

**BAZI FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Talat Ozan DOĞAN
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Mart-2014

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1106F114**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Talat Ozan Doğan'ın “Bazı Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 13.02.2014 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Yard. Doç. Dr. Dilek ELMALI
Üye	: Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY
Üye	: Yard. Doç. Dr. Halil BERBER

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Hasan Ferdi GERÇEL



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Talat Ozan DOĞAN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Dilek ELMALI

2014, 39 Sayfa

Bu tezde iki farklı tip ftalosiyanın bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen ilk molekül 8 Co(II) ve Ti(IV) metalleri içeren trimer tipte, tek-adımlı reaksiyon ile kobalt(IV)ftalosiyanın ve hekadesilflorodesiltiyo-titanyum(IV)oksit kullanılarak sentezlenmiş ftalosiyanın bileşiğidir. Sentezlenen trimerik yapıdaki moleküller UV-Vis., IR ve MALDI-TOF spektroskopileri kullanılarak karakterize edilmiştir. Halka tipi olarak adlandırılan bileşikler **12a** ve **12b**, daha önceden sentezlenen çinko ve bakır ftalosiyanınlerde bulunan fenolik OH grupları ve titanyum izopropoksit kullanılarak sentezlenen yeni bir tür ftalosiyanıdır. Bileşik **12a** 1,1,2,2-tetrakis(*p*-hidroksi-fenil)-etan kullanılarak sentezlenmiştir ve %20 KOH içerisinde kaynatılarak elde edilen yapının **12b** suda çözünebildiği saptanmıştır. Sentezlenen halka şeklindeki moleküller ICP-OES, UV-Vis. ve MALDI-TOF MS spektroskopileri kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca sentezlenen bileşikler SEM ve EDX ile analiz edilerek ftalosiyanın (Pc) ince filmlerinin yapısal morfolojisi incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanınler, Ftalonitril, EDX, SEM, MALDI-TOF

ABSTRACT

Master of Science Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME PHTHALOCYANINE COMPOUNDS

Talat Ozan DOĞAN

Anadolu University
Graduate School of Science
Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Dilek ELMALI

2014, 39 Pages

In this thesis, two different type of phthalocyanines were synthesized. First phthalocyanine compound **8** is a trimer type consist of Co(II) and Ti(IV) as metal has been prepared by one-step reaction using novel phthalocyaninatocobalt(II) and hexadecafluorodecylthio-titanium(IV)oxide phthalocyanine. The synthesized trimeric molecules have been characterized by UV-Vis., IR and MALDI-TOF mass spectroscopies. The second compound **12a**, **12b** is a new type of Pc called “ring type” was prepared by using phenolic OH groups of previously synthesized across adjacent ring formed copper and zinc phthalocyanines and titanium isopropoxide. The ring type Pc **12a** has been synthesized from 1,1,2,2-tetrakis(*p*-hydroxy-phenyl)-ethane and the water-soluble form of **12b** was acquired from the boiling suspension of the compounds in aqueous 20% KOH solution. The synthesized molecules have been characterized by ICP-OES, UV-Vis. and MALDI-TOF mass spectroscopies. The samples have been analysed by EDX in order to get structural morphology of the phthalocyanine (Pc) thin films.

Key Words: Phthalocyanines, Phthalonitrile, EDX, SEM, MALDI-TOF

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın hazırlanmasında danıőmanım olan ve bana her tűrlű desteęi vererek çalıőmalarım sırasında bana yol gűsteren deęerli hocam Yrd. Doç. Dr. Dilek ELMALI'ya,

Deęerli katkılarından dolayı, TŪBA Ūyesi Prof. Dr. Őzer BEKAROęLU'na, Hacettepe Ūniversitesi Kimya Bűlűmű űęretim űyesi Prof. Dr. Bekir SALİH'e ve Marmara Ūniversitesi Fizik Bűlűmű űęretim űyesi Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL'a,

Çalıőmam sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaőım Kimyager Gűrol Őzhan DEMİREL'e,

Beni her zaman destekleyen eőim Serap DOğAN'a ve aileme,

Sonsuz minnet ve teőekkűrlerimi sunarım,

Talat Ozan DOğAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x

1. GİRİŞ	1
1.1. Ftalosiyanınlar	1
1.2. Ftalosiyanınların Genel Sentez Yöntemleri	2
1.3. Ftalosiyanınların Saflaştırılması	5
1.4. Ftalosiyanınların Elektronik Spektrumları	7
1.5. Ftalosiyanın Türleri	8
1.5.1. Dimer Tipi Ftalosiyanın Bileşikleri	8
1.5.2. Trimer Tipi Ftalosiyanın Bileşikleri	10
1.5.3. Sandviç Tip (Double-Decker) Ftalosiyanın Bileşikleri.....	12
1.5.4. Top Tipi (Ball Type) Ftalosiyanın Bileşikleri	13
1.6. Ftalosiyanınların Uygulama Alanları.....	15
2. MATERYAL ve YÖNTEM	20
2.1. Kullanılan Cihazlar	20
2.2. Kimyasal Maddeler.....	20
2.3. Bileşiklerin Sentezi.....	21
2.3.1. [3,9,17,23-bis(ethane-1,1-p-phenol-2, 2-p-phenoxy)phthalocyaninatozinc(II)],	

[3,9,17,23-bis(ethane-1,1-p-phenol-2,2-p-phenoxy)phthalocyaninatocobalt(II)] ve [3,9,17,23-bis(ethane-1,1-p-phenol-2,2-p-phenoxy)phthalocyaninato copper(II)] (3).....	21
2.3.2. Trimer Ftalosiyenin Sentezi	21
2.3.2.1. [4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-hexadecafluorodecylthio) phthalonitrile] (6).....	21
2.3.2.2. 1(4),8(11),15(18),22(25)-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-hexadecafluorodecylthio)-phthalocyaninato titanium(IV)oxide (7)	21
2.3.2.3. Trimer Ftalosiyenin Sentezi (8)	22
2.3.3. Halka Ftalosiyenin Sentezi	22
2.3.3.1. [3,9,17,23-bis(ethane-1,1-p-isophthalonitrileoxy-2,2-p-phenoxy)phthalocyaninatocopper(II)] (10a)	22
2.3.3.2. Ftalosiyenin Halkası Sentezi (11)	22
2.3.3.3. Tetrakis-Bağlı Ftalosiyenin Halkası (12a).....	23
2.3.3.4. Suda Çözünebilen Tetrakis-Bağlı Ftalosiyenin Halkası (12b).....	23
3. SONUÇ ve YORUM	24
3.1.4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-hexadecafluorodecylthio)phthalonitrile	24
3.1.1. FT-IR.....	24
3.1.2. NMR.....	25
3.2. Trimer Ftalosiyenin	25
3.2.1. MALDI-TOF-MS	25
3.2.2. SEM.....	26
3.3. Ftalosiyenin Halkası	27
3.3.1. MALDI-TOF-MS	27
3.3.2. SEM-EDX	29
3.3.3. UV-Vis	33

3.3.4. ICP-OES.....	34
3.3.5. Hartree-Fock (HF) Theory	34

KAYNAKLAR	36
------------------	-----------

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

1.1.	Ftalosiyanın (Pc)	1
1.2.	Ftalosiyanın, Tetrabenzoporfirin, Tetraazaporifirin, Porfirin	2
1.3.	Ftalonitril türevinden metallsiz Pc eldesi	3
1.4.	Diiminoizoindol türevinden Pc eldesi	3
1.5.	Metal İçeren Pc Eldesi	3
1.6.	Asimetrik sübsitüe Pc Eldesi	4
1.7.	CuPc Eldesi Reaksiyon Mekanizması	4
1.8.	Pc Eldesi türlerinin şematik gösterimi	5
1.9.	Ftalosiyanınların UV-Vis. geçişleri	7
1.10.	Köprü konumundan birbirine bağlı ftalosiyanınlar (dimer)	8
1.11.	Binol bileşiğinin R ve S enantiyomerinden birbirine bağlanmış Pc dimer	9
1.12.	Halka üzerinden birbirine bağlanmış Pc dimeri [7]	9
1.13.	NiPc ile birleştirilmiş dehidro anülen [14]	10
1.14.	Sıvı kristal çalışmasında kullanılan lineer Pc trimer	11
1.15.	Triple-decker Pc trimer	11
1.16.	Sandviç türü (double-decker) Pc bileşiği	12
1.17.	Trimerik Sandviç LuPc	13
1.18.	Top Tipi (Ball Type) Pc [10]	14
1.19.	Hegzanükleer Top-Tipi Ftalosiyanınlar [10]	14
1.20.	ZnPc-C ₆₀ [23]	16
1.21.	Silikon Ftalosiyanın (Pc 4) [22]	16
1.22.	Ligand içeren ftalosiyanın eldesi	17
1.23.	Trimer ftalosiyanın eldesi	18
1.24.	Halka ftalosiyanın eldesi	19
3.1.	Bileşik 6'ya ait IR Spektrumu	24
3.2.	Bileşik 6'ya ait ¹⁹ F NMR Spektrumu	25

(Şekiller Dizini Devam)

3.3.	$C_{228}H_{116}CoF_{128}N_{24}O_8S_8Ti_2$ bileşiğine ait, 1,8-Dihidroksi-9(10H)-antresanon (Ditranol) matrix ortamında alınmış olan pozitif iyon ve lineer mod MALDI-TOF-MS spektrumu	25
3.4.	Bileşik 7'ye ait SEM görüntüsü	26
3.5.	Bileşik 8'e ait SEM görüntüsü	26
3.6.	$C_{231}H_{119}CuN_{32}O_{16}Ti_2Zn$ bileşiğine ait, α -siyano-4-hidroksisinnamik asit matrix ortamında alınmış olan pozitif iyon ve lineer mod MALDI-TOF-MS spektrumu	27
3.7.	$C_{284}H_{156}CuK_4N_{32}O_{24}Ti_2Zn$ bileşiğinin, 2,5-dihidroksibenzoikasit MALDI matriksi içerisinde kaydedilen pozitif iyon lineer mod MALDI-TOF-MS Spektrumu.....	28
3.8.	Bileşik 10b'ye ait SEM görüntüsü	29
3.9.	Bileşik 10a'ya ait SEM görüntüsü	29
3.10.	Bileşik 12a'ya ait SEM görüntüsü	29
3.11.	Bileşik 12b'ye ait SEM görüntüsü	30
3.12.	Bileşik 1'e ait EDX spektrumu	31
3.13.	Bileşik 3'e ait EDX spektrumu	31
3.14.	Bileşik 11'e ait EDX spektrumu	32
3.15.	Bileşik 12b'ye ait EDX spektrumu	32
3.16.	Bileşik 1, 3 ve 11'e ait UV-Vis spektrumları.....	33
3.17.	Bileşik 11'e ait HF teorisi ile hesaplanan B3LYP/3-21G'de Optimize edilen ve hesaplanan "space filling" ve "cylindrical bonds" görüntüsü.....	35

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Pc	: Ftalosiyenin
MPc	: Metalli ftalosiyenin
Co	: Kobalt
Ti	: Titanyum
Cu	: Bakır
Ni	: Nikel
Zn	: Çinko
Mg	: Magnezyum
KOH	: Potasyum Hidroksit
HCl	: Hidroklorikasit
DBU	: 1,8-Diazabicycloundec-7-ene
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
TLC	: Thin Layer Chromatography (İnce Tabaka Kromatografisi)
HPLC	: High-Pressured(Performanced) Liquid Chromatography (Yüksek Basıncılı(Performanslı) Sıvı Kromatografisi)
UV-Vis	: Ultraviolet -Visible Spectroscopy (Morötesi-Görünür Bölge Spektroskopisi)
IR	: Infrared Spectroscopy (Kızılötesi Spektroskopisi)
MALDI-TOF-MS	: Matrix-assisted laser desorption/ionization-Time of Flight- Mass Spectrometry
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
ICP-OES	:Inductively Coupled Plasma-Optic Emission Spectroscopy

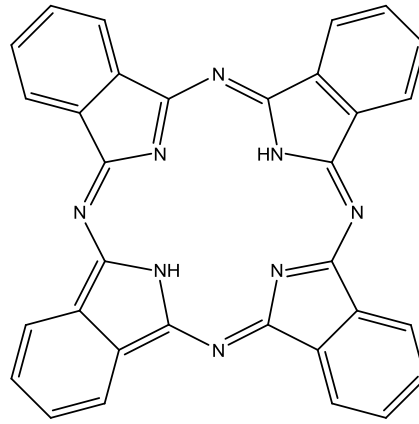
EDX	: Energy Dispersive X-Ray (Enerji Dağılımlı X-Işını)
CD-R	: Compact Disc-Recordable (Kaydedilebilir Kompakt Disk)
LCD	: Liquid Crystal Display
Da	: Dalton
ν	: Frekans
E_n	: Erime Noktası
HF	: Hartfree-Fock Theory

1. GİRİŞ

1.1 Ftalosiyanler

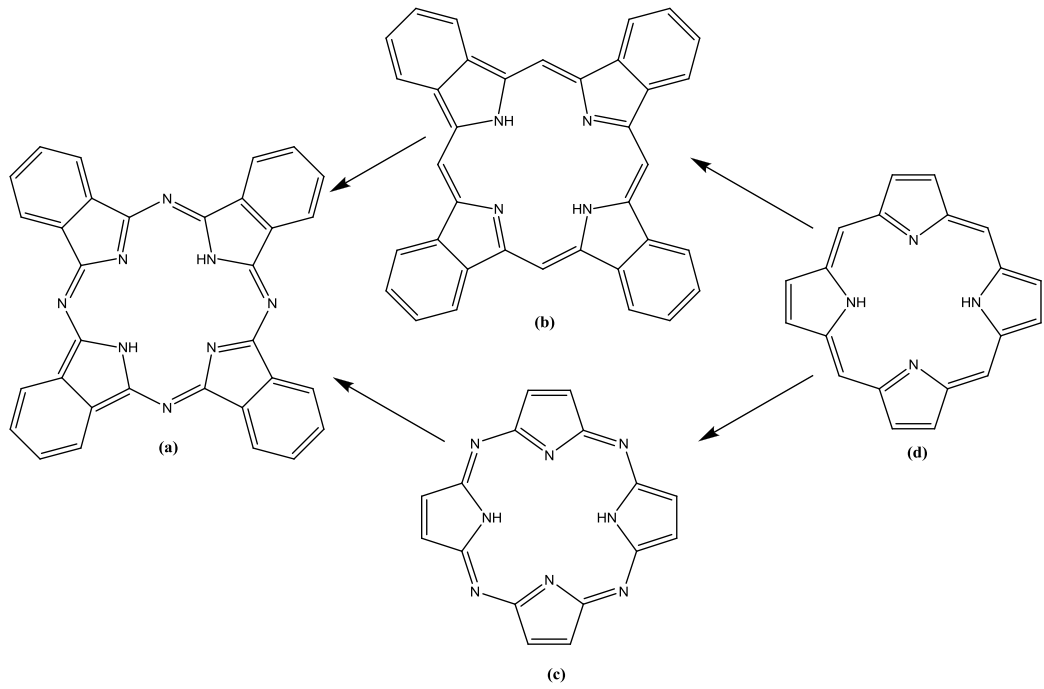
Ftalosiyanın (Pc) bileşiminin orijinal adı Yunanca'da mineral yapı anlamına gelen "naphtha" ve koyu mavi anlamındaki "cyanine" kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır. Ayrıca tetrabenzotetraazoporfirinler olarak da adlandırılırlar. İlk kez 1907'de A.Braun ve J.Tcherniac tarafından South Metropolitan Gas Company (Londra)'da asetik asit ve ftalimitten orto-siyonobenzamid sentezi sırasında tesadüfen koyu renkli, çözünmeyen bir yan ürün olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ürünün yapısının aydınlatılması 1929-1933 yılları arasında Patrick Linstead ve grubunun yapmış olduğu çalışmalar ile yapılmıştır [1].

