

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FENOKSİ TÜREVİ BETA SÜBSTİTÜE YENİ TİP
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esen MUTLU

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Bilim Dalı

HAZİRAN 2024

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FENOKSİ TÜREVİ BETA SÜBSTİTÜE YENİ TİP
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esen MUTLU

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Meryem Nilüfer YARAŞIR

HAZİRAN 2024

Esen MUTLU tarafından hazırlanan “Fenoksi Türevi Beta Sübstitüe Yeni Tip Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 05.06.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Prof. Dr. M. Nilüfer YARAŞIR (Danışman)**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Esra ALTINTIĞ**
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. Armağan GÜNSEL**
Sakarya Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “FENOKSİ TÜREVİ BETA SÜBSTİTÜE YENİ TİP FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(05/06/2024).

Esen MUTLU



Benim en büyük destekçim olan aileme...



TEŞEKKÜR

Beni bu tezde daha iyi bir araştırmacı ve birey yapmaya yönlendiren, bilgeliği ve uzmanlığı ile benim için gerçek bir rehber olan, öğrendiklerimin sadece akademik gelişimime değil, aynı zamanda karakterime de büyük bir katkı sağladığını bildiğim sevgili öğretmenim Prof. Dr. Meryem Nilüfer YARAŞIR'a sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca yardımlarını esirgemeyen hocalarım Doç. Dr. Armağan GÜNSEL ve Doç. Dr. Ahmet Turgut BİLGİÇLİ'ye teşekkür ederim.

Bu uzun soluklu yolculuğumda gösterdikleri sabır ve anlayış için, sevgili babam Yusuf MUTLU'ya, annem Elif MUTLU'ya ve ablam Esin MUTLU'ya her zaman yanımda olduğu, beni cesaretlendirdiği ve sevgiyle destekledikleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Esen MUTLU



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xx
SUMMARY	xxii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	3
2.1. Ftalosiyanın Bulunuş Tarihi	3
2.2. Ftalosiyanın Tanımlanması	5
2.3. Ftalosiyanın Karakteristik Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	7
2.3.1. Ftalosiyanın kimyasal nitelikleri	7
2.3.2. Ftalosiyanın fiziksel özellikleri ve yapısı	7
2.4. Ftalosiyanın Elektronik Yapısı ve Spektral Karakteristikleri	10
2.5. Ftalosiyanın Manyetik Özellikleri	10
2.6. Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri	11
2.6.1. Ftalik asit temelli sentez	11
2.6.2. Ftalik anhidrit temelli sentez	11
2.6.3. Ftalimidler temelli sentez	12
2.6.4. 2-syanobenzamid temelli sentez	12
2.6.5. Ftalonitril temelli sentez	14
2.6.6. Halka büyümesiyle birlikte subftalosiyanın sentezi	14
2.6.7. Halka büzülmesiyle superftalosiyanın sentezi	15
2.6.8. Alkali-metal ftalosiyanın metal değişimi yoluyla sentezi	16
2.6.9. Metalsiz ftalosiyanın üzerinden hidrojen/metal değişimiyle sentezi..	15
2.6.10. Antrasen temelli sentez	17
2.6.11. Fenantrenden ftalosiyanın sentezi	17
2.6.12. Çift katmanlı ftalosiyanın Sentezi	18
2.7. Ftalosiyanın Türleri	18
2.7.1. Metalli ftalosiyanın	18
2.7.2. Metalsiz ftalosiyanın	19
2.7.3. Polimerik formdaki ftalosiyanın	20
2.7.4. Subftalosiyanın	21
2.7.5. Naftaftalosiyanın	22
2.7.6. Süper ftalosiyanın	23
2.7.7. Çözünür ftalosiyanın	24
2.8. Ftalosiyanın Uygulama Alanları	25
2.8.1. Boyama	25

2.8.2. Reaksiyon katalizleme	25
2.8.3. Analiz.....	26
2.8.4. Kromatografik ayırma.....	26
2.8.5. Nükleer kimya.....	26
2.8.6. Fotodinamik terapi.....	26
2.8.7. Optik veri depolama.....	27
2.8.8. Kimyasal sensör yapımı.....	27
2.9. Ftalosiyoninleri Saflaştırma Yöntemleri.....	27
3. DENEYSEL KISIM	31
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	31
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	31
3.3. Başlangıç Maddesinin (1) ve Yeni Maddelerin (2-3-4) Sentezi.....	31
3.3.1. 4-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitril (1).....	31
3.3.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) çinko (II) ftalosiyonin(2)	32
3.3.3. 2(3), 9 (10), 16(17), 23(24)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) bakır (II) ftalosiyonin (3).....	34
3.3.4. 2(3), 9 (10), 16(17), 23(24)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) kobalt (II) ftalosiyonin (4)	35
4. SONUÇLAR	39
4.1. 4-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitril (1)	40
4.2. 2(3), 9 (10), 16(17), 23(24)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) çinko (II) ftalosiyonin (2).....	41
4.3. 2(3), 9 (10), 16(17), 23(24)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) bakır (II) ftalosiyonin (3).....	42
4.4. 2(3), 9 (10), 16(17), 23(24)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) kobalt (II) ftalosiyonin (4).....	42
4.5. 4-(3-kloro-4-florofenoksi) Ftalonitril (1) için XRD Veri Toplama ve Arıtma İşlemi.....	41
KAYNAKLAR.....	47
EKLER.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	73

KISALTMALAR

¹H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi
¹³C-NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undeka-7-ene
DMAE	: N,N-dimetilaminoetanol
DMF	: Dimetilformamit
DMS	: Dimetil sülfat
DMSO	: Dimetilsülfoksit
THF	: Tetrahidrofuran
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
LUMO	: En düşük dolu olmayan moleküler orbital
LB	: Langmuir-Blodgett
MALDI-TOFMS	: Kütle spektrometresi maldi-tof Bruker micrOTOF MS
MPc	: Metal içeren ftalosiyanın
NNDMAE	: N,N-dimetilaminoetanol
OFET	: Organik alan etkili transistörler
Pc	: Ftalosiyanın
PDT	: Fotodinamik terapi
PH	: Photofrin
Pz	: Fotosensitizer
ROS	: Singlet oksijen
TLC	: İnce Kağıt Kromatografisi
USFDA	: Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi
UV-Vis	: Ultraviyole ve görünür ışık spektrofotometresi
XRD	: X-ışını kırınımı



SİMGELER

CHCl₃	: Kloroform
H₂Pc	: Metal içermeyen ftalosiyanın
IC₅₀	: Yarı-maksimum inhibisyon konsantrasyon
K₂CO₃	: Potasyum karbonat
MeOH	: Metanol
μL	: Mikrolitre
μM	: Mikrometre



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1. (1) nolu maddeye ait elementel analiz sonuçları.....	32
Tablo 3.2. (2)'e ait elementel analiz sonuçları.	33
Tablo 3.3. (3)'e ait elementel analiz sonuçları.	35
Tablo 3.4. (4)'e ait elementel analiz sonuçları.	36
Tablo 4.1. Moleküller arası $\pi.. \pi$ (Cg..Cg) etkileşimler.	43
Tablo 4.2. Moleküller arası Y—X $\cdots$ Cg etkileşimleri a.	44
Tablo 4.3. Hidrojen bağı geometrisi.....	44



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. İlk oluşturulan ftalosiyanin yöntemi.....	3
Şekil 2.2. a- Porphirin yapısı b- Porphirazin yapısı c- Tetrabenzoporphirin yapısı d- Ftalosiyanin yapısı	4
Şekil 2.3. Ftalosiyanin isimlendirme sistemi	6
Şekil 2.4. Metalli ftalosiyanin kristal yapısının diyagramsal ifadesi	8
Şekil 2.5. Ftalosiyanin molekülünün geometrisinin gösterimi	9
Şekil 2.6. $Pc_2Nd(III)$ molekülü	9
Şekil 2.7. Ftalimidler üzerinden ftalosiyanin eldesi.....	11
Şekil 2.8. Kloro ftalik anhidrit ile ftalosiyanin sentez yöntemi	12
Şekil 2.9. Ftalimid temelli ftalosiyanin eldesi	13
Şekil 2.10. 2-syanobenzamid temelli ftalosiyanin eldesi.....	13
Şekil 2.11. Ftalonitril temelli ftalosiyanin eldesi	14
Şekil 2.12. Subftalosiyanin temelli ftalosiyanin eldesi.....	15
Şekil 2.13. Superftalosiyanin temelli ftalosiyanin	16
Şekil 2.14. Antrasen temelli sentez.....	17
Şekil 2.15. Fenantren temelli sentez	17
Şekil 2.16. Ftalosiyanin çiftlemesi ve sentezi.....	18
Şekil 2.17. Metalli ftalosiyanin (MPc).....	19
Şekil 2.18. Metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc).....	20
Şekil 2.19. Polimerik ftalosiyanin.....	20
Şekil 2.20. Subftalosiyanin	22
Şekil 2.21. Naftaloftalosiyanin	23
Şekil 2.22. Superftalosiyanin	24
Şekil 2.23. 1,4-süstitüe ftalosiyanin; 2,3- süstitüe ftalosiyanin	24
Şekil 2.24. Konsantre H_2SO_4 içinde saflaştırılamayan belirli süstitüe ftalosiyaninler	28
Şekil 3.1. 4-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitril sentezi (1)	32
Şekil 3.2. 2(3), 9 (10), 16(17), 23(24)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) çinko (II) ftalosiyoninin sentezi (2).....	34
Şekil 3.3. 2(3), 9 (10), 16(17), 23(24)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) bakır (II) ftalosiyoninin sentezi (3).....	35
Şekil 3.4. 2(3), 9 (10), 16(17), 23(24)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) kobalt (II) ftalosiyoninin sentezi (4).....	36

FENOKSİ TÜREVİ BETA SÜBSTİTÜE YENİ TİP FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Ftalosiyanın kelime anlamı, Yunanca koyu mavi ve mineral yağ kelimelerinden türetilmiştir. Ftalosiyaninler, birden fazla izoindol birimlerinden oluştuğu bilindiği 18 π elektronları taşıyan büyük halka içeren yapılar olarak tanımlanır. Bu makrosikliklerdeki elektronların yaygın bir şekilde hareket etmesi, benzersiz optik ve elektriksel özellikler gösterir. Ftalosiyaninlerin nadir fiziksel özellikler sergilemesini sağlar. Boya ve polimer teknolojisi, ilaç endüstrisi, tıpta ve tarımda geniş bir yelpazede kullanılan bu bileşikler, özellikle çözünürlük sorunu çözüldüğünde daha geniş bir kullanım alanı bulabilirler. Metalli ftalosiyaninler, farklı metal iyonları kullanılarak oluşturulabilir ve çevresel pozisyonlara sübstitüentler eklendiğinde çözünürlük artar. Metal içermeyen ve periferik konumda sübstitüent içermeyen ftalosiyaninlerin organik çözücülerdeki düşük çözünürlüğü, potansiyellerini kısıtlar. Bu moleküllerin çözünürlüğü artırılmalı ve uygulama alanları genişletilmelidir. Ftalosiyaninler arasındaki güçlü moleküler etkileşimler, agregasyona neden olarak çözünürlüğü azaltır. Ftalosiyanın özelliklerinin belirlenmesi için IR, UV-Vis ve NMR gibi standart teknikler kullanılır. Bu teknikler, sübstitüentlerin ve merkezi metal atomunun Q-bandının görünür bölgedeki konumunu belirlemek için önemlidir.

Bu çalışmada, sübstitüe olmamış ftalosiyanın bileşiğine göre uzun absorpsiyon dalga boyuna sahip yeni çinko (II) **(2)**, bakır (II) **(3)** ve kobalt (II) **(4)** ftalosiyaninler sentezlenmiştir. 4-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitril **(1)** başlangıç maddesi olarak kullanılmış ve moleküler yapısının doğrulanması için mono kristal X-ışını kırınımı (XRD) çalışması yapılmıştır. Sentez süreci, 4-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitrilin **(1)** uygun reaksiyon ortamında belirli koşullarda reaksiyona girmesiyle başlar. Sonrasında elde edilen bileşikler çeşitli analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir. UV-Vis spektroskopisi, ftalosiyanın bileşiklerinin karakterizasyonunda önemli bir rol oynar. FT-IR spektrumları, bileşiklerin yapısal özelliklerini belirlemek için kullanılmıştır. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopisi, bileşiklerin moleküler yapısını daha ayrıntılı olarak incelemek için kullanılmıştır. MALDI-TOF MS analizi, sentezlenen bileşiklerin doğruluğunu ispatlamak için yapılmıştır.

Sonuç olarak, bu çalışma yeni ftalosiyanın bileşiklerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonunu içermektedir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları çeşitli analiz yöntemleriyle doğrulanmıştır. Bu çalışma, ftalosiyaninlerin geniş kullanımda olabilecek potansiyel özelliklerini anlamak için bir adım olarak görülebilir. Elde edilen sonuçlar, ftalosiyanın bileşiklerinin sentez ve karakterizasyonu alanındaki çalışmalara yeni bir perspektif sunmaktadır. Bileşiklerin çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliğini daha iyi anlamamıza olanak sağlayacaktır.



SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW TYPE OF PHENOXY DERIVATIVE BETA-SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

SUMMARY

The word "phthalocyanine" comes from the Greek words "cyanine," which means dark blue, and "naphtha," which means mineral oil. The synthesis of phthalocyanine happened by accident in 1907; Reginald P. Linstead was working at the Imperial College London when he coined the term to introduced a novel group of organic compounds. Phthalocyanine complexes have garnered significant attention in recent years owing to their demonstrated technological capabilities. Moreover, the versatility of phthalocyanine complexes allows for tailored modifications to enhance their performance in specific applications. Recent research has also focused on elucidating the fundamental mechanisms underlying the unique properties of these compounds. The dye and polymer technology, the pharmaceutical industry, medicine, the description of the biological processes, agriculture and many other areas are greatly benefited from these compounds' properties. Therefore, the number of studies on the phthalocyanine complexes are increasing every day. However, the solubility of the compounds are one of the main problems, which can be used for high-tech applications. Therefore, preparing soluble phthalocyanine complexes are important as purpose-engineered to synthesize these substances with high technological features and pureness. Almost any metal ion can be used in place of two hydrogen atoms to create a variety of metal phthalocyanines. At the moment, approximately seventy different elements are used as the center atom in phthalocyanins. When substituents are added to peripheral positions, intermolecular distance rises and resolution improves. Phthalocyanines lacking metal and those with no peripheral substituents exhibit limited solubility in organic solvents, thus constraining their potential. Due to the strong intermolecular $\pi - \pi$ interactions between phthalocyanine molecules, It causes the aggregation of phthalocyanine molecules, reducing their solubility. Phthalocyanine characterization also makes use of standard organic compound characterization techniques like elemental analysis, IR, NMR, and UV-Vis. Since substituents and the central metal atom affect the Q-band's position in the visible zone, this technique is crucial for understanding phthalocyanine.

In this investigation, we have been successfully synthesized new zinc (II) (**2**), copper(II) (**3**) and cobalt (II) (**4**) phthalocyanines incorporating 3-chloro-4-fluorophenoxy groups, which exhibit extended absorption wavelengths compared to the unsubstituted phthalocyanine compound in the UV-visible spectra.

Beginning with the synthesis of a novel an innovative precursor, 4-(3-chloro-4-fluorophenoxy) phthalonitrile (**1**), this compound's molecular structure was validated through a single crystal X-ray diffraction (XRD) analysis. To conclude, the synthesis of 4-(3-chloro-4-fluorophenoxy) phthalonitrile (**1**), as the initial compound was achieved through a meticulously controlled process. It involved a reaction of about 3 days between 3-chloro-4-fluorophenol and 4-nitrophthalonitrile in dry DMF solvent at ambient temperature under nitrogen atmosphere, catalyzed by anhydrous K_2CO_3 .

Progress of the reaction was monitored periodically using TLC (thin layer chromatography) to ascertain completion, ensuring the integrity of the desired product's formation. Subsequently, the reaction mixture was terminated by pouring into about 300 mL of ice water. The resulting precipitate from the reaction mixture was carefully isolated through filtration, followed by thorough rinsing with water until the filtrate reached a neutral pH, ensuring the removal of any residual impurities. Subsequently, the obtained product underwent further purification to enhance its quality. This involved subjecting it to column chromatography using a CHCl_3 -MeOH eluent, with a ratio of 10 parts chloroform to 2 parts methanol by volume, allowing for effective separation based on polarity. Following purification, the compound was subjected to crystallization using a CHCl_3 -acetone solvent system (in a 5:1 volume ratio), resulting in the formation of the desired product **(1)** in the form of white transparent crystals.

In order to synthesize phthalocyanines **(2, 3, 4)**, we combined the starting material, "4-(3-chloro-4-fluorophenoxy) phthalonitrile **(1)**," with anhydrous metal salts (zinc (II) chloride, copper (II) chloride, or cobalt (II) chloride) in dry DMAE (N,N-dimethylaminoethanol) solvent (2 mL) supplemented with a catalyst concentration of DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene). The reaction was conducted under reflux conditions with stirring for ten hours.

UV-Vis spectroscopy serves as in the comprehensive characterization of phthalocyanine compounds, providing valuable insights into their molecular structure and electronic properties. The distinct peaks observed in UV-Vis spectra offer key information about the nature of chemical bonds and the arrangement of atoms within these compounds. The Q band, situated between 600-800 nm, is particularly significant as it corresponds to transitions involving electrons in the molecular orbitals of the phthalocyanine system. Similarly, the Soret band (B), appearing between 300-400 nm, signifies electronic transitions within the central metal ion and the surrounding ligands, further elucidating the complex behavior of these compounds. When synthesized phthalocyanines **(2, 3, 4)** were analyzed in THF solvent, the Q band absorptions were found at 675 nm, 673 nm and 669 nm respectively, which is similar to typical metallophthalocyanines. Moreover, the Soret (B) band absorptions, which are indicative of phthalocyanine formation, were found at 351 nm, 345 nm and 330 nm for compounds **(2)**, **(3)** and **(4)** respectively.

The FT-IR spectra revealed prominent peaks corresponding to the characteristic aromatic C-H and sharp $\text{C}\equiv\text{N}$ vibrations of 4-(3-chloro-4-fluorophenoxy) phthalonitrile **(1)** at 3090 and 2237 cm^{-1} , respectively. The IR spectra exhibited asymmetric and symmetric stretching vibrations characteristic of Ar-O-Ar at approximately 1246 and 1051 cm^{-1} , respectively. Additionally, strong C-F stretching vibrations were prominently observed in the range of 1000-1300 cm^{-1} . Conversely, in benzene derivatives incorporating chlorine groups, the stretching vibrations of C-Cl typically manifest within the range of 600-800 cm^{-1} . Specifically, the FT-IR spectrum of 4-(3-chloro-4-fluorophenoxy) phthalonitrile **(1)** displayed strong stretching vibrations of C-F at 1308 cm^{-1} and C-Cl at 823 cm^{-1} . Upon analyzing the FT-IR spectra of **(2)**, **(3)**, and **(4)**, it was noted that the results closely resembled those of the ligand compound **(1)**, with only minor shifts observed. Notably, as a consequence of the cyclotetramerization reaction, the vibration corresponding to the sharp -CN groups of 4-(3-chloro-4-fluorophenoxy) phthalonitrile **(1)** at 2237 cm^{-1} vanished, a significant indication supporting the formation of **(2)**, **(3)**, and **(4)**. In the ^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectra of 4-(3-chloro-4-fluorophenoxy) phthalonitrile **(1)**, recorded in $[\text{d}_6]$ -DMSO

solvent, the aromatic proton signals were detected within the range of 8.10-7.28 ppm. These signals appeared as follows: 1H doublet for protons ortho to –CN and meta to –OAr, 1H doublet for protons ortho to –CN and ortho to –OAr, 3H multiplet for protons ortho to –F, ortho to –Cl, and meta to –CN, and 1H multiplet for protons meta to –F. The corresponding carbon signals (ppm) for 4-(3-chloro-4-fluorophenoxy) phthalonitrile (**1**) were observed at 161.520, 150.864, 136.993, 129.262, 123.680, 123.336, 123.096, 122.042, 121.939, 119.186, 117.445, 116.548, 113.978, and 109.356.

The MALDI-TOF MS analysis using Dithranol as the matrix and m/z scale produced data that aligns with the intended structures, thereby validating the structures of all compounds examined in this study. Specifically, in the MALDI-TOF MS analysis utilizing Dithranol as the matrix, the protonated ion peak of 4-(3-chloro-4-fluorophenoxy) phthalonitrile (**1**) was observed at a high intensity, appearing at m/z 273.298 $[M^+H]^+$, which is consistent with the molecular weight of the target compound (**1**). The synthesized phthalocyanines (**2,3** and **4**) had protonated ion peaks of 1156.301 $[M]^+$, 1154.235 $[M]^+$ and 1150.196 $[M+H]^+$ respectively.



1. GİRİŞ

Halkalı yapıların ve içinde heteroatomların bulunduğu bileşikler, kimyasal terminolojide makrosiklik bileşikler olarak adlandırılır. Organik ligandlar, bu tür büyük halkalı yapıları oluşturarak metal iyonlarıyla kompleksler meydana getirebilirler. Gerçekleştirilen deneyler, makrosiklik gruplar içeren organik ligand komplekslerinin, bu tip grupları içermeyenlere kıyasla belirgin farklı özellikler sergilediğini göstermiştir [1].

20. yüzyılın başlarında keşfedilen ve 1934 yılında yapıları aydınlatılarak yayınlandıktan sonra, ftalosiyanin bileşikleri uzun yıllar boyunca mavi ve yeşil renklerdeki üstün pigment özellikleri nedeniyle boyama sanayisinde önemli bir etkiye sahiptir [2].

Günümüzde, ftalosiyaninlerin farklı özelliklere sahip olduğu keşfedilmiş ve bunlar çeşitli yeni uygulama alanlarında kullanılmıştır. Fotokopi makinelerinde fotoiletken eleman olarak, kimyasal algılayıcılarda sensör elemanı olarak, kanser tedavisinde ve sağlık alanlarında fotodinamik eleman olarak, lazer boyalarında, kükürtlü gaz atıklarının kontrolünde, doymuş hidrokarbonların normal sıcaklıklarda yükseltgenmesinde ve benzinin oktan sayısını yükseltmede katalizör olarak kullanılmışlardır [3].

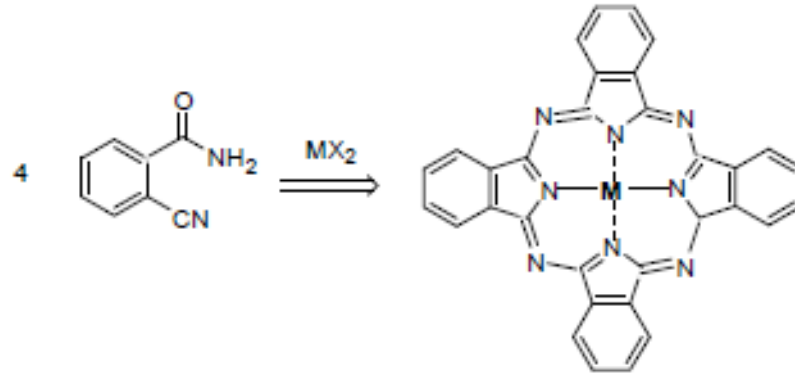
Ftalosiyanin molekül yapısına periferel süstitüentler eklenmesi, çeşitli uygulama alanlarında gereken fonksiyonlara sahip yeni malzemelerin sentezlenmesine olanak sağlayacaktır. Oksijen içeren taç eterler, verici grup olarak hareket eder ve alkali ile toprak alkali metallerle katılma bileşikleri oluştururken, makrohalka geçiş metalleriyle kompleksler meydana getirirler. Doğal olarak süstitüe edilmemiş ftalosiyanin bileşikleri, çözünmeyen özellikleriyle suda ve organik çözücülerde farklı bir kimyasal davranış sergilerler. Bu nedenle, ftalosiyanin kimyasındaki araştırmaların önemli bir odak noktası, çözünürlüğü artırılmış ürünlerin elde edilmesidir [4-5].



2. GENEL BİLGİ

2.1. Ftalosiyaninlerin Bulunuş Tarihi

"Phthalocyanine" terimi, Yunanca kökenli "naphtha" ve "cyanine" kelimelerinden türetilmiştir. Bu kelimenin kökeni, bu bileşiğin kaya yağlarından türetildiğini ve renginin koyu mavi olduğunu belirtir. 1907'de Braun ve Tscherniac, "metalsız" bir ftalosiyanin bileşiğini sentezlemesi sırasında tesadüfi şekilde keşfedilmiştir (Şekil 2.1) [6].



Şekil 2.1. İlk oluşturulan ftalosiyanin yöntemi.

