alkin sübstitüe ftalosiyeninlerin eldesiyle ilgili çok az sayıda çalışma bulunmaktadır ve bu tip ftalosiyeninler uç azid grubu taşıyan bileşiklerle klik kimyasında kullanılabilme potansiyeline sahip yapı taşlarıdır.

Alkin fonksiyonel uç grubunun Pc halkasına bağlanması alkin-azid klik kimyasını kolaylaştıracak ve birçok sübstitüentle fonksiyonlandırılmasına imkan sağlayacaktır. Bu yaklaşımla tek bir Pc halkasından çok sayıda çeşitli ftalosiyenin makrohalkaları elde edilebilecektir. Literatürde periferik konumlarda terminal alkin gruplarını içeren ftalosiyeninler çok az sayıda bulunmaktadır. Bu yaklaşımla, öncelikle 4-nitroftalonitril ile 4-pentin-1-ol arasındaki reaksiyon ile 4-pent-4-iniloksi ftalonitril sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, bu ftalonitril bileşiğinin siklotetramerizasyonu ile simetrik tetra terminal alkinil-sübstitüe metali ve metalsiz ftalosiyeninler elde edilmiştir. Ayrıca, bir adet terminal alkinil grubu taşıyan asimetric çinko ftalosiyenin bileşiği de 4-pent-4-iniloksi ftalonitril ve 4-tertbutil ftalonitrilden istatistiksel kondenzasyon yöntemiyle elde edilmiştir. Terminal alkin grupları taşıyan bu yeni ftalosiyeninler azid uç grubu taşıyan bileşiklerle klik kimyası ile fonksiyonlandırılabilme potansiyeline sahiptirler.

TERMINAL ALKYNYL SUBSTITUTED SYMMETRIC AND ASYMMETRIC PHTHALOCYANINES

SUMMARY

The word 'phthalocyanine' is derived from the combination of Greek words 'naphtha' and 'cyanine'. It was first used by Prof. Reginald P. Linstead in 1933 for describing metal and metal-free compounds and their derivative organic compounds. Besides phthalocyanines' blue and green pigment properties, they have an outstanding stability against light, excessive heat, strong acids and alkalis other than strong oxidation agents, and are insoluble in some organic solvents and water. Unsubstituted and substituted phthalocyanines are widely used as pigment and dyes.

Phthalocyanines and their metalloderivatives have recently attracted an increasing interest not only for the preparation of dyes and pigments but also as building blocks for the construction of new molecular materials for electronics and optoelectronics. Numerous properties arise from their electronic delocalization, which makes them valuable in different fields of science and technology. More recently, particular attention has been paid to the development of unsymmetrical phthalocyanines. This is because such chromophores possess a number of unique physicochemical properties and improved organization capabilities, which render these compounds valuable applications in materials science, in particular in photodynamic anticancer therapy and non-linear optics for optical limiting applications and optical signal detection techniques.

The properties of phthalocyanines can be tuned by the introduction of substituents on the periphery of the molecule. Due to π -stacking unsubstituted phthalocyanines are insoluble in common organic solvents which limits the processability, derivatisation and the characterization of this class of compounds. By introduction of bulky substituents at the ligand periphery intermolecular interaction of the π systems can be reduced, phthalocyanines become soluble. As a consequence, a variety of phthalodinitriles bearing alkyl, alkoxy and other functional groups have been synthesized and employed in cyclotetramerization reactions.

During the last decade, a large number of mono- and poly-alkynyl-containing Pc-systems have been synthesized mainly following two different synthetic strategies consisting of the cyclotetramerization of alkynyl-substituted phthalonitriles and the incorporation of the alkynyl-containing moieties onto the preformed Pc macrocycle *via* some metalcatalyzed coupling reactions. However, terminal alkynyl substituted phthalonitriles have hitherto been rarely accessible for elaboration into terminalalkynylphthalocyanines that are potential building blocks for ‘click’ chemistry with any molecule bearing terminal azide group.

Incorporation of alkyne functionalities on the periphery of a *Pc* will facilitate alkyne-azide click chemistry, allowing for a variety of high-functioning substituents to be used. With this approach, a library of Pcs can be prepared from a single *Pc* core. In line with aforementioned statements, placing terminal alkyne groups on the periphery of phthalocyanines are rarely studied. With this approach, firstly, we synthesized the preparation 4-pent-4-ynyloxy phthalonitrile with the reaction between 4-nitrophthalonitrile and 4-pentyne-1-ol. Then, symmetrically tetra-terminal alkynyl-substituted metallo and metal-free phthalocyanines were synthesized by cyclotetramerization of corresponding phthalonitrile precursor. Moreover, unsymmetrically substituted zinc phthalocyanine bearing one terminal alkyne moiety was obtained using 4-pent-4-ynyloxy phthalonitrile and 4-tertbutylphthalonitrile via statistical condensation method. This newly synthesized terminalalkynyl substituted phthalocyanines have potential for click chemistry with any molecule bearing terminal azide group.

1. GİRİŞ

1.1 Tezin Amacı

Literatürde şimdiye kadar yapılan çalışmalar incelendiğinde az sayıda terminal alkin-süstitüe ftalosiyanın bileşiği bulunmaktadır. Ayrıca bu ftalosiyanınlerin direk olarak terminal alkinil süstitüe ftalonitrillerden eldesi de oldukça az çalışılmış bir konudur. Literatürde genellikle iyodo süstitüe ftalonitril veya ftalosiyanınlerin paladyum katalizli çapraz kapling reaksiyonlarıyla alkin-süstitüe ftalonitril ve ftalosiyanınler elde edilmiştir. Ayrıca uç alkin süstitüe ftalonitriller önce korunmuş ardından ftalosiyanınler elde edilerek koruyucu grup uzaklaştırılmış veya uç alkin süstitüe ftalonitril bileşiğine önce klik reaksiyonuyla bir başka grup bağlanıp ardından ftalosiyanın sentezine geçilmiştir. Yine klik kimyası da tetrapirrol türevlerinin fonksiyonlandırılmasında son zamanlarda kullanılmaya başlanmış olup özellikle ftalosiyanınlerin modifikasyonunda az kullanılmıştır. Bu sebeple terminal alkin-süstitüe ftalosiyanınlerin sentezi önemlidir ve ftalosiyanınlerin klik kimyası kullanılarak çok çeşitli gruplarla fonksiyonlandırılmasında anahtar bileşik konumundadır.

Bu tezin amacı doğrultusunda öncelikle terminal $-C\equiv C-H$ grubunu periferal konumda taşıyan 4-pent-4-iniloksi ftalonitril bileşiği DMSO içerisinde 4-nitro ftalonitril ve 4-pentin-1-ol bileşikleri arasındaki nükleofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Ardından tetra süstitüe terminal alkinil grupları ihtiva eden simetrik metali ve metalsiz ftalosiyanınler yeni 4-pent-4-iniloksi ftalonitril bileşiğinden metal tuzları ($Zn(CH_3COO)_2$, $Co(CH_3COO)_2$) ve/veya DBU varlığında n-pentanol içerisindeki siklotetramerizasyon reaksiyonuyla sentezlenmiştir. Periferal olarak asimetrik süstitüe ftalosiyanınlerin sentezi, elde edilen rastgele karışımın ayrılması probleminde dolayı oldukça güçtür. Literatürde az çalışılmış bir konudur ve bu tip ftalosiyanınlerin eldesi için sentez ve ayırma metodlarının geliştirilmesi gerekmektedir. Tezin bir diğer amacı da yeni 4-pent-4-iniloksi ftalonitril ve 4-tertbutil ftalonitrilin 1:3 oranında, $Zn(CH_3COO)_2$ ve DBU varlığında n-pentanol

içerisindeki istatistiksel kondenzasyon yöntemiyle bir adet uç alkin grubu taşıyan asimetrik tetra sübstitüe çinko ftalosiyanın bileşiğinin elde edilmesidir. Böylece sentezlenen yeni terminal alkinil-sübstitüe simetrik ve asimetrik ftalosiyanınler, ftalosiyanın halkasının çok çeşitli kompleks yapılarla alkin-azid klik kimyası kullanılarak modifiye edilmesinde yapı taşı olarak kullanılabilirlerdir.

1.2 Ftalosiyanınlerin Tarihi

‘Phthalocyanine’ sözcüğü ‘naphtha (kaya yağı)’ ve ‘cyanine (koyu mavi)’ sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir. Ftalosiyanın (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Koleji’nde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metallsiz ve metalli ftalosiyanınler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır[1].

Sentetik bir makrohalka bileşik olan ftalosiyanın ilk kez 1907 yılında Londra’daki South Metropolitan Gas Company şirketinde çalışan Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak ortaya çıkması sonucu rapor edilmiştir [2]. 1927 yılında ise Fribourg Üniversitesi’nde çalışan De Diesbach ve Von der Weid o-dibromobenzen ile bakır siyanürü (CuCN) piridin geri akışı altında reaksiyona sokarak benzenin nitrillerini yapmaya çalışırken %23 verimle mavi renkli bir ürün elde etmişlerdir [3]. Elde edilen ürünün çok kararlı bir kompleks olduğunu görmüşlerdir. Daha sonrasında Hindsight ilk yan ürün metallsiz ftalosiyanın olmak üzere, ikinci yan ürünü de bakır(II) ftalosiyanın olarak açıklamıştır. 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketinde endüstriyel olarak ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretilirken reaksiyon ortamında mavi-yeşil renkli bir safsızlık görülmüştür.Yapılan incelemelerde bu safsızlığın reaktörün cam astarındaki bir çatlaktan dış demir gövdeye sızan ftalimidin demirle yaptığı bir ürün olduğu ve çok kararlı, çözünmeyen pigment özelliği taşıdığı görülmüştür ve bu ürün daha sonra demir ftalosiyanın (FePc) olarak belirlenmiştir. Ftalosiyanınin ilk sentezinden yaklaşık çeyrek yüzyıl sonra metalli ve metallsiz ftalosiyanınlerin yapıları Imperial Chemical Industries tarafından desteklenen Linstead ve arkadaşlarının [4] 1929 yılında başlayan uzun süreli çalışmaları ile Robertson’ın [5,6,7] X-ışını Kırınım Analizleri sonucunda 1933-1940 yılları arasında yayınlanmıştır. Ftalosiyanınler dört izoindolin biriminin 1,3-konumlarından azo köprüleriyle bağlanması sonucu oluşan

18 π elektronlu düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadır. Metalsiz ftalosiyeninle yapılan çalışmalarda ftalosiyenin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğu gözlemlenmiştir. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinlerden daha kısadır yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Ftalosiyenin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen bütün metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli ftalosiyenin sentezlenmiştir.

1.3 Adlandırma

Şekil 1.1 : Ftalosiyenin halkasında numaralandırma sisteminin gösterilmesi.

Metalsiz ftalosiyeninler ‘serbest baz ftalosiyenin’, ‘dihidrojen ftalosiyenin’ (H_2Pc) ya da yalnız ‘ftalosiyenin’ (Pc) olarak adlandırılırlar. Metalli ftalosiyeninlerde (MPc) bulunan katyon ftalosiyenin öncesinde kullanılarak kısaltma yapılır (‘ $NiPc$ ’ gibi).

Ftalosiyenin halkasındaki kabul edilmiş numaralandırma sistemi Şekil 1.1 ’de görülmektedir. Makrosiklik süstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları çevresel ‘p’ (peripheral) konumlar ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan ‘np’ (non-peripheral) konumlar olarak isimlendirilir [8]. ‘t’ kısaltması dört izomerden oluşan periferal olarak tetra-süstitüe olmuş bir ftalosiyenini belirler. Örneğin, metalsiz tetra-terciyer-butil ftalosiyenin ‘ $H_2Pc-t-tb$ ’ olarak kısaltılır.

Makrohalkaya bağlanmış sübstitüentler kısaltılmış isimde ‘Pc’ den sonra kullanılır. Sıvı kristal bileşik 1,4,8,11,15,18,22,25-oktaheksilftalosiyaniatonikel(II) ‘NiPc-onp-C₆’ olarak kısaltılır. Burada C₆ her biri altı karbon atomu bulunduran (hekzil, -C₆H₁₃) periferol olmayan sekiz alkil sübstitüenti gösterir. Merkezdeki katyona bağlanmış herhangi bir aksenal ligand ‘a’ kısaltılmış isimde iyondan önce gösterilir. Örneğin, bir ftalosiyanın türevi olan 2,3,9,10,16,17,23,24-oktadodesiloksiftalosiyaniatosilisyum(IV)dihidroksit ‘a-(HO)₂SiPc-op-OC₁₂’ şeklinde kısaltılır.

1.4 Ftalosiyanınlerin Özellikleri

- Ftalosiyanınler hem kimyasal hem de termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400–500 °C’ye kadar büyük bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda ise metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C’den önce bozunma göstermez. Bunun yanında kuvvetli asitlere ve bazlara karşı da dayanıklıdırlar. Yalnız kuvvetli oksidantların (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makrohalka bozunur.
- Bozunmadan süblimleşmeleri ve kolay kristallenebilmeleri sayesinde çok saf ürünler elde etmek mümkündür.
- Halkadaki (4n+2) kuralına uyan 18 π elektron sistemi morötesi (UV) spektrumda 400–700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur.
- Periferol konumlara çeşitli sübstitüentlerin ve koordinasyon boşluğuna değişik metallerin eklenmesiyle farklı özellikler kazandırmak mümkündür.

1.4.1 Ftalosiyanınlerin fiziksel özellikleri

Ftalosiyanınler oldukça kararlı bir yapıya sahiptirler. Bu özellikleri sayesinde moleküler fiziğin önemli deneylerinde kullanılmaktadırlar. Linstead metallsiz ve birçok metalli ftalosiyanınlerin vakumda süblimleştirmeye büyük tek kristaller oluşturarak saflaştırılabileceğini göstermiştir. Robertson moleköl yapıları bilinen organik moleküllerin kristal yapılarını belirleyecek teknikler geliştirmiştir.

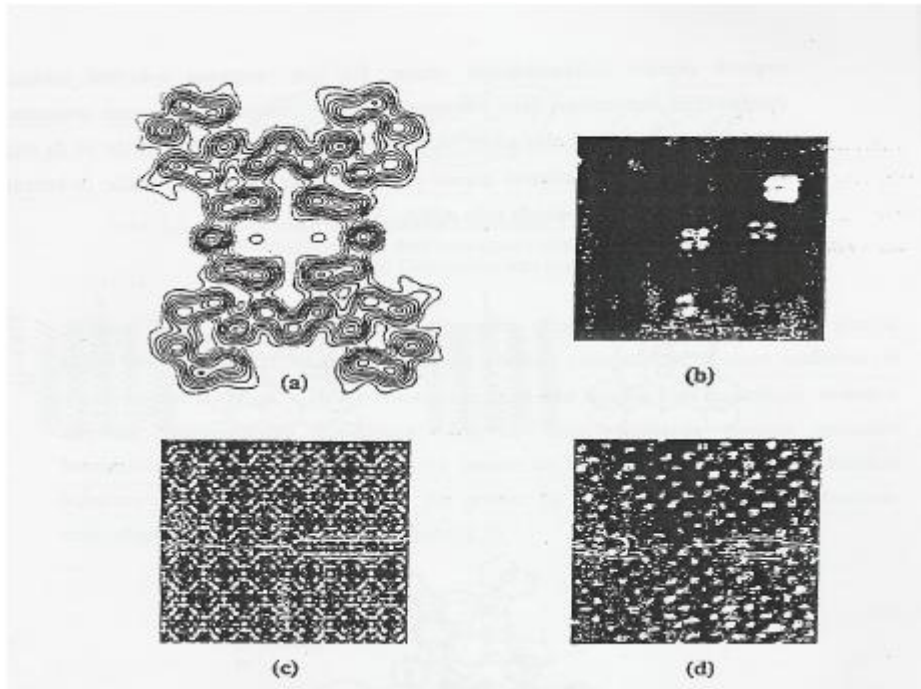
Sonuç olarak ortaya çıkan yapılar Linstead tarafından önerilenlerle uyuşmakta ve aromatik karakterli ftalosiyanınin π elektron sisteminin elektronik yer değiştirmesini göstermektedir (Şekil 1.2.(a)).

Müller [9] alan-emisyon mikroskopisi ile ftalosiyenin molekülünün ilk direk resmini rapor etmiştir. Resimde molekülün 'dört yapraklı yonca' şekli açıkça görülmektedir (Şekil 1.2.(b)).

Yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopisi (HREM) daha detaylı kristal yapıları belirlemeye uygundur. Uyeda ve arkadaşları [10] klorlanmış ftalosiyenin ilk HREM resmini elde etmişlerdir. Bu bileşiğin beklenmedik kararlılığı, yüksek çözünürlük sağlamak için gerekli olan şiddetli elektron ısınının malzemeyi hasarlamasından önce resminin çekilmesine olanak vermiştir. Daha sonraki yıllarda minimum poz teknikleri [11] kullanılarak ftalosiyenin filmlerinin molekül yapılarının mükemmel resimleri alınmıştır (Şekil 1.2. (c)).

Son yıllarda geliştirilmiş olan taramalı tünellemeli mikroskopi (STM) tekniği ile de metal yüzeylere adsorplanmış ftalosiyenin moleküllerinin ilginç resimleri ortaya çıkmıştır (Şekil 1.2.(d)) [12].

Düşük enerji elektron kırınımı (LEED) tekniğiyle yapılan organik malzemelerin ilk araştırılmalarında metal yüzeyler üzerine süblimleşmiş ftalosiyenler kullanılmıştır [13].

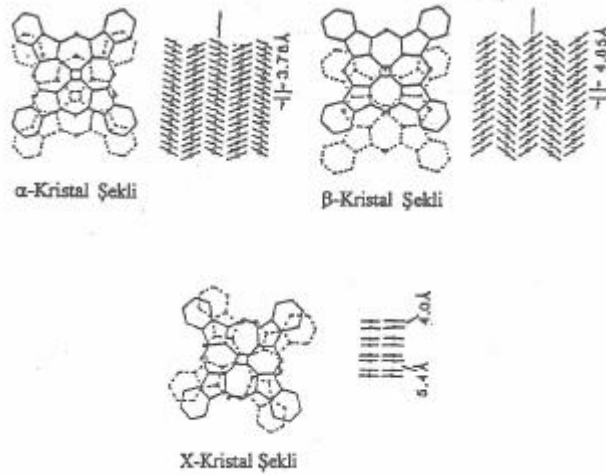


Şekil 1.2 : Ftalosiyenlerin alt molekül çözünürlüğündeki resimleri.

- (a) Tek kristal yapıdaki metalsiz ftalosiyenin X-ışını kırınım tekniğiyle elde edilmiş elektron yoğunluğu haritası

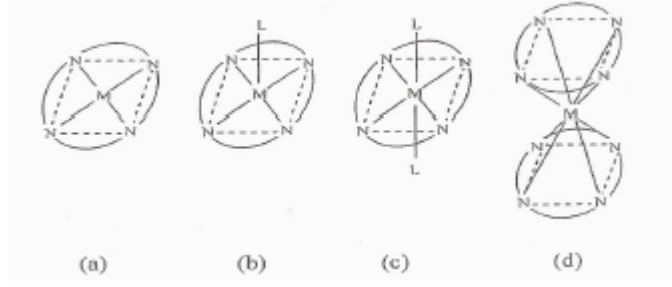
- (b) İnce bir tungsten uç üzerine adsorplanmış bakır ftalosiyanınin alan emisyon mikroskopisi resmi
- (c) Klorlanmış bakır ftalosiyanınin süblimleşmiş filminin yüksek çözünürlüklü elektron mikrografi
- (d) Bakır ftalosiyanınin süblimleşmiş filminin taramalı tünellemeli mikroskopisi resmi

Buradaki kristal şekilleri üretim şekillerine bağlı olarak ortaya çıkar. α -kristal şekline göre termodinamik olarak daha kararlı olan β -kristal şeklinde metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapı gösterir ve sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. En çok rastlanan α -kristal şeklinde ise ftalosiyanın molekülleri daha sık olarak üst üste gelecek şekilde dizilmiştir ve sentez sırasında polar çözücülerin kullanılması ile elde edilir. α -kristaller yüksek sıcaklıkta ısıtılır ya da aromatik özellikte organik çözücülerle işleme sokulursa β -kristaller, α -kristalin öğütülmesiyle ise X-kristal şekli elde edilir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3 : Metalli ftalosiyanınin kristal yapıları; o... Çinko, □ ...Azot

Bakır, nikel, platin gibi metalli ftalosiyanıninler düzlemsel yapıdadırlar ve kare düzlem yapıdaki bu şelatların koordinasyon sayısı 4'tür. Su ve amonyak gibi ligandların bir veya iki tanesinin ilavesiyle 5 veya 6 koordinasyon sayılı kare piramidal veya oktahedral yapılar oluşur [14,15]. (Sekil 1.4). Düzlemsellikten sapma 0.3 Å'dur. Metalli ftalosiyanınin molekülü D_{4h} simetrisindedir.

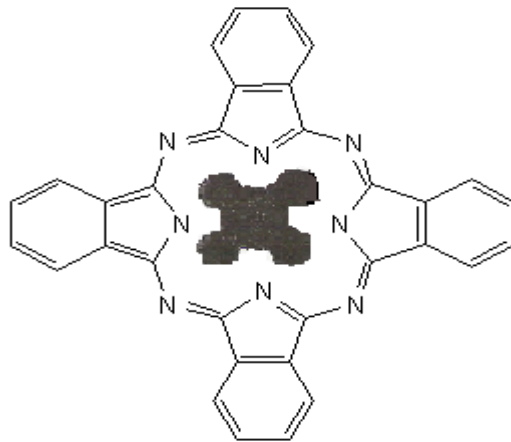


Şekil 1.4 : Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi.

- Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu
- Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu
- Oktahedral, altı koordinasyonlu
- Sekiz koordinasyonlu

İki değerlikli geçiş metalleri molekülle aynı düzleme yerleşir. Sn^{2+} , Pb^{2+} gibi daha büyük yarıçaptaki metaller makrohalka düzleminin dışına çıkar [16]. Üç ya da daha yüksek değerlikli metal iyonlarıyla ftalosiyanın kompleksleri yapıldığında ise metalin (2-) değerligi ftalosiyanın ile karşılanırken geriye kalan bağlar, ortamda bulunan anyonlar tarafından doldurulur. Porfirin [17] ve süstitüenti olmayan kobalt ftalosiyanın [18] moleküllerinde pirolik α, β -karbon bağının β, β - karbon bağından oldukça uzun olduğu tesbit edilmiştir. Böylece, π elektronlarınca zengin olan ftalosiyanın ligandının rezonans özelliği hakkında bilgi sahibi olunmuştur.

Makrohalka 16 atomu ve 18 π elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik yapıdadır. İki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla makrohalkanın nötralliği sağlanır (Şekil 1.5).



Şekil 1.5 : Ftalosiyanın en düşük enerjideki rezonans yapısı.

Birçok ftalosiyanın rengi kimyasal kristal yapısına göre farklılık göstermektedir. Çoğu ftalosiyanın erime noktası yoktur. Bunlar havada 400–500 °C'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C'den önce dekompoze olmaz [19].

1.4.2 Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri

Ftalosiyaninler aromatik o-dikarboksili asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden hazırlanabilirler. Burada karboksil grupları doymamış aromatik gruba doğrudan bağlı değilse ftalosiyanın sentezi mümkün olmaz. Bunun yanında ftalosiyanın sentezi için gerekli diğer bir şart karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunmasıdır.

Ftalosiyanın molekülü çok gergin bir yapıdadır ve dört iminoizoidol çekirdeğinden oluşmuştur. Metal içeren ftalosiyaninlerin eldesinde ortamdaki metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenle metalsiz ftalosiyaninlerin ürün verimi metal içeren ftalosiyaninlere göre daha düşüktür.

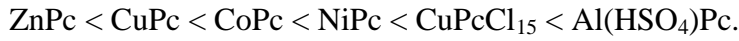
Ftalosiyanın kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde merkez atomunun rolü büyüktür. Metalin iyon çapının ftalosiyanın ortasındaki oyuk çapına uygun olması kararlılığı etkilemektedir. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metal iyon çapı 1,35 Å olan boşluk çapından küçük ya da büyük olduğunda ise metal atomları kolaylıkla ayrılır.

Metal içeren ftalosiyaninler genel olarak iki bölümde toplanabilirler; elektrovalent ve kovalent. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metal ftalosiyaninleri içerirler ve organik solventlerde çözünmezler. Kovalent ftalosiyanın kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır, 1-klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Bazı türleri inert ortamda, vakumda 400–500 °C sıcaklıkta bozunmadan süblime olabilirler. Nitrik asit hariç diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında bir değişiklik gözlenmez. Çünkü; metal ile ftalosiyanın molekülü arasındaki bağ çok sağlamdır ve bütün molekül pseudo (yalancı) aromatik karakter taşımaktadır.

Ftalosiyaninler genel olarak suda çözünmezler. Bunun yanında periferik konumdaki süstitüe gruplar sayesinde [20] , sülfonik asit veya karbonik asit gibi gruplarla suda

çözünür hale getirilirler [21]. Bu tür bir sentez yöntemiyle elde edilen ftalosiyanimlerde ise izomer karışımları oluşmakta ve izomer ayırması da oldukça güç veya mümkün olamamaktadır. İzomer karışımından etkilenmemek için, periferik pozisyonda grup içermeyen, fakat metal üzerinde aksiyal koordine olmuş, suda çözünürlük sağlayan gruplar içeren, ftalosiyanimlerin sentezi gerçekleştirilmiştir [22].

Ftalosiyanimlerin kristal yapısına bakıldığında simetri merkezi görülmektedir ve moleküllerin varlığı yaklaşık olarak kare düzlemdir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmadan iki hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu gibi metallerle doldurulabilir. Burada metalin dört valansı ko-planar olmalıdır. Dört koordinatlı Be, Mn, Fe ve Co türevleri de kristallerde düzlemsel simetriyi gösterirler. CoCl_2 'deki kobaltın ve çeşitli türevlerdeki berilyumun tetrahedral simetrisi karşısında, kobalt ve berilyum ftalosiyanimlerinin düzlemsel konfigürasyonları, ftalosiyanim kafesinin yapısal kararlılığını gösterir. Ftalosiyanimlerin bozunması, artan H_2SO_4 konsantrasyonu ile artar. Metalli ftalosiyanimlerin dissosiasyonunda stabilite şu sıraya göre artmaktadır:



Ftalosiyanimlerin birçoğunun rengi, kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Bağlanan metaller ya da süstitüe gruplar ftalosiyanimlerin farklı renklere sahip olmasına neden olmaktadır. Ftalosiyanimlerin, yapı olarak yeşil yapraklı bitkilerdeki klorofil pigmenti ve kana renk veren hemin ile benzerliği vardır.

1.4.3 Ftalosiyanimlerin elektronik yapısı ve spektral özellikleri

Ftalosiyanimler π elektronlarınca zengin olmalarından dolayı UV/VIS spektrumunda farklı absorpsiyon pikleri verirler. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bandları ftalosiyanimlerin metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verir. Metalsiz ftalosiyanimler moleküler simetriden dolayı ikiye yarılmış çift band halinde gözlenirken, metalli ftalosiyanimler tek ve daha şiddetli band vermektedir [23]. Bu yüzden metalsiz ve metalli ftalosiyanimler 670–720 nm aralığındaki karakteristik spektrumlarıyla tanınırlar. 300 nm civarında karakteristik Soret bandları ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden dolayı görülür. Bu geçişler çözücü cinsi, çözücü konsantrasyonu, süstitüentler, metal iyonunun büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyona göre spektrumda farklılıklar gösterir. Schaffer tarafından geliştirilmiş Hückel hesapları kullanılarak tipik bir metalli ftalosiyanimin elektronik molekül yörünge yapısı

haritalanmıştır. a_{1u} simetrisindeki en yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO) eg simetrisindeki en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçisiyle Q-bandı absorpsiyonu oluşur. Düzlemsel metalli ftalosiyanınların D_{4h} simetrisine göre daha düşük D_{2h} simetrisiyle metallsiz ftalosiyanınin LUMO yörüngesi Q_x ve Q_y durumlarını oluşturur ve Q-bandı ikiye ayrılır. Tetrabutylamonyumhidroksit gibi kuvvetli bir baz kullanılarak metallsiz ftalosiyanınin protonları uzaklaştırılıp D_{4h} simetrisinde Pc^{2-} anyonu oluştuğunda Q-bandının ikiye ayrılması yok olur. Metalli ftalosiyanıninlerin Q-bandının yeri de merkez metal iyonuna bağlı olarak biraz değişebilir. Çözücü konsantrasyonu ve polaritesine bağlı olarak UV/VIS spektrumunda farklar oluşur. Genellikle metalli ftalosiyanıninlerin kloroform içinde alınan spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir band, 640 nm'de bir omuz ve 610 nm'de zayıf bir band gözlenir. Bu bandlar monomerik ftalosiyanıninden kaynaklanmaktadır. Metanol gibi polar çözücüler kullanıldığında 675 nm'deki Q-bandının şiddeti oldukça azalır, 630 nm'de yeni bir band ortaya çıkar. Bu agregasyonun sonucudur. Birçok periferel süstitüsyonun Q-bandının konumuna çok az etkisi vardır. Yalnız süstitüentler benzen halkalarıyla π -yörünge sisteminin uzamasına neden olursa durum farklıdır. Bu yüzden, naftalosiyanıninlerin (NPc) Q-bandları 90 nm, antrosiyanıninlerinki ise 170 nm kadar kırmızıya kayar [11]. Periferel olmayan süstitüsyonda elektron verici gruplar (amino, alkoksi, fenoksi, feniltiyo) elektronik spektrumda absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaymasına neden olmuştur [24]. Ftalosiyanıninler gibi kararlı IR absorplayıcı boyalar az bulunurlar ve 800–1100 nm aralığındaki dalgaboylarında ışık oluşturan ucuz yarı iletken lazerlerden gelen ısığı absorplama yetenekleri yüzünden teknolojik olarak önemlidirler. Ftalosiyanıninlerin FT-IR spektrumlarında gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir [25]. Metallsiz ve metalli ftalosiyanıninlerin FT-IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmemektedir. Önemli bir fark ftalosiyanınin iç kısmındaki $-NH$ titreşimlerinden kaynaklanır. özünabilen ftalosiyanıninlerin sentezi, NMR ölçümlerinin yapılabilmesini mümkün kılmıştır. Ftalosiyanıninlerin 1H -NMR spektrumlarında makrosiklik π sistemden dolayı geniş diamanyetik halka akımı gösterdiği bilinir. Ftalosiyanıninlerde aromatik halkanın pikleri düşük alanda görülür. ilave edilen aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana kayar. Yüksek alana kayma protonların mesafesine ve relatif pozisyonuna bağlıdır. Planar

ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu agregasyondan dolayı farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonları geniş kayma gösterir. Agregasyon, 1,4 pozisyonunda uzun yan zincirler veya aksiyel ligandların ilavesi ile önlenir [23].

1.4.4 Manyetik özellikler

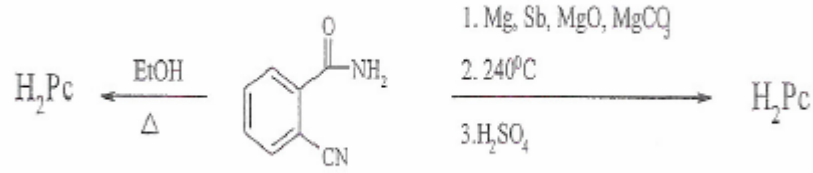
Birbirine komşu radikal konumları olan polimerler ve birçok organometalik komplekslerin de içinde bulunduğu birçok sistem incelenmiştir. Bazı paramanyetik metalli ftalosiyeninlerin katı fazlarında ferromanyetik molekül içi etkileşimler görüldüğü rapor edilmiştir. MnPc'in β - kristal sekli kritik sıcaklığın üstünde yalnız paramanyetik özelliği gösteren bir ferromanyettir. MnPc ve tetrasiyanoeten ferromanyetik yük aktarım kompleksi oluşturur [26]. β -CuPc'in kristal yığınlarında tek boyutlu manyetik etkileşimler incelenmiştir [27]. Diklorometan kristallendirme çözücüsü olarak kullanıldığında elde edilmiş kristal şeklindeki ftalosiyenin sandviç komplekslerinde de tek boyutlu ferromanyetik zincirler belirlenmiştir. Sodyum metali ile indirgenmiş ftalosiyeninler manyetik özellikler gösterir. Kısmen pirolizlenmiş MnPc, FePc ve CoPc de aynı özellikleri gösterir ve kritik sıcaklıkları diğer organik sistemlerdekinden daha yüksektir.