Ftalosiyaninler yoğun bir şekilde mavi-yeşil (sarımsı yeşile kadar) renkte fiziksel özelliğe sahip makrosiklik bileşiklerdir. Periyodik tablodaki birçok metal elementi ile koordinasyon bileşiği oluşturabilirler. Bu farklı metaller oluşturulan bileşiklerin her biri farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir ki ftalosiyaninlerin bu özelliği bilimsel çalışmalarda çokça tercih edilir hale gelmesinin başlıca sebebidir. Ayrıca yüksek termal kararlılığa sahip olan ftalosiyaninler genellikle 550 °C civarında erimeden süblimleşirler [1]. $C_{32}H_{18}N_8$ kapalı formülüne sahip metallsiz ftalosiyaninin açık yapısı aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Ftalosiyanın (Pc)

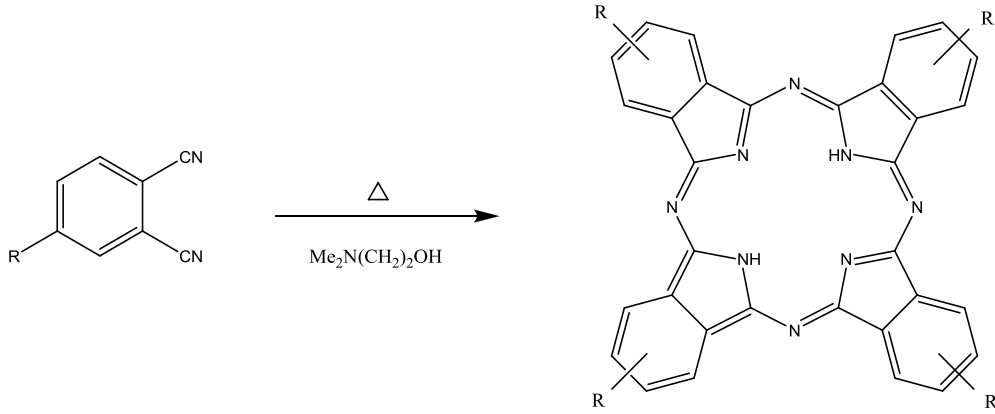
Çok yönlü ve kararlı bir bileşik sınıfından olan ftalosiyaninlerin süstitüent içermeyen türevleri su ve organik çözücülerde son derece az çözümler. Fakat ana halkaya crown eter, alkil grupları vb. süstitüentlerin bağlanmasıyla çözümlükleri fark edilir şekilde arttırılabilmektedir [1]. Kimyasal yapı olarak incelendiğinde ftalosiyaninler, D_{4h} simetrisine sahip, dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünüdür ve 18π elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşurlar [2]. Yapısal olarak her ne kadar porfirinlere benzeseler de doğal olarak bulunmazlar. Porfirin türevleri ve ftalosiyanin arasındaki yapısal benzerlik aşağıda gösterilmiştir. (Şekil 1.2.)



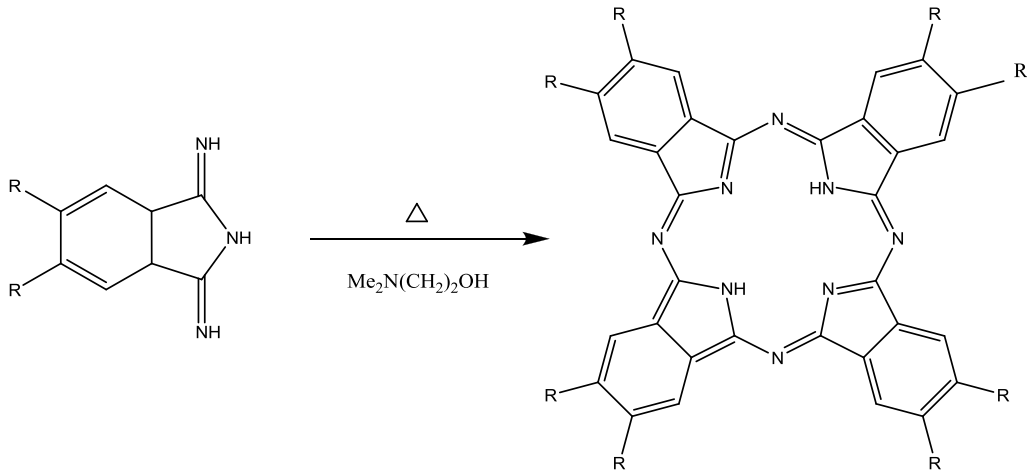
Şekil 1.2. (a) Ftalosiyanin (tetrabenzoporfirazin, tetrabenzotetraazaporfirin), (b) Tetrabenzoporfirin, (c) Tetraazaporfirin (Porfirazin), (d) Porfirin

1.2. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri

Metalsiz ftalosiyaninler, ftalonitril ve diiminoizoidol türevlerinin N,N-dimetilaminoetantiyol gibi çözücülerde siklik kondenzasyonuyla elde edilmektedir [3-5].

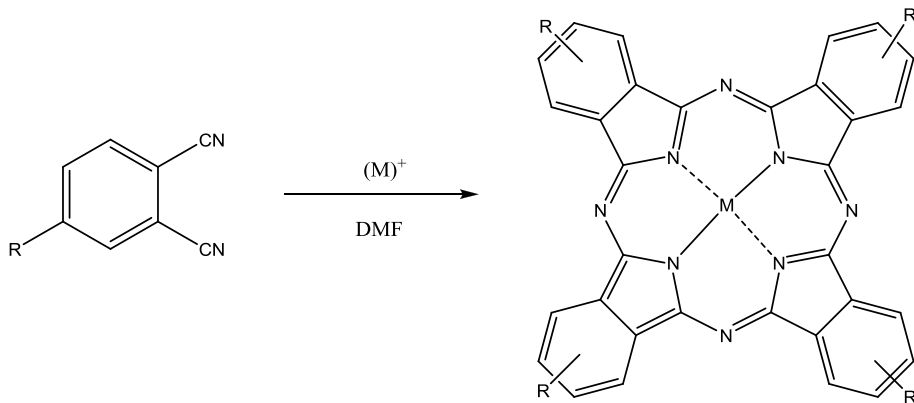


Şekil 1.3. Ftalonitril türevinden metallsiz Pc eldesi

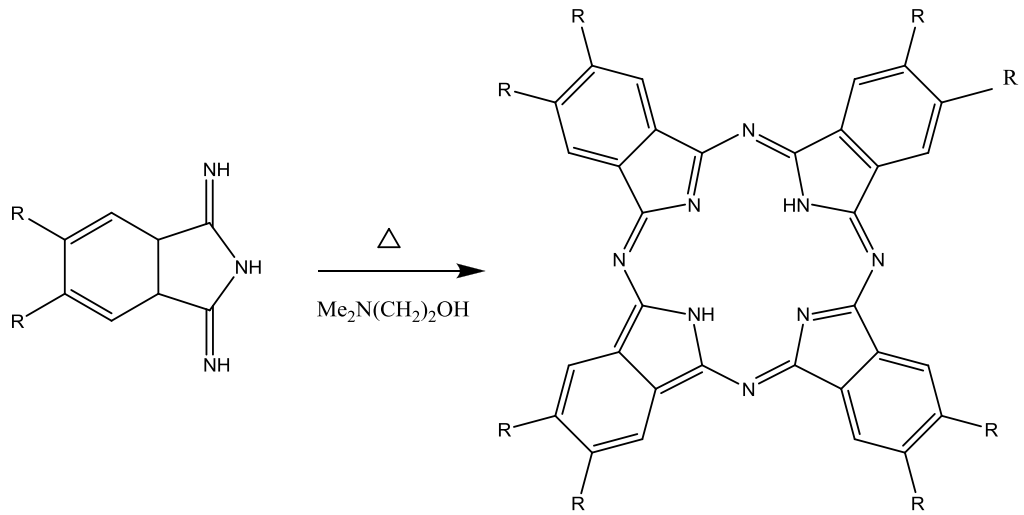


Şekil 1.4. Diiminoizoindol türevinden Pc eldesi

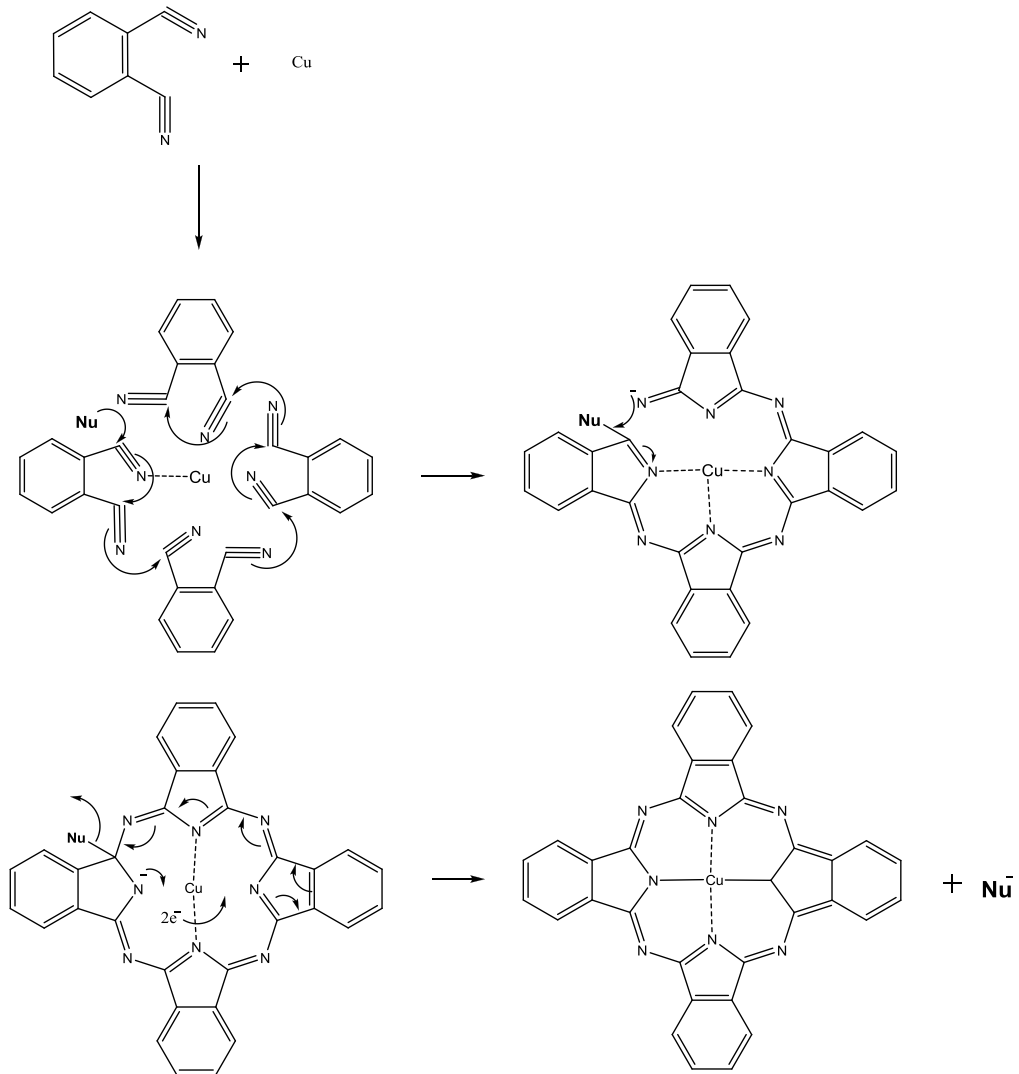
Metal içeren ftalosiyeninler ise bu başlangıç bileşiklerinin metal tuzları ile DMF, amil alkol gibi çözümlerde ısıtılmasıyla elde edilmektedir. Ayrıca farklı süstitüentli dinitrillerin ve diiminoizoindollerin karışık kondenzasyonuyla asimetrik ftalosiyeninler sentezlenmektedir [3-5].



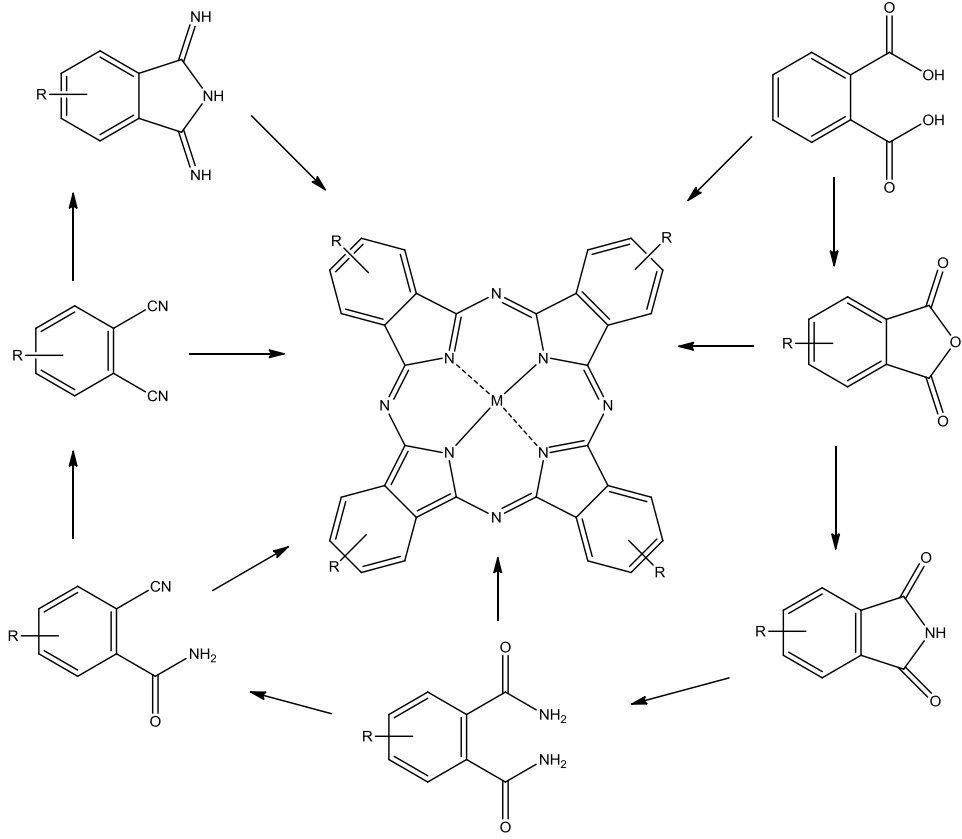
Şekil 1.5. Metal içeren Pc eldesi



Şekil 1.6. Asimetrik süstitüe Pc Eldesi



Şekil 1.7. CuPc eldesi reaksiyon mekanizması [29, 30]



Şekil 1.8. Pc eldesi türlerinin şematik gösterimi

1.3. Ftalosiyanın Saflaştırılması

Süstitüye olmayan ftalosiyanın ve bunların metalli türevleri;

- 1-) Çözünürlükleri çok az olduğundan ve $\sim 550^{\circ}\text{C}$ gibi yüksek bir sıcaklığa son derece dayanıklı olduklarından süblimasyon yöntemiyle,
- 2-) Güçlü asitlere karşı son derece dayanıklı olduklarından dolayı da der. H_2SO_4 içinde çözme ve daha sonra soğuk su ya da buzda çöktürme yapılarak kolayca saflaştırılmaktadır [1]. Süstitüye ftalosiyanın, süstitüye gruplar arasındaki mümkün olabilecek dipol etkileşimler ve molekül ağırlığındaki artış nedeniyle saflaştırma için süblimasyon yöntemi pek uygulanmaz. Bu türler, çözeltilerde agregasyona güçlü bir eğilim gösterebilirler, su ve organik çözücülerde daha fazla çözünürler. Böylece, süstitüentlerin bağlanması sonucu artan çözünürlüğe bağlı olarak su veya organik çözücülerdeki çözünürlük farkından saflaştırma yapılması mümkündür.