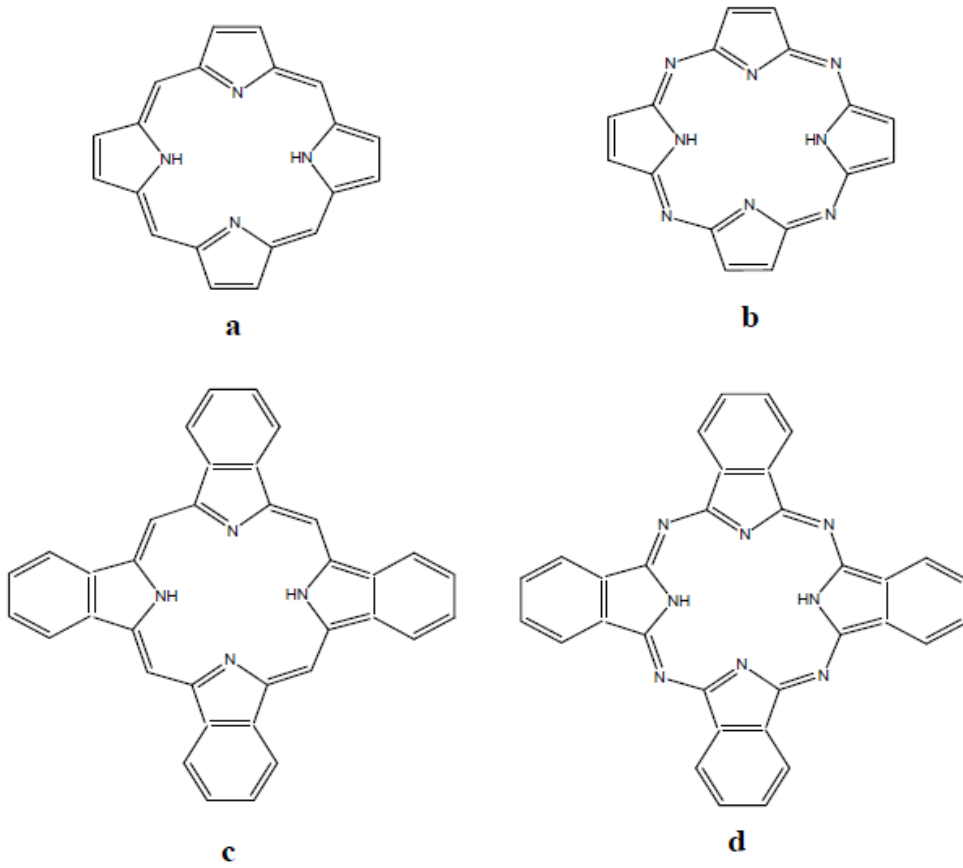
Dibromobenzen'le o-dibromoksilen, bakır siyanürü ile ısıtıldığında, beklenmedik bir şekilde mavimsi bir bileşiğin ortaya çıktığını keşfettiler. Ancak, bu madde yapısında ilk incelemelerde tam olarak aydınlatılamamıştır. Asitlere, bazlara ve ısıya karşı direnciyle ilgili net bilgiler elde edilememiştir [7].

1928'de, İskoçya'daki bir boya şirketindeki üretim sırasında bir reaktörde meydana gelen sızıntı sonucu ortaya çıkan demir metalinin, ftalosiyanin türevi bir kompleks oluşturduğu belirlenmiştir. Bu sağlam ve çözünmeyen yan ürün, pigment özellikleri sergilemiştir, bu da araştırmaların bu konuya odaklanmasına neden olmuştur [7-8].

1935 sonrasında birçok fabrika endüstriyel üretim sürecine geçmiştir. Bu yıl, ilk kez geniş çapta üretildi ve pazara sunuldu. Metal iyonlu ftalosiyaninlerin keşfi ve patent alınması sürecinde, ilk defa tanımlandıklarında ve patentleri alındığında, halkadan çıkarak makro halkadaki oyuklara entegrasyon özellikleri ön plana çıkar. Bu yapı,

ftalosiyanin halkaları arasındaki moleküler kuvvetlerin etkileşimine neden olarak polar organik çözücülerde yapı çözünürlüğünü artırır [9-10].

Ftalosiyaninler düz yapılı büyük halkalardan oluşan 18π elektron sistemine sahiptir. Porfirinlere yapısal olarak benzerlik gösterirler ancak klorofil A, doğal olarak var olan hemoglobin ve vitamin B12 gibi bileşiklerden farklıdır. Ftalosiyaninler, tetrabenzotetraazaporfirin türüdür ve dört izoindolin biriminin bir araya gelmesiyle meydana gelirler (Şekil 2.2) [11-13].



Şekil 2.2. a- Porfirin yapısı b- Porfirazin yapısı c- Tetrabenzoporfirin yapısı d- Ftalosiyanin yapısı.

Robertson'un çalışmaları, metaller içermeyen ftalosiyaninlerle ilgili olarak, ftalosiyanin molekülünün düzlemselliği ve D_{2h} özelliklerine sahip olduğunu gösterdi. Bu simetri, porfirinlerden farklıdır çünkü komşu mezo-azot atomları arasındaki açılar farklılığından kaynaklanır. 16 üyeli bağlar, porfirinden daha kısadır ve bu durum, mezo-azot atomları arasındaki köprü bağlarının büyük ölçüde daraldığını gösterir, iç makro halka oluşumunu ortaya koyar [8]. Bu küçülmeler, bağ açılarında ve

uzunluklarında azalmayı içerir ve porfirinlere kıyasla merkezdeki koordinasyon boşluğunun küçülmesine yol açar. Ayrıca, ftalosiyaninlerin porfirinlere göre daha iyi bir dayanıklılık gösterdiği belirtilmektedir, çünkü moleküle azo nitrojenleri katılabilir. Ftalosiyanin halkaları arasındaki π -konjugasyonu nedeniyle agregasyon artar, bu durum, molekülün suda ve farklı organik çözücülerdeki çözünürlüğünü azaltır [14-17].

2.2. Ftalosiyaninlerin Tanımlanması

Şekil 2.3 gösterimi, Pc halka sistemine ait genel numaralandırmasını göstermektedir. Sübstitüentler, "Pc" kısaltması sonrasında makrohalkaya bağlanmıştır. Periferinde dört substitüent bulunan Pc'lerin özellikleri hakkında bilimsel bir rapor mevcut değildir, bununla birlikte yeni bir sentez yöntemi geliştirilmiştir. Ancak, periferik ve periferik olmayan sübstitüentleri içeren okta (o)-sübstitüte ftalosiyaninler önemli bileşiklerdir. Sırasıyla bunlar Op ve On kısaltmalarıyla temsil edilir [18].

Elde edilen komplekslerin geniş bir yelpazesi, farklı metallerin ftalosiyaninlerle etkileşimine dayanmaktadır. Örneğin, bir demir (Fe) atomu ftalosiyanin çekirdeğiyle kompleks oluşturduğunda, bu bileşik FePc olarak adlandırılır. Benzer şekilde, çinko (Zn), bakır (Cu), nikel (Ni) gibi diğer metal iyonları da bu tür komplekslerle birleşebilir. Bu metal ftalosiyanin komplekslerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri, kullanılan metal iyonuna ve ftalosiyanin molekülünün yapısına bağlı olarak önemli ölçüde değişebilir. Kısaltılmış yapıdaki iyondan önce, her eksenel ligand merkez metal atomuna bağlıdır [19-20].

Ftalosiyanin bileşiklerini sembolize etmek için şu adlandırma şeması kullanılır:

Süstitüenlerin numarasi ve pozisyonlari (n & p)

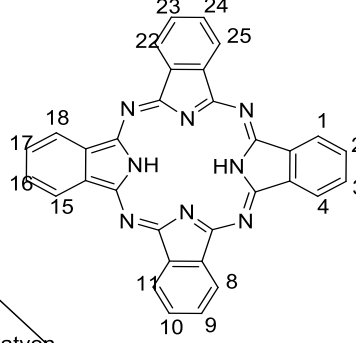
t= tetra(periferel)=2,9(10), 16(17), 23(24)

op= okta periferel=2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24

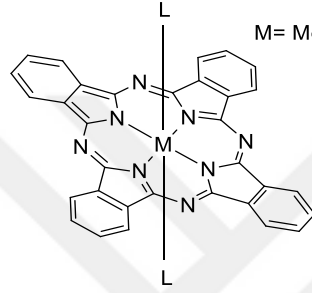
onp=oktanonperiferel=1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25

Pc= ftalosiyanin
NPc= naftaftalosiyanin

a - (L)nMPc - n & p - S



M= Merkez kasyon



Benzo Süstitüent (S)

Cn = alkil = CCnH2n+1

OCn = alkoksi = -OCnH2n-1

CO₂H = karboksilik asit = -CO₂H

CN = nitril (siyano)

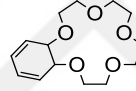
Merkez kasyona (M) bagli aksiyel (a) ligantlar (L)
n = 1 ya da 2

Cl- = Klorür

HO- = Hidroksil

F- = Florür

CE = Benzo-15-crown-6 eter



Şekil 2.3. Ftalosiyanin isimlendirme sistemi.

2.3. Ftalosiyeninlerin Karakteristik Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

2.3.1. Ftalosiyeninlerin kimyasal nitelikleri

Ftalosiyeninlerin hazırlanması, genellikle aromatik o-dikarboksilik asitlerin veya bunların amid, imid ve nitril türevlerinin çeşitli reaksiyonlarla birleştirilmesiyle gerçekleştirilir. Bu sentezde, doymamış aromatik halkaya doğrudan bağlı karboksil gruplarının yanı sıra, karbon atomları arasında çift bağ bulunan karboksil veya siyano gruplarının olması gerekmektedir [21].

Ftalosiyenin bileşiği, dört iminoisoindol çekirdeğinden oluşmaktadır. Bu molekül gerilmiş yapıya sahiptir. Ftalosiyeninlerin metal içeren sentezi sırasında, metal iyonunun varlığı verimliliği artırırken, metalsiz ftalosiyeninlerin sentezi daha düşük bir verimle gerçekleşir [22].

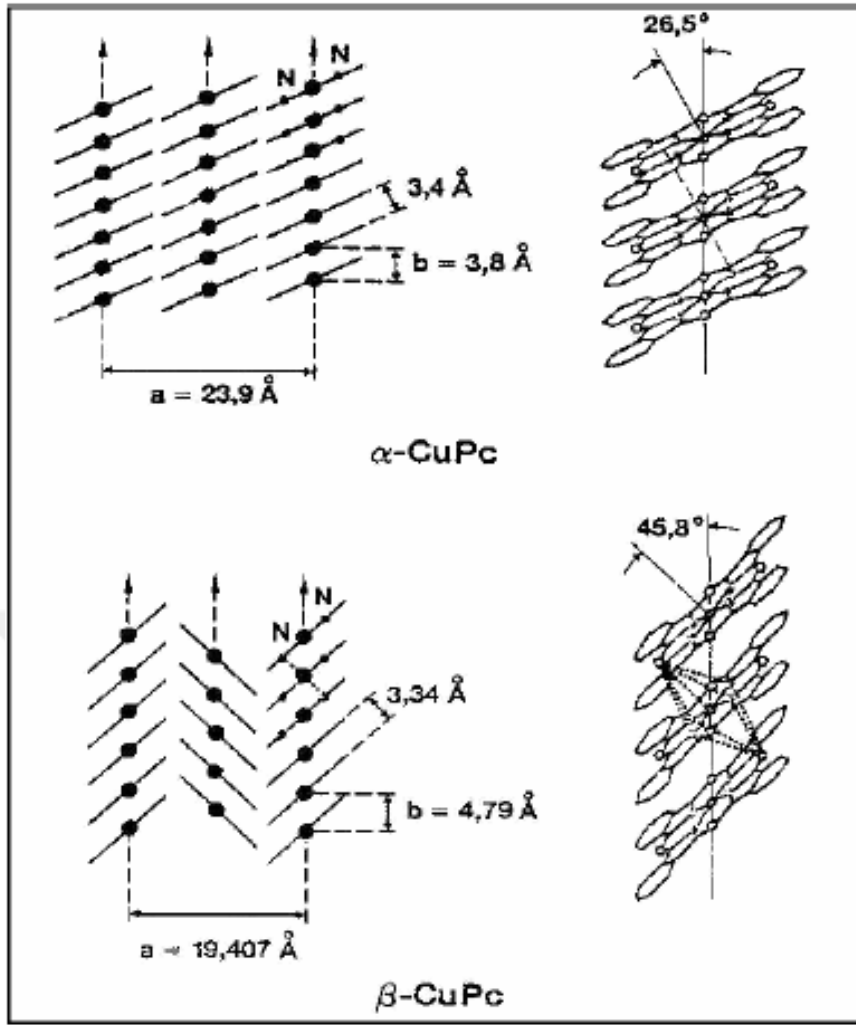
Ftalosiyeninlerin kristal yapıları, sıklıkla kare düzlem formundaki moleküllerin varlığını ortaya koyarlar, bu da merkezi bir simetriye işaret eder. Bu merkez, hidrojen atomları bazı metaller ile doldurularak kristal kafesinde bükülme olmaksızın yer alabilir. Metalin dört valansının ko-planer olması gerekmekte ve bazı metal türevleri kristallerde tetrahedral simetri gösterebilir [23-24].

Ftalosiyeninler, çeşitli reaksiyonlarda katalizör olarak sıklıkla tercih edilirler. Örnek olarak, kobalt içeren ftalosiyeninler, sülfid atıklarının sülfatlara oksidasyon reaksiyonunda katalizör olarak işlev görür. Aromatik sistemin karakteri, magnetik anizotropi ile gösterilir ve bu, benzenininkinden yaklaşık 15 kat daha büyüktür [25].

2.3.2. Ftalosiyeninlerin fiziksel özellikleri ve yapısı

Ftalosiyenin fiziksel özelliklerinin başında rengi üstün kararlılığı gelir. Bu bileşiklerin renk tonları, genellikle maviden yeşile kadar değişir ve bu değişim, kimyasal ve kristal yapılarına bağlıdır. Örnek olarak, bakır ftalosiyenin, klor atomlarının substitüe sayısının artmasıyla maviden yeşile doğru bir kayma gösterir [26].

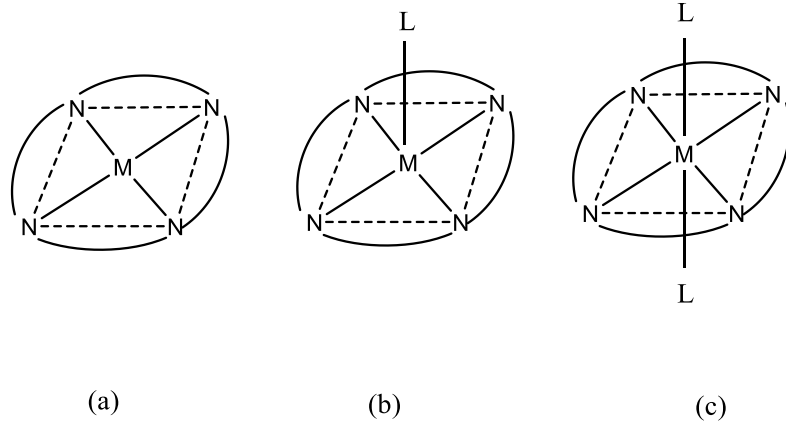
Ticari açıdan önem taşıyan ftalosiyeninler arasında, substitüe olmamış olanların α ve β formu gibi, ayrı iki yapısı bulunurken, α -form adı verilen üçüncü yapı mevcuttur. Üç kristal yapının gösterildiği Şekil 2.4'dedir [27].



Şekil.2.4 Metallo ftalosiyenin kristal yapısının diyagramsal ifadesi.

Bahsedilen yapılar, kararlılık, renk ve çözünürlük bakımından farklılık gösterirler. En yaygın olanı olan β -formu, α -forma kıyasla daha karardır. Ftalosiyenin çoğunun suda ve organik çözücülerde düşük çözünürlüğü vardır. Ancak, α -formun yüksek sıcaklığa veya polar çözücülere maruz kalması, β -formuna dönüşümü kolaylaştırır. α -formun X-ışını kristal yapısı, α -formun öğütme işlemiyle elde edilmektedir [28-29].

Molekülün simetrisi, D_{4h} simetrisine uygundur. Şekil 2.5'de gösterilen, metal ile aksiyel olarak bağlanan çeşitli moleküller bulunmaktadır.

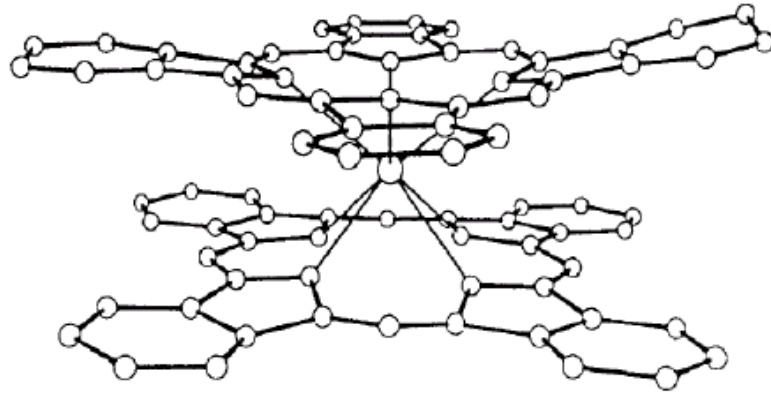


Şekil 2.5. Ftalosiyanin molekülünün geometrisinin gösterimi.

a) Dört koordineli olan, kare düzlemsel yapı b) Beş koordineli olan, kare tabanlı piramit yapı c) Altı koordinasyonlu olan, tetragonal yapı

Ftalosiyanin molekülünün ortasındaki boşluğa, 0,7 ve 0,8 °A'lık iyonik yarıçapa sahip olan iki değerlikli geçiş metalleri oturabilir. Metal iyonunun büyük iyonik yarıçapa sahip olması durumunda, metalin makrosiklik düzlemi dışına çıkabilir. Örneğin, 1,2 °A'lık Pb^{2+} iyonu için iyonik yarıçapta bu durum geçerlidir [30].

Lantanidler, sandviç şeklinde kompleks oluştururlar; bu durumda metal, iki ftalosiyanin molekülü arasında yer alır. Nd-N bağlarının uzunlukları 2,39 ile 2,49 °A arasında değişir (Şekil 2.6). Bir ftalosiyanin molekülü, Nd^{3+} iyonuna doğru deforme olurken, diğeri düzlemsel olarak kalmaktadır. Uranyum ve kalay ftalosiyaninlerinde de bu tarz yapılar gözlemlenmektedir [31].



Şekil 2.6. $PC_2Nd(III)$ Molekülü.

Ftalosiyenin bileşikleri vakum altında 5000 °C'nin üstünde buharlaşırlar. Bazıları ise vakumda 900 °C'lere kadar kararlılığını korur.

Ftalosiyenler, geniş bir şekilde araştırılmaktadır çünkü fotoiletkenlik, yarı iletkenlik ve güneş hücresi uygulamaları gibi özelliklere sahiptirler. Bu bileşiklerin ayrıca lüminesans ve fosforesans özellikleri de gözlemlenmiştir [32].

Ftalosiyenler, güçlü oksitleyici ajanlar olan HNO₃ ve KMnO₄ gibi maddelerle etkileşime girerek ftalimide dönüşebilirler. Metal içeren ftalosiyenler, oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak işlev görebilirler [33-37].

2.4. Ftalosiyenlerin Elektronik Yapısı ve Spektral Karakteristikleri

Özellikle UV-Vis spektroskopisi, ftalosiyenler için önemli bir araçtır. Bu bileşikler, son derece canlı renklere ve zengin π -elektronik yapıya sahiptirler, bu da onların ultraviyole bölgesinde özgün absorpsiyon piklerini göstermelerine neden olur. Genellikle organik çözücülerde, ftalosiyenlerin Q bantları olarak bilinen yoğun π - π^* geçişleri 600 ila 700 nanometre arasında gözlemlenir. Bu aralık, metalsiz ve metalli ftalosiyenler arasında ayırım yapmak için kullanışlıdır. Metalli ftalosiyenlerdeki metal içeriği, çözücünün konsantrasyonu ve molekülün polaritesi, π - π^* geçişlerinin özelliklerini etkileyebilir [38-39].

Ftalosiyenlerin kütle spektrumları, moleküler iyonların stabiliteleri ve parçalanma davranışları konusunda önemli bilgiler sağlar. Örneğin, Mn⁺² içeren komplekslerde parçalanma gözlenirken, diğer metal komplekslerinde bu durum nadirdir. Bunun yanı sıra, üç değerli metal kompleksinin kütle spektrumlarında, metale göre değişen kararlı moleküler iyonlar görülür [40-41].

Nadir toprak metal içeren ftalosiyen komplekslerinin spektroskopik incelemeleri daha sınırlı olmasına rağmen, lütesyum ftalosiyenler üzerinde detaylı çalışmalar yapılmıştır. Özel türdeki komplekslerin moleküler ve elektronik yapıları hakkında kapsamlı bilgiler sağlar [42].

2.5. Ftalosiyaninlerin Manyetik Özellikleri

Moleküler bileşiklerin kullanımıyla ftalosiyaninlerin ferromanyetik özelliklere sahip maddelere dönüştürülmesi oldukça dikkat çekicidir. Bu araştırmada, polimerlerden organometalik komplekslere kadar geniş bir yelpazede sistemler araştırılmıştır [43].

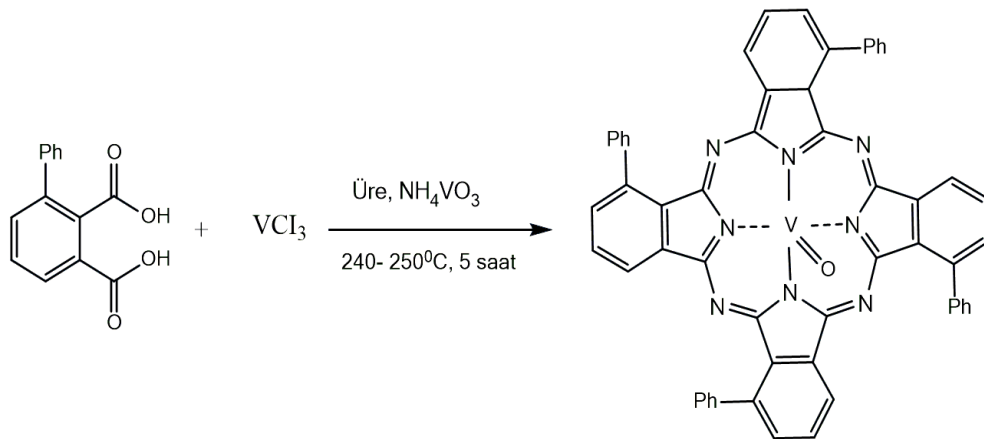
Katkılı bazı paramanyetik metal içeren ftalosiyaninlerin katı fazlarında ferromanyetik moleküler etkileşimler tespit edilmiştir. β -bakırtalosiyaninin düzeninde, tek boyutlu manyetik etkileşimler belirlenmiştir. Diklorometan kristalizasyonu ile elde edilen ftalosiyanin sandviç komplekslerinin kristal yapılarında da tek boyutlu ferromanyetik zincirler keşfedilmiştir. Ek olarak, sodyum metal ile indirgenmiş ftalosiyaninlerin de manyetik özellikler sergilediği gözlemlenmiştir [44].

Optik berraklık, çözünme kabiliyeti ve işleme olanakları gibi geleneksel metalik sistemlerde bulunmayan özellikleri, manyetikliği birleştiren moleküler mıknatısların geliştirilmesi amacıyla araştırmalar sürmektedir [45].

2.6. Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri

2.6.1. Ftalik asit temelli sentez

NH_4VO_3 katalizörü varlığında, 3-Fenilftalik asit, VCl_3 ve üreyle 245-250 °C'de belirli bir süre boyunca eritilmektedir (Şekil 2.7). Karışım soğutulmasının ardından, öncelikle HCl ardından NaOH'la temizlenir. Daha sonrasında kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır [46-47].

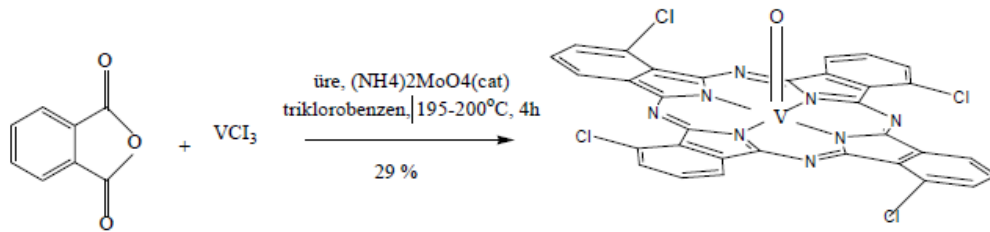


Şekil 2.7. Ftalimidler üzerinden ftalosiyanin eldesi.

2.6.2. Ftalik anhidrit temelli sentez

Ftalik anhidrit varyantları, başlatıcılar olarak ftalosiyano oluşumunda rol almazlar. Genellikle, ftalonitril gibi anhidritin nitrojen varyantlarına dönüşümünün kanıtlandığı durumlarda kullanılırlar.

