T.C

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİSFENİL KUMARİN TÜREVİ YENİ METALLİ VE METALSİZ FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ASİYE GÖK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. Ümit SALAN

İSTANBUL 2009

T.C
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİSFENİL KUMARİN TÜREVİ YENİ METALLİ VE METALSİZ FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ASİYE GÖK
(141102620060505)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. Ümit SALAN

İSTANBUL 2009

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans Tez çalışmam Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuarında gerçekleştirildi.

Yapmış olduğum çalışma bazı yeni ftalosiyaninlerin sentezleri ve yapılarının aydınlatılmasını içermektedir.

Yüksek Lisans öğrenimine başladığım günden itibaren ders aşamasında ve özellikle laboratuar çalışmalarım sırasında benden engin bilgisini ve tecrübesini esirgemeyen çok değerli hocam Prof. Dr. Mustafa BULUT' a;

Çalışmalarımı adım adım takip ederek her safhasıyla ilgilenen, deneyimlerini ve desteğini esirgemeyen tez yöneticim, değerli hocam Doç. Dr. Ümit SALAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yardımlarından dolayı, Doç. Dr. Şaziye ABDURRAHMANOĞLU'na, Dr. Metin ÖZER'e, Dr. Zafer ODABAŞ'a, Dr. Cihan GÜNDÜZ'e, Arş. Gör. Selçuk ALTUN'a, Mehmet BOĞA'a, ve özveriyle ilgilenen değerli hocalarım, A. Aslı ESENPINAR 'a, Meryem ÇAMURA'a ve laboratuardaki tüm arkadaşlarıma;

Sürekli yanımda olan manevi desteğini ve yardımlarını, eksik etmeyen çok değerli arkadaşım A. Çiğdem KARAERKEK ve ablalarım Ayşe DAĞ, Emine BAŞAR'a;

Beni bugünlere getiren ve hiçbir gün benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen çok sevgili annem Cazibe GÖK'e ve babam Halil GÖK'e sonsuz teşekkürler……..

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ……i

İÇİNDEKİLER…….……..ii

ÖZET…….....iii

ABSTRACT…….……...iv

SEMBOLLER……..…….…… v

KISALTMALAR……. vi

ŞEKİLLER…… ……...……. vii

TABLOLAR ……...…….viii

BÖLÜM I. GİRİŞ ve AMAÇ……1

BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER……

II.1. KUMARİNLER…….

II.2 KUMARİNLERİN SINIFLANDIRILMASI

II.2.1. Benzen Halkası Üzerinde Substitue Taşıyan Kumarinler

II.2.2. Piron Halkası Üzerinde Substitue Taşıyan Kumarinler

II.2.3. Hem Benzen Hem De Piron Halkası Üzerinde Substitue Taşıyan Kumarinler

II.2.4. Benzen Halkasına Halkalı Yapıların Kondenzasyonu İle Meydana Gelen Kumarinler

II.2.5. Piron Halkasına Halkalı Yapıların Kondenzasyonu İle Meydana Gelen Kumarinler

II.2.6. Dimer Kumarinler

II.2.7. Epoksikumarinler

II.3. SENTETİK KUMARİNLERİN KULLANIMLARI

II.3.1. Doğal Kumarinler

II.4. KUMARİNLERİN FİZYOLOJİK ETKİLERİ

II.5. KUMARİNLERİN BİYOLOJİK AKTİVİTELERİ

II.6. KUMARİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ

II.6.1. Perkin Kumarin Sentezi

II.6.2. Knoevenagel Kumarin Sentezi

II.6.3. Peachmann-Duisberg Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi

II.6.4. Benzopirilyum Tuzlarından Kumarin Sentezi

II.6.5. *o*-Hidroksiketondan Kumarin Sentezi

II.6.6. 3-Fenil Kumarin Sentezi

II.6.7. DCC/DMSO Kullanılarak 3-Fenilkumarin Türevlerinin Sentezi

II. 6.8. N,N-Dietilfenilasetamid ve Türevlerinin Salisilaldehit ile Kondenzasyonu

II. 6.9. 3-Metoksifenolden Kumarin Sentezi

II.6.10. Houben Hoesch Kumarin Sentezi

II.6.11. Reformatsky Kumarin Sentezi

II.7. FTALOSİYANİNLERİN KEŞFİ VE YAPISI

II.7.1. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

II.7.2. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

II.7.3. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

II.7.4. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

II.7.5. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

II.7.6. Ftalosiyanin Genel Sentez Yöntemleri

II.7.7. Ftalosiyaninlerde Seçimli Sentez Yöntemleri

II.7.8. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi

II.7.8.1 Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi

II.7.8.2. Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentezi

II.7.9. Sübstitüe Olmuş Ftalosiyaninlerin Sentezleri

II.7.9.1. Eksenel Substitue Olmuş Ftalosiyaninlerin Sentezi

II.7.9.2 Tetra-Substitue Ftalosiyaninler

II.7.9.3 Periferal Okta(*op*)-Substitue Olmuş Ftalosiyaninlerin Sentezi

II.7.9.4 Non-periferal Okta-Substitue Olmuş Ftalosiyaninlerin Sentezi

II.7.10. Sandviç Ftalosiyaninler

II.7.11. Asimetrik Sübstitüe Olmuş Ftalosiyaninler

II.7.12. Subftalosiyanin Sentezi

II.7.13. Naftalosiyaninler

II.7.14. Çözünür Ftalosiyaninler

II.7.15. Sepet Ftalosiyaninler

II.7.16. Süper Ftalosiyaninler

II.7.17. Kumarin Ftalosiyaninler

II.7.18. Ftalosiyaninlerin Reaksiyon Mekanizmaları

II.7.19. Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması

II.7.20. Kanser Tedavisinde Kullanılabilir Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

BÖLÜM III. DENEYSEL ÇALIŞMALAR……..……..

III.1 KULLANILAN MADDE VE MALZEMELER

III.2 SENTEZLENEN BİLEŞİKLER

III.2.1. 3-(Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-il asetat Sentezi (1)

III.2.2. 3-(Bifenil-4-il)-7-hidroksi-2H-kromen-2-on Sentezi (2)

III.2.3 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Sentezi (3)

III.2.4. 4-(3-Bifenil–4-il)-2-okso-2H-kromen–7-iloksi)ftalonitril Türevi Çinko(II) Ftalosiyanin Sentezi (4)

III.2.5. 4-(3-Bifenil–4-il)-2-okso-2H-kromen–7-iloksi)ftalonitril Türevi Kobalt(II) Ftalosiyanin Sentezi (5)

III.2.6. 4-(3-Bifenil–4-il)-2-okso-2H-kromen–7-iloksi)ftalonitril Türevi Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi (6)

III.2.7. 4-(3-Bifenil–4-il)-2-okso-2H-kromen–7-iloksi)ftalonitril Türevi İndiyum(III) Ftalosiyanin Sentezi (7)

BÖLÜM IV. …….....

IV.1.TARTIŞMA ve DEĞERLENDİRME ……. .

IV.1.1 3-(Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-il ‘in **(1)**

I**V.1.2** 3-(Bifenil-4-il)-7-hidroksi-2H-kromen-2-on ‘in **(2)**

IV. 1.3. 4-(Bifenil-4-il)-okso-2H-kromen-iloksi)ftalonitril ‘in **(3)**

IV.1.4 4-(Bifenil-4-il)-okso-2H-kromen-iloksi)ftalonitril Türevi Çinko(II) Ftalosiyanin **(4)**

IV.1.5 4-(Bifenil-4-il)-okso-2H-kromen-iloksi)ftalonitril Türevi Kobalt (II) Ftalosiyanin **(5)**

IV.1.6 4-(Bifenil-4-il)-okso-2H-kromen-iloksi)ftalonitril Türevi

Metalsiz Ftalosiyanin **(6)**

IV.1.7 4-(Bifenil-4-il)-okso-2H-kromen-iloksi)ftalonitril Türevi İndiyum(III) Ftalosiyanin **(7)**

KAYNAKLAR……..…….

EKLER……...……

ÖZGEÇMİŞ……...……

ÖZET

BİSFENİL KUMARİN TÜREVİ YENİ METALLİ VE METALSİZ FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Kumarin ve türevleri bitki hücrelerinde serbest ve glikozitleri halinde bulunurlar. Kumarinler izoflavonoid sınıfı bileşiklerden olup; turunçgillerde, sebzelerde, birçok baklagil çeşidinde ve orkidede rastlanır. Bu bileşikler bruselloz, yanık, romatizmal hastalıklar ve bazı kanser tedavisinde de kullanılabilen farmakolojik aktiviteye sahip doğal ürünlerdir.

Ftalosiyaninler azot atomlarıyla birbirine bağlı dört izoindolin ünitesinden oluşan 18π-elektron sistemine sahip aromatik bileşiklerdir. Ftalosiyaninler, 70'ten fazla metalik ve ametalik katyon ile kompleks oluşturabilirler. Ftalosiyaninler, boya ve pigment olarak matbaa mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde, lazer teknolojisinde, optik ve elektriksel malzemeler olarak ticari kullanım alanlarının yanında, fotodinamik kanser tedavisi ve kimyasal sensör gibi birçok alanda da kullanımları vardır.

Yapılan bu çalışma, kumarin ve ftalosiyaninlerin önemli biyolojik ve kimyasal özellikleri dikkate alınarak gerçekleştirilmiş ve kumarin türevi ftalosiyaninler sentezlenerek literatüre ilk defa bu tür bileşiklerin girmesi hedeflenmiştir.

Bu çalışmada ilk önce başlangıç bileşiği olan 3-(Bifenil-4-il)-7-hidroksi-2H-kromen-2-on sentezlenmiştir. İkinci adımda bu ürün 4-Nitroftalonitril ile reaksiyona sokulmuş ve 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril bileşiği elde edilmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril bileşiğinden yeni metalsiz ve metalli ftalosiyanin türevleri (H_2Pc, ZnPc, CoPc, InPc) sentezlenmiştir. Bu yeni bileşiklerin yapıları UV-vis, ^{1}H-NMR ve FT-IR spektrumlarıyla kanıtlanmıştır.

Temmuz,2009 **ASİYE GÖK**

ABSTRACT

THE SYNTHESİS AND CHARACTERIZATION OF BIPHENYL CHROMEN DERIVATIVES THE NOVEL METAL-FREE AND METALLO PHTHALOCYANINE COMPOUNDS

Chromen and its derivatives are in the free state and glucosides in plants. Chromens belong to the isoflovonoid class and they are seen in citrus fruits, vegetables, leguminous and orchides. Chromens are pharmacologically active and are used in the treatment of diverse range of diseases, such as brucellosis, burns, rheumatic disease and even some type of cancer.

Phthalocyanines are 18π-electron macrocyclic aromatic compounds consisting of four isoindolin units linked together by nitrogen atoms. Phthalocyanines are capable of incorporating more than 70 different metallic and nonmetallic cations in their ring cavity. Phthalocyanines, have widely usage in different areas. For example, press ink as a dye and pigment, making coloured metal and plastic surfaces, laser technology, as optical and elektrical materials, photodynamic cancer cure and chemical sensor.

In this study, synthesis of coumarins and phthalocyanines were realized due to their spacious biological and chemical properties. Consequently, phthalocyanines with coumarin derivative were performed. The goal of this work is the preparation of some novel phthalocyanines containing coumarin moieties.

In this study, firsty, 3-(Biphenyl-4-yl)-7-hydroxy-2H-chromen-2-one was synthesized as precursor compound. In the second step, this product were treated with 4-Nitrophthalonitrile and were obtained 4-(3-Biphenyl-4-yl)-2-oxo-2H-chromen-7-yloxy)phthalonitrile.In the last part of study, the new metal-free and metallo phthalocyanine (H_2Pc, ZnPc, CoPc, InPc) compounds were synthesized from 4-(3-Biphenyl-4-yl)-2-oxo-2H-chromen-7-yloxy)phthalonitrile. Structures of the novel synthesized compounds were determined based on the results of UV-vis, ^{1}H-NMR and FT-IR spectra.

2009 **ASİYE GÖK**

SEMBOLLER

^{o}C	Santigrat derece
^{o}A	Angström
Cu	Bakır
Co	Kobalt
Zn	Çinko
Ni	Nikel
Fe	Demir
In	İndiyum
Pt	Paladyum
Mg	Magnezyum
Sb	Antimon
M	Metal
Pc	Ftalosiyanin
C	Karbon
dk.	Dakika
sa.	Saat
gr.	Gram
ml.	Mililitre
nm	Nanometre
π	Pi sayısı

KISALTMALAR

HNO_3	Nitrik asit
$KMnO_4$	Potasyum manganat
H_2SO_4	Sülfirik asit
HCl	Hidrojen klorür
NaOH	Sodyum hidroksit
KBr	Potasyum bromür
THF	Tedrahidrofuran
DMF	Dimetilformamit
UV	Ultraviyole
UV-Vis	Ultraviyole / Görünür Bölge Spektrumu
E.N	Erime Noktası
FT-IR	Kızılötesi Spektroskopisi
^{1}H-NMR	^{1}H-Nükleer Magnetik Rezonans
SubPc	Subftalosiyanin
HIV	Human Immunodeficiency Virus
DMSO	Dimetilsülfoksit
TLC(İTK)	İnce Tabaka Kromotografisi
DMAA	Dimetil Aset Amit

ŞEKİLLER

Şekil II.1 Kumarin ve Kromon
Şekil II.2 Mono-Sübstitüe Kumarin
Şekil II.3 6,7-Disübstitüe Kumarinler
Şekil II.4 Trisübstitüe Kumarinler
Şekil II.5 4-Hidroksikumarin ve 2-Hidroksikumarin Arasındaki Tautomeri Dengesi
Şekil II.6 Piron Halkası Mono-Sübstitüe Kumarinler
Şekil II.7 Piron Halkası Di-Sübstitüe Kumarinler
Şekil II.8 3,4-Dihidroksikumarin ile 2,4-Dihidroksikromon Arasındaki Tautomeri Dengesi
Şekil II.9 Bir Warfarin Türevi
Şekil II.10 Fenprokumon'un Yapısı
Şekil II.11 4-Metilumbelliferon
Şekil II.12 7-Amino–4-metilkumarin
Şekil II.13 Benzen ve Piron Halkası Üzerinde Substitue Taşıyan Bazı Kumarinler
Şekil II.14 Furanokumarinler
Şekil. II.15 Piranokumarinler
Şekil II.16 Juntus Acutus Rizomlarından İzole Edilen Bazı Benzokumarinler
Şekil II.17 Piron Halkasına Beş Üyeli Halkaların Kondensasyonu İle Meydana Gelen Kumarinler
Şekil II.18 Piron Halkasına Altı Üyeli Halkaların Kondensasyonu İle Meydana Gelen Kumarinler
Şekil II.19 Dimerkumarinler
Şekil II.20 Epoksikumarin Sentezi
Şekil II.21 Kumaronlar Sentezleri
Şekil II.22 Perkin Reaksiyonu İle Kumarin Sentezi
Şekil II.23 Knoevenagel Kondenzasyonu İle Kumarin Sentezi
Şekil II.24 Pechmann-Duisberg Reaksiyonu İle Kumarin Sentezi
Şekil II.25 Benzopirilyum Tuzundan Kumarin Sentezi

Şekil II.26 *o*-Hidroksiarilketon ile Kumarin Sentezi
Şekil II.27 3-Fenil Kumarin Sentezi
Şekil II.28 3-Fenilkumarin ve Türevlerinin DCC/DMSO Kullanılarak Sentezi
Şekil II.29 3-Fenilkumarin ve Türevlerinin Sentezi
Şekil II.30 3-Metoksifenolden Kumarin Sentezi
Şekil II.31 7-Hidroksi–3-fenilkumarin Sentezi
Şekil II.32 3,4-Dialkil Sübstitüe Kumarin Sentezi
Şekil II.33 Ftalosiyanin Molekülünün Yapısı
Şekil II.34 Porfirin Yapısı
Şekil II.35 Sandviç Ftalosiyanin
Şekil II.36 Subftalosiyanin ve Süperftalosiyanin
Şekil II.37 Ftalosiyaninin Numaralandırılması
Şekil II.38 Tip 1 ve Tip 2 Mekanizmaları İçin Modifiye Jablonski Diyagramı (P=porfirin)
Şekil II.39 Temel Ftalosiyanin Başlangıç Maddeleri
Şekil II.40 Ftalosiyanin Siklotetramerizasyonuna Uygun Olmayan Başlangıç Maddeleri
Şekil II.41 Metalli Ftalosiyanin Sentezleri
Şekil II.42 Metalsiz Ftalosiyanin Sentezleri
Şekil II.43 Eksenel Substitue Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri
Şekil II.44 MPc-*t*-tb Sentez Yöntemleri
Şekil II.45 Tetra Sübstitüe Ftalosiyanin (MPC-*t*-tb) Yapısal İzomerleri
Şekil II.46 Periferal Okta(*op*)-Substitue Olmuş Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri
Şekil II.47 Non-periferal Okta-Substitue Olmuş Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri
Şekil II.48 Sandviç Ftalosiyanin Sentezi
Şekil II.49 Üç katlı Ftalosiyanin Bileşiği; $Eu(Pc)_2(TPYRP)$
Şekil II.50 Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi
Şekil II.51 Subftalosiyanin
Şekil II. 52 Subftalosiyanin Kullanılarak Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi
Şekil II. 53 Naftalosiyanin Sentezi
Şekil II.54 Çözünür Ftalosiyanin Sentezi
Şekil II.55 Sepet Ftalosiyanin Sentezi
Şekil II.56 Süperftalosiyanin

Şekil II.57 Kumarin Türevi MPc ve H_2Pc Sentezi

Şekil II.58 Ftalosiyanin Sentezinde Oluşan Ara Ürünler

Şekil II. 59 Ftalosiyanin Oluşumunda Bir Ara Ürün

Şekil II. 60 Ftalosiyaninin Reaksiyon Mekanizması

Şekil II.61 Bazı Fotohissediciler

Şekil II. 62 Hekzadeka Karboksi Ftalosiyanin Sentezi

Şekil III.1 3-(Bifenil–4-il)-2-okso-2H-kromen–7-il Sentezi

Şekil III.2 3-(Bifenil-4-il)-7-hidroksi-2H-kromen-2-on Sentezi

Şekil III.3 4-(3-(Bifenil–4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Sentezi

Şekil III.4 4-(3-Bifenil–4-il)-2-okso-2H-kromen–7-iloksi)ftalonitril Türevi Çinko Ftalosiyanin Sentezi

Şekil III.5 4-(3-Bifenil–4-il)-2-okso-2H-kromen–7-iloksi)ftalonitril Türevi Kobalt Ftalosiyanin Sentezi

Şekil III.6 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Türevi Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi

Şekil III.7 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Türevi İndiyum Ftalosiyanin Sentezi

TABLOLAR

Tablo II.1 Kumarin ve Kumarin Türevlerinin Biyolojik Aktiviteleri

Tablo III.1 3-(Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-il ‘in **(1)** Deneysel Sonuçları

Tablo III.2 3-(Bifenil-4-il)-7-hidroksi-2H-kromen-2-on ‘in **(2)** Deneysel Sonuçları

Tablo III.3 4-(Bifenil-4-il)-okso-2H-kromen-iloksi)ftalonitril ‘in **(3)** Deneysel Sonuçları

Tablo III.4 4-(Bifenil-4-il)-okso-2H-kromen-iloksi)ftalonitril Türevi Çinko(II) Ftalosiyanin **(4)** Deneysel Sonuçları

Tablo III.5 4-(Bifenil-4-il)-okso-2H-kromen-iloksi)ftalonitril Türevi Kobalt(II) Ftalosiyanin **(5)** Deneysel Sonuçları

Tablo III.6 4-(Bifenil-4-il)-okso-2H-kromen-iloksi)ftalonitril Türevi Metalsiz Ftalosiyanin **(6)** Deneysel Sonuçları

Tablo III.7 4-(Bifenil-4-il)-okso-2H-kromen-iloksi)ftalonitril Türevi İndiyum(III) Ftalosiyanin **(7)** Deneysel Sonuçları

BÖLÜM I

GİRİŞ ve AMAÇ

Benzopiran ünitesi içeren kumarin bileşikleri, ilk olarak 1820 yılında Tonko bezelyesinin alkol ekstresinden izole edilmiştir. 1868 yılında ise Perkin tarafından elde edilmiştir, suda çözünürlükleri azdır fakat sıcak etil alkolde çözünürler. Kumarin bileşikleri; hidroliz, halojenlenme, indirgenme, yükseltgenme, dimerleşme, sülfolama, nitrolama gibi kimyasal reaksiyonlar vermektedirler. Kumarin ve benzeri bileşikler, biyolojik yönden aktif maddeler olup, bazıları özellikle tıpta ilaç yapımında, yanıkların tedavisi, romatizmal hastalıklar ve kanser gibi birçok hastalığın tedavisinde kullanılmaktadır. Farmakolojik araştırmalarda kumarin bileşiklerinin değişik metal iyonları ile kompleksleşme ürünleri çok önemli yer tutmaktadır.

Bu çalışmada 3-(Bifenil-4-il)-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (kumarin) türevi ftalosiyanin bileşiklerinin sentezlenmesi hedeflenmektedir.

Ftalosiyaninler 18 π-elektron sistemli bir yapıya sahip olup birçok metal iyonu alıp alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan, 4 iminoizoindolin ünitesinden oluşmuş düzlemsel bir makro halkadır. Ftalosiyaninler 20.yüzyıl başlarında bir rastlantı sonucu keşfedilip, 1934 yılında da yapıları aydınlatılmasından sonra mavi ve yeşil renklerinden dolayı uzun yıllar kullanılmışlardır.

Farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olan ftalosiyaninler ve metal kompleksleri çeşitli uygulama alanlarına sahiptirler. Bu bileşikler fotokopi makinelerinde fotoiletken eleman, kimyasal hissedicilerde hissedici elaman, lazer boyaları, kükürtlü gaz atıkları kontrol etmede, doymuş hidrokarbon düşük sıcaklıkta yükseltgeme de ve benzinin oktan sayısını artırma da katalizör olarak, tıpta ise, kanser tedavisinde fotodinamik terapi olarak adlandırılan tedavide kullanılmaktadır.

Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin düşük olması, bu bileşiklerin kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Bu sebeple, çözünür ftalosiyanin bileşikleri elde etmek için halka sisteminin periferal konumlarına çeşitli sübstitüentler bağlanarak çözünürlük problemi aşılmakta ve böylece ftalosiyaninlerin uygulama alanları arttırılmaktadır.

Yaptığımız bu çalışmada yeni sübstitüe ftalosiyanin bileşiklerinin sentezlenmesi ve literatüre kazandırılması amaçlanmaktadır.

Çalışmamızda ilk olarak 3-(Bifenil-4-il)-7-hidroksi-2H-kromen-2-on bileşiği sentezlenmiştir. Daha sonra bu bileşik 4-nitroftalonitril bileşiği reaksiyona sokularak 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşikten ise Zn(II), Co(II), In(III) metalli ve metalsiz ftalosiyanin bileşiklerine geçilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapı tayinlerinde FT-IR, UV-vis ve ^{1}H-NMR spektrumları kullanılmıştır.

.

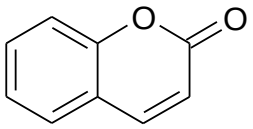
BÖLÜM II

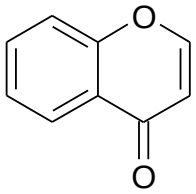
GENEL BİLGİLER

II.1 KUMARİNLER

Doğal olarak bulunan kumarinler, benzopiran ünitesi içermektedirler. Bir benzen ile piron halkasının kaynaşmasıyla oluşan heterosiklik benzopiranlar 2 farklı tiptedirler.

1) Benzo-α pironlar (kumarinler)
2) Benzo-γ pironlar (kromonlar)





Kumarin Kromon

Şekil II.1.Kumarin ve Kromon

Kumarinler ilk olarak 1820 yılında Tonko bezelyesinin alkol ekstresinden izole edilmiştir. 1868 yılında ise Perkin tarafından elde edilmiştir. Kristalleri genellikle renksiz, parlak rombik prizmalar şeklindedir. 100 Cº ‘de süblime olurlar. Suda çözünürlükleri azdır fakat sıcak etil alkolde çözünürler. Kumarin bileşikleri; hidroliz, halojenlenme, indirgenme, yükseltgenme, dimerleşme, sülfolama, nitrolama gibi kimyasal reaksiyonlar vermektedirler. Kumarin ve benzeri bileşikler, biyolojik yönden aktif maddeler olup, bazıları özellikle tıpta ilaç yapımında, yanıkların tedavisi, romatizmal hastalıklar ve kanser gibi birçok hastalığın tedavisinde kullanılmaktadır. Farmakolojik araştırmalarda kumarin bileşiklerinin değişik metal iyonları ile kompleksleşme ürünleri çok önemli yer tutmaktadır.

Biyolojik aktivitelerin dışında, ilginç fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleride ilgi çekmektedir. Bazı kumarin türevleri ise, likit kromatografisi floresans türetme belirteci, protein çalışmaları için floresans sondası ve floresans iyonoforları olarak kullanılmaktadır. Biyolojik aktif madde sentezinde kumarinler sıvıdan katı hale dönüş engelleyicisi olarak, fizyolojik pH alanında floresans indikatörü ve canlı hücre ve onu çevreleyen ortamın akıcılığı-kararlılığı ve sertliğini saptamada floresans sondası olarak kullanılmaktadır.

II.2 KUMARİNLERİN SINIFLANDIRILMASI

Kumarin bileşikleri başlıca 7 başlık altında incelenebilir:

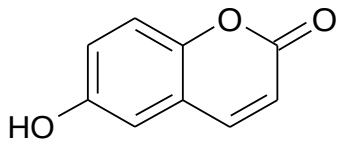
1. Benzen halkası üzerinde substitue taşıyan kumarinler
2. Piron halkası üzerinde substitue taşıyan kumarinler
3. Benzen ve piron halkası üzerinden substitue taşıyan kumarinler
4. Benzen halkasına, halkalı yapıların kondanzasyonu ile meydana gelen kumarinler
5. Piron halkasına, halkalı yapıların kondanzasyonu ile meydana gelen kumarinler
6. Dimer kumarinler
7. Epoksi kumarinler

II.2.1. Benzen Halkası Üzerinde Substitue Taşıyan Kumarinler

Benzen halkası üzerine değişik substituelerin bağlanması ile mono-, di-, tri- sübstüe kumarinler elde edilir.

a) Mono-Sübstitüe Kumarinler

Kumarinlerin bu sınıfında bulunan 7-hidroksi kumarin (*Umbelliferon),* defne ağacı kabuğundan doğal olarak izole edilmektedir **[1].**

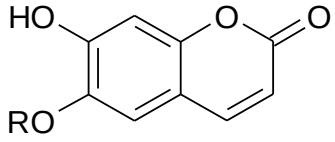


7-Hidroksikumarin(*Umbelliferon*)

Şekil II.2. Mono-Sübstitüe Kumarin

b) Di-substitue Kumarinler

6,7-Hidroksikumarin (*Eskuletin*), yabani yasemin ve diğer değişik bitkilerde glukozidleri olarak bulunmaktadır. Erime noktası 268 ^{o}C'dir. *Eskuletinin* sulu çözeltisinde gösterdiği mavi fluoresans, dihidroksikumarinler için karakteristiktir.



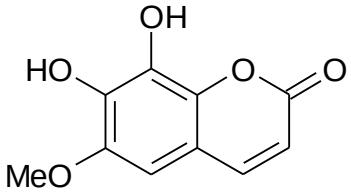
R=CH_3 7-Hidroksi-6-metoksikumarin (*Skopoletin*)

R=H, 6,7-Hidroksikumarin (*Eskuletin*)

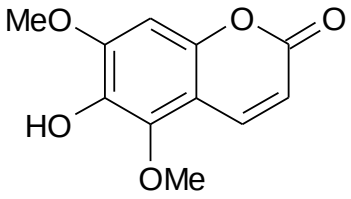
Şekil II.3. 6,7-Disübstitüe Kumarinler

c) Tri-Sübstitüe Kumarinler

Ateş düşürücü ve zayıflatıcı etkisi bulunan 7,8-dihidroksi–6-metoksikumarin (*fraksetin)*, çiçeksiz dişbudak ağacında bulunmaktadır. Kabuklar fraksin glikozidi ve çözeltisi fraksetin ve sepi maddelerini ihtiva etmektedir.



7,8-Dihidroksi–6-metoksikumarin *(Fraksetin*)



6-Hidroksi-5,7-dimetoksikumarin

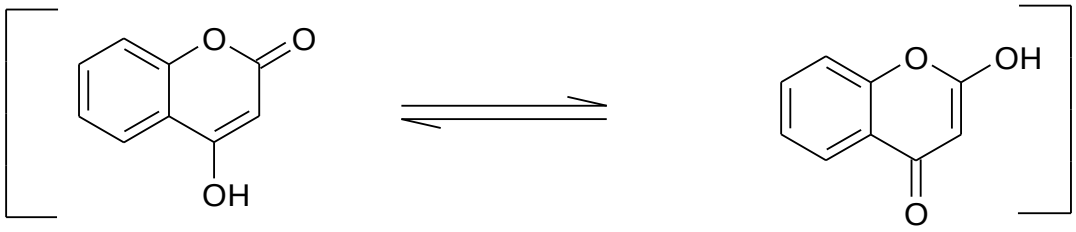
Şekil II.4. Trisübstitüe Kumarinler

II.2.2. Piron Halkası Üzerinde Substitue Taşıyan Kumarinler

Piron halkasının 3. ve 4. pozisyonuna hidroksi, alifatik veya aromatik grupların bağlanmasıyla oluşan kumarin sınıfıdır.

a) Piron Halkasında Mono-Sübstitüe Kumarinler

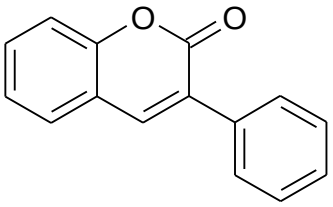
Piron Halkasında Mono-sübstitüe kumarinlerden, 4-hidroksikumarinlere bitki yapraklarında sık sık olarak rastlanmaktadır **[3].** 4-hidroksikumarin ile 2-hidroksikumaron arasında bir tautomeri dengesi vardır **[2].**



4-Hidroksikumarin 2-Hidroksikumaron

Şekil II.5 4-Hidroksikumarin ve 2-Hidroksikumarin Arasındaki Tautomeri Dengesi

Piron halkasından tek substitue taşıyan kumarinlere diğer bir örnek 3-fenil kumarin'dir.

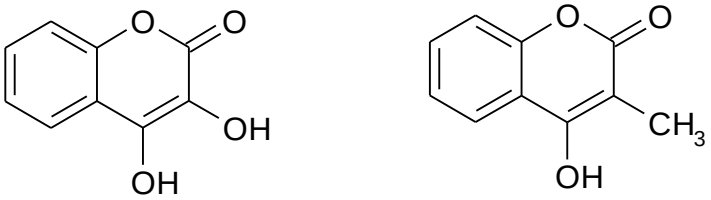


3-Fenilkumarin

Şekil II.6 Piron Halkası Mono-Sübstitüe Kumarinler

b) Piron Halkasında Di-Sübstitüe Kumarinler

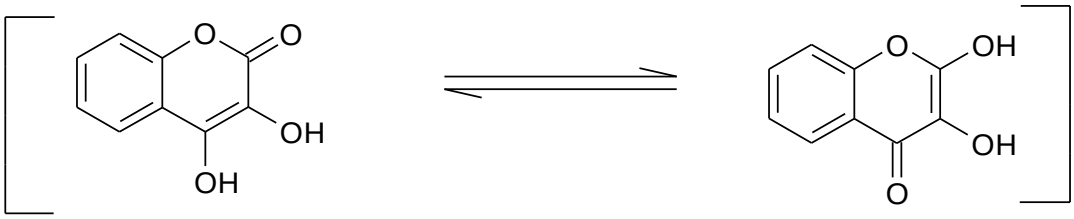
Bu grup kumarinlere 3,4-dihidroksikumarin ve 3-metil–4-hidroksikumarin örnek olarak verilebilir **[3] .**



3,4-Dihidroksikumarin 3-Metil–4-hidroksikumarin

Şekil II.7. Piron Halkası Di-Sübstitüe Kumarinler

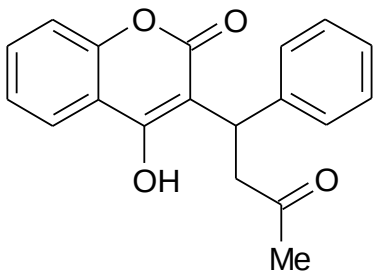
3,4-Dihidroksi kumarin ile 2,4-dihidroksikromon arasında bir tautomeri dengesi vardır**[1].**



3,4-Dihidroksikumarin 2,4-Dihidroksikromon

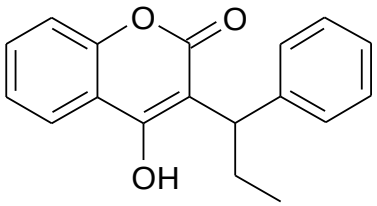
Şekil II.8. 3,4-Dihidroksikumarin ile 2,4-Dihidroksikromon Arasındaki Tautomeri Dengesi

4 pozisyonunda OH grubu içeren sentetik bir kumarin olan Warfarin antikoagulan olarak kullanılmaktadır **[3].**



Şekil II.9.Bir Warfarin Türevi

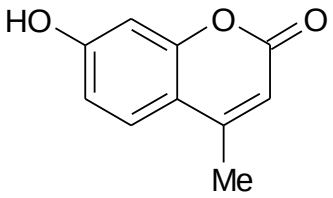
Bu gruba diğer bir örnek ise, fenprokumon olup antiviral aktiviteye sahip olduğu ve AIDS'e yol açan virüsün olgunlaşmasından sorumlu HIV-1 proteazı önemli derecede inhibe ettiği bulunmuştur **[3].**



Şekil II.10. Fenprokumon'un Yapısı

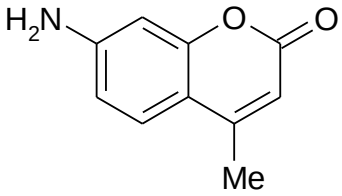
II.2.3.Benzen Ve Piron Halkası Üzerinden Substitue Taşıyan Kumarinler

Benzen ve piron halkası üzerinde substitue taşıyan kumarinlere örnek 4-Metilumbelliferon'lar olup su kaynaklarında bakteriyel kirlenmelerin belirlenmesi için uygulanan testlerde fluoresans sinyal oluşturmada kullanılmaktadırlar **[3].**

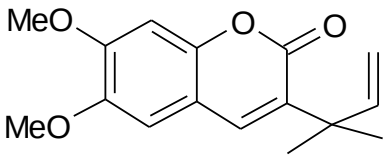


Şekil II.11 4-Metilumbelliferon

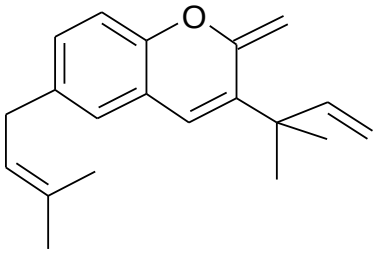
7-Amino–4-metilkumarin'in (AMC) peptit türevleri, proteaz aktivitenin araştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır **[3].** Benzen ve piron halkası üzerinde substitue taşıyan kumarinlere bazı örnekler aşağıda verilmiştir.



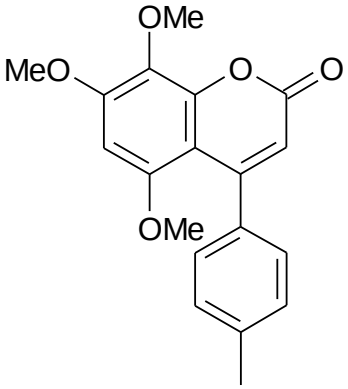
Şekil II.12. 7-Amino–4-metilkumarin



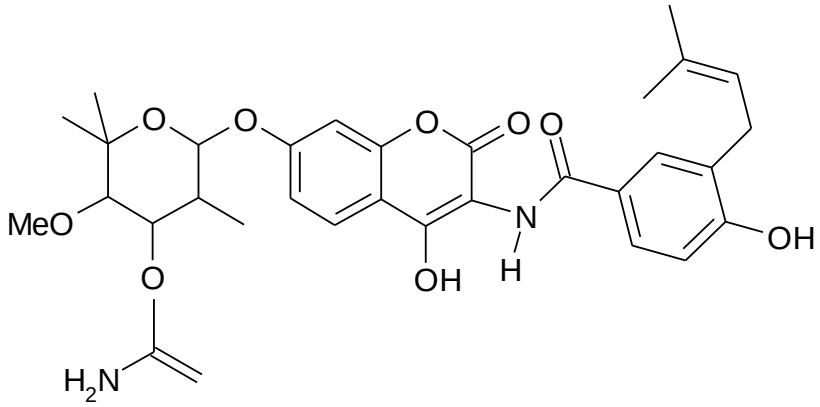
Ratakultin



Gravelliferon



Exostemin



Novobiosin (*Streptonivisin*)

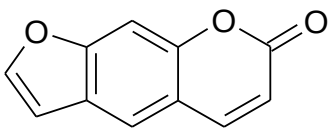
Şekil II.13 Benzen ve Piron Halkası Üzerinde Substitue Taşıyan Bazı Kumarinler

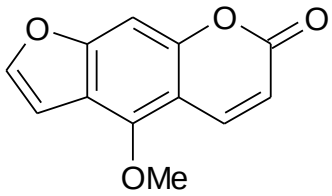
II.2.4. Benzen Halkasına Halkalı Yapıların Kondenzasyonu İle Meydana Gelen Kumarinler

Bu tip kumarinler furanokumarinler, piranokumarinler, benzokumarinler olarak 3 başlık altında incelenebilmektedir.

a) Furanokumarinler

Bu bileşikler kumarinin benzen halkasına beş üyeli furan halkasının kondense olmasıyla oluşmaktadırlar.



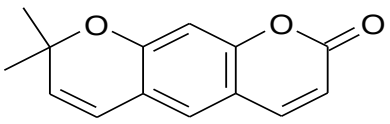


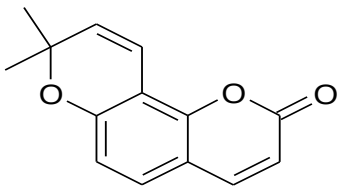
Pisoralen Bergapten

Şekil II.14 Furanokumarinler

b)Piranokumarinler

Kumarinin benzen halkasına bir piron halkasının kondanse olmasıyla pirano kumarinler meydana gelmektedirler.



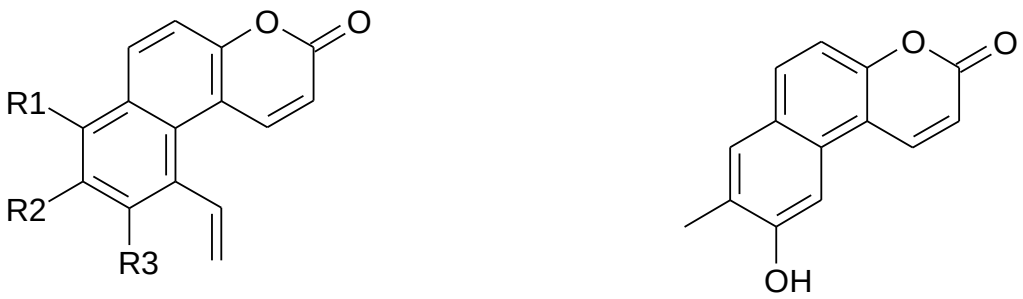


Ksantiletin Seselin

Şekil II.15 Piranokumarinler

c) Benzokumarinler

Juncus acutus dan etilasetat ile ekstrakte edilen bazı benzokumarinlerin aktiviteleri yeşil alg üzerinde değerlendirilmiştir **[2].**



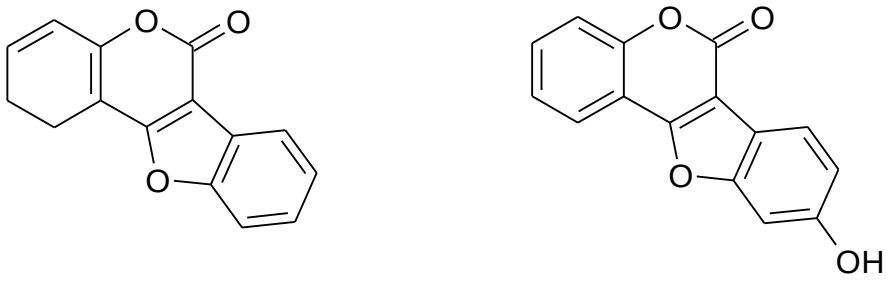
Şekil II.16 *Juntus acutus* Rizomlarından İzole Edilen Bazı Benzokumarinler

II.2.5. Piron Halkasına Halkalı Yapıların Kondenzasyonu İle Meydana Gelen Kumarinler

Kumarinin piron halkasının 3. ve 4. pozisyonundaki karbon atomlarına halkalı yapıların kondensasyonu sonucu meydana gelen kumarin türevleridir.

a) Piron Halkasına Beş Üyeli Halkaların Kondenzasyonu İle Meydana Gelen Kumarinler

Alfafa ve *ladino* yoncasında kumestanlar doğal olarak bulunan kumestanlar ve östrojenik aktiviteye sahip kumestrol **[3]** bu grup kumarinlere örnek olarak verilebilirler.

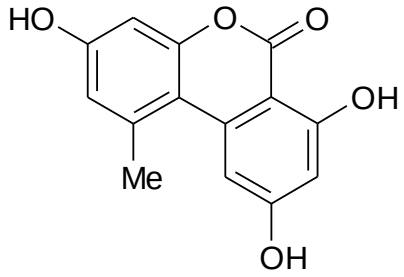


Kumestan Kumestrol

Şekil II.17 Piron Halkasına Beş Üyeli Halkaların Kondensasyonu İle Meydana Gelen Kumarinler

b) Piron Halkasına Altı Üyeli Halkaların Kondenzasyonu İle Meydana Gelen Kumarinler

Bu grup kumarinlere *aeterniyol* örnek olarak verilebilir.

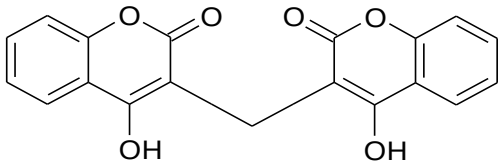


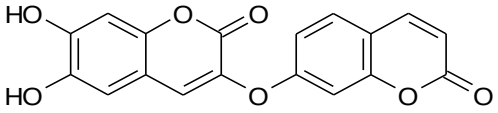
Aeterniyol

Şekil II.18 Piron Halkasına Altı Üyeli Halkaların Kondensasyonu İle Meydana Gelen Kumarinler

II.2.6. Dimer Kumarinler

İki kumarinin piron halkalarının 3. pozisyonlarındaki C'ların atomlarla birleşmesiyle farklı yapılarda kumarin türevleri meydana gelmektedir.