1.5 Ftalosiyeninlerin Sentezi

Birçok o-disüstitüe benzen türevleri metalsiz ftalosiyenin eldesinde başlangıç maddelerini oluşturur. Fakat birçok laboratuvar sentezlerinde ftalonitril (1,2-disiyanoobenzen) kullanılır. Metalsiz ftalosiyeninler ftalonitrilin siklotetramerleşmesiyle solventle veya solventsiz gerçekleştirilir. Pentan-1ol veya 2-(dimetilamino) etanol gibi hidrojen verici solventler sıklıkla kullanılır.

Ürün verimini arttırmak için kullanılan DBU, DBN ya da susuz NH_3 gibi bazik katalizörler ftalonitrilin bir eriyik fazda ya da çözücü içinde siklotetramerleşmesinde etkili maddelerdir [28].

Metalsiz ftalosiyeninleri elde etmek için alkali ve toprak alkali metaller kullanılır. Alkali ve toprak alkali ftalosiyeninler asitlere karşı hassastırlar, asit protonuyla yer değiştirirler. Asitle işleme sokma sonucu metal iyonu kopar, yerine protonlar geçer. Li veya Na alkoksidler kullanıldığı zaman asit veya su ile muamelesinde kolaylıkla serbest baza dönüşürler. Birçok metalli ftalosiyenin, siklotetramerleşme için



Şekil 1.7 : *o*-Siyanobenzamid kullanılarak ftalosiyanın sentezi.

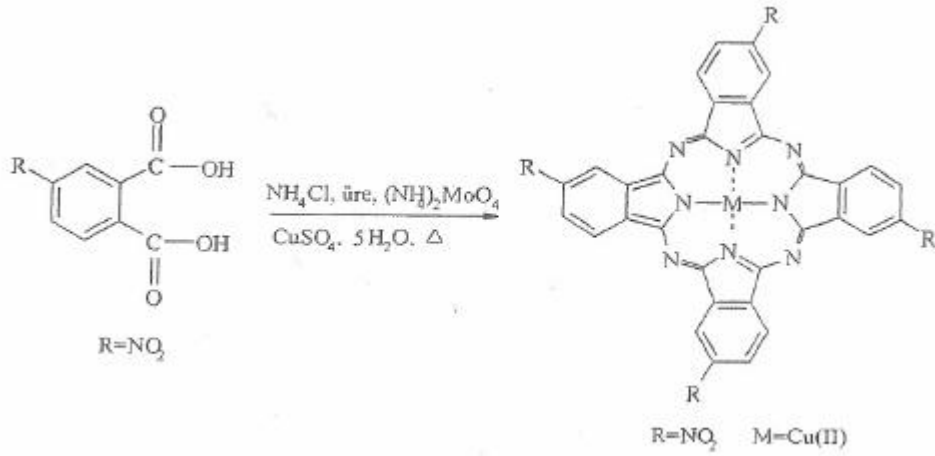
1.5.2 Ftalonitril kullanılması ile sentezleme

Ftalosiyanın sentezi için ikinci bir yol ise; ftalonitrilin sodyum veya lityum pentoksitle n-pentanol veya diğer alkoller içinde 135-140 °C'de ısıtılmasıyla sodyum ftalosiyanın eldesi ve buradan seyreltik H₂SO₄ ile metalsiz ftalosiyanine geçiş şeklindedir [31,32] .

Şekil 1.8 : Ftalonitril kullanılarak ftalosiyanın sentezi.

1.5.3 Ftalikasit kullanılması ile sentezleme

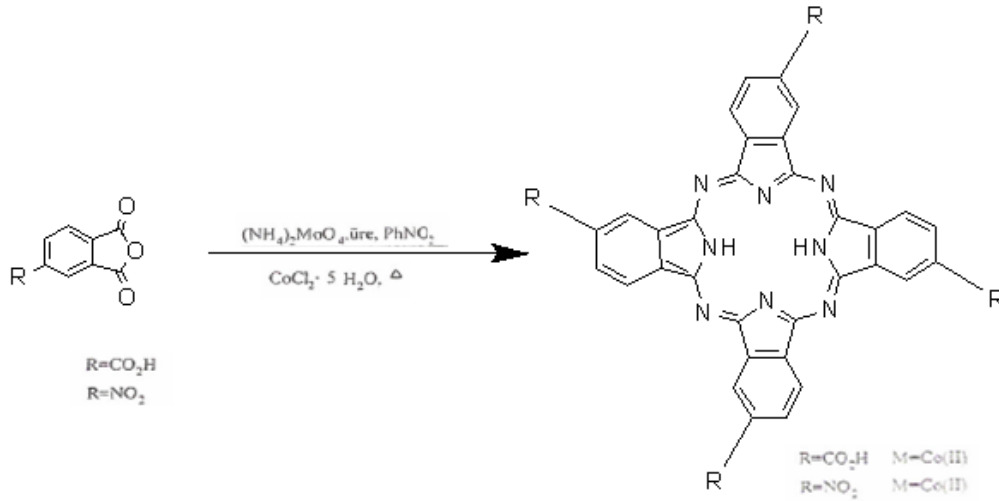
4-Nitroftalikasidin 185 °C'de CuSO₄·5H₂O, üre, katalizör olarak amonyum molibdat ile nitrobenzende çözülmesi ile 2,9,16,23-tetranitroftalosiyanato bakır(II) elde edilmiştir [23].



Şekil 1.9 : 4-Süstitüe ftalikasitten ftalosiyenin sentezi.

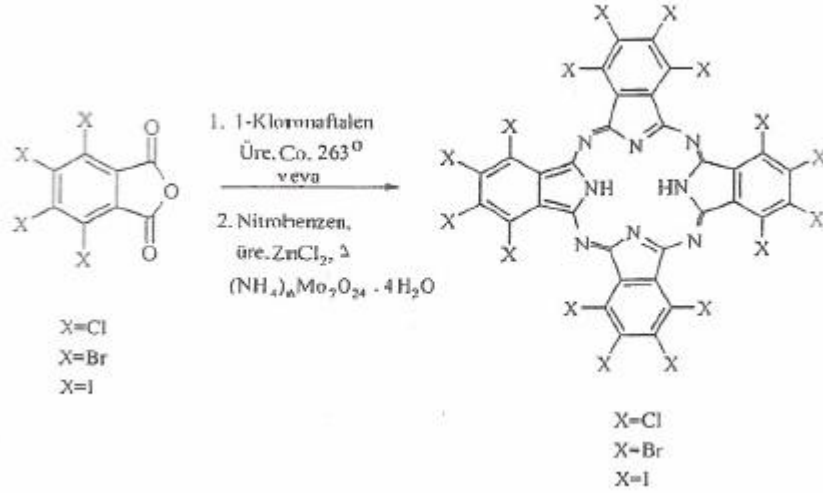
1.5.4 Ftalikanhidrit kullanılması ile sentezleme

Ftalikanhidrit veya ftalikasit, ftalimid ve ftalamid gibi başlangıç maddeleri kullanarak metalli ftalosiyenin elde edilebilir. Trimelitik anhidrit veya 4-nitroftalik anhidrit 170–190 °C’de CoCl₂, üre, katalizör olarak amonyum molibdat ile nitrobenzende çözülmesi ile 2,9,16,23-tetrakarboksiftalosiyeninato kobalt(II) veya 2,9,16,23-tetranitroftalosiyeninato kobalt(II) yüksek verimde elde edilmiştir [33].



Şekil 1.10 : Ftalikanhidritten ftalosiyenin sentezi.

Perhalosüstitüe ftalik anhidritler benzer reaksiyon koşullarında heksadekalkloroftalosiyenin, heksadekabromoftalosiyenin ve heksadekaiyodoftalosiyenin %80 verimle elde edilmiştir.

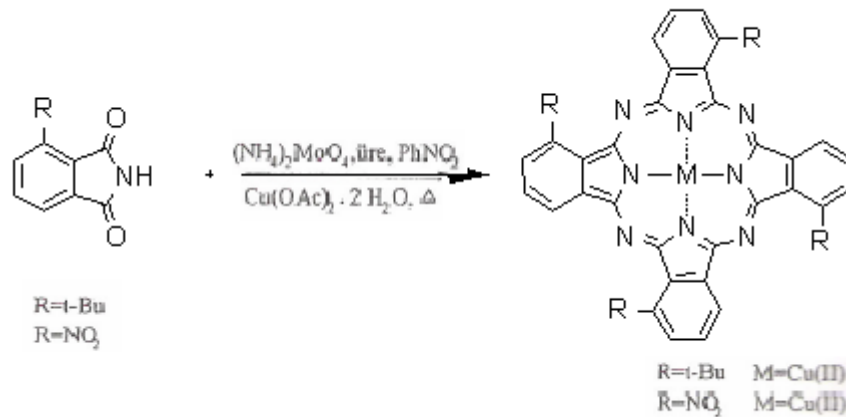


Şekil 1.11 : Perhalosüstitüe ftalikanhidritten ftalosiyanın sentezi.

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

1.5.5 Ftalimid kullanılması ile sentezleme

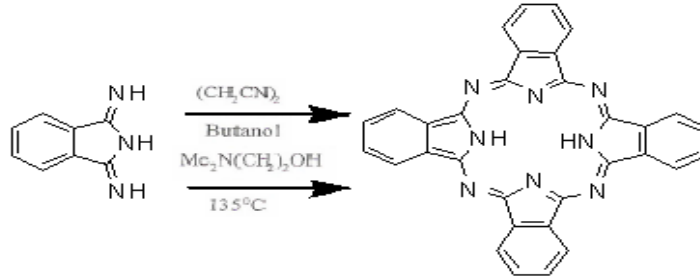
Bu yöntem çok kullanılmamaktadır. Oksijen içerdiğinden dolayı sentez sırasında yüksek sıcaklıklarda metal-oksijen bağları oluşabilir. 3-t-but-ftalimid veya 3-nitroftalimidden yüksek sıcaklıkta metal tuzu, üre, katalizör olarak amonyum molibdat, nitrobenzende çözülmesi ile 1,8,15,22-tetra-t-but-ftalosiyanimato bakır(II) ve 1,8,15,22-tetranitroftalosiyanimato bakır(II) elde edilmiştir [23].



Şekil 1.12 : Ftalimidden ftalosiyanın sentezi.

1.5.6 1,3-Diiminoizindolin kullanılması ile sentezleme

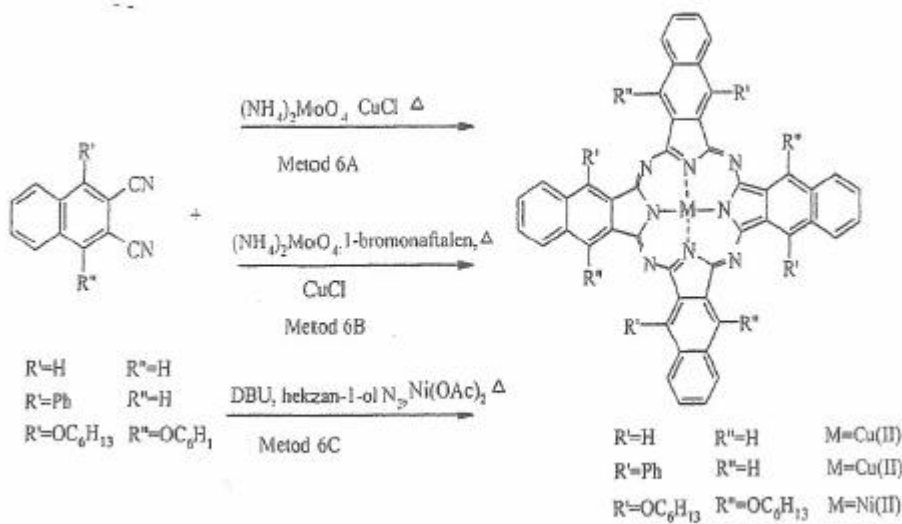
Ftalonitrilin metanoldeki çözeltisinden sodyum metoksit eşliğinde sıcakta amonyak gazı geçirilmesiyle elde edilen 1,3-diiminoizindolin bileşiğinden de çeşitli ftalosiyanimler elde edilebilmektedir [34].



Şekil 1.13 : 1,3-diiminoizindolin kullanılarak ftalosiyanim sentezi.

1.5.7 Naftalen kullanılması ile sentezleme

Naftalendikarbonitril veya mono veya disüstitüe türevleri sırasıyla, naftalosiyanimleri, monosüstitüe naftalosiyanimleri ve disüstitüe naftalosiyanimleri oluşturmak üzere siklizasyon reaksiyonlarında kullanılır [23].



Şekil 1.14 : Naftalendikarbonitril, mono veya disüstitüe türevlerinden ftalosiyanim sentezi.

1.5.8 Tetra-Sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

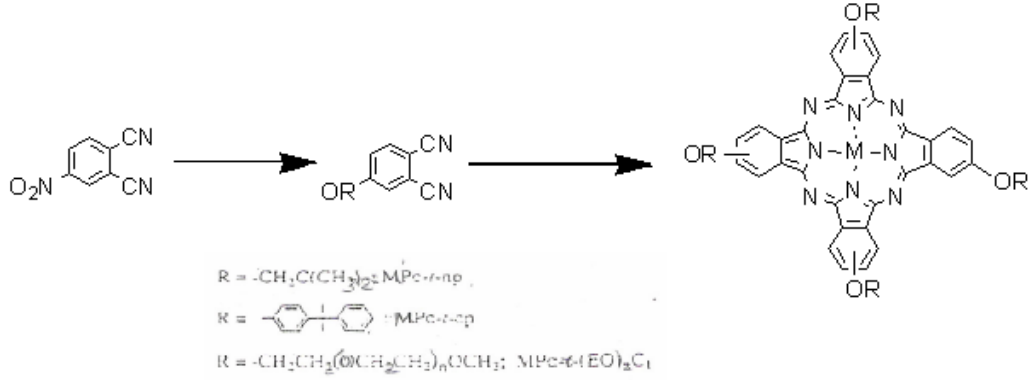
Tetra-terziyer-butil Pc, çok kullanılan organik solventlerde çözünür olmalarından dolayı en çok çalışılan Pc türevlerinden biridir. İlk defa bir Rus araştırma grubu tarafından sentez edilmiştir (Şekil 1.15 i-iv) [35]. Terziyer butil benzenden başlayarak ftalonitril başlatıcısının hazırlanmasındaki alternatif sentetik yol tanımlanmıştır (Şekil 1.15 v-vi) [36]. İlave olarak, terziyer-butil metalftalosiyenin kompleksleri tek kademede elde edilebilirler (Şekil 1.15 vii). Bu sisteme ilgiden dolayı, 4-terziyer butil ftalonitril, tetra-terziyer serbest ftalosiyenin ve çok sayıda metal türevleri ticari olarak elde edilebilirler.

Tetra sübstitüe ftalosiyeninlerin hazırlanmasından çok kullanılan ve en verimli olan yöntem, ticari olarak elde edilebilen 4-nitroftalonitrilin bir alkolle (aromatik sübstitüsyon reaksiyonu) nitro yer değiştirme reaksiyonu ile eter bağlı sübstitüe ftalonitrilin hazırlanmasıdır (Şekil 1.16). Çoğu tetra-sübstitüe ftalosiyeninler bu yolla hazırlanırlar [38].

Şekil 1.15 : Tetra-sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi.

i.) Üre, ısıtma ii.) Amonyak iii.) PCl_5 ile dehidratasyon iv.) Siklotetramerizasyon v.)

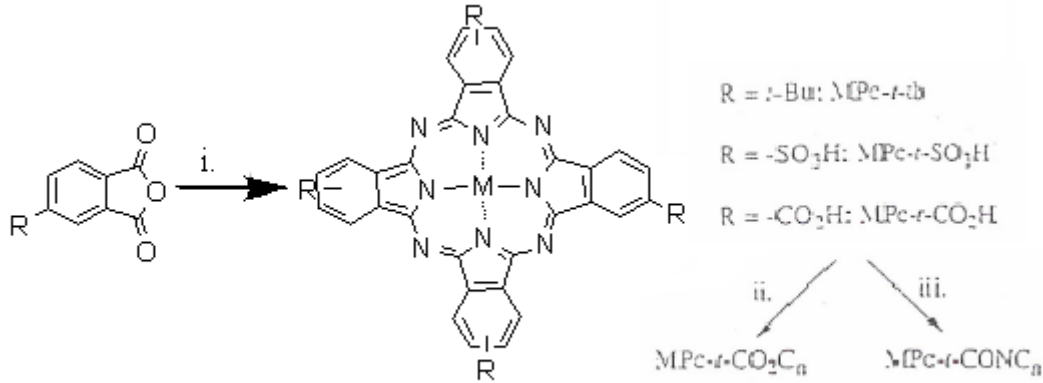
Bromlama vi.) CuCN , DMF, reflüks vii.) Metal tuzu ve üre ile eritme



Şekil 1.16 : 4-nitroftalonitril kullanarak tetra-sübstitüe ftalosiyenin sentezi.

i.) Uygun alkol, K_2CO_3 , DMF, 50°C ii.) Ftalonitrilin siklotetramerizasyonu

Suda çözünen tetra-sülfonil metalftalosiyenin ve tetra-karboksilikasit metal ftalosiyenin türevlerinin dahil olduğu tetra-sübstitüe metalftalosiyenin hazırlanmasında sübstitüe ftalik anhidritlerin template siklotetramerizasyonu yararlı bir sentez yöntemidir [39,40] .

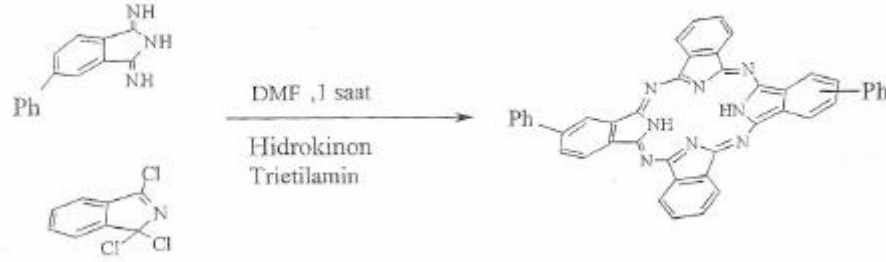


Şekil 1.17 : Ftalik anhidrit yoluyla tetra-sübstitüe MPc'lerin sentezi.

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

1.5.9 Disübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

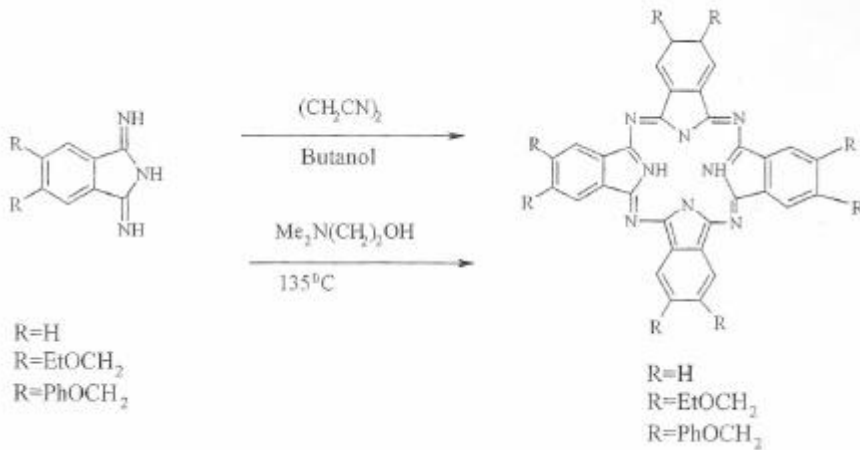
5-fenil-1,3-diiminoizindolin oda sıcaklığında trietilamin gibi bir asit akseptörü ile reaksiyona sokulduğunda ve indirgeme aracı olarak hidrokinon kullanıldığında 2,16- ve 2,17- difenilftalosiyenin %7 verimle elde edilmiştir [41].



Şekil 1.18 : 2,16- ve 2,17-difenil ftalosiyeninlerin sentezi.

1.5.10 Oktasübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

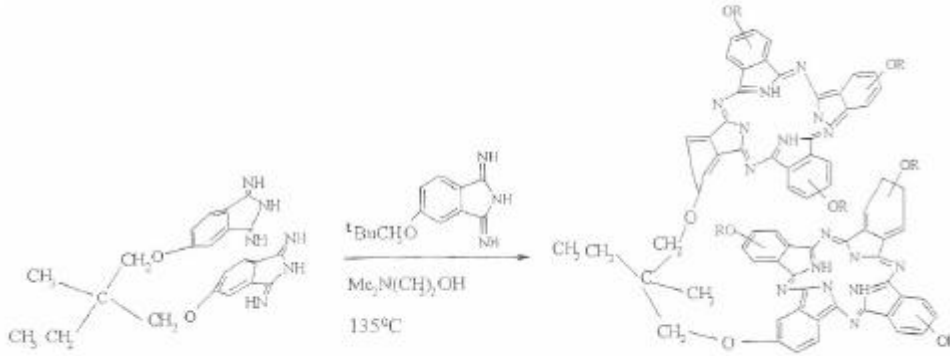
Oktasübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi 5,6-bis(etoksimetil)-1,3-diiminoizindolin'den başlanarak gerçekleştirilmiştir. Buradan ele geçen bileşikler; 2,3,9,10,16,17,23,24-okta(etoksimetil)ftalosiyenin ve 2,3,9,10,16,17,23,24-okta(fenoksimetil)ftalosiyenin olarak adlandırılmıştır. Reaksiyon verimleri %80'dir [42].



Şekil 1.19 : Oktasübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi.

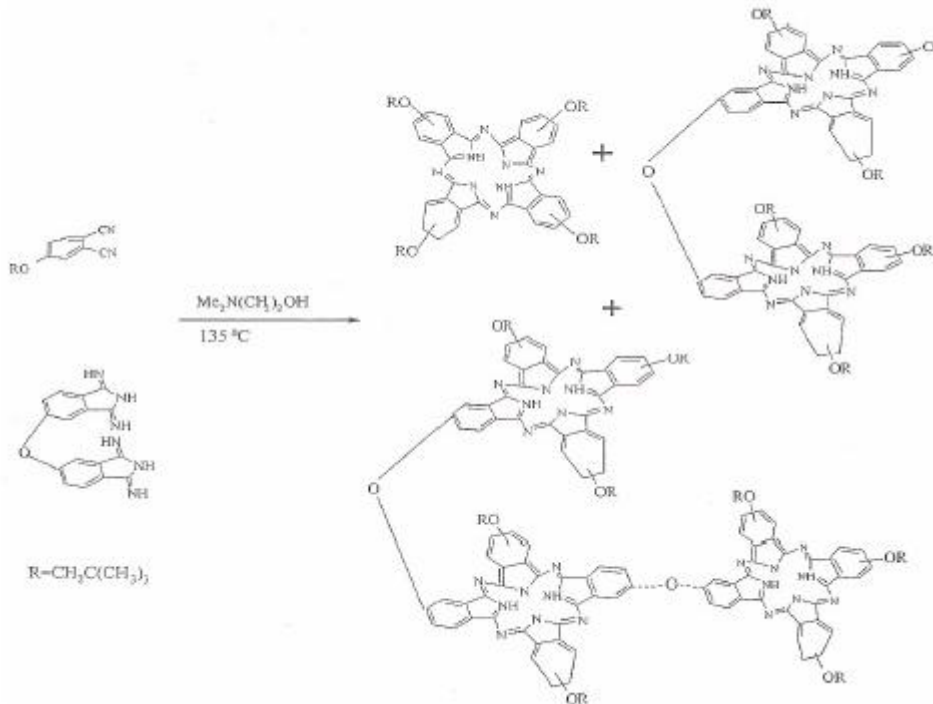
1.5.11 Binükleer ve multinükleer ftalosiyanınların sentezi

Bis-1,3-diiminoizindolin, aşırı miktardaki 5-neopentoksi-1,3-diiminoizindolinle reaksiyona sokulduğunda %10 verimle 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanini ve metallsiz binükleer ftalosiyanini verir [34,43].



Şekil 1.20 : Binükleer ve multinükleer ftalosiyanınlar.

Bu yöntemde ftalosiyanınlar, birbirlerinden kromatografik metotlarla ayrılmıştır. Diğer binükleer ve multinükleer ftalosiyanın sentezlerinden bazıları da şu şekildedir [38].



Şekil 1.21 : Binükleer ve multinükleer ftalosiyanınlar.

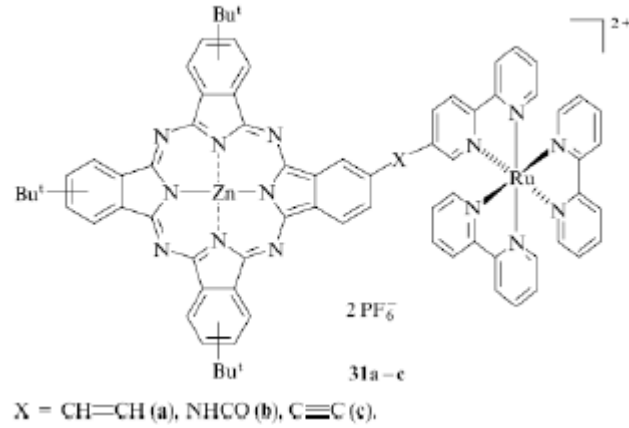
1.6 Asimetrik Ftalosiyeninler

Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyeninler, periferik pozisyondaki süstitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadırlar. Simetrik ftalosiyeninlerin sentezi incelenirken, reaksiyon verimlerinin düşük olması ve farklı süstitüe ürünlerin karışımının elde edilmesi nedeniyle asimetrik ftalosiyeninlerin sentezine daha az dikkat edilmiştir. Son yıllarda, asimetrik ftalosiyeninlerin non-lineer optik, fotodinamik terapi gibi alanlarda kullanımı bu konuda yoğun araştırmalara sebep olmaktadır.

Asimetrik süstitüe ftalosiyeninler sadece kimyacıların değil fizikçilerin de ilgisini çekmektedir. Öncelikle bu ilgi açma-kapama tipi komplekslerdir. Zıt karakterli süstitüentlerin bulunması öncelikle bütün spektral özellikleri etkilemektedir [44,45,46]. Özellikle elektron verici bir gruptan elektron çekici bir gruba moleküllerarası elektron transferi A_3B tipi ftalosiyeninlerde gözlenmiştir [47,48].

Asimetrik süstitüe ftalosiyeninler inversiyon merkezine sahip değildir ve eşvrelili ışığa maruz kaldığında yönlendirilmiş dipoller oluşturmaya elverişlidir. Bunlar non-lineer optik özellik gösterirler ve ikinci harmonik jenerasyon olarak kullanılabilirler [47, 49]. Ayrıca bunların kolayca Langmuir-Blodgett filmler [47,50] oluşturması yukarıdaki çalışmaları kolaylaştırmaktadır.

Son zamanlarda fulleren süstitüe A_3B tipi ftalosiyeninlerin katı fazda elektrik yüklerini uzun zaman biriktirmesi ve ayırması özelliği büyük bir ilgi çekmiştir. Bu bileşiklerin mümkün olan diğer bir uygulaması daha yeni yeni ortaya konan güneş pilleridir. Güneş enerjisinin kimyasal dönüşümü heteronükleer çinko ftalosiyenin-rutenyum(II)tris(bipiridin) kompleksleriyle başarılmıştır (Şekil 1.22).



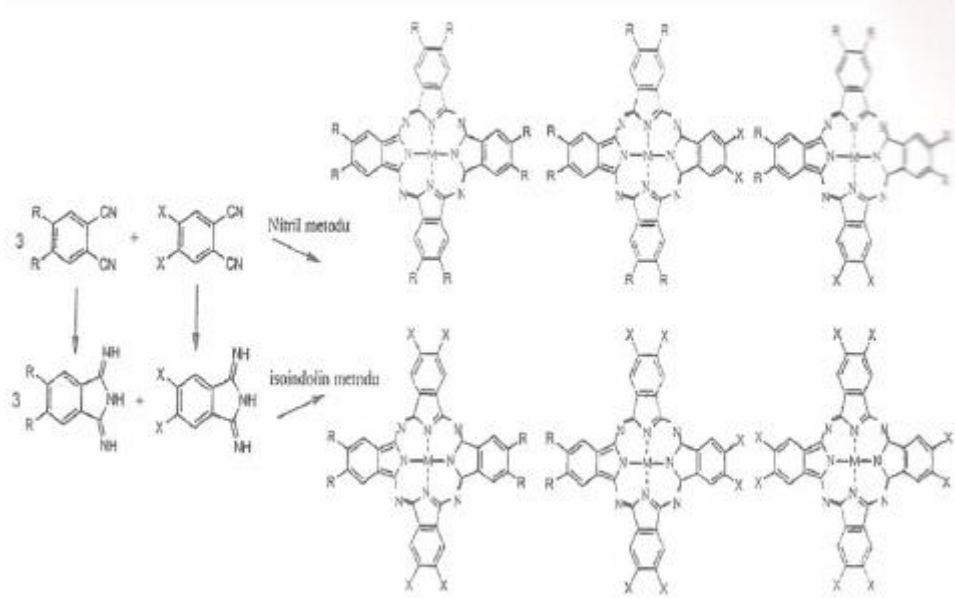
Şekil 1.22 : Çinko ftalosiyanın-rutenyum(II)tris(bipiridin).

Asimetrik süstitüe ftalosiyanınler oldukça ümit verici bileşiklerdir ve sentezleriyle ilgili metotların geliştirilmesi pratik uygulamaların gelişmesinde ve artmasında önemli faydalar sağlayacaktır.

1.6.1 Asimetrik ftalosiyanınlerin sentez metotları

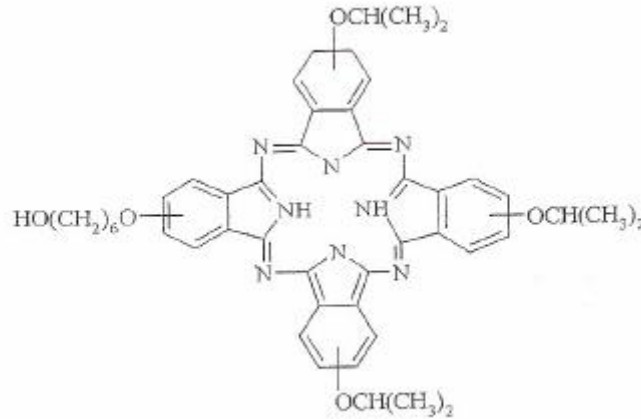
Genel olarak dört farklı sentez yöntemi vardır:

1. İki farklı süstitüe grup içeren ftalonitrilin ve iminoizoindolinin farklı oranlarda (1:3) karıştırılarak siklotetramerizasyonu ile gerçekleşir. A ve B olmak üzere iki ftalojenin siklizasyonu teorik olarak altı ürün AAAA (A_4), BBBB (B_4), AABB, ABAB (A_2B_2), AAAB (A_3B) ve ABBB (AB_3) verir (Şekil 1.26) Oluşan rastgele karışımın ayrılması sofistike kromatografik metotlar gerektirir. Ftalosiyanın moleküllerinin kendi kendine agregasyon eğilimi istenen ürünün ayrılmasını güçleştirir [51,52]. Bu durum farklı yapıda süstitüentler içeren ftalojenlerin kullanılmasıyla önlenabilir. Özellikle hacimli süstitüentler agregasyonu engeller ve çözünürlüğü arttırarak kromatografik izolasyona ve saflaştırmaya imkan sağlar [53,54].



Şekil 1.23 : İstatiksel ftalonitrillerin siklotetramerleşmesiyle asimetric olarak süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi.