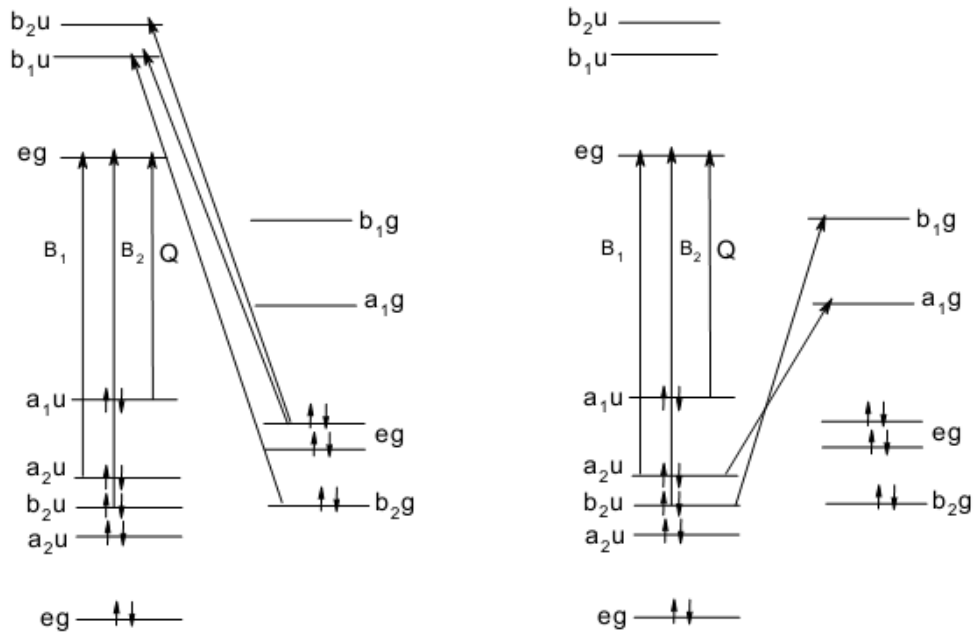
Sübstitüye ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında kullanılan metotlar aşağıdaki gibi sıralanmıştır [1];

- 1-) Çözünürlüğü az olan ftalosiyeninleri çeşitli çözücülerle yıkayarak çözünen safsızlıkları uzaklaştırmak,
- 2-) Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için, çözünen sübstitüye ftalosiyeninlerin ekstraksiyonu ve daha sonra çözücünün buharlaştırılması ya da yeniden kristallendirme,
- 3-) Amino sübstitüe ftalosiyeninler için, der. HCl içinde çözme ve daha sonra sulu bazik ortamda çöktürme,
- 4-) Özellikle asimetrik ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında, Alumina ve Silikajel gibi dolgu maddeleri üzerinde normal, flaş veya vakum yöntemleri kullanılarak kolon kromatografisi uygulamak,
- 5-) Gel geçirgenlik kromatografisi,
- 6-) der. H₂SO₄ içinde çözme ve daha sonra soğuk su yada buzda çöktürme,
- 7-) Süblimasyon metodları ,
- 8-) İnce Tabaka Kromatografisi (TLC), yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC), işlemleri uygulanır. Özellikle, tetra- ve okta-sübstitüye ftalosiyenin oluşumunda her zaman sübstitüye grupların birbirine göre simetrik konumlarda bağlanması beklenemez. Sonuçta, bir izomer karışımı olan sübstitüe ftalosiyeninler oluşur. Oluşan bu izomer karışımı, mevcut bulunan saflaştırma yöntemlerinden hiçbirisiyle birbirinden ayıramaz. Ürün, izomer karışımlar şeklinde elde edilir.
- 9-) Dimer, trimer ve dendritik ftalosiyeninler, yukarıda açıklanan ftalosiyenin saflaştırma yöntemleri kullanılarak saflaştırılabilmektedir. Bu tekniklerden ürün saflaştırılması çoğunlukla kolon kromatografisi yöntemi ve farklı çözücülerdeki çözünürlük farklarından yararlanılarak yapılabilir.

Ayrıca elde edilen dimer, trimer ve dendritik ftalosiyeninler de, herbir tepkime basamağının saflığı, Elementel analiz ve TLC yöntemleriyle kontrol edilebilmektedir.

1.4. Ftalosiyanınların Elektronik Spektrumları

Ftalosiyanınlarda UV absorpsiyonunda π - π^* ve yük transfer (CT) geçişleri olmak üzere iki geçiş vardır [1]. Ftalosiyanınlar, Şekil 1.9'da da görüldüğü gibi UV bölgesinde yaklaşık 300-400 nm'de (B-bandı) ve görünür bölgede 600-700 nm'de (Q-bandı) olmak üzere tipik iki elektronik spektruma sahiptirler. Ftalosiyanınlar de, ~600-700 nm civarında ortaya çıkan Q-bandı; Pc halkasının, en yüksek enerjili dolu molekül orbitalinden (HOMO) en düşük enerjili boş molekül orbitaline (LUMO) gerçekleşen π - π^* geçişine aittir. Bütün ftalosiyanınlar için deeper π -levels \rightarrow LUMO geçişlerinden kaynaklanan B-bandları, 300-400 nm civarında UV bölgesinde gözlenir [28,29]. D_{2h} simetrisine sahip metallsiz monomerik türler, 600-700 nm civarında iki şiddetli absorpsiyon gösterirken, D_{4h} simetrisine sahip metalli monomerik türler, bu bölgede yalnızca tek bir band verirler [1].



Şekil 1.9. Ftalosiyanınların UV-Vis. Geçişleri

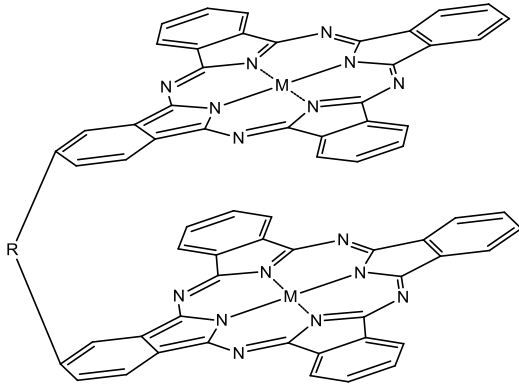
Yük transfer geçişleri, d^0 ve d^{10} dizilimine sahip metalleri içeren ftalosiyanın türlerinde gözlenir. Yük transfer geçişleri, ftalosiyanın π -halka orbitalleri ve metal orbitalleri arasındaki ligandan metale yük transfer geçişleri (LMCT) ve metalden liganda yük transfer geçişlerinden (MLCT) kaynaklanan

uyarılmalarla olur. CT bandlarının yönleri ve enerjileri, metal merkezinin hem spinine hem de oksidasyon basamağına bağlıdır. Bu bandlar, 450 ve 600 nm arasında görünür bölgede gözlenebilir. Ayrıca, 700 ve 1500 nm arasında Q-bandının yanında da ortaya çıkabilir. Ftalosiyanın absorpsiyon spektrumlarında; farklı çözücü türlerine, ftalosiyanın içerdiği çeşitli metallere, metalli ftalosiyaninlerde aksiyel konumlara koordine olabilen çözücülere, bağlı olarak spektrumlarda birtakım kaymalar meydana gelebilir [1].

1.5. Ftalosiyanın Türleri

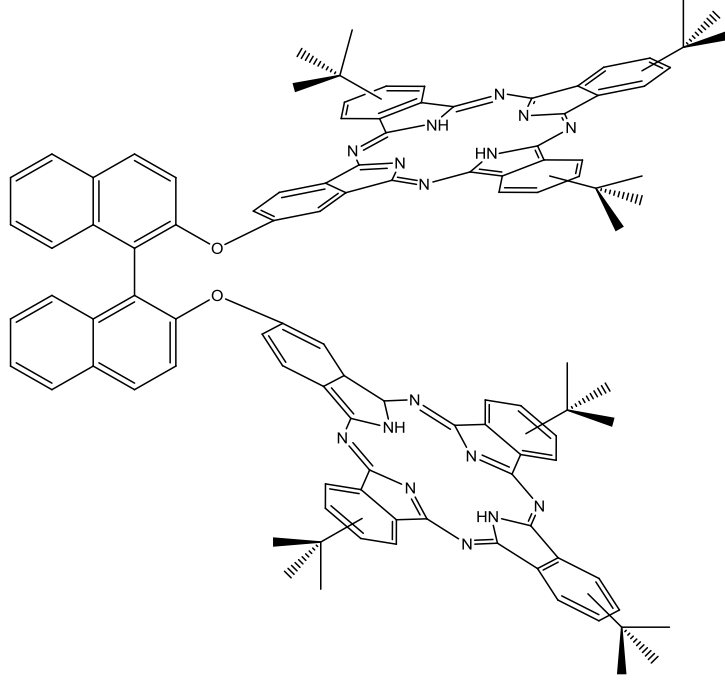
Monomerik ftalosiyanın yapılarının yanı sıra farklı kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı dimer, trimer, sandviç tip ve top tipi ftalosiyaninler çeşitli araştırmalarda sentezlenmiştir. Bu ftalosiyanın türleri aşağıda sınıflandırılmıştır.

1.5.1. Dimer Tipi Ftalosiyanın Bileşikleri



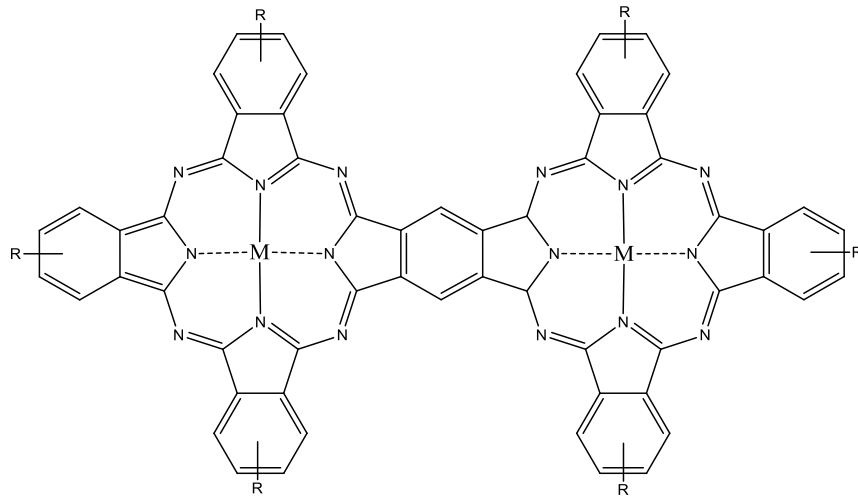
Şekil 1.10. Köprü konumundan birbirine bağlı ftalosiyaninler (dimer)

Bu tür dimerler Binol ile 4-nitroftalonitrile bileşiğinin potasyum karbonat varlığındaki reaksiyonu ile elde edilebilir [6].



Şekil 1.11. Binol bileşiğinin R ve S enantiyomerinden birbirine bağlanmış Pc dimer [6].

Bu tür ftalosiyanın dimerleri 1,2,4,5-tetrasiyanoobenzenin (ya da bunun izoindol türevinin) fazlasıyla reaksiyonundan elde edilebilir [7].



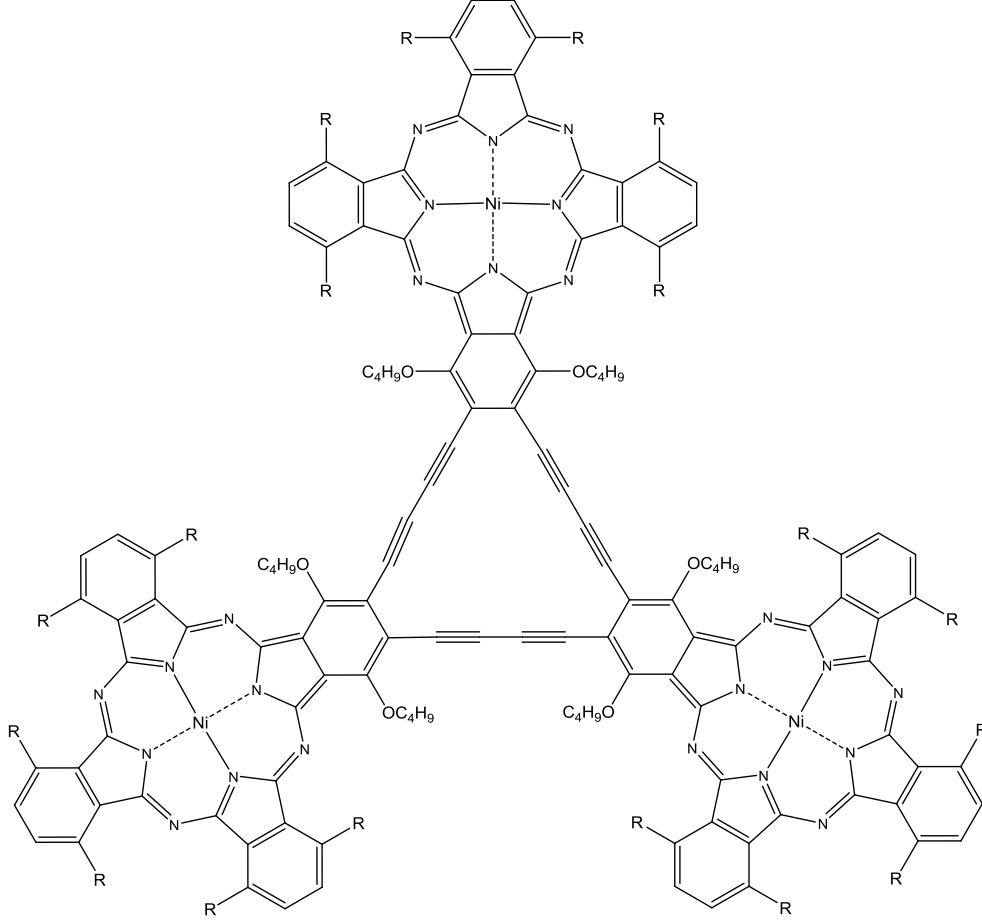
M: H₂, Cu, Zn, Mg, Fe

R: H, CH₃, propil, ^tBu, 1-naftil, CH₃CONH-

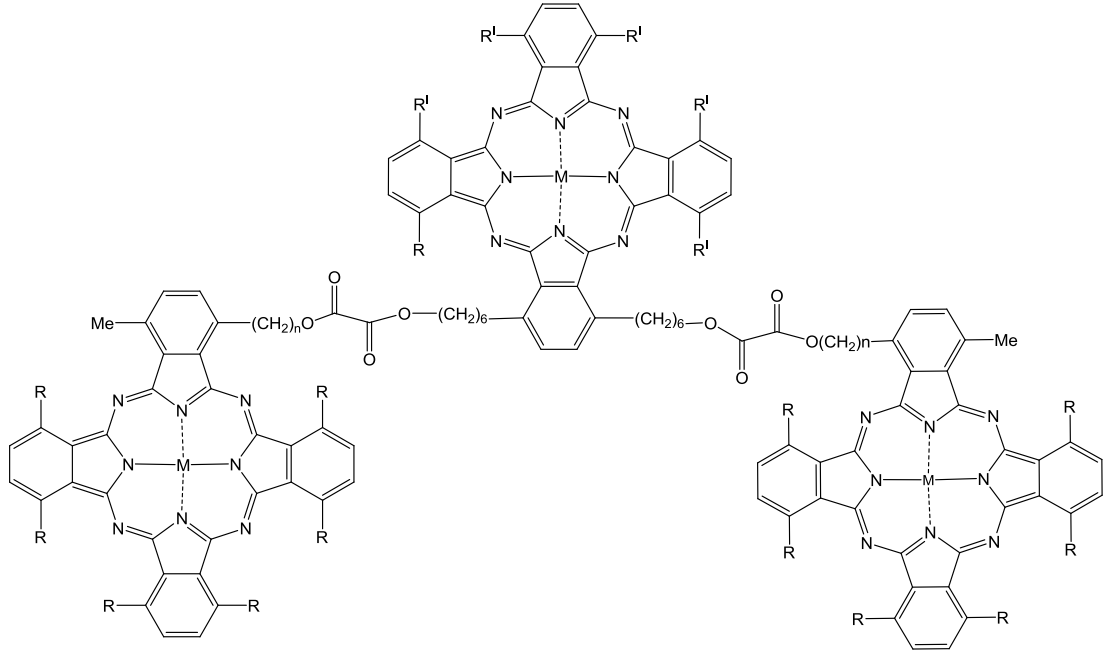
Şekil 1.12. Halka üzerinden birbirine bağlanmış Pc dimeri [7].