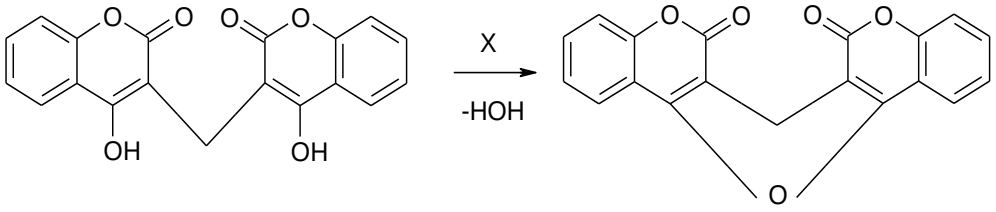


Bishidroksikumarin (*Dikumaro*l) Demetildafnoretin

Şekil II.19 Dimerkumarinler

II.2.7. Epoksikumarinler

Bishidroksikumarinler, uygun dehidrasyon ajanlarından biri (X:$KHSO_4$, $P+I_2$/ Ac_2O, $(C_6H_5O)_2$ -POCl /piridin(kuru)) kullanılarak epoksikumarinlere dönüştürülebilirler **[4].**

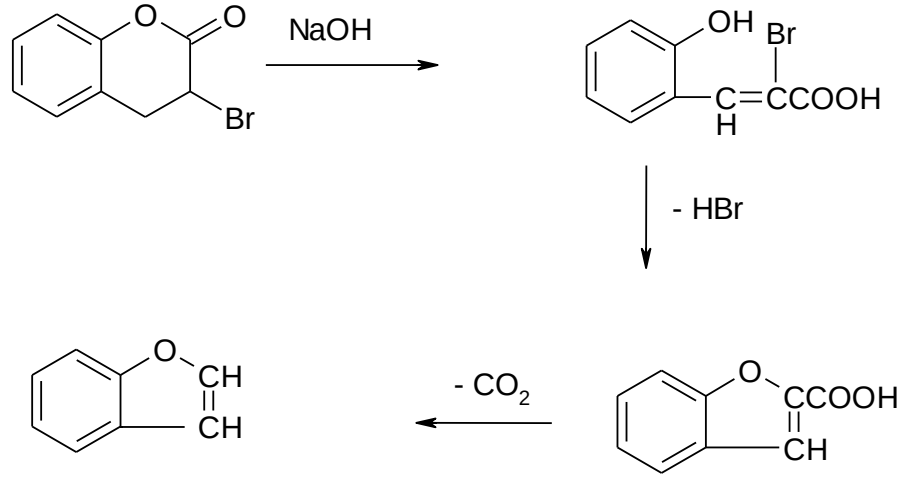


Bishidroksikumarin(*Dikumarol*) Epoksikumarin(3,3'-Metilen-4,4'-epoksikumarin)

Şekil II.20 Epoksikumarin Sentezi

II.3. SENTETİK KUMARİNLERİN KULLANIMLARI

Kumaronlar, kumarinlerin degradasyon (piron halkasından elde edilen 5 üyeli halka) ürünleridir. Çeşitli kumaronlar, kumarinlerden bu şekilde elde edilebilirler. Kumaronlar, endüstride kumaron reçineleri elde etmede kullanılmaktadırlar. Eğer furan halkası, uygun bir substitue kumarin veya kromon türevi üzerine yerleştirilirse, furanokumarinler olarak bilinen kumaronokumarinler elde edilebilirler (**Şekil II.21**)



Kumaron

Şekil II.21 Kumaron Sentezi

II.3.1. Doğal kumarinler

Doğal kumarinler, farklı bitki kısımlarında serbest veya türevleri halinde bulunmaktadırlar. Kumarin kaynağı olan bitki, hazırlık aşamasından sonra, bir çözücü ile ekstrakte edilmekte ve ekstrakt çeşitli ayırma (saflaştırma) işlemlerine tabi tutularak doğal kumarinler izole edilmektedir.

II.4. KUMARİNLERİN FİZYOLOJİK ETKİSİ

Kumarinlerin hem insanlar, hem de hayvanlar üzerinde fizyolojik etkisi olduğu bilinmektedir. Kumarinlerin tavşanlar, kurbağalar, solucanlar ve diğer birçok hayvan için narkotik etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Fareler için ise yatıştırıcı ve uyuşturucu etkiye sahiptirler. Kumarinlerin insanlarda ve köpeklerde toksik etkisi ağır basmaktadır. Yaklaşık 5 gramlık doz bir koyunu öldürmek için yeterli bir miktardır.

Kumarinler, insanlar üzerinde çok az toksik etki gösterirler. Kalp üzerinde kesin zarar verici etkiye sahip olduğu söylenememekle birlikte, düz kasları felç eder

ve sempatik sinirlerin reaktivitesini engeller. Mannich, UV-ışını absorplama gücü olan bazı hidroksi kumarinlerin yaygın olarak cilt hastalıklarında ilaç olarak kullanılabileceğini bulmuştur.

II.5. KUMARİNLERİN BİYOLOJİK AKTİVİTELERİ

Kumarinler hoş kokulu olmaları nedeniyle parfüm sanayinde koku verici olarak kullanılmaktadırlar. Aynı zamanda hoş kokularından dolayı hoşa gitmeyen kokuları maskelemek amacıyla da haricen kullanılmaktadırlar **[5].** Gıda sanayinde hoş kokusu nedeniyle bir dönem kullanılmış olsa da hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalarda toksik özelliği bulunduğundan dolayı bu alanda kullanılmasından vazgeçilmiştir.

Tablo II.1: Kumarin ve Kumarin Türevlerinin Biyolojik Aktiviteleri

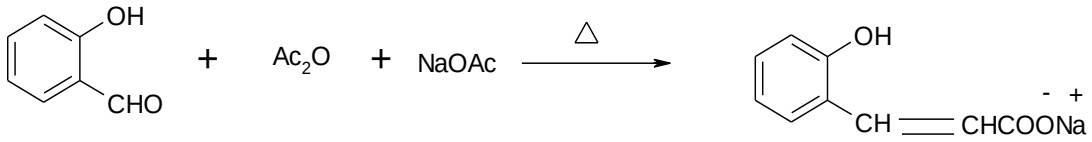
Türevin adı	Gösterdikleri Biyolojik Aktivite
7-Hidroksikumarin(*Herniarin*)	Antienflamatuar etkili
7,8-Dihidroksikumarin(*Dafnetin*)	Romatizmada etkili
7-Hidroksikumarin(*Umbelliferon*)	Antibakteriyel etkili
7-Hidroksi-6-metoksikumarin(*Skopoletin*)	Spazmalitik etkili
6,7-Hidroksikumarin*(Eskuletin*)	P vitamini aktivitesi
7,8-Dihidroksi-6-metoksikumarin(*Fraksetin*)	Diüretik etkili
Furanokumarinler	Vitiligoda C derideki pigment yetersizliği
3-Fenilkumarin	Östrojenik etkili

II.6. KUMARİN TÜREVLERİNİN SENTEZLERİ

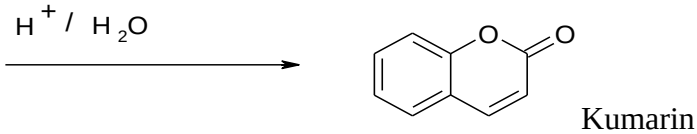
Kumarin bileşikleri; Doğal bitki hücrelerinde sentezlenen hidroksi ve metoksi-kumarinler ile bunların glikozitleri, furanokumarinler ve piranokumarinlerdir. Bu bileşikler laboratuvar koşullarında da farklı metotlarla sentezlenebilmektedirler.

II.6.1. Perkin Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi

W.H.Perkin, salisilaldehiti, asetik anhidrit ve kuru sodyum asetat ile ısıtarak ilk kumarin sentezini gerçekleştirmiştir. Bu reaksiyonda önce 2-hidroksisinnamik asit ara ürününün oluştuğu, sonra bu ürünün kumarine laktonize edildiği düşünülmektedir.



Salisilaldehit

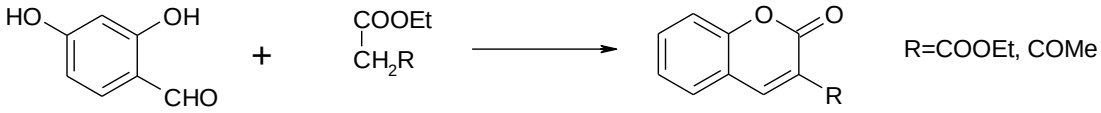


Kumarin

Şekil II.22 Perkin Reaksiyonu İle Kumarin Sentezi

II.6.2. Knoevenagel Kumarin Sentezi

o-hidroksibenzaldehit ve türevlerinin, etilasetoasetat gibi, reaktif metilen grubu bulunduran bileşiklerle, piridin veya piperidin gibi organik bazların varlığında alkol çözeltisinde ısıtılması ile kumarin bileşikleri sentezlenmektedir.

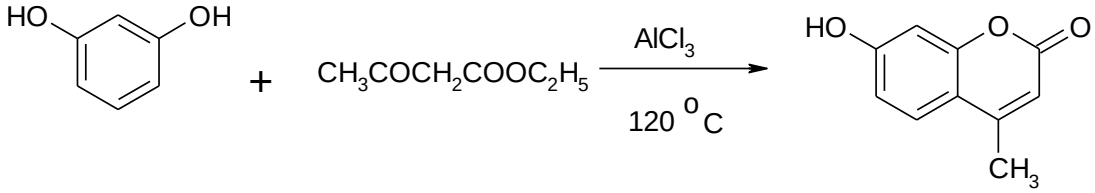


3-Alkilkumarin

Şekil II.23 Knoevenagel Kondenzasyonu İle Kumarin Sentezi

II.6.3. Peachmann-Duisberg Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi

Bu reaksiyonda kumarin türevleri, fenollerin asetoasetik ester gibi 3-ketonik esterle sülfürik asit varlığında 100–120 °C de ısıtılmalarıyla sentezlenmektedir. Bu reaksiyon hem aromatik halkada hem de piron halkasında substitue bulunan kumarinlerin sentezinde kullanılmaktadır. Bazı kumarin sentezlerinde sülfürik asit yerine $AlCl_3$, CF_3COOH, $POCl_3$ gibi asitler de kullanılmaktadır **[6].**



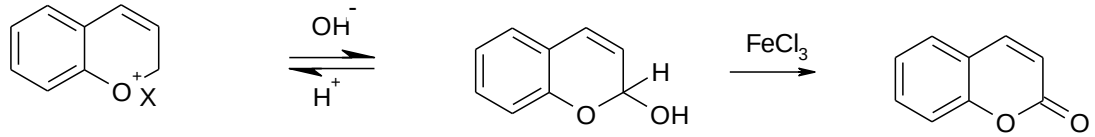
Rezorsinol Etil aseto asetat 7-Hidroksikumarin

Şekil II.24 Pechmann-Duisberg Reaksiyonu İle Kumarin Sentezi

Polihidroksi fenollerden olan rezorsinol, orsinol, pirogallol, floroglusinol bu tür reaksiyona oldukça yatkındırlar. Polihidroksi fenolde bulunan elektron çekici gruplar kondenzasyonu engelleyecek şekilde davranırlar. Bu grupların etkisi reaktiflik sırasına göre; CN> CHO> SO_3> $COCH_3$> NO_2> COOH> $COOCH_3$ şeklindedir. Peachmann reaksiyonunda farklı ester türevleri kullanılarak da kumarin sentezlenebilir. Kullanılan başlıca ester türevleri, metil-, etil-, propil-, butil-, fenil-, allil benzil- ve *p*-metoksifenilasetikasit ester'lerdir **[6].**

II.6.4. Benzopirilyum Tuzlarından Kumarin Sentezi

Benzopirilyum tuzlarının, Lewis asiti varlığında NaOH ile reaksiyonundan kumarinler sentezlenmektedir.

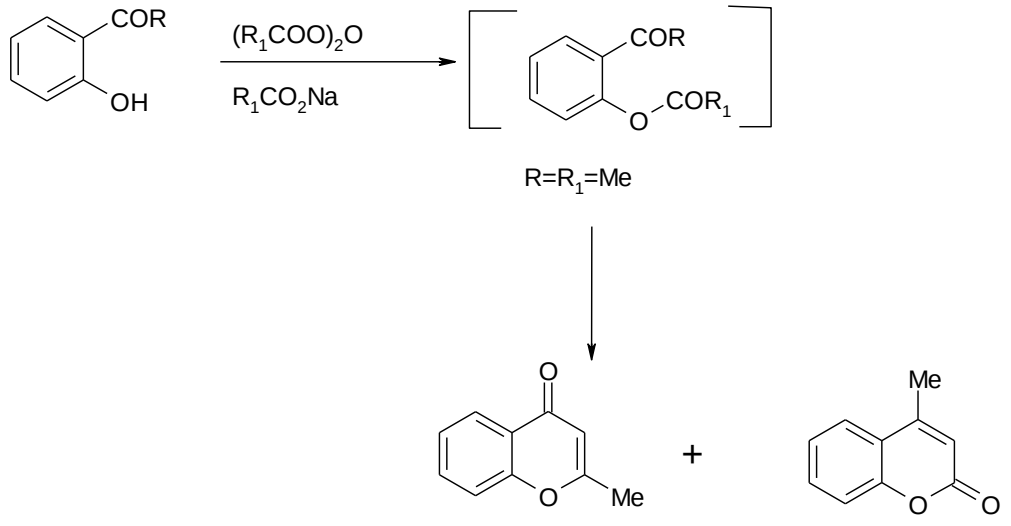


X=Halojenür Kumarin

Şekil II.25 Benzopirilyum Tuzundan Kumarin Sentezi

II.6.5. *o*-Hidroksiarilketondan Kumarin Sentezi

Bu yöntem Allan-Robinson ya da Kostanecki-Robinson reaksiyonu olarak da bilinmektedir. *o*- Hidroksiarilketon sıcakta asitanhidrit ve asidin sodyum tuzu ile reaksiyona girmektedir **[6].**



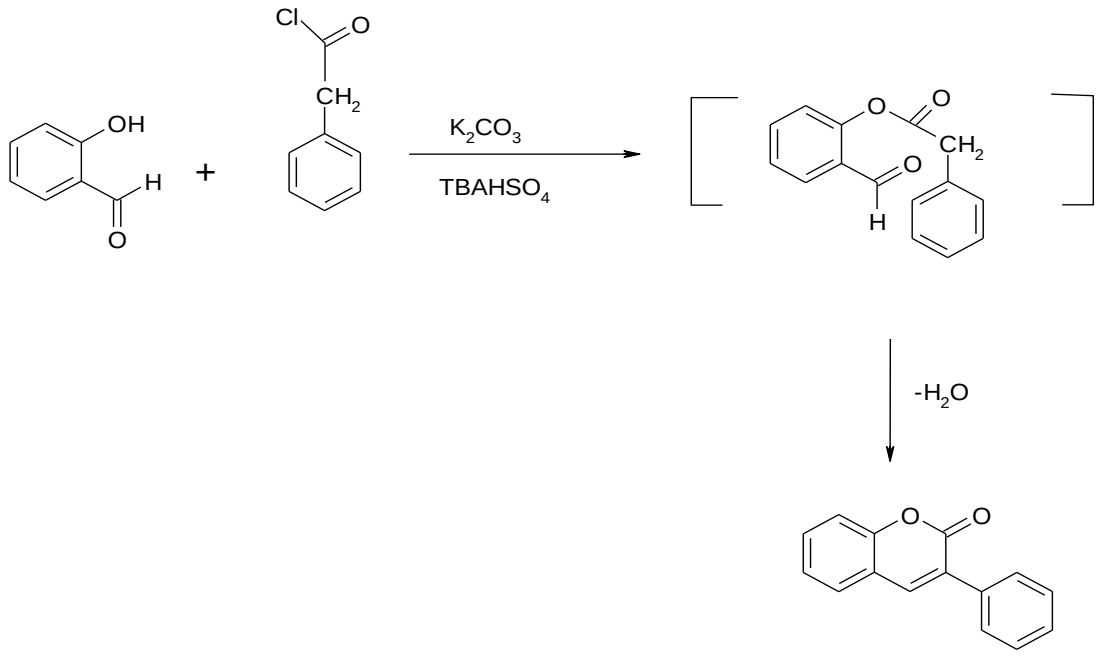
2-metilkromon 4-metilkumarin

Şekil II.26 *o*-Hidroksiarilketon ile Kumarin Sentezi

Sentezlenen bu bileşiklerin IR ve UV spektroskopi tekniği ile benzerlikleri tespit edilmiştir. Komponentlerin ayrımı ise asidik ve bazik iki ayrı sistemle yapılmaktadır. Kromon, HCl ile kristalin yapıda tuz verir ve temel kumarin yapısından ayrılır. Kumarin ise NaOH çözeltisi içinde fenolik asitin alkali tuzunu verir. Bu bileşiğin deasidifikasyon ile kumarin yeniden oluşur **[6].**

II.6.6. 3-Fenil Kumarin Sentezi

3-fenil kumarin sentezinde 2-hidroksibenzaldehit ve fenilasetilklorür, diklorometan veya benzen ile %20'lik K_2CO_3 kullanılarak tetrabutilamonyumhidrojensülfat ($TBAHSO_4$) varlığında reaksiyona sokulmaktadır **[7].**

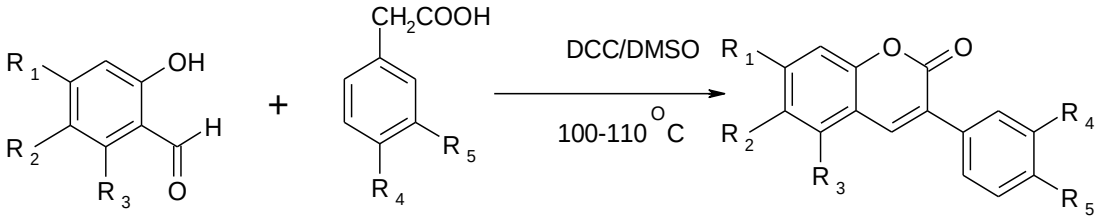


3-Fenilkumarin

Şekil II.27 3-Fenil Kumarin Sentezi

II.6.7. DCC/DMSO Kullanılarak 3-Fenilkumarin Türevlerinin Sentezi

2-Hidroksibenzaldehit, fenilasetikasit veya bu asitin metoksi türevleri ile, DMSO içinde, DCC (disiklohekzilkarboimid) varlığında, 100–110 ºC de 24–28 saat süre içerisinde, 3-fenil kumarinler elde edilmektedirler. 2-Hidroksiasetofenonlar, fenilasetikasit veya bu asitin metoksi türevleri ile DMSO ve DCC varlığında 48 saat 100–110°C' de reaksiyona girmesinden 4-metil–3-fenilkumarinler elde edilmektedirler **[8].**



3-Fenilkumarin türevleri

a : R_1,R_2,R_3,R_4,R_5 =H

b : R_1,R_2,R_3,R_5 =H, $R_4=OCH_3$

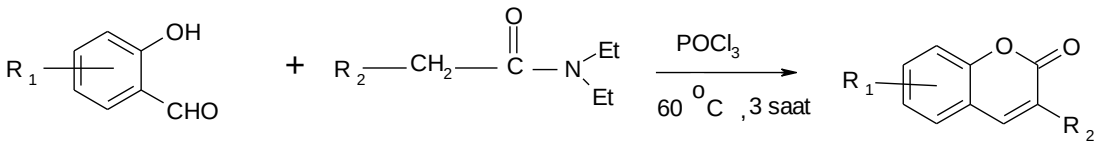
c : $R_1=OCH_3,R_2,R_3,R_4,R_5$=H

d : $R_1,R_4=OCH_3$, R_2,R_3,R_5=H

Şekil II.28 3-Fenilkumarin ve Türevlerinin DCC/DMSO Kullanılarak Sentezi

II.6.8. N,N-Dietilfenilasetamid ve Türevlerinin Salisilaldehit ile Kondenzasyonundan Kumarin Sentezi

N,N-Dietilasetamid ve türevlerinin, $POCl_3$ ile kompleksleştirilmesi ve salisilaldehit türevleri ile 60 °C'de bir süre ısıtılmasından 3-fenilkumarin ve türevleri sentezlenmektedir **[9].**

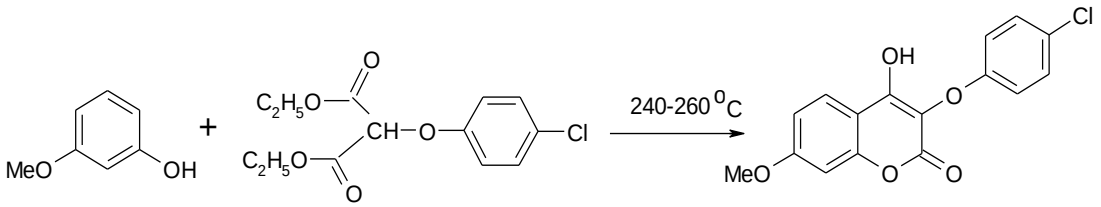


3-Fenilkumarin türevleri

Şekil II.29 3-Fenilkumarin ve Türevlerinin Sentezi

II.6.9. 3-Metoksifenolden Kumarin Sentezi

Dietil-(4-klorofenoksi)malonatın *o*-metilrezorsin ile termal kondenzasyonu sonucu 3-(4-klorofenoksi)-4-hidroksi–7-metoksikumarin sentezlenmektedir **[1].**

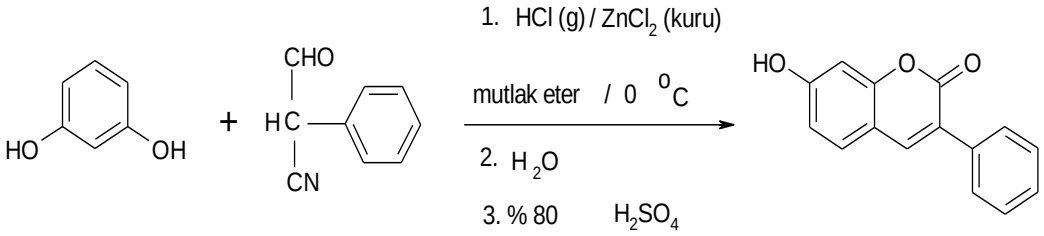


o-metilrezorsin 3-(4-klorofenoksi)-4-hidroksi-7-metoksikumarin

Şekil II.30 3-Metoksifenolden Kumarin Sentezi

II.6.10. Houben Hoesch Kumarin Sentezi

α –Formilfenilasetonitrilin, rezorsinolle hidroklorik asit gazı ve çinko klorür varlığında kondanse edilmesi sonucu, 7-hidroksi–3-fenilkumarin elde edilmektedir **[10].**

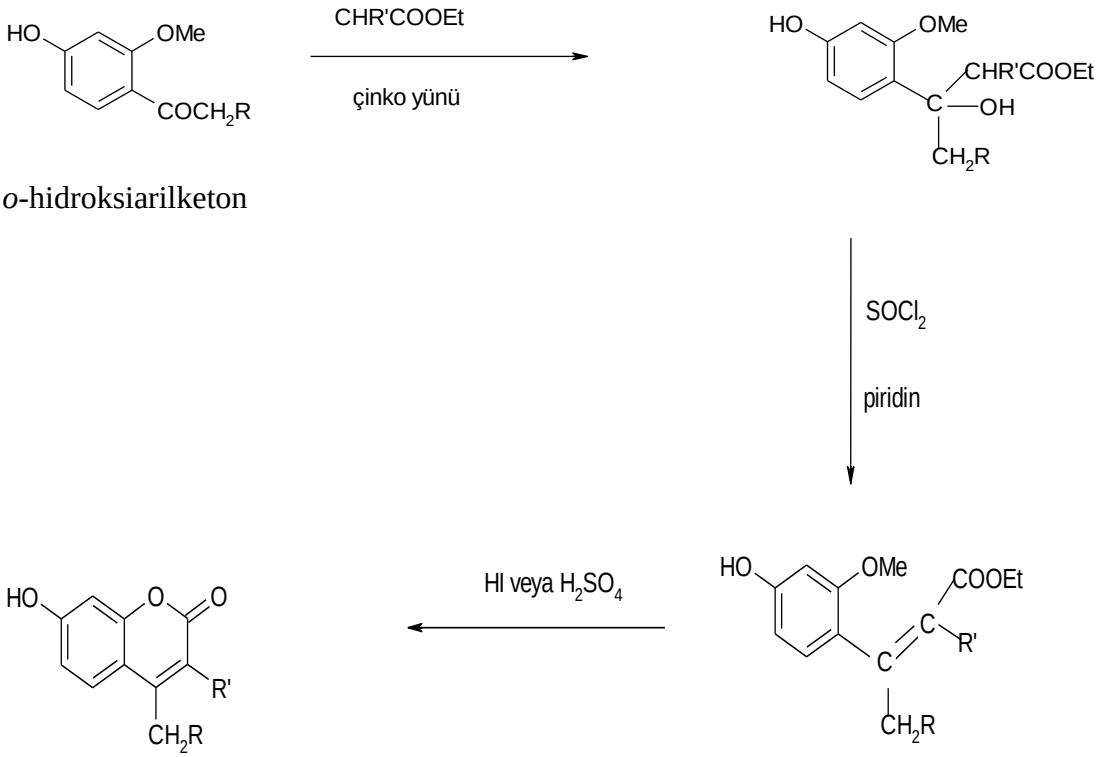


Rezorsinol α-Formilfenilasetonitrol 7-hidroksi–3-fenilkumarin

Şekil II.31 7-hidroksi–3-fenilkumarin Sentezi

II.6.11. Reformatsky Kumarin Sentezi

3,4-Dialkilsübstitüeli kumarinlerin sentezlenmesi için de uygun bir metod geliştirilmiştir. Reformatsky reaksiyon şartları altında, *o*-hidroksiaril ketonlar, 3,4-dialkil substitueli kumarin türevlerini vermektedirler **[10].**



o-hidroksiarilketon

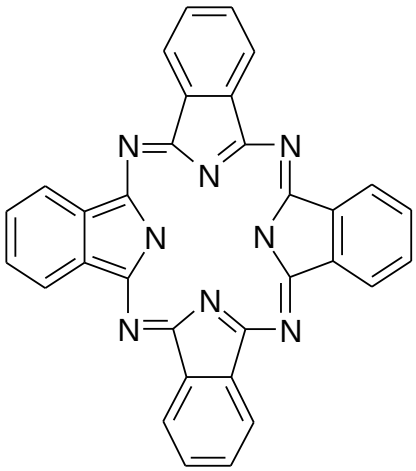
(R=R'=H veya alkil)

3,4-Dialkil sübstitüe kumarin

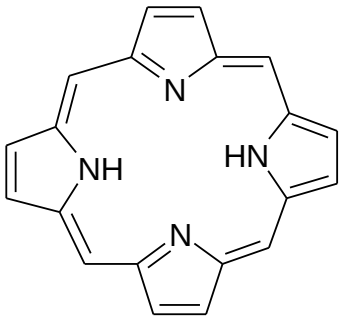
Şekil II.32 3,4-Dialkil Sübstitüe Kumarin Sentezi

II.7. FTALOSİYANİNLERİN KEŞFİ VE YAPISI

Koordinasyon bileşiklerinin geniş bir ailesini oluşturan ve porfirinler gibi tetrapirol türevi olan ftalosiyaninler, ilk kez 1907 yılında Londra 'da bulunan South Metropolitan Gas Company'de çalışan A. Braun ve J. Tcherniac tarafından tesadüfen sentezlenmiştir **[11].** Ardından 1927 yılında Fribourg Üniversitesi'nde Diesbach ve von der Weid, *o*-dibromobenzen ile bakır siyanürün reaksiyonu sırasında mavi renkli bakır ftalosiyanini elde etmişler ancak yapısını aydınlatamamışlardır **[12].** Ftalosiyanin eldesi ile ilgili bir diğer çalışmada, 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketinde, emaye kaplı bir reaktörde ftalik anhidrit ve amonyaktan, ftalimid sentezi sırasında gerçekleşmiş ve safsızlık olarak nitelendirilen maddenin reaktörün hasarlı bölümlerinden açığa çıkmış olan demir metali ile oluşan bir kompleks olduğu Dunsworth ve Drescher tarafından kanıtlanmıştır **[13].** Tamamıyla rastlantılar sonucu ortaya çıkan bu maddeye daha sonra ''ftalosiyanin '' adı verilmiştir ve gerçek yapısı 1929 yılında Linstead'ın incelemeleri ve daha sonra Robertson'un X-ışını çalışmalarının sonucunda kesinlik kazanmıştır **[14-17].**



Şekil II.33 Ftalosiyanin Molekülünün Yapısı



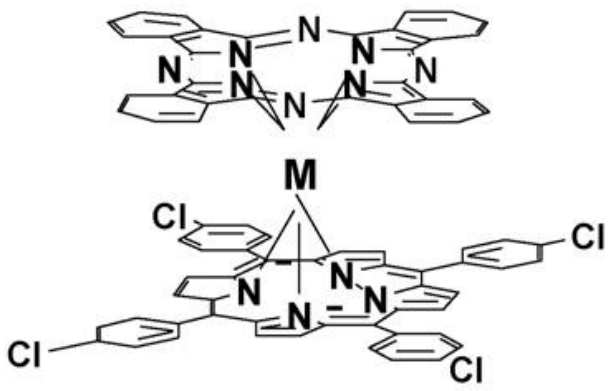
Şekil II.34 Porfirin yapısı

Ftalosiyaninler 4 izoindolin biriminin 1,3-konumlarından azo köprüleriyle bağlanması sonucu oluşan 18 π-elektronlu düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadır. Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlere benzer olmalarına rağmen, hemoglobin, klorofil A, ve vitamin B_{12} gibi doğal olarak bulunmazlar, tamamen sentetik ürünlerdir. Ftalosiyaninlerin porfirin yapısından farkı; 4 benzo birimi ve mezo konumunda bulunan 4 azot atomudur. Ftalosiyaninler tetrabenzotetraazaporfirinler olarakda adlandırılmaktadırlar.

Düzlemsel aromatik 18π-elektronuna sahip ftalosiyaninler, elektronca zengin olmaları nedeniyle UV-vis bölgede şiddetli absorpsiyon bandları verirler **[18].** $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan bu bantlar 500-720 nm aralığında Q, 320-420 nm aralığında B veya Soret ile 330-230 nm aralığında ise N ve L bantları şeklindedir **[19-21] .** Ftalosiyanin ligandı, metallerin hemen hepsini koordine edebilmekte ve genellikle dört koordinasyonlu karedüzlem kompleksler oluşturmaktadır **[22].** Ancak

daha yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metallerle karepiramit ya da oktahedral kompleksler de oluşturabilmektedir. Bu durumda merkez metal atomu, klor, su, ya da piridin gibi bir veya iki eksenel ligandı koordine edebilmektedir. Aksiyal pozisyonlardaki sübstitüsyon çözünürlüğü arttırmakta ve moleküller arası etkileşimleri azaltmaktadır, bu da molekülleri optik özellikleri bakımından ilginç kılmaktadır. Ftalosiyaninler için karakteristik olan Q bandı bölgesi molekülünün metalli veya metalsiz olduğu hakkında bilgi vermektedir. Çünkü metalli ftalosiyaninler bu bölgede şiddetli tek bir pik verirken metalsiz ftalosiyaninler aynı bölgede eşit çift bant vermektedirler.

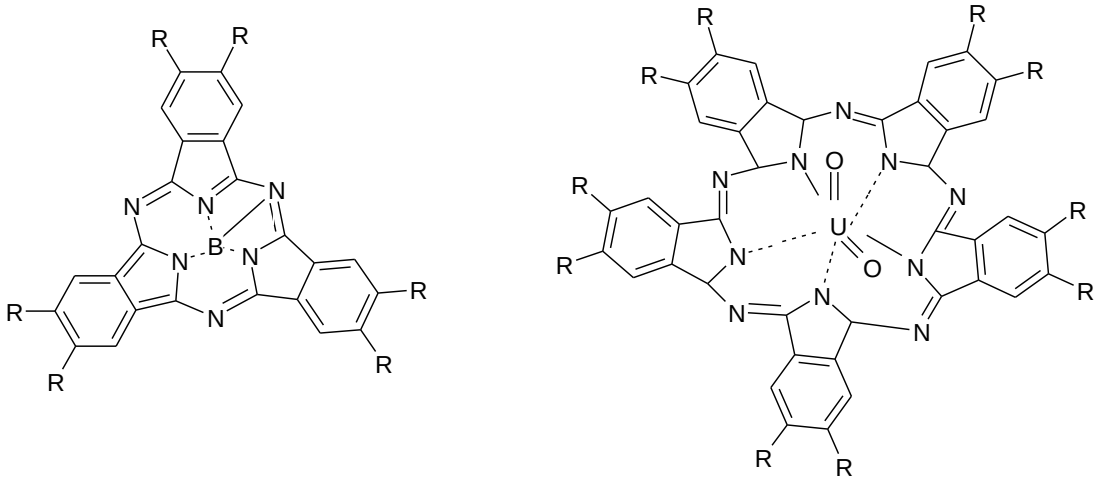
Ftalosiyanin ligandı, klasik metalli türevlerinin yanında nadir toprak elementleri ile sandviç türü (double-decker veya triple-decker) komplekslerde oluşturulabilmektedir. Bu tür sandviç türü komplekslerde (bisftalosiyanin,$LnPc_2$) bir lantanit iyonu, iki ftalosiyanin halkası ile koordinasyona girmektedir.(**Şekil II.35**)



Şekil II.35 Sandviç Ftalosiyanin

Ayrıca ftalosiyaninler birbirine kovalent bağlarla bağlı ağ tipi polimerik yapılar oluşturabildikleri gibi yan substituelerin birbirine bağlı olduğu zincir şeklinde polimer yapılarda oluşturabilmektedirler.

Sıra dışı ftalosiyanin türevlerine örnek olarak, merkezde bor atomunun bulunduğu üç izoindolin ünitesinden oluşmuş subftalosiyaninler (SubPc) veya merkezde uranyumun bulunduğu beş izoindol biriminden oluşan süperftalosiyaninler (SüperPc) verilebilir. (**Şekil II.36**).

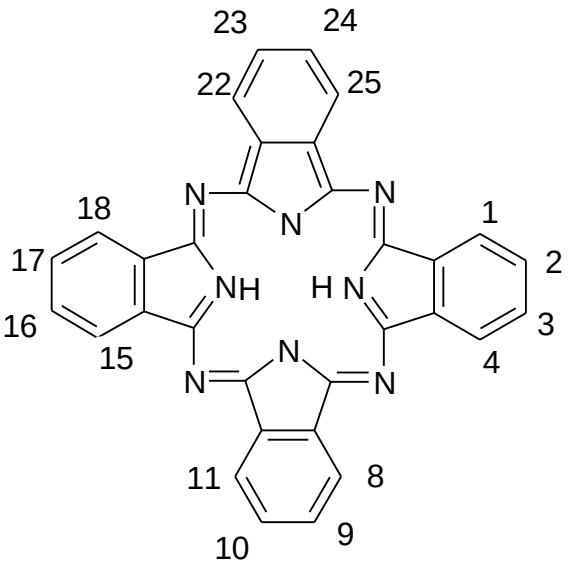


Şekil II.36 Subftalosiyanin ve Süperftalosiyanin

II.7.1. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Makrosiklik sübstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun pozisyon vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları periferal ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları periferal olmayan (np) pozisyonlardır. *t*-kısaltması periferal olarak tetra-sübstitüe bir ftalosiyanini ifade eder. Örneğin metalsiz tetra-tersiyer-butil ftalosiyanin, H_2Pc-*t*-tb olarak kısaltılır. Makrosikliğe bağlanmış olan substitueler ftalosiyanin kısaltma formundan sonra yer alırlar. Buna karşıt olarak, periferal ve periferal olmayan substitueleri taşıyan okta(o)-sübstitüe ftalosiyaninler oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla o_p ve o_{np} kısaltmaları kullanılmaktadır.

Örneğin 1,4,8,11,15,18,22,25-oktohekzilftalosiyaninatoNikel(II), NiPc-onp-C_6 olarak kısaltılabilir ve C_6 her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferal olmayan alkil sübstitüentini göstermektedir (örneğin hekzil, C_6H_{13}). Merkez metal atomuna bağlı her aksiyel ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yer almaktadır.



Şekil II.37 Ftalosiyaninin Numaralandırılması

II.7.2. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyaninlerin çoğunda makrosiklik yapı düzlemseldir. Metalli ftalosiyaninler, örneğin Cu, Ni, Pt, vs. düzlemsel yapıdadırlar. Kare düzlem yapıdaki bu şelatların koordinasyon sayısı dörttür. Su veya amonyak gibi ligandların bir veya iki tanesinin ilavesiyle 5 veya 6 koordinasyon sayılı kare piramidal veya oktahedral yapılar oluşur **[23,24].** Düzlemsellikten sapma 0.3 Å'dur. Molekülün simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır.

Ftalosiyaninlerin üretim şekline göre birçok kristal gözlenmiştir. En önemli kristal yapısı α-formu olup termodinamik olarak kararlı olan yapı ise β-formudur. β-formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla oktahedral bir yapıya sahiptir. α-formu ise üst üste istiflenmiş ftalosiyanin molekülüne sahiptir.

Porfirin ve substitue içermeyen kobalt ftalosiyanin (CoPc) **[25]** moleküllerinin röntgen yapı analizlerinde, pirolik α,β-karbon bağının β,β-karbon bağından uzun olduğu tespit edilmiştir. Bu veri, π-elektronlarınca zengin olan ftalosiyanin ligandının rezonans durumları hakkında bilgi vermektedir.

Bu makrosiklik halka 16 atomu ve 18 π-elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik bir yapıdadır. Makro halkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallik sağlanmaktadır.

Ftalosiyaninlerin π-elektronca zengin olmaları nedeniyle UV-Vis bölgede farklı absorpsiyon bandları vermektedirler. Bunlar şu şekilde sıralanırlar:

-Q bandları 720–500 nm

-B veya soret bandları 420-320

-N bandları 330-285 nm

-L bantları 270-230 nm'dir

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q-bandları ftalosiyaninlerin metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi vermektedirler. Metalsiz ftalosiyaninler eşit çift band verirken, metalli ftalosiyaninler tek ve daha şiddetli bir band vermektedirler. Bunun nedeni; metalli ftalosiyaninlerden metalsiz ftalosiyaninlere geçişte simetrinin azalması (D_{4h}' dan D_{2h}'e geçiş) ve LUMO da dejenerasyon olması sonucu metalsiz ftalosiyaninlerde Q-bandında yarılma gözlenmesidir. Metalli ftalosiyaninlerde 650-750 nm'de Q-bandı gözlenmekte olup bu da HOMO→LUMO geçişine karşılık gelmektedir. Q-bandındaki pikler metal iyonu ve çözücülere göre farklılık gösterebilmektedir.

Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Havada 400-500 ^oC' ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900^oC' den önce dekompoze olmazlar **[26]** .

II.7.3. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninlerin eldesinde, aromatik *o*-dikarboksilli asitler ya da asitlerin amid, imid, nitril, türevleri başlangıç maddeleri olarak kullanılmaktadır. Karboksil gruplarının doymamış aromatik gruba direk bağlı olması, karboksil ve siyano gruplarını taşıyan karbon atomlarının arasında çift bağ bulunması gereklidir.

Ftalosiyanin molekülü dört izoindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır.

Metalli ftalosiyaninlerin sentezleri sırasında ortamda bulunan metal iyonu, template etki yaptığından, metalli ftalosiyaninlerin verimi metalsiz ftalosiyaninlere göre daha yüksektir.

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

Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere ikiye ayrılırlar. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünürler. Elektrovalent ftalosiyaninlerin seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyon

sonucunda metal iyonu molekülden ayrılarak metalsiz ftalosiyaninler edilebilir. Lityum ftalosiyanin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin elde edilebilir. Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdırlar. Bunlar vakumda 400-500 ^{o}C sıcaklıkta bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden, nitrik asit dışında anorganik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz.

Ftalosiyaninlerin hepsi nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiklerinde, yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler.

Metalli ftalosiyaninler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak görev yaparlar. Alkanlar, olefinler ve aromatik bileşikler, alkoller, aldehitler, fenoller, aminler, kümenler, polimerler ve şekerler, demir, bakır veya kobalt ftalosiyanin ortamında moleküler oksijen ile yükseltgenebilirler.

II.7.4. Ftalosiyaninlerin Spektral özellikleri

a) UV/Vis Spektroskopisi

Ftalosiyaninler π-elektronca zengin olmaları nedeniyle UV/Vis spektrumda farklı absorpsiyon bandları verirler.

$\pi \rightarrow \pi^{*}$ geçişleri çözücü cinsi, çözücü konsantrasyonu, substituentler, metal iyonunun büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyona göre spektrumda farklılıklar gösterir. $\pi \rightarrow \pi^{*}$ geçişleri olan Q bandları ftalosiyaninlerin metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verir. Metalsiz ftalosiyaninler moleküler simetriden dolayı ikiye yarılmış çift band verirken, metalli ftalosiyaninler tek ve daha şiddetli band verirler **[27].** Bu yüzden metalsiz ve metalli ftalosiyaninler 670-720 nm aralığındaki karakteristik spektrumlarıyla tanınırlar.

Her iki durumda da 670-720 nm arasında Q-bandı olarak adlandırılan şiddetli absorplama vardır. Ayrıca 320-370 nm arasında da B-bandı (yada soret bandı) denilen bir absorpsiyon bandı gözlenir. Bu Q-bandı ftalosiyanin makrohalkasının çevre şartlarına ve substitusyona bağlıdır. 600 nm civarındaki absorpsiyon pikleri Q-bandının titreşim tonlarına aittir. En yüksek dolu

molekül yörüngesinden (HOMO), en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişiyle Q-bandı absorpsiyonu oluşur **[28].** Düzlemsel metalli ftalosiyaninlerin D_{4h} simetrisine göre daha düşük D_{2h} simetrisiyle metalsiz ftalosiyanin LUMO yörüngesi Q_x ve Q_y durumlarını oluşturur ve Q-bandı ikiye yarılır. Metalsiz ftalosiyaninlerin Q-bandının yeri de merkez metal iyonuna bağlı olarak biraz değişebilir.

Birçok periferal substitusyonun Q-bandının konumuna çok az etkisi vardır. Yalnız substituentlerin benzen halkalarıyla π-yörünge sisteminin uzamasına neden olması durumunda Q-bandının dalga boyunu etkileyebilmektedir. Periferal olmayan substitusyonda elektron verici gruplar (amino, alkoksi, fenoksi, feniltiyo) elektronik spektrumda absorpsiyon bantlarının daha uzun dalga boylarına kaymasına neden olmaktadır **[29].**

Konsantrasyonun yeterince düşük olduğu durumlarda ($c<10^{-5}$) sadece monomer yapı söz konusu olmakta ve 600 ile 680 nm civarında görülen iki absorbsiyon bandından ikincisi şiddetlenmektedir. Konsantrasyonun artışı agregasyonu meydana getirdiğinden 600 nm civarındaki bandın şiddeti artmakta, diğeri ise azalmaktadır.

b) NMR Spektrumları

Çözünebilen ftalosiyaninlerin sentezi, NMR ölçümlerinin yapılabilmesini mümkün kılmıştır. Metalsiz ftalosiyaninlerin ^{1}H-NMR spektrumda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18π elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanin çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha kuvvetli alan gözlenmesidir **[30].**

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

Planar ftalosiyaninlerin ^{1}H-NMR spektrumu, agregasyondan dolayı farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonları geniş kayma değerleri gösterirler. Agregasyon, 1,4 pozisyonunda uzun yan zincirler veya aksiyel ligandların ilavesi ile önlenebilir **[31].**

c) IR Spektrumları

Ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumlarında gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir **[32].** Metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmemektedir. En önemli fark ftalosiyaninin iç kısmındaki –NH titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Farklı metalli ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı metalli ftalosiyaninlerin α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır.

II.7.5. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

a) Boya Ve Pigment

İlk ftalosiyanin bileşiği 1907 yılında iki Alman kimyacısı A. Braun ve J.Tcherniac tarafından mavi renkli bilinmeyen bir madde olarak ftalosiyaninden sentezlendikten sonra, 1927 yılında İsviçre de iki araştırmacı çalışmaları sırasında bakır ftalosiyanin, bakırnaftaftalosiyanin ve oktametil bakır ftalosiyanin bileşiklerini sentezlemişlerdir. Ancak renkli maddeler olan ftalosiyaninlerin gerçek keşfi, sadece beyaz renkli ürünün oluşması beklenen reaksiyon balonunda mavi renkli bir maddenin oluşması ile Scottish Dyes şirketi tarafından gerçekleştirilmiştir. Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismi ile bakır ftalosiyanin ilk kez 1953 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfirik asitten yeniden çöktürme ile α-tipi tanecikler üretilerek bakır fatlosiyanin pigmentinin parlaklığı arttırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β-tipi taneciklere dönüşmesini engellemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyaninler kullanılmıştır. Örneğin Direct Blue 86 sülfonik asit grubu taşıyan bakır ftalosiyaninin sodyum tuzu iken, Direct Blue 199 ise amonyum tuzudur. Sülfonik asit grubuna sahip bakır ftalosiyaninlerin amin tuzları ise solvent boyalar olarak adlandırılmaktadırlar. Çünkü bu tür ftalosiyaninler pek çok solventte oldukça yüksek çözünürlüge sahiptirler. Örneğin Solvent Blue 38 ve Solvent Blue 48 bu tür ftalosiyaninlere örnek olarak verilebilir. Phthalogen Dye IBN ise amin grubu taşıyan kobalt ftalosiyanin türevedir.