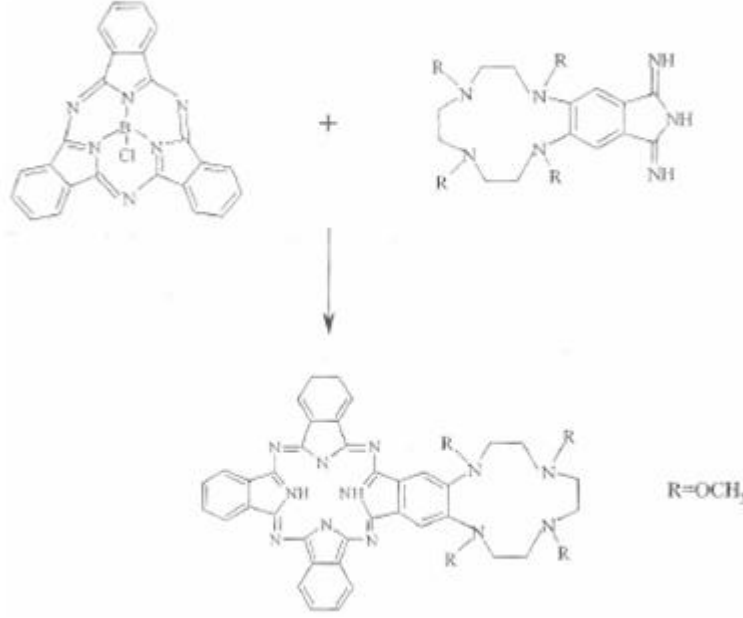
2. Fonksiyonel grup içeren herhangi bir polimer zincirine bağlanan bir ftalonitril grubu ile diğör farklı fonksiyonel grup içeren bir ftalonitrilin kondenzasyonu ile oluşan asimetric ftalosiyeninlerdir. Oluşan ftalosiyeninler polimer zinciri üzerinde kalabildiği gibi, serbest hale getirmek de mümkün olabilmektedir [55].



Şekil 1.24 : Polimer üzerinden sentezlenen asimetric ftalosiyenin örneği.

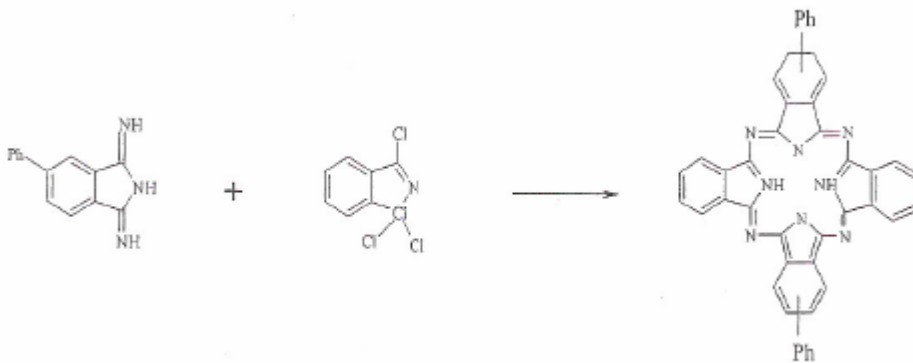
3. Ftalonitrilin bor halojenürler ile kondenzasyonu sonucu, bor atomunun üç ftalonitril ile halka oluşturmasıyla oluşan ve subftalosiyenin [56] adı verilen bir makrosiklik molekül kullanılarak elde edilen asimetric ftalosiyenindir. Subftalosiyenin ile birlikte farklı süstitüe grup içeren bir iminoizoindolinin

fazlası alınarak (yaklaşık yedi katı), dimetilsülfoksit: o-klornaftalen (2:1) karışımında, 80–90 °C’de karıştırılması sonucu asimetrik ftalosiyanın oluşur [57,58,59,60].



Şekil 1.25 : Subftalosiyanın üzerinden asimetrik ftalosiyanın sentezi.

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



Şekil 1.26 : Yarı simetrik ftalosiyanın sentezi.

Asimetrik ftalosiyenin sentezinde iki başlangıç maddesi miktarlarının birbirlerine göre oranı kontrol edilerek istenen asimetrik ftalosiyenin kabul edilebilir bir verimle üretilebilir. Bununla birlikte asimetrik sübtitüe ftalosiyeninleri yalnızca bir ürün sentezlemek için birçok deneme yapılmış olmasına rağmen en az iki ftalosiyenin oluştuğu gözlenmiştir ve bu ftalosiyeninler kromatografik yöntemlerle ayrılırlar. Böylece elde edilen çözünür ftalosiyeninlerin farklı kromatografik özelliklere sahip olmaları için iki farklı tip sübtitüentin seçilmesi önemlidir.

1.7 Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Sübtitüe olmamış metallsiz ve metalli ftalosiyeninler süblimasyon metoduyla veya derişik sülfürük asit içinde çözüp, buzlu suda tekrar çöktürmeyle saflaştırılabilmektedirler. Bu klasik saflaştırma yöntemleri organik bilesiklerin saflaştırılmasında yaygın olarak kullanılmamakta olup ftalosiyenin bilesikleri yüksek sıcaklığa (550 °C üstü) ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklı olduklarından bu bileşiklere uygulanabilir. Sübtitüe ftalosiyeninler için, sübtitüe gruplar arasındaki olası dipol girişimlerden dolayı süblimasyon yöntemi uygun değildir. Bu nedenle oktasübtitüe ftalosiyeninler süblime olmazken 2,9,16,23-tetra-t-bütül ftalosiyeninler süblimleşme ile saflaştırılabılırler. Bazı çözünebilir metalli ftalosiyeninler ekstraksiyon ve kristallendirme yoluyla saflaştırılabılırken, çözünmeyen metalli ftalosiyeninler için kristallendirme ve kromatografik yöntemler uygulanamaz. Bazı ftalosiyeninler örneğin; tetra-t-bütülftalosiyenin, 1,4,8,11,15,18,22,25-oktametoksiftalosiyenin ve 2,3-naftalosiyenin derişik sülfürük asit içinde bozulmaktadır. Hatta ftalosiyenin molekülündeki benzen halkaları sülfolanmaktadır veya oktabenzo-2,3-naftalsiyeninatobakır(II) gibi bazı ftalosiyeninler ise derişik sülfürük asitte çözünmektedir. Bu sebeplerle, sübtitüe ftalosiyeninlerin konsantre sülfürük asitte çözüp tekrar çöktürülmeleri işlemleri pek sağlıklı sonuçlar vermemektedir. Çözünürlüğü çok az olan ftalosiyeninler için süblimasyon ve sülfat asidinde çözüp çöktürme işlemleri uygulanamadığından çeşitli organik solventlerle ve suyla yıkanarak temizleme işlemleri uygulanabilir. Sübtitüe ftalosiyeninler için öngörülen saflaştırma yöntemleri:

1. Derişik sülfürük asit içinde çözüp, buzlu suda çöktürme
2. Aminoftalosiyeninler için derişik hidroklorik asitte çözüp, seyreltik bazla çöktürme

3. Alümina üzerinden kolon kromatografisi ve çözücünün buharlaştırılması veya yeniden kristallendirme
4. Normal, flaş veya vakum metotları kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi ve çözücünün buharlaştırılması veya yeniden kristallendirme
5. Jel geçirgenlik kromatografisi
6. Çözünmeyen ftalosiyanın bileşiklerinin çeşitli çözücülerle yıkayarak safsızlıklarından ayırmak
7. Çözünebilen ftalosiyanın bileşiklerini ekstraksiyon yöntemiyle çözünmeyen safsızlıklarından ayırmak, çözücüyü buharlaştırmak veya ekstrakte edilmiş süstitüe ftalosiyanınların yeniden kristallendirilmesi
8. Süblimasyon yöntemleri
9. İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC)
Bu yöntemlerde karşılaşılan bazı problemler vardır:

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

Kromatografik yöntemler 3 ve 4 de çözünür süstitüe ftalosiyanın bileşikleri ayrılabilir. Bütün ftalosiyanınler kuvvetli agregasyon etkileri gösterdiğinden kolondan çıkan bandlar ya da TLC deki tek nokta saf Pc, süstitüe olmayan ftalosiyanın ve diğer ftalosiyanınleri birlikte gösterebilir. Kolon kromatografisinde saf bir band veya TLC de tek nokta saflık incelemesi için yeterli değildir. Kütle spektroskopisi ve diğer spektroskopik verilerle saflık desteklenmelidir. Yöntem 5, jel geçirgenlik kromatografisinde moleküller boyutuna göre ayrılır. Bu yöntemle binükleer ftalosiyanınler, mononükleer ftalosiyanınlerden ayrılabilir. Ancak katlanmış konformasyondaki binükleer ftalosiyanınler ayrılamaz. %1 çapraz bağlı divinilbenzen-stiren jel-geçirgen kromatografisi kolonunun kendinde tutulmuş olan çok az safsızlıklar da silika ya da alümina kolondan ayrılmalıdır. Yöntem 6 da olduğu gibi çözünmeyen ftalosiyanınler değişik solventlerle yıkanarak çözünen safsızlıklarından ayrılabilir. Fakat çözünmeyen safsızlıklar kalır. Yöntem 7, çözünebilen süstitüe ftalosiyanınleri izole etmek için uygulanan ekstraksiyon yöntemi ftalosiyanınleri veya ftalosiyanın içeren safsızlıkları verebilir. Bu nedenle bu yöntem kromatografik yöntemlerle uygulanmalıdır.

1.8 Uygulama Alanları

1.8.1 Boyama

Imperial Chemical Industries çalışanları ilk bulunuş yıllarında ftalosiyanınin çok üstün pigment özelliği olduğunun hemen farkına varmışlardır. Monastral Blue ticari adıyla bakır ftalosiyanınin ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır [61]. Sülfürik asitten yeniden çöktürmeyle küçük β -tipi tanecikler üretilerek CuPc pigmentinin parlaklığı arttırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β -tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyanıninler kullanılmıştır. Kısa süre sonra sülfolanmış ftalosiyanıninler olarak suda çözünür boyalar, tekstil kullanımları için kalıcı boyalar bulunmuştur [88]. Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyanıninler tekstil dışında dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanınin üretilmektedir [62].

1.8.2 Reaksiyon katalizleme

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyanıninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Sitokrom P450 gibi biyolojik olarak gerekli porfirin içeren metalli enzimlerle çok sık karşılaştırılırlar. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanınin katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyanınin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizör geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı yüzünden oldukça ilginçtir. Üzerinde çok çalışılan heterojen katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrotların yerine MPc ile kaplanmış yüksek oriyantasyonlu pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır. Birçok MPc oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesini değil de hidrojen peroksit iki elektronlu indirgenmesini katalizler. Dört elektronlu indirgenme üzerine sürdürülen çalışmaların birinde periferal olarak süstitüentleri bulunan bazı CoPc ve FePc türevlerinin etkili olduğu bulunmuştur. Metalli ftalosiyanıninler suyun yararlı bir yakıt olan hidrojenle indirgenmesinde fotohissediciler olarak da önerilmektedir. Ftalosiyanıninler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun metalli

ftalosiyeninle kompleks yapıldığında oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalama reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal FePc ya da CoPc'ler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere MPC bağlanır ve silika jelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyeninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir çünkü metalli ftalosiyenin kendi kendine yükseltgenmesi olmaz. CoPc'li karbon elektrodlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbonmonoksit daha sonra da karbonmonoksitin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, SnPc ile kükürtdioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-t- SO₃H kullanarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır.

1.8.3 Analiz

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

1.8.4 Kromatografik ayırma

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

1.8.5 Nükleer kimya

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

1.8.6 Fotodinamik terapi

Fotodinamik tedavi, tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırıcı bir yöntemdir. Bu yöntemde periferik süstitüie ftalosiyenin kompleksleri fotosensör olarak kullanılır. Fotosensör maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ısıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımaktayken uyarıldığında oluşan singlet oksijen farklı yönlerde iki elektron bulundurur ve temel haldekenden daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü olur. Porfirin ve ftalosiyenin absorpladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olması bazı sınırlamalar getirmektedir. Fototerapi uygulanan hastanın kendini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir. Vücuda verilen fotosensör maddenin vücutta yayılmasını önlemek için izotiyosiyanat gruplar bulunduran yeni fotosensör maddeler sentezlenmiştir. Bu yeni tip maddeler kanser hücrelerine uygun olarak seçilen antikorun amin gruplarına bağlanmakta ve böylece fotosensör antikorla adreslenmektedir. Fotosensör takılı antikor vücuda verildiğinde bütün vücuda ya da bölgeye yayılmadan tümör hücrelerine toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında oluşan singlet kanserli hücreleri yok eder. Böylece, hasta güneş ışığı almış bile olsa diğer hücrelerde bir hasarlanma olmaz.

1.8.7 Elektrokromik görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Ftalosiyenin türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyeninler nadir toprak metallerinin bisftalosiyeninleridir.

Bu komplekslerin direk sentezleriyle genel formülü $LnPc_2$ olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü $LnHPc_2$ olan nötral mavi bir ürün elde edilebilir. Nötral mavi ürün, $LnPc_2$ ' nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgeme ürünü olan $[Pc^{2-} Ln^{3+} Pc^{2-}]$ anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanid bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyenin halkasındaki π elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir.

1.8.8 Optik veri depolama

Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmaya uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır [63]. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanimler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce bir film haline getirilen ftalosiyanim malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma malzemeyle noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir.

1.8.9 Kimyasal sensör yapımı

Ftalosiyanimler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azot oksitleri (NO_x) gibi gazlar ve organik çözücü buharlarını hissederler [64].

1.8.10 Diğer alanlar

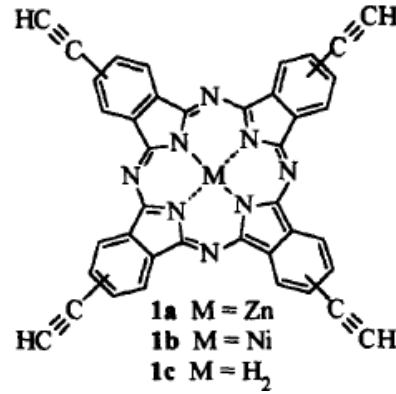
Metalli ftalosiyanimler, moleküllerin birbirlerine paralel dizildikleri kristaller oluşturduklarında iyot gibi bir elemanla uygun doplama yapılırsa “moleküler metaller” oluşur. Metalli ya da metallsiz ftalosiyanimler kullanılarak görünür ışığı tutup kızılötesi (IR) ışınları geçiren optik filtreler yapılır. Yaşanılan ortamlarda havada bulunan istenmeyen kokuları uzaklaştırıcı filtrelerde, korozyon önleyicilerde, yüksek sıcaklıkta çalışan katı yağlayıcılarda, fotovoltaiik hücrelerde yük ayırmada, sıvı kristal göstergelerde, non-lineer optik malzemelerinde, fotoiletken olarak kırmızıya hassas yeni fotokopi uygulamalarında ve lazer boyalarda kullanımları üzerine de araştırmalar sürmektedir.

1.9 Simetrik Tetra Terminal Alkin-Süstitüe Ftalosiyanimler

1.9.1 Tetraetininl ftalosiyanimlerin sentezi ve karakterizasyonu [65]

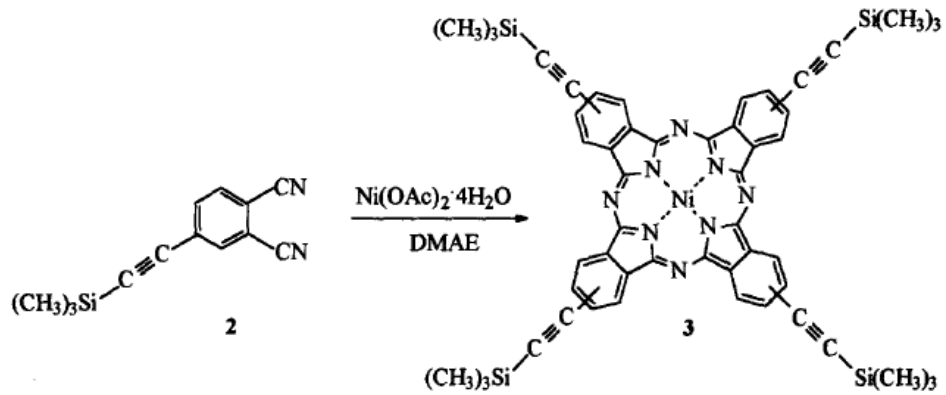
Torres ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bu çalışmada metalli ve metallsiz tetraetininlftalosiyanimler sentezlenmiştir (Şekil 1.27). Bu ftalosiyanimler ve diğer ilgili

sübstitüe bileşikler 2D materyallerin oluşturulmasında monomer olarak kullanılabilirler.

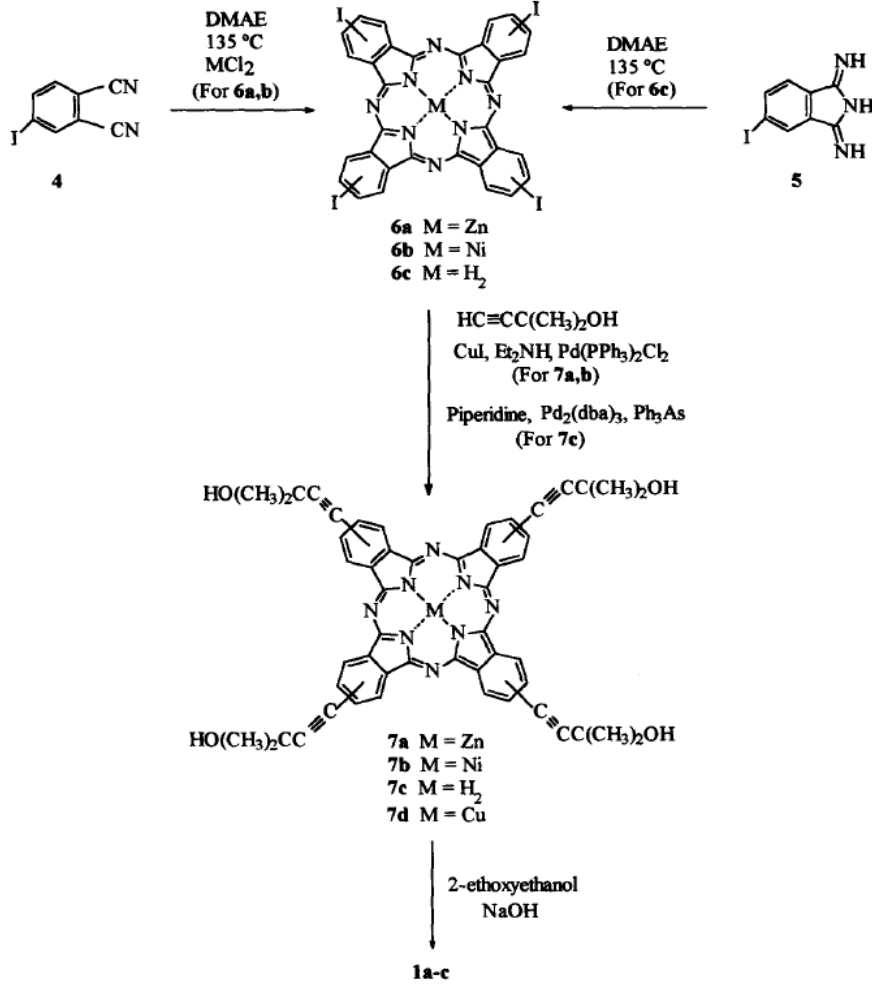


Şekil 1.27 : Tetraetnil ftalosiyanimler.

Öncelikle 1a bileşiğinin sentezinde Standard metod olan 4-etinilftalonitril bileşiğinin siklotetramerizasyonu yöntemi kullanılmıştır. Bu şartlarda elde edilen kompleks karışımının molekül ağırlığı beklenenden çok yüksek bulunmuştur. Reaksiyon şartları değiştirilmesine rağmen 1a bileşiği elde edilememiştir. Aynı sonuçlar ile başlangıç maddesi olarak 5-etinil-1,3-diiminoisindolin kullanıldığında da karşılaşılmıştır. Bunun üzerine etinil fonksiyonunu koruyucu bir grup kullanılmasına karar verilmiştir. Şekil 1.28- 3'de görüldüğü gibi etinil grubuna koruyucu trimetilsilil grubu bağlanarak istenen tetra sübstitüe ftalosiyanimler oligomerik ürünlerle birlikte elde edilmiştir. Ayrıca çeşitli koruyucu gruplar da denenmiştir. Hedeflenen tetraetnilftalosiyanimler NaOH ile koruyucu grubun uzaklaştırılması sonucu elde edilmiştir (Şekil 1.29).



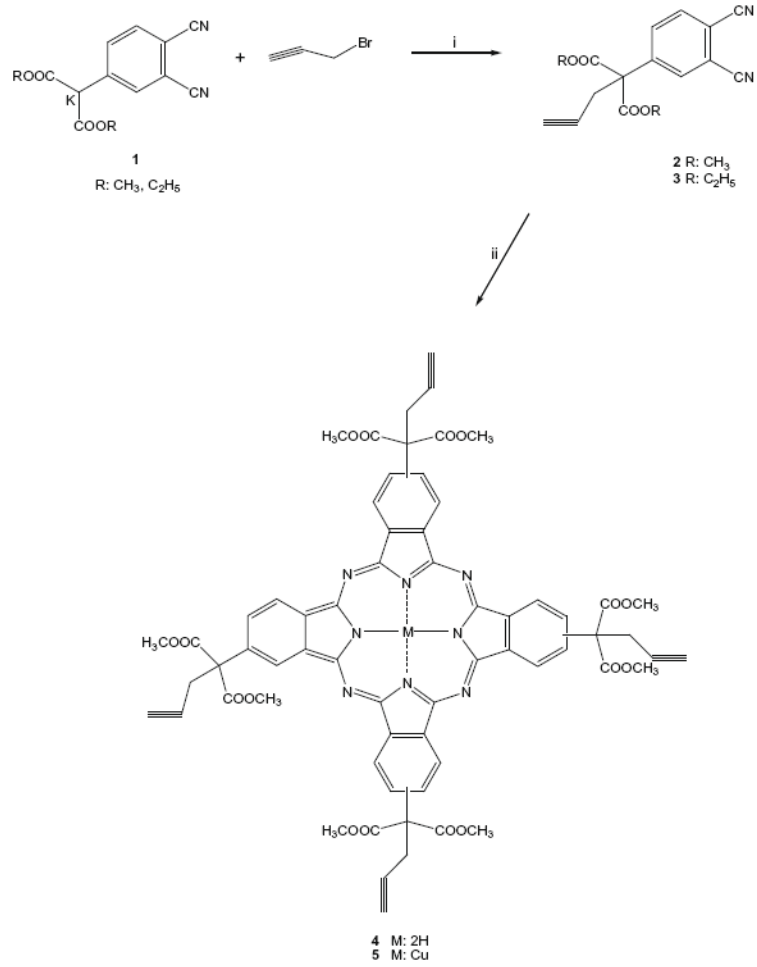
Şekil 1.28 : Tetraetnil ftalosiyanim sentezi.



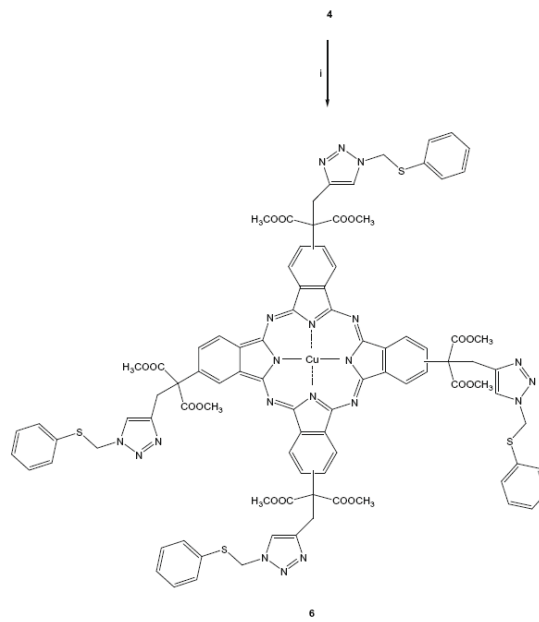
Şekil 1.29 : Tetraetnil ftalosiyanın sentezi.

1.9.2 Klik kimyası kullanılarak ftalosiyanın türevlendirilmesi ve aynı zamanda metellenmesi [66]

Bu çalışmada dialkil(3,4-disiyanofenil)propargilmalonat bileşikleri propargil bromür ve dialkil-3,4-disiyanofenilmalonatların potasyum tuzundan hazırlanmıştır. Siktotetramerizasyon reaksiyonu pentanol içerisinde, DBU varlığında alkin grubu korunmadan gerçekleştirilerek periferel olarak tetrasüstitüe alkinil ftalosiyanınlar elde edilmiştir (Şekil 1.30). Daha sonra metalleme ve klik reaksiyonu birlikte ilk defa gerçekleştirilerek tetratriazol fonksiyonlu ftalosiyaninlere geçilmiştir (Şekil 1.31).



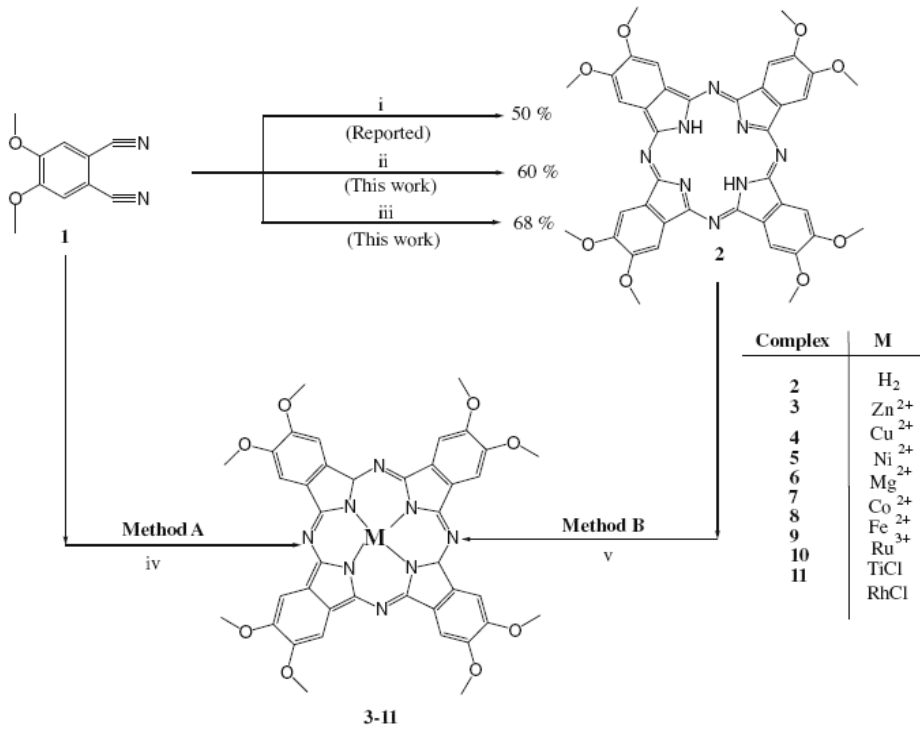
Şekil 1.30 : Tetrasübstitüe alkinil ftalosiyanın sentezi.



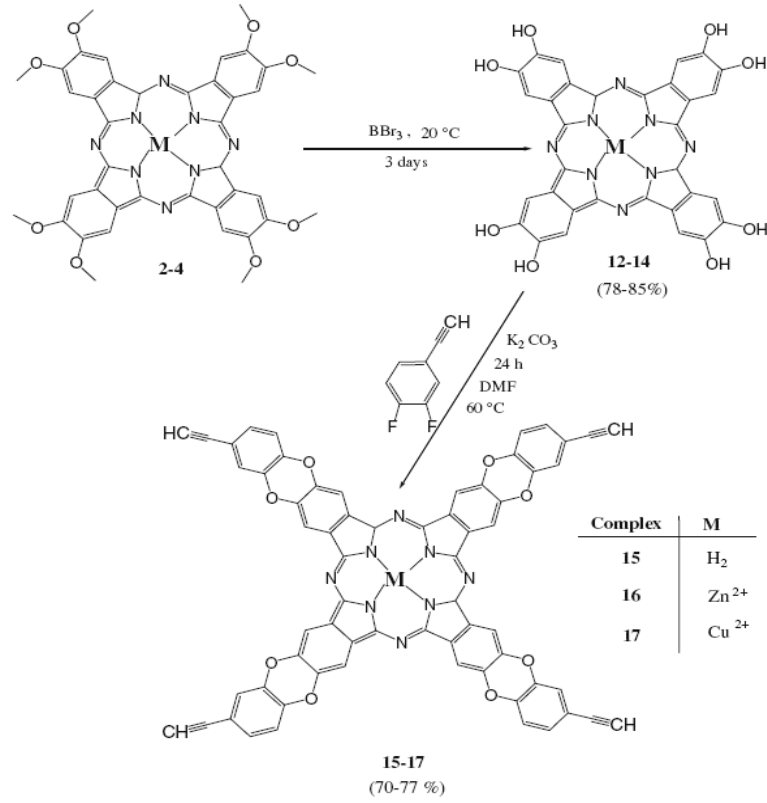
Şekil 1.31 : Tetra-triazol fonksiyonlu ftalosiyanın sentezi.

1.9.3 Etkin prosedürlerle yeni tetraalkinil-sübstitüe ftalosiyeninlerin hazırlanması [67]

Bu çalışma metallsiz 2(3),9(10),16(17),23(24)-oktametoksiftalosiyenin [(OMe)₈PcH₂] (2) ve metal komplekslerinin (3-11) UV-radyasyon, mikro dalga gibi yeşil enerji teknikleriyle, başarılı, kolay ve etkin bir şekilde hazırlanmasını göstermektedir. Literatürde bulunan iki farklı metod modifiye edilerek kullanılmıştır. Sonuçlar kullanılan tekniklerin metallo ftalosiyenin oluşumundaki reaksiyon süresini oldukça azalttığını göstermektedir (Şekil 1.32). Hazırlanan oktametoksiftalosiyeninler (12-14) yeni tetraalkinil-sübstitüe ftalosiyeninlerin (15-17) sentezinde anahtar bileşikler olarak kullanılmıştır (Şekil 1.33).



Şekil 1.32 : Metallsiz 2(3),9(10),16(17),23(24)-oktametoksiftalosiyenin [(OMe)₈PcH₂] (2) ve metal komplekslerinin sentezi.

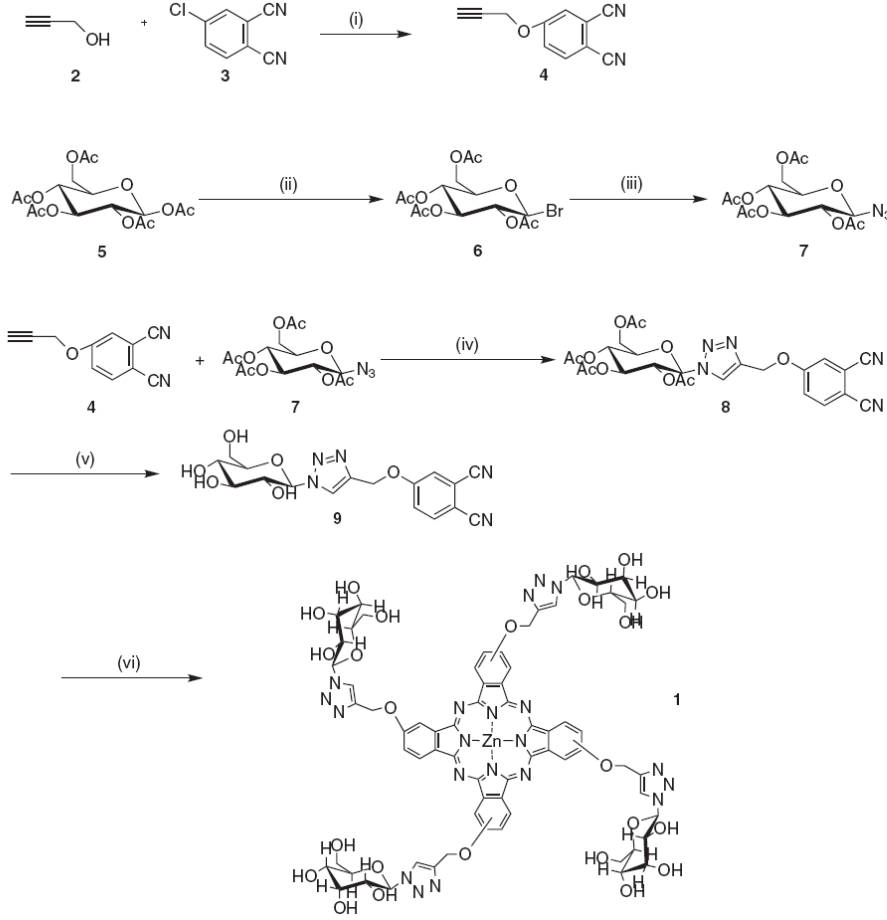


Şekil 1.33 : Oktametoksiftalosiyeninler kullanılarak tetraalkinil-sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezlenmesi.