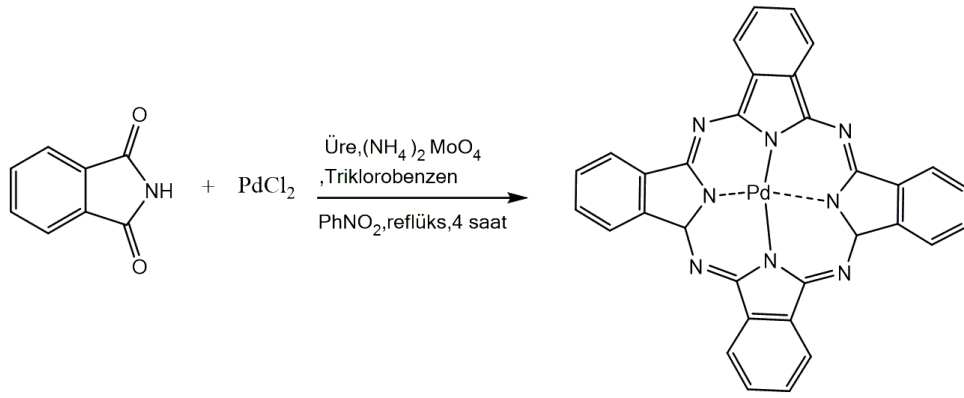
Üre, VCl_3 ve 3-kloroftalik anhidrit içeren karışım olan, $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$ veya $[\text{H}_4\text{VO}_4]$ 'ün eşliğinde 195-200 °C'de triklorobenzen içinde karıştırılır (Şekil 2.8). Karışım soğutulma sonrası süzme işleminden geçilir. Yıkama metanolle yapılır. %3 HNO_3 ile 800 °C'de işlenir ve ardından konsantre sülfürik asitle işlenerek kompleks, su ile çöktürülür [48].



Şekil 2.8. Kloro ftalik anhidrit ile ftalosiyanın sentez yöntemi.

2.6.3. Ftalimidler temelli sentez

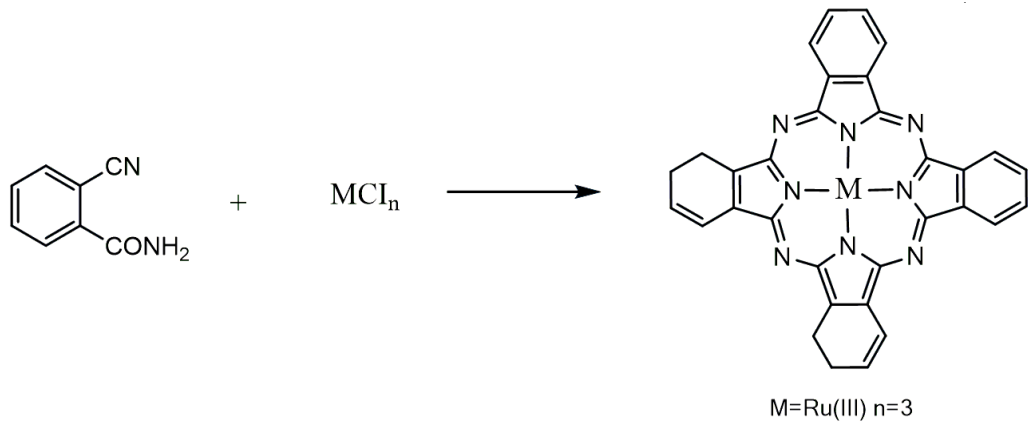
Ftalosiyanınların bir çoğu, ftalimidlerden kaynaklanmaz. Bunun nedeni, ftalimidlerin içeriğindeki oksijendir denebilir. Yüksek ısılarda, sentez sürecinde farklı metallerle metal oksijen bağları oluşabilir. PdCl_2 , ftalimid ve ürenin varlığında $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$ katalizör olarak kullanılarak dört saat boyunca PhNO_2 içinde kaynatılır (Şekil 2.9). Elde edilen bileşik, önce propan-2-ol, ardından %2-3'lük NaOH ve HCl çözeltileriyle muamele edilerek temizlenir. Son olarak, PdPc , yüksek konsantrasyonlu sülfürik asit ile dört defa kristalleştirilir [49].



Şekil 2.9. Ftalimid temelli ftalosiyanin eldesi.

2.6.4. 2-syanobenzamid temelli sentez

CuPc'nin ilk olarak 2-syanobenzamidin sentezi sırasında keşfedildiği bilinmektedir. RhCl_3 , 2-syanobenzamid ile birlikte naftalenden içeren karışım yaklaşık bir saat boyunca ısıtılır. Oluşan mavi katı, glasiyel asetik asitle ekstrakte edilir ve çözelti sokslet cihazında işlem görerek renksiz hale gelene kadar devam edilir (Şekil 2.10). Sonrasında, fazla asetik asidin uzaklaştırılması için çözelti, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de on iki saat kurutulur [50-51].

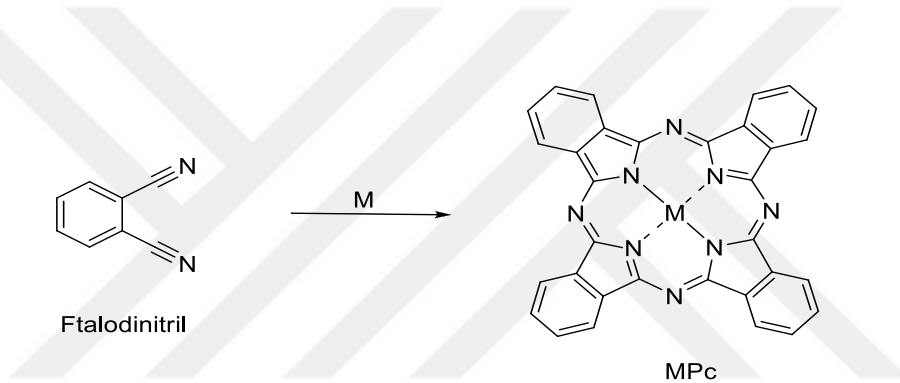


Şekil 2.10. 2-Syanobenzamid temelli ftalosiyanin eldesi.

2.6.5. Ftalonitril temelli sentez

Ftalosiyanimler, süstitüe edilmemiş formda, metaller, tuzları, metal alaşımları veya metal koordinasyon bileşikleriyle ftalonitrilin reaksiyonu sonucu oluşur. Ftalonitrilin karışımı ve bileşikler, solventsiz olarak erime noktasının üstünde ısıtılarak işlem görür. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve ftalonitril, 45 dakika boyunca 270°C 'de vakum altında ısıtma işlemi yapılır (Şekil 2.11).

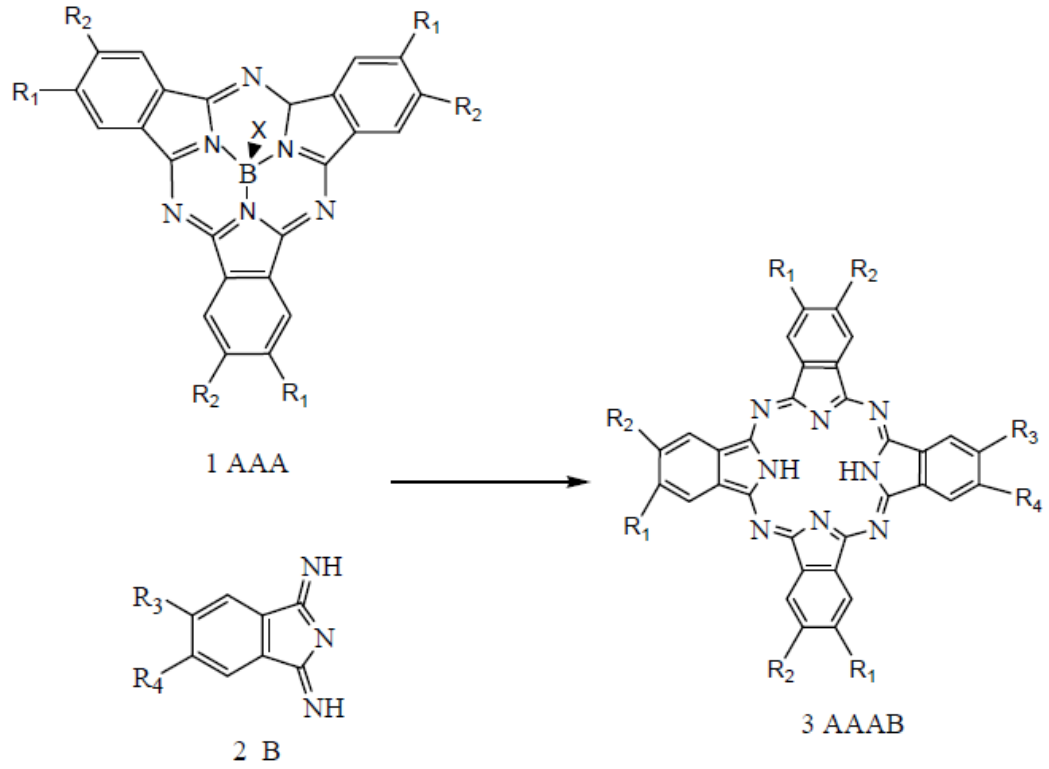
Elde edilen bileşik, sulu KOH'la ve suyla temizlenir. Alkol ve asetonla rengi kaybolana kadar yıkanır. Son aşamada, sokslet cihazında altı saat boyunca butan-2-ol ile ekstraksiyona tabi tutulur [52].



Şekil 2.11. Ftalonitril temelli ftalosiyanim eldesi.

2.6.6. Halka büyümesiyle birlikte subftalosiyanimlerin sentezi

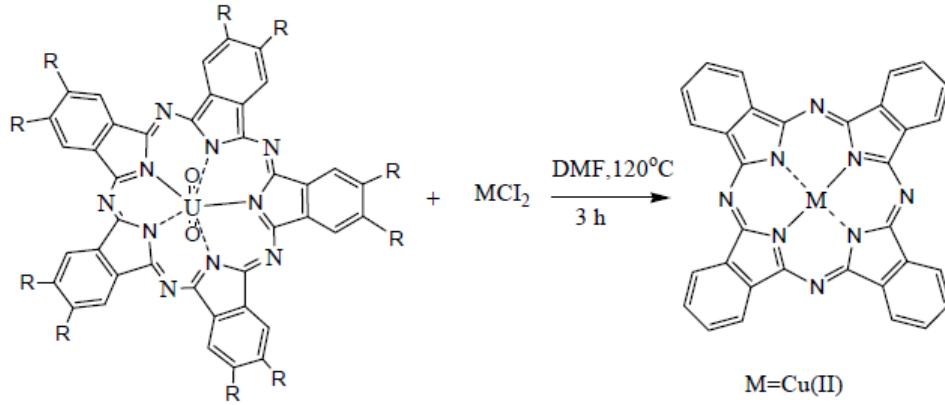
Karbonilboron hekzil sulfonil subftalosiyanim, susuz 1-kloronaftalen, izoindolindiimin ve susuz DMSO'nun argon atmosferinde, dört saat boyunca 80°C 'de ısıtıldığı karışım oluşturulmuştur (Şekil 2.12). Sonrasında, karışım oda sıcaklığına indirildi ve daha sonra etanolle seyreltilip yapışkan bir katı haline getirilmiştir. Katı, sonrasında etanolle ısıtılarak saflaştırılmış, safsızlıkları gidermek adına santrifüjlenmiştir. Bu aşamaların sonunda elde edilen gri renkli ham madde, kolon kromatografisiyle saflaştırılmıştır [53].



Şekil 2.12. Subftalosiyanin temelli ftalosiyanin eldesi.

2.6.7. Halka büzülmesiyle superftalosiyaninlerin sentezi

Diğer metal iyonlarının veya asit mevcudiyetinde, beş birimli bir superftalosiyanin makrosiklik halkası, metal içeren veya metalden arındırılmış ftalosiyaninleri oluşturmak için kıvrılır. Tepkinin sentetik önemi, bu açıdan büyük bir ilgi uyandırabilir. Kuru CuCl₂, susuz DMF çözeltisinde diokzouranyum (VI) superftalosiyanin ile reaksiyona eklenir ve N₂ atmosferinde 120 °C'de üç saat boyunca ısıtma yapılır. Isıtma işlemi sonlandığında, çözücüyü vakum altında buharlaştırılır. Elde edilen katı ilk su, ardından aseton ve etanolle sırasıyla yıkama yapılır. Son aşamada, kristal toza vakum altında kurutma yapılır (Şekil 2.13) [54].



Şekil 2.13. Superftalosiyanin temelli ftalosiyanin.

2.6.8. Alkali-metal ftalosiyaninlerin metal değişimi yoluyla sentezi

Ftalosiyaninler, tipik olarak pentanol gibi bir alkolden lityum ile uygun bir ftalosiyanin reaksiyonuyla hazırlanır. Sentez sırasında yüksek kaynama sıcaklığından kaynaklı oktanol tercih edilir. Reaksiyon uygun metal ftalosiyanin-2'yi elde etmek için istenen metal atomu ile birlikte reflüks işlemi yapılır.

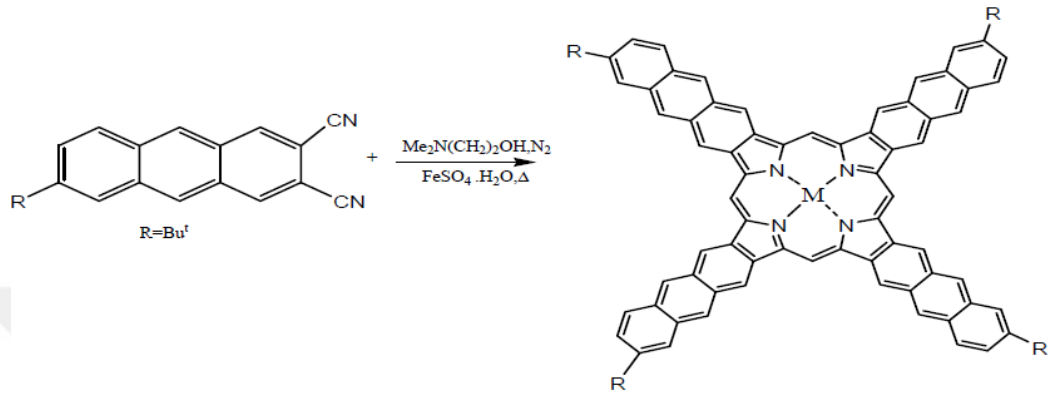
Metal içermeyen ftalosiyanin PcH_2 , susuz DMSO içinde BuLi çözeltisi bir karışım oluşturur ve bu karışım, kaynama sıcaklığına kadar ısıtılırken bu sıcaklıkta muhafaza edilir. İşlem, bütan tamamen tükenene kadar devam eder. Oluşan ftalosiyanin dianyon-1 çözeltisine, DMSO içinde kalsiyum asetat ($Ca(OAc)_2$) ve lityum asetat ($Li(OAc)_3$) eklenir. Elde edilen çözelti bir dakika boyunca kaynatılır, ardından soğutulur ve suyla inceltirilir. Madde süzülür, sonrasında suyla durulama işlemi gerçekleştirilir. En son aşamada 150 °C'de kurutulur [55].

2.6.9. Metalsiz ftalosiyaninler üzerinden hidrojen/metal değişimiyle sentezi

Metal tuzu kullanılarak, elde edilen metal ftalosiyanin, metalsiz ftalosiyanin içerisinde bulunan hidrojenin yerini almasıyla oluşur. Ftalosiyanin ve fenil klorid içindeki MoO_2 , 100 °C'de üç saat boyunca muhafaza edilir. Meydana gelen mavi tortu süzülür, sıcak fenil kloridle birden fazla temizlenir ve vakumlanarak kurutulur [56].

2.6.10. Antrasen temelli sentez

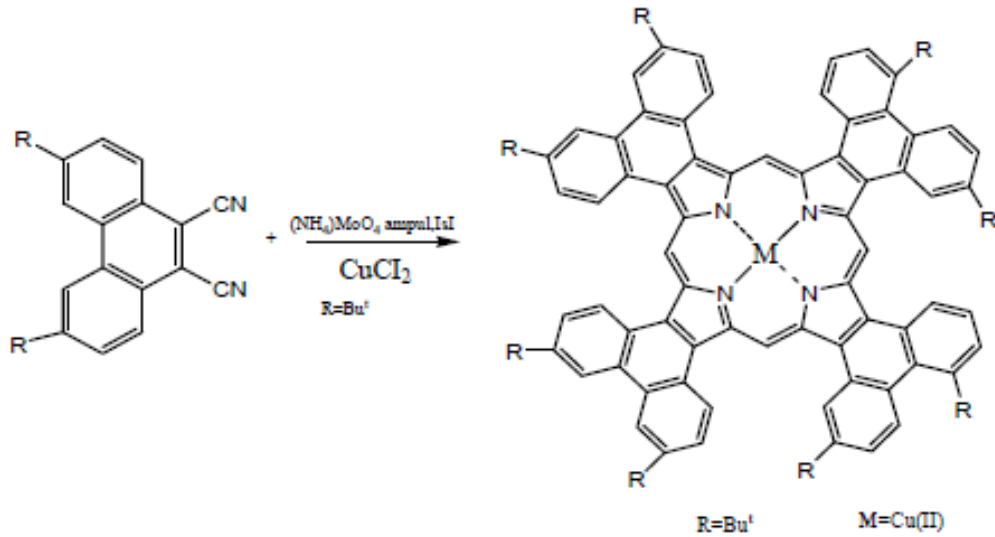
Antrasensiyanin bileşikleri, 2,3-dikarbonitrillerin halkalaşma reaksiyonuyla sentezlenirler (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Antrasen temelli sentez.

2.6.11. Fenantrenden ftalosiyanın sentezi

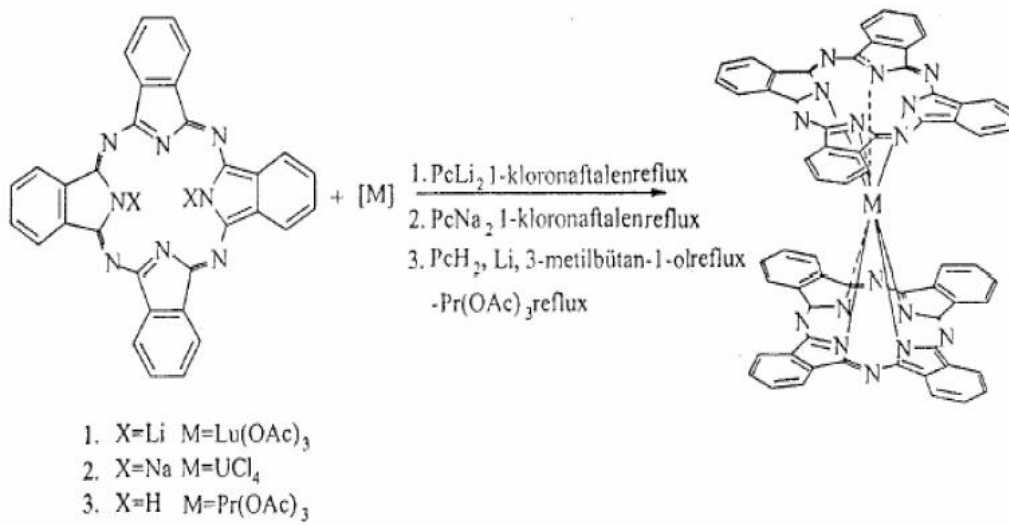
Fenantrenler siklizasyon reaksiyonlarına girerek fenantrenosyaninlerin sentezlenmesine yol açar (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Fenantren temelli sentez.

2.6.12. Çift katmanlı ftalosiyanin Sentezi

Düşük sıklıklı metal iyonlarını içeren sandviç tipi yapıların hazırlanmasında çeşitli metotlar bulunmaktadır. Metodların biri, lantanit metali ile 4-ftalonitril başlangıç maddesinin reaksiyonunu içerir. Bu reaksiyon, yüksek kaynama noktalı çözücülerde (örneğin 1-kloronaftalin) ligand ve lantanit tuzunun geri soğutma altında kaynatılarak gerçekleştirilir (Şekil 2.16). Başka bir yöntem ise serbest ftalosiyaninin potasyum amilat ile amil alkol içinde deprotonlanması sonucunda dianyonun, lantanit tuzu ile birleşerek Pc_2Ln kompleksi oluşturmaktadır.



Şekil 2.16. Ftalosiyanin çiftlemesi ve sentezi.

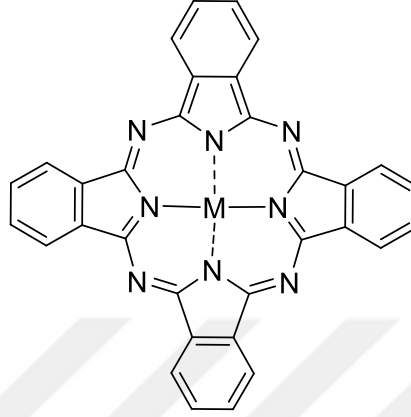
Aynı merkezi metalik ikili katmanlı komplekslerde farklı substitüentlere sahip olduğunda, substitüentin donör özelliği arttıkça halkadaki elektron konumu sebebiyle katotik bölgeye bir kayma meydana gelir. Substitüentin yanı sıra reaksiyon koşullarının da önemli olduğu unutulmamalıdır. $Lu(Pc)^{2-}$ ler için hem çözelti hem de film formunda elektrokimyasal özelliklerin geniş bir araştırma alanı olduğu çeşitli çalışma şartları altında görülmektedir.

2.7. Ftalosiyanin Türleri

2.7.1. Metalli ftalosiyaninler

Metal içeren ftalosiyanin bileşikleri, non-lineer optik alanında, Langmuir-Blodgett (LB) filmleri için birer öncüdür ve elektrokimyasal cihazların üretiminde önemli bir

rol oynarlar (Şekil 2.17). Bu bileşikler, özellikle elektriksel özellikleri ve ince film oluşturma kabiliyetleri nedeniyle geniş çapta araştırılmış ve kullanılmıştır. Kolay çözünebilen ftalosiyaninler, daha ılımlı koşullarda reaksiyon verme eğilimindedirler [57].

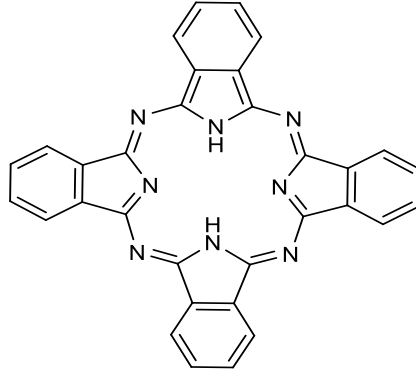


Şekil 2.17. Metalli ftalosiyanin (MPc).

Örnek olarak, rutenyum ftalosiyanin, bor subftalosiyanin ve silikon ftalosiyanin sentezi için daha şiddetli koşullar gerekebilir. Bu bileşiklerin sentezi genellikle daha yüksek sıcaklıklar veya özel koşullar gerektirebilir [58].

2.7.2. Metalsiz ftalosiyaninler

Ftalonitril, diiminoizindol veya benzeri başlangıç malzemelerinden, metalsiz ftalosiyaninler (PcH_2) elde edilebilir (Şekil 2.18). Bu amaçla, hidrojen donorlu çözücülerden en çok kullanılanları 2-(dimetilamino)etanol ve pentanol'dür.

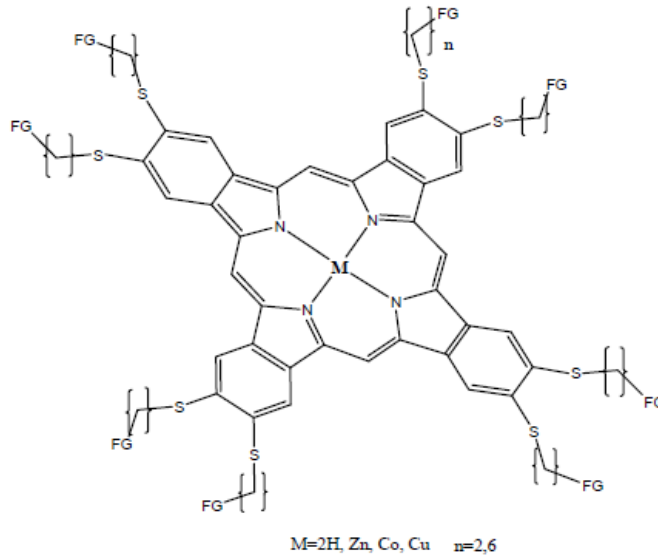


Şekil 2.18. Metalsiz ftalosiyenin (H_2Pc).

Lityum veya sodyum gibi bazik reaktiflerin kullanılması durumunda, metalliftalosiyenin meydana gelir. Oluşan ürün sonrasında yıkaması ardından metal içermeyen ftalosiyenin (PcH_2) aşamasına geçer [59].

2.7.3. Polimerik formdaki ftalosiyenler

Polimerik ftalosiyenlerin moleküler ağırlığı, çeşitlerine kıyasla daha büyük olabilir. Bu tarz ftalosiyenlerle ilgili yayınlar diğer türlerine göre oldukça azdır [60].