Suda çözünebilen ftalosiyanin boyaları normalde hem sülfonik hem de sülfonamid grupları içermelerine rağmen, sadece sülfonik asit de içerebilirler. Bunlar kâğıt için direkt boya ve pamuk için reaktif boya olarak kullanılırlar. Ayrıca, tekstilde mürekkep püskürtmeli baskılarda da kullanılırlar. Yazıcı mürekkeplerinde renklendirme için asit boyaları kullanılmasına rağmen, ftalosiyanin pigmentler bu

boyaların yerini almaktadırlar. Mükemmel mavi ve yeşil renklere sahip ftalosiyaninler inkjet, dolmakalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzelerin renklendirilmesinde de kullanılmaktadırlar. Bugün endüstrinin gittikçe artan talebini karşılamak üzere yılda binlerce ton ftalosiyanin mavi ve yeşil boyar madde olarak üretilmektedir. Yakın bir zamanda Kodak tarafından piyasaya sürülen alüminyum ftalosiyanin mürekkep sisteminde cyan renklendirici olarak kullanılmaktadır.

b) Sensör Yapımı

Ftalosiyaninler elektriksel olarak, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında modifiye edilebilmesi nedeniyle sensör uygulamaları nedeniyle sensör uygulamaları için oldukça ilginç malzemelerdir**[33].** Farklı moleküllerin neden olduğu bu değişim değişik metotlarla incelenip kaydedilebilmektedir**[34–37].** İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri degiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyaninler en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabiliyor olması ftalosiyaninlerin en büyük avantajıdır. Özellikle elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ftalosiyaninlerin ısıya ve kimyasallara karşı dayanıklı olmaları, mikroelektronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir–Blodget filmleri oluşturabilmeleri de ayrıca sensör uygulamalarında kullanılmalarını sağlayan diğer özellikleridir **[38–40]**. Merkezdeki metal atomu veya aksiyal pozisyonda bulunan ligandlar, ftalosiyanin molekülünün kimyasal özelliklerini etkileyebilmektedir. Ayrıca pek çok simetrik ve asimetrik ftalosiyanin molekülünün sentezi mümkündür. Değişik özelliklere sahip ftalosiyaninlerin sentezlenebiliyor olması, hassas malzeme için test edilen bileşik sayısının da artmasını sağlamaktadır. Geniş ftalosiyanin ailesi içinde özelliklede double-decker ftalosiyaninler, eşsiz fizikokimyasal özellikleri nedeniyle bu uygulamalar için çok daha uygun bileşiklerdir. Kendi gerçek yarı iletkenlikleri, zengin elektrokimyasal ve elektrokromik davranışları, çevrenin onların fizikokimyasal özelliklerinde meydana getirebileceği en ufak bir değişkenliğin bile kolaylıkla ölçülebilmesini sağlamaktadır.

c) İnce Filmler

İnce filmler yaklaşık 1 μm kalınlığındaki malzeme tabakalarıdır ve genellikle elektronik yarıiletken aletlerde ve optik kaplamalarda kullanılmaktadırlar. Bilgisayar hafızası gibi bazı alanlarda ise özellikle ferromanyetik ince filmler tercih

edilmektedir. İnce film yapımında, vakumda ince film oluşturma, spin kaplama, sol-jel ve Langmuir-Blodget gibi farklı teknikler kullanılabilmektedir.

Kimyasal buhar deposition (CVD), yüksek saflıkta ve performansta katı malzemelerin elde edilmesinde kullanılan bir prosestir. Bu yöntemde subsratlar, istenilen yapıyı oluşturacak şekilde kendisiyle reaksiyona girebilen uçucu yan ürünlerden oluşmaktadır. Oluşan yan ürünler reaksiyon ortamından geçirilen gaz akışıyla uzaklaştırılırlar. CVD yöntemi, atmosfer basıncında, düşük basınçta ve ultra yüksek vakumda yapılabilmektedir.

Koloidal bir süspansiyon olan sol-jeller, katı oluşturabilen jellerdir. Sıvıdan katı yapıya geçişi içeren bu yöntemde, gözenekli jel saf oksit malzemeler ile yüksek sıcaklıkta yakılmakta ve kimyasal olarak saflaştırılmaktadır. Doplama yapılarak jellere farklı özellikler kazandırılabilmektedir. Bu yöntem seramik üretim proseslerinde veya metal oksitlerin ince filmlerinin yapımında kullanılmaktadır. Sol-jel esaslı malzemeler ayrıca optik, elektronik, uzay ve sensör gibi pek çok alanda da kullanılabilmektedir.

Spin kaplama, düz yüzeyler üzerinde ince filmlerin oluşturulduğu bir yöntemdir. Bu teknikte subsratın üzerinde genellikle çözücünün aşırısı bulunmaktadır. Sıvının, merkezkaç kuvvetinin etkisi ile yayılabilmesi için subsrat belirli bir hızda döndürülür. Bu işlem için spinner adı verilen cihazlar kullanılır. Döndürme işlemine film istenilen kalınlığa ulaşıncaya kadar devam edilir. Uygulanan çözücü uçucudur ve spinner ne kadar yüksek hızda döndürülürse filmin kalınlığı da o kadar ince olur. Çözeltinin konsantrasyonu ve çözücü, filmin kalınlığını etkileyen diğer faktörlerdir. Değişik kalınlık ve tanecik boyutuna sahip ftalosiyanin ince filmleri hazırlanabilmektedir. Bu tür ince filmlerin yapısal değişimleri, yüksek çözünürlüğe sahip X-ray difraksiyonu ile incelenebilmektedir. Ftalosiyanin ince filmlerinin yapımında en çok Langmuir-Blodgett (LB) tekniği kullanılmaktadır.

d) Elektrokromik Görüntüleme

Eelektrokromizm, bir elektrik alan uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Elektrokromik malzemeler pencerelerden geçen ışığın ve ısının miktarını kontrol etmek için kullanıldıkları gibi, otomobil endüstrisinde farklı hava koşullarında aynaların renginin otomatik olarak değişiminde de kullanılmaktadırlar.

Elektrokromik özellik gösteren ftalosiyaninler, görüntü panolarında ve akıllı malzemelerin yapımında kullanılmaktadırlar. En çok kullanılan elektrokromik ftalosiyaninler, nadir toprak elementlerin bisftalosiyanin bileşikleridir. $LnPc_2$ genel formülüyle gösterilen nötral yeşil renkli üründen, $LnHPc_2$ formülü ile gösterilen mavi renkli diğer bir ürüne geçilebilir. Bisftalosiyaninin indirgenme ürünü olan [Pc^{2-} $LnPc^{1-}$], oldukça ilginç spektral, elektrokromik, elektrokimyasal ve manyetik özellikler göstermektedir. Bu özellikler, molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanin halkasının π-elektron sistemleri arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Bir $LnPc_2$ molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde gösterilebilir **[41].**

$$LuPc^{2-} \leftrightarrow LuPc_2 \leftrightarrow LuPc_2^{+}$$

$$(Pc^{2-}Ln^{3+}Pc^{2-})^{-} \leftrightarrow (Pc^{2-}Ln^{3+}Pc^{-})^{0} \leftrightarrow (Pc^{-}Ln^{3+}Pc^{-})^{+}$$

Mavi Yeşil Turuncu

e) Sıvı Kristal

1888 Yılında Avusturyalı bir botanist olan Friendrich Reinitzer, kolesteril benzoat isimli bir madde üzerinde çalışırken maddenin iki farklı erime noktasına sahip olduğunu tespit etmiştir. Katı haldeki madde sıcaklık artıkça önce opak renkli bir sıvıya, sıcaklık daha da arttıkça opak renkli sıvının berrak bir hale dönüştüğünü keşfetmiştir. Bilim adamı bu opak renkli faza sıvı kristal faz adını vermiştir. Ancak uzun yıllar bu konu ile ilgili bir çalışma yapılmamıştır. Keşfinden 80 yıl sonra 1960'lı yılların ortalarında bilim adamları, elektriksel bir yük uygulaması altında sıvı kristalin, içerisinden geçirilmekte olan ışığın özelliklerini değiştirdiğini tespit etmişlerdir. Bu keşif sıvı kristal malzemenin görüntü oluşturma denemelerinde kullanılmasına neden olmuştur. Bu maddeler aynı anda katının ve sıvının fizikokimyasal özelliklerini de gösterebilmektedirler. Ancak onları sıradan sıvılardan farklı kılan özellik moleküllerinin yapısıdır. Sıvı kristallerin molekülleri uzun ve incedir. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler, dijital ürünlerde, havacılık sanayinde, bilgisayar ekranları üretiminde, otomotiv sektöründe, kalite kontrol cihazlarının ekranlarında ve daha pek çok sektörde kullanılmaktadırlar.

Ftalosiyaninler çeşitli özellikleri sebebiyle değişik bilimsel ve teknolojik dalların ilgisini çekmektedirler. Ftalosiyaninlerin periferal pozisyonlarına alkil, alkoksi, oligo yan zincirleri, hatta taç eterler bağlanarak bu bileşiklere termotropik sıvı kristal özellik kazandırılabilmektedir. Sıvı kristal ftalosiyaninlere olan ilginin nedeni bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarıdır. Ftalosiyaninlerin metal kompleksleri, diskotik metallomezojenler arasında en fazla çalışılmış konulardan birisidir. Tetrakarboksilik asit sübstitüe ftalosiyaninin sodyum tuzunun liyotropik mezomorfizm özelliği 1979 yılında rapor edilmiş olmasına rağmen, bu sınıfın ilk termotropik bileşiği 1982 yılında J.Simon tarafından sentezlenmiştir. **[42]**

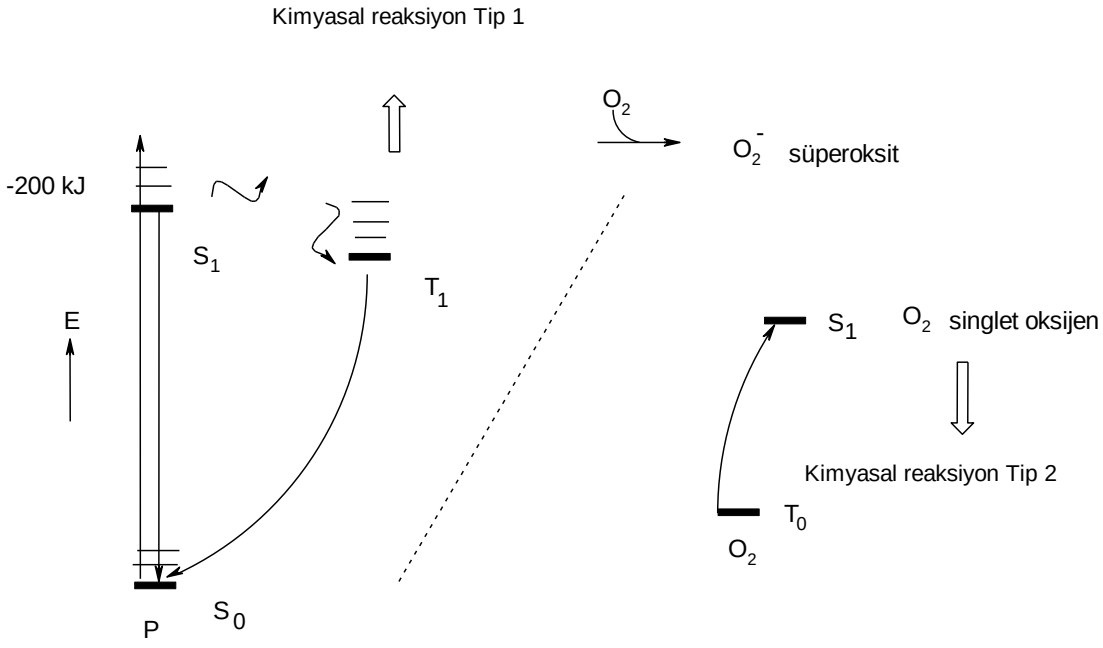
f) Fotodinamik Terapi

Işığın, tek başına veya kimyasal bir madde ile birlikte olan faydalı ve terapik etkisi, insanoğlu tarafından uzun yıllardır bilinmektedir. Örneğin solaryum, eski Yunan ve Roma yerli mimarisinin bir örneğidir. Hindistan da ise furokomarin adlı kimyasal maddeyi içeren bitkiler, güneş ışığı altında vitiligo denilen bir cilt hastalığının tedavisinde kullanılmaktaydı **[43].** Finsen'in fototerapi ile ilgili çalışmaları, ışığın modern tıpta da kullanılabileceğinin bir kanıtı olmuştur **[44]** . Fotodinamik etki ilk olarak Raab tarafından 1900 yılında keşfedilmiştir. 1913 yılında Meyer Betz, fotodinamik etkiyi insan vücudunda gözleyebilmek için kendine 200 mg hematoporfirin enjekte edip güneş ışığına çıktığında yüzünde ve ellerinde birtakım zararların oluştuğunu gözlemiştir. Auler ve Banzer 1942 yılında, porfirin verilmiş denek hayvanını UV ışık altında incelenmişdir. Daha sonraki yıllarda Diamond ve grubu hassaslaştırılmış tümörlere görünür ışık ile zarar verilebileceği tespit ederken, 1976 yılında ilk klinik uygulamalara başlanmıştır. 1993 yılından beri fotofirin Kanada, Amerika, Japonya ve bazı Avrupa ülkelerinde, çeşitli kanser türlerinin tedavisi için kullanılmaktadır. Günümüzde daha etkili fotohissedicilerin keşfi için çalışmalar devam etmektedir.

Tıp alanında bir devrim niteliğinde olan fotodinamik terapi (PDT), kanserin cerrahi müdahaleye gerek kalmadan, minimum zarar ile yapılabileceği alternatif bir tedavi yoludur. PDT' nin temelinde, belirli bir dalga boyundaki ışık ile aktif hale gelen bir fotohissedici bulunmaktadır. Kullanılacak olan ilaç (fotohissedici) kolay sentezlenebilmesi, sadece ışığın varlığında toksik etki göstermeli, kısa bir süre içinde normal hücrelerle kıyaslandığında hastalıklı hücrelere daha fazla seçicilik göstermeli

ve sağlıklı hücrelerden çok kısa bir sürede temizlenebilmelidir. Tercih edilen ilaç yüksek fotodinamik etkiye ve fotostabiliteye sahip olmalıdır. Ftalosiyanin bileşikleri bu uygulamalar için ümit verici malzemelerdir. Kloroamonyum ftalosiyanin sülfonik asit türevleri ve çinko ftalosiyanin detaylı bir şekilde incelenmektedir. Sülfonik asit türevi optimum değerler göstermektedir. Çinko ftalosiyanin için disülfonik asit en etkilidir. Birçok durumda, bu malzemeler porfirinlerden daha seçici ve daha duyarlıdır. Ftalosiyaninlerin fotodinamik kanser terapisinde ışığa duyarlı materyal özelliği göstermeleri, çoğunlukla merkezdeki metal atomuna bağlıdır. Al ve Zn gibi diamagnetik metalleri içeren ftalosiyaninler, fotobiyolojik olarak aktif iken, Fe, Co, Cu veya Ni gibi paramagnetik metalleri içerenler aktivite göstermemişlerdir.

PDT diğer cerrahi, radyoterapi ve kemoterapi yöntemlerinden daha avantajlıdır çünkü ışıkla tedaviyi içeren bu yöntemde yan etkiler yoktur. Ancak porfirin ve ftalosiyaninlerin absorpladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olması bazı sınırlamalar getirmektedir. Fototerapi uygulanan hastanın kendini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir. Vücuda verilen fotohissedici maddenin vücutta yayılmasını önlemek için izotiyosiyanat gruplar bulunduran yeni fotohissedici antikorlar adreslenmelidir. Fotohissedici takılı antikor vücuda verildiğinde, bütün vücuda ya da bölgeye yayılmadan tümör hücrelerinde toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında oluşan singlet oksijen kanserli hücreleri yok etmektedir. Böylece, hasta güneş ışığı almış bile olsa diğer hücrelerde bir hasar olmaz. Dokunun yıkımı için Tip 1 ve Tip 2 olmak üzere iki oksidatif mekanizma bulunmaktadır **[45].** Bunlardan Tip 1' de fotohissedici, biomolekülle (veya oksijen) etkileşime girmekte ve hidrojen atomu (veya elektron) radikaller oluşturmak için transfer olmaktadır. Tip 2' de ise fotohissedicinin triplet uyarılmış halinden dioksijen molekülünün triplet ($^3\sum_g$) temel haline enerji transferi sonucunda singlet oksijen ($^1\Delta_g$) üretilmektedir.



Şekil II.38 Tip 1 ve Tip 2 Mekanizmaları İçin Modifiye Jablonski Diyagramı (P=porfirin)

PDT' de genellikle porfirin türü malzemeler kullanılmaktadır. Bu tür bileşikler aromatik kararlılıkları, singlet oksijen kuantum verimlerinin yüksek olması ve kırmızı bölgede absorpsiyon yapabilmeleri nedeniyle avantajlıdırlar. Hematoporfirin (HpD) ve onun daha saf versiyonları olan fotofirin, fotosan ve fotohem gibi birinci jenerasyon olarak adlandırılan bileşikler, PDT' de kullanılan ilk maddelerdir. Bu tür birinci jenerasyon fotohissedicilerin üç dezavantajı vardır. Seçiciliklerin düşük olması, kırmızı bölgede zayıf absorpsiyon yapmaları (dolayısıyla derinlerde bulunan tümörlerin iyileştirilmesi daha zordur) ve fotohissedicilerin kompleks karışımları halinde bulunmaktadır.

Sentezlenmekte olan yeni hissedicilerin pek çoğu, porfirin türü bileşikler, ftalosiyaninler, teksapirinler ve porfisinlerden oluşmaktadır. Bu grupta yer alan bileşiklerde ikinci jenerasyon fotohissedicilerdir. Ftalosiyaninlerin, çözelti içindeki agregasyon eğilimleri onların fotohissedici kabiliyetlerini azaltmaktadır. Bu sorunu çözebilmek için silikon, germanyum veya kalay ftalosiyaninlere aksiyal pozisyonlarından belirli ligandlar bağlanmakta veya periferal pozisyonlarından hacimli substitueler eklenmektedir. Çinko ve alüminyum gibi diamanyetik metaller PDT' de daha fazla tercih edilmektedir. Fotohissedici olarak kullanılacak olan bileşiklerin vücutta daha kolay taşınabilmesi için hem suda hem de yağda

çözünebilmesi gerekir. Son yıllarda bu amaca yönelik olarak asimetrik sübstitüe ftalosiyaninler sentezlenmektedir.

g) Katalizör

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizlerler. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanin katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyanin katı fazda olduğu heterojen işlemler, katalizörün geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır.

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Pahalı platin metal elektrotları yerine metalli ftalosiyanin ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır **[46].**

Ftalosiyanin bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizlerler. Uygun seçilmiş metallerle ftalosiyanin oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artmaktadır. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında, kristal demir ya da kobalt ftalosiyaninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılırlar. Bu işlem Merox Yöntemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanin bağlanır ve silika jelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. FePc ve CoPc' nin hidrojen sülfür elimine etmesi ile ilgili yetenekleri, evde kullanılan deodorantların yapımı için yol gösterici olmuştur. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir **[46]**

Kobalt ftalosiyaninli elektrotlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbon monoksite daha sonra da karbonmonoksitin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, kalay ftalosiyanin ile kükürtdioksidin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-t-SO_3H kullanılarak giderilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır **[46].**

h) Optik Veri Depolama

Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolaması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu

alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diyotlar lazerlerinde kullanmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır **[47].** Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyaninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce bir film haline getirilen ftalosiyanin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir.

ı) Elektrofotografi

Elektrofotografi, ışığı ve elektriği bir kopya üretmek için kullanan önemli bir teknolojidir. Ftalosiyaninler hem fotokondaktörde kopya oluşum prosesi, hem de substrat görünen kopya üretiminde görev yapan oldukça önemli kimyasal maddelerdir.

Amorf selenyum metali elektrofotografik baskı işlemlerinde fotoiletken olarak kullanılmaktaydı. Üretim zorluklarından ve yüksek toksikliğinden dolayı yerini organik fotoiletken malzemelere bıraktı. Bunu takip eden on yıl içinde titanil(oksotitanyum) ftalosiyaninler pazarda en önemli yeri elde ettiler. Bunlar arasında y-formu en duyarlısı olarak belirtilmiştir. Bir süre önce galyum ftalosiyanin ve alüminyum μ-okso dimer gibi yani fotoiletken ftalosiyaninler piyasaya sunulmuştur.

Galyum ftalosiyaninin dimeri 820 nm' nin altında titanil ftalosiyaninin y-formundan biraz daha az duyarlıdır. Fakat 850 nm civarında oldukça iyi duyarlılığa sahiptir.

Alüminyum ftalosiyaninin dimeri 600–650 nm arasında foto duyarlıdır ve kısa dalga boylarında oldukça avantajlıdır ve görüntülemenin çözünürlüğünü geliştirmektedir.

i) Fotovoltaik Hücre Yapımı

Yüksek konsantrasyondaki camsı katı film içerisinde rastgele yönelmiş ftalosiyanin moleküllerinin serbest dağılma özelliklerinin incelenmesi, optik çalışmaların odak noktasını oluşturmaktadır. Bir ftalosiyanin ile inorganik ya da moleküler yarı iletkenin birleşmesi ile oluşmuş karma maddelerin oluşum ve

özelliklerini anlamak, fotovoltaik aletlerin dizaynı için oldukça önemlidir. Özellikle ardışık çok tabakalı yapılar ileriki çalışmalar için caziptir.

j) Moleküler Yarı İletken

Bir ftalosiyanin makro halkasının, komşu atomların geniş π-sistemi içinde birbirleriyle etkileşim içinde oldukları ve böylelikle daha küçük boyutlu olabildikleri kümeler yapma eğilimi vardır. Normalde saf haldeki ftalosiyaninlerin temel olarak 2 eV 'luk band aralığı vardır. Yani yalıtkandırlar. İstenen π-π etkileşimi (iyi iletkenlik) için gerekli kümeleşmeye sahip olmaları, kimyasal veya elektrokimyasal yollarla iletkenlik veya Valens bandına fazladan elektron veya boşluk ekleyerek yapılır.

Moleküller yarı iletkenler, elektronik aletlerin imalatında gittikçe önem kazanmaktadırlar. Elektron transferinde heksadekafluorobakırftalosiyanin gibi metal kompleks pigmentler potansiyel olarak gösterilmektedir.

k) Optik Uygulamaları

Optiğin bir dalı olan non-lineer optik, ışığın nonlineer ortamdaki davranışını incelemektedir. 1960'lı yıllarda lazer mekanizmasına dayanan şiddetli ışık kaynaklarının icadı, optik sensörlerin ve insan gözünün lazerlerden korunması için araştırma yapılmasını zorunlu kılmıştır **[48,49]**. Yakın zamanda bu konu ile ilgili bazı malzemeler ve cihazlar geliştirilmiştir. Bu yeni malzemeler içerisinde, non-lineer optik (NLO) özellik gösteren organik ve organometalik bileşikler, sahip oldukları geniş bir bant spektrumunda cevap vermeleri ve oluşumlarının kolay olması nedeniyle lazer ışığının şiddetinin azaltılmasında oldukça uygun adaylardır. Bu tür malzemelere örnek olarak porfirinler, ftalosiyaninler, fullerenler ve organometalik bileşikler verilebilir. Özellikle porfirin ve ftalosiyaninler, birtakım yapısal modifikasyonlarla NLO özellikleri değiştirilebildiği, hızlı cevaplama süreleri, absorpsiyon kayıplarının az olması, dielektrik sabitlerinin düşük olması, ısıya ve çevre koşullarına dayanıklı olmaları nedeniyle çok daha kullanışlıdırlar.

Son yıllarda ftalosiyaninler, ikinci harmonik jenerasyon (SHG), üçüncü harmonik jenerasyon (THG) ve optiksel azaltıcı cihazlar da kullanım için incelenmişlerdir **[50-54].** Ftalosiyaninlerin simetri merkezine sahip oldukları düşünüldüğü için, NLO çalışmalarının pek çoğu üçüncü derece uygulamalarla ilgili olmuştur. Ancak simetri merkezi bulunmayan ftalosiyaninlerin sentezi daha zor olduğundan, SHG özelliklerini incelemek için daha az çaba harcanmıştır. Düşük

simetriye sahip ftalosiyaninler, özellikle ikinci derece NLO özellikler gösterdiklerinden daha çok telekomünikasyon sistemlerinde, data üretiminde ve yüksek hızlı elektrooptik düğmelerde kullanılmaktadırlar. Düşük simetrili ftalosiyaninler, ya makro halkaya, elektron iten veya elektron çeken substituelerin bağlanması ile sentezlenirler ya da subftalosiyanin ve triazolhemiporfirazinler simetriyi azaltmak için kullanılırlar.

l) Nükleer Kimyada Uygulamaları

Ftalosiyanin malzemelerin, iyonlaşma radyasyonuna karşı mükemmel kararlığından dolayı nükleer kimyada çok sayıda kullanıma sahiptirler. Metalli ftalosiyaninlerin nötronlarla yayılması zenginleşmiş radyonükleotidlerini üretirler (örneğin ^{64}Cu, ^{60}Co ve ^{99}Mo). Elde edilen radyonükleotidler artık ftalosiyanin ile şelat oluşturmaz ve filtrasyon, reaksiyona girmemiş metalli ftalosiyaninlere ayrılır. Zenginleştirilmiş radyonükleotidler sulu ortamdadır. Bu tekniği kullanarak çok sayıda farklı nükleotidler üretmek mümkündür, fakat bu tekniğin daha başarılı olması için MPc'nin sülfürik asit içinde metal iyonunu kaybetmemesi gerekir.

m) Gelecekteki Alanları

Son zamanlarda ftalosiyanin makro halkasına redoks aktif bölümler bağlanması üzerine çalışmalar başlamıştır. Bunların içinde ferrosen **[55],** sterik olarak engellenmiş fenoller **[56],** tetratiyafulvalen **[57]** vardır. Yüksek iletkenlikde molekül içi yük aktarımı sağlamak için hem elektron verici hem de elektron çekici kovalent olarak bağlı bir sistemin sentezi oldukça ilginç bir hedeftir.

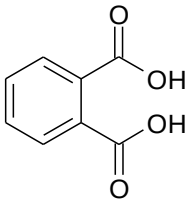
Detaylı ve karmaşık molekül modelleme programları arttıkça istenilen yapıda ftalosiyanin türevlerini tasarlamak olanağı da artacaktır. Tek kristal düzenli hatasız ftalosiyanin filmlerin yapılmasında yeni tekniklerin araştırması sürecektir. Bu malzemeler özellikle anizotropik iletkenlik ve fotoiletkenlik çalışmalarında yararlı olacaktır.

Bir ftalosiyanin ile bir anorganik ya da moleküler yarı iletkenden oluşmuş kompozit malzemelerin özellikleri ve yapımının anlaşılması başarılı fotovoltaik cihazların tasarımı için çok önemlidir **[58].** Değişken çok tabakalı yapılar gelecek için çok ilgi çekicidir. Moleküler yarı iletken olarak C_{60} gibi son zamanlarda bulunmuş elektron çekici fullerenleri bulunduran kompozitler üzerine çok sayıda araştırma yapılmaktadır **[59].**

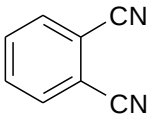
Bundan başka, ftalosiyanin malzemelerle nanoskla boyutlarında metal ya da yarı iletken parçacıkların birleşimi ilginç optoelektronik etkiler verir. Çok yakın geçmişte elektronik parçalar büyük bir hızda küçülmüştür. Aynı hız sürerse gelecek yüzyılın ortalarında bilgisayar işlem parçaları bir ftalosiyanin molekülünden başka bir malzeme olmayacaktır.

II.7.6. Ftalosiyanin Genel Sentez Yöntemleri

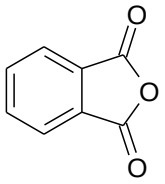
Ftalosiyaninler ftalik asit, ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoisoindolin ve *o*-siyanobenzamid, gibi *o*-dikarboksilik asit türevlerinden elde edilebilirler.



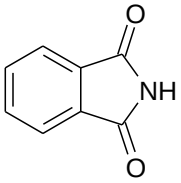
Ftalik asit



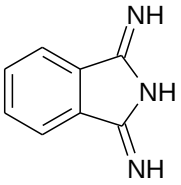
Ftalonitril



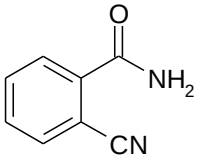
Ftalik anhidrit



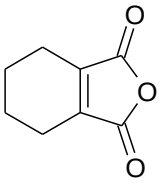
Ftalimid



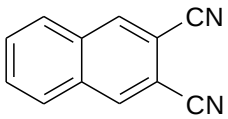
Diiminoisoindolin



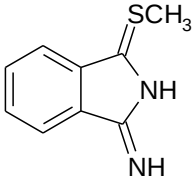
o-siyanobenzamid



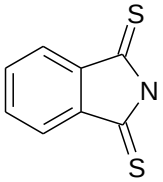
Siklo-1-en-1,2-dikarboksilik anhidrit



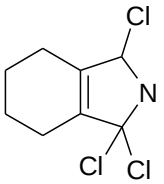
2,3-naftalendikarbonitril



Iminotiyoamid



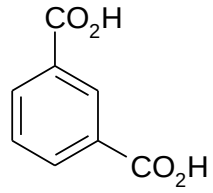
Ditiyoimid



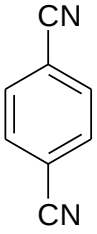
1,3,3-trikloroisoindolin

Şekil II.39 Temel Ftalosiyanin Başlangıç Maddeleri

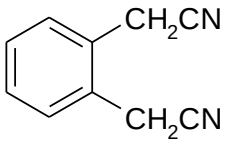
o-sübstitüsyon olması gerekli bir şarttır. Karboksilik asit veya diğer fonksiyonel grup, aromatik sistemden bir doymuş ya da doymamış grupla ayrılamaz. Ayrıca bu fonksiyonel grupları taşıyan atomlar arasında çift bağ olmalı ya da kondensasyon reaksiyonu sırasında çift bağın oluşumuna imkân sağlayan bir düzenleme olmalıdır. İsoftalik asit, tereftalonitril, 1,2-bis(siyanometil)benzen, 2-karboksifenilasetonitril 1,2-disiyanosiklohekzan ve 1,8-naftalendikarbonitril gibi bileşikler ftalosiyanin sentezlemek için uygun başlangıç maddeleri değillerdir.



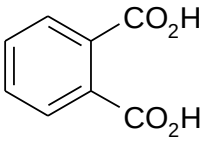
isoftalik asit



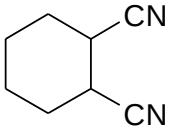
Tetraftalonitril



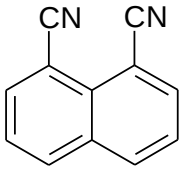
1,2-Bis(siyanometil)benzen



2-Karboksifenil asetonitril



1,2-Disiyanosiklohekzan



1,8- Naftalendikarbonitril

Şekil II.40 Ftalosiyanin Siklotetramerizasyonuna Uygun Olmayan Başlangıç Maddeleri

Ftalosiyanin sentezi için gerekli olan sınırlı ön şartlara rağmen, çok çeşitli başlangıç maddelerinin sentezi, ilginç ve faydalı fonksiyonel grupların ftalosiyanin halkasına eklenmesi ile ilgili pek çok gelişme olmuştur

Metalli ftalosiyaninlerin sentezi için farklı yöntemler vardır. Bu sentez yöntemlerinin hepsinin ortak özelliği ise, reaksiyonun birden fazla basamakta yürümesi ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesidir. Bu yöntemler aşağıdaki şekilde özetlenebilir;

Ftalonitril veya ftalonitrilin substitusyon ürünlerinin, metal veya metal tuzları ile reaksiyonundan,

Ftalikanhidrit, ftalimid veya bunların substitusyon ürünlerinin inert çözücü içinde amonyum molibdat katalizörü varlığında metal veya metal tuzu ve üre ile olan reaksiyonundan,

o-dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin reaksiyonundan,

Metalsiz ftalosiyaninlerin veya Li_2Pc'nin metal tuzları ile reaksiyonundan, (ancak metalsiz ftalosiyaninlerin çoğu organik solventlerde çözünmediği için, metal takılabilmesi için genellikle kinolin veya klornaftalen gibi yüksek kaynama noktalı aromatik çözücülerin kullanılması gerekmektedir. Lityum ftalosiyaninlerin çözünürlüğü daha iyi olduğu için metalli ftalosiyanin sentezinde kullanılması daha uygundur)

Metalli ftalosiyaninlerin metalinin, uygun şartlarda başka bir metalle yer değiştirmesiyle de metalli ftalosiyanin sentezi mümkündür.

Yukarıda bahsedilen tüm yöntemlerde siklotetramerizasyon için metal iyonunun template etkisinden faydalanılmaktadır. Çok sayıda *o*-disubstitue benzen türevi ftalosiyanin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılabilir, fakat en yaygın olarak kullanılanı ftalonitrildir (1,2-disiyanobenzen). Ftalonitrilden metalsiz ftalosiyanin eldesi için çok çeşitli siklotetramerizasyon yöntemi vardır. Ftalonitril, alkali metal alkolatlar ile 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non–5-en (DBU) veya (DBN) gibi kuvvetli bir baz varlığındaki reaksiyonundan, metalsiz ftalosiyanin sentezlenebilir. Diiminoisoindolin'de metalsiz ftalosiyanin sentezi için bir çıkış maddesidir ve ftalonitrilin amonyak ile reaksiyonundan elde edilebilir. Diiminoisoindolin'den metalsiz ftalosiyanine, ftalonitrilden daha ılımlı koşullarda geçilebilir. Ftalonitrilin hidrokinonun erime noktasındaki siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanin elde edilebilir. Benzer olarak DBU gibi nükleofilik olmayan sterik olarak engellenmiş baz, ftalonitrilin erime noktasında veya pentanol çözeltisinde siklotetramerizasyonu için etkili maddedir.

II.7.7. Ftalosiyaninlerde Seçimli Sentez Yöntemleri

18 π-elektron delokalizasyonu sebebiyle farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Bu özellikler ftalosiyaninlerin oldukça geniş bir uygulama alanı bulmalarını sağlamaktadır. Substituentsiz veya simetrik substitue ftalosiyaninler sadece 3.derecede cevaplar verirken, düşük simetrili ftalosiyaninler ilginç 2.derece non-lineer optik (NLO) özellik göstermeleri nedeniyle son yıllarda oldukça fazla ilgi çekmektedirler **[60].** Sentezlenmiş olan asimetrik regioizomerik olarak saf

ftalosiyaninler ise bilim adamlarının bu konuda farklı sentez yöntemleri bulunması için motive etmektedirler. Asimetrik ftalosiyaninler genellikle 2 farklı ftalonitrilin kondensasyonu ile sentezlenmektedirler. Ancak bu yöntemde reaksiyon ortamında ürün karışımı olması, istenilen yapının ayrılmasını zorlaştırmaktadır ve genellikle kromatografik yöntemler kullanılarak hedeflenen ftalosiyanin saflaştırılmaktadır. Ancak seçici olmayan bu yöntemde verimler oldukça düşüktür. Diğer taraftan monosubstitue ftalonitril gibi asimetrik substitue bir başlangıç maddesiyle simetri merkezi olmayan ftalosiyaninler elde edilebilmektedir. Ancak bu durumda reaksiyon ortamında yine izomer karışımı bulunmaktadır. Ve sadece saf izomerler 2.derece non-lineer optik özellik gösterdiği için, 4 farklı izomeri içeren karışımda böyle bir özellik gözlenmemektedir. Bu durum ftalosiyaninlerin sentezinde seçici yöntemlerin geliştirilmesine neden olmuştur.

II.7.8. Substitue Olmamış Ftalosiyanin Sentezi

II.7.8.1. Metalli Ftalosiyanin Sentezi

Birçok basit metalli ftalosiyanin, siklotetramerleşme için yönlendirici (template) olarak metal iyonu kullanılarak ftalonitrilden ya da diiminoizoindolinden direk olarak hazırlanmaktadır (**Şekil II.41**). Geçiş metali kullanıldığında metal, sülfürik asit bile olsa asit işlemiyle uzaklaştırılamaz.

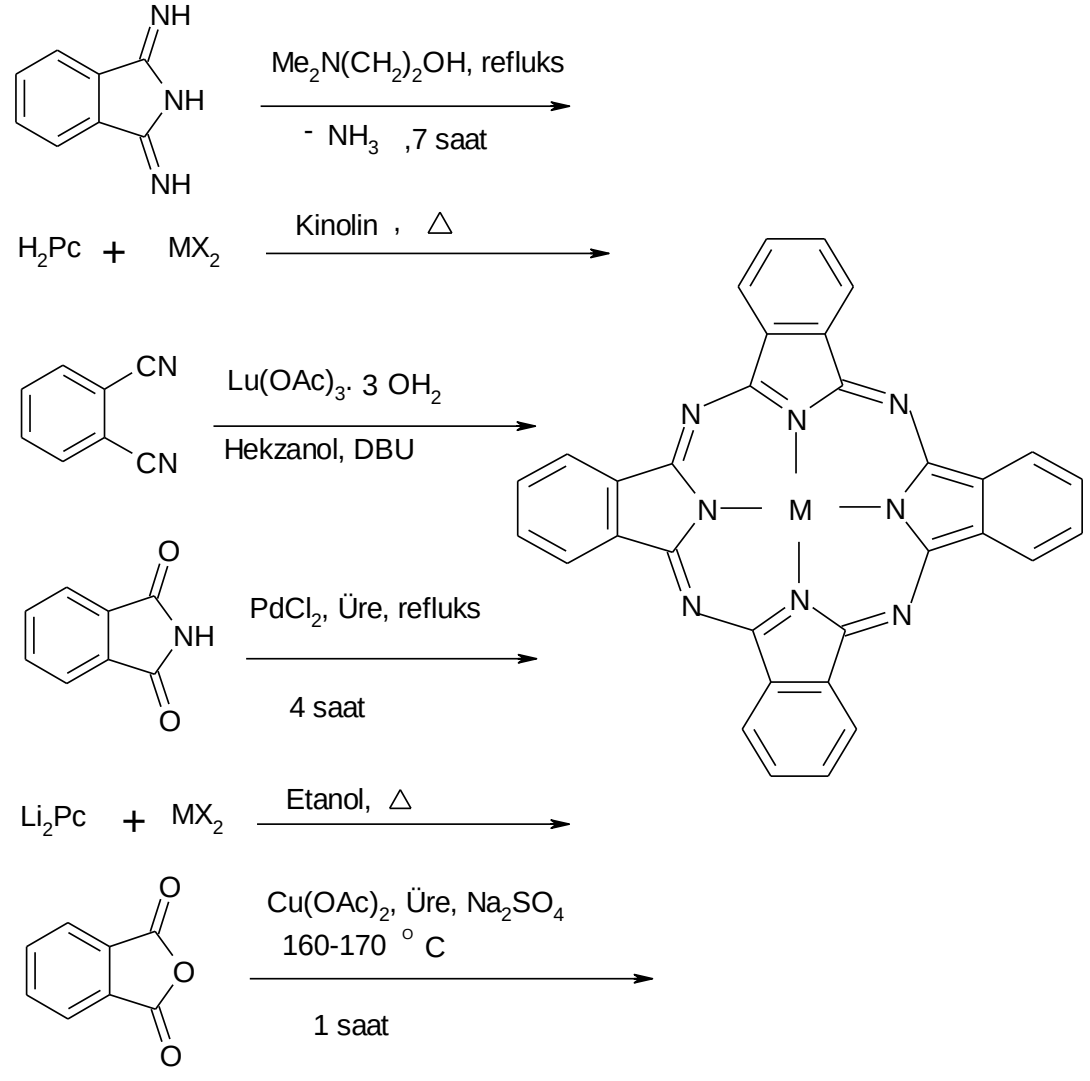
Bakır (II) asetat ya da nikel(II) klorür gibi bir metal tuzu ve üre gibi bir azot kaynağı ile bir birlikte ftalikanhidrit ya da ftalamid de sentezler için başlangıç maddesi olabilirler.

Metalsiz ftalosiyanin ya da Li_2Pc ile uygun bir metal tuzu arasındaki reaksiyonlarla da birçok metalli ftalosiyanin üretilebilmektedir. Metalsiz ftalosiyaninlerin birçok organik çözücüde çözünmemesi yüzünden metallemenin tamamlanması için kloronaftalen ya da kinolin gibi yüksek kaynama noktalı aromatik çözücülerin kullanılması gerekmektedir. Li_2Pc'nin başlangıç maddesi olarak kullanılması daha kolaydır çünkü bu kompleks aseton ve etanol de çözünebilir ve çözünmeyen metalli ftalosiyanin, ürün metal değişim reaksiyonu tamamlandıktan sonra kolaylıkla ayrılmaktadır.

İstenen metalli ftalosiyanin ardı ardına yapılan çözücüyle yıkama ve süblimleşme işlemleriyle saflaştırılmaktadır.

Saf Ni-ftalosiyanin hazırlanması üzerine son zamanlarda yapılan çalışmalar esası, istenilen metal ftalosiyanin, saf metal tuzunu içeren kinolin:1-klornaftelen

(1:10) karışımı içerisinde serbest ftalosiyanin refluks sıcaklığında çözülmesiyle elde edilebileceğini göstermektedir. Metal ftalosiyanin safsızlıklarını uzaklaştırmak için reaksiyon kuartz ya da PTFE [Politetrafloretilen (sentetik polimer)]'den yapılmış kap içerisinde yürütülmelidir. PTFE' den yapılmış kabın özeliği mükemmel dielektrik özelliğe sahip olduğundan, yüksek radyo frekanslarında kendini göstermektedir. İstenilen metal ftalosiyanin, daha önce serbest ftalosiyanin için tanımlanan süblimleşme ve yıkama yoluyla saflaştırılmaktadır. Ard arda süblimasyonu kullanan kesin bir saflaştırma metodu, optoelektronik çalışmalarda kullanılan ftalosiyanin malzemeleri için tavsiye edilmiştir. Bu proses H_2Pc, PbPc, CuPc ve MgPc için etkili olduğu ispatlanmıştır.



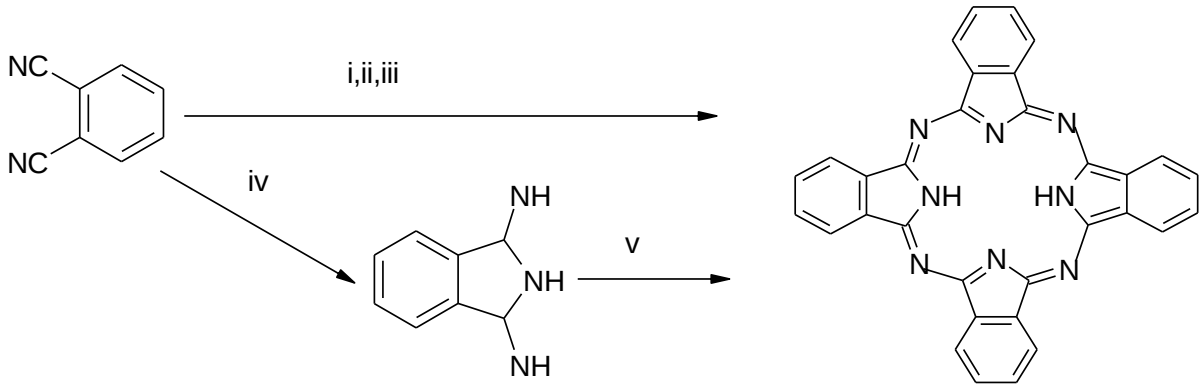
M=2H,Cu; X=Cl

Şekil II.41 Metalli ftalosiyanin sentezleri,

II.7.8.2. Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi

Metalsiz ftalosiyaninlerin eldesinde, ftalosiyaninlerin genel sentez metotları kullanılabilmektedir.