1.5.2.Trimer Tipi Ftalosiyenin Bileşikleri

Trimerik bileşikler ise bir grup tarafından birbirine düzlemsel olarak bağlanmış üç ftalosiyenin bileşiği içerirler. Çeşitli çalışmalarda elde edilen trimer Pc örnekleri aşağıdaki gibidir.

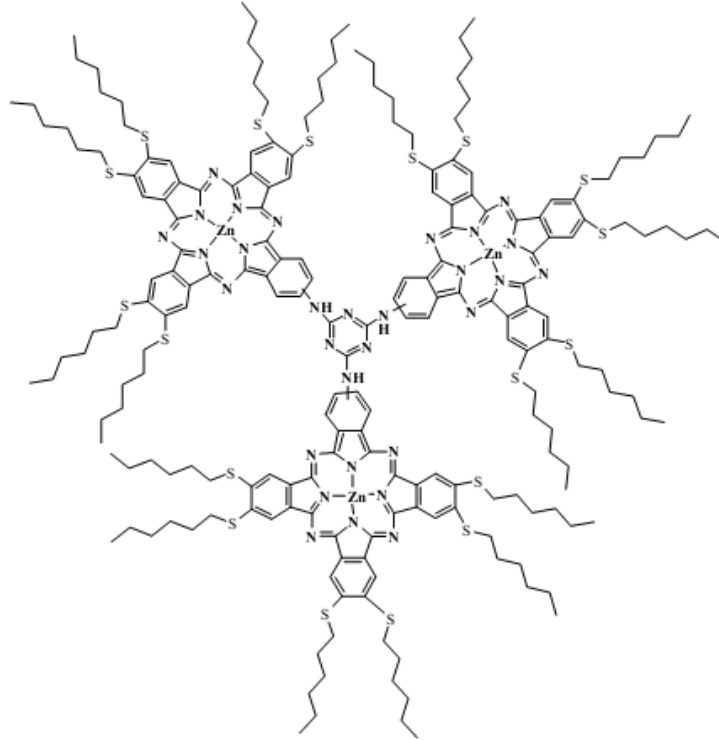


Şekil 1.13. NiPc ile birleştirilmiş dehidro anülen [14]



Şekil 1.14. Sıvı kristal çalışmasında kullanılan lineer Pc trimer [15]

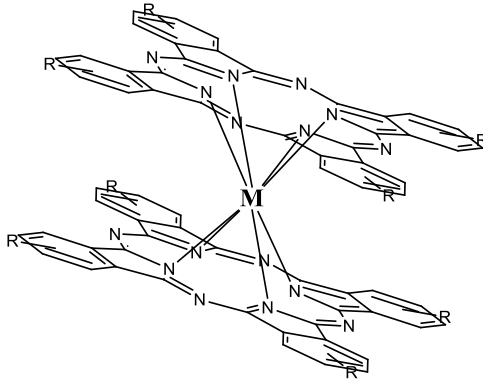
Sandviç tip ftalosiyeninler de timer bileşikler oluşturabilmektedir. Şekil 1.19’da 4:1 oranında H_2Pc ve lantanit tuzlarının reflaksi sonucu elde edilen trimer yapıdaki Pc bileşiği görülmektedir.



Şekil 1.15. Triple-decker Pc trimer [16]

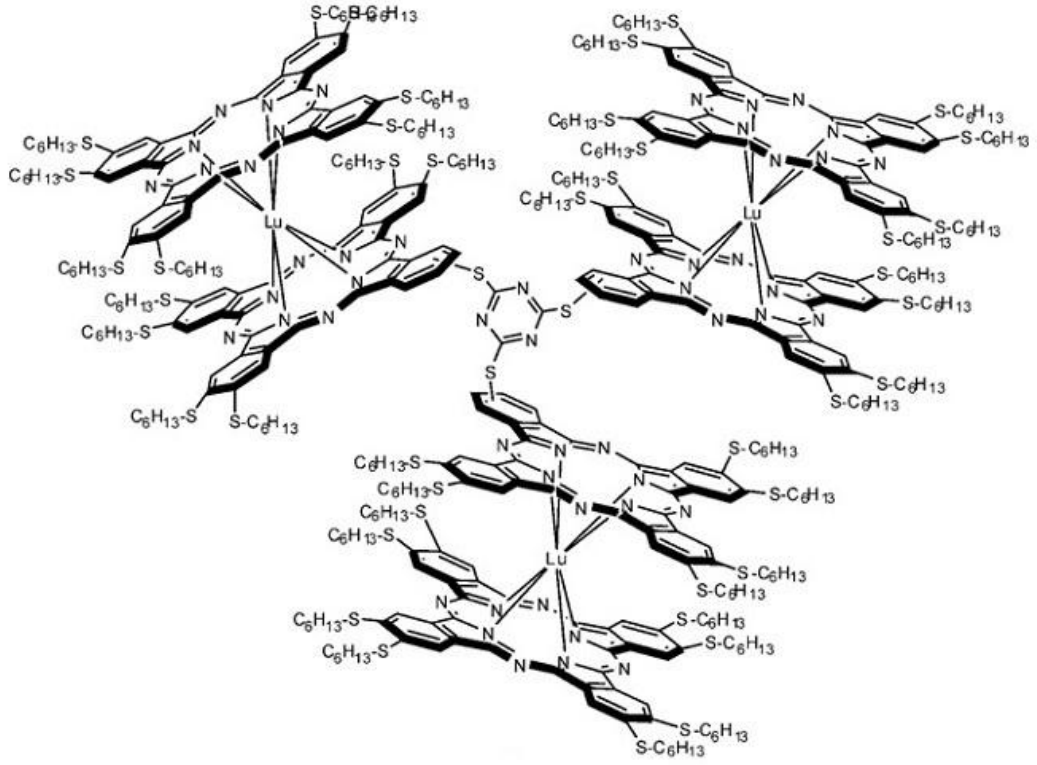
1.5.3.Sandviç Tip (Double-Decker) Ftalosiyenin bileşikleri

Sandviç tip ftalosiyeninler, metal merkez atomuna bağlı iki ftalosiyenin bileşiminden meydana gelirler. Bu tür yapılarda yer alan metal merkezi olarak yüksek koordinasyona imkan veren metallere olan; Hafniyum, Kalay, Titanyum, Civa, Bizmut, İndiyum, Zirkonyum, İtiryum kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra lantanit ve aktinit türleriyle ilgili çalışmalarda bulunmaktadır. Bu tür ftalosiyeninlerin eldesinde tercih edilen en kolay yol metal merkezi olacak metalin tuzu ile ftalonitril karışımının 280-290 °C’de ısıtılmasıdır.



Şekil 1.16. Sandviç türü (double-decker) Pc bileşiği

Bu tür bileşiklerin uç grupları olarak $-C_{10}H_{21}$, $-CH_2OC_6H_{13}$, $-OC_9H_{17}$ gibi gruplar kullanılabilir. Ayrıca üç ayrı sandviç Pc bileşiğinin de (trimerik) tek bir bileşik tarafından simetrik olarak bir araya getirilmesi de mümkündür.

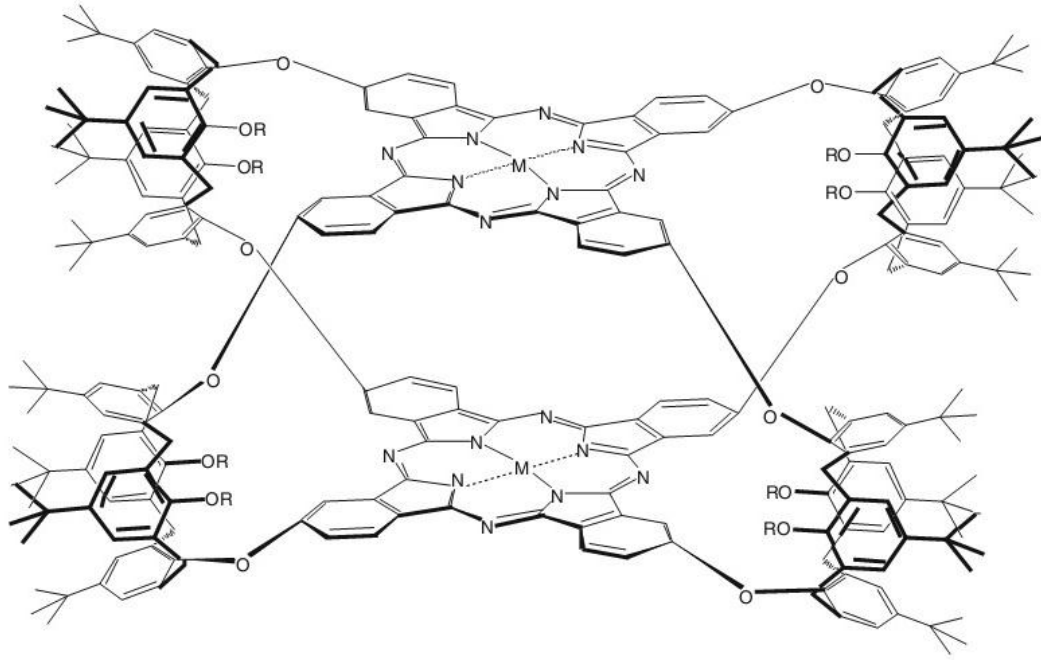


Şekil 1.17. Trimerik Sandviç LuPc

1.5.4. Top tipi (Ball Type) Ftalosiyenin bileşikleri

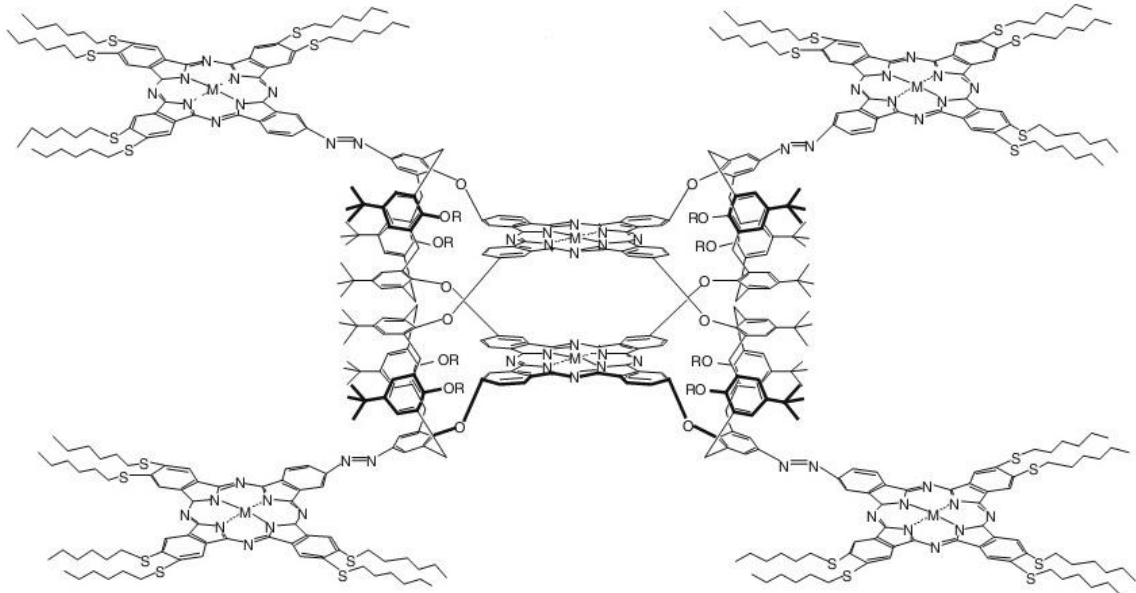
Bu tip dimer yapıdaki ftalosiyeninler periperal konumdaki gruplardan simetrik olarak birbirine bağlıdır.

1,2-bis(3,4-disiyanofenoksümetil)-benzene, kurşun asetat ve DBU kullanılarak diklorobenzen çözücü ortamında ve argon atmosferinde elde edilen sandviç tip ftalosiyeninlerin % 1,84'lük verime sahip olması yeni yöntemlerin araştırılmasına ve kullanılmasına sebep olmuştur [8]. Bu tür bileşiklerin sentezinde %33'e varan verim sağlayan katı-faz metodu tercih edilmeye başlanmıştır. Bu metotta katalizör varlığında çinko asetatın fazlası (10 faktör) 250°C'de 5 dakika ısıtılarak çalışılmaktadır [9].



Şekil 1.18. Top Tipi (Ball Type) Pc [10]

Periperal konumdaki fonksiyonel grup bileşiklerine de ayrı ftalosiyanınlerin eklenmesi de mümkündür, bu tür bileşiklere ise hegzanükleer top-tipi ftalosiyanınler adı verilmiştir [10].



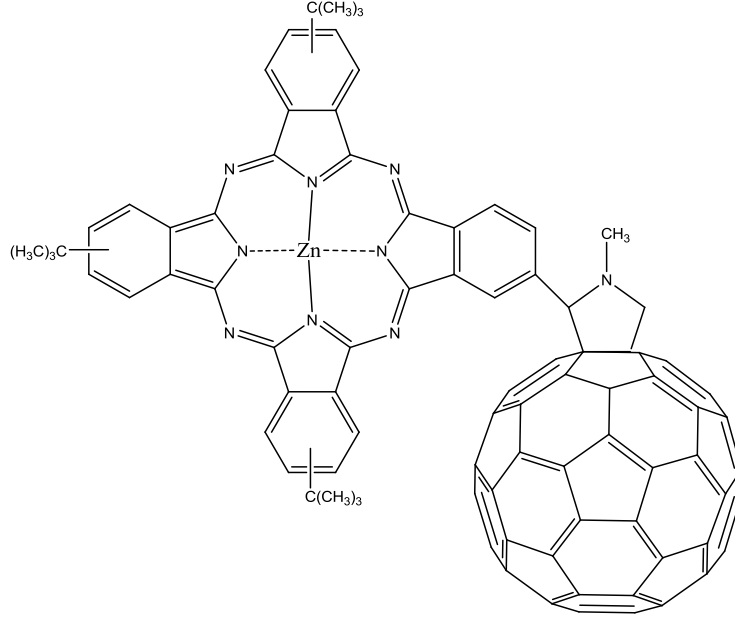
Şekil 1.19. Hegzanükleer Top-Tipi Ftalosiyanınler [10]

1.6. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları

Ftalosiyeninler ilk sentezlendiği günden bu yana birincil olarak boya olarak kullanılmışlardır [1]. Organik boya türlerinin %25'i ftalosiyenin bileşiğinin türevlerinden meydana gelmektedir [20]. İlk yıllarda tekstil boyası, yazıcı mürekkebi, plastik renklendirici olarak kullanılsalar da karakteristik özellikleri aydınlatıldıkça ve türevlendirildikçe; CD-R disklerin boyanmasında, dayanıklılığının artırılmasında, kontakt lenslerin boyanmasında ve toksisitelerinin olmaması sebebiyle de CuPc Almanya'da gıda boyalarında kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca gıdaların paketlenmesinde kullanılan polimerimsi kaplamada da ftalosiyenin bileşikleri kullanılmaktadır [25-27].

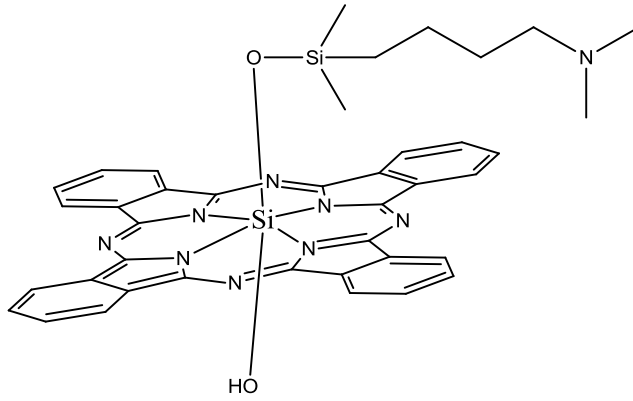
Ftalosiyeninler fotoelektrik özelliklerinden dolayı da son yıllarda çok fazla araştırmaya ve uygulamaya konu olmuştur. Son yıllarda; CuPc, CoPc ve fotodinamik aktiviteye sahip ZnPc, kimyasal sensörlerde duyarlı algılayıcı elementler olarak, MgPc ince filmleri ppb seviyesinde yüksek duyarlıklı gaz sensörlerinde, özellikle double- ve triple-decker ftalosiyeninler de voltametrik sensörler olarak kullanılmaktadır [25-27]. Bunlar dışında; fotokopi makinelerinde fotoiletken olarak, elektrokromik görüntüleme aygıtlarında, LCD üretiminde kristal düzenleyici olarak, fotokataliz uygulamalarında fotokatalizör olarak, Fuel-cell (H_2 ve O_2 ile çalışan elektrik akımı veren cihaz) uygulamalarında elektrokatalizde kullanılmaktadır.