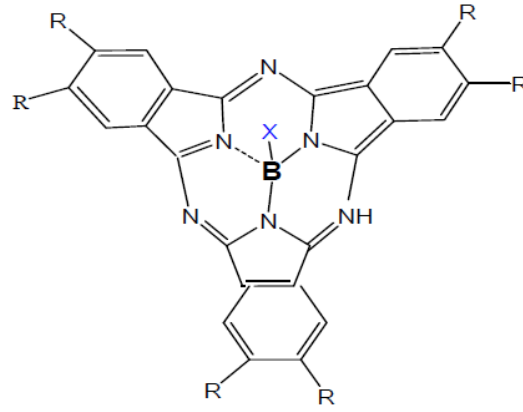
Şekil 2.19. Polimerik ftalosiyenin.

Polisiklopolimerizasyon reaksiyonu için bifonksiyonel tetrakarbonil monomerlerden 1,2,4,5-tetrasiyanobenzen ve çeşitli diftalonitril türevleri kullanılır. Bu monomerler, farklı -oksi, -arilendioksi ve -alkilendioksi gruplarına sahip olabilir veya diğer nitril ve tetrakarboksilik asit türevleriyle birleştirilerek kullanılabilir. Polimer tarzında ftalosiyanimler bu yöntemle üretilir. Bu polimerler, genellikle 500 °C'ye ulaşana kadar son derece istikrarlı bir termal performans sergilerler. Yarıiletken polimerlerin iletkenliği, düşük molekül ağırlığına sahip ftalosiyanimlerin iletkenliğinden belirgin bir şekilde fazladır (Şekil 2.19).

Polimer formda ftalosiyanimler, genellikle organik yapılarda çözünmeyen bu ftalosiyanimler, nadiren konsantre sülfürik asitte kısmi olarak çözünebilirler. Polisiklopolimerizasyon reaksiyonu sırasında, poliizindolin ve politriazin yan ürün olarak oluşabilir. Oluşan ürünler, ftalosiyanim yapısına kovalent bağlarla entegre olurlar. Reaktanların belli oranda ve uygun koşullarında reaksiyona sokularak hazırlanır. Bu sırada ftalosiyanim birimleri, dianyonik forma dönüşerek polimerik yapı oluşturur [61].

2.7.4. Subftalosiyanimler

Subftalosiyanimler, ftalonitrilin bor halojenürlerle tepkimesiyle sentezlenmiştir. Bu bileşikler, delokalize 14- π elektron içeren sistemler, UV-Vıs spektrumunda belirgin pikler üretirler. Subftalosiyanimlerin bir türü olan subnaftaftalosiyanimler ise dağıtılmış 20- π elektronu içeren konjugasyon yapısına sahip sistemlerdir. Subftalosiyanim kristallerinin yapıları genellikle "kâse" biçimindedir; bu düzende, merkezdeki ligand aksiyel konumda bulunur ve merkezdeki bor atomuna doğru uzanırken, kâsenin açık tarafı gözlenir (Şekil 2.20).



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

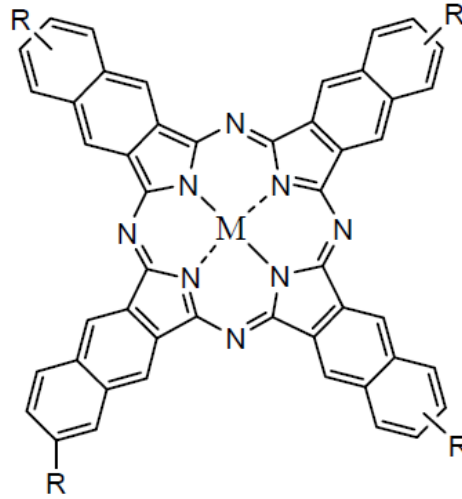
SubPc

Şekil 2.20. Subftalosiyanin.

Substitüe edilmiş ftalosiyaninler, diğer ftalosiyanin çeşitleri gibi dikkate değer optik ve elektriksel niteliklere sahiptirler. Yüksek derecede görünür ışık absorpsiyonuna ve belirgin non-lineer optik özelliklere sahip olmaları, ışıkla çalışan cihazların inşası için ideal adaylar olduklarını göstermektedir. Halka bölgesindeki molekülün elektron veren gruptan, elektron çeken gruba yer değiştirme yaptığında, elektronik özelliklerde değişiklik olur. Dolayısıyla, subftalosiyaninlerin aksiyel konumunda yer alan ligand değiştirildiğinde, elektronik özellikleri bakımından neredeyse hiçbir değişikliğe sebep olmaz [62].

2.7.5. Naftaftalosiyaninler

Naftaftalosiyaninler, ftalosiyaninlerin alternatif bir formudur ve izoindol alt birimlerine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar. Işık spektrumunda genellikle 740-780 nm civarında belirgin bir absorpsiyon pikine sahiptirler. Naftaftalosiyaninler, ek π -elektron sistemleriyle dikkat çeken bileşiklerdir (Şekil 2.21) [62].



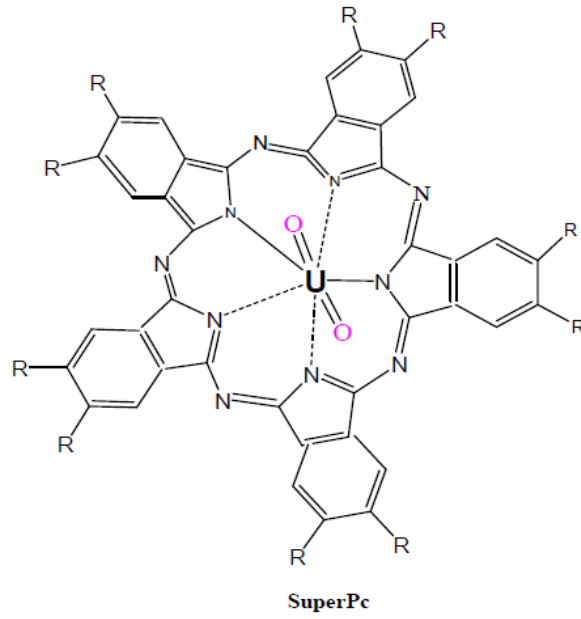
Şekil 2.21. Naftaloftalosiyenin.

2.7.6. Süper ftalosiyaninler

SPc'ler, 22 π -elektrona sahip bağlı makrosiklik bileşiklerdir. Bu tür ftalosiyaninler, uranyum iyonunun ftalosiyanin çekirdeğindeki azot atomları ile koordinasyon yapmasıyla oluşur. Azot atomuyla uranyum atomu bağ uzunluğu genellikle 2.5-2.6 Å veya 1.85-2.05 Å arasındadır. X-ışını kristalografisi analizi, uranyum atomunun beş azot atomu ile pentagonal bipiramidal bir yapıda koordine olduğunu açıkça belirtmektedir (Şekil 2.22).

Süperftalosiyaninlerin elektronik spektrumu incelendiğinde, 914, 810 ve 420 nm'lerde belirgin bantlar fark edilir.

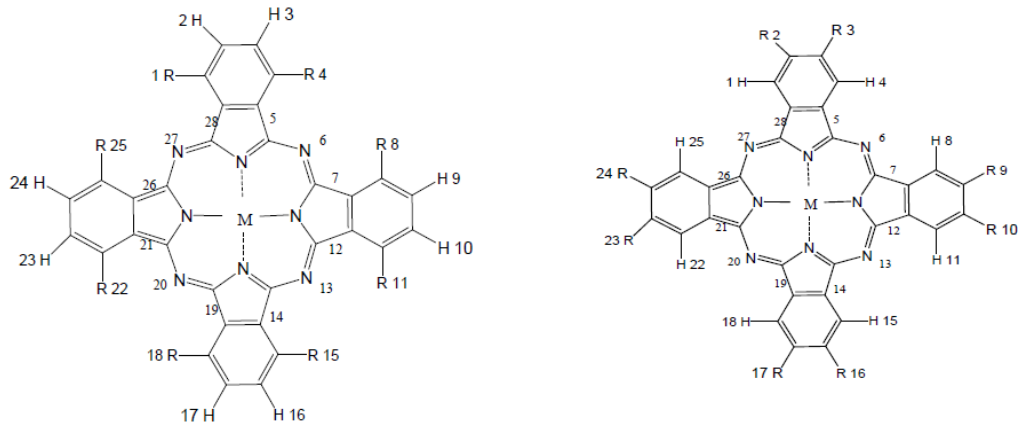
Bu spektral bantlar, diğer ftalosiyanin türlerinde bulunan Soret ve Q bantlarının eşdeğerleridir. Süperftalosiyanin ^1H -NMR spektrumları, diğer ftalosiyanin türlerinden daha fazla düzlemsellikten uzaklaşıldığını gösterir [63-65].



Şekil 2.22. Superftalosiyenin.

2.7.7. Çözünür ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, genellikle periferdeki sübstituentlerin uzun zincirli olması veya hacimli gruplar içermesi metal içeren ftalosiyaninlerde merkezi atomunun aksiyel ligandlarla uygun şekilde etkileşim göstermesine izin verilmesiyle artırılabilir. Tetra ve oktasübstitue ftalosiyaninler, sübstituentlerin 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24- veya 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25- pozisyonlarına yerleştirilmesi nedeniyle 2,3- ve 1,4-sübstitue yapıları şeklinde adlandırılır (Şekil 2.23) [66-67].



Şekil 2.23. 1,4-sübstitüe ftalosiyanın; 2,3- sübstitüe ftalosiyanın.

2.8. Ftalosiyanin Uygulama Alanları

2.8.1. Boyama

Ftalosiyaninin olağanüstü pigment özelliklerini ilk bulunuş yıllarında hızla fark ettiler. β -tipi partiküllere dönüşümü engellemek için, stabilite sağlayıcı olarak halojenlenmiş ftalosiyaninler tercih edildi. Bir süre sonra, çözünebilen boyalar ve tekstil uygulamalarında kalıcı boya olarak sülfolanmış ftalosiyaninler geliştirildi.

Ftalosiyaninler, mavi ve yeşil renk veren bileşikler olarak, tekstil endüstrisinden kalem mürekkeplerine, plastiklerden metal yüzeylerin renklendirilmesine kadar farklı alanlarda kullanılır. Şu anda, sektörün artan ihtiyaçlarını karşılamak için mavi ve yeşil renk veren ftalosiyaninlerin binlerce tonu üretilmektedir [68].

2.8.2. Reaksiyon katalizleme

Bilinen aktif redoks metal iyonlarını içeren ftalosiyaninler, birçok temel kimyasal tepkiyi katalizler. Bu bileşikler, biyolojik açıdan önemli porfirin içeren metal enzimlerle, örneğin Sitokrom P450 gibi, sıkça karşılaştırılır. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddelerle birlikte metal içeren ftalosiyanin katalizörünün çözelti içinde bulunduğu homojen katalitik işlemlerdir. MPc, oksijenin dört elektronlu indirgenmesi yerine peroksitin iki elektron alarak indirgenmesini hızlandırır.

Metal içeren ftalosiyaninler, hidrojenin suya dönüşümünde fotohissediciler olarak önerilir. Bu bileşikler aynı zamanda bir dizi oksidasyon reaksiyonunu katalize ederler. Özellikle belirli metalli ftalosiyanin kompleksleri ile birleştirildiğinde, oksijenin tepkisel özelliği önemli ölçüde artar. Ham petrolden çıkarılan ve parçalama reaksiyonunu etkileyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal FePc veya CoPc, heterojen yükseltgenme katalizörü şeklinde ifade edilir. Bu prosedür, Merox yöntemi olarak adlandırılır. Ftalosiyaninlerin zeolit içinde hapsolması, özellikle oksidasyon reaksiyonları için önemlidir çünkü metalli ftalosiyaninler kendi kendine okside olmazlar [69].

2.8.3. Analiz

Birçok poliaromatik hidrokarbon kanserojen özelliklere sahiptir. Pamuk liflerine uygulanan reaktif boyama tekniği, ftalosiyanın boyaların benzersiz adsorpsiyon yeteneklerini sergiler. Bu boyaların, sanayide yaygın olarak kullanılmasının nedenlerinden biri de budur. Pamuk liflerine bağlandıklarında, ftalosiyanın boyalar, çeşitli maddeleri emme özelliğiyle dikkat çeker. Bu özelliklerinden dolayı, suyun kirlilik düzeyinin analizinde etkin bir şekilde kullanılabilirler [70].

2.8.4. Kromatografik ayırma

Halkalı organik bileşikler, ftalosiyanınlar tarafından oldukça etkili bir şekilde adsorplanabilirler. Bu özelliğin kullanımıyla, silika jel üzerinde ftalosiyanın kaplanmasıyla oluştuğu bilinen sabit faz, bileşiklerin kromatografik yöntemle ayrılmasında kullanılabilir [71].

2.8.5. Nükleer kimya

Ftalosiyanınların sağlam yapısı, nükleer kimyada çeşitli uygulamalara olanak tanır çünkü bu bileşikler, iyonlaştırıcı radyasyona karşı son derece dirençlidir. Metalli ftalosiyanınlar, nötronlarla ışılandıklarında merkezi metal iyonu tarafından zenginleştirilmiş radyonükleoidlerin üretilmesine olanak sağlar. Nükleoidler şelatlanmazlar; bu nedenle karışım sülfürik asitte çözülür ve sonrasında suda çökelti oluşturarak ayrılır; geriye kalan MPc filtrelenerek ayrıştırılır [72].

2.8.6. Fotodinamik terapi

Kanser tedavisindeki bir yöntem olan fotodinamik terapide, tümörlerin kontrolü ve tedavisinde periferik süstitüe ftalosiyanın kompleksleri önemli bir rol oynar. Bu kompleksler, fotohissedici özellikleri sayesinde tümör dokusuna hedeflenir ve uygulanır [73].

Porfirin ve ftalosiyanınların görünür ışık aralığında emilmesi, fototerapi uygulanan hastaların güneş ışınlarından uzun süre korunmasını gerektirir. Bu sebeple, vücuda uygulanan fotohissedici maddelerin dağılımını sınırlamak için izotiyosiyanat grupları içeren daha önce bulunmayan fotohissedici bileşikler sentezlenmiştir. Bu yenilikçi

bileşikler, tümör hücrelerine özgü antikörlerin amin gruplarına bağlanarak fotohissedici antikörlerle hedeflenir. Fotohissediciyle etiketlenmiş antikörler vücuda verildiğinde, tümör hücrelerine yönelirken diğer hücrelere yayılmazlar [74].

2.8.7. Optik veri depolama

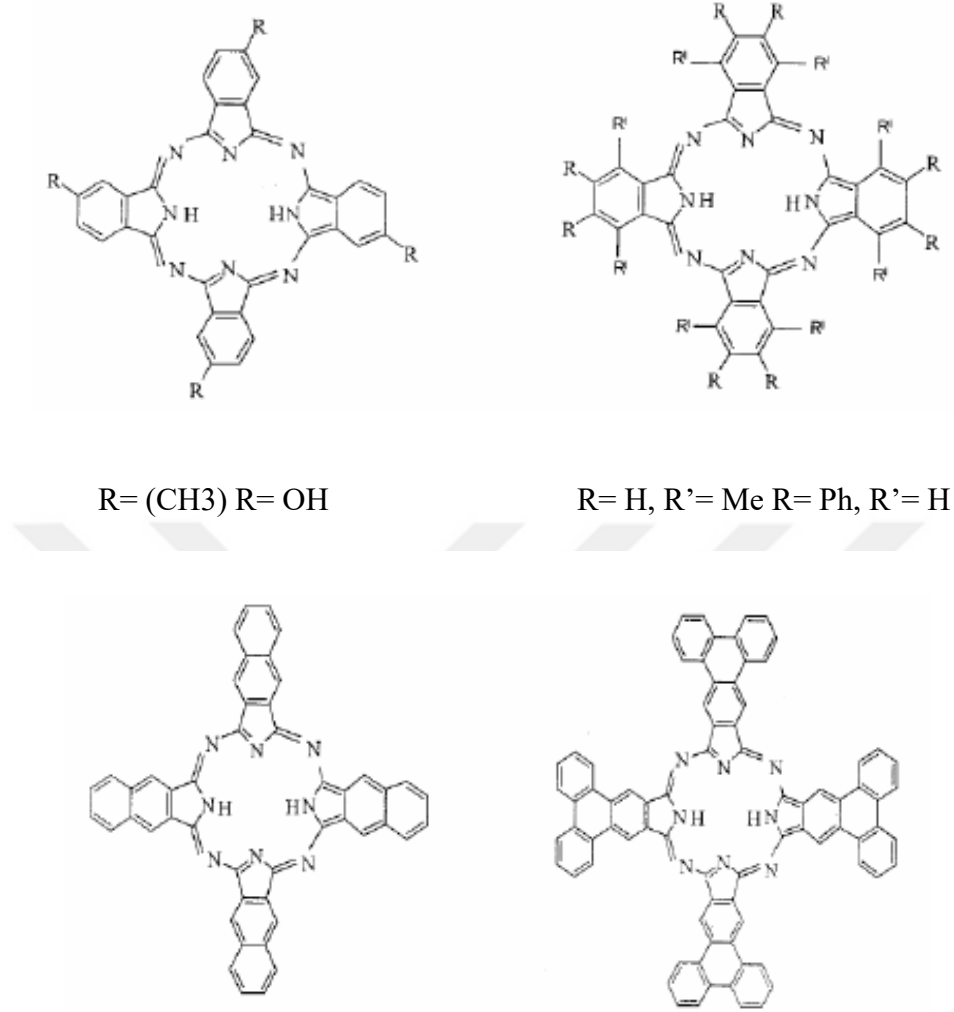
Geçen on yıl içinde, bu alandaki araştırmalar, uygun kızılötesi ışığı absorplamanın yanı sıra ucuz yarı iletken diyot lazerleri için kullanılabilecek boyaların geliştirilmesine odaklanmıştır. Ftalosiyaninler, bu gereksinimlere uygunluğuyla dikkat çekmiş ve yazılabilir ancak tekrar düzeltilmeyen diskler depolamada cazip malzemeler olarak kabul edilmiştir. İnce bir ftalosiyanin filmi, noktasal lazer ısıısıyla malzemeyi süblimleştirir ve bu süreçte oluşan boşluklar optik olarak taranarak işlem gerçekleştirilir [75].

2.8.8. Kimyasal sensör yapımı

Ftalosiyaninlerin etkileşimi ve metal komplekslerinin etkileşimi, tek katmanlı ya da çok katmanlı kristal yapılar olarak algılama cihazlarında kullanıldığında, nitrojen oksitleri gazlar ve organik solvent buharları tespit edebilirler [76].

2.9. Ftalosiyaninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Substitüesiz ftalosiyaninler ve onların metal içeren varyantları, çözünürlüklerinin düşük olmasından dolayı genellikle süblimasyon yöntemiyle saflaştırılırlar. Ek olarak, son derece dayanıklı olmaları nedeniyle güçlü asitlere karşı da dirençlidirler. H_2SO_4 gibi güçlü asitler içinde çözünme sonrası buzla çöktürme işlemi yapılarak kolayca saflaştırılabilirler [77].



Şekil 2.24. Konsantre H_2SO_4 İçinde Saflaştırılamayan Belirli Sübstütüe Ftalosiyeninler.

Sübstütüe ftalosiyeninler genellikle süblimasyon yöntemiyle saflaştırılmazlar. Bunun nedeni, sübstütüe grupları arası muhtemel dipol etkileşimleri ve moleküler kütledeki artışın süblimasyonu zorlaştırmasıdır. Bu tür bileşikler, su ve organik çözenlerde daha geniş çözünme eğiliminde olabilirler. Dolayısıyla, saflaştırma genellikle çözünürlük farkını kullanarak su veya organik çözücüler arasında yapılır (Şekil 2.24) [78].

Ftalosiyeninlerin saflaştırılması için kullanılan yöntemler çeşitli zorluklarla karşılaşabilir. Örneğin, kromatografik yöntemler, agregasyon olgusu nedeniyle TLC ve kolonlarda bantların birbirine karışmasına ve ilerlemesini engelleyebilir. Bu durum,

bu yöntemlerin uygulanmasını zorlaştırır. Vakumla desteklenen sıvı kromatografi yöntemi oldukça uygun olsa da, yorucu olabilir ve elüsyon süresi oldukça uzun olabilir.

Jel-permeasyon ayırma tekniğinde, polimer yapıdaki ftalosiyanınların düşük moleköl kütleli kirleticilerle reaksiyona girerek kolonları tıkayabileceğı unutulmamalıdır. Bu nedenle, bu yöntemin uygulanmasından önce ön temizleme için kolon kromatografisi yapılması önemlidir [79].

Tetra ve okta-sübstitüe ftalosiyanınların oluşturulmasında, sübstitüe grupların simetrik konumlarda yerleştirilmesi beklenmemelidir. Bu durumda, sübstitüe ftalosiyanınların bir dizi izomer karışımı elde edilir. Bu izomerik karışım, mevcut saflaştırma yöntemleriyle ayrıştırılamaz. Sonuç, izomerik karışımlar halinde üretilir [80].



3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

K₂CO₃ (potasyum karbonat), DMF (dimetil formamid), CHCl₃ (kloroform), DMSO (dimetil sülfoksit), DMAE (N,N-dimetilaminoetanol), THF (tetrahidrofuran), n-heksan, ftalonitril, 3-kloro-4-florofenol, 4-nitroftaloftalonitril, metanol, dimetil sülfat, DBU (1,8-diazobisiklo[5,4,0] undeka-7-ene), silikajel, CuCl₂ (bakır (II) klorür), CoCl₂ (kobalt (II) klorür), Susuz ZnCl₂ (çinko (II) klorür) .

3.2. Kullanılan Cihazlar

¹³C-NMR:Bruker 300 MHz

¹H-NMR:Bruker 300 MHz

Kütle spektrumları:Bruker Microflex LT-MALDI-TOF MS

FT-IR spektrumları:Shimadzu IR Prestige 2

UV-Vis spektrumları:Agilent Model 8453

3.3. Başlangıç Maddesinin (1) ve Yeni Maddelerin (2-3-4) Sentezi

3.3.1. 4-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitril (1)

3-kloro-4-florofenol (0,91 g, 6,27 mmol) ve susuz K₂CO₃ (1,33 g, 9,52 mmol) azot atmosferi altında 10 ml kuru DMF (dimetilformamid) çözücüsü içerisinde çözüldü ve oda sıcaklığında yaklaşık 1 saat karıştırıldıktan sonra damla damla 4-nitroftalonitrilin (1,00 g, 5,7 mmol) DMF içindeki çözeltisine eklendi. Reaksiyon 40 °C'de 3 gün devam ettirildi. TLC (ince tabaka kromatografisi) yardımıyla reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı belirli zaman aralıklarında düzenli olarak kontrol edildi. Karışım oda sıcaklığına alındı, toplam 300 ml buzlu suya döküldü. Elde edilen çökelti filtrelendi ve ardından nötralize olana kadar suyla durulama işlemi yapıldı. Daha fazla saflaştırmak için elde edilen ürün CHCl₃-MeOH (10/2 v/v) kolon kromatografisi kullanılarak silika

jel üzerinden ayrıştırıldı ve ardından vakum altında kurutuldu. Son olarak 4-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitrili beyaz şeffaf kristal olarak elde etmek için aseton/ kloroform karışımı ile kristalizasyonu gerçekleştirildi (Şekil 3.1).

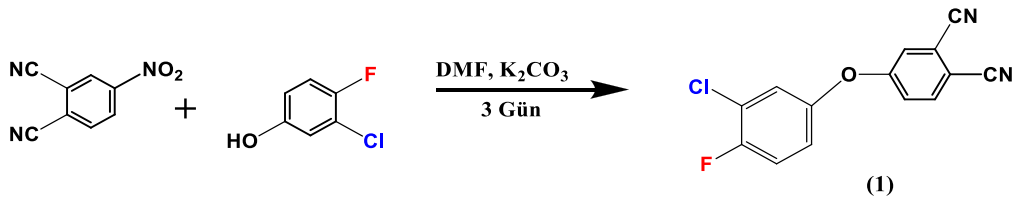
Verim **(1)**= %85 (1,32 g)

E.N.= 173 °C

MA (C₁₄H₆ClFN₂O) = 272,66 g/mol⁻¹

Tablo.3.1.(1)'e ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik (%)	61,67	2,22	10,27
DeneySEL (%)	61,67	2,23	10,28



Şekil 3.1. 4-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitril sentezi **(1)**.

3.3.2. 2(3), 9 (10), 16(17), 23(24)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) çinko (II) ftalosiyonin(2)

4-(3-kloro-4-florofenoksi) ftanitril (**1**) (200 mg, 0,73 mmol) N₂ atmosferi altında Susuz ZnCl₂ (0,030 g), fazlası, susuz N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) (1-2 ml) ve katalik miktarda (1,8-diazobisiklo [5,4,0] undec-7-ene (DBU) karışımı şilifli tüpte 140 °C’de 10 saat karıştırılarak reaksiyon başlatıldı.