Metalsiz ftalosiyanin ticari kaynaklardan elde edilebilir, elektronik çalışmalar için metalsiz ftalosiyaninin kristalize edilmiş ftalonitril ve hidrokinonun PTFE kuartz (metal iyonu kirliliğinin camdan uzaklaştırılması için) reaksiyon kabından elde edilmesi tavsiye edilir **[61]**. Çözünür olmayan metalsiz ftalosiyaninler, soksalet ekstraksiyonu ile çeşitli solventlerle yıkanarak ve son olarak tekrar sublimasyon ile saflaştırılabilmektedir. Metal iyonu safsızlıklarının seviyesi, elekron paramagnetik resonans (EPR) spektroskopisi ile ölçülebilmektedir. Fakat bu malzemeler geniş ölçüde büyük metalli ftalosiyanin safsızlıkları içermektedirler. Ve bu safsızlıklar sublimasyonla uzaklaştırılamazlar. Ftalonitril, lityum ve pentanol ile hidroliz edilip, daha sonra hidrokinon ile eritilip yüksek kaynama noktalı alkolde refluks edilmektedir**(Şekil.42)**.



i.)Lityum, pentanol ve Hidroliz, ii) Hidrokinon ile eritme, iii) DBN ile pentanol'de kaynatma, iv) NH_3, $NaOCH_3$, metanol v) Yüksek kaynama noktalı alkolde refluks

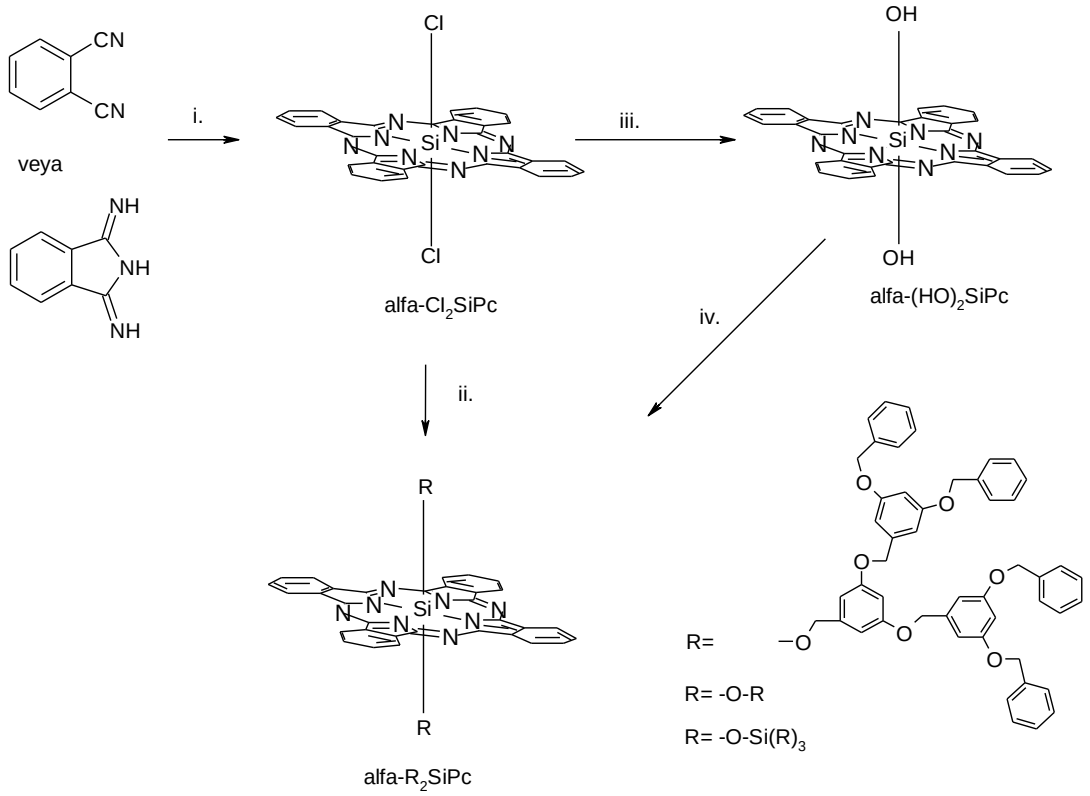
Şekil II.42 Metalsiz Ftalosiyanin Sentezleri

II.7.9. Sübstitüe Olmuş Ftalosiyaninlerin Sentezleri

II.7.9.1. Eksenel Sübtitüye Ftalosiyaninler

Metalli ftalosiyaninin merkez iyonuna eksenel ligandlar bağlanabilir. Bu şekilde yapılan eksenel sübstitüsyon çözünürlüğü arttırır ve yüz yüze moleküller arası etkileşimi azaltır. Böylece, ilginç optik ve optoelektronik özellikleri bulunan malzemeler ortaya çıkar. Merkez metal iyonları +3 ya da +4 değerlikli olursa

eksenel ligandlar kovalent bağlarla bağlanır. SiPc, GePc ve SnPc türevleri bu bileşiklere örnektir. Bundan başka, uygun ligandlar birçok merkez metal iyonuyla koordinasyon bağları oluşturur. Böylece, metalli ftalosiyaninlerin piridin ve kinolindeki çözünürlükleri artar.



(i) Silisyum tetraklorürle kinolin gibi yüksek kaynama noktalı çözücüde ısıtma;

(ii) 80º C da bazik bir katalizör ve toluen içindeki uygun alkolle reaksiyon

(iii) Asidik ve/ya da bazik şartlarda hidroliz

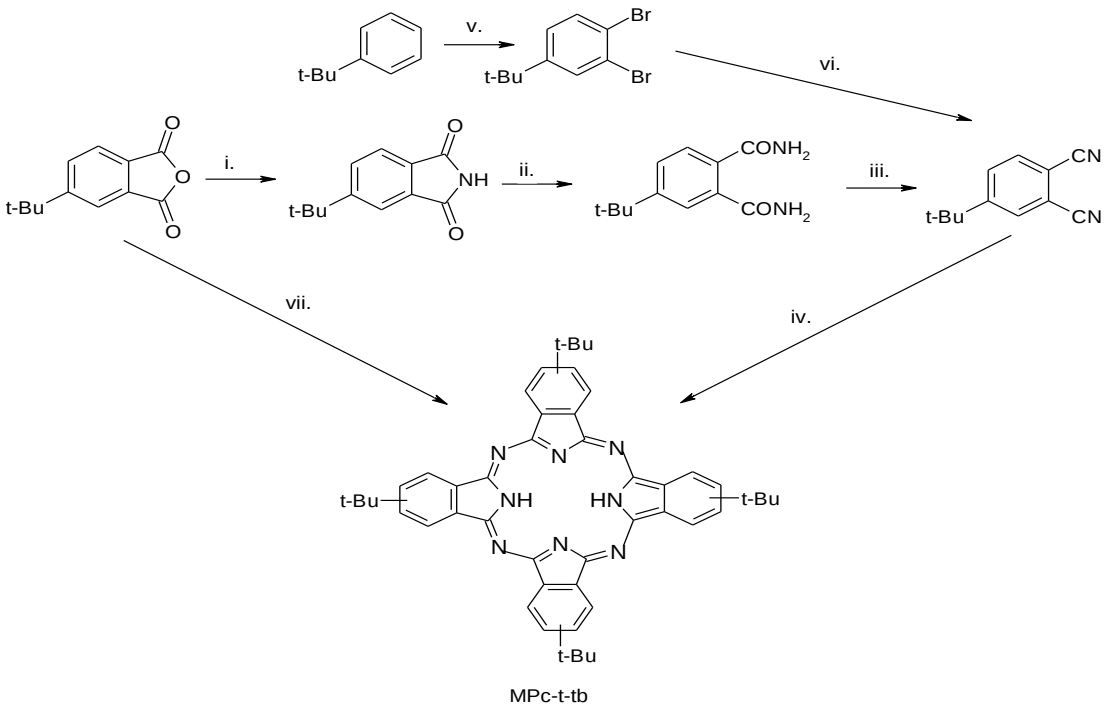
(iv) Uygun allil ya da silil klorürle reaksiyon, kuru piridin ile refluks

Şekil II.43 Eksenel substitue ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri

Silisyum tetraklorür bulunan ortamda ftalonitril ile diiminoizoindolinin siklotetramerleşmesiyle α-Cl_2SiPc elde edilir. Sulu sodyum hidroksitle hidroliz sonucu α-$(HO)_2$SiPc oluşur ve bu bileşik, Pc-polisiloksanın ($[\alpha$ -OSiPc$]_n$) başlatıcısıdır. α-Cl_2SiPc ve α-$(HO)_2$SiPc bileşiklerinin alkoller, alkil halojenler ve klorosilanlarla eksenel substitusyon reaksiyonları birçok ilginç maddeler (alfa-R-SiPc) ortaya çıkarır (**Şekil II.43**). Bu bileşiklerin organik çözücülerdeki çözünürlükleri artmıştır.

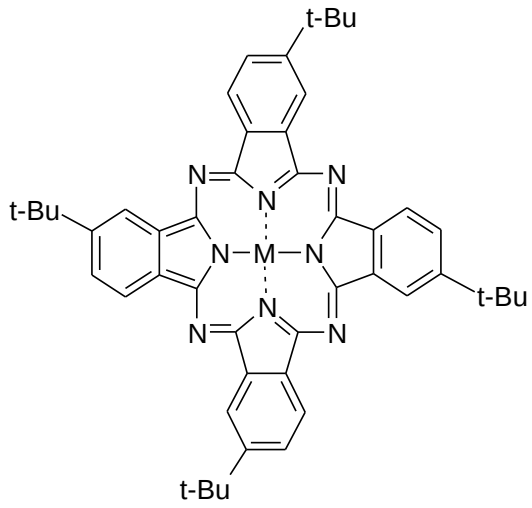
II.7.9.2 Tetra-Substitue Ftalosiyaninler

Tetra-tersiyer-butil ftalosiyanin (MPc-t-tb), 4 hacimli substituent yüzünden yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde iyi çözünür ve bu yüzden de üzerinde çok çalışılan ftalosiyanin türevlerinden biridir. Tersiyer-butil gruplarının, ftalosiyanin sisteminin görünür absorbsiyon spektrumu ve elektrokimyası gibi moleküler davranışı üzerine minimum etkisi vardır. **Şekil II.44** de sentez yöntemleri**[62-65]** verilen bu bileşik gibi tetra-substitue ftalosiyaninler üretim sonucu D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} , C_s (**Şekil II.45**) simetrilerinde 4 izomer karışımı olarak elde edilirler. Bu izomerlerin ayrılması kromatografik yöntemlerle yapılır. İzomerlerin bulunuşunun kristal düzeni bozduğu ve böylece çözünürlüğü artırdığı için olumlu yanı varsa da yüksek düzende malzeme ve ince film istendiğinde olumsuzluk yapmaktadır. 4-tersiyerbutilftalonitril gibi asimetrik başlangıç maddelerinin siklotetramerleşmesi izomer karışımları verirken simetrik 3,6 ve 4,5 disubstitue ftalonitriller tek izomer halinde okta-substitue ftalosiyanin ürünleri vermektedirler.

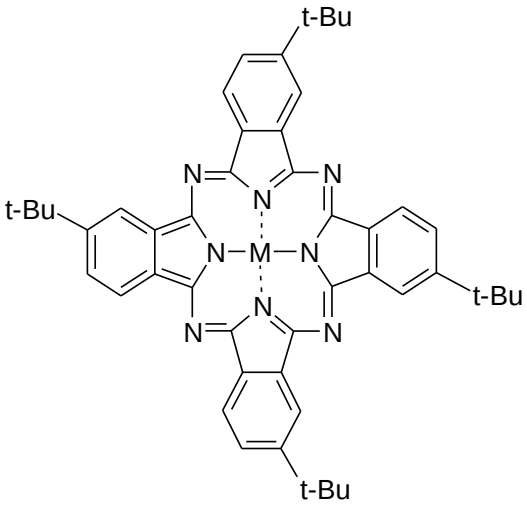


(i) üre, ısıtma; (ii) NH_3; (iii) fosforpentaklorür ile dehidrasyon; (iv) ftalonitril siklotetramerleşmesi; (v) demir katalizör ve Br_2 ile bromlama; (vi) CuCN, DMF, refluks; (vii) metal tuzu ve üre ile eritme.

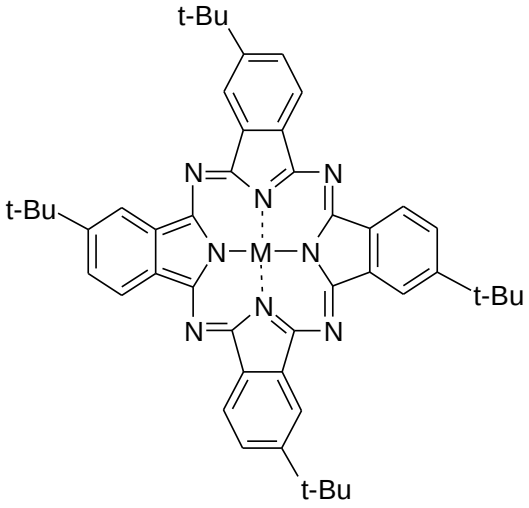
Şekil II.44 MPc-*t*-tb Sentez Yöntemleri



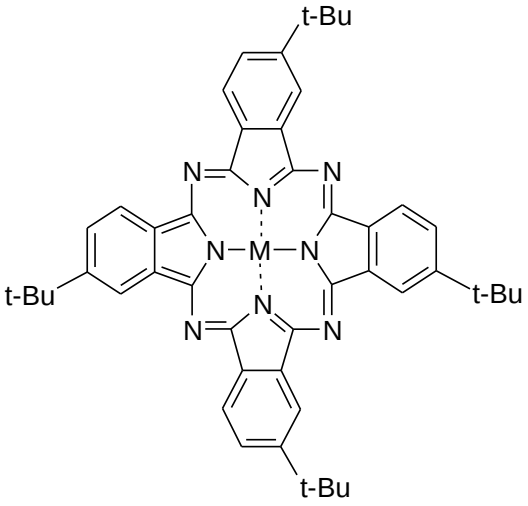
C_{4h}



C_s



D_{2h}



C_{2v}

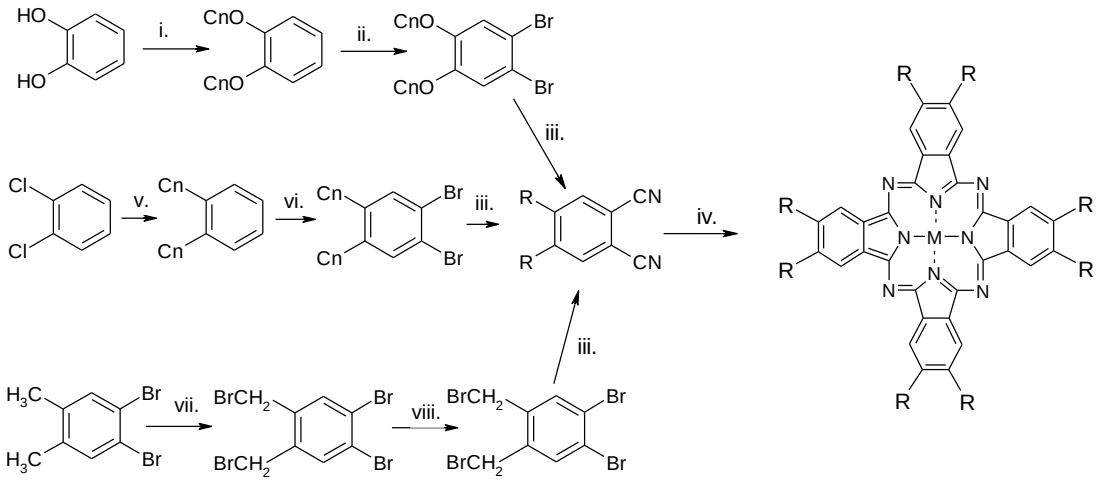
4-tersiyer-bütilftalonitrilin siklotetramerizasyonundan oluşan ürünlerin istatiksel oranları C_{4h}: D_{2h}: C_{2v}: C_s = 1:1:2:4

Şekil II.45 Tetra Sübstitüe Ftalosiyanin (MPC-*t*-tb) Yapısal İzomerleri

II.7.9.3 Periferal Okta(*op*)-Substitue Olmuş Ftalosiyaninlerin Sentezi

Bu tek izomer ftalosiyaninler uygun 4,5-disubstitue ftalonitrillerden hazırlanırlar. Genellikle pentilden daha uzun uygun alkil yan zincirleri bulunan türevler yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde çözünür ve kolonsal sıvı kristaller oluştururlar. 4,5-dialkilftalonitril başlangıç maddelerinin kullanıldığı

sentez yönteminde aromatik halka ile esnek alkil zincir arasında bağ yapan grup önemlidir **(Şekil II.46).** Bu bir kovalent bağ (MPc-*op*-C_n), bir eter bağı (MPc-*op*-OC_n) ya da bir oksimetilen kısım (MPc-*op*-C_1OC_n) olabilir. Her durumda ara ürün, DMF geri akışı altında bakır(I) siyanür kullanarak bromürün yer değiştirmesiyle ftalonitrile dönüşen 1,2-dibromobenzendir. 4,5-disubstitueftalonitril özenle saflaştırılmazsa bakır safsızlık taşır ve ürünü kirletir.



R= -OC_nH_{2n+1}; MPc-*op*-OC_n, R= -C_nH_{2n+1}; MPc-*op*-C_n, R= -$CH_2OC_nH_{2n+1}$;MPc-*op*-C_1OC_n, R= -$O(CH_2CH_2O)_nCH_3$; MPc-*op*-$(OE)_nC_1$

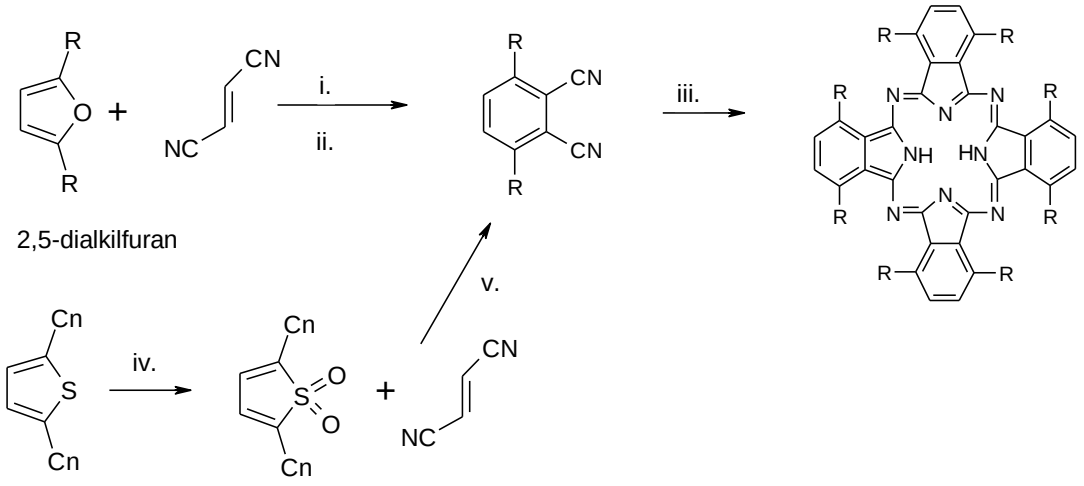
(i) Uygun alkil halojen, KOH, faz değiştirme katalizörü, 100 ºC; (ii) Bromür, CH_2Cl_2, 0 ºC; (iii) CuCN, DMF, geri akış, 150 ºC; (iv) Ftalonitril siklotetramerleşmesi; (v) Uygun alkil Grignard maddesi, nikel katalizör, dietileter, geri akış, 48 sa; (vi) Bromür, demir katalizör, CH_2Cl_2, 24 sa; (vii) N-bromosüksinimid, ışık, benzoilperoksit, CCl_4; (viii) Uygun alkol, bazik katalizör

Şekil II.46 Periferal Okta(op)-Substitue Olmuş Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri

II.7.9.4 Non-periferal Okta-Substitue Olmuş Ftalosiyaninlerin Sentezi

Cook ve arkadaşları sıvı kristal özellik gösteren periferal olmayan oktaalkilsubstitue ftalosiyaninler (MPc-*onp*-C_n) için 2 yöntem geliştirmişlerdir **[66].** Gerekli başlangıç maddeleri olan 3,6-dialkilftalonitriller uygun 2,5-dialkilfuranlardan (ya da furanlardan) sentezlenmektedir. (**Şekil II.47**) Anahtar reaksiyon, 5 üyeli heterosiklik ile fumaronitril arasındaki bir Diels-Alder reaksiyonudur. Tiyofen yöntemi basit MPc-*onp*-C_n türevleri için daha etkindir, ama furan yöntemi daha esnektir ve asimetrik ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılan uygun şekilde korunmuş

karboksilik asit ve alkol fonksiyonluğu bulunduran ftalonitriller hazırlanmasına olanak vermektedirler. Furan yöntemi sıvı kristal MPc-*onp*-C_1OC_n serilerinin eldesinde kullanılmaktadır.



2,5-dialkiltiyofen

R= -C_nH_{2n+1}: H_2Pc-*onp*-C_n , R= -$CH_2OC_nH_{2n+1}$: H_2Pc-*onp*-C_1OCn

(i) Aseton, 0 ºC; (ii) Lityumbis(trimetilsilil)amid, THF, -78 ºC; (iii) Li, pentanol geri akışı, daha sonra sulu hidroliz; (iv) 3-kloroperbenzoik asit, CH_2Cl_2, 200 ºC.

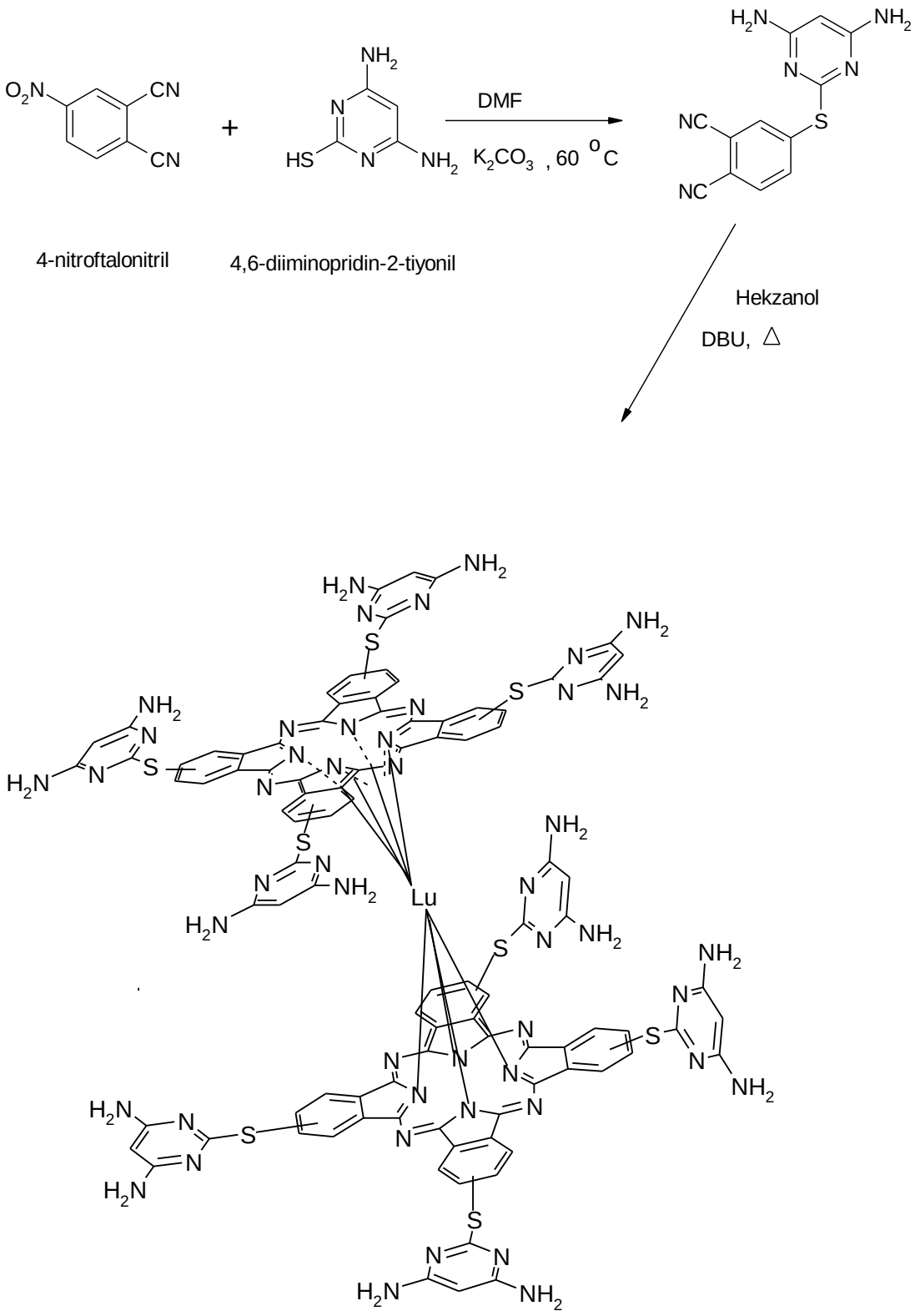
Şekil II.47 Non-periferal Okta-Substitue Olmuş Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri

II.7.10. Sandviç Ftalosiyaninler

a) Çift Katlı Sandviç Ftalosiyanin Kompleksleri

Lantanit metal iyonları (Lu^{+3} gibi) 2 ftalosiyanin halkası içeren kompleksler oluştururlar. Bunlar kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış ftalosiyanin halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimlerinden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler.

Sandviç kompleksler, ftalonitril ile uygun lantanit asetat tuzunun erimesi reaksiyonuyla hazırlanabilmektedirler. Ancak reaksiyon ürün karışımları içermektedirler ve saflaştırma işlemlerinde zorluklar yaşanabilmektedir.



4-nitroftalonitril

4,6-diiminopridin-2-tiyonil

Şekil II. 48 Sandviç Ftalosiyanin Sentezi

Şekil II.48 de bir sandviç ftalosiyanin bileşiği sentezine örnek verilmiştir**[67].** Yapılan bir çalışmada 4-nitroftalonitril DMF içerisinde, potasyum karbonat varlığında 60 ºC da, 4,6-diiminopridin–2-tiyonil ile reaksiyona sokulmuş ve elde edilen bileşik ile bir sandviç Lu-ftalosiyanine geçilmiştir.

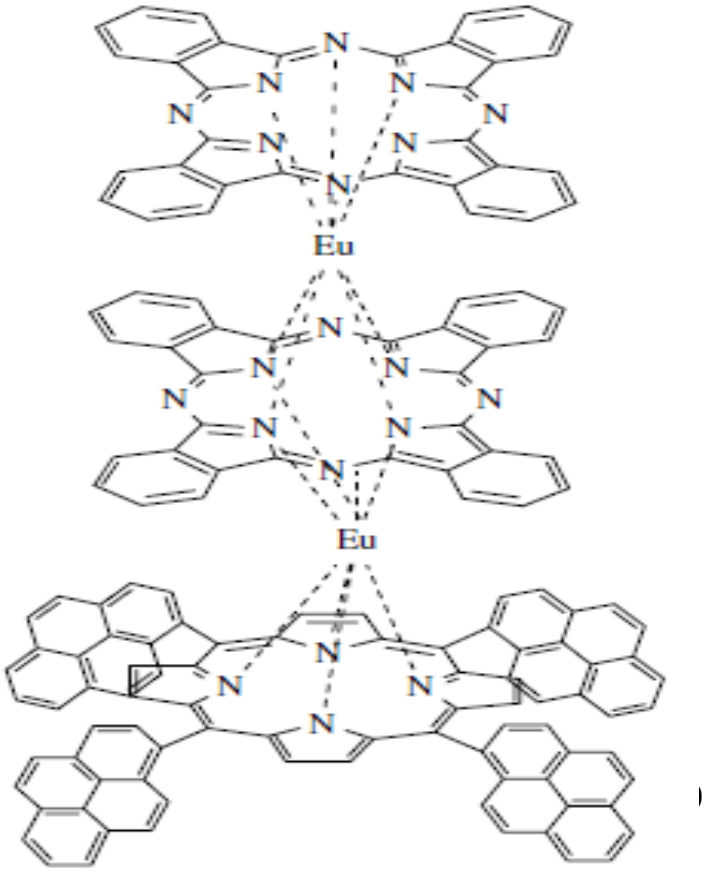
Sandviç ftalosiyaninler çoğunlukla elektrokromik ftalosiyanin malzemeler olarak çalışılmışlardır. Çok kullanılan organik solventlerde çözünür olmalarından dolayı, kromatografik saflaştırma ve sublimasyon ile, istenen ftalosiyaninle birlikte diğer yan ürünleri de içerebilmektedir.

b) Üç Katlı Sandviç Ftalosiyanin Kompleksleri

Son zamanlarda, naftalosiyaninler içeren nadir toprak metalli homoleptik ve heteroleptik sandviç kompleksleri üzerine yapılan çalışmalar ilerlemiştir. Bu grup bileşiklerde ki makrohalkalar arasında güçlü π- π etkileşimleri vardır. Birbirine yakın bu alt-üniteler arasındaki elektronik etkileşimlerin tespiti, multikromoforik türlerin ilginç karakterlerini tayin etmek için esas olarak alınmaktadır. Komplekslerin fotofiziksel davranışlarının daha iyi anlaşılması, optaelektronik aygıtların yapımında ve biyolojik alanda tetrapirolik komplekslerin işlevlerinin kalitatif olarak açıklanmasına yardımcı olmaktadır.

3 katlı sandviç ftalosiyaninlerin, çift katlı sandviç ftalosiyaninlerden daha fazla makrohalka içermesi, yapının π -elektron delokalizasyonuna katkı sağlamaktadır.

Şekil II.49 de bir üç katlı ftalosiyanin ($Eu(Pc)_2(TPYRP)$) bileşiği örneği verilmiştir. **[68]** $Eu(acac)_3.H_2O$ ve H_2PYRP, TCB içerisinde, azot akımı altında yüksek sıcaklıkta karıştılmış, daha sonra karışım oda sıcaklığına soğutulup $Eu(Pc)_2$ ilavesiyle refluks edilerek son ürüne ($Eu(Pc)_2(TPYRP)$) ulaşılmıştır.

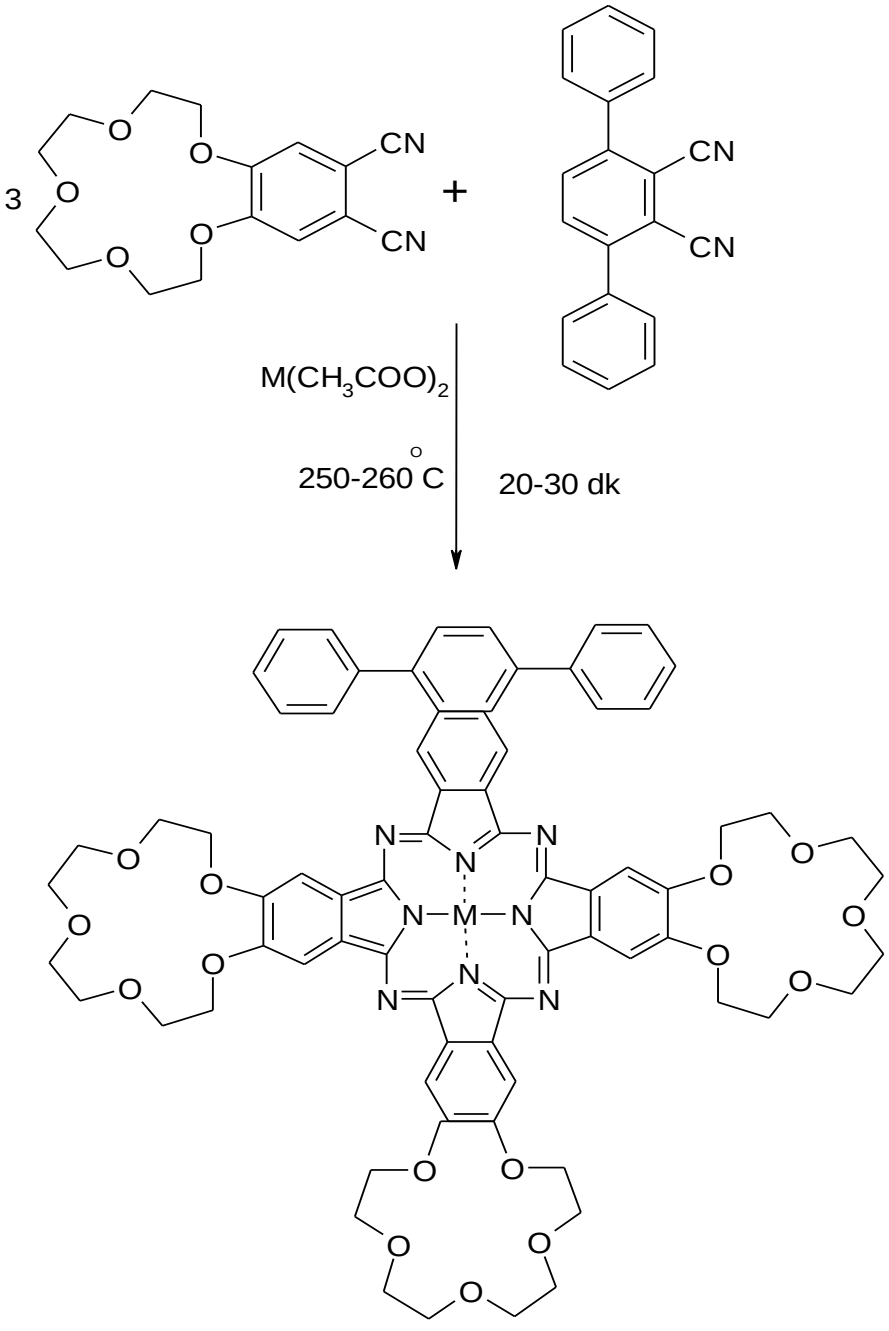


II.7.11. Asimetrik Sübstitüe Olmuş Ftalosiyaninler

Asimetrik ftalosiyaninler oligomer ve polimerlerin sentezinde ve Langmuir-Blodgett (LB) film fabrikasyonunda kullanılmaktadırlar. Çoğu sıvı kristal özellik göstermektedir. Asimetrik ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılan en yaygın yöntem karışık ftalonitril (veya diiminoizoindolin) türevlerinin siklotetramerizasyonunu içermektedirler. İki farklı ftalonitril türevi kullanıldığı zaman teorik olarak altı ürünün elde edilmesi mümkündür.

Bazı durumlarda, istenilen asimetrik ftalosiyaninin verimi iki başlangıç maddesinin relatif miktarlarının kontrol edilmesiyle artırılabilir. Ancak karışık ftalonitril reaksiyonları pratik olarak her zaman en az iki ftalosiyanin oluşturur ve bu ftalosiyaninler kromatografik yöntemle ayrılırlar. Böylece elde edilen çözünür

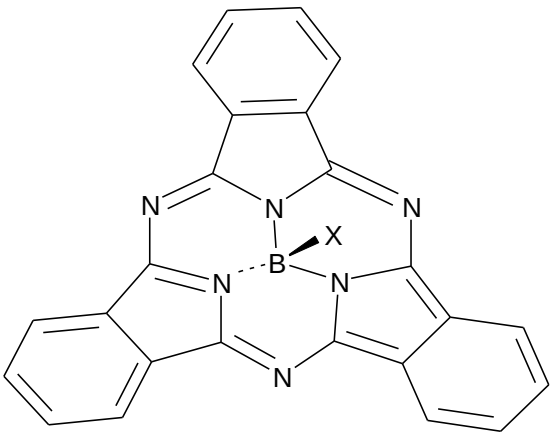
ftalosiyaninlerin farklı kromatografik özelliklere sahip olmaları (örneğin polariteler) için iki farklı tip substituentin seçilmesi gerekir. Kobayashi ve arkadaşlarınca yapılan iki farklı ftalonitril, disiyanobenzo-15-crown-5, 3,6-difenilftalonitril ve çinko(II) veya bakır(II) asetat 250-260 º C'de 20-30 dakika ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Ve birkaç kez çözücü sistemleriyle kolondan geçirilmiştir **(Şekil II. 50) [69].**



Şekil II.50 Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi

II.7.12. Subftalosiyanin Sentezi

Subftalosiyaninler, ilk kez Osska tarafından 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilmiştir **[70].** Delokalize olmuş 14π-elektronuna sahip koni şeklindeki subftalosiyaninler, UV-vis spektrumlarında şiddetli pikler vermektedirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır ve soret ile Q bandına benzer absorpsiyon pikleridir. Subftalosiyaninler hem çözücü ortamında hemde katı halde parlak görünümdedirler.

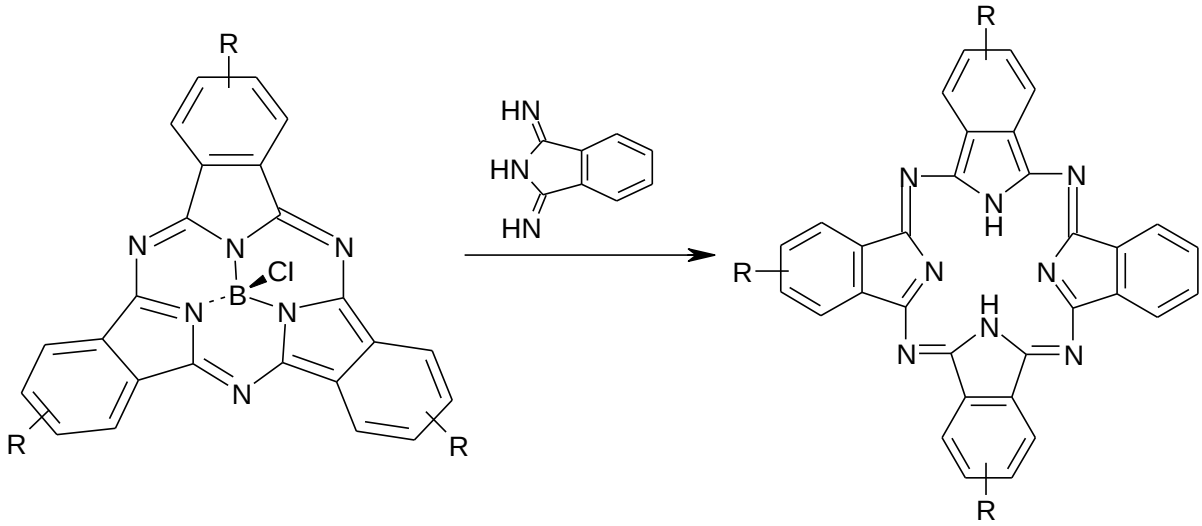


X=F, CI, Br, OH, OR, Pr

Şekil II.51 Subftalosiyanin

Subftalosiyaninler, ftalosiyaninler gibi çok büyük absorbsiyon katsayısına sahip olmaları nedeniyle, ışıkla çalışan cihazların yapımında rahatça kullanılabilmektedirler.

Subftalosiyaninler, asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerin hazırlanmasında önemli başlangıç maddeleridir **(Şekil II.52)**. Geometrik olarak gergin olan subftalosiyanin çekirdeği, diiminoizoindolin türevinin varlığında hızlı bir şekilde açılmakta ve A_3B asimetrik yapısını oluşturmak için, diiminoizoindolin ile halka genişlemesi reaksiyonu vermektedir. Bu reaksiyon pek çok durumda oldukça seçici ve etkilidir. Ayrıca daha önce sentezlenemeyen ftalosiyaninlerin sentezlenmesinde olanak sağlamaktadırlar.



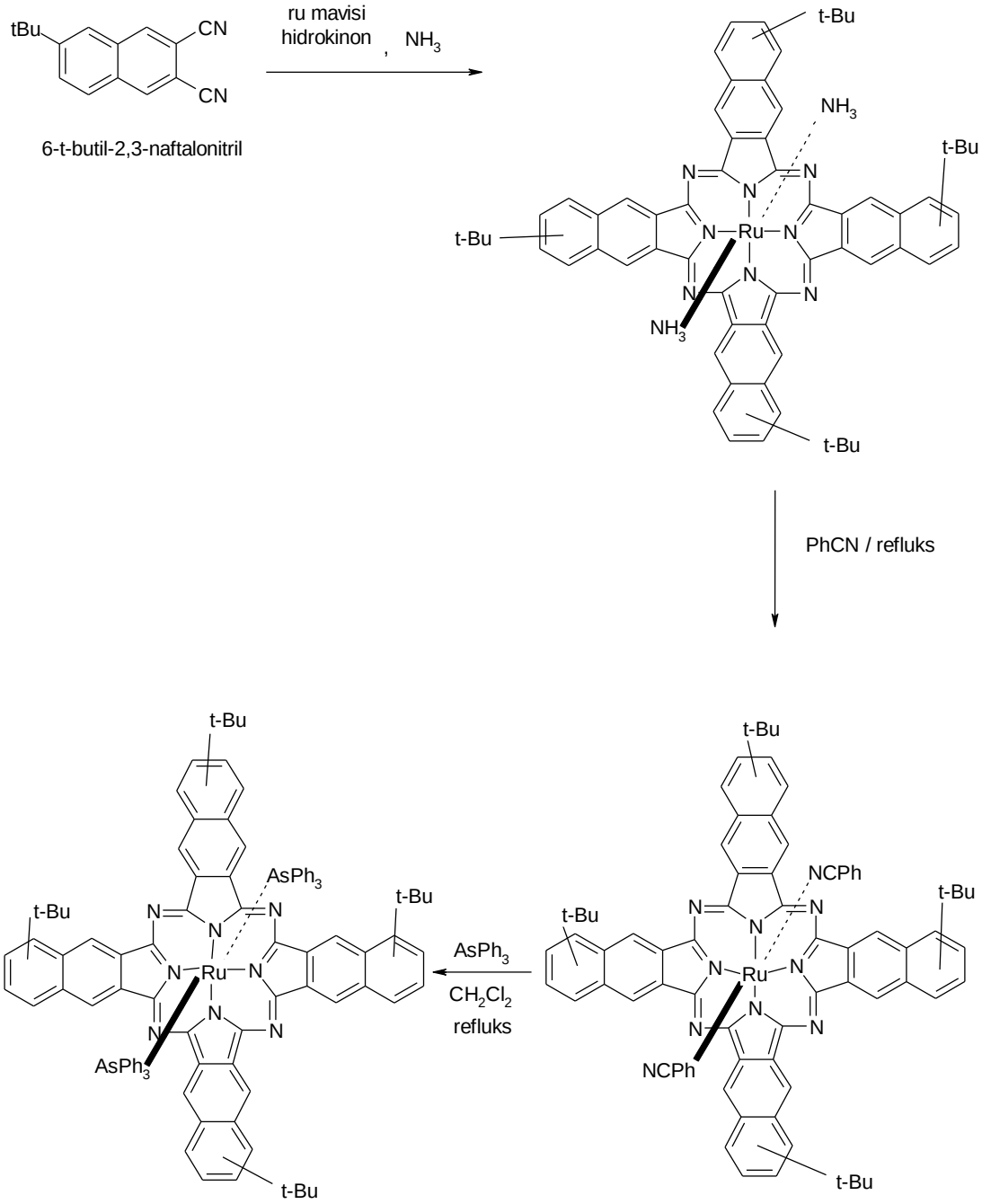
Şekil II. 52 Subftalosiyanin Kullanılarak Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi

II.7.13. Naftalosiyaninler

Infrared bölgesinde, 800 nm dalga boyundaki ışınları absorbe eden konjuge yapılara sahip olması özelliği ile naftalosiyaninler fotoelektronik malzeme olarak ilgi çekici maddelerdir. İlk olarak naftalosiyaninler sentezinde izlenen yol Luk' yanets ve çalışma grubu tarafından belirtilmiştir. Bu yöntemle çözünürlüğü fazla olan ve periferal olarak sübstitüe naftalosiyaninler sentezlenmektedir.

Şekil II.53 de verilen reaksiyonlarda **[71],** 6-t-butil-2,3-naftalonitril ve hidrokinon, $RuCl_3.3H_2O$ ile amonyak varlığında, pentanol içerisinde, kuru azot gazı altında refluks edilmiştir. Oluşan [{$(tBu)_4$-2,3-Nc}$Ru(NH_3)_2$], benzonitril ile azot atmosferi altında refluks edilmiştir. Elde edilen bileşik, [{$(tBu)_4$-2,3-Nc}$Ru(NCPh)_2$] diklorometan içerisinde, trifenilarsin ile reaksiyona sokulmuş ve [{$(tBu)_4$-2,3-Nc}$Ru(AsPh_3)_2$] elde edilmiştir. Buradaki benzonitril ligandı, kararsız yapıya sahip olmaları nedeniyle, farklı ligandlarla yer değiştirebilmektedir.

Burada makrohalkaya yerleştirilen arsin liganlarının kararsızlığı, arsin ligandı içeren yapıların çeşitli uygulamalardaki kullanımlarını kısıtlamaktadır, ancak bu ligandı içeren Ru-naftalosiyaninler çok önemli özelliklere sahiptirler.