Uzun ömürlü fotovoltaik güneş pilleri için yapılan araştırmada ise ZnPc'nin donör, C_{60} türevinin alıcı olduğu bir yapının ince film şeklinde kaplanmasıyla elde edilen yapıda diğer pil kaplaması türlerine göre daha iyi performans sağlanmıştır [22].



Şekil 1.20. ZnPC-C₆₀ [23]

Sağlık bilimlerinde ise ftalosiyanın türevleri fotodinamik terapide fotosentizer olarak kullanılmaktadır [21]. Fotodinamik terapide silikon ftalosiyanın (Pc 4) 675 nm'de sahip olduğu absorbands karakterinden ötürü ikinci-jenerasyon fotosentizer olarak kullanılmaktadır [21].

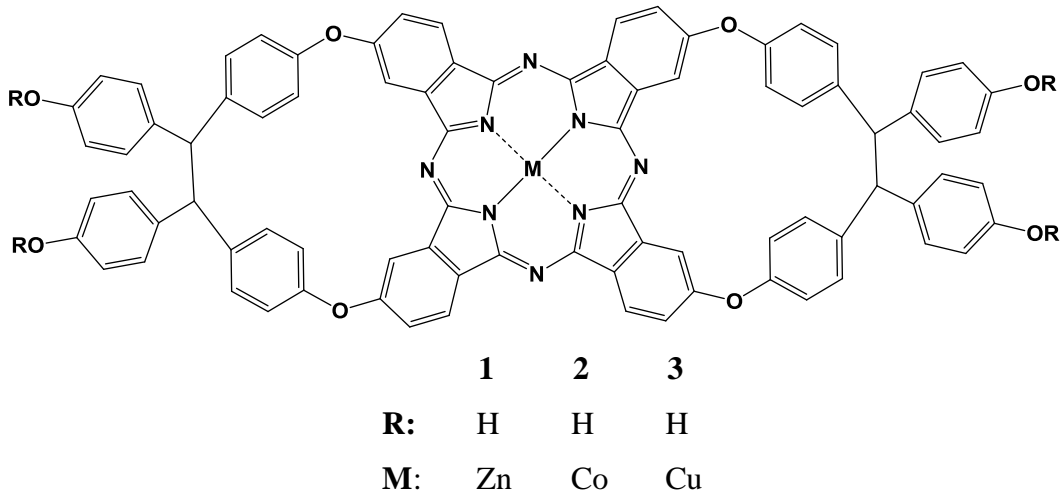


Şekil 1.21. Silikon Ftalosiyanın (Pc 4) [22]

Bu kullanım alanları ve uygulamalarının dışında ftalosiyanınlar ve çeşitli türevleri; moleküler yarı-iletken malzeme üretiminde, non-linear optik malzemelerde ve iletken polimerlerde her geçen artan önemi ile kullanılmaktadır [1, 17-19].

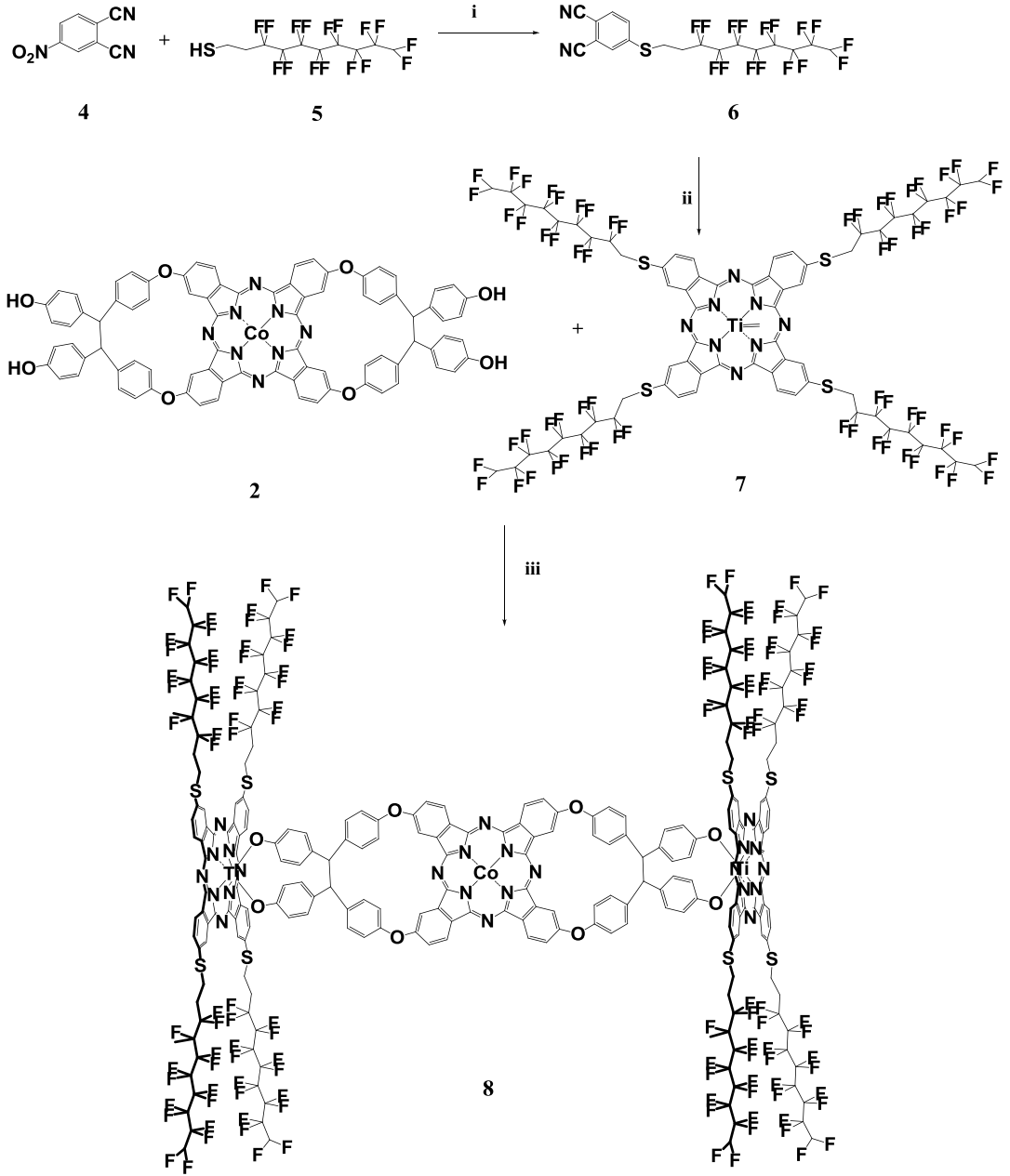
Ftalosiyenin bileşiklerinin tüm bu uygulama alanlarında tercih sebebi haline gelmesi onların; termal ve kimyasal kararlılıklarına, yoğun renklerine, redoks özelliklerine, katalitik, elektronik, optik özelliklerine ve toksik olmamalarına bağlı olup, dünya çapında tüm uygulamalarda yıllık 500.000 tondan fazla monomerik ftalosiyenin kullanılmaktadır.

Yapılan bu çalışmada, daha önce sentezi gerçekleştirilen [3,9,17,23-bis(ethane-1,1-p-phenol-2,2-p-phenoxy) phthalocyaninatozinc(II) (1), [3,9,17,23-bis(ethane-1,1-p-phenol-2,2-p-phenoxy)phthalocyaninatocobalt(II)] (2) ve [3,9,17,23-bis(ethane-1,1-p-phenol-2,2-p-phenoxy)phthalocyaninato copper(II)] (3) ligand içeren ftalosiyenin bileşikleri, trimer ftalosiyenin (8) sentezi için kullanılmıştır. [25]



Şekil 1.22. Ligand içeren Ftalosiyenler [25]

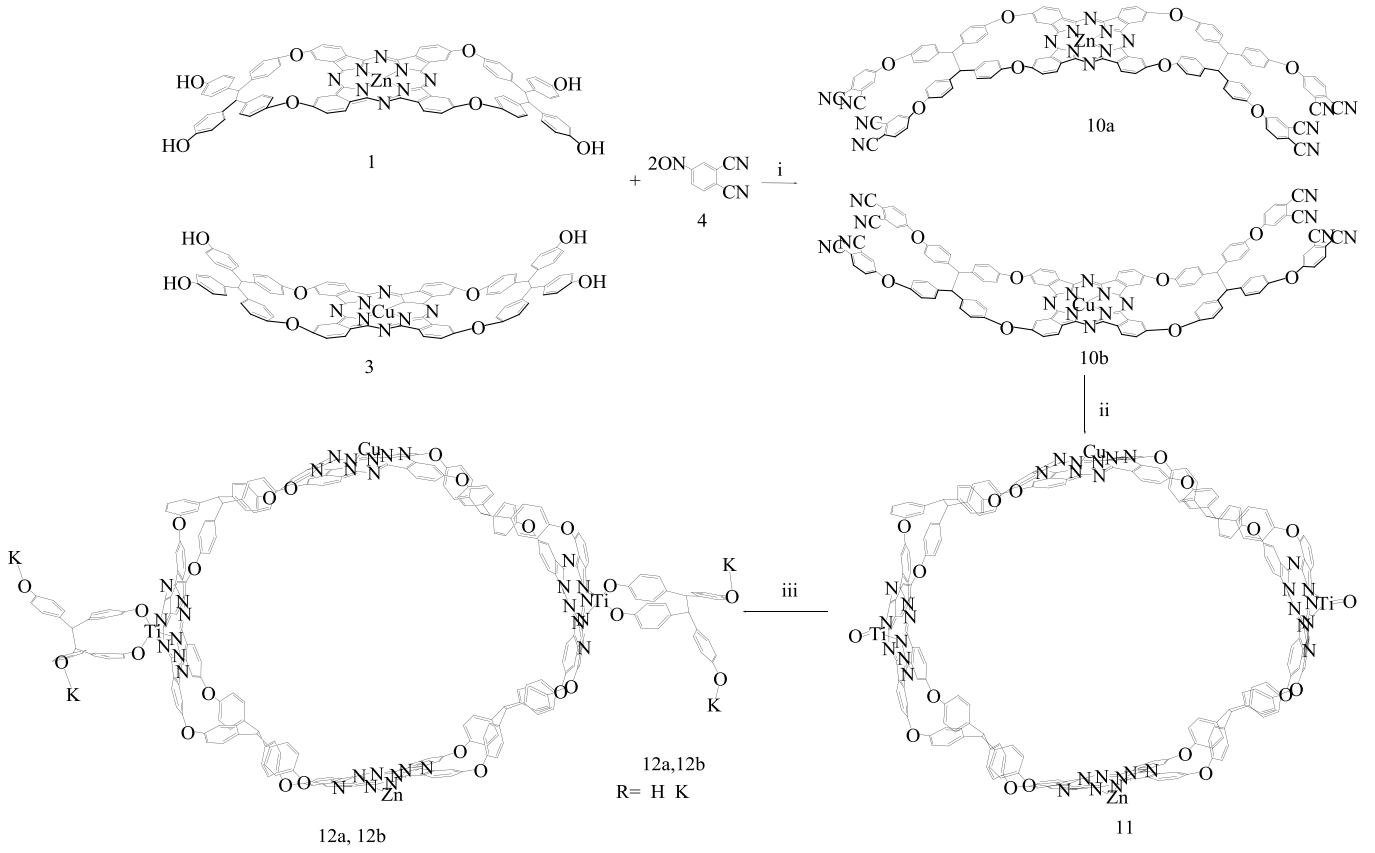
Trimer ftalosiyenin eldesinde gerçekleştirilen reaksiyonda Şekil 1.22’de görülen 4 nolu molekül olan 4-nitroftalonitril ile 5 nolu HS-C₁₀H₄F₁₆ molekülünün reaksiyonu sonunda 6 nolu ftalonitril türevi elde edildi. 6 nolu ftalonitril türevinin metal ile reaksiyonu sonucu 7 nolu Pc elde edildi. Sentezlenen 7 no’lu molekül ve Şekil 1.22’de gösterilen 2 nolu CoPc’nin reaksiyonu sonunda ve trimer ftalosiyenin ürünü olan 8 nolu molekül elde edildi.



Şekil 1.23. Trimer ftalosiyanın sentezi; (i) Reflaks 24 saat K_2CO_3 , DMF, (ii) 1-pentanol, reflaks, 24 saat, titanyum izopropoksit, DBU, (iii) DMSO, reflaks

Halkalı olarak sentezlenen molekül ilk defa bu tez çalışmasında sentezlenmiş olup daha önce ftalosiyanın yerine porfirin ile yapılmış benzer örneği literatürde yer almaktadır [23]. Bu yeni tip ftalosiyanın bileşiminde birer adet bakır ve çinko metalleri içeren iki farklı ftalosiyanın molekülü ve iki adet titanyum içeren ftalosiyanın molekülü olmak üzere toplamda dört ftalosiyanın birleşmesiyle halka yapısı oluşturulmuştur. (Şekil 1.23)

Bu bileşik aşağıda şematik olarak da gösterildiği üzere mononükleer Cu(II)Pc **3** ve Zn(II)Pc **1** bileşiklerinin –OH gruplarına DMSO çözücüsü içerisinde ftalonitril grupları bağlandıktan sonra **11** nolu molekülün sentezi için **10-a-b** moleküllerine titanyum izopropoksit, DBU ve pentanol eklenmiştir. Son olarak **12a** molekülünün sentezinde ise 1,2,2-tetrakis(*p*-hidroksi-fenil)-etan ve molekül **11** kullanılmıştır. **12b** molekülü ise **12a** molekülünün suda çözünebilir türevi olup **12a** ve %20'lik KOH çözeltisinin kaynayan süspansiyonu ile elde edilmiştir.



Şekil 1.24. Halka ftalosiyanın sentezi; (i) K_2CO_3 , N_2 , DMSO, ortam sıcaklığı, 24 saat; (ii) titanyum izopropoksit, 1-pentanol, DBU, reflaks, 10 gün; (iii) (**12a**), 2,2-tetrakis(*p*-hidroksi-fenil)-etan, DMSO (**12b**)DMF/KOH(aq)

Sentezlenen maddelerin karakterizasyonu için IR ve UV-Vis. spektroskopisi, MALDI-TOF kütle spektroskopisi ve ICP-OES kullanıldı. Aynı zamanda yapıların kristal şekillerinin ve bileşimlerinin bulunabilmesi için SEM ve EDX spektroskopik analizleri yapıldı.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Cihazlar

IR Spektrumları Perkin ELMER FT-100 spektrofotometresinde KBr tablet kullanılarak, UV Spektrumları Shimadzu UV-3150 UV-Vis.-NIR spektrofotometresinde alınmıştır. Kütle spektrumları ise Applied Biosystems Voyager-DE PRO MALDI-TOF kütle spektrometresinde 377 nm'de azot ile UV-Laser kullanılarak lineer modda (1500 çözünürlükte) ortalama 50 lazer vuruş ile elde edilmiştir. Zeiss EVO-50 (SEM) ile kombine edilmiş APOLLO XP3 model Zeiss Ultra 55 Microscope EDAX sistemi kullanılarak SEM görüntülemeleri ve EDX ölçümleri alınmıştır. SEM analizlerinde her bir numune çözeltisi numune tutuculara damlatılarak bir gece boyunca oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Sonrasında numuneler vakum altında ince altın tabakası ile kaplanılarak ölçüm alındı. ICP-OES ölçümleri Perkin Elmer Optima 4300 DV sistemiyle yapılmıştır.