1.9.4 Glukoz konjuge çinko ftalosiyeninlik reaksiyonuyla sentezi, özellikleri ve yakın infrared görüntüleme değişimi [68]

Bu çalışmada glukoz konjuge çinko ftalosiyenin bileşiği klik reaksiyonu kullanılarak sentezlenmiş ve tümör taşıyan fareler üzerinde kullanılmıştır. Sonuçlar sakkarid konjuge ftalosiyenin bileşiğinin yakın infrared optik incelemede kanserin tanısında kullanılma potansiyeli olduğunu göstermiştir.

Sakkarid konjuge makrosiklik bileşikler genellikle esterifikasyon, amidleme ve eterifikasyon gibi kapling metodlarıyla gerçekleştirilmiştir. Son zamanlarda porfirin veya ftalosiyeninleri içeren sakkarid ile dekore edilmiş makrosiklik bileşikler geleneksel metodlar yerine yeni bir metod olan klik reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Bu çalışmada önce alkin sübstitüe ftalonitril bileşiği sentezlenmiş ardından azid uç grubu taşıyan glukoz ile klik reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve daha sonra da glukoz konjuge çinko ftalosiyenin yapısına geçilmiştir (Şekil 1.34).

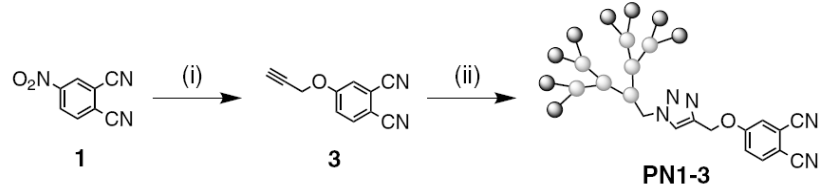


Şekil 1.34 : Glukoz konjuge çinko ftalosiyenin sentezi.

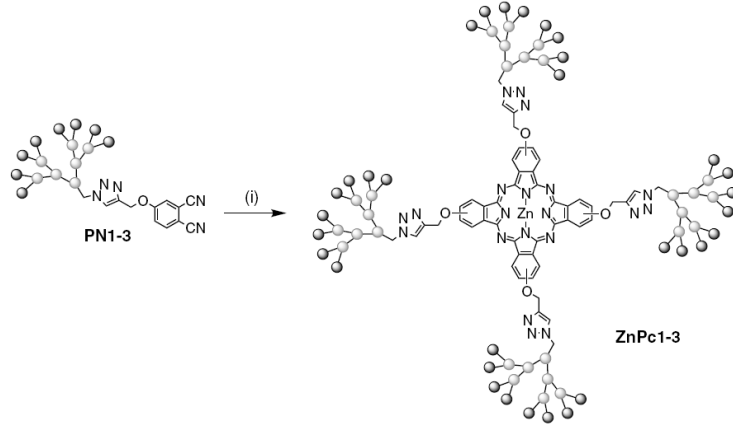
1.9.5 Klık kimyası yaklaşımıyla amfilik çinko ftalosiyenin dendrimerleri [69]

Bu çalışmada, dallanmış oligoetilen glikol sonlu çinko ftalosiyenin dendrimerlerinin bir serisi sentezlenmiştir. Dendrimer yüzeyinde bulunan hidrofilik uç kısımlardan dolayı bu bileşikler suyu da içeren birçok çözücünde çözünmektedir. UV-vis deneyleri ftalosiyenin kromoforunun polar protik çözücülerde, dendritik gruba rağmen agregasyon eğilimi gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Bu çalışmada 4-propin oksid ftalonitril bileşiği Şekil 1.35’de görüldüğü üzere 4-nitroftalonitril den başlayarak sentezlenmiş, ardından ilgili dendritik azidlerle dendronlanmış ftalonitrillere geçilmiştir. Daha sonra da dendritik çinko ftalosiyenin bileşikleri elde edilmiştir (Şekil 1.36). Klık kimyası ftalonitril aşamasında alkin uçlu ftalonitril bileşiği ile azid uçlu dendrimerin triazol grubuyla birleştirilmesinde kullanılmıştır.



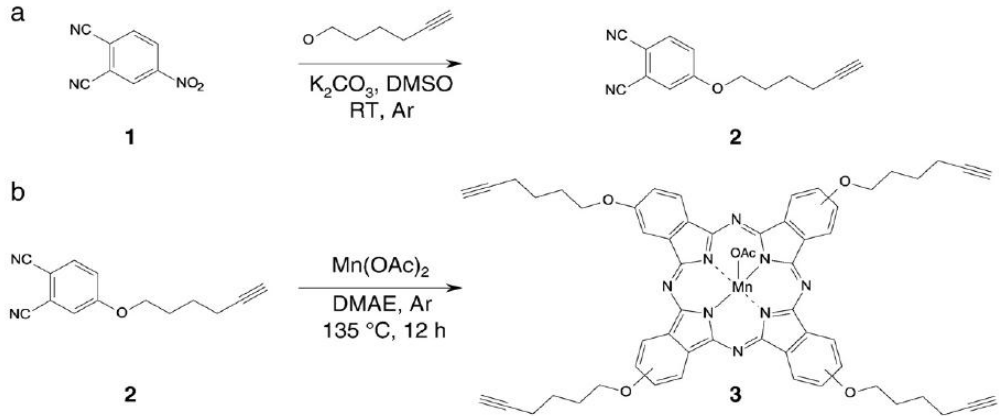
Şekil 1.35 : 4-Propin oksid ftalonitril sentezi.



Şekil 1.36 : Dendritik çinko ftalosiyenin sentezi.

1.9.6 Hekzinil gruplarıyla süstitüe mangan ftalosiyenin siklik voltametri ve spektroeletrokimyası [70]

Bu çalışmada tetra-5-hekzin-oksisüstitüe MnPc türevinin sentezi ve elektrokimyası bildirilmiştir. Ftalosiyenin kompleksi 4-hekz-5-inoksiftalonitriden manganasetat ile dimetilaminoetanol varlığında hazırlanmıştır. Yeni kompleksin Q bandı süstitüe olmamış Pc ile karşılaştırıldığında Mn(III)'ün varlığı ve aynı zamanda 5-hekzin-oksi süstitüentinin elektron verici yapısından dolayı kırmızı bölgeye kaymıştır (Şekil 1.37).

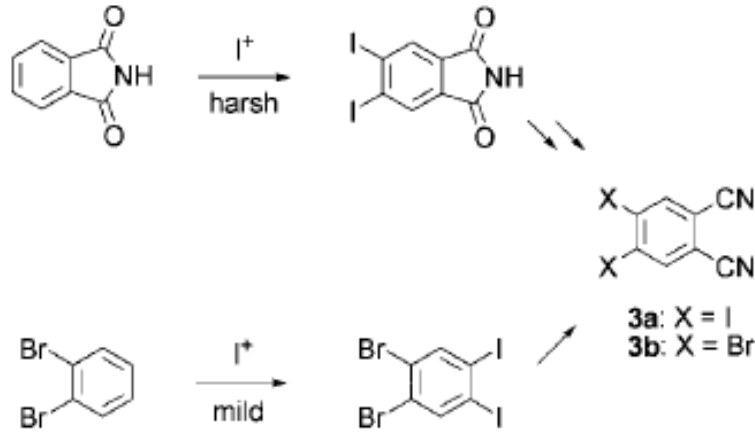


Şekil 1.37 : Tetra-5-hekzin-oksisüstitüe mnpç türevinin sentezi.

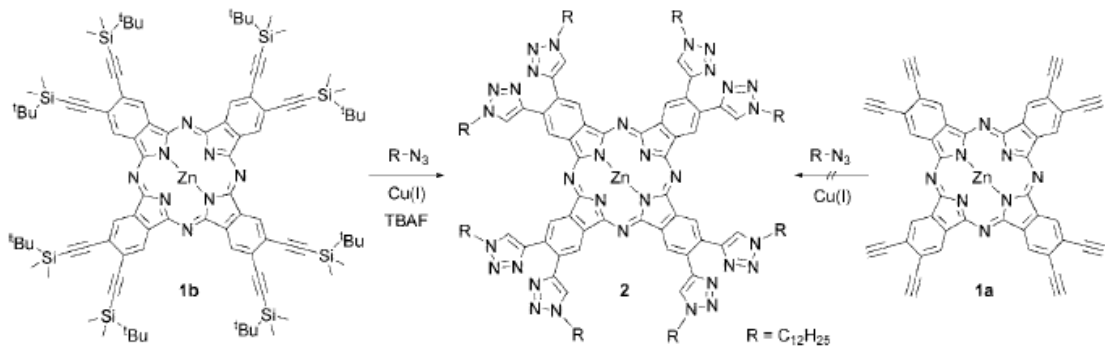
1.10 Simetrik Okta Terminal Alkinil Süstitüe Ftalosiyeninler

1.10.1 Triazol-fonksiyonlu ftalosiyaniinlere klik kimyası kullanılarak modüler bir yaklaşım [71]

Bu çalışmada oktaetilen Pc ve onun korunmuş türevi sentezlenmiş ve klik kimyasının ftalosiyaniin bileşğinin post modifikasyonunda kullanılması gösterilmiştir. 1a bileşğinin sentezi için ılımlı, kolay ve ucuz bir yöntem olan 1,2-dibromobenzenin iyotlanması ve ardından siyanasyonu gösterilmiştir (Şekil 1.38). Fakat 1a bileşğinin azidlerle bakır(I)-katalizli klik siklo katılma reaksiyonu çözünürlüğünün düşük olması sebebiyle gerçekleştirilememiştir. Bu sorunu aşmak için 1a bileşği korunarak 1b türevine geçilmiştir. Böylece oktatriazol Pc türevine (2) çok yüksek verimle ilk defa geçilmiştir (Şekil 1.39).



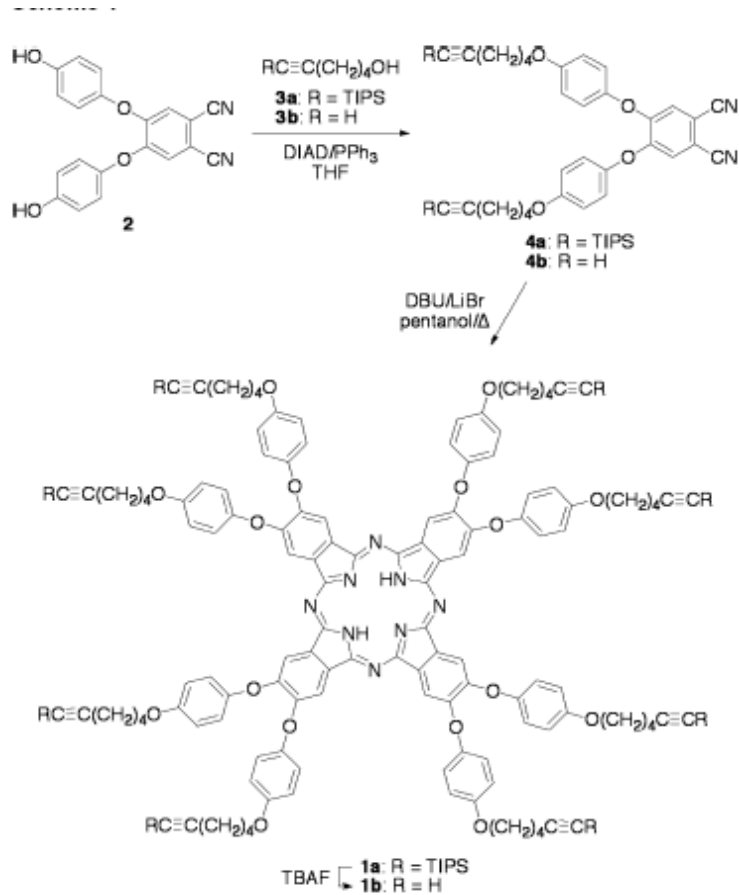
Şekil 1.38 : 1,2-Dibromobenzenin iyotlanması ve siyanasyonu.



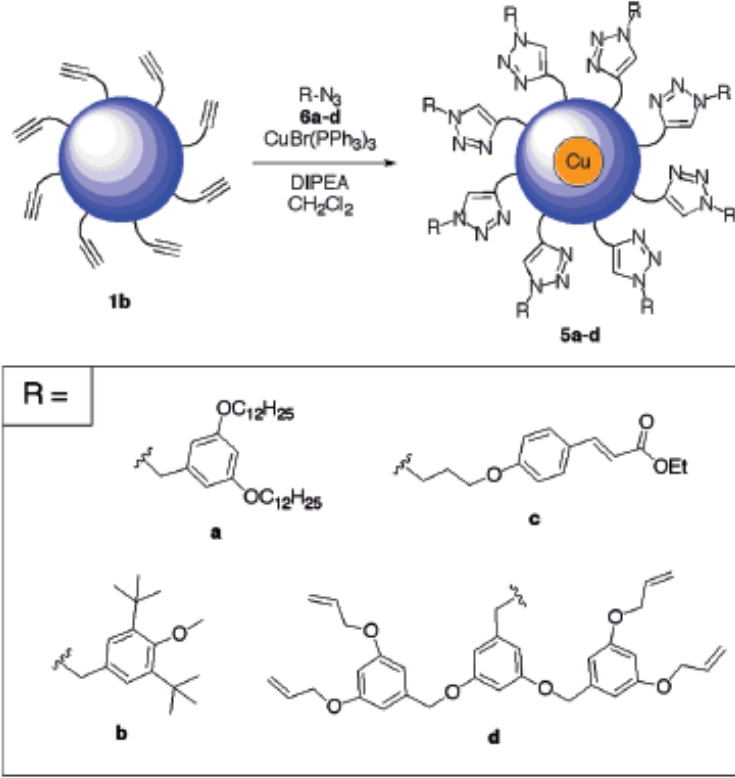
Şekil 1.39 : Oktatriazol Pc türevinin sentezlenmesi.

1.10.2 Simetrik süstitüe ftalosiyeninlerin klik kimyası kullanılarak modifikasyonu: nanoimprint litografi ile ftalosiyenin nanoyapısı [72]

Bu çalışmada klik kimyasında kullanılmak üzere oktaalkinil ftalosiyenin bileşiği sentezlenmiştir. Bu amaçla dihidroksiftalonitril bileşiğinden alkillenmiş türevine geçilmiş ve ardından oktaalkinil Pc bileşiği elde edilmiştir. Herbir alkin ve Pc arasındaki dört metil grubu bu bileşiğe çözünürlük kazandırmıştır. Başlangıçta sentezi amaçlanan oktaalkinil Pc nin çözünürlüğünün az olacağı düşüncesiyle alkin grupları ftalonitril aşamasında korunmuş, ardından Pc türevine geçilmiş, daha sonra koruyucu grubun uzaklaştırılması işlemi yapılmıştır. Fakat oktaalkinil Pc nin çok iyi çözünebildiği keşfedilince herhangi bir koruma işlemi yapmadan alkinil süstitüe ftalonitril bileşiğinden Pc'ye geçilmiştir (Şekil 1.40). Daha sonra oktaalkinil Pc ile dört farklı azid uç grubu taşıyan bileşik arasında klik reaksiyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.41).



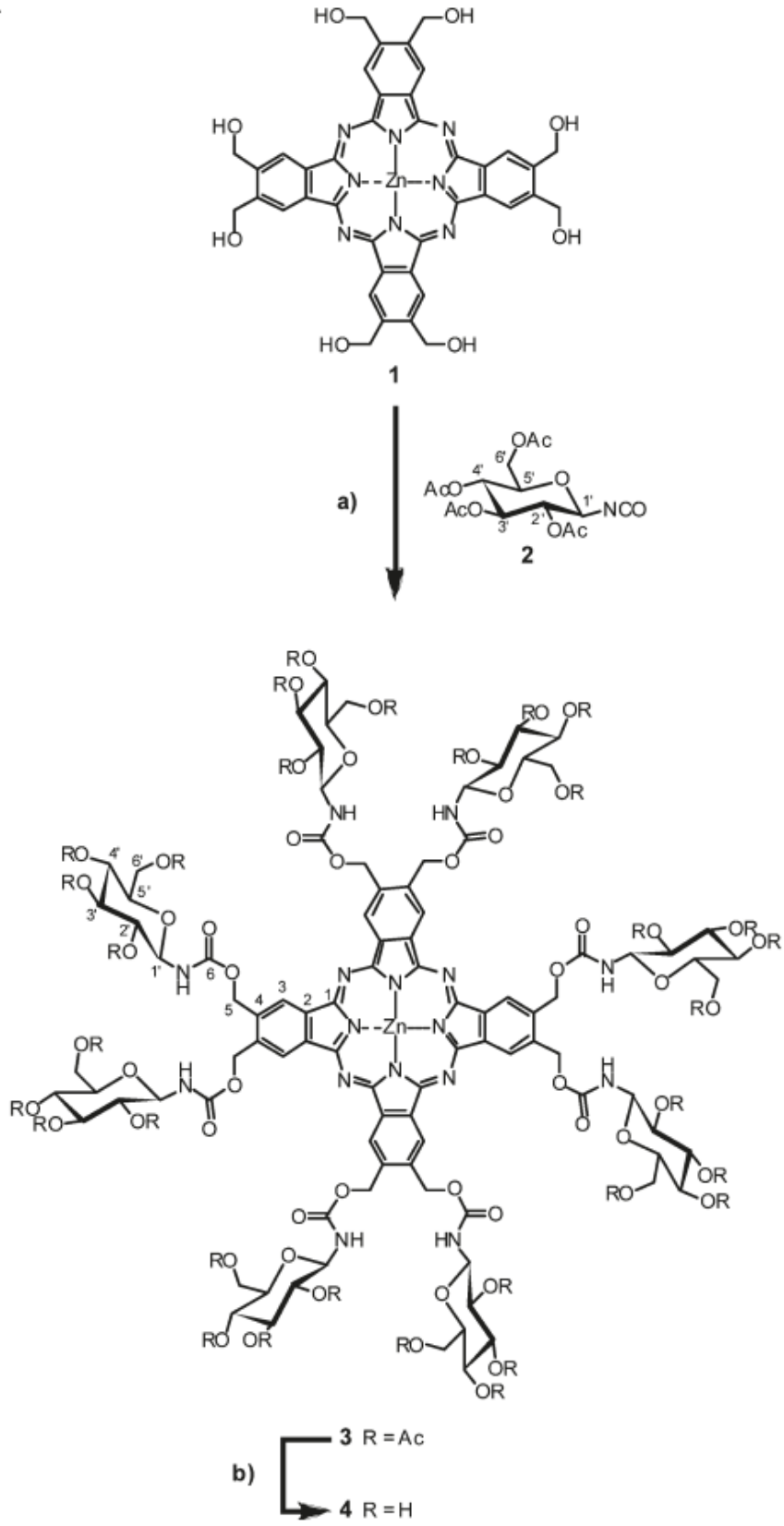
Şekil 1.40 : Oktatriazol Pc türevinin sentezlenmesi.



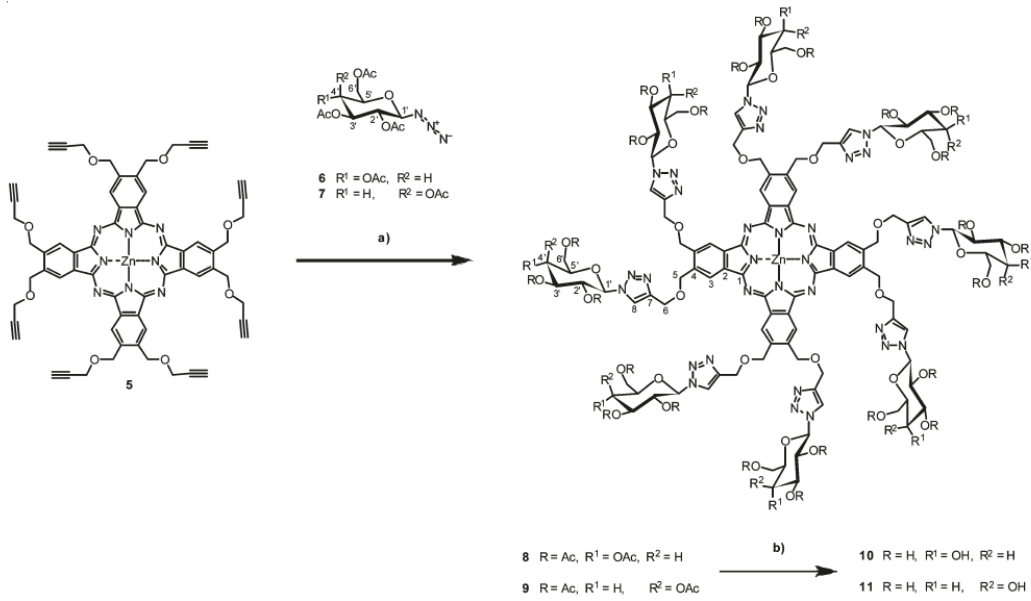
Şekil 1.41 : Oktaalkinil Pc'nin klik reaksiyonu ile fonksiyonlandırılması.

1.10.3 Ftalosiyanın glikokonjugasyonu [73]

Bu çalışmada –OH gruplarıyla süstitüe ftalosiyanın ve uç alkin gruplarıyla süstitüe ftalosiyanın yapıları ftalosiyanın daha sonraki süstitüsyonunda iskelet yapılar olarak kullanılmışlardır. Bu konseptin geçerliliğini göstermek için bu ftalosiyanın glikokonjugasyonu seçilmiştir. –OH uçlu çinko Pc 2,3,4,6-tetra-O-asetil-B-D-glukopiranozil izosiyanit'in reaksiyonu sonucu oktasüstitüe glikokonjuge ZnPc bileşiği yüksek verimle elde edilmiştir (Şekil 1.42). Ayrıca okta-propargiloksi türevi galaktoz ve glukoz ile klik reaksiyonuyla dekore edilmiştir (Şekil 1.43). Bu çinko ftalosiyanın sonradan gerçekleşen türevlendirilmesi çok çeşitli ftalosiyanın hızlı ve etkin sentezi ve biyolojik testler için bir yol olacağı gibi aynı zamanda Pc çekirdeğinin fonksiyonel supramoleküler biyolojik matrislere entegrasyonu için de bir yöntem olacaktır.



Şekil 1.42 : Oktasüstitüe glokokonjuge ZnPc bileşiği sentezi.

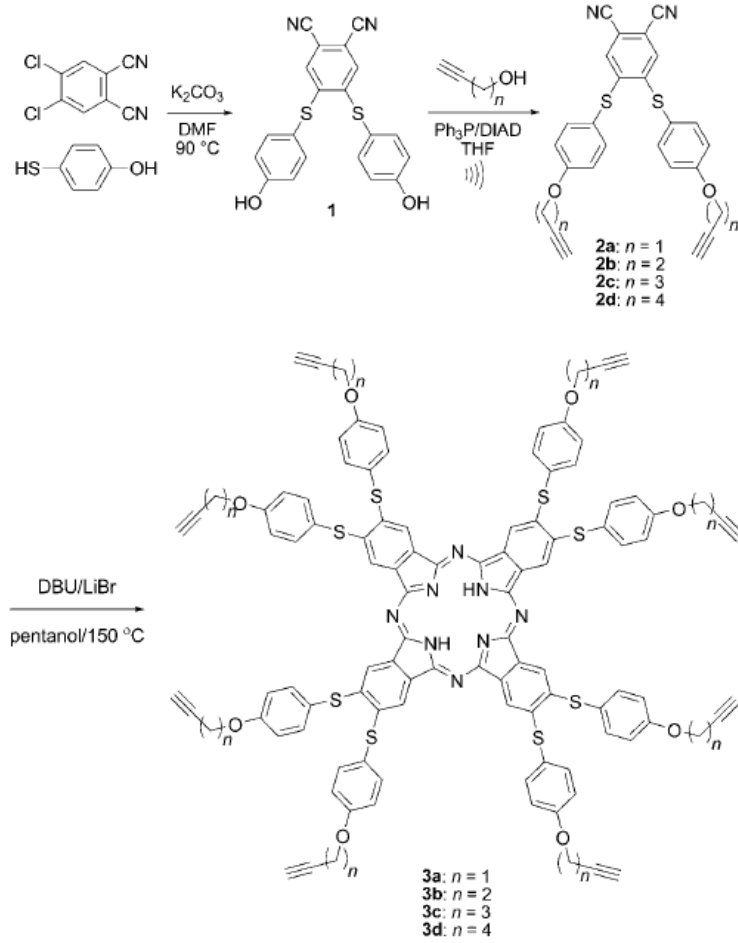


Şekil 1.43 : ZnPc bileşiğinin galaktoz ve glukoz ile klik reaksiyonuyla dekore edilmesi.

1.10.4 Yakın-IR absorblayan çözünür ftalosiyanınların klik kimyası kullanılarak periferel süstitüsü [74]

Bu çalışmada Periferel konumlarda sekiz adet alkin grubu taşıyan yakın-IR-absorblayan ftalosiyanınların bir serisi sentezlenmiştir. Bu ftalosiyanınlardan bir tanesi çeşitli azidlerle alkin-azid klik kimyası kullanılarak fonksiyonel grup modifikasyonunda temel yapı olarak kullanılmıştır. Bu reaksiyon foto ve termal çapraz bağlanabilir, dendritik ve hidrofilik gruplar içeren ftalosiyanınların tek bir Pc molekülünden elde edilebilmesini sağlamaktadır.

Ftalonitril bileşiği 4,5-dikloroftalonitril ve 4-hidroksitiyofenolde nükleofilik süstitüsyon reaksiyonuyla sentezlenmiştir. Fenolik uç Williamson eter veya Mitsunobu şartları kullanılarak alkillenmiştir. Çözünür ftalosiyanınların eldesi için alkin-bağlayıcı uzunluğu değiştirilerek bir seri ftalonitril bileşiği elde edilmiştir. Linstead makrosiklizasyon yöntemiyle ftalonitrillerden oktaalkinil süstitü ftalosiyanınlar elde edilmiştir (Şekil 1.44). 3a bileşiği düşük çözünürlüğe sahip olduğundan dolayı saflaştırılamamış ve karakterize edilememiştir. 3b-3d Pc'ler oldukça çözünür olarak elde edilmiş ve saflaştırılmıştır. En iyi çözünürlüğe sahip olan Pc (3d) klik kimyasında kullanılmış ve Pc türevlerinden oluşan küçük bir kütüphane oluşturulmuştur. Klik reaksiyon şartlarında ortamda bakır bulunması metallsiz ftalosiyanının metalli ftalosiyanine dönüşmesine neden olmuştur.

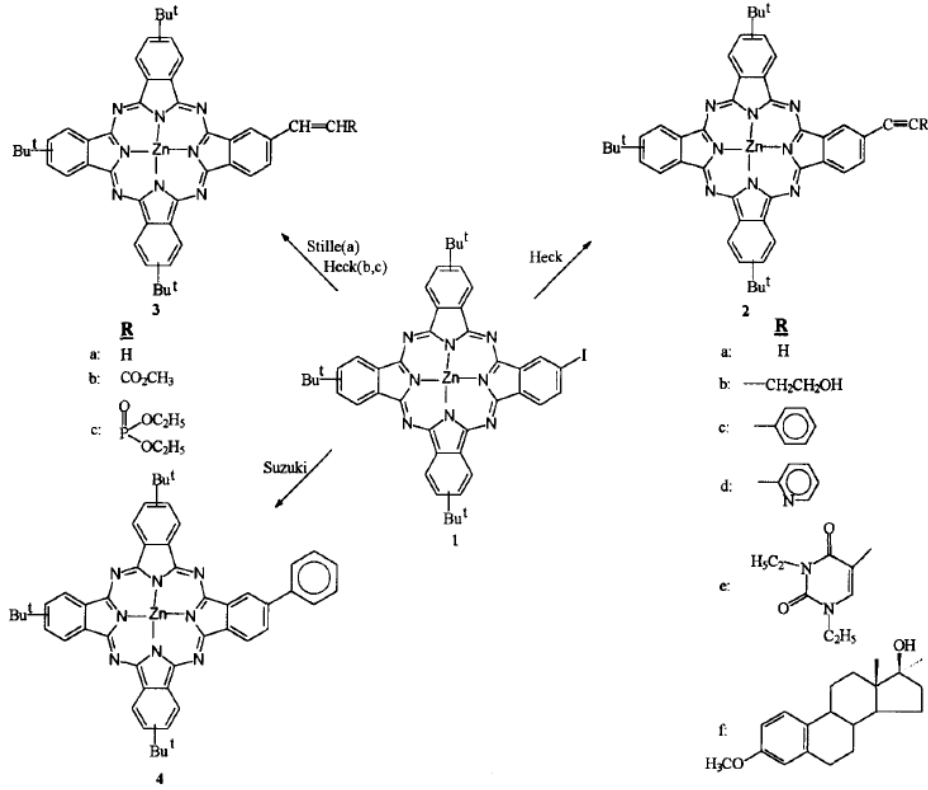


Şekil 1.44 : Linstead makrosiklizasyon yöntemiyle ftalonitrillerden oktaalkinil sübstitüe ftalosiyanın eldeşi.

1.11 Asimetrik Terminal Alkinil Sübstitüe Ftalosiyanınlar

1.11.1 Paladyum katalizörlüğündeki çapraz kapling reaksiyonlarla monofonksiyonel ftalosiyanınların sentezi [75]

Bu çalışmada çinko(II)tri(t-butil)-4-iyodoftalosiyanın ve bir seri terminal sübstitüe asetilen türevleri, dietilvinil fosfat, metilakrilat (Heck reaksiyonları), viniltin türevleri (Stille reaksiyonu) ve aril boronlanmış asidler (Suzuki reaksiyonu) arasındaki paladyum katalizörlüğündeki kapling reaksiyonu ile asimetrik mono fonksiyonel çinko ftalosiyanınların hazırlanması bildirilmiştir (Şekil 1.45). Böylece paladyum katalizörlüğündeki kapling reaksiyonu metodunun asimetrik ftalosiyanınların elde edilmesini kolaylaştırdığı gösterilmiştir.

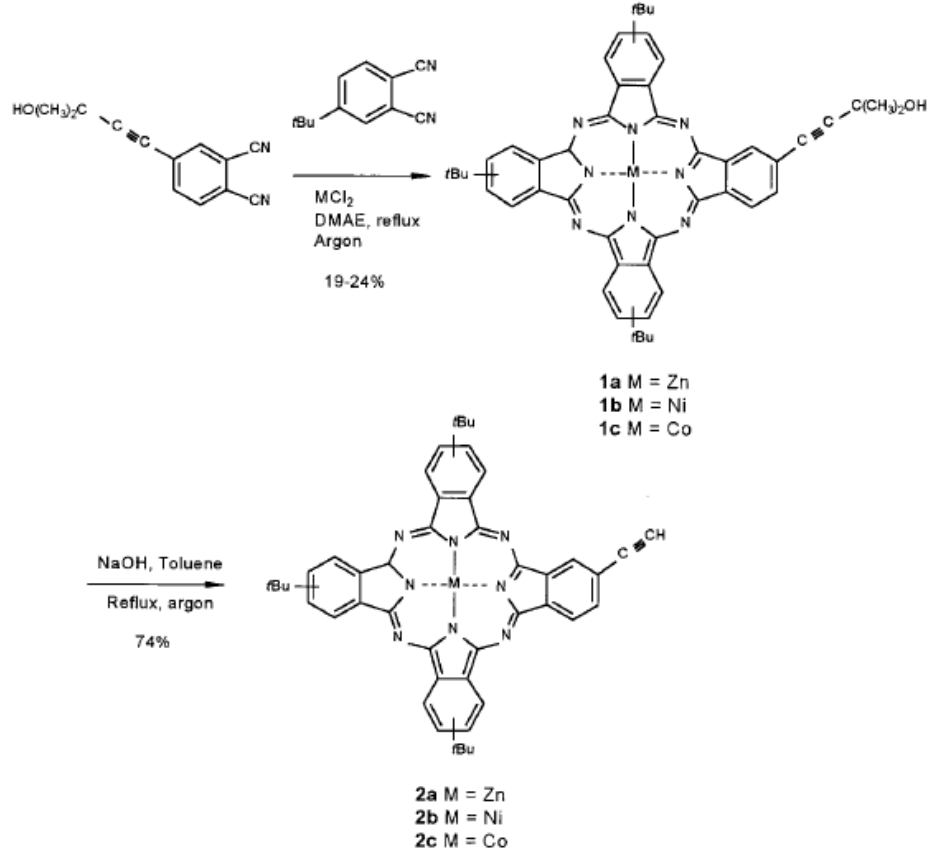


Şekil 1.45 : Paladyum katalizörlüğündeki çapraz kapling reaksiyonla asimetrik monofonksiyonel çinko ftalosiyanın sentezi.