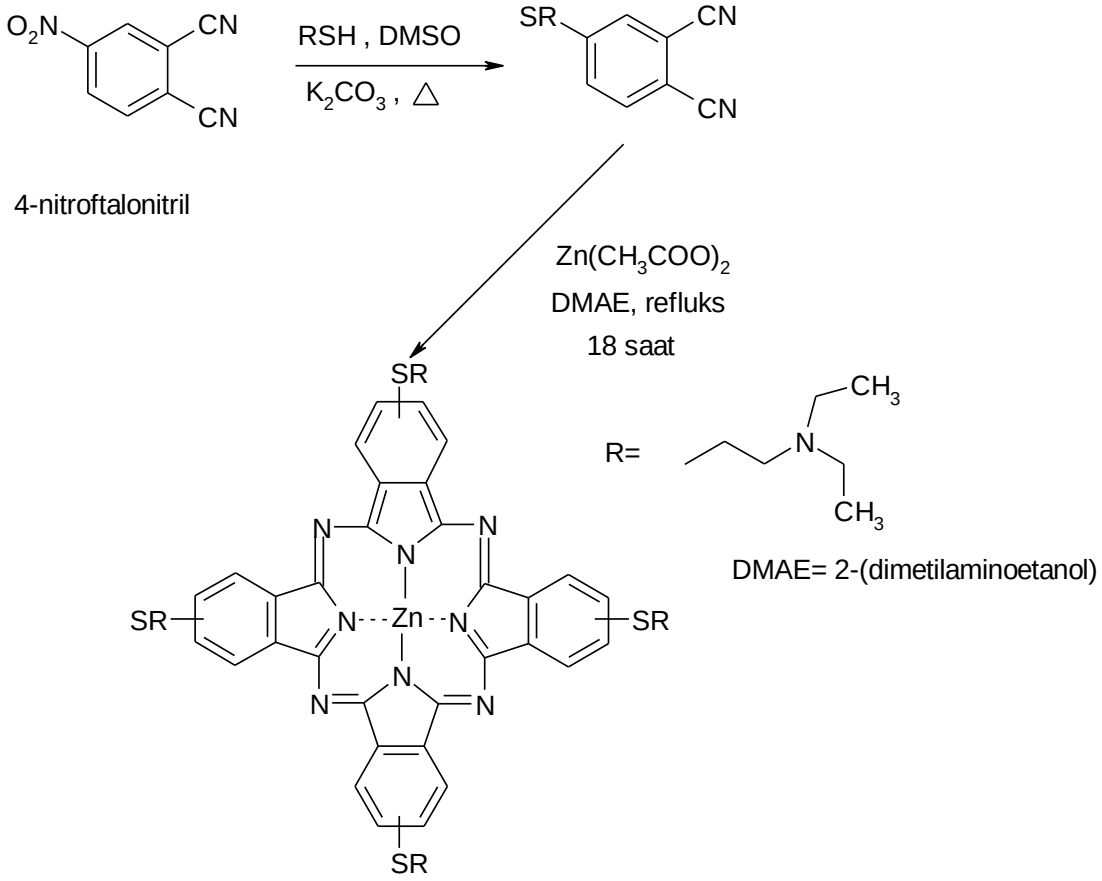
Şekil II. 53 Naftalosiyanin Sentezi

II.7.14. Çözünür Ftalosiyaninler

Çoğu ftalosiyaninler, organik çözücülerde çözünmemesine rağmen, periferal konumlara farklı zincir uzunluklu alkoksi, alkil veya dallanmış grupların katılmasıyla çözünürlük artırılabilmektedir. Sanayi boyaları ve pigmentleri gibi geleneksel

kullanımı dışında bu bileşikler, çeşitli uygulamalar için ileri düzeyde malzemeler olarak ele alınıp incelenmiştir.

Ftalosiyaninlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinde, çözünürlük kavramı çok önemlidir. Ftalosiyaninlerin polar çözücülerde ve sudaki çözünürlüğü, ftalosiyanin halkasının periferal konumlarına; polar veya iyonik grupların ($-SO_3^-$, $-NR_3^+$, $-COO^-$ gibi) eklenmesiyle sağlanabilmektedir. Apolar çözücülerde çözünür ftalosiyanin istendiğinde ise, bu gruplar, uzun alkil veya alkoksi zincirleri, hacimli substituentler veya taç eter gibi makrosiklik gruplar olmalıdır.



Şekil II.54 Çözünür Ftalosiyanin Sentezi

Nyokong ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada, (**Şekil II.54**) 4-nitroftalonitril bileşiğini DMSO içerisinde RSH ile reaksiyona sokarak, elde edilen bileşik ile metal tuzu varlığında, DMAE içerisinde refluks edilerek ZnPc elde edilmiştir **[72]** .

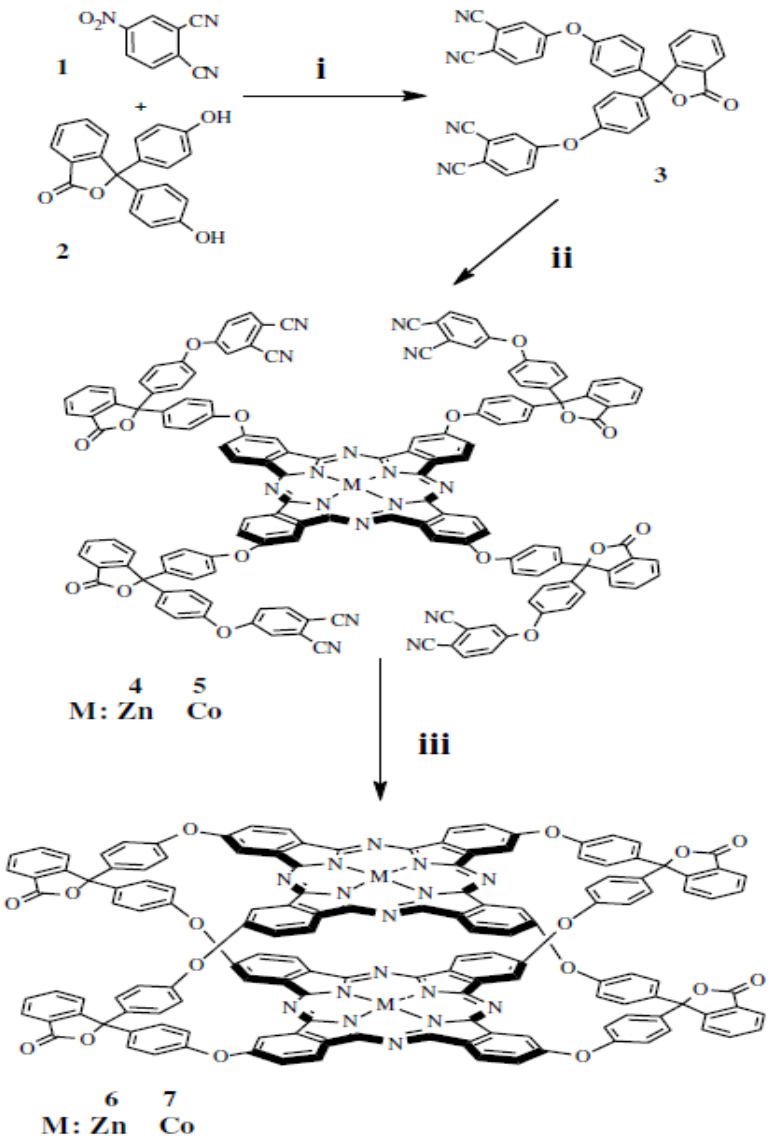
Ftalosiyanin halkasında periferal veya non-periferal konumlara sübstitüent takılması, makrohalkanın-elektron yoğunluğunu ve çözünürlüğünü artırmaktadır.

Tetra-substitue ftalosiyaninler, okta-substitue ftalosiyaninlere göre daha çok çözünmektedirler. Bunun sebebi, okta-substitue ftalosiyaninlerin oluşumunda, yapı izomerlerinin ortaya çıkması ve periferal konumlarda asimetrik düzenden kaynaklanan yüksek dipol momenttir.

II.7.15. Sepet Ftalosiyaninler

Son zamanlarda futbol topu şeklinde ve 2 metal merkezi içeren (kofasyal bis-ftalosiyaninler) ftalosiyaninler'e olan ilgi gittikçe artmaktadır. Bu bileşikler ilginç özelliklere sahiptirler. Çeşitli futbol topu tipli ftalosiyaninler ilk olarak Zefirov ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir **[73,74].** Daha sonraları ise bu grup bileşiklerin, elektriksel, elektrokimyasal ve non-lineer optik özellikleri incelenmiştir.

Şekil II.55' de verilen reaksiyon örneğinde, kofasyal bis-metalloftalosiyanin türü bileşiklere (6 ve 7) 2 adımda ulaşılmıştır **[75]**. İlk adımda, 1 ve 2 bileşiklerinden 3 bileşiği elde edilmiştir, daha sonra 3 bileşiğinin ısıtılması ile 4 ve 5 bileşiklerine ulaşılmıştır. Son basamakta ise, 4 ve 5 bileşikleri metal tuzları varlığında DMF içerisinde reaksiyona sokularak 6 ve 7 bileşikleri elde edilmiştir.



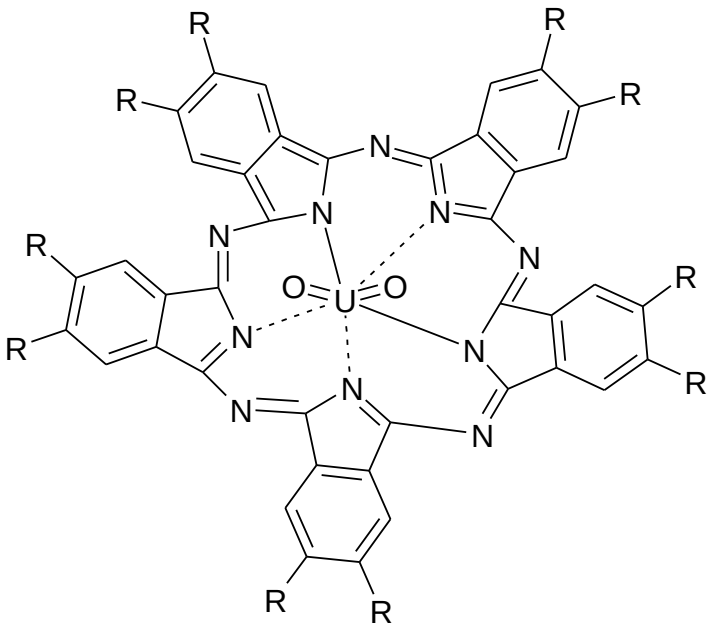
(i) K_2CO_3, DMSO, N_2, 24 saat; (ii) $Zn(OAc)_2.2H_2O$ veya $Co(OAc)_2.4H_2O$,320 ºC,5 dak.; (iii) $Zn(OAc)_2.2H_2O$ veya $Co(OAc)_2.4H_2O$, , DMF, N_2, refluks sıcaklığında 24 saat.

Şekil II.55 Sepet Ftalosiyanin Sentezi

II.7.16. Süper Ftalosiyaninler

Susuz uranyum klorürün, *o*-disiyanobenzen ile olan reaksiyonu siklik yapıda dört alt birimli normal ftalosiyanin kompleksi oluşumuyla sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis(2-iminoizoindol) kompleksi yani süperftalosiyanin (SPc) elde edilmektedir. Süperftalosiyaninler 22 π-elektronuna (4n+2) sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu tarz ftalosiyaninler uranyum iyonunun pentagonalbipiramidal ya da hekzagonal bipiramidal geometride

ftalosiyanin çekirdeğindeki azot atomlarıyla koordine olmasıyla oluşmaktadırlar. Süperftalosiyaninlerin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm'de kuvvetli bir band, 810 nm'de bir omuz ve 420 nm'de tekrar kuvvetli bir band gözlenir. Bu bandlar diğer ftalosiyanin türlerinde gözlenen Soret ve Q bantlarının analoglarıdır.



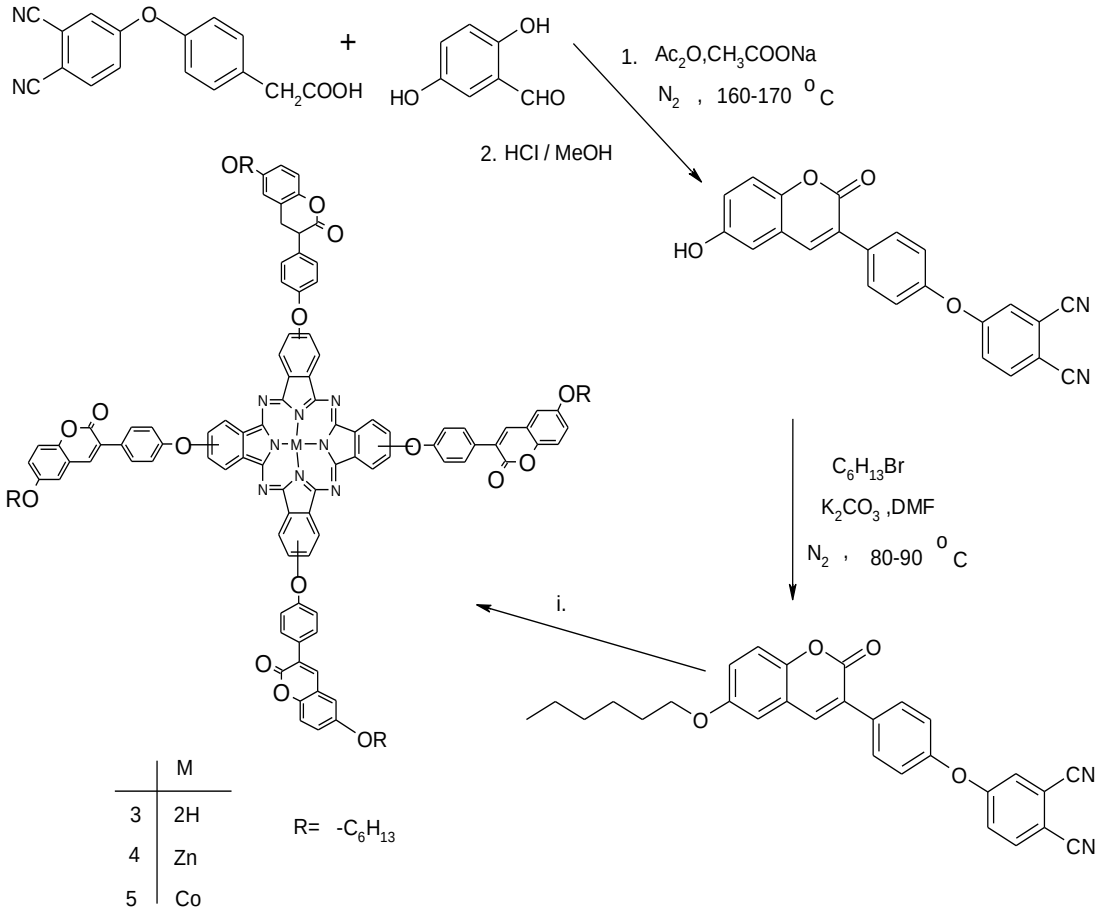
Şekil II.56 Superftalosiyanin

Süperftalosiyaninlerin, asitlerle, metalliftalosiyaninlerin ve porfirin koordinasyon komplekslerinin kolayca demetalasyon(makrosiklik yapıdan metal iyonunun ayrılması) reaksiyonu verdiği şartlarda, reaksiyona sokulması beklenmedik bir şekilde ftalosiyanin çekirdeğinin süperftalosiyaninden(beş tane iminoizoindol ihtiva eden makrosiklik yapı) dört tane iminoizoindol birimi ihtiva eden diğer ftalosiyanin türlerin büzülmesine neden olmaktadır. Uranyumdioksit süperftalosiyaninden uranyum iyonunun, Cu^{+2}, Co^{+2}, Zn^{+2}, Ni^{+2} ya da Fe^{+3} ile yer değiştirme girişimleri benzer yapılı dört alt birimli metalliftalosiyanin türevlerinin elde edilmesine neden olmaktadır.

Ayrıca daha büyük iyon çapına sahip Sn^{+2} ve Pb^{+2} ile yapılan denemeler de aynı sonucu vermiştir. Süperftalosiyaninlerin, dört alt birimli ftalosiyanin türevlerine büzülme eğilimi bize uranyum iyonunun süperftalosiyaninlerin kararlılığını sağlamada ne kadar önemli bir rol oynadığını gösterir. Süperftalosiyaninlerin ^{1}H-NMR spektrumları diğer ftalosiyanin türlerine göre düzlemsellikten bir hayli uzaklaşıldığını göstermektedir **[76].**

II.7.17. Kumarin Ftalosiyaninler

Doğal olarak birçok bitkide ve temel yağlarda bulunan kumarinler, pek çok alanda kullanılmaktadırlar. Ftalosiyanin kompleksleri üzerinde farklı reaksiyonların geliştirilmesi için, fonksiyonel ftalosiyaninlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu 2 fonksiyonel bileşik, kumarinler ve ftalosiyaninler, sentetik metotlar yoluyla, tek bir bileşikte kombine edilerek, çözünür-floresan ftalosiyaninler elde edilebilmektedir.



(i) N,N-Dimetilaminoetanol, susuz $Zn(O_2CMe)_2$, $CoCI_2$, hekzanol ve DBU

Şekil II.57 Kumarin Türevi MPc ve H_2Pc Sentezi

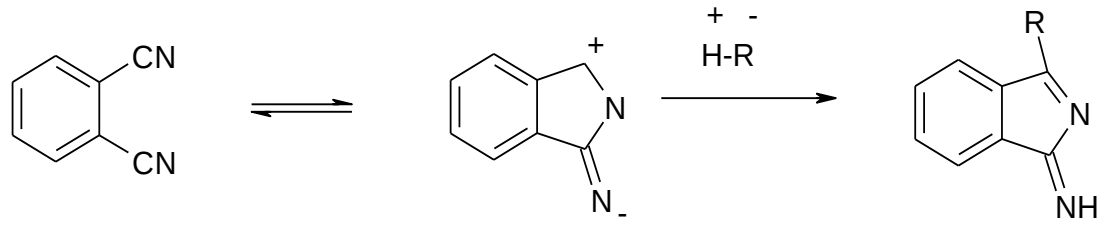
Şekil II.57'de kumarin halkası içeren metalli ve metalsiz ftalosiyanin eldesine örnek verilmiştir **[77].**

Deneysel sonuçlara göre; ftalosiyanin halkasının periferal konumlarına kumarin türevlerinin eklenmesiyle, ftalosiyaninlerin floresan özelliklerinde ve çözünürlüklerinde artış görülmüştür. Ayrıca bu yapılarda kumarine ait lakton halkasının açılması ile ftalosiyanin bileşiği, biyolojik aktivite gösterebilmektedir.

Ftalosiyaninlerin fotofiziksel özelliklerine, agregasyonlarının etkisi fazladır. Özellikle dimerizasyon ve agregasyon, absorbsiyon ve emisyon bandlarında değişimlere neden olmaktadır. Bu durum güçlü ftalosiyanin floresansının sönmesini önemli ölçüde azaltabilmektedir. Elektronik spektra, ftalosiyanin ana halkasının karakteristik Q ve B bandlarıyla özdeş kumarin bandı vermektedir.

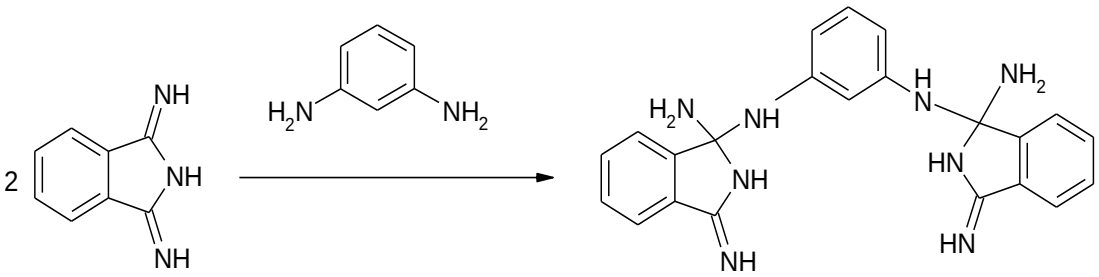
II.7.18. Ftalosiyaninlerin Reaksiyon Mekanizmaları

Ftalosiyaninlerin reaksiyon mekanizmasının detaylı analizini yapmak zordur. Çünkü kullanılan başlangıç maddeleri ve uygulanan reaksiyon şartları çok çeşitlidir ve genellikle reaksiyon yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Buna rağmen oluşum mekanizması için öneriler vardır ve ftalonitril gibi ftalik asitlerin üre ile eritilerek ftalik anhidrite dönüşmesiyle olan mekanizma kabul edilmektedir. Ara ürün olarak izoindolin ve poliizoindolinler oluşmaktadır. İlk basamakta polar bir bileşikle dinitrilden bazik bir izoindolin oluşmaktadır. Polar bir bileşik olarak amonyak, birincil ya da ikincil amin, karbon sülfür, hidrojen bromür ya da alkoksit bileşikleri kullanılmaktadır. Daha sonra bu iminoizoindolinlerin bir metal varlığında kondensasyonları halka sistemini oluşturmakta ve ftalosiyanin sentezi gerçekleşmektedir **(Şekil II.58)**.



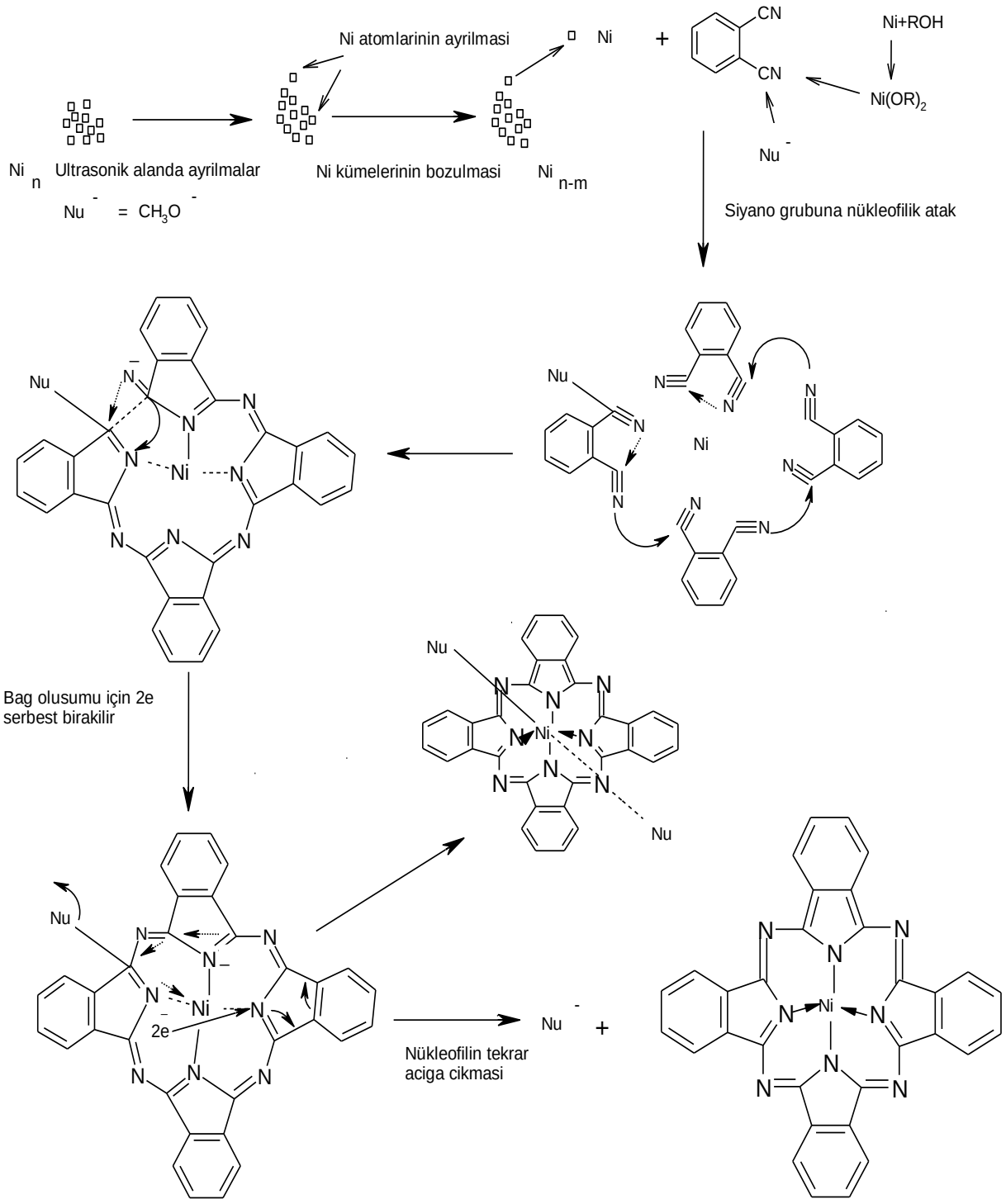
Şekil II.58 Ftalosiyanin Sentezinde Oluşan Ara Ürünler

1,3-diiminoizoindolin ile bir diaminin reaksiyonu sonucu ortaya çıkan ftalosiyanin oluşumunda model sayılabilecek bir ara ürün kararlı bir maddedir **(Şekil II.59)**.



Şekil II. 59 Ftalosiyanin Oluşumunda Bir Ara Ürün

Kharisov ve arkadaşları tarafından önerilen agrega olmuş aktif metaller **[78]** M_n (Ni gibi) ile CH_3ONa kullanılarak yapılan bir ftalosiyanin reaksiyon mekanizması.(**Şekil II. 60**)



Şekil II. 60 Ftalosiyaninin Reaksiyon Mekanizması

II.7.19. Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması

Ftalosiyaninlerin saflaştırması büyük bir problem teşkil etmektedir. Herhangi bir substituent içermeyen metalli ve metalsiz ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünmediklerinden, ya derişik H_2SO_4 de çözüp buzlu suda çöktürmek suretiyle ya da ısıya dayanıklı olmaları nedeniyle süblimasyonla saflaştırılabilmektedirler.

Substituent içeren ftalosiyaninler bazen süblimasyon anında bozulabilmektedirler. Sübstitüe gruplar arasındaki olası dipol-dipol etkileşimlerinden dolayı bu yöntem uygun değildir.

Buna göre tetra-sübstitüe ftalosiyaninler süblime olurlarken okta-sübstitüe ftalosiyaninler süblime edilemezler. Ayrıca bu maddelerin çözünürlüklerinin çok az olması yeniden kristallendirme ve kromatografik metotlarının kullanılmasını imkânsız kılmaktadır.

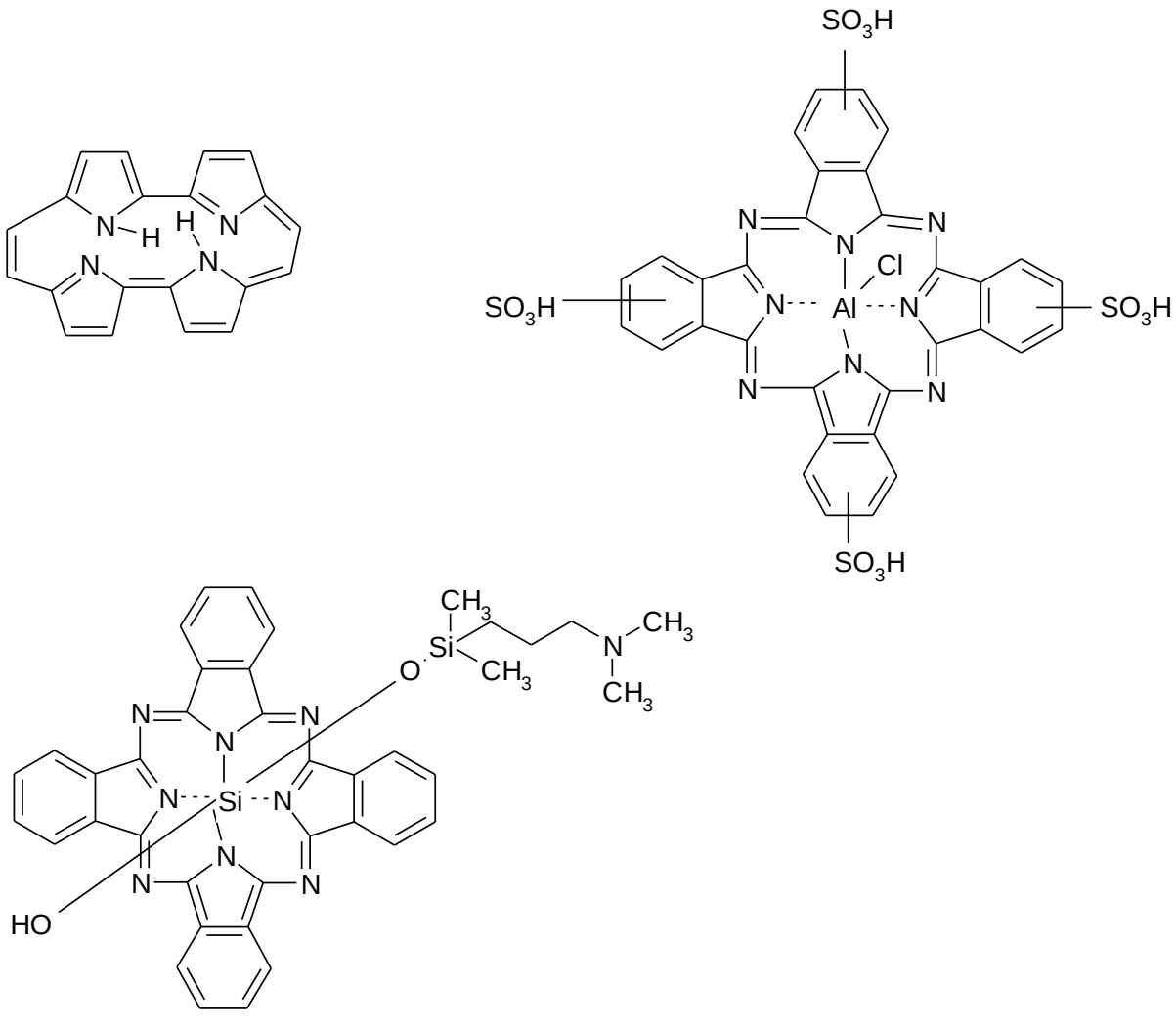
Bazı ftalosiyaninler örneğin, tetra-*t*-bütil, 1,4,8,11,15,18,22,25-oktametoksi ve 2.3-naftaftalosiyanin konsantre H_2SO_4 de dekompoze olmaktadır. Sübstitüe ftalosiyaninler için saflaştırma yöntemlerini şöyle sıralayabiliriz:

1. Derişik H_2SO_4 'de çözdükten ve süzdükten sonra, soğuk suda veya buzlu suda yeniden çöktürme,
2. Amino sübstitüe ftalosiyaninleri derişik hidroklorik asit ile suda çözünür hale getirip, organik kirlilikleri ekstrakte ettikten sonra, seyreltik bazla çöktürme,
3. Alümina üzerinden kolon kromatografisi ve çözücünün uzaklaştırılması veya yeniden kristallendirmesi,
4. Normal, flaş ya da vakum metotlarını kullanarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi yapıldıktan sonra çözücünün uzaklaştırılması ya da yeniden kristallendirmesi,
5. Jel geçiren kromatografisi (GPC),
6.Safsızlıkları uzaklaştırıp, saflaştırılmış ftalosiyaninleri elde etmek üzere çözünmeyen sübstitüe ftalosiyaninleri çeşitli çözücülerle yıkama
7. Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için çözünen sübstitüe ftalosiyaninlerin çeşitli çözücülerle ekstraksiyonu ve çözücünün uzaklaştırılması ya da ekstrakte edilmiş sübstitüe ftalosiyanin yeniden kristallendirilmesi,
8. Süblimasyon yöntemleri,
9. İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ile saflaştırabiliriz.

II.7.20. Kanser Tedavisinde Kullanılabilir Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Çinko ftalosiyaninler fotodinamik kanser tedavisinde, fotohissedici olarak oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu tür bileşiklerin seçiciliğini

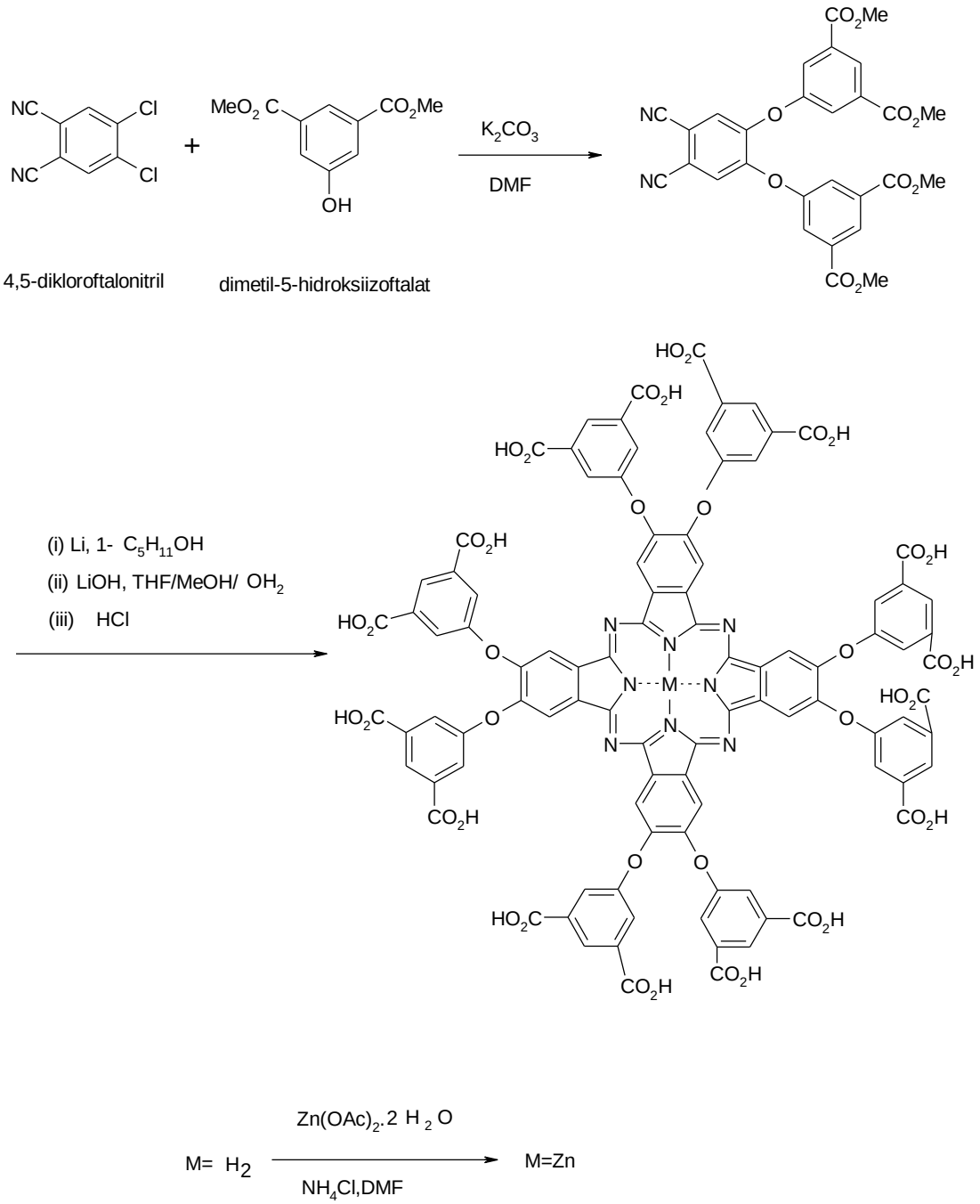
arttırmak için, tümör seçici Y-şeklinde proteinler içeren bazı modeller tasarlanmıştır. Bu tür protein-hissedici koordine yapılar için iki yöntem bulunmaktadır. Ancak her iki yöntemde de hissedicinin yeteri kadar suda çözünmesi ve agregasyon eğilimin düşük olması gerekmektedir. Suda çözünürlük, çok veya az dallanmış alkil veya alkoksi köprüleriyle makro halkaya bağlanmış karboksilik asit grupları ile sağlanabilmektedir. Bu köprüler sterik etkiyle, komşu iki makro halka arasındaki mesafeyi arttırdıkları için halkaların agregasyon eğilimleri yeteri kadar azaltılmış olmaktadır.



Şekil II.61 Bazı Fotohissediciler

İlk olarak 4,5-dikloroftalonitrilin, dimetil–5-hidroksiizoftalat ile reaksiyonundan yeni bir dinitril bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen bileşikten metalsiz ve çinko ftalosiyanine geçilmiştir. Sentezlenen her iki ftalosiyaninin

fotodinamik etkinlikleri incelenmiş ve singlet-oksijen üreticisi oldukları tespit edilmiştir.



Şekil II. 62 Hekzadeka Karboksi Ftalosiyanin Sentezi

İlk olarak hekzedekaftalosiyanin sentezi yapılmıştır **[79].** Pek çok aksiyal sübstitüe silikon ftalosiyanin (SiPc) sentezlenmiş ve fotodinamik ajan olarak kullanımları incelenmiştir. Yapılan bu çalışmalar, SiPc'lerin ve onların analoglarının hem fotodinamik terapide kullanılabileceğini, hem de kandaki bazı virüsleri inaktive ettiğini göstermiştir.

BÖLÜM III

DENEYSEL BÖLÜM

III.1. KULLANILAN MADDE VE MALZEMELER

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin erime noktaları tayini; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Gallenkamp erime noktası tayin cihazı ile belirlenmiştir.

UV-Vis Spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Shımadzu UV–1601 UV-vis Spektrofotometre kullanılarak tesbit edilmiştir.

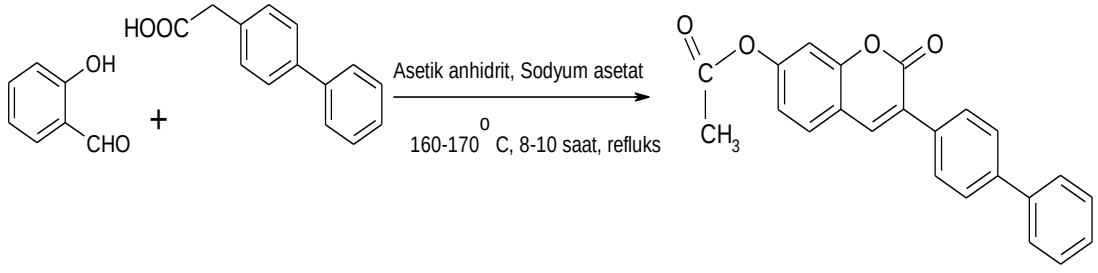
FT-IR Spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Shımadzu Fourıer Transform FT-IR–8300 Infrared Spectrophotometer cihazında KBr tablet kullanılarak alınmıştır.

1H-NMR Boğaziçi Üniversitesi İleri Tetkikler Ar-Ge Merkez Laboratuarında bulunan 400 MHz işletim frekanslı sıvı MERCURY-VX 400 BB model çok çekirdekli NMR Spektrometre'sinde $CDCl_3$, CD_3OD, DMSO çözücüleri kullanarak alınmıştır.

Ftalosiyanin sentezi için; başlangıç maddelerinden olan 4-nitroftalonitril satın alındı. 3-(Bifenil-4-il)-7-hidroksi-2H-kromen-2-on Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuarında sentezlendi ve saflaştırıldı. Bu bileşik 4-nitroftalonitril ile reaksiyona sokularak, bu bileşik üzerinden sentezlenen ftalosiyaninler çözünürlük farkından yararlanılarak değişik çözücülerde saflaştırıldı ve FT-IR, ^{1}H-NMR spektrumları ile yapıları aydınlatıldı.

III.2 SENTEZLENEN BİLEŞİKLER

III.2.1. 3-(Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-il asetat Sentezi (1)



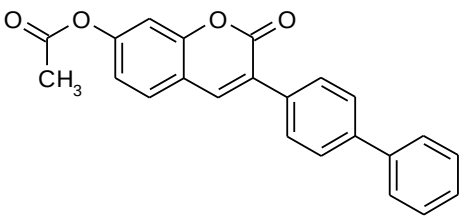
2,4-dihidroksi benzaldehit 2-(bifenil-4-il) asetik asit 3-(bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-il

Şekil III.1 3-(Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-il sentezi

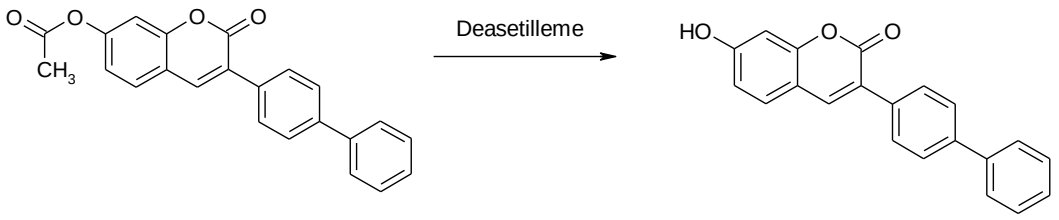
1 g ($7{,}24x10^{-3}$mol) 2,4-dihidroksi benzaldehit, 1,54 g ($7{,}26x10^{-3}$mol)bisfenil asetik asit, 2,97g (36,2 10^{-3}mol) NaOAc'dan alındı. 10-15 mL asetik anhidrit çözeltisi içerisinde, N_2 gaz altında 160-170ºC sıcaklıkta 8-10 saat boyunca karıştırılır. TLC ile takip edilen reaksiyon bittiğinde oluşan madde soğumaya bırakılır. Ve içerisine buz konularak karıştırılır. Sonra çöken madde süzülerek suyla iyice yıkanarak NaOAc uzaklaştırılır. Kurumaya bırakılır.

Tablo III.1.3-(Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-il 'in **(1)** Deneysel Sonuçları

FORMÜL	$C_{23}H_{16}O_4$
MOLEKÜL AĞIRLIĞI	356 g/mol
VERİM	% 92.95



III.2.2. 3-(Bifenil-4-il)-7-hidroksi-2H-kromen-2-on Sentezi (2)



3-(bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-il asetat

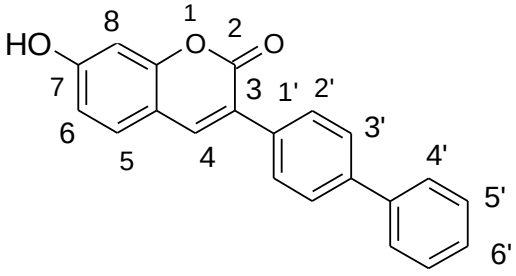
3-(bifenil-4-il)-7-hidroksi-2H-kromen-2-on

Şekil III.2 3-(Bifenil-4-il)-7-hidroksi-2H-kromen-2-on Sentezi

2,400 g (6,7424x10^{-3}mol) 3-(bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-il-asetat alıp balona konuldu. 150 mL metanol ve % 10'luk HCl (asidik oluncaya kadar) çözeltisi ilave edilerek vakum altında ,140ºC da 5-6 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon sona erdirildi ve soğutuldu. Metanol uzaklaştırıldı. Madde vax oldu ve 1 gün su içinde bekletildi. Ürün bol suyla yıkanarak vakumda süzüldü ve kurumaya bırakıldı.