10 saat sonunda karıştırılan mavi yeşil renkli ürün, oda sıcaklığına geldikten sonra, organik ve anorganik kirliliklerden arındırmak için ilk olarak metanol-su karışımı daha sonra sırasıyla etil asetat, metanol, aseton gibi çözücülerle yıkandı.

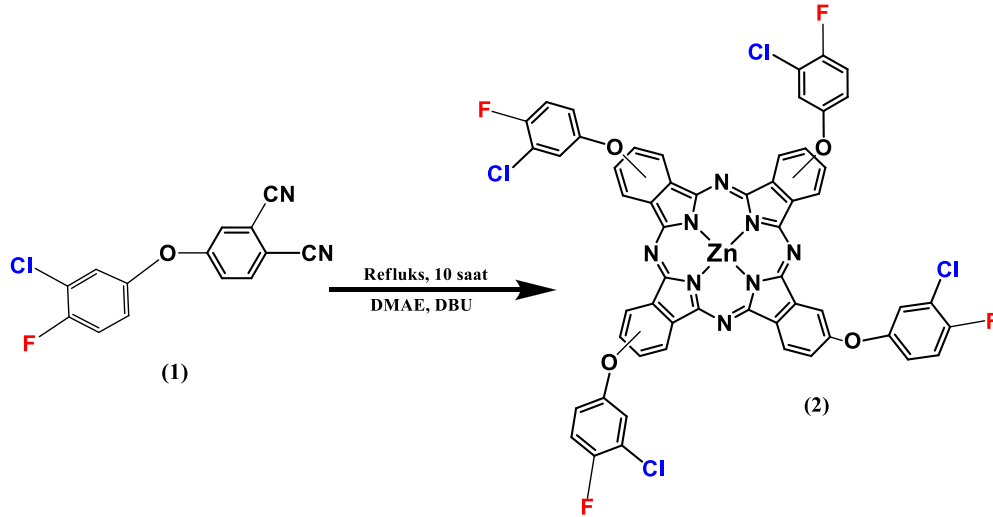
Son aşamada, silika jel tabanlı bir matris kullanılarak CHCl₃ : MeOH (10:1 v/v) karışımı kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı (Şekil 3.2).

Verim (**2**) = %28 (58 mg)

MA (C₅₆H₂₄C₁₄F₄N₈O₄Zn) = 1156,06 g/mol⁻¹

Tablo.3.2.(2)’e ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik (%)	58,18	2,09	9,69
DeneySEL (%)	58,17	2,09	9,68



Şekil 3.2. 2(3), 9 (10), 16(17), 23(24)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) çinko (II) ftalosiyanınin sentezi (2).

3.3.3. 2(3), 9 (10), 16(17), 23(24)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) bakır (II) ftalosiyonin (3)

4-(3-kloro-4-florofenoksi) ftanitril (**1**) (200 mg, 0,73 mmol) N₂ atmosferi altında susuz CuCl₂ (0,030 g), fazlası, susuz N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) (1-2 ml) ve katalik miktarda (1,8-diazobisiklo [5,4,0] undec-7-ene (DBU) karışımı şilifli tüpte 140 °C’de 10 saat karıştırılarak reaksiyon başlatıldı.

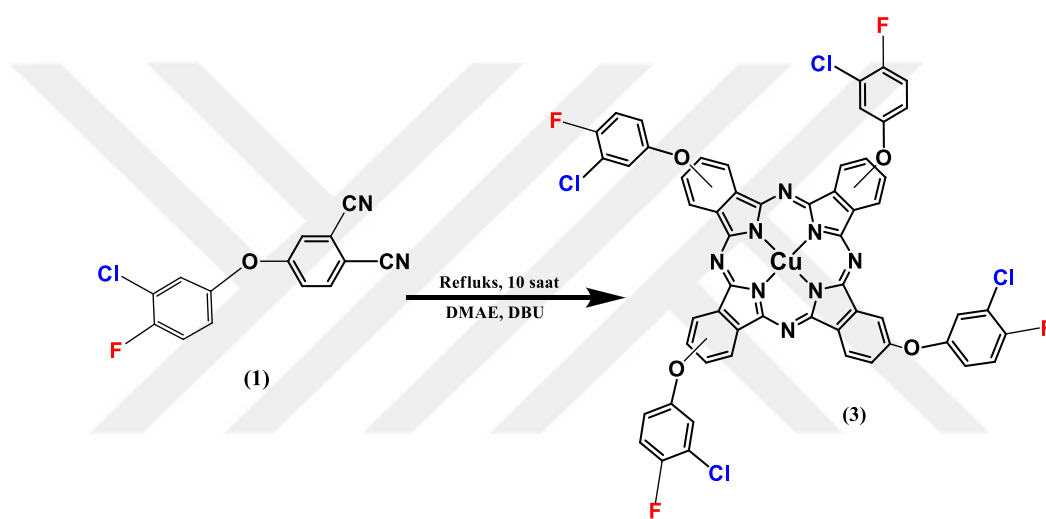
10 saat sonunda karıştırılan mavi yeşil renkli ürün, oda sıcaklığına geldikten sonra, organik ve anorganik kirliliklerden arındırmak için öncelikle metanol-su karışımı daha sonra sırasıyla etil asetat, metanol, aseton gibi çözücülerle yıkandı. Son aşamada, silika jel tabanlı bir matris kullanılarak CHCl₃ : MeOH (10:1 v/v) karışımı kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı (Şekil 3.3).

Verim (**3**)= %25 (52 mg)

MA (C₅₆H₂₄C₁₄F₄N₈O₄Cu) =1154,19 g/mol⁻¹

Tablo.3.3. (3)'e ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik (%)	58,27	2,10	9,71
Deneysel (%)	58,26	2,10	9,72



Şekil 3.3. 2(3), 9 (10), 16(17), 23(24)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) bakır (II) ftalosiyoninin sentezi (3).

3.3.4. 2(3), 9 (10), 16(17), 23(24)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) kobalt (II) ftalosiyonin (4)

4-(3-kloro-4-florofenoksi) ftanitril (**1**) (200 mg, 0,73 mmol) N₂ atmosferi altında susuz CoCl₂ (0,030 g) fazlası, susuz N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) (1-2 ml) ve katalik

miktarda (1,8-diazobisiklo [5,4,0] undec-7-ene (DBU) karışımı şilifli bir tüp içerisinde 140 °C’de 12 saat karıştırılarak reaksiyon başlatıldı.

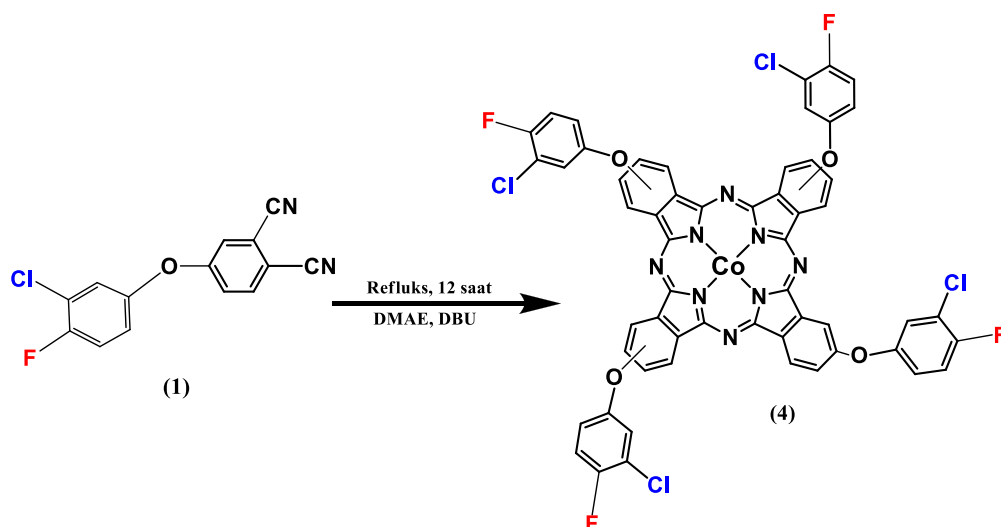
12 saat sonu eldesi mavi yeşil renkli madde, normal koşullara geldiğinde, organik ve anorganik kirliliklerden arındırmak için öncelikle metanol-su karışımı daha sonra sırasıyla etil asetat, metanol, aseton gibi çözücülerle yıkanır. Son aşamada, silika jel tabanlı bir matris kullanılarak CHCl₃ : MeOH (10:2 v/v) karışımı kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı (Şekil 3.4).

Verim **(4)**= %26 (54 mg)

MA (C₅₇H₂₇C₁₄CoF₃N₈O₄) =1145,62 g/mol⁻¹

Tablo.3.4. (4)’e ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz (%)	C	H	N
Teorik (%)	59.76	2.38	9.78
Deneyisel (%)	59.78	2.36	9.77



Şekil 3.4. 2(3), 9 (10), 16(17), 23(24)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) kobalt (II) ftalosiyininin sentezi (4).





4. SONUÇLAR

Bu çalışmada hedeflenen ftalosiyanin moleküllerinin sentezinden önce, ilk olarak başlanıç maddesi olan 4-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitril (**1**) molekülü sentezlendi. Bu amaçla 3-kloro-4-florofenol (0,91 g, 6,27 mmol) ve susuz K₂CO₃ (1,33 g, 9,52 mmol) azot atmosferi altında 10 ml kuru DMF (dimetilformamid) çözücüsü içerisinde çözüldü ve oda sıcaklığında yaklaşık 1 saat karıştırıldıktan sonra damla damla 4-nitroftalonitrilin (1,00 g, 5,7 mmol) DMF içindeki çözelti eklendi. Reaksiyon 40°C'de 3 günlük bir süre boyunca saflaştırma işlemlerinden sonra başlanıç maddesi (**1**) sentezlendi.

Başlanıç maddesi 4-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitril (**1**) (200 mg, 0,73 mmol) N₂ atmosfer altında susuz çinko (II) klorür / bakır (II) klorür / kobalt (II) klorür/, susuz N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) (1-2 ml) ve 1,8-diazobisiklo [5,4,0] umdec-7-ene (DBU) karışımı yaklaşık 10 saat reflüks sıcaklığında karıştırılarak (**2,3,4**) sentezlendi.

Bu çalışmada hedeflenen bileşiklerin karakterizasyonu elementel analiz, 'UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MALDI-TOF MS' başta olmak üzere çeşitli spektroskopik yöntemler yardımıyla belirlenmiştir.

UV-Vis spektroskopisinde, ftalosiyanin bileşikleri genellikle Q ve Soret bandı olarak bilinen iki güçlü absorpsiyon pikine sahiptir. Sentezlenen ftalosiyaninlerin (**2,3,4**) UV-Vis spektrumları THF'de araştırılmış ve elde edilen bulgulara dayanarak Q bandının absorpsiyonları ise 675 nm, 673 nm ve 669 nm'de tipik metalli ftalosiyaninlerde olduğu gibi tek bir bant olarak gözlemlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyaninlerin (**2,3,4**) Soret bandı absorpsiyonları sırasıyla 351 nm, 345 nm ve 330 nm'de gözlemlenmiştir (EK A.1- A.3).

FT-IR spektromlarında 4-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitrilindeki (**1**) elde edilen sonuçlar küçük kaymalar dışında ligand bileşiği (**1**) ile çok benzerdir. Başlanıç maddesi (**1**) ftalosiyanin molekülleri oluşturulduğunda, 4-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitrilindeki (**1**) -CN grubuna ait 2237 cm⁻¹'de belirlenen C≡N gerilme titreşiminin kaybolması, ftalosiyaninlerin (**2,3,4**) oluşumunu desteklemiştir (EK A.4- A.6).

Başlangıç maddesi **(1)**'in ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ($[\text{d}_6]$ -DMSO) spektrumlarında aromatik proton sinyalleri 8,10 ppm'de gözlemlenmiştir (EK A.7).

4-(3-kloro-4-florofenoksi) **(1)**'in karbon sinyalleri (ppm) 161,520; 150,864; 136,993; 129,262; 123,680; 123,336; 123,096; 122,042; 121,939; 119,186; 117,445; 116,548; 113,978; 109,356'da gözlenmiştir. (EK A.8).

MALDI-TOF MS (Ditranol, m/z) analizinde incelenen sonuçlar göre hedeflenen bütün yapılarla uyumlu olduğunu göstermiş ve bu yapıları teyit etmiştir. Başlangıç maddesi olan 4-(3-kloro-4-florofenoksi) **(1)**'in protonlanmış iyon piki, yüksek yoğunlukta 273,298 $[\text{M}+\text{H}]^+$ olarak gözlemlenmiştir (EK A.9).

Sentezlenen ftalosiyanınların **(2,3,4)** protonlanmış iyon seviyeleri sırasıyla 1156,301 $[\text{M}]^+$, 1154,235 $[\text{M}]^+$ ve 1150,196 $[\text{M}+\text{H}]^+$ değerlerinde elde edilmiştir (EK A.10-A.12) [80].

4.1. 4-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitril (1)

FT-IR (ince film) ν/cm^{-1} : 3090 (Ar-H), 3041, 2237 (CN), 1585, 1481, 1398, 1308 (C-F), 1246 (Asym, Ar-O-Ar), 1197, 1051 (Sym, Ar-O-Ar), 954, 823 (C-Cl), 781, 711, 524, 412.

^1H -NMR ($[\text{d}_6]$ -DMSO) $\delta(\text{ppm})$: 8,10 (1H, d, orto -CN / meta -OAr), 7,87 (1H, d, orto -CN / orto -OAr), 7,60-7,40 (3H, m, orto -F, orto -Cl / meta -CN), 7,28 (1H, m, meta -F).

^{13}C -NMR ($[\text{d}_6]$ -DMSO) $\delta(\text{ppm})$: 161,520; 150,864; 136,993; 129,262; 123,680; 123,336; 123,096; 122,042; 121,939; 119,186; 117,445; 116,548; 113,978; 109,356.

MALDI-TOF-MS, (dithranol): m/z: 273.298 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

(1) Maddesine ait FT-IR spektromu EK A.4'de verilmiştir.

(1) Maddesine ait DMSO- d_6 'da alınan ^1H -NMR spektrumunda spektrum değerleri EK A.7'de verilmiştir.

(1) Maddesine ait DMSO-d₆'da alınan ¹³C-NMR spektrumda spektrum değerleri EK A.8'de verilmiştir.

(1) Maddesine ait MALDI-TOF-MS spektrumu EK A.9'de verilmiştir.

4.2. 2(3), 9 (10), 16(17), 23(24)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) çinko (II) ftalosiyonin (2)

FT-IR (ince film) ν/cm^{-1} : 3083, 1606, 1491, 1460, 1391, 1252, 1210, 1190, 1079, 1037, 947, 815, 745, 440.

UV-Vis (THF) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 675 (Q), 607 (n- π^*), 351 (B).

MALDI-TOF MS, (Ditranol) m/z: 1156.301 [M]⁺.

(2) Maddesine ait FT-IR spektrumu EK A.4'de verilmiştir.

(2) Maddesine ait THF 'da alınan UV-Vis spektrum değerleri EK A.1'de verilmiştir.

(2) Maddesine ait MALDI-TOF-MS spektrumu EK A.10'de verilmiştir.

4.3. 2(3), 9 (10), 16(17), 23(24)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) bakır (II) ftalosiyonin (3)

FT-IR (ince film) ν/cm^{-1} : 3080, 1606, 1495, 1462, 1405, 1335, 1252, 1225, 1197, 1121, 1093, 1058, 947, 822, 745, 558.

UV-Vis (THF) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 673 (Q), 609 (n- π^*), 345 (B).

MALDI-TOF MS, (Ditranol) m/z: 1154.235 [M]⁺.

(3) Maddesine ait FT-IR spektrumları EK A.5'de verilmiştir.

(3) Maddesine ait THF'da alınan UV-Vis spektrum değerleri EK A.2'de verilmiştir.

(3) Maddesine ait MALDI-TOF MS spektrumu EK A.11’de verilmiştir.

4.4. 2(3), 9 (10), 16(17), 23(24)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) kobalt (II) ftalosiyonin (4)

FT-IR (ince film) ν/cm^{-1} : 3082, 1603, 1492, 1463, 1410, 1330, 1250, 1223, 1196, 1120, 1098, 1056, 945, 823, 746, 560.

UV-Vis (THF) λ_{max} /nm: 669 (Q), 598 ($n-\pi^*$), 330(B).

MALDI-TOF MS, (Ditranol) m/z : 1150.196 $[\text{M}+\text{H}]^+$

(4) Maddesine ait FT-IR spektrumları EK A.6’da verilmiştir.

(4) Maddesine ait THF’da alınan UV-Vis spektrum değerleri EK A.9’da verilmiştir.

(4) Maddesine ait MALDI-TOF MS spektrumu EK A.12’da verilmiştir.

4.5. 4-(3-kloro-4-florofenoksi) Ftalonitril (1) için XRD Veri Toplama ve Arıtma İşlemi

Deneyde 0,169×0,105×0,10 mm boyutlarına sahip, rengi olmayan plaka şeklinde tek kristal örnekler kullanıldı. Bruker APEX II QUAZAR üç daire difraktometresi (Mo- $K\alpha$ radyasyonu, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) kullanılarak toplanmıştır [44]. Toplamda 11470 yansıma toplanmıştır. Bunlardan 1832’si bağımsız yansıma olup 1617 yansıma $2\sigma(F^2)$ ’den büyüktür [108]. Toplanan HKL verileri, SHELXS yazılımı aracılığıyla (doğrudan yöntemlerle) moleküler yapı çözümlenmiştir [81].

Daha sonra iyileştirme için sırasıyla SHELXT (içsel fazlama yöntemi) ve SHELXL (en küçük kareler yöntemi) yazılım paketleri (OLEX 2’de) kullanılmıştır.

Tüm atomlar, hidrojen olmayanlar da içerisinde olmak üzere, doğru bir şekilde yerleştirilmiştir ve $I > 2\sigma(I)$ olan tüm yansımalar anizotropik olarak rafine edilmiştir. Hidrojen atomları daha sonra elektron yoğunluğu haritasındaki farklılıklara göre konumlandırılmıştır. En iyi uyumu elde etmek için yapı birkaç kez rafine edilmiş ve

sonunda uyum kalitesi $S = 1.028$ olarak belirlenmiştir. Elde edilen kristalografik bilgiler (CIF) dosyası, PLATON ve Crystalexplorer (V17.5) programlarında kullanılarak sırasıyla kristal stabilizasyon dinamikleri ve Hirschfeld yüzeyleri analiz edilmiştir. Ayrıca, CIF (CCDC No: 2189193) dosyasının doğrulanması için web tabanlı IUCr servisinden yararlanılmıştır [82].

Veri toplama Bruker Instrument Service tarafından gerçekleştirildi; veri entegrasyonu ve azaltma SAINT V8.34A kullanılarak yapıldı. Absorpsiyon düzeltmesi, SADABS'da uygulanan çoklu tarama yöntemi ile gerçekleştirildi. Yapı çözümü için SHELXS kullanıldı ve yapı iyileştirmesi SHELXL ile yapıldı. Materyalin yayına hazırlanması ve moleküler grafiklerin elde edilmesi için Olex2 yazılımı kullanıldı. CIF doğrulanması web tabanlı IUCr hizmeti ile yapıldı. Kristal dinamiği analizi PLATON, Hirshfeld yüzey analizi ise Crystalexplorer (V17.5) ile gerçekleştirildi.

Birim hücrenin tanımı XRD deneyi için, araştırılan tek kristalde monoklinik birim hücrenin (P21/n) olduğunu göstermektedir. Belirlenen birim hücre boyutları ise şu şekildedir; $a = 11,790 \text{ Å}$, $b = 8,663 \text{ Å}$, $c = 12,745 \text{ Å}$ ve $\beta = 109,339^\circ$. Asimetrik birimde ayrıca moleküller arası etkileşimlerde gözlemlenmiştir. Katı kristal yapı boyunca karmaşık bir şekilde $\pi\cdots\pi$ (Cg $\cdots$ Cg), Y-X $\cdots$ Cg ve (D-H $\cdots$ A) etkileşimleri vardır (Tablo 4.1- 4.3). Bu etkileşimlere ek olarak güçlü Cl $\cdots$ O ($3,016 \text{ Å}$) etkileşimi kristal yapı boyunca bir bağ oluşturmaktadır.

Asimetrik birimde molekül içi de etkileşim gözlemlenmiştir. C1-O1-C9 bağ açısı sırasıyla C1-O1 = $1,367 \text{ Å}$ ve C9-O1 = $1,392 \text{ Å}$ olarak belirlenirken, bağ açısı $12,45^\circ$ olarak ölçülmüştür (EK A.13-A.15).

Tablo.4.1. Moleküller arası $\pi\cdots\pi$ (Cg..Cg) etkileşimleri.

	Cg(I) $\cdots$ Cg(J)	Simetri	Cg $\cdots$ Cg ^b	Cg(I)-perp ^c	Cg(J)-perp ^d	α ^e
1	Cg(1) $\cdots$ Cg(1)	1-x, 1-y, 1-z	4,863	3,6798	3,6797	0,0
2	Cg(1) $\cdots$ Cg(2)	0.5-x, -0.5+y, 1.5-z	5,826	3,6840	3,4241	4,59
3	Cg(1) $\cdots$ Cg(2)	0.5-x, 0.5+y, 1.5-z	3,750	3,5669	3,4836	4,59
4	Cg(2) $\cdots$ Cg(1)	0.5-x, -0.5+y, 1.5-z	3,750	3,4836	3,5669	4,59
5	Cg(2) $\cdots$ Cg(1)	0.5-x, 0.5+y, 1.5-z	5,826	3,4242	3,6839	4,59

6	Cg(2)··Cg(2)	0.5-x, -0.5+y, 1.5-z	5,534	3,5162	3,7346	66,3 5
7	Cg(2)··Cg(2)	0.5-x, 0.5+y, 1.5-z	5,534	3,7347	3,5162	66,3 5
8	Cg(2)··Cg(2)	-x, 1-y, 1-z	5,143	3,5669	3,5669	0,0

^a Cg··Cg < 6.0 Å. ^b Halkaların merkezleri arasındaki mesafe. ^c J halkası düzleminde Cg(I) nın dik mesafesi (Å).
^d I halkası düzleminde Cg(J) nın dik mesafesi (Å). ^e I ve J düzlemleri arasındaki dihedral açı (°).

Tablo.4.2. Moleküller arası Y—X··Cg etkileşimleri.

Y—X··Cg(I)	Simetri	X··Cg(I) ^b	X-perp ^c	Y—X··Cg ^d	Y··Cg ^e
C13—Cl1··Cg(2)	-x, 1-y, 1-z	3.678	3.627	97.70	4.266
C12—F1··Cg(1)	0.5-x, -0.5+y, 1.5-z	3.908	3.611	66.41	3.588

^a X··Cg < 4.0 Å. ^b X atomu ile Cg arasındaki mesafe (Å). ^c X'in halka düzlemine dik mesafesi (Å).

^d Arasındaki açı Y—X··Cg(I) (°). ^e Y ve Cg(I) arasındaki mesafe (Å).

Tablo.4.3. Hidrojen bağı geometrisi.

D—H··A	D—H (Å)	H··A (Å)	D··A (Å)	D—H··A (°)
C2—H2··Cl1 ⁱ	0.93	2.94	3.857	165.9
C14—H14··N2 ⁱⁱ	0.92	2.58	3.473	164.2
C11—H11··N1 ⁱⁱⁱ	0.98	2.47	3.454	175

Simetri kodları: (i) -x, -y+1, -z+1; (ii) -x+1, -y+1, -z+1; (iii) x-1/2, -y+3/2, z+1/2.

Ayrıca kaydırma görünümü 3D kristal yapının yapı boyunca uzatılmış iki sarmal oluşum içerdiğini göstermektedir. Ek olarak, moleküller arasında bulunan diğer tüm atomik temaslara kıyasla 2D parmak izi analizinden H2---N2(%28,3) zincirinin temaları Hirshfeld yüzeyine ana katkıda bulunanlardır (EK A.16 ve EK A.17).

Bu çalışmada, sentezlenen yeni tip fenoksi türevi 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis (3-kloro-4-florofenoksi) inko (II), bakır (II) ve kobalt (II) ftalosiyanin moleküllerinin **(2,3,4)** sentezini ve karakterizasyonunu tanımlamaktadır. Sentezlenen maddelerin **(2,3,4)** fotofiziksel ve fotokimyasal zellikleri Yaşa Atmaca G. ve Erdoęmuř A. tarafından incelenmiştir [83].