1.11.2 Alkinil-bağlı ftalosiyanın çiftlerinin sentezi: it-çek homo- ve heterodimetallik bisftalosiyanimato kompleksleri [76]

Bu çalışmada butadinil ve etinil köprüleriyle bağlı metallifftalosiyanın dimerleri metal varlığındaki kapling metoduyla sentezlenmiştir. Bu kromoforların sentezinde terminal etinil grubu taşıyan asimetrik ftalosiyanınların sentezi anahtar konumundadır. Ayrıca aynı metod kullanılarak her bir çift ftalosiyanın ünitesinde elektron donör ve elektron akseptör süstitüentler içeren it-çek homo- ve heterodimetallik etinil köprülü bisftalosiyanın kompleksleri hazırlanmıştır.

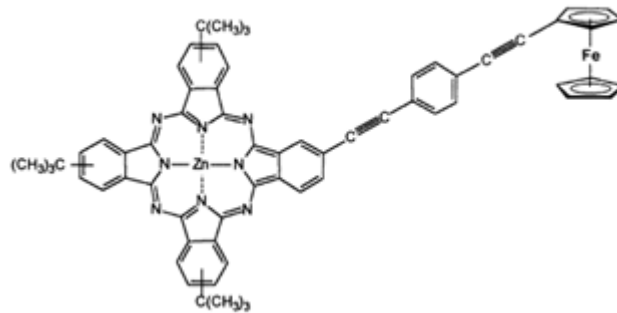
Asimetrik terminal alkin-süstitüe ftalosiyanınlar iki adımda 4-(3-hidroksi-3-metil-1-butinil)ftalonitrilden Şekil 1.46'da gösterildiği gibi sentezlenmiştir. $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ koruyucu grubu aseton olarak toluen içerisinde sodyum hidroksit ile uzaklaştırılarak terminal alkin Pc'ler yüksek verimle elde edilmiştir.



Şekil 1.46 : Alkinil-bağlı ftalosiyanın çiftlerinin sentezi.

1.11.3 Ftalosiyanın-ferrosen konjuge çifti [77]

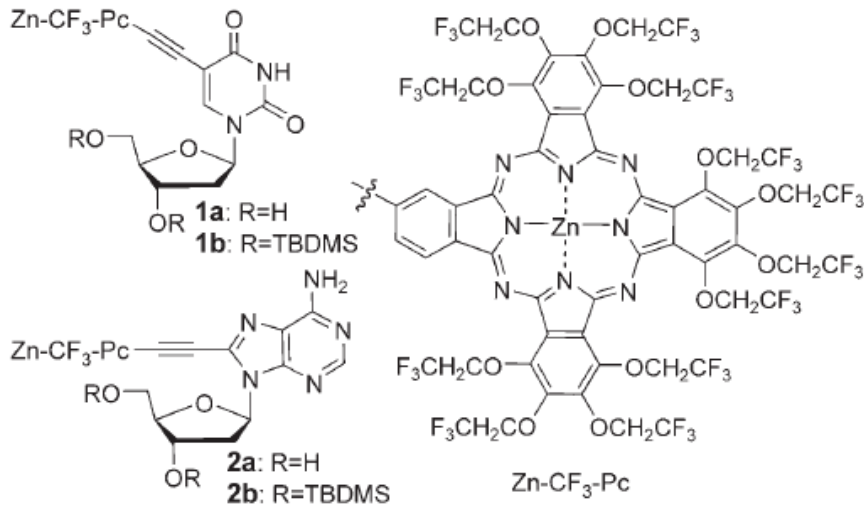
Bu çalışmada yeni ftalosiyanın-ferrosen çiftinin sentezi ve optik özellikleri bildirilmiştir (Şekil 1.47). Paladyum(0)-katalizörlüğündeki çapraz-kapling reaksiyonu kullanılarak, asimetrik süstitüe ftalosiyanın bağlı ferrosen ünitesi arilen-alkinilen ara parçasıyla hazırlanmıştır. Bu linear π -konjuge bileşiğin ve diğer ilgili yapıların elektronik özellikleri UV-vis. spektroskopi ile incelenmiştir.



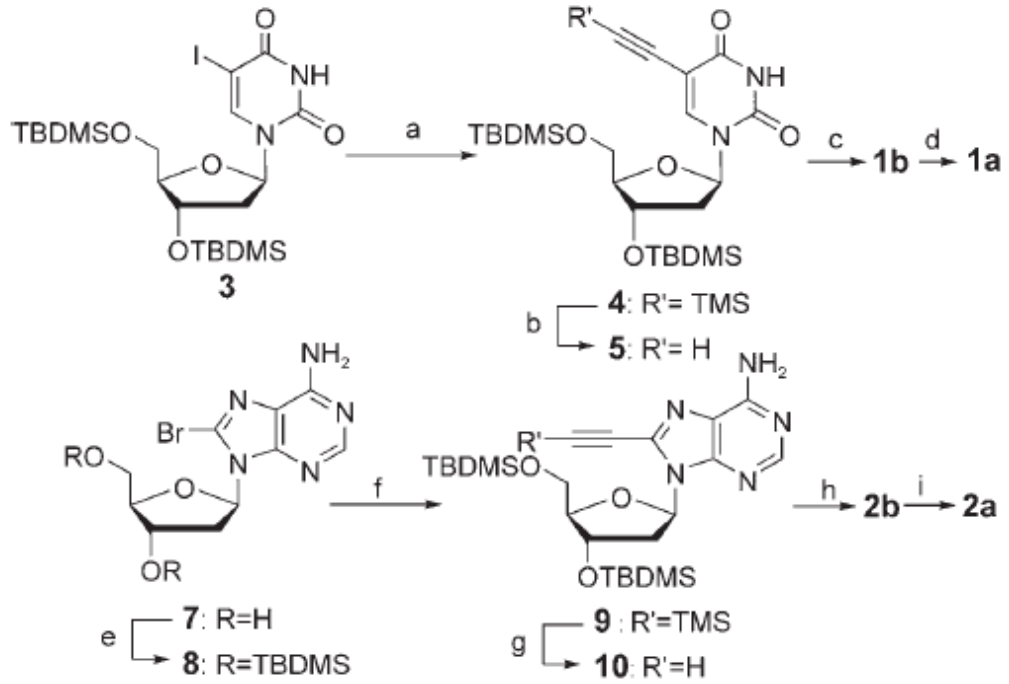
Şekil 1.47 : Ftalosiyanın-ferrosen konjuge çifti.

1.11.4 Deoksiribonükleosidlerle konjuge çinko dodekakis(trifluoroetoksi)-ftalosiyeninlerin dizaynı, sentezi ve spektroskopik incelenmesi [78]

Bu çalışmada PDT’de kullanılmak üzere florür içeren ftalosiyenin-deoksiribonükleosid çiftlerinin dizaynı, sentezi ve spektroskopik incelenmesi bildirilmiştir. Burada trifluoroetoksi süstitüentleri, agregasyonu engellemesi, lipofilik özelliği ve uzun dalga boyunda şiddetli absorpsiyona sahip sebebiyle, ftalosiyeninlerin fototerapötik olarak kullanımına imkan sağlamaktadır. Nükleosid uzantısı ise DNA ya bağlanmada anahtar rol oynamaktadır. Yeni asimetrik bir adet iyot grubu içeren dodekakis(2,2,2-trifluoroetoksi)ftalosiyenin istatistiksel kondenzasyon yöntemiyle sentezlenmiş ve paladyum katalizli kapling reaksiyonuyla terminal asetilenil türevler ile süstitüe asimetrik ftalosiyenin bileşiği daha önce yapılan bir çalışmada sentezlenmiştir [79]. Bu çalışmada sentezi amaçlanan çinko dodekakis(trifluoroetoksi)ftalosiyeninler/etiniluridin (Zn-CF₃-Pc-U) ve çinko dodekakis(trifluoroetoksi)ftalosiyeninler/etiniladenozin (Zn-CF₃-Pc-Ad) Şekil 1.48 de görülmektedir. Zn-Cf₃-Pc-U bileşiğinin sentezi iyodürlerin ve terminal alkinlerin iki paladyum-katalizli Sonogashira çapraz-kaplingleriyle gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.49). Zn-CF₃-Pc-Ad bileşiği de aynı yöntemle sentezlenmiştir.



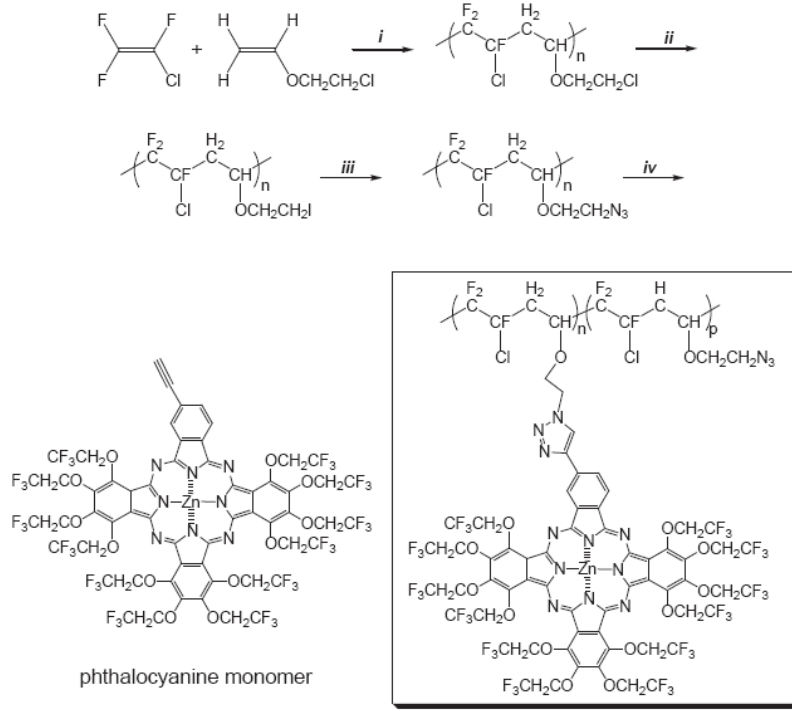
Şekil 1.48 : Çinko dodekakis(trifluoroetoksi)ftalosiyeninler/etiniluridin (Zn-CF₃-Pc-U) ve çinko dodekakis(trifluoroetoksi)ftalosiyeninler/etiniladenozin (Zn-CF₃-Pc-Ad).



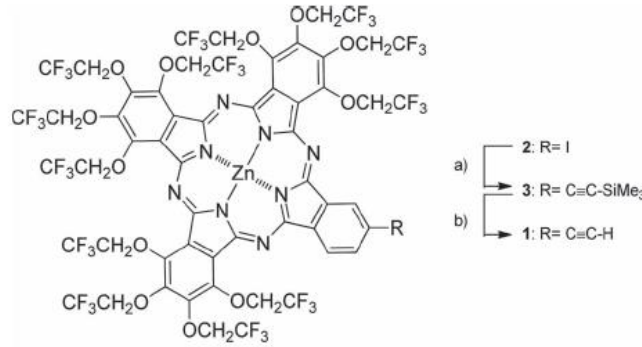
Şekil 1.49 : Çinko dodekakis(trifloroetoksi)ftalosiyanimler/etiniluridin (Zn-CF₃-Pc-U) sentezi.

1.11.5 Yeni ftalosiyanim yan grupları taşıyan florlu kopolimerlerin dizaynı ve fotonik özellikleri [80]

Bu çalışmada yan grup olarak Pc kromoforlarını taşıyan kopolimerlerin sentezi ve karakterizasyonu bildirilmiştir (Şekil 1.50). Bu amaçla A₃B tipi alkiniltrifloroetoksi ftalosiyanim bileşiği iyodo Pc bileşiğinden daha önce bildirilmiş paladyum katalizli Sonogashira çapraz-kapling ve Glaser kapling reaksiyonlarıyla sentezlenmiştir (Şekil 1.51). Daha sonra Pc kromoforları ve azid grupları taşıyan poli(CTFE-alt-CEVE) kopolimeri arasındaki Huisgen 1,3-dipolar siklo katılma (veya klik kimyası) reaksiyonu, 1,1,4,7,10,10-hekzametiltrietilentetraamin (HMTETA) ve CuCl ile 35 °C'de, 10 saatte gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1.50 : Yan grup olarak Pc kromoforlarını taşıyan kopolimerlerin sentezi.

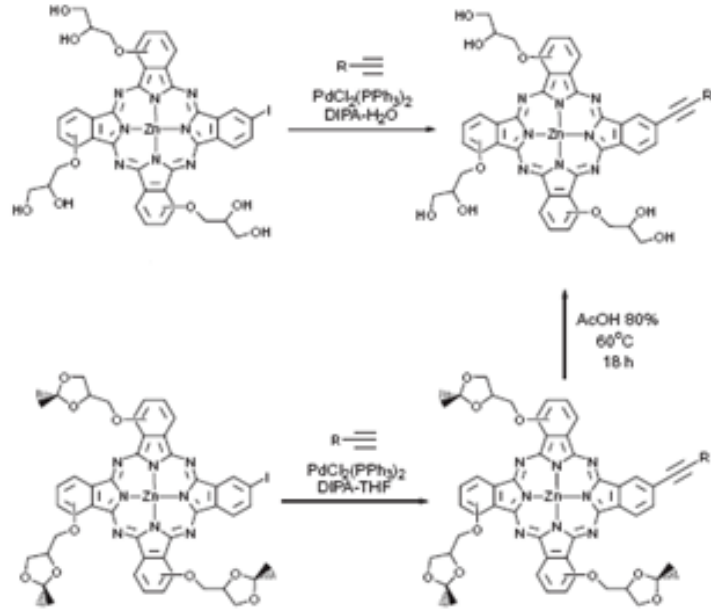


Şekil 1.51 : A₃B tipi alkiniltrifloroetoksi ftalosiyanın bileşiği sentezi.

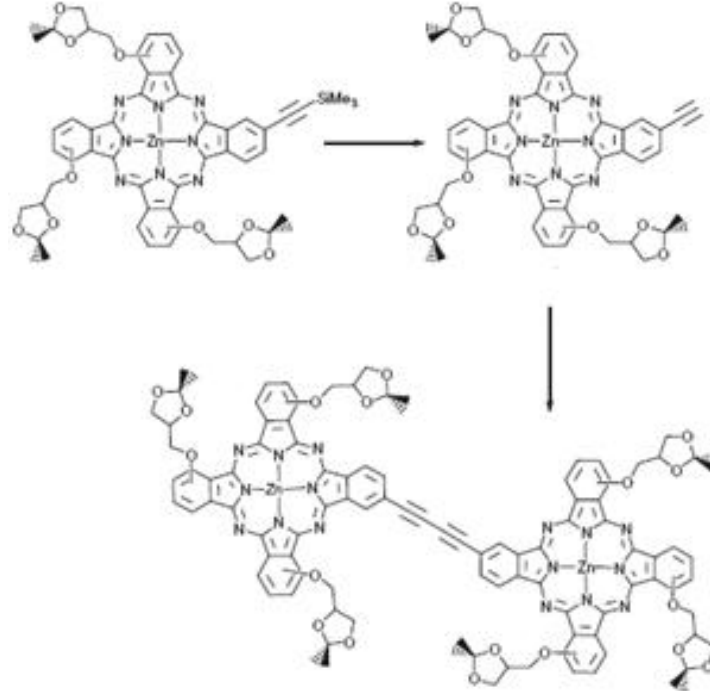
1.11.6 Sulu ortamda serbest bakır sonogaşira çapraz-kapling reaksiyonu kullanılarak amfililik gliserol-süstitüe çinko ftalosiyanın hazırlanması [81]

Bu çalışmada trigliserol monoiodo ZnPc'nin paladyum katalizli çapraz kapling reaksiyonlarıyla fonksiyonlandırılması için şartlar oluşturulmuştur (Şekil 1.52). Paladyum-katalizli serbest bakır Sonogashira çapraz kapling reaksiyonları korunmuş ve korunmamış monoiodotrigliserol süstitüe Zn(II) ftalosiyanın ve çeşitli aklınler arasında organik ve sulu ortamda gerçekleştirilmiştir. Silil ile korunmuş alkin

türevinden korunmuş homo bağılı dimerik ürün Glaser kaplingi ile hazırlanmıştır (Şekil 1.53).



Şekil 1.52 : Trigliserol monoiodo ZnPc'nin paladyum katalizli çapraz kapling reaksiyonlarıyla fonksiyonlandırılması.

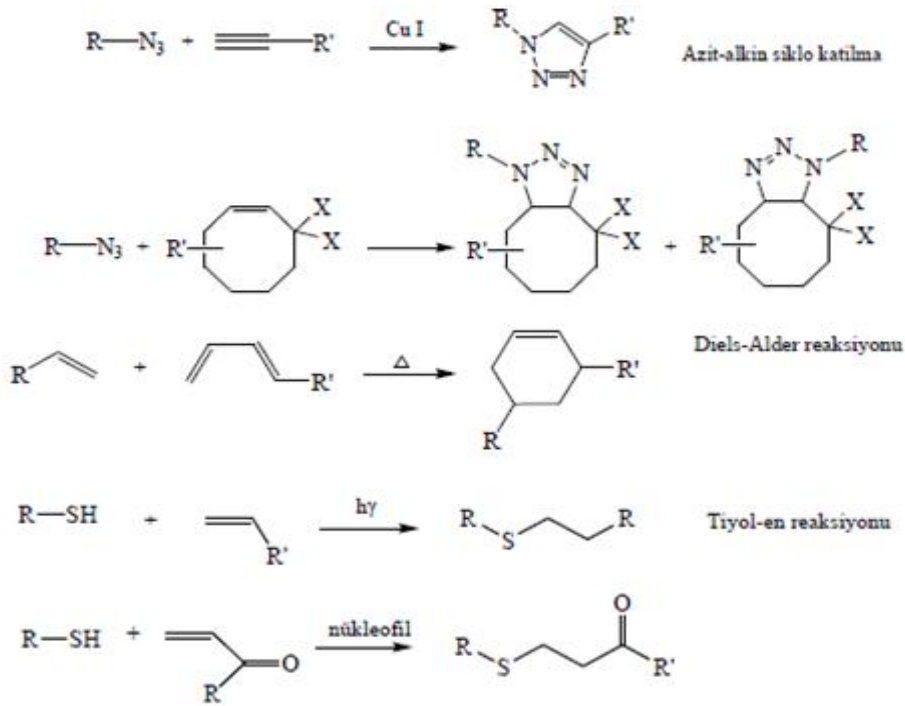


Şekil 1.53 : Sulu ortamda serbest bakır sonogaşira çapraz-kapling reaksiyonu kullanılarak amfifilik gliserol-süstitüe çinko ftalosiyanın sentezi.

1.12 “Klik Kimyası”

Makromoleküler mühendislik ve biyolojik uygulamalar için yeni polimerik malzemelerin geliştirilmesi genellikle yüksek oranda seçici ve verimli modifikasyon reaksiyonlarının kullanımını gerektirir. Bu nedenle “klik kimyası” olarak adlandırılan geniş reaksiyon sınıfı polimer modifikasyon tekniği olarak geniş ölçüde kullanılmaktadır [82].

Klik reaksiyonları; yüksek verimlilik, değişik fonksiyonel gruplara tolerans, ılımlı reaksiyon koşulları altında asgari sentetik işlemle gerçekleştirilebilme gibi özelliklerle karakterize edilmektedir [83]. Bu sınıflandırma Levis asit katalizörlü azit-nitril siklo katılma [84], Diels-Alder siklo katılma [85], tiyol-oksidatif birleşme [86], epoksilerin halka açılması [87], atom transfer radikal eklenme [88] dahil birçok makromoleküler dönüşüm reaksiyonları için kullanılabilir (Şekil 1.54).



Şekil 1.54 : Polimer sentezinde ve fonksiyonellendirilmesinde kullanılan klik reaksiyonları.

2. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

2.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometre	: Perkin-Elmer One FT-IR (ATR sampling accessory)
Ultraviyole-visible Spektrometre	: Unicam UV2 UV-Vis spectrophotometer
¹ H NMR Spektrometre	: Agilent VNMRS at 500 MHz
¹³ C NMR Spektrometre	: Agilent VNMRS at 500 MHz
Kütle Spektrometre	: Bruker Daltonics MicrOTOF or MALDI-TOF mass spectrometer
Elementel Analiz	: Thermo Flash EA 1112

2.2 Kullanılan Maddeler

Aseton, Dimetilformamid, potasyum karbonat, Dimetilsülfoksit, Petrol eteri, Dioksan, THF, Metanol, 1-pentanol, Çinko Asetat, Kobalt Asetat, Silika jel 60 F254 TLC kartı (20x20), Silika jel 60 F254 (0.063-0.200), 4-pentin-1-ol, 4-nitroftalonitril, 4-tertbutilftalonitril, n-Hegzan, Diklorometan.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 4-Pent-4-iniloksi-ftalonitril (1)

4-nitro-ftalonitril (1g, 5,77 mmol) ve 4-pentin-1-ol (0,364 g, 4,32 mmol) DMSO (10 ml) içerisinde porsiyonlar halinde potasyum karbonat (1,08 g, 7,78 mmol) ilavesiyle 50 °C de 48 saat boyunca N₂ atmosferinde karıştırılır. Reaksiyon TLC ile takip edilir. Oluşan kahverengi karışım oda sıcaklığına getirilir ve su ve diklorometan ile ekstrakte edilir. Elde edilen organik faz su ile yıkanır ve MgSO₄ ile kurutulur. Çözücü uçurulur ve kalan katı, hegzan ile kristallendirilir. Beyaz renkli kristal madde vakum etüvünde kurutulur. Verim: 0,843 g (69,49 %), E.N. 50-54 °C, C₁₃H₁₀N₂O. Elde edilen 1 no'lu maddenin IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve kütle spektrumları ektedir. MS: *m/z* (C₁₃H₁₀N₂O) teorik =256.21, pratik= [M+2Na]⁺255.2814. Elementel analiz sonucuna göre;

	%C	%H	%N
Teorik	74.27	4,79	13.33
Analiz	73.65	4.84	13.67

Şekil 3.1 : 4-Pent-4-iniloksi-ftalonitril Sentezi (1).

3.2 4-tertbutil ftalonitril (2)

Hazır olarak satın alınmıştır. Bileşiğin yapısı Şekil 3.2'de görülmektedir.

Şekil 3.2 : 4-tertbutil ftalonitril (2).

3.3 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyenin(3)

4-pent-4-iniloksi-ftalonitril (**1**) (0,1 g, 0,476 mmol) 35µl DBU ile n-pentanol (1,5 mL) içerisinde 140 °C'de N₂ gazı altında 24 saat karıştırılır. Oluşan koyu mavi karışım oda sıcaklığına getirilir ve metanol-su ile çöktürülür, süzülür. Süzülen katı madde metanolle yıkanır. Kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırma sonucu (silica jel, THF) mavi renkli saf metalsiz simetrik ftalosiyenin elde edilir. Verim: 0,034 g (33,91 %), C₅₂H₄₂N₈O₄. MS: *m/z* (C₅₂H₄₂N₈O₄) teorik = 843,142 pratik= [M]⁺842,94 Elde edilen **3** no'lu maddenin IR, ¹H NMR, UV-Görünür bölge ve kütle spektrumları ektedir.

Şekil 3.3 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyenin(3).

3.4 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyeninatoçinko(II) (4)

4-pent-4-iniloksi-ftalonitril (**1**) (0,1 g, 0,476 mmol), Zn(CH₃COO)₂ (0,025 g, 0,136 mmol) ve 35µl DBU n-pentanol (1 mL) içerisinde 140 °C 'de N₂ gazı altında 24 saat karıştırılır. Oluşan koyu mavi karışım oda sıcaklığına getirilir ve metanol-su ile çöktürülür, süzülür. Süzülen katı madde metanolle yıkanır.Kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırma sonucu (silica jel, THF) mavi renkli saf, simetrik çinko ftalosiyenin elde edilir. Verim: 0,069 g (55,98 %). C₅₂H₄₀N₈O₄Zn. MS:*m/z*

(C₅₂H₄₀N₈O₄Zn) teorik= 906,645 pratik= [M]⁺906,32. Elde edilen **4** no'lu maddenin IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, UV-Görünür bölge ve kütle spektrumları ektedir.

Şekil 3.4 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyaninatoçinko(II) (4).

3.5 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyaninatokobalt(II) (5)

4-pent-4-iniloksi-ftalonitril (**1**) (0,1 g, 0,476 mmol), Co(CH₃COO)₂ (0,028 g, 0,159 mmol) ve 35µl DBU n-pentanol (1 mL) içerisinde 140 °C 'de N₂ gazı altında 24 saat karıştırılır. Oluşan koyu mavi karışım oda sıcaklığına getirilir ve metanol-su ile çöktürülür, süzülür. Süzülen katı madde metanolla yıkanır.Kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırma sonucu (silica jel,metanol,THF) mavi renkli saf, simetrik çinko ftalosiyanin elde edilir. Verim: 0,043 g (30,05 %). C₅₂H₄₀N₈O₄Co. MS:*m/z* (C₅₂H₄₀N₈O₄Co) teorik=900,821 pratik [M+H]⁺ 900,87. Elde edilen **5** no'lu maddenin IR, UV-Görünür bölge ve kütle spektrumları ektedir.

Şekil 3.5 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyaniatokobalt(II) (5).

3.6 9,16,23-Tri-tert-butil-2-(pent-4-inoksi)ftalosiyaniatoçinko (II) (6)

4-pent-4-iniloksi-ftalonitril (**1**) (0,028 g , 0,133 mmol), 4-tert-butil-ftalonitril (0,074 g , 0,402 mmol) ve $Zn(CH_3COO)_2$ (0,024 g, 0,133 mmol) n-pentanol (1 mL) içerisinde 140 °C'de N_2 gazı altında 24 saat karıştırılır. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirilir ve metanol ile çöktürülür. Daha sonra süzülür. Süzülen katı madde metanol ile yıkanır. Kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırma sonucu (silica jel, dioksan/petrol eteri 1:5) mavi renkli saf, asimetrik çinko ftalosiyanin elde edilir. Verim: 0,025 g (22,69 %) $C_{49}H_{46}N_8OZn$. MS: m/z ($C_{52}H_{40}N_8O_4Co$) teorik=828,33 pratik= $[M]^+$ 828,384. Elde edilen **4** no'lu maddenin IR, 1H NMR, ^{13}C NMR, UV-Görünür bölge ve kütle spektrumları ektedir.

Şekil 3.6 : 9,106,23-Tri-tert-butil-2-(pent-4-inoksi)ftalosiyaninatoçinko (II) (6).

4 SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada öncelikle 4-pent-4-iniloksi-ftalonitril (**1**) bileşiği 4-nitroftalonitril ve 4-pentin-1-ol'ün 50 °C'de, DMSO içerisinde, K₂CO₃ varlığındaki nükleofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonu sonucu elde edilmistir (Şekil 4.1). Yapılan analiz sonuçları ligand için önerilen yapı ile uyum içerisinde. Bileşiğin IR spektrumunda 3279,45' de -C≡C-H; 2230,50' de karakteristik nitril CN piki; 2115,46 -C≡CH ve 1257,75 'de Ar-O-C pikleri gözlemlenmiştir. ¹H NMR spektrumunda bileşiğin aromatik protonları 7,698 ve 7,273 ppm arasında dublet ve 7,214 ppm'de dubletin dubleti olarak ,CH₂ protonları sırasıyla 2,421 ppm'de dubletin tripleti, 2,044 ppm'de multiplet olarak, C≡CH protonu ise 1,993'de triplet olarak gözlemlenmiştir. ¹³C NMR spektrumunda Ar-C-O 161,972 ppm , Ar-C 135,235 – 117,441 ppm, C≡N 115,680, 115,253 ppm, C≡CH 82,455, 67,344 ppm ve CH₂ 27,486, 14,930 ppm' de gözlenmiştir.Yapılan mass analizinde bileşiğin 2 adet sodyum iyonu bağladığı (255,2814) görülmüştür. Elemental analiz değerleri de önerilen değerlerle uyum içerisinde.

4-pent-4-iniloksi ftalonitril bileşiğinin pentanol içerisinde, DBU ve/veya metal tuzları (Zn (CH₃COO)₂ , Co (CH₃COO)₂) varlığındaki reaksiyonuyla metalsiz ve metalli ftalosiyenin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3, 3.4, 3.5). ZnPc ve H₂Pc THF, DMSO, CHCl₃ gibi organik çözücülerde iyi çözünürlüğe sahip iken CoPc THF ve CHCl₃'de iyi çözünmektedir. **3**, **4** ve **5** bileşiklerinin IR spektrumunda karakteristik nitril pikinin kaybolduğu görülmüştür. Bunun yanında istenilen -C≡C-H bandı **3** için 3286 cm⁻¹ , **4** için 3284 cm⁻¹ ve **5** için 3284 cm⁻¹ dedir. -C ≡CH bandı üç bileşik için de yaklaşık 2110-2115 cm⁻¹ civarındadır. Alifatik CH 2800-2950 cm⁻¹ arasında görülmüştür. Bunun yanında **3** bileşiği için 3629 cm⁻¹'de N-H piki gözlenlenmiştir. **3** bileşiği için ¹H NMR spektrumunda aromatik protonlar 8.86, 8.31, 7,68 ppm'de multiplet olarak, CH₂-O- protonları 4,94 ppm'de, -C≡CH protonları ise 2,10 ppm'de multiplet olarak ve CH₂ protonları sırasıyla 2,64, 2,37 ppm'de multiplet olarak görülmüştür. **4** bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda aromatik protonlar multiplet şekilde 8,80, 8,37, 7,58 ppm'de, CH₂-O- protonları 4,58 ppm'de ve - C≡CH protonları 2,08 ppm' de multiplettir. CH₂ protonları ise 2,67 ve 2,28 ppm' de

görülmüştür. **4** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda aromatik karbonlar 151,90-105,37 ppm arasındadır. Bunun yanında Ar-C-O 160,38 ppm'de , $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 84,43 ve 67,26 ppm'de, CH_2 ise 30,87-28,67 ve 15,31 ppm'de gözlemlenmiştir. **3**, **4** ve **5** bileşikleri için yapılan kütle analizi sonuçları sırasıyla $[\text{M}]^+$ 842,94 , $[\text{M}]^+$ 906,32 ve $[\text{M}+\text{H}]^+$ 900,87 olmak üzere teorik değerlerle uyumludur. THF içerisinde alınan UV-Görünür bölge spektrumunda H_2Pc (**3**) için Q bandı yarılarak 702 nm ve 665 nm 'de, B bandı ise 335 nm'de gözlenmiştir (Şekil A.9). **4** için Q-bandı 675, B-bandı 350 nm' de (Şekil A.14) , **5** için Q-bandı 671, B-bandı 337 nm 'de (Şekil A.17) görülmüştür.