Tablo III.2. . 3-(Bifenil-4-il)-7-hidroksi-2H-kromen-2-on 'in **(2)** Deneysel Sonuçları

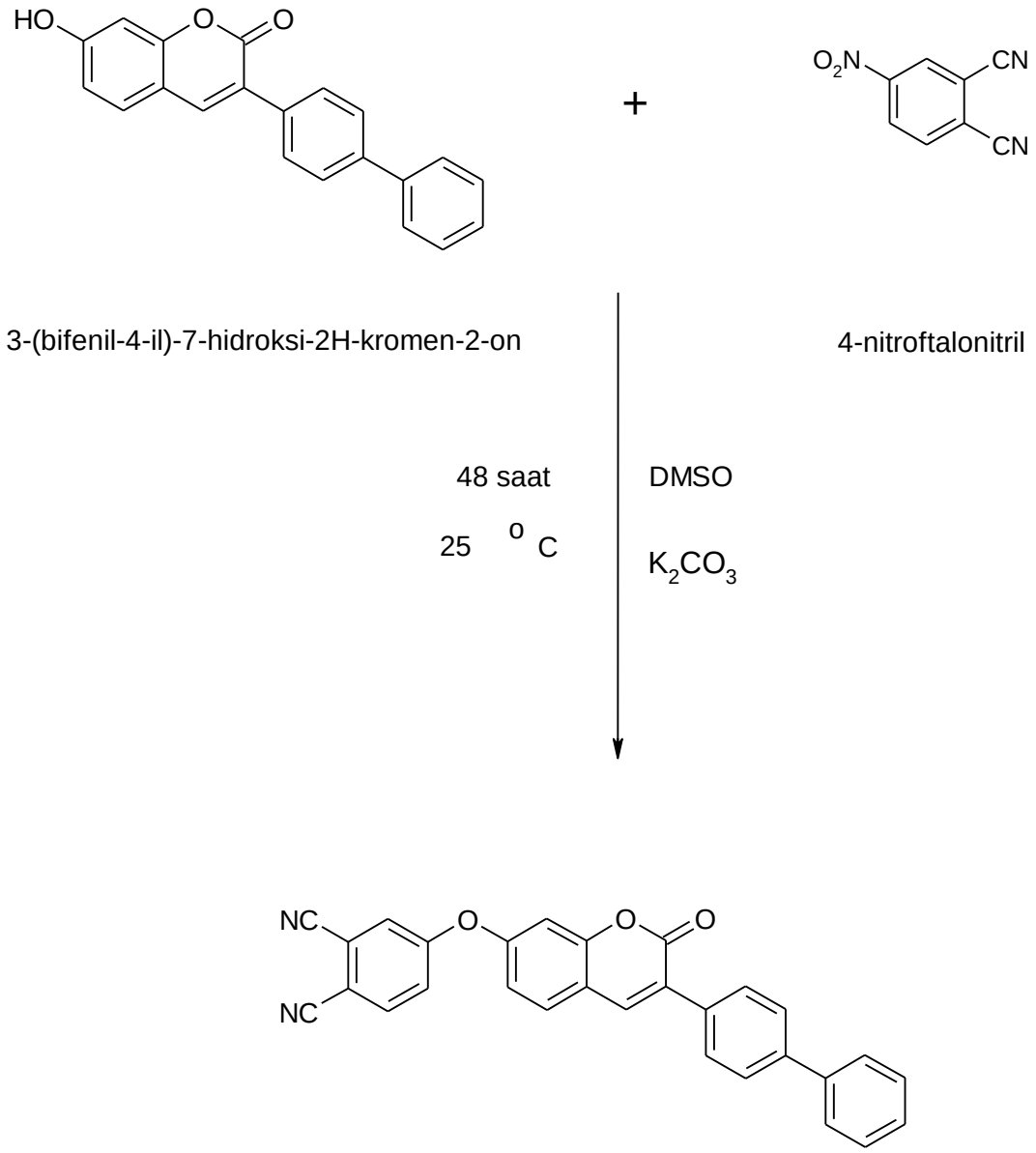
FORMÜL	$C_{21}H_{14}O_3$
MOLEKÜL AĞIRLIĞI	314 g/mol
ERİME NOKTASI	>300 ºC
VERİM	% 34



IR($\gamma_{max/cm}^{-1}$, KBr Tablet): 3331 (O-H), 3032 (Ar, C-H), 1707 (C=O, lakton), 1580 (C=C), 1244 (Ar-O-Ar) ;

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ^H : 7.92 (brs, 1H), 7.74 (d, *J* = 8Hz, 1H), 7.61-7.66 (m, 4H), 7.41-7.47 (m, 3H), 7.34 (d, *J*= 8Hz, 2H), 6.82 (brd, *J* = 8Hz, 1H), 6.78 (brs, 1H) .

III.2.3. 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Sentezi (3)

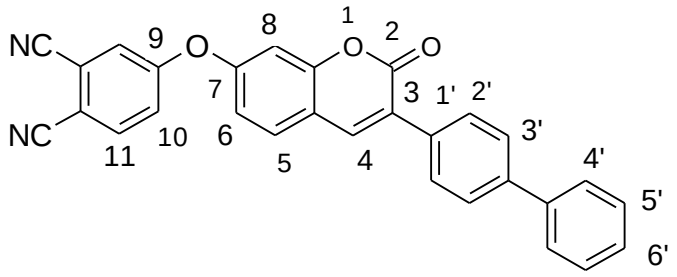


Şekil III.3 4-(3-(bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Sentezi

0,36 g ($1{,}14 \times 10^{-3}$mol) 3-bisfenil 7-hidroksi kumarinden, 0,207 g ($1{,}19 \times 10^{-3}$mol) 4-nitroftalonitril, 0,47g ($2{,}61 \times 10^{-3}$mol) K_2CO_3 alındı.10 mL DMSO ilave edildi. Vakum altında, oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. TLC ile takip edilen reaksiyon bittiğinde, reaksiyon karışımı buza döküldü ve karıştırıldı. Çöken ürün süzüldü, suyla yıkandı ve kurutuldu.

Tablo III.3. 4-(bifenil-4-il)-okso-2H-kromen-iloksi)ftalonitril ‘in **(3)** Deneysel Sonuçları

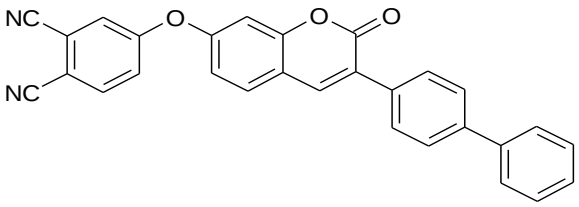
FORMÜL	$C_{29}H_{16}N_2O_3$
MOLEKÜL AĞIRLIĞI	440 g/mol
ERİME NOKTASI	270 ºC
VERİM	% 124



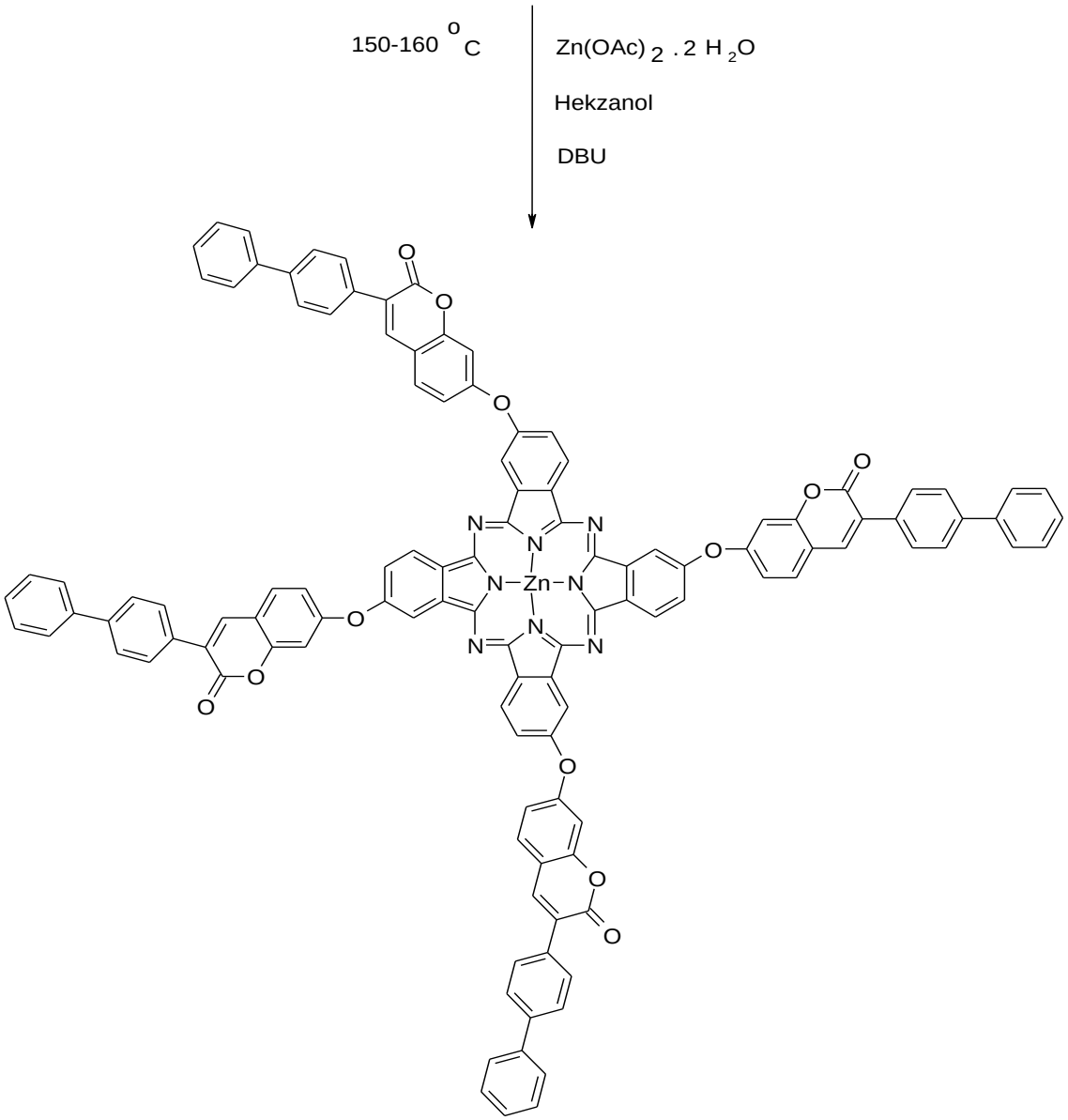
IR($\gamma_{max/cm}^{-1}$, KBr Tablet): 1700 (C=O, lakton), 1615 (C=C), 2956 (Al, C-H), 3087 (Ar, C-H), 1248 (Ar-O-Ar) ve 2231 (C≡N);

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ^H : 7.82 (brs, 1H), 7.74 (d, *J*= 8.2Hz, 1H), 7.72 (d, *J*= 8Hz, 2H), 7.64 (brs, 1H), 7.63 (brd, *J*= 8Hz, 1H), 7.54-7.60 (m,3H), 7,36-7.42 (m, 2H), 7.27-7.34 (m, 3H), 7.02 (brs, 1H), 6.94 (brd, *J*= 8Hz, 1H).

III.2.4. 4-(3-Bifenil–4-il)-2-okso-2H-kromen–7-iloksi)ftalonitril Türevi Çinko Ftalosiyanin Sentezi (4)



4-(3-(bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril

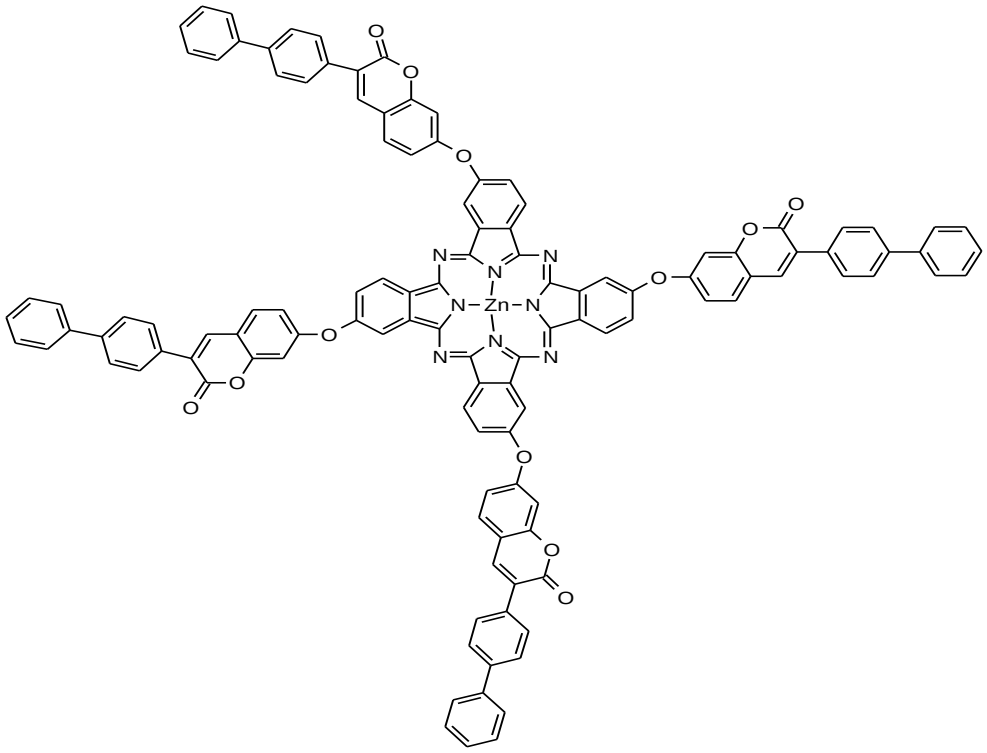


Şekil III.4 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Türevi Çinko Ftalosiyanin Sentezi

0,100g ($2,272x10^{-4}$mol) ligand, 0,0124g ($5,682x10^{-5}$ mol) çinko asetat, hekzanol 1-1,5 mL ve DBU 2-3 damla ilave edilerek vakum altında, 150-160^{0}C da 24 saat karıştırılır. Reaksiyon bittiğinde ürün metanol, etanol, aseton, etilasetat, asetik asit de yıkandı. Daha sonra petrol eteri ilave edilerek çöktürüldü. Kurumaya bırakıldı.

Tablo III.4 4-(bifenil-4-il)-okso-2H-kromen-iloksi)ftalonitril Türevi Çinko(II) Ftalosiyanin **(4)** Deneysel Sonuçları

FORMÜL	$C_{116}H_{64}N_8O_{12}Zn$
MOLEKÜL AĞIRLIĞI	1827 g/mol
ERİME NOKTASI	>300 ºC
VERİM	% 12,76

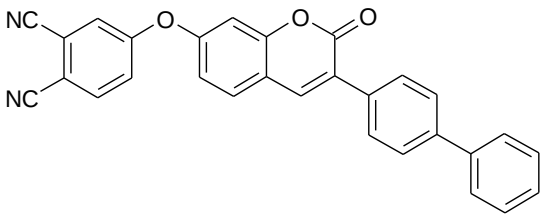


IR($\gamma_{max/\ cm^{-1}}$, KBr Tablet): 1719 (C=O,lakton), 1602 (C=C), 2852 (Al, C-H), 2921 (Ar,C-H), 1259 (Ar-O-Ar) ;

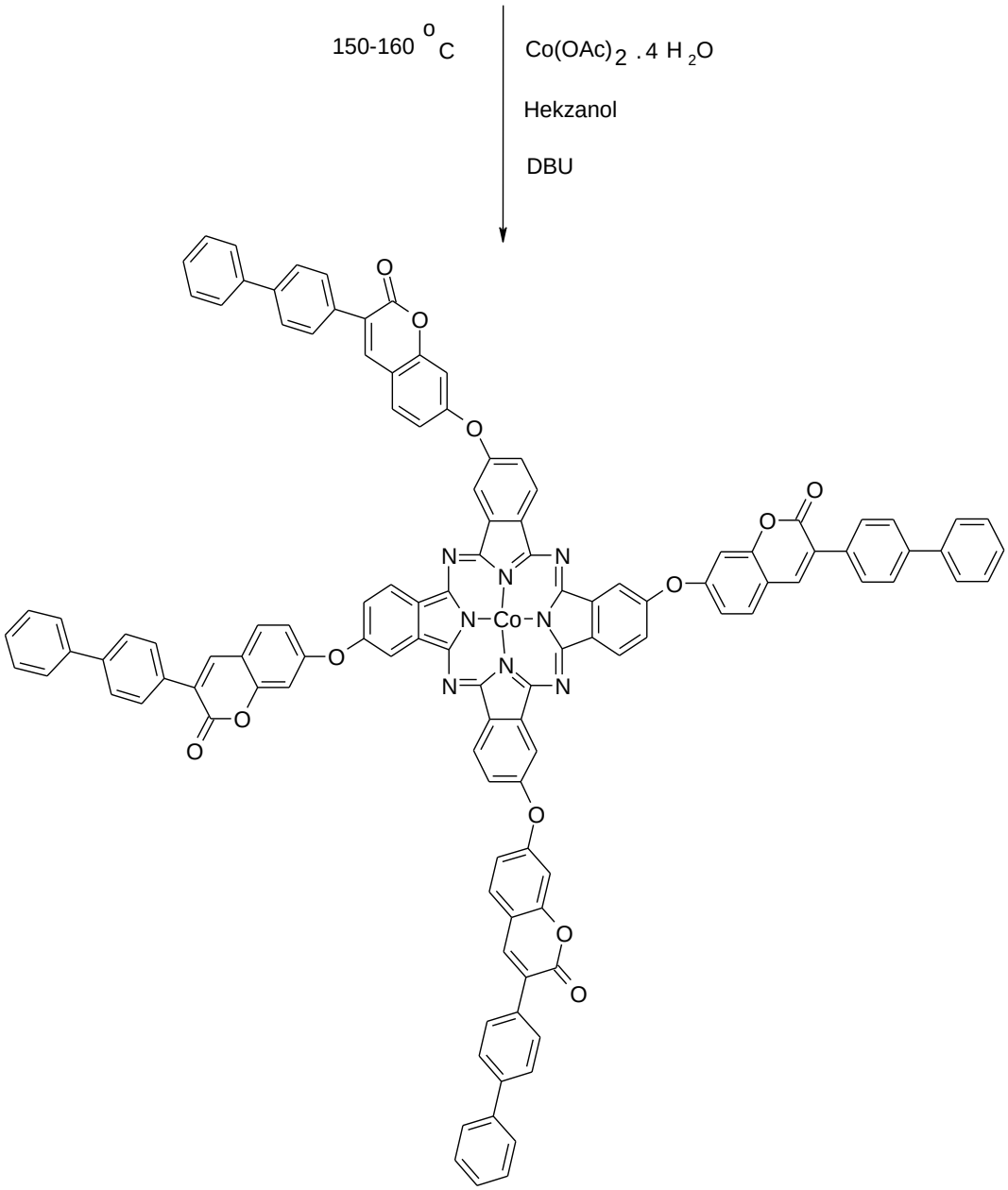
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ^H : 8.35 (brs, 4H), 7.88-7.94 (m, 12H), 7.84 (brd, *J*= 8.58 4H), 7.83 (brs, 4H), 7.72-7.78 (m, 12H), 7.47-7.50 (m, 8H), 7.38-7.42 (m, 12H), 7.25 (brs, 4H), 7.17 (brd, 4H);

UV-Vis (DMF) [λ_{max}(nm) Ɛ(lt/mol.cm)] : 679 (101600), 356 (120100)

III.2.5. 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Türevi Kobalt Ftalosiyanin Sentezi (5)



4-(3-(bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril

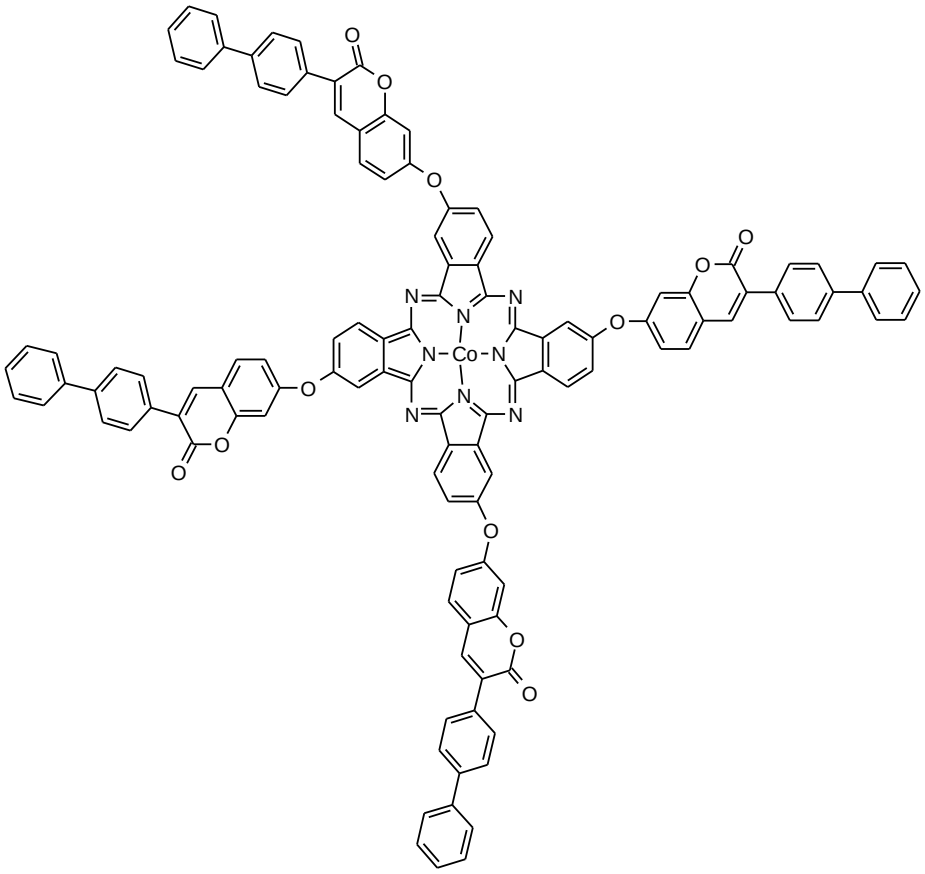


Şekil III.5 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Türevi Kobalt Ftalosiyanin Sentezi

0,100 g ($2,272x10^{-4}$mol) ligand, 0,014 g ($5,682x10^{-5}$ mol) kobalt asetat, hekzanol 1-1,5 mL ve DBU 2-3 damla ilave edilerek vakum altında, 150-160^{0}C da 24 saat karıştırılır. Reaksiyon bittiğinde ürün metanol, etanol, aseton, etilasetat, asetik asit de yıkandı. Daha sonra petrol eteri ilave edilerek çöktürüldü. Kurumaya bırakıldı.

Tablo III.5 4-(bifenil-4-il)-okso-2H-kromen-iloksi)ftalonitril Türevi Kobalt(II) Ftalosiyanin **(5)** Deneysel Sonuçları

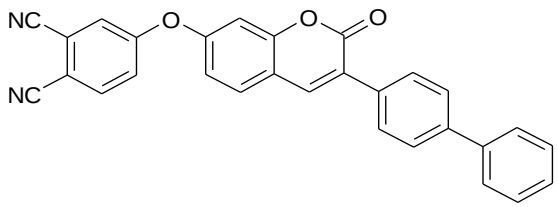
FORMÜL	$C_{116}H_{64}N_8O_{12}Co$
MOLEKÜL AĞIRLIĞI	1762 g/mol
ERİME NOKTASI	>300 ºC
VERİM	% 25



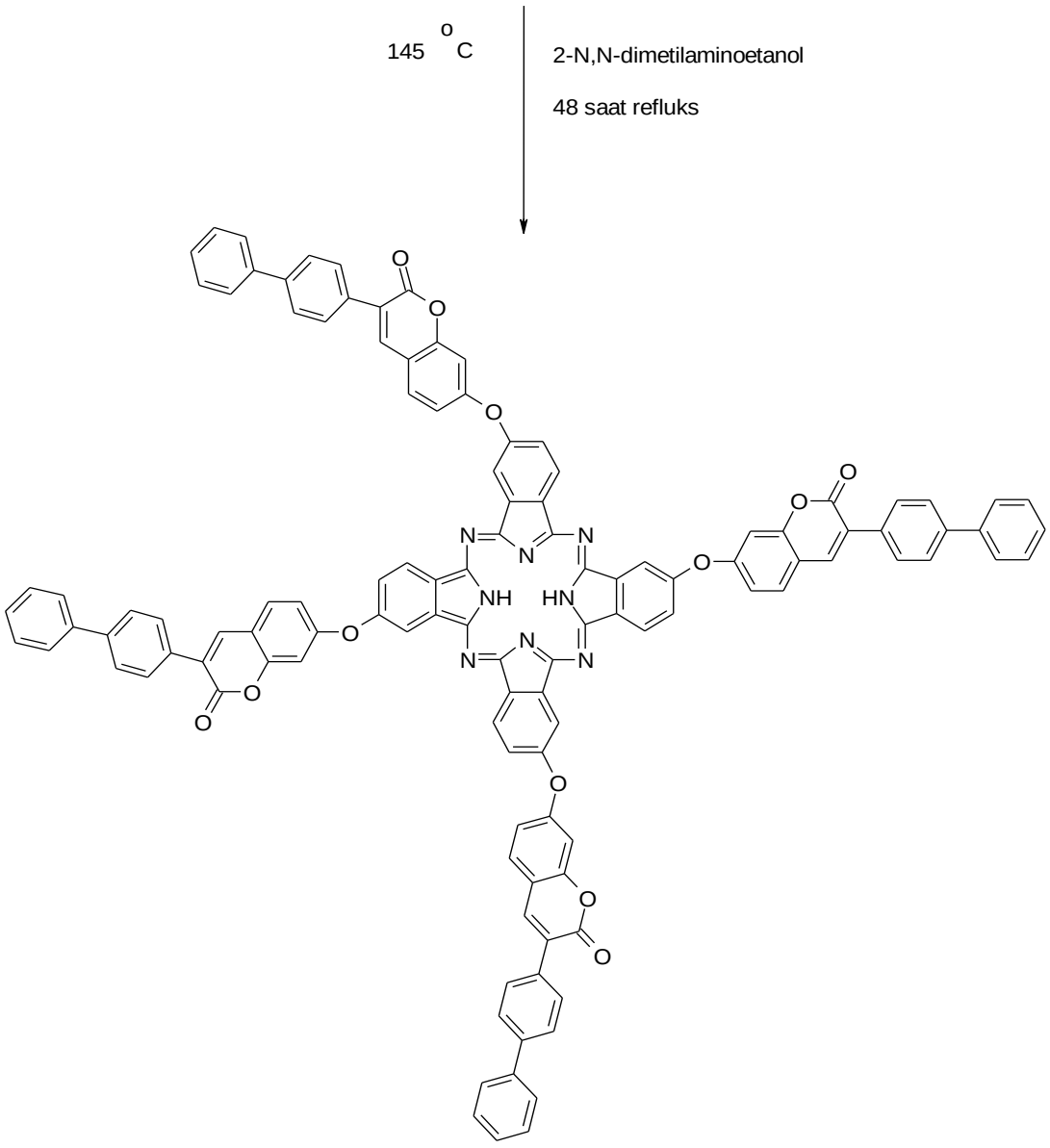
IR($\gamma_{max/\ cm^{-1}}$, KBr Tablet): 1709 (C=O,lakton), 1600 (C=C), 2921 (Ar, C-H), 1259 (Ar-O-Ar) ;

UV-Vis (DMF) [λ_{max}(nm) Ɛ(lt/mol.cm): 664 (2490), 350 (3010)

III.2.6. 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Türevi Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi (6)



4-(3-(bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril

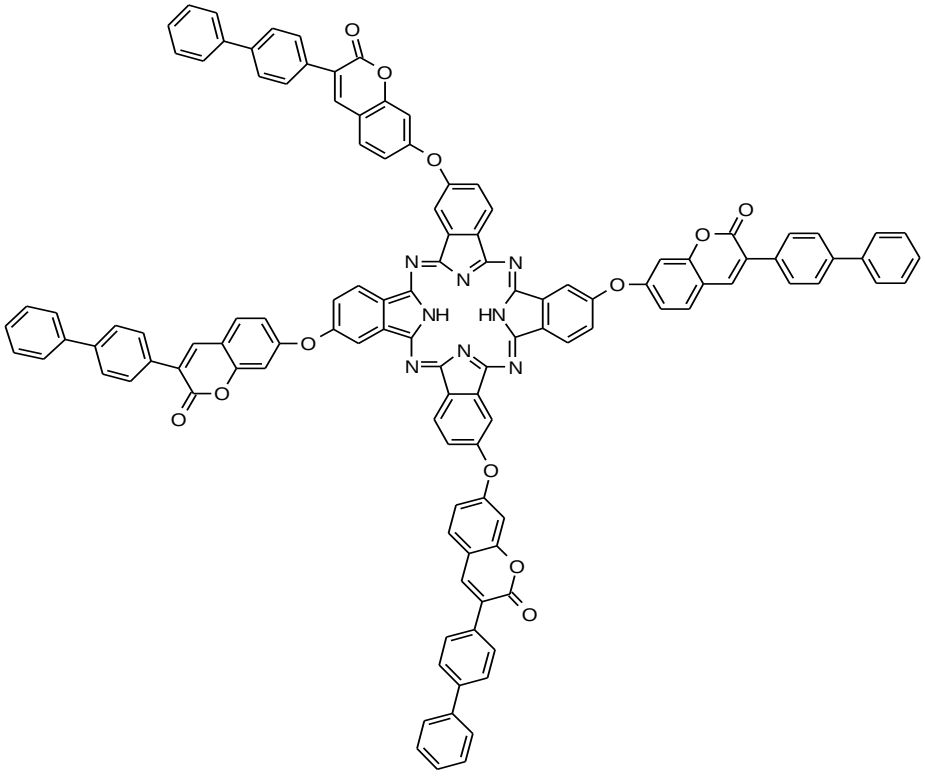


Şekil III.6. 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Türevi Metalsiz Ftalosiyanin Sentezi

0,100g ($2,272x10^{-4}$mol) 4-(3-Bifenil–4-il)-2-okso-2H-kromen–7-iloksi)ftalonitril ve 1 mL 2-(Dietilamino)-etanol, ftalosiyanin tüpü (şlenk tüp) içerisinde tüp üzerine vakum musluğu takılmak suretiyle inert bir ortamda 145 º C de 48 saat reaksiyon devam ettirilerek metalsiz ftalosiyanin sentezlenir. 48 saat sonunda reaksiyon kapatılır ve tüp soğutularak elde edilen ürün etil asetat üzerine dökülür, ürün küçük tanecikli olduğu için santrifüj ile ayrılır; çözünürlük farkından yararlanılmak suretiyle değişik çözücülerde yıkanarak saflaştırılır.

Tablo III.6 4-(bifenil-4-il)-okso-2H-kromen-iloksi)ftalonitril Türevi Metalsiz Ftalosiyanin **(6)** Deneysel Sonuçları

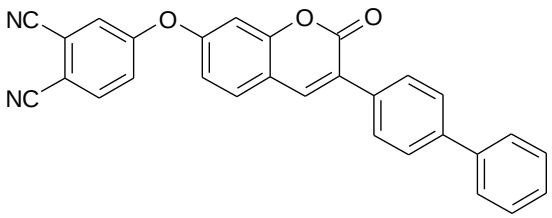
FORMÜL	$C_{116}H_{66}N_8O_{12}$
MOLEKÜL AĞIRLIĞI	1764 g/mol
ERİME NOKTASI	>300 ºC
VERİM	% 30



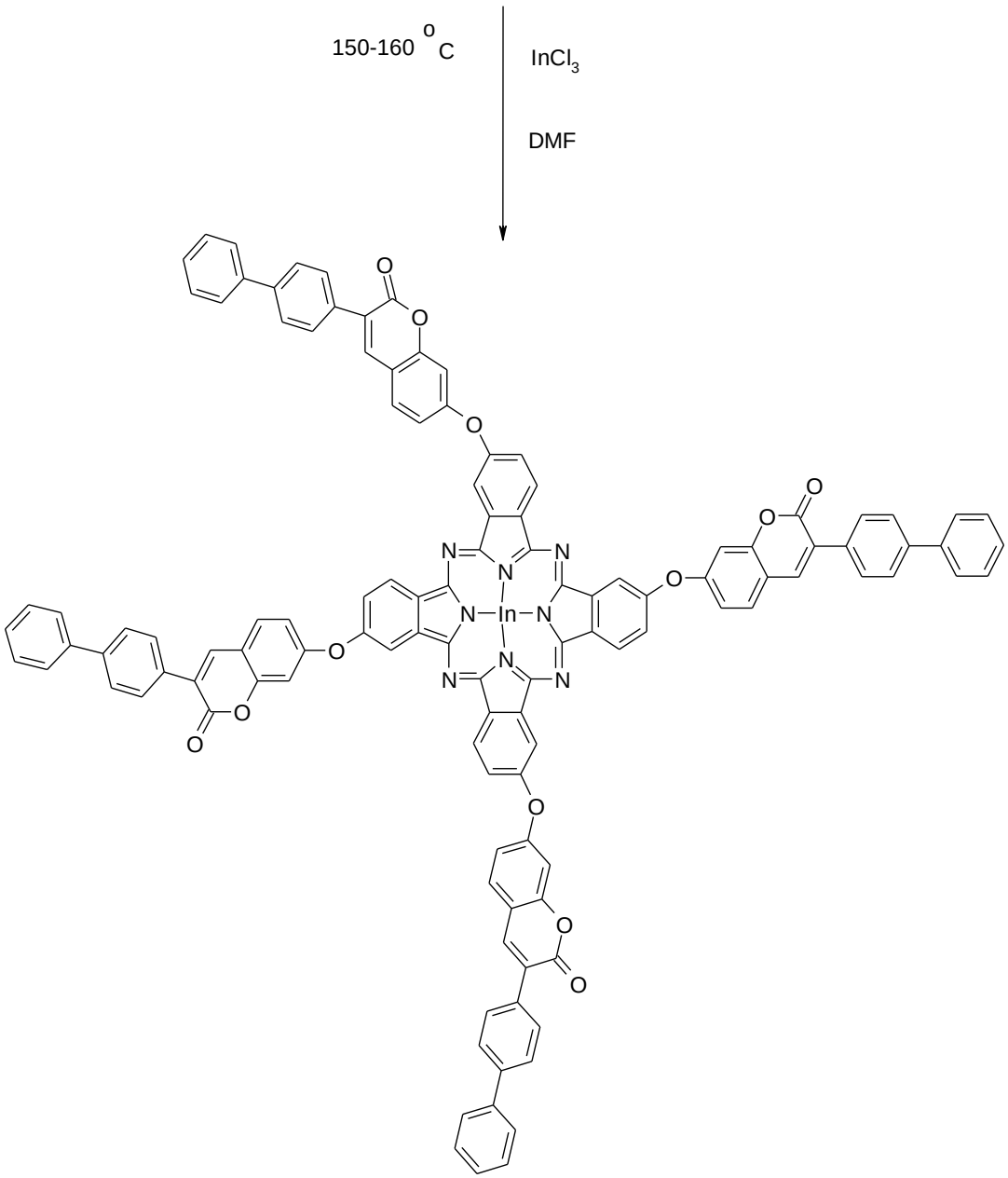
IR($\gamma_{max/\ cm^{-1}}$, KBr Tablet): 1720 (C=O,lakton), 1603 (C=C), 2956 (Al, C-H), 3087 (Ar, C-H), 1258 (Ar-O-Ar), 3290 (N-H)

UV-Vis (DMF) [λ_{max}(nm) ε(lt/mol.cm)] : 701 (14300), 348 (85500)

III.2.7. 4-(3-Bifenil–4-il)-2-okso-2H-kromen–7-iloksi)ftalonitril Türevi İndiyum Ftalosiyanin Sentezi (7)



4-(3-(bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril

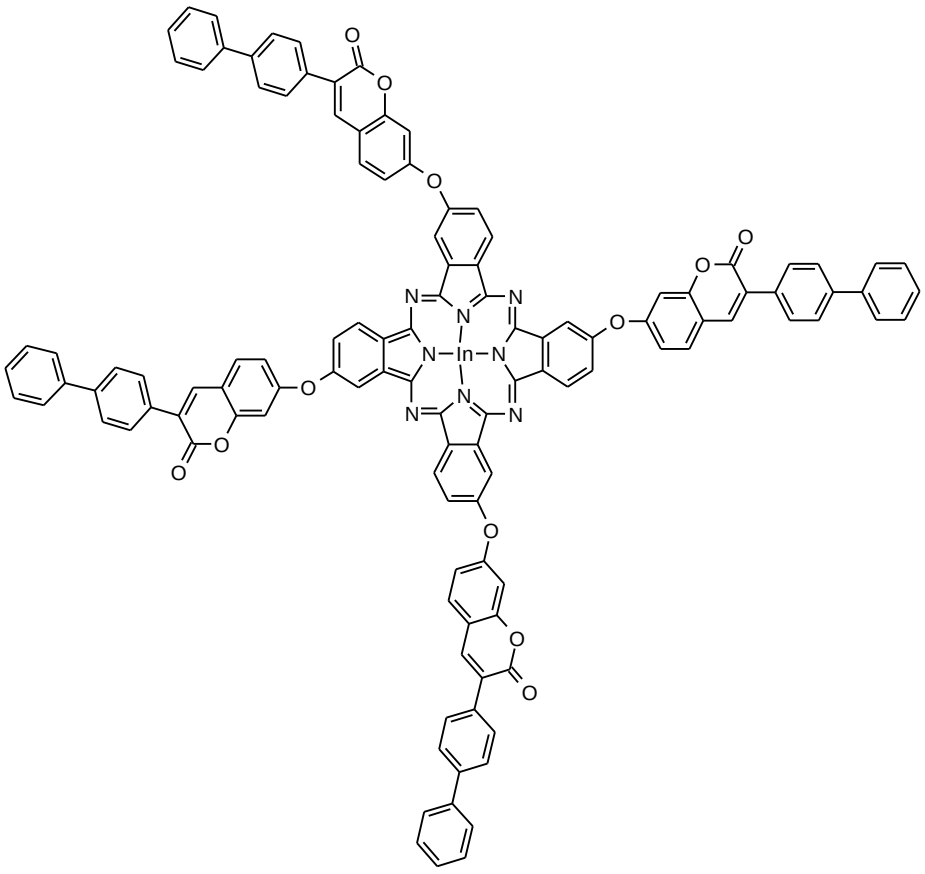


Şekil III.7. 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Türevi Indiyum Ftalosiyanin Sentezi

0,05 g ($1{,}136 \times 10^{-4}$ mol) ligand, 0,006 g ($2{,}840 \times 10^{-5}$ mol) indiyum klorür, DMF 1-1,5 mL ilave edilerek vakum altında, 150-160^{0}C da 24 saat karıştırılır. Reaksiyon bittiğinde ürün metanol, etanol, aseton, etilasetat, asetik asit de yıkandı. Daha sonra petrol eteri ilave edilerek çöktürüldü. Kurumaya bırakıldı.

Tablo III.7 4-(bifenil-4-il)-okso-2H-kromen-iloksi)ftalonitril Türevi İndiyum(III) Ftalosiyanin **(7)** Deneysel Sonuçları

FORMÜL	$C_{116}H_{64}N_8O_{12}In$
MOLEKÜL AĞIRLIĞI	1877 g/mol
ERİME NOKTASI	>300 ºC
VERİM	% 29



IR($\gamma_{max/\ cm^{-1}}$, KBr Tablet): 1717 (C=O,lakton), 1595 (C=C), 1259 (Ar-O-Ar),

UV-Vis (DMF) [λ_{max}(nm) Ɛ(lt/mol.cm)] : 701 (14600), 340 (57200)

BÖLÜM IV

IV.1. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Çalışmamızda, başlangıç bileşiklerinden 2,4-dihidroksi benzaldehit ve 2-(bifenil–4-il) asetik asit satın alınmıştır. Bu iki bileşiğin reaksiyonundan 3-(bifenil–4-il)-2-okso-2H-kromen–7-il asetat (1) elde edilerek bu bileşik üzerinden, deasetilleme reaksiyonunda sonrada sırasıyla; 3-(bifenil–4-il)-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (2), 4-(bifenil-4-il)-okso-2H-kromen-iloksi)ftalonitril (3) elde edilerek bu bileşikler üzerinden, kaynama noktası yüksek solventler ve metal tuzları kullanımı ile kumarin türevi metalsiz ve metalli [M=Zn(II),Co(II),In(III)] ftalosiyaninlerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

IV.1.1 3-(bifenil–4-il)-2-okso-2H-kromen–7-il asetat (1)

2,4-dihidroksi benzaldehit, bisfenil asetik asit, NaOAc ve asetik anhidrit kullanılarak 3-(bifenil–4-il)-2-okso-2H-kromen–7-il asetat sentezlendi.

IV.1.2 3-(bifenil–4-il)-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (2)

3-(bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-il-asetat , metanol ve % 10'luk HCl (asidik oluncaya kadar) çözeltisi ilave edilerek vakum altında ,140ºC da 5-6 saat karıştırılır. Bu sure sonunda reaksiyon sona erdirilir. Metanol uzaklaştırılır. 1 gün su içinde bekletilir. Madde bol suyla vakumda süzülerek kurutulmuştur. Ürün **(2)** metanol, etanol, asetik asit, DMF, DMSO, $CHCl_3$ ve THF solventlerinde çözünmektedir.

(2)' nin FT-IR spektrumunda 3331 cm^{-1} de O-H, 3032 cm^{-1} aromatik C-H, 1707 cm^{-1} de C=O, 1580 cm^{-1} de C=C, 1244 cm^{-1} de Ar-O-Ar pikleri görülmüştür. **(EK-B,Şekil B.1.)**

Kloroform ve 1-2 damla metanol içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu beklenen yapıya uygun sonuçlar vermiştir. Aromatik protonlar 7.92 (brs, 1H), 7.74 (d, *J*= 8Hz, 1H), 7.61-7.66 (m, 4H), 7.41-7.47 (m, 3H), 7.34 (d,*J*= 8Hz, 2H), 6.82 (brd, *J*= 8Hz, 1H), 6.78 (brs, 1H) ppm de tesbit edilmiştir. **(EK-C Şekil C.1)**

IV.1.3 4-(bifenil-4-il)-okso-2H-kromen-iloksi)ftalonitril (3)

3-(bifenil–4-il)-7-hidroksi-2H-kromen-2-on **(2)**, 4-nitroftalonitril ve K_2CO_3 DMSO ilave edilerek vakum altında, oda sıcaklığında 2 gün karıştırılır. TLC ile takip edilen reaksiyon bittiğinde, reaksiyon karışımı buza dökülerek karıştırılmıştır. Çöken ürün su ile yıkanarak kurutulmuştur. Ürün **(3)** metanol, etanol, THF, DMF, DMSO, DMAA, asetik asitde çözünmektedir.

(3)' nin FT-IR spektrumunda 1700 cm^{-1} de C=O, 1615 cm^{-1} de C=C, 2956 cm^{-1} de alifatik C-H, 3087 cm^{-1} de aromatik C-H, 1248 cm^{-1} de Ar-O-Ar ve 2231 cm^{-1} de C≡N'e ait keskin absorpsiyon pikleri yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. 3-(bifenil–4-il)-7-hidroksi-2H-kromen-2-on **(2)** 3331 cm^{-1} deki O-H pikinin kaybolması yapı oluşumunu desteklemektedir**.(EK-B,Şekil B.2)**

Kloroform içinde ^{1}H-NMR spektrumu beklenen yapıya uygun sonuçlar vermiştir. Aromatik protonlar 7.82 (brs, 1H), 7.74 (d, *J*= 8.2Hz, 1H), 7.72 (d, *J*= 8Hz, 2H), 7.64 (brs, 1H), 7.63 (brd, *J*= 8Hz, 1H), 7.54-7.60 (m,3H), 7,36-7.42 (m, 2H), 7.27-7.34 (m, 3H), 7.02 (brs, 1H), 6.94 (brd, *J*= 8Hz, 1H) ppm de tesbit edilmiştir. **(EK-C, Şekil C.2)**

IV.1.4 4-(bifenil-4-il)-okso-2H-kromen-iloksi)ftalonitril Türevi Çinko(II) Ftalosiyanin (4)

4-(bifenil-4-il)-okso-2H-kromen-iloksi)ftalonitril**(3),** $Zn(OAc)_2.2H_2O$ ve hekzanol, DBU kullanarak vakum altında 150-160 º C de sentezlendi. Yeşil renkli ürün THF, DMF, DMSO, DMAA, asetik asitte çözündüğünden bu solventlerle yıkama işlemi yapılamamıştır, etilasetat, etanol, metanol, aseton, su ile ekstraksiyon yapılarak saflaştırılmıştır.