KAYNAKLAR

- [1] Orti E., Bredas J. L., Clarisse C., (1989),” Electronic structure of phthalocyanines: Theoretical investigation of the optical properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals.”. *J. Chem. Phys.*, 92, 1228.
- [2] Leznoff C. C., Lever A. B. P., (1996), “Phthalocyanines, Properties and Applications”, Vol. 1: 79.
- [3] Thomas, A. L. (1990). Phthalocyanine research and applications. CRC Press.
- [4] Dogo, S., Germain, J. P., Maleysson, C. and Pauly, A. (1992). Interaction of NO₂ with copper phthalocyanine thin films II: Application to gas sensing. *Thin Solid Films*, 219:1, 251-256.
- [5] Engel, M. K., Bassoul, P., Bosio, L., Lehmanns, H., Hanacks, M. and Simon, J. (1993). Mesomorphic molecular materials. Influence of chain length on the structural properties of octa-alkyl substituted phthalocyanines. *Liquid Crystals*, 15:5, 709-722.
- [6] Geyer, M., Plenzig, F., Rauschnabel, J., Hanack, M., Del Rey, B., Sastre, A. and Torres, T., (1996). Subphthalocyanines: Preparation, Reactivity And Physical Properties. *Synthesis*, 9, 1139-1152.
- [7] Andre, J.J., Holczer, K., Petit, P., Riou, M.T., Clarisse, C., Even, R., Fourmigue, M., and Simon, J., (1985). *J. Chem. Phys. Let.*, 115,463.
- [8] Meller, A., Ossko, A., (1972). Phthalocyaninatige Bor Komplexe. *Monatsh. Chem.*, 103, 150-155.
- [9] Okura, I., (2000). Photosensitization Of Porphyrins and Phthalocyanines. Gordon and Breach Science Publishers, 45-48, Tokyo.
- [10] Chan, W., Zuk, M., Benhur, E., (1998). Phthalocyanines In Photodynamic Therapy, 2nd and 3rd Generation Photosemsitizers, (Moser J.G., Ed.), *Harward Academic Publishers*.
- [11] Ağırtaş, M.S., Solğun, D.G., Özdemir, S., İzgi, M.S. (2018). Synthesis Of Tetra 3,4-Dimethoxyphenethoxy Peripheral Substituted Metallophthalocyanines and Investigation Of Some Properties. *Chemistryselect*, 3, 3523-3528.
- [12] Akın, M., Alıcı. E.H., Bilgiçli, A.T., Yaraşır, M.N., Arabacı, G. (2018). Synthesis, Characterization, Antioxidant and Antibacterial Properties of Non-Peripherally Tetra-Substituted Phthalocyanines. *Journal of Coordination Chemistry*, 1-13, 3077-3089.
- [13] Arslan, S., Yılmaz, İ., (2009). Yeni Suda Çözünür Kobalt (II) Ftalosiyaninin Spektroelektrokimyasal ve Elektrokatalitik Davranışlarının İncelenmesi. *İTÜ Dergisi*, 7, 99-110.
- [14] Moser, F.H., (1983). The Phthalocyanines, Properties. CRC. *Boca Raton*, Florida, pp. 1-20.

- [15] Linstead, R.P., (1934). Phthalocyanines. *J.Chem.Soc.*, pp. 1016-1031.
- [16] Sevim, A.M., (2004). *Yeni çözümler ftalossiyaninlerin sentezi ve agregasyon özelliklerinin incelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi], İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17] Smith, P.A.S. (1966). The Chemistry Of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, *W.A.Benjamin*, Vol. II, Second Ed, New York.
- [18] Dandridge, A.G., Dresvher, H.A.E., Thomas, J. British Patent. (1929). No:322 Dated 16.09.1929.
- [19] Ziola, R.F., Guenther, Troup, J.M. (1981). Planar, pleated and saddle-shaped structures of the phthalovyonines dianion in two novel multidentate oxygen-donor complexes of dipotassium phthalocyanine. *J.Am.Chem.Soc.*, 103(15):4629-4630
- [20] Solto, E., Ueda, N. (1980). *J. Phys. Chem.*, 84, 3223.
- [21] Tau, P., Nyokong, T. (2006). Synthesis, Electrochemical and Photophysical Properties of Phthalocyaninato Oxotitanium(IV) Complexes Tetrasubstituted at the Alpha and Beta Positions with Arylthio Groups. *Dalton Trans.*, 37 4482–4490.
- [22] Kobayashi, N., Lever, A. B. P. (1987). Cation or solvent induced super molecular phthalocyanine formation: crown ethers substituted phthalocyanines. *J.Am. Chem. Soc.*, 109:7433-7441.
- [23] Sheng, N., Pei-Hua, Zhu., Chang-Oin, Ma., Jian-zhuang, Jiang. (2009). “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, 91-96.
- [24] Turek, P., Petit, P., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Gillaud and G., Maitrot, M. (1987). “A new series of molecular semiconductors - phthalocyanine radicals .2.” *J.Am. Chem. Soc.*, 109,5119-5122.
- [25] Terekhov, D. S., Nolan, K. J. M., Mcarthur, C. R., Leznoff, C. C. (1996). Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octa alkyl phthalocyanines and the effect of concentration and temperature on their ¹H-NMR spectra. *J.Org. Chem.*, 61:3034-3040.
- [26] Leznoff C.C. ve Lever A.B.P. (1993). Phthalocyanines:Properties and Applications, Vol.2, *New York*.
- [27] Leznoff C.C. ve Lever A.B.P. (1993). Phthalocyanines:Properties and Applications, Vol.3, *New York*.
- [28] Leznoff C.C. ve Lever A.B.P. (1996). Phthalocyanines:Properties and Applications, Vol.4, *New York*.
- [29] Nalwa H.S. ve Shirk J.S. (1996). Phthalocyanines:Properties and Applications; Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P., Eds.; VCH: *New York*, Vol. 4, 79.
- [30] Van Der Pol J.F., Neeleman E., Zwikker J.W., Nolte R.J.M., Drenth W., Aerts J., Visser R. ve Picken S.J. (1989). *Liq. Cryst.*, 6: 577.
- [31] Simon J. ve Sirlin C. (1989). *Pure Appl. Chem.*, 61: 1625.

- [32] a)Engel M.K., Bassoul P., Bosio L., Lehmann H., Hanack M. ve Simon J. (1993). *Liq. Cryst.* 15: 709 b) Gürek A.G., . Ahsen V, Heinemann F., Zugenmaier P. (2000). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 338, 75-97c) Gürek A.G., Durmuş M., Ahsen V. (2004). *New J. Chem.*, 28, 693-699.
- [33] Simon J. ve Andre J. (1985). *Molecular Semiconductors*; Lehn, J.M.; Rees, C.W., Eds.; Chapter 3, Springer: Berlin,; 73.
- [34] Snow, A. W., Barger, W. R. (1989). Phthalocyanine Films in Chemical Sensor” Phthalocyanines, Properties and Applications, ed. Leznoff, C. C. and Lewer. A.B.P., VCH, Weinheim, ch. 5, 1:341–390.
- [35] Linstead, R. P., Weiss, F.T. (1950). Phtalociyanines and Related Compounds, XX. Further Investigations on Tetrabenzoporphine and Allied Substance. *J.Chem.Soc.*, 2975-2981.
- [36] Sharp, .H.J., Lardon, M. (1968). *J. Phys. Chem.*, 72, 3230.
- [37] Kobayashi, T., Isoda, S. (1993). Lattice Images and Molecular Images of Organic Materials. *J. Mat. Chem*, 3, 1-14.
- [38] Demir, S. (2020). *Yeni tetra sübstitüe ftalosiyeninler* [Yüksek Lisans Tezi]. Gebze Teknik Üniversitesi.
- [39] Göktuğ Ö. (2016). *Suda Çözünür Ftalosiyenin Bileşiklerinden Nanotel Yapıdaki Malzemelerin Eldesi ve Özelliklerinin İncelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi]. Gebze Teknik Üniversitesi.
- [40] S. Ambika, Y. Manojkumar, R. Senthilkumar, M. Sathiyaraj, S. Arunachalam, (2016), Nucleic Acid Binding and Invitro Cytotoxicity Studies of Polymer Grafted Intercalating Copper(II) Complex.”. *J Inorg Organomet Polym*, 26, 579–588.
- [41] Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M. and Hanack, M. (1997). Synthesis and chromatographic separation of tetrasubstituted and unsymmetrically substituted phthalocyanines. *Chem. Inform.*, 28:48.
- [42] Waesama-Ae, (2020). N. *Siklododesiloksi içeren ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu* [Yüksek Lisans Tezi]. On Dokuz Mayıs Üniversitesi.
- [43] Roberts, G.G. (1990). *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York.
- [44] Ziminov, A.V., Ramsh, S.M., Terukov, E.I., Trapeznikova, I.N., Shamanin, V.V. ve Yurre, T.A. (2006). Correlation Dependences İn İnfrared Spectra Of Metal Phthalocyanines. *Electronic and Optical Properties Of Semiconductors*, 1131-1136.
- [45] Ziminov, A.V., Ramsh, S.M., Terukov, E.I., Trapeznikova, I.N., Shamanin, V.V. ve Yurre, T.A., (2006). Correlation Dependences in Infrared Spectra of Metal Phthalocyanines. *Electronic and Optical Properties of Semiconductors*, 40(10):1131-1136.
- [46] Maharramov, A., Kaya, R., Taslimi, P., Kurbanova, M., Sadigova, A., Farzaliyev, V., Sujayev, A., Gülçin, İ. (2019). Synthesis, crystal structure, and biological evaluation of optically active 2-amino-4-aryl-7,7-dimethyl-5-oxo-5,6,7,8-tetrahydro-4h-chromen-3-carbonitriles: antiepileptic, antidiabetic, and anticholinergics potentials. *Archiv der Pharmazie*, 352(2), 1800317.

- [47] Pui-Chi Lo, M. Salomé Rodríguez-Morgade, Ravindra K. Pandey, Dennis K. P. Ng, Tomás Torres, Fabienne Dumoulin. (2020). The unique features and promises of phthalocyanines as advanced photosensitisers for photodynamic therapy of cancer. *Chem. Soc. Rev.*, 49, 1041-1056.
- [48] Keleş, T., Barut, B., Biyiklioglu, Z., Özel, A. (2017). A comparative study on DNA/BSA binding, DNA photocleavage and antioxidant activities of water soluble peripherally and non-peripherally tetra-3-pyridin-3-ylpropoxy-substituted Mn(III), Cu(II) phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 139, 575-586.
- [49] Bayrak, R., Akçay, H.T., Beris, F.S., Şahin, E., Bayrak, H., Demirbas, Ü. (2014). Synthesis, aggregation and spectroscopic studies of novel water soluble metal free, zinc, copper and magnesium phthalocyanines and investigation of their anti-bacterial properties. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 272-280.
- [50] Genc Bilgicli, H., Kestane, A., Taslimi, P., Karabay, O., Bytyqi-Damoni, A., Zengin, M., Gulçin, İ. (2019). Novel eugenol bearing oxypropanolamines: Synthesis, characterization, antibacterial, antidiabetic, and anticholinergic potentials. *Bioorganic Chemistry*, 88, 102931.
- [51] Koçyiğit, U.M., Budak, Y., Gürdere, M.B., Dürü, N., Taslimi, P., Gulçin, İ., Ceylan, M. (2019). Synthesis and investigation of anticancer, antibacterial activities and carbonic anhydrase, acetylcholinesterase inhibition profiles of novel (3aR,4S,7R,7aS)-2-(4-(1-acetyl-5-(aryl/heteroaryl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-3-yl)phenyl)-3a,4,7,7a-tetrahydro-1H-4,7-methanoisoindole-1,3(2H)-diones. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 150(4), 721-731.
- [52] Maharramov, A., Kaya, R., Taslimi, P., Kurbanova, M., Sadigova, A., Farzaliyev, V., Sujayev, A., Gülçin, İ. (2019). Synthesis, crystal structure, and biological evaluation of optically active 2-amino-4-aryl-7,7-dimethyl-5-oxo-5,6,7,8-tetrahydro-4h-chromen-3-carbonitriles: antiepileptic, antidiabetic, and anticholinergics potentials. *Archiv der Pharmazie*, 352(2), 1800317.
- [53] Kırbaç, E., Erdoğan, A. (2020). New non-peripherally substituted zinc phthalocyanines; synthesis, and comparative photo physico chemical properties. *Journal of Molecular Structure*, 1202, 127392.
- [54] Pui-Chi Lo, M. Salomé Rodríguez-Morgade, Ravindra K. Pandey, Dennis K. P. Ng, Tomás Torres, Fabienne Dumoulin. (2020). The unique features and promises of phthalocyanines as advanced photosensitisers for photodynamic therapy of cancer. *Chem. Soc. Rev.*, 49, 1041-1056.
- [55] Keleş, T., Barut, B., Biyiklioglu, Z., Özel, A. (2017). A comparative study on DNA/BSA binding, DNA photocleavage and antioxidant activities of water soluble peripherally and non-peripherally tetra-3-pyridin-3-ylpropoxy-substituted Mn(III), Cu(II) phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 139, 575-586.
- [56] Bursal, E., Aras, A., Kılıç, Ö., Taslimi, P., Gören, A.C., Gülçin, İ. (2019). Phytochemical content, antioxidant activity and enzyme inhibition effect of *Salvia eriophora* Boiss. & Kotschy against acetylcholin esterase, α -amylase, butyrylcholinesterase and α -glycosidase enzymes. *Journal of Food Biochemistry*, 43(3), 12776.
- [57] Mercan, Y., (2017). *Siklohekzen halkası içeren metalli ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonları* [Yüksek Lisans Tezi]. Sakarya Üniversitesi.

- [58] Akihiko, N., Takeo, O., Tsuyoshi, A., Atsushi, S. (2014). Effects of Au nanoparticle addition to hole transfer layer in organic solar cells based on copper naphthalocyanine and fullerene. *Progress in Natural Science Materials International*, 24, 179-183.
- [59] Viswanath, L.C.K., Shirtcliff, L.D., Krishnan, S., Handa, N.V., Berlin, D.K. (2014). Synthesis, photophysical and electrochemical properties of bay-axial perylene diimide–subphthalocyanine dyads. *Tetrahedron Letters*, 55, 4199-4202.
- [60] Kantekin, H., Dilber, G., Bıyıklıoğlu, Z., (2008). A new polymeric phthalocyanine containing 16-membered tetrathia macrocyclic moieties by microwave irradiation: Synthesis and characterization. *J. of Organom. Chem.*, 693, 1038-1042.
- [61] Mckeown, N. B. (1999). Phthalocyanine-Containing Dendrimers. *Advanced Materials*, 11:1, 67-69.
- [62] Ruiz-González, R., Setaro, F., Gulías, Ò., Agut, M., Hahn, U., Torres, T. and Nonell, S. (2017). Cationic phthalocyanine dendrimers as potential antimicrobial photosensitisers. *Organic & biomolecular chemistry*, 15:42, 9008-9017.
- [63] Jiang, J. and Ng, D. K. (2008). A decade journey in the chemistry of sandwich-type tetrapyrrolo– rare earth complexes. *Accounts of chemical research*, 42:1, 79-88.
- [64] Dumoulin, F., Durmuş, M., Ahsen, V. and Nyokong, T. (2010). Synthetic pathways to water-soluble phthalocyanines and close analogs. *Coordination chemistry reviews*, 254:23, 2792-2847.
- [65] Çakır, V., Çakır, D., Piçkin, M., Durmuş, M. and Bıyıklıoğlu, Z. (2015). New peripherally and non-peripherally tetra-substituted water soluble zinc phthalocyanines: synthesis, photophysics and photochemistry. *Journal of Organometallic Chemistry*, 783, 120-129.
- [66] Çolak, S., Durmuş, M. and Yıldız, S. Z. (2016). Investigation of the photophysical and photochemical properties of peripherally tetra-substituted water-soluble zwitterionic and cationic zinc (II) phthalocyanines. *Dalton Transactions*, 45:25, 10402-10410.
- [67] Robertson, J. M. (1935). An x-ray study of the structure of the phthalocyanines, part I. the metal-free, nickel, copper and platinum complexes. *J. Chem. Soc.*, 615-621.
- [68] Tripathi, J., Tripathi, P.K., Singh, L., Soni, R.K., Palafox, M.A., Rastogi, V.K. (2010). Tautomeric and Electronic Properties of Biomolecule 2-Thiocyto sine. *International J. Current Chemistry*, 1(2), 119-132.
- [69] Panda, M.K., Elazhary, N., Alzaabi, M.A., Wahba, B.M., Jacob, J., Naumov, P. (2014). APEX2, Photomechanical and photochromic behavior of a molecule containing multiple photoactive groups. Version 9-0, *Bruker AXS Inc., Madison, WI*.
- [70] Pollum, M., Martínez-Fernandez, L., Crespo-Hernandez, C.E. (2014). Photochemistry of Nucleic Acid Bases and Their Thio- and Aza-Analogues in

- Solution. In *Top Curr. Chem.; Photoinduced Phenomena in Nucleic Acids*, 355, 245-327.
- [71] Favre, A., Saintomé, C., Fourrey, J.-L., Clivio, P., Laugâa, P. (1998). Thionucleobases as intrinsic photoaffinity probes of nucleic acid structure and nucleic acid-protein interactions. *J. Photochem. Photobiol. B*, 42, 109-124.
- [72] Pollum, M., Ashwood, B., Jockusch, S., Lam, M., Crespo-Hernández, C.E. (2016). Unintended consequences of expanding the genetic alphabet. *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 11457-11460.
- [73] Panda, M.K., Elazhary, N., Alzaabi, M.A., Wahba, B.M., Jacob, J., Naumov, P. (2014). APEX2, Photomechanical and photochromic behavior of a molecule containing multiple photoactive groups. Version 9-0, *Bruker AXS Inc., Madison, WI*.
- [74] Sheldrick, G.M. (2008). A short history of SHELX. *Acta Cryst.*, A64, 112-122.
- [75] Atmaca, G., Erdoğan, A., Uğur, A.L., Şener, M.K., Avcıata U. and Nyokong, T. (2012). Photophysical and photochemical properties of novel phthalocyanines bearing non-peripherally substituted mercaptoquinoline moiety. *J Porphy Phthalocyanines*, 16, 845-854.
- [76] Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K., Puschmann, H. (2009). OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.*, 42, 339-341.
- [77] Kırbaç, E., Erdoğan, A. (2020). New non-peripherally substituted zinc phthalocyanines; synthesis, and comparative photo physico chemical properties. *Journal of Molecular Structure*, 1202, 127392.
- [78] Kahl, S.B., Li, J. (1996). Synthesis and Characterization of a Boronated Metallophthalocyanine for Boron Neutron Capture Therapy. *Inorg. Chem.*, 35, 3878.
- [79] Bilgiçli, A.T., Günsel, A., Barut, B., Taslimi, P., Özel, A., Gulcin, I., Biyiklioglu, Z., Yarasir, M.N. (2020). Synthesis of water soluble tetra-substituted phthalocyanines: Investigation of DNA cleavage, cytotoxic effects and metabolic enzyme inhibition. *Journal of Molecular Structure* 1214, 128210.
- [80] Rastogi, B.V.K., Palafox, M.A., Lang, K., Singhal, S.K., Soni, R.K., Sharma, R. (2006). Vibrational spectra and thermodynamics of biomolecule: 5-chlorocytosine. *Ind. J Pure Appl Phys*, 44, 653-660.
- [81] Günsel, A., Bilgicli, A.T., Kırbaç, E., Güney, S., Kandaz, M. (2015). Water soluble quarternizable gallium and indium phthalocyanines bearing quinoline 5-sulfonic acid: synthesis, aggregation, photophysical and electrochemical studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 310, 155-164.
- [82] Tripathi, J., Tripathi, P.K., Singh, L., Soni, R.K., Palafox, M.A., Rastogi, V.K. (2010). Tautomeric and Electronic Properties of Biomolecule 2-Thiocytosine. *International J. Current Chemistry*, 1(2), 119-132.
- [83] Günsel, A., Mutlu E., Yaşa Atmaca, G., Günsel, H., Bilgiçli A.T., Erdoğan, A., Yarasir, M.N. (2023). Novel Graphene Oxide/Zinc Phthalocyanine

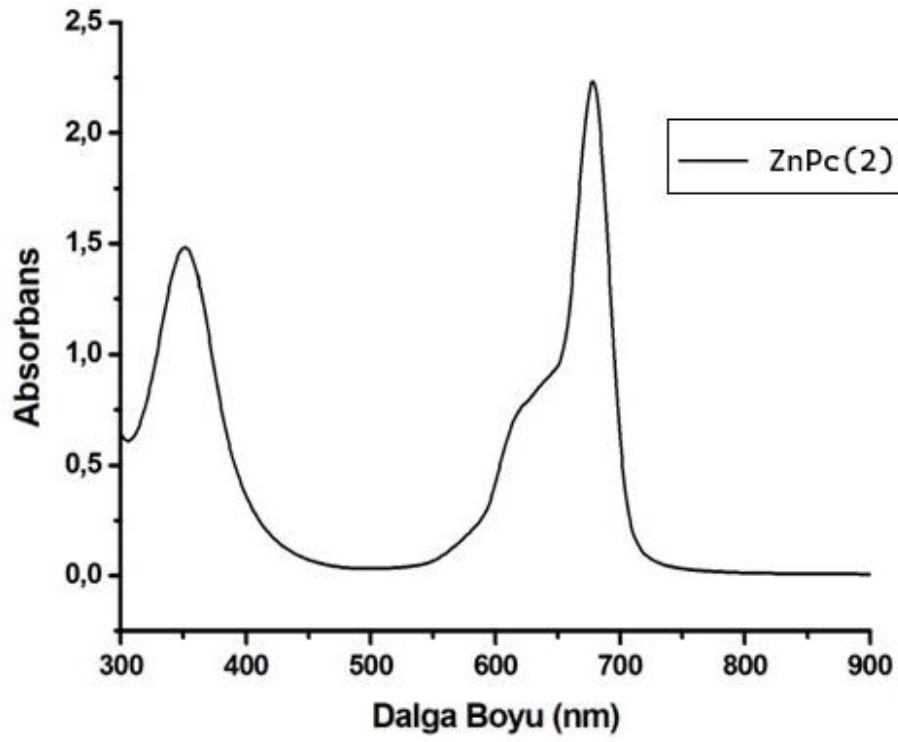
Composites Bearing 3-Chloro-4-Fluorophenoxy: Potential Usage for Sono/Photochemical Applications, *ChemistrySelect*, 8, e202204546.