Çalışmanın bir diğer aşamasında asimetrik çinko ftalosiyanın bileşiği sentezlenmiştir. 4-Tertbutilftalonitril (**2**) (**A**) ve 4-pent-4-iniloksiftalonitril (**1**) (**B**) bileşikleri 3:1 oranında alınarak istatistiksel kondenzasyon yöntemiyle bir adet uç alkin grubu taşıyan asimetrik tetra sübstitüe çinko ftalosiyanın (**6**) bileşiği **AAAB** izomeri olarak kolon kromatografisi ile izole edilmiştir. Asimetrik çinko ftalosiyanın bileşiği THF, Aseton, DMSO, CHCl_3 , CH_2Cl_2 gibi organik çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahiptir. Sentezlenen asimetrik çinko ftalosiyanın (**6**) bileşiği için yapılan analiz sonuçlarının da bileşik için önerilen yapı ile uyum gösterdiği görülmüştür. Bileşiğin IR spektrumunda özellikle nitril pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bunun yanında 1391, 1362, 1331 cm^{-1} 'de $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ piki vardır. 2111 cm^{-1} 'de $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ve 3287 cm^{-1} 'de $\equiv\text{C}-\text{H}$ pikleri olduğu görülmüştür. Aromatik protonlara ait titreşimler ise 3074 cm^{-1} dedir. **6** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu incelenmiştir. Spektrumda aromatik protonlar 8,44 - 7.18 ppm arasında multiptettir. $\text{CH}_2-\text{O}-$ ve $\text{C}\equiv\text{CH}$ protonları sırasıyla 4,93 ve 1,92 ppm'de multiptettir. CH_2 protonları ise 2,34 ve 2,20 ppm'de multiptet olarak görülmüştür. Bunun yanında istenilen $\text{C}-(\text{CH}_3)_3$ protonları 1,77-1,29 ppm arasındadır. Yapılan ^{13}C NMR analizinde aromatik karbonlar 174,04 – 118,08 ppm arasında , $(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ karbonları 38,62-34,21, 31,94-29.07 ppm'de, $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ise 66,63 ppm'de görülmüştür. Bileşiğin kütle analizi sonucu 828,384'de moleküler iyon piki gözlenmiştir. THF içerisinde alınan UV-Görünür Bölge Spektrumunda Q-bandı 673 nm, B-bandı ise 349 nm'de gözlenmiştir (Şekil A.22).

KAYNAKLAR

- [1] **Thomas, A. L.**, (1990), “Phthalocyanine Research and Applications”, CRC Press, Florida.
- [2] **Braun, A. ve Tcherniac, J.**, (1907), “Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid”, Ber. Deutsch. Chem. Ges., **40**:2709-2714.
- [3] **De Diesbach, H. ve von der Weid, E.**, (1927), “Quelques Sels Complexes o-Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine”, Helv. Chim. Acta, **10**:886–887.
- [4] **Byrne, G. T., Linstead, R. P. ve Lowe, A. R.**, (1934), “Phthalocyanines. Part II. The preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives From o-Cyanobenzamide and Phthalimide”, J. Chem. Soc., 1017-1022.
- [5] **Robertson, J. M.**, (1935), “An X-Ray Study of the Structure of the Phtalocyanines. Part I. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes”, J. Chem. Soc., 615-621.
- [6] **Robertson, J. M.**, (1936), “An X-Ray Study of the Structure of the Phtalocyanines. Part II. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes”, J. Chem. Soc., 1195-1209.
- [7] **Robertson, J. M. ve Woodward, I.**, (1937), “An X-Ray Study of the Structure of the Phtalocyanines. Part III. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes”, J. Chem. Soc., 219-230.
- [8] **McKeown. N. B.**, (1998), “Phthalocyanine Materials Synthesis”, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge.
- [9] **Müller, E. W.**, (!950), “Making Phthalocyanine Molecules Visible by a Field Emission Microscope”, Naturwissenschaften, Thieme, **37**:333-334, Stuttgart.
- [10] **Uyeda, N., Kobayashi, T., Ishizuka, K. ve Fujiyoshi, Y.**, (1972), “Molecular Image Resolution in Electron Microscopy”, J. Appl. Phys., **43**:5181-5189.
- [11] **Kobayashi, T. ve Isoda S.**, (1993), “Lattice Images and Molecular Images of Organic Materials, J. Mat. Chem., **3**:1-14.
- [12] **Lu, X., Hipps, K. W., Wang, X. D. ve Mazur, U.**, (1996), “Scanning Tunneling Microscopy of Metal Phthalocyanines: d7 and d9 Cases”, J. Am. Chem. Soc. **118**,7197–7202.
- [13] **Buchholz, J. C. ve Sorjai, G. A.**, (1977), “The Surface Structures of Phthalocyanine Mono- Layers and Vapor Grown Films: A Low-Energy Electron Diffraction Study”, J. Chem. Phys., **66**,573-580.

- [14] **De la Hoz, A., Diaz-Ortiz, A., Fraile, J. M., Gomez, M. V., Mayoral, J. A., Moreno, A., Saiz, A., Vazquez, E.**, (2001), Synergy between heterogeneous catalysis and microwave irradiation in an efficient one-pot synthesis of benzene derivatives via ring-opening of Diels-Alder cycloadducts of substituted furans, *Synlett.*, **6**, 753-6.
- [15] **Oliver, S. W., Smith, T. D.**, Synthesis and characterization of 2,9,16,23-tetra(3-pyridyloxy)-phthalocyanine in the form of its zinc(ii) chelate, (1984), *Heterocycles*, **22**, 2047-52.
- [16] **Iyechika, Y., yaklishi, K., Ikemeto, I. ve Kuroda, H.**, (1982), "Structure of Lead Phthalocyanine", *Acta Cryst.*, B38,766-770.
- [17] **Lee, L. K., Sabelli, N. H. ve Lebreton, P. R.**, (1982), "Theoretical Characterization of Phthalocyanine, Tetraazaporphyrin and Porphyrin Electronic Spectra, *J. Chem. Phys.*, **86**:3926.
- [18] **Lever, A. B. P., Licoccia, S., Magnell, K., Minor, P. C. ve Ramaswamy, B. S.**, (1982), "Mapping of the Energy Levels of Metallophthalocyanines via Electronic Spectroscopy", *Electrochemistry and Photochemistry, Adv. Chem. Ser.*, **201**,237.
- [19] **Lawton, E. A.**, (1958), "Thermal Stability of Copper Phthalocyanine", *J. Phys. Chem.*, **62**:384.
- [20] **Snow, A. W. ve Barger, W. R.**, (1989), "Phthalocyanine Films in Chemical Sensor" *Phthalocyanines: Properties and Applications*, ed. LEZNOFF, C. C. and LEWER, A.B.P., VCH, Weinheim, ch. 5, **1**:341-390.
- [21] **Darwent, J. R., Douglas, P., Harriman, A., Porter, G. ve Richoux, M. C.**, (1982), "Metal Phthalocyanines and Porphrins as Photosensitizers for Reduction of Water to Hydrojen", *Coord. Chem. Rev.*, **44**:83-126.
- [22] **Charlesworth, P., Trusscott, T. G., Brooks, R. C. ve Wilson, B. C.**, (1994), "The Photophysical Properties of a Ruthenium-Substituted Phthalocyanines", *J. of Photochem and Photobiol*, **3**:277.
- [23] **Herrman, G. F., Shortt, F., Sturdy, L. A., Thornton, S.R. ve Willams, A. L.**, (1998), "Methods of Organic Chemistry", New York, E9 d,717-833.
- [24] **Cook, M. J., Dunn, A. J., Howe, S. D., Thompson, A. J. ve Harrison, K. J.**, (1998), "Oktaalkoxyphthalocyanine and Naphthalocyanine Derivatives: Dyes with Q-Band Absorption in the Far Red or Near-Infrared", *J. Chem. Soc.*, **1**:2453-2458.
- [25] **Hamuryudan, E., Merey, S. ve Bayır, Z. A.**, (2003), "Synthesis of Phthalocyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkilthio Groups", *Dyes and Pigments*, **59**,263-268.
- [26] **Miller, J. S., Vazquez, C., Calabrese, J. C., Mclean, R. S. ve Epstein, A. J.**, (1994), "Cooperative Magnetic Behavior of Manganese(III) and Manganese(III)phthalocyaninetetracyanoethenide (1/1)", *Adv. Mat.*, **6**:217-221.
- [27] **Lee, S., Yudkowsky, M., Halperin, W. P., Ogawa, M. Y. ve Hoffman, B. M.**, (1987), "One- Dimensional Magnetism in Copper Phthalocyanine", *Phys. Rew. B. Cond. Mat.*, **35**,5003- 5007.

- [28] **Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. ve Yamada, A.**, (1993), "A Simple Synthesis of 4,5- Disubstituted 1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-Octasubstituted Phthalocyanines", *Synthesis*, 194-196.
- [29] **Braun, A. ve Tcherniac, J.**, (1907), "Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid", *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **40**,2709-2714.
- [30] **Byrne, G. T., Linstead, R. P. ve Lowe, A. R.**, (1934), "Phthalocyanines. Part II. The preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives From o-Cyanobenzamide and Phthalimide", *J. Chem. Soc.*, 1017-1022.
- [31] **Linstead, R. P. ve Lowe, A. R.**, (1934), "Phthalocyanines. Part III. Preliminary Experiments on the Preparation of Phthalocyanines from Phthalonitrile", *J. Chem. Soc.*, 1022-1027.
- [32] **Barrett, P. A., Frye, D. A. ve Linstead, R. P.**, (1938), *J. Chem. Soc.*, 1157
- [33] **Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P.**, (1989), "Synthesis of Metal-Free Substitued Phthalocyanines", *Phthalocyanines Properties and Applications*, 1:5-50.
- [34] **Leznoff, C. C., Marcuccio, S. M., Greenberg, S., Lever, A. B. P. ve Tomer, K. B.**, (1985), *Can. J. Chem.* **63**:623.
- [35] **Mikhaleenko, S. A., Barknova, S. V., Lebedev, O.L. ve Luk'yanets, E. A.**, (1971), "Phthalocyanines and Related Compounds IX. Synthesis and Electronic Absorption Spectra of Tetra-t-butylphthalocyanines", *Zhurnal Obshchei Khimii*, **41**, 2735-2739.
- [36] **Kovshev, E., Puchnova, V.A. ve Luk'yanets, E. A.**, (1971), "Phthalocyanines and Related Compounds VI. Synthesis of dinitriles of substituted naphthalene-2,3-dicarboxylic acids", *Zhurnal Organisch Khimii*, **7**, 369-371.
- [37] **Metz, J., Schneider, O. ve Hanack, M.**, (1984), "Synthesis and Properties of Substitued (Phthalocyaninato) Iron and (Phthalocyaninato) Cobalt Compounds and Their Pyridine Adducts", *Inorganic Chemistry*, **23**, 1065-1071.
- [38] **Marcuccio, S. M., Svirskaya, P. I., Greenberg, S., Lever, A. B. P. Leznoff, C. C. ve Tomer, K. B.**, (1985), "Binuclear Phthalocyanines Covalently Linked Through Two-Atom and Fou-Atom Bridges", *Canadian J. of Chemistry*, **63**, 3057-3069.
- [39] **Yang, Y. C., Ward, J. R. ve Seiders, R.P.**, (1985), "Dimerization of Cobalt(II) Tetrasulfoned Phthalocyanines in water and aqueous alcoholic solutions", *Inorganic Chemistry*, **24**, 1765- 1769.
- [40] **Ogawa, K., Kinoshita, S., Yonehara, H., Nakahara, H. ve Fukuda, K.**, (1989), "Highly Ordered Monolayer Assemblies of Phthalocyanine Derivatives", *J. of the Chem. Soc., Chemical Communications*, 477-479.
- [41] **Idelson. E. M., U.S.Pat., 4.061.654**, (1977), *Chem. Abstr.*, (1977), 171797m, 88.

- [42] **Pawłowski, G. ve Hanack, M.**, (1980), *Synthesis*, 287.
- [43] **Leznoff, C. C., Greenberg, S. Marcuccio, S. M., Minor, P.C., Seymour, P., Lever, A. B. P. Ve Tomer, K. B.**, (1984), *Inorganic Chim. Acta*, **89**, L35
- [44] **Tian, M. Q., Wada, T.**, (2002), Sasabe, H., Syntheses of novel unsymmetrically tetrasubstituted phthalocyaninato vanadyl and zinc complexes with a nitro or amino group, *Dyes Pigm.*, **52**, 1-8.
- [45] **Liu, Y. Q., Zhu, D. B.**, Synthesis and properties of a novel asymmetrically substituted nitro-tri(t-butyl)phthalocyanatocopper complex, (1995), *Synth. Met.*, **71**: 1-3, 1853-6.
- [46] **Hanac, M., Metz, J., Pawłowski, G.**, (1982). Soluble Trans-Di-1-Alkynyl(tetraalkylphthalocyaninato)Metal and Poly-Trans-Ethynyl(teraalkylphthalocyaninato)Metal IVB Derivatives, *Chem. Ber.*, **115**, 2836-2853
- [47] **Liu, Y. Q., Xu, Y., Zhu, D. B., Wada, T., Sasabe, H., Zhao, X. S., Xie, X. M.**, (1995) Optical 2nd-harmonic generation from langmuir-blodgett-films of an asymmetrically substituted phthalocyanine, *J. Phys. Chem.*, **99**, 6957-60,.
- [48] **Liu, Y. Q., Zhu, D. B., Wada, T., Sasabe, H.**, (1995), Characterization of a new asymmetrically substituted metal-free phthalocyanine, *Synth. Met.*, **71**, 1-3, 2283-4,.
- [49] **Liu, Y., Xu, Y., Zhu, D., Zhao, X.**, (1996), Second harmonic generation in Langmuir-Blodgett films of an asymmetrically substituted metallophthalocyanine, *Thin Solid Films*, **289**, 1-2, 282-5,.
- [50] **Liu, Y., Hu, W., Qiu, W., Xu, Y., Zhou, S., Zhu, D.**, (2001), Organic field-effect transistors based on Langmuir-Blodgett films of substituted phthalocyanines, *Sens. Actuators B*, **80**, 3, 202-7.
- [51] **Guldi, D. M., Gouloumis, A., Vazquez, P., Torres, T., Georgakilas, V., Prato, M.**, (2005), Nanoscale organization of a phthalocyanine-fullerene system: Remarkable stabilization of charges in photoactive 1-D nanotubules, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5811-3,.
- [52] **Van Nostrum, C. F., Nolte, R. J. M.**, (1996), Functional supramolecular materials: Self-assembly of phthalocyanines and porphyrazines, *Chem. Commun.*, **21**: 2385-92.
- [53] **Linssen, T. G., Hanack, M.**, (1994), Synthesis, separation and characterization of unsymmetrically substituted phthalocyanines, *Chem. Ber.*, **127**: 2051-7,.
- [54] **Fukuda, T., Ishiguro, T., Kobayashi, N.**, (2005), Non-planar phthalocyanines with Q-bands beyond 800 nm, *Tetrahedron Lett.*, **46**:, 2907-9,.
- [55] **Leznoff, C. C. ve Hall, T. W.**, (1982), "The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support", *Tetrahedron Lett.*, **23(30)**, 3023-2036.
- [56] **Meller, A. ve Ossko, A.**, (1972), "Phthalocyaninartige Bor-Komplexe", *Monatsh. Chem.*, **103**, 150-155.

- [57] **Kobayashi, N., Kondo, R. ve Osa, T.**, (1990), “New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogues by The Use of Structurally Distorted Subphthalocyanines”, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9640.
- [58] **Musluoglu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroglu, Ö.**, (1992), “Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent”, *Chem. Ber.*, **125**, 2337-2339.
- [59] **Kasuga, K.i Idehara, T., Handa, M. ve Isa, K.**, (1992), “Preparation of Unsymmetrical Phthalocyanine by Means of a Ring Expansion of Subphthalocyanine”, *Inorg. Chim. Acta*, **196**:127.
- [60] **Kobayashi, N., Kondo, R., Ashida, T., Najakima, S. ve Osa, T.**, (1991), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1203.
- [61] **Cronshaw, C. J. T.**, (1942), “Les Phthalocyanines”, *Endeavour*, **1**, 79-89.
- [62] **Bekaroglu, Ö.**, (1996), “Review: Phthalocyanines Containing Macrocycles”, *Appl. Organometallic Chem.*, **10**, 605-622.
- [63] **Emmelius, M., Pawlowski, G. ve Vollmann, H. W.**, (1989), “Materials for Optical Data Storage, *Angewandte Chem., Int. Ed.*, **28**, 1445-1470.
- [64] **Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z. Z. ve Bekaroglu Ö.**, (1996), “Review: Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors”, *Appl. Organometallic Chem.*, **10**, 557-577.
- [65] **Maya, E.M., Haisch, P., Vázquez, P., Torres, T.**, (1998), Synthesis and characterization of tetraethynylphthalocyanines, *Tetrahedron*, **54**, 4397–404,
- [66] **Yılmaz; Y., Şener; M. K., Erden, İ., Avcıata, U.**, (2009), Derivatization and in situ metallation of phthalocyanines using click chemistry, *Polyhedron*, **28**, 3419-24,.
- [67] **Youssef, T. E.**, (2010), Efficient green procedures for the preparation of novel tetraalkynyl-substituted phthalocyanines, *Polyhedron*, **29**, 1776–83,
- [68] **Lv, F., He, X., Lu, I., Wu, L., Liu, T.**, (2012), Synthesis, properties and near-infrared imaging evaluation of glucose conjugated zinc phthalocyanine *via* Click reaction, *J. Porphyrins Phthalocyanines*,; **16**, 77–84,.
- [69] **Hahn, U., Torres, T.**, (2011), Amphiphilic zinc phthalocyanine dendrimers by the Click Chemistry approach, *J. Porphyrins Phthalocyanines*,; **15**, 364–72,
- [70] **Quinton, D., Antunes, E., Griveau, S., Nyokong, T., Bedioui, F.**, (2011), Cyclic voltammetry and spectroelectrochemistry of a novel manganese phthalocyanine substituted with hexynyl groups, *Inorganic Chemistry Communications*, **14**, 330–32,
- [71] **Jurícek, M., Kouwer, P. H. J., Reháč, J., Sly, J., Rowan, A. E.**, (2009), A Novel Modular Approach to Triazole-Functionalized Phthalocyanines Using Click Chemistry, , *J. Org. Chem.*, **74**, 21–5,

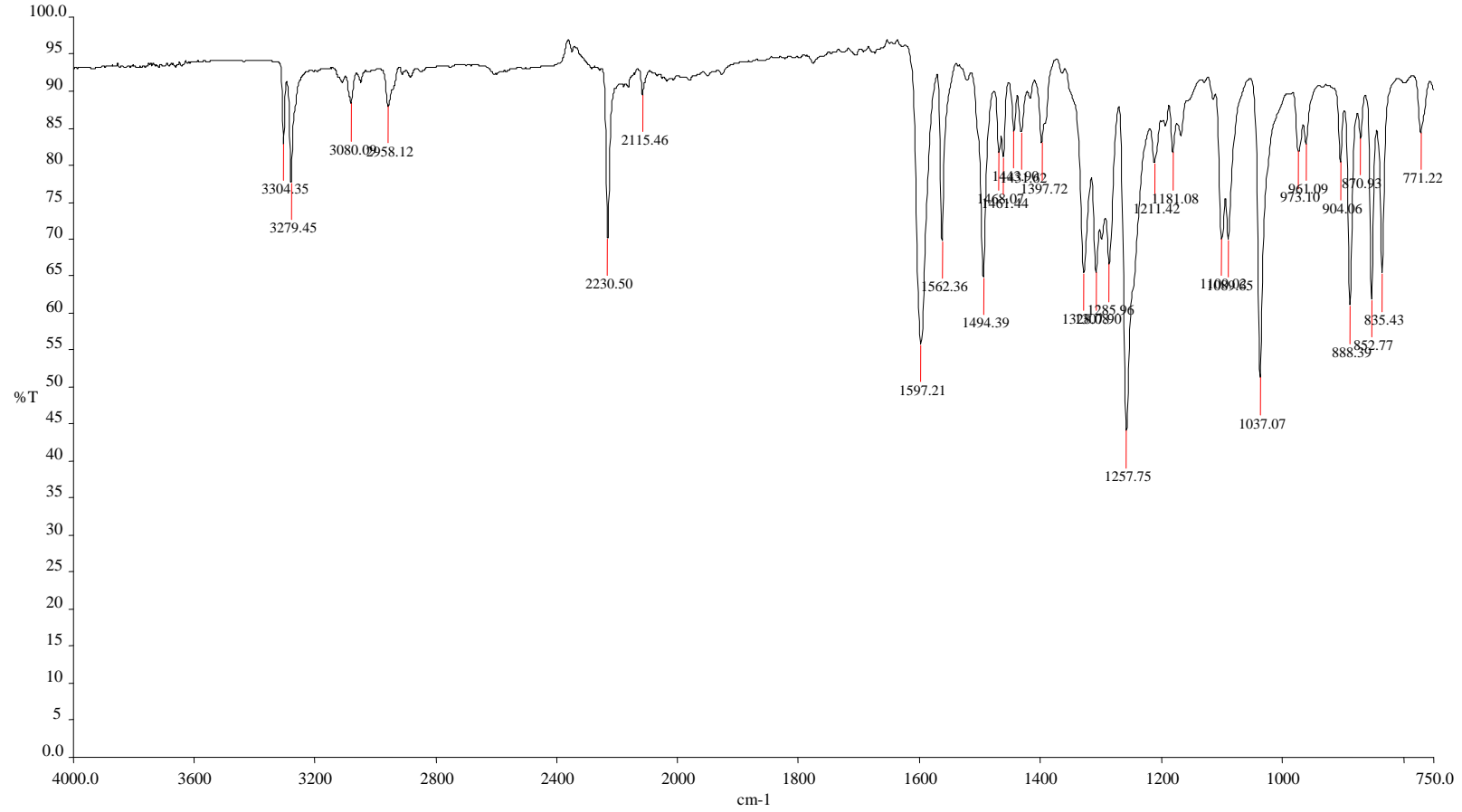
- [72] **Chen, X., Thomas, J., Gangopadhyay, P., Norwood, R. A., N Peyghambarian, N., McGrath, D. V.,** (2009) ,Modification of symmetrically substituted phthalocyanines using click chemistry: phthalocyanine nanostructures by nanoimprint lithography, *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 13840-3,.
- [73] **Berthold, H. J., Franke, S., Thiem, J., Schotten, T.,** , (2010), Ex post glycoconjugation of phthalocyanines, *J Org Chem.*, **75**, 3859-62.
- [74] **Mayukh, M., Lu, C. W., Hernandez, E., McGrath, D. V.,** (2011), Peripheral Substitution of a Near-IR-Absorbing Soluble Phthalocyanine Using “Click” Chemistry, Mayank Mayukh, Chin-Wei Lu, Edgardo Hernandez, *Chemistry- A European Journal*, **17**, 8472–8,.
- [75] **Ali, H., van Lier, J. E.,** (1997), Synthesis of monofunctionalised phthalocyanines using palladium catalysed cross-coupling reactions, *Tetrahedron Letters*, **38**, 1157–60.
- [76] **Maya, E. M., Vázquez, P., Torres, T.,** (1999), Synthesis of Alkynyl-Linked Phthalocyanine Dyads: Push–Pull Homo- and Heterodimetallic Bisphthalocyaninato Complexes, **7**, 2004–13,.
- [77] **Cabello, A. G., Vázquez, P., Torres, T.,** (2001), A new phthalocyanine–ferrocene conjugated dyad, *Journal of Organometallic Chemistry*, 637–639, 751–6,.
- [78] **Reddy, M. R., Shibata, N., Kondo, Y., Nakamura, S., Toru, T., Design,** (2006), Synthesis, and Spectroscopic Investigation of Zinc Dodecakis(trifluoroethoxy)phthalocyanines Conjugated with Deoxyribonucleosides, *Angewandte Chemie International Edition*, **48**, 8163–8166,
- [79] **Tian, M., Wada, T., Sasabe, H.,** (2000), Synthesis of New Unsymmetrically Dodecakis(trifluoroethoxy)-Substituted Metallophthalocyanines by a Palladium-catalyzed Cross-coupling Reaction, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **37**, 1193–202,.
- [80] **Tillet, G., Leonardis’ P. D., Alaaeddine, A., Umeda, M., Mori, S., Shibata, N., Aly, Fortin, S. M. D., Harvey, P. D., Ameduri, B.,** (2012), Design and Photonic Properties of Novel Fluorinated Copolymers Bearing Phthalocyanine Side Groups, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **15**, 1559–68,.
- [81] **Dumoulin’ F., Ali, H., Ahsen, V., van Lier, J. E.,** (2011), Preparation of amphiphilic glycerol-substituted zinc phthalocyanines using copper-free Sonogashira cross-coupling in aqueous medium, *Tetrahedron Letters*, **34**, 4395–7,
- [82] **Golas, P., Matyjaszewski, K.** (2007),. Click Chemistry and ATRP: A Beneficial Union for the Preparation of Functional Materials, *QSAR Comb. Sci.*, **26**, 11-12, 1116-34,
- [83] **Kolb, H. C., Finn, M. G., Sharpless, K. B.,** (2001). Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2004–21,

- [84] **Demko, Z. P., Sharpless, K. B.,** , (2001). Preparation of 5-Substituted 1H-Tetrazoles from Nitriles in Water, *J. Org. Chem.*, **66**, 7945–50
- [85] **Durmaz, H., Dag, A., Altintas, O., Erdogan, T., Hizal, G., Tunca, U.,** (2007). One-Pot Synthesis of ABC Type Triblock Copolymers via in situ Klick [3 + 2] and Diels–Alder [4 + 2] Reactions, *Macromolecules*, **40**, 191–8,
- [86] **Tsarevsky, N. V., Matyjaszewski, K.,** (2002). Reversible Redox Cleavage/Coupling of Polystyrene with Disulfide or Thiol Groups Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, **35**, 9009–14,
- [87] **Tsarevsky, N. V., Bencherif, S. A., Matyjaszewski, K.,** (2007). Graft Copolymers by a Combination of ATRP and Two Different Consecutive Klick Reactions, *Macromolecules*, **40**, 4439–45,
- [88] **Matyjaszewski, K.,** (2002), From Atom Transfer Radical Addition to Atom Transfer Radical Polymerization, *Curr. Org. Chem.*, **6**, 67–82,

EKLER

EK A: Şekiller

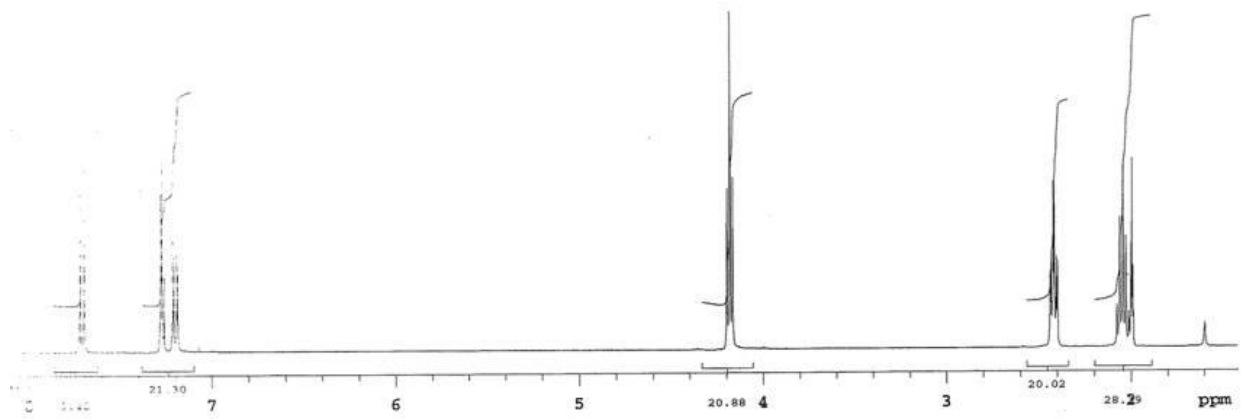
EK A: Şekiller



Şekil A.1 : 4-pent-4-yniloksifaloniir IR spektrumu.

```
4-pent-4-yn-1-ol-proton
sample Name:
  4-pent-4-yn-1-ol-proton
  2011-12-27 01
  mercury400-mercury400
  archive directory:
    /home/alkap/vnmrsys/data
  sample directory:
    4-pent-4-yn-1-ol-proton_20111227_01
  File(s): data_s2pul_001

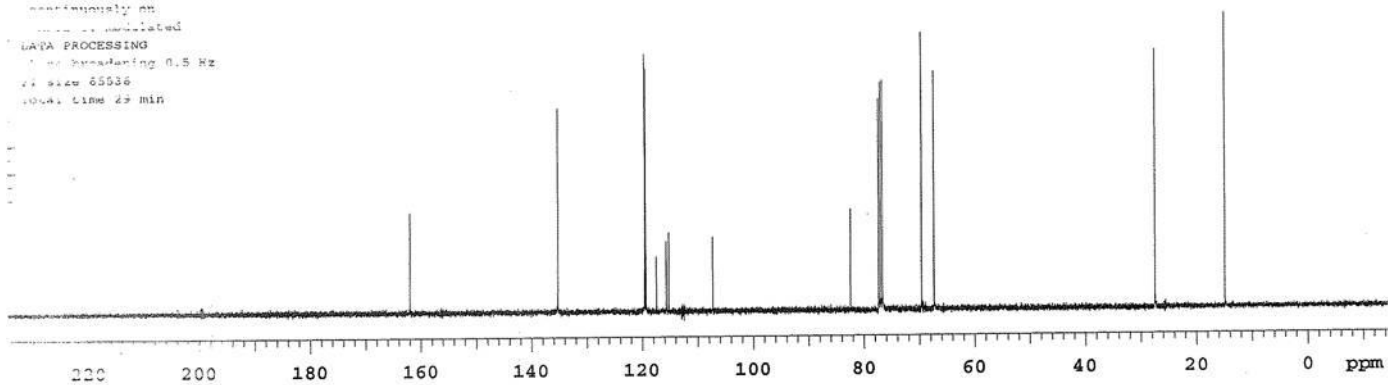
  Pulse Sequence: PROTON (s2pul)
  Acquisition: 010000
  Date collected on: Dec 27 2011
```



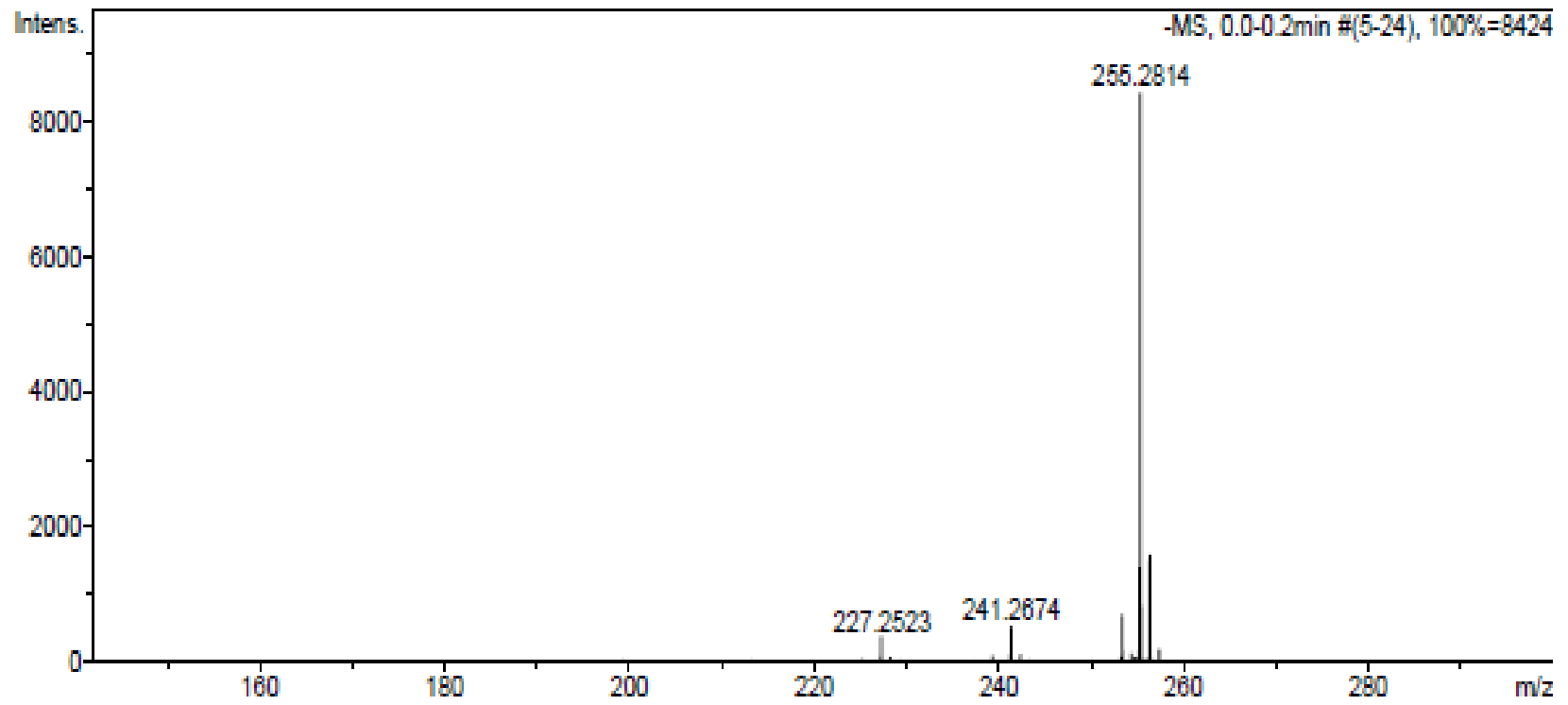
Şekil A.2 : 4-pent-4-iniloksiftalonitril ¹H-NMR spektrumu.