(4) 'ün FT-IR spektrumunda, 1719 cm^{-1} de C=O, 1602 cm^{-1} de C=C, 2852 cm^{-1} de alifatik C-H, 2921 cm^{-1} de aromatik C-H, 1259 cm^{-1} de Ar-O-Ar pikinin gözlenmesi çinko (II) metalli ftalosiyanin oluşumunu desteklemektedir. **.(EK-B,Şekil B.3)**

(4) 'nin DMF solventi kullanılarak 10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-visible spektrumundan, 679 nm (λ_1) ve 356 nm (λ_2) dalga boylarında, 1,016 (A_1) ve 1,201 (A_2) absorbsiyon şiddetinde iki pik gözlenmiştir. **(EK-D, Şekil D.1)**

DMSO içinde ^{1}H-NMR spektrumu beklenen yapıya uygun sonuçlar vermiştir. 8.35 (brs, 4H), 7.88-7.94 (m, 12H), 7.84 (brd, *J*= 8.58 4H), 7.83 (brs, 4H), 7.72-7.78 (m, 12H), 7.47-7.50 (m, 8H), 7.38-7.42 (m, 12H), 7.25 (brs, 4H), 7.17 (brd, 4H) ppm de tesbit edilmiştir. **(EK-C, Şekil C.3)**

IV.1.5 4-(bifenil-4-il)-okso-2H-kromen-iloksi)ftalonitril Türevi Kobalt(II) Ftalosiyanin (5)

4-(bifenil-4-il)-okso-2H-kromen-iloksi)ftalonitril**(3),** $Co(OAc)_2.4H_2O$ ve hekzanol, DBU kullanarak vakum altında 150-160 º C de sentezlendi. Yeşil renkli ürün, DMF, DMSO, DMAA, asetik asitte çözündüğünden bu solventlerle yıkama işlemi yapılamamıştır, etilasetat, etanol, metanol, aseton, su ile ekstraksiyon yapılarak saflaştırılmıştır.

(5) 'ün FT-IR spektrumunda, 1709 cm^{-1} de C=O, 1600 cm^{-1} de C=C, 2921 cm^{-1} de aromatik C-H, 1259 cm^{-1} Ar-O-Ar pikinin gözlenmesi kobalt (II) metalli ftalosiyanin oluşumunu desteklemektedir. **(EK-B,Şekil B.4)**

(5) 'nin THF solventi kullanılarak 10^{-4} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-visible spektrumundan, 664 nm (λ_1) ve 350 nm (λ_2) dalga boylarında, 0,249 (A_1) ve 0,301 (A_2) absorbsiyon şiddetinde iki pik gözlenmiştir. **(EK-D, Şekil D.2)**

IV.1.6 4-(bifenil-4-il)-okso-2H-kromen-iloksi)ftalonitril Türevi Metalsiz Ftalosiyanin (6)

4-(3-Bifenil–4-il)-2-okso-2H-kromen–7-iloksi)ftalonitril**(3)** ve (Dietilamino)-etanol, inert bir ortamda 145 º C de 48 saat reaksiyon devam ettirilerek metalsiz ftalosiyanin sentezlendi. Yeşil renkli ürün, DMF, DMSO, DMAA, THF, asetik asitte çözündüğünden bu solventlerle yıkama işlemi yapılamamıştır, etilasetat, etanol, metanol, aseton, su ile ekstraksiyon yapılarak saflaştırılmıştır.

(6) 'ün FT-IR spektrumunda, 1720 cm^{-1} de C=O, 1603 cm^{-1} de C=C, 2956 cm^{-1} de alifatik C-H, 3087 cm^{-1} de aromatik C-H, 1258 cm^{-1} Ar-O-Ar ve 3290 cm^{-1} de internal N-H pikinin gözlenmesi, 4-(bifenil-4-il)-okso-2H-kromen-iloksi)ftalonitril **(3)**'in FT-IR spektrumunda 2231 cm^{-1} deki keskin C≡N pikinin bu spektrumda kaybolması istenen ürün yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır. **(EK-B,Şekil B.5)**

(6) ‘nin DMAA solventi kullanılarak 10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-visible spektrumundan, 701 nm (λ_1) ve 348 nm (λ_2) dalga boylarında, 0,143 (A_1) ve 0,855 (A_2) absorbsiyon şiddetinde iki pik gözlenmiştir. D_{2h} simetrisindeki metalsiz ftalosiyaninler 660–700 civarında şiddetli iki absorbsiyon bandı göstermektedirler; dolayısıyla bizim sentezlediğimiz metalsiz ftalosiyanine ait 670-701 nm ve 340 nm de gözlenen iki absorpsiyon piki metalsiz ftalosiyaninler için istenen yapıyı doğrulamaktadır. **(EK-D, Şekil D.3)**

IV.1.7 4-(bifenil-4-il)-okso-2H-kromen-iloksi)ftalonitril Türevi İndiyum Ftalosiyanin (7)

4-(bifenil-4-il)-okso-2H-kromen-iloksi)ftalonitril**(3),** $InCl_3$ ve DMF kullanarak vakum altında 150-160 º C de sentezlendi. Yeşil renkli ürün THF, DMF, DMSO, DMAA, asetik asitte çözündüğünden bu solventlerle yıkama işlemi yapılamamıştır, etilasetat, etanol, metanol, aseton, su ile ekstraksiyon yapılarak saflaştırılmıştır.

(7) ‘ün FT-IR spektrumunda, 1717 cm^{-1} de C=O, 1595 cm^{-1} de C=C, 1259 cm^{-1} Ar-O-Ar pikinin gözlenmesi In (III) metalli ftalosiyanin oluşumunu desteklemektedir. **(EK-B,Şekil B.6)**

(7) ‘nin DMF solventi kullanılarak 10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan örnek üzerinden alınan UV-visible spektrumundan, 701 nm (λ_1) ve 340 nm (λ_2) dalga boylarında, 0,146 (A_1) ve 0,572 (A_2) absorbsiyon şiddetinde iki pik gözlenmiştir. **(EK-D, Şekil D.4)**

KAYNAKLAR

[1] Cram, D.J.; Hammand, G.S.: '' The Organic Chemistry'', International Student Education, England, 517-522.

[2] DellaGreca, M.; Fiorentino, A.; ısıdori, M.; Previtera, L.; Temussi, F.; Zarelli, A.: '' Benzocoumarins from the rhizomes of Juncus Acutus'', Tetrahedron,5 **(2003)** 4821-4825

[3] Sethna, S.M.; Shah, N.:'' The Chemistry of Coumarins'', Chemical Reviews,36 **(1945)** 1-62.

[4] Sullivan, W.F.; Huebner, C.F.; Stahmann, M.A.; Link, K.P.: "Studies on 4-Hydroxycoumarins. II. The Condensation of Aldehydes with 4-Hydroxycoumarins", J.Am. Chem. Soc., 65 **(1943)** 2288-2251.

[5] Guenther, E., The Essential Oils, Vol II. D. Von Nostrand Ltd.,New York **(1975)**

[6] Palmer,M.H.: "Benzopyrylium Salts and Benzopyranones", *The Structure and Reactions of Heterocyclic Compounds,* Edward Arnold(Publishers),9**(1967)**

[7] Gündüz, C.:"Bazı Polihidroksikumarin Türevi Makrohalkalı Eterlerin Sentezi", *Yüksek lisans Tezi,* Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Türkiye,**(2001)**

[8] Ekenel, R.:"Kumarin Türevi Yeni Taç Eter Bileşiklerinin Sentezi", *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye,**(2002)**

[9] Sethna, S.M.; Shah,N.M. : "The Chemistry of Coumarins", *Chemical Reviews*, 36**(1945)**1-62.

[10] Kirkiacharian, S.; Thuy,D.T.; Sicsic, S.; Bakhchinian, R.; Kurkjian, R.; Tonnaire, T.:**"**Structure-Activity Relationships of some 3-Substitued-4-Hydroxycoumarins as HIV-1 Protease İnhibitors", *II Farmaco* 57**(2002)**703-708

[11] Braun, A. And Tcherniac, J.,1907. Uber die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phatalamid, Ber. Deutsch.Chem. Ges., 40,2709-2714

[12] De Deisbach, H. And Von der Weid, E.,**1927**.Quelques Sels Complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine, Helvetica Chimica Acta. 10, 886-888.

[13] Soppok, R., **1976**.Ullmans Enzyclöpedia der Technischen Chemie, Urban&Schwarzenberg, München, Bd., 18, 501.

[14] Linstead, R.P., **1934**. Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters, J. Chem. Soc., 28, 1016-1017.

[15] Linstead, R.P. and Lowe, A.R., 1934.Phthalocyanines V.The Molucular Weight of Magnesium Phthalocynines, J. Chem. Soc., 28, 1031-1033.

[16] Robertson, J.M., **1935**. An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocynanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds, J. Chem. Soc.,29,615-621.

[17] Moser, F.H. and Thomas, A.L., **1938**.The Phthalocyanines,Manufacture and Applications, CRC. Vol II, Boca Raton:Florida.

[18] McKeown, N.B., **1998**. Phthalocynanines Materials: Synthesis, Structure and Function , Cambridge University Pres. Cambridge.

[19] Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Bekaroğlu, Ö., **1999**. Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Four 11-Membered Triaza Macrocycles, J. Chem. Res., (S), 12, 702-703.

[20] Gürsoy, S., Bayır, Z.A., Hamuryudan , E., Bekaroğlu, Ö., **2000**. Synthesis and Characterization of New Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines,Monatsh.Chem., 131, 287-292

[21] Koçak, M., Cihan, A., Okur, A.İ., Gul, A., Bekaroğlu, Ö., **2000**. Novel Crown Ether-Substituted Phthalocyanines,Dyes and Pigments, 45, 9-14.

[22] C.G. Claessens, W.J. Blau, M. Cook, M. Hanack, R.J.M. Nolte,T. Torres, D. Wohrle, Monatsh. Chem. 132 **(2001)** 3.

[23] Templeton, DH., Fischer, M.S., Zalkin, A. and Calvin, M., 1971. Structure Chemistry of the porphyrins. The crystal and molecular Structure of the mono hydrated dipyridinated magnesium phthalocyanine complex, J. Am. Chem. Soc., 93(11), 2622-2628

[24] Money, J.R., Choy, C.K., Knox, K. and Kenney, M.,**1975**. Determination of

the SiPc-O-SiMe bond angle common to the shift reagent compounds $(CH_3)_3SiO(PcSiO)_xSi(CH_3)_3$(X=1-5) by x-ray crystallography, J. Am. Chem. Soc.,
97(11), 3033-3038.

[25] Hush, N.S. and Woolsey, I.S., 1971. The electronic absorption spectra of phthalocyanine monomers and dimers, Mol. Phys., 21, 465-467.

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

[27] Herrmann, G.F.; Shortt, Sturdy, L.A.; Thornton, S.R.; Willams, A.L. : ''Methods of organic Chemistry '', Vol. E 9 d, New York **, (1998),** 717-833.

[28] Wöhrle, D.; Eskes, M.; Shigehara, K.; Yamada, A.:''A Simple Synthesis of 4,5-disubstitue 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstitued Phthalocyanines '', Synthesis, **(1993),** 194-196.

[29] Cook, M.J.; Dunn, A.J.; Howe, S.D.; Thompson, A.J.; Harrison, K.J. : ''Oktaalkoxyphthalocyanine and Naphthalocyanine Dervatives: Dyes with Q-Band Absorption in the Far Red or Near-Infrared'',J.Chem. Soc. 1, **(1988),**2453–2458.

[30] Gürek, A.G. : ''Tetratiya-makrohalkaları içeren yeni tip Ftalosiyaninler'', Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye**, (1996),** 33-37.

[31] Herrmann, G.F.; Shortt, Sturdy, L.A.; Thornton, S.R.; Willams, A.L. : ''Methods of organic Chemistry '', Vol. E 9 d, New York , **(1998),** 717-833.

[32] Hamuryudan , E.; Merey, S.; Bayır, Z.A.:''Synthesis of Phthalocyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkilthio Groups'', Dyes and Pigments, 59, **(2003),** 263-268

[33] Rodriguez-Mendez, M.L., In grimes, C.A., Dickey, E.C., Pishko, M.V. editrors. Enscyclopedia of Sensors. Amerika Scientific Publishers, New York.

[34] Jiang, J., Kasuga K., Arnold, D.P. In: Nalva H.S. editor, 2001.Supramolecular Photoactive and Electroactive Materials,Academic Pres, New York .

[35] Armstrong, N.R.,Phthalocyanines and Porphyrins as Materials, J. Porphyrins Phthalocyanines **,(2000)** ,4, 414-417.

[36] Lever, A.B.P., The Phthalocynanines-Molecules of Enduring Value; a Two-Dimensional Analysis of Redox Potentials, J. Porphyrins Phthalocyanines **(1999),**3, 488-499.

[37] Guillaud, G., Simon, J., Germain J.P., Metallophthalocyanines-Gas Sensors, Resistors and Field Effect Transistors, Coord. Chem. Rev.,**(1998),** 178, 1433-1484.

[38] Petty, M.C., 1996. Langmuir-Blodgett Films, Canbridge University Pres., Cambridge

[39] Mukhopadhyay, S., Hogarth, C.A., Gas-Sensing Properties of Phthalocyanine Langmuir –Blodgett-Films, Adv. Mater**.,(1994)** 6, 162-164.

[40] Roberts, G.G., 1990. Langmuir-Blodgett Films, Plenum Pres, New York.

[41] Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R., Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Protonated Forms of Lutetium diphthalocyanine, Inorganic Chemistry, **(1988)** 27, 1287-1291.

[42] Piechocki, C., Simon, J.,Skoulios, D., Guillon, D., Weber, P., 1982. Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines-Toward Liquid Crystalline One Dimensional Conductors, J.Am.Chem.Soc., 104,5245-5247

[43] Bonnet, R., Photosensitizers of the Porprin and Phthalocyanine Series for Photodynamic Therapy, Chem. Soc Rev.,**(1995)** 1, 19-33

[44] Finsen, N.R., 1901. Phototherapy, Arnol: London, english Translation : Sequeira,J.H.

[45] Bonnet, R.,2000.Chemical Aspects of Photodynamic Therapy, Gordon and Breach Science, Amsterdam.

[46] Dandridge, A.G., Dunworth, S.W., Drescher, H.A.E. and Thomas, A.L.(ICI),1929.Scottish Dyes, United Kingdom Patent, No: GB322169.

[47] Emmelius, M.,Pawlowski, G. and Vollmann, H. W., 1989. Materials for Optical Data Storage, Angewandte Chem., Int. Ed., 28, 1445-1470.

[48] Maiman, T.H., 1960.Stimulated Optical Radiation in Ruby, Nature, 187, 493-494

[49] Anderberg, B., Wolbarsht,, M.L., 1992.Laser wewpons: The Dawn of a New Militery Age, Plenum Pres, New York.

[50] Rojo, G., Martin, G., Agullo-Lopez, F., Torres, T., Heckmann, H., Hanack, M., Second-harmonic generation from axially substituted indium phthalocyaninez J.Phys. Chem. B, 104, **(2000),**7066-7070.

[51] Henari, F., Davey, A., Blau, W., Haisch, P., Hanack, M., 1999. The Electronic and Non-Linear Optical Properties of Oxo-Titanium Phthalocyanines, J. Porphyrins P hthalocyanines, 3, 331-338.

[52] Nalwa, H.S., Miyata, S., 1997. Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers. Chemical Rubber Corp, Boca Raton, Florida.

[53] De La Torre, G., Torres, T., Agullo-Lopez, F., The Phthalocyanine Approach to Second Harmonic Generaiton, Adv. Mater.,**(1997),**9,265-269.

[54] De La Torre, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F., Torres, T., Phthalocyanine and related Compounds: Organic Targets for Nonlinear Optical Applications, J. Mater. Chem**.,(1998),** 8, 1671-1683.

[55] Cook, M. J., . Liquid Crystalline Oligomeric and Polimeric Phthalocyaniness, Adv. Mat.,**(1997),** 7,877.

[56] Humberstone, P., Clarkson, G. J., McKeown, N. B and Treacher, K. E., Synthesis and Liquid Crystal Properties of Phthalocyanine Derivates Containing Both Alkyl and Readily Oxidized Phenolic Substituents, *J. Mat . Chem.*, **(1996),**96, 315-322.

[57] Blower, M. A., Bryce, M. R. and Devonport, W., Synthesis and Aggregation of a Phthalocyanine Symmetrically Functioalized with 8 Tetrathiafulvalene Units, Adv. Mat .,**(1996),** 8, 63-64.

[58] Imanishi, Y., Hattori, S., Hamada, T., Ishihara, S., Kakuta, A. and Numata, S., Fabrication and Optical Properties of Phthalocyanine Multilayered Films, Mol. Crys., Liq. Crys .,**(1994),** 225, 35-44.

[59] Li, Y. J., Sun, R. G., Lu, A., Fan, Y., Kiang, D.P. and Zhang, L. G., Preparation and Characterization of C_{60} and C_{60}-Phthalocyanine Derivative Alternate Layer Langmuir-Blodgett Films, Thin Solid Films**,(1994)** ,248, 83-85.

[60] Fernandez-Lazaro,F.,Maya,E.M.,Nicolau,M.,Torres,T.,1999.Advances in Porphyrin Chem.,İSUCT Press,St.Petersburg.

[61] Thompson, J.A., Murata, K., Miller, D.C., Stanton, J.L., Broderick, W.E., Hoffman, B.M and Ibers, J., **1993.** Synthesis of high purity phthalocyanines conductors H_2(Pc)I., *Inorganic Chemistry*, 32, 3546-3553

[62] Mikhalenko, S.A., Barknova, S.V., Lebedev, O.L. and Related Compounds IX. Synthesis and Electronic Absorption Spectra of Tetra-t-butylphthalocyanines, Zhurnal Obshachei Khimii, 2735-2739.

[63] Hanack, M., Metz J. and Pawlowski, G., Lösliche Trans-di-1-alkinyl und Poly-trans-ethinyl(tetraalkylphthalocyaninato)metal IVB Derivate, *Chem. Ber*., **(1982)** 115,2836-2853.

[64] Kovshev, E.I., Solov'eva, L.I., Mikhalenko, S. A. and Luk'yanets, E.A., Synthesis of Substituted o-Phthalonitriles by the Rosemund von Braun Reaction, Zhurnal Vsesoyuznogo Khimiicheskogo Obshchestva im D.I. Mendeleeva (*Mendelev Chem. J*.), **(1976)** 21, 465-466.

[65] Metz, J., Schneider, O. and Hanack, M., . Synthesis and Properties of Substituted (Phthalocyaninato)iron and (Phthalocyaninato)cobalt Compounds and Their Pyridine Adducts, *Inorg. Chem*., **(1984)** 23, 1065-1071.

[66] McKeown, N. B., Chambrier, I. And Cook, M. J., 1990. Synthesis and Characterization of Some 1,4,8,11,15,18,22,25-octaalkylphthalocyanines and 1,4,8,11,15,18-hexaalkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines, J. Chem. Soc., *Perkin Trans*. I, 1169-1177

[67] H. Gül Yağlıoğlu, Metin Arslan, Şaziye Abdurrahmanoğlu, Hüseyin Ünver, Ayhan Elmali, Özer Bekaroğlu, "The nonlinear refraction and nonlinear absorption in 4-(4,6-diaminopyrimidin-2-ylthio) substituted double-decker Lu(III) phthalocyanine" *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 **(2008)** 161–167

[68] Ning Sheng, Pei-Hua Zhu, Chang-Oin Ma, Jian-Zhuang Jiang, "The synthesis,
spectroscopy, electrochemistry and photophysical Properties of novel, sandwich europium(III) complexes with a porphyrin ligand bearing four pyrenyl groups in meso-positions"*Dyes and Pigments* 81 **(2009)** 91-96

[69] Kobayashi, N., Togashi, M., Osa, T., Ishii, K., Yamauchi, S. And Hino, H., **(1996) .** Low Symmetrical Phthalocyanine Analogues Substituted with Three Crown Ether Yoids and Their Cation-Induced Supermolecules, *J.Am. Chem. Soc*., **118,** 1073-1085

[70] Zyskowski, C.D., Kennedy, V.O., Compounds in the series from boron subphthalocyanine to boron subphthalocyanine, J. Porphyrins Phthalocyanines**. (2000);** 4:707-712

[71] Tristan Rawling , Andrew M. McDonagh , Stephen B. Colbran, "Synthesis, electrochemistry and spectroscopic properties of ruthenium phthalocyanine and naphthalocyanine complexes with triphenylarsine ligands", *Inorganica Chimica Acta* **(2008)** 361, 49–55

[72] Mopelola Idowu, Tebello Nyokong " Synthesis, photophysical and photochemical
studies of water soluble cationic zinc phthalocyanine derivatives" *Polyhedron* **(2009)** 28, 416–424

[73] Tolbin, A. Y.; Ivanov, A. V.; Tomilova, L. G.; Zefirov, N. S. Mendeleev Commun. **(2002),** 96.

[74] Tolbin, A. Y.; Ivanov, A. V.; Tomilova, L. G.; Zefirov, N. S. J. Porphyrins Phthalocyanines **(2003),** 7, 162.

[75] Selçuk Altun , Ahmet Altındal , A. Rıza Özkaya , Mustafa Bulut , Özer Bekaroğlu "Synthesis, characterization, electrochemical and CO_2 sensing properties of novel mono and ball-type phthalocyanines with four phenolphthalein units" *Tetrahedron Letters* 49 **(2008)** 4483–4486

[76] Kennedy, B.J., Murray , K.S., Zwack, P.R., Homborg, H.,Kalz W., Spin states in iron (III) phthalocyanines studied by mössbauer,magnetic susceptibility, and ESR measurements. *Inorg. Chem*., **(1986);**25:2539-2545.

[77] Meryem Çamur , Mustafa Bulut , Mehmet Kandaz , Orhan Güney "*Russian Journal of Coordination Chemistry***" (2006),** 32, No. 9, 617–631.

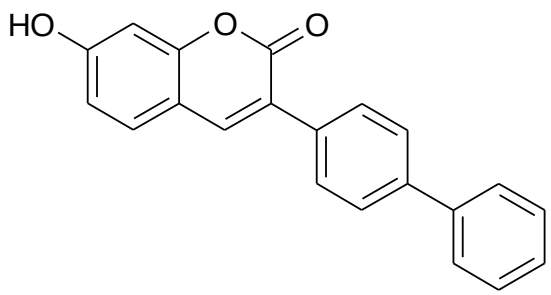
[78] B. I. Kharisov U. Ortiz Mendez and J. Rivera de la Rosa "Low-Temperature Synthesis of Phthalocyanine and Its Metal Complexes**"** *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **(2006),** *32,* No. 9, 617–63.

[79] Choi, C.F., Tsang,P.T., Huang, J.D., Chan,E.Y.M., Ko, W.H., Fong, W.P., Dennis, K.P.Ng.,. Synthesis and in Vitro Photodynamic Activity of New Hexadeca-Carboxy Phthalocyanines, *Chem. Commun*., **(2004),**19, 2236-2237.

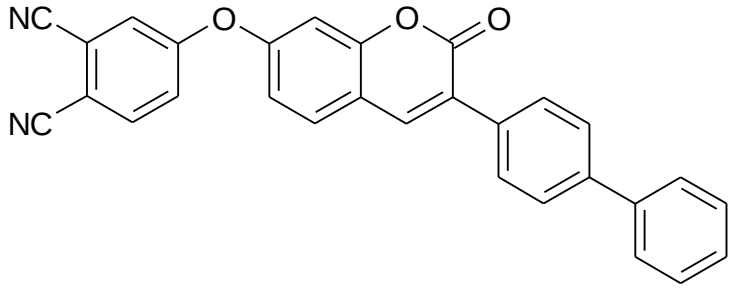
EKLER

EK-A

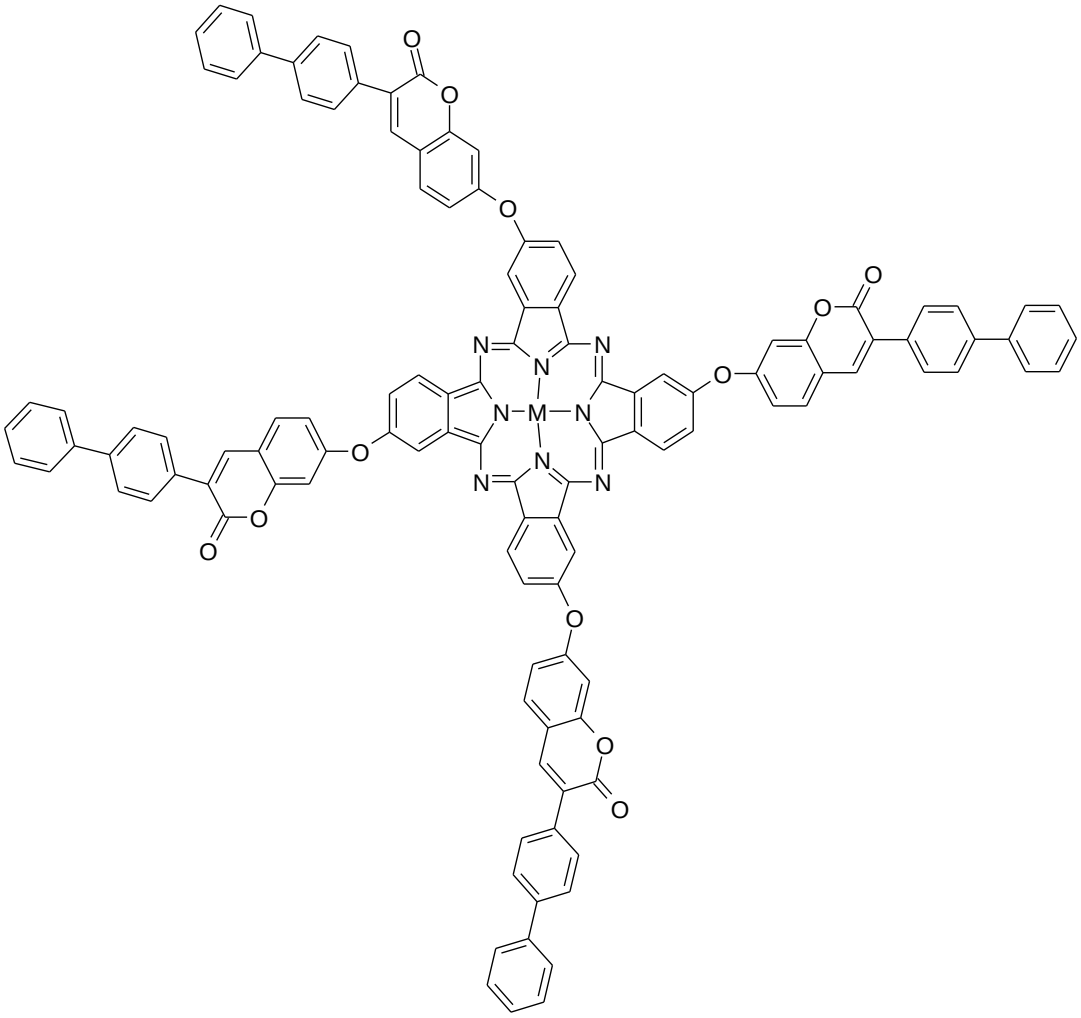
SENTEZLENEN BİLEŞİKLER



3-(Bifenil-4-il)-7-hidroksi-2H-kromen-2-on



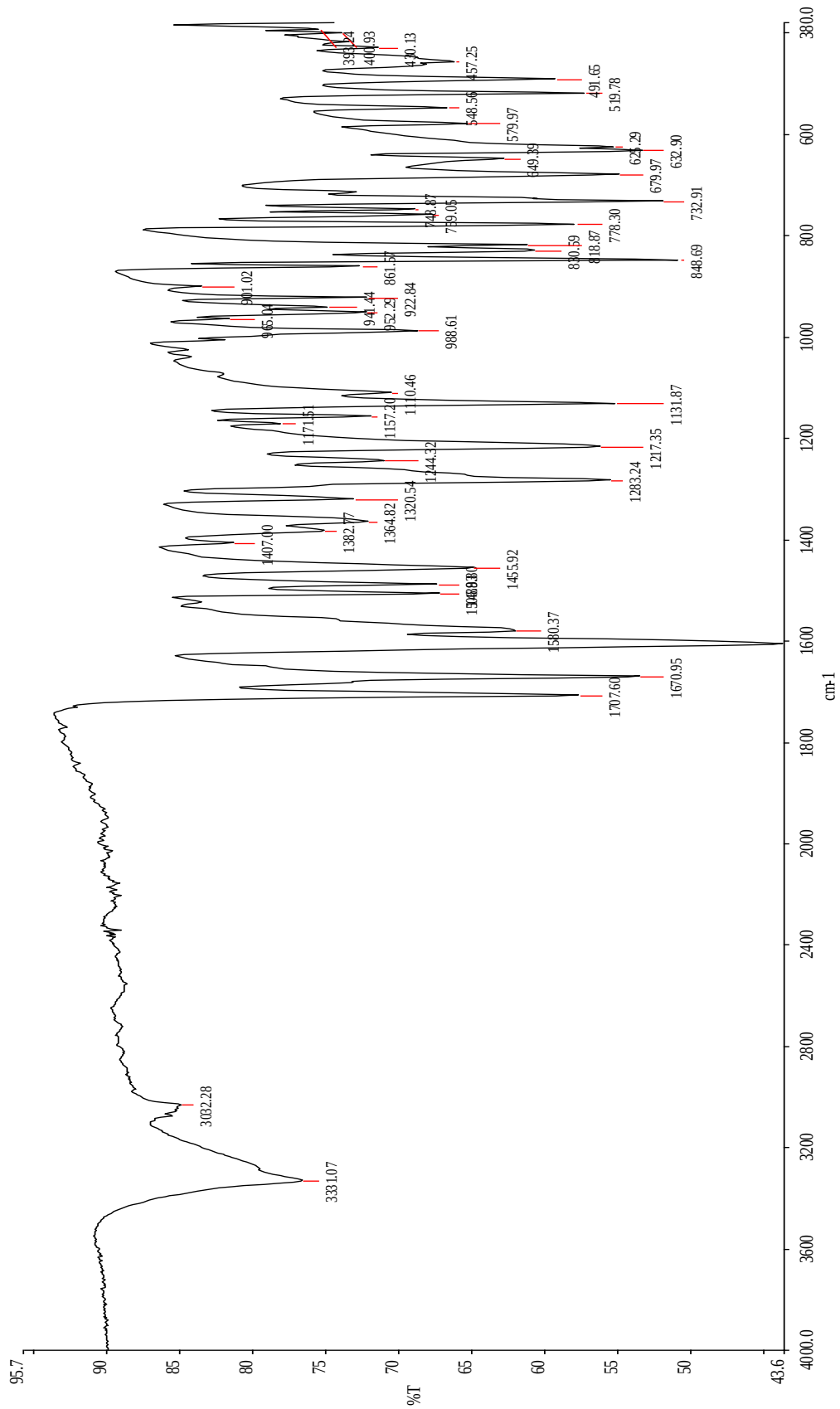
4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril



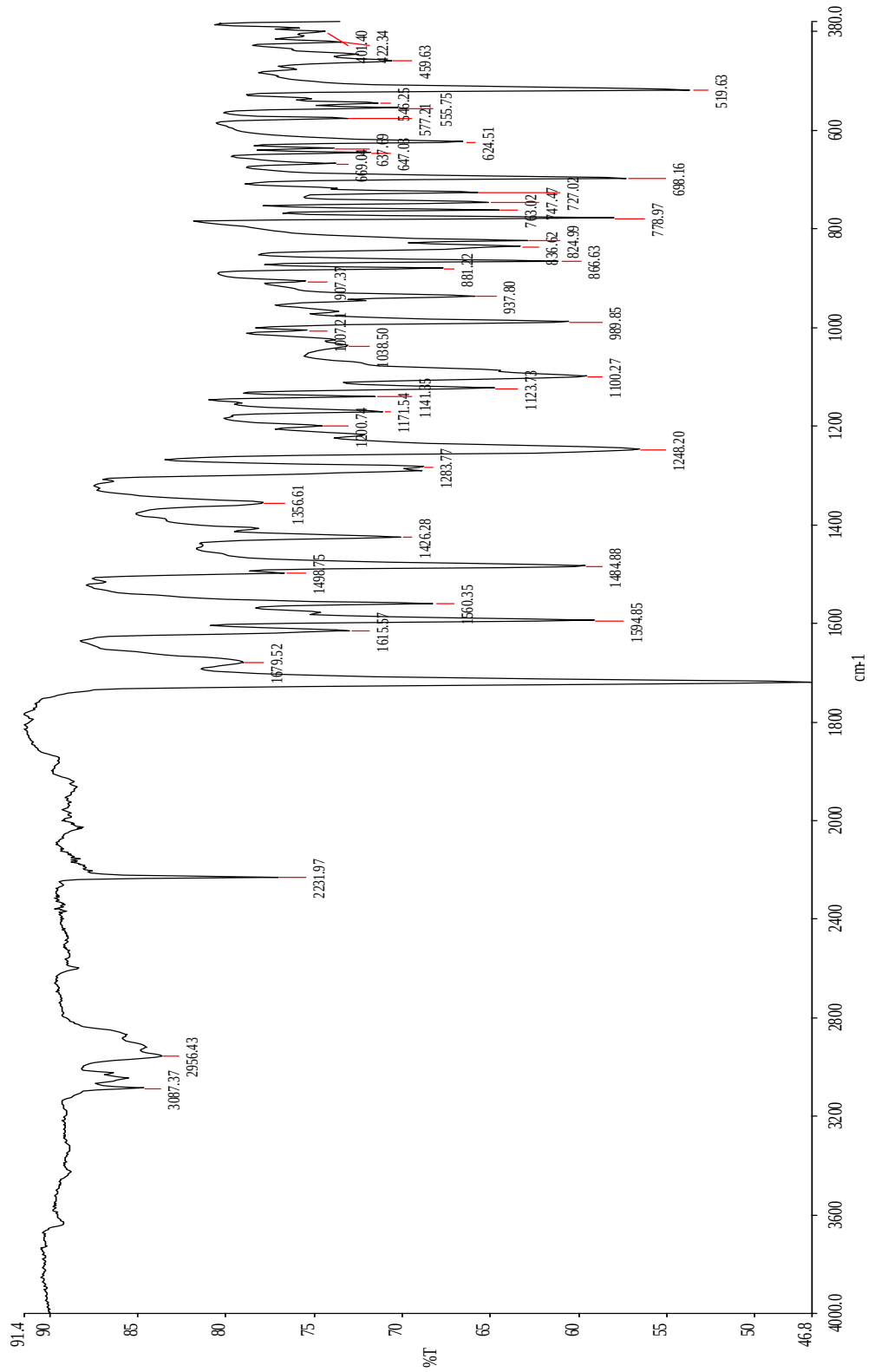
M= 2H, Zn(II), Co(II), In(III)

EK-B

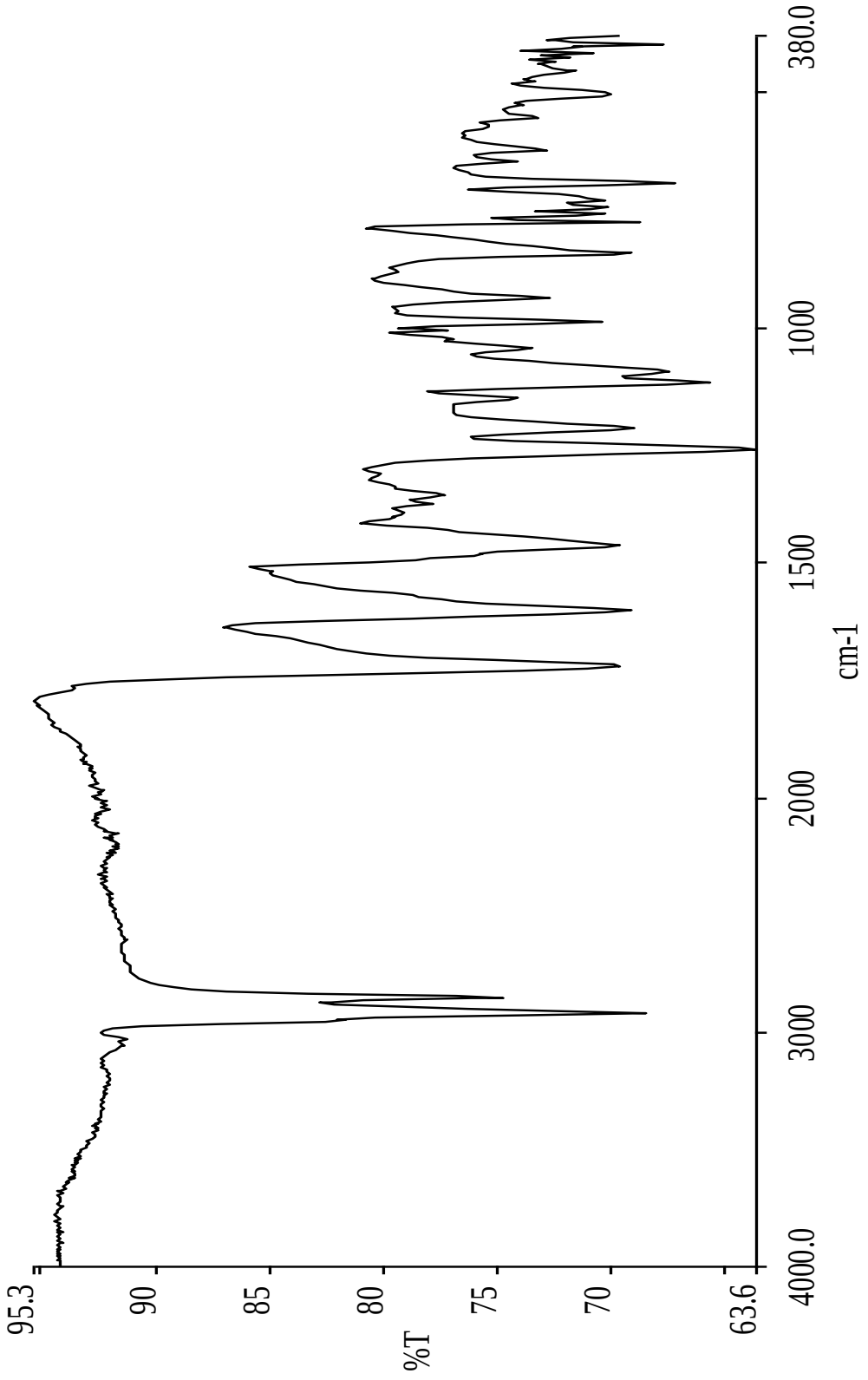
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERE AİT FT-IR SPEKTRUMLARI



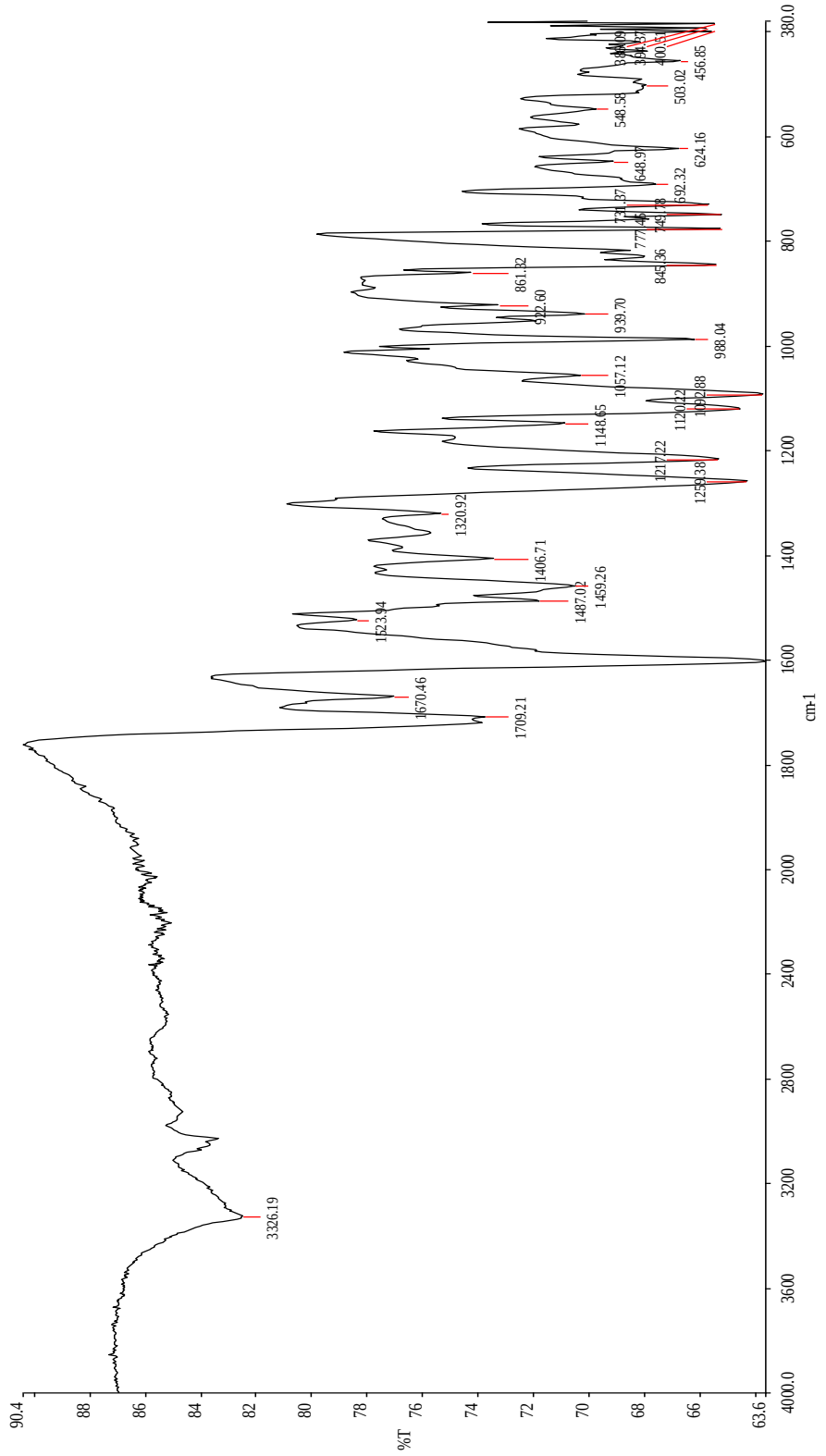
Şekil B.1 3-(Bifenil-4-il)-7-hidroksi-2H-kromen-2-on FT-IR Spektrumu



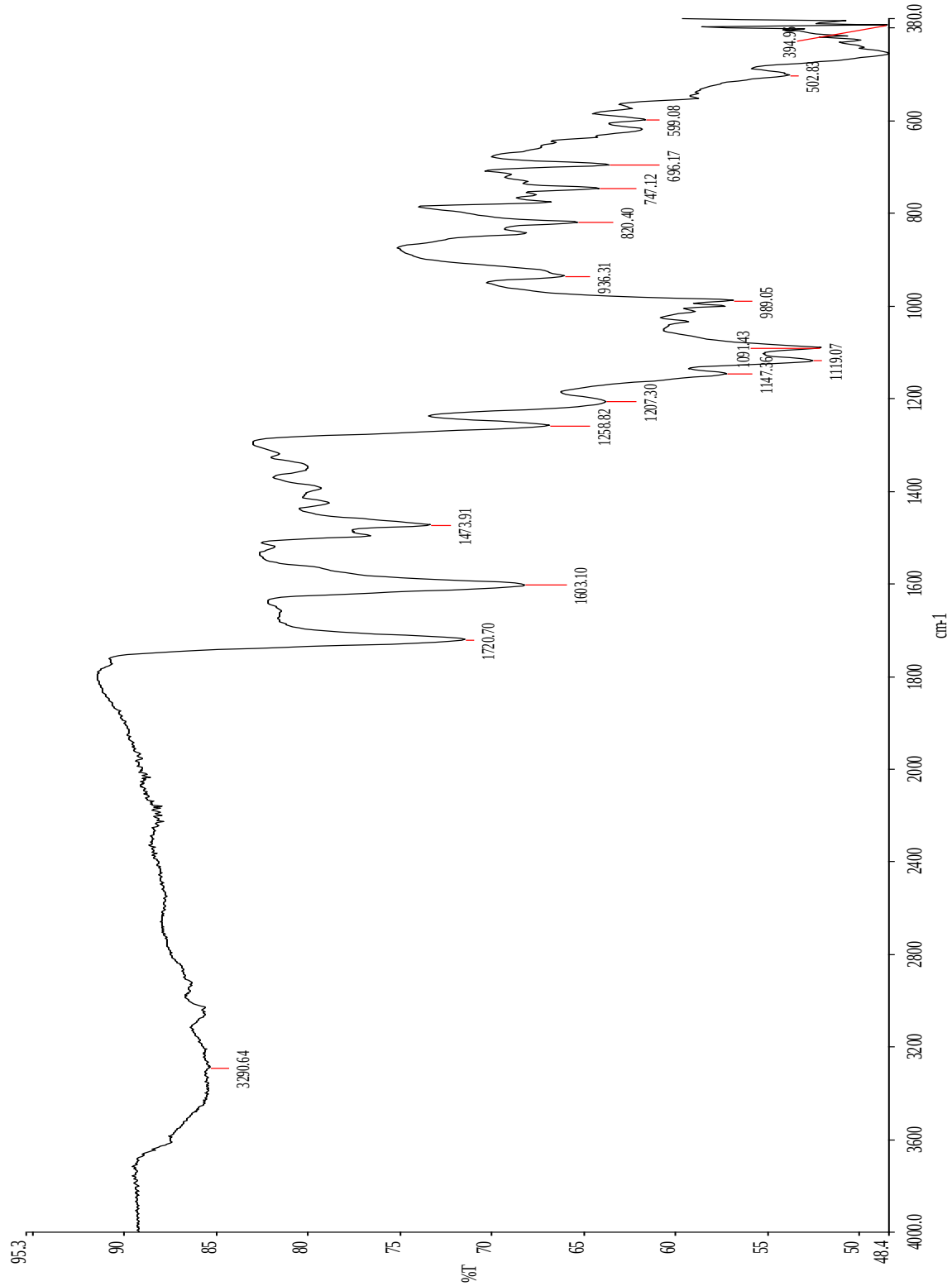
Şekil B.2 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril