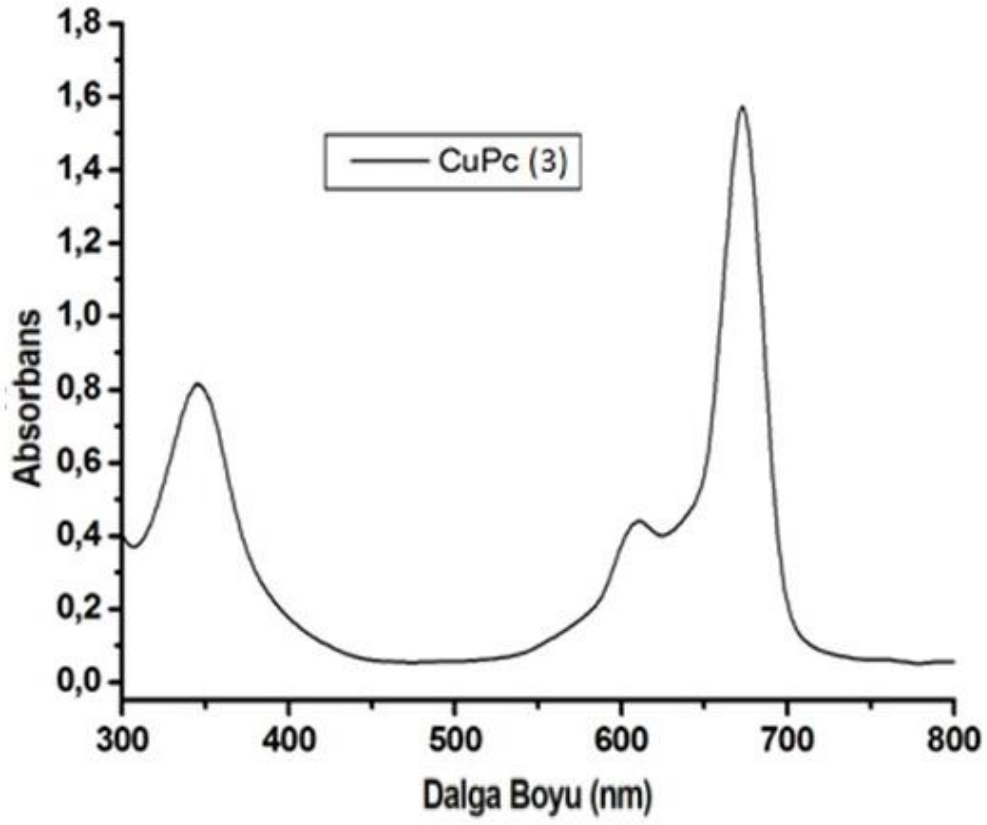


EKLER

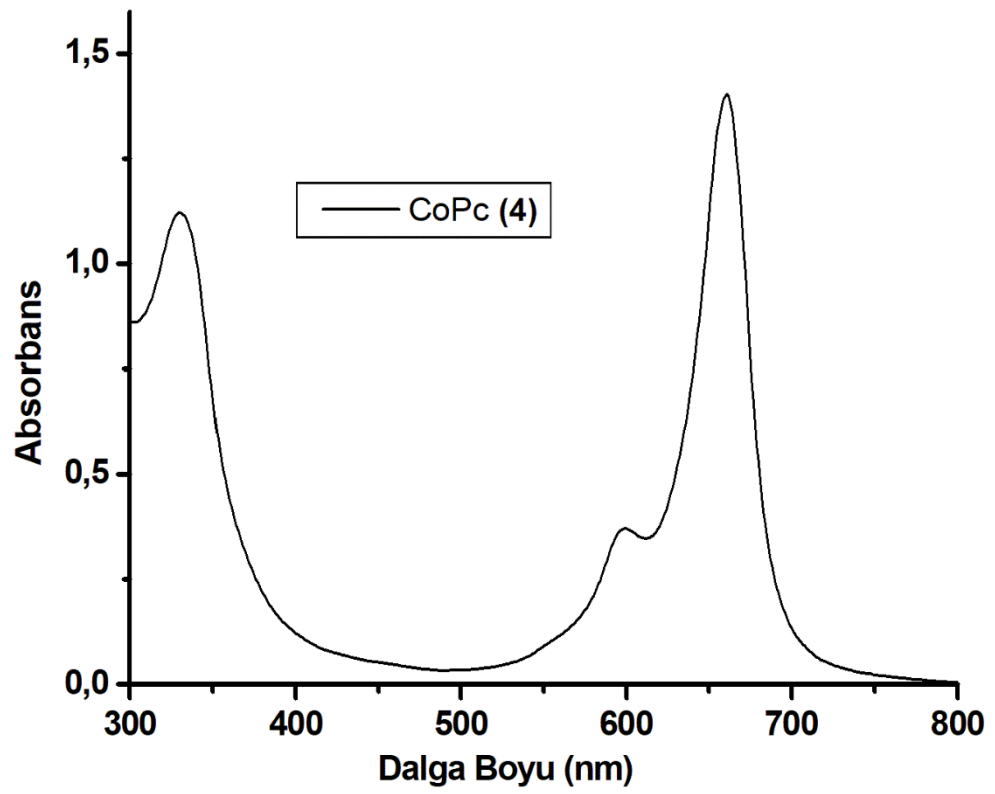
EK A.1. Ftalosiyanin (**2**)'nin (24×10^{-6} M) konsantrasyonda THF içindeki UV-Vis spektrumu



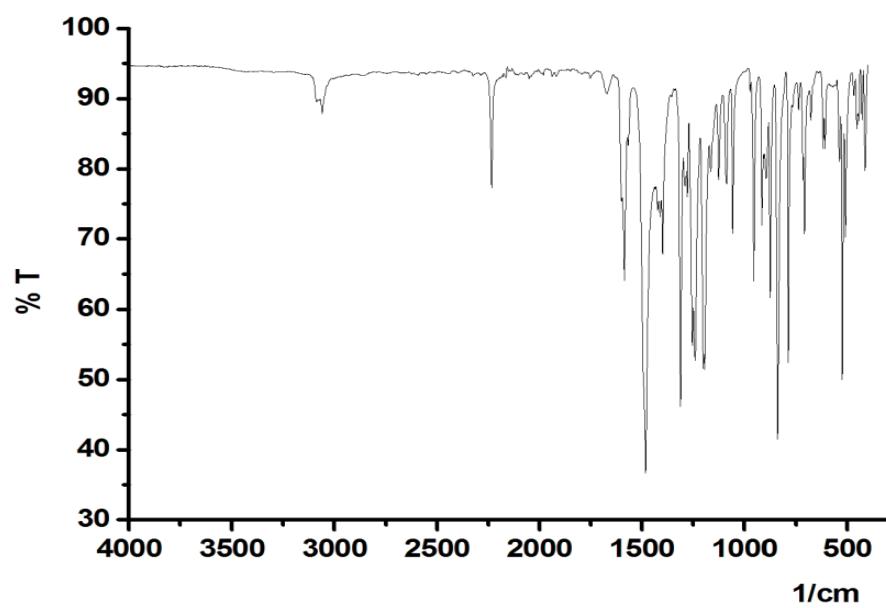
EK A.2. Ftalosiyanin (3)'ün ($\sim 8 \times 10^{-6}$ M) konsantrasyonda THF içindeki UV-Vis spektrumu



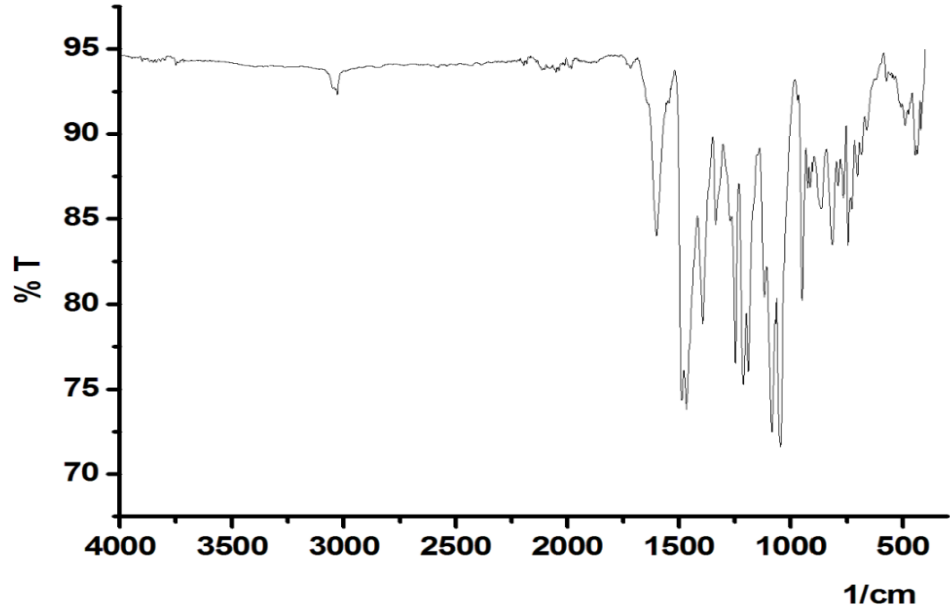
EK A.3. Ftalosiyenin (4)'ün ($\sim 8 \times 10^{-6}$ M) konsantrasyonda THF içindeki UV-Vis spektrumu



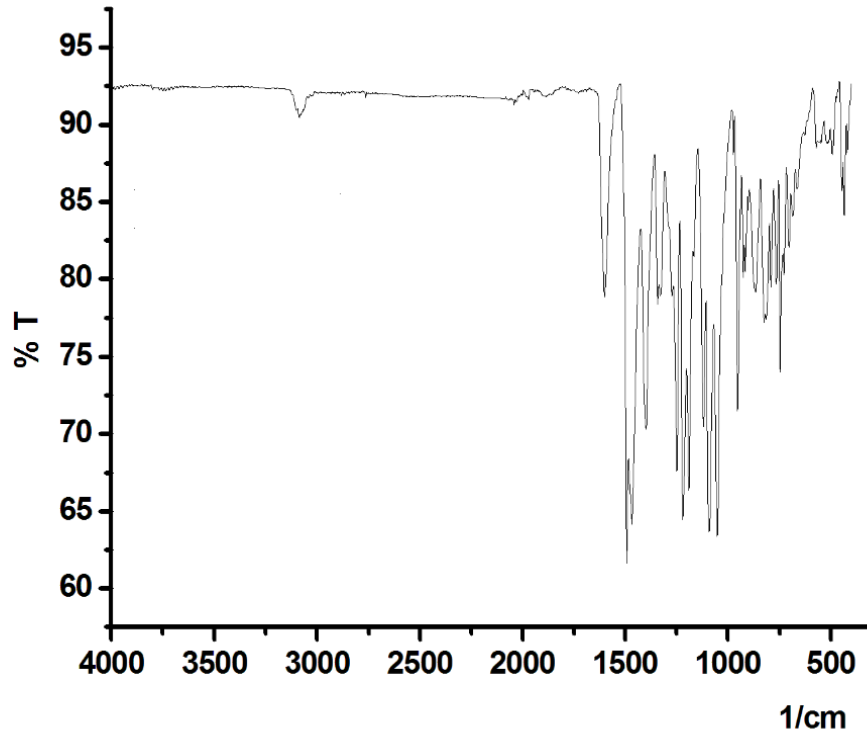
EK A.4. 4-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitril (**1**)'in FT-IR spektrumu.



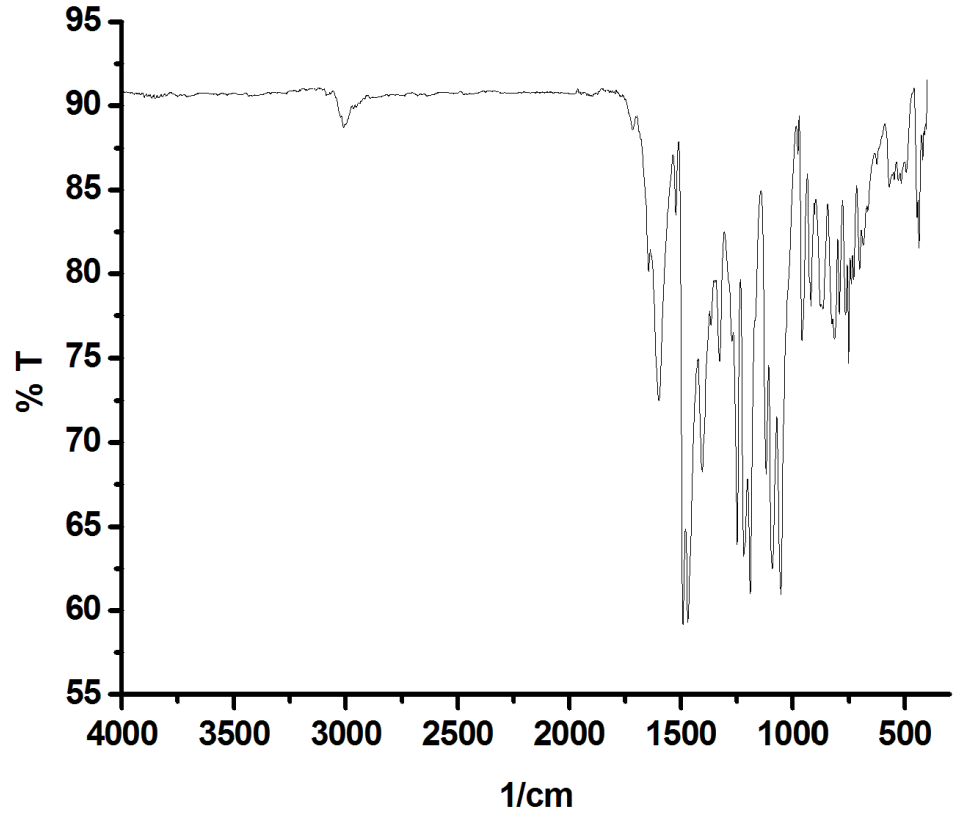
EK A.4. Ftalosiyenin (2)'nin FT-IR spektrumları.



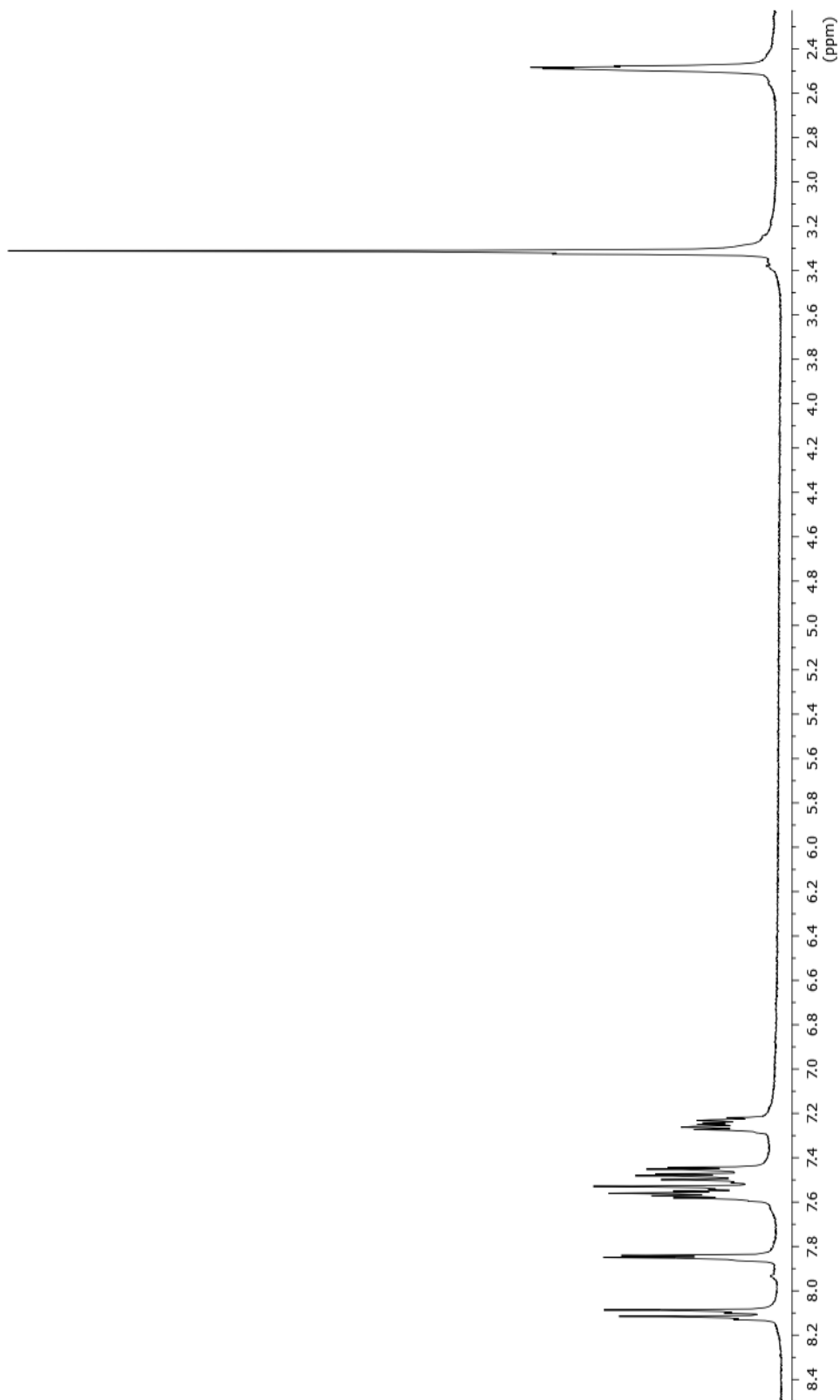
EK A.5. Ftalosiyenin (3)'ün FT-IR spektrumları.



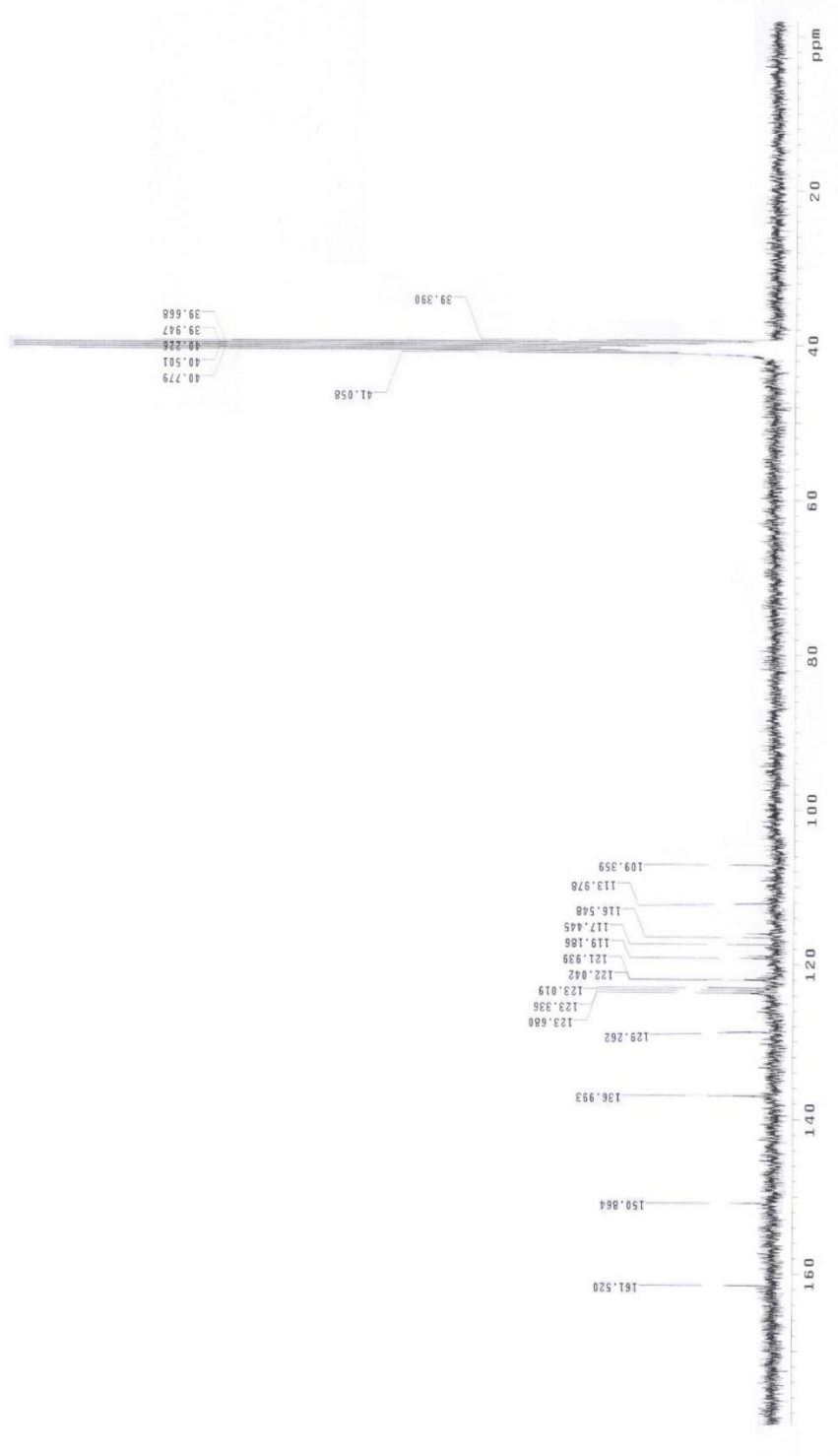
EK A.6. Ftalosiyenin (4)'ün FT-IR spektrumları.



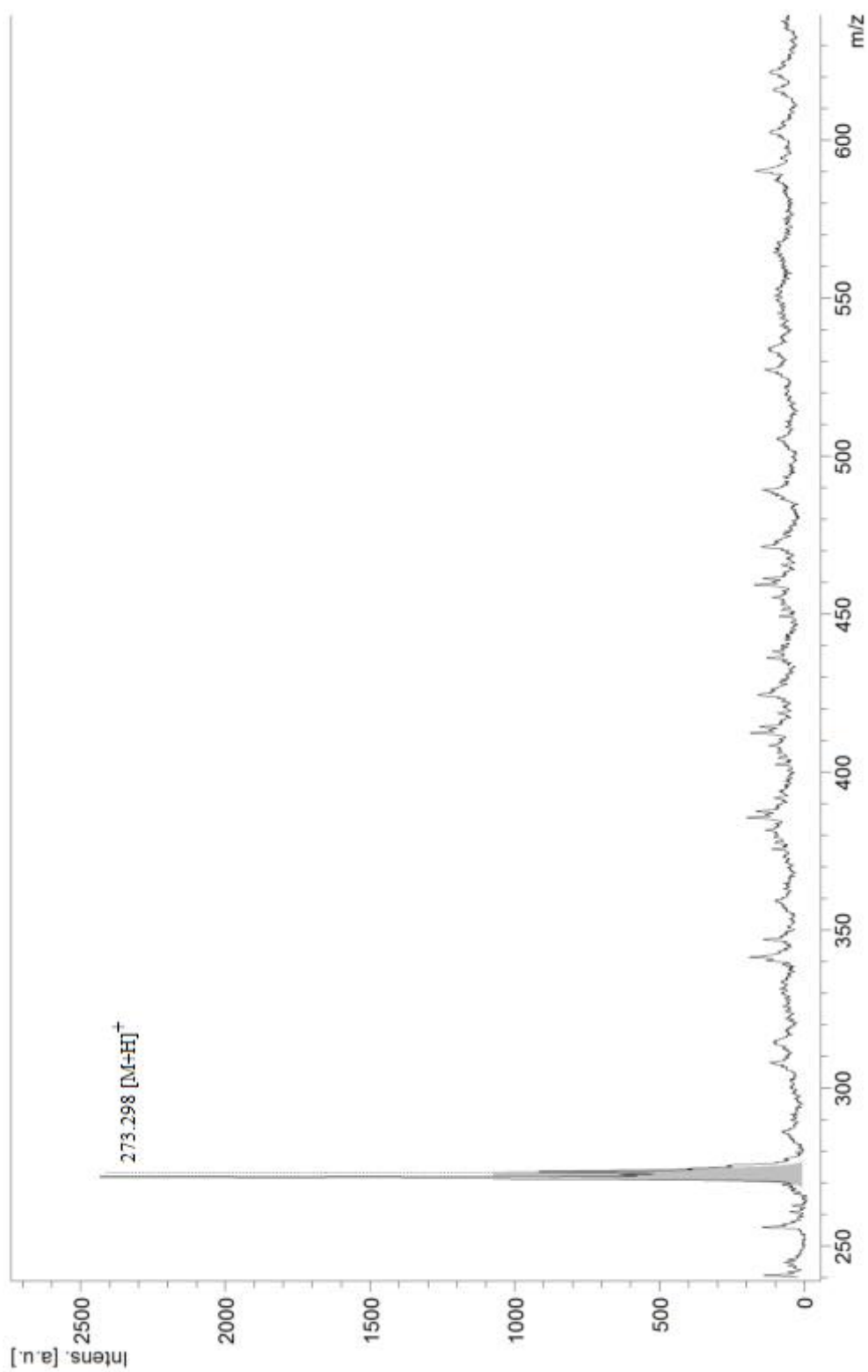
EK A.7. 4-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitril (**1**)'in d₆-DMSO çözücüsünde alınan ¹H-NMR spektrumu.



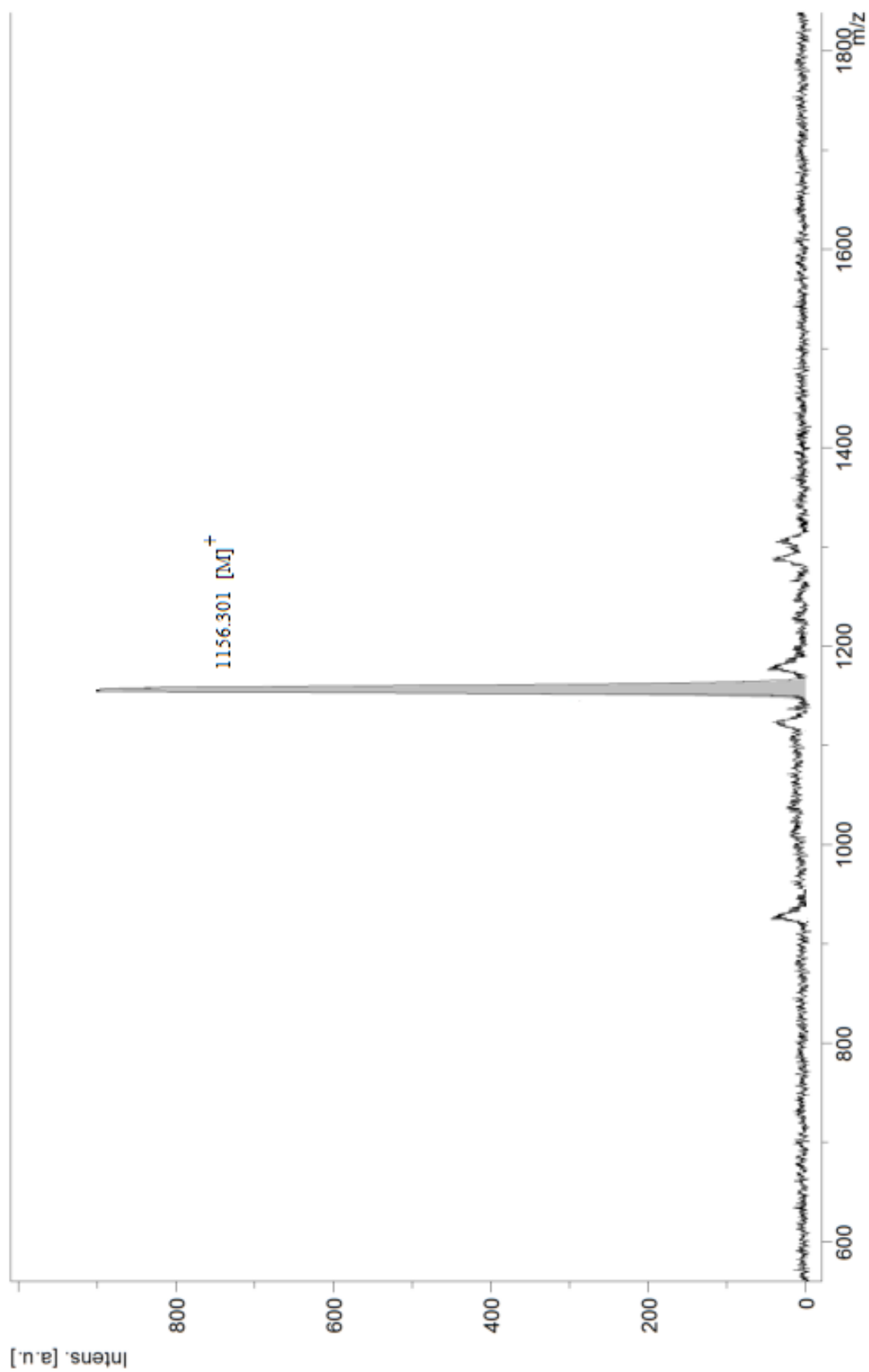
EK A.8. 4-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitril (**1**)'in d₆-DMSO çözücüsünde alınan ¹³C-NMR spektrumu.