alkin-beryl
Sample Name: alkin-beryl
Data Collected on: mercury400-mercury400
Sample Directory: C:\msdchem\1100\400mhz\data
Sample Directory: alkin-beryl_20111227_01
File Name: s2pul_001
Pulse Sequence: CARBON (s2pul)
Solvent: cdcl3
Data collected on: Dec 27 2011

Temp: 24.0 C / 297.1 K
Operator: walkup
P1: 10.00 sec
Pulse: 4.00 degrees
Acq. time: 1.304 sec
Sweep: 11.00 Hz
3.2 repetitions
OBSERVE C13: 100.5745464 MHz
PROBHD C13: 100.6299850 MHz
Power 44 dB
Continuously on
P2: 1.00 sec
DATA PROCESSING
F2: 0.5000000 Hz
F1 size 65536
Acq. time 23 min



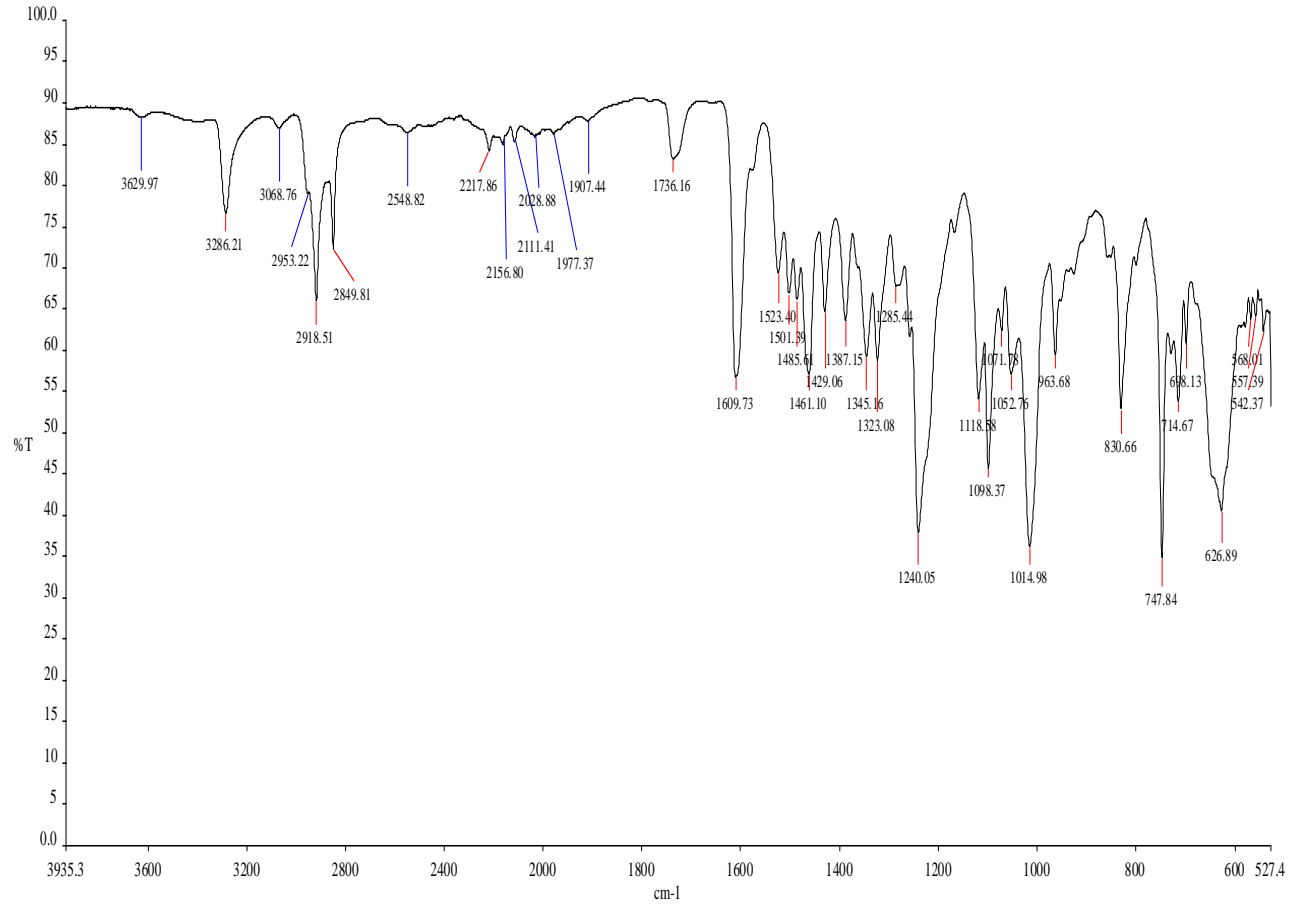
Şekil A.3 : 4-pent-4-inilkoksiftalonitril ^{13}C NMR spektrumu.



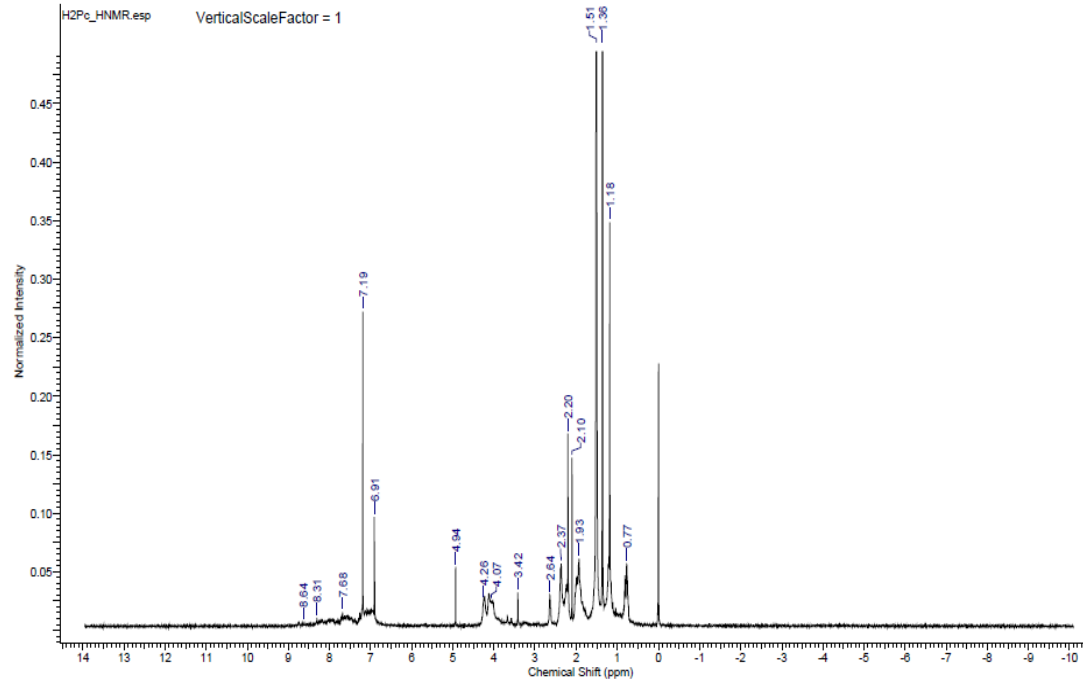
Şekil A.4 : 4-pent-4 inilkoksi ftalonitril mass spektrumu.

Element Name	Ret.Time	Area	BC	Area ratio	K factor
Nitrogen	13.6696	48	539493	RS	13.452210
Carbon	73.6450	68	7257371	RS	1.000000
Hydrogen	4.8448	268	1321479	RS	5.491855
Totals	92.1595		9118343		

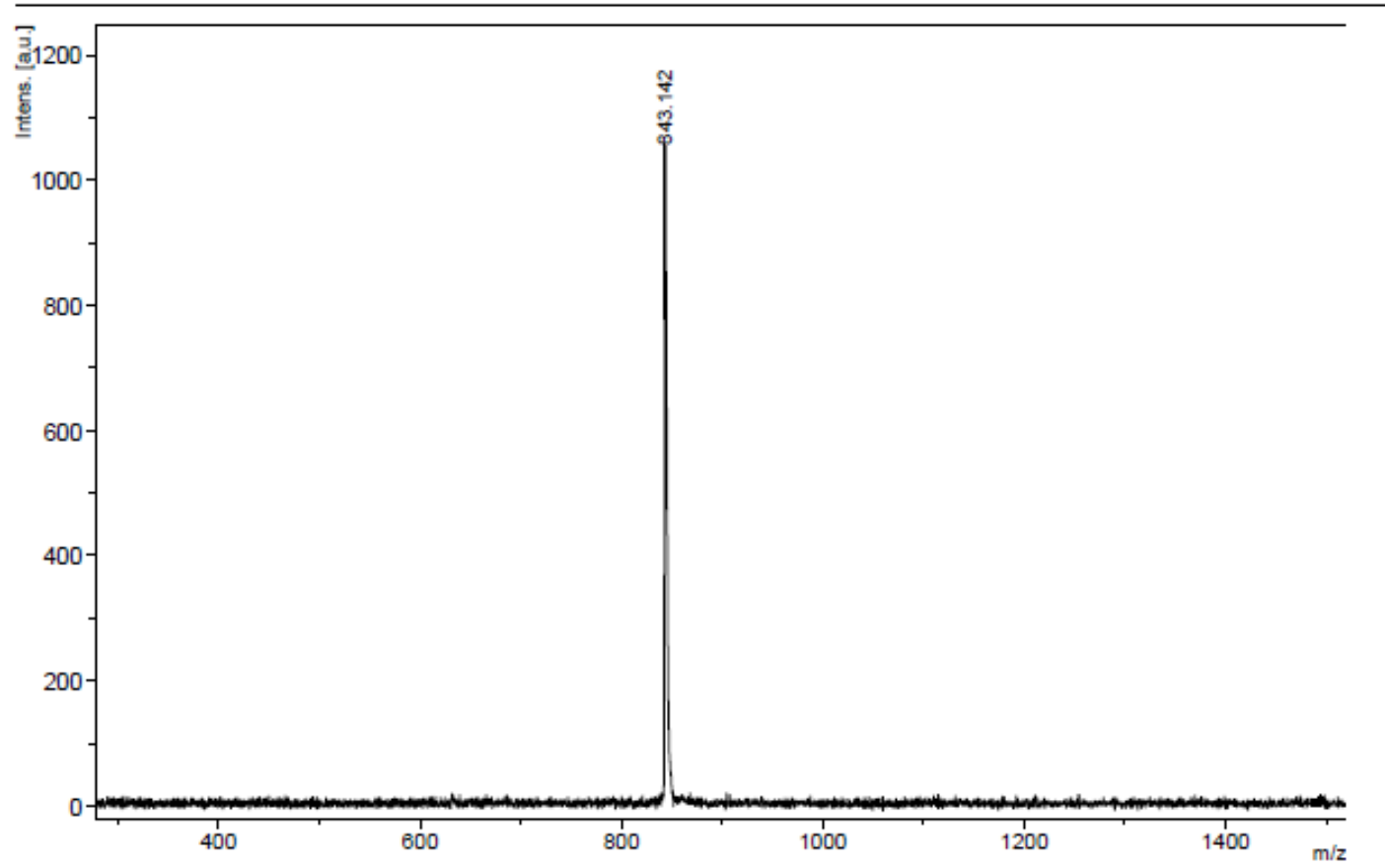
Şekil A.5 : 4-pent-4-inilkoksi ftalonitril elementel analiz sonucu.



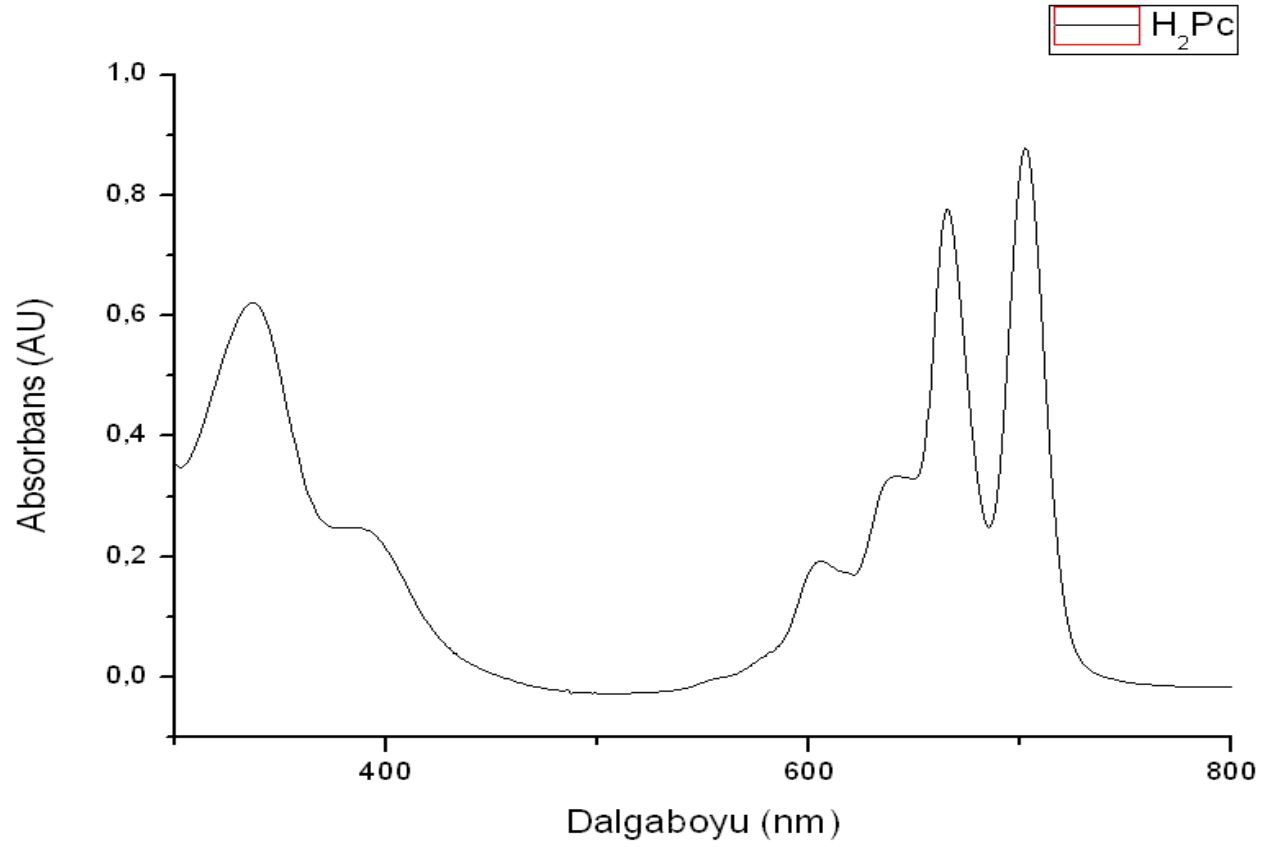
Şekil A.6 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyanin(3) IR spektrumu.



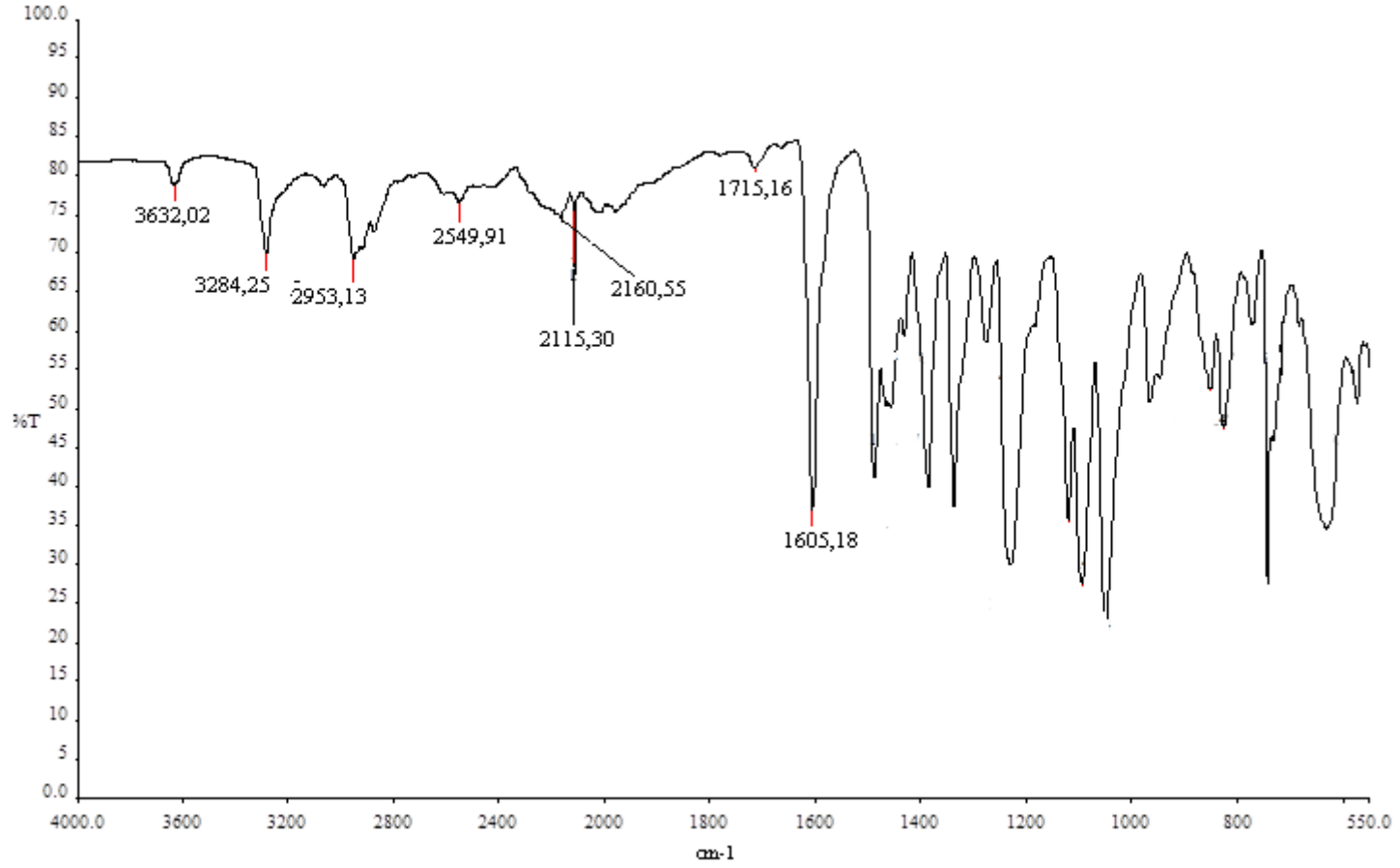
Şekil A.7 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyenin(3) ^1H NMR spektrumu.



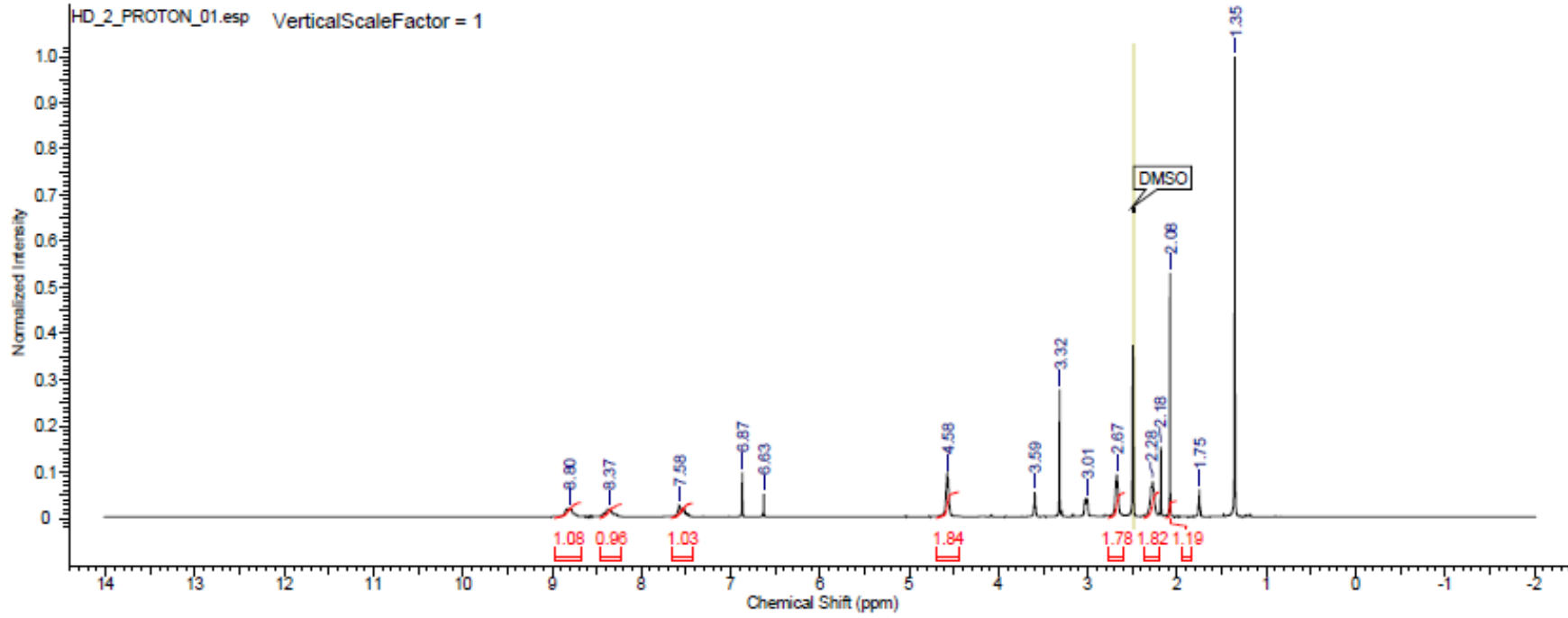
Şekil A.8 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyenin(3) mass spektrumu.



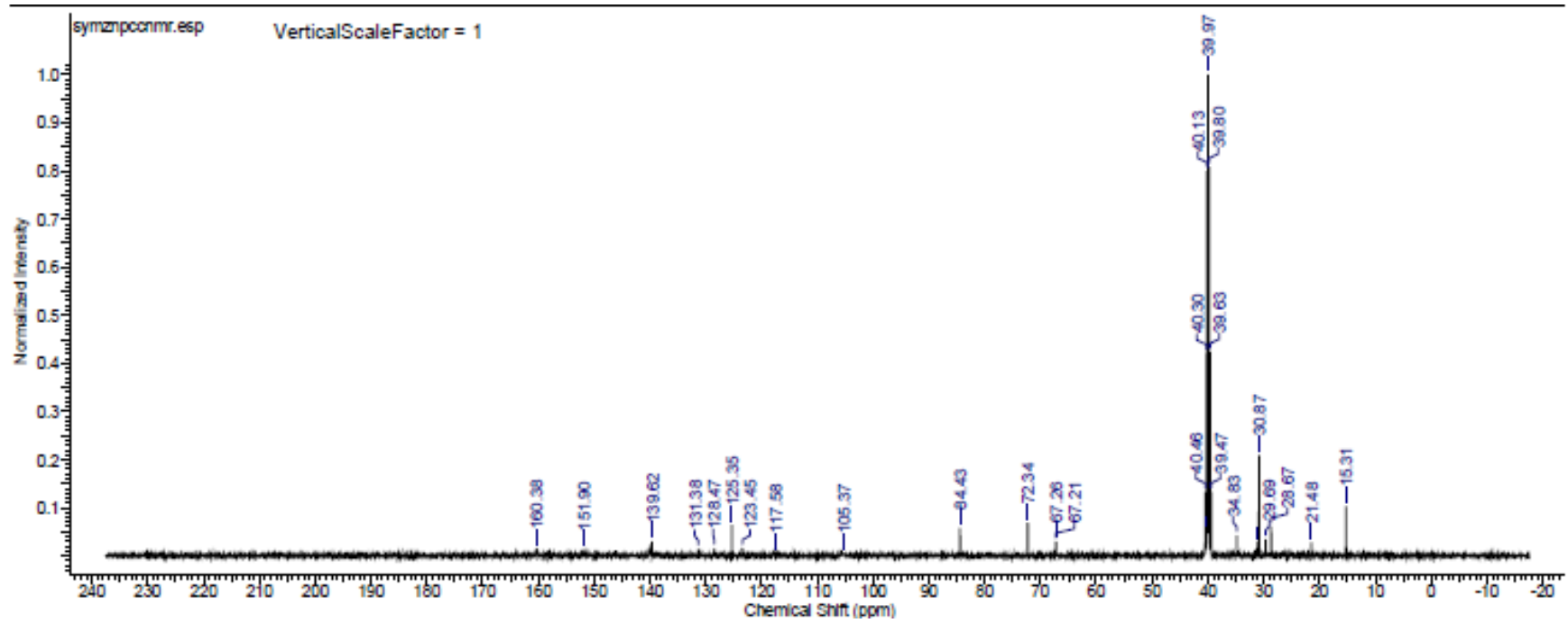
Şekil A.9 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyanin(3) UV-görünür bölge spektrumu.



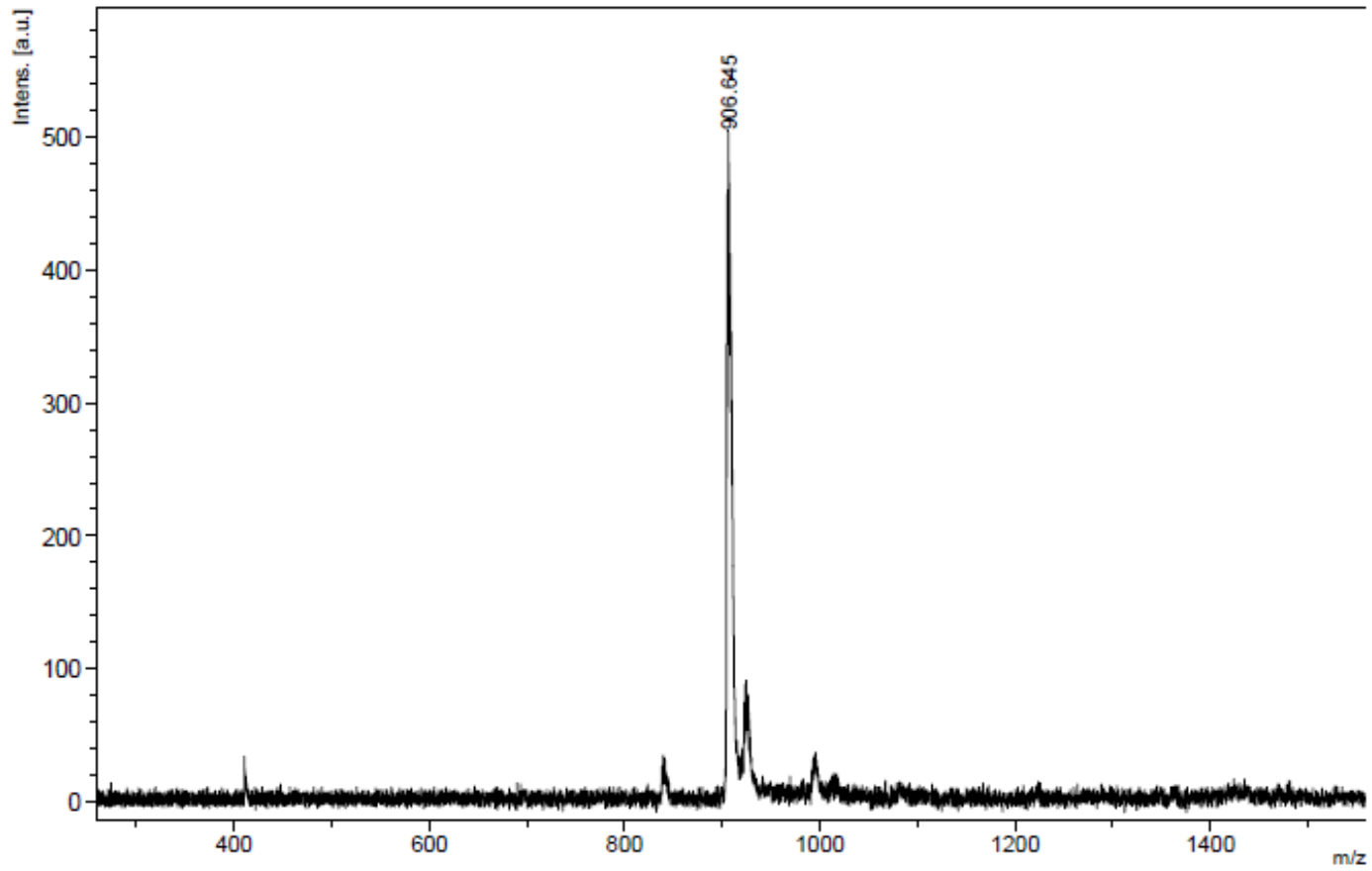
Şekil A.10 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) IR spektrumu.



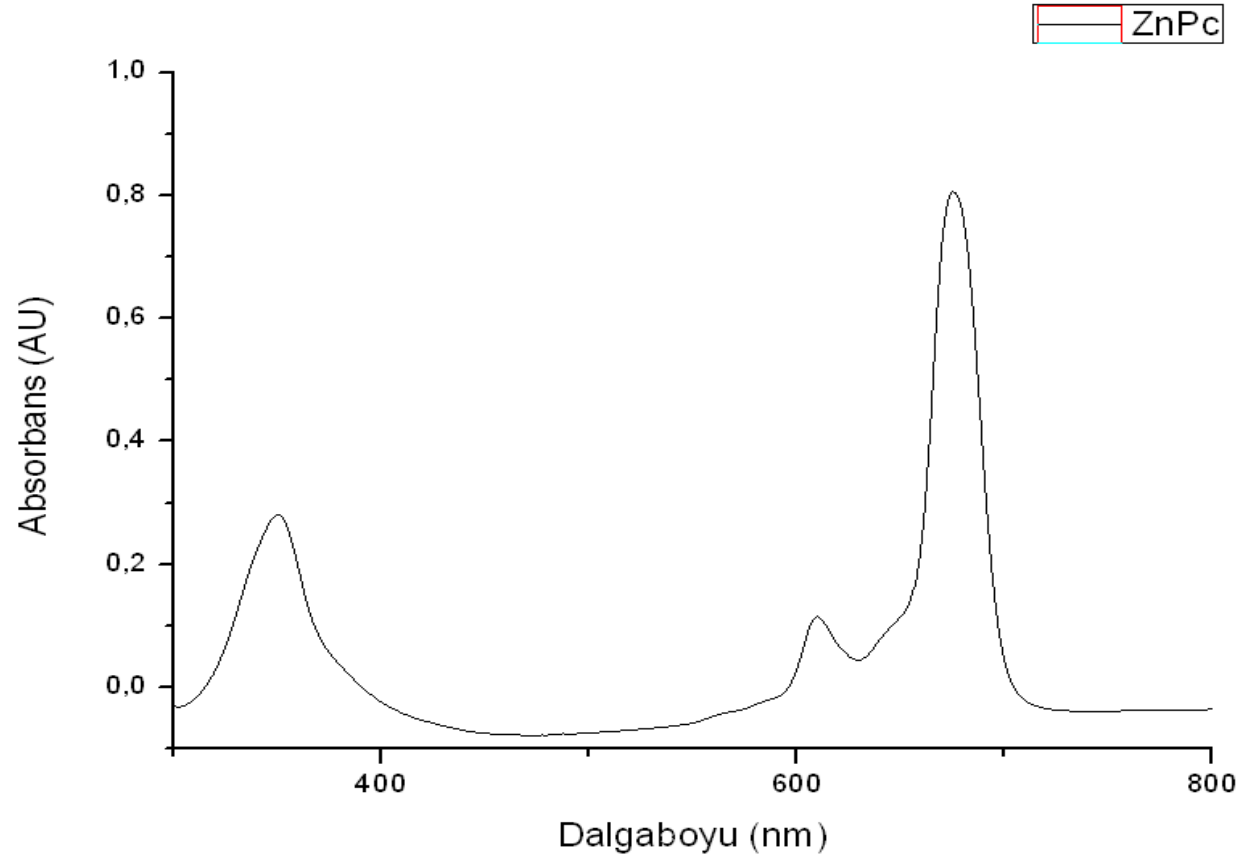
Şekil A.11 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoxi)ftalosiyanoçinko(II) ^1H NMR Spektrumu.