2.2. Kimyasal Maddeler

Yapılan reaksiyonlarda kullanılan kimyasal maddeler; Potasyum karbonat (K_2CO_3 , Merck), 1-pentanol ($CH_3(CH_2)_4OH$, Sigma-Aldrich), Çinko asetat dihidrat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, Sigma-Aldrich), Cobalt asetat tetrahidrat ($Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, Sigma-Aldrich), Bakır asetat 1-hidrat ($Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, Sigma Aldrich), DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, $C_9H_{16}N_2$, Sigma Aldrich), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-hexadecafluorodecane-1-thiol ($HS-C_{10}H_4F_{16}$, Sigma), Titanyum izopropoksit ($C_{12}H_{28}O_4Ti$, Sigma), DMSO (Dimethyl Sulfoxide, C_2H_6OS , Merck) ve 1,1,2,2-tetrakis(*p*-hidroksi-fenil)-etan'dır ($C_{26}H_{22}O_4$, Sigma Aldrich).

2.3. Bileşiklerin Sentezi

2.3.1. [3,9,17,23-bis(ethane-1,1-p-phenol-2,2-p-phenoxy)

phthalocyaninatozinc(II) (1), [3,9,17,23-bis(ethane-1,1-p-phenol-2,2-p-phenoxy)phthalocyaninatocobalt(II)] (2) ve [3,9,17,23-bis(ethane-1,1-p-phenol-2,2-p-phenoxy)phthalocyaninato copper(II)] (3)

1, 2 ve 3 olarak numaralandırılmış olan Çinko, Kobalt ve Bakır Pc bileşikleri daha önceden sentezlenmiş olup bu çalışmada hazır olarak kullanılmıştır. [25]

2.3.2. Trimer Ftalosiyenin Sentezi

2.3.2.1 4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-hexadecafluorodecylthio)phthalonitrile (6)

Bileşik 4 (1,384 g, 8 mmol) ve bileşik 5 (1,848 g, 4 mmol) argon ortamında DMF içerisinde çözüldü. 15 dakikalık karıştırma sonrasında K_2CO_3 (1,655 g, 12 mmol) ikinci 15 dakikalık karıştırma süresince eklendi. Reaksiyon karışımı 24 saat boyunca $90^\circ C$ ve argon ortamında ısıtılıp karıştırıldı. Elde edilen ürün oda sıcaklığına soğutulduktan sonra su ve etanol ile filtre kağıdından süzülerek yıkandı. Verim: 1,999g, %85, IR (KBr Tablet) ν, cm^{-1} : 2232 ($C\equiv N$), 3072 (Ar-H), 1570-1590 ($C=C$), 723 ($C-S-C$).

2.3.2.2 1(4),8(11),15(18),22(25)-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-hexadecafluorodecylthio)-phthalocyaninato titanium(IV)oxide (7)

Bileşik 8 (1.176 g, 2 mmol) ve Titanyum izopropoksit (0,142, 0,5 mmol) 1-pentanol'de çözümlenerek üzerine DBU ilave edildi. Elde edilen reaksiyon karışımı 24 saat boyunca reflaks edildi. Elde edilen ürün oda sıcaklığına soğutulduktan sonra su ve etanol ile filtre kağıdından süzülerek yıkandı. Koyu yeşil renkte elde edilen bileşik sadece trifloroasetikasitte çok az çözülmüştür. Verim: 1,074 g, %91, IR (KBr Tablet) ν, cm^{-1} : 3069 (Ar-H), 1572-1594 ($C=C$), 724 ($C-S-C$).

2.3.2.3. Trimer Ftalosiyenin Sentezi (8)

Bileşik **2** (0,068g, 0,05 mmol) ve bileşik **7** (0,236 g, 1 mmol) DMSO'da çözülerek 10 gün boyunca reflaks edilmiştir. Elde edilen koyu yeşil renkli ürünün su veya organik çözücülerin hiçbirisinde çözünmemiştir. Verim: 0,276, %90, (MALDI-TOF), m/z: 6160 [M+H]⁺.

2.3.3. Halka Ftalosiyenin Sentezi

2.3.3.1. [3,9,17,23-bis(ethane-1,1-p-isophthalonitrileoxy-2,2-p-phenoxy)phthalocyaninatocopper(II)] (10a)

Bileşik **1** (0,14 g, 0,1 mmol) ve bileşik **2** (0,07g, 0,4 mmol) argon gazı kuru DMF'de çözülmüştür. 15 dakikalık karıştırma sonrasında K₂CO₃ (0,64g, 0,4 mmol) ikincik 15 dakikalık karıştırma süresince eklendi. Reaksiyon karışımı 24 saat boyunca 90°C ve argon ortamında ısıtılıp karıştırıldı. Elde edilen ürün oda sıcaklığına soğutulduktan sonra su ve etanol ile filtre kağıdından süzülerek yıkandı. Elde edilen bileşik DMSO'da çözünebilmektedir. Verim: 0.15 g, 80%. E_n: > 300°C. C₁₁₆H₆₀CuN₁₆O₈ için Teorik Hesaplanan Değer: C, 74, 53; H, 3,24; N, 11,99; Deneysel Değerler: C, 73,78; H, 3,37; N, 12,35. IR (KBr pellet) ν, cm⁻¹: 3072 (Ar-H), 2230 (C≡N), 1563–1591 (C=C), 1240 (Ar-O-Ar).

2.3.3.2. Ftalosiyenin Halkası Sentezi (11)

Bileşik **10a** (0,0093 g, 0,05 mmol), bileşik **10b** (0,093 g, 0,05 mmol) , titanyum izopropoksit (0,028 g, 0,1 mmol) 10 mL pentanol ve 1 mL DBU içeren karışım kapalı argon ortamında 10 gün boyunca reflaks edilmiştir. Reflaks işlemi sonrasında oda sıcaklığına getirilen reaksiyon karışımı su ile çöktürülerek filtre kağıdından filtre edilmiş ve etanol ile yıkanmıştır. Elde edilen koyu yeşil renkteki bileşiğin DMSO ve pentanol'de çözüldüğü saptanmıştır. Verim: 0,144 g, 75%. E_n: > 300°C. MS (MALDI-TOF), m/z: 3869 [M+H]⁺. C₂₃₂H₁₂₀CuN₃₂O₁₈Ti₂Zn için teorik hesaplanan değerler: C, 72,03; H, 3,13; N, 11,59; Deneysel değerler: C, 72,82; H, 3,05; N, 11,36. IR (KBr tablet) ν, cm⁻¹: 2910 (arom. -CH), 2853–2780 (alif.-CH₂), 1616 (C=C), 1230 (Ar-O-Ar). UV-vis (DMSO), nm (log ε): 642

(4,30), 604 (3,91). ICP: 2,48% Ti (hesaplanan. 2.47%), 1.71 % Zn (hesaplanan.1.69) and 1.62 % Cu (hesaplanan 1.64).

2.3.3.3. Tetrakis-bağlı Ftalosiyanın Halkası (12a)

Bileşik **11** (0,38gg, 0,1 mmol) ve 1,1,2,2-tetrakis(p-hidroksi-fenil)etan (0,08 g, 0,2 mmol) DMSO içerisinde çözüldü. Oda sıcaklığında 6 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen ürün su ilave edildikten sonra filtre edildi ve etanol ile yıkandı. Elde edilen koyu yeşil renkteki ürünün DMSO'da çözüldüğü saptandı. Verim: 0.39 g, 82%. E_n : > 300°C. MS (MALDI-TOF), m/z: 4784 [M+H]⁺. C₂₈₄H₁₅₆CuK₄N₃₂O₂₄Ti₂Zn için Analitik Hesaplama: C, 71,34; H, 3,29; N, 9,37; Gerçek değer: C, 72,01; H, 3,18; N, 9,46. IR (KBr tablet) ν , cm⁻¹: 3210 (-OH), 3072 (Ar-H), 1563–1591 (C=C), 1240 (Ar-O-Ar).

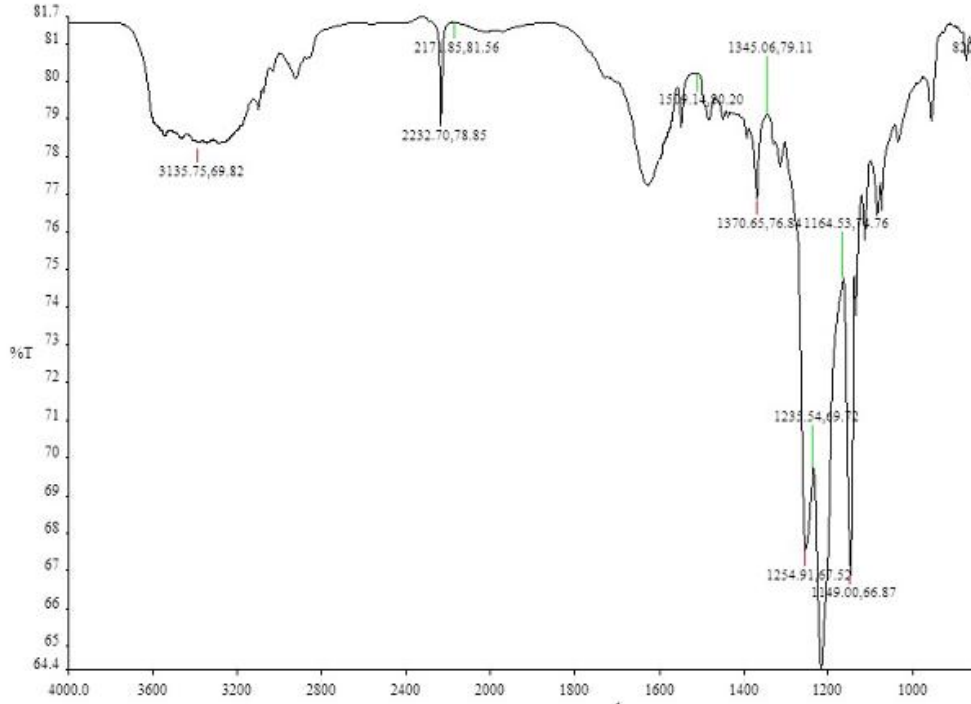
2.3.3.4. Suda Çözünebilen Tetrakis-bağlı Ftalosiyanın halkası (12b)

Bileşik **12a** (0,092 g, 0,02 mmol) sulu KOH çözeltisinde (%20, 5 mL) süspansiyon edildi ve 10 dakika boyunca kaynatıldı. **12b** bileşiğinin çözeltisi soğutuldu ve karışım etanol (100 mL) içerisine eklendi. Çöken kısım filtre edilerek etanol ve dietil eter ile yıkanarak vakum ortamında kurutuldu. Elde edilen ürünün oda sıcaklığında suda çözünebildiği saptandı. Verim: (**12b**): 0,078 g (%85), E_n > 300°C. IR (KBr tablet) ν , cm⁻¹: 3072 (Ar-H), 1563–1591 (C=C), 1240 (Ar-O-Ar).

3. SONUÇ VE YORUM

3.1. 4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-hexadecafluorodecylthio)phthalonitrile (6)

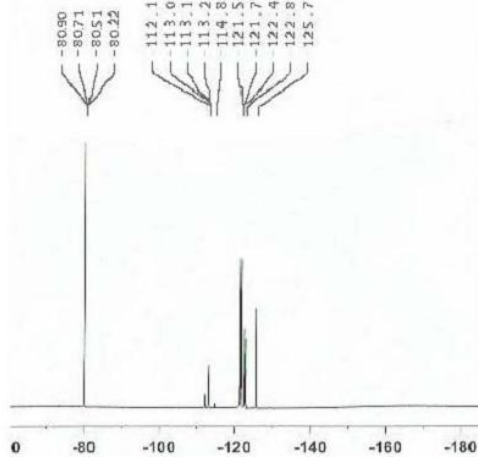
3.1.1. FT-IR



Şekil 3.1. 4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodesiltiyof)ftalonitril (6) maddesine ait IR Spektrumu

4-nitroftalonitril yapısında yer alan nitrodan gelmesi beklenen 1530 cm^{-1} ve 1350 cm^{-1} civarındaki N-O gerilme piklerinin gözlemlenmemesi ve aromatik halkada bulunan nitrillere ait 2232 cm^{-1} pikinin saptanması maddenin sentzlendiğini göstermektedir.

3.1.2. NMR

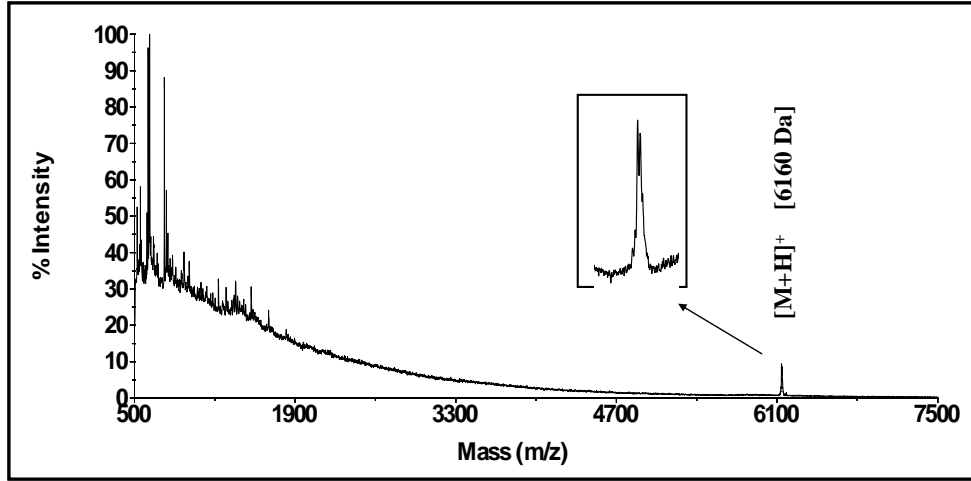


Şekil 3.2. 4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptafluorodesilteyo)ftalonitril (6) maddesine ait ^{19}F NMR Spektrumu

^{19}F NMR Spektrumunda görüldüğü üzere 80,2’de CF_3 pikleri saptanmıştır.

3.2. Trimer Ftalosiyenin (8)

3.2.1. MALDI-TOF-MS



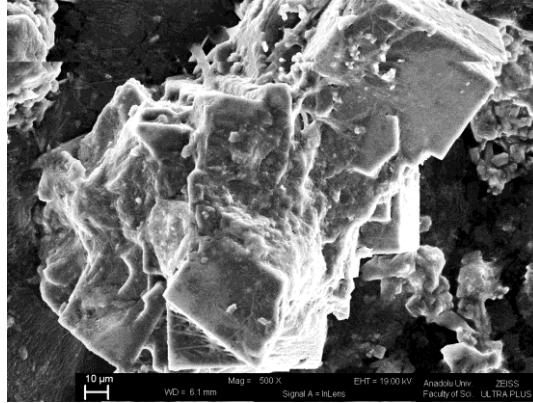
Şekil 3.3. $\text{C}_{228}\text{H}_{116}\text{CoF}_{128}\text{N}_{24}\text{O}_8\text{S}_8\text{Ti}_2$ (10) bileşiğine ait, 1,8-Dihidroksi-9(10H)-antresanon (Ditranol) matrix ortamında alınmış olan pozitif iyon ve lineer mod MALDI-TOF-MS spektrumu. (337 nm’de/100 lazer vuruşu ile alınmıştır)

Sentezlenen bileşik 8’in pozitif iyon ve lineer modda çalışılan MALDI-TOF-MS spektrumu Şekil 3.3’te gösterilmiştir. Bu bileşik için en iyi matriks ditranol ve

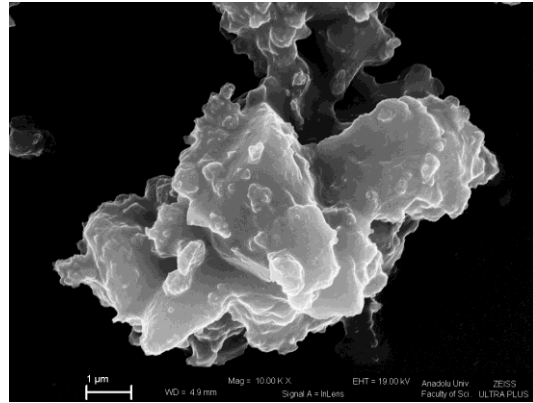
trifloroasetik asit bileşimini en az %0,5 oranında içermektedir. Bu matriks içeriği sayesinde molekül iyon piki ve düşük fragmentler MALDI-MS ortamında daha iyi saptanmaktadır. Trifloroasetik asitin oranı geleneksel MALDI prosedürlerine göre daha üst seviyelere çıkarıldığında, protonlanan iyon pikinin keskinliği artmış ve fragmentasyon limitlenmiştir. Bileşik 8'in Protonlanan moleküler iyon piki 6160 Da'da saptanmış ve yüksek molekül kütlesine sahip komplekslerin MALDI-MS koşullarında stabil olduğunu göstermiştir.