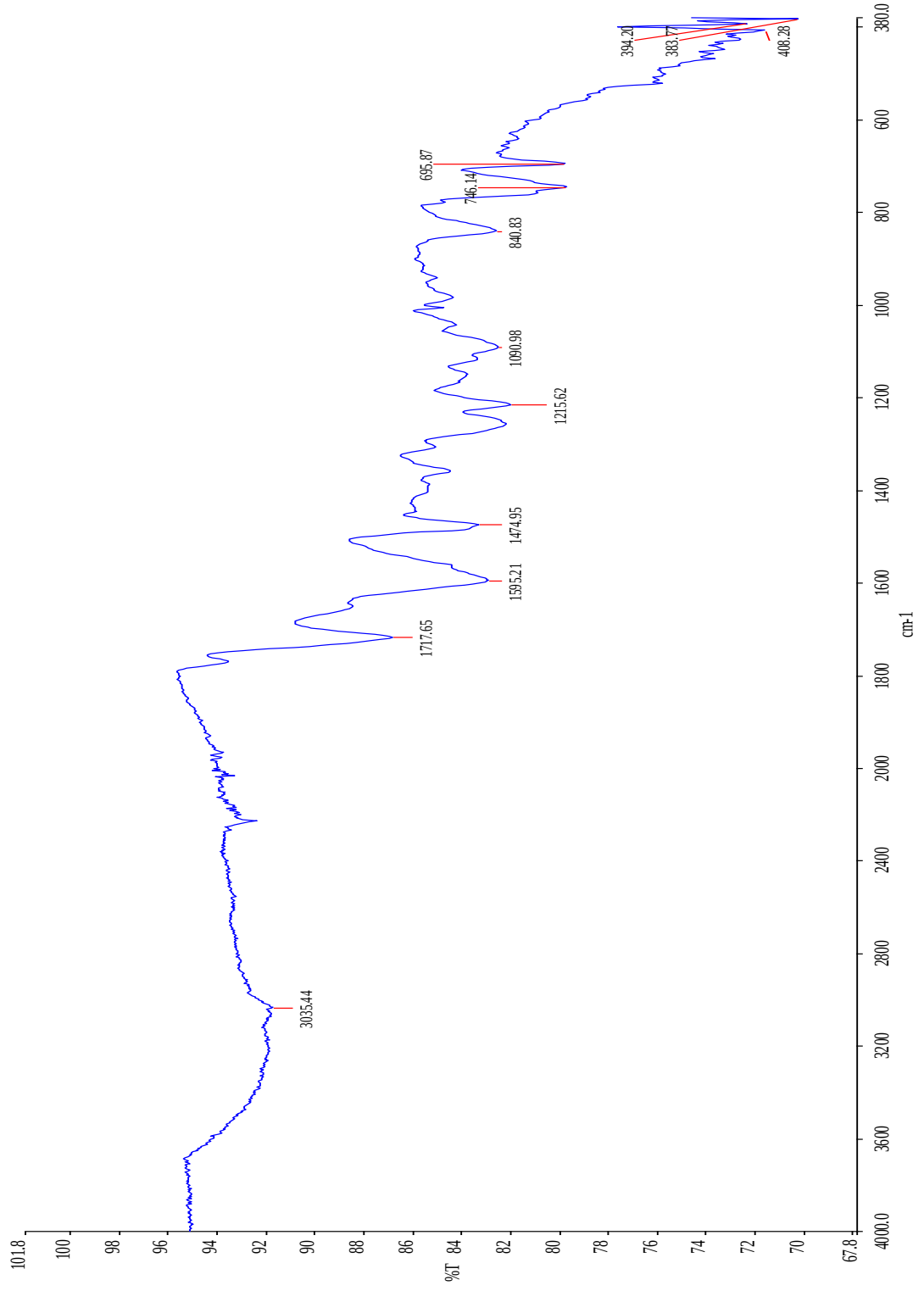
Şekil B.3 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Türevi Çinko Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu



Şekil B.4 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Türevi Kobalt Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu



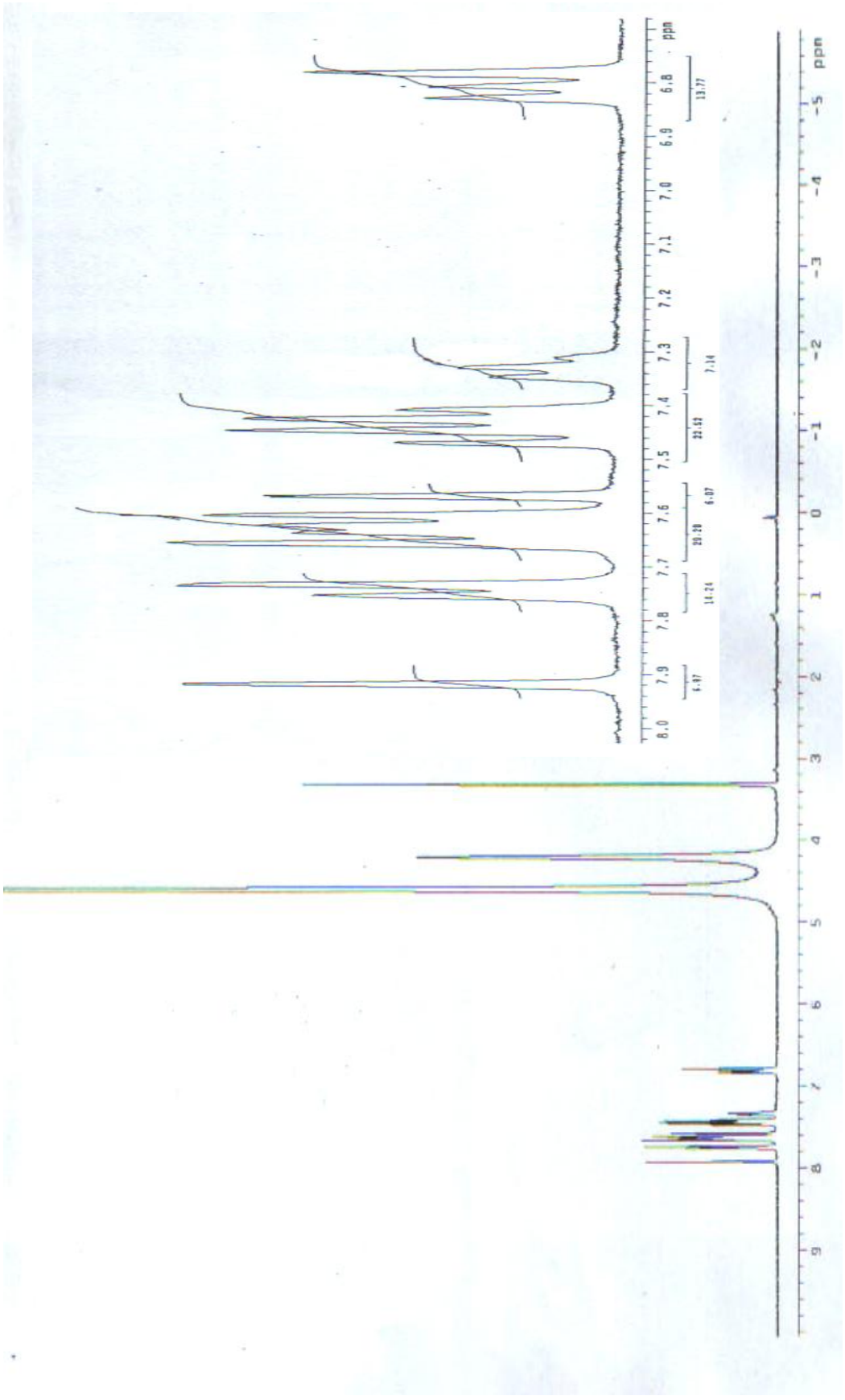
Şekil B.5 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Türevi Metalsiz Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu



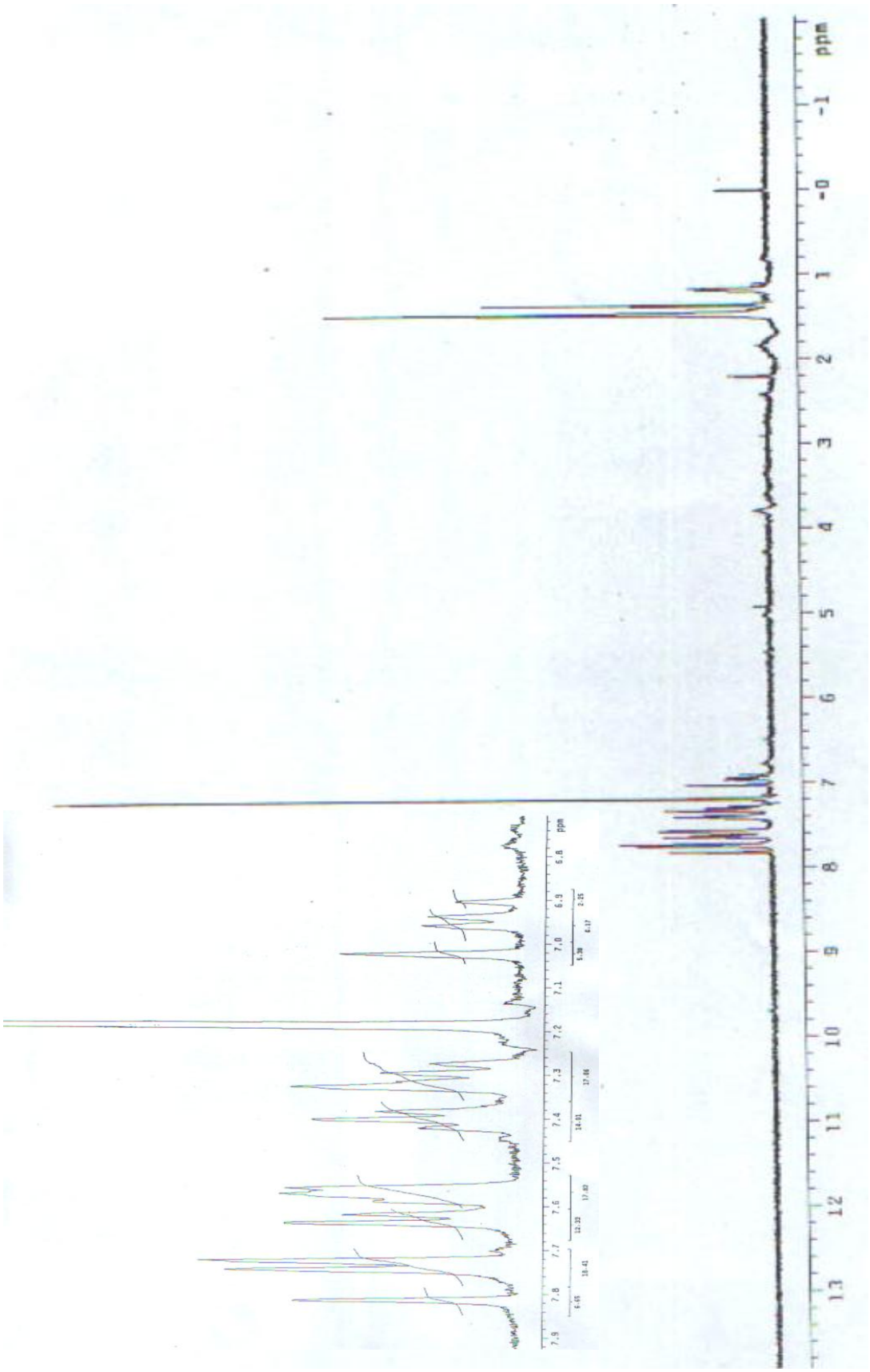
Şekil B.6 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Türevi İnduyum Ftalosiyanin FT-IR Spektrumu

EK-C

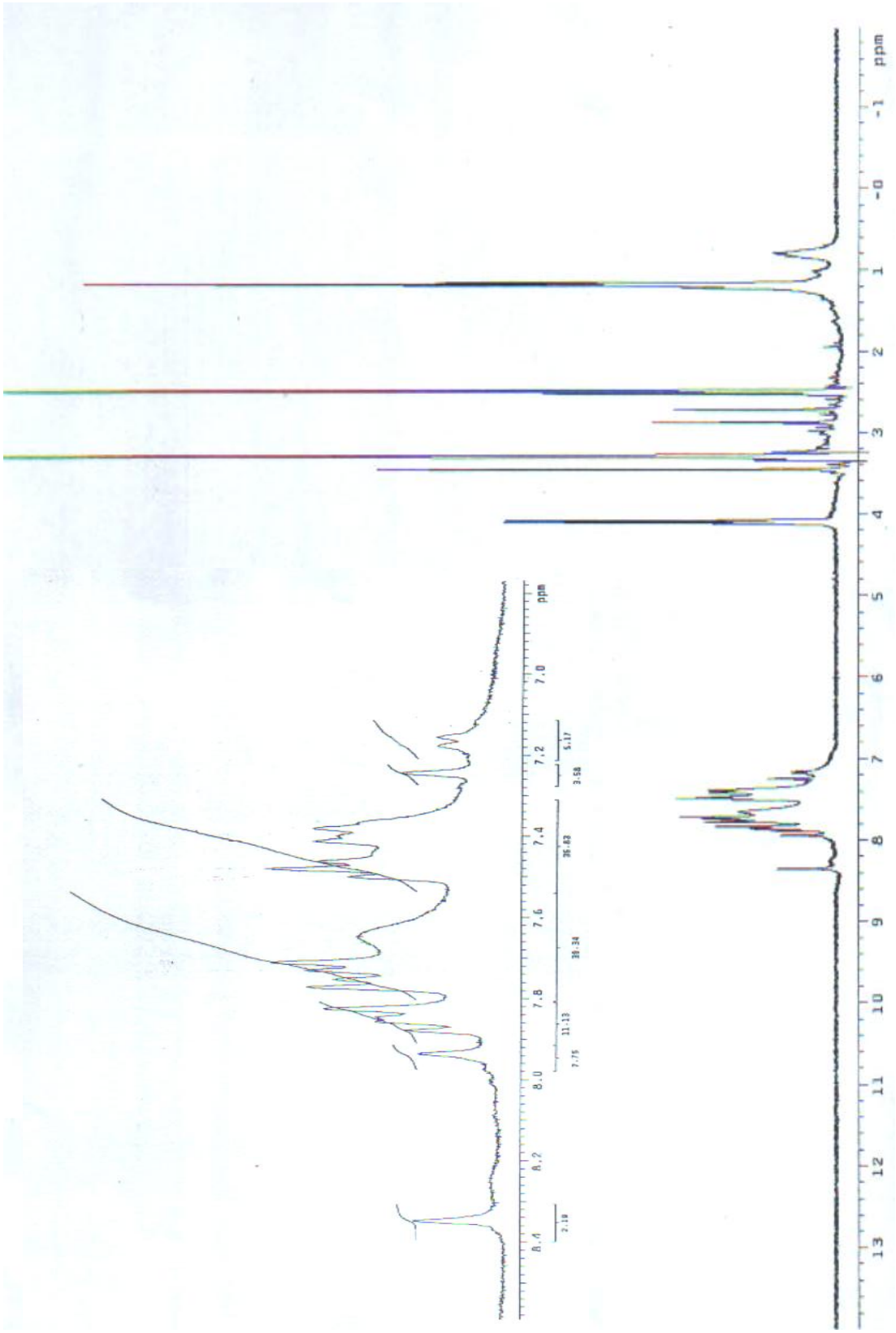
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERE AİT ^{1}H-NMR SPEKTRUMLARI



Şekil C.1. 3-(Bifenil-4-il)-7-hidroksi-2H-kromen-2-on ^{1}H-NMR Spektrumu



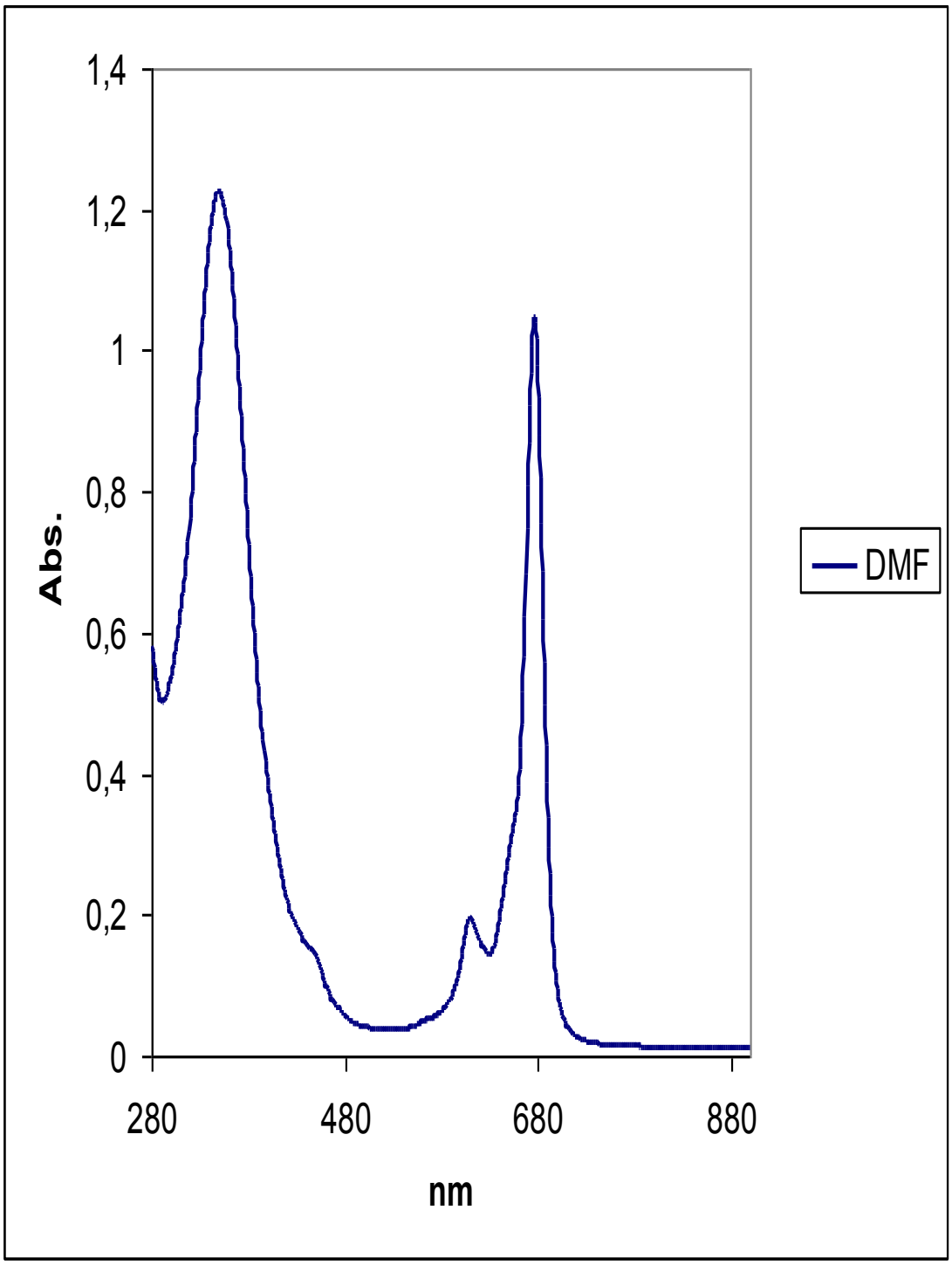
Şekil C.1. 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril ^{1}H-NMR Spektrumu



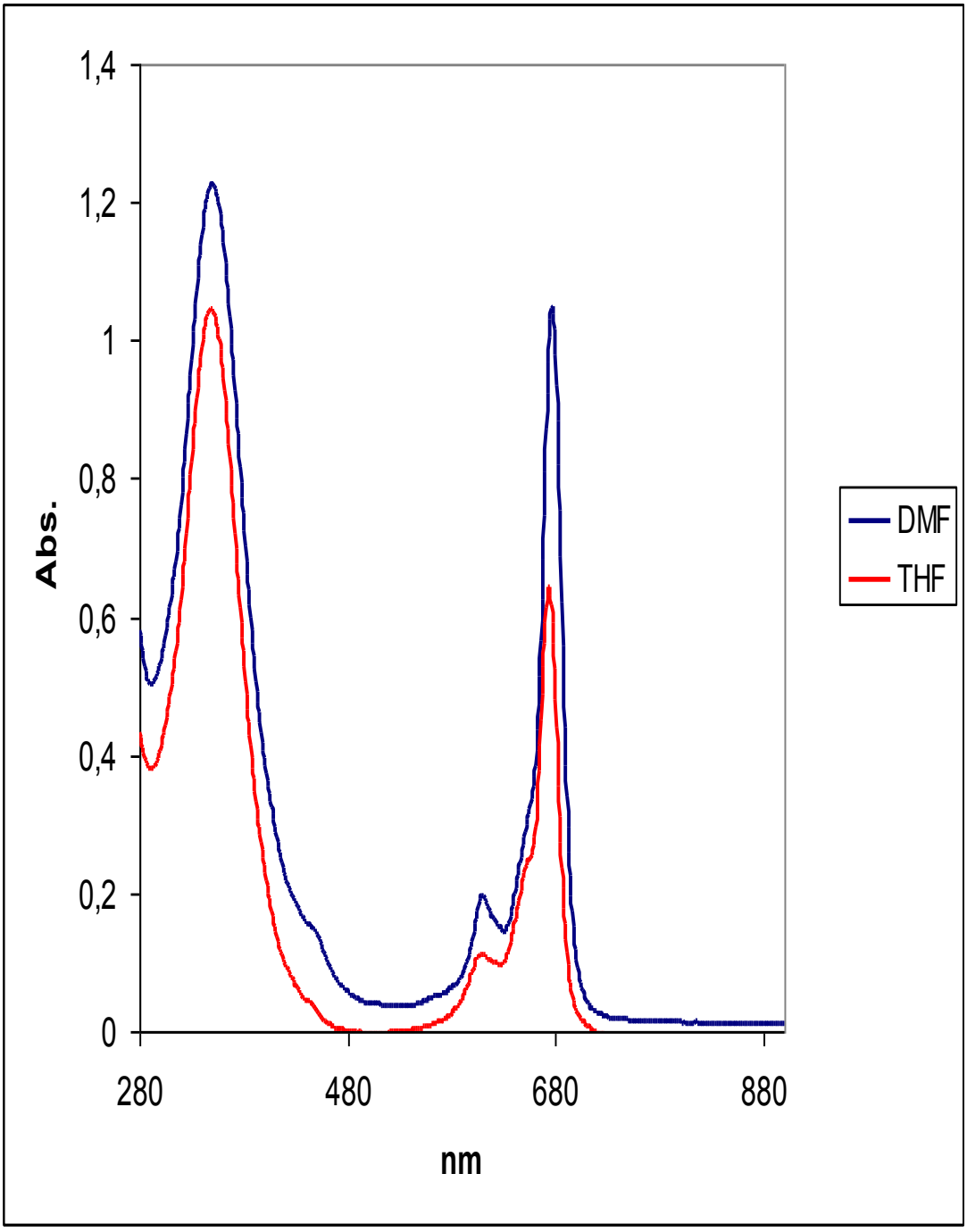
Şekil C.3 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Türevi Çinko Ftalosiyanin ^{1}H-NMR Spektrumu

EK-D

SENTEZLENEN BİLEŞİKLERE AİT UV-VİSİBLE SPEKTRUMLARI

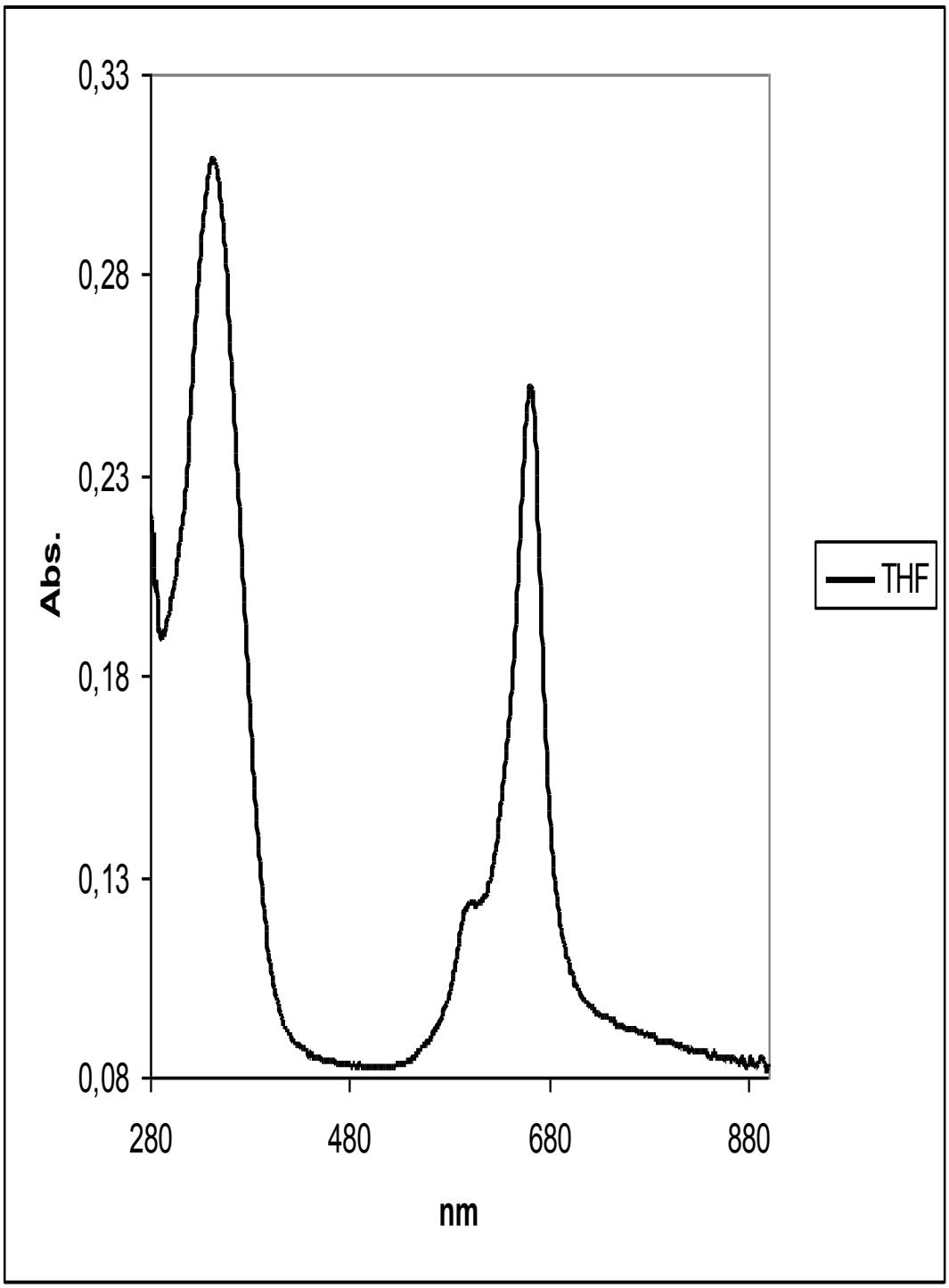


Şekil D.1 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Türevi Çinko Ftalosiyanin UV-Visible Spektrumu
(10^{-5} M,DMF)

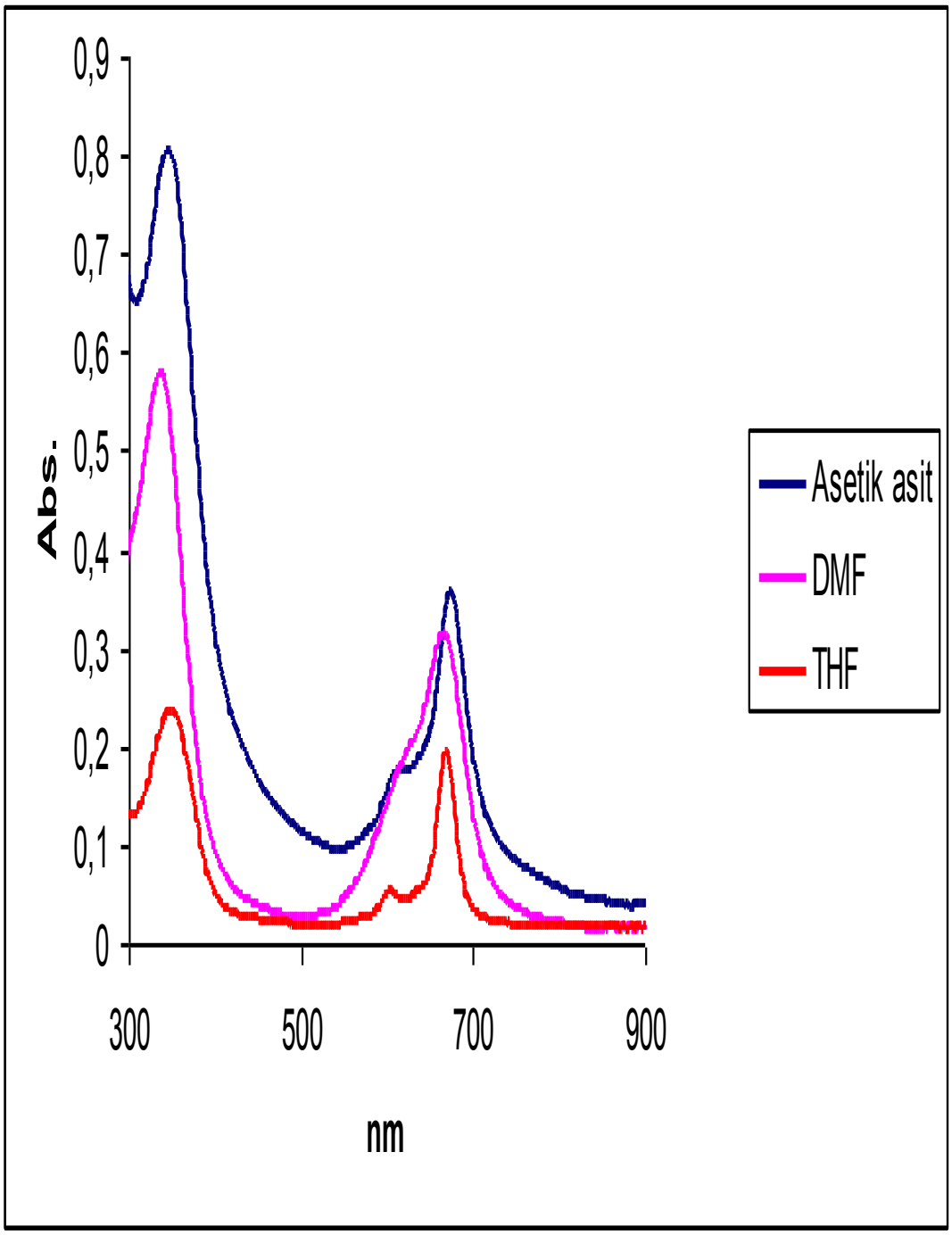


Şekil D.2 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Türevi Çinko Ftalosiyanin UV-Visible Spektrumu

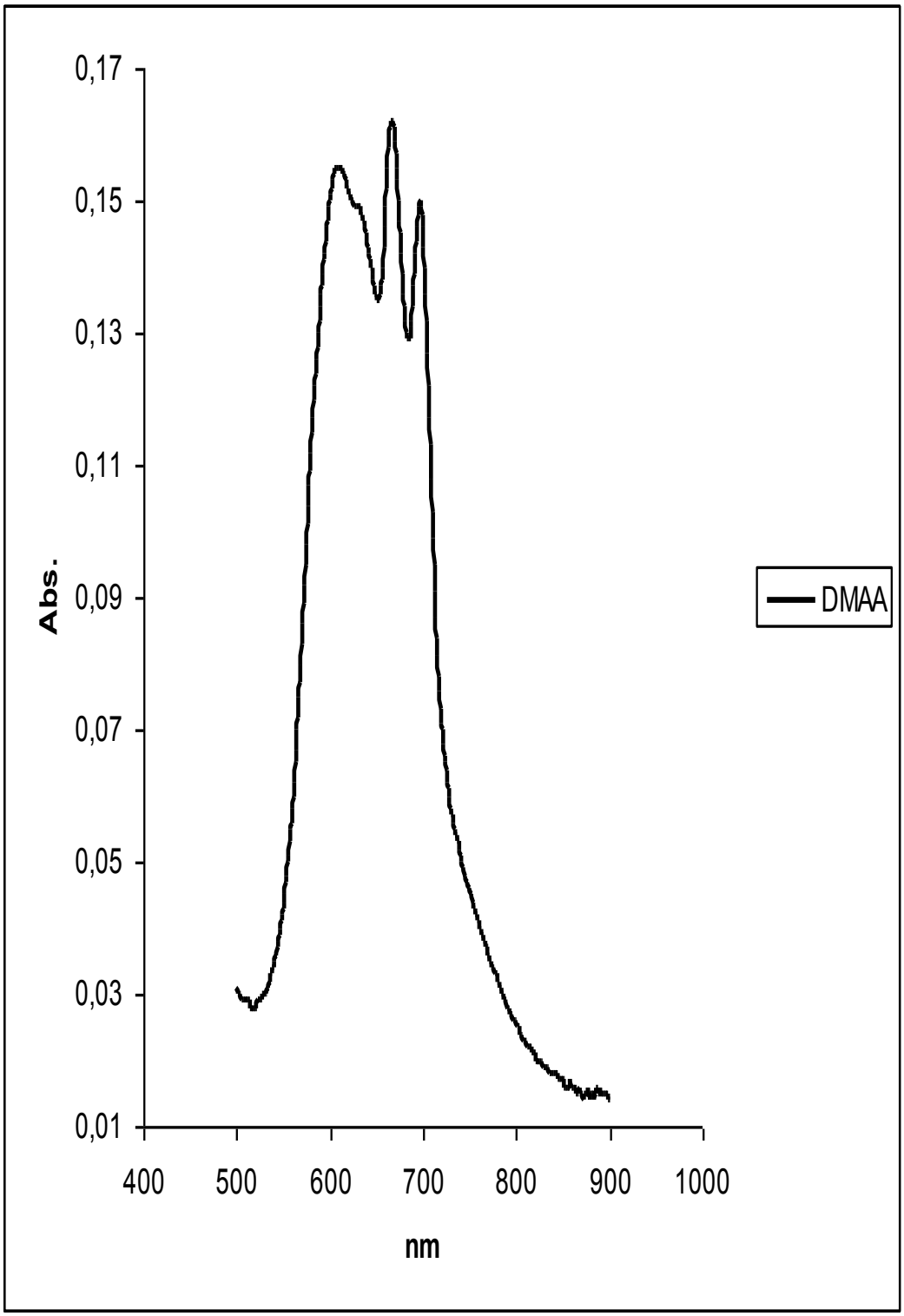
(10^{-5} M DMF,THF)



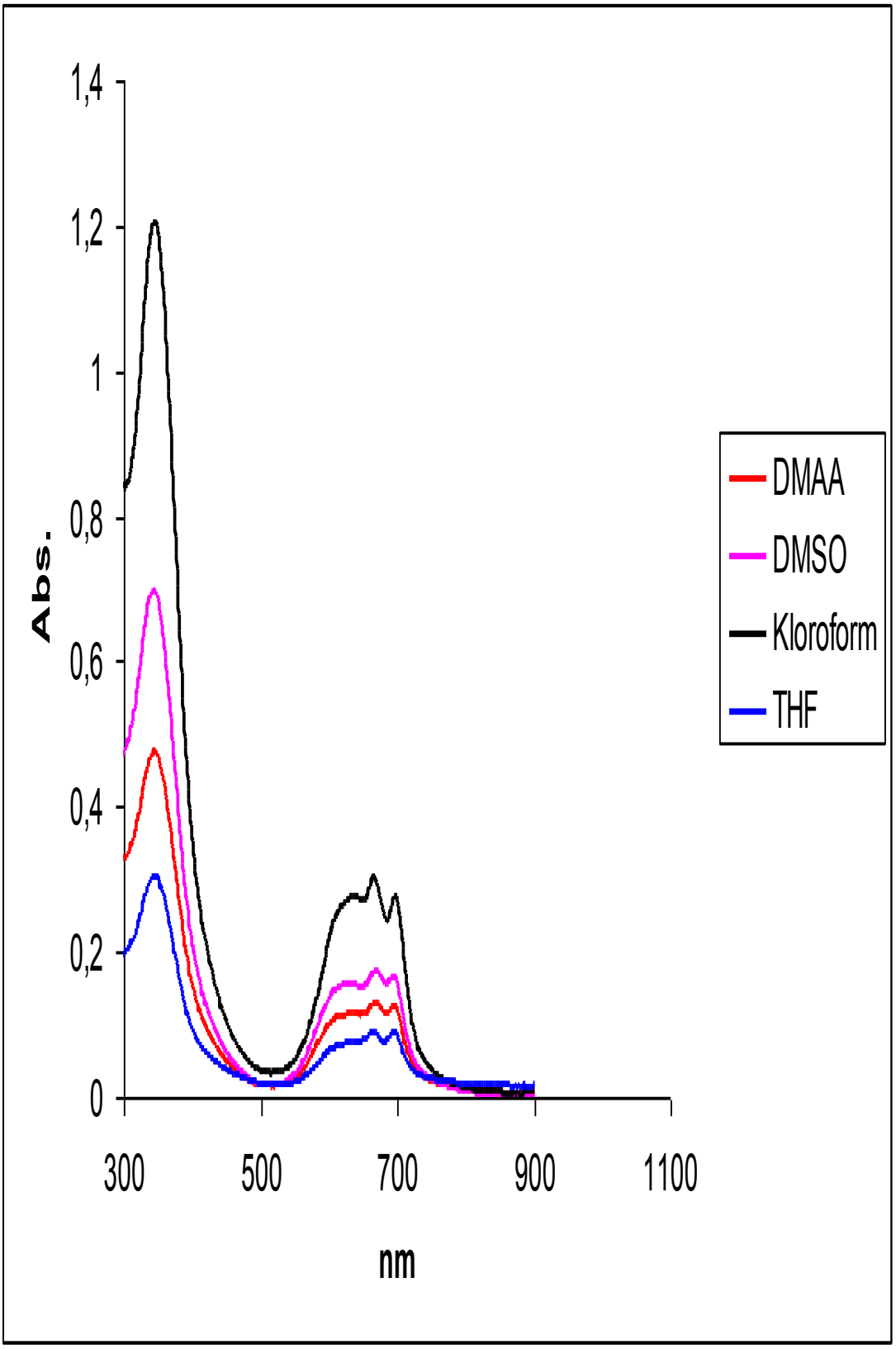
Şekil D.3 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Türevi Kobalt Ftalosiyanin UV-Visible Spektrumu
(10^{-4} M,THF)



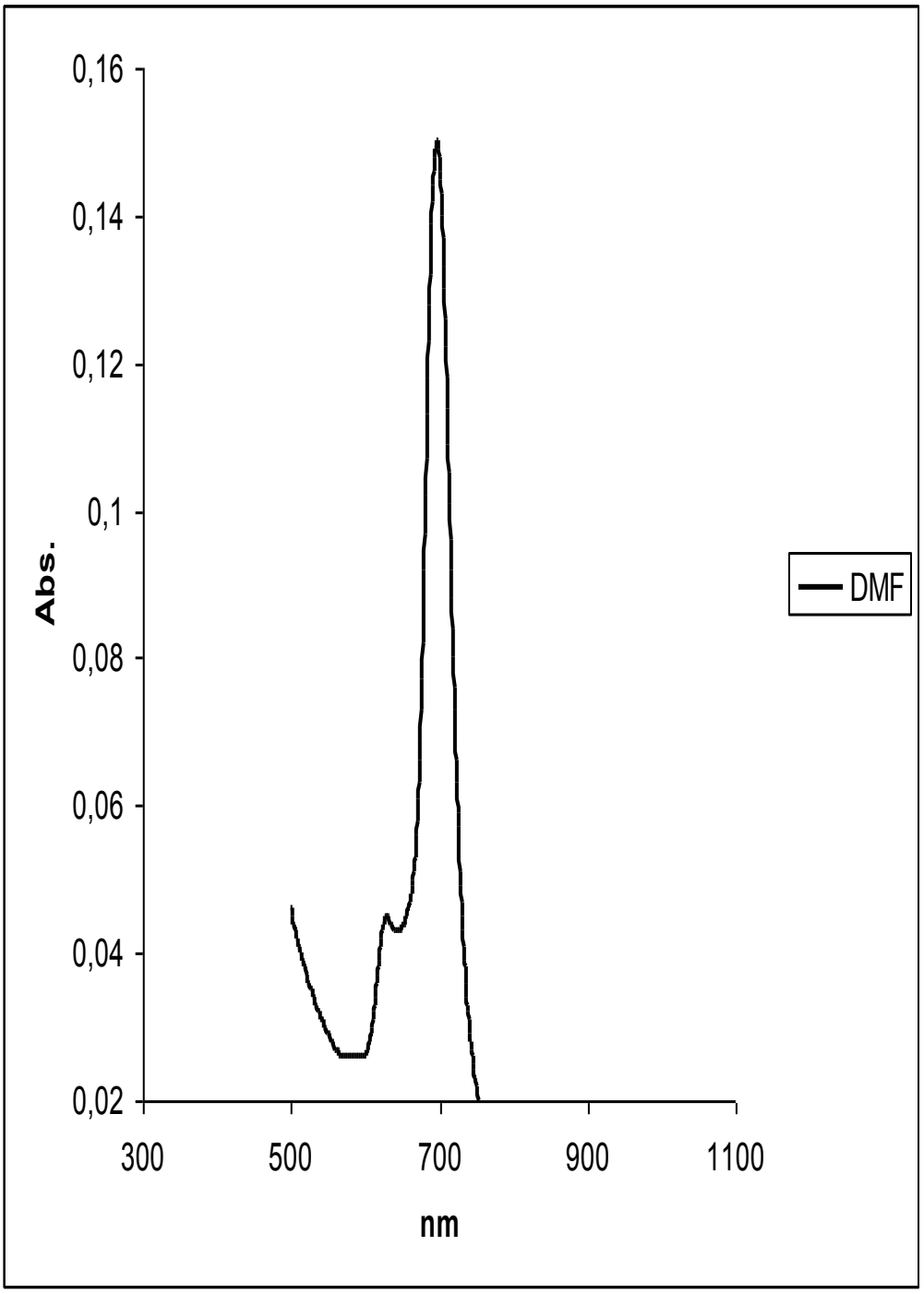
Şekil D.4 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Türevi Kobalt Ftalosiyaninin Çeşitli Çözücülerde UV-Visible Spektrumu



Şekil D.5 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Türevi Metalsiz Ftalosiyanin UV-Visible Spektrumu
(10^{-5} M, DMAA)



Şekil D.6 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Türevi Metalsiz Ftalosiyaninin Çeşitli Çözücülerde UV-Visible Spektrumu



Şekil D.7 4-(3-Bifenil-4-il)-2-okso-2H-kromen-7-iloksi)ftalonitril Türevi İnduyum Ftalosiyanin UV-Visible Spektrumu
(10^{-5} M, DMF)

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında İskenderun'da doğdu. İlk ve orto öğrenimini İskenderun'da tamamladı.2006 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu.2007 yılında Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Programı'na Yüksek Lisans öğrencisi olarak kabul edildi.