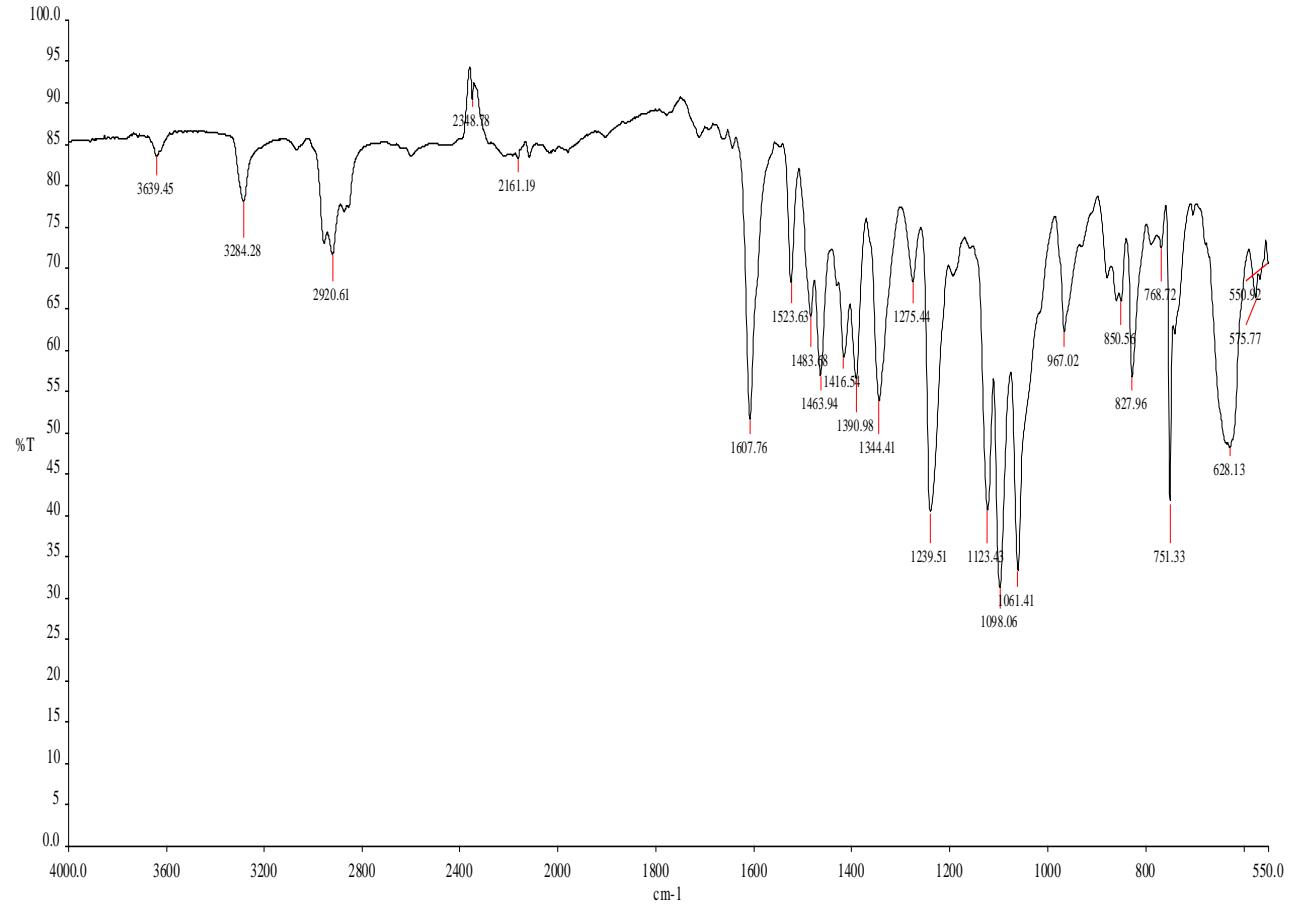
Şekil A.12 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyanoçinko(II) ^{13}C NMR spektrumu.



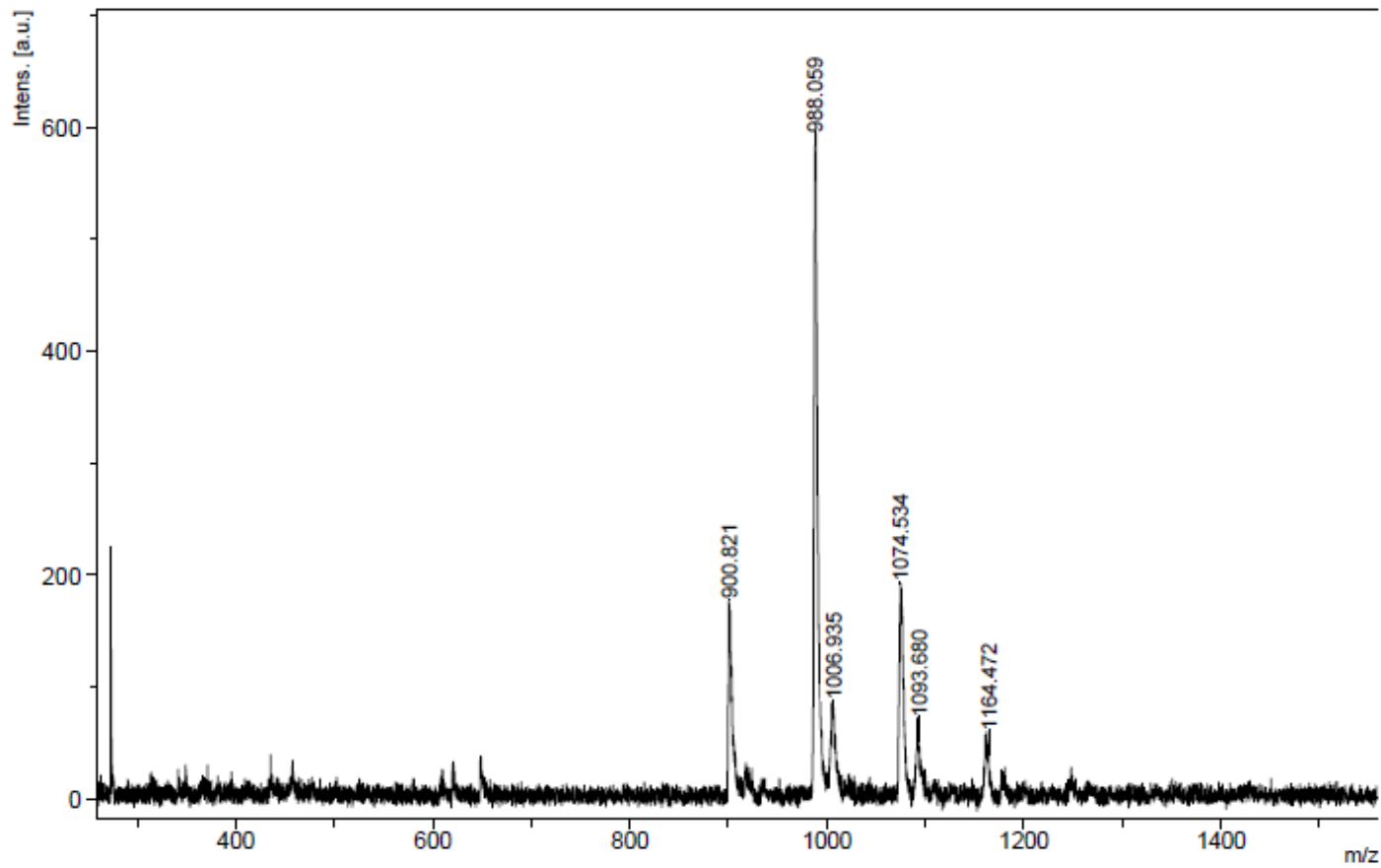
Şekil A.13 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyanimatoçinko(II) Mass Spektrumu.



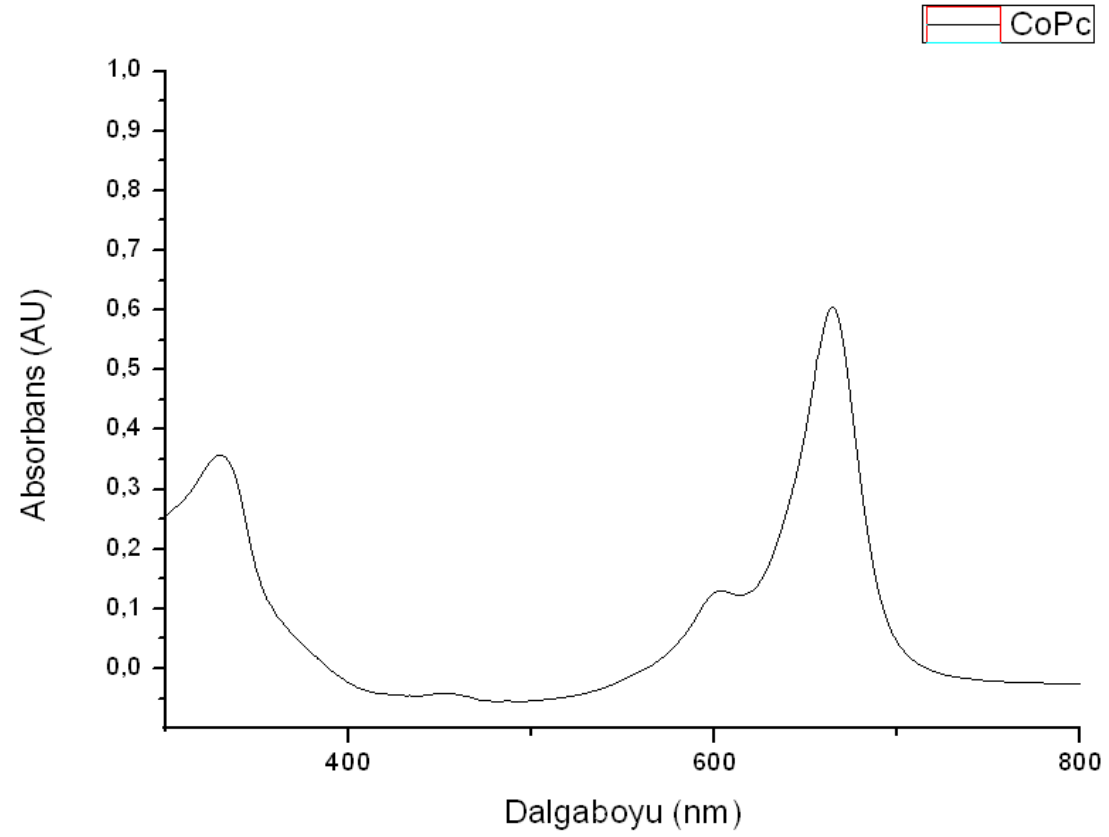
Şekil A.14 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyanimatoçinko(II) UV-Görünür Bölge Spektrumu.



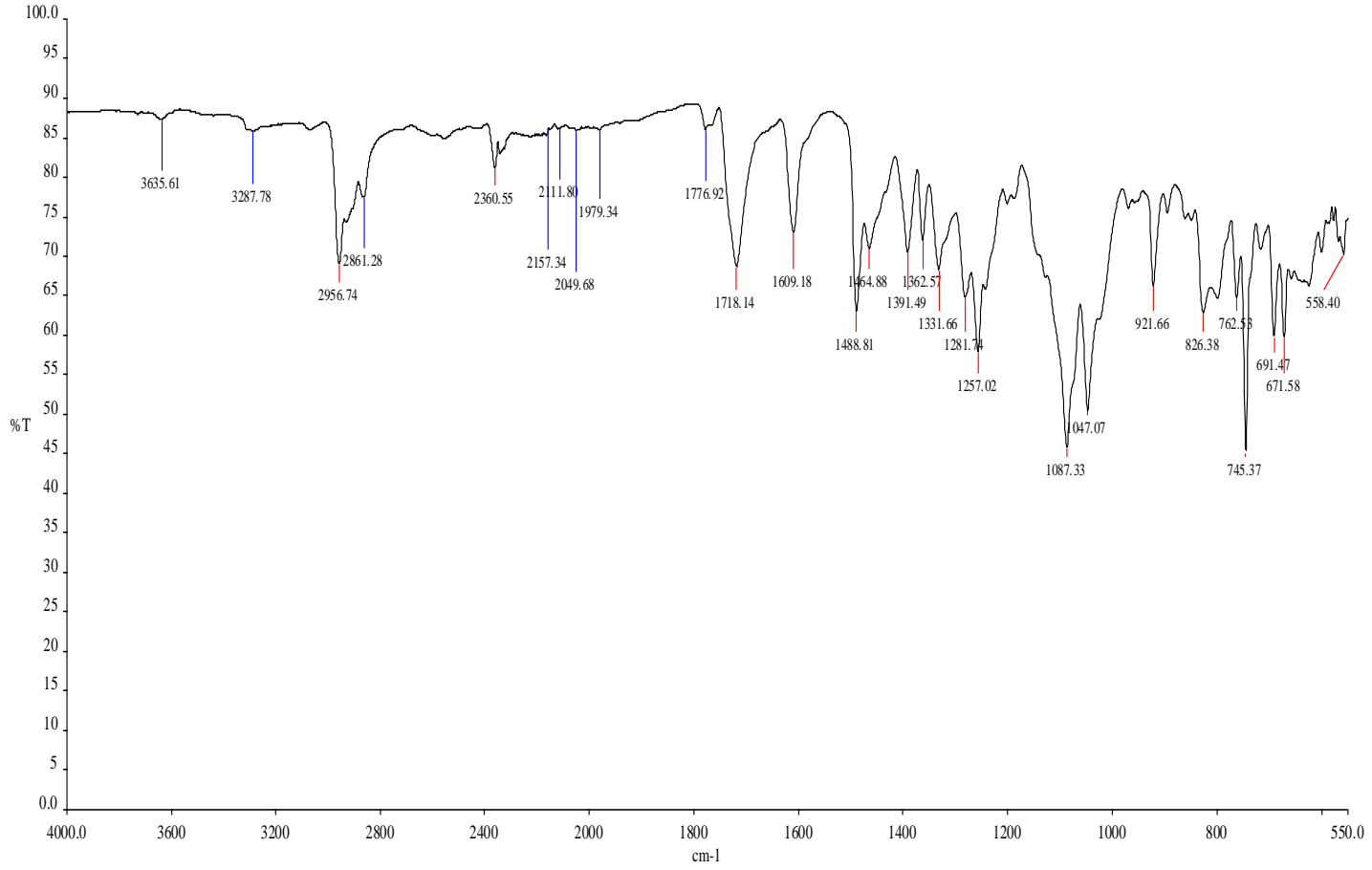
Şekil A.15 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyaninatokobalt(II) IR Spektrumu.



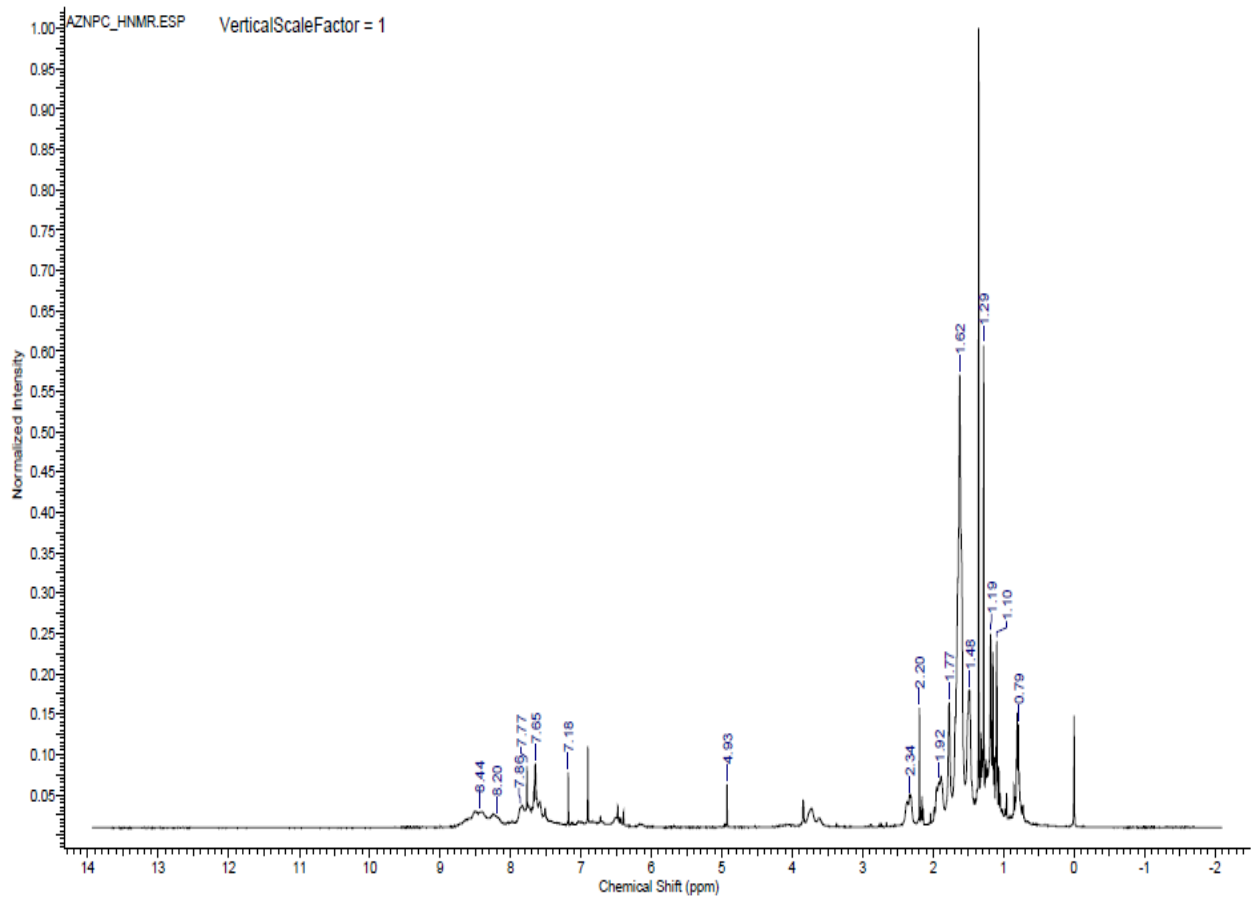
Şekil A.16 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyaninatokobalt(II) Mass Analizi.



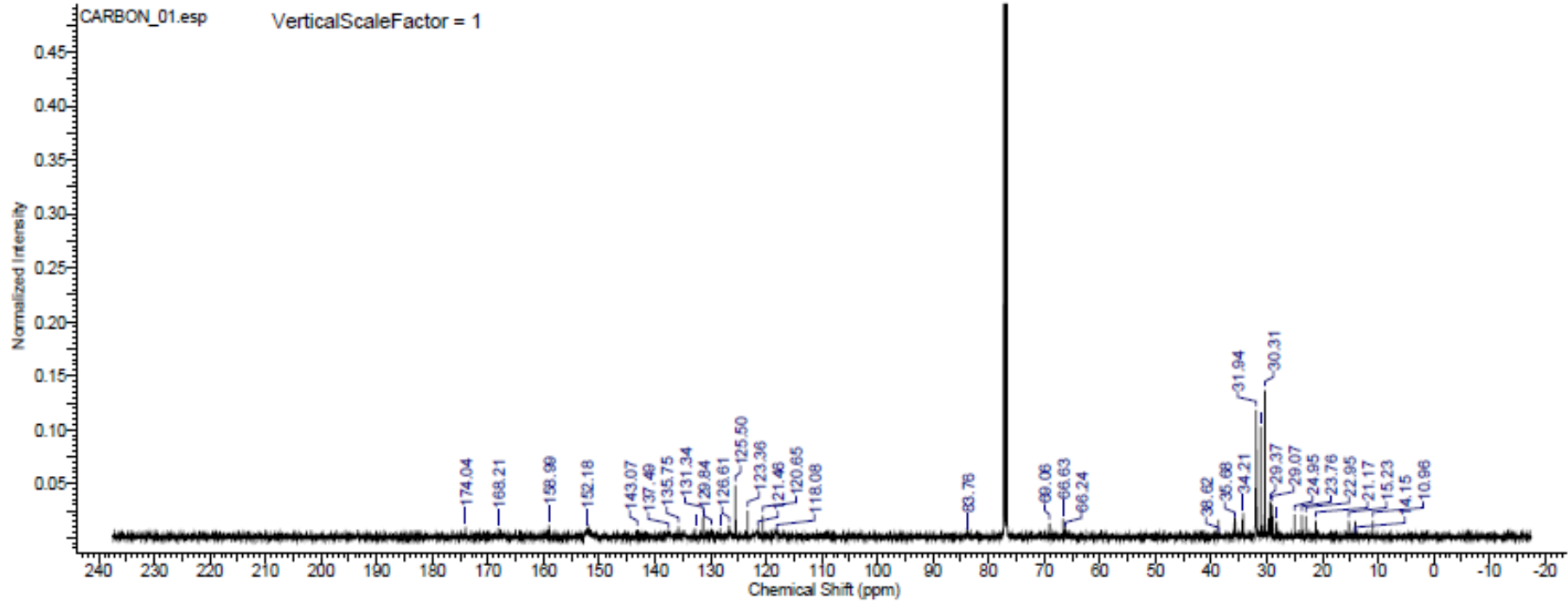
Şekil A.17: 2,9(10),16(17),23(24)-tetrakis(pent-4-inoksi)ftalosiyaniatokobalt(II) UV-Görünür Bölge Spektrumu.



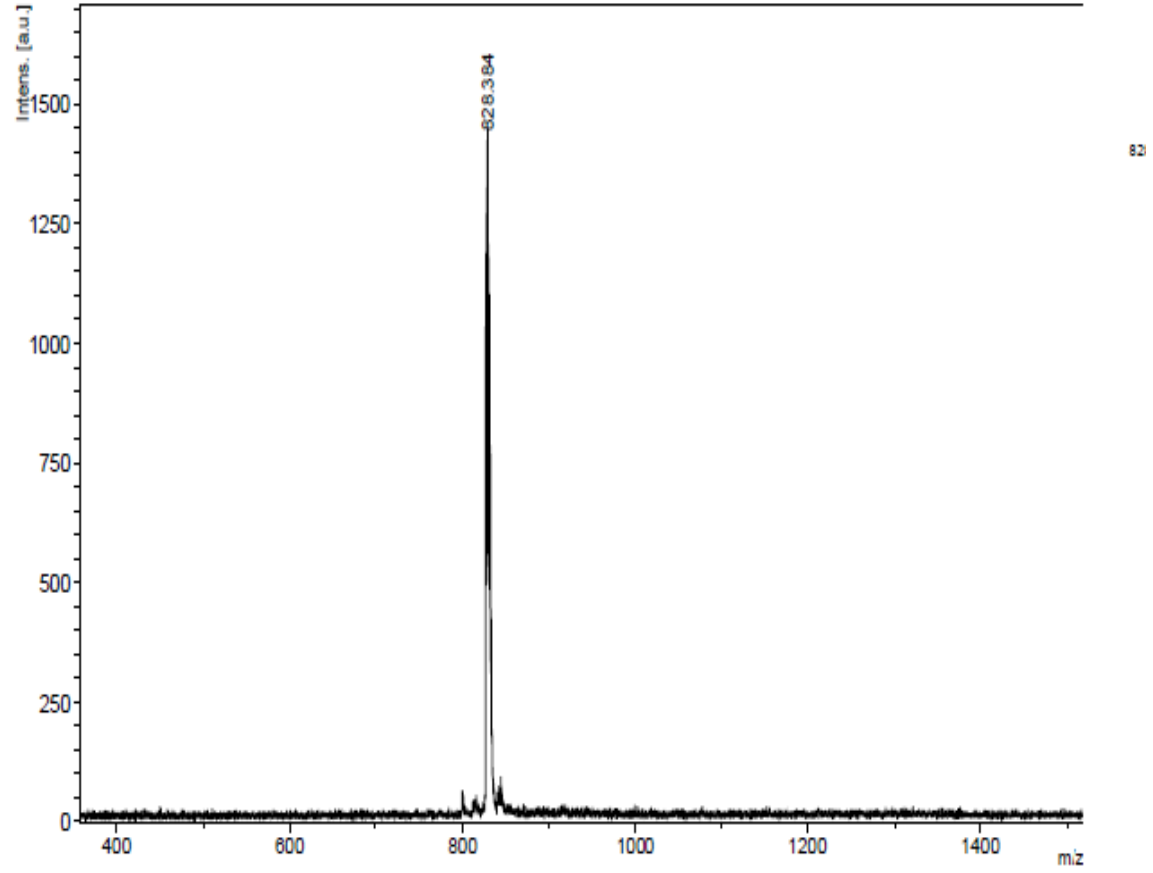
Şekil A.18 : 9,16,23-Tri-tert-butil-2-(pent-4-inoxi)ftalosiyaniatoçinko (II) IR Spektrumu.



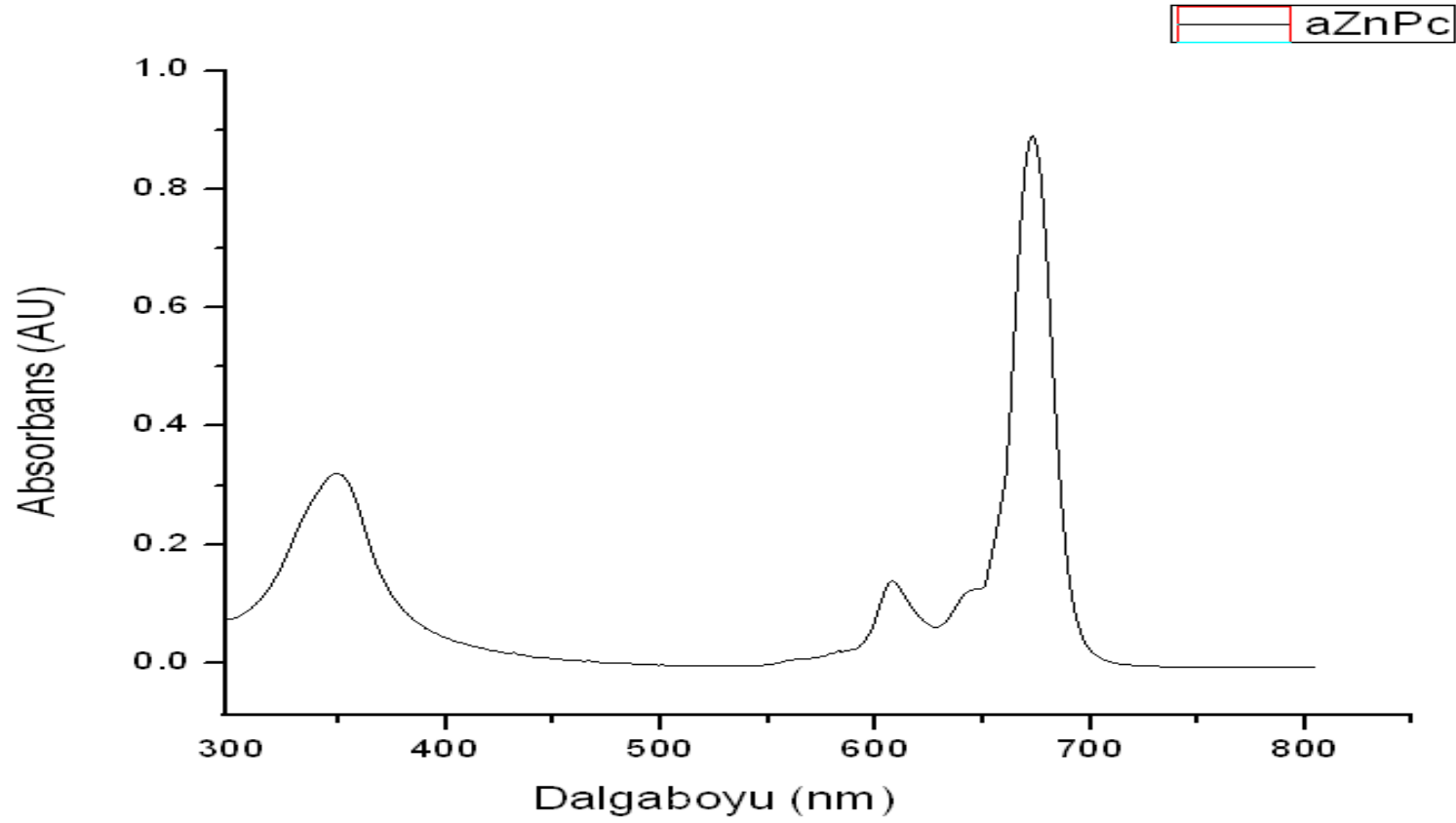
Şekil A.19 : 9,16,23-Tri-tert-butil-2-(pent-4-inoksi)ftalosiyanimatoçinko (II) ^1H NMR Spektrumu.



Şekil A.20 : 9,16,23-Tri-tert-butil-2-(pent-4-inoxi)ftalosiyanimatoçinko (II) ¹³C NMR Spektrumu.



Şekil A.21 : 9,16,23-Tri-tert-butil-2-(pent-4-inoxi)ftalosiyaninatoçinko (II) Mass Analizi.



Şekil A.22 : 9,16,23-Tri-tert-butil-2-(pent-4-inoksi)ftalosiyaninatoçinko (II) UV-Görünür Bölge Spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Betül Nur ŞEN

Doğum Yeri ve Tarihi: Manisa- 25/02/1986

E-Posta: betulnursen45@gmail.com

Lisans: Marmara Üniversitesi - Kimya Öğretmenliği

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Dincer H., Mert H., Şen, B. N., Dağ A., Bayraktar S.,** 2013. “Synthesis and characterization of novel tetra terminal alkynyl-substituted phthalocyanines and their star polymers via click reaction”. Dyes and Pigments, 98, 246-254.
- **Şen, B. N, Dinçer H., Mert H., Bayraktar S.,** 2013.”Novel terminalalkynyl-substituted asymmetric zinc phthalocyanine and its polymers via click reaction”. 15th JCF-Frühjahrssymposium, Berlin.
- **Şen, B. N, Dinçer H., Mert H., Bayraktar S.,** 2012. “Klik Kimyası Kullanılarak Asimetrik Süstitüe Ftalosiyeninler ile Fonksiyonlandırılmış Polimerler”.26, Ulusal Kimya Kongresi,Muğla.
- **Şen, B. N, Dinçer H., Mert H., Bayraktar S.,** 2012. “Ftalosiyenin Merkezli 4 Kollu Yıldız Polimer Sentezi ve Karakterizasyonu”. 4, Ulusal Polimer ve Bilim Kongresi,Çanakkale.