Bileşik 8'in fragmentasyonları %0,6 trifloroasetik asit kullanılarak elimine edilmiştir. Şekil 3.3'de görüldüğü üzere fragmentasyonlar başarıyla limitlenmiş ve 500 – 1500 Da gibi düşük ağırlıklarda saptanmıştır. Tüm bu sonuçlar bileşik 8'in başarıyla sentezlendiğini ve kompleks içerisinde safsızlık olmadığını göstermektedir.

3.2.2. SEM



Şekil 3.4. Bileşik 7'ye ait SEM görüntüsü

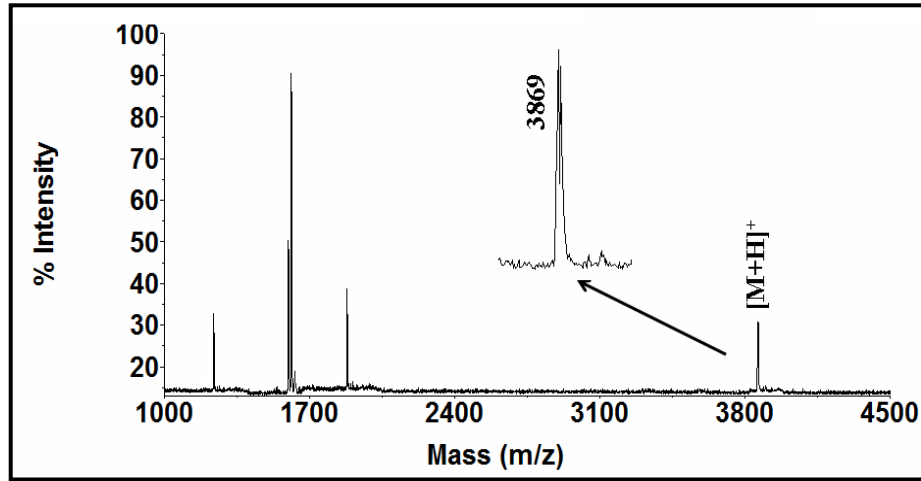


Şekil 3.5. Bileşik 8'e ait SEM görüntüsü

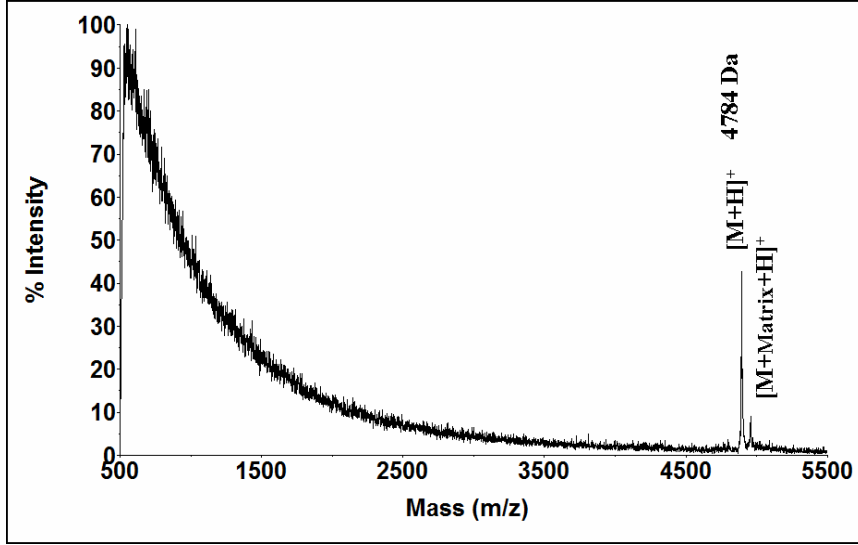
Şekil 3.4 ve 3.5'te görüldüğü üzere **7** ve **8** bileşiklerinin yüzey morfolojileri tamamen farklıdır. Sadece metal içeren ftalosiyanimlerde dahi, metalin değişmesi aynı ftalosiyanimin türevleri için farklı morfolojilerde SEM görüntülerinin elde edilmesine sebep olmaktadır [18]. Bu çalışmada ise Titanyum içeren **7** nolu flor içeren alifatik fonksiyonel gruplu ftalosiyanim bileşiğinin ise tamamen köşeli kristal morfolojisine sahip olduğu gözlenirken, bu bileşiği trimerik bir yapı oluşturacak şekilde fonksiyonel grup olarak yapısında bulunduran bileşik **8**'in daha az köşeli ve daha küçük partikül boyutuna sahip farklı morfolojik özellikler gösterdiği saptanmıştır.

3.3. Ftalosiyanimin Halkası

3.3.1. MALDI-TOF-MS



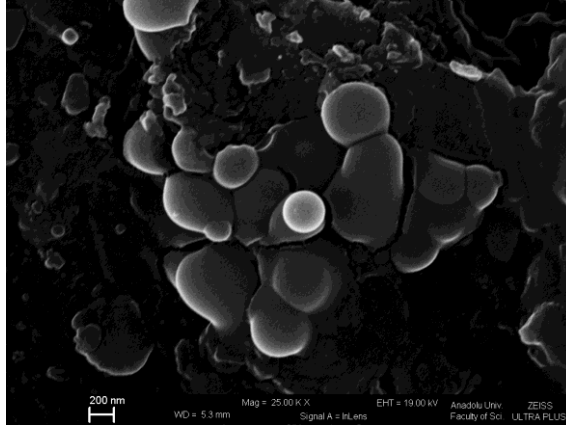
Şekil 3.6. $C_{231}H_{119}CuN_{32}O_{16}Ti_2Zn$ (**11**) bileşiğine ait α -siyano-4-hidroksisinnamik asit matrix ortamında alınmış olan pozitif iyon ve lineer mod MALDI-TOF-MS spektrumu. (337 nm'de/50 lazer vuruşu ile alınmıştır)



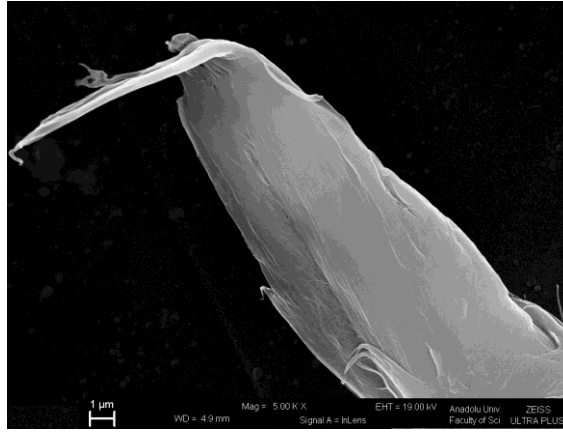
Şekil 3.7. $C_{284}H_{156}CuK_4N_{32}O_{24}Ti_2Zn$ (**12a**) bileşiğinin 2,5-dihidroksibenzoik asit MALDI matriksi içerisinde kaydedilen pozitif iyon lineer mod MALDI-TOF-MS Spektrumu (Nitrojen Lazeri /337nm/100 Lazer vuruşu)

Sentezlenen moleküllerin MALDI-MS spektrumları önceki MALDI matrikslerinden farklı olarak daha keskin ve hassasiyeti yüksek verilere sahip olabilmesi için α -siyano-4-hidroksisinnamik asit içerisinde kaydedilmiştir. Yüksek çözünürlükteki spektrumda, iyonların ömürlerinin kısa olması sebebiyle beklenen pik şiddetleri kütle spektrometresinin reflectron modunda saptanamadı. Lineer modda yapılan kütle ölçümlerinde, **11** ve **12a** bileşiğinin başarıyla saflaştırıldığı ve MALDI-MS koşullarında stabil olduğu tespit edilmiştir. 1600 ile 1700 Da arasında tespit edilen yan dal parçalanmaları haricinde herhangi bir yapısal safsızlık tespit edilmemiştir. Bu sonuçların doğrultusunda kompleks bileşiklerin doğru sentezlendiği bilgisine ulaşılmıştır.

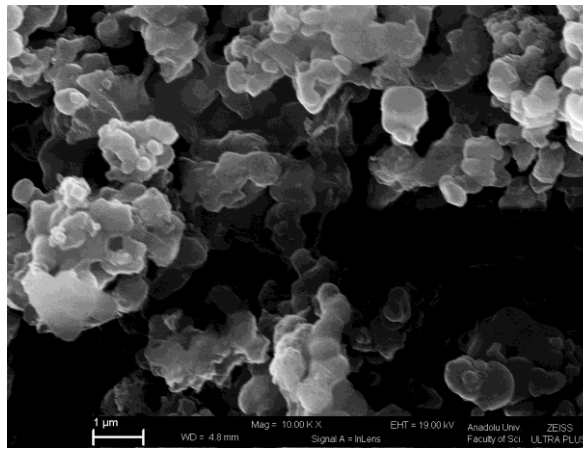
3.3.2. SEM-EDX



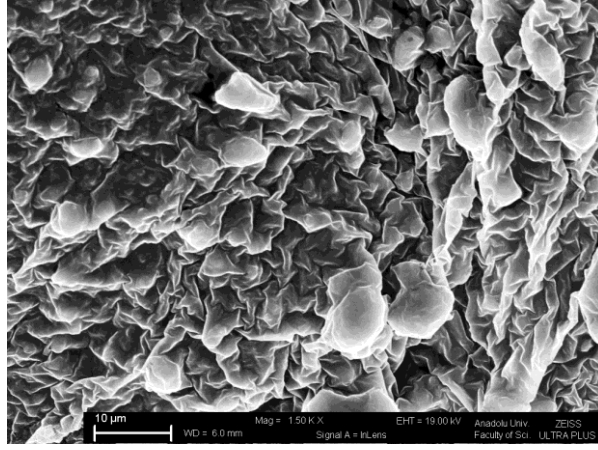
Şekil 3.8. Bileşik 10b'ye ait SEM görüntüsü



Şekil 3.9. Bileşik 10a'ya ait SEM görüntüsü



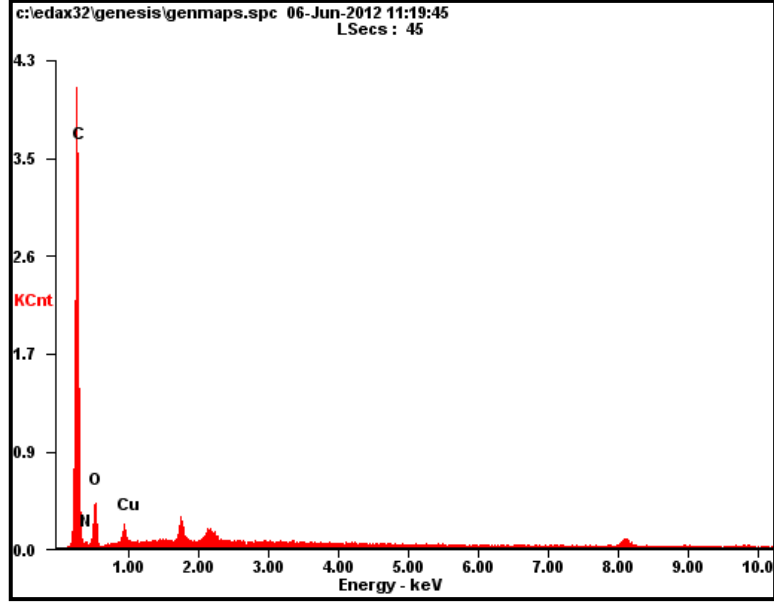
Şekil 3.10. Bileşik 12a'ya SEM Görüntüsü



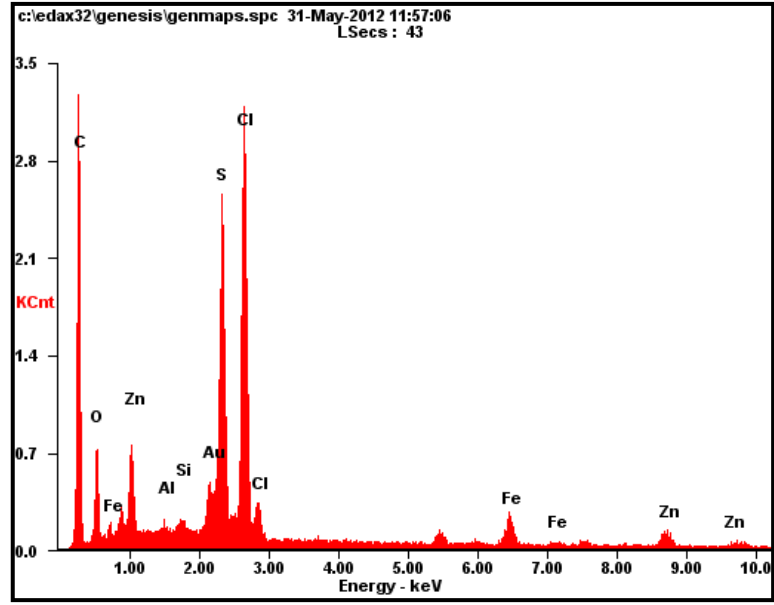
Şekil 3.11. Bileşik 12b'ye ait SEM görüntüsü

Şekiller 3.8-3.11'de görüldüğü üzere fonksiyonel grup içeriği aynı olan ve sadece metalleri değişen CuPc (**10b**) ve ZnPc (**10a**) bileşiklerinin yüzey morfoloji arasında büyük fark bulunmaktadır. Bu da halka ftalosiyanın eldesinde kullanılan Pc bileşiklerinin farklı metaller içermesinin elde edilecek halka yapıdaki ürünün morfolojisini direkt olarak etkilediğinin kanıtıdır. Bileşik **10a** tamamen dairesel hatlardan oluşan bir yüzey yapısında sahipken, bileşik **10b** life benzeyen keskin hatlar içermektedir. Bu iki bileşiğin birleşiminden meydana gelen **12a** bileşiği ise morfolojik olarak yer yer keskin hatlara yer yer ise dairesel yapılara sahiptir. Şekil 3.11'de görüldüğü üzere tuz halindeki madde paletler halinde yığınlar oluşturmuş, potasyum tuzunun etkisiyle kristal karakteri artmıştır.

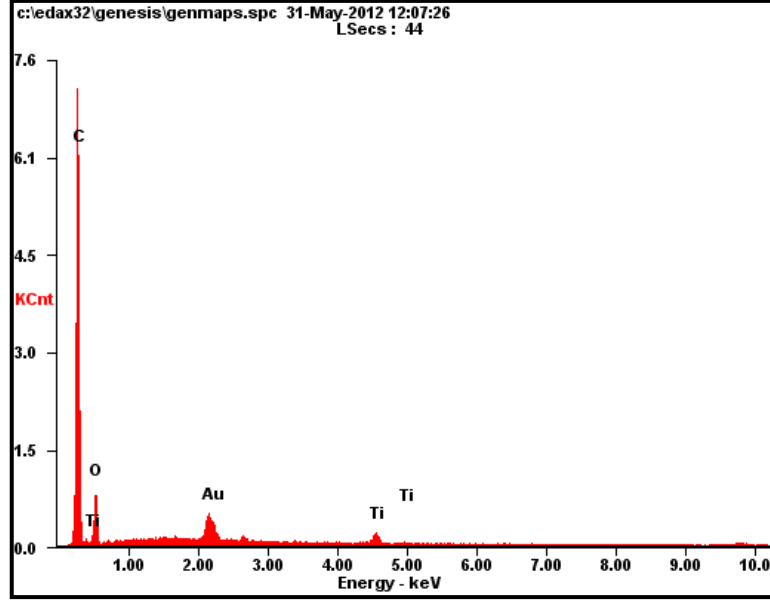
Metal içeren ftalosiyanın bileşikleri ayrıca EDX (Energy dispersive X-Ray) ile literatüre uygun olarak incelenmiştir [24]. Analizde elde edilen EDX spektrumları Şekil 3.12-3.14'te de görüldüğü üzere karbon ve metal elementlerini başarıyla göstermiştir.