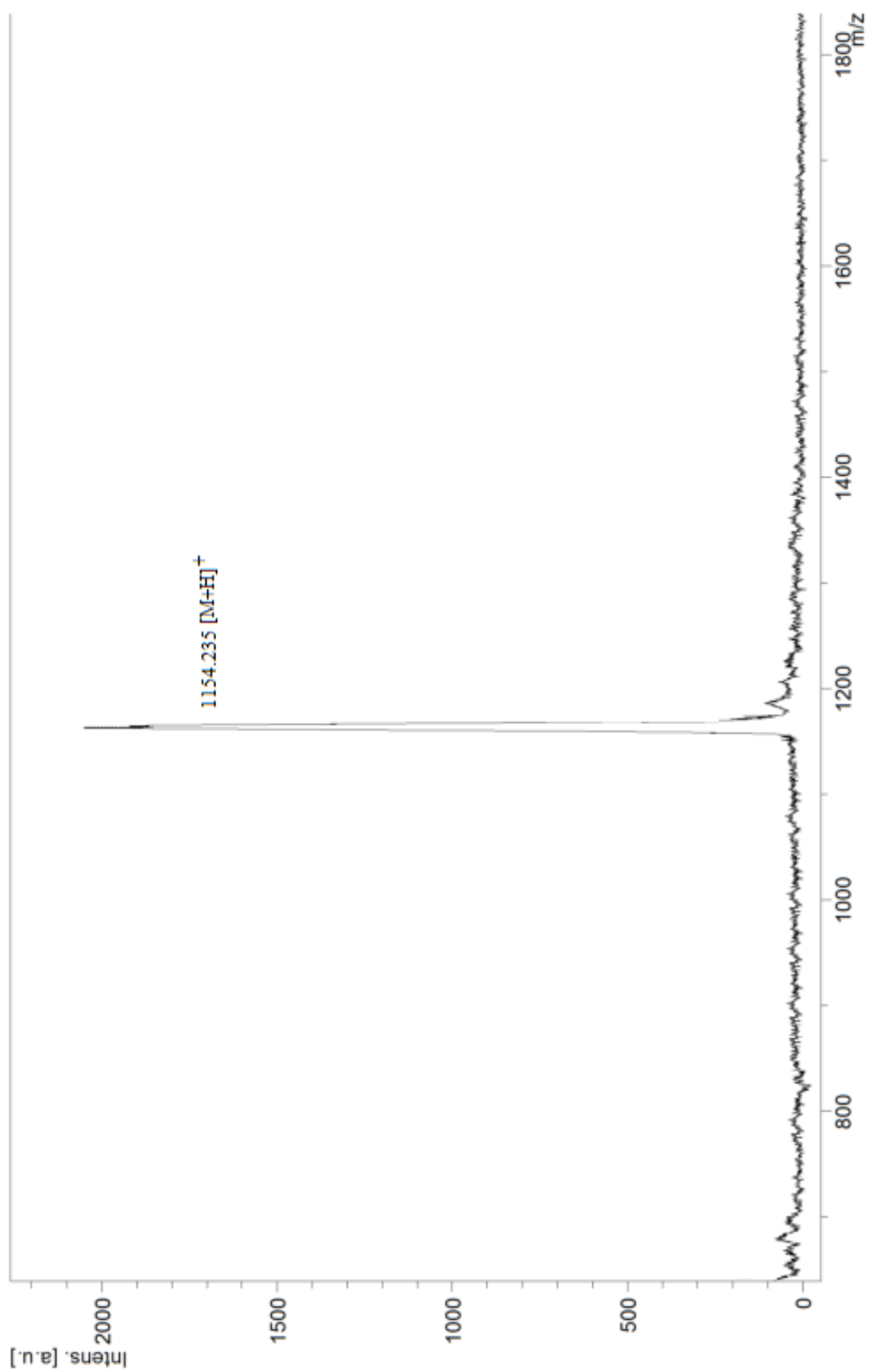
EK A.9. 4-(3-kloro-4-florofenoksi) ftalonitril (**1**)'in MALDI-MS spektrumu.



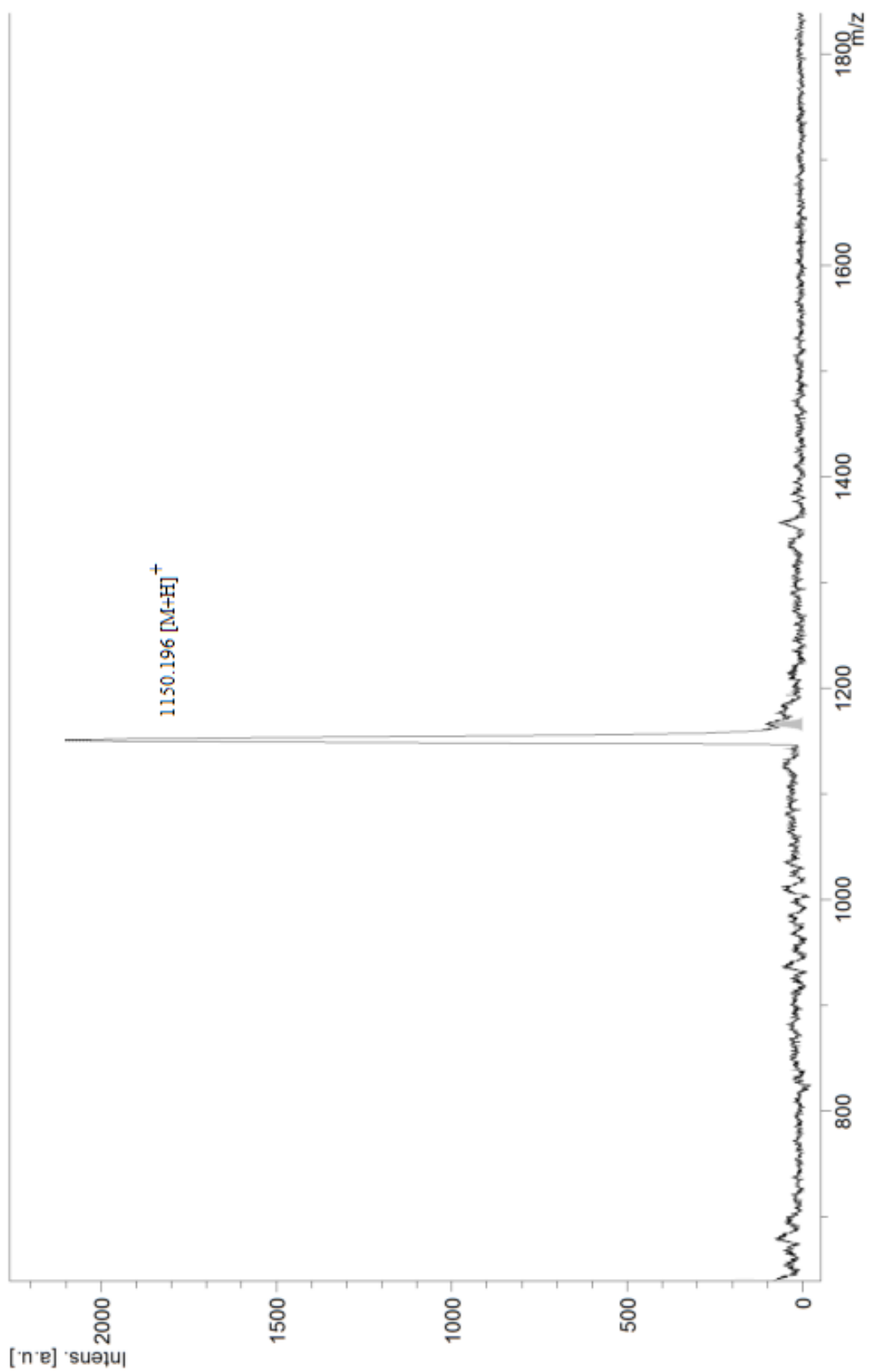
EK A.10. Ftalosiyanin (**2**)'nin MALDI-TOF MS spektrumu.



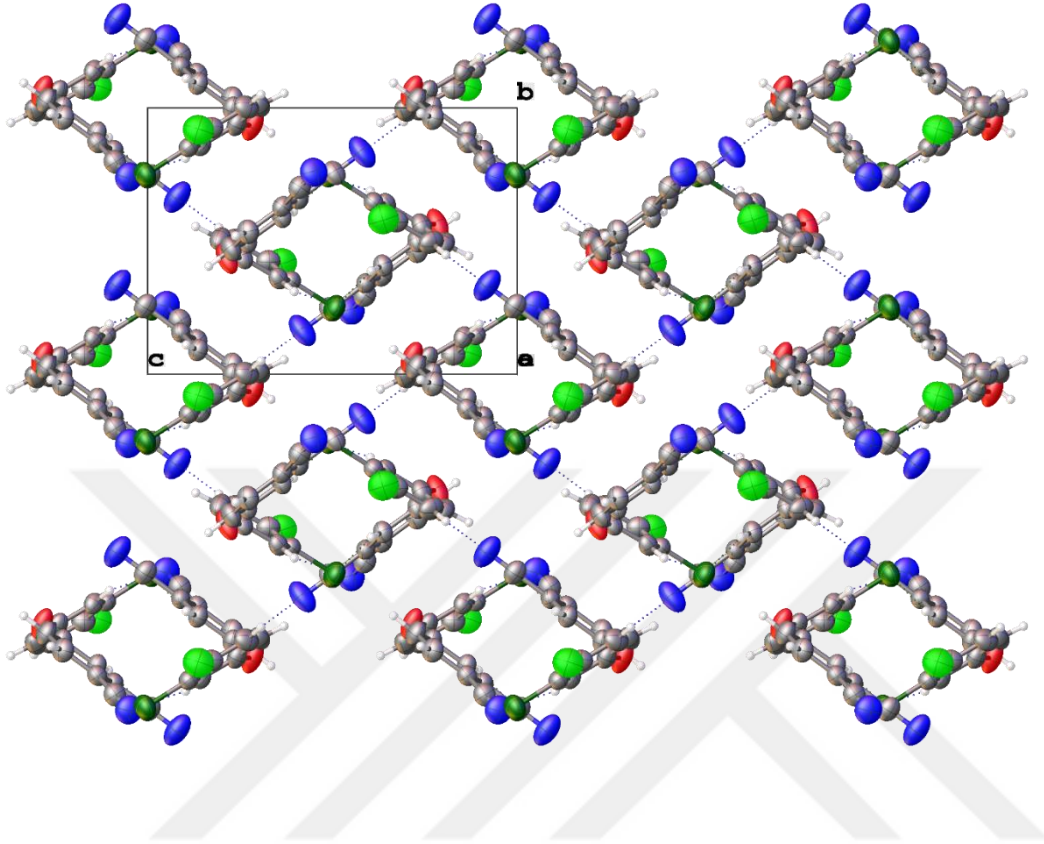
EK A.11. Ftalosiyenin (**3**)'nin MALDI-TOF MS spektrumu.



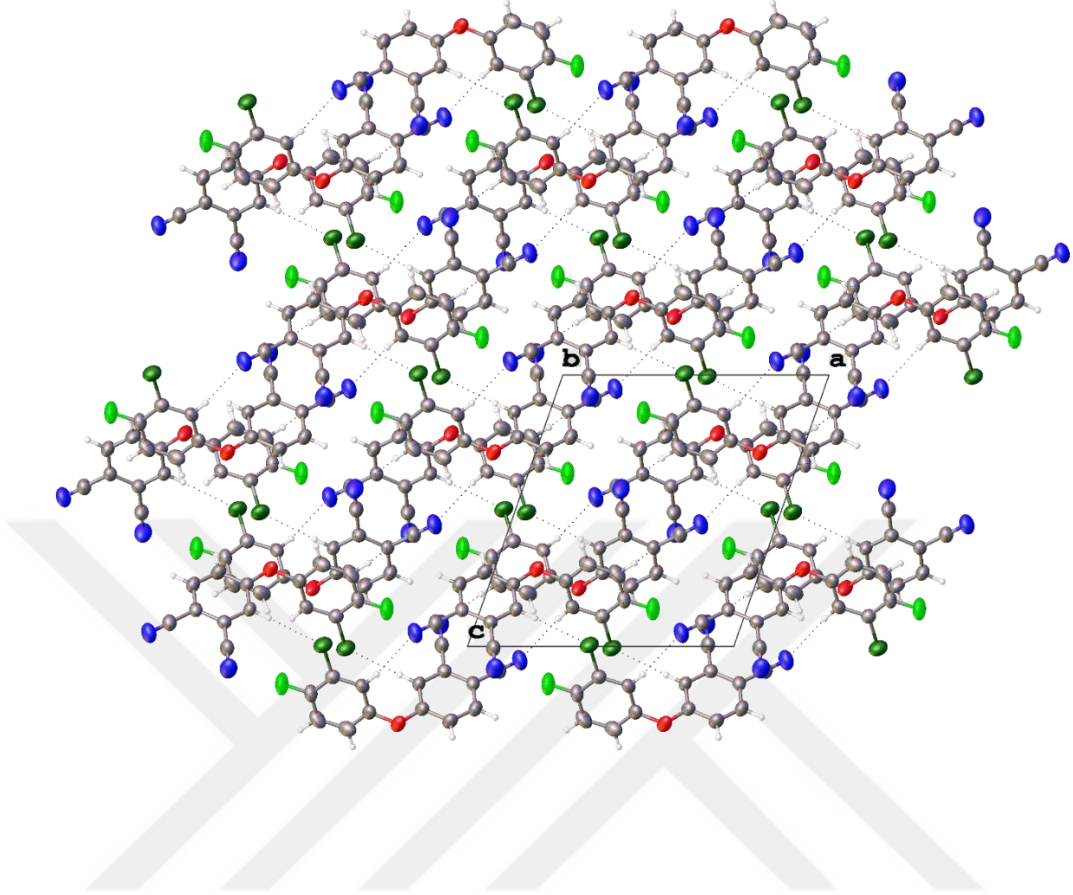
EK A.12. Ftalosiyenin (**4**)’nin MALDI-TOF MS spektrumu



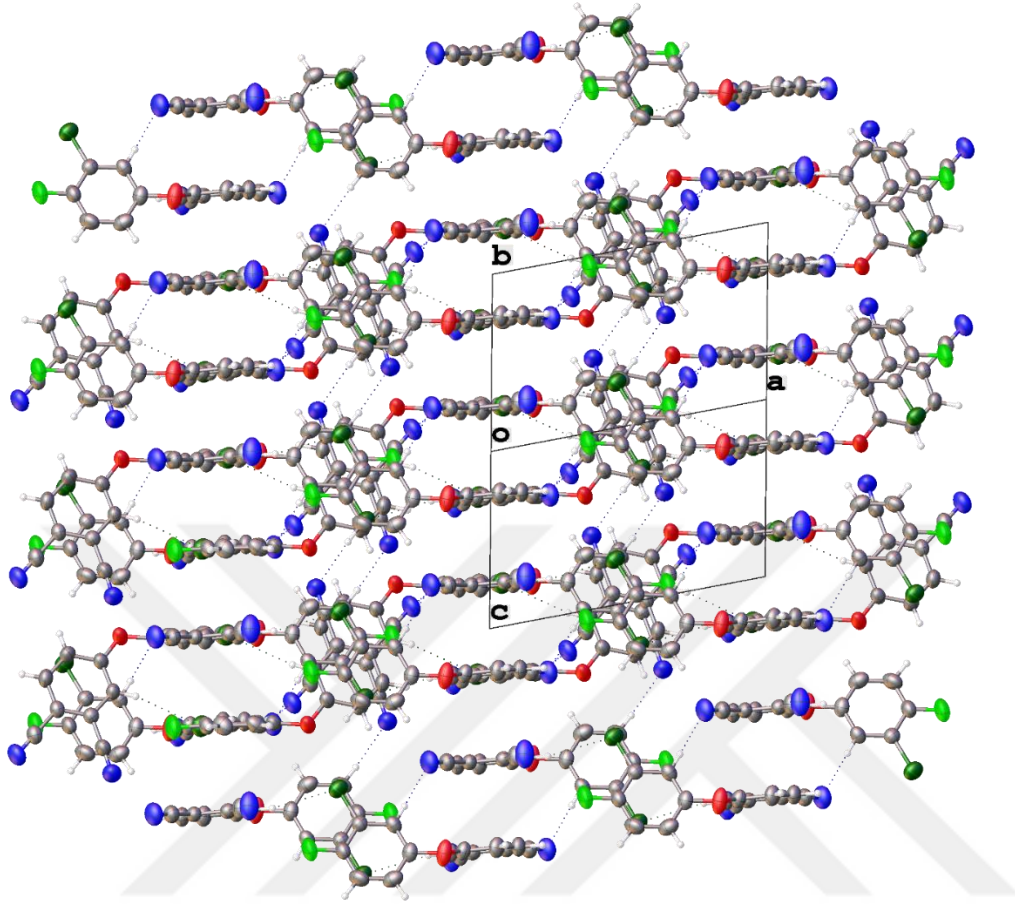
EK A.13. Moleküler düzenleme ve bileşğin birim hücresi için (100) düzleminde bir görünüm (1).



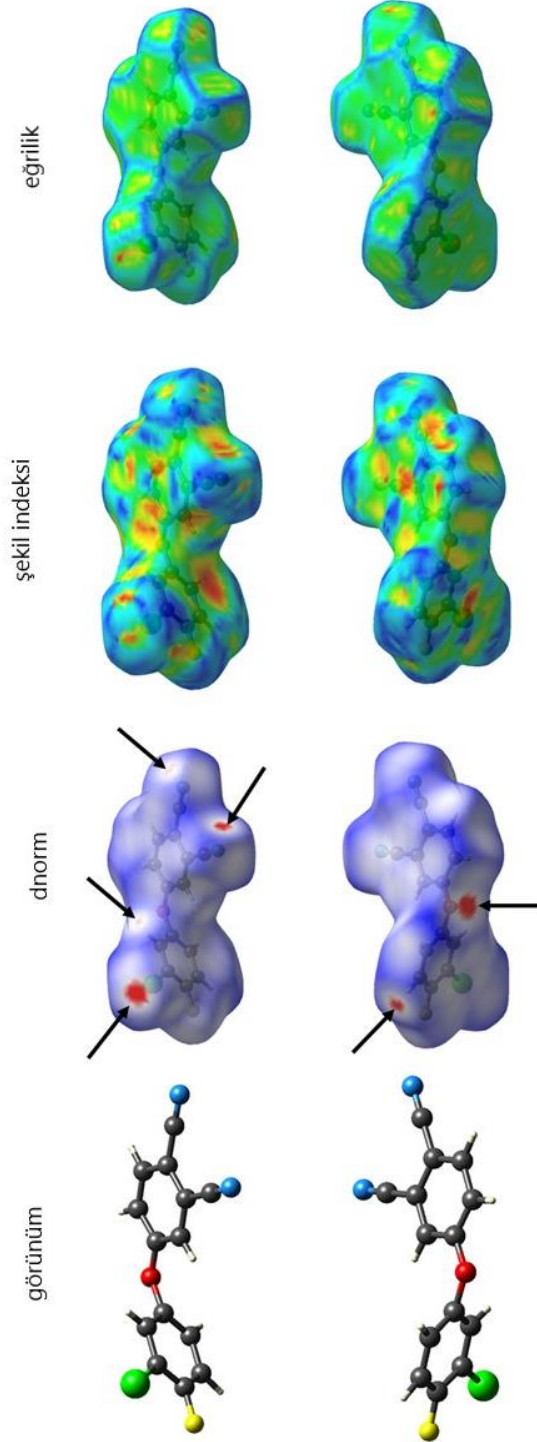
EK A.14. Birim hücre ve moleküler düzenleme için bir (010) düzlem görünümü.



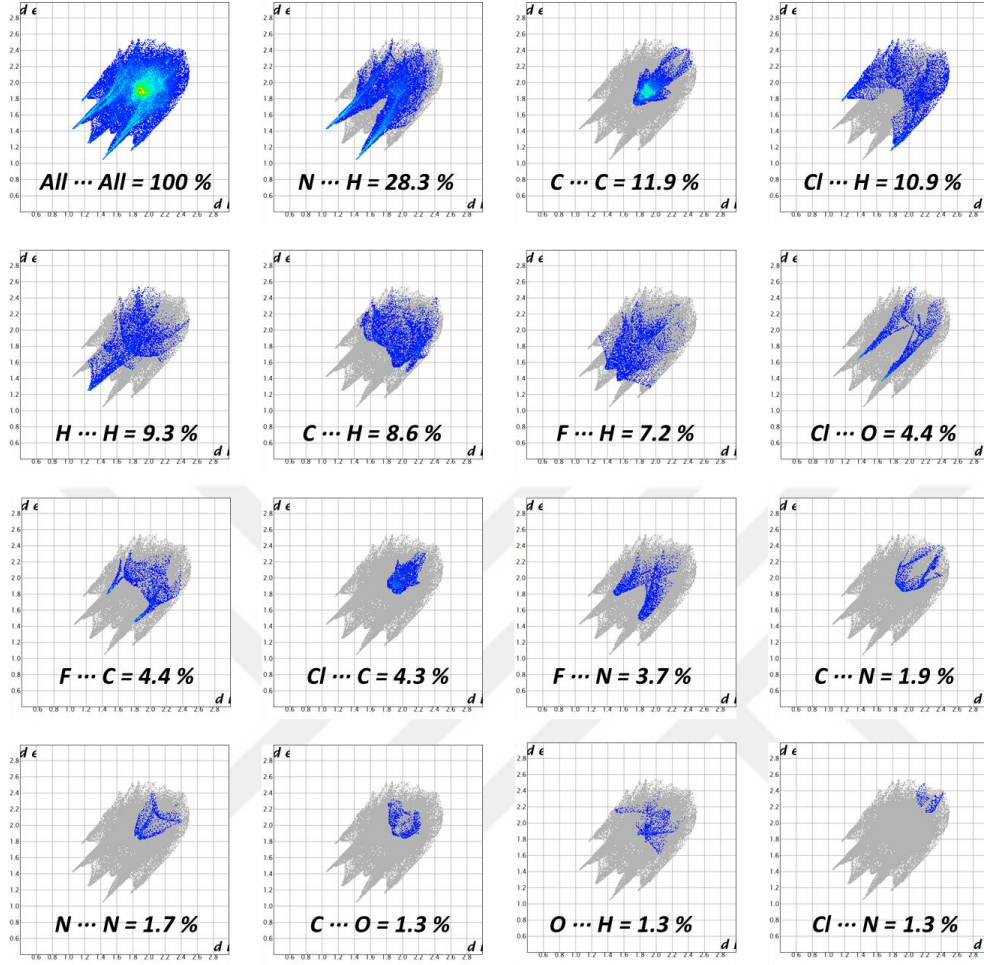
EK A.15. Birim hücre ve moleküler düzenleme için bir (011) düzlem görünümü.



EK A.16. Hirshfeld, moleküller arası etkileşimleri (dnorm), Cg $\cdots$ Cg etkileşimlerini (şekil indeksi) ve nispeten düz yüzeyleri (eğrilik) gösteren 3 boyutlu yüzeyler..



EK A.17. Asimetrik birim için 2D parmak izi grafiği gösterilmiştir. Hirshfeld yüzeyinin ana katılımcısı N---H temasıdır.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Esen MUTLU

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2021, Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya
- **Yükseklisans** : 2024, Sakarya Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2022-Halen Nobel İlaç San. Ve Tic. A.Ş. /Farmasötik Arge Uzman Yardımcısı.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Günsel, A., Mutlu, N., Yaşa Atmaca, G., Günsel, H., Bilgiçli A.T., Erdoğan, A., Yarasir, M.N., Novel Graphene Oxide/Zinc Phthalocyanine Composites Bearing 3-Chloro-4-Fluorophenoxy: Potential Usage for Sono/Photochemical Applications, *ChemistrySelect*, 8, e202204546, 2023.