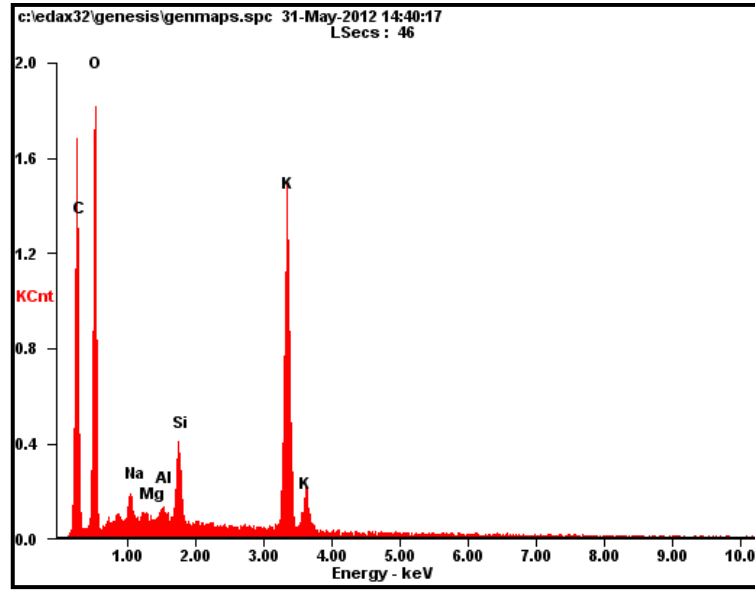
Şekil 3.12. Bileşik 1'e ait EDX Spektrumu



Şekil 3.13. Bileşik 3'e ait EDX Spektrumu



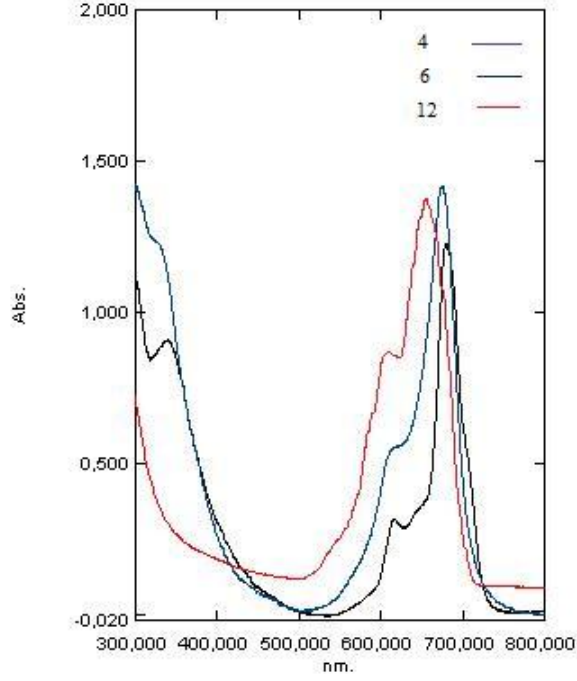
Şekil 3.14. Bileşik 11'e ait EDX Spektrumu



Şekil 3.15. Bileşik 12b'ye ait EDX Spektrumu

EDX spektroskopisinde elde edilen veriler; Bileşik 1 için: Cu:C, Deneysel 4,58/72,58, (Teorik 4,66/73,92), Bileşik 3 için: Zn:C; Deneysel 4,28/72,55, (Teorik 4,78/73,82), Bileşik 11 için: Ti:C Deneysel 2,18/72,29, (Teorik 3,27/71,34) ve Bileşik 12b için Ti:C Deneysel 2,03/66,98, (Teorik 2,00/71,4) şeklinde olup şeklinde olup teorik verilere oldukça yakındır. Ayrıca 12b bileşiğinin sahip olduğu potasyum da Şekil 3.15'te açıkça görülmektedir.

3.3.3. UV-Vis



Şekil 3.16. Bileşik 1 (mavi), 3 (siyah) ve 11'e (kırmızı) ait UV-Vis Spektrumları

Halka ftalosiyanın sentezinin başlangıç maddeleri olan ZnPc **3** ve CuPc **1**'e ait UV-Vis Spektrumları Şekil 3.16'da üstüste çakıştırılmış olarak görülmektedir. DMSO içerisinde çözülen bu bileşikler 642 ve 682 nm arasında karakteristik Q bandı absorpsiyonu gerçekleştirdikleri görülmektedir. Q bandı absorpsiyonları, ftalosiyanın bileşiklerinin HOMO'dan (Highest occupied molecular orbital) LUMO'ya (Lowest unoccupied molecular orbital) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi yapmaları sebebiyle oluşur. Ayrıca 300 ve 330 nm arasında LUMO'nun daha alt π seviyelerine geçişten kaynaklanan B bandı tespit edilmiştir [25].

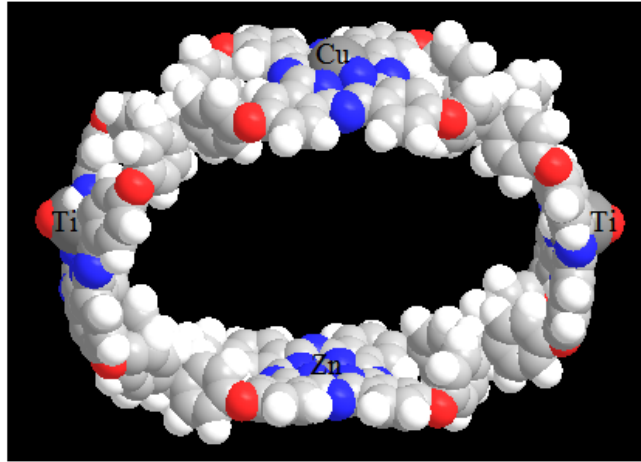
Moleküllerin temel enerji seviyesi elektronik absorpsiyon spektrumunda görülen tekli dar Q-Bandı, tipik MPc komplekslerindeki monomerik davranışı kanıtlamış oldu. Uyarılmış düzey için elde edilen veriler ise molekülün koplanar yapısıyla ilgili olup konsantrasyona bağlı olarak değişmektedir [27].

3.3.4. ICP-OES

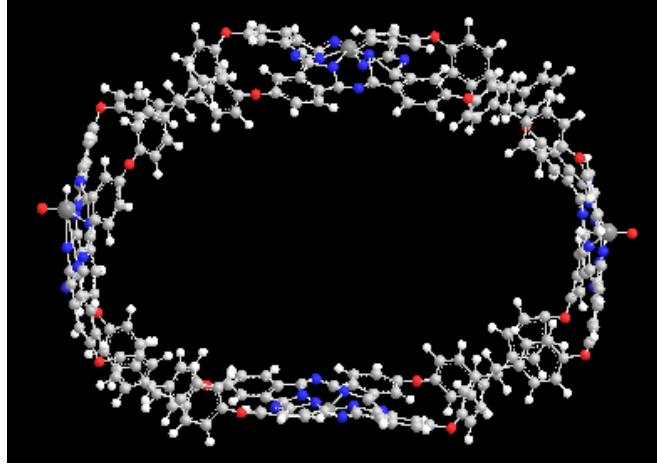
Halka ftalosiyenin yapısında **1** yer alan Çinko, Bakır ve Titanyum miktarlarını tespit etmek amacıyla ICP-OES (Inductive Coupled Plasma – Optic Emission Spectroscopy) kullanılmıştır. Ölçümler Çinko için 206,200 nm, Titanyum için 334,940 nm ve Bakır için 327,393 nm’de yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar: %2.48 Ti (Teorik, %2,47), %1.71 Zn (Teorik, %1,69) ve %1.62 Cu (teorik %1,64) şeklindedir. Alınan sonuçlar yapı içeriğindeki metallerin doğruluğunu kanıtlama da destek olmuştur.

3.3.5. Hartree-Fock (HF) Theory

Bileşik **11** ayrıca Hartfree-Fock (HF) teorisine ve B3LYP/3-21G (Becke’s Three Parameter Hybrid Functional Using the LYP Correlation Functional) metoduna göre literatüre uygun olarak optimizasyonu ve hesaplaması yapılmıştır [28]. Yapılan optimizasyon ve hesaplama sonucunda TiPc’ye bağlı yan gruplar molekül geometrisini lineerlikten saptırmakta, MPc halkası planarlığa yakın bir geometride tespit edilmiştir.



a



b

Şekil 3.17. Bileşik **12**'ye ait HF teorisi ile B3LYP/3-21G'de optimize edilen ve hesaplanan (a) "space filling" ve (b) "cylindrical bonds" görüntüsü

Elde edilen trimer ftalosiyanın benzeri olan farklı metaller ile yapılacak çalışmanın elektrokimyasal incelemesinin Marmara Üniversitesi'nde yapılması düşünülmektedir. Bu amaçla yapılan sentezler gerçekleştirilmiş ancak analizleri henüz bitmediği için bu tez kapsamında verilmemiştir.

Elde edilen Bileşik **12b** üzerinde Marmara Üniversitesi, Fizik Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL'ın yapmış olduğu çalışma doğrultusunda güneş pili özelliği olduğu ortaya çıkmıştır. Elde edilen halka şeklindeki bileşik **12**'nin rotaksan ve katenan bileşikleri ileriki çalışmalarda uygulanacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] C.C. Leznoff , A.B.P.Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Cilt 1, **VCH publishers**, (1993).
- [2] N. Kobayashi, *Phthalocyanines*, **Solid State and Material Sci.**, 4 (1999) 345-353.
- [3] S. Dabak, G. Gümüş, A. Gül, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis and Properties of New Phthalocyanines with Tertiary- or Quaternarized Aminoethyl-Sulfanyl Substituents*, **J. Coor. Chem.**, 38 (1996) 287-293.
- [4] S. Dabak, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis of Phthalocyanines Crosswise Substituted with two Alkylsulfanyl- and two Amino Groups*, **New Journal of Chemistry**, 21 (1997) 267.
- [5] E. Musluoğlu, A. Gürek, V. Ahsen, A. Gül, Ö. Bekaroğlu, *Unsymmetrical Phthalocyanines with a single Macrocyclic Substituent*, **Chem.Ber.**, 125 (1992) 2337-2339.
- [6] Victor N. Nemykin, Alexey Y. Kopusov, Roman I. Subbotin, Shaili Sharma, *Preparation and Characterization of First Optically Active Rigid Phthalocyanine Dimers*, **Tetrahedron Letters**, 48 (2007) 5425-5428.
- [7] N. Kobayashi, *Dimers, Trimers and Oligomers of Phthalocyanines and Related Compounds* **Coor. Chem. Rev.**, 227 (2002) 129-152.
- [8] Tolbin AY, Ivanov AV, Tomiolva LG, Zefirov NS, *Preperation of 1,2-bis(3,4-dicyanophenoxymethyl)benzene and the Binuclear Zinc Phthalocyanine Derived from it*, **Mendeleev Commun**, 96 (2002).
- [9] Tolbin AY, Ivanov AV, Tomiolva LG, Zefirov NS, *Synthesis of 1,2-bis(3,4-dicyanophenoxymethyl)benzene and Binuclear Zinc Phthalocyanines of Clamshell and Ball Types*, **J. Porphyrins Phthalocyanines**, (2003) 7: 162-166

- [10] Özer Bekaroğlu, *Ball-Type Phthalocyanines: Synthesis and Properties*, **Struct Bond** (2010) 135: 105–136
- [11] N.B. McKeown, *Phthalocyanine-Containing Dendrimers*, **Advanced Materials**, 11 (1) (1999) 67-69.
- [12] N. Ishikawa, Y. Kaizu, *Synthetic, Spectroscopic and Theoretical Study of Novel Supramolecular Structures Composed of Lanthanide Phthalocyanine Double-Decker Complexes*, **Coor. Chem. Rev.**, 226 (2002) 93-101.
- [13] A. Altındal, Ş. Abdurrahmanoğlu, M. Bulut, Ö. Bekaroğlu, *Charge Transport Mechanism in bis(double-decker lutetium(III)phthalocyanine (Lu₂Pc₄ Thin Film*, **Synthmet.**, 11175 (2005) 1-7.
- [14] M.J. Cook, *Properties of Some Alkyl Substituted Phthalocyanines and Related Macrocycles*, **The Chemical Record** (2002) 225 – 236.
- [15] N. Ozan, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis and Characterization of a Triazine Containing Three Phthalocyanines*, **Polyhedron**, 22 (2003) 819-823.
- [16] J. Jiang, W. Liu, W.F. Law, D. K. P. Ng, *Heteroleptic Triple-decker (phthalocyaninato)-(porphyrinato)europium(III) Complexes: Synthesis and Electrochemical Study*, **Inorganica Chimica Acta**, 268 (1998) 49-53.
- [17] C.C. Lenzoff , A.B.P.Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Cilt 2, **VCH publishers**, 1993
- [18] C.C. Lenzoff , A.B.P.Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Cilt 3, **VCH publishers**, 1993

- [19] C.C. Lenzoff , A.B.P.Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Cilt 4, **VCH publishers**, 1993
- [20] G. Löbber, *Phthalocyanines*, **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, (2002) Wiley-VCH
- [21] J. D. Miller, E. D. Baron, H. Scull, A. Hsia, J. C. Berlin, T. McCormick, V. Colussi, M.E. Kenney, K. D. Cooper, N. L. Oleinick, *Photodynamic Therapy with the Phthalocyanine Photosensitizer*, *Toxicol Appl Pharmacol.* 1; 224(3), (2007) 290–299.
- [22] M. A. Loi, P. Denk, H. Hoppe, H. Neugebauer, C. Winder, D. Meissner, C. Brabec, N. S. Sariciftci, A. Gouloumis, Purificacio'n Va'zquez, Toma's Torres, *Long-lived Photoinduced Charge Separation for Solar Cell Applications in Phthalocyanine–fulleropyrrolidine Dyad Thin Films*, **J. Mater. Chem.**, 13 (2003) 700–704.
- [23] J. Song, N. Aratani, H. Shinokubo, A. Osuka, *A Porphyrin Nanobarrel That Encapsulates C60*, **J. Am. Chem. Soc.** , 132 (2010) 16356–16357.
- [24] G. Maggioni , M.G. Manera , J. Spadavecchia , M. Tonezzer , S. Carturan a, A. Quaranta, C. de Juli'an Fern'andez, R. Rella, P. Siciliano , G. Della Meac., L. Vasanelli , P. Mazzoldi, *Sensors and Actuators B*, 127 (2007), 150–156.
- [25] D. Elmalı, A. Altındal, A. R. Özkaya, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis and Characterization, Novel Across Adjacent Ring Formed Phthalocyanine*, **Dalton Trans.**, Advance Article, 40 (2011) 651-660.
- [26] R. Seoudi, G.S. El-Bahy, Z.A. El Sayed, *Ultraviolet and Visible Spectroscopic Studies of Phthalocyanine and Its Complexes Thin Films*, **Optical Materials** 29 (2006) 304–312

- [27] H. Engelkamp and R. J. M. Nolte, *Molecular Materials Based on Crown Ether Functionalized Phthalocyanines*, **J. Porphyrins Phthalocyanines**, 4 (2000) 454-459.
- [28] Melvin E. Zandler, Francis D'Souza, *The Remarkable Ability of B3LYP/3-21G(*) Calculations to Describe Geometry, Spectral and Electrochemical Properties of Molecular and Supramolecular Porphyrin–fullerene Conjugates*, **Comptes Rendus Chimie**, 9:7-8 (2006) 960-981.
- [29] Sappok R., *Recent Progress in the Physical Chemistry of Organic Pigments with Special Reference to Phthalocyanines*, **Journal of the Oil of Colour Chemists Association**, 61 (1978) 299-308.
- [30] Fryer, J.R., *Pigments: Myth, Shape and Structure*, **Surface Coatings International**, 9 (1997) 421